

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年8月30日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/114886 A1

- (51) 国際特許分類:
G11B 7/24 (2006.01) G11B 7/254 (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01) G11B 7/257 (2006.01)
G11B 7/244 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052930
- (22) 国際出願日: 2012年2月9日(09.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-038222 2011年2月24日(24.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 太陽誘電株式会社(TAIYO YUDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100005 東京都台東区上野6丁目16番20号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小平 拓郎(KODAIRA, Takuo) [JP/JP]; 〒1100005 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

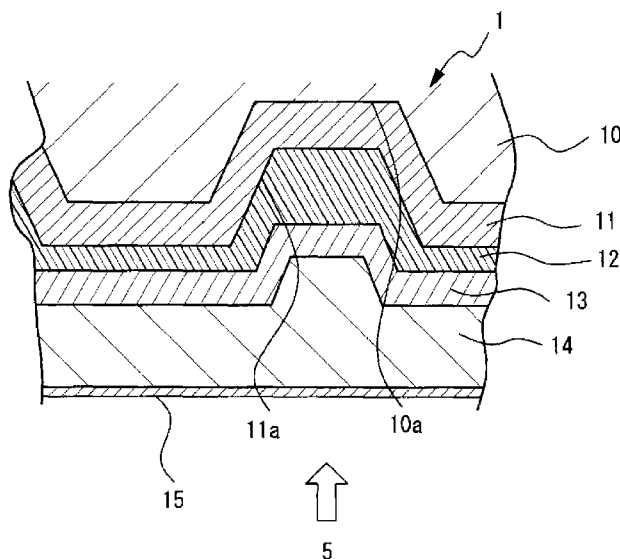
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RECORDABLE OPTICAL RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 追記型光記録媒体

[図2]



240°C以下の有機色素によって形成されている。

(57) Abstract: To provide a low-cost recordable optical recording medium having a single-layer light transmission layer, and a recording layer containing an organic pigment, said recordable optical recording medium exhibiting little asymmetry in the playback signal, and enabling the recording/playback of data using light in a wavelength of 300-500nm. [Solution] A recordable optical medium provided with a substrate (10), and, laminated on the substrate (10) in the following order: a reflective layer (11); a recording layer (12) containing an organic pigment; a protective layer (13); and a single-layer light transmission layer. The recording layer (12) is formed from an organic pigment having a kick-off temperature of 240°C or less.

(57) 要約: 有機色素を含む記録層と一層構成の光透過層を有し、300nm～500nmの波長の光によって、データの記録再生をおこなうことができる追記型光記録媒体であって、低コストで、再生信号のアシメトリーが小さい追記型光記録媒体を提供する。【解決手段】基板10と、基板10上に、反射層11、有機色素を含む記録層12、保護層13および一層構成の光透過層がこの順に積層された追記型光記録媒体であって、記録層12が分解開始温度が

明 細 書

発明の名称： 追記型光記録媒体

技術分野

[0001] 本発明は、有機色素を含む記録層を有し、300nm～500nmの波長の光によって、データの記録再生をおこなうことができるLTH（Low to High）記録タイプの追記型光記録媒体に関するものである。

背景技術

[0002] 有機色素を記録材料として用いた追記型の光記録媒体としては、780nmの波長を有するレーザビームを用いて、データを記録し、記録されたデータを再生する単層で650MBあるいは700MBの記録容量を有するCD-Rや、650nmの波長を有するレーザビームを用いて、データを記録し、記録されたデータを再生する単層で4.7GBの記録容量を有するDVD-R／+Rが広く普及している。

[0003] これらの追記型の光記録媒体は、データを記録していない状態では反射率が高く、データの記録後は反射率が低くなることによって、信号としてデータを記録するHTL（High to Low）記録タイプの光記録媒体である。

[0004] 近年、記憶容量が大きい追記型の光記録媒体として、405nmの波長を有するレーザビームを用いて、データを記録し、記録されたデータを再生する単層で15GBの記録容量を有するHD DVD-Rが商品化されている。HD DVD-Rは、CD-RやDVD-R／+Rと同様に、レーザビームを照射する側から見て、グルーブの凹部に記録マークを形成する「On Groove」記録方式によってデータが記録されるが、データを記録していない状態では反射率が低く、データの記録後は反射率が高くなることによって、信号としてデータを記録するLTH（Low to High）記録タイプの追記型光記録媒体である。

[0005] さらに、有機色素を記録層に用い、405nmの波長を有するレーザを用い

て、データを記録し、記録されたデータを再生する単層で25GBの記録容量を有するLTH (Low to High) 記録タイプの追記型光記録媒体が開発されている。

[0006] この追記型光記録媒体は、レーザビームを照射する側から見て、グルーブの凸部に記録マークを形成する「In Groove」記録方式によって、データを記録し、記録されたデータを再生するものであり、グルーブにおける記録マークの記録位置およびデータを記録した記録層の領域の反射光強度が、データを記録していない記録層の領域の反射光強度よりも高くなるという記録極性がともに、従来の追記型光記録媒体と異なっているため、異なる記録材料設計によって、要求される性能を達成することが必要である。

[0007] 特開2007-196661号公報（特許文献1）や特開2007-45147号公報（特許文献2）は、405nmの波長を有するレーザビームを用いて、データを記録し、記録されたデータを再生するLTH (Low to High) 記録タイプの追記型光記録媒体の記録層を形成するのに適した有機色素として、特定の構造を有するアゾ金属錯体を提案している。

[0008] 一方、2T信号などに対応する短い記録マークを所望の長さに形成するため、有機色素によって形成された記録層を有する従来の追記型光記録媒体においては、約0.1mmの厚さを有する光透過性の光透過層を、25℃における弾性率が40MPa未満の低弾性率を有する材料により形成して、データの記録に際して、記録層のレーザビームが照射された領域に含まれる有機色素を熱分解させるとともに、その領域に隣接する光透過層の領域を物理的に変形させることによって、データの記録前と記録後とで、反射率を大きく変化させ、2T信号などに対応する短い記録マークを形成するように構成されていた。

[0009] しかしながら、このように、光透過層を低弾性率を有する軟らかい材料によって形成する場合には、外部からの圧力によって、光透過層に圧痕が生じて、記録再生特性が悪化したり、外力によって、光透過層の表面が傷ついたりして、光記録媒体の外観を損なうという問題があるため、従来は、光透過層

を二層構成とし、外側の光透過層を弾性率が高く、硬い材料で形成し、内側の光透過層をアクリル樹脂や粘着剤などの弾性率が低く、軟らかい材料によって形成していた。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2007-196661号公報
特許文献2：特開2007-45147号公報
特許文献3：特開2003-45079号公報
特許文献4：特開2003-36562号公報
特許文献5：特開2010-33667号公報
特許文献6：特開2009-26379号公報
特許文献7：特開2008-269703号公報

発明の概要

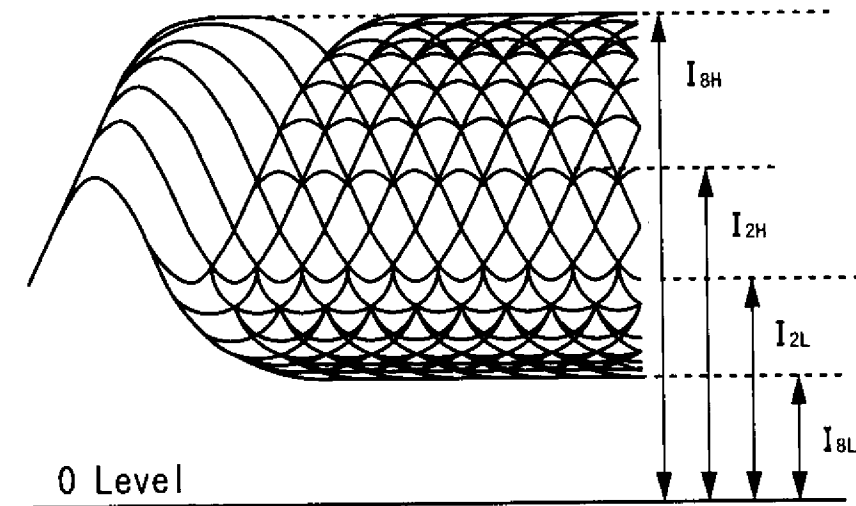
発明が解決しようとする課題

- [0011] このように、光透過層を二層構成とし、内側の光透過層をアクリル樹脂や粘着剤などの軟らかく、弾性率が低い材料によって形成された追記型の光記録媒体においては、データ記録時における有機色素の発熱、膨脹に起因する記録層の変形が内側の光透過層によって吸収されるため、光記録媒体内に応力はほとんど発生しないという利点を有している。
- [0012] しかしながら、光透過層を二層構成にすると、必然的に生産工程数の増加を招き、低コスト化の妨げになるため、有機色素を用いて記録層を形成した追記型光記録媒体においても、無機材料を用いて記録層が形成された追記型光記録媒体と同様に、光透過層を一層構成にすることが望ましく、光透過層を一層構成にした場合にも、記録再生特性に優れた有機色素を用いて、記録層を形成することが必要である。
- [0013] 上述のように、特開2007-196661号公報（特許文献1）や特開2007-45147号公報（特許文献2）は、405nmの波長を有するレ

