

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 30 日(30.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/060381 A1

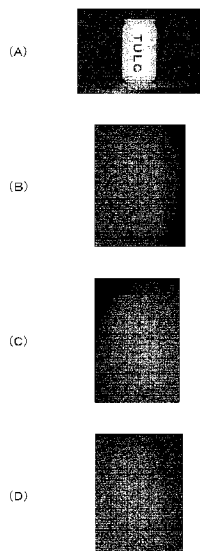
- (51) 国際特許分類:
G02F 1/361 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078207
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 23 日(23.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-221815 2013 年 10 月 25 日(25.10.2013) JP
- (71) 出願人: 東洋鋼鈑株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町 2 番地 1 2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三浦 さき子(MIURA, Sakiko); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼鈑株式会社 下松事業所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NON-LINEAR OPTICAL DYE, PHOTOREFRACTIVE MATERIAL COMPOSITION, PHOTOREFRACTIVE BASE AND HOLOGRAM RECORDING MEDIUM

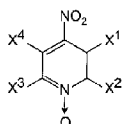
(54) 発明の名称: 非線形光学色素、フォトリフラクティブ材料組成物、フォトリフラクティブ基材およびホログラム記録媒体

図 1



(57) Abstract: Provided is a non-linear optical dye which is composed of a compound represented by general formula (1). In general formula (1), each of X^1 , X^2 , X^3 and X^4 independently represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-6 carbon atoms, a halogen atom, a hydroxyl group, a nitro group, a cyano group or a methylsulfonyl group. In the present invention, it is preferable that each of X^1 , X^2 , X^3 and X^4 independently represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-6 carbon atoms or a halogen atom. In the present invention, it is also preferable that the non-linear optical dye has a dipole moment equal to 2.1 D or less and a maximum absorption wavelength within the range of 315-360 nm.

(57) 要約: 下記一般式 (1) で表される化合物からなる非線形光学色素を提供する。上記一般式 (1) 中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1~6 のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基またはメチルスルホニル基である。本発明においては、上記一般式 (1) 中の X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1~6 のアルキル基、またはハロゲン原子であることが好ましい。また、本発明においては、上記非線形光学色素は、双極子モーメントの値が 2.1 D 以下であり、かつ最大吸収波長が 315~360 nm の範囲であることが好ましい。



(1)



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

非線形光学色素、フォトリフラクティブ材料組成物、フォトリフラクティブ基材およびホログラム記録媒体

技術分野

[0001] 本発明は、光記録などの分野に用いられる非線形光学色素、ならびに、この非線形光学色素を用いて得られるフォトリフラクティブ材料組成物、フォトリフラクティブ基材、およびホログラム記録媒体に関する。

背景技術

[0002] フォトリフラクティブ材料は、2つの光をフォトリフラクティブ材料上で交差させ、照射光の干渉により生じた空間電界に対応して、屈折率が変化する材料である。

[0003] そのため、フォトリフラクティブ材料のこのような特性を利用することにより信号光に対し非線形な信号処理を行う光変調素子への利用が可能である。すなわち、回折格子の形成を利用したホログラム記録媒体や、エネルギー移動を利用した光スイッチング素子として用いることができる。また、回折格子から発生する回折光は位相共役となっていることから、位相共役鏡としても用いることができる。

[0004] このようなフォトリフラクティブ材料としては、従来より用いられている無機フォトリフラクティブ材料に代えて、非晶質の有機化合物を用いた、低コストで成型加工性に優れたフォトリフラクティブ材料（以下、有機フォトリフラクティブ材料という）の開発が求められている。

[0005] このような有機フォトリフラクティブ材料として、たとえば、特許文献1には、有機光導電性化合物と、増感剤と、可塑剤と、電界応答光学機能化合物と、酸化防止剤とからなる有機フォトリフラクティブ材料が開示されている。しかしながら、上記特許文献1で開示されている有機フォトリフラクティブ材料では、回折応答速度が遅いという問題があった。

[0006] また、有機フォトリフラクティブ材料を構成する材料として、特定の吸収スペクトルを有する非線形光学色素が用いられている。たとえば、非特許文献1には、非線形光学色素として3-[(4-ニトロフェニル)アゾ]-9H-カルバゾール-9-エタノールを用い、この非線形光学色素に、フォトリフラクティブ特性が不活性である高分子をバインダー材料として配合することで有機フォトリフラクティブ材料を製造する技術が開示されている。しかしながら、上記非特許文献1で開示されている非線形光学色素を用いた有機フォトリフラクティブ材料においても、上述した特許文献1と同様に、回折応答速度が遅いという問題があった。

