

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-304807

(P2008-304807A)

(43) 公開日 平成20年12月18日(2008.12.18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
G03H	1/02	(2006.01)	G03H 1/02	2K008
G11B	7/244	(2006.01)	G11B 7/24 516	5D029
G11B	7/24	(2006.01)	G11B 7/24 522A	
G03H	1/26	(2006.01)	G11B 7/24 522Z	
			G03H 1/26	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 33 頁)				

(21) 出願番号 特願2007-153447 (P2007-153447)
 (22) 出願日 平成19年6月11日 (2007.6.11)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 山田 悟
 神奈川県足柄上郡開成町宮台798 富士
 フイルム株式会社内
 Fターム(参考) 2K008 AA04 DD13 DD14 EE04 FF17
 5D029 JA04 JB47 VA01

(54) 【発明の名称】 光記録用組成物、ホログラフィック記録媒体および情報記録再生方法

(57) 【要約】

【課題】 高感度かつ高多重記録が可能である光記録用組成物、ならびに、高感度であり、情報光および参照光により形成する干渉像の高多重記録化を図ることができるホログラム型の光記録媒体を提供すること。

【解決手段】 200～1000nmの範囲の吸収スペクトルにおいて、モル吸光係数が5,000mol・l・cm⁻¹以上となる波長₁nmを有するラジカル重合性モノマー、チタノセン系ラジカル重合開始剤、多官能イソシアネートおよび多官能アルコールを含有する光記録用組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

200 ~ 1000 nm の範囲の吸収スペクトルにおいて、モル吸光係数が $5,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上となる波長 $\lambda_1 \text{ nm}$ を有するラジカル重合性モノマー、チタノセン系ラジカル重合開始剤、多官能イソシアネートおよび多官能アルコールを含有することを特徴とする光記録用組成物。

【請求項 2】

波長 λ_1 はラジカル重合性モノマーの吸収極大波長である請求項 1 に記載の光記録用組成物。

【請求項 3】

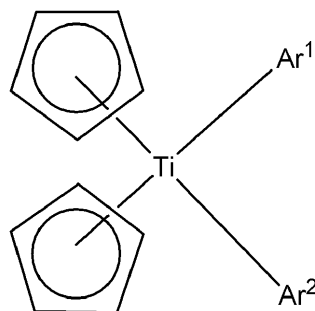
ラジカル重合性モノマーは、350 ~ 750 nm の範囲の吸収スペクトルにおいて、モル吸光係数が $100 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下となる波長 $\lambda_2 \text{ nm}$ を有する請求項 1 または 2 に記載の光記録用組成物。

【請求項 4】

チタノセン系ラジカル重合開始剤は、下記一般式 (I) で表されるチタノセン系ラジカル重合開始剤である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光記録用組成物。

【化 1】

一般式 (I)



[一般式 (I) 中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、置換されてもよいアリール基である。]

【請求項 5】

一般式 (I) で表されるチタノセン系ラジカル重合開始剤は、下記一般式 (II) で表されるチタノセン系ラジカル重合開始剤である請求項 4 に記載の光記録用組成物。

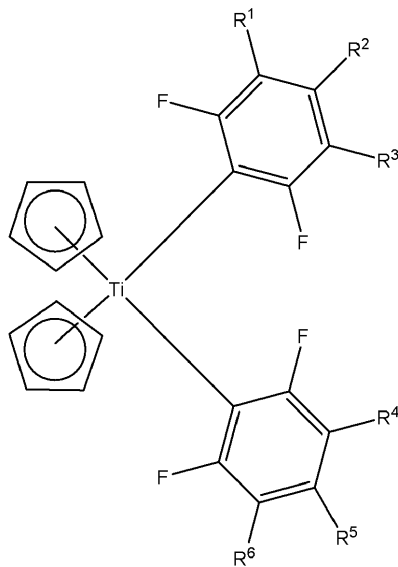
10

20

30

【化 2】

一般式 (I I)



10

[一般式 (I I) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子またはヘテロ環基を表す。]

20

【請求項 6】

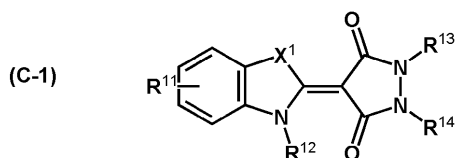
チタノセン系ラジカル重合開始剤は、ビス(- 5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル)ビス〔 2 , 6 - ジフルオロ - 3 - (1 H - ピロール - 1 - イル)〕フェニルチタニウム、ビス(- 5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル)ビス(2 , 6 - ジフルオロ)フェニルチタニウム、およびビス(- 5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル)ビス(2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロ)フェニルチタニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 5 に記載の光記録用組成物。

【請求項 7】

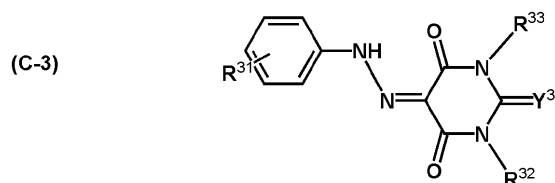
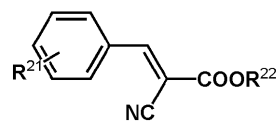
ラジカル重合性モノマーは、下記一般式 (C - 1)、(C - 2)、(C - 3)、(C - 4)、(C - 5) または (C - 6) で表される少なくとも一種のラジカル重合性モノマーを含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光記録用組成物。

30

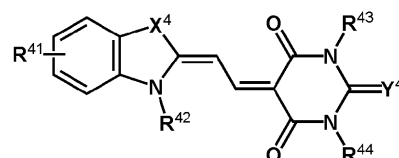
【化 3】



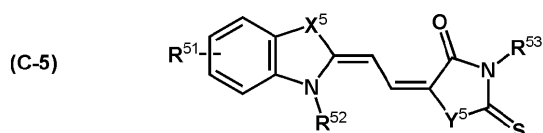
(C-2)



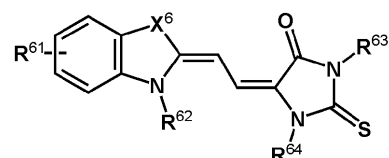
(C-4)



40



(C-6)



[上記式中、 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} および R^{61} は、それぞれ独立に、水素原子、

50

ハロゲン原子、ラジカル重合性基、ラジカル重合性基によって置換されてもよいアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、水酸基、カルボン酸基、またはスルホン酸基を表し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{22} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{62} 、 R^{63} および R^{64} は、それぞれ独立に、水素原子、ラジカル重合性基、ラジカル重合性基によって置換されてもよいアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、 X^1 、 X^4 、 X^5 および X^6 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子または CRa_2 を表し、 Ra は水素原子またはアルキル基を表し、 Y^3 および Y^4 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す。一般式(C-1)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-2)中、 R^{21} および R^{22} の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-3)中、 $R^{31} \sim R^{33}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-4)中、 $R^{41} \sim R^{44}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-5)中、 $R^{51} \sim R^{53}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-6)中、 $R^{61} \sim R^{63}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有する。]

【請求項8】

ホログラフィック記録用組成物である請求項1～7のいずれか1項に記載の光記録用組成物。

【請求項9】

請求項8に記載のホログラフィック記録用組成物から形成された記録層を有するホログラフィック記録媒体。

【請求項10】

請求項9に記載のホログラフィック記録媒体へ情報光および参照光を照射することにより、ホログラフィック記録媒体が有する記録層に干渉像を形成すること、ならびに、干渉像が形成されたホログラフィック記録媒体へ再生光を照射すること、を含む情報記録再生方法。

【請求項11】

再生光として、下記式(1)を満たす波長 λ_3 nmの光を使用する請求項9に記載の情報記録再生方法。

$$\lambda_3 - 100 \text{ nm} < \lambda_3 \text{ nm} \cdots (1)$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホログラフィを利用して情報を記録する光記録媒体の作製に好適な光記録用組成物に関する。更に本発明は、前記光記録用組成物を用いて形成されたホログラフィック記録媒体および該媒体を使用する情報記録再生方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高密度画像データ等の大容量の情報を書き込み可能な記録媒体の一つとして光記録媒体が挙げられる。この光記録媒体としては、例えば、光磁気ディスク、相変化型光ディスク等の書換型光記録媒体やCD-R等の追記型光記録媒体が既に実用化されている。

【0003】

近年、光記録媒体の更なる大容量化に対する要求は高まる一方である。しかし、従来より提案されている光記録媒体は全て二次元記録であり、記録容量の増大化には限界があった。そこで、近時、三次元的に情報を記録可能なホログラム型の光記録媒体(ホログラフィック記録媒体)が注目されている。

【0004】

ホログラム型光記録方法では、一般に、二次元的な強度分布が与えられた情報光と、該情報光と強度がほぼ一定な参照光とを感光性の記録層内部で重ね合わせ、それらが形成する干渉像を利用して記録層内部に光学特性の分布を生じさせることにより、情報を記録す

る。一方、書き込んだ情報の読み取り（再生）は、記録時と同様の配置で参照光のみを記録層に照射し、記録層内部に形成された光学特性分布に対応した強度分布を有する再生光を前記記録層から出射させることにより行われる。

このホログラム型光記録方法では、記録層内に光学特性分布が三次元的に形成されるので、一の情報光により情報が書き込まれた領域と、他の情報光により情報が書き込まれた領域とを部分的に重ね合わせることで、即ち、多重記録が可能である。デジタルボリュームホログラフィを利用した場合には、1スポットの信号対雑音比（S/N比）は極めて高くなるので、重ね書きによりS/N比が多少低くても元の情報を忠実に再現できる。その結果、多重記録回数が数百回までに及び、光記録媒体の記録容量を著しく増大させることができる（特許文献1参照）。特に、体積型ホログラム（ボリュームホログラム）は、光記録媒体の厚み方向も積極的に活用して、三次元的に干渉縞を書き込む方式であり、厚みを増すことで回折効率を高め、多重記録を用いて記録容量の増大を図ることができるという特長がある。

