)) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

ISSN 0433-6461 (11) 208 689

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz.

Int.Cl.³ 3(51) G 03 H 1/26

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

) WP G 03 H/ 2418 926 (22) 23.07.82 (44) 04.04.84

) siehe (72)
) ILGE, HANS-D.,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;REICHENBAECHER, MANFRED,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
PAETZOLD, ROLAND,PROF. DR. RER. NAT. HABIL. DIPL.-CHEM.;
EPPERLEIN, JOACHIM,DR. RER. NAT. SC. DIPL.-CHEM.;DD;
ZOELLNER, FRIEDRICH,DR. RER. NAT. DIPL.-PHYS.;DD;
) siehe (72)
) F.-SCHILLER-UNIVERSITAET JENA, DIR. F. FORSCHUNG, BFNS 6900 JENA
AUGUST-BEBEL-STR. 4

) MATERIALIEN ZUR HOLOGRAPHISCHEN INFORMATIONSAUFZEICHNUNG

7) Die Erfindung betrifft Materialien zur holographischen Informationsaufzeichnung, die die achteile der bisher bekannten Schichtherstellungsverfahren vermeiden und die es gestatten, uf der Basis von Phasenhologrammen gegenüber der Amplitudenhologramme wirksamere eugungseffektivitäten zu erzielen. Fulgide, Fulgimide, Fulghydrazide können zu hochebenen ansparenten Schichten sublimiert oder zu großen Einkristallen gezüchtet werden. Nach kohärenter Vorbestrahlung bleiben die so hergestellten Schichten praktisch unbegrenzt ansparent und stabil. Eine Verhinderung der Rekristallisation der sublimierten Schichten kann uch durch Mischsublimation verschiedener Fulgide sowie deren Derivate erreicht werden. olographische Gitterstrukturen können ohne naßchemische Behandlung und bei praktisch iomentaner Entwicklung eingezeichnet werden. Die nach aktinischer Bestrahlung erreichten rechzahländerungen ermöglichen die Verwendung dieser Schichten für die holographische iformationsaufzeichnung. Zum Einschreiben der holographischen Gitterstrukturen kann urzwelliges Licht ($\lambda < 500$ nm) verwendet werden, und die Lesewellenlängen liegen im ngwelligen Spektralbereich ($\lambda > 500$ nm). Eine Erhöhung der Beugungseffektivität kann dadurch rzielt werden, daß durch den Einbau von Halogenen sowie Halogenalkylen oder -arylen die rechzahldifferenz zwischen der belichteten und unbelichteten Schicht vergrößert wird.

BNSDOCID: <DD 208689B I >

Materialien zur holographischen Informationsaufzeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Materialien zur holographischen Informationsaufzeichnung, insbesondere auf der Basis von Phasenhologrammen.
Die holographische Informationsaufzeichnung beruht auf der laserlichtinduzierten Absorptionsänderung (Amplitudenhologramm) bzw. Brechzahländerung (Phasenhologramm) von photographischen (Silberhalogenid-) Schichten sowie reversiblen bzw. nicht reversiblen silberfreien anorganischen oder auch organischen lichtempfindlichen Materialien. Dabei werden modulierte Laserstrahlen im lichtempfindlichen Material zur Interferenz gebracht. Die in Form von holographischen Gittern gespeichert vorliegenden Informationen können in bekannten optischen Anordnungen ausgelesen werden. Die holographische Informationsaufzeichnung bietet insbesondere dann Vorteile, wenn hohe Anforderungen an die Speicherkapazität gestellt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die holographische Informationsaufzeichnung werden photographische Silberhalogenid-Emulsionen oder auch reversible bzw. irreversible lichtempfindliche anorganische bzw. organische Materialien verwendet, z.B. auch Dichromat-Gelatine-Schichten.

BNSDOCID: <DD 208689B I >

Zur Erzielung einer wesentlich größeren Beugungseffektivität dominieren Phasenhologramme auf der Basis von Brechzahländerungen gegenüber der Absorptionshologramme. Die größeren Beugungseffektivitäten erlauben, kontrastreiche Abbildungen zu rekonstruieren. Ein bereits bekanntes Verfahren (DE 2823341) beruht auf der photoreversiblen amplitudenholographischen Aufzeichnung auf der Basis von polymeren Fulgidschichten. Nachteiligerweise können deshalb mit diesem Verfahren nur geringe Beugungseffektivitäten erreicht werden. Darüberhinaus tritt aufgrund der Photoreversibilität beim Leseprozeß ein Verlust an Abbildungskontrast auf (destructive read out).

