

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-190559

(P2005-190559A)

(43) 公開日 平成17年7月14日(2005.7.14)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G 1 1 B 7/24	G 1 1 B 7/24 5 2 2 A	2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26	G 1 1 B 7/24 5 1 6	5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/004	G 1 1 B 7/004 Z	5 D 0 9 0
G 1 1 B 7/26	G 1 1 B 7/26 5 3 1	5 D 1 2 1
	B 4 1 M 5/26 Y	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 27 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-430202 (P2003-430202)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地
(22) 出願日	平成15年12月25日 (2003.12.25)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	角田 毅 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 精度良くピットを生成でき、優れた記録特性を有する光情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 基板上に、表面の押込硬さが圧子もぐりこみ深さ10～30nmの範囲で0.8～3.0GPaである有機記録層を設けてなることを特徴とする光情報記録媒体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、表面の押込硬さが圧子もぐりこみ深さ 10 ~ 30 nm の範囲で 0.8 ~ 3.0 GPa である有機記録層を設けてなることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 2】

前記有機記録層が有機色素を含有し、該有機色素がフタロシアニン系色素であることを特徴とする請求項 1 に記載の光情報記録媒体。

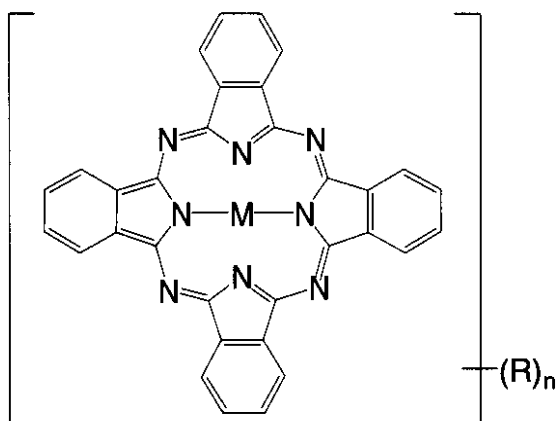
【請求項 3】

前記フタロシアニン系色素が、下記一般式 (I) で表されることを特徴とする請求項 2 に記載の光情報記録媒体。

10

【化 1】

一般式 (I)



20

(一般式 (I) 中、M は、2 個の水素原子、2 価から 4 価の金属原子、2 価から 4 価のオキシ金属原子、又は配位子を有する 2 価から 4 価の金属原子を表す。また、R は置換基を有し、n は 1 ~ 8 の整数を表す。n が 2 以上の場合、複数個の R は、互いに同一であっても、異なってもよい。)

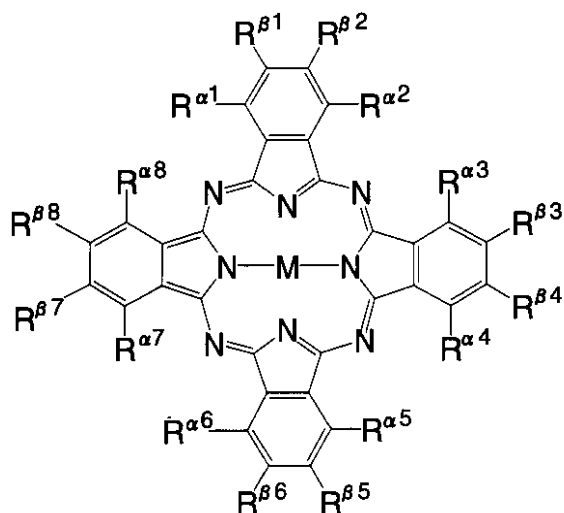
30

【請求項 4】

前記フタロシアニン系色素が、下記一般式 (II) で表されることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の光情報記録媒体。

【化 2】

一般式 (II)



10

(一般式 (II) 中、M は、2 個の水素原子、2 価から 4 価の金属原子、2 価から 4 価のオキシ金属原子、又は配位子を有する 2 価から 4 価の金属原子を表す。R¹ ~ R⁸ 及び R¹ ~ R⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテリルスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、又はアリールオキシカルボニル基を表し、R¹ ~ R⁸ すべてが水素原子であることはなく、R¹ ~ R⁸ 及び R¹ ~ R⁸ のうち少なくとも 8 つは水素原子である。)

20

【請求項 5】

前記有機記録層が、40 ~ 100 で 30 分 ~ 12 時間のアニール処理を施されてなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

30

【請求項 6】

波長 450 nm 以下のレーザー光を照射されることで記録及び再生を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光情報記録媒体に関し、特にヒートモードによる追記型光情報記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、レーザー光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体 (光ディスク) が知られている。この光ディスクは、追記型 CD (所謂 CD-R) とも称され、その代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金等の金属からなる反射層、更に樹脂製の保護層 (カバー層) がこの順に積層したものである。そしてこの CD-R への情報の記録は、近赤外域のレーザー光 (通常は 780 nm 付近の波長のレーザー光) を CD-R に照射することにより行われ、記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的或いは化学的变化 (例えば、ピットの生成) によりその部分の光学的特性が変化することにより情報が記録される。一方、情報の読み取り (再生) もまた記録用のレーザー光と同じ波長のレーザー光を CD-R に照射することにより行われ、記録層の光学的特性が変化した部位 (記録部分) と変化していない部位 (未記録部分) との反

40

50

射率の違いを検出することにより行われている。

【0003】

近年、記録密度のより高い光情報記録媒体が求められている。このような要望に対して、追記型デジタル・ヴァーサタイル・ディスク（所謂DVD-R）と称される光ディスクが提案されている（例えば、「日経ニューメディア」別冊「DVD」、1995年発行）。このDVD-Rは、照射されるレーザー光のトラッキングのための案内溝（プリグループ）がCD-Rの半分以下（ $0.74 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ）という狭い溝幅で形成された透明な円盤状基板上に、通常、有機色素を含有する記録層、反射層、及び保護層をこの順に積層したディスク2枚を記録層を内側にして貼り合わせた構造、或いはこのディスクと同じ形状の円盤状保護基板とを記録層を内側にして貼り合わせた構造を有している。そして、このDVD-Rへの情報の記録及び再生は、可視レーザー光（通常は、 $630 \text{ nm} \sim 680 \text{ nm}$ の範囲の波長のレーザー光）を照射することにより行われており、CD-Rより高密度の記録が可能である。

10

【0004】

最近、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）の放映開始も開始された。このような状況の下で、画像情報を安価簡便に記録することができる大容量の記録媒体が必要とされている。DVD-Rは現状では大容量の記録媒体としての役割を十分に果たしているが、大容量化、高密度化の要求は高まる一方であり、これらの要求に対応できる記録媒体の開発も必要である。このため、DVD-Rよりも更に短波長の光で高密度の記録を行なうことができる、より大容量の記録媒体の開発が進められている。

20

【0005】

有機色素を含む記録層を有する光情報記録媒体において、波長 530 nm 以下のレーザー光を照射することにより、情報の記録及び再生を行う記録再生方法が知られている（例えば、特許文献1～15参照）。これらの方法では、ポルフィリン化合物、アゾ系色素、金属アゾ系色素、キノフタロン系色素、トリメチンシアニン色素、ジシアノビニルフェニル骨格色素、クマリン化合物、ナフトロシアニン化合物等を含有する記録層を備えた光ディスクに、青色（波長 430 nm 、 488 nm ）又は青緑色（波長 515 nm ）のレーザー光を照射することにより情報の記録及び再生を行っている。

