

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 7 월 30 일 (30.07.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2020/153638 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 2/50 (2006.01) *C08K 5/02* (2006.01)
C08F 263/04 (2006.01) *C08K 5/521* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *G11B 7/08* (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01) *G11B 7/2533* (2013.01)

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).

공개:

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/000496

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일: 2020 년 1 월 10 일 (10.01.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0009986 2019 년 1 월 25 일 (25.01.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 장석훈 (**JANG, Seokhoon**): 34122 대전시 유성
구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김현
(**KIM, Heon**): 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학
기술연구원, Daejeon (KR). 권세현 (**KWON, Se Hyun**):
34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원,
Daejeon (KR). 장영래 (**CHANG, Yeongrae**): 34122 대
전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon
(KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW
FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): 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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (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,

(54) Title: PHOTOPOLYMER COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 포토폴리머 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to: a photopolymer composition for forming a hologram, comprising a polymer matrix having a glass transition temperature of 80 °C or lower or a precursor thereof, a photoreactive monomer, a low-refractive-index fluorine-based compound and a photoinitiator; a hologram recording medium manufactured from the photopolymer composition; an optical device comprising the hologram recording medium; and a hologram recording method using the hologram recording medium.

(57) 요약서: 본 발명은, 80 °C이하의 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체; 광반응성 단량체; 저굴절율을 불소계 화합물; 및 광개시제; 를 포함하는 홀로그램 형성용 포토폴리머 조성물과 상기 포토폴리머 조성물로부터 제조된 홀로그램 기록 매체와, 상기 홀로그램 기록 매체를 포함한 광학 소자와 상기 홀로그램 기록 매체를 이용한 홀로그래픽 기록 방법에 관한 것이다.



WO 2020/153638 A1

명세서

발명의 명칭: 포토폴리머 조성물

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2019년 01월 25일자 한국특허출원 제 10-2019-0009986호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 포토폴리머 조성물, 홀로그램 기록 매체, 광학 소자 및 홀로그래픽 기록 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [4] 홀로그램(hologram) 기록 미디어는 노광 과정을 통하여 상기 미디어 내 홀로그래픽 기록층 내 굴절률을 변화시킴으로써 정보를 기록하고 이와 같이 기록된 미디어 내 굴절률의 변화를 판독하여 정보를 재생한다.
- [5] 포토폴리머(감광성 수지, photopolymer)를 이용하는 경우 저분자 단량체의 광중합에 의하여 광 간섭 패턴을 홀로그램으로 용이하게 저장할 수 있기 때문에, 광학 렌즈, 거울, 편향 거울, 필터, 확산 스크린, 회절 부재, 도광체, 도파관, 영사 스크린 및/또는 마스크의 기능을 갖는 홀로그래픽 광학 소자, 광메모리 시스템의 매질과 광확산판, 광과장 분할기, 반사형, 투과형 컬러필터 등 다양한 분야에 사용될 수 있다.
- [6] 통상적으로 홀로그램 제조용 포토폴리머 조성물은 고분자 바인더, 단량체 및 광개시제를 포함하며, 이러한 조성물로부터 제조된 감광성 필름에 대하여 레이저 간섭광을 조사하여 국부적인 단량체의 광중합을 유도한다.
- [7] 이러한 광중합 과정에서 단량체가 상대적으로 많이 존재하는 부분에서는 굴절률이 높아지고, 고분자 바인더가 상대적으로 많이 존재하는 부분에서는 굴절률이 상대적으로 낮아져서 굴절률 변조가 생기게 되며, 이러한 굴절률 변조에 의해서 회절 격자가 생성된다. 굴절률 변조값 n 은 포토폴리머층의 두께와 회절효율(DE)에 영향을 받으며, 각도 선택성은 두께가 얇을수록 넓어지게 된다.
- [8] 최근에서는 높은 회절효율과 안정적으로 홀로그램을 유지할 수 있는 재료의 개발에 대한 요구와 함께, 얇은 두께를 가지면서도 굴절률 변조값이 큰 포토폴리머층의 제조를 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은, 얇은 두께를 가지면서도 보다 높은 굴절률 변조값 및 회절 효율을 구현하고, 상대적으로 빠른 반응 속도를 가져서 기록 시간을 단축할 수 있으며, 기록광에 대하여 높은 감도를 구현하고 기록 효율을 향상할 수 있는 홀로그램

형성용 포토폴리머 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[10] 또한, 본 발명은, 얇은 두께를 가지면서도 보다 높은 굴절을 변조값 및 회절 효율을 구현하고, 상대적으로 빠른 반응 속도를 가져서 기록 시간을 단축할 수 있으며, 기록광에 대하여 높은 감도를 구현하고 기록 효율을 향상할 수 있는 홀로그램 기록 매체를 제공하기 위한 것이다.

[11] 또한, 본 발명은 홀로그램 기록 매체를 포함한 광학 소자를 제공하기 위한 것이다.

[12] 또한, 본 발명은 가간섭성의 레이저에 의해 상기 홀로그램 기록 매체에 포함된 광반응성 단량체를 선택적으로 중합시키는 단계를 포함하는, 홀로그래픽 기록 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

[13] 본 명세서에서는, 80°C이하의 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체; 광반응성 단량체; 저굴절을 불소계 화합물; 및 광개시제;를 포함하는, 홀로그램 형성용 포토폴리머 조성물이 제공된다.

[14] 또한, 본 명세서에서는, 상기 포토폴리머 조성물로부터 제조된 홀로그램 기록 매체가 제공된다.

[15] 또한, 본 명세서에서는, 상기 홀로그램 기록 매체를 포함한 광학 소자가 제공된다.

[16] 또한, 본 명세서에서는, 가간섭성 광원에 의해 상기 포토폴리머 조성물에 포함된 광반응성 단량체를 선택적으로 중합시키는 단계를 포함하는, 홀로그래픽 기록 방법이 제공된다.

[17] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 포토폴리머 조성물, 홀로그램 기록 매체, 광학 소자, 및 홀로그래픽 기록 방법에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[18]

[19] 본 명세서에서, (메트)아크릴레이트는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미한다.

[20] 본 명세서에서, (공)중합체는 단독중합체 또는 공중합체(랜덤공중합체, 블록공중합체, 그래프트 공중합체를 포함)를 의미한다.