ーザを用いて、データを記録し、記録されたデータを再生するLTH (Low to High) 記録タイプの追記型光記録媒体の記録層を形成するのに適した有機色素として、特定のアゾ金属錯体を提案しているが、1.1 mmの厚さを有する樹脂基板のレーザビーム照射側の表面上に、反射層、記録層および弾性率の高い材料で形成され、約0.1 mmの厚さを有する単層の光透過性の光透過層がこの順に積層された光記録媒体の記録層にかかる有機色素を用いて形成する場合には、低い記録パワーの405 nmの波長を有するレーザビームを用いて、2T信号に対応する短い記録マークを所望のように形成することも、アシンメトリーが小さい信号を再生することもできなかった。

[0014] ここに、再生信号のアシンメトリーは、最小の記録マークから再生された再生信号の振幅中心と最大の記録マークから再生された再生信号の振幅中心とのずれ度合いを示すものであり、最短の再生信号が2T信号で、最長信号が8T信号である場合には、2T信号に対応する記録マークの反射光強度 I_{2H} 、ランドの反射光強度 I_{2L} および8T信号に対応する記録マークの反射光強度 I_{8H} 、ランドの反射光強度 I_{8L} によって、下式のように定義される。

[0015]
$$\text{アシンメトリー} = [(I_{8H} + I_{8L}) - (I_{2H} + I_{2L})] / 2 / (I_{8H} - I_{8L})$$
ここに、図1に示されるように、 I_{8H} は8T信号の上限レベル、 I_{8L} は8T信号の下限レベル、 I_{2H} は2T信号の上限レベル、 I_{2L} は2T信号の下限レベルである。(図1)



したがって、本発明は、有機色素を含む記録層と一層構成の光透過層を有し、 $300\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の波長の光によって、データの記録再生をおこなうことができるLTH (Low to High) 記録タイプの追記型光記録媒体であって、低コストで、再生信号のアシンメトリーが小さい追記型光記録媒体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者は、本発明のかかる目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、記録層に含まれる有機色素の分解開始温度が 240°C 以下である場合には、 25°C における弾性率が 40 MPa 以上の高弾性率を有する硬い材料によって一層構成の光透過層を形成しても、再生信号のアシンメトリーが 15% 以下になり、光透過層を一層構成にして、生産工程数を減少させ、追記型光記録媒体のコストを低減することが可能であることを見出した。

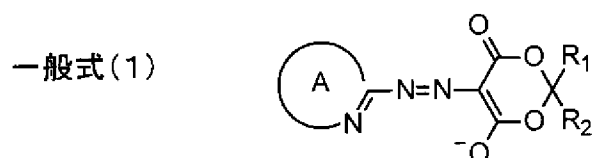
[0017] 本発明はかかる知見に基づくものであり、本発明の前記目的は、基板と、前記基板上に、少なくとも反射層、有機色素を含む記録層および一層構成の光透過層が積層された追記型光記録媒体であって、前記有機色素の分解開始温度が 240°C 以下であることを特徴とする追記型光記録媒体によって達成さ

れる。

- [0018] 本明細書において、有機色素の分解開始温度とは、T G-D T A法（示差熱重量同時測定法）によって測定されたサンプルの重量とリファレンスの重量の差T Gが急減する温度をいう。
- [0019] 分解開始温度が240℃以下の有機色素によって、記録層が構成されている場合に、光透過層を一層構成にしても、再生信号のアシンメトリーを小さくすることができる理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推測することができる。
- [0020] すなわち、記録層が有機色素によって形成された光記録媒体においては、記録用のレーザビームが記録層に照射されると、記録層に含まれる有機色素がレーザビームを吸収し、光エネルギーを熱エネルギーに変換し、この際に生じる熱によって、有機色素が熱分解し、記録層のレーザビームが照射された部分に含まれる有機色素の光学的特性が変化して、記録マークが形成され、その結果、記録層のレーザビームが照射された領域の反射率が高くなり、記録層のレーザビームが照射された領域の反射率とレーザビームが照射されていない領域の反射率とが異なることになって、光記録媒体にデータが記録される。形成すべき記録マークの長さは、レーザビームの照射時間に依存するため、2T信号などに対応する短い記録マークを形成するには、レーザビームの照射時間を短くする必要があるが、レーザビームの照射時間を短くすると、有機色素の温度が熱分解温度、すなわち、分解開始温度に到達しない段階で、レーザビームの照射がされなくなり、所望のように、短い記録マークを形成することができず、再生信号のアシンメトリーが大きくなる場合があるが、分解開始温度の低い有機色素によって記録層を形成した場合には、レーザビームの照射時間を短くしても、レーザビームが照射されている間に、レーザビームが照射された記録層の領域に含まれた有機色素の温度が分解開始温度に達し、有機色素が熱分解し、所望の長さを有する記録マークを形成することが可能になり、再生信号のアシンメトリーを小さくすることが可能になる。

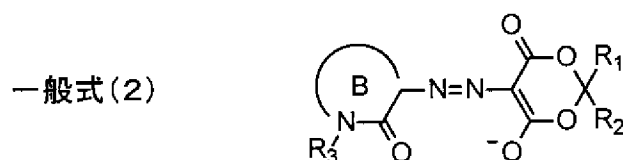
[0021] 本発明において、好ましくは、分解開始温度が240℃以下の有機色素として、下記一般式(1)または(2)で表わされる特定の構造のアゾ化合物と金属イオンとが配位結合することにより構成される金属錯体化合物が用いられる。

[0022] [化1]



一般式(1)において、環Aは含窒素複素芳香環であり、R1およびR2は、炭素数1ないし10の置換されていてもよいアルキル基であり、直鎖アルキル基、分岐アルキル基または、環状構造を形成していてもよい。

[0023] [化2]



一般式(2)において、環Bは含窒素複素芳香環であり、R1およびR2は、炭素数1～10の置換されていてもよいアルキル基であり、アルキル基は直鎖アルキル、分岐アルキル基または環状構造を形成していてもよい。R3は芳香族基あるいは炭素数1～6のアルキル基であり、直鎖アルキル基、分岐アルキル基または環状構造を形成していてもよい。

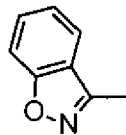
[0024] 本発明において、好ましくは、一般式(1)または(2)に示される特定の構造のアゾ化合物が配位する金属イオンはニッケル、コバルトおよび銅よりなる群から選ばれる。

[0025] 本発明において、より好ましくは、一般式(1)

の含窒素複素芳香環Aは、下記構造式(11)～(24)によって表わされる含窒素複素芳香環よりなる群から選ばれる。構造式(13)～(24)において、R₄およびR₅は水素原子、炭素数1～6のアルキル基であり、ベンジル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のチオアルキル基であり、アルキル基は直鎖アルキル基、分岐アルキル基または環状構造を形成していてもよい。

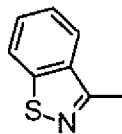
[0026] [化3]

構造式(11)



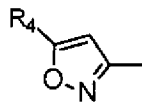
[0027] [化4]

構造式(12)



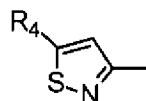
[0028] [化5]

構造式(13)



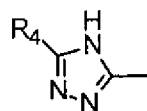
[0029] [化6]

構造式(14)



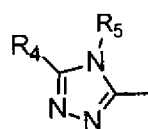
[0030] [化7]

構造式(15)



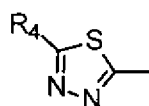
[0031] [化8]

構造式(16)



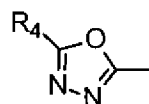
[0032] [化9]

構造式(17)



[0033] [化10]

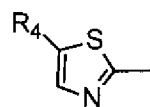
構造式(18)



[0034]

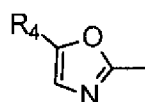
[化11]

構造式(19)



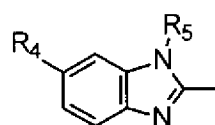
[0035] [化12]

