

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年2月14日 (14.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/018337 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 57/10 (2006.01) C09B 26/02 (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01) G11B 7/244 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/065056
- (22) 国際出願日: 2007年8月1日 (01.08.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-215920 2006年8月8日 (08.08.2006) JP
特願2007-010449 2007年1月19日 (19.01.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目14番1号 Tokyo (JP). 三菱化学メディア株式会社 (MITSUBISHI KAGAKU MEDIA CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目31番19号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村健史 (NAKA-MURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 佐藤済 (SATOU, Wataru) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研

究センター内 Kanagawa (JP). 藤田理恵子 (FUJITA, Rieko) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 内田直幸 (UCHIDA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目31番19号 三菱化学メディア株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野剛 (SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

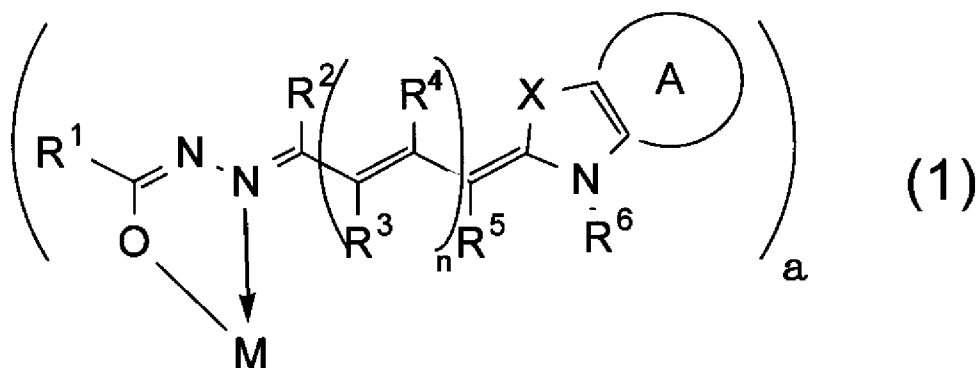
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

[続葉有]

(54) Title: HYDRAZIDE CHELATE COMPLEX COMPOUND, OPTICAL RECORDING MEDIUM USING THE COMPOUND AND RECORDING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: ヒドラジドキレート錯体化合物および該化合物を用いた光学記録媒体およびその記録方法



(57) Abstract: Disclosed is a novel hydrazide chelate complex compound excellent in both solubility in a coating solvent and light resistance, which is applicable to a blue laser recording and useful as a dye for forming a recording layer of an optical recording medium. The hydrazide chelate complex compound is represented by the general formula (1) below. Also disclosed is a dye for forming a recording layer of an optical recording medium, which contains this compound. (1) In the formula, ring A represents an aromatic ring; R¹ and R⁶ respectively represent an aromatic ring group or a monovalent non-aromatic ring substituent having 20 or less carbon atoms; R²-R⁵ respectively represent a hydrogen atom, an aromatic ring group or a monovalent non-aromatic ring substituent having 20 or less carbon atoms; n represent 0 or 1; a represents a number of 1-3; M represents a transition metal atom; and X represents a group 14-16 element atom of the periodic table.

[続葉有]

WO 2008/018337 A1

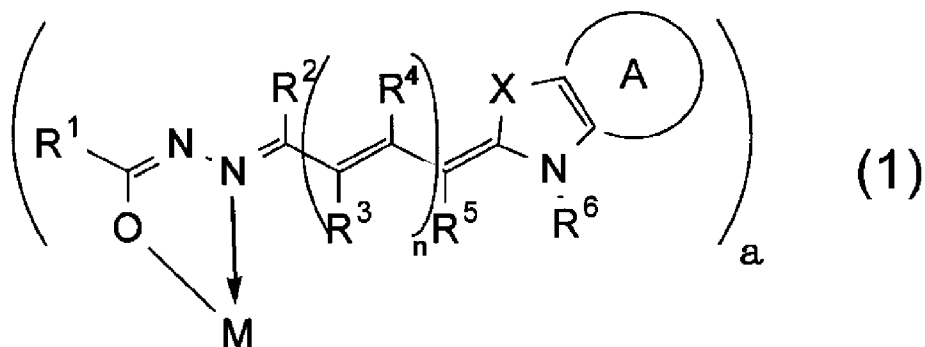


TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

塗布溶媒への溶解性、耐光性のいずれにも優れ、青色レーザー記録に対応可能で、光学記録媒体の記録層形成用色素として有用な新規ヒドラジドキレート錯体化合物。このヒドラジドキレート錯体化合物は、一般式(1)で表される。この化合物を含む光学記録媒体の記録層形成用色素。



環Aは芳香環。R¹およびR⁶は、芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基。R²～R⁵は、水素原子、芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基。nは0または1。aは1～3。Mは遷移金属原子。Xは周期表第14～16族原子。

明 細 書

ヒドラジドキレート錯体化合物および該化合物を用いた光学記録媒体およびその記録方法

発明の分野

[0001] 本発明は、光学記録媒体の記録層形成用色素として有用な新規ヒドラジドキレート錯体化合物と、この化合物を含む光学記録媒体の記録層形成用色素に関するものである。特に、本発明は青色レーザー光対応の光学記録媒体の記録層形成用色素として有用な新規ヒドラジドキレート錯体化合物と、この化合物を含む光学記録媒体の記録層形成用色素に関するものである。

本発明はまた、このような色素を用いた記録層を有する光学記録媒体と、この光学記録媒体の記録方法に関する。

発明の背景

[0002] 近年、高密度での情報の記録保存／再生が可能なことから、レーザー光を用いた光学記録媒体、特に光ディスクについての開発が進められている。光ディスクの中でも最近注目を集めているものに、書き込み型コンパクトディスク(CD-R)がある。CD-Rは、通常、案内溝を有する円形のプラスチック基板上に、色素を主成分とする記録層、金属反射膜および保護膜が順次積層された構造をしている。CD-Rへの情報の記録は、主に、レーザー光を照射し、その照射エネルギーが記録層で吸収されることにより、レーザー光照射部分の記録層、反射層または基板に分解、蒸発、溶解等の熱的変形を生じさせる方法(ヒートモード)により行なわれる。また、記録された情報の再生は、レーザー光照射による熱的変形や色素構造の変化が起きている部分と起きている部分のレーザー光に対する反射率の差を読み取ることにより行われる。従って、光学記録媒体の記録層はレーザー光のエネルギーを効率よく吸収する必要があり、記録層には一般的にレーザー光吸収色素が用いられている。

[0003] レーザー光吸収色素として有機色素を利用した光学記録媒体は、有機色素溶液を塗布するという簡単な方法で記録層を形成し得るため、安価な光学記録媒体として今後益々普及することが期待されている。

- [0004] また、近年、記録の高密度化のため、記録に用いるレーザー光の波長を従来の半導体レーザーの発光波長である780nmを中心としたものから、405nm前後以下の青色光領域へと短波長化することが検討されつつある。
- [0005] さらに、近年、記録媒体の高容量化のため、記録媒体に記録層を2層作成することによって記憶容量の倍化を図った2層記録媒体の作成や、記録の高速化が検討されているため、記録層用色素化合物にはより一層の記録レーザーに対する高感度化が求められている。
- [0006] また、色素を用いて記録層を形成する場合、一般的にスピコート法を用いて基板へ塗布する方法が、真空蒸着法に比べ、コスト面で有利であるため、光学記録媒体用色素は塗布溶媒に高い溶解性を示すことが必須である。現状では、塗布溶媒として2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール(TFP)や2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノール(OFP)などのフッ素系アルコール溶媒を用いて、ポリカーボネート基板に塗布するのが一般的であるため、記録層形成色素には、これらの塗布溶媒に高い溶解性を示すことが求められる。
- [0007] また、一般的にデータの記録および読み出しはともにレーザー光によって行われ、読み出しレーザー光には、記録レーザー光よりも強度の弱いものが用いられる。従って、光学記録媒体の記録層を形成する色素が、読み出し光である弱いレーザー光照射によって分解
されてしまうほど、該色素の耐光性が低いと、記録データの読み出しを行う際にデータエラーを生じる原因となる。また、光学記録媒体はその性質上記録面に太陽光や照明等が長時間照射される機会が多いため、色素が耐光性に劣ると光学記録媒体の記録データを長期保存することが困難になる。従って記録層形成色素には高い耐光性が併せて求められる。
- [0008] イミン化合物は、その合成の簡便さおよび主に波長300nm以上に極大吸収を有することから、光学記録媒体への応用が期待される化合物の1つであり、これまでに特許文献1～4などの出願がなされている。
- [0009] しかしながら、イミン化合物は、一般的に金属錯体でない場合、塗布溶媒への溶解性は優れるものの耐光性に著しく劣り、金属錯体である場合には、耐光性は改善さ

れる反面、塗布溶媒への溶解性が大きく低下する。すなわち、特許文献1～2に記載のイミン化合物は、一般に塗布溶媒への溶解性もしくは耐光性のいずれか一方に著しく劣る。

[0010] 例えば、特許文献1においては、実施例として金属を含まないイミン化合物を用いた光学記録媒体のみしか記載がなく、本発明者らによる検討の結果、該実施例の化合物は耐光性に著しく劣ることが明らかとなった。また、特許文献2で実施例として挙げられているイミン金属錯体系化合物は、本発明者による検討の結果、特にフッ素系アルコール溶剤への溶解性に著しく劣ることが明らかとなった。さらに、イミン金属錯体系化合物のうち一般的なものであるサレン系錯体化合物に対しても同様の検討を行ったところ、やはりフッ素系アルコール溶媒への溶解性に著しく劣ることが明らかとなった。

[0011] また、特許文献3～4に記載された青色レーザー用等の短波長用有機色素は、従来のCD-RやDVD-Rと呼ばれる光学記録媒体と同様の記録メカニズム、すなわちHigh to Low記録を志向している。High to Low記録とは、未記録時の反射率が記録時に比べて高い記録方法であり、未記録部分の戻り光が多い材料が優れた記録材料とされている。しかしながら、現在開発されている青色半導体レーザーを用いた記録方法、例えばHD(High Definition)DVD-RやBD(Blu-ray Disc)-Rなどにおいては、High to Low記録の実用化は困難であるという課題がある。

特許文献1:特表2005-515914号公報

特許文献2:国際公開2004-102551号公報

特許文献3:国際公開2006-035554号公報

特許文献4:特開2001-301333号公報

発明の概要

[0012] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであつて、塗布溶媒への溶解性および耐光性のいずれにも優れ、青色レーザー光を用いた光記録にも対応可能な光学記録媒体の記録層形成用のイミン系色素を提供することを目的とする。

[0013] また、本発明のもう一つの目的は、従来と異なる記録メカニズムであるLow to High記録によって高密度の光情報の記録・再生が可能な光学記録媒体を提供すると

もに、この光学記録媒体に好適に用いられる新規な色素を提供することに存する。なお、Low To High記録とは、未記録時よりも記録時の反射率が高い記録方法であり、未記録時の反射率を低くする必要がある。

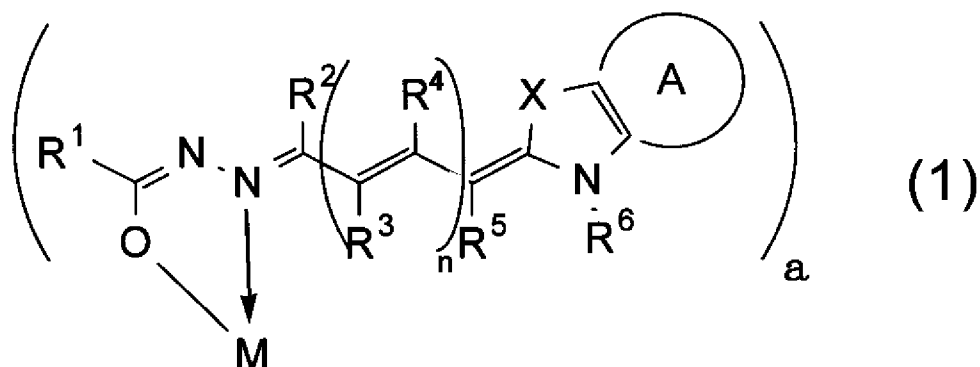
[0014] 従来のイミン化合物が金属錯体でない場合、耐光性に著しく劣る理由としては、イミン構造が光に対して不安定であることが一因であると考えられ、金属錯体である場合、耐光性は改善される反面塗布溶媒への溶解性が大きく低下する理由としては、金属錯体化により化合物が剛直になるため、安定性は向上するが溶媒との親和性が低下するのが一因であると考えられる。

[0015] 一方、ヒドラジド化合物は、シッフ塩基に隣接したアミド基($-C=N-NH-C(=O)-$ 骨格)を有する骨格を持つため、上記イミン化合物より化合物の剛直性が低く、金属錯体において溶媒に対する溶解性の向上が期待される。しかしながら、この骨格を金属錯体化した場合、金属への配位点がNとOとなり、配位が直接 π 共役構造に影響しないことから、安定性の向上がさほど見込めないと考えられており、光学記録媒体への応用は不可能であると思われていた。

[0016] ところが、本発明者らが、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の一般式(1)で表されるヒドラジドキレート錯体化合物が、塗布溶媒への溶解性および薄膜状態での耐光性に優れ、かつこれを記録層に用いた光学記録媒体が青色レーザー光で良好に記録できることを見出した。

[0017] 第1態様のヒドラジドキレート錯体化合物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする。

[化3]



一般式(1)中、環Aは置換基を有していても良い芳香環を表し、 R^1 および R^6 は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表し、 $R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表し、nは0または1を表し、aは1～3の整数を表し、Mは遷移金属原子を表し、Xは周期表第14～16族原子を表す。なお、Xが周期表第14～15族原子の場合、該Xは更に炭素数20以下の1価の置換基を有していても良い。更に、上記分子はカウンターイオンを有していても良い。

[0018] 第2態様の光学記録媒体の記録層形成用色素は、第1態様のヒドラジドキレート錯体化合物を含むことを特徴とする。

[0019] 第3態様の光学記録媒体は、基板と、該基板上に形成された記録層とを少なくとも有し、該記録層が、第2態様の光学記録媒体の記録層形成用色素を用いて形成されたものであることを特徴とする。

[0020] 第4態様の光学記録媒体の記録方法は、第3態様の光学記録媒体に対し、波長350～530nmのレーザー光を用いて記録を行なうことを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]Fig. 1a, Fig. 1bは、本発明の実施の形態に係る光記録媒体の層構成の一例を示す模式的断面図である。

[図2]Fig. 2a, Fig. 2b, Fig. 2c, Fig. 2d, Fig. 2e, 及びFig. 2fは、本発明の実施の形態に係る2層型光学記録媒体の製造方法の一例を示す模式的断面図である。

詳細な説明

[0022] 本発明の新規ヒドラジドキレート錯体化合物は、溶媒に対する溶解性、耐光性および青色レーザー記録感度に優れている。従って、このヒドラジドキレート錯体化合物を含む色素を光学記録媒体の記録層に用いることにより、青色レーザー光による記録特性に優れ、かつ耐光性も良好な高密度光学記録媒体を、良好な膜性のもとに、安価に提供することが可能となる。

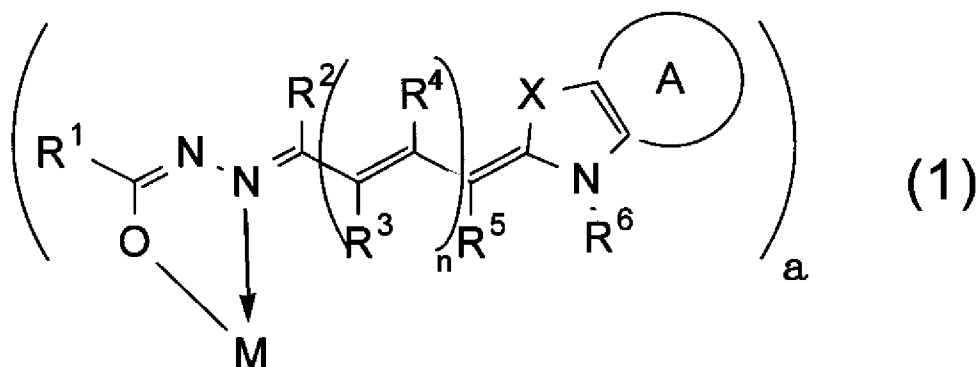
以下、本発明の実施の形態を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施の形

態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更して実施することができる。

[0023] [ヒドラジドキレート錯体化合物]

本発明のヒドラジドキレート錯体化合物は、下記一般式(1)で表される。

[化5]



一般式(1)中、環Aは置換基を有していても良い芳香環を表し、R¹およびR⁶は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表し、R²~R⁵は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表し、nは0または1を表し、aは1~3の整数を表し、Mは遷移金属原子を表し、Xは周期表第14~16族原子を表す。なお、Xが周期表第14~15族原子の場合、該Xは更に炭素数20以下の1価の置換基を有していても良い。更に、上記分子はカウンターイオンを有していても良い。

[0024] {語句の説明}

本発明において芳香環とは、芳香族性を有する環、すなわち(4m+2)π電子系(mは自然数)を有する環を意味する。その骨格構造は、通常、5または6員環の、単環または2~6縮合環からなる芳香環であり、該芳香環には、芳香族炭化水素環、芳香族複素環の他、アントラセン環、カルバゾール環、アズレン環のような縮合環も含まれる。「芳香環基」等の「……環基」とはこのような芳香環等の環から水素原子を1個取った1価の置換基である。

[0025] また、「(ヘテロ)アリール」とは「アリール」と「ヘテロアリール」の両方を意味し、「(ヘ

テロ)アラルキル」とは「アラルキル」と「ヘテロアラルキル」の両方を意味する。

また、本発明において、「置換基を有していても良い」とは置換基を1以上有していても良いことを意味する。

[0026] {一般式(1)}

<環A>

一般式(1)において、環Aは置換基を有していても良い芳香環を表す。その骨格構造の具体例としては、5員環単環としてフラン環、チオフェン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、6員環単環としてベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、縮合環としてナフタレン環、フェナンスレン環、アズレン環、ピレン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、ベンゾフラン環、カルバゾール環、ジベンゾチオフェン環、アントラセン環等が挙げられる。これらのうち、合成上の理由から芳香族炭化水素環が好ましく、特に好ましくはベンゼン環またはナフタレン環である。

[0027] 環Aの芳香環が有していても良い置換基としては、炭素数20以下の、鎖状アルキル基、鎖状アルケニル基、鎖状アルキニル基、炭化水素環基、複素環基、アルコキシ基、アル

キルカルボニル基、(ヘテロ)アリールオキシ基、(ヘテロ)アラルキルオキシ基、置換基を有していても良いアミノ基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、(ヘテロ)アリールオキシカルボニル基、置換基を有していても良いカルバモイル基、ハロゲン原子、水酸基などが挙げられる。

[0028] 鎖状アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などの炭素数が通常1~20、好ましくは1~10の直鎖または分岐状のものが挙げられる。

[0029] 鎖状アルケニル基の例としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などの炭素数が通常2~20、好ましくは2~10の直鎖または分岐状のものが挙げられる。

[0030] 鎖状アルキニル基の例としては、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、2-メチ

ルー1-プロピニル基、ヘキシニル基、オクチニル基などの炭素数が通常2~20、好ましくは2~10の直鎖または分岐状のものが挙げられる。

[0031] 炭化水素環基としてはシクロプロピル基、シクロヘキシル基、テトラデカヒドロアントラニル基などの炭素数が通常3~20、好ましくは5~10のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基などの炭素数が通常3~20、好ましくは5~10のシクロアルケニル基、フェニル基、アントラニル基、フェナンスリル基、フェロセニル基などの炭素数が通常6~18、好ましくは6~10のアリール基が挙げられる。

[0032] 複素環基としては、5~6員環の単環または2~6縮合環からなるヘテロアリール基、5~6員環の単環または2~6縮合環からなるヘテロシクロアルキル基が挙げられ、ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。具体的には、チエニル基などの5員環、ピリジル基、2-ピペリジニル基、2-ピペラジニル基などの6員環、ベンゾチエニル基、カルバゾリル基、キノリニル基、オクタヒドロキノリニル基などの5または6員環の2~6縮合環由来の基が挙げられる。

[0033] アルコキシ基の例としては、メキシ基、エトキシ基、iso-プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基などの炭素数が通常1~9、好ましくは2~8のものが挙げられる。

[0034] アルキルカルボニル基としては、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、tert-ブチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基などの炭素数が通常2~18、好ましくは2~8のものが挙げられる。

[0035] (ヘテロ)アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数が通常6~18、好ましくは6~10のアリールオキシ基や、2-チエニルオキシ基、2-フリルオキシ基、2-キノリルオキシ基等の炭素数が通常5~18、好ましくは5~10で、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子などから選ばれるものを含むヘテロアリールオキシ基などが挙げられる。

[0036] (ヘテロ)アラルキルオキシ基の例としては、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基、ナフチルメトキシ基等の炭素数が通常7~18、好ましくは7~12のアラルキルオキシ基や、2-チエニルメトキシ基、2-フリルメトキシ基、2-キノリルメトキシ基等の炭

素数が通常6～18、好ましくは6～10で、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子などから選ばれるものを含むヘテロアルキルオキシ基などが挙げられる。

[0037] 置換基を有していても良いアミノ基としては、アミノ基、アルキルアミノ基、(ヘテロ)アリアルアミノ基などが挙げられる。

アルキルアミノ基の例としては、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ピペリジル基などの炭素数が2～20、好ましくは3～10のものが挙げられる。

(ヘテロ)アリアルアミノ基の例としては、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基等の炭素数が6～30、好ましくは6～15のアリアルアミノ基や、ジ(2-チエニル)アミノ基、ジ(2-フリル)アミノ基などの炭素数が5～30、好ましくは6～15で、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子などから選ばれるものを含むヘテロアリアルアミノ基、フェニル(2-チエニル)アミノ基等の炭素数が11～30、好ましくは12～16のアリアルヘテロアリアルアミノ基などが挙げられる。

[0038] 置換基を有していても良いカルバモイル基としては、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基などが挙げられる。

アルキルカルバモイル基としては、N-メチルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-エチル-N-シクロヘキシルカルバモイル基などの炭素数が通常2～20、好ましくは2～10のものが挙げられる。

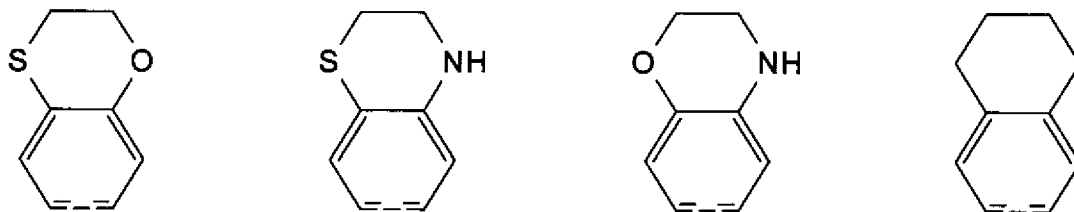
[0039] アルコキシカルボニル基、(ヘテロ)アリアルオキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などの炭素数が2～20、好ましくは2～10のものが挙げられる。

[0040] ハロゲン原子の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子などが挙げられる。

[0041] なお、環Aが2つ以上の置換基を有する場合、該置換基同士が結合して環状構造をなしてもよい。例えば、環Aがベンゼン環由来の基である場合、該ベンゼン環が有する置換基同士が結合してヘテロ原子を含んでいても良い環状構造を形成している

例として以下に示す構造が挙げられる。なお、以下において、点線がヒドラジド骨格への結合位置である。

[0042] [化6]



[0043] なお、環Aは、これらの置換基を有している方が記録層を形成する際に用いる溶媒に対する色素の溶解性が向上するので好ましく、アルコキシカルボニル基やアルコキシル基などを有することが更に好ましい。一方、これらの置換基を有していない方が合成コスト面で好ましい。

[0044] $\langle R^1, R^6 \rangle$

一般式(1)において、 R^1, R^6 は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表す。

置換基を有していても良い芳香環基の具体例としては環Aの具体例として記載されたものが挙げられ、炭素数20以下の1価の非芳香環置換基の具体例としては環Aが有していても良い置換基として記載されたもののうち、芳香環基を除くものが挙げられる。

[0045] R^1 は芳香環基であることが化合物の安定性上好ましいが、非芳香環置換基であることが青色レーザーへの感度向上の点で好ましい。

また、 R^6 は非芳香環置換基であることが合成上好ましい。

[0046] $\langle R^2 \sim R^5 \rangle$

一般式(1)において、 $R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表す。

置換基を有していても良い芳香環基の具体例としては環Aの具体例として記載されたものが挙げられ、炭素数20以下の1価の非芳香環置換基の具体例としては環Aが有していても良い置換基として記載されたもののうち、芳香環基を除くものが挙げら

