

(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 2017/104402 A1

- (51) 国際特許分類:
G03H 1/02 (2006.01) *G11B 7/24044* (2013.01)
G02B 5/32 (2006.01) *G11B 7/245* (2006.01)
G02B 27/01 (2006.01) *G11B 7/249* (2013.01)
G02B 27/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085372
- (22) 国際出願日: 2016年11月29日(29.11.2016)
- (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 2015-245239 2015年12月16日(16.12.2015) 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: 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). 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). 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). 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).

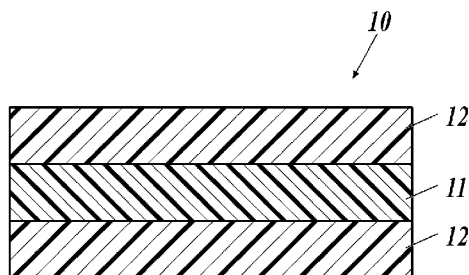
(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).

(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: HOLOGRAPHIC RECORDING MATERIAL, VOLUME HOLOGRAPHIC MEDIUM, AND METHOD FOR PRODUCING VOLUME HOLOGRAPHIC MEDIUM

(54) 発明の名称: ホログラム記録材料、体積ホログラム媒体及び体積ホログラム媒体の製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a holographic recording material for volume holographic media, which has excellent diffraction efficiency, light transmittance and durability; a volume holographic medium; and the like. The above-described problem is solved by a holographic recording material which contains a metalopolymer precursor and a photopolymerizable compound. The above-described problem is also solved by a volume holographic medium 10 which contains a metallo-polymer having a structure represented by general formula (2) in a volume holographic recording layer 11. $Sb-(R-Sb'-M-Sb')_n-R-Sb$ General formula (2) (In general formula (2), M represents a predetermined metal element; R represents a divalent linking group; n represents an integer of 1 or more; each of Sb-R-Sb' and Sb'-R-Sb' represents a Schiff base ligand; and Sb' represents a chemical structure that has the same skeleton as Sb and has been converted into a state where Sb is coordinately and/or covalently bonded to the metal element M.)

(57) 要約: 解決しようとする課題は、回折効率、光透過率及び耐久性に優れた体積ホログラム媒体用のホログラム記録材料及び体積ホログラム媒体等を提供することである。上記課題は、メタロポリマー前駆体と光重合性化合物を含有するホログラム記録材料によって解決される。また、上記課題は、体積ホログラム記録層11に、下記一般式(2)で表される構造を有するメタロポリマーを含有する体積ホログラム媒体10によって解決される。一般式(2): $Sb-(R-Sb'-M-Sb')_n-R-Sb$ [上記一般式(2)において、Mは、所定の金属元素を表す。Rは、2価の連結基を表す。nは、1以上の整数を表す。Sb-R-Sb'及びSb'-R-Sb'は、シッフ塩基配位子を表す。Sb'は、Sbと同一骨格の化学構造を有し、Sbが金属元素Mとの配位結合及び共有結合の少なくともいずれかにより結合した化学構造に変化した状態を表す。]

WO 2017/104402 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：

ホログラム記録材料、体積ホログラム媒体及び体積ホログラム媒体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ホログラム記録材料、体積ホログラム媒体及び体積ホログラム媒体の製造方法に関する。より詳細には、本発明は、回折効率が高く、光透過率が高く、かつ耐久性に優れた体積ホログラム媒体用のホログラム記録材料、体積ホログラム媒体及び体積ホログラム媒体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 体積ホログラム媒体を有するホログラフィック光学素子は、光コンバイナとして機能し、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。とりわけ、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等の表示素子としてのホログラフィック光学素子は、体積ホログラム媒体の透明性が高いが故、シースルータイプの表示素子として利用が可能である（例えば特許文献１）。

[0003] 近年、需要の高まりや用途の多様化に伴い、ホログラフィック光学素子への要求性能は高まり、品質項目は多様化してきている。シースルータイプの表示素子では、外部光（背景）の存在下で情報光を表示するため、体積ホログラム記録層が高回折効率であることが要求される。

また、ホログラフィック光学素子の用途に用いられる体積ホログラム媒体は、従来よりも高い耐熱性や耐光性が要求され、長時間使用した場合であってもホログラム記録が安定して保持されていることが求められる。このように、光学素子の用途に用いられる体積ホログラム媒体には、これらの耐熱性、耐光性、及び耐候性等の耐久性が求められる。

[0004] 特許文献２には、無機酸化物ネットワークと光重合性モノマーを併用したホログラム記録材料が開示されている。ネットワークを形成し得る無機酸化

物材料をバインダーとして用いる場合には、耐熱性、対環境性、機械強度に優れると共に、光重合性の有機モノマーとの屈折率差を大きくできるという利点がある。

しかし、このようなホログラム記録材料で形成した体積ホログラム媒体は、どちらかといえば脆くて、柔軟性や加工適性が低く、コーティング適性に劣るという問題がある。また、無機酸化物バインダーと有機モノマーの相溶性が良くないので、均一な塗工材料を調製するのが困難であるという問題もある。さらに、無機酸化物ネットワーク上に、光重合性ポリマーを作製するので、高屈折率層と低屈折率層の分離が不十分となり、屈折率差を大きくしにくい等の問題があった。

[0005] また、特許文献2には、無機物質ネットワーク中に有機基を導入することによって無機酸化物バインダーに柔軟性を付与し、ホログラム記録層の脆さを改善することも開示されている。

しかし、特許文献2には、側鎖に有機部を有する有機金属化合物又は有機モノマーと重合可能な官能基を有する有機金属化合物を加水分解、重縮合することによって、無機酸化物ネットワーク中に有機基を導入することが開示されているだけである。すなわち、特許文献2の開示によれば、無機酸化物ネットワークのネットワーク構造自体は無機化合物と酸素が相互に連結した鎖により構成され、有機基は無機酸化物ネットワークのネットワーク構造にペンダント状の側鎖として導入されるだけなので、無機酸化物ネットワークの剛直な構造を本質的に変化させるものではなかった。

[0006] 特許文献3には、有機-シリカハイブリッドポリマーと、特定の有機金属微粒子と、光重合開始剤とを含有する、体積ホログラム媒体用のホログラム記録材料が記載されている。特許文献3のように金属元素を含む微粒子を用いた場合には、金属微粒子の比重が高いため、当該金属微粒子が沈降する等、均一に分散させることが困難であるとともに、ホログラム撮影の際、モノマーの動きを阻害する要因ともなっていた。また、微粒子同士が凝集してしまい、光散乱損失が大きくなるという問題もあった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2 0 1 4 - 2 1 5 4 1 0 号公報

特許文献2：特許第 2 9 5 3 2 0 0 号公報

特許文献3：特許第 4 5 3 6 2 7 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記問題及び状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、回折効率が高く、光透過率が高く、かつ耐久性に優れた体積ホログラム媒体用のホログラム記録材料、体積ホログラム媒体及び体積ホログラム媒体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

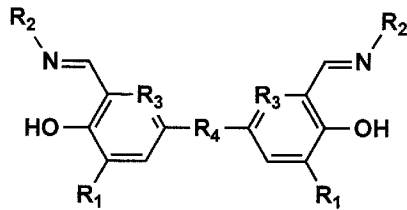
[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、メタロポリマー前駆体と光重合性化合物を含有するホログラム材料によって、回折効率と光透過率が高く、かつ耐久性に優れた体積ホログラム媒体が得られることを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明に係る課題は、以下の手段によって解決される。

- [0010] 1. 体積ホログラム媒体用のホログラム記録材料であって、
メタロポリマー前駆体と光重合性化合物を含有することを特徴とするホログラム記録材料。
- [0011] 2. 前記メタロポリマー前駆体が、シッフ塩基と有機金属化合物を含有することを特徴とする第1項に記載のホログラム記録材料。
- [0012] 3. 前記有機金属化合物が、Ti、Zr、Si及びZnから選ばれる金属元素を少なくとも一種含有することを特徴とする第2項に記載のホログラム記録材料。
- [0013] 4. 前記シッフ塩基が、下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴とする第2項又は第3項に記載のホログラム記録材料。

[0014] [化1]

一般式(1)



[0015] [上記一般式(1)において、 R_1 は、 H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_4H_9 を表す。 R_2 は、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_2H_4OH 又は C_3H_6OH を表す。 R_3 は、 CH 又は N を表す。 R_4 は、 CH_2 、 C_2H_4 又は OC_2H_4O を表す。]