構造式(20)



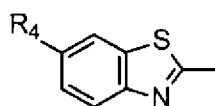
[0036] [化13]

構造式(21)



[0037] [化14]

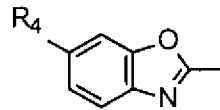
構造式(22)



[0038]

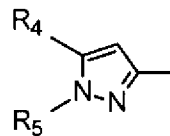
[化15]

構造式(23)



[0039] [化16]

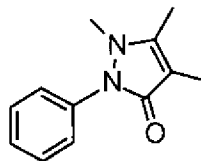
構造式(24)



本発明において、より好ましくは、一般式(2)の含窒素複素芳香環Bは下記構造式(25)によって表わされる構造を有している。

[0040] [化17]

構造式(25)



本発明において、好ましくは、前記一層構成の光透過層が25℃における弾性率が10MPa以上の光硬化性樹脂によって形成され、より好ましくは、25℃における弾性率が40MPa～10000MPaの光硬化性樹脂によって形成されている。

[0041] 本発明において、好ましくは、追記型光記録媒体は、さらに、記録層と光透過層の間に、誘電体材料によって形成された保護層を備えている。

[0042] 本発明において、好ましくは、追記型光記録媒体は、さらに、前記光透過層の前記記録層とは反対側の表面にハードコート層を備えている。

発明の効果

[0043] 本発明によれば、有機色素を含む記録層と一層構成の光透過層を有し、300nm～500nmの波長の光によって、データの記録再生をおこなうことができるLTH (Low to High) 記録タイプの追記型光記録媒体であって、低コストで、再生信号のアシンメトリーが小さい追記型光記録媒体を提供することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0044] [図1]図1は、2T信号に対応する記録マークの反射光強度 I_{2H} 、ランドの反射光強度 I_{2L} および8T信号に対応する記録マークの反射光強度 I_{8H} 、ランドの反射光強度 I_{2L} を示す図面である。

[図2]図2は、本発明の好ましい実施態様にかかる追記型光記録媒体の略縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0045] 図2は、本発明の好ましい実施態様にかかるLTH (Low to High) 記録タイプの追記型光記録媒体の略縦断面図である。

[0046] 図2に示されるように、本実施態様にかかるLTH (Low to High) 記録タイプの追記型光記録媒体1は、基板10を備え、基板10上に、反射層11、記録層12、保護層13、光透過性を有する光透過層14およびハードコート層15が、この順に、基板10上に積層されている。

[0047] 本実施態様において、追記型光記録媒体1は、405nmの波長を有するレーザビーム5によってデータが記録され、記録されたデータが再生されるように構成されており、光記録媒体1の記録層12にデータを記録するための記録用レーザビーム5および記録層12に記録されたデータを再生するための再生用レーザビーム5は、ハードコート層15の外表面に照射されるように構成されている。

[0048] 図2には示されていないが、本実施態様にかかるLTH (Low to H

i g h) 記録タイプの追記型光記録媒体 1 は円板状をなし、中央部分には、センターホールが形成されている。

[0049] 基板 10 は円板状をなし、光記録媒体 1 に要求される機械的強度を確保する支持体として機能するものであり、約 1.1 mm の厚さを有し、120 mm の直径を有している。

[0050] 基板 10 を形成するための材料は、光記録媒体 1 に要求される機械的強度を確保することができれば、とくに限定されるものではなく、アルミニウムなどの金属、ガラス、セラミックス、樹脂などによって、基板 10 を形成することができる。これらのうち、成型性、耐湿性、寸法安定性およびコストなどの観点から、樹脂、とくに、熱可塑性樹脂が好ましく使用される。基板 10 を形成するための樹脂としては、ポリカーボネート樹脂；ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体などの塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリカーボネート樹脂がとくに好ましい。

[0051] 図 2 に示されるように、基板 10 の表面には、らせん状の案内溝 10a が形成されている。らせん状の案内溝 10a は、たとえば、基板 10 を、スタンパがセットされた金型を用いて射出成形することによって形成することができる。案内溝 10a は 0.35 μ m あるいは 0.32 μ m のピッチで形成され、案内溝 10a の幅は 160 nm ~ 200 nm に設定され、案内溝 10a の深さは 30 nm ~ 45 nm であることが好ましい。ここに、案内溝 10a の幅は、案内溝 10a の深さが 1/2 の位置における半値幅によって表わされる。

[0052] 図 2 に示されるように、基板 10 のらせん状の案内溝 10a が形成された側の表面に、スパッタリングなどによって、反射層 11 が形成されている。反射層 11 は、光記録媒体 1 に照射され、記録層 12 を透過したレーザビーム 5 を、記録層 12 に向けて反射する機能を有するもので、通常、Ag 合金や Al 合金などの反射率の高い金属で形成される。本実施態様においては、A

g 合金によって反射層 11 が形成されている。反射層 11 は 40 nm ~ 65 nm の厚さを有するように形成されることが好ましい。

[0053] 反射層 11 は基板 10 のらせん状の案内溝 10a が形成された側の表面に形成されるため、反射層 11 にも案内溝 11a が形成されている。反射層 11 に形成された案内溝 11a の幅は 150 nm ~ 190 nm で、案内溝 11a の深さは 30 nm ~ 45 nm であることが好ましい。

[0054] 図 2 に示されるように、反射層 11 の表面上には、記録層 12 が形成されており、記録層 12 は、有機色素を含んでいる。記録層 12 は、有機色素を含む溶液を、スピンドーティングによって、反射層 11 の表面に塗布して、塗膜を形成し、塗膜を乾燥することによって形成されている。

[0055] 本実施態様においては、記録層 12 に含まれる有機色素は 240 °C 以下の分解開始温度を有している。

[0056] ここに、有機色素の分解開始温度は、TG-DTA 法（示差熱重量同時測定法）によって測定される。

[0057] すなわち、精密天秤で秤量した約 3 mg の有機色素を、白金製のパンに入れて、サンプルとする。同様に、精密天秤で秤量した約 3 mg のアルミナ (Al_2O_3) を、白金製のパンに入れて、リファレンスとする。窒素ガスを毎分 200 ml の流量で流し、この雰囲気下で、サンプルおよびリファレンスを毎分 10 °C の昇温速度で加熱し、ブルカー・エイエックスエス株式会社製の熱重量示差走査熱分析計「TGDTA-2000SR」（商品名）を用いて、独立に感度調整された駆動コイルにより、サンプルおよびリファレンスの重量を測定し、サンプルの重量とリファレンスの重量の差 TG を求め、TG が急減する温度を有機色素の分解開始温度として決定する。

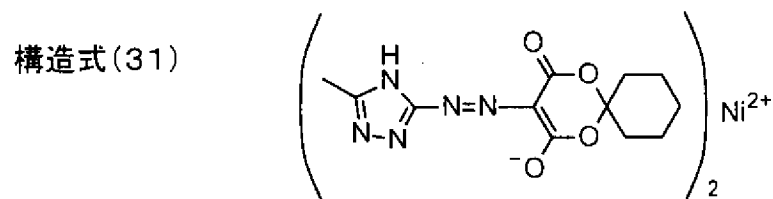
[0058] 分解開始温度が 240 °C 以下の有機色素としては、前記一般式 (1) で示され、含窒素複素芳香環 A が、前記構造式 (11) ~ (24) によって表わされる含窒素複素芳香環よりなる群から選ばれた有機色素が好ましく使用できる。

[0059] また、分解開始温度が 240 °C 以下の有機色素としては、前記一般式 (2)

によって表わされ、含窒素複素芳香環 B が前記構造式 (25) によって表わされる構造を有する有機色素が好ましく使用できる。

[0060] 本実施態様においては、有機色素として、下記構造式 (31) によって表わされる有機色素が用いられている。

[0061] [化18]



本実施態様においては、記録層 12 は、構造式 (31) によって表わされる有機色素を、たとえば、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール (TFP) に溶解し、得られた有機物質溶液を、記録層 12 の光学密度 (OD 値) が DC ジッターの値が最も低くなるときの光学密度 (OD 値) になるように、スピンコーティング法によって、反射層 11 の表面に塗布し、乾燥して、形成されている。

[0062] ここに、光学密度 (OD 値) は、有機色素の最大吸収波長における吸光度を示すものであり、有機色素を含む溶液を、基板の表面に塗布して、記録層を形成し、有機色素の最大吸収波長の光を用いて、吸光度を測定することにより決定される。光学密度 (OD 値) は、スピンコーティング法における基板 10 の回転速度、時間などの記録層 12 の成膜条件によって調整することができる。DC ジッターが最も低くなる光学密度 (OD 値) は、成膜条件を変えて、異なる光学密度 (OD 値) を有する記録層 12 を形成した複数のサンプルを作製し、たとえば、パルステック工業株式会社製のデータ記録再生装置「ODU-1000」(商品名) などを用いて、作製したサンプルの記録層にデータを記録し、記録されたデータを再生して、再生信号の DC ジッタ

