

(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  
2006年2月23日 (23.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/018986 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03H 1/02, 1/04, G11B 7/0065, 7/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014378

(22) 国際出願日: 2005年8月5日 (05.08.2005)

(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2004-238064 2004年8月18日 (18.08.2004) JP

(71) 出願人: コニカミノルタエムジー株式会社 (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.) [JP/JP]; 〒1630512 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 竹山 敏久 (TAKEYAMA, Toshihisa); 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタエムジー株式会社内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

/ 続葉有 /

(54) Title: HOLOGRAPHIC RECORDING MEDIUM, HOLOGRAPHIC RECORDING METHOD AND HOLOGRAPHIC INFORMATION MEDIUM

(54) 発明の名称: ホログラフィック記録メディア、ホログラフィック記録方法およびホログラフィック情報メディア

(a)

反射防止層 30
第1の基材 10
ホログラフィック記録層 40
第2の基材 20

(b)

反射防止層 30
第1の基材 10
ホログラフィック記録層 40
第2の基材 20

(c)

反射防止層 30
第1の基材 10
ホログラフィック記録層 40
反射層 50

(57) Abstract: A holographic recording medium satisfying the following expressions (1) and (2) where D1 is the thickness of a first substrate, D2 is the thickness of a second substrate and Dh is the thickness of a holographic recording layer. The hardness of the holographic recording layer, which has not been subjected to holographic recording, measured by a type A durometer specified by ISO868 is 10-70 degree. Expression (1):  $0.2 \leq Dh/(D1+D2) \leq 1.0$  Expression (2):  $1.0 \leq (Dh+D1+D2) \leq 3.0$  [mm]

(57) 要約: ホログラフィック記録メディアが、第一の基材の厚みを D1、第二の基材の厚みを D2 及びホログラフィック記録層の厚みを Dh とした場合に、下記式 (1) 及び式 (2) を満たし、且つ、ホログラフィック記録が成されていないホログラフィック記録層の ISO 868 で規定されたタイプ A のデュロメータで測定された硬さが 10 ~ 70 度であるホログラフィック記録メディア。  
式 (1)  $0.2 \leq Dh / (D1 + D2) \leq 1.0$  式  
式 (2)  $1.0 \leq (Dh + D1 + D2) \leq 3.0$  [mm]

30... ANTIREFLECTION LAYER

10... FIRST SUBSTRATE

40... HOLOGRAPHIC RECORDING LAYER

20... SECOND SUBSTRATE

50... REFLECTIVE LAYER

WO 2006/018986 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

### ホログラフィック記録メディア、ホログラフィック記録方法およびホログラフィック情報メディア

#### 技術分野

[0001] 本発明は、大容量化、高速転送が可能なホログラフィック記録メディアに関し、さらにホログラフィック記録方法および情報が記録されたホログラフィック情報メディアに関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、インターネットの普及やブロードバンド化による高速大容量のデータのやり取りが増加しており、また各国政府の推進による電子政府の拡張により、各所属機関に保管されるデータの容量が急速に拡大してきている。さらに、テレビジョン放送におけるハイビジョンの普及や地上波デジタルの普及などにより今後高記憶容量の記録メディアが必要となると予想され、その中で、Blu-rayディスクやHD DVDディスク等の次世代の光記録メディアが今後普及していくと思われる。しかしながら、さらなる高容量の次々世代の光記録メディアについては、種々の方式が提案されているが今だ本命不在な状態にある。

[0003] この次々世代の光記録メディアの中で、ページ方式のメモリシステム、特にホログラフィック記録が、従来のメモリ装置に代わるものとして提案され、高記憶容量でかつランダムアクセスが可能な高速転送可能な方式であることから近年注目を集めている。このホログラフィック記録については幾つかの総説(例えば、非特許文献1参照。)等に詳細が説明されている。

[0004] このホログラフィック記録における記録方式としては、例えばホログラフィック記録層の両側に透明な基材が配置されたホログラフィック記録メディアを用いた記録方法(例えば、特許文献1参照。)や、ホログラフィック記録層の片面側に配置された反射面とを備えたホログラフィック記録メディアを用いた記録方法(例えば、特許文献2参照。)などが提案されている。

[0005] このようなホログラフィック記録メディアは、ホログラフィック露光することにより該メデ

イア内のホログラフィック記録層内の屈折率を変化させることにより情報を記録し、この記録されたメディア内の屈折率の変化を読み取ることにより情報を再生させることを基本原理にしており、このホログラフィック記録層としては無機材料を利用した材料(例えば、特許文献3参照。)、光で構造異性化する化合物を利用した材料(例えば、特許文献4参照。)、あるいはフォトポリマーの拡散重合を利用した材料(例えば、特許文献5参照。)など種々提案されている。これらの中で、特許文献5で記載されているフォトポリマーを使用した材料においては記録層形成組成物を作製する際に揮発性溶剤を使用するため、記録層の厚さは最大 $150\text{ }\mu\text{m}$ 程度に制限されている。さらに、重合によって引き起こされる4~10%の体積収縮は、記録された情報を再生する際の信頼性に悪影響を与えていた。

- [0006] 上述した欠点を改善するために、無溶剤で比較的体制収縮の少ないカチオン重合を利用したホログラフィック記録層形成組成物(例えば、特許文献6参照。)などが提案されている。しかしながら、この記録層形成組成物においては光カチオン重合を起こすモノマー以外が液状物質であるため、ホログラフィック露光により記録層内のモノマーが光重合して形成された島状部分が移動してしまう懼れが有ったり、装置内の環境温度の変化により液状物質の体積が膨張するなどの欠点を有していた。
- [0007] このような欠点を改善するためにホログラフィック露光での記録にはラジカル重合を用い、この露光前のラジカル重合可能なモノマーを保持する為にバインダー形成化合物をメディアの形状にした後で架橋させることによりバインダーとする組成物(例えば、特許文献7参照。)などが提案されており、このような組成物を用いることによってホログラフィック記録層の膜厚を厚くでき、かつ体積収縮を少なくすることができる。
- [0008] しかしながら、上述の方法ではバインダー形成化合物から形成されるバインダーやラジカル重合可能なモノマーによっては、形成されたバインダーが硬すぎる場合にはホログラフィック記録層中でラジカル重合可能なモノマーが十分に拡散重合されかつたり、バインダーが柔らかすぎる場合には拡散重合によって形成されたラジカル重合可能なモノマーからなる重合物が保管条件によってホログラフィック記録層中で移動してしまったり、さらにはメディアに対して押圧や曲げなどの応力が掛かった場合にメディア自身が変形してしまったりラジカル重合可能なモノマーからなる重合物が移動

してしまったりするような場合が有り、ひいてはホログラフィック露光時に高エネルギーが必要であったり、記録されたデータ読み出しができないと言う不具合を生じる場合が有った。

非特許文献1:Hans J. Coufal等著「Holographic Data Storage(Springer Series in Optical Sciences, Vol 76)」(Springer—Verlag GmbH & Co. KG、2000年08月)

特許文献1:米国特許5, 719, 691号明細書

特許文献2:特開2002－123949号公報

特許文献3:英国特許9, 929, 953号明細書

特許文献4:特開平10－340479号公報

特許文献5:米国特許4, 942, 112号明細書

特許文献6:米国特許5, 759, 721号明細書

特許文献7:米国特許6, 482, 551号明細書

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、感度が高く保存性に優れたホログラフィック記録メディアおよびホログラフィック記録方法を提供することにあり、さらに外部から応力に対して書き込まれた情報の読み出しに優れたホログラフィック情報メディアを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

第一の基材、ホログラフィック記録層、及び第二の基材、をこの順に積層し、第一の基材側から情報光と参照光を入射させ前記ホログラフィック記録層にホログラム記録を行うホログラフィック記録メディアであり、前記第一の基材の厚みをD1、第二の基材の厚みをD2及びホログラフィック記録層の厚みをDhとした場合に、下記式(1)及び式(2)を満たし、且つ、ホログラフィック記録層のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが10～70度であることを特徴とするホログラフィック記録メディア。

[0011] 式(1)  $0.2 \leq Dh / (D1 + D2) \leq 1.0$

式(2)  $1.0 \leq (Dh + D1 + D2) \leq 3.0 [\text{mm}]$

さらに、前記ホログラフィック記録層が、バインダー形成化合物、光重合可能な官能基を有する光重合性化合物及び前記光重合性化合物の重合反応を開始することができる光重合開始剤を含有することを特徴とする。

[0012] また上記のホログラフィック記録メディアに情報を記録するホログラフィック記録方法であり、前記バインダー形成化合物を反応させてバインダーを形成すること、前記第一の基材が積層されている側から前記情報を基にしたホログラフィック露光を行うこと、前記ホログラフィック露光によって前記光重合開始剤を活性化させ活性種を発生させること、および前記活性種により前記光重合性化合物を前記ホログラフィック記録層内で拡散重合させること、を特徴とするホログラフィック記録方法。

[0013] また、第一の基材、情報に応じて、バインダー形成化合物から形成されたバインダーを主成分とする領域、および光重合可能な官能基を有する光重合性化合物を重合させた重合物を主成分とし前記バインダーを主成分とする領域よりも屈折率の高い領域、を有するホログラフィック情報記録層、及び第二の基材、をこの順に積層し、且つ読み出し光を第一の基材側から入射し第二の基材側から情報を読み出すホログラフィック情報メディアであり、前記ホログラフィック情報メディアが、第一の基材の厚みをD1、第二の基材の厚みをD2及びホログラフィック記録層の厚みをDhとした場合に、前記式(1)及び式(2)を満たし、且つ、ホログラフィック情報記録層のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが15～80度であることを特徴とするホログラフィック情報メディア。

## 発明の効果

[0014] 本発明により、感度が高く保存性に優れたホログラフィック記録メディア及びホログラフィック記録方法、さらに外部から能力に対して書き込まれた情報の読み出しに優れたホログラフィック情報メディアを提供できた。

## 図面の簡単な説明

[0015] [図1]収縮率を測定する測定装置の原理を示す概略図である。

[図2(a)]図2(a)は本発明のホログラフィック記録メディアおよびホログラフィック情報メ

ディアの層構成を説明する断面図である。

[図2(b)]図2(b)は本発明のホログラフィック記録メディアおよびホログラフィック情報メディアの層構成を説明する断面図である。

[図2(c)]図2(c)は本発明のホログラフィック記録メディアおよびホログラフィック情報メディアの層構成を説明する断面図である。

### 符号の説明

[0016] 01 白色照明光源の発光点

02 観察者の視点

3 ホログラム

4 白色照明光源

5 分光器

6 パソコン

7 移動ピンホール板

8 ピンホール

9 照明光

11 再生光

10 第1の基材

20 第2の基材

30 反射防止層

40 ホログラフィック記録層またはホログラフィック情報記録層

50 反射層

### 発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明のホログラフィック記録メディア、ホログラフィック記録方法及びホログラフィック情報メディアについて詳述する。

[0018] 以下、本発明のホログラフィック記録メディアおよびホログラフィック情報メディアの層構成について図2(a)、図2(b)および図2(c)を用いて説明する。

