

(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2005-266608

(P2005-266608A)

(43) 公開日 平成17年9月29日(2005.9.29)

(51) Int.Cl.⁷

G03H 1/02
C08F 12/30
C08F 16/30
C08F 18/22
C08F 20/26

F I

G03H 1/02
C08F 12/30
C08F 16/30
C08F 18/22
C08F 20/26

テーマコード (参考)

2K008
4J001
4J029
4J100

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-81666 (P2004-81666)

(22) 出願日 平成16年3月19日 (2004.3.19)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

最終頁に続く

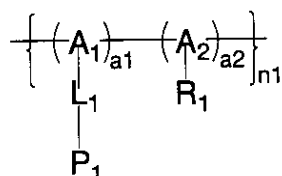
(54) 【発明の名称】 ホログラム記録材料、ホログラム記録媒体およびホログラム記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光の吸収損失が少なく、ホログラム記録に有用な新規の非アゾベンゼン系フォトクロミック化合物を含むホログラム記録材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される高分子化合物を含むホログラム記録材料。

一般式(1)



【選択図】 なし

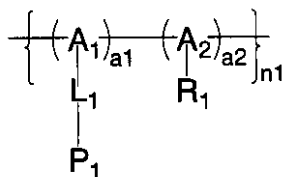
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される高分子化合物を含むホログラム記録材料。

【化 1】

一般式(1)

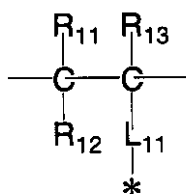


10

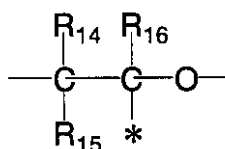
〔但し、一般式(1)中、 L_1 は2価の連結基を、 R_1 は水素原子または置換基を表し、 P_1 はアゾベンゼン以外のフォトクロミック化合物部位を含む基を表す。 a_1 および a_2 はモル比($a_1 + a_2 = 1$)を意味し、 a_1 は0.0001~1を表し、 a_2 は0~0.9999を表し、 n_1 は4~2000の整数を表す。 A_1 、 A_2 は以下の一般式(2-1)~(2-4)のいずれかを表す。〕

【化 2】

一般式(2-1)

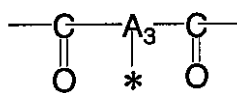


一般式(2-2)

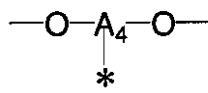


20

一般式(2-3)

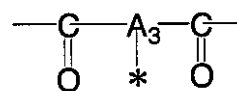


及び/又は

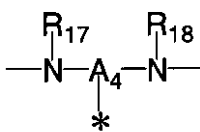


30

一般式(2-4)



及び/又は



40

〔但し、一般式(2-1)~(2-4)中、「*」で示される結合手は、一般式(1)中の L_1 または R_1 と結合する。一般式(2-1)中、 R_{11} ~ R_{13} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 L_{11} は-O-、-OC(O)- (右側(炭素原子側)の結合手が L_1 または R_1 と連結する)、-CONR₁₉- (右側(窒素原子側)の結合手が L_1 または R_1

50

と連結する)、 $-\text{COO}-$ (右側 (酸素原子側) の結合手が L_1 または R_1 と連結する)、置換しても良いアリーレン基を表し、 R_{19} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ環基のいずれかを表す。また、一般式 (2-2) 中、 $\text{R}_{14} \sim \text{R}_{16}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。一般式 (2-3) (2-4) 中、 A_3 、 A_4 はそれぞれ独立に 3 価の連結基を表す。一般式 (2-4) 中、 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ環基のいずれかを表す。]

【請求項 2】

前記一般式 (1) に示される P_1 が、フォトクロミック化合物部位として、スチルベン、アゾメチン、スチルバゾリウム、桂皮酸 (エステル)、カルコン、スピロピラン、スピロオキサジン、ジアリールエテン、フルギド、フルギミド、チオインジゴ、インジゴのいずれかの部位を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のホログラム記録材料。

10

【請求項 3】

前記一般式 (1) に示される P_1 が、フォトクロミック化合物部位として、スピロピラン、スピロオキサジン、ジアリールエテン、フルギド、フルギミド、のいずれかの部位を含むことを特徴とする請求項 2 に記載のホログラム記録材料。

【請求項 4】

前記一般式 (1) に示される P_1 に含まれるフォトクロミック部位が、光を吸収して構造変化を起こすことができる部位であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のホログラム記録材料。

20

【請求項 5】

前記一般式 (1) に示される P_1 に含まれるフォトクロミック部位が、モル吸光係数の異方性 (2 色性) を有する部位であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のホログラム記録材料。

【請求項 6】

前記一般式 (1) に示される P_1 に含まれるフォトクロミック部位が、屈折率異方性 (固有複屈折率) を有する部位であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のホログラム記録材料。

【請求項 7】

前記一般式 (1) で表される高分子化合物にて、 A_1 、 A_2 が一般式 (2-3) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載のホログラム記録材料。

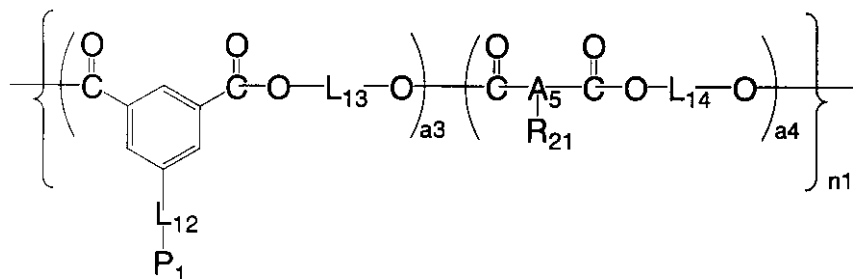
30

【請求項 8】

前記一般式 (1) で表される高分子化合物が下記一般式 (3) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のホログラム記録材料。

【化 3】

一般式 (3)



40

〔但し、一般式 (3) 中、 P_1 、 n_1 は一般式 (1) と同義である。 R_{21} は水素原子または置換基を表し、 $\text{L}_{12} \sim \text{L}_{14}$ はそれぞれ独立に 2 価の連結基を、 A_5 は 3 価の連結基を表す。 a_3 および a_4 はモル比 ($a_3 + a_4 = 1$) を意味し、 a_3 は 0.0001 ~ 1 を表

50

し、 a_4 は0～0.9999を表す。]

【請求項9】

膜厚 L の記録層を少なくとも有し、前記記録層が、これを構成する記録層材料として請求項1から8のいずれか1つに記載のホログラム記録材料を含み、前記記録層材料の吸収係数がであるホログラム記録媒体において、

前記吸収係数と前記膜厚 L との積で表される光学濃度 L が、0.3～2.0の範囲内であることを特徴とするホログラム記録媒体。

【請求項10】

前記ホログラム記録材料の吸収係数 α が $1 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内であることを特徴とする請求項9に記載のホログラム記録媒体。

10

【請求項11】

前記膜厚 L が、 $3 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$ の範囲内であることを特徴とする請求項9または10に記載のホログラム記録媒体。

【請求項12】

基板と、該基板上に設けられた前記記録層と、を少なくとも含むことを特徴とする請求項9～11のいずれか1つに記載のホログラム記録媒体。

【請求項13】

前記基板と、前記記録層との間に、反射層を設けたことを特徴とする請求項12に記載のホログラム記録媒体。

【請求項14】

ホログラム記録媒体に、信号光と参照光とを照射して情報の記録を行う、または、参照光を照射して前記情報の再生を行うホログラム記録方法において、

前記ホログラム記録媒体が、請求項9～13のいずれか1つに記載のホログラム記録媒体であることを特徴とするホログラム記録方法。

20

【請求項15】

前記記録時に前記ホログラム記録媒体に照射される前記信号光の偏光状態と前記参照光の偏光状態とが異なることを特徴とする請求項14に記載のホログラム記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、大量のデータ情報を高密度に光記録可能で、アゾベンゼン系以外のフォトリソミック化合物を含む高分子化合物からなるホログラム記録材料、これを用いたホログラム記録媒体、および、このホログラム記録媒体を用いたホログラム記録方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、高密度記録や多重記録等が可能であることなどから、ホログラム記録が活発に検討されている。このようなホログラム記録には、記録材料の透過率変化を利用した振幅ホログラムを利用したものや、記録材料の屈折率変化や、凹凸変化を利用した位相ホログラムを利用したものが知られている。

40

【0003】

また、ホログラム多重記録で高密度化を実現するためには、0.1以上の回折効率が必要である。ホログラムをホログラム記録媒体に多重記録する場合、回折効率は多重度 N の2乗に反比例する。再生時に検出可能な光強度を得るには、一般的に 10^{-5} 以上の回折効率が必要である。したがって、100以上の多重度を得るためには、回折効率は最低0.1以上必要であり、基本的には回折効率は高ければ高いほど好ましい(例えば、非特許文献1参照)。

【0004】

一方、このようなホログラム記録に用いられる材料としては、代表的には光異性化基と

50

してアゾベンゼン骨格を有するようなフォトクロミック化合物を用いた有機材料、特に高分子系のホログラム記録材料などが知られている（例えば、特許文献 1 ～ 6 等参照）。

【 0 0 0 5 】

これに対して、非アゾベンゼン系のフォトクロミック化合物を用いたホログラム記録材料も種々の検討が行われている（例えば、特許文献 7 ～ 9 等参照）。

しかし、これら非アゾベンゼン系のフォトクロミック化合物を用いたホログラム記録材料に関する技術では、具体的なホログラム記録材料の検討や、更に、非アゾベンゼン系のフォトクロミック化合物を含む高分子による体積位相型ホログラム記録材料についても何らの検討も成されていない。

このため、これらの技術を用いてホログラム記録媒体を作製しても、感度（記録速度）10、記録密度、保存性等の記録特性は不十分であった。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特許第 2 8 3 4 4 7 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 2 0 1 6 3 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 1 0 5 5 2 9 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 0 - 1 0 9 7 1 9 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 0 - 2 6 4 9 6 2 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 1 - 2 9 4 6 5 2 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 3 - 2 0 8 7 9 1 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 2 - 7 1 9 5 9 号公報

20

【特許文献 9】特開平 1 1 - 2 8 2 3 2 8 号公報

【非特許文献 1】H. J. Coufal, D. Psaltis, G. T. Sincerbo
x eds.: Holographic Data Storage, Springer
(2000)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、第一に、光の吸収損失が少なく、ホログラム記録に有用な新規の非アゾベンゼン系フォトクロミック化合物を含むホログラム記録材料を提供することを目的とする。 30

