

# 發明專利說明書

200410238

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92112253

※申請日期：92.5.5.

※IPC 分類：G11B7/24

壹、發明名稱：(中文/英文)

光記錄媒體(optical recording medium)

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

中環股份有限公司

代表人：(中文/英文)(簽章) 翁明顯

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北市中山區民權西路 53 號 15 樓

15F, No. 53, Ming Chuan W. Rd., Taipei, Taiwan, R.O.C.

國籍：(中文/英文) 中華民國 TW

參、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 葉素敏 Sue-Min Yeh
2. 張高明 Kao-Ming Chang
3. 邱文彬 Wen-Pin Chiu
4. 黃瓊滿 Chiung-Man Huang

住居所地址：(中文/英文)

1. 台北縣板橋市民享街 142 巷 18 號
2. 台南縣白河鎮蓮潭里 9 鄰蓮潭 35 號
3. 台北縣新店市安祥路 106 巷 6 弄 4 號
4. 台北縣板橋市光武街 73 號 2F

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國 TW
2. 中華民國 TW
3. 中華民國 TW
4. 中華民國 TW

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 US 申請日：2002/12/4 申請號：10/309,648

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種光記錄媒體(optical recording medium)，且特別是有關於一種光記錄媒體之記錄層中包括至少一種具特別官能基的花青染料(trimethine-cyanine dye)和一種添加物(additive)，以增加 DVD 可燒錄系統的電氣特性(electric properties)。

### 【先前技術】

利用雷射技術將資料儲存於光記錄媒體(或稱碟片、或光碟片)已為大眾所熟悉。在 CD-R 記錄媒體的結構中，具有一染料記錄層(recording layer)，於記錄層上具有一反射層與保護層，依次地層疊於一透明基板上而形成一光碟片。進行碟片上的資料燒錄時，是透過使用波長 780 nm 到 830 nm 的雷射光，以一定的燒錄功率燒錄，致使記錄層上的染料產生分解或變形，造成燒錄區域與未燒錄區域之間反射率之差異。因此，儲存於碟片上的資料可經由使用適當功率的雷射光讀取，而觀察碟片亦可顯現出記錄層上之記錄區與非記錄區的反射率差異。

已知越短波長的雷射光其光點範圍也越小。因此，許多研究致力發展能以波長 620nm 到 690 nm 的雷射光進行燒錄及讀取的光碟片，以提升記錄密度(recording density)。「可記錄之數位多功能影音光碟片」(DVD Recordable)，具有高記錄密度的儲存和讀取能力的碟片，勢必成為新一代記錄媒體的主流。既然進行資料儲存和複製時，DVD Recordable 所使用的雷射波長範圍不同於 CD-R 所使用的雷射波長範圍，所以，應用於 CD-R 的記錄層材料係無法應用於 DVD Recordable。因此，需

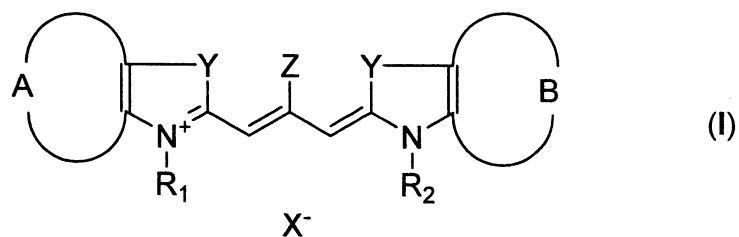
針對 DVD Recordable 本身的特殊性，尋找出合適的記錄層材質。

目前 DVD Recordable 的記錄層材料，trimethine-based cyanine 染料是常用材料之一。美國專利案，案號 5,976,658 和案號 6,291,045 均提出，具有對稱或非對稱 indolenine 結構的 trimethine-based cyanine 染料在 DVD Recordable 上的應用。可是當 DVD Recordable 燒錄機的雷射波長改變由 635nm 改變為 660 nm(或更高)時，對於染料的材質必須謹慎地選擇。因為當雷射光的波長變長，在波長 650 nm 下薄膜狀態的染料吸收率(dye absorbance)也會稍微增加。換言之，原本適合燒錄波長 635nm 的染料，在燒錄波長變為 660 nm 時並不一定適合，因為燒錄靈敏度在特定波長下，具有較低光吸收率之記錄層需要較高的燒錄功率來寫入資訊，燒錄感度不足或過高可能導致燒錄失敗。

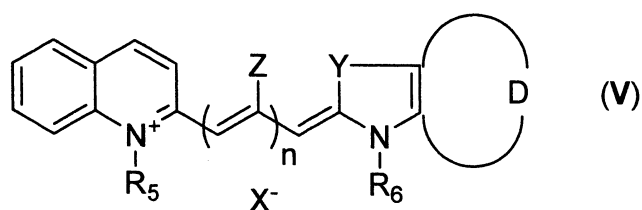
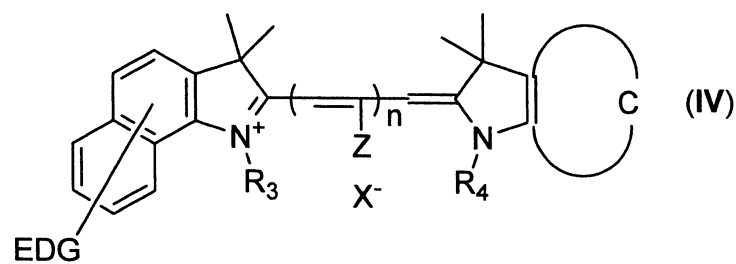
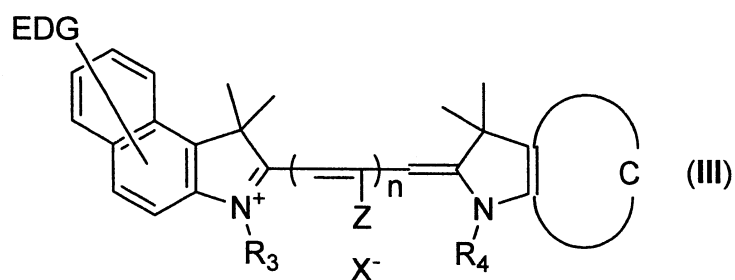
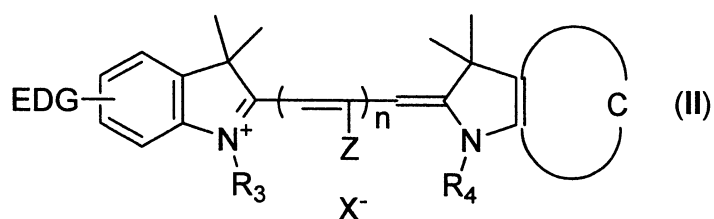
#### 【發明內容】

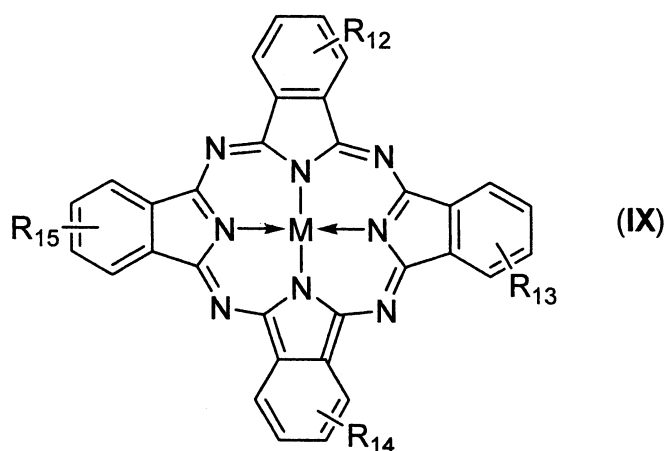
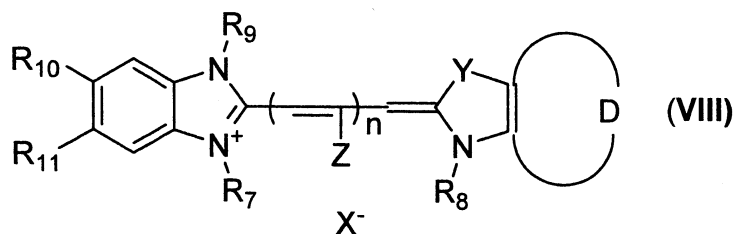
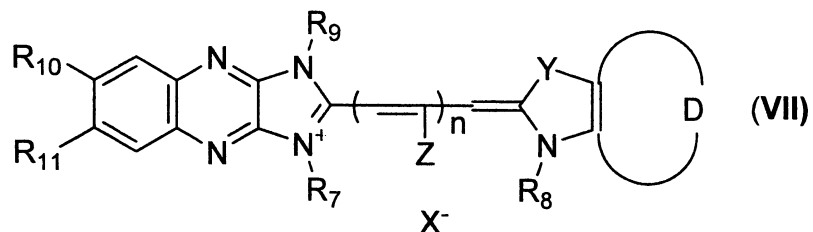
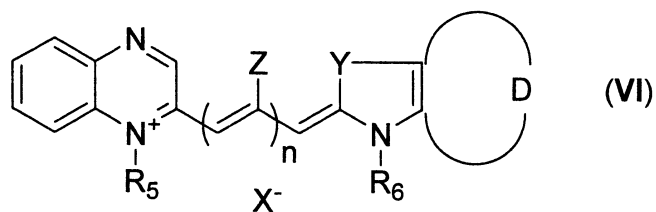
美國專利案，案號 6338888，提出：在雷射光的寫入波長下，提升有機層的吸收率可增加燒錄敏感度(recording sensitivity)。據此，本發明提出一種新組成，此組成包含一特殊的添加物(additives)，可增加燒錄敏感度。

本發明的第一目的，是提出一種具有一記錄層(recording layer)之光記錄媒體，且記錄層包含：至少一種具化學式(I)之 trimethine-based cyanine 染料，



和一種添加物(additive)，其中此添加物使記錄層在雷射寫入/讀取波長時有較小的吸收率。而添加物為例如化學式(II)至(IX)其中之一：

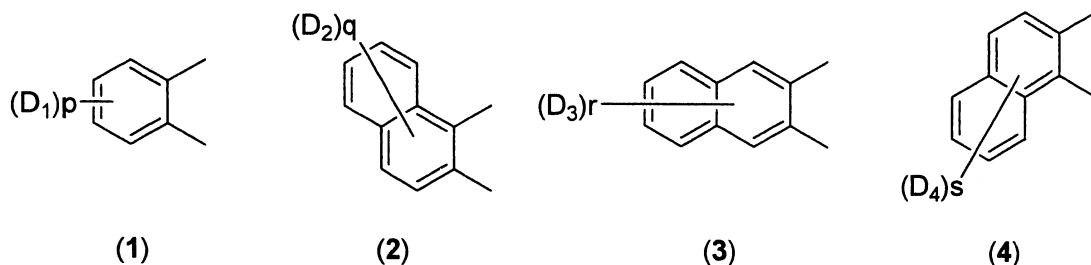




本發明的第二目的是提出一種光記錄媒體，其在燒錄波長 660 nm(或者波長更長)時，具有更良好的讀寫特性。

根據本發明，用於記錄層中具有拉電子基 (electron-withdrawing group, EWG) 的非對稱 (asymmetric) trimethine-cyanine 染料，係為如一般化學式 (I) 所示之任一化合物。

化學式(I)中，“A”和“B”是相異的，且如化學式(1)，(2)，(3)，(4)所示之任一化合物：



其中，取代“A”環和“B”環的取代基 $(D_1)p$ ， $(D_2)q$ ， $(D_3)r$ ， $(D_4)s$ ，應為一拉電子基，如氰(cyano)基和硝(nitro)基。

“A”和“B”也可以是相同的，且如化學式(2)，(3)，(4)所示之任一化合物。

$(D_2)q$ ， $(D_3)r$ ， $(D_4)s$  係選自於取代的或非取代的烷基(alkyl)、羧基(carboxyl)、烷氧羰基(alkoxycarbonyl)、烷羧基(alkylcarboxyl)、烷氧基(alkoxyl)、烷氫氧基(alkylhydroxyl)、aralkyl基、烯屬烷基(alkenyl)、烷醯胺基(alkylamide)、烷胺基(alkylamino)、alkylsulfonamide基、烷胺甲醯基(alkylcarbamoyl)、alkylsulfamoyl基、氫氧基(hydroxyl)、鹵素原子(halogen atom)、氫原子(hydrogen atom)、烷基烷氧化合物(alkylalkoxyl)、alkylhalide基、烷硫基(alkylsulfonyl)、或是與金屬離子或烷基(alkyl)、苯基(phenyl)、苯甲基(benzyl)、烷苯基(alkylphenyl)和苯氧烷基(phenoxyalkyl)連結之烷羧基或烷硫基。

“p”，“q”，“r”，“s”則代表取代基的數目，為大於或等於1之整數。

“C”和“D”也可能是化學式(1)，(2)，(3)，(4)中之任一個。

“R1”和“R2”可以是相同或相異的，係分別選自於取代的或

非取代的烷基(alkyl)、苯基(phenyl)、苯甲基(benzyl)、烷基苯基(alkylphenyl)和苯氧烷基(phenoxyalkyl)。

“Z”為氫原子、鹵素原子或烷基。

“X-”則為一陰離子，係選自於 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、OTs<sup>-</sup>、OMs<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、烷基磺酸鹽(alkylsulfonate)和烷基碳酸鹽(alkylcarboxylate)所組成之族群中。