10

【0005】

このようなホログラム型の光記録媒体としては、フォトリソ方式の記録媒体が知られている。例えば特許文献2には、ラジカル重合モノマー、バインダーポリマー、光ラジカル重合開始剤、増感色素を主成分とし、ラジカル重合モノマーとバインダーポリマーの屈折率差を利用したフォトリソ方式の光記録用組成物が提案されている。特許文献2に記載の光記録媒体では、光記録用組成物から形成したフィルム状の記録層を干渉露光すると、光が強い部分においてラジカル重合が開始され、それに伴いラジカル重合モノマーの濃度勾配ができ、光が弱い部分から強い部分にラジカル重合モノマーの拡散移動が起こる。結果として干渉光の強弱に応じて、ラジカル重合モノマーの疎密ができ、これが屈折率の差として現れる。

20

また、特許文献3には、チタノセン系開始剤、アクリレート系モノマー、およびNCO末端のプレポリマーとポリオールとのポリマーマトリックス前駆体として含むフォトリソ方式の体積型ホログラム用感光性組成物が提案されている。特許文献3に記載の技術によれば、上記ポリマーマトリックス前駆体を二枚の基材間に所定の厚みで堆積させた後、これら前駆体を反応させポリマーマトリックスとすることにより、溶剤塗布を用いずにホログラム記録媒体を作製することができる。このようにして作製されたホログラム光記録媒体を干渉露光することにより、ホログラム記録が達成される。

30

しかし、上記特許文献2および3に記載のホログラフィック記録媒体をはじめとする従来のフォトリソ方式のホログラフィック記録媒体の感度は、ボリュームホログラフィック記録媒体としては必ずしも十分なものではなく更なる改善が求められていた。

【0006】

ホログラフィック記録媒体の高感度化および高多重記録化のためには、屈折率の疎密が重要である。一般的に物質の吸収スペクトルと屈折率分散にはクラマース-クローニッヒの関係式が成り立ち、物質の吸収スペクトルの長波長側の裾に近いほど屈折率が高くなる。したがって読み取り波長がモノマーの吸収スペクトルの長波長側の裾に近いほど屈折率差が大きくなり、感度および多重度などの点で有利になる。他方、読み取り波長におけるモノマーのモル吸光係数が高いと光読み取り感度が低下する。そこで、特許文献4には、記録材料として使用する色素モノマーの吸収特性を規定することが提案されている。特許文献4に記載の技術によれば、色素モノマー、増感色素、開始剤の組み合わせにより感度を向上させることができるが、依然として実用上十分な感度とは言えず、更なる感度向上が望まれていた。

40

【特許文献1】特開2002-123949号公報

【特許文献2】特開平6-43634号公報

【特許文献3】米国特許第6,482,551号明細書

【特許文献4】特開2005-275158号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 7 】

上記のように、ホログラフィック記録媒体には、より一層の高感度化および高多重記録化（記録容量の向上）が求められていた。

そこで、本発明の目的は、高感度かつ高多重記録が可能である光記録用組成物、ならびに、高感度であり、情報光および参照光により形成する干渉像の高多重記録化を図ることができるホログラム型の光記録媒体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、 $200 \sim 1000 \text{ nm}$ の波長域にモル吸光係数が $5,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上となる吸収を有するラジカル重合性モノマー、チタノセン系ラジカル重合開始剤、ならびにポリウレタンマトリックスを形成し得る多官能イソシアネートおよび多官能アルコールを併用することにより、記録感度および記録容量を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【 0 0 0 9 】

即ち、上記目的を達成する手段は、以下の通りである。

[1] $200 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲の吸収スペクトルにおいて、モル吸光係数が $5,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上となる波長 $\lambda_1 \text{ nm}$ を有するラジカル重合性モノマー、チタノセン系ラジカル重合開始剤、多官能イソシアネートおよび多官能アルコールを含有することを特徴とする光記録用組成物。

[2] 波長 λ_1 はラジカル重合性モノマーの吸収極大波長である[1]に記載の光記録用組成物。

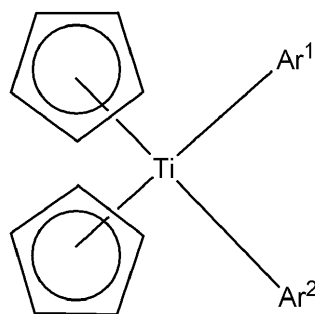
20

[3] ラジカル重合性モノマーは、 $350 \sim 750 \text{ nm}$ の範囲の吸収スペクトルにおいて、モル吸光係数が $100 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下となる波長 $\lambda_2 \text{ nm}$ を有する[1]または[2]に記載の光記録用組成物。

[4] チタノセン系ラジカル重合開始剤は、下記一般式(I)で表されるチタノセン系ラジカル重合開始剤である[1]～[3]のいずれかに記載の光記録用組成物。

【化1】

一般式(I)



30

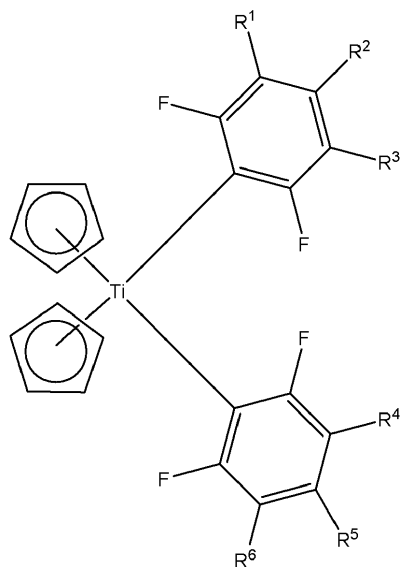
[一般式(I)中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、置換されてもよいアリール基である。]

40

[5] 一般式(I)で表されるチタノセン系ラジカル重合開始剤は、下記一般式(II)で表されるチタノセン系ラジカル重合開始剤である[4]に記載の光記録用組成物。

【化 2】

一般式 (I I)



10

[一般式 (I I) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子またはヘテロ環基を表す。]

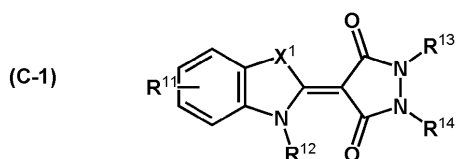
20

[6]チタノセン系ラジカル重合開始剤は、ビス(5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル)ビス(2 , 6 - ジフルオロ - 3 - (1 H - ピロール - 1 - イル))フェニルチタニウム、ビス(5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル)ビス(2 , 6 - ジフルオロ)フェニルチタニウム、およびビス(5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル)ビス(2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロ)フェニルチタニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種である[5]に記載の光記録用組成物。

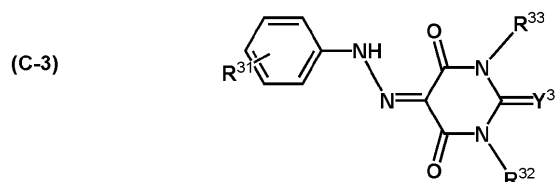
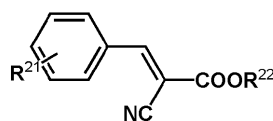
[7]ラジカル重合性モノマーは、下記一般式 (C - 1)、(C - 2)、(C - 3)、(C - 4)、(C - 5)または(C - 6)で表される少なくとも一種のラジカル重合性モノマーを含む[1] ~ [6]のいずれかに記載の光記録用組成物。

30

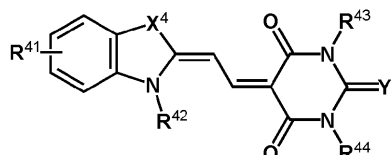
【化 3】



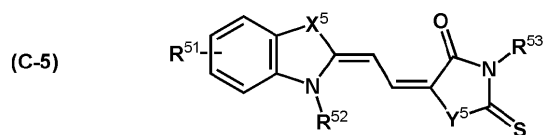
(C-2)



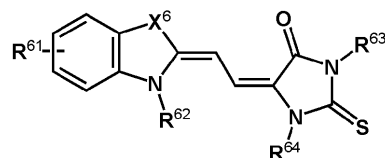
(C-4)



40



(C-6)



[上記式中、 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} および R^{61} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ラジカル重合性基、ラジカル重合性基によって置換されてもよいアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル

50

基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、水酸基、カルボン酸基、またはスルホン酸基を表し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{22} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{62} 、 R^{63} および R^{64} は、それぞれ独立に、水素原子、ラジカル重合性基、ラジカル重合性基によって置換されてもよいアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、 X^1 、 X^4 、 X^5 および X^6 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子または $Cr a_2$ を表し、 $R a$ は水素原子またはアルキル基を表し、 Y^3 および Y^4 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す。一般式(C-1)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-2)中、 R^{21} および R^{22} の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-3)中、 $R^{31} \sim R^{33}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-4)中、 $R^{41} \sim R^{44}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-5)中、 $R^{51} \sim R^{53}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-6)中、 $R^{61} \sim R^{63}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有する。]

[8]ホログラフィック記録用組成物である[1]~[7]のいずれかに記載の光記録用組成物。

[9][8]に記載のホログラフィック記録用組成物から形成された記録層を有するホログラフィック記録媒体。

[10][9]に記載のホログラフィック記録媒体へ情報光および参照光を照射することにより、ホログラフィック記録媒体が有する記録層に干渉像を形成すること、ならびに、干渉像が形成されたホログラフィック記録媒体へ再生光を照射すること、を含む情報記録再生方法。