Bei Verwendung von Silberhalogenid-Emulsionen werden Phasenhologramme im allgemeinen durch naßchemische Verarbeitungsschritte (Bleichprozesse, gerbende Entwicklung usw.) von aufgenommenen Absorptionshologrammen hergestellt. Mit der Erhöhung der Beugungseffektivität wächst dabei aber auch nachteiligerweise das Rauschen, so daß sich die Qualität der rekonstruierten Bilder verschlechtert. Als Ursache für dieses Rauschen werden im wesentlichen die Körnigkeit der photografischen Schicht, die Inhomogenität der Gelatine und verschiedene nichtlineare Prozesse im Aufzeichnungsmedium angesehen. Bei den Phasenhologrammen auf der Basis der Photopolymerisation wird aufgrund des großen, über viele Monomere wirkenden z.T. ungleichmäßig bzw. unvollständig verlaufenden Polymerprozesses und vor allem wegen der Naßentwicklung ein geringeres Auflösungsvermögen gegenüber molekularer Bildaufbauprozesse erreicht. Bei den Dichromat-Gelatine-Schichten verhindern die mangelnde Haltbarkeit der vorbeschichteten Platten, die erforderliche Naßverarbeitung und die durch Chromat sowie Chrom entstehenden ökologischen Probleme eine umfassendere Anwendung.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist, Materialien zur holographischen Informationsaufzeichnung zu schaffen, die die Nachteile der Aufbringung der Schicht aus Lösungen, des Aufschmelzens, des Gießens sowie der Naßverarbeitung und des Fixierens durch chemische oder physikalische Prozesse

BNSDOCID: <DD 208689B I >

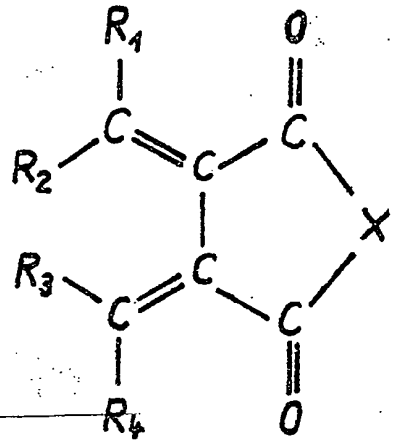
vermeiden und die es gestatten, hochebene, transparente und stabile lichtempfindliche Schichten zur Herstellung von holographischen Gitterstrukturen zu erzeugen, wobei durch die Wahl mannigfaltiger Substituenten die Verbindungen mit unterschiedlicher Lichtempfindlichkeit, wählbaren Brechungs- und Absorptionseigenschaften ausgestattet werden können. Die Schichten sind mit üblichen holographischen Versuchsanordnungen zu strukturieren, ohne daß naßtechnische Behandlung erforderlich ist und die Entwicklung abläuft, ohne daß das Aufzeichnungsmaterial aus dem optischen System entfernt werden muß, d.h. die Verarbeitung ist leicht automatisiert durchzuführen. Dabei können vorzugsweise auf der Basis von Brechzahländerungen (Phasenhologramm) holographische Gitterstrukturen für die Informationsaufzeichnung realisiert weren.

Wesen der Erfindung

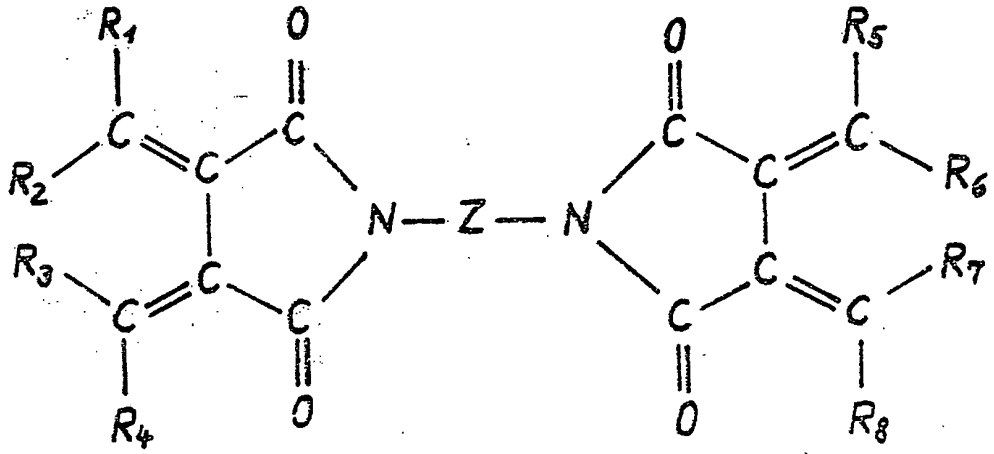
Es ist die Aufgabe der Erfindung, Materialien zur holographischen Informationsaufzeichnung zu entwickeln, die auf der Basis lichtempfindlicher organischer Verbindungen, insbesondere der Fulgide und deren Derivate beruhen, die zu hochebenen transparenten Schichten sublimierbar oder zu großen Einkristallen züchtbar sind, durch einfache Arbeitsverfahren stabilisiert und in die holographische Gitterstrukturen ohne naßchemische Behandlung und bei praktisch momentaner Entwicklung eingezeichnet werden können.
Während die bisher für die holographische Informationsaufzeichnung vorgeschlagenen Materialien und Verfahren zu ihrer Herstellung nachteiligerweise Kornstrukturen haben, oder naßchemisch fixiert werden müssen, oder infolge von Diffussions- und/oder Quellprozessen an Abbildungsschärfe verlieren, oder die Helligkeit der rekonstruierten Abbildung infolge einer zu geringen Beugungseffektivität unbefriedigend ist, oder aber die photochromen Materialien über eine zu geringe thermische Stabilität der lichtinduzierten Form, oder zu niedrige Extinktionskoeffizienten verfügen, oder das Einstrahlen mit der Arbeitswellenlänge einen Ausbleichprozeß bewirkt, oder der photochrome Effekt in der transparenten Schicht fehlt, wird die Lösung in geeigneten Photoprozessen von organischen Verbin-