“Y”可能是一原子，如氧、硫、硒、氮原子，或取代的或非取代的烷基(alkyl)，如 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。

“R3”到“R15”可以是相同或相異的，係分別選自於取代的或非取代的烷基(alkyl)、苯基(phenyl)、苯甲基(benzyl)、烷基苯基(alkylphenyl)和苯氧烷基(phenoxyalkyl)。

“EDG”代表任一給電子基(electron-donating substituted group)，例如氨基(amino)、烷氨基(alkylamino)、和甲氧基(methoxy)。

“M”為一中心原子，可以是一氫原子，一金屬原子或金屬氧化物如 Cu，Pd，Ni，Fe，Co，VO。

“n”為大於等於 1 之整數。

根據本發明，其染料溶液的製備方法如下：

(1) 將如化學式(I)所示之 cyanine 染料溶於一有機溶液中，如含氟之醇類(fluorinated alcohol)、二丙酮醇(diaceton alcohol)、異丙酮(methylethyl ketone)、甲醇(methanol)、甲苯(toluene)、環己酮(cyclohexanone)、乙醯丙酮(acetylacetone)及二氧二乙烯(dioxane)。此染料溶液的濃度為重量百分比 0.5%~20%。

(2) 將化學式(I)之 cyanine 染料與重量百分比小於 50%之

化學式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)或(IX)之添加物混合，然後溶於一有機溶液中。有機溶液例如是：含氟之醇類、二丙酮醇、異丙酮、甲醇、甲苯、環己酮、乙醯丙酮及二氧二乙烯。此染料溶液的濃度為重量百分比 0.5%~20%。

根據本發明，光記錄媒體的製造方法，其步驟如下：

(A) 首先，提供一基材(substrate)，其材質可選用玻璃、環氧樹脂(epoxy resin)、丙烯酸甲酯樹脂(methacrylate resin)、聚碳酸酯(polycarbonate)、聚酯樹脂(polyester resin)、聚氯乙炔樹脂(polyvinyl chloride resin)、聚烯烴樹脂(polyolefin resin)。基材上可以是具有循軌溝槽(grooves)或訊坑(pits)。

(B) 將染料溶液以旋轉塗佈法(spin-coating method)塗佈於基材上，形成染料薄膜記錄層。

(C) 旋轉塗佈後，具有染料薄膜記錄層的基材係在 90°C 的溫度下進行烘烤約 1 到 3 小時。

(D) 除了記錄層外，光記錄媒體還可包括一反射層(reflection layer)。此反射層(不論是單層或多層)係具有高反射係數，可利用氣相沉積或濺鍍單或多層金屬於其上，如金、鋁、銀、銅、鉑、合金等。

(E) 反射層也可與一保護層(protection layer)同時形成。保護層是為了保護或增進光記錄媒體的特性而形成，其形成方法可藉由塗佈紫外光硬化型樹脂(radiation cure type resin)於金屬反射層上，再以紫外光照射方式硬化之，即可形成保護層。

(F) 本發明之光記錄媒體可以是單面記錄媒體(single-sided recording medium)，藉由一張具單面記錄層之基材與另一沒有溝槽的空白基材粘疊而成一光碟片。其中，單面

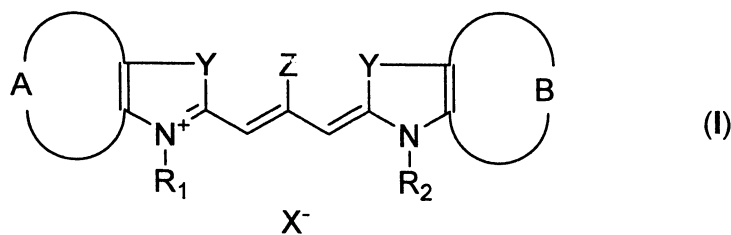
光記錄媒體係由步驟(A)~(E)所示而形成。

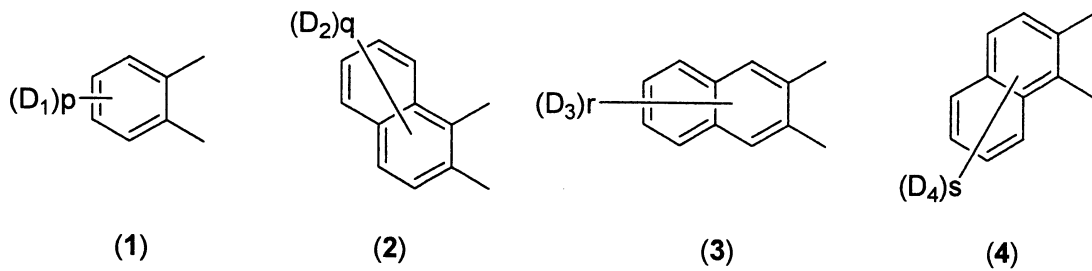
(G) 本發明之光記錄媒體也可以是雙面記錄媒體(double-sided recording medium)，藉由兩張具單面記錄層之基材粘疊而成一光碟片。其中，單面光記錄媒體之形成係如步驟(A)~(E)所示而形成。

為讓本發明之上述目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

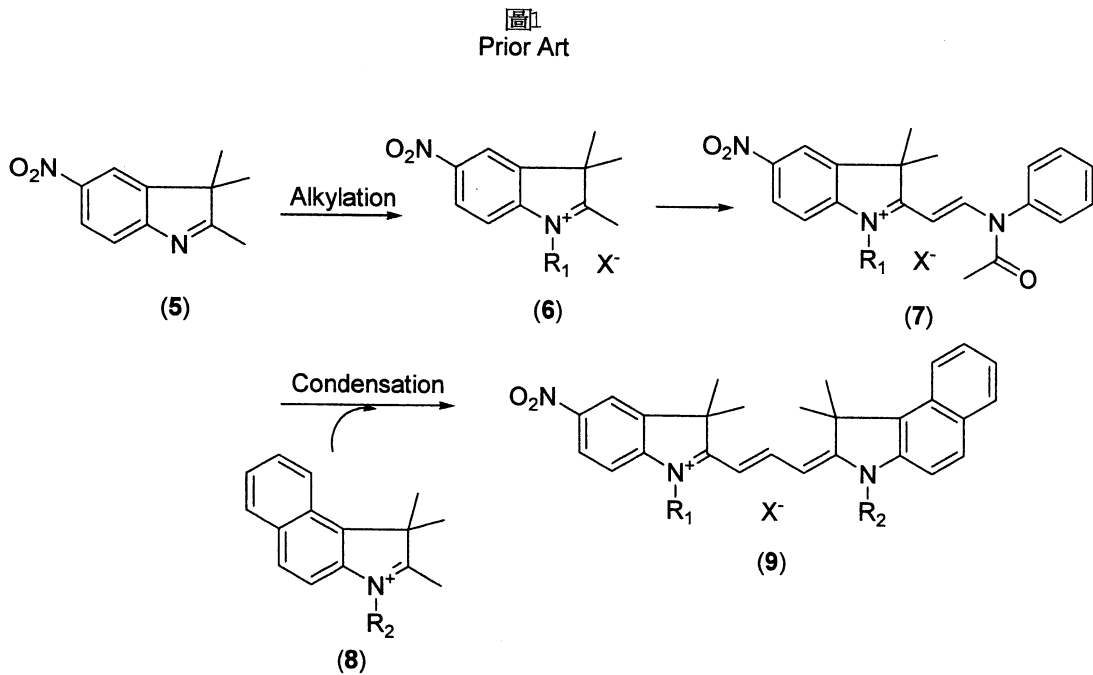
### 【實施方式】

單側具有拉電子基 (EWG) 團之非對稱 trimethine-cyanine 染料，可以不同方式來合成，如期刊 J. Org. Chem. 1995, 60, 2411 和美國專利案 6,306,478 均對此提出合成方法(如第 1、2、3 圖所示)。例如，化學式(I)所代表之化合物(以下或簡稱化合物(I)或化學式(I))，當 "D<sub>1</sub>" 為硝基時，"A" 為化合物(1)且 "p" 等於 0；當 "D<sub>2</sub>" 為氫原子時，"Y" 為 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，"Z" 為氫基。

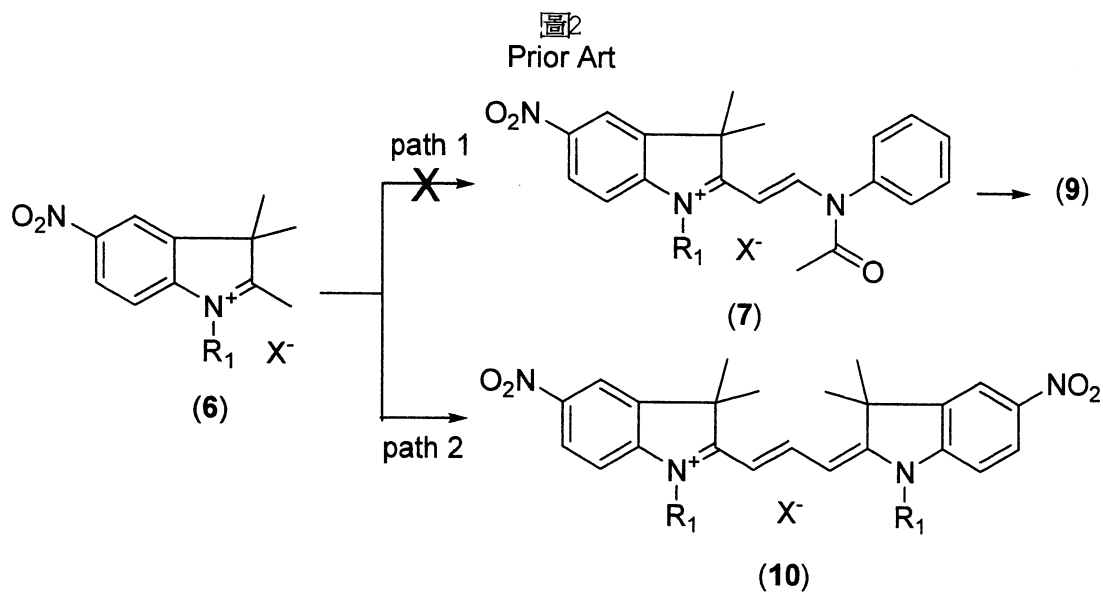




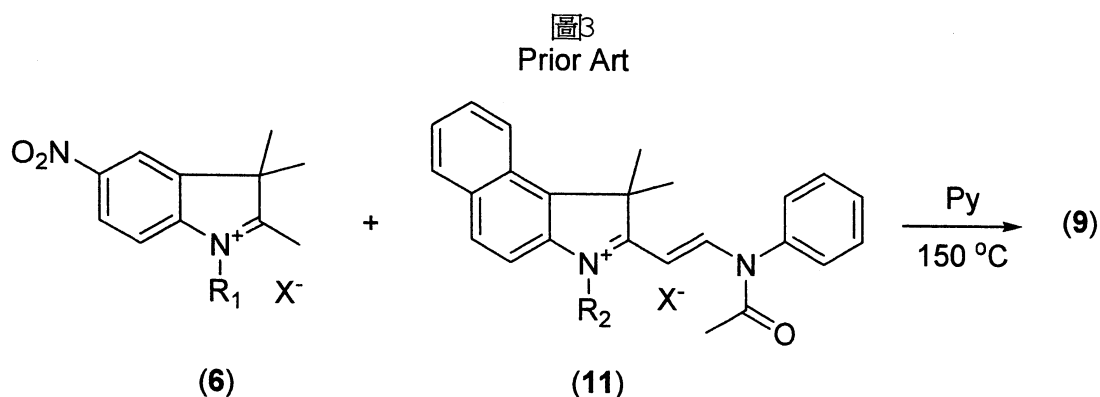
如化學反應圖 1 所示，藉由眾知之烷基化反應 (alkylation)，可得到高產率之化合物(6)。由於化合物(5)的反應性低，且反應情況劇烈，需要使用特殊裝置以進行圖 1 之反應。



如化學反應圖 2 所示，即使得到化合物(6)，反應也不會循路徑 1 而得到化合物(9)。相反的，以 acetic anhydride 溶劑回流，反應會走向路徑 2，而得到化合物(10)。

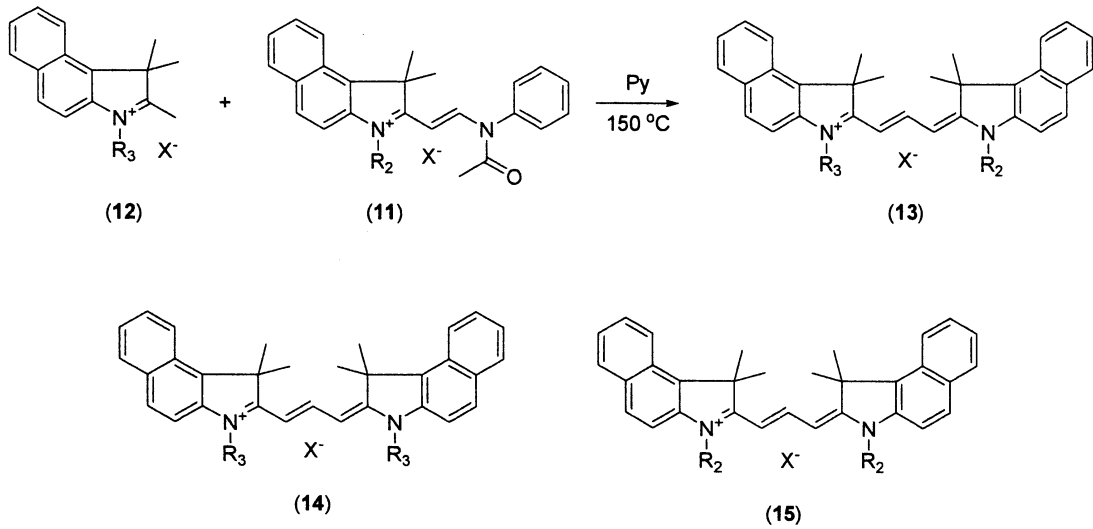


如化學反應圖 3 所示，以吡啶(pyridine)回流可得到化合物(9)，但產率低，且純化過程相當不易。



此外，化合物(I)中的“A”和“B”可以是化合物(1)，且“D<sub>2</sub>”為氫原子時，“Y”為 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，“Z”為氫基。