[0019] 図2(a)～図2(c)は本発明のホログラフィック記録メディアおよびホログラフィック情報メディアの層構成を説明する断面図である。

[0020] 図2(a)～図2(c)に示すように、本発明のホログラフィック記録メディアおよびホログラフィック情報メディアは、後述のホログラフィック記録層40またはホログラフィック情報記録層40が後述の第1の基材10および第2の基材20によって挟まれた層構成を基本としている。さらに第1の基材10上に反射防止層を設けてもよい。

さらに本発明は、図2(b)に示すように、第2の基材20上に反射層を設けてもよい。反射層は、図2(c)に示されるようにホログラフィック記録層40またはホログラフィック情報記録層40と第2の記録層20との間に設けられてもよい。

[0021] 本発明のホログラフィック記録メディアは、第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持され、第一の基材側から情報光と参照光を入射させホログラフィック記録層にホログラム記録を行なうホログラフィック記録メディアであり、該ホログラフィック記録メディアが、第一の基材の厚みをD1、第二の基材の厚みをD2及びホログラフィック記録層の厚みをDhとした場合に、下記式(1)及び式(2)を満たし、且つホログラフィック記録が成されていないホログラフィック記録層のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが10～70度であることを特徴とする。

$$\text{式(1)} \quad 0.2 \leq Dh / (D1 + D2) \leq 1.0$$

$$\text{式(2)} \quad 1.0 \leq (Dh + D1 + D2) \leq 3.0 [\text{mm}]$$

本発明のホログラフィック記録メディアは、第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック記録層が挟持されており、後述する基材に対してホログラフィック記録層が有機物で構成されるような場合、分子の構造変化や物質移動が行う必要が有る為、一般に基材に対してホログラフィック記録層は軟らかい層で構成されている。従って、ホログラフィック記録層の厚みをDh、第一の基材の厚みをD1及び第二の基材の厚みをD2とした場合に上述の式(1)の関係を満たすことが好ましく、 $Dh / (D1 + D2) > 1.0$ の場合には、記録層の膜厚を確保しつつ記録メディアの厚みを薄くすることは可能となるが、基材の厚みに対して記録層の膜厚が厚くなり、また、部分的に押圧が掛かった際に記録層の過度の変形が起きやすい、第一の基材と第二の基材に横方向の相反する方向に応力がかかった場合には記録層が斜めにずれてしまう等の問題が生じる場合があることから好ましくない。

- [0023] また、 $0.2 > Dh / (D1 + D2)$  ではホログラフィック記録層の膜厚を厚くできないし、或いはたとえ記録層の膜厚を厚くしたとしても基材の厚みが厚くする必要があり、この場合には記録メディア全体が厚くなる、言い換えれば記録メディア単体としての質量が重くなり装置の駆動系への負荷が生じる場合があることから好ましくない。
- [0024] また、記録メディア単体の装置の駆動系への負荷を抑える為に上述の式(2)で表される  $Dh + D1 + D2 \leq 3.0$  [mm] の厚みにすることが好ましく、さらにメディア自体の変形やホログラフィック記録層の変形を押さえる為にも  $Dh + D1 + D2 \geq 1.0$  [mm] にするのが好ましい。
- [0025] さらに本発明では、前述の式(1)及び式(2)を満たすホログラフィック記録メディアにおいて、さらに第一の基材側から情報光と参照光を入射させホログラフィック記録層にホログラム記録を行なう際の露光エネルギーとして低露光エネルギーでも記録を行う為に、ホログラフィック記録が成されていないホログラフィック記録層のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが70度以下にするのが好ましい。
- [0026] また、部分的に基材の一部に押圧が掛かったり、第一の基材と第二の基材に横方向の相反する応力が掛けた場合に生じる記録層の変形を元の形状に復元する為に、ISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが10度以上あることが好ましい。
- [0027] 次に、本発明の特徴であるホログラム記録前のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが10~70度であるようなホログラフィック記録層について詳述する。
- [0028] 本発明のホログラフィック記録層はホログラム記録前の硬さが上述の範囲であればとくに制限はないが、記録層を厚くするためにバインダー形成化合物をメディアの形態にした後で架橋させバインダーとすることが好ましい。この場合ホログラフィック記録層は、バインダー形成化合物、光重合可能な官能基を有する化合物及び該光重合可能な官能基を有する化合物の重合反応を開始することのできる光重合開始剤を含有することがより好ましい。
- [0029] なお、ここで言うバインダー形成化合物とは、ホログラフィック記録層形成組成物を

調製した際にはバインダー形成化合物同士で重合あるいは架橋せず、後述するホログラフィック記録メディアを作製する際に、メディアの形状にした後に重合あるいは架橋させバインダーとすることができる化合物を指す。

- [0030] 前述のバインダー形成化合物としては、例えば、
- (1)イソシアネート基を有する化合物と水酸基を有する化合物、
  - (2)イソシアネート基を有する化合物とアミノ基を有する化合物、
  - (3)カルボジイミド基を有する化合物とカルボキシル基を有する化合物、
  - (4)不飽和エステル基を有する化合物とアミノ基を有する化合物、
  - (5)不飽和エステル基を有する化合物とメルカプタン基を有する化合物、
  - (6)ビニル基を有する化合物とシリコンヒドリド基を有する化合物、
  - (7)オキシラン基を有する化合物とメルカプタン基を有する化合物、並びに、
  - (8)オキシラン、オキセタン、テトラヒドロフラン、オキセパン、单環アセタール、双環アセタール、ラクトン、環状オルトエステル、環状カーボナートから選ばれた基を分子中に1個以上有する化合物と熱酸発生剤、の組み合わせの上記8種から選ばれる少なくとも1種を適時選択して用いることができ、さらには前記選択した中で温つな条件でバインダーへと重合あるいは架橋させることができる(1)イソシアネート基を有する化合物と水酸基を有する化合物、(2)オキシラン基を有する化合物とメルカプタン基を有する化合物及び(3)オキシラン、オキセタン、テトラヒドロフラン、オキセパン、单環アセタール、双環アセタール、ラクトン、環状オルトエステル、環状カーボナートから選ばれた基を分子中に1個以上有する化合物と熱酸発生剤、から選ばれる少なくとも1種の組み合わせが好ましく、さらには本発明のデュロメータで測定された硬さに制御しやすい点から(1)イソシアネート基を有する化合物と水酸基を有する化合物の組合せがより好ましい。

- [0031] また、(1)のイソシアネート基を有する化合物と水酸基を有する化合物の組合せから、架橋させバインダーとする場合に用いられるイソシアネート基を有する化合物としては、特に本発明の目的を阻害しないものであれば制限は無く用いることができるが、上述で詳述した光重合成分であるエチレン性不飽和結合を有する化合物をホログラフィック記録メディア作製後に十分に保持する為には、分子内に2個以上のイソシ

アネート基を有する化合物が好ましく、このようなイソシアネート基を有する化合物の具体的なものとしては、例えば1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、2-イソシアネートエチル-2, 6-ジイソシアネートカプロエート、ベンゼン-1, 3, 5-トリイソシアネート、1-メチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4, 6-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、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、ビス(イソシアナートトリル)フェニルメタン、ジメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサンメチレンジイソシアネート、2, 2'-ジメチルペントンジイソシアネート、2, 2', 4-トリメチルペントンジイソシアネート、デカンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1, 2-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega$ -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、イソホロンジイソシアネート、1-メチルシクロヘキシル-2, 4-ジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1, 5-ジメチルナフタレン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1-n-プロピルビフェニル、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1, 3-ジメチルベンゼン-2, 6-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、1, 1'-ジナフチル-2, 2'-ジイソシアネート、ビフェニル-2, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 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、2, 2'-ジメチルジフェニルメタン-4, 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、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、4, 4'-ジエトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンキシリレンジイソシアネートなどが挙げられ、さらに上記の各イソシアネート化合物の2量体又は3量体のアダクト体(例えばヘキサメチレンジイソシアネートの2モルのアダクト、ヘキサメチレンジイソシアネート3モルのアダクト、2, 4-トリレンジイソシアネート2モルのアダクト、2, 4-トリレンジイソシアネート3モルのアダクトなど)、これらのイソシアネートの中から選ばれる互いに異なる2種以上のイソシアネート同志のアダクト体、及びこれらのイソシアネートと2価又は3価のポリアルコール(例えばジエチ

レングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールプロパンなど)とのアダクト体(例えばトリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクト、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクトなど)などが挙げられる。尚、これらのイソシアネート化合物は、1種単独でも2種以上を組み合わせて用いても良い。

- [0032] さらに、前述のイソシアネート化合物において、後述で詳述するホログラフィック記録用組成物で構成した記録層を積層したホログラフィック記録メディアに情報を全て記録し、この記録し終えた状態で用いられるホログラフィック情報メディアは、CDやDVD同様に蛍光灯下、窓辺あるいは放置される環境温度が種々多様となる可能性がある。したがって、種々の条件で記録層の着色を抑えるものが好ましく、このように着色を抑える為には、上述の化合物の中で脂肪族系のイソシアネート化合物がより好ましい。
- [0033] 一方、(1)のイソシアネート基を有する化合物と水酸基を有する化合物の組合せから、架橋させバインダーとする場合に用いられる水酸基を有する化合物としては、特に本発明の目的を阻害しないものであれば制限は無く用いることができるが、上述の分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物との架橋反応によって高分子量のバインダーとする為には、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物がより好ましく、さらにはデュロメータで測定された硬さを制御しやすくするためには、脂肪族系のアルコール性水酸基を分子内に2個以上有する化合物がより好ましい。
- [0034] このように分子内にアルコール性水酸基を2個以上有する化合物としては、例えば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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ポリテトラメチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキ

サントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスルトール、ソルビトール等が挙げられ、さらに前記分子内にアルコール性水酸基を2個以上有する化合物を、例えばエチレングリコール、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど2価のアルコールで変性したアルコールなどが挙げられる。尚、これらのアルコール性水酸基を分子内に2個以上有する化合物は、1種単独でも2種以上を組み合わせて用いても良い。

