



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202330252 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：111141141

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 28 日

(51) Int. Cl. :

**B32B7/12 (2006.01)****B32B7/023 (2019.01)****G02B5/02 (2006.01)****G02B1/10 (2015.01)**

(30) 優先權：2021/10/28 日本

2021-176018

2021/12/29 日本

2021-215449

(71) 申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION  
(JP)

日本

(72) 發明人：大津佑太 OTSU, YUTA (JP)；佐藤憲 SATO, KEN (JP)；井上一真 INOUE,  
KAZUMA (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 38 頁

(54) 名稱

光學元件之製造方法

(57) 摘要

本發明之光學元件之製造方法係對具有包含聚合性化合物及光聚合起始劑之記錄層之媒體進行記錄曝光，進而於媒體之溫度低於上述記錄曝光時之狀態下進行後曝光。本發明之光學元件之製造方法中之上述記錄曝光為全息記錄曝光。

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

光學元件之製造方法

### 【中文】

本發明之光學元件之製造方法係對具有包含聚合性化合物及光聚合起始劑之記錄層之媒體進行記錄曝光，進而於媒體之溫度低於上述記錄曝光時之狀態下進行後曝光。本發明之光學元件之製造方法中之上述記錄曝光為全息記錄曝光。

### 【指定代表圖】

無

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

光學元件之製造方法

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種記錄有全息圖等之光學元件之製造方法。

## 【先前技術】

【0002】 近年來備受關注之全息記錄媒體係利用光之干涉、繞射現象之記錄媒體。全息係指將被稱為參考光與物體光(亦稱為資訊光或信號光)之2種光之干涉條紋所形成之干涉圖案立體地記錄於記錄媒體內部之記錄方法。關於全息記錄媒體，其於記錄層包含感光材料，感光材料根據干涉圖案發生化學變化，而光學特性發生局部變化，藉此記錄干涉條紋。

【0003】 全息記錄媒體正推進適於記憶體用途之開發，作為其他用途，亦進行了適用於AR(augmented reality，擴增實境)眼鏡導光板(波導板)之光學元件用途之研究。於AR眼鏡(AR glass)用途之情形時，要求用於導光板之全息記錄之光學元件具有廣視角、對於可見光範圍之光之較高之繞射效率、及媒體之較高之透明性。

【0004】 全息記錄媒體根據改變何種光學特性分為若干種類。認為藉由使具有一定以上之厚度之記錄層內產生折射率差而進行記錄之體積型全息媒體由於省空間且可實現較高之繞射效率、波長選擇性，故有利於AR眼鏡導光板用途。

【0005】 作為體積型全息記錄媒體之例，有一種無需濕式處理或漂白處理之僅寫一次形式。作為其記錄層之組成，一般為基質樹脂中相容有

光活性化合物者。例如，已知使用如下光聚合物作為記錄層，該光聚合物係於基質樹脂中組合作為光活性化合物之光聚合起始劑與可進行自由基聚合或陽離子聚合之聚合性反應性化合物而成(專利文獻1~4)。

**【0006】** 於記錄全息圖時，若參考光與物體光交叉而形成干涉條紋之部分中存在包含光聚合物之記錄層，則於干涉條紋中之光強度較高之部分中，光聚合起始劑引起化學反應而成為活性物質，其作用於聚合性化合物而使聚合性化合物聚合。此時，若於基質樹脂與由聚合性化合物生成之聚合物之間存在折射率差，則干涉條紋成為折射率差而於記錄層中固定化。又，於聚合性化合物聚合時，自周圍起產生聚合性化合物之擴散，於記錄層內部產生聚合性化合物或其聚合物之濃度分佈。藉由該原理，於全息記錄媒體中，干涉圖案以折射率差之形式被記錄。

進而，藉由改變該參考光與物體光之交叉角度，可於同一位置重疊記錄不同之資料。

以下，如上所述，將藉由於規定之條件下曝光媒體之記錄層而改變記錄層之光學特性之過程稱為「記錄曝光」。

**【0007】** 另一方面，資料再生時僅使用再生光，所照射之再生光相應於上述干涉條紋而產生繞射。此時，再生光之波長即便與記錄光之波長不一致，只要與上述干涉條紋構成布拉格條件，則仍產生繞射。因此，若根據欲進行繞射之再生光之波長及入射角，預先記錄對應之干涉條紋，則可使較廣之波長範圍之再生光產生繞射，可增加AR眼鏡之顯示色域。

**【0008】** 於記錄曝光後，一般進行對整個記錄層照射光之後曝光。即，於藉由記錄曝光而於媒體記錄全息圖之情形時，對全息記錄部分以外(以下亦稱為「非記錄部分」)者亦照射光，進行後曝光(專利文獻5~7)。

於此情形時，後曝光係用以藉由促進未記錄全息圖之非記錄部分之光聚合物之聚合，而使藉由記錄曝光所形成之聚合物之濃度分佈固定者。進行後曝光之目的在於，藉由使得在該步驟之後不發生由光所引起之光聚合物之聚合反應，而使利用記錄曝光所實現之聚合物之濃度分佈不受破壞，並阻止新濃度分佈形成。

**【0009】** 如此，作為全息記錄之光學元件之課題，光學元件本身看起來略微渾濁。此處，成為問題之渾濁主要源於來自構成記錄層之物質之光散射，被稱為霧度(Haze)。尤其是於AR眼鏡導光板用途中，所要求之光學性能較為嚴苛，除全息記錄部以外之記錄層部分、即非記錄部分之少許霧度亦會成為畫質降低之原因。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0010】**

[專利文獻1]日本專利特開2021-12249號公報

[專利文獻2]日本專利特開2007-34334號公報

[專利文獻3]日本專利特開平8-160842號公報

[專利文獻4]日本專利特開2003-156992號公報

[專利文獻5]日本專利特開平10-187013號公報

[專利文獻6]日本專利特開2014-209217號公報

[專利文獻7]日本專利特開2005-134762號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決之問題]

**【0011】** 本發明之目的在於降低記錄了全息圖等之光學元件之非記

錄部分之霧度。

[解決問題之技術手段]

【0012】 本發明人發現，藉由於特定之條件下進行後曝光，能夠降低記錄了全息圖等之光學元件中之非記錄部分之霧度。

【0013】 即，本發明之主旨如下所述。

(1)一種光學元件之製造方法，其係對具有包含聚合性化合物及光聚合起始劑之記錄層之媒體進行記錄曝光，進而於媒體之溫度低於上述記錄曝光時之狀態下進行後曝光。

(2)如(1)所記載之光學元件之製造方法，其中上述記錄曝光時之媒體之溫度與上述後曝光時之媒體之溫度之差為 $5^{\circ}\text{C}$ 以上。

(3)如(1)或(2)所記載之光學元件之製造方法，其中上述後曝光時之媒體之溫度為 $5^{\circ}\text{C}$ 以上。

(4)如(1)至(3)中任一項所記載之光學元件之製造方法，其中上述記錄曝光時之媒體之溫度為 $10^{\circ}\text{C}$ 以上 $40^{\circ}\text{C}$ 以下。

(5)如(1)至(4)中任一項所記載之光學元件之製造方法，其以上述記錄曝光時之0.3倍以上之光強度進行上述後曝光。

(6)如(1)至(5)中任一項所記載之光學元件之製造方法，其中上述後曝光時之後曝光之光源為非同調光。

(7)如(1)至(6)中任一項所記載之光學元件之製造方法，其自上述媒體之雙面進行後曝光。

(8)如(1)至(7)中任一項所記載之光學元件之製造方法，其中上述記錄曝光為全息記錄曝光。

[發明之效果]

