(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3540238号
(P3540238)
(45)発行日　平成16年7月7日(2004.7.7)　(24)登録日　平成16年4月2日(2004.4.2)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03H　1/02　G03H　1/02

請求項の数 8　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2000-55086(P2000-55086)
(22)出願日　平成12年3月1日(2000.3.1)
(65)公開番号　特開2000-250382(P2000-250382A)
(43)公開日　平成12年9月14日(2000.9.14)
審査請求日　平成13年6月11日(2001.6.11)
(31)優先権主張番号　09/259973
(32)優先日　平成11年3月1日(1999.3.1)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　596092698
ルーセント　テクノロジーズ　インコーポレーテッド
アメリカ合衆国．０７９７４－０６３６　ニュージャーシィ，マレイ　ヒル，マウンテン　アヴェニュー　６００
(74)代理人　100064447
弁理士　岡部　正夫
(74)代理人　100085176
弁理士　加藤　伸晃
(74)代理人　100106703
弁理士　産形　和央
(74)代理人　100096943
弁理士　臼井　伸一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光記録用媒体、媒体の製造方法および媒体を使用したホログラフィ方式

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
光記録媒体を製作する方法であって、
有機ポリマー母体前駆体と、光活性モノマーからなる光形像可能な系とを含む混合物を用意するステップと、
イン・シツ（in situ）にて該ポリマー母体前駆体を熱的に硬化させて、その中に配置される該光形像可能な系を伴い、少なくとも１０^{7} Ｐａの弾性係数を有する有機三次元クロスリンクポリマー母体を形成するステップとを含み、
該熱硬化ステップ中、該母体と光形像可能な系とが相分離していることを特徴とする方法。
【請求項２】
請求項１記載の方法において、前記光形像可能な系は、さらに光開始剤を含む方法。
【請求項３】
請求項１記載の方法において、前記光形像可能な系は、さらに逆拡散剤を含む方法。
【請求項４】
請求項１記載の方法において、前記ポリマー母体は、メラミン－ホルムアルデヒド樹脂からなる方法。
【請求項５】
請求項４記載の方法において、前記光形像可能な系は、Ｎ，Ｎ－ディメチルアクリルアミド　モノマーからなる方法。

【請求項６】
請求項５記載の方法において、前記光形像可能な系は、さらにフェニルナフタリンの逆拡散剤を含む方法。
【請求項７】
請求項４記載の方法において、前硬化は、前記混合物への酸の添加により行われる方法。
【請求項８】
請求項７記載の方法において、前記酸は塩酸である方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、情報記憶媒体に関し、特にホログラフィシステムに有効な記憶媒体に関する。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
情報記憶装置および方法の開発者達は、記憶容量の増大を求め続けている。この開発の一部として、特定のホログラフィシステムでは、従来のメモリデバイスに代わるものとして、いわゆるページ－ワイズ　メモリシステムが提案されている。ページ－ワイズ　システムは、データの１表現、たとえば１ページの記憶および読み出しを含む。典型的に、記録光は、データを表す黒い領域と透明領域の２次元配列を通過し、ホログラフィシステムは、記憶媒体において屈折率を変更させるパターンとしてページのホログラフィ表現を３次元で記憶する。ホログラフィシステムは、一般に、D. Psaltis et al.,“Holographic Memories,"Scientific American, November 1995に開示されている。この開示は、参照によりここに含まれる。ホログラフィ記憶方法の１つは、位相相関多重ホログラフィであり、これは、１９９８年2月１７日発行の米国特許第５，７１９，６９１号に開示されている。この開示は、参照によりここに含まれる。
【０００３】
図１は、ホログラフィシステム１０の基本構成要素を示す。システム１０は、変調デバイス１２、光記録媒体１４およびセンサ１６からなる。変調デバイス１２は、データを２次元で光学的に表すことができるどんなデバイスでも良い。デバイス１２は、典型的には、空間光変調器であり、変調器上にデータを符号化する符号化ユニットに取り付けられる。符号化に基づいて、デバイス１２は、デバイス１２を通過する信号ビーム２０の一部を選択的に通過させたり遮断したりする。このようにして、ビーム２０は、データ映像で符号化される。映像は、光記録媒体１４上または内のある位置で符号化信号ビーム２０を基準ビーム２２と干渉させることにより記憶される。この干渉は、たとえば屈折率を変えるパターンとして媒体１４内に捕捉される干渉パターン（すなわち、ホログラム）を作る。たとえば、使用される特定の基準ビームに依存して、基準ビーム２２の角度、波長または位相を変えることによって、１つ以上のホログラフィ映像を１個所および／または重なり合う位置に記憶することができる。信号ビーム２０は、典型的に、媒体１４において基準ビーム２２と交差する前にレンズ３０を通過する。基準ビーム２２も、この交差前にレンズ３２を通過することができる。データが媒体１４に記憶されると、基準ビーム２２がデータの記憶中向いていたのと同じ位置、および角度、波長または位相（使用された多重化方式に依存する）で基準ビーム２２を媒体１４と交差させることによって、データを取り出すことができる。復元されたデータは、レンズ３４を通り、センサ１６に向けられる。センサ１６は、たとえば、電荷結合素子または能動画素センサである。センサ１６は、典型的には、データを復号するユニットに取り付けられる。
【０００４】
これらのホログラフィ記憶システムの能力は、記憶媒体によって幾分制限される。長年の間、研究目的の記憶媒体として、鉄ドープされたリチウム　ニオブ酸塩が使用されている。しかしながら、リチウム　ニオブ酸塩は高価で、感度（１Ｊ／ｃｍ^{2}）が悪く、比較的低い屈折率コントラスト（約１０$^{-4}$のΔｎ）を有し、破壊的な読み出しを示す（すなわち、映像が読み出しにより破壊される）。したがって、特に感光ポリマーフィルムの領域で

