(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/056678 A1

(51) 国際特許分類:
G11B 7/244 (2006.01) *G11B 7/1267* (2012.01)
G02B 5/18 (2006.01) *G11B 7/24035* (2013.01)
G11B 7/0065 (2006.01) *G11B 7/24097* (2013.01)
G11B 7/1263 (2012.01) *G11B 7/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072315

(22) 国際出願日: 2016 年 7 月 29 日(29.07.2016)

(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 2015-197246 2015 年 10 月 2 日(02.10.2015) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号　梅田センタービル Osaka (JP). 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤　数行(SATOU, Kazuyuki). 田中　義人(TANAKA, Yoshito). 鎌田　賢司(KAMADA, Kenji); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号　国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１　北浜ＴＮＫビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, JP, 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).

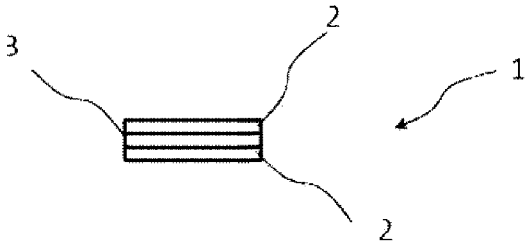
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: INFORMATION RECORDING MATERIAL, MEDIUM, AND RECORDING DEVICE THEREFOR

(54) 発明の名称 : 情報記録材料、及び媒体とその記録装置

[図1]



(57) **Abstract**: The present invention addresses the problem of providing an optical information recording medium, etc., with which it is possible to form extremely fine recording marks using low pulse energy light, stabilized information is simple to record or play back, and the recording marks are formed at a high speed (in a short amount of time). The problem is overcome by an optical information recording material which, at a specified wavelength within the range of 365-650 nm: (1) has a nonlinear absorption coefficient within the range of 5-10,000 cm/GW; and (2) has formed therein a multilayer diffraction grating.

(57) 要約: 本発明の課題は、小さなパルスエネルギーの光によって、極めて微細な記録マークの形成が可能であり、安定した情報の記録又は再生が容易であり、かつ高速（短時間）での記録マークの形成な光情報記録媒体等を提供することにある　前記課題は、 波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、 (1)５～１００００ cm/GW の範囲内の非線形吸収係数を有し、且つ (2)多層の回折格子が形成されている 光情記録材料 によって解決される。

WO 2017/056678 A1

明　細　書

発明の名称 ： 情報記録材料、及び媒体とその記録装置

技術分野

[0001] 本発明は、情報記録材料、及び媒体とその記録方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、光情報記録媒体としては、ＣＤ（Compact Disc）、ＤＶＤ（Digital Versatile Disc）、及びＢｌｕ－ｒａｙ Ｄｉｓｃ（登録商標、以下ＢＤと称する場合がある。）等の円盤状の光ディスクが普及している。

近年、このような光情報記録媒体には、大容量化が求められ、実際に、極めて大量のデータの記録が可能になっているが、さらなる大容量化が求められている。ＣＤ、ＤＶＤ、およびＢＤ等は、微細な記録マークをレーザー光で読み取ることを原理としているが、この記録マークは２次元方向に配列されている。これを、３次元方向に配列すれば、より大容量化が可能となる。このような技術に関して、特許文献１には、記録マークとしての空洞を３次元方向に配列した光情報記録媒体が提案されている。

また、光情報記録媒体の大容量化の別の方法として、２系統の光ビームを干渉させて光情報記録媒体内に微小なホログラムを形成する光情報記録媒体が提案されている（例えば、特許文献２）。

この光情報記録媒体は、情報を再生する際に読出光を照射すると、媒体から再生光が戻るが、記録マークからは再生光が戻らないことを利用として、情報としての値「０」、または、値「１」のいずれが記録されているかを認識することを原理としている。この例のように、光処理によって、再生光が戻らない記録マークを形成する光情報記録媒体、またはその方式を、本明細書中、「ネガ型のマイクロリフレクター」と称する。

例えば、特許文献３では、特定のポリマー、およびドナーアクセプター型ノルボルナジエニル誘導体を用いる、ネガ型のマイクロリフレクターが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００８－１７６９０２号公報

特許文献2：特許第３３３０８５４号

特許文献3：特開２０１０－２３７６２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、特許文献１の光情報記録媒体は、記録マークとして空洞を用いているため、記録マークの高度な微細化は困難であり、また記録マークの形成のためには比較的大きなパルスエネルギーの光が必要とされる。ここで光のパルスエネルギーとは時間的にパルス状の光である光パルスが持つエネルギーのことを意味し、光パルスの持続時間および照射面積全体について光強度を積分したものである

一方、特許文献２の光情報記録媒体は、２系統の光ビームを使用するため、安定した情報の記録又は再生のために高度な制御が必要となるという問題がある。しかし、書き込み速度に改善の余地があった。

また、特許文献３に記載の光情報記録媒体は、書き込み速度の点に改善の余地がある。

本発明の課題は、小さなパルスエネルギーの光によって、極めて微細な記録マークの形成が可能であり、安定した情報の記録又は再生が容易であり、かつ高速（短時間）での記録マークの形成な光情報記録媒体等を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、鋭意検討の結果、波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、

(1)５～１００００ｃｍ／ＧＷ（ギガワット）の範囲内の非線形吸収係数を有し、且つ

(2)多層の回折格子が形成されている

光情報記録材料

によって、前記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] ネガ型のマイクロリフレクターには、光情報記録再生装置を用いて、光重合型フォトポリマー内の情報記録領域全体にわたって光の干渉縞を形成することによる初期化を行う様式１と、このような干渉縞形成による初期化を行わない様式２とがあるが、本発明は、前者の様式１に関する。本発明では、当該干渉縞により形成される回折格子を局所的に破壊することにより、記録マークを形成できる。

[0007] 本発明は、次の態様を含む。

[0008] 項１.

波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、

(1)５～１００００cm/GWの範囲内の非線形吸収係数を有し、且つ

(2)多層の回折格子が形成されている

光情記録材料。

項２.

前記多層の回折格子が、光干渉による多層の光干渉縞を用いた露光によって形成された回折格子である項１に記載の光情報記録材料。

項３.

感光性樹脂であり、且つ波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において５０×１０$^{-50}$cm^{4}・sec・molecule^{-1}・photon^{-1}以上の二光子吸収断面積を有する非線形吸収色素を含有する

項１、または２に記載の光情報記録材料。

項４.

項１～３のいずれか一項に記載の光情報記録材料を含有し、且つ

波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、

５０％以上の可視光線透過率を有する光情報記録媒体。

項５．

波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、

(1)５０×１０$^{-50}$cm^{4}・sec・molecule^{-1}・photon^{-1}以上の二光子吸収断面積を有する非線形吸収色素、

(2)ジオール化合物、および脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物からなる群より選択される１種以上の重合性物質、および

(3)フッ素含有ラジカル重合性化合物

を含有する組成物。

項６．

(1)(a)０．１～３０ナノ秒の範囲内のパルス幅、(b)３６５～６５０ｎｍの範囲内の波長、および(c)１０００W以下のピーク出力を有するパルスレーザー光を発生するレーザー発生装置、

(2)(a)０．５～１．０の範囲内の開口数、および(b)１～１００倍の範囲内の倍率を有する対物レンズを備えたレーザー集光装置、

(3)(a)項１～３のいずれか１項に記載の光情報記録材料、または(b)項５に記載の光情報記録媒体を収容する収容装置、および

(4)前記光情報記録材料、または前記光情報記録媒体中の所定の集光位置をレーザービームで走査するための機構

を備えた非線形吸収型光情報記録装置。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、小さなパルスエネルギーの光によって、極めて微細な記録マークの形成が可能であり、かつ安定した情報の記録又は再生が容易であり、かつ高速（短時間）での記録マークの形成可能な光情報記録媒体等を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、本発明の光情報記録媒体一例の概要を示す断面図である。

[図2]図２は、本発明の非線形吸収型光情報記録装置の一例の概要を示す模式図である。

[図3]図３は、光情報記録媒体のｘ方向（横方向）に沿った透過画像のグレースケールのプロットである。

[図4]図４は、光情報記録媒体の記録ピットの面内中央でのＺ方向（深さ方向）に沿ったプロットである。

[図5]図５は、ｚ－スキャン法で非線形吸収係数の測定結果のグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] ＜用語＞

本明細書中の記号及び略号は、特に限定のない限り、本明細書の文脈に沿い、本発明が属する技術分野において通常用いられる意味に理解できる。

本明細書中、語句「含有する」は、語句「から本質的になる」、及び語句「からなる」を包含することを意図して用いられる。

特に限定されない限り、本明細書中に記載されている工程、処理、又は操作は、室温で実施され得る。

本明細書中、室温は、５～４０℃の範囲内の温度を意味する。

[0012] 本明細書中、特に限定のない限り、「ハロゲン原子」としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が例示される。

本明細書中、特に限定のない限り、「有機基」は、その構成原子として１個以上の炭素原子を含有する基を意味する。

本明細書中、特に限定のない限り、「有機基」としては、炭化水素基が例示される。

本明細書中、特に限定のない限り、「炭化水素基」は、その構成原子として、１個以上の炭素原子、及び１個以上の水素原子を含有する基を意味する。

本明細書中、特に限定のない限り、「炭化水素基」としては、脂肪族炭化水素基、及び芳香族炭化水素基（アリール基）等が例示される。

本明細書中、特に限定のない限り、「脂肪族炭化水素基」は、直鎖状、分枝鎖状、環状、又はそれらの組み合わせであることができる。

本明細書中、特に限定のない限り、「脂肪族炭化水素基」は、飽和、又は

不飽和であることができる。

本明細書中、特に限定のない限り、「脂肪族炭化水素基」としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びシクロアルキル基が例示される。

本明細書中、特に限定のない限り、「アルキル基」としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ-ブチル、ｔｅｒｔ-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、及びヘキシル等の、直鎖状、又は分枝鎖状の、炭素数１～１０のアルキル基が例示される。

本明細書中、特に限定のない限り、「アルケニル基」としては、例えば、ビニル、１－プロペニル、イソプロペニル、２－メチル－１－プロペニル、１－ブテニル、２－ブテニル、３－ブテニル、２－エチル－１－ブテニル、１－ペンテニル、２－ペンテニル、３－ペンテニル、４－ペンテニル、４－メチル－３－ペンテニル、１－ヘキセニル、２－ヘキセニル、３－ヘキセニル、４－ヘキセニル、及び５－ヘキセニル等の、直鎖状、又は分枝鎖状の、炭素数１～１０のアルケニル基が例示される。

本明細書中、特に限定のない限り、「アルキニル基」としては、例えば、エチニル、１－プロピニル、２－プロピニル、１－ブチニル、２－ブチニル、３－ブチニル、１－ペンチニル、２－ペンチニル、３－ペンチニル、４－ペンチニル、１－ヘキシニル、２－ヘキシニル、３－ヘキシニル、４－ヘキシニル、及び５－ヘキシニル等の、直鎖状、又は分枝鎖状の、炭素数２～６のアルキニル基が例示される。

本明細書中、特に限定のない限り、「シクロアルキル基」としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロヘプチル等の炭素数３～８のシクロアルキル基が例示される。

[0013] 本明細書中、特に限定のない限り、「アルコキシ基」は、例えば、ＲＯ－（当該式中、Ｒはアルキル基である。）で表される基である。

[0014] 本明細書中、特に限定のない限り、「エステル基」は、例えば、RCO_2－

（当該式中、Ｒはアルキル基である。）で表される基である。

[0015] 本明細書中、特に限定のない限り、「エーテル基」は、エーテル結合（－Ｏ－）を有する基を意味し、ポリエーテル基を包含する。ポリエーテル基は、式：$R^a-(O-R^b)_n-$（式中、R^aはアルキル基であり、R^bは各出現において同一又は異なって、アルキレン基であり、及びｎは１以上の整数である。）で表される基を包含する。アルキレン基は前記アルキル基から水素原子を１個除去して形成される２価の基である。

[0016] 本明細書中、特に限定のない限り、「アシル基」は、アルカノイル基を包含する。本明細書中、特に限定のない限り、「アルカノイル基」は、例えば、ＲＣＯ－（当該式中、Ｒはアルキル基である。）で表される基である。