【0014】 根據本發明之光學元件之製造方法，能夠降低記錄了全息圖等之光學元件中之非記錄部分之霧度。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖1係表示對於媒體之全息記錄裝置之一例之概略圖。

圖2係表示記錄了全息圖之媒體之後曝光裝置之一例之概略圖。

圖3係表示記錄了全息圖之媒體之後曝光裝置之另一例之概略圖。

【實施方式】

【0016】 以下詳細地對本發明之光學元件之製造方法之實施方式進行說明。以下之說明係本發明之實施方式之一例(代表例)，本發明於不超過其主旨之範圍內，不特定於該等內容。

【0017】 [本發明之光學元件之製造方法]

例如，於本發明中，於製造全息記錄之光學元件之情形時，首先，對於具有包含聚合性化合物及光聚合起始劑之記錄層之媒體，使參考光與物體光(資訊光)交叉而形成干涉條紋，於記錄層記錄曝光干涉圖案，進而，對該記錄曝光之媒體進行後曝光。

【0018】 於本發明中，參考光係指於媒體記錄干涉圖案(以下亦稱為「記錄曝光」)時成為基準之光，且於對媒體之記錄層進行曝光時，與物體光重疊地照射至該記錄層之光。

於本發明中，物體光係指為了相應於用於AR眼鏡等之光學元件所需之再生光之波長及繞射，藉由與參考光之干涉使對應之干涉條紋全息記錄於媒體內而照射至媒體之記錄層之光。

本發明中之曝光量意指照射至具有記錄層之媒體之光之每單位面積

之總曝光能量之量。

又，光強度意指照射至具有記錄層之媒體之光之每單位面積之強度(能量)。

**【0019】** [記錄曝光及後曝光時之溫度]

就可防止媒體上之因冷凝所產生之水滴所造成之光散射之方面而言，上述記錄曝光時之氛圍溫度較佳為 $10^{\circ}\text{C}$ 以上，更佳為 $15^{\circ}\text{C}$ 以上，進而較佳為 $20^{\circ}\text{C}$ 以上。若為該範圍，則有可防止媒體上之因冷凝所產生之水滴所造成之光學元件之霧度增大之趨勢。另一方面，上述記錄曝光時之氛圍溫度較佳為 $40^{\circ}\text{C}$ 以下，更佳為 $35^{\circ}\text{C}$ 以下，進而較佳為 $30^{\circ}\text{C}$ 以下。若為該範圍，則易於抑制高溫所造成之全息記錄媒體內之光聚合起始劑之失活，有可維持較高之繞射效率之趨勢。

**【0020】** 上述記錄曝光時之媒體之溫度較佳為 $10^{\circ}\text{C}$ 以上，更佳為 $15^{\circ}\text{C}$ 以上，進而較佳為 $20^{\circ}\text{C}$ 以上。藉由將媒體之溫度設為 $10^{\circ}\text{C}$ 以上，有可防止記錄曝光時之媒體之因冷凝所產生之水滴所造成之光散射之趨勢，從而亦可防止由此產生之光學元件之霧度。又，上述記錄曝光時之媒體之溫度較佳為 $40^{\circ}\text{C}$ 以下，更佳為 $35^{\circ}\text{C}$ 以下，進而較佳為 $30^{\circ}\text{C}$ 以下。藉由將媒體之溫度設為 $40^{\circ}\text{C}$ 以下，可抑制高溫所造成之全息記錄媒體內之光聚合起始劑之失活，故有可維持較高之繞射效率之趨勢。

進而，關於上述記錄曝光時之媒體之溫度，就藉由使媒體之密度及折射率保持為一定而防止藉由記錄曝光所形成之干涉條紋之不均，維持較高之繞射效率之方面而言，較佳為保持為一定。此處，溫度保持為一定意指將溫度變化抑制為 $3^{\circ}\text{C}$ 以下。

**【0021】** 於本發明中，使後曝光時之媒體之溫度低於記錄曝光時之

媒體之溫度。藉此，可降低記錄了全息圖等之光學元件之非記錄部分之霧度。

**【0022】** 認為其原因如下。

通常，後曝光係於記錄曝光結束後在同一氛圍下立刻進行，故後曝光時之媒體之溫度會成為與記錄曝光時相同之溫度。

然而，藉由於媒體之溫度更低之狀態下進行後曝光，而於構成媒體之記錄層之基質樹脂中之聚合物之移動變緩之環境下，會引起未反應之聚合性化合物之光聚合。其結果，聚合物彼此不易凝聚，藉此來自聚合物之散射物之尺寸變小，故可實現較低之霧度。

**【0023】** 於本發明中，記錄曝光時之媒體之溫度與後曝光時之媒體之溫度之差較佳為 $5^{\circ}\text{C}$ 以上，更佳為 $10^{\circ}\text{C}$ 以上。藉由將該溫度差設為 $5^{\circ}\text{C}$ 以上，光學元件之非記錄部分之霧度呈顯著降低之趨勢。又，記錄曝光時之溫度與後曝光時之溫度之差較佳為 $40^{\circ}\text{C}$ 以下，更佳為 $35^{\circ}\text{C}$ 以下，進而較佳為 $25^{\circ}\text{C}$ 以下。藉由將該溫度差設為 $40^{\circ}\text{C}$ 以下，有可防止溫度變化所造成之媒體上之冷凝，而防止霧度之增大之趨勢。

**【0024】** 上述後曝光時之媒體之溫度較佳為 $5^{\circ}\text{C}$ 以上。藉由將媒體之溫度設為 $5^{\circ}\text{C}$ 以上，有可防止因後曝光時之媒體之冷凝所產生之水滴所造成之光散射之趨勢，可防止由此造成之光學元件之霧度之增大。又，上述後曝光時之媒體之溫度較佳為 $35^{\circ}\text{C}$ 以下，更佳為 $33^{\circ}\text{C}$ 以下，進而較佳為 $30^{\circ}\text{C}$ 以下。藉由於該範圍內進行後曝光，可抑制由記錄曝光時之光聚合所生成之聚合物之擴散，且可促進未記錄全息圖之非記錄部分之光聚合物之聚合。因此，可保持記錄曝光時之濃度分佈不變地進行固定化，故有可實現較高之繞射效率之趨勢。

進而，關於上述記錄曝光時之媒體之溫度，就藉由使媒體之密度及折射率保持為一定，而防止藉由記錄曝光所形成之干涉條紋之不均，維持較高之繞射效率之方面而言，較佳為保持為一定。此處，溫度保持為一定意指將溫度變化抑制為 $3^{\circ}\text{C}$ 以下。

**【0025】** [記錄曝光及後曝光時之光強度與曝光量]

於本發明中，光強度意指照射至具有記錄層之媒體之光之每單位面積之能量，上述記錄曝光時之光強度係參考光與物體光之各自之光強度之和。

**【0026】** 該記錄曝光時之光強度較佳為 $2\text{ mW/cm}^2$ 以上，更佳為 $5\text{ mW/cm}^2$ 以上，進而較佳為 $10\text{ mW/cm}^2$ 以上。若為該範圍，則可實現快速之記錄曝光，並且藉由記錄部分之霧度減少，有可降低記錄資訊再生時所產生之雜訊之趨勢。

另一方面，該記錄曝光時之光強度較佳為 $200\text{ mW/cm}^2$ 以下，更佳為 $100\text{ mW/cm}^2$ 以下，進而較佳為 $40\text{ mW/cm}^2$ 以下。若為該範圍，則基於曝光時間之聚合反應控制變得容易，有可穩定記錄所需之干涉條紋之趨勢。

