

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104424 A1

- (51) 国際特許分類:
G03H 1/02 (2006.01) G11B 7/251 (2006.01)
G02B 5/32 (2006.01) G02B 27/01 (2006.01)
G11B 7/24044 (2013.01) G02B 27/02 (2006.01)
G11B 7/244 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085670
- (22) 国際出願日: 2016年12月1日(01.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-246274 2015年12月17日(17.12.2015) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 平岡 三郎(HIRAOKA, Saburou); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 尾中 賢一(ONAKA, Kenichi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 渡邊 大輔(WATANABE, Daisuke);

〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 久保雄也(KUBO, Yuya); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 田村 希志臣(TAMURA, Kishio); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).

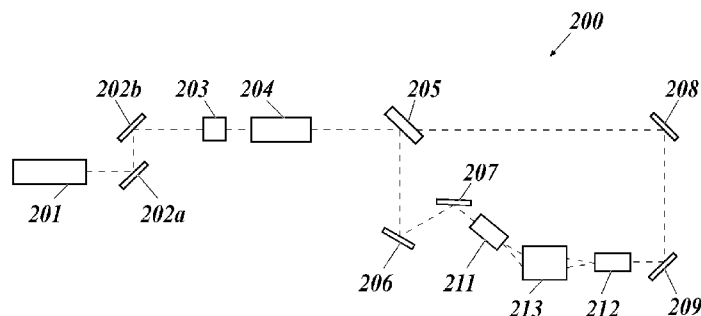
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUME HOLOGRAM MANUFACTURING, METHOD FOR MANUFACTURING VOLUME HOLOGRAM, VOLUME HOLOGRAM, AND HOLOGRAPHIC OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 体積ホログラム製造用感光性組成物、体積ホログラムの製造方法、体積ホログラム及びホログラフィック光学素子

[図1]



(57) Abstract: The problem to be resolved by the present invention is providing a photosensitive composition for volume hologram manufacturing used in manufacturing of a volume hologram having excellent diffraction efficiency and durability. The problem is resolved with a photosensitive composition for volume hologram manufacturing that contains at least: (a) a resin in which polarity changes from hydrophobic to hydrophilic, or from hydrophilic to hydrophobic, due to the presence of heat, an acid, and/or a base; (b) a material for generating heat, an acid, and/or a base using light; and (c) a compound that has the same polarity, between hydrophobic and hydrophilic, as (a) before the polarity of (a) changes, and has a refractive index within the range of 1.55-2.70.

(57) 要約: 解決しようとする課題は、回折効率及び耐久性に優れた体積ホログラムの製造に用いられる体積ホログラム製造用感光性組成物を提供することである。上記課題は、体積ホログラム製造用感光性組成物が、少なくとも(a)熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、(b)光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料、及び(c)親水性及び疎水性のうち前記(a)が極性変換する前の極性と同一であって、屈折率が1.55~2.70の範囲内である化合物、を含有することによって解決される。



WO 2017/104424 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

体積ホログラム製造用感光性組成物、体積ホログラムの製造方法、体積ホログラム及びホログラフィック光学素子

技術分野

[0001] 本発明は、体積ホログラム製造用感光性組成物、体積ホログラムの製造方法、体積ホログラム及びホログラフィック光学素子に関する。特に、本発明は、回折効率及び耐久性に優れた体積ホログラム、当該体積ホログラムの製造に用いられる体積ホログラム製造用感光性組成物、当該体積ホログラムの製造方法、及び当該体積ホログラムを備えたホログラフィック光学素子に関する。

背景技術

[0002] ホログラフィック光学素子は、高屈折率領域と低屈折率領域の格子（回折格子）が層内に形成された体積ホログラムを含む光学用素子である。また、ホログラフィック光学素子は、回折格子の形態に応じて、特定の波長の光を反射や回折させることができ、光コンバイナーの機能を有する。

[0003] 体積ホログラムは、一般的に、屈折率に特徴を有するラジカル重合性モノマーを含む感光性組成物よりなる感光性フィルムに干渉波露光を行うことによって製造される（例えば、特許文献1参照。）。すなわち、干渉波露光された感光性フィルムにおいて、干渉波の明部では、重合反応が進行してラジカル重合性モノマーが消費され、その消費に伴って感光性フィルム内に残存するラジカル重合性モノマーが拡散移動によって明部に移動する。当該明部に移動したラジカル重合性モノマーは、重合反応が進行することによって更に消費される。このようにして、感光層中のラジカル重合性モノマーは明部に移動して重合体を形成することにより屈折率が高い（又は低い）ドメインを形成する。一方、暗部においてはラジカル重合性モノマーが少ない屈折率が低い（又は高い）ドメインが形成されて、回折格子となる。

[0004] 近年、体積ホログラムを含むホログラフィック光学素子は、例えば、光学レンズ、表示素子等に応用され、需要が高まりつつある。特に、当該ホログラフィック光学素子は、透明性に優れるという特徴を有するため、シースルータイプの表示素子（例えば、ヘッドマウントディスプレイやヘッドアップディスプレイに用いられる表示素子）として用いられている（例えば、特許文献2参照。）。

[0005] しかしながら、上記従来の技術によれば、体積ホログラムの回折効率及び耐久性が十分とはいえず、表示素子の需要の高まりや用途の多様化に伴って求められる性能・品質に対して十分に対応できていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6－43634号公報

特許文献2：特開2014－215410号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、回折効率及び耐久性に優れた体積ホログラム、当該体積ホログラムの製造に用いられる体積ホログラム製造用感光性組成物、当該体積ホログラムの製造方法、及び当該体積ホログラムを備えたホログラフィック光学素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決すべく、本発明者らは上記問題の原因等について検討した結果、体積ホログラム製造用感光性組成物が、少なくとも下記（a）～（c）を含有することで、回折効率及び耐久性に優れた体積ホログラムを得ることができることを見いだした。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0009] 1. 少なくとも下記（a）～（c）を含有することを特徴とする体積ホロ

グラム製造用感光性組成物。

(a) 熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂

(b) 光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料

(c) 親水性及び疎水性のうち前記(a)が極性変換する前の極性と同一であって、屈折率が1.55～2.70の範囲内である化合物

[0010] 2. 前記(a)が、熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ極性変換する官能基、又は親水性から疎水性へ極性変換する官能基を有する樹脂を含むことを特徴とする第1項に記載の体積ホログラム製造用感光性組成物。

[0011] 3. 前記(b)が、光酸発生剤、光塩基発生剤、光熱発生剤、及び光熱発生剤と熱酸発生剤との組み合わせのうち少なくとも一種を含むことを特徴とする第1項又は第2項に記載の体積ホログラム製造用感光性組成物。

[0012] 4. 前記(c)が、芳香環含有化合物、有機微粒子及び金属微粒子のうち少なくとも一種を含むことを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の体積ホログラム製造用感光性組成物。

[0013] 5. 前記(c)が、有機微粒子及び金属微粒子のうち少なくとも一種を含むことを特徴とする第4項に記載の体積ホログラム製造用感光性組成物。

[0014] 6. 少なくとも下記(a)～(c)を含有する体積ホログラム製造用感光性組成物よりなる感光性フィルムに、少なくともコヒーレント光による干渉波露光を行うことにより回折格子を形成することを特徴とする体積ホログラムの製造方法。

(a) 熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂

(b) 光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料

(c) 親水性及び疎水性のうち前記(a)が極性変換する前の極性と同一であって、屈折率が1.55～2.70の範囲内である化合物

[0015] 7. 前記コヒーレント光による干渉波露光によって、前記(a)に疎水性

から親水性への極性変換、又は親水性から疎水性への極性変換を生じさせ、当該極性変換に応じて生じた極性差により前記（c）を前記感光性フィルム内で移動させることにより前記回折格子を形成することを特徴とする第6項に記載の体積ホログラムの製造方法。

[0016] 8. 回折格子の高屈折領域と低屈折領域との間に、親水性及び疎水性による極性差を有することを特徴とする体積ホログラム。

[0017] 9. Chemical Force Microscopy法による、前記高屈折率領域とヒドロキシ基修飾されたプローブ探針との摩擦力と、前記低屈折率領域と前記プローブ探針との摩擦力との差分が、0.5～3.0 nNの範囲内であることを特徴とする第8項に記載の体積ホログラム。

[0018] 10. 前記摩擦力の差分が、1.0～3.0 nNの範囲内であることを特徴とする第9項に記載の体積ホログラム。

[0019] 11. 前記摩擦力の差分が、2.5～3.0 nNの範囲内であることを特徴とする第9項又は第10項に記載の体積ホログラム。

[0020] 12. 第8項から第11項までのいずれか一項に記載の体積ホログラムを備えることを特徴とするホログラフィック光学素子。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、回折効率及び耐久性に優れた体積ホログラム、当該体積ホログラムの製造に用いられる体積ホログラム製造用感光性組成物、当該体積ホログラムの製造方法、及び当該体積ホログラムを備えたホログラフィック光学素子を提供することができる。

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

本発明の体積ホログラムは、少なくとも（a）熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、（b）光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料、及び（c）親水性及び疎水性のうち前記（a）が極性変換する前の極性と同一であって、屈折率が1.55～2.70の範囲内である化合物、を

含有する体積ホログラム製造用感光性組成物よりなる感光性フィルムに、少なくともコヒーレント光による干渉波露光を行うことにより回折格子を形成することで製造され得る。

具体的には、干渉波露光された感光性フィルムのうち干渉波の明部において、上記（b）が熱、酸又は塩基を発生し、上記（a）の極性を親水性から疎水性へ、又は疎水性から親水性へ極性変換する。上記（c）は、明部において極性の違いによって生じる親和力（反発力又は斥力）を駆動力として暗部に移動する。これにより、干渉波の明部と暗部とにそれぞれ高屈折率領域と低屈折率領域とを形成し、それらの高屈折率領域と低屈折率領域とからなる回折格子を形成することができる。

極性の差異に応じて形成される高屈折率領域と低屈折率領域との間には明確な界面を形成することができるため、本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物を用いて干渉波露光によって形成された回折格子は、高い回折効率を発現する。

更に、形成された回折格子は、高屈折率領域と低屈折率領域との間に大きな極性差を有することになるため、長期に亘る保管に際しても、高屈折率領域と低屈折率領域とが混濁しにくく、高い回折効率を維持することができる。

このように本発明の体積ホログラムを含むホログラフィック光学素子は、高い光学性能を長期に亘って発揮することが可能である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]干渉波露光に用いられる露光装置の一例を示す概略構成図

[図2]実施例で作製するホログラフィック光学素子の概略構成図

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物は、少なくとも（a）熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、（b）光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料、及び（c）親水性及び疎水性のうち前記（a）が

極性変換する前の極性と同一であって、屈折率が1.55～2.70の範囲内である化合物、を含有することを特徴とする。この特徴は、各請求項に共通する又は対応する技術的特徴である。

本実施形態の一例としては、極性変換に伴う極性変化の大きさと樹脂の強度維持の観点から、前記（a）が、熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ極性変換する官能基、又は親水性から疎水性へ極性変換する官能基を有する樹脂を含むことが好ましい。

また、本実施形態の一例としては、前記（b）が、光酸発生剤、光塩基発生剤、光熱発生剤、及び光熱発生剤と熱酸発生剤との組み合わせのうち少なくとも一種を含むことが好ましい。

また、本実施形態の一例としては、前記（c）が、芳香環含有化合物、有機微粒子及び金属微粒子のうち少なくとも一種を含むことが好ましく、有機微粒子及び金属微粒子のうち少なくとも一種を含むことがより好ましい。有機微粒子及び金属微粒子のうち少なくとも一種を含むことで、有機微粒子又は金属微粒子が体積を持つ構造体として体積ホログラムにおける高屈折率領域を形成し、より強固な回折格子を形成することができる。そのため、体積ホログラムの耐久性がより高められる。

[0024] また、本発明の体積ホログラムの製造方法は、少なくとも（a）熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、（b）光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料、及び（c）親水性及び疎水性のうち前記（a）が極性変換する前の極性と同一であって、屈折率が1.55～2.70の範囲内である化合物、を含有する体積ホログラム製造用感光性組成物よりなる感光性フィルムに、少なくともコヒーレント光による干渉波露光を行うことにより回折格子を形成することを特徴とする。

本実施形態の一例としては、前記コヒーレント光による干渉波露光によって、前記（a）に疎水性から親水性への極性変換、又は親水性から疎水性への極性変換を生じさせ、当該極性変換に応じて生じた極性差により前記（c）

）を前記感光性フィルム内で移動させることにより前記回折格子を形成することが好ましい。

[0025] また、本発明の体積ホログラムは、回折格子の高屈折領域と低屈折領域との間に、親水性及び疎水性による極性差を有することを特徴とする。

本実施形態の一例としては、Chemical Force Microscopy法（CFM法）による、前記高屈折率領域とヒドロキシ基修飾されたプローブ探針との摩擦力と、前記低屈折率領域と前記プローブ探針との摩擦力との差分が、0.5～3.0 nNの範囲内であることが好ましい。

また、本実施形態の一例としては、前記摩擦力の差分が、1.0～3.0 nNの範囲内であることが好ましく、2.5～3.0 nNの範囲内であることがより好ましい。

[0026] また、本発明のホログラフィック光学素子は、上記体積ホログラムを備えることを特徴とする。

[0027] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0028] 《体積ホログラム製造用感光性組成物》

本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物は、少なくとも下記（a）～（c）を含有することを特徴とする。

（a）熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂

（b）光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料

（c）親水性又は疎水性であって、屈折率が1.55～2.70の範囲内である化合物

[0029] 以下、本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物を構成する各材料について詳細に説明する。

[0030] [1] （a）熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂

本発明に係る（a）熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂（以下、成分（a）ともいう。）とは、熱及び酸の少なくとも一方の存在により疎水性から親水性へ極性変換、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂であれば、公知の樹脂が利用できる。

[0031] [1-1] 熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ極性変換する樹脂

かかる樹脂としては、熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在によって、主鎖が分解してその分解部に親水性の官能基を形成し得る樹脂や、疎水性から親水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂等が挙げられる。

[0032] [1-1-1] 主鎖が分解して親水性の官能基を形成し得る樹脂

主鎖が分解して親水性の官能基を形成し得る樹脂としては、例えば、主鎖に加水分解性の結合を有する樹脂が挙げられる。加水分解性の結合としては、例えば、エステル結合又はウレタン結合等が挙げられる。かかる樹脂としては、例えば、ポリエステルやポリヒドロキシアルカノエート、ポリウレタン等が挙げられ、結晶性が低く加水分解性が高いものが好ましく、結晶性の低いポリヒドロキシアルカノエートが好ましい。

[0033] ここで、樹脂の結晶性は以下の観察により判断できる。すなわち、当該樹脂バルク10部をテトラヒドロフラン1000部に1時間浸漬する。かかるテトラヒドロフランに含まれる樹脂バルクの不溶分をメッシュで濾し取り、当該不溶分を12時間室温で乾燥させてその質量X（質量部）を計測する。下記式にて求められる不溶分の比率が5質量%以上の場合、当該樹脂は結晶性が高いとみなす。

$$\text{不溶分の比率（質量\%）} = X / 10$$

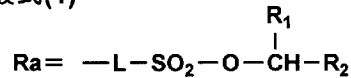
[0034] [1-1-2] 疎水性から親水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂

疎水性から親水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル基やカルボン酸エステル基を有する樹脂が挙げられる。かかるアルキルスルホン酸エステル基R_aは、下記一般式（1）

で表される。

[0035] [化1]

一般式(1)



[0036] 一般式(1)中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、置換又は非置換のアルキル基を表し、 R_1 及び R_2 が結合している2級炭素原子(CH)とともに環を形成しても良い。Lは、非金属原子からなる多価の連結基を表す。

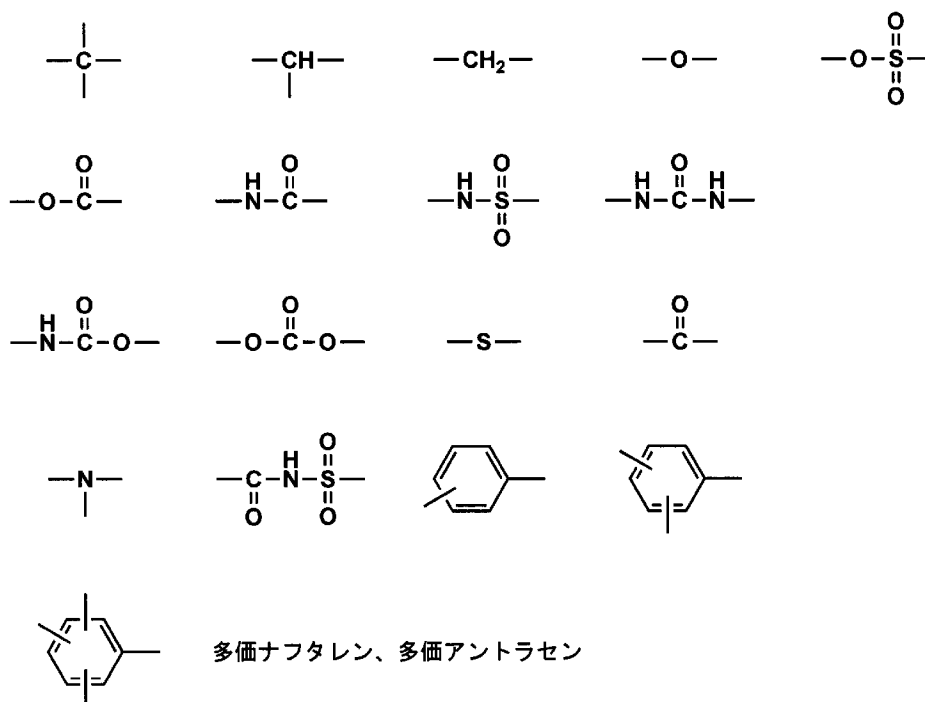
[0037] R_1 及び R_2 で表される置換又は非置換のアルキル基において、そのアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が挙げられ、炭素数1～25のものが好適に用いられる。

[0038] R_1 及び R_2 が置換アルキル基を表す場合において、その置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-クロロフェニルオキシカルボニル基等の炭素数2～15のアルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基；ヒドロキシ基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、*p*-ジフェニルアミノベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；*t*-ブチルオキシカルボニルオキシ基等のカルボネート基；*t*-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基等のエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基等の置換又は非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基等のチオエーテル基；ビニル基、ステリル基等のアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。中でも、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキ

シカルボニル基、シアノ基若しくはハロゲン基等の電子吸引性基で置換されたアルキル基、シクロヘキシル基又はノルボルニル基等のアルキル基が好ましい。

[0039] また、前記一般式（１）のＬで表される非金属原子からなる多価の連結基とは、１～６０個の炭素原子、０～１０個の窒素原子、０～５０個の酸素原子、１～１００個の水素原子及び０～２０個の硫黄原子から成り立つものである。より具体的な連結基としては、下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

[0040] [化２]

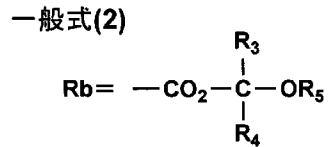


[0041] 上記多価の連結基は、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１～２０のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６～１６のアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基のような炭素数１～６のアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数１～６のアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基のような炭素数２～７のアルコキシカルボニル基、シアノ基、

t-ブチルカーボネートのような炭酸エステル基等を含有していても良い。

[0042] また、カルボン酸エステル基 R_b は、下記一般式 (2) で表される。

[0043] [化3]



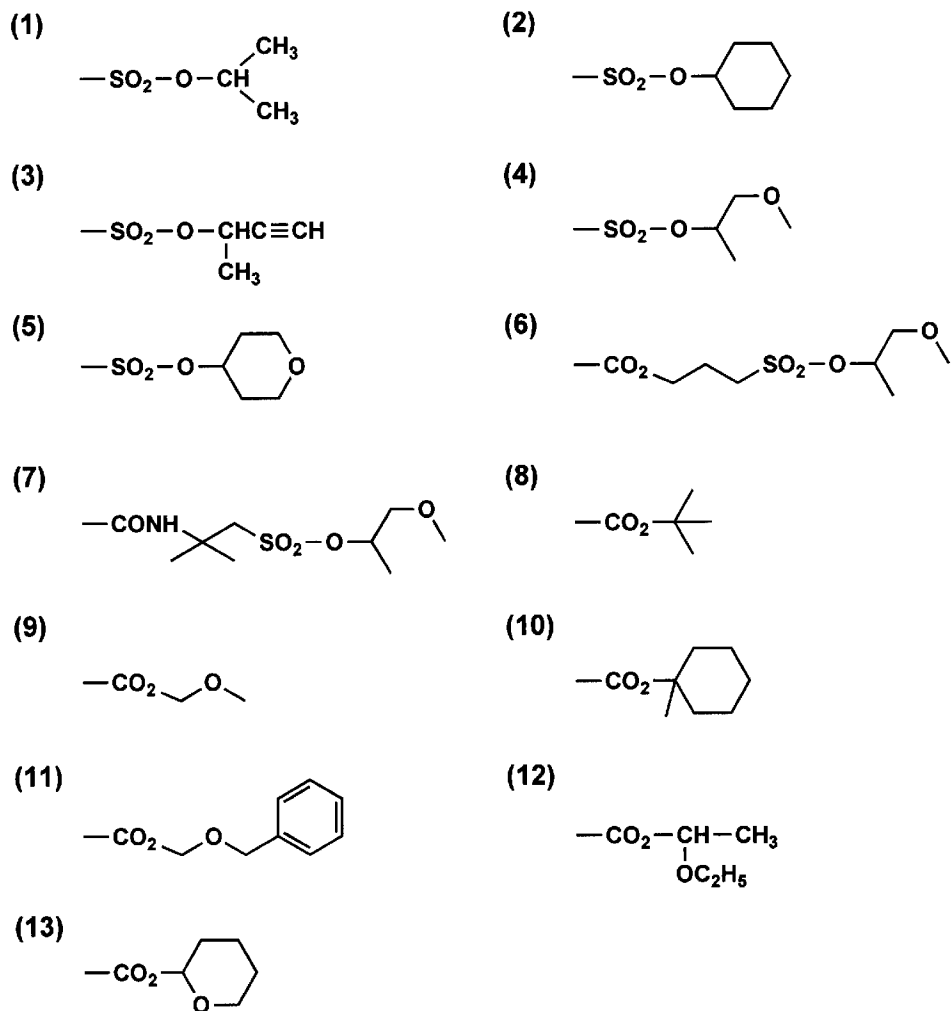
[0044] 一般式 (2) 中、R₃ は、水素原子を表し、R₄ は、水素原子又は炭素数 18 個以下のアルキル基を表し、R₅ は、炭素数 18 個以下のアルキル基を表す。また、R₃、R₄ 及び R₅ のうちの二つが結合して環を形成していても良い。

[0045] R₃、R₄ 及び R₅ のうちの二つが結合して環を形成していても良いが、特に、R₄ 及び R₅ が結合して 5 員環又は 6 員環を形成していることが好ましい。

[0046] 一般式 (1) 又は (2) で表される、疎水性から親水性へ極性変換する極性変換基 R_a の具体例を以下に示す。

[0047]

[化4]



[0048] 上記疎水性から親水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂は、上記極性変換基 R a 又は R b を有するモノマー又はマクロモノマーと、上記極性変換基 R a 及び R b をいずれも有さず、極性変換性を有さないモノマー又はマクロモノマーと、を含む重合性組成物を重合することによって得られる。ここで、本発明においてモノマーとは、分子量が 1000 未満のものをいい、マクロモノマーは、ある程度分子量の大きい、例えば重量平均分子量が 1000 以上 10000 未満のものをいう。

[0049] 上記極性変換性を有さないモノマー又はマクロモノマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば紫外線や電子線等の活性エネルギー線を照射する方法や、ラジカル重合開始剤又はカチオン重合開始剤を添加して光や

熱で硬化反応を開始させる方法により、重合（硬化）するモノマー又はマクロモノマーが好適に用いられる。具体的には、例えば、スチレンモノマー、スチレンマクロモノマー、（メタ）アクリルモノマー、（メタ）アクリルマクロモノマー、ビニルトルエンモノマー、ビニルトルエンマクロモノマー、酢酸ビニルモノマー、酢酸ビニルマクロモノマー、N-ビニルピロリドンモノマー、N-ビニルピロリドンマクロモノマー等が挙げられる。これらのモノマー又はマクロモノマーは、単独で用いられても良いし2種以上が組み合わされて用いられても良い。

[0050] 中でも、少ない光量又は短時間での硬化が可能であることから、アクリロイル基 ($\text{CH}_2=\text{CHCO}-$) 又はメタクリロイル基 ($\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CO}-$) を有するラジカル重合性の（メタ）アクリルモノマー又は（メタ）アクリルマクロモノマーがより好ましい。（メタ）アクリルモノマーとしては、単官能（メタ）アクリルモノマーであっても良いし多官能（メタ）アクリルモノマーであっても良い。

[0051] 単官能（メタ）アクリルモノマーとして、具体的には、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルフタレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、クレゾール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリ

レート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールベンゾエート（メタ）アクリレート、ノニルフエノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフエノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、パラキシルフェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、コハク酸（メタ）アクリレート、 ϵ -ブチル（メタ）アクリレート、 ϵ -ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、トリプロモフェニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、 β -カルボキシエチル（メ

タ) アクリレート、 ω -カルボキシーポリカプロラクトン (メタ) アクリレート、及びこれらの誘導体、変性品等が挙げられる。

[0052] 多官能 (メタ) アクリルモノマーとして、具体的には、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールFジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキサヒドロフタル酸ジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、フタル酸ジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリグリセロールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、グリセロールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、リン酸トリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンベンゾエートトリ (メタ) アクリレート、トリス ((メタ) アクリロキシエチル) イソシアヌレート、ジ (メタ) アクリル化イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエ

リスリトールテトラ（メタ）アクリレート、及びこれらの誘導体、変性品等が挙げられる。

[0053] 上記疎水性から親水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂を調製する方法としては、公知の方法が利用できる。その際、極性変換基 R a 又は R b を含有するモノマー又はマクロモノマーの比率は、全モノマーのうち 5 ～ 100 モル%の範囲内であることが好ましく、20 ～ 100 モル%の範囲内であることがより好ましい。この範囲内であると、樹脂内に極性変換基が十分に存在し、熱又は酸の存在によってより確実に極性変換させることができる。

[0054] このようにして調製される、疎水性から親水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂は、重量平均分子量 5 万～20 万の範囲内であることが好ましい。この範囲内であると、当該樹脂を含有する体積ホログラム製造用感光性組成物をフィルム化した際の感光性フィルムや、これを用いて製造される体積ホログラムやホログラフィック光学素子の物理的強度が確保される。

[0055] 極性変換に伴う極性変化の大きさと樹脂の強度維持の観点から、成分（a）としては、疎水性から親水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂が好ましい。

[0056] [1-2] 熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、親水性から疎水性へ極性変換する樹脂

かかる樹脂としては、熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在によって、架橋し得る親水性官能基の組み合わせを含む単一又は複数の樹脂や、疎水性から親水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂等が挙げられる。

[0057] [1-2-1] 架橋し得る親水性官能基の組み合わせを含む単一又は複数の樹脂

熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在によって架橋し得る親水性官能基の組み合わせを含む単一又は複数の樹脂としては、例えば、カルボキシ基とヒドロキシ基の組み合わせ、カルボキシ基とアミノ基の組み合わせ、親水性基で修飾されたブロックダイソシアネート基とヒドロキシ基の組み合わせ、親水性基で修飾されたブロックダイソシアネート基とアミノ基の組み合わせ

等よりなる親水性官能基を単一又は複数の樹脂に含む単一樹脂又は樹脂群が用いられる。

[0058] 当該樹脂又は樹脂群としては、例えば、ポリビニルアルコールとポリ（メタ）アクリル酸の組み合わせ、（メタ）アクリル酸ヒドロキシ基含有アクリルモノマー共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸とポリスルホンアミドの組み合わせ、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、親水性基で修飾されたブロックダイソシアネート含有樹脂とポリビニルアルコールの組み合わせ、親水性基で修飾されたブロックダイソシアネート含有樹脂とポリスルホンアミドの組み合わせ等が挙げられる。

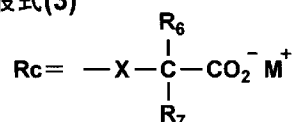
上記した親水性基で修飾されたブロックポリイソシアネート含有樹脂としては、例えば、国際公開第2012/137881号に記載のブロックポリイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物の亜硫酸塩、及び、市販品として第一工業製薬株式会社のエラストロン（登録商標）シリーズ等が挙げられる。

[0059] [1-2-2] 親水性から疎水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂

親水性から疎水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂としては、例えば、極性変換基R_cを有する樹脂が挙げられる。かかる極性変換基R_cは、下記一般式（3）で表される。

[0060] [化5]

一般式(3)



[0061] 一般式（3）中、Xは、-O-、-S-、-Se-、-NR₈-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-PO-、-SiR₈R₉-、-CS-を表し、R₆、R₇、R₈及びR₉は、それぞれ独立して、1価の基を表す。Mは、陽電荷を有するイオンを表す。

[0062] R₆、R₇、R₈及びR₉としては、例えば、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-R₁₀、-OR₁₀、-OCOR₁₀、-OCOOR₁₀、-OCONR

