

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-511702

(P2008-511702A)

(43) 公表日 平成20年4月17日(2008.4.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/02 (2006.01)	CO8L 101/02	2H049
CO8K 5/23 (2006.01)	CO8K 5/23	4J002
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2007-528769 (P2007-528769)	(71) 出願人 505330044 フラウンホーファー・ゲゼルシャフト ツ ーア フェルデルンク デア アンゲヴァ ンテン フォルシュング エー ファウ ドイツ連邦共和国、80686 ミュンヘ ン、ハンザシュトラッセ 27
(86) (22) 出願日 平成17年8月30日 (2005. 8. 30)	(74) 代理人 100087594 弁理士 福村 直樹
(85) 翻訳文提出日 平成19年5月2日 (2007. 5. 2)	(72) 発明者 シュトゥムペ, ヨアヒム ドイツ連邦共和国, 14641 ナウエン 、フロラシュトラッセ 21
(86) 国際出願番号 PCT/EP2005/009346	(72) 発明者 ゴールデンバーグ, レオニード ドイツ連邦共和国, 13585 ベルリン 、ナウエンドリフェル シュトラッセ 2 9
(87) 国際公開番号 W02006/024500	
(87) 国際公開日 平成18年3月9日 (2006. 3. 9)	
(31) 優先権主張番号 04020997.5	
(32) 優先日 平成16年9月3日 (2004. 9. 3)	
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	
(31) 優先権主張番号 04029262.5	
(32) 優先日 平成16年12月9日 (2004. 12. 9)	
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成物質及びこの物質で形成された薄膜を照射することによる表面レリーフの形成と光学的異方性構造の形成

(57) 【要約】

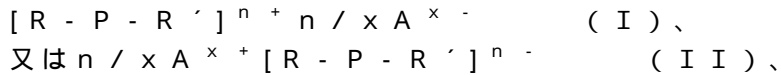
本発明は、(a) 光異性化、光付加還元化、及び光誘起再配列から選択される光反応を受ける、少なくとも1つのイオン光電性化合物、及び/又は(a') 前記光反応を受ける残基を導入する、少なくとも1つの光電性高分子電解質(“第2高分子電解質”)、及び(b) 光電性物質の活性基と反対に帯電した、少なくとも1つの(“第1”)高分子電解質、から作成された錯体を含む、薄膜を形成し、光活性で、均質に混合された物質を提供する。この物質は、光学異方性及びトポロジカル表面構造、例えば表面レリーフ構造(SRG)といった、光誘起を発生することのできる、無散乱で、光学的に透明な薄膜が、この物質から作成される点で、特有の光化学特性を有する。

【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

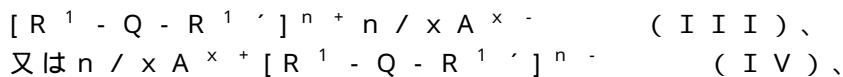
(a) 光異性化、光付加還元、及び光誘起再配列から選択される光反応を受ける、少なくとも1つのイオン光電性化合物であって、前記光電性化合物は、式(I)又は(II)であり、



ここで、Pは、光異性化の能力がある基であり、RとR'は、任意に置換され、及び/又は官能基化された、正又は負に帯電している少なくとも1つのアリル含有基からそれぞれ選択され、Aは、反対に帯電したカチオンまたはアニオンであり、nは、整数であり、xは1又は2又は3であり、

及び/又は

前記光電性化合物は、式(III)又は(IV)であり、

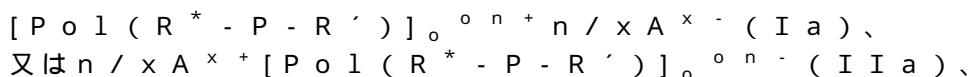


ここで、Qは、光付加還元又は光誘起再配列反応に関与する能力のある基であり、R¹とR^{1'}は、電子受容性を有する任意に置換され又は官能基化された基、及び任意に置換され又は官能基化されたアリル含有基、及びQと共に1つのアリル環又はヘテロアリル環を形成するような基からそれぞれ選択され、ここで、R¹とR^{1'}のうち少なくとも1つは、正又は負に帯電しているか又はそこでの環構造及び/又は置換基は、少なくとも1つの正又は負の電荷を帯び、A、n、及びxは式(I)と(II)と同様に定義され、

ただし、1つの錯体に含まれる、式(I)から(IV)のすべての化合物において、[R - P - R']及び/又は[R¹ - Q - R^{1'}]の電荷は、同じ符号であり、

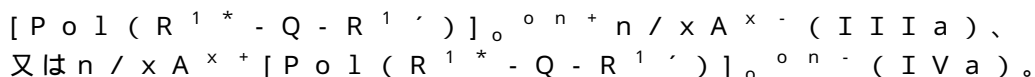
及び/又は

(a') 光異性化、光付加還元、及び光誘起再配列から選択される光反応を受ける残基を導入する、少なくとも1つの光電性高分子電解質(“第2高分子電解質”)であって、ここで、前記第2高分子電解質は、式(Ia)又は式(IIa)による少なくとも1つの構造のみから原則的に成り又は主に含み、



及び/又は

式(IIIa)又は式(IVa)であり、



ここで、Polは、線状又は枝分れポリマー鎖の反復単位であり、oは、高分子鎖の反復単位の数を示し、(R^{*} - P - R')及び(R^{1*} - Q - R^{1'})は、反復単位Polが正又は負に帯電した、n折りたたみ側鎖であり、ここで、

P、R'、R^{1'}、Q、A、x、nは、上記の式(I)から(IV)と同様に定義され、R^{*}は、任意に置換され及び/又は官能基化されたアリル含有基から任意に選択され、反復単位Polと基Pに結合し、

ここで、R^{*}とR'の内少なくとも1つは、正又は負に帯電し、

10

20

30

40

50

R^{1*} は、電子受容性を有する、置換された及び/又は官能基化された基から任意に選択され、そして、反復単位 Pol 及び基 Q に結合し、 R^{1*} と $R^{1'}$ の内少なくとも1つは、正又は負に帯電し、又は、 $R^{1'}$ と Q とを含む環構造及び/又はそこでの置換基は、少なくとも1つの正又は負に帯電し、

o は、少なくとも2、好ましくは、2と1000の間であって、さらに大きくすることもでき、

ただし、1つの錯体において、基 $[R^* - P - R']$ 及び/又は $[R^{1*} - Q - R^{1'}]$ はすべて、同じ符号を有し、

及び

(b) 光電性物質にある、活性基 $[R - P - R']$ 及び/又は $[R^{1*} - Q - R^{1'}]$ が有する電荷、及び/又は活性基 $(R^* - P - R')$ 及び/又は $(R^{1*} - Q - R^{1'})$ が有する電荷とそれぞれ反対の電荷を帯びている、少なくとも1つの高分子電解質、から作成された錯体を含む、薄膜を形成し、光活性で、均質に混合された物質。

【請求項2】

構造 (I a) から (I V a) が、式

$[Pol(R^* - P - R'^{n+})]_o \cdot n/x A^{x-}$ (I a'),

又は、 $n/x A^{x+} [Pol(R^* - P - R'^{n-})]_o$ (I I a'),

又は、 $[Pol(R^{1*} - Q - R^{1' n+})]_o \cdot n/x A^{x-}$ (I I I a'),

又は、 $n/x A^{x+} [Pol(R^{1*} - Q - R^{1' n-})]_o$ (I V a')

である請求項1に記載の物質。

【請求項3】

式 (I) から (I V) 及び/又は (I a) から (I V a) において、基 P と基 Q とが、 $-N=N-$ 、及び H、CN、又は $C_1 - C_4$ アルキルから選択される R^2 、 $R^{2'}$ を有する $-CR^2 = CR^{2'}$ 、及び電子共役系において $-N=N-$ 及び/又は $-CR^2 = CR^{2'}$ 部分を1つより多く含む基から選択される請求項1又は2に記載の物質。

【請求項4】

式 (I)、(I a)、(I I)、又は (I I a) において、R、R' 又は R^* 、 R' におけるアリル部分が、それぞれ直接に基 P に結合し、及び/又は式 (I I I)、(I I I a)、(I V)、又は (I V a) において、 R^{1*} 、 $R^{1'}$ 又は R^{1*} 、 $R^{1'}$ が、それぞれ直接に Q、及び $-C(O)O-$ 及び $-(CO)NR^3$ 基に結合したアリル部分から選択され、 R^3 は H 又は任意に置換したアルキル基又はアリル基である請求項1~3の内のいずれか1項記載の物質。

【請求項5】

少なくとも1つの光電性化合物は、モノアゾ化合物、ビスアゾ化合物、トリアゾ化合物、及び好ましくは、アゾベンゼン、ビスアゾベンゼン、トリアゾベンゼン、及びさらにスチルベン、ケイ皮酸、イミン、アントラセン、クマリン、カルコン、p-フェニレンジアクリル酸又はジアクリルアミド、チミン誘導体、シトシン誘導体、メロシアニン/スピロピラン及び無マレイン酸誘導体から選択されるか、又は少なくとも1つの第2光電性高分子電解質は、モノアゾ基、ビスアゾ基、トリアゾ基を導入する高分子電解質、及び好ましくは、アゾベンゼン基、ビスアゾベンゼン基、トリアゾベンゼン基を導入する高分子電解質、及びさらにスチルベン基、ケイ皮酸基、イミン基、アントラセン基、クマリン基、カルコン基、p-フェニレンジアクリル酸基又はジアクリルアミド基、チミン誘導体、シトシン誘導体、メロシアニン/スピロピラン基及び無マレイン酸含有基から選択される請求項1~3の内のいずれか1項に記載の物質。

【請求項6】

前記物質は、請求項1で定義した、式 (I)、(I I)、(I I I)、(I V) のいずれかによる、少なくとも1つのイオン光電性化合物を使用して作成され、及び高分子電解質 (b) は、正又は負の電荷を導入する、アルコキシ-及び/又はクロロシラン、好ましくはシランを含有するカルボキシ基を加水分解により縮合することによって、又は天然シラ

10

20

30

40

50

ン及びそこに電荷した基を連続して導入すること、好ましくは、アミノシロキサンへのアンモニウム基を加水分解により縮合することによって、その場で形成された帯電したポリシロキサンから選択される請求項 1 ~ 5 の内のいずれか 1 項記載の物質。

【請求項 7】

前記物質は、式 (I a)、(I I a)、(I I I a)、(I V a) のいずれかによる、少なくとも 1 つの光電性高分子電解質を使用して作成され、ここで R^* と R^{1*} とは、炭素 - 炭素結合によって、又はエチル、エステル、アミン、アミド、尿素、グアニジノ、又はスルホンアミド基によって、モノマー単位 P o l に結合される請求項 1 ~ 4 の内のいずれか 1 項記載の物質。