[0007] さらに、上記非特許文献1では、非線形光学色素として用いている3-[(4-ニトロフェニル)アゾ]-9H-カルバゾール-9-エタノールは、可視光領域に吸収帯を有しており、可視光領域のうち赤色付近の波長の光しか透過させることができないため、得られる有機フォトリフラクティブ材料をホログラム記録媒体として用いた場合に、赤色のホログラム像しか得ることができないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2007-41324号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Akiyoshi Tanaka etc. " Asymmetric Energy Transfer in Photorefractive Polymer Composites Under Non-Electric Field" Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol 504, pp 44-51, (2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、赤、青、緑の3原色でホログラム像を再生することができ、さらに透過率が高く、回折応答速度および回折効率に優れたフォトリフラクティブ基板を与えることのできる非線形光学色素を提供することである

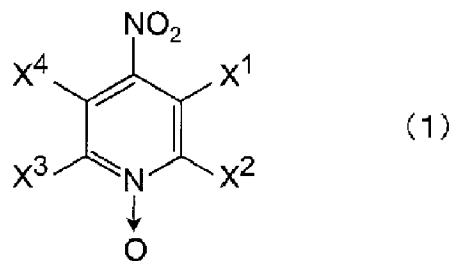
。また、本発明は、このような非線形光学色素を用いて得られるフォトリフラクティブ材料組成物、フォトリフラクティブ基板およびホログラム記録媒体を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、4-ニトロピリジンN-オキシド構造を有する化合物を非線形光学色素として用いることにより、赤、青、緑の3原色でホログラム像を再生することができ、さらに透過率が高く、回折応答速度および回折効率に優れたフォトリフラクティブ基板を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] すなわち、本発明によれば、下記一般式(1)で表される化合物からなる非線形光学色素が提供される。

[化1]



(上記一般式(1)中、X¹、X²、X³およびX⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基またはメチルスルホニル基である。)

[0013] 好ましくは、上記一般式(1)中のX¹、X²、X³およびX⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、またはハロゲン原子である。

好ましくは、上記非線形光学色素は、双極子モーメントの値が2.1 D以下であり、かつ最大吸収波長が315～360 nmの範囲である。

また、本発明によれば、上記いずれかに記載の非線形光学色素を用いて得られるフォトリフラクティブ材料組成物、フォトリフラクティブ基板、および該フォトリフラクティブ基板を備えるホログラム記録媒体が提供される。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、赤、青、緑の3原色でホログラム像を再生することができ、さらに透過率が高く、回折応答速度および回折効率に優れたフォトリフラクティブ基板を与えることのできる非線形光学色素、ならびに、該非線形光学色素を用いて得られるフォトリフラクティブ材料組成物、フォトリフラクティブ基材、およびホログラム記録媒体を提供することができる。

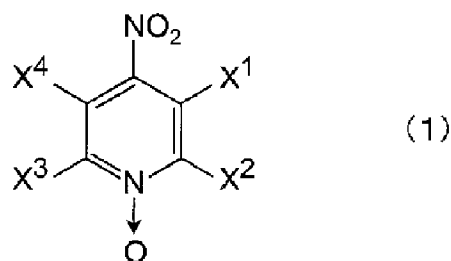
図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、実施例で得られたフォトリフラクティブ基材について、ホログラム像を記録し、これを再生した様子を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の非線形光学色素は、下記一般式(1)で表される化合物である。なお、非線形光学色素は、たとえば、フォトリフラクティブ材料組成物を製造するための材料として用いられるものである。そして、このような非線形光学色素を含むフォトリフラクティブ材料組成物は、たとえば、ホログラム記録媒体や、エネルギー移動を利用した光スイッチング素子などを構成するフォトリフラクティブ基板の材料として用いることができる。

[化2]



[0017] 上記一般式(1)において、X¹、X²、X³およびX⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基またはメチルスルホニル基であり、フォトリフラクティブ特性をより高めることができるという観点より、好ましくは、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはハロゲン原子である。また、炭素数1～6のアルキル基のなかでも、メチル基、エチル基が好ましく、メ

チル基がより好ましく、さらに、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

[0018] 本発明の非線形光学色素としては、上記一般式（１）で表される化合物であればいずれでもよいが、可視光領域の比較的広い範囲に透過領域を有し、これにより、赤、青、緑の３原色でのホログラム像の再生を良好に行うことができ、かつ、透過率が高く、回折応答速度および回折効率にも優れるという観点より、上記一般式（１）で表される化合物のなかでも、双極子モーメントの値が 2.1 D 以下であり、かつ、最大吸収波長が $315\sim 360\text{ nm}$ の範囲にあるものが好ましい。なお、双極子モーメントが 0.20 D 以上、 2.10 D 以下であり、かつ、最大吸収波長が $315\sim 360\text{ nm}$ の範囲にあることがより好ましい。

