(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 5 月 14 日(14.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/052851 A1

(51) 国際特許分類:
G03H 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/005688

(22) 国際出願日: 2009 年 10 月 28 日(28.10.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-287228 2008 年 11 月 8 日(08.11.2008) JP
特願 2008-287229 2008 年 11 月 8 日(08.11.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目４番５号 毎日インテシオ Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水田智也 (MIZUTA, Tomoya) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 三宅弘人 (MIYAKE, Hiroto) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 後藤幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町２番１８号南森町共同ビル２階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PHOTOSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUME HOLOGRAM RECORDING AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 体積型ホログラム記録用感光性組成物、及びその製造方法

(57) **Abstract**: A photosensitive composition for volume hologram recording (I) comprising a binder polymer (A), a cationically photopolymerizable compound (B), a photopolymerization initiator (C) and a sensitizing dye (D), which is characterized in that the binder polymer (A) is a polymer having a naphthalene ring and a weight average molecular weight of 10,000-1,000,000. A method for producing a photosensitive composition for volume hologram recording (II), wherein a photosensitive composition for volume hologram recording is prepared by blending a binder polymer (A'), a cationically photopolymerizable compound (B'), a photopolymerization initiator (C') and a sensitizing dye (D'). The method for producing a photosensitive composition for volume hologram recording (II) is characterized in that a cationically photopolymerizable compound which is heat-treated in advance at a temperature not higher than the boiling point thereof is used as the cationically photopolymerizable compound (B').

(57) 要約: 体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）は、バインダーポリマー（Ａ）と、光カチオン重合性化合物（Ｂ）と、光重合開始剤（Ｃ）と、増感色素（Ｄ）とを含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記バインダーポリマー（Ａ）がナフタレン環を有する重量平均分子量１万～１００万のポリマーであることを特徴とする。また、体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）の製造方法は、バインダーポリマー（Ａ’）、光カチオン重合性化合物（Ｂ’）、光重合開始剤（Ｃ’）、及び増感色素（Ｄ’）を配合して体積型ホログラム記録用感光性組成物を調製する方法であって、前記光カチオン重合性化合物（Ｂ’）として、予め沸点以下の温度で加熱処理を施したものを用いることを特徴とする。

WO 2010/052851 A1

明　細　書

発明の名称 ：

体積型ホログラム記録用感光性組成物、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、体積型ホログラムの形成に用いられる体積型ホログラム記録用感光性組成物と、該体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いた体積型ホログラム記録媒体の製造方法、及び該体積型ホログラム記録用感光性組成物を光カチオン硬化させた硬化物に関する。

[0002] また本発明は、体積型ホログラムの形成に用いられる体積型ホログラム記録用感光性組成物の製造方法、該製造方法により得られる体積型ホログラム記録用感光性組成物、該体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いた体積型ホログラム記録媒体の製造方法、及び該体積型ホログラム記録用感光性組成物を光カチオン硬化させた硬化物に関する。

背景技術

[0003] 体積型ホログラムは、物体を３次元で表現でき、高い回折効率及び波長選択性を持つことや、高度な製造技術が必要であることなどから、意匠、セキュリティー、光学素子などの用途に幅広く利用されている。体積型ホログラムは、コヒーレンス性（可干渉性）が高く、波長が等しい物体光と参照光とを干渉させて、体積型ホログラム記録用材料に入射し、物体に関する３次元情報を材料内部に干渉縞として記録することにより作製されるものである。この干渉縞は干渉光の明暗部分に対応した屈折率変調として記録される。近年、体積型ホログラムの製造において湿式現像処理が不要で、量産可能な乾式タイプの体積型ホログラム記録用感光性組成物が注目されている。

[0004] 特許第２８４９０２１号公報には、屈折率変調が高く、かつ透明性に優れる体積型ホログラム用組成物が開示されている。この材料系は、高屈折率のラジカル重合性化合物としてジアリールフルオレン骨格を有するモノマー、カチオン重合性化合物、およびバインダー樹脂を主成分としたものである。

しかし、このホログラム用感光性組成物では、光重合性官能基としてアクリレート、メタクリレートに代表される光ラジカル重合性基を有しているため、重合に伴う収縮が、特に寸法安定性が要求される光学素子やメモリーに応用する際の障害となっていた。

[0005] 特許第３０７５０８２号公報には、高屈折率カチオン重合性化合物として、グリシジル基を有するフルオレン誘導体オリゴマーと、当該オリゴマーと屈折率の異なる重合性モノマーと光開始剤、増感剤とからなる組成物が開示されている。この材料系では、エポキシオリゴマーがカチオン重合により架橋構造となるため屈折率が高くなり、屈折率変調が増強されるとともに、透明性、耐熱性に優れるホログラム用感光性記録媒体が得られる。しかし、このホログラム用感光性組成物では、カチオン重合性基であるエポキシ基を使用しており、光ラジカル重合における収縮は少ないものの、グリシジル基を有するフルオレン誘導体オリゴマーの反応性が低く感度に問題があった。

[0006] 特許第４１４２３９６号公報には、高屈折率カチオン重合性化合物として、オキセタニル基を有するジアリールフルオレン誘導体オリゴマーと、バインダー樹脂と、光重合開始剤と、増感色素とからなる組成物が開示されている。この材料系では、オキセタニル基の高い反応性を利用したカチオン重合により、架橋構造をとり、硬化収縮の少ない、透明性、耐熱性に優れるホログラム用感光性記録媒体が得られる。しかし、このホログラム用感光性組成物においても、光硬化前後での体積変化及び重合反応性等の点で必ずしも満足できるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第２８４９０２１号公報

特許文献2：特許第３０７５０８２号公報

特許文献3：特許第４１４２３９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、優れた屈折率変調能を有し、重合反応性が高く、且つ体積収縮の極めて小さい体積型ホログラム記録用感光性組成物と、該体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いた簡易で効率的な体積型ホログラム記録媒体の製造方法、並びに該体積型ホログラム記録用感光性樹脂組成物から得られる硬化物を提供することにある。

[0009] 本発明の他の目的は、優れた屈折率変調能を有し、体積収縮が極めて小さく、回折効率の高い体積型ホログラム記録用感光性組成物を簡易に効率よく製造する方法、この方法により得られる体積型ホログラム記録用感光性組成物、該体積型ホログラム記録用感光性組成物を用いた簡易で効率的な体積型ホログラム記録媒体の製造方法、並びに該体積型ホログラム記録用感光性樹脂組成物から得られる硬化物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、バインダーポリマー、光カチオン重合性化合物、光重合開始剤及び増感色素を含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物において、バインダーポリマーとしてナフタレン環を有するポリマーを用いると、光カチオン重合反応性が高く、しかも光硬化前後での体積変化が極めて小さく、優れた屈折率変調能を有することを見出し、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明は、バインダーポリマー（Ａ）と、光カチオン重合性化合物（Ｂ）と、光重合開始剤（Ｃ）と、増感色素（Ｄ）とを含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記バインダーポリマー（Ａ）がナフタレン環を有する重量平均分子量１万～１００万のポリマーであることを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を提供する。

[0012] 前記光カチオン重合性化合物（Ｂ）としては、分子内にエポキシ基、ビニルエーテル基及びオキセタニル基からなる群より選択された少なくとも１種のカチオン重合性基を１又は２以上有する化合物が好ましい。

[0013] この体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）において、バインダーポ

リマー（Ａ）の屈折率は光カチオン重合性化合物（Ｂ）の屈折率よりも大きく、且つバインダーポリマー（Ａ）と光カチオン重合性化合物（Ｂ）の屈折率差が０．００１～０．４の範囲であるのが好ましい。

