

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-108501

(P2012-108501A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012. 6. 7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G 0 3 H 1/02 (2006.01)	G 0 3 H 1/02	2 K 0 0 8
G 1 1 B 7/24 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 2 2 L	5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2011-235217 (P2011-235217)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成23年10月26日 (2011.10.26)		三菱化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-241802 (P2010-241802)		東京都港区芝4丁目14番1号
(32) 優先日	平成22年10月28日 (2010.10.28)	(74) 代理人	100092978
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 真田 有
		(72) 発明者	山口 美香
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
			ー内
		(72) 発明者	佐藤 憲
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
			ー内
		Fターム(参考)	2K008 AA04 BB04 BB05 DD13 EE01
			5D029 JA04 JB11

(54) 【発明の名称】 ホログラム記録媒体用組成物

(57) 【要約】

【課題】記録特性に優れ、保存による記録性能の変化が少なく、保存安定性に優れた、ホログラム記録媒体用組成物、及びこれを用いたホログラム記録媒体を提供する。

【解決手段】 イソシアネート基を有する化合物、イソシアネート反応性官能基を有する化合物、重合性モノマー、オキシムエステル系光重合開始剤、及び、ルイス酸として働くビスマス系触媒を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イソシアネート基を有する化合物、
イソシアネート反応性官能基を有する化合物、
重合性モノマー、
オキシムエステル系光重合開始剤、
及び、ルイス酸として働くビスマス系触媒
を含有することを特徴とする、ホログラム記録媒体用組成物。

【請求項 2】

前記重合性モノマーが、ラジカル重合性モノマーであることを特徴とする、請求項 1 に記載のホログラム記録媒体用組成物。 10

【請求項 3】

前記重合性モノマーの分子量が、300 以上であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のホログラム記録媒体用組成物。

【請求項 4】

記録層に請求項 1～3 のいずれか一項に記載のホログラム記録媒体用組成物を用いたことを特徴とする、ホログラム記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホログラム記録媒体用組成物、およびそれを用いたホログラム記録媒体に関する。 20

【背景技術】

【0002】

近年、光記録媒体のさらなる大容量化、高密度化に向けて、光の干渉による光強度分布に応じて記録層の屈折率を変化させ、ホログラムとして情報を記録するホログラム方式の光記録媒体が開発されている。

中でも、干渉縞間隔に対して膜厚が十分に厚い（通常は干渉縞間隔の 5 倍以上、または 1 μm 以上程度の膜厚を有する）ホログラムを体積型ホログラムという。なお、膜厚が大きい方が膜厚方向に記録を行えるために、高密度での記録が可能である。公知の体積型ホログラム記録材料の例としては、湿式処理や漂白処理が不要なライトワンス形式があり、その組成としては、樹脂マトリックスに光活性化合物を相溶させたものが一般的である。例えば、樹脂マトリックスに、光活性化合物として、ラジカル重合やカチオン重合可能なモノマーを組み合わせたフォトポリマー方式が挙げられる（例えば特許文献 1 及び 2 参照）。 30

【0003】

ホログラム記録における情報の記録時、物体光及び参照光が照射されると、記録層には明部と暗部からなる干渉縞が形成される。例えば、光活性化合物がラジカル重合性化合物である場合、明部では光重合開始剤が光を吸収し、ラジカル活性種となりラジカル重合性化合物の重合が起こる。ラジカル重合が進むと、明部と暗部にラジカル重合性化合物の濃度勾配が生じる。この濃度勾配によってラジカル重合性化合物の、暗部から明部への拡散が生じ、明部と暗部は異なる化学種により構成され、異なる屈折率を持つようになる。ホログラム記録媒体は、この屈折率差を情報として保持する。 40

【0004】

フォトポリマー方式は、高回折効率と乾式処理を両立でき得る実用的で有望な方式であるが、記録に際して高い感度、十分な回折効率、高 S/N 比を有し、高い多重度を達成する組成が求められており、さらにホログラム記録媒体の安定性や信頼性に優れるものが望まれている。それらを達成するためにホログラム記録用組成物の組成やホログラム記録媒体の製法について種々検討がなされている。

【0005】

例えば、特許文献 3 には、三次元架橋マトリックス（樹脂マトリックス）構造中の鎖長・構造を最適化することにより、マトリックスポリマーおよび書き込みモノマー（光活性化化合物）の適合性を犠牲にすることなく、ホログラムのより優れたコントラスト比および改善された明るさを可能にすることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 11-352303 号公報

【特許文献 2】特開 2005-43862 号公報

【特許文献 3】特開 2010-84147 号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、上述の引用文献 3 に記載のホログラム記録媒体では、記録波長付近に吸収極大を有する増感色素を添加しているため、十分に膜厚が厚いホログラム記録媒体では記録波長に対する透過率が低くなってしまい、厚みに対して十分な回折効率を得ることができないという課題があった。また、当該ホログラム記録媒体では保存安定性が十分ではないという課題があった。

【0008】

以上のことから、記録特性に優れ、保存による記録性能の変化が少なく、保存安定性に優れたホログラム記録媒体用組成物、及びこれを用いたホログラム記録媒体の提供を目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らが鋭意検討を行なった結果、ルイス酸として働くビスマス系触媒、及びオキシムエステル系光重合開始剤を組み合わせることで、記録特性に優れ、保存による記録特性の変化が少ない、ホログラム記録媒体用組成物とできることを見出した。

【0010】

本発明の要旨は、イソシアネート基を有する化合物、イソシアネート反応性官能基を有する化合物、重合性モノマー、オキシムエステル系光重合開始剤、及び、ルイス酸として働くビスマス系触媒を含有することを特徴とする、ホログラム記録媒体用組成物に存する。

30

【0011】

前記重合性モノマーが、ラジカル重合性モノマーであることが好ましい。また、前記重合性モノマーの分子量が、300 以上であることが好ましい。

本発明の別の要旨は、記録層に上述のホログラム記録媒体用組成物を用いたことを特徴とする、ホログラム記録媒体に存する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、ルイス酸として働くビスマス系触媒と、オキシムエステル系光重合開始剤を組み合わせることで、ホログラム記録媒体用組成物を用いた記録層の保存安定性に優れるものとするができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】実施例 1～3、及び比較例 1、2 の保存安定性試験における、M／＃残存率と感度残存率を示した図である。

【図 2】実施例 1～3、及び比較例 1、2 において、ホログラム記録に用いた装置の構成の概要を示す模式図であり、（a）図は装置全体を示す図、（b）図は LED ユニットの表面を示す図、（c）図は LED の配列を示す図である。

【発明を実施するための形態】

50

【0014】

以下に例示する物や方法等は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これらの内容に特定はされない。

【0015】

1. ホログラム記録媒体用組成物

本発明のホログラム記録媒体用組成物は、

- (1) イソシアネート基を有する化合物（以下、「成分（１）」と記載することがある。）
- (2) イソシアネート反応性官能基を有する化合物（以下、「成分（２）」と記載することがある。）
- (3) 重合性モノマー（以下、「成分（３）」と記載することがある。）
- (4) オキシムエステル系光重合開始剤（以下、「成分（４）」と記載することがある。）
- (5) ルイス酸として働くビスマス系触媒（以下、「成分（５）」と記載することがある。）を含有することを特徴とする。

以下、それぞれについて説明する。

【0016】

1-1. イソシアネート基を有する化合物

イソシアネート基を有する化合物は、後述のルイス酸として働くビスマス系触媒（成分（５））の存在下で、イソシアネート反応性官能基を有する化合物（成分（２））と反応し、樹脂マトリックスを構成する。

イソシアネート基を有する化合物の分子内のイソシアネート基の割合は、５０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは４７質量％以下、さらに好ましくは４５質量％以下である。下限は、通常０．１質量％であり、好ましくは１質量％である。イソシアネート基の割合が上記の上限値より少ない場合には、ホログラム記録媒体とした際に濁りが生じにくくなり、光学的均一性が得られる。また、上記割合が下限値より多いことで樹脂マトリックスの硬度やガラス転移温度が高くなり、記録の消失を防ぐことができる。本発明におけるイソシアネート基の割合は、使用するイソシアネート基を有する化合物の全体の中のイソシアネート基の割合を示す。