[0016] 5. 前記有機金属化合物が、金属に、アルコキシド、アセトネート、グリコレート、アセトアセテート又はイソシアネートの有機配位子が配位結合した化合物を含有することを特徴とする第2項から第4項までのいずれか一項に記載のホログラム記録材料。

[0017] 6. 体積ホログラム記録層を有する体積ホログラム媒体であって、
前記体積ホログラム記録層に、下記一般式(2)で表される構造を有するメタロポリマーを含有することを特徴とする体積ホログラム媒体。



[上記一般式(2)において、 M は、 Ti 、 Zr 、 Si 及び Zn から選ばれる金属元素を表す。 R は、2価の連結基を表す。 n は、1以上の整数を表す。 n が1以上ときの式中の $Sb - R - Sb'$ 及び n が2以上ときの式中の $Sb' - R - Sb'$ は、それぞれシッフ塩基配位子を表す。 Sb' は、 Sb と同一骨格の化学構造を有し、 Sb が金属元素 M との配位結合及び共有結合の少なくともいずれかにより結合した化学構造に変化した状態を表す。]

[0018] 7. 体積ホログラム記録層を有する体積ホログラム媒体の製造方法であって、

第1項から第5項までのいずれか一項に記載のホログラム記録材料の溶液を用いて感光層を形成する工程と、

前記感光層にホログラフィ露光した後、熱処理することによって、配位化

合物を有するメタロポリマーを含有するホログラム記録層を形成する工程を有することを特徴とする体積ホログラム媒体の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明の上記手段により、回折効率が高く、光透過率が高く、かつ耐久性に優れた体積ホログラム媒体用のホログラム記録材料、体積ホログラム媒体及び体積ホログラム媒体の製造方法を提供することができる。

上記効果の発現機構又は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。

[0020] 本発明のホログラム記録材料には、メタロポリマー前駆体と光重合性化合物が含有されている。当該ホログラム記録材料によって形成された感光層にホログラフィ露光を行うと、感光層中の露光部において、光重合性化合物の重合が促進される。ここで、露光部で、光重合性化合物が消費されて光重合性化合物の濃度が薄くなると、非露光部から露光部に光重合性化合物の拡散移動が起こるため、さらなる重合反応が進む。一方で、露光部に含有されていたメタロポリマー前駆体の成分は、露光部から非露光部に押し出され、非露光部において、メタロポリマー前駆体の濃度が濃くなる。

[0021] ここで、ホログラフィ露光時において、露光部に存在していたメタロポリマー前駆体は、可視光では反応せず、分子量が小さいままなので、メタロポリマー前駆体の露光部から非露光部への拡散移動は阻害されず、かつ光重合性化合物の非露光部から露光部への拡散移動も阻害しない。したがって、高屈折率領域と低屈折率領域をはっきりと分離でき、回折効率と光透過率が高い体積ホログラム記録層を形成できると考えられる。

さらに、ホログラフィ露光後に、熱処理することによって、メタロポリマー前駆体が集まっている領域に、メタロポリマーを形成することができる。よって、耐久性に優れたホログラム記録層を形成できると考えられる。

[0022] したがって、本発明のホログラム記録材料によって回折効率が高く、光透過率が高く、かつ耐久性に優れた体積ホログラム媒体を製造することができ

ると考えられる。

なお、上記メカニズムは推測によるものであり、本実施形態の体積ホログラム媒体が上記メカニズムによって何ら制限されるものではない。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]体積ホログラム媒体の断面模式図

[図2]ホログラフィ露光に用いる露光装置の一例を示す概略図

[図3]ホログラフィ露光を行う際の、隣接層に挟まれた感光層が、プリズム基体に挟持された状態の一例を示す断面模式図

発明を実施するための形態

[0024] 本発明のホログラム記録材料は、体積ホログラム媒体用のホログラム記録材料であって、メタロポリマー前駆体と光重合性化合物を含有することを特徴とする。この特徴は、各請求項に係る発明に共通又は対応する技術的特徴である。

[0025] 本発明の実施態様としては、前記メタロポリマー前駆体が、シッフ塩基と有機金属化合物を含有することが好ましい。メタロポリマー前駆体を含有する領域を熱処理することにより、有機金属化合物とシッフ塩基配位子が配位子交換され、容易に安定で堅牢なメタロポリマーを作製する事ができる。したがって、耐久性に優れた体積ホログラム媒体を製造できる。

[0026] また、本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記有機金属化合物が、Ti、Zr、Si及びZnから選ばれる金属元素を少なくとも一種含有することが好ましい。

[0027] また、本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記シッフ塩基が、上記一般式(1)で表される構造を有することが好ましい。

[0028] また、本発明の実施態様としては、メタロポリマーの形成効率の観点から、前記有機金属化合物が、金属に、アルコキシド、アセトネート、グリコレート、アセトアセテート又はイソシアネートが配位結合した化合物を含有することが好ましい。

[0029] また、本発明の体積ホログラム媒体は、体積ホログラム記録層を有する体

積ホログラム媒体であって、前記体積ホログラム記録層に、上記一般式（2）で表される構造を有するメタロポリマーを含有する。

[0030] また、本発明の体積ホログラム媒体の製造方法は、体積ホログラム記録層を有する体積ホログラム媒体の製造方法であって、請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載のホログラム記録材料の溶液を用いて感光層を形成する工程と、前記感光層にホログラフィ露光した後、熱処理することによって、配位化合物を有するメタロポリマーを含有するホログラム記録層を形成する工程を有する。

[0031] 以下、好ましい実施形態をより詳細に説明するが、下記の実施形態のみに限定されない。なお、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味する。

[0032] [体積ホログラム媒体]

体積ホログラム媒体の好ましい実施形態の一例の概略構成について、図1を用いて説明する。

なお、以下においては、ホログラフィ露光（干渉露光）前の光重合性化合物等を含む層を感光層と称し、感光層にホログラフィ露光を行って体積ホログラムが記録された層を体積ホログラム記録層と称する。

本実施形態の体積ホログラム媒体10は、二つの隣接層12の間に体積ホログラム記録層11を設けた構成である。体積ホログラム記録層11の片面にのみ隣接層12を設けた構成としてもよい。

[0033] <隣接層>

隣接層は、透明性を有する樹脂を含有する層である。隣接層を構成する樹脂としては、透明性を有していれば公知の樹脂を使用可能であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、セルロースアシレート、アセタール樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等を用いることができる。また、これら樹脂は、単独でも又は2種以上混合して用いてもよい。また、これらの樹脂の中でも、光学特性に優れているセルロースアシレートが好ま

しい。

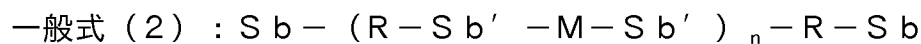
[0034] <体積ホログラム記録層>

体積ホログラム記録層は、メタロポリマーを含有する層とフォトポリマーを含有する層を交互に有しており、これらの層のうち一方が高屈折率層であり、他方が当該高屈折率層よりも相対的に屈折率の低い低屈折率層である。このような構成を有する本実施形態の体積ホログラム記録層は、低い光散乱損失で高い回折効率を有することができる。また、メタロポリマーを含有する層を有するため、耐久性にも優れている。

[0035] 体積ホログラム記録層の層厚は、特に限定されないが、十分な透明性を確保する観点から、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0036] (メタロポリマーを含有する層)

体積ホログラム記録層のメタロポリマーを含有する層には、下記一般式(2)で表される構造を有するメタロポリマーを含有していることが好ましい。



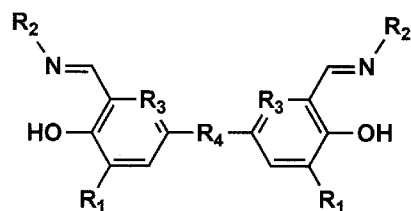
[0037] 上記一般式(2)において、Mは、Ti、Zr、Si及びZnから選ばれる金属元素を表す。Rは、2価の連結基を表す。nは、1以上の整数を表す。nが1以上ときの式中の $\text{Sb} - \text{R} - \text{Sb}'$ 及びnが2以上ときの式中の $\text{Sb}' - \text{R} - \text{Sb}'$ は、それぞれシッフ塩基配位子を表す。Sb'は、Sbと同一骨格の化学構造を有し、Sbが金属元素Mとの配位結合及び共有結合の少なくともいずれかにより結合した化学構造に変化した状態を表す。

[0038] 一般式(2)において、シッフ塩基配位子($\text{Sb} - \text{R} - \text{Sb}'$ 及び $\text{Sb}' - \text{R} - \text{Sb}'$)となるシッフ塩基($\text{Sb} - \text{R} - \text{Sb}$)としては、下記一般式(1)で表される構造を有することが好ましい。なお、上記一般式(2)の2価の連結基Rが、下記一般式(1)の R_4 に対応している。

