

研究

多成分モノマー材料によるホログラム記録

谷川 英夫・市橋 太一・永田 章

大阪工業技術試験所 〒563 池田市緑丘 1-8-31

(1990年8月31日受付, 1991年1月9日受理)

Hologram Recording on Multicomponent Monomer Materials

Hideo TANIGAWA, Taichi ICHIHASHI and Akira NAGATA

Government Industrial Research Institute, Osaka,
1-8-31, Midorigaoka, Ikeda 563

(Received August 31, 1990; Accepted January 9, 1991)

Multicomponent monomer materials for recording high-resolution phase holograms are described. These materials are composed of two or more monomers having different reactivities for polymerization and refractive indices. These photopolymer recording systems are self-developing and UV light or room light is enough for fixing. For 14 μm thick holograms, refractive index change of up to 0.016 has been produced and relative diffraction efficiency of up to 94% has been obtained by radiation of 441.6 nm He-Cd laser. In this paper, the mechanism of refractive index modulation in photopolymerization is discussed and the experimental results on sensitivity, diffraction efficiency, S/N ratio, and resolving power are presented.

1. はじめに

フォトポリマーは、体積型の位相ホログラムが記録できる材料であり、基本的には、自己現像型で、定着もUV光あるいは自然光の照射のみで行えることから、煩雑な現象、定着あるいは漂白処理を要する従来の感光材料には見られない有利な特長を有している。

フォトポリマーの化学組成については、モノマー単体あるいはモノマー混合体を主成分とするもの、ポリマー・モノマー混合系を主体とするものなど数多くの組成が報告されている¹⁻⁶⁾。最近では、重合性モノマー、バインダーポリマー、重合開始剤、色素等の開発により、ホログラム記録材料に要求される感度、解像力、回折効率、S/N比等の性能も、現在のところ最も優れているとされる重クロム酸ゼラチンに匹敵する材料も現れている。

本論文では、ホログラム記録のために開発した多成分モノマー混合系のフォトポリマーについて、その光重合による屈折率の空間変調の機構および記録したホログラ

ムの光学的な諸特性に関して報告する。

2. 光重合による屈折率の空間変調の機構

開発したフォトポリマーは基本的には光重合性および屈折率が大きく異なる複数種のモノマーと光重合開始剤および色素から成っている。実験で用いた光重合速度が高く、屈折率も高いモノマーとして分子末端に2個のメ

タクロイル基 $\left[\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CO} - \right]$ をもつ化合物を **Table 1** に示す。このモノマーは光重合性に富んでおり、単独重合したポリマーの屈折率は約 1.60 と高い。一方、低光重合性、低屈折率のモノマーとして2個のアリル基 $[\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -]$ を含む化合物を用いている。このモノマーはメタクリル化合物と比べて光重合速度が低く、単独で重合した場合の屈折率は約 1.50 である。

これらのモノマーの組成物で乾板を作り、干渉縞記録を行うとき、光重合反応は **Fig. 1** に示すような過程で進行すると考えている。すなわち、**Fig. 1 (a)** のように、一様に分布したモノマー混合体が明暗の干渉縞露光

Table 1 Typical composition of the photo-sensitive mixture.

Compound	wt %	Function	n_D^*
Methacryl compound $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO-OR} \end{array}$	63	High photopolymerizable monomer	1.60
Allyl compound $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}'$	35	Low photopolymerizable monomer	1.50
Benzil	1	Initiator	
Michler's ketone	1	Dye-sensitizer	

* Homopolymer

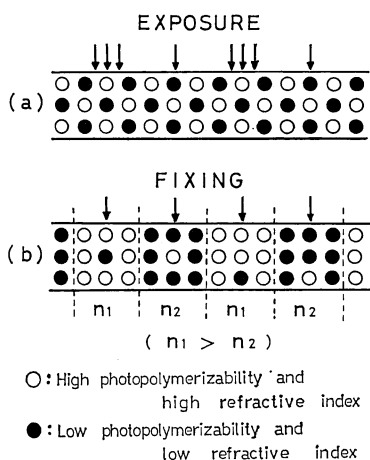


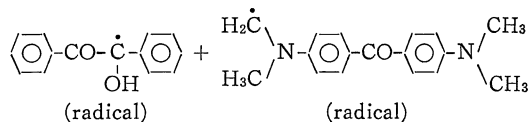
Fig. 1 Schematic explanation of index variations during hologram formation.