[11]再生光として、下記式(1)を満たす波長 λ_3 nmの光を使用する[9]に記載の情報記録再生方法。

$$\lambda_3 - 100 \quad \lambda_1 < \lambda_3 \quad \dots (1)$$

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、従来における諸問題を解決でき、高感度かつ高多重記録が可能な光記録用組成物を提供することができる。また、本発明の光記録用組成物は、定着性にも優れる。更に、上記光記録用組成物を用いて超高密度光記録が可能なデジタルボリュームホログラフィ用として好適なホログラフィック記録媒体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

[光記録用組成物]

本発明の光記録用組成物は、200~1000 nmの範囲の吸収スペクトルにおいて、モル吸光係数が $5,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上となる波長 λ_1 nmを有するラジカル重合性モノマー、チタノセン系ラジカル重合開始剤、多官能イソシアネートおよび多官能アルコールを含有する。

本発明の光記録用組成物は、ホログラフィック記録用組成物として好ましく用いられ、特にボリュームホログラフィック記録用組成物として好適である。先に説明したように、ホログラフィック記録とは、情報を含んだ情報光と参照光とを記録層中で重ね合わせ、そのときにできる干渉像を記録層に書き込むことによって情報を記録する情報記録方法であり、ボリュームホログラフィック記録とは、ホログラフィック記録のなかでも記録層に三次元的に干渉像を書き込む情報記録方法である。

以下に、本発明の光記録用組成物について更に詳細に説明する。

【0012】

ラジカル重合性モノマー

本発明の光記録用組成物は、200~1000 nmの範囲の吸収スペクトルにおいて、モル吸光係数が $5,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上となる波長 λ_1 nmを有するラジカル重合性モノマーを含有する。前記モル吸光係数は、 $10,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましい。その上限は特に限定されるものではないが、例えば200, 00

10

20

30

40

50

$0 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度である。

【0013】

前記ラジカル重合性モノマーの吸収極大は、波長 λ_1 以外の波長にあってもよいが、波長 λ_1 に吸収極大があることが好ましい。吸収極大波長におけるモル吸光係数は、 $10,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $30,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが更に好ましく、 $100,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが特に好ましい。吸収極大におけるモル吸光係数の上限は特に限定されるものではないが、例えば $200,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度である。

【0014】

波長 λ_1 は、本発明の光記録用組成物を用いて形成される記録媒体に記録された情報を再生するために使用される光（再生光）より短波長であることが好ましい。具体的には、再生光の波長を λ_3 とした場合、

$(\lambda_3 - 100) \text{ nm} < \lambda_1 < \lambda_3$
を満たすことが好ましい。

また、前記ラジカル重合性モノマーの吸収極大は、再生光の波長 λ_3 に対して、

$(\lambda_3 - 70) \text{ nm} < \text{吸収極大波長} < (\lambda_3 - 20) \text{ nm}$
を満たすことが好ましく、
 $(\lambda_3 - 50) \text{ nm} < \text{吸収極大波長} < (\lambda_3 - 20) \text{ nm}$
を満たすことが更に好ましい。

【0015】

本発明の光記録用組成物を用いて形成される記録媒体に記録された情報を再生するために使用される光（再生光）の波長 λ_3 は、 $350 \sim 750 \text{ nm}$ の範囲であることが好ましく、 $400 \sim 550 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。再生光としては、波長 405 nm または 532 nm のレーザー光が特に好ましい。そして、高感度化および高多重記録化のためには、再生光波長においてラジカル重合性モノマーが吸収を有さないことが好ましい。ここで、「吸収を有さない」とは、ラジカル重合性モノマーのモル吸光係数が $100 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であること、好ましくは $50 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であること、最も好ましくは $0 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ であることをいう。

即ち、前記ラジカル重合性モノマーは、 $350 \sim 750 \text{ nm}$ の範囲（好ましくは $400 \sim 550 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは 405 nm または 532 nm ）の吸収スペクトルにおいて、モル吸光係数が $100 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下、好ましくは $50 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下、最も好ましくは $0 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ となる波長（波長 $\lambda_2 \text{ nm}$ ）を有することが好ましい。

本発明によれば、このように最適な吸収特性を備えた化合物を重合性モノマーを、後述するチタノセン系ラジカル重合開始剤およびポリウレタンバインダー形成成分と併用することにより、高感度化および高多重記録化を達成することができる。

【0016】

本発明における「モル吸光係数」とは、例えば、前記重合性モノマーを、塩化メチレン、クロロホルム、メタノール、アセトニトリル等のモノマーが溶解する溶媒に溶解して得た溶液のモル吸光係数を、紫外可視分光光度計を用いて測定した値をいうものとする。

【0017】

本発明の光記録用組成物における前記吸収特性を有する重合性モノマーの含有量は、 $1 \sim 40$ 質量%が好ましく、 $3 \sim 30$ 質量%がより好ましい。前記含有量が 1 質量%以上であれば感度向上を達成することができ 40 質量%以下であれば良好な多重特性を得ることができる。また、前記ラジカル重合性モノマーは 1 種単独で用いてもよく、 2 種以上を併用してもよい。

【0018】

前記重合性モノマーとしては、下記一般式（C-1）、（C-2）、（C-3）、（C-4）、（C-5）または（C-6）で表されるラジカル重合性モノマーを挙げることができる。但し、前記ラジカル重合性モノマーは、前述した吸収特性を有するものであれば

10

20

30

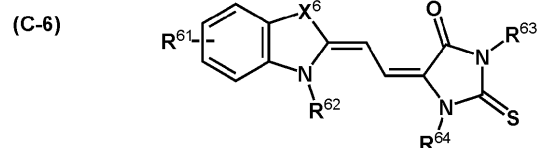
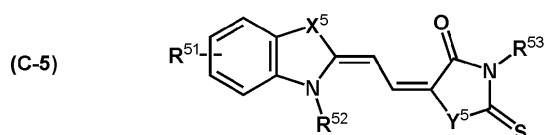
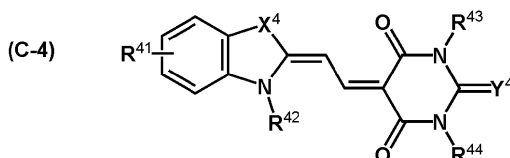
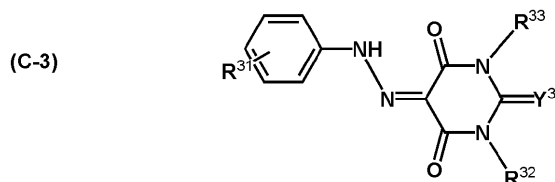
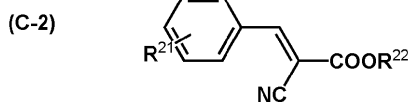
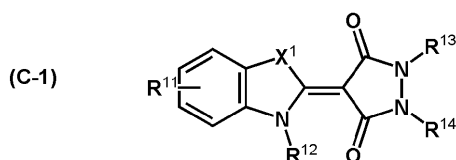
40

50

よく、下記一般式 (C-1) ~ (C-6) に限定されるものではない。

【0019】

【化4】



10

20

【0020】

以下に、一般式 (C-1) ~ (C-6) の詳細を説明する。

上記式中、 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} および R^{61} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ラジカル重合性基、ラジカル重合性基によって置換されてもよいアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、水酸基、カルボン酸基、またはスルホン酸基を表す。中でも、水素原子、ハロゲン原子、ラジカル重合性基によって置換されてもよいアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましく、水素原子、ハロゲン原子、ラジカル重合性基によって置換されてもよいアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基がより好ましく、水素原子、ハロゲン原子が最も好ましい。 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} または R^{61} で表される上記置換基は更に置換基を有してもよい。

30

【0021】

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{22} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{62} 、 R^{63} および R^{64} は、それぞれ独立に、水素原子、ラジカル重合性基、ラジカル重合性基によって置換されてもよいアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。中でも水素原子、ラジカル重合性基によって置換されてもよいアルキル基、アリール基が好ましく、水素原子またはラジカル重合性基によって置換されてもよいアルキル基が好ましい。上記アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基は更に置換基を有してもよい。

40

【0022】

前記アルキル基としては、炭素数1~20のアルキル基が好ましく、炭素数1~15のアルキル基がより好ましく、炭素数1~10のアルキル基が特に好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ターシャリーオクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。

【0023】

前記アリール基としては、炭素数6~14のアリール基が好ましく、炭素数6~10のアリール基がより好ましく、炭素数6のアリール基が特に好ましい。このようなアリール

50

基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。

【0024】

前記ヘテロ環基としては、炭素数4～13のヘテロ環基が好ましく、炭素数4～10のヘテロ環基がより好ましく、炭素数4または5のヘテロ環基が最も好ましい。このようなヘテロ環基としては、ピリジン基、チオフェン基、ピロール基、ピロリジン基、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基が挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。

【0025】

前記ハロゲン原子としては、例えばヨウ素原子、臭素原子、塩素原子、フッ素原子などが挙げられ、これら中でも、ヨウ素原子、臭素原子が好ましい。

10

【0026】

前記アルコキシ基としては、炭素数1～20のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～10のアルコキシ基がより好ましく、炭素数1～5のアルコキシ基が特に好ましい。このようなアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、プロピオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ターシャリーオクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基などが挙げられる。該アルコキシ基は置換基で更に置換されていてもよい。

【0027】

前記アリールオキシ基としては、炭素数6～12のアリールオキシ基が好ましく、炭素数6のアリールオキシ基がより好ましい。このようなアリールオキシ基としては、例えばフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基などが挙げられる。該アリールオキシ基は、置換基で更に置換されていてもよい。

20

【0028】

前記アルコキシカルボニル基としては、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基が好ましく、炭素数1～7のアルコキシカルボニル基がより好ましく、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基が特に好ましい。このようなアルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、プロピオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ターシャリーオクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基などが挙げられる。該アルキルオキシカルボニル基は置換基で更に置換されていてもよい。

