



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월29일
(11) 등록번호 10-0771079
(24) 등록일자 2007년10월23일

(51) Int. Cl.

G11B 7/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0081670

(22) 출원일자 2004년10월13일

심사청구일자 2006년09월11일

(65) 공개번호 10-2005-0037356

공개일자 2005년04월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00357376 2003년10월17일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003-094828

(73) 특허권자

후지필름 가부시기가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고

(72) 발명자

와타나베테츠야

일본 가나가와켄 오다와라시 오우기쵸 2쵸메 12-1후지 사진 필름 가부시기가이샤 나이

사이토나오키

일본 가나가와켄 오다와라시 오우기쵸 2쵸메 12-1후지 사진 필름 가부시기가이샤 나이

(74) 대리인

하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 이병수

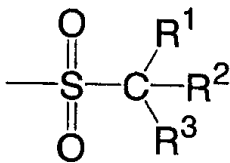
(54) 광정보 기록매체, 정보기록방법 및 색소화합물

(57) 요약

단파장의 레이저광을 조사하여 정보의 고밀도 기록 및 재생이 가능하며, 특히 기록감도가 뛰어난 광정보 기록매체 및 정보기록방법과 색소화합물을 제공한다.

기록층이 하기 일반식(I)의 치환기를 갖는 프탈로시아닌 유도체를 함유하는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체이다.

일반식 (I) :

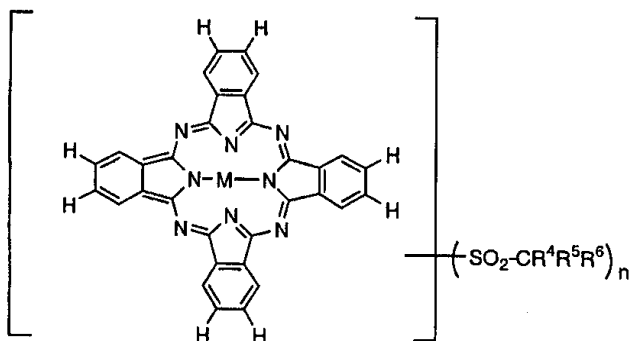


(일반식(I) 중, R¹, R², R³은 각각 독립적으로 수소원자 이외의 치환기를 나타낸다.)

상기 광정보 기록매체에 파장 450nm 이하의 레이저를 조사하여 정보를 기록하는 정보기록방법이다.

하기 일반식(II)으로 나타내어지는 색소화합물이다.

일반식 (II) :



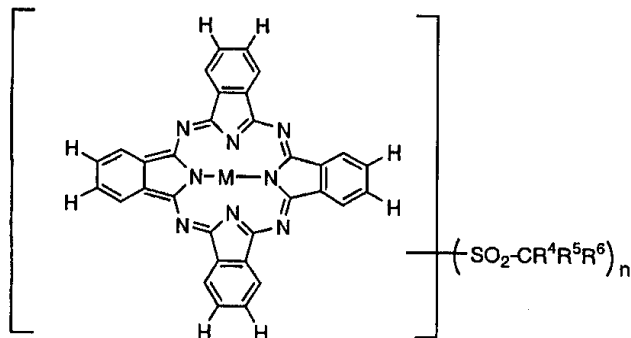
(일반식(II) 중, M은 동, 니켈, 바나듐 등의 금속, 산화물, 배위자를 갖고 있는 금속 또는 산화물 중 어느 하나를 나타낸다. R⁴, R⁵, R⁶은 각각 독립적으로 수소원자 이외의 치환기를 나타내고, n은 1~8의 정수이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(II)으로 나타내어지는 색소화합물.

일반식(II) :



(일반식(II)중, M은 동, 니켈, 철, 코발트, 팔라듐, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 규소, 바나듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속, 어느 하나의 상기 금속을 1개 이상 함유하는 산화물, 혹은 배위자를 갖고 있는 상기 금속 또는 상기 산화물 중 어느 하나를 나타낸다. R⁴, R⁵, R⁶은 각각 독립적으로 수소원자 이외의 치환기를 나타내고, n은 1~8의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일반식(II)중의 M이 금속인 것을 특징으로 하는 색소화합물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 일반식(II)중의 M이 동인 것을 특징으로 하는 색소화합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일반식(II)중 R⁴, R⁵, R⁶은 각각 독립적으로 알킬기인 것을 특징으로 하는 색소화합물.

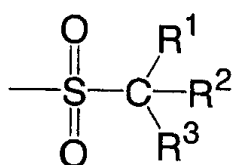
청구항 5

제4항에 있어서, 상기 일반식(II)중 R⁴, R⁵, R⁶은 메틸기인 것을 특징으로 하는 색소화합물.

청구항 6

기관상에 기록층을 갖는 광정보 기록매체로서, 상기 기록층이 하기 일반식(I)의 치환기를 갖는 프탈로시아닌 유도체를 함유하는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

일반식(I) :



(일반식(I)중, R¹, R², R³은 각각 독립적으로 수소원자 이외의 치환기를 나타낸다.).

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 일반식(I)으로 나타내어지는 치환기 중, R^1 , R^2 , R^3 은 각각 독립적으로 알킬기인 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 일반식(I)으로 나타내어지는 치환기 중, R^1 , R^2 , R^3 은 메틸기인 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

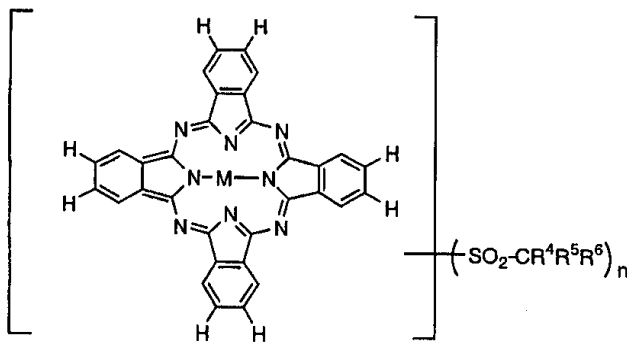
청구항 9

제6항에 있어서, 상기 일반식(I)으로 나타내어지는 치환기가 상기 프탈로시아닌 유도체의 α 위치로 치환되어 있는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 프탈로시아닌 유도체가 하기 일반식(II)으로 나타내어지는 색소화합물인 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

일반식(II) :



(일반식(II)중, M은 동, 니켈, 철, 코발트, 팔라듐, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 규소, 바나듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속, 어느 하나의 상기 금속을 1개 이상 함유하는 산화물, 혹은 배위자를 갖고 있는 상기 금속 또는 상기 산화물 중 어느 하나를 나타낸다. R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 수소원자 이외의 치환기를 나타내고, n은 1~8의 정수이다.)

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 일반식(II)중의 M이 금속인 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 일반식(II)중의 M이 동인 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

청구항 13

제6항에 있어서, 상기 기관상에 금속으로 이루어지는 광반사층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

청구항 14

제6항에 있어서, 상기 기관상에 보호층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

청구항 15

제6항에 있어서, 상기 기관이 그 표면에 트랙 피치 0.2~0.5 μ m의 프리그루브를 갖는 투명한 원반상 기관이며, 상기 기록층이 상기 프리그루브를 갖는 면측에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체