れる。

$R^2 \sim R^5$ はそれぞれ水素原子であることが合成面で好ましい。

[0047] <X>

一般式(1)において、Xは周期表14～16族原子を表す。

その具体例としてはC、N、O、Si、P、S等が挙げられるが、化合物の安定性および合成上の観点からC、O、Sのいずれかであることが好ましく、Cであることが特に好ましい。

[0048] なお、Xが周期表14もしくは15族原子である場合、該Xはさらに炭素数20以下の1価の置換基を有していても良い。その具体例としては環Aが有していても良い置換基として記載されたものが挙げられる。

[0049] <n>

一般式(1)において、nは0または1の整数を表すが、合成面からはnが0であることが好ましく、レーザー感度向上の面からはnが1であることが好ましい。

[0050] <a>

一般式(1)において、aは1～3の整数を表すが、一般式(1)で表される本発明のヒドラジドキレート錯体化合物は、平面四角形型あるいは八面体型を取ることが構造的に安定で、好ましいことから、aは2あるいは3であることが好ましい。

[0051] <M>

一般式(1)において、Mは遷移金属原子を表す。

該金属原子はヒドラジドリガンドと金属錯体を形成し得るものであれば何でもよく、具体例としてはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt、Au、Er等が挙げられる。

[0052] 該遷移金属原子は経済面から周期表第4周期元素であることが好ましく、耐光性向上の面からCo、Ni、Cuが好ましく、特に、Coであることが特に好ましい。

[0053] Mは2価の遷移金属であることが好ましいが、1価もしくは3価以上でもよい。

[0054] なお、Mは該キレートの他に溶媒や他のキレートと追加的に配位しても良い。

溶媒としては、アルコール性溶媒、ケトン系溶媒あるいはアミノ系溶媒など金属のアクセシアル位あるいは別の位置から配位可能なものが挙げられる。

他のキレートとしては、ピリジン、ピリミジン、ピリダジンあるいはピラジンなどの配位性原子を有する配位子が挙げられる。

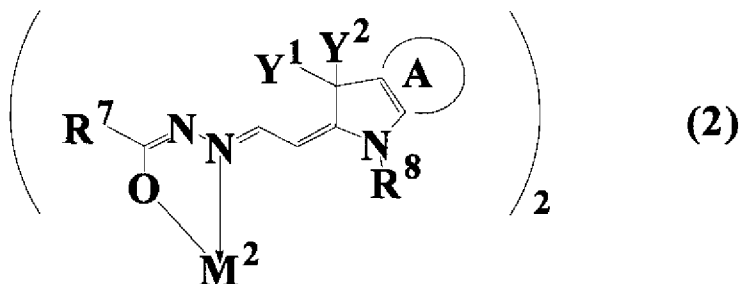
[0055] <カウンターイオン>

一般式(1)で表される本発明のヒドラジドキレート錯体化合物は、該化合物が分子全体として電氣的に中性となるように、一般式(1)には示されないカウンターイオンを適宜有していても良い。この場合、有していても良いカウンターアニオンとしては、具体的には、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、ハロゲンイオン、水酸化物イオン、酢酸イオンなどが挙げられ、カウンターカチオンとしては、周期表第1A族カチオンなど、特に1価のカチオンが挙げられる。

[0056] {一般式(1)の特に好ましい構造}

一般式(1)で表される本発明のヒドラジドキレート錯体化合物は、特に好ましくは下記一般式(2)で表される。

[化7]



一般式(2)中、環Aは置換基を有していても良い芳香環を表し、 R^7 、 R^8 および Y^1 、 Y^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表し、 M^2 は遷移金属原子を表す。更に、上記分子はカウンターイオンを有していても良い。

[0057] <環A>

一般式(2)において、環Aは、一般式(1)における環Aと同義である。

[0058] < R^7 、 R^8 >

一般式(2)において、 R^7 、 R^8 は、一般式(1)における R^1 、 R^6 と同義である。

[0059] < Y^1 、 Y^2 >

一般式(2)において、 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表す。

置換基を有していても良い芳香環基の具体例としては、一般式(1)の環Aの具体例として記載された芳香環由来のものが挙げられ、炭素数20以下の1価の非芳香環置換基の具体例としては一般式(1)の環Aが有していても良い置換基として記載されたもののうち、芳香環基を除くものが挙げられる。

[0060] なお、 Y^1 または Y^2 の少なくとも1つが、置換基を有していても良いベンジル基、ナフチルメチル基などのアリールメチル基、置換基を有していても良いフラニルメチル基、チオフェニルメチル基、ピリジルメチル基などのヘテロアリールメチル基、置換基を有していても良いtert-ブチル基などの脱離性置換基であることが記録媒体とした際の感度向上の面で好ましく、 Y^1 または Y^2 の少なくとも1つが、置換基を有していても良いアリールメチル基もしくは置換基を有していても良いヘテロアリールメチル基であることが特に好ましく、置換基を有していても良いアリールメチル基であることが更に好ましく、置換基を有していても良いベンジル基であることが特に好ましい。また、記録信号品質向上の理由で、該脱離性置換基はさらに1つ以上の置換基を有することが好ましく、該置換基がHansch, C. et, al., J. Med. Chem., 16, 1207 (1973) やHansch, C. et, al., J. Med. Chem., 20, 304 (1977) に記載のハメットの置換基定数 σ_p 値が $0 < \sigma_p < 0.9$ の電子吸引性置換基であることが更に好ましく、該置換基がシアノ基、トリフルオロメチル基、FやClなどのハロゲンなどであることが特に好ましい。

[0061] $\langle M^2 \rangle$

一般式(2)における M^2 は一般式(1)におけるMと同義である。

[0062] {分子量}

一般式(1)、好ましくは一般式(2)で表される本発明のヒドラジドキレート錯体化合物は、吸光度低下による感度低下防止の点から、通常分子量1,500以下、中でも1,000以下であることが好ましい。

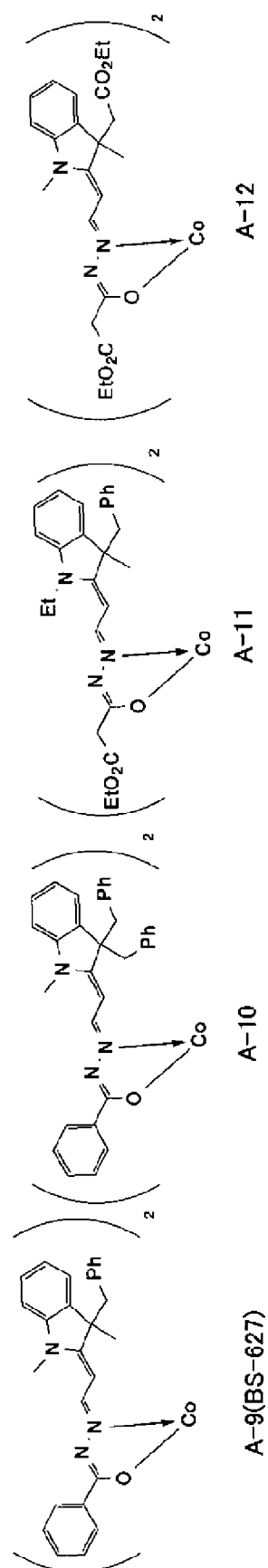
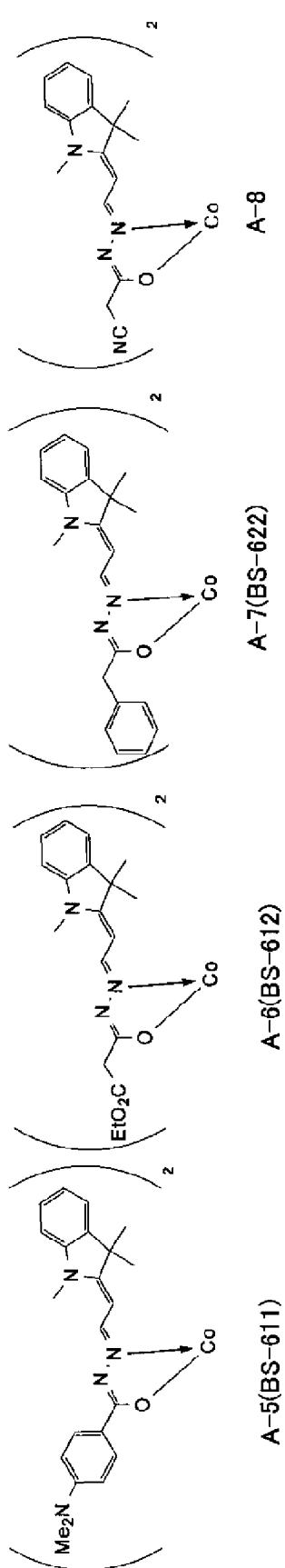
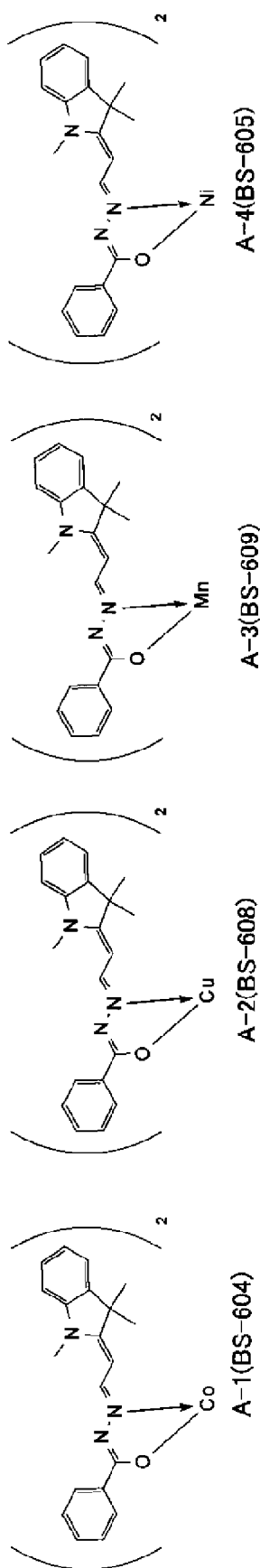
[0063] なお、一般式(1)、好ましくは一般式(2)で表される本発明のヒドラジドキレート錯体化合物は、記録媒体の保存安定性を向上させる理由から、通常水不溶性であることが好ましい。ここで「水不溶性」とは、25℃、1気圧の条件下における水に対する溶解

度が、通常0.1重量%以下、好ましくは0.01重量%以下であることを言う。

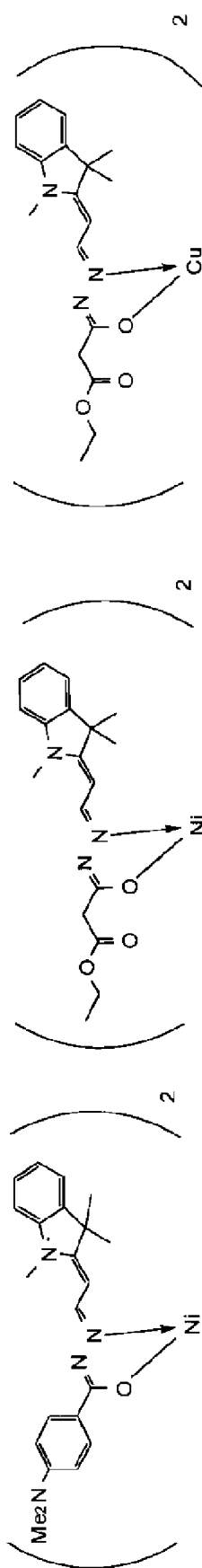
[0064] {具体例}

一般式(1)で表される本発明のヒドラジドキレート錯体化合物の具体例を以下に例示するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらに限定されるものではない。なお、以下において、Meはメチル基を、Etはエチル基を、Buはブチル基を、Acはアセチル基を、Phはフェニル基を表す。以下においては、Cu錯体、Mn錯体、Ni錯体あるいはCo錯体を記載しているが、他の遷移金属に置き換えてもよい。

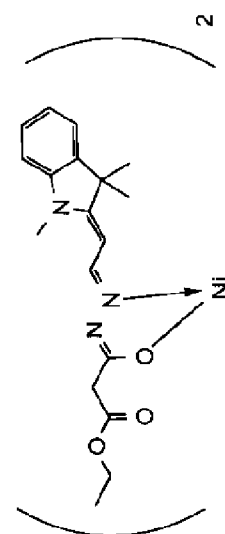
[0065] [化8]



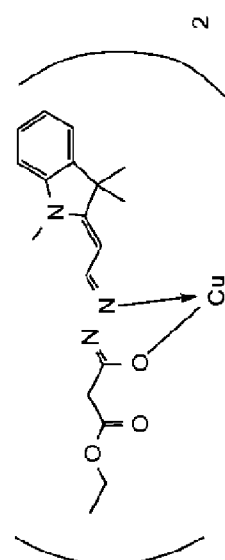
[0066] [化9]



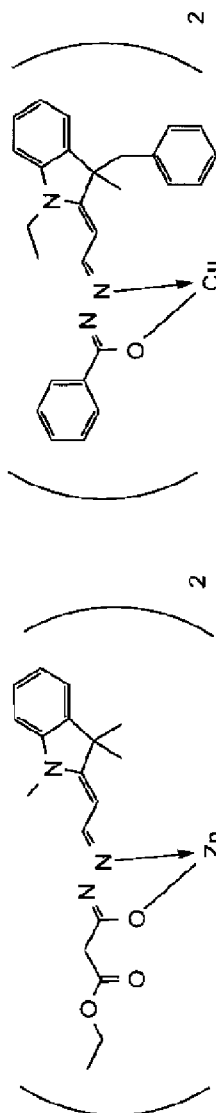
A-13(BS-0610)



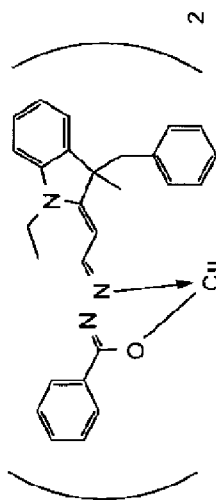
A-14(BS-0663)



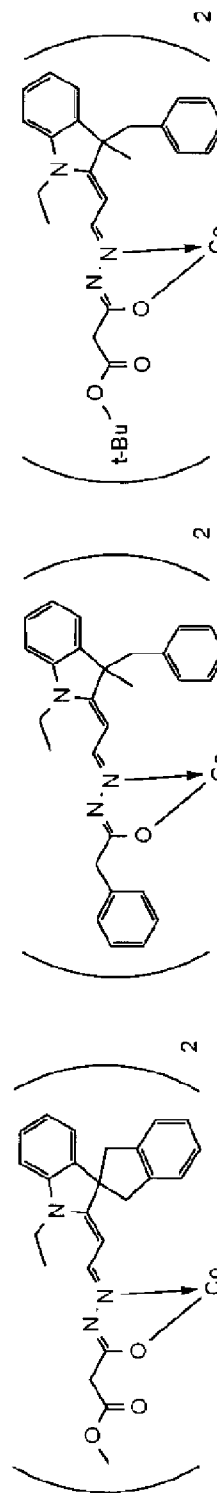
A-15(BS-0664)



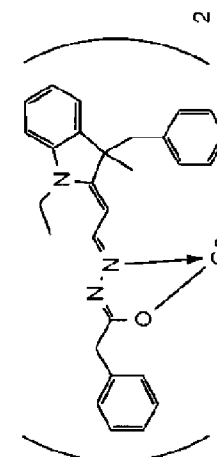
A-16(BS-0666)



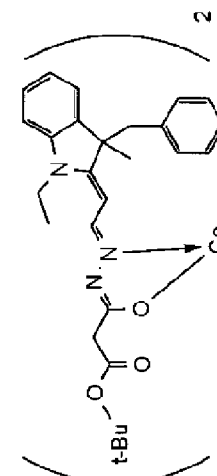
A-17(BS-0629)



A-18(BS-0632)

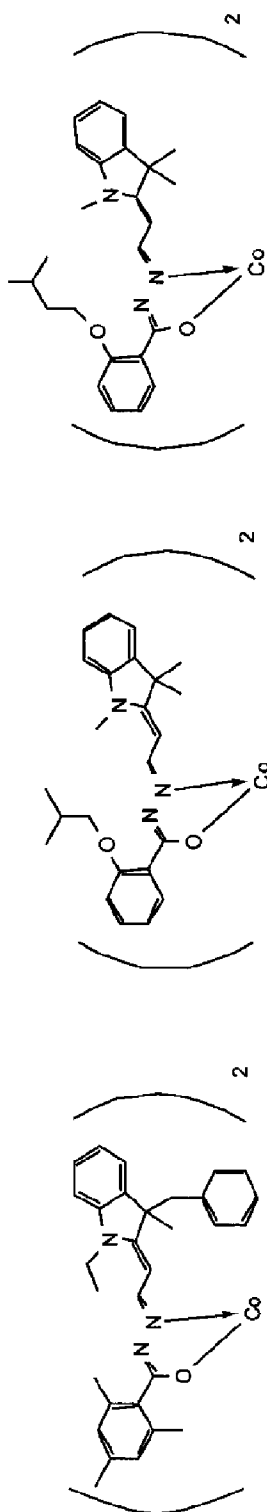


A-19(BS-0647)

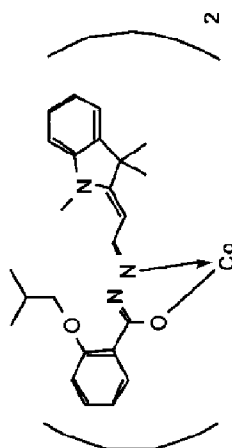


A-20

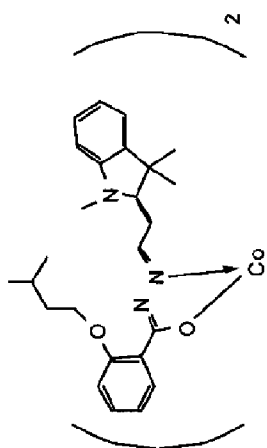
[0067] [化10]



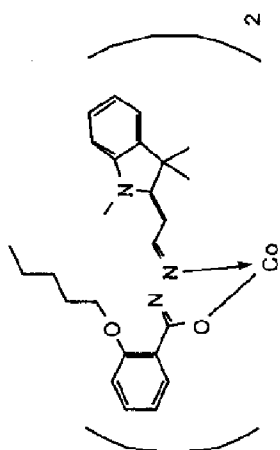
A-21(BS-0650)



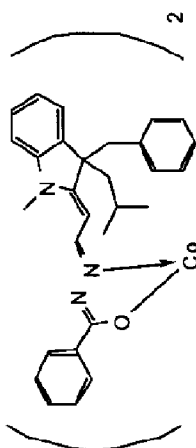
A-22(BS-0672)



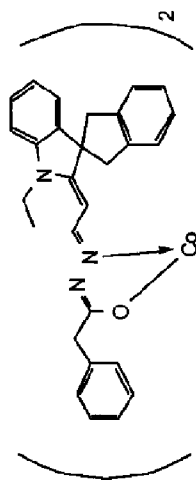
A-23(BS-0673)



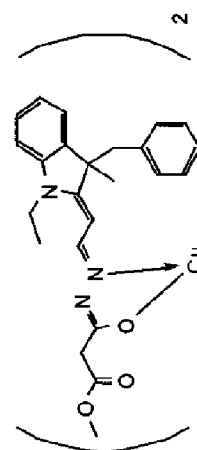
A-24(BS-0675)



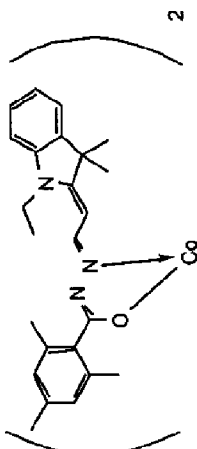
A-25(BS-0680)



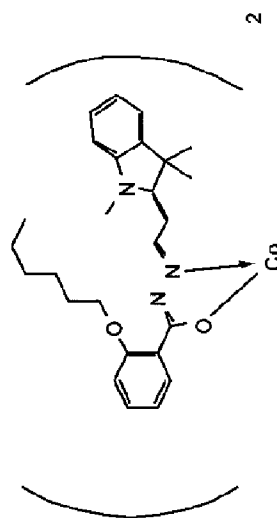
A-26(BS-0631)



A-27(BS-0658)

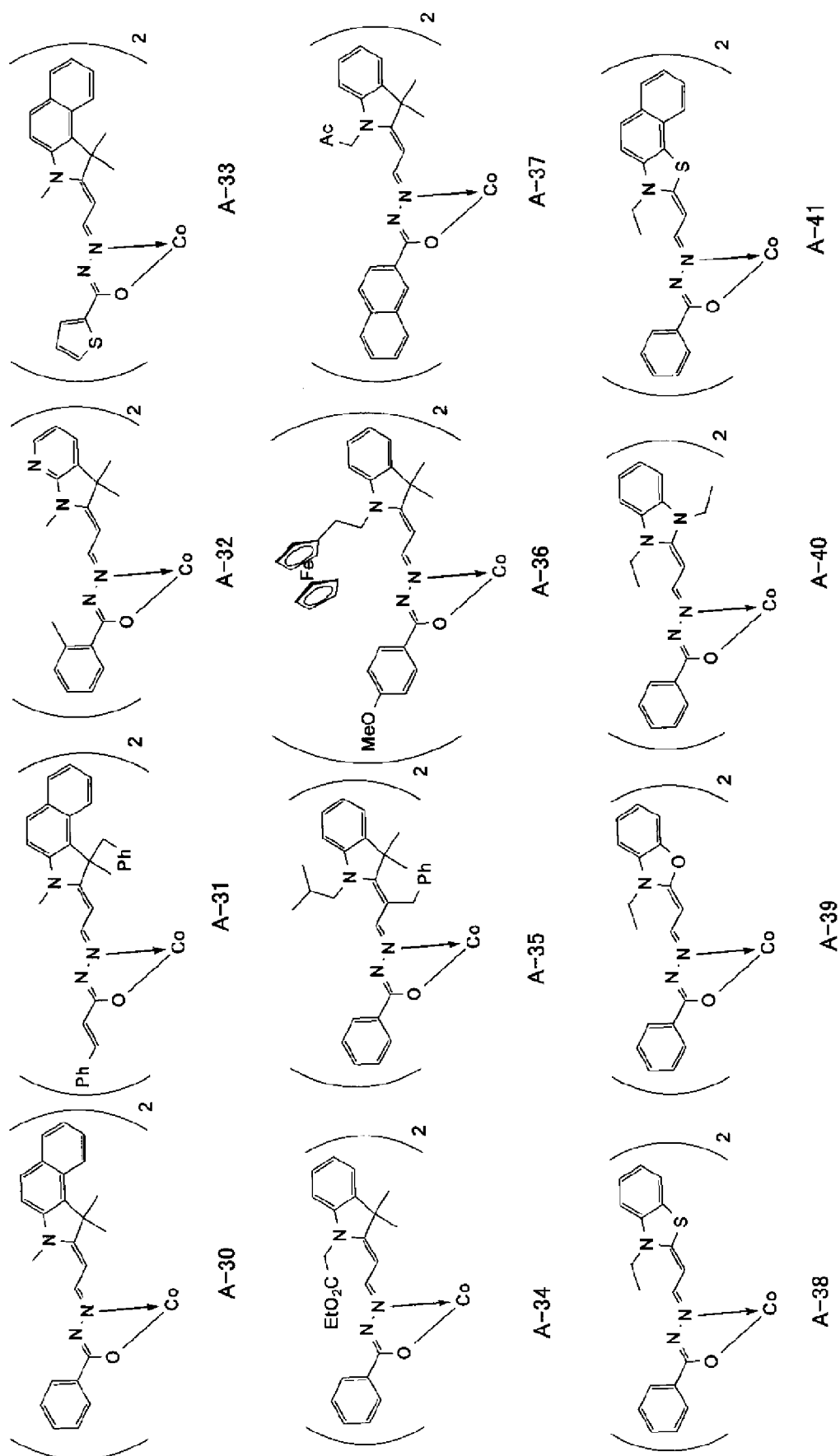


A-28(BS-0628)