[0017] 本明細書中、特に限定のない限り、「５員ヘテロアリール基」としては、例えば、ピロリル（例、１－ピロリル、２－ピロリル、３－ピロリル）、フリル（例、２－フリル、３－フリル）、チエニル（例、２－チエニル、３－チエニル）、ピラゾリル（例、１－ピラゾリル、３－ピラゾリル、４－ピラゾリル）、イミダゾリル（例、１－イミダゾリル、２－イミダゾリル、４－イミダゾリル）、イソキサゾリル（例、３－イソキサゾリル、４－イソキサゾリル、５－イソキサゾリル）、オキサゾリル（例、２－オキサゾリル、４－オキサゾリル、５－オキサゾリル）、イソチアゾリル（例、３－イソチアゾリル、４－イソチアゾリル、５－イソチアゾリル）、チアゾリル（例、２－チアゾリル、４－チアゾリル、５－チアゾリル）、トリアゾリル（例、１，２，３－トリアゾール－４－イル、１，２，４－トリアゾール－３－イル）、オキサジアゾリル（例、１，２，４－オキサジアゾール－３－イル、１，２，４－オキサジアゾール－５－イル）、チアジアゾリル（例、１，２，４－チアジアゾール－３－イル、１，２，４－チアジアゾール－５－イル)等の、環構成原子として、酸素、硫黄、及び窒素からなる群より選択される１個以上（例、１個、２個、又は３個）のヘテロ原子を有する５員ヘテロアリール基が例示される。

本明細書中、「アクリレート単量体」とは、α位が水素原子であるアクリ

レートのみならず、α位の水素原子がアルキル基またはハロゲン原子などの置換基で置換されているアクリレートをも包含する。

[0018] ＜光情報記録材料＞

本発明の光情報記録材料は、波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、

(1)５～１００００ｃｍ／ＧＷの範囲内の非線形吸収係数を有し、且つ

(2)多層の回折格子が形成されている。

[0019] 本発明の光情報記録材料は、５～１００００ｃｍ／ＧＷの範囲内の非線形吸収係数を有し、好ましく７～７０００ｃｍ／ＧＷの範囲内、より好ましくは５０～６０００ｃｍ／ＧＷの範囲内、更に好ましくは１００～５０００ｃｍ／ＧＷの範囲内、およびより更に好ましくは２５０～４０００ｃｍ／ＧＷの範囲内の非線形吸収係数を有する。

本発明の光情報記録材料は、このような非線形吸収係数を有することにより、小さなパルスエネルギーの光によって、極めて微細な記録マークの形成が可能であり、安定した情報の記録又は再生が容易であり、かつ高速（短時間）での記録マークの形成が可能である。

パルスエネルギーが、小さいと、高速での記録マークの形成が難しい。パルスエネルギーが、大きいほうが、より高速での記録マークが可能な点で有利であるが、これが大きすぎると、(1)記録領域が大きくなり情報記録密度の低下を招く恐れ、および(2)さらに大きすぎると媒体の望まぬ破壊が生じる恐れがある。

[0020] 本明細書中、「非線形吸収係数」は、次のように定義される。

光強度I_0 [W/cm^2]の入射光が、厚さL[cm]の試料を通過した場合の透過率Tは、散乱による損失を無視できるとすると、Beer-Lambert則より

[数1]

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha L) \qquad \cdots\cdots \text{（数式１）}$$

と表される。

ここでＩ［Ｗ／ｃｍ^2］は試料透過後の光強度であり、α［ｃｍ$^{-1}$］は吸収係数である。通常は定数として扱われるこの吸収係数が実測時に光強度に依存する場合、以下のように、光強度に依存しない部分α$_L$と、依存する部分α$_{NL}$（Ｉ$_0$）に分けて定義する。

[数2]

$$\alpha = \alpha_L + \alpha_{NL}(I_0)I_0 \quad \cdots\cdots \text{（数式２）}$$

ここで、α$_L$を線形吸収係数、α$_{NL}$（Ｉ$_0$）を非線形吸収係数と名付ける。吸収係数が入射光強度に依存しない場合はα＝α$_L$であり、α$_{NL}$（Ｉ$_0$）＝０とみなすことができる。

式２の定義において、ここではα$_{NL}$（Ｉ$_0$）が定数とは限らないと考える（このことを明示的に示すため、Ｉ$_0$の関数の形で書いている）。すなわちα$_{NL}$（Ｉ$_0$）自体が入射光強度Ｉ$_0$に依存するものも含める。この定義は現象論的なものであり、どのような機構において光強度に依存した吸収が現れるかを問わない。

一方、同様な定義であるが、入射光強度に対してベキ展開を行うことができる。

[数3]

$$\alpha = \alpha^{(1)} + \alpha^{(2)}I_0 + \alpha^{(3)}I_0^2 + \cdots \alpha^{(n)}I_0^{n-1} + \cdots \quad \cdots\cdots \text{（数式３）}$$

の定義が一般になされており、ここでα$^{(n)}$はｎ光子吸収係数と呼ばれる。

α$^{(n)}$は、ｎが２の場合は、二光子吸収係数である。

この定義においてα$^{(n)}$はＩ$_0$に依存しない定数と考える。ここで直ちにα$_L$＝α$^{(1)}$であり、どちらも同一の線形吸収係数である。もしα$_{NL}$（Ｉ$_0$）がＩ$_0$に対して定数である場合は、α$_{NL}$（Ｉ$_0$）＝α$^{(2)}$となり非線形吸収係数α$^{(2)}$と一致するが、一般には数式３の右辺第２項以降を全て含む、

[数4]

$$\alpha_{NL} = \alpha^{(2)} + \alpha^{(3)}I_0 + \cdots \alpha^{(n)}I_0^{n-2} + \cdots$$

に相当するものである。

[0021] 本発明の光情報記録材料には、多層の回折格子が形成されている。

本発明の光情報記録材料に形成されている多層の回折格子は、好適には、屈折率がより高い層と、屈折率がより低い層とが、多数、交互に積み重ねられた構造を有する。これにより、本発明の光情報記録材料に読取光を照射すると、光が回折し、高い程度で、再生光として戻ってくる。

本発明の光情報記録材料において互いに隣接する、屈折率がより高い層と、屈折率がより低い層との間の屈折率の差（Δｎ）は、値が大きい方が光情報記録媒体を再生する際、読出光を照射すると、媒体から再生光が強くなり、常に一定量存在する背景の光学的ノイズの強度との比、いわゆるシグナル／ノイズ比もしくはＳ／N比が向上して、、ノイズの少ない記録再生光が得られる。この時、その屈折率の差（Δｎ）は、好ましくは０．００１以上、より好ましくは０．００５、より好ましくは０．０１以上、および更に好ましくは０．０２以上である。

その上限は特に限定されないが、例えば０．５であることができる。

[0022] 本発明の光情報記録材料が有する回折格子の層の数は、材料層の膜厚に依存するものの、たとえば材料層の膜厚が１００μｍの場合、好ましくは４以上、より好ましくは１０以上、および更に好ましくは５０以上である。

本発明の光情報記録材料が有する回折格子の層の数に上限はないが、通常、その上限は材料層の膜厚が１０００μｍの場合、１０００であることができる。

本発明の光情報記録材料が有する回折格子の層の数は、例えば、位相差ＴＥＭを用いて確認できる。

本発明の光情報記録材料において当該材料が層（または平面、または膜）である場合に、この層に垂直な方向、言い換えると材料層の膜厚が定義される方向に平行な方向を、以下深さ方向と呼ぶ。ある膜厚の本発明の光情報記録材料において、この深さ方向沿って互いに独立した情報を保持する記録マーカーが形成できる数を情報記録層数と定義する。さらに、この膜厚をこの情報記録層数で除したものが情報記録層厚となり、この情報記録層厚は以下

に示す回折格子の層厚と少なくとも同じであるかそれ以上である必要性がある。

情報記録層数は、材料層の膜厚に依存するものの、たとえば材料層の膜厚が１００μｍの場合、好ましくは４以上、より好ましくは１０以上、および更に好ましくは５０以上である。

本発明の光情報記録材料が有する情報記録層数に上限はないが、通常、その上限は材料層の膜厚が１０００μｍの場合、１０００であることができる。

[0023] 前記多層の回折格子は、好ましくは、光干渉による多層の光干渉縞を用いた露光により形成することができる。

光干渉縞を用いることで、短時間で極めて多数の層を持つ回折格子を形成することができる。

[0024] 一方、このように、本発明の光情報記録材料が多層の回折格子を有することに関係して、本発明の光情報記録材料では、当該回折格子の単一の層の厚さを極めて薄くできる。

当該回折格子の単一の層の厚さは、好ましくは５０～５００ｎｍの範囲内、より好ましくは６０～４００ｎｍの範囲内、更に好ましくは８０～３００ｎｍの範囲内、およびより更に好ましくは１００～２５０ｎｍの範囲内であることができる。当該回折格子の単一の層の厚さは、例えば、位相差ＴＥＭを用いて確認できる。

これによっても、小さなパルスエネルギーの光によって、極めて微細な記録マークの形成が可能であり、安定した情報の記録又は再生が容易であり、かつ高速（短時間）での記録マークの形成が可能になる。

当該回折格子の単一の層の厚さは、本発明の光情報記録材料の光情報を読みとる際に照射される光源の波長の長さと近似、もしくは光源の波長の1/2、または1/4であることが望ましい。

[0025] 本発明の光情報記録材料は、好ましくは、感光性樹脂であり、且つ波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、５０×１０$^{-50}$cm

^{4}・sec・molecule^{-1}・photon^{-1}以上の二光子吸収断面積を有する非線形吸収色素を含有する。二光子吸収断面積は例えば非特許文献１もしくは２に記載の方法で決定できる。

本明細書中、当該色素を、「非線形吸収色素」と称する場合がある。

［非特許文献１］

鎌田賢司、“二光子吸収材料の評価法”、「高効率二光子吸収材料の開発と応用」渡辺敏行編、第２章、CMC出版、2011年、pp.16-27.

［非特許文献２］

M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, IEEE J. Quant. Electron., 1990, 26, 760-769.

[0026] 本発明の光情報記録材料は、好ましくは、例えば、次の段階（１）、（２）、および（３）を含む製造法、またはこれに準じる製造法によって製造された光情報記録材料であることができる。

すなわち、本発明の光情報記録材料、および光情報記録材料用組成物は、それぞれ、以下の製造法に記載の化合物、またはこれに由来する化合物を含有することができる。

例えば、具体的には、本発明の光情報記録材料は、以下の例の組成物を包含する。

例１－１）

ジオール化合物、

脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物、

フッ素不含有ラジカル重合性化合物、

所望によるカチオン重合触媒、

非線形吸収色素、および

所望による光重合開始剤

を含有する組成物。

例１－２）

ジオール化合物、

脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物、

フッ素不含有ラジカル重合性化合物、

所望によるカチオン重合触媒、

非線形吸収色素、および

所望による光重合開始剤

ならびに／またはそれに由来する化合物を含有する組成物。

例２－１）

ジオール化合物、

脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物、

フッ素含有ラジカル重合性化合物、

所望によるカチオン重合触媒、

非線形吸収色素、および

所望による光重合開始剤

を含有する組成物。

例２－２）

ジオール化合物、

脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物、

フッ素含有ラジカル重合性化合物、

所望によるカチオン重合触媒、

非線形吸収色素、および

所望による光重合開始剤

ならびに／またはそれに由来する化合物を含有する組成物。

[0027] 本発明の組成物の好適な一態様は、

波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、５０×１０$^{-50}$ $cm^4 \cdot sec \cdot molecule^{-1} \cdot photon^{-1}$以上の二光子吸収断面積を有する非線形吸収色素、

ジオール化合物、

脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物および

フッ素含ラジカル有重合性化合物

を含有する組成物

である。

ここで、フッ素含有ラジカル重合性化合物は、好適にフッ素含有アクリレート単量体であることができる。

当該フッ素含有ラジカル重合性化合物は、屈折率が低いので、前記初期化時に回折格子の屈折率差をより大きくすることにより、再生信号のノイズを低減することができる。

[0028] 段階（１）光情報記録材料用組成物の調製

[0029] 本発明の光情報記録材料用組成物の例の調製の好適な例は、以下の調製方法例を包含する。

[0030] 調製方法例１）

ジオール化合物、

脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物、

フッ素不含有ラジカル重合性化合物、

カチオン重合触媒、非線形吸収色素、および

光重合開始剤

を混合する工程を含む調製方法。

[0031] 調製方法例２）

ジオール化合物、

脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物、

フッ素含有ラジカル重合性化合物、

カチオン重合触媒、非線形吸収色素、および

光重合開始剤

を混合する工程を含む調製方法。

ここで、回折格子において、高い屈折率差が得られることから、調製方法例２）の方法が好適に採用され得る。

[0032] 前記「ジオール化合物」の例は、式：ＨＯ－（CH_2）$_{a1}$－（（CH_2）$_b$－

Ｏ）ｃ－（ＣＨ$_2$）$_{a2}$－ＯＨ［式中、ａ１、およびａ２は、同一または異なって、０、１、または２を表し、ｂは、１～１０を表し、ｃは、１～１００の数を表す。］で表される化合物を包含する。

その具体例は、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の１価のアルコールおよびこれらのアルキレンオキサイド付加物；並びに

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、イソプレングリコール（３－メチル－１，３－ブタンジオール）、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，２－オクタンジオール、オクタンジオール（２－エチル－１，３－ヘキサンジオール）、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、１，２－デカンジオール、１，２－ドデカンジオール、１，２－テトラデカンジオール、１，２－ヘキサデカンジオール、１，２－オクタデカンジオール、１，１２－オクタデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、およびポリプロピレングリコール等の脂肪族ジオールを包含する。

