新しいホログラム材料

—フォトポリマーを中心として—

山 岡 亜 夫*

はじめに

最近, 日常生活の中でホログラムを見掛ける機会が多くなってきた。テレホンカード, クレジットカードなどに虹色に光る反射型ホログラムが貼られている。これはレインボーホログラムとよばれるホログラムの一種で単なる装飾用として用いられる場合もあるが, クレジットカードやテレホンカードなどに偽造防止を目的として貼りつけられる場合も多い。ホログラムの原理はイギリスの G. Gabor により 1948 年に考案されたが¹⁻³⁾波長と位相の揃った光源であるレーザが実用化されて発展した。そして, ホログラムの実用化が進むにしたがい, 耐久性や回折効率に優れた記録材料が必要になってきた。最近, 高感度フォトポリマーが開発されつつあることでその応用に対する関心が高まっている。ここではホログラム記録材料の最近の開発状況と特性の現状をフォトポリマーを中心に展望する。

1. ホログラフィーの原理⁴⁻⁵⁾

ホログラフィーは波長の等しい2つの波の干渉により形成される干渉縞の光強度分布を感光体に, 光透過率, 屈折率, 厚さの差, 等で記録し, この干渉縞により再生光を回折させて元の像を再生するものである。

図-1 のように2つの平行な平面波が空間で干渉すると強度分布は図の太線のような縞となり, これを感光体に記録すると図-2 のように周期 d_0 の干渉縞が記録される。感光体表面から見ると間隔が δ の干渉縞が記録される。 d_0 および δ は (1) 式および (2) 式で与えられる。いま, 一方の光が物体を通過したり, 物体により反

射されたりすると平面波が乱れ球面波群 (物体光と呼ぶ) となり, これと平面波が干渉して, 図-3 のような干渉縞が記録されることになる。

$$d_0(\text{nm}) = \lambda' / (2 \cdot \sin(\theta_0' - \theta_R') / 2) \quad (1)$$

$$\delta(\text{nm}) = \lambda / \sin \theta_0' - \sin \theta_R' \quad (2)$$

記録材料として銀塩写真フィルムのように黒化濃度で記録するものを用いると, 縞は黒化濃度, すなわち光の透過率の差によって記録される。

平面波と物体光の電界ベクトルをそれぞれ, $W_0(x, y)$, $W(x, y)$ とすると感光体の透過率, $T(x, y)$ は (3) 式で表される。

$$T(x, y) \propto [I(x, y)]^{-1/2} = [|W_0(x, y)|^2 + |W(x, y)|^2]^{-1/2} \\ \approx |W_0|^2 + |W|^2 + W_0^* \cdot W + W_0 \cdot W^* \quad (3)$$

このように記録されたホログラムに平行光を照射すると干渉縞が回折格子となり, 図-3 のように光が屈折する。この際の回折光の電界強度は次式で与えられる。

$$W_0(x, y) \cdot T(x, y) \approx (|W_0(x, y)|^2 + |W(x, y)|^2) W_0 \\ + W_0 \cdot W_0^* \cdot W + W_0^2 \cdot W^* \quad (4)$$

+1 次回折光から見ると物体がおかれていた位置にその虚像が見える。また, -1 次回折光から見ると実像が見える。

2. ホログラフィーの分類

ホログラムは簡単にいえば干渉縞を何等かの形で記録し, これが再生光にたいして回折格子の役割を果たせばよい。干渉縞をどのような形で記録するかによって, 次のように分類される。

〔氏名〕 やまおか つぐお
〔現職〕 千葉大学工学部画像工学科・教授
〔趣味〕 旅行
〔経歴〕 昭和37年千葉大学工学部卒, 42~46年東京大学物性研究所 (理博), 47~48年米国ヒューストン大学化学科博士研究員, 49年千葉大学助教授, 57年現職

平成 3.1.29 受理
Recent Development in Holographic Recording by Photopolymers
Tsuguo YAMAOKA

* 千葉大学工学部画像工学科
千葉市弥生町 1-33 (〒260)

図-1 2つの平行な平面波による干渉縞

図-2 2つの平面波の干渉により記録層に記録される干渉縞

- 振幅型—
- 位相型—
- 体積型—
- 表面レリーフ型—

振幅型：再生光にたいする透過率（濃淡）で記録する方法。ハロゲン化銀写真，フォトクロミック材料

位相型：透過率には差がないが光が通過するとその位相が変化する。

体積型：記録層内部の屈折率差で記録する方法。屈折率が異なると光の伝搬速度が異なるため回折が生じる。

表面レリーフ型：記録層の透過率，屈折率に差はない

が，厚みが異なることにより，再生光が屈折する。

3. ホログラム記録材料に必要な条件

3.1 解像度

光源としてアルゴンイオンレーザーの 488 nm 発振線を用いた場合，(1) 式で $\theta_0' - \theta_R' = 60^\circ$ とすると， $d_0 = 488 \text{ nm}$ となり干渉縞は $0.488 \mu\text{m}$ の間隔で記録されなければならない。図-4 に示されるような角度で，屈折率， n の記録層に各種レーザーで記録した場合， θ_0' と θ_R' は次のようになり干渉縞の間隔は表-1 のようになる。

$$\theta_0' = \theta_0 = 180^\circ \quad (5)$$

$$\sin \theta_R' = (n_0/n) \sin \theta_R \quad (6)$$

図-4 屈折率 $n=1.5$ の記録層に2つの方向からレーザー光が入射される場合

図-3 (a) 参照光と点Pにより反射された物体光の干渉により記録層に記録される縞
(b) 再生光が(a)の記録層を通過した場合の屈折方向。再生光は上下に屈折され実像と虚像が再生される。