ーを測定することによって決定される。

[0063] 図2に示されるように、記録層12の表面には、保護層13が形成されている。

[0064] 保護層13は、光透過層14を形成する際に、記録層12に含まれる有機色素が光透過層14に拡散することや、光透過層14を形成する際に用いられる光硬化性樹脂の溶剤が記録層12に浸透する混和現象を防止する機能を有している。

[0065] 保護層13を形成することができる材料は、透明な誘電体材料であれば、とくに限定されるものではなく、たとえば、酸化ケイ素（二酸化ケイ素がとくに好ましい）、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化インジウム－酸化スズ（ITO）などの酸化物；硫化亜鉛、硫化イットリウムなどの硫化物；窒化ケイ素などの窒化物；炭化ケイ素；酸化物と硫黄化合物との混合物などが挙げられる。本実施態様においては、酸化インジウム－酸化スズ（ITO）によって保護層13が形成され、スパッタリングなどによって形成される。

[0066] 図2に示されるように、保護層13の表面には、光透過層14が形成されている。

[0067] 光透過層14は、紫外線または放射線を照射することによって硬化する光硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層13の表面に塗布して、塗膜を形成し、塗膜に紫外線または放射線を照射して、硬化させることによって形成されている。

[0068] 本実施態様においては、光透過層14の厚さは、光透過層14上に形成されるハードコート層15の厚さと合わせて、100 μ mになるように設定されている。

[0069] 光透過層14は、405nmの波長の光にて分光光度計で測定したときの405nmの波長の光に対する光透過率が70%以上であり、好ましくは、80%以上である。

[0070] 本発明において、光透過層14は、硬化後の25℃における弾性率が10M

Pa以上である光硬化性樹脂によって形成されることが好ましく、本実施態様においては、光透過層14は、硬化後の25℃における弾性率が40MPa～10000MPaの光硬化性樹脂によって形成されている。

[0071] 図2に示されるように、光透過層14の表面上には、光透過層14を物理的に保護し、光透過層14に傷がつくのを防止するハードコート層15が形成されている。

[0072] ハードコート層15を形成するための材料はとくに限定されるものではないが、透明性および耐摩耗性に優れる材料が好ましく、ハードコート層15は、紫外線硬化性樹脂に無機微粒子が添加された樹脂組成物をスピンコーティング法によって、光透過層14の表面に塗布することによって、形成されることが好ましい。

[0073] ハードコート層15の厚さは、1μm～5μmであることが好ましい。

[0074] このように構成された光記録媒体1にデータを記録するにあたっては、ハードコート層15の外表面に、350nm～500nmの波長を有するレーザービーム5が照射される。

[0075] レーザビーム5は、ハードコート層15、光透過層14および保護層13を透過して、記録層12に入射し、あるいは、記録層12を透過し、反射層11によって反射されて、記録層12に入射する。

[0076] その結果、記録層12のレーザービーム5が照射された領域に含まれた有機色素が熱分解をし、その領域の反射率が上昇することによって、記録マークが形成され、光記録媒体1にデータが書き込まれる。

[0077] 本実施態様においては、分解開始温度が240℃以下の有機色素によって記録層12が形成されているから、2T信号などに対応する短い記録マークを形成するために、レーザービーム5の照射時間を短くした場合にも、レーザービーム5が照射されている間に、レーザービーム5が照射された記録層12の領域に含まれた有機色素が速やかに分解開始温度以上の温度に加熱されて、分解し、したがって、2T信号などに対応する短い記録マークを所望のように形成することができるから、再生信号のアシンメトリーを小さくすることが

可能になる。

実施例

[0078] 以下、本発明の効果をより一層明らかにするため、実施例および比較例を挙げる。

[0079] 実施例 1 中心部分にセンターホールが形成され、トラックピッチ $0.32\ \mu\text{m}$ 、溝幅 $180\ \text{nm}$ 、溝深さ $32\ \text{nm}$ の案内溝を有する外径 $120\ \text{mm}$ 、厚さ $1.1\ \text{mm}$ の円板状のポリカーボネート樹脂製の基板を射出成形によって作製した。

[0080] 基板の案内溝が形成された側の表面に、Ag 合金からなり、 $60\ \text{nm}$ の厚さを有する反射層をスパッタリングにより形成した。

[0081] さらに、構造式 (31) に示される構造を有する有機色素を 2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール (TFP) に溶解し、得られた有機色素溶液を、スピンのコーティング法によって、反射層の表面に塗布して、塗膜を形成し、塗膜を温度 80°C で、10 分間にわたって乾燥して、吸収最大波長 ($\lambda_{\text{max}} = 379\ \text{nm}$) での光学密度 (OD 値) が 0.25 となるように記録層を形成した。構造式 (31) に示される構造を有する有機色素の分解開始温度は 184°C であった。

[0082] 次に、記録層の上面に、 ZnS-SiO_2 をスパッタリングして、 $20\ \text{nm}$ の厚さを有する透明な保護層を形成した。

[0083] さらに、紫外線硬化性樹脂をスピンのコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、 $97\ \mu\text{m}$ の厚さを有する光透過層を形成した。硬化後の光透過層の 25°C における弾性率は $2300\ \text{MPa}$ であった。弾性率の測定には、TA Instruments 社製の動的粘弾性測定装置 RMAIII を用いた。試験片として、ディスク上にサンプル樹脂を $100\ \mu\text{m}$ 塗布し、硬化後、ディスク上から樹脂を剥離させて、 $5\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ の大きさに切断したものを使用した。

[0084] 次に、光透過層の表面に、紫外線硬化性樹脂に無機微粒子が添加された樹脂組成物をスピンのコーティング法によって塗布して、塗膜を形成し、塗膜に

紫外線を照射して、硬化させて、 $3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有するハードコート層を形成した。

[0085] こうして、光記録媒体サンプル# 1 を作製した。

[0086] 次いで、光記録媒体サンプル# 1 を、パルステック工業株式会社製のデータ記録再生装置「ODU-1000」（商品名）にセットし、 19.68 m/sec の線速度（4倍速記録）で回転させつつ、 405 nm の波長を有するレーザビームを、レーザビームのパワーを変えながら、NAが0.85の対物レンズを用いて、光透過層を介して、記録層に照射して、データを記録した。

[0087] こうして光記録媒体サンプル# 1 に記録されたデータを上記データ記録再生装置を用いて、記録信号を再生し、再生特性を評価したところ、再生信号のDCジッターが最も小さくなるレーザビームのパワー（最適レーザパワー）は 8.6 mW であった。

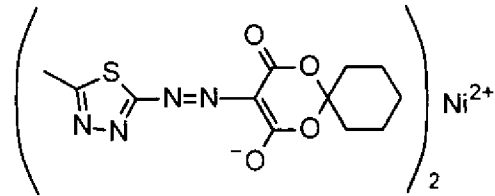
[0088] 次いで、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを 0.35 mW に固定して、光記録媒体サンプル# 1 に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは 7.7% 、変調度は 45% 、アシンメトリーは 4.2% であり、光記録媒体サンプル# 1 は、低いレーザビームパワーでデータの記録ができ、変調度が大きく、アシンメトリーが低い良好な記録特性を有していることが判明した。

[0089] 実施例 2 構造式（31）に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式（32）に示される構造を有し、分解開始温度が 214°C の有機色素を用いた点を除き、実施例 1 と同様にして、光記録媒体サンプル# 2 を作製した。

[0090]

[化19]

構造式(32)



光記録媒体サンプル#2の吸収最大波長 λ_{max} は420nm、OD値は0.23であった。

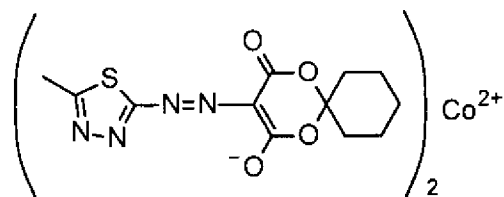
[0091] こうして作製した光記録媒体サンプル#2を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは9.2mWであった。

[0092] 次いで、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#2に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは9.2%、変調度は48%、アシンメトリーは7.8%であった。

[0093] 実施例3 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(33)に示される構造を有し、分解開始温度が175℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#3を作製した。

