

(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2007-58095

(P2007-58095A)

(43) 公開日 平成19年3月8日(2007.3.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03H 1/04 (2006.01)	G03H 1/04	2H025
G03H 1/02 (2006.01)	G03H 1/02	2K008
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 521	5D090
G03F 7/031 (2006.01)	G03F 7/004 514	
G11B 7/0065 (2006.01)	G03F 7/031	

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 74 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-246313 (P2005-246313)	(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
(22) 出願日	平成17年8月26日 (2005.8.26)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラム記録方法、ホログラム記録材料、光記録媒体、光記録媒体への記録方法、3Dディスプレイホログラム、及び3Dディスプレイホログラムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】高密度光記録媒体、3次元ディスプレイ、ホログラフィック光学素子等への応用可能な高感度かつ高回折効率、良保存性、低収縮率、乾式処理、多重記録特性（高記録密度）を両立することができるホログラム記録材料及びホログラム記録方法を提供する。とりわけ乾式処理かつ保存性に優れたホログラム記録材料と記録方法を提供する。

【解決手段】ホログラム露光によりホログラム記録材料に潜像を形成する第一の工程と、潜像が形成されたホログラム記録材料に熱処理を施し干渉縞を屈折率変調により形成する第二の工程と、熱処理後のホログラム記録材料をさらに全面光照射して形成した屈折率変調による干渉縞を定着する第三の工程と、を含み、記録を消去することなく再生可能とできるホログラム記録方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホログラム露光によりホログラム記録材料に潜像を形成する第一の工程と、潜像が形成されたホログラム記録材料に熱処理を施し干渉縞を屈折率変調により形成する第二の工程と、熱処理後のホログラム記録材料をさらに全面光照射して形成した屈折率変調による干渉縞を定着する第三の工程と、を含み、記録を消去することなく再生可能とできることを特徴とするホログラム記録方法。

【請求項 2】

第一の工程におけるホログラム露光による光源がレーザーであることを特徴とする請求項 1 に記載のホログラム記録方法。

10

【請求項 3】

第三の工程における光照射の光源が、レーザー、LED、フラッシュランプ、蛍光灯、キセノンランプ及び水銀灯より選択される少なくとも一種である請求項 1 または 2 に記載のホログラム記録方法。

【請求項 4】

ホログラム記録材料が、少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有し、光重合可能な化合物と、光重合開始剤と、を含有する光重合性組成物を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のホログラム記録方法。

【請求項 5】

ホログラム記録材料が、支持体上に、熱応答性マイクロカプセルに内包された発色または消色成分 A と、熱応答性マイクロカプセル外部に、少なくとも、同一分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する重合性基と前記発色または消色成分 A と反応して発色または消色させる部位とを有する実質的に無色の化合物 B と、光重合開始剤と、からなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層を有する感光感熱ホログラム記録材料であり、第一の工程において、前記光重合性組成物がホログラム露光により潜像を形成し、第二の工程において、前記発色または消色成分 A が熱処理により潜像に従って発色または消色することで屈折率変調による干渉縞を形成し、第三の工程において、前記感光感熱記録層を全面光照射して光重合開始剤成分を消色し、形成した屈折率変調による干渉縞を定着することで、記録を消去することなく再生可能とできることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のホログラム記録方法。

20

30

【請求項 6】

ホログラム記録材料が、支持体上に、熱応答性マイクロカプセルに内包された発色または消色成分 A と、熱応答性マイクロカプセル外部に、少なくとも、前記発色または消色成分 A と反応して発色または消色させる実質的に無色の化合物 C と、同一分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する重合性基と前記発色または消色成分 A と化合物 C との反応を抑制する部位とを有する実質的に無色の化合物 D と、光重合開始剤と、からなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層を有するホログラム記録材料であり、第一の工程において、前記光重合性組成物がホログラム露光により潜像を形成し、第二の工程において、前記発色または消色成分 A が熱処理により潜像に従って発色または消色することで屈折率変調による干渉縞を形成し、第三の工程において、前記感光感熱記録層を全

40

【請求項 7】

光重合開始剤が、300 ~ 1000 nm に最大吸収波長を有する分光増感色素と、該分光増感色素と相互作用する化合物と、を含有する請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載のホログラム記録方法。

【請求項 8】

分光増感色素と相互作用する化合物の少なくとも 1 つが、有機系ポレート塩化合物である請求項 7 に記載のホログラム記録方法。

50

【請求項 9】

分光増感色素がホログラム記録波長にモル吸光係数() 1 以上 5 0 0 0 0 0 以下の吸収を有することを特徴とする請求項 7 または 8 記載のホログラム記録方法。

【請求項 10】

ホログラム記録材料が、互いに異なる色相に発色または消色する複数の記録層を積層してなる多層構成のホログラム記録材料であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のホログラム記録方法。

【請求項 11】

前記ホログラム記録が書き換えできない方式であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のホログラム記録方法。

10

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のホログラム記録方法が可能なホログラム記録材料。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のホログラム記録方法を用いて、10 回以上の多重記録を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のホログラム記録方法。

【請求項 14】

請求項 13 にて、多重記録の際の露光量がいずれの多重記録の際も終始一定のまま多重記録できることを特徴とする請求項 13 記載のホログラム記録方法。

【請求項 15】

請求項 12 記載のホログラム記録材料から成る光記録媒体。

20

【請求項 16】

請求項 12 記載のホログラム記録材料が保存時に遮光カートリッジ内に保存されていることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 11、13、14 のいずれかに記載のホログラム記録方法を用いた光記録媒体への記録方法。

【請求項 18】

請求項 17 にて、請求項 5 または 6 記載の発色または消色成分 A の発色または消色前後の吸収長波長端がホログラム記録波長よりも短波長であることを特徴とするホログラム記録方法を用いた、請求項 17 記載の光記録媒体への記録方法。

30

【請求項 19】

請求項 12 記載のホログラム記録材料から成る 3D ディスプレイホログラム。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のホログラム記録方法を用いた 3D ディスプレイホログラムへの記録方法。

【請求項 21】

請求項 10 記載の多層構成のホログラム記録方法を用いたフルカラー 3D ディスプレイホログラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、高密度光記録媒体、3次元ディスプレイ、ホログラフィック光学素子等への応用可能なホログラム記録材料及びホログラム記録方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ホログラム作製に関する一般的原理は、いくつかの文献や専門書、たとえば「ホログラフィックディスプレイ」(辻内順平編、産業図書[非特許文献1])2章に記載されている。これらによれば、2光束のコヒーレントなレーザー光の一方を記録対象物に照射し、それからの全反射光を受け取れる位置に感光性のホログラム記録材料が置かれる。ホログラム記録材料には、対象物からの反射光の他に、もう一方のコヒーレントな光が、対象物

50

に当たらずに直接照射される。対象物からの反射光を物体光、また直接ホログラム記録材料に照射される光を参照光といい、参照光と物体光との干渉縞が画像情報として記録される。次に、処理されたホログラム記録材料に参照光と同じ光（再生照明光）を照射すると、記録の際に対象物からホログラム記録材料に最初に到達した反射光の波面を再現するようにホログラムによって回折され、その結果、対象物の実像とほぼ同じ物体像を3次元的に観測することができる。

【0003】

参照光と物体光を同じ方向からホログラム記録材料に入射させて形成されるホログラムを透過型ホログラムと呼ぶ。干渉縞はホログラム記録材料膜面方向に垂直または垂直に近い形で1mmに1000～3000本程度の間隔で形成される。

10

一方、互いにホログラム記録材料の反対側から入射させて形成したホログラムを、一般に反射型ホログラムと呼ぶ。干渉縞はホログラム記録材料膜面方向に平行または平行に近い形で1mmに3000～7000本程度の間隔で形成される。

透過型ホログラムは、例えば特開平6-43634号[特許文献1]などで開示されているような公知の方法によって作成できる。また、反射型ホログラムは、例えば特開平2-3082号[特許文献2]、特開平3-50588号[特許文献3]などに開示された公知の方法によって作成できる。

【0004】

一方、干渉縞間隔に対して膜厚が十分に厚い（通常は干渉縞間隔の5倍以上程度、または1 μ m以上程度の膜厚を言う）ホログラムを体積型ホログラムという。

20

それに対し膜厚が干渉縞間隔の5倍以下程度または1 μ m以下程度のホログラムを平面型または表面型という。

【0005】

さらに、色素や銀などの吸収により干渉縞を記録するホログラムを振幅型ホログラムと呼び、表面レリーフまたは屈折率変調により記録するホログラムを位相型ホログラムと呼ぶ。振幅型ホログラムは光の吸収により、光の回折効率または反射効率が著しく低下するため光の利用効率の点で好ましくなく、通常は位相型ホログラムが好ましく用いられる。

【0006】

体積位相型ホログラムでは、ホログラム記録材料中に光学的吸収ではなく屈折率の異なる干渉縞を多数形成することによって、光を吸収することなく光の位相を変調することができる。

30

特に反射型の体積位相型ホログラムはリップマン型ホログラムとも呼ばれ、ブラック回折による波長選択的反射により、高回折効率にてフルカラー化、白色再生、高解像度化が可能となり、高解像フルカラー3次元ディスプレイの提供が可能となる。

また最近ではその波長選択的反射を生かして、自動車搭載用のヘッドアップディスプレイ（HUD）、光ディスク用ピックアップレンズ、ヘッドマウントディスプレイ、液晶用カラーフィルター、反射型液晶反射板等に代表されるホログラム光学素子（HOE）に広く実用化されてきている。他にも例えば、レンズ、回折格子、干渉フィルター、光ファイバー用結合器、ファクシミリ用光偏光器、建築用窓ガラス等に実用または応用が検討されている。

40

【0007】

ところで、最近の高度情報化社会の流れの中で、インターネット等のネットワークやハイビジョンTVが急速に普及している。また、HDTV（High Definition Television）の放映も間近にひかえて、民生用途においても100GB以上の画像情報を安価簡便に記録するための高密度記録媒体の要求が高まっている。

さらにコンピューター高容量化等の流れの中で、コンピューターバックアップ用途や放送バックアップ用途等の業務用途においても、1TB程度あるいはそれ以上の大容量の情報を高速かつ安価に記録できる超高密度記録媒体が求められている。

そのような中、ランダムアクセスが不可能な磁気テープ媒体や可換不可能で故障しやすいハードディスクに対し、可換かつランダムアクセス可能で小型、安価な光記録媒体がよ

50

り注目されてきている。しかしながら、DVD-Rのような既存の2次元光記録媒体は物理原理上、たとえ記録再生波長を短波長化したとしてもせいぜい片面25GB程度で、将来の要求に対応できる程の充分大きな記録容量が期待できるとは言えない状況である。

【0008】

そこで、究極の超高密度記録媒体として、膜厚方向に記録を行う3次元光記録媒体が注目されてきている。その有力な方法として2光子吸収材料を用いる方法とホログラフィ(干渉)を用いる方法とがあり、そのため体積位相型ホログラム記録材料は、3次元光記録媒体(ホログラフィックメモリ)として、最近俄然注目を集めるようになった。

【0009】

体積位相型ホログラム記録材料を用いたホログラフィックメモリでは、3次元物体から反射する物体光の代わりに、DMDやLCDといった空間光変調素子(SLM)を用いた2次元デジタル情報(信号光と呼ぶ)を数多く記録していく。記録の際、角度多重、位相多重、波長多重、シフト多重などの多重記録を行うため1TBにも達する高容量化が可能となる。また、読み出しには通常CCDやCMOS等を用い、それらの並列書き込み、読み出しにより、1Gbpsにも達する高転送速度化も可能となる。

10

【0010】

ところが、ホログラフィックメモリに用いるホログラム記録材料に求められる要件は、下記の如く3次元ディスプレイやHOE用途よりもさらに厳しいものである。

- (1) 高感度であること
- (2) 高解像力を有すること
- (3) ホログラムの回折効率が高いこと
- (4) 記録時の処理が乾式であり迅速であること
- (5) 多重記録が可能であること(ダイナミックレンジが広いこと)
- (6) 記録後の収縮率が小さいこと
- (7) ホログラムの保存性が良いこと

20

【0011】

特に、(1)高感度であることに対し、(3)回折効率が高いこと、(4)乾式処理であること、(6)記録後の収縮率が低いこと、(7)保存性が良いこと、は化学的に考えて相反する物性であり、その両立は極めて困難である。

【0012】

ここで、公知の体積位相型ホログラム記録材料には、ライトワンス方式として重クロム酸ゼラチン方式、漂白ハロゲン化銀塩方式及びフォトリソマー方式などが知られ、リライタブル方式として、フォトリフラクティブ方式及びフォトクロミック高分子方式などが知られる。

30

【0013】

しかしこれらの公知の体積位相型ホログラム記録材料において、特に高感度光記録媒体用途においては、求められる要件をすべて満たす材料は未だなく改良が望まれている。

具体的には例えば、重クロム酸ゼラチン方式は高い回折効率と低ノイズ特性という長所を有するが、保存性が極めて悪く、湿式処理が必要で低感度という問題を有し、ホログラフィックメモリ用途には適さない。

40

漂白ハロゲン化銀方式は高感度という長所を有するが、湿式処理が必要でかつ漂白処理が煩雑であり、また、散乱が大きい、耐光性に劣るといった問題点を有し、ホログラフィックメモリ用途にはやはり一般的に適さない。

フォトリフラクティブ材料は書き換え可能という長所を有するが、記録時に高電場印加が必要、記録保存性が悪いという問題点を有する。

アゾベンゼン高分子材料等に代表されるフォトクロミック高分子方式も書き換え可能という長所を有するが、感度が極めて低く記録保存性も悪いという問題点を有する。例えば、WO9744365A1号[特許文献4]には、アゾベンゼン高分子(フォトクロミック高分子)の屈折率異方性と配向制御を用いた書き換え可能なホログラム記録材料が提示されているが、アゾベンゼン異性化の量子収率が低い上に配向変化を伴う方式であるがた

50

めに感度が極めて低く、また書き換え可能であることとの相反で記録保存性も悪いという問題点を有し、実用には程遠い。

【0014】

そのような中、前述の特許文献1～3に開示された乾式処理フォトポリマー方式は、バインダー、ラジカル重合可能なモノマーおよび光重合開始剤を基本組成とし、屈折率変調を向上させるためにバインダーまたはラジカル重合可能なモノマーのどちらか一方に芳香環または塩素、臭素を有する化合物を用いて屈折率差を持たせる工夫をしており、その結果、ホログラム露光の際形成される干渉縞の明部にモノマーが、暗部にバインダーが集まりつつ重合が進行することにより屈折率差を形成することができる。したがって、高回折効率と乾式処理を両立できうる比較的に実用的な方式といえる。

10

しかしながら、漂白ハロゲン化銀方式に比べると感度が1000分の1程度であること、回折効率を高めるためには2時間近い加熱定着処理を必要とすること、ラジカル重合であるため、酸素による重合阻害の影響を受け、また露光、定着後ホログラム記録材料の収縮を伴い、再生時の回折波長及び角度が変化してしまう問題点があること、膜が柔らかいため保存性の点でも不足していること等からホログラフィックメモリ用途としては到底使用に耐えるものではない。

【0015】

ここで一般に、ラジカル重合に対しカチオン重合、特にエポキシ化合物等の開環を伴うカチオン重合は、重合後の収縮が少なく、また酸素による重合阻害も受けず、剛性のある膜を与える。したがって、ホログラフィックメモリ用途としてはカチオン重合の方が適しているという指摘もある。

20

例えば、特開平5-107999号[特許文献5]、特開平8-16078号[特許文献6]等に、カチオン重合性化合物(モノマーまたはオリゴマー)をバインダーの代わりに用い、さらに増感色素、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、ラジカル重合性化合物を組み合わせたホログラム記録材料が開示されている。

また、特表2001-523842号[特許文献7]、特表11-512847号[特許文献8]等に、ラジカル重合を用いずに、増感色素、カチオン重合開始剤、カチオン重合性化合物及びバインダーのみを用いたホログラム記録材料が開示されている。

しかしこれらのカチオン重合方式はラジカル重合方式に比べて、収縮率の改善が見られるものの、その相反として、感度が低下しており、実用の際には転送速度の点で大きな問題となると考えられる。また回折効率も低下しており、S/N比や多重記録の点で問題となると考えられる。

30

【0016】

前述したように、フォトポリマー方式は物質移動を伴う方式であるため、ホログラフィックメモリへの応用を検討する際、保存性を良く、収縮性を小さくしようとするれば感度が低下し(カチオン重合方式)、逆に感度を向上させようとするれば、保存性、収縮性が悪化する(ラジカル重合方式)というジレンマに陥る。また、ホログラフィックメモリの記録密度を向上させるためには、50回を超えて好ましくは100回以上にも及ぶ多重記録が必須であるが、フォトポリマー方式では記録に物質移動を伴う重合を用いるため、多重記録初期の記録速度に対して、多くの化合物の重合が進んだ後の多重記録後期の記録速度が低下してしまい、それを制御して露光量を調節すること、広いダイナミックレンジをとることが実用上大きな問題となっている。

40

【0017】

このような高感度と良保存性、低収縮率、乾式処理のジレンマ、多重記録特性(高記録密度)の問題点は、従来のフォトポリマー方式を用いている限りは物理法則上避けがたい。またハロゲン化銀方式にてホログラフィックメモリに求められる要件を満たすことも、特に乾式処理化の点で原理的に困難である。

そこで、ホログラム記録材料をホログラフィックメモリへ応用するためには、そのような課題を抜本的に解決した、とりわけ高感度と低収縮性、良保存性、乾式処理、多重記録特性(高記録密度)を両立できる全く新しい記録方式の開発が強く望まれていた。

50

【0018】

ここで、画像記録方法一般においては、従来より液状の現像剤等を用いず、廃棄物の発生のないドライタイプの画像記録方法が種々検討されており、中でも、光により硬化する組成物を用いる方法が注目されている。この方法は、露光することによって、記録材料中に含まれる、光により硬化する組成物が硬化することにより潜像が形成され、一方、記録材料中の露光部に含まれる、加熱により発色若しくは消色反応に作用する成分が記録材料内で移動し色画像を形成することを特徴とする。このような方式の記録材料を用いる場合、まず、レーザーなどを用い記録材料上に露光し、該露光部を硬化させて潜像を形成した後、この記録材料を加熱することにより、未硬化部分（未露光分）に含まれる発色若しくは消色反応に作用する成分を移動させ、可視画像を形成する。この方式によれば、廃棄物の発生のない完全ドライシステムを実現することができる。これらの画像記録方式は例えば、特開2001-159825号[特許文献9]や特開2002-82431号[特許文献10]に記載されている。

10

ただしこれらの画像記録方法をホログラム記録方法及びホログラム記録材料に応用した例は今までには記載されていなかった。

【特許文献1】特開平6-43634号公報

【特許文献2】特開平2-3082号公報

【特許文献3】特開平3-50588号公報

【特許文献4】国際公開第97/44365号パンフレット

【特許文献5】特開平5-107999号公報

20

【特許文献6】特開平8-16078号公報

【特許文献7】特表2001-523842号公報

【特許文献8】特表11-512847号公報

【特許文献9】特開2001-159825号公報

【特許文献10】特開2002-82431号公報

【非特許文献1】「ホログラフィックディスプレイ」、辻内順平編、産業図書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

そこで本発明の目的は、高密度光記録媒体、3次元ディスプレイ、ホログラフィック光学素子等への応用可能な高感度かつ高回折効率、良保存性、低収縮率、乾式処理、多重記録特性（高記録密度）を両立することができるホログラム記録材料及びホログラム記録方法を提供することである。とりわけ乾式処理かつ保存性に優れたホログラム記録材料と記録方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0020】

発明者らの鋭意検討の結果、本発明の目的は、下記的手段により達成された。

(1) ホログラム露光によりホログラム記録材料に潜像を形成する第一の工程と、潜像が形成されたホログラム記録材料に熱処理を施し干渉縞を屈折率変調により形成する第二の工程と、熱処理後のホログラム記録材料をさらに光照射して形成した屈折率変調による干渉縞を定着する第三の工程と、を含み、記録を消去することなく再生可能とできることを特徴とするホログラム記録方法。

40

(2) 第一の工程におけるホログラム露光による光源がレーザーであることを特徴とする(1)に記載のホログラム記録方法。

(3) 第三の工程における光照射の光源が、レーザー、LED、フラッシュランプ、蛍光灯、キセノンランプ及び水銀灯より選択される少なくとも一種である(1)または(2)に記載のホログラム記録方法。

(4) ホログラム記録材料が、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有し、光重合可能な化合物と、光重合開始剤と、を含有する光重合性組成物を含む(1)~(3)のいずれかに記載のホログラム記録方法。

50

(5) ホログラム記録材料が、支持体上に、熱応答性マイクロカプセルに内包された発色または消色成分 A と、熱応答性マイクロカプセル外部に、少なくとも、同一分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する重合性基と前記発色または消色成分 A と反応して発色または消色させる部位とを有する実質的に無色の化合物 B と、光重合開始剤と、からなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層を有する感光感熱ホログラム記録材料であり、第一の工程において、前記光重合性組成物がホログラム露光により潜像を形成し、第二の工程において、前記発色または消色成分 A が熱処理により潜像に従って発色または消色することで屈折率変調による干渉縞を形成し、第三の工程において、前記感光感熱記録層を全面光照射して光重合開始剤成分を消色し、形成した屈折率変調による干渉縞を定着することで、記録を消去することなく再生可能とできることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載のホログラム記録方法。 10

(6) ホログラム記録材料が、支持体上に、熱応答性マイクロカプセルに内包された発色または消色成分 A と、熱応答性マイクロカプセル外部に、少なくとも、前記発色または消色成分 A と反応して発色または消色させる実質的に無色の化合物 C と、同一分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する重合性基と前記発色または消色成分 A と化合物 C との反応を抑制する部位とを有する実質的に無色の化合物 D と、光重合開始剤と、からなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層を有するホログラム記録材料であり、第一の工程において、前記光重合性組成物がホログラム露光により潜像を形成し、第二の工程において、前記発色または消色成分 A が熱処理により潜像に従って発色または消色することで屈折率変調による干渉縞を形成し、第三の工程において、前記感光感熱記録層を全面光照射して光重合開始剤成分を消色し、形成した屈折率変調による干渉縞を定着することで、記録を消去することなく再生可能とできることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載のホログラム記録方法。 20

(7) 光重合開始剤が、300 ~ 1000 nm に最大吸収波長を有する分光増感色素と、該分光増感色素と相互作用する化合物と、を含有する (4) ~ (6) のいずれかに記載のホログラム記録方法。

(8) 分光増感色素と相互作用する化合物の少なくとも 1 つが、有機系ボレート塩化合物である (7) に記載のホログラム記録方法。

(9) 分光増感色素がホログラム記録波長に 1 以上 500000 以下の吸収を有することを特徴とする (7) または (8) 記載のホログラム記録方法。 30

(10) ホログラム記録材料が、互いに異なる色相に発色または消色する複数の記録層を積層してなる多層構成のホログラム記録材料であることを特徴とする (1) ~ (9) のいずれかに記載のホログラム記録方法。

(11) 前記ホログラム記録が書き換えできない方式であることを特徴とする (1) ~ (10) のいずれかに記載のホログラム記録方法。

(12) (1) ~ (11) のいずれかに記載のホログラム記録方法が可能なホログラム記録材料。

(13) (1) ~ (11) のいずれかに記載のホログラム記録方法を用いて、10 回以上の多重記録を行うことを特徴とする (1) ~ (11) のいずれかに記載のホログラム記録方法。 40

(14) (13) にて、多重記録の際の露光量がいずれの多重記録の際も終始一定のまま多重記録できることを特徴とする (13) 記載のホログラム記録方法。

(15) (12) 記載のホログラム記録材料から成る光記録媒体。

(16) (12) 記載のホログラム記録材料が保存時に遮光カートリッジ内に保存されていることを特徴とする光記録媒体。

(17) (1) ~ (11)、(13)、(14) のいずれかに記載のホログラム記録方法を用いた光記録媒体への記録方法。

(18) (17) にて、(5) または (6) 記載の発色または消色成分 A の発色または消色前後の吸収長波長端がホログラム記録波長よりも短波長であることを特徴とするホログラム記録方法を用いた、(17) 記載の光記録媒体への記録方法。 50

(19) (12)記載のホログラム記録材料から成る3Dディスプレイホログラム。

(20) (1)~(11)のいずれかに記載のホログラム記録方法を用いた3Dディスプレイホログラムへの記録方法。

(21) (10)記載の多層構成のホログラム記録方法を用いたフルカラー3Dディスプレイホログラムの製造方法。

【発明の効果】

【0021】

本発明のホログラム記録方式及び記録材料を用いることにより、高感度と良保存性、乾式処理、多重記録特性(高記録密度)、低収縮性を両立できる全く新しいホログラム記録方式及び記録材料を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明のホログラム記録方法及びホログラム記録材料について詳しく説明する。

【0023】

本発明のホログラム記録方法は、ホログラム露光によりホログラム記録材料に潜像を形成する第一の工程と、潜像が形成されたホログラム記録材料に熱処理を施し干渉縞を屈折率変調により形成する第二の工程と、熱処理後のホログラム記録材料を、さらに全面光照射して形成した屈折率変調による干渉縞を定着する第三の工程と、を含み、記録を消去することなく再生可能とできることを特徴とする。

以下、本発明のホログラム記録方法について詳細に説明し、該説明を通じて本発明のホログラム記録材料の詳細についても説明する。

20

【0024】

<ホログラム記録方法>

本発明のホログラム記録方法は、既述のように、潜像を形成する第一の工程と、屈折率変調により干渉縞形成する第二の工程と、さらに光照射により定着を行う第三の工程を有してなり、必要に応じて他の工程を有していてもよい。まず、第一から第三の工程について詳述する。