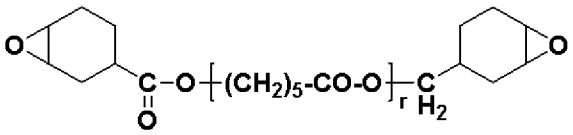
[0033] 「脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物」は、例えば、エポキシ基含有シクロアルキル基を含有した化合物である。

「脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物」は、好適に２個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物であることができる。

脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、３，４，３′，４′－ジエポキシビシクロヘキシル、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシル）アジペート、などが挙げられる。

[0034] 前記「多官能エポキシ化合物」の例は、下記式（１）：

[化1]



(1)

（式中、ｒは、０～１０の数を表す。）

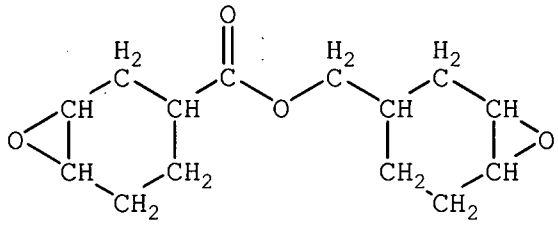
で表される化合物を包含する。

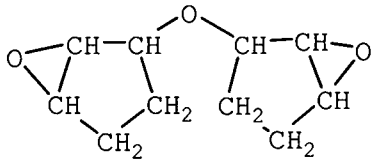
ここで、当該化合物は、ｒが０の化合物と、ｒが１～１０の数である化合物との混合物（例、当量混合物）であってもよい。

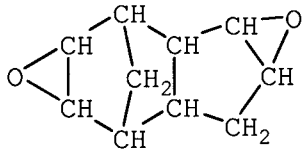
[0035] 前記「多官能エポキシ化合物」の例は、また、次の各化合物も包含する。

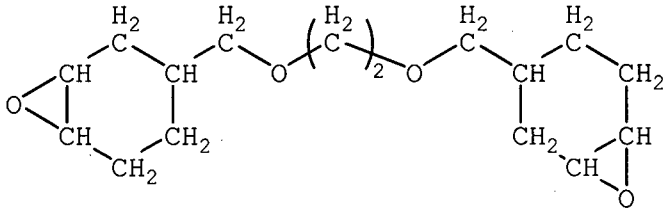
[0036]

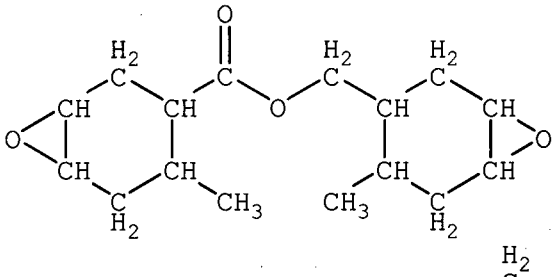
[化 2]

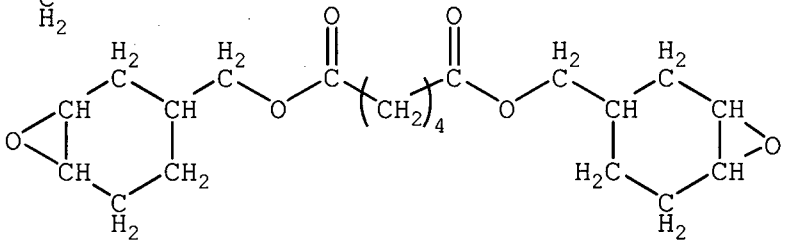


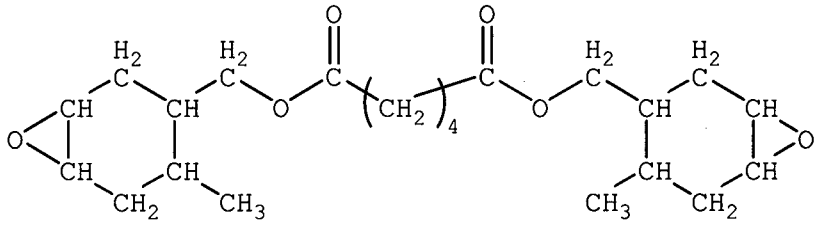


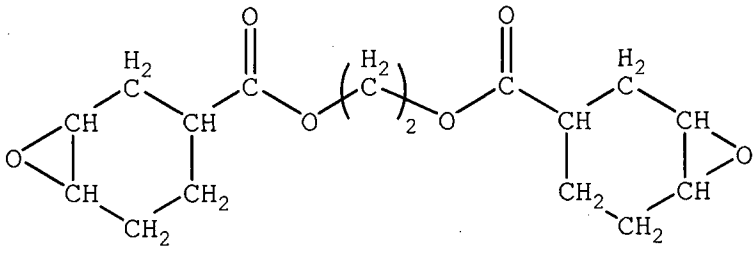


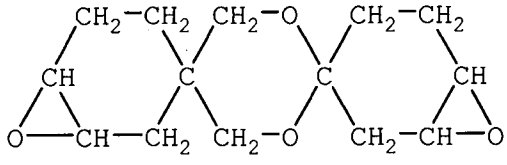


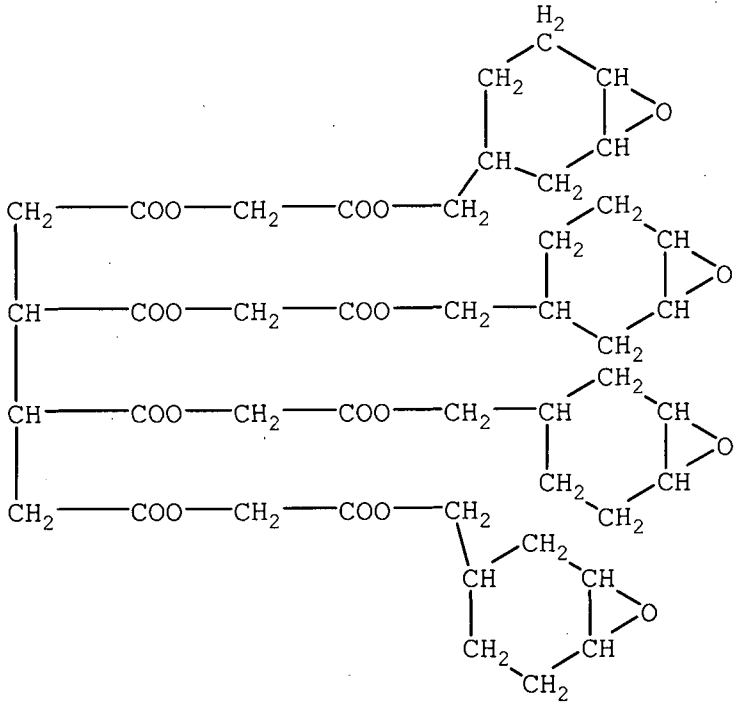




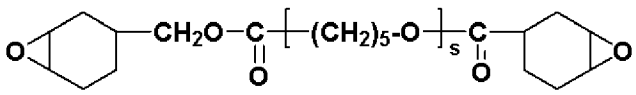






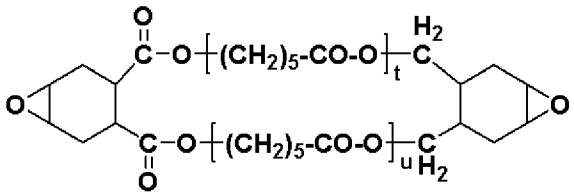


[化3]



(2)

[化4]



(3)

前記式（２）中、ｓは、１以上の数を表を表す。

前記式（３）中、ｔ、およびｕは、それぞれ０以上の数を表す。

[0037] フッ素不含有ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を有する化合物である。

好ましいラジカル重合性基は、下記式：

[化5]

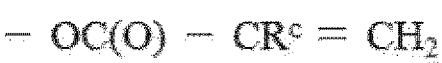
［式中、R^bは、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－または－ＯＣ（Ｏ）－であり、

R^cは、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基（好ましくは、炭素数１～３のアルキル基、より好ましくはメチル基）、ラクタム基（好ましくは、β-ラクタム、γ-ラクタムまたはδ-ラクタム基、より好ましくはγ-ラクタム基）またはフェニル基を表し、好ましくは、メチル基または水素原子である。］

で表される基である。

より好ましいラジカル重合性基は、下記式：

[化6]



［式中、R^cは、上記と同意義である。］

で表される基である。

さらに好ましいラジカル重合性基は、アクリロイル基またはメタクリロイル基である。

本発明における当該フッ素不含有ラジカル重合性化合物の好適な例は、アクリレート単量体、およびこれに由来する構成単位を有するアクリル共重合体を包含する。

前記「フッ素不含有ラジカル重合性化合物」の例としては、

スチレン、α－メチルスチレン、

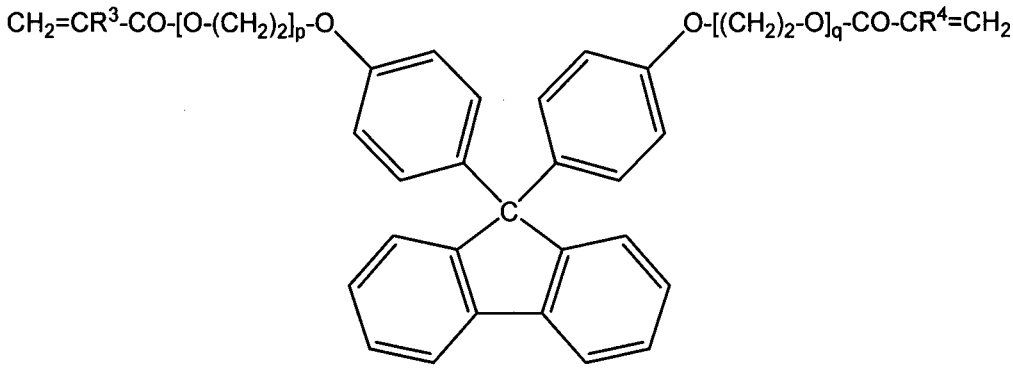
２－ブロモスチレン、酢酸ビニル、メチルビニルケトン、アクリロニトリル、Ｎ－ビニルカルバゾール、Ｎ－ビニルピロリドン、アクリレート、メチルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、フェニルアクリレート、ｏ－ビフェニルアクリレート、２－ナフチルアクリレート、エチレンオキシドフェノールアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシ－ポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシドアクリレート、ビスフェノールＡエチレンオキシドジアクリレート、エチレンオキシドテトラブロモビスフェノールＡジアクリレート、エチレンオキシドビスフェノールＡジアクリレート、プロピレンオキシドビスフェノールＡジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールＡジアクリレート、ジメチロール－トリシクロデカンジアクリレート、プロピレンオキシドトリメチロールプロパントリアクリレート、ウレタンアクリレート、ε－カプロラクトン酸トリス－（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコール４００ジアクリレート、オクトキシポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコールモノアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリブロモフェニルアクリレート、エチレンオキシドトリブロモフェニルアクリレート、フェニルフェノールグリシジルエーテルアクリレート、２－メチル－２アダマンチルアクリレート、３－ヒドロキシ－１－アダマンチルアクリレート、１－アダマンチルアクリレート、フェ

ニルエチルアクリレート、２－フェニルエチルアクリレート、２－フェノキシエチルアクリレート、２－（９－カルバゾリル）エチルアクリレート、メチルフェノキシエチルアクリレート、トリフェニルメチルチオアクリレート、２－（ｐ－クロロフェノキシ）エチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、ｐ－クロロフェニルアクリレート、２－（１－ナフチルオキシ）エチルアクリレート、２，４，６－トリブロモフェニルアクリレート、イソボニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレート、２，３－ジブロムプロピルアクリレート、２－（トリシクロ［５，２，１０^{2,6}］ジブロモデシルチオ）エチルアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレンジチオグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、１，３－ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、１，４－シクロヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリト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、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、２－エチルヘキシルカルビトールアクリレート、Ｓ－（１－ナフチルメチル）チオアクリレート、β－アクリロキシエチルハイドロゲンフタレート、エトキシ化されたビスフェノールＡジアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、Ｎ－アクリロイルモルホリン、α－シア