**【0027】** 本發明中之記錄曝光時之曝光量可根據光聚合起始劑之種類及光聚合起始劑之效率進行任意選擇，較佳為 $0.5\text{ J/cm}^2$ 以上，更佳為 $1\text{ J/cm}^2$ 以上。若為該範圍，則記錄曝光時所需之光聚合起始劑藉由光發生反應而成為活性物質。

另一方面，該記錄曝光時之曝光量較佳為 $100\text{ J/cm}^2$ 以下，更佳為 $60\text{ J/cm}^2$ 以下，進而較佳為 $24\text{ J/cm}^2$ 以下。若為該範圍，則可使記錄所耗時間變短，而減少製造時間。

**【0028】** 本發明中之後曝光時之曝光量為 $10\text{ J/cm}^2$ 以上，較佳為 $20$

J/cm<sup>2</sup>以上。藉由將該範圍之能量之光照射至記錄層，光聚合起始劑充分失活，可防止光學元件內之聚合物之濃度分佈被來自外部之光破壞。

另一方面，藉由設為適當之曝光量，而縮短製造之產距時間，故後曝光時之曝光量較佳為5000 J/cm<sup>2</sup>以下，更佳為1000 J/cm<sup>2</sup>以下，進而較佳為500 J/cm<sup>2</sup>。

**【0029】** 於本發明中，較佳為將後曝光時之光強度設為記錄曝光時之光強度之0.3倍以上。

藉由將後曝光時之光強度設為記錄曝光時之0.3倍以上，可降低光學元件之非記錄部分之霧度。後曝光時之光強度更佳為記錄曝光時之光強度之0.5倍以上。要想使霧度之降低呈更顯著之趨勢，進而較佳為使後曝光時之光強度高於記錄曝光時，即，將後曝光時之光強度設為超過記錄曝光時之光強度之1倍之光強度。該光強度比特佳為1.2倍以上，尤佳為2倍以上，最佳為4倍以上。

又，就可抑制後曝光所造成之記錄層之基質樹脂之光劣化所導致之著色，降低光學元件之非記錄部分之霧度之方面而言，後曝光時之光強度較佳設為記錄曝光時之光聚合起始劑之100倍以下，更佳為20倍以下，進而較佳為15倍以下，特佳為10倍以下。

**【0030】** 通常，後曝光之目的在於，藉由促進非記錄部分之光聚合物之聚合，而使藉由記錄曝光所形成之聚合物之濃度分佈固定，且使藉由記錄曝光所實現之聚合物之濃度分佈不會因該步驟之後之光照射而受到破壞等。因此，後曝光之光強度並未特別考慮。

然而，藉由進一步提高後曝光時之光強度，而於短時間內可使更多之光聚合起始劑裂解，而增加構成媒體之記錄層之基質樹脂中之聚合起

點，故可立即完成後曝光。藉此，非記錄部分中之聚合性化合物之連鎖聚合受到抑制，可使構成作為非記錄部分之霧度之原因的散射物之聚合物之尺寸變小，而可實現低霧度化。

進而，可使達到上述濃度分佈之固定所需之光能量為止之照射時間變短，故亦可縮短製造所耗之產距時間。

另一方面，藉由適當設定後曝光時之光強度之上限值，可防止構成媒體之記錄層之基質樹脂之過度之溫度上升。藉此，不易引起上述連鎖聚合，故有可降低光學元件之非記錄部分之霧度之趨勢。

#### **【0031】 [曝光時之溫度上升]**

於本發明中，即便於後曝光時，基質樹脂之溫度可能過度上升之情形時，亦可藉由使後曝光中之媒體散熱，而防止上述基質樹脂之過度之溫度上升。

該散熱方法並無特別限定，例如可採用：利用送風機對媒體送風、或者藉由對媒體設置散熱片或溫度調節器而進行除熱等方法。

**【0032】** 於光學元件之製造中，在對具有包含聚合性化合物及光聚合起始劑之記錄層之媒體進行記錄曝光之情形時，就製造設備之管理容易性之觀點而言，通常於室溫附近之氛圍下進行，於本發明中，如上所述，存在於後曝光時，媒體之記錄層之基質樹脂發生溫度上升之情況。藉由抑制該媒體之溫度上升，有可抑制該基質樹脂之光劣化所造成之著色，並且降低光學元件之非記錄部分之霧度，可抑制記錄曝光之記錄之劣化(干涉條紋之模糊等)之趨勢。

**【0033】** 關於本發明中之後曝光，可藉由自媒體中之任一面進行單面曝光來實施，較佳為自媒體之雙面進行曝光。藉此，可於短時間內結束

後曝光，亦可抑制媒體之溫度上升。

作為自媒體之雙面進行曝光之方法，可例舉：於媒體之各個面配置光源而進行曝光之方法；於光源配置於媒體之單面側之情形時，於入射背面側配置反射鏡或透鏡，使透過媒體一次之光反射，自雙面進行曝光之方法。

#### 【0034】 [曝光光源]

作為可用於本發明中之記錄曝光之光源，可於光聚合起始劑之吸收波長範圍內進行任意選擇。作為尤其適宜者，例如可例舉：紅寶石、玻璃、Nd-YAG、Nd-YVO<sub>4</sub>等固態雷射；GaAs、InGaAs、GaN等二極體雷射；氦-氖、氬、氦、準分子、CO<sub>2</sub>等氣體雷射；具有色素之染料雷射等單色性及指向性優異之雷射等。

【0035】 關於可用於本發明中之後曝光之光源，只要是可照射光聚合起始劑之吸收波長範圍之光之光源即可，並無特別限定，可任意選擇LED(light emitting diode，發光二極體)、UV(ultraviolet，紫外線)燈、氬氣燈、水銀燈等。

作為用於本發明中之後曝光之光源，較佳為至少1個光源為非同調光。藉由使用非同調光，即便於如上述雙面曝光之情形時等採用複數個光源之情形時，仍可抑制非記錄部中之無用之干涉條紋之形成。作為非同調光之光源，有LED、UV燈、氬氣燈、水銀燈等，可任意選擇可照射光聚合起始劑之吸收波長範圍之光之光源。

【0036】 本發明中之記錄曝光用光之波長處於光聚合起始劑之吸收波長範圍內即可，可於紫外線範圍至可見光範圍之波長中進行任意選擇，較佳為300 nm以上，更佳為350 nm以上。又，較佳為600 nm以下，更佳

為450 nm以下。若為該範圍，則記錄曝光時所需之光聚合起始劑藉由光發生反應而成為活性物質。

**【0037】** 本發明中之後曝光用光之波長處於光聚合起始劑之吸收波長範圍內即可，較佳為300 nm以上，更佳為350 nm以上。又，較佳為600 nm以下，更佳為450 nm以下。藉由設為該範圍，可實現聚合抑制劑之有效之不活化處理。

**【0038】** [光學元件之全光線透過率]

關於藉由本發明所獲得之光學元件，標準光源D65下之全光線透過率較佳為80%以上，更佳為85%以上。於上述範圍內，例如，即便於將全息記錄之光學元件用作AR導光板之情形時，該光學元件仍具有充分之光透過性。

**【0039】** [本發明中之媒體之構成元件]

本發明所使用之媒體適宜用作全息記錄用媒體，具有至少包含聚合性化合物、及光聚合起始劑之記錄層。作為用以形成此種記錄層之組成物(以下亦稱為「記錄層形成用組合物」)，例如適宜使用如下光聚合物，該聚合物係於適當之基質樹脂中組合作為聚合性化合物之可進行自由基聚合或陽離子聚合之聚合性單體、促進上述聚合性單體之聚合之光聚合起始劑、以及作為抑制上述聚合性單體之聚合之物質之聚合抑制劑而成。