[0019] 特に、本発明においては、双極子モーメントの値を上記範囲とすることにより、非線形光学色素を用いて得られるフォトリフラクティブ基板の回折効率を向上させることができ、得られるフォトリフラクティブ基板をホログラム記録媒体の材料として用いる場合において、物体光と参照光とによるホログラム像の書き込み性を向上させることができる。加えて、非線形光学色素の最大吸収波長を上記範囲とすることにより、非線形光学色素をホログラム記録媒体の材料として用いる場合に、ホログラム像の書き込みに用いるレーザー光の波長を、たとえば $380\sim 470\text{ nm}$ 程度の可視光領域のものとしてことができ、これにより、ホログラム像の書き込みを行う際において、オペレータが、レーザー光を視認することができるため、ホログラム像の書き込みの作業性が向上する。

[0020] なお、最大吸収波長は、非線形光学色素を可溶な溶媒に溶解し、 $190\sim 1000\text{ nm}$ の範囲において、吸光度の測定を行い、吸光度が最大となる波長を求めることにより測定することができる。

[0021] 双極子モーメントおよび最大吸収波長が上記範囲にある化合物としては、特に限定されないが、たとえば、以下のような化合物が好適に挙げられる。

（Ａ） X^1 および X^2 が炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基であり、 X^3 および X^4 が、

水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基またはメチルスルホニル基であり、特に好ましくは水素原子である化合物

(B) X^2 が炭素数1～6のアルキル基であり、 X^1 、 X^3 および X^4 が、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基またはメチルスルホニル基であり、特に好ましくは水素原子である化合物

(C) X^1 が炭素数1～6のアルキル基、 X^4 がハロゲン原子であり、 X^2 および X^3 が、水素原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基またはメチルスルホニル基であり、特に好ましくは水素原子である化合物

(D) X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、1つがハロゲン原子であり、残りの3つが、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、水酸基、ニトロ基、シアノ基またはメチルスルホニル基であり、特に好ましくは水素原子である化合物

(E) X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つがハロゲン原子であり、残りの2つが、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、水酸基、ニトロ基、シアノ基またはメチルスルホニル基であり、特に好ましくは水素原子である化合物

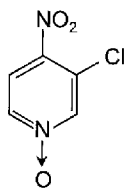
(F) X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、1つが水酸基であり、残りの3つが、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基またはメチルスルホニル基であり、特に好ましくは水素原子である化合物

(G) X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 がいずれも水素原子である化合物

[0022] 一方で、上記一般式(1)で示される化合物のうち、たとえば、 X^1 が炭素数1～3のアルキル基であり、 X^2 、 X^3 および X^4 が水素原子である化合物は、最大吸収波長が315nm未満であり、ホログラム記録媒体の材料として用いた場合に、ホログラム像の書き込みに用いるレーザ光の波長を、可視光領域の波長とすることができなくなってしまう、ホログラム像の書き込みの作業性が低下してしまう。

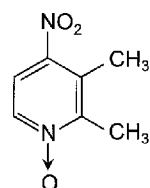
[0023] このような化合物のなかでも、下記式(2)～(12)に示すような化合物が好ましく挙げられる。下記式中においては、後述する実施例および比較例で用いたGaussian 09プログラムにより算出した各化合物の双極子モーメントおよび最大吸収波長を併せて示した。

[化3]



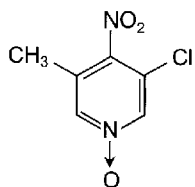
(2)

最大吸収波長 : 322.7nm
双極子モーメント: 1.51D



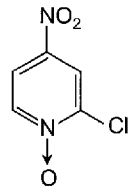
(5)

最大吸収波長 : 332.3nm
双極子モーメント: 2.09D



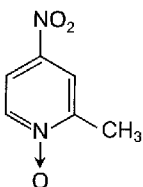
(3)

最大吸収波長 : 319.2nm
双極子モーメント: 1.84D



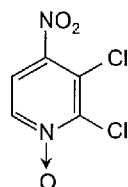
(6)

最大吸収波長 : 336.8nm
双極子モーメント: 1.08D



(4)

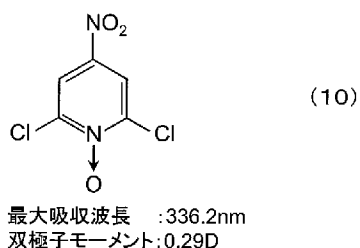
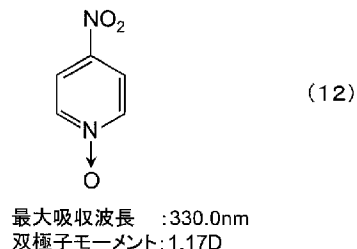
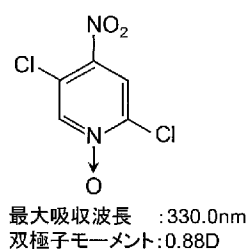
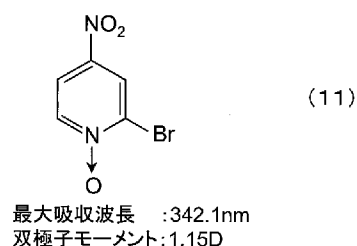
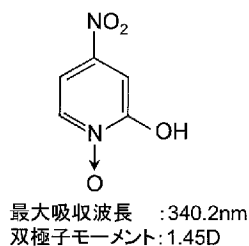
最大吸収波長 : 336.3nm
双極子モーメント: 1.86D