【0017】

イソシアネート基を有する化合物に占めるイソシアネート基の割合は次式から求められる。

$$42 \frac{(\text{イソシアネート基の分子量}) \times (\text{イソシアネート基の数})}{(\text{イソシアネート基を有する化合物の分子量}) \times 100}$$

【0018】

イソシアネート基を有する化合物の種類に特に制限はなく、例えば芳香族、芳香脂肪族、脂肪族、または脂環式の骨格を有し得る。また、イソシアネート基を有する化合物は分子内にイソシアネート基を１つ有するものであってもよく、２つ以上有するものであってもよいが、２つ以上有することが好ましい。分子内に２つ以上のイソシアネート基を有する化合物及び分子内に３つ以上のイソシアネート反応性官能基を有する化合物、または分子内に３つ以上のイソシアネート基を有する化合物及び分子内に２つ以上のイソシアネート反応性官能基を有する化合物で得られる三次元架橋マトリックスによれば、優れた記録保持性を有する記録層を得ることができる。

【0019】

イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、イソシアン酸、イソシアン酸ブチル、イソシアン酸オクチル、ジイソシアン酸ブチル、ジイソシアン酸ヘキシル（HMDI）、イソホロジイソシアネート（IPDI）、１，８-ジイソシアナト-４-（イソシアナトメチル）オクタン、２，２，４-及び／または２，４，４-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体ビス（４，４'-イソシアナトシクロヘキシル）メタン及び任意の所望の異性体含量を有するその混合物、イソシアナトメチルー１，８-オクタンジ

イソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、異性体シクロヘキサンジメチレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および／または2, 6-トルエンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、2, 4'-または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび／またはトリフェニルメタン4, 4', 4''-トリイソシアネートなどが挙げられる。

【0020】

また、ウレタン、ウレア、カルボジイミエド、アクリルウレア、イソシアヌレート、アロファネート、ビウレット、オキサジアジントリオン、ウレットジオン及び／またはイミノオキサジアジンジオン構造を有するイソシアネート誘導体の使用も可能である。これらは何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

10

【0021】

上記の中でも着色し難いため、脂肪族のものが好ましい。

【0022】

1-2. イソシアネート反応性官能基を有する化合物

本発明におけるイソシアネート反応性官能基を有する化合物とは、イソシアネート基を有する化合物との鎖延長反応に関与する活性水素（イソシアネート反応性官能基）を有する化合物のことである。イソシアネート反応性官能基としては例えば、水酸基、アミノ基、メルカプト基が挙げられる。イソシアネート反応性官能基を有する化合物は分子内にイソシアネート反応性基を1つ有するものであってもよく、2つ以上を有するものであってもよいが、2つ以上有することが好ましい。なお、2つ以上のイソシアネート反応性官能基を有する場合には、1つの分子に含まれるイソシアネート反応性官能基は1種類であってもよく、また複数種類であってもよい。イソシアネート反応性官能基を有する化合物の平均的な分子量は、数平均分子量で通常50以上であり、好ましくは100以上、より好ましくは150以上である。また通常5000以下であり、10000以下、より好ましくは5000以下である。イソシアネート反応性官能基を有する化合物の平均的な分子量が上記の下限值以上の場合では、架橋密度が下がり、記録速度の低下を防止することができる。また、イソシアネート反応性官能基を有する化合物の平均的な分子量が上記の上限值以下の場合では、他成分との相溶性が向上したり、架橋密度が上がるために、記録内容の消失を防止することができる。

20

30

【0023】

上述したように、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物及び3つ以上のイソシアネート反応性官能基を有する化合物、または3つ以上のイソシアネート基を有する化合物及び2つ以上のイソシアネート反応性官能基を有する化合物で得られる三次元架橋マトリックスによれば、優れた記録保持性を有する記録層を得ることができる。

【0024】

・水酸基を有する化合物

水酸基を有する化合物は1分子中に水酸基を1つ以上有するものであればよいが、2つ以上の水酸基を有するものが好ましい。その例として、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類；ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、テトラメチレングリコール等のジオール類；ビスフェノール類、またはこれらの多官能アルコールをポリエチレンオキシ鎖やポリプロピレンオキシ鎖で修飾した化合物；グリセリン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ペンタントリオール、ヘキサントリオール、デカントリオール等のトリオール類などのこれらの多官能アルコールをポリエチレンオキシ鎖やポリプロピレンオキシ鎖で修飾した化合物；多官能ポリオキシブチレン；多官能ポリカプロラクトン；多官能ポリエステル；多官能ポリカーボネート；多官能ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。これらは何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

50

【0025】

水酸基を有する化合物の平均的な分子量は、数平均分子量で通常50以上であり、好ましくは100以上、より好ましくは150以上である。また通常50000以下であり、10000以下、より好ましくは5000以下である。水酸基を有する化合物の平均的な分子量が上記の下限值以上の場合では、架橋密度が下がり、記録速度の低下を防止することができる。また、水酸基を有する化合物の平均的な分子量が上記の上限値以下の場合では、他成分との相溶性が向上したり、架橋密度が上がるために、記録内容の消失を防止することができる。

【0026】

・アミノ基を有する化合物

10

アミノ基を有する化合物は1分子中にアミノ基を1つ以上有するものであればよいが、2つ以上のアミノ基を有するものが好ましい。その例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族アミン；イソホロンジアミン、メンタンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンなどの脂環族アミン；m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミンなどの芳香族アミン；等が挙げられる。これらは何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0027】

アミノ基を有する化合物の平均的な分子量は、数平均分子量で通常50以上であり、好ましくは100以上、より好ましくは150以上である。また通常50000以下であり、10000以下、より好ましくは5000以下である。アミノ基を有する化合物の平均的な分子量が上記の下限值以上の場合では、架橋密度が下がり、記録速度の低下を防止することができる。また、アミノ基を有する化合物の平均的な分子量が上記の上限値以下の場合では、他成分との相溶性が向上したり、架橋密度が上がるために、記録内容の消失を防止することができる。

20

【0028】

・メルカプト基を有する化合物

メルカプト基を有する化合物は1分子中にメルカプト基を1つ以上有するものであればよいが、2つ以上のメルカプト基を有するものが好ましい。その例としては、1, 3-ブタンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、1, 10-デカンジチオール、1, 2-エタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン等が挙げられる。これらは何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

30

【0029】

メルカプト基を有する化合物の平均的な分子量は、数平均分子量で通常50以上であり、好ましくは100以上、より好ましくは150以上である。また通常50000以下であり、10000以下、より好ましくは5000以下である。メルカプト基を有する化合物の平均的な分子量が上記の下限值以上の場合では、架橋密度が下がり、記録速度の低下を防止することができる。また、メルカプト基を有する化合物の平均的な分子量が上記の上限値以下の場合では、他成分との相溶性が向上したり、架橋密度が上がるために、記録内容の消失を防止することができる。

40

【0030】

1-3. 重合性モノマー

重合性モノマーとは後述の光重合開始剤によって重合され得る化合物をいう。本発明の

50

ホログラム記録媒体用組成物に使用される重合性モノマーの種類は特に制限されず、公知の化合物の中から適宜選択することが可能である。重合性モノマーの例としては、カチオン重合性モノマー、アニオン重合性モノマー、ラジカル重合性モノマー等が挙げられる。これらは、何れを使用することもでき、また二種以上を併用してもよい。ただし、イソシアネート基を有する化合物及びイソシアネート反応性官能基を有する化合物がマトリックスを形成する反応を阻害しにくいという理由から、ラジカル重合性モノマーを使用することが好ましい。

【0031】

・カチオン重合性モノマー

カチオン重合性モノマーの例としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、オキサラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和結合化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物等が挙げられる。上記のカチオン重合性モノマーは、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0032】

・アニオン重合性モノマー

アニオン重合性モノマーの例としては、炭化水素モノマー、極性モノマー等が挙げられる。

炭化水素モノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソブレン、ビニルピリジン、ビニルアントラセン、およびこれらの誘導体等が挙げられる。