[0094] [化20]

構造式(33)



光記録媒体サンプル#3の吸収最大波長 λ_{max} は375nm、OD値は

0.25であった。

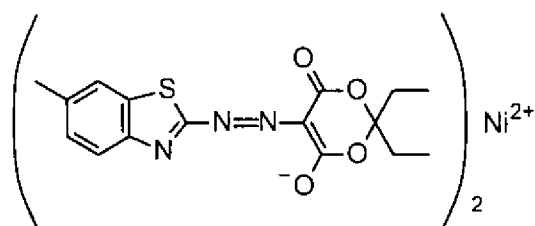
[0095] こうして作製した光記録媒体サンプル#3を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは9.8mWであった。

[0096] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#3に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは9.5%、変調度は46%、アシンメトリーは9.5%であった。

[0097] 実施例4 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(34)に示される構造を有し、分解開始温度が159℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#4を作製した。

[0098] [化21]

構造式(34)



光記録媒体サンプル#4の吸収最大波長 λ_{max} は446nm、OD値は0.30であった。

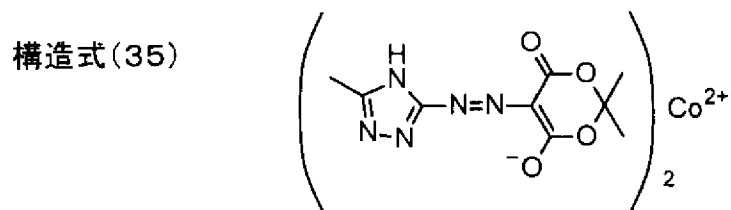
[0099] こうして作製した光記録媒体サンプル#4を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.2mWであった。

[0100] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#4に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは9.9%、変調度は40%、

アシンメトリーは4.8%であった。

[0101] 実施例5 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(35)に示される構造を有し、分解開始温度が178℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#5を作製した。

[0102] [化22]



光記録媒体サンプル#5の吸収最大波長 λ_{max} は370nm、OD値は0.25であった。

[0103] こうして作製した光記録媒体サンプル#5を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.6mWであった。

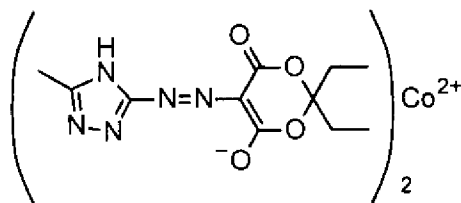
[0104] 次いで、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#5に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは8.2%、変調度は45%、アシンメトリーは3.8%であった。

[0105] 実施例6 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(36)に示される構造を有し、分解開始温度が185℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#6を作製した。

[0106]

[化23]

構造式(36)



光記録媒体サンプル#6の吸収最大波長 λ_{max} は373nm、OD値は0.25であった。

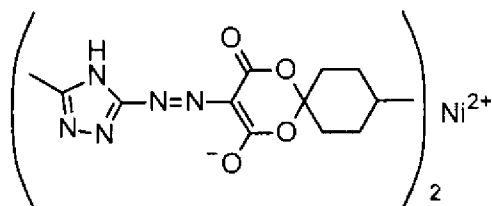
[0107] こうして作製した光記録媒体サンプル#6を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは9.0mWであった。

[0108] 次いで、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#6に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは8.4%、変調度は48%、アシンメトリーは6.0%であった。

[0109] 実施例7 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(37)に示される構造を有し、分解開始温度が168℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#7を作製した。

[0110] [化24]

構造式(37)



光記録媒体サンプル#7の吸収最大波長 λ_{max} は379nm、OD値は

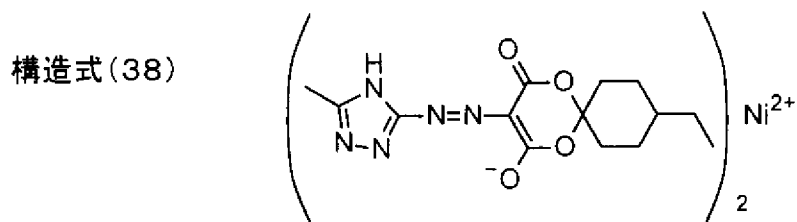
0.25であった。

[0111] こうして作製した光記録媒体サンプル#7を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.7mWであった。

[0112] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#7に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは8.1%、変調度は44%、アシンメトリーは4.5%であった。

[0113] 実施例8 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(38)に示される構造を有し、分解開始温度が170℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#8を作製した。

[0114] [化25]



光記録媒体サンプル#8の吸収最大波長 λ_{max} は383nm、OD値は0.25であった。

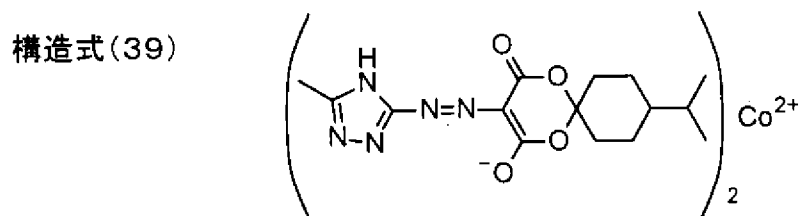
[0115] こうして作製した光記録媒体サンプル#8を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.7mWであった。

[0116] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#8に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは8.1%、変調度は48%、

アシンメトリーは4.4%であった。

[0117] 実施例9 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、構造式(39)に示される構造を有し、分解開始温度が175℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#9を作製した。

[0118] [化26]



光記録媒体サンプル#9の吸収最大波長 λ_{max} は374nm、OD値は0.25であった。

[0119] こうして作製した光記録媒体サンプル#9を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.6mWであった。

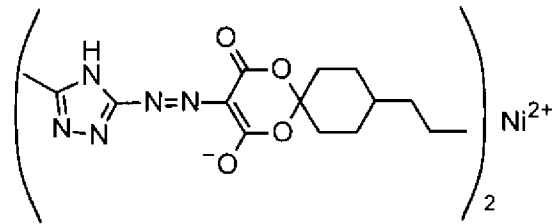
[0120] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#9に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは7.9%、変調度は50%、アシンメトリーは2.8%であった。

[0121] 実施例10 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(40)に示される構造を有し、分解開始温度が181℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#10を作製した。

[0122]

[化27]

構造式(40)



光記録媒体サンプル#10の吸収最大波長 λ_{max} は383nm、OD値は0.25であった。

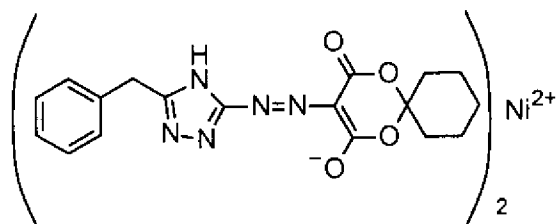
[0123] こうして作製した光記録媒体サンプル#10を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザービームパワーは8.9mWであった。

[0124] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザービームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#10に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは7.8%、変調度は47%、アシンメトリーは3.8%であった。

[0125] 実施例1.1 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(41)に示される構造を有し、分解開始温度が196℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#11を作製した。

[0126] [化28]

構造式(41)



光記録媒体サンプル#11の吸収最大波長 λ_{max} は381nm、OD値

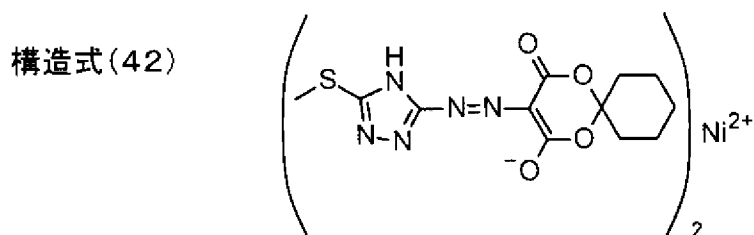
は0.25であった。

[0127] こうして作製した光記録媒体サンプル#11を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.4mWであった。

[0128] 次いで、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#11に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは8.7%、変調度は52%、アシンメトリーは5.8%であった。

[0129] 実施例12 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(42)に示される構造を有し、分解開始温度が188℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#12を作製した。

[0130] [化29]



光記録媒体サンプル#12の吸収最大波長 λ_{max} は391nm、OD値は0.25であった。

[0131] こうして作製した光記録媒体サンプル#12を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.0mWであった。