[0014] また、ホログラム記録後における体積収縮率がホログラム記録前を基準として１%以下であるのが好ましい。

[0015] 本発明は、また、前記の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を基材又は基板上に塗布し、体積型ホログラム材料層を形成することを特徴とする体積型ホログラム記録媒体の製造方法を提供する。

[0016] この体積型ホログラム記録媒体の製造方法においては、さらに、形成された又は形成途中の体積型ホログラム材料層を、体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を塗布した基材又は基板と同一素材の基材又は基板で被覆する工程を含んでいてもよい。また、体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を基材又は基板上に、体積型ホログラム材料層の厚みが１０～２０００μｍになるように塗布し、塗布層を、前記体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を塗布した基材又は基板と同一素材の基材又は基板で被覆し、周辺部を封止した後に所定時間熟成させる工程を含んでいてもよい。

[0017] 本発明は、さらに、前記の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を光カチオン硬化させた硬化物を提供する。

[0018] さらに、本発明者らは、バインダーポリマー、光カチオン重合性化合物、光重合開始剤及び増感色素を配合して体積型ホログラム記録用感光性組成物を調製する際、光カチオン重合性化合物として、予め沸点以下の温度で加熱処理を施したものを用いると、優れた屈折率変調能を有し、体積収縮が極めて小さく、回折効率の高い体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を簡易に効率よく製造できることを見出し、本発明を完成した。

[0019] すなわち、本発明は、バインダーポリマー（Ａ’）、光カチオン重合性化合物（Ｂ’）、光重合開始剤（Ｃ’）、及び増感色素（Ｄ’）を配合して体積型ホログラム記録用感光性組成物を調製する方法であって、前記光カチオン重合性化合物（Ｂ’）として、予め沸点以下の温度で加熱処理を施したも

のを用いることを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）の製造方法を提供する。

[0020] 前記光カチオン重合性化合物（Ｂ’）としては、分子内にエポキシ基、ビニルエーテル基及びオキセタニル基からなる群より選択された少なくとも１種のカチオン重合性基を１又は２以上有する化合物が好ましい。

[0021] バインダーポリマー（Ａ’）の屈折率は、光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の屈折率よりも大きく、且つバインダーポリマー（Ａ’）と光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の屈折率差が０．００１～０．５の範囲であるのが好ましい。

[0022] 本発明は、また、前記の製造方法により得られる体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を提供する。

[0023] この体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）は、ホログラム記録後における体積収縮率がホログラム記録前を基準として１％以下であるのが好ましい。

[0024] 本発明は、また、前記の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を基材又は基板上に塗布し、体積型ホログラム材料層を形成することを特徴とする体積型ホログラム記録媒体の製造方法を提供する。

[0025] この体積型ホログラム記録媒体の製造方法においては、さらに、形成された又は形成途中の体積型ホログラム材料層を、体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を塗布した基材又は基板と同一素材の基材又は基板で被覆する工程を含んでいてもよい。また、体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を基材又は基板上に、体積型ホログラム材料層の厚みが１０～２０００μｍになるように塗布し、塗布層を、前記体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を塗布した基材又は基板と同一素材の基材又は基板で被覆し、周辺部を封止した後に所定時間熟成させる工程を含んでいてもよい。

[0026] 本発明は、さらに、前記の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を光カチオン硬化させた硬化物を提供する。

発明の効果

[0027] 本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）は、優れた屈折率変調能を有し、重合反応性が高く、且つ体積収縮が極めて小さい。そのため、回折効率、再現性等に優れたホログラムを作製できる。また、本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を用いた体積型ホログラム記録媒体の製造方法によれば、回折効率等のホログラム特性に優れた体積型ホログラム記録媒体を、簡易に効率よく製造できる。

[0028] また、本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）の製造方法によれば、優れた屈折率変調能を有し、体積収縮が極めて小さく、高い回折効率を発現できる体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を簡易に効率よく製造することができる。そのため、回折効率、再現性等に優れたホログラムを作製できる。また、本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を用いた体積型ホログラム記録媒体の製造方法によれば、回折効率等のホログラム特性に優れた体積型ホログラム記録媒体を、簡易に効率よく製造できる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]図１は実施例及び比較例において回折効率及び収縮率を求めるために用いた光学系を示す概略図である。

[図2]図２は実施例及び比較例において収縮率を求める方法を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）は、バインダーポリマー（Ａ）、光カチオン重合性化合物（Ｂ）、光重合開始剤（Ｃ）及び増感色素（Ｄ）を含有している。

[0031] ［バインダーポリマー（Ａ）］

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）では、バインダーポリマー（Ａ）として、ナフタレン環を有する重量平均分子量１万～１００万のポリマーを用いる。ナフタレン環を有するバインダーポリマーを用いることで、モノマーである光カチオン重合性化合物（Ｂ）との間に大きな屈折率

差を得ることができる。バインダーポリマー（Ａ）は単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0032] ナフタレン環を有するポリマーとして、例えば、ナフタレン環を有するモノマーの単独または共重合体、ナフタレン環を有するモノマーとナフタレン環を有しないモノマーとの共重合体が挙げられる。

[0033] ナフタレン環を有するモノマーとしては、例えば、１－ビニルナフタレン、２－ビニルナフタレン、ナフタレン環を有する（メタ）アクリル酸エステル［例えば、１－ナフチル（メタ）アクリレート、２－ナフチル（メタ）アクリレート等］などが挙げられる。これらの中でも、１－ビニルナフタレン、２－ビニルナフタレンが好ましい。

[0034] ナフタレン環を有しないモノマーとしては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系モノマー；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸アリールエステル［（メタ）アクリル酸ナフチルを除く］、（メタ）アクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸アラルキルエステル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステルなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリロニトリル等のシアノ基含有モノマー；（メタ）アクリルアミド；（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基又は酸無水物基含有モノマー；塩化ビニル；酢酸ビニル等のビニルエステル；エチレン、プロピレン、イソブテンなどのオレフィン；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンなどが挙げられる。

[0035] ナフタレン環を有するポリマーにおいて、ナフタレン環を有する繰り返し構造単位の割合は、ポリマーを構成する繰り返し単位の全量に対して、例えば３０重量%以上、好ましくは５０重量%以上、さらに好ましくは８０重量%以上である。

[0036] ナフタレン環を有するポリマー［バインダーポリマー（Ａ）］の代表的な

例として、ポリー１－ビニルナフタレン、ポリー２－ビニルナフタレン、これらビニルナフタレンと（メタ）アクリル酸エステル［例えば、メタクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステルなど］との共重合体などが挙げられる。

[0037] バインダーポリマー（Ａ）の重量平均分子量は１万～１００万であり、好ましくは４万～３０万程度である。

[0038] バインダーポリマー（Ａ）の屈折率は光カチオン重合性化合物（Ｂ）の屈折率よりも大きいのが好ましい。また、バインダーポリマー（Ａ）としては、その屈折率と光カチオン重合性化合物（Ｂ）の屈折率との差が、例えば０．００１～０．４、特に０．１～０．３の範囲であるものが好ましい。

[0039] 体積型ホログラム記録用感光性組成物中のバインダーポリマー（Ａ）の配合量は、光カチオン重合性化合物（Ｂ）（総量）１００重量部に対して、例えば１０～２００重量部、好ましくは３０～１００重量部の割合で使用される。