**【0040】** [記錄層]

<關於全息記錄層形成用組合物>

本發明之媒體之記錄層藉由以下所詳述之記錄層形成用組合物而形成。此處，關於基質樹脂，通常，藉由將記錄層形成用組合物填充於平面基板間之後進行聚合或交聯，而於記錄層內以交聯網狀結構之形式存在，

故上述基質樹脂係以用以藉由聚合或交聯而形成基質樹脂之基質樹脂用組合物之形態含於記錄層形成用組合物中。

亦即，本發明之記錄層形成用組合物中可含有聚合性單體、基質樹脂形成用組合物、光聚合起始劑及聚合抑制劑，視需要進而可含有自由基捕捉劑。以下，對全息記錄層形成用組合物之結構成分進行詳述。

**【0041】** <<關於聚合性單體>>

本發明之聚合性單體係指可藉由下述光聚合起始劑聚合之化合物。聚合性單體之種類並無特別限制，可自公知之化合物中進行適當選擇。作為聚合性單體之例，可例舉：陽離子聚合性單體、陰離子聚合性單體、自由基聚合性單體等。該等可使用任意一種，又，亦可併用兩種以上。

**【0042】** 作為陽離子聚合性單體之例，可例舉：環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、氧雜環戊烷化合物、環狀縮醛化合物、環狀內酯化合物、硫雜環丙烷化合物、硫雜環丁烷化合物、乙烯醚化合物、螺原酸酯化合物、乙烯性不飽和鍵化合物、環狀醚化合物、環狀硫醚化合物、乙烯系化合物等。陽離子聚合性單體可單獨使用任意一種，亦可以任意組合及比率併用兩種以上。

**【0043】** 作為陰離子聚合性單體之例，可例舉：烴單體、極性單體等。作為烴單體之例，可例舉：苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丁二烯、異戊二烯、乙烯基吡啶、乙烯基噻、及該等之衍生物等。作為極性單體之例，可例舉：甲基丙烯酸酯類；丙烯酸酯類；乙烯基酮類；異丙烯基酮類；其他極性單體等。陰離子聚合性單體可單獨使用任意一種，亦可以任意組合及比率併用兩種以上。

**【0044】** 作為自由基聚合性單體之例，可例舉：具有(甲基)丙烯醯

基之化合物、(甲基)丙烯醯胺類；乙烯酯類；乙烯系化合物、苯乙烯類；含螺環之化合物等。自由基聚合性單體可單獨使用任意一種，亦可以任意組合及比率併用兩種以上。於上述之中，就自由基聚合時之空間位阻之方面而言，更佳為具有(甲基)丙烯醯基之化合物。

**【0045】** 於上述聚合性單體中，分子內具有鹵素原子(碘、氯、溴等)之化合物或者具有雜原子(氮、硫、氧等)之化合物之折射率較高，故較佳。於上述之中，具有雜環結構者可獲得更高之折射率，故而較佳。

**【0046】** <<關於基質樹脂及基質樹脂形成用組合物>>

本發明之基質樹脂係指具有藉由聚合反應或交聯反應形成有鍵之交聯網狀結構之硬化物。基質樹脂形成用組合物係指藉由聚合反應及交聯反應形成鍵之前之基質樹脂前驅物。

**【0047】** 基質樹脂由於具有交聯網狀結構，故具有藉由適度抑制聚合性單體或光聚合起始劑之移動性，而使記錄層中之聚合性單體或光聚合起始劑穩定保持在空間上均勻分散之狀態之作用。又，基質樹脂藉由與記錄層中所生成之聚合物之交聯等而抑制聚合物之擴散，藉此防止記錄資訊被抹除。基質樹脂進而具有較液體狀態高之彈性模數，故具有保持記錄層之物理形狀等作用。

**【0048】** 作為基質樹脂形成用組合物，只要在藉由聚合反應或交聯反應而形成鍵之後亦可維持與聚合性單體或其聚合物、及光聚合起始劑之充分之相容性即可，並無特別限制。基質樹脂形成用組合物較佳為單獨使用分子中具有選自由異氰酸基、羥基、巰基、環氧基、胺基及羧基所組成之群中之至少2個以上之官能基之化合物，亦可組合使用複數種。

**【0049】** 作為該等化合物單獨或者組合複數種而實現成為交聯網狀

結構之某種化學鍵之例，可例舉如以下(1)~(8)之例。

(1)藉由具有異氰酸基之化合物彼此之反應而形成異氰尿酸酯鍵。

(2)將具有異氰酸基之化合物與分子內具有活性氫之化合物、例如包含羥基或巯基、胺基、羧基之化合物組合而形成胺基甲酸酯鍵、硫代胺基甲酸酯鍵、脲鍵、醯胺鍵等。

(3)將具有羥基之化合物與具有羧基之化合物組合而形成酯鍵。

(4)將具有胺基之化合物與具有羧基之化合物組合而形成醯胺鍵。

(5)藉由具有環氧基之化合物彼此之反應而形成醚鍵。

(6)藉由環氧基與羥基之組合而形成醚鍵。

(7)藉由具有環氧基之化合物與具有胺基之化合物之組合而形成胺鍵。

(8)形成包含上述(1)~(7)之複數種鍵。

**【0050】** 其中，關於具有異氰酸基之化合物與於分子內具有2個以上之羥基作為異氰酸酯反應性官能基之化合物的組合，就基質樹脂結構之選擇之自由度較高之方面、或無臭氣之方面而言，較佳。

**【0051】** 作為具有異氰酸基之化合物，例如可例舉：異氰酸、異氰酸丁酯、異氰酸辛酯、二異氰酸丁酯、二異氰酸己酯(HMDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、1,8-二異氰酸基-4-(異氰酸基甲基)辛烷、2,2,4-及/或2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異構物雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷及具有任意之異構物含量之其混合物、異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、1,4-仲環己基二異氰酸酯、異構物環己烷二亞甲基二異氰酸酯、1,4-苯二異氰酸酯、2,4-及/或2,6-甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、2,4'-或4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及/或三苯基甲烷4,4',4''-三異氰酸酯等。

【0052】 又，亦可使用：聚胺酯、脲、碳二醯亞胺、丙烯酸脲、異氰尿酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、嘔二吡三酮、具有脲二酮及/或亞胺基嘔二吡二酮結構之異氰酸酯衍生物。

該等可單獨使用任意一種，亦可以任意之組合及比率併用兩種以上。

【0053】 作為分子內具有2個以上之羥基作為異氰酸酯反應性官能基之化合物之例，可例舉：乙二醇、三乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇、新戊二醇等二醇(glycol)類；丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、1,4-丁二醇等二醇(diol)類；雙酚類；或以聚伸乙氧基鏈或聚伸丙氧基鏈修飾該等多官能醇而成之化合物；以聚伸乙氧基鏈或聚伸丙氧基鏈修飾甘油、三羥甲基丙烷、丁三醇、戊三醇、己三醇、癸三醇等三醇類等該等多官能醇而成之化合物；多官能聚氧丁烯；多官能聚己內酯；多官能聚酯；多官能聚碳酸酯；多官能聚丙二醇等。

該等可單獨使用任意一種，亦可以任意之組合及比率併用兩種以上。

【0054】 於形成基質樹脂之情形時，例如，具有環氧基之化合物與具有胺基之化合物之組合等由於基質樹脂形成用組合物之鍵形成之反應速度相對較快，故存在藉由於室溫下放置，而於短時間內進行鍵形成反應，從而形成基質樹脂之情況。