【請求項 8】

前記物質の特性を修正し、好ましくは、有機ポリマー、薄膜形成能を有する化合物、可塑性剤、液晶、及び請求項 1 に定義されたものとは異なる光電性化合物から選ばれた、少なくとも 1 つの添加剤を含む請求項 1 ~ 7 の内のいずれか 1 項記載の物質。

【請求項 9】

光照射によって又は熱処理によって、重合を生じ又は架橋結合を与えることのできる、単量体の光電性分子を含む請求項 8 に記載の物質。

【請求項 10】

基板上への層又は薄膜の形成又は独立した薄膜の形成において、前記薄膜は任意にパターン付けされ、前記物質は化学的に均質な混合物として適用されている請求項 1 ~ 9 の内のいずれか 1 項記載の物質。

【請求項 11】

好ましくは、薄膜の形成において、前記物質は、少なくとも 1 つの光学特性、好ましくは、屈折、吸収、複屈折、2 色性、又はジャイロトピーを、光を照射することによって変化させることのできる請求項 1 ~ 10 の内のいずれか 1 項記載の物質。

【請求項 12】

光学特性は、(a) 前記物質すべて均質であるか、又は (b) 前記物質すべて変化する又はその限定領域すべて変化する請求項 11 に記載の物質。

【請求項 13】

光学特性は、薄膜平面に対して垂直な方向に、薄膜平面における任意の方向に、又は薄膜平面に対して傾斜した軸に沿った変調を含む 1、2、又は 3 次元で変調される請求項 12 の (b) に記載の物質。

【請求項 14】

基板上の薄膜又は独立した薄膜の形成において、少なくとも 1 つの自由平面が光誘起レリーフ構造を示す請求項 1 ~ 13 の内のいずれか 1 項記載の物質。

【請求項 15】

前記レリーフ構造は、1 又は 2 次元で変調された高さを有する標準パターンである請求項 14 に記載の物質。

【請求項 16】

光学特性について誘起された変化又は / 及び誘起されたレリーフ構造は、(a) 可逆、又は (b) 不可逆のどちらかである請求項 11 ~ 15 の内のいずれか 1 項記載の物質。

【請求項 17】

光学特性の変化又は / 及びレリーフ構造の変化は、ガラス転移温度又は熱分解温度より低い自然光下に保たれるとき安定である請求項 16 の (a) に記載の物質。

【請求項 18】

光学特性の変化又は / 及びレリーフ構造の変化は、光によって周期的に引き起こされ、及び光学的に又は熱的に消去される請求項 17 に記載の物質。

【請求項 19】

イオン光電性化合物 (a) 又は少なくとも 1 つの第 2 光電性高分子電解質 (a ') をそれぞれ溶解すること、及び 1 つ以上の高分子電解質 (b) を別に溶解すること、前記それぞれの溶液を混合すること、及び非極性溶媒の中の沈殿物質を任意に再溶解することを含む

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 9 の内のいずれか 1 項記載の物質を製造する方法。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 9 の内のいずれか 1 項記載の物質を製造すること及び基板への前記物質の一体成型、スピンコーティング、ドクターブレード、又はインクジェット印刷をすること、連続した薄膜を形成するか、又は予め決まったパターンを有するかのどちらかで、前記物質は、あらゆる薄膜又はあらゆるパターンが付けられた層を通じて、化学的に均質な混合物として適用されることを含む請求項 10 に記載の物質を製造する方法。

【請求項 21】

請求項 19 に記載の薄膜を製造すること及び前記薄膜を又はその一部を均質な光照射野で照射することを含む請求項 12 の (a) に記載の物質を製造する方法。

10

【請求項 22】

請求項 20 に記載の薄膜を製造すること及び前記薄膜を又はその一部をマスクによって又は少なくとも 2 つの交差可干渉性ビームである干渉パターンによって与えられる、均質な光照射野で照射することを含む請求項 12 の (b) 又は 13 に記載の物質を製造する方法。

【請求項 23】

照射ビームの波長、照射時間、数及び / 又は少なくとも 1 つの照射ビームの偏光、強さ、入射角のいずれかは、その方向、値及び / 又は引き起こされた光学異方性及び / 又は表面トポロジーについての変調型をコントロールするために変化する請求項 22 に記載の方法。

20

【請求項 24】

光学異方性及び / 又は表面トポロジーについての空間的変調をコントロールするために、さらに、マスク間隔又は干渉パターンの周期を変化させることを含む請求項 22 又は 23 に記載の方法。

【請求項 25】

請求項 20 に記載の薄膜を製造すること及び前記薄膜に均質に好ましくはマスクを通して、焦点ビーム、近視野、又は少なくとも 2 つの交差可干渉性ビームである干渉パターンを照射することを含む請求項 14 又は 15 に記載の物質を製造する方法。

【請求項 26】

請求項 24 に記載の薄膜を製造すること及び請求項 25 に記載の方法を使用した連続照射によって一端刻まれた構造をさらに変化させること (補正又は重ね書き) を含む請求項 14 又は 15 に記載の物質を製造する方法。

30

【請求項 27】

複雑な (方形でも正弦曲線でもない) 外形を有する構造は、多段階 (連続) 照射によって、好ましくは所望の外形のフーリエ成分に該当する干渉パターンを作成する請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

複雑な多次元の構造は、多段階 (連続) 照射によって、好ましくは前記物質の位置、照射状態及び / 又は干渉パターンによって異なる請求項 26 に記載の方法。

【請求項 29】

請求項 22 ~ 27 に記載の薄膜を代替製造すること及び前記薄膜又はその一部に光を均質に照射すること及び / 又はそれを加熱することによって引き起こされた変化を消去することを含む請求項 18 に記載の物質を製造する方法。

40

【請求項 30】

消去ビームの波長、照射時間、偏光、強さ、入射光、及び / 又は加熱の温度、比率、時間のいずれかは、前記物質の消去の速さ及び程度及び最終状態のコントロールを変化させる請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

光電性媒体、光学要素、機能的表面及び / 又はテンプレートとしての請求項 1 ~ 18 の内のいずれか 1 項に記載の物質の使用。

50

【請求項 3 2】

光誘起特性は可逆的であり、光学的又は光学的 / 熱的切替のための要素として、前記物質は、好ましくは請求項 2 9 又は 3 0 に記載の方法によって作成された請求項 1 6 ~ 1 8 に記載の物質の使用。

【請求項 3 3】

光誘起特性は不可逆的であり、同時ホログラフィー又は光学的情報処理のための媒体としての請求項 1 8 に記載の物質の使用。

【請求項 3 4】

前記光学要素は、好ましくは回折要素、偏光要素、焦点要素、又は前記要素を任意に結合したものから選択される請求項 3 1 に記載の使用。

10

【請求項 3 5】

前記光電性媒体は、不可逆的又は可逆的光学データ記憶に対する媒体である請求項 3 1 に記載の使用。

【請求項 3 6】

書き込まれた情報は、照射又は加熱によって消去され、その後別の書込みが可能である請求項 3 5 に記載の使用。

【請求項 3 7】

テンプレート表面は、別の物質への複製又は液晶を調心するための指令表面、粒子の自己組織化である請求項 3 1 に記載の使用。

【請求項 3 8】

前記機能的表面は、前記物質の化学的、機械的、光学的特性、好ましくは、湿潤 / 非湿潤、硬さ、反射率、散乱から選択される特性を決定する表面である請求項 3 1 に記載の使用。

20

【請求項 3 9】

次の工程、すなわち、

(i) 請求項 2 5 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の方法を使用して、そこに表面リレーフ構造を得るために、請求項 1 4 又は 1 5 のいずれかに記載の物質 (“ 第 1 物質 ”) を作成し、

(i i) 有機及び無機 - 有機ポリマー及び / 又は金属から選択される第 2 物質で、前記リレーフ構造又はその一部を被覆して

30

(i i i) 必要に応じて、前記第 2 物質を矯正し又は硬化させて、

(i v) (負の) 複製を得るために及び任意に、前記第 2 物質を第 1 の表面リレーフ格子から分離して、

(v) 前記表面リレーフ構造から 1 つより多くの複製が得られる場合、工程 (i i) ~ (i v) を繰り返す、

工程を含む、表面リレーフ構造の複製を作成する方法。

【請求項 4 0】

次の工程、すなわち、

(i) 請求項 2 5 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の方法を使用して、そこに表面リレーフ構造を得るために、請求項 1 4 又は 1 5 のいずれかに記載の物質 (“ 第 1 物質 ”) を作成し

40

(i i) 有機及び無機 - 有機ポリマー及び / 又は金属から選択される第 2 物質で、前記リレーフ構造又はその一部を被覆して

(i i i) 必要に応じて、前記第 2 物質を矯正し又は硬化させて、

(i v) (負の) 複製を得るために、前記第 2 物質を第 1 の表面リレーフ格子から分離して、又は適切な溶剤で前記第 1 の物質を洗い流して、

(v) 有機及び無機 - 有機ポリマー及び / 又は金属から選択される第 3 物質で、前記複製の負のリレーフ構造を被覆して、

(v i) 必要に応じて、前記第 3 物質を矯正し又は硬化させて、

(v i i) 原型表面リレーフ構造を複製する (正の) 複製を得るために、前記第 2 物質の

50

表面リレーフ格子から前記第3物質を分離して、

(viii) 前記表面リレーフ構造から再製造した1つより多くの複製が得られたら、工程(v)~(viii)を繰り返す、

工程を含む、原型表面リレーフ構造を再製造した複製を作成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、通常、固有の光化学特性を有する新しいタイプの薄膜形成物質に関する。新しい物質から形成された、無散乱であって、光学的に透明な薄膜を、容易に作成することができる。そのとき、光学異方性(光誘起2色性及び複屈折性)及び例えば、表面リレーフ格子(SRG)のような位相的な表面構造を光誘起生成する。この物質は、次の少なくとも二つの成分から生成される錯体を含む。1)アニオン性又はカチオン性の高分子電解質と2)反対に帯電した、カチオン性又はアニオン性の光電性低分子量化合物、若しくは光電性側鎖を導入する、第2の反対に帯電した高分子電解質であって、前記低分子量化合物及び前記第2の高分子電解質の光電性側鎖は、それぞれ、E/Z異性化を受ける能力又は特に光付加還元又は光再配列反応又は物質に照射をして光異方性を生成することのできる別の反応、に關与する能力を有する。この錯体からできる均質な物質により、好ましくは、固体基板の上に又は二つのこのような基板の間に、水/アルコール又は有機溶媒から容易に薄膜が形成される。

10

【背景技術】

20

【0002】

アゾベンゼン又はスチルベン、ケイ皮酸、クマリンといった他の光活性部分を側鎖又は主鎖に含む非晶質及び液晶ポリマーが光配向性による異方性を誘導することに使用できることが知られている(K. Ichimura, Chem. Rev. 2000, 100, 1847; A. Natansohn et al., Chem. Rev. 2002, 102, 4139; V. Shibaev et al., Prog. Polym. Sci. 28(2003)729-836; X. Jiang, et al., WO 98/36298)。