極性モノマーの例としては、メタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、ビニルケトン類、イソプロペニルケトン類、その他の極性モノマーなどが挙げられる。

上記例示のアニオン重合性モノマーは、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0033】

・ラジカル重合性モノマー

ラジカル重合性モノマーの例としては、(メタ)アクリロイル基を有する化合物、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエステル類、ビニル化合物、スチレン類、スピロ環含有化合物等が挙げられる。上記例示のラジカル重合性モノマーは、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。なお、本明細書において、メタクリル及びアクリルの総称を(メタ)アクリルと記載する。

上記の中でも、ラジカル重合する際の立体障害の点から(メタ)アクリロイル基を有する化合物がより好ましい。

【0034】

・重合性モノマーの分子量

本発明のホログラム記録媒体用組成物に用いる重合性モノマーは、通常分子量が80以上であり、好ましくは150以上、より好ましくは300以上である。また通常3000以下であり、好ましくは2500以下、より好ましくは2000以下である。分子量が上記の下限値以上であることで、ホログラムの情報記録時の光照射の重合に伴う収縮率を小さくすることができる。また分子量が上記の上限値以下であることで、ホログラム記録媒体用組成物を用いた記録層中での重合性モノマーの移動度が高く、拡散が起こりやすくなり、十分な回折効率を得ることができる。

【0035】

・重合性モノマーの屈折率

上記重合性モノマーは、ホログラム記録媒体への照射光波長(記録波長等)における屈折率が通常1.50以上、好ましくは1.52以上、さらに好ましくは1.55以上であり、通常1.80以下、好ましくは1.78以下である。屈折率が過度に小さいと回折効率が十分でなく、多重度が十分とならない場合がある。また、屈折率が過度に大きいと樹脂マトリックスとの屈折率差が大きくなりすぎて散乱が大きくなることにより透過度が低

10

20

30

40

50

下して、記録や再生に際してより大きなエネルギーを要することになる。なお、屈折率は短い波長で評価すると大きい値を示すが、短波長で相対的に大きい屈折率を示すサンプルは、長波長でも相対的に大きい屈折率を示し、その関係が逆転することはない。従って、記録波長以外の波長で屈折率を評価し、記録波長での屈折率を予測することも可能である。

【0036】

上記の屈折率の高い重合性モノマーとして、分子内にハロゲン原子（ヨウ素、塩素、臭素など）を有する化合物や複素原子（窒素、硫黄、酸素など）を有する化合物が好ましい。中でも複素環構造を有するものがより好ましい。

【0037】

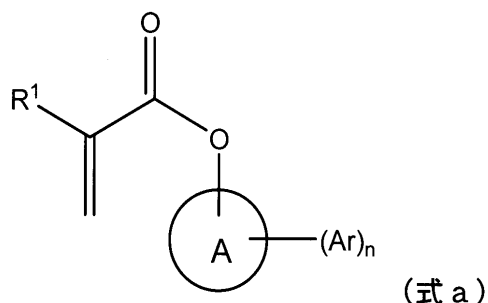
なお、これらの化合物は溶媒やマトリックスへの溶解性を確保するために、分子内に含まれる複素環構造中の複素原子は2個以下であることが好ましい。2個以下であることで、溶解性が向上し、均一な記録層を得ることができる。また分子内の複素環の構造規則性が高いとスタッキングによる着色や溶解性低下が起こる場合があることから、中でも2以上の環が縮合したヘテロアリール基であることがより好ましい。

【0038】

好ましい重合性モノマーの例として、特開2010-018606号公報に記載の、下記（式a）で表される化合物が挙げられる。

【0039】

【化1】



（式 a）

（（式 a）において、Aは置換基を有していてもよい環であり、Arは置換基を有していてもよい、2以上の環が縮合した（ヘテロ）アリール基であり、R¹は水素又はメチル基であり、nは1～7の整数であり、nが2以上の場合、複数のArは同一であっても異なってもよい。但し、Aが芳香族複素環であり、かつ、Arが置換基を有していてもよい、2以上の環が縮合したヘテロアリール基である場合には、AおよびArの各々が連結している構造において、互いに直接連結している、AおよびArの各々の構造中の部分構造は、ヘテロ原子を含まない。）

【0040】

上記（式 a）で表される化合物としては、例えば、2-（1-チアンスレニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、2-（2-ベンゾチオフェニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、2-（4-ジベンゾフラニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、2-（4-ジベンゾチオフェニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、3-（3-ベンゾチオフェニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、3-（4-ジベンゾフラニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、3-（4-ジベンゾチオフェニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、4-（1-チアンスレニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、4-（4-ジベンゾチオフェニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、2、4-ビス（1-チアンスレニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、2、4-ビス（2-ジベンゾチオフェニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、2、4-ビス（3-ベンゾチオフェニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、2、4-ビス（4-ジベンゾフラニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、2、4-ビス（4-ジベンゾチオフェニル）-1-フェニル（メタ）アクリレート、4-メチル-2、6-ビス（1-チアン

スレニル) - 1 - フェニル (メタ) アクリレート、4 - メチル - 2、6 - ビス (2 - ベンゾチオフェニル) - 1 - フェニル (メタ) アクリレート、4 - メチル - 2、6 - ビス (3 - ベンゾチオフェニル) - 1 - フェニル (メタ) アクリレート、4 - メチル - 2、6 - ビス (4 - ジベンゾフラニル) - 1 - フェニル (メタ) アクリレート、4 - メチル - 2、6 - ビス (4 - ジベンゾチオフェニル) - 1 - フェニル (メタ) アクリレート、等が挙げられる。

【0041】

・重合性モノマーのモル吸光係数

上記重合性モノマーは、ホログラムの記録波長における、モル吸光係数が $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であることが好ましい。モル吸光係数が $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であることにより、媒体の透過率が低くなることを防ぎ、厚みに対して十分な回折効率を得ることができる。

【0042】

1 - 4. 光重合開始剤

光重合開始剤とは、光によって化学反応を起こすカチオン、アニオン、ラジカルを発生するものをいい、上述の重合性モノマーの重合に寄与する。光重合開始剤の種類は特に制限はなく、重合性モノマーの種類等に応じて適宜選択することができる。

本発明においては、光重合開始剤として、少なくともオキシムエステル系光重合開始剤を1種以上用いる。

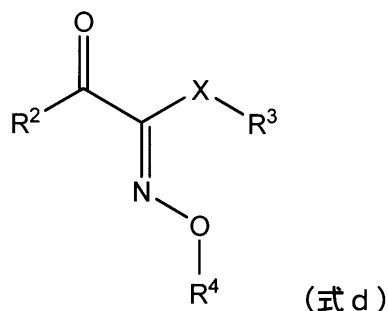
光重合開始剤の全量に対して、オキシムエステル系光重合開始剤を0.003質量%以上用いることが好ましく、より好ましくは0.03質量%以上、さらに好ましくは0.05質量%以上である。

【0043】

・オキシムエステル系光重合開始剤

上記のオキシムエステル系光重合開始剤は、構造の一部に $-\text{C}=\text{N}-\text{O}-$ を有していればよく、中でも記録感度が優れているため、下記(式d)または(式f)で表される化合物が好ましい。

【化2】



(式 d)

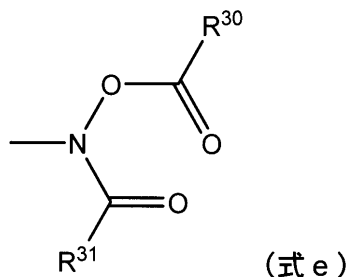
(式d)中、Xは単結合；置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキレン基、置換基を有してもよいアルケニレン基 $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$ 、置換基を有してもよいアルキニレン基 $-(\text{C}\equiv\text{C})_n-$ 、及びこれらの組み合わせ(nは1～5の整数を表す。)からなる群から選ばれる2価の基；を表す。