表-1 レーザ波長と記録材料に必要な解像度

レーザ	波長 (nm)	d_0 (μm)	lines/mm
He-Ne	632.8	0.217	4,610
Ar ion	514.5	0.176	5,680
	488.0	0.168	5,950
He-Cd	441.6	0.152	6,580

3.2 回折効率

ホログラムに再生光が照射された場合の回折効率 (η) は (7) 式で与えられる。 η が大きいほど明るいホログラムがえられる。体積ホログラムの場合は露光部と非露光部の屈折率の差が大きい方が望ましい。

$$\eta = I_{+1}/I_{\text{inc}} \times 100 \quad (7)$$

また、位相ホログラムでは結合波理論から、屈折率変化 Δn 、記録層の厚さ T 、Bragg 条件を満たす波長 λ 、光の入射角 (Bragg 角) θ 、とすると、反射型の場合は (8) 式、また透過型の場合は (9) 式のように求められる⁶⁾。

$$\eta = \tan^2 h^2 (\pi \cdot \Delta n \cdot T / \lambda \cdot \cos \theta) \quad (8)$$

$$\eta = \sin^2 (\pi \cdot \Delta n \cdot T / \lambda \cdot \cos \theta) \quad (9)$$

$T=5 \mu\text{m}$ 、 $\lambda=500 \text{ nm}$ 、 $\theta=76^\circ$ とすると、(8) 式より回折効率と屈折率変化の関係は表-2 のようになる。

3.3 ダイナミックレンジ

記録材料が入射光の強弱をそれに応じて記録できる光強度 (エネルギー) の範囲で、ダイナミックレンジが広いほど弱い光から強い光までその強度の変化を忠実に記録できる (図-5)。

3.4 感度

レーザ光の波長に感光することと高感度であること。次式で定義される場合が多い。

$$E_0 = (T \cdot t \cdot P) / A \quad (10)$$

$$S = \eta^{1/2} / V \cdot E_0 \quad (11)$$

$$V = 2 \cdot R^{1/2} \cdot \cos \theta / (1 + R) \quad (12)$$

$$R = I_r / I_s \quad (13)$$

ここで、 T : 記録材料の透過率、 t : 露光時間、 P : レーザパワー、 A : 照射面積、 I_r : 参照光強度、 I_s : 物体光強度、 θ : 物体光と参照光のなす角度。

4. フォトポリマーによるホログラム記録材料

4.1 振幅型

干渉縞を光の透過率、すなわち濃淡で記録するもので、光照射部分が着色するもの、あるいは逆にブリーチングするものなら使用できる。ハロゲン化銀の感光材料は感度が高く感光波長領域も広いので記録材料として優れている。ただし、解像度の高い微粒子型が必要である。また、可逆的に反復使用の出来る記録材料としてホ

表-2 回折効率と屈折率変化の関係

Δn	$\eta \%$
0.05	100
0.02	97.8
0.01	74.3
0.005	32.7
0.001	1.67

図-5 ダイナミックレンジ

トクロミック化合物なども使用できるが、低感度であること定着性がないことから実用的ではない。このような材料はホログラムメモリーにとって重要であり、実用性のある特性をもったものの開発が望まれる。

4.2 体積型

a) ハロゲン化銀

ハロゲン化銀フィルムに記録した後、タンニング現象と銀の漂白を行うと屈折率が変化して干渉縞が屈折率差で記録される。

b) 重クロム酸ゼラチン

ベースに塗布した数 μm のゼラチン層を重クロム酸アンモニウムの水溶液に侵漬して乾燥すると感光性が生じる。光照射すると重クロム酸塩が還元され、6価クロムが3価クロムとなりこれがゼラチンを架橋して密度の上昇と、水に不溶性になる。図-6 の処理を行うと、露光部の屈折率が高くなる⁷⁾。この理由としては、架橋によってゼラチンの密度が上昇するためとも考えられるが、クラッキング説、ボイド説などもあり十分明らかではない。感光波長域は紫外線領域から 550 nm 付近までであり、解像度、回折効率、共に高い。しかし、感度は 100 mJ/cm^2 程度である。また、感光化したゼラチンは暗反応が生じるため長期保存は出来ないこと、また、記録後も吸湿などにより像が消失することなどである。

