

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5179291号
(P5179291)

(45) 発行日 平成25年4月10日 (2013. 4. 10)

(24) 登録日 平成25年1月18日 (2013. 1. 18)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 H 1/02 (2006. 01)

G 0 3 H 1/02

G 1 1 B 7/244 (2006. 01)

G 1 1 B 7/24 5 1 6

G 1 1 B 7/24035 (2013. 01)

G 1 1 B 7/24 5 2 2 Z

請求項の数 10 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2008-213533 (P2008-213533)
 (22) 出願日 平成20年8月22日 (2008. 8. 22)
 (65) 公開番号 特開2009-217235 (P2009-217235A)
 (43) 公開日 平成21年9月24日 (2009. 9. 24)
 審査請求日 平成23年2月18日 (2011. 2. 18)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-30184 (P2008-30184)
 (32) 優先日 平成20年2月12日 (2008. 2. 12)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 鈴木 博幸
 神奈川県足柄上郡開成町宮台798 富士
 フイルム株式会社内
 (72) 発明者 山田 悟
 神奈川県足柄上郡開成町宮台798 富士
 フイルム株式会社内

審査官 中村 理弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録用組成物およびホログラフィック記録媒体

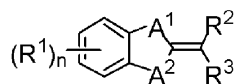
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(I)で表される光記録用化合物を含む光記録用組成物。

【化 1】

一般式(I)



[一般式(I)中、A¹およびA²は、各々独立に - C R⁴ R⁵ - 、 - O - 、 - N R⁶ - 、 - S -
 または - C (= O) - を表し、R⁴、R⁵およびR⁶は、各々独立に水素原子または置換基
 を表し、R¹は置換基を表し、nは0 ~ 4の範囲の整数を表し、nが2以上の整数を表す
 場合、複数のR¹は同じでも異なっていてもよく、R²およびR³は、各々独立にハメット
 の置換基定数 _p 値が0より大きい置換基を表す。ただし、R²とR³とが互いに結合して
 環状構造を形成することはない。R¹、R²、R³、A¹およびA²の少なくとも1つは重合
 性基を含む。]

【請求項 2】

ホログラフィック記録用組成物である請求項 1 に記載の光記録用組成物。

【請求項 3】

前記光記録用化合物の波長 405 nm におけるモル吸光係数は 200 mol · l · cm⁻¹

10

20

以下である請求項 1 または 2 に記載の光記録用組成物。

【請求項 4】

一般式(I)中、 A^1 および A^2 は、一方が - S - を表し、他方が - NR⁶ - を表すか、または一方が - O - を表し、他方が - NR⁶ - を表す請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光記録用組成物。

【請求項 5】

前記重合性基は、ラジカル重合性基である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光記録用組成物。

【請求項 6】

前記光記録用化合物の吸収極大波長は 405 nm 未満である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光記録用組成物。

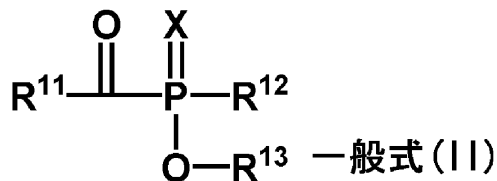
【請求項 7】

光重合開始剤を更に含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光記録用組成物。

【請求項 8】

前記光重合開始剤は、下記一般式(II)で表される化合物である請求項 7 に記載の光記録用組成物。

【化 2】



[一般式(II)中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、X は酸素原子または硫黄原子を表す。]

【請求項 9】

多官能イソシアネートおよび多官能アルコールを更に含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の光記録用組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の光記録用組成物から形成された記録層を有するホログラフィック記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光記録に使用されるメロシアニン型化合物および上記化合物を含有する光記録用組成物に関する。より詳しくは、例えば 405 nm レーザーにより情報の書き込みを行うことができるホログラフィック記録媒体、特に比較的厚い記録層を有するポリウムホログラフィック記録媒体の記録用化合物として好適な光記録用化合物および上記化合物を含有する光記録用組成物に関するものである。更に、本発明は、前記光記録用化合物を含む記録層を有するホログラフィック記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、ホログラフの原理を用いたホログラフィック光記録媒体の開発が進められてきた。ホログラフィック光記録媒体への情報の記録は、イメージ情報を含んだ情報光と参照光とを感光性組成物からなる記録層中で重ね合わせ、そのときにできる干渉縞を記録層に書き込むことによって行われる。一方、情報の再生時には、情報が記録された記録層に所定の角度で参照光を入射させることにより、形成された干渉縞による参照光の光回折が起こり、情報光が再生される。例えば特許文献 1 には、フォトポリマー方式のホログラフィック記録媒体において、ウレタンマトリックスとフェニルアクリレート誘導体を用いることが開示されている。

【 0 0 0 3 】

近年、超高密度光記録のため、ポリウムホログラフィ、特にデジタルポリウムホログラフィが実用域で開発され、注目を集めている。ポリウムホログラフィとは、光記録媒体の厚み方向も積極的に活用して、三次元的に干渉縞を書き込む方式であり、厚みを増すことで回折効率を高め、多重記録を用いて記録容量の増大を図ることができるという特長がある。そして、デジタルポリウムホログラフィとは、ポリウムホログラフィと同様の記録媒体と記録方式を用いつつも、記録するイメージ情報は2値化したデジタルパターンに限定した、コンピュータ指向のホログラフィック記録方式である。このデジタルポリウムホログラフィでは、例えば、アナログ的な絵のような画像情報も、一旦デジタイズして、二次元デジタルパターン情報に展開し、これをイメージ情報として記録する。再生時は、このデジタルパターン情報を読み出してデコードすることで、元の画像情報に戻して表示する。これにより、再生時にS/N比(信号対雑音比)が多少悪くても、微分検出を行ったり、2値化データをコード化してエラー訂正を行ったりすることで、極めて忠実に元の情報を再現することが可能になる(特許文献2参照)。

10

【 0 0 0 4 】

上記ポリウムホログラフィック光記録媒体では、記録容量の更なる向上が求められている。例えば特許文献3～5には、記録容量の向上を目的として、記録用モノマーとして色素化合物を含む記録媒体が開示されている。

【特許文献1】特表2005-311936号公報

【特許文献2】特開平11-311936号公報

【特許文献3】特開2005-275158号公報

【特許文献4】US2005/233246A1

【特許文献5】特開2007-272044号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

近年、記録容量向上のため記録光は短波長化する傾向にあり、波長400nm前後、具体的には405nmの記録光が使用され始めている。しかし、特許文献3～5に記載の記録媒体は、可視光領域に大きな吸収を有する色素化合物を使用しているため、波長400nm前後では媒体の透過率が低下する。そのためこれら媒体は、波長400nm前後の記録光では高感度記録を行うことは困難である。

30

【 0 0 0 6 】

そこで本発明の目的は、短波長光による記録において記録容量が大きく、かつ感度が高いデジタルポリウムホログラフィに好適な光記録用化合物、上記化合物を含む光記録用組成物、および上記化合物を用いた超高密度光記録が可能なホログラフィック記録媒体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(I)で表されるメロシアニン型化合物により短波長光による記録において高密度化かつ高感度化が可能なホログラフィック記録媒体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

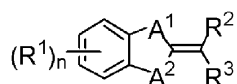
【 0 0 0 8 】

即ち、上記目的は、下記手段により達成された。

[1] 下記一般式(I)で表される光記録用化合物を含む光記録用組成物。

【化1】

一般式(I)



50

[一般式(I)中、 A^1 および A^2 は、各々独立に $-CR^4R^5-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^6-$ 、 $-S-$ または $-C(=O)-$ を表し、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に水素原子または置換基を表し、 R^1 は置換基を表し、 n は0～4の範囲の整数を表し、 n が2以上の整数を表す場合、複数の R^1 は同じでも異なってもよく、 R^2 および R^3 は、各々独立にハメットの置換基定数 ρ 値が0より大きい置換基を表す。ただし、 R^2 と R^3 とが互いに結合して環状構造を形成することはない。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 A^1 および A^2 の少なくとも1つは重合性基を含む。]

[2]ホログラフィック記録用組成物である[1]に記載の光記録用組成物。

[3]前記光記録用化合物の波長405nmにおけるモル吸光係数が $200\text{mol}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下である[1]または[2]に記載の光記録用組成物。

10

[4]一般式(I)中、 A^1 および A^2 は、一方が $-S-$ を表し、他方が $-NR^6-$ を表すか、または一方が $-O-$ を表し、他方が $-NR^6-$ を表す[1]～[3]のいずれかに記載の光記録用組成物。

[5]前記重合性基は、ラジカル重合性基である[1]～[4]のいずれかに記載の光記録用組成物。

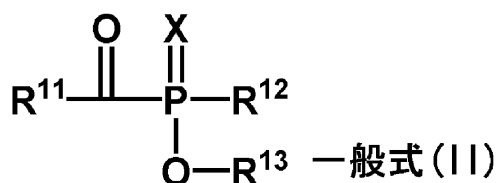
[6]前記光記録用化合物の吸収極大波長は405nm未満である[1]～[5]のいずれかに記載の光記録用組成物。

[7]光重合開始剤を更に含有する[1]～[6]のいずれかに記載の光記録用組成物。

[8]前記光重合開始剤は、下記一般式(II)で表される化合物である[7]に記載の光記録用組成物。

20

【化2】



[一般式(II)中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表す。]

[9]多官能イソシアネートおよび多官能アルコールを更に含有する[1]～[8]のいずれかに記載の光記録用組成物。

30

[10][1]～[9]のいずれかに記載の光記録用組成物から形成された記録層を有するホログラフィック記録媒体。

【発明の効果】

【0009】

本発明の光記録用化合物は、405nm帯、具体的には405+/-20nmを中心波長に持つレーザーを記録光源としてホログラフィック記録を行う場合、高感度記録を行うことができる。また、安価なレーザーの使用および書き込み時間の短縮を図ることができるデジタルボリュームホログラフィに好適である。

本発明のホログラフィック記録媒体は、上記化合物を含むホログラフィック記録層を有するので超高密度光記録が可能であり、ボリュームホログラフィ、特にデジタルボリュームホログラフィ用記録媒体として最適である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

[光記録用化合物]

本発明の光記録用化合物は、下記一般式(I)で表されるメロシアニン型化合物である。一般式(I)で表されるメロシアニン型化合物は、光照射により情報を記録する各種記録方式において記録用材料として用いることができ、中でもホログラフィック記録用化合物として好ましく用いられ、特にボリュームホログラフィック記録用化合物として好適である。ホログラフィック記録とは、情報を含んだ情報光と参照光とを記録層中で重ね合わせ、

50

そのときにできる干渉像を記録層に書き込むことによって情報を記録する情報記録方法であり、ポリウムホログラフィック記録とは、ホログラフィック記録のなかでも記録層に三次元的に干渉像を書き込む情報記録方法である。本発明において、「ホログラフィック記録用化合物」とは、情報記録のための光照射によって直接的または間接的に干渉縞を屈折率変調として記録することが可能な化合物をいうものとする。一般式(I)で表される化合物は、光照射によって直接または光重合開始剤の作用により重合反応を起こし、これにより干渉縞を屈折率変調として記録することができる。

以下に、本発明の光記録用化合物について更に詳細に説明する。

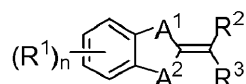
【0011】

一般式(I)で表される化合物

10

【化3】

一般式(I)



【0012】

一般式(I)中、 A^1 および A^2 は、各々独立に $-CR^4R^5-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^6-$ 、 $-S-$ または $-C(=O)-$ を表す。 A^1 および A^2 は、好ましくは $-CR^4R^5-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^6-$ または $-S-$ であり、より好ましくは $-O-$ 、 $-NR^6-$ または $-S-$ であり、更に好ましくは $-NR^6-$ または $-S-$ である。

20

【0013】

A^1 と A^2 の具体的な組み合わせとしては、 $(-CR^4R^5-$ 、 $-NR^6-)$ 、 $(-S-$ 、 $-S-)$ 、 $(-S-$ 、 $-NR^6-)$ 、 $(-O-$ 、 $-NR^6-)$ 、 $(-NR^6-$ 、 $-NR^6-)$ 、 $(-C(=O)-$ 、 $-NR^6-)$ などが挙げられ、好ましくは、 $(-S-$ 、 $-S-)$ 、 $(-S-$ 、 $-NR^6-)$ 、 $(-O-$ 、 $-NR^6-)$ 、 $(-NR^6-$ 、 $-NR^6-)$ であり、より好ましくは、 $(-O-$ 、 $-NR^6-)$ 、 $(-S-$ 、 $-NR^6-)$ であり、最も好ましくは、 $(-S-$ 、 $-NR^6-)$ である。

【0014】

一般式(I)中、 R^1 は置換基を表す。 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に水素原子または置換基を表す。

30

【0015】

R^1 、および $R^4 \sim R^6$ が表す置換基の例としては下記の置換基群から選択される置換基が挙げられる。

置換基群：

ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3～30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4- n -ドデシルシクロヘキシル基）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5～30の置換または無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5～30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル基、ビスシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3～30の置換または無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3～30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル基）、ビスシクロアルケニル基（置換または無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5～30の置換または無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り

40

50

去った一価の基である。例えば、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル基、
 ビスクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル基)、アルキニル基(好ましくは、
 炭素数2~30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギ
 ル基)、アリール基(好ましくは炭素数6~30の置換または無置換のアリール基、例え
 ばフェニル基、p-トリル基、ナフチル基)、ヘテロ環基(好ましくは5または6員の置
 換または無置換の、芳香族または非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除
 いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数3~30の5または6員の芳香族のヘテ
 ロ環基である。例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベン
 ゴチアゾリル基)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ
 基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ
 基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2
 -メトキシエトキシ基)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6~30の置換または
 無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-tert
 -ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェ
 ノキシ基)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3~20のシリルオキシ基、例えば、
 トリメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基)、ヘテロ環オキ
 シ基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニ
 ルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基)、アシルオキシ基
 (好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2~30の置換または無置換のアルキルカルボ
 ニルオキシ基、炭素数6~30の置換または無置換のアリールカルボニルオキシ基、例え
 ば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、
 ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基)、カルバモイルオキシ
 基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、
 N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モル
 ホリノカルボニルオキシ基、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-
 n-オクチルカルバモイルオキシ基)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭
 素数2~30の置換または無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボ
 ニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、
 n-オクチルカルボニルオキシ基)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、
 炭素数7~30の置換または無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェ
 ノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p-n-ヘキ
 サデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭
 素数1~30の置換または無置換のアルキルアミノ基、炭素数6~30の置換または無置
 換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、
 N-メチル-アニリノ基、ジフェニルアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミ
 ルアミノ基、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数
 6~30の置換または無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ基
 、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)
 、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のアミノ
 カルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N,N-ジメチルアミノカルボ
 ニルアミノ基、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミ
 ノ基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30の置換または無置換アル
 コキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボ
 ニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボ
 ニルアミノ基、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルア
 ミノ基(好ましくは、炭素数7~30の置換または無置換のアリールオキシカルボニルア
 ミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミ
 ノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基)、スルファモイルアミノ
 基(好ましくは、炭素数0~30の置換または無置換のスルファモイルアミノ基、例えば
 、スルファモイルアミノ基、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オク

10

20

30

40

50

チルアミノスルホニルアミノ基)、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30の置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6~30の置換または無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30の置換または無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2~30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30の置換または無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基)、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、炭素数6~30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基)、アルキルおよびアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6~30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2~30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7~30の置換または無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7~30の置換または無置換のアリーロキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1~30の置換または無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基)アリールおよびヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6~30の置換または無置換のアリールアゾ基、炭素数3~30の置換または無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、p-クロロフェニルアゾ基、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ基)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基)、およびシリル基(好ましくは、炭素数3~30の置換または無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基)。

【0016】

上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていてもよい。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニ

10

20

30

40

50

ル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p - メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。なお、本発明において、ある基について「炭素数」とは、置換基を有する基については、該置換基を含まない部分の炭素数をいうものとする。

【0017】

一般式(1)中、nは0～4の範囲の整数を表す。nは0～2の範囲の整数を表すことが好ましく、0または1であることがより好ましい。nが2以上の整数を表す場合、複数のR¹は同じでも異なってもよい。

【0018】

R¹は、好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アミノ基であり、より好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、またはアシルオキシ基であり、更に好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアシルオキシ基である。