R^2 は芳香環及び／またはヘテロ芳香環を含む1価の有機基を表し、

R^3 は、それぞれ置換基を有してもよい、炭素数1～12のアルキルチオ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数3～12のアルケニルオキシカルボニル基、炭素数3～12のアルキニルオキシカルボニル基、炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基、炭素数3～12のヘテロアリールオキシカルボニル基、炭素数2～12のアルキルチオカルボニル基、炭素数3～12のアルケニルチオカルボニル基、炭素数3～12のアルキニルチオカルボニル基、炭素数7～12のアリールチオカルボニル基、炭素数3～12のヘテロアリールチオカルボニル基、アルキルチオアルコキシ基、 $-\text{O}-\text{N}=\text{C}\text{R}^3$

R^{33} 、 $-N(OR^{34})-CO-R^{35}$ 及び下記 (式 e) で表される基 (R^{32} 及び R^{33} 、並びに R^{34} 及び R^{35} は、それぞれ置換されていてもよい炭素数 1～12 のアルキル基を表し、互いに異なってもよい。) からなる群から選ばれる基を表す。

【化 3】



10

(式 e)

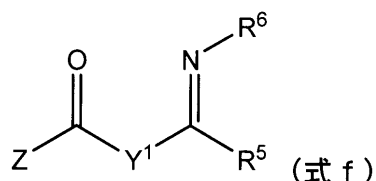
((式 e) 中、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ独立に、置換されていてもよい炭素数 1～12 のアルキル基を表す。)

R^4 は、それぞれ置換されていてもよい、炭素数 2～12 のアルカノイル基、炭素数 3～25 のアルケノイル基、炭素数 3～8 のシクロアルカノイル基、炭素数 7～20 のアリーロイル基、炭素数 3～20 のヘテロアリーロイル基、炭素数 2～10 のアルコキシカルボニル基及び炭素数 7～20 のアリーロキシカルボニル基からなる群から選ばれる基を表す。)

20

【0044】

【化 4】



(式 f)

((式 f) 中、 R^5 は、水素原子；置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～25 のアルケニル基、炭素数 3～20 のヘテロアリール基又は炭素数 4～25 のヘテロアリールアルキル基；もしくは Y^1 または Z と結合し、環を形成する基を示す。

30

R^6 は、炭素数 2～20 のアルカノイル基、炭素数 3～25 のアルケノイル基、炭素数 4～8 のシクロアルカノイル基、炭素数 7～20 のアリーロイル基、炭素数 2～10 のアルコキシカルボニル基、炭素数 7～20 のアリーロキシカルボニル基、炭素数 2～20 のヘテロアリール基、炭素数 3～20 のヘテロアリーロイル基または炭素数 2～20 のアルキルアミノカルボニル基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。

Y^1 は、置換基を有していてもよい、2 個以上の環が縮合してなる、2 価の芳香族炭化水素基、及び／又は芳香族複素基を示す。

40

Z は、置換基を有していてもよい芳香族基を示す。)

【0045】

具体例としては、9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル)-1-(オーベンゾイルオキシム)グルタル酸メチル、1-(9-エチル-6-ジフェニルアミノ-9H-カルバゾール-3-イル)-1-(オーアセチルオキシム)ヘキサン、9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(オーアセチルオキシム)エタノン、9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル)-1-(オーアセチルオキシム)エタノン、9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル)-1-(オークロロアセチルオキシム)グルタル酸メチル、1-(9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル)-1-(オーアセ

50

チルオキシム) - 3, 3-ジメチルブタン酸、9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)グルタル酸エチル、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]-1, 2-オクタンジオンもしくは特開2010-8713号公報、特開2009-271502号公報に記載の化合物などが挙げられる。

上記の(式d)または(式f)で示される化合物の中でも、ケトオキシム構造を有するものがより好ましい。

【0046】

・その他の光重合開始剤

光重合開始剤として、上記オキシムエステル系光重合開始剤以外の光重合開始剤を併用することができる。例えば、下記のカチオン光重合開始剤、アニオン光重合開始剤、及びラジカル光重合開始剤は、使用する重合性モノマーに対応するものであれば、何れを使用することもできる。これらは何れかを単独で、または二種以上を併用してもよい。

ただし、上述のマトリックスを形成する反応を阻害しにくいという理由から、ラジカル光重合開始剤を使用することが好ましい。中でも、ホスフィンオキシド化合物がより好ましい。

【0047】

また、光重合開始剤としては特に記録波長におけるモル吸光係数が $1000\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下である化合物がより好ましい。モル吸光係数が $1000\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であることにより、十分な回折効率を得られる量を混合した場合に生じる、記録波長におけるホログラム記録媒体の透過率の低下を抑制することができる。

【0048】

(カチオン光重合開始剤)

カチオン光重合開始剤は、公知のカチオン光重合開始剤であれば、何れを用いることも可能である。例としては芳香族オニウム塩等が挙げられる。具体例としては、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 等のアニオン成分と、ヨウ素、硫黄、窒素、リン等の原子を含む芳香族カチオン成分とからなる化合物が挙げられる。中でも、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩等が好ましい。上記例示したカチオン光重合開始剤は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0049】

(アニオン光重合開始剤)

アニオン光重合開始剤は、公知のアニオン光重合開始剤であれば、何れを用いることも可能である。例としてはアミン類等が挙げられる。アミン類の例としては、ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7等のアミノ基含有化合物、およびこれらの誘導体；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、およびその誘導体；等が挙げられる。上記例示したアニオン光重合開始剤は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0050】

(ラジカル光重合開始剤)

ラジカル光重合開始剤は、公知のラジカル光重合開始剤であれば、何れを用いることも可能である。例としては、ホスフィンオキシド化合物、アゾ化合物、アジド化合物、有機過酸化物、有機硼素酸塩、オニウム塩類、ビスイミダゾール誘導体、チタノセン化合物、ヨードニウム塩類、有機チオール化合物、ハロゲン化炭化水素誘導体等が用いられる。上記例示したラジカル光重合開始剤は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。上述したように、中でもホスフィンオキシド化合物が好ましい。

【0051】

ホスフィンオキシド化合物としては、本願発明の目的及び効果を損なわない限り、その

10

20

30

40

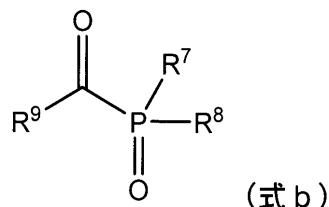
50

種類に特に制限はないが、中でもアシルホスフィンオキシド化合物であることが好ましい。

アシルホスフィンオキシド化合物の例としては、下記（式 b）で示されるモノアシルホスフィンオキシド、または下記（式 c）で示されるジアシルホスフィンオキシドが挙げられる。これらは何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0052】

【化5】



（式 b）

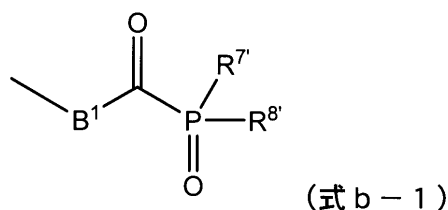
（（式 b）中、 R^7 は、炭素数 1～18 のアルキル基；ハロゲンもしくは炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換されている、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 7～9 のフェニルアルキル基、フェニル基、ナフチル基、もしくはビフェニル基；ハロゲン、炭素数 1～12 のアルキル基および炭素数 1～12 のアルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つで置換されている、フェニル基、ナフチル基もしくはビフェニル基；一価の N、O または S を含有する 5 員または 6 員の複素環の基；を表す。

R^8 は、フェニル基；ナフチル基；ビフェニル基；ハロゲン、炭素数 1～12 のアルキル基および炭素数 1～12 のアルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つで置換されている、フェニル基、ナフチル基もしくはビフェニル基；一価の N、O または S を含有する 5 員または 6 員の複素環の基；炭素数 1～18 のアルコキシ基；フェノキシ基；ハロゲン、炭素数 1～4 のアルキル基もしくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されている、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基；を示す。なお、 R^8 及び R^7 はリン原子と一緒に環を形成していてもよい。

R^9 は、炭素数 1～18 のアルキル基；ハロゲンもしくは炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換されている、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 7～9 のフェニルアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基；ハロゲン、炭素数 1～12 のアルキル基および炭素数 1～12 のアルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つで置換されているフェニル基、ナフチル基もしくはビフェニル基；一価の N、O または S を含有する 5 員または 6 員の複素環の基；または、下記（式 b-1）で示される基；である。