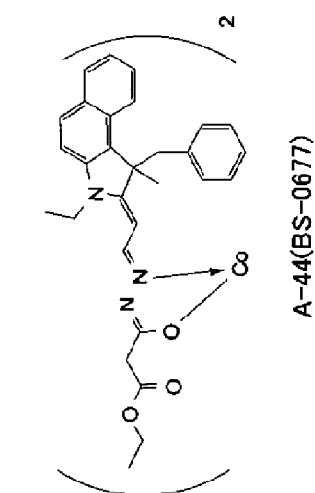


A-29(BS-0676)

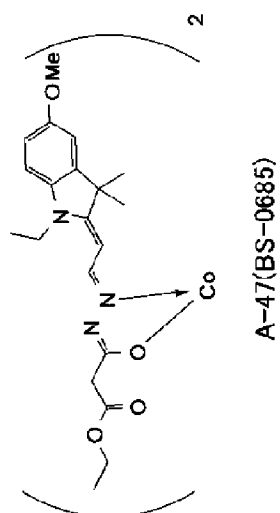
[0068] [化11]



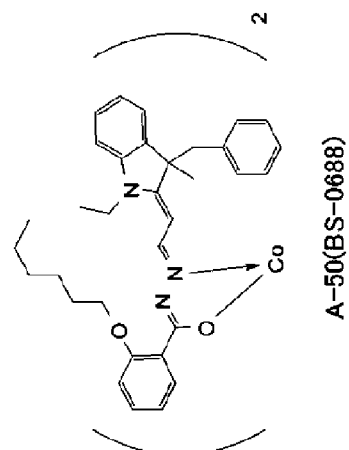
[0069] [化12]



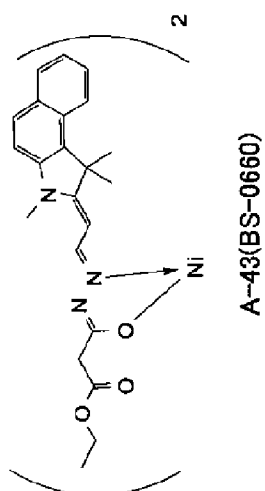
A-44(BS-0677)



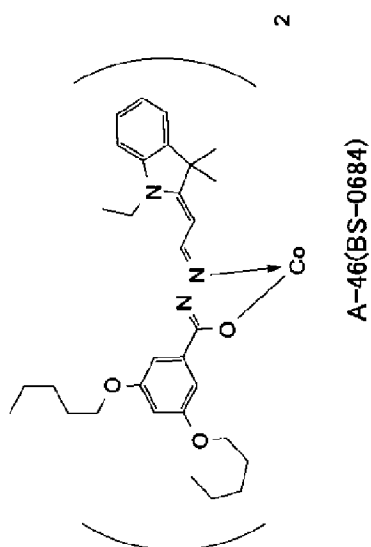
A-47(BS-0685)



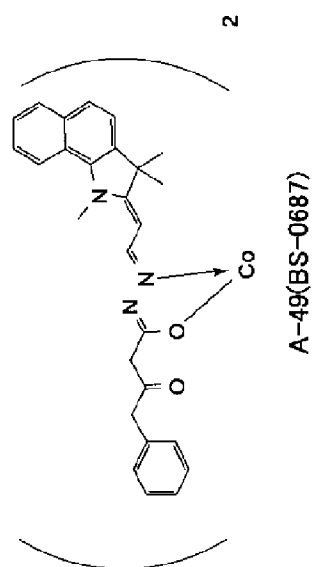
A-50(BS-0688)



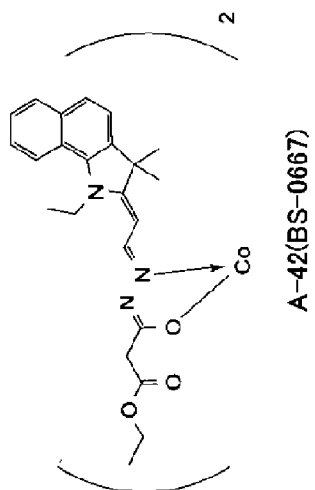
A-43(BS-0660)



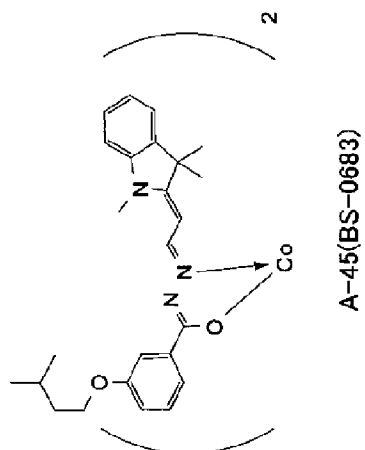
A-46(BS-0684)



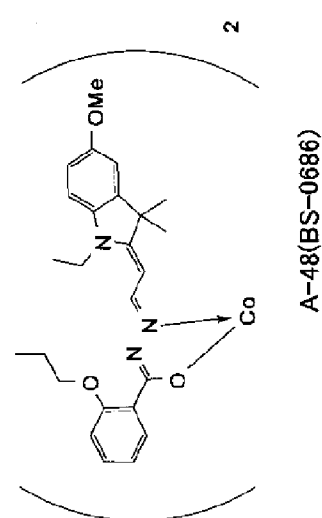
A-49(BS-0687)



A-42(BS-0667)

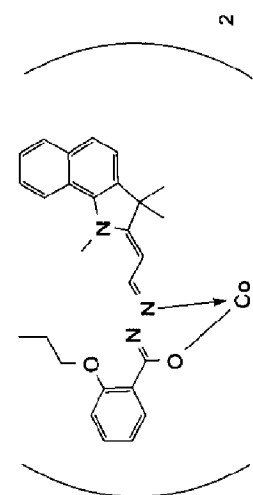


A-45(BS-0683)

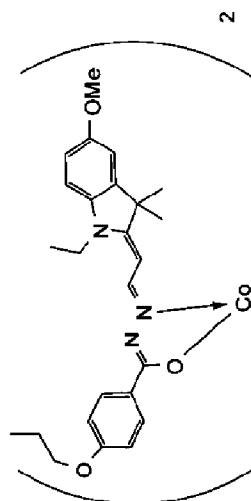


A-48(BS-0686)

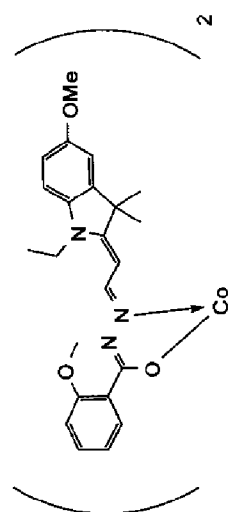
[0070] [化13]



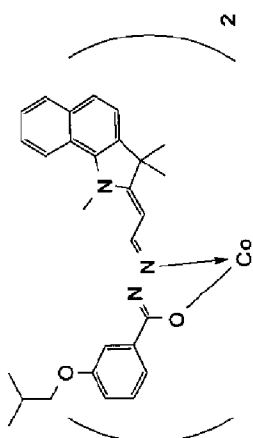
A-53(BS-0691)



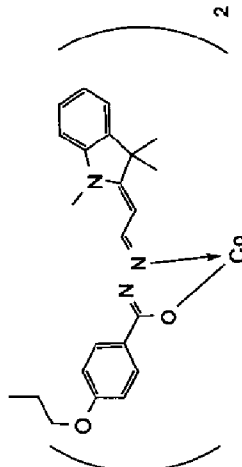
A-56(BS-0696)



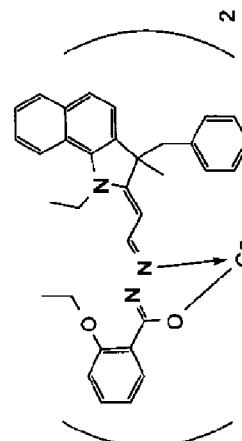
A-59(BS-0699)



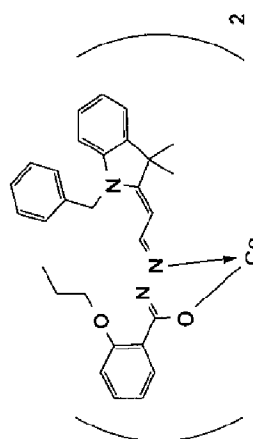
A-52(BS-0690)



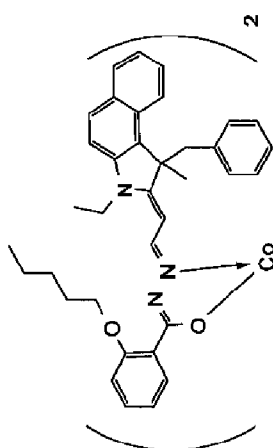
A-55(BS-0693)



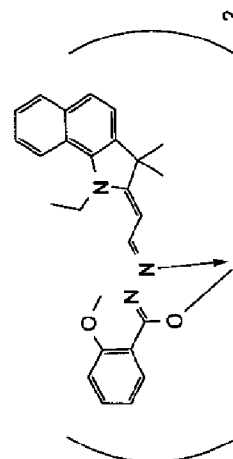
A-58(BS-0698)



A-51(BS-0689)

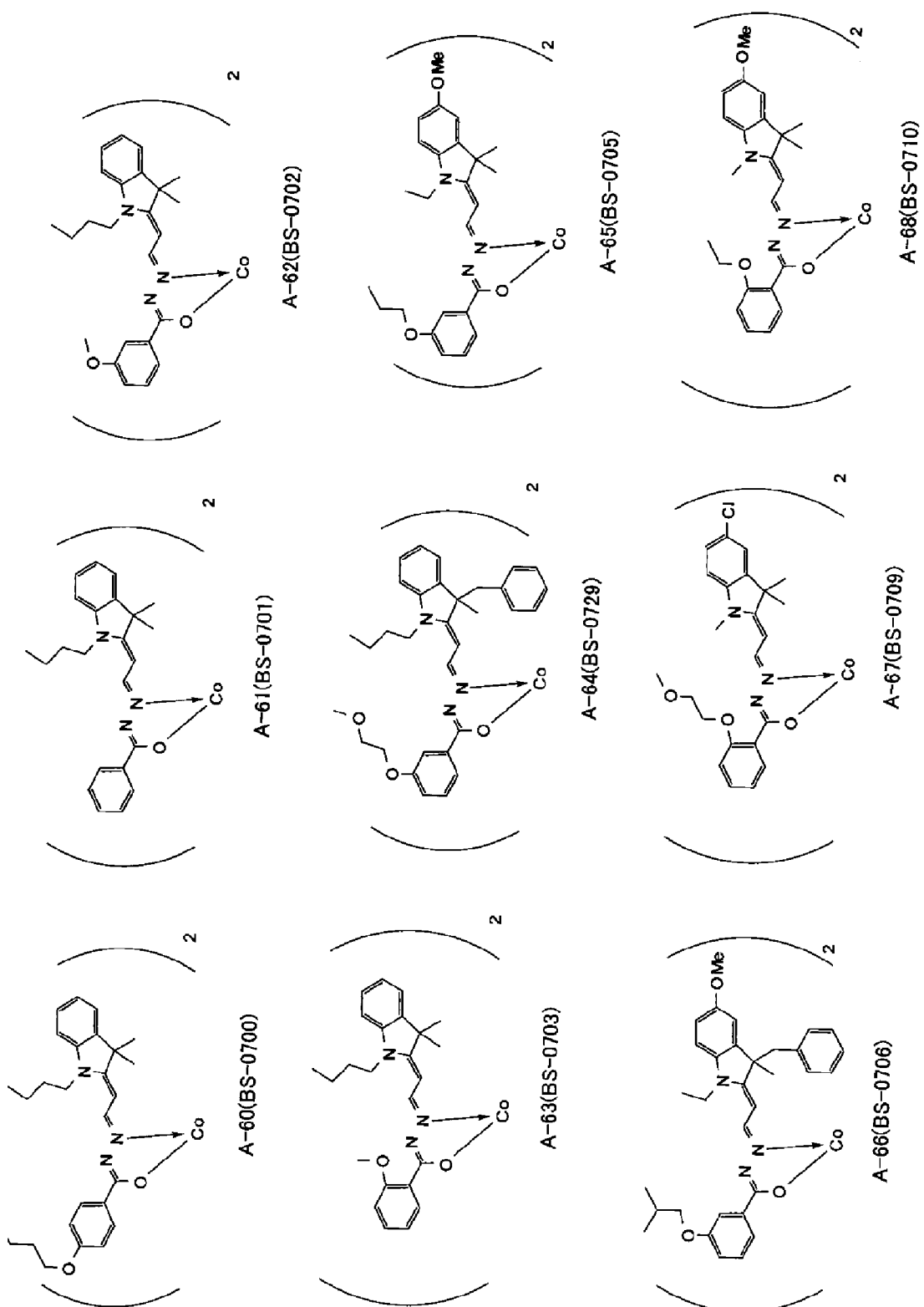


A-54(BS-0674)

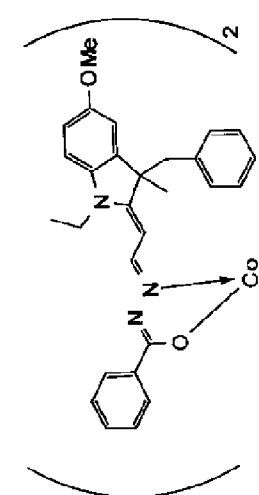


A-57(BS-0678)

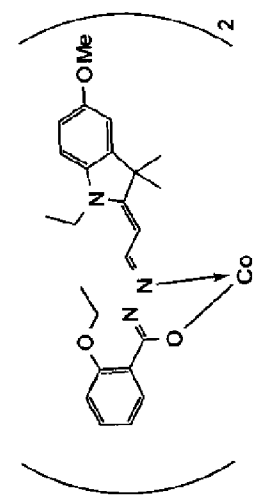
[0071] [化14]



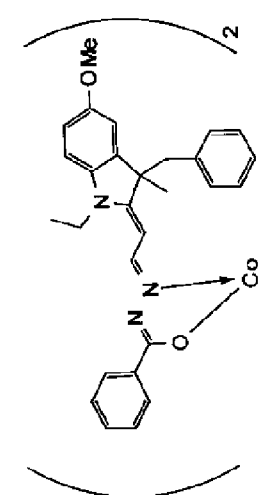
[0072] [化15]



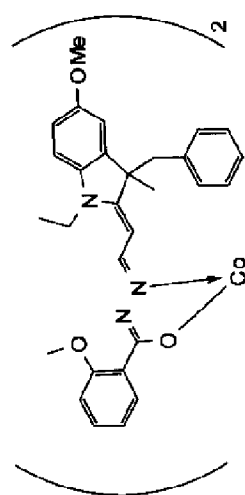
A-69(BS-0711)



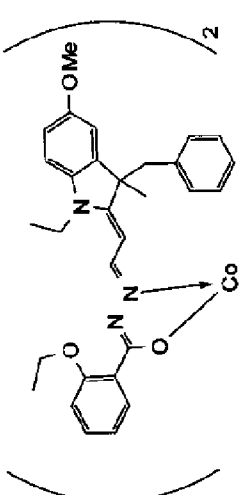
A-70(BS-0712)



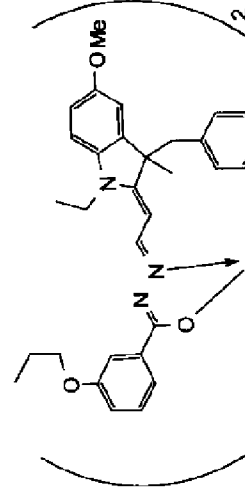
A-71(BS-0713)



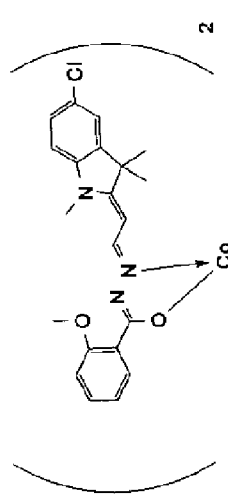
A-72



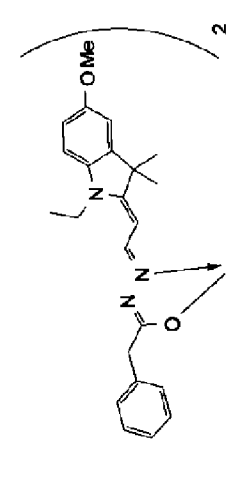
A-73



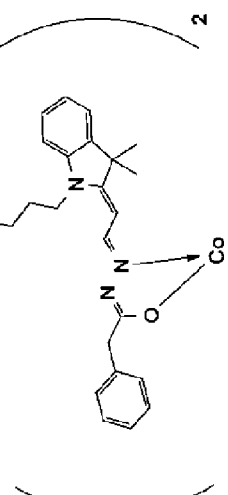
A-74



A-75(BS-0717)

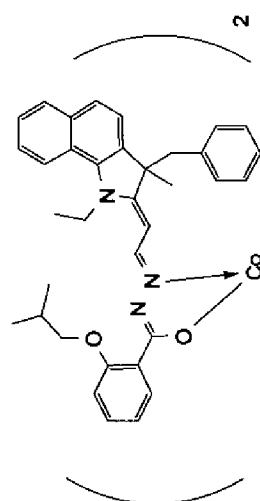


A-76(BS-0718)

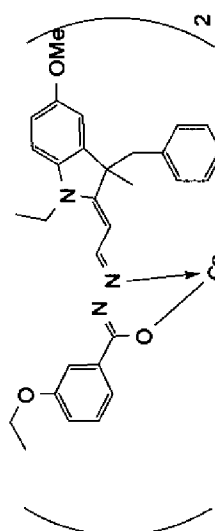


A-77

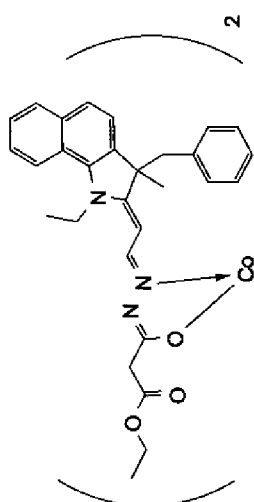
[0073] [化16]



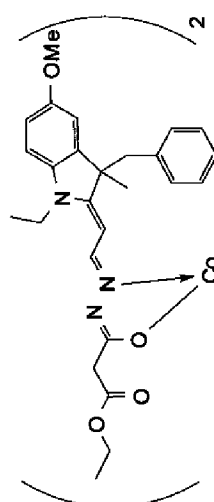
A-80(BS-0722)



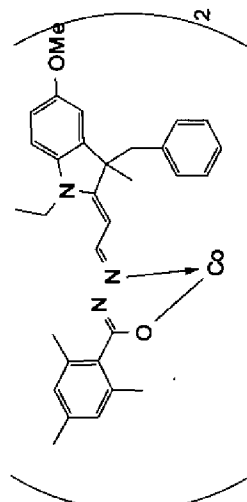
A-83(BS-0725)



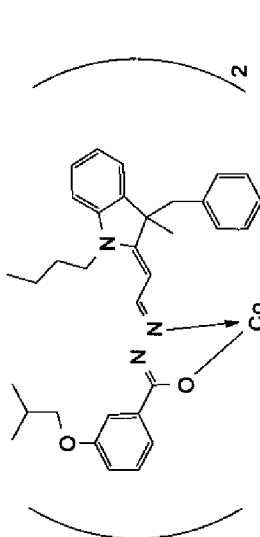
A-79(BS-0721)



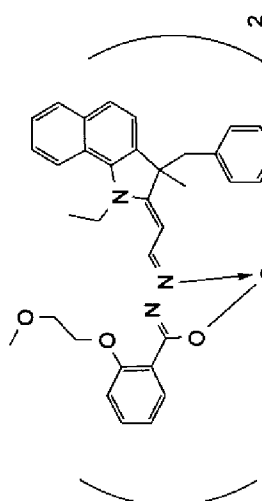
A-82(BS-0724)



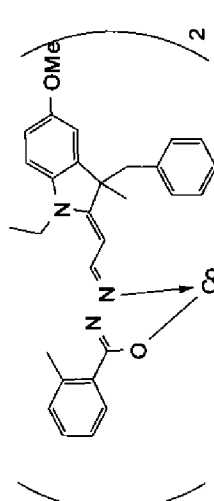
A-85(BS-0727)



A-78(BS-0720)

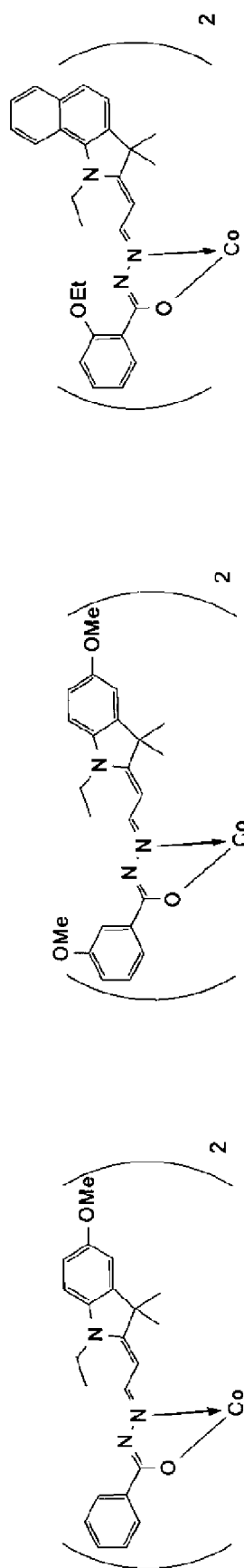


A-81(BS-0723)



A-84(BS-0726)

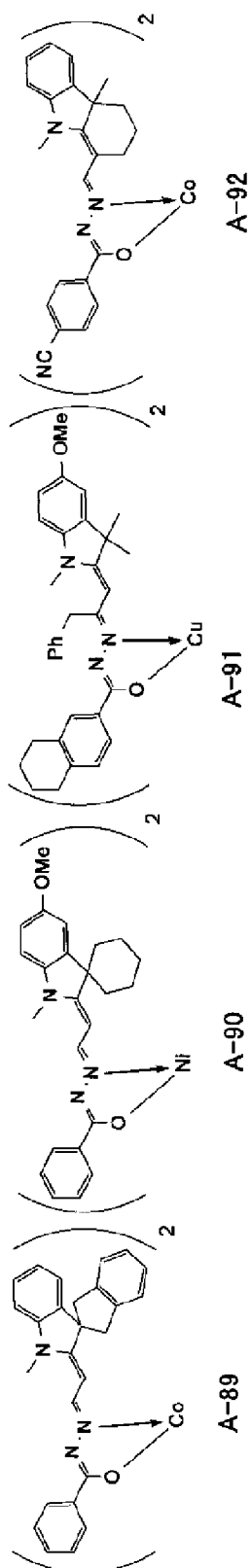
[0074] [化17]



A-88(BS-697)

A-87(BS-695)

A-86(BS-694)

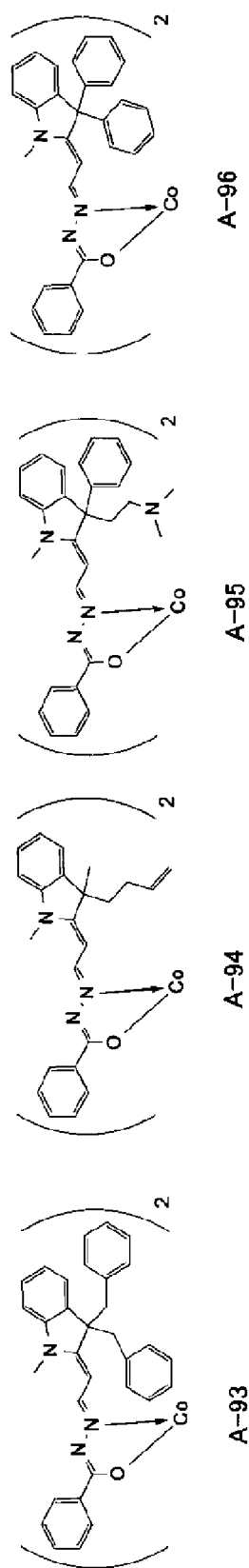


A-89

A-90

A-91

A-92



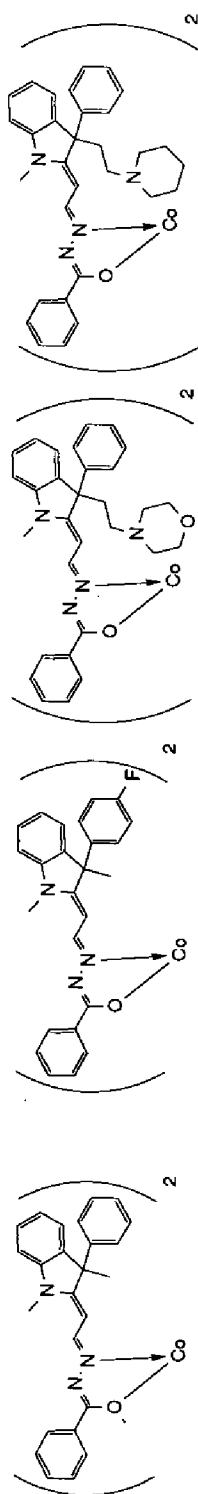
A-93

A-94

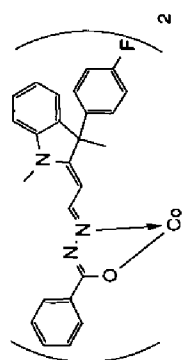
A-95

A-96

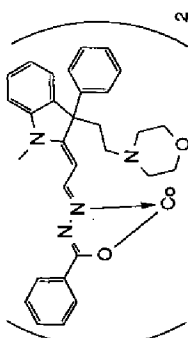
[0075] [化18]