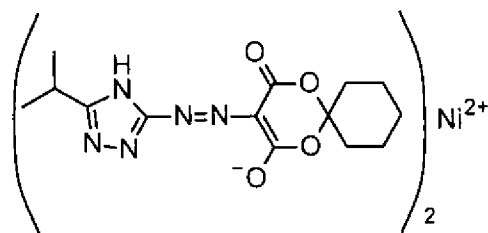
[0132] 次いで、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#12に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは9.0%、変調度は49%

、アシンメトリーは4.2%であった。

[0133] 実施例13 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(43)に示される構造を有し、分解開始温度が191℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#13を作製した。

[0134] [化30]

構造式(43)



光記録媒体サンプル#13の吸収最大波長 λ_{max} は385nm、OD値は0.25であった。

[0135] こうして作製した光記録媒体サンプル#13を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザービームパワーは8.5mWであった。

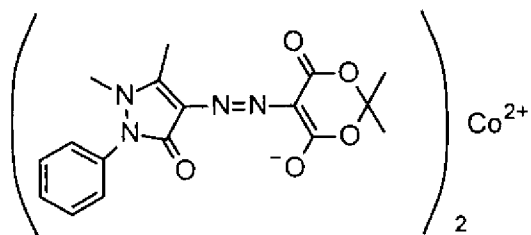
[0136] 次いで、上記データ記録再生装置を用いて、レーザービームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#13に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは8.6%、変調度は48%、アシンメトリーは3.5%であった。

[0137] 実施例14 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(44)に示される構造を有し、分解開始温度が175℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#14を作製した。

[0138]

[化31]

構造式(44)



光記録媒体サンプル# 14の吸収最大波長 λ_{max} は398nm、OD値は0.22であった。

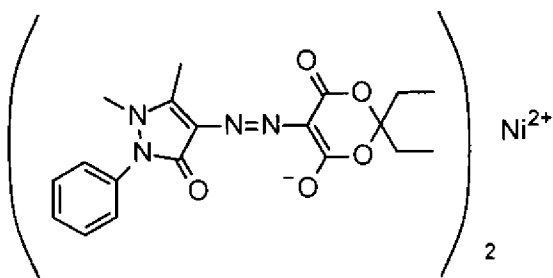
[0139] こうして作製した光記録媒体サンプル# 14を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは7.0mWであった。

[0140] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル# 14に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは8.0%、変調度は41%、アシンメトリーは1.2%であった。

[0141] 実施例15 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、下記構造式(45)に示される構造を有し、分解開始温度が233℃の有機色素を用いた点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル# 15を作製した。

[0142] [化32]

構造式(45)



光記録媒体サンプル# 15の吸収最大波長 λ_{max} は401nm、OD値

は0.22であった。

[0143] こうして作製した光記録媒体サンプル#15を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは7.8mWであった。

[0144] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#15に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは9.1%、変調度は44%、アシンメトリーは4.2%であった。

[0145] 実施例16 紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が45MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#16を作製した。

[0146] 光記録媒体サンプル#16の吸収最大波長 λ_{max} は379nm、OD値は0.25であった。

[0147] こうして作製した光記録媒体サンプル#16を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.6mWであった。

[0148] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#16に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは7.8%、変調度は42%、アシンメトリーは4.0%であった。

[0149] 実施例17 紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が270MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#17を作製した。

[0150] 光記録媒体サンプル#17の吸収最大波長 λ_{max} は379nm、OD値は

0.25であった。

[0151] こうして作製した光記録媒体サンプル#17を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.6mWであった。

[0152] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#17に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは7.9%、変調度は44%、アシンメトリーは5.2%であった。

[0153] 実施例18 紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が690MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#18を作製した。

[0154] 光記録媒体サンプル#18の吸収最大波長 λ_{max} は379nm、OD値は0.25であった。

[0155] こうして作製した光記録媒体サンプル#18を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.6mWであった。

[0156] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#18に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは7.7%、変調度は45%、アシンメトリーは5.7%であった。

[0157] 実施例19 紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が1200MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#19を作製した。

[0158] 光記録媒体サンプル#19の吸収最大波長 λ_{max} は379nm、OD値は

0.25であった。

[0159] こうして作製した光記録媒体サンプル#19を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.6mWであった。

[0160] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#19に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは8.1%、変調度は48%、アシンメトリーは4.2%であった。

[0161] 実施例20 紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が3100MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体サンプル#20を作製した。

[0162] 光記録媒体サンプル#20の吸収最大波長 λ_{max} は379nm、OD値は0.25であった。

[0163] こうして作製した光記録媒体サンプル#20を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.6mWであった。

[0164] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#20に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは8.3%、変調度は42%、アシンメトリーは3.8%であった。

[0165] 実施例21 紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が45MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例15と同様にして、光記録媒体サンプル#21を作製した。

[0166] 光記録媒体サンプル#21の吸収最大波長 λ_{max} は401nm、OD値は

0.22であった。

[0167] こうして作製した光記録媒体サンプル#21を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは7.8mWであった。

[0168] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#21に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは8.8%、変調度は41%、アシンメトリーは3.9%であった。

[0169] 実施例22 紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が270MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例15と同様にして、光記録媒体サンプル#22を作製した。

[0170] 光記録媒体サンプル#22の吸収最大波長 λ_{max} は401nm、OD値は0.22であった。

[0171] こうして作製した光記録媒体サンプル#22を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは7.8mWであった。

[0172] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#22に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは9.1%、変調度は42%、アシンメトリーは4.6%であった。

[0173] 実施例23 紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が1200MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例15と同様にして、光記録媒体サンプル#23を作製した。

[0174] 光記録媒体サンプル#23の吸収最大波長 λ_{max} は401nm、OD値は

0.22であった。

[0175] こうして作製した光記録媒体サンプル#23を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは7.8mWであった。

[0176] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#23に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは9.3%、変調度は45%、アシンメトリーは6.2%であった。

[0177] 実施例24 紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が3100MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例15と同様にして、光記録媒体サンプル#24を作製した。

[0178] 光記録媒体サンプル#24の吸収最大波長 λ_{max} は401nm、OD値は0.22であった。

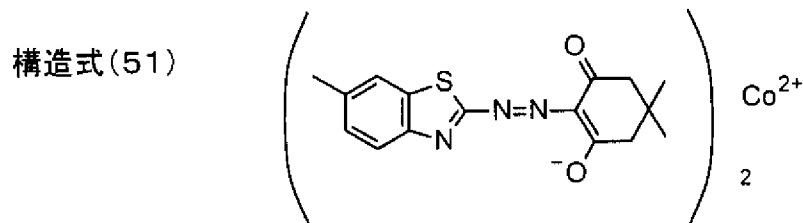
[0179] こうして作製した光記録媒体サンプル#24を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは7.8mWであった。

[0180] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体サンプル#24に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは9.2%、変調度は43%、アシンメトリーは4.7%であった。

[0181] 比較例1 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、構造式(51)に示される構造を有し、分解開始温度が245℃の有機色素を用いて、記録層を形成し、紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が45MPaの光透

過層を形成した点を除き、実施例 1 と同様にして、光記録媒体比較サンプル # 1 を作製した。

[0182] [化33]



光記録媒体比較サンプル # 1 の吸収最大波長 λ_{max} は 482 nm、OD 値は 0.31 であった。

[0183] こうして作製した光記録媒体比較サンプル # 1 を、実施例 1 で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例 1 と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは 9.7 mW であった。

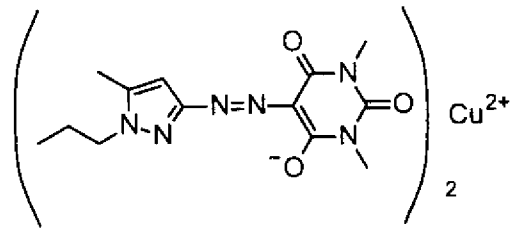
[0184] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを 0.35 mW に固定して、光記録媒体比較サンプル # 1 に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DC ジッターは 23.4%、変調度は 31%、アシンメトリーは 38.9% であった。

[0185] 比較例 2 構造式 (31) に示される構造を有する有機色素に代えて、構造式 (52) に示される構造を有し、分解開始温度が 272℃ の有機色素を用いて、記録層を形成し、紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1 mm の厚さを有し、25℃ における弾性率が 45 MPa の光透過層を形成した点を除き、実施例 1 と同様にして、光記録媒体比較サンプル # 2 を作製した。

[0186]

[化34]

構造式(52)



光記録媒体比較サンプル#2の吸収最大波長 λ_{max} は415nm、OD値は0.27であった。

[0187] こうして作製した光記録媒体比較サンプル#2を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは8.8mWであった。