アゾベンゼン誘導体は、傾斜光照射野にさらされるとき、SRGを形成することができることも知られている(A. Natansohn et al., supra)。

【0003】

異なるタイプのアゾベンゼン含有物質が光学異方性及び/又はSRG生成に使用された。あるやり方では(“ゲスト-ホスト”系)、光発色性アゾベンゼン誘導体例えば、4-[4-N-n-ヘキシル-N-メチルアミノフェニルアゾ]-安息香酸、又はマトリックスとしてすぐに入手できるポリマーであるPMMMAを有する修正直接赤1アゾ色素、を混合することによって、これは実現される(J. Si et al., APPL. PHYS. LETT. 80, 2000, 359, C. Fiorini et al., Synthetic Metals 115(2000), 121-125)。しかし、色素ポリマーを分離することで色素充填が低くなることに起因して観察される効果は比較的弱い。ポリマーマトリックスに光発色性物質を比較的高充填することにより色素ポリマー分離を避けることができ、特別に合成した色素が確認できる(C. Fiorini et al., 上記参照)。しかし、このようなシステムでは、光誘起2色性は不安定であり、SRG形成は有効ではなかった(深さ50nm以上)。比較的安定な複屈折は、市販の直接赤1がとても高いT_gポリ(エチルケトン)に導入されたときにのみ引き起こされている。SRGが後者のシステムで生成できることは知られていない。このような物質は、配向型ホログラムの記録のために使用された。

30

40

【0004】

高分子材料にアゾ色素化合物を化学的に結合することによって、より良い結果が得られている。その材料は、光活性ユニットと高分子バックボーンとの間の共有結合によって特徴付けられる。観察された結果が“ゲスト-ホスト”アプローチによるよりも良いという事実に加えて、このようなポリマー材料は、通常は、薄膜形成特性が良い。しかし、環境的に優しくない有機溶媒を使用しなければならない。ポリマーの溶解性は克服し難い問題である。市販の化学物質からこのような機能性ポリマーを製造するには、特別な合成をす

50

ることが要求される。そのため、これらは高価である。さらに、ポリマーを精製することは、なお難しい問題である。

【0005】

さらに、ガラス薄膜を形成することのできる、特別に合成されたモノマーアゾベンゼン誘導体が、発見されている (V. Chigrinov et al., 1106・SID 02 DIGEST; V.A. Konovalov, et al., EURODISPLAY 2002, 529; W.C.Yip et al., Displays, 22, 2001, 27)。これらの低分子量ガラス形成化合物でできた薄膜において、光学異方性は、直線的に偏光した光を照射することによって引き起こされた。モノマー色素化合物は、大抵、質の悪い薄膜形成特性を有しており、結晶化する傾向にある。

【0006】

層ごと (L B L) の浸漬処置は光誘起された配向及び S R G 形成をした薄膜を得るために使用されている (例えば、A. M.-K. Park et al, Langmuir 2002, 18, 4532; Ziegler et al., Colloids and Surfaces, A 198-200(2002), 777-784; V. Zucolotto et al., Polymer 44(2003), 6129-6133 参照)。このようなシステムにおいて、すぐに入手できる高分子電解質及び低分子量アゾ色素が使用され、低分子量アゾ色素は、少なくとも2つのイオン基、アゾベンゼン含有ポラ型両親媒性、イオネン、又はアゾベンゼン部分を共有して置き換えた高分子電解質を有している。典型的な方法では、高分子-D A D M A C のようなカチオン性高分子電解質の水溶液とアニオン性アゾベンゼン含有化合物の水溶液とに約10-20分間、それぞれ交互に基質が浸される。各々浸漬した結果、基質表面に典型的な厚さとして約1nmを有する単分子層を形成する。この処理を多数繰り返した結果、多層薄膜を形成する。妥当な厚さの層を得るためには約150層必要である。700層以上を有する薄膜を生成することができる。120-140nm以上の振幅を有するS R Gを生成することができ、そこでは、アゾベンゼン部分の光誘電配向が観察される。この処理は退屈であり、時間を費やす。さらに、深いS R Gを刻むためには、より厚い薄膜が必要である、そしてこのような薄膜を得るのは難しい。高分子バックボーンと光発色性化合物との間のH-結合を使用する別の方法が行われている (E. B. Barmatov et al., Polymer Science, Ser. A, Vol 43(3), 2001, 285)。この方法では、光配向をする能力を有する薄膜が得られた。

【0007】

これらの考え方では、クーロン引力又はH-結合によって、互いに要素が結合している。溶液中で反対に帯電したイオン部分の間において、同様の引力が生じることが可能である。薄い溶液中での色素を有する高分子電解質の相互作用について、研究されている (W. Dawydoff et al., Acta Polym. 1991, 42, 592)。最近、別のもの、つまりジアゾスルホン酸塩部分を側鎖に含む、反対に帯電された高分子電解質を有する高分子電解質の錯体が固体物質として作られた (A. F. Thunemann et al., Macromolecules 1999, 32, 7414; 2000, 33, 5665)。分子光化学及び光誘起、その結果生じたこれらの物質の物理的プロセス、例えば光配向及び光誘起散乱については、研究されていなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

光発色性アゾベンゼン色素が備えている光化学物質特性を使用する多様な化学システムが、ここ数年の間で発展してきている。このような組成は、光学異方性を導入し、及び/又はそこに表面レリーフ構造を生成する薄膜を形成することができる。しかし、効果に対して熱心に研究がされて、すぐに利用ができる組成であるにもかかわらず、それらは上記に概説したように、すべてある不利な点と関係している。

【0009】

発明者は、物質の簡単な前処理で表面レリーフ構造と光学異方性を誘導できる、新しい光活性薄膜形成物質を見つけた。

【課題を解決するための手段】

【0010】

10

20

30

40

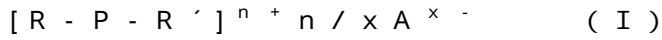
50

本発明に係る物質の1つは、少なくとも2つの成分：1. アニオン性又はカチオン性高分子電解質と2. 通常低分子量分子である、反対に帯電したカチオン性又はアニオン性光電性化合物、から作成される錯体から成る。

さらに、形成特性及び薄膜特性（薄膜の柔軟性、親水性/疎水性特性など）を修正するために、可塑剤、通常の有機オリゴマー又はポリマー、他の光電性化合物、色素、又は液晶化合物のような成分を添加してもよい。本発明の物質は、水/アルコール又は有機溶媒から固体基板上にすばやく薄膜を形成する。これらの薄膜に光を照射すると、光学異方性及び/又は表面レリーフ構造を生じる。

【0011】

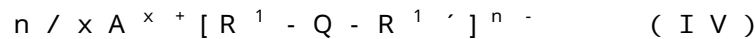
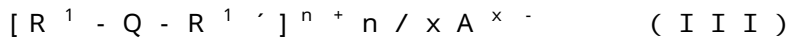
前記錯体として適している光電性化合物は、光異性化、光付加還元反応、及び光誘起再配列から主に選択される光反応を受ける能力のあるイオン化合物である。その化合物が、光学異性化を受ける能力があるならば、それは式(I)又は(II)で示される。



ここで、Pは、光誘起E/Z異性化の能力がある基である。RとR'は、それぞれ任意に置換され、及び/又は官能基化されたアリル基又は少なくとも正又は負に帯電しているアリル含有基から選択される。Aは、反対に帯電したカチオンまたはアニオンである。nは、好ましくは1又は2、さらに好ましくは1であり、特別な場合には、もっと大きい(3又は4)こともある。xは1又は2である。好ましくは、Pは、アゾ基 - N = N -、又は1つより多くのこのような基を含む。しかし、本発明は、1つ以上のアゾ基を含む式(I)又は(II)の化合物に限定されない。例えば、Pは、- C = N - 又は - C = C - である。これは、アリル部分の少なくとも1つが、直接に基Pと結合する、前述したすべての場合において好ましい。

【0012】

イオン化合物が光付加還元反応又は光誘起再配列を受ける能力があるならば、それは式(III)又は(IV)で示される。



ここで、Qは、光付加還元に関与する能力のある基であり、好ましくは(2+2)付加又は(4+4)付加である。又は光誘起再配列に関与する能力があり、好ましくは、スピロピランからメロシアニンへの再配列又は光-フリース反応と称するものである。R¹とR^{1'}は、任意に置換され又は官能基化された基からそれぞれ選択され、この基は、電子受容性を有し又は少なくとも1つのアリル部分又はQと共に1つのアリル環又はヘテロアリル環を形成するような基を含む。R¹とR^{1'}のうち少なくとも1つは、正又は負に帯電し、又は環構造及び/又はそこでの置換基は少なくとも1つの正又は負の電荷を帯びる。A、n、及びxは式(I)と(II)と同様に定義される。

【0013】

光付加還元反応が(2+2)付加である場合、Qは、好ましくは、1つの - C = C - 又は1つの - C = N - 結合を含み、より好ましくは、- C R² = C R^{2'} - 又は - C R² = N - 基を含む。ここで、R²とR^{2'}はそれぞれH又はC₁-C₄基から選択される。好ましくは、Qは、共役p電子系の一部である。各化合物の例として、ケイ皮酸、イミン、スチルベン、カルコン、又はp-フェニレンジアクリ酸エステル又はp-フェニレンジアクリ酸アミドを挙げることができる。ここで、R¹とR^{1'}のうち少なくとも1つは、任意に置換され又は官能基化された、フェニル又は他のアリル又はヘテロアリル環であり、もう一方は選択的に置換され又は官能基化された、フェニル又は他のアリル又はヘテロアリル環又はカルボン酸エステル又は炭素アミド基又はフェニルカルボニル残基である。前記基又は残基のすべては、置換され又は官能基化され、そして、R¹とR^{1'}のうち少なくとも1つは必ず、少なくとも1つの正又は負の荷電を帯びる。あるいは、Qは、炭素環の又はヘテロ環の、好ましくは、芳香環の一部である - C = C - 基であり、例えば、クマリン、チミン誘導体、シトシン誘導体、又は無水マレイン酸誘導体が挙げられる。上

10

20

30

40

50

記定義によると、 R^1 及び $R^{1'}$ は、このような場合に、 Q と共に環構造を形成するように結合する。この環構造の内の1つ以上の原子、あるいは、この環構造にある置換基は、少なくとも1つの正電荷又は負電荷にそれぞれ帯電する。また、このような化合物が、少なくとも1つの正電荷又は負電荷に帯電している場合に、本発明の範囲に入る。

【0014】

特別な場合、つまり光付加還元が(2+2)付加還元ではないとき、 Q は、そのバックボーンに更に多くの原子を含み、例えば、 Q は、芳香族系内に結合することのできる芳香族 C_6 環であり、又は各電荷に帯電した少なくとも1つに適切な残基を導入する。アントラセンは、炭素原子9と10とが隣の原子とブリッジを形成することによって、(4+4)付加還元を受けることで知られている。その結果、サンドイッチのようなダイマー構造を形成する。