[0039]

[化2]

一般式(1)

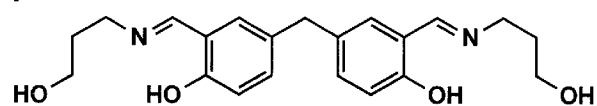


[0040] 一般式(1)において、 R_1 は、 H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_4H_9 を表す。 R_2 は、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_2H_4OH 又は C_3H_6OH を表す。 R_3 は、 CH 又は N を表す。 R_4 は、 CH_2 、 C_2H_4 又は OC_2H_4O を表す。

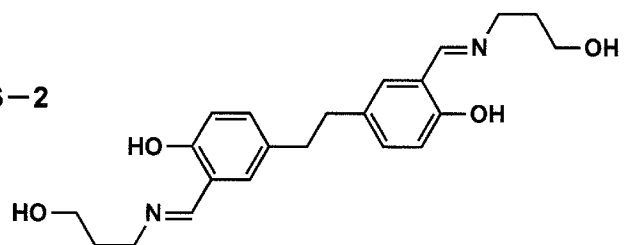
[0041] 以下に、一般式(1)で表される化合物の例示化合物を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化3]

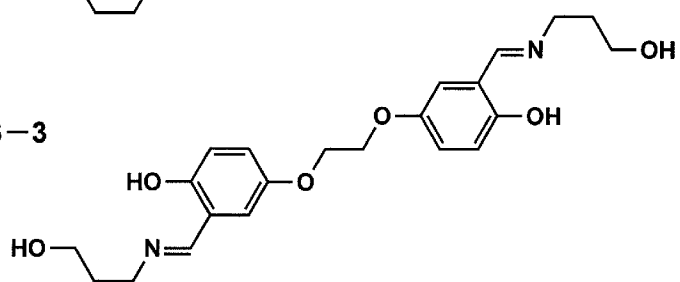
S-1



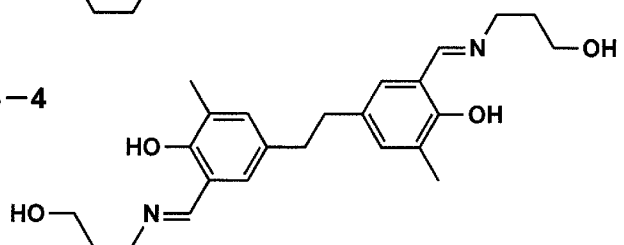
S-2



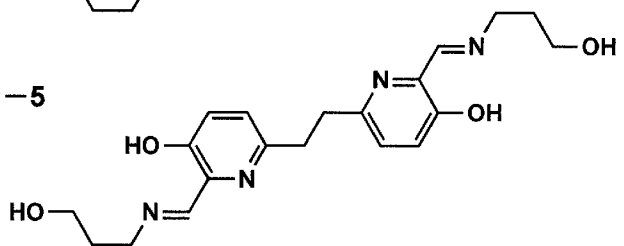
S-3



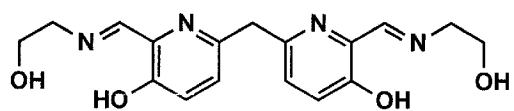
S-4



S-5



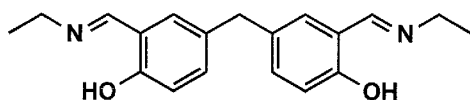
S-6



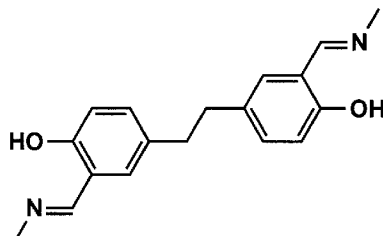
[0042]

[化4]

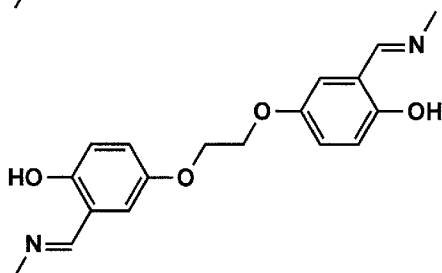
S-7



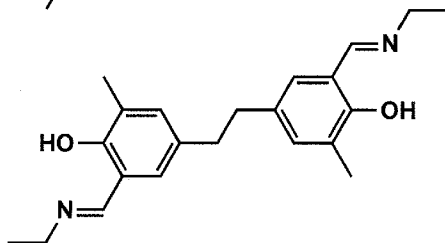
S-8



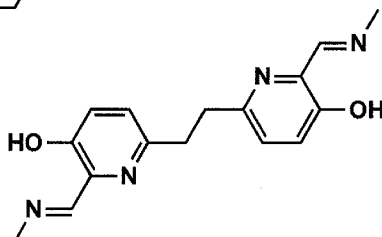
S-9



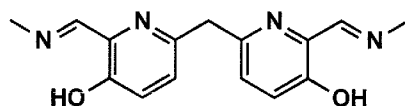
S-10



S-11



S-12



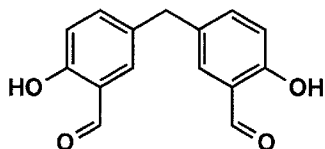
[0043] 一般式(1)で表される構造を有するシッフ塩基は、一般的な合成法によって合成できる。以下に、一例として、上記例示化合物(S-1)の合成例を示す。他の例示化合物も出発物質を変えて下記の合成例に準じた手順で合成を行うことで生成することができる。

[0044] (例示化合物(S-1)の合成)

室温でサリチルアルデヒド（12.2 g、100 mmol）とホルムアルデヒド（1.5 g、50 mmol）の氷酢酸（30 mL）の懸濁液に、濃硫酸を徐々に加え、90℃で4時間加熱した。その後、氷水（50 mL）を加えた後、得られた固体を濾過し、水（50 mL）とn-ヘキサン（50 mL）で洗浄後、下記化合物Aを回収した。

[0045] [化5]

化合物A



[0046] 次に、化合物A（256 mg）を20 mLのメタノールに懸濁させて、その懸濁液に3-アミノ-1-プロパノール（150 mg）を加えた。24時間攪拌した後、懸濁液を濾過し、メタノールで洗浄後、シッフ塩基である例示化合物（S-1）を回収した。

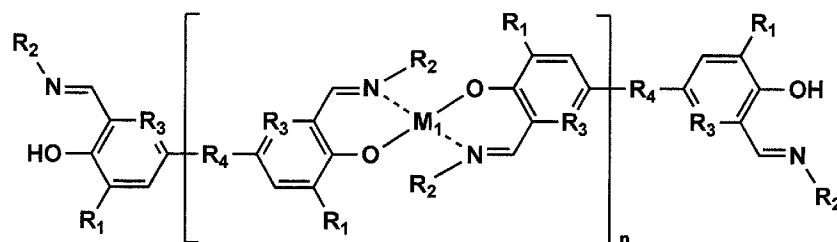
例示化合物（S-1）は、核磁気共鳴スペクトル及びマススペクトルで構造を確認した。

[0047] （メタロポリマー）

上記一般式（2）で表される構造を有するメタロポリマーとしては、容易に安定な高分子量のメタロポリマーを形成できる観点から、下記一般式（3）又は下記一般式（4）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0048] [化6]

一般式(3)

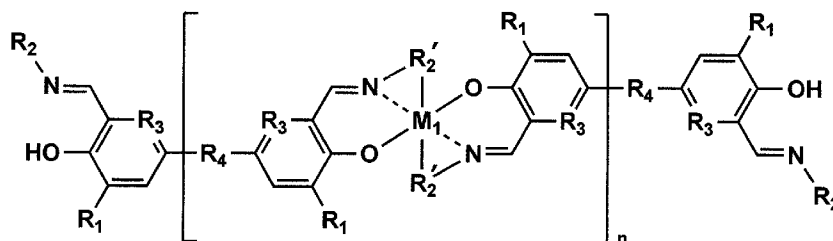


[0049] 一般式（3）において、 M_1 は、Znを表す。 R_1 は、H、 CH_3 、 C_2H_5 、

C_3H_7 又は C_4H_9 を表す。 R_2 は、 CH_3 又は C_2H_5 を表す。 R_3 は、 CH 又は N を表す。 R_4 は、 CH_2 、 C_2H_4 又は OC_2H_4O を表す。 n は、1以上の整数を表す。

[0050] [化7]

一般式(4)