【0025】

(第一の工程)前記第一の工程においては、後述するホログラム記録材料に、ホログラム露光により生じる干渉縞様の潜像を形成する。即ち、ホログラム露光工程である(以下、第一の工程を「ホログラム露光工程」ということがある。)。ホログラム記録材料として、後述するように、例えば、光重合性組成物、若しくはこれを含む材料を用いた場合、光照射により、該光照射部において前記光重合性組成物中の重合性の化合物が重合反応を起こして硬化し、ホログラム露光により生じる干渉縞様の潜像を形成する。

30

【0026】

前記ホログラム露光工程において用いる光源としては、好ましくは波長200~2000nmの紫外光、可視光、赤外光のいずれかであり、より好ましくは波長300~700nmの紫外光または可視光であり、さらに好ましくは400~700nmの可視光である。

さらに、本発明のホログラム記録(露光)に用いる光としては、コヒーレントな(位相及び波長のそろった)レーザー光が好ましい。用いられるレーザーとしては、固体レーザー、半導体レーザー、気体レーザー、液体レーザーのいずれでも良いが、好ましいレーザー光としては例えば、532nmのYAGレーザー2倍波、355nmのYAGレーザー3倍波、400~415nm付近のGaNやInGaN等の半導体レーザー、650~660nm付近のAlGaInP等の半導体レーザー、488または515nmのArイオンレーザー、632または633nmのHe-Neレーザー、647nmのKrイオンレーザー、694nmのルビーレーザーや636、634、538、534、442nmのHe-Cdレーザーなどが挙げられる。

40

また、ナノ秒やピコ秒オーダーのパルスレーザーを用いることも好ましい。

本発明のホログラム記録材料を光記録媒体に使用する場合は、532nmのYAGレー

50

ザー2倍波または400~415nm付近のGaNやInGaNレーザー、650~660nm付近のAlGaInP等の半導体レーザーを用いることが好ましい。

ホログラム露光(記録)に用いる光の波長に対し、ホログラム再生に用いる光の波長は同じであるか、長波長であることが好ましく、同じであることがより好ましい。

【0027】

(第二の工程)前記第二の工程においては、第一の工程により潜像が形成されたホログラム記録材料に対し、該ホログラム記録材料に熱処理を施し、前記潜像に従った屈折率変調による干渉縞を形成する。即ち、干渉縞形成工程である。ホログラム記録材料中に発色または消色材料が含まれる場合には、干渉縞様の潜像に応じてイメージワイズに発色または消色反応を起こし、その際に生じる屈折率変調により干渉縞を記録する工程である。

10

【0028】

ホログラム記録材料として、後述するように、例えば、光重合性組成物とともに、発色または消色成分を含む材料を用いた場合、加熱により発色/消色成分と、該発色/消色成分と反応して発色/消色させる化合物又は化合物中の発色/消色させる特定の基とが反応して、第一の工程で形成された潜像の形状に従って発色/消色し、屈折率変調による干渉縞を形成する。前記熱処理は、ホログラム記録材料の全面に施すことができる方法で行うことが好ましい。

【0029】

前記熱処理の際の加熱方法としては、従来公知の方法の中から適宜選択することができる。例えば、ヒートローラー等により処理することができる。前記加熱温度としては、一般に80~200が好ましく、85~130がより好ましい。前記加熱温度が、80未満であると、発色または消色濃度が不十分となることがあり、200を超えると、着色したり、支持体に損傷を受けることがある。また、加熱時間としては、1秒~5分が好ましく、3秒~1分がより好ましい。また、熱処理前に、発色または消色温度未満の所定の温度でホログラム記録材料全面を均一に予熱する過程を設けることにより、さらに感度を向上させることもできる。

20

【0030】

ここで、本発明にて発色反応とは、200~2000nmの紫外光、可視光、赤外光の領域にて、吸収スペクトル形が変化するような反応を示し、より好ましくは吸収スペクトルにおいてmaxが長波長化、モル吸光係数()が増大のいずれかが起こるような反応を示し、さらに好ましくはその両方が起こるような反応を示す。また、発色反応は200~1000nmの波長領域で起こることがより好ましく、300~900nmの波長領域で起こることがさらに好ましい。

30

【0031】

一方で、本発明にて消色反応とは、200~2000nmの紫外光、可視光、赤外光の領域に吸収を有する消色性色素が、maxが短波長化、モル吸光係数の減少のいずれかが起こすような反応の総称を示し、さらに好ましくはその両方を起こすような反応である。また、消色反応は200~1000nmの波長領域で起こることがより好ましく、300~900nmの波長領域で起こることがさらに好ましい。

【0032】

ここで、色素の屈折率は一般に、線形吸収極大波長(max)付近からそれより長波長な領域で高い値を取り、特にmaxからmaxより200nm程長波長な領域において非常に高い値を取り、色素によっては1.8を超え、場合によっては2を超えるような高い値をとる。その一方で、バインダーポリマー等の色素ではない有機化合物は通常1.4~1.6程度の屈折率である。

40

よって、ホログラム露光により発色または消色反応を起こさせることは、吸収率差だけでなく、大きな屈折率差も好ましく形成できることがわかる。

【0033】

本発明のホログラム記録材料は、屈折率変調により干渉縞を記録する位相型ホログラム記録材料であることが高回折効率の点で好ましい。つまり、ホログラム再生時には、ホロ

50

グラム記録材料が再生光波長に吸収を有さないか、ほとんど吸収を有さないことが好ましい。

したがって、本発明の発色または消色成分の発色または消色前後の吸収はホログラム記録及び再生波長に吸収を有さないこと、つまりその吸収長波長端はホログラム記録及び再生波長よりも短波長であることが好ましい。

【0034】

また分光増感色素の方は、第一の工程のホログラム露光の際にはホログラム記録波長に吸収を有することが必要であるが、第二または第三の工程にて分解してその吸収及び増感機能を失うことが好ましい。

【0035】

(第三の工程)前記第三の工程においては、第二の工程において熱処理を施したホログラム記録材料に対して、全面光照射し、該ホログラム記録材料の屈折率変調による干渉縞を定着するとともに、分光増感色素の着色を消色する。即ち、形成した屈折率変調による干渉縞を安定化させる定着工程である。

【0036】

本工程における全面光照射の方法としては、記録層表面全面を一度に照射する方法でも、スキャニング等により記録面を徐々に光照射し最終的に全面を照射する方法でもよいが、ほぼ均一の照射光を用いて、最終的に屈折率変調による干渉縞形成後のホログラム記録材料の記録層全体に照射することができる方法であればよい。このように本工程における全面光照射とは、ホログラム露光ではなく記録材料全面に様に光を照射する結果となることを意味し、ノンイメージワイズ露光とも、ベタ露光とも呼ぶ。

【0037】

本工程で使用可能な光源としては、記録材料中に特定領域に吸収を有する分光増感色素等の光吸収材料を用いることにより、紫外～赤外領域に光源波長を有する、公知の光源の中から適宜選択することができる。具体的には、最大吸収波長が300～1000nmの範囲にある光源が好ましく、中でも、装置の簡易化、小型化及び低コスト化を達成しうる点で、青色、緑色、赤色等のレーザー光源、LED、フラッシュランプ、蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯等がより好ましい。この場合、使用する分光増感色素等の光吸収材料の吸収波長に適合する波長を有する光源を適宜選択することが好ましい。

【0038】

また、光照射時間としては、形成した屈折率変調による干渉縞を定着し、分光増感色素由来の着色を十分に消色しうる時間照射すればよいが、十分な干渉縞記録の定着性と消色性を得ながら記録速度を低下させない観点から、数秒～数十分が好ましく、数秒～数分がより好ましい。

【0039】

本工程を経ることにより、ホログラム記録材料に残存する分光増感色素由来の着色成分を除去することができ回折効率を向上させることができる。また、屈折率変調により形成される干渉縞、つまりホログラム記録の安定性、保存性、非破壊再生性等を高めることができる。

また、発色成分にジアゾニウム塩化合物を用いた場合には、屈折率変調による干渉縞形成後の記録層中に残存するジアゾニウム塩化合物をも光照射により失活させ発色反応を抑制できるため、濃度変動、変色等を防止して保存安定性を向上させることができる。

【0040】

尚、ホログラム記録材料として、発色または消色化合物の異なる単色の記録層を複数積層した、多層の感光感熱記録層を有する材料を用いる場合、前記第一の工程では、複数のレーザー光源を用いて各記録層の感光波長に合致した光源によりそれぞれの記録層を露光することが好ましく、本工程においても、各記録層の光感応性を考慮し、複数の光源の全てを用いてこれらを各々独立に又は同時に光照射し、屈折率変調による干渉縞部の定着及び着色の消色を行うことが好ましい。

【0041】

10

20

30

40

50

このような多層ホログラム記録材料は、3Dディスプレイホログラムに用いることが好ましく、特に青、緑、赤光を選択反射するリップマン（反射）型フルカラー3Dディスプレイホログラムに用いることが好ましい。その際は、青、緑、赤それぞれのレーザーで記録を行うことが好ましく、またホログラム記録材料は上面から青感層、緑感層、赤感層と積層されていることが好ましく、その際青感層は記録青レーザーに吸収を有さないUV発色/消色化合物を含むことが好ましく、緑感層は記録緑レーザーに吸収を有さないイエロー発色/消色化合物を含むことが好ましく、赤感層は記録赤レーザーに吸収を有さないマゼンタ発色/消色化合物を含むことが好ましい。

【0042】

なお、本発明のホログラム記録方式は、湿式処理を行わないことが好ましい。

10

本発明のホログラム記録方式は、書き換えできない方式であることが好ましい。

なおここで、書き換えできない方式とは、不可逆反応により記録される方式であり、一度記録されたデータは、さらに上書き記録して書き換えしようとしても書き換えされることなく保存できる方式を示す。したがって重要でかつ長期保存が必要なデータの保存に適する。ただし無論、まだ記録されていない領域に新たに追記して記録していくことは可能である。そのような意味で、一般には「追記型」または「ライトワンス型」と呼ばれる。

【0043】

なお、干渉縞記録の際の屈折率変調量は0.00001~0.5であることが好ましく、0.0001~0.3であることがより好ましい。なお、ホログラム記録材料の膜厚が厚い程屈折率変調量は少ない方が好ましく、ホログラム記録材料の膜厚が薄い程屈折率変調量は多い方が好ましい。

20

【0044】

ホログラム記録材料の（相対）回折効率 は以下の式で与えられる。

$$= I_{diff} / I_0 \quad (\text{式1})$$

ここで I_0 は回折されない透過光の強度であり、 I_{diff} は回折（透過型）または反射（反射型）された光強度である。回折効率は0~100%のいずれかの値を取るが、30%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、80%以上であることが最も好ましい。

【0045】

ホログラム記録材料の感度は、一般に単位面積当たりの露光量（ mJ/cm^2 ）で表され、この値が小さい程感度が高いと言える。しかし、どの時点の露光量をもって感度とするかは、文献によってまちまちであり、記録（屈折率変調）のはじまる露光量とする場合、最大回折効率（屈折率変調）を与える露光量とする場合、最大回折効率の半分の回折効率を与える露光量とする場合、露光量 E に対し、回折効率の傾きが最大となる露光量とする場合などある。

30

また、クーゲルニッケの理論式より、ある回折効率を与えるための屈折率変調量 n は膜厚 d に反比例する。つまり、ある回折効率を与えるための感度は膜厚によっても異なり、膜厚 d が厚くなる程少ない屈折率変調量 n で済む。したがって、膜厚等の条件を揃えない限り、感度は一概には比較することはできない。

本発明においては、感度は「最大回折効率の半分の回折効率を与える露光量（ mJ/cm^2 ）」と定義する。本発明のホログラム記録材料の感度は、例えば膜厚が10~200 μm 程度の場合、2 J/cm^2 以下であることが好ましく、1 J/cm^2 以下であることがより好ましく、500 mJ/cm^2 以下であることがさらに好ましく、200 mJ/cm^2 以下であることが最も好ましい。

40

【0046】

本発明のホログラム記録材料を光記録媒体としてホログラフィックメモリに用いる際は、DMDやLCDといった空間光変調素子（SLM）を用いて2次元デジタル情報（信号光と呼ぶ）を数多く記録していくことが好ましい。記録には記録密度を上げるために多重記録を用いることが好ましく、多重記録の方法には、角度多重、位相多重、波長多重、シフト多重などの多重記録を行う方法があるが、角度多重記録またはシフト多重記録を用い

50

ることが好ましい。また、再生される2次元データの読み出しにはCCDやCMOSが好ましく用いられる。

【0047】

本発明のホログラム記録材料は、光記録媒体としてホログラフィックメモリに用いる際は、容量（記録密度）を向上させるために多重記録を行うことが必須である。その際、10回以上の多重記録を行うことがより好ましく、50回以上の多重記録を行うことがさらに好ましく、100回以上の多重記録を行うことが最も好ましい。さらに、多重記録の際の露光量がいずれの多重記録の際も終始一定のまま多重記録できることが記録システム簡略化、S/N比向上等の点でより好ましい。

【0048】

なお、本発明のホログラム記録材料を光記録媒体に用いる際は、保存時ホログラム記録材料は遮光カートリッジ内に保存されていることが好ましい。また、記録光及び再生光波長以外の紫外光、可視光、赤外光の波長域の一部をカットすることができる遮光フィルターをホログラム記録材料の表面、裏面またはその両面に備え付けていることも好ましい。

【0049】

本発明のホログラム記録材料を光記録媒体に用いる際は、光記録媒体はディスク状でもカード状でもテープ状であっても良くいかなる形状であっても良い。

【0050】

本発明のホログラム記録材料を光記録媒体に用いる際は、記録層は単層であることが好ましく、記録層は0.1～2mmの厚さであることが好ましい。

一方、本発明のホログラム記録材料を3Dディスプレイホログラムに用いる際は、記録層は単層、2層、3層のいずれであっても良いが、単層である際は青、緑、赤いずれの光にも感光することが好ましい。記録層は1～100μmの厚さであることが好ましい。

【0051】

以下に本発明のホログラム記録材料に関し、さらに詳しく述べる。

【0052】

<ホログラム記録材料>

本発明のホログラム記録方法に用いるホログラム記録材料としては、ホログラム露光により干渉縞なりに潜像を形成し、加熱により前記潜像に従って屈折率変調による干渉縞を形成しうる材料の中から適宜選択することができ、中でも、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有し、活性光線により光重合可能な化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含有する光重合性組成物、若しくは該光重合性組成物を有する感光感熱性のホログラム記録材料が好ましい。以下、前記光重合性組成物、及び感光感熱性のホログラム記録材料について説明する。

【0053】

（光重合性組成物）前記光重合性組成物は、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有し、光により光重合可能な化合物（以下、「光重合可能な化合物」ということがある。）と、光重合開始剤とを少なくとも有してなり、必要に応じて、他の成分を有してなる。前記光重合性組成物は、前記第一の工程でホログラム露光による干渉縞様に光照射されると、該光照射部に存在する光重合開始剤からラジカルが発生し、組成物中で前記光重合可能な化合物が重合反応を起こすと、光照射部のみが硬化して干渉縞様の潜像を形成する。ここで前記光重合性組成物に発色または消色成分が含まれる場合、第二の工程で発色または消色し前記干渉縞様潜像が屈折率変調による干渉縞としてホログラム記録材料に形成される。さらに、第三の工程において、全面光照射することにより残存する光重合開始剤成分が消色され、屈折率変調による干渉縞の保存性を向上させ、かつ着色の消色により回折効率を向上させることができる。

【0054】

- 光重合可能な化合物 -

前記光重合可能な化合物は、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有し、光により重合反応を起こして重合硬化しうる化合物である。前記光重合可能な化合物とし

10

20

30

40

50

ては、以下に示す光重合性モノマー (D^1 , D^2) を挙げるができる。前記 D^1 , D^2 は、後述するように、重合性基を有しない化合物 C と好適に併用して用いられる。

【0055】

前記光重合性モノマー D^1 としては、分子内に少なくとも1個のビニル基を有する光重合性モノマーであることが好ましい。具体的には、アクリル酸及びその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類；メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類；無水マレイン酸、マレイン酸エステル類；イタコン酸、イタコン酸エステル類；スチレン類；ビニルエーテル類；ビニルエステル類；N-ビニル複素環類；アリールエーテル類；アリルエステル類等が挙げられる。

【0056】

上記のうち、分子内に複数のビニル基を有する光重合性モノマーを使用することが好ましく、例えば、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等の多価アルコール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシノール等の多価フェノール類やビスフェノール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；アクリレート又はメタクリレート末端エポキシ樹脂；アクリレート又はメタクリレート末端ポリエステル等が好ましい。

【0057】

中でも、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール、テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ヘキサンジオール-1,6-ジメタクリレート又はジエチレングリコールジメタクリレート等が特に好ましい。前記光重合性モノマー D^1 の分子量としては、約100~約5000が好ましく、約300~約2000がより好ましい。

【0058】

前記光重合性モノマー D^2 としては、例えば、スチレンスルホニルアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、
 -メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、
 -アクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、
 ビニロキシエチルオキシ安息香酸、
 -メタクリロキシエチルオルセリネート、
 -アクリロキシエチルオルセリネート、
 -メタクリロキシエトキシフェノール、
 -アクリロキシエトキシフェノール、
 -メタクリロキシエチル
 -
 -レゾルシネート、
 -アクリロキシエチル
 -
 -レゾルシネート、
 ヒドロキシスチ
 レンスルホン酸-N-エチルアミド、
 -メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベン
 ゴエート、
 -アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベン
 ゴエート、
 メタクリロキシメ
 チルフェノール、
 アクリロキシメチルフェノール、
 メタクリルアミドプロパンスルホン酸、
 アクリルアミドプロパンスルホン酸、
 -メタクリロキシエトキシ-ジヒドロキシベン
 ゼン、
 -アクリロキシエトキシ-ジヒドロキシベン
 ゼン、
 -スチレンスルホニルオキ
 シ-
 -メタクリロキシプロパンカルボン酸、

【0059】

-アクリロキシプロピル-
 -
 -ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、
 -
 -ヒドロキシエ
 トキニルフェノール、
 -
 -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシシ
 ナメート、
 -
 ア
 クリロキシエチル-p-ヒドロキシシ
 ナメート、
 3,5ジスチレンスルホン酸アミドフ
 ェノール、
 メタクリロキシエトキシフタル酸、
 アクリロキシエトキシフタル酸、
 メタクリ
 ル酸、
 アクリル酸、
 メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、
 アクリロキシエトキシ
 シヒドロキシナフトエ酸、
 3-
 -
 -ヒドロキシエトキシフェノール、
 -
 -メタクリロキシ
 エチル-p-ヒドロキシベン
 ゴエート、
 -
 -アクリロキシエチル-p-ヒドロキシベン
 ゴ
 エート、

【0060】

'
 -
 -メタクリロキシエチル-
 -
 -レゾルシネート、
 -
 -メタクリロキシエチルオキシカ
 ルボニルヒドロキシ安息香酸、
 -
 -アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安
 息
 香酸、
 N,N'-ジ-
 -
 -メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、
 N,N'-ジ-
 -
 ア
 クリロキシエチルアミノサリチル酸、
 N,N'-ジ-
 -
 -メタクリロキシエチルアミノ

10

20

30

40

50

スルホニルサリチル酸、N, N' - ジ - - アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸等が好適に挙げられる。

【0061】

- 光重合開始剤 -

前記光重合開始剤は、光露光することによりラジカルを発生して層内で重合反応を起こし、かつその反応を促進させることができる。この重合反応により記録層膜は硬化し、所望のホログラム露光により生成する干渉縞形状の潜像を形成することができる。

【0062】

前記光重合開始剤は、公知のものの中から適宜選択することができ、中でも、300 ~ 1000 nmに最大吸収波長を有する分光増感色素と、該分光増感色素と相互作用する化合物と、を含有するものであることが好ましい。但し、前記分光増感色素と相互作用する化合物が、その構造内に300 ~ 1000 nmに最大吸収波長を有する色素部とボレート部との両構造を併せ持つ化合物であれば、それが前期分光増感色素を兼ねてもよい。

【0063】

公知の光重合開始剤として、例えば、米国特許第4950581号(第20欄、第35行 ~ 第21欄、第35行)に記載のものを挙げることができる。また、例えば、EP - A - 137452号、DE - A - 2718254号、DE - A - 2243621号、米国特許第4950581号(第14欄第60行 ~ 第18欄第44行)に記載のトリアジン；2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - スチルフェニル) - s - トリアジン等のトリハロメチルトリアジン等のトリアジン化合物が挙げられる。前記光重合開始剤をハイブリッド系で使用する場合には、フリーラジカル硬化剤に加えて、カチオン系光重合開始剤を挙げることができる。前記カチオン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、米国特許第4950581号(第19欄、第17 ~ 25行)に記載のパーオキサイド等のパーオキサイド化合物；米国特許第4950581号(第18欄、第60行 ~ 第19欄10行)に記載の芳香族スルホニウム若しくはヨードニウム塩；(6 - イソプロピルベンゼン) - (5 - シクロペンタジエニル) - 鉄(II)ヘキサフルオロホスフェート等のシクロペンタジエニル - アレーン鉄(II)錯塩等を好適に挙げることができる。

【0064】

さらに、前記色素/ホウ素化合物の例としては、特開昭62 - 143044号、特開平1 - 138204号、特表平6 - 505287号、特開平4 - 261406号等に記載のものも好適に挙げられる。

【0065】

前記300 ~ 1000 nmに最大吸収波長を有する分光増感色素としては、前記波長領域に最大吸収波長を有する分光増感色素から所望の任意の色素を選択し、用いる光源に適合するよう感光波長を調整することにより、高感度を得ることができ、また、ホログラム露光に用いる光源として、青色、緑色、赤色、紫外、赤外等のレーザー等を選択することができる。従って、例えば前述したような、異なる色相に発色または消色する単色の記録層を積層した多層のホログラム記録材料を用いて屈折率変調による干渉縞を形成するような場合に、発色または消色色相の異なる各単色層中に異なる吸収波長を有する分光増感色素を存在させ、その吸収波長に適合した光源を用いることにより、複数層積層したホログラム記録材料においても高解像度、高感度、良保存性にて、フルカラー3Dディスプレイホログラム等を提供することができる。

【0066】

前記分光増感色素としては、公知の化合物の中から適宜選択することができ、例えば、後述の「分光増感色素と相互作用する化合物」に関する特許公報や、「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)等に記載のものが挙げられる。

【0067】

10

20

30

40

50

具体的には、特開昭58-15603号に記載の3-ケトクマリン化合物、特開昭58-40302号に記載のチオピリリウム塩、特公昭59-28328号、同60-53300号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、同62-3842号、特開昭59-89303号、同60-60104号に記載のメロシアニン化合物等が挙げられる。

【0068】

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、カチオン性キノイミン色素、カチオン性インドリン色素、カチオン性スチリル色素等が挙げられる。

10

【0069】

前記分光増感色素には、クマリン(ケトクマリン又はスルホクマリンを含む。)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、キサントレン色素、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イミン色素等が含まれる。

【0070】

前記分光増感色素を適宜使用することにより、ホログラム記録材料に用いる光重合開始剤の分光感度を紫外~赤外域に得ることが可能となる。また、前記各種分光増感色素は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0071】

前記分光増感化合物の使用量としては、光重合性組成物中の光重合性モノマー(質量)に対して、0.1~10質量%が好ましく、0.5~5質量%がより好ましい。

【0072】

なお、ホログラム記録材料を特に光記録媒体に用いる際には0.1~1mmもの厚膜で使用しかつ記録光の多くが膜を透過する必要があるため、ホログラム露光波長における増感色素のモル吸光係数を小さくすることにより分光増感色素添加量を極力多くすることが高感度化のために好ましい。

30

またホログラム記録材料を3Dディスプレイホログラムに用いる際も1~100 μ mの膜厚で使用する際、それぞれ適切な分光増感色素のモル吸光係数と添加量を選ぶ必要がある。

ホログラム露光波長における増感色素のモル吸光係数()は1以上50000以下であることが好ましく、10以上10000以下であることがより好ましい。

特に光記録媒体用としては、10以上10000以下であることがより好ましく、10以上5000以下であることが最も好ましい。

【0073】

また、ホログラム記録材料の記録波長光の透過率は10~99%であることが好ましく、20~95%であることがより好ましく、30~90%であることがさらに好ましく、40~85%であることが、回折効率、感度、記録密度(多重度)の点で最も好ましい。したがって、そのようになるようにホログラム記録材料の膜厚に合わせて増感色素の記録波長におけるモル吸光係数と添加モル濃度を調整することが好ましい。

40

【0074】

また、増感色素のmaxはホログラム記録波長よりも短波長であることがより好ましく、ホログラム記録波長と同じから100nm短波長な範囲の間であることがさらに好ましい。

【0075】

さらに、特に光記録媒体にホログラム記録材料を用いる際には増感色素の記録波長にお

50

けるモル吸光係数は max のモル吸光係数の 5 分の 1 以下であることが好ましく、10 分の 1 以下であることがより好ましく、20 分の 1 以下であることがより好ましく、50 分の 1 以下であることが最も好ましい。

【0076】

前記分光増感色素と相互作用する化合物としては、前記光重合性モノマー (D^1 , D^2) と光重合反応を開始しうる公知の化合物の中から、1 種又は 2 種以上の化合物を適宜選択して使用することができる。この化合物を前記分光増感色素と共存させることにより、その分光吸収波長領域の照射光に敏感に感応し、高効率にラジカルを発生させることから、高感度化が図れ、かつ紫外～赤外領域にある任意の光源を用いてラジカルの発生を制御することができる。前記分光増感色素と相互作用する化合物としては、有機系ボレート塩化合物又は以下の化合物等が挙げられる。

10

【0077】

ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、キサントン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン、アクリドン、CIBA社のビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等のビスアシルフォスフィンオキシド類、等の芳香族ケトン類；

【0078】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾイン及びベンゾインエーテル類；2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二重体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二重体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二重体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二重体等の2,4,6-トリアリールイミダゾール二重体；四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトン等のポリハロゲン化合物；特開昭59-133428号、特公昭57-1819号、特公昭57-6096号、米国特許第3615455号に記載の化合物；