[0040] ［光カチオン重合性化合物（Ｂ）］

光カチオン重合性化合物（Ｂ）としては、光カチオン重合性基を有する化合物であれば特に限定されないが、分子内にエポキシ基、ビニルエーテル基及びオキセタニル基からなる群より選択された少なくとも１種以上のカチオン重合性基を有する化合物が好ましい。分子内のカチオン重合性基の数は１つであってもよく、２以上であってもよい。光カチオン重合性化合物（Ｂ）は単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0041] エポキシ基を有する化合物（エポキシ化合物）としては、分子内に環状脂肪族基とエポキシ基とを有する脂環式エポキシ樹脂、グリシジル基を有するエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも脂環式エポキシ樹脂が好ましく、特に、環状脂肪族基を構成する隣接する２つの炭素原子を含んでエポキシ基（オキシラン環）が形成されている化合物が好ましい。エポキシ基を有する化合物は単官能エポキシ化合物及び多官能エポキシ化合物の何れでもよいが、多官能エポキシ化合物が好ましい。エポキシ基を有する化合物は単

独で又は２種以上組み合わせて使用できる。

[0042] 脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）アジペート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３′，４′－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシル）メチル－３′，４′－エポキシ－６－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレン－１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボン酸）エステル、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアルコール、３，４－エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランなどが挙げられる。脂環式エポキシ樹脂の市販品として、例えば、ダイセル化学工業社製のセロキサイド２０００、セロキサイド２０２１、セロキサイド３０００、ＥＨＰＥ３１５０；三井化学社製のエポミックＶＧ－３１０１；油化シェルエポキシ社製のＥ－１０３１Ｓ；三菱ガス化学社製のＴＥＴＲＡＤ―Ｘ、ＴＥＴＲＡＤ－Ｃ；日本曹達社製のＥＰＢ－１３、ＥＰＢ－２７などを使用できる。

[0043] ビニルエーテル基を有する化合物（ビニルエーテル化合物）としては、ビニルエーテル基を有する化合物であれば特に限定するものではなく、単官能ビニルエーテル化合物及び多官能ビニルエーテル化合物の何れであってもよいが、多官能ビニルエーテル化合物が好ましい。ビニルエーテル基を有する化合物は単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。

[0044] ビニルエーテル基を有する化合物の代表的な例として、イソソルバイトジビニルエーテル、オキシノルボルネンジビニルエーテル等の環状エーテル型ビニルエーテル（オキシラン環、オキセタン環、オキソラン環等の環状エーテル基を有するビニルエーテル）；フェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル；ｎ－ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル；ハイドロキノンジビニルエーテル、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル等の多官能ビニルエーテルなどが挙げられる。

また、丸善石油化学社製の２－ヒドロキシエチルビニルエーテル（ＨＥＶＥ）、ジエチレングリコールモノビニルエーテル（ＤＥＧＶ）、２－ヒドロキシブチルビニルエーテル（ＨＢＶＥ）、トリエチレングリコールジビニルエーテル等を使用することもできる。また、α及び／又はβ位にアルキル基、アリル基等の置換基を有するビニルエーテル化合物も使用できる。

[0045] オキセタニル基を有する化合物（オキセタン化合物）としては、オキセタニル基を有する化合物であれば特に限定するものではなく、単官能オキセタン化合物及び多官能オキセタン化合物の何れであってもよいが、多官能オキセタン化合物が好ましい。オキセタニル基を有する化合物は単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。

[0046] オキセタニル基を有する化合物の代表的な例として、オキセタニル基とビニルエーテル基を持つ３，３－ジメタノールジビニルエーテルオキセタン、東亞合成社製の３－エチル－３－（フェノキシメチル）オキセタン（ＰＯＸ）、ジ［１－エチル（３－オキセタニル）］メチルエーテル（ＤＯＸ）、３－エチル－３－（２－エチルヘキシロキシメチル）オキセタン（ＥＨＯＸ）、３－エチル－３－｛［３－（トリエトキシシリル）プロポキシ］メチル｝オキセタン（ＴＥＳＯＸ）、オキセタニルシルセスキオキサン（ＯＸ－ＳＱ）、フェノールノボラックオキセタン（ＰＮＯＸ－１００９）等が挙げられる。

[0047] 光カチオン重合性化合物（Ｂ）としては、高い重合反応性を得るという観点から、１種以上のエポキシ化合物と、ビニルエーテル化合物及びオキセタン化合物から選択された少なくとも１種の化合物とを組み合わせて用いるのが好ましい。この場合、１種以上のエポキシ化合物と、ビニルエーテル化合物及びオキセタン化合物から選択された少なくとも１種の化合物との割合は、モル比で、例えば、前者／後者＝５／９５～９８／２、好ましくは、前者／後者＝２０／８０～９５／５、さらに好ましくは、前者／後者＝５０／５０～９５／５、特に好ましくは、前者／後者＝７０／３０～９５／５である。

[0048] ［光重合開始剤（Ｃ）］

光重合開始剤（Ｃ）としては、光カチオン重合を活性化する化合物であれば特に限定されず、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、混合配位子金属塩、例えば、（η６－ベンゼン）（η５－シクロペンタジエニル）鉄（II）、シラノールーアルミニウム錯体等が例示される。光重合開始剤（Ｃ）は単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0049] 光重合開始剤（Ｃ）は、光カチオン重合性化合物（Ｂ）（総量）１００重量部に対して、例えば０．１～３０重量部、好ましくは０．５～２０重量部の割合で使用される。また、光重合開始剤（Ｃ）は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に反応活性を持たない物質に分解されるものが好ましい。

[0050] ［増感色素（Ｄ）］

増感色素（Ｄ）としては、光重合開始剤（Ｃ）を増感するものであれば特に限定されず、公知のものを使用できる。増感色素（Ｄ）として、例えば、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が例示される。可視光増感色素は、光学素子のような高透明性が要求される場合には、ホログラム記録後の後工程、加熱や紫外線照射により分解し無色透明になるものが好ましい。増感色素（Ｄ）は単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。

[0051] 増感色素は、光カチオン重合性化合物（Ｂ）（総量）１００重量部に対して、例えば０．０１～２０重量部、好ましくは０．０１～１０重量部の割合で使用される。

[0052] ［溶剤］

本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）は、塗工性向上のため、溶剤を含んでいてもよい。溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエ

チルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；クロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジイソプロピルエーテル等のエーテル（環状エーテル、鎖状エーテル）；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；１，２－ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール；これらの混合溶剤などが挙げられる。

[0053] 本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）は、必要に応じて、種々の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、通常使用されるものを用いることができる。

[0054] 本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）としては、ホログラム記録後における体積収縮率がホログラム記録前を基準として１％以下であるのが好ましい。すなわち、硬化前後における体積収縮率が１％以下であるのが望ましい。

[0055] ［体積型ホログラム記録媒体の製造］

本発明の体積型ホログラム記録媒体の製造方法では、前記本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を基材又は基板上に塗布し、体積型ホログラム材料層を形成することを特徴とする。体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）が溶剤を含む場合には、基材又は基板上に塗布した後、乾燥することにより体積型ホログラム材料層が形成される。

[0056] 体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）（塗工液）を塗布する基材又は基板としては、透明性を有するものであればよく、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフッ化エチレン系フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロ

エチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルム（シートを含む）、ポリカーボネートフィルム、ＣＯＰフィルム（シクロオレフィンポリマー、例えば、ダイセル化学工業社製の「ＴＯＰＡＳ」、日本ゼオン社製の「ゼオネックス」、ＪＳＲ社製の「アートン」等）；ガラス板などが挙げられる。

[0057] 前記基材又は基板の厚みは、例えば２～２０００μｍ、好ましくは１０～１０００μｍである。

[0058] 体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）（塗工液）の粘度が低い場合は、塗工液が基材又は基板の表面から流れ出ないように、ガラス板等の基材又は基板間に塗工液を挟み込んでガラス板の周囲を適当な封止用材料（例えば、エポキシ系やアクリル系の熱硬化性樹脂、又は光硬化性樹脂等）で封止するようにして体積型ホログラム記録用感光性媒体を作製することができる。また、必要に応じてスペーサーを用いることができる。