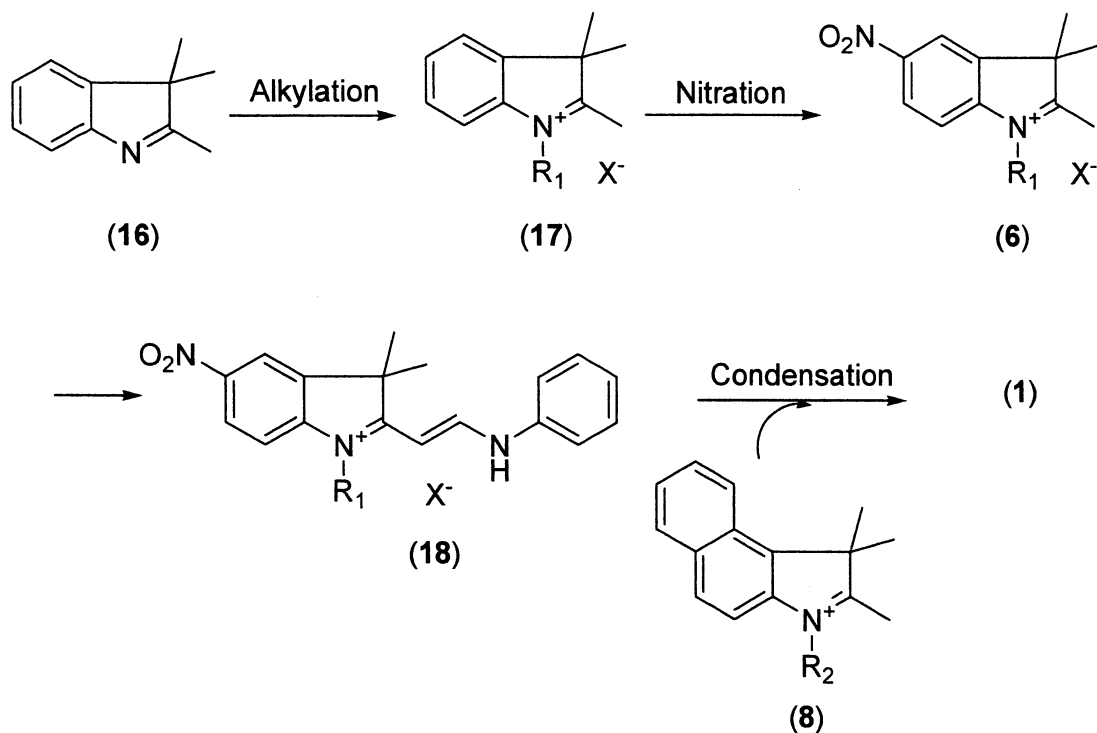
例如，化學式(I)所代表之化合物(以下或簡稱化合物(I)或化學式(I))，當“D<sub>1</sub>”為硝基時，“A”為化合物(1)且“p”等於 0；當“D<sub>2</sub>”為氫原子時，“Y”為 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，“Z”為氫原子。如果以吡啶(pyridine)回流，如化學反應圖 4 所示，則對稱的 trimethine-cyanine 染料化合物(14)和(15)，會和目標產物-化合物(13)混在一起，之後需要更費時費力地分離、和純化此三種化合物之混合液。

圖4  
Prior Art

本發明係揭露一種改良之方法，其具有溫和的反應情形，非對稱 trimethine-cyanine 染料的產率高，且此方法可應用在大規模生產。

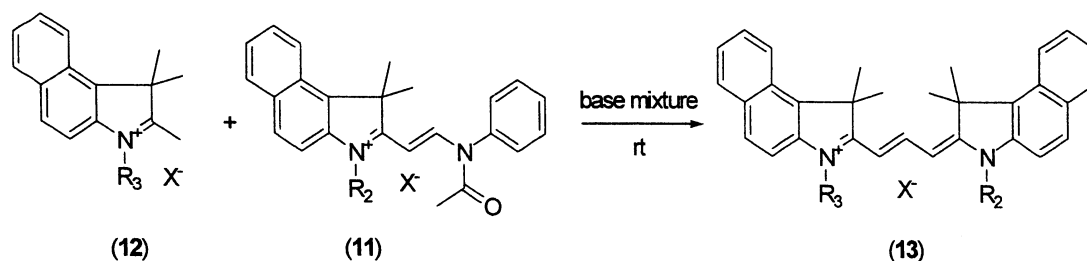
例如，化合物(I)中，“A”為化合物(1)，且“ $D_1$ ”為硝基，“p”等於0；“B”為化合物(1)，且“ $D_2$ ”為氫原子，“Y”為  $C(CH_3)_2$ ，“Z”為氫基。如化學反應第5圖的反應所示，藉由眾知之烷基化反應(alkylation)和硝化反應(nitration)可分別得到高產率之化合物(17)和(6)。然後將化合物(6)溶於醇類溶劑，並在回流方式下與 N, N-diphenylformamidine 混合。之後即可得到品質與產率均佳之化合物(18)。最後，將化合物(8)和(18)以適當溶劑處理並在室溫下攪拌，即可得到高產率之化合物(1)。其中，該適當溶劑為吡啶、三乙基胺和醋酸酐(acetic anhydride)之混合物。

圖5



又例如，化合物(I)中的“A”和“B”均為化合物(1)，且“D<sub>2</sub>”為氫原子，“Y”為 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，“Z”為氫基。如化學反應圖 6 所示，將化合物(11)和(12)以適當溶劑處理並在室溫下攪拌，即可得到高產率之化合物(13)。其中，該適當溶劑為吡啶、三乙基胺和醋酸酐(acetic anhydride)之混合物。

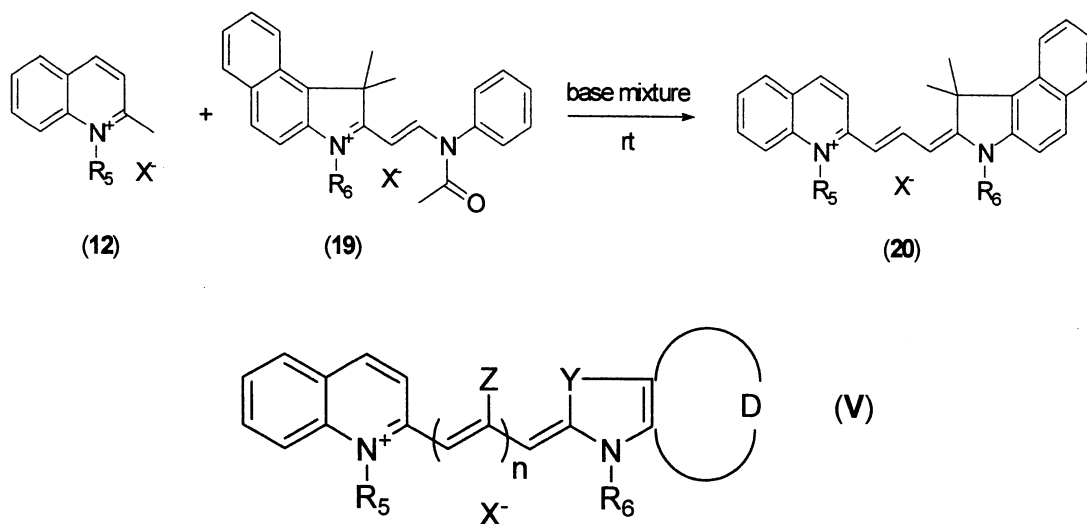
圖6



此合成程序也可用來合成其他非對稱之化合物。例如化學反應圖 7 所示，當“D”為化合物(2)，“D<sub>2</sub>”為氫原子，“Y”為

$C(CH_3)_2$ ，"Z"為氫基，化合物(20)可以是化合物(V)。

圖 7



### DVD RECORDABLE 的製作

根據本發明，染料溶液的製備方法是：先將如化學式(I)所示之 cyanine 染料溶於一有機溶液中，如含氟之乙醇 (fluorinated alcohol)、二丙酮醇 (diacetone alcohol)、異丙酮 (methyl ethyl ketone)、甲醇 (methanol)、甲苯 (toluene)、環己酮 (cyclohexanone)、乙醯丙酮 (acetylacetone) 及二氧二乙烯 (dioxane)。此染料溶液的濃度為重量百分比 0.5%~20%。

將化學式(I)之 cyanine 染料與重量百分比小於 50%之化學式(II)到(IX)的添加物混合，然後溶於一有機溶液中。有機溶液例如是：含氟之乙醇、二丙酮醇、異丙酮、甲醇、甲苯、環己酮、乙醯丙酮及二氧二乙烯。此染料溶液的濃度為重量百分比 0.5%~20%。

根據本發明，光記錄媒體的製造方法，其步驟如下：

(A) 首先，提供一基材 (substrate)，基材上可具有循軌溝

槽(grooves)或訊坑(pits)。

(B) 將染料溶液以旋轉塗佈法(spin-coating method)塗佈於基材上，形成染料薄膜記錄層。

(C) 旋轉塗佈後，具有染料薄膜記錄層的基材係在 90°C 的高溫下進行烘烤約 1 到 3 小時。

(D) 除了記錄層外，光記錄媒體還可包括一反射層(reflection layer)。此反射層(不論是單層或多層)係具有高反射係數，可利用氣相沉積或濺鍍單或多層金屬於其上。

(E) 反射層也可與一保護層(protection layer)同時形成。保護層是為了保護或增進光記錄媒體的特性而形成。

(F) 光記錄媒體可以是單面記錄媒體(single-sided recording medium)，藉由一張具單面記錄層之基材與一沒有溝槽的空白基材粘疊而成。單面光記錄媒體係由步驟(A)~(E)所示而形成。

(G) 光記錄媒體也可以是雙面記錄媒體(double-sided recording medium)，藉由兩張具單面記錄層之基材粘疊而成。單面光記錄媒體之形成係如步驟(A)~(E)所示。

另外，如上所述之染料溶液還可包含一些單氧抑制劑(singlet oxygen quencher)之類的化合物，如金屬錯合物(metal complex)，光吸收劑(light absorbent)，自由基清除劑(radical scavenger)等。然後，將染料溶液以轉速 3000 rpm 旋轉塗佈(spin-coated)於基材上。接著，置於 90°C 下烘乾 1 小時以形成一記錄層。此記錄層係為一感光的染料層，厚度約 100 nm。

基材(substrate)之材質可選用玻璃、環氧樹脂(epoxy resin)、丙烯酸甲酯樹脂(methacrylate resin)、聚碳酸酯(polycarbonate)、聚酯樹脂(polyester resin)、聚氯乙炔樹脂

(polyvinyl chloride resin)、聚烯烴樹脂(polyolefin resin)。基材可以是具有循軌溝槽(grooves)或訊坑(pits)。

之後，可以濺鍍(sputtering)方式將一反射層沉積於記錄層上。此反射層為具有高反射係數之一金屬膜，如金、鋁、銀、銅、鉑、合金等。可利用氣相沉積或濺鍍將反射層形成於記錄層上。而且此反射層可以是單或多層。

反射層之上方還可形成一保護層(protection layer)。此保護層含有紫外光硬化型樹脂(ultraviolet-curing resin)，是為了保護或增進光記錄媒體的特性而形成，覆蓋於金屬反射層上，再以紫外光照射方式硬化之，即可形成保護層。

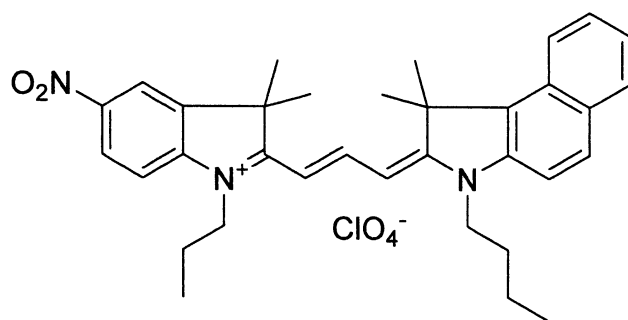
然後，將如上述所製成之兩片光碟片以一黏著層(adhesion)粘疊重合，而得到一張雙面記錄媒體(laminated disc)。

需要注意的是，本發明之光記錄媒體可以是由一張具單面記錄層之基材與沒有循軌溝槽的空白基材粘疊而成的單面記錄媒體；也可以是由兩張具單面記錄層之基材粘疊而成的雙面記錄媒體。