【0019】

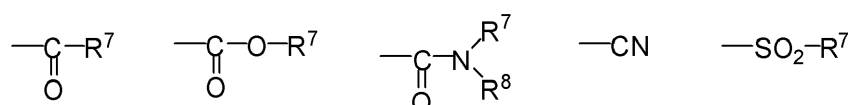
R⁴～R⁶は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基である。R⁴～R⁶は、より好ましくはアルキル基である。

【0020】

一般式(1)中、R²およびR³は、各々独立にハメットの置換基定数 ρ 値が0より大きい置換基を表す。ハメットの ρ 値は、例えば、稲本直樹著「ハメット則 - 構造と反応性 -」(丸善)、日本化学会編「新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応V」2605頁(丸善)、仲谷忠雄著「理論有機化学解説」217頁(東京化学同人)、ケミカル レビュー、91巻、165～195頁(1991年)等の成書に詳しく解説されている。R²およびR³が、それぞれハメットの ρ 値が0より大きい電子求引性の置換基であれば、化合物の波長400nm前後における吸収が小さくなり、短波長域における透過率の高い媒体を得ることができる。上記置換基は、 ρ 値が0～1.5の電子求引性の置換基であることがより好ましく、下記に示す置換基から選ばれることが更に好ましく、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基のいずれかであることがより一層好ましい。但し、一般式(1)においてR²とR³とが互いに結合して環状構造を形成することはない。本発明の光記録用化合物は、特に400nm前後の波長の光を用いた記録・再生に好ましく用いられるが、R²とR³が結合すると化合物の吸収が長波化する傾向があり、400nm前後の波長の光を吸収するようになるため、感度の点で効率が悪化するためである。

【0021】

【化4】



【0022】

上記において、R⁷およびR⁸は、各々独立に水素原子または置換基であり、好ましくは水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数3～30の置換または無置換のシクロアルキル基、炭素数2～30の置換または無置換のアルケニル基、炭素数6～30の置換または無置換のアリール基もしくは5または6員の置換または無置換の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、より好ましくは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20の置換または無置換のシクロアルキル基、炭素数2～20の置換または無置換のアルケニル基であり、さらに好ましくは、炭素数1～15のアルキル基、炭素数3～15の置換

または無置換のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 15 の置換または無置換のアルケニル基である。

【0023】

R^2 と R^3 の組合せとしては、(シアノ基、シアノ基)、(シアノ基、オキシカルボニル基)、(シアノ基、アシル基)、(シアノ基、カルバモイル基)、(シアノ基、スルホニル基)、(オキシカルボニル基、オキシカルボニル基)、(オキシカルボニル基、アシル基)、(オキシカルボニル基、スルホニル基)、(カルバモイル基、カルバモイル基)、(カルバモイル基、アシル基)、(アシル基、アシル基)などから選ばれることが好ましく、(シアノ基、シアノ基)、(シアノ基、オキシカルボニル基)、(シアノ基、カルバモイル基)、(オキシカルボニル基、オキシカルボニル基)、(オキシカルボニル基、アシル基)、(オキシカルボニル基、スルホニル基)、(カルバモイル基、カルバモイル基)、(アシル基、アシル基)がより好ましく、(シアノ基、オキシカルボニル基)、(オキシカルボニル基、オキシカルボニル基)、(オキシカルボニル基、スルホニル基)などが更に好ましく、(シアノ基、オキシカルボニル基)が最も好ましい。

10

【0024】

一般式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 A^1 および A^2 の少なくとも1つは重合性基を含む。 A^1 および A^2 が、各々独立に $-CR^4R^5-$ または $-NR^6-$ を表す場合、 R^4 、 R^5 および/または R^6 に重合性基を含んでもよい。ここでいう重合性基とは、一般式(I)で表される化合物に重合性を付与し重合させることができる置換基であり、より詳しくは、光照射、放射線照射、加熱、ラジカル開始剤の使用等により重合性成分を重合させ得る置換基であり、暗反応が進行しないという点で、ラジカル重合性基であることが好ましく、付加重合反応または縮合重合反応が可能な官能基であることが更に好ましい。重合性基を含むことにより、記録光の照射により直接的または間接的に干渉縞を屈折率変調として記録することができる。

20

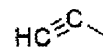
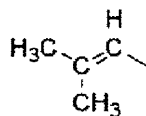
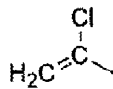
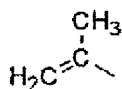
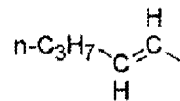
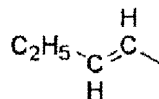
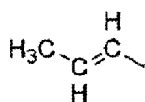
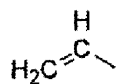
【0025】

上記重合性基として付加重合反応が可能な官能基であることが好ましく、そのような重合性基としては、重合性エチレン性不飽和基または開環重合性基がより好ましく、重合性エチレン性不飽和基が更に好ましい。具体的にはアクリル基、メタクリル基またはスチリル基が好ましく、アクリル基またはメタクリル基がより好ましく、アクリル基が更に好ましい。重合性基の置換位置に制限はないが、一般式(I)で表される化合物において、 $R^2 \sim R^6$ のいずれか1つ以上が重合性基を含むことが好ましく、 R^2 、 R^3 または R^6 が重合性基を含むことがより好ましい。以下に、重合性基の例を示す。

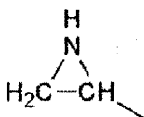
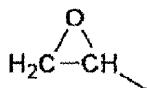
30

【0026】

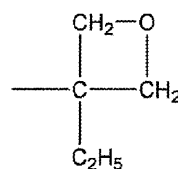
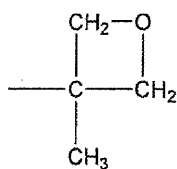
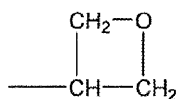
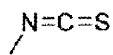
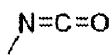
【化 5】



10



20



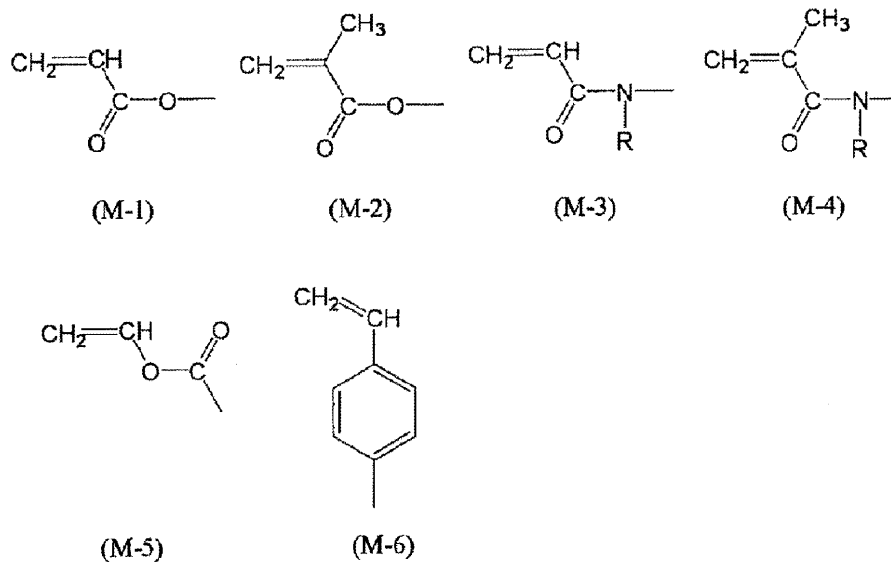
【 0 0 2 7 】

30

重合性エチレン性不飽和基の例としては下記の式 (M - 1) ~ (M - 6) が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

【化 6】



10

【 0 0 2 9 】

式 (M - 3)、(M - 4) 中、R は水素原子またはアルキル基を表し、水素原子またはメチル基が好ましい。式 (M - 1) ~ (M - 6) の中では、式 (M - 1) で表されるアクリル基、(M - 2) で表されるメタクリル基または式 (M - 6) で表されるスチリル基が好ましく、式 (M - 1) で表されるアクリル基または式 (M - 2) で表されるメタクリル基がより好ましい。

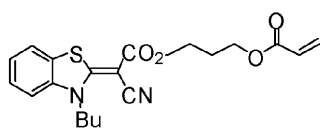
20

【 0 0 3 0 】

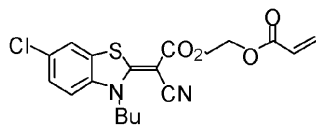
以下に一般式 (I) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【 0 0 3 1 】

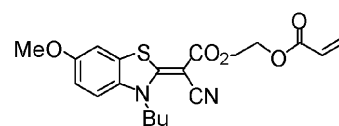
【化 7】



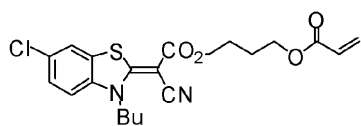
SM-1



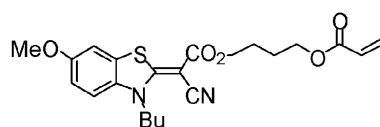
SM-2



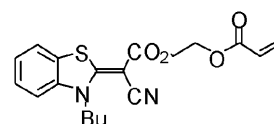
SM-3



SM-4

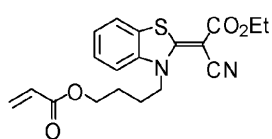


SM-5

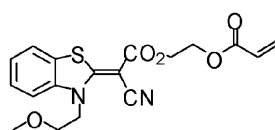


SM-6

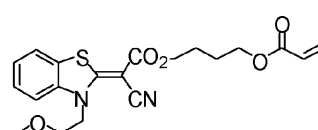
10



SM-7

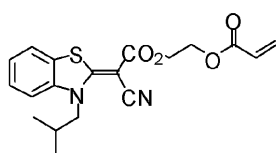


SM-8

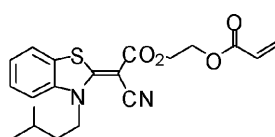


SM-9

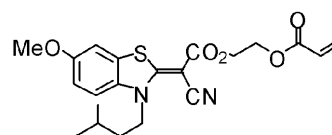
20



SM-10



SM-11

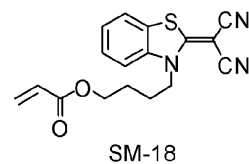
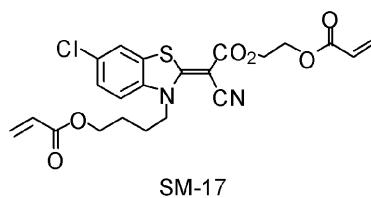
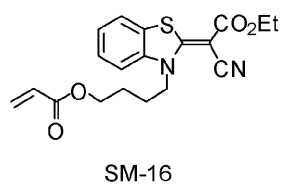
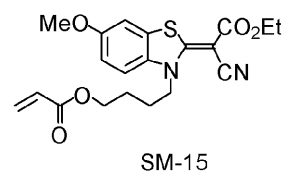
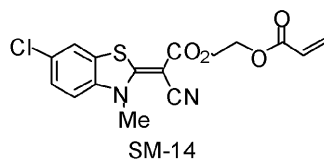
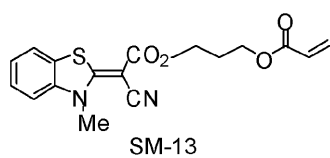


SM-12

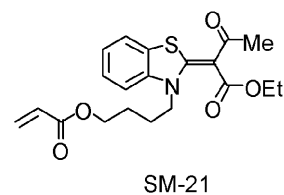
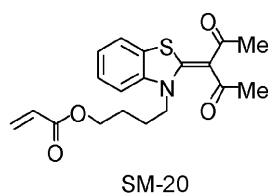
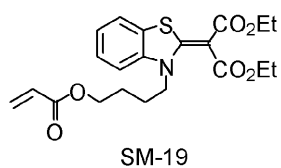
30

【 0 0 3 2 】

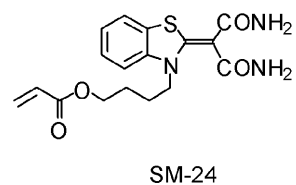
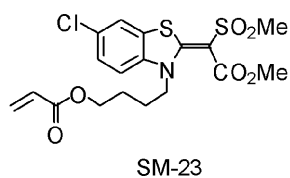
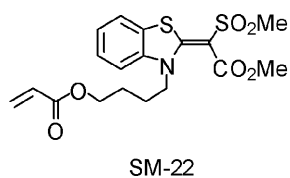
【化 8】



10



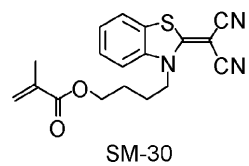
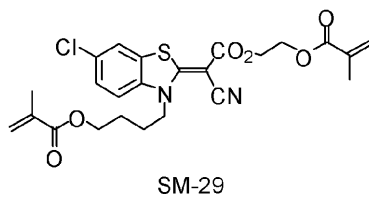
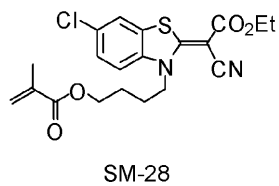
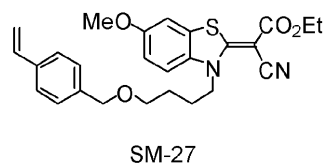
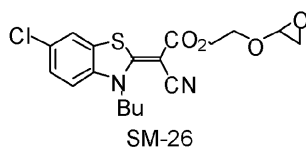
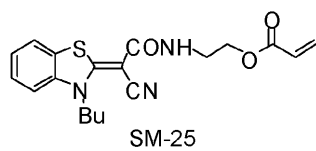
20



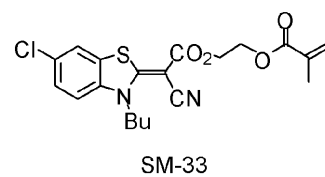
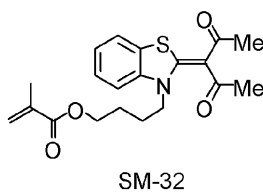
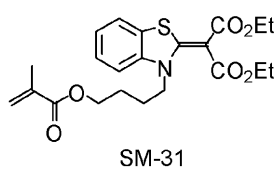
30

【 0 0 3 3 】

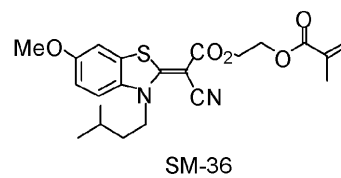
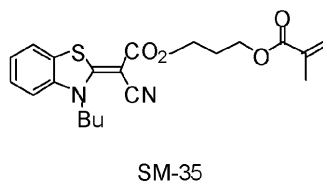
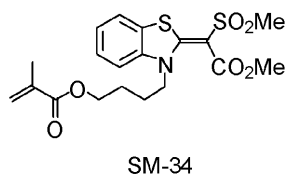
【化 9】