[0051] 一般式(4)において、 M_2 は、 Ti 、 Zr 又は Si を表す。 R_1 は、 H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_4H_9 を表す。 R_2 は、 C_2H_4OH 又は C_3H_6OH を表す。 R_2' は、 C_2H_4O 又は C_3H_6O を表す。 R_3 は、 CH 又は N を表す。 R_4 は、 CH_2 、 C_2H_4 又は OC_2H_4O を表す。 n は、1以上の整数を表す。なお、 R_2' は、 R_2 の末端の OH から、プロトンが外れた状態を表している。

[0052] 上記一般式(3)及び上記一般式(4)において、露光によるメタロポリマーの形成を容易にする観点からは、 n の上限は100、より好ましくは50とするのがよい。また、十分な耐熱性を確保する観点からは、 n の下限は2、より好ましくは3とするのがよい。

なお、ホログラムに用いられているメタロポリマーに関して、金属種は元素分析を行うことで特定でき、メタロポリマーを構成する Schiff 塩基配位子の化学構造は、メタロポリマー自身あるいは未反応のままホログラム中に残留する Schiff 塩基を NMR 分析するなどして同定することができる。

[0053] (フォトポリマーを含有する層)

本実施形態のホログラム記録層には、フォトポリマーを含有する層を有する。

なお、本明細書中、「フォトポリマー」とは、後述するホログラム記録材料に含まれる光重合性化合物が重合した結果得られる高分子のことをいう。

フォトポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、特に制限はないが、耐久性の向上の観点から、5万～20万の範囲内であることが好ましく、7万～15万の範囲内であることがより好ましい。

[0054] [体積ホログラム媒体の製造方法]

本実施形態の体積ホログラム媒体の製造方法は、メタロポリマー前駆体と光重合性化合物等を含有するホログラム記録材料の溶液を用いて感光層を形成する工程と、当該感光層にホログラフィ露光した後、熱処理することによって、ホログラム記録層を形成する工程を有する。

[0055] <ホログラム記録材料>

本実施形態のホログラム記録材料は、メタロポリマー前駆体と光重合性化合物（光重合性モノマー）を含有する。また、メタロポリマー前駆体は、シッフ塩基と有機金属化合物を含有することが好ましい。

ホログラム記録材料の好ましい成分としては、バインダーとなる樹脂中に、シッフ塩基、有機金属化合物、ラジカル重合性モノマー、光重合開始剤、増感剤、連鎖移動剤、溶媒、添加剤等を含む。以下、これらの成分について説明する。

[0056] (シッフ塩基)

シッフ塩基としては、前述した一般式(1)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

ホログラム記録材料中のシッフ塩基の含有量は、メタロポリマーの形成効率の観点から、5～45質量%の範囲内であることが好ましく、5～30質量%の範囲内であることがより好ましく、10～30質量%であることがさらに好ましい。

[0057] (有機金属化合物)

有機金属化合物としては、シッフ塩基との配位子交換効率の観点から、Ti、Zr、Si及びZnから選ばれる金属元素を少なくとも一種含有しており、これらの金属に、アルコキシド骨格、アセトネート骨格、グリコレート骨格、アセトアセテート骨格又はイソシアネート骨格を有する有機配位子が

配位結合した化合物を含有することが好ましい。アルコキシド骨格を有する有機配位子としては、ノルマルプロピル基、ノルマルブチル基、イソプロポキシ基、2-エチルヘソキシド基を含む化合物が好ましい。アセトネート骨格を有する有機配位子としては、アセチルアセトネート基を含む化合物が好ましい。グリコレート骨格を有する有機配位子としては、オクチレングリコレート基を含む化合物が好ましい。アセトアセテート骨格を有する有機配位子としては、エチルアセトアセテート基を含む化合物が好ましい。イソシアネート骨格を含む有機配位子としては、イソシアネート基を含む化合物が好ましい。

[0058] 有機金属化合物の具体例としては、例えば、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、ビス(2,4-ペンタンジオナト)亜鉛(II)、テトライソシアネートシラン等が挙げられる。

ホログラム記録材料中の有機金属化合物の含有量は、1～25質量%の範囲内であることが好ましく、5～20質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0059] (ラジカル重合性モノマー)

ラジカル重合性モノマー(光重合性化合物)としては、分子内に一つ以上のラジカル重合性不飽和二重結合を有するものであれば特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基を有する単官能又は多官能化合物を用いることができる。なお、(メタ)アクリロイル基とは、メタクリロイル基、及びアクリロイル基を総称する表記である。

[0060] このようなラジカル重合性化合物のうち、(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(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、メチル(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、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の単官能（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン等の多官能（メタ）アクリレート；が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0061] また、ビニル基を有する化合物としては、モノビニルベンゼン、エチレングリコールモノビニルエーテル等の単官能ビニル化合物；ジビニルベンゼン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等の多官能ビニル化合物が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

ホログラム記録材料中のラジカル重合性モノマーの含有量は、1～25質量％であることが好ましく、5～20質量％であることがより好ましい。

[0062] （光ラジカル重合開始剤）

光ラジカル重合開始剤は、ホログラフィ露光における、特定波長のレーザー光又はコヒーレンス性の優れた光の照射によって、ラジカル重合性モノマーの光重合を開始させる開始剤である。

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、米国特許第4766055号明細書、同第4868092号明細書、同第4965171号明細書、特開昭54-151024号公報、同58-15503号公報、同58-29803号公報、同59-189340号公報、同60-76735号公報、特開平1-28715号公報、特開平4-239505号公報及び「プロシード

ィングス・オブ・コンフェレンス・オン・ラジエーション・キュアリング・エイジア (PROCEEDINGS OF CONFERENCE ON RADIATION CURING ASIA)」(pp. 461~477、1988年)等に記載されている公知の重合開始剤が使用できるが、これらに制限されない。

[0063] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ジアリールヨードニウム塩類、2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン類(トリアジン系化合物)、アゾ化合物、アジド化合物、有機過酸化物、有機ホウ素酸塩、オニウム塩類、ハロゲン化炭化水素誘導体、チタノセン化合物、モノアシルホスフィンオキサイド、ビスアシルホスフィンオキサイド、ビスアシルホスフィンオキサイドと α -ヒドロキシケトンとの組み合わせなどが挙げられる。また、チオール化合物などの水素供与体とビスイミダゾール誘導体との併用による光ラジカル重合開始剤システムも利用できる。これら光ラジカル重合開始剤は、単独でも又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0064] 光ラジカル重合開始剤の具体例としては、テトラブチルアンモニウムトリフェニルブチルボレート等が挙げられる。

ホログラム記録材料中の光ラジカル重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性モノマー100質量部に対して好ましくは0.05~50質量部、より好ましくは0.1~30質量部である。

[0065] (増感剤)

ホログラム記録材料には、光ラジカル重合開始剤に対する増感機能を有する増感剤を含んでもよい。このような増感剤は、400~800nm、特に450~700nmの範囲に吸収極大波長を有する。これらの増感剤が上記範囲の光を吸収し、これにより光ラジカル重合開始剤に対して増感作用が生じる。

このような増感剤としては、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。これら増感剤は、単独でも又は2種以上組み合わせても用いることができる。

ホログラム記録材料中の増感剤の含有量は、光ラジカル重合開始剤100質量部に対して1~2000質量部の範囲内が好ましく、20~1500質量部の範囲内がより好ましい。

[0066] (連鎖移動剤)

ホログラム記録材料には、連鎖移動剤を含んでもよい。連鎖移動剤としては、特に限定されず、公知のラジカル連鎖移動剤を使用することができる。

連鎖移動剤としては、例えば、n-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール等に加え、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジン等の複素環メルカプタン類；テトラメチルチウラジウムジスルフィド、テトラエチルチウラジウムジスルフィドなどのジスルフィド類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化合物；2-メチル-1-ブテン、 α -メチルスチレンダイマー等のオレフィン類；等が挙げられる。これら連鎖移動剤は、単独でも又は2種以上組み合わせても用いることができる。

ホログラム記録材料中の連鎖移動剤の含有量は、ラジカル重合性モノマー100質量部に対して好ましくは0.05~50質量部の範囲内、より好ましくは0.1~30質量部の範囲内である。

[0067] (樹脂)

ホログラム記録材料には、バインダーとなる樹脂又はその前駆体を含んでも良い。樹脂は、体積ホログラム記録層の膜厚の均一性、耐熱性、機械的物性等を向上させ、ホログラフィ露光により形成されるホログラムを安定化させる働きを有する。また、体積ホログラム記録層形成時には、光重合性モノマーやフォトポリマーの拡散移動現象を阻害しない、又は効率よく発現させる機能を有し得る。