30

【0029】

前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素数6～12のアリールオキシカルボニル基が好ましく、炭素数6のアリールオキシカルボニル基がより好ましい。このようなアリールオキシカルボニル基としては、例えばフェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、アントラニルオキシカルボニル基などが挙げられる。該アリールオキシカルボニル基は置換基で更に置換されていてもよい。

【0030】

前記カルバモイル基としては、炭素数1～12のカルバモイル基が好ましく、炭素数1～6のカルバモイル基がより好ましい。このようなカルバモイル基としては、例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ノルマルプロピルカルバモイル基、イソプロピルカルバモイル基、ノルマルブチルカルバモイル基、イソブチルカルバモイル基、ターシャリーブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。該カルバモイル基は置換基で更に置換されていてもよい。

40

【0031】

前記スルファモイル基としては、炭素数1～12のスルファモイル基が好ましく、炭素数1～6のスルファモイル基がより好ましい。このようなスルファモイル基としては、例えばメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ノルマルプロピルスルファモイ

50

ル基、イソプロピルスルファモイル基、ノルマルブチルスルファモイル基、イソブチルスルファモイル基、ターシャリーブチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。該スルファモイル基は置換基で更に置換されていてもよい。

【0032】

前記アミノ基としては、炭素数1～12のアミノ基が好ましく、炭素数1～6のアミノ基がより好ましい。また1置換でも2置換でもよい。このようなアミノ基としては、例えばメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ノルマルプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ノルマルブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、ターシャリーブチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。該アミノ基は置換基で更に置換されていてもよい。

10

【0033】

前記アシルオキシ基としては、炭素数1～12のアシルオキシ基が好ましく、炭素数1～6のアシルオキシ基がより好ましい。このようなアシルオキシ基としては、例えばメチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ノルマルプロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、ノルマルブチルカルボニルオキシ基、イソブチルカルボニルオキシ基、ターシャリーブチルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、アクリロイルオキシ基などが挙げられる。該アシルオキシ基は置換基で更に置換されていてもよい。

【0034】

前記アシルアミノ基としては、炭素数1～12のアシルアミノ基が好ましく、炭素数1～6のアシルアミノ基がより好ましい。このようなアシルアミノ基としては、例えばメチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ノルマルプロピルカルボニルアミノ基、イソプロピルカルボニルアミノ基、ノルマルブチルカルボニルアミノ基、イソブチルカルボニルアミノ基、ターシャリーブチルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、アクリロイルアミノ基などが挙げられる。該アシルアミノ基は置換基で更に置換されていてもよい。

20

【0035】

上記の基を更に置換し得る置換基としては、例えば、アルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、ヘテロ環などが挙げられ、これらの置換基の中でもフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、ヘテロ環が好ましく、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基がより好ましく、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基が特に好ましい。

30

【0036】

一般式(C-1)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-2)中、 R^{21} および R^{22} の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-3)中、 $R^{31} \sim R^{33}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-4)中、 $R^{41} \sim R^{44}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-5)中、 $R^{51} \sim R^{53}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有し、一般式(C-6)中、 $R^{61} \sim R^{63}$ の少なくとも1つはラジカル重合性基を有する。前記重合性モノマーに含まれる重合性基の数は特に限定されないが、好ましくは1つである。

40

【0037】

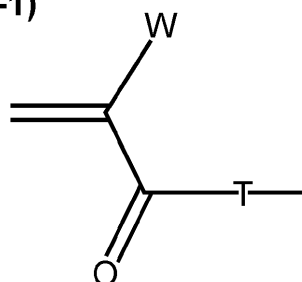
前記ラジカル重合性基としては、下記一般式(P-1)～(P-3)が挙げられる。但し、前記ラジカル重合性基はラジカル重合可能な基であればよく、下記(P-1)～(P-3)に限定されるものではない。

【0038】

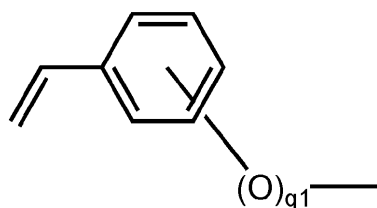
50

【化 5】

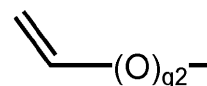
(P-1)



(P-2)



(P-3)



10

【 0 0 3 9 】

(P - 1) ~ (P - 3) 中、Wは、水素原子またはメチル基を表し、Tは、酸素原子または NR_8 で表される二価の連結基を表し、 R_8 は、水素原子またはアルキル基を表し、 q_1 および q_2 は、それぞれ独立に 0 または 1 を表す。

【 0 0 4 0 】

R_8 におけるアルキル基の炭素数は、1 ~ 5 であることが好ましく、1 ~ 2 であることがより好ましく、1 であることが特に好ましい。 R_8 で表されるアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基などが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。

20

上記置換基としては、例えば、アルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、スルファモイル基、スルホンアミド基、オシカルボニル基、ヘテロ環基などが挙げられ、これらの中でもアルコキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基がより好ましく、アシルオキシ基、アシルアミノ基が特に好ましい。

【 0 0 4 1 】

前記 (P - 1) ~ (P - 3) のいずれかで表される重合性基の中でも、一般式 (P - 1)、(P - 2) で表される重合性基が好ましく、一般式 (P - 1) で表される重合性基が最も好ましい。具体的には、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、N - アクリロイルアミノ基、N - アクリロイル - N - アルキルアミノ基などが好ましい。 R^{11} 等で表される前記置換基が、一般式 (P - 1) で表される重合性基であると、速やかに重合体を形成することがある。

30

【 0 0 4 2 】

X^1 、 X^4 、 X^5 および X^6 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子または CRa_2 を表し、 Ra は水素原子またはアルキル基 (例えばメチル基) を表す。

【 0 0 4 3 】

Y^3 および Y^4 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す。

【 0 0 4 4 】

(C - 1) で表されるラジカル重合性モノマーとしては、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} が、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基であり、 R^{12} がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 X^1 が酸素原子または硫黄原子である場合が好ましく、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} がいずれも水素原子であり、 R^{12} がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 X^1 が硫黄原子である場合がより好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

(C - 2) で表されるラジカル重合性モノマーとしては、 R^{21} がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 R^{22} がアルキル基またはアリール基である場合が好ましく、 R^{21} がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 R^{22} がアルキル基である場合がより好ましい。

【 0 0 4 6 】

50

(C - 3) で表されるラジカル重合性モノマーとしては、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} が、それぞれ独立にアルキル基であっていずれか1つがラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 Y^3 が酸素原子または硫黄原子である場合が好ましく、 R^{31} および R^{32} がそれぞれ独立に無置換のアルキル基であり、 R^{33} がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 Y^3 が酸素原子である場合がより好ましい。

【0047】

(C - 4) で表されるラジカル重合性モノマーとしては、 R^{41} が水素原子またはアルキル基であり、 R^{42} および R^{43} がそれぞれ独立にアルキル基であっていずれか一方がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 R^{44} がアルキル基であり、 X^4 が硫黄原子、酸素原子、または $C(Me)_2$ であり、 Y^4 が硫黄原子または酸素原子である場合が好ましく、 R^{41} が水素原子であり、 R^{42} および R^{43} がそれぞれ独立にアルキル基であっていずれか一方がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 R^{44} がアルキル基であり、 X^4 が酸素原子または $C(Me)_2$ であり、 Y^4 が硫黄原子または酸素原子である場合がより好ましく、 R^{41} が水素原子であり、 R^{42} がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 R^{43} および R^{44} がそれぞれ独立にアルキル基であり、 X^4 が $C(Me)_2$ であり、 Y^4 が酸素原子である場合が最も好ましい。

10

【0048】

(C - 5) で表されるラジカル重合性モノマーとしては、 R^{51} が水素原子またはアルキル基であり、 R^{52} がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 R^{53} がアルキル基であり、 X^5 が硫黄原子、酸素原子または $C(Me)_2$ であり、 Y^5 が酸素原子または硫黄原子である場合が好ましく、 R^{51} が水素原子であり、 R^{52} がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 R^{53} がアルキル基であり、 X^5 が酸素原子または $C(Me)_2$ であり、 Y^5 が硫黄原子である場合がより好ましい。

20

【0049】

(C - 6) で表されるラジカル重合性モノマーとしては、 R^{61} 、 R^{63} 、 R^{64} がそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基であり、 R^{62} がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 X^6 が酸素原子または硫黄原子である場合が好ましく、 R^{61} 、 R^{63} 、 R^{64} がいずれも水素原子であり、 R^{62} がラジカル重合性基を置換基として有するアルキル基であり、 X^6 が硫黄原子である場合がより好ましい。