청구항 16

제6항에 기재된 광정보 기록매체에 파장 450nm이하의 레이저광을 조사하여 정보를 기록하는 것을 특징으로 하는 정보기록방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 레이저광을 이용하여 정보의 기록 및 재생이 가능한 광정보 기록매체 및 정보기록방법과 이것에 적합한 색소화합물에 관한 것이다. 특히 본 발명은 파장 450nm이하의 단파장 레이저광을 이용하여 정보를 기록하는데 적합한 히트모드형의 광정보 기록매체 및 정보기록방법과 이것에 적합한 색소화합물에 관한 것이다.
- <2> 종래부터, 레이저광에 의해 1회 한정된 정보기록이 가능한 광정보 기록매체(광디스크)가 알려져 있다. 이 광디스크는 추가형 CD(소위 CD-R)라고도 불려지고, 그 대표적인 구조는 투명한 원반형상 기판상에 유기색소로 이루어진 기록층, 금 등의 금속으로 이루어진 광반사층, 또한 수지제의 보호층이 이 순서로 적층상태로 형성되어 있다. 그리고 이 CD-R에의 정보의 기록은, 근적외역의 레이저광(통상은 780nm 부근의 파장의 레이저광)을 CD-R에 조사함으로써 행하여지고, 기록층의 조사부분이 그 광을 흡수하여 극소적으로 온도 상승하고, 물리적 혹은 화학적 변화(예를 들면, 핏의 생성)가 발생하여 그 광학적 특성을 바꿈으로써, 정보가 기록된다. 한편 정보의 판독(재생)도 또한 기록용의 레이저광과 같은 파장의 레이저광을 조사함으로써 행하여지고, 기록층의 광학적 특성이 변화된 부위(기록부분)와 변화되지 않는 부위(미기록 부분)의 반사율의 차이를 검출함으로써 정보가 재생된다.
- <3> 최근, 인터넷 등의 네트워크나 하이비전 TV가 급속히 보급되고 있다. 또, HDTV(High Definition Television)의 방영도 가까워짐에 따라, 화상정보를 염가에 간편하게 기록하기 위한 대용량의 기록매체의 요구가 드높아지고 있다. 상술의 CD-R 및 가시 레이저광(630nm~680nm)을 기록용 레이저로서 고밀도 기록을 가능하게 한 DVD-R은 대용량의 기록매체로서의 지위를 어느 정도까지는 확보하고 있지만, 장래의 요구에 대응할 수 있을 정도의 충분히 큰 기록용량을 갖고 있다고는 할 수 없다. 그래서, DVD-R보다 더욱 단파장인 레이저광을 이용함으로써 기록밀도를 향상시키고, 보다 큰 기록용량을 구비한 광디스크의 개발이 진행되고, 예를 들면, 405nm의 청색 레이저를 이용한 Blu-ray방식이라고 칭하는 광정보 기록매체가 시장에 선보여 졌다.
- <4> 유기색소를 함유하는 기록층을 갖는 광정보 기록매체에 있어서, 기록층 측에서 광반사층 측을 향해서, 파장 530nm이하의 레이저광을 조사함으로써, 정보의 기록재생을 행하는 기록재생 방법이 개시되어 있다. 구체적으로는 기록층의 색소로서, 포르피린화합물, 아조계색소, 금속아조계색소, 퀴노프탈론계색소, 트리메틴시아닌색소, 디시아노비닐페닐골결색소, 쿠마린화합물, 나프탈로시아닌화합물 등을 이용한 광디스크에, 청색(파장 400~430nm, 488nm) 또는 청녹색(파장 515nm)의 레이저광을 조사함으로써 정보의 기록재생을 행하는 정보기록 재생방법이 제안되어 있다.
- <5> 이들 청색 레이저 광기록 디스크용의 색소의 선행기술로서의 이하의 특허문헌 1~20에 기재된 것을 들 수 있다.
- <6> 그러나, 본 발명자의 검토에 의하면, 상기 공보에 기재된 공지의 색소를 사용한 광디스크에서는 기록 특성을 만족시킬 수 있는 레벨은 아니고, 특히 기록감도에 있어서 더욱 개량을 필요로 한다는 것이 판명되었다.
- <7> [특허문헌 1] 일본 특허공개 2001-287460
- <8> [특허문헌 2] 일본 특허공개 2001-287465
- <9> [특허문헌 3] 일본 특허공개 2001-253171
- <10> [특허문헌 4] 일본 특허공개 2001-39034
- <11> [특허문헌 5] 일본 특허공개 2000-318313
- <12> [특허문헌 6] 일본 특허공개 2000-318312
- <13> [특허문헌 7] 일본 특허공개 2000-280621

- <14> [특허문헌 8] 일본 특허공개 2000-280620
- <15> [특허문헌 9] 일본 특허공개 2000-263939
- <16> [특허문헌 10] 일본 특허공개 2000-222772
- <17> [특허문헌 11] 일본 특허공개 2000-222771
- <18> [특허문헌 12] 일본 특허공개 2000-218940
- <19> [특허문헌 13] 일본 특허공개 2000-158818
- <20> [특허문헌 14] 일본 특허공개 2000-149320
- <21> [특허문헌 15] 일본 특허공개 2000-108513
- <22> [특허문헌 16] 일본 특허공개 2000-113504
- <23> [특허문헌 17] 일본 특허공개 2002-301870
- <24> [특허문헌 18] 일본 특허공개 2001-287465
- <25> [특허문헌 19] 미국 특허출원공개 제 2002/76648A1호 명세서
- <26> [특허문헌 20] 일본 특허공개 2003-94828

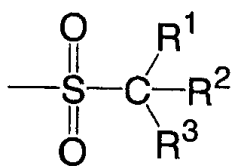
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <27> 이상에서, 본 발명은, 상기 종래의 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다. 즉, 본 발명은 단파장의 레이저광을 조사해서 정보의 고밀도 기록 및 재생이 가능하고 특히, 기록감도가 뛰어난 광정보 기록매체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은 450nm이하의 레이저광을 조사하여 정보의 고밀도 기록 및 재생이 가능하며, 특히 기록감도가 뛰어난 정보기록방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은 상술의 광정보 기록매체 및 정보기록방법에 최적의 색소화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <28> 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 본 발명자들은 특정의 구조 색소화합물을 사용함으로써, 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성했다. 즉, 본 발명은,
- <29> (1) 기관상에 기록층을 갖는 광정보 기록매체로서, 상기 기록층이 하기 일반식(I)의 치환기를 갖는 프탈로시아닌 유도체를 함유하는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체이다.

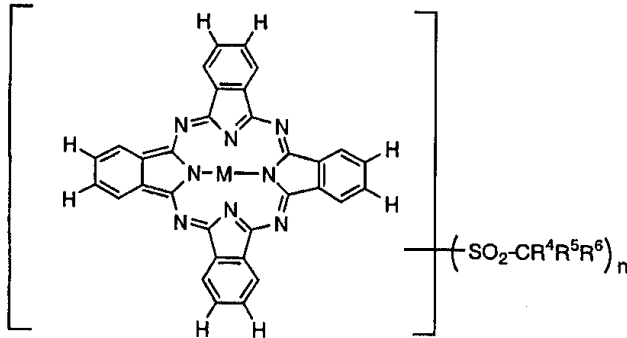
일반식 (I) :



- <30>
- <31> 상기 일반식(I)중, R^1 , R^2 , R^3 은 각각 독립적으로 수소원자 이외의 치환기를 나타낸다.
- <32> (2) 상기 일반식(I)으로 나타낸 치환기가 상기 프탈로시아닌 유도체의 α 위치치로 치환되어 있는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 광정보 기록매체이다.
- <33> (3) 상기 프탈로시아닌 유도체의 중심금속 혹은 중심금속 화합물이 동, 니켈, 철, 코발트, 팔라듐, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 규소, 바나듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속, 어느 하나의 상기 금속을 1개 이상 함유하는 산화물, 혹은 배위자를 갖고 있는 상기 금속 또는 상기 산화물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기재된 광정보 기록매체이다.
- <34> (4) 상기 기관상에 금속으로 이루어지는 광반사층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 (1)~(3)중 어느 하나에 기재된 광정보 기록매체이다.

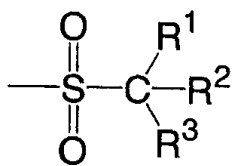
- <35> (5) 상기 기관상에, 보호층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 광정보 기록매체이다.
- <36> (6) 상기 기관이 그 표면에 트랙 피치 0.2~0.5 μ m의 프리그루브(pre-groove)를 갖는 투명한 원반형상 기관이며, 상기 기록층이 상기 프리그루브를 갖는 면측에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 (1)~(5)중 어느 하나에 기재된 광정보 기록매체이다.
- <37> 또, 본 발명은 (1)~(6)중 어느 하나에 기재된 광정보 기록매체에, 파장 450nm 이하의 레이저광을 조사하여 정보를 기록하는 정보기록방법이다.
- <38> 또한, 본 발명은 하기 일반식(II)으로 나타낸 색소화합물이다.