ノアクリル酸メチル、ビニル－２－クロロエチルエーテル、ビニル－ｎ－ブチルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、ビスフェノールＡの（２－アクリルオキシエチル）エーテル、ビス（４－アクリロキシジエトキシフェニル）メタン、ビス（４－アクリロキシエトキシ－３，５－ジブロモフェニル）メタン、２，２－ビス（４－アクリロキシエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アクリロキシエトキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン、２，３－ナフタレンジカルボン酸（アクリロキシエチル）モノエステル、２，３－ナフタリンジカルボン酸（２－アクリロキシエチル）（３－アクリロキシプロピル－２－ヒドロキシ）ジエステル、４，５－フェナントレンジカルボン酸（２－アクリロキシエチル）（３－アクリロキシプロピル－２－ヒドロキシ）ジエステル、ジフェン酸（２－メタクリロキシエチル）モノエステル、ジフェン酸（２－アクリロキシエチル）（３－アクリロキシプロピル－２－ヒドロキシ）ジエステル、１，３－ビス［２－アクリロキシ－３－（２，４，６－トリブロモフェノキシ）プロポキシ］ベンゼン、ビス（４－アクリロキシエトキシフェニル）スルホン、ビス（４－アクリロキシジエトキシフェニル）スルホン、ビス（４－アクリロキシプロポキシフェニル）スルホン、ビス（４－アクリロキシエトキシ－３，５－ジブロモフェニル）スルホン、および４，４’－ビス（β－アクリロイルオキシエチルチオ）ジフェニルスルホン

ならびに前記化合物におけるアクリレートをメタクリレートに変えた化合物などが挙げられる。（メタ）アクリル酸とジオールとのエステル基を有する化合物としては、具体的には、下記化学式：

[化 7]



（化学式中、ｑ及びｐは同一又は異なり０～６であってｑ＋ｐ＝２～６となる数、Ｒ[3]及びＲ[4]は同一又は異なり水素原子又はメチル基）が挙げられる。

ｑ＋ｐが５であると、より好ましい。具体的には、

９，９－ビス（４－アクリロキシジプロポキシフェニル）フルオレン、

９，９－ビス（４－アクリロキシエトキシ－３，５－ジメチル）フルオレン、

９，９－ビス（４－アクリロキシトリエトキシフェニル）フルオレン、

９，９－ビス（４－アクリロキシエトキシ－３－メチルフェニル）フルオレン、

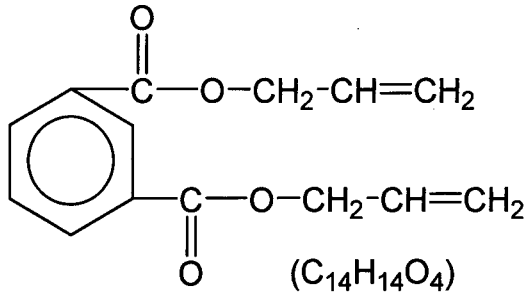
９，９－ビス（４－アクリロキシエトキシ－３－エチルフェニル）フルオレン、および

９，９－ビス（４－アクリロキシジエトキシフェニル）フルオレン

などが挙げられる。

[0038] 前記「フッ素不含有ラジカル重合性化合物」の例としては、さらに、ジアリルフタレートモノマーである、

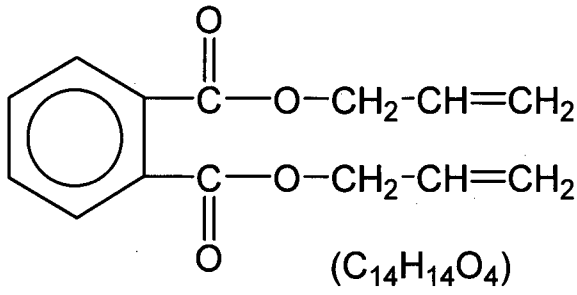
[化 8]



（$C_{14}H_{14}O_4$）

および

[化 9]



$(C_{14}H_{14}O_4)$

が挙げられる。

前記「フッ素不含有ラジカル重合性化合物」の例としては、さらに、２，４－ビス（β－アクリロイルオキシエチルチオ）ジフェニルケトン、４，４’－ビス（β－アクリロイルオキシエチルチオ）ジフェニルケトン、４，４’－ビス（β－アクリロイルオキシエチルチオ）ジフェニルケトン、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、シクロヘキセンオキシド、エトキシ化プロピレングリコール７００ジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ジアクリレート、デンドリマー（２世代）アクリレート、および前記におけるアクリレートをメタクリレートに変えた化合物などが挙げられる。

前記「フッ素不含有ラジカル重合性化合物」の例は、前記で例示したこれらに限定されるものではなく、記録感度や多重記録性の点から、９，９－ビス（４－アクリロキシジプロポキシフェニル）フルオレン、ジアリルフタレートモノマー、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールＡジアクリレート、ポリプロピレングリコール７００ジアクリレート、α－フルオロアクリロイル基またはアクリロイル基を有するものおよび前記におけるアクリレートをメタクリレートに変えた化合物などが好ましい。

[0039] 当該フッ素含有ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を有する化合物である。

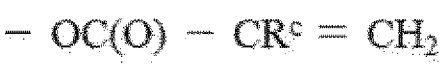
好ましいラジカル重合性基は、下記式：

[化10]

［式中、R^bは、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－または－ＯＣ（Ｏ）－であり、
R^cは、水素原子、フッ素原子、あるいはフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基（好ましくは、炭素数１～３のアルキル基、より好ましくはメチル基）、ラクタム基（好ましくは、β-ラクタム、γ-ラクタムまたはδ-ラクタム基、より好ましくはγ-ラクタム基）またはフェニル基を表し、好ましくは、メチル基または水素原子である。］
で表される基である。

より好ましいラジカル重合性基は、下記式：

[化11]



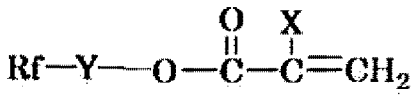
［式中、R^cは、上記と同意義である。］
で表される基である。

さらに好ましいラジカル重合性基は、アクリロイル基またはメタクリロイル基である。

本発明における当該フッ素含有ラジカル重合性化合物の好適な例は、フッ素含有基を有するアクリレート単量体、およびこれに由来する構成単位を有するアクリル共重合体を包含する。

[0040] フッ素含有基を有するアクリレート単量体は、例えば、式（４）：

[化12]



(4)

［式中、Ｘは、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ＣＦＸ^{1}Ｘ^{2}基（但し、Ｘ^{1}およびＸ^{2}は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。）、シアノ基、炭素数１～２

１の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、

Ｙは、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数１～１０の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数６～１０の芳香族基、環状脂肪族基または芳香脂肪族基、－$CH_2CH_2N(R^1)SO_2$－基（但し、R^1は炭素数１～４のアルキル基である。）または－$CH_2CH(OY^1)CH_2$－基（但し、Y^1は水素原子またはアセチル基である。）、

Ｒｆは炭素数１～７の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、炭素数２～７のフルオロアルケニル基または、繰り返し単位：－C_3F_6O－、－C_2F_4O－および－CF_2O－からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位の合計数が１～２００のフルオロエーテル基である。］

で示される。

好ましくは、Xは水素原子またはメチル基である。

[0041] 式（Ｉ）において、Ｒｆ基がフルオロアルキル基の場合、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。Ｒｆ基の例としては、－CF_3、－CF_2CF_3、－$CF_2CF_2CF_3$、－$CF(CF_3)_2$、－$CF_2CF_2CF_2CF_3$、－$CF_2CF(CF_3)_2$、－$C(CF_3)_3$、－$(CF_2)_4CF_3$、－$(CF_2)_2CF(CF_3)_2$、－$CF_2C(CF_3)_3$、－$CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$、－$(CF_2)_5CF_3$、－$(CF_2)_3CF(CF_3)_2$、－$(CF_2)_4CF(CF_3)_2$、－$(CF_2)_2H$、－CF_2CFHCF_3、－$(CF_2)_4H$、及び－$(CF_2)_6H$等が挙げられる。Ｒｆ基がフルオロアルキル基である場合に、先述したPFOAの観点および機能の観点から、Ｒｆ基の炭素数は、１～７、例えば２～６、特に４～６、特別には６であることが好ましい。

Ｒｆ基がフルオロアルケニル基の場合、パーフルオロアルケニル基であることが好ましい。Ｒｆ基の例は、－$CF=CF(CF_3)$、－$CF=C(CF_3)_2$、－$CF=C(CF_3)(CF_2CF_2CF_3)$、－$CF=C(CF_3)(CF(CF_3)_2)$、－$C(CF_3)=CF(CF(CF_3)_2)$、－$C(CF_2CF_3)=C(CF_3)_2$等である。Ｒｆ基がフルオロアルケニル基である場合

に、Ｒｆ基の炭素数は、２～７、特に３～６、特別には６であることが好ましい。

[0042] Ｒｆ基がフルオロエーテル基の場合、フルオロエーテル基は、－C_3F_6O－、－C_2F_4O－および－CF_2O－からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位（オキシパーフルオロアルキレン基）を有する。－C_3F_6O－は－$CF_2CF_2CF_2O$－または－$CF_2C(CF_3)FO$－である。－C_2F_4O－は一般に－CF_2CF_2O－である。オキシパーフルオロアルキレン繰り返し単位の合計数は、１～２００、例えば１～１００、特に５～５０である。フルオロエーテル基は、オキシパーフルオロアルキレン繰り返し単位に直接に結合する末端基を有する。末端基の例は、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、アルコール基（例えば、ＨＯCH_2－）、アミン基（例えば、H_2N－）、クロロメチル基（ＣＩH_2C－）である。フルオロエーテル基は、オキシパーフルオロアルキレン繰り返し単位および末端基に加えて、炭素数１～１０のフルオロアルキレン基、特にパーフルオロアルキレン基を有していてもよい。炭素数１～１０のフルオロアルキレン基の例は、－CF_2－および－CF_2CF_2－である。

[0043] Ｒｆ基の例であるフルオロエーテル基（特に、パーフルオロエーテル基）の例は、次のとおりである。

$F-(CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2-$ （ｎは１～２００）

$F-(CF_2C(CF_3)FO)_n-CF_2CF_2-$ （ｎは１～２００）

$F-(CF_2C(CF_3)FO)_n-(CF_2O)_m-CF_2CF_2-$ （ｎとｍの合計は１～２００）

$F-(CF_2CF_2O)_n-(CF_2O)_m-CF_2CF_2-$ （ｎとｍの合計は１～２００）

[0044] Ｙは、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数１～１０の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数６～１０の芳香族基、環状脂肪族基または芳香脂肪族基、－$CH_2CH_2N(R^1)SO_2$－基（但し、R^1は炭素数１～４のアルキル基である。）または－$CH_2CH(OY^1)CH_2$－基（但し、Y^1は水素原子またはアセチル基である。）である。脂肪族基はアルキレン基（特に炭素数１～４、例えば、１または２）であることが好ましい。芳香族基、環

状脂肪族基および芳香脂肪族基は、置換されていてもあるいは置換されていなくてもどちらでもよい。

[0045] 前記フッ素含有基を有するアクリレート単量体の例は、次のとおりである。

$Rf-(CH_2)_{10}OCOCH=CH_2$

$Rf-(CH_2)_{10}OCOC(CH_3)=CH_2$

$Rf-CH_2OCOCH=CH_2$

$Rf-CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

$Rf-(CH_2)_2OCOCH=CH_2$

$Rf-(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$

$Rf-SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$

$Rf-SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$

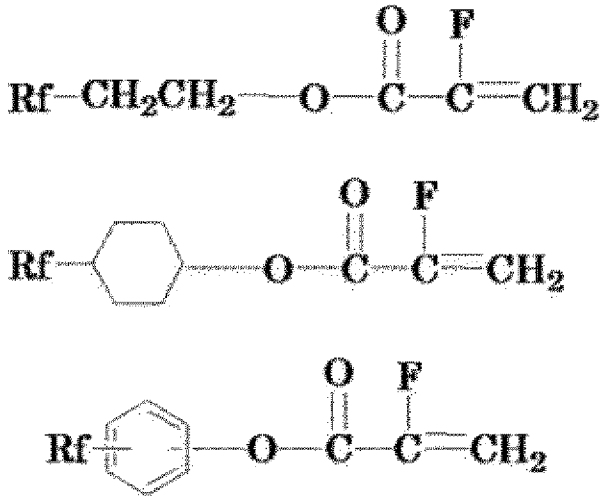
$Rf-CH_2CH(OCOCH_3)CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

$Rf-CH_2CH(OH)CH_2OCOCH=CH_2$

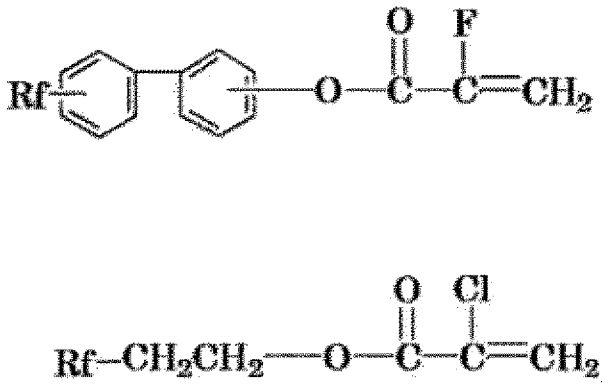
[化13]

[0046]