- [0035] なお、脂肪族系のアルコール性水酸基を分子内に2個以上有する化合物の分子量としては、化合物自身の揮発性、イソシアネート化合物、光重合可能な官能基を少なくとも1個以上有する化合物あるいは光重合開始剤との相溶性や溶解性を考慮した場合、通常分子量が100以上2000以下にするのが好ましい。
- [0036] また、脂肪族系のアルコール性水酸基を分子内に2個以上有する化合物の添加量としては、上述の必須成分であるイソシアネート化合物の種類や添加量により一概に規定することはできないが、本発明のデュロメータで測定された硬さの範囲にする為に、ホログラフィック記録用層形成組成物中のイソシアネート基のモル数をN[mol]、前記アルコール性水酸基を化合物のホログラフィック記録用層形成組成物中の水酸基のモル数をM[mol]とした際に、通常 $0.3 \leq N/M \leq 1.5$ であり、より好ましくは $0.5 \leq N/M \leq 1.5$ の範囲にするのが相溶性や架橋反応のコントロールの面からより好ましい。
- [0037] 本発明においては、前述したバインダー形成化合物から形成されるバインダーに対して、拡散重合で得られる光重合可能な官能基を少なくとも1個以上有する化合物の重合体との屈折率差をより顕著に持たせるためには、透過率の低下あるいはヘイズ上昇など実用上問題ないレベルで、該光重合可能な官能基を少なくとも1個以上有する化合物から形成される重合体の屈折率と、バインダー形成化合物より形成されるバインダー樹脂の屈折率との差をできるだけ大きくすることが好ましい。
- [0038] このような光重合可能な官能基を少なくとも1個以上有する化合物としては、上述の

バインダー形成化合物の架橋あるいは重合反応時に反応しないものであれば特に制限なく用いることができるが、屈折率が1.55以上の高屈折率化合物を比較的入手し易い、あるいは合成し易いことからエチレン性不飽和結合を有する化合物が好ましい。

- [0039] 上述の屈折率が1.55以上の光重合可能な官能基として分子内にエチレン性不飽和結合を1個以上有する化合物を用いる場合には、バインダー形成化合物により形成されるバインダー樹脂の屈折率が、分子内にエチレン性不飽和結合を1個以上有する化合物により重合し形成された重合物の屈折率よりも小さくなるように、上述で詳述したバインダー形成化合物を選択するのが好ましい。
- [0040] なお、屈折率が1.55以上の分子内にエチレン性不飽和結合を有する少なくとも1個以上有する化合物としては、一般に分子内に窒素、酸素、硫黄およびリンなどのヘテロ原子、塩素、臭素およびヨウ素などのハロゲン原子、あるいは芳香環を二個以上有するスチレン誘導体や(メタ)アクリロイル基を有する化合物などを挙げることができ、このような化合物の具体的なものとしては、4-ブロモスチレン、パラクミルフェノキシエチレングリコールアクリレート、パラクミルフェノキシエチレングリコールメタアクリレート、ヒドロキシエチル化o-フェニルフェノールアクリレート、ヒドロキシエチル化 $\beta$ -ナフトールアクリレート、トリブルモフェニルアクリレート、トリブルモフェニルメタアクリレート、トリヨードフェニルメタクリレート、ポリエチレンオキサイド変性テトラブロモビスフェノールAジアクリレート、ポリエチレンオキサイド変性テトラブロモビスフェノールAジメタクリレート、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、特開平6-301322号、特開2000-344716号、同2003-29604号等に記載されたフルオレン骨格を有する化合物などを挙げができる。
- [0041] また、バインダー形成化合物から形成されたバインダーとエチレン性不飽和結合を有する化合物の拡散重合物との間で屈折率差を設けるという目的を阻害しない範囲で、ホログラフィック記録層組成物を作製する際の相溶性や粘度調整、さらにはホログラフィック露光時の拡散重合を制御する等の目的で、屈折率が1.55未満の(メタ)アクリロイル基を有する化合物をさらに添加してもよい。
- [0042] さらに、上述した分子内にエチレン性不飽和結合を有する少なくとも1個以上有す

る化合物は、ホログラム記録時の物質移動のし易さの点から、液状もしくは融点が60°C以下のものが好ましく、これらの化合物は一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。なお、該化合物は通常ホログラフィック記録用組成物中1.0質量%以上、30質量%以下であり、さらには4.0質量%以上、20質量%以下にするのがより好ましい。

[0043] 一方、上述した光重合可能な官能基を少なくとも1個以上有する化合物が分子内にエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物で有る場合に用いられる光重合開始剤としては、光によりラジカルを発生できるものであれば特に制限はなく、従来から公知の、ベンゾイン及びその誘導体、ベンゾフェノンなどのカルボニル化合物、アズビスイソブチロニトリルなどのアズ化合物、ジベンゾチアゾリルスルフィドなどの硫黄化合物、ベンゾイルパーオキシドなどの過酸化物、2-トリブロモメタンスルホニルヒドリジンなどのハロゲン化物、四級アンモニウム塩或いは置換または無置換のジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩などのオニウム化合物、2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾールなどのビスイミダゾール化合物、(η<sub>6</sub>-クメン)(η<sub>5</sub>-シクロヘキサジエニル)鉄(1<sup>+</sup>)ヘキサフルオロホスフェート等の鉄アレーン錯体やジ-η(5)-シクロヘキサジエニルビス[2,6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)フェニル]チタン(IV)等のチタノセン錯体などの金属π錯体、カチオン性色素のボレートアニオンとの錯体など公知の光重合開始剤を適時選択して用いることができ、これらの中で特にビスイミダゾール化合物、金属π錯体およびカチオン性色素のボレートアニオンとの錯体のなかから選ばれる少なくとも1種の化合物が感度や安定性の面から好ましく、さらに金属π錯体の中で特に鉄アレーン錯体がより好ましい。

[0044] さらに後述で述べるホログラフィック露光する際に用いる情報光及び参照光の光の波長に対して光重合開始剤が吸収を持たない、或いは持っていたとしても極僅かで有る場合には、光重合開始剤の分光波長を波長増感させるための増感色素を併用するのがより好ましい。

[0045] 尚、ここで用いる光重合開始剤の分光波長を波長増感させるための増感色素としては当分野で使用されている各種色素を挙げることができ、例えばミヒラーケトン等の

カルボニル誘導体、エオシン誘導体、クマリン誘導体、メチン誘導体、ポリメチン誘導体、トリアリールメタン誘導体、インドリン誘導体、アシン誘導体、チアシン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、オキサジン誘導体、アクリジン誘導体、シアニン誘導体、カルボシアニン誘導体、メロシアニン誘導体、ヘミシアニン誘導体、ローダシアニン誘導体、アザメチン誘導体、スチリル誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、ポルフィラジン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、ピロメテン誘導体および2,5-チオフェジル(5-t-ブチル-1,3-ベンゾオキサゾール)等の光学増白剤等の各種色素を単独或いは必要に応じて二種以上併用して用いても良く、このような光重合開始剤または増感色素の具体的なものとしては、例えば米国特許第5,027,436号、同5,096,790号、同5,147,758号、同5,204,467号、同5,256,520号、同6,011,180号、欧州特許第255,486号、同256,981号、同277,915号、同318,893号、同401,165号、同565,488号、同1,349,006号、特開平2-236553号、同5-46061号、同5-216227号、同5-247110号、同5-257279号、同6-175554号、同6-175562号、同6-175563号、同6-175566号、同6-186899号、同6-195015号、同6-202540号、同6-202541号、同6-202543号、同6-202544号、同6-202548号、同6-324615号、同6-329654号、同7-13473号、同7-28379号、同7-84502号、同7-84503号、同7-181876号、同9-106069号、同9-309907号、特開2002-60429号、同2002-62786号、同2002-244535号、同2002-296764号等明細書に記載されているものを適時選択して用いることができる。

- [0046] 上述した分子内にエチレン性不飽和結合を有する少なくとも1個以上有する化合物を光重合させる為の光重合開始剤としては、光重合開始剤の分子量や分子内にエチレン性不飽和結合を有する少なくとも1個以上有する化合物中のエチレン性不飽和結合の占める割合により一概に決めることはできないが、通常分子内にエチレン性不飽和結合を有する少なくとも1個以上有する化合物に対して通常0.01質量部～25質量部の範囲で用いるのが好ましい。又、増感色素の添加量としては、光重合開始剤に対して0.01～25質量部の範囲で用いるのが好ましい。
- [0047] さらに、ホログラフィック記録層には上述で述べた成分以外に、バインダー形成化

合物を架橋あるいは重合させる為の触媒、熱安定剤、連載移動剤、可塑剤あるいは相溶化剤等の各種添加剤を、本発明の目的を阻害しない範囲で適時選択して用いることができる。また、ホログラフィック記録層の厚みD<sub>h</sub>としては記録層の回折効率やダイナミックレンジ、空間分解能などにより一概に決められないが、通常0.2～1.5m mである。

- [0048] 本発明においては、上述の組成物で構成されたホログラフィック記録層において、ホログラフィック記録が成されていないホログラフィック記録層を全面露光し、ホログラフィック記録層中に含まれる光重合可能な官能基を少なくとも1個以上有する化合物を光重合させた後のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが15度以上80度以下の範囲にすることで、部分的に基材の一部に押圧が掛かつたり、第一の基材と第二の基材に横方向の相反する応力が掛かった場合に生じる記録層の変形を元の形状に復元できることからより好ましい。
- [0049] 次に本発明の必須構成要素である第一の基材と第二の基材について詳述する。
- [0050] 本発明の記録メディアに用いられる情報光と参照光が照射される第一の基材としては、照射される光の波長に対して透過率が高く、使用環境温度で伸縮や曲がりを発生しないものであれば特に制限なく用いることができる。
- [0051] 第一の基材としては、さらにASTM D1003で規定される3mm厚の全光線透過率が90%以上の基材が照射される光の波長に対して透過率が高いことからより好ましく、このような基材としては石英ガラス、ソーダガラス、カリガラス、鉛クリスタルガラス、ほう珪酸ガラス、アルミニウム珪酸ガラス、チタンクリスタルガラス或いは結晶化ガラスなどのガラス基材、ポリメチルメタクリレート、ビスフェノールA型ポリカーボネート、環状オレフィンをモノマー単位として有する樹脂、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンをモノマー単位として有する樹脂、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンをモノマー単位として有する樹脂などのプラスチック基材を適時選択して用いることができる。また、本発明の第一の基材として樹脂を用いる場合には、さらに機械的強度や前述で詳述したバインダー形成化合物からバインダーを形成する為の架橋条件、さらには基材を成形する為の成形条件の問題から、ガラス転移温度として100～250°Cにするのが好ましい。