10



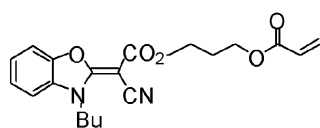
20



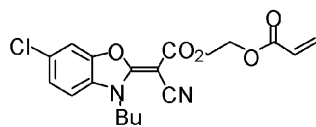
30

【 0 0 3 4 】

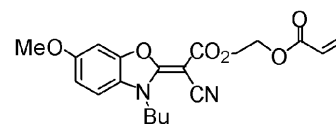
【化 10】



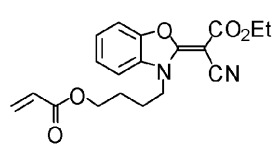
SM-37



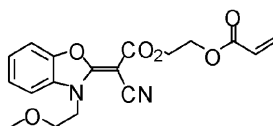
SM-38



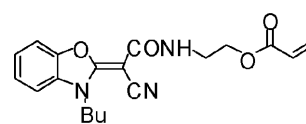
SM-39



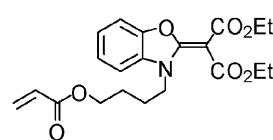
SM-40



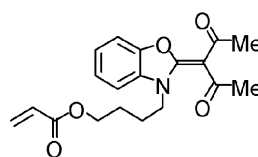
SM-41



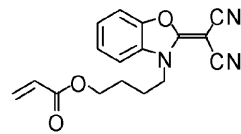
SM-42



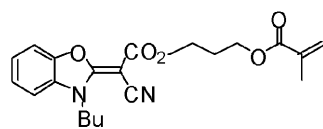
SM-43



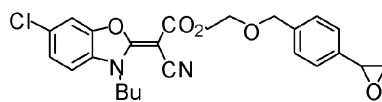
SM-44



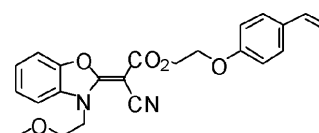
SM-45



SM-46



SM-47



SM-48

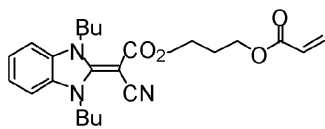
【 0 0 3 5 】

10

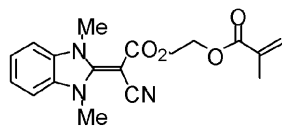
20

30

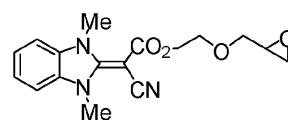
【化 1 1】



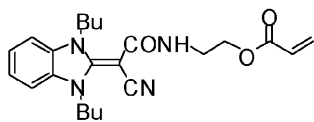
SM-49



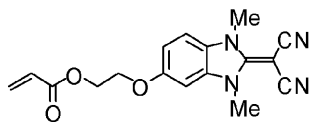
SM-50



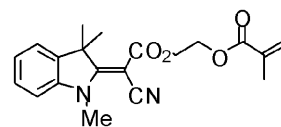
SM-51



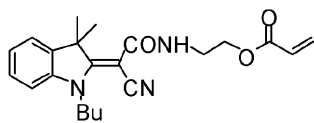
SM-52



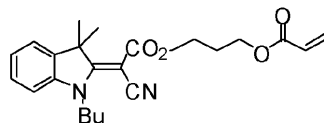
SM-53



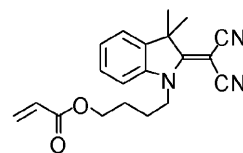
SM-54



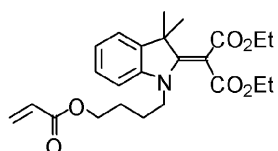
SM-55



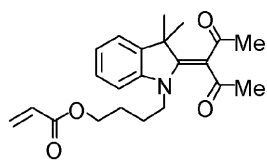
SM-56



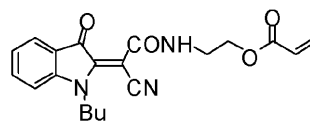
SM-57



SM-58



SM-59



SM-60

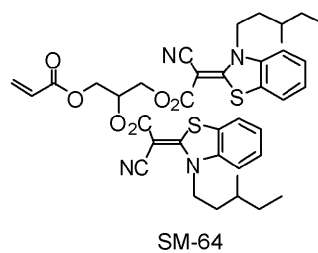
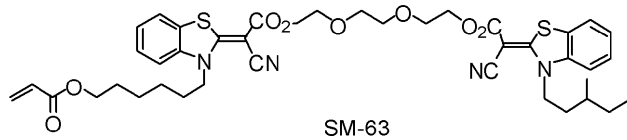
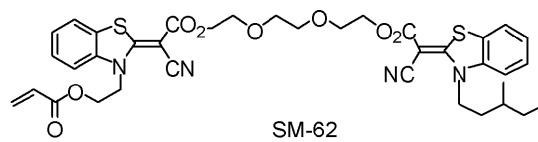
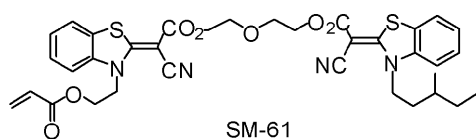
【 0 0 3 6 】

10

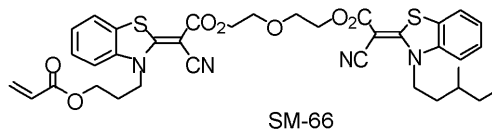
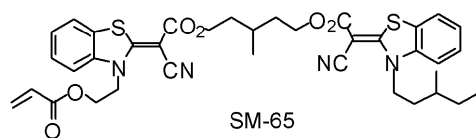
20

30

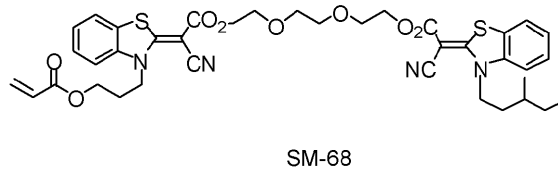
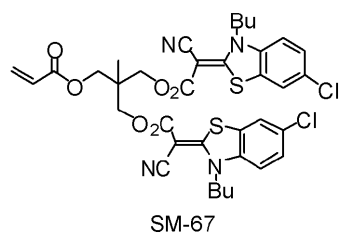
【化 1 2】



10



SM-66

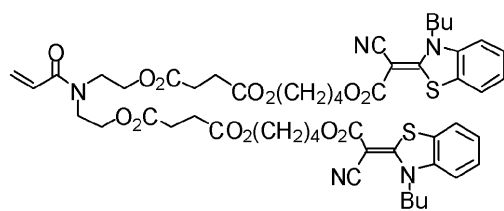


SM-68

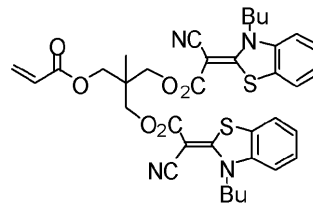
20

【 0 0 3 7 】

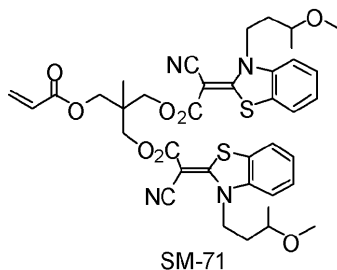
【化 1 3】



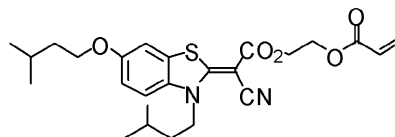
SM-69



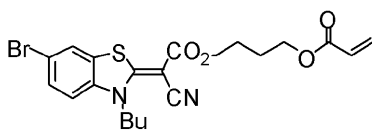
SM-70



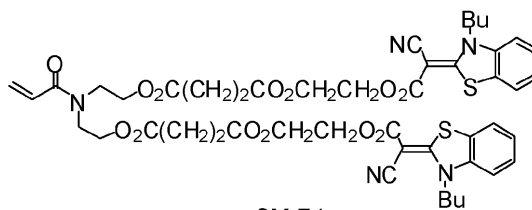
SM-71



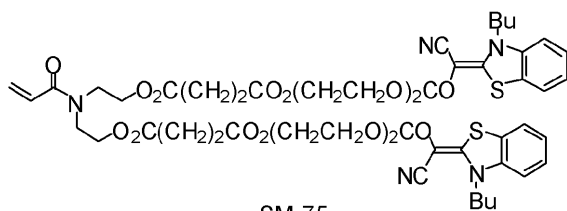
SM-72



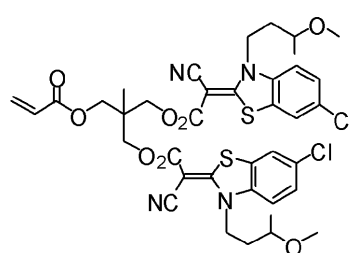
SM-73



SM-74



SM-75



SM-76

【 0 0 3 8】

一般式(1)で表される化合物は、公知の種々の方法の組み合わせにより合成することができ、個々の化合物によってその合成法は最適なものを選択することができる。合成方法の一例としては、下記スキーム 1 および 2 を挙げることができる。

【 0 0 3 9】

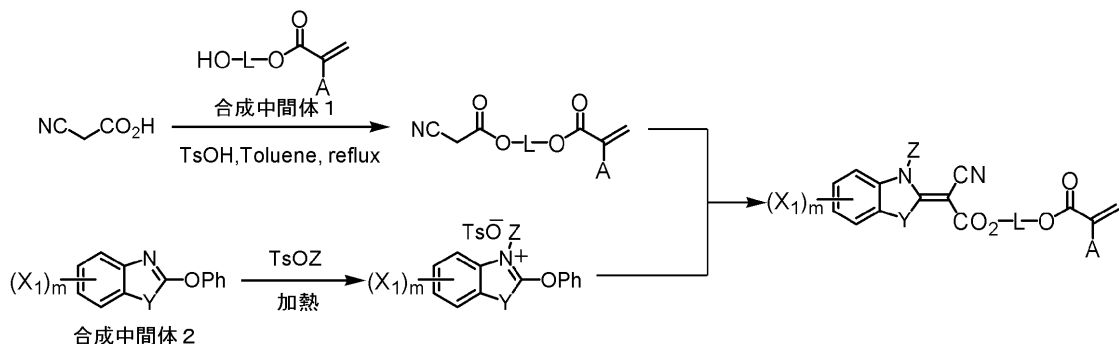
10

20

30

【化 1 4】

合成スキーム 1



10

【0040】

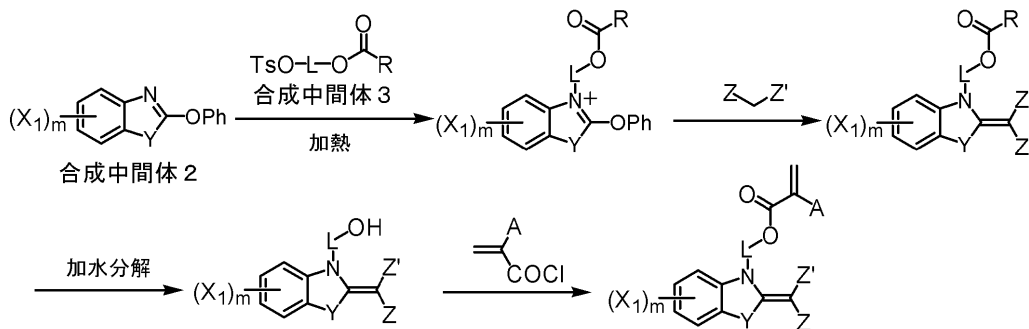
上記合成スキーム 1 において、L は 2 価の連結基（例えば、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-NH-$ （ここで $-NH-$ の水素原子はアルキル基などで置換されていてもよい）から選ばれる基の組み合わせからなる基）を表し、A は水素原子またはアルキル基を表し、 X_1 は置換基を表し、m は 0 ~ 4 の範囲の整数を表し、Y は硫黄原子、酸素原子、NQ 基、CQQ' 基、 $C=O$ 基を表す。Q および Q' は、各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。Z はアルキル基を表す。合成中間体 1 は Acta Chim. Hung. 1986 年、122 号、65 ページを参考に、適切な出発物質を選ぶことで合成できる。合成中間体 2 は J. Am. Chem. Soc. 1949 年、71 号、3340 ページや Synthesis 1994 年、1124 ページ、J. Heterocycl. Chem. 1987 年、24 号、275 ページなどを参考に、適切な出発物質を選ぶことで合成できる。

20

【0041】

【化 1 5】

合成スキーム 2



30

【0042】

上記合成スキーム 2 において、L は 2 価の連結基（例えば、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-NH-$ （ここで $-NH-$ の水素原子はアルキル基などで置換されていてもよい）から選ばれる基の組み合わせからなる基）を表し、A は水素原子またはアルキル基を表し、 X_1 は置換基を表し、m は 0 ~ 4 の範囲の整数を表し、Y は硫黄原子、酸素原子、NQ 基、CQQ' 基、 $C=O$ 基を表す。Q および Q' は、各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。Z および Z' は、各々独立に電子求引性基を表し、具体的にはシアノ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、アシル基などから選ぶことができる。合成中間体 3 は J. Am. Chem. Soc. 1968 年、90 号、3878 ページを参考に、適切な出発物質を選ぶことで合成できる。

40

【0043】

50

ホログラフィック記録媒体において記録用化合物として使用される化合物の吸収特性については、媒体の透過率を高め高感度化を達成するためには記録波長における吸収が小さいことが好ましい。前述の一般式(1)で表される化合物は、例えば波長405nmにおいて、 $200\text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下のモル吸光係数を示すことができるため、波長400nm前後での記録に好適である。更に、高記録容量化のためには記録波長より短波長側に大きな吸収を有することが好ましい。前述の一般式(1)で表される化合物は、405nm未満に吸収極大波長 λ_{max} を有し得るため波長400nm前後での記録に好適である。具体的には、一般式(1)で表される化合物の波長405nmでのモル吸光係数 $\epsilon_{405\text{nm}}$ は、 $200\text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $0 \sim 100\text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲であることが更に好ましい。更に、一般式(1)で表される化合物は、吸収極大波長 λ_{max} が405nm未満であることが好ましく、300～350nmの範囲にあることが更に好ましい。また、 λ_{max} におけるモル吸光係数は、 $10000\text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $30000\text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが更に好ましい。 λ_{max} におけるモル吸光係数の上限は特に限定されるものではないが、例えば200,000 $\text{mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度である。

上記吸収特性は、化合物を塩化メチレン等の適当な溶媒に溶解して得られた溶液について、紫外可視分光光度計を用いて測定される吸収スペクトルから求めることができる。

【0044】

[光記録用組成物]

本発明の光記録用組成物は、少なくとも一般式(1)で表される化合物を含有する。一般式(1)で表される化合物は、一種のみ用いてもよく、二種以上を併用することもできる。本発明の光記録用組成物における一般式(1)で表される化合物の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1～50質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、2～10質量%が更に好ましい。前記含有量が50質量%以下であれば、干渉像の安定性を容易に確保することができ、1質量%以上であれば、回折効率の点で望ましい性能を得ることができる。

【0045】

光重合開始剤

本発明の光記録用組成物は、ホログラフィック記録用組成物として好ましく用いられ、特にポリウムホログラフィック記録用組成物として好適である。本発明の光記録用組成物がホログラフィック記録用組成物として使用される場合、一般式(1)で表される化合物は、記録用モノマーとして機能し得る。本発明の光記録用組成物は、一般式(1)で表される化合物とともに、光重合開始剤を含むことができる。光重合開始剤としては、記録光に感度を有するものであればよく特に限定されるものではなく、光照射によりラジカル重合反応を引き起こす材料やカチオン開環重合反応を引き起こす材料などを用いることができる。重合反応の効率の点では光ラジカル重合開始剤が好ましい。

【0046】

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾール、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニルビニル)-1,3,5-トリアジン、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4,4'-ジ-t-ブチルジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-ジエチルアミノフェニルベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンゾイン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-2-オン、ベンゾフェノン、チオキサントン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルアシルホスフィンオキシド、トリフェニルブチルボレートテトラエチルアンモニウム、ジフェニル-4-フェニルチオフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ビス(2,4,

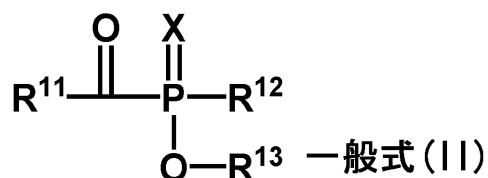
6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキシド、1, 2 - オクタジオン、1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム)]、ビス(5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル)ビス[2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル)フェニルチタニウム]などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、照射する光の波長に合わせて後述する増感色素を併用してもよい。

【0047】

中でも光ラジカル重合開始剤として好適なものは、下記一般式(II)で表される化合物である。

【0048】

【化16】



【0049】

一般式(II)中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Xは酸素原子または硫黄原子を表す。

以下に、一般式(II)で表される化合物の詳細を説明する。

【0050】

一般式(II)中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} で表されるアルキル基としては直鎖であっても分岐を有していてもよく、また、無置換であっても置換基を有していてもよい。その炭素数は1 ~ 30であることが好ましく、1 ~ 20であることがより好ましい。

【0051】

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ターシャリーオクチル基、2 - エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、2, 3 - ジブロモプロピル基、アダマンチル基、ベンジル基、4 - ブロモベンジル基などが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。これらの中でも、求核性の化合物、例えば水やアルコールなどに対する安定性の点から、ターシャリーブチル基が最も好ましい。

【0052】

一般式(II)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} で表されるアリール基としては、無置換であっても置換基を有していてもよい。その炭素数は6 ~ 30であることが好ましく、6 ~ 20であることが特に好ましい。アリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。中でも R^{11} が2位にアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはハロゲン基を有するアリール基であることが好ましく、更に、2位および6位にアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはハロゲン基を有するアリール基であることがより好ましい。例えば R^{11} は2 - メチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2, 6 - ジクロロフェニル基、2, 6 - ジメトキシフェニル基、2, 6 - トリフルオロメチルフェニル基であることが好ましく、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2, 6 - ジクロロフェニル基、2, 6 - ジメトキシフェニル基であることが特に好ましい。2位、または2位および6位に上記置換基を有することが好ましい理由としては、例えばJacobi, M.; Henne,

10

20

30

40

50

A. Polymers Paint Colour Journal 1985, 175, 636. に記載されているように求核性の化合物、例えば水やアルコールなどに対する安定性が向上することが挙げられる。上記置換基としてのアルキル基およびアリール基の好ましい例等の詳細は、先に R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} で表されるアルキル基について述べた通りである。