20

30

【0079】

2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(P-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン等の特開昭58-29803号記載のトリハロゲン置換メチル基を有するS-トリアジン誘導体；

【0080】

メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジターシャリ-ブチルジパーオキシソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ターシャリ-ブチルパーオキシベンゾエート、a,a'-ビス(ターシャリ-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、3,3',4,4'-テトラ-(ターシャリイブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の特開昭59-189340号記載の有機過酸化物；

40

【0081】

米国特許第4743530号に記載のアジニウム塩化合物；トリフェニールブチールボレートのテトラメチルアンモニウム塩、トリフェニールブチールボレートのテトラブチルアンモニウム塩、トリ(P-メトキシフェニール)ブチールボレートのテトラメチルアンモニウム塩等の欧州特許第0223587号に記載の有機ホウ素化合物；その他ジアリールヨードニウム塩類や鉄アレン錯体等が挙げられる。

50

【0082】

また、二種又はそれ以上の化合物を組合わせたものも知られており、これらも使用することができる。二種又はそれ以上の化合物の組合せとしては、例えば、2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体とメルカプトベンズオキサゾール等との組合せ、米国特許第3427161号明細書に記載の4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとベンゾインメチルエーテルとの組合せ、米国特許第4239850号明細書に記載のベンゾイル - N - メチルナフトチアゾリンと2, 4 - ビス(トリクロロメルチ) - 6 - (4' - メトキシフェニル) - トリアゾールとの組合せ、特開昭57 - 23602号公報に記載のジアルキルアミノ安息香酸エステルとジメチルチオキサントンとの組合せ、特開昭59 - 78339号公報の4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとポリハロゲン化メチル化合物との三種組合せ、等が挙げられる。

10

【0083】

中でも、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとの組合せ、2, 4 - ジエチルチオキサントンと4 - ジメチルアミノ安息香酸エチルとの組合せ、又は4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンと2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体との組合せが好ましい。

【0084】

前記「分光増感色素と相互作用する化合物」のうち、有機系ポレート塩化合物、ベンゾインエーテル類、トリハロゲン置換メチル基を有するS - トリアジン誘導体、有機過酸化物又はアジニウム塩化合物が好ましく、有機系ポレート塩化合物がより好ましい。この「分光増感色素と相互作用する化合物」を前記分光増感色素と併用して用いることにより、露光した露光部分に局所的に、かつ効果的にラジカルを発生させることができ、高感度化を達成することができる。

20

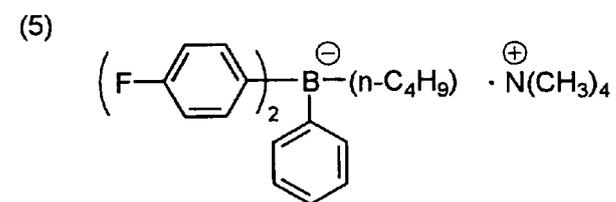
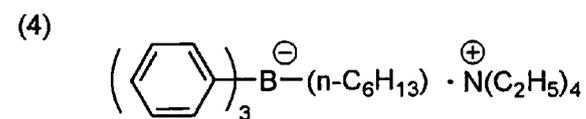
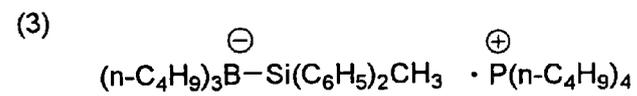
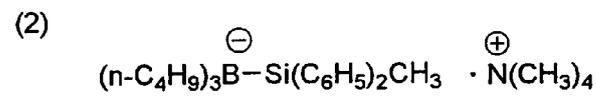
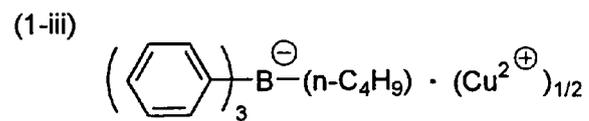
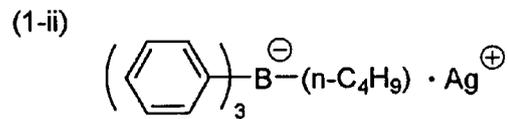
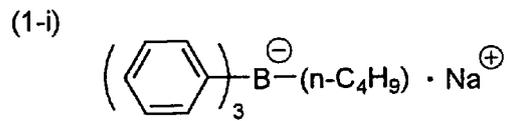
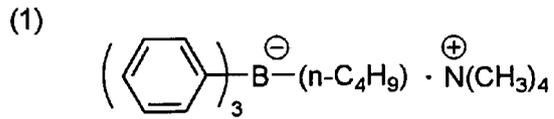
【0085】

前記有機系ポレート塩化合物としては、特開昭62 - 143044号、特開平9 - 188685号、特開平9 - 188686号、特開平9 - 188710号公報等に記載の有機ポレート化合物(以下、「ポレート化合物I」という場合がある。)、又はカチオン性色素から得られる分光増感色素系ポレート化合物(以下、「ポレート化合物II」という場合がある。)等が挙げられる。前記ポレート化合物Iの具体例を以下に挙げるが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

30

【0086】

【化 1】



【 0 0 8 7 】

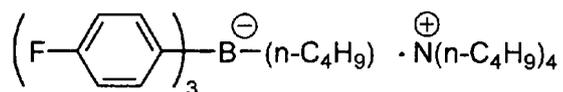
10

20

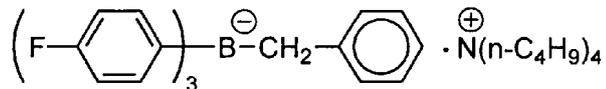
30

【化 2】

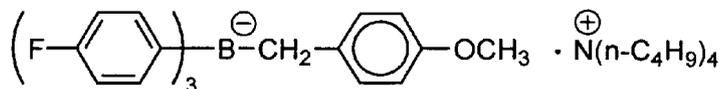
(6)



(6-i)

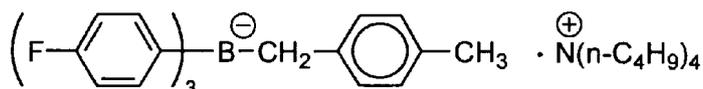


(6-ii)

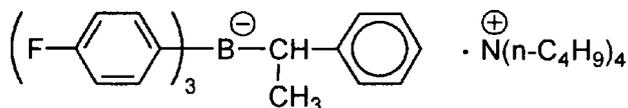


10

(6-iii)

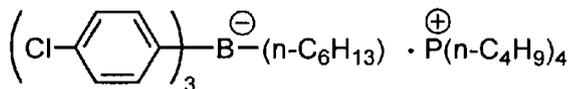


(6-iv)

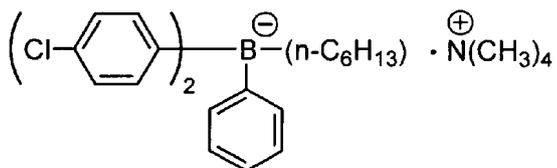


20

(7)



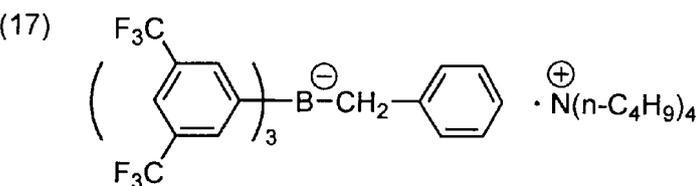
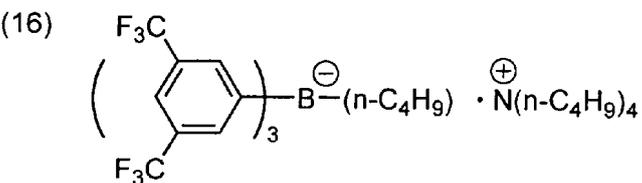
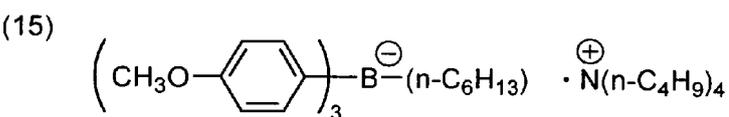
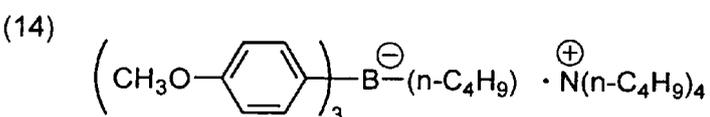
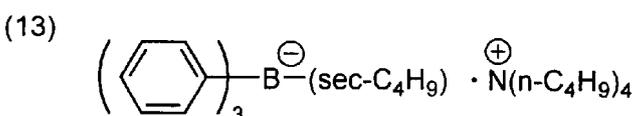
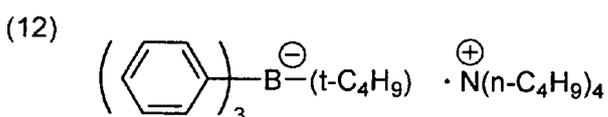
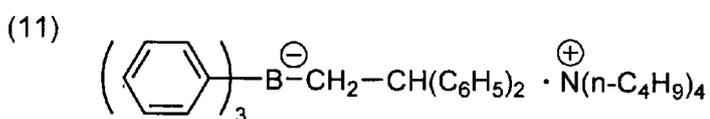
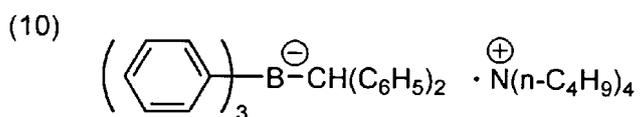
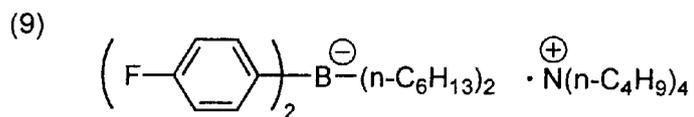
(8)



30

【 0 0 8 8 】

【化3】



10

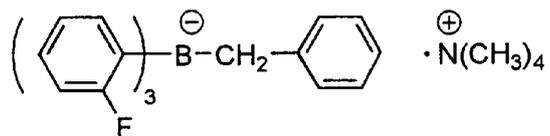
20

30

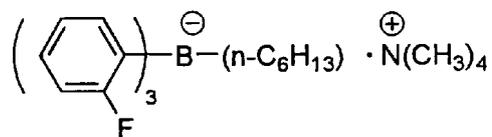
40

【化4】

(18)



(19)

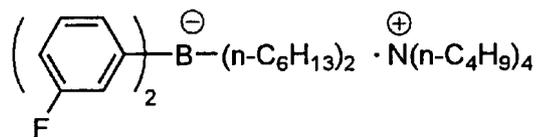


10

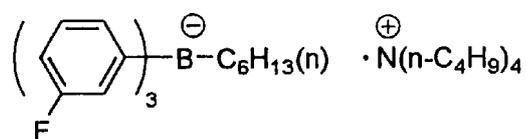
【0090】

【化5】

(20)



(20-i)

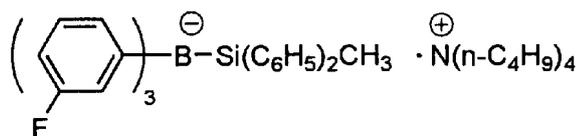


20

【0091】

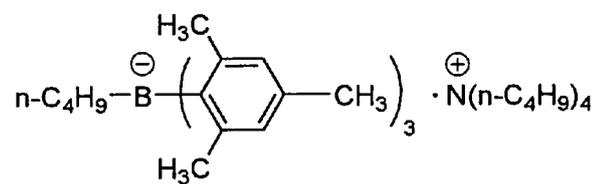
【化6】

(21)

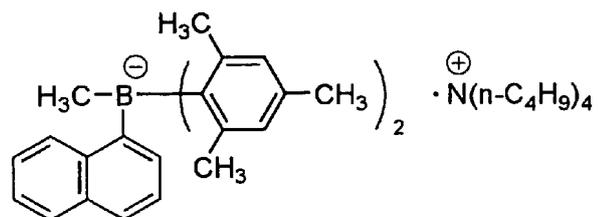


30

(22)



(23)

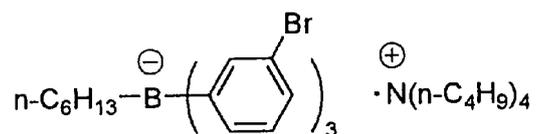


40

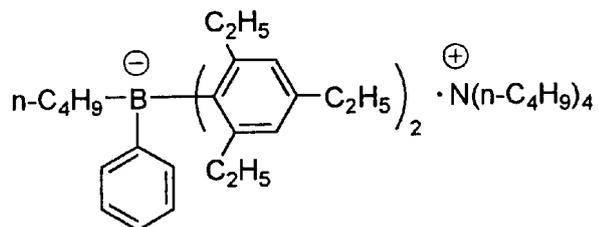
【0092】

【化7】

(24)

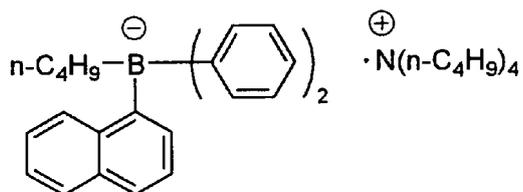


(25)



10

(26)

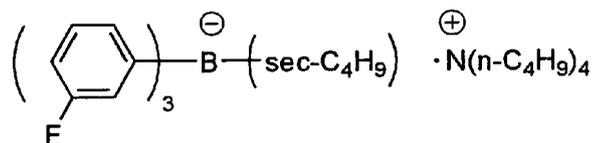


20

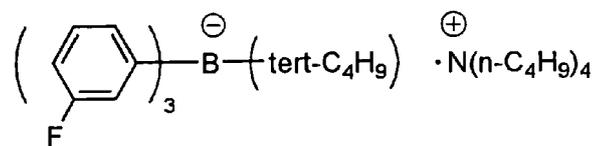
【0093】

【化8】

(27)



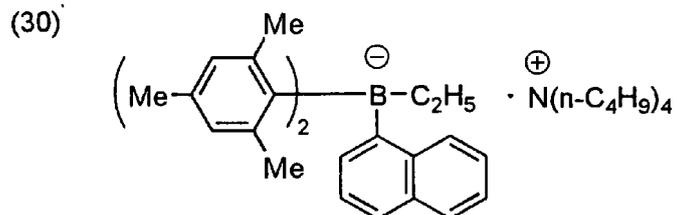
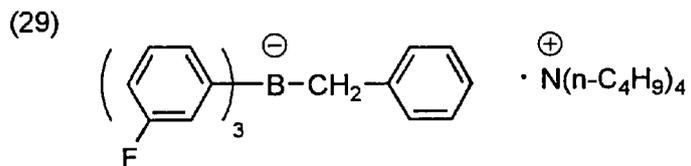
(28)



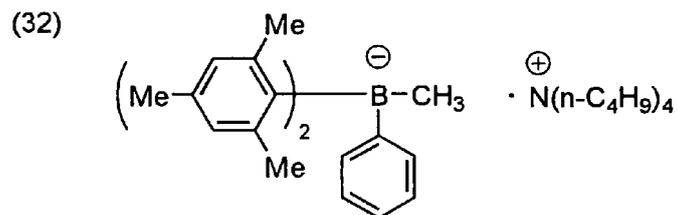
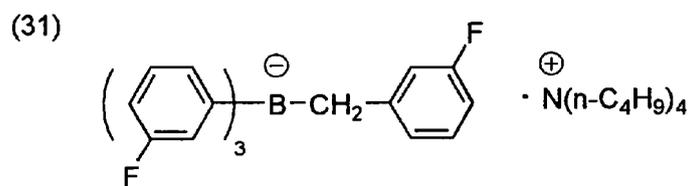
30

【0094】

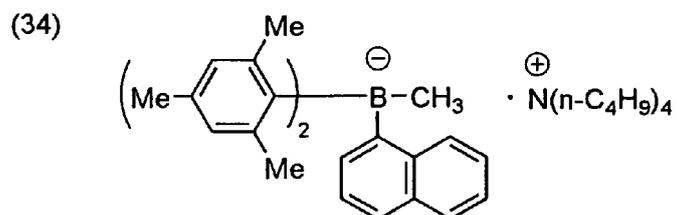
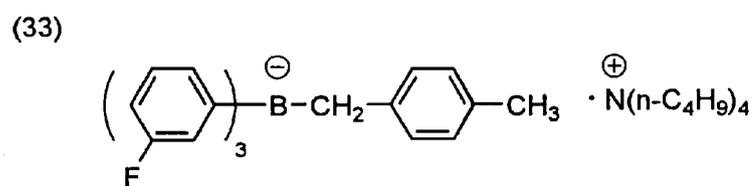
【化9】



10



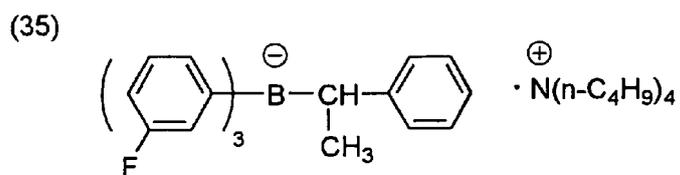
20



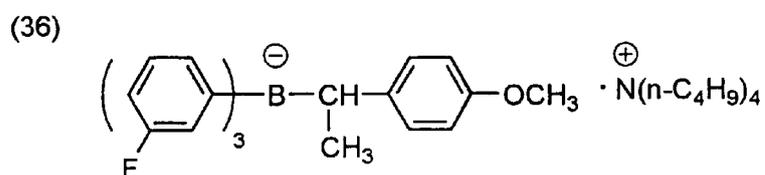
30

【0095】

【化10】



40



【0096】

50

また、前記「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))等に記載のカチオン性色素より得ることのできる分光増感色素系有機ポレート化合物(ポレート化合物II)も挙げることができる。このポレート化合物IIは、その構造内に色素部とポレート部とを併せ持つ化合物であり、露光時に、色素部の光吸収機能により効果的に光源エネルギーを吸収し、かつポレート部のラジカル放出機能により重合反応を促進すると同時に、併存する分光増感色素を消色するという3つの機能を有するものである。

【0097】

具体的には、300nm以上の波長領域、好ましくは300~1100nm、より好ましくは300~800nmの波長領域に最大吸収波長を有するカチオン性色素であれば、
10
いずれも好適に用いることができる。中でも、カチオン性のメチン色素、ポリメチン色素、トリアリールメタン色素、インドリン色素、アジン色素、キサントレン色素、チオキサントレン色素、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素、アザメチン色素、オキサジン色素、フェノチアジン色素、アクリジン色素、ピリリウム色素、スチリル色素等が好ましく、カチオン性のシアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素、アザメチン色素等がより好ましい。

また、色素そのものは中性もしくはアニオン性であっても、他にカチオン性基を有することでカチオン性色素となるスクワリリウムシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、スチリル色素、ベンジリデン色素、シンナミリデン色素、クマリン色素、ケトクマリン色素、スチリルクマリン色素、ピラン色素、スチリル色素等が挙げられ、より好
20
ましくはカチオン性基を有するメロシアニン色素、オキソノール色素、ベンジリデン色素、スチリル色素等が挙げられる。

【0098】

前記有機カチオン性色素から得られるポレート化合物IIは、有機カチオン性色素と有機ホウ素化合物アニオンとを用い、欧州特許出願公開第223,587(A1)号に記載の方法を参考にして得ることができる。

【0099】

以下に、カチオン性色素から得られるポレート化合物IIの具体例を挙げるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0100】

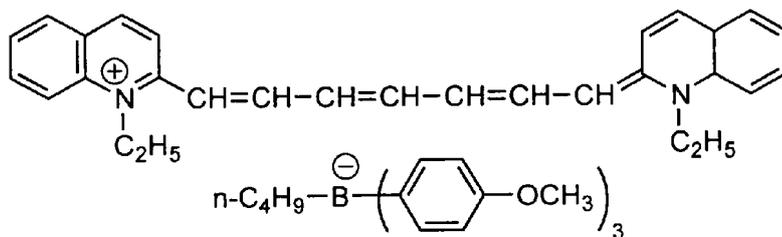
10

20

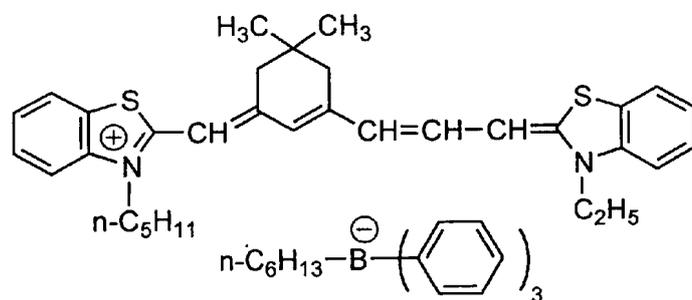
30

【化 1 1】

(1)

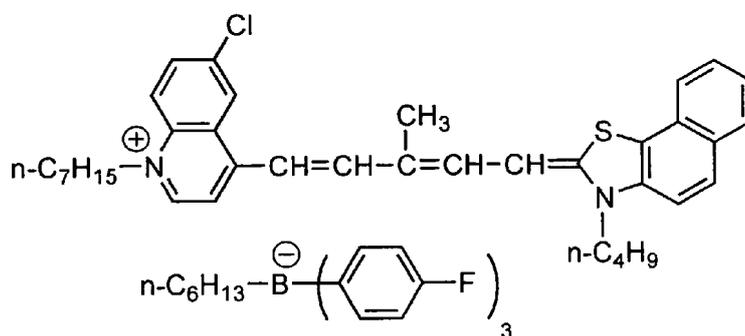


(2)



10

(3)

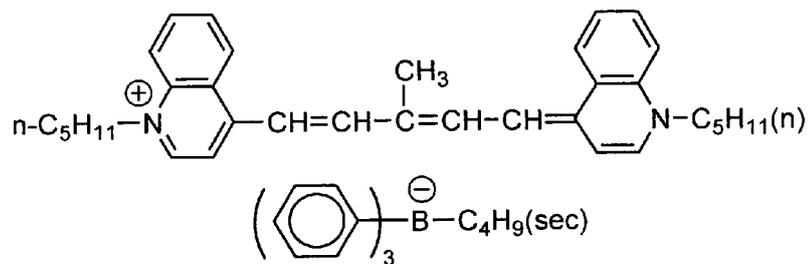


20

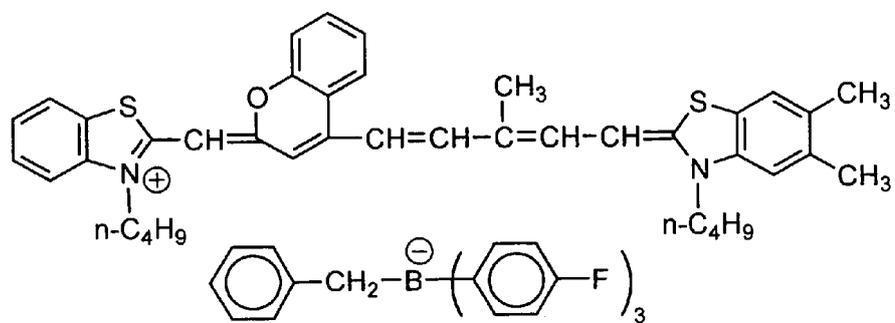
【 0 1 0 1】

【化 1 2】

(4)

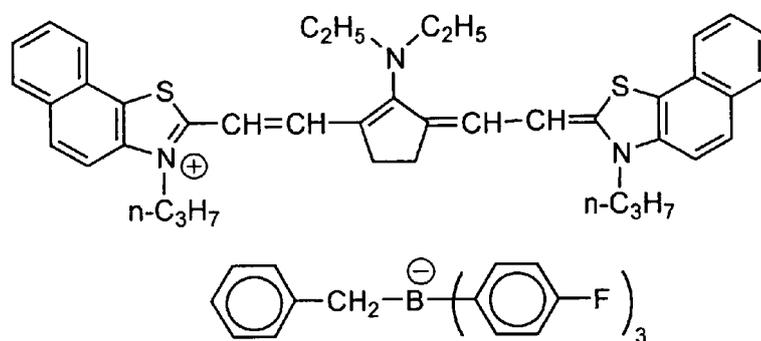


(5)



10

(6)