일반식(II) :



- <39>
- <40> 상기 일반식(II)중, M은 동, 니켈, 철, 코발트, 팔라듐, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 규소, 바나듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 중, 어느 하나의 상기 금속을 1개 이상 함유하는 산화물, 혹은 배위자를 갖고 있는 상기 금속 또는 상기 산화물 중 어느 하나를 나타낸다. R⁴, R⁵, R⁶은 각각 독립적으로 수소원자 이외의 치환기를 나타내고, n은 1~8의 정수이다.
- <41> 이하, 본 발명의 광정보 기록매체 및 정보기록방법과 색소화합물에 대해서 상세하게 설명한다.
- <42> [광정보 기록매체]
- <43> 본 발명의 광정보 기록매체는 기관상에 기록층을 갖는 광정보 기록매체로서, 상기 기록층이 하기 일반식(I)으로 나타내어지는 치환기를 갖는 프탈로시아닌 유도체를 함유한다. 상기 기록층을 갖음으로써, 레이저광 조사에 의한 정보의 기록이 가능해진다.

일반식(I) :



- <44>
- <45> 상기 일반식(I)중, R¹, R², R³은 각각 독립적으로 수소원자 이외의 치환기를 나타낸다.
- <46> 일반식(I)으로 나타내어지는 치환기는 상기 치환기를 갖는 프탈로시아닌 유도체의 흡수특성을 적절한 것으로 함과 아울러 레이저 조사시의 열분해 특성을 양호한 것으로 하기 위한 것이므로, 상기 치환기를 갖는 프탈로시아닌 유도체를 기록층에 함유시킴으로써, 단파장의 레이저광을 조사해도 정보의 고밀도 기록 및 재생이 가능하게 되며, 특히 기록감도를 향상시킬 수 있다.
- <47> 여기서, 일반식(I)중, R¹, R², R³은 각각 독립적으로 수소원자 이외의 치환기를 나타낸다.
- <48> 예로서는, 할로겐원자, 알킬기(시클로알킬기, 비시클로알킬기를 포함함), 알케닐기(시클로알케닐기, 비시클로알케닐기를 포함함), 알킬닐기, 아릴기, 헤테로환기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환옥시기, 아실옥시기, 카르바모일옥시기, 알콕시카르보닐옥시기, 아릴옥시카르보

닐옥시, 아미노기(아닐리노기를 포함함), 아실아미노기, 아미노카르보닐아미노기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 설파모일아미노기, 알킬 및 아릴술폰닐아미노기, 메르캅토기, 알킬티오기, 아릴티오기, 헤테로환티오기, 설파모일기, 술폰기, 알킬 및 아릴술폰닐기, 알킬 및 아릴술폰포닐기, 아실기, 아릴옥시카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 아릴 및 헤테로환아조기, 이미드기, 포스피노기, 포스피닐기, 포스피닐옥시기, 포스피닐아미노기, 실릴기를 들 수 있다. 또, R^1 , R^2 , R^3 은 서로 연결하여 환을 형성해도 좋다.

<49>

더욱 상세하게는 R^1 , R^2 , R^3 으로서는 각각 독립적으로, 할로젠원자(예를 들면, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 알킬기[직쇄, 분기, 환상의 치환 혹은 무치환의 알킬기를 나타낸다. 이들은, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~30의 알킬기, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, t-부틸, n-옥틸, 아이코실(icosyl), 2-클로로에틸, 2-시아노에틸, 2-에틸헥실), 시클로알킬기(바람직하게는, 탄소수 3~30의 치환 또는 무치환의 시클로알킬기, 예를 들면, 시클로헥실, 시클로펜틸, 4-n-도데실시클로헥실, 비시클로알킬기(바람직하게는, 탄소수 5~30의 치환 혹은 무치환의 비시클로알킬기, 즉, 탄소수 5~30의 비시클로알칸에서 수소원자를 1개 제거한 1가의 기이다. 예를 들면, 비시클로[1,2,2]헵탄-2-일, 비시클로[2,2,2]옥탄-3-일), 또한 환구조가 많은 트리시클로 구조 등도 포함하는 것이다. 이하에 설명하는 치환기 중의 알킬기(예를 들면, 알킬티오기의 알킬기)도 이러한 개념의 알킬기를 나타낸다.], 알케닐기[직쇄, 분기, 환상의 치환 혹은 무치환의 알케닐기를 나타낸다. 이들은 알케닐기(바람직하게는 탄소수 2~30의 치환 또는 무치환의 알케닐기, 예를 들면, 비닐, 알릴, 프레닐, 게라닐, 올레일), 시클로알케닐기(바람직하게는, 탄소수 3~30의 치환 혹은 무치환의 시클로알케닐기, 즉 탄소수 3~30의 시클로알칸의 수소원자를 1개 제거한 1가의 기이다. 예를 들면, 2-시클로펜텐-1-일, 2-시클로헥센-1-일), 비시클로알케닐기(치환 혹은 무치환의 비시클로알케닐기, 바람직하게는 탄소수 5~30의 치환 혹은 무치환의 비시클로알케닐기, 즉 2중결합을 1개 갖는 비시클로알칸의 수소원자를 1개 제거한 1가의 기이다. 예를 들면, 비시클로[2,2,1]헵토-2-엔-1-일, 비시클로[2,2,2]옥토-2-엔-4-일)을 포함하는 것이다.], 알키닐기(바람직하게는 탄소수 2~30의 치환 또는 무치환의 알키닐기, 예를 들면, 에티닐, 프로파르길, 트리메틸실릴에티닐기, 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~30의 치환 혹은 무치환의 아릴기, 예를 들면 페닐, p-톨릴, 나프틸, m-클로로페닐, o-헥사데카노일아미노페닐), 헤테로환기(바람직하게는 5또는 6원의 치환 혹은 무치환의, 방향족 혹은 비방향족의 헤테로환 화합물에서 1개의 수소원자를 제거한 1가의 기이며, 더욱 바람직하게는 탄소수 3~30의 5 혹은 6원의 방향족의 헤테로환기이다. 예를 들면, 2-푸릴, 2-티에닐, 2-피리미디닐, 2-벤조티아졸릴), 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시기, (바람직하게는 탄소수 1~30의 치환 혹은 무치환의 알콕시기, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, t-부톡시, n-옥틸옥시, 2-메톡시에톡시), 아릴옥시기(바람직하게는 탄소수 6~30의 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기, 예를 들면, 페녹시, 2-메틸페녹시, 4-t-부틸페녹시, 3-니트로페녹시, 2-테트라데카노일아미노페녹시), 실릴옥시기(바람직하게는 탄소수 3~20의 실릴옥시기, 예를 들면 트리메틸실릴옥시, t-부틸디메틸실릴옥시), 헤테로환옥시기(바람직하게는 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환의 헤테로환옥시기, 1-페닐테트라졸-5-옥시, 2-테트라히드로피라닐옥시), 아실옥시기(바람직하게는 포르밀옥시기, 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환의 알킬카르보닐옥시기, 탄소수 6~30의 치환 혹은 무치환의 아릴카르보닐옥시기, 예를 들면 포르밀옥시, 아세틸옥시, 피발로일옥시, 스테아로일옥시, 벤조일옥시, p-메톡시페닐카르보닐옥시), 카르바모일옥시기(바람직하게는 탄소수 1~30의 치환 혹은 무치환의 카르바모일옥시기, 예를 들면, N,N-디메틸카르바모일옥시, N,N-디에틸카르바모일옥시, 모르폴리노카르보닐옥시, N,N-디-n-옥틸아미노카르보닐옥시, N-n-옥틸카르바모일옥시), 알콕시카르보닐옥시기(바람직하게는 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환 알콕시카르보닐옥시기, 예를 들면, 메톡시카르보닐옥시, 에톡시카르보닐옥시, t-부톡시카르보닐옥시, n-옥틸카르보닐옥시), 아릴옥시카르보닐옥시기(바람직하게는, 탄소수 7~30의 치환 혹은 무치환의 아릴옥시카르보닐옥시기, 예를 들면, 페녹시카르보닐옥시, p-메톡시페녹시카르보닐옥시, p-n-헥사데실옥시페녹시카르보닐옥시), 아미노기(바람직하게는 아미노기, 탄소수 1부터 30의 치환 혹은 무치환의 알킬아미노기, 탄소수 6~30의 치환 혹은 무치환의 아닐리노기, 예를 들면, 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 아닐리노, N-메틸-아닐리노, 디페닐아미노), 아실아미노기(바람직하게는 포르밀아미노기, 탄소수 1~30의 치환 혹은 무치환의 알킬카르보닐아미노기, 탄소수 6~30의 치환 혹은 무치환의 아릴카르보닐아미노기, 예를 들면, 포르밀아미노, 아세틸아미노, 피발로일아미노, 라우로일아미노, 벤조일아미노, 3,4,5-트리-n-옥틸옥시페닐카르보닐아미노), 아미노카르보닐아미노기(바람직하게는, 탄소수 1~30의 치환 혹은 무치환의 아미노카르보닐아미노, 예를 들면, 카르바모일아미노, N,N-디메틸아미노카르보닐아미노, N,N-디에틸아미노카르보닐아미노, 몰폴리노카르보닐아미노), 알콕시카르보닐아미노기(바람직하게는 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환 알콕시카르보닐아미노기, 예를 들면, 메톡시카르보닐아미노, 에톡시카르보닐아미노, t-부톡시카르보닐아미노, n-옥타데실옥시카르보닐아미노, N-메틸-메톡시카르보닐아미노), 아릴옥시카르보닐아미노기(바람직하게는, 탄소수 7~30의 치환 혹은 무치환의 아릴옥시카르보닐아미노기, 예를 들면, 페녹시카르보닐아미노, p-클로로페녹

