



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219975 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100130049

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 23 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/028 (2006.01)**
G11B7/245 (2006.01)

G03H1/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/24 日本

2010-186965

(71)申請人：戴西爾化學工業股份有限公司(日本) DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：水田智也 MIZUTA, TOMOYA (JP)；三宅弘人 MIYAKE, HIROTO (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 36 頁

(54)名稱

體積全息照相記錄用感光性組成物及媒體之製造法

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUME POLOGRAM RECORD AND PREPARATION METHOD OF MEDIA

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種繞射效率高、硬化收縮率小、保存安定性優異之全息照相記錄媒體。本發明的體積全息照相記錄用感光性組成物之特徵為含有：含有陽離子聚合性化合物(C)與熱酸產生劑(F)的三次元交聯聚合物基質前驅物材料(I)、2種以上的自由基聚合性化合物(X)、光自由基聚合引發劑(E)及增感色素(G)。前述自由基聚合性化合物(X)較佳為含有：具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且具有1個以上的羥基或羧基之自由基聚合性化合物(B)、與具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且不具有羥基及羧基之自由基聚合性化合物(A)。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219975 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100130049

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 23 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/028 (2006.01)**
G11B7/245 (2006.01)

G03H1/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/24 日本

2010-186965

(71)申請人：戴西爾化學工業股份有限公司(日本) DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：水田智也 MIZUTA, TOMOYA (JP)；三宅弘人 MIYAKE, HIROTO (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 36 頁

(54)名稱

體積全息照相記錄用感光性組成物及媒體之製造法

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUME POLOGRAM RECORD AND PREPARATION METHOD OF MEDIA

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種繞射效率高、硬化收縮率小、保存安定性優異之全息照相記錄媒體。本發明的體積全息照相記錄用感光性組成物之特徵為含有：含有陽離子聚合性化合物(C)與熱酸產生劑(F)的三次元交聯聚合物基質前驅物材料(I)、2種以上的自由基聚合性化合物(X)、光自由基聚合引發劑(E)及增感色素(G)。前述自由基聚合性化合物(X)較佳為含有：具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且具有1個以上的羥基或羧基之自由基聚合性化合物(B)、與具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且不具有羥基及羧基之自由基聚合性化合物(A)。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於體積全息照相記錄用感光性組成物、由該組成物所得之體積全息照相記錄媒體、該記錄媒體之製造方法、及使用該記錄媒體的全息照相記錄方法。

【先前技術】

將資訊當作全息照相記錄的全息照相記憶體，係作為大容量且可高速轉送的下一代資訊記錄媒體而受到注目。作為全息照相記錄媒體，例如廣泛已知以自由基聚合性單體、熱塑性黏結劑樹脂、光自由基聚合性化合物及增感色素為主成分者。

使全息照相記錄用感光性組成物成為薄膜狀，藉由進行干涉光曝光而記錄資訊。在被光強照射的部分，自由基聚合性單體進行聚合，自由基聚合性單體自被光弱照射之部分向光強照射之部分擴散，產生濃度梯度。藉此，對應於光的強弱，發生折射率差，而形成全息照相。

作為以往的技術，有提案一種在三次元交聯環氧基質中分散有聚合性單體之媒體。於如此的媒體中，需要具有某一程度的硬度，但若使基質變硬，則無法充分得到光聚合性單體所可擴散的基質中之自由空間，無法得到充分的折射率差。又，若使基質變柔軟，而加大基質中的自由空間，則隨著聚合性單體的聚合，記錄層係局部收縮，有記錄數據的正確再生變困難之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開 2008-152170 號公報

[專利文獻 2]特開 2006-30661 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

本發明之目的在於提供一種全息照相記錄媒體，其藉由使用作為全息照相記錄用的反應性化合物之 2 種以上的自由基聚合性化合物、與三次元交聯聚合物基質，而繞射效率高、硬化收縮率小、保存安定性優異。

又，本發明之另一目的在於得到一種體積全息照相記錄媒體，其係使用上述組成物，具有優異的耐濕性、熱安定性，更且抑制硬化收縮。

再者，本發明之其它目的在於一種上述記錄媒體之製造方法以及一種得到使用上述記錄媒體的記錄方法。

[解決問題的手段]

即，本發明提供一種體積全息照相記錄用感光性組成物，其特徵為含有：含有陽離子聚合性化合物(C)與熱酸產生劑(F)的三次元交聯聚合物基質前驅物材料(I)、2 種以上的自由基聚合性化合物(X)、光自由基聚合引發劑(E)及增感色素(G)。

前述三次元交聯聚合物基質前驅物材料(I)較佳為含有：以構成脂環的鄰接 2 個碳原子與氧原子所構成之具有環氧基的脂環環氧化合物(Ia)、與選自由前述脂環環氧化合物(Ia)以外的環氧化合物(Ib-1)、氧雜環丁烷化合物

(Ib-2)、乙烯醚化合物(Ib-3)所成之群組中的 1 種或 2 種以上之陽離子聚合性化合物。

又，前述自由基聚合性化合物(X)較佳為含有：具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且具有 1 個以上的羥基或羧基之自由基聚合性化合物(B)、與具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且不具有羥基及羧基之自由基聚合性化合物(A)。

再者，前述自由基聚合性化合物(X)較佳係以羥基及羧基的總量對前述不飽和鍵的總量之莫耳比率(OH 基及 COOH 基/不飽和鍵)成為 0.01~0.5 的範圍內之方式，組合自由基聚合性化合物(A)與自由基聚合性化合物(B)。

另外，本發明提供一種體積型全息照相記錄用感光性組成物，其含有：藉由將上述體積全息照相記錄用感光性組成物加熱處理而得之自由基聚合性化合物、三次元交聯聚合物基質、光自由基聚合引發劑及增感色素。