は、他の代わるものが求められている。たとえば、Selected Papers on Holographic Recording, H.J.Bjelkagen,ed., SPIE Press, Vol. MS130 (1996)を参照されたい。この一連の記事に説明されている材料は、一般に、液体モノマー材料（光活性モノマー）と光開始剤（露光に基づいてモノマーのポリマー化を促進する）を含む光形像可能な系を含む。ここで、光形像可能な材料系は、実質的に露光に対して不活性の有機ポリマー母体内に位置している。選択された領域における露光による材料への情報の書き込み中、モノマーは、露出された領域においてポリマー化される。誘導されたポリマー化で生じるモノマー濃度の低下に起因して、材料の暗い露出されていない領域からのモノマーは、露出された領域へ拡散する。ポリマー化とその結果生じる濃度勾配は、屈折率変化を作り出し、データを表すホログラムを形成する。典型的には、次に、この系は、媒体において残りの光感度を全て破壊するフラッド硬化露出で固定される。（記録メカニズムのさらなる説明については、“Organic Photochemical Refractive Index Image Recording Systems" in Advances inPhotochemistry, Vol. 12, John Wiley & Sons (1980)を参照されたい。）このタイプのほとんどのホログラフィシステムは、アクリル酸塩エステル等の自由基の光活性モノマーの光モノマー化に基づいている。たとえば、米国特許出願第０８／６９８，１４２号（我々の参照 Colvin-Harris-Katz-Schilling1-2-16-10 ）を参照されたい。この開示は、参照によりここに含まれる。

【０００５】

このような光ポリマー系は、有効な結果を提供するが、光活性モノマーのポリマー化で生じる収縮に起因する寸法変化を示す。また、この寸法変化は熱膨張でも生じる。（熱膨張値の典型的な線係数は、約１００から約３００ｐｐｍ／℃の範囲にわたる。）これらの寸法変化は、わずかではあるが、記録されたホログラフィ回折格子を歪め、データを復元することができる忠実度を劣化させ、それにより、ポリマーが支持できるデータ密度を制限する傾向がある。これらの寸法変化を克服するためのいくつかの試みが、光形像可能な系を含む多孔質ガラス母体を用いた実験に至った。たとえば、米国特許第４，８４２，９６８号および第４，１８７，１１１号や、V. I. Sukhanov et al., “Sol-Gel Porous Glass as Holographic Medium," Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 8, 1111(1997)や、S. A. Kuchinskii, “Principles of hologram formation in capillary composites," Opt. Spectrosc., Vol. 72, No. 3,383 (1992)や、S. A. Kuchinskii, “The Principles of hologram formation in capillary composites," Laser Physics, Vol. 3, No. 6,1114 (1993)や、V. I. Sukhanov, “Heterogeneous recording media," Three-Dimentional Holography:Science, Culture, Education, SPIE Vol. 1238,226 (1989)や、V. I. Sukhanov, “Porous Glassas a Storage medium," Optica Applicata, Vol. XXIV, No. 1-2,13 (1994)や、J. E. Ludman et al., “Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams," Opt. Eng., Vol. 36, No.6,1700 (1997)を参照されたい。