[0059] 塗工液を基材又は基板上に塗布する方法としては、公知の方法を採用でき、例えば、スピンコーター、グラビアコーター、コンマコーター、バーコーター、one-drop filling等の方法を用いることができる。

[0060] 塗工液の塗布量は、体積型ホログラム材料層の厚みが、例えば１～２０００μｍ、好ましくは１０～１０００μｍとなるような量が好ましい。

[0061] また、乾燥後の体積型ホログラム材料層に粘着性がある場合、保護フィルムとして、上記例示の基材又は基板を被覆することができる。この場合、該被覆材料の体積型ホログラム材料層との接触面は、後から剥がしやすいように離型処理が施されていてもよい。

[0062] 本発明の製造方法では、形成された又は形成途中の体積型ホログラム材料層を、体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を塗布した基材又は基板と同一素材の基材又は基板で被覆してもよい。この基材又は基板としては、透明性を有するものが好ましく、前記体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を塗布する基材又は基板として例示したものと同様のものを使用でき

る。例えば、体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を塗布した基材又は基板がガラス板の場合は、形成された又は形成途中の体積型ホログラム材料層をガラス板で被覆することができ、体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を塗布した基材又は基板がポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムの場合は、形成された又は形成途中の体積型ホログラム材料層をＰＥＴフィルムで被覆することができる。

[0063] 本発明の製造方法の好ましい態様では、体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を基材又は基板上に、体積型ホログラム材料層の厚みが１０～２０００μｍになるように塗布し、必要に応じて乾燥した後、塗布層（形成途中の体積型ホログラム層）を、前記体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を塗布した基材又は基板と同一素材の基材又は基板で被覆し、周辺部を封止した後に所定時間熟成させて体積型ホログラム材料層を形成し、体積型ホログラム記録媒体を作製する。

[0064] なお、必要に応じて、厚み１０～２０００μｍのスペーサーを前記体積型ホログラム記録用感光性（Ｉ）を塗布する基材又は基板の表面周縁部に額縁状に設置してもよい。

[0065] 塗布層を被覆する基材又は基板としては、透明性を有するものが好ましく、前記体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を塗布する基材又は基板として例示したものと同様のものを使用できる。

[0066] 熟成する際の温度は、例えば０～５０℃、好ましくは１０～４０℃程度である。熟成は室温で行うことができる。熟成時間は、特に制限はないが、通常０．１～４８時間、好ましくは０．２～１０時間、さらに好ましくは０．５～５時間程度である。熟成は遮光条件下で行うのが好ましい。この熟成により、平滑性のある体積型ホログラム記録層を構築でき、安定したホログラム特性を得ることができる。

[0067] 本発明の体積型ホログラム記録媒体にホログラムを記録する方法については、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、体積型ホログラム記録媒体のホログラム記録材料層に原版を密着させ、透明な基材フ

ィルムの側から可視光、あるいは紫外光や電子線のような電離放射線を用いて干渉露光を行うことにより体積型ホログラムを記録する方法（密着露光方式）や、媒体がガラスやフィルムに挟まれている場合に、媒体側からレーザー光を入射し、原版からの反射レーザー光と入射レーザー光との干渉により記録する方法（１光束干渉）や、レーザー光を２方向に分割し、一方を感材に直接入射し、他方は記録したい情報を持つ物体を通した光（情報光）を入射することにより記録する方法（２光束干渉）、情報光と参照光を同軸から照射する方法（コリニア方式）などが挙げられる。

[0068] なお、このようなホログラム記録には、可視レーザー光、例えば、アルゴンイオンレーザー（４５８ｎｍ、４８８ｎｍ、５１４．５ｎｍ）、クリプトンイオンレーザー（６４７．１ｎｍ）、ヘリウムーネオンイオンレーザー（６３３ｎｍ）、半導体レーザー（４０５ｎｍ、５３２ｎｍ）等からのレーザー光を使用することができる。

[0069] また、屈折率変調の促進、重合反応完結のために、干渉露光後、紫外線による全面露光や加熱等の処理を適宜行うことができる。

[0070] このようにしてホログラムが記録されたものは、本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を光硬化させた硬化物に該当する。

[0071] 本発明における体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を用いたホログラムの記録メカニズムについて説明する。フィルム状に形成され体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）（体積型ホログラム材料層）をレーザーにより干渉露光すると、光が強い部分にてカチオン重合が開始され、それに伴い、光カチオン重合性化合物（Ｂ）の濃度勾配ができ、光が弱い部分から光が強い部分に光カチオン重合性化合物（Ｂ）の拡散移動が起こる。その結果、干渉縞の強弱に応じて、光カチオン重合性化合物（Ｂ）の疎密ができ、屈折率差として現れる。また、光カチオン重合性化合物（Ｂ）とバインダーポリマー（Ａ）との屈折率差により、ホログラムが記録される。記録後に露光及び／又は加熱処理による定着を実施してもよい。

[0072] また、記録時に加熱温度をバインダーポリマー（Ａ）のガラス転移温度付

近にすることにより、より光カチオン重合性化合物（Ｂ）の移動が促進され、屈折率変調量を増加させることができる。

[0073] また、本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）の製造方法では、バインダーポリマー（Ａ’）、光カチオン重合性化合物（Ｂ’）、光重合開始剤（Ｃ’）、及び増感色素（Ｄ’）を配合して体積型ホログラム記録用感光性組成物を調製する際、前記光カチオン重合性化合物（Ｂ’）として、予め沸点以下の温度で加熱処理を施したものを用いる。

[0074] ［バインダーポリマー（Ａ’）］

バインダーポリマー（Ａ’）としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコール又はその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリ塩化ビニル、ポリアリレート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリＮ－ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリＮ－ピロリドン又はその誘導体；スチレン等のベンゼン環を有するモノマーやビニルナフタレン等のナフタレン環を有するモノマーの重合物又はその共重合物（例えば、ポリスチレン、ポリー１－ビニルナフタレン、ポリー２－ビニルナフタレン、ビニルナフタレンとアクリレートとの共重合物、スチレンと無水マレイン酸との共重合体、又はその半エステル）；アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくともひとつを重合成分とする共重合体等、またはそれらの混合物が用いられる。これらの中でも、ナフタレン環を有するモノマーの重合物又はその共重合物が好ましい。

[0075] バインダーポリマー（Ａ’）の重量平均分子量は、例えば１万～１００万、好ましくは４万～３０万程度である。

[0076] バインダーポリマー（Ａ’）の屈折率は光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の屈折率よりも大きいのが好ましい。また、バインダーポリマー（Ａ’）と

しては、その屈折率と光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の屈折率との差が、例えば０．００１～０．５、特に０．１～０．３の範囲であるものが好ましい。このような特性を有するバインダーポリマー（Ａ’）を用いることで、良好なホログラム特性を得ることができる。

[0077] 体積型ホログラム記録用感光性組成物中のバインダーポリマー（Ａ’）の配合量は、光カチオン重合性化合物（Ｂ’）（総量）１００重量部に対して、例えば１０～２００重量部、好ましくは３０～１００重量部の割合で使用される。

[0078] ［光カチオン重合性化合物（Ｂ’）］

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の化合物及び化合物を組み合わせて用いる場合の化合物の割合は、上記光カチオン重合性化合物（Ｂ）で表される化合物及び化合物を組み合わせて用いる場合の化合物の割合と同じである。