$_{10}R_{11}$ 、 $-\text{OSO}_2R_{10}$ 、 $-\text{COR}_{10}$ 、 $-\text{COOR}_{10}$ 、 $-\text{CONR}_{10}R_{11}$ 、 $-\text{NR}_{10}R_{11}$ 、 $-\text{NR}_{10}-\text{COR}_{11}$ 、 $-\text{NR}_{10}-\text{COOR}_{11}$ 、 $-\text{NR}_{10}-\text{CONR}_{11}R_{12}$ 、 $-\text{SR}_{10}$ 、 $-\text{SOR}_{10}$ 、 $-\text{SO}_2R_{10}$ 、 $-\text{SO}_3R_{10}$ 等が挙げられる。 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を表す。

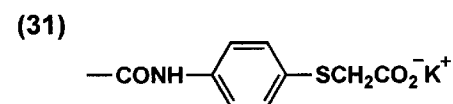
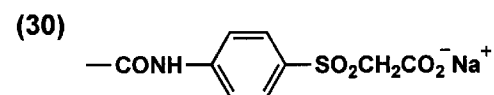
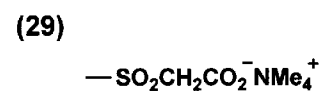
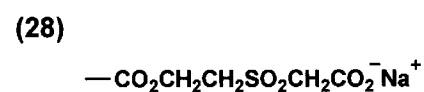
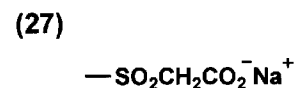
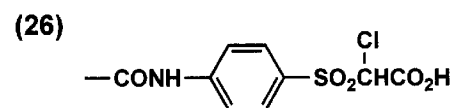
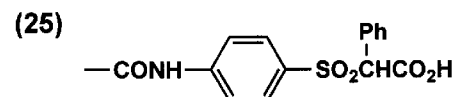
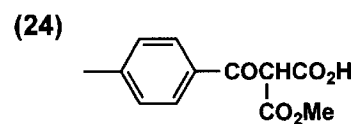
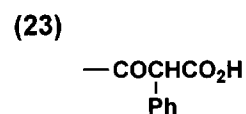
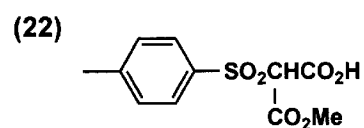
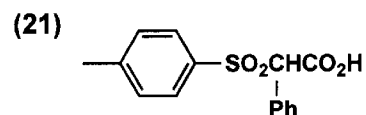
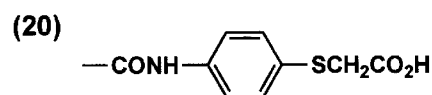
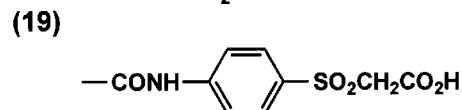
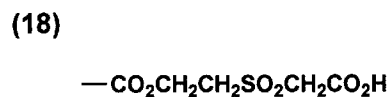
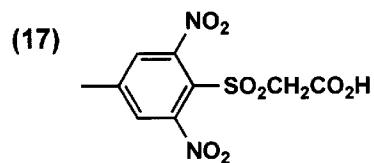
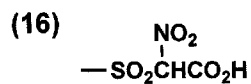
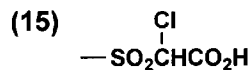
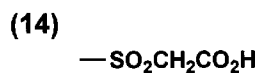
これらのうち、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 としては、水素、アルキル基、アリール基、アルキニル基、アルケニル基であることが好ましい。

[0063] Mとしては、例えば、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 及び $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ から選ばれる。

[0064] 一般式(3)で表される、親水性から疎水性へ極性変換する極性変換基 R_c の具体例を以下に示す。

[0065]

[化6]



[0066] 以上、親水性から疎水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂は、上記した疎水性から親水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂と同様の方法で調製することができる。

[0067] 使用する樹脂が親水性であるか疎水性であるか、更に、熱、酸及び塩基の

少なくとも一種の存在による極性変換性を有するか否かは、当該樹脂フィルムの純水に対する接触角測定によって判断することができる。

具体的には、以下の方法によって判断される。

測定対象の樹脂をフィルム化し、 20°C 50%RHの環境下にて12時間静置する。同一環境下にて接触角計システムDropMasterシリーズ（協和界面科学（株）製）のいずれか（例えば、DM-901）を用い、当該フィルムに純水0.1mLを滴下し、30秒後の液滴形状画像から計測される接触角をその樹脂の純水に対する接触角とする。かかる接触角が 50° 未満であれば当該樹脂は親水性であるとみなせる。一方、接触角が 50° 以上である場合は、当該樹脂は疎水性であるとみなせる。

更に、当該フィルムを0.1規定の塩酸に3分間浸漬する。浸漬後、 20°C 50%RHの環境下で12時間静置した後、同一環境下で前述のごとく接触角を測定し、接触角が 50° を境に上昇（又は低下）して 30° 以上変化した場合に、当該樹脂は酸によって極性変換したとみなせる。

他方、当該フィルムを 150°C の恒温槽に60秒間入れて熱処理する。その後、 20°C 50%RHの環境下にて12時間静置する。同一環境下で前述のごとく接触角を測定し、接触角が 50° を境に上昇（又は低下）して 30° 以上変化した場合に、当該樹脂は熱によって極性変換したとみなせる。

また、当該フィルムを0.1規定の水酸化ナトリウム水溶液に3分間浸漬する。その後、 20°C 50%RHの環境下にて12時間静置した後、同一環境下で前述のごとく接触角を測定し、接触角が 50° を境に上昇（又は低下）して 30° 以上変化した場合に、当該樹脂は塩基によって極性変換したとみなせる。

[0068] 本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物における、成分（a）の含有比率は全固形分のうち20～80質量%が好ましく、30～60質量%であることがより好ましい。この範囲内であると、感光性フィルムとしての物性が確保でき、製造される体積ホログラムの屈折率変調が大きくなる。

[0069] 本発明において、極性変換に伴う極性変化の大きさと樹脂の強度維持の観

点から、成分（a）としては、側鎖に親水性から疎水性へ極性変換し得る官能基を有する樹脂が好ましい。

[0070] [2] (b) 光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料

本発明に係る（b）光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料（以下、成分（b）ともいう。）のうち、光によって熱を発生する材料としては、特定の波長を吸収して発熱し得る化合物が利用でき、かかる化合物としては公知の色素化合物又は染料が挙げられる。

[0071] 具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、アズレニウム染料、クロコニウム染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、チオピリリウム染料、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。これらは、例えば、特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭59-202829号公報、特開昭60-78787号公報、特開昭58-173696号公報、特開昭58-181690号公報、特開昭58-194595号公報、特開昭58-112793号公報、特開昭58-224793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、特開昭60-52940号公報、特開昭60-63744号公報及び特開昭58-112792号公報等に記載されている。

[0072] また、米国特許第5156938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤、米国特許第4756993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料も挙げることができる。

[0073] また、成分（b）のうち、光によって酸を発生する材料には、公知の光酸発生剤、光酸発生剤と増感色素との組み合わせ、又は、上記光熱発生剤と熱酸発生剤との組み合わせ等が利用できる。

[0074] 利用可能な光酸発生剤としては、例えば、トリクロロメチル-s-トリアジン等のトリアジン類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート化合物、ジアゾニウム塩類、ジアリールヨードニウム

塩類、トリアリールスルホニウム塩類、第四級アンモニウム塩類、セレニウム塩やアルソニウム塩等のオニウム塩、鉄－アレン錯体類、シラノール－金属キレート錯体類等を挙げることができる。

[0075] 利用可能な熱酸発生剤としては、例えば、有機スルホン酸のオキシムエステル化合物、2, 4, 4, 6－テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシラート、2－ニトロベンジルトシラート、その他の有機スルホン酸のアルキルエステル等が挙げられる。また、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ベンゾチアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩等も熱酸発生剤として適宜使用することが可能である。

[0076] また、成分（b）のうち、光によって塩基を発生する材料には、公知の光塩基発生剤、又は、光塩基発生剤と増感色素との組み合わせ等が利用できる。

本発明に利用可能な光塩基発生剤としては、例えば、非環状のアシルオキシミノ化合物、非環状のカルバモイルオキシム化合物、カルバモイルヒドロキシルアミン化合物、カルバミン酸化合物、ホルムアミド化合物、アセトアミド化合物、カルバメート化合物、ベンジルカルバメート化合物、ニトロベンジルカルバメート化合物、スルホンアミド化合物、イミダゾール誘導体化合物、アミンイミド化合物、ピリジン誘導体化合物、 α －アミノアセトフェノン誘導体化合物、4級アンモニウム塩誘導体化合物、 α －ラクトン環誘導体化合物、アミンイミド化合物、フタルイミド誘導体化合物等が挙げられる。

[0077] 増感色素とは、400～800 nm、特に450～700 nmの範囲に吸収極大波長を有し、後述するホログラフィック露光に用いられる記録光の発光波長を吸収して、電子供与、電子吸引、熱の発生等により光酸発生剤にエネルギーを供与して、光酸発生剤の酸の発生効率を向上させる作用を有する物質であり、上記光酸発生剤と組み合わせて使用される。

[0078] このような増感色素としては、例えば、シアニン系色素、スチリル系色素等のポリメチン系化合物、ローダミンB、ローダミン6G、ピロニンGY等

のキサンテン系化合物、サフラニンO等のフェナジン系化合物、クレシルバイオレット、ブリリアントクレシルブルー等のフェノキサジン系化合物、メチレンブルー、ニューメチレンブルー等のフェノチアジン系化合物、オーラミン等のジアリールメタン系化合物、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、リサミングリーン等のトリアリールメタン系化合物、(チオ)ピリリウム塩系化合物、スクアリリウム系化合物、クマリン系色素、チオキサンテン系色素、アセン系色素、メロシアニン系色素、チアゾリウム系色素等が挙げられる。

[0079] また、増感色素としては、上述の化合物の他、「高分子添加剤の開発技術」(シーエムシー出版、大勝靖一監修)等の文献で増感色素として作用することが周知になっている物質を適用しても良い。

これら増感色素は、単独でも又は2種以上組み合わせて使用しても良い。

[0080] 本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物における、成分(b)の含有量は、感度や感光性フィルムの膜強度の観点から、全固形分の0.01~5質量%の範囲内が好ましく、0.1~2質量%の範囲内がより好ましい。

[0081] [3] (c)親水性及び疎水性のうち成分(a)が極性変換する前の極性と同一であって、屈折率が1.55~2.70の範囲内である化合物

本発明に係る(c)親水性及び疎水性のうち成分(a)が極性変換する前の極性と同一であって、屈折率が1.55~2.70の範囲内である化合物(以下、成分(c)ともいう。)としては、公知の芳香環含有化合物、有機微粒子及び金属微粒子のうち少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0082] 上記屈折率は、次のようにして測定することができる。

すなわち、まず、測定対象の材料を溶解、分散可能な溶媒によって、当該材料の固形分濃度が0質量%、20質量%、40質量%となるように溶液をそれぞれ調製する。それぞれの濃度に調整した溶液に対し、カルニュー精密屈折計KPR-3000を用いて、波長525nmにて屈折率を測定し、固形分濃度-溶液屈折率のプロットを作成する。作成したプロットから、固形分100質量%での屈折率外挿値をその材料の屈折率とする。

[0083] 芳香環含有化合物としては、芳香環（すなわち π 電子の数が $4n+2$ （ n は自然数）を満たす環）を含む化合物が挙げられる。芳香環としては、芳香族炭化水素環でも芳香族複素環でも良く、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、アズレン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、ペリレン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、コロネン環、トリナフチレン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、フラザン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、キノリン環、イソインドール環、インドール環、イソキノリン環、フタラジン環、プリン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、ペリミジン環、フェナントロリン環、フェナジン環等が挙げられる。

芳香環含有化合物は、一つの化合物が1種又は複数種の芳香環を有していても良い。

[0084] また、これら芳香環含有化合物は、その芳香環に結合する水素原子が、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、トリフルオロメチル基又は炭素数1～6のアルキルチオ基で置換されていても良い。また、オキシエチレン鎖、オキシプロピレン鎖、ウレタン結合、アミド結合等を介して末端にアクリロイル基を有する基で置換されていても良い。

かかる芳香環含有化合物の例としては、N-エチルカルバゾール及び4-ヒドロキシエチルカルバゾール等のN-エチルカルバゾール誘導体、9, 9-ジアリールフルオレンビスフェノールフルオレン等のフルオレン誘導体、ビスフェノール誘導体、トリフェニルメタン誘導体、トリフェニルフォスフェート誘導体、トリフェニルチオリン酸誘導体等が挙げられるが、これらに限られるものではない。

[0085] また、芳香環含有化合物に親水性を付与するために、上記芳香環含有化合

物の芳香環に結合する水素原子を、例えば、ヒドロキシ基、オキシエチレン基、オキシエチレン基、スルホン酸基、カルボキシ基及びリン酸基等の親水性基で置換することができる。

[0086] 屈折率が1.55～2.70の範囲内である化合物としては、上記芳香環含有化合物をその構造に有する有機微粒子が利用できる。かかる有機微粒子としては、例えば、ハイパーブランチポリマー、デンドリマー、スターバーストポリマー、フラーレン、ナノダイヤ等が挙げられ、主鎖が高度に分岐した高分子であるデンドリマー、スターバーストポリマー及びハイパーブランチポリマーが分散性、透明性及び経済性の面から特に好ましい。

これら有機微粒子は体積を持つ構造体として体積ホログラムにおける高屈折率領域を形成し、より強固な回折格子形成に寄与する。そのため、体積ホログラムの耐久性がより高められる。

有機微粒子の平均粒径としては、10～50nmの範囲内であることが好ましい。

[0087] 金属微粒子としては、平均粒径50nm以下のものが利用できる。また、金属微粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化クロム、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化銅、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化ホルミウム、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化エルビウム、酸化ガドリニウム、酸化インジウム、酸化ニッケル、酸化ストロンチウム、酸化イッテルビウム等の金属酸化物、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ニオブ等の窒化物、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化モリブデン、炭化タングステン等の炭化物などの誘電体微粒子、Si、Ge等のⅠⅤ族半導体、CdS、CdSe、ZnSe、CdTe、ZnS、HgS、HgSe等のⅡⅠ-ⅤⅠ族半導体微粒子、GaAs、InP、InSb等のⅢⅠ-Ⅴ族半導体微粒子、PbS、PbSe等のⅣⅠ-ⅤⅠ族半導体微粒子、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄、コバルト、タングステン、モリブデン、ニオブ等の金属微粒子等が挙げられ、上記成分(a)に均一に分

散可能であれば、特に限定されない。

また、金属微粒子を親水化又は疎水化するために、金属微粒子作製時に表面に化学修飾を施しても良い。

成分（c）として金属微粒子を用いた場合にも、上記有機微粒子を用いた場合と同様、金属微粒子が体積を持つ構造体として体積ホログラムにおける高屈折率領域を形成し、より強固な回折格子を形成することができる。そのため、体積ホログラムの耐久性がより高められる。

[0088] 上記有機微粒子及び金属微粒子の平均粒径は、粒子を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の一次粒子の粒径を求め、その単純平均値（個数平均）として求められる。個々の粒子径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