[21] 또한, 본 명세서에서, 홀로그램(hologram)은 노광 과정을 통하여 전체 가시 범위 및 근자외선 범위(300-800 nm)에서 광학적 정보가 기록된 기록 미디어를 의미하며, 예를 들어 인-라인 (가버(Gabor)) 홀로그램, 이축(off-axis) 홀로그램, 완전-천공(full-aperture) 이진 홀로그램, 백색광 투과 홀로그램 ("무지개 홀로그램"), 테니슈크(Denisjuk) 홀로그램, 이축 반사 홀로그램, 엣지-리터러처(edge-literature) 홀로그램 또는 홀로그래피 스테레오그램(stereogram) 등의 시각적 홀로그램(visual hologram)을 모두 포함한다.

[22] 본 명세서에 있어서, 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히

한정되지 않으나 1 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로헥틸메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

- [23] 본 명세서에 있어서, 알킬렌기는 알케인(alkane)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 예를 들어, 직쇄형, 분지형 또는 고리형으로서, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등이 될 수 있다.
- [24]
- [25] 발명의 일 구현예에 따르면, 80°C이하의 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체; 광반응성 단량체; 저굴절을 불소계 화합물; 및 광개시제;를 포함하는, 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물이 제공될 수 있다.
- [26] 본 발명자들은 상술한 성분을 포함한 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물을 이용하면, 얇은 두께를 가지면서도 보다 높은 굴절을 변조값 및 회절 효율을 구현하고, 상대적으로 빠른 반응 속도를 가져서 기록 시간을 단축할 수 있으며, 기록광에 대하여 높은 감도를 구현하고 기록 효율을 향상할 수 있는 홀로그래프를 형성할 수 있다는 점을 실험을 통해서 확인하고 발명을 완성하였다.
- [27] 상기 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물은 상술한 80°C이하의 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체 및 저굴절을 불소계 화합물을 함께 사용하여, 굴절을 변조값 및 회절 효율을 보다 용이하게 향상시킬 수 있으며, 홀로그래픽 매체 적용시 상대적으로 빠른 반응 속도를 가져서 기록 시간을 단축할 수 있다.
- [28] 상기 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체는 상기 홀로그래프 기록 매체 및 이로부터 제조된 최종 제품의 지지체 역할을 할 수 있으며, 상기 광반응성 단량체는 기록 단량체로서의 역할을 할 수 있으며, 이들의 사용에 따라 홀로그래픽 기록시 상기 고분자 매트릭스 상에서 상기 광반응성 단량체를 선택적으로 중합되어, 굴절률이 상이한 부분으로 인한 굴절률 변조가 나타날 수 있다.
- [29] 상기 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체는 80°C이하, 또는 60°C이하, 또는 10°C 내지 80°C, 또는 20°C 내지 60°C, 또는 25°C 내지 45°C의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 상기 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체가 상술한 유리 전이 온도를

가짐에 따라서, 상온에서 열적 안정성을 가지면서도 기록시에는 포토폴리머 조성물 내 성분들의 유동성이 충분히 확보될 수 있도록 한다.

[30] 상기 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체로는 홀로그램 기록 매체를 제공하는 포토폴리머 조성물에서 통상적으로 사용 가능한 화합물이며 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

[31] 예를 들어, 상기 80°C이하의 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체는 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐부티레이트, 폴리비닐포르말, 폴리비닐카르바졸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴로니트릴, 폴리아크릴로니트릴, 폴리-1,2-디클로로에틸렌, 에틸렌-초산비닐 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 신디오탁택형 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리- α -비닐나프탈레이트, 폴리카보네이트, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스트리아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 폴리스티렌, 폴리- α -메틸스티렌, 폴리-o-메틸스티렌, 폴리-p-메틸스티렌, 폴리-p-페닐스티렌, 폴리-p-클로로스티렌, 폴리-2,5-디클로로스티렌, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 수소화스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체, (메트)아크릴산 환상 지방족 에스테르와 메틸(메트)아크릴레이트와의 공중합체, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리불화비닐리텐으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 포함할 수 있다.

[32] 보다 구체적으로, 상기 80°C이하의 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체는 20°C 내지 60°C, 또는 25°C 내지 45°C의 유리 전이 온도를 갖고 5만 내지 60만의 중량평균분자량을 갖는 폴리비닐아세테이트를 포함할 수 있다.

[33] 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(단위: g/mol)을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30 °C의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.

[34] 유리전이온도는 DMA(Dynamic mechanical analyzer) 또는 Differential Scanning Calorimetry(DSC) 등을 이용하여 측정할 수 있다. 유리 전이 온도의 측정 방법의 구체적인 예로, DSC(differential scanning calorimetry) 측정장비를 이용하여 승온속도 10°C/min의 셋팅 조건으로 -50 °C ~ 100°C 영역에서 고분자 매트릭스 또는 전구체의 온도에 따른 열량 변화를 측정하는 방법을 들 수 있다.

[35]

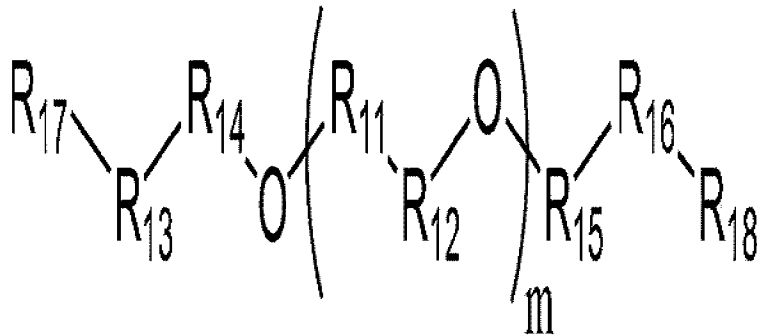
[36] 상기 저굴절을 불소계 화합물은 반응성이 거의 없는 안정성을 가지며 저굴절특성을 가지므로, 상기 포토폴리머 조성물 내에 첨가시 고분자 매트릭스의 굴절률을 보다 낮출 수 있어, 모노머와의 굴절률 변조를 극대화시킬

수 있으며, 최종 제조되는 홀로그램 기록 매체의 회절 효율을 보다 높일 수 있다.