また、有機色素を用いた追記型光情報記録媒体であって、青紫レーザーにより記録再生を行うDVR-Blueディスクも発表されている（「ISOM2001」218～219頁）。これらの光情報記録媒体により、高密度化という課題に対しては一定の成果が達成された。

30

【0006】

これらの追記型の光情報記録媒体において、記録層が有機色素を含む場合、通常、レーザー光の照射によりピットが生成することで情報が記録され、また、かかるピットを用いて情報の再生が行われる。しかしながら、記録層の物性によっては、レーザー光の照射により生成したピットの形状が歪んだり変形したりして、隣接するピット同士が影響を及ぼしあうことがあり、記録特性の低下を招くという問題を有していた。

【特許文献1】特開平4-74690号公報

40

【特許文献2】特開平7-304256号公報

【特許文献3】特開平7-304257号公報

【特許文献4】特開平8-127174号公報

【特許文献5】特開平11-53758号公報

【特許文献6】特開平11-334204号公報

【特許文献7】特開平11-334205号公報

【特許文献8】特開平11-334206号公報

【特許文献9】特開平11-334207号公報

【特許文献10】特開2000-43423号公報

【特許文献11】特開2000-108513号公報

50

【特許文献12】特開2000-113504号公報

【特許文献13】特開2000-149320号公報

【特許文献14】特開2000-158818号公報

【特許文献15】特開2000-228028号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、本発明の目的は、精度良くピットを生成でき、優れた記録特性を有する光情報記録媒体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0008】

本発明者は、有機色素を含む有機記録層の表面の硬さが、ピットの生成に大きな影響を及ぼしていることを見出し、下記の本発明を完成するに到った。

即ち、本発明の光情報記録媒体は、基板上に、表面の押込硬さが圧子もぐりこみ深さ10～30nmの範囲で0.8～3.0GPaである有機記録層を設けてなることを特徴とする。

また、本発明の光情報記録媒体は、有機記録層が有機色素を含有し、該有機色素がフタロシアニン系色素であることが好ましい態様である。

【0009】

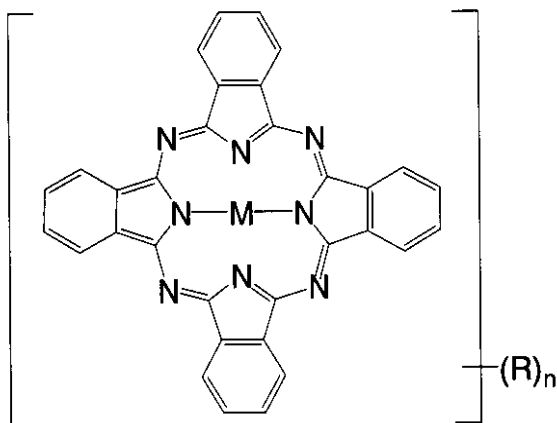
更に、本発明において、前記フタロシアニン系色素としては、下記一般式(I)で表されることが好ましい。

20

【0010】

【化1】

一般式(I)



30

【0011】

(一般式(I)中、Mは、2個の水素原子、2価から4価の金属原子、2価から4価のオキシ金属原子、又は配位子を有する2価から4価の金属原子を表す。また、Rは置換基を有し、nは1～8の整数を表す。nが2以上の場合、複数個のRは、互いに同一であっても、異なってもよい。)

40

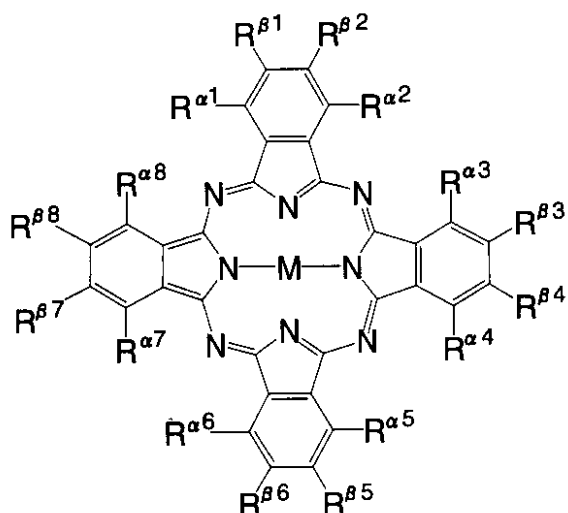
【0012】

更に、本発明において、前記フタロシアニン系色素が、下記一般式(II)で表されることがより好ましい。

【0013】

【化 2】

一般式 (II)



10

【0014】

20

(一般式 (II) 中、M は、2 個の水素原子、2 価から 4 価の金属原子、2 価から 4 価のオキシ金属原子、又は配位子を有する 2 価から 4 価の金属原子を表す。R¹ ~ R⁸ 及び R¹ ~ R⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテリルスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、又はアリーロキシカルボニル基を表し、R¹ ~ R⁸ すべてが水素原子であることはなく、R¹ ~ R⁸ 及び R¹ ~ R⁸ のうち少なくとも 8 つは水素原子である。)

【0015】

加えて、本発明における有機記録層が、40 ~ 100 で 30 分 ~ 12 時間のアニール処理を施されてなることが好ましい。

30

このような、本発明の光情報記録媒体は、波長 450 nm 以下のレーザー光を照射されることで記録及び再生を行うことが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、有機色素を含む有機記録層の表面の硬さを最適化することで、精度良くピットを生成でき、優れた記録特性を有する光情報記録媒体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の光情報記録媒体について詳細に説明する。

40

本発明の光情報記録媒体は、基板上に、表面の押込硬さが圧子もぐりこみ深さ 10 ~ 30 nm の範囲で 0.8 ~ 3.0 GPa である有機記録層を設けてなることを特徴とする。

【0018】

まず、本発明における有機記録層について説明する。

本発明における有機記録層は、表面の押込硬さが圧子もぐりこみ深さ 10 ~ 30 nm の範囲で 0.8 ~ 3.0 GPa であることを必須とする。また、圧子もぐりこみ深さ 10 ~ 30 nm の範囲で 1.0 ~ 2.5 GPa であることがより好ましく、1.2 ~ 2.0 GPa であることが更に好ましい。

押込硬さが 0.8 GPa より小さい場合、レーザー光の照射により生成したピットの変形や歪みが顕著に見られる。また、押込硬さが 3.0 GPa より大きい場合、有機記録層が

50

硬すぎることから、ピットの形成が抑制されてしまう恐れがある。そのため、有機記録層の押込硬さを上記範囲に制御することにより、有機記録層は適度な硬度を有することになり、正確なピットを生成することができることになる。

【0019】

ここで、本発明における有機記録層の表面の押込硬さは以下のようにして測定する。

測定装置としては、2枚の静電プレートの中に圧子を取り付けられたピックアップ電極が置かれており、電極の動きに伴う静電容量の変化を用いて、力と変位を非常に高感度に検出する方法を用いて測定するものである。具体的には、TRIBOSCOPE (HYSTRON社)を用いて測定する。