接著，以雷射光波長 660 nm(或者波長更長)對光碟片進行燒錄，且形成之記錄訊號具有更良好的特性，如調變度(modulation amplitude)，訊號還原標準差(jitter)和寬燒錄功率範圍(wide power margin)。

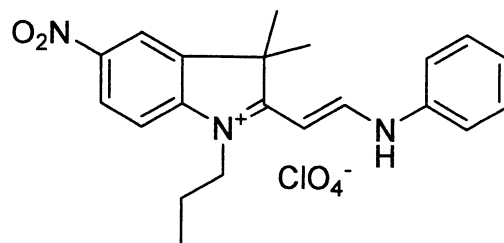
### 染料合成程序

### 合成化學式(21)之化合物



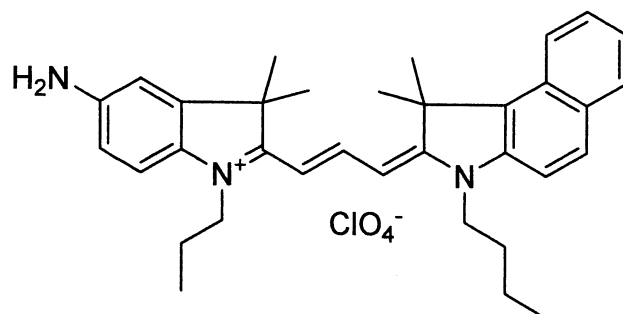
(21)

將 12g 的化合物(22)和 9g 的 1-butyl-2,3,3-trimethylbenzo(e) indolium chlorate 溶於一混合液。此混合液包括 20 mL 的吡啶、10 mL 的三乙基胺和 5 mL 的醋酸酐(acetic anhydride)。然後將此溶液在室溫下攪拌約 3 小時。之後，將溶液倒入濃度為 10%之硫酸溶液中。經過過濾和以甲醇結晶，即可得到 15 g 的化合物(21)。以氫核磁共振頻光譜儀( $^1\text{H}$  NMR spectrum, 300 MHz)量測，可得結果： $\lambda_{\text{max}}$  (TFP)= 577 nm； $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.99 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.06 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 1.53-1.61 (m, 4 H), 1.78 (s, 6 H), 1.92 (quin.,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 2.03 (s, 6 H), 4.10 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 4.42 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3 H), 6.89 (d,  $J = 13.5$  Hz, 1 H), 7.07 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1 H), 7.13 (d,  $J = 13.5$  Hz, 1 H), 7.47 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1 H), 7.54 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 7.66 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1 H), 7.97-8.02 (m, 1 H), 8.13 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1 H), 8.16 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 8.29 (dd,  $J = 8.6, 2.1$  Hz, 1 H), 8.51 (t,  $J = 13.5$  Hz, 1 H)。



(22)

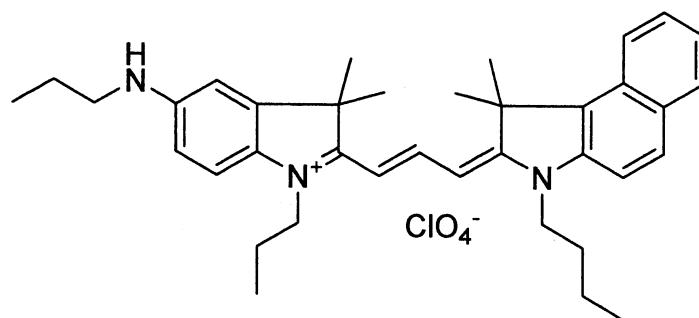
合成化學式(23)之化合物



(23)

將 5.7g 的化合物(21)和 10.5g 的 Tin chloride dihydrate 溶在 40mL 的乙醇，然後將此混合液加熱並回流 6 小時。在冷卻至室溫後，倒入濃度為 10%之氫氣化鈉溶液中。經過過濾和以甲醇結晶，即可得到化學式(23)之化合物(4.5 g)。以氫核磁共振頻光譜儀( $^1\text{H}$  NMR spectrum, 300 MHz)量測，可得結果： $\lambda_{\text{max}}$  (TFP)=576 nm； $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.95-1.02 (m, 6 H)， 1.46-1.58 (m, 4 H)， 1.73 (s, 6 H)， 1.76-1.90 (m, 4 H)， 2.01 (s, 6 H)， 4.07 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H)， 4.15 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H)， 6.38-6.47 (m, 2 H)， 6.69 (dd,  $J = 2.2, 8.4$  Hz, 1 H)， 6.90-6.93 (m, 2 H)， 7.28-7.34 (m, 1 H)， 7.40-7.47 (m, 1 H)， 7.61 (t,  $J = 11$  Hz, 1 H)， 7.94 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2 H)， 8.10 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1 H)， 8.42 (t,  $J = 13.5$  Hz, 1

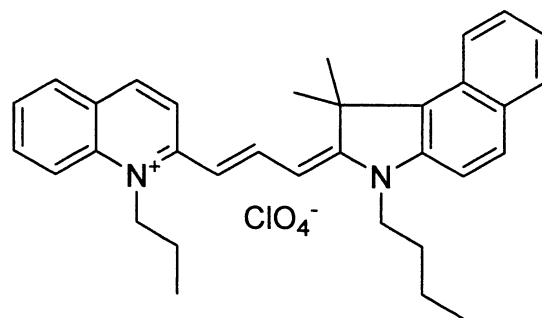
H)。

合成化學式(24)之化合物

(24)

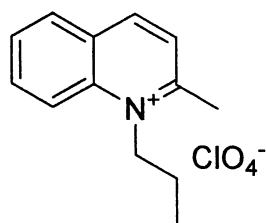
將 5.7g 的化合物(23)和 3.3g 的 n-Propyl iodide 溶在 20mL 的 Ethyl Acetate，然後將此混合液加熱並回流 24 小時。在冷卻至室溫後，倒入濃度為 10%之氫氣化鈉溶液中。經過過濾和以甲醇結晶，即可得到化學式(24)之化合物(4.0 g)。以氫核磁共振頻光譜儀( $^1\text{H}$  NMR spectrum, 300 MHz)量測，可得結果： $\lambda_{\text{max}}$  (TFP)= 580 nm； $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.98-1.13 (m, 12 H)， 1.50-1.63 (m, 2 H)， 1.74 (s, 6 H)， 1.84-1.96 (m, 4 H)， 2.0 (s, 6 H)， 3.03-3.16 (m, 2 H)， 3.88-4.21 (m, 4 H)， 6.57-6.76 (m, 4 H)， 6.98 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H)， 7.33 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1 H)， 7.44 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H)， 7.59 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H)， 7.92 (dd,  $J = 4.0, 8.0$  Hz, 2 H)， 8.10 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1 H)， 8.41 (t,  $J = 13.5$  Hz, 1 H)。

合成化學式(25)之化合物

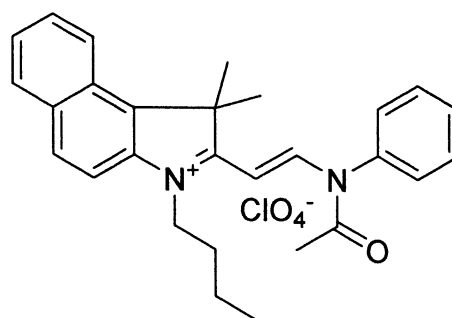


(25)

將 1.0g 的化合物(26)和 1.79g 的化合物(27)溶於一混合液。此混合液包括 4 mL 的吡啶、2 mL 的三乙基胺和 1 mL 的醋酸酐(acetic anhydride)。然後將此溶液在室溫下攪拌約 3 小時。之後，將溶液倒入濃度為 10%之硫酸溶液中。經過過濾和以甲醇結晶，即可得到 1.8 g 的化合物(25)。以氫核磁共振頻光譜儀( $^1\text{H}$  NMR spectrum, 300 MHz)量測，可得結果： $\lambda_{\text{max}}$  (TFP)= 580 nm； $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  1.02 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H), 1.14 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H), 1.45 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.97 (s, 6H), 4.15 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 4.56 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 6.43 (d,  $J = 12.9$  Hz, 1H), 6.72 (d,  $J = 12.9$  Hz, 1H), 7.45 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1 H), 7.47-7.67 (m, 3 H), 7.87-8.16 (m, 8 H), 8.30 (t,  $J = 12.9$  Hz, 1 H)。



(26)



(27)

以下將以一些測試實例對本發明做更詳細之說明。

### 光碟片測試 1

在光碟片測試 1 中進行 8 項實驗，分別為實驗 1、實驗 2、實驗 3、實驗 4、對照實驗 1、對照實驗 2、對照實驗 3 和對照實驗 4。其實驗結果摘要於表 1。以下即對各實驗做詳細說明。

Table 1

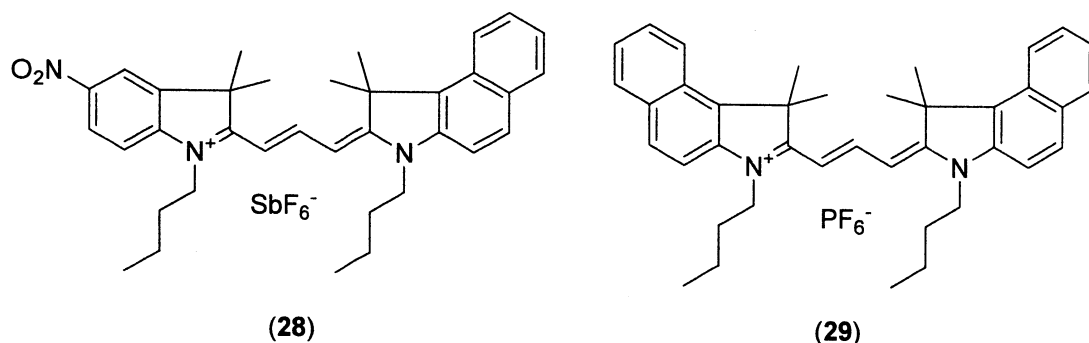
Example	UV Spectrum (nm) (TFP)	Write (660 nm)	Write power (mW)	Jitter %
1	577	OK	10.1	6.7
2	577	OK	9.8	7.5
3	581	OK	8.3	7.5
4	581	OK	8.4	7.9
Comparative 1	566	Not available		
Comparative 2	568	Not available		
Comparative 3	568	Not available		
Comparative 4	550	Not available		

#### 實驗 1

首先，提供一透明基材。此基材為一碟片，且材質為聚碳酸酯樹脂 (polycarbonate resin)，碟片上並形成螺旋狀的溝槽 (grooves)，軌距為  $0.74 \mu\text{m}$ 。基材的外徑約為 120 mm，厚度約為 0.6 mm。

接著，將 3.0g 的化合物 (28) 和 0.7g 的化合物 (29) (源自化合物 (I)) 溶於 50 mL 的 TFP (2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol) 中，並在室溫下攪拌 5 小時。再將所得溶液以孔徑  $0.2 \mu\text{m}$  的

聚四氟乙烯膜(PTFE)過濾，以製備一染料溶液。第 1 圖為實驗 1 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜。其中，係以紫外線-可見光頻譜儀進行量測(Ultraviolet-visible spectrometer, made by Perkin Elmer)。



然後，將染料溶液以轉速 3000 rpm 旋轉塗佈(spin-coated)於基材上，並置於 90°C 下烘乾 1 小時，以形成一感光之染料層(記錄層)，且厚度約 100 nm。

之後，將銀濺鍍(sputtering)於記錄層上，以形成一反射層，厚度約 100 nm。其中，選用氬氣(Argon)做為濺鍍氣體。濺鍍功率為 1.5 kW，濺鍍壓力為  $1.0 \times 10^{-2}$  Torr。

接著，將一紫外光硬化型樹脂(ultraviolet-curing resin)(No.575, Nippon Chemicals, Inc.)塗佈形成於反射層上。另一片以上述同樣方法製成之基材，係放置於它片基材之具紫外光硬化型樹脂的表面上。當兩片基材中間均勻分散好樹脂後，係以紫外光輻射方式硬化該紫外光硬化型樹脂。如此，可得到一張雙面的光記錄媒體(laminated disc)，而此黏著區域的厚度為 25  $\mu\text{m}$ ，直徑為 32 mm~120 mm。

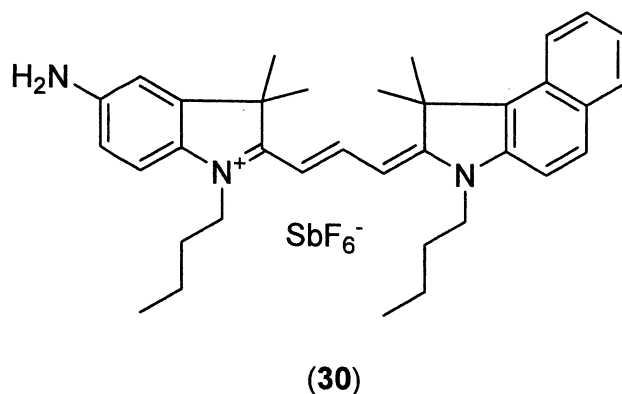
最後，以燒錄機台 DVD-R/RW A03, PIONEER 將資訊燒錄於光碟片上，並以 DVDT-R2, DVD-R/RW TESTER，

DVDT-R2650 機台 (for general, EXPERT MAGNETICS Co., Ltd.) 進行反射率 (reflectance), 循軌推挽值 (push-pull), 訊號還原標準差 (jitter) 和調變度 (modulation amplitude) 的量測。其測量結果如表 1 所示。