バインダーとなる樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、活性エネルギー線硬化性樹脂等、いずれも制限なく使用することができる。また、これらの樹脂にポリシロキサン鎖やパーフルオロアルキレン鎖で修飾したものなども使用することができる。これらの樹脂は、単独でも又は2種以上組み合わせても用いることができる。

[0068] 熱可塑性樹脂の例としては、例えば、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、ポリビニルホルマール、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメタクリロニトリル、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ-1, 2-ジクロロエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、シンジオタクチック型ポリメチルメタクリレート、ポリ- α -ビニルナフタレート、ポリカーボネート、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチラート、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリ- σ -メチルスチレン、ポリ-p-メチルスチレン、ポリ-p-フェニルスチレン、ポリ-2, 5-ジクロロスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリ-2, 5-ジクロロスチレン、ポリアリーレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ABS樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、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、ポリビニルピロリドン、ポ

リ塩化ビニリデン、水素化スチレンーブタジエンスチレン共重合体、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンやヘキサフルオロエチレンとビニルアルコール、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルアセタールビニルブチラールなどとの共重合体、(メタ)アクリル酸環状脂肪族エステルとメチル(メタ)アクリレートとの共重合体、ポリ酢酸ビニル、メチルメタクリレートーエチルアクリレートーアクリル酸共重合体等が挙げられる。

[0069] 熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル、アクリルウレタン樹脂、エポキシ変性アクリル樹脂、エポキシ変性不飽和ポリエステル、ポリウレタン、アルキド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

[0070] 活性エネルギー線硬化性樹脂としては、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリル変性ポリエステル等が挙げられる。これらの活性エネルギー線硬化性樹脂に、架橋構造、粘度の調整等を目的として、下記のようなその他の単官能又は多官能モノマー、オリゴマー等を包含させることができる。例えば、単官能ではテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン、(メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネート、(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート等のモノ(メタ)アクリレート、多官能では骨格構造で分類するとポリオール(メタ)アクリレート(エポキシ変性ポリオール(メタ)アクリレート、ラクトン変性ポリオール(メタ)アクリレート等)、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、その他ポリブタジエン系、イソシアヌール酸系、ヒダントイン系、メラミン系、リン酸系、イミド系、ホスファゼン系等の骨格を有するポリ(メタ)アクリレートであり、紫外線、電子線硬化性である様々なモノマー、オリゴマー、ポリマーが利用できる。

[0071] また、ホログラム記録材料中の樹脂又はその前駆体の含有量は、1～50質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましく、1～28質量%であることがさらに好ましく、5～27質量%であることが

さらに好ましい。なお、樹脂に代えて、例えば、ゴムや粘土状物質などの粘性の高い材料を、メタロポリマーを保持するマトリクス構成材として用いてもよい。

[0072] (溶媒)

ホログラム記録材料には、隣接層に塗工する際に必要に応じて溶媒を用いてもよい。ただし、ホログラム記録材料に、常温で液状である成分が含有されている場合は、溶媒が必要ない場合もある。

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などの脂肪族系溶媒；メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；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、フェネトールなどのエーテル系溶媒；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などのエステル系溶媒；トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなど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などのアルコール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶媒；*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などが挙げられる。これら溶媒は、単独でも又は2種以上を組み合わせても用いることができる。

[0073] (添加剤)

ホログラム記録材料には、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さらに含んでもよい。

。

[0074] (ホログラム記録材料の調製方法)

ホログラム記録材料は、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などの攪拌又は混合装置が挙げられる。得られたホログラム記録材料の溶液は、必要に応じて、濾過してから用いてもよい。

[0075] <感光層の形成>

感光層は、隣接層上にホログラム記録材料の溶液を用いて形成する。感光層を形成する方法としては、特に制限されず、例えば、(1) 隣接層上にホログラム記録材料の溶液を直接塗布し乾燥する方法、(2) 別途用意した基材上にホログラム記録材料の溶液を塗布し乾燥した後、ラミネーター等を用いて隣接層と貼り合わせ、その後基材を剥離する方法等が挙げられる。これらのうち、隣接層に対して感光層がより密着しやすく、隣接層との組み合わせにより、感光層内部で隣接層との界面まで回折格子の形成を促進させるという観点から、隣接層上にホログラム記録材料の溶液を直接塗布し乾燥する方法が好ましい。

[0076] また、上記(2)における別途用意した基材としては、例えば、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を含む樹脂基材が挙げられる。

[0077] 隣接層上や基材上にホログラム記録材料の溶液を塗布する方法としては、従来公知の方法を使用することができ、具体例としては、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などが挙げられる。

塗布後に乾燥する方法としては、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。乾燥温度は特に制限されず、例えば10～50℃の範囲であり、乾燥時間も特に制限されず、例えば1～60分の範囲である。

感光層の厚さは、体積ホログラム記録層の好ましい厚さの範囲となるよう、適宜設定すればよい。

また、体積ホログラム記録層を二つの隣接層に挟持されている構成とする場合は、一つの隣接層上に感光層を形成した後、当該感光層上にもう一つの隣接層を、ラミネーター等を用いてラミネートすることにより得ることができる。

[0078] <体積ホログラム記録層の形成>

本実施形態の体積ホログラム記録層は、感光層にホログラフィ露光（干渉露光）した後、熱処理することによって形成する。

また、体積ホログラム記録層（感光層）の厚さは、特に限定されないが、十分な透明性を確保する観点から、5～100 μm であることが好ましく、5～40 μm であることがより好ましい。

[0079] 上述した体積ホログラム記録層が形成される機構は以下のように推察している。

感光層にホログラフィ露光を行うと、感光層中の露光部において、光重合性化合物の重合が促進される。ここで、露光部で、光重合性化合物が消費されて光重合性化合物の濃度が薄くなると、非露光部から露光部に光重合性化合物の拡散移動が起こるため、さらなる重合反応が進む。一方で、露光部に含有されていたメタロポリマー前駆体の成分は、露光部から非露光部に押し出され、非露光部において、メタロポリマー前駆体の濃度が濃くなる。

[0080] ここで、ホログラフィ露光時において、露光部に存在していたメタロポリマー前駆体は、可視光では反応せず、分子量が小さいままなので、メタロポリ

リマー前駆体の露光部から非露光部への拡散移動は阻害されず、かつ光重合性化合物の非露光部から露光部への拡散移動も阻害しない。したがって、高屈折率領域と低屈折率領域をはっきりと分離でき、回折効率と光透過率が高い体積ホログラム記録層を形成できると考えられる。

また、ホログラム記録層に熱処理することにより、メタロポリマー前駆体が集まっている領域において、有機配位子が配位していた金属にシッフ塩基が配位結合することによって配位子交換されるため、容易に安定で堅牢なメタロポリマーを作製することができる。これにより、高い耐熱性や耐光性がある体積ホログラム記録層が得られると考えられる。

[0081] (体積ホログラムの記録方法)

感光層にホログラフィ露光を行い、体積ホログラムを記録（書き込み）し体積ホログラム記録層とする方法は、特に制限されないが、例えば、下記の方法が挙げられる。

[0082] まず、情報の記録時には、重合性モノマーの化学変化、すなわち、その重合及び濃度変化を生じさせることが可能な光を、記録光（物体光とも呼ばれる）として用いる。

例えば、情報を体積ホログラムとして記録する場合には、物体光を参照光と共に感光層に対して照射し、感光層において物体光と参照光とを干渉させるようにする。これによってその干渉光が、感光層内の重合性モノマーの重合及び濃度変化を生じさせ、その結果、干渉縞が感光層内に屈折率差を生じさせ、感光層内に記録された干渉縞により体積ホログラムとして記録され、体積ホログラム記録層となる。

[0083] 体積ホログラムの記録に用いられる記録光（カッコ内は波長を示す）としては、コヒーレンス性に優れる可視光レーザーを用いることが好ましく、例えばアルゴンイオンレーザー（458 nm、488 nm、514 nm）、クリプトンイオンレーザー（647.1 nm）、ヘリウム－ネオンレーザー（633 nm）、YAGレーザー（532 nm）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、 $10 \sim 250 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 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、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。

[0084] 露光装置としては、特に制限されないが、例えば、図2に示すような露光装置を用いることができる。図2に示す露光装置においては、レーザー光源201から出射された光線（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光線を誘導する。203はシャッターであり、光線（記録光）のON/OFFを制御する。204はビームエキスパンダーであり、感光層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。

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209、208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、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。