【０００６】

たとえば、米国特許第４，８４２，９６８号には、多孔質ガラス母体が光形像可能な系に浸され、光形像可能な系が、母体の開放細孔中に拡散する方法が開示されている。露光後、光形像可能な系の露出されていない、すなわちポリマー化されていない部分は、溶剤で細孔から除去しなければならない。次いで、典型的に、望ましい屈折率を提供する異なる材料が、細孔に差し込まれる。読み出し可能なホログラムが形成されるのは、これらのステップ後だけである。（最初の照射ステップは、これらの前の母体ベースの媒体に見えない映像を形成する傾向があったが、この見えない映像は、記録に用いられるのと同一波長の光で破壊せずに読み出すことができなかった。したがって、ホログラムが形成されたとはみなされなかった。ここで使用されているように、用語「読み出し可能なホログラム」は、記録に用いられるのと同一波長の光で破壊せずに読み出すことができるパターンを示している。）

【０００７】

ガラス母体は、比較的厚い、たとえば１ｍｍ以上の媒体の形成ばかりでなく、望ましい剛性率と構造上の一体性を提供するが、‘９６８特許は、このような母体ベースの記録媒体

において出会ういくつかの実際上の欠点を示している。特に、反応または無反応材料を除去して読み出し可能なホログラムを達成するために、溶剤の複雑な化学処理が必要である。これらの処理は、商業利用の観点から望ましくなく、また、材料の好ましくない非均一性を生じる傾向もある。

【０００８】

したがって、ホログラフィに適切な光記録媒体を製作する際の進歩がなされているが、さらなる進歩が必要とされている。詳細には、改善された化学的および構造的一体性を示し、さらに比較的簡単な処理で形成される媒体が望まれている。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明の光記録媒体は、望ましい構造上の安定性を提供し、従来の媒体より複雑でない処理で形成することができる。詳細には、この媒体は、光形像可能な系とポリマー先行物を混合し、次いで元の場所に先行物を硬化させるという比較的直接的な処理で製作される。（元の場所は、母体が、光形像可能な系の存在時に硬化されることを示す。母体は、光記録材料（すなわち、母体、光形像可能な系および何か他の付加物）が、少なくとも10^6Ｐａの弾性係数を示す場合に形成されると考えられる。硬化は、母体が、少なくともこの弾性係数を提供するように母体先行物を反応させることを示す。）母体と光形像可能な系は、互いに対して特定の性質を示すように選択される。まず、光形像可能な系と母体先行物の光活性モノマーが、独立した反応でポリマー化され、その結果、硬化ステップが，ホログラム形成と干渉しない、すなわち妨げない。次に、母体ポリマーと光形像可能な系は、（ａ）母体先行物と光形像可能な系が実質的に溶ける、すなわち混和できるが、（ｂ）硬化中、母体先行物がポリマー化するにつれて、その結果生じるポリマーと光形像可能な系が相分離するように選択される。（分離された相は、これらが、光形像可能な系を支配的に含むのが明瞭な領域が存在することを示している。初め加えられた光形像可能な系の少なくとも７５％が、これらの領域で見出され、これらの明瞭な領域と母体ポリマーの間の界面領域には、変わる量の母体材料および光形像可能な系が含まれている。）さらに、この相分離にもかかわらず、母体／光形像可能な系は、少ない光散乱を示し、その結果、ホログラフィ書き込みおよび読み出しが可能になる。

【００１０】

（独立した反応は、（ａ）反応は、異なるタイプの反応中間生成物、たとえば自由基（フリーラジカル）的なものに対するイオン的なもので進み、（ｂ）中間生成物も、母体がポリマー化される状態も、光活性モノマーの実質的なポリマー化（実質的なポリマー化はモノマーの２０％以上のポリマー化を示す）を引き起こさず、（ｃ）中間生成物も、母体がポリマー化される状態も、モノマーと母体間の相互反応を引き起こすかまたは後でモノマーのポリマー化を示すかのどちらかになるモノマーの非ポリマー化反応を引き起こさない、ことを示す。また、光開始剤は、母体形成処理から実質的に生き残っている。少ない光散乱は、ホログラム形成に使用される波長の９０°光散乱におけるレーリー比（$R_{90°}$）が、約7×10^{-3}以下であることを示している。レーリー比（R_θ）は、従来知られている特性であり、M.Kerker, The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation, Academic Press, 1969,38に説明されているように、媒体が偏光されていない光の単位強度で照射された場合、ステラジアン当たり方位θの単位量だけ散乱したエネルギーとして定義される。このレーリー比は、典型的に、知られているレーリー比を有する基準材料で散乱されたエネルギーとの比較によって得られる。）