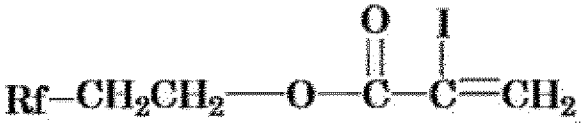
[化14]



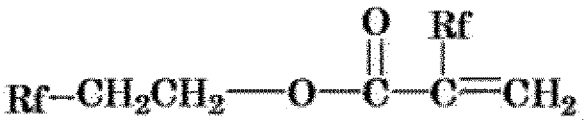
[化15]



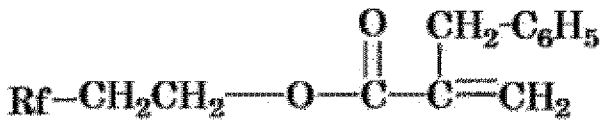
[0047] [化16]

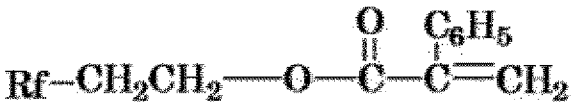


[化17]



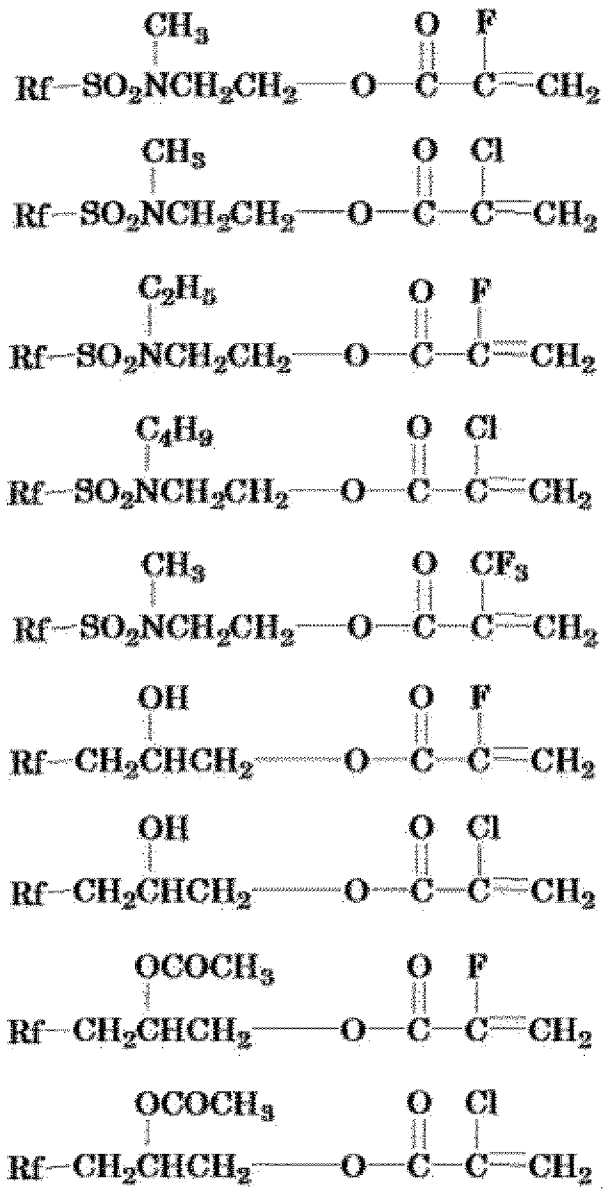
[化18]





[0048]

[化19]



[0049] ［式中、Ｒｆは炭素数１～７の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、炭素数２～７のフルオロアルケニル基または、繰り返し単位：－Ｃ$_3$Ｆ$_6$Ｏ－、－Ｃ$_2$Ｆ$_4$Ｏ－および－ＣＦ$_2$Ｏ－からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位の合計数が１～２００のフルオロエーテル基である。］

[0050] カチオン重合触媒としては、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、混合配位子金属塩、芳香族オニウム塩、が例示される。例えばサンエイドＳＩ－６０Ｌ、同８０Ｌ、同１１０Ｌ（何れも三新化学工業社製：商品名）などが挙げられる

。

本発明で用いられる「非線形吸収色素」の二光子吸収断面積は、波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、５０～１０００００×１０$^{-50}$cm^4・s・molecule^{-1}・photon^{-1}の範囲内である必要があり、好ましくは１００～９００００×１０$^{-50}$cm^4・s・molecule^{-1}・photon^{-1}の範囲内、より好ましくは１５０～７００００×１０$^{-50}$cm^4・s・molecule^{-1}・photon^{-1}の範囲内、およびより更に好ましくは２００～６００００×１０$^{-50}$cm^4・s・molecule^{-1}・photon^{-1}の範囲内である。

本発明の光情報記録媒体は、当該非線形吸収色素を含有することに基づき、前記パルス光レーザーの照射により、高速（短時間）で、当該干渉縞を局所的に破壊することにより、記録マークを形成できる。

[0051] 本発明で用いられる「非線形吸収色素」は、非線形吸収に基づくものとして、好ましくは、１個以上の置換基を有していてもよい、２個以上のベンゼン環を有する炭化水素であり、１個以上の置換基を有していてもよい、縮環系芳香族炭化水素である。

当該「炭化水素」の好ましい具体例は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼン、およびピレンを包含する。

当該「置換基」の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、および有機基を包含する。

本発明で用いられる「非線形吸収色素」の具体例は、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン、1,3,6,8-テトラフェニルピレン、ピレン-エチレングリコール-ピレン、1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(フェニルエチニル)ベンゼン、9,10-ジフェニルアントラセン、5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン、フルオレン、2,7-ジブロモフルオレン、1-ブロモピレン、4-ブロモピレンを包含し、その好ましい具体例は、1,4-ビス（フェニルエチニル）ベンゼン、およびピレンを包含する。

[0052] 一方、本発明で用いられる「光増感剤」は、光干渉縞に基づくものとして

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

[0053] 代表的に、スチリル系化合物あるいはクマリン系化合物が好ましく、具体的には、２－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）キノリン、２－（ｐ－ジエチルアミノスチリル）キノリン、４－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）キノリン、４－（ｐ－ジエチルアミノスチリル）キノリン、２－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）－３，３－３Ｈ－インドール、２－（ｐ－ジエチルアミノスチリル）－３，３－３Ｈ－インドール、２－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）ベンズオキサゾール、２－（ｐ－ジエチルアミノスチリル）ベンズオキサゾール、２－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）ベンズイミダゾール、２－（ｐ－ジエチルアミノスチリル）ベンズイミダゾールなどが挙げられる。

[0054] また、クマリン系化合物としては、７－ジエチルアミノ－４－メチルクマリン、７－エチルアミノ－４－トリフルオロメチルクマリン、４，６－ジエチルアミノ－７－エチルアミノクマリン、３－（２－ベンズイミダゾリル）－７－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノクマリン、７－ジエチルアミノシクロペンタ（ｃ）クマリン、７－アミノ－４－トリフルオロメチルクマリン、１，２，３，４，５，３Ｈ，６Ｈ，１０Ｈ－テトラヒドロ－８－トリフルオロメチル（１）ベンゾピラノ－（９，９Ａ，１－ｇｈ）－キノリジン－１０－オン、７－エチルアミノ－６－メチル－４－トリフルオロメチルクマリン、１，２，３，４，５，３Ｈ，６Ｈ，１０Ｈ－テトラヒドロ－９－カルベトキシ（１）ベンゾピラノ（９，９ａ，１－ｇｈ）－キノリジン－１０－オンなどが挙

げられる。

[0055] また、前記光重合開始剤としては、光ラジカル重合を活性化する化合物であれば特に限定されず、例えば、ｔ－ブチルペルオキシベンゾエートなどの過酸化エステル類；ｔ－ブチルヒドロペルオキシド、ジ－ｔ－ブチルペルオキシドなどの過酸化物類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン・ベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２，２－ジエトキシ－２－フェニルアセトフェノン、１，１－ジクロロアセトフェノン、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、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オンなどのアセトフェノン類；２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、２－ターシャリーブチルアントラキノン、１－クロロアントラキノン、２－アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；キサントン類；ベンゾフェノン類、ベンゾインアルキルケタール類や一般名チタノセンとして知られるＣＧＩ－７８４（チバガイギー社製：商品名）などが挙げられ、これらを単独、もしくは光増感剤と併用して用いることができる。

これらの調製方法から理解される本発明の光情報記録材料用組成物の例を包含する、本発明の光情報記録材料用組成物、他の成分を含有してもよい。

他の成分の一例としては、可塑剤が挙げられる。

このような可塑剤としては、例えば、ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレートに代表されるフタル酸エステル類；ジメチルアジペート、ジエチルアジペート、ジブチルアジペート、ジメチルセバケート、ジエチルセバケート、ジブチルセバケー

ト、ジエチルサクシネートに代表される脂肪族二塩基酸エステル類；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートに代表される正リン酸エステル類；グリセリルトリアセテート、２－エチルヘキシルアセテートに代表される酢酸エステル類；トリフェニルホスファイト、ジブチルハイドロジエンホスファイトに代表される亜リン酸エステル類等の不活性化合物、および酢酸－２－エトキシエチル、ならびにこれらの２種以上の組み合わせが例示される。

[0056] 段階（２）当該組成物のエポキシ基含有カチオン重合性物質の硬化

硬化は、エポキシ基含有カチオン重合性物質の種類に応じた方法を採用しておこなえばよい。

例えば、エポキシ基含有カチオン重合性物質は、カチオン重合触媒によって硬化される。熱カチオン重合触媒の場合の硬化は、適当な時間、および温度条件での加熱によって行うことができる。

[0057] 段階（２）は、例えば、前記組成物を基材上に塗工して付し、加熱によって脂環式エポキシ基含有カチオン重合性物質をカチオン重合させて硬化させる工程である。

段階（３）回折格子の形成

当該段階では、好ましくは光情報記録領域となる当該硬化物の全体に渡って回折格子を形成させる。本明細書中、これを初期化とも呼ぶ。

[0058] 本発明の光情報記録媒体が有する回折格子の層は、互いにコヒーレンスを有する２本の光を用いた光干渉露光によって、形成される。

回折格子を形成する２本の光が成す角、即ち交差角は、共に平行でかつ波面の進行方向が同じ方向である場合に成す角を０°とする定義において、互いに９０°～２７０°の範囲内にあり、望ましくは１３５°～２２５°の範囲内にあり、更に望ましくは１７０°～１９０°の範囲にある。

光照射の条件は、光情報記録材料が含有する物質に応じて、適宜、適当な条件を採用できるが、例えば、４００～６５０ｎｍの範囲内の波長、および１～１０００ｍＷ／ｃｍ^{2}の範囲内の強度の光を、および０．１～２０００秒

の範囲内の時間照射することによって、干渉縞の層を形成できる。

回折格子の層の数は、光情報記録材料の膜厚および交差角により調整できる。

[0059] 本発明の光情報記録材料の、４０５ｎｍでの吸収係数は、以下の方法で測定した場合、好ましくは１５０ｃｍ$^{-1}$以下、より好ましくは１００ｃｍ$^{-1}$以下、更に好ましくは５０ｃｍ$^{-1}$以下である。

（吸収係数の測定方法）

吸収係数は前記数式１に規定される方法で、試料の透過率Tおよび試料の厚さLより求められる。

[0060] 本発明の光情報記録材料は、光情報記録材料が、後述する段階（４）の操作により、光情報記録材料全体にわたって記録マークを形成しやすい観点から、波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、好ましくは５０％以上、より好ましくは６０％、および更に好ましくは７０％の可視光線透過率を有する。

本明細書中、可視光線透過率の値は、JIS K 7375:2008に記載の測定方法によって決定される。

[0061] 光情報記録材料の形状は、特に限定されないが、例えば、平板状であることができる。

当該平板状の光情報記録材料において、好適には、前記「多層の回折格子」または「多層の干渉縞」は、当該平板の平面方向に平行に配置されていることができる。

当該平板状の光情報記録材料において、その厚さは、通常、５０～６００μｍの範囲内である。

段階（４）記録マークの形成

記録マークの形成は、段階（３）で初期化した光情報記録材料に、０．１～３０ナノ秒の範囲内のパルス幅、３６５～６５０ｎｍの範囲内の波長、および１０００W以下のピーク出力を有するパルスレーザー光を照射することにより形成される。

具体的には、段階（３）で形成された多層の干渉縞を、局所的に破壊することにより、記録マークを形成できる。

この光情報記録材料は、段階（３）の操作により初期化されることで、情報を再生する際に読出光を照射すると、媒体から再生光が戻るが、段階（４）の操作により、記録マークが形成されると、再生光が戻らないため、情報としての値「０」、または、値「１」のいずれが記録されているかを認識することができる。