還有，本發明提供一種體積全息照相記錄媒體，其係藉由以基板夾入上述體積全息照相記錄用感光性組成物，加熱處理及/或一定時間熟成而得。

又，本發明提供一種體積全息照相記錄媒體，其具有：基板、與在該基板間所夾持的由上述體積全息照相記錄用感光性組成物所成之體積全息照相記錄層。

另外，本發明提供一種體積全息照相記錄媒體之製造方法，其特徵為以基板夾入上述體積全息照相記錄用感光性組成物，加熱處理及/或一定時間熟成。

還有，本發明提供一種全息照相記錄方法，其特徵為對上述體積全息照相記錄媒體照射雷射光，以使前述自由基聚合性化合物聚合。

又，本發明提供一種體積全息照相記錄媒體，其特徵為以上述方法記錄全息照相後的透過率為 80% 以上。

[發明的效果]

本發明的全息照相記錄媒體，係藉由具有一種含有三次元交聯聚合物基質、自由基聚合性化合物、光自由基聚合引發劑與增感色素之記錄層，組合 2 種以上的自由基聚合性化合物，而可顯著抑制自由基聚合型全息照相記錄媒體之問題的硬化收縮。依照本發明，可提供高記錄容量、高折射率調制(modulation)且因光照射所致的體積變化少之全息照相記錄媒體以及使用其之全息照相記錄方法。

【實施方式】

[實施發明的形態]

[體積全息照相記錄用感光性組成物]

本發明的體積全息照相記錄用感光性組成物之特徵為含有：含有陽離子聚合性化合物(C)與熱酸產生劑(F)的三次元交聯聚合物基質前驅物材料(I)、2 種以上的自由基聚合性化合物(X)、光自由基聚合引發劑(E)及增感色素(G)。

[三次元交聯聚合物基質前驅物材料(I)]

本發明的體積全息照相記錄用感光性組成物中所含有的三次元交聯聚合物基質前驅物材料(I)，係含有陽離子聚合性化合物(C)與熱酸產生劑(F)。

[陽離子聚合性化合物(C)]

作為陽離子聚合性化合物(C)，可舉出以構成脂環的鄰接 2 個碳原子與氧原子所構成之具有環氧基的脂環環氧化合物(Ia)、前述脂環環氧化合物(Ia)以外的環氧化合物(Ib-1)、氧雜環丁烷化合物(Ib-2)、乙烯醚化合物(Ib-3)等的陽離子聚合性化合物。

作為上述脂環環氧化合物(Ia)，只要是具有環氧基的化合物，則沒有特別的限定，可為單官能環氧化合物及多官能環氧化合物中的任一者，較佳為多官能環氧化合物。具有環氧基的化合物係可單獨或組合 2 種以上使用。

作為上述脂環環氧化合物(Ia)的代表例，可舉出 3,4,3',4'-二環氧基雙環己基、2,2-雙(3,4-環氧基環己基)丙烷、2,2-雙(3,4-環氧基環己基)-1,3-六氟丙烷、雙(3,4-環氧基環己基)甲烷、1-[1,1-雙(3,4-環氧基環己基)]乙基苯、雙(3,4-環氧基環己基)己酸酯、3,4-環氧基環己基甲基(3,4-環氧基)環己烷羧酸酯、(3,4-環氧基-6-甲基環己基)甲基-3',4'-環氧基-6-甲基環己烷羧酸酯、伸乙基-1,2-雙(3,4-環氧基環己烷羧酸)酯、氧化環己烯、3,4-環氧基環己基甲基醇、3,4-環氧基環己基乙基三甲氧基矽烷等。作為脂環式環氧基樹脂的市售品，例如可舉出 DAICEL 化學工業公司製的 Celloxide 2000、Celloxide 2021、Celloxide 3000、EHPE3150；三井化學公司製的 Epomic VG-3101；油化 Shell Epoxy 公司製的 E-1031S；三菱瓦斯化學公司製的 TETRAD-X、TETRAD-C；日本曹達公司製的 EPB-13、EPB-27 等。

作為前述脂環環氧化合物 (Ia) 以外的環氧化合物 (Ib-1)，例如可舉出二酚二環氧丙基醚、雙酚 A 二環氧丙基醚、雙酚 F 二環氧丙基醚，雙酚 S 二環氧丙基醚、四甲基二酚二環氧丙基醚、萘二酚二環氧丙基醚、雙酚第 2 環氧丙基醚、雙甲酚第 2 環氧丙基醚、雙苯氧基乙醇第 2 環氧丙基醚等之具有環氧丙基的環氧基樹脂等。此等化合物係可單獨或組合 2 種以上使用。

作為氧雜環丁烷化合物 (Ib-2)，只要是具有氧雜環丁烷基的化合物，則沒有特別的限定，可為單官能氧雜環丁烷化合物及多官能氧雜環丁烷化合物中的任一者，較佳為多官能氧雜環丁烷化合物。具有氧雜環丁烷基的化合物係可單獨或組合 2 種以上使用。

作為具有氧雜環丁烷基的化合物之代表例，可舉出東亞合成公司製的 3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧雜環丁烷 (POX)、二[1-乙基(3-氧雜環丁烷基)]甲基醚 (DOX)、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧雜環丁烷 (EHOX)、3-乙基-3-{{[3-(三乙氧基矽烷基)丙氧基]甲基}氧雜環丁烷 (TESOX)、氧雜環丁烷基矽倍半氧烷 (OX-SQ)、苯酚酚醛清漆氧雜環丁烷 (PNOX-1009) 等。又，亦可使用具有氧雜環丁烷基與乙烯醚基之如 3,3-二甲醇二乙烯醚氧雜環丁烷的在分子內具有異種陽離子聚合性基之化合物。

作為乙烯醚化合物 (Ib-3)，只要是具有乙烯醚基的化合物，則沒有特別的限定，可為單官能乙烯醚化合物及多官能乙烯醚化合物中的任一者，較佳為多官能乙烯醚化合物。具有乙烯醚基的化合物係可單獨或組合 2 種以上使用。