を受けると、光強度の強い部分では、まず光重合性の高いモノマー（○で示す）の重合反応が始まる。モノマーがポリマーに変化すると、分子の大きさが小さくなって体積が収縮するので、隣の強度の弱い領域からモノマーが流れ込む。そして、流入したモノマーの内の○モノマーの重合が進行する。このように重合が進むにつれて、光重合性の高いポリマーの密度が増加する。一方、強度の強い部分に存在する光重合性の低いモノマー（●で示す）は強度の弱い部分へ押し出されて散逸する。したがって、最終的には Fig.1 (b) のように、光重合性の高いポリマーと光重合性の低いポリマーの局所的な組成分布の差が生じる。言い換えると、光強度に応じた屈折率分布が生じたことになる。

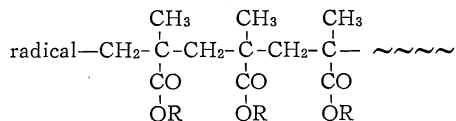
この重合はリアルタイムで進行する。また、露光後、一樣な自然光照射によって、未反応モノマーを重合させ、記録を安定させることができる。この系では、組成の分布が起きているため、後露光による未反応部分の重

合化によって屈折率の空間変調度が著しく減少することはない。

光重合開始剤および色素増感剤に、ベンジル $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right]$ -CO-CO- $\left[\text{C}_6\text{H}_5 \right]$ とミヒラースケトン $\left[\text{H}_3\text{C} \right]_2\text{N}-\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]-\text{CO}-\left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]-\text{N}-\left[\text{H}_3\text{C} \right]_2$ の組合せを用いた。これらにレーザー光が照射されると、ベンジルがミヒラースケトンから、水素を引抜いて、両方ともモノマーの光重合を促進するラジカルとなる。



これらのラジカルは、たとえば次のように、モノマーのメタクリロイル基およびアリル基の有する $\text{CH}_2=\text{C} \sim$ の2重結合の部分を連鎖的に重合させる。



その他、モノマーの粘度、相溶性をよくするために少量のトルエン、キシレン等の有機溶媒が加えられている。

この材料は調製後、数カ月経たものでも、その性能が低下することはない。また、20°C 以下になると結晶化することがあるが、この場合でも温度を上げて液状に戻し、使用することができる。

3. 乾板の作製とホログラム記録

この材料は嫌気性の重合材料であるため、ホログラム記録乾板の作製にあたっては、酸素を遮断する必要がある。

る。具体的には、 $60 \times 60 \times 1$ (mm) のガラス板に所定の膜厚になるように適量の組成物を取り出し、もう一枚のガラス板でサンドイッチして作製する。サンドイッチしたままでは組成物はまだ流体であるので、ホログラム記録時に流動するのを防ぐために、固定する必要がある。固定化には、一般に、UV 光による前露光によってモノマーをある程度重合させる方法がよく行われるが、この材料の場合は熱によっても重合が起きるので、加熱による固定化も試みた。実験的には、熱固定法のほうが高い回折効率を得られた。組成物の分注量にもよるが、たとえば、 60×60 (mm) サイズで、膜厚が $10 \mu\text{m}$ になるようにサンドイッチした場合には、加熱温度および時間は 130°C 、8 分程度である。ここで固定化とは組成物が流動しない状態を意味しており、組成物自体は半乾きの状態である。

Table 1 に示した組成で、光重合開始および増感のために用いたベンジルとミヒラスケトンの波長感度は短波長域に限られている。実験で確かめた感度のある波長域は 450 nm 以下であった。このため、ホログラム記録は He-Cd レーザーの 441.6 nm 光を用いた。

回折効率を測定するためのホログラム記録に、Fig. 2 に示すような最も単純な 2 光束光学系を用いた。これはホログラム記録に要する時間が長いときで 2 分ほどかかるため、光学素子数を最少限に押えて記録の安定を図るためである。2 光束の傾き角度は $\theta = 20^\circ$ で、 441.6 nm 光による干渉縞の空間周波数は 775 本/mm である。

回折率は次の方法で求めた。島津製自記分光光度計 RC-330 に変角分光透過・反射率測定機構を付けた装置を用い、ホログラムをセットしないときの再生照明光強度が 100% になるように調整し、ホログラムを入射光に対して垂直にセットして、その 1 次回折光強度 (%) を求めた。