第二に、光又は熱に伴う光吸収変化又は屈折率変化を利用し、高密度なホログラム記録が可能なホログラム記録材料を提供することを目的とする。

第三に、広範な波長領域でのホログラム記録が可能で、大量のデータを高速に記録し得る高密度メモリー性を備えたホログラム記録媒体を提供することを目的とする。

第四に、光吸収に起因する損失が少なく、ノイズレベル（S/N比）が低く、光記録後の記録保持性に優れるホログラム記録媒体を提供することを目的とする。

第五に、ホログラム記録に適し、構造の光異性化による変調性、多重記録性に優れるホログラム記録媒体を提供することを目的とする。

第六に、より高密度な記録が可能なホログラム記録方法を提供することを目的とする。 40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

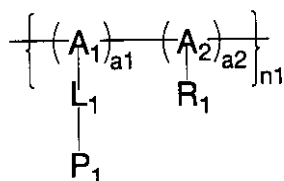
上記課題は以下の本発明により達成される。すなわち、本発明は、

< 1 >

下記一般式（1）で表される高分子化合物を含むホログラム記録材料である。

【化 1】

一般式 (1)

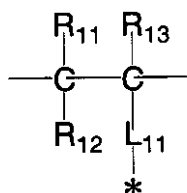


10

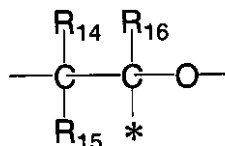
〔但し、一般式(1)中、 L_1 は2価の連結基を、 R_1 は水素原子または置換基を表し、 P_1 はアゾベンゼン以外のフォトクロミック化合物部位を含む基を表す。 a_1 および a_2 はモル比($a_1 + a_2 = 1$)を意味し、 a_1 は0.0001~1を表し、 a_2 は0~0.9999を表し、 n_1 は4~2000の整数を表す。 A_1 、 A_2 は以下の一般式(2-1)~(2-4)のいずれかを表す。〕

【化 2】

一般式 (2-1)

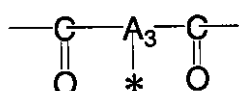


一般式 (2-2)

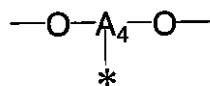


20

一般式 (2-3)

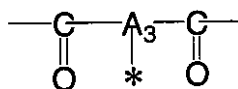


及び/又は

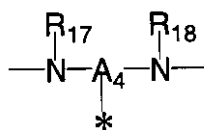


30

一般式 (2-4)



及び/又は



40

〔但し、一般式(2-1)~(2-4)中、「*」で示される結合手は、一般式(1)中の L_1 または R_1 と結合する。一般式(2-1)中、 R_{11} ~ R_{13} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 L_{11} は $-O-$ 、 $-OC(O)-$ (右側(炭素原子側)の結合手が L_1 または R_1 と連結する)、 $-CONR_{19}-$ (右側(窒素原子側)の結合手が L_1 または R_1 と連結する)、 $-COO-$ (右側(酸素原子側)の結合手が L_1 または R_1 と連結する)置換しても良いアリーレン基を表し、 R_{19} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロ

50

アルキル基、アリール基またはヘテロ環基のいずれかを表す。また、一般式(2-2)中、 $R_{14} \sim R_{16}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。一般式(2-3)(2-4)中、 A_3 、 A_4 はそれぞれ独立に3価の連結基を表す。一般式(2-4)中、 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ環基のいずれかを表す。]

【0009】

<2>

前記一般式(1)に示される P_1 が、フォトクロミック化合物部位として、スチルベン、アゾメチン、スチルバゾリウム、桂皮酸(エステル)、カルコン、スピロピラン、スピロオキサジン、ジアリールエテン、フルギド、フルギミド、チオインジゴ、インジゴのいずれかの部位を含むことを特徴とする<1>に記載のホログラム記録材料である。 10

【0010】

<3>

前記一般式(1)に示される P_1 が、フォトクロミック化合物部位として、スピロピラン、スピロオキサジン、ジアリールエテン、フルギド、フルギミド、のいずれかの部位を含むことを特徴とする<2>に記載のホログラム記録材料である。

【0011】

<4>

前記一般式(1)に示される P_1 に含まれるフォトクロミック部位が、光を吸収して構造変化を起こすことができる部位であることを特徴とする<1>~<3>のいずれか1つに記載のホログラム記録材料である。 20

【0012】

<5>

前記一般式(1)に示される P_1 に含まれるフォトクロミック部位が、モル吸光係数の異方性(2色性)を有する部位であることを特徴とする<1>~<4>のいずれか1つに記載のホログラム記録材料である。

【0013】

<6>

前記一般式(1)に示される P_1 に含まれるフォトクロミック部位が、屈折率異方性(固有複屈折率)を有する部位であることを特徴とする<1>~<5>のいずれか1つに記載のホログラム記録材料である。 30

【0014】

<7>

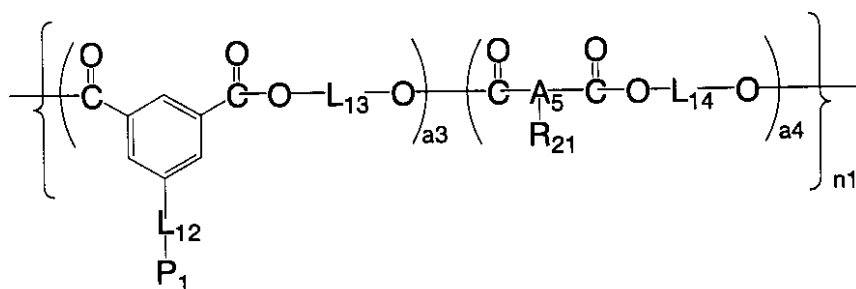
前記一般式(1)で表される高分子化合物にて、 A_1 、 A_2 が一般式(2-3)で表されることを特徴とする<1>~<6>のいずれか1つに記載のホログラム記録材料である。

【0015】

<8>

前記一般式(1)で表される高分子化合物が下記一般式(3)で表されることを特徴とする<1>~<7>のいずれか1つに記載のホログラム記録材料である。

一般式 (3)



50

【発明の効果】

【0023】

以上に説明したように本発明によれば、第一に、光の吸収損失が少なく、ホログラム記録に有用な新規の非アゾベンゼン系フォトクロミック化合物を含むホログラム記録材料を提供することができる。

第二に、光又は熱に伴う光吸収変化又は屈折率変化を利用し、高密度なホログラム記録が可能なホログラム記録材料を提供することができる。

第三に、広範な波長領域でのホログラム記録が可能で、大量のデータを高速に記録し得る高密度メモリー性を備えたホログラム記録媒体を提供することができる。

第四に、光吸収に起因する損失が少なく、ノイズレベル（S/N比）が低く、光記録後の記録保持性に優れるホログラム記録媒体を提供することができる。

第五に、ホログラム記録に適し、構造の光異性化による変調性、多重記録性に優れるホログラム記録媒体を提供することができる。

第六に、より高密度な記録が可能なホログラム記録方法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】

【0024】

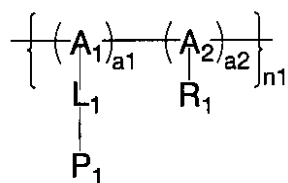
（ホログラム記録材料）

本発明のホログラム記録材料は、下記一般式（1）で表される高分子化合物を含むことを特徴とする。

【0025】

【化4】

一般式(1)



【0026】

一般式（1）中、 L_1 は2価の連結基を表す。 L_1 は好ましくは、単なる結合手、アルキレン基（好ましくは炭素原子数（以下、「C数」と称す場合がある）1～20、例えば置換しても良いメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、オクチレン、デシレン、ウンデシレン、 $-\text{CH}_2\text{PhCH}_2-$ （p））、アルケニレン基（好ましくはC数が2～20の範囲内であり、例えばエテニレン、プロペニレン、ブタジエニレン等が挙げられる）、アルキニレン基（好ましくはC数が2～20の範囲内であり、例えばエチニレン、プロピニレン、ブタジイニレン等が挙げられる）、シクロアルキレン基（好ましくはC数が3～20の範囲内であり、例えば1,3-シクロペンチレン、1,4-シクロヘキシレン等が挙げられる）、アリーレン基（好ましくはC数が6～26の範囲内であり、例えば置換しても良い1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、2,6-ナフチレン等が挙げられる）、ヘテリレン基（好ましくはC数が1～20の範囲内であり、例えば置換しても良いピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピロール、イミダゾール、トリアゾール、チオフェン、フラン、チアゾール、オキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールから2個の水素原子を引き抜いて2価の基としたもの等が挙げられる）、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、イミノ基、カルボニル基、を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素原子数が0～100の範囲内であり、好ましくは1～20の範囲内の連結基を表す。

【 0 0 2 7 】

一般式 (1) 中、 R_1 は水素原子または置換基を表す。この置換基として好ましい具体例としては例えば、アルキル基 (好ましくは C 数が 1 ~ 20 の範囲内であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、カルボキシメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル等が挙げられる)、アルケニル基 (好ましくは C 数が 2 ~ 20 の範囲内であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、1,3-ブタジエニル等が挙げられる)、シクロアルキル基 (好ましくは C 数が 3 ~ 20 の範囲内であり、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる)、アリール基 (好ましくは C 数が 6 ~ 20 の範囲内であり、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル等が挙げられる)、ヘテロ環基 (好ましくは C 数が 1 ~ 20 の範囲内であり、例えば、ピリジル、ピリミジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ等が挙げられる)、アルキニル基 (好ましくは C 数が 2 ~ 20 の範囲内であり、例えば、エチニル、2-プロピニル、1,3-ブタジイニル、2-フェニルエチニル等が挙げられる)、ハロゲン原子 (例えば、F、Cl、Br、I)、アミノ基 (好ましくは C 数が 0 ~ 20 の範囲内であり、例えば、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、アニリノ等が挙げられる)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、アシル基 (好ましくは C 数が 1 ~ 20 の範囲内であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル等が挙げられる)、アルコキシ基 (好ましくは C 数が 1 ~ 20 の範囲内であり、例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ等が挙げられる)、アリールオキシ基 (好ましくは C 数が 6 ~ 26 の範囲内であり、例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ等が挙げられる)、アルキルチオ基 (好ましくは C 数が 1 ~ 20 の範囲内であり、例えば、メチルチオ、エチルチオ等が挙げられる)、アリールチオ基 (好ましくは C 数が 6 ~ 20 の範囲内であり、例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ等が挙げられる)、アルキルスルホニル基 (好ましくは C 数が 1 ~ 20 の範囲内であり、例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル等が挙げられる)、アリールスルホニル基 (好ましくは C 数が 6 ~ 20 の範囲内であり、例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル等が挙げられる)、スルファモイル基 (好ましくは C 数が 0 ~ 20 の範囲内であり、例えばスルファモイル、*N*-メチルスルファモイル、*N*-フェニルスルファモイル等が挙げられる)、カルバモイル基 (好ましくは C 数が 1 ~ 20 の範囲内であり、例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*、*N*-ジメチルカルバモイル、*N*-フェニルカルバモイル等が挙げられる)、アシルアミノ基 (好ましくは C 数が 1 ~ 20 の範囲内であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる)、イミノ基 (好ましくは C 数が 2 ~ 20 の範囲内であり、例えばフタルイミノ等が挙げられる)、アシルオキシ基 (好ましくは C 数が 1 ~ 20 の範囲内であり、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは C 数が 2 ~ 20 の範囲内であり、例えば、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等が挙げられる)、カルバモイルアミノ基 (好ましくは C 数が 1 ~ 20 の範囲内であり、例えばカルバモイルアミノ、*N*-メチルカルバモイルアミノ、*N*-フェニルカルバモイルアミノ等が挙げられる) が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