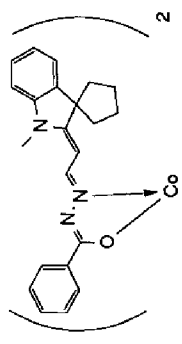
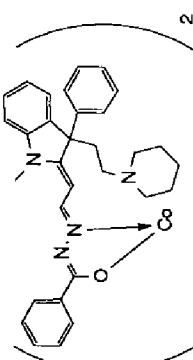
A-98



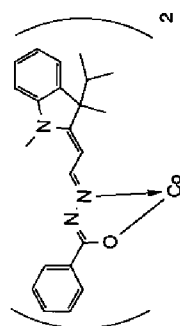
A-99



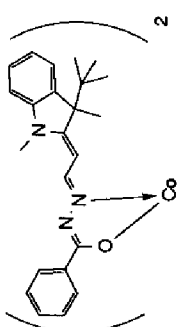
A-100



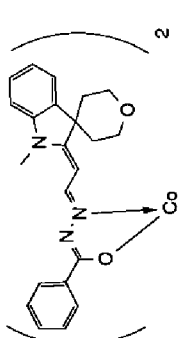
A-101



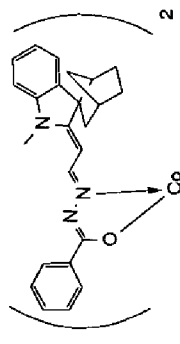
A-102



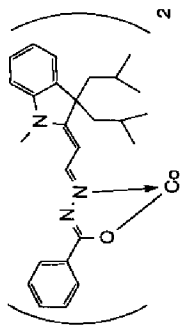
A-103



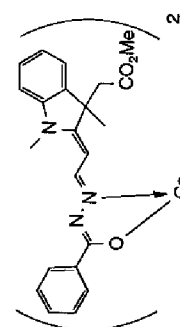
A-104



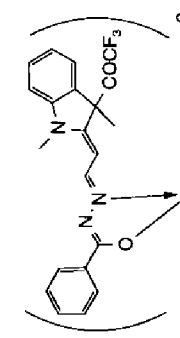
A-105



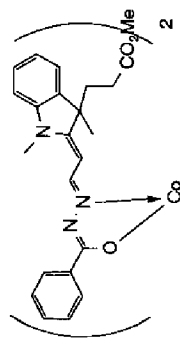
A-106



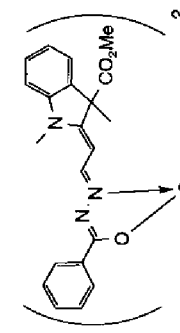
A-107



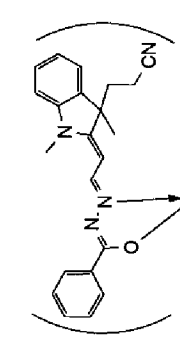
A-108



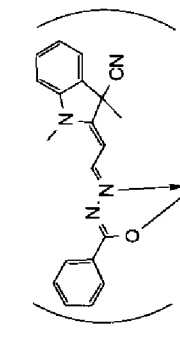
A-109



A-110

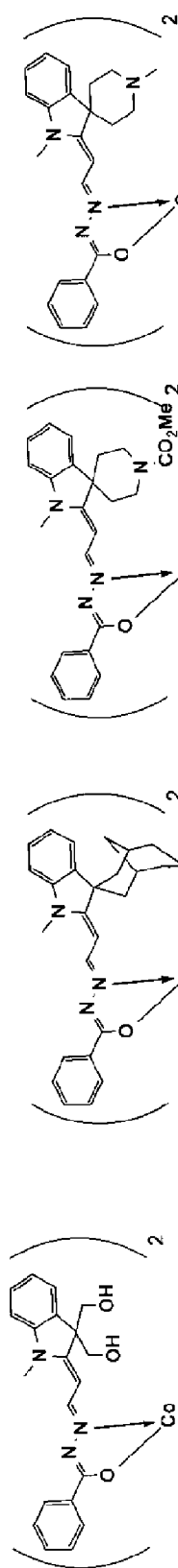


A-111

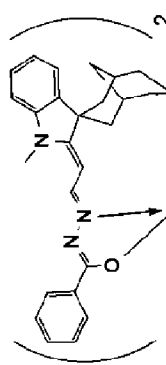


A-112

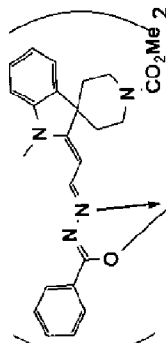
[0076] [化19]



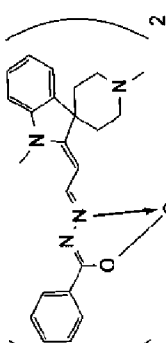
A-113



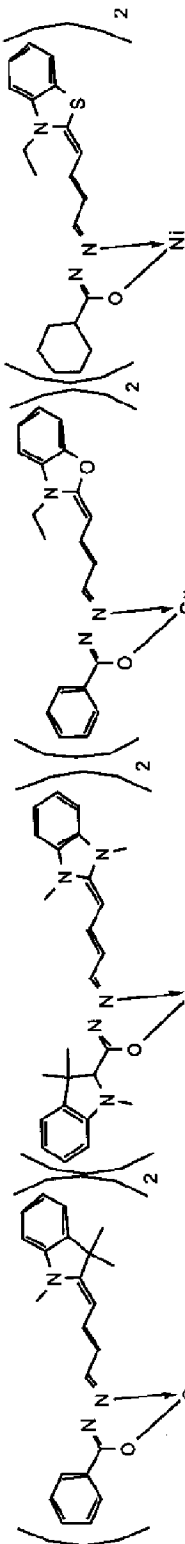
A-114



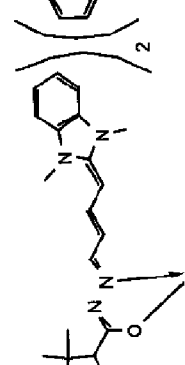
A-115



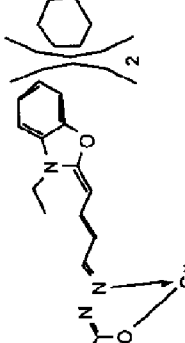
A-116



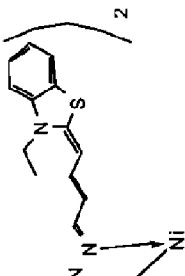
A-117



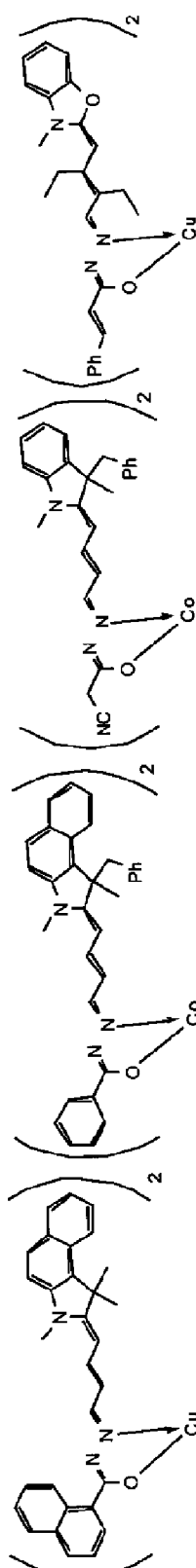
A-118



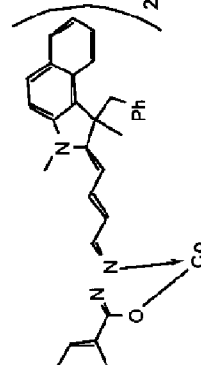
A-119



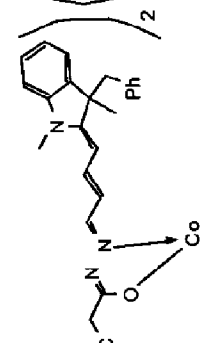
A-120



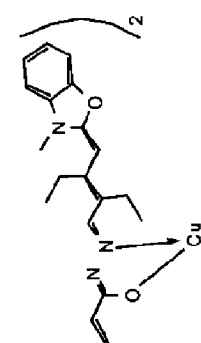
A-121



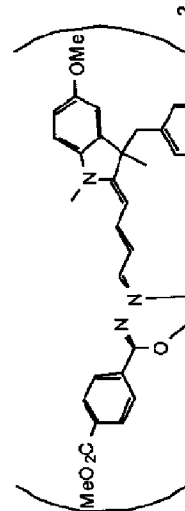
A-122



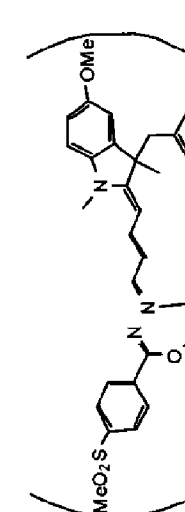
A-123



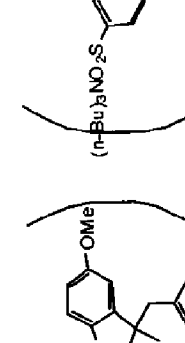
A-124



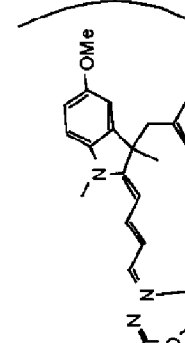
A-125

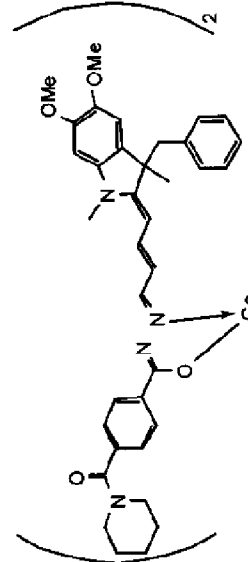
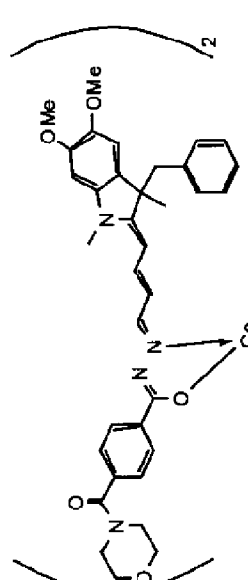
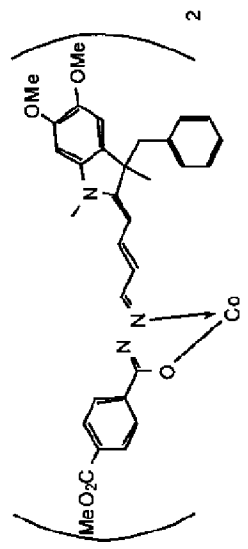
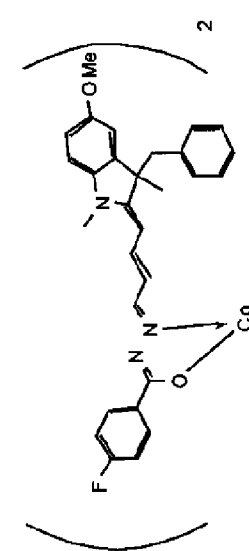
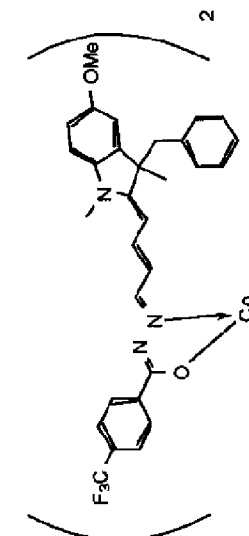
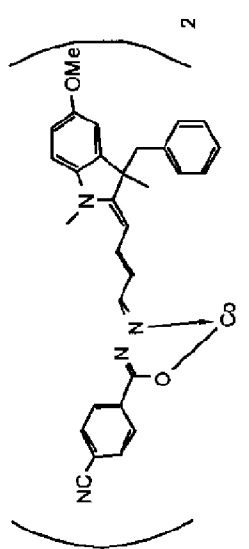
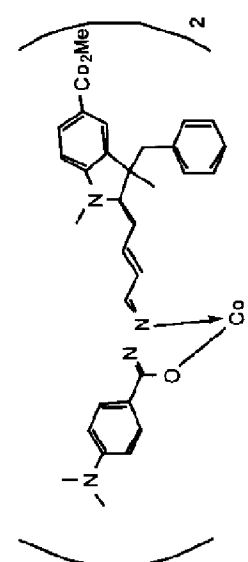
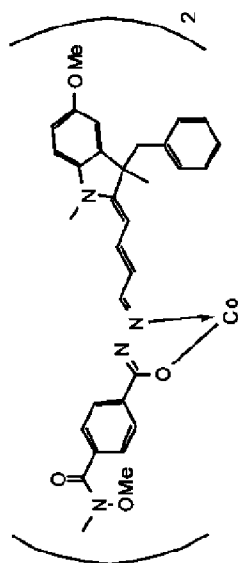
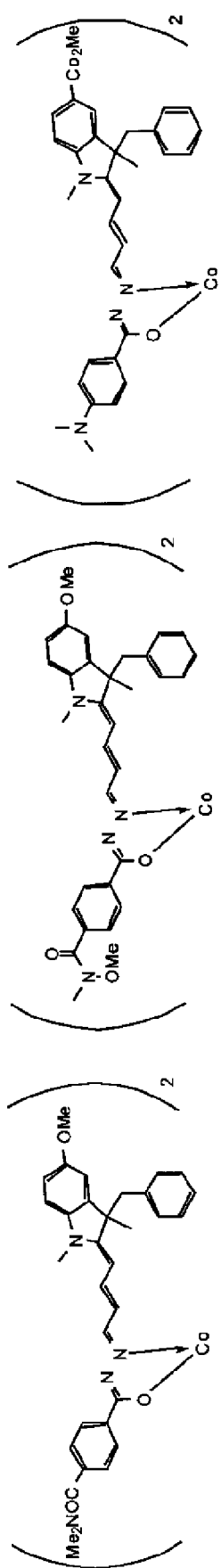


A-126

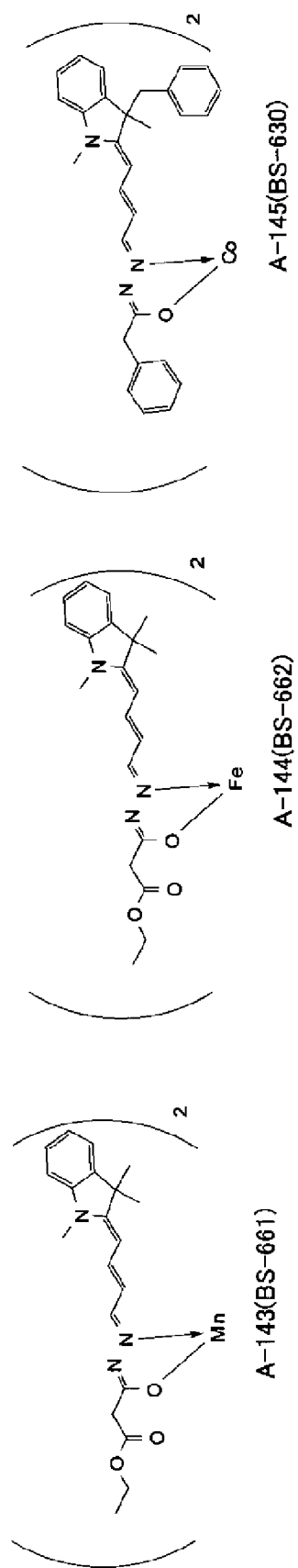
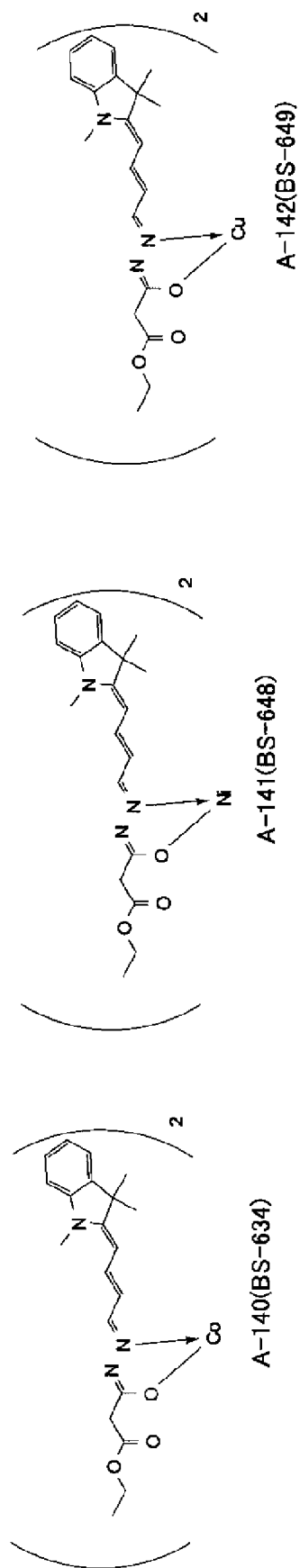
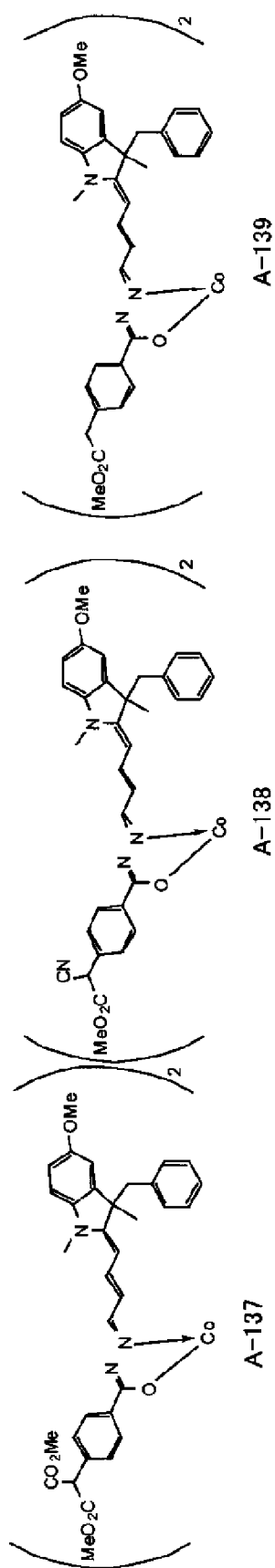


A-127

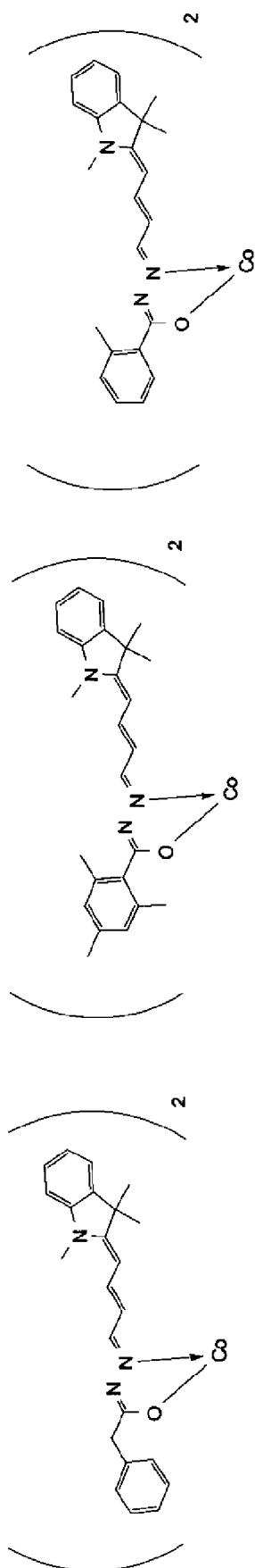




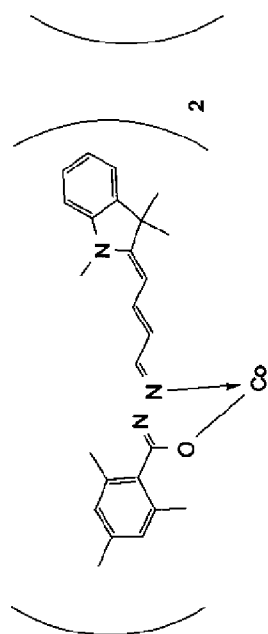
[0078] [化21]



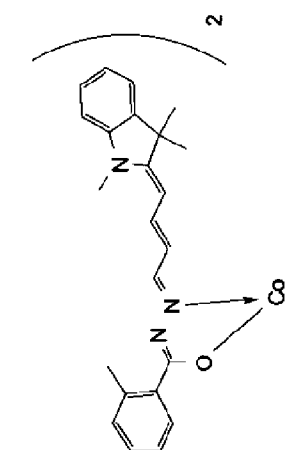
[0079] [化22]



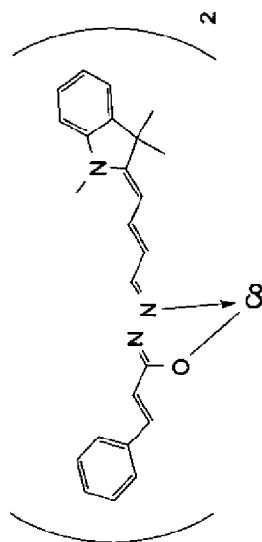
A-146(BS-633)



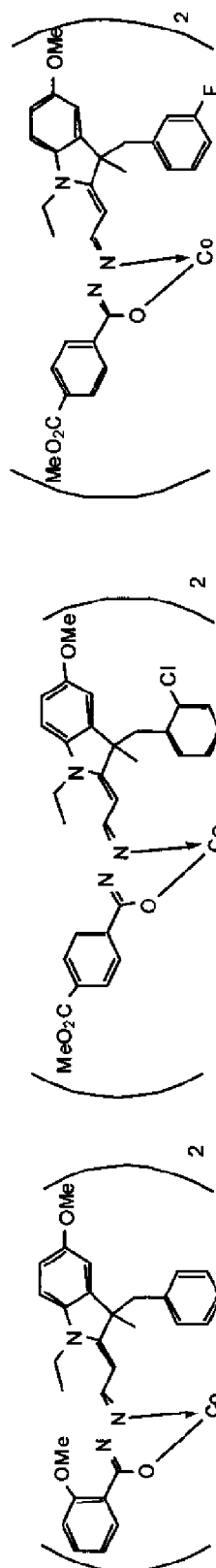
A-147(BS-645)



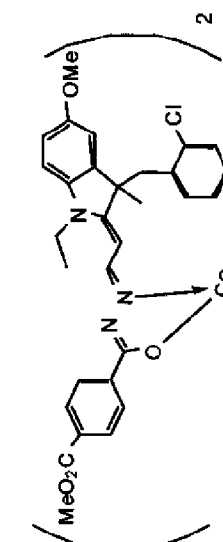
A-148(BS-646)



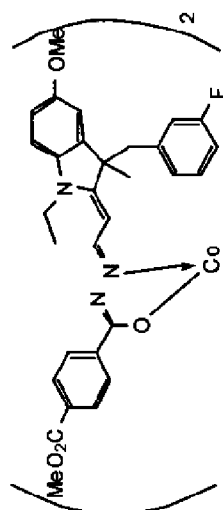
A-149(BS-621)



A-150(BS-0708)