另一方面，例如，基質樹脂結構之選擇自由度較高且作為基質樹脂形成用組合物較佳之組合，即具有異氰酸基之化合物與具有羥基之化合物之組合等之鍵形成之反應速度並不高，存在於室溫下放置數天仍不會完成鍵形成，而不會形成基質樹脂之情況。於使用此種鍵形成反應速度較低之

基質樹脂形成用組合物之情形時，與一般之化學反應同樣，藉由加熱，可促進基質樹脂形成用組合物之鍵形成反應。因此，較佳為根據基質樹脂形成用組合物不同，而於兩基板間填充記錄層形成用組合物之後，適當加熱以形成基質樹脂。

**【0055】** 進而，藉由使用適當之觸媒，亦可促進基質樹脂形成用組合物之鍵形成反應。作為此種觸媒之例，可例舉：全氟-1-丁烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)鎂、對甲苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)鎂等鎂鹽類；氯化鋅、氯化錫、氯化鐵、氯化鋁、 $\text{BF}_3$ 等以路易斯酸作為主成分之觸媒；鹽酸、磷酸等質子酸；三甲胺、三乙胺、三仲乙基二胺、二甲基苄胺、二氮雜雙環十一烯等胺類；2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑鎂偏苯三酸鹽等咪唑類；氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鉀等鹼類；月桂酸二丁基錫、月桂酸二辛基錫、辛酸二丁基錫等錫觸媒；三(2-乙基己酸)鉍、三苯甲醯氧基鉍、三乙酸鉍、三(二硫代胺基甲酸)鉍、氫氧化鉍等鉍觸媒。

觸媒可單獨使用任意一種，亦可以任意之組合及比率併用兩種以上。

**【0056】** <<關於光聚合起始劑>>

本發明之光聚合起始劑係指藉由光之照射而產生陽離子、陰離子、自由基者，有助於上述聚合性單體之聚合。光聚合起始劑之種類並無特別限制，可根據聚合性單體之種類等進行適當選擇。

**【0057】** 陽離子光聚合起始劑為公知之陽離子光聚合起始劑即可，可使用其中之任一種。作為例，可例舉芳香族鎂鹽等。作為具體例，可例舉：包含 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等陰離子成分

以及含碘、硫、氮、磷等原子之芳香族陽離子成分之化合物。其中，較佳為二芳基銨鹽、三芳基銻鹽等。

上述所例示之陽離子光聚合起始劑可單獨使用任意一種，亦可以任意組合及比率併用兩種以上。

**【0058】** 陰離子光聚合起始劑為公知之陰離子光聚合起始劑即可，可使用其中之任一種。作為例，可例舉胺類等。作為胺類之例，可例舉：二甲基苄胺、二甲胺基甲基苯酚、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳烯-7等含胺基之化合物及該等之衍生物；咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑化合物及其衍生物等。

上述所例示之陰離子光聚合起始劑可單獨使用任意一種，亦可以任意組合及比率併用兩種以上。

**【0059】** 自由基光聚合起始劑為公知之自由基光聚合起始劑即可，可使用其中之任一種。作為例，可使用：氧化磷化合物、偶氮化合物、疊氮化合物、有機過氧化物、有機硼酸鹽、鎘鹽類；雙咪唑衍生物、二茂鈦化合物、銨鹽類；有機硫醇化合物、鹵代烴衍生物、脲酯化合物等。

上述所例示之自由基光聚合起始劑可單獨使用任意一種，亦可以任意組合及比率併用兩種以上。

**【0060】** 作為光聚合起始劑之其他例，可例舉：咪唑衍生物或噁二唑衍生物、蔡、芘、芘、蔥、香豆素、蒽、對雙(2-苯基乙烯基)苯及該等之衍生物、喹吖啶酮衍生物、香豆素衍生物、 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 等鋁錯合物、紅螢烯、哞啶酮衍生物、苯并哞喃衍生物、若丹明衍生物、苯并硫吖啶衍生物、氮雜苯并硫吖啶、苯基吖啶錯合物、卟啉錯合物、聚苯乙炔系材料等。

**【0061】** <<關於聚合抑制劑>>

本發明之聚合抑制劑係指抑制上述聚合性單體之聚合反應者，可視需要加以使用。聚合抑制劑具有抑制非預期之聚合反應之進行，改善媒體之全息記錄前之保存穩定性之效果，上述非預期之聚合反應例如於進行全息記錄之前之記錄層中，聚合起始劑或聚合性單體藉由保存環境中之少許光或熱量而產生自由基，由此引發聚合性單體之聚合反應等。

**【0062】** 關於聚合抑制劑之種類，可抑制上述聚合性單體之聚合反應即可，並無特別限制。具體而言，例如可例舉：磷酸鈉、次磷酸鈉等次磷酸鹽類；巯基乙酸、巯基丙酸、2-丙硫醇、2-巯基乙醇、苯硫酚等硫醇類；乙醛、丙醛等醛類；丙酮、甲基乙基酮等酮類；三氯乙烯、全氯乙烯等鹵代烴類；萜品油烯、 $\alpha$ -萜品烯、 $\beta$ -萜品烯、 $\gamma$ -萜品烯等萜烯類；1,4-環己二烯、1,4-環庚二烯、1,4-環辛二烯、1,4-庚二烯、1,4-己二烯、2-甲基-1,4-戊二烯、3,6-壬二烯-1-醇、9,12-十八碳二烯醇等非共軛二烯類；次亞麻油酸、 $\gamma$ -次亞麻油酸、次亞麻油酸甲酯、次亞麻油酸乙酯、次亞麻油酸異丙酯、次亞麻油酸酐等次亞麻油酸類；亞麻油酸、亞麻油酸甲酯、亞麻油酸乙酯、亞麻油酸異丙酯、亞麻油酸酐等亞麻油酸類；二十碳五烯酸、二十碳五烯酸乙酯等二十碳五烯酸類；二十二碳六烯酸、二十二碳六烯酸乙酯等二十二碳六烯酸類；2,6-二-第三丁基對甲酚、對甲氧基苯酚、二苯基對苯醌、苯醌、對苯二酚、鄰苯三酚、間苯二酚、菲醌、2,5-甲基苯醌、苄基胺基苯酚、對二羥苯、2,4,6-三甲基苯酚、丁基羥基甲苯等苯酚衍生物；鄰二硝基苯、對二硝基苯、間二硝基苯等硝基苯衍生物；N-苯基-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、銅鐵靈、啡噻咩、鞣酸、對亞硝胺、四氯醌、苯胺、受阻苯胺、氯化鐵(III)、氯化銅(II)、三乙胺、受阻胺、包含

2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基之氮氧自由基、三苯基甲基自由基、及氧等。

該等成分可單獨使用任意一種先前公知之材料，亦可以任意之組合及比率併用兩種以上。

**【0063】** <<關於自由基捕捉劑>>

於全息記錄中，為了將干涉光強度圖案以全息記錄媒體中之聚合物分佈之形式高精度地固定，可添加自由基捕捉劑。自由基捕捉劑較佳為具有捕捉自由基之官能基、與藉由共價鍵固定於基質樹脂之反應基這兩者。作為捕捉自由基之官能基，可例舉：穩定硝鹼基自由基。

**【0064】** 作為藉由共價鍵固定於基質樹脂之反應基，可例舉：羥基、胺基、異氰酸基、硫醇基。作為此種自由基捕捉劑，可例舉：4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPOL)、或3-羥基-9-氮雜雙環[3.3.1]壬烷N-氧自由基、3-羥基-8-氮雜雙環[3.2.1]辛烷N-氧自由基、5-HO-AZADO:5-羥基-2-氮雜三環[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]癸烷N-氧自由基。