BNSDOCID: <DD 208689B I >

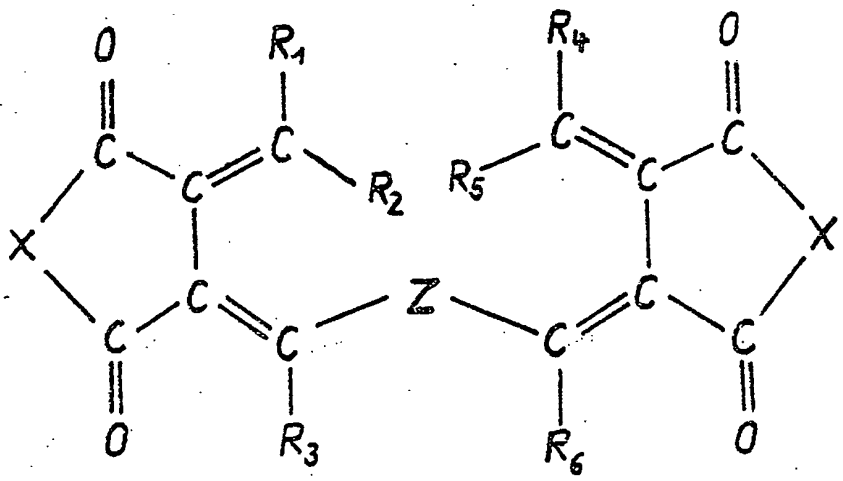
Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Fulgide der allgemeinen Formeln I bis III