(7)

最大吸収波長 : 330.3nm
双極子モーメント: 1.65D

[化4]

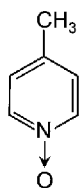


[0024] 本発明においては、非線形光学色素としては、たとえば上記式(2)～(12)に示す化合物が挙げられるが、これらの中でも、特に、フォトリフラクティブ特性をより高めることができるという観点より、上記式(2)、(4)～(6)、(12)に示す化合物が好ましい。

[0025] 一方、上記一般式(1)で示される化合物以外のピリジンN-オキシド構造を有する化合物、たとえば、下記式(13)～(27)に示す各化合物は、下記式中に示すように、双極子モーメントの値が2.1Dより大きくなっているか、または最大吸収波長が315～360nmの範囲となっていないため、非線形光学色素として用いた場合に、ホログラム像の書き込み性や、ホログラム像の書き込みの作業性に劣るものである。なお、下記式中においても、後述する実施例および比較例で用いたGaussian09プログラムにより算出した各化合物の双極子モーメントおよび最大吸収波長を併せて

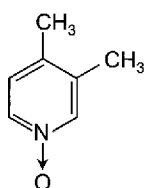
示した。

[化5]



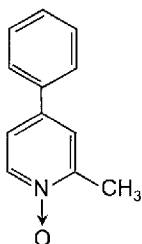
(13)

最大吸収波長 : 268.8nm
双極子モーメント: 5.13D



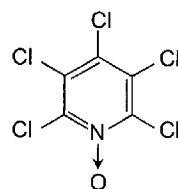
(16)

最大吸収波長 : 299.8nm
双極子モーメント: 5.40D



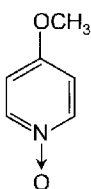
(14)

最大吸収波長 : 303.9nm
双極子モーメント: 4.96D



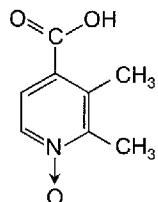
(17)

最大吸収波長 : 315.7nm
双極子モーメント: 2.60D



(15)

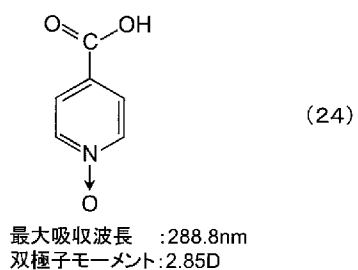
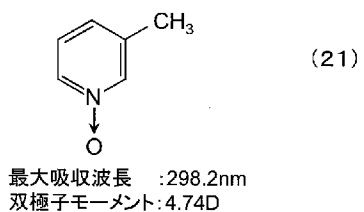
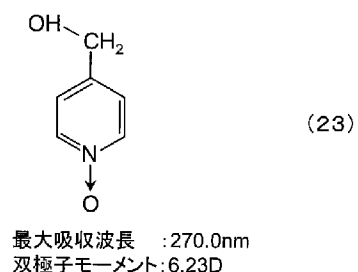
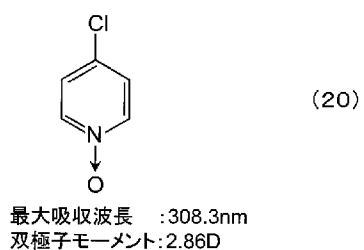
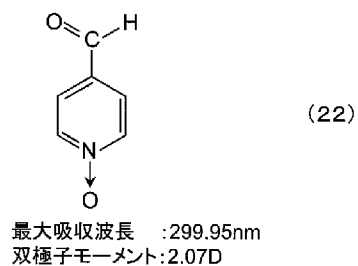
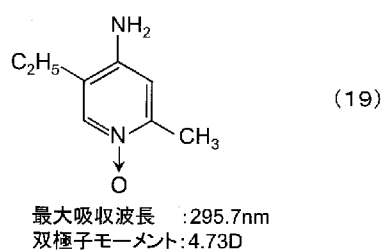
最大吸収波長 : 268.6nm
双極子モーメント: 4.80D



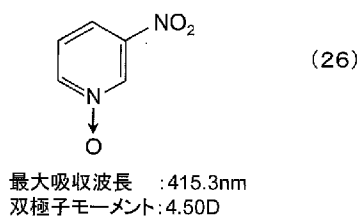
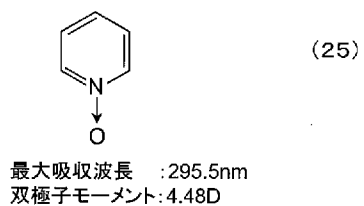
(18)