これらの中でも R_1 を表す置換基としてより好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。

また、 R_1 は L_1 で挙げた 2 価の連結基を単独または複数含むことも好ましい。

【 0 0 2 9 】

一般式 (1) 中、 P_1 はアゾベンゼン以外のフォトクロミック化合物部位を含む基を表す。

但し、本発明において、「アゾベンゼン以外のフォトクロミック化合物」とは、〔１〕この化合物中にアゾベンゼン構造を含まず、〔２〕光によって引き起こされるスペクトル（色）の変化を伴う分子構造の変化で、且つ、生成物が光あるいは熱によって逆反応を起こし、元の物質に戻る化合物を意味する。なお、〔２〕項の条件については、必ずしも可視領域でのスペクトル変化を示さなくても良い。

【００３０】

本発明におけるフォトクロミック化合物部位としては、光を吸収して構造変化を起こすことができる化合物部位であることが好ましい。

なお、「光を吸収して構造変化を起こす」とは、シス-トランス異性化、シン-アンチ異性化等、光を吸収する前後でこの化合物部位を構成する分子内の立体的構造が変化、および／または、分子を構成する原子同士の結合位置が変化することを意味する。

また、フォトクロミック化合物部位が吸収する光としては波長 200 ~ 1000 nm の範囲内の紫外光、可視光または赤外光が好ましく、波長 200 ~ 700 nm の紫外光または可視光がより好ましい。

【００３１】

本発明におけるフォトクロミック化合物部位はモル吸光係数の異方性（２色性）を有する部位であることが好ましく、屈折率の異方性（固有複屈折率）を有する部位であることが好ましい。

【００３２】

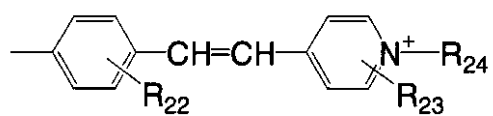
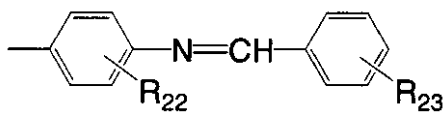
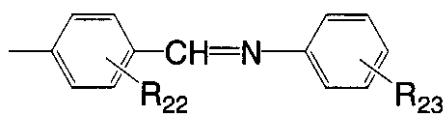
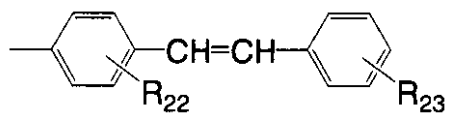
P_1 はフォトクロミック化合物部位として、スチルベン、アゾメチン、スチルバゾリウム、桂皮酸（エステル）、カルコン、スピロピラン、スピロオキサジン、ジアリールエテン、フルギド、フルギミド、チオインジゴ、インジゴのいずれかを含む部位であることがより好ましく、スピロピラン、スピロオキサジン、ジアリールエテン、フルギド、フルギミド、のいずれかを含む部位であることがさらに好ましい。

【００３３】

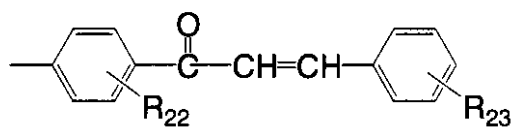
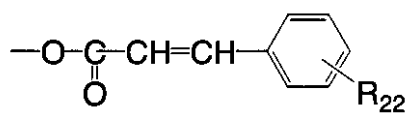
P_1 が含むフォトクロミック化合物部位として好ましい具体例を以下に挙げるが本発明はこれに限定されるものではない。なお、結合手は L_1 への置換位置を示す。但し、「*」印が付された置換基 R ($R_{22}^* \sim R_{25}^*$) を有する場合は、この部分が L_1 に連結可能な結合手を有していることを意味する。また、例示したフォトクロミック化合物部位に 2 つ以上の「*」印が付された置換基 R が含まれている場合には、いずれか 1 つの置換基 R が L_1 に連結可能な結合手を有していることを意味する。

【００３４】

【化 5】



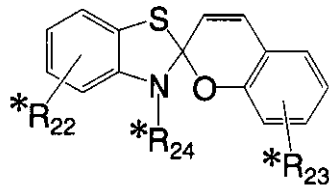
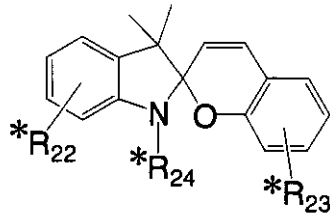
10



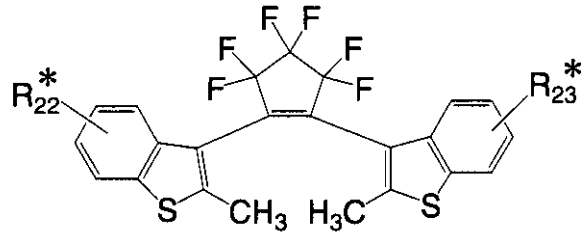
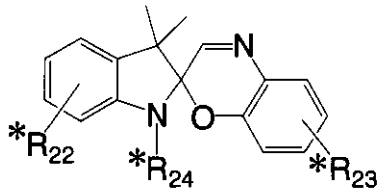
20

【 0 0 3 5 】

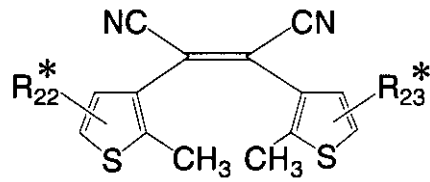
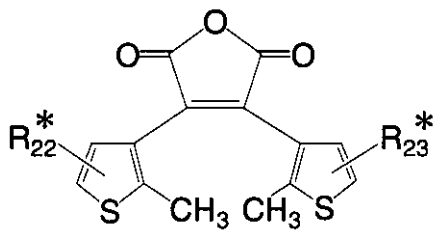
【化 6】



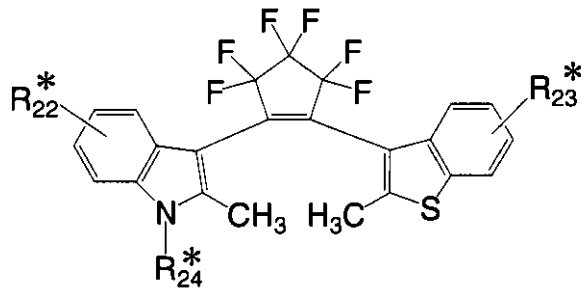
10



20



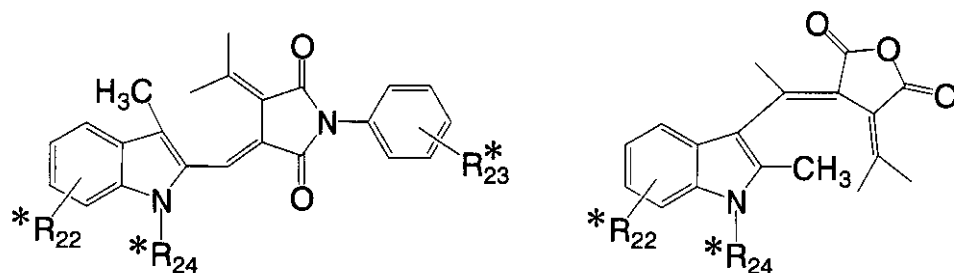
30



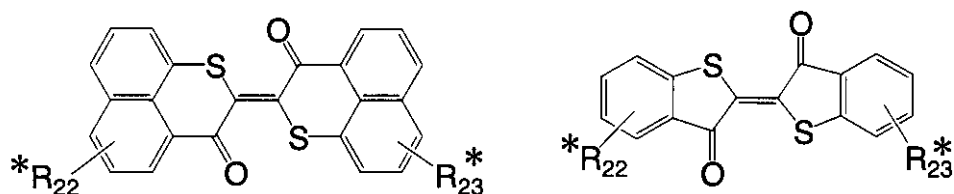
40

【 0 0 3 6 】

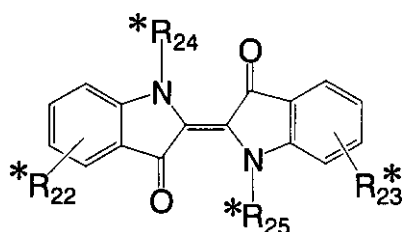
【化 7】



10



20



【0037】

30

ここで、 R_{22} 、 R_{23} はそれぞれ独立に水素原子または置換基（好ましい置換基の例は R_1 に挙げた例に同じ）を表し、置換できる限り置換しても良い。

R_{24} 、 R_{25} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基（以上好ましい置換基の例は R_1 に挙げた例に同じ）を表す。

【0038】

一般式（1）中、 a_1 および a_2 はモル比（ $a_1 + a_2 = 1$ ）を意味し、 a_1 は $0.0001 \sim 1$ を表し、より好ましくは $0.001 \sim 0.5$ を表す。 a_2 は $0 \sim 0.9999$ を表し、より好ましくは $0.5 \sim 0.999$ を表す。

n_1 は $4 \sim 2000$ の整数を表し、より好ましくは $10 \sim 2000$ の整数を表す。

【0039】

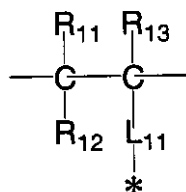
40

一般式（1）中、 A_1 、 A_2 は以下の一般式（2-1）～（2-4）のいずれかを表す。なお、一般式（2-1）～（2-4）中の「*」印で表される結合手は、一般式（1）中の側鎖構造である L_1 または R_1 との結合手を意味し、その他の結合手は、主鎖構造を構成するための結合手を意味する。

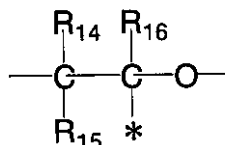
【0040】

【化 8】

一般式 (2-1)

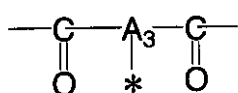


一般式 (2-2)

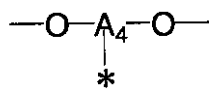


10

一般式 (2-3)

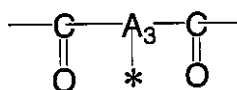


及び／又は

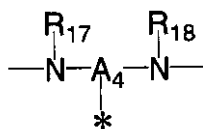


20

一般式 (2-4)