[0089] 以上のような成分（c）においては、成分（a）の構成に応じて、親水性であるか又は疎水性であるかを適宜選択する必要がある。すなわち、成分（a）が疎水性から親水性へ極性変換する場合には、成分（c）は疎水性である必要があり、成分（a）が親水性から疎水性へ極性変換する場合には、成分（c）は親水性である必要がある。

[0090] 使用する材料が親水性であるか、疎水性であるかを確認する方法としては、純水に対象の材料を添加し、浸潤するかどうかで判断できる。

具体的には、100mLの純水の入った容器を用意し、対象の材料を0.1g添加する。当該容器を超音波分散器に3分間かけた後、目視にて確認し、当該材料が浸潤していれば親水性、浸潤せず容器内の純水表面に浮遊していれば疎水性と判断することができる。

[0091] 本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物における、成分（c）の含有量は、全固形分の10～70質量%の範囲内が好ましく、30～60質量%の範囲内がより好ましい。

[0092] [4] その他の材料

本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、可塑剤、相溶化剤、重合抑制剤、界面活性剤、シラ

ンカップリング剤、消泡剤、剥離剤、安定化剤、酸化防止剤、難燃剤、光学増白剤、紫外線吸収剤等の添加剤を更に含有していても良い。

また、本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、後述する溶媒等を更に含有していても良い。

[0093] [5] 体積ホログラム製造用感光性組成物の製造方法

体積ホログラム製造用感光性組成物は、上記した各成分を一括又は順次混合することにより得ることができる。混合の際に用いる装置としては、例えば、マグネチックスターラー、ホモディスパー、クイックホモミキサー、プラネタリーミキサー等の攪拌又は混合装置が挙げられる。得られた体積ホログラム製造用感光性組成物は、必要に応じて、濾過してから用いても良い。

[0094] 《体積ホログラムの製造方法》

本発明の体積ホログラムの製造方法は、上記体積ホログラム製造用感光性組成物よりなる感光性フィルムに、少なくともコヒーレント光による干渉露光を行うことにより回折格子を形成することを特徴とする。

[0095] 感光性フィルムの作製方法としては、例えば、上記体積ホログラム製造用感光性組成物を含有する塗布液を調製し、調製した塗布液を基材上に塗布し、乾燥する方法が好ましい。

[0096] 基材としては、透明基材が好ましく用いられ、例えば、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、アモルファスポリオレフィン、酢酸セルロース、水和セルロース、硝酸セルロース、シクロオレフィンポリマー、ポリスチレン、ポリエポキシド、ポリスルホン、セルロースアシレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール、ポリジシクロペンタンジエン等から選ばれる基材が用いられる。その形態は、例えば、厚さ10～500 μ mのシート状又はフィルム状であっても良いし、プリズム形状であっても良い。

[0097] 体積ホログラム製造用感光性組成物を含有する塗布液の調製には、必要に

応じて公知の溶媒が用いられる。ただし、常温・常圧において体積ホログラム製造用感光性組成物が上記透明基材上に塗布可能な程度の液状である場合は、溶媒が用いられなくても良い。なお、本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物は、溶媒を含む構成であるものとしても良い。

[0098] 上記溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族系溶媒；メチルエチルケトン（2-ブタノン）、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アニソール、フェネトール等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテート等のエステル系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒；*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-エチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒等が挙げられる。これら溶媒は、単独で用いられても良いし、2種以上が組み合わせられて用いられても良い。

[0099] 上記塗布液を基材上に塗布する方法としては、公知の方法を利用でき、例えば、スプレー法、スピンコート法、ワイヤーバー法、ディップコート法、エアナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロールコート法等が挙げられる。

[0100] 上記塗布液を塗布した後の乾燥方法としては、例えば、ホットプレート、オーブン、ベルト炉等を用いた従来公知の種々の方法を採用することができ

る。乾燥温度は体積ホログラム製造用感光性組成物の感光性が損なわれない範囲で選択でき、例えば10～80℃の範囲内であり、乾燥時間は特に制限されず、例えば1～60分の範囲内である。

[0101] 基材上に形成される感光性フィルムの乾燥後の厚さは、5～100 μm であることが好ましい。

また、基材上に形成された感光性フィルムには、当該基材と同様の材料で構成された部材が積層されて感光性フィルム表面が被覆されても良い。

[0102] このようにして作製された基材上の感光性フィルムに対しては、図1に示すような露光装置を用いてコヒーレント光による干渉波露光（ホログラフィック露光）を行う。図1は、感光性フィルムに対する露光に用いられる露光装置の一例を示す概略構成図である。

[0103] 図1に示す露光装置200においては、レーザー光源201から出射された光線（コヒーレント光、記録光）は、2対のミラーよりなるビームステアラー202a、202bによって露光系の適した位置に誘導される。シャッター203は、レーザー光源201から出射された光線のON/OFFを制御する。ビームエキスパンダー204は、感光性フィルムの露光面積に応じて、光束径を広げ、開口率（NA）を変化させる機能を有する。

[0104] ビームエキスパンダー204を通った光線（記録光）は、ビームスプリッター205で二光束に分けられる。分けられた光線（記録光）は、それぞれミラー206、207及びミラー208、209によってスペイシャルフィルター211、212に誘導される。スペイシャルフィルター211、212はレンズとピンホールとから構成され、当該レンズで光線（記録光）を集光し、ピンホールを介して製造光学系213に光線（記録光）を誘導する。

[0105] 製造光学系213は、ホログラフィック光学素子の光線の反射角を制御できるように、体積ホログラムとなる感光性フィルムを具備したプリズム等のサンプルを好適な位置に設置及び固定することができるよう構成されている。

製造光学系213に固定されたプリズム等に具備された感光性フィルムは

、二光束に分けられ、各々スペイシャルフィルター211、212を介して誘導された光線（記録光）によってホログラフィ露光（干渉波露光）される。

[0106] なお、図示例ではレーザー光源201は一つのみ設けられているが、異なる波長を有する複数のレーザー光源を用いてホログラフィ露光する場合には、シャッター203手前の光路にグロイックミラーを挿入し、複数設けられたレーザー光源から発せられるレーザー光線を段階的に合成させるように構成されていても良い。

[0107] ホログラフィック露光に用いられる記録光は、製造される体積ホログラムの用途に応じて選択することができる。例えば、アルゴンイオンレーザー（458nm、488nm、514nm）、クリプトンイオンレーザー（647.1nm）、ヘリウム－ネオンレーザー（633nm）、YAGレーザー（532nm）、半導体レーザー（830nm）等を使用することができる。

ホログラム記録時の照射エネルギー量（露光量）としては、特に制限されないが、10～250mJ/cm²の範囲であることが好ましい。

また、ホログラム記録方式としては、偏光コリニアホログラム記録方式、参照光入射角多重型ホログラム記録方式等があるが、本発明の体積ホログラム製造用感光性組成物によればいずれの記録方式でも良好な記録品質を提供することが可能である。

[0108] ホログラフィック露光をした後、屈折率変調の促進や、成分（b）の機能を失活させるために、体積ホログラム記録層に対して、更に紫外線による全面露光や湿度調整、加熱等の処理を適宜行っても良い。

全面露光で用いられる光源としては、例えば、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、カーボンアークランプ、キセノンアークランプ、メタルハライドランプ等の紫外線を発する光源を用いることができる。紫外線による全面露光を行う場合の照射エネルギー量としては、50～200J/cm²が好ましい。

また、加熱処理を行う場合には、体積ホログラムの温度が50～150℃となるような加熱温度が好ましく、処理時間は30分間～3時間が好ましい。

全面露光と加熱処理とをともに行う場合、その順序は特に制限されず、全面露光を先に行っても良いし、加熱処理を先に行っても良い。

[0109] このようにして干渉波露光された感光性フィルムは、当該感光性フィルムのうち干渉波の明部において、成分（b）が熱又は酸を発生し、成分（a）に親水性から疎水性への極性変換、又は疎水性から親水性へ極性変換を生じさせる。次いで、当該極性変換に応じて生じた極性差により成分（c）を感光性フィルム内で移動させる。すなわち、成分（c）を、明部における極性の違いによって生じる親和力を駆動力として暗部に移動させる。これにより、干渉波の明部と暗部とに対応して、親水性の高屈折率領域（又は低屈折率領域）と疎水性の低屈折率領域（又は高屈折率領域）とを有する回折格子を形成することができる。

[0110] 以上のようにして作製された体積ホログラムは、親水性の高屈折率領域（又は低屈折率領域）と、疎水性の低屈折率領域（又は高屈折率領域）とを有する回折格子を備え、当該回折格子の高屈折率領域と低屈折率領域との間に、親水性及び疎水性による極性差を有している。各領域の表面エネルギー的性質に差があるため、長期の使用や保管によっても光学素子としての品質の劣化が少ない。

[0111] 体積ホログラムの高屈折率領域及び低屈折率領域における、親水性又は疎水性の程度及びその極性の差異は、走査型プローブ顕微鏡のプローブ探針を親水性基であるヒドロキシ基で修飾したものをを用いて、プローブ探針と物質間の摩擦力測定（Chemical Force Microscope法；以下CFM法）により確認できる。

[0112] まず、作製した体積ホログラム面を露出するように断裁してサンプリングし、CFM法により断裁面を走査距離20000nm以上にて摩擦力を計測し、走査距離－摩擦力をプロットする。走査距離を20000nm以上とす

るのは、体積ホログラムの回折格子の高屈折率領域と低屈折率領域とのそれぞれの摩擦力を確実に10点以上測定するためである。

[0113] プロットからその極大値10点の平均値A (nN) 及び極小値10点の平均値B (nN) を算出し、Aを回折格子における高屈折率領域（又は低屈折率領域）の親水性のレベルとし、Bを回折格子における低屈折率領域（又は高屈折率領域）の疎水性のレベルとする。A及びBがそれぞれ1.0 nN以上であると親水性であり、1.0 nN未満であると疎水性であると判断できる。

[0114] 上記Aは1.0～4.0 nNであることが好ましい。Aが1.0 nN以上であると、回折格子に極性差のある高屈折率領域と低屈折率領域の回折格子が形成されており、その耐久性が向上する。一方、Aが4.0 nN以下であると、親水性が高くなり過ぎず、高湿下での耐久性が向上する。また、Bは0.0 nN以上1.0 nN未満であることが好ましい。

[0115] また、上記A及びBが上記数値を満たす範囲内において、AとBの差分（A－B）が0.5～3.0 nNの範囲内であると、体積ホログラムの回折格子の高屈折率領域と低屈折率領域との間に親水性及び疎水性による極性差を有する、ということができる。また、AとBの差分は、本発明の効果発現の観点から、1.0～3.0 nNであることが好ましく、更には2.5～3.0 nNであることがより好ましい。

[0116] 《ホログラフィック光学素子》

本発明のホログラフィック光学素子は、上記体積ホログラムを備えて構成されていれば良く、例えば、体積ホログラムと、体積ホログラムの片面又は両面に設けられる隣接層と、を備えて構成される。当該隣接層としては、例えば上記基材を用いることができる。体積ホログラムの両面に隣接層が設けられる場合には、両者の構成材料及び厚さは互いに同じであっても良いし異なっても良い。

このようにして作製されるホログラフィック光学素子は、例えば、ヘッドマウントディスプレイ（HMD）、ヘッドアップディスプレイ（HUD）、

光メモリ、光ディスク用ピックアップレンズ、液晶用カラーフィルター、反射型液晶反射板、レンズ、回折格子、干渉フィルター、光ファイバー用結合器、ファクシミリ用光偏光器又は建築用窓ガラス等に利用することができる。

実施例

[0117] 以下、本発明の具体的な実施例を比較例とともに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記実施例及び比較例において「部」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」を表す。

[0118] 《屈折率の測定》

実施例に係る成分（a）、成分（c）及びその他の樹脂や化合物の屈折率は、以下のように算出した。

測定対象の材料を溶解、分散可能な溶媒によって、当該材料の固形分濃度が0質量%、20質量%、40質量%となるように溶液をそれぞれ調製した。それぞれの濃度に調整した溶液を、カルニュー精密屈折計KPR-3000を用いて、波長525nmにて屈折率を測定し、固形分濃度－溶液屈折率のプロットを作成した。作成したプロットから、固形分100質量%での屈折率外挿値をその材料の屈折率とした。

各材料の屈折率を表1～表6に示す。

[0119] 《樹脂1の合成》

三ツ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PEGMEAと記載）20部を入れ、55℃に昇温した。その後、下記組成の混合物1を1時間かけて滴下した後、60℃で3時間の反応を行った。反応後、PEGMEAを添加して固形分を40質量%に調整し、樹脂1溶液を得た。樹脂1は、極性変換基を有さず、ポリスチレン換算で重量平均分子量 $M_w = 10.2$ 万であった。また、その屈折率は1.44であった。

[0120] （混合物1の組成）

n-ブチルアクリレート

46.0部

メタクリル酸メチル	54.0部
重合開始剤（製品名V-65；和光純薬製）	1.5部
PEGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）	98.5部

[0121] 調製した樹脂1溶液をブレードコーターで塗布してフィルム化した。このフィルムを20℃50%RHの環境下に12時間静置した後、接触角計測システムDM-901（協和界面科学（株）製）を用いて、純水に対する接触角を測定（測定条件；測定環境：20℃50%RH、純水滴下量：0.1mL、接触角計測タイミング：純水滴下後30秒後）したところ、77°であった。この計測結果を表1の純水接触角の「処理前」の欄に示す。

[0122] 次に、別途作製したフィルムを0.1規定の塩酸に3分間浸漬した後、20℃50%RHの環境下にて12時間静置した後、前述と同様の方法で純水に対する接触角を測定したところ、74°であって、接触角はほとんど変化していなかった。この計測結果を表1の純水接触角の「酸処理後」の欄に示す。

また、別途作製したフィルムを150℃の恒温槽に60秒間入れて熱処理し、その後20℃50%RHの環境下にて12時間静置してから、前述と同様の方法で純水に対する接触角を測定したところ、79°であり、接触角はほとんど変化していなかった。この計測結果を表1の純水接触角の「熱処理後」の欄に示す。以下、樹脂2～16についてそれぞれ同様の方法で接触角を測定し、測定結果をそれぞれ表1に示す。

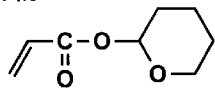
[0123] 《樹脂2～9の合成》

上記樹脂1の合成において、混合物1を表1及び表2に記載のとおりに変更した以外は同様にして、樹脂2～9溶液をそれぞれ合成した。樹脂2～9の極性変換性の有無、極性変換基のモル数、重量平均分子量Mw、屈折率、並びに処理前、酸処理後及び熱処理後の接触角を表1及び表2に示す。なお、表1及び表2中の極性変換基のモル数は、各混合物2～9における、極性変換基を有するモノマーのモノマー比をモル数で表したものである。また、

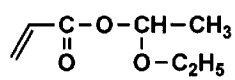
各混合物 2 ～ 9 に含有される化合物 A ～ D を以下に示す。

[0124] [化7]