30

【0050】

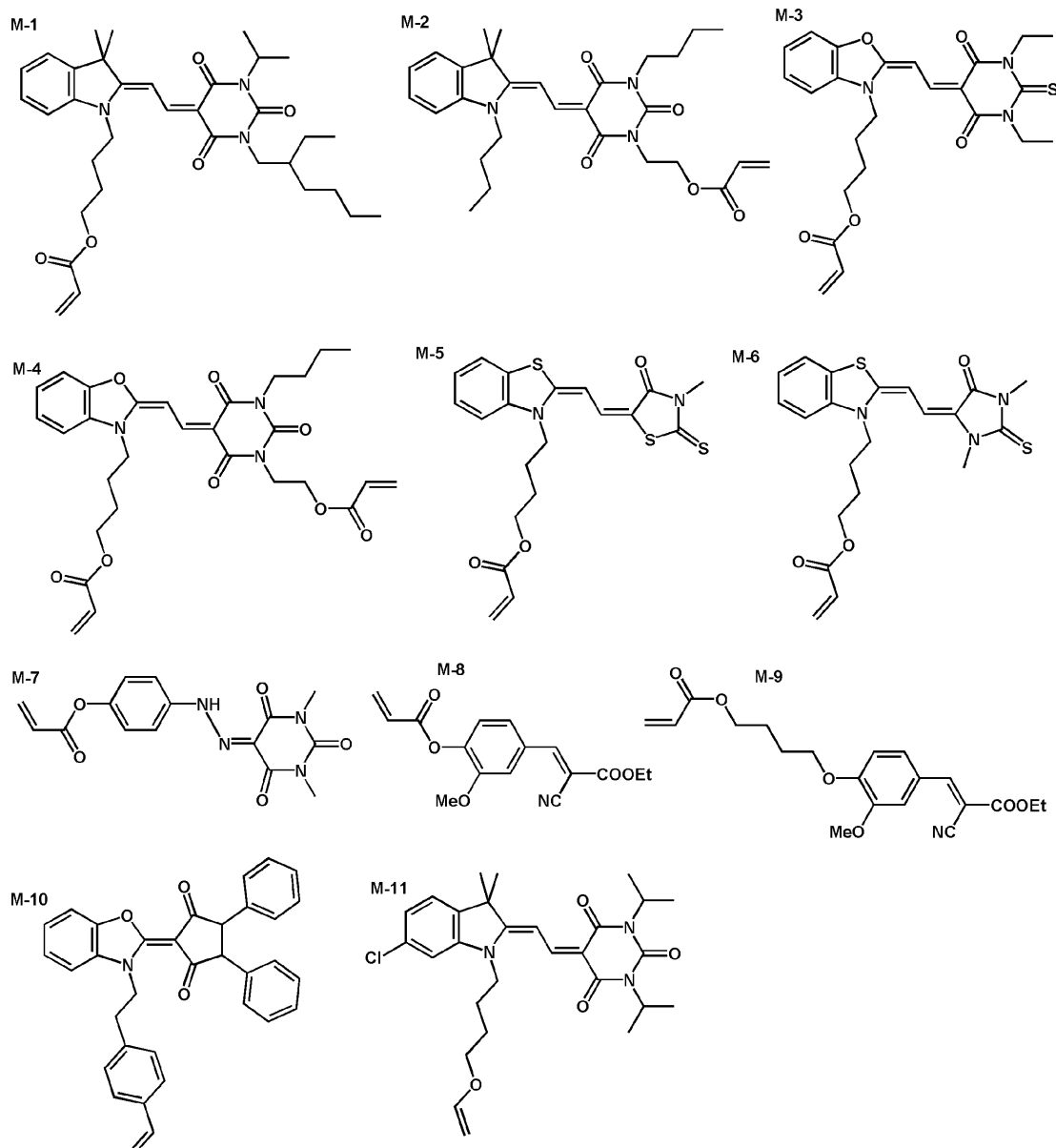
(C - 1) ~ (C - 6) の中でも、(C - 2)、(C - 4)、(C - 5)、(C - 6) が好ましく、(C - 4)、(C - 5) がより好ましく、(C - 4) が最も好ましい。

【0051】

以下に、前記ラジカル重合性モノマーの具体例を示す。但し、本発明は下記具体例に限定されるものではない。

【0052】

【化 6】



10

20

30

【 0 0 5 3 】

前記ラジカル重合性モノマーの合成方法の一例として、後述の実施例に例示化合物 M - 1 の合成方法を示す。他の化合物も同様の方法で合成することができる。但し、前記ラジカル重合性モノマーの合成方法に制限はなく、公知の方法を適宜組み合わせることで合成することができる。

【 0 0 5 4 】

記録用材料としては、前記重合性モノマーのみを用いてもよく、必要に応じてその他の重合性モノマーを併用してもよい。併用可能な重合性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アクリル基やメタクリル基のような不飽和結合を有するラジカル重合性のモノマー、エポキシ環やオキサタン環のようなエーテル構造を有するカチオン重合系モノマーなどが挙げられる。これらのモノマーは、単官能であってもよいし、多官能であってもよい。また、光架橋反応を利用したものであってもよい。

40

【 0 0 5 5 】

前記ラジカル重合性モノマーと併用可能なモノマーの具体例としては、例えば、アクリロイルモルホリン、フェノキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、1 , 6 - ヘキサンジ

50

オールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジ(ウレタン-アクリレート)オリゴマー、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、EO変性グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、2-ナフト-1-オキシエチルアクリレート、2-カルバゾイル-9-イルエチルアクリレート、(トリメチルシリルオキシ)ジメチルシリルプロピルアクリレート、ビニル-1-ナフトエート、N-ビニルカルバゾール、2,4,6-トリプロモフェニルアクリレート、ペンタプロモフェニルアクリレート、フェニルチオエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなどが挙げられる。

これらその他の重合性モノマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記その他の重合性モノマーを用いる場合の本発明の光記録用組成物中における含有量は、全重合性モノマーの固形分中、1~40質量%であることが好ましく、1~20質量%であることがより好ましい。

【0056】

チタノセン系ラジカル重合開始剤

本発明の光記録用組成物は、ラジカル重合開始剤としてチタノセン系ラジカル重合開始剤を含む。前述のラジカル重合性モノマー、および後述するポリウレタンマトリックス形成成分(多官能イソシアネートおよび多官能アルコール)とともにチタノセン系ラジカル重合開始剤を使用することにより、記録感度および記録容量を向上できること、更には定着性を改善できることが、本発明者の検討の結果、新たに見出された。

ホログラム記録では、通常、再生時に照射される光によって記録された情報を破壊するような光反応が進行することを防ぐ目的で、媒体を光に対して不感化する工程(定着と呼ばれる)が行われる。定着工程は、より低いエネルギーで行うことができることが望ましい。本発明の光記録用組成物によれば、上記定着性に優れたホログラフィック記録用媒体を提供することができる。

【0057】

前記チタノセン系ラジカル重合開始剤としては、記録光に対して感度を有し、光照射によりラジカル重合反応を引き起こすものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、特開昭61-151197号公報に記載されているチタノセン類などが好ましい例として挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

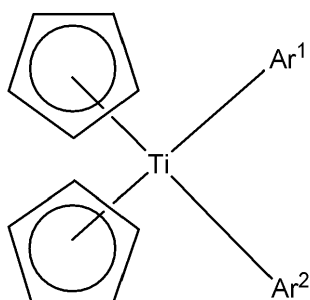
【0058】

好ましいチタノセン系ラジカル重合開始剤としては、下記一般式(I)で表されるチタノセン系ラジカル重合開始剤を挙げることができる。

【0059】

【化7】

一般式(I)



【0060】

以下に、一般式 (I) について説明する。

一般式 (I) 中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、置換されてもよいアリール基である。アリール基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数が 6 ~ 20 であることが好ましく、6 ~ 10 であることがより好ましく、6 であることが特に好ましい。具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントラニル基、などが挙げられる。また、 Ar^1 と Ar^2 とは、同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0061】

前記アリール基は、置換基を有していてもよい。アリール基が有し得る置換基としては、例えば、アルキル基、フェニル基、アミノ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、ヘテロ環基、などが挙げられる。これらの中でも、ハロゲン原子、ヘテロ環基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、ブロモ原子が好ましい。ヘテロ環基としては、含窒素芳香族ヘテロ環基が好ましく、その具体例としては、ピリジン環基を挙げることができる。

10

【0062】

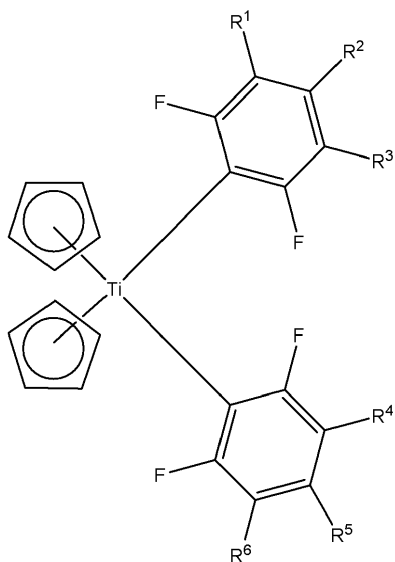
一般式 (I) で表されるチタノセン系ラジカル重合開始剤としては、下記一般式 (II) で表されるチタノセン系ラジカル重合開始剤が好ましい。

【0063】

【化8】

20

一般式 (II)



30

【0064】

以下に、一般式 (II) について説明する。

一般式 (II) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子またはヘテロ環基を表す。ハロゲン原子およびヘテロ環基の詳細は、先に説明した通りである。

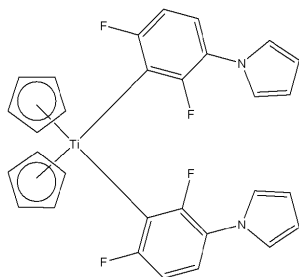
40

【0065】

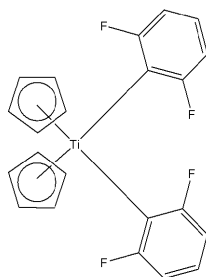
以下に、一般式 (II) で表されるチタノセン系ラジカル重合開始剤の好ましい具体例を示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。下記具体例の中でも、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)]フェニルチタニウムが最も好ましい。

【0066】

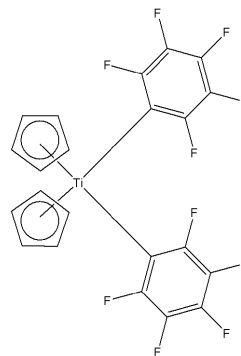
【化 9】



ビス(η-5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)
ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル))
フェニルチタニウム



ビス(η-5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)
ビス(2, 6-ジフルオロ)フェニルチタニウム



ビス(η-5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)
ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ)フェニルチタニウム

10

【0067】

以上説明したチタノセン系ラジカル重合開始剤は、特開昭61-151197号公報等に記載の方法によって合成することができ、また市販品として入手可能なものもある。

本発明の光記録用組成物中の前記チタノセン系ラジカル重合開始剤の含有量は、全光記録用組成物の固形分中、0.3～4質量%であることが好ましく、0.5～3質量%であることがより好ましい。