- [0052] 次に、ホログラフィック記録メディアに情報光と参照光を入射する側の第一の基材、およびホログラフィック情報メディアに参照光を入射する側の第一の基材表面に設置される反射防止層について詳述する。
- [0053] 前述の第一の基材の入射光を入射する側に設置される反射防止層は、入射される光の効率を上げる為に、入射光と同じ光源を用いて垂直方向の90度から入射光を入射した場合の反射率が0.01～1.0%と成るように基材上に設置されるのが好ましい。
- [0054] このような反射防止層としては、単層として設置する場合には第一の基材よりも屈折率が低ければ特に制限はなく、例えば $\text{AlF}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{AlF}_3 \cdot \text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 等の無機金属フッ化物、フッ化ビニリデン、テフロン(登録商標)などのフッ素原子を含有するホモポリマー、コポリマー、グラフト重合体、ブロック重合体さらにはフッ素原子を含有する官能基で修飾した変性ポリマー等の有機フッ化物、 $\text{SiO}_2$ などを適時選択して用いることができる。
- [0055] 尚、基材上に前述の化合物からなる層を設ける方法としては、基材や化合物の種類により一概に決める事はできないが、ゾルゲル法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法或いは塗工法などの公知の方法、或いは特開平7-27902号、特開2001-123264号、同2001-264509号公報等に記載された方法などを適時選択して用いることができる。
- [0056] さらに、本発明で設置される反射防止層として、プラスチックレンズや光学部材などの反射防止用いられている低屈折率層と高屈折率層を複数積層した多層反射防止膜も好適に用いることができ、このような多層反射防止膜としては例えば、特開平5-142401号、同5-249303号、同6-3504号、同6-331803号、同7-35902号、同7-253501号、同11-311702号、米国公開公報2004/0067419号公報等に記載された層構成や形成方法などを適時選択して用いることができる。
- [0057] このような单層または多層反射防止層の厚み、基材の材質などにより一概に規定することはできないが、通常0.001～20  $\mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは0.005～10  $\mu\text{m}$ の範囲である。
- [0058] 本発明の必須構成要素である第二の基材は、上述の第一の基材で詳述した基材

を適時選択して用いることができる。

- [0059] また、ホログラフィック露光時のエネルギー損失の面から第一の基材の厚みD1、第二の基材の厚みD2の関係が $D1 \leq D2$ であることが好ましく、また記録メディアの平面性を確保するためにはD1とD2の厚みの比率としては $0.20 \leq D1/D2 \leq 1.00$ の範囲にするのがより好ましい。
- [0060] なお、米国特許5, 838, 467号、同6, 700, 686号等のホログラフィック記録・再生装置に用いられるような、ホログラフィック記録メディア及びホログラフィック情報メディアに第一の基材側から入射し、情報読み取りを第二の基材側から行なう場合には、第二の基材のホログラフィック記録層あるいはホログラフィック情報記録層と設する側とは反対の面、言い換えれば光を受光する為の受光部の有る側ににさらに単層または多層の反射防止層を設置しても良い。
- [0061] 一方、特開2002-123949号、国際公開第99/57719号等のホログラフィック記録・再生装置に用いられるような記録メディアに対しては、第二の基材ホログラフィック記録層が積層される面或いはその反対面の少なくとも一面に反射率が80～99.5%の反射層を設けることが好ましく、このように反射層を設ける場合には反射させる光の波長に対して反射率を80%以上にするのが好ましく、さらには85%以上にするのがより好ましい。
- [0062] このような反射層は、所望する反射率が得られれば特に材質に制限はないが、通常、金属などの薄膜を基材表面に設けることにより積層することができる。例えば、このような反射層を形成するためには真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの公知の方法によって金属薄膜として、金属の単結晶または多結晶として積層することができ、金属薄膜を積層するために用いられる金属としては、アルミニウム、亜鉛、アンチモン、インジウム、セレン、錫、タンタル、クロム、鉛、金、銀、白金、ニッケル、ニオブ、ゲルマニウム、珪素、モリブデン、マンガン、タンクステン、パラジウム等の金属を一種或いは二種以上併用などにより形成することができる。この金属薄膜層の厚みは、所望する反射率を得ることができればどのような膜厚であっても構わないが、通常1～3000nmの範囲であり、好ましくは5～2000nmの範囲である。
- [0063] さらに、本発明のホログラフィック記録メディアにおいて、公知のCDやDVD等の光

記録ディスク同様に、記録される情報あるいは記録された情報がメディアのどの位置にあるかをトラッキングする為に、いずれかの基材の一方の面に物理的なパターンが形成されていても良く、このようなパターンあるいは形成方法としては、例えば特開2003-178456号、同2003-228875号、同2003-331464号、同2004-126038号、同2004-126040号、同2004-126041号、同2004-127379号、米国特許6,625,100号、米国公開特許2004/0042375号、同2004/0067419号等に記載されたものを適時選択して形成することができる。

- [0064] 上述で詳述した、ホログラフィック記録メディアの形態として作製する方法としては、セーフライト下で常温或いは必要に応じて加温してホログラフィック記録用組成物を混合することによりホログラフィック記録層形成組成物を調製し、ホログラフィック露光時の重合阻害や気泡発生を押さえるために脱気した後に、第一の基材上に常温或いは必要に応じて加温したホログラフィック記録層形成組成物を付し、次いで第二の基材を所定の記録層の厚みとなるよう機械的に制御して気泡が入らないように貼合し、次いで必要に応じてオーバーフローしたホログラフィック記録層形成組成物を除去し、最後にホログラフィック記録層形成組成物が露出している端部を封止することにより記録メディアを製造することができる。また、セーフライト下で第一の基材と第二の基材を所定の間隙を保持するような型に固定し、常温或いは必要に応じて加温したホログラフィック記録用組成物を気泡が入らないように型に設けた液供給部から射出成形もしくは気泡が入らないように減圧吸引させることにより第一の基材と第二の基材間に充填し、次いで必要に応じてオーバーフローしたホログラフィック記録層形成組成物を除去し、最後にホログラフィック記録層形成組成物が露出している端部を封止することにより記録メディアを作製することができる。尚、ここで言うセーフライト下とは、光重合開始剤が活性となる光の波長をカットした状態での作業を指す。
- [0065] また、貼合により記録メディアを作製する場合には、ホログラフィック記録層形成組成物を前述した第一の基材上ではなく、第二の基材上に付しても良いし、第一及び第二の基材の両方に付しても良い。さらに、第一の基材、ホログラフィック記録層及び第二の基材の端部を封止する場合には、封止できるような湿分硬化型の接着剤に代表される液状の封止材を架橋させ封止させても良いし、予めホログラフィック記録層

が所定の膜厚を確保するためのリング上の端部封止材などを用いて封止させても良い。なおリング上の端部封止材を用いる場合には、ホログラフィック記録層形成組成物を供給する前に第一の基材および／または第二の基材に予め設置しておいても良いし、後から第一の基材と第二の基材との間に挿入しても良い。

- [0066] なお、第一の基材と第二の基材に設けられる反射防止層は、予め積層したものでも良いし、セーフライト下で設けられれば上述のように端部を封止した後に反射防止層を設置しても良い。
- [0067] 次に、ホログラフィック記録メディアに情報を記録する方法について詳述する。
- [0068] 本発明のホログラフィック記録方法は、該ホログラフィック記録メディアにホログラフィック露光する以前にバインダー形成化合物を反応させバインダーを形成させた後に、記録したい情報を基にしたホログラフィック露光を行い、光重合開始剤を活性化させ、この活性種により光重合可能な官能基を少なくとも1個以上有する化合物をホログラフィック記録層内で拡散重合させることによりホログラフィック記録メディアに情報を記録することを特徴としている。
- [0069] 一般に厚膜の層を付す場合には希釈するための溶剤無しに記録層形成組成物を調製するため、固体或いは高粘度の組成物では、均一膜厚を得る或いは組成物調製時に巻き込まれた気泡の除去が難しくなる。そのため、記録層形成組成物を調製した際に常温または加温した状態で流動性が必要となる。この記録層形成組成物が特に常温で液状でかつ低粘度の場合には、記録メディアとして平面性を確保するのが難しかったり、ホログラフィック露光で情報を記録した後の、光重合可能な官能基を少なくとも1個以上有する化合物より形成された重合体が記録層内で位置がずれてしまう可能性が有るので好ましくない。
- [0070] そこで、上述の必須成分を含有するホログラフィック記録メディアに対して、ホログラフィック露光の前にバインダー形成化合物を架橋させることによりバインダーとし、平面性の確保とホログラフィック露光時に、光重合可能な官能基を少なくとも1個以上有する化合物が拡散重合することにより形成された重合体の、ホログラフィック記録層内での移動を防止させることができる。
- [0071] 上述のようにしてバインダーが形成された後で、記録したい情報を基にしたホログラ

フィック露光を行い、光重合開始剤を活性化させ、この活性種により光重合可能な官能基を少なくとも1個以上有する化合物を拡散重合させることによりホログラフィック記録メディアに情報を記録することができる。

- [0072] 尚、上述のバインダー形成化合物を架橋させるのは、ホログラフィック記録メディアの形態として作製する際に行っても良いし、ホログラフィック記録メディアの形態として作製してからホログラフィック記録メディアに情報を書き込む前の間のいずれであっても構わないが、記録メディアの平面性や取り扱い時の記録メディアの変形を考慮するとホログラフィック記録メディアの形態として作製する工程の中の、所定の間隔に制御された第一の基材と第二の基材との間にホログラフィック記録層形成組成物が充填された状態で行うことが好ましい。
- [0073] 一方、本発明の記録方法に用いられる、ホログラフィック記録メディアを記録・再生する装置としては、本発明の記録メディアに対して記録・再生可能なものであれば特に制限はなく、そのような記録・再生する装置としては、例えば米国特許第5, 719, 691号、同5, 838, 467号、同6, 163, 391号、同6, 414, 296号、米国公開公報2002-136143号、特開平9-305978号、同10-124872号、同11-219540号、特開2000-98862号、同2000-298837号、同2001-23169号、同2002-83431号、同2002-123949号、同2002-123948号、同2003-43904号、国際公開第99/57719号、同02/05270号、同02/75727号等に記載されたもの挙げることができる。
- [0074] 上に述べた記録・再生する装置に用いられるレーザーとして光源としては、記録メディア中の光重合開始剤を活性化しホログラフィック記録可能、及び記録されたホログラムを読み取ることのできるレーザー光源であれば特に制限なく用いることができ、このような光源としては青紫色領域の半導体レーザー、アルゴンレーザー、He-Cdレーザー、周波数2倍YAGレーザー、He-Neレーザー、Krレーザー、近赤外領域の半導体レーザーなどを挙げることができる。
- [0075] また、記録前のホログラフィック記録メディアおよび記録された情報が少なく追記する可能性が有るホログラフィック記録メディアは、通常ホログラフィック記録に用いられる光源の波長を $\lambda$  nmとした際に、( $\lambda + 100$ ) nm以下、好ましくは( $\lambda + 200$ ) nm以