及び／又は



【0041】

30

一般式 (2-1) 中、 $R_{11} \sim R_{13}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基を表し、より好ましくは水素原子またはメチル基を表し、さらに好ましくは水素原子を表す。

【0042】

一般式 (2-1) 中、 L_{11} は $-O-$ 、 $-OC(O)-$ (右側 (炭素原子側) の結合手が L_1 または R_1 と連結する)、 $-CONR_{19}-$ (右側 (窒素原子側) の結合手が L_1 または R_1 と連結する)、 $-COO-$ (右側 (酸素原子側) の結合手が L_1 または R_1 と連結する)、置換しても良いアリーレン基 (好ましくは C 数が 6 ~ 26 の範囲内であり、例えば置換しても良い 1, 2 - フェニレン、1, 3 - フェニレン、1, 4 - フェニレン、1, 4 - ナフチレン、2, 6 - ナフチレン) を表し、 R_{19} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基 (以上好ましい置換基の例は R_1 に挙げた例と同じ) のいずれかを表し、好ましくは水素原子またはアルキル基を表す。

40

【0043】

一般式 (2-2) 中、 $R_{14} \sim R_{16}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、好ましくは水素原子またはアルキル基を表し、より好ましくは水素原子またはメチル基を表す。

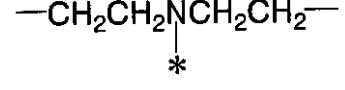
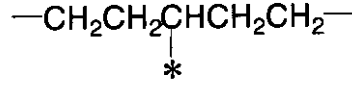
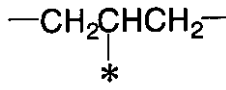
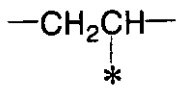
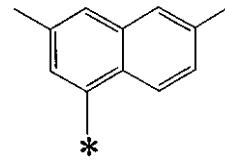
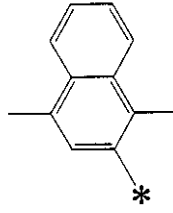
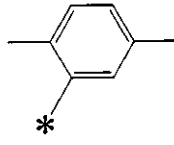
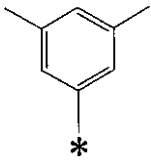
【0044】

一般式 (2-3) (2-4) 中、 A_3 、 A_4 はそれぞれ独立に 3 価の連結基を表す。 A_3 、 A_4 の好ましい例については、以下が挙げられる。

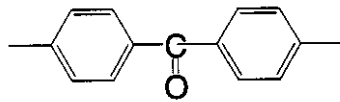
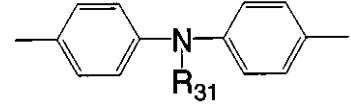
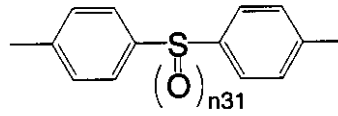
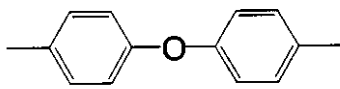
【0045】

50

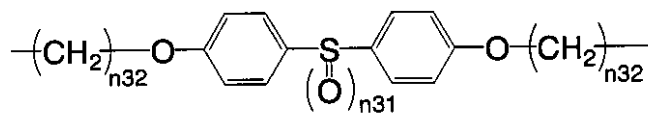
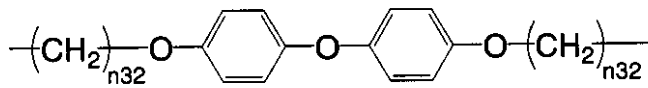
【化 9】



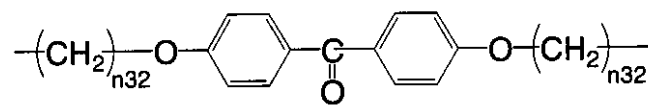
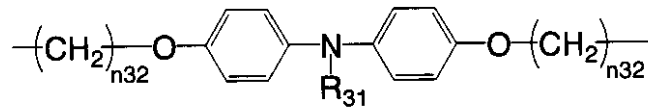
10



20



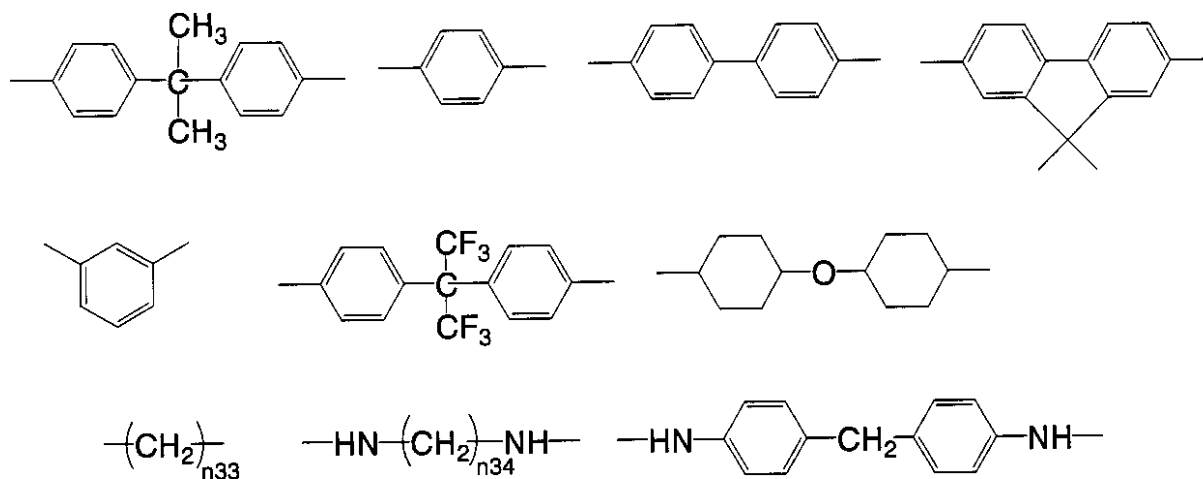
30



40

【 0 0 4 6 】

【化 1 0】



10

【0 0 4 7】

なお、 A_3 、 A_4 の好ましい構造として挙げた3価の連結基の「*」印で表される結合手は、一般式(1)中の側鎖構造である L_1 または R_1 との結合手を意味し、その他の結合手は、主鎖構造を構成するための結合手を意味する。

20

但し、 A_3 、 A_4 の好ましい構造として、2価の連結基として示されている構造は、 A_3 、 A_4 の「*」印で示される結合手に R_1 として水素原子が結合した状態を表している。

ここで、 R_{31} はメチル基またはフェニル基を表し、 n_{31} は0~2の整数を表し、 n_{32} は2~12の整数を表し、 n_{33} は2~12の整数を表し、 n_{34} は2~8の整数を表す。

【0 0 4 8】

一般式(2-4)中、 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基(以上好ましい置換基の例は R_1 に挙げた例と同じ)のいずれかを表す。

【0 0 4 9】

A_1 、 A_2 は一般式(2-1)または(2-3)にて表されることがより好ましく、一般式(2-3)で表されることがさらに好ましい。

30

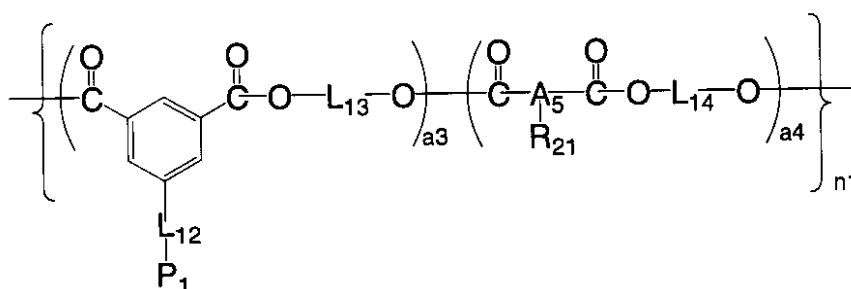
【0 0 5 0】

さらには、一般式(1)で表される高分子化合物は下記一般式(3)で表されることがより好ましい。

【0 0 5 1】

【化 1 1】

一般式(3)



40

【0 0 5 2】

一般式(3)中、 P_1 、 n_1 は一般式(1)と同義である。

50

【0053】

一般式(3)中、 R_{21} は水素原子または置換基を表し(好ましい置換基の例は R_1 に挙げた例に同じ)、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基である。

また、 R_{21} は L_1 で挙げた2価の連結基を単独または複数含むことも好ましい。

【0054】

$L_{12} \sim L_{14}$ はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、好ましい例は L_{11} に挙げた例と同じである。 10

A_5 は3価の連結基を表し、好ましい例は A_4 に挙げた例と同じである。

【0055】

a_3 および a_4 はモル比($a_3 + a_4 = 1$)を表す。ここで a_3 は0.0001~1を表し、より好ましくは0.001~1を表し、 a_4 は0~0.9999を表し、より好ましくは0~0.999を表す。

【0056】

一般式(1)で示される高分子化合物の重量平均分子量1000以上1000万以下が好ましく、1万以上100万以下がより好ましい。

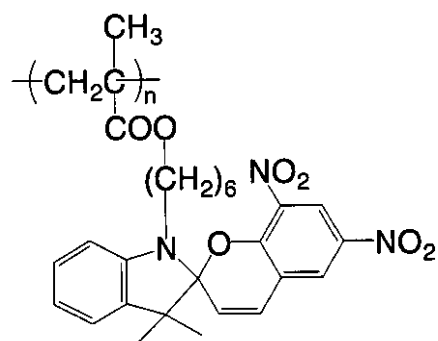
【0057】

以下に一般式(1)で表される高分子化合物の具体例(P-1~P-21、一般式(4)~(5))を示すが、本発明のホログラム記録材料に含まれる一般式(1)で表される高分子化合物はこれに限定されるわけではない。なお、P-1~P-9、一般式(4)~(5)中の n は1以上の整数を表す。 20

【0058】

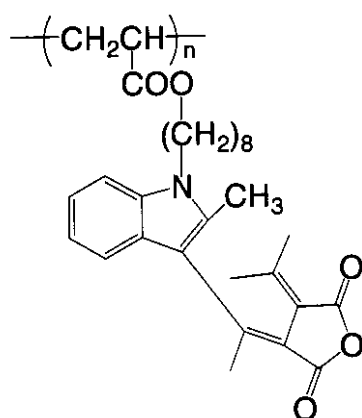
【化 1 2】

(P-1)



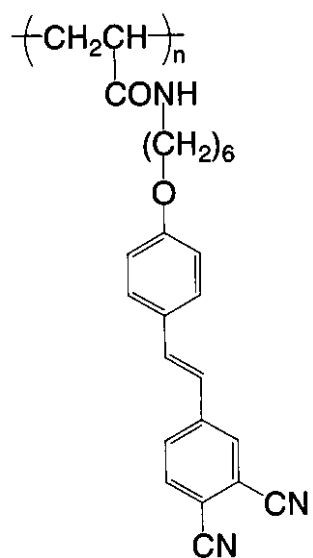
10

(P-2)