最大吸収波長 : 289.4nm
双極子モーメント: 2.79D

[化6]



[化7]



[0026] <フォトリフラクティブ材料組成物>

本発明のフォトリフラクティブ材料組成物は、上述した本発明の非線形光学色素を含み、さらに非光導電性な透明樹脂を配合してなる組成物である。

フォトリフラクティブ材料組成物は、上述したように、ホログラム記録媒体や、エネルギー移動を利用した光スイッチング素子などを構成するフォトリフラクティブ基板の材料として用いることができる。

[0027] フォトリフラクティブ材料組成物中における、非線形光学色素の含有割合は、好ましくは5～40重量%であり、より好ましくは10～30重量%、さらに好ましくは10～20重量%である。非線形光学色素の含有割合が少なすぎると、得られるフォトリフラクティブ基材のフォトリフラクティブ特性が不十分となるおそれがある。また、非線形光学色素の含有割合が多すぎると、得られるフォトリフラクティブ基材において、非線形光学色素が結晶化してしまい、不透明な物質が出現することで失透するおそれがある。

[0028] 非光導電性な透明樹脂としては、光導電的に不活性であり、透明性を有し、マトリックス樹脂として作用するものであれば何でもよいが、たとえば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート（PC）、シクロオレフィンポリマー（COP）、またはポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル（PEMA）、もしくはポリメタクリル酸ブチル（PBMA）などのアクリル樹脂などが挙げられる。これらのなかでも、透明性が高いという点より、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）が特に好ましい。

[0029] また、非光導電性な透明樹脂としては、重量平均分子量（Mw）が15,000～3,500,000の範囲にあるものが好ましく、97,000～2,500,000の範囲にあるものがより好ましく、350,000～1,500,000の範囲にあるものがさらに好ましい。重量平均分子量が小さすぎると、機械的強度が低下するおそれがある。一方、重量平均分子量が大きすぎると、高分子の合成が困難となる。

[0030] フォトリフラクティブ材料組成物中における、非光導電性な透明樹脂の含有割合は、好ましくは60～95重量%であり、より好ましくは70～90重量%、さらに好ましくは80～90重量%である。非光導電性な透明樹脂の含有割合が少なすぎると、得られるフォトリフラクティブ基材の透明性が

低下するおそれがあり、一方、多すぎると、十分な非線形光学効果が得られないおそれがある。

[0031] また、本発明のフォトリフラクティブ材料組成物には、可塑剤を含有していてもよい。可塑剤は、得られるフォトリフラクティブ基材のガラス転移温度 T_g を低下させ、これにより、非線形光学色素の移動度を向上させることができ、その結果として、回折応答速度を向上させる作用を有する。

[0032] 可塑剤としては、特に限定されず、従来公知のものを制限なく用いることができるが、非光導電性な透明樹脂に対する相溶性の観点より、非光導電性な透明樹脂の SP 値（溶解パラメータ）を SP_R とし、可塑剤の SP 値を SP_P とした場合に、これらの差 $|SP_R - SP_P|$ が3以下であるものを用いることが好ましく、差 $|SP_R - SP_P|$ が2以下であるものを用いることがより好ましい。

[0033] 可塑剤の具体例としては、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジ(ブトキシエトキシエチル)などのアジピン酸エステル類；アゼライン酸ジブトキシエチル、アゼライン酸ジ(2-エチルヘキシル)などのアゼライン酸エステル類；クエン酸トリ n -ブチルなどのクエン酸エステル類；テトラヒドロキシ無水フタル酸のエポキシ化物やテトラヒドロキシ無水フタル酸のエポキシ化合物やテトラヒドロキシ無水フタル酸のエポキシ化不飽和油脂などのエポキシ誘導体；フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジ- n -オクチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘプチルなどのフタル酸エステル類；トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)、トリメリット酸トリ- n -オクチル、トリメリット酸トリイソデシル、トリメリット酸トリイソオクチルなどのトリメリット酸エステル類；2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートなどのリン酸エステル類；ジエチレングリコールジアセテートなどのグリコールジアセテート類；エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレートなどのアルキルフタリルアルキルグリコレート類；などが挙げられる。

[0034] フォトリフラクティブ材料組成物中の可塑剤の含有割合は、好ましくは0.01～41重量%であり、より好ましくは1～35重量%、さらに好ましくは5～30重量%である。可塑剤の含有割合を上記範囲とすることにより、可塑剤の添加効果、すなわち、回折応答速度の向上効果をより顕著なものとすることができる。