下の光に対して少なくとも遮光できるケースやカセットなどに保管して置かれ、該記録メディアにレーザー光を露光し記録するときのみケースやカセットから取り出し、遮光下でレーザー光を照射することにより情報が記録される。

- [0076] さらに、本発明のホログラフィック記録方法により情報が記録された記録メディアは、前述した遮光できるケースやカセットなどから取り出して、CDやDVDなどと同様に明室で取り扱うことができるホログラフィック情報メディアとして使用できる。
- [0077] このホログラフィック情報メディアは、第一の基材と第二の基材の間にホログラフィック情報記録層が挟持され、且つ読み出し光を第一の基材側から入射し第二の基材側から情報を読み出すホログラフィック情報メディアにおいて、該ホログラフィック情報メディアが、第一の基材の厚みをD1、第二の基材の厚みをD2及びホログラフィック記録層の厚みをDhとした場合に、上記式(1)及び式(2)を満たし、且つホログラフィック情報記録層のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが10度以上80度以下であることを特徴としている。また、参照光を第一の基材側から入射させ、第一の基材側から反射してくる光により情報を再生するホログラフィック情報メディアは、上述の情報メディアの第二の基材のホログラフィック記録層と接する面あるいはその反対面の少なくとも一面に反射率が80～99. 5%の反射層が積層されていることを特徴としている。
- [0078] また、上述のホログラフィック情報記録層は、情報記録がバインダー形成化合物から形成されたバインダー樹脂、光重合可能な官能基を少なくとも1個有する化合物が光重合開始剤により重合し形成された重合物を少なくとも含有し、且つバインダー形成化合物から形成された低屈折率のバインダーを主成分とする領域と、バインダーを主成分とする領域よりも屈折率の高い光重合可能な官能基を少なくとも1個有する化合物が光重合開始剤により重合し形成された重合物を主成分とする領域で成されており、さらに読み出し光のエネルギーを抑える為に、第一の基材の読み出し光を入射する面側に、読み出し光の波長に対する反射率が0. 01～1. 0%となるような反射防止層が積層されていることが好ましく、さらには第二の基材側から情報を読み出す場合には第二の基材のホログラフィック情報記録層に接する面とは反対の面に、読み出し光の波長に対する反射率0. 01～1. 0%となるような反射防止層が積層されて

いることが好ましい。

- [0079] このホログラフィック情報メディアでは、通常の取り扱われる条件での情報が記録された情報記録層の読み出し光の照射エネルギーが少なく、また情報メディアの片側あるいは両側の基材に対して部分的または全体に押圧したり、第一の基材と第二の基材へ横のズリ応力を掛けた後でも再生装置での読み出し劣化がほとんど無いものとすることができる。

### 実施例

- [0080] 以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。

- [0081] 尚、ホログラフィック記録層形成組成物を調製する際に用いた多価アルコール(A1～4)及び多価イソシアネート化合物(N1～2)を以下に示す。

- [0082] A1:ポリオキシプロピレンジセリルエーテル(日本油脂(株)製、ユニオールTG-330)

A2:ポリオキシプロピレンジセリルエーテル(日本油脂(株)製、ユニオールTG-1000)

A3:ポリプロピレンジコール(日本油脂(株)製、ユニオールD-400)

A4:ポリプロピレンジコール(日本油脂(株)製、ユニオールD-1000)

N1:2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートカプロエート(協和発酵工業(株)製、LTI)

N2:ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアネート体(旭化成(株)製、デュラネートD-101)

#### 《ホログラフィック記録層形成組成物の硬度測定》

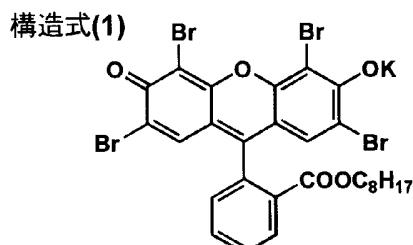
以下に示す方法でホログラフィック記録層形成組成物を調整し、次いでこの組成物を $10 \times 10 \times 30\text{mm}$ の直方体の半透明のポリエチレンの容器に充填した後に密閉し、 $23^\circ\text{C}$ で2週間放置した。次いでこのポリエチレン容器から硬化しブロック状となったホログラフィック記録層形成組成物を取り出し、ISO 868に準拠するタイプAのデュロメータ((株)シロ産業製、デュロメータSGS-719G)で10箇所の硬さを測定しその平均値(Hb)を求めた。なお、前述の作業は全てセーフライト下で行った。

[0083] また、上述の10×10×30mmの直方体の半透明のポリエチレンの容器に充填した後に密閉し、23℃で2週間放置した組成物を、密封したポリエチレンの容器のまま、温度25℃・照度7万ルクスのサンシャインフェードメータ下で24時間放置し、次いで外光が入る室内で4日間放置した。次いでこのポリエチレン容器から硬化しブロック状となったホログラフィック記録層形成組成物を取り出し、ISO 868に準拠するタイプAのデュロメータ(前出)で10箇所の硬さを測定しその平均値(Ha)を求めた。

[0084] (ホログラフィック記録層形成組成物1～13)

セーフライト下で、表1記載の多価アルコールに、11.0mgの増感色素(下記構造式(1))および34.0mgのウレタン硬化触媒(日東化成(株)製、ネオスタンU-600)を混合溶解し溶液1を調製した。別途表1記載の多価イソシアネートに、3.100gのポリエチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステル14G)、6.900gのEO変性トリプロモフェニルアクリレート(第一工業製薬(株)製、ニューフロンティアBR-31)および36.0mgの2,6-ジ(t-ブチル)-4-メチルフェノールを混合溶解して溶液Aを調製し、次いでこの溶液Aに0.500gの( $\eta$  6-クメン)( $\eta$  5-シクロヘンタジエニル)鉄( $1^+$ )ヘキサフルオロホスフェートを添加溶解した後に、先に記載した溶液1に添加し、最後に調製した組成物を窒素で脱空気を施した後、超音波洗浄器で内包されている気体成分を除去し、ホログラフィック記録層形成組成物1～13を調製した。

[0085] [化1]



[0086] [表1]

記録層形成 組成物 No.	多価アルコール			多価イソシアネート化合物			官能基モル比率 (NCO/OH)	デュロメータ硬さ	
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量		Hb	Ha
比較例 1	A 1	37.599	N 1	25.943	N 2	25.943	1.00	70<	80<
本発明 2	A 2	61.485	N 1	14.000	N 2	14.000	1.00	68	73
本発明 3	A 3	46.783	N 1	10.675	N 2	32.024	1.00	62	66
本発明 4	A 4	65.555	N 1	5.983	N 2	17.946	1.00	53	57
本発明 5	A 4	66.263	N 1	5.805	N 2	17.416	0.96	52	56
本発明 6	A 4	67.356	N 1	5.532	N 2	16.597	0.91	43	46
本発明 7	A 4	68.293	N 1	5.298	N 2	15.893	0.85	34	37
本発明 8	A 4	69.258	N 1	5.056	N 2	15.169	0.80	22	26
本発明 9	A 4	70.251	N 1	4.808	N 2	14.425	0.75	13	16
比較例 10	A 4	71.272	N 1	4.553	N 2	13.659	0.70	<5	<5
本発明 11	A 4	64.314	N 1	3.596	N 2	21.575	1.00	55	59
本発明 12	A 4	64.047	N 1	2.544	N 2	22.894	1.00	44	48
本発明 13	A 4	62.731	—	—	N 2	26.754	1.00	25	28

A 1 : ポリオキシプロビレングリセリルエーテル(日本油脂(株)製、ユニオール TG-330)

A 2 : ポリオキシプロビレングリセリルエーテル(日本油脂(株)製、ユニオール TG-1000)

A 3 : ポリプロピレングリコール(日本油脂(株)製、ユニオール D-400)

A 4 : ポリプロピレングリコール(日本油脂(株)製、ユニオール D-1000)

N 1 : 2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートカブロエート  
(協和発酵工業(株)製、L T I )

N 2 : ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアネート体  
(旭化成(株)製、デュラネート D-101)

### [0087] 《ホログラフィック記録メディアの作製》

#### (作製方法1)

第一の基材と第二の基材として、片面を532nmの波長に対して垂直な入射光による反射率が0.3%以下となるように反射防止処理を施した80mm φ・厚み0.5mm(D1、D2)の非晶質ポリオレフイン基材(日本ゼオン(株)製、ゼオネックス480R:全光線透過率=92%、Tg=138°C)を用い、この第一の基材の反射防止処理していない面上に表2に記載の記録層の厚み(Dh)となるように外径80mm φ・内径72mm φの樹脂シートをスペーサとし、表1に記載したホログラフィック記録層形成組成物を第一の基材に付し、次いで第二の基材の反射防止処理していない面をホログラフィック記録用組成物上に空気層を巻き込まないように貼合しスペーサーを介して第一の基材と第二の基材を貼合させた。最後に、端部を湿分硬化型の接着剤で封止し、表2に記載した架橋条件でバインダー形成化合物を架橋しホログラフィック記録メディアを作製した。

## [0088] (作製方法2)

80mm φ・厚み0.5mm(D1)のガラスの片面を532nmの波長に対して垂直な入射光による反射率が0.1%となるように反射防止処理を施すことにより第一の基材を、80mm φ・厚み0.5mm(D2)のビスフェノールA型ポリカーボネートからなる基材(三菱エンジニアリングプラスチック(株)製、ユーピロンHー4000)の片面を532nmの波長に対して垂直な入射光による反射率が90%以上となるようにアルミ蒸着を施して第二の基材をそれぞれ作製した。次いで、前述の第一の基材の反射防止処理していない面上に表3記載の記録層の厚み(Dh)となるように外径80mm φ・内径72mm φの樹脂シートをスペーサとし、表1に記載したホログラフィック記録層形成組成物を第一の基材に付し、次いで第二の基材のアルミ蒸着した面をホログラフィック記録用組成物上に空気層を巻き込まないように貼合しスペーサーを介して第一の基材と第二の基材を貼合させた。最後に、端部を湿分硬化型の接着剤で封止し、表2に記載した架橋条件でバインダー形成化合物を架橋しホログラフィック記録メディアを作製した。