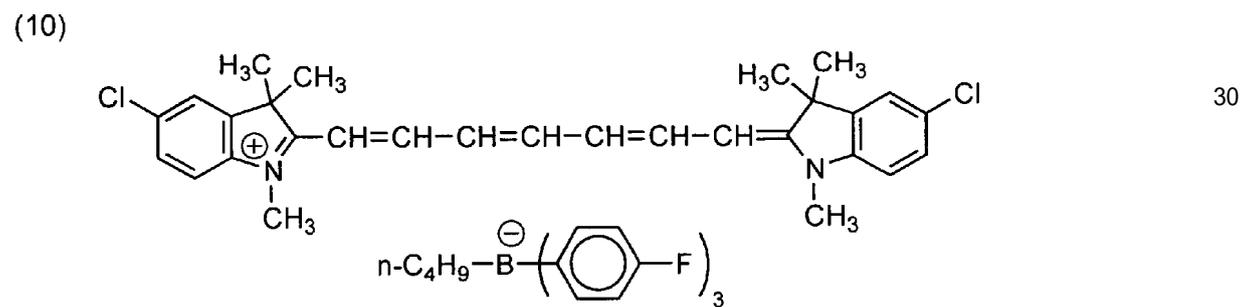
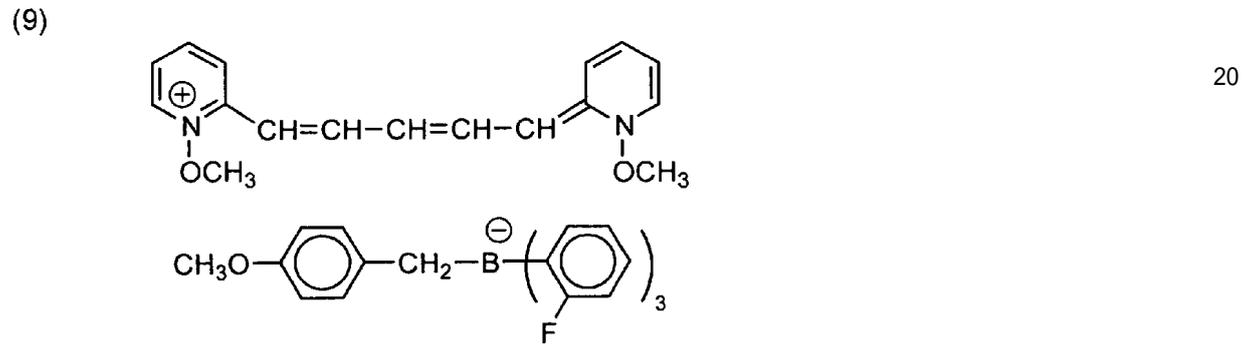
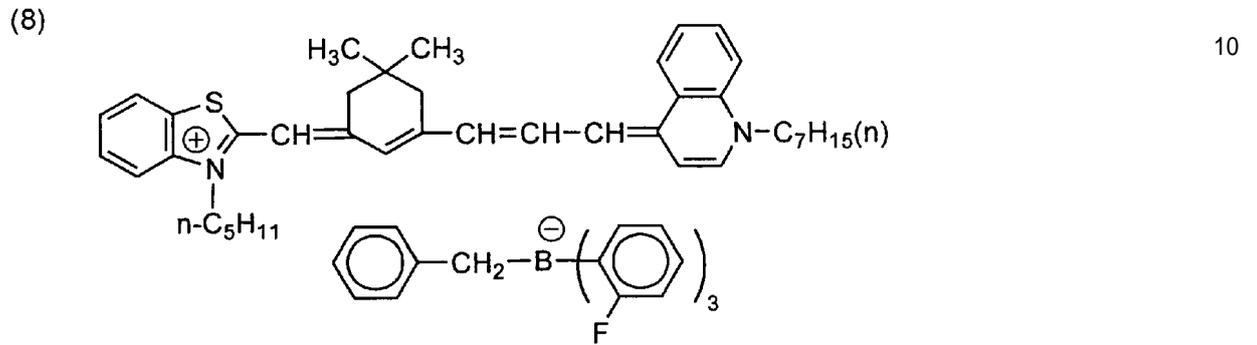
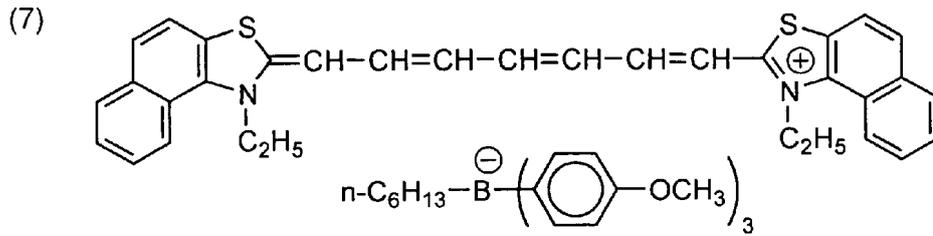


20

【 0 1 0 2】

30

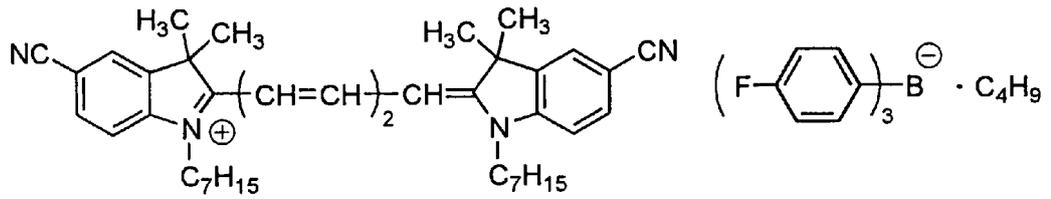
【化 1 3】



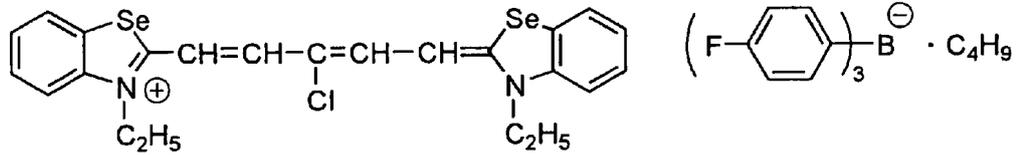
【 0 1 0 3】

【化 1 4】

(11)

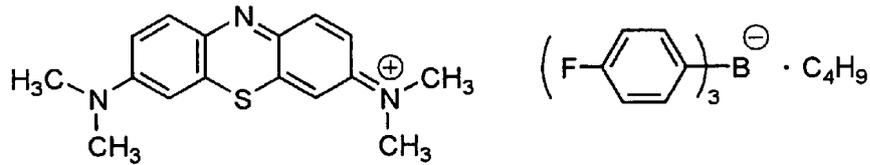


(12)

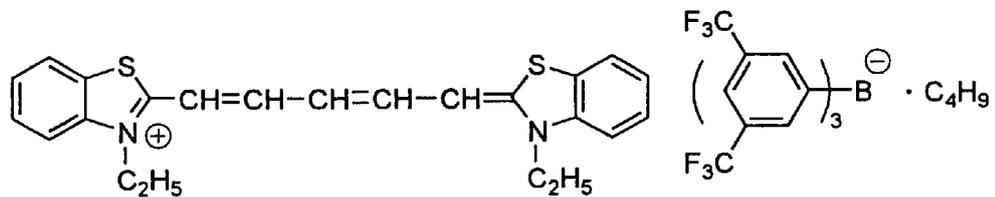


10

(13)

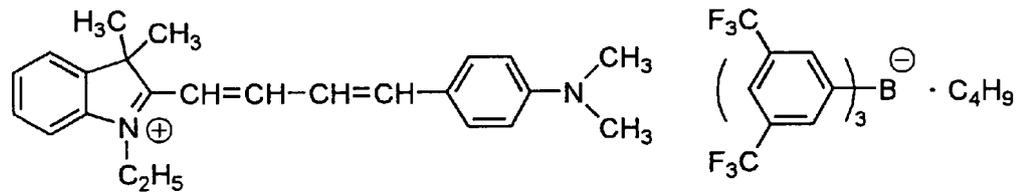


(14)



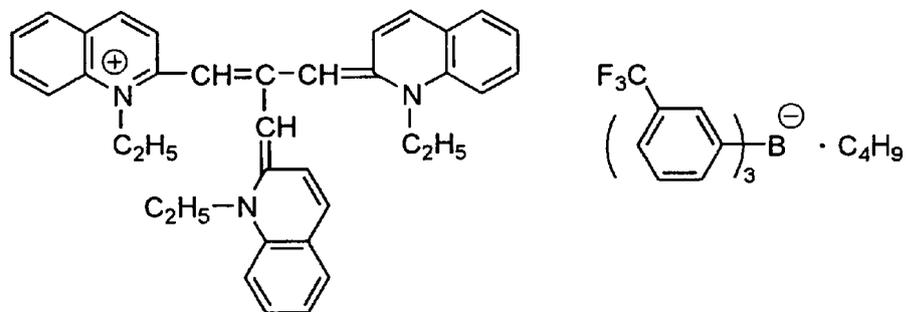
20

(15)



30

(16)

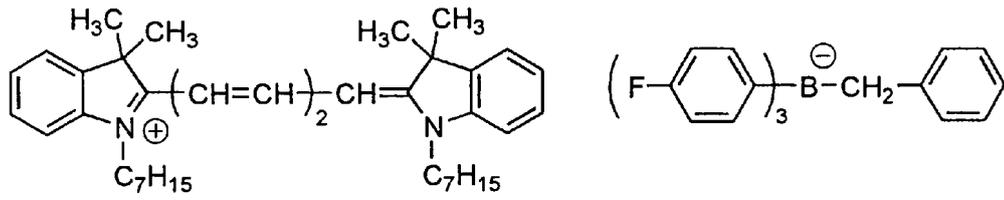


40

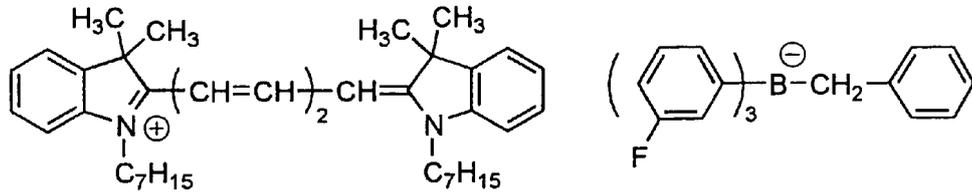
【 0 1 0 4】

【化 1 5】

(17)

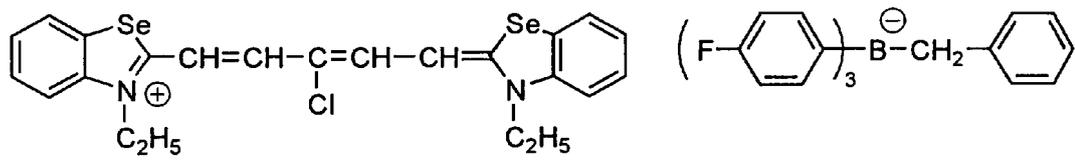


(18)



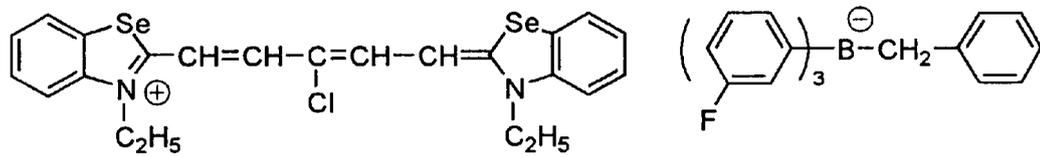
10

(19)

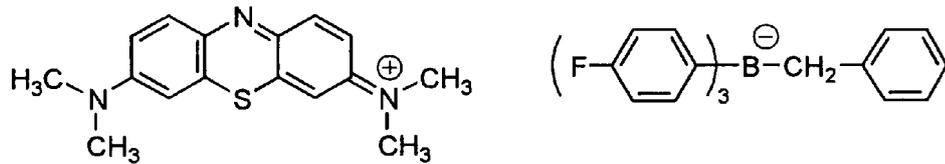


20

(20)

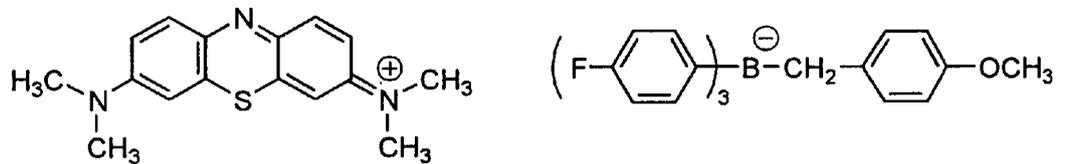


(21)



30

(22)

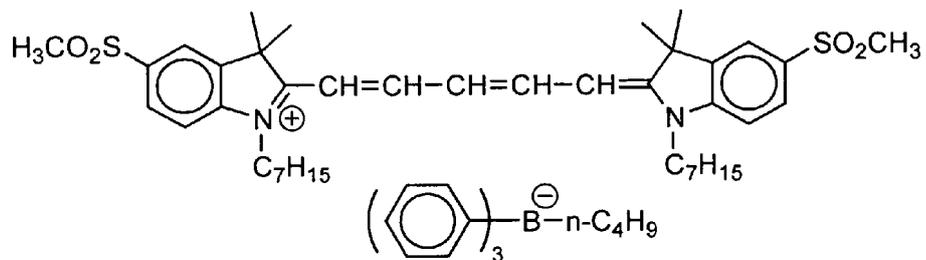


40

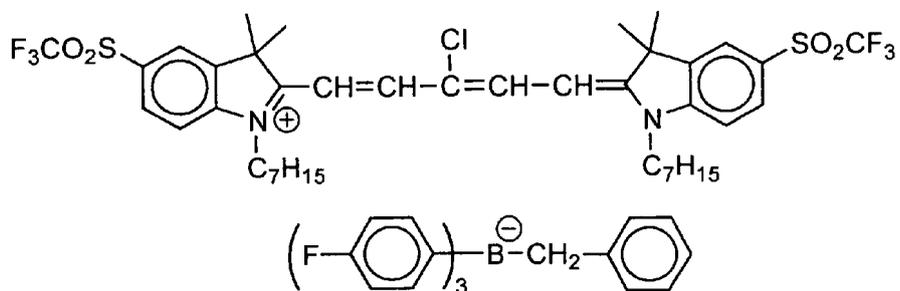
【 0 1 0 5 】

【化 1 6】

(23)

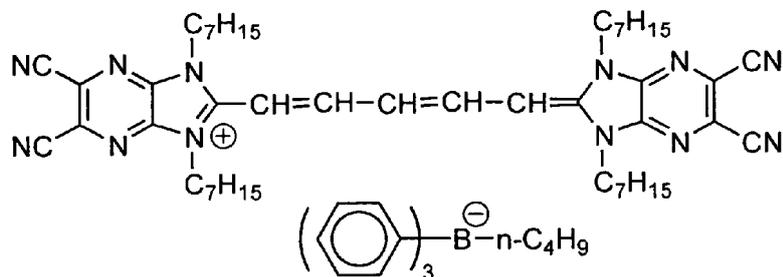


(24)



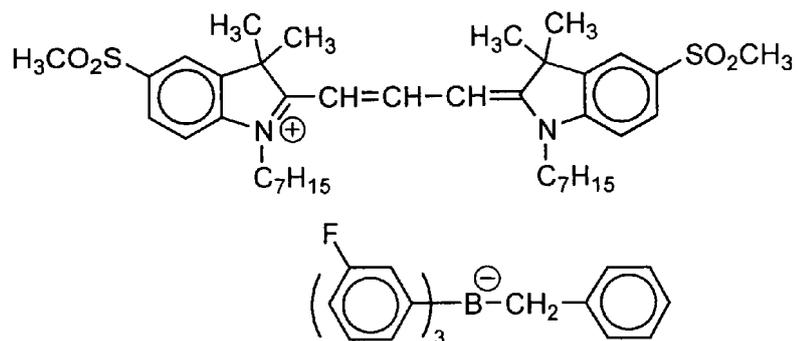
10

(25)



20

(26)

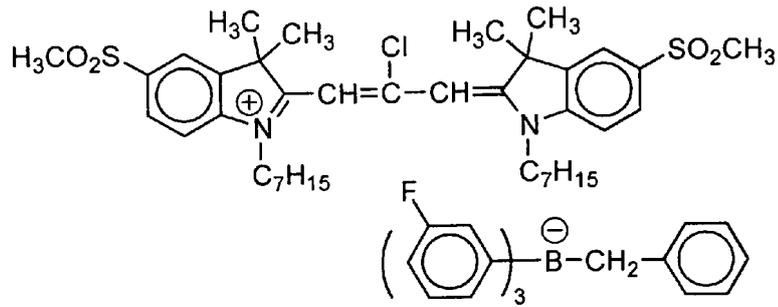


30

【 0 1 0 6】

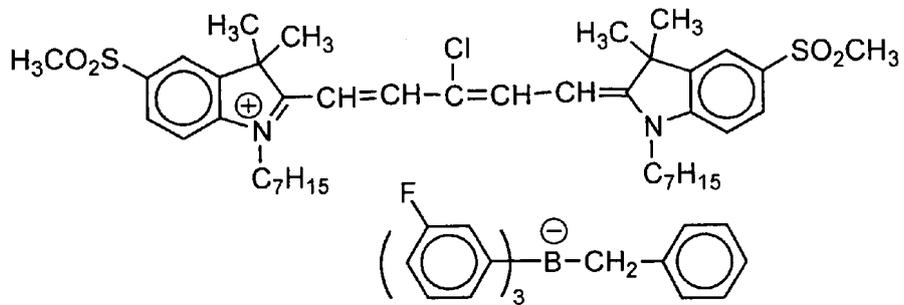
【化 1 7】

(27)



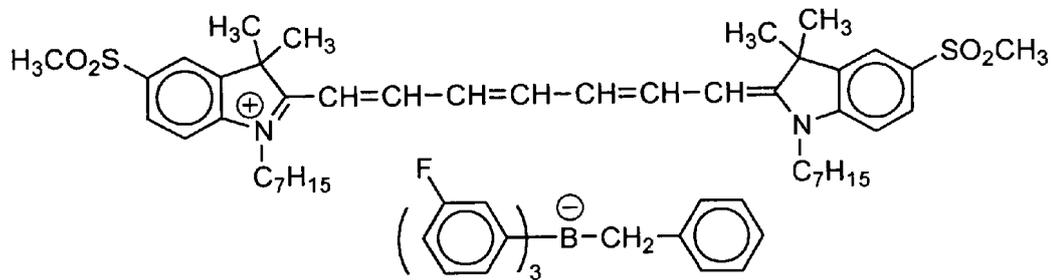
10

(28)



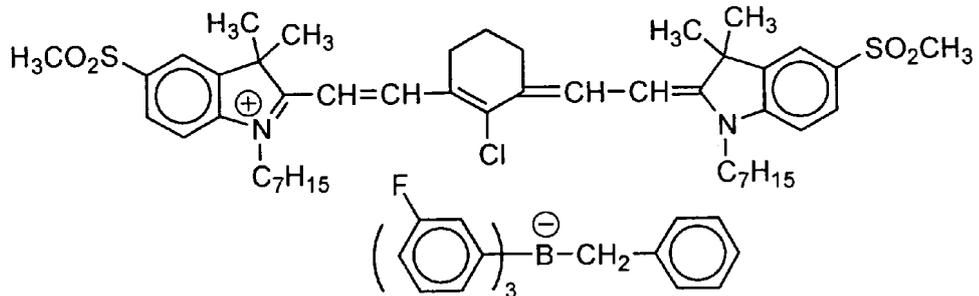
20

(29)



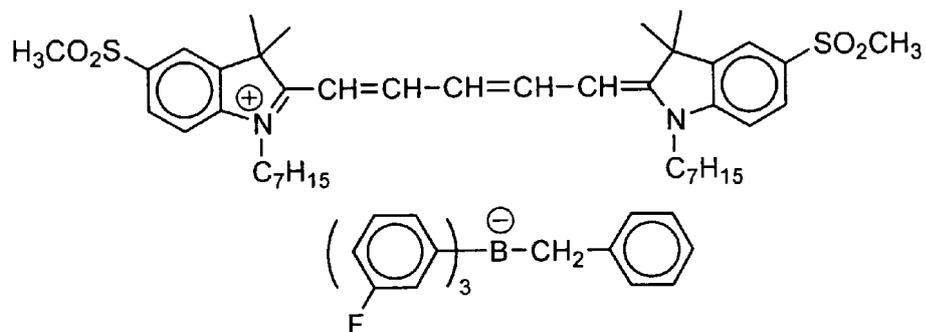
30

(30)



40

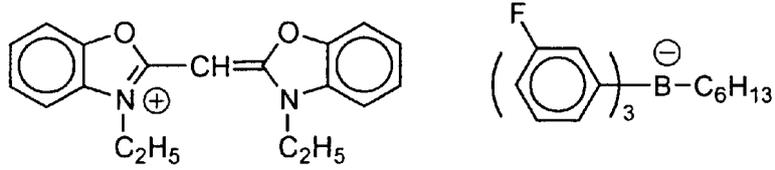
(31)



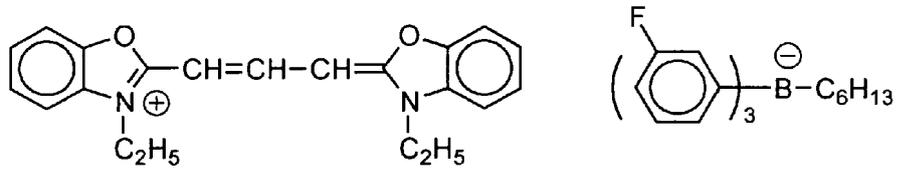
【 0 1 0 7】

【化 1 8】

(32)

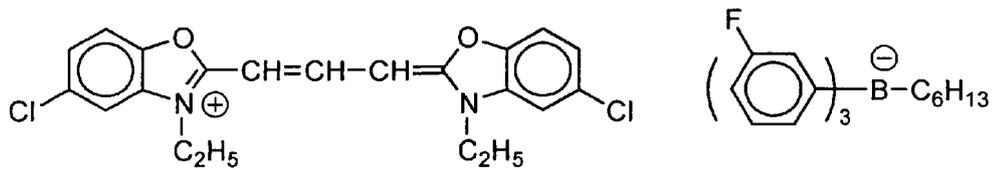


(33)

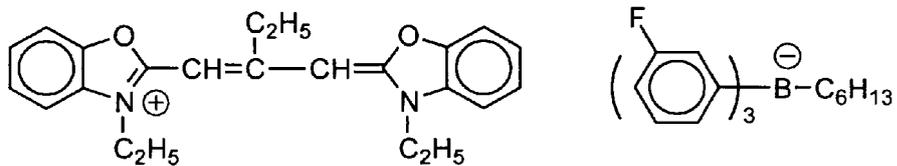


10

(34)

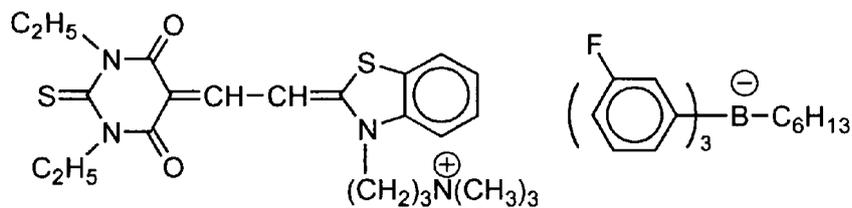


(35)

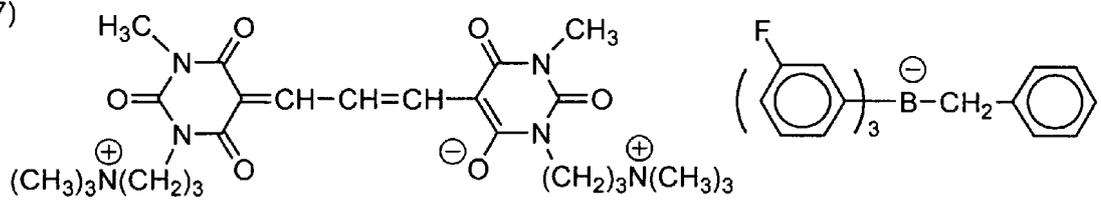


20

(36)



(37)



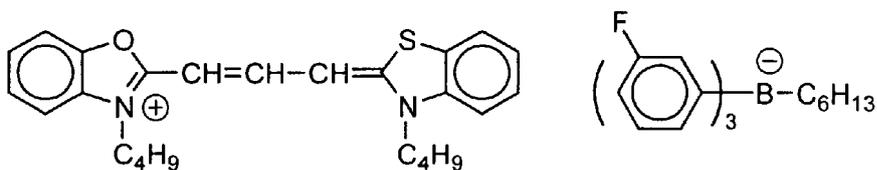
30

(38)



40

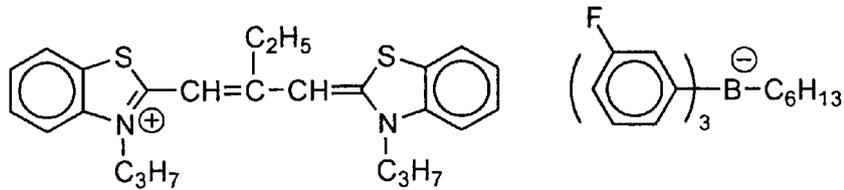
(39)



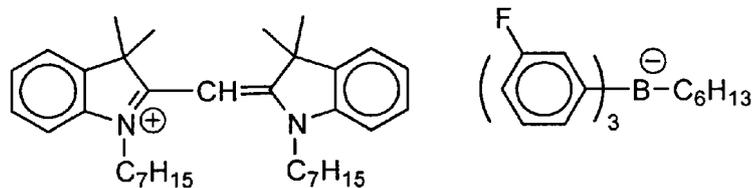
【 0 1 0 8 】

【化 1 9】

(40)

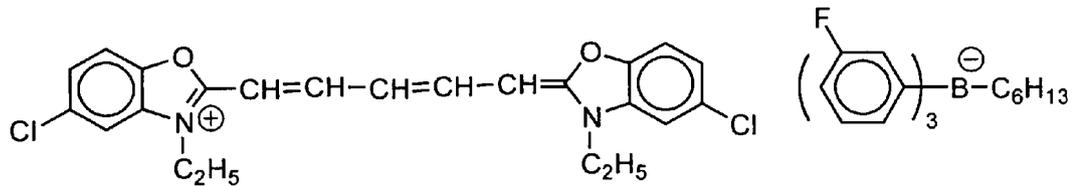


(41)

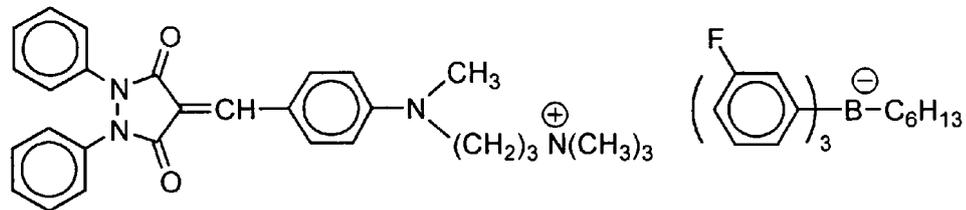


10

(42)