【0053】

一般式(II)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} で表されるヘテロ環基は、環員数 4 ~ 8 が好ましく、環員数 4 ~ 6 がより好ましく、環員数 5 または 6 が特に好ましい。具体例としては、ピリジン環、ピペラジン環、チオフェン環、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環が挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。前記ヘテロ環の中でもピリジン環が特に好ましい。

10

【0054】

一般式(II)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} で表される基が更に置換基を有する場合、置換基としてはハロゲン基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アシル基、アルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基、スルホンアミド基、シアノ基、カルボキシ基、水酸基、スルホン酸基などが挙げられる。これらの中でも、ハロゲン基、アルコキシ基、アルキルチオ基が特に好ましい。さらに前述のように R^{11} がアリール基である場合、該アリール基は 2 位または 2 位および 6 位に上記置換基を有することが好ましい。

20

【0055】

一般式(II)中、X は酸素原子または硫黄原子を表し、酸素原子であることが好ましい。

【0056】

一般式(II)で表される化合物の好ましい態様としては、 R^{11} が 2 位にアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはハロゲン基を有するアリール基であり、 R^{12} がアリール基であり、 R^{13} がアルキル基であり、X が酸素原子または硫黄原子である化合物を挙げることができる。より好ましい態様としては、 R^{11} が 2 位および 6 位にアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはハロゲン基を有するアリール基であり、 R^{12} がアリール基であり、 R^{13} がアルキル基であり、X が酸素原子である化合物を挙げることができる。更に好ましい態様としては、 R^{11} が 2, 6 - ジメトキシベンゾイル基または 2, 6 - ジクロロベンゾイル基であり、 R^{12} がフェニル基であり、 R^{13} がエチル基またはイソプロピル基であり、X が酸素原子である化合物を挙げることができる。

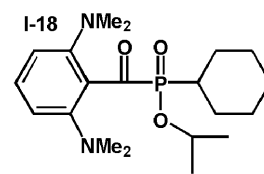
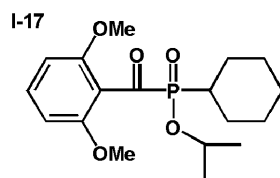
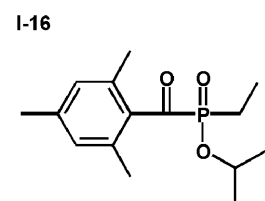
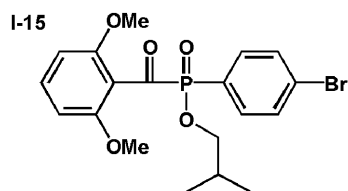
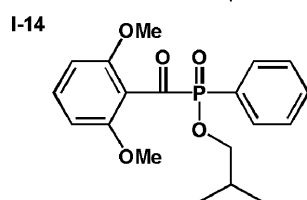
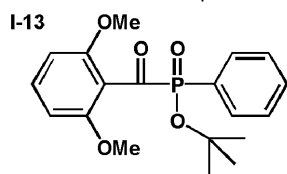
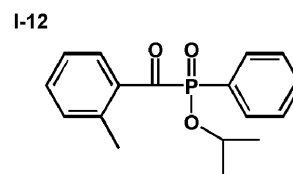
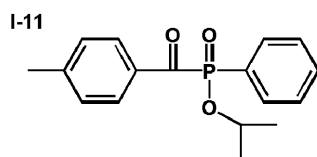
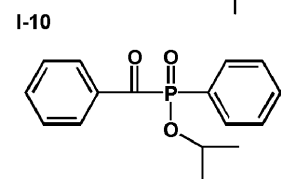
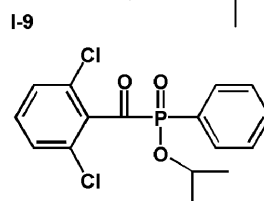
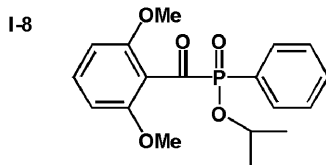
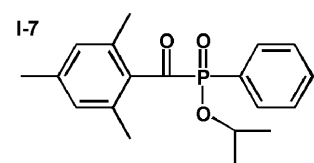
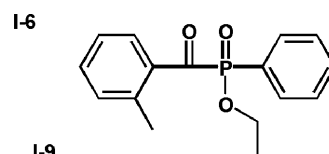
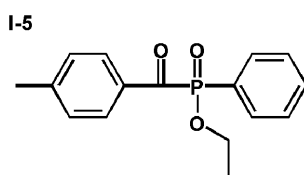
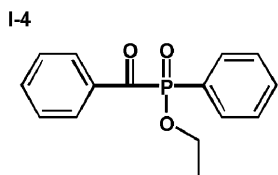
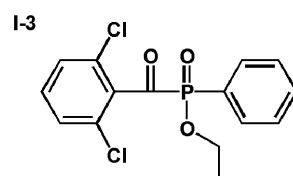
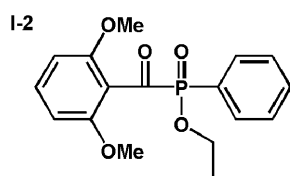
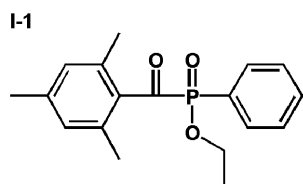
30

【0057】

以下に、一般式(II)で表されるリン化合物の具体例を示す。但し、本発明は下記具体例に限定されるものではない。

【0058】

【化 17】



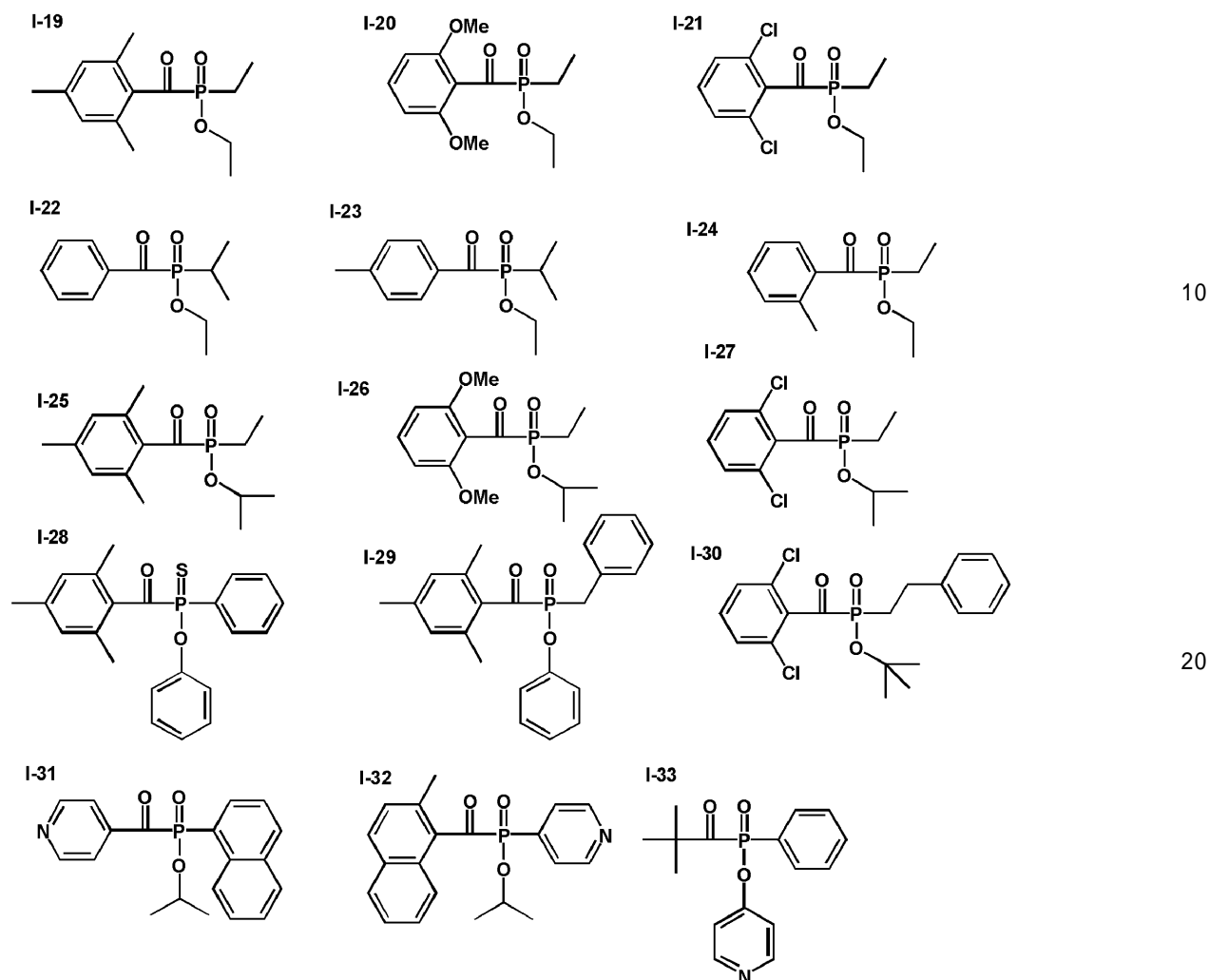
10

20

30

【 0 0 5 9 】

【化 18】



【0060】

以上説明した一般式(II)で表される化合物の合成方法は、例えば、DE 2 830 927 A 1等に詳細に記載されている。また合成方法については後述する実施例も参照できる。

【0061】

光カチオン開環重合開始剤としては、例えば、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニルビニル)-1,3,5-トリアジン、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4,4'-ジ-t-ブチルジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-ジエチルアミノフェニルベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-フェニルチオフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、照射する光の波長に合わせて後述する増感色素を併用してもよい。

【0062】

本発明の光記録用組成物における光重合開始剤の含有量は、0.01～5質量%であることが好ましく、1～3質量%であることがより好ましい。前記含有量が0.01質量%以上であれば、干渉像を感度良く確保することができる。5質量%以下であれば記録光に対して十分な透過率を有し良好な記録感度を示すことができる記録層を形成することができる。

【0063】

一般式(I)で表される化合物は、一分子中に重合性基を1つ有する単官能モノマーであってもよく、2つ以上有する多官能モノマーであってもよい。本発明の光記録用組成物は

、記録用化合物として、一般式(1)で表される化合物のみを含むこともでき、一般式(1)で表される化合物とともに他の重合性モノマーを含むこともできる。一般式(1)で表される化合物と他の重合性モノマーと併用する場合、全重合性モノマー中の併用する重合性モノマー量は50質量%以下であることが好ましい。

【0064】

併用する他のモノマーとしては、ラジカル重合型モノマーとしては、例えば、アクリロイルモルホリン、フェノキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、EO変性グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、2-ナフト-1-オキシエチルアクリレート、2-カルバゾイル-9-イルエチルアクリレート、(トリメチルシリルオキシ)ジメチルシリルプロピルアクリレート、ビニル-1-ナフトエート、2,4,6-トリプロムフェニルアクリレート、ペンタプロムアクリレート、フェニルチオエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、スチレン、p-クロロスチレン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロピドンなどが挙げられる。それらの中でもフェノキシエチルアクリレート、2,4,6-トリプロムフェニルアクリレート、ペンタプロムアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートが好ましく、2,4,6-トリプロムフェニルアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートがより好ましい。

【0065】

併用する他のモノマーとしては、カチオン重合型モノマーとしては、2,3-エポキシ-1-プロパン、3,4-エポキシ-1-ブタン、1,6-ヘキサジオールモノグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールプロポキシレートジグリシジルエーテル、グリセロールプロポキシレートジグリシジルエーテル、グリシジル4-ヒドロキシフェニルエーテル、グリシジルフェニルエーテル、1,2-エポキシエチルベンゼン、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラ(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、3-エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、-ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0066】

マトリックス

光記録媒体の記録層には、一般にマトリックスと呼ばれる記録や保存に関わるモノマーや光重合開始剤を保持するためのポリマーが含まれる。マトリックスは、塗膜性、膜強度、およびホログラム記録特性向上の効果を高める目的で使用されるものである。本発明の光記録用組成物は、マトリックスバインダーおよび/またはマトリックス形成成分(マトリックス前駆体)としての硬化性化合物を含むことができる。マトリックス前駆体を含む組成物を、例えば基板表面等に塗布した後に硬化処理を施すことによりマトリックスを形成する方法は、溶剤を使用せず、または少量の溶剤使用により、記録層を形成できるため好ましい。前記硬化性化合物としては、熱硬化性化合物、触媒などを使用して光照射により硬化する光硬化性化合物を用いることができ、記録特性の点では熱硬化性化合物が好ましい。

【0067】

本発明の光記録用組成物に含まれる熱硬化性化合物としては、特に制限はない。記録層に含まれる熱硬化性マトリックスは、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソシアネート化合物とアルコール化合物から形成されるウレタン樹脂やオキシラン化合物から形成されるエポキシ化合物、メラミン化合物、ホルマリン化合物、(メタ)アクリ

ル酸やイタコン酸等の不飽和酸のエステル化合物やアミド化合物を重合して得られる重合体などが挙げられる。

中でもイソシアネート化合物とアルコール化合物から形成されるポリウレタンマトリックスが好ましく、記録の保持性の点から、多官能イソシアネートと多官能アルコールから形成される3次元ポリウレタンマトリックスが最も好ましい。

以下に、ポリウレタンマトリックスを形成することができる、多官能イソシアネートおよび多官能アルコールについて更に詳細に説明する。

【0068】

多官能イソシアネートとしては、具体的には、ビスシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレン-1,3-ジイソシアネート、フェニレン-1,4-ジイソシアネート、1-メトキシフェニレン-2,4-ジイソシアネート、1-メチルフェニレン-2,4-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、ピフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、シクロブチレン-1,3-ジイソシアネート、シクロペンチレン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキシレン-2,4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキシレン-2,6-ジイソシアネート、1-イソシアネート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアネートメチルシクロヘキサン、シクロヘキサン-1,3-ビス(メチルイソシアネート)、シクロヘキサン-1,4-ビス(メチルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、ドデカメチレン-1,12-ジイソシアネート、フェニル-1,3,5-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4,4'-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2,5,4'-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-2,4',4"-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4,2',4'-テトライソシアネート、ジフェニルメタン-2,5,2',5'-テトライソシアネート、シクロヘキサン-1,3,5-トリイソシアネート、シクロヘキサン-1,3,5-トリス(メチルイソシアネート)、3,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3,5-トリス(メチルイソシアネート)、1,3,5-トリメチルシクロヘキサン-1,3,5-トリス(メチルイソシアネート)、ジシクロヘキシルメタン-2,4,2'-トリイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2,4,4'-トリイソシアネートトリジンジイソシアネートメチルエステル、またはこれらの有機イソシアネート化合物の化学量論的過剰量と多官能性活性水素含有化合物との反応により得られる両末端イソシアネートプレポリマー、などが挙げられる。これらの中でも、ビスシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートが特に好ましい。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0069】

多官能アルコールは、多官能アルコール単独であってもよく、他の多官能アルコールと混合状態であってもよい。多官能アルコールとしては、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

10

20

30

40

50

パン、ブタントリオール、ペントントリオール、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、などが挙げられる。

【0070】

本発明の光記録用組成物における前記マトリックス形成成分（またはマトリックス）の含有量は、10～95質量％が好ましく、35～90質量％がより好ましい。前記含有量が10質量％以上であれば、安定な干渉像を容易に得ることができ、95質量％以下であれば、回折効率の点で望ましい性能を得ることができる。

【0071】

その他の成分

本発明の光記録用組成物には、必要に応じて、光記録用組成物の貯蔵安定性を改良する目的で重合禁止剤や酸化防止剤を加えてもよい。

前記重合禁止剤または酸化防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-ベンゾキン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリ-ブチルフェノール)、トリフェルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、フェノチアジン、N-イソプロピル-N-フェニル-p-フェニレンジアミンなどが挙げられる。

前記重合禁止剤または酸化防止剤の添加量は、記録用モノマーの全量に対して3質量％以下が好ましい。前記添加量が3質量％を超えると、重合が遅くなるか、著しい場合は重合しなくなることがある。

【0072】

本発明の光記録用組成物には、必要に応じて増感色素を添加することもできる。該増感色素としては、「Research Disclosure, Vol. 200, 1980年12月, Item 20036」や「増感剤」(p.160~p.163、講談社；徳丸克己・大河原信ノ編、1987年)等に記載された公知の化合物を使用することができる。