【００１１】

したがって、母体ポリマーと光形像可能な系の実質的に均質の分散を含む傾向がある従来のポリマー媒体と違って、本発明の媒体は、相分離されているが、まだなお少ない光散乱を示す母体と光形像可能な系を含む。この相分離を得るための選択は、例としてエアロゲルおよびポリマー分散液晶の技術において説明されているように、母体と光形像可能な系の相対特性、たとえば可溶性と動力学に基づいている。さらに、使用される屈折率コントラストおよび波長等のパラメータは、レーリー比に影響を与える。この媒体は、ホログラ

フィに役立ち、好適には、母体は、従来のポリマーベースの媒体で示されたように、映像形成に起因するバルク縮小の程度を軽減するのに十分な固さになっている。せん断レオロジーで測定されるように少なくとも10^6Ｐａの強度が、特に望ましく、この測定量は、書き込みに基づく有害な光学的変化をありのままに予測するものとして使用される。Ｎ，Ｎ－ディメチルアクリルアミドの光活性モノマーと交差連結されたメラミン－ホルムアルデヒド樹脂母体は、有効な硬さ、相分離およびホログラフィ特性を提供することがわかった。

【００１２】

【発明の実施の形態】

本発明の媒体は、光形像可能な系とポリマー母体先行物を混合し、元の場所に先行物を硬化させることにより製作される。光形像可能な系と母体先行物の光活性モノマーは、独立した反応でポリマー化されるように選択されるので、母体硬化ステップは、ホログラム形成と干渉しない、すなわち妨げない。また、母体ポリマーと光形像可能な系成分は、（ａ）母体先行物と光形像可能な系が実質的に溶ける、すなわち混和できるが、（ｂ）硬化中、母体先行物がポリマー化するにつれて、その結果生じるポリマーと光形像可能な系が相分離するように選択される。この処理は、低い光散乱を提供するように設計され、材料選択され、そのため、有効なホログラフィが可能となる。また、ホログラフィ特性を改善するための母体と光形像可能な系間の屈折率コントラストは、屈折率コントラスト（Δｎ）およびレーリー比の波長の傾向のように、材料選択時に考慮すべき事柄である。

【００１３】

母体は、硬化ステップで母体先行物から元の場所（in situ）に形成される固体ポリマーである。前述のように、母体は、光記録材料、すなわち母体材料プラス光活性モノマー、光開始剤および／または他の付加物が、少なくとも10^6 Ｐａの弾性係数を示す場合に形成されると考えられる。一般に、光記録材料は、せん断レオロジーで測定されるように、約10^6 Ｐａ乃至約10^9 Ｐａ、好適には少なくとも10^7 Ｐａの弾性係数を示す。先行物として、１つ以上のモノマー、１つ以上のオリゴマーまたはモノマーとオリゴマーの組み合わせとすることができる。さらに、１つの先行物分子か先行物分子群のどちらかにより、１つより多いタイプの先行物機能群とすることが可能である。（先行物機能群は、母体硬化中ポリマー化のための反応現場がある先行物分子の１グループまたは複数グループである。）母体として、直線構造に対抗するものとして、望ましい強度を提供するために、３次元交差連結された構造を示すことが好適である。特に、交差連結された構造は、ホログラフィ記録中ポリマーベースの媒体により典型的に示されるバルク縮小にもっと良く耐えることができる。

【００１４】

本発明における母体ポリマーを形成するために企図されるポリマー化反応の例は、陽イオンエポキシポリマー化、陽イオンビニルエーテルポリマー化、エポキシ－アミンステップポリマー化、エポキシ－メルカプタンステップポリマー化、（マイケル付加を介する）非飽和エステル－メルカプタンステップポリマー化、ビニル－シリコン水素化物ステップポリマー化（ハイドロシリレーション）、イソシアン酸塩－水酸基ステップポリマー化（ウレタン組成）およびイソシアン酸塩－アミンステップポリマー化（尿素組成）を含む。これらの反応のうちのいくつかは、適当な触媒で機能付与されるかまたは促進される。