作為具有乙烯醚基的化合物之代表例，可舉出異山梨糖醇二乙烯醚、氧雜降冰片烯二乙烯醚等的環狀醚型乙烯醚(環氧乙烷環、氧雜環丁烷環、氧雜環戊烷環等之具有環狀醚基的乙烯醚)；苯基乙烯醚等的芳基乙烯醚；正丁基乙烯醚、辛基乙烯醚等的烷基乙烯醚；環己基乙烯醚等的環烷基乙烯醚；氫醌二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、環己烷二乙烯醚、環己烷二甲醇二乙烯醚等的多官能乙烯醚等。又，亦可使用丸善石油化學公司製的2-羥乙基乙烯醚(HEVE)、二乙二醇單乙烯醚(DEGV)、2-羥丁基乙烯醚(HBVE)、三乙二醇二乙烯醚等。另外，也可使用在 α 及/或 β 位具有烷基、烯丙基等的取代基之乙烯醚化合物。

作為陽離子聚合性化合物(C)，較佳為含有以構成脂環的鄰接2個碳原子與氧原子所構成之具有環氧基的脂環環氧化合物(Ia)、與選自由前述脂環環氧化合物(Ia)以外的環氧化合物(Ib-1)、氧雜環丁烷化合物(Ib-2)、乙烯醚化合物(Ib-3)所成之群組中的1種或2種以上之陽離子聚合性化合物。

上述脂環環氧化合物(Ia)、與選自由前述脂環環氧化合物(Ia)以外的環氧化合物(Ib-1)、氧雜環丁烷化合物(Ib-2)、乙烯醚化合物(Ib-3)所成之群組中的1種或2種以上的陽離子聚合性化合物之比例，以重量比表示，例如前者/後者=5/95~95/5，較佳為前者/後者=20/80~80/20，更佳為前者/後者=30/70~70/30，特佳為前者/後者=40/60~60/40。

[熱酸產生劑(F)]

作為本發明的體積全息照相記錄用感光性組成物中所含有的熱酸產生劑(F)，只要是可將熱陽離子聚合活性化的化合物，則沒有特別的限定，例如可使用 Sunaid SI-60L、Sunaid SI-80L、Sunaid SI-100L、Sunaid SI-110L、Sunaid SI-150L(三新化學公司製)等的芳香族鎂鹽。相對於陽離子聚合性化合物(總量)100重量份而言，熱酸產生劑例如以 0.1~30 重量份之比例使用，較佳為以 0.5~10 重量份之比例使用。

[自由基聚合性化合物(X)]

本發明的體積全息照相記錄用感光性組成物中所含有的自由基聚合性化合物(X)，例如是組合 2 種以上的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基化合物等之具有自由基聚合性基的持有自由基可聚合的不飽和雙鍵之化合物。自由基聚合性化合物(X)係可為單官能或多官能。作為自由基聚合性化合物，例如較宜使用不飽和羧酸、不飽和羧酸的鹽、不飽和羧酸與脂肪族多元醇的酯化合物、不飽和羧酸與脂肪族多元胺化合物的醯胺化合物等。作為自由基聚合性化合物(X)，可為含有以下者的化合物：具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且具有 1 個以上的羥基或羧基之自由基聚合性化合物(B)、與具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且不具有羥基及羧基之自由基聚合性化合物(A)。

<不具有羥基及羧基之自由基聚合性化合物(A)>

作為不具有羥基或羧基之自由基聚合性化合物(A)

，較佳為使用不含有氟原子者，具體地可舉出苯乙烯、2-氯苯乙烯、2-溴苯乙烯、甲氧基苯乙烯等的苯乙烯類；1-乙烯基萘、2-乙烯基萘等的乙烯基萘類；乙烯基苯、二乙烯基苯等的乙烯基苯類；(甲基)丙烯酸 2-苯氧基乙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亞甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、鄰苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、環氧基化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)苯基]萘等之不具有羥基及羧基且不含有氟原子的(甲基)丙烯酸酯類等。

<具有 1 個以上的羥基或羧基之自由基聚合性化合物(B)>

作為具有 1 個以上的羥基或羧基之自由基聚合性化合物(B)，較佳為使用不含有氟原子者，具體地可舉出的雙酚 A 環氧基(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 乙二醇(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇單(甲基)丙烯酸酯、1,2-丙二醇-1-(甲基)丙烯酸酯、四亞甲基二醇單(甲基)丙烯酸酯、丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇單(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、2,2,2-三(甲基)丙

烯醯氧基甲基乙基琥珀酸等之具有 1 個以上的羥基或羧基且不含有氟原子的(甲基)丙烯酸酯類。

本發明的全息照相記錄媒體，係藉由具有一種含有三次元交聯聚合物基質、自由基聚合性化合物、光自由基聚合引發劑與增感色素之記錄層，較佳為以一定的比例組合具有羥基或羧基的自由基聚合性化合物與不具有羥基及羧基的自由基聚合性化合物，而可顯著抑制自由基聚合型全息照相記錄媒體之問題的硬化收縮。即，前述自由基聚合性化合物(X)係具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵，較佳為以羥基及羧基的總量對該不飽和鍵之莫耳比率(OH 基及 COOH 基/不飽和鍵)成為 0.01~0.5 的範圍內之方式，組合自由基聚合性化合物(A)與自由基聚合性化合物(B)。

體積全息照相記錄用感光性組成物中的自由基聚合性化合物，係相對於陽離子聚合性化合物(C)100 重量份而言，例如以 10~500 重量份之比例使用，較佳為以 50~300 重量份之比例使用。

[光自由基聚合引發劑(E)]

作為光自由基聚合引發劑(E)，只要是將光自由基聚合活性化的化合物，則沒有特別的限定，例如可單獨或組合 2 種以的 3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯基酮(製品名「BTTB」、日本油脂公司製)、3,3'-二(第三丁基過氧羰基)-4,4'-二(甲氧基羰基)二苯基酮、3,3'-二(甲氧基羰基)-4,4'-二(第三丁基過氧羰基)二苯基酮、3,4'-二(第三丁基過氧羰基)-3',4-二(甲氧基羰基)二苯基酮的位