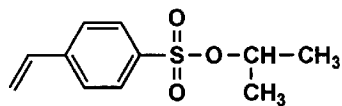
化合物A



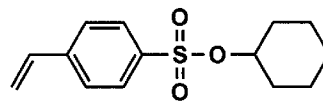
化合物B



化合物C



化合物D



[0125]

[表1]

樹脂 No.	使用する混合物		極性変換性		重量平均 分子量 (万)	屈折率	純水接触角[°]		
	No.	組成	質量部	有無			処理前	酸処理後	熱処理後
樹脂 1	1	n-ブチルアクリレート メタクリル酸メチル 重合開始剤(V-65 ; 和光純薬) PEGMEA	46.0 54.0 1.5 98.5	なし	10.2	1.44	77	74	79
樹脂 2	2	化合物A n-ブチルアクリレート メタクリル酸メチル V-65 PEGMEA	5.5 43.5 51.0 1.5 98.5	あり (疎水性⇒親水性)	9.6	1.44	82	45	60
樹脂 3	3	化合物A n-ブチルアクリレート メタクリル酸メチル V-65 PEGMEA	6.9 42.9 50.2 1.5 98.5	あり (疎水性⇒親水性)	9.5	1.44	83	40	49
樹脂 4	4	化合物A n-ブチルアクリレート メタクリル酸メチル V-65 PEGMEA	26.0 34.1 39.9 1.5 98.5	あり (疎水性⇒親水性)	9.2	1.43	85	30	38
樹脂 5	5	化合物A n-ブチルアクリレート メタクリル酸メチル V-65 PEGMEA	58.4 19.2 22.4 1.5 98.5	あり (疎水性⇒親水性)	9.1	1.42	86	23	30

[0126]

[表2]

樹脂 No.	使用する混合物			極性変換性		重量平均 分子量 (万)	屈折率	純水接触角[°]		
	No.	組成	質量部	有無	極性変換基 モル比			処理前	酸処理後	熱処理後
樹脂 6	6	化合物A V-65 PEGMEA	100.0 1.5 98.5	あり (疎水性⇒親水性)	100	8.8	1.42	87	18	24
樹脂 7	7	化合物B n-ブチルアクリレート メタクリル酸メチル V-65 PEGMEA	20.0 19.2 23.5 1.5 98.5	あり (疎水性⇒親水性)	50	9.2	1.42	84	30	38
樹脂 8	8	化合物C n-ブチルアクリレート メタクリル酸メチル V-65 PEGMEA	67.0 15.2 17.8 1.5 98.5	あり (疎水性⇒親水性)	50	8.9	1.45	86	20	30
樹脂 9	9	化合物D n-ブチルアクリレート メタクリル酸メチル V-65 PEGMEA	70.5 13.5 16.0 1.5 98.5	あり (疎水性⇒親水性)	50	8.8	1.47	87	19	25

[0127] 《樹脂 10 の合成》

ミツロフラスコに、純水 10 部及び n-プロパノール 10 部を入れ、50℃に昇温した。その後、下記混合物 10 を 1 時間かけて滴下した後、50℃

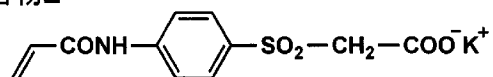
で3時間の反応を行った。反応後、純水・n-プロパノール混合溶媒（質量混合比1：1）を添加して固形分40質量％に調整し、極性変換基4モル％の樹脂10溶液を得た。樹脂10はポリスチレン換算で重量平均分子量 $M_w = 8.2$ 万であった。また、その屈折率は1.45であった。また、樹脂10を用いたフィルムの純水接触角は、処理前で 24° 、塩酸処理後で 58° 、熱処理後で 54° であり、親水性から疎水性に変化したことが確認できた。

[0128] (混合物10の組成)

極性変換基含有重合性モノマー（下記化合物E）	10.3部
メトキシポリエチレングリコール#400アクリレート	41.3部
メタクリル酸メチル	48.4部
重合開始剤（製品名V-65；和光純薬製）	1.5部
純水・n-プロパノール混合溶媒（質量混合比1：1）	98.5部

[0129] [化8]

化合物E



[0130] 《樹脂11～14の合成》

上記樹脂10の合成において、混合物10を表3に記載のとおりに変更した以外は同様にして、樹脂11～14溶液をそれぞれ合成した。樹脂11～14の極性変換性の有無、極性変換基のモル数、重量平均分子量 M_w 、屈折率、並びに処理前、酸処理後及び熱処理後の接触角を表2に示す。なお、表2中の極性変換基のモル数は、各混合物10～14における、極性変換基を有するモノマーのモノマー比をモル数で表したものである。

[0131]

[表3]

樹脂 No.	No.	使用する混合物		極性変換性		重量平均 分子量 (万)	屈折率	純水接触角[°]	
		組成	質量部	有無	極性変換基 モル比			処理 前	処理 後
樹脂10	10	化合物E メトキシポリプロピレングリコール#400アクリレート メタクリル酸メチル 重合開始剤(製品名V-50; 和光純薬) 純水・n-プロパノール(質量比1:1)	2.9 95.9 1.2 1.5 98.5	あり (親水性⇒疎水性)	4	8.2	1.45	24	58
樹脂11	11	化合物E メトキシポリプロピレングリコール#400アクリレート メタクリル酸メチル 重合開始剤(製品名V-50; 和光純薬) 純水・n-プロパノール(質量比1:1)	3.6 95.2 1.1 1.5 98.5	あり (親水性⇒疎水性)	5	8.3	1.45	22	62
樹脂12	12	化合物E メトキシポリプロピレングリコール#400アクリレート メタクリル酸メチル 重合開始剤(製品名V-50; 和光純薬) 純水・n-プロパノール(質量比1:1)	15.1 83.7 1.2 1.5 98.5	あり (親水性⇒疎水性)	20	8.0	1.45	21	65
樹脂13	13	化合物E メトキシポリプロピレングリコール#400アクリレート メタクリル酸メチル 重合開始剤(製品名V-50; 和光純薬) 純水・n-プロパノール(質量比1:1)	42.3 56.3 1.4 1.5 98.5	あり (親水性⇒疎水性)	50	7.8	1.46	19	66
樹脂14	14	化合物E 重合開始剤(製品名V-50; 和光純薬) 純水・n-プロパノール(質量比1:1)	100.0 1.5 98.5	あり (親水性⇒疎水性)	100	7.7	1.46	18	68
樹脂15	15	コハク酸 1,2-プロパンジカルボン酸 エチレングリコール プロピレングリコール PEG-600	30.0 33.0 15.0 18.0 4.0	なし	—	7.2	1.51	81	76
樹脂16	16	化合物G 3-ヒドロキシプロピオン酸 PEG-600	46.0 46.0 8.0	あり (疎水性⇒親水性)	—	7.6	1.46	77	47
樹脂17	17	ブロックダイソシアネート含有ポリエーテル樹脂溶液 ポリビニルアルコール樹脂 純水	20.0 10.0 70.0	あり (親水性⇒疎水性)	—	—	1.45	28	51 (塩基 処理後)

[0132] 《樹脂15の合成(結晶性のポリエステル樹脂の合成)》

三口フラスコに、下記組成の混合物 15 を投入後、触媒としてテトラブトキシチタネートを 0.5 部添加した。その後、容器内を減圧し、更に容器内の空気を窒素ガスで置換して不活性雰囲気にし、容器内の混合液を攪拌しながら 230℃ に加温して、生成する水を留去しながら 5 時間反応させた。その後、空冷して、容器内の減圧を解除して反応を停止させ、酢酸エチルを添加して固形分 40 質量% に調整し、エステル基含有の結晶性ポリエステルからなる樹脂 15 溶液を得た。樹脂 15 は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 $M_w = 72000$ であった。また、その屈折率は 1.51 であった。

[0133] (混合物 15 の組成)

コハク酸	30 部
1, 2-プロパンジカルボン酸	33 部
エチレングリコール	15 部
プロピレングリコール	18 部
PEG-600 (重量平均分子量 $M_w = 600$ のポリエチレングリコール)	4 部

[0134] 調製した樹脂 15 をバルク化し、テトラヒドロフランに溶解して結晶性を確認したところ、不溶分の比率は 9 質量% であり、結晶性が高いという結果が得られた。また、調製した樹脂 15 溶液をフィルム化し、処理前、酸処理後及び熱処理後の接触角を測定したところ、それぞれ 81°、76°、82° であった。

[0135] 《樹脂 16 の合成 (非結晶性ポリヒドロキシアルカノエート樹脂の合成)》

上記樹脂 15 の合成において、混合物 15 を下記組成の混合物 16 に変更した以外は同様にして、樹脂 16 溶液を得た。樹脂 16 は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 $M_w = 76000$ であった。また、その屈折率は 1.46 であった。

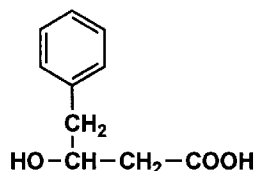
[0136] (混合物 16 の組成)

下記化合物 F	46 部
3-ヒドロキシプロピオン酸	46 部

PEG-600（重量平均分子量 $M_w = 600$ のポリエチレングリコール）
8部

[0137] [化9]

化合物F



[0138] 調製した樹脂16をバルク化し、テトラヒドロフランに溶解して結晶性を確認したところ、不溶分の比率は0質量%であり、結晶性が低いという結果が得られた。また、調製した樹脂16溶液をフィルム化し、処理前、酸処理後及び熱処理後の接触角を測定したところ、それぞれ 71° 、 49° 、 56° であった。

[0139] 《樹脂17の合成（水系ブロックダイソシアネート樹脂とポリビニルアルコールの混合樹脂）》

下記組成の混合物17をスターラーによって攪拌して均一化させて固形分20質量%の樹脂17溶液を得た。樹脂17の屈折率は1.45であった。

[0140]（混合物17の組成）

ブロックダイソシアネート含有ポリエーテル樹脂溶液（製品名：エラストロンBAP（第一工業製薬製）、重量平均分子量 $M_w = 5000$ 、屈折率1.43、固形分20質量%） 20.0部

ポリビニルアルコール樹脂（製品名：デンカポバールW20N（電気化学工業（株）製）、重量平均分子量 $M_w = 106500$ 、屈折率1.48）

10.0部

純水

70.0部

[0141] 調製した樹脂17溶液をブレードコーターで塗布してフィルム化した。このフィルムを 20°C 50%RHの環境下に12時間静置した後、接触角計測システムDM-901（協和界面科学（株）製）を用いて、純水に対する接触角を測定（測定条件；測定環境： 20°C 50%RH、純水滴下量：0.1

mL、接触角計測タイミング：純水滴下後30秒後）したところ、 28° であった。

[0142] 次いで、別途作製したフィルムを0.1規定の水酸化ナトリウム水溶液に3分間浸漬した後、 20°C 50%RHの環境下にて12時間静置した後、前述と同様の方法で純水に対する接触角を測定したところ、 51° であった。

また、別途作製したフィルムを 150°C の恒温槽に60秒間入れて熱処理し、その後 20°C 50%RHの環境下にて12時間静置してから、前述と同様の方法で純水に対する接触角を測定したところ、 67° であった。

[0143] [実施例1]

《ホログラフィック光学素子1の作製》

暗室下で、下記体積ホログラム製造用感光性組成物1を容器に投入し、30分間室温で攪拌し、得られた溶液をメッシュで濾過した。なお、体積ホログラム製造用感光性組成物1に成分(c)として含有されるN-エチルカルバゾールを、純水とともに容器に添加し、超音波分散器にて3分間の混合を試み、目視にて観察したところ、当該N-エチルカルバゾールは全く浸潤せず、疎水性であることを確認した。

[0144] (体積ホログラム製造用感光性組成物1)

樹脂1溶液（極性変換性なし、屈折率1.44、固形分40質量%）

67.0部

N-エチルカルバゾール（屈折率1.68、芳香環含有化合物）

12.0部

フッ素系界面活性剤（メガファックF-554；DIC製）

0.04部

下記増感色素1

0.4部

成分(b)：s-トリアジン（光酸発生剤）

0.8部

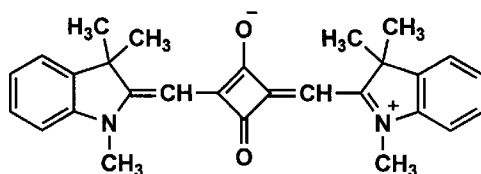
メチルエチルケトン／トルエン混合溶媒（質量混合比8：2）

19.76部

[0145]

[化10]

増感色素1



[0146] ブレードコーターにより、厚さ $100\mu\text{m}$ のPETフィルム上に上記濾過後の体積ホログラム製造用感光性組成物1を塗布し、 20°C 、 $50\%\text{RH}$ の環境下で30分間乾燥させ、厚さ $20\mu\text{m}$ の感光性フィルムを得た。その後、感光性フィルムに厚さ $70\mu\text{m}$ のポリ酢酸セルロースフィルムを接するように重ねて、ローラーによってラミネートし、感光性フィルムを含む積層体を得た。

[0147] 次いで、図2に示すホログラフィック光学素子100を作製した。図2は、ホログラフィック光学素子100の概略構成図である。

具体的には、上記作製した積層体からPETフィルムのみを剥離し、図2に示すように、プリズム基体101aの面に感光性フィルム104が密着するように貼付した。プリズム基体101aのポリ酢酸セルロースフィルム103及び感光性フィルム104が貼付された面に、シリコーン粘着剤102が設けられたプリズム基体101bを圧着させて、ホログラフィック光学素子原体を得た。

[0148] YAGレーザー（発光波長 532nm ）を光源とする図1の露光装置に、得られたホログラフィック光学素子原体を設置し、露光波長 532nm 、感光性フィルム面におけるエネルギー量が $24\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように露光を行った。

その後、暗室下のまま 60°C で3時間の熱処理を行い、次いで高圧水銀ランプ（照度 100W ）から 15cm の位置に60秒間配置することで、体積ホログラムを備えるホログラフィック光学素子1を得た。

[0149] 《ホログラフィック光学素子2の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用

感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 2 に変更した以外は同様に、ホログラフィック光学素子 2 を作製した。

[0150] (体積ホログラム製造用感光性組成物 2)

成分 (a) : 樹脂 2 溶液 (疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.44、固形分 40 質量%) 67.00 部

成分 (c) : N-エチルカルバゾール (屈折率 1.68、芳香環含有化合物) 12.00 部

フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製) 0.04 部

上記増感色素 1 0.40 部

成分 (b) : s-トリアジン (光酸発生剤) 0.80 部

メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒 (質量混合比 8 : 2) 19.76 部

[0151] 《ホログラフィック光学素子 3 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 3 に変更した以外は同様に、ホログラフィック光学素子 3 を作製した。

[0152] (体積ホログラム製造用感光性組成物 3)

成分 (a) : 樹脂 3 溶液 (疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.44、固形分 40 質量%) 67.00 部