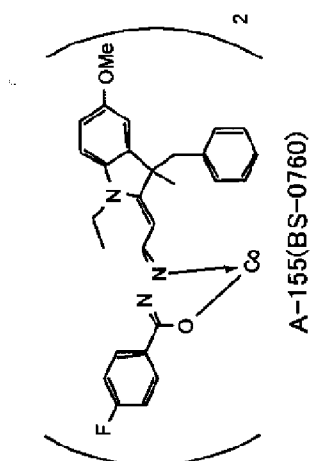


A-151(BS-0762)

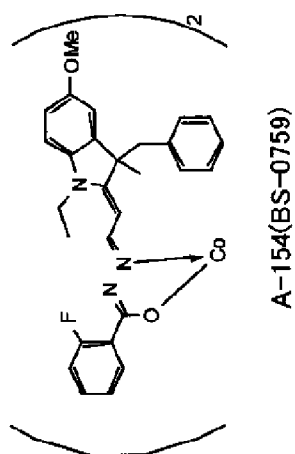


A-152(BS-0763)

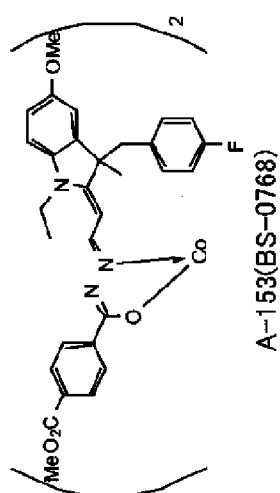
[0080] [化23]



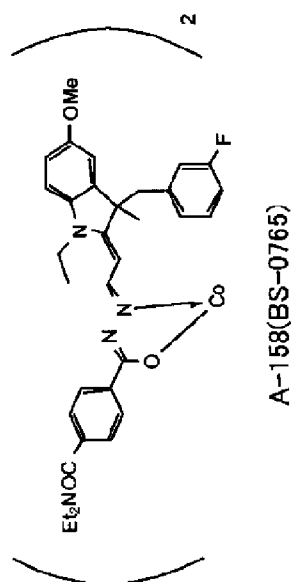
A-155(BS-0760)



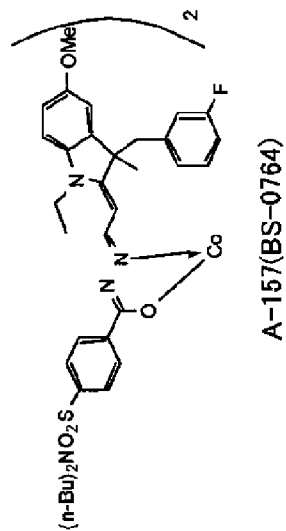
A-154(BS-0759)



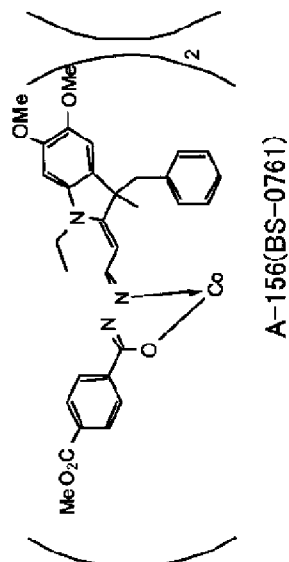
A-153(BS-0768)



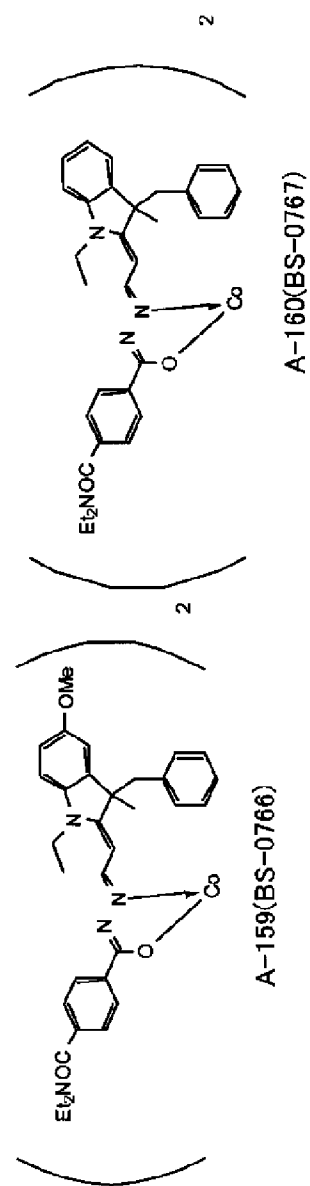
A-158(BS-0765)



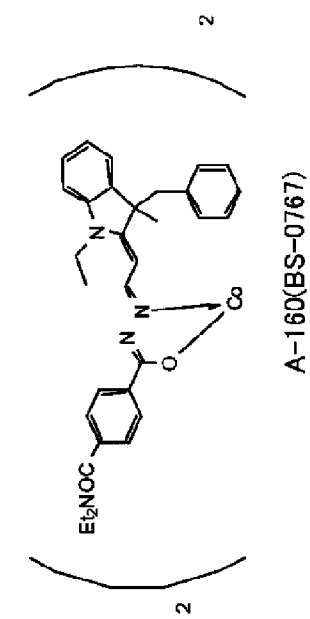
A-157(BS-0764)



A-156(BS-0761)

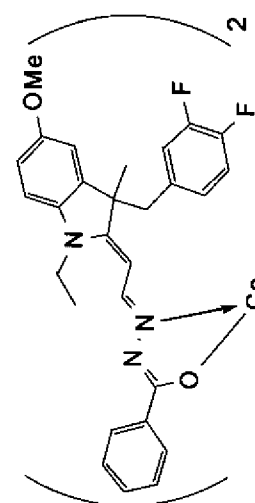


A-159(BS-0766)

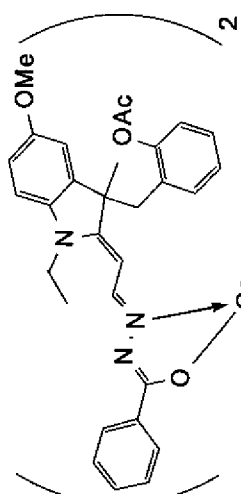


A-160(BS-0767)

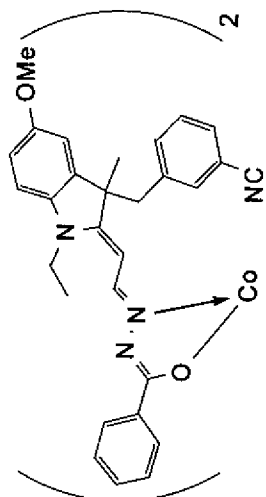
[0081] [化24]



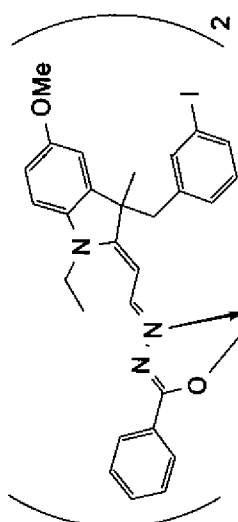
A-163



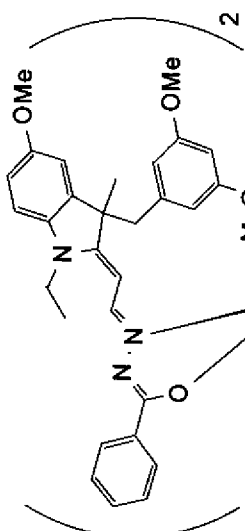
A-166



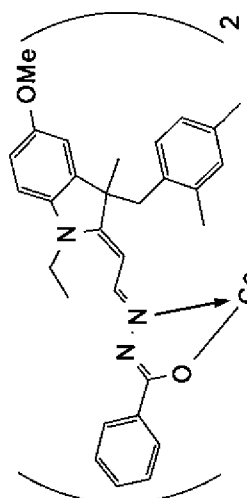
A-169



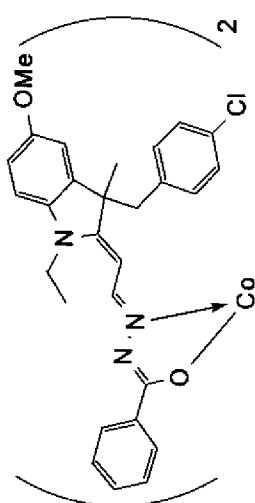
A-162



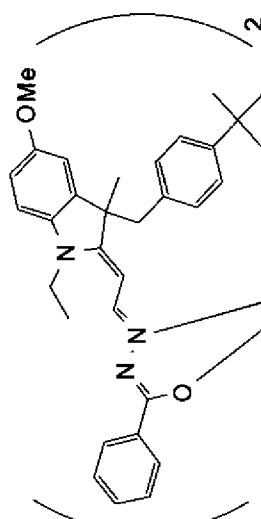
A-165



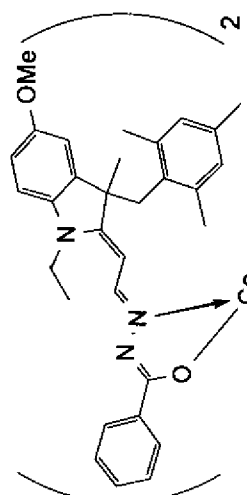
A-168



A-161

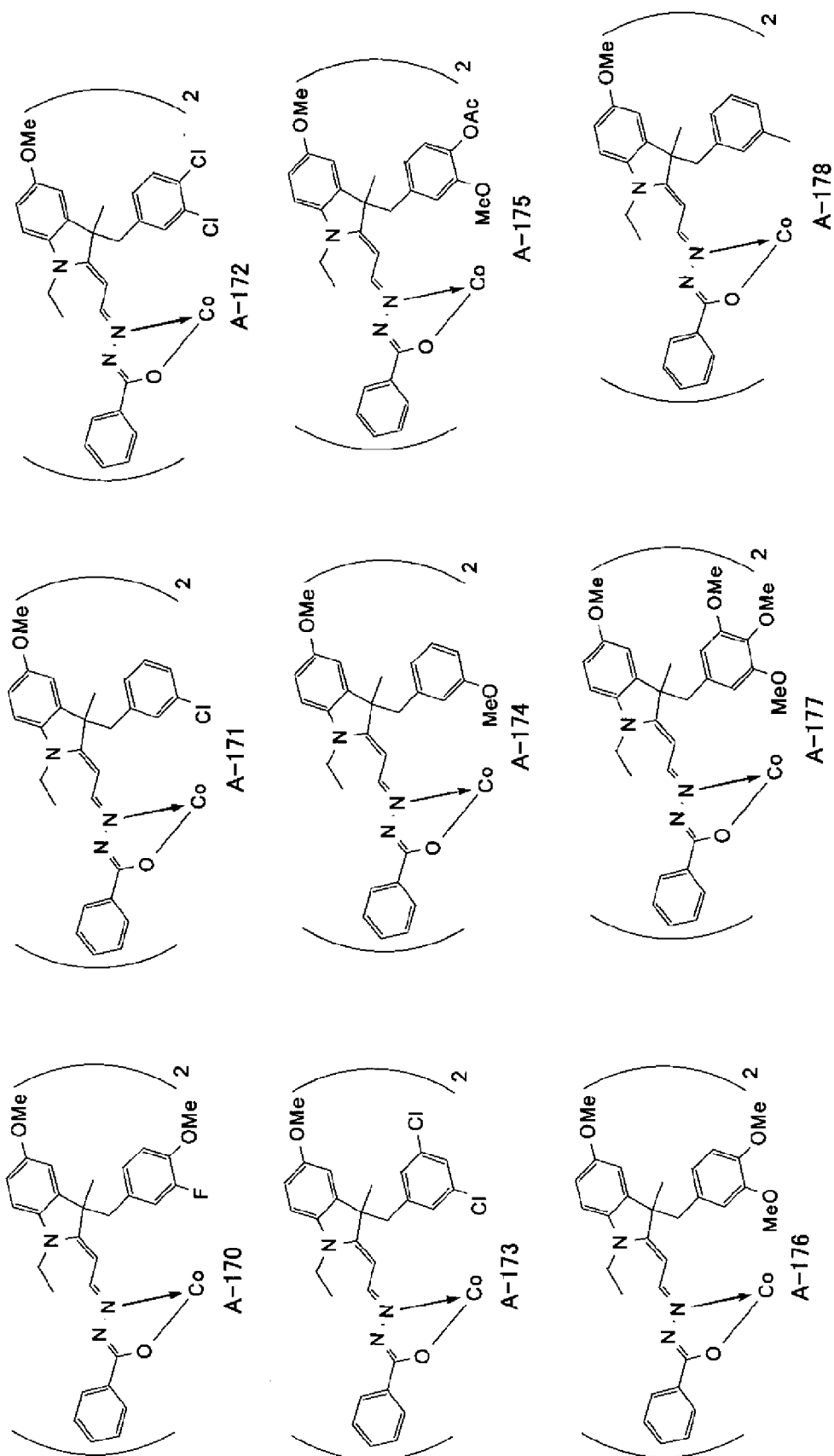


A-164

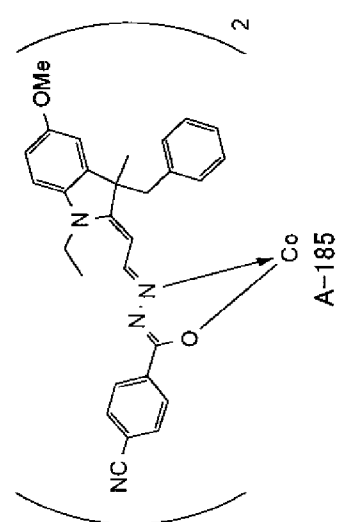
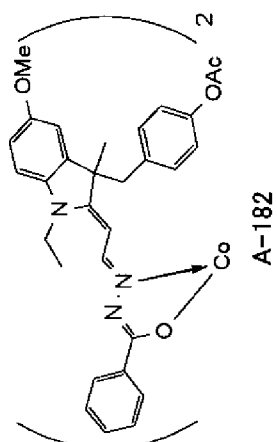
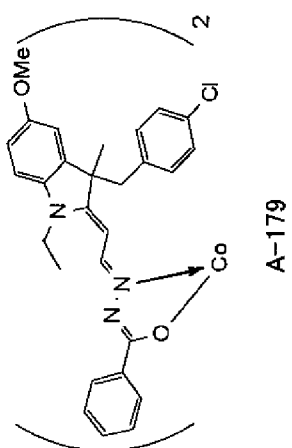
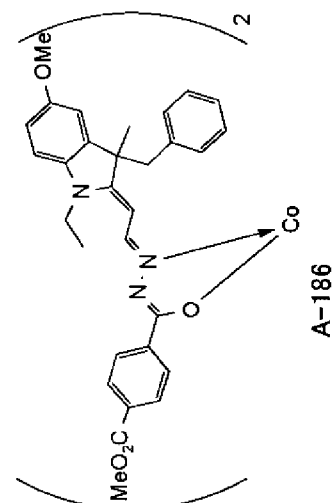
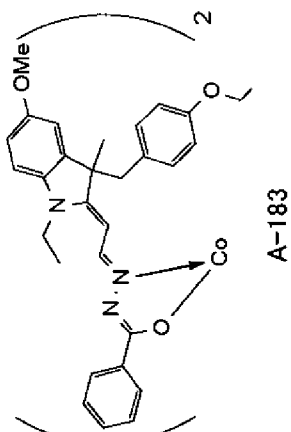
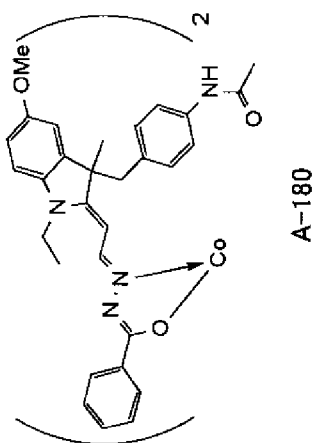
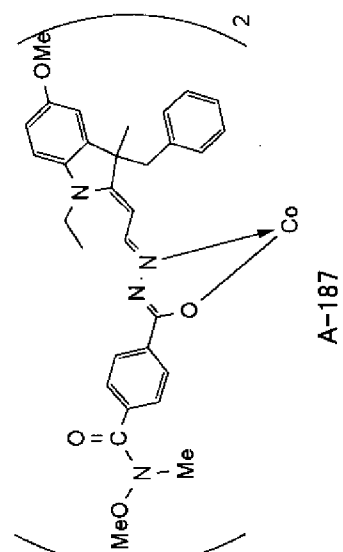
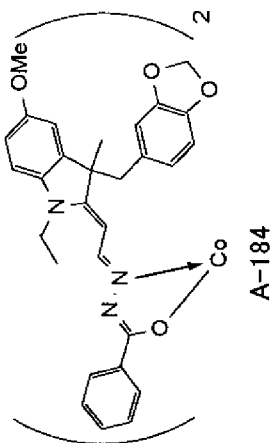
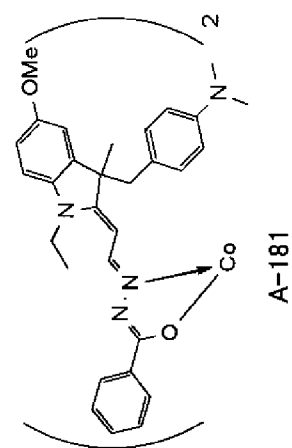


A-167

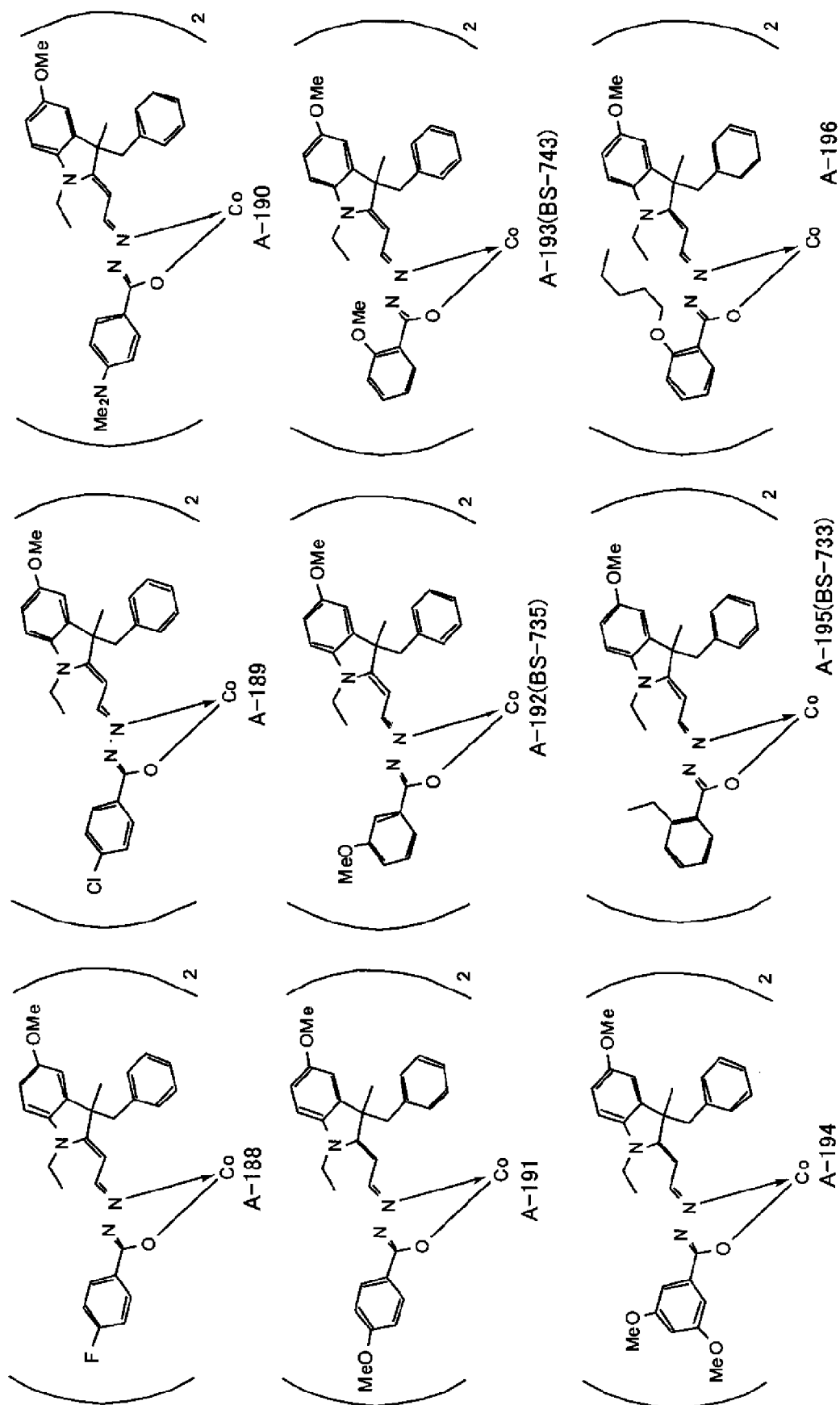
[0082] [化25]



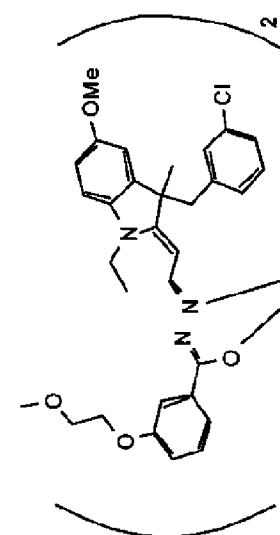
[0083] [化26]



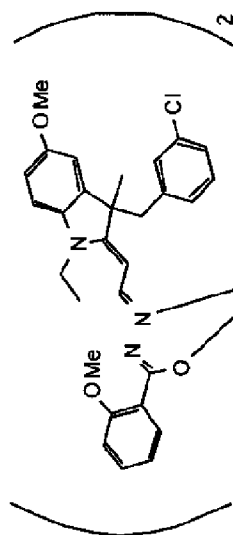
[0084] [化27]



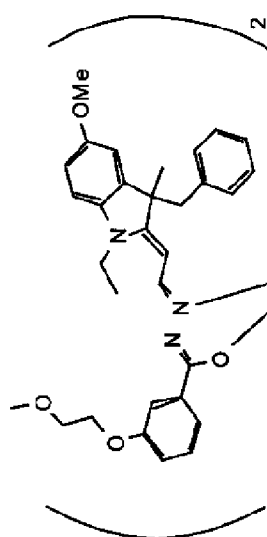
[0085] [化28]



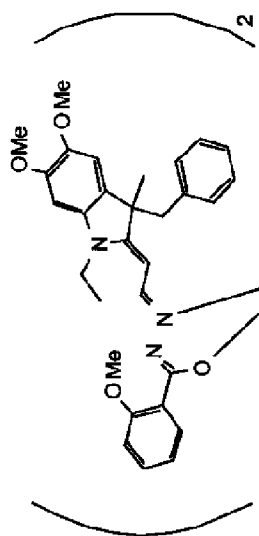
A-199(BS-740)



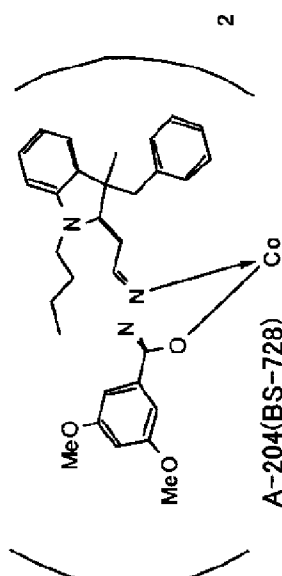
A-202(BS-739)



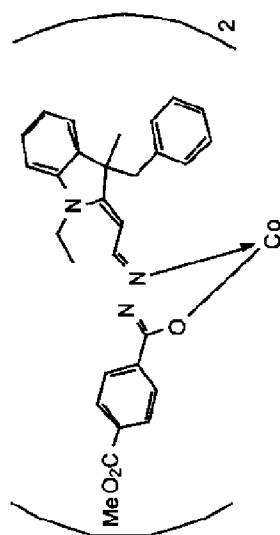
A-198(BS-736)



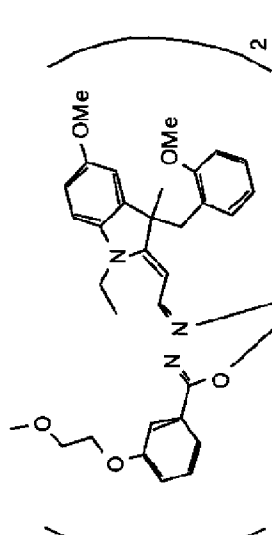
A-201(BS-744)