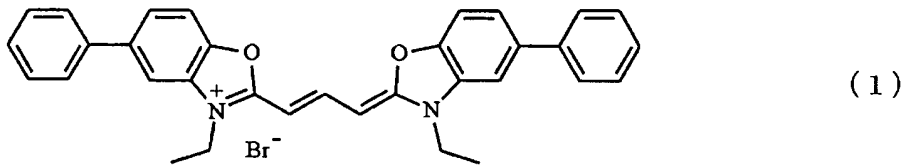
置異構物混合物、第三丁基過氧苯甲酸酯(商品名：「Perbutyl Z」，日本油脂公司製)等的過氧化酯類；第三丁基氫過氧化物、二第三丁基過氧化物等的過氧化物類；苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚等的苯偶姻·苯偶姻烷基醚類；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁-1-酮等的苯乙酮類；2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌等的蒽醌類；2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-異丙基噻噸酮等的噻噸酮類；苯乙酮二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等的縮酮類；二苯基酮等的二苯基酮類；咕噸酮類；1,7-雙(9-吡啶基)庚烷；Irgacure784(CIBA 公司製)等的二茂鈦化合物；芳香族碘鎘鹽、芳香族銻鹽；等眾所周知的光聚合引發劑使用。

相對於自由基聚合性化合物(E)的總量100重量份而言，光自由基聚合引發劑例如以0.1~30重量份的比例使用，較佳為以1~20重量份的比例使用；相對於光自由基聚合性化合物(總量)100重量份而言，光自由基聚合引發劑例如以0.1~30重量份的比例使用，較佳為以1~20重量份的比例使用。

[增感色素(G)]

作為增感色素(G)，只要是將光聚合引發劑增感者，則沒有特別的限定，可使用眾所周知者。作為增感色素

，例如可例示硫吡喃鎊鹽系色素、部花青系色素、喹啉系色素、苯乙烯基喹啉系色素、酮基香豆素系色素、噻噸系色素、咕噸系色素、氧雜菁系色素、花青色素、若丹明系色素、吡喃鎊鹽系色素等。可見光增感色素，當如光學元件之要求高透明性時，較佳為在全息照相記錄後的後步驟，經由加熱或紫外線照射而分解成為無色透明者。增感色素係可單獨或組合 2 種以上使用。其中，較宜使用花青系色素，具體地可舉出下述式(1)所示之 3-乙基-2-[3-(3-乙基-5-苯基-2-亞苯并噁唑啉基)丙烯基]-5-苯基苯并噁唑啉鎊溴化物 {3-Ethyl-2-[3-(3-ethyl-5-phenyl-2-benzoxazolinylidene)propenyl]-5-phenylbenzoxazolium bromide，花青色素 1}。



再者，本發明的體積全息照相記錄用感光性組成物視需要亦可含有可塑劑。作為可塑劑，可使用癸二酸二乙酯等。

[體積全息照相記錄媒體]

本發明的體積全息照相記錄媒體具有：基板、與在該基板間所夾持的由上述體積全息照相記錄用感光性組成物所成之體積全息照相記錄層。體積全息照相記錄媒體係藉由以基板夾入上述體積全息照相記錄用感光性組成物，加熱處理及/或一定時間熟成而得。本發明的體積全息照相記錄媒體係顯著抑制硬化收縮、高記錄容量、

高折射率調制且因光照射所致的體積變化少之全息照相記錄媒體。

< 體積全息照相記錄層 >

體積全息照相記錄層的厚度例如為 1~2000 μm ，較佳為 10~1000 μm 。一般地，此厚度若過薄，則容易成為角度選擇性低的全息照相，相反地為厚時，可得到角度選擇性高的全息照相。

< 基材(基板) >

作為基材(基板)，只要是對可見光具有透明性者即可，例如可舉出玻璃板；環烯烴系聚合物薄膜(例如 DAICEL 化學工業公司製的「TOPAS」等)、聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚氟乙烯系薄膜、聚偏二氟乙烯薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚偏二氯乙烯薄膜、聚甲基丙烯酸甲酯薄膜、聚碳酸酯(PC)薄膜、聚醚砜薄膜、聚醚酮薄膜、聚醯胺薄膜、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚合薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜等的聚酯薄膜、聚醯亞胺薄膜等的塑膠薄膜(包含薄片)等，此等基材係可為同一或以異種的組合使用。

又，本發明的體積全息照相記錄媒體例如可成為透過型體積全息照相記錄媒體。於本發明的體積全息照相記錄媒體中，較佳為全息照相記錄後增感色素係分解，透過率為 80%以上。

[體積全息照相記錄媒體之製造方法]

本發明的體積全息照相記錄媒體，係藉由以上述基板夾入上述體積全息照相記錄用感光性組成物，加熱處

理及/或一定時間熟成而製造。加熱處理及熟成的時間，係可為系統內的三次元聚合物基質前驅物材料之構成成分的硬化反應結束之時間。在加熱處理後藉由熟成，可得到具有優異的耐濕性、熱安定性，更且抑制硬化收縮的體積全息照相媒體。

< 加熱處理 >

具體地，加熱處理較佳為在 40°C 以上 300°C 以下進行，特佳為在 40°C 以上 150°C 以下進行。加熱時間例如為 10 分鐘~5 小時，較佳為 10 分鐘~3 小時。加熱時間若比 10 分鐘短，則即使施予以後的熟成步驟，硬化反應也未結束而不宜。加熱時間若超過 5 小時，則自由基聚合性化合物的反應會進行，無法得到充分的全息照相特性。

< 熟成 >

熟成例如在 -15°C 以上且低於 40°C，較佳在 0°C 以上 35°C 以下(室溫)，於遮光條件下使陽離子聚合反應性化合物進行暗反應。藉由熟成，可顯著降低媒體中的反應。又，當藉由上述加熱處理而硬化不充分時，可藉由熟成來結束體積全息照相記錄層的硬化反應。本案中的硬化反應之結束，例如可藉由使用紅外光譜測定器(IR)或 DSC 等來評價所形成的膜，而確認基質的硬化狀態。又，熟成步驟亦包含使加熱處理後的體積全息照相記錄媒體充分回到室溫為止之步驟。加熱後，藉由使體積全息照相記錄媒體充分回到室溫為止，可得到安定的全息照相特性。