【0053】

【化6】

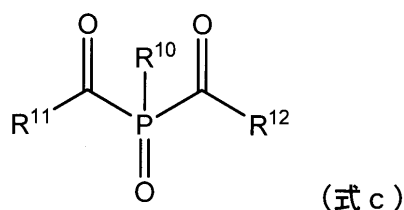


（式 b-1）

（（式 b-1）中、 B^1 は炭素数 2～8 のアルキレン基もしくはシクロヘキシレン基；非置換またはハロゲン、炭素数 1～4 のアルキル基もしくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されているフェニレン基またはビフェニレン基；を表す。 $R^{7'}$ 及び $R^{8'}$ は、上述の（式 b）における R^7 及び R^8 で説明したものと同様の基を示す。なお、（式 b）で示される分子中において、 R^7 及び $R^{7'}$ 、 R^8 及び $R^{8'}$ は同一であってもよく、また異なっ

ていてもよい。))

【化 7】



(式 c)

((式 c) 中、 R^{10} は、炭素数 1～18 のアルキル基；ハロゲンもしくは炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換されている、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 7～9 のフェニルアルキル基、フェニル基、ナフチル基、もしくはビフェニル基；ハロゲン、炭素数 1～12 のアルキル基および炭素数 1～12 のアルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つで置換されている、フェニル基、ナフチル基もしくはビフェニル基；一価の N、O または S を含有する 5 員または 6 員の複素環の基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、もしくはフェノキシ基；ハロゲン、炭素数 1～4 のアルキル基もしくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されている、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、もしくはシクロヘキシルオキシ基；を示す。

10

R^{11} および R^{12} は互いに独立に炭素数 1～18 のアルキル基；ハロゲンもしくは炭素数 1～6 のアルコキシ基で置換されている、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 7～9 のフェニルアルキル基、フェニル基、ナフチル基、もしくはビフェニル基；ハロゲン、炭素数 1～12 のアルキル基および炭素数 1～12 のアルコキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つで置換されているフェニル基、ナフチル基もしくはビフェニル基；一価の N、O または S を含有する 5 員または 6 員の複素環の基；を表す。)

20

【0054】

上記 (式 b) または (式 c) で示される化合物の具体例としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジメトキシベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジクロロベンゾイルエトキシホスフィンオキシド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) - (2, 4, 4-トリメチルーペンター-1-イル) -ホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4-トリメチルーペンチルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) - (2, 4-ジペンチルオキシフェニル) ホスフィンオキシド等が挙げられる。

30

上記の中でも、優れた記録感度を得られるため、モノアシルホスフィンオキシド化合物が好ましい。

【0055】

1-5. ルイス酸として働くビスマス系触媒

40

ルイス酸として働くビスマス系触媒としては、ビスマス元素を含有する触媒であって、イソシアネート基を有する化合物及びイソシアネート反応性官能基を有する化合物の反応を促進するルイス酸として働く化合物であれば特に制限はない。

ビスマス系触媒の例として、トリス (2-エチルヘキサナート) ビスマス、トリベンゾイルオキシビスマス、三酢酸ビスマス、トリス (ジメチルジオカルバミン酸) ビスマス、水酸化ビスマス、トリフェニルビスマス (V) ビス (トリクロロアレート)、トリス (4-メチルフェニル) オキシビスマス (V)、トリフェニルビス (3-クロロベンゾイルオキシ) ビスマス (V) 等が挙げられる。

【0056】

中でも触媒活性の面から 3 価のビスマス化合物が好ましく、カルボン酸ビスマス、一般

50

式 $B_i(OCOR)_3$ (Rは直鎖、分岐のアルキル基、シクロアルキル基、あるいは置換または無置換の芳香族基) で表されるものがより好ましい。ビスマス系触媒は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0057】

1-6. その他

本発明におけるホログラム記録媒体用組成物は上述の成分(1)～(5)を含むことを特徴とするが、本発明の主旨に反しない限り、その他の成分を含有することができる。

・その他の触媒

本発明のホログラム記録媒体用組成物は、反応速度の調整のために、前記ビスマス系触媒とともに他の硬化触媒を用いることもできる。併用可能な触媒としては、本発明の主旨に反しない限り特に制限はないが、触媒の相乗効果を得るためには、構造の一部にアミノ基を有する化合物を使用することが好ましい。その例としては、トリエチルアミン(TEA)、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(DMEDA)、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン(TMPDA)、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン(TMHDMA)、N,N,N',N'',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)、N,N,N',N'',N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン(PMDPTA)、トリエチレンジアミン(EDA)、N,N'-ジメチルピペラジン(DMP)、N-メチル、N'- (2ジメチルアミノ) -エチルピペラジン(TMNAEP)、N-メチルモルホリン(NMMO)、N・(N',N'-ジメチルアミノエチル) -モルホリン(DMAEMO)、ビス(2-ジメチルアミノエチル) エーテル(BDME)、エチレングリコールビス(3-ジメチル) -アミノプロピルエーテル(TMEGDA)、ジイソプロピルエチルアミン(DIEA)等のアミン化合物を挙げることができる。これらは何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0058】

・その他の成分

その他の成分としては、ホログラム記録媒体の記録層を調製するための、溶媒、可塑剤、分散剤、レベリング剤、消泡剤、接着促進剤などや、記録の反応制御のための、連鎖移動剤、重合停止剤、相溶化剤、反応補助剤、増感剤、酸化防止剤などが挙げられる。これらの成分はいずれか一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

【0059】

その中でも連鎖移動剤を用いることが好ましい。中でもテルペノイド骨格を有する化合物を用いることがより好ましい。このテルペノイド骨格を有する化合物は、テルペノイド骨格を有するものであればどのような化合物でもよい。具体的には、例えば、モノテルペン類(例えば、カンファー、メントール、リモネン、テルピネロール、ゲラニオール、ネロール、シトロネロール、テルピノレン、 α , β , γ -テルピネン等);セスキテルペン類(例えば、ファルネソール、ネロリドール、カリオフィレン等);ジテルペン類(例えば、アビエチン酸、タキソール、ピマール酸、ゲラニルゲラニオール、フィトール等);トリテルペン類(例えば、スクアレン等);カロテノイド類等が挙げられる。これらの中では、テルピノレン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン等が特に好ましい。上記例示のテルペノイド骨格を有する化合物、いずれか一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

【0060】

1-7. ホログラム記録媒体用組成物における各成分の組成比

本発明のホログラム記録媒体用組成物における各成分の使用量は、本発明の主旨に反しない限り任意であるが、各成分の割合は組成物の全質量を基準に以下の範囲であることが好ましい。成分(1)と成分(2)の使用量は、合計で通常0.1質量%以上であり、好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは35質量%以上である。また通常99.9質

10

20

30

40

50

量%以下であり、好ましくは99質量%以下である。この使用量を上記の下限值以上とすることで、記録層を形成することが容易となる。

成分(1)のイソシアネート基数に対する成分(2)のイソシアネート反応性官能基数の比は0.1以上が好ましくは、より好ましくは0.5以上である。また通常10.0以下であり、好ましくは2.0以下である。この比率が上記範囲内となることで、未反応の官能基が少なく、保存安定性が向上する。

【0061】

成分(3)の使用量は通常0.1質量%以上であり、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上である。また通常80質量%以下であり、好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。成分(3)の量が上記の下限值より多いことで十分な回折効率が得られ、上記の上限値より少ないことで記録層の相溶性が保たれる。

10

【0062】

成分(4)の使用量は通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上であり、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下である。成分(4)の量が上記の下限值より多いことで、十分な記録感度が得られる。

成分(5)の使用量は成分(1)及び成分(2)の反応速度を考慮して決定することが好ましく、通常5質量%以下、好ましくは4質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。また0.005質量%以上用いることが好ましい。