20

(P-3)



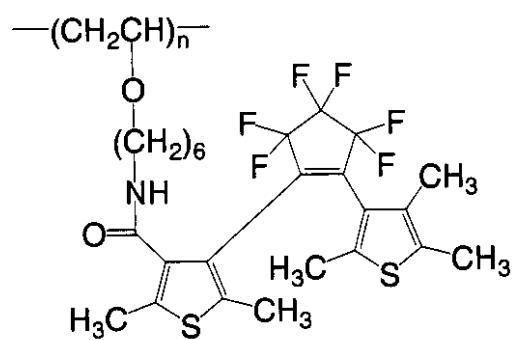
30

40

【 0 0 5 9 】

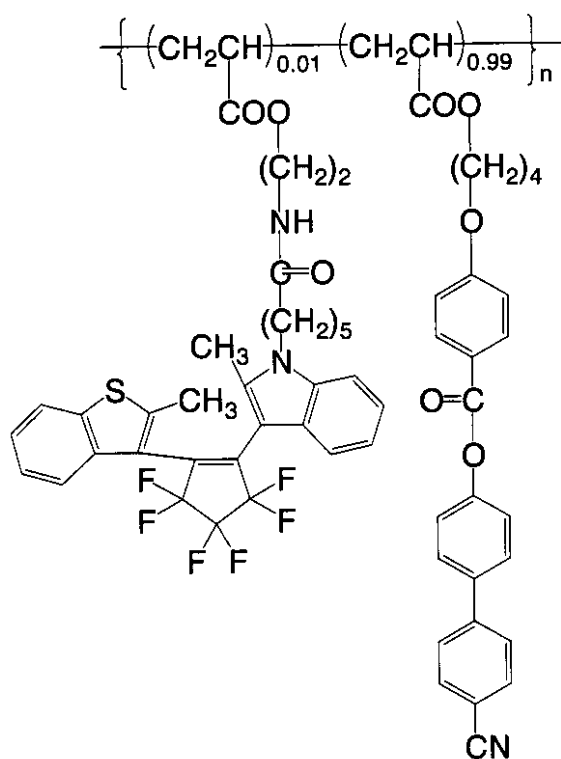
【化 1 3】

(P-4)



10

(P-5)



20

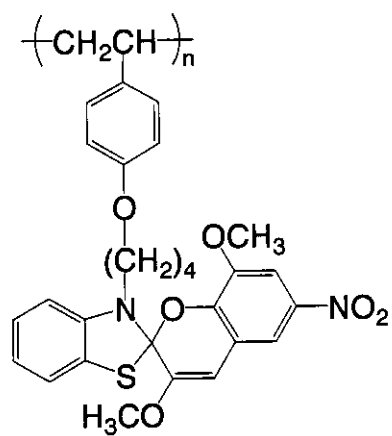
30

40

【 0 0 6 0 】

【化 1 4】

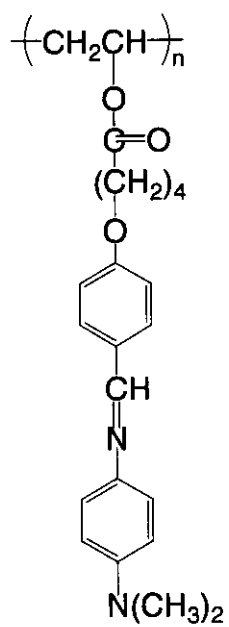
(P-6)



10

20

(P-7)

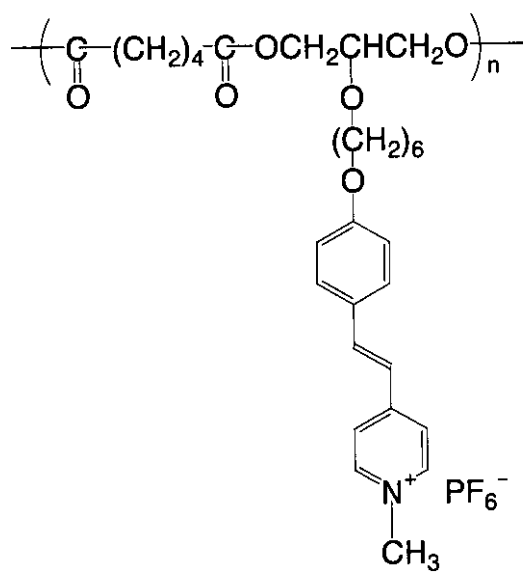


30

【 0 0 6 1 】

【化 1 5】

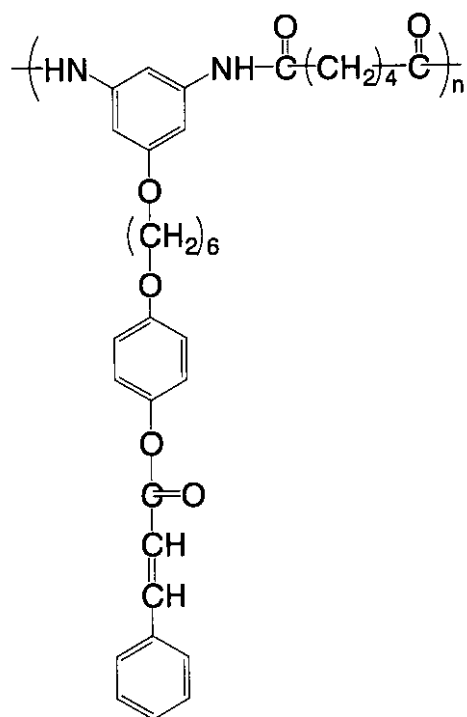
(P-8)



10

20

(P-9)



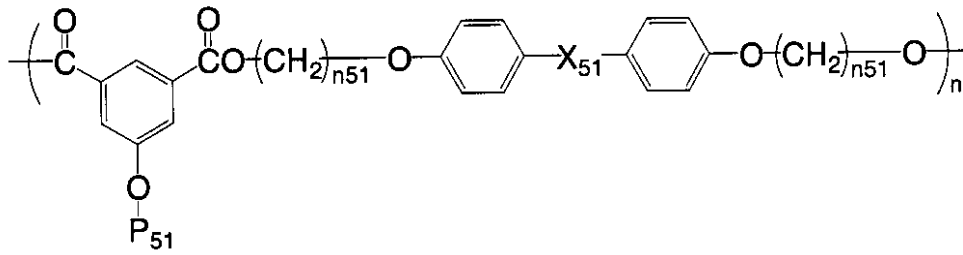
30

40

【 0 0 6 2 】

【化 1 6】

一般式 (4)



10

【0063】

但し、一般式(4)中、 P_{51} 、 X_{51} で表される基、および、 n_{51} で表される整数の好ましい組み合わせとしては、下記表1に示される高分子化合物P-10～P14が挙げられる。

【0064】

【表 1】

	P ₅₁	X ₅₁	n ₅₁
P-10	$-(CH_2)_2-NHCO-(CH_2)_5-$	-O-	6
P-11	$-(CH_2)_2-NHCO-(CH_2)_5-$	-SO ₂ -	8
P-12	$-(CH_2)_6-NH-$	-O-	6
P-13	$-(CH_2)_2-NHCO-(CH_2)_5-$	-O-	6
P-14	$-(CH_2)_6-O-$	-CO-	10

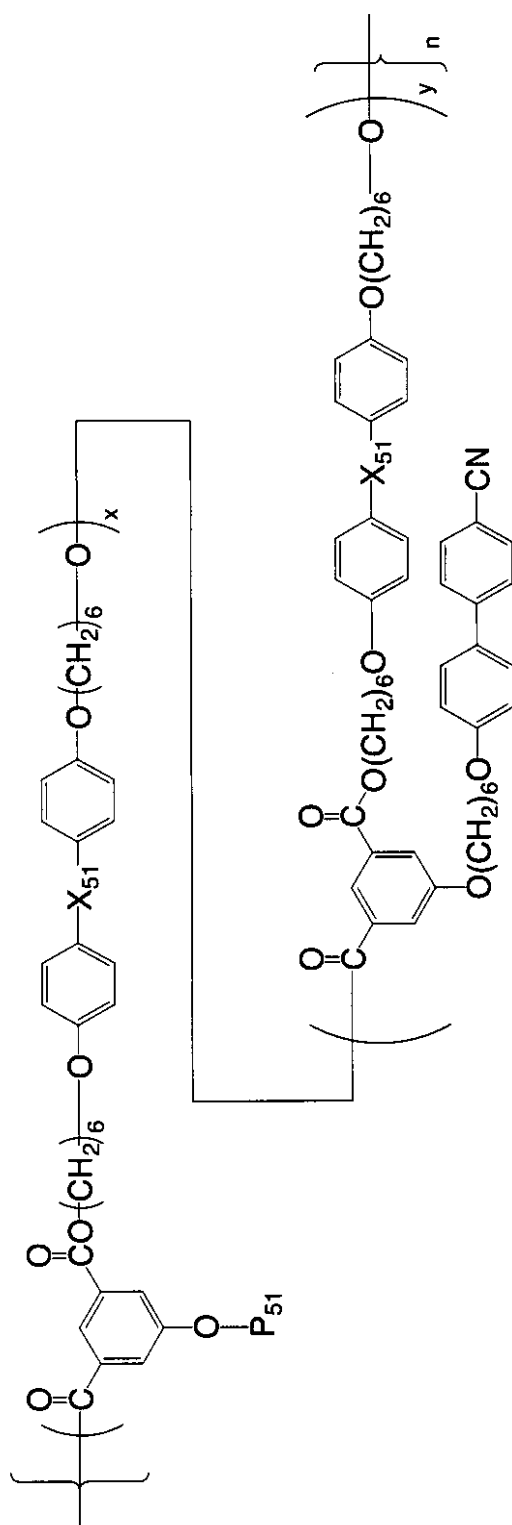
10

20

30

【 0 0 6 5 】

【化 1 7】



一般式 (5)

【 0 0 6 6】

但し、一般式 (5) 中、 P_{51} 、 X_{51} で表される基の好ましい組み合わせとしては、下記表 2 に示される高分子化合物 P - 15 ~ P 21 が挙げられる。また、 X 、 Y はモル比を意味し、ここで、 $X / (X + Y)$ は 0 を超え 1 以下の範囲内で、回折効率等、所望の特性