成分 (c) : N-エチルカルバゾール (屈折率 1.68、芳香環含有化合物) 12.00 部

フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製) 0.04 部

上記増感色素 1 0.40 部

成分 (b) : s-トリアジン (光酸発生剤) 0.80 部

メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒 (質量混合比 8 : 2) 19.76 部

[0153] 《ホログラフィック光学素子4の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物4に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子4を作製した。

[0154] (体積ホログラム製造用感光性組成物4)

成分(a): 樹脂4溶液(疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.43、固形分40質量%) 67.00部

成分(c): N-エチルカルバゾール(屈折率1.68、芳香環含有化合物) 12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554; DIC製) 0.04部

上記増感色素1 0.40部

成分(b): s-トリアジン(光酸発生剤) 0.80部

メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒(質量混合比8:2) 19.76部

[0155] 《ホログラフィック光学素子5の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物5に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子5を作製した。

[0156] (体積ホログラム製造用感光性組成物5)

成分(a): 樹脂5溶液(疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.42、固形分40質量%) 67.00部

成分(c): N-エチルカルバゾール(屈折率1.68、芳香環含有化合物) 12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554; DIC製) 0.04部

上記増感色素1 0.40部

成分(b): s-トリアジン(光酸発生剤) 0.80部

メチルエチルケトン／トルエン混合溶媒（質量混合比 8 : 2）

19.76部

[0157] 《ホログラフィック光学素子 6 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 6 に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子 6 を作製した。

[0158] （体積ホログラム製造用感光性組成物 6）

成分（a）：樹脂 6 溶液（疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.42、固形分 40 質量％）

67.00部

成分（c）：N－エチルカルバゾール（屈折率 1.68、芳香環含有化合物）

12.00部

フッ素系界面活性剤（メガファック F－554；DIC 製）

0.04部

上記増感色素 1

0.40部

成分（b）：s－トリアジン（光酸発生剤）

0.80部

メチルエチルケトン／トルエン混合溶媒（質量混合比 8 : 2）

19.76部

[0159] 《ホログラフィック光学素子 7 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 7 に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子 7 を作製した。

[0160] （体積ホログラム製造用感光性組成物 7）

成分（a）：樹脂 7 溶液（疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.42、固形分 40 質量％）

67.00部

成分（c）：N－エチルカルバゾール（屈折率 1.68、芳香環含有化合物）

12.00部

フッ素系界面活性剤（メガファック F－554；DIC 製）

0.04部

上記増感色素 1 0.40部
成分 (b) : s-トリアジン (光酸発生剤) 0.80部
メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒 (質量混合比 8 : 2)
19.76部

[0161] 《ホログラフィック光学素子 8 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 8 に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子 8 を作製した。

[0162] (体積ホログラム製造用感光性組成物 8)

成分 (a) : 樹脂 8 溶液 (疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.45、固形分 40 質量%) 67.00部
成分 (c) : N-エチルカルバゾール (屈折率 1.68、芳香環含有化合物) 12.00部
フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製) 0.04部
上記増感色素 1 0.40部
成分 (b) : s-トリアジン (光酸発生剤) 0.80部
メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒 (質量混合比 8 : 2)
19.76部

[0163] 《ホログラフィック光学素子 9 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 9 に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子 9 を作製した。

[0164] (体積ホログラム製造用感光性組成物 9)

成分 (a) : 樹脂 9 溶液 (疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.47、固形分 40 質量%) 67.00部
成分 (c) : N-エチルカルバゾール (屈折率 1.68、芳香環含有化合物) 12.00部

フッ素系界面活性剤（メガファックF-554；DIC製）
0.04部
上記増感色素1
0.40部
成分（b）：s-トリアジン（光酸発生剤）
0.80部
メチルエチルケトン／トルエン混合溶媒（質量混合比8：2）
19.76部

[0165] 《ホログラフィック光学素子10の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物10に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子10を作製した。

[0166] （体積ホログラム製造用感光性組成物10）

成分（a）：樹脂9溶液（疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.47、固形分40質量%）
67.00部
成分（c）：フルオレン（屈折率1.63、芳香環含有化合物）
12.00部
フッ素系界面活性剤（メガファックF-554；DIC製）
0.04部
上記増感色素1
0.40部
成分（b）：s-トリアジン（光酸発生剤）
0.80部
メチルエチルケトン／トルエン混合溶媒（質量混合比8：2）
19.76部

[0167] 《ホログラフィック光学素子11の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物11に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子11を作製した。

[0168] （体積ホログラム製造用感光性組成物11）

成分（a）：樹脂9溶液（疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.47、固形分40質量%）
67.00部

成分 (c) : ポリフェニレン dendrimer (平均粒径 50 nm、屈折率 1.67、有機微粒子)	12.00 部
フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製)	0.04 部
上記増感色素 1	0.40 部
成分 (b) : s-トリアジン (光酸発生剤)	0.80 部
メチルエチルケトン / トルエン 混合溶媒 (質量混合比 8 : 2)	19.76 部

[0169] 《ホログラフィック光学素子 12 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 12 に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子 12 を作製した。

[0170] (体積ホログラム製造用感光性組成物 12)

成分 (a) : 樹脂 9 溶液 (疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.47、固形分 40 質量%)	67.00 部
成分 (c) : ルチル型チタニア粒子 (平均粒径 10 nm、オクチルシラン処理済、屈折率 2.70、金属微粒子)	12.00 部
フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製)	0.04 部
上記増感色素 1	0.40 部
成分 (b) : s-トリアジン (光酸発生剤)	0.80 部
メチルエチルケトン / トルエン 混合溶媒 (質量混合比 8 : 2)	19.76 部

[0171] 《ホログラフィック光学素子 13 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 13 に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子 13 を作製した。

[0172] (体積ホログラム製造用感光性組成物 13)

成分（a）：樹脂9溶液（疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率
 1.47、固形分40質量%） 67.00部
 4-ヒドロキシカルバゾール（屈折率1.69、芳香環含有化合物）
 12.00部
 フッ素系界面活性剤（メガファックF-554；DIC製）
 0.04部
 上記増感色素1 0.40部
 成分（b）：s-トリアジン（光酸発生剤） 0.80部
 メチルエチルケトン／トルエン混合溶媒（質量混合比8：2）
 19.76部

[0173] 《ホログラフィック光学素子14の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用
 感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物14に変更した以
 外は同様にして、ホログラフィック光学素子14を作製した。

[0174] （体積ホログラム製造用感光性組成物14）

成分（a）：樹脂9溶液（疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率
 1.47、固形分40質量%） 67.00部
 ルチル型チタニア粒子（平均粒径12nm、屈折率2.70、金属微粒子
 ） 12.00部
 フッ素系界面活性剤（メガファックF-554；DIC製）
 0.04部
 上記増感色素1 0.40部
 成分（b）：光酸発生剤（s-トリアジン） 0.80部
 メチルエチルケトン／トルエン混合溶媒（質量混合比8：2）
 19.76部

[0175] 《ホログラフィック光学素子15の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用
 感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物15に変更した以

外は同様に、ホログラフィック光学素子 15 を作製した。

[0176] (体積ホログラム製造用感光性組成物 15)

成分 (a) : 樹脂 9 溶液 (疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.47、固形分 40 質量%) 67.00 部

成分 (c) : シリカ粒子 (平均粒径 15 nm、オクチルシラン処理済、屈折率 1.55、金属微粒子) 12.00 部

フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製) 0.04 部

上記増感色素 1 0.40 部

成分 (b) : s-トリアジン (光酸発生剤) 0.80 部

メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒 (質量混合比 8 : 2) 19.76 部

[0177] 《ホログラフィック光学素子 16 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 16 に変更した以外は同様に、ホログラフィック光学素子 16 を作製した。

[0178] (体積ホログラム製造用感光性組成物 16)

成分 (a) : 樹脂 9 溶液 (疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.47、固形分 40 質量%) 67.00 部

成分 (c) : ポリプロピレン粒子のトルエン分散体 (平均粒径 30 nm、固形分 50 質量%、屈折率 1.52、有機微粒子) 24.00 部

フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製) 0.04 部

上記増感色素 1 0.40 部

成分 (b) : s-トリアジン (光酸発生剤) 0.80 部

メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒 (質量混合比 8 : 2) 7.76 部

[0179] 《ホログラフィック光学素子 17 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 17 に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子 17 を作製した。

[0180] (体積ホログラム製造用感光性組成物 17)

成分 (a) : 樹脂 10 溶液 (親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.45、固形分 40 質量%) 67.00 部

成分 (c) : 下記化合物 G (屈折率 1.68、芳香環含有化合物) 12.00 部

フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製) 0.04 部

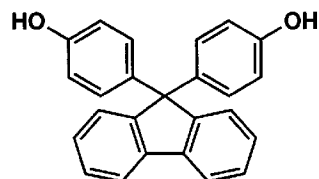
ローダミン b 0.40 部

成分 (b) : ジフェニルヨードニウム (光酸発生剤) 0.80 部

純水 / n-プロパノール混合溶媒 (質量混合比 1 : 1) 19.76 部

[0181] [化11]

化合物 G (ビスフェノールフルオレン)



[0182] 《ホログラフィック光学素子 18 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 18 に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子 18 を作製した。

[0183] (体積ホログラム製造用感光性組成物 18)

成分 (a) : 樹脂 11 溶液 (親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.45、固形分 40 質量%) 67.00 部

成分 (c) : 上記化合物 G (屈折率 1.68、芳香環含有化合物) 12.00 部

フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製)

0.04部

ローダミンb

0.40部

成分(b):ジフェニルヨードニウム(光酸発生剤)

0.80部

純水/n-プロパノール混合溶媒(質量混合比1:1)

19.76部

[0184] 《ホログラフィック光学素子19の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物19に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子19を作製した。

[0185] (体積ホログラム製造用感光性組成物19)

成分(a):樹脂12溶液(親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.45、固形分40質量%)

67.00部

成分(c):上記化合物G(屈折率1.68、芳香環含有化合物)

12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554;DIC製)

0.04部

ローダミンb

0.40部

成分(b):ジフェニルヨードニウム(光酸発生剤)

0.80部

純水/n-プロパノール混合溶媒(質量混合比1:1)

19.76部

[0186] 《ホログラフィック光学素子20の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物20に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子20を作製した。

[0187] (体積ホログラム製造用感光性組成物20)

成分(a):樹脂13溶液(親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.46、固形分40質量%)

67.00部

成分(c):上記化合物G(屈折率1.68、芳香環含有化合物)

12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554;DIC製)

0.04部

ローダミンb

0.40部

成分(b):ジフェニルヨードニウム(光酸発生剤)

0.80部

純水/n-プロパノール混合溶媒(質量混合比1:1)

19.76部

[0188] 《ホログラフィック光学素子21の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物21に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子21を作製した。

[0189] (体積ホログラム製造用感光性組成物21)

成分(a):樹脂14溶液(親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.46、固形分40質量%)

67.00部

成分(c):上記化合物G(屈折率1.68、芳香環含有化合物)

12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554;DIC製)

0.04部

ローダミンb

0.40部

成分(b):ジフェニルヨードニウム(光酸発生剤)

0.80部

純水/n-プロパノール混合溶媒(質量混合比1:1)

19.76部

[0190] 《ホログラフィック光学素子22の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物22に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子22を作製した。

[0191] (体積ホログラム製造用感光性組成物22)

成分(a):樹脂13溶液(親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.46、固形分40質量%)

67.00部

成分(c):ポリフェニレンサルファイドデンドリマー(平均粒径40nm、屈折率1.70、有機微粒子)

12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554;DIC製)

0.04部

ローダミンb

0.40部

成分(b):ジフェニルヨードニウム(光酸発生剤)

0.80部

純水/n-プロパノール混合溶媒(質量混合比1:1)

19.76部

[0192] 《ホログラフィック光学素子23の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物23に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子23を作製した。

[0193] (体積ホログラム製造用感光性組成物23)

成分(a):樹脂13溶液(親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.46、固形分40質量%)

67.00部

成分(c):チタニア(平均粒径12nm、屈折率2.70、金属微粒子)

12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554;DIC製)

0.04部

ローダミンb

0.40部

成分(b):ジフェニルヨードニウム(光酸発生剤)

0.80部

純水/n-プロパノール混合溶媒(質量混合比1:1)

19.76部

[0194] 《ホログラフィック光学素子24の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物24に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子24を作製した。

[0195] (体積ホログラム製造用感光性組成物24)

成分(a):樹脂13溶液(親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.46、固形分40質量%)

67.00部

チタニア(平均粒径10nm、オクチルシラン処理済、屈折率2.70、金属微粒子)

12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554;DIC製)

0.04部

ローダミンb

0.40部

成分(b):ジフェニルヨードニウム(光酸発生剤)

0.80部

純水/n-プロパノール混合溶媒(質量混合比1:1)

19.76部

[0196] 《ホログラフィック光学素子25の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物25に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子25を作製した。

[0197] (体積ホログラム製造用感光性組成物25)

成分(a):樹脂13溶液(親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.46、固形分40質量%)

67.00部

エトキシ化ビスフェノールA(屈折率1.52、芳香環含有化合物)

12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554;DIC製)

0.04部

ローダミンb

0.40部

成分(b):ジフェニルヨードニウム(光酸発生剤)

0.80部

純水/n-プロパノール混合溶媒(質量混合比1:1)

19.76部

[0198] 《ホログラフィック光学素子26の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物26に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子26を作製した。

[0199] (体積ホログラム製造用感光性組成物26)

樹脂15溶液(エステル基含有結晶性ポリエステル樹脂、屈折率1.51、固形分40質量%)

67.0部

N-エチルカルバゾール(屈折率1.68、芳香環含有化合物)

12.0部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554;DIC製)

0.04部

上記増感色素1

0.4部

成分(b): s-トリアジン(光酸発生剤)

0.8部

酢酸エチル

19.76部

[0200] 《ホログラフィック光学素子27の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物27に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子27を作製した。

[0201] (体積ホログラム製造用感光性組成物27)

成分(a): 樹脂16溶液(エステル基含有非結晶性ポリヒドロキシアルカノエート樹脂、屈折率1.42、固形分40質量%) 67.0部

成分(c): N-エチルカルバゾール(屈折率1.68、芳香環含有化合物) 12.0部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554; DIC製)

0.04部

上記増感色素1

0.40部

成分(b): s-トリアジン(光酸発生剤)

0.80部

メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒(質量混合比8:2)

19.76部

[0202] 《ホログラフィック光学素子28の作製》

上記ホログラフィック光学素子1の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物1を下記体積ホログラム製造用感光性組成物28に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子28を作製した。

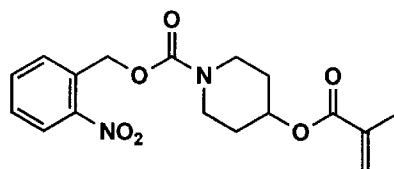
[0203] (体積ホログラム製造用感光性組成物28)