【0063】

20

成分(1)～(5)以外の、その他の成分の総量は、30質量%以下であればよく、15質量%以下が好ましく、5質量%がより好ましい。

【0064】

1-8. ホログラム記録媒体用組成物の製造方法

本発明において、成分(1)～(5)はどのような組み合わせ、順序で混合してもよく、またその際に、その他の成分を組み合わせで混合してもよい。

例えば以下のような方法で得ることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

成分(2)及び成分(5)以外の全ての成分を混合し、A液とする。成分(2)と成分(5)を混合したものをB液とする。それぞれの液は脱水・脱気を行うことが好ましい。脱水・脱気を行わなかったり、不十分であると、媒体作成時に気泡が生成し、均一な記録層を得ることができないことがある。この脱水・脱気の際には各成分を損なわない限り、加熱、減圧を行ってもよい。

30

【0065】

A液及びB液の混合は成形直前に行う。この際、従来法による混合技術を用いることも可能である。A液及びB液の混合時には、残留ガスの除去のために、必要に応じて脱気を行ってもよい。さらにA液とB液はそれぞれ、または混合後に異物、不純物を取り除くために、ろ過工程を経ることが好ましく、それぞれの液を別々にろ過することがより好ましい。また、成分(1)'として、過剰の成分(1)と成分(2)の反応による、イソシアネート官能性プレポリマーを使用することもできる。さらに成分(2)'として過剰の成分(2)と成分(1)の反応による、イソシアネート反応性プレポリマーを使用することもできる。

40

【0066】

1-9. 光重合開始剤とビスマス系触媒の好ましい組み合わせ

本発明において、オキシムエステル系光重合開始剤及びその他の光重合開始剤と、ビスマス系触媒とは、任意に組み合わせることができる。オキシムエステル系光重合開始剤単体、若しくはオキシムエステル系光重合開始剤及びホスフィンオキシド化合物と、ビスマス系触媒との組み合わせが好ましく、より好ましくは、オキシムエステル系光重合開始剤単体、若しくはオキシムエステル系光重合開始剤及びホスフィンオキシド化合物と、Bi(OCOR)₃で表されるカルボン酸ビスマスとの組み合わせである。

50

【0067】

2. 本発明のホログラム記録媒体について

本発明のホログラム記録媒体は、記録層と、必要に応じて、更に支持体やその他の層を備える。通常、ホログラム記録媒体は支持体を有し、記録層やその他の層は、この支持体上に積層されてホログラム記録媒体を構成する。ただし、記録層またはその他の層が、媒体に必要な強度や耐久性を有する場合には、ホログラム記録媒体は支持体を有していなくてもよい。その他の層の例としては、保護層、反射層、反射防止層（反射防止膜）等が挙げられる。

本発明のホログラム記録媒体の記録層は、好ましくは本発明のホログラム記録媒体用組成物により形成される。

10

【0068】

2-1. 記録層

本発明のホログラム記録媒体の記録層は、本発明のホログラム記録媒体用組成物により形成される層であり、情報が記録される層である。情報は通常、ホログラムとして記録される。後述の記録方法の項に詳述するとおり、該記録層中に含まれる重合性モノマーは、ホログラム記録などによってその一部が重合等の化学的な変化を生じるものである。従って、記録後のホログラム記録媒体においては、重合性モノマーの一部が消費され、重合体など反応後の化合物として存在する。

【0069】

記録層の厚みには特に制限は無く、記録方法等を考慮して適宜定めればよいが、一般的には、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $3000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲である。記録層の厚みを上記の下限值以上とすることで、ホログラム記録媒体における多重記録の際、各ホログラムの選択性が高くなり、多重記録の度合いを高くすることができる。また、記録層の厚みを上記の上限値以下とすることで、記録層全体を均一に成形することが可能となり、各ホログラムの回折効率が均一で且つS/N比の高い多重記録を行うことができる。

20

また、情報の記録、再生の際の露光による記録層の収縮率が0.25%以下であることが好ましい。

【0070】

2-2. 支持体

支持体は、媒体に必要な強度および耐久性を有しているものであれば、その詳細に特に制限はなく、任意の支持体を使用することができる。また、支持体の形状にも制限は無いが、通常は平板状またはフィルム状に形成される。また、支持体を構成する材料にも制限は無く、透明であっても不透明であってもよい。支持体の材料として透明なものを挙げると、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、アモルファスポリオレフィン、ポリスチレン、酢酸セルロース等の有機材料；ガラス、シリコン、石英等の無機材料が挙げられる。この中でも、ポリカーボネート、アクリル、ポリエステル、アモルファスポリオレフィン、ガラス等が好ましく、特に、ポリカーボネート、アクリル、アモルファスポリオレフィン、ガラスがより好ましい。

30

40

【0071】

一方、支持体の材料として不透明なものを挙げると、アルミニウム等の金属；前記の透明支持体上に金、銀、アルミニウム等の金属、または、フッ化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の誘電体をコーティングしたものなどが挙げられる。

支持体の厚みにも特に制限は無いが、通常は 0.05 mm 以上、 1 mm 以下の範囲とすることが好ましい。支持体の厚みが上記の下限值以上となることで、ホログラム記録媒体の機械的強度を得ることができ、基板の反りを防止できる。また支持体の厚みが上記の上限値以下となることで、光の透過量が保たれ、コストの上昇を抑えることができる。

【0072】

また、支持体の表面に表面処理を施してもよい。この表面処理は、通常、支持体と記録

50

層との接着性を向上させるためになされる。表面処理の例としては、支持体にコロナ放電処理を施したり、支持体上に予め下塗り層を形成したりすることが挙げられる。ここで、下塗り層の組成物としては、ハロゲン化フェノール、または部分的に加水分解された塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0073】

更に、表面処理は、接着性の向上以外の目的で行なってもよい。その例としては、例えば、金、銀、アルミニウム等の金属を素材とする反射コート層を形成する反射コート処理；フッ化マグネシウムや酸化ジルコニウム等の誘電体層を形成する誘電体コート処理等が挙げられる。また、これらの層は、単層で形成してもよく、2層以上を形成してもよい。

また、これらの表面処理は、基板の気体や水分の透過性を制御する目的で設けても良い。例えば記録層を挟む支持体にも気体や水分の透過性を抑制する働きを持たせることによりより一層媒体の信頼性を向上させうる。

【0074】

また、支持体は、本発明のホログラム記録媒体の記録層の上側および下側の何れか一方にのみ設けてもよく、両方に設けてもよい。但し、記録層の上下両側に支持体を設ける場合、支持体の少なくとも何れか一方は、活性エネルギー線（励起光、参照光、再生光など）を透過させるように、透明に構成する。

また、記録層の片側または両側に支持体を有するホログラム記録媒体の場合、透過型または反射型のホログラムが記録可能である。また、記録層の片側に反射特性を有する支持体を用いる場合は、反射型のホログラムが記録可能である。

更に、支持体にデータアドレス用のパターンニングを設けてもよい。この場合のパターンニング方法に制限は無いが、例えば、支持体自体に凹凸を形成してもよく、後述する反射層にパターンを形成してもよく、これらを組み合わせた方法により形成してもよい。

【0075】

2-3. 保護層

保護層は、記録層の酸素や水分による感度低下や保存安定性の劣化等の影響を防止するための層である。保護層の具体的構成に制限は無く、公知のものを任意に適用することが可能である。例えば、水溶性ポリマー、有機／無機材料等からなる層を保護層として形成することができる。

保護層の形成位置は、特に制限はなく、例えば記録層表面や、記録層と支持体との間に形成してもよく、また支持体の外表面側に形成してもよい。また支持体と他の層との間に形成してもよい。

【0076】

2-4. 反射層

反射層は、ホログラム記録媒体を反射型に構成する際に形成される。反射型のホログラム記録媒体の場合、反射層は支持体と記録層との間に形成されていてもよく、支持体の外側面に形成されていてもよいが、通常は、支持体と記録層との間にあることが好ましい。

反射層としては、公知のものを任意に適用することができ、例えば金属の薄膜等を用いることができる。

【0077】

2-5. 反射防止膜

透過型および反射型の何れのホログラム記録媒体についても、物体光および読み出し光が入射および出射する側や、あるいは記録層と支持体との間に、反射防止膜を設けてもよい。反射防止膜は、光の利用効率を向上させ、かつゴースト像の発生を抑制する働きをする。