- [37] 상기 저굴절을 불소계 화합물은 굴절률이 1.45미만, 또는 1.3 이상 1.45미만일 수 있다. 상기 저굴절을 불소계 화합물은 광반응성 단량체 보다 낮은 굴절률을 통해, 고분자 매트릭스의 굴절률을 보다 낮출 수 있어, 모노머와의 굴절률 변조를 극대화시킬 수 있다.
- [38] 상기 저굴절을 불소계 화합물의 예로는 에테르기, 에스테르기 및 아마이드기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기 및 2이상의 다이플루오로메틸렌기를 포함하는 저굴절을 불소계 화합물을 들 수 있다.
- [39] 상기 저굴절을 불소계 화합물은 1.45미만의 굴절률을 가지며, 에테르기, 에스테르기 및 아마이드기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기 및 2이상의 다이플루오로메틸렌기를 포함하는 화합물일 수 있다.
- [40] 구체적으로, 상기 저굴절을 불소계 화합물은 상기 저굴절을 불소계 화합물은 2개의 다이플루오로메틸렌기간의 직접결합 또는 에테르 결합을 포함한 중심 작용기의 양말단에 에테르기를 포함한 작용기가 결합한 구조를 가질 수 있다.
- [41] 상기 저굴절을 불소계 화합물의 구체적인 예로는 2개의 다이플루오로메틸렌기간의 직접결합 또는 에테르 결합을 포함한 중심 작용기의 양말단에 에테르기를 포함한 작용기가 결합한 하기 화학식1의 화합물을 들 수 있다.

[42] [화학식 1]

[43]



- [44] 상기 화학식 1에서, R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 다이플루오로메틸렌기이며, R_{13} 및 R_{16} 은 각각 독립적으로 메틸렌기이고, R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로 다이플루오로메틸렌기이며, R_{17} 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 폴리알킬렌 옥사이드기이고, m 은 1이상, 또는 1 내지 10, 또는 1 내지 3의 정수이다.
- [45] 바람직하게는 상기 화학식 1에서, R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 다이플루오로메틸렌기이며, R_{13} 및 R_{16} 은 각각 독립적으로 메틸렌기이고, R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로 다이플루오로메틸렌기이며, R_{17} 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 2-메톡시에톡시메톡시기이고, m 은 2의 정수이다.
- [46] 구체적으로, 상기 저굴절을 불소계 화합물의 함량은 광반응성 단량체 100 중량부에 대하여, 10 중량부 내지 250 중량부, 20 중량부 내지 150 중량부, 또는

40 중량부 내지 100 중량부일 수 있다.

- [47] 상기 광반응성 단량체 대비 저굴절을 불소계 화합물의 함량이 과소하면, 저굴절 성분의 부족으로 인해 기록 후의 굴절을 변조값이 낮아질 수 있다. 상기 광반응성 단량체 대비 저굴절을 불소계 화합물의 함량이 과대하면 기타 성분들과의 상용성 문제로 헤이즈가 발생하거나 일부 불소계 화합물이 코팅층의 표면으로 용출되는 문제가 발생 할 수 있다.
- [48] 상기 저굴절을 불소계 화합물은 중량평균분자량(GPC측정)이 300 이상, 또는 300 내지 1,000일 수 있다. 중량평균분자량 측정의 구체적인 방법은 상술한 바와 같다.
- [49]
- [50] 한편, 상기 광반응성 단량체는 다관능 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 단관능 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함할 수 있다.
- [51] 상술한 바와 같이, 상기 포토폴리머 조성물의 광중합 과정에서 단량체가 중합되어 폴리머가 상대적으로 많이 존재하는 부분에서는 굴절율이 높아지고, 고분자 바인더가 상대적으로 많이 존재하는 부분에서는 굴절율이 상대적으로 낮아져서 굴절을 변조가 생기게 되며, 이러한 굴절을 변조에 의해서 회절 격자가 생성된다.
- [52] 구체적으로, 상기 광반응성 단량체의 일 예로는 (메트)아크릴레이트계 α,β -불포화 카르복실산 유도체, 예컨대 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로니트릴 또는 (메트)아크릴산 등이나, 또는 비닐기(vinyl) 또는 씨올기(thiol)를 포함한 화합물을 들 수 있다.
- [53] 상기 광반응성 단량체의 일 예로 굴절율이 1.5 이상, 또는 1.53이상, 또는 1.5 내지 1.7인 다관능 (메트)아크릴레이트 단량체를 들 수 있으며, 이러한 굴절율이 1.5 이상, 또는 1.53이상, 또는 1.5 내지 1.7인 다관능 (메트)아크릴레이트 단량체는 Halogen 원자(bromine, iodine 등), 황(S), 인(P), 또는 방향족 고리(aromatic ring)을 포함할 수 있다.
- [54] 상기 굴절율이 1.5 이상인 다관능 (메트)아크릴레이트 단량체의 보다 구체적인 예로는 bisphenol A modified diacrylate계열, fluorene acrylate 계열(HR6022 등 - Miwon社), bisphenol fluorene epoxy acrylate계열 (HR6100, HR6060, HR6042 등 - Miwon社), Halogenated epoxy acrylate계열 (HR1139, HR3362 등 - Miwon社) 등을 들 수 있다.
- [55] 상기 광반응성 단량체의 다른 일 예로 단관능 (메트)아크릴레이트 단량체를 들 수 있다. 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 단량체는 분자 내부에 에테르 결합 및 플루오렌 작용기를 포함할 수 있으며, 이러한 단관능 (메트)아크릴레이트 단량체의 구체적인 예로는 페녹시 벤질 (메트)아크릴레이트, o-페닐페놀 에틸렌 옥사이드 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 2-(페닐사이오)에틸 (메트)아크릴레이트, 또는 바이페닐메틸 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [56] 한편, 상기 광반응성 단량체로는 50 g/mol 내지 1000 g/mol, 또는 200 g/mol 내지

600 g/mol의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 상기 중량평균분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다.

[57]

[58] 한편, 상기 구현예의 홀로그램 기록 매체는 광개시제를 포함할 수 있다. 상기 광개시제는 빛 또는 화학방사선에 의해 활성화되는 화합물이며, 상기 광반응성 단량체 등 광반응성 작용기를 함유한 화합물의 중합을 개시한다.

[59] 상기 광개시제로는 통상적으로 알려진 광개시제를 큰 제한 없이 사용할 수 있으나, 이의 구체적인 예로는 광 라디칼 중합 개시제, 광양이온 중합 개시제, 또는 광음이온 중합 개시제를 들 수 있다.