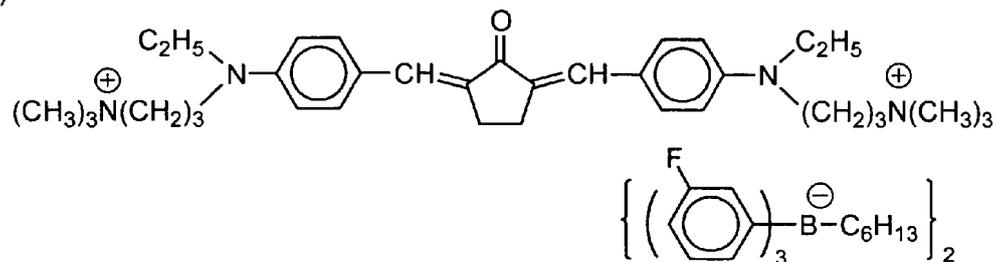


(43)



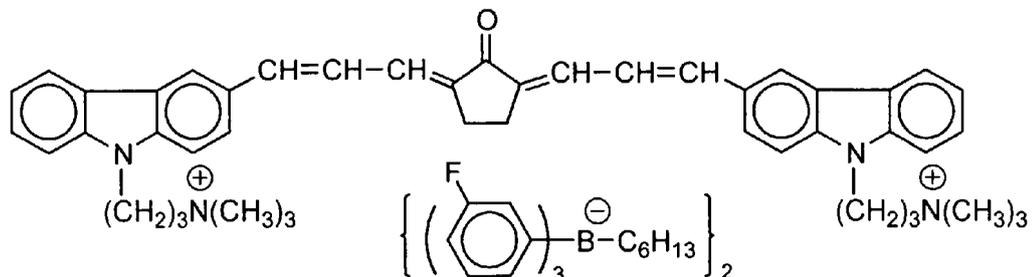
20

(44)



30

(45)



40

【 0 1 0 9】

前記ポレート化合物 I I は、上記の通り、多機能な化合物であるが、高い感度と十分な消色性を得る観点から、前記光重合開始剤には、分光増感色素と、該分光増感色素と相互作用する化合物と、を適宜組合わせて構成することが好ましい。この場合、光重合開始剤としては、前記分光増感色素とポレート化合物 I とを組合わせた光重合開始剤 (1)、又は前記ポレート化合物 I とポレート化合物 I I とを組合わせた光重合開始剤 (2) であることがより好ましい。

【 0 1 1 0】

この時、光重合開始剤中に存在する分光増感色素と有機ポレート化合物との使用比率が

50

、高感度化と定着工程の光照射による十分な消色性を得る点で非常に重要となる。前記光重合開始剤(1)の場合、光重合開始剤中には、光重合反応に必要な分光増感色素/ポレート化合物Iの比(=1/1:モル比)に加え、さらに層内に残存する分光増感色素を十分に消色するのに必要な量のポレート化合物Iを添加することが十分な高感度化と消色性能を得る点から特に好ましい。即ち、分光増感色素/ポレート化合物Iの比は、1/1~1/50の範囲で使用することが好ましく、1/1.2~1/30の範囲で使用することがより好ましいが、1/1.2~1/20の範囲で使用することが最も好ましい。前記の比が、1/1未満では十分な重合反応性と消色性を得ることができず、1/50を越えると、塗布適性が劣化するため好ましくない。

【0111】

10

また、前記光重合開始剤(2)の場合には、ポレート化合物Iとポレート化合物IIとを、ポレート部位が色素部位に対して等モル比以上となるように組合わせて用いることが、十分な高感度化と消色性能を得る点から特に好ましい。ポレート化合物I/ポレート化合物IIの比は、1/1~50/1の範囲で使用することが好ましく、1.2/1~30/1の範囲で使用することがより好ましいが、1.2/1~20/1の範囲で使用することが最も好ましい。前記の比が、1/1未満ではラジカルの発生が少なく、十分な重合反応性と消色性能が得られず、50/1を越えると、十分な感度を得られなくなるため好ましくない。

【0112】

光重合開始剤中の分光増感色素と有機ポレート化合物との総量は、重合性基を有する化合物の使用量に対し、0.1~10質量%の範囲で使用することが好ましく、0.1~5質量%の範囲で使用することがより好ましいが、0.1~1質量%の範囲で使用することが最も好ましい。前記使用量が、0.1質量%未満であると、本発明の効果を得ることができないことがあり、10質量%を越えると、保存安定性が低下するとともに、塗布適性が低下することがある。

20

【0113】

- 他の成分 -

前記光重合性組成物には、必要に応じて以下の成分を含有してもよい。即ち、助剤として、重合反応を促進する目的で、酸素除去剤(oxygen scavenger)又は活性水素ドナーの連鎖移動剤等の還元剤や連鎖移動的に重合を促進するその他の化合物を添加することもできる。前記酸素除去剤としては、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト、第1銀塩、又は酸素により容易に酸化されるその他の化合物が挙げられ、具体的には、N-フェニルグリシン、トリメチルパルピツール酸、N,N-ジメチル-2,6-ジイソプロピルアニリン、N,N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリン酸が挙げられる。さらに、チオール類、チオケトン類、トリハロメチル化合物、ロフィンダイマー化合物、ヨードニウム塩類、スルホニウム塩類、アジニウム塩類、有機過酸化物、アジド類等も重合促進剤として有用である。

30

【0114】

(感光感熱性のホログラム記録材料)

前記感光感熱性のホログラム記録材料は、既述の光重合性組成物を含んでなるものであればその構成上特に制限はなく、例えば、支持体上に光重合性組成物を含む記録層を有するホログラム記録材料等、目的に応じて適宜選択して構成することができる。中でも、基本的な構成として、下記(a)又は(b)に示すように構成された感光感熱ホログラム記録材料が好ましい。即ち、

40

【0115】

(a)支持体上に、発色または消色成分Aを内包した熱応答性マイクロカプセルと、該マイクロカプセル外部に、少なくとも、同一分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する重合性基と前記発色または消色成分Aと反応して発色または消色させる部位とを有する実質的に無色の化合物Bと、光重合開始剤と、からなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層を有する感光感熱ホログラム記録材料、

50

【0116】

(b) 支持体上に、発色または消色成分 A を内包した熱応答性マイクロカプセルと、該マイクロカプセル外部に、少なくとも、前記発色または消色成分 A と反応して発色または消色させる実質的に無色の化合物 C と、同一分子内に少なくとも 1 つのエチレン性不飽和結合を有する重合性基と前記発色または消色成分 A と化合物 C との反応を抑制する部位とを有する実質的に無色の化合物 D と、光重合開始剤とからなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層を有する感光感熱ホログラム記録材料、である。

【0117】

前記感光感熱ホログラム記録材料 (a) は、ホログラム露光により形成される干渉縞様に、マイクロカプセル外部にある光重合性組成物が、光重合開始剤から発生するラジカルにより重合反応を起こして硬化し、所望の潜像を形成する。次いで、加熱することにより干渉縞暗部に存在する前記化合物 B がホログラム記録材料内を移動し、カプセル内の発色または消色成分 A と反応し発色または消色する。従って、干渉明部では発色または消色せず、干渉暗部の硬化されなかった部分が発色または消色することで屈折率変調による干渉縞を形成する型の感光感熱ホログラム記録材料である。

10

【0118】

この態様の具体的構成としては、例えば、特開平 3 - 87827 号に記載の、マイクロカプセル外部に、電子受容性基と重合性基を同一分子内に有する化合物、光重合開始剤を含有する光硬化性組成物及びマイクロカプセルに内包された電子供与性無色染料を含有する感光感熱記録層を有するポジ型の感光感熱記録材料を用いたホログラム記録材料が挙げられる。この場合、前記第一の工程において、ホログラム露光によりマイクロカプセル外部にある光硬化性組成物が重合して硬化し、干渉縞様に潜像が形成される。次いで、第二の工程で加熱され、干渉縞暗部に存在する前記電子受容性基と重合性基を同一分子内に有する化合物がホログラム記録材料内を移動し、マイクロカプセル内の電子供与性無色染料と反応し発色または消色し屈折率変調による干渉縞として記録される。さらに、第三の工程で、前記第一の工程で用いた光源により光照射されると、屈折率変調による干渉縞が定着されるとともに、残存する光重合開始剤成分は消色される。従って、ホログラム露光における干渉縞明部に当る硬化した潜像部分は発色または消色せず、硬化されなかった干渉縞暗部にあたる部分のみが発色または消色し、コントラストの高い鮮明な屈折率変調による干渉縞、すなわちホログラム記録を形成することができる。

20

30

【0119】

前記感光感熱ホログラム記録材料 (b) は、ホログラム露光による干渉縞様に露光することにより、重合性基を有する前記化合物 D が、露光により反応した光重合開始剤から発生するラジカルにより重合して膜が硬化し、所望の潜像を形成する。この潜像 (硬化部) の持つ膜性に依存して、前記化合物 C が移動し、カプセル内の発色または消色成分 A と反応して屈折率変調による干渉縞を形成する。従って、干渉明部が発色または消色して屈折率変調による干渉縞を形成する型の感光感熱ホログラム記録材料である。

【0120】

この態様の具体的構成としては、例えば、特開平 4 - 211252 号に記載の、マイクロカプセル外部に電子受容性化合物、重合性ビニルモノマー、光重合開始剤及びマイクロカプセルに内包された電子供与性無色染料を含有する感光感熱記録層を有してなる態様のネガ型の感光感熱記録材料を用いたホログラム記録材料が挙げられる。

40

【0121】

この屈折率変調による干渉縞形成機構は明確ではないが、以下のように推察できる。即ち、前記第一の工程でホログラム露光されると、マイクロカプセル外部に存在するビニルモノマーが重合される一方、干渉縞明部に共存する電子受容性化合物は、形成された重合体には全く取り込まれず、むしろビニルモノマーとの相互作用が低下して拡散速度の高い移動可能な状態で存在する。一方、干渉縞暗部の電子受容性化合物は、共存するビニルモノマーにトラップされて存在する。そのため、第二の工程で加熱した際、干渉縞明部における電子受容性化合物が優先的にホログラム記録材料内で移動し、マイクロカプセル内の

50

電子供与性無色染料と反応し発色または消色して屈折率変調による干渉縞が形成されるが、干渉縞暗部の電子受容性化合物は、加熱してもカプセル壁を透過できず、電子供与性無色染料と反応せず発色または消色に寄与できないものと考えられる。次いで、第三の工程で、全面光照射されると、発色または消色反応による屈折率変調による干渉縞が定着されるとともに、残存する光重合開始剤成分は消色される。従って、この感光感熱ホログラム記録材料では、干渉縞明部分が発色または消色し、干渉縞暗部分では発色または消色せずに屈折率変調による干渉縞を形成するため、コントラストの高い鮮明な屈折率変調による干渉縞を形成することができる。

【0122】

また、支持体上に、複数の記録層を形成して構成される感光感熱記録層を有してなる感光感熱ホログラム記録材料としてもよい。この場合、それぞれ異なる色相に発色する発色成分Aまたは消色する消色成分Aをそれぞれ別のマイクロカプセルに内包し、各色のマイクロカプセルを含む単色の記録層を複数積層し、波長の異なる複数のレーザー光源を用いてホログラム露光することにより多色再生のホログラム記録材料を実現することができる。

10

【0123】

次に、感光感熱性のホログラム記録材料を構成する各構成成分について以下に詳述する。感光感熱性のホログラム記録材料中には、発色または消色源として、マイクロカプセルに内包した発色または消色成分A及び前記発色または消色成分Aと反応して発色または消色させる実質的に無色の化合物（前記化合物B又は化合物C；以下、「発色または消色させる化合物」という場合がある。）を含有させる。

20

【0124】

まず本発明のホログラム記録材料が発色反応を用いる場合から説明する。

【0125】

前記発色源としての二成分（発色成分A及び発色させる化合物）の組合せとしては、下記（ア）～（ツ）の組合せを好適に挙げることができる（下記例において、それぞれ前者が発色成分、後者が発色させる化合物を表す。）。

【0126】

- （ア）電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ。
- （イ）ジアゾニウム塩化合物とカップリング成分（以下、適宜「カプラー化合物」と称する。）との組合せ。
- （ウ）ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機酸金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ヒドロキノン等の還元剤との組合せ。
- （エ）ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸鉄塩と、タンニン酸、没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類との組合せ。
- （オ）酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩のような有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。

30

【0127】

- （カ）銀、鉛、水銀、ナトリウム等の硫酸塩等の重金属硫酸塩と、ナトリウムテトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。
- （キ）ステアリン酸第二鉄等の脂肪族第二鉄塩と、3,4-ヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。
- （ク）シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機酸金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。
- （ケ）ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。
- （コ）カブロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。

40

50

【0128】

(サ)ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪族重金属塩とジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(シ)レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成するもの。

(ス)ホルマザン化合物と還元剤および/又は金属塩との組合せ。

(セ)保護された色素(又はロイコ色素)プレカーサと脱保護剤との組合せ。

(ソ)酸化型発色剤と酸化剤との組合せ。

(タ)フタロニトリル類とジイミノイソインドリン類との組合せ(フタロシアニンが生成する組合せ)。

(チ)イソシアナート類とジイミノイソインドリン類との組合せ(着色顔料が生成する組合せ)。

(ツ)顔料プレカーサーと酸または塩基との組合せ(顔料が形成する組合せ)。

【0129】

前記発色成分Aのうち、マイクロカプセルに内包する発色成分としては、実質的に無色の電子供与性染料前駆体(以下、「電子供与性無色染料」という。)又はジアゾニウム塩化合物が好ましい。

【0130】

前記電子供与性無色染料としては、従来より公知のものを使用することができ、前記化合物B又は化合物Cと反応して発色または消色するものであれば全て使用することができる。以下に、その具体例を示すが、本発明に使用することができる電子供与性無色染料は、これらに限定されるものではない。具体的には、フタリド系化合物、フルオラン系化合物、チアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、ピリジン系、ピラジン系化合物、フルオレン系化合物、シアニンベース系化合物(ロイコシアニン化合物)等の各種化合物を挙げることができる。

【0131】

フタリド系化合物としては、例えば、米国再発行特許発明第23,024号、米国特許第3,491,111号、同第3,491,112号、同第3,491,116号及び同第3,509,174号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジエチルアミノ-o-プトキシフェニル)-4-アザフタリド、3-(p-ジエチルアミノ-o-プトキシフェニル)-3-(1-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(p-ジプロピルアミノ-o-メチルフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-5-アザ(又は-6-アザ、又は-7-アザ)フタリド等が挙げられる。

【0132】

フルオラン系化合物としては、例えば、米国特許第3,624,107号、同3,627,787号、同第3,641,011号、同第3,462,828号、同第3,681,390号、同第3,920,510号、同第3,959,571号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-(ジベンジルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ピペリジノアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(3,4-ジクロルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン等が挙げられる。

【0133】

10

20

30

40

50

チアジン系化合物としては、例えば、ベンゾイルロイコンメチレンブルー、p - ニトロベンジルロイコメチレンブルー等が挙げられる。ロイコオーラミン系化合物としては、例えば、4, 4' - ビス - ジメチルアミノベンズヒドリンベンジリエーテル、N - ハロフェニル - ロイコオーラミン、N - 2, 4, 5 - トリクロロフェニルロイコオーラミン等が挙げられる。

【0134】

ローダミンラクタム系化合物としては、ローダミン - B - アニリノラクタム、ローダミン - (p - ニトリノ)ラクタム等が挙げられる。スピロピラン系化合物としては、例えば、米国特許第3, 971, 808号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、3 - メチル - スピロ - ジナフトピラン、3 - エチル - スピロ - ジナフトピラン3, 3' - ジクロロ - スピロ - ジナフトピラン、3 - ベンジルスピロ - ジナフトピラン、3 - メチル - ナフト - (3 - メトキシ - ベンゾ)スピロピラン、3 - プロピル - スピロ - ジベンゾピラン等が挙げられる。

10

【0135】

ピリジン系、ピラジン系化合物類としては、例えば、米国特許第3, 775, 424号、同第3, 853, 869号、同第4, 246, 318号に記載の化合物が挙げられる。フルオレン系化合物としては、例えば、特開昭63 - 094878号(特願昭61 - 240989号)等に記載の化合物が挙げられる。

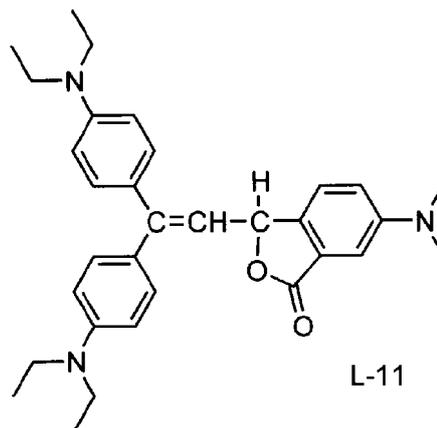
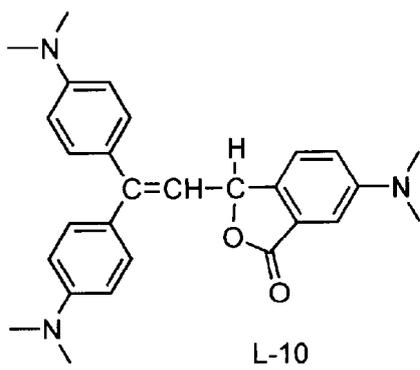
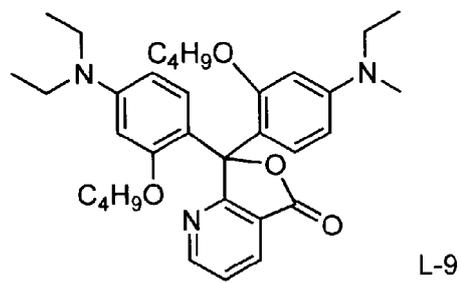
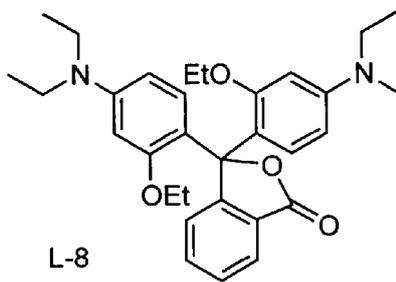
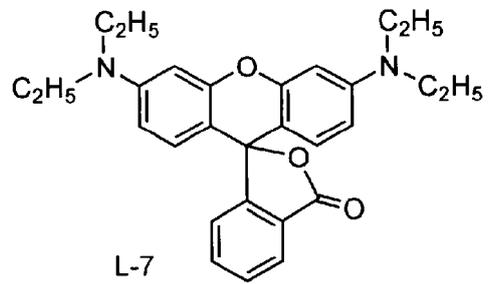
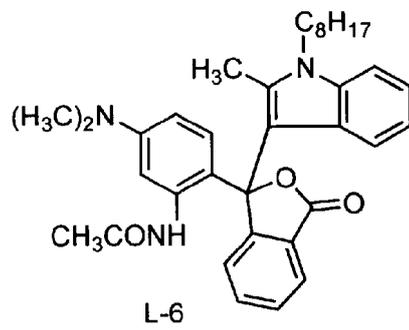
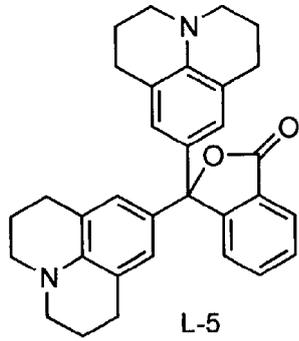
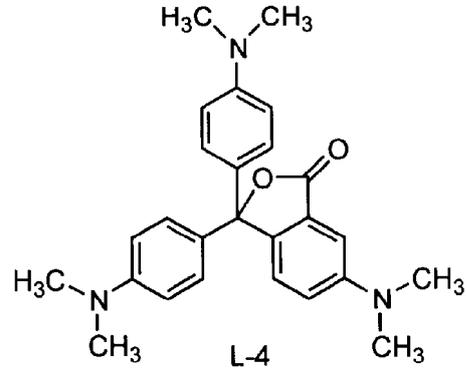
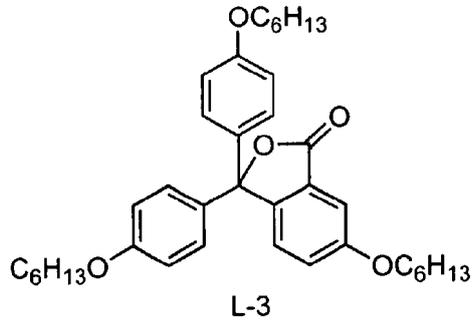
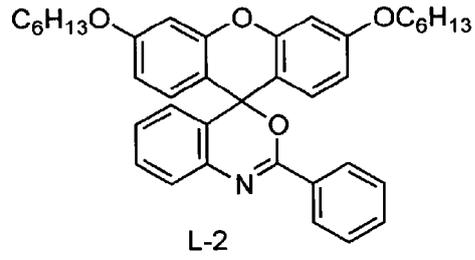
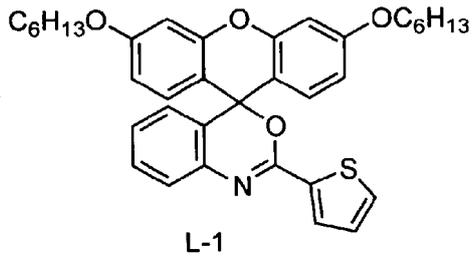
【0136】

以上の電子供与性無色染料としての好ましい具体例としては以下のような化合物が挙げられるが、本発明はこれに限定されるわけではない。

20

【0137】

【化 20】

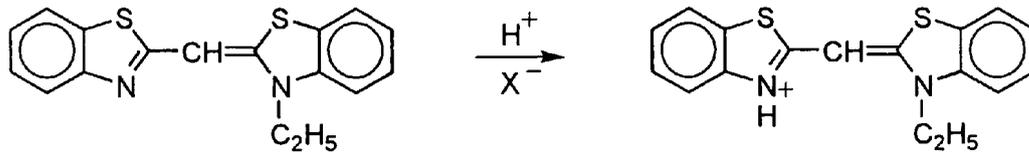


また、シアニンベース系化合物（ロイコシアニン化合物）は、酸（プロトン）付加によりシアニン色素となって発色（長波長化）する化合物であり、これらも電子供与性染料として好ましく用いられる。シアニンベースは可視光またはUV発色することが好ましい。

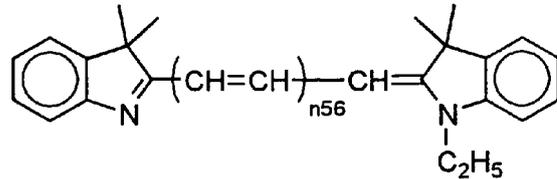
シアニンベースの好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるわけではない。

【 0 1 3 9 】

【化 2 1】

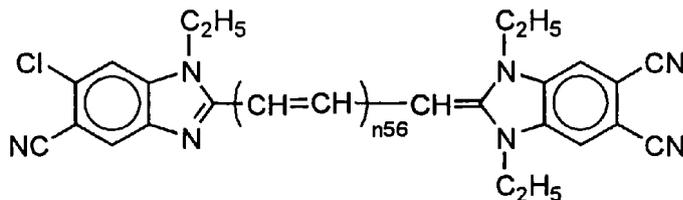
シアニンベース
(ロイコシアニン色素)、無色

シアニン色素・黄色



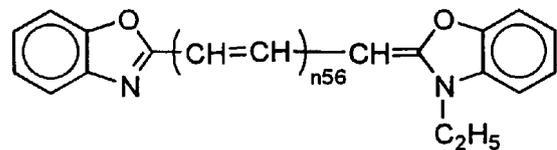
	n_{56}
LC-1	0
LC-2	1
LC-3	2

10

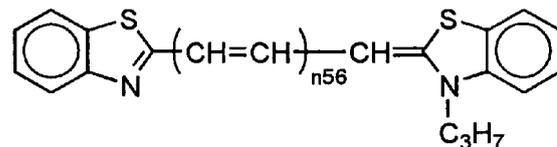


	n_{56}
LC-4	0
LC-5	1
LC-6	2

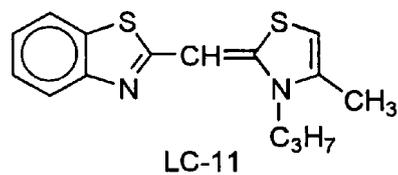
20



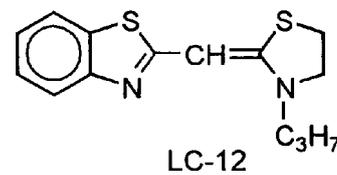
	n_{56}
LC-7	0
LC-8	1



	n_{56}
LC-9	0
LC-10	1

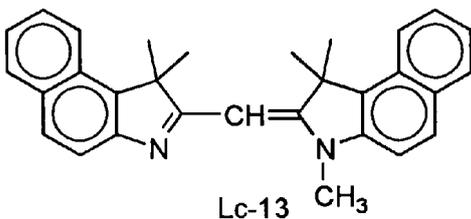


LC-11

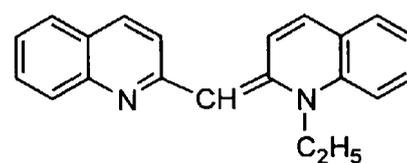


LC-12

30

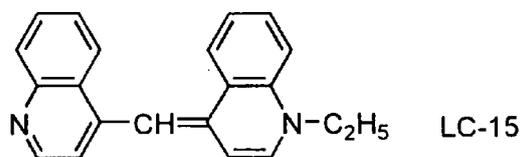


LC-13



LC-14

40



LC-15

【0140】

前述したような多層型記録材料をフルカラー3Dホログラム記録材料として用いる場合には、赤感層にはマゼンタ発色色素用の電子供与性無色染料を、緑感層にはイエロー発色色素用の使用することが好ましい。マゼンタ、イエロー発色色素としては、米国特許第4

50

800149号、4800148号等に記載の各色素を使用することができる。一方、青感層にはUV発色色素を用いることが好ましく、好ましくは例えば前述のシアニンベースまたは後述のジアゾ化合物から成るアゾ色素等が挙げられる。