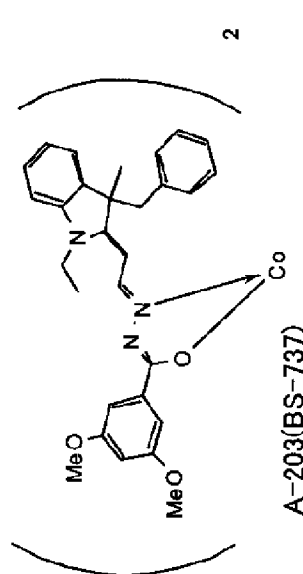
A-204(BS-728)



A-197(BS-754)

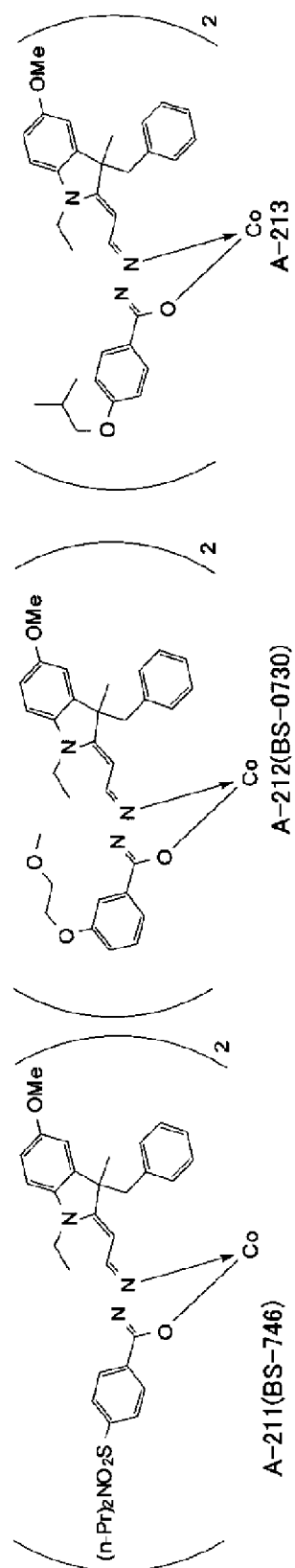
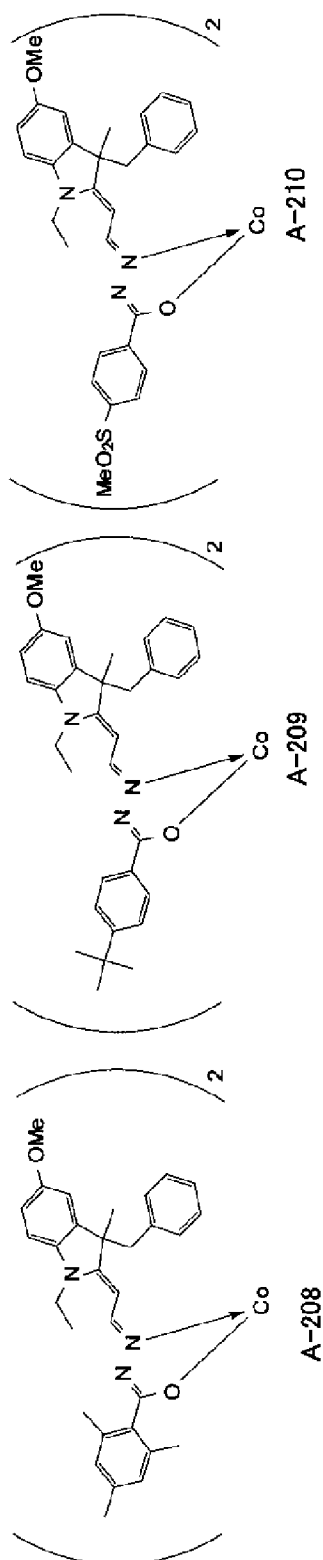
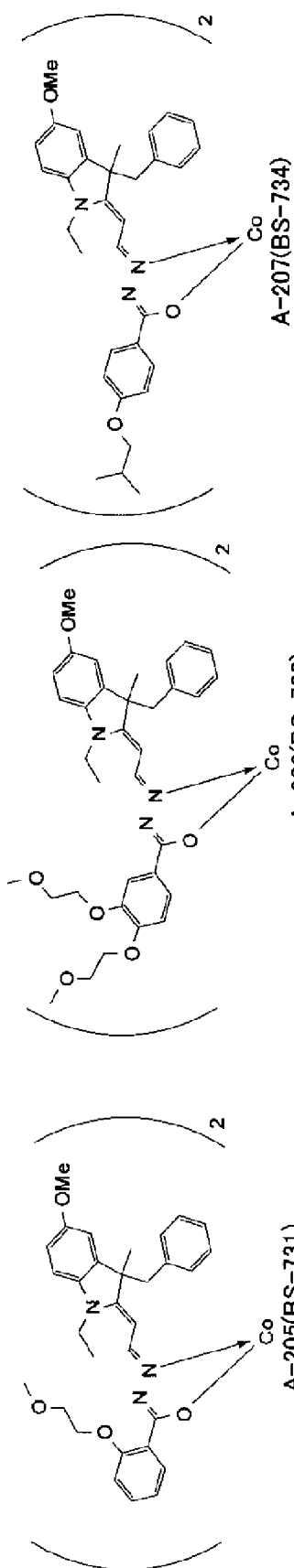


A-200(BS-741)

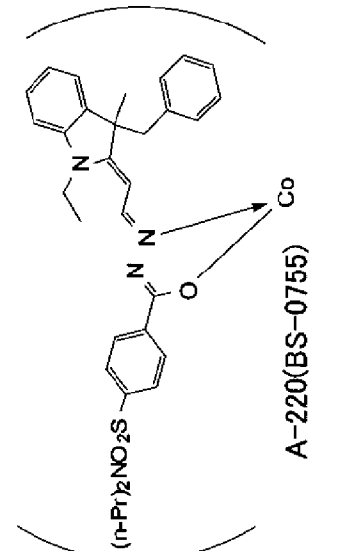
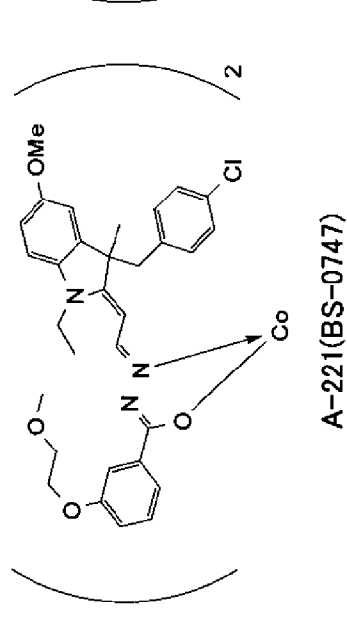
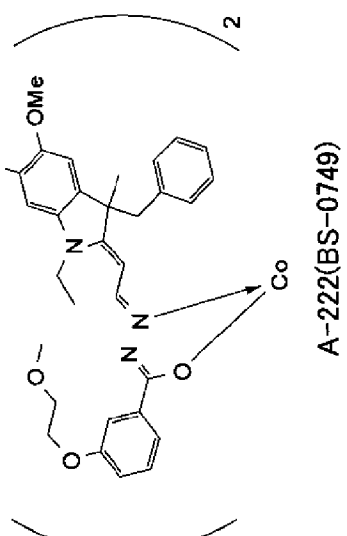
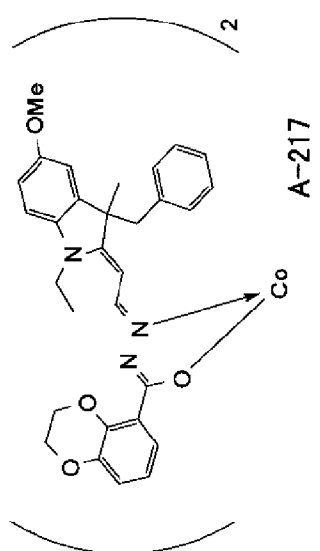
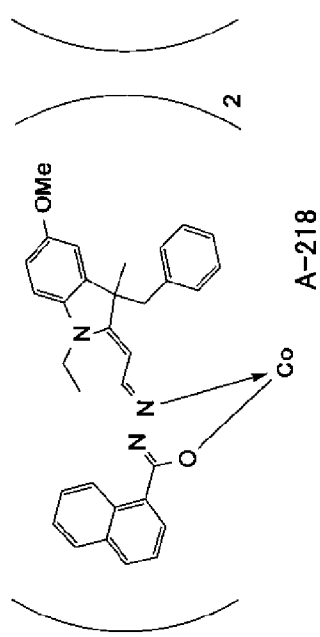
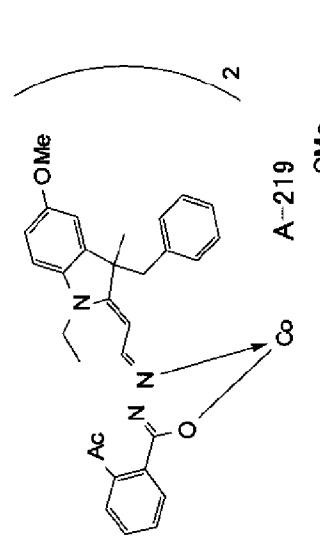
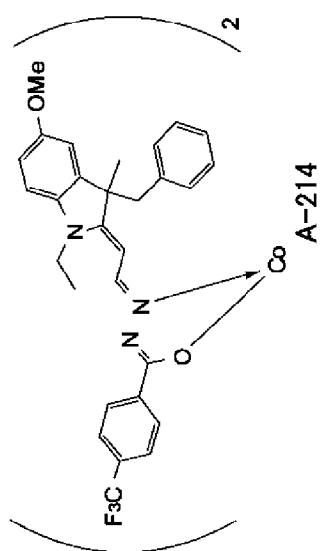
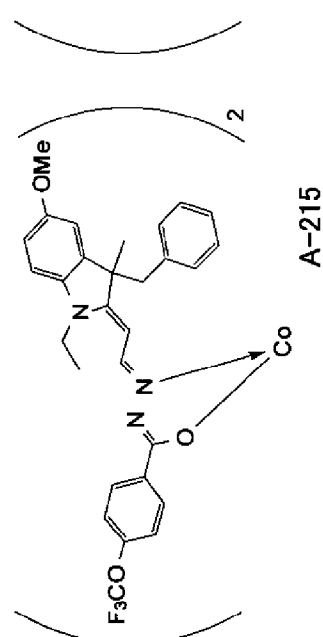
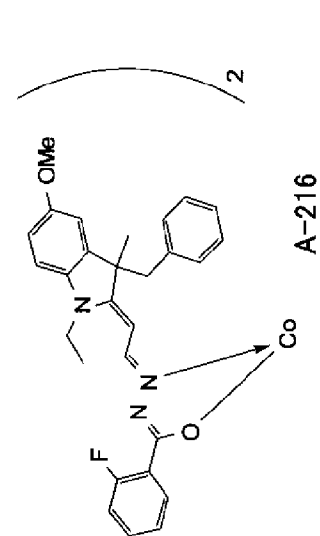


A-203(BS-737)

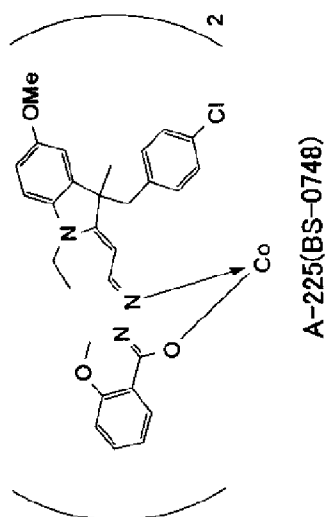
[0086] [化29]



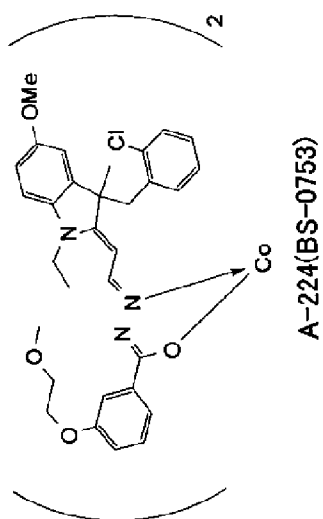
[0087] [化30]



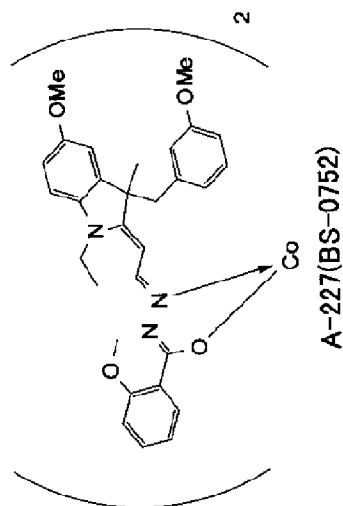
[0088] [化31]



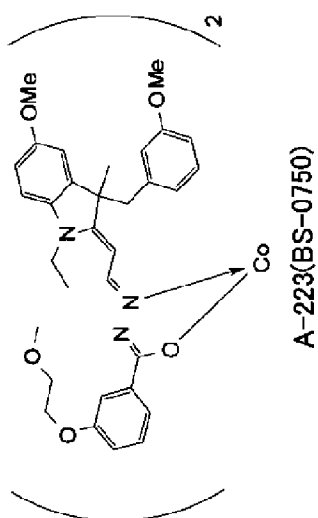
A-225(BS-0748)



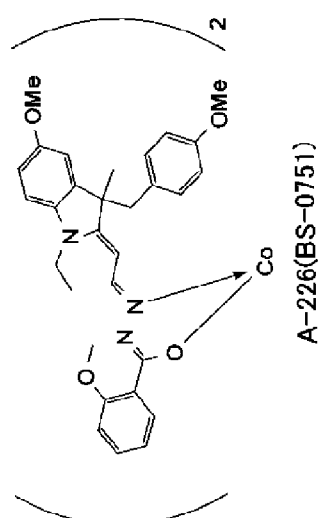
A-224(BS-0753)



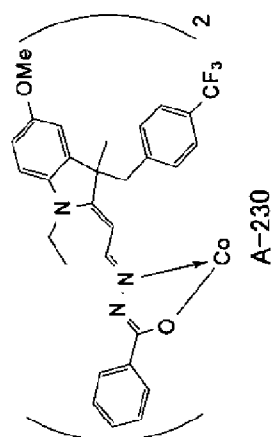
A-227(BS-0752)



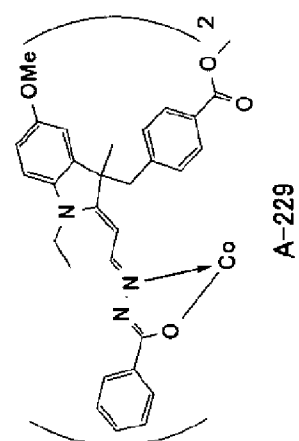
A-223(BS-0750)



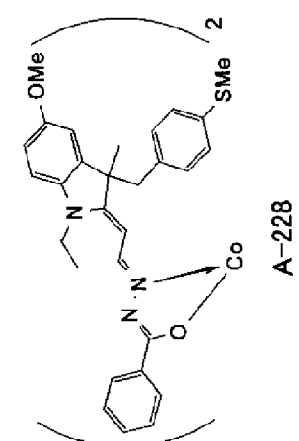
A-226(BS-0751)



A-230

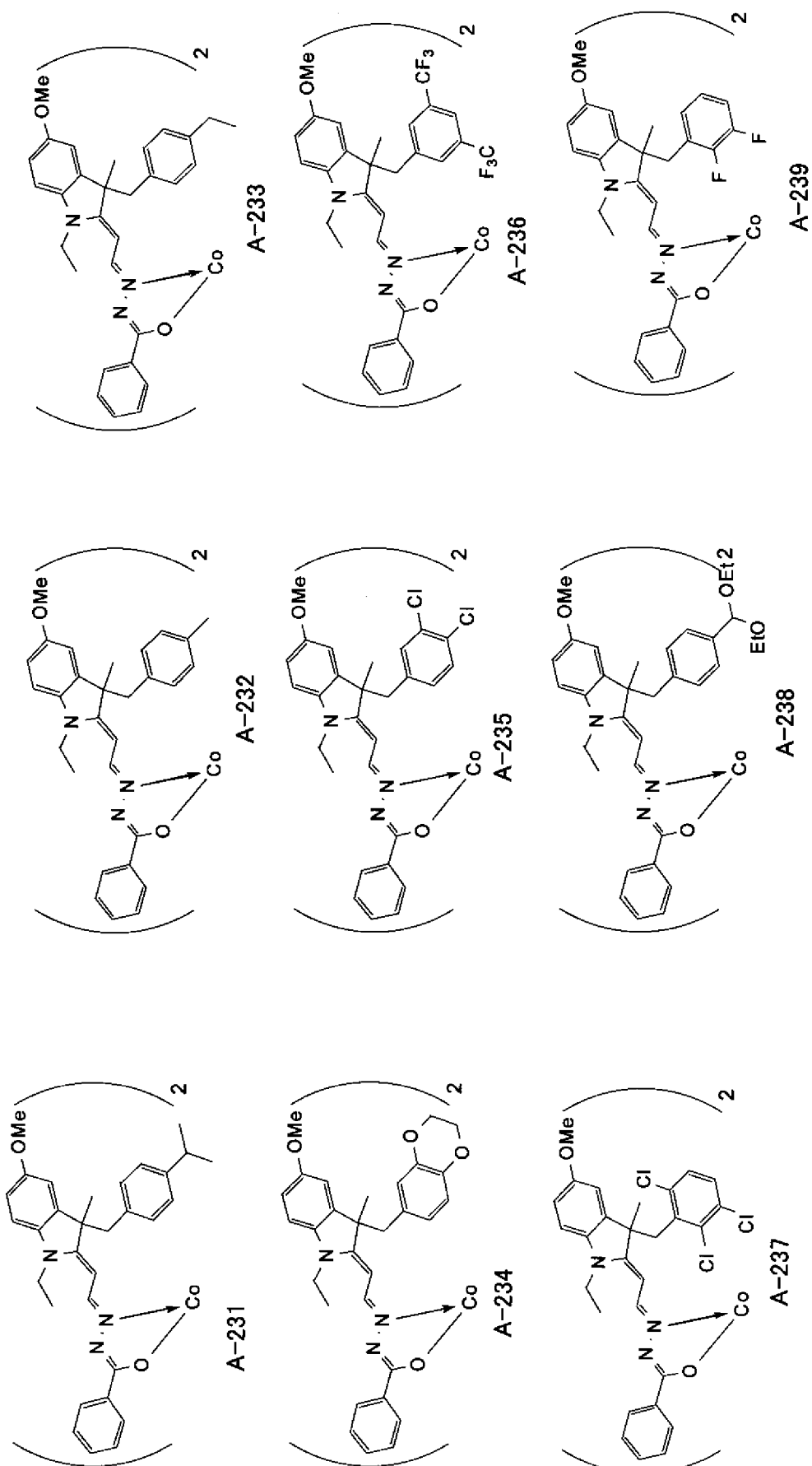


A-229

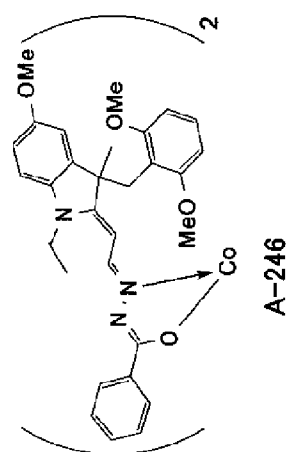
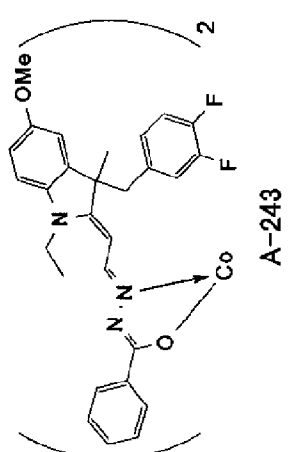
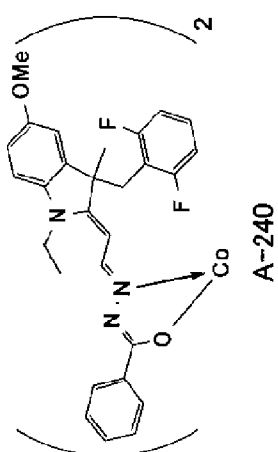
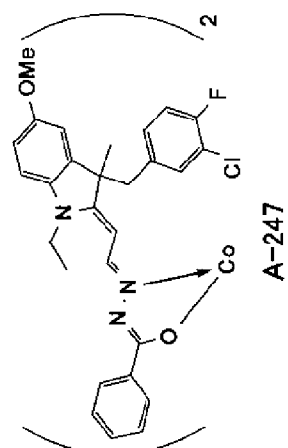
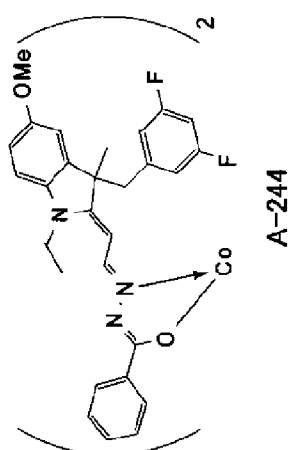
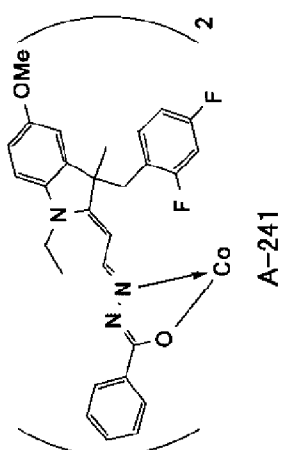
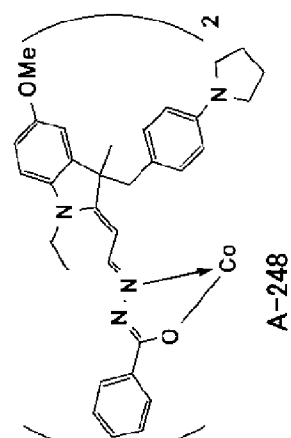
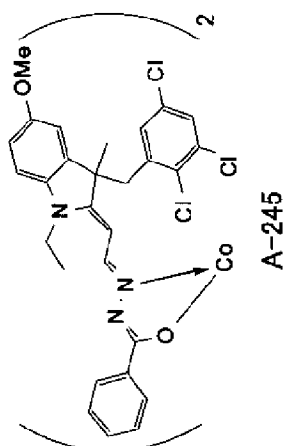
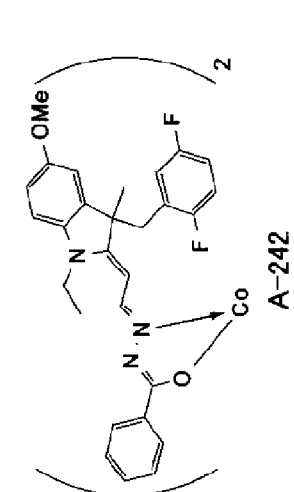