[0085] 製造光学系213は、体積ホログラム媒体の光線の反射角を制御できるように、体積ホログラム記録層となる感光層を具備したガラスや光学用プラスチックからなる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。また、図3には、隣接層12の間に挟まれた感光層13が、シリコーン粘着剤103a、103bが塗設された1対のガラス製のプリズム基体104a、104bで挟持された状態の一例を示す。

[0086] 製造光学系213に固定されたプリズムなどに具備された感光層は、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される。

なお、図2に示す光源は一つのみであるが、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、複数の光源から発せられるレーザー光線を段階的に合成させてもよい。

- [0087] 体積ホログラムを記録した後、屈折率変調の促進や重合反応完結（定着）のために、体積ホログラム記録層に対して、さらに紫外線による全面露光や加熱等の処理を適宜行うことができる。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、 $50 \sim 200 \text{ J/cm}^2$ が好ましい。また、加熱処理を行う時の温度は $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 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共に行う場合、その順序は特に制限されず、全面露光を先に行ってもよいし、加熱処理を先に行ってもよい。

- [0088] （体積ホログラムの再生方法）

体積ホログラム記録層に記録された体積ホログラムの再生は、所定の再生光（通常は参照光）を体積ホログラム記録層に照射することによって行われる。照射された再生光は干渉縞に応じて回折を生じる。この回折光は、体積ホログラム記録層と同様の情報を含むものであるので、回折光を適当な検出手段によって読み取ることにより、体積ホログラム記録層に記録された情報の再生を行うことができる。なお、物体光、再生光及び参照光の波長領域はそれぞれの用途に応じて任意であり、可視光領域でも紫外光領域でも構わない。

- [0089] （熱処理）

体積ホログラムを記録した後、熱処理することによって、非露光部であったメタロポリマー前駆体の濃度が濃い領域においてメタロポリマーを形成する。メタロポリマーは、有機金属化合物の有機配位子が配位していた金属に、シッフ塩基が配位結合することによって配位子交換が行われ、結果として、シッフ塩基が金属に配位結合した構造を有するメタロポリマーが形成する。

また、本実施形態のシッフ塩基は、前述した一般式（１）で表される構造を有するため、前述した一般式（２）で示すような、シッフ塩基と金属が直列状に繋がったメタロポリマーを形成することができる。

[0090] 熱処理は、有機金属化合物とシッフ塩基が配位子交換できる条件であれば特に制限はないが、８０～１２０℃の範囲内で、２～８０時間行うことが好ましい。

[0091] [その他]

（その他の層）

本実施形態の体積ホログラム媒体は、保護層、反射層、反射防止膜、紫外線吸収層等、他の層を有していてもよい。

保護層は、記録層の保存安定性の劣化等の影響を防止するための層である。保護層の具体的構成に制限は無く、公知のものを任意に適用することが可能である。例えば、水溶性ポリマー、有機／無機材料等からなる層を保護層として形成することができる。保護層の形成位置は、特に制限はなく、例えば体積ホログラム記録層の表面や、隣接層と後述する支持体との間に形成してもよく、また当該支持体の外表面側に形成してもよい。

[0092] 反射層は、体積ホログラム媒体を反射型に構成する際に形成される。反射型の体積ホログラム媒体の場合、反射層は通常、隣接層の外側面に形成される。反射層としては、従来公知のものを適宜参照して適用することができ、例えば金属の薄膜等を用いることができる。

[0093] さらに、透過型及び反射型のいずれの体積ホログラム媒体においても、物体光及び再生光が入射及び出射する側や、又は体積ホログラム記録層と隣接層との間に、反射防止膜を設けてもよい。反射防止膜は、光の利用効率を向上させ、かつゴースト像の発生を抑制する働きをする。反射防止膜としては、従来公知のものを適宜参照して適用することができる。

[0094] 紫外線吸収層は、例えば、隣接層の外側面に形成され、ホログラム記録層への紫外線をカットするために用いられる。紫外線吸収層としては、必要な強度及び耐久性を有するものであれば、従来公知の材料を使用することがで

きる。

[0095] (支持体)

本実施形態の体積ホログラム媒体は、さらに、透明な支持体にさらに挟持されていてもよい。支持体は本実施形態の体積ホログラム媒体の保護、保持のために採用されてもよいし、体積ホログラム媒体と複合してプリズムなどの光学素子として機能するために採用されてもよい。

[0096] 支持体は、必要な強度及び耐久性を有しているものであれば、特に制限はなく、任意の支持体を使用することができる。また、支持体の形状にも制限は無いが、通常は平板状又はフィルム状に形成される。また、支持体の材料にも制限は無く、透明であっても不透明であってもよい。

支持体の材料として透明なものを挙げると、ガラス、シリコン、石英等の無機材料が挙げられる。これらの中でも、ガラスが好ましい。支持体の材料として不透明なものを挙げると、アルミニウム等の金属；前記の透明支持体上に金、銀、アルミニウム等の金属、又は、フッ化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の誘電体をコーティングしたものなどが挙げられる。

[0097] 支持体の表面には、表面処理を施してもよい。この表面処理は、通常、支持体と体積ホログラム媒体との接着性を向上させるためになされる。表面処理の例としては、支持体にコロナ放電処理を施したり、支持体上に予め下塗り層を形成したりすることが挙げられる。ここで、下塗り層の組成物としては、ハロゲン化フェノール、又は部分的に加水分解された塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

さらに、表面処理は、接着性の向上以外の目的で行ってもよい。その例としては、例えば、金、銀、アルミニウム等の金属を素材とする反射コート層を形成する反射コート処理；フッ化マグネシウムや酸化ジルコニウム等の誘電体層を形成する誘電体コート処理等が挙げられる。また、これらの層は、単層で形成してもよく2層以上で形成してもよい。

また、これらの表面処理は、体積ホログラム媒体の気体や水分の透過性を制御する目的で設けてもよい。これにより、体積ホログラム媒体の信頼性を

より向上させることができる。

[0098] 支持体は、体積ホログラム媒体の上側及び下側のいずれか一方にのみ設けてもよく、両方に設けてもよい。ただし、上下両側に支持体を設ける場合は、支持体の少なくとも一方は、活性エネルギー線（記録光、参照光、再生光など）を透過させるように、透明に構成する。支持体と体積ホログラム媒体とを貼り合わせる場合は、シリコン粘着剤やアクリル粘着剤等、透明性の高い粘着剤を使用することができる。

体積ホログラム媒体の片側又は両側に支持体を有する場合、透過型又は反射型のホログラムが記録可能である。また、体積ホログラム媒体の片側に反射特性を有する支持体を用いる場合は、反射型のホログラムが記録可能である。

[0099] [体積ホログラム媒体の用途]

本実施形態の体積ホログラム媒体は、ホログラフィック光学素子の用途で用いられ、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、建築用窓ガラス、書籍、雑誌等の表紙、POPなどのディスプレイ、ギフト、偽造防止用のセキュリティ目的としてクレジットカード、紙幣、包装等に好適に用いられる。

実施例

[0100] 以下、具体的な実施例及び比較例について説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、以下の説明において、シッフ塩基（S-1）～（S-7）は、上記で説明したシッフ塩基の例示化合物例（S-1）～（S-7）に対応する。

[0101] <体積ホログラム媒体1の作製>

（ホログラム記録材料溶液1の調製）

暗室下で下記成分を容器に投入し、24時間室温で攪拌して、ホログラム記録材料溶液1とした。

[0102]	シッフ塩基 (S-1)	5.0質量部
	ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート (OM-1)	5.0質量部
	メトキシーポリエチレングリコールアクリレート (PM-1, $n \div 4$)	5.0質量部
	テトラブチルアンモニウムトリフェニルブチルボレート (有機ホウ素酸塩重合開始剤)	0.01質量部
	サフラニンO	0.1質量部
	酢酸エチル	25.0質量部

[0103] (体積ホログラム記録層の形成)

厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に、ホログラム記録材料溶液1を、ブレードコーターを用いて塗布し、20℃、50%RHの環境下で30分間乾燥させ、厚さ15 μ mの感光層を得た。その後、反射防止処理を施したTACフィルムで感光層を覆ってラミネート処理した。次に、PETフィルムを剥がし、剥がした面をARガラスのガラス面に貼り付けることで、二つの隣接層に挟まれた感光層を得た。

二つの隣接層に挟まれた感光層を、図2に示すような露光装置 (光源: アルゴンレーザー、露光波長514nm) を用い、感光層面における照射エネルギー量が24mJ/cm²となるようにホログラフィ露光を行った。

ホログラフィ露光を行った後、高圧水銀ランプ (照度100W) から15cmの位置に60分間配置し、次いで100℃で24時間の熱処理を行うことにより、体積ホログラム記録層を形成し、体積ホログラム媒体1を得た。