上述各種自由基捕捉劑可單獨使用任意一種，亦可以任意之組合及比率併用兩種以上。

**【0065】** <<關於其他添加劑>>

作為記錄層形成用組合物中所含之其他成分，可例舉：溶劑、塑化劑、分散劑、調平劑、消泡劑、接著促進劑、相容劑、增感劑等。該等成分可單獨使用任意一種先前公知之材料，亦可以任意之組合及比率併用兩種以上。

**【0066】** <<關於各材料之含有率等>>

於不違反本發明之主旨之情況下，本實施方式之記錄層形成用組合

物中之各成分之含有率任意，各成分之比率較佳為以組合物之總質量為基準，處於以下之範圍內。

**【0067】** 基質樹脂合計通常為0.1質量%以上，較佳為10質量%以上，進而較佳為35質量%以上。又，通常為99.9質量%以下，較佳為99質量%以下，更佳為98質量%以下。藉由將基質樹脂之含有率設為上述下限值以上，而容易形成記錄層。

**【0068】** 用於促進基質樹脂形成之觸媒之含有率較佳為考慮上述基質形成成分之鍵形成速度來決定，通常為5質量%以下，較佳為4質量%以下，進而較佳為1質量%以下。又，通常較佳為使用0.005質量%以上。

**【0069】** 聚合性單體之含有率通常為0.1質量%以上，較佳為1質量%以上，更佳為2質量%以上。又，通常80質量%以下，較佳為50質量%以下，更佳為30質量%以下。藉由聚合性單體之含有率為上述下限值以上，可獲得充分之繞射效率。藉由聚合性單體之含有率為上述上限值以下，而保持記錄層之相容性。

**【0070】** 光聚合起始劑之含有率通常為0.1質量%以上，較佳為0.3質量%以上，通常為20質量%以下，較佳為18質量%以下，更佳為16質量%以下。藉由光聚合起始劑之含有率為上述下限值以上，可獲得充分之記錄感度。藉由光聚合起始劑之含有率為上述上限值以下，可抑制剛記錄後之著色。

**【0071】** 聚合抑制劑之含有率通常為0.001質量%以上，較佳為0.005質量%以上。又，通常為30質量%以下，較佳為10質量%以下。藉由聚合抑制劑之含有率處於上述範圍內，可抑制因少許光或熱量而產生之自由基所引發之非預期之聚合反應之進行。

【0072】 自由基捕捉劑之含有率以基質形成成分每單位重量之莫耳量計，較佳為0.5  $\mu\text{mol/g}$ 以上，更佳為1  $\mu\text{mol/g}$ 以上，較佳為100  $\mu\text{mol/g}$ 以下，更佳為50  $\mu\text{mol/g}$ 以下。

若自由基捕捉劑之含有率為上述下限以上，則自由基捕捉效率優異，低聚合度之聚合物不會擴散，有無助於信號之成分會變少之趨勢。另一方面，若自由基捕捉劑之含有率為上述上限以下，則聚合物之聚合效率優異。

【0073】 其他成分之總含有率通常為30質量%以下，較佳為15質量%以下，更佳為5質量%以下。

【0074】 <關於記錄層之膜厚>

本發明中之記錄層之厚度較佳為0.1 mm以上、3.0 mm以下，更佳為0.3 mm以上、2 mm以下。若為該範圍，則全息記錄媒體中之多重記錄時，有各全息圖之選擇性變高，可提高多重記錄之程度之趨勢。又，可使記錄光波長下之記錄層之光透過率維持得較高，可於整個記錄層之厚度方向上進行均勻之記錄，有可實現S/N比較高之多重記錄之趨勢。

【0075】 [其他層]

本發明中之媒體具備：記錄層、及視需要進而具備之支持體或其他層。通常，媒體具有支持體，記錄層或其他層積層於該支持體上而構成媒體。其中，於記錄層或其他層具有媒體所需之強度或耐久性之情形時，媒體亦可不具有支持體。作為其他層之例，可例舉：保護層、反射層、抗反射層(抗反射膜)等。

【0076】 <支持體>

支持體具有媒體所需之強度及耐久性即可，其詳情並無特別限制，

可使用任意之支持體。

支持體之形狀亦無限制，通常形成為平板狀或膜狀。

構成支持體之材料亦無限制，可為透明，亦可為不透明。

**【0077】** 作為透明之支持體之材料，可例舉：丙烯酸、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、非晶形聚烯烴、聚苯乙烯、乙酸纖維素等有機材料；玻璃、矽、石英等無機材料。其中，較佳為聚碳酸酯、丙烯酸、聚酯、非晶形聚烯烴、玻璃等，尤其更佳為聚碳酸酯、丙烯酸、非晶形聚烯烴、玻璃。

**【0078】** 作為不透明之支持體之材料，可例舉：鋁等金屬；於上述透明支持體上塗佈金、銀、鋁等金屬、或者氟化鎂、氧化鋯等介電體而成者等。

**【0079】** 支持體之厚度並無特別限制，通常以設為0.05 mm以上1 mm以下之範圍為佳。若支持體之厚度為上述下限值以上，則可獲得媒體之機械強度，可防止基板之翹曲。若支持體之厚度為上述上限值以下，則可保證光之透過量，抑制成本之上升。

**【0080】** 可對支持體之表面實施表面處理。該表面處理通常為了提高支持體與記錄層之接著性。作為表面處理之例，可例舉：對支持體實施電暈放電處理；或者於支持體上預先形成底塗層。此處，作為底塗層之組成物，可例舉：鹵化苯酚、或部分水解之氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚胺基甲酸酯樹脂等。

**【0081】** 進而，表面處理亦可出於除提高接著性以外之目的而進行。作為其例，例如可例舉：形成以金、銀、鋁等金屬作為素材之反射塗層之反射塗佈處理；形成氟化鎂或氧化鋯等介電體層之介電體塗佈處理

等。又，該等層可由單層形成，亦可形成為2層以上。

該等表面處理可出於控制基板之氣體或水分之透過性之目的而設置。例如藉由使夾著記錄層之支持體亦具有抑制氣體或水分之透過性之作用，可更進一步提高媒體之可靠性。

**【0082】** 支持體可僅設置於本發明中之媒體之記錄層之上側及下側中之任一側，亦可設置於兩側。其中，於在記錄層之上下兩側設置支持體之情形時，支持體中之至少一側構成為透明以使活性能量線(激發光、參考光、再生光等)透過。

於在記錄層之單側或兩側具有支持體之媒體之情形時，可記錄透過型或反射型全息圖。於使用在記錄層之單側具有反射特性之支持體之情形時，可記錄反射型全息圖。

**【0083】** 可於支持體設置資料位址用圖案化。於此情形時之圖案化方法並無限制。例如，關於圖案化，可於支持體本身形成凹凸，可於下述反射層形成圖案，亦可藉由組合該等之方法而形成。

**【0084】** <保護層>

保護層係用以防止記錄層之氧或水分所造成之感度降低或保存穩定性之變差等之影響之層。保護層之具體構成並無限制，可任意應用公知者。例如可形成包含水溶性聚合物、有機/無機材料等之層作為保護層。

保護層之形成位置並無特別限制，例如可形成於記錄層表面、或記錄層與支持體之間，又，亦可形成於支持體之外表面側。保護層可形成於支持體與其他層之間。

**【0085】** <反射層>

反射層於使媒體構成為反射型全息媒體時形成。於反射型全息記錄

媒體之情形時，反射層可形成於支持體與記錄層之間，亦可形成於支持體之外側面。通常，反射層較佳為處於支持體與記錄層之間。

作為反射層，可任意應用公知者，例如可使用金屬薄膜等。

**【0086】** <抗反射膜>

於使本發明中之媒體構成為透過型及反射型之任一種全息記錄媒體時，可於物體光及讀出光入射及出射之側、或者於記錄層與支持體之間設置抗反射膜。抗反射膜發揮提高光之利用效率，且抑制重像之產生之作用。