10

【0015】

化合物(I)から(IV)は、基 P 又は Q をそれぞれ1つより多く有する。例えば、前記化合物は、ジアクリル酸エステル化合物、例えば、 p -フェニレン-ジアクリル酸エステルだけでなく、ビスアゾベンゼン又はトリアゾベンゼンを含む傾向にある。

【0016】

R 、 R' 、 R^1 、及び/又は $R^{1'}$ がアリル又はアリル含有基であるならば、それは、単素環又は複合環であり、又は単素環又は複合環を含む。この環は、芳香族系、例えば、ナフタレン系又はアントラセン系と任意に結合する。さらに、この環は、1つ以上の置換基によって置換又は官能基化することができる。

20

【0017】

上記定義において、“官能基化”とは、追加機能を分子に与える置換基、例えば、 SO_3H 基のような電荷を運ぶ置換基、又は重合又は重付加をする能力を与えることのできる置換基、例えば、 $S-H$ 基又は重合- $C=C$ -基、によって置換されることである。“置換”とは、その他すべての置換のことである。

【0018】

上記に定義したようなこれら化合物は、利用できるようにあらゆる種類の塩類、例えば、アンモニウム塩又はナトリウム塩、塩化物、硫酸塩などに使用されて、又はこれらの化合物は、酸性又は塩基性の化合物であり、例えば、カルボン酸、硫酸、アミン、又は水酸基を持つ化合物などであり、これらは、反対に帯電した高分子電解質と反応して、各イオン錯体を生じる能力を有する。上記に概要を述べたように、これらは、正又は負に帯電して、1つ以上の電荷を有することができる。

30

【0019】

さらに、本発明は、驚くべきことに、上記に定義した錯体の光電性化合物、すなわち、 $[R-P-R']^{n+}n/xA^{x-}$ (I)、 $n/xA^{x+}[R-P-R']^{n-}$ (II)、 $[R^1-Q-R^{1'}]^{n+}n/xA^{x-}$ (III)、又は $[R^1-Q-R^{1'}]^{n-}n/xA^{x+}$ (IV)は、基本的に次の構造の1つから成る又は次の構造の1つを含む、光電性の(“第2”)高分子電解質によって、前期物質に置き換えることができる。

$[Pol(R^*-P-R')]_o^{\circ n+}no/xA^{x-}$ (Ia)、
 又は $no/xA^{x+}[Pol(R^*-P-R')]_o^{\circ n-}$ (IIa)、
 又は $[Pol(R^{1*}-Q-R^{1'})]_o^{\circ n+}no/xA^{x-}$ (IIIa)、
 又は $no/xA^{x+}[Pol(R^{1*}-Q-R^{1'})]_o^{\circ n-}$ (IVa)、

40

【0020】

ここで、 Pol は、高分子電解質における線状又は枝分れポリマー鎖の反復単位であり、 o は、高分子電解質の反復単位の数を示す。 (R^*-P-R') 及び $(R^{1*}-Q-R^{1'})$ は、正又は負に帯電した、反復単位 Pol の n 折りたたみ側鎖である。ここで、 P は、光異性化、好ましくは、光誘起 E/Z 異性化の能力がある基である。 R^* は、置換された及び/又は官能基化されたアリル含有基から任意に選択され、反復単位 Pol と基 P に結合する。

50

R' は、置換された及び/又は官能基化されたアリル含有基から任意に選択され、ここで、R* と R' の内少なくとも1つは、正又は負に帯電される。

Q は、光付加環化に関与する能力のある基であり、好ましくは、(2+2)付加又は(4+4)付加であり、又は光誘起再配列に関与する能力のある基であり、好ましくは、スピロピランからメロシアニンに再配列し、又は光-フリース反応と称されるものである。

R^{1*} は、電子受容性を有する、置換された及び/又は官能基化された基から任意に選択され、そして、反復単位 Pol 及び基 Q に結合する。

R^{1'} は、置換された及び/又は官能基化された基から任意に選択され、この基は、電子受容性を有し、又は少なくとも1つのアリル部分又は Q と共にアリル環又はヘテロアリル環を形成する基を含む。

ここで、R^{1*} と R^{1'} の内少なくとも1つは、正又は負に帯電され、又は R^{1'} と Q 及び/又は R^{1'} と Q における置換基を含む環構造は、少なくとも1つの正又は負に帯電する。

A は、反対に帯電しているカチオン又はアニオンである。

n は、好ましくは、1又は2であり、より好ましくは1、特別な場合にはさらに大きくても良い(3又は4)。

x は、1又は2、特別な場合には3にすることができる。

o は、少なくとも2、好ましくは、2と1000の間であって、さらに大きくすることもできる。

【0021】

置換基についての好ましい例、式(I)、(II)、(III)、及び(IV)に対して上記したような索引などは、構造(Ia)、(IIa)、(IIIa)、及び(IVa)に対してもまた、好ましい例である。それによると、RとR¹(一価の置換基)に対して与えた前述の好ましい定義は、これが化学的に可能である限りにおいては、R* と R^{1*}(二価の置換基)にも適用できる。

【0022】

Pol は、例えば、置換されたポリアルキル単位、好ましくは、C₂-C₆ポリアルキル単位、例えば、エチレン単位-CH₂-CH₂-に任意になり、ここで、炭素と水素原子との結合の内1つは、R* 又は R^{1*} によって置き換えられる。その代わりに、Pol はアルキレンオキサイド又はアルキレンアミン、好ましくは、C₂-C₆アルキレンオキサイド又はアルキレンアミン、例えば、-CH₂-CH₂-O-、又は-CH₂-CH₂-NH-を含み、またはこれらのみから成る。ここで、水素原子と炭素又は窒素との結合の内1つは、R* 又は R^{1*} によって置き換えられる。R* 及び R^{1*} は、炭素-炭素結合によっても Pol に結合でき、エーテル、エステル、アミン、アミド、尿素、グアニジン、スルホンアミド、又は同程度の基によっても Pol に結合できる。スルホンアミド基による結合が好ましく、Pol に結合するアミノ基のようなものを適応するのが最も好ましい。Pol についての上述の例では、Pol 自身は帯電せずに、基(R* - P - R') 又は (R^{1*} - Q - R^{1'}) それぞれが帯電することを意味する。このとき、この構造は次のように定義される。

[Pol(R* - P - R'ⁿ⁺)]_o / x A^{x-} (Ia'),
 又は、no / x A^{x+} [Pol(R* - P - R'ⁿ⁻)]_o (IIa'),
 又は、[Pol(R^{1*} - Q - R^{1'}ⁿ⁺)]_o / x A^{x-} (IIIa'),
 又は、no / x A^{x+} [Pol(R^{1*} - Q - R^{1'}ⁿ⁻)]_o (IVa')

【0023】

あるいは、単位 Pol は、それら自体帯電し、例えば、アルキルスルホン酸基又はアルキルアンモニウム基などを導入し、一方、基(R* - P - R') 又は (R^{1*} - Q - R^{1'}) もまた、それぞれ帯電し又は帯電しない。

【0024】

上記構造(Ia)から(IVa)に関して使用された“基本的に含む”とは、前記構造

10

20

30

40

50

が、高分子電解質の主体を構成することである。もちろん、単位 $[P o l (R ^ * - P - R ^ \prime) ^ n +]$ 又は上記したすべての単位 (I a) ~ (I V a) は、高分子鎖の最初と最後に存在することはなく、前記単位は、付加的な置換基、ほとんどの場合、水素又は最終的には P o l に結合したアルキル基 (例えば C ₁ - C ₄) を導入することが理解される。本発明における第 2 高分子電解質は、均質高分子であり、例えば、互いに結合した P o l の速やかに続いて生じる単位を含んでいる。あるいは、第 2 高分子電解質は、共重合体 (統計的又はグラフト共重合体) から成る。これに関して、“主に含む”とは、“P o l ”単位の鎖は中断する可能性があり、及び / 又は単位の半分まで (重さ又は数に関して) が、他の 2 - 結合基、例えば、上記に定義した P 又は Y を含有しているものはどれも導入しない P o l 単位、光電性側鎖、又は他の官能基又は官能基ではない基を導入し又は導入しない、他の共重合単位、例えば、エチレン性不飽和基などによって置き換えられる。別の場合には、1つ以上の単位 $[P o l (R ^ * - P - R ^ \prime) ^ n +]$ 又は上記した単位 (I a) ~ (I V a) のいずれも、枝分かれした第 2 電解質を得るために三価単位によって置き換えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

式 (I) ~ (I V) によって使用される (単一の) 高分子電解質、又はその他の式 (I a) ~ (I V a) によって使用される “ 第一の ” 高分子電解質は、光電性化合物又は光電性高分子電解質をそれぞれ反対に帯電する。すなわち、高分子電解質はポリカチオン又はポリアニオンである。そのカチオン又はアニオン基のイオン強度は強いことも弱いこともある。前記高分子電解質は、天然起源であり又は合成によって作られたものである。例えば、ポリエチレンイミン、ポリ (アリルアミン塩酸塩) 、ポリ (ジメチルジアルアンモニウム塩化物) 、カラギーナン、ポリアクリル酸、スルホン酸セルロース、ポリスチレンスルホン酸塩、ナフィオン、アンモニウム基又はカルボキシル基を引き起こすプロトン受容体 (例えば、アミノ基) で官能基化されるアルコキシシランのゾル - ゲル生成物、を挙げることができる。この高分子電解質は、式 $m x / n Z ^ n + [B ^ x -] _ m$ 又は $m x / n Z ^ n - [B ^ x +] _ m$ 、を有するものとして記載することができる。ここで、mは、高分子電解質におけるモノマーの単位数であり、xは、モノマーの単位がそれぞれ有する電荷数である。Zは、ポリマー部分と反対に帯電するn電荷のカチオン又はアニオンである。Zは、式 (I) ~ (I V) 及び式 (I a) ~ (I V a) において定義されたAと同じである。mは、2から1000程度であり、それ以上でも良い。nとxは、式 (I) から (I V) で定義されている通りである。

【 0 0 2 6 】

式 (I a) ~ (I V a) による物質は、式 (I a) ~ (I V a) が 2 つの高分子電解質を結合させる点において、式 (I) ~ (I V) とは特性が異なる。このように、2 つの高分子系について適切で自由な選択をすることが可能であり、その結果、成分間におけるイオン相互作用に基づく結合システムを使用することによって、所望の物理的及び光学的特徴を調整することが可能である。この結合により、例えば、所望の溶解性、薄膜形成、及び機械的特性、例えば剛性を得る目的で、官能基を追加することにより、さらに錯体物質の特性を改善する結果となる (この官能基は、光電性高分子電解質によっても又はその他 “ 第一の ” 電解質によっても導入される) 。さらに、光電性基は、高分子のバックボーンに共有結合しているので、得られた系はとても安定している。

