ホログラム記録用フォトポリマー

Photopolymer for Hologram Recording

小関健一 千葉大学工学部
Kenichi KOSEKI

ホログラム記録用のフォトポリマー材料を体積位相型と表面レリーフ型とに分け、そのそれぞれについて材料組成、特徴などについて述べた。それにより、ホログラム記録材料の現状を把握するとともに今後の動向について展望してみた。また高機能性ホログラム記録材料として利用可能な、可視光用の光重合開始剤について紹介した。

①——はじめに

ホログラムは三次元物体像を再現できることから、芸術的作品、意匠効果を期待した包装・カード・書籍カバー、さらにディスプレイ用やクレジットカードなどの偽造防止などに使われ、普段のわれわれの生活の中で目にするものが多くなってきた。

光ディスク用ホログラフィックレンズ¹⁾や液晶プロジェクターのホログラムカラーフィルター²⁾、POS スキャナーなど、光をコントロールする素子としても検討されている。ヘッドアップディスプレイ (HUD) や光コンピュータなどの光学素子としての利用が期待されているが、まだ十分とはいえない。

ホログラム記録用のフォトポリマー材料開発の流れは、処理プロセスの向上、すなわち湿式処理から乾式処理への移行、感度の増加やカラー化に対応できる感光波長域の長波長化などである。

ホログラム記録材料としては、ハロゲン化銀感光材料、フォトレジストおよびフォトポリマー系材料がおもに使われている。材料に要求されるおもな条件としては、感度、感光波長域、解像力、回折効率がある。安定性や操作性なども重要な項目である。

位相型ホログラムとしては、光の干渉縞の強弱を、表面の微細な凹凸として記録する表面レリーフ型と、感光層内部に屈折率の大小として記録する体積型とがある。表面レリーフ型は熱プレス法による大量複製が可能であり、偽造防止用などに用いられている。体積型は 100% 近い回折効率の明るいホログラムを記録することが可能である。

以下では、ホログラム記録に使われるフォトポリマー材料について、現状を把握するとともに今後の動向、発展について展望してみる。

②——体積ホログラム記録材料

体積位相ホログラムにおいて、回折効率の高いホログラム像を得るためには、干渉縞の明部と暗部に対応する部分の屈折率差をできる限り大きくする必要がある。二クロム酸ゼラチン系においてはクラックが、ポリビニルカルバゾール／四ヨウ化炭素系フォトポリマーでは 100~300 Å 程度のボイドの生成が屈折率変調の要因といわれている³⁾。光反応により強制的に微細な泡を発生させることにより屈折率差をつくる試みもある⁴⁾。架橋反応や重合反応では架橋密度の差を大きくするためのさまざまな工夫がなされている。

2-1. 湿式現像処理系

湿式現像処理によりホログラムを形成する材料としては、無機系の感光材料を用いた二クロム酸ゼラチン系をはじめ、多くのものが報告されている。

二クロム酸を含んだゼラチン薄膜は、光照射により Cr^{6+} が Cr^{3+} に還元され、これがゼラチンと架橋反応を起こし不溶化する。この性質を利用して体積位相型ホログラム記録材料として用いられている。この材料は極めて高い解像度 (5000 本/mm 以上) と、高い回折効率 (ほぼ 100%) を有し、無粒子性であることから S/N の良い理想的なホログラム特性を示す。微小なクラックの生成や架橋密度分布の差などが、高い屈折率変調の要因と考えられている。しかし、この感光材料は保存性が悪いので、自作して使用する必要がある。感光波長域は 560 nm 以下であるので、He-Ne レーザーによる記録を行うためにはメチレンブルーなどの色素を添加して分光増感する必要がある。感度向上のための、組成やプロセスの検討が行われている。またハロゲン化銀感光材料同様にマトリックスポリマーとしてゼラチンを用いているため、得られたホログラムの耐湿性に問題がある。大気

中では回折効率の低下や消失が起こるため、密封処理を行うなどの必要がある。

スクワリリウム色素 (SQD) は可視域に分子吸光係数の大きな、比較的シャープな吸収特性をもっている。この色素とラジカル発生剤である有機過酸化物または多ハロゲン化合物 2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン (TCT) などと組み合わせると、633 nm の He-Ne レーザー光の照射で電子移動機構により効率よくラジカルを発生する⁵⁾。体積位相型ホログラム記録材料⁶⁾へ応用する場合の感光層の組成は、アクリレート系バインダーポリマー、多官能アクリレートおよび開始剤系からなる。He-Ne レーザーによる露光の後、膨潤溶媒 (イソプロピルアルコール) および収縮溶媒 (ヘプタン) により現像処理を行うことにより体積位相型ホログラムが得られる。5 mJ cm⁻² 以下の露光量で、回折効率 98% の透明で明るく、耐湿性の良いホログラムの形成が可能で