[0035] また、本発明のフォトリフラクティブ材料組成物には、上述した各成分に加えて、酸化防止剤などの各種成分が配合されていてもよい。

[0036] さらに、本発明のフォトリフラクティブ材料組成物には、必要に応じて、溶媒を含有させてもよい。溶媒としては、フォトリフラクティブ材料組成物を溶解可能なものであれば制限なく用いることができるが、たとえば、テトラヒドロフラン（THF）、N-メチルピロリドン（NMP）やN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）などが挙げられる。

[0037] <フォトリフラクティブ基材>

本発明のフォトリフラクティブ基材は、上述した本発明のフォトリフラクティブ材料組成物を用いて得られ、たとえばフィルム状の形状を有するものである。

[0038] フォトリフラクティブ基材をフィルム状の形状とする場合には、その厚みは、特に限定されないが、好ましくは10～500 μ m、より好ましくは50～300 μ mである。フォトリフラクティブ基材の厚みを上記範囲とすることにより、回折効率を向上させることができ、ホログラム記録媒体として用いた場合に、物体光と参照光とによるホログラム像の書き込み性を向上させることができる。フォトリフラクティブ基材の厚みが厚すぎると、フォトリフラクティブ基材の内部が不均一になり、ホログラム記録媒体として用いた場合に、書き込まれるホログラム像の画質が低下してしまう。

[0039] 本発明のフォトリフラクティブ基材は、たとえば、上述した本発明のフォトリフラクティブ材料組成物を用いてフィルムを成膜することにより、製造することができる。

[0040] 本発明のフォトリフラクティブ材料組成物を用いてフィルムを成膜する際

には、公知の成膜方法を用いることができるが、たとえば、フォトリフラクティブ材料組成物を、ガラス板などの基材上にスピンコートするスピンコート法、滴下などにより直接塗布して、目的の膜厚、形状に応じて溶液を流延するキャスト法などを用いることができる。なお、フィルムを成膜する際には、フィルムの成膜後、溶媒を除去するために、必要に応じて30～110℃程度の温度で加熱乾燥してもよい。その後、基板などからフィルムを剥離させることにより、フォトリフラクティブ基材が得られる。

[0041] このようにして得られる本発明のフォトリフラクティブ基材は、透過率が高く、回折応答速度および回折効率に優れるものであり、このような特性を活かし、ホログラム記録媒体の他、高密度光データ記録、3Dディスプレイ、3Dプリンター、さらには光の波面や位相のマニピレーション、パターン認識、光増幅、非線形光情報処理、光相関システム、光コンピュータなどの各種用途に好適に用いることができる。

[0042] さらに、本発明のフォトリフラクティブ基材は、上述した非線形光学色素を用いて製造されるものであるため、可視光領域のうち赤色、青色、緑色付近の波長の光を透過させることができる。これにより、本発明のフォトリフラクティブ基材は、レーザ光によりホログラム像を記録した場合に、記録したホログラム像を赤、青、緑の3原色で再生することができるようになるため、ホログラム記録媒体として特に好適に用いることができる。

実施例

[0043] 以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

[0044] <実施例1>

まず、非線形光学色素として上記式(2)に示す化合物(3-クロロ-4-ニトロピリジンN-オキシド)を準備した。

[0045] Gaussianシミュレーション

Gaussianシミュレーションは、分子軌道計算を用いた分子の物性・反応性の理論解析法であり、分子構造の情報を入力することにより、安定

構造や反応性指数などの情報が得られる。本実施例では、上記にて準備した非線形光学色素について、Gaussianシミュレーションを用いて、最大吸収波長の算出を行った。Gaussianシミュレーションは、Gaussian09プログラム（Gaussian社製）を用いて行った。計算の際の条件は、密度汎関数理論：DFT、波動関数：B3LYP、基底関数：6-31G*とした。結果を表1に示す。

[0046] 最大吸収波長

上記にて準備した非線形光学色素について、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）に溶解させ、分光光度計（島津製作所社製、UV-1800）を用いて、190～1000nmの波長範囲における吸収スペクトルを測定した。なお、測定結果中のベースラインは、DMFの吸収スペクトルとした。結果を表1に示す。

[0047] 次いで、上記にて準備した非線形光学色素75mg、非光導電性の透明樹脂としてのポリメタクリル酸メチル425mg（Sigma-Aldrich社製、重量平均分子量（Mw）：996，000）、および溶媒としてのN，N-ジメチルホルムアミド3ccを12時間混合し、フォトリフラクティブ材料組成物を得た。

[0048] そして、得られたフォトリフラクティブ材料組成物を、ガラス基材上に、110℃、2時間の条件でキャスト成膜し、次いで、100℃、20時間の条件で減圧乾燥することにより、溶媒としてのN，N-ジメチルホルムアミドを除去することで、1cmφの大きさのフォトリフラクティブ基材サンプルを得た。