【００１５】

光活性モノマーは、光開始されるポリマー化を受けることができ、母体材料との組み合わせで、本発明の独立した反応および相分離必要条件を満足するどんな１つのモノマーまたは複数のモノマーでも良い。適当な光活性モノマーは、自由基反応でポリマー化するもの、たとえば、アクリル酸塩、メタクリル酸塩、スチレン、置換スチレン、ビニル　ナフタリン、置換ビニル　ナフタリンおよび他のビニル誘導体等のエチレン非飽和を含む分子を含む。また、自由基共重合できるペア系、たとえば、マレイン酸塩と混合されたビニル　エーテルも適している。また、ビニル　エーテルやエポキシ等の陽イオン的にポリマー化できる系を使用することも可能である。また、１つの光活性モノマー分子として、１つ以

上の機能群を含むことも可能である。

【００１６】

光活性モノマーに加えて、媒体は、典型的に光開始剤を含む（光開始剤と光活性モノマーは、光開始可能な系全体の一部になる）。光開始剤は、特定の光活性モノマーのポリマー化を開始する種の源を提供する。典型的に、光開始可能な系の重量に基づく０．１乃至５ｗｔ．％光開始剤は、望ましい結果を提供する。当業者に知られており市販されている種々の光開始剤は、本発明における使用に適している。特に従来のレーザ源から入手できる波長、たとえば、Ar^+（４５８，４８８，５１４ｎｍ）およびＨｅ－Ｃｄレーザ（４２２ｎｍ）の青色および緑色線、周波数二重化ＹＡＧレーザ（５３２ｎｍ）の緑色線およびＨｅ－Ｎｅ（６３３ｎｍ）およびKr^+レーザ（６４７および６７６ｎｍ）の赤色線の、スペクトラムの可視部分の光に感度がある光開始剤を使用するのが好適である。

【００１７】

また、光形像可能な系における他の付加物、たとえば、屈折率コントラストを改善するために比較的高いまたは低い屈折率を有する不活性拡散剤を使用することも可能である。特定の用途の中には、逆拡散剤…モノマーの露出誘導原子移動の方向と反対野方向に拡散する互換材料、がある。逆拡散剤は、露出領域と非露出領域間の屈折率コントラストをさらに強調するのに役立つ。

【００１８】

独立したものとするために、母体先行物と光活性モノマーのポリマー化反応は、（ａ）反応が異なるタイプの反応中間生成物で進められ、（ｂ）中間生成物も、母体がポリマー化される状態も、光活性モノマーの実質的なポリマー化を引き起こさず、（ｃ）中間生成物も、母体がポリマー化される状態も、（モノマーと母体間の）相互反応を引き起こすかまたは後でモノマーのポリマー化を示すかのどちらかになるモノマーの非ポリマー化反応を引き起こさない、ように選択される。項目（ａ）によれば、母体は、イオン中間生成物の使用によりポリマー化されている場合、自由基反応の使用により光活性モノマーをポリマー化するのに適している。しかしながら、項目（Ｂ）によれば、イオン中間生成物は、光活性モノマーの実質的なポリマー化を引き起こさない。他の点で独立している２つの反応は、両方とも１つの反応条件で進められる場合は、本発明の目的に関して独立していない。項目（ｃ）によれば、たとえば、塩基が接触作用を受ける母体ポリマー化は、モノマーのポリマー化が独立した反応で実行される場合でさえ、光活性モノマーが塩基に応じて非ポリマー化反応を経験する時に実行されない。さらに、光開始剤は、実質的に、母体組成にもかかわらず残る。