熟成時間係由上述硬化反應結束時所需要的時間來決定，可為 5 分鐘~1 星期左右，較佳為 10 分鐘~4 日左右，更佳為 30 分鐘~48 小時左右。加熱處理及熟成時間，由於取決於感光性組成物的組成，使環氧基完全硬化的時間係不同，故每個感光性組成物係選擇適當的時間。

[全息照相記錄方法]

於本發明的全息照相記錄方法中，對體積全息照相記錄媒體照射雷射光，而使前述自由基聚合性化合物聚合。以本發明的全息照相記錄方法記錄全息照相後，較佳為增感色素進行分解，記錄後的透過率可成為 80% 以上。作為對體積全息照相記錄媒體照射雷射光之方法，可使用眾所周知的方法。例如，可舉出使底版密接於體積全息照相記錄媒體的體積全息照相記錄材料層，自透明基材薄膜之側，使用可見光或如紫外光或電子線的電離放射線，進行干涉曝光而記錄體積全息照相之方法（密接曝光方式），或當媒體被玻璃或薄膜夾持時，自媒體側將雷射光入射，藉由來自底版的反射雷射光與入射雷射光之干涉而記錄的方法（1 光束干涉），或將雷射光分割成 2 方向，一方直接入射於感材，另一方係入射通過具有要記錄的資訊之物體的光（資訊光）而記錄之方法（2 光束干涉），自同軸照射資訊光與參照光之方法（共線方式）等。

再者，於如此的全息照相記錄中，可使用可見雷射光，例如來自氫離子雷射（458nm、488nm、514.5nm）、氬離子雷射（647.1nm）、氬-氬離子雷射（633nm）、YAG 雷射（532nm）等的雷射光。

又，為了折射率調制的促進、聚合反應的完成，在干涉曝光後，可適宜進行紫外線所致的全面曝光或加熱等處理。

使用體積全息照相記錄用感光性組成物的全息照相之記錄機構，係如以下所說明。即，若藉由雷射將形成薄膜狀的該感光性組成物(體積全息照相記錄層)進行干涉曝光，則在光強的部分，光硬化性化合物開始聚合，伴隨此，形成光聚合性化合物的濃度梯度，自光弱的部分到光強的部分，該光聚合性化合物發生擴散移動。結果，對應於干涉條紋的強弱，形成光聚合性化合物的疏密，作為折射率差呈現。藉由該折射率差，而記錄全息照相。

再者，在體積全息照相記錄用感光性組成物中，為了抑制單體的流動性，可使用基質聚合物。基質聚合物係可藉由在感光性組成物中預先置入反應性不同的化合物，在製作記錄媒體的階段中，藉由使三次元交聯而製作。例如，於陽離子硬化系中，可使用自由基聚合，在記錄媒體中製作基質聚合物。另一方面，於自由基硬化系中，可使用陽離子聚合，在記錄媒體中製作基質聚合物。藉由光聚合性化合物與基質聚合物的折射率差，而記錄全息照相。藉由雷射所致的干涉曝光後之加熱，可促進折射率調制，尤其在含有基質聚合物時，藉由使加熱溫度成為基質聚合物的玻璃轉移溫度附近，可進一步促進單體移動，增加折射率調制量。

本發明的體積全息照相記錄媒體，係藉由形成三次元交聯聚合物基質，在記錄單體含有 2 種以上的自由基聚合性化合物(X)，而可使繞射效率成為 10%以上，較佳成為 50%以上，特佳成為 80%以上。特別地，較佳為以一定的比率組合具有羥基或羧基的自由基聚合性化合物與不具有羥基及羧基的自由基聚合性化合物。再者，硬化收縮係藉由在記錄單體中含有 2 種以上的自由基聚合性化合物(X)，可自單獨使用不具有羥基及羧基的自由基聚合性化合物(A)時的硬化收縮率起，以 10%以上，較佳為以 50%以上，特佳以 80%以上之比例將硬化收縮率遞減。特別地，較佳為以一定的比率組合具有羥基或羧基的自由基聚合性化合物(B)與不具有羥基及羧基的自由基聚合性化合物(A)。

[實施例]

以下，藉由實施例來更具體說明本發明，惟本發明不受此等實施例所限定。

(光學系統)

第 1 圖中顯示實驗所用的光學系統之概略圖。光源係使用 532nm 半導體雷射，經由反射鏡(M)、空間濾波器(OL 及 Ph)、平凸透鏡(PCL)、波長板(PP)，被分束器(BS)分成 2 個光。被 BS 所分開的 2 個光係經由反射鏡，對樣品各自以 30°、30°入射、干涉。繞射光及透過光的強度係藉由功率計(PM：ADC(股)製)而分別檢測出。

再者，繞射效率及二次繞射光對一次繞射光之比例係藉由以下方法來求得。

(繞射效率)

使用功率計來測定以二光束干涉法所記錄的全息照相之繞射效率。將口徑 5ϕ 的 532nm 半導體雷射以 30° 的角度入射，檢測透過光與繞射光。使體積全息照相記錄媒體在 $-5^\circ\sim 5^\circ$ 的範圍進行軸旋轉，在繞射光強度成為最高的位置，使用下述(式 1)來算出繞射效率 η 。

$$\eta=L_1/(L_0+L_1) \quad (\text{式 1})$$

(透過光強度： L_0 ，繞射光強度： L_1)

(硬化收縮)

以 10° 傾斜設置體積全息照相記錄媒體，在記錄光與參照光的角度分別為 20° 與 40° 下進行全息照相記錄。然後，將參照光以 40° 的角度入射，檢測出顯示最大繞射效率的角度(θ_1)。在無收縮時，當時所得之最大繞射效率的顯示角度為 40° ，但由於發生收縮，而自 40° 發生偏移。又，同樣地僅將記錄光以 20° 的角度入射，檢測出顯示最大繞射效率的角度(θ_2)。使用此等的角度，藉由以下的(式 2)、(式 3)，求得記錄媒體的厚度方向之光柵向量(K_1 及 K_2)，藉由(式 4)算出收縮率。