【 0 0 2 7 】

一方、式 (I) ~ (I V) の物質は、容易に手に入る抽出物から始めて、とても簡単な方法で作成できる。

【 0 0 2 8 】

本発明における式 (I) ~ (I V) に従った物質を得るために、上記に定義したような少なくとも 1 つの高分子電解質と上記に定義したような少なくとも 1 つの光電性化合物とがそれぞれ適切な溶剤に溶解される。本発明における式 (I a) ~ (I V a) に従った物質を得るために、上記に定義したような少なくとも 1 つの “ 第 1 ” 高分子電解質と上記に定義したような少なくとも 1 つの第 2 光電性高分子電解質とがそれぞれ適切な溶剤に溶解

される。どちらの場合においても、2つの成分（単一の高分子電解質と光電性化合物、又は“第1”高分子電解質と第2光電性高分子電解質）は、イオンであり、それらは、通常、プロトン性溶媒及び極性溶媒に溶解でき、ほとんどの場合、水又は低級アルコール又はこれらの混合物に溶解できる。この混合物は、好ましくは、しばしば飽和するまでかなり濃縮されるべきである。光電性化合物又は光電性高分子電解質の単一の又は“第1”高分子電解質に対する比率は、好ましくは、電荷の数に関して、0.5 : 1以上である。このことは、単一の又は“第1”高分子電解質のそれぞれの電荷につき、少なくとも光電性化合物は0.5電荷が、又は光電性部分 $(R^* - P - R')$ ⁿ⁺は0.5電荷が、又は上記式(I a) ~ (I V a)に対して定義された上記光電性部分はその他すべてが、それぞれ存在することを意味する。単一の又は“第1”高分子電解質の残りの電荷は、添加剤、例えば、必要とされ及び/又は要求されるような、イオンオリゴマー又は追加イオン色素などによって補われる。光電性化合物の過剰分は重大ではなく、すなわち、その比は、1 : 1又はより高い色素挿入をするために（及び結果としてその物質の効果を改善するために）さらに高くすることもできる。

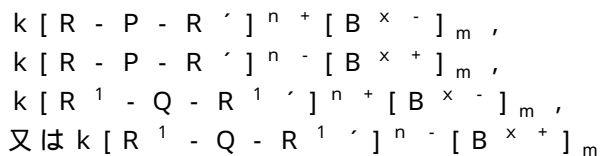
10

【0029】

各溶液は、その際、イオン光電性化合物と高分子電解質とからなる錯体、又は第2光電性高分子電解質と“第1の”高分子電解質とからなる錯体をそれぞれ得るために混合される。これらの錯体は、1つ以上の次に示すものから成ると説明できる。

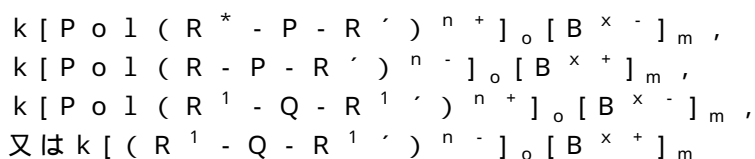
この場合、これらの錯体は、上記式(I) ~ (I V)による光電性化合物を使用して得られる。

20



ここで、kは、0.5 ~ 1 (m x / n) であり、その他の索引及び残基は上記の通りである。これらの錯体が、式(I a) ~ (I V a)による光電性高分子電解質を使用して得られる場合には、次の通りである。

30



ここで、kとoは、0.5 ~ 1 (m x / n) であり、その他の索引及び残基は上記の通りである。 $[B^{x+}]$ と $[B^{x-}]$ とは、それぞれ、高分子電解質のポリカチオン及びポリアニオンがそれぞれx個の正又は負電荷に帯電していることを示す。

【0030】

あるいは、式(I) ~ (I V)のいずれから成る前記光電性化合物でも又は式(I a) ~ (I V a)のいずれから成る前記第2光電性高分子電解質でも、非イオン性ポリマー、各単量体内に複数の基を有しているポリマーと混合することができ、この単量体は、プロトン（酸）又はルイス酸が付加されただけで、このポリマーが高分子電解質に変わるように、イオンになり及び帯電する。このような非イオン性ポリマーは、各単量体にルイス酸を含み、この単量体は、プロトン基又はプロトンを持ち込める酸基を受け入れる。このように、各ルイス酸又はプロトンドナー化合物は、所望の本発明の錯体を得るために、混合した後に加えられる。

40

【0031】

これらの錯体の他の部分の性質に依存して、これらの錯体は、混合物中に溶解したままであるか又は出発化合物に比べると低極性のためにほとんど溶解していない。もし、この

50

錯体が少なくとも部分的に沈殿するならば、それらは、極性ではない溶剤、例えば、さらにアルコールを含む水/アルコール混合剤、さらに長鎖のアルコール、他の溶剤とアルコールとの混合剤、例えば、非プロトン性溶媒、又はアセトンといったケトン又はテトラヒドロフランといったエーテルに、要求があれば処理され、そして再溶解される。さらに、最初の溶液がどんな溶剤であっても、要望された別の溶剤に変更することは可能である。例えば、最初の溶剤を蒸発させ、別の溶剤又は溶剤混合物で錯体を処理することによって変更する。

【0032】

添加剤は、薄膜を形成する前のあらゆる段階で必要に応じて組み込まれる。添加剤は、錯体を作成する前のどんな溶液にでも加えられても良いし、又はいずれの段階における錯体に加えられても良い。物質それぞれに対する添加剤は、例えば、有機ポリマー、薄膜形成能を有する化合物、可塑剤、液晶、及び/又は式(I)から(IV)の光電性化合物から作られた物質の場合、式(I)から(IV)を有する光電性化合物と当然異なることを必要とする光電性化合物であり、ただしそれぞれの物質と異なる。

10

【0033】

本発明による錯体は、そのイオン特性から比較的安定である。特に、この錯体は、イオンの性質のない同程度の物質より、加熱の影響に対する抵抗力について、さらに限度が高い。このような物質は、通常低温において柔らかい。

【0034】

本発明における特定の実施例では、本発明の物質は、好ましくは組織化後に、薄膜が架橋結合を受け又は与える、1つ以上の追加成分とともに、少なくとも上記に定義した本発明の錯体を含む。このような成分は、高分子電解質の特定の基に結合する能力があり、ブリッジ及び/又は有機ネットワークを形成する、追加有機モノマーから選択される。ある実施例では、この成分は、光重合又は光架橋結合を受ける能力のある、単量体の光電性分子から選択される。好ましくは、光重合又は光架橋結合の状態は、上述したように(SRG形成)を“記録”するのに使用されるものとは異なる波長が使用されるようにすべきである。別の実施例では、この成分は、熱硬化又は重合に敏感であり/熱処理においてブリッジ又は架橋ネットワークを与える。

20

【0035】

溶剤によって決まる、スピンコーティング又は一体成型、ドクターブレード法など、といったあらゆる伝統的な薄膜成型技術が、たった1工程で基板に均質な薄膜を作成するために使用される。さらに、パターンを付けた薄膜を形成するためのインクジェット印刷もまた、すぐに利用できる用法である。例えば、水/アルコール媒体。薄膜が基板又は各基本層に蒸着された後、好ましくは室温、例えば空気中で乾燥される。

30

【0036】

薄膜の厚さは、要求される用途によって広範囲である。例えば、それは、10nm~50µmの間で、通常200nm~5µmの間である。要求があれば、基板と本発明の光電性物質からなる薄膜との間及び/又は薄膜の表面に形成される1つ以上の保護層のどちらの追加層も蒸着される。

【0037】

本発明による光活性物質は、光誘起E/Z異性化及び/又は光付加還元反応、又は光誘起再配列反応を受ける錯体には複数の基があるので、感光性である。偏光した化学光で均質な照射をすると、この物質で形成された薄膜内に光学異方性が生じる。光学異方性は安定であり、一時的に安定であり、又は不安定であり、又は下記に記載のように、物質の組成、処理、照射状態に従って消去できる。不均質な照射をすると、光学異方性の変調と薄膜表面の変形との両方が生じる。もっとも驚くべきことに、後者の過程は、表面レリーフ格子形成に対して最も効果があるものとして知られている、アゾベンゼン含有機能性ポリマーに対して報告されたものと同程度の効果があり又はもっと効果がある。この点で、本発明の物質は、今までに使用されてきた、共有結合したポリマー系と代替可能である。

40

【0038】

50

上述したように、提案した物質の特性は、異なる方法で光学的に修正される。偏光した光で均質に照射されると、薄膜は、異方性になり、複屈折及び/又は2色性が引き起こされることになる。これは、物質に偏光した照射をして光異性を定常状態にする光配向性プロセスのためである。例えば、この物質がE/Z異方性を受ける複数の基を含む場合、光照射はこのような基に配向性を与える結果になる。光付加還元又は他の光反応の場合には、角度選択光分解又は角度選択光分解生成物の形成が観察される。

【0039】

このように引き起こされた光学異方性は、後方に緩和し、熱的に又は光を照射することによって消され、又は安定する。例えば、Z異性体は、熱力学的に安定なE異性体へと緩和されるので、E/Z異性化に基づいて生じた配向は安定し、緩和を受け、又は熱的に或いは光化学的に消される。このように、アゾベンゼン系の光学異方性は、一時的にだけ生じ、一方、そこに形成された表面レリーフ格子は、下記の通り長期間安定である。しかし、光学異方性と光付加還元による表面格子は、反応は不可逆性なので、安定なままである。光学異方性の安定性は、さらに硬化し又は架橋結合する物質を使用すること、例えば、薄膜内に有機ネットワークを構築することによっても得られる。このような場合、光学異方性を引き起こす光は、その物質が、前記異方性を引き起こした後に矯正されると、その物質を“凍結”する。

【0040】

誘起及び緩和プロセスの速度は、もしあるとしたら、温度及び/又は光を照射/消灯するパラメータを調節することによってコントロールされる。このように、長持ちして又は光学的に切替可能である、偏光子又はリターダーといった様々な薄い膜の偏光要素が、作られる。この物質における複屈折性又は2色性を有する光誘起変化は、効果的に、光データ記憶のため及び可逆的なら光学的処理のためにも使用される。

【0041】

薄膜が不均質な光照射野、すなわち、照射光の強さ又は/及び偏光が空間的に変調された光照射野が照射されると、薄膜全体で一致して異方性を変調する。これについての1つ例は、マスクを介した照射である。このように、ピクセル薄膜偏光要素は、作られる。別の例は、干渉縞を有する照射、すなわち、ホログラフィック照射である。このように、(偏光ビームスプリッタ又は偏光ディスクリミネーターといった)透過又は反射モードにおいて作用する、様々なホログラフィック光学要素が、実現される。