A-228

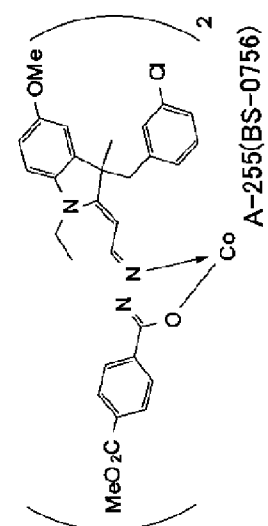
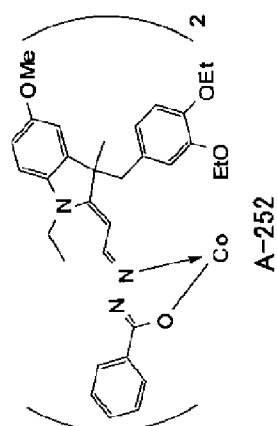
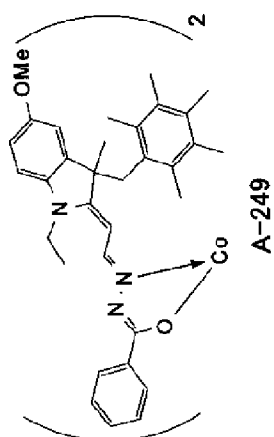
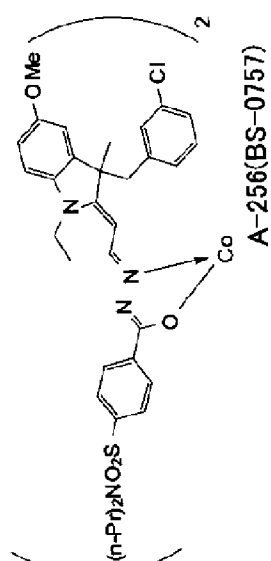
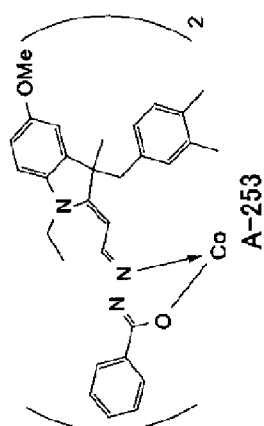
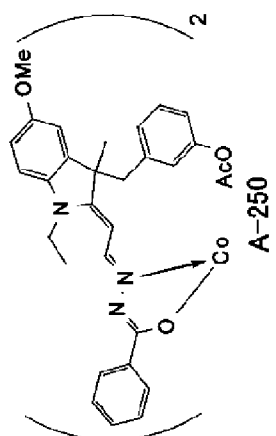
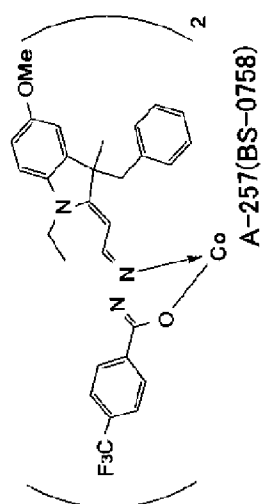
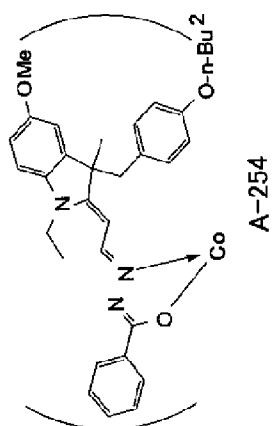
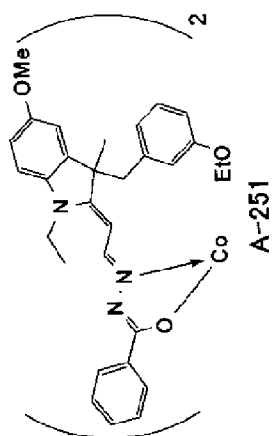
[0089] [化32]



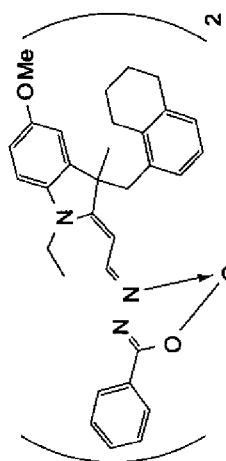
[0090] [化33]



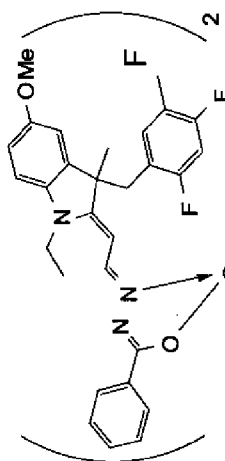
[0091] [化34]



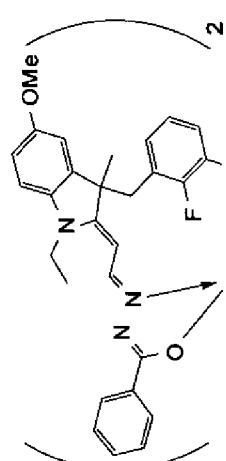
[0092] [化35]



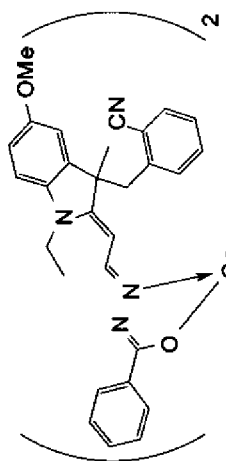
A-260



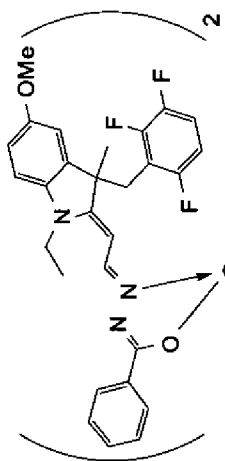
A-263



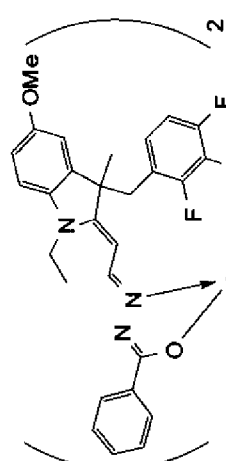
A-266



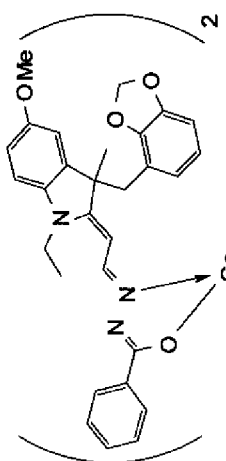
A-259



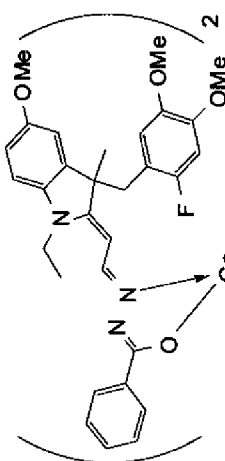
A-262



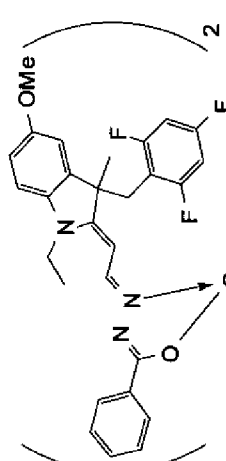
A-265



A-258

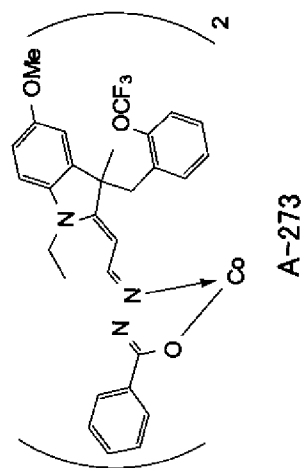
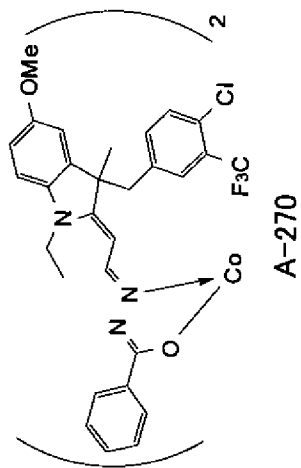
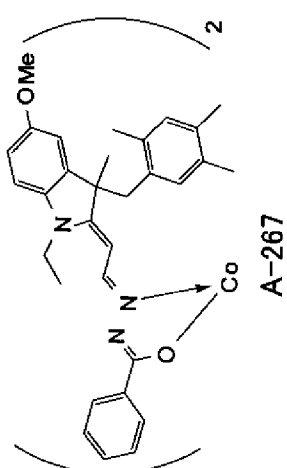
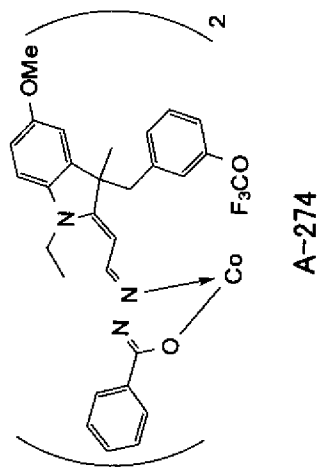
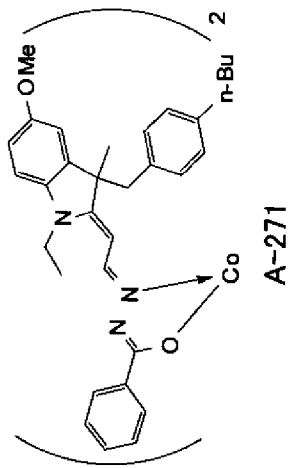
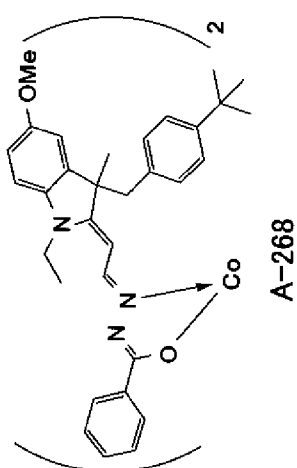
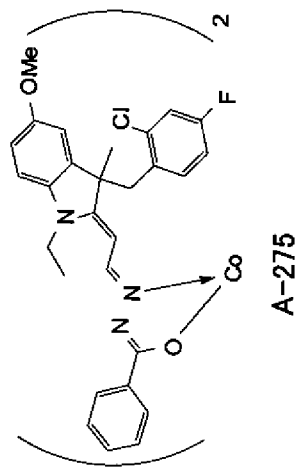
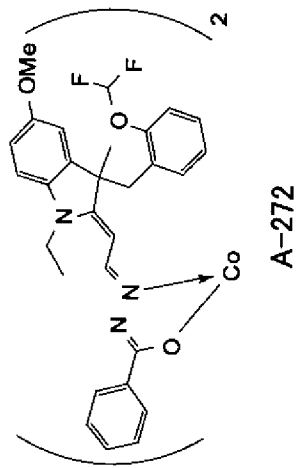
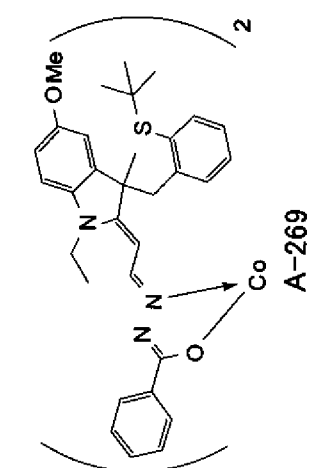


A-261

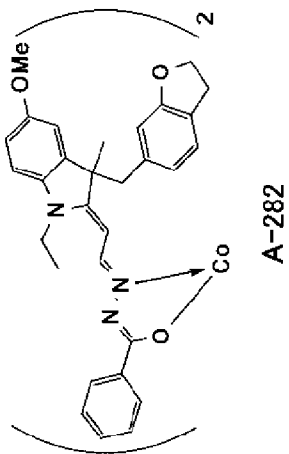
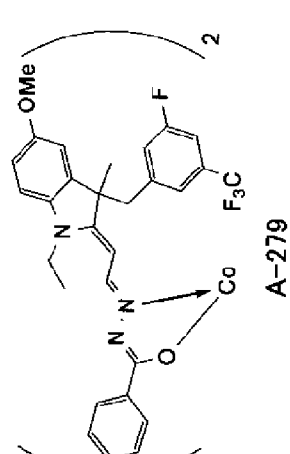
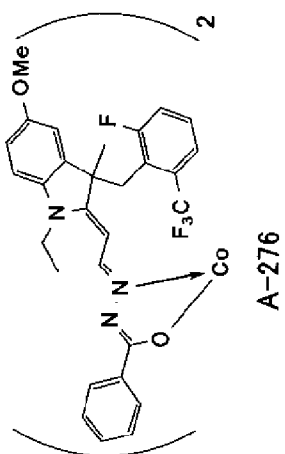
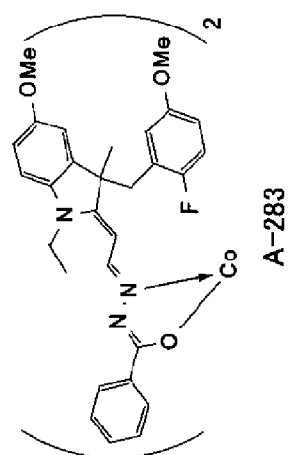
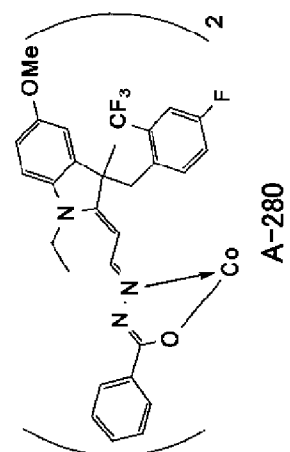
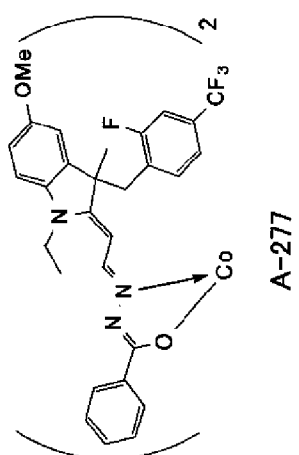
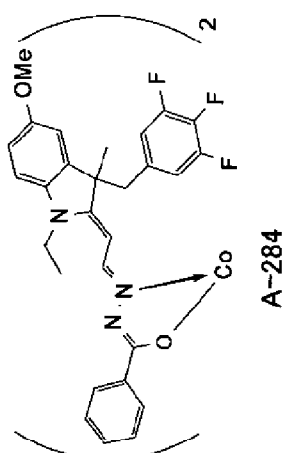
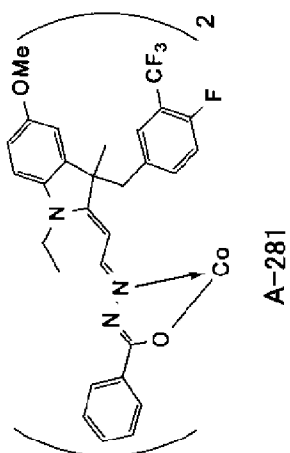
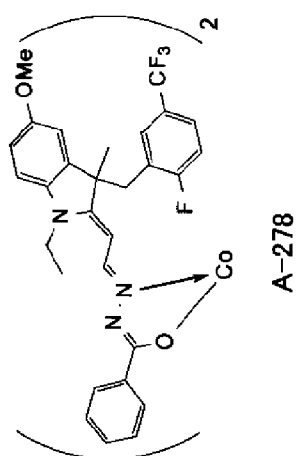


A-264

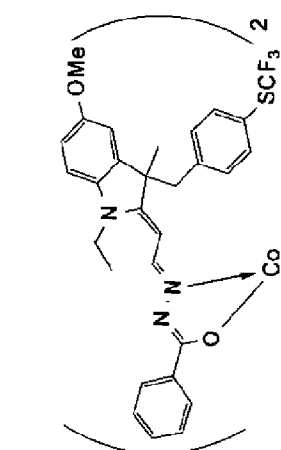
[0093] [化36]



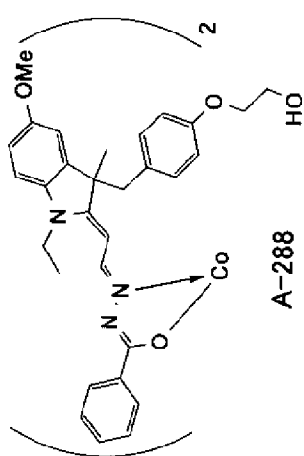
[0094] [化37]



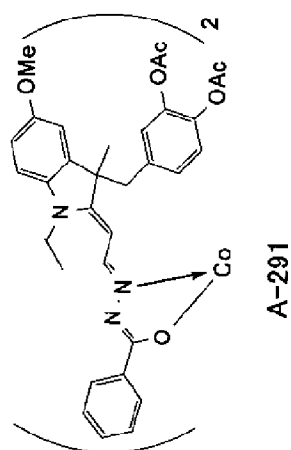
[0095] [化38]



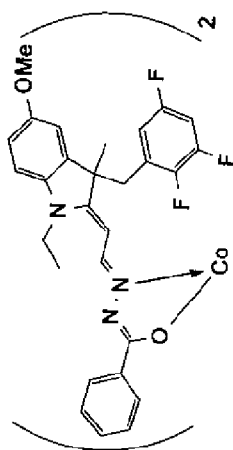
A-285



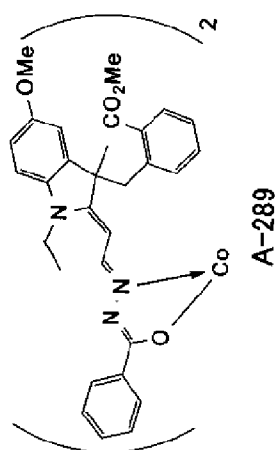
A-288



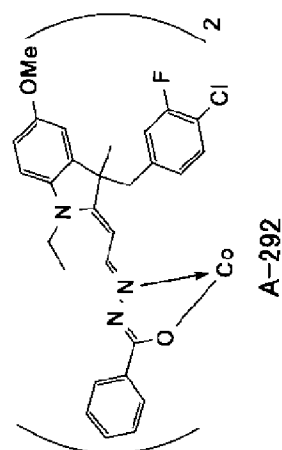
A-291



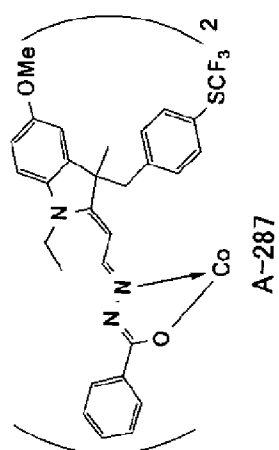
A-286



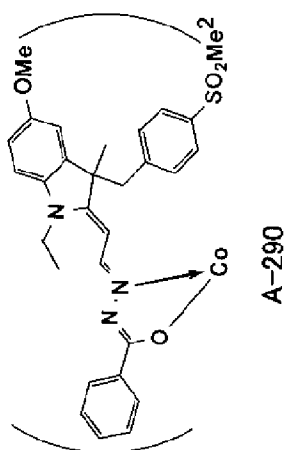
A-289



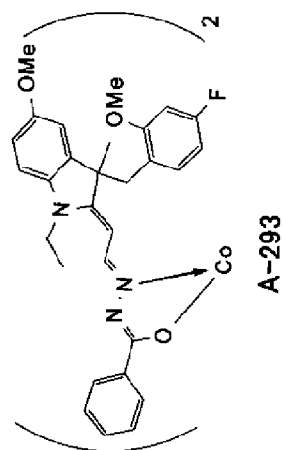
A-292



A-287

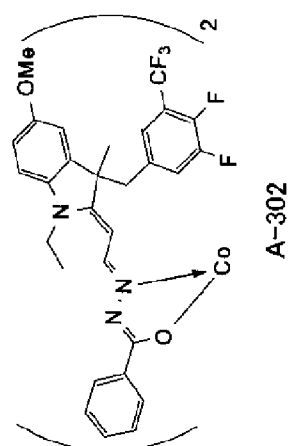
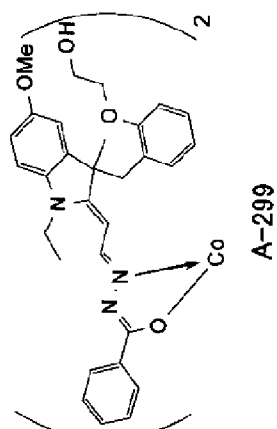
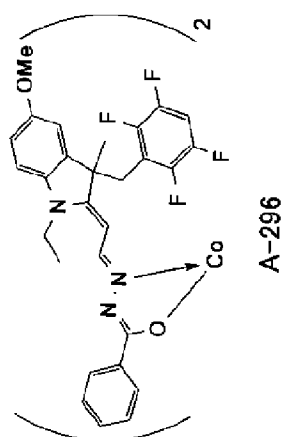
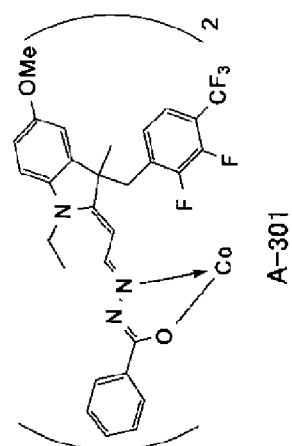
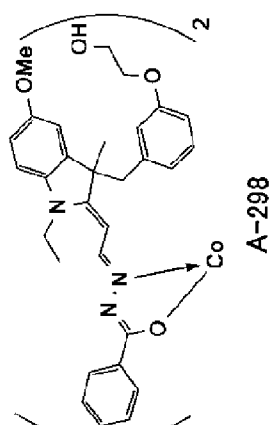
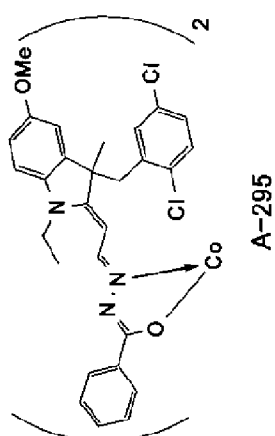
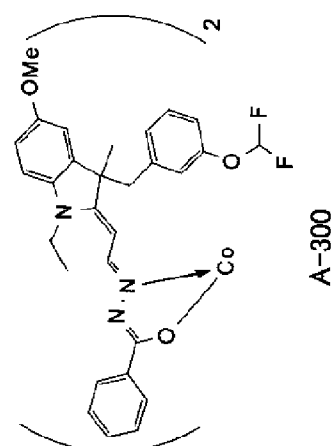
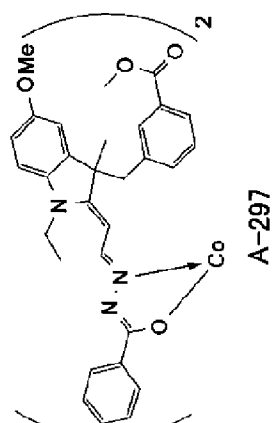
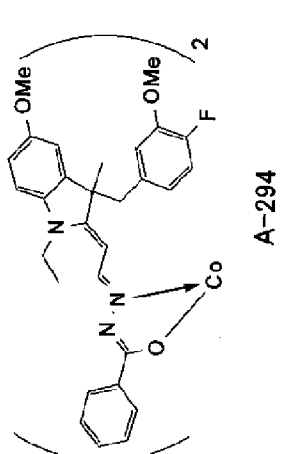


A-290

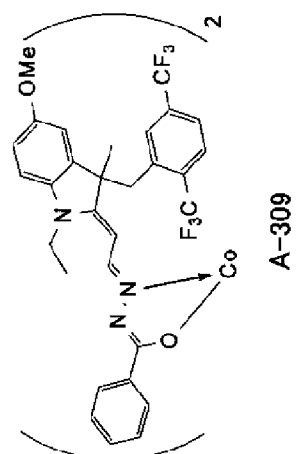
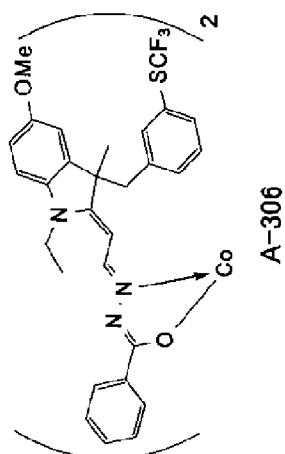
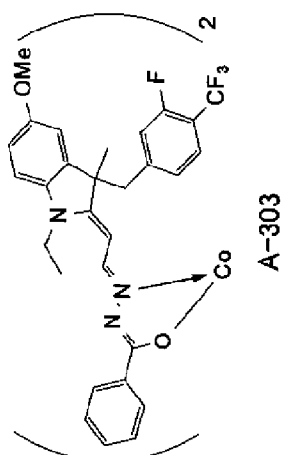
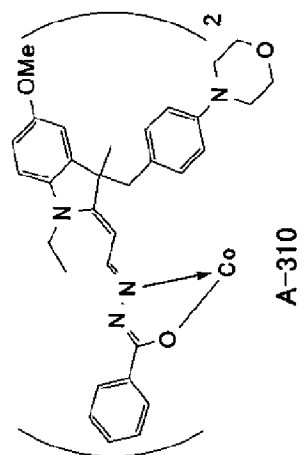
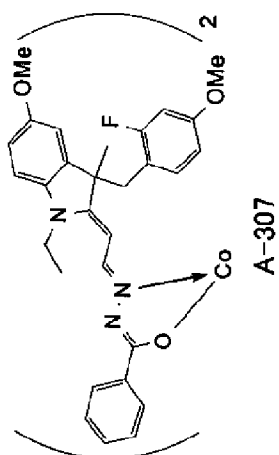
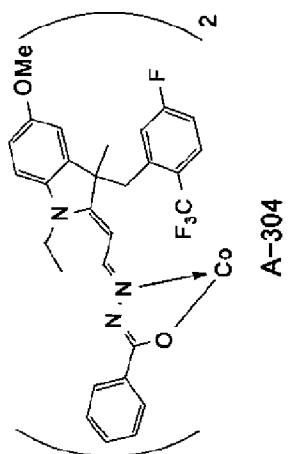
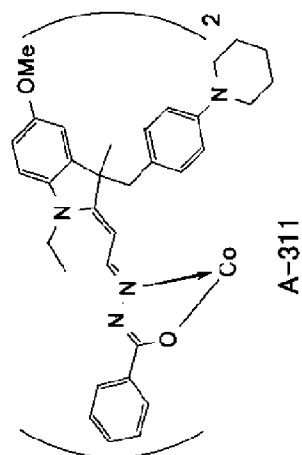
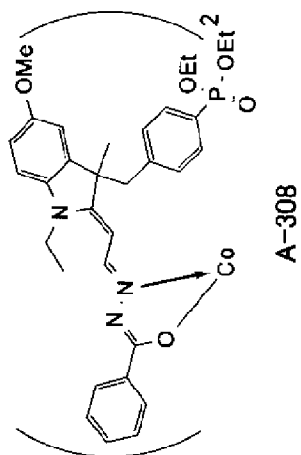
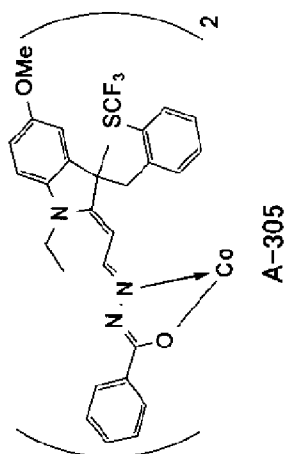