また、相対回折率の測定は次の方法で行った。ホロ

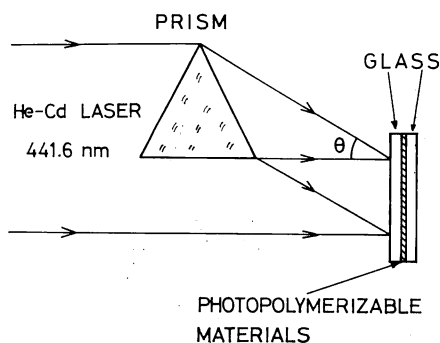


Fig. 2 Two-beam hologram recording geometry.

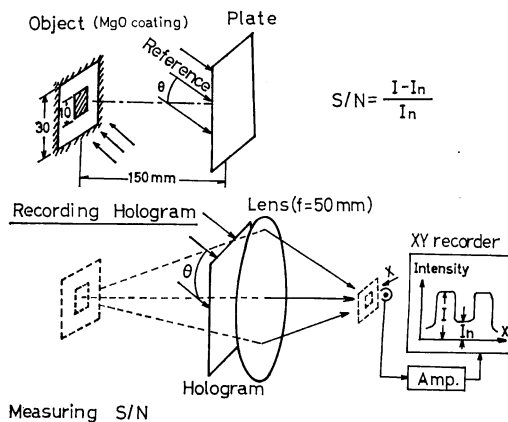


Fig. 3 Optical arrangements for recording holograms (top) and for measuring their S/N (bottom).

グラム記録と同じガラス板、組成物で、たんに自然光で重合を行ったものを分光光度計にセットして、その透過率が 100% になるように光強度を調整し、次にホログラムをセットして、1 次回折光強度 (%) を測定した。

ホログラムの S/N 比の測定は次の方法で行った。

Fig. 3 に示すように、中をくり抜いた正方形の金属板に MgO を付着したものを物体とするフレネル型ホログラムを記録し、その再生像の MgO 付着部分の光強度 (I) と、くり抜いた部分の光強度 (I_n) を直径 2 mm のピンホールで光電測光することにより、次式で求めた⁷⁾。

$$S/N = (I - I_n) / I_n \quad (1)$$

4. 回折効率, S/N 比, 屈折率の空間変調度, 解像力

Fig. 4 にこの材料で作製したホログラムの露光量に対する回折効率および S/N 比を示す。回折効率のピークは 300 mJ/cm^2 のところにあり、そのピーク値は 57.5% である。各露光量ともに 10~20% のばらつきが見られる。 250 mJ/cm^2 のところで落ち込んでいるが、その原因は不明である。再生波長は 441.6 nm である。

これに用いた乾板はサンドイッチ時に組成物の膜厚が $10 \mu\text{m}$ になるように調整して作った。ホログラム記録後のポリマー膜厚は $8 \mu\text{m}$ 程度に収縮している。

フォトポリマーによるホログラム記録に際して、考慮しなければならないもう一つのファクターは露光時の光エネルギー密度である。光重合がスムーズに進行するためには 1 mW/cm^2 以上のエネルギーが必要とされており、今回は、約 3.5 mW/cm^2 でホログラム記録を行っ

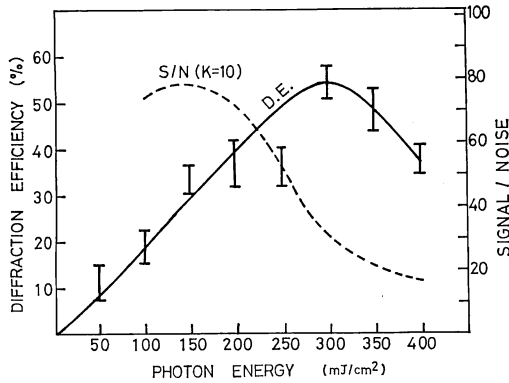


Fig. 4 Diffraction efficiency and signal to noise ratio as a function of photon energy at 441.6 nm for 8 μm thickness holograms.