前記増感色素としては、具体的には、特開昭58-15603号公報に記載の3-ケトクマリン化合物、特開昭58-40302号公報に記載のチオピリリウム塩、特公昭59-28328号公報、同60-53300号公報に記載のナフトチアゾールメロシアニン化合物、特公昭61-9621号公報、同62-3842号公報、特開昭59-89303号公報、同60-60104号公報に記載のメロシアニン化合物が挙げられる。

また、「機能性色素の化学」(1981年、CMC出版社、p.393~p.416)や「色材」(60(4)212-224(1987))等に記載された色素も挙げることができる。具体的には、カチオン性メチン色素、カチオン性カルボニウム色素、カチオン性キノイミン色素、カチオン性インドリン色素、カチオン性スチリル色素が挙げられる。

更に、クマリン(ケトクマリンまたはスルホクマリンも含まれる)色素、メロスチリル色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等のケト色素；非ケトポリメチン色素、トリアリールメタン色素、キサントゲン色素、アントラセン色素、ローダミン色素、アクリジン色素、アニリン色素、アゾ色素等の非ケト色素；アゾメチン色素、シアニン色素、カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素、トリカルボシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素等の非ケトポリメチン色素；アジン色素、オキサジン色素、チアジン色素、キノリン色素、チアゾール色素等のキノイミン色素等も分光増感色素に含まれる。

前記増感色素は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0073】

本発明の光記録用組成物には、該光記録用組成物から形成される記録層の感度を向上させる目的で光熱変換材料を含有させることもできる。

前記光熱変換材料としては、特に制限はなく、目的とする機能や性能に応じて適宜選択することができ、例えば、フォトポリマーとともに記録層へ添加する際の簡便さや、入射光の散乱などを引き起こさないといった特性から、有機染料色素が好ましく、また、記録に用いる光源の光を吸収、散乱しないといった点において、赤外線吸収色素が好ましい。

前記赤外線吸収色素は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、

10

20

30

40

50

カチオン性色素、錯塩形成色素、キノン系中性色素などが好適である。また、前記赤外線吸収色素の極大吸収波長としては、 $600 \sim 1,000 \text{ nm}$ の範囲が好ましく、特に $700 \sim 900 \text{ nm}$ の範囲がより好ましい。

前記赤外線吸収色素の含有量は、本発明の光記録用組成物から形成された記録層において、赤外領域で最も吸光度が高い波長の吸光度で決定することができる。該吸光度としては、 $0.1 \sim 2.5$ の範囲が好ましく、 $0.2 \sim 2.0$ の範囲がより好ましい。

【0074】

本発明の光記録用組成物は、情報を含んだ光の照射によって該情報の記録を行える各種のホログラフィック記録用組成物に利用可能であって、特に、ポリウムホログラフィック記録用組成物として好適である。本発明の光記録用組成物を、例えば基板上に塗布することにより記録層を形成することができる。本発明の光記録用組成物が前述のように熱硬化性化合物を含む場合、塗布後に加熱下に置くことにより硬化反応を進行させマトリックスを形成することができる。加熱条件は、使用する熱硬化性化合物に応じて決定すればよい。なお、ホログラフィック記録用組成物が十分低い粘度ならばキャストिंगすることによって記録層を形成することができる。一方、キャストिंगできない高粘度である場合には、ディスペンサーを用いて下側基板に記録層を盛りつけ、この記録層上に上側基板で蓋をするように押し付けて、全面に広げて記録媒体を形成することができる。

【0075】

[ホログラフィック記録媒体]

本発明のホログラフィック記録媒体は、一般式(1)で表される化合物を含む記録層を有する。前記記録層は、本発明の光記録用組成物から形成することができる。例えば、前述の方法により本発明の光記録用組成物からなる記録層を形成することができる。

【0076】

本発明のホログラフィック記録媒体は、記録層中に一般式(1)で表される化合物を含有する。一般式(1)で表される化合物は短波長光照射による記録に適した吸収特性を有し得るため、短波長記録領域において高感度かつ高密度記録が可能なホログラフィック記録媒体を形成することができる。記録層中の一般式(1)で表される化合物の含有量は、前述の本発明の光記録用組成物中の含有量と同様、 $1 \sim 50$ 質量%が好ましく、 $1 \sim 30$ 質量%がより好ましく、 $2 \sim 10$ 質量%が更に好ましい。前記含有量が 50 質量%以下であれば、干渉像の安定性を容易に確保することができ、 1 質量%以上であれば、回折効率の点で望ましい性能を得ることができる。本発明のホログラフィック記録媒体の記録層中の各成分の詳細も、先に本発明のホログラフィック記録用組成物について述べた通りである。

【0077】

本発明のホログラフィック記録媒体は、特に 400 nm 前後の波長の光源を用いるホログラフィック記録媒体として好適である。ホログラフィック記録媒体は、入射した光の回折光を信号光として利用するため、その記録再生光の透過率が大きいことが望ましい。例えば記録波長を 405 nm とし、記録層を 500 ミクロン とし、分子量 400 である重合性化合物をマトリックスに対して 10 質量%添加する場合、その濃度は約 0.018 mol/L になる。その重合性化合物量に対して 405 nm のモル吸光係数が約 $80 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ である開始剤を $15 \text{ mol}\%$ 添加した場合を考えると、その記録層の透過率は、重合性化合物のモル吸光係数が $200 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の場合は 60% 未満となる。少なくとも記録媒体の透過率は 60% 以上が望ましいため、重合性化合物のモル吸光係数は $200 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であることが好ましい。先に説明したように、一般式(1)で表される化合物は上記好ましい吸収特性を有し得るため、 400 nm 前後の波長の光源を用いるホログラフィック記録媒体に使用する記録用モノマーとして好適である。

【0078】

本発明のホログラフィック記録媒体は、前記記録層(ホログラフィック記録層)を有し、好ましくは、下側基板と、フィルタ層と、ホログラフィック記録層と、上側基板とを有し、必要に応じて、反射膜、フィルタ層、第1ギャップ層、第2ギャップ層等のその他の

層を有することができる。

【0079】

本発明のホログラフィック記録媒体は、ホログラムの原理を利用して情報の記録再生が可能であり、二次元などの情報を記録する比較的薄型の平面ホログラムや立体像など多量の情報を記録する体積ホログラムであってもよく、透過型および反射型のいずれであってもよい。本発明のホログラフィック記録媒体は、高容量の情報記録が可能であるため、高記録密度が求められるボリューム（体積）ホログラフィック記録媒体として好適である。

【0080】

また、本発明のホログラフィック記録媒体へのホログラムの記録方式は特に限定されず、例えば、振幅ホログラム、位相ホログラム、ブレードホログラム、複素振幅ホログラムなどでもよい。これらの中でも、体積ホログラフィック記録領域における情報の記録が、情報光および参照光を同軸光束として体積ホログラフィック記録領域に照射し、前記情報光と前記参照光との干渉による干渉パターンによって情報を記録する、いわゆるコリニア方式が特に好ましい。

【0081】

以下に、本発明のホログラフィック記録媒体に含まれ得る基板および各層の詳細を順次説明する。

【0082】

- 基板 -

基板は、その形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その形状としては、例えば、ディスク形状、カード形状などが挙げられ、ホログラフィック記録媒体の機械的強度を確保できる材料のものを選定すべきである。また、記録および再生に用いる光が基板を通して入射する場合は、用いる光の波長領域で十分に透明であることが好ましい。

【0083】

基板材料としては、通常、ガラス、セラミックス、樹脂、などが用いられるが、成形性、コストの点から、樹脂が特に好適である。前記樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂、などが挙げられる。これらの中でも、成形性、光学特性、コストの点から、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂が特に好ましい。基板としては、適宜合成したものであってもよいし、市販品を使用してもよい。

【0084】

基板には、通常、半径方向に線状に延びる複数の位置決め領域としてのアドレス - サーボエリアが所定の角度間隔で設けられ、隣り合うアドレス - サーボエリア間の扇形の区間がデータエリアになっている。アドレス - サーボエリアには、サンブルドサーボ方式によってフォーカスサーボおよびトラッキングサーボを行うための情報とアドレス情報とが、予めエンボスピット（サーボピット）等によって記録されている（プリフォーマット）。なお、フォーカスサーボは、反射膜の反射面を用いて行うことができる。トラッキングサーボを行うための情報としては、例えば、ウォブルピットを用いることができる。なお、ホログラフィック記録媒体がカード形状の場合には、サーボピットパターンは無くても構わない。

【0085】

基板の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、0.1 ~ 5 mmが好ましく、0.3 ~ 2 mmがより好ましい。基板の厚みが、0.1 mm以上であれば、ディスク保存時の形状の歪みを抑えることができ、5 mm以下であれば、ディスク全体の質量が大きくなってドライブモーターに過剰な負荷がかかることを回避することができる。

【0086】

- 記録層 -

記録層は、本発明のホログラフィック記録用組成物から形成することができ、ホログラフィを利用して情報が記録され得るものである。記録層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。記録層の厚みが $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ の範囲であれば、 $10 \sim 300$ 多重のシフト多重を行っても十分なS/N比を得ることができ、 $100 \sim 700 \mu\text{m}$ の範囲であればそれが顕著である点で有利である。

【0087】

- 反射膜 -

反射膜は、基板のサーボピットパターン表面に形成することができる。

反射膜の材料としては、情報光や参照光に対して高い反射率を有する材料を用いることが好ましい。情報光および参照光として使用する光の波長が $400 \sim 780 \text{nm}$ である場合には、例えば、Al、Al合金、Ag、Ag合金、などを使用することが好ましい。情報光および参照光として使用する光の波長が 650nm 以上である場合には、Al、Al合金、Ag、Ag合金、Au、Cu合金、TiN、などを使用することが好ましい。

なお、反射膜として、光を反射すると共に、追記および消去のいずれかが可能な光記録媒体、例えば、DVD（デジタルビデオディスク）などを用いることにより、ホログラムをどのエリアまで記録したか、いつ書き換えたか、どの部分にエラーが存在し交替処理をどのように行ったか、などのディレクトリ情報などをホログラムに影響を与えずに追記および書き換えすることも可能となる。

【0088】

反射膜の形成方法は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、各種気相成長法、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などが用いられる。これらの中でも、スパッタリング法が、量産性、膜質等の点で優れている。

反射膜の厚みは、十分な反射率を実現し得るように、 50nm 以上が好ましく、 100nm 以上がより好ましい。

【0089】

- フィルタ層 -

フィルタ層は、基板のサーボピット上、反射層上または後述する第一ギャップ層上に設けることができる。

フィルタ層は、複数種の光線の中から特定の波長の光のみを反射する、波長選択反射機能を有し、第一の光を透過し、第二の光を反射する。特に、入射角が変化しても選択反射波長にずれが生じることなく、情報光および参照光による記録媒体の反射膜からの乱反射を防止し、ノイズの発生を防止する機能もあり、記録媒体にフィルタ層を積層することにより、高解像度、回折効率の優れた光記録を行うことができる。

フィルタ層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ダイクロイックミラー層、色材含有層、誘電体蒸着層、単層または2層以上のコレステリック層および必要に応じて適宜選択したその他の層の少なくともいずれかを積層した積層体により形成することができる。その厚さは、特に限定されないが、例えば $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。

フィルタ層は、記録層などと共に、直接基板上に塗布などにより積層してもよく、フィルム等の基材上に積層してフィルタ層を作製し、これを基板上に積層してもよい。

【0090】

- 第1ギャップ層 -

第1ギャップ層は、必要に応じてフィルタ層と反射膜との間に設けられ、下側基板表面を平滑化する目的で形成される。また、記録層内に生成されるホログラムの大きさを調整するためにも有効である。即ち、記録層は、記録用参照光および情報光の干渉領域をある程度の大きさに形成する必要があるため、記録層とサーボピットパターンとの間にギャップを設けることが有効となる。

【0091】

第1ギャップ層は、例えば、サーボピットパターンの上から紫外線硬化樹脂等の材料を

スピンコート等で塗布し、硬化させることにより形成することができる。また、フィルタ層として透明基材の上に塗布形成したものを使用する場合には、該透明基材が第1ギャップ層としても働くことになる。

第1ギャップ層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、1~200 μm が好ましい。

【0092】

- 第2ギャップ層 -

第2ギャップ層は、必要に応じて記録層とフィルタ層との間に設けられる。

第2ギャップ層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリスチレン(PS)、ポリスルホン(PSF)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリメタクリル酸メチル=ポリメチルメタクリレート(PMMA)等のような透明樹脂フィルム、または、JSR社製商品名ARTONフィルムや日本ゼオン社製商品名ゼオノアのような、ノルボルネン系樹脂フィルム、などが挙げられる。これらの中でも、等方性の高いものが好ましく、TAC、PC、商品名ARTON、および商品名ゼオノアが特に好ましい。

第2ギャップ層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、1~200 μm が好ましい。

以下に、本発明のホログラフィック記録媒体について、具体的態様に基づき更に詳しく説明する。ただし、本発明は下記具体的態様に限定されるものではない。

【0093】

< 第一の実施形態 >

図1は、第一の実施形態にかかるホログラフィック記録媒体の構成を示す概略断面図である。第一の実施形態にかかるホログラフィック記録媒体21では、ポリカーボネート樹脂製基板またはガラス基板1にサーボピットパターン3が形成され、該サーボピットパターン3上にアルミニウム、金、白金等でコーティングして反射膜2が設けられている。なお、図1では下側基板1全面にサーボピットパターン3が形成されているが、サーボピットパターンは周期的に形成されていてもよい。また、このサーボピットパターン3の高さは、通常1750 (175 nm)であり、基板を始め他の層の厚みに比べて十分に小さいものである。

【0094】

第1ギャップ層8は、紫外線硬化樹脂等の材料を下側基板1の反射膜2上にスピンコート等により塗布して形成される。第1ギャップ層8は、反射膜2を保護すると共に、記録層4内に生成されるホログラムの大きさを調整するためにも有効である。つまり、記録層4とサーボピットパターン3との間にギャップを設けることは、記録層4において記録用参照光と情報光の干渉領域をある程度の大きさに形成するために有効である。

【0095】

第1ギャップ層8上にはフィルタ層6が設けられ、該フィルタ層6と上側基板5(ポリカーボネート樹脂基板やガラス基板)によって記録層4を挟むことによってホログラフィック記録媒体21が構成される。

【0096】

図1において、フィルタ層6は、赤色光のみを透過し、それ以外の色の光を通さないものである。従って、情報光、記録および再生用参照光は緑色または青色の光であるので、フィルタ層6を透過せず、反射膜2まで達することなく、戻り光となり、入出射面Aから出射することになる。

このフィルタ層6は、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層した多層蒸着膜である。

この多層蒸着膜からなるフィルタ層6は、第1ギャップ層8上に真空蒸着により直接形成してもよいし、基材上に多層蒸着膜を形成したフィルムをホログラフィック記録媒体形状に打ち抜いて配置してもよい。

【0097】

本実施形態におけるホログラフィック記録媒体 21 は、ディスク形状でもいいし、カード形状であってもよい。カード形状の場合にはサーボピットパターンは無くてもよい。また、このホログラフィック記録媒体 21 では、下側基板 1 は 0.6 mm、第 1 ギャップ層 8 は 100 μ m、フィルタ層 6 は 2 ~ 3 μ m、記録層 4 は 0.6 mm、上側基板 5 は 0.6 mm の厚みであって、合計厚みは約 1.9 mm となっている。

【0098】

次に、図 3 を参照して、ホログラフィック記録媒体 21 への情報の記録および再生に使用可能な光学系について説明する。

まず、サーボ用レーザーから出射した光（赤色光）は、ダイクロイックミラー 13 でほぼ 100% 反射して、対物レンズ 12 を通過する。対物レンズ 12 によってサーボ用光は反射膜 2 上で焦点を結ぶようにホログラフィック記録媒体 21 に対して照射される。つまり、ダイクロイックミラー 13 は緑色や青色の波長の光を透過し、赤色の波長の光をほぼ 100% 反射させるようになっている。ホログラフィック記録媒体 21 の光の入出射面 A から入射したサーボ用光は、上側基板 5、記録層 4、フィルタ層 6、および第 1 ギャップ層 8 を通過し、反射膜 2 で反射され、再度、第 1 ギャップ層 8、フィルタ層 6、記録層 4、および上側基板 5 を透過して入出射面 A から出射する。出射した戻り光は、対物レンズ 12 を通過し、ダイクロイックミラー 13 でほぼ 100% 反射して、サーボ情報検出器（不図示）でサーボ情報が検出される。検出されたサーボ情報は、フォーカスサーボ、トラッキングサーボ、スライドサーボ等に用いられる。記録層 4 を構成するホログラム材料が、赤色の光では感光しないものであれば、サーボ用光が記録層 4 を通過したり、サーボ用光が反射膜 2 で乱反射したとしても、記録層 4 には影響を与えない。また、サーボ用光の反射膜 2 による戻り光は、ダイクロイックミラー 13 によってほぼ 100% 反射するようになっているので、サーボ用光が再生像検出のための CMOS センサまたは CCD 14 で検出されることはなく、再生光に対してノイズとなることもない。