A-293

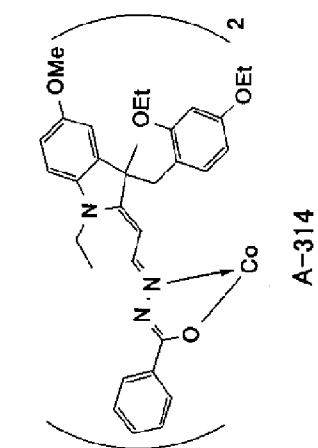
[0096] [化39]



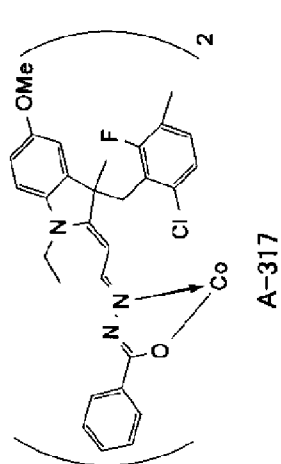
[0097] [化40]



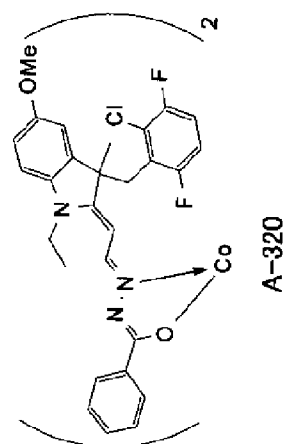
[0098] [化41]



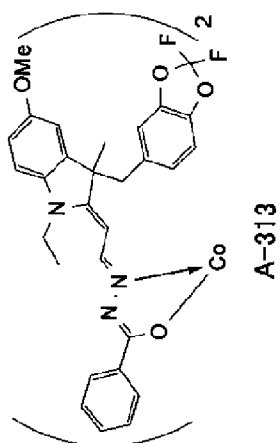
A-314



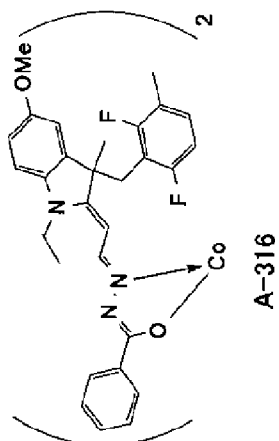
A-317



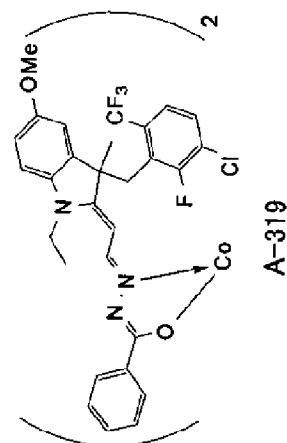
A-320



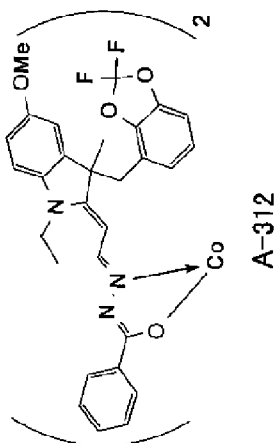
A-313



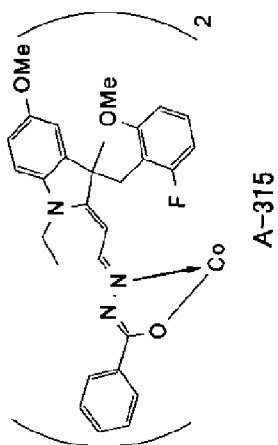
A-316



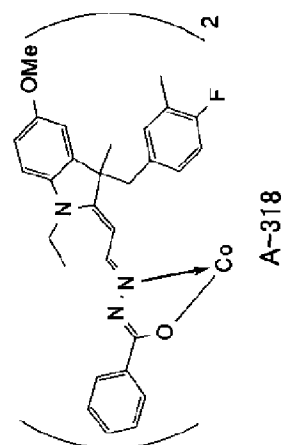
A-319



A-312

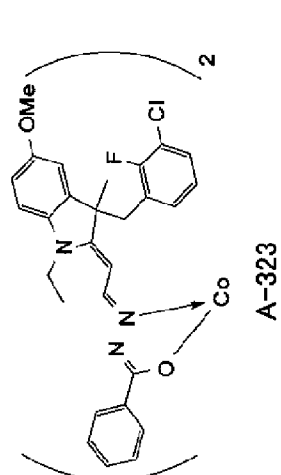


A-315

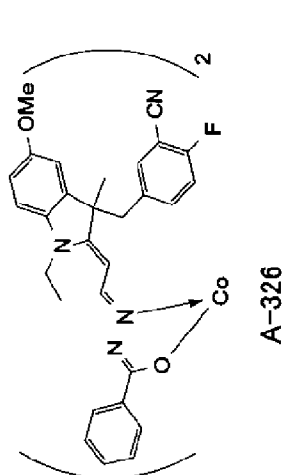


A-318

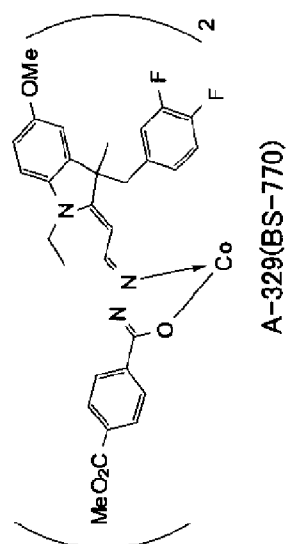
[0099] [化42]



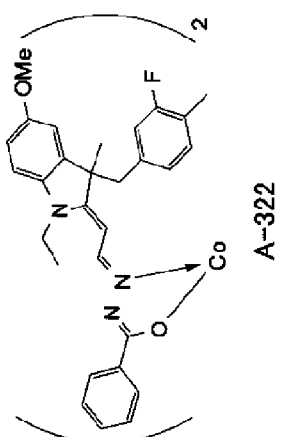
A-323



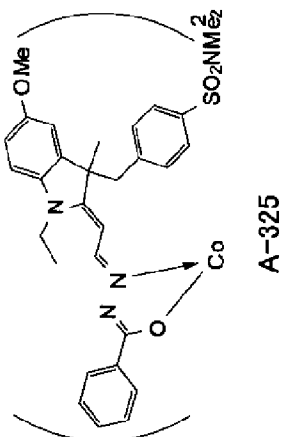
A-326



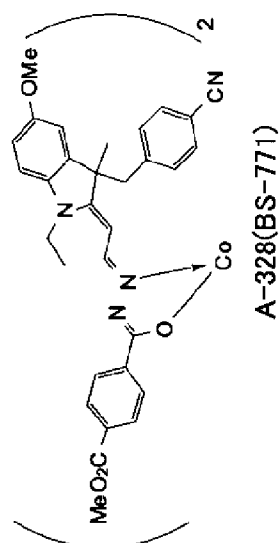
A-329(BS-770)



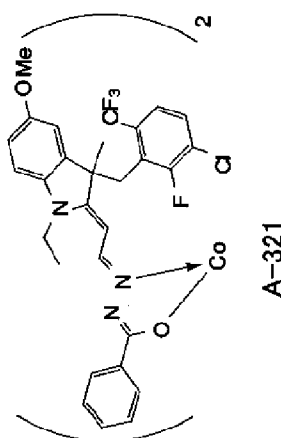
A-322



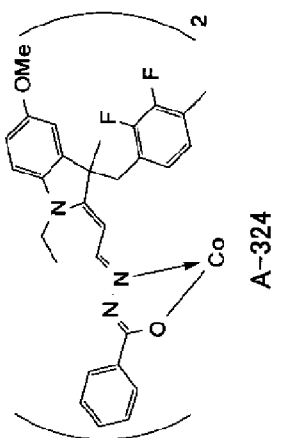
A-325



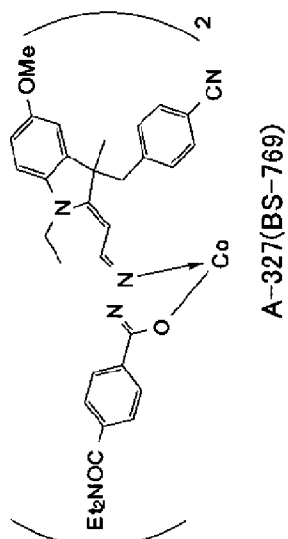
A-328(BS-771)



A-321

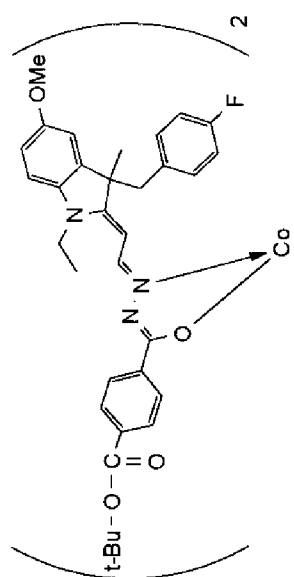


A-324

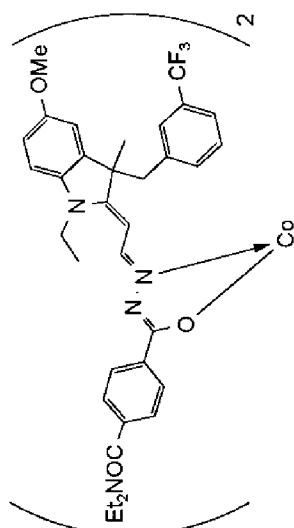


A-327(BS-769)

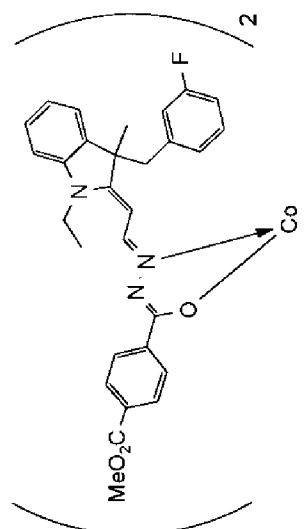
[0100] [化43]



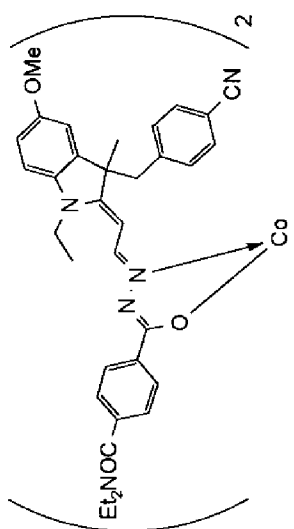
A-331



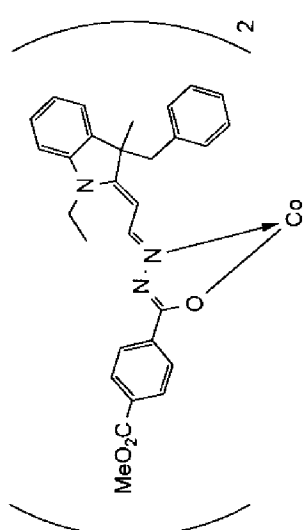
A-334



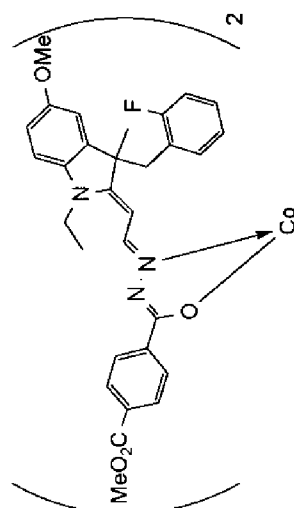
A-337



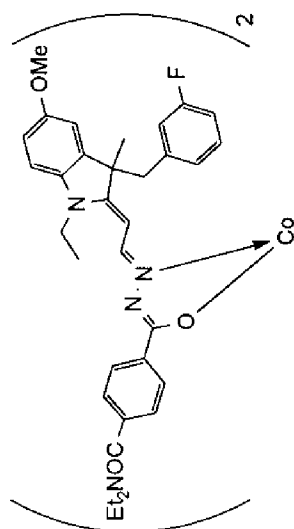
A-333



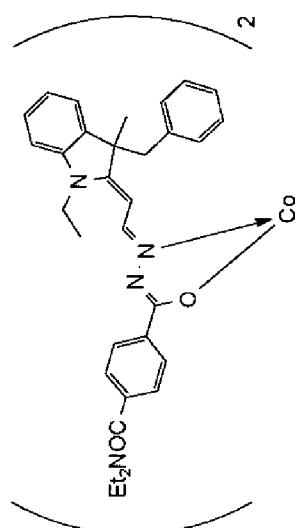
A-336



A-330

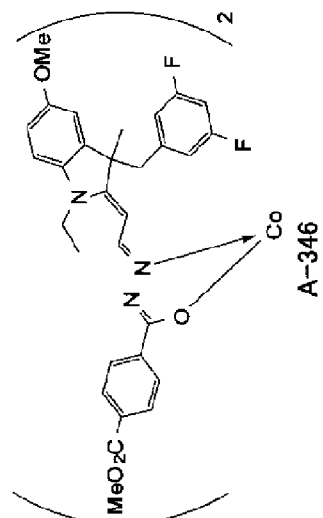
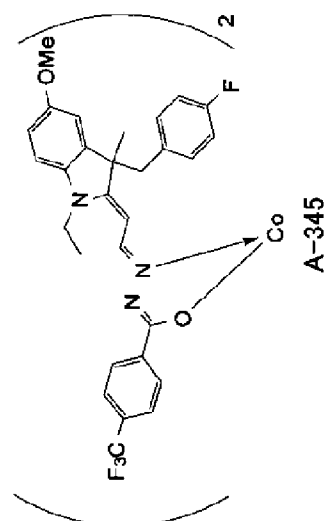
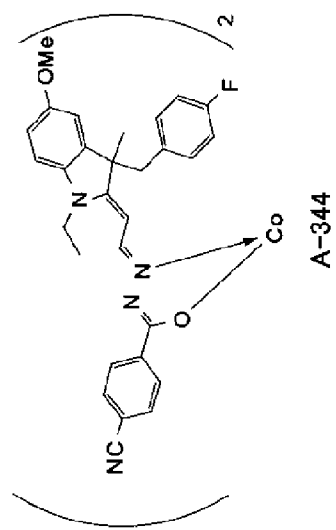
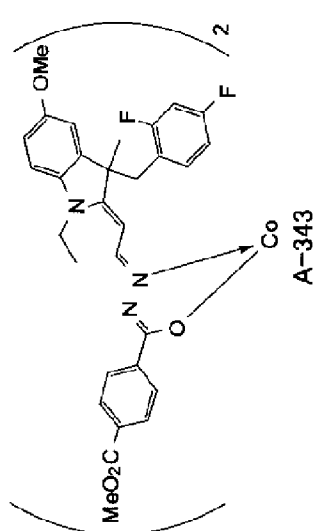
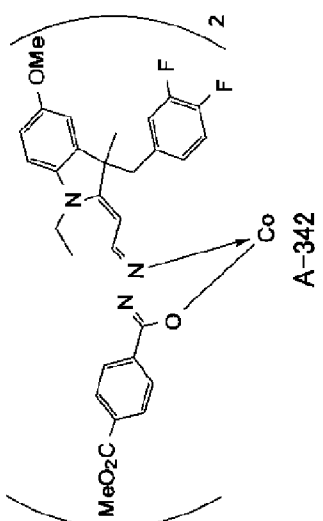
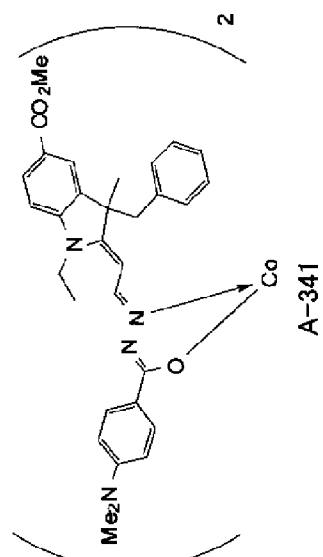
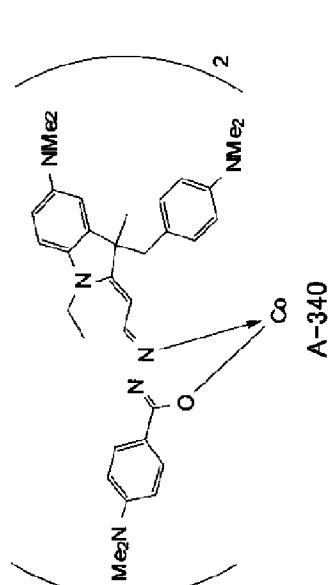
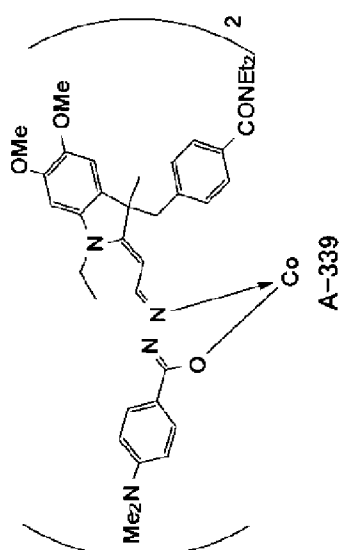
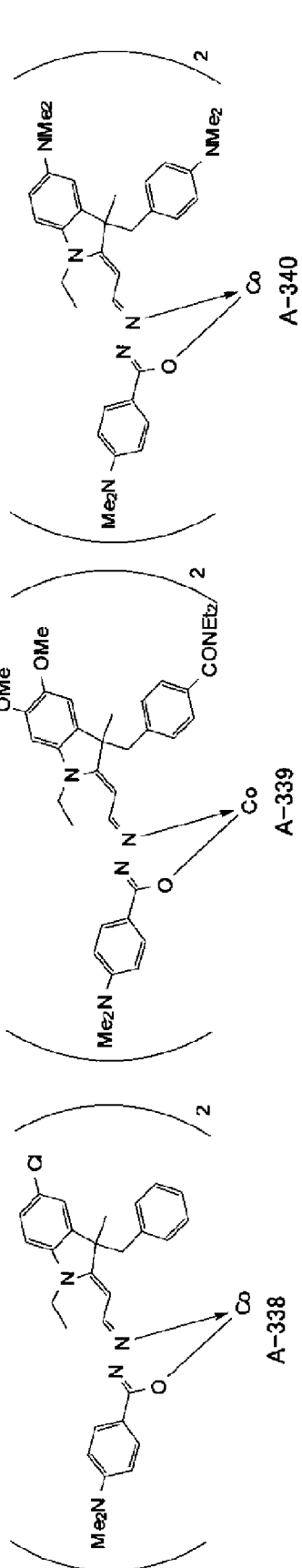


A-332

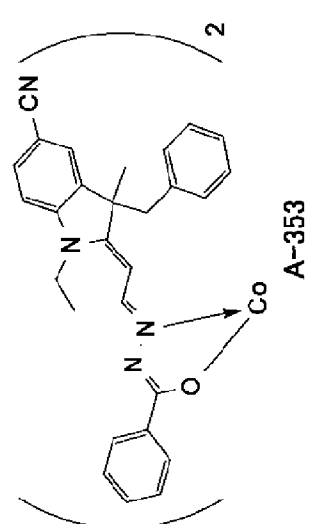
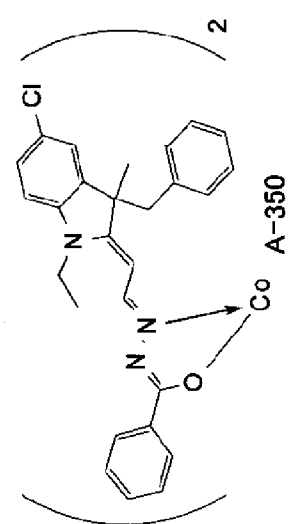
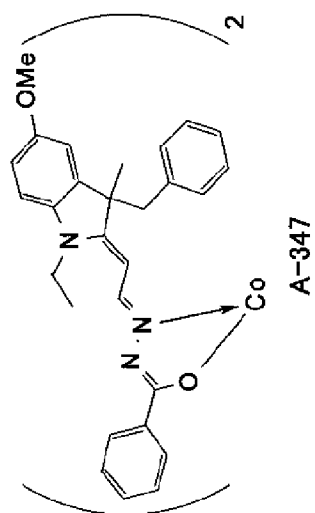
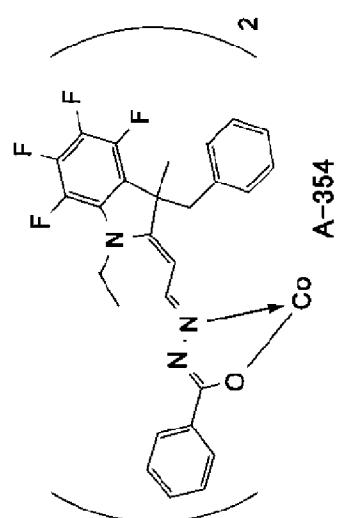
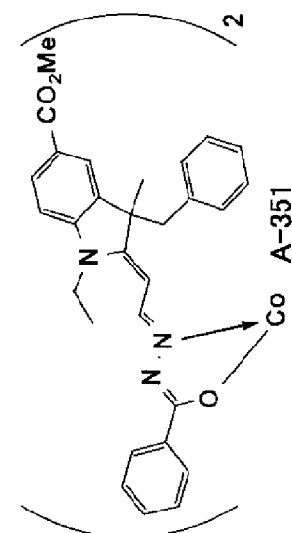
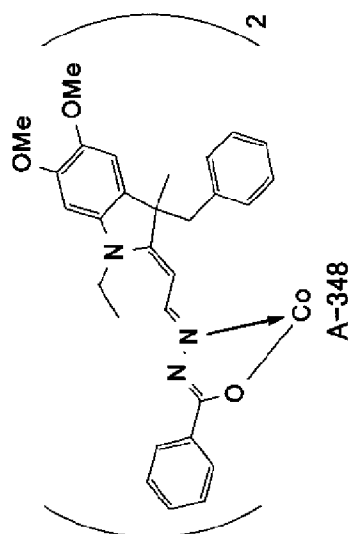
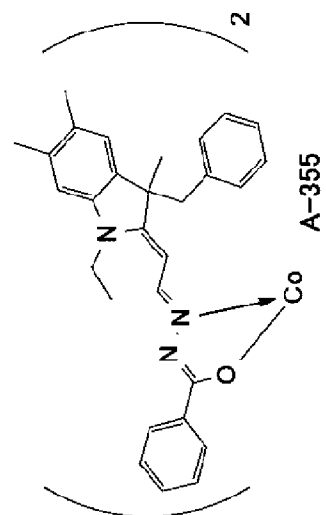