図1 回折効率の波長依存性

写真 SQD/TCT を開始剤とする光重合型フォトポリマーによるリップマンホログラム

ある (図1)。物体光の光強度の変化に伴う回折効率の変化は、実際の物体光よりも若干明るく記録されるが、漂白銀塩材料とほぼ同程度の調子再現性を示す⁷⁾。湿式現像ではあるが、処理条件の許容範囲が広いことから、再現性良く明るいホログラムを得ることができる (写真)。ブリーチングにより可視域の吸収がほとんどなくなり透明になることから、HUD などへの利用も考えられる。

2-2. 乾式現像処理系

露光と同時にホログラムが形成され、全面後露光や加熱処理のみで安定したホログラムが形成できれば、操作性も向上し再現性のある記録が期待できる。干渉縞の明部と暗部との屈折率差を大きくできるかがポイントになり、フォトリソを設計する上でさまざまな工夫がなされている。

DuPont のオムニデックスの名前で知られるホログラム記録用のフォトリソ材料は、全プロセスが乾式処理により行われる。ホログラムをリアルタイムで記録することが可能である。基本的な光重合層の組成は、セルロースエステル系のバインダーポリマー、モノマー、開始剤 (ヘキサアリアルビスイミダゾール系) および増感色素からなる⁸⁾。光重合とモノマーの拡散が屈折率変調記録のメカニズムであることが提案されている。ホログラム記録プロセスは、レーザー露光、紫外線露光および加熱処理からなる。干渉縞の明部においては、モノマーの重合が進行するとともにまわりの暗部に存在する未反応モノマーが拡散してきてさらに重合が進む。結果として明部は光重合したモノマーリッチな領域となり、暗部はモノマーが抜け出したバインダーリッチな領域となる。このことにより屈折率差が生じる⁹⁾。カラーディスプレイホログラム用に設計された、パシクロの分光感度をもつ実用的な新しい材料が開発された¹⁰⁾。基本的な組成は従来の系と同じであると思われるが、色再現性などを考え最適化されている。図2は感光層の吸収スペクトル

図2 ホログラム記録フィルム HRF-800X001-15 の露光前、レーザー露光および UV 露光後、さらに 120°C 1 時間の加熱処理後の吸収スペクトル¹⁰⁾

を示す。増感色素の吸収がレーザー露光および紫外線露光により約 50% 退色し、さらに加熱処理をすることでほとんど消失し透明なホログラムを形成する。

屈折率の高いラジカル重合速度の大きなメタクリロイルモノマーと、低屈折率モノマーで重合性の低いアリル基を含むモノマーとの混合系に、光重合開始剤を添加したホログラム記録用フォトポリマーが報告されている¹¹⁾。モノマーが均一に分布した層に干渉縞を記録した場合、明部においてメタクリロイルモノマーの重合が進むことにより、周辺より反応性の高いモノマーの移動が生じる。一方アリルモノマーは光の弱い部分に移動し、干渉縞の明暗に対応して 2 種類のモノマーに分布が生じ、結果的に屈折率差が生じリアルタイムでホログラムが形成される。定着は自然光の全面露光により行われる。この系は溶液系であるため、加熱処理により流動性がなくなる程度に前重合を行わせる必要がある。He-Cd レーザー (441.6 nm) の 400 mJ cm^{-2} の露光で 94% の回折効率を与える。メチレンブルーにより分光増感された系に、He-Ne レーザーの 300 mJ cm^{-2} の露光を行うことにより、72% の回折効率をもつホログラムが形成できる¹²⁾。

耐熱性に優れたホログラム記録用フォトポリマーとして、光ラジカル重合とカチオン重合を併用した系が報告されている¹³⁾。バインダーとしての機能をもつ脂環式エポキシオリゴマー、多官能アクリルモノマー、および可視域に吸収をもつケトクマリン系色素 (KCD) とジフェニルヨードニウム塩 (DPI) からなる。この複合型開始剤は 514.5 nm 光照射により、ラジカル種とカチオン種の両方を発生する。光照射によりアクリルモノマーのラジカル重合が進むことにより、周囲からモノマーの移動が起こりアクリレート分布が不均一になる。この不均一性と重合率差により、光照射部分と未露光部分との間に屈折率差が生じホログラムが形成される。さらに露光後の加熱処理を行うことで、カチオン種によるエポキシオリゴマーのカチオン重合が露光部分において選択的に進むため、屈折率差がさらに大きくなる。 80 mJ cm^{-2} の露光で 90% の回折効率を得られる。この系では、KCD による黄色い色が残る、HUD などへの利用には問題がある。さらに DPI の毒性の観点から、組成およびプロセスの検討を行っている¹⁴⁾。加熱後に紫外線全面照射を行うことにより、残っていた DPI 系化合物を分解し酸を発生させる。その酸により KCD の退色が進み、透明性の高いホログラムとすることができる。