【００１９】

相分離特性を提供するために、光形像可能な系成分と母体先行物（およびその結果生じるポリマー）は、母体と光形像可能な系に基づいて選択される。当業者に知られているガイドラインは、たとえば、ポリマー散乱した液晶（ＰＤＬＣ）の文献に示されている。ＰＤＬＣ論文については、P.Drzaic, Liquid Crystal Dispersions, in Series on Liquid Crystals, Vol. 1, World Scientific (1995)や、J.W.Doane, “Polymer Dispersed Liquid Crystal Displays", in Liquid Crystals-Applications and Uses, Vol. 1, 361-395, World Scientific (1990)を参照されたい。これらの開示は、参照によりこれに含まれる。ポリマーの相分離によるポリマー母体における液晶の分散を達成するための要件は、本質的に、本発明によるポリマー母体における光形像可能な系の明瞭な領域を得るための要件と同じである。元の位置におけるオリゴマーのポリマー化で誘導される相分離は、Drzaic, supra, at pages 31-47 and 75-92、この後者の部分は関連した動的要件を論じている、および、Doane, supra, at page 364で論じられている。引例に示されているように、光形像可能な系の明瞭な領域の最終的なサイズは、領域の形成速度、拡散による領域の成長、および、ポリマー母体が構造全体中に閉じ込められるメカニズムを含む多くの要因によって決まるだろう。たとえば、早いポリマー化は、領域の早い形成と母体相の硬度の早い増加とに起因して、領域が小さくなる傾向がある。さらに、ドーン（Ｄｏａｎｅ）は、３７８－３８３ページで、光散乱による相分離と屈折率コントラストの影響について述べ

ている。

【００２０】

たとえば、有機エアロゲルは、ペカラ（Ｐｅｋａｌａ）の米国特許第５，０８１，１６３号や、G.Ruben and R.Pekala, “High Resolution TEM of Organic Aerogels and Inorganic Aerogels," Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol. 180,785 (1990)や、L.Hrubesh and R.Pekala, “Thermal Properties of organic and inorganic aerogels," J.Mater.Res., Vol. 9, No. 3,731 (1994)や、R.Pekala et al., “A Comparison of Mechanical Properties and Scaling Law Relationships for Silica Aerogels and Their Organic Counterparts," Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol. 207,197 (1991)に説明されている。これらの開示は、参照によりこれに含まれる。これらの有機エアロゲルは、本発明の媒体のポリマー母体として役立ち、また、多孔質母体構造を形成する能力に起因して相分離に役立つ。たとえば、米国特許第第５，０８１，１６３号の第６欄第４１～５９行目に説明されているように、エアロゲルの製作は、溶剤充填孔を含み、続いて溶剤を除去して、エアロゲルの空気充填孔特性を含む母体の形成を包含する。しかしながら、本発明では、これらの孔内に光形像可能な系を保持するのが望ましい。ＰＤＬＣの技術で発見された相分離ガイドラインを伴うエアロゲル製作の標準的な方法は、このような構造を提供する際に有効である。光形像可能な系の領域を含むこのような有機エアロゲル母体の形成は、以下の例に示される。母体先行物から独立したメカニズムでポリマー化する光活性モノマーを提供し、母体ポリマー化に基づいて相分離するように母体先行物と光形像可能な系を選択することによって、エアロゲルの母体構造の形成過程との干渉は軽減される。それにより、ホログラフィ媒体に望ましい構造（すなわち、光形像可能な系の明瞭な領域）が得られる。

【００２１】

動的要件に加えて、濃度、分子重量および硬化条件等の変数も、相分離にかなりの影響を及ぼし、したがって、これらの変数は、望ましい結果を提供するように調整される。また、母体と光形像可能な系間の屈折率コントラストも、媒体のホログラフィ特性を改善するために材料を選択する場合の要件となる。また、屈折率コントラストと使用される特定波長も、レーリー比に影響を及ぼす。

【００２２】

その結果生じる媒体は、ポリマー母体と光形像可能な系を含み、この母体と光形像可能な系は相分離されるため、光形像可能な系を支配的に含む明瞭な領域が存在すると共に、ホログラム形成に使用される波長の９０°光散乱のレーリー比（$R_{90°}$）は、前述のように約7×10^{-3}以下になる。（このレーリー比は、媒体におけるホログラム形成前（母体硬化後）とホログラム形成後の両方でわかる。）一般に、約５０ｎｍ以下の最大寸法を有する光形像可能な系の明瞭な領域は、この少ない光散乱を達成するのに適している。好適には、光形像可能な系の明瞭な領域の少なくとも一部は、少なくとも１つの他の領域に連結されており、この相互連結により、光活性モノマーは、ホログラム形成中に一方の領域から他方の領域へより容易に拡散することが可能となる。フラッド硬化の速度は、母体中にモノマーがほとんどなく、領域間の容易な拡散を示唆したことが観測された。しかしながら、領域のサイズ、領域の相互連結、および光散乱の特定レベルは、有効なホログラフィ特性を達成するための二次的なものである。したがって、領域サイズおよび相互連結と、光散乱は、母体および光形像可能な形の特定成分に基づいて変わる傾向がある。