【0068】

本発明の光記録用組成物には、照射する光の波長に合わせて増感剤を添加してもよい。

増感色素としては、「Research Disclosure, Vol. 200, 1980年12月、Item 20036」や「増感剤」(p.160～p.163、講談社；徳丸克己・大河原信／編、1987年)等に記載された公知の化合物を使用することができる。

【0069】

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

30

【0070】

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

【0071】

更に、クマリン(ケトクマリン又はスルホノクマリンも含まれる)色素、メロスチリル色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等のケト色素；非ケトポリメチン色素、トリアリールメタン色素、キサンテン色素、アントラセン色素、ローダミン色素、アクリジン色素、アニリン色素、アゾ色素等の非ケト色素；アゾメチン色素、シアニン色素、カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素、トリカルボシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素等の非ケトポリメチン色素；アジン色素、オキサジン色素、チアジン色素、キノリン色素、チアゾール色素等のキノニン色素等も分光増感色素に含まれる。上記増感色素は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの増感剤はバインダーの一部に結合していてもよい。

40

本発明の光記録用組成物における前記増感色素の含有量は、全光記録用組成物の固形分中、0.3～4質量%であることが好ましく、0.5～3質量%であることがより好ましい。

50

【 0 0 7 2 】

ポリウレタンバインダー

光記録用組成物には、通常、情報の記録や保存にかかわるモノマーや重合開始剤を保持するためのポリマー（バインダーまたはマトリックスと呼ばれる）が含まれる。本発明の光記録用組成物は、上記のラジカル重合性モノマーやチタノセン系ラジカル重合開始剤を保持するためのバインダーを形成するための成分として、多官能イソシアネートおよび多官能アルコールを含む。上記成分から形成されるバインダー（ポリウレタンバインダー）は、塗膜性、膜強度およびホログラム記録の屈折率差、感度などを向上させる効果を高めることができる。なお、本発明において「多官能」とは、二官能以上であることをいうものとする。

10

以下に、前記多官能イソシアネートおよび多官能アルコールについて説明する。

【 0 0 7 3 】

- 多官能イソシアネート -

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

20

30

40

【 0 0 7 4 】

- 多官能アルコール -

前記多官能アルコールとは、多官能アルコールを一種単独であってもよく、他の多官能

50

アルコールと混合状態であってもよい。多官能アルコールとしては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類；ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、テトラメチレングリコール等のジオール類；ビスフェノール類、またはこれらの多官能アルコールをポリエチレンオキシ鎖やポリプロピレンオキシ鎖で修飾した化合物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ペンタントリオール、ヘキサントリオール、デカントリオール等のトリオール類などのこれらの多官能アルコールをポリエチレンオキシ鎖やポリプロピレンオキシ鎖で修飾した化合物、などが挙げられる。

【0075】

本発明の光記録用組成物における前記バインダー形成成分の含有量は、固形分で、50～97質量%が好ましく、70～95質量%がより好ましい。前記含有量が50質量%以下であれば、良好な記録特性を得ることができ、97質量%以下であれば、良好な感度を得ることができる。また、本発明の光記録用組成物における多官能アルコールと多官能イソシアネートとの混合比には特に制限はないが、硬化の観点から、ヒドロキシル基とイソシアネート基のモル量比が近いことが好ましく、ヒドロキシル基：イソシアネート基が4：3～3：4が好ましく、6：5～5：6がより好ましく、1：1が最も好ましい。

【0076】

本発明の光記録用組成物を、例えば基板上に塗布した後に高温下に放置することにより、前記多官能イソシアネートと多官能アルコールとの間で硬化反応（重合反応）が進行し、ポリウレタンバインダーが形成される。ポリウレタンバインダー形成成分の硬化は、熱によって行ってもよく、触媒などを使用して硬化させてもよい。重合反応に使用可能な触媒としては、例えば、スズ触媒、含窒素ヘテロ環、アミン等が挙げられる。触媒の使用量は適宜決定すればよい。

前記スズ触媒としては、例えば、ジメチルジラウレートスズ、ジブチルジラクテートスズ、オクタン酸第一スズ等が挙げられる。

前記含窒素ヘテロ環としては、例えば、イミダゾール、ピリジン、ピラゾール等が挙げられる。

前記アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリオクチルアミン、N-メチルモルフォリン等が挙げられる。

【0077】

その他の成分

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

前記重合禁止剤および酸化防止剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジターシャリ-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリ-ブチルフェノール)、トリフェルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、フェノチアジン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンなどが挙げられる。これらの中でも、2,6-ジターシャリ-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリ-ブチルフェノール)が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記重合禁止剤および酸化防止剤の使用量としては、記録用モノマーの全量に対して3質量%以下が好ましい。前記使用量が、3質量%を超えると重合反応が遅くなることがあり、著しい場合には重合しなくなることがある。

【0078】

また、本発明の光記録用組成物には、感度を向上させる目的で光熱変換材料を含有させることもできる。前記光熱変換材料としては、特に制限はなく、目的とする機能や性能に応じて適宜選択することができ、例えば、記録用モノマーとともに記録層へ添加する際の

10

20

30

40

50

簡便さや、入射光の散乱などを引き起こさないといった特性から、有機染料色素が好ましく、また、記録に用いる光源の光を吸収、散乱しないといった点において、赤外線吸収色素が好ましい。

前記赤外線吸収色素は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、カチオン性色素、錯塩形成色素、キノン系中性色素などが好適である。また、前記赤外線吸収色素の極大吸収波長としては、600～1,000nmの範囲が好ましく、特に700～900nmの範囲がより好ましい。

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

10

【0079】

更に、本発明の光記録用組成物には、重合時の体積変化を緩和するため、重合成分とは逆方向へ拡散する成分を添加してもよく、あるいは、酸開裂構造を有する化合物を重合体のほかに別途添加してもよい。

【0080】

本発明の光記録用組成物は、情報を含んだ光の照射によって該情報の記録を行える各種のホログラフィック記録用組成物として利用可能であって、特に、ボリュームホログラフィック記録用組成物として好適である。

なお、光記録用組成物が十分低い粘度ならばキャストリングすることによって記録層を形成することができる。一方、キャストリングできないほど高粘度である場合には、ディスプレイを用いて下側基板に記録層を盛りつけ、この記録層上に上側基板で蓋をするように押し付けて、全面に広げて記録媒体を形成することができる。

20

【0081】

[ホログラフィック記録媒体]

本発明のホログラフィック記録媒体は、本発明の光記録用組成物から形成された記録層を有する。例えば、前述の方法により本発明のホログラフィック記録用組成物からなる記録層を形成することができる。

【0082】

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

30

【0083】

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

【0084】

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

40

【0085】

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

【0086】

- 基板 -

50

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

【0087】

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

【0088】

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

【0089】

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

【0090】

- 記録層 -

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

【0091】

- 反射膜 -

反射膜は、基板のサーボピットパターン表面に形成することができる。

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

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

【0092】

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

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

【0093】

- フィルタ層 -

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

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

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

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

【0094】

- 第1ギャップ層 -

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

【0095】

第1ギャップ層は、例えば、サーボピットパターンの上から紫外線硬化樹脂等の材料をスピンコート等で塗布し、硬化させることにより形成することができる。また、フィルタ層として透明基材の上に塗布形成したものをを使用する場合には、該透明基材が第1ギャップ層としても働くことになる。

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

【0096】

- 第2ギャップ層 -

第2ギャップ層は、必要に応じて記録層とフィルタ層との間に設けられる。

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

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

以下に、本発明のホログラフィック記録媒体について、具体的態様に基づき更に詳しく

10

20

30

40

50

説明する。ただし、本発明は下記具体的態様に限定されるものではない。

【0097】

< 第一の実施形態 >

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

10

【0098】

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

【0099】

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

20

【0100】

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

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

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

30

【0101】

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

【0102】

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

まず、サーボ用レーザーから出射した光 (赤色光) は、ダイクロイックミラー13でほぼ100%反射して、対物レンズ12を通過する。対物レンズ12によってサーボ用光は反射膜2上で焦点を結ぶようにホログラフィック記録媒体21に対して照射される。つまり、ダイクロイックミラー13は緑色や青色の波長の光を透過し、赤色の波長の光をほぼ100%反射させるようになっている。ホログラフィック記録媒体21の光の入出射面Aから入射したサーボ用光は、上側基板5、記録層4、フィルタ層6、および第1ギャップ層8を通過し、反射膜2で反射され、再度、第1ギャップ層8、フィルタ層6、記録層4、および上側基板5を透過して入出射面Aから出射する。出射した戻り光は、対物レンズ12を通過し、ダイクロイックミラー13でほぼ100%反射して、サーボ情報検出器 (不図示) でサーボ情報が検出される。検出されたサーボ情報は、フォーカスサーボ、トラッキングサーボ、スライドサーボ等に用いられる。記録層4を構成するホログラム材料が

40

50

、赤色の光では感光しないものであれば、サーボ用光が記録層 4 を通過したり、サーボ用光が反射膜 2 で乱反射したとしても、記録層 4 には影響を与えない。また、サーボ用光の反射膜 2 による戻り光は、ダイクロイックミラー 13 によってほぼ 100% 反射するようになっているので、サーボ用光が再生像検出のための CMOS センサまたは CCD 14 で検出されることはなく、再生光に対してノイズとなることもない。

【0103】

また、記録用 / 再生用レーザーから生成された情報光および記録用参照光は、偏光板 16 を通過して線偏光となり、ハーフミラー 17 を通過して 1/4 波長板 15 を通った時点で円偏光になる。ダイクロイックミラー 13 を透過し、対物レンズ 12 によって情報光と記録用参照光が記録層 4 内で干渉パターンを生成するようにホログラフィック記録媒体 21 に照射される。情報光および記録用参照光は入出射面 A から入射し、記録層 4 で干渉し合っ