抗反射膜可任意使用公知者。

實施例

**【0087】** 以下，藉由實施例進而更詳細地對本發明進行說明。本發明只要不脫離其主旨即可，並不限定於以下之實施例。

**【0088】** [使用原料]

實施例、比較例中所使用之組合物原料如下所述。

(具有異氰酸基之化合物)

· 多耐德™TSS-100：六亞甲基二異氰酸酯系聚異氰酸酯(NCO17.6%)(旭化成公司製造)

(具有異氰酸酯反應性官能基之化合物)

· PLACCEL PCL-205U：聚己內酯二醇(分子量530，Daicel公司製造)

· PLACCEL PCL-305：聚己內酯三醇(分子量550，Daicel公司製造)  
(聚合性單體)

· HLM101：丙烯酸2,2-雙(4-二苯并噻吩基硫基甲基)-3-(4-二苯并噻

吩基硫基)丙酯

·HLM201：丙烯酸2-[[2,2-雙(4-二苯并噻吩基硫基甲基)-3-(4-二苯并噻吩基硫基)丙氧基]羰基胺基]乙酯

(光聚合起始劑)

·HLI02：1-(9-乙基-6-環己醯基-9H-吡啶-3-基)-1-(O-乙醯基肟)戊二酸甲酯

(硬化觸媒)

·三(2-乙基己酸)鉍之辛酸溶液(有效成分量56質量%)

(自由基捕捉劑)

·4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPOL，東京化成公司製造)

#### 【0089】 [TEMPOL母料之製備]

於多耐德™TSS-100：2.97 g中溶解TEMPOL：0.03 g。其次，於其中溶解三(2-乙基己酸)鉍之辛酸溶液：0.0003 g之後，在減壓下，以45℃進行攪拌，反應2小時。

#### 【0090】 [記錄層用組合物之製備及全息記錄媒體之製作]

<全息記錄用媒體1>

於多耐德™TSS-100：2.8794 g中溶解聚合性單體HLM101：0.7599 g、光聚合起始劑HLI02：0.0304 g、TEMPOL母料：1.0411 g而製成A液。

另外，將PLACCEL PCL-205U：1.795 g與PLACCEL PCL-305：1.795 g混合(PLACCEL PCL-205U：PLACCEL PCL-305 = 50：50(重量比))，使三(2-乙基己酸)鉍之辛酸溶液：0.00023 g溶解於其中而製成B

液。

【0091】 使A液於減壓下脫氣2小時，使B液於減壓下、45°C下脫氣2小時後，將A液2.5537 g與B液1.9463 g攪拌混合。繼而，於厚度0.5 mm之間隔片載置於相對向之2端邊部之載玻片上，流入上述混合液，於其上蓋上載玻片，以夾具固定周圍，於80°C下加熱24小時，製作全息記錄媒體用組合物評價用樣品。該評價用樣品係於作為罩部之載玻片間形成有厚度0.5 mm之記錄層者。

【0092】 <全息記錄用媒體2>

於多耐德™TSS-100：5.8207 g中溶解聚合性單體HLM201：2.0811 g、光聚合起始劑HLI02：0.0749 g、TEMPOL母料：2.8095 g而製成A液。

另外，將PLACCEL PCL-205U：3.949 g與PLACCEL PCL-305：3.949 g混合(PLACCEL PCL-205U：PLACCEL PCL-305 = 50：50(重量比))，使三(2-乙基己酸)鉍之辛酸溶液：0.00025 g溶解於其中而製成B液。

【0093】 使A液於減壓下脫氣2小時，使B液於減壓下、45°C下脫氣2小時後，將A液5.1955 g與B液3.8045 g攪拌混合。

繼而，於厚度0.5 mm之間隔片載置於相對向之2端邊部之載玻片上，流入上述混合液，於其上蓋上載玻片，以夾具固定周圍，於80°C下加熱24小時，製作全息記錄媒體用組合物評價用樣品。該評價用樣品係於作為罩部之載玻片間形成有厚度0.5 mm之記錄層者。

【0094】 [光學元件之製造]

<全息記錄裝置>

圖1係表示用於對媒體之全息記錄之裝置之概要之構成圖。於圖1中，S為全息記錄媒體之樣品，M1、M2均表示反射鏡。PBS表示偏振光分束鏡，LD表示發射波長405 nm之光之記錄光用雷射光源(可獲得波長405 nm附近之光之TOPTICA Photonics製造之單模雷射)，PD1、PD2表示光偵測器。

#### 【0095】 <全息記錄曝光>

藉由PBS將自LD產生之波長405 nm之光分割，將該等視作參考光及物體光，使2束射束以所形成之角成為以下之角度之方式於記錄面上交叉照射。此時，使2束射束所形成之角之二等分線(以下記載為光軸)垂直於全息記錄媒體之記錄層之記錄面，進而，使藉由分割所獲得之2束射束之場向量之振動面垂直於包含交叉之2束射束之平面而進行照射。將上述情形設為 $0^\circ$ ，2束射束之入射方向保持固定不變，改變全息記錄媒體之朝向，以相對於記錄面之光軸之角度於 $-23.5^\circ$ 至 $23.5^\circ$ 之範圍內，每次增加 $0.3^\circ$ 地進行151多重之全息記錄。此時，關於光強度，將每1射束之光強度設為 $10.2 \text{ mW/cm}^2$ ，將每1多重記錄之記錄光之曝光能量密度設為 $20.4 \text{ mJ/cm}^2$ 。又，將記錄曝光溫度設為 $25^\circ\text{C}$ 。此時，記錄媒體之溫度亦為 $25^\circ\text{C}$ 。

(2束射束所形成之角度)

實施例1~8及比較例1~6： $37.3^\circ$

參考例1~10及比較參考例1： $59.3^\circ$

【0096】 [表示記錄曝光時之溫度與後曝光時之溫度之差之效果之實施例及比較例]

<後曝光>

圖2係表示用於後曝光之裝置之概要之構成圖。藉由溫度控制板2調整記錄曝光全息圖之媒體之溫度，藉由LED1，以後曝光量成為 $25 \text{ J/cm}^2$ 之方式進行光照射，製造光學元件。

於實施例1～8中，使用全息記錄媒體1或2，以記錄曝光時溫度與後曝光時溫度之差(記錄曝光時溫度－後曝光時溫度)自 $5^\circ\text{C}$ 升至 $20^\circ\text{C}$ 之方式調整媒體之溫度後進行後曝光。

於比較例1～6中，使用全息記錄媒體1或2，以記錄曝光時溫度與後曝光時溫度之差自 $0^\circ\text{C}$ 降至 $-15^\circ\text{C}$ 之方式調整媒體之溫度後進行後曝光。

#### 【0097】 <非記錄部分之霧度之評價>

藉由NDH700SPII(日本電色製造)評價所得之光學元件之非記錄部分之霧度(參考：空氣)。藉由上述裝置進行三次測定，將其平均值設為霧度之值。

利用裝置之霧度之計算方法如下所述。

$$\text{霧度}[\%] = (\text{擴散光成分} / \text{全光線透過率}) \times 100$$

#### 【0098】 <評價結果>

於表1中示出實施例1～8及比較例1～6之非記錄部分之霧度(%)。

於表1中，將「全息記錄媒體」記載為「媒體」。

#### 【0099】 [表1]

<表1>

	媒體之種類	記錄曝光時溫度－後曝光時溫度 ( $^\circ\text{C}$ )※	霧度 (%)
實施例1	媒體1	20 ( $5^\circ\text{C}$ )	0.027
實施例2	媒體1	15 ( $10^\circ\text{C}$ )	0.020
實施例3	媒體1	10 ( $15^\circ\text{C}$ )	0.043
實施例4	媒體1	10 ( $15^\circ\text{C}$ )	0.040
實施例5	媒體1	5 ( $20^\circ\text{C}$ )	0.066
實施例6	媒體2	15 ( $10^\circ\text{C}$ )	0.033
實施例7	媒體2	10 ( $15^\circ\text{C}$ )	0.040