成分(a): 樹脂17溶液(ブロックドイソシアネート含有ポリエーテル樹脂とポリビニルアルコールの混合水溶液、屈折率1.45、固形分20質量%) 67.00部

成分(c): 上記化合物G(屈折率1.68、芳香環含有化合物)

	12.00部
成分(b): 下記光塩基発生剤	0.20部
ローダミンb	0.40部
フッ素系界面活性剤 (メガファックF-554; DIC製)	0.04部
純水 / n-プロパノール混合溶媒 (質量混合比 1 : 1)	6.36部

[0204] [化12]



[0205] 《ホログラフィック光学素子 1～28 の評価》

作製したホログラフィック光学素子 1～28 について、以下の評価を行った。評価結果を表 4 及び表 5 に示す。

[0206] (体積ホログラムの回折格子の物性測定)

作製したホログラフィック光学素子を液体窒素に曝して凍結し、カッターを用いて体積ホログラム面が露出するように断裁し、測定用サンプルとした。作製した測定用サンプルを走査型プローブ顕微鏡システム SPM-9000 に設置した。プローブとして親水性基であるヒドロキシ基で修飾された探針を設置し、走査距離 10000 nm における摩擦力を計測し、走査距離－摩擦力をプロットした。プロットからその極大値 10 点の平均値 A (nN) 及び極小値 10 点の平均値 B (nN) を算出した。平均値 A 及び B が 1.0 nN 以上であると親水性であり、1.0 nN 未満であると疎水性であると判断できる。また、A と B との差分が、高屈折率領域と低屈折率領域との間の、親水性及び疎水性の極性差である。A、B 及びそれらの差分 (A－B) を表 4 及び表 5 に示す。

[0207] (回折効率の評価)

作製したホログラフィック光学素子について、分光光度計 U-3900 (株式会社日立製作所製) を用い、以下の条件で透過率を測定した。

スキャン範囲 : 900 ~ 400 nm

スキャンスピード : 600 nm / min

[0208] ホログラフィック光学素子 1 ~ 28 について、得られた透過率データの波長 600 ~ 460 nm の透過率よりベースラインを算出し、波長 535 ~ 520 nm における透過率の極小値 T とベースライン透過率 B との値から、回折効率を以下の式により算出した。

$$\text{回折効率} = [(B - T) / B] \times 100 (\%)$$

[0209] 算出された回折効率が 75 % 以上であると、例えば再生光の光源として LED 光源を用いた場合、LED 光源の消費電力を削減することができる可能性がある。一方、回折効率が 61 % 未満のように低い場合は、LED 光源の発光強度を高める必要があるため、消費電力が増える等の不具合が生じやすい。

[0210] (耐久性の評価)

作製したホログラフィック光学素子を 85 °C の恒温槽に 100 時間静置する耐久試験を行った後、上記回折効率の評価と同様にして回折効率を測定した。耐久試験前後で回折効率の低下率を以下の式より求め、その値を下記基準に基づき評価した。

$$\text{回折効率の低下率} = [(\text{耐久試験前の回折効率} - \text{耐久試験後の回折効率}) / \text{耐久試験前の回折効率}] \times 100 (\%)$$

[0211] ◎ : 回折効率の低下率が 2 % 以下

○ : 回折効率の低下率が 2 % 超、5 % 以下

△ : 回折効率の低下率が 5 % 超、10 % 以下

× : 回折効率の低下率が 10 % 超

[0212] 回折効率の低下率が 2 % 以下であると、ホログラフィック光学素子は耐久性があって信頼性が高いものとなる。一方、回折効率の低下率が 10 % を超えると耐久性は全くなく、光学素子としての品質が得られなくなる。

[0213]

[表4]

ホログラフィック 光学素子 No.	体積ホログラム 製造用 感光性組成物 No.	成分(a)又は樹脂		成分(c)又は化合物		成分(b)	回折格子の物性			評価結果		備考
		極性変換性 有無	極性 変換基 モル比	種類	極性	屈折率	極大 摩擦係力 A [nN]	極小 摩擦係力 B [nN]	A-B [nN]	回折効率 [%]	耐久性 試験後	
1	1	なし	—	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	0.5	0.3	0.2	0	—	× 比較例
2	2	あり (疎水性⇒親水性)	4	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	1.1	0.3	0.8	66	60	△ 実施例
3	3	あり (疎水性⇒親水性)	5	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	1.3	0.3	1.0	67	63	○ 実施例
4	4	あり (疎水性⇒親水性)	20	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	1.7	0.3	1.4	70	67	○ 実施例
5	5	あり (疎水性⇒親水性)	50	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	2.0	0.3	1.7	72	68	○ 実施例
6	6	あり (疎水性⇒親水性)	100	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	2.2	0.3	1.9	74	69	○ 実施例
7	7	あり (疎水性⇒親水性)	50	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	1.8	0.3	1.5	67	63	○ 実施例
8	8	あり (疎水性⇒親水性)	50	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	2.5	0.3	2.2	75	71	○ 実施例
9	9	あり (疎水性⇒親水性)	50	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	2.7	0.3	2.4	80	77	○ 実施例
10	10	あり (疎水性⇒親水性)	50	芳香環含有 化合物	疎水性	1.63	2.6	0.3	2.3	77	74	○ 実施例
11	11	あり (疎水性⇒親水性)	50	デンドリマー	疎水性	1.67	3.1	0.3	2.8	84	82	◎ 実施例
12	12	あり (疎水性⇒親水性)	50	金属微粒子	疎水性	2.70	3.0	0.3	2.7	86	85	◎ 実施例
13	13	あり (疎水性⇒親水性)	50	芳香環含有 化合物	親水性	1.69	1.2	0.8	0.4	0	—	— 比較例
14	14	あり (疎水性⇒親水性)	50	金属微粒子	親水性	2.70	1.3	0.7	0.6	0	—	— 比較例

[0214]

[表5]

ホログラフィック 光学素子 No.	体積ホログラム 製造用 感光性組成物 No.	成分(a)又は樹脂		成分(c)又は化合物		成分(b)	回折格子の物性			評価結果		備考
		極性変換性 有無	極性 変換基 モル比	種類	極性	屈折率	極大 摩擦力 A [nN]	極小 摩擦力 B [nN]	A-B [nN]	回折効率 [%]	耐久性	
15	15	あり (疎水性⇒親水性)	50	芳香環含有 化合物	疎水性	1.55	2.6	0.3	2.3	67	63	○ 実施例
16	16	あり (疎水性⇒親水性)	50	疎水性 化合物	疎水性	1.52	1.2	0.5	0.7	24	14	× 比較例
17	17	あり (親水性⇒疎水性)	4	芳香環含有 化合物	親水性	1.68	1.8	0.9	0.9	66	61	△ 実施例
18	18	あり (親水性⇒疎水性)	5	芳香環含有 化合物	親水性	1.68	1.8	0.7	1.1	67	62	○ 実施例
19	19	あり (親水性⇒疎水性)	20	芳香環含有 化合物	親水性	1.68	2.2	0.6	1.6	69	65	○ 実施例
20	20	あり (親水性⇒疎水性)	50	芳香環含有 化合物	親水性	1.68	2.5	0.5	2.0	72	69	○ 実施例
21	21	あり (親水性⇒疎水性)	100	芳香環含有 化合物	親水性	1.68	2.6	0.4	2.2	73	70	○ 実施例
22	22	あり (親水性⇒疎水性)	50	デンドリマー	親水性	1.70	2.7	0.1	2.6	73	71	◎ 実施例
23	23	あり (親水性⇒疎水性)	50	金属微粒子	親水性	2.70	2.7	0.1	2.6	75	75	◎ 実施例
24	24	あり (親水性⇒疎水性)	50	金属微粒子	疎水性	2.70	1.8	1.5	0.3	0	—	— 比較例
25	25	あり (親水性⇒疎水性)	50	親水性 化合物	親水性	1.52	2.5	0.6	1.9	18	10	△ 比較例
26	26	なし	—	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	0.7	0.5	0.1	13	0	× 比較例
27	27	あり (疎水性⇒親水性)	—	芳香環含有 化合物	疎水性	1.68	1.1	0.3	0.8	61	52	△ 実施例
28	28	あり (親水性⇒疎水性)	—	芳香環含有 化合物	親水性	1.68	1.7	0.8	0.9	65	58	△ 実施例

[0215] [実施例2]

《ホログラフィック光学素子29の作製》

実施例 1 のホログラフィック光学素子 1 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 1 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 29 に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子原体を得た。

[0216] (体積ホログラム製造用感光性組成物 29)

成分 (a) : 樹脂 9 溶液 (疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.47、固形分 40 質量%) 67.00 部

成分 (c) : フルオレン (屈折率 1.65、芳香環含有化合物) 12.00 部

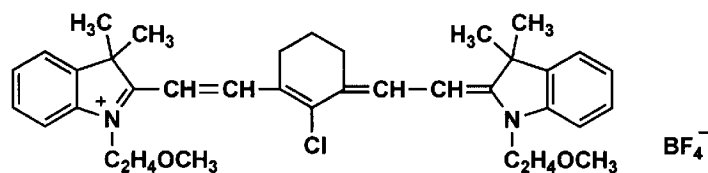
フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; D I C 製) 0.04 部

成分 (b) : 下記光熱変換色素 1 (光熱発生剤) 1.20 部

メチルエチルケトン / トルエン混合溶媒 (質量混合比 8 : 2) 19.76 部

[0217] [化13]

光熱変換色素 1



[0218] 半導体レーザー (発光波長 830 nm) を光源とする図 1 の露光装置に、得られたホログラフィック光学素子原体を設置し、露光波長 830 nm、感光性フィルム面におけるエネルギー量が 80 mJ / cm² となるように露光を行った。

その後、高圧水銀ランプ (照度 100 W) から 15 cm の位置に 60 秒間配置することで、体積ホログラムを備えるホログラフィック光学素子 29 を得た。

[0219] 《ホログラフィック光学素子 30 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 29 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 29 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 30 に変更し

た以外は同様にして、ホログラフィック光学素子 30 を作製した。

[0220] (体積ホログラム製造用感光性組成物 30)

成分 (a) : 樹脂 9 溶液 (疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.47、固形分 40 質量%) 67.00 部

成分 (c) : フルオレン (屈折率 1.65、芳香環含有化合物) 12.00 部

フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製) 0.04 部

成分 (b) : 上記光熱変換色素 1 (光熱発生剤) 1.00 部

成分 (b) : 2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン (熱酸発生剤) 0.20 部

メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒 (質量混合比 8 : 2) 19.76 部

[0221] 《ホログラフィック光学素子 31 の作製》

上記ホログラフィック光学素子 29 の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物 29 を下記体積ホログラム製造用感光性組成物 31 に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子 31 を作製した。

[0222] (体積ホログラム製造用感光性組成物 31)

成分 (a) : 樹脂 9 溶液 (疎水性から親水性へ極性変換する樹脂、屈折率 1.47、固形分 40 質量%) 67.00 部

成分 (c) : ポリフェニレン dendrimer (平均粒径 50 nm、屈折率 1.67、有機微粒子) 12.00 部

フッ素系界面活性剤 (メガファック F-554 ; DIC 製) 0.04 部

成分 (b) : 上記光熱変換色素 1 (光熱発生剤) 1.00 部

成分 (b) : 2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン (熱酸発生剤) 0.20 部

メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒 (質量混合比 8 : 2)

19.76部

[0223] 《ホログラフィック光学素子32の作製》

上記ホログラフィック光学素子29の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物29を下記体積ホログラム製造用感光性組成物32に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子32を作製した。

[0224] (体積ホログラム製造用感光性組成物32)

樹脂1溶液(極性変換性なし、屈折率1.44、固形分40質量%)

67.00部

成分(c):フルオレン(屈折率1.65、芳香環含有化合物)

12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554;DIC製)

0.04部

成分(b):上記光熱変換色素1(光熱発生剤) 1.00部

成分(b):2,4,4,6-テトラブロモシクロヘキサジエノン(熱酸発生剤)

0.20部

メチルエチルケトン/トルエン混合溶媒(質量混合比8:2)

19.76部

[0225] 《ホログラフィック光学素子33の作製》

上記ホログラフィック光学素子29の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物29を下記体積ホログラム製造用感光性組成物33に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子33を作製した。

[0226] (体積ホログラム製造用感光性組成物33)

成分(a):樹脂13溶液(親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.46、固形分40質量%)

67.00部

成分(c):上記化合物G(屈折率1.68、芳香環含有化合物)

12.00部

フッ素系界面活性剤(メガファックF-554;DIC製)

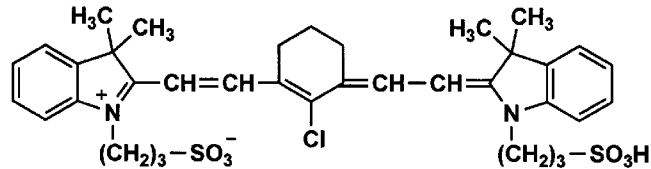
0.04部

成分（b）：下記光熱変換色素2（光熱発生剤） 1. 20部

純水／n-プロパノール混合溶媒（質量混合比1：1） 19.76部

[0227] [化14]

光熱変換色素2



[0228] 《ホログラフィック光学素子34の作製》

上記ホログラフィック光学素子29の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物29を下記体積ホログラム製造用感光性組成物34に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子34を作製した。

[0229] （体積ホログラム製造用感光性組成物34）

成分（a）：樹脂13溶液（親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.46、固形分40質量％） 67.00部

成分（c）：上記化合物G（屈折率1.68、芳香環含有化合物）

12.00部

フッ素系界面活性剤（メガファックF-554；DICI製）

0.04部

成分（b）：上記光熱変換色素2（光熱発生剤） 1.00部

成分（b）：ジフェニルヨードニウム（熱酸発生剤） 0.20部

純水／n-プロパノール混合溶媒（質量混合比1：1） 19.76部

[0230] 《ホログラフィック光学素子35の作製》

上記ホログラフィック光学素子29の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物29を下記体積ホログラム製造用感光性組成物35に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子35を作製した。

[0231] （体積ホログラム製造用感光性組成物35）

成分（a）：樹脂13溶液（親水性から疎水性へ極性変換する樹脂、屈折率1.46、固形分40質量％） 67.00部

成分（c）：チタニア（平均粒径12nm、屈折率2.70、金属微粒子） 12.00部

フッ素系界面活性剤（メガファックF-554；DIC製） 0.04部

成分（b）：上記光熱変換色素2（光熱発生剤） 1.00部

成分（b）：ジフェニルヨードニウム（熱酸発生剤） 0.20部

純水／n-プロパノール混合溶媒（質量混合比1：1） 19.76部

[0232] 《ホログラフィック光学素子36の作製》

上記ホログラフィック光学素子29の作製において、体積ホログラム製造用感光性組成物29を下記体積ホログラム製造用感光性組成物36に変更した以外は同様にして、ホログラフィック光学素子36を作製した。