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

(λ ：記錄波長， n ：記錄層的折射率， θ_1 、 θ_2 ：記錄前的入射角： 40° 、 20°)

$$K_2=(2\pi/\lambda)\{(n^2-\sin^2\theta_1')^{1/2}\}-(n^2-\sin^2\theta_2')^{1/2}\} \quad \dots \quad (\text{式 3})$$

(λ ：記錄波長， n ：記錄層的折射率、 θ_1' 、 θ_2' ：繞射效率成為最大的入射角)

$$\text{收縮率}(\%)=(K_1-K_2)/K_1 \times 100 \quad \dots \quad (\text{式 4})$$

(記錄前： K_1 ，記錄後： K_2)

< 實施例 1 >

將當作自由基聚合性化合物的具有 OH 基的單官能丙烯酸酯化合物之 1,2-丙二醇-1-丙烯酸酯 10 重量份、4 官能丙烯酸酯化合物之季戊四醇四丙烯酸酯 40 重量份、當作陽離子聚合性化合物的 2 官能脂環式環氧化合物(3,4,3',4'-二環氧基雙環己基)25 重量份、當作可塑劑的癸二酸二乙酯 25 重量份、當作光自由基聚合引發劑的 3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯基酮 10 重量份(相對於自由基聚合性化合物 50 重量份而言)、當作熱酸產生劑的三苯基銻鹽(商品名「Sunaid SI-60L」, 三新化學公司製)1 重量份(相對於陽離子聚合性化合物 25 重量份而言)、0.025 重量份之當作增感色素的具有上述式(1)所示構造之花青色素 1, 在室溫下攪拌, 使溶解而成為感光液 1。此時的 OH 基/丙烯醯基之比率為 0.14。

將此感光液 1 以 2 片的 3×3cm 之 1mm 厚玻璃基板, 與 100 μ m 厚的間隔薄膜(PET)一起夾入, 密封周圍後, 藉由 90 $^{\circ}$ C 的烘箱加熱 1 小時, 而得到全息照相記錄媒體 1。對此全息照相記錄媒體 1, 使用半導體雷射來記錄透過型全息照相, 結果最大繞射效率為 52%, 硬化收縮率為 0.29%。(532nm, 光強度: 1mW/cm², 曝光量 100mJ/cm²)。

< 比較例 1 >

將當作自由基聚合性化合物的 4 官能丙烯酸酯化合物之季戊四醇四丙烯酸酯 50 重量份、當作陽離子聚合性化合物的 2 官能脂環式環氧化合物(3,4,3',4'-二環氧基雙環己基)25 重量份、當作可塑劑的癸二酸二乙酯 25 重

量份、當作光自由基聚合引發劑的 3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯基酮 10 重量份(相對於自由基聚合性化合物 50 重量份而言)、當作熱酸產生劑的三苯基銻鹽(商品名「Sunaid SI-60L」, 三新化學公司製)1 重量份(相對於陽離子聚合性化合物 25 重量份而言)、0.1 重量份之當作增感色素的花青色素 1, 在室溫下攪拌, 使溶解而成為感光液 C1。

使用此感光液 C1, 與實施例 1 同樣地記錄透過型全息照相, 最大繞射效率為 60%, 硬化收縮率為 1.01% (532nm, 光強度: $1\text{mW}/\text{cm}^2$, 曝光量 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$)。

< 比較例 6 >

將當作自由基聚合性化合物的具有 OH 基的單官能丙烯酸酯化合物之 1,2-丙二醇-1-丙烯酸酯 50 重量份、當作陽離子聚合性化合物的 2 官能脂環式環氧化合物(3,4,3',4'-二環氧基雙環己基)25 重量份、當作可塑劑的癸二酸二乙酯 25 重量份、當作光自由基聚合引發劑的 3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯基酮 10 重量份(相對於自由基聚合性化合物 50 重量份而言)、當作熱酸產生劑的三苯基銻鹽(商品名「Sunaid SI-60L」, 三新化學公司製)1 重量份(相對於陽離子聚合性化合物 25 重量份而言)、0.1 重量份之當作增感色素的花青色素 1, 在室溫下攪拌, 使溶解而成為感光液 C6。

使用此感光液 C6, 與實施例 1 同樣地記錄透過型全息照相, 最大繞射效率為 20%, 硬化收縮率為 1.59% (532nm, 光強度: $1\text{mW}/\text{cm}^2$, 曝光量 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$)。

< 實施例 22 >

將當作自由基聚合性化合物的具有 OH 基的單官能丙烯酸酯化合物之 1,2-丙二醇-1-丙烯酸酯 40 重量份、4 官能丙烯酸酯化合物的季戊四醇四丙烯酸酯 10 重量份、當作陽離子聚合性化合物的 2 官能脂環式環氧化合物 (3,4,3',4'-二環氧基雙環己基) 25 重量份、當作可塑劑的癸二酸二乙酯 25 重量份、當作光自由基聚合引發劑的 3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯基酮 10 重量份(相對於自由基聚合性化合物 50 重量份而言)、當作熱酸產生劑的三苯基銻鹽(商品名「Sunaid SI-60L」, 三新化學公司製) 1 重量份(相對於陽離子聚合性化合物 25 重量份而言)、0.1 重量份之當作增感色素的花青色素 1, 在室溫下攪拌, 使溶解而成為感光液 22。

使用此感光液 22, 與實施例 1 同樣地記錄透過型全息照相, 最大繞射效率為 29%, 硬化收縮率為 1.32% (532nm, 光強度: $1\text{mW}/\text{cm}^2$, 曝光量 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$)。

< 實施例 2~21、23, 比較例 2~5、7~17 >

以表 1~4 中所示的配合, 使用各種的自由基聚合性單體及陽離子聚合性化合物, 與實施例 1 同樣地調製感光液 2~21、23、C2~C5、C7~C17。再者, 表中, 各化合物的配合量係以重量份表示。