A. Graube は重クロム酸塩をメチレンブルーやチレングリーンなどのチアジン系色素で増感することにより He-Ne レーザに対し 200 mJ/cm^2 の感度で 80% の

図-6 重クロム酸塩-ゼラチン感光材料による位相ホログラムの作製方法

回折効率のホログラムを記録した。増感機構は次のように色素の3重項が、 Cr^{+6} を還元するものと考えられる⁸⁾。

ポリビニルアルコール (PVA) に重クロム酸アンモニウムを添加した感光材料で透過型体積ホログラムを実時間記録する方法が報告されている。PVA に重クロム酸アンモニウムを加えた感光液をガラス板に塗布し、20°C RH 35% で24時間乾燥し30 μm の薄いオレンジ色の記録層を作製する。 Ar^+ レーザによりホログラム記録後200°C で60秒間加熱処理を行う。露光部は茶色に変色し、実時間でホログラムが記録される。加熱処理によって露光部では架橋反応がさらに増幅され着色が濃くなる。加熱によって、未反応の重クロム酸アンモニウムは次のように分解し Cr_2O_3 となる。

加熱処理後は光が当たっても架橋反応は生じないため定着が完了する。着色による光透過率の変化で、露光量400 mJ/cm^2 で回折効率、18%の振幅型ホログラムが得られる⁹⁾。

c) 光架橋型フォトリソマー

(1) 多ハロゲン化合物/ポリ(*N*-ビニルカルバゾール) (PVCz)¹⁰⁾

桑江らは PVCz をマトリックスとする記録層の検討

表-3 Cl_4 -PVCz 記録材料の特性

感度 (488 nm)	10 mJ/cm^2 (回折効率 35%), 50 mJ/cm^2 (回折効率 96%)
解像度	>3,500 lines/mm
透明性	91% (633 nm), 93% (820 nm)
耐湿性	70°C, 95% R.H. 720 時間無変化

を行っている。PVCz に4-ヨウ化炭素 (Cl_4) を加えると560 nm 付近まで感光性を有する記録材料が得られる。厚さ6 μm の記録層にアルゴンイオンレーザ (488 nm) で記録後、良溶媒で Cl_4 を抽出し同時に記録層を膨潤させる。続いて、貧溶媒に侵漬することにより記録層が収縮し、露光部と非露光部で高い屈折率差ができ、回折効率の高いホログラムが得られる。

露光により、 Cl_4 が分解してラジカルが生成し PVCz を架橋し密度が上昇するものと考えられる。

Cl_4 に I_2 を加えると632.8 nm の He-Ne レーザに感光し、300 mJ/cm^2 の露光で80%の回折効率が得られる(図-7)。記録された PVCz 層の SEM により100~300 Å のボイドの形成が観測され、ホログラム生成の原因はボイドによると結論している。

(2) カンファーキノン/色素/PVCz¹¹⁾

PVCz に感光剤としてカンファーキノン、増感色素としてチオフラビン-T を加え2.5 μm の記録層に露光後、アルコールに侵漬しカンファーキノンと色素を溶出、除去する。続いて、良溶媒 (トルエン) で膨潤させ、さらに貧溶媒 (ペンタン) で収縮させる。露光エネルギー、500 mJ/cm^2 のとき約80%の回折効率が得られる。ホロ

図-7 4ヨウ化炭素とポリ(*N*-ビニルカルバゾール)記録層によって作製された位相ホログラム回折格子の回折効率の波長依存性

図-8 ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)-カンファークイノン記録層の露光量と回折効率の関係

○ チオフラビン-T で増感した場合 ● 増感剤なし

図-9 回折効率の空間周波数依存性

グラム内の屈折率変調は $\Delta n = 0.20$ と大きい値を示す(図-8, -9)。

露光後の処理により膜厚が変化し、露光部では架橋構造が形成されるとともに、結晶化が大きく構造が密になっていると見られる。マトリックスポリマーが PVCz であるため耐湿性が高い。

d) 光重合型フォトポリマー

ビニルモノマーの連鎖重合による高分子量化で変化する材料物性を利用するもので高感度化が期待される。開始剤が重合を引き起こすため、可視光にたいして高い感度をもつ開始系を見いだすことがまず必要となる。

(1) 固相型記録材料

高分子マトリックスにモノマー、開始剤を分散(溶解)したもので、モノマーに重合により架橋構造や網目構造が形成され密度の上昇が起こるものと考えられる。

表-4 の組成の感光液をコーティングした記録層を 50% の相対湿度の雰囲気中でコンディショニングした後、レーザーで露光、続いて白色光で全面露光する。続いて、

表-4 ポラロイド社の記録材料の組成と特性

マトリックスポリマー	ポリビニルピロリドン
モノマー	アクリルアミド アクリル酸リチウム メチレンビスアクリルアミド
開始剤 増感色素	ポリエチレンイミン メチレンブルー
感度	5 mJ/cm ²
感光波長	青 (442, 448 nm) 緑 (514.5 nm) 赤 (663, 647 nm)