[0233] （体積ホログラム製造用感光性組成物36）

成分（a）：樹脂17溶液（ブロックダイソシアネート含有ポリエーテル樹脂とポリビニルアルコールの混合水溶液、屈折率1.45、固形分20質量％） 67.00部

成分（c）：上記化合物G（屈折率1.68、芳香環含有化合物） 12.00部

成分（b）：上記光熱変換色素2（光熱発生剤） 1.20部

ローダミンb 0.40部

フッ素系界面活性剤（メガファックF-554；DIC製） 0.04部

純水／n-プロパノール混合溶媒（質量混合比1：1） 6.36部

[0234] 《ホログラフィック光学素子29～36の評価》

作製したホログラフィック光学素子29～36について、以下の評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0235] （体積ホログラムの回折格子の物性測定）

実施例1と同様にして体積ホログラムの回折格子の物性測定を行った。

[0236] （回折効率の評価）

作製したホログラフィック光学素子について、分光光度計U-3900（株式会社日立製作所製）を用い、実施例1と同様にして、透過率を測定した。

[0237] ホログラフィック光学素子29～36について、得られた透過率データの波長900～750nmの透過率よりベースラインを算出し、波長840～800nmにおける透過率の最小値Tとベースライン透過率Bとの値から、回折効率を以下の式により算出した。

$$\text{回折効率} = [(B - T) / B] \times 100 (\%)$$

[0238] （耐久性の評価）

実施例1と同様にして耐久性の評価を行った。

[0239]

[表6]

ホログラフィック 光学素子 No.	体積ホログラム 製造用 感光性組成物 No.	成分 (a) 又は樹脂		成分 (c) 又は化合物		成分 (b)	回折格子の物性			評価結果			備考	
		極性変換性 有無	極性 変換基 モル比	種類	極性		屈折率	極大 摩擦力 A [nN]	極小 摩擦力 B [nN]	A-B [nN]	回折効率			耐久性
											作製 直後	耐久 試験後		
29	29	あり (疎水性⇒親水性)	50	芳香環含有 化合物	疎水性	1.65	1.2	0.3	0.9	66	60	△	実施例	
30	30	あり (疎水性⇒親水性)	50	芳香環含有 化合物	疎水性	1.65	1.8	0.3	1.5	70	65	○	実施例	
31	31	あり (疎水性⇒親水性)	50	デンドリマー	疎水性	1.65	2.9	0.3	2.6	86	85	◎	実施例	
32	32	なし	—	疎水性 化合物	疎水性	1.65	0.4	0.3	0.1	0	—	—	比較例	
33	33	あり (親水性⇒疎水性)	50	芳香環含有 化合物	親水性	1.68	2.6	0.8	1.8	64	59	△	実施例	
34	34	あり (親水性⇒疎水性)	50	芳香環含有 化合物	親水性	1.68	2.6	0.3	2.3	68	64	○	実施例	
35	35	あり (親水性⇒疎水性)	50	金属微粒子	親水性	1.68	2.7	0.1	2.6	73	72	◎	実施例	
36	36	あり (親水性⇒疎水性)	—	芳香環含有 化合物	親水性	1.68	1.8	0.6	1.2	68	64	○	実施例	

[0240] 表4～表6に示すように、成分(a)～(c)を含有する体積ホログラム製造用感光性組成物を用いて作製された本発明のホログラフィック光学素子

は、成分（a）～（c）を含有しない体積ホログラム製造用感光性組成物を用いて作製された比較例のホログラフィック光学素子に比べて、回折効率及び耐久性に優れていることが確認された。

ホログラフィック光学素子 2～9、27 の比較より、成分（a）の極性変換基の量が多い程、極性変換基の極性変化が大きい程、回折効率が高く、その耐久性が優れていることが確認できる。その際、CFM法による、できあがった回折格子の高屈折率領域、低屈折率領域の親水性基修飾によるプローブ探針との摩擦力の差分が大きいほど回折効率が良好で、耐久性が優れている。これは回折格子の高屈折率領域、低屈折率領域の親水性から疎水性の極性差が大きいほど、体積ホログラム品質が良好であることを示している。

また、ホログラフィック光学素子 10 と、ホログラフィック光学素子 11、12 との対比より、成分（c）が有機微粒子又は金属微粒子であると、体積ホログラム品質の耐久性がとりわけ優れていることが確認できる。

更に、ホログラフィック光学素子 2～12、15、27 と、ホログラフィック光学素子 17～23、28 との対比より、成分（a）の極性変化が疎水性から親水性であっても親水性から疎水性であっても、体積ホログラムは形成され、本発明の効果を発現することが確認できる。

また、ホログラフィック光学素子 28 より、成分（b）が光塩基発生剤であっても、体積ホログラムは形成され、本発明の効果を発現することが確認できる。

また、ホログラフィック光学素子 29～36 より、成分（b）が、光熱発生剤、又は、光熱発生剤と熱酸発生剤との組み合わせであっても、体積ホログラムは形成され、本発明の効果を発現することが確認できる。

産業上の利用可能性

[0241] 以上のように、本発明は、回折効率及び耐久性に優れた体積ホログラム、当該体積ホログラムの製造に用いられる体積ホログラム製造用感光性組成物、当該体積ホログラムの製造方法、及び当該体積ホログラムを備えたホログラフィック光学素子を提供することに適している。

符号の説明

- [0242] 100 ホログラフィック光学素子
101 a、101 b プリズム基体
102 シリコーン粘着剤
103 ポリ酢酸セルロースフィルム
104 感光性フィルム
200 露光装置
201 レーザー光源
202 a、202 b ビームステアラー
203 シャッター
204 ビームエキスパンダー
205 ビームスプリッター
206、207、208、209 ミラー
211、212 スペシャルフィルター
213 製造光学系

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも下記（a）～（c）を含有することを特徴とする体積ホログラム製造用感光性組成物。
- （a）熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂
- （b）光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料
- （c）親水性及び疎水性のうち前記（a）が極性変換する前の極性と同一であって、屈折率が1.55～2.70の範囲内である化合物
- [請求項2] 前記（a）が、熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ極性変換する官能基、又は親水性から疎水性へ極性変換する官能基を有する樹脂を含むことを特徴とする請求項1に記載の体積ホログラム製造用感光性組成物。
- [請求項3] 前記（b）が、光酸発生剤、光塩基発生剤、光熱発生剤、及び光熱発生剤と熱酸発生剤との組み合わせのうち少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の体積ホログラム製造用感光性組成物。
- [請求項4] 前記（c）が、芳香環含有化合物、有機微粒子及び金属微粒子のうち少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の体積ホログラム製造用感光性組成物。
- [請求項5] 前記（c）が、有機微粒子及び金属微粒子のうち少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項4に記載の体積ホログラム製造用感光性組成物。
- [請求項6] 少なくとも下記（a）～（c）を含有する体積ホログラム製造用感光性組成物よりなる感光性フィルムに、少なくともコヒーレント光による干渉波露光を行うことにより回折格子を形成することを特徴とする体積ホログラムの製造方法。
- （a）熱、酸及び塩基の少なくとも一種の存在により、疎水性から親水性へ、又は親水性から疎水性へ極性変換する樹脂

(b) 光によって熱、酸及び塩基の少なくとも一種を発生する材料

(c) 親水性及び疎水性のうち前記(a)が極性変換する前の極性と同一であって、屈折率が1.55～2.70の範囲内である化合物

[請求項7] 前記コヒーレント光による干渉波露光によって、前記(a)に疎水性から親水性への極性変換、又は親水性から疎水性への極性変換を生じさせ、当該極性変換に応じて生じた極性差により前記(c)を前記感光性フィルム内で移動させることにより前記回折格子を形成することを特徴とする請求項6に記載の体積ホログラムの製造方法。

[請求項8] 回折格子の高屈折領域と低屈折領域との間に、親水性及び疎水性による極性差を有することを特徴とする体積ホログラム。

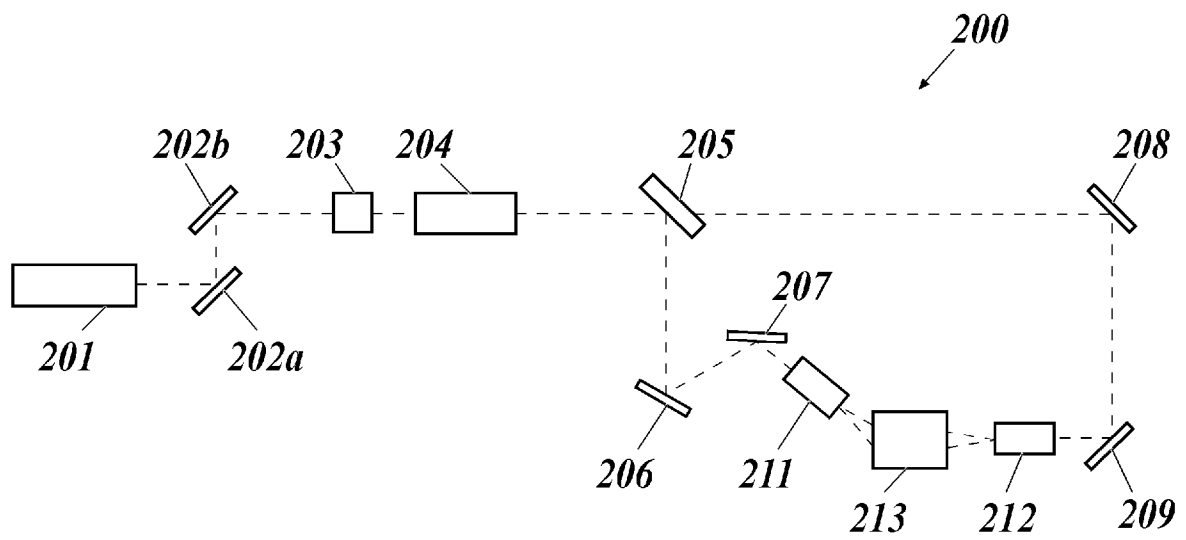
[請求項9] Chemical Force Microscopy法による、前記高屈折率領域とヒドロキシ基修飾されたプローブ探針との摩擦力と、前記低屈折率領域と前記プローブ探針との摩擦力との差分が、0.5～3.0 nNの範囲内であることを特徴とする請求項8に記載の体積ホログラム。

[請求項10] 前記摩擦力の差分が、1.0～3.0 nNの範囲内であることを特徴とする請求項9に記載の体積ホログラム。

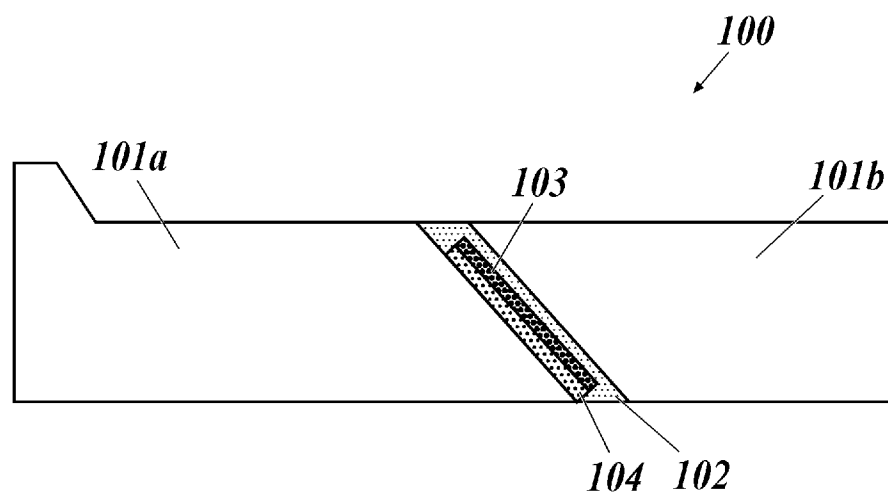
[請求項11] 前記摩擦力の差分が、2.5～3.0 nNの範囲内であることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載の体積ホログラム。

[請求項12] 請求項8から請求項11までのいずれか一項に記載の体積ホログラムを備えることを特徴とするホログラフィック光学素子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03H1/02(2006.01)i, G02B5/32(2006.01)i, G11B7/24044(2013.01)i, G11B7/244(2006.01)i, G11B7/251(2006.01)i, G02B27/01(2006.01)n, G02B27/02(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03H1/02, G02B5/32, G11B7/24044, G11B7/244, G11B7/251, G02B27/01, G02B27/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/029765 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraphs [0003], [0034], [0062], [0072] to [0073], [0079] to [0093], [0140], [0155] to [0157], [0164] to [0173]; fig. 1 & US 2010/0039685 A1 paragraphs [0003], [0056], [0095], [0109] to [0110], [0117] to [0137], [0205], [0226] to [0231], [0242] to [0250]; fig. 1 & EP 2063324 A1 & CN 101501579 A & KR 10-2009-0057363 A & TW 200832395 A & JP 2008-90289 A	1-4, 6-8, 12 5, 9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 February 2017 (14.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/125794 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 August 2015 (27.08.2015), paragraph [0076] & US 2016/0349517 A1 paragraph [0085]	5
Y	WO 2011/027872 A1 (The University of Tokyo), 10 March 2011 (10.03.2011), paragraph [0021] (Family: none)	9-11
A	JP 2002-297007 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002), paragraph [0111] (Family: none)	1-12
A	JP 2005-029611 A (Fujifilm Corp.), 03 February 2005 (03.02.2005), paragraph [0012] (Family: none)	1-12
A	US 5230969 A (PHYSICAL OPTICS CORP.), 27 July 1993 (27.07.1993), columns 7 to 19; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03H1/02(2006.01)i, G02B5/32(2006.01)i, G11B7/24044(2013.01)i, G11B7/244(2006.01)i,
G11B7/251(2006.01)i, G02B27/01(2006.01)n, G02B27/02(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03H1/02, G02B5/32, G11B7/24044, G11B7/244, G11B7/251, G02B27/01, G02B27/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2008/029765 A1 (三菱化学株式会社) 2008.03.13, [0003], [0034], [0062], [0072]-[0073], [0079]-[0093], [0140], [0155]-[0157], [0164]-[0173], 図1 & US 2010/0039685 A1 [0003], [0056], [0095], [0109]-[0110], [0117]-[0137], [0205], [0226]-[0231], [0242]-[0250], FIG.1 & EP 2063324 A1 & CN 101501579 A & KR 10-2009-0057363 A & TW 200832395 A & JP 2008-90289 A	1-4, 6-8, 12 5, 9-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小西 隆

20

4081

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/125794 A1 (旭硝子株式会社) 2015. 08. 27, [0076] & US 2016/0349517 A1 [0085]	5
Y	WO 2011/027872 A1 (国立大学法人東京大学) 2011. 03. 10, [0021] (ファミリーなし)	9-11
A	JP 2002-297007 A (大日本印刷株式会社) 2002. 10. 09, [0111] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2005-029611 A (富士フイルム株式会社) 2005. 02. 03, [0012] (ファミリーなし)	1-12
A	US 5230969 A (PHYSICAL OPTICS CORPORATION) 1993. 07. 27, Columns 7 to 19, FIGs. 1 to 4 (ファミリーなし)	1-12