【0099】

また、記録用 / 再生用レーザーから生成された情報光および記録用参照光は、偏光板 16 を通過して線偏光となり、ハーフミラー 17 を通過して 1/4 波長板 15 を通った時点で円偏光になる。ダイクロイックミラー 13 を透過し、対物レンズ 12 によって情報光と記録用参照光が記録層 4 内で干渉パターンを生成するようにホログラフィック記録媒体 21 に照射される。情報光および記録用参照光は入出射面 A から入射し、記録層 4 で干渉し合って干渉パターンをそこに生成する。その後、情報光および記録用参照光は、記録層 4 を通過し、フィルタ層 6 に入射するが、該フィルタ層 6 の底面までの間に反射されて戻り光となる。つまり、情報光と記録用参照光は反射膜 2 までには到達しない。フィルタ層 6 は高屈折率層と低屈折率層とを交互に複数積層した多層蒸着層であり、赤色光のみを透過する性質を有するからである。

【0100】

< 第二の実施形態 >

図 2 は、第二の実施形態にかかるホログラフィック記録媒体の構成を示す概略断面図である。この第二の実施形態に係るホログラフィック記録媒体 22 では、ポリカーボネート樹脂またはガラス基板 1 にサーボピットパターン 3 が形成され、該サーボピットパターン 3 表面にアルミニウム、金、白金等でコーティングして反射膜 2 が設けられている。また、このサーボピットパターン 3 の高さは、通常 1750 (175 nm) である点については、第一の実施形態と同様である。

【0101】

第二の実施形態と第一の実施形態の構造の差異は、第二の実施形態にかかるホログラフィック記録媒体 22 では、フィルタ層 6 と記録層 4 との間に第 2 ギャップ層 7 が設けられていることである。この第 2 ギャップ層 7 には、情報光および再生光がフォーカシングするポイントが存在する。このエリアをフォトリソで埋めると過剰露光によるモノマーの過剰消費が起り多重記録能が下がってしまう。そこで、無反応で透明な第 2 ギャップ層を設けることが有効となる。

【0102】

高屈折率層と低屈折率層とを交互に複数積層した多層蒸着膜であるフィルタ層6は、第1ギャップ層8を形成した後、該第1ギャップ層8上に形成され、前記第一実施形態と同様のものを用いることができる。

【0103】

また、第二実施形態のホログラフィック記録媒体22では、下側基板1は1.0mm、第1ギャップ層8は100 μ m、フィルタ層6は3~5 μ m、第2ギャップ層7は70 μ m、記録層4は0.6mm、上側基板5は0.4mmの厚みであって、合計厚みは約2.2mmとなっている。

【0104】

次に、情報の記録または再生を行う場合、上記のような構造を有する第二実施形態のホログラフィック記録媒体22に対して、赤色のサーボ用光および緑色の情報光並びに記録および再生用参照光が照射される。サーボ用光は、入出射面Aから入射し、記録層4、第2ギャップ層7、フィルタ層6、および第1ギャップ層8を通過して反射膜2で反射して戻り光となる。この戻り光は、再度、第1ギャップ層8、フィルタ層6、第2ギャップ層7、記録層4および上側基板5をこの順序で通過して、入出射面Aより出射する。出射した戻り光は、フォーカスサーボやトラッキングサーボ等に用いられる。記録層4を構成するホログラム材料が、赤色の光では感光しないものであれば、サーボ用光が記録層4を通過したり、サーボ用光が反射膜2で乱反射したとしても、記録層4には影響を与えない。緑色の情報光等は、入出射面Aから入射し、記録層4、第2ギャップ層7を通過して、フ

10

20

【0105】

次に、本発明のホログラフィック記録媒体へ情報を記録する方法について説明する。本発明の光記録用組成物から形成された記録層に対して情報光および参照光を照射することにより該記録層に干渉像を形成し、次いで、干渉像が形成された記録層に対して定着光を照射することにより干渉像を定着させることができる。

30

【0106】

情報光としては、可干渉性を有する光を使用することができる。情報光の光軸と参照光の光軸とが同軸となるように、記録媒体に情報光および前記参照光を照射することにより、該情報光と該参照光との干渉により生成される干渉像を記録層に記録することができる。具体的には、二次元的な強度分布が与えられた情報光と、該情報光と強度がほぼ一定な参照光とを記録層内部で重ね合わせ、それらが形成する干渉パターンを利用して記録層内部に光学特性の分布を生じさせることにより、情報を記録することができる。情報光および参照光の波長は、400nm以上であることが好ましく、400~2000nmであることが更に好ましく、400~700nmであることが特に好ましく、405nmであることが最も好ましい。

40

【0107】

情報光および参照光照射により情報記録(干渉像形成)を行った後、定着光を照射することにより、干渉像を定着させることができる。定着光の波長は400nm未満であることが好ましく、100nm以上400nm未満であることが更に好ましく、200nm以上400nm未満であることが特に好ましい。

【0108】

上記方法により形成された干渉像に参照光を照射することにより、情報を再生することができる。書き込んだ情報を読み出す(再生する)際には、記録時と同様の配置で参照光のみを記録層に照射し、記録層内部に形成された光学特性分布に対応した強度分布を有す

50

る再生光が記録層から出射される。

【 0 1 0 9 】

次に、本発明のホログラフィック記録媒体への情報の記録および再生に好適に使用される光記録再生装置について、図 4 を参照して説明する。

図 4 に示す光記録再生装置 1 0 0 は、ホログラフィック記録媒体 2 0 が取り付けられるスピンドル 8 1 と、このスピンドル 8 1 を回転させるスピンドルモータ 8 2 と、ホログラフィック記録媒体 2 0 の回転数を所定の値に保つようにスピンドルモータ 8 2 を制御するスピンドルサーボ回路 8 3 とを備えている。

【 0 1 1 0 】

また、光記録再生装置 1 0 0 は、ホログラフィック記録媒体 2 0 に対して情報光と記録用参照光とを照射して情報を記録すると共に、ホログラフィック記録媒体 2 0 に対して再生用参照光を照射し、再生光を検出して、ホログラフィック記録媒体 2 0 に記録されている情報を再生するためのピックアップ 3 1 と、このピックアップ 3 1 をホログラフィック記録媒体 2 0 の半径方向に移動可能とする駆動装置 8 4 とを備えている。

【 0 1 1 1 】

光記録再生装置 1 0 0 は、ピックアップ 3 1 の出力信号よりフォーカスエラー信号 F E、トラッキングエラー信号 T E、および再生信号 R Fを検出するための検出回路 8 5 と、この検出回路 8 5 によって検出されるフォーカスエラー信号 F Eに基づいて、ピックアップ 3 1 内のアクチュエータを駆動して対物レンズ（不図示）をホログラフィック記録媒体 2 0 の厚み方向に移動させてフォーカスサーボを行うフォーカスサーボ回路 8 6 と、検出回路 8 5 によって検出されるトラッキングエラー信号 T Eに基づいてピックアップ 3 1 内のアクチュエータを駆動して対物レンズをホログラフィック記録媒体 2 0 の半径方向に移動させてトラッキングサーボを行うトラッキングサーボ回路 8 7 と、トラッキングエラー信号 T Eおよび後述するコントローラからの指令に基づいて駆動装置 8 4 を制御してピックアップ 3 1 をホログラフィック記録媒体 2 0 の半径方向に移動させるスライドサーボを行うスライドサーボ回路 8 8 とを備えている。

【 0 1 1 2 】

光記録再生装置 1 0 0 は、更に、ピックアップ 3 1 内の C M O S または C C D アレイの出力データをデコードして、ホログラフィック記録媒体 2 0 のデータエリアに記録されたデータを再生したり、検出回路 8 5 からの再生信号 R F より基本クロックを再生したりアドレスを判別したりする信号処理回路 8 9 と、光記録再生装置 1 0 0 の全体を制御するコントローラ 9 0 と、このコントローラ 9 0 に対して種々の指示を与える操作部 9 1 とを備えている。コントローラ 9 0 は、信号処理回路 8 9 より出力される基本クロックやアドレス情報を入力すると共に、ピックアップ 3 1、スピンドルサーボ回路 8 3、およびスライドサーボ回路 8 8 等を制御するようになっている。スピンドルサーボ回路 8 3 は、信号処理回路 8 9 より出力される基本クロックを入力するようになっている。コントローラ 9 0 は、C P U（中央処理装置）、R O M（リード オンリ メモリ）、および R A M（ランダム アクセス メモリ）を有し、C P U が、R A M を作業領域として、R O M に格納されたプログラムを実行することによって、コントローラ 9 0 の機能を実現することができる。

【実施例】

【 0 1 1 3 】

以下、本発明を実施例に基づき更に説明する。但し、本発明は実施例に示す態様に限定されるものではない。

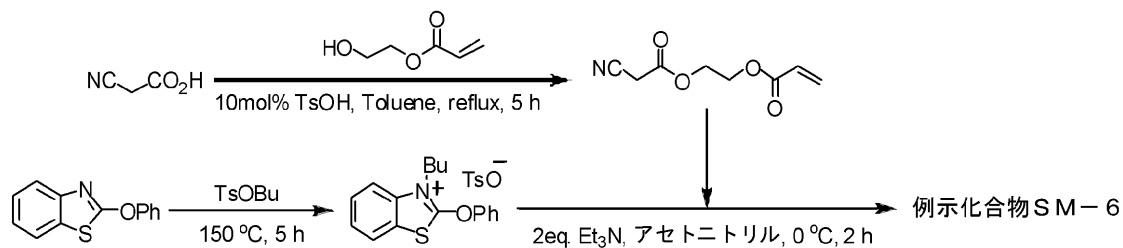
【 0 1 1 4 】

[合成例 1]

前述の合成スキーム 1 に従い、下記スキームにより例示化合物 S M - 6 を合成した。

【 0 1 1 5 】

【化 1 9】



【 0 1 1 6】

同定結果を以下に示す。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.09 (t, 3H), 1.52 (q, 2H), 1.89-2.00 (m, 2H), 4.43-4.53 (m, 4H), 4.62 (t, 2H), 5.84 (d, 1H), 6.18 (dd, 2H), 6.43 (d, 1H), 7.28-7.35 (m, 2H), 7.46 (t, 1H), 7.65 (d, 1H)

【 0 1 1 7】

[合成例 2]

実施例 1 と同様、合成スキーム 1 に従い例示化合物 SM - 3 7 を合成した。同定結果を以下に示す。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 0.99 (t, 3H), 1.48 (m, 2H), 1.78-1.99 (m, 6H), 4.23 (m, 4H), 4.40 (t, 2H), 5.81 (d, 1H), 6.13 (dd, 2H), 6.40 (d, 1H), 7.18-7.40 (m, 3H), 7.49 (d, 1H)

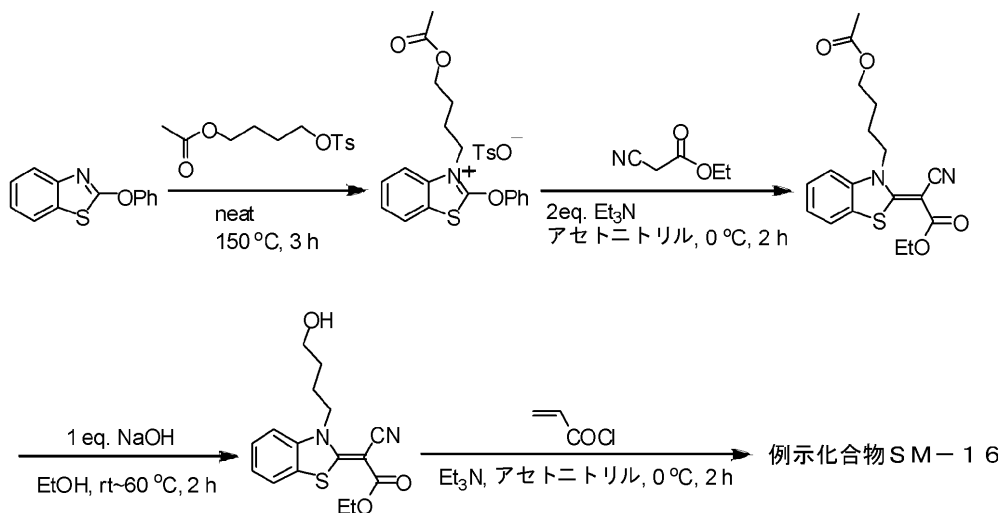
【 0 1 1 8】

[合成例 3]

前述の合成スキーム 2 に従い、下記スキームにより例示化合物 SM - 1 6 を合成した。

【 0 1 1 9】

【化 2 0】



【 0 1 2 0】

同定結果を以下に示す。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.38 (t, 3H), 1.89-1.99 (m, 2H), 2.01-2.12 (m, 2H), 4.22-4.38 (m, 4H), 4.64 (t, 2H), 5.87 (d, 1H), 6.17 (dd, 2H), 6.42 (d, 1H), 7.28-7.37 (m, 2H), 7.47 (t, 1H), 7.66 (d, 1H)

【 0 1 2 1】

[合成例 4]

前述の合成スキーム 1 に従い、例示化合物 SM - 4 を合成した。同定結果を以下に示す。

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) 1.01(t, 3H), 1.51(m, 2H), 1.8~2.0(m, 6H), 4.22(m, 2H), 4.30(m, 2H), 4.58(t, 2H), 5.81(d, 1H), 6.11(dd, 1H), 6.41(d, 1H), 7.20(d, 1H), 7.40(m, 2H), 7.47(t, 1H), 7.66(d, 1H)

10

20

30

40

50

.40(d, 1H), 7.61(d, 1H)

【 0 1 2 2 】

[合成例 5]

前述の合成スキーム 1 に従い、例示化合物 S M - 5 を合成した。同定結果を以下に示す。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3) 1.01(t, 3H), 1.51(m, 2H), 1.8~2.0(m, 6H), 3.88(s, 3H), 4.21(m, 2H), 4.29(m, 2H), 4.56(t, 2H), 5.81(d, 1H), 6.12(dd, 1H), 6.41(d, 1H), 7.01(dd, 1H), 7.12(d, 1H), 7.20(d, 1H)

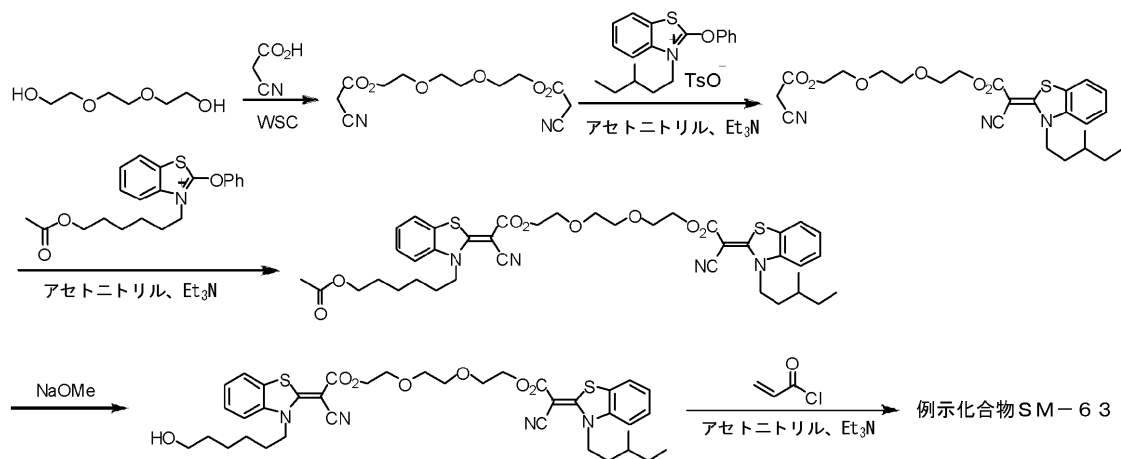
【 0 1 2 3 】

[合成例 6]