た。

S/N 比の測定は記録、再生ともに He-Cd レーザー 441.6 nm 光で行い、参照波と物体波の強度比 $K=10$ の場合について示してある、そのピーク値は約 80 で、以後、露光量の増加に従い減少している。記録したホログラムを観察すると、露光量が多くなるほど白濁する傾向が見られ、これが S/N 比を低下させる原因である。白濁する原因を考察すると、照射光エネルギーが多くなると、2成分のポリマー間あるいはポリマーと未反応モノマー間の相溶性が低下し、相分離を起こすためではないかと考えている。

ホログラム再生において、再生波長が短いほど光散乱が多くなって S/N 比を下げる原因になるといわれているが、ここでも、短波長再生を行っているので、全体的に低めになったのではないと思われる。

Fig. 5 に再生光の入射角を変えたときの回折効率の変化を示す。○はガラス基板の反射および吸収とポリマーの吸収等を考慮に入れた相対回折効率の実測値である。

入射角が 0° のときの相対回折効率は 65% である。ここで、ブラッグ角 $\theta_B=10^\circ$ 、再生波長 $\lambda=441.6$ nm、膜厚 $d=8$ μm とし、Kogelnik⁸⁾ が導いた透過型ホログラムの回折効率 (η) の式

$$\eta = \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda \cos \theta_B} \quad (2)$$

から求まる屈折率変化分 $\Delta n=0.0162$ である。

また、再生光のホログラムに対する入射角度を変えた場合の角度に依存する回折効率は、ブラッグ角からのずれを $\Delta\theta$ とすると、

$$\eta = \frac{\sin^2(a^2 + b^2)^{1/2}}{1 + b^2/a^2} \quad (3)$$

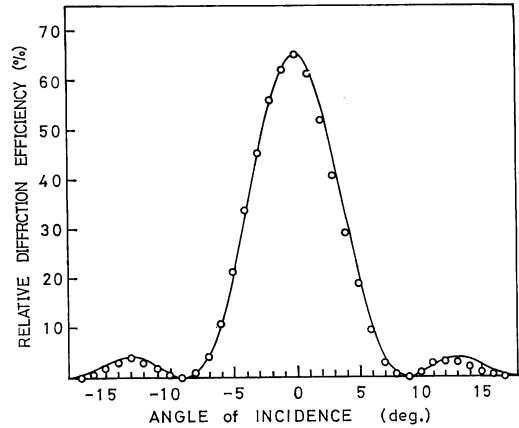


Fig. 5 Relative diffraction efficiency as a function of incidence angle of the reconstructed beam. The solid curve is calculated using the theory of Ref. 8. Points (○) are the experimental data. Parameters used for calculations are: Bragg angle $\theta_B=10^\circ$; wavelength $\lambda=441.6$ nm; thickness $d=8$ μm ; spatial frequency $\nu=775$ l/mm; change in refractive index $\Delta n=0.0162$.

で与えられる。ここで、 $a=(\pi d \Delta n)/(\lambda \cos \theta_B)$ 、 $b=\Delta\theta_B \pi d \nu$ で、 ν は空間周波数である。

Fig. 5 の実線は $\theta_B=10^\circ$ 、 $\lambda=441.6$ nm、 $d=8$ μm 、 $\Delta n=0.0162$ 、 $\nu=775$ 本/mm とし、再生光の入射角を変えたときに、(3)から求まる回折効率である。これからも分かるように各入射角において、実測値と理論値の間にはよい一致を見ており、この材料の屈折率変化分は 0.016 程度であると考えられる。

Fig. 6 に $\theta_B=10^\circ$ 、 $\lambda=441.6$ nm、 $\Delta n=0.0162$ とし、記録材料の膜厚を変化させた場合の相対回折効率を理論的に求めたグラフを示す。これによると、100%の回

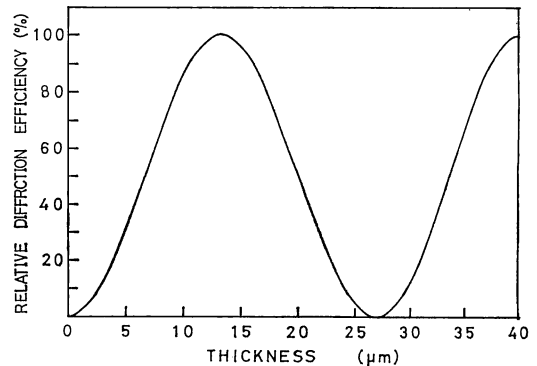


Fig. 6 Calculated diffraction efficiency as a function of hologram thickness. Parameters (θ_B , λ , ν , Δn) are the same as those of Fig. 4.