【0042】

さらに、薄膜の自由表面に発生する表面レリーフ構造は、偏光した光(ホログラフィック、マスク、又は近視野露光)を有する不均質照射をすることにより、本発明の物質から作られた。表面レリーフ構造により、E/Z光異性化反応又は光付加還元又は光誘起再配列反応(例えば、これは環形成による収縮によって引き起こされる)において光誘起を大量に移送する結果になる。

【0043】

本発明の物質から作られた薄膜が、不均質に照射されると、表面レリーフ構造(表面レリーフ格子、SRG)を形成するのと、不均質な光学異方性を発生するのとが一緒に観察される。しかし、必要とされ又は要求されるなら、SRGの形成は、2つの基板の間の薄膜を照射することによって抑制される。表面レリーフ構造が可逆的又は不可逆的であることに関して、上記に概説したように、同じことを光学異方性を発生させることに適用する。

【0044】

できた構造の横方向サイズは、10ナノメートル(近視野での照射の場合)から数ミクロンの範囲である。レリーフ形成の効果が、アゾベンゼン機能性ポリマーに対して報告された有効性(深さ2µmの変調を達成した)と匹敵することが、ここに実証されている。式(I)~(IV)の内の1つによる光電性化合物から作られた本発明の物質に書き込まれたSRG(1a)、式(Ia)~(IVa)の内の1つによる光電性高分子電解質から作られた本発明の物質に書き込まれたSRG(1c)、及び比較として、先行技術の側鎖

10

20

30

40

50

アゾベンゼンポリマー (1 b) の原子間力顕微鏡 (A F M) 画像を、図 1 に示した。

【 0 0 4 5 】

表面レリーフ構造を可逆的に形成する物質が選択される場合には、記録過程の可逆性から、物質適用をするときに特有の可能性を有する。レリーフ構造が一端記録されると、それは再度上書きされる。このことにより、それらの単純成分を重ね合わせることにより複雑な表面構造を記録することができるようになる。このように、例えば、多次元構造が、単純な一次元構造による一連の記録によって実現される。すなわち、非正弦曲線の外形を有する格子は、フーリエ成分を続けて記録することによって形成され、又はすべての記録された構造は点が集められて成る。この過程における可逆性についての別の利点は、薄膜に対する多様な使用が可能であることである。疲労することなく書込み周期回数を上げる

10

【 0 0 4 6 】

このように、回折格子、ビームカプラー、ビームマルチプレクサ、スプリッタ、偏光器、フレネルレンズなどといった様々なレリーフホログラフィック要素が、設置される。

【 0 0 4 7 】

(特別な格子を有する) 構造化した薄膜は、光学的要素のみに限定して適用されるわけではない。第一に、全ての光学的に構造化した表面は、粒子の自己組織化に対するテンプレートとして、液晶の配列に対する指令表面として、湿潤又は非湿潤特性を修正した表面として、生物学的適用 (ミクロ流体、生体分子及び細胞との修正した相互作用に対する表面トポロジー) に対する機能的表面として、又は反射防止層として使用される。

20

【 0 0 4 8 】

表面レリーフ構造が本発明によって作成される場合、このような構造は、広範囲に異なる物質を使用して複製される。複製は、一度又は多数実行される。複製したものは、複製するためのテンプレートとして扱われる。複製に役立つ物質は、技術的に知られている。例として、ポリシロキサン、例えば、ポリジメチルシロキサンを挙げることができる。このような物質は、SRGが持つ微細構造を満たすのに十分な低粘性を有する樹脂として準備され、及び乾燥され又は安定した物質を生産するための複製をした後に矯正される。他の例としては、ポリアクリル樹脂、ポリウレタン、エン - チオール組成、又は金属、例えば、金属溶液からの電気化学析出による。最初の表面レリーフ構造は、要求されるなら、適切な溶媒を使用することで、複製から洗い落とせる。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 4 9 】

本発明の物質は、とりわけ、次の利点を有する。：この物質は、すぐに利用でき、低価格で、市販の物質、すなわち、市販の高分子電解質及びイオン基を有する光発色性誘導体から生産することができる。それらの前処理においてだけでなく、この物質の組成と系 (多成分系) においてもかなり柔軟性がある。溶媒として環境に優しい水 / アルコール媒体を使用することができる。錯体と形成は、水及び / 又はアルコール媒体といったプロトン性溶媒中で作られるので、薄膜は、容易に高分子又は他の物質 (例えば無機) でできた基板の上に作られ、又は通常、高分子薄膜製造のために使用される有機溶媒中では不安定であるが、水 / アルコール媒体から別の層を形成することのできる、他のポリマー層と結合される。インクジェット印刷もまた水 / アルコール媒体を使ってすぐに利用できる。SRGの複製及び他のポリマー又はポリマーでない物質を使用する他のトポロジー的表面構造の複製の場合、光誘起構造を有する、最初の光電性薄膜は、溶媒によって洗い落とされる。異方性薄膜及び表面レリーフ構造は、高価な合成をせずに及び光発色性ポリマーの精製をせずに、新しい物質を使用して生産することができる。そこでは、光発色性単位は、ポリマーのバックボーンに共有結合している。使用物質のイオンの性質に起因して、この薄膜とこの薄膜から作った生成物、例えばSRGは、少なくとも約 150 ~ 200 まで熱

40

50

的に安定している。これらの優れた化学的及び物理的（光学的、機械的）特性のおかげで、本発明の物質は、多種多様な技術分野で、そして特に技術上の及び他の光学、データ記憶及び電気通信の分野で使用される。例えば、この物質は、光電性媒体、光学要素、機能的表面及び／又はテンプレートとして使用される。前記要素は、例えば、回折要素、偏光要素、焦点要素、又はこのような要素を組合わせたものである。そこでの光誘起特性が可逆的である場合、それらは、光学的／熱的切替のための要素として又はその要素の中で使用される。このような場合、この物質は、好ましくは請求項 27 又は 28 に記載した方法で作られる。さらに、光誘起特性が可逆的である場合、同時ホログラフィー又は光学的情報処理のための媒体として使用される。あるいは、光電性媒体は、不可逆的又は可逆的な光学データ記憶のための媒体である。データ記憶が可逆的である場合、書き込み情報は、照射又は加熱によって続いて消去される。他の適用としては、この物質は、テンプレートとして使用され、ここで、テンプレート表面は、別の物質へ複製するための表面であり、又は液晶を整列させ、粒子を自己組織化するための指令表面である。この表面は、この物質の化学的、機械的及び／又は光学的特性、好ましくは、湿潤／非湿潤、硬さ、反射率、及び散乱から選択される物質の特性を決定する。

10

【0050】

添付した図に、本発明の薄膜についてのいくつかの特性を示した。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図 1 a】図 1 a は、例 1 a の物質に書き込まれた SRG の AFM 画像である。

20

【図 1 b】図 1 b は、ポリ（（4 - （4 - トリフルオロメチルフェニルアゾフェニル - 4 - オキシ）ブチル）メタクリル樹脂） - co ポリ（（2 - （4 - シアノビフェニル - 4 - オキシ）エチル）メタクリル樹脂）に書き込まれた SRG の AFM 画像である。

【図 1 c】図 1 c は、例 1 f の物質に書き込まれた SRG の AFM 画像である。

【図 2】図 2 は、例 1 a において SRG を記録している間の 1 次回折ビームの強さを示す。

【図 2 a】図 2 a は、例 1 g において配列格子を記録している間の 1 次円偏光回折ビームの強さを示す。

【図 3】図 3 は、例 2 において SRG を記録及び消去している間の 0 次及び 1 次回折ビームの強さを示す。

30

【図 4】図 4 は、150 で消去している間に例 1 a で書き込まれた SRG による、0 次及び 1 次回折ビームの強さを示す。

【図 5】図 5 は、例 1 a の薄膜上の同じ場所に最初の及び 2 番目の記録をしている間の 1 次回折ビームの強さを示す。

【図 6】図 6 は、例 1 b の物質に 2 段階で書き込まれた正方形 SRG の AFM 画像である。

【図 7 a】図 7 a は、例 7 a の光学異方性の誘起及び緩和を示す。透過プローブビームの垂直偏光成分の強さを示す。

【図 7 b】図 7 b は、例 7 b の光学異方性の誘起及び緩和を示す。

【図 8 a】図 8 a は、透過プローブビームの垂直偏光成分の強さを示す。a) 交互照射における 2 つの状態の間の切替。

40

【図 8 b】図 8 b は、透過プローブビームの垂直偏光成分の強さを示す。b) 単一切替の力。

【図 9】図 9 は、例 10 a に記載した格子とその複製との比較を示す。

【図 10】図 10 は、例 1 f の物質における光学異方性の誘起を示す。

【図 11】図 11 は、例 9 の物質における最終的な配列状態の偏光角に対する 500 nm での吸収の極性図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0052】

以下において、本発明についてさらに実施例を挙げて説明する。

【0053】

50

例 1 a “記録”

アリザリンイエロー GG (5 - (3 - ニトロフェニルアゾ) 54 mg が、蒸留水 20 ml に溶かされて、ポリエチレンイミンの 30% 水溶液 40 μ l が加えられた。沈殿物がろ過によって分離され (乾燥後 30 mg) THF 1 ml に溶かされ、一方、母溶液は廃棄された。厚さ約 2 μ m の薄膜は、THF 溶液から室温の密閉チャンバー内でガラス基板の上に成型されて作られた。大気中で 5 時間室温乾燥した後、この薄膜は、入射平面に $\pm 45^\circ$ の偏光平面を持つ 2 つのほとんど垂直な偏光ビームによって形成された干渉縞を照射された。照射波長は 488 nm、ビーム間の角度は約 12° 、周期は 2.3 μ m であった。干渉ビームの強さは 250 mW/cm²、照射時間は 40 分。記録中測定された一次回折効率を、図 2 に示した。記録後に測定された一次回折効率は、16.5% と測定された。誘起表面レリーフは、AFM によって研究され、約 350 nm の振幅を有する SRG が明らかにされた。測定されたトポグラフィーとその断面図を図 1 に示す。

10

【0054】

例 1 b “記録”

ブリリアントイエロー (4, 4' - ビス (4 - ヒドロキシフェニルアゾ) スチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸 2 ナトリウム塩, アルドリッチ) 63 mg が、メタノール 5 ml に溶かされて、ろ過された。ポリエチレンイミン (アルドリッチ) の 30% 水溶液 130 mg が加えられた。沈殿物が形成されたので、この溶液を静置して、上澄みを静かに移した。赤い母溶液が薄膜作成のために使用された。厚さ約 3 μ m の薄膜は、室温の密閉チャンバー内でガラス基板の上にこの溶液を成型することにより作られた。大気中で 5 時間室温乾燥した後、この薄膜は、例 1 a で記述したように 40 分間照射された。記録された SRG の一次回折効率は、14.5% と測定された。

20

【0055】

例 1 c “記録”