Formel I



Formel II



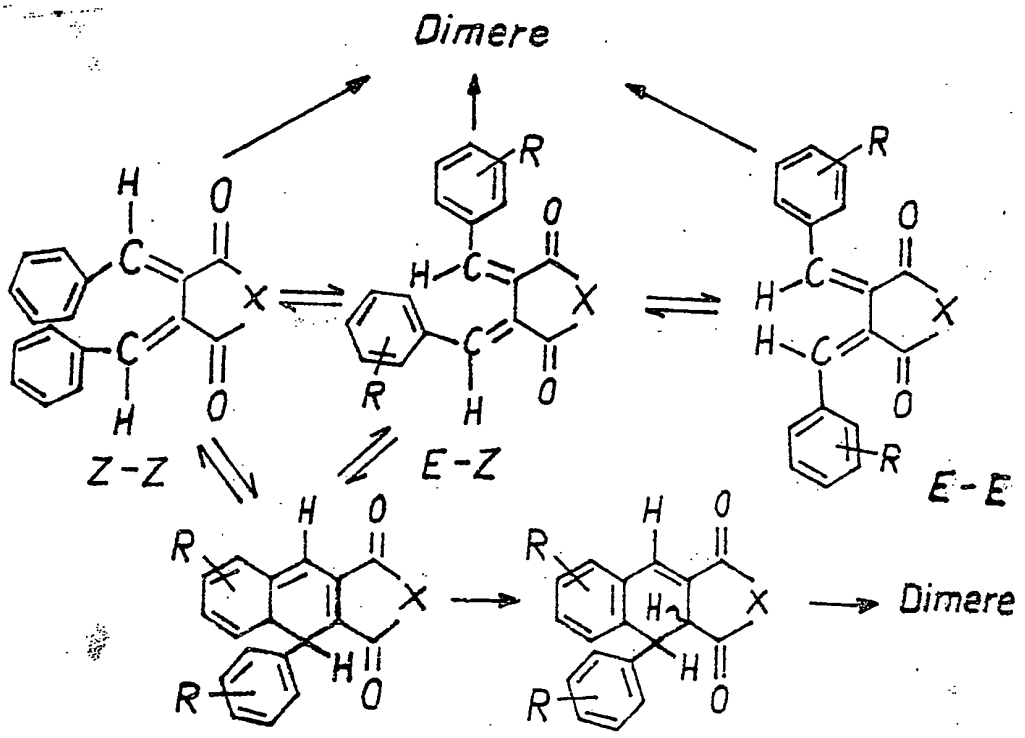
Formel III

BNSDOCID: <DD 208689B I >

in denen

R^1 bis R^8	Alkylgruppen, olefinische, heteroolefinische, substituierte sowie unsubstituierte aromatische und heteroaromatische Gruppen
X	O, N-Alkyl, N-Aryl, N-N(H)aryl, N(alkyl)aryl
Z	Alkylen-, Arylengruppen

bedeuten, durch Sublimation transparente Schichten bilden, die zur Verhinderung der Rekristallisation durch lichtinduzierte Bildung von Isomerengemischen mit inkohärentem Licht homogen vorbestrahlt oder in Form von Mischsublimaten verschiedener Fulgide, vorzugsweise mit Jod- oder Bromalkyl- oder -arylverbindungen, stabilisiert werden können. Solche Schichten sind hocheben, besitzen gute geometrische Eigenschaften, wie beispielsweise minimale Rauhigkeit der Grenzflächen, kornlose Struktur und bleiben jahrelang transparent und stabil. Eine Schichtbildung aus Klarlacken ist natürlich auch möglich. Bei aktinischer Bestrahlung werden in den Schichten Änderung der Brechzahl hervorgerufen, die auf folgenden lichtinduzierten sowie nachfolgenden thermischen Reaktionen (E/Z-Isomerisierung, Zyklisierung, sigmatrope Reaktionen, Dimerisierung u.a.) beruhen:



BNSDOCID: <DD 208689B I >

Diese Brechzahländerungen ermöglichen die Verwendung der erfindungsgemäßen Schichten für die holographische Informationsaufzeichnung. Die örtlichen Änderungen im Brechungsindex entsprechen dem optischen Interferenzmuster, das als Phasenhologramm aufgezeichnet werden soll. Die Brechzahldifferenzen zwischen belichteten und unbelichteten Schichtbereichen können durch den Einbau von Jod oder Brom oder aber durch Mischublimation zwischen Fulgiden der Formeln I bis III und Jod- oder Bromalkyl- sowie arylverbindungen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien vergrößert werden. Das Bedampfen der sublimierten Schichten mit Jod oder Brom erfolgt dabei vor dem Belichten. Nach dem Einschreiben der holographischen Gitterstrukturen werden die Halogene zweckmäßigerweise durch Lagern im Dunkeln von den unbelichteten Schichtbereichen desorbiert. Es wurde auch gefunden, daß die Verbindungen der Formeln I bis III zu mehreren Zentimeter großen Einkristallen züchtbar sind, die nach dem Polieren optisch klar sind. Sowohl in die transparenten Schichten als auch in die Einkristalle können mit einer üblichen holographischen Versuchsanordnung Gitterstrukturen eingezeichnet werden. Das Einschreiben der holographischen Gitterstrukturen erfolgt in der Weise, daß solange mit kohärentem kurzwelligem Licht ($\lambda < 500$ nm) (beispielsweise die 488 nm - Linie der Argonionenlaser) bestrahlt wird, bis die Brechzahländerungen optimal sind. Die Lesewellenlängen liegen im langwelligen Spektralbereich ($\lambda > 500$ nm).

Die auf diese Weise erzeugten Phasenhologramme können in an sich bekannten holographischen Systemen für die Aufzeichnung von Informationen verwendet werden. Darüberhinaus können auch undurchsichtige dreidimensionale Gegenstände abgebildet werden, wobei das Licht, das von ihm reflektiert wird, auf das Aufzeichnungsmaterial trifft. Das rekonstruierte Bild kann unmittelbar nach der Aufzeichnung ohne vorherigen Entwicklungsschritt gesehen werden.