시카르보닐아미노, m-n-옥틸옥시페녹시카르보닐아미노), 설파모일아미노기(바람직하게는, 탄소수 0~30의 치환 혹은 무치환의 설파모일아미노기, 예를 들면, 설파모일아미노, N,N-디메틸아미노술포닐아미노, N-n-옥틸아미노술포닐아미노), 알킬 및 아릴술포닐아미노기(바람직하게는 탄소수 1~30의 치환 혹은 무치환의 알킬술포닐아미노, 탄소수 6~30의 치환 혹은 무치환의 아릴술포닐아미노, 예를 들면 메틸술포닐아미노, 부틸술포닐아미노, 페닐술포닐아미노, 2,3,5-트리클로로페닐술포닐아미노, p-메틸페닐술포닐아미노), 메르캅토기, 알킬티오기(바람직하게는 탄소수 1~30의 치환 혹은 무치환의 알킬티오기, 예를 들면 메틸티오, 에틸티오, n-헥사데실티오), 아릴티오기(바람직하게는 탄소수 6~30의 치환 혹은 무치환의 아릴티오, 예를 들면, 페닐티오, p-클로로페닐티오, m-메톡시페닐티오), 헤테로환티오기(바람직하게는 탄소수 2~30의 치환 또는 무치환의 헤테로환티오기, 예를 들면, 2-벤조티아졸티오, 1-페닐테트라졸-5-일티오), 설파모일기(바람직하게는 탄소수 0~30의 치환 혹은 무치환의 설파모일기, 예를 들면, N-에틸설파모일, N-(3-도데실옥시프로필)설파모일, N,N-디메틸설파모일, N-아세틸설파모일, N-벤조일설파모일, N-(N'-페닐카르바모일)설파모일), 술포기, 알킬 및 아릴술포닐기(바람직하게는, 탄소수 1~30의 치환 또는 무치환의 알킬술포닐기, 6~30의 치환 또는 무치환의 아릴술포닐기, 예를 들면, 메틸술포닐, 에틸술포닐, 페닐술포닐, p-메틸페닐술포닐), 알킬 및 아릴술포닐기(바람직하게는 탄소수 1~30의 치환 또는 무치환의 알킬술포닐기, 6~30의 치환 또는 무치환의 아릴술포닐기, 예를 들면, 메틸술포닐, 에틸술포닐, 페닐술포닐, p-메틸페닐술포닐), 아실기(바람직하게는 포르밀기, 탄소수 2~30의 치환 또는 무치환의 알킬카르보닐기, 탄소수 7~30의 치환 혹은 무치환의 아릴카르보닐기, 탄소수 4~30의 치환 혹은 무치환의 탄소원자에 의해 카르보닐기와 결합되어 있는 헤테로환카르보닐기, 예를 들면, 아세틸, 피발로일, 2-클로로아세틸, 스테아로일, 벤조일, p-n-옥틸옥시페닐카르보닐, 2-피리딜카르보닐, 2-푸릴카르보닐), 아릴옥시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 7~30의 치환 혹은 무치환의 아릴옥시카르보닐기, 예를 들면, 페녹시카르보닐, o-클로로페녹시카르보닐, m-니트로페녹시카르보닐, p-t-부틸페녹시카르보닐), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환 알콕시카르보닐기, 예를 들면, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, t-부톡시카르보닐, n-옥타데실옥시카르보닐), 카르바모일기(바람직하게는 탄소수 1~30의 치환 혹은 무치환의 카르바모일, 예를 들면, 카르바모일, N-메틸카르바모일, N,N-디메틸카르바모일, N,N-디-n-옥틸카르바모일, N-(메틸술포닐)카르바모일), 아릴 및 헤테로환아조기(바람직하게는 탄소수 6~30의 치환 혹은 무치환의 아릴아조기, 탄소수 3~30의 치환 혹은 무치환의 헤테로환아조기, 예를 들면, 페닐아조, p-클로로페닐아조, 5-에틸티오-1,3,4-티아디아졸-2-일아조), 이미드기(바람직하게는, N-숙신이미드, N-프탈이미드), 포스피노기(바람직하게는 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환의 포스피노기, 예를 들면, 디메틸포스피노, 디페닐포스피노, 메틸페녹시포스피노), 포스피닐기(바람직하게는, 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환의 포스피닐기, 예를 들면, 포스피닐, 디옥틸옥시포스피닐, 디에톡시포스피닐), 포스피닐옥시기(바람직하게는, 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환의 포스피닐옥시기, 예를 들면, 디페녹시포스피닐옥시, 디옥틸옥시포스피닐옥시), 포스피닐아미노기(바람직하게는 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환의 포스피닐아미노기, 예를 들면 디메톡시포스피닐아미노, 디메틸아미노포스피닐아미노), 실릴기(바람직하게는, 탄소수 3~30의 치환 혹은 무치환의 실릴기, 예를 들면, 트리메틸실릴, t-부틸디메틸실릴, 페닐디메틸실릴)를 들 수 있다.

<50> 상기, 관능기 중에서, 수소원자를 갖는 것은 이것을 제거한 후에, 상기의 기로 치환되어도 좋다. 그러한 관능기의 예로서는, 알킬카르보닐아미노술포닐기, 아릴카르보닐아미노술포닐기, 알킬술포닐아미노카르보닐기, 아릴술포닐아미노카르보닐기를 들 수 있다. 그 예로서는, 메틸술포닐아미노카르보닐, p-메틸페닐술포닐아미노카르보닐, 아세틸아미노술포닐, 벤조일아미노술포닐기를 들 수 있다. 또, R^1 , R^2 , R^3 은 또한 치환기에 의해 치환되어 있어도 좋다.

<51> R^1 , R^2 , R^3 으로서 바람직하게는 할로젠원자, 탄소수 1~30의 치환 혹은 무치환의 알킬기, 탄소수 6~30의 치환 혹은 무치환의 아릴기, 5 또는 6원의 치환 혹은 무치환의 헤테로환기, 시아노기, 탄소수 1~30의 치환 혹은 무치환의 알콕시기, 탄소수 2~30의 치환 또는 무치환의 알킬카르보닐기, 탄소수 7~30의 치환 혹은 무치환의 아릴카르보닐기, 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환의 알콕시카르보닐기, 탄소수 7~30의 치환 혹은 무치환의 아릴옥시카르보닐기이다. 또한 바람직하게는, 할로젠원자, 탄소수 1~30의 알킬기, 시아노기, 탄소수 2~30의 치환 또는 무치환의 알킬카르보닐기, 탄소수 2~30의 치환 혹은 무치환 알콕시카르보닐기이다.