10

20

30

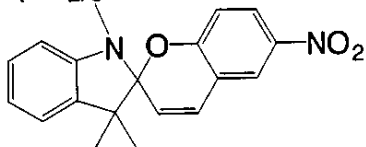
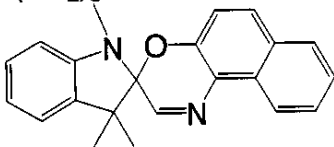
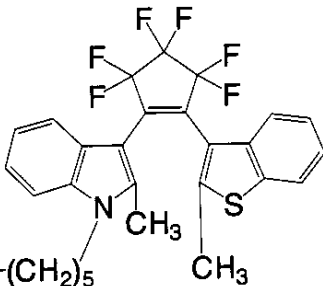
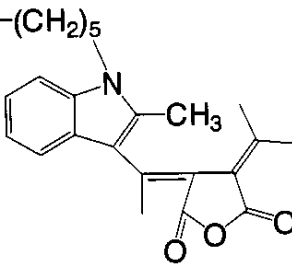
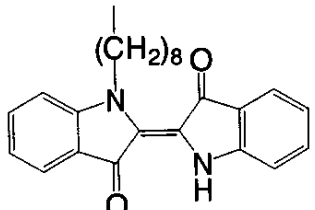
40

50

が得られるように任意に選択することができる。

【 0 0 6 7 】

【表 2】

	P_{51}	X_{51}
P-15	$-(CH_2)_2-NHCO-(CH_2)_5-$ 	$-SO_2-$
P-16	$-(CH_2)_2-OCO-(CH_2)_3-$ 	$-O-$
P-17	 $-(CH_2)_2-NHCO-(CH_2)_5-$	$-O-$
P-18	$-(CH_2)_2-NHCO-(CH_2)_5-$ 	$-CO-$
P-19	$-(CH_2)_6-N(CH_3)-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-NO_2$	$-O-$
P-20	$-(CH_2)_6-OC(=O)-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-OCH_3$	$-O-$
P-21		$-SO_2-$

10

20

30

40

50

以上に説明したような一般式(1)に示す高分子化合物の合成は、特開2001-294652号公報、特開2000-264962号公報等の開示されている公知の合成法を参考に行うことができる。

【0069】

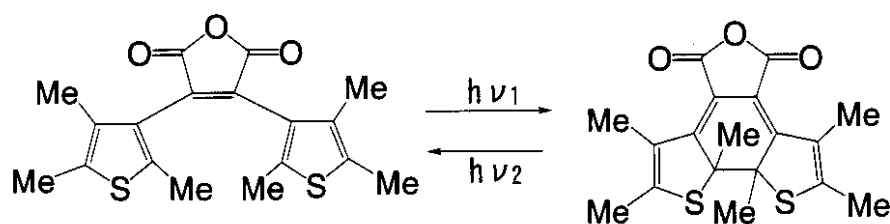
- 非アゾベンゼン系フォトクロミック化合物 -

次に、本発明のホログラム記録材料に含まれる一般式(1)に示す高分子化合物のP₁で示される部位に含まれるフォトクロミック化合物について、化学構造式や光学的特性等を具体例を挙げてより詳細に説明する。

ジアリールエテン類はスチルベン類の一種であり、そのフォトクロミズムは、フルギドなどと同じく変換が光のみで起こる6電子環状反応である。ジアリールエテン類のフォトクロミズムはトランス-シス異性化であり、その特徴は熱安定性および繰返し耐久性が高いことである。下記に代表的なジアリールエテン類の化学構造式(異性化による2つの状態)を示す。

【0070】

【化18】



ジアリールエテン類

【0071】

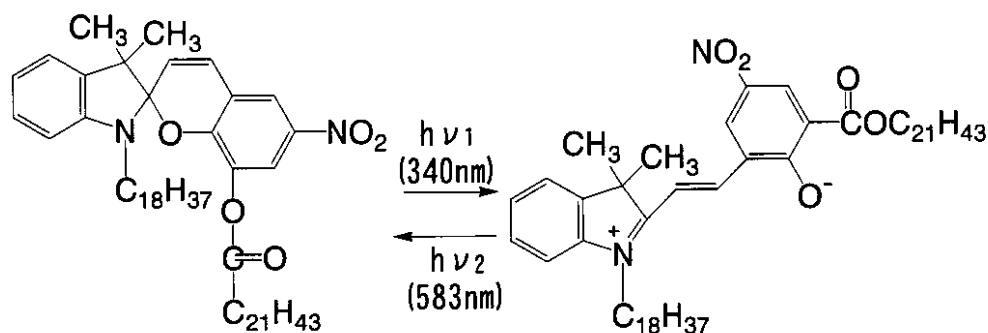
ジアリールエテンは、500nm付近の光を照射すると無色になり、360nm付近の光を照射すると発色するためこの吸収の変化を利用してホログラム記録を行うことができる。

【0072】

スピロピラン類は、研究報告が最も多いフォトクロミック化合物であり一部実用化されているものもあり、最も期待されている化合物の一つである。下記に代表的なスピロピラン類の化学構造式(異性化による2つの状態)を示す。

【0073】

【化19】



スピロピラン類

【0074】

10

20

30

40

50

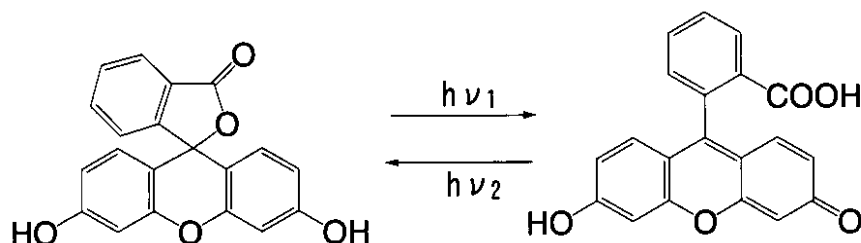
スピロピラン類は、紫外光で無色から先ねな発色をする、発色速度が速い、暗所に放置した時の消色は遅いなどの特徴があり、これらの特徴を利用してホログラム記録を行うことができる。

【 0 0 7 5 】

ウラニン、エリトロシン B、エオシン Y などに代表されるキサンテン系色素の代表的な化学構造式（異性化による 2 つの状態）を以下に示す。

【 0 0 7 6 】

【 化 2 0 】



10

キサンテン系色素

【 0 0 7 7 】

20

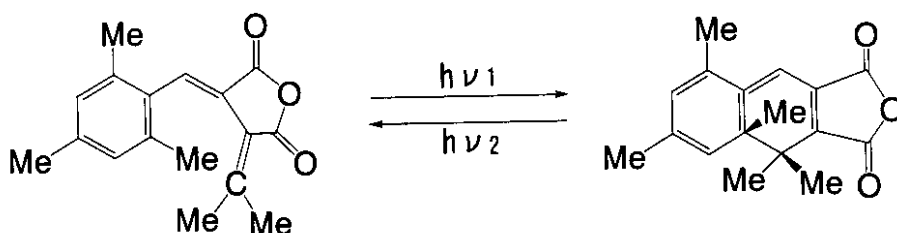
キサンテン系色素は可逆的な光異性化や、光退色が可能であり、ホログラム記録に際しては比較的低い光強度で記録することができる。

【 0 0 7 8 】

フルギド類の代表的な構造を化学構造式（異性化による 2 つの状態）を以下に示す。

【 0 0 7 9 】

【 化 2 1 】



30

フルギド類

【 0 0 8 0 】

フルキド類は、波長 365 nm などの紫外線により発色し、515 nm や 532 nm などのグリーンの光を照射することで異性化するため、これを利用してホログラム記録を行うことができる。

【 0 0 8 1 】

40

（ホログラム記録媒体およびその製造方法）

以上に説明した本発明のホログラム記録材料は、光が照射された際に屈折率が変化する光屈折率変化材料を含む記録層を利用して情報の記録／再生を行うホログラム記録媒体に利用することができる。以下に、このような本発明のホログラム記録媒体の構成について詳細に説明する。

【 0 0 8 2 】

本発明のホログラム記録媒体は、上述したようなホログラム記録材料を含む記録層を少なくとも有するものであるが、この記録層は、基板（あるいは基体）上に設けられていることが好ましい。また、記録層と基板との間に反射層を設けることもできる。また、記録層を保護する保護層を、記録層の基板が設けられた側の面と反対側の面上に設けることが

50

できる。なお、保護層が、基板であってもよい（すなわち、1対の基板間に記録層が挟持された構成）。加えて、基板と、反射層や記録層、あるいは、反射層、記録層、保護層の各々の層の間の接着性等を確保する等の目的で必要に応じて中間層を設けることもできる。

【0083】

ホログラム記録媒体の形状としては特に限定されず、記録層が一定の厚みで2次元的に形成されているものであればディスク状、シート状、テープ状、ドラム状等、任意の形態を選択することができる。

しかしながら、既存の光記録媒体の製造技術や、記録再生システムを容易に利用できる点から、従来の光記録媒体に利用されているようなセンター部に穴を設けた円盤状であることが好ましい。 10

【0084】

- 基板 / 基体 -

基板や基体としては、表面が平滑なものであれば各種の材料を任意に選択して使用することができる。例えば、金属、セラミックス、樹脂、紙等を用いることができる。また、その形状も特に限定されない。なお、既存の光記録媒体の製造技術や、記録再生システムを容易に利用できる点から、従来の光記録媒体に利用されているようなセンター部に穴を設けた円盤状の平坦な基板を用いることが好ましい。

【0085】

このような基板材料としては、具体的には、ガラス；ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン；ポリエステル；アルミニウム等の金属；等を挙げることができ、所望によりこれらを併用してもよい。 20

上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および低価格等の点から、アモルファスポリオレフィン、ポリカーボネートが好ましく、ポリカーボネートが特に好ましい。

また、基板表面には、トラッキング用の案内溝またはアドレス信号等の情報を表す凹凸（ブリググループ）が形成されていてもよい。

【0086】

また、記録や再生に際し、基板を介して記録層に光を照射する場合には、使用する光（記録光および再生光）の波長域を透過する材料を用いる。この場合、使用する光の波長域（レーザー光の場合は、強度が極大となる波長域近傍）の透過率が90%以上であることが好ましい。 30

【0087】

なお、基板表面に反射層を設ける場合には、基板表面には平面性の改善、接着力の向上の目的で、下塗層を形成することが好ましい。

該下塗層の材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤等の表面改質剤；を挙げることができる。 40

下塗層は、上記材料を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製した後、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコート等の塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は、一般に0.005 μm ~ 20 μmの範囲内であることが好ましく、0.01 μm ~ 10 μmの範囲内であることがより好ましい。

【0088】

- 反射層 -

反射層としては、レーザー光の反射率が70%以上である光反射性物質から構成されて 50

いることが好ましく、このような光反射性物質としては、例えば、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi等の金属および半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。

これらの光反射性物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼である。特に好ましくは、Au、Ag、Alあるいはこれらの合金であり、最も好ましくは、Au、Agあるいはこれらの合金である。

【0089】

反射層は、例えば、上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより基板上に形成することができる。反射層の層厚は、一般的には10nm~300nmの範囲内であることが好ましく、50nm~200nmの範囲内であることが好ましい。