BNSDOCID: <DD 208689B I >

Anwendungsbeispiele

1. Herstellung der Schicht

a) Sublimation

0,1 g α,δ-Dipiperonylfulgid wird im Hochvakuum bei 10^{-5} Torr und bei einer Temperatur von 150 -80°C verdampft. Bei einem Abstand Träger - Sublimationsquelle von 5 bis 10 cm wird eine ausreichende Homogenität der sublimierten Schicht erreicht. Bei einer Schichtkonzentration von 5 mg/cm^2 werden zwischen 350 und 490 nm Schichtextinktionen von 1,5 erzielt (Fig. 1). Die erhaltenen Schichten sind kornlos und optisch klar.

b) Stabilisierung

- Vorbestrahlung

Mit über drei Quarzlinsen (Durchmesser 80 mm) parallelisiertem, inkohärentem Licht der Wellenlänge 405 nm (Hg-Linie) wird die sensibilisierte Schicht homogen bestrahlt. Bei Intensitäten von 10^{-8} E·cm^{-2}·s^{-1} kann die Bestrahlung nach 60 s beendet werden. Aufgrund der Bildung von E/Z und Z/Z-Isomerengemischen zwischen den in größeren Anteilen vorhandenen E/E-Isomeren ist die Rekristallisationsneigung vollständig unterdrückt. Die auf diese Weise vorbestrahlten Schichten bleiben jahrelang glasklar.

- durch Mischsublimatbildung

Zur Stabilisierung der Schichten (Verhinderung der Rekristallisation) können, wie unter 1.a) beschrieben, Mischsublimate zwischen mehreren Fulgiden, Fulgimiden oder Fulghydraziden oder aber Schweratomsubstanzen (z.B. Jodoform) hergestellt werden. Solche Schichten zeigen ebenfalls äußerst geringe Kristallisationsneigung.

BNSDOCID: <DD 208689B I >

c) Erhöhung der Brechzahldifferenzen

Die nach 1. a) und 1. b) hergestellten Schichten werden mit elementarem Jod oder Brom bei Normaldruck und Raumtemperatur bedampft. Nach dem Einschreiben der holographischen Gitterstrukturen wird das in den Schichten nicht umgesetzte Jod oder Brom durch Lagern der Schicht im Dunkeln desorbiert.

2. Herstellung eines Einkristalls

Zu 5 g einer gesättigten Lösung von α,δ-Dipiperonylfulgid in Chloroform wird ein Impfkristall gegeben, das Gefäß wird mit einem Plastestopfen leicht verschlossen und im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen gelassen. Ist das Lösungsmittel weitgehend verdunstet, hat sich glasklarer Einkristall (ca. 2,5 cm lang, 1 cm breit) gebildet, der nach dem Polieren optisch klar ist.

3. Erzeugung und Anwendung der holographischen Gitter

Mit einer üblichen holographischen Versuchsanordnung wurde unter Verwendung der 488 nm-Linie eines Argonlasers in eine nach 1. erzeugte glasklare Schicht des α.δ-Dipiperonylfulgids ein holographisches Gitter photoinduziert. Die Schichtdicken- und Intensitätsabhängigkeit des erreichten Beugungswirkungsgrades zeigt Fig. 2. Es wird nach Erreichen des maximalen Beugungswirkungsgrades deutlich, daß eine Überbelichtung der Schichten nachteilig ist und zum Abbau der Gitterstruktur führt. Gleichermaßen gute Beugungseffektivitäten wurden bei Verwendung von beispielsweise α.δ-Dipiperonylanilid, α.δ-Dianisylfulgid, α.δ-Dianisylanilid erhalten. Eine noch schnellere und damit effektivere Einzeichnung wird mit solchen Fulgiden und deren Derivaten erreicht, deren Phenylringe beispielsweise in m-Stellung elektronendrückende sowie in p-Stellung elektronenziehende Substituenten tragen.
Die auf diese Weise erzeugten Schichten mit den eingezeichneten holographischen Gitterstrukturen brauchen nicht entwickelt oder fixiert zu werden und sind über Jahre stabil. Als Lesewellenlänge steht der gesamte sichtbare Bereich zur Verfügung.

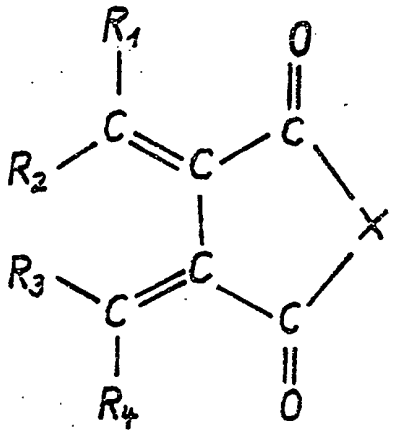
BNSDOCID: <DD 208689B I >

241 892 6

Erfindungsansprüche

1. Materialien zur holographischen Aufzeichnung, gekennzeichnet dadurch, daß in hochebene transparente, durch Sublimation erzeugte Fulgid- bzw. Fulgimid-Schichten oder in Fulgid- bzw. Fulgimid-Einkristallen bei Bestrahlung im Sichtbaren oder UV-Bereich Abbildungen vorwiegend auf der Grundlage der Änderung der Brechzahl erzeugt werden.