<52> 프탈로시아닌 유도체로 치환되는 일반식 (I)으로 나타내어지는 치환기의 치환위치는 프탈로시아닌환의 α 위치인 것이 바람직하다.

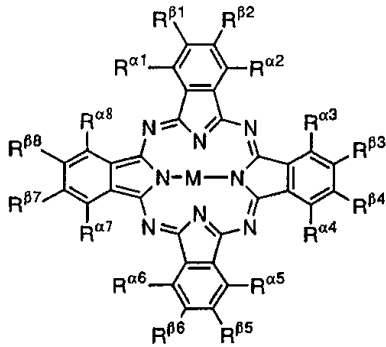
<53> α 위치로 함으로써, β 위치로 치환되었던 경우와 비교하여, 프탈로시아닌 유도체의 흡수특성이 보다 바람직하고, 또한 프탈로시아닌환에 대하여 좀더 큰 변형을 줄 수 있다는 점에서, 레이저 조사시의 열분해 특성

이 좋아져, 보다 감도가 향상된다는 효과가 얻어진다.

<54> 여기서, 프탈로시아닌환의 α 위치란, 일반적으로 프탈로시아닌환을 형성하는 부분 구조인 벤조피롤환에 있어서 피롤환에 가까운 측의 치환위치를 나타내며, 구체적으로는 하기 일반식(III)으로 나타내어지는 프탈로시아닌 일반구조에 있어서 $R^{\alpha 1} \sim R^{\alpha 8}$ 이 치환되어 있는 위치이다.

<55> 또한 하기 일반식(III)으로 나타내어지는 일반구조에 있어서, $R^{\alpha 1} \sim R^{\alpha 8}$, $R^{\beta 1} \sim R^{\beta 8}$ 의 상호 인접하는 것은 환을 형성해도 좋은데, $R^{\alpha 1} \sim R^{\alpha 8}$, $R^{\beta 1} \sim R^{\beta 8}$ 은 모두 환을 형성하고 있지 않은 것이 바람직하다.

일반식 (III) :



<56> 본 발명에 따른 프탈로시아닌 유도체(후술하는 본 발명의 색소화합물에 상당)는 중심금속 혹은 중심금속 화합물을 가지고 있어도, 중심금속 무치환(수소치환체)이어도 좋은데, 중심금속 혹은 중심금속 화합물을 갖는 것이 바람직하다. 중심금속 혹은 중심금속 화합물로서는 동, 니켈, 철, 코발트, 팔라듐, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 규소, 바나듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 중, 어느 하나의 상기 금속을 1개 이상 함유하는 산화물, 혹은 배위자(예를 들면, 할로젠원자, 탄소수 6~30의 아릴기, 5원 또는 6원의 헤테로환기, 시아노기, 수소기 등)를 가지고 있는 상기 금속 또는 상기 산화물 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

<58> 그 중에서도, 실리콘, 동, 니켈 또는 팔라듐이 바람직하고, 동이 더욱 바람직하다.

<59> 프탈로시아닌 유도체는 일반식(I) 이외의 치환기를 가지고 있어도 좋고, 그 예로서는 R^1 , R^2 , R^3 의 예로서 들었던 것을 들 수 있다.

<60> 또, 프탈로시아닌 유도체는 임의의 위치에서 결합되어 다량체를 형성해도 좋고, 이 경우의 각 단위는 상호 동일하거나 달라도 좋고, 또, 폴리스티렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리비닐알콜, 셀룰로오스 등의 폴리머쇄에 연결되어 있어도 좋다.

<61> 또한, 프탈로시아닌 유도체는 특정의 유도체 단독으로 사용해도 좋고, 또 구조가 다른 것을 복수종 혼합하여 사용해도 좋다. 특히 기록층의 결정화를 막는 목적으로, 치환기의 치환위치가 다른 이성체의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<62> 본 발명의 광정보 기록매체는 기관상에 상기 프탈로시아닌 유도체를 함유하는 기록층을 갖는다. 본 발명의 광정보 기록매체에는, 각종 구성의 것이 포함된다. 본 발명의 광정보 기록매체는 일정의 트랙 피치의 프리그루브가 형성된 원반형상 기관상에 기록층, 광반사층 및 보호층을 이 순서로 갖는 구성, 혹은 상기 기관상에 광반사층, 기록층 및 보호층을 이 순서로 갖는 구성인 것이 바람직하다. 또, 일정의 트랙 피치의 프리그루브가 형성된 투명한 원반형상 기관상에 기록층 및 광반사층이 형성되어 이루어지는 2장의 적층체가 각각의 기록층이 내측이 되도록 접합된 구성도 바람직하다.

<63> 본 발명의 광정보 기록매체는 보다 높은 기록밀도를 구성하기 위해서, CD-R이나 DVD-R과 비교하여, 좀더 좁은 트랙 피치의 프리그루브가 형성된 기관을 이용하는 것이 가능하다.

<64> 본 발명의 광정보 기록매체의 경우, 상기 트랙 피치는 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하고, 더욱이 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하며, 특히 $0.27 \sim 0.40 \mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하다.

<65> 프리그루브의 깊이는 $0.03 \sim 0.18 \mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하며, 더욱이 $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하며, 특히 $0.06 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하다.