[60] 상기 광 라디칼 중합 개시제의 구체적인 예로는, 이미다졸 유도체, 비스이미다졸 유도체, N-아릴 글리신 유도체, 유기 아지드 화합물, 티타노센, 알루미늄에이트 착물, 유기 과산화물, N-알콕시 피리디늄 염, 티옥산톤 유도체, 아민 유도체 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 광 라디칼 중합 개시제로는 1,3-di(t-butyl)dioxycarbonyl)benzophenone, 3,3',4,4"-tetrakis(t-butyl)dioxycarbonyl)benzophenone, 3-phenyl-5-isoxazolone, 2-mercapto benzimidazole, bis(2,4,5-triphenyl)imidazole, 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethane-1-one (제품명: Irgacure 651 / 제조사: BASF), 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone (제품명: Irgacure 184 / 제조사: BASF), 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1 (제품명: Irgacure 369 / 제조사: BASF), 및 bis(η5-2,4-cyclopentadiene-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrole-1-yl)-phenyl)titanium (제품명: Irgacure 784 제조사: BASF), Ebecryl P-115(제조사: SK entis) 등을 들 수 있다.

[61] 상기 광양이온 중합 개시제로는, 디아조늄염(diazonium salt), 설포늄염(sulfonium salt), 또는 요오드늄(iodonium salt)을 들 수 있고, 예를 들면 술포산 에스테르, 이미드 술포 네이트, 디알킬-4-히드록시 설포늄 염, 아릴 술포산-p-니트로 벤질 에스테르, 실라놀-알루미늄 착물, (η6-벤젠) (η5-시클로펜타디에닐)철 (II) 등을 들 수 있다. 또한, 벤조인 토실레이트, 2,5-디니트로 벤질 토실레이트, N-토실프탈산 이미드 등도 들 수 있다. 상기 광양이온 중합 개시제의 보다 구체적인 예로는, Cyacure UVI-6970, Cyacure UVI-6974 및 Cyacure UVI-6990 (제조사: Dow Chemical Co. in USA)이나 Irgacure 264 및 Irgacure 250 (제조사: BASF) 또는 CIT-1682 (제조사: Nippon Soda) 등의 시판 제품을 들 수 있다.

[62] 상기 광음이온 중합 개시제로는, 보레이트염(Borate salt)을 들 수 있고, 예를 들면 부티릴 클로린 부틸트리페닐보레이트(BUTYRYL CHOLINE BUTYLTRIPHENYLBORATE) 등을 들 수 있다. 상기 광음이온 중합 개시제의 보다 구체적인 예로는, Borate V(제조사: Spectra group) 등의 시판 제품을 들 수 있다.

- [63] 또한, 상기 구현예의 포토폴리머 조성물은 일분자 (유형 I) 또는 이분자 (유형 II) 개시제를 사용할 수도 있다. 상기 자유 라디칼 광중합을 위한 (유형 I) 시스템은 예를 들면 3차 아민과 조합된 방향족 케톤 화합물, 예컨대 벤조페논, 알킬벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 (미힐러(Michler's) 케톤), 안트론 및 할로겐화 벤조페논 또는 상기 유형의 혼합물이다. 상기 이분자 (유형 II) 개시제로는 벤조인 및 그의 유도체, 벤질 케탈, 아실포스파인 옥시드, 예컨대 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스파인 옥시드, 비스아실로포스파인 옥시드, 페닐글리옥실 에스테르, 캄포퀴논, 알파-아미노알킬페논, 알파-,알파-디알콕시아세토페논, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온 2-(O-벤조일옥심) 및 알파-히드록시알킬페논 등을 들 수 있다.
- [64]
- [65] 상기 구현예의 포토폴리머 조성물은 상기 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체 1 중량% 내지 80중량%; 상기 광반응성 단량체 1 중량% 내지 80중량%; 상기 저굴절을 불소계 화합물 0.0001 내지 10중량%; 및 광개시제 0.1 중량% 내지 20중량%;를 포함할 수 있다. 후술하는 바와 같이, 상기 포토폴리머 조성물이 유기 용매를 더 포함하는 경우, 상술한 성분들의 함량은 이들 성분의 총합(유기 용매를 제외한 성분의 총합)을 기준으로 한다.
- [66]
- [67] 상기 포토폴리머 조성물은 포스페이트계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [68] 상기 포스페이트계 화합물은 가소제의 역할을 수행하여, 상기 고분자 매트릭스의 유리전이온도를 낮추어 광반응성 단량체와 저굴절 성분들의 유동성(mobility)을 높이고, 포토폴리머 조성물의 성형성 향상에도 기여할 수 있다.
- [69] 상기 포스페이트계 화합물의 구체적인 예로는 트리페닐포스페이트, 트리카레실포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 디페닐비페닐포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리부틸포스페이트 등을 들 수 있다.
- [70] 상기 포스페이트계 화합물은 상술한 불소계 화합물과 함께 1:5 내지 5:1의 중량비율로 첨가될 수 있다. 상기 포스페이트계 화합물은 굴절률이 1.5미만이며, 분자량이 700이하일 수 있다.
- [71] 상기 포토폴리머 조성물은 기타의 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 첨가제의 예로는 소포제를 들 수 있다. 상기 소포제로는 실리콘계 첨가제를 사용할 수 있으며, 이의 예로 Tego Rad 2500, BYK-3500 등을 들 수 있다.
- [72]
- [73] 한편, 상기 구현예의 포토폴리머 조성물은 광반응성 염료를 더 포함할 수 있다.
- [74] 상기 광감응 염료는 상기 광개시제를 증감시키는 증감 색소의 역할을 하는데, 보다 구체적으로 상기 광감응 염료는 광중합체 조성물에 조사된 빛에 의하여 자극되어 모노머 및 가교 모노머의 중합을 개시하는 개시제의 역할도 함께 할 수

있다.

- [75] 상기 광감응 염료의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 통상적으로 알려진 다양한 화합물을 사용할 수 있다. 상기 광감응 염료의 구체적인 예로는, 세라미도닌의 술포늄 유도체(sulfonium derivative), 뉴 메틸렌 블루(new methylene blue), 티오에리트로신 트리에틸암모늄(thioerythrosine triethylammonium), 6-아세틸아미노-2-메틸세라미도닌(6-acetylamino-2-methylceramidonin), 에오신(eosin), 에리트로신(erythrosine), 로즈 벵갈(rose bengal), 티오닌(thionine), 베이직 옐로우(baseic yellow), 피나시놀 클로라이드(Pinacyanol chloride), 로다민 6G(rhodamine 6G), 갈로시아닌(gall°Cyanine), 에틸 바이올렛(ethyl violet), 빅토리아 블루 R(Victoria blue R), 셀레스틴 블루(Celestine blue), 퀴날딘 레드(QuinaldineRed), 크리스탈 바이올렛(crystal violet), 브릴리언트 그린(Brilliant Green), 아스트라존 오렌지 G(Astrazon orange G), 다로우 레드(darrow red), 피로닌 Y(pyronin Y), 베이직 레드 29(basic red 29), 피릴륨I(pyrylium iodide), 사프라닌 O(Safranin O), 시아닌, 메틸렌 블루, 아주레 A(Azure A), 또는 이들의 2이상의 조합을 들 수 있다.