2. Materialien nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Verbindungen der allgemeinen Formel I



Formel I

Formel I

in denen

R^1 bis R^4 Alkylgruppen, olefinische, heteroolefinische, substituierte sowie unsubstituierte aromatische und/oder heteroaromatische Gruppen

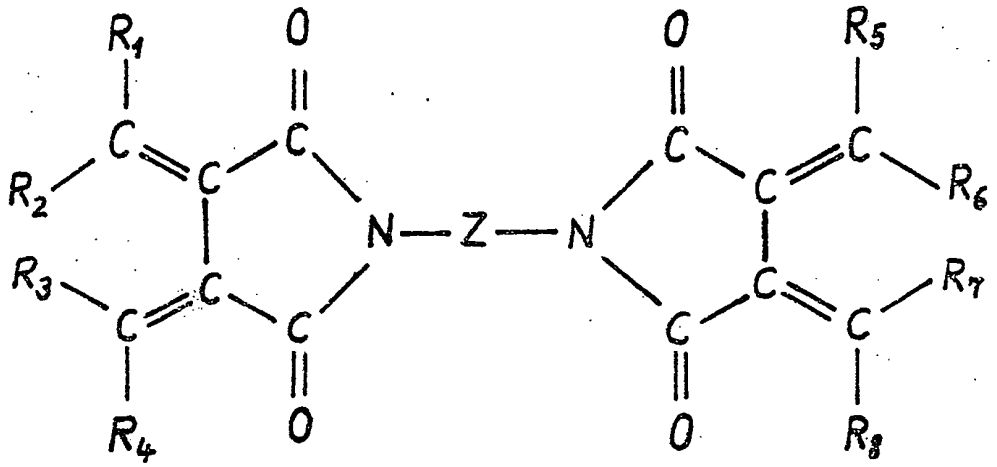
Z O, N-Alkyl, N-Aryl, N-N(H)Aryl, N(Alkyl)-Aryl

bedeuten,

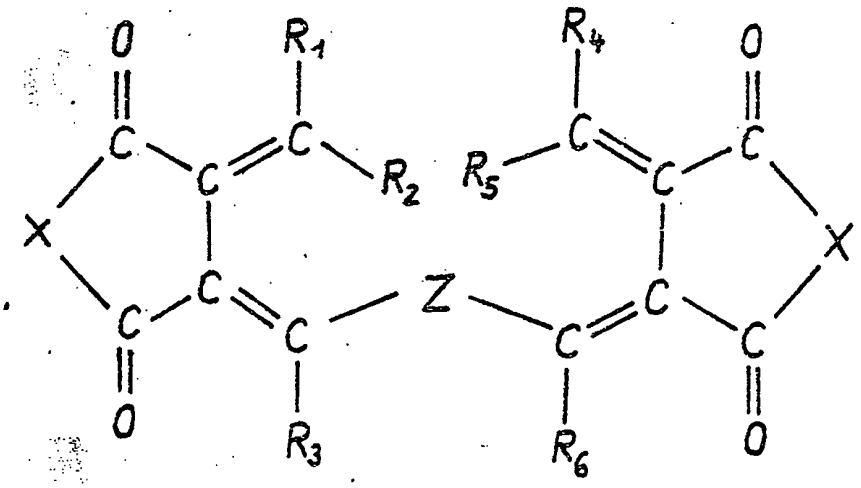
verwendet werden.

BNSDOCID: <DD 208689B I >

3. Materialien nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß bichromophore Systeme der allgemeinen Formeln II und II



Formel II



Formel III

BNSDOCID: <DD 208689B I >

in denen

R^1 bis R^8 Alkylgruppen, olefinische, heteroolefinische, substituierte sowie unsubstituierte aromatische und/oder heteroaromatische Gruppen

Z O, A-Alkyl, A-Aryl

P Alkylen oder Arylengruppen

bedeuten,
verwendet werden.

4. Materialien nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die auf Trägermaterialien sublimierten hochebenen transparenten Schichten oder aber Einkristalle zur Lagerstabilisierung mit inkohärentem Licht vorbestrahlt werden.