[0049] 透過率

上記にて得られたフォトリフラクティブ基材サンプルの波長445nm、532nm、633nmの光の透過率を、光検出器（THORLABS社製、DET100A/M）を用いて測定した。結果を表1に示す。

[0050] 相対回折効率

相対回折効率は、材料による光の損失を考慮した回折効率であり、すべて

の次数の回折光の放射束の和に対する、再生波の放射束の比（％）で示すものである。相対回折効率の測定は、J I S Z 8791に準拠して行った。すなわち、まず、上記にて得られたフォトリフラクティブ基材サンプルについて、H E - N E レーザ（波長：445 nm、出力：1 mW/mm²）を用いて、ホログラムが記録されていない状態での透過光の放射束を光検出器（T H O R L A B S 社製、D E T 1 0 0 A / M）を用いて測定し、その値を全ての次数の回折光の放射束の和とした。その後、上記H E - N E レーザを書き込み光および再生光として用いて、2光波結合法によりホログラム記録を3分間行ない、その間の再生波の放射束を上記光検出器により測定した。そして、上述した全ての次数の回折光の放射束の和に対する、再生波の放射束の比を、下記式にしたがって求め、これを相対回折効率とした。結果を表1に示す。

相対回折効率（％）＝（再生波の放射束／全ての次数の回折光の放射束の和）×100

[0051] 応答時間（回折応答速度）

応答時間の測定は、相対回折効率が10％となるまでの時間を測定することにより行った。具体的には、上記した相対回折効率の測定において、相対回折効率が10％となった時間を検出し、相対回折効率が10％となった時間を応答時間とした。なお、応答時間が短いほど、回折応答速度が速いと評価することができる。結果を表1に示す。

[0052] ホログラム像の作製

フォトリフラクティブ基材に対して、波長405 nmの半導体レーザを物体光および参照光として用いて、図1（A）に示す缶形状の模型のホログラム像を記録した。そして、フォトリフラクティブ基材に記録したホログラム像を、白色光の再生照明光により再生した結果を図1（B）、図1（C）、図1（D）に示す。なお、図1（B）はホログラム像が赤色に再生された様子を、図1（C）はホログラム像が緑色に再生された様子を、図1（D）はホログラム像が青色に再生された様子を、それぞれ示す写真である。

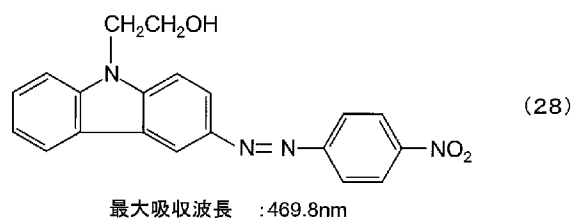
[0053] <実施例 2 ～ 5>

非線形光学色素として、上記式（４）～（６）、（１２）に示す化合物を使用した以外は、実施例１と同様にして、フォトリフラクティブ材料組成物およびフォトリフラクティブ基材を作製し、実施例１と同様に、Gaussianシミュレーション、最大吸収波長、透過率、相対回折効率、応答時間の評価を行った。結果を表１に示す。なお、非線形光学色素として、実施例２においては、上記式（４）に示す化合物（４－ニトロ－２－ピコリンＮ－オキシド）を、実施例３においては、上記式（６）に示す化合物（２－クロロ－４－ニトロピリジンＮ－オキシド）を、実施例４においては、上記式（５）に示す化合物（４－ニトロ－２，３－ルチジンＮ－オキシド）を、実施例５においては、上記式（１２）に示す化合物（４－ニトロピリジンＮ－オキシド）を、それぞれ用いた。

[0054] <比較例 1>

非線形光学色素として、下記式（２８）に示す化合物を使用した以外は、実施例１と同様にして、フォトリフラクティブ材料組成物およびフォトリフラクティブ基材を作製し、実施例１と同様に、Gaussianシミュレーション、最大吸収波長、透過率、相対回折効率、応答時間の評価を行った。結果を表１に示す。

[化8]



[0055]

[表1]

表 1

	最大吸収波長[nm]		633nm	532nm	442nm		
	Gaussian シミュレーション	実測	透過率 [%]	透過率 [%]	透過率 [%]	相対回折効率 [%]	回折応答速度 [秒]
実施例1	322.7	345	52.1	12.9	0.6	25.0	42
実施例2	336.3	354	73.9	61.2	38.6	30.7	48
実施例3	336.8	348	79.1	64.7	37.8	43.0	50
実施例4	332.3	351	65.4	38.8	21.8	31.5	18
実施例5	330.0	349	65.4	61.9	12.1	78.3	12
比較例1	469.8	443	75.0	0	0	0	0