前述の合成スキーム 1 に準じ、下記スキームにより例示化合物 S M - 6 3 を合成した。

【 0 1 2 4 】

【化 2 1】



【 0 1 2 5 】

同定結果を以下に示す。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3) 0.92(t, 3H), 1.05(d, 3H), 1.30(m, 1H), 1.4~1.8(m, 10H), 1.95(m, 2H), 3.77(s, 4H), 3.86(t, 4H), 4.17(t, 2H), 4.42(t, 4H), 4.60(m, 4H), 5.81(d, 1H), 6.11(dd, 1H), 6.40(d, 1H), 7.28(m, 4H), 7.43(t, 2H), 7.60(d, 2H)

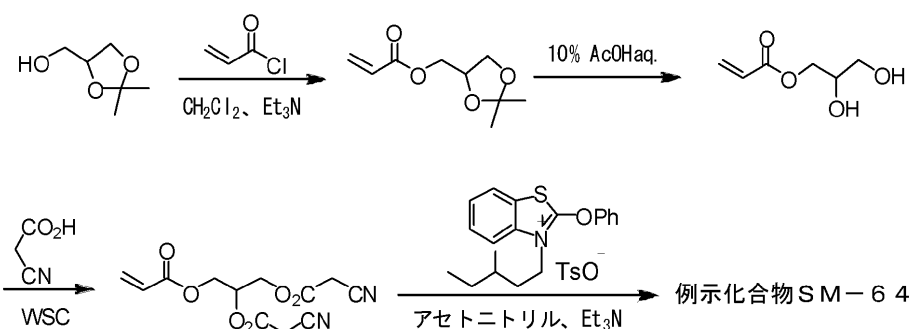
【 0 1 2 6 】

[合成例 7]

前述の合成スキーム 1 に準じ、下記スキームにより例示化合物 S M - 6 4 を合成した。

【 0 1 2 7 】

【化 2 2】



【 0 1 2 8 】

同定結果を以下に示す。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3) 0.91(m, 6H), 1.02(m, 6H), 1.28(m, 2H), 1.46(m, 2H), 1.70(m, 4H), 1.93(m, 2H), 4.45(m, 2H), 4.62(m, 6H), 5.54(m, 1H), 5.86(d, 1H), 6.18(dd, 1H), 6.47(d, 1H), 7.30(m, 4H), 7.46(t, 2H), 7.64(d, 2H)

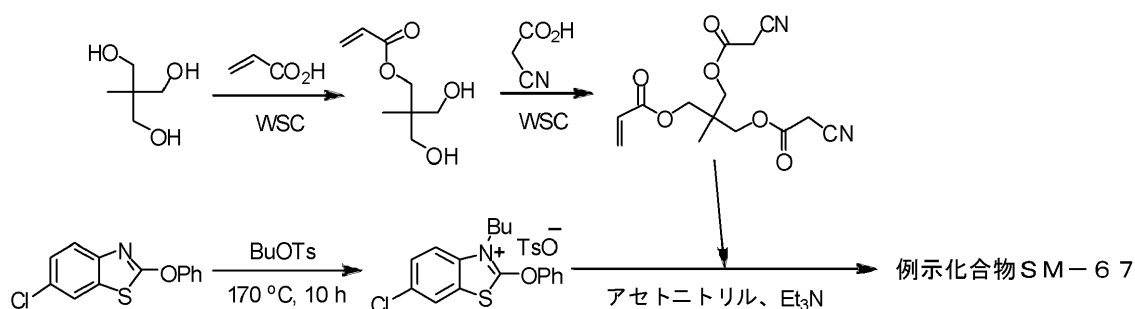
【 0 1 2 9 】

[合成例 8]

前述の合成スキーム 1 に準じ、下記スキームにより例示化合物 S M - 6 7 を合成した。

【 0 1 3 0 】

【化 2 3】



10

【 0 1 3 1 】

同定結果を以下に示す。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3) 1.02(t, 6H), 1.21(s, 3H), 1.54(m, 4H), 1.91(m, 4H), 4.30(s, 4H), 4.56(t, 4H), 5.83(d, 1H), 6.16(dd, 1H), 6.42(d, 1H), 7.20(d, 2H), 7.40(dd, 2H), 7.59(d, 2H)

【 0 1 3 2 】

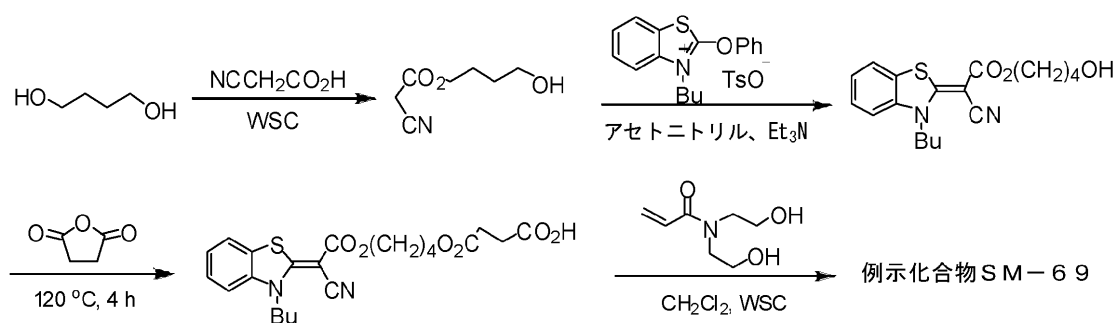
20

[合成例 9]

前述の合成スキーム 1 に準じ、下記スキームにより例示化合物 S M - 6 9 を合成した。

【 0 1 3 3 】

【化 2 4】



30

【 0 1 3 4 】

同定結果を以下に示す。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 1.01(t, 6H), 1.56(m, 4H), 1.92(m, 4H), 2.62(m, 4H), 2.69(m, 4H), 3.69(m, 4H), 3.81(m, 8H), 4.27(m, 8H), 4.41(t, 4H), 4.60(t, 4H), 5.72(d, 1H), 6.38(d, 1H), 6.62(dd, 1H), 7.31(m, 4H), 7.47(t, 2H), 7.66(d, 1H)

【 0 1 3 5 】

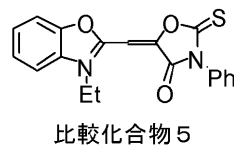
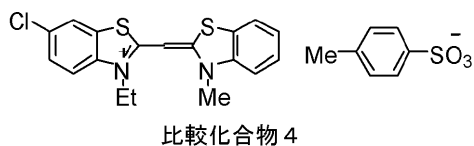
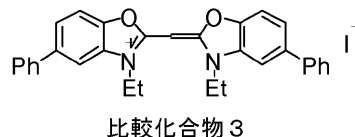
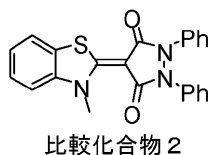
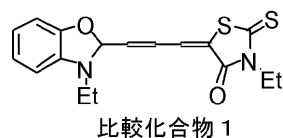
吸収測定

40

合成例 1 ~ 9 において合成した例示化合物および下記比較化合物 1 ~ 5 の溶液 (溶媒: 塩化メチレン、溶液濃度: $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) の吸収スペクトルを、UV-3600 (島津製作所 (株) 社製) にて測定し、得られた吸光度の測定値からモル吸光係数 () を算出した。同吸収スペクトルから吸収極大波長 max および max におけるモル吸光係数を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 6 】

【化 2 5】



10

(比較化合物 1 : 特開 2 0 0 5 - 2 7 5 1 5 8 号公報に記載の化合物 D M - 1 4 の色素部分、比較化合物 2 : 特開 2 0 0 7 - 2 7 2 0 4 4 号公報に記載の化合物 N o . 1 - 1 の色素部分、比較化合物 3 : 特開 2 0 0 7 - 2 7 2 0 4 4 号公報に記載の化合物 N o . 1 - 2 の色素部分、比較化合物 4 : 特開 2 0 0 7 - 2 7 2 0 4 4 号公報に記載の化合物 N o . 1 - 3 の色素部分、比較化合物 5 : 特開 2 0 0 7 - 2 7 2 0 4 4 号公報に記載の化合物 N o . 1 - 5 の色素部分。)

【 0 1 3 7 】

【表 1】

| | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ | λ_{\max} における ϵ ($\text{mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) | 405nm における ϵ ($\text{mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) |
|-------------|-----------------------------|--|---|
| 例示化合物 SM-6 | 341 | 41,500 | ~ 0 |
| 例示化合物 SM-16 | 341 | 39,300 | ~ 0 |
| 例示化合物 SM-37 | 318 | 38,000 | ~ 0 |
| 例示化合物 SM-4 | 345 | 47,400 | ~ 0 |
| 例示化合物 SM-5 | 349 | 39,600 | ~ 0 |
| 例示化合物 SM-63 | 341 | 73,000 | ~ 0 |
| 例示化合物 SM-64 | 343 | 78,000 | ~ 0 |
| 例示化合物 SM-67 | 347 | 88,800 | ~ 0 |
| 例示化合物 SM-69 | 341 | 82,400 | ~ 0 |
| 比較化合物 1 | 492 | 98,700 | 2260 |
| 比較化合物 2 | 378 | 43,900 | 7700 |
| 比較化合物 3 | 387 | 100,100 | 2940 |
| 比較化合物 4 | 378 | 49,800 | 570 |
| 比較化合物 5 | 368 | 36,200 | 300 |

20

30

40

【 0 1 3 8 】

表 1 より、例示化合物 S M - 6、S M - 1 6、S M - 3 7、S M - 4、S M - 5、S M - 6 3、S M - 6 4、S M - 6 7、S M - 6 9 は 405nm における の値は約 $0 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり吸収がほとんどなく、 λ_{\max} は 405nm 未満であり、405nm 帯のレーザーを用いた記録再生に好適であることが分かる。

【 0 1 3 9 】

[合成例 1 0]

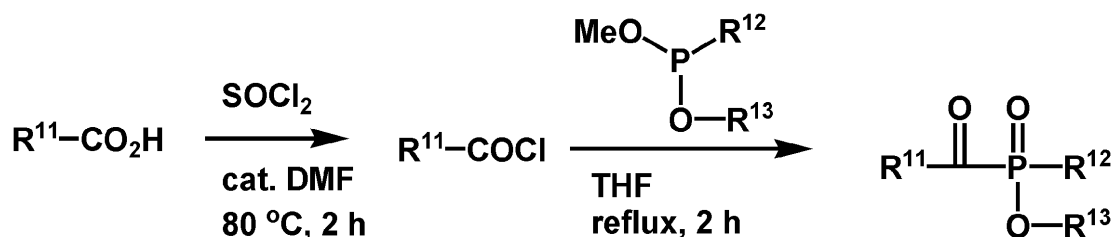
50

一般式(II)で表される化合物の合成例

例示化合物(Ⅰ-2)、(Ⅰ-3)、(Ⅰ-8)、(Ⅰ-9)を、DE2830927A1に記載の方法に準じ、下記の一般スキームによって合成した。下記スキーム中、 R^{11} ～ R^{13} は一般式(II)における定義と同義である。合成原料を変更することにより、下記スキームによって R^{11} ～ R^{13} が異なる様々な化合物を合成することができる。

【0140】

【化26】



10

【0141】

上記で得られた例示化合物Ⅰ-2、Ⅰ-3、Ⅰ-8、Ⅰ-9の同定結果を以下に示す。

<Ⅰ-2>

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.32 (t, 3H), 3.62(s, 6H), 4.13～4.26 (m, 2H), 6.49 (d, 2H), 7.32(t, 1H), 7.40～7.51 (m, 2H), 7.54～7.59(m, 1H), 7.79 (dd, 2H)

<Ⅰ-3>

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.37 (d, 3H), 1.39 (d, 3H), 4.91～4.98 (m, 1H), 7.29 (s, 3H), 7.47～7.51 (m, 2H), 7.59～7.61 (m, 1H), 7.91 (dd, 2H)

<Ⅰ-8>

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.34 (d, 3H), 1.38 (d, 3H), 3.67(s, 6H), 4.68～4.80 (m, 1H), 7.32 (t, 1H), 7.41～7.50 (m, 2H), 7.52～7.59 (m, 1H), 7.90 (dd, 2H)

<Ⅰ-9>

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.36 (t, 3H), 4.41 (q, 2H), 7.28 (s, 3H), 7.58～7.64 (m, 1H), 7.93 (dd, 2H)

【0142】

(実施例1)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

ヘキサメチレンジイソシアネート(三井化学ポリウレタン(株)製、商品名:タケネートT-700)6.4g、ポリプロピレンオキサイドトリオール(三井化学ポリウレタン(株)製、商品名MN-300)5.21g、ポリエチレングリコール(東京化成工業(株)製)4.64g、例示化合物SM-6 1.85g、光重合開始剤(2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルエステル、商品名ルシリンTPO-L、BASFジャパン社製)0.16g、および硬化アミン触媒(サンアプロ(株)製、商品名:U-CAT 410)0.20gを窒素気流下で混合し、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

。

【0143】

(実施例2)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例1において、例示化合物SM-6の代わりに例示化合物SM-16 1.85gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0144】

(実施例3)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例1において、例示化合物SM-6の代わりに例示化合物SM-37 1.85gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0145】

50

(実施例 4)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例 1 において、光重合開始剤 (2,4,6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルエステル、商品名ルシリンTPO-L、BASFジャパン社製) 0.16 g の代わりに例示化合物 I - 8 0.16 g を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0146】

(実施例 5)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例 2 において、光重合開始剤 (2,4,6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルエステル、商品名ルシリンTPO-L、BASFジャパン社製) 0.16 g の代わりに例示化合物 I - 8 0.16 g を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0147】

(実施例 6)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例 3 において、光重合開始剤 (2,4,6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルエステル、商品名ルシリンTPO-L、BASFジャパン社製) 0.16 g の代わりに例示化合物 I - 8 0.16 g を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0148】

(実施例 7)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例 4 において、例示化合物 S M - 6 の代わりに例示化合物 S M - 4 1.85 g を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0149】

(実施例 8)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例 4 において、例示化合物 S M - 6 の代わりに例示化合物 S M - 5 1.85 g を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0150】

(実施例 9)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例 4 において、例示化合物 S M - 6 の代わりに例示化合物 S M - 6 3 1.85 g を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0151】

(実施例 10)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例 4 において、例示化合物 S M - 6 の代わりに例示化合物 S M - 6 4 1.85 g を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0152】

(実施例 11)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例 4 において、例示化合物 S M - 6 の代わりに例示化合物 S M - 6 7 1.85 g を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0153】

(実施例 12)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

実施例 4 において、例示化合物 S M - 6 の代わりに例示化合物 S M - 6 9 1.85 g を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【 0 1 5 4 】

(比較例 1)

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

ヘキサメチレンジイソシアネート（三井化学ポリウレタン（株）製、商品名：タケネート T - 7 0 0 ） 6 . 4 g、ポリプロピレンオキサイドトリオール（三井化学ポリウレタン（株）製、商品名 MN - 3 0 0 ） 5 . 2 1 g、ポリエチレングリコール（東京化成工業（株）製） 4 . 6 4 g、2, 4, 6 - トリブロモフェニルアクリレート（第一工業製薬（株）製、商品名：B R - 3 0 ） 1 . 8 5 g、光重合開始剤（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルエステル、商品名ルシリン T P O - L、B A S F ジャパン社製） 0 . 1 6 g、および硬化アミン触媒（サンアプロ（株）製、商品名：U - C A T 4 1 0 ） 0 . 2 0 g を窒素気流下で混合し、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

10

【 0 1 5 5 】

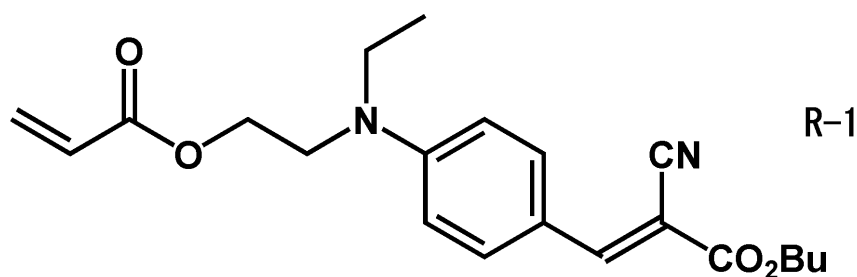
(比較例 2)

比較例 1 において 2, 4, 6 - トリブロモフェニルアクリレート（第一工業製薬（株）製、商品名：B R - 3 0 ） 1 . 8 5 g の代わりに特開 2 0 0 5 - 2 7 5 1 5 8 号公報に記載の下記モノマー（R - 1）（ $\lambda_{\text{max}}=426\text{nm}$ （ $\epsilon=53100$ ） in CH_2Cl_2 , $\epsilon_{\text{at } 405\text{ nm}}=36100$ ） 1 . 8 5 g を用いた以外は、比較例 1 と同様にしてホログラフィック記録用組成物を調製した。