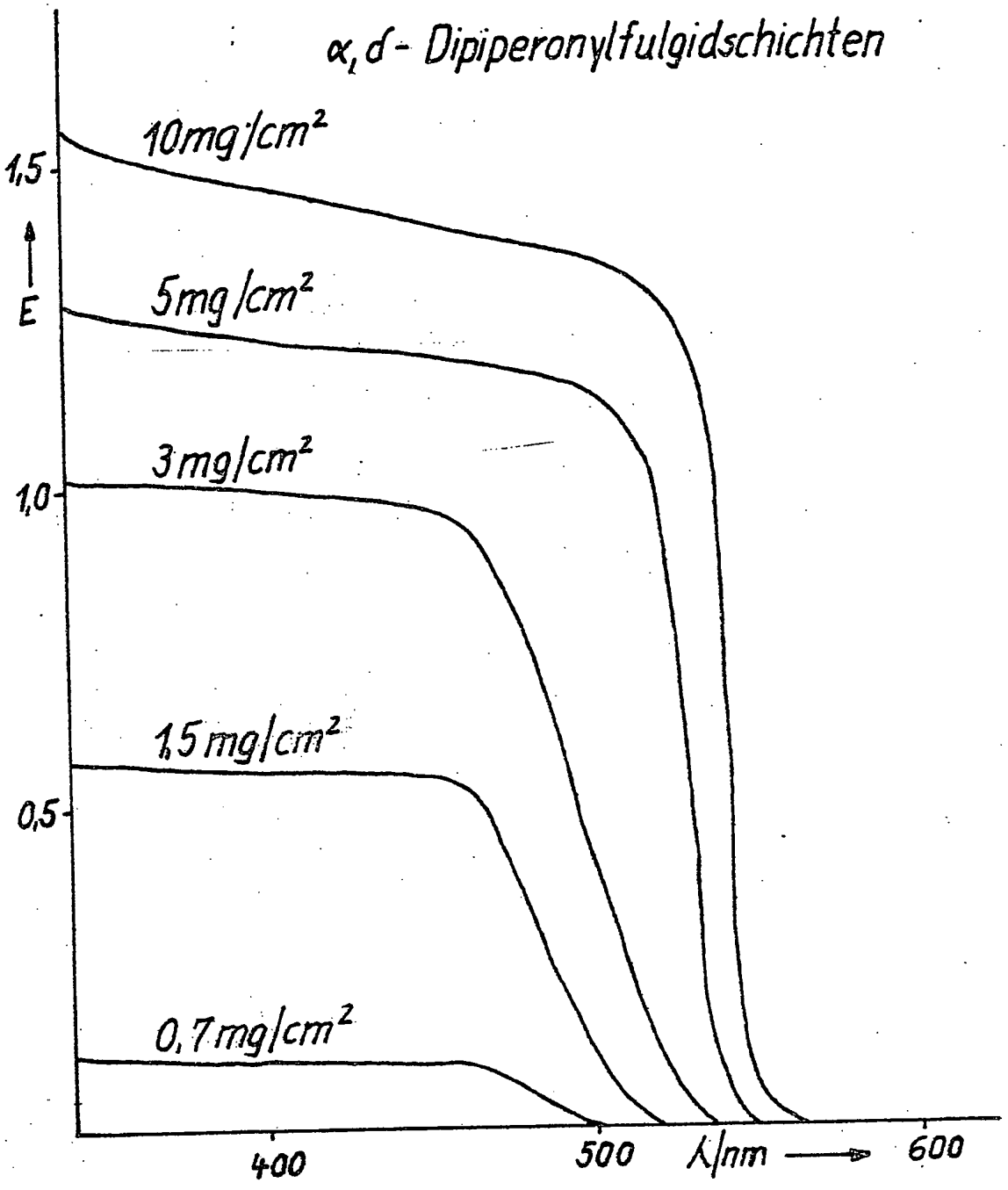
5. Materialien nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß zur Erhöhung der Beugungseffektivität die Schichten in Form von Mischsublimaten mit Schweratomverbindungen, wie Jod- sowie Bromalkyl oder -arylverbindungen hergestellt werden.

6. Materialien nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß zur Erhöhung der Beugungseffektivität die Schichten nachträglich mit Jod oder Brom bedampft werden und das nicht umgesetzte Halogen nach dem Einschreiben der holographischen Gitterstrukturen durch Lagern im Dunkeln wieder desorbiert wird.

7. Materialien nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Fixierung der mit einer üblichen holographischen Anordnung eingezeichneten holographischen Gitterstrukturen durch Desorption der Halogene bewirkt wird, oder aber zur Umgehung einer chemischen oder physikalischen Fixierung die holographischen Gitterstrukturen mit kurzwelligem Licht erzeugt und die Lesewellenlängen im langwelligen, nicht absorbierenden Spektralbereich angewendet werden.