- <66> 본 발명의 광정보 기록매체로서, 투명한 원반형상 기관상에 기록층, 광반사층 및 보호층을 이 순서로 갖는 구성의 것을 예를 들어서, 이하에 설명한다.
- <67> (기관)
- <68> 기관은 종래의 광정보 기록매체의 기관으로서 이용되고 있는 각종 재료로부터 임의로 선택할 수 있다. 기관 재료로서는, 예를 들면 유리, 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴수지, 폴리염화비닐, 염화비닐 공중합체 등의 염화비닐계 수지, 에폭시수지, 아모르파스폴리올레핀 및 폴리에스테르 등을 들 수 있고, 소망에 따라 이들을 병용해도 좋다. 또한 이들 재료는 필름형상으로서 또는 강성이 있는 기관으로서 사용할 수 있다. 상기 재료 중에서는, 내습성, 치수안전성 및 가격 등의 점에서 폴리카보네이트가 바람직하다. 기관의 두께는 0.5~1.2mm로 하는 것이 바람직하다.
- <69> 기록층이 형성되는 층의 기관상(프리그루브 형성면층)에는 평면성의 개선, 접착력의 향상 및 기록층의 변질방지의 목적으로, 프라이머층이 형성되어 있어도 좋다.
- <70> 프라이머층의 재료로서는 예를 들면, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴산·메타크릴산공중합체, 스티렌·무수말레인산공중합체, 폴리비닐알코올, N-메틸올아크릴아미드, 스티렌·비닐톨루엔공중합체, 크로솔술폰화폴리에틸렌, 니트로셀룰로오스, 폴리염화비닐, 염소화폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리이미드, 초산비닐·염화비닐공중합체, 에틸렌·초산비닐공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트 등의 고분자물질; 및 실란커플링제 등의 표면개질제를 들 수 있다. 프라이머층은 상기 물질을 적당한 용제에 용해 또는 분산시켜 도포액을 조제한 후, 이 도포액을 스핀코터, 딥코터, 엑스트루전코터 등의 도포법에 의해 기관 표면에 도포함으로써 형성할 수 있다. 프라이머층의 층두께는 일반적으로 0.005~20 μ m의 범위이며, 바람직하게는 0.01~10 μ m의 범위이다.
- <71> (기록층)
- <72> 기록층의 형성은 증착, 스퍼터링, CVD 또는 용제도포 등의 방법에 의해 행할 수 있는데, 용제도포가 바람직하다. 이 경우, 상기 프탈로시아닌 유도체(본 발명의 색소화합물), 또한 소망에 따라 켄처, 결합제 등을 용제에 용해하여 도포액을 조제하고 이어서 이 도포액을 기관표면에 도포하여 도막을 형성한 후, 건조시킴으로써 행할 수 있다. 도포액의 용제로서는 초산부틸, 유산에틸, 셀로솔브아세테이트 등의 에스테르; 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤; 디클로메탄, 1,2-디클로에탄, 클로로포름 등의 염소화탄화수소; 디메틸포름아미드 등의 아미드; 메틸시클로헥산 등의 탄화수소; 디부틸에테르, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르; 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 디아세톤알코올 등의 알코올; 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올 등의 불소계용제; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜에테르류 등을 들 수 있다. 상기 용제는 사용하는 색소의 용해성을 고려하여 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 도포액 중에는 산화 방지제, UV흡수제, 가소제, 윤활제 등의 각종 첨가제를 목적에 따라서 더 첨가해도 좋다.
- <73> 결합제를 사용하는 경우에, 결합제의 예로서는 젤라틴, 셀룰로오스유도체, 텍스트란, 로진, 고무 등의 천연 유기고분자 물질; 및 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리이소부틸렌 등의 탄화수소계 수지, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리염화비닐·폴리초산비닐공중합체 등의 비닐계 수지, 폴리아크릴산메틸, 폴리메타크릴산메틸 등의 아크릴수지, 폴리비닐알콜, 염소화폴리에틸렌, 에폭시수지, 부티랄수지, 고무유도체, 페놀·포름알데히드수지 등의 열경화성 수지의 초기축합물 등의 합성 유기고분자를 들 수 있다. 기록층의 재료로서 결합제를 병용하는 경우에, 결합제의 사용량은, 일반적으로 색소에 대하여 0.01배량~50배량(중량비)의 범위에 있고, 바람직하게는 0.1배량~5배량(중량비)의 범위에 있다. 이처럼 하여 조제되는 도포액 중의 색소 농도는, 일반적으로 0.01~10중량%의 범위에 있고, 바람직하게는 0.1~5중량%의 범위에 있다.
- <74> 도포방법으로서, 스프레이법, 스핀코트법, 딥법, 롤코트법, 브레이드코트법, 닥터롤법, 스크린 인쇄법 등을 들 수 있다. 기록층은 단층이어도 중층이어도 좋다. 기록층의 층두께는 일반적으로 20~500nm의 범위에 있고, 바람직하게는 30~300nm의 범위에 있고, 더욱 바람직하게는 50~100nm의 범위에 있다.
- <75> 레이저광 조사시에 있어서의 기록층의 열분해 거동을 제어하여 기록 특성의 향상을 꾀할 목적으로, 각종 열분해 제어제를 기록층에 첨가할 수 있다. 예를 들면, 유럽특허 제 0600427호 기재의 금속착체를 첨가하는 방법이 유효하며, 금속합체 중에서도 메탈로센 유도체가 바람직하고, 특히 페로센 유도체가 바람직하다. 또한 이러한 열분해 제어제는 치환기로서 프탈로시아닌에 연결되어 있어도 좋다.
- <76> 기록층에는 기록층의 내광성을 향상시키기 위해, 각종 퇴색방지제를 함유시킬 수 있다. 퇴색방지제로서는 일반

적으로 1중항 산소 켄처가 이용된다. 1중항 산소 켄처로서는 이미 공지の特허명세서 등의 간행물에 기재된 것을 이용할 수 있다. 그 구체예로서는, 일본 특허공개 소58-175693호, 동59-81194호, 동60-18387호, 동60-19586호, 동60-19587호, 동60-35054호, 동60-36190호, 동60-36191호, 동60-44554호, 동60-44555호, 동60-44389호, 동60-44390호, 동60-54892호, 동60-47069호, 동63-209995호, 일본 특허공개 평4-25492호, 일본 특허공고 평1-38680호 및 동6-26028호 등의 각 공보, 독일 특허 350399호 명세서, 그리고 일본화학회지 1992년 10월호 1141페이지 등에 기재된 것을 들 수 있다.

<77> 상기 1중항 산소 켄처 등의 퇴색방지제의 사용량은 색소의 양에 대하여, 통상 0.1~50질량%의 범위이며, 바람직하게는 0.5~45질량%의 범위, 더욱 바람직하게는 3~40질량%의 범위, 특히 바람직하게는 5~25질량%의 범위이다.

<78> (광반사층)

<79> 기록층상, 혹은 인접하여 정보의 재생시에 있어서의 반사율의 향상의 목적으로 광반사층을 형성하는 것이 바람직하다 광반사층의 재료인 광반사성 물질은 레이저광에 대한 반사율이 높은 물질이며, 그 예로서는 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 등의 금속 및 반금속 혹은 스테인레스강을 들 수 있다. 이들 물질은 단독으로 이용해도 좋고, 혹은 2종 이상의 조합으로, 또는 합금으로서 이용해도 좋다. 이들 중에서 바람직한 것은 Cr, Ni, Pt, Cu, Ag, Au, Al 및 스테인레스강이다. 특히 바람직하게는 Au금속, Ag금속, Al금속 혹은 이들의 합금이며, 더욱 바람직하게는 Ag금속, Al금속 혹은 이들의 합금이다. 반광사층은 예를 들면, 상기 광반사성 물질을 증착, 스퍼터링 또는 이온도금함으로써 기판 혹은 기록층 상에 형성할 수 있다. 광반사층의 층두께는 일반적으로는 10~300nm의 범위에 있고, 50~200nm의 범위에 있는 것이 바람직하다.

<80> (보호층)

<81> 광반사층 혹은 기록층 상에는, 기록층 등을 물리적 및 화학적으로 보호하는 목적으로 보호층을 형성하는 것이 바람직하다. 또한 DVD-R형의 광정보 기록매체의 제조의 경우와 같은 형태, 즉 2장의 기판을 기록층을 내측으로 하여 접합하는 구성을 취하는 경우는, 반드시 보호층의 부설은 필요하지 않다. 보호층에 이용되는 재료의 예로서는 SiO₂, SiO₂, MgF₂, SnO₂, Si₃N₄ 등의 무기물질, 열가소성수지, 열경화성수지, UV경화성수지 등의 유기물질을 들 수 있다. 보호층은 예를 들면 플라스틱의 추출가공으로 얻어진 필름을 접착제를 통하여 반사층 상에 라미네이트함으로써 형성할 수 있다. 혹은 진공증착, 스퍼터링, 도포 등의 방법에 의해 형성해도 좋다. 또, 열가소성수지, 열경화성 수지의 경우에는 이들을 적당한 용제에 용해하여 도포액을 조제한 후, 이 도포액을 도포하고, 건조시킴으로써도 형성할 수 있다. UV경화성 수지의 경우에는 그대로 혹은 적당한 용제에 용해하여 도포액을 조제한 후 이 도포액을 도포하고, UV광을 조사하여 경화시킴으로써도 형성할 수 있다. 이들 도포액 중에는, 또한 대전방지제, 산화방지제, UV흡수제 등의 각종 첨가제를 목적에 따라 첨가해도 좋다. 보호층의 층두께는 일반적으로는 0.1μm~1mm의 범위에 있다.

<82> 또한 기판상에 광반사층, 기록층 그리고 보호층을 순차적으로 갖는 광정보 기록매체에서는 보호층으로서 폴리카보네이트, 3초산셀룰로오스 등으로 이루어지는 투명시트를 이용하여도 좋다.

<83> 예를 들면, 반사층상에 접착제(예를 들면, UV경화성 수지 등)를 도포하고, 투명시트를 라미네이트하고, 라미네이트한 투명시트 상으로부터 빛 등을 조사하여 투명시트와 반사층을 접착시키는 것이 가능하다. 투명시트의 두께는 0.01~0.2mm의 범위인 것이 바람직하며, 0.03~0.1mm인 것이 더욱 바람직하다.

<84> 또, 투명시트로서, 접착제가 접합면에 부여된 폴리카보네이트시트 등을 이용하는 것도 가능하다. 이 경우, 상기 접착제는 필요없다.

<85> 이상과 같이 하여, 기판상에 기록층, 반광사층 그리고 보호층이 형성된 적층체(광정보 기록매체)가 얻어진다.

<86> 또한, 각 층을 적절하게 바꿔놓거나 하여, 기판상에 광반사층, 기록층 그리고 보호층이 형성된 적층체(광정보 기록매체)로 해도 좋다.