ブリリアントイエロー (アルドリッチ) 80 mg がメタノール 2 ml に加えられ、トリエトキシ - 3 - アミノプロピルシラン (w i t c o E u r o p a S A) 130 mg が加えられた。濃縮した HCl 10 μ m を加えた後、溶液は静置しておいた。透明な赤色の母溶液の上澄みを静かに移した。厚さ約 3 μ m の薄膜は、室温の密閉チャンバー内でガラス基板の上にこの溶液を成型することにより作られた。大気中で 10 時間室温乾燥した後、この薄膜は、例 1 a で記述したように 30 分間照射された。記録された SRG の一次回折効率は、8% と測定された。

30

【0056】

例 1 d “記録”

4 - (ジメチルアミノ) - 4' - ニトロアゾベンゼン (アルドリッチ) 28 mg が MeOH 1 ml に加えられ、MeOH のポリアクリル酸 Na 塩 5% 溶液 0.2 ml が HCl によって酸化され、ここに加えられた。厚さ約 1 μ m の薄膜は、ガラス基板の上にこの溶液を 1000 rpm でスピニングすることにより作られた。大気中で 2 時間室温乾燥した後、この薄膜は、例 1 a で記述したように 30 分間照射された。記録された SRG の一次回折効率は、2% と測定された。

【0057】

例 1 e “記録”

アゾベンゼン - 4 - カルボキシル酸 (アルドリッチ) 34 mg が MeOH 6 ml に加えられ、ポリ (ジアリルジメチルアンモニウム塩化物) 20% 水溶液 60 mg が加えられた。厚さ約 1 μ m の薄膜は、インクジェット透明薄膜上にこの溶液を 500 rpm でスピニングすることにより作られた。大気中で 3 時間室温乾燥した後、この薄膜は、例 1 a で記述したように 30 分間照射された。記録された SRG の一次回折効率は、2.5% と測定された。

40

【0058】

例 1 f “記録”

ポリ{1 - [4 - (3 - カルボキシ - 4 - ヒドロキシフェニルアゾ) ベンゼンスルホン酸

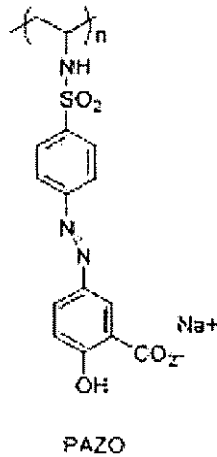
50

アミド]-1,2-エタンジイル,ナトリウム塩}(PAZO)(アルドリッチ)45mgがMeOH1.5mlに加えられ、ポリエチレンイミン30%水溶液35mgが加えられた。厚さ約2 μ mの薄膜は、室温の密閉チャンパー内でガラス基板の上にこの溶液を成型することにより作られた。大気中で20時間室温乾燥した後、この薄膜は、入射平面に $\pm 45^\circ$ の偏光平面を持つ2つのほとんど垂直な偏光ビームによって形成された干渉縞を30分間照射された。照射波長は488nm、ビーム間の角度は約 12° 、周期は2.3 μ mであった。干渉ビームの強さは250mW/cm²、照射時間は40分。記録されたSRGの一次回折効率は、15%と測定された。

【0059】

【化1】

10



20

【0060】

例1g “配向格子記録”

例1fの物質から形成された薄膜は、2つの左右円偏光ビームによって形成された干渉縞を照射された。照射波長は488nm、ビーム間の角度は約 12° 、周期は2.3 μ mであった。干渉ビームの強さは250mW/cm²、照射時間は10分。円形偏光プローブビームを記録している間に測定された一次回折効率を、図2aに示した。

30

【0061】

例2 “光による消去”

例1aの物質から形成された薄膜は、入射平面に対して $\pm 45^\circ$ の偏光平面を有する、2つの左右円偏光ビームによって形成された干渉縞を照射された。照射波長は488nm、ビーム間の角度は約 12° 、周期は2.3 μ mであった。干渉ビームの強さは250mW/cm²、照射時間は40分。このような消去光偏光は格子溝に対して 45° の偏光平面と直線になっており、光の強さは、250mW/cm²だった。格子の記録及び消滅を記録している間に測定された一次回折効率を、図3に示した。

【0062】

例3 “熱消去”

例1aのように刻み込まれた格子を持つ薄膜は、最終温度150 $^\circ$ Cまで段階的に加熱された。150 $^\circ$ Cまで格子は安定していた。この温度で一次回折効率が減少し及び0次回折効率が增加することによって、明らかに熱消去が始まった。この消去は60分間続いた。

40

【0063】

例4 “再書込み”

例1aのような格子が、例2の薄膜に再書込みされた。図5は、1番目の格子を記録している間に測定された一次回折効率、垂直に偏光した光での消去、及び薄膜の同じ場所への2番目の格子の記録がある。2番目の記録は、より高い強度で処理した結果、さらに速く格子を形成している。

【0064】

50

例 5 “多重記録”

厚さ約 2 μm の薄膜が、例 1 b と同様に作成された。2 つの格子が、薄膜の同じ場所に連続して刻まれた。2 つの記録工程の間で、薄膜は薄膜表面の基準の周りを 90 ° 回転された。結果として、1 工程で刻まれた 2 つの直線格子の結合である、2 次元構造が、刻まれた。生じた構造についての A F M トポロジー画像を図 6 に示した。

【 0 0 6 5 】

例 6 “記録形態についての比較”

格子は、例 1 a の物質で形成された薄膜に記録された。格子間隔、記録強度、及び照射時間は、全ての格子で一定だった。記録ビームの偏光は、各種あった。; i) 直線平行 s s ; i i) 直線平行 p p ; i i i) 直線垂直 ± 45 ° ; i v) 直線垂直 0 ° , 90 ° ; v) 円平行 ; v i) 円垂直。得られた回折効率とレリーフ変調深さを表 1 に示した。直線垂直 ± 45 ° 偏光形態が最も効率的である。円垂直偏光もまた直線垂直 ± 45 ° より効率的ではないけれども S R G を形成する。平行偏光形態の中で最も効率的なのは直線平行 p p 形態である。一方、適用した記録状態での直線平行 s s 形態は、ほとんど表面レリーフを生じないことになる。

10

【 0 0 6 6 】

【表 1】

回折効率と異なる形態で書き込まれた S R G のレリーフ深さ (例 6)

	直線垂直 ± 45 °	直線垂直 0 ° , 90 °	直線平行 p p	直線平行 s s	円平行	円垂直
1 次回折, %	18.5	0	6	0	0.6	11.2
2 次回折, %	1.3	0	0.4	0	0	0.9
レリーフ, n m	230	0	80	0	30	180

20

30

【 0 0 6 7 】

例 7 a “可逆的異方性”

例 1 a の物質で形成された薄膜が、波長 488 nm の直線的に偏光した光にさらされた。この光学的異方性の誘起及び緩和は、波長 633 nm で処理をする、He - Ne レーザーのプローブビームによって同時に見つめられた。このプローブ光は照射ビームの偏光平面に直線的に 45 ° 偏光された。透明プローブビームは、ウォラストン・プリズムによって 2 つの垂直に偏光したビームに分割された。両方の垂直偏光要素の強度、すなわち、入射プローブビームの偏光を有する要素と誘導された複屈折に起因して増加する垂直偏光を有する新しい要素とが測定された。図 7 a は、誘起光学異方性の時間挙動を表している。15 の誘起 / 緩和周期が示されており、最初の周期では、信号が飽和と完全な緩和に達しているのが示されている。照射について適用された強度と波長とから、誘導時間は約 3 分であるように見える。ダーク緩和の時間定数は、8 分と見積もられる。異方性はほとんど完全に消され、そして再び生じる。誘導 / 消去を 30 周期した後には、疲労は見られない。

40

【 0 0 6 8 】

例 7 b “可逆的異方性”

4 - フェニルアゾアニリン ヒドロクロライド (アルドリッチ) 36 mg が MeOH 3 ml に加えられ、水 1 ml にポリ (アクリル) 酸 (Fluka) 17 mg を加えた溶液が加えられた。厚さ約 2 μm の薄膜が、室温の密閉チャンバー内でガラス基板の上にこの溶

50

液を成型することにより作られた。大気中で20時間室温乾燥した後、この薄膜は、例7aで記述したように照射された。光学異方性を図7bに示した。

【0069】

例8 “切替異方性”

例1の物質で形成された薄膜が、代わりに垂直偏光平面で直線的に偏光した光にさらされた。照射波長は、488nmであった。光学異方性の誘導は、例7aと同様に見つけられた。図8aは、光誘起異方性の切替であり、図8bは、切替動力学を示す。光誘起異方性は、適切に偏光した光を照射することによって、2つの状態の間で完全に切替えられているようである。

【0070】

例9 “光誘起異方性”

ポリ{1-[4-(3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニルアゾ)ベンゼンスルホン酸アミド]-1,2-エタンジイル,ナトリウム塩}(PAZO)(アルドリッチ)45mgがMeOH1.5mlに加えられ、ポリエチレンイミン30%水溶液35mgが加えられた。厚さ約2μmの薄膜は、室温の密閉チャンバー内でガラス基板の上にこの溶液を成型することにより作られた。大気中で20時間室温乾燥した後、この薄膜は、直線的に偏光した488nm及び250mW/cm²の光に1時間照射された。誘導された複屈折は安定であったが、固有の偏光した光によって消去され、そして別の方向に再び生じた。誘導された異方性は、偏光した紫外線可視分光法によって調べた(図11、極性図)。光学2色性の値は、500nm~0.08で確認されている。

【0071】

例10a “複製”

例1aのような表面レリーフ構造は、シルガード シリコン エラストマー184と硬化剤との混合剤(10:1)をSRGの上に注ぎ、60、3時間それを硬化させることによってポリジメチルシロキサン(PDMS)に複製される。格子と複製との比較は、図9に示した。原型の格子は、約700nm~800nmの振幅を有し、複製は同様のレリーフ形状を有し、400~500nmの振幅を有する。

【0072】

例10b “複製”

ノランド光学粘性NOA65(Norland corporation)が、例1aにおけるのと同様に得られたSRGの表面に注がれ、そして直ちに、硬化するためのUV光が30秒間照射された。SRGからNOA層を分離すると、NOA物質に格子が複製される。

【0073】

例10c “複製”

例9bが繰り返された。しかし、NOA65の代わりに、2成分粘着剤が使用された(60で硬化時間約5分)。格子の上に粘性混合剤を注ぎ、60で約10分間それを硬化させた後、複製物は、容易に格子から分離された。

【0074】

例10d “複製”

例1の全てにおいて得られたのと同様の表面レリーフ格子は、30分間、SnCl₂の1.2mg/ml溶液(活性化溶液)に浸され、そして下記の溶液を格子の表面に注ぐことによってAgを無電解質に被覆した。: AgNO₃120mg、30%NH₃溶液200μl、水20mlにNaOH80mg。水で洗った後、格子に被覆したAgは、下記のNi被覆タンクで被覆しているNi電気化学におけるカソードとして使用された。: 水50ml、NiSO₄6.4g、Na₂SO₄×H₂O2.4g、MgSO₄1g、H₃BO₃2g、NaCl0.25g。被覆状態は、Ni犠牲アノード、電流密度20mA/cm₂、攪拌であった。