【００２３】

以下の例に示されるように、Ｎ，Ｎ－ディメチルアクリルアミドの光活性モノマーと交差連結された交差連結されたメラミン－ホルムアルデヒド樹脂母体は、（上記に引用した引例で説明されているように）有機エアロゲルを容易に形成し、望ましい硬さ、相分離およびホログラフィ特性を提供することがわかった。本発明は、典型的なもののつもりである以下の例でさらに明快にされる。

【００２４】

例１

光記録材料は、以下の方法で作られた。光形像可能な系は、０．３４ｍｌのＮ，Ｎ－ディ

メチルアクリルアミド　モノマー（光活性モノマー）と、０．１０ｍｌのフェニルナフタリン（拡散剤）と、０．０８３ｇの光開始剤－２回（シクロペンタジェニル）２回［２，６－ディフルオロ－３（１－Ｈ－ピロール－１－基）フェニル］チタニウム（チバ－ガイギーＣ６７８４５）とを混合することにより形成された。（これらの量は、約１０ｗｔ．％モノマーと約７ｗｔ．％フェニルナフタリンを提供した。）光形像可能な系に、２．５ｍｌのポリ（メラミン－コ－ホルムアルデヒド）メチル化樹脂（アルドリッチ　ケミカル社から入手される）が加えられた。続いて、樹脂の硬化を開始させるために、０．１２５ｍｌの濃塩酸が添加され、次いで、この混合物が、Ｋｒａｚｙ（登録商標）にかわで密閉されたテフロンプラグを備えた７．５ｍｍ酸化ジルコニウムＮＭＲ（核磁気共鳴）回転体内に置かれた。プラグは、硬化中の揮発性生成物の減りを防ぐ。材料は、５８℃で一晩（約１８時間）で硬化した。

【００２５】

硬化した材料の構造の特性を調べるために、固体ＮＭＲ試験が行なわれた。この試験は、硬化した材料が、９．６ｎｍの寸法を有しかつ領域間が２０．７ｎｍの支配的にＮ，Ｎ－ディメチルアクリルアミド　モノマーの明瞭な領域を含んで相分離されたことを示した。

【００２６】

例２

本発明にしたがって形成された媒体のホログラフィ特性が測定された。材料は例１にしたがって作られたが、塩酸の添加による混合物が、液体を保持するためにガスケットを用いた２枚のガラス板の間に置かれた。硬化が例１のように行なわれた。硬化後、材料の厚さは約０．５ｎｍになった。

【００２７】

ホログラフィ記録は、前述の知られている方法で行なわれた。ホログラフィ記録のための基準ビームと信号ビームが、５３２ｎｍの波長の光を発生するコヒーレントポンプされたＹＡＧレーザより供給された。この２つのビームは、媒体の表面と直角の光線が２つのビームを二分するように、媒体に向けられた。ビーム間の１／２角度は、（周知の関係ｄ＝λ／｛（ｎ）（２ｓｉｎ（θ）｝にしたがう）回折格子のｄ間隔を変化させるように変えられた。その結果生じた干渉パターンは、０．９の回折格子可視度を持った。（回折格子可視度は、技術上知られており、$2E_0E_1/E_0^2+E_1^2$の値として定義される。ここで、E_0およびE_1は、それぞれ、２ビームの各々に関する場の振幅を表す。）

【００２８】

１ｍＷ　ＨｅＮｅレーザ（６３２ｎｍ）が、媒体の光反応を引き起こすことなく回折格子形成の初期段階のリアルタイム監視を提供した。ＨｅＮｅプローブビームによる回折量の大きさは、質的にホログラム強度に比例したが、量的に正確な量ではなかった。（０．００２度分解能を有する）クリンガー回転ステージを使用して媒体角度を漸増的に進め、次いでシリコンダイオード検出器を使用してサンプルからの回折光を監視することにより、ホログラムの角度依存性が測定された。最終的な回折効率が、基準ビームに対して測定された最大回折から算出され、図２に表されている。図３は、書き込み中に行なわれたリアルタイム監視からの屈折率コントラストを示す。（回折効率は、知られている方法を用いて対応するΔｎに変換された。）