於實施例 1~23、比較例 1~17 所得之感光液 1~23、C1~C17 中, 實施全息照相特性的評價。表 1~4 中顯示(OH 基或 COOH 基)/乙烯性不飽和鍵之比率與加熱條件及繞射效率、硬化收縮率等之全息照相特性評價結果。又,

於實施例 1~21 中，由下式來求得硬化收縮相對於對應的比較例之減低比例。表 1、3 中顯示此等的值。

$$\text{硬化收縮相對於比較例的減低比例(\%)} = \left\{ 1 - \frac{\text{(實施例的硬化收縮率)}}{\text{(比較例的硬化收縮率)}} \right\} \times 100$$

[表 1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12
自由基聚合性 化合物A	A-1	40				40	40	40	30	20	20	10
	A-2		40									
	A-3			40								
	A-4				40							
	A-5					40						
自由基聚合性 化合物B	B-1	10	10	10	10				20	30		
	B-2					10					30	40
	B-3						10					
	B-4							10				
COOH、OH/乙烯性 不飽和鍵比率		0.14	0.32	0.34	0.23	0.06	0.08	0.05	0.31	0.5	0.19	0.26
	C-1	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
陽離子聚合性 化合物	C-2											
	C-3											
	C-4											
	C-5											
	C-6											
	C-7											
	C-8											
	C-9											
	可塑劑	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
光自由基聚合引發劑	E-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	F-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
熱酸產生劑												
	G-1	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
增感色素												
		90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h
加熱條件	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
記錄層的厚度(μm)	52	63	58	78	33	60	43	68	33	31	90	72
繞射效率(%)												
收縮率(%)		0.29	0.52	0.24	0.22	0.34	0.33	0.36	0.73	0.82	0.12	0.1
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1
硬化收縮相對於比較例 的減低比例(%)		71	61	77	82	74	67	64	27	19	88	90
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1	比較例1

[表 2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
自由基聚合性 化合物A	A-1	50							
	A-2		50						
	A-3			50					
	A-4				50				
	A-5					50			
自由基聚合性 化合物B	B-1						50		
	B-2								
	B-3							50	
	B-4								50
COOH、OH/乙烯性 不飽和鍵比率		-	-	-	-	-	-	-	-
陽離子聚合性 化合物	C-1	25	25	25	25	25	25	25	25
	C-2								
	C-3								
	C-4								
	C-5								
	C-6								
	C-7								
	C-8								
	C-9								
可塑劑	D-1	25	25	25	25	25	25	25	25
光自由基聚合引發劑	E-1	10	10	10	10	10	10	10	10
熱酸產生劑	F-1	1	1	1	1	1	1	1	1
增感色素	G-1	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
加熱條件		90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h
記錄層的厚度(μm)		100	100	100	100	100	100	100	100
繞射效率(%)		60	46	51	45	33	20	11	30
收縮率(%)		1.01	1.35	1.05	1.24	1.3	1.59	1.51	1.68

[表 3]

	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20	實施例21	實施例22	實施例23
A-1	20	20	20	20	20	16	16	16	16	10	15
A-2											
A-3											
A-4											
A-5											
B-1										40	35
B-2	30	30	30	30	30	24	24	24	24		
B-3											
B-4											
COOH、OH/乙烯性 不飽和鍵比率	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.73	0.61
C-1						30	30	30	30	25	25
C-2	25										
C-3		25									
C-4			25								
C-5				25							
C-6					25	30					
C-7							30				
C-8								30			
C-9									30		
可塑劑	25	25	25	25	25					25	25
光自由基聚合引發劑	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
熱酸產生劑	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
增感色素	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
加熱條件	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 2h	90°C, 0.5h	90°C, 0.5h	90°C, 0.5h	90°C, 0.5h	90°C, 1h	90°C, 1h
記錄層的厚度(μm)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
繞射效率(%)	83	90	76	88	78	40	53	33	36	29	37
收縮率(%)	0.41	0.44	0.53	0.14	0.92	0.53	0.63	0.22	0.45	1.32	1.29
硬化收縮相對於比較例 的減低比例(%)※1	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17		
	59	69	60	86	60	55	53	82	72		

[表 4]

	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
A-1	50	50	50	50	50	40	40	40	40
A-2									
A-3									
A-4									
A-5									
B-1									
B-2									
B-3									
B-4									
自由基聚合性 化合物A									
自由基聚合性 化合物B									
COOH、OH/乙烯性 不飽和鍵比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-1						30	30	30	30
C-2	25								
C-3		25							
C-4			25						
C-5				25					
C-6					25	30			
C-7							30		
C-8								30	
C-9									30
可塑劑	25	25	25	25	25				
光自由基聚合引發劑	10	10	10	10	10	10	10	10	10
熱酸產生劑	1	1	1	1	1	1	1	1	1
增感色素	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
加熱條件	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 1h	90°C, 2h	90°C, 0.5h	90°C, 0.5h	90°C, 0.5h	90°C, 0.5h
記錄層的厚度(μm)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
繞射效率(%)	71	85	72	88	76	32	42	27	24
收縮率(%)	1.01	1.46	1.33	1.05	2.3	1.2	1.34	1.23	1.62

以下顯示表 1~4 中的化合物。

- A1：季戊四醇四丙烯酸酯
- A2：鄰苯基苯酚丙烯酸酯
- A3：9,9-雙[4-(2-丙烯醯氧基乙氧基)苯基]芴
- A4：乙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯
- A5：苯乙烯
- B1：1,2-丙二醇-1-丙烯酸酯
- B2：季戊四醇三丙烯酸酯
- B3：雙酚 A 環氧基丙烯酸酯
- B4：2,2,2-三丙烯醯氧基甲基乙基琥珀酸
- C1：3,4,3',4'-二環氧基雙環己基
- C2：2,2-雙(3,4-環氧基環己基)丙烷
- C3：2,2-雙(3,4-環氧基環己基)-1,3-六氟丙烷
- C4：雙(3,4-環氧基環己基)甲烷
- C5：1-[1,1-雙(3,4-環氧基環己基)]乙基苯
- C6：3,4-環氧基環己基甲基(3,4-環氧基)環己烷羧酸酯(商品名「Celloxide 2021P」，DAICEL 化學工業公司製)
- C7：氧化環己烯(和光純藥公司製)
- C8：氧雜降冰片烯二乙烯醚
- C9：二[1-乙基(3-氧雜環丁烷基)]甲基醚(商品名「DOX」，東亞合成公司製)
- D1：癸二酸二乙酯(和光純藥公司製)
- E1：3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯基酮(商品名「BTTB」，日本油脂公司製)
- F1：Sunaid SI-60L(三新化學公司製)
- G1：花青色素 1[上述式(1)的化合物]