用いられるダイヤモンド圧子は、先端稜角90度、先端曲率半径35~50nmの三角錘型で、有機記録層の表面に直角に当て、その最大荷重を印加した時の圧子のもぐり込み深さが10~30nmの範囲になるよう最大荷重を設定して印加し、荷重を0にまで徐々に戻す。この時の最大荷重Pを圧子接触部の投影面積Aで除した値P/Aを、本発明における押込硬さHとする。圧子接触部の投影面積Aは、押し込み試験によって得られた深さ-荷重曲線のうち、徐荷曲線の初期30%を直線に近似して外挿、深さ軸と交差する点を圧子接触部の接触深さdとし、圧子の形状よりdの関数として求められる。

10

なお、標準試料としてFused Quartzを押し込んだ結果、得られる硬さが9~10GPaとなるよう、事前に装置を校正して測定した。

本発明においては、TRIBOSCOPEオペレーションソフトのアナリシスコマンドを用いて押込硬さを算出したが、測定、硬さの算出共に、今回の手法に限定されるものではない。

20

なお、本発明において用いた、押込硬さの測定方法の詳細は、IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 33, NO. 5, SEPTEMBER 1997に記載されている。

【0020】

本発明において、有機記録層の表面の押込硬さを上記範囲に制御する手段としては、有機色素種類、塗布条件(溶剤、塗布厚み、乾燥温度、湿度、スピンコート回転数、回転中の保持時間)、有機記録層の塗布後のアニール処理の条件、の少なくともいずれか1つを調整することによって行うことができる。

【0021】

30

押込硬さ制御手段として具体的には、例えば、有機記録層に含まれる有機色素の種類を選択させることによって行うことができる。有機記録層は、レーザ光の波長領域に極大吸収を有する所望の有機色素を含有するが、この有機色素がフタロシアニン系色素であることが好ましい。

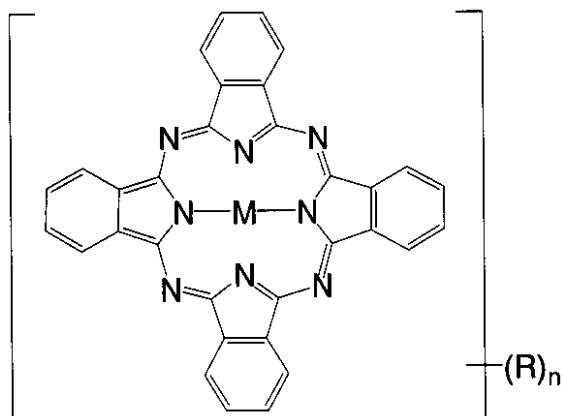
以下、好ましいフタロシアニン系色素について詳細に説明する。

フタロシアニン系色素の中でも、下記一般式(I)で表されるフタロシアニン系色素であることがより好ましい。

【0022】

【化3】

一般式 (I)



【0023】

(一般式 (I) 中、M は、2 個の水素原子、2 価から 4 価の金属原子、2 価から 4 価のオキシ金属原子、又は配位子を有する 2 価から 4 価の金属原子を表す。また、R は置換基を有し、n は 1 ~ 8 の整数を表す。n が 2 以上の場合、複数個の R は、互いに同一であっても、異なってもよい。)

20

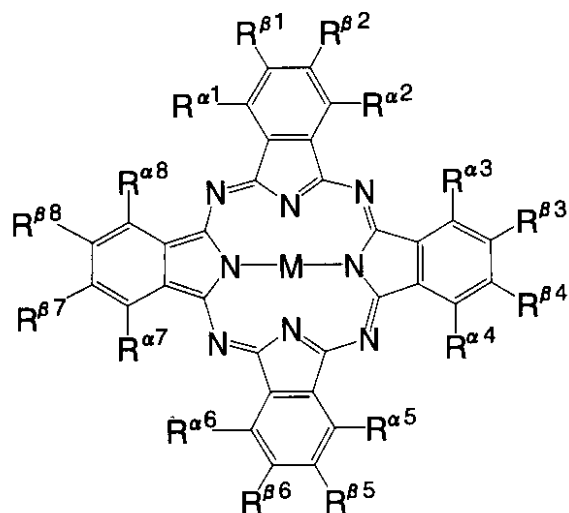
【0024】

また、上記一般式 (I) で表されるフタロシアニン系色素の中でも、特に、下記一般式 (II) で表されるフタロシアニン系色素が好ましい。

【0025】

【化4】

一般式 (II)



【0026】

(一般式 (II) 中、M は、2 個の水素原子、2 価から 4 価の金属原子、2 価から 4 価のオキシ金属原子、又は配位子を有する 2 価から 4 価の金属原子を表す。R¹ ~ R⁸ 及び R¹ ~ R⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミ

40

50

ル基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテリルスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、又はアリーロキシカルボニル基を表し、 $R^1 \sim R^8$ すべてが水素原子であることはなく、 $R^1 \sim R^8$ 及び $R^1 \sim R^8$ のうち少なくとも8つは水素原子である。)

【0027】

一般式(II)における $R^1 \sim R^8$ 及び $R^1 \sim R^8$ は、より具体的には、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1から20の置換若しくは無置換のアルキル基、炭素数6から14の置換若しくは無置換のアリール基、炭素数1から10の置換若しくは無置換のヘテロ環基、炭素数1から20の置換若しくは無置換のアルコキシ基、炭素数6から14の置換若しくは無置換のアリーロキシ基、炭素数2から21の置換若しくは無置換のアシル基、炭素数1から20の置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6から14の置換若しくは無置換のアリールスルホニル基、炭素数1から10のヘテリルスルホニル基、炭素数1から25の置換若しくは無置換のカルバモイル基、炭素数0から32の置換若しくは無置換のスルファモイル基、炭素数2から20の置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、又は炭素数7から15のアリーロキシカルボニル基を表し、 $R^1 \sim R^8$ すべてが水素原子であることはなく、 $R^1 \sim R^8$ 及び $R^1 \sim R^8$ のうち少なくとも8つは水素原子である。

10

【0028】

好ましくは、 $R^1 \sim R^8$ 及び $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1から16の置換若しくは無置換のアルキル基(例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル)、炭素数6から14の置換若しくは無置換のアリール基(例えば、フェニル、*p*-メトキシフェニル、*p*-オクタデシルフェニル)、炭素数1から16の置換若しくは無置換のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-オクチルオキシ)、炭素数6から10の置換若しくは無置換のアリーロキシ基(フェノキシ、*p*-エトキシフェノキシ)、炭素数1から20の置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、*n*-プロピルスルホニル、*n*-オクチルスルホニル)、炭素数6から14の置換若しくは無置換のアリールスルホニル基(例えば、トルエンシルホニル、ベンゼンシルホニル)、炭素数0から20の置換若しくは無置換のスルファモイル基(メチルスルファモイル基、*n*-ブチルスルファモイル基)、炭素数1から17のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル)、又は炭素数7から15の置換若しくは無置換のアリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、*m*-クロロフェニルカルボニル)である。