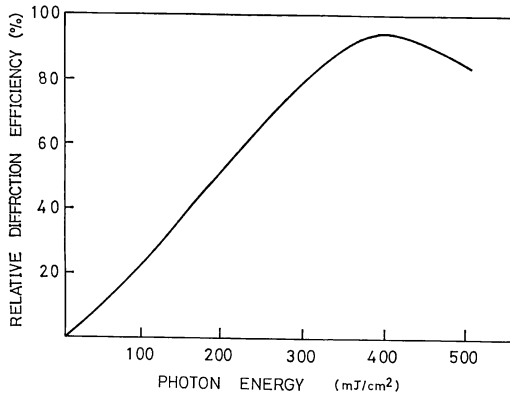


Fig. 7 Relative diffraction efficiency as a function of photon energy at 441.6 nm for 14 μm thickness holograms.

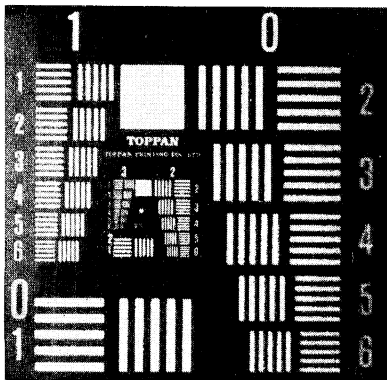


Fig. 8 Reconstructed image from Fourier hologram.

折効率が得られる膜厚は 13~14 μm であることがわかる。

Fig. 7 に、最終的な膜厚が約 14 μm になるように調節した材料でのホログラムの露光量に対する相対回折効率を示す。回折効率のピークは 400 mJ/cm^2 のところで、94% の高い値が得られている。

Fig. 8 にこの材料で作製したフーリエ変換ホログラムの再生像を示す。記録、再生ともに 441.6 nm 光を用いており、散乱も少なく、非常にシャープな像が得られている。

また、この材料の解像力に関して、He-Cd レーザーによる 2 光束の開き角が 110° に設定した光学系で実験を行い、3700 本/mm 以上の干渉縞記録を確認している。

5. ま と め

われわれの開発した多成分モノマー混合系のフォトポリマーについて、その光重合による屈折率の空間変調の機構およびホログラムの光学的諸性能を報告した。この材料は自己現像型で、定着も不要か、あるいは室内灯で行える特性をもっている。また、媒質は取扱いが容易で、保存性も良く、しかも屈折率の空間変調度が大きいことから、ホログラム記録材料には適している。しかし、いまのところ、感度が低い、中、長波長域に感度をもたない等の欠点を有している。現在、増感剤、色素の組合せ、および媒質の固定化のためのバインダーポリマーの探索を行っており、ホログラム記録材料としての性能をさらに上げたいと考えている。

文 献

- 1) W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, H. P. Weber and G. D. Aumiller: "Multicomponent photopolymer systems for volume phase holograms and grating devices," *Appl. Opt.*, **15** (1976) 534-541.
- 2) J. A. Jenney: "Holographic recording with photopolymer," *J. Opt. Soc. Am.*, **60** (1970) 1155-1161.
- 3) B. L. Booth: "Photopolymer materials for holography," *Appl. Opt.*, **14** (1975) 593-601.
- 4) M. J. Bowden, E. A. Chandross and I. P. Kaminow: "Mechanism of the photoinduced refractive index increase in polymethyl methacrylate," *Appl. Opt.*, **13** (1974) 112-117.
- 5) S. Calixto: "Dry polymer for holographic recording," *Appl. Opt.*, **26** (1987) 3904-3910.
- 6) R. T. Ingwell and M. Troll: "Mechanism of hologram formation in DMP-128 photopolymer," *Opt. Eng.*, **28** (1989) 586-591.
- 7) 池上皓治: "ホログラム記録用銀塩感光材料の種類と現像・漂白処理方法 [I]", *O PLUS E*, No.19 (1981) 79-86.
- 8) H. Kogelnik: "Coupled wave theory for thick hologram gratings," *Bell Syst. Tech. J.*, **48** (1969) 2909-2947.