BNSDOCID: <DD 208689B I >

241 892 6



Figur 1

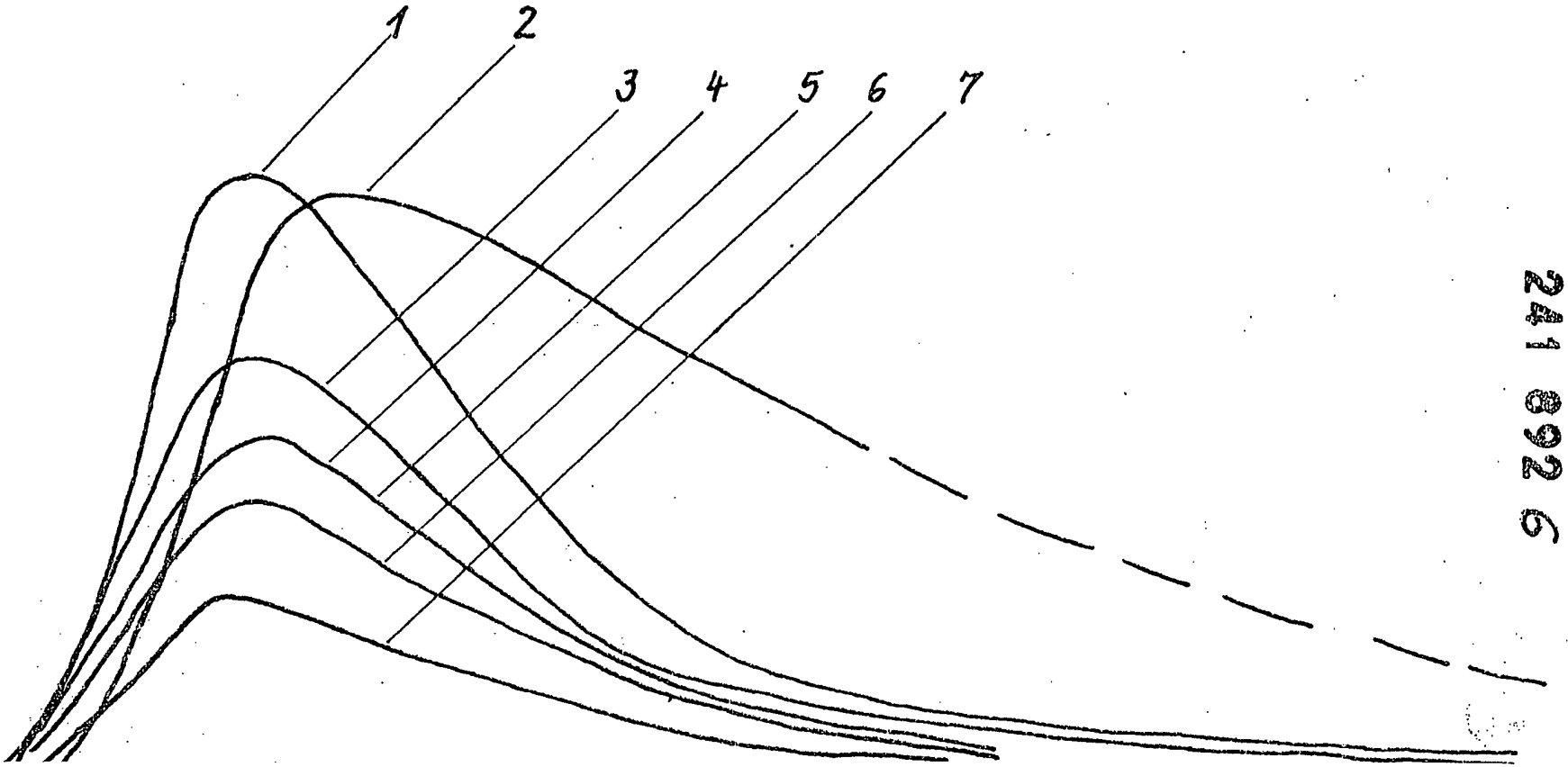
BNSDOCID: <DD 208689B I >

BNSDOCID: <DD 2086898B I >

Schichtdicken- und Intensitätsabhängigkeit der Beugungseffektivität η

am Beispiel des α,δ- Dipiperonylfulgids

1: 20 mg/cm²	$I_0 \approx 0{,}2$ W/cm²
2: 30 mg/cm²	$I_0/2$
3: 5 mg/cm²	$I_0/3$
4: 5 mg/cm²	$I_0/4$
5: 5 mg/cm²	$I_0/10$
6: 5 mg/cm²	
7: 5 mg/cm²	



Figur 2

241 892 6