20

30

【0029】

また、より好ましくは、 $R^1 \sim R^8$ 及び $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1から16の置換若しくは無置換のアルキル基、炭素数1から16の置換若しくは無置換のアルコキシ基、炭素数1から20のアルキルスルホニル基、炭素数6から14の置換若しくは無置換のアリールスルホニル基、炭素数2から20のスルファモイル基、又は炭素数1から13のアルコキシカルボニル基である。

40

【0030】

更に好ましくは、 $R^1 \sim R^8$ が、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、スルホ基、炭素数1から16の置換若しくは無置換のアルコキシ基、炭素数1から20の置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6から14の置換若しくは無置換のアリールスルホニル基、又は炭素数2から20の置換若しくは無置換のスルファモイル基であり、 $R^1 \sim R^8$ が、それぞれ独立に、水素原子又はハロゲン原子である。

特に好ましくは、 $R^1 \sim R^8$ が、それぞれ独立に、水素原子、スルホ基、炭素数1から20の無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6から14の無置換のアリールスルホニル基、又は炭素数7から20の無置換のスルファモイル基であり、 $R^1 \sim R^8$ が水素原

50

子である。

【0031】

前記一般式(II)で表されるフタロシアニン系色素における R^1 及び R^2 のいずれか一方、 R^3 及び R^4 のいずれか一方、 R^5 及び R^6 のいずれか一方、 R^7 及び R^8 のいずれか一方の計4つの置換基は同時に水素原子ではないことが好ましい。

【0032】

一般式(II)において、 $R^1 \sim R^8$ 及び $R^1 \sim R^8$ は更に置換基を有していてもよく、該置換基の例としては、以下に記載のものを挙げることができる。

炭素数1~20の鎖状又は環状の置換若しくは無置換のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基)、炭素数6~18の置換若しくは無置換のアリール基(例えば、フェニル基、クロロフェニル基、2,4-ジ-*t*-アミルフェニル基、1-ナフチル基)、炭素数2~20の置換若しくは無置換のアルケニル基(例えば、ビニル基、2-メチルビニル基)、炭素数2~20の置換若しくは無置換のアルキニル基(例えば、エチニル基、2-メチルエチニル基、2-フェニルエチニル基)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数2~20の置換若しくは無置換のアシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基、サリチロイル基、ピバロイル基)、炭素数1~20の置換若しくは無置換のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、ブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基)、炭素数6~20のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、*p*-メトキシフェノキシ基)、炭素数1~20の置換若しくは無置換のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、ブチルチオ基、ベンジルチオ基、3-メトキシプロピルチオ基)、炭素数6~20の置換若しくは無置換のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、4-クロロフェニルチオ基)、炭素数1~20の置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ブタンスルホニル基)、炭素数6~20の置換若しくは無置換のアリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル基、パラトルエンスルホニル基)、炭素数1~17の置換若しくは無置換のカルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、*n*-ブチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基)、炭素数1~16の置換若しくは無置換のアシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、炭素数2~10の置換若しくは無置換のアシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基)、炭素数2~10の置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基)、5若しくは6員の置換若しくは無置換のヘテロ環基(例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基等の芳香族ヘテロ環基；ピロリジン環基、ピペリジン環基、モルホリン環基、ピラン環基、チオピラン環基、ジオキササン環基、ジチオラン環基等のヘテロ環基)。

【0033】

一般式(II)において、 $R^1 \sim R^8$ 及び $R^1 \sim R^8$ に導入し得る置換基として、好ましいものは、炭素数1~16の鎖状又は環状の置換若しくは無置換のアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~16のアルコキシ基、炭素数6~14のアリールオキシ基、ハロゲン原子、炭素数2~17のアルコキシカルボニル基、炭素数1~10のカルバモイル基、炭素数1~10のアシルアミノ基が挙げられる。その中でも好ましいものは、炭素数1~10の鎖状又は環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、塩素原子、炭素数2~11のアルコキシカルボニル基、炭素数1~7のカルバモイル基、炭素数1~8のアシルアミノ基である。

その中で特に好ましいものは、炭素数1~8の鎖状分岐又は環状の置換若しくは無置換のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数3~9のアルコキシカルボニル基、フェニル基及び塩素原子であり、置換基として最も好ましいものは炭素数1~6の無置換のアルコキシ基である。

【0034】

一般式(II)におけるMは、2価から4価の金属原子であることが好ましく、中でも、銅原子、ニッケル原子、又はパラジウム原子が好ましく、銅原子又はニッケル原子がより好ましく、特に銅原子が好ましい。

【0035】

一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物は、任意の位置で結合して多量体を形成していてもよく、この場合の各単位は互いに同一でも異なってもよく、また、ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、セルロース等のポリマー鎖に結合していてもよい。

【0036】

上記一般式(I)又は一般式(II)で表されるフタロシアニン系色素は、単独で使用してもよく、また、構造の異なったものを複数種混合して用いてもよい。特に、有機記録層の結晶化を防ぐ目的で、置換基の置換位置が異なる異性体の混合物を使用することが好ましい。

10

【0037】

以下に、本発明で用いられるフタロシアニン系色素の好ましい具体例(I-1)~(I-51)を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

表1~5において、例えば、 R^x/R^y (x及びyは、1~8、1~8のいずれかを表わす)という表記は、 R^x 及び R^y のいずれか一方という意味を表しており、従って、この表記のある化合物は置換位置異性体の混合物である。また、無置換の場合、即ち、水素原子が結合している場合は表記を省略している。

20

【0038】

【表 1】

NO.	置換基導入位置及び置換基	M
(I-1)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ (4-morpholino)	Co
(I-2)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ (2- <i>n</i> -propoxyphenyl)	Cu
(I-3)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ (2- <i>n</i> -butoxy-5- <i>t</i> -butylphenyl)	Ni
(I-4)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ (2-methoxycarbonylphenyl)	Co
(I-5)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ (CH ₂) ₄ O(2-chloro-4- <i>t</i> -amylphenyl)	Cu
(I-6)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ (CH ₂) ₂ CO ₂ C ₄ H ₉ - <i>i</i>	Pd
(I-7)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ (cyclohexyl)	Cu
(I-8)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}$ -SO ₂ (2, 6-dichloro-4-methoxyphenyl)	Pd
(I-9)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}$ -SO ₂ CH(CH ₃)[CO ₂ CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉ - <i>n</i>]	Mg
(I-10)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ [2-(2-ethoxyethoxy)-phenyl] $R^{\beta 1}/R^{\beta 2}, R^{\beta 3}/R^{\beta 4}, R^{\beta 5}/R^{\beta 6}, R^{\beta 7}/R^{\beta 8}$ -C ₂ H ₅	Zn
(I-11)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉ - <i>n</i>)	Ni
(I-12)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -OCH(CH ₃)(phenyl)	Zn