[0056] 表1の結果より、上記一般式(1)に示す構造を有する実施例1～5の非線形光学色素は、比較例1のような一般的な無電場系フォトリフラクティブ基材に用いられる非線形光学色素に比べ、最大吸収波長がブルーシフトしており、最大吸収波長が、315～360nmの可視光領域に近い波長となっている。そのため、非線形光学色素をホログラム記録媒体の材料として用いる場合に、ホログラム像の書き込みに用いるレーザ光の波長を、たとえば380～470nm程度の可視光領域のものとすることができ、オペレータが、レーザ光を視認しながらホログラム像の書き込みを行うことができるため、ホログラム像の書き込みの作業性に優れることが確認された。

[0057] 加えて、表1および図1の結果より、実施例1～5の非線形光学色素を含有するフォトリフラクティブ材料組成物は、赤、青、緑の光(波長633nm、532nm、442nmの光)をある程度透過するものであるため、ホログラム像を書き込んだ場合に、赤、青、緑の3原色でのホログラム像の再生が可能であることが確認された。

[0058] なお、上記一般式(1)に示す構造を有する実施例1～5の非線形光学色素においては、表1に示すように、Gaussianシミュレーションの計算による最大吸収波長と、実測した最大吸収波長とは、ほぼ同じ値となっている。そのため、上記一般式(1)に示す構造を有し、Gaussianシミュレーションの計算による最大吸収波長が、315～360nmの可視光領域に近い波長となっている上記式(3)、(7)～(11)の化合物についても、実施例1～5と同様に、ホログラム像の書き込みの作業性に優れ、

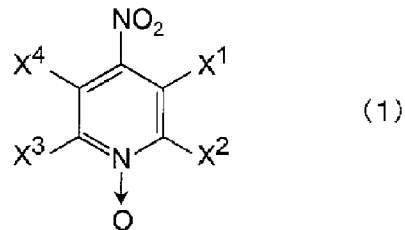
さらに赤、青、緑の3原色でのホログラム像の再生が可能であると考えることができる。

- [0059] さらに、表1の結果より、実施例1～5の非線形光学色素を含有するフォトリフラクティブ基板サンプルは、比較例1の非線形光学色素を含有するフォトリフラクティブ基板サンプルと比較して、相対回折効率、回折応答速度が高く、ホログラム像の書き込み性に優れることが確認された。

請求の範囲

【請求項1】 下記一般式（1）で表される化合物からなる非線形光学色素。

【化9】



（上記一般式（1）中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基またはメチルスルホニル基である。）

【請求項2】 前記一般式（1）中の X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、またはハロゲン原子であることを特徴とする請求項1に記載の非線形光学色素。

【請求項3】 双極子モーメントの値が2.1 D以下であり、かつ最大吸収波長が315～360 nmの範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載の非線形光学色素。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の非線形光学色素、および非光導電性な透明樹脂を含有することを特徴とするフォトリフラクティブ材料組成物。

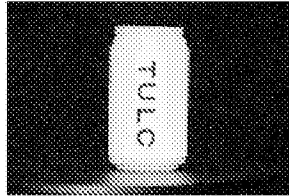
【請求項5】 請求項4に記載のフォトリフラクティブ材料組成物を用いて得られるフォトリフラクティブ基材。

【請求項6】 請求項5に記載のフォトリフラクティブ基材を備えるホログラム記録媒体。

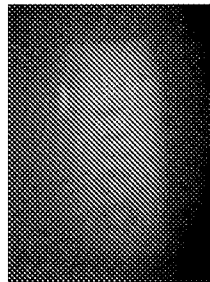
[図1]

図 1

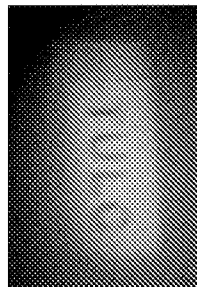
(A)



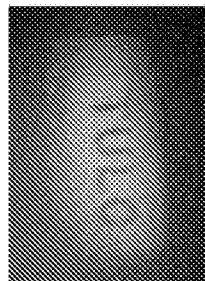
(B)



(C)



(D)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G02F1/361(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02F1/361		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CApus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-259056 A (Ube Industries, Ltd.), 16 October 1989 (16.10.1989), entire text; all drawings (Family: none)	1-3 4-6
X Y	Journal of Materials Chemistry, 1996, Vol.6, No.7, 1123-1130	1-3 4-6
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 January 2015 (14.01.15)		Date of mailing of the international search report 27 January 2015 (27.01.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02F1/361 (2006. 01) i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02F1/361			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y	JP 1-259056 A (宇部興産株式会社) 1989. 10. 16, 全文、全図（ファ ミリーなし）	1-3 4-6	
X Y	Journal of Materials Chemistry, 1996, Vol. 6, No. 7, 1123-1130	1-3 4-6	
☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 4 . 0 1 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 7 . 0 1 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 佐藤 宙子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 4	2 X 9 3 1 6