5% 酢酸ジルコニウムのアルコール溶液中で 48°C で 1 分間浸漬し、2-プロパノールで洗浄し、さらに 2-プロパノールの蒸気を当てることにより明るいホログラムが形成される(図-10)。

マトリックスポリマーはポリビニルピロリドンで耐湿性が低い、ジルコニウム処理により耐湿性を高めることができる。(ポラロイド社 DMP 128)

開始剤としてポリエチレンイミン、増感色素としてメチレンブルーを使用し、色素が励起状態でポリエチレンイミンを酸化してラジカルが生成されるものと考えられ

図-10 ポラロイド社の記録材料による記録方法

表-5 固層記録材料の組成

マトリックスポリマー $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$	ポリ(<i>N</i> -ビニルカルバゾール) 100wt.%
多官能モノマー	トリス(β -アクリロイルオキシ エチル)- <i>S</i> -シアヌレート 50wt.%. R: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
ラジカル発生剤	3,3',4,4'-テトラキス (<i>t</i> -ブチルメーオキシカルボニル) ベンゾフェノン 8wt.%. R: $-\text{C}(=\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$
増感色素	3,3'-カルボニル ビス(7-ジエチ ルアミノ-クマ リン) 1wt.%

る。青、緑、赤のレーザ光に感光し、透過型ホログラムでは 5 mJ/cm^2 のエネルギーで 80~95% の回折効率、反射型ホログラムでは 30 mJ/cm^2 の露光量を要する。約 0.03 の屈折率変動が得られる^{12,13)}。筆者らは表-5 の組成をもつ回相記録層によりアルゴンイオンレーザを光源としてリップマンホログラムが短時間露光で記録できることを見いだした¹⁴⁾。

図-11 光重合型フォトリソポリマーに2光束干渉露光法で回折格子を記録する場合の処理工程

図-12 回折効率と波長の関係

次のプロセス (図-11) で回折格子が記録できる。

1. 感光液塗布 (PVA オーバーコート)
2. 露光 (アルゴンレーザにより2光束干渉露光法)
3. 現像 (良溶媒により記録層を膨潤させ未露光部の開始剤、モノマーを抽出)
4. 膜収縮 (貧溶媒により記録層を収縮させ屈折率差をつける)

ここで、重要なのは良溶媒と貧溶媒の選択である。良溶媒で膨潤させた後貧溶媒で膜を収縮させる際、膜が白化する傾向があるが、溶媒の選択により白化を押さえることができる。マトリックスポリマーとしては、上記の他にスチレン-マレイン酸半エステル化樹脂、部分加水分解したポリ(メチルメタクリレート)なども使用できる。図-12 に回折効率の波長依存性を示す。半値幅は現像、膜収縮のプロセスで制御できる。

ポリ(スチレン-無水マレイン酸モノブチルエステル)/3官能アクリレートモノマー/過酸化/ケトクマリン色素からなる固相記録材料でも透明性が高く回折効率85%の反射型ホログラムが作製されている¹⁵⁾。

ポリビニルピロリドン/3官能アクリレート/過酸化/ケトクマリン色素からなる記録層も高感度でリップマンホログラムの記録を行うことができる。ポリビニルピロリドンの吸湿性による像の消失を防止するためにはジルコニウム塩による処理が必要である¹⁶⁾。

(2) 乾式現像処理が可能な固相記録材料

モノマー、開始剤、増感色素を含む高分子マトリックスの記録フィルムが開発されており(デュボン社“オムニデックス”図-13)、次のプロセスでホログラムの作製ができる¹⁷⁾。

1. 可視レーザによる $10\sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ の露光でホログラム記録。
2. 紫外、可視光の全面露光 (1000 mJ/cm^2) でモノマーの重合を完了。

図-13 “Omni Dex” 記録フィルムの構造

3. 100°C で 30~60 分ポストベークを行うことにより屈折率変調度を増強。

当初、モノマーはマトリックスポリマーに均一に分布しているが、露光部でモノマーが重合しポリマー化することになり、周囲からモノマーが移動する（図-14）。従って、記録後は露光部でモノマー濃度が高くなり、非露光部では低くなる。マトリックスポリマーとモノマーの屈折率が異なれば、屈折率変調が形成される。露光後全面を紫外線照射により定着する。この方式はリアルタイムに近い工程での記録が可能な点が注目される。記録処理プロセスが総て乾式であり人為的要素が少ないため、安定した特性のホログラムが得られる。しかし、溶媒による抽出を行わないため増感色素の色が残る。したがって、着色が問題となる用途では光などで漂白可能な色素が必要である。表-6 に組成例を示す。