【0090】

- 保護層 -

保護層としては、記録層を通常の使用環境下において、機械的、物理的、化学的に保護できる材料および厚みからなるものであれば、公知の材料を用いることができる。例えば、一般的には、透明な樹脂や、SiO₂等の透明な無機材料を挙げることができる。

なお、記録や再生に際し、保護層を介して記録層に光を照射する場合には、使用する光の波長域を透過する材料を用いる。この場合、使用する光の波長域（レーザー光の場合は、強度が極大となる波長域近傍）の透過率が90%以上であることが好ましい。なお、これは、接着性向上等の目的で、記録層の光が入射する側の面に設けられる中間層についても同様である。

【0091】

保護層は、樹脂からなる場合には、予めシート状に形成されたポリカーボネートや三酢酸セルロース等からなる樹脂フィルムを用いることができ、この樹脂フィルムを記録層上に貼り合わせるにより保護層を形成する。貼り合わせに際しては、接着強度を確保するために熱硬化型やUV硬化型の接着剤を介して貼り合わせ、熱処理やUV照射により接着剤を硬化させることが好ましい。なお、保護層として用いられる樹脂フィルムの厚みは、記録層を保護できるのであれば特に限定されないが、実用上は30μm~200μmの範囲が好ましく、50μm~150μmの範囲がより好ましい。

あるいは、このような樹脂フィルムの代わりに、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等を塗布形成することにより保護層を形成することもできる。

【0092】

また、保護層が、SiO₂、MgF₂、SnO₂、Si₃N₄等の透明なセラミックスやガラス材料からなる場合には、スパッタリング法やゾルゲル法等を利用して保護層を形成することができる。なお、保護層として形成される透明無機材料の厚みは記録層を保護できるのであれば特に限定されないが、実用上は0.1μm~100μmの範囲が好ましく、1μm~20μmの範囲がより好ましい。

【0093】

- 記録層 -

既述したように、ホログラム記録媒体に対して高密度の多重記録を実現するためには、0.1以上の回折効率が必要である。これを達成するためには、記録層の光学濃度 L は0.3~2.0の範囲内であることが好ましく、0.5~1.5の範囲内であることがより好ましい。

一方、記録層に含まれる光屈折率変化材料としては、本発明のホログラム記録材料が用いられる。本発明のホログラム記録材料は、光学的特性に大きく影響する光異性化基が側鎖に位置し、分子構造制御の容易な一般式(1)に示す高分子化合物を用いているため、記録層の光学濃度 L を上記範囲内に調整することが容易である。

10

20

30

40

50

【0094】

また、本発明のホログラム記録媒体は、記録層を構成する記録層材料の吸収係数以外に、記録層の膜厚を調整することによってもより高い回折効率を得ることができる。すなわち、記録層材料の吸収係数のみによって、ホログラム記録媒体の回折効率が左右されることはないため、ホログラム記録媒体を作製する上での設計自由度が極めて高い。よって、記録層材料に含まれる光屈折率変化材料についても、その選択の幅を大幅に広げることができる。

【0095】

また、記録層の膜厚 L は、光学濃度 L が $0.3 \sim 2.0$ となるように、任意の厚みとすることができるが、実用上は $3 \mu\text{m} \sim 2 \text{mm}$ の範囲内であることが好ましい。また、記録層の膜厚 L との関係で、記録層に用いられる本発明のホログラム記録材料の吸収係数 α は、 $1 \sim 1000 \text{cm}^{-1}$ の範囲内であることが好ましい。本発明のホログラム記録材料は、上述したように光学的特性の制御が容易であるために吸収係数 α を上述した範囲内とすることが容易である。

なお、記録層の膜厚 L は、記録層に記録される干渉縞の間隔と、記録層の膜厚 L との関係により決定されるホログラム記録媒体のタイプにより、更に以下のような範囲内であることがより好ましい。

【0096】

すなわち、本発明のホログラム記録媒体が平面ホログラム（記録層に記録される干渉縞の間隔に比べて、記録層の膜厚 L が薄い同程度の場合）の場合には、膜厚 L は $3 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

【0097】

一方、本発明のホログラム記録媒体が、体積ホログラム（記録層に記録される干渉縞の間隔に比べて、記録層の膜厚 L が同程度から数倍以上の場合）の場合には、膜厚 L は $100 \mu\text{m} \sim 2 \text{mm}$ の範囲内であることが好ましく、 $250 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ の範囲内であることがより好ましい。

【0098】

記録層の形成は、これを構成する本発明のホログラム記録材料が、一般式（1）に示す高分子化合物を含むことから、高分子材料に適した成膜方法を利用することができる。具体的にはホログラム記録材料を溶解させた塗布液を用いるスプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法等の液相成膜や、蒸着法等を利用することができる。

【0099】

しかしながら、これらの方法で形成される記録層の厚みは、体積ホログラム型のホログラム記録媒体を作製する上では、十分ではない。このような場合には、高分子材料からなるホログラム記録材料を用いて、射出成形やホットプレスを利用して板状の記録層を形成することが好ましい。これらの方法を利用した場合には、体積ホログラム型のホログラム記録媒体に必要な膜厚が 0.1mm 以上の記録層を容易に形成することができる。

なお、このような板状の記録層を用いてホログラム記録媒体を作製する場合には、記録層を1対の基板に挟持した構成としたり、あるいは、記録層の厚みが厚く、十分な剛性と強度を有するような場合には、記録層そのものをホログラム記録媒体とすることもできる。

【0100】

次に、上述したような構成を有する本発明のホログラム記録媒体の製造方法について説明する。

本発明のホログラム記録媒体が平面ホログラムである場合には、上述したように各層に用いる材料に応じて基板上に記録層等を順次積層することにより作製することができる。

例えば、基板上に記録層と保護層とを設けた構成からなるホログラム記録媒体の作製過程の主要な流れを例に挙げて簡潔に説明する。まず、ポリカーボネート基板に、高分子材

10

20

30

40

50

料からなるホログラム記録材料を溶媒に溶かした塗布溶液を用いてスピンコーティング法により所望の膜厚が得られるように記録層を形成し、十分に乾燥させる。次に、この記録層上にUV硬化型の接着剤をスピンコーティング法により均一に塗布した後、記録層と保護層形成用の三酢酸セルロース樹脂フィルムとを貼り合わせる。その後、UV光を照射して接着剤を固化させることにより、保護層/記録層/基板の構成からなるホログラム記録媒体を得ることができる。

【0101】

また、本発明のホログラム記録媒体が体積ホログラムである場合には、上述したように記録層を射出成形や、ホットプレスにより形成するために、ホログラム記録媒体は以下のようにして作製することができる。

【0102】

まず、射出成形を利用する場合には、例えば、以下のようにしてホログラム記録媒体を作製することができる。まず、射出成形により記録層となるディスク状の成形物を作製する。次に、このディスク状の成形物を1対のディスク状の透明基板で挟持してホットプレスにより貼り合わせ、ホットメルト接着する。

なお、射出成形工程では、原料である樹脂（少なくとも高分子材料からなるホログラム記録材料を含む樹脂）を加熱溶融し、溶融樹脂を成形金型内に射出して、ディスク状に成形する。射出成形機としては、原料の可塑化機能と射出機能とが一体化されたインライン方式の射出成形機、可塑化機能と射出機能を分離させたプリプランジャー方式の射出成形機の何れも用いることができる。射出成形の条件等は、出射圧力1000～3000 kg/cm²、出射速度5～30 mm/secとすることが好ましい。

また、ホットプレス工程では、射出成形工程で得られた厚さ板状の成形物を、1対のディスク状の透明基板で挟持して、真空下でホットプレスする。

【0103】

このようにして作製されるホログラム記録媒体は、基板上に記録層を成膜するのではなく、射出成形で別個独立に形成するので、記録層の厚膜化が容易で且つ大量生産にも適している。また、ホットプレスにより記録層を透明基板と貼り合わせるので、射出成形による成形物の残留歪みが均一化され、記録層を厚膜化しても、光吸収や散乱の影響で記録特性が損なわれることがない。

【0104】

一方、ホットプレスを利用する場合には、例えば、以下のようにしてホログラム記録媒体を作製することができる。まず、テフロン(R)シート等の離型性の高い基板（押圧部材）で粉末状の樹脂（少なくとも高分子材料からなるホログラム記録材料を含む樹脂）を挟み込み、この状態で真空下でホットプレスして、記録層を直接成形する。

【0105】

なお、焼結工程においては、真空ホットプレスを行うことが好ましい。この場合、1対の押圧部材間に粉末状の樹脂を試料として装填する。次に、気泡の発生を防止するために0.1 MPa程度の減圧下とした状態で、所定の温度まで徐々に昇温し、押圧部材を介して試料を加圧する。この際の過熱温度は樹脂材料のガラス転移温度(T_g)以上の温度とし、プレス圧力は0.01～0.1 t/cm²とするのが好ましい。所定時間、熱間加圧を行った後、加熱及び加圧を停止し、試料を室温まで冷却した後に取り出す。

【0106】

このような、ホットプレスを実施することにより、1対の押圧部材に挟まれた樹脂材料が加熱溶融され、これが冷却されて板状の記録層が得られる。最後に押圧部材を取り除くことで、ホログラム記録媒体が得られる。例えば、記録層をT_gが約50 程度の本発明のホログラム記録材料で構成する場合には、約70 に加熱してホットプレスを行うことで、容易に記録層を所望の厚さに成形することができる。また、ホットプレスでは残留歪みは発生しない。

なお、必要に応じて、この記録層からなるホログラム記録媒体の耐傷性、耐湿性を高める等の目的で、保護層等を設けてもよい。

10

20

30

40

50

【0107】

このようにして作製されるホログラム記録媒体は、基板上に記録層を成膜するのではなく、ホットプレスで別個独立に形成するので、記録層の厚膜化が容易である。また、ホットプレスにより記録層を成形するので、成形物の残留歪み等が発生せず、記録層を厚膜化しても、光吸収や散乱の影響で記録特性が損なわれることがない。

【0108】

(ホログラム記録方法)

次に、本発明のホログラム記録媒体を用いたホログラム記録方法について説明する。

本発明のホログラム記録方法は、本発明のホログラム記録媒体に光を照射することにより記録または再生を行う（記録時には信号光および参照光を記録層に照射し、再生時には、参照光を照射する）。本発明のホログラム記録方法は、回折効率の高い本発明のホログラム記録媒体を用いて記録再生を行うので、再生時に高い再生出力を得ることができる。

10

【0109】

以下に、図面を参照しつつホログラム記録方法の原理について説明する。図1は、ホログラム記録媒体を利用した記録再生の原理を説明するための光学系を示す模式図であり、具体的には、ホログラム記録媒体を用いて情報を記録/再生するための基本的な光学系の一例について示したものである。図1中、10はコヒーレント光、11は信号光、12は参照光、13は回折光、20は光源、21はビームスプリッタ、22はミラー、23は回転ステージ、24は検出器（パワーメーター）、25は第1のシャッタ、26は第2のシャッタ、30はホログラム記録媒体を表す。