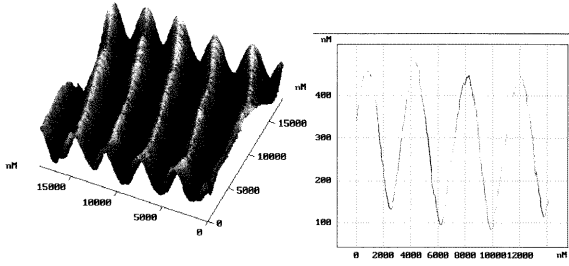
10

20

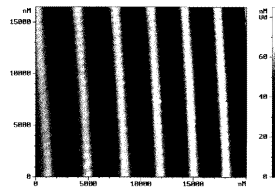
30

40

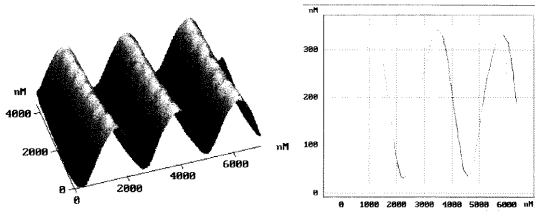
【 図 1 a 】



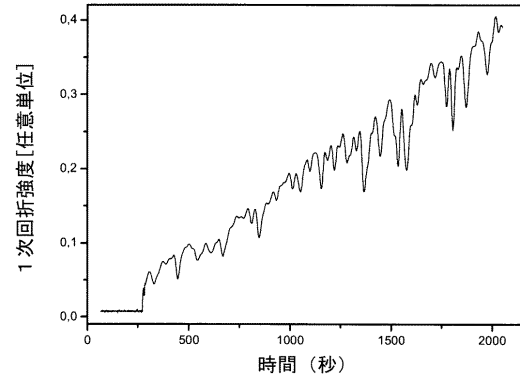
【 図 1 c 】



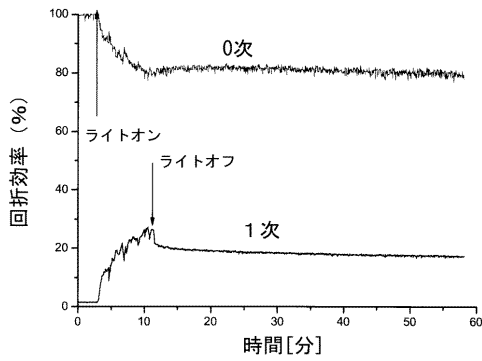
【 図 1 b 】



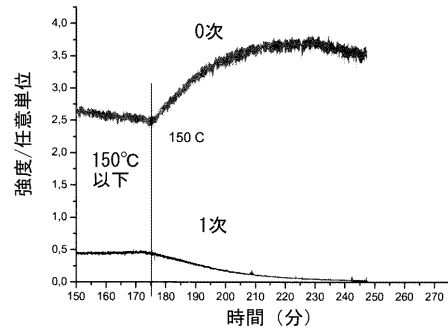
【 図 2 】



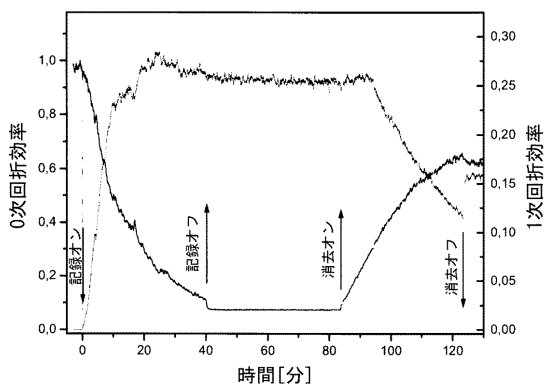
【 図 2 a 】



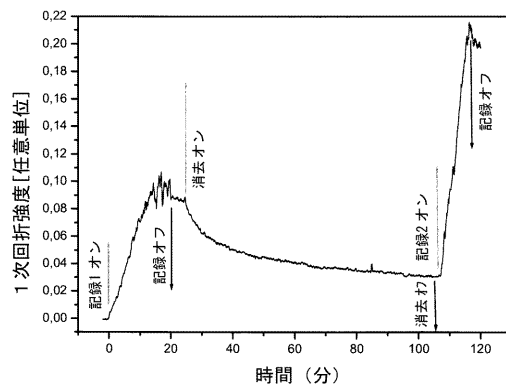
【 図 4 】



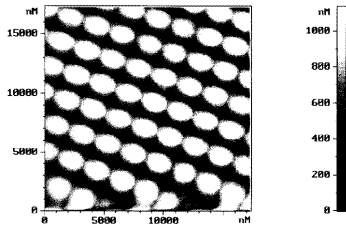
【 図 3 】



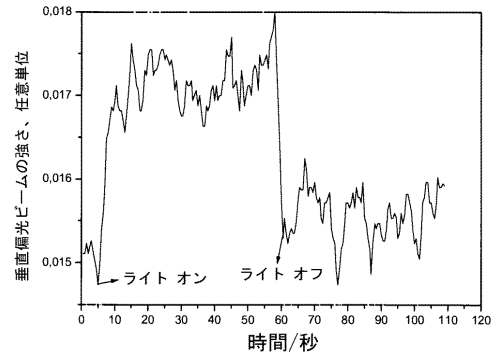
【 図 5 】



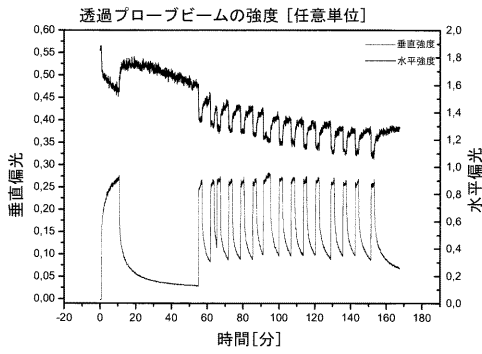
【 図 6 】



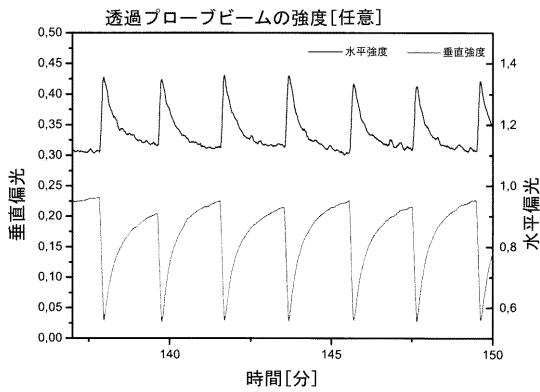
【 図 7 b 】



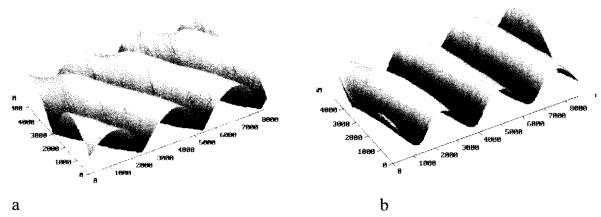
【 図 7 a 】



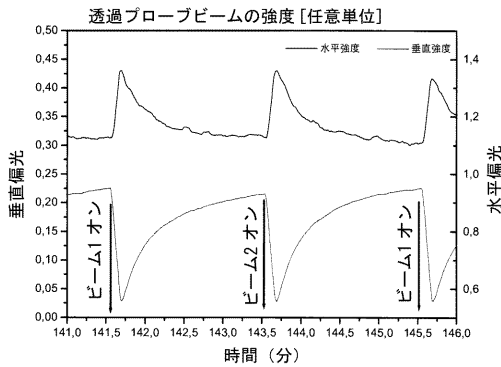
【 図 8 a 】



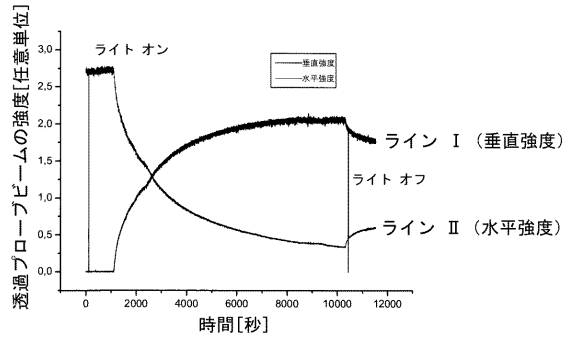
【 図 9 】



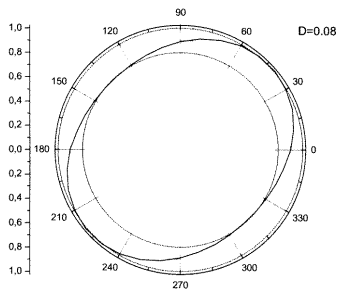
【 図 8 b 】



【 図 10 】



【 図 1 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP2005/009346
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L101/02 G02B5/18 C08L79/00 H01L31/02		
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) C08G C08F C08J G01D G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	UBUKATA T ET AL: "SURFACE RELIEF GRATINGS IN HOST-GUEST SUPRAMOLECULAR MATERIALS" ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 12, no. 22, 16 November 2000 (2000-11-16), pages 1675-1678, XP000976714 ISSN: 0935-9648 the whole document	1-40
----- /-----		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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		Date of mailing of the international search report
22 November 2005		13/12/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Vaccaro, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/009346

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HE JIN-AN ET AL: "Surface relief gratings from electrostatically layered azo dye films" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 76, no. 22, 29 May 2000 (2000-05-29), pages 3233-3235, XP012025427 ISSN: 0003-6951 the whole document	1-40
Y	HE JIN-AN ET AL: "Photochemical behavior and formation of surface relief grating on self-assembled polyion/dye composite film" J PHYS CHEM B; JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B NOV 2000 ACS, WASHINGTON, DC, USA, vol. 104, no. 45, November 2000 (2000-11), pages 10513-10521, XP002355277 paragraph '0002!; figures	1-40
Y	PARK MI-KYOUNG ET AL: "In-plane photoalignment of liquid crystals by azobenzene-polyelectrolyte layer-by-layer ultrathin films" LANGMUIR; LANGMUIR MAY 28 2002, vol. 18, no. 11, 28 May 2002 (2002-05-28), pages 4532-4535, XP002355278 cited in the application the whole document	1-40

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 クリコフスカ, オルガ

ドイツ連邦共和国, 1 4 1 6 5 ベルリン, ロンヴェゲ 2

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA22 BC05

4J002 AA03W AB01W BC12W BD17W BG01W BJ00X CP02W EQ016 GP00 GS00