(3) 水溶液記録材料

水溶液の記録層を露光することにより、ポリマー微粒

図-14 乾式プロセスによるホログラム記録の原理

表-6 固層ホログラム記録フィルムの組成例

マトリックスポリマー	セルロズアセテートブチレート、ポリ(メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸) Mw: 200,000, 酸価: 80, Tg: 37°C, ポリ(スチレン/アクリロニトリル), 等
モノマー	アクリル酸 2-フェノキシエチル, トリエチレンジアクリレート, N-ビニルカルバゾール, 等
ラジカル発生剤	0-ククロビスイミダゾール誘導体
増感色素/連鎖移動剤	$\text{EtN} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4 \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NEt}_2$ / $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} = \text{C} = \text{S} \text{H}_2$
可塑剤	トリエチレングリコールジカプリレート

子が生成して光透過率が低下することを利用する方法である^{18~19)}。

表-7 の組成の感光液を 50 μm の間隔のガラスセルに入れホログラム記録する。露光部ではモノマーが重合し、水に不溶性のコロイド粒子が形成され光を散乱する。He-Ne レーザにより 30 mJ/cm² の露光で 65% の回折効率が得られる。露光後の処理が不要であるが、記録材料が液体であるためセルが必要であり用途が限定される。

次の機構により色素とアミンの間で光レドックス反応が生じてラジカルが生成しモノマーが重合する。露光部でポリマーの微粒子が生成し光散乱性となる。無処理で即時記録ができる点が特長であるが、記録層が液体であるため応用範囲が限定される。

同様の記録材料として、パルウムアクリレート/メチ

表-7 水溶液記録材料の組成

モノマー	アクリルアミド	8.75 mol/l
	N, N'-メチレンビスアクリルアミド	0.41 mol/l
開始剤	トリエタノールアミン	0.75 mol/l
増感色素	メチレンブルー	1.25 × 10 ⁻⁴ mol/l
溶媒	水	

レンブルー/*p*-トルエンスルホン酸系, アクリルアミド/クエン酸鉄アンモニウム/過酸化水素系も報告されている。

また, *p*-ニトロフェニル酢酸を用いると, 紫外線により上記のようにアシアニオンが生成し重合禁止剤となるため光定着が可能になる。

(4) 液状モノマーの光硬化を利用した記録

重合速度が異なる2種のモノマー, A, Bからなる記録層を用いると, 液体による現象処理を行わずにホログラムを作成できる。ホログラム露光により, まず, 重合速度の高いモノマー, Aが重合してポリマーとなる。この際, 図-15のようにモノマー, A, Bに濃度分布が生じて周囲のモノマー, Aが露光部に集まり非露光部ではモノマー, Bの濃度が高くなる。したがって, ホログラム記録後全面を十分露光してモノマー, Bを重合させれば, 露光部, および非露光部がそれぞれ異なったポリマーからなるパターンが形成される。ここで, A, Bとして屈折率の異なるモノマーを用いると, 露光部, 非露光部の屈折率も異なるためホログラムとなる。表-8に基本的な組成を示す²⁰⁾。図-16に露光エネルギーと回折効率の関係を示す。

ベル研究所の Tomlinson らはアクリレートモノマーと高屈折率液体の混合系を記録層としている。露光によりモノマーが重合し, 非露光部のモノマーも露光部に集

図-15 2種類のモノマーの混合系によるホログラム記録の原理

表-8 2種類のモノマーからなる記録層の組成

組 成	モノマー A	モノマー B	光重合開始剤
化 合 物	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}'$	ベンジル/ ミヒラーズ ケトン(1/1)
組 成 比 (wt%)	63	35	2.0
重合速度	大	小	
n_D	1.58	1.45

図-16 回折効率, S/N 比と露光エネルギーの関係

まりポリマーとなる。したがって, 露光部はポリマーから, また非露光部は高屈折率物質からなるホログラムが形成される²¹⁾。

(e) 光重合開始剤

光重合型フォトポリマーをホログラム記録材料に応用する場合, 可視光で高効率の開始剤が必要になる。比較的良く知られた開始剤を表-9にまとめて例示する²²⁾。

4.3 表面レリーフ型ホログラム

干渉縞の光強度分布をポリマー表面の凸凹に変換して記録するもので, レーザー光の強弱に応じて溶解性が変化する高解像度の感光材料が必要である。

a) ノボラック樹脂ポジ型レジスト

フェノール, またはクレゾールノボラック樹脂に *o*-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル (通常, トリヒドロキシベンゾフェノンやノボラック樹脂エステル) を混合したフォトポリマーで, 光照射により露光部が現像液 (アルカリ水溶液) に可溶性になるものである。解像度が高いため現在レインボーホログラムの作製に用いられている。しかと, 感度は 100 mJ/cm^2 程度であり, レーザ光を大きく拡大する必要のある大形ホログラムの作製は感度が低くすぎて困難である。