[0079] 本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）では、光カチオン重合性化合物（Ｂ’）として、予め沸点以下の温度で加熱処理を施したものを用いるが、加熱温度としては、例えば８０℃以上沸点以下の温度（例えば、８０～１５０℃）、好ましくは８５℃以上沸点以下の温度（例えば、８５～１３０℃）である。加熱時間は、特に制限はないが、通常０．１～２４時間、好ましくは０．２～１０時間、さらに好ましくは０．５～５時間程度である。加熱処理は、空気雰囲気下で行ってもよく、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。なかでも空気雰囲気下が好ましい。加熱処理は、常圧、減圧、加圧の何れの条件下で行ってもよい。光カチオン重合性化合物（Ｂ’）として、予め沸点以下の温度で加熱処理を施したものを用いると、モノマー間の相溶性を高めるためか、回折効率等のホログラム特性が著しく向上する。なお、体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を製造する際にも上記と同様に予め沸点以下の温度で加熱処理を施した光カチオン重合性化合物（Ｂ）を用いてもよい。

[0080] ［光重合開始剤（Ｃ’）］

光重合開始剤（Ｃ’）の化合物は、上記光重合開始剤（Ｃ）で表される化

合物と同じである。

[0081] 体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）において、光重合開始剤（Ｃ’）は、光カチオン重合性化合物（Ｂ’）（総量）１００重量部に対して、例えば０．１～３０重量部、好ましくは１～２０重量部の割合で使用される。また、光重合開始剤（Ｃ’）は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に反応活性を持たない物質に分解されるものが好ましい。

[0082] ［増感色素（Ｄ’）］

増感色素（Ｄ’）の化合物及びその配合量は、上記増感色素（Ｄ）で表される化合物及びその配合量と同じである。

[0083] 本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）の製造方法では、前記加熱処理を施した光カチオン重合性化合物（Ｂ’）と、バインダーポリマー（Ａ’）と、光重合開始剤（Ｃ’）と、増感色素（Ｄ’）とを配合して体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を調製する。上記各成分の配合順序は特に限定されない。また、混合方法等も特に限定されない。体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）の調製の際には、塗工性向上のため、必要に応じて溶剤を用いてもよい。また、必要に応じて、種々の添加剤を添加してもよい。添加剤としては、通常使用されるものを用いることができる。

[0084] 溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；クロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジイソプロピルエーテル等のエーテル（環状エーテル、鎖状エーテル）；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；１，２－ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール；これらの混合溶剤などが挙げられる。

[0085] こうして得られる本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）としては、ホログラム記録後における体積収縮率がホログラム記録前を基準として１％以下であるのが好ましい。すなわち、硬化前後における体積収縮率が１％以下であるのが望ましい。

[0086] ［体積型ホログラム記録媒体の製造］

本発明の体積型ホログラム記録媒体の製造方法では、前記本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を基材又は基板上に塗布し、体積型ホログラム材料層を形成することを特徴とする。体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）が溶剤を含む場合には、基材又は基板上に塗布した後、乾燥することにより体積型ホログラム材料層が形成される。

[0087] 体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を基材又は基板上に塗布し、体積型ホログラム材料層を形成することを特徴とする体積型ホログラム記録媒体の製造方法は、体積型ホログラム記録媒体（Ｉ）の代わりに体積型ホログラム記録媒体（ＩＩ）を用いる点を除いて上記の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を基材又は基板上に塗布し、体積型ホログラム材料層を形成することを特徴とする体積型ホログラム記録媒体の製造方法と同じである。

[0088] 本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を基材又は基板上に塗布し、体積型ホログラム材料層を形成することを特徴とする体積型ホログラム記録媒体にホログラムを記録する方法は、上記の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を基材又は基板上に塗布し、体積型ホログラム材料層を形成することを特徴とする体積型ホログラム記録媒体にホログラムを記録する方法と同じである。

[0089] この方法でホログラムが記録されたものは、本発明の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を光硬化させた硬化物に該当する。

[0090] 本発明における体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を用いたホログラムの記録メカニズムは、光カチオン重合性化合物（Ｂ）の代わりに光カチオン性重合性化合物（Ｂ’）、バインダーポリマー（Ａ）の代わりにバ

インダーポリマー（A’）を用いる点を除いて体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を用いたホログラムの記録メカニズムと同じである。

実施例

[0091] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0092] （光学系）

図１に実験で用いた光学系の概略図を示す。光源は５３２ｎｍ半導体レーザーを用い、ミラー（Ｍ）、スペーシャルフィルター（ＯＬ及びＰｈ）、平凸レンズ（ＰＣＬ）、波長板（ＰＰ）を介し、ビームスプリッター（ＢＳ）で２つの光に分けた。ＢＳで分けられた２つの光をミラーを介し、サンプルに対してそれぞれ３０°、３０°で入射、干渉させた。回折光及び透過光の強度はパワーメーター（ＰＭ：株式会社エーディーシー社製）にてそれぞれ検出した。

[0093] なお、回折効率及び収縮率は以下の方法により求めた。

（回折効率）

二光束干渉法で記録したホログラムの回折効率をパワーメーターを用いて測定した。口径５φの５３２ｎｍ半導体レーザーを３０°の角度で入射し、透過光と回折光を検出した。ホログラム記録媒体を－５°～５°の範囲で軸回転させ、回折光強度が最も高くなる位置で回折効率を算出した［式（１）］。

$$\eta = L_1 / (L_0 + L_1) \qquad \cdots \qquad (式１)$$

（透過光強度：L_0、回折光強度：L_1）

[0094] （収縮率）

ホログラム記録媒体を１０°傾けて設置し、記録光と参照光の角度をそれぞれ２０°と４０°でホログラム記録を行った。その後、参照光を４０°の角度で入射させ、最大回折効率を示す角度を検出した（θ_1）。収縮がない場合には、その際に得られる最大回折効率の示す角度は４０°であるが、収縮が起こることで４０°からのずれが生じる（図２）。また、同様にして、記

録光のみを２０°の角度で入射させ、最大回折効率を示す角度（θ_2）を検出した。これらの角度を用いて、以下の（式２）、（式３）より記録媒体の厚み方向のグレーティングベクトル（K_1およびK_2）を求め、（式４）より収縮率を算出した。

$$K_1=(2\pi/\lambda)\{(n^2-\sin^2\theta_1)^{1/2})-(n^2-\sin^2\theta_2)^{1/2})\}$$

…　（式２）

（λ：記録波長、ｎ：記録層の屈折率、θ_1，θ_2：記録前の入射角：４０°，２０°）

$$K_2=(2\pi/\lambda)\{(n^2-\sin^2\theta_1')^{1/2})-(n^2-\sin^2\theta_2')^{1/2})\}$$

…　（式３）

（λ：記録波長、ｎ：記録層の屈折率、θ_1'，θ_2'：回折効率が最大となる入射角）

収縮率（%）＝（K_1-K_2）／K_1ｘ１００　…　（式４）

（記録前：K_1、記録後：K_2）

[0095] 実施例Ｘ－１

バインダーポリマー（Ａ）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を６０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と、２官能ビニルエーテル化合物（オキシノルボルネンジビニルエーテル）とを、モル比が７：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン３０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－１とした。この感光液Ｘ－１をガラス基板上に滴下し、膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、同ガラス板の表面周縁部に、感光液に触れないように、厚み５０μｍのＰＥＴフィルムを額縁状に設置した。その後、塗布層を

もう一枚のガラス板で挟み込み、室温で１時間遮光条件下で熟成させることでホログラム記録媒体Ｘ－１（ホログラム材料層の厚み２５μｍ）を得た。このホログラム記録媒体Ｘ－１に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（５３２ｎｍ、露光量３００ｍＪ／ｃｍ^2）を用いて露光しホログラム記録を行った。その結果、回折効率は２２％、収縮率は０．４％であった。