[0062] ＜光情報記録媒体＞

本発明の光情報記録媒体は、

前記で説明した本発明の光情報記録材料を含有し、且つ波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、

５０％以上の可視光線透過率を有する。

本発明の光情報記録媒体が有する層の数は、材料層の膜厚に依存するものの、たとえば材料層の膜厚が１００μｍの場合、好ましくは４以上、より好ましくは１０以上、および更に好ましくは５０以上である。

[0063] 本発明の光情報記録媒体は、通常、本発明の光情報記録材料からなる記録層、および基材層を有し、

例えば、本発明の光情報記録媒体の一態様は、記録層が、２枚の基材層に、スペーサーとともに挟み込まれた構造を有する。

すなわち、スペーサーの厚みにより、記録層の厚みが決定される。

[0064] 本発明の光情報記録媒体に用いられる基材層の材質の例は、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、シクロオレフィンポリマー等を包含する。

本発明の光情報記録媒体に用いられるスペーサーは、厚みが均一であれば、特に限定されず、材質の例は、金属、セラミックス、樹脂等が例示される。

本発明の光情報記録媒体の好適な一態様において、２枚の基材層のうち、光が照射される側の基材層の材質の例は、ガラスを包含する。

本発明の光情報記録媒体の好適な一態様において、２枚の基材層のうち、

他方の基材層の材質の例は、ポリカーボネートを包含する。

[0065] 記録層の厚さは、通常、５０～１０００μｍの範囲内である。

基材層の厚さは、それぞれ、通常、５０～１１００μｍの範囲内である。

光情報記録媒体の厚さは、通常、１５０～１２００μｍの範囲内である。

[0066] 記録層の、４０５ｎｍでの吸収係数は、好ましくは１５０ｃｍ$^{-1}$以下、より好ましくは１００ｃｍ$^{-1}$以下、更に好ましくは５０ｃｍ$^{-1}$以下である。

基材層の、４０５ｎｍでの透過率は、好ましくは５０％以上、より好ましくは９０％以上、更に好ましくは９５％以上である。

[0067] 本発明の光情報記録媒体には、直径（長径）が、好ましくは０．８μｍ以下、より好ましくは０．５μｍ以下、更に好ましくは０．４μｍ以下である、記録マークの形成が可能である。当該直径（長径）は小さいことが好ましく、その下限に制限は無いが、本発明において、その下限は、例えば、０．１μｍである。

[0068] 本発明の光情報記録媒体には、好ましくは５０ナノ秒（ｎｓ）以下、より好ましくは３０ｎｓ以下、更に好ましくは８ｎｓ以下の記録速度（記録時間）で、記録マークの形成が可能である。当該記録速度（記録時間）は短いことが好ましく、その下限に制限は無いが、本発明において、その下限は、例えば、１ｎｓである。

当該記録時間は、記録マークの形成に用いたパルスレーザーにおいて、設定したパルス幅の時間の１回のレーザー照射で記録マークが形成されたことによって、決定できる。

[0069] 本発明の光情報記録媒体は、記録マーク形成後のＳ／Ｎ比は、初期化した媒体のベースカウント値とピーク値との比から決定され、好ましくは１．０以上、より好ましくは２．０以上、更に好ましくは２．５以上であることができる。当該Ｓ／Ｎ比は大きいことが好ましく、その上限に制限は無いが、本発明において、その上限は、例えば、１０である。

[0070] 光情報記録媒体の製造方法

本発明の光情報記録媒体は、前記で説明した本発明の材料の製造から理解

される。

すなわち、本発明の光情報記録媒体は、例えば、

（１）前記で説明した、本発明の光情報記録材料を構成する組成物の液体を、基板（例えば、基材層の一方）に塗布し、

（２）当該液を硬化させ、および

（３）光情報記録領域となる当該硬化物の全体に渡って光干渉縞を形成させること

によって製造できる。

硬化は、重合性物質の種類に応じた方法を採用しておこなえばよい。

例えば、重合性物質が、熱硬化する物質である場合、硬化は、適当な時間、および温度条件での加熱によって行うことができる。

[0071] 本発明の光情報記録媒体が有する回折格子の層は、二光束干渉法による光照射によって、形成される。

二光束干渉法による光照射の条件は、光情報記録材料が含有する物質に応じて、適宜、適当な条件を採用できるが、例えば、３６５～６５０ｎｍの範囲内の波長、および１～１０００ｍＷ／ｃｍ^{2}の範囲内の強度の光を、および０．１～２０００の範囲内の時間照射することによって、回折格子の層を形成できる。

この時、光情報記録材料層もしくは基材の表面からの反射光が、再生光と重なる再生光から信号を読み取る障害となりノイズとして作用する。その重なりを避けるために、、入射光の入射角度は法線に対して５°～１５°程度、傾きを得るこが好ましい。

干渉縞の層の数は、光情報記録材料の膜厚、および２本の光束の成す角により調整できる。

干渉縞の層の厚さは、光情報記録材体のスペーサーにより調整できる。

[0072] ＜非線形吸収色素、および回折格子破壊促進剤＞

本発明はまた、以下の発明も提供するものである。

［１］波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、

(1)５～１００００ｃｍ／ＧＷの範囲内の非線形吸収係数を有し、且つ

(2)多層の回折格子が形成されている

光情報記録材料に用いられる非線形吸収色素であって、

１００×１０$^{-50}$cm^4・sec・molecule^{-1}・photon^{-1}以上の二光子吸収断面積を有する非線形吸収色素。

［２］波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、

５０×１０$^{-50}$cm^4・sec・molecule^{-1}・photon^{-1}以上の二光子吸収断面積を有する非線形吸収色素を含有することを特徴とする、多層の回折格子が形成されている光情報記録材料の回折格子破壊促進剤。

これらは、前述の本発明についての詳細な説明に基づいて理解される。

[0073] ＜非線形吸収型光情報記録装置＞

本発明の非線形吸収型光情報記録装置は、

(1)(a)０．１～３０ナノ秒の範囲内のパルス幅、(b)３６５～６５０ｎｍの範囲内の波長、および(c)１０００Ｗ以下のピーク出力を有するパルスレーザー光を発生するレーザー発生装置、

(2)(a)０．５～１．０の範囲内の開口数、および(b)１～１００倍の範囲内の倍率を有する対物レンズを備えたレーザー集光装置、

(3)(a)本発明の光情報記録材料、または(b)本発明の光情報記録媒体を収容する収容装置、および

(4)前記光情報記録材料、または前記光情報記録媒体中の所定の集光位置をレーザービームで走査するための機構

を備える。

[0074] <u>レーザー発生装置</u>

本発明の非線形吸収型光情報記録装置が備えるレーザー発生装置は、(1)(a)０．１～３０ナノ秒の範囲内のパルス幅、(b)３６５～６５０ｎｍの範囲内の波長、および(c)１０００Ｗ以下のピーク出力を有するパルスレーザー光を発生できればよく、これ以外のパルスレーザー光も発生できるものであってもよい。

当該波長は、好ましくは４００～６５０ｎｍの範囲内、より好ましくは４００～５３２ｎｍの範囲内、および更に好ましくは４００～４１０ｎｍの範囲内である。

当該ピーク出力は、好ましくは１５０W以下、より好ましくは１２０W以下である。

当該開口数は、好ましくは０．５以上、より好ましくは０．７以上、更に好ましくは０．８以上である。

本発明の好適な一態様において、

好ましくは、当該波長が４００～５３２ｎｍの範囲内であり、当該ピーク出力が１５０W以下であり、且つ当該開口数が０．５以上であり；

より好ましくは、当該波長が４００～４１０ｎｍの範囲内であり、当該ピーク出力が１５０W以下であり、且つ当該開口数が０．７以上であり；及び

更に好ましくは、

当該波長が４００～４１０ｎｍの範囲内であり、当該ピーク出力が１２０W以下であり、且つ当該開口数が０．８以上である。

[0075] 以下、本発明の非線形吸収型光情報記録装置について、図を参照して説明する。

また、これらの図面において同一の部材には同一の参照符号が付けられている。なお、これらの図面では縮尺を適宜変更している。

本発明の理解を容易にするために添付図面の参照符号を付記する場合があるが、本発明は、図示された態様に限定されるものではない。すなわち、本発明の装置は、これに限定されるものではなく、その他の種々の装置においても、優れた効果を発揮することはいうまでもない。また、説明を簡略化するために、図示の装置においては、主要な構成要素のみを示しているが、実用的な装置においては、その他の公知の構成要素が採用され得る。

また、説明を単純および明確にすべく、図は一般的な構造を示している。本発明の実施形態の説明を不要に不明瞭にしないよう、公知の特徴の説明および詳細は省略されている場合がある。また、図中の要素は必ずしも正しい

縮尺で描かれていない。例えば、本発明の実施形態の理解を促進するため、図中のいくつかの要素は他の要素に比べて寸法が強調されている。また、異なる図における同じ参照番号は、同じ要素を示す。

[0076] 図１は、本発明の光情報記録媒体の一例の概要を示す断面図である。

図２は、本発明の非線形吸収型光情報記録装置の一例の概要を示す模式図である。

該光情報記録装置は、(a)０．１～３０ナノ秒の範囲内のパルス幅、(b)３６５～６５０ｎｍの範囲内の波長、および(c)１０００W以下のピーク出力を有するパルスレーザー光を発生するレーザー発生装置、

(a)０．５～１．０の範囲内の開口数、および(b)１～１００倍の範囲内の倍率を有する対物レンズを備えたレーザー集光装置、

本発明の光情報記録材料、または光情報記録媒体を収容可能な、光情報記録媒体収容装置、および

光情報記録媒体の所定の集光位置をレーザービームで走査するための機構

を備えており、当該光情報記録媒体には、５０×１０$^{-50}$cm^{4}・sec・molecule^{-1}・photon^{-1}以上の二光子吸収断面積を有する非線形吸収色素が含有されている。

[0077] 記録アーム部１００は、減光フィルター６、第一ビームエクスパンダー７、および第一ミラー８を備えている。

読み出しアーム部２００は、連続発振型レーザーダイオード１２、第二ビームエクスパンダー１４、および第二ミラー１５を備えている。

光読出部３００は、第一ビームスプリッター９および第二ビームスプリッター１６、CCDカメラ１８、ファイバー接続口２０、スペクトロメーター１９を備えている。

光情報記録媒体１は、２枚の反射防止剤被覆ガラス２、およびその間に挟まれた非線形吸収色素でドープされた光架橋性樹脂（これは、光情報記録領域である光情報記録層３を構成する）から構成されている。

光情報記録の前に、回折格子が、干渉露光法により、光情報記録媒体１の

内部に形成される。

回折格子の形成は、光情報記録層３の全体にわたり、干渉光を入射させることによって、行われる。ここで、干渉光の入射角度が、法線に対して５°～１５°程度、傾きを得ることにより、読出光を当該媒体にその法線に沿って入射した際に、光情報記録層に形成された回折格子から戻ってくる再生光は同法線より同じ角度だけ、すなわちこの場合５°～１５°程度の傾きを持って出射されるため、法線に沿って戻ってくる光情報記録媒体の表面からの反射光と角度差をつけることができ、この反射光が再生光に対してノイズとしてして作用することを避けることができる。

回折格子が形成された光情報記録媒体１を、「初期化媒体」とも称する。

光情報記録においては、レーザー発生装置４から発生したパルスレーザー光５は、減光フィルター６、および第一ビームエクスパンダー７を通過して、第一ミラー８によって方向を変えられ、および第一ビームスプリッター９によって、さらに方向を変えられ、当該反射光が、対物レンズ１０を備えるレーザー集光装置によって集光されて、記録媒体１内部の光情報記録層３に照射される。

光情報記録媒体１は、パワーステージ１１を備える収容装置に収容されている。

ここで、パルスレーザー光ビームは、対物レンズ１０により集光され、光情報記録媒体１の光情報記録層３の中で焦点を結び、高い光強度となり、前記非線形吸収色素の非線形吸収を誘起する。この非線形吸収により生じる熱エネルギーによって、光情報記録層３の回折格子が局所的に破壊される。

光情報記録層３におけるパルスレーザー光５の焦点は、パワーステージ１１により光情報記録媒体１を移動させることにより、移動させることができる。

このように制御された集光操作を繰り返し行うことにより、三次元的に任意の箇所で回折格子を局所的に破壊ができる。かくして、情報の三次元的記録が可能となる。

[0078] 光情報記録の読出しにおいては、連続発振型レーザーダイオード１２の出力ビーム１３は、第二ビームエクスパンダー１４を通過して、読み出し時にのみに用いられる第二ミラー１５、および第一ビームスプリッター９によって方向を変えられ、および第二ビームスプリッター１６を通過して、光読出部３００に導入される。記録媒体１内部の光情報記録層３に形成された回折格子のうち、前記局所的破壊された部分では反射してくる再生光が検出されず、一方、破壊されていない部分では再生光が検出される。

実施例

[0079] 以下、実施例等によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0080] 以下の実施例等によって採用した、記録条件、および読出し条件は次の通りである。