<87> 또, 본 발명의 광정보 기록매체는, 상기한 구성 외에 각종 개량을 실시해도 좋다. 예를 들면, 상기한 기록층과 보호층 사이에 배리어층을 형성해도 좋다. 배리어층을 구성하는 재료로서는 레이저광을 투과하는 재료라면, 특별히 한정은 없는데, 유도체인 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는 ZnS, TiO₂, SiO₂, ZnS-SiO₂, GeO₂, Si₃N₄, Ge₃N₄, MgF₂ 등의 무기산화물, 질화물, 유화물을 들 수 있고, ZnS-SiO₂, 혹은 SiO₂가 바람직하다. 배리어층은 스

퍼터링, 이온도금 등에 의해 형성하는 것이 가능하고, 그 두께는 1~100nm로 하는 것이 바람직하다.

<88> 본 발명의 광정보 기록매체는 상기한 바와 같은 효과 이외에도 고반사율, 고변조도라는 양호한 기록재생 특성을 발휘할 수 있다. 즉, 종래의 CD-R이나 DVD-R보다 고밀도에서의 정보의 기록이 가능해지며, 또한 대용량의 정보의 기록이 가능해진다.

<89> [정보기록방법]

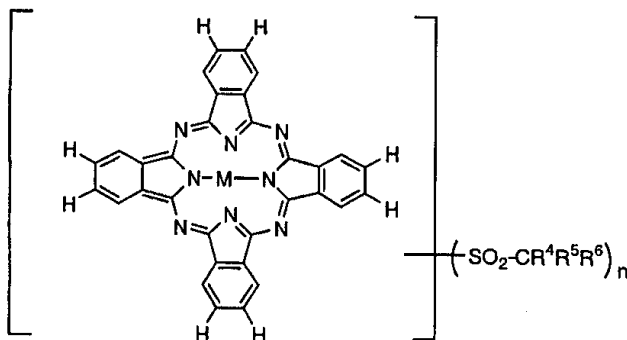
<90> 본 발명의 정보기록방법은 상기 광정보 기록매체를 이용하여, 예를 들면 다음과 같이 행하여진다. 우선 광정보 기록매체를 정선속도 또는 정각속도로 회전시키면서 기관측 혹은 보호층 측으로부터 반도체 레이저광 등의 기록용 광을 조사한다. 이 광의 조사에 의해, 기록층이 그 광을 흡수하여 국소적으로 온도 상승하고 물리적 혹은 화학적 변화(예를 들면, 팽창)가 발생되어, 그 광학적 특성을 바꿈으로써 정보가 기록된다고 생각된다. 본 발명에 있어서는, 기록광으로서 390~450nm의 범위의 발진파장을 갖는 반도체 레이저광이 이용된다. 바람직한 광원 으로서는 390~415nm의 범위의 발진파장을 갖는 청자색 반도체 레이저광, 중심 발진파장 850nm의 적외 반도체 레이저광을 광도파로소자를 사용하여 절반의 파장으로 한 중심 발진파장 425nm의 청자색 SHG레이저광을 들 수 있다. 특히 기록밀도라는 점에서 청자색 반도체 레이저광을 이용하는 것이 바람직하다.

<91> 상기와 같이 기록된 정보의 재생은 광정보 기록매체를 상기와 동일한 정선속도로 회전시키면서 반도체 레이저 광을 기관측 혹은 보호층 측으로부터 조사하여, 그 반사광을 검출함으로써 행할 수 있다.

<92> [색소화합물]

<93> 본 발명의 색소화합물은 하기 일반식(II)으로 나타내고, 본 발명의 광정보 기록매체의 기록층에 함유되는 프탈로시아닌 유도체로서 사용된다.

일반식(II) :



<94> <95> 상기 일반식(II)중, M은 동, 니켈, 철, 코발트, 팔라듐, 마그네슘, 알루미늄, 아연, 규소, 바나듐으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 중 어느 하나의 상기 금속을 적어도 1개 이상 함유하는 산화물, 혹은 배위자를 갖고 있는 상기 금속 또는 상기 산화물 중 어느 하나를 나타낸다. R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 수소원자 이외의 치환기를 나타내고, n은 1~8의 정수이다.

<96> 또, R^4 , R^5 , R^6 은 상호 연결하여 환을 형성하고 있어도 좋다. R^4 , R^5 , R^6 의 예 및 바람직한 것으로서는 일반식(I)에 있어서의 R^1 , R^2 , R^3 의 예 및 바람직한 것과 마찬가지이다. R^4 , R^5 , R^6 은 또한 치환기로 치환되어 있어도 좋다. n은 1~8의 정수이다. 또한 일반식(II)의 화합물은 $-SO_2-CR^4R^5R^6$ 으로 나타내어지는 이외의 치환기를 가지고 있어도 좋다.

<97> 또한, 상기 프탈로시아닌 유도체의 설명에서 기재한 바와 같이, $-SO_2-CR^4R^5R^6$ 으로 나타내어지는 치환기(일반식(I)으로 나타내어지는 치환기)는 프탈로시아닌 유도체의 α 위치로 치환되어 있는 것이 바람직하다.

<98> 또한 일반식(II)의 화합물에 있어서, $-SO_2-CR^4R^5R^6$ 에서 모든 α 위치로 치환될 필요는 없고, 적어도 1의 α 위치가 치환되어 있으면, 다른 치환기를 가지고 있어도 좋다.

<99> 이하에, 본 발명의 색소화합물의 바람직한 구체예를 하기 표1에 들겠는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아

니다.

<100> 또한, 하기 표1에 있어서, 예를 들면, $R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}$ 라는 표기는 $R^{\alpha 1}$ 또는 $R^{\alpha 2}$ 중 어느 한쪽이라는 의미를 나타내고 있고, 따라서 이 표기의 어느 화합물은 치환위치 이성체의 혼합물이다. 또 무치환의 경우, 즉 수소원자가 치환되어 있는 경우는 표기를 생략하고 있다.

표 1

표1 본 발명에서 이용되는 프탈로시아닌 유도체의 구체예

색소 화합물	치환기 위치 및 치환기	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 C(CH ₃) ₃	Cu
(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 C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	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 C(CH ₃) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	Cu
(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 C(CH ₃) ₂ OCH ₃	Cu
(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 C(CH ₃) ₂ CN	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 CF ₂ CF ₂ CF ₃	Cu
(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 C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ Ph	Cu
(I-8)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₂ COCH ₃	Cu
(I-9)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Pd
(I-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 C(CH ₃) ₃	SiCl ₂
(I-11)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	Ni
(I-12)	$R^{\beta 1}/R^{\beta 2}, R^{\beta 3}/R^{\beta 4}, R^{\beta 5}/R^{\beta 6}, R^{\beta 7}/R^{\beta 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Cu
(I-13)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Cu
(I-14)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ $R^{\beta 1}/R^{\beta 2}, R^{\beta 3}/R^{\beta 4}, R^{\beta 5}/R^{\beta 6}, R^{\beta 7}/R^{\beta 8}$ -Br	Cu
(I-15)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Cu
(I-16)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(1-Methylcyclohexyl)	Fe
(I-17)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Co
(I-18)	$R^{\alpha 1}/R^{\alpha 2}, R^{\alpha 3}/R^{\alpha 4}, R^{\alpha 5}/R^{\alpha 6}, R^{\alpha 7}/R^{\alpha 8}$ -SO ₂ C(CH ₃) ₃	Mg
(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 C(CH ₃) ₃	Al
(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 C(CH ₃) ₃	Zn

<101>

<102> 본 발명의 색소화합물은 예를 들면 시로이-고바야시 공저, (주)아이피시 발행 「프탈로시아닌-화학과 기능-」(P.1~62), C.C.Leznoff-A.B.P.Lever 공저, VCH 발행 'Phthalocyanines-Properties and Applications'(P.1~54) 등에 기재, 인용 혹은 이들과 유사한 방법에 의해 합성할 수 있다.