写真-1は表面ホログラムの SEM 写真を示すが²³⁾, 干渉縞が凹凸パターンとして記録されているのが分かる。

表-9 可視光に感光するフォトリソマの組成例

ビスイミダゾール	アリールリデンアリールケトン	P(MMA-co-MA) 多官能アクリラート	UV~600nm 感光性
フッ素置換チタノセン		スチレン-マレイン酸 エステルポリマー/多 官能アクリラート	560nm まで感光性 488nm : 5~40mJ/cm ² (表面ホログラム)
シアニン, ローダミン, メチレンブルー系色素のアルキルほう酸塩	(C_6H_5) ₃ B ⁻ -nC ₄ H ₉	アクリレートモノ マー (マイクロカプセル)	可視光感光性
	(C_6H_5) ₃ B ⁻ -nC ₄ H ₉	アリルメタクリラ ート系ポリマー 多官能アクリラート	可視光 PS 版
トリス(トリクロロ メチル)-S-トリア ジン	(ケト)クマリン系色素[V] チオキサンテン系色素	St-MMA-MMA 共重合体 PETA	490nm : 0.6mJ/cm ²
		アクリル系ポリマー PETA	アルゴンレーザー(488nm) : 0.16mJ/cm ² アルゴンレーザー(488nm) : 0.78mJ/cm ²
ジフェニルヨード ニウム・PF ₆ 塩	テトラベンゾポルフィリン	メタクリロイル導入 CMS-co-MMA ポリマー	He-Ne レーザー : 0.13mJ/cm ² (M=Cd) 0.3mJ/cm ² (M=Zn)
N-フェニルグリシ ン(NPG)	ケトクマリン系色素	PMMA 系ポリマ ー 多官能アクリラート	550nm まで感光性
	(チオ)キサンテン系色素	PVP PETA	600nm まで感光性 アルゴンレーザー(488nm) : 0.2mJ/cm ²
	(チオ)キサンテン系色素	PVP PETA	600nm まで感光性 アルゴンレーザー(488nm) 1.3mJ/cm ²
ジフェニルヨード ニウム塩 + NPG	チオキサンテン系色素	アクリル系ポリマー 多官能アクリラート	490nm : 0.3mJ/cm ²

写真-1 フォトポリマーにより記録された表面レリーフホログラムの干渉縞

図 17 レリーフホログラムの回折効率と空間周波数の関係

表面ホログラムはマスターホログラムができれば、これからスタンパーを作り多数複製ができる利点がある(図-17)。

b) 3成分系化学増幅型ポジレジスト

ノボラック樹脂, 溶解阻止剤, 光酸発生剤の3成分からなるポジ型レジストである。露光後, 加熱処理を行い, 更にアルカリ現像液で現像することによりポジパターンが得られる。溶解阻止剤がノボラック樹脂のアルカリ可溶性を低下させているが, 光照射するとその部分で

酸が発生し, 後加熱により酸が触媒となって溶解阻止剤を破壊し阻止能を消失させる。したがって, 現像により露光部のみ溶解除去されてポジパターンが形成される。このレジストの分光感度, および感度は光酸発生剤によって決まるため, 酸発生剤の選択によって可視領域に感度をもたせることができる。また, 露光後の加熱処理によって反応が増幅されるため感度が上昇する。数 mJ/cm^2 の感度が得られる²⁴⁾。

c) 光架橋型レジスト

高分子量のポリマーを光で架橋させて現像液に不溶性にするものである。光架橋が逐次的に生じる場合は光不溶化に必要な最低のエネルギー (E_g) は(16)式で求められる²⁵⁾。ここで, r : 膜厚, d : ポリマーに比重, M_w : ポリマーの重量平均分子量, Φ : 架橋の量子効率, D_0 : 感光層の光学濃度 ($T_0=10^{-D}$) である。

$$E_g = r \cdot d / 2.303 M_w \cdot \Phi \times 1 / T_0 \cdot D_0 \quad (16)$$

(16)式より架橋の量子効率が高いほど E_g が低くなり高感度になる。したがって, 架橋剤, あるいはポリマー中の架橋基はレーザ光の波長の光に感光し, かつ架橋の量子効率が高くなければならない。更に, Charlesby のゲル化理論を考えあわせれば, ポリマーの分散が狭いほど, 同じゲル分率を得るための重量平均分子量当りの架橋数が少なくて良いため高感度となる。高解像度のパターンを得るためには, 露光部と非露光部の溶解性のコントラストが高いこと, および現像液による膨潤が少ないことが必要である。架橋ゲルの膨潤は(17)式により架橋点間距離の $3/5$ 乗に比例して増大するため, 架橋密度の高い光硬化膜が必要である²⁶⁾。ここで, M_c : 架橋点間平均分子量, ρ : ポリマーの密度, ν : 溶媒の分子容, μ : ポリマーと溶媒の相互作用定数。下記のポリマーが報告されている。

$$V^{5/3} = (0.5 - \mu) \cdot M_c / \rho \cdot \nu \quad (17)$$

主鎖に *p*-フェニレンジアクリレートを含んだポリエステルをケトマリン色素で増感したもので, 488 nm の波長で数 mJ/cm^2 の記録感度と回折効率, 25% の表面ホログラムが記録されている²⁷⁾。