[0096] 実施例Ｘ－２

バインダーポリマー（Ａ）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を７０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と、２官能ビニルエーテル化合物（オキシノルボルネンジビニルエーテル）とを、モル比が７：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン２８０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－２とした。この感光液Ｘ－２をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、１００℃のオーブンで十分に溶剤を除去し、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｘ－２（ホログラム材料層の厚み２５μｍ）を作製した。その後、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は３５％、収縮率は－０．３％であり膨張を示した。

[0097] 実施例Ｘ－３

バインダーポリマー（Ａ）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を７０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と、２官能ビニルエーテル化合物（イソソルバイトジビニルエーテル）とを、モル比が７：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ

社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン２８０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－３とした。この感光液Ｘ－３をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、１００℃のオーブンで十分に溶剤を除去し、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｘ－３を作製した。その後、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は３３％、収縮率は０．２％であった。

[0098] 実施例Ｘ－４

バインダーポリマー（Ａ）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を７０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と、単官能ビニルエーテル化合物（フェニルビニルエーテル）とを、モル比が７：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン２８０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－４とした。この感光液Ｘ－４をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、１００℃のオーブンで十分に溶剤を除去し、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｘ－４を作製した。その後、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は２８％、収縮率は０．２％であった。

[0099] 実施例Ｘ－５

バインダーポリマー（Ａ）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を７０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と、２官能オキセタン化合物（ジ［１－エチル（３－オキセタニル）］メチルエーテル、東亞合成社製）とを、

モル比が２：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン２８０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－５とした。この感光液Ｘ－５をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、１００℃のオーブンで十分に溶剤を除去し、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｘ－５を作製した。その後、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は３３％、収縮率は０．８％であった。

[0100] 実施例Ｘ－６

バインダーポリマー（Ａ）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を７０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と、単官能オキセタン化合物（３－エチル－３－（フェノキシメチル）オキセタン、東亞合成社製）とを、モル比が２：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン２８０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－６とした。この感光液Ｘ－６をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、１００℃のオーブンで十分に溶剤を除去し、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｘ－６を作製した。その後、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は２５％、収縮率は０．８％であった。

[0101] 実施例Ｘ－７

バインダーポリマー（Ａ）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を７０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′

，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と、２官能ビニルエーテル－単官能オキセタン化合物（３，３－ジメタノールジビニルエーテルオキセタン）とを、モル比が２：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン２８０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－７とした。この感光液Ｘ－７をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、１００℃のオーブンで十分に溶剤を除去し、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｘ－７を作製した。その後、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は２１％、収縮率は０．９％であった。

[0102] 実施例Ｘ－８

バインダーポリマー（Ａ）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を７０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３′，４′－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、商品名「ＣＥＬ２０２１Ｐ」、ダイセル化学工業社製）と、２官能ビニルエーテル化合物（オキシノルボルネンジビニルエーテル）とを、モル比が７：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン２８０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－８とした。この感光液Ｘ－８をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、１００℃のオーブンで十分に溶剤を除去し、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｘ－８を作製した。その後、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は１６％、収縮率は２．３％であった。

[0103] 比較例Ｘ－１

バインダーポリマー（Ａ）としてポリスチレンを７０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と、２官能ビニルエーテル化合物（オキシノルボルネンジビニルエーテル）とを、モル比が７：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン２８０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－９とした。この感光液Ｘ－９をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、１００℃のオーブンで十分に溶剤を除去し、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｘ－９を作製した。その後、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は１８％、収縮率は０．３％であった。

[0104] 比較例Ｘ－２

バインダーポリマー（Ａ）としてポリメタクリル酸メチルを７０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と、２官能ビニルエーテル化合物（オキシノルボルネンジビニルエーテル）とを、モル比が７：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン２８０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－１０とした。この感光液Ｘ－１０をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、１００℃のオーブンで十分に溶剤を除去し、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｘ－１０を作製した。その後、実施例Ｘ－１と同

様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は５%、収縮率は０．２%であった。

[0105] 比較例Ｘ－３

バインダーポリマー（Ａ）としてポリ酢酸ビニルを７０重量部、２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と、２官能ビニルエーテル化合物（オキシノルボルネンジビニルエーテル）とを、モル比が７：１になるように混合したカチオン重合性化合物（Ｂ）を１００重量部、光重合開始剤（Ｃ）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン２８０重量部に溶解させたものを感光液Ｘ－１１とした。この感光液Ｘ－１１をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が２５μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、１００℃のオーブンで十分に溶剤を除去し、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｘ－１１を作製した。その後、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は１５%、収縮率は０．４%であった。

[0106] 比較例Ｘ－４（ラジカル重合系）

ラジカル重合性モノマーとしてペンタエリスリトールトリアクリレートとネオペンチルグリコールジメタクリレートの混合物（重量比７：３）を１００重量部と、ジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を５重量部、増感色素としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．１５重量部、可塑剤としてジエチルセバケートを２０重量部混合したものを感光液Ｘ－１２とした。この感光液Ｘ－１２を用い、実施例Ｘ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は３０%、収縮率は１０．２%であった。

[0107] 実施例Ｙ－１

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）としての２官能の脂環式エポキシ化合物

（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と２官能ビニルエーテル化合物（オキシノルボルネンジビニルエーテル）とをモル比が７：１になるように混合した液を、オイルバスで空気雰囲気下、１００℃で３０分間加熱処理した。この加熱処理を施したカチオン重合性化合物（Ｂ’）を１００重量部、バインダーポリマー（Ａ’）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を６０重量部、光重合開始剤（Ｃ’）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ’）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン３０重量部に溶解させたものを感光液Ｙ－１とした。この感光液Ｙ－１をガラス基板上に滴下し、膜厚が５０μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、同ガラス板の表面周縁部に、感光液に触れないように、厚み５０μｍのスペーサーフィルム（ＰＥＴ）を額縁状に設置した。その後、塗布層をもう一枚のガラス板で挟み込み、１時間遮光条件の下、熟成させることでホログラム記録媒体Ｙ－１（ホログラム材料層の厚み：５０μｍ）を得た。このホログラム記録媒体Ｙ－１に対して、二光束光学系により、半導体レーザー（５３２ｎｍ、露光量３００ｍＪ／ｃｍ^2）を用いて露光しホログラム記録を行った。その結果、回折効率は３０％、収縮率は０．７％であった。

[0108] 実施例Ｙ－２

実施例Ｙ－１で得た感光液Ｙ－１をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が５０μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、室温で遮光条件の下２０時間乾燥させ、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｙ－２を得た。その後、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は４５％、収縮率は０．４％であった。

[0109] 実施例Ｙ－３

実施例Ｙ－１で得た感光液Ｙ－１をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が３００μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、室温で遮光条件の下２０時間乾燥させ、厚み３００μｍのスペーサーフィルム（ＰＥＴ）を用いた

以外は実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｙ－３を得た。その後、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は２０％、収縮率は０．３％であった。

[0110] 実施例Ｙ－４

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）としての２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と２官能ビニルエーテル化合物（イソソルバイトジビニルエーテル）とをモル比が７：１になるように混合した液を、オイルバスで空気雰囲気下、１００℃で３０分間加熱処理した。この加熱処理を施したカチオン重合性化合物（Ｂ’）を１００重量部、バインダーポリマー（Ａ’）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を６０重量部、光重合開始剤（Ｃ’）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ’）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン３０重量部に溶解させたものを感光液Ｙ－２とした。この感光液Ｙ－２をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が５０μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、室温で遮光条件の下２０時間乾燥させ、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｙ－４を得た。その後、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は４０％、収縮率は０．４％であった。