反射防止膜としては、公知のものを任意に用いることができる。

【0078】

2-6. ホログラム記録媒体の製造方法

本発明のホログラム記録媒体の製造方法に制限は無い。例えば、無溶剤で支持体上に本発明のホログラム記録媒体用組成物を塗布し、記録層を形成して製造することができる。こ

10

20

30

40

50

の際、塗布方法としては任意の方法を使用することができる。具体例を挙げると、スプレー法、スピンコート法、ワイヤーバー法、ディップ法、エアーナイフコート法、ロールコート法、及びブレードコート法、ドクターロールコート法などが挙げられる。また、記録層の形成に際し、特に膜厚の厚い記録層を形成する場合、型に入れて成型する方法や、離型フィルム上に塗工して型を打ち抜く方法を用いることもできる。また、本発明のホログラム記録媒体用組成物と溶剤又は添加剤とを混合して塗布液を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥して記録層を形成して製造しても良い。この場合も塗布方法としては任意の方法を使用することができ、例えば、上述したのと同様の方法を採用することができる。

【0079】

また、溶剤に制限はないが、通常は、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与え、樹脂基板等の支持体を侵さないものを使用することが好ましい。溶剤の例を挙げると、アセトン、メチルエチルケトン、等のケトン系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；メタノール、エタノール、等のアルコール系溶剤；ジアセトンアルコール、等のケトンアルコール系溶剤；テトラヒドロフラン、等のエーテル系溶剤；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、等のセロソルブ系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、等のプロピレングリコール系溶剤；酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶剤；テトラフルオロプロパノール、等のパーフルオロアルキルアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の高極性溶剤；n-ヘキサン、等の鎖状炭化水素系溶剤；シクロヘキサン、シクロオクタン等の環状炭化水素系溶剤；或いはこれらの混合溶剤などが挙げられる。なお、溶剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。また、溶剤の使用量に制限は無い。ただし、塗布効率、取り扱い性の面から、固形分濃度1%～1000重量%程度の塗布液を調製することが好ましい。

【0080】

さらに、本発明のホログラム記録媒体用組成物の成分(1)及び(2)からなる樹脂マトリックスが熱可塑性の場合は、例えば射出成形法、シート成形法、ホットプレス法などによって本発明のホログラム記録媒体用組成物を成形する。また、本発明の成分(1)及び(2)からなる樹脂マトリックスが揮発性成分の少ない(光)熱硬化性の場合は、例えば反応射出成形法、液体射出成形法によって本発明の光反応組成物を成形して、記録層を製造することができる。この場合、成形体が十分な厚み、剛性、強度などを有するならば、当該成形体をそのままホログラム記録媒体とすることができる。

【0081】

また、ホログラム記録媒体の製造方法としては、例えば、熱により融解したホログラム記録媒体用組成物を支持体に塗布し、冷却して固化させて記録層を形成して製造する方法、液状のホログラム記録媒体用組成物を支持体に塗布し、熱重合させることで硬化させて記録層を形成して製造する方法、液状のホログラム記録媒体用組成物を支持体に塗布し、光重合させることで硬化させて記録層を形成して製造する方法なども挙げられる。

【0082】

このようにして製造されたホログラム記録媒体は、自立型スラブまたはディスクの形態をとることができ、三次元画像表示装置や回折光学素子、及び大容量メモリ、その他に使用できる。

【0083】

2-7. 情報の記録・再生方法

本発明のホログラム記録媒体に対する情報の書き込み(記録)および読み出し(再生)は、何れも光の照射によって行なわれる。

先ず、情報の記録時には、重合性モノマーの化学変化、すなわち、その重合および濃度変化を生じさせることが可能な光を、物体光(記録光とも呼ばれる。)として用いる。

【0084】

例えば、情報を体積ホログラムとして記録する場合には、物体光を参照光と共に記録層

に対して照射し、記録層において物体光と参照光とを干渉させるようにする。これによってその干渉光が、記録層内の重合性モノマーの重合および濃度変化を生じさせ、その結果、干渉縞が記録層内に屈折率差を生じさせ、前記の記録層内に記録された干渉縞により、記録層にホログラムとして記録される。

【0085】

一方、記録層に記録された体積ホログラムを再生する場合は、所定の再生光（通常は、参照光）を記録層に照射する。照射された再生光は前記干渉縞に応じて回折を生じる。この回折光は前記記録層と同様の情報を含むものであるので、前記回折光を適当な検出手段によって読み取ることにより、記録層に記録された情報の再生を行なうことができる。尚、物体光、再生光および参照光の波長領域はそれぞれの用途に応じて任意であり、可視光領域でも紫外領域でも構わない。これらの光の中でも好適なものとしては、例えば、ルビー、ガラス、Nd-YAG、Nd-YVO₄等の固体レーザー；GaAs、InGaAs、GaN等のダイオードレーザー；ヘリウム-ネオン、アルゴン、クリプトン、エキシマ、CO₂等の気体レーザー；色素を有するダイレーザー等の、単色性と指向性に優れたレーザー等が挙げられる。

【0086】

また、物体光、再生光および参照光の照射量には何れも制限は無く、記録および再生が可能な範囲であればその照射量は任意である。但し、極端に少ない場合には重合性モノマーの化学変化が不完全過ぎて記録層の耐熱性、機械特性が十分に発現されない可能性があり、逆に極端に多い場合は、記録層の成分（本発明のホログラム記録媒体用組成物の成分）が劣化を生じる可能性がある。従って、物体光、再生光および参照光は、記録層の形成に用いた本発明のホログラム記録媒体用組成物の組成や、光開始剤の種類、および配合量等に合わせて、通常0.1 J/cm²以上、20 J/cm²以下の範囲で照射する。

【0087】

また、ホログラム記録方式としては、偏光コリニアホログラム記録方式、参照光入射角多重型ホログラム記録方式等があるが、本発明のホログラム記録媒体を記録媒体として使用する場合にはいずれの記録方式でも良好な記録品質を提供することが可能である。

【実施例】

【0088】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0089】

〔ホログラム記録と評価方法〕

本発明のホログラム記録媒体の評価サンプルを使用して、以下に説明する手順でホログラム記録と、ホログラム記録媒体のホログラム記録性能の評価を実施した。

ホログラム記録は、波長405 nmの半導体レーザーを用いて、ビーム1本あたりの露光パワー密度6.0 mW/cm²で図2に示す露光装置を使用して、二光束平面波のホログラム記録を行った。

媒体を-30°から30°まで1°おきに同一箇所にも61多重記録し、その時の回折効率の平方根の合計をM/#（エムナンバー）とした。また上記の記録前後で記録波長での光透過率を測定した。以下、詳細に説明する。

【0090】

（ホログラム記録）

図2（a）は、ホログラム記録に用いた装置の概要を示す構成図であり、図2（b）はLEDユニットの表面を示す構成図であり、図2（c）は、LEDユニット表面のLEDの配列を示す構成図である。

図2（a）中、Sはホログラム記録媒体のサンプルを示し、M1～M3は何れもミラーを示し、PBSは偏光ビームスプリッタを示し、L1は波長405 nmの光を発する記録光用レーザー光源（波長405 nm付近の光が得られるソニー製シングルモードレーザーダイオードを用いた（図2（a）中「L1」））を示し、L2は波長633 nmの光を発す

る再生光用レーザ光源を示し、PD 1、PD 2はフォトディテクタを示す。また、1はLEDユニットを示し、2はアームを示し、3は支柱を示す。

【0091】

通常の記録、再生の場合、LEDユニットは図2(a)の実線の位置にあり、一様露光の場合、破線で示すように、支柱3が回転して取り付けられたアーム2とLEDユニット1のLEDがサンプルSの記録部分の前面側に移動した後、LEDが一定時間点灯する。LED1Bは、図2(c)に示すように、LEDユニット表面1Aにさいころの5の目の様に配列されている。光源L1、L2、フォトディテクタPD1、PD2、LEDユニット1には電源が接続されている。