10

【0104】

< 第二の実施形態 >

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

20

【0105】

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

30

【0106】

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

【0107】

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

40

【0108】

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

50

緑色の情報光等は、入出射面 A から入射し、記録層 4、第 2 ギャップ層 7 を通過して、フィルタ層 6 で反射して戻り光となる。この戻り光は、再度、第 2 ギャップ層 7、記録層 4 および上側基板 5 をこの順序で通過して、入出射面 A より出射する。また、再生時についても再生用参照光はもちろん、再生用参照光を記録層 4 に照射することによって発生する再生光も反射膜 2 に到達せずに入出射面 A から出射する。なお、ホログラフィック記録媒体 2 2 周辺（図 3 における対物レンズ 1 2、フィルタ層 6、検出器としての CMOS センサまたは CCD 1 4）での光学的動作は、第一の実施形態と同様なので説明を省略する。

【0109】

[情報記録再生方法]

更に本発明は、本発明のホログラフィック記録媒体への情報記録再生方法に関する。本発明の情報記録再生方法は、本発明のホログラフィック記録媒体へ情報光および参照光を照射することにより、ホログラフィック記録媒体が有する記録層に干渉像を形成すること、ならびに、干渉像が形成されたホログラフィック記録媒体へ再生光を照射すること、を含む。本発明の光記録用組成物から形成された記録層に対して情報光および参照光を照射することにより該記録層に干渉像を形成することができる。次いで、通常、干渉像が形成された記録層に対して定着光を照射する。これにより、干渉像を定着させることができる。その後、干渉像が形成されたホログラフィック記録媒体へ再生光を照射することにより、情報を再生することができる。

【0110】

本発明の情報記録再生方法では、再生光（波長 λ_3 nm）として、記録層を形成する光記録用媒体に含まれるラジカル重合性モノマーが $5,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上のモル吸光係数を示す波長 λ_1 nm と下記式（1）の関係を満たす再生光を使用することが好ましい。

$$\lambda_3 - 100 < \lambda_1 < \lambda_3 \cdots (1)$$

前記波長 λ_1 と再生光の波長の関係の詳細は、前述の通りである。また、先に説明した通り、前記ラジカル重合性モノマーのモル吸光係数が $100 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下（好ましくは $10 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下、最も好ましくは $0 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）となる波長 λ_2 の波長を有する再生光を使用することが更に好ましい。

通常、記録用モノマーの吸収特性は重合性基以外の主骨格部位によって主に発揮されるため、特異的な会合などが起きない限り、記録反応前後でその吸収特性は大きく変化しない。そのため、上記のように記録反応前の記録用モノマーの吸収特性に応じて再生光を選択することにより、優れた記録再生特性を得ることができる。

以下に、本発明の情報記録再生方法について、更に詳細に説明する。

【0111】

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

【0112】

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

【0113】

上記方法により形成された干渉像に参照光を照射することにより、情報を再生することができる。書き込んだ情報を読み出す（再生する）際には、記録時と同様の配置で参照光

のみを記録層に照射し、記録層内部に形成された光学特性分布に対応した強度分布を有する再生光が記録層から出射される。再生光の詳細は先に説明した通りである。再生光としては、情報記録のために照射される光と同じ波長または長波長の光を使用することが好ましく、同じ波長の光を使用することが更に好ましい。

【0114】

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

図4に示す光記録再生装置100は、ホログラフィック記録媒体20が取り付けられるスピンドル81と、このスピンドル81を回転させるスピンドルモータ82と、ホログラフィック記録媒体20の回転数を所定の値に保つようにスピンドルモータ82を制御するスピンドルサーボ回路83とを備えている。

10

【0115】

また、光記録再生装置100は、ホログラフィック記録媒体20に対して情報光と記録用参照光とを照射して情報を記録すると共に、ホログラフィック記録媒体20に対して再生用参照光を照射し、再生光を検出して、ホログラフィック記録媒体20に記録されている情報を再生するためのピックアップ31と、このピックアップ31をホログラフィック記録媒体20の半径方向に移動可能とする駆動装置84とを備えている。

【0116】

光記録再生装置100は、ピックアップ31の出力信号よりフォーカスエラー信号FE、トラッキングエラー信号TE、および再生信号RFを検出するための検出回路85と、この検出回路85によって検出されるフォーカスエラー信号FEに基づいて、ピックアップ31内のアクチュエータを駆動して対物レンズ(不図示)をホログラフィック記録媒体20の厚み方向に移動させてフォーカスサーボを行うフォーカスサーボ回路86と、検出回路85によって検出されるトラッキングエラー信号TEに基づいてピックアップ31内のアクチュエータを駆動して対物レンズをホログラフィック記録媒体20の半径方向に移動させてトラッキングサーボを行うトラッキングサーボ回路87と、トラッキングエラー信号TEおよび後述するコントローラからの指令に基づいて駆動装置84を制御してピックアップ31をホログラフィック記録媒体20の半径方向に移動させるスライドサーボを行うスライドサーボ回路88とを備えている。

20

【0117】

光記録再生装置100は、更に、ピックアップ31内のCMOSまたはCCDアレイの出力データをデコードして、ホログラフィック記録媒体20のデータエリアに記録されたデータを再生したり、検出回路85からの再生信号RFより基本クロックを再生したりアドレスを判別したりする信号処理回路89と、光記録再生装置100の全体を制御するコントローラ90と、このコントローラ90に対して種々の指示を与える操作部91とを備えている。コントローラ90は、信号処理回路89より出力される基本クロックやアドレス情報を入力すると共に、ピックアップ31、スピンドルサーボ回路83、およびスライドサーボ回路88等を制御するようになっている。スピンドルサーボ回路83は、信号処理回路89より出力される基本クロックを入力するようになっている。コントローラ90は、CPU(中央処理装置)、ROM(リード オンリ メモリ)、およびRAM(ランダム アクセス メモリ)を有し、CPUが、RAMを作業領域として、ROMに格納されたプログラムを実行することによって、コントローラ90の機能を実現することができる。

30

40

【実施例】

【0118】

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

【0119】

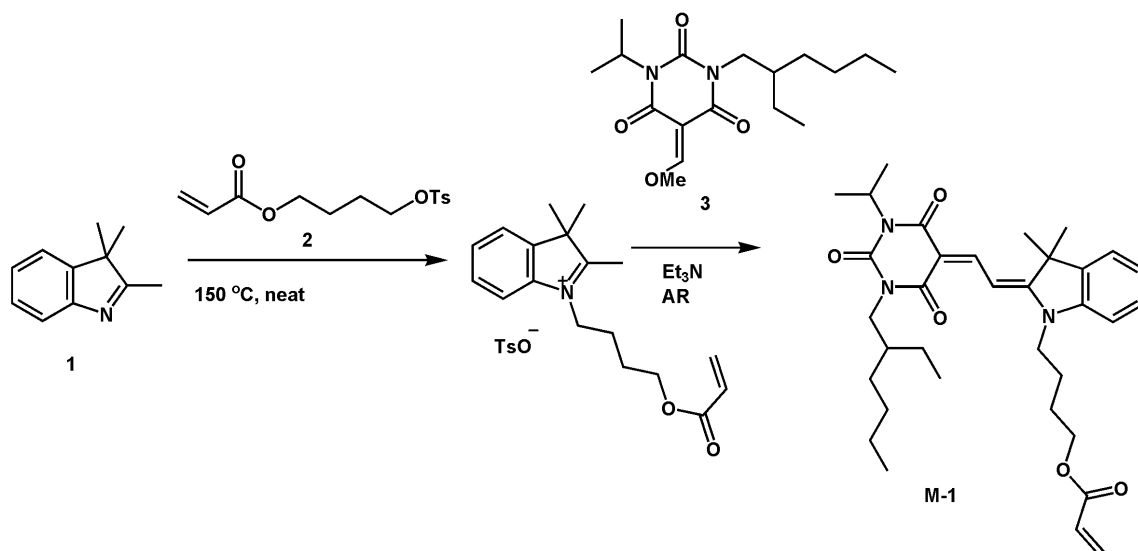
- ラジカル重合性モノマーの合成 -
例示化合物M-1の合成

50

下記化合物 1 (7 . 9 g) へ、下記化合物 2 (1 4 . 9 g) を添加し 1 5 0 で 2 時間攪拌した。室温まで冷却した後に、アセトニトリル 5 0 m L を加え、下記化合物 3 (1 6 . 2 g) を添加し、トリエチルアミン (5 g) を滴下した。室温で 4 時間攪拌した後に酢酸エチル 5 0 0 m L 、水 5 0 0 m L を加え、有機層を抽出し、濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / 酢酸エチル = 2 / 1) にか、目的物 (M - 1) を 1 4 . 6 g 、収率 5 1 % で単離した。合成スキームを以下に示す。

【 0 1 2 0 】

【 化 1 0 】



10

20

【 0 1 2 1 】

目的物が得られたことを、 ^1H - NMR で確認した。同定結果を以下に示す。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 0.82 ~ 0.95 (m, 6H), 1.21 ~ 1.42 (m, 5H), 1.49 (d, 6H), 1.76 (s, 6H), 1.82 ~ 2.02 (m, 4H), 3.82 (t, 2H), 4.07 (t, 2H), 4.21 (t, 2H), 5.19 ~ 5.30 (m, 1H), 5.81 (d, 1H), 6.07 ~ 6.19 (m, 1H), 6.39 (d, 1H), 6.99 (d, 1H), 7.18 (t, 1H), 7.28 ~ 7.38 (m, 2H), 7.77 (dd, 1H), 8.82 (d, 1H)