10

20

30

40

【 0 0 3 9 】

【表 2】

NO.	置換基導入位置及び置換基	M
(I-13)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -OCH(<i>s</i> -butyl) ₂	Cu
(I-14)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -OCH ₂ CH ₂ OC ₃ H ₇ - <i>i</i>	SiCl ₂
(I-15)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ - <i>t</i> -amyl $R^{\beta 1}/R^{\beta 2}, R^{\beta 3}/R^{\beta 4}, R^{\beta 5}/R^{\beta 6}, R^{\beta 7}/R^{\beta 8}$ -Cl	Ni
(I-16)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -2, 6-di-ethoxyphenyl	Zn
(I-17)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}$ -CO ₂ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ $R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -CO ₂ H	Cu
(I-18)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -CO ₂ CH(CH ₃)(CO ₂ C ₃ H ₇ - <i>i</i>)	Co
(I-19)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ CH ₃	Ni
(I-20)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ CH(CH ₃) ₂	Cu
(I-21)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C ₄ H ₉ - <i>s</i>	Cu
(I-22)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ CH ₂ CO ₂ CH(CH ₃) ₂	Cu
(I-23)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ CH(CH ₃)(CO ₂ CH ₃)	Cu
(I-24)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C ₆ H ₅	Cu

10

20

30

40

【表 3】

NO.	置換基導入位置及び置換基	M
(I-25)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ CH(CH ₃) ₂	Cu
(I-26)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Cu
(I-27)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₂ {CH ₂ C(CH ₃) ₃ }	Cu
(I-28)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₂ (CO ₂ C ₂ H ₅)	Cu
(I-29)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₂ (OCH ₃)	Cu
(I-30)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₂ (CN)	Cu
(I-31)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	Cu
(I-32)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₂ {CH ₂ CH ₂ CO ₂ (phenyl)}	Cu
(I-33)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₂ {CO(phenyl)}	Cu
(I-34)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₂ (CH ₂ CH ₃)	Cu
(I-35)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Pd
(I-36)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	SiCl ₂

10

20

30

【 0 0 4 1 】

【表4】

NO.	置換基導入位置及び置換基	M
(I-37)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₂ (CO ₂ C ₂ H ₅)	Ni
(I-38)	$R^{\beta 1}/R^{\beta 2}, R^{\beta 3}/R^{\beta 4}, R^{\beta 5}/R^{\beta 6}, R^{\beta 7}/R^{\beta 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Cu
(I-39)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃ $R^{\beta 1}/R^{\beta 2}, R^{\beta 3}/R^{\beta 4}, R^{\beta 5}/R^{\beta 6}, R^{\beta 7}/R^{\beta 8}$ -Br	Cu
(I-40)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ $R^{\beta 1}/R^{\beta 2}, R^{\beta 3}/R^{\beta 4}, R^{\beta 5}/R^{\beta 6}, R^{\beta 7}/R^{\beta 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Cu
(I-41)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(1-Methylcyclohexyl) ₃	Cu
(I-42)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	V=0
(I-43)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Co
(I-44)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Mg
(I-45)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Al
(I-46)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Zn

10

20

30

【0042】

【表 5】

NO.	置換基導入位置及び置換基	M
(I-47)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -OCH[CH(CH ₃) ₂] ₂	Cu
(I-48)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -OCH[CH(CH ₃) ₂] ₂ $R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -Br	Cu
(I-49)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -OCH[CH(CH ₃) ₂] ₂	Pd
(I-50)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃ $R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -OCH[CH(CH ₃) ₂] ₂	Cu
(I-51)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃ $R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -OCH[CH(CH ₃) ₂] ₂ $R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -Br	Cu

10

20

30

【0043】

このようなフタロシアニン系色素を含む有機記録層は、かかるフタロシアニン系色素と他の添加剤とを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、この塗布液を、後述する基板のプレグループ表面、又は光反射層表面に塗布して塗膜を形成した後、乾燥することにより形成することができる。

このようにして調製される塗布液中のフタロシアニン系色素の濃度は、0.01～10質量%の範囲であることが好ましく、0.1～5質量%の範囲であることがより好ましい。

【0044】

また、押込硬さ制御手段として他の具体的には、例えば、有機記録層を形成する際の塗布条件（溶剤、塗布厚み、乾燥温度、湿度、スピコート回転数、回転中の保持時間）を調整することによって行うことができる。

例えば、有機記録層は、例えば、次のようにして塗設する。23 50%RH下で、低回転（500rpm）のスピコート回転数で塗布液の塗布を行い、均一に広がったところで、中回転数（1000rpm）まで上げ3～5秒保持し、更に、高回転数（2500rpm）として5秒以上保持し、充分乾燥させる。このように回転数を変化させることにより、塗膜の厚みを適切に調整すると共に、急乾を防ぐことができる。その結果、有機記録層中の有機色素が密に配列（配向）するなどして、押込硬さが向上するものである。

【0045】

更に、押込硬さ制御手段として他の具体的には、例えば、有機記録層の塗布後のアニー

40

50

ル処理の条件を調整することによって行うことができる。

通常、光情報記録媒体を作製する際には、基板上に有機記録層が塗布された後、その塗布液を構成する溶剤を揮発させたり、含有する有機色素を安定化させるために、室温より高温の雰囲気下で一定時間保持するアニール処理を施す工程を行うことがある。このアニールの条件を以下のようにすることにより、押込硬さを制御することができる。

アニール処理の好ましい条件は、40～100 で30分～12時間であり、より好ましい条件としては、60～90 で30分～3時間であり、更に好ましい条件としては、70～85 で45分～2時間である。また、湿度は、30%RH以下であることが好ましく、20%RH以下であることがより好ましく、10%RH以下であることが更に好ましい。

アニール処理の条件において、温度が40 より低い場合、残留溶剤が十分に揮発しない場合があり、温度が100 より高い場合、基板の変形が発生し、反り (t i l t) が規格外となる場合がある。

また、時間 (保持時間) が30分より短い場合、残留溶剤が十分に揮発しない場合があり、時間 (保持時間) が12時間より長い場合、基板の変形が発生し、反り (t i l t) が規格外となる場合がある。

更に、湿度が30%RHより高い場合、有機記録層の含水率が高くなり、塗膜の強度が低下する場合がある。

有機記録層に対して、このような条件範囲のアニール工程を施すことにより、有機記録層中の残留溶剤が揮発し、有機色素が密に配列 (配向) するなどして、押込硬さが向上するものである。

【0046】

以上のように、有機記録層の表面の押込硬さが圧子もぐりこみ深さ10～30nmの範囲で0.8～3.0GPaである本発明の光情報記録媒体は、記録・再生時に最も重要であるピットが歪みや変形なく精密に生成されることから、その記録特性は優れたものとなる。そのため、本発明の光情報記録媒体は、特に、高密度記録再生の光情報記録媒体として好適である。より具体的には、青紫色レーザを使用し、記録・再生を行うシステムにおける光情報記録媒体として好適である。

【0047】

以下、本発明の光情報記録媒体を構成する各要素について説明する。本発明の光情報記録媒体は、種々の構成のものが含まれている。具体的には、(1)一定のトラックピッチのプレグループが形成された基板上に、記録層、光反射層及び保護層をこの順に備える構成、(2)一定のトラックピッチのプレグループが形成された基板上に、光反射層、記録層及び保護層をこの順に備える構成、(3)(2)のような構成の積層体2枚をそれぞれの記録層を内側にして貼り合わせた構成；のいずれの構成であってもよい。

このため、本発明の光情報記録媒体の基板の厚さや、表面に形成されるプレグループは、作製する光情報記録媒体に対応して、適宜、設定され、例えば、CD-RやDVD-Rのような一般的な光情報記録媒体と同様のものとすることもできる。