【 0 1 5 6 】

【 化 2 7 】

20



【 0 1 5 7 】

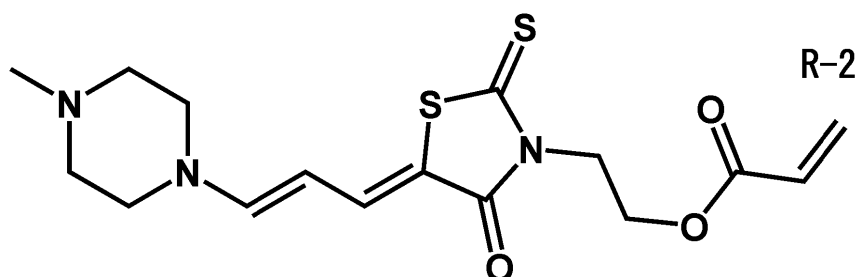
(比較例 3)

比較例 1 において 2, 4, 6 - トリブロモフェニルアクリレート（第一工業製薬（株）製、商品名：B R - 3 0 ） 1 . 8 5 g の代わりに特開 2 0 0 7 - 2 7 2 0 4 4 号公報に記載の下記モノマー（R - 2）（ $\lambda_{\text{max}}=460\text{ nm}$ （ $\epsilon=68000$ ） in CH_2Cl_2 , $\epsilon_{\text{at } 405\text{ nm}}=45200$ ） 1 . 8 5 g を用いた以外は、比較例 1 と同様にしてホログラフィック記録用組成物を調製した。

30

【 0 1 5 8 】

【 化 2 8 】



40

【 0 1 5 9 】

(実施例 1 3 ~ 2 4 および比較例 4 ~ 6)

- 光記録媒体の作製 -

厚み 0 . 5 mm のガラスの片面に 4 0 5 nm の波長に対して垂直な入射光による反射率

50

が 0.1% となるように反射防止処理を施して、第一基板を作製した。

厚み 0.5 mm のガラスの片面に 405 nm の波長に対して垂直な入射光による反射率が 90% となるようにアルミニウム蒸着処理を施して、第二基板を作製した。

次に、第一基板の反射防止処理を施していない側の面に、厚み 500 μm の透明ポリエチレンテレフタレートシートをスペーサーとして設けた。

次いで、実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 3 の各ホログラフィック記録用組成物を、それぞれ第一基板上に盛り付け、第二基板のアルミニウム蒸着した面をホログラフィック記録用組成物上に空気を巻き込まないように重ね合わせ、スペーサーを介して第一基板と第二基板と貼合せた。その後、80℃にて6時間放置して、実施例 13 ~ 24 および比較例 4 ~ 6 の各光記録媒体を作製した。形成された記録層の厚さは、200 μm であった。

【0160】

< 光記録媒体への記録および評価 >

(1) 記録感度の測定

作製した各光記録媒体を、ホログラム記録再生試験機を用いて、記録ホログラムの焦点位置における記録スポットの直径 200 μm でホログラムを書き込み、以下のようにして、感度（記録エネルギー）を評価した。

- 感度の測定 -

記録時の照射光エネルギー (mJ/cm^2) を変化させ、再生信号のエラー確率 (BER: Bit Error Rate) の変化を測定した。通常、照射光エネルギーの増加にともない再生信号の輝度が増加し、再生信号の BER が徐々に低下する傾向にある。ここでは、ほぼ良好な再生像 ($\text{BER} < 10^{-3}$) が得られる最低の照射光エネルギーを光記録媒体の記録感度とした。記録用の情報光および参照光の波長、再生光の波長はいずれも 405 nm であった。

【0161】

(2) 記録容量の測定

平面波記録系の光学系の概略を図 5 に示す。記録光源として SONY 製ブルーレーザー「リトロー」(波長: 405 nm)、プローブ光源として媒体に吸収のない He-Ne レーザー (波長: 633 nm) を用いた。記録光源の光量は信号光と参照光合わせて 4 [mW]、プローブ光源の光量は 5 [mW]、信号光と参照光間の交差角は 43.2° (格子間隔: 550 nm)、プローブ光の入射角度は Bragg 条件を満たす角度である 35.1° 、記録スポット径は 6 mm とした。記憶容量のダイナミックレンジは M# という指標で表される。実施例 7 ~ 12、比較例 4 ~ 6 の各光記録媒体について、上記光学系により記録容量を測定した。以下に、その測定について述べる。

1 回あたりの回折効率が 1 ~ 3% を標準とし、10% を超えないように、かつ記録材料の感度がほぼなくなるまで、 $-30 \sim +30^\circ$ まで 1° 間隔で 61 多重記録を行った。サンプルに記録光源に対する吸収がほぼなくなるまで定着処理を施し (定着光源: KEYENCE 製ハイパワー UV-LED (UV-400))、 0.01° 間隔で $-32 \sim +32^\circ$ まで、角度選択性の評価を行い、得られたピークの回折効率 η_i の $1/2$ 乗を積算して、M# を算出した。なお、回折効率 η_i は、以下として、評価を行った。結果を表 2 に示す。

$$\eta_i = \text{回折光} / (\text{回折光} + \text{透過光}) \times 100$$

$$M\# = \sum_i \eta_i$$

【0162】

(3) 透過率 T の測定

実施例 7 ~ 12 および比較例 4 ~ 6 で作製した各光記録媒体について、波長 405 nm における透過率を UV-3600 (島津製作所 (株) 社製) にて測定した。

【0163】

(4) モル吸光係数

実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 3 で調製したホログラフィック記録用組成物に含まれる各記録モノマーを $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の濃度になるように塩化メチレンに溶解させ、UV-3600 (島津製作所 (株) 社製) にて吸収スペクトルを測定し、405 nm での吸収

を測定した。その際の吸光度からモル吸光係数を算出した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 4 】

【表 2】

| | ホログラフィック 記録用組成物 | 記録感度 (mJ/cm ²) | 記録 容量 (M#) | 405nm における 媒体の 透過率 T (%) | ϵ at405nm (mol · l/cm ⁻¹) |
|---------|--------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------------|--|
| 実施例 1 3 | 実施例 1 | 51 | 11.9 | 85.1 | ～0 |
| 実施例 1 4 | 実施例 2 | 52 | 11.8 | 85.2 | ～0 |
| 実施例 1 5 | 実施例 3 | 58 | 10.7 | 85.6 | ～0 |
| 実施例 1 6 | 実施例 4 | 32 | 13.5 | 88.1 | ～0 |
| 実施例 1 7 | 実施例 5 | 34 | 13.1 | 88.3 | ～0 |
| 実施例 1 8 | 実施例 6 | 42 | 11.9 | 88.7 | ～0 |
| 実施例 1 9 | 実施例 7 | 30 | 13.8 | 88.0 | ～0 |
| 実施例 2 0 | 実施例 8 | 31 | 13.6 | 88.1 | ～0 |
| 実施例 2 1 | 実施例 9 | 37 | 12.8 | 88.3 | ～0 |
| 実施例 2 2 | 実施例 1 0 | 37 | 13.0 | 88.3 | ～0 |
| 実施例 2 3 | 実施例 1 1 | 36 | 13.7 | 88.0 | ～0 |
| 実施例 2 4 | 実施例 1 2 | 36 | 13.5 | 88.2 | ～0 |
| 比較例 4 | 比較例 1 | 80 | 9.0 | 85.3 | ～0 |
| 比較例 5 | 比較例 2 | — | — | 0.0 | 36100 |
| 比較例 6 | 比較例 3 | — | — | 0.0 | 45200 |

【 0 1 6 5 】

表 2 の結果から、実施例 1 ～ 1 2 のホログラフィック記録用組成物を用いた実施例 1 3 ～ 2 4 の光記録媒体は、比較例 1 ～ 3 のホログラフィック記録用組成物を用いた比較例 4 ～ 6 の光記録媒体に比べて、いずれも優れた記録感度を有し、記録容量が大きいことが認められる。なお、波長 4 0 5 n m における吸収が大きな比較例 5、6 は記録再生が不可能だった。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 6 6 】

本発明のホログラフィック記録用組成物は、より高密度の記録を行うことができるので、高密度画像記録が可能なボリュームホログラム型の各種光記録媒体の作製に好適である。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 6 7 】

【図 1】第一の実施形態にかかるホログラフィック記録媒体の一例を示す概略断面図である。

【図 2】第二の実施形態にかかるホログラフィック記録媒体の一例を示す概略断面図である。

【図 3】ホログラフィック記録媒体への情報の記録および再生に使用可能な光学系の一例を示す説明図である。

【図４】本発明のホログラフィック記録媒体への情報の記録および再生に好適に使用される記録再生装置の全体構成の一例を表すブロック図である。

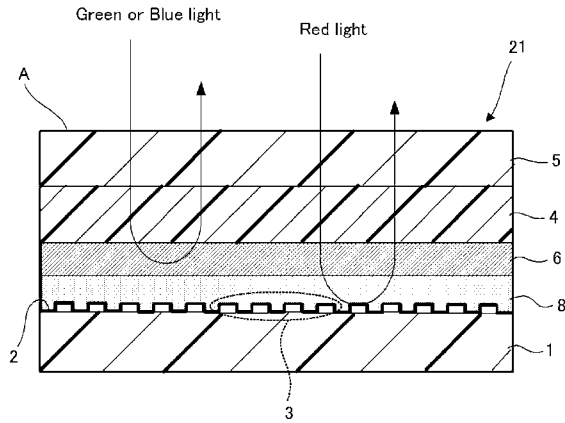
【図５】平面波テスターの光学系の概略を示す。

【符号の説明】

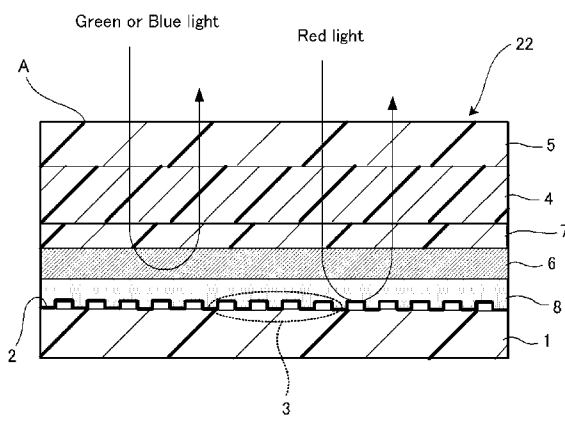
【 0 1 6 8 】

| | | |
|-------|--------------|----|
| 1 | 下側基板 | |
| 2 | 反射膜 | |
| 3 | サーボピットパターン | |
| 4 | 記録層 | |
| 5 | 上側基板 | 10 |
| 6 | フィルタ層 | |
| 7 | 第２ギャップ層 | |
| 8 | 第１ギャップ層 | |
| 1 2 | 対物レンズ | |
| 1 3 | ダイクロイックミラー | |
| 1 4 | 検出器 | |
| 1 5 | １／４波長板 | |
| 1 6 | 偏光板 | |
| 1 7 | ハーフミラー | |
| 2 0 | ホログラフィック記録媒体 | 20 |
| 2 1 | ホログラフィック記録媒体 | |
| 2 2 | ホログラフィック記録媒体 | |
| 3 1 | ピックアップ | |
| 8 1 | スピンドル | |
| 8 2 | スピンドルモータ | |
| 8 3 | スピンドルサーボ回路 | |
| 8 4 | 駆動装置 | |
| 8 5 | 検出回路 | |
| 8 6 | フォーカスサーボ回路 | |
| 8 7 | トラッキングサーボ回路 | 30 |
| 8 8 | スライドサーボ回路 | |
| 8 9 | 信号処理回路 | |
| 9 0 | コントローラ | |
| 9 1 | 操作部 | |
| 1 0 0 | 光記録再生装置 | |
| A | 入出射面 | |
| F E | フォーカスエラー信号 | |
| T E | トラッキングエラー信号 | |
| R F | 再生信号 | |

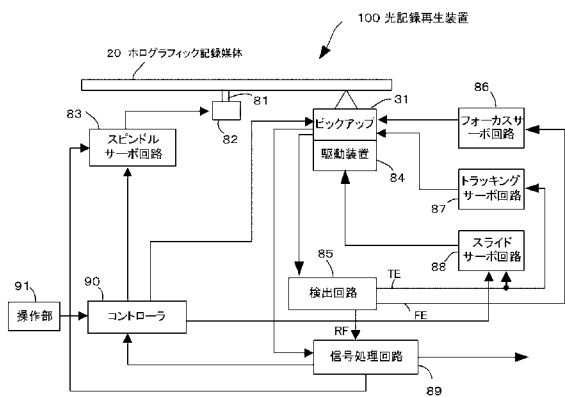
【 図 1 】



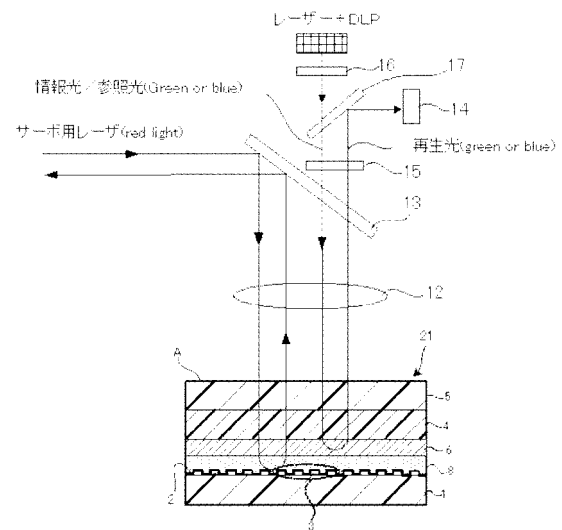
【 図 2 】



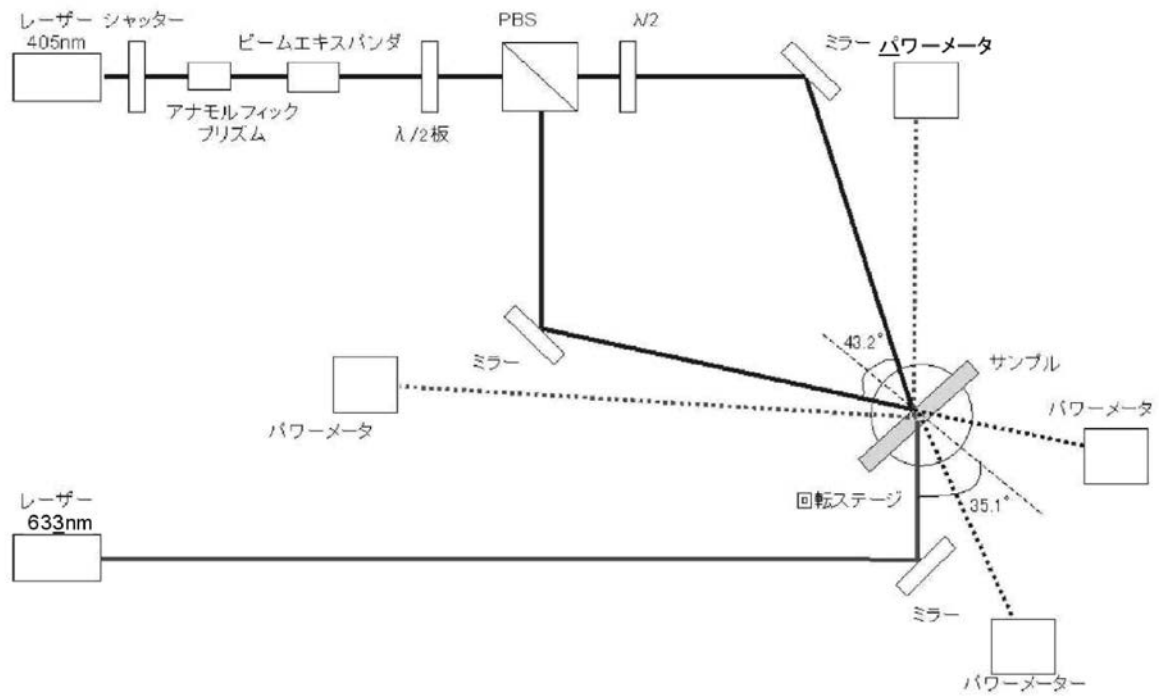
【 図 4 】



【 図 3 】



【図 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-49608(JP,A)
特開2005-114848(JP,A)
特開2007-272044(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03H 1/02
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)