【0141】

前記電子供与性無色染料の使用量としては、感光感熱記録層中に、 $0.01 \sim 3 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1 \sim 1 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。前記使用量が、 0.01 g/m^2 未満であると、十分な発色濃度を得ることができないことがあり、 3 g/m^2 を超えると、塗布適性が劣化することがある。多層記録層の場合には、前記使用量の電子供与性無色染料を含有する記録層を複数積層して構成する。

【0142】

前記ジアゾニウム塩化合物としては、下記式で表される化合物を挙げることができる。



[式中、Arは芳香族環基を表し、X⁻は酸アニオンを表す。]

【0143】

このジアゾニウム塩化合物は加熱によりカップラーとカップリング反応を起こして発色したり、また光によって分解する化合物である。これらはAr部分の置換基の位置や種類によって、その最大吸収波長を制御することが可能である。

【0144】

前記式において、Arは、置換又は無置換のアリール基を表す。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホン基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン基、アミノ基、ヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられ、これら置換基は、更に置換されていてもよい。

【0145】

また、アリール基としては、炭素原子数6～30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-オクチルオキシフェニル基、3-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシエトキシ)フェニル基、4-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-ブトキシフェニル基、3-シアノフェニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、

【0146】

3-(ジブチルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-アミノスルホンフェニル基、4-N,N-ジブチルアミノスルホンフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-(2-エチルヘキシルカルボニル)フェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、4-(4-クロロフェニルチオ)フェニル基、4-(4-メチルフェニル)チオ-2,5-ブトキシフェニル基、4-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-2-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、等が挙げられる。

【0147】

また、これらの基は、さらに、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

【0148】

本発明に用いるジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長 max としては、効果の点から450nm以下であることが好ましく、290～440nmであることがより好ましい。また、本発明に用いるジアゾニウム塩化合物としては、炭素数12以上で、水に対

10

20

30

40

50

する溶解度が 1 % 以下かつ酢酸エチルに対する溶解度が 5 % 以上のジアゾニウム塩化合物が好ましい。

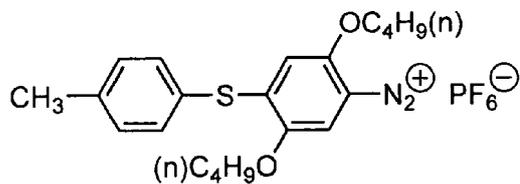
【 0 1 4 9 】

以下に、好適なジアゾニウム塩化合物の具体例を示すが、本発明においてはこれに限定されるものではない。

【 0 1 5 0 】

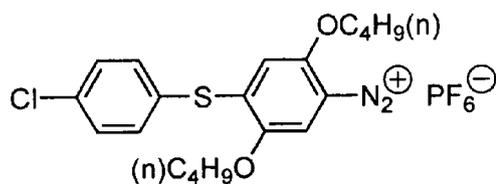
【 化 2 2 】

(2)-1

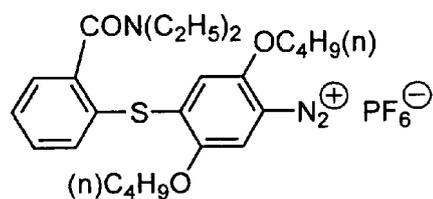


10

(2)-2

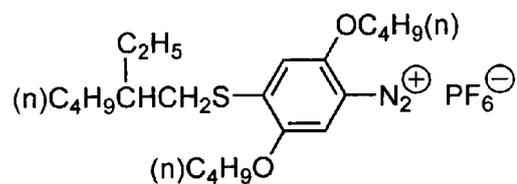


(2)-3



20

(2)-4

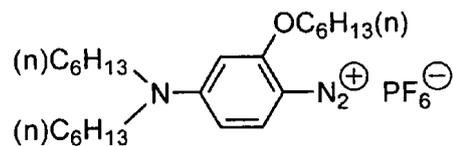


30

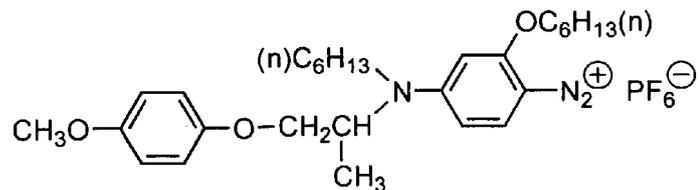
【 0 1 5 1 】

【化 2 3】

(3)-1

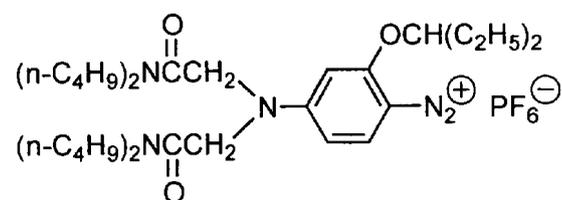


(3)-2

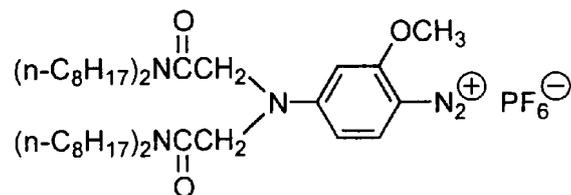


10

(3)-3



(3)-4

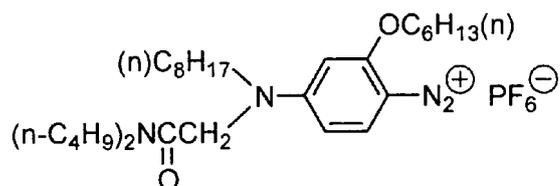


20

【 0 1 5 2】

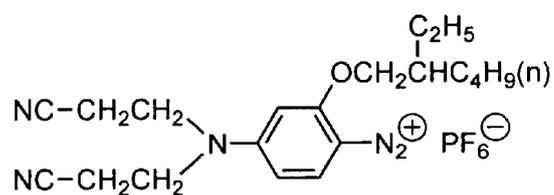
【化 2 4】

(3)-5

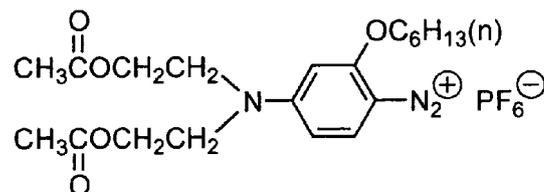


30

(3)-6

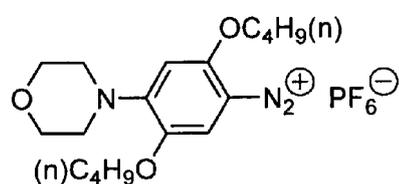


(3)-7



40

(3)-8

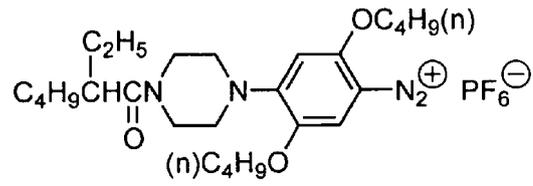


【 0 1 5 3】

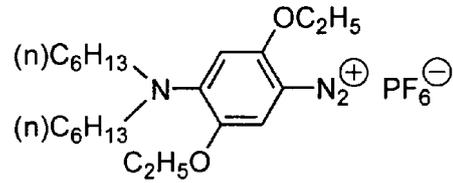
50

【化 2 5】

(3)-9

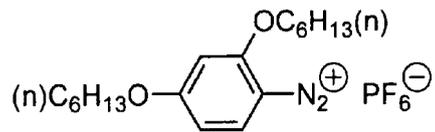


(3)-10



10

(4)-1



【 0 1 5 4】

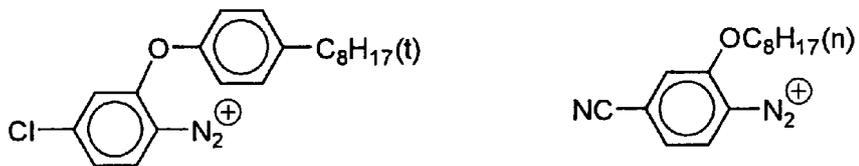
【化 2 6】



20

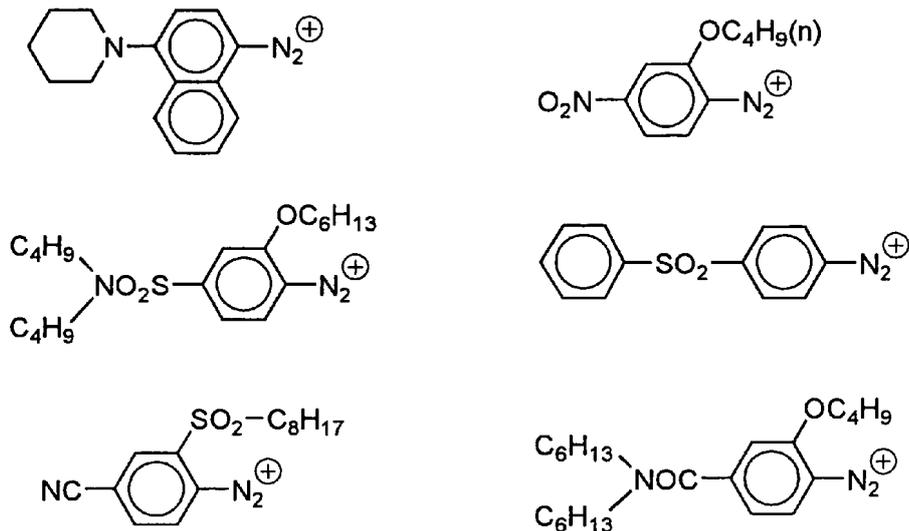


30



【 0 1 5 5】

【化 2 7】



10

【0156】

前記ジアゾニウム塩化合物は、単独で用いてもよいし、色相調整等の諸目的に応じて2種以上併用して使用してもよい。

【0157】

前記ジアゾニウム塩化合物の使用量としては、感光感熱記録層中に $0.01 \sim 3 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.02 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。前記使用量が、 0.01 g/m^2 未満であると、十分な発色性を得ることができないことがあり、 3 g/m^2 を超えると、感度が低下したり、定着時間を長くする必要が生じることがある。多層記録層の場合には、前記使用量の電子供与性無色染料を含有する記録層を複数積層して構成する。

20

【0158】

次に、本発明のホログラム記録材料が消色反応を用いる場合を説明する。

【0159】

前記消色源としての二成分（消色成分A及び消色させる化合物）の組合せとしては、前記（ア）～（ツ）の組合せの発色反応を消色反応に変更すれば良いが、その中でも、あるいはそれ以外であっても特に好ましい組み合わせとしては以下を挙げる事ができる（下記例において、それぞれ前者が消色成分、後者が消色させる化合物を表す。）。

30

【0160】

- （テ）酸化型消色剤と酸化剤との組合せ。
- （ト）解離型色素解離体（酸消色性色素）と電子供与性化合物（酸）との組合せ。
- （ナ）電子供与性染料前駆体発色体と電子供与性化合物（塩基）との組合せ。
- （ニ）ラジカル消色性色素とラジカル発生剤の組合せ。

【0161】

特に、（ト）の解離型色素解離体（酸消色性色素）と電子供与性化合物（酸）との組合せが好ましい。解離型色素解離体（酸消色性色素）としては、解離型ベンジリデン色素、解離型オキソノール色素、解離型キサントゲン色素、解離型アゾ色素の解離体であることが好ましく、解離型ベンジリデン色素、解離型オキソノール色素、解離型アゾ色素の解離体であることがより好ましい。ここで解離型色素とは、-OH基、-SH基、-COOH基、-NH₂SO₂R基や-CONH₂SO₂R基等、pKaが2～14程度の範囲内にある活性水素を有し、プロトンが解離することによって、吸収が長波長化または高化する色素の総称である。したがって、解離型色素をあらかじめ塩基で処理して解離型としておけば、あらかじめ長波長化または高化した色素を調製することができ、光酸発生により非解離型に変化させ消色（短波長化または低化）することが可能となる。

40

【0162】

以下に本発明の解離型色素解離体（酸消色性色素）の具体的な例を挙げるが、本発明は

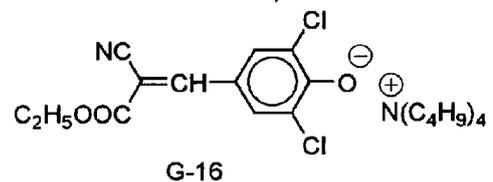
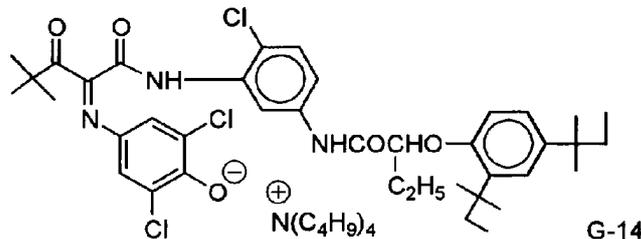
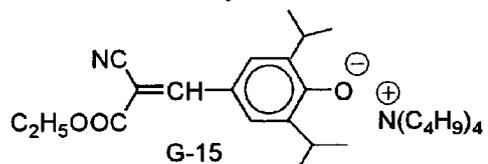
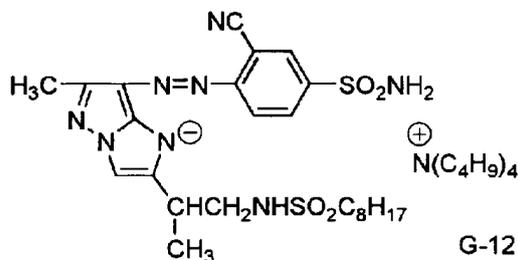
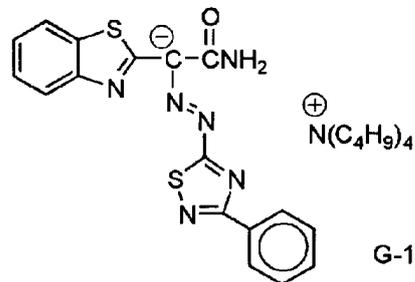
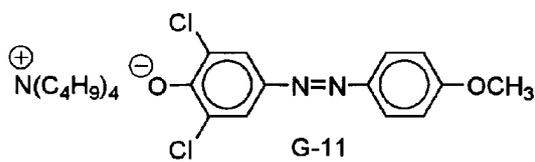
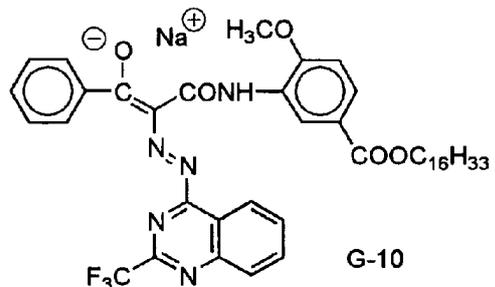
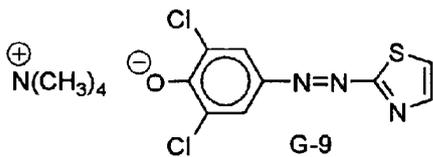
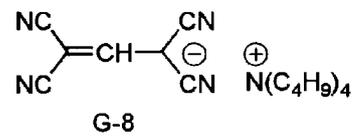
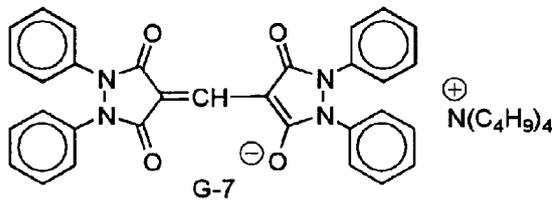
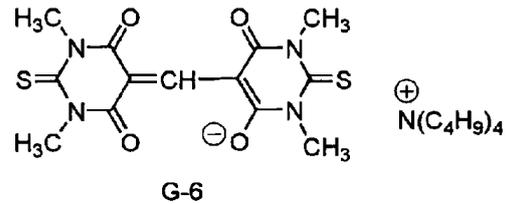
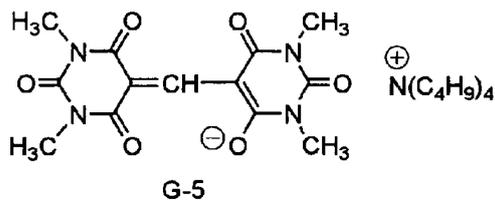
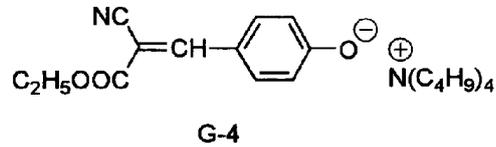
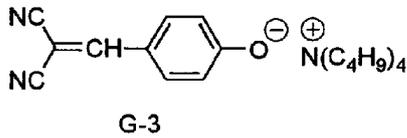
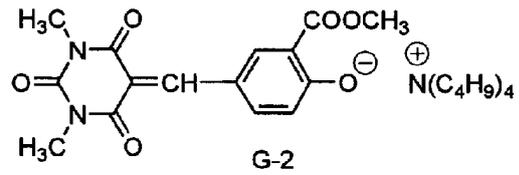
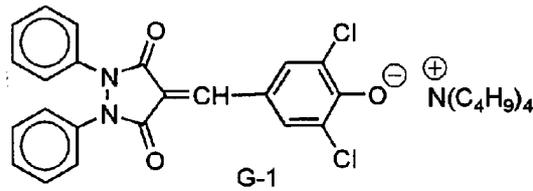
50

これに限定されるわけではない。

【 0 1 6 3 】

【化 2 8】

<解離型色素解離体>



10

20

30

40

本発明のホログラム記録材料では、用いる電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物（以下、「発色成分」ということがある。）、あるいは解離型色素解離体（以下、「消色成分」ということがある。）等をマイクロカプセルに内包して使用することが好ましい。マイクロカプセル化する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、米国特許第2800457号、同28000458号に記載の親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号、英国特許第990443号、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-771号等に記載の界面重合法、米国特許第3418250号、同3660304号に記載のポリマー析出による方法、米国特許第3796669号に記載のイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号に記載のイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同4087376号、同4089802号に記載の尿素-ホルムアルデヒド系、尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025455号に記載のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭36-9168号、特開昭51-9079号に記載のモノマーの重合による *in situ* 法、英国特許第952807号、同965074号に記載の電解分散冷却法、米国特許第3111407号、英国特許第930422号に記載のスプレードライニング法、特公平7-73069号、特開平4-101885号、特開平9-263057号に記載の方法等が挙げられる。

10

【0165】

マイクロカプセル化する方法としては、これらに限定されるものではないが、特に、発色または消色成分をカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相と混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。前記界面重合法は、短時間内に均一な粒径のカプセルを形成することができ、生保存性に優れたホログラム記録材料を得ることができる。

20

【0166】

本発明において好ましいマイクロカプセルは、常温では、マイクロカプセル壁（以下、単に「カプセル壁」という。）の物質隔離作用によりカプセル内外の物質の接触が妨げられ、ある値以上に熱及び/又は圧力が加えられた場合のみ、カプセル内外の物質の接触が可能となるようなものである。この現象は、カプセル壁の材料、カプセル芯物質（カプセルに内包する物質）、添加剤等を適宜選択することにより、カプセルの物性の変化として自由にコントロールすることができる。

30

【0167】

本発明において使用しうるカプセル壁の材料は、油滴内部及び/又は油滴外部に添加される。前記カプセル壁の材料としては、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、またはポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、またはポリウレアがより好ましい。前記高分子物質は、2種以上併用して用いることもできる。

40

【0168】

例えば、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には、多価イソシアネート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオール、ポリアミン）を水溶性高分子水溶液（水相）又はカプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、水中に乳化分散した後、加温することにより油滴界面で高分子形成反応が起こし、マイクロカプセル壁を形成する。前記多価イソシアネート及びそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンとしては、米国特許第3281383号、同3773695号、同3793268号、特公昭48-40347号、同49-24159号、特開昭48-80191号、同48-84086号に記載のものを使用することもできる。

50

【0169】

マイクロカプセルを形成する際、内包する発色または消色成分は、該カプセル中に溶液状態で存在していても、固体状態で存在していてもよい。溶液状態でカプセルに内包させる場合には、発色成分である電子供与性無色染料又はジアゾニウム塩化合物、消色成分である解離型色素解離体を有機溶媒に溶解した状態でカプセル化すればよい。

【0170】

前記有機溶媒としては、一般に、高沸点溶媒の中から適宜選択することができ、例えば、リン酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ピフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン、ジアリルエタン、常温で固体の化合物、オリゴマーオイル、ポリマーオイル等が挙げられ、具体的には、特開昭59-178451～同59-178455号、同59-178457号、同60-242094号、同63-85633号、特開平6-194825号、同7-13310号～同7-13311号、同9-106039号の各公報及び特開昭63-045084号（特願昭62-75409号）明細書に記載の有機溶剤が挙げられる。前記有機溶媒の使用量としては、電子供与性無色染料または解離型色素解離体100質量部に対し、1～500質量部が好ましい。また、カプセル化の際、上記の有機溶媒を使用せずに、いわゆるオイルレスカプセルとしてもよい。

10

【0171】

また、内包しようとする電子供与性無色染料又はジアゾニウム塩化合物、解離型色素解離体等の前記有機溶媒に対する溶解性が低い場合には、さらに補助溶剤として溶解性の高い低沸点溶媒を併用することもできる。一方、前記有機溶媒を使用せずに前記低沸点溶媒を使用することもできる。前記低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が挙げられる。

20

【0172】

前記油相を乳化分散する水相には、水溶性高分子を溶解した水溶液を使用する。前記水相中に油相を投入した後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、前記水溶性高分子は、分散を均一かつ容易にしうる保護コロイドとしての作用を有するとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒としても作用する。ここで、乳化分散をさらに均一に行い、より安定な分散液とするためには、油相或いは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加することができる。

30

【0173】

前記保護コロイドとして含有させる水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。

【0174】

アニオン性高分子としては、天然、合成のいずれのものも用いることができ、例えば、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 等の連結基を有するものが挙げられる。具体的には、アラビヤゴム、アルギン酸、ペクチン等の天然物；カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体、硫酸化デンプン、硫酸化セルロース、リグニンスルホン酸等の半合成品；無水マレイン酸系（加水分解物を含む）共重合体、アクリル酸系（メタクリル酸系）重合体及び共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸系重合体及び共重合体、カルボキシ変成ポリビニルアルコール等の合成物が挙げられる。

40

【0175】

ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。両性高分子としては、ゼラチン等が挙げられる。中でも、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールが好ましい。前記水溶性高分子は、0.01～10質量%の水溶液として用いられる。

【0176】

前記界面活性剤としては、公知の乳化用界面活性剤の中から適宜選択することができ、例えば、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、前記のように保護コロイドと

50

作用し、沈殿や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。具体的には、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）等が挙げられる。前記界面活性剤の添加量としては、油相質量に対し、0.1%～5%が好ましく、0.5%～2%がより好ましい。

【0177】

発色または消色成分をはじめとする全ての含有成分は、例えば、水溶性高分子、増感剤及びその他の発色または消色助剤等とともに、サンドミル等の手段により固体分散して用いることもできるが、予め水に難溶性又は不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び/又は水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることが好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることができる。さらに、発色または消色成分をはじめとする全ての含有成分は、それぞれ別々に乳化分散することも、予め混合してから高沸点溶媒及び/又は低沸点溶媒に溶解し、乳化分散することも可能である。乳化分散して形成する乳化分散粒子径としては、1 μm以下が好ましい。

10

【0178】

前記乳化分散は、前記成分を含有した油相と界面活性剤及び/又は保護コロイドとを含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等の微粒子乳化に用いる手段、例えば、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置を用いて容易に行うことができる。

20

【0179】

乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させる目的で、乳化物を30～70℃に加熱する。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を低下させたり、十分な攪拌を行う等の必要がある。一方、反応中に、別途凝集防止用の分散物を添加することもできる。前記カプセル壁形成反応の終点は、重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その発生の終息をもっておよその終点とみなすことができる。通常、数時間反応を行うことにより、発色または消色成分を内包するマイクロカプセルを得ることができる。

【0180】

本発明において、マイクロカプセルの平均粒子径としては、高解像度（高回折効率）を得る観点から、1 μm以下が好ましく、0.5 μm以下がより好ましく、0.2 μm以下であることが最も好ましい。

30

【0181】

本発明のホログラム記録材料における感光感熱記録層中に使用する、同一分子内にエチレン性不飽和結合を有する重合性基と前記発色または消色成分Aと反応して発色または消色する部位とを有する実質的に無色の化合物Bとしては、重合性基を有する電子受容性化合物又は重合性基を有するカプラー化合物等の、前記発色または消色成分Aと反応して発色または消色し、かつ光に反応して重合、硬化するという両機能を有するものであれば全て使用することができる。

【0182】

前記重合性基を有する電子受容性化合物、即ち、同一分子中に電子受容性基と重合性基とを有する化合物としては、前記発色成分Aの一つである電子供与性無色染料と反応して発色し、あるいは前記消色成分Aの一つである解離型色素解離体と反応して消色し、かつ光重合して膜を硬化しうるものであれば全て使用することができる。前記電子受容性化合物としては、特開平4-226455号に記載の3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸、特開昭63-173682号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステル、アクリロキシエチルエステル、特開昭59-83693号、同60-141587号、同62-99190号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステル、欧州特許29323号に記載のヒドロキシスチレン、特開昭62-167077号、同62-16708号に記載のハロゲン化亜鉛のN-ビニル

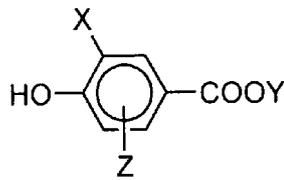
40

50

イミダゾール錯体、同 63 - 317558 号に記載の電子受容性化合物等を参考にして合成できる化合物等が挙げられる。これらの電子受容性基と重合性基とを同一分子内に有する化合物のうち、下記一般式で表される 3 - ハロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸が好ましい。