[0104] <体積ホログラム媒体2~6の作製>

体積ホログラム媒体1の作製において、ホログラム記録材料溶液に含まれるシッフ塩基 (S-1) をシッフ塩基 (S-2) ~ (S-6) に変えた以外は同様にして、体積ホログラム媒体2~6を作製した。

[0105] <体積ホログラム媒体 7 の作製>

体積ホログラム媒体 1 の作製において、ホログラム記録材料溶液に含まれるジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート（OM-1）を、チタンテトラアセチルアセトネート（OM-2）に変えた以外は同様にして、体積ホログラム媒体 7 を作製した。

[0106] <体積ホログラム媒体 8 の作製>

体積ホログラム媒体 1 の作製において、ホログラム記録材料溶液に含まれるジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート（OM-1）をビス（2，4-ペンタンジオナト）亜鉛（II）（OM-3）に変更し、シッフ塩基（S-1）をシッフ塩基（S-7）に変更した以外は同様にして、体積ホログラム媒体 8 を作製した。

[0107] <体積ホログラム媒体 9 の作製>

体積ホログラム媒体 1 の作製において、ホログラム記録材料溶液 1 の組成を下記のホログラム記録材料溶液 2 の組成に変更した以外は同様にして、体積ホログラム媒体 9 を作製した。

[0108] （ホログラム記録材料溶液 2）

シッフ塩基（S-3）	5.0 質量部
テトライソシアネートシラン（OM-4）	5.0 質量部
アクリル酸 2-フェノキシエチル（PM-2）	3.0 質量部
ビスフェノール A エポキシジアクリレート（PM-3）	0.5 質量部
N-ビニルカルバゾール（PM-4）	1.5 質量部
テトラブチルアンモニウムトリフェニルブチルボレート （有機ホウ素酸塩重合開始剤）	0.01 質量部
サフラニン O	0.1 質量部
酢酸エチル	25.0 質量部

[0109] <体積ホログラム媒体 10 の作製>

体積ホログラム媒体 1 の作製において、ホログラム記録材料溶液 1 から化合物（S-1）を抜いた以外は同様にして、体積ホログラム媒体 10 を得た。

。

[0110] <体積ホログラム媒体 11 の作製>

体積ホログラム媒体 1 の作製において、ホログラム記録材料溶液 1 の組成を下記のホログラム記録材料溶液 3 の組成に変更した以外は同様にして、体積ホログラム媒体 11 を得た。

[0111] (ホログラム記録材料溶液 3)

ポリ酢酸ビニル (P V A c)	5. 0 質量部
アクリル酸 2-フェノキシエチル (P M-2)	6. 0 質量部
ビスフェノール A エポキシジアクリレート (P M-3)	1. 0 質量部
N-ビニルカルバゾール (P M-4)	3. 0 質量部
テトラブチルアンモニウムトリフェニルブチルボレート (有機ホウ素酸塩重合開始剤)	0. 01 質量部
サフラニン O	0. 1 質量部
酢酸エチル	25. 0 質量部

[0112] <体積ホログラム媒体の評価>

作製した体積ホログラム媒体のそれぞれに対して、以下のように、回折効率、光透過率 (波長 430 nm)、耐久性の評価を行った。それぞれの評価結果は、表 1 に示す。

[0113] (回折効率)

体積ホログラム媒体を、分光光度計 U-3900 (株式会社日立製作所製) を用いて、以下の条件で光透過率を測定した。

スキャン範囲	400~800 nm
スキャンスピード	600 nm/min

[0114] 得られた光透過率データの波長 460~600 nm の光透過率より、ベースラインを算出し、回折波長 λ_{max} における光透過率 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。回折効率が 75% 以上を合格とした。

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

[0115] (光透過率 (430 nm))

分光光度計U-3900 (株式会社日立製作所製) を用い、上記と同条件で光透過率を測定し、化合物自体の着色や散乱の影響を受けやすい波長430 nmでの光透過率 T_1 (%) を求めた。波長430 nmでの光透過率 T_1 が80%以上を合格とした。

[0116] (耐久性の評価)

キセノンランプからAMフィルター (AM-1.5) を通して強度100 mW/cm²の擬似太陽光を200時間照射した後、上記の光透過率 (430 nm) と同条件で、波長430 nmでの光透過率 T_2 (%) を求めた。

そして、擬似太陽光照射前の430 nmでの光透過率 T_1 に対する擬似太陽光照射後の波長430 nmでの光透過率 T_2 の比率 (T_2/T_1) を求めた。 T_2/T_1 が0.80以上を合格とした。

[0117]

[表1]

体積 ホログラム媒体 番号	ホログラム記録材料				評価				備考	
	メタロポリマー前駆体		有機金属化合物	金属元素	光重合性 化合物	回折効率 [%]	波長430nmでの 光透過率 T1 [%]	耐久性 擬似太陽光照射後の 波長430nmでの 光透過率 T2 [%]		T2／T1
	シッフ塩基	種類								
1	S-1	OM-1	Zr	PM-1	91.2	87.8	85.3	0.97	実施例	
2	S-2	OM-1	Zr	PM-1	89.5	88.2	85.2	0.97	実施例	
3	S-3	OM-1	Zr	PM-1	88.5	89.5	86.5	0.97	実施例	
4	S-4	OM-1	Zr	PM-1	85.3	85.3	81.2	0.95	実施例	
5	S-5	OM-1	Zr	PM-1	86.2	84.5	82.2	0.97	実施例	
6	S-6	OM-1	Zr	PM-1	87.8	85.2	80.9	0.95	実施例	
7	S-1	OM-2	Ti	PM-1	90.5	87.5	80.2	0.92	実施例	
8	S-7	OM-3	Zn	PM-1	89.0	88.9	85.2	0.96	実施例	
9	S-3	OM-4	Si	PM-2 PM-3 PM-4	83.6	88.5	84.3	0.95	実施例	
10	—	OM-1	Zr	PM-1	73.3	75.3	67.2	0.89	比較例	
11	—	—	—	PM-2 PM-3 PM-4	68.2	88.2	65.4	0.74	比較例	

[0118] 表1に示した結果から明らかなように、実施例の体積ホログラム媒体1～

9は、回折効率と光透過率が高く、かつ耐久性に優れていることが分かった。これに対し、比較例の体積ホログラム媒体10、11は、いずれかの項目について劣るものであった。

産業上の利用可能性

[0119] 本実施形態のホログラム記録材料によって製造された体積ホログラム媒体は、ホログラフィック光学素子の用途で用いられ、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、建築用窓ガラス、書籍、雑誌等の表紙、POPなどのディスプレイ、ギフト、偽造防止用のセキュリティ目的としてクレジットカード、紙幣、包装等に好適に利用できる。

符号の説明

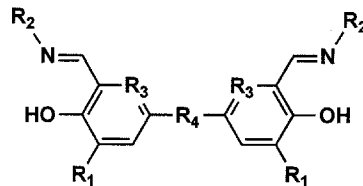
[0120] 10 体積ホログラム媒体
11 体積ホログラム記録層
12 隣接層
13 感光層
103a、103b シリコン粘着剤
104a、104b プリズム基体
201 レーザー光源
202a、202b ビームステアラー
203 シャッター
204 ビームエキスパンダー
205 ビームスプリッター
206、207、208、209 ミラー
211、212 スペシャルフィルター
213 製造光学系

請求の範囲

- [請求項1] 体積ホログラム媒体用のホログラム記録材料であって、
メタロポリマー前駆体と光重合性化合物を含有することを特徴とするホログラム記録材料。
- [請求項2] 前記メタロポリマー前駆体が、シッフ塩基と有機金属化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のホログラム記録材料。
- [請求項3] 前記有機金属化合物が、Ti、Zr、Si及びZnから選ばれる金属元素を少なくとも一種含有することを特徴とする請求項2に記載のホログラム記録材料。
- [請求項4] 前記シッフ塩基が、下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴とする請求項2又は請求項3に記載のホログラム記録材料。

[化1]

一般式(1)



〔上記一般式(1)において、 R_1 は、H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_4H_9 を表す。 R_2 は、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_2H_4OH 又は C_3H_6OH を表す。 R_3 は、CH又はNを表す。 R_4 は、 CH_2 、 C_2H_4 又は OC_2H_4O を表す。〕

- [請求項5] 前記有機金属化合物が、金属に、アルコキシド、アセトネート、グリコレート、アセトアセテート又はイソシアネートの有機配位子が配位結合した化合物を含有することを特徴とする請求項2から請求項4までのいずれか一項に記載のホログラム記録材料。
- [請求項6] 体積ホログラム記録層を有する体積ホログラム媒体であって、
前記体積ホログラム記録層に、下記一般式(2)で表される構造を有するメタロポリマーを含有することを特徴とする体積ホログラム媒体。