實驗 1 的結果 (表 1) 顯示：以雷射光波長 660 nm 對光碟片進行燒錄，其寫入功率 ( $P_0$ ) 和訊號還原標準差 (jitter) 均十分良好。

## 實驗 2

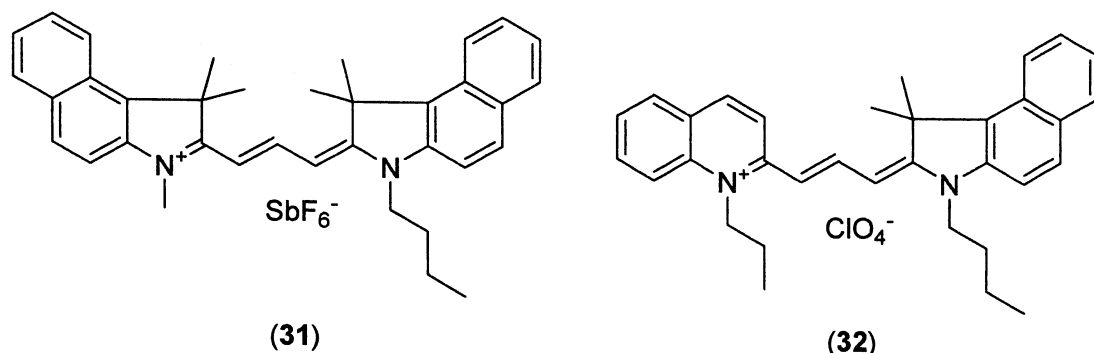
實驗 2 的光記錄媒體如實驗 1 之方法所製造，除了將染料材料以包含下列化合物之混合液取代。混合液包括：0.3g 的化合物 (28)、0.7g 的化合物 (29) (源自化合物 (I)) 和 0.05g 的化合物 (30) (源自化合物 (II))。第 2 圖為實驗 2 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜。其中，係以紫外線-可見光頻譜儀進行量測 (Ultraviolet-visible spectrometer, made by Perkin Elmer)。也對光記錄媒體的記錄層測量與實驗 1 相同的光學參數，其測量結果如表 1 所示。



實驗 2 的結果(表 1)顯示：以雷射光波長 660 nm 對光碟片進行燒錄，其寫入功率( $P_o$ )和訊號還原標準差(jitter)均十分良好。

### 實驗 3

實驗 3 的光記錄媒體如實驗 1 之方法所製造，除了將染料材料以包含下列化合物之混合液取代。混合液包括：0.9g 的化合物(31)(源自化合物(I))和 0.05g 的化合物(32)(源自化合物(V))。第 3 圖為實驗 3 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜。其中，係以紫外線-可見光頻譜儀進行量測(Ultraviolet-visible spectrometer, made by Perkin Elmer)。也對光記錄媒體的記錄層測量與實驗 1 相同的光學參數，其測量結果如表 1 所示。

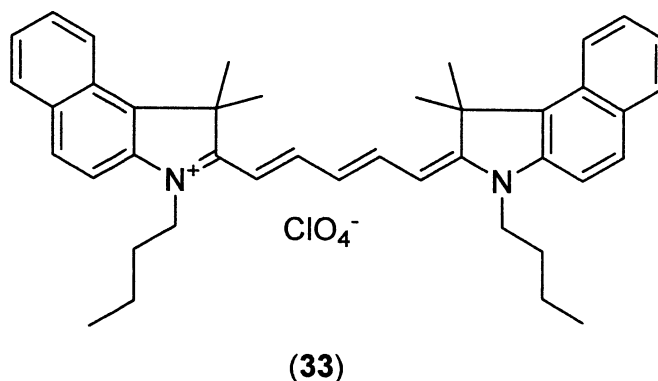


實驗 3 的結果(表 1)顯示：以雷射光波長 660 nm 對光碟片進行燒錄，其寫入功率( $P_o$ )和訊號還原標準差(jitter)均十分良好。

### 實驗 4

實驗 4 的光記錄媒體如實驗 1 之方法所製造，除了將染料

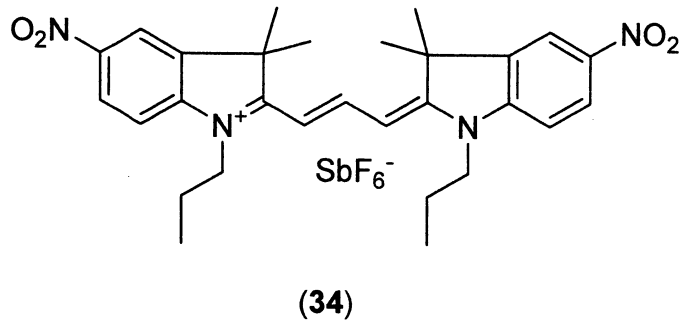
材料以包含下列化合物之混合液取代。混合液包括：1.0g 的化合物(31)(源自化合物(1))和 0.05g 的化合物(33)。第 4 圖為實驗 4 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜。其中，係以紫外線-可見光頻譜儀進行量測(Ultraviolet-visible spectrometer, made by Perkin Elmer)。也對光記錄媒體的記錄層測量與實驗 1 相同的光學參數，其測量結果如表 1 所示。



實驗 4 的結果(表 1)顯示：以雷射光波長 660 nm 對光碟片進行燒錄，其寫入功率( $P_0$ )和訊號還原標準差(jitter)均十分良好。

### 對照實驗 1

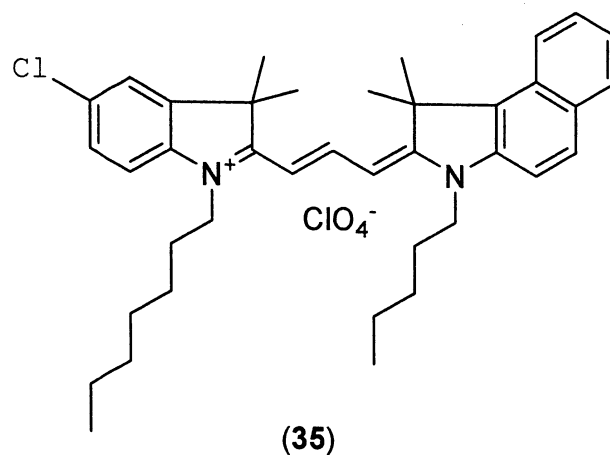
對照實驗 1 的光記錄媒體如實驗 1 之方法所製造，除了將染料材料以包含下列化合物之混合液取代。混合液包括：2.0g 的化合物(34)和 0.2g 的化合物(29)。第 5 圖為對照實驗 1 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜。其中，係以紫外線-可見光頻譜儀進行量測(Ultraviolet-visible spectrometer, made by Perkin Elmer)。也對光記錄媒體的記錄層測量與實驗 1 相同的光學參數，其測量結果如表 1 所示。



實驗結果(表 1)顯示：對照實驗 1 的光記錄媒體無法以 DVD-R 機台，660nm 的波長進行燒錄。但當雷射光波長設為 635 nm 時則可進行燒錄。

### 對照實驗 2

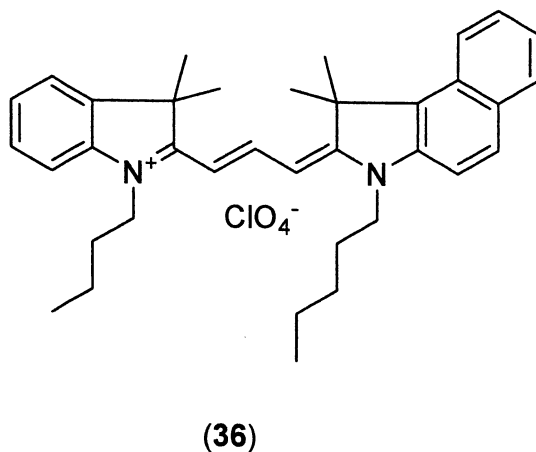
對照實驗 2 的光記錄媒體如實驗 1 之方法所製造，除了將染料材料以包含下列化合物之混合液取代。混合液包括：2.0g 的化合物 (35) 和 0.3g 的化合物 (29)。第 6 圖為對照實驗 2 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜。其中，係以紫外線-可見光頻譜儀進行量測(Ultraviolet-visible spectrometer, made by Perkin Elmer)。也對光記錄媒體的記錄層測量與實驗 1 相同的光學參數，其測量結果如表 1 所示。



實驗結果(表 1)顯示：對照實驗 2 的光記錄媒體無法以 DVD-R 機台，660nm 的波長進行燒錄。但當雷射光波長設為 635 nm 時則可進行燒錄。

### 對照實驗 3

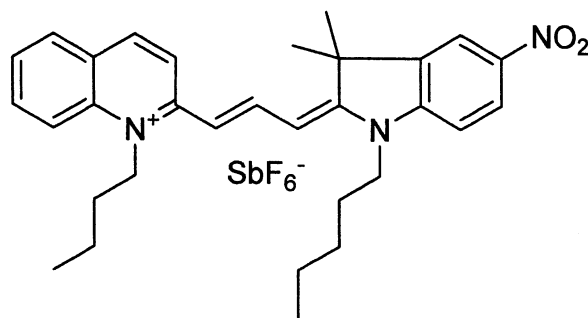
對照實驗 3 的光記錄媒體如實驗 1 之方法所製造，除了將染料材料以包含下列化合物之混合液取代。混合液包括：2.0g 的化合物(36)和 0.3g 的化合物(29)。第 7 圖為對照實驗 3 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜。其中，係以紫外線-可見光頻譜儀進行量測(Ultraviolet-visible spectrometer, made by Perkin Elmer)。也對光記錄媒體的記錄層測量與實驗 1 相同的光學參數，其測量結果如表 1 所示。



實驗結果(表 1)顯示：對照實驗 3 的光記錄媒體無法以 DVD-R 機台，660nm 的波長進行燒錄。但當雷射光波長設為 635 nm 時則可進行燒錄。

#### 對照實驗 4

對照實驗 4 的光記錄媒體如實驗 1 之方法所製造，除了將染料材料以包含下列化合物之混合液取代。混合液包括：2.0g 的化合物(37)和 0.3g 的化合物(29)。第 8 圖為對照實驗 4 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜。其中，係以紫外線-可見光頻譜儀進行量測(Ultraviolet-visible spectrometer, made by Perkin Elmer)。也對光記錄媒體的記錄層測量與實驗 1 相同的光學參數，其測量結果如表 1 所示。



(37)

實驗結果(表 1)顯示：對照實驗 4 的光記錄媒體無法以 DVD-R 機台，660nm 的波長進行燒錄。但當雷射光波長設為 635 nm 時則可進行燒錄。

由上述可知，若使用 660nm 的雷射光波長進行燒錄，則實驗 1 至實驗 4 均有令人滿意的實驗結果。實驗 1 至實驗 4 中，其記錄層中至少包含一種 trimethine-cyanine 染料，和一種添加物如化合物(28)、(30)、(32)和(33)。且實驗 1 至實驗 4 的紫外線-可見光頻譜圖中，染料溶液的  $\lambda$  最大值均大於 575 nm；

然而，在對照實驗 1 至對照實驗 4 的紫外線-可見光頻譜圖中，染料溶液的  $\lambda$  最大值均介於 550 nm 到 570 nm 的範圍之間。根據 EXPERT DVDT-R2 進行量測發現：在所有的對照實驗中，其寫入功率均大於 12 mW，這已經超出以 1 倍數(1X)燒錄的 DVD 規格。由於需要過高的燒錄功率，以燒錄機台 DVD-R/RW A03, PIONEER 是無法成功地將資料燒錄在碟片上的。

第 9 圖為本發明之一般實驗與其對照實驗之染料溶液的紫外線-可見光頻譜。其結果顯示，在實驗中的染料成份比在對照實驗中的染料成份更敏感。

此外，比較實驗 1 的添加物(化合物 28)和對照實驗 1 的添加物(化合物 34)。化合物(28)為一非對稱 cyanine 染料，在一側的 indolium 環上具有一硝基取代物。化合物(34)為一具硝基取代物之對稱 cyanine 染料。第 10 圖為實驗 1 和對照實驗 1 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜。其結果顯示，單側具硝基團的非對稱 cyanine 染料比起對稱 cyanine 染料更具有良好的表現。

另外，也進行實驗 2 添加物(化合物 30)、對照實驗 2 添加物(化合物 35)和對照實驗 3 添加物(化合物 36)的比較。其中，取代基從氨基(實驗 2)變化為氯基(對照實驗 2)、或氫基(對照實驗 3)。第 11 圖顯示：對照實驗 2 和對照實驗 3 的紫外線-可見光曲線偏移至較短之波長。因此，對照實驗 2 和對照實驗 3 的燒錄敏感度降低，並且無法進行燒錄(表 1)。

再者，比較實驗 3 的添加物(化合物 31)和對照實驗 4 的添加物(化合物 37)。如第 12 圖所示，對照實驗 4 的紫外線-可見光曲線偏移至較短之波長，使其燒錄敏感度降低，並且無法進行燒錄(表 1)。

## 光碟片測試 2

在光碟片測試 2 中進行 2 項實驗，分別為實驗 5、6。其實驗結果摘要於表 2。以下即對各實驗做詳細說明。

Table 2

Example	Write power (mW)	R14H (%)	I14/I14H	Jitter %
5	14.3	56.5	0.67	8.5
6	12.7	52	0.69	8.3