また, 側鎖に *p*-フェニレンジアクリレート基を有するフォトポリマーにより 488 nm に対し, 感度 $0.3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 回折効率 20% のホログラムが記録されている²⁸⁾。

d) 光ラジカル重合型レジスト

アクリレートなどのモノマーを光で重合させると、分子量の増大、架橋構造の形成、により現像液に不溶化する。この変化を利用するのが光重合型レジストで重合が連鎖反応に進むため高感度のレジストが得られる。

このタイプのレジストの基本組成は、マトリックスポリマー、多官能モノマー、光重合開始剤からなっており、前述の体積型とも同じである。しかし、体積型の場合は露光部、非露光部ともに溶解させない溶媒を選択した。レリーフ型では非露光部のポリマー層が溶解除去される溶媒を用いる。

レーザ露光の場合、光重合開始剤は可視光で反応してモノマーの重合を誘発するものでなければならない。マトリックスポリマーはバインダーの役割を果たすが、同時にモノマーの反応場でもありレジストの感度、解像度、また記録後のホログラムの耐候性をも決定する。また、可視光に感光する光重合開始剤が必要であるが、最近種々開発されている(表-9)。

スチレン-マレイン酸エステル系樹脂に多官能アクリレートモノマー開始剤としてビスペンタジエニルチタニウムジ(ペンタフルオロフェニル)を用いた記録層は560 nm 付近まで感光性をもち、アルゴンイオンレーザの488 nm 光に対して40 mJ/cm²の露光で約30%の回折効率を与える²⁹⁾。開始剤として、フルオロアリールチタノセンを用いると5 mJ/cm²の感度が得られる。

表-10の組成のレジストを用いると、0.5 mJ/cm²の感度で50×40 cmの大型ホログラムが10秒間の露光時間で記録できる。このサイズのホログラム撮影には従来のレジストで1.5~2時間の露光が必要であり、事実

表-10 表面レリーフホログラム用フォトポリマーの組成

組 成	比 率	化 合 物 名
光ラジカル発生剤	1	鉄-アレーン錯体
増 感 色 素	1	3,3'-カルボニル(7-ジエチルアミノクマリン)
多官能モノマー	20	ペンタエリスリトールトリアクリレート ペンタエリスリトールテトラアクリレート
マトリックスポリマー	20	ポリアクリル酸系樹脂

上不可能であった大型ホログラムの作製が可能となった³⁰⁾。空間周波数と回折効率の関係およびマトリックス

図-18 マトリックスポリマーの酸価と記録されたホログラムの反射回折効率の関係

図-19 反射および透過型ホログラムのヘッドアップディスプレイとセンタマウントストップランプへの応用

ポリマーの酸価と反射回折効率の関係を図-18 と図-19 に示す。

e) 光カチオン重合型レジスト

前項で述べたラジカル重合機構は高感度で種々異なる物性を発現させることが出来る点で優れている。しかし、ラジカル重合は空気中の酸素によって重合阻害を受けるため記録層の表面にオーバーコート等の酸素バリア層を設けなければならない、この点が難点となる場合もある。

一方、光カチオン重合にはこのような酸素による重合阻害が無いためオーバーコートの必要がない。しかし、従来可視光領域に感光性をもつ開始剤が得られていなかったため可視光レーザによる記録が困難であった。堀田らはアルカリ可溶性ポリマーをマトリックスとし、ジフェニルヨードニウム塩をケトクマリン色素で可視光増感したものを開始剤とする表-11 の組成の感光層で表面ホログラムを記録している。488 nm で 0.5 mJ/cm² の感度得られ、大形ホログラムの作製が可能になる³¹⁾。

5. ホログラムの応用

ディスプレイ、回折格子、光ファイバー多重送信の信号分離、画像の多重記録、など種々の応用が考えられているが最近話題となっている応用について紹介する。

5.1 ディスプレイ³²⁾

ヘッドアップディスプレイのコンバイナとして干渉フィルタの代わりに使用することが考えられている。従来戦闘機の迎撃用装置として研究されていたものであるが、乗用車のフロントガラスへの応用に興味もたれている。透明性の高い反射型ホログラムの回折格子をフロントガラスに設置することにより、ナビゲーションシステムの CRT 上の画像をフロントガラスに投影する。ドライバーがある角度に視線を向けた場合のみフロントガラス上の画像を視認でき CRT を小型化できると同時に、CRT に目を向ける必要なくなるため安全走行にもつながる。また、透過型ホログラムをリアウィンドに

表-11 ホログラム記録用の光カチオン重合型レジストの組成と特性

マトリックス	ポリ(<i>p</i> -ヒドロキシスチレン)
モノマー	ヘキサメトキシメチルメラミン
開始剤	トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジン
	ケトクマリン色素
感度	0.5 mJ/cm ² /488 nm
回折効率	35%/3,000 line/mm