[0111] 実施例Ｙ－５

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）としての２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と単官能ビニルエーテル化合物（フェニルビニルエーテル）とをモル比が７：１になるように混合した液を、オイルバスで空気雰囲気下、１００℃で３０分間加熱処理した。この加熱処理を施したカチオン重合性化合物（Ｂ’）を１００重量部、バインダーポリマー（Ａ’）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を６０重量部、光重合開始剤（Ｃ’）としてジフェニルヨードニ

ウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ’）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン３０重量部に溶解させたものを感光液Ｙ－３とした。この感光液Ｙ－３をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が５０μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、室温で遮光条件の下２０時間乾燥させ、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｙ－５を得た。その後、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は３８％、収縮率は０．３％であった。

[0112] 実施例Ｙ－６

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）としての２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３’，４’－ジエポキシビシクロヘキシル）と２官能オキセタン化合物（ジ［１－エチル（３－オキセタニル）］メチルエーテル、東亞合成社製）とをモル比が２：１になるように混合した液を、オイルバスで空気雰囲気下、１００℃で３０分間加熱処理した。この加熱処理を施したカチオン重合性化合物（Ｂ’）を１００重量部、バインダーポリマー（Ａ’）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を６０重量部、光重合開始剤（Ｃ’）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ’）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン３０重量部に溶解させたものを感光液Ｙ－４とした。この感光液Ｙ－４をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が５０μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、室温で遮光条件の下２０時間乾燥させ、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｙ－６を得た。その後、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は３５％、収縮率は０．７％であった。

[0113] 実施例Ｙ－７

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）としての２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３’，４’－ジエポキシビシクロヘキシル）と単官能オキセタン

化合物（３－エチル－３－（フェノキシメチル）オキセタン、東亞合成社製）とをモル比が２：１になるように混合した液を、オイルバスで空気雰囲気下、１００℃で３０分間加熱処理した。この加熱処理を施したカチオン重合性化合物（Ｂ’）を１００重量部、バインダーポリマー（Ａ’）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を６０重量部、光重合開始剤（Ｃ’）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ’）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン３０重量部に溶解させたものを感光液Ｙ-５とした。この感光液Ｙ-５をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が５０μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、室温で遮光条件の下２０時間乾燥させ、実施例Ｙ-１と同様にしてホログラム記録媒体Ｙ-７を得た。その後、実施例Ｙ-１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は３２％、収縮率は０．８％であった。

[0114] 実施例Ｙ-８

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）としての２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル）と２官能ビニルエーテル－単官能オキセタン化合物（３，３－ジメタノールジビニルエーテルオキセタン）とをモル比が２：１になるように混合した液を、オイルバスで空気雰囲気下、１００℃で３０分間加熱処理した。この加熱処理を施したカチオン重合性化合物（Ｂ’）を１００重量部、バインダーポリマー（Ａ’）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を６０重量部、光重合開始剤（Ｃ’）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ’）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン３０重量部に溶解させたものを感光液Ｙ-６とした。この感光液Ｙ-６をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が５０μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、室温で遮光条件の下２

０時間乾燥させ、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｙ－８を得た。その後、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は４０％、収縮率は０．８％であった。

[0115] 実施例Ｙ－９

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）としての２官能の脂環式エポキシ化合物（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３′，４′－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、商品名「ＣＥＬ２０２１Ｐ」、ダイセル化学工業社製）と２官能ビニルエーテル化合物（オキシノルボルネンジビニルエーテル）とをモル比が７：１になるように混合した液を、オイルバスで空気雰囲気下、１００℃で３０分間加熱処理した。この加熱処理を施したカチオン重合性化合物（Ｂ’）を１００重量部、バインダーポリマー（Ａ’）としてポリ－２－ビニルナフタレン（Ｍｗ＝９３，０００）を６０重量部、光重合開始剤（Ｃ’）としてジフェニルヨードニウム化合物（商品名「ＰＩ２０７４」、Ｒｈｏｄｉａ社製）を１０重量部、増感色素（Ｄ’）としてクマリン系色素（商品名「ＮＫＸ１６５８」、林原生物化学研究所製）を０．５重量部準備し、これらをシクロヘキサノン３０重量部に溶解させたものを感光液Ｙ－７とした。この感光液Ｙ－７をガラス基板上に滴下し、乾燥後の膜厚が５０μｍとなるようにアプリケーターにて塗布し、室温で遮光条件の下２０時間乾燥させ、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録媒体Ｙ－９を得た。その後、実施例Ｙ－１と同様にしてホログラム記録を行った。その結果、回折効率は１０％、収縮率は２．４％であった。

[0116] 比較例Ｙ－１

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の加熱処理を行わなかったこと以外は、実施例Ｙ－１と同様にして、感光液Ｙ－８を調製した。その後、実施例Ｙ－２と同様にしてホログラム記録媒体を作製し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は２５％、収縮率は０．５％であった。

[0117] 比較例Ｙ－２

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の加熱処理を行わなかったこと以外は、

実施例Ｙ－４と同様にして感光液Ｙ－９を調製し、その後、実施例Ｙ－４と同様にしてホログラム記録媒体を作製し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は２３％、収縮率は０．４％であった。

[0118] 比較例Ｙ－３

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の加熱処理を行わなかったこと以外は、実施例Ｙ－５と同様にして感光液Ｙ－１０を調製し、その後、実施例Ｙ－５と同様にしてホログラム記録媒体を作製し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は２３％、収縮率は０．４％であった。

[0119] 比較例Ｙ－４

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の加熱処理を行わなかったこと以外は、実施例Ｙ－６と同様にして感光液Ｙ－１１を調製し、その後、実施例Ｙ－６と同様にしてホログラム記録媒体を作製し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は１５％、収縮率は０．８％であった。

[0120] 比較例Ｙ－５

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の加熱処理を行わなかったこと以外は、実施例Ｙ－７と同様にして感光液Ｙ－１２を調製し、その後、実施例Ｙ－７と同様にしてホログラム記録媒体を作製し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は１９％、収縮率は０．９％であった。

[0121] 比較例Ｙ－６

光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の加熱処理を行わなかったこと以外は、実施例Ｙ－８と同様にして感光液Ｙ－１３を調製し、その後、実施例Ｙ－８と同様にしてホログラム記録媒体を作製し、ホログラム記録を行った。その結果、回折効率は２０％、収縮率は１％であった。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）は、優れた屈折率変調能を有し、重合反応性が高く、かつ体積収縮が極めて小さい。また、本発明に係る体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）の製造方法によれば、優れた屈折率変調能を有し、体積収縮が極めて小さく、高い回折効率を

発現できる体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を簡易に効率よく製造する事が出来る。そのため体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）又は（ＩＩ）から回折効率、再現性等に優れたホログラムを作製できる。また、本発明の体積型ホログラム記録媒体の製造方法によれば、回折効率等のホログラム特性に優れた体積型ホログラム記録媒体を、簡易に効率よく製造できる。

請求の範囲

[請求項1] バインダーポリマー（Ａ）と、光カチオン重合性化合物（Ｂ）と、光重合開始剤（Ｃ）と、増感色素（Ｄ）とを含有する体積型ホログラム記録用感光性組成物であって、前記バインダーポリマー（Ａ）がナフタレン環を有する重量平均分子量１万～１００万のポリマーであることを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）。

[請求項2] 光カチオン重合性化合物（Ｂ）が、分子内にエポキシ基、ビニルエーテル基及びオキセタニル基からなる群より選択された少なくとも１種のカチオン重合性基を１又は２以上有する化合物である請求項１記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）。

[請求項3] バインダーポリマー（Ａ）の屈折率が光カチオン重合性化合物（Ｂ）の屈折率よりも大きく、且つバインダーポリマー（Ａ）と光カチオン重合性化合物（Ｂ）の屈折率差が０．００１～０．４の範囲である請求項１又は２記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）。