### 實驗 5

首先，提供一透明基材。此基材為聚碳酸酯樹脂 (polycarbonate resin) 之碟片，碟片上並形成螺旋狀的溝槽 (grooves)，軌距為  $0.74 \mu\text{m}$ 。基材的外徑約為 120 mm，厚度約為 0.6 mm。

接著，將 3.0g 的化合物 (28) 和 0.7g 的化合物 (29) (源自化合物 (I)) 溶於 50 mL 的 TFP (2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol) 中，並在室溫下攪拌 5 小時。再將所得溶液以孔徑  $0.2 \mu\text{m}$  的聚四氟乙烯膜 (PTFE) 過濾，以製備一染料溶液。

然後，將染料溶液以轉速 3000 rpm 旋轉塗佈 (spin-coated) 於基材上，並置於  $90^\circ\text{C}$  下烘乾 1 小時，以形成一感光之染料層 (記錄層)，且厚度約 100 nm。

之後，將銀濺鍍 (sputtering) 於記錄層上，以形成一反射

層，厚度約 100 nm。其中，選用氬氣(Argon)做為濺鍍氣體。濺鍍功率為 1.5 kW，濺鍍壓力為  $1.0 \times 10^{-2}$  Torr。

接著，將一紫外光硬化型樹脂(ultraviolet-curing resin)(No.575, Nippon Chemicals, Inc.)塗佈形成於反射層上。另一片以上述同樣方法製成之基材，係放置於它片基材之具紫外光硬化型樹脂的表面上。當兩片基材中間均勻分散好樹脂後，係以紫外光輻射方式硬化該紫外光硬化型樹脂。如此，可得到一張雙面的光記錄媒體(laminated disc)，而此黏著區域的厚度為 25  $\mu\text{m}$ ，直徑為 32 mm~120 mm。

最後，以燒錄機台 DVD+RW/+R, MP5125A, RICOH 將資訊燒錄於光碟片上。並以 DVD+R/RW TESTER 機台(EXPERT MAGNETICS Co., Ltd.)進行反射率(reflectance)，循軌推挽值(push-pull)，訊號還原標準差(jitter)和調變度(modulation amplitude)的量測。其測量結果如表 2 所示。

## 實驗 6

實驗 6 的光記錄媒體如實驗 5 之方法所製造，除了將染料材料以包含下列化合物之混合液取代。混合液包括：0.9g 的化合物(31)(源自化合物(I))和 0.05g 的化合物(32)(源自化合物(V))。也對光記錄媒體的記錄層測量與實驗 5 相同的光學參數，其測量結果如表 2 所示。

根據 DVD+R 4.7 Gbytes 的燒錄規格(DVD+R 4.7 Gbytes Basic Format Specifications, ver. 0.9)，雷射光的燒錄波長係在 650nm~665nm 之範圍內，且須以超過 2 倍數(2X)的速度燒錄。因此，記錄層的燒錄敏感度必須提高。

表 2 的結果顯示，實驗 5 和實驗 6 在調變度(114/114H)和訊號還原標準差(jitter)表現十分良好。

綜上所述，雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

### 【圖式簡單說明】

第 1 圖為本發明之實驗 1 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 2 圖為本發明之實驗 2 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 3 圖為本發明之實驗 3 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 4 圖為本發明之實驗 4 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 5 圖為本發明之對照實驗 1 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 6 圖為本發明之對照實驗 2 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 7 圖為本發明之對照實驗 3 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 8 圖為本發明之對照實驗 4 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 9 圖為本發明之一般實驗與其對照實驗之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 10 圖為本發明之實驗 1 與對照實驗 1 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 11 圖為本發明之實驗 2 與對照實驗 2、3 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

第 12 圖為本發明之實驗 3 與對照實驗 4 之染料溶液的紫外線-可見光頻譜；

表 1 為光碟片測試 1 中 8 項實驗之實驗結果；及

表 2 為光碟片測試 2 中 2 項實驗之實驗結果。

**伍、中文發明摘要：**

一種光記錄媒體(optical recording medium)，係形成於一基材上並具有一記錄層(recording layer)。記錄層包括至少一種非對稱花青染料(trimethine-cyanine dye)和一添加物(additive)，其中該添加物使記錄層對雷射波長有較大的吸收率。

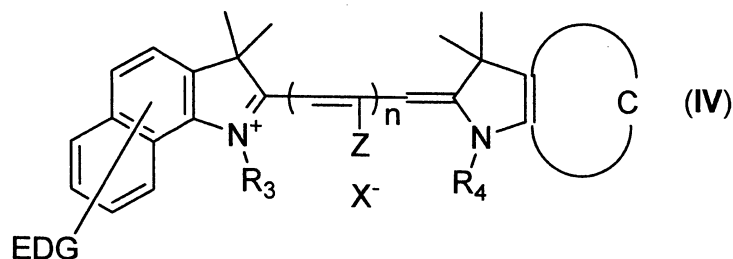
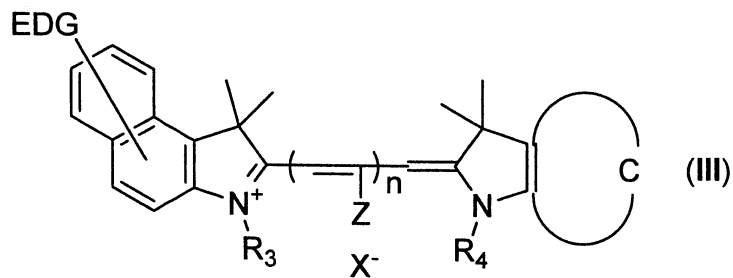
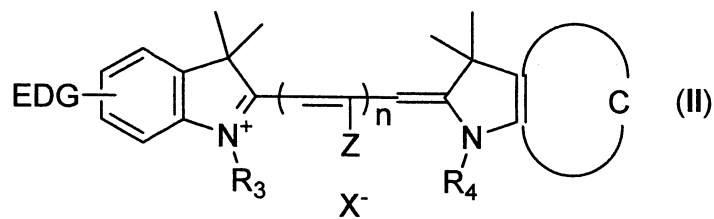
**陸、英文發明摘要：**

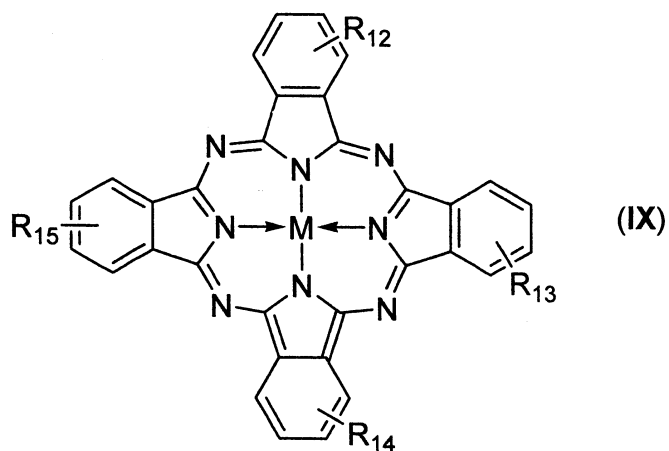
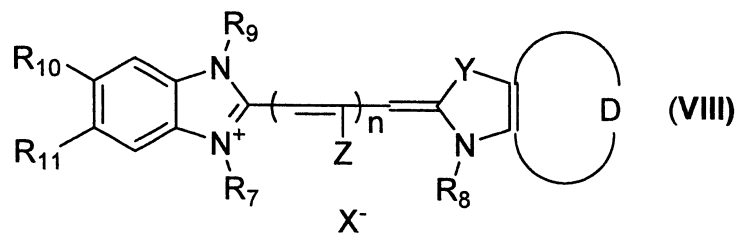
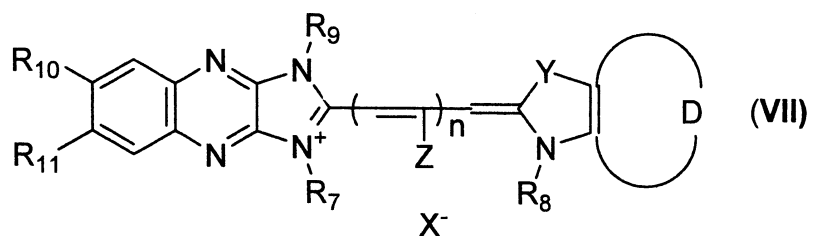
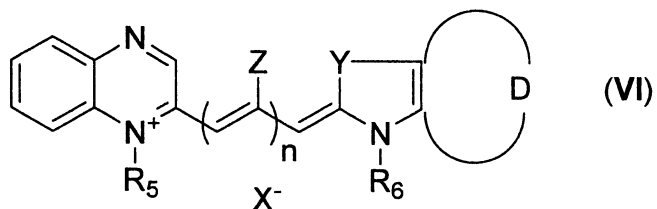
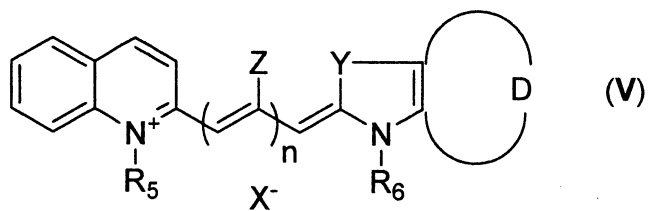
An optical recording medium is provided on a substrate with a recording layer. The recording layer comprises at least one kind of the trimethine-cyanine dyes and an additive, wherein the additive has a larger absorbability at the wavelength of laser beam.

### 拾、申請專利範圍：

1. 一種光記錄媒體(optical recording medium)，係形成於一基材上並具一記錄層(recording layer)，該記錄層包括至少一種非對稱花青染料(trimethine-cyanine dye)和一添加物(additive)，其中該記錄層之該添加物係選擇性地對雷射波長具有較大之吸收度。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光記錄媒體，其中該添加物係選自化合物(II)至(IX)所組成之群組：





其中，“C”和“D”係分別選自於化合物(1)，(2)，(3)，(4)中之任一個；

(D<sub>1</sub>)p, (D<sub>2</sub>)q, (D<sub>3</sub>)r, (D<sub>4</sub>)s 係分別選自於取代的或非取代的烷基(alkyl)、羧基(carboxyl)、烷氧基(alkoxycarbonyl)、烷羧基(alkylcarboxyl)、烷氧基(alkoxy)、烷氫氧基(alkylhydroxyl)、aralkyl 基、烯屬烷基(alkenyl)、烷醯胺基(alkylamide)、烷胺基(alkylamino)、alkylsulfonamide 基、烷胺甲醯基(alkylcarbamoyl)、alkylsulfamoyl 基、氫氧基(hydroxyl)、鹵素原子(halogen atom)、氫原子(hydrogen atom)、烷基烷氧化合物(alkylalkoxyl)、alkylhalide 基、烷硫基(alkylsulfonyl)、或是與金屬離子或烷基(alkyl)、苯基(phenyl)、苯甲基(benzyl)、烷苯基(alkylphenyl)和苯氧烷基(phenoxyalkyl)連結之烷羧基或烷硫基；

“Z”為氫原子、鹵素原子或烷基；

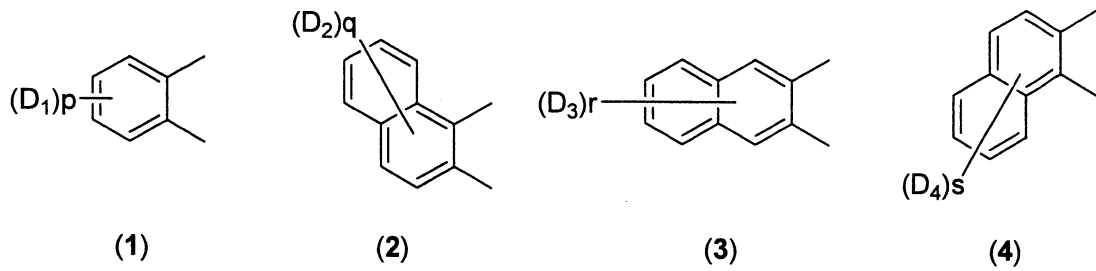
“X<sup>-</sup>”為一陰離子，係選自於 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、OTs<sup>-</sup>、OMs<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、烷基磺酸鹽(alkylsulfonate)和烷基碳酸鹽(alkylcarboxylate)所組成之族群中；

“Y”為一原子、或取代的或非取代的烷基(alkyl)；

“R<sub>3</sub>”到“R<sub>15</sub>”係分別選自於取代的或非取代的烷基(alkyl)、苯基(phenyl)、苯甲基(benzyl)、烷苯基(alkylphenyl)和苯氧烷基(phenoxyalkyl)；

“EDG”代表任一給電子基(electron-donating substituted group)；及

“M”為一氫原子，一金屬原子或金屬氧化物。



3. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“EDG”為一氨基 (amino group)。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“EDG”為一烷氨基 (alkylamino group)。

5. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“EDG”為一甲氧基 (methoxy group)。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“Y”為  $C(CH_3)_2$ 。

7. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“Y”為一硫原子。

8. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“Y”為一氮原子。

9. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“Y”為一硒原子。

10. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“Y”為一氧原子。

11. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“M”為一銅原子。

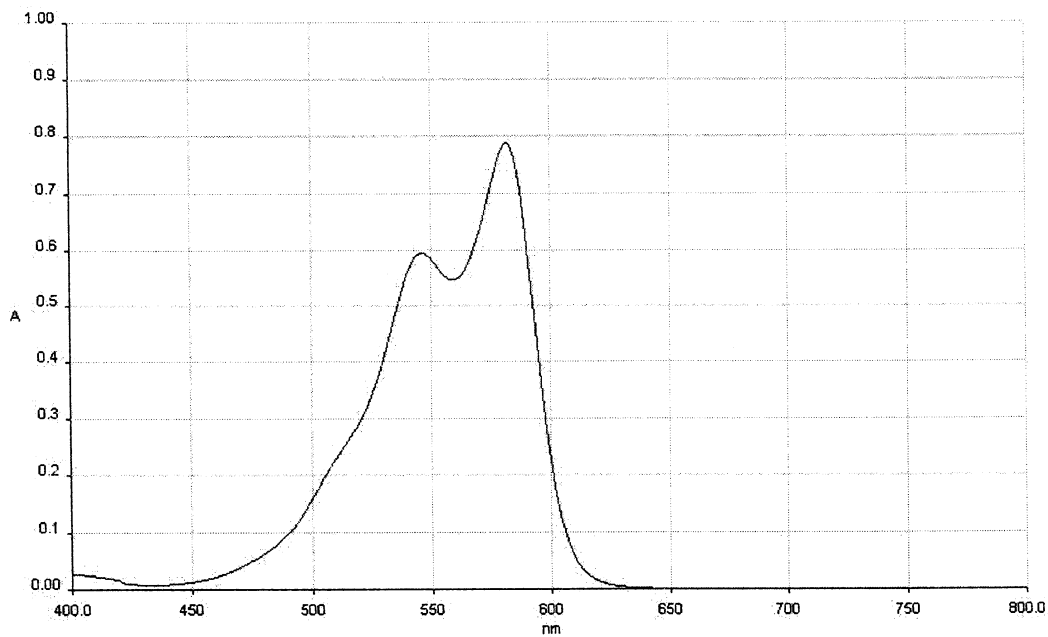
12. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“M”為一白金原子。

13. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“M”為一鎳原子。

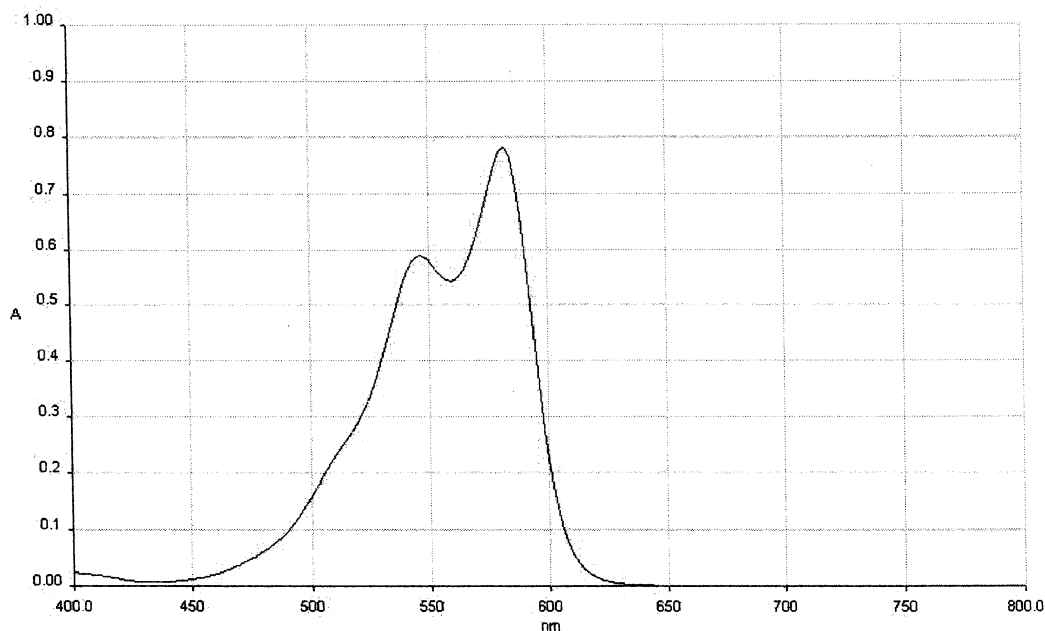
14. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“M”為一鐵原子。