30

【 0 1 2 2 】

上記本方法に準じて、例示化合物 M - 3 および M - 4 を合成した。

【 0 1 2 3 】

- 吸収特性の測定 -

例示化合物 M - 1、M - 3 および M - 4 を塩化メチレンに溶解して得られた溶液について、紫外可視分光光度計を用いて吸収スペクトルを測定して吸収極大波長 λ_{max} および λ_{ax} でのモル吸光係数、ならびに併せて後述の媒体評価での再生光波長 (5 3 2 nm) でのモル吸光係数を求めた。同様に 2 , 4 , 6 - トリプロモフェニルアクリレート の吸収特性も求めた。2 , 4 , 6 - トリプロモフェニルアクリレートが、2 0 0 ~ 1 0 0 0 nm の範囲の波長域にモル吸光係数が 5 , 0 0 0 $\text{mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上となる波長を有さないことを確認した。結果を下記表 1 に示す。

40

【 0 1 2 4 】

【表 1】

	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} での モル吸光係数 ($\text{mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	再生光波長における モル吸光係数 ($\text{mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)
M-1	468.0	90,000	10
M-3	458.0	110,000	31
M-4	442.5	116,000	87
2, 4, 6-トリ ブロモフェニル アクリレート	>250以下	—	2

10

【0125】

- ホログラフィック記録用組成物の調製 -

[実施例 1]

以下の処方組成物を窒素気流下で混合し、実施例 1 のホログラフィック記録用組成物を調製した。下記組成物のそれぞれの成分の含有量（質量％）は、固形成分の量である。

- ・ビスシクロヘキシルメタンジイソシアネート・・・31.5 質量％
- ・ポリプロピレンオキサイドトリオール（分子量 1,000）・・・61.2 質量％
- ・テトラメチレングリコール・・・2.5 質量％
- ・例示化合物 M-1・・・3.1 質量％
- ・光重合開始剤〔ビス（-5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）〕フェニルチタニウム、チバ・スペシャルケミカル社製イルガキュア 784〕・・・0.69 質量％
- ・ジブチルジラウレートスズ・・・1.01 質量％

20

【0126】

30

[実施例 2]

例示化合物 M-1 の代わりに例示化合物 M-3 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0127】

[実施例 3]

例示化合物 M-1 の代わりに例示化合物 M-4 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

【0128】

[比較例 1]

例示化合物 M-1 の代わりに 2, 4, 6-トリブロモフェニルアクリレートを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ホログラフィック記録用組成物を調製した。

40

【0129】

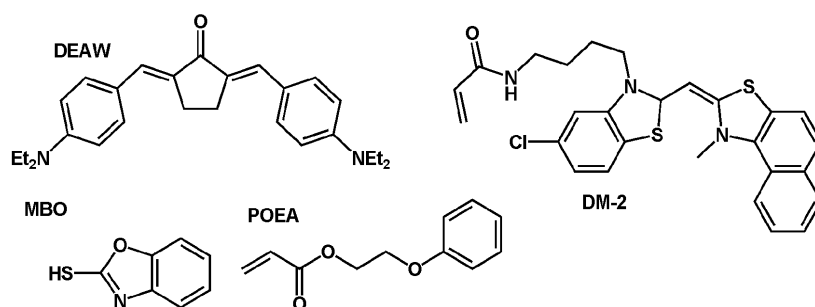
[比較例 2]

増感色素として DEAW を 0.3 g、ラジカル重合開始剤として O-Cl HABI を 1.2 g、連鎖移動剤 MBO を 1.8 g、重合性モノマーとしてフェノキシエチルアクリレート（東京化成株式会社製）を 31.3 g、セルロースブチルアクリレート（イーストマン・ケミカル社 CAB 531-1）を 50.4 g、DM-2 を 15.0 g 使用し、3 倍量の塩化メチレンで希釈した。比較例 2 で使用した重合性モノマーについて紫外可視分光光度計を用いて吸収スペクトルを測定し、200～1000 nm の範囲の波長域にモル吸光係数が $5,000 \text{ mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上となる波長を有さないことを確認した。

50

【 0 1 3 0 】

【 化 1 1 】



10

【 0 1 3 1 】

- ホログラフィック記録媒体の作製 -

[実施例 4 ~ 6 および比較例 3、4]

厚み 0.5 mm のガラスの片面に 532 nm 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して、第一基板を作製した。

厚み 0.5 mm のガラスの片面に 532 nm の波長に対して垂直な入射光による反射率が 90 % となるようにアルミニウム蒸着処理を施して、第二基板を作製した。

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

20

次いで、実施例 1 ~ 3 および比較例 1 の各ホログラフィック記録用組成物を、それぞれ第一基板上に盛り付け、第二基板のアルミニウム蒸着した面を光記録用組成物上に空気を巻き込まないように重ね合わせ、スペーサーを介して第一基板と第二基板と貼合せた。その後、45 ° にて 24 時間放置して、実施例 4 ~ 6 および比較例 3 の各ホログラフィック記録媒体を作製した。形成された記録層の厚さは、200 μm であった。

なお、比較例 4 については比較例 2 のホログラフィック記録用組成物をガラスに塗布乾燥を数回重ね、500 μm の厚みに加工し、もう片方のアルミ蒸着ガラスを重ね合わせ、貼合せ記録媒体を作製した。

【 0 1 3 2 】

< 光記録媒体への記録および評価 >

30

作製した各ホログラフィック記録媒体を、コリアアホログラム記録再生試験機（パルステック工業株式会社製 S H O T - 1 0 0 0 ）を用いて、記録ホログラムの焦点位置における記録スポットの直径 200 μm で一連の多重ホログラムを書き込み、以下のようにして、感度（記録エネルギー）、多重数について測定し、評価した。記録用の情報光および参照光の波長は 532 nm、再生光の波長は 532 nm であった。

【 0 1 3 3 】

- 感度の測定 -

記録時の照射光エネルギー（mJ / cm²）を変化させ、再生信号のエラー確率（BER : Bit Error Rate）の変化を測定した。通常、照射光エネルギーの増加に伴わない再生信号の輝度が増加し、再生信号の BER が徐々に低下する傾向にある。ここでは、ほぼ良好な再生像（BER < 10⁻³）が得られる最低の照射光エネルギーをホログラフィック記録媒体の記録感度とした。

40

【 0 1 3 4 】

- 多重数の評価 -

得られた各ホログラフィック記録媒体について、多重数の評価手法として、「I S O M ' 0 4、T h - J - 0 6、p p . 1 8 4 - 1 8 5、O c t . 2 0 0 4」に記載されている、記録スポットをスパイラル状にシフトさせ評価する手法を用いて多重数の評価を行った。ここで、記録ホログラム数 13 × 13 = 169 ホログラム、記録ピッチは 28.5 μm とした。最終 169 個目のホログラム記録時の多重度は 49 多重となる。前記記録ホログラム数の増加に従い多重度が増加するため、ホログラフィック記録媒体の多重特性が不十分

50

であると記録数の増加に従って前記BERが増加する。ここでは $BER > 10^{-3}$ となる記録ホログラム数を光記録媒体の多重特性Mとした。

【0135】

- 定着性の評価 -

得られた各記録媒体をキセノン照射機（ウシオ社製）に532nm（半値幅5nm）のバンドパスフィルターを介して、532nmの照射エネルギーが20000mJ/cm²になるまで照射した。照射前後の反射透過率をUVスペクトル（島津製作所製UV-2000）により測定した。初めの532nmにおける透過率を0とし、照射後をとすると、定着性（A）は以下の式で与えられる。

$$A = \frac{\text{照射後の透過率}}{\text{照射前の透過率}} \times 100$$

この値は定着性がよいほど小さい値になる。

以上の結果を下記表2に示す。

【0136】

【表2】

	光記録用組成物	記録感度(mJ/cm ²)	多重特性M	定着性
実施例4	実施例1	40	169	34
実施例5	実施例2	30	169	28
実施例6	実施例3	25	169	30
比較例3	比較例1	80	70	42
比較例4	比較例2	200	120	72

【0137】

表2の結果から、実施例1～3のホログラフィック記録用組成物を用いた実施例4～6のホログラフィック記録媒体は、比較例1および2のホログラフィック記録用組成物を用いた比較例3および4のホログラフィック記録媒体に比べて、いずれも優れた記録感度を有し、多重性が良好であり、定着性も優れていることが認められる。

【産業上の利用可能性】

【0138】

本発明の光記録用組成物により形成された記録層を有するホログラフィック記録媒体は、より高感度かつ高密度の記録を行うことができるので、高密度画像記録が可能なボリュームホログラム型の各種光記録媒体として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0139】

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

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

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

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

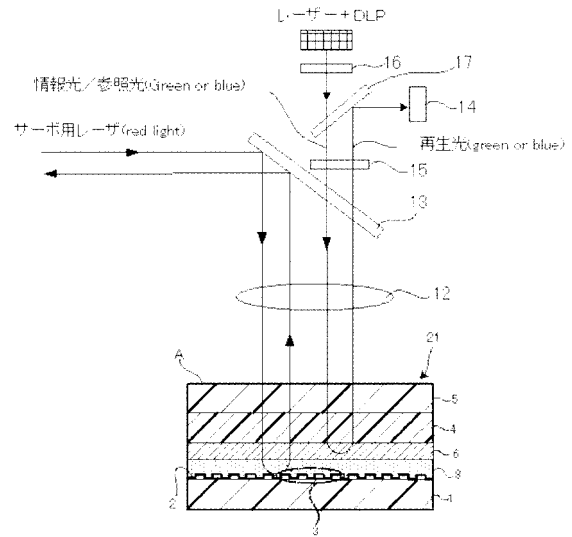
【符号の説明】

【0140】

- 1 下側基板
- 2 反射膜
- 3 サーボピットパターン
- 4 記録層

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

【 図 3 】



100 光記録再生装置

20 ホログラフィック記録媒体

83 スピンドルサーボ回路

81

31 ピックアップ
駆動装置

86 フォーカスサーボ回路

87 トラッキングサーボ回路

88 スライドサーボ回路

85 検出回路

TE

FE

91 操作部

90 コントローラ

RF

89 信号処理回路