[76]

- [77] 한편, 상기 포토폴리머 조성물은 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 유기 용매의 비제한적인 예를 들면 케톤류, 알코올류, 아세테이트류 및 에테르류, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

- [78] 이러한 유기 용매의 구체적인 예로는, 메틸에틸케논, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤 또는 이소부틸케톤 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, 또는 t-부탄올 등의 알코올류; 에틸아세테이트, i-프로필아세테이트, 또는 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 아세테이트류; 테트라하이드로퓨란 또는 프로필렌글라이콜 모노메틸에테르 등의 에테르류; 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

- [79] 상기 유기 용매는 상기 홀로그램 기록 매체를 제조하기 위한 포토폴리머 조성물에 포함되는 각 성분들을 혼합하는 시기에 첨가되거나 각 성분들이 유기 용매에 분산 또는 혼합된 상태로 첨가되면서 상기 포토폴리머 조성물에 포함될 수 있다. 상기 포토폴리머 조성물 중 유기 용매의 함량이 너무 작으면, 상기 포토폴리머 조성물의 흐름성이 저하되어 최종 제조되는 필름에 줄무늬가 생기는 등 불량이 발생할 수 있다. 또한, 상기 유기 용매의 과량 첨가시 고형분 함량이 낮아져, 코팅 및 성막이 충분히 되지 않아서 필름의 물성이나 표면 특성이 저하될 수 있고, 건조 및 경화 과정에서 불량이 발생할 수 있다. 이에 따라, 상기 포토폴리머 조성물은 포함되는 성분들의 전체 고형분의 농도가 1중량% 내지 70중량%, 또는 2 중량% 내지 50중량%가 되도록 유기 용매를 포함할 수 있다.

[80]

- [81] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 포토폴리머 조성물로부터 제조된

홀로그램 기록 매체가 제공될 수 있다.

[82] 상기 홀로그램 기록 매체는 $5\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 의 두께에서 50% 이상, 또는 85% 이상, 또는 85 내지 99%의 회절 효율을 구현할 수 있다.

[83] 상기 홀로그램 기록 매체를 제조하기 위한 포토폴리머 조성물은 이에 포함되는 각각의 성분을 균일하게 혼합하고 20°C 이상의 온도에서 건조 및 경화를 한 이후에, 소정의 노광 과정을 거쳐서 전체 가시 범위 및 근자외선 영역(300 nm 내지 800 nm)에서의 광학적 적용을 위한 홀로그램으로 제조될 수 있다.

[84] 상기 포토폴리머 조성물 중 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체를 형성하는 성분을 우선 균질하게 혼합하고, 추후에 기타의 성분을 함께 혼합하여 홀로그램의 형성 과정을 준비할 수 있다.

[85] 상기 포토폴리머 조성물은 이에 포함되는 각각의 성분의 혼합에는 통상적으로 알려진 혼합기, 교반기 또는 믹서 등을 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 상기 혼합 과정에서의 온도는 0°C 내지 100°C , 바람직하게는 10°C 내지 80°C , 특히 바람직하게는 20°C 내지 60°C 일 수 있다.

[86] 한편, 상기 포토폴리머 조성물 중 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체를 형성하는 성분을 우선 균질하고 혼합한 이후, 20°C 이상의 온도에서 경화되는 액체 배합물이 될 수 있다. 상기 경화의 온도는 상기 포토폴리머의 조성에 따라 달라질 수 있으며, 예를 들어 30°C 내지 180°C 의 온도로 가열함으로써 촉진된다.

[87] 상기 경화시에는 상기 포토폴리머가 소정의 기판이나 몰드에 주입되거나 코팅이 된 상태일 수 있다.

[88] 한편, 상기 포토폴리머 조성물로부터 제조된 홀로그램 기록 매체에 시각적 홀로그램의 기록하는 방법은 통상적으로 알려진 방법을 큰 제한 없이 사용할 수 있으며, 후술하는 구현예의 홀로그래픽 기록 방법에서 설명하는 방법을 하나의 예로 채용할 수 있다.

[89]

[90] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 가간섭성의 레이저에 의해 상기 포토폴리머 조성물에 포함된 광반응성 단량체를 선택적으로 중합시키는 단계를 포함하는, 홀로그래픽 기록 방법이 제공될 수 있다.

[91] 상술한 바와 같이, 상기 포토폴리머 조성물을 혼합 및 경화하는 과정을 통해서 시각적 홀로그램이 기록되지 않는 상태의 매체를 제조할 수 있으며, 소정의 노출 과정을 통해서 상기 매체 상에 시각적 홀로그램을 기록할 수 있다.

[92] 상기 포토폴리머 조성물을 혼합 및 경화하는 과정을 통하여 제공되는 매체에, 통상적으로 알려진 조건 하에 공지의 장치 및 방법을 이용하여 시각적 홀로그램을 기록할 수 있다.

[93]

[94] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 홀로그램 기록 매체를 포함한 광학 소자가 제공될 수 있다.

[95] 상기 광학 소자의 구체적인 예로는 광학 렌즈, 거울, 편향 거울, 필터, 확산

스크린, 회절 부재, 도광체, 도파관, 영사 스크린 및/또는 마스크의 기능을 갖는 홀로그래픽 광학 소자, 광메모리 시스템의 매질과 광확산판, 광과장 분할기, 반사형, 투과형 컬러필터 등을 들 수 있다.

[96] 상기 홀로그램 기록 매체를 포함한 광학 소자의 일 예로 홀로그램 디스플레이 장치를 들 수 있다.

[97] 상기 홀로그램 디스플레이 장치는 광원부, 입력부, 광학계 및 표시부를 포함한다. 상기 광원부는 입력부 및 표시부에서 물체의 3차원 영상 정보를 제공, 기록 및 재생하는데 사용되는 레이저빔을 조사하는 부분이다. 또한, 상기 입력부는 표시부에 기록할 물체의 3차원 영상 정보를 미리 입력하는 부분이며, 예를 들어, 전기 구동 액정 SLM(electrically addressed liquid crystal SLM)에 공간별 빛의 세기와 위상과 같은 물체의 3차원 정보를 입력할 수 있고, 이때 입력빔이 사용될 수 있다. 상기 광학계는 미러, 편광기, 빔스플리터, 빔셔터, 렌즈 등으로 구성될 수 있으며, 상기 광학계는 광원부에서 방출되는 레이저빔을 입력부로 보내는 입력빔, 표시부로 보내는 기록빔, 기준빔, 소거빔, 독출빔 등으로 분배할 수 있다.