## [0089] [表2]

	ホログラフィック		記録層形成 組成物 No.	熱処理条件		記録層厚み $D_h/(D_1 + D_2)$
	記録メディア No.	作製方法		温度(°C)	時間(hr)	
比較例	記録メディア 1	作製方法 1	1	20	72	0.50
本発明	記録メディア 2	作製方法 1	2	20	72	0.50
本発明	記録メディア 3	作製方法 1	3	20	72	0.50
本発明	記録メディア 4	作製方法 1	4	20	72	0.50
本発明	記録メディア 5	作製方法 1	5	20	72	0.50
本発明	記録メディア 6	作製方法 1	6	20	72	0.50
本発明	記録メディア 7	作製方法 1	7	20	72	0.50
本発明	記録メディア 8	作製方法 1	8	20	72	0.50
本発明	記録メディア 9	作製方法 1	9	20	72	0.50
比較例	記録メディア 10	作製方法 1	10	20	72	0.50
比較例	記録メディア 11	作製方法 2	1	20	72	0.50
本発明	記録メディア 12	作製方法 2	2	20	72	0.50
本発明	記録メディア 13	作製方法 2	3	20	72	0.50
本発明	記録メディア 14	作製方法 2	4	20	72	0.50
本発明	記録メディア 15	作製方法 2	5	20	72	0.50
本発明	記録メディア 16	作製方法 2	6	20	72	0.50
本発明	記録メディア 17	作製方法 2	7	20	72	0.50
本発明	記録メディア 18	作製方法 2	8	20	72	0.50
本発明	記録メディア 19	作製方法 2	9	20	72	0.50
比較例	記録メディア 20	作製方法 2	10	20	72	0.50
本発明	記録メディア 21	作製方法 2	11	20	72	0.50
本発明	記録メディア 22	作製方法 2	12	20	72	0.50
本発明	記録メディア 23	作製方法 2	13	20	72	0.50

[0090] 《ホログラフィック記録メディアへの記録及び評価》

(ホログラフィック記録メディアへの記録及び評価1)

上述のようにして作製したホログラフィック記録メディアを遮光下で温度23°Cで1週間放置したものを、米国特許第5, 719, 691号もしくは特開2002-123949号に記載の手順に従って、一連の多重ホログラムを書き込み、下記の方法に従って、感度(記録エネルギー)の測定・評価、及びホログラフィック記録メディアのホログラフィック記録前の変形度合を測定・評価した。得られた結果を表3に示した。

[0091] (感度の測定)

作製後遮光下、温度23°Cで1週間放置したホログラフィック記録メディアに、Nd:YAGレーザー(532nm)を備えた各メディアに適したホログラフィック作製装置を用いて、0.1～30mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーで、このデジタルパターン化されたホログラフィック露光することによりホログラムを得た。次いで、ホログラフィック記録メディアを20c

mの距離で20Wの白色蛍光灯下で1時間放置した。この蛍光灯下放置した記録メディアを暗室下でNd:YAGレーザー(532nm)を読み出し光に用いて、得られた回折光をCCDで読み取り、良好なデジタルパターンが再生できた最小露光量を感度(S)として測定した。

[0092] (ホログラフィック記録メディア変形度合の測定)

作製後遮光下、温度23°Cで1週間放置し、セーフライト下でホログラフィック記録メディアの厚みda0をマイクロメーター((株)ミツトヨ製:マイクロメーターMDC-25M)を用いて測定した。次に、ホログラム記録メディアの第一基材面側の20mm×20mmの面積に、単位膜厚あたり $250\text{g/cm}^2$ の荷重を掛け120分間放置し、次いで荷重を除去して1分後と60分後に順次測定したホログラフィック記録メディアの厚みをそれぞれda1、da60とした際の変形度合を下記の方法で評価した。

[0093]  $\text{da}a = [\text{ホログラフィック記録メディアの厚みda0}] - [\text{荷重除去後1分後ホログラフィック記録メディアの厚みda1}]$

$$\text{dab} = [\text{ホログラフィック記録メディアの厚みda0}] - [\text{荷重除去後60分後ホログラフィック記録メディアの厚みda60}]$$

[0094] [表3]

	ホログラフィック記録メディアNo.	S [mJ/cm <sup>2</sup> ]	daa [μm]	dab [μm]
比較例	記録メディア1	4.3	0	0
本発明	記録メディア2	3.9	0	0
本発明	記録メディア3	3.6	0	0
本発明	記録メディア4	3.2	0	0
本発明	記録メディア5	3.2	0	0
本発明	記録メディア6	2.8	0	0
本発明	記録メディア7	2.8	2	0
本発明	記録メディア8	2.8	5	0
本発明	記録メディア9	2.8	10	0
比較例	記録メディア10	2.8	30	5
比較例	記録メディア11	2.3	0	0
本発明	記録メディア12	1.8	0	0
本発明	記録メディア13	1.7	0	0
本発明	記録メディア14	1.6	0	0
本発明	記録メディア15	1.6	0	0
本発明	記録メディア16	1.4	0	0
本発明	記録メディア17	1.4	2	0
本発明	記録メディア18	1.4	5	0
本発明	記録メディア19	1.4	10	0
比較例	記録メディア20	1.4	30	5
本発明	記録メディア21	1.5	0	0
本発明	記録メディア22	1.3	0	0
本発明	記録メディア23	1.5	5	0

[0095] 上表から、本発明の記録メディアは、感度ロスが無く、外部からの応力に対しても復元力があるホログラフィック記録メディアであることが判る  
(ホログラフィック記録メディアの評価2)

前述の感度の測定に用いたホログラフィック記録メディアのホログラフィック露光時の収縮耐性、屈折率のコントラスト、ホログラフィック記録メディア記録後の変形度合を測定・評価した。得られた結果を表4に示した。

[0096] (ホログラフィック露光時の収縮耐性の評価)

ホログラフィック露光時の収縮耐性を、下記の方法により測定する収縮率で評価した。

[0097] 図1は、収縮率を測定する測定装置の原理を示す概略図である。

[0098] すなわち、上述のホログラフィック露光されたホログラフィック記録メディア3を照明

する白色照明光源の発光点を01、観察者の視点を02とする。測定装置では、該発光点01に白色照明光源4、視点02に分光器5が設置されている。分光器5はパソコン6に接続され、分光波長の輝度分布を測定するホログラム記録メディア3の上面には、一部のみ光が透過するようなピンホール8が孔設されている移動ピンホール板7が設置されている。移動ピンホール板7は、図示していないXYステージに取り付けられて任意の位置に移動できる構成である。

- [0099] すなわち、移動ピンホール板7が点P(I, J)にある場合、ピンホール8の中心から白色照明光源4との角度を $\theta_c$ 、分光器5との角度を $\theta_i$ とする。ホログラフィック記録メディア3の点P(I, J)の領域は、 $\theta_c$ の角度から照明光9で照明させ、 $\theta_i$ の方向に再生光11が出射する。再生光11は分光器5で分光され、輝度がピークとなる波長がP(I, J)での再生波長 $\lambda_c$ である。この関係を用いて、移動ピンホール板7を移動しながら、ホログラフィック記録メディア3の各位置での $\theta_c$ 、 $\theta_i$ 、 $\lambda_c$ を測定する。
- [0100] また、点P(I, J)でのホログラムの収縮率をM(I, J)とすると、ホログラムの収縮率M(I, J)は、記録前の光像記録材料の平均屈折率をnr、現像処理後のホログラムの平均屈折率をncとすれば、下式で表すことができる。
- [0101] 
$$M(I, J) = -nc / nr \cdot \lambda_r / \lambda_c \cdot (\cos \theta_c - \cos \theta_i) / (\cos \theta_o - \cos \theta_r)$$
尚、上記式中 $\theta_o$ はホログラフィック記録メディアへの入射角、 $\lambda_r$ はレーザー光の波長、 $\theta_r$ は参照光のホログラフィック記録メディアへの入射角を表す。
- [0102] (屈折率のコントラストの評価)  
屈折率のコントラストは、下記の方法に従って測定した回折効率より求めた。回折効率の測定は、日本分光工業(株)製のART25C型分光光度計を用い、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心とした半径20cmの円周上に設置した。幅0.3mmの単色光を、試料に対し45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光した時の値との比を回折効率とし、得られたホログラムの回折効率から屈折率のコントラスト( $\Delta n$ )を求めた。
- [0103] (ホログラフィック記録メディア記録後の変形度合の測定)  
ホログラフィック露光されたホログラム記録メディアの厚みdb0をマイクロメーター(前

出)を用いて測定した。次に、ホログラム記録メディアの第一基材面側の20mm×20mmの面積に、単位膜厚あたり500g/cm<sup>2</sup>の荷重を掛け60分間放置し、次いで荷重を除去して0.5分後と10分後に順次測定したホログラフィック記録メディアの厚みをそれぞれdb0.5、db10とした際の変形度合を下記の方法で評価した。

[0104]  $dba = [露光されたホログラフィック記録メディアの厚みdb0] - [荷重除去後0.5分後ホログラフィック記録メディアの厚みdb0.5]$

$dbb = [露光されたホログラフィック記録メディアの厚みdb0] - [荷重除去後10分後ホログラフィック記録メディアの厚みdb10]$

[0105] [表4]

	ホログラフィック記録メディアNo.	収縮率(%)	$\Delta n (\times 10^{-3})$	dba [ $\mu m$ ]	dbb [ $\mu m$ ]
比較例	記録メディア1	0.2	6.3	0	0
本発明	記録メディア2	0.1	6.5	0	0
本発明	記録メディア3	0.1	6.6	0	0
本発明	記録メディア4	0.1	6.8	0	0
本発明	記録メディア5	0.1	6.8	0	0
本発明	記録メディア6	0.1	6.9	0	0
本発明	記録メディア7	0.1	6.7	0	0
本発明	記録メディア8	0.1	6.6	0	0
本発明	記録メディア9	0.1	6.4	2	0
比較例	記録メディア10	0.1	6.2	10	0

[0106] 上表から、本発明の記録メディアは、ホログラフィック露光時の収縮を少なく、さらに荷重を掛けても直ぐに変形が回復していることが判る。

[0107] 《ホログラフィック情報メディアの評価》

(ホログラフィック情報メディアの評価1)

表4で作成し、記録された情報を固定化したホログラフィック記録メディアをホログラフィック情報メディアとし、その中の幾つかを下記の条件で保存し、保存前後で各情報メディアに合った方法でデジタルパターンを再生評価し、良好なデジタルパターンが再生できた最小露光量の保存前後の差、および着色度合を下記の方法で評価し、得られた結果を表5に示した。

[0108] (耐熱保存性)

ホログラフィック情報メディアを60°C、2週間保存し、保存前後の最小露光感度差( $\Delta S_h$ )を求めた。

- [0109] 最小露光感度差( $\Delta S_h$ )=保存後の最小露光感度( $S_{2h}$ )－保存前の最小露光感度( $S_{1h}$ )  
(耐光保存性)

温度35°Cで、7万ルクスのサンシャインフェードメータ下で4日間保存、保存前後の最小露光感度差( $\Delta S_w$ )を求めた。

- [0110] 最小露光感度差( $\Delta S_w$ )=保存後の最小露光感度( $S_{2w}$ )－保存前の最小露光感度( $S_{1w}$ )  
(着色度合の評価)