一般式 (2) : $Sb - (R - Sb' - M - Sb')_n - R - Sb$

〔上記一般式 (2) において、Mは、Ti、Zr、Si及びZnから選ばれる金属元素を表す。Rは、2価の連結基を表す。nは、1以上の整数を表す。nが1以上ときの式中の $Sb - R - Sb'$ 及びnが2以上ときの式中の $Sb' - R - Sb'$ は、それぞれシッフ塩基配位子を表す。Sb'は、Sbと同一骨格の化学構造を有し、Sbが金属元素Mとの配位結合及び共有結合の少なくともいずれかにより結合した化学構造に変化した状態を表す。〕

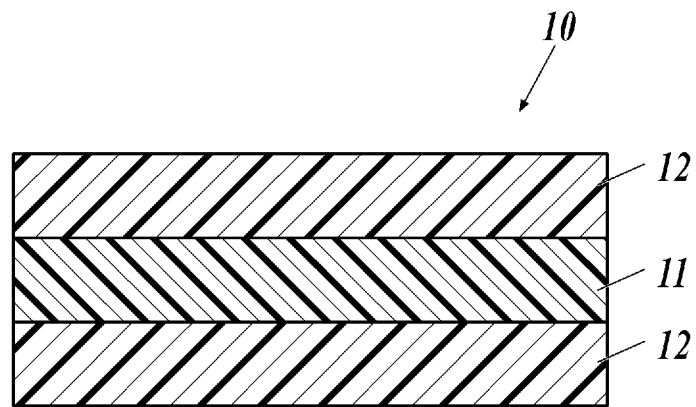
[請求項7]

体積ホログラム記録層を有する体積ホログラム媒体の製造方法であって、

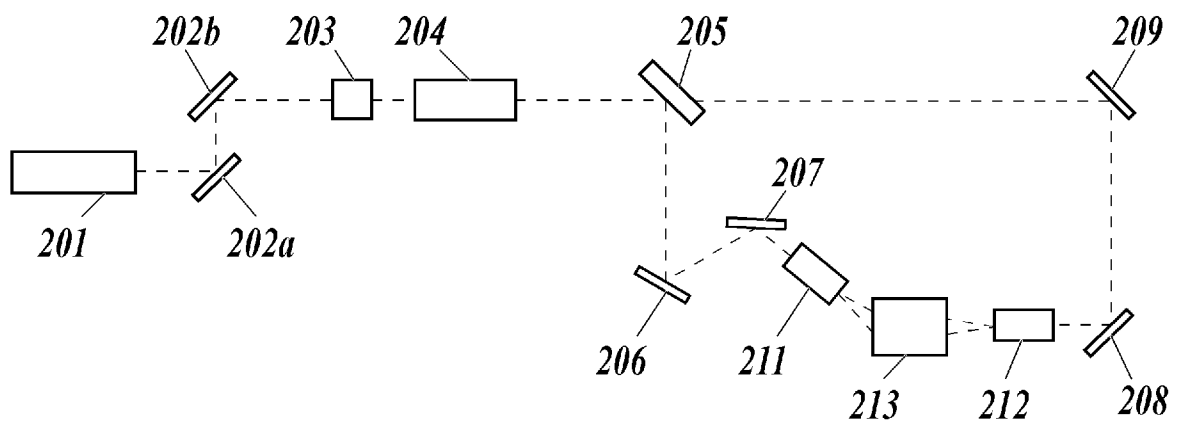
請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載のホログラム記録材料の溶液を用いて感光層を形成する工程と、

前記感光層にホログラフィ露光した後、熱処理することによって、配位化合物を有するメタロポリマーを含有するホログラム記録層を形成する工程を有することを特徴とする体積ホログラム媒体の製造方法。

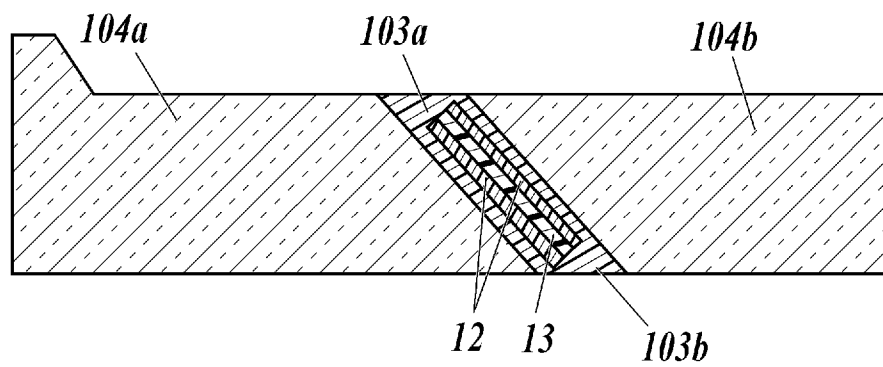
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03H1/02(2006.01)i, G02B5/32(2006.01)i, G02B27/01(2006.01)i, G02B27/02(2006.01)i, G11B7/24044(2013.01)i, G11B7/245(2006.01)i, G11B7/249(2013.01)i

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, G02B27/01, G02B27/02, G11B7/24044, G11B7/245, G11B7/249

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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-19040 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 28 January 1994 (28.01.1994), claim 1; example 1; paragraph [0060] & US 6479193 B1 claim 1; example 1; column 13, lines 57 to 61	1, 7 2-6
X A	JP 2008-524353 A (EPG (Engineered nanoProducts Germany) AG.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims 3, 26 & US 2008/0247009 A1 claims 29, 60 & WO 2006/066858 A1 & DE 102004061323 A1 & CN 101069108 A	1 2-7

☒ 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

"I" 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
23 January 2017 (23.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

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/JP2016/085372

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-74369 A (The University of Tokyo), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraph [0002] (Family: none)	1-7
A	Badreddine Belghoul et al., "Supramolecular Sequential Assembly of Polymer Thin Films Based on Dimeric, Dendrimeric, and Polymeric Schiff- Base Ligands and Metal Ions", Langmuir, 2007.03.31, Vol.23, No.9, 5062-5069	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085372

Although a "metallopolymer" is set forth in claims 1-7, the metallopolymer is not defined in the description and the like of this international application. Consequently, it is not clear what falls under the category of "metallopolymer".

Since it is set forth that "a metallopolymer generally refers to a polymer containing a metal atom, and includes, for example, a coordination polymer and a macromolecular metal complex" in JP 2011-74369 A (paragraph [0002]), this international search has been carried out on the understanding that a metallopolymer means a polymer containing a metal atom.

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, G02B27/01(2006.01)i, G02B27/02(2006.01)i, G11B7/24044(2013.01)i, G11B7/245(2006.01)i, G11B7/249(2013.01)i

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, G02B27/01, G02B27/02, G11B7/24044, G11B7/245, G11B7/249

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)

CPlus/REGISTRY (STN)

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 A	JP 6-19040 A (日本板硝子株式会社) 1994.01.28, 請求項 1, 実施例 1, 段落[0060] & US 6479193 B1 請求項 1, 実施例 1, 第 13 欄第 57-61 行目	1, 7 2-6
X A	JP 2008-524353 A (イーピージー (エンジニアード ナノプロダク ツ ジャーマニー) アーゲー) 2008.07.10, 請求項 3, 26 & US 2008/0247009 A1 請求項 29, 60 & WO 2006/066858 A1 & DE 102004061323 A1 & CN 101069108 A	1 2-7

☑ 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

23.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

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)

加藤 昌伸

20

3700

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
A	JP 2011-74369 A (国立大学法人 東京大学) 2011.04.14, 段落[0002] (ファミリーなし)	1-7
A	Badreddine Belghoul et al., "Supramolecular Sequential Assembly of Polymer Thin Films Based on Dimeric, Dendrimeric, and Polymeric Schiff-Base Ligands and Metal Ions", Langmuir, 2007.03.31, Vol.23, No.9, 5062-5069	1-7

請求項 1-7 では、「メタロポリマー」と記載されているが、本願の明細書等には、当該メタロポリマーが定義されておらず、どのようなものが該当するのかが判然としない。

JP 2011-74369 A（段落[0002]）において、「メタロポリマーとは広く金属原子を含む高分子を指し、例えば、配位高分子(coordination polymer)及び高分子金属錯体(macromolecular metal complex)などがある。」と記載されていることから、メタロポリマーが、金属原子を含む高分子を意味するものと解して、調査した。