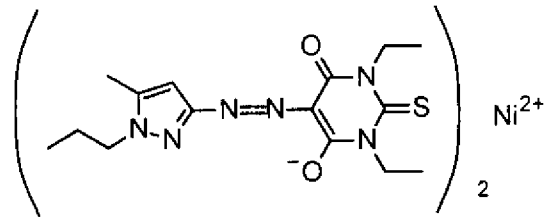
[0188] 次に、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体比較サンプル#2に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは24.5%、変調度は42%、アシンメトリーは40.0%であった。

[0189] 比較例3 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、構造式(53)に示される構造を有し、分解開始温度が332℃の有機色素を用いて、記録層を形成し、紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が45MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体比較サンプル#3を作製した。

[0190]

[化35]

構造式(53)



光記録媒体比較サンプル#3の吸収最大波長 λ_{max} は430nm、OD値は0.30であった。

[0191] こうして作製した光記録媒体比較サンプル#3を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザービームパワーは9.8mWであった。

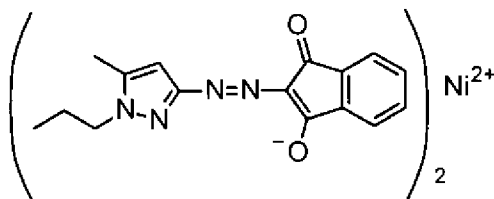
[0192] 次いで、上記データ記録再生装置を用いて、レーザービームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体比較サンプル#3に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは24.9%、変調度は53%、アシンメトリーは44.8%であった。

[0193] 比較例4 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、構造式(54)に示される構造を有し、分解開始温度が341℃の有機色素を用いて、記録層を形成し、紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が45MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体比較サンプル#4を作製した。

[0194]

[化36]

構造式(54)



光記録媒体比較サンプル#4の吸収最大波長 λ_{max} は444nm、OD値は0.27であった。

[0195] こうして作製した光記録媒体比較サンプル#4を、実施例1で用いたデータ記録再生装置にセットし、実施例1と同様にして、データを記録し、再生したところ、最適レーザビームパワーは9.5mWであった。

[0196] 次いで、上記データ記録再生装置を用いて、レーザビームのパワーを0.35mWに固定して、光記録媒体比較サンプル#4に記録されたデータを再生して、再生信号を評価したところ、DCジッターは22.5%、変調度は40%、再生信号のアシンメトリーは29.1%であった。

[0197] 比較例5 構造式(31)に示される構造を有する有機色素に代えて、構造式(55)に示される構造を有し、分解開始温度が266℃の有機色素を用いて、記録層を形成し、紫外線硬化性樹脂をスピンコーティング法によって、保護層の表面に塗布して、塗膜を形成し、紫外線を照射して、塗膜を硬化させ、0.1mmの厚さを有し、25℃における弾性率が45MPaの光透過層を形成した点を除き、実施例1と同様にして、光記録媒体比較サンプル#4を作製した。

[0198]

3 3℃以下の有機色素を用いて、記録層が形成された光記録媒体サンプル# 1～2 4 は良好な記録再生特性を有し、光透過層を一層構成にすることができると判明したが、その一方で、比較例 1～5 から、2 5℃における弾性率が 4 5 M P a の光硬化性樹脂によって、単一の光透過層が形成され、分解開始温度が 2 4 5℃以上の有機色素によって記録層が形成された光記録媒体比較サンプル# 1～5 は再生信号のアシンメトリーがきわめて高く、記録再生特性がきわめて悪いため、光透過層を一層構成にすることができないということが判明した。

[0203] 本発明は、以上の実施態様に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

[0204] たとえば、前記実施態様および実施例においては、一種類の有機色素によって、記録層が形成されているが、一種類の有機色素によって、記録層を形成することは必ずしも必要でなく、二種類以上の有機色素の混合物によって、記録層が形成されていてもよく、さらに、記録層を形成する有機色素の混合物中に、分解開始温度が 2 4 0℃を超える有機色素が含まれていても、有機色素の混合物全体としての分解開始温度が 2 4 0℃以下であればよい。

[0205] さらに、前記実施態様においては、光記録媒体 1 は、基板 1 0 の表面に、反射層 1 1、記録層 1 2、保護層 1 3、光透過層 1 4 およびハードコート層 1 5 がこの順に積層されて形成されているが、光記録媒体 1 がかかる構成を有していることは必ずしも必要でなく、記録層 1 2 と反射層 1 1 との間に、誘電体によって、保護層を設けることもできる。

符号の説明

[0206] 1 追記型光記録媒体 5 レーザビーム 1 0 基板 1 0 a 基板に形成された案内溝 1 1 反射層 1 1 a 反射層に形成された案内溝 1 2 記録層 1 3 保護層 1 4 光透過層 1 5 ハードコート層

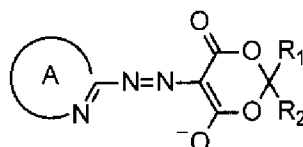
請求の範囲

[請求項1] 基板と、前記基板上に、少なくとも反射層、有機色素を含む記録層および一層構成の光透過層が積層された追記型光記録媒体であって、前記有機色素の分解開始温度が240℃以下であることを特徴とする追記型光記録媒体。

[請求項2] 前記分解開始温度が240℃以下の有機色素として、下記一般式（1）で表わされる特定の構造のアゾ化合物と金属イオンとが配位結合することによって構成される金属錯体化合物が用いられることを特徴とする請求項1に記載の追記型光記録媒体（前記一般式（1）において、環Aは含窒素複素芳香環であり、R1およびR2は、炭素数1～10の置換されていてもよいアルキル基であり、直鎖アルキル基、分岐アルキル基または環状構造を形成してもよい。）。

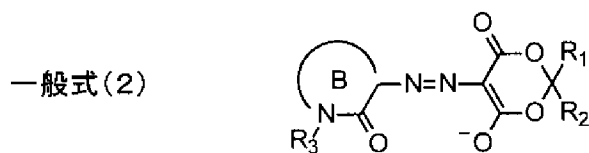
[化38]

一般式（1）



[請求項3] 前記分解開始温度が240℃以下の有機色素として、下記一般式（2）で表わされる特定の構造のアゾ化合物と金属イオンとが配位結合することによって構成される金属錯体化合物が用いられることを特徴とする請求項1に記載の追記型光記録媒体（前記一般式（2）において、環Bは含窒素複素芳香環であり、R1およびR2は、炭素数1～10の置換されていてもよいアルキル基であり、アルキル基は直鎖アルキル、分岐アルキル基または環状構造を形成してもよく、R3は芳香族基あるいは炭素数1～6のアルキル基であり、直鎖アルキル基、分岐アルキル基または環状構造を形成してもよい。）。

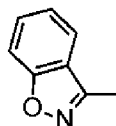
[化39]



- [請求項4] 前記一般式(1)に示される特定の構造のアゾ化合物が配位する金属イオンがニッケル、コバルトおよび銅よりなる群から金属から選ばれることを特徴とする請求項1または2に記載の追記型光記録媒体。
- [請求項5] 前記一般式(2)に示される特定の構造のアゾ化合物が配位する金属イオンがニッケル、コバルトおよび銅よりなる群から金属から選ばれることを特徴とする請求項1または3に記載の追記型光記録媒体。
- [請求項6] 前記一般式(1)の含窒素複素芳香環Aが、下記構造式(11)～(24)によって表わされる含窒素複素芳香環よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項1、2および4のいずれか1項に記載の追記型光記録媒体(構造式(13)～(24)において、R4およびR5は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ベンジル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～4のチオアルキル基であり、アルキル基は直鎖アルキル基、分岐アルキル基または環状構造を形成していてもよい。))。

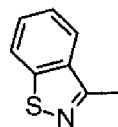
[化40]

構造式(11)



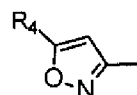
[化41]

構造式(12)



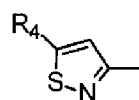
[化42]

構造式(13)



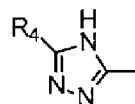
[化43]

構造式(14)



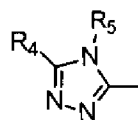
[化44]

構造式(15)



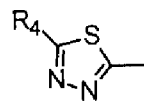
[化45]

構造式(16)



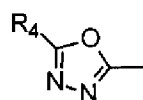
[化46]

構造式(17)



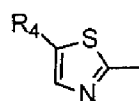
[化47]

構造式(18)



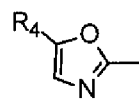
[化48]

構造式(19)



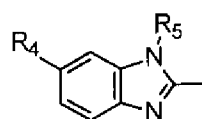
[化49]

構造式(20)



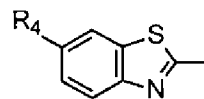
[化50]