[請求項4] ホログラム記録後における体積収縮率がホログラム記録前を基準として１％以下である請求項１～３の何れかの項に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）。

[請求項5] 請求項１～４の何れかの項に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を基材又は基板上に塗布し、体積型ホログラム材料層を形成することを特徴とする体積型ホログラム記録媒体の製造方法。

[請求項6] さらに、形成された又は形成途中の体積型ホログラム材料層を、体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を塗布した基材又は基板と同一素材の基材又は基板で被覆する工程を含む請求項５記載の体積型ホログラム記録媒体の製造方法。

[請求項7] 体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を基材又は基板上に、体積型ホログラム材料層の厚みが１０～２０００μｍになるように塗布し、塗布層を、前記体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を塗布した基材又は基板と同一素材の基材又は基板で被覆し、周辺部を

封止した後に所定時間熟成させる工程を含む請求項５又は６記載の体積型ホログラム記録媒体の製造方法。

[請求項8] 請求項１～４の何れかの項に記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物（Ｉ）を光カチオン硬化させた硬化物。

[請求項9] バインダーポリマー（Ａ’）、光カチオン重合性化合物（Ｂ’）、光重合開始剤（Ｃ’）、及び増感色素（Ｄ’）を配合して体積型ホログラム記録用感光性組成物を調製する方法であって、前記光カチオン重合性化合物（Ｂ’）として、予め沸点以下の温度で加熱処理を施したものを用いることを特徴とする体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）の製造方法。

[請求項10] 光カチオン重合性化合物（Ｂ’）が、分子内にエポキシ基、ビニルエーテル基及びオキセタニル基からなる群より選択された少なくとも１種のカチオン重合性基を１又は２以上有する化合物である請求項９記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）の製造方法。

[請求項11] バインダーポリマー（Ａ’）の屈折率が光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の屈折率よりも大きく、且つバインダーポリマー（Ａ’）と光カチオン重合性化合物（Ｂ’）の屈折率差が０．００１～０．５の範囲である請求項９又は１０記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）の製造方法。

[請求項12] 請求項９～１１の何れかの項に記載の製造方法により得られる体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）。

[請求項13] ホログラム記録後における体積収縮率がホログラム記録前を基準として１%以下である請求項１２記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）。

[請求項14] 請求項１２又は１３記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を基材又は基板上に塗布し、体積型ホログラム材料層を形成することを特徴とする体積型ホログラム記録媒体の製造方法。

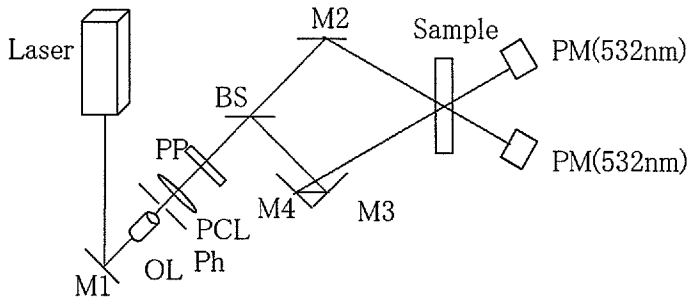
[請求項15] さらに、形成された又は形成途中の体積型ホログラム材料層を、体

積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を塗布した基材又は基板と同一素材の基材又は基板で被覆する工程を含む請求項１４記載の体積型ホログラム記録媒体の製造方法。

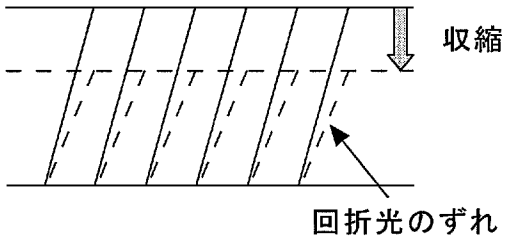
[請求項16] 体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を基材又は基板上に、体積型ホログラム材料層の厚みが１０～２０００μｍになるように塗布し、塗布層を、前記体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を塗布した基材又は基板と同一素材の基材又は基板で被覆し、周辺部を封止した後に所定時間熟成させる工程を含む請求項１４又は１５記載の体積型ホログラム記録媒体の製造方法。

[請求項17] 請求項１２又は１３記載の体積型ホログラム記録用感光性組成物（ＩＩ）を光カチオン硬化させた硬化物。

[図1]


Laser
M2
Sample
PM(532nm)
BS
PP
PM(532nm)
M4
M3
PCL
OL
Ph
M1

[図2]


収縮
回折光のずれ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/005688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03H1/02(2006.01)i

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)
G03H1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-233156 A (Fujifilm Corp.), 13 September 2007 (13.09.2007), claim 12; paragraphs [0015], [0049], [0077] to [0079], [0138], [0143], [0154] to [0155] (Family: none)	1-8,12-17 9-11
Y	JP 2008-9099 A (Victor Company Of Japan, Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), paragraph [0046] (Family: none)	1-8,12-17
Y	JP 5-210343 A (Fujitsu Ltd.), 20 August 1993 (20.08.1993), paragraphs [0022] to [0027] (Family: none)	1-8,12-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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 application or patent 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 18 January, 2010 (18.01.10)	Date of mailing of the international search report 26 January, 2010 (26.01.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/005688

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-174886 A (Canon Inc.), 23 June 1992 (23.06.1992), page 3, upper right column, line 2 to lower left column, line 8 (Family: none)	1-8,12-17
Y	JP 2007-101935 A (Fujifilm Corp.), 19 April 2007 (19.04.2007), paragraph [0058] & WO 2007/040040 A1	6,7,15,16
A	JP 2005-221793 A (Daiso Co., Ltd.), 18 August 2005 (18.08.2005), paragraph [0041] (Family: none)	9-17
A	JP 2006-3388 A (Daiso Co., Ltd.), 05 January 2006 (05.01.2006), paragraph [0053] (Family: none)	9-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/005688

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The special technical feature of the inventions of claims 1-8, namely a technical feature such that the binder polymer has a specific molecular weight and a naphthalene ring, is not specified in claims 9-17. Consequently, claims 1-8 and claims 9-17 do not have a common special technical feature.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００５６８８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03H1/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03H1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	JP 2007-233156 A（富士フイルム株式会社）2007.09.13, 【請求項１２】,【００１５】,【００４９】,	1-8, 12-17
Ａ	【００７７】－【００７９】,【０１３８】,【０１４３】, 【０１５４】－【０１５５】 （ファミリーなし）	9-11
Ｙ	JP 2008-9099 A（日本ビクター株式会社）2008.01.17, 【００４６】 （ファミリーなし）	1-8, 12-17

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １８．０１．２０１０	国際調査報告の発送日 ２６．０１．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　３９１０ 大橋　憲 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	JP 5-210343 A（富士通株式会社）1993.08.20, 【００２２】－【００２７】 （ファミリーなし）	1-8, 12-17
Ｙ	JP 4-174886 A（キヤノン株式会社）1992.06.23, 第３頁右上欄第２行～左下欄第８行 （ファミリーなし）	1-8, 12-17
Ｙ	JP 2007-101935 A（富士フイルム株式会社）2007.04.19, 【００５８】 & WO 2007/040040 A1	6, 7, 15, 16
Ａ	JP 2005-221793 A（ダイソー株式会社）2005.08.18, 【００４１】 （ファミリーなし）	9-17
Ａ	JP 2006-3388 A（ダイソー株式会社）2006.01.05, 【００５３】 （ファミリーなし）	9-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００５６８８

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１から８に係る発明の特別な技術的特徴であるバインダーポリマーが特定分子量のナフタレン環を有するとされる事項は，請求項９から１７では特定されておらず，請求項１から８と，請求項９から１７とで，共通の特別な技術的特徴がない。

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。