＜記録、読出し条件＞

対物レンズ：50倍、開口数（NA） 0.80

記録光 ：パルスエネルギー 600～1000 nJ/pulse、中心波長401 nm、波長の半値全幅5 nm、パルス幅 8 ns、記録ピークパワー75～125 W、パルス繰り返し周波数 1 kHz

読出光 ：光パワー2.1μW、中心波長408 nm、波長の半値全幅3 nm、連続光

なおここで、記録ピークパワーおよび読出光の光パワーはいずれも対物レンズ１０と記録媒体１の間における値である。

[0081] 以下の実施例において、記録マークサイズ、およびＳ／Ｎ比は、それぞれ以下の方法で測定した。

［記録マークサイズの測定方法］

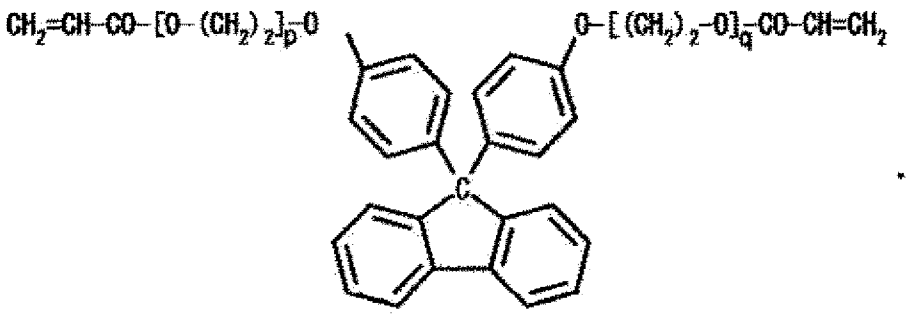
記録マークサイズは、光学顕微鏡によって撮影した当該記録マークの画像のグレースケール値の変化の半値全幅として、記録された長径を決定した。

［Ｓ／Ｎ比の測定方法］Ｓ／Ｎ比は初期化した媒体のベースカウント値とピーク値との比から決定した。

[0082] ＜実施例１＞

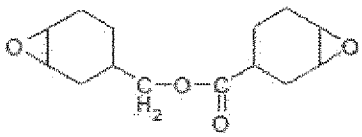
［（１）感光液の調製］

アクリル酸エステル基を有するフッ素不含有ラジカル重合性物質である下記化学式のアクリルフルオレンモノマー　１７．０重量部に対して、

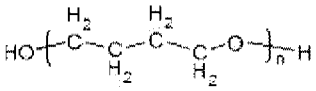


［式中、ｐ，ｑは０～３である。］

脂環式エポキシ基含有カチオン重合物質である下記化学式の二官能環式エポキシ　５３．０重量部、



ジオール化合物である下記化学式のポリテトラメチレンエーテルグリコール　３０．０重量部、および



さらに、

光重合開始剤として（ビス(η5-2,4-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　３．０重量部（チバスペシャリテーケミカルズ社）、

カチオン重合触媒として芳香族スルホニウム塩　５．０重量部（サンエイドＳＩ－６０Ｌ、三新化学工業株式会社）、および

非線形吸収色素としてピレン（Pyrene）５．０重量部　５．０重量部を加えて、均一な感光性樹脂を調製した。

また、別の例として、ここでは光干渉縞を形成する色素の役割は、は光重

合開始剤の役割に包含されるので、当該色素を用いないこと以外は、これと同様にして感光性樹脂を調製した場合での、均一な感光性樹脂が調製可能であった。

[0083] ［（２）光情報記録媒体の調製、および架橋］

次に、調製した感光液を、４０５ｎｍに対して反射防止処理された厚さ０．１ｍｍのガラス基板（５０×５０ｍｍ角）を入射側（表面）基板とし、裏面基板に厚さ０．９ｍｍのガラス基板（当該ガラス基板は、４０５ｎｍに対して反射防止処理済）に、厚さ１００μｍのスペーサーを用いて挟み込み、光情報記録媒体を調製した。

調製した光情報記録媒体は、９０℃×２ｈｒの架橋条件で架橋させた。このようにして作製した光情報記録媒体の透過率は405nmにおいて98%であった。

[0084] ［（３）光情報記録媒体の初期化］

ネガ型のマイクロリフレクターにおいて、光情報記録媒体は光情報をこれに記録する前に、予め光情報記録領域全体にわたり二光束干渉法による干渉露光を行って回折格子を形成することにより初期化を行った。その時の条件は、光源波長４０５ｎｍ、光強度７ｍＷ／ｃｍ^2、初期化時間２０ｓとした。この時、干渉光の入射角度は法線に対して５°～１５°程度、傾けて実施した。

次に、光情報記録再生装置が、情報を記録する部位に対して、光源であるナノ秒パルスレーザーからの前記＜記録、読出し条件＞に条件記載の8 nsのパルス光を局所的に集光することにより、当該記録部位における非線形吸収色素を含む回折格子を局所的に破壊した。

この際、１つの情報を記録する部位に対しては１つの当該パルスのみ照射される条件で行った。この条件はある光パルスの照射から、次の光パルスの照射までの間に、光情報記録媒体を記録光の入射方向と垂直な方向に十分移動させることにより行った。ここでいう「十分」とは、先の光パルスで形成された記録マーカーが時間的後に続く光パルスで形成された記録マーカーと

空間的な重なりを生じない移動量のことを意味する。具体的には、掲載された記録マーカーのサイズは半値全幅で0.7 μｍであり、一方用いたパルス光の繰り返し周波数が１ kHzであることから光パルスと次の光パルスの間の時間間隔は1 msであり、かつ光情報記録媒体の移動速度は1 msあたり6 μｍであるので、十分に記録マーカーが相互に重ならない条件であった。

これに関して、異なる焦点位置（すなわち異なる深さ）での光情報記録媒体の透過画像を取得した［記録ピーク出力は、７１Ｗ（閾値出力）に設定した］。ここで、ｘ方向（横方向）、及びＺ方向（深さ方向）に関して、それぞれ、記録ピットの中央を０μｍとした。図３に、Ｚ＝０μｍの焦点位置でのｘ方向（横方向）に沿った透過画像のグレースケールのプロットを示した。ピットの横方向のサイズは、半値全幅で０．７μmであった。図４に、図３と同じく、但し、記録ピットの面内中央でのＺ方向（深さ方向）に沿ったプロットを示した。ピットの深さ寸法は、半値全幅で２．４μmであった。これから理解される通り、確かに、媒体に形成された記録ピットは、３次元的に閉じ込められていた。

その結果、このネガ型のマイクロリフレクターを有する光情報記録再生装置は、情報を再生する際、読出光を照射した際に、ホログラムから再生光が戻り、ホログラム干渉縞が局所的に破壊した部位からは再生光がほとんど戻らないことを基準に、情報としての値「１」が記録されているかを認識することができた。なお、この際の情報の読み取りにおける前記定義によるS/Nは2.5以上であった。この記録部位の回折格子の破壊による情報の記録は、持続時間8 nsの単一のパルスの照射で形成されている。これはすなわち、現行Blu-rayの記録時間である30 nsの４分の１の時間であり、また従来のネガ型マイクロリフレクター方式での記録時間であった100ns（例えば、非特許文献３）よりも短時間であることが確認された。記録時間がより短いことは、単位時間あたりにより多くの情報を記録できることを意味しており、より記録速度が早いといえる。

［非特許文献３］ITE Technical Vol.35, No.27 MMS2011-17 (Jul. 2011).

記録を行っていない情報記録媒体について、非特許文献１および２に記載のｚ－スキャン法で非線形吸収係数の測定を行ったところ、スキャン方向を変えて２回スキャンを行った結果、測定時間の経過と共にｚ－スキャン法の測定結果に凹みとして現れる信号強度が増加したことから、反応生成物が生じ、更に光を吸って記録に寄与する非線形吸収挙動が確認された。

図５に、８ｎｓパルス、及び励起波長は４０２ｎｍについてのスキャンの結果を示した。図中、上のドットは前方方向スキャンを示し、及び下のドットは戻り方向スキャンを示す。

[0085] この結果から得られた非線形吸収係数の値は、280～1750 cm/GW であった。また、回折格子の屈折率差はΔｎ＝０．０２であり、観測された記録マーカーの深さ方向のサイズから当該100μmの媒体中に記録可能な情報記録層数は２０層であった。その記録容量は、１００μｍ厚、２０層の記録層で約８０ＧＢと推定された。一方、ＴＢ級を超える光記録容量は、光学設備の最適化により、８００μｍ厚、４０層の記録層で１０ＴＢ記録容量まで改善することができる。

[0086] ＜比較例１＞

非線形吸収色素であるピレン（Pyrene）を用いないことを除いて、実施例１と同一の操作を行ったところ、回折格子の破壊による記録が行われないか、あるいは偶発的でかつ実施例１よりも大きな領域での破壊が生じ、再現性よく情報の記録を行うことができなかった。

[0087] ＜実施例２＞

光情報記録媒体の作製

(1)脂環式エポキシ基含有カチオン重合物質（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ハードセグメントとして、以下ECMECCと記す場合がある)」を45重量部 、

(2)ジオール化合物（ソフトセグメントとして）としてPTG(PTG1000S（製品名）、保土ヶ谷化学社)を45重量部、

(3)フッ素不含有ラジカル重合性化合物（非フッ素モノマー）として1,1,－ビ

スフェニル4,4'-ビスエトキシフルオレンジアクリレート(以下 BPEF-Aと記す場合がある)を10重量部、

(4)エポキシのカチオン重合触媒としてサンエイドSI―60L（商品名、三新化学社）を前記樹脂に対し5重量部、また

(5)光重合開始剤としてIrgacure784（商品名、チバスペシャリテイーケミカル社）、色素ピレンを各3重量部添加し均一混合した。

(6)また、非線形吸収色素として1,4-ビス（フェニルエチニル）ベンゼン（BPEB）　５．０重量部を加えて、均一な感光性樹脂を調製した。

得られた感光性樹脂組成物を2枚の反射防止膜を有する1.2mm厚のガラス基板に挟み込み、スペーサーを使って評価法に応じた間隔(100μm)を維持し、120℃で1時間熱硬化することによりクーポンメデイアを調製した。

次に、パルステックエ業製Shot500に準拠したテスターを使って得られたクーポンメデイアについて2光束干渉法により光干渉縞を形成し、光情報記録媒体を調製した。

なお、「ジオール化合物（ソフトセグメントとして）」はPTGの他、ポリエテレングリコール(以下、PEGと記す場合がある)、およびポリプロピレングリコール(以下、PPGと記す場合がある)、ポリテトラメチレングリコール（以下PTMGと記す場合がある）等を添加して光情報記録媒体を調製した。

実施例１と同様の条件でＺ－スキャン法により非線形係数の測定を行ったところ、即手結果に凹みが現れ、非線形吸収効果が確認できた。

この結果得られた非線形吸収係数の値は、7.3 cm/GWであった。この凹みの量はスキャン方向あるいはスキャン回数に依存せず、このことから、純粋な二光子吸収過程のによる非線形吸収であることが確認された。

しかし、非線形吸収係数の値が小さく、記録実験には至らなかった。

[0088]　＜比較例２＞

1,4-ビス（フェニルエチニル）ベンゼン（BPEB）に換えて1,2,4,5-テトラキス（フェニルエチニル）ベンゼン　１．０重量部を用いた以外は、すべて実施例２と同様の操作で行った。作製した情報記録媒体は４０５nmにおける透

過率は31%であったため、記録実験に適さなかった。

符号の説明

[0089] １　：光情報記録媒体
２　：反射防止剤被覆ガラス
３　：光情報記録層
４　：レーザー発生装置
５　：パルスレーザー光
６　：減光フィルター
７　：第一ビームエクスパンダー
８　：第一ミラー
９　：第一ビームスプリッター
１０　：対物レンズ
１１　：パワーステージ
１２　：連続発振型レーザーダイオード
１３　：出力ビーム
１４　：第二ビームエクスパンダー
１５　：第二ミラー
１６　：第二ビームスプリッター
１７　：第三ビームスプリッター
１８　：ＣＣＤカメラ
１９　：スペクトロメーター
２０　：ファイバー接続口
１００　：記録アーム部
２００　：読み出しアーム部
３００　：光読出部

請求の範囲

[請求項1] 波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、
(1)５～１００００cm/GWの範囲内の非線形吸収係数を有し、且つ
(2)多層の回折格子が形成されている
光情報記録材料。

[請求項2] 前記多層の回折格子が、光干渉による多層の光干渉縞を用いた露光によって形成された回折格子である請求項１に記載の光情報記録材料。

[請求項3] 感光性樹脂であり、且つ波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において５０×１０$^{-50}$cm^{4}・sec・molecule^{-1}・photon^{-1}以上の二光子吸収断面積を有する非線形吸収色素を含有する
請求項１、または２に記載の光情報記録材料。