ポリ(メチルフェニルシクロヘキサン)などのバインダーポリマー、シクロヘキセンオキシドを有するカチオン重合性モノマー、DPI 系光酸発生剤、およびブルペンなどの分光増感剤からなる体積ホログラム記録材料が報

告された¹⁵⁾。アルゴンイオンレーザーの露光によりリアルタイムでホログラム記録が行える。カチオン重合反応を利用しているので、酸素の影響を受けにくく、さらに開環重合反応を利用するためホログラム記録前後での体積の変化が 0.4% 以下と少ないなどの特徴をもっている。酸素、湿度さらに各成分のホログラム特性に与える影響について検討している。

③——表面レリーフホログラム記録材料

表面レリーフ型ホログラム記録は、 α -ナフトキノンジアジド系化合物を感光剤とする微細加工用のポジ型フォトレジストが使われている。この系は可視光域における感度が低いことから、大面積のホログラムを記録する上で制約がある。この問題点を解決するために、488 nm 用の光重合系材料¹⁶⁾や化学増幅型のフォトポリマー材料が検討された。

光により発生した酸により、反応系の極性が大きく変化し、現像液に対する溶解性が変化する化学増幅系は、微細加工用のフォトレジストとして精力的に研究が進められている。可視光により効率よく酸を発生させる光酸発生剤を用いれば、この化学増幅系を高感度なホログラム記録材料として使うことができる。

低い酸化電位をもつ 9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセンの 1,8-ジメトキシ誘導体は 500 nm 前後の波長域に吸収をもっているため、低い還元電位をもつ光酸発生剤 (DPI) と組み合わせることにより、電子移動反応機構により効率よく酸を発生させることができる¹⁷⁾。

スクワリリウム色素と TCT との複合系に可視光照射すると、効率よく酸を発生する。色素の構造を選択することにより、600 nm から近赤外用の光酸発生剤となる^{18), 19)}。マトリックスポリマーとして、ポリ(p -ヒドロキシスチレン)を、架橋剤としてヘキサメトキシメチルメラミンを用い、これに光酸発生剤である SQD/TCT を加えることにより、633 nm に感光する化学増幅型レジストとなる。この感光層に He-Ne レーザーによりレリーフホログラムの記録を行った後、90°C 前後で熱処理 (PEB) を行った。希アルカリ水溶液により現像処理を行いレリーフホログラムが得られる。材料組成や PEB 条件を検討した結果、 $2 \sim 8 \text{ mJ cm}^{-2}$ の露光量範囲で、サイン波の断面形状を有する 30% 程度の安定した回折効率を得られる²⁰⁾。物体光と参照光の光強度比を変化させたところ、光強度比 1:500 までの回折光が得られ、物体光の階調に近い階調再現が得られる²¹⁾。

④——可視光用開始剤

光ラジカル重合型ホログラム記録材料に利用することのできるアルゴンイオンレーザー用光重合開始剤には、

非常に多くの化合物をあげることができる²²⁾。

有機金属化合物であるチタノセン化合物は、可視域に吸収バンドをもっており、単独で500 nm以上の光により分解しアクリレートの重合を開始することができる²³⁾。可視光を吸収する官能基を導入したトリクロロメチルトリアジン骨格をもつ多ハロゲン化合物も、単独で500 nm以上の光に感光しラジカルを発生する²⁴⁾。同様に光を吸収する機能とラジカルを発生する機能を合わせもつ開始剤として、キサンテン色素などに過酸化水素構造を導入した化合物がある。アミン化合物とともに用いることで、色素の吸収波長に対応した光によるアクリレートの重合開始剤となる^{25), 26)}。シアニンホウ酸塩は、組み合わせる色素の構造を選択することにより、自由に吸収波長をコントロールすることができる開始剤となる²⁷⁾。

N-フェニルグリシン構造を含むアクリレートモノマー(N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイロキシプロピル)-N-フェニルグリシン)とチタノセン化合物を組み合わせると、貯蔵安定性の良い二元系開始剤となる²⁸⁾。

同一分子内にラジカル発生能を有する電子受容性部分(スルホニウムカチオン)と電子供与性部分(ホウ酸アニオン)からなるスルホニウム-ホウ酸塩対イオン型開始剤と増感色素(KCD)とを組み合わせた光重合開始剤系は、488 nmのアルゴンイオンレーザーに対して高い重合開始能を有する。その原因としてスルホニウムカチオン部とホウ酸アニオン部の両方が一電子酸化および還元により分解され、その双方が重合反応に関与するためと考えられる²⁹⁾。増感色素としてチオピリリウム塩を組み合わせた重合系は、さらに高感度な開始剤となる³⁰⁾。