[98] 상기 표시부는 입력부로부터 물체의 3차원 영상 정보를 전달받아서 광학 구동 SLM(optically addressed SLM)으로 이루어진 홀로그램 플레이트에 기록하고, 물체의 3차원 영상을 재생할 수 있다. 이때, 입력빔과 기준빔의 간섭을 통하여 물체의 3차원 영상 정보를 기록할 수 있다. 상기 홀로그램 플레이트에 기록된 물체의 3차원 영상 정보는 독출빔이 생성하는 회절 패턴에 의해 3차원 영상으로 재생될 수 있고, 소거빔은 형성된 회절 패턴을 빠르게 제거하기 위해 사용될 수 있다. 한편, 상기 홀로그램 플레이트는 3차원 영상을 입력하는 위치와 재생하는 위치 사이에서 이동될 수 있다.

발명의 효과

[99] 본 발명에 따르면, 얇은 두께를 가지면서도 보다 높은 굴절율 변조값 및 회절 효율을 구현하고, 상대적으로 빠른 반응 속도를 가져서 기록 시간을 단축할 수 있으며, 기록광에 대하여 높은 감도를 구현하고 기록 효율을 향상할 수 있는 홀로그램 형성용 포토폴리머 조성물과, 이로부터 제조된 홀로그램 기록 매체, 이를 포함한 광학 소자, 및 상기 홀로그램 기록 매체를 이용한 홀로그래픽 기록 방법이 제공될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[100] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[101]

[102] [제조예 1: 저굴절율 불소계 화합물의 제조]

[103] 1000ml 플라스크에

2,2'-((oxybis(1,1,2,2-tetrafluoroethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(2,2-difluoroethan-1-ol) 20.51 g을 넣어준 후, 테트라하이드로퓨란 500g에 녹여 0 °C에서 교반하면서 sodium hydride (60 % dispersion in mineral oil) 4.40 g을 여러 차례에 걸쳐 조심스럽게 첨가하였다. 0 °C에서 20분 교반한 후, 2-methoxyethoxymethyl chloride 12.50 ml를 천천히 dropping 하였다. ¹H NMR로 반응물이 모두 소모된 것이 확인되면, 감압하여 반응용매를 모두 제거하였다. 다이클로로메테인 300g으로 3회 추출하여 유기층을 모은 후 magnesium sulfate로 필터한 후 감압하여 다이클로로메테인을 모두 제거하여 순도 95 % 이상의 액상 생성물 29 g을 98 %의 수율로 수득하였다.

[104]

[105] **[실시예 및 비교예: 포토폴리머 조성물의 제조]**

[106] 하기 표 1,2 에 기재된 바와 같이, 고분자 매트릭스(Aldrich 제품), 광반응성 단량체(고굴절 아크릴레이트, 굴절률 1.600, HR6022[미원]), 제조예1의 비반응성 저굴절 물질, 트리부틸 포스페이트(Tributyl phosphate[TBP], Safranin O [Aldrich제품], Borate V (Spectra group), Irgacure 250(Onium salt, BASF) 및 메틸아이소부틸케톤(MIBK)을 빛을 차단한 상태에서 혼합하고, 균질한 혼합을 위해 60°C의 온도에서 5~10 분 정도 교반을 진행하였다. 추가로 Paste 믹서로 상온에서 약 10분간 교반하여 투명한 코팅액을 수득하였으며, 80 μ m 두께의 TAC기재에 15 μ m 두께로 코팅하여 60 °C에서 30분 건조시켰다.

[107] **[실험예: 홀로그래픽 기록]**

[108] (1) 상기 실시예 및 비교예 각각에서 제조된 포토폴리머(홀로그램 기록 매체) 코팅면을 slide 글라스에 라미네이트 하고, 기록시 레이저가 유리면을 먼저 통과하도록 고정하였다.

[109] (2) 회절 효율(η) 측정

[110] 두 간섭광(참조광 및 물체광)의 간섭을 통해서 홀로그래픽을 기록하며, 반사형 기록은 두 빔을 샘플의 반대면에 입사하였다. 두 빔의 입사각에 따라 회절 효율은 변하게 되며, 두 빔의 입사각이 동일한 경우 non-slanted가 된다. non-slanted 기록은 두빔의 입사각이 법선 기준으로 동일하므로, 회절 격자는 필름에 평행하게 생성된다.

[111] 532m 파장의 레이저를 사용하여 반사형 slanted 방식으로 기록(참조광 = 30°, 물체광 = 40°)하며, 하기 일반식1로 회절 효율(η)을 계산하였다.

[112] [일반식1]

[113]

$$\eta = \frac{P_D}{P_D + P_T}$$

[114] 상기 일반식1에서, η 은 회절 효율이고, P_D 는 기록후 샘플의 회절된 빔의 출력량(mW/cm^2)이고, P_T 는 기록한 샘플의 투과된 빔의 출력량(mW/cm^2)이다.

[115]

[표1]

실시예의 포토폴리머 조성물(단위:g) 및 이로부터 제조된 홀로그래픽 기록 매체의 실험에 측정 결과

구분		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
고분자매트릭스	Polyvinyl acetate (Sigma-aldrich / Mw:약 10만, Tg=30°C)	27.6	27.6		
	Polyvinyl acetate (Sigma-aldrich /Mw:약 14만, Tg=34°C)			27.6	
	Polyvinyl acetate (Sigma-aldrich /Mw:약 50만, Tg=45°C)				27.6
광반응성 단량체	HR6022 (굴절률 1.600 / Miwon)	41.4	41.4	41.4	41.4
Dye	Safranin O(Sigma-aldrich)	0.2	0.2	0.2	0.2
개시제	Borate salt(Borate V)	0.3	0.3	0.3	0.3
	Onium salt(Irgacure 250)	0.1	0.1	0.1	0.1
가소제	Tributyl phosphate (Sigma-aldrich)		15		
저굴절을 불소계 화합물	제조예1	30	15	30	30
첨가제	BYK3500(실리콘 변성 폴리아크릴레이트)	0.4	0.4	0.4	0.4
용매	MIBK	200	200	200	200
회절효율 (%)		95	60	80	50
코팅 두께(단위 : μm)		15	15	15	15

[116]

[표2]