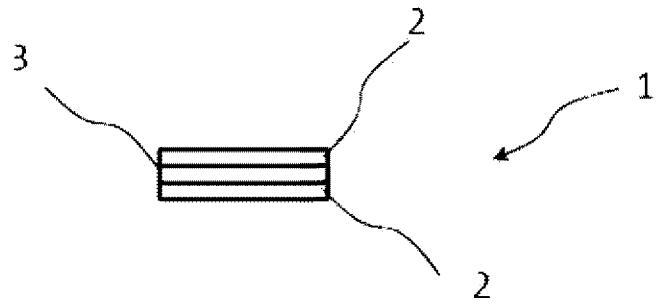
[請求項4] 請求項１～３のいずれか一項に記載の光情報記録材料を含有し、且つ波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、
５０％以上の可視光線透過率を有する光情報記録媒体。

[請求項5] 波長が３６５ｎｍ～６５０ｎｍの範囲にある特定の波長において、
(1)５０×１０$^{-50}$cm^{4}・sec・molecule^{-1}・photon^{-1}以上の二光子吸収断面積を有する非線形吸収色素、
(2)ジオール化合物、および脂環式エポキシ基含有カチオン重合性化合物からなる群より選択される１種以上の重合性物質、および
(3)フッ素含有ラジカル重合性化合物
を含有する組成物。

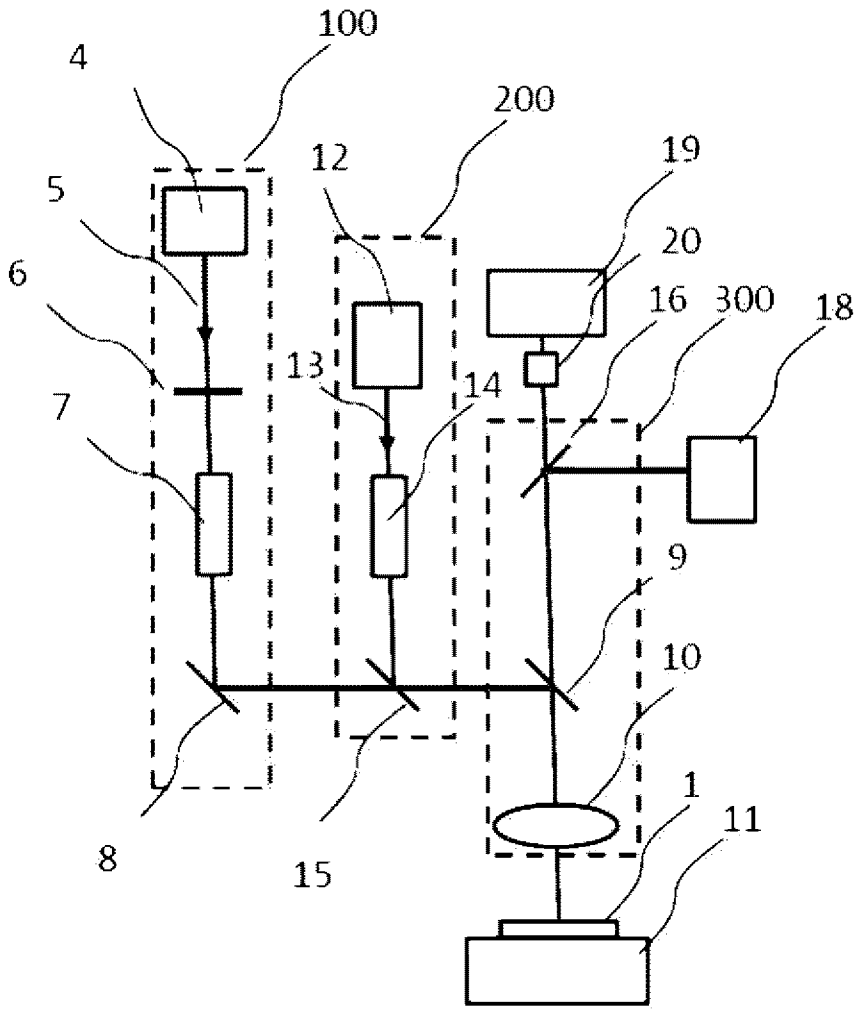
[請求項6] (1)(a)０．１～３０ナノ秒の範囲内のパルス幅、(b)３６５～６５０ｎｍの範囲内の波長、および(c)１０００W以下のピーク出力を有するパルスレーザー光を発生するレーザー発生装置、
(2)(a)０．５～１．０の範囲内の開口数、および(b)１～１００倍の範囲内の倍率を有する対物レンズを備えたレーザー集光装置、
(3)(a)請求項１～３のいずれか１項に記載の光情報記録材料、または(b)請求項５に記載の光情報記録媒体を収容する収容装置、および

(4)前記光情報記録材料、または前記光情報記録媒体中の所定の集光位置をレーザービームで走査するための機構
を備えた非線形吸収型光情報記録装置。

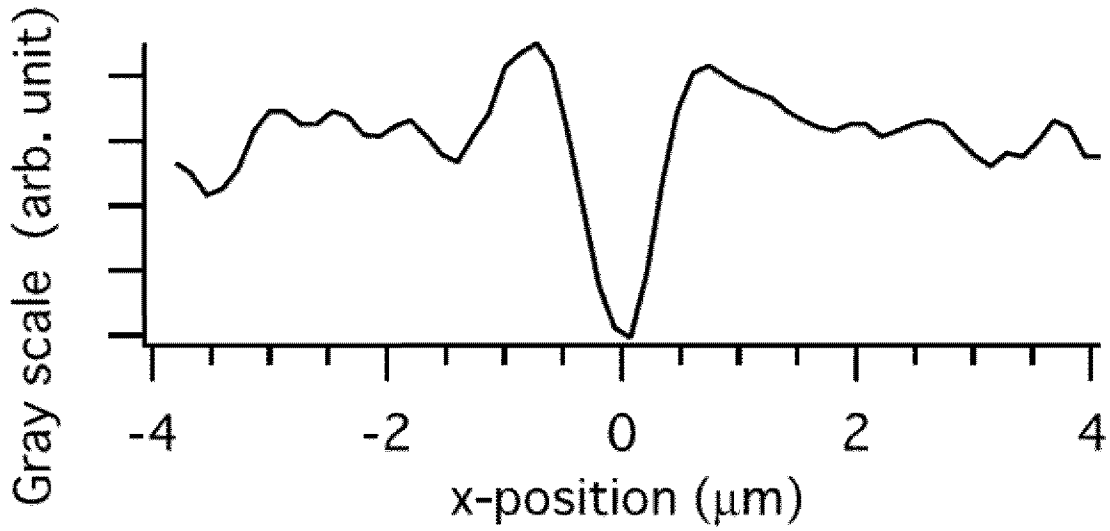
[図1]



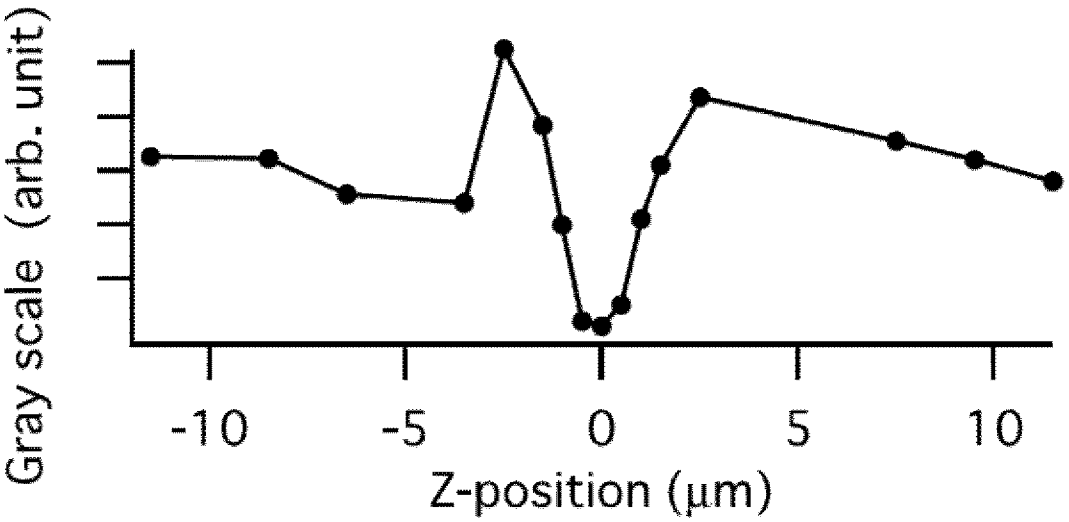
[図2]



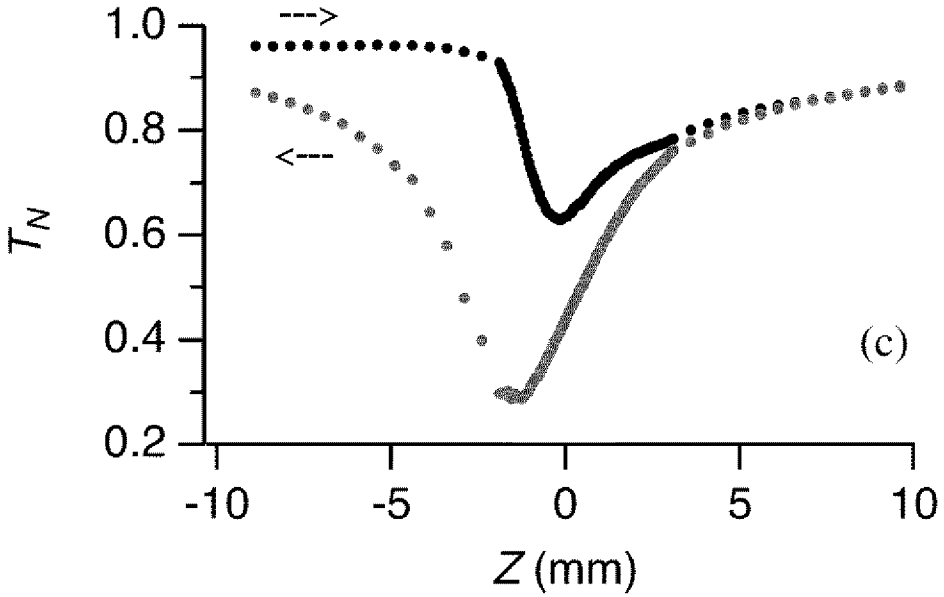
[図3]


Gray scale (arb. unit)
-4
-2
0
2
4
x-position (μm)

[図4]


Gray scale (arb. unit)
-10
-5
0
5
10
Z-position (μm)

[図5]


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
T_N
--->
<---
(c)
-10
-5
0
5
10
Z (mm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/072315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G11B7/244(2006.01)i, *G02B5/18*(2006.01)i, *G11B7/0065*(2006.01)i, *G11B7/1263*(2012.01)i, *G11B7/1267*(2012.01)i, *G11B7/24035*(2013.01)i, *G11B7/24097*(2013.01)i, *G11B7/26*(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)
G11B7/244, G02B5/18, G11B7/0065, G11B7/1263, G11B7/1267, G11B7/24035, G11B7/24097, G11B7/26

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-217088 A (Ricoh Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), paragraphs [0064] to [0073] (Family: none)	1-6
A	JP 2008-233413 A (Ricoh Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims 1 to 14 (Family: none)	1-6
A	JP 2007-119443 A (Kyoto University), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0085] to [0107] (Family: none)	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 October 2016 (13.10.16)	25 October 2016 (25.10.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/072315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-138162 A (General Electric Co.), 19 July 2012 (19.07.2012), claims 1 to 20 & US 2012/0147724 A1 claims 1 to 20 & EP 2466582 A1 & CA 2760215 A & CN 102592613 A & KR 10-2012-0066596 A & TW 201237860 A	1-6
A	JP 2011-065130 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), claims 1 to 4 (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７２３１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G11B7/244(2006.01)i, G02B5/18(2006.01)i, G11B7/0065(2006.01)i, G11B7/1263(2012.01)i, G11B7/1267(2012.01)i, G11B7/24035(2013.01)i, G11B7/24097(2013.01)i, G11B7/26(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G11B7/244, G02B5/18, G11B7/0065, G11B7/1263, G11B7/1267, G11B7/24035, G11B7/24097, G11B7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-217088 A (株式会社リコー) 2009.09.24, 段落 0064-0073 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-233413 A (株式会社リコー) 2008.10.02, 請求項 1-14 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-119443 A (国立大学法人京都大学) 2007.05.17, 段落 0085-0107 (ファミリーなし)	1-6

☑　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の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．１０．２０１６	２５．１０．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｃ　３５６４
中野　和彦
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５４１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2012-138162 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2012.07.19, 請求項 1-20 & US 2012/0147724 A1, claims 1-20 & EP 2466582 A1 & CA 2760215 A & CN 102592613 A & KR 10-2012-0066596 A & TW 201237860 A	1-6
A	JP 2011-065130 A (旭硝子株式会社) 2011.03.31, 請求項 1-4 (ファミリーなし)	1-6