下記表5で用いたホログラフィック記録メディアをホログラフィック露光せずに7万ルクスのサンシャインフェードメータ下で5分間処理した後に、100°Cで5分間加熱処理しホログラフィック情報メディアを作成した。次いで下記の条件で保存し、保存前後で各情報メディアの透過率又は反射率を分光光度計((株)日立ハイテクノロジー製、日立分光光度計U-4100)で測定・評価した。なお、ホログラフィック情報メディアに反射層が積層されていない場合に透過率を、反射層が積層されている場合には第一基材側から反射率を測定した。

- [0111] (耐熱保存性)

ホログラフィック情報メディアを60°C、2週間保存、保存前後の400nmの透過率差( $\Delta T_h$ )を求めた。

- [0112] 透過率差( $\Delta T_h$ )=保存前の透過率又は反射率( $T_{1h}$ )－保存後の透過率又は反射率( $T_{2h}$ )  
(耐光保存性)

温度35°Cで、7万ルクスのサンシャインフェードメータ下で4日間保存、保存前後の400nmの透過率又は反射率差( $\Delta T_h$ )を求めた。

- [0113] 透過率差( $\Delta T_w$ )=保存前の透過率又は反射率( $T_{1w}$ )－保存後の透過率又は反射率( $T_{2w}$ )

- [0114] [表5]

	ホログラフィック 情報メディアNo.	ホログラフィック 記録メディアNo.	$\Delta S_h$ [mJ/cm <sup>2</sup> ]	$\Delta S_w$ [mJ/cm <sup>2</sup> ]	$\Delta T_h$ [%]	$\Delta T_w$ [%]
比較例	情報メディア1	記録メディア1	0.1	0.2	0.2	0.3
本発明	情報メディア2	記録メディア2	0.1	0.2	0.2	0.3
本発明	情報メディア3	記録メディア3	0.1	0.2	0.2	0.3
本発明	情報メディア4	記録メディア4	0.1	0.2	0.2	0.3
本発明	情報メディア5	記録メディア5	0.1	0.2	0.2	0.3
本発明	情報メディア6	記録メディア6	0.1	0.2	0.2	0.3
本発明	情報メディア7	記録メディア7	0.1	0.2	0.2	0.3
本発明	情報メディア8	記録メディア8	0.1	0.2	0.2	0.3
本発明	情報メディア9	記録メディア9	0.1	0.2	0.2	0.3
比較例	情報メディア10	記録メディア10	0.1	0.2	0.2	0.3
比較例	情報メディア11	記録メディア11	0.1	0.2	0.3	0.4
本発明	情報メディア12	記録メディア12	0.1	0.2	0.3	0.4
本発明	情報メディア13	記録メディア13	0.1	0.2	0.3	0.4
本発明	情報メディア14	記録メディア14	0.1	0.2	0.3	0.4
本発明	情報メディア15	記録メディア15	0.1	0.2	0.3	0.4
本発明	情報メディア16	記録メディア16	0.1	0.2	0.3	0.4
本発明	情報メディア17	記録メディア17	0.1	0.2	0.3	0.4
本発明	情報メディア18	記録メディア18	0.1	0.2	0.3	0.4
本発明	情報メディア19	記録メディア19	0.1	0.2	0.3	0.4
比較例	情報メディア20	記録メディア20	0.1	0.2	0.4	0.5
本発明	情報メディア21	記録メディア21	0.1	0.2	0.3	0.4
本発明	情報メディア22	記録メディア22	0.1	0.2	0.3	0.4
本発明	情報メディア23	記録メディア23	0.1	0.2	0.3	0.5

[0115] 上表から、本発明のホログラフィック情報メディアは比較例に対し、再生する為の感度低下もなく保存性が良好であり、かつて、着色も少ない良好な結果を示すことが分かる。

[0116] (ホログラフィック情報メディアの評価2)

表4で作成し、記録された情報を固定化したホログラフィック記録メディアをホログラフィック情報メディアとし、その中の幾つかを下記の条件で変形及び落下試験を行い評価し、試験前後で外観の変化、及び変化が見られないメディアについては各情報メディアに合った方法でデジタルパターンを再生評価し、良好なデジタルパターンが再生できた最小露光量の保存前後の差で評価した。得られた結果を表6に示した。

[0117] (変形応力耐性)

ホログラフィック情報メディアの両端部を固定し、中心部に28000回／分、変位とし

て該情報メディアの垂直方向に±0.4mmとなるような振動を与え、振動の変形応力を掛ける前後での最小露光感度差( $\Delta S_b$ )を求めた。

- [0118] 最小露光感度差( $\Delta S_b$ )=振動の変形応力印加後の最小露光感度( $S_{2b}$ )－振動の変形応力印加前の最小露光感度( $S_{1b}$ )  
(耐衝撃性)

ホログラフィック情報メディアを厚み10mm、ISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが80度のゴムシート上に、1mの高さから該情報メディアとゴムシートとが平行及び垂直に落下させ、落下前後での最小露光感度差( $\Delta S_{dl}$ 、 $\Delta S_{dp}$ )を求めた。

- [0119] 平行落下試験最小露光感度差( $\Delta S_{dl}$ )=平行落下試験後の最小露光感度( $S_{2dl}$ )－平行落下試験前の最小露光感度( $S_{1dl}$ )  
垂直落下試験最小露光感度差( $\Delta S_{dp}$ )=平行落下試験後の最小露光感度( $S_{2dp}$ )－平行落下試験前の最小露光感度( $S_{1dp}$ )

- [0120] [表6]

	ホログラフィック 情報メディア No.	ホログラフィック 記録メディア No.	変形応力耐性		耐衝撃性							
			外観	$\Delta S_b$ [mJ/cm <sup>2</sup> ]	外観	平行落下試験	垂直落下試験					
						$\Delta S_{d\perp}$ [mJ/cm <sup>2</sup> ]	$\Delta S_{dp}$ [mJ/cm <sup>2</sup> ]					
比較例	情報メディア 1	記録メディア 1	*	1	*	4	*	1	*	4		
本発明	情報メディア 2	記録メディア 2	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 3	記録メディア 3	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 4	記録メディア 4	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 5	記録メディア 5	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 6	記録メディア 6	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 7	記録メディア 7	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 8	記録メディア 8	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 9	記録メディア 9	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
比較例	情報メディア 10	記録メディア 10	OK	*	3	OK	0.0	OK	0.0			
比較例	情報メディア 11	記録メディア 11	*	1	*	4	*	2	*	2	*	4
本発明	情報メディア 12	記録メディア 12	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 14	記録メディア 14	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 16	記録メディア 16	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 18	記録メディア 18	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
本発明	情報メディア 19	記録メディア 19	OK	0.0	OK	0.0	OK	0.0				
比較例	情報メディア 20	記録メディア 20	OK	*	3	OK	0.0	OK	0.0			

\* 1 : 情報記録層に微小なクラックが入っている。

\* 2 : 第一基材のガラスが破損。

\* 3 : 変形応力印加後ホログラムが再生できないため評価不可。

\* 4 : 外観上問題が有ったことから評価せず。

[0121] 上表から、本発明のホログラフィック情報メディアは比較例に対し、不慮の応力が掛かったとしても外観変化がなく、感度低下もなく良好な結果を示すことが分かる。

## 請求の範囲

- [1] 第一の基材、  
ホログラフィック記録層、及び  
第二の基材、  
をこの順に積層し、第一の基材側から情報光と参照光を入射させ前記ホログラフィック記録層にホログラム記録を行うホログラフィック記録メディアであり、  
前記第一の基材の厚みをD1、第二の基材の厚みをD2及びホログラフィック記録層の厚みをDhとした場合に、下記式(1)及び式(2)を満たし、且つ、ホログラフィック記録層のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが10～70度であることを特徴とするホログラフィック記録メディア。  
式(1)  $0.2 \leq Dh / (D1 + D2) \leq 1.0$   
式(2)  $1.0 \leq (Dh + D1 + D2) \leq 3.0 [\text{mm}]$
- [2] 前記ホログラフィック記録層が、バインダー形成化合物、光重合可能な官能基を有する光重合性化合物及び前記光重合性化合物の重合反応を開始することができる光重合開始剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [3] 前記光重合性化合物が常温で液状もしくは融点が60°C以下であり、且つ、前記光重合可能な官能基がエチレン性不飽和二重結合であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [4] 前記バインダー形成化合物により形成されるバインダー樹脂の屈折率が、前記光重合性化合物が前記光重合開始剤により重合し形成された重合物の屈折率よりも小さいことを特徴とする請求の範囲第2項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [5] 前記ホログラフィック記録層を全面露光し、前記ホログラフィック記録層中に含まれる光重合性化合物を光重合させた後の前記ホログラフィック記録層のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが15～80度であることを特徴とする請求の範囲2第2項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [6] 前記第一の基材の情報光と参照光を入射する面側に、情報光と参照光の波長に対する反射率が0.01～1.0%である反射防止層が積層されていることを特徴とする

請求の範囲第1項に記載のホログラフィック記録メディア。

- [7] 前記第二の基材のホログラフィック記録層に接する面とは反対の面に、情報光と参照光の波長に対する反射率が0.01～1.0%である反射防止層が積層されていることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [8] 前記第二の基材のホログラフィック記録層と接する表面あるいはその反対面の少なくとも一面に、情報光と参照光の波長に対する反射率が80～99.9%の反射層が積層されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [9] 前記ホログラフィック記録層が、バインダー形成化合物、光重合可能な官能基を有する光重合性化合物及び前記光重合性化合物の重合反応を開始することのできる光重合開始剤を含有することを特徴とする請求の範囲第8項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [10] 前記光重合性化合物が常温で液状もしくは融点が60°C以下であり、且つ前記該光重合可能な官能基がエチレン性不飽和二重結合であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [11] 前記バインダー形成化合物により形成されるバインダー樹脂の屈折率が、前記光重合性化合物が光重合開始剤により重合し形成された重合物の屈折率よりも小さいことを特徴とする請求の範囲第9項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [12] 前記ホログラフィック記録層を全面露光し、前記ホログラフィック記録層中に含まれる前記光重合性化合物を光重合させた後の前記ホログラフィック記録層のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが15～80度であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [13] 前記第一の基材の情報光と参照光を入射する面側に、情報光と参照光の波長に対する反射率が0.01～1.0%である反射防止層が積層していることを特徴とする請求の範囲第8項に記載のホログラフィック記録メディア。
- [14] 請求の範囲第2項に記載のホログラフィック記録メディアに情報を記録するホログラフィック記録方法であり、  
前記バインダー形成化合物を反応させてバインダーを形成すること、