20

【0110】

図1に示す光学系では、例えば、波長532nmのレーザー光を発するような光源20から照射されたコヒーレント光10が、ビームスプリッタ21に入射した際に、そのまま直進する信号光11と、コヒーレント光10に対して略直角な方向に進む参照光12とに分けられる。また、光源20と、ビームスプリッタ21の間には、必要に応じてコヒーレント光10が、ビームスプリッタ21に入射するのを遮断できるように第1のシャッタ25が設けられている。なお、図1では、第1のシャッタは開放状態（コヒーレント光10が、ビームスプリッタ21に入射可能な状態）となるように配置されている。

また、信号光11の光路上には、回転ステージ23上にホログラム記録媒体30が回転可能に設置されており、ホログラム記録媒体30に入射する信号光11や、ミラー22により反射されホログラム記録媒体30に入射する参照光12の入射角を調整することができる。さらに、ビームスプリッタ21とホログラム記録媒体30との間に設けられた第2のシャッタ26により信号光11がホログラム記録媒体30に入射するのを遮断することができる。なお、図1では、第2のシャッタ26は開放状態（信号光11が、ホログラム記録媒体30に入射可能な状態）となるように配置されている。

30

【0111】

ここで、情報の記録は、第2のシャッタ26を開放状態として、ホログラム記録媒体30に信号光11と参照光12とを同時に照射することにより行う。一方、情報の再生は、第2のシャッタ26を遮断状態として参照光12のみをホログラム記録媒体30に入射することにより行う。この際、ホログラム記録媒体30に入射された参照光が回折されて、（ホログラム記録媒体30のビームスプリッタ21が設けられた側と反対側の）信号光11の光路上に、1次回折光として回折光13が発生する。回折光13はホログラム記録媒体30のビームスプリッタ21が設けられた側と反対側の信号光11の光路上に設けられたパワーメーター等のような検出器24により、再生信号として検出される。

40

【0112】

なお、このような光学系において、ホログラム記録媒体30の回折効率 η は、参照光12の強度 P_0 に対する回折光13の強度 P の比（すなわち、 $\eta = P / P_0$ ）として表される。また、この際の参照光12や回折光13の強度は、光パワーメーターによって測定することができる。

【0113】

50

- 偏光ホログラム記録方法 -

なお、図 1 に示す光学系において、信号光 1 1 の光路上と、参照光 1 2 の光路上にそれぞれ位相板（図 1 中、不図示）を配置することにより、偏光による記録 / 再生を行うこともできる。

位相板により信号光 1 1 や参照光 1 2 を、直線偏光や円偏光としてホログラム記録媒体 3 0 に照射することができる。例えば、信号光 1 1 および参照光 1 2 の偏光が直線偏光であり、かつ、その方位が等しい場合は通常のホログラム（強度ホログラム）が記録できる。一方、信号光 1 1 および参照光 1 2 の互いの偏光方位が一致しない場合には偏光ホログラムが記録できる。偏光ホログラムは、互いに逆周りの円偏光でも記録可能である。

【 0 1 1 4 】

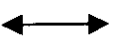



10

- ホログラム記録方法による高回折効率化 -

図 1 に示す光学系において、信号光 1 1 の光路上と、参照光 1 2 の光路上にそれぞれ位相板を配置し、ホログラム記録媒体 3 0 として同一構成のものを用いた場合に、記録時に照射する信号光 1 1 および参照光 1 2 の偏光状態を変えてホログラム回折効率を評価した結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 5 】

【表 3】

信号光 参照光	水平偏光	垂直偏光	円偏光(右)	円偏光(左)
水平偏光 	低い	高い	中	中
垂直偏光 	高い	低い	中	中
円偏光(右) 	中	中	低い	高い
円偏光(左) 	中	中	高い	低い

20

30

40

【 0 1 1 6 】

表 3 からわかるように、信号光と参照光との偏光状態が異なる場合に高い回折効率を示すことがわかる。特に、参照光と信号光との偏光状態が直交する場合に最も高い回折効率を得ることができる。但し、直交する偏光状態とは、信号光 1 1 および参照光 1 2 が互いに直線偏光であってその方位が直交する場合と、互いに逆周りの円偏光を有する場合を意味する。

以上のことから、本発明のホログラム記録媒体に対する情報の記録に際し、信号光と参照光との偏光状態を直交させればより回折効率を向上させることができる。

【実施例】

【 0 1 1 7 】

50

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

(評価方法および評価装置)

後述する実施例／比較例において作製したホログラム記録媒体の回折効率、光学濃度、また、ホログラム記録媒体の作製に用いたホログラム記録材料の吸収係数については、以下に説明する方法により測定・評価した。

【0118】

- 光学濃度／吸収係数の測定 -

ホログラム記録媒体の光学濃度や吸収係数、また、記録層に用いられるホログラム記録材料単体の吸収係数の測定は以下のようにして実施した。

まず、記録層の光学濃度 L は、下式(1)を利用して求めた。

$$\cdot \text{式(1)} \quad i = i_0 e^{-L}$$

【0119】

但し、式(1)において、 i_0 は入射光(記録層に対して垂直に入射する光)の強度を表し、 i は透過光(記録層に対して垂直に入射し、記録層を通過した後の光)の強度を表し、 α は記録層材料の吸収係数を表し、 L は記録層の膜厚を表す。

従って、入射光の強度 i_0 と、透過光の強度 i とを測定し、得られた値を式(1)に代入することにより光学濃度 L を求めることができる。さらに、膜厚 L が既知であれば、吸収係数 α を求めることができる。式(1)を利用した光学濃度 L の測定は、具体的には以下のようにして行うことができる。

【0120】

プローブ用の光源としては、ホログラム記録・再生に用いるのと同じ波長の光(レーザー光でよい)を用いる。あらかじめホログラム記録媒体に入射前のパワー P_0 を光パワーメーターによって測定しておく。プローブ光パワー P_0 は、ホログラム記録媒体に変化を与えない程度の弱い光($\sim \mu W$)に調整する。次に、ホログラム記録媒体をプローブ光の光路に置き、その透過光パワー P を測定する。 P と P_0 は同じビーム断面積を持つので、これらの値を式(1)の i と i_0 に代入することで光学濃度 L を求めることができる。

【0121】

(実施例1)

- ホログラム記録媒体の作製 -

次に、同円心状のポリカーボネート基板(厚み1.1mm、内径20mm、外形65mm)上に、高分子化合物P-10をテトラヒドロフランに溶解した塗布液を用いて、スピンコーティング法に塗布し、乾燥させることにより記録層を形成しホログラム記録媒体を作製した。

なお、記録層の形成に際しては、光学濃度 L が0.3~2.0の範囲内となるように膜厚を3 μm ~20 μm までの間で変化させたホログラム記録媒体を準備した。

【0122】

次に、図1に示したホログラム記録・再生光学系を用いて、2つのホログラム記録媒体の回折効率を求めた。なお、光源は波長405nmのレーザー光源である。まず、信号光と参照光とをホログラム記録媒体に同時に照射してホログラム記録を行った。その後、参照光のみをホログラム記録媒体に照射して回折光のパワーを測定した。なお、その結果、記録時の露光エネルギーが20J/cm²程度と比較的低い値で各記録媒体ともほぼ最大の回折効率を示した。

次に、露光エネルギーが20J/cm²における回折効率を求めたところ、いずれのホログラム記録媒体においても0.1以上であった。この結果から、高分子化合物P-10は、高密度記録に適したホログラム記録材料であることがわかった。

【0123】

(実施例2)

- ホログラム記録媒体の作製 -

10

20

30

40

50

次に、ホログラム記録材料として、既述した高分子化合物 P - 1 2 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、光学濃度 L が 0 . 3 ~ 2 . 0 の範囲内となるように膜厚を 2 5 0 μm ~ 2 0 0 0 μm までの間で変化させたホログラム記録媒体を準備した。

【 0 1 2 4 】

続いて、光源として波長 4 0 5 nm のレーザー光源を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして回折効率を測定したところ、記録時の露光エネルギーが 3 0 J / cm^2 程度と比較的低い値で各記録媒体ともほぼ最大の回折効率を示した。

次に、露光エネルギーが 3 0 J / cm^2 における回折効率を求めたところ、いずれのホログラム記録媒体においても 0 . 1 以上であった。この結果から、高分子化合物 P - 1 2 は、高密度記録に適したホログラム記録材料であることがわかった。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 5 】

【図 1】ホログラム記録媒体を利用した記録再生の原理を説明するための光学系を示す模式図である。

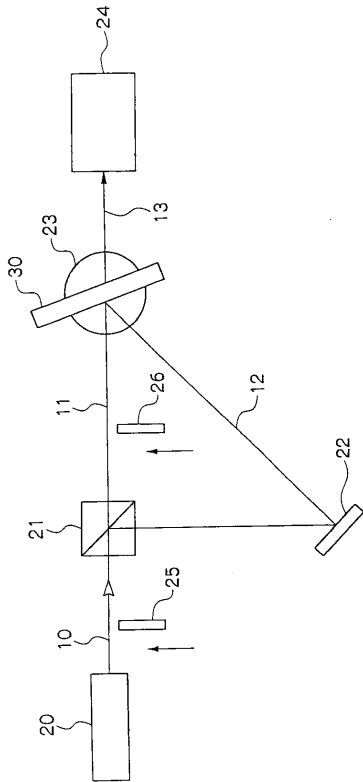
【符号の説明】

【 0 1 2 6 】

- 1 0 コヒーレント光
- 1 1 信号光
- 1 2 参照光
- 1 3 回折光
- 2 0 光源
- 2 1 ビームスプリッタ
- 2 2 ミラー
- 2 3 回転ステージ
- 2 4 検出器 (パワーメーター)
- 2 5 第 1 のシャッタ
- 2 6 第 2 のシャッタ
- 3 0 ホログラム記録媒体

20

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 20/60	C 0 8 F 20/60	
C 0 8 G 63/16	C 0 8 G 63/16	
C 0 8 G 69/26	C 0 8 G 69/26	
C 0 9 K 9/02	C 0 9 K 9/02	B
G 0 3 H 1/04	G 0 3 H 1/04	

(72)発明者 河野 克典

神奈川県足柄上郡中井町境4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 滝沢 裕雄

神奈川県南足柄市中沼2 1 0 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2K008 AA04 BB04 BB05 BB06 DD12 EE01 FF17 HH01 HH13 HH18

HH28

4J001 DA01 DB01 DC14 DD02 DD06 DD08 EB08 EC45 EC75 JA07

JB41

4J029 AA03 AB02 AC01 AE04 BA04 BH01 CA06 DA13

4J100 AB07P AE09P AG08P AL08P AM21P BA31P BA40P BA41P BA42P BA46P

BB07P BC43P BC53P BC55P BC65P BC83P CA01 CA04 DA61 JA32