비교예의 포토폴리머 조성물(단위:g) 및 이로부터 제조된 홀로그래픽 기록 매체의 실험에 측정 결과

구분		비교예1	비교예2	비교예3
고분자 매트릭스	Polyvinyl acetate (Sigma-aldrich / Mw:약 10만, Tg=30)	49.5		
	Polyvinyl acetate (Sigma-aldrich / Mw:약 14만, Tg=34)			
	Polyvinyl acetate (Sigma-aldrich / Mw:약 50만, Tg=45)			
	Cellulose acetate butyrate(Sigma-aldrich / Mw:약 7만, Tg=140)		27.6	
	Cellulose acetate Propionate(Sigma-aldrich / Mw:약 7.5만, Tg=180)			27.6
광반응성 단량체	HR6022 (굴절률 1.600 / Miwon)	49.5	41.4	41.4
Dye	Safranin O(Sigma-aldrich)	0.2	0.2	0.2
개시제	Borate salt(Borate V)	0.3	0.3	0.3
	Onium salt(Irgacure 250)	0.1	0.1	0.1
가소제	Tributyl phosphate(Sigma-aldrich)			
저굴절율 불소계 화합물	제조예1		30	30
첨가제	BYK3500(실리콘 변성 폴리아크릴레이트)	0.4	0.4	0.4
용매	MIBK	200	200	200
회절효율 (%)		0	0	10
코팅 두께(단위 : μm)		15	15	15

[117] 상기 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예들의 홀로그래픽 기록 매체는 50% 이상의 회절 효율을 구현하는데 반하여, 비교예들의 홀로그래픽 기록 매체는 최대

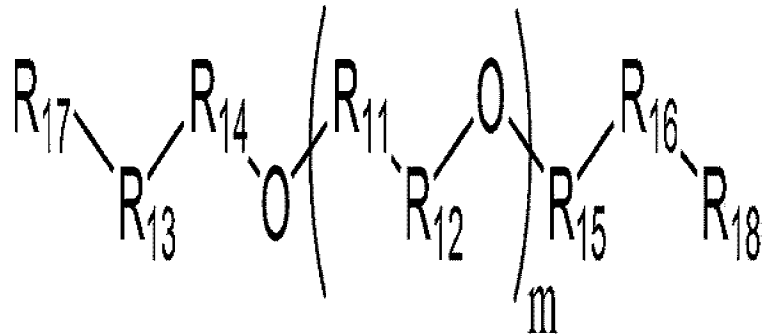
10% 수준의 낮은 회절 효율을 갖는다는 점이 확인되었다.

- [118] 즉, 실시예들에 대한 홀로그램 기록(532 nm Laser)후의 평가 결과, 고분자 매트릭스 내 성분들의 유동성 확보 및 비반응성 저굴절 재료들(비반응성 불소계화합물과 가소제)의 이동으로 인해, 더욱 높은 굴절을 변조값 및 회절 효율을 구현할 수 있다는 점을 명확히 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 80°C이하의 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체;
광반응성 단량체;
저굴절을 불소계 화합물; 및
광개시제;를 포함하는, 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 80°C이하의 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체는 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐부티레이트, 폴리비닐포르말, 폴리비닐카르바졸, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴로니트릴, 폴리아크릴로니트릴, 폴리-1,2-디클로로에틸렌, 에틸렌-초산비닐 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 신디오탁틱형 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리- α -비닐나프탈레이트, 폴리카보네이트, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스트리아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 폴리스티렌, 폴리- α -메틸스티렌, 폴리-*o*-메틸스티렌, 폴리-*p*-메틸스티렌, 폴리-*p*-페닐스티렌, 폴리-*p*-클로로스티렌, 폴리-2,5-디클로로스티렌, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 수소화스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체, (메트)아크릴산 환상 지방족 에스테르와 메틸(메트)아크릴레이트와의 공중합체, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리불화비닐리텐으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 포함하는, 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 80°C이하의 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체는
20°C 내지 60°C의 유리 전이 온도를 갖고 5만 내지 60만의 중량평균분자량을 갖는 폴리비닐아세테이트를 포함하는, 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 저굴절을 불소계 화합물은 1.45미만의 굴절을 가지며, 에테르기, 에스테르기 및 아마이드기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기 및 2이상의 다이플루오로메틸렌기를 포함하는, 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 저굴절을 불소계 화합물은 2개의 다이플루오로메틸렌기간의 직접결합 또는 에테르 결합을 포함한 중심 작용기의 양말단에 에테르기를 포함한 작용기가 결합한 구조를 갖는, 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물.

- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 저굴절을 불소계 화합물은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는,
 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물:
 [화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 다이플루오로메틸렌기이며,
 R_{13} 및 R_{16} 은 각각 독립적으로 메틸렌기이고,
 R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로 다이플루오로메틸렌기이며,
 R_{17} 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 폴리알킬렌 옥사이드기이고,
 m 은 1이상의 정수이다.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 광반응성 단량체는 다관능 (메트)아크릴레이트 단량체, 또는 단관능 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는, 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 고분자 매트릭스 또는 이의 전구체 1 중량% 내지 80중량%; 상기 광반응성 단량체 1 중량% 내지 80중량%; 상기 저굴절을 불소계 화합물 0.0001 내지 10중량%; 및 광개시제 0.1 중량% 내지 20중량%;를 포함하는, 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 광반응성 단량체 100 중량부 대하여 상기 저굴절을 불소계 화합물 10중량부 내지 250중량부를 포함하는, 홀로그래프 형성용 포토폴리머 조성물
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 포토폴리머 조성물은 포스페이트계 화합물을 더 포함하는, 포토폴리머 조성물.
- [청구항 11] 제1항의 포토폴리머 조성물로부터 제조된 홀로그래프 기록 매체.
- [청구항 12] 제11항의 홀로그래프 기록 매체를 포함한 광학 소자.
- [청구항 13] 가간섭성 광원에 의해 제1항의 포토폴리머 조성물에 포함된 광반응성

단량체를 선택적으로 중합시키는 단계를 포함하는, 홀로그래픽 기록 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/000496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 2/50(2006.01)i, C08F 263/04(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08L 31/04(2006.01)i, C08K 5/02(2006.01)i, C08K 5/521(2006.01)i, G11B 7/08(2006.01)i, G11B 7/2533(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)

C08F 2/50; C08F 20/18; C08G 65/00; G03F 7/004; G03H 1/02; G11B 7/24044; C08F 263/04; C08F 2/44; C08L 31/04; C08K 5/02; C08K 5/521; G11B 7/08; G11B 7/2533

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

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: photopolymer, hologram, polymer matrix, fluorinated compound, low refractive index