實施例8	媒體2	5 (20°C)	0.062
比較例1	媒體1	0 (25°C)	0.090
比較例2	媒體1	-5 (30°C)	0.112
比較例3	媒體1	-10 (35°C)	0.110
比較例4	媒體1	-15 (40°C)	0.120
比較例5	媒體2	0 (25°C)	0.087
比較例6	媒體2	-5 (30°C)	0.107

※括號內為後曝光時之溫度

【0100】 根據實施例1~8及比較例1~6可知，於記錄曝光溫度－後曝光溫度為正值之情形時，即，於後曝光時之溫度低於記錄曝光時之溫度之情形時，在全息記錄用媒體1及2中之任一情況下，所獲得之光學元件之非記錄部分之霧度均顯著低於記錄曝光溫度－後曝光溫度為0°C以下之情況。

【0101】 [表示記錄曝光時之光強度與後曝光時之光強度之比之效果之參考例及比較參考例]

<後曝光>

圖3係表示用於後曝光之裝置之概要之構成圖。L1、L2、L3、L4均表示THORLAB公司製造之405 nm之LED，F為送風機。以光強度成為任意之值之方式調整LED，改變曝光時間，以後曝光量成為38 J/cm<sup>2</sup>之方式進行光照射，製造光學元件。

於參考例1~10中，使用全息記錄媒體1，以光強度成為10~320 mW/cm<sup>2</sup>(光強度比0.49~15.70)之方式進行調整而進行後曝光。於光強度為100~320 mW/cm<sup>2</sup>之情形時，一面進行利用送風機F進行自樣品表面之散熱，一面進行後曝光。

關於比較參考例1，使用全息記錄媒體1，以光強度成為5 mW/cm<sup>2</sup>之方式進行調整而進行後曝光。

於以下之表2中，將後曝光時之光強度與記錄曝光時之光強度之比記

載為「光強度比(後曝光/記錄曝光)」。

**【0102】** <非記錄部分之霧度之評價>

藉由NDH700SPII(日本電色製造)評價所得之光學元件之非記錄部分之霧度(參考：空氣)。藉由上述裝置進行三次測定，將其平均值設為霧度之值。

利用裝置之霧度之計算方法如下所述。

$$\text{霧度}[\%] = (\text{擴散光成分} / \text{全光線透過率}) \times 100$$

**【0103】** <評價結果>

於表2中示出參考例1~10及比較參考例1之非記錄部分之霧度(%)。

**【0104】** [表2]

<表2>

	光強度比 (後曝光/記錄曝光)	有無散熱 風扇	記錄曝光時溫度－後曝光時溫度 (°C)※	霧度 (%)
參考例1	0.49	無	-0.5 (25.5°C)	0.113
參考例2	0.98	無	-1 (26°C)	0.100
參考例3	2.00	無	-1.5 (26.5°C)	0.097
參考例4	3.90	無	-2.5 (27.5°C)	0.093
參考例5	4.90	無	-3.5 (28.5°C)	0.090
參考例6	8.80	無	-5 (30°C)	0.090
參考例7	15.70	無	-11 (36°C)	0.087
參考例8	4.90	有	-1 (26°C)	0.080
參考例9	7.40	有	-2.5 (27.5°C)	0.073
參考例10	15.70	有	-5.5 (30.5°C)	0.077
比較參考例1	0.25	無	0 (25.0°C)	0.120

※括號內為後曝光時之溫度

**【0105】** 根據參考例1~10及比較參考例1可知，藉由將後曝光之光強度與記錄曝光之光強度之比設為0.3以上，所獲得之光學元件之非記錄部分之霧度降低。又，可知，藉由利用散熱風扇抑制溫度之上升，抑制相對於記錄曝光時之溫度之後曝光時之溫度上升，霧度進一步顯著地降低。

**【0106】** 使用特定之態樣詳細地對本發明進行了說明，但業者應當

明確，可於不脫離本發明之意圖及範圍之情況下實施各種變更。

本申請案係基於2021年10月28日申請之日本專利申請2021-176018及2021年12月29日申請之日本專利申請2021-215449，其整體以引用之形式引用至本申請中。

[產業上之可利用性]

**【0107】** 本發明之光學元件之製造方法尤其適宜用作於AR眼鏡導光板等所使用之記錄了全息圖之光學元件中降低非記錄部之霧度之方法。

**【符號說明】**

**【0108】**

圖1

LD:記錄光用半導體雷射光源

M1:反射鏡

M2:反射鏡

PBS:偏振光分束鏡

PD1:光偵測器

PD2:光偵測器

S:全息記錄用媒體

圖2

1:LED單元

2:溫度控制板

S:記錄曝光全息圖之媒體

圖3

F:送風機

L1:LED單元

L2:LED單元

L3:LED單元

L4:LED單元

S:記錄曝光全息圖之媒體

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種光學元件之製造方法，其係對具有包含聚合性化合物及光聚合起始劑之記錄層之媒體進行記錄曝光，進而於媒體之溫度低於上述記錄曝光時之狀態下進行後曝光。

### 【請求項2】

如請求項1之光學元件之製造方法，其中上述記錄曝光時之媒體之溫度與上述後曝光時之媒體之溫度之差為 $5^{\circ}\text{C}$ 以上。

### 【請求項3】

如請求項1或2之光學元件之製造方法，其中上述後曝光時之媒體之溫度為 $5^{\circ}\text{C}$ 以上。

### 【請求項4】

如請求項1至3中任一項之光學元件之製造方法，其中上述記錄曝光時之媒體之溫度為 $10^{\circ}\text{C}$ 以上 $40^{\circ}\text{C}$ 以下。

### 【請求項5】

如請求項1至4中任一項之光學元件之製造方法，其以上述記錄曝光時之0.3倍以上之光強度進行上述後曝光。

### 【請求項6】

如請求項1至5中任一項之光學元件之製造方法，其中上述後曝光時之後曝光之光源為非同調光。

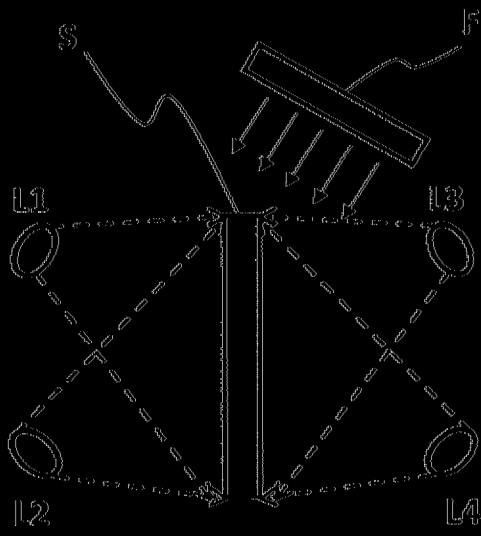
### 【請求項7】

如請求項1至6中任一項之光學元件之製造方法，其自上述媒體之雙面進行後曝光。

**【請求項8】**

如請求項1至7中任一項之光學元件之製造方法，其中上述記錄曝光為全息記錄曝光。





(F3)