【0092】

図2(a)に示すように、波長405nmの光を偏光ビームスプリッタ(図中「PBS」)により分割し、2本のビームのなす角が37.0°になるように記録面上にて交差させた。このとき、2本のビームのなす角の2等分線が記録面に対して垂直になるようにし、更に、分割によって得られた2本のビームの電場ベクトルの振動面は、交差する2本のビームを含む平面と垂直になるようにして照射した。

ホログラム記録後、He-Neレーザで波長633nmの光を得られるもの(メレスグリオ社製V05-LHP151:図中「L2」)を用いて、その光を記録面に対し29.9°の角度で照射し、回折された光をパワーメータおよびディテクタ(ニューポート社製2930-C、918-SL:図中「PD1」および「PD2」)を用いて検出することにより、ホログラム記録が正しく行なわれているか否かを判定した。ホログラムの回折効率

【0093】

(M/#の測定)

サンプルを光軸に対して動かす角度(二光束、すなわち図2(a)のミラーM1およびM2からの入射光が交わる点における内角の二等分線とサンプルからの法線とがなす角度)を-30°から30°まで1度刻みで61多重の記録を行い、得られた回折効率の平方根を多重記録全域にわたって合計したものをM/#とした。

具体的には、実施例ごとに、始めに複数用意した光学記録媒体の1つを用いて、二光束が交わる点における内角の二等分線と媒体の法線がなす角度がゼロの状態、回折効率が一定になるまで二光束すなわち図2(a)におけるミラーM1およびM2からの入射光、波長405nmを照射し、一定になった最小のエネルギーを測定する(この際、回折効率の評価はミラーM3からの光、波長633nmを用いて行なう)。

次いで別のサンプルについて、先に求めた最少エネルギーの値を61多重記録の際の合計照射エネルギーの目安として、多重記録を行う。この際、照射エネルギーは記録回数に応じて適宜調整しながら、記録ごとの回折効率数%を維持するようにする。61多重記録後、引き続き図2(a)におけるミラーM1からの光(波長405nm)を照射し、角度-30°から30°までの回折効率を計測し、各角度の回折効率の平方根の合計(M/#)を求める。

サンプルを変えて、記録初期の照射エネルギーの増減、合計照射エネルギーの増減など、照射エネルギー条件を変えた複数回の評価を行い、記録1回ごとに数%以上の回折効率を維持しつつ、61多重記録までに含有モノマーをほぼ消費しつくす(61多重記録までにM/#がほぼ平衡に達する)条件を模索し、M/#として最大値が得られるようにした。そして、得られた最大値をその媒体のM/#とした。

【0094】

(感度)

測定用のサンプルの感度は、上記M/#計測において、サンプルが示す最大M/#の80%に達するまでの平均感度を表すものであり、次のように算出される。

$$\text{感度} = (0.8 \times (M/\#)) / (I \times t_s \times L)$$

ここで、Iは入射光強度(mW/cm²)、t_sはM/#が80%に達するまでの総露光時間(秒)、Lは記録層厚み(cm)である。

【0095】

(保存安定性試験)

サンプルの保存安定性試験は、未記録サンプルを80℃で保存後に記録を行い、保存前と比較した。M／＃、および感度は保存前を100%とした残存率で評価した。

【0096】

[実施例1]

・ホログラム記録媒体用組成物の調製

ヘキサメチレンジイソシアネート3.02g(NCO%(イソシアネート基の割合):49.94%)にジベンゾチオフェニルフェニルアクリレート0.64g、および1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)グルタル酸エチル0.023gを溶解させA液とした。

10

次に、分子量約1000のポリオキシプロピレングリコール11.98gにトリス(2-エチルヘキサノエート)ビスマスのオクチル酸溶液0.003g溶解させ、B液とした。

B液を減圧下で3時間脱気した後、A液とB液を混ぜ合わせて攪拌混合し、さらに数分間、真空で脱気した。

【0097】

・測定用サンプルの作製

続いて、厚さ500μmのスペーサーシートを2方の端にのせたスライドガラスの上に、真空脱気した上記混合液を流し込み、その上にスライドガラスをかぶせ、クリップで周辺を固定して60℃で15時間加熱して測定用ホログラム記録媒体を作製した。この測定用サンプルは、カバーとしてのスライドガラス間に、厚さ500μmの記録層が形成されたものである。

20

このようにして得られたサンプルについて、上記の方法によりホログラム記録性能の評価を行った。評価の結果を、表1及び図1に示す。なお、表1では、未記録サンプルを80℃で500時間保存した場合の結果を示す。

【0098】

[実施例2]

実施例1の1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)グルタル酸エチル0.023gを1-(9-エチル-6-ジフェニルアミノ-9H-カルバゾール-3-イル)-1-(O-アセチルオキシム)ヘキサノ0.032gに変更した以外は実施例1と同様の方法で作製し、評価を行った。評価の結果を、表1及び図1に示す。なお、表1では、未記録サンプルを80℃で168時間保存した場合の結果を示す。

30

【0099】

[実施例3]

実施例1の1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)グルタル酸エチル0.023gを1-(9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル)-1-(O-アセチルオキシム)-3,3-ジメチルブタン酸0.13gに変更した以外は実施例1と同様の方法で作製し、評価を行った。評価の結果を、表1及び図1に示す。なお、表1では、未記録サンプルを80℃で168時間保存した場合の結果を示す。

40

【0100】

[比較例1]

実施例1のトリス(2-エチルヘキサノエート)ビスマスのオクチル酸溶液をジオクチル錫ジラウレート0.003gに変更した以外は実施例1と同様の方法で作製し、評価を行った。評価の結果を、表1及び図1に示す。なお、表1では、未記録サンプルを80℃で168時間保存した場合の結果を示す。

【0101】

[比較例2]

50

実施例 1 のヘキサメチレンジイソシアネートをヘキサメチレンジイソシアネートアダクト体（NCO%（イソシアネート基の割合）：17.9%）7.93 g に、分子量約 1000 のポリオキシプロピレングリコールを分子量約 400 のポリオキシプロピレングリコール 7.07 g に、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)グルタル酸エチル 0.023 g を 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン 0.046 g に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で作製し、評価を行った。評価の結果を、表 1 及び図 1 に示す。なお、表 1 では、未記録サンプルを 80℃で 168 時間保存した場合の結果を示す。

【0102】

[評価結果]

【表 1】

	NCO%	成分(5)	成分(4)	M/#残存率 (%)	感度残存率 (%)
実施例 1	49.9	Bi	オキシム	102.7	83.3
実施例 2	49.9	Bi	オキシム	100	100
実施例 3	49.9	Bi	オキシム	104.6	100
比較例 1	49.9	Sn	オキシム	60.2	11.4
比較例 2	17.9	Bi	α -アミノケトン	96.3	69.2

上記表より、ルイス酸として働くビスマス系触媒を、オキシムエステル系光重合開始剤と組み合わせて調整したホログラム記録媒体用組成物は、ホログラム記録媒体を作製した場合に、保存安定性（M／#の残存率及び感度残存率）に優れるものであることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明のホログラム記録媒体用組成物及びそれを用いたホログラム記録材料は、ホログラム記録媒体等の用途に好適に使用される。

【符号の説明】

【0104】

1 LEDユニット
 1A LEDユニットの表面
 1B LED
 2 アーム
 3 支柱
 S サンプル
 M1, M2, M3 ミラー
 PBS 偏光ビームスプリッタ
 L1 記録光用レーザ光源
 L2 再生光用レーザ光源
 PD1, PD2 フォトディテクタ

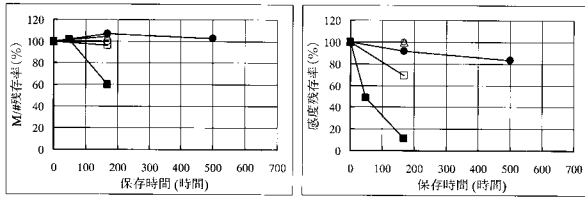
10

20

30

40

【図 1】



● : 実施例 1、○ : 実施例 2、△ : 実施例 3、■ : 比較例 1、□ : 比較例 2

【図 2】