電子移動メカニズムによりラジカルを発生するテトラベンゾボルフィリンとDPIやTCTとの複合系は、633 nmのHe-Neレーザーによるホログラム記録用の開始剤となる³¹⁾。

700 nm以上に吸収波長域を延ばしたスクワリウム色素とTCTとの複合系³²⁾や、メチレン鎖を長くしたシアニン色素と有機過酸化水素との複合系³³⁾は、電子移動メカニズムによりラジカルを生じ、近赤外域用の開始剤系として機能する。半導体レーザーによる記録が可能である。

5—おわりに

以上述べてきたように、研究段階の材料から実用性のある材料まで、活発な基礎および開発研究が行われている。またホログラム記録材料に利用可能な多くの開始剤系の研究も進んできている。

光コンピューターが現実的なものになると、ホログラフィ技術はメモリー、ロジックデバイス、そして光学的なアナログ計算プロセスなどにおいて重要な役割を果た

すと考えられる。

さまざまな要求を満たすホログラム記録用のフォトポリマー材料の設計は、すでに可能な段階にある。材料の研究者とシステムの研究者との融合・連携が進めば、さらなる高感度化や高機能化の要求に対して、十分対応できるものと考えられる。今後の発展に期待したい。

文 献

- 1) Yoshikawa, *Proc. SPIE*, **2652**, 334 (1997)
- 2) 堀田 豪: 第3回Hodic講演会, 69 (1996)
- 3) Y. Kuwae, *et al.*: *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **37**, 229 (1990)
- 4) 東洋紡績: 特開平5-72727
- 5) K. Koseki, *et al.*: *Polym. Preprints, Jpn.*, **40**, 504 (1991)
- 6) 小関健一ほか: 第52回応用物理学会学術講演会, 1051 (1991)
- 7) 小関健一ほか: 第55回応用物理学会学術講演会, 812 (1994)
- 8) A. M. Weber, *et al.*: *Proc. SPIE*, **1212**, 30 (1990)
- 9) W. J. Gambogi, *et al.*: *Proc. SPIE*, **2405**, 62 (1995)
- 10) S. H. Stevenson: *Proc. SPIE*, **3011**, 231 (1997)
- 11) 谷川英夫ほか: 光学, **20**, 227 (1991)
- 12) H. Tanigawa, *et al.*: *Proc. RadTech Asia '97*, 641 (1987)
- 13) 大江 靖ほか: 日本印刷学会第96回春期研究発表会, 75 (1996)
- 14) Y. Ohe, *et al.*: *Proc. RadTech Asia '97*, 633 (1997)
- 15) D. A. Waldman, *et al.*: *Proc. SPIE*, **2689**, 127 (1996)
- 16) 多気田満ほか: 日経ニューマテリアル, [78] 43 (1990)
- 17) G. M. Wallraff, *et al.*: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **66**, 49 (1992)
- 18) K. Koseki, *et al.*: *Polym. Preprints, Jpn.*, **41**, 541 (1992)
- 19) K. Koseki, *et al.*: *Polym. Preprints, Jpn.*, **42**, 683 (1993)
- 20) 小関健一ほか: 第53回応用物理学会学術講演会, 817 (1992)
- 21) 小関健一ほか: 第56回応用物理学会学術講演会, 783 (1995)
- 22) 山岡重夫ほか: 表面, **27**, 548 (1989)
- 23) A. Roloff: *Adv. Chem. Ser.*, **238**, 399 (1993)
- 24) G. Pawlowski, *et al.*: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 389 (1991)
- 25) M. Tsuchiya, *et al.*: *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5143 (1990)
- 26) T. Yamaoka, *et al.*: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8**, 1 (1995)
- 27) O. V-Aguilera, *et al.*: *Macromolecules*, **25**, 541 (1992)
- 28) 古西克次: *TECHNO-COSMOS*, **7**, 9 (1995)
- 29) 鳥羽泰正ほか: *PMF, 2AP30* (1995)
- 30) 田中康裕ほか: 第95回日本印刷学会秋期研究発表会講演予稿集, 45 (1995)
- 31) 小関健一ほか: 第37回応用物理学会連合講演会, 765 (1990)
- 32) K. Koseki, *et al.*: *Polym. Preprints, Jpn.*, **43**, 791 (1994)
- 33) K. Koseki, *et al.*: *Polym. Preprints, Jpn.*, **43**, 792 (1994)

小関健一 千葉大学工学部 (263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33) 情報画像工学科・助教授、工博
1971年東京写真大学工学部写真工学科卒、1973年千葉大学大学院工学研究科修士課程修了、1975年同大工学部助手、1995年より現職。専門は機能性高分子の材料物性。〈趣味〉旅行、写真、切手。