【0048】

以下、本発明の光情報記録媒体として好適である、青紫色レーザを使用し、記録・再生を行うシステムにおける光情報記録媒体の構成について説明するが、上述のように、本発明はこれに特に限定されるものではない。

【0049】

< 基板 >

基板は、例えば、ガラス；ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン；ポリエステル；アルミニウム等の金属；等を挙げることができ、所望によりこれらを併用してもよい。この中では、耐湿性、寸法安定性及び価格などの点からポリカーボネートやアモルファスポリオレフィンが好ましく、ポリカーボネートが特に好ましい。

10

20

30

40

50

基板の厚さは、 1.1 ± 0.3 mmの範囲であることが好ましい。

【0050】

基板の表面には、トラッキング用溝又はアドレス信号等の情報を表わす凹凸（プレグループ）が形成されている。このプレグループは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形或いは押出成形する際に、直接基板上に形成されることが好ましい。

また、プレグループの形成を、プレグループ層を設けることにより行ってもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステル及びテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（又はオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プレグループ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型（スタンプ）上に上記のアクリル酸エステル及び重合開始剤からなる混合液を塗布し、更に、この塗布液層上に基板を載せたのち、基板又は母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。プレグループ層の層厚は一般に、 $0.01 \sim 100$ μm の範囲にあり、好ましくは $0.05 \sim 50$ μm の範囲である。

10

【0051】

本発明において、基板のプレグループのトラックピッチは、 $200 \sim 400$ nmの範囲とすることが好ましく、 $250 \sim 350$ nmの範囲とすることがより好ましい。

また、プレグループの溝深さは $10 \sim 150$ nmの範囲とすることが好ましく、 $20 \sim 100$ nmの範囲とすることがより好ましく、 $30 \sim 80$ nmの範囲とすることが更に好ましい。また、その半値幅は、 $50 \sim 250$ nmの範囲にあることが好ましく、 $100 \sim 200$ nmの範囲であることがより好ましい。

20

【0052】

なお、後述する光反射層が設けられる場合、光反射層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上の目的で、下塗層を形成することが好ましい。

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

30

【0053】

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

【0054】

< 光反射層 >

光反射層は情報の再生時における反射率の向上の目的で、基板と有機記録層との間に設けられる任意の層である。光反射層は、レーザ光に対する反射率が高い光反射性物質を蒸着、スパッタリング又はイオンプレーティングすることにより前記基板上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般的には $10 \sim 300$ nmの範囲とし、 $50 \sim 200$ nmの範囲とすることが好ましい。

40

なお、前記反射率は、70%以上であることが好ましい。

【0055】

反射率が高い光反射性物質としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi等の金属及び半金属或いはステンレス鋼を挙げることができる。これらの光反射性物質は単独で用いてもよいし、或いは二種以上の組合せで、又は合金として用いても

50

よい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。特に好ましくは、Au、Ag、Al或いはこれらの合金であり、最も好ましくは、Au、Ag或いはこれらの合金である。

【0056】

<有機記録層>

有機記録層は、レーザ光の波長領域に極大吸収を有する有機色素を含有していることが好ましく、特に、500nm以下の波長のレーザ（青紫色レーザ）による記録及び再生が可能であるように、同じ波長領域に吸収を有する有機色素を含有していることがより好ましい。

【0057】

用いられる有機色素としては、具体的には、特開平4-74690号公報、特開平8-127174号公報、特開平11-53758号公報、特開平11-334204号公報、特開平11-334205号公報、特開平11-334206号公報、特開平11-334207号公報、特開2000-43423号公報、特開2000-108513号公報、特開2000-158818号公報の各公報に記載されている色素、或いは、トリアゾール、トリアジン、シアニン、メロシアニン、アミノプタジエン、フタロシアニン、桂皮酸、ピオロゲン、アゾ、オキソノールベンゾオキサゾール、ベンゾトリアゾール等の色素が挙げられ、シアニン、アミノプタジエン、ベンゾトリアゾール、フタロシアニン等の色素が好ましく、上述のように、フタロシアニン系色素が特に好ましい。

【0058】

有機記録層は、前述した有機色素と、所望により結合剤と、を適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いで、この塗布液を上述の基板のプレグループ表面、又は光反射層表面に塗布して塗膜を形成した後、乾燥することにより形成することができる。更に、塗布液中には、酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、及び潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加されてもよい。

また、有機色素や結合剤を溶解処理する方法としては、超音波処理、ホモジナイザー処理、ディスパー処理、サンドミル処理、スターラー攪拌処理等の方法を適用することができる。

【0059】

有機記録層の塗布液の溶剤としては、例えば、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンのエーテル；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、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2,2,3,3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げるができる。上記溶剤は使用する有機色素及び結合剤の溶解性を考慮して単独で用いてもよいし、二種以上を適宜併用することもできる。

【0060】

このようにして調製される塗布液中の有機色素の濃度は、一般に0.01~10質量%の範囲にあり、好ましくは0.1~5質量%の範囲にある。

【0061】

また、塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げるができる。有機記録層は単層でも重層でもよい。有機記録層の層厚は、一般に、20~500nmの範囲にあり、好ましくは50~300nmの範囲にある。

また、塗布温度としては、23~50 度であれば特に問題はないが、好ましくは24~40 度、更に好ましくは25~37 度である。

10

20

30

40

50

【0062】

塗布液が結合剤を含有する場合、該結合剤の例としては、例えば、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；及びポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。有機記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、有機色素に対して0.01～50倍量（質量比）の範囲であることが好ましく、0.1～5倍量の範囲であることがより好ましい。

結合剤を有機記録層に含有させることにより有機記録層の保存安定性を改良することも可能である。

【0063】

また、有機記録層には、該有機記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。

褪色防止剤としては、一般的に一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。

その具体例としては、特開昭58-175693号公報、同59-81194号公報、同60-18387号公報、同60-19586号公報、同60-19587号公報、同60-35054号公報、同60-36190号公報、同60-36191号公報、同60-44554号公報、同60-44555号公報、同60-44389号公報、同60-44390号公報、同60-54892号公報、同60-47069号公報、同63-209995号公報、特開平4-25492号公報、特公平1-38680号公報、及び同6-26028号公報等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学会誌1992年10月号第1141頁等に記載のものを挙げることができる。

【0064】

前記一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤の含有量は、有機記録層の全固形分中、通常、0.1～50質量%の範囲であり、好ましくは、0.5～45質量%の範囲、更に好ましくは、3～40質量%の範囲、特に好ましくは5～25質量%の範囲である。

【0065】

形成された有機記録層の表面には、カバー層との密着性と、色素の保存性を高めるために、中間層（バリア層）が形成されていてもよい。バリア層は、Zn、Si、Ti、Te、Sm、Mo、Ge等のいずれか1原子以上からなる酸化物、窒化物、炭化物、硫化物等の材料からなる層であり。また、バリア層は、ZnS-SiO₂のようにハイブリット化されたものでもよい。バリア層は、スパッタリング、蒸着イオンプレーティング等により形成すること可能で、その厚さは、1～100nmとすることが好ましい。

【0066】

<カバー層>

基板上に設けられた有機記録層の上には、かかる有機記録層を保護するためのカバー層が設けられる。かかるカバー層は、透明フィルムと、該透明フィルムを貼り付けるための粘着層又は接着層と、からなる。

この透明フィルムとしては、透明な材質のフィルムであれば、特に限定されないが、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン；ポリエステル；三酢酸セルロース等を使用することが好ましく、なかでもポリカーボネート又は三酢酸セルロースを使用することがより好ましい。

なお、「透明」とは、記録及び再生に用いられる光に対して、透過率80%以上であることを意味する。

10

20

30

40

50

【0067】

また、透明フィルムは、本発明の効果を妨げない範囲において、種々の添加剤が含有されていてもよい。例えば、波長400nm以下の光をカットするためのUV吸収剤及び/又は500nm以上の光をカットするための色素が含有されていてもよい。

透明フィルムの表面物性としては、表面粗さが2次元粗さパラメータ及び3次元粗さパラメータのいずれも5nm以下であることが好ましい。また、記録及び再生に用いられる光の集光度の観点から、透明フィルムの複屈折は10nm以下であることが好ましい。

【0068】

透明フィルムの厚さは、記録及び再生のために照射されるレーザ光の波長やNAにより、適宜、規定されるが、0.03~0.15mmの範囲であることが好ましく、0.05~0.12mmの範囲であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、カバー層貼り合わせ工程におけるの取り扱いが容易となり、しかも、コマ収差を抑えることができるという利点がある。

また、透明フィルムの光入射面には、光情報記録媒体の製造時や使用時に、光入射面が傷つくことを防止するための保護フィルムやハードコート層が設けられていてもよい。

【0069】

また、透明フィルムは、粘着剤又は接着剤(粘着層又は接着層)を介して有機記録層上に貼り合わされる。

本発明において用いられる粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、シリコン系の粘着剤を使用することができるが、透明性、耐久性の観点から、アクリル系の粘着剤が好ましい。かかるアクリル系の粘着剤としては、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレートなどを主成分とし、凝集力を向上させるために、短鎖のアルキルアクリレートやメタクリレート、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートと、架橋剤との架橋点となりうるアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド誘導体、マレイン酸、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレートなどと、を共重合したものをを用いることが好ましい。主成分と、短鎖成分と、架橋点を付加するための成分と、の混合比率、種類を、適宜、調節することにより、ガラス転移温度(Tg)や架橋密度を変えることができる。

【0070】

上記粘着剤と併用される架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤が挙げられる。かかるイソシアネート系架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート類を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品としては、日本ポリウレタン社製のコロネットL、コロネットHL、コロネット2030、コロネット2031、ミリオネットMR、ミリオネットHTL；武田薬品社製のタケネットD-102、タケネットD-110N、タケネットD-200、タケネットD-202；住友バイエル社製のデスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL；等を挙げることができる。

【0071】

粘着剤は、有機記録層の表面に所定量、均一に塗布し、透明フィルムを貼り合わせた後硬化させてもよいし、予め透明フィルムの有機記録層側に当接する面に、所定量を均一に塗布しておき、それを有機記録層の表面に貼り合わせ、その後、硬化させてもよい。

また、予め、透明フィルムに粘着層が設けられた市販の粘着フィルムを用いてもよい。

【0072】

透明フィルムを有機記録層の表面に貼り合わせるための接着剤としては、例えば、UV硬化樹脂、EB硬化樹脂、熱硬化樹脂等を使用することが好ましく、特に、UV硬化樹脂を使用することが好ましい。

接着剤は、例えば、有機記録層の表面に所定量塗布し、透明フィルムを貼り合わせた後、スピンコートにより接着剤を、有機記録層とカバー層との間に均一になるように広げてから、硬化させてもよい。また、透明フィルムの片面に、所定量を均一に塗布し、その塗膜を介して有機記録層の表面に貼り合わせ、その後、硬化させてもよい。

【0073】

接着剤としてUV硬化樹脂を使用する場合は、該UV硬化樹脂をそのまま、若しくは、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、ディスペンサから積層体表面やカバー層に供給してもよい。また、作製される光情報記録媒体の反りを防止するため、用いるUV硬化樹脂は硬化収縮率の小さいものが好ましい。このようなUV硬化樹脂としては、例えば、大日本インキ化学工業(株)社製の「SD-640」等のUV硬化樹脂を挙げることができる。

10

【0074】

以上のように、本実施の形態においては、カバー層が、透明フィルムを粘着剤や接着剤で貼り合わせる態様について言及したが、例えば、UV硬化樹脂などの接着剤(接着層)のみからなるものであってもよい。

カバー層の厚さは、作製する光情報記録媒体の種類によって、適宜、設定されるが、具体的には、例えば、青紫色レーザを使用し、記録・再生を行うシステムにおける光情報記録媒体の場合には、0.09~0.11mmの範囲であることが好ましく、0.095~0.105mmの範囲であることがより好ましい。

【0075】

このような青紫色レーザを使用し、記録・再生を行うシステムにおける光情報記録媒体は、例えば、次のようにして情報の記録、再生が行われる。まず、光情報記録媒体を所定の線速度(0.5~10m/秒)、又は、所定の定角速度にて回転させながら、透明フィルム側から対物レンズを介して青紫色レーザ(例えば、波長405nm)などの記録用の光を照射する。この照射光により、有機記録層がその光を吸収して局所的に温度上昇し、例えば、ピットが生成してその光学特性を変えることにより情報が記録される。上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を所定の定線速度で回転させながら青紫色レーザ光を透明フィルム側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

20

【0076】

500nm以下の発振波長を有するレーザ光源としては、例えば、390~415nmの範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザ、中心発振波長425nmの青紫色SHGレーザ等を挙げることができる。

30

また、記録密度を高めるために、ピックアップに使用される対物レンズのNAは0.7以上が好ましく、0.85以上がより好ましい。

【0077】

また、本発明の光情報記録媒体がCD-Rの場合には、750~800nmの範囲の発振波長を有するレーザ光源を用いることができ、DVD-Rの場合には、630~680nmの範囲の発振波長を有するレーザ光源を用いることができる。

【実施例】

40

【0078】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【0079】

〔実施例1〕

<光情報記録媒体の作製>

(光反射層の形成)

スパイラル状のグループ(深さ100nm、幅120nm、トラックピッチ320nm)を有し、厚さ1.1mm、直径120mmの射出成形ポリカーボネート樹脂(帝人社製ポリカーボネート、商品名:パンライトAD5503)基板のグループを有する面上に、

50

A g をスパッタして 100 nm の厚さの光反射層を形成した。

【0080】

(有機記録層及びバリア層の形成)

その後、フタロシアニン系色素 (I-21) 20 g を 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール 1 リットル中に添加し、2 時間超音波処理を行って溶解し、有機記録層形成用の塗布液を調製した。調製された塗布液を、光反射層上に、回転数を 300 ~ 4000 rpm まで変化させながら、23、50% RH の条件で、スピコート法により塗布した。

その後、80 で 1 時間のアニール工程を行った。形成された有機記録層の膜厚 100 nm であった。

そして、有機記録層上に、ZnS-SiO₂ を厚さ 5 nm になるようにスパッタし、バリア層を形成した。

【0081】

(カバー層の貼り合わせ)

予め、アクリル系粘着剤 (Tg : 32、溶剤 : 酢酸エチル/トルエン = 1/1) と、イソシアネート系架橋剤 (大日本インキ製コロネート L、溶剤 : 酢酸エチル/トルエン = 1/1) と、を 100 : 0.5 (質量比) で混合し、粘着剤塗布液を調製した。この粘着剤塗布液をポリカーボネートシート (透明フィルム、厚さ 80 μm) に乾燥後の厚さが 20 μm となるように塗布した。

その後、形成された粘着層と、有機色素層と、を当接させて、ローラによる押し圧手段によって貼り合わせ、光情報記録媒体を作製した。

【0082】

< 評価 >

(1) 有機記録層の表面の押込硬さの測定

有機記録層の表面の押込硬さの測定は、前記 TRIBOSCOPE (HYSITRON 社) を用いて下記条件にて測定した。TRIBOSCOPE に組み合わせる AFM にはデジタルインスツルメンツ社 Nanoscope II を用いた。結果を表 6 に示す。

(測定条件)

- ・ 圧子形状 : 正三角錐、先端稜角 90°、
先端由率半径 35 ~ 50 nm (型番 : T1-037)
- ・ 圧子もぐりこみ深さ : 10 ~ 30 nm
- ・ 最大荷重 : 15 μN
- ・ 測定時間 : 5 秒

【0083】

測定試料は、有機色素層塗布後であれば、そのまま基板ごとを約 1 cm 角に切り出し、金属板上に両面テープで貼り付け、この板ごと測定場所に置いて測定した。金属板は強力にピエゾ上に固定される。試料面上、5 点の硬度を測定し、最大値、最小値を除いた 3 点の平均値を求めた。

また、光情報記録媒体の完成品であれば有機色素層上に貼り合されている透明フィルム及び粘着剤を剥離・除去し、有機色素層表面を露出させ、基板ごと 1 cm 角に切り出し、上記と同様に測定する。

なお、本実施例においては、有機色素層塗布後の試料を測定した結果を示す。

【0084】

(2) 光情報記録媒体の記録特性評価 (ジッターの測定)

作製した光情報記録媒体を、405 nm レーザ、NA0.85 ピックアップを積んだ記録再生評価機 (パルステック社製 : DDU1000) を使い、クロック周波数 66 MHz / 線速 5.2 m/s にてマルチ信号を記録し、TIA (タイム・インターバル・アナライザー) 2T ~ 8 = 0.13 μm) によりジッターを測定した。結果を表 6 に示す。

【0085】

[実施例 2 ~ 7、比較例 1 ~ 7]

10

20

30

40

50

実施例1において、有機記録層に含まれる有機色素を表6に記載のものに変更する、及び/又は、アニール工程の条件を表6に記載のものに変更する、以外は、実施例1と同様にして、光情報記録媒体を作製した。そして、作製された光情報記録媒体を、実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表6に併記する。

【0086】

【表6】

	色素種類	アニール工程の条件	押込硬さ (Gpa)	ジッター (%)
実施例1	フタロシアニン系色素(I-21)	80°C、1時間	1.39	7.2
実施例2	フタロシアニン系色素(I-25)	80°C、1時間	1.3	7.4
実施例3	フタロシアニン系色素(I-21)	40°C、1時間	1.25	7.8
実施例4	フタロシアニン系色素(I-21)	80°C、5時間	1.2	7.2
実施例5	フタロシアニン系色素(I-21)	23°C、1時間	1.1	8.9
実施例6	フタロシアニン系色素(I-21)	35°C、1時間	1.1	8.5
実施例7	フタロシアニン系色素(I-21)	80°C、10分	1.2	8.2
比較例1	シアニン系色素A	80°C、1時間	0.7	10.5
比較例2	シアニン系色素A	40°C、1時間	0.6	11.0
比較例3	シアニン系色素A	23°C、1時間	0.5	11.2
比較例4	シアニン系色素B	80°C、1時間	0.4	13.0
比較例5	シアニン系色素C	80°C、1時間	0.6	12.1
比較例6	オキソノール系色素	80°C、1時間	0.7	10.9
比較例7	アミノブタジエン系色素	80°C、1時間	0.7	10.8

10

20

【0087】

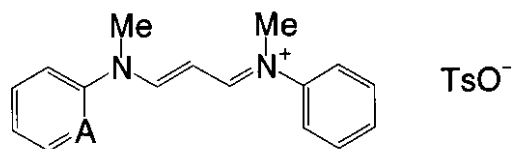
なお、表6に記載の、実施例2の有機記録層に含まれる有機色素として用いられるフタロシアニン系色素(I-25)は、フタロシアニン系色素の好ましい具体例として記載されているものを指す。また、表6に記載の、比較例1~7の有機記録層に含まれる有機色素として用いられる、シアニン系色素A、B及びC、オキソノール系色素、並びにアミノブタジエン系色素の構造を以下に示す。

30

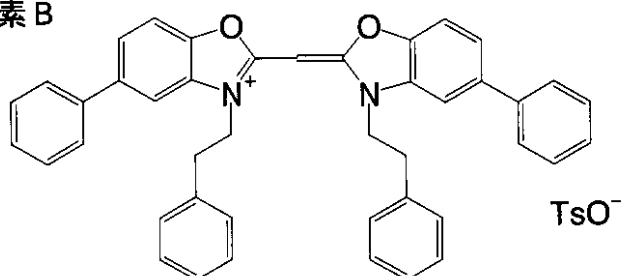
【0088】

【化5】

シアニン系色素A

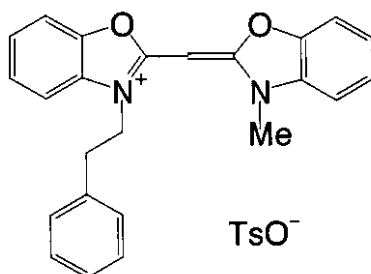


シアニン系色素B



10

シアニン系色素C



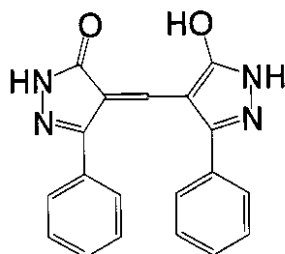
20

【0089】

【化6】

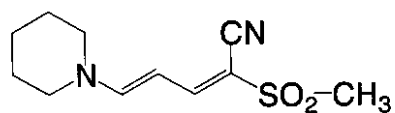
30

オキソノール系色素



40

アミノブタジエン系色素



【0090】

50

表6の結果から、有機記録層の表面の押込硬さが圧子もぐりこみ深さ10～30nmの範囲で0.8～3.0GPa内となった実施例1～7における光情報記録媒体は、有機記録層の表面の押込硬さが0.8GPa未満である比較例1～7における光情報記録媒体と比較して、ジッター値が小さく、良好な記録特性を有していることが判明した。

フロントページの続き

(72)発明者 小澤 貴子

神奈川県小田原市扇町2丁目1番1号 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA22 EA37 FB45 GA11

5D029 JA04 JC09

5D090 AA01 BB03 KK06

5D121 AA01 GG08