用いるとセンタマウントストップランプを投影できる。

5.2 フォトリソグラフィーのマスク³³⁾

マイクロソングラフィーのサブミクロンパターン転写にホログラムマスクを用いることにより、レンズを使用せず大面積の i 線露光ができる。通常のステッパーと比較すると NA 0.7 に相当する。原理は図-20 のようにフォトマスクを通した物体光と参照光の干渉によるホログラムをフォトポリマーに記録する。このホログラムから再生されるパターンの実像面にウエファーを置き、ウエファー上のレジストにマスクパターンを転写するものである。この際、プリズムを使用すればマスクとウエファーを近接させることが可能になる。

6. おわりに

最近急速に関心が高まり、かつ開発が進んでいるフォトポリマーを用いたホログラム記録材料を中心にまとめた。実用性の高い材料も既に開発されているが、ホログラムの用途の多様性を考えると材料に要求される特性もまた、今後多様化すると思われる。したがって、それぞれの要求に対応した特性をもつ材料の開発を今後も続けたいかねばならないであろう。

文 献

- 1) D. Gabor : *Nature*, **161**, 777 (1948)
- 2) D. Gabor : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 197**, 454 (1949)
- 3) D. Gabor : *ibid.*, **B 64**, 449 (1951)

図-20 ホログラムを用いるマイクロソングラフィー露光系—ホログラムマスクの作製、およびウエファーへの露光の原理

- 4) 村田 和美: “ホログラフィー入門” 朝倉書店 (1976)
- 5) 大越孝敬: “三次元画像工学” 産業図書 (1972)
- 6) H. Kogelnik: “*The Bell System Technical Journal*”, 48, 9 (1969), p.2909
- 7) B. J. Chang: *SPIE*, 177, 71 (1979)
- 8) A. Glaube: *Photogr. Sci. Eng.*, 22, 37 (1978)
- 9) S. Lelievre, J. J. A. Couture: *Applied Optics*, 29, 4384 (1990)
- 10) K. Matsumoto, T. Kuwayama, M. Matsumoto, N. Taniguchi: *Proc. SPIE*, 600, 9 (1985); 桑江 曜子, 谷口 尚郷, 桑山 哲郎, 櫛引 信男: *Polymer Preprints, Japan*, 38, No. 8, 2713 (1989)
- 11) 山岸康男, 石塚 剛, 米田泰博: 信学技報, 86, No. 134 9 (1986)
- 12) CPT WO 85/01127 (Polaroid)
- 13) R. Ingwall, H. Fielding: *Proc. SPIE*, 523, 306 (1985); *Opt. Eng.*, 24, 811 (1985)
- 14) 小関健一, 郭 国泰, 中村康男, 山岡亜夫: 日本印刷学会第 18 回秋期研究会講演予稿集, P. 12 (1988)
- 15) 小関健一, 小野裕幸, 山岡亜夫: 応用物理学会年次大会, 講演要旨集 28 p-K-14 (1991)
- 16) 小関健一, 生井秀一, 山岡亜夫, 石川俊治: *Polym. Preprints, Jpn.* 39 [3], 461 (1990)
- 17) A. M. Weber, W. K. Smothers, T. J. Trout, D. J. Mickish: *Proc. SPIE*, 1212, 30 (1990); 特開平 2-3081, 2-3082 (E. I. デュボン)
- 18) J. D. Margerum, L. J. Miller, J. B. Rust: *Photogr. Sci. Eng.*, 12, 177 (1968)
- 19) S. Sugawara, K. Murase, T. Kitayama: *Applied Optics*, 14, 378 (1975)
- 20) 谷川英夫, 市橋太一, 永田 章: ホログラフィック・ディスプレイ研究会会報, p. 3 (1989)
- 21) W. J. Tomlinson et al.: *Applied Optics*, 15, 534 (1976)
- 22) 山岡亜夫, 小関健一: 表面, 27, 548 (1989)
- 23) 大日本印刷中研提供
- 24) O'Breien, J. V. Crivello: *SPIE Proc.*, 920, 42 (1988)
- 25) A. Reiser, E. Pitts: *Photogr. Sci. Eng.*, 20, 225 (1976)
- 26) 檜岡清威: “フォトポリマー・テクノロジー” p. 277, 日刊工業新聞社 (1988)
- 27) 坂口徳久, 小江紘司: 日本印刷学会第 78 回春期研究発表会予稿集 p. 98 (1987)
- 28) K. Ichimura, Y. Nishio: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 25, 1579 (1987)
- 29) H. Angerer, V. Desoobry, M. Riediker, H. Spahni, M. Rembold: *Proc. Conf. Rad. Curing Asia*, p. 461 (1988)
- 30) 多気田 満, 石川俊治, 山岡亜夫, 小関健一: 日経ニューマテリアル No. 78 (4~16) p. 43 (1990)
- 31) 堀田 豪, 多気田 満, 山岡亜夫: 高分子学会年次大会 (1991)
- 32) 岡林 繁, 等々力 強, 坂田雅男: 高分子学会 1990 年度印刷・情報記録研究会講座講演要旨集, p. 13
- 33) J. Brook, R. Daendliker: *Solid State Technol.*, Nov. 1989, p. 91