[產業上的利用可能性]

藉由本發明的體積全息照相記錄用感光性組成物，由於可得到高記錄容量、高折射率調制且因光照射所致的體積變化少之全息照相記錄媒體，故適合於全息照相記錄用途。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示實施例及比較例中為了求得繞射效率及二次繞射光對一次繞射光的比例而使用的光學系統之概略圖。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1118038(7)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100130049

G03F 7/028 (2006.01)

※申請日：100.8.23

※IPC 分類：

G03H 1/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G11B 7/245 (2006.01)

體積全息照相記錄用感光性組成物及媒體之製造法
PHOTOSENSITIVE COMPOSITION FOR VOLUME POLOGRAM RECORD
AND PREPARATION METHOD OF MEDIA

二、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種繞射效率高、硬化收縮率小、保存安定性優異之全息照相記錄媒體。本發明的體積全息照相記錄用感光性組成物之特徵為含有：含有陽離子聚合性化合物(C)與熱酸產生劑(F)的三次元交聯聚合物基質前驅物材料(I)、2種以上的自由基聚合性化合物(X)、光自由基聚合引發劑(E)及增感色素(G)。前述自由基聚合性化合物(X)較佳為含有：具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且具有1個以上的羥基或羧基之自由基聚合性化合物(B)、與具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且不具有羥基及羧基之自由基聚合性化合物(A)。

三、英文發明摘要：

The purpose of present invention is to provide a pologram record media with high diffraction efficacy, less hardening shrinkage ratio, and excellent stability of storage. The photosensitive composition for volume pologram record is characterized by comprising three-dimensional cross-linking polymer matrix material (I) containing cation polymerizing compound (C) and acid generator by heat (F), 2 and more of radical polymerizing compound (X), photo radical polymerization initiator (E), and sensitive pigment (G). Preferably, the aforementioned radical polymerizing compound (X) comprises radical polymerizing compound (B) with ethylenic unsaturated bond capable of radical polymerization and with one and more of hydroxy or carboxy, and cation polymerizing compound (A) with ethylenic unsaturated bond capable of radical polymerization and without hydroxy and carboxy.

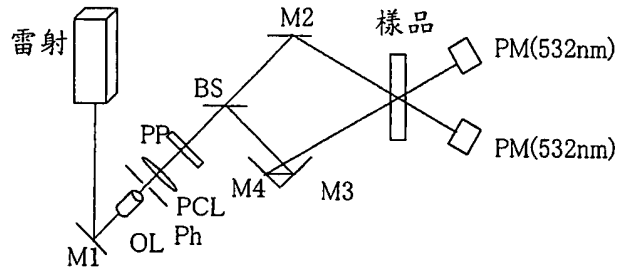
七、申請專利範圍：

1. 一種體積全息照相記錄用感光性組成物，其特徵為含有：含有陽離子聚合性化合物(C)與熱酸產生劑(F)的三次元交聯聚合物基質前驅物材料(I)、2種以上的自由基聚合性化合物(X)、光自由基聚合引發劑(E)及增感色素(G)。
2. 如申請專利範圍第1項之體積全息照相記錄用感光性組成物，其中三次元交聯聚合物基質前驅物材料(I)含有以構成脂環的鄰接2個碳原子與氧原子所構成之具有環氧基的脂環環氧化合物(Ia)、與選自由該脂環環氧化合物(Ia)以外的環氧化合物(Ib-1)、氧雜環丁烷化合物(Ib-2)、乙烯醚化合物(Ib-3)所成之群組中的1種或2種以上之陽離子聚合性化合物。
3. 如申請專利範圍第1或2項之體積型全息照相記錄用感光性組成物，其中自由基聚合性化合物(X)含有：具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且具有1個以上的羥基或羧基之自由基聚合性化合物(B)、與具有自由基可聚合的乙烯性不飽和鍵且不具有羥基及羧基之自由基聚合性化合物(A)。
4. 如申請專利範圍第3項之體積型全息照相記錄用感光性組成物，其中自由基聚合性化合物(X)係以羥基及羧基的總量對該不飽和鍵的總量之莫耳比率(OH基及COOH基/不飽和鍵)成為0.01~0.5的範圍內之方式，組合自由基聚合性化合物(A)與自由基聚合性化合物(B)。

5. 一種體積型全息照相記錄用感光性組成物，其含有：
藉由將如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之體積全息照相記錄用感光性組成物加熱處理而得之自由基聚合性化合物、三次元交聯聚合物基質、光自由基聚合引發劑及增感色素。
6. 一種體積全息照相記錄媒體，其係藉由以基板夾入如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之體積全息照相記錄用感光性組成物，加熱處理及/或一定時間熟成而得。
7. 一種體積全息照相記錄媒體，其具有：基板、與在該基板間所夾持的由如申請專利範圍第 5 項之體積全息照相記錄用感光性組成物所成之體積全息照相記錄層。
8. 一種體積全息照相記錄媒體之製造方法，其特徵為以基板夾入如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之體積全息照相記錄用感光性組成物，加熱處理及/或一定時間熟成。
9. 一種全息照相記錄方法，其特徵為對如申請專利範圍第 6 或 7 項之體積全息照相記錄媒體照射雷射光，以使該自由基聚合性化合物聚合。
10. 一種體積全息照相記錄媒體，其特徵為以如申請專利範圍第 9 項之方法記錄全息照相後的透過率為 80% 以上。

八、圖式：

第 1 圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。