前記第一の基材が積層されている側から前記情報を基にしたホログラフィック露光を行うこと、

前記ホログラフィック露光によって前記光重合開始剤を活性化させ活性種を発生させること、および

前記活性種により前記光重合性化合物を前記ホログラフィック記録層内で拡散重合させること、

を特徴とするホログラフィック記録方法。

[15] さらに前記ホログラフィック記録メディアに対して加熱又は光照射により記録された情報を安定化させることを特徴とする請求の範囲第14項に記載のホログラフィック記録方法。

[16] 第一の基材、

情報に応じて、バインダー形成化合物から形成されたバインダーを主成分とする領域、および光重合可能な官能基を有する光重合性化合物を重合させた重合物を主成分とし前記バインダーを主成分とする領域よりも屈折率の高い領域、を有するホログラフィック情報記録層、及び

第二の基材、

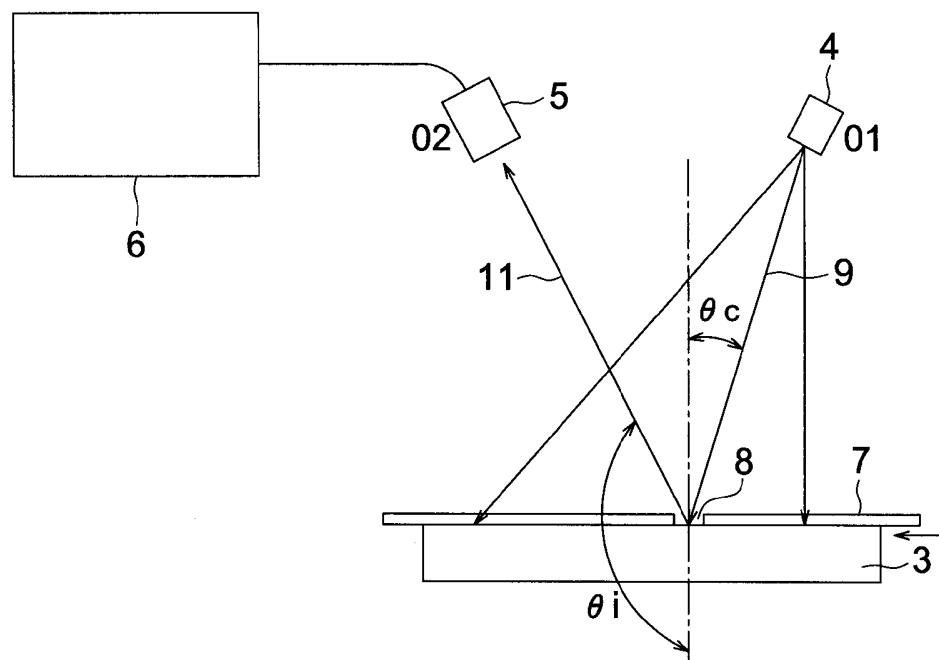
をこの順に積層し、且つ読み出し光を第一の基材側から入射し第二の基材側から情報を読み出すホログラフィック情報メディアであり、

前記ホログラフィック情報メディアが、第一の基材の厚みをD1、第二の基材の厚みをD2及びホログラフィック記録層の厚みをDhとした場合に、下記式(1)及び式(2)を満たし、且つ、ホログラフィック情報記録層のISO 868で規定されたタイプAのデュロメータで測定された硬さが15～80度であることを特徴とするホログラフィック情報メディア。

$$\text{式(1)} \quad 0.2 \leq Dh / (D1 + D2) \leq 1.0$$

$$\text{式(2)} \quad 1.0 \leq (Dh + D1 + D2) \leq 3.0 [\text{mm}]$$

[図1]



[図2(a)]

反射防止層 30
第1の基材 10
ホログラフィック記録層 40
第2の基材 20

[図2(b)]

反射防止層 30
第1の基材 10
ホログラフィック記録層 40
第2の基材 20
反射層 50

[図2(c)]

反射防止層 30
第1の基材 10
ホログラフィック記録層 40
反射層 50
第2の基材 20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014378

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03H1/02, 1/04, G11B7/0065, 7/24

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)

Int.Cl<sup>7</sup> G03H1/00-5/00, G11B7/0065, 7/24, G03F7/00

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

INSPEC (DIALOG), IEEE, JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-105030 A (Lucent Technologies Inc.), 24 April, 1998 (24.04.98), All references; particularly, Par. Nos. [0014] to [0028], [0034] to [0035], [0045]; Fig. 1 & EP 824222 A1 & US 5874187 A & US 6165648 A & DE 69703326 D & DE 69703326 T & SG 53017 A	1-16
A	IONINA, N.V. How the holographic characteristics of samples of a polymeric recording medium are associated with their hardness. J.Opt.Technol. June 2002, Vol.69, No.9, pages 403 to 404	1

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September, 2005 (15.09.05)

Date of mailing of the international search report

04 October, 2005 (04.10.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014378

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 7-261643 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 13 October, 1995 (13.10.95), Abstract; Par. No. [0027] (Family: none)	1, 3, 10, 15
A	JP 5-107999 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 30 April, 1993 (30.04.93), Par. Nos. [0032], [0048] & US 5453340 A & US 5665494 A & EP 509512 A1 & CA 2066077 A & DE 69229759 C & DE 69229759 T & KR 228929 B	1
A	EP 949546 A2 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.), 12 April, 1999 (12.04.99), Abstract & JP 11-296056 A & JP 11-291379 A & JP 11-291380 A & JP 2000-162948 A & US 6432498 B2 & US 6805934 B & US 2005/0013959 A1	1
A	JP 2002-123949 A (Optware Corp.), 26 April, 2002 (26.04.02), All references (literature cited in this application), & JP 3655819 B2 & WO 02/015176 A1 & US 2004/0042374 A1 & EP 1324322 A1 & AU 6786601 A & CN 1446355 A	8
A	JP 11-352303 A (Lucent Technologies Inc.), 24 December, 1999 (24.12.99), All references (literature cited in this application), & US 6482551 B1 & US 6103454 A & US 2002/0142227 A1 & EP 945762 A1	1-16
A	JP 2000-172154 A (Lucent Technologies Inc.), 23 June, 2000 (23.06.00), All references & EP 1026546 A1 & DE 69902346 D & DE 69902346 T	1-16
A	JP 2000-250382 A (Lucent Technologies Inc.), 14 September, 2000 (14.09.00), All references & US 6627354 B1 & EP 1033623 A2 & JP 3540238 B2	1-16
A	WO 2004/017141 A1 (Konica Medical and Graphic Corp.), 26 February, 2004 (26.02.04), (Family: none)	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014378

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2004/086151 A1 (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 07 October, 2004 (07.10.04), & US 2004/0197670 A1 & JP 2004-287138 A	1-16
P, A	WO 2004/090646 A1 (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 21 October, 2004 (21.10.04), & US 2004/0202942 A1 & JP 2005-043862 A	1-16
P, A	WO 2004/107334 A1 (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 09 December, 2004 (09.12.04), & US 2004/0240010 A1 & JP 2004-354586 A	1-16
P, A	WO 2005/029201 A1 (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 31 March, 2005 (31.03.05), & US 2005/0058911 A1 & JP 2005-115318 A & JP 2005-181953 A	1-16
E, A	JP 2005-250060 A (Toshiba Corp.), 15 September, 2005 (15.09.05), Par. Nos. [0004], [0010] to [0011] (Family: none)	1-16

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> G03H1/02, 1/04, G11B7/0065, 7/24

## 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.<sup>7</sup> G03H1/00-5/00, G11B7/0065, 7/24, G03F 7/00

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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）

INSPEC(DIALOG), IEEE, JSTplus(JOIS)

## 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 請求の範囲の番号
A	JP 10-105030 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレイテッド) 24.04.1998, 全文書; 特に、段落[0014]-[0028], [0034]-[0035], [0045], [図1] & EP 824222 A1 & US 5874187 A & US 6165648 A & DE 69703326 D & DE 69703326 T & SG 53017 A	1-16
A	IONINA, N.V. How the holographic characteristics of samples of a polymeric recording medium are associated with their hardness. J. Opt. Technol. June 2002, Vol. 69, No. 9, pages 403-404	1

 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 15.09.2005	国際調査報告の発送日 04.10.2005
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） 福田 聰 電話番号 03-3581-1101 内線 3271 2V 9514

C (続き) . 関連すると認められる文献	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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 7-261643 A (東洋インキ製造株式会社) 13. 10. 1995, 要約, 段落[0027] (ファミリーなし)	1, 3, 10, 15
A	JP 5-107999 A (日本ペイント株式会社) 30. 04. 1993, 段落[0032], [0048] & US 5453340 A & US 5665494 A & EP 509512 A1 & CA 2066077 A & DE 69229759 C & DE 69229759 T & KR 228929 B	1
A	EP 949546 A2 (DAI NIPPON PRINTING CO LTD) 12. 04. 1999, 要約 & JP 11-296056 A & JP 11-291379 A & JP 11-291380 A & JP 2000-162948 A & US 6432498 B2 & US 6805934 B & US 2005/0013959 A1	1
A	JP 2002-123949 A (株式会社オプトウエア) 26. 04. 2002, 全文書 (本出願において引用された文献) & JP 3655819 B2 & WO 02/015176 A1 & US 2004/0042374 A1 & EP 1324322 A1 & AU 6786601 A & CN 1446355 A	8
A	JP 11-352303 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレイテッド) 24. 12. 1999, 全文書 (本出願において引用された文献) & US 6482551 B1 & US 6103454 A & US 2002/0142227 A1 & EP 945762 A1	1-16
A	JP 2000-172154 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレイテッド) 23. 06. 2000, 全文書 & EP 1026546 A1 & DE 69902346 D & DE 69902346 T	1-16
A	JP 2000-250382 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレイテッド) 14. 09. 2000, 全文書 & US 6627354 B1 & EP 1033623 A2 & JP 3540238 B2	1-16
A	WO 2004/017141 A1 (コニカメディカルアンドグラフィック株式会社) 26. 02. 2004 (ファミリーなし)	1-16
P, A	WO 2004/086151 A1 (コニカミノルタホールディング株式会社) 07. 10. 2004 & US 2004/0197670 A1 & JP 2004-287138 A	1-16
P, A	WO 2004/090646 A1 (コニカミノルタエムジー株式会社) 21. 10. 2004 & US 2004/0202942 A1 & JP 2005-043862 A	1-16

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
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	
P, A	WO 2004/107334 A1 (コニカミノルタエムジー株式会社) 09.12.2004 & US 2004/0240010 A1 & JP 2004-354586 A	1-16
P, A	WO 2005/029201 A1 (コニカミノルタエムジー株式会社) 31.03.2005 & US 2005/0058911 A1 & JP 2005-115318 A & JP 2005-181953 A	1-16
E, A	JP 2005-250060 A (株式会社東芝) 15.09.2005, 段落[0004], [0010]-[0011] (ファミリーなし)	1-16