構造式(21)



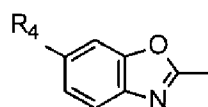
[化51]

構造式(22)



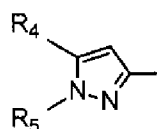
[化52]

構造式(23)



[化53]

構造式(24)

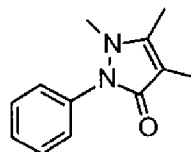


[請求項7]

前記一般式(2)の含窒素複素芳香環Bが下記構造式(25)によって表わされる構造を有していることを特徴とする請求項1、3および5のいずれか1項に記載の追記型光記録媒体。

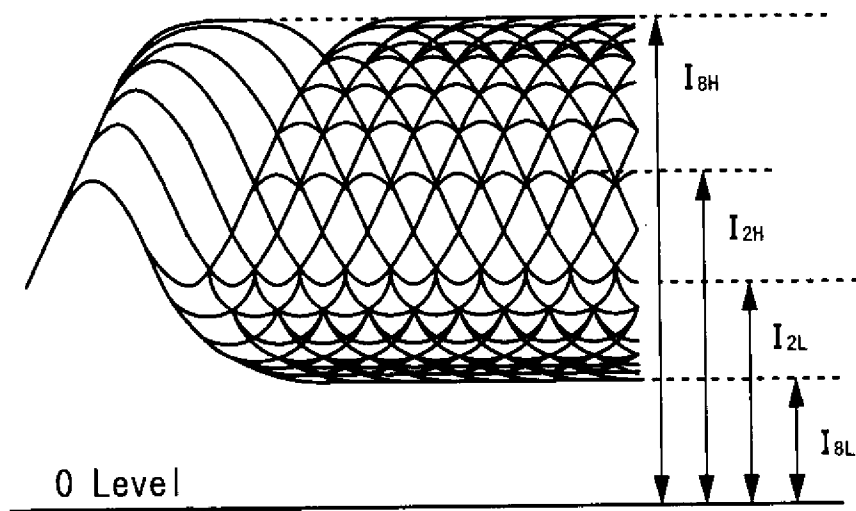
[化54]

構造式(25)

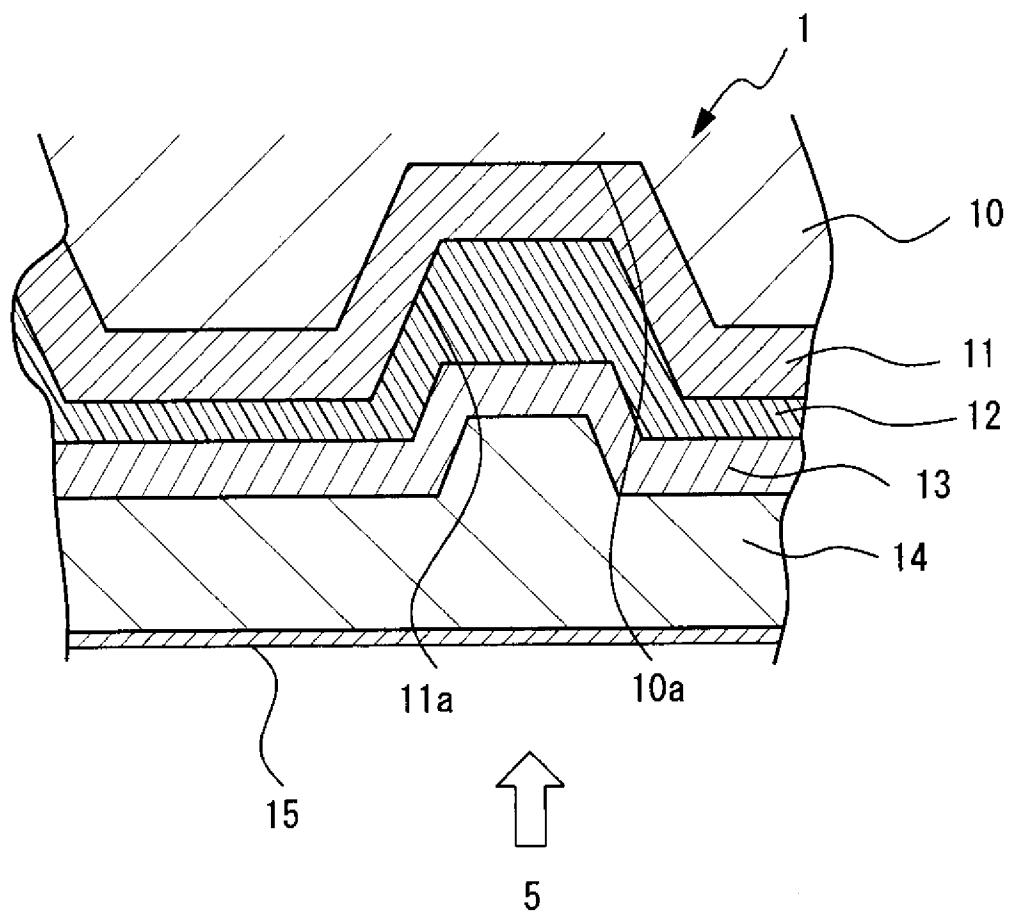


- [請求項8] 前記一層構成の光透過層が、25℃における弾性率が10MPa以上の光硬化性樹脂によって形成されていることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の追記型光記録媒体。
- [請求項9] 前記一層構成の光透過層が、25℃における弾性率が40MPa～10000MPaの光硬化性樹脂によって形成されていることを特徴とする請求項8に記載の追記型光記録媒体。
- [請求項10] さらに、前記記録層と前記光透過層の間に、誘電体材料によって形成された保護層を備えたことを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の追記型光記録媒体。
- [請求項11] さらに、前記光透過層の前記記録層とは反対側の表面にハードコート層を備えたことを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の追記型光記録媒体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G11B7/24(2006.01)i, B41M5/26(2006.01)i, G11B7/244(2006.01)i, G11B7/254(2006.01)i, G11B7/257(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G11B7/24, B41M5/26, G11B7/244, G11B7/254, G11B7/257

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-124542 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), table 1 & US 2007/0265455 A1 & US 2010/0182174 A1 & EP 1826244 A1 & WO 2006/046374 A1 & KR 10-2007-0068373 A & CN 101061184 A & AT 514753 T	1, 8-11
Y	WO 2008/123404 A1 (ADEKA Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraphs [0080], [0090], [0094] to [0096], [0106] & US 2010/0003445 A1 & EP 2130875 A1 & CN 101589113 A & KR 10-2009-0127400 A & TW 200844182 A	1, 10, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 May, 2012 (08.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052930

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-71439 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), claims; table 2 (Family: none)	1, 8, 9
A	JP 2008-188867 A (Fujifilm Corp.), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2010-15612 A (Fujifilm Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text; all drawings & US 2010/0002569 A1	1-11
A	JP 2007-45147 A (Mitsubishi Kagaku Media Co., Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), entire text; all drawings & US 2009/0263611 A1 & EP 1903561 A1 & WO 2007/007748 A1 & CN 101238182 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G11B7/24(2006.01)i, B41M5/26(2006.01)i, G11B7/244(2006.01)i, G11B7/254(2006.01)i, G11B7/257(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G11B7/24, B41M5/26, G11B7/244, G11B7/254, G11B7/257

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-124542 A (旭電化工業株式会社) 2006.05.18, 【表 1】 & US 2007/0265455 A1 & US 2010/0182174 A1 & EP 1826244 A1 & WO 2006/046374 A1 & KR 10-2007-0068373 A & CN 101061184 A & AT 514753 T	1, 8-11
Y	WO 2008/123404 A1 (株式会社 A D E K A) 2008.10.16, 【0080】, 【0090】, 【0094】 - 【0096】, 【0106】 & US 2010/0003445 A1 & EP 2130875 A1 & CN 101589113 A & KR 10-2009-0127400 A & TW 200844182 A	1, 10, 11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 8 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中野 和彦

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

5 D

3 5 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-71439 A (株式会社リコー) 2008. 03. 27, 【特許請求の範囲】, 【表 2】 (ファミリーなし)	1, 8, 9
A	JP 2008-188867 A (富士フイルム株式会社) 2008. 08. 21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2010-15612 A (富士フイルム株式会社) 2010. 01. 21, 全文, 全図 & US 2010/0002569 A1	1-11
A	JP 2007-45147 A (三菱化学メディア株式会社) 2007. 02. 22, 全文, 全図 & US 2009/0263611 A1 & EP 1903561 A1 & WO 2007/007748 A1 & CN 101238182 A	1-11