<103>

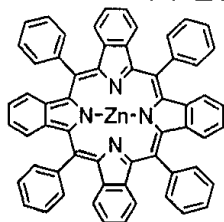
[실시예]

<104>

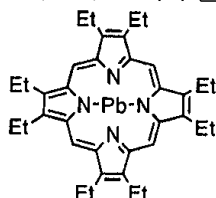
다음으로 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

- <105> [표1 기재의 색소화합물(I-1)의 합성]
- <106> 3-tert부틸술폰프탈로니트릴3.0g, 무수염화동0.41g에 부탄올30ml를 첨가하고, 80℃로 가열교반했다. 이것에 DBU(1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센)4.5ml를 첨가하고, 80℃에서 8시간 가열교반했다. 교반 후의 반응액을 실온까지 냉각하여 발생하는 결정을 여과하여 취하고, 메탄올로 세정하여 화합물(I-1)2.0g을 얻었다.
- <107> $\lambda_{\max}=663\text{nm}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
- <108> [표1 기재의 색소화합물(I-2)의 합성]
- <109> 3-tert옥틸술폰프탈로니트릴3.3g, 무수염화동0.41g에 부탄올30ml를 첨가하고, 80℃로 가열교반했다. 이것에 DBU4.5ml를 첨가하고, 80℃에서 8시간 가열교반했다. 교반 후의 반응액을 실온까지 냉각하여 발생하는 결정을 여과하여 취하고, 메탄올로 세정하여 화합물(I-2)2.2g을 얻었다.
- <110> $\lambda_{\max}=664\text{nm}(\text{CHCl}_3)$
- <111> [실시예 1]
- <112> 테이진 카세이(주)사 제품의 폴리카보네이트수지(판라이트AD5503)를 이용하여 사출성형에 의해 두께 1.1mm의 기판을 성형했다. 기판의 홈 트랙 피치는 320nm, 프리그루브인 온그루브(on-groove)부의 홈폭(반값폭에 상당)110nm, 홈깊이는 35nm였다.
- <113> 이 기판상에 Ag:98.1질량부, Pd:0.9질량부, Cu:1.0질량부로 이루어지는 타겟을 이용하여, 진공성막법에 의한 반사층을 100nm의 두께로 성막했다.
- <114> 색소화합물(I-1)을 테트라플루오로프로판올 100ml에 대하여, 2.5g의 비율이 되도록 칭량하여 용해시켰다. 상기 액에 초음파를 2시간 조사하여 색소화합물을 용해 시킨 후, 23℃ 50%의 환경에 0.5시간 이상 정치하고, 0.2 μm 의 필터로 여과했다. 이 액을 이용하여, 스핀코터법으로 반사층 상에 두께 110nm의 기록층을 형성했다.
- <115> 그 후, 80℃의 크린오븐 속에서 1시간 가열 처리했다. 가열 처리 후, 진공성막법에 의해, ZnS:8질량부, SiO₂:2질량부로 이루어지는 타겟을 이용하여, 5nm의 두께의 배리어층을 기록층 상에 형성했다.
- <116> 배리어층 상에 두께 80 μm 의 폴리카보네이트 필름(접착제 부착, 접합시의 접착층의 두께는 20 μm)을 이용하여 접합하고, 광정보 기록매체를 제작했다.
- <117> 제작된 광정보 기록매체를 파장:403nm, NA=0.85의 레이저 광학계를 탑재한 DDU-1000(파루스텍 고교사 제품)으로 셋트하고, 1-7변조된 랜덤신호(2T~8T)를 기록, 재생하여 지터를 평가했다. 이때 선속은 5.28m/s로, 기록시의 레이저의 출력 및 발광패턴을 최적화하여 행했다. 컨벤셔널 이퀄라이저를 사용하여 지터를 측정했다. 기록시의 최적 파워 및 지터를 표2에 나타낸다.
- <118> [실시예2~실시예15]
- <119> 실시예1에 있어서, 색소화합물(I-1)을 표2에 나타내는 색소화합물로 바꾼(사용량은 변경없음)것 이외는 마찬가지로 하여, 본 발명에 따른 광정보 기록매체를 제조하고, 실시예1과 같은 평가를 행했다. 결과는 표2에 나타낸다.
- <120> [비교예1~비교예5]
- <121> 실시예1에 있어서, 화합물(I-1)을 하기에 나타내는 비교용 색소화합물A~E(사용량은 변경 없음)로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여, 비교용의 광정보 기록매체를 제조하고, 실시예1과 같은 평가를 행했다. 결과는 표2에 나타낸다.

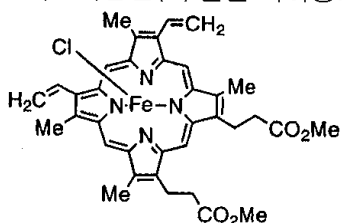
비교화합물(A):일본 특허공개 평7-304256호 공보의 실시예 기재의 화합물



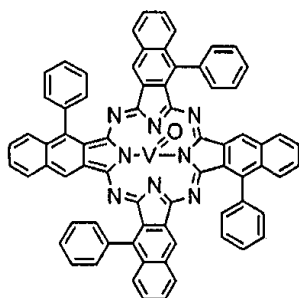
비교화합물(B):일본 특허공개 평8-127174호 공보의 실시예1기재의 화합물



비교화합물(C):일본 특허공개 평11-334207호 공보의 실시예1기재의 화합물

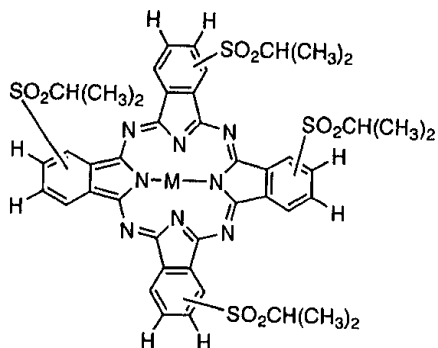


비교화합물(D):일본 특허공개 2000-228028호 공보의 실시예 기재의 화합물



<122>

비교화합물(E):일본 특허공개2003-94828호 공보의 실시예13에 기재된 화합물



<123>

표 2

	기록층의 색소화합물	최적기록파워 (mW)	지터 (%)
실시예1	(I-1)	4.9	9.3
실시예2	(I-2)	5.0	9.8
실시예3	(I-3)	4.8	9.6
실시예4	(I-4)	4.9	9.5
실시예5	(I-5)	4.8	9.3
실시예6	(I-6)	4.5	9.8
실시예7	(I-7)	4.5	9.2
실시예8	(I-8)	4.4	9.6
실시예9	(I-9)	4.9	9.3
실시예10	(I-10)	4.7	9.6
실시예11	(I-11)	4.4	9.5
실시예12	(I-12)	5.1	9.9
실시예13	(I-13)	4.0	9.4
실시예14	(I-14)	5.0	9.9
실시예15	(I-15)	5.2	9.9
비교예1	(A)	1.0	측정불가
비교예2	(B)	1.0	측정불가
비교예3	(C)	1.0	측정불가
비교예4	(D)	1.0	측정불가
비교예5	(E)	6.5	10.2

표2의 결과에서, 본 발명의 특징으로 하는 일반식(I)으로 나타내어지는 치환기를 갖는 프탈로시아닌 유도체(본 발명의 색소화합물)를 함유하는 기록층을 갖는 광정보 기록매체(실시예1~15)는 비교화합물A~E를 함유하는 기록층을 갖는 광정보 기록매체(비교예1~5)에 비해서 상기 청자색 반도체 레이저광에 대하여 높은 기록감도 및 양호한 지터를 나타내는 것이 확인 되었다.

또, 광정보 기록매체에 바람직한 신규인 프탈로시아닌 유도체(본 발명의 색소화합물)가 제공되었다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 단파장의 레이저광을 조사하여 정보의 고밀도 기록 및 재생이 가능하며, 특히 기록감도가 뛰어난 광정보 기록매체를 제공할 수 있다. 또, 본 발명은 450nm이하의 레이저광(특히 범용성이 높은 405nm 부근의 레이저광)을 조사하여 정보의 고밀도 기록 및 재생이 가능하며, 특히 기록 감도가 뛰어난 정보기록방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은 상술한 광정보 기록매체 및 정보기록방법에 최적인 색소화합물을 제공할 수 있다.