【0183】

【化29】



10

【0184】

〔式中、Xは、ハロゲン原子を表し、中でも、塩素原子が好ましい。Yは、重合性エチレン基を有する1価の基を表し、中でも、ビニル基を有するアラルキル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基が好ましく、炭素数5～11のアクリロイルオキシアルキル基又は炭素数6～12のメタクリロイルオキシアルキル基がより好ましい。Zは、水素原子、アルキル基又はアルコキシル基を表す。〕

【0185】

前記3 - ハロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸としては、例えば、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸エステルビニルフェニルエステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸ビニルフェニルプロピルエステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (2 - アクリロイルオキシエチル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (2 - アクリロイルオキシプロピル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (2 - メタクリロイルオキシプロピル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (3 - アクリロイルオキシプロピル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (3 - メタクリロイルオキシプロピル) エステル、

20

【0186】

3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (4 - アクリロイルオキシブチル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (4 - メタクリロイルオキシブチル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (5 - アクリロイルオキシペンチル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (5 - メタクリロイルオキシペンチル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (6 - アクリロイルオキシヘキシル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (6 - メタクリロイルオキシヘキシル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (8 - アクリロイルオキシオクチル) エステル、3 - クロロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸 - (8 - メタクリロイルオキシオクチル) エステル等が挙げられる。

30

【0187】

さらに、前記電子受容性基と重合性基とを同一分子内に有する化合物として、以下の化合物も好適に挙げることができる。即ち、例えば、スチレンスルホニルアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、 - メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、 - アクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、ビニロキシエチルオキシ安息香酸、 - メタクリロキシエチルオルセリネート、 - アクリロキシエチルオルセリネート、 - メタクリロキシエトキシフェノール、 - アクリロキシエトキシフェノール、

40

【0188】

- メタクリロキシエチル - - レゾルシネート、 - アクリロキシエチル - - レゾルシネート、ヒドロキシスチレンスルホン酸 - N - エチルアミド、 - メタクリロキシプロピル - p - ヒドロキシベンゾエート、 - アクリロキシプロピル - p - ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、 - メタクリロキシエ

50

トキシ - ジヒドロキシベンゼン、 - アクリロキシエトキシ - ジヒドロキシベンゼン、
 - スチレンスルホニルオキシ - - メタクリロキシプロパンカルボン酸、

【0189】

- アクリロキシプロピル - - ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、 - ヒドロキシエ
 トキニルフェノール、 - メタクリロキシエチル - p - ヒドロキシシンナメート、 - ア
 クリロキシエチル - p - ヒドロキシシンナメート、 3 , 5 ジスチレンスルホン酸アミドフ
 ェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリ
 ル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキ
 シヒドロキシナフトエ酸、

【0190】

3 - - ヒドロキシエトキシフェノール、 - メタクリロキシエチル - p - ヒドロキシベ
 ンゾエート、 - アクリロキシエチル - p - ヒドロキシベンゾエート、 ' - メタクリロ
 キシエチル - - レゾルシネート、 - メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキ
 シ安息香酸、 - アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、 N , N ' -
 ジ - - メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、 N , N ' - ジ - - アクリロキシエチ
 ルアミノサリチル酸、 N , N ' - ジ - - メタクリロキシエチルアミノスルホニルサリチ
 ル酸、 N , N ' - ジ - - アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、及びこれら
 の金属塩（例えば、亜鉛塩等）等も好適に挙げることができる。

【0191】

前記重合性基を有する電子受容性化合物は、前記電子供与性無色染料または解離型色素
 解離体と組合わせて用いられる。この場合、電子受容性化合物の使用量としては、使用す
 る電子供与性無色染料または解離型色素解離体 1 質量部に対して、0.5 ~ 20 質量部が
 好ましく、3 ~ 10 質量部がより好ましい。0.5 質量部未満であると、十分な発色また
 は消色濃度つまり屈折率変調量を得ることができないことがあり、20 質量部を超えると
 、感度の低下や塗布適性の劣化を招くことがある。

【0192】

また、前記重合性基を有するカプラー化合物としては、重合性基を有し、かつ前記発色
 成分 A の一つであるジアゾニウム塩化合物と反応して発色し、かつ光重合して膜を硬化し
 うるものであれば全て使用することができる。カプラー化合物は、塩基性雰囲気及び/又
 は中性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等
 種々の目的に応じて、複数種を併用して用いることができる。以下に、カプラー化合物の
 具体例を示すが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0193】

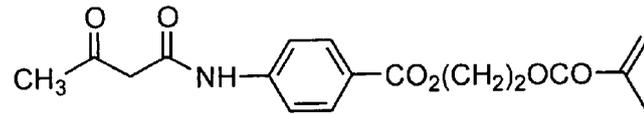
10

20

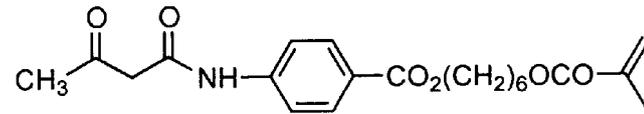
30

【化 3 0】

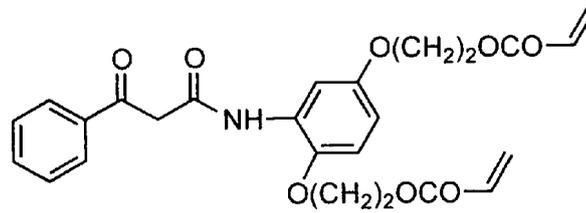
B-1



B-2

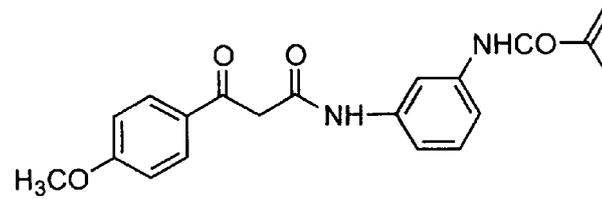


B-3



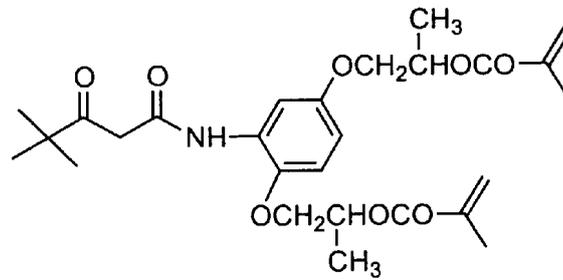
10

B-4



20

B-5

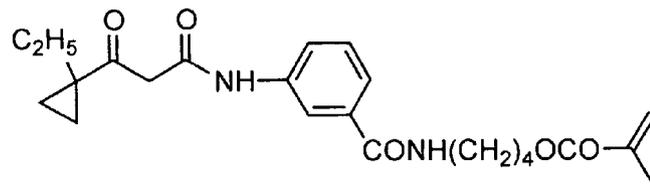


30

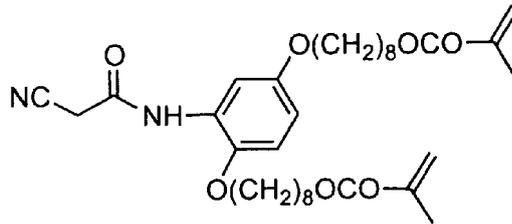
【 0 1 9 4】

【化 3 1】

B-6

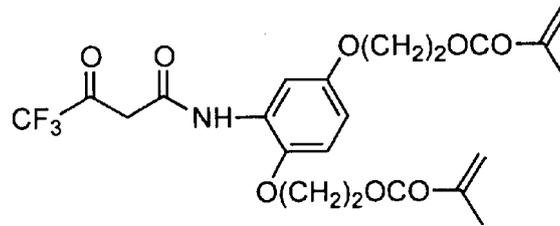


B-7

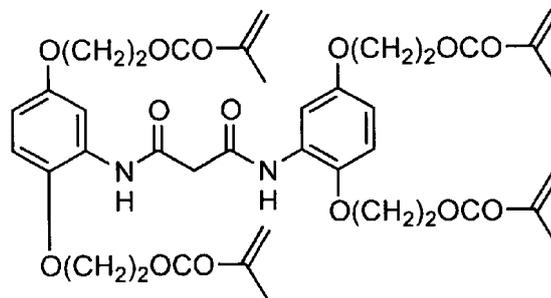


10

B-8

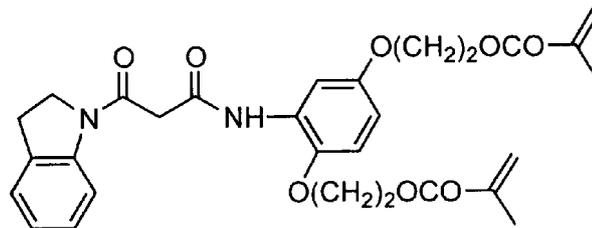


B-9



20

B-10

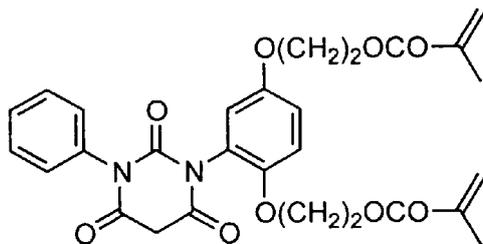


30

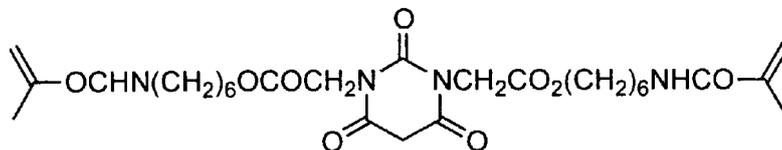
【 0 1 9 5 】

【化 3 2】

B-11

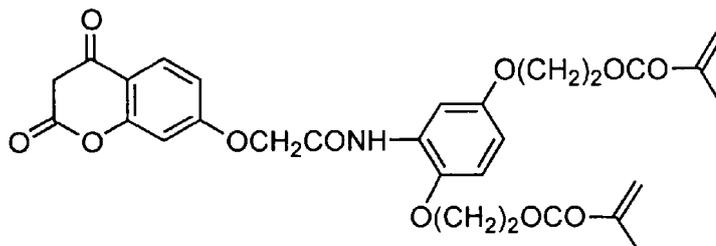


B-12



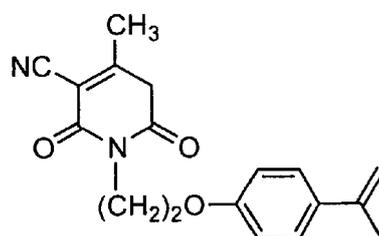
10

B-13

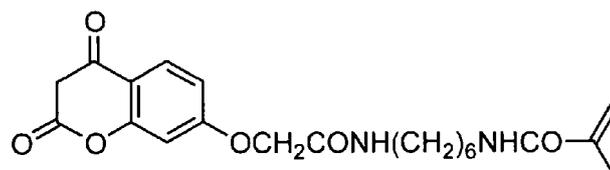


20

B-14



B-15

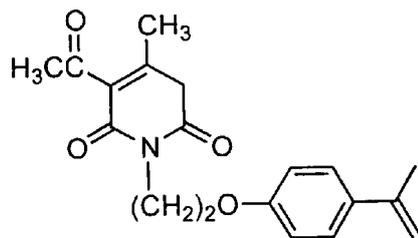


30

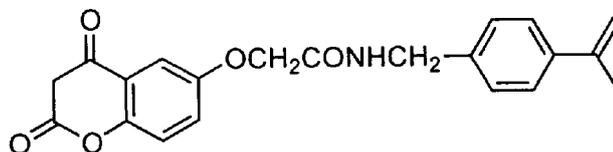
【 0 1 9 6 】

【化 3 3】

B-16

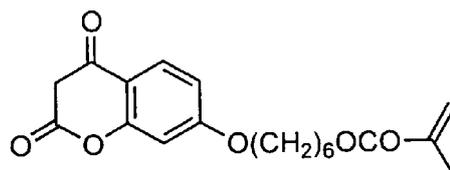


B-17

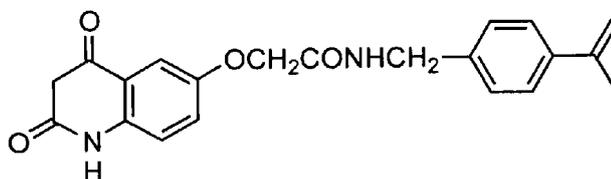


10

B-18

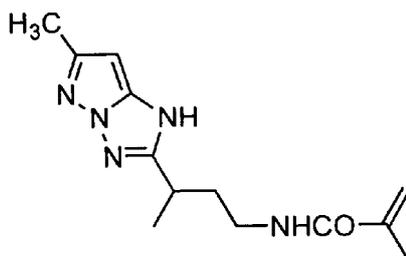


B-19



20

B-20

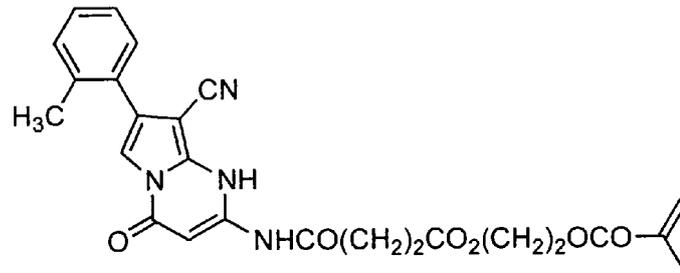


30

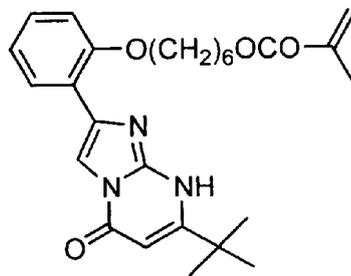
【 0 1 9 7 】

【化 3 4】

B-21

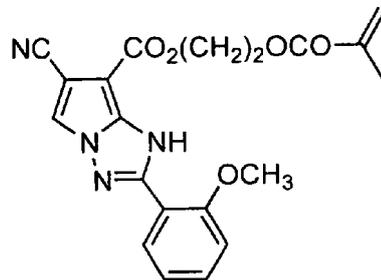


B-22



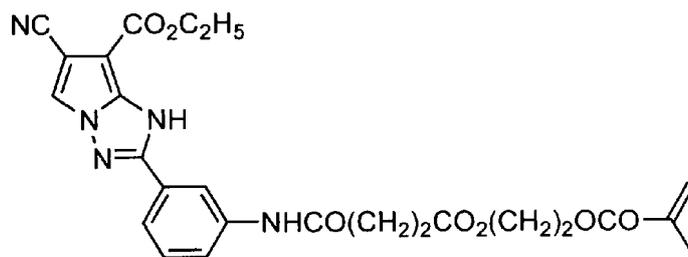
10

B-23



20

B-24

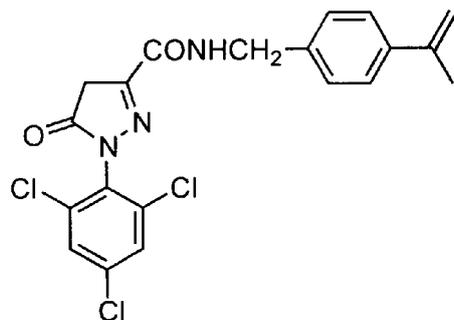


30

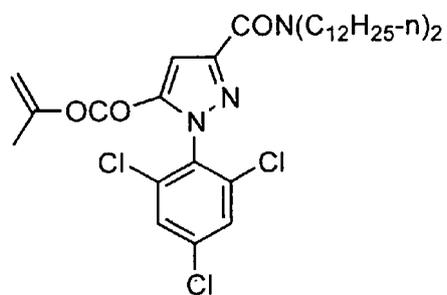
【 0 1 9 8 】

【化 3 5】

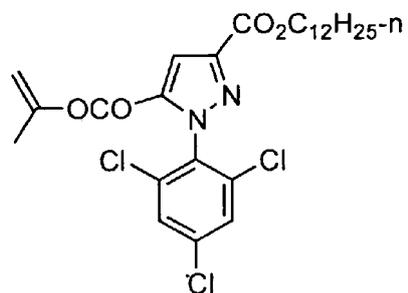
B-25



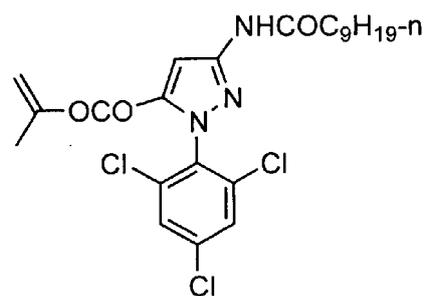
B-26



B-27



B-28



10

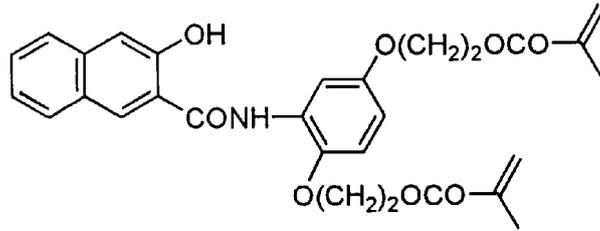
20

30

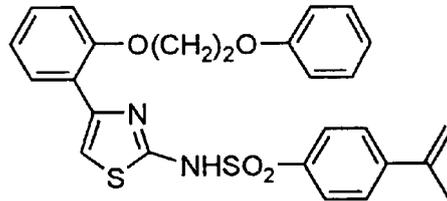
【 0 1 9 9 】

【化 3 6】

B-29

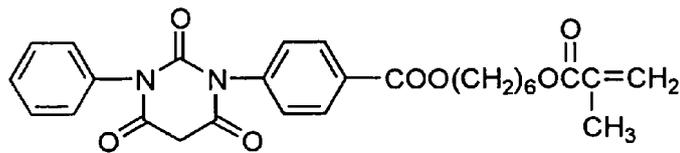


B-30



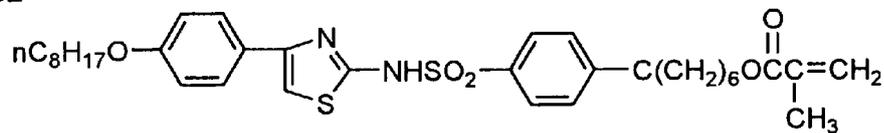
10

B-31

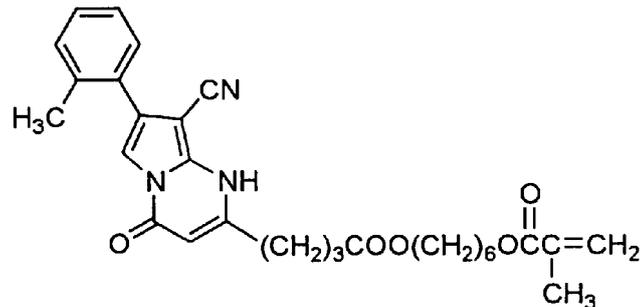


20

B-32



B-33



30

【0200】

前記カブラー化合物は、ジアゾニウム塩化合物と組合わせて用いる。本発明のホログラム記録材料の感光感熱記録層中における、前記カブラー化合物の使用量としては、 $0.02 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、効果の点から、 $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。前記添加量が、 0.02 g/m^2 未満であると、発色性に劣ることがあり、 5 g/m^2 を越えると、塗布適性が悪くなることがある。

40

【0201】

また、カブラー化合物の使用量としては、ジアゾニウム塩化合物 1 質量部に対し、 $0.5 \sim 20$ 質量部が好ましく、 $1 \sim 10$ 質量部がより好ましい。前記使用量が、 0.5 質量部未満であると、十分な発色性、つまり屈折率変調量を得られないことがある、 20 質量部を超えると、塗布適性が劣化することがある。

【0202】

カブラー化合物は、その他の成分とともに水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化し、乳化物として用いることもできる。ここで、固体分散又は乳化する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法の中から適宜選択することができる。方法の詳細については、特開昭

50

59-190886号、特開平2-141279号、特開平7-17145号に記載されている。

【0203】

また、カップリング反応を促進する目的で、有機塩基を用いることが好ましい。該有機塩基としては、例えば、特開昭57-123086号、特開昭60-49991号、特開昭60-94381号、特開平9-71048号（特願平7-228731号）、特開平9-77729号（特願平7-235157号）、特開平9-77737号（特願平7-235158号）等に記載の、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等が挙げられる。前記有機塩基は、単独で用いてよいし、2種以上併用して用いてもよい。有機塩基の使用量

10

【0204】

さらに、発色または消色反応を促進させる目的で、発色または消色助剤を加えることもできる。前記発色または消色助剤としては、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。これらの化合物は、カプラー化合物又は塩基性物質の融点を低下させる、或いは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させる作用を有することから、高い発色または消色濃度つまり、大きな屈折率変調量が得られるものと考えられる。

【0205】

本発明においては、前記発色または消色成分Aと反応して発色または消色させる化合物として、上述の重合性基を有する化合物Bに代えて、重合性基を有しない、発色または消色成分Aと反応して発色または消色させる実質的に無色の化合物Cを使用することもできる。但し、前記化合物Cは重合性基を有しないため、記録層に光重合による膜硬化作用を付与する目的で、同一分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する重合性基と前記発色または消色成分Aと化合物Cとの反応を抑制する部位とを有する実質的に無色の化合物D（以下、「重合性基を有する化合物D」ということがある。）を併用して用いる。

20

【0206】

前記重合性基を有する化合物Dとしては、既述の光重合性モノマーD¹若しくはD²が

30

【0207】

前記化合物Cとしては、重合性基を有しない全ての電子受容性化合物又はカプラー化合物を使用することができる。重合性基を有しない電子受容性化合物としては、前記発色または消色成分Aの一つである電子供与性無色染料または解離型色素解離体と反応して発色または消色しうるものであれば、全て使用することができる。

【0208】

重合性基を有しない電子受容性化合物としては、例えば、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ペントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等が挙げられる。具体的には、特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号等に記載されている。

40

【0209】

上記のうち、具体的には、下記化合物を挙げるることができる。フェノール誘導体としては、例えば、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4-t-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、1,1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシ

50

フェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン、4, 4'-sec-イソオクチリデンジフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4-p-メチルフェニルフェノール、4, 4'-メチルシクロヘキシリデンフェノール、4, 4'-イソペンチリデンフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等が挙げられる。

【0210】

サリチル酸誘導体としては、例えば、4-ペンタデシルサリチル酸、3, 5-ジ(メチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ(tert-オクチル)サリチル酸、5-オクタデシルサリチル酸、5-(p-メチルベンジルフェニル)エチルサリチル酸、3-メチルベンジル-5-tert-オクチルサリチル酸、5-テトラデシルサリチル酸、4-ヘキシルオキシサリチル酸、4-シクロヘキシルオキシサリチル酸、4-デシルオキシサリチル酸、4-ドデシルオキシサリチル酸、4-ペンタデシルオキシサリチル酸、4-オクタデシルオキシサリチル酸等、及びこれらの亜鉛、アルミニウム、カルシウム、銅、鉛塩等が挙げられる。

【0211】

前記重合性基を有しない電子受容性化合物の使用量としては、電子供与性無色染料の使用量に対し、5~1000質量%が好ましい。

【0212】

前記重合性基を有しない電子受容性化合物を用いる場合には、重合性基を有する化合物Dとして、既述の光重合性モノマーD¹を併用する。前記光重合性モノマーD¹としては、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応抑制機能を有し、分子内に少なくとも1個のビニル基を有する光重合性モノマーであることが好ましい。

【0213】

本発明のホログラム記録材料の感光感熱記録層中における、前記光重合性モノマーD¹の使用量としては、前記発色または消色成分Aと反応して発色または消色する実質的に無色の化合物C1質量部に対し、0.1~10質量部が好ましく、0.5~5質量部がより好ましい。前記使用量が、0.1質量部未満であると、ホログラム露光工程で潜像を形成することができないことがあり、10質量部を超えると、発色または消色濃度が低下、つまり屈折率変調量が低下することがある。

【0214】

前記重合性基を有しないカプラー化合物としては、前記発色成分Aの1つであるジアゾニウム塩化合物と反応して発色しうるものであれば全て使用することができる。前記重合性基を有しないカプラー化合物は、塩基性雰囲気及び/又は中性雰囲気でジアゾニウム塩化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々目的に応じて、複数種を併用することが可能である。

【0215】

重合性基を有しないカプラー化合物としては、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などを挙げることができ、本発明の目的に合致する範囲で適宜、選択して使用することができる。

【0216】

前記重合性基を有しないカプラー化合物としては、レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、

【0217】

1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、1-

10

20

30

40

50

ヒドロキシ - 8 - アセトアミドナフタレン - 3 , 6 - ジスルホン酸ジアニリド、 1 , 5 - ジヒドロキシナフタレン、 2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、 2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸オクチルアミド、 2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸アニリド、 5 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - シクロヘキサンジオン、 1 , 3 - シクロペンタンジオン、 5 - (2 - n - テトラデシルオキシフェニル) - 1 , 3 - シクロヘキサンジオン、 5 - フェニル - 4 - メトキシカルボニル - 1 , 3 - シクロヘキサンジオン、 5 - (2 , 5 - ジ - n - オクチルオキシフェニル) - 1 , 3 - シクロヘキサンジオン、 N , N ' - ジシクロヘキシルバルビツール酸、 N , N ' - ジ - n - ドデシルバルビツール酸、