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0107086 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG.) 28 September 2012 See paragraphs [0029], [0074]; claims 1, 7, 10-12.	1-3,7-13
Y		4-6
Y	KR 10-0127859 B1 (EXFLUOR RESEARCH CORPORATION) 04 April 1998 See claim 1; table 1.	4-6
A	JP 2004-191919 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 08 July 2004 See paragraphs [0013]-[0020]; claim 1.	1-13
A	JP 05-273899 A (NISSAN MOTOR CO., LTD. et al.) 22 October 1993 See paragraphs [0049]-[0051]; claims 1, 2.	1-13
A	KR 10-2018-0119394 A (LG CHEM, LTD.) 02 November 2018 See the entire document.	1-13



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

29 APRIL 2020 (29.04.2020)

Date of mailing of the international search report

29 APRIL 2020 (29.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/000496

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0107086 A	28/09/2012	BR 112012010471 A2	08/03/2016
		CN 102667934 A	12/09/2012
		CN 102667934 B	09/09/2015
		EP 2497082 A1	12/09/2012
		EP 2497082 B1	04/09/2013
		ES 2433235 T3	10/12/2013
		IN 3890DEN2012 A	04/09/2015
		JP 2013-510203 A	21/03/2013
		JP 2015-108148 A	11/06/2015
		JP 2016-145352 A	12/08/2016
		JP 2017-071790 A	13/04/2017
		JP 6069294 B2	01/02/2017
		JP 6581559 B2	25/09/2019
		PL 2497082 T3	31/12/2013
		RU 2012122590 A	10/12/2013
		RU 2570662 C2	10/12/2015
		RU 2570662 C9	20/07/2016
		TW 201129529 A	01/09/2011
		TW 1506011 B	01/11/2015
		US 2012-0231376 A1	13/09/2012
		US 8999608 B2	07/04/2015
		WO 2011-054795 A1	12/05/2011
KR 10-0127859 B1	04/04/1998	CA 1273960 A	11/09/1990
		EP 0245446 A1	19/11/1987
		EP 0245446 B1	16/08/1990
		JP 07-064930 B2	12/07/1995
		JP 63-501367 A	26/05/1988
		KR 10-1988-0700836 A	12/04/1988
		US 4827042 A	02/05/1989
		US 5202501 A	13/04/1993
		WO 87-02993 A1	21/05/1987
JP 2004-191919 A	08/07/2004	JP 4344177 B2	14/10/2009
		US 2004-0137334 A1	15/07/2004
		US 2010-0266936 A1	21/10/2010
		US 7824822 B2	02/11/2010
		US 8431289 B2	30/04/2013
JP 05-273899 A	22/10/1993	None	
KR 10-2018-0119394 A	02/11/2018	CN 110494456 A	22/11/2019
		EP 3543260 A1	25/09/2019
		JP 2020-506259 A	27/02/2020
		KR 10-2009421 B1	12/08/2019
		US 2019-0339612 A1	07/11/2019
		WO 2018-199467 A1	01/11/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 2/50(2006.01)i, C08F 263/04(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08L 31/04(2006.01)i, C08K 5/02(2006.01)i, C08K 5/521(2006.01)i, G11B 7/08(2006.01)i, G11B 7/2533(2013.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 2/50; C08F 20/18; C08G 65/00; G03F 7/004; G03H 1/02; G11B 7/24044; C08F 263/04; C08F 2/44; C08L 31/04; C08K 5/02; C08K 5/521; G11B 7/08; G11B 7/2533

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 포토폴리머(photopolymer), 홀로그램(hologram), 고분자 매트릭스(polymer matrix), 불소계 화합물(fluorinated compound), 저굴절율(low refractive index)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0107086 A (바이엘 머티리얼사이언스 아게) 2012.09.28 단락 [0029], [0074]; 청구항 1, 7, 10-12	1-3, 7-13
Y		4-6
Y	KR 10-0127859 B1 (익스플로워 리서취 코포레이션) 1998.04.04 청구항 1; 표 1	4-6
A	JP 2004-191919 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 2004.07.08 단락 [0013]-[0020]; 청구항 1	1-13
A	JP 05-273899 A (NISSAN MOTOR CO., LTD. 등) 1993.10.22 단락 [0049]-[0051]; 청구항 1, 2	1-13
A	KR 10-2018-0119394 A (주식회사 엘지화학) 2018.11.02 문서 전체	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 04월 29일 (29.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 29일 (29.04.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



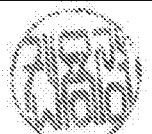
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0107086 A	2012/09/28	BR 112012010471 A2 CN 102667934 A CN 102667934 B EP 2497082 A1 EP 2497082 B1 ES 2433235 T3 IN 3890DEN2012 A JP 2013-510203 A JP 2015-108148 A JP 2016-145352 A JP 2017-071790 A JP 6069294 B2 JP 6581559 B2 PL 2497082 T3 RU 2012122590 A RU 2570662 C2 RU 2570662 C9 TW 201129529 A TW I506011 B US 2012-0231376 A1 US 8999608 B2 WO 2011-054795 A1	2016/03/08 2012/09/12 2015/09/09 2012/09/12 2013/09/04 2013/12/10 2015/09/04 2013/03/21 2015/06/11 2016/08/12 2017/04/13 2017/02/01 2019/09/25 2013/12/31 2013/12/10 2015/12/10 2016/07/20 2011/09/01 2015/11/01 2012/09/13 2015/04/07 2011/05/12
KR 10-0127859 B1	1998/04/04	CA 1273960 A EP 0245446 A1 EP 0245446 B1 JP 07-064930 B2 JP 63-501367 A KR 10-1988-0700836 A US 4827042 A US 5202501 A WO 87-02993 A1	1990/09/11 1987/11/19 1990/08/16 1995/07/12 1988/05/26 1988/04/12 1989/05/02 1993/04/13 1987/05/21
JP 2004-191919 A	2004/07/08	JP 4344177 B2 US 2004-0137334 A1 US 2010-0266936 A1 US 7824822 B2 US 8431289 B2	2009/10/14 2004/07/15 2010/10/21 2010/11/02 2013/04/30
JP 05-273899 A	1993/10/22	없음	
KR 10-2018-0119394 A	2018/11/02	CN 110494456 A EP 3543260 A1 JP 2020-506259 A KR 10-2009421 B1 US 2019-0339612 A1 WO 2018-199467 A1	2019/11/22 2019/09/25 2020/02/27 2019/08/12 2019/11/07 2018/11/01