【００２９】

さらに、夜通しのフラッド照射が、サンプル上の可視光スペクトラムにおける１０ｍＷ／cm^2を提供するようにろ波されたキセノンランプを用いて行なわれた。図４は、回折格子が、夜通しの照射によりふちにだけ影響を与えたことを示している。

上述の両方の例において、ポリマー母材が熱的に硬化されるのは明白である。本発明の他の実施例は、ここに開示された本発明の詳述と実施方法の考察から当業者に明らかになるだろう。

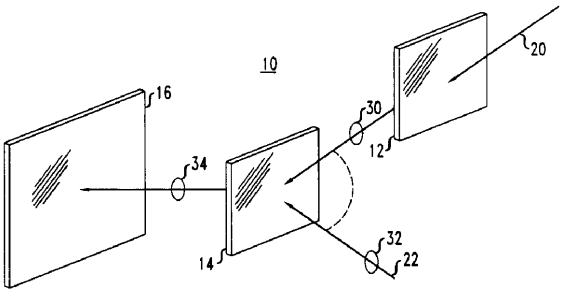
【図面の簡単な説明】

【図１】ホログラフィシステムの基本的特徴を示す図である。

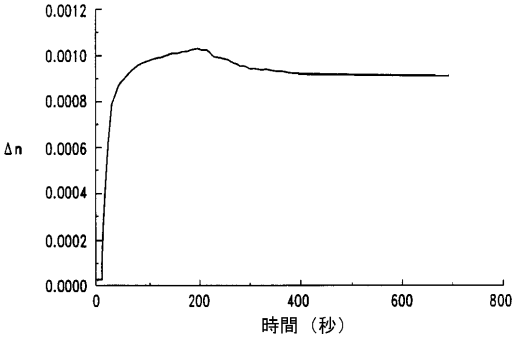
【図２】本発明の媒体の回折効率を示す図である。

【図３】本発明の媒体における屈折率コントラストのリアルタイム監視を示す図である。
【図４】本発明の媒体に書き込まれるホログラムの安定性を示す図である。

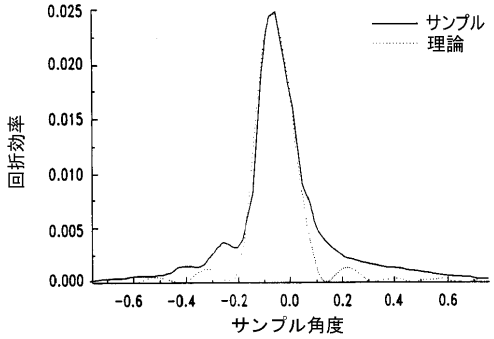
【図１】



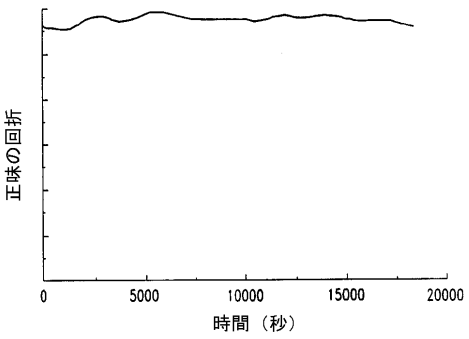
【図３】



【図２】



【図４】



フロントページの続き

(74)代理人 100091889
弁理士 藤野 育男
(74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
(74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
(74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
(74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
(74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
(74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
(72)発明者 エドウィン アーサー チャンドロス
アメリカ合衆国 ０７９７４ ニュージャーシィ，ムルレイ ヒル，ハンタードン ブウルヴァード １４
(72)発明者 メアリー エレン ガルヴィン－ドノグヒュー
アメリカ合衆国 ０８５６０ ニュージャーシィ，タイタスヴィル，ルパイン レーン ８
(72)発明者 トーマス クサビエル ニーナン
アメリカ合衆国 ０２２１５ マサチューセッツ，ボストン，セント．メアリー ストリート ７１
(72)発明者 サンジェイ パテル
アメリカ合衆国 ０７９７４ ニュージャーシィ，ニュープロヴィデンス，ホルメス オーヴァルサウス ２４

審査官 里村 利光

(56)参考文献 特開平１０－１０５０３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１５４００７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３４４９１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03H1/00-1/30