【 0 2 1 8 】

N - n - オクチル - N ' - n - オクタデシルバルビツール酸、 N - フェニル - N ' - (2 , 5 - ジ - n - オクチルオキシフェニル) バルビツール酸、 N , N ' - ビス (オクタデシルオキシカルボニルメチル) バルビツール酸、 1 - フェニル - 3 - メチル - 5 - ピラゾロン、 1 - (2 , 4 , 6 - トリクロロフェニル) - 3 - アニリノ - 5 - ピラゾロン、 1 - (2 , 4 , 6 - トリクロロフェニル) - 3 - ベンズアミド - 5 - ピラゾロン、 6 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 3 - シアノ - 1 - (2 - エチルヘキシル) - 2 - ピリドン、 2 , 4 - ビス - (ベンゾイルアセトアミド) トルエン、 1 , 3 - ビス - (ピバロイルアセトアミドメチル) ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、 2 - クロロ - 5 - (N - n - ブチルスルファモイル) - 1 - ピバロイルアセトアミドベンゼン、 1 - (2 - エチルヘキシルオキシプロピル) - 3 - シアノ - 4 - メチル - 6 - ヒドロキシ - 1 , 2 - ジヒドロピリジン - 2 - オン、 1 - (ドデシルオキシプロピル) - 3 - アセチル - 4 - メチル - 6 - ヒドロキシ - 1 , 2 - ジヒドロピリジン - 2 - オン、 1 - (4 - n - オクチルオキシフェニル) - 3 - tert - ブチル - 5 - アミノピラゾール等が挙げられる。

【 0 2 1 9 】

重合性基を有しないカプラー化合物の詳細は、特開平 4 - 2 0 1 4 8 3 号、特開平 7 - 2 2 3 3 6 7 号、特開平 7 - 2 2 3 3 6 8 号、特開平 7 - 3 2 3 6 6 0 号、特開平 5 - 2 7 8 6 0 8 号、特開平 5 - 2 9 7 0 2 4 号、特開平 6 - 1 8 6 6 9 号、特開平 6 - 1 8 6 7 0 号、特開平 7 - 3 1 6 2 8 0 号等の公報に記載されている。本出願人が、先に提出した特開平 9 - 2 1 6 4 6 8 号 (特願平 8 - 0 2 7 0 9 5 号)、特開平 9 - 2 1 6 4 6 9 号 (特願平 8 - 0 2 7 0 9 6 号)、特願平 8 - 0 3 0 7 9 9 号、特開平 9 - 3 1 9 0 2 5 号 (特願平 8 - 1 3 2 3 9 4 号)、特開平 1 0 - 3 5 1 1 3 号 (特願平 8 - 3 5 8 7 5 5 号)、特開平 1 0 - 1 9 3 8 0 1 号 (特願平 8 - 3 5 8 7 5 6 号)、特開平 1 0 - 2 6 4 5 3 2 号 (特願平 9 - 0 6 9 9 9 0 号) 等に記載したのもも参照できる。

【 0 2 2 0 】

本発明のホログラム記録材料の感光感熱記録層中における、重合性基を有しないカプラー化合物の使用量としては、重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様である。また、重合性基を有しないカプラー化合物は、前記重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様、固体分散又は乳化して用いることができる。前記固体分散又は乳化の方法としては、前記重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様である。さらに、カップリング反応を促進する目的で、前記重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様の有機塩基を、同量の範囲で使用することができる。発色反応を促進させる目的で用いる発色助剤も、前記重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様のものを使用できる。

【 0 2 2 1 】

前記重合性基を有しないカプラー化合物を用いる場合には、重合性基を有する化合物 D として、既述の光重合性モノマー D² を併用する。前記光重合性モノマー D² としては、カップリング反応の抑制効果を有する酸性基を有し、金属塩化合物でない光重合性モノマーであることが好ましい。感光感熱記録層中における、前記光重合性モノマー D² の使用量としては、前記光重合性モノマー D¹ の場合と同様である。

【 0 2 2 2 】

本発明に用いるホログラム記録材料の感光感熱記録層中には、上記した発色または消色

成分 A、化合物 B 若しくは化合物 C、化合物 D のほか、光重合開始剤が含有される。該光重合開始剤としては、前記光重合性組成物において使用可能な光重合開始剤と同様のものを用いることができる。感光感熱記録層中における、分光増感色素の使用量としては、該層の総乾燥質量に対して、0.1 ~ 5 質量% が好ましく、0.2 ~ 2 質量% がより好ましい。

【0223】

また、光重合開始剤中の、分光増感色素と相互作用する化合物は、前記化合物 B 中の光重合性基又は化合物 D (光重合性モノマー D^1 , D^2) と光重合反応を開始しうる公知の化合物の中から、1 種又は 2 種以上の化合物を適宜選択して使用することができ、具体的には、既述の化合物の中から適宜選択できる。該分光増感色素と相互作用する化合物の使用量としては、既述の通り、前記光重合性組成物に含まれる光重合開始剤中における分光増感色素との混合比率に従って使用することができる。さらに、感光感熱記録層には、光重合性組成物に使用可能な既述の他の成分をも使用できる。

10

【0224】

上記のように、支持体上に感光感熱記録層を有してなるホログラム記録材料の場合、その態様としては、前記感光感熱ホログラム記録材料 (a) 又は (b) のように構成されたものに限定されず、その目的に応じて、様々な態様の構成とすることができる。即ち、ホログラム記録材料は、単色のみならず多色による屈折率変調であってもよいし、また、必要に応じて照射光の入射面側であって感光感熱記録層上となる最外層に保護層が設けられていてもよい。前記多色のホログラム記録材料としては、単色の記録層を複数積層した多層構造のホログラム記録材料であってもよく、さらに各記録層間には、中間層を設けることもできる。前記保護層としては、単層構造であってもよいし、二層以上の積層構造であってもよい。

20

【0225】

前記保護層に用いる材料としては、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル - アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン - マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン - マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン - 無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、及びスチレン - ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル - ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル - ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類などが挙げられる。

30

【0226】

前記保護層に用いる水溶性高分子化合物を架橋することにより、保存安定性をより一層向上させることもできる。前記架橋に用いる架橋剤としては、公知の架橋剤を使用することができ、具体的には N - メチロール尿素、N - メチロールメラミン、尿素 - ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロルヒドリンなどが挙げられる。

40

【0227】

前記保護層には、更に公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤、蛍光増白剤等を使用することもでき、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール系、ヒドロキシベンゾフェノン系、ヒドロキシフェニルトリアジン系等の公知の UV 吸収剤や UV 吸収剤プレカーサーを添加することもできる。

【0228】

前記保護層の塗布量 (乾燥) としては、0.2 ~ 5 g / m² が好ましく、0.5 ~ 3 g / m² がより好ましい。

【0229】

多色のホログラム記録材料とする場合、例えば、支持体上に、複数の単色の記録層を積

50

層して構成することもでき、各記録層中に、それぞれ発色または消色色相の異なる発色または消色成分を含有するマイクロカプセルと、それぞれ異なる波長の光に感光する光重合性組成物と、を含有させることにより多色の多層ホログラム記録材料とすることができ、光照射した際、その光源波長の違いにより各記録層が感光して全体として多色発色による屈折率変調による干渉縞を構成する。前記光重合性組成物は、それぞれ異なる吸収波長を有する分光増感色素を使用することにより、異なる波長の光に感光する光重合性組成物とすることができる。この場合、既述の通り、各単色の記録層間に中間層を設けることもできる。

【0230】

各単色の記録層間に設ける中間層は、主にバインダーにより構成され、必要に応じて、硬化剤、ポリマーラテックス、フィルター色素、雲母、紫外線吸収剤等の添加剤を含有してもよい。

10

【0231】

水中油滴分散法では、沸点が175以上の高沸点溶媒又は30～160の低沸点溶媒のいずれか一方の単独液、又は両者混合液中に前記フィルター色素を溶解した後、界面活性剤の存在下、水、ゼラチン水溶液又はポリビニルアルコール水溶液等の水溶液中に微細分散する。前記高沸点溶媒としては、米国特許第2322027号等に記載の溶媒が挙げられる。また、高沸点溶媒、低沸点溶媒は、前述のマイクロカプセルの製造時に用いた溶媒と同様の溶媒を用いることができる。

【0232】

ポリマー分散法の工程、硬化及び含浸用のラテックスの具体例としては、米国特許第4199383号、西独特許出願公開(OLS)第2541274号、同第2541230号、特開昭49-74538号、同51-59943号、同54-32552号や「Research Disclosure Vol. 148」(1976年8月、Item 14850)等に記載のものを挙げることができる。

20

【0233】

中でも、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート等のアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステル；アクリル酸；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の酸モノマーの共重合ラテックスが好ましい。

30

【0234】

- 他の成分 -

ホログラム記録材料を構成する保護層、感光感熱記録層、中間層等の各層には、一般にバインダーが用いられ、前記光重合性組成物の乳化分散に用いるバインダーと同様のもの、発色または消色成分をカプセル化する際に用いる水溶性高分子(詳細は後述する)のほか、ポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートやそれらの共重合体等のアクリル樹脂、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、エチルセルロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の溶剤可溶性高分子、又はこれらの高分子ラテックスを用いることもできる。中でも、ゼラチン及びポリビニルアルコールが好ましい。

40

【0235】

また、ホログラム記録材料を構成する各記録層中には、塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止等の種々の目的で、種々の界面活性剤を用いてもよい。前記界面活性剤としては、例えば、非イオン性界面活性剤であるサポニン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドのアルキルエーテル等のポリエチレンオキサイド誘導体やアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレナルキルフェニルエーテル類等のアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アルキルスルホベタイン類等の両性界面活性剤、脂肪族

50

又は芳香族第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。

【0236】

さらに、必要に応じて、例えば、染料、紫外線吸収剤、可塑剤、蛍光増白剤、マット剤、塗布助剤、硬化剤、帯電防止剤、滑り性改良剤等の添加剤を使用することもできる。前記添加剤の具体例は、「Research Disclosure, Vol. 176」(1978年12月、Item 17643)及び「同 Vol. 187」(1979年11月、Item 18716)に記載されている。

【0237】

本発明に用いるホログラム記録材料においては、感光感熱記録層、中間層、保護層等の各層に硬化剤を併用することが好ましい。特に、保護層中に硬化剤を併用し、保護層の粘着性を低減させることが好ましい。前記硬化剤としては、例えば、写真感光材料の製造に用いられる「ゼラチン硬化剤」が有用であり、そのほか、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系の化合物、米国特許第3635718号等に記載の、反応性のハロゲン化合物、米国特許第3635718号等に記載の、反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物、米国特許第3017280号等に記載のアジリジン系化合物、米国特許第3091537号等に記載の、エポキシ系化合物、ムコクロル酸等のハロゲノカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン類、米国特許第3642486号や米国特許第3687707号に記載のビニルスルホン類、米国特許第3841872号に記載のビニルスルホンプレカーサー類、米国特許第3640720号に記載のケトビニル類が挙げられる。また、無機硬化剤として、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、硼酸等も用いることができる。

【0238】

中でも、1, 3, 5 - トリアクロイル - ヘキサヒドロ - s - トリアジン、1, 2 - ビニルスルホニルメタン、1, 3 - ビス(ビニルスルホニルメチル)プロパノール - 2、ビス(- ビニルスルホニルアセトアミド)エタン、2, 4 - ジクロロ - 6 - ヒドロキシ - s - トリアジン・ナトリウム塩、2, 4, 6 - トリエチレニミノ - s - トリアジンや硼酸等の化合物が好ましい。前記硬化剤の添加量としては、バインダー量に対し、0.5 ~ 5質量%が好ましい。

【0239】

本発明のホログラム記録材料は、前記各成分を必要に応じて溶媒中に溶解して感光感熱記録層用塗布液や保護層用塗布液等を調製し、所望の支持体上に塗布、乾燥して作製することができる。前記溶媒としては、水；メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、sec - ブタノール、メチルセロソルブ、1 - メトキシ - 2 - プロパノール等のアルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライド等のハロゲン系溶剤；アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル；トルエン；キシレン等の単独物、及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。中でも、水が特に好ましい。

【0240】

感光感熱記録層用塗布液を塗布する際の塗布手段としては、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、ロールドクターコーター、リバースロールコーター、トランスファーロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター等が挙げられ、該塗布は、「Research Disclosure, Vol. 200」(1980年12月, Item 20036 XV項)に記載の方法を参考にして行える。感光感熱記録層の層厚としては、0.1 ~ 50 μm が好ましく、5 ~ 35 μm がより好ましい。

【0241】

本発明のホログラム記録材料に用いる支持体としては、中性紙、酸性紙、コーティッドペーパー、ラミネート紙等の合成紙；ポリエチレンテレフタレートフィルム、3酢酸セルロースフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム等のフィルム；アルミニウム、亜鉛、銅等の金属板；、ガラス乾板；又は、これらの

支持体表面に表面処理、下塗、金属蒸着処理等の各種処理を施したものが挙げられる。「Research Disclosure, Vol. 200」(1980年12月、Item 20036 XVII項)に記載の支持体も用いることができる。前記各種支持体には、蛍光増白剤、青み付け染料、顔料等を含有させることもできる。

なお、特に反射型ホログラムを作成する際には、本発明のホログラム記録材料に用いる支持体としては、透明であることが好ましく、好ましくはポリエチレンテレフタレートフィルム、3酢酸セルロースフィルム、ポリカーボネートフィルム、ガラス乾板などが挙げられる。

【0242】

また、必要に応じて、支持体と感光感熱記録層との間に、アンチハレーション層を、その裏側(支持体の感光感熱記録層の設けられていない側)の表面にはスベリ層、アンチスタチック層、カール防止層、粘着剤層等を設けてもよい。また、支持体と感光感熱記録層との間に接着層を設けて、用いた支持体を剥離紙として使用するシール状の態様に構成することもできる。

【0243】

支持体と感光感熱記録層との間、或いは、透明支持体の場合は、感光感熱記録層の設けられていない側の支持体の表面、に前記アンチハレーション層を設ける場合には、光照射又は熱により漂白可能なアンチハレーション層を設けることもできる。

【0244】

光照射により漂白可能な層とする場合には、例えば、前述の分光増感色素とボレート塩化合物とを組合せたもの(前記分光増感色素とボレート化合物Iとの組合せ又はボレート化合物Iとボレート化合物IIとの組合せ)を利用することができ、熱により漂白可能な層とする場合には、例えば、熱により塩基又は求核剤が発生し、共存する分光増感色素を漂白しうるような構成が利用できる。

【0245】

前記支持体と感光感熱記録層との間には、酸素透過性の低い、ゼラチン、ポリビニルアルコール(PVA)等のポリマーを含有してなる層を設けることもでき、該層により、屈折率変調による干渉縞の光酸化に起因する退色を効果的に防止することができる。

【0246】

ここで、特許文献1~3、5~8のような公知の通常の写真用フィルムで多重記録を行うと、多重記録後半の方では重合がかなり進んだ所に記録することとなるため、多重記録前半に比べて、同じ信号を記録するにも露光時間を必要とする(感度が低下する)こととなり、システム設計上重大な問題とされていた。つまり、露光量に対して、屈折率変調量がリニアに上昇する範囲が非常に狭いことが問題とされていた。

それに対し、本発明のホログラム記録方式及び記録材料は、屈折率変調による干渉縞記録自体には発色、消色を用いて重合を伴わない方式であるため多くの多重記録が可能であり、さらに、多重記録の際の露光量がいずれの多重記録の際も終始一定のまま、つまり露光量に対して屈折率変調量がリニアに上昇しながら多重記録することができるため、広いダイナミックレンジを取ることができる。これは、高密度(容量)化、記録システム簡略化、S/N比向上等の点で好ましい。

また本発明のホログラム記録方式及び記録材料は定着を行うため、保存性、記録の非破壊再生に優れている。

【0247】

以上のように、本発明のホログラム記録方式及び記録材料は、前述の課題を抜本的に解決した、とりわけ高感度と良保存性、乾式処理、多重記録特性(高記録密度)を両立できる全く新しい記録方式を与えるものであり、特に、光記録媒体(ホログラフィック光メモリ)及び(フルカラー)3Dディスプレイホログラムに用いることが好ましい。

【0248】

なお、本発明のホログラム記録材料を光記録媒体として用いる場合には、特開2004-265472号記載の媒体構成としても良いし、その際は特開2004-335044

10

20

30

40

50

号記載のシステムを用いて記録再生を行うことも好ましい。また、特開2004-177958号、特開2004-272268号等記載のシステムを用いて記録再生を行うことも好ましい。

【0249】

さらに、本発明のホログラム記録材料は、光記録媒体、3Dディスプレイホログラムの他にも、ホログラフィック光学素子（HOE、例えば、自動車搭載用のヘッドアップディスプレイ（HUD）、光ディスク用ピックアップレンズ、ヘッドマウントディスプレイ、液晶用カラーフィルター、反射型液晶反射板、レンズ、回折格子、干渉フィルター、光ファイバー用結合器、ファクシミリ用光偏光器、建築用窓ガラス）、書籍、雑誌等の表紙、POPなどのディスプレイ、ギフト、偽造防止用のセキュリティ目的としてクレジットカード、紙幣、包装などに好ましく用いることができる。

10

【0250】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を表す。

【実施例1】

【0251】

実施例1：ホログラム記録材料の作成、評価

【0252】

<電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液の調製>

20

(1-a)電子供与性無色染料内包マイクロカプセル液(I)の調製

酢酸エチル16.9gに、イエロー発色の既に例示した電子供与性無色染料(L-1)8.9gを溶解し、カプセル壁材(商品名:タケネートD-110N,武田薬品工業(株)製)20gとカプセル壁材(商品名:ミリオネートMR200,日本ポリウレタン工業(株)製)2gとを添加した。得られた溶液を、8%フタル化ゼラチン42gと10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液1.4gとの混合液中に添加した後、温度20で乳化分散し、乳化液を得た。次いで、得られた乳化液に水14gと2.9%テトラエチレンペンタミン水溶液72gとを加え、攪拌しながら60に加温し、2時間経過後、前記電子供与性無色染料(L-1)を芯とする、平均粒径0.2μmのマイクロカプセル液(I)を得た。

30

【0253】

(1-b)解離型色素解離体内包マイクロカプセル液(II)の調製

前記(1-a)で用いた前記電子供与性無色染料(L-1)に代えて、イエロー色素でかつ消色性の既に例示した解離型色素解離体(G-16)を用いたこと以外、前記(1-a)と同様の方法により、前記解離型色素解離体(G-16)を芯とする、平均粒径0.2μmのマイクロカプセル液(II)を得た。

【0254】

(1-c)シアニンベース内包マイクロカプセル液(III)の調製

前記(1-a)で用いた前記電子供与性無色染料(L-1)に代えて、UV発色の既に例示したシアニンベース(LC-12)を用いたこと以外、前記(1-c)と同様の方法により、前記シアニンベース(LC-12)を芯とする、平均粒径0.2μmのマイクロカプセル液(III)を得た。

40

【0255】

<光重合性組成物乳化液の調製>

(2-a)光重合性組成物乳化液(1)の調製

既に例示した、有機ボレート化合物(29)(ボレート化合物I)0.6gと、分光増感色素系ボレート化合物(26)(ボレート化合物II)0.1gと、高感度化を目的とした下記助剤(1)0.1gと、酢酸イソプロピル(水への溶解度約4.3%)3gと、の混合溶液中に、重合性基を有する下記電子受容性化合物(1)5gを添加した。得られた溶液を、13%ゼラチン水溶液13gと、下記2%界面活性剤(1)水溶液0.8gと

50

製した。

【0261】

(3-c) 感光感熱記録層用塗布液(3)の調製 - [イエロー消色]

解離型色素解離体内包マイクロカプセル液(II) 4gと、光重合性組成物乳化液(2) 12gと、15%ゼラチン水溶液 12gと、を混合し、感光感熱記録層用塗布液(3)を調製した。

【0262】

<本発明101~103の作成>

厚さ200 μ mの3酢酸セルロース(TAC)支持体上に、前記感光感熱記録層用塗布液(1)をコーティングバーを用いて、乾燥後の膜厚が約40 μ mとなるように塗布し、乾燥して感光感熱性ホログラム記録材料(101)を得た。同様に前記感光感熱記録塗布液(2)、(3)から感光感熱性ホログラム記録材料(102)(103)を得た。

10

【0263】

<比較例1の作成>

比較例として、特開平6-43634号実施例1記載のラジカル重合フォトポリマー方式ホログラム記録材料(比較1)を作成した。膜厚は同様に約40 μ mとした。

【0264】

<ホログラム記録評価>

本発明のホログラム記録材料(101)~(103)及び(比較1)を、図1に示す透過型ホログラム記録用の2光束光学系により、光源としてYAGレーザー2倍波(532nm、出力2W)を用いて露光し記録した(第1の工程)。物体光と参照光のなす角は30度である。ビームは0.6cmの直径と0.8mW/cm²の強度とを有しており、ホログラフィー露光時間を0.1~200秒の範囲(照射エネルギーにして0.08~160mJ/cm²の範囲)にて変化させて露光した。

20

【0265】

本発明のホログラム記録材料(101)~(103)については、前記露光により潜像の形成されたホログラム記録材料を、120の熱板で5秒間加熱した(第二の工程)後、このホログラム記録材料をキセノンランプ+バンドパスフィルターを用いて520nm付近の光を用いて、最大照射エネルギー15mJ/cm²で記録層の表面全体をさらに光照射し、形成された屈折率変調による干渉縞(ホログラム記録)を定着すると共に、分光増感色素の着色を消色した(第三の工程)。

30

【0266】

第三の工程まで終えたホログラム記録材料を現像処理後、YAG532nmのうち参照光のみを照射して回折効率(相対回折効率、回折光/透過光)を測定した。

ホログラム記録材料101~103及び比較1における最大回折効率及び感度(最大回折効率を与える露光量の半分、比較1を100として比較。少ない程高感度)の評価結果を表1に記す。

また収縮率の評価結果も表1に記す。なお、収縮率は記録した反射型ホログラム記を再生した際の回折波長のシフト分から求めた。

さらにホログラム記録材料を蛍光灯下2週間保存した場合の最大回折効率も記す。

40

【0267】

【表 1】

表 1

試料	最大回折効率 η	感度	蛍光灯 2 週間照射後	
			回折効率	収縮率
101	84%	60	84%	0.4%
102	86	50	86%	0.4%
103	85	52	85%	0.4%
比較1	81	100	80%	5.1%

10

【0268】

表 2 から、公知の特開平 6 - 43634 号記載の比較例は回折効率は高いもののラジカル重合を伴うフォトポリマー方式であるため 5% を超える大きな収縮を伴ない、特にホログラフィックメモリ用途としては S/N 比が極めて悪化し不向きである。それに対し、本発明のホログラム記録材料 101 ~ 103 は発色または消色反応を用いた屈折率変調によるホログラム記録を行う、公知のホログラム記録材料とは全く異なる記録方式であるため、回折効率も高く、収縮率も 0.4% と小さく、さらに感度も公知のフォトポリマー方式よりも高く、好ましいことがわかる。

20

また、保存性に優れていることもわかり、ホログラフィックメモリ用途のみならず、3D ディスプレイホログラム用途にも適していることがわかる。

【0269】

さらに、本発明のホログラム記録材料は露光量 (mJ/cm^2) に応じてほぼリニアに n (干渉縞における屈折率変調量、回折効率と膜厚からクーゲルニッケの式に基づいて計算) が上昇し、多重記録の際有利であることがわかった。

【0270】

実際に、本発明のホログラム記録材料を用い、前記最大回折効率を与えた露光量の 10 分の 1 の光量で、参照光の角度を 2 度ずつ変えて同じ場所に 10 回の多重ホログラム記録を行った後、再生光の角度を 2 度ずつ変更して照射することによりそれぞれの物体光を再生することが可能なことを確かめた。つまり、本発明のホログラム記録材料は同じ露光量にて多重記録が可能であり、多重記録適性を有したことがわかる。このように本発明のホログラム記録材料は数多くの多重記録が可能であるため、高密度 (容量) 記録が可能である。

30

【0271】

それに対し、特開平 6 - 43634 号を始めとする公知のフォトポリマー方式ホログラム記録材料は、多重記録後期はフォトポリマーの重合が進んで記録に必要なモノマーの移動が遅くなり、同じ記録を行うのに際し初期に比べてより多くの照射光量を必要とすることがわかり、多重度つまり記録密度を向上させるに際し問題であることがわかった。

【0272】

なお、本発明のホログラム記録材料 101 にてシアニンベースを LC - 1、LC - 7、LC - 8、LC - 9、LC - 11 に変更しても、ホログラム記録材料 102 にて、電子供与性無色染料を LC - 2 に変更しても、ホログラム記録材料 103 にて解離型色素解離体を G - 4、G - 5、G - 7 ~ G - 9、G - 14 に変更しても同様な効果が得られた。

40

【図面の簡単な説明】

【0273】

【図 1】ホログラム露光用の 2 光束光学系を説明する概略図である。

【符号の説明】

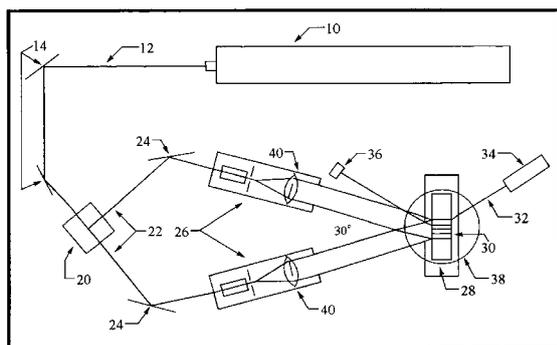
【0274】

10 YAG レーザー

50

- 1 2 レーザービーム
- 1 4 鏡
- 2 0 ビームスプリッター
- 2 2 ビームセグメント
- 2 4 鏡
- 2 6 空間フィルター
- 2 8 試料
- 3 0 ホログラム記録材料
- 3 2 He - Ne レーザービーム
- 3 4 He - Ne レーザー
- 3 6 検出器
- 3 8 回転ステージ
- 4 0 ビームエキスパンダー

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 F 7/004 5 0 7

G 1 1 B 7/0065

(72)発明者 滝沢 裕雄

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB14 AC01 AC08 AD01 BC13 BC42 BC83 BC84

BC87 CA00 CC14 CC20 DA10

2K008 AA04 BB05 BB06 BB08 DD01 DD13 FF08 FF17 HH01 HH02

5D090 BB03 BB16 CC01 EE01 FF09 FF11 KK12 KK14 KK18