15. 如申請專利範圍第 2 項所述之光記錄媒體，其中“M”為一鈷原子。

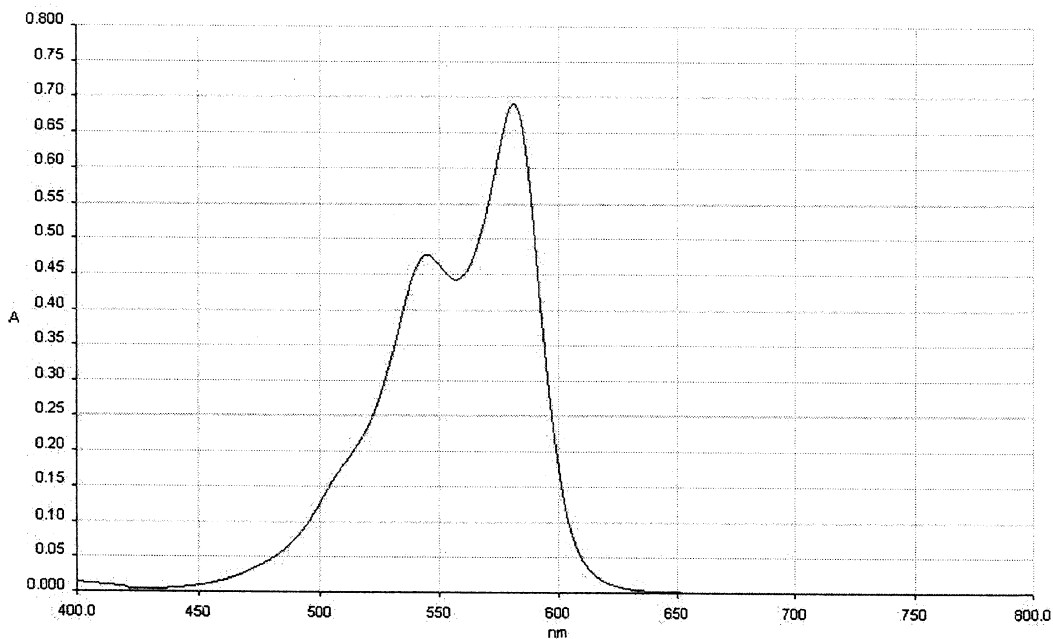
○  $\lambda = 2.53$



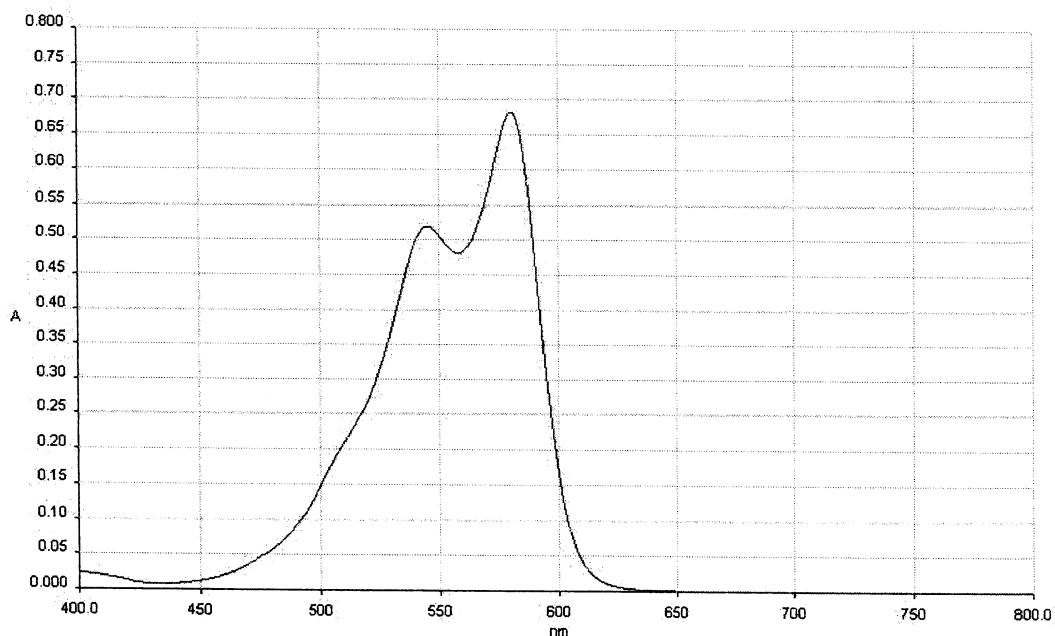
第 1 圖



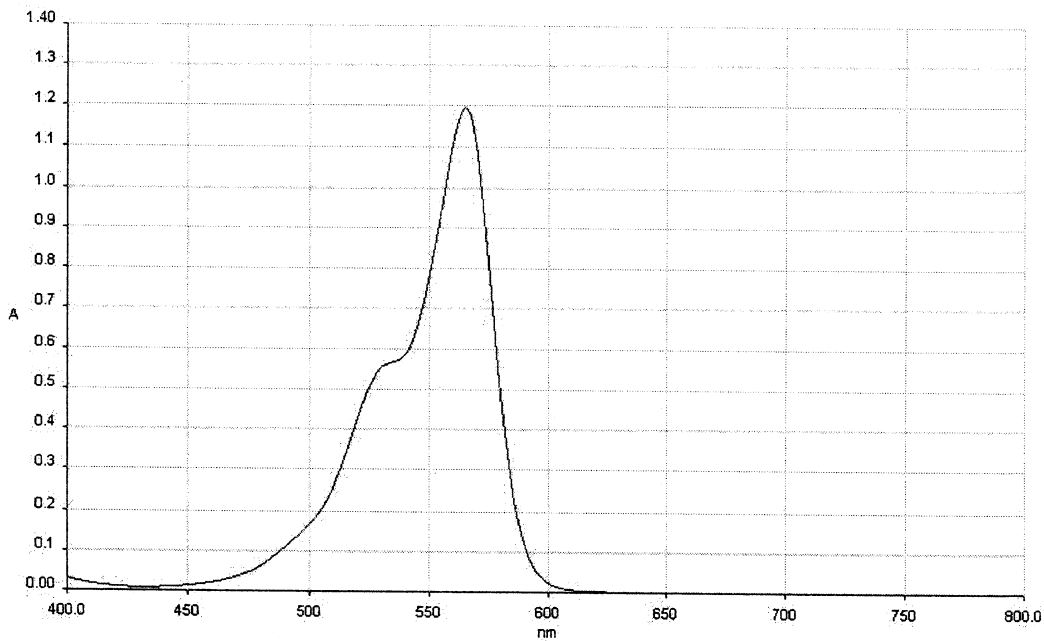
第 2 圖



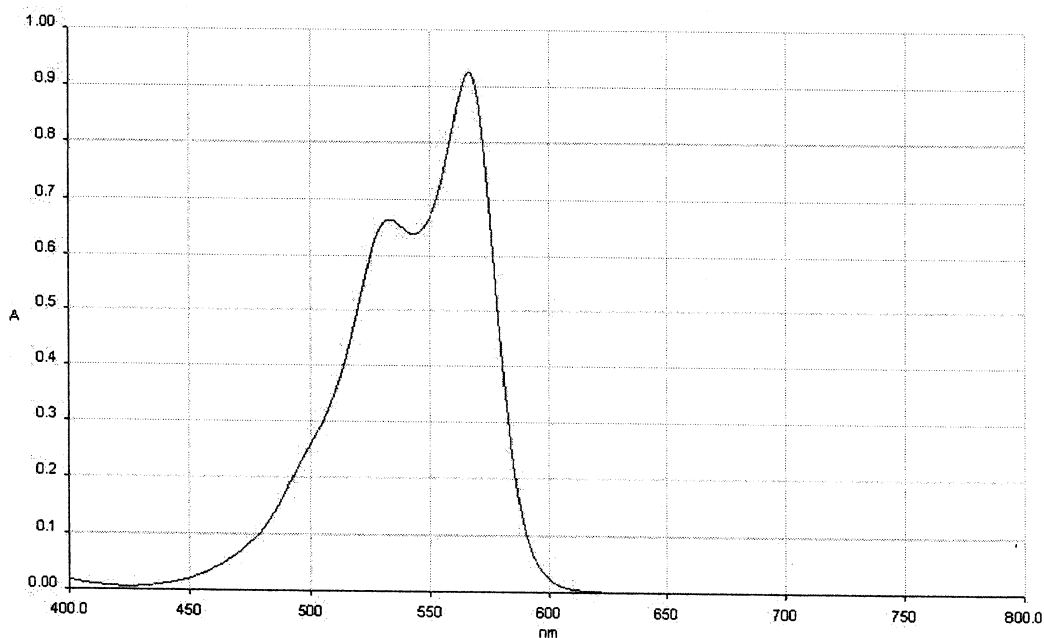
第 3 圖



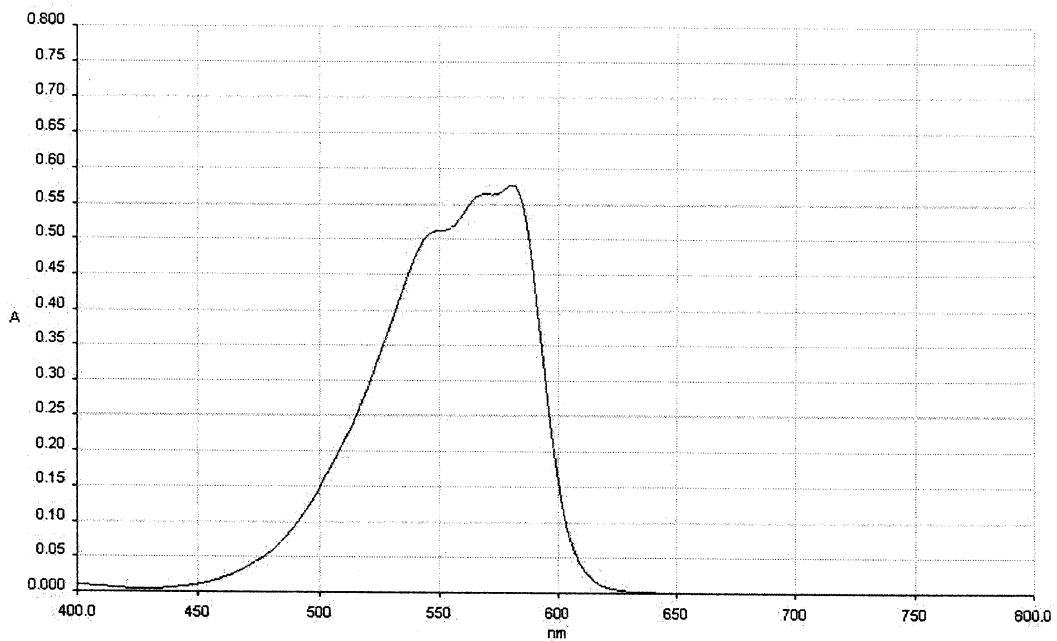
第 4 圖



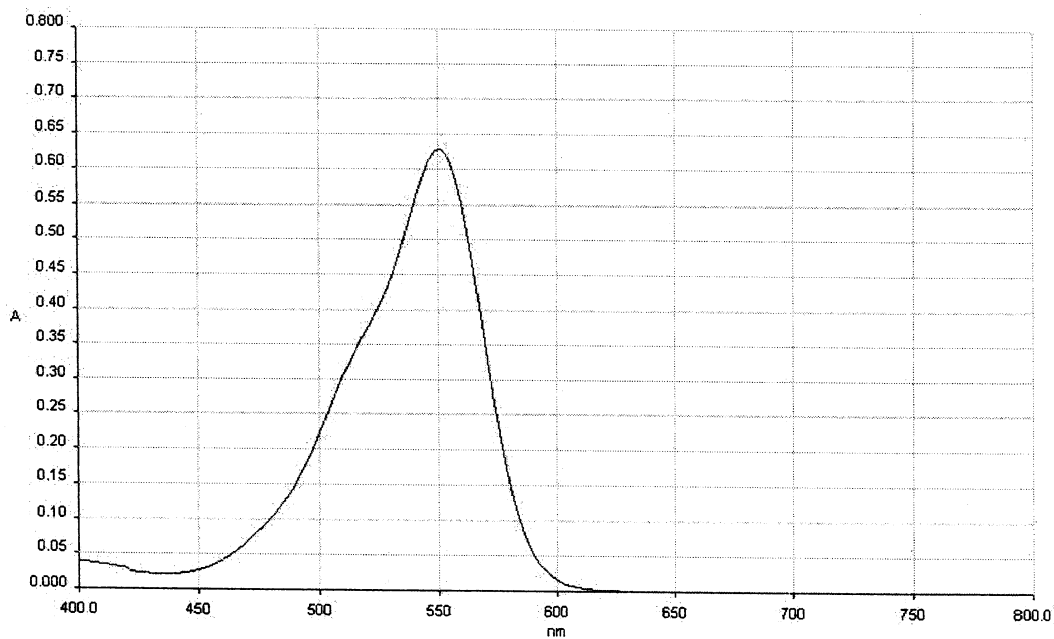
第 5 圖



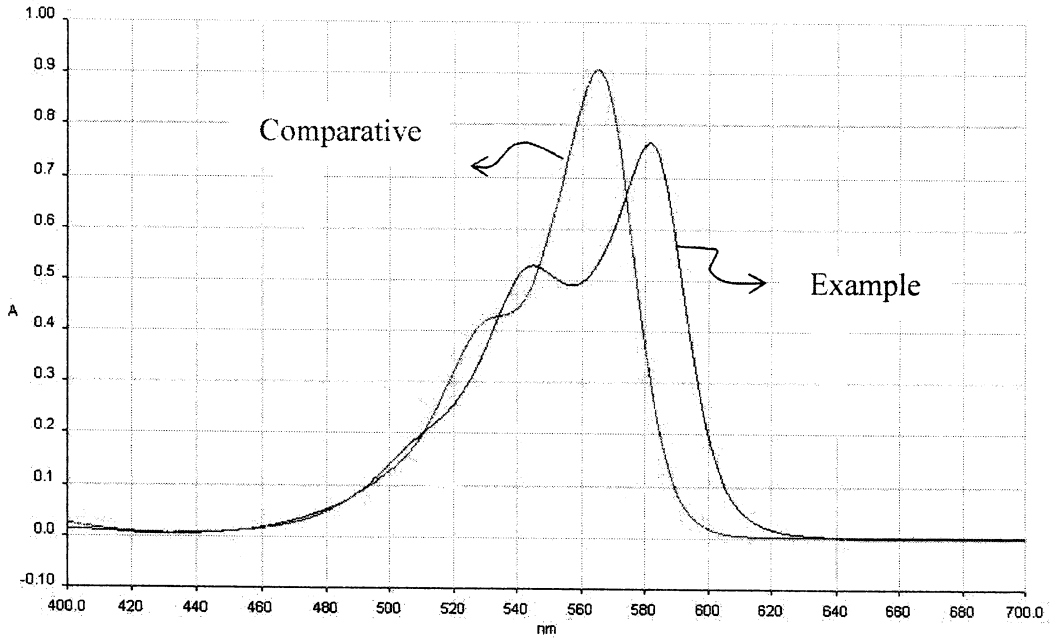
第 6 圖



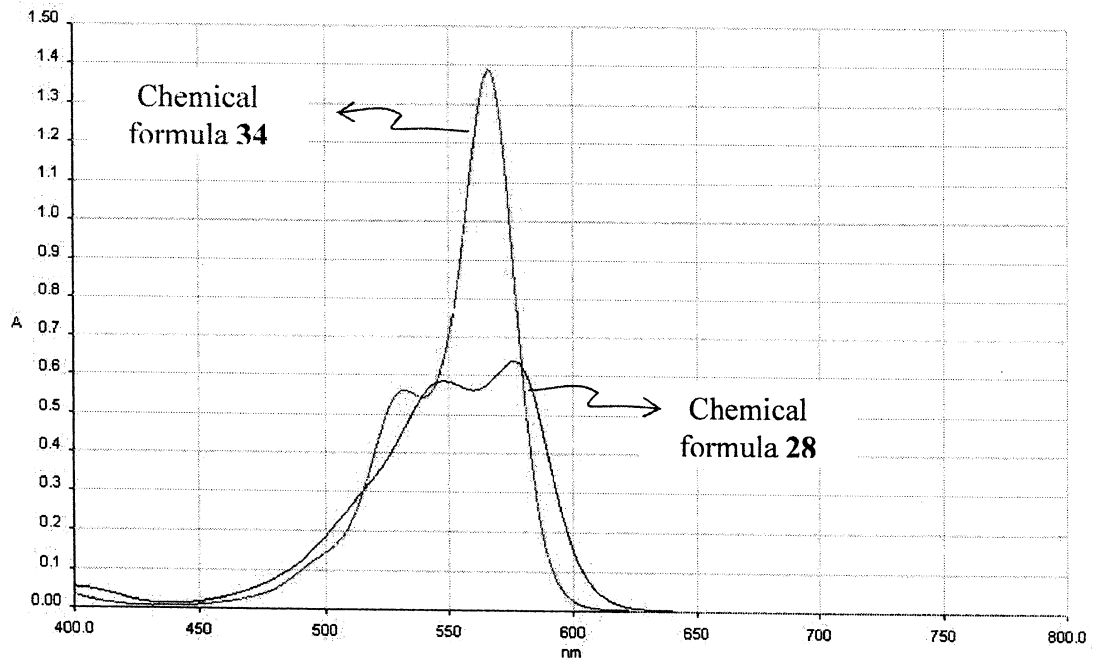
第 7 圖



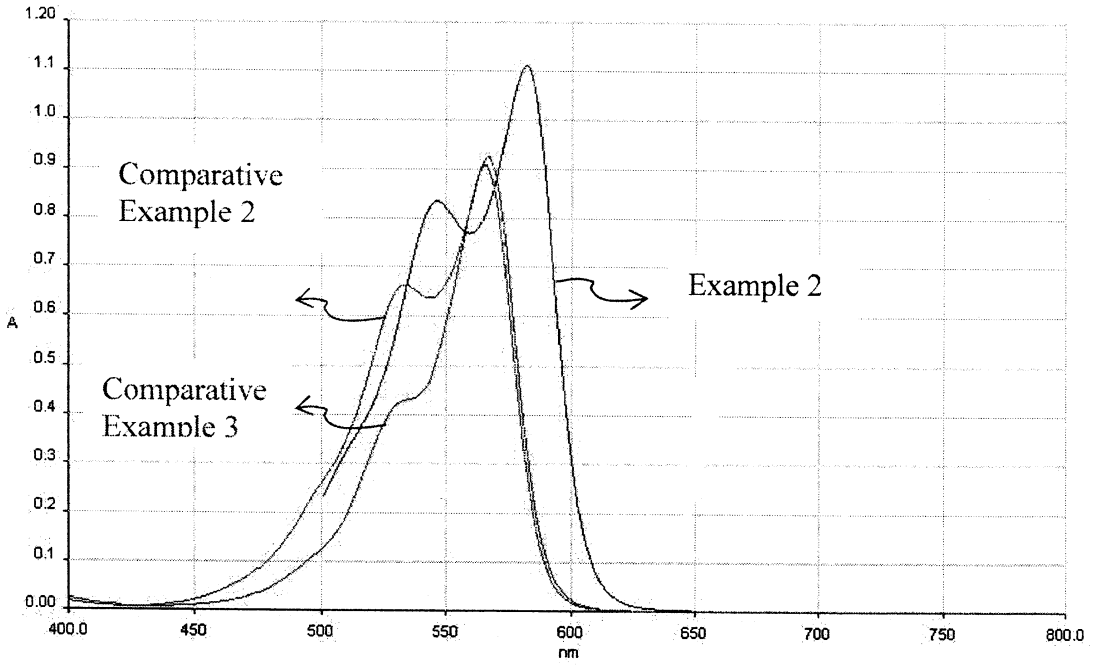
第 8 圖



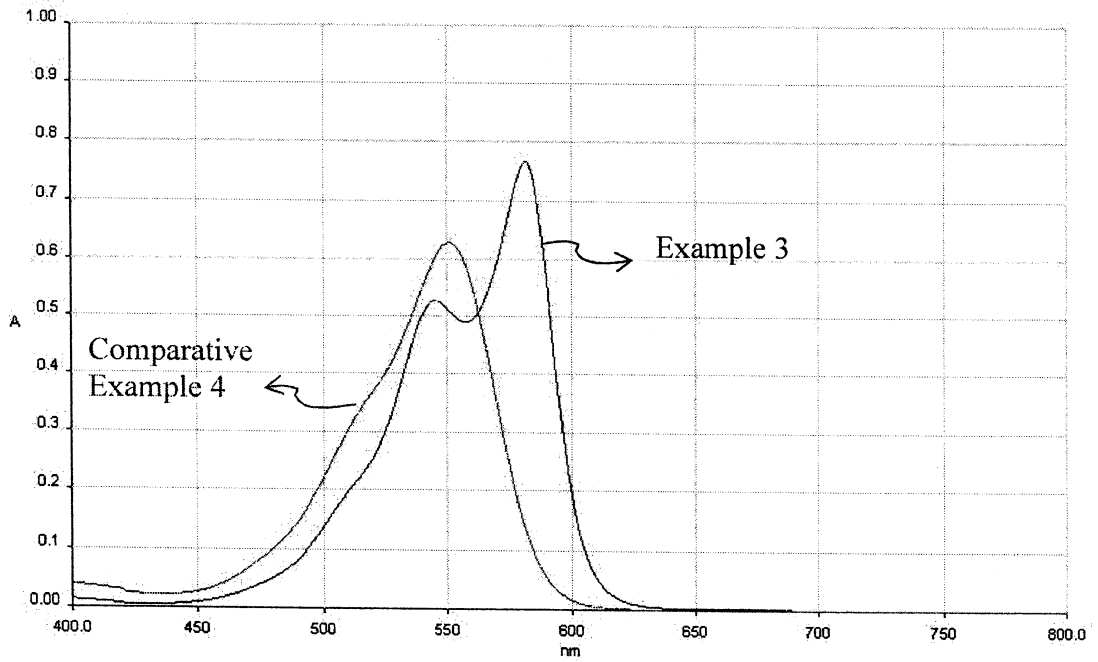
第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖

**柒、指定代表圖：**

(一)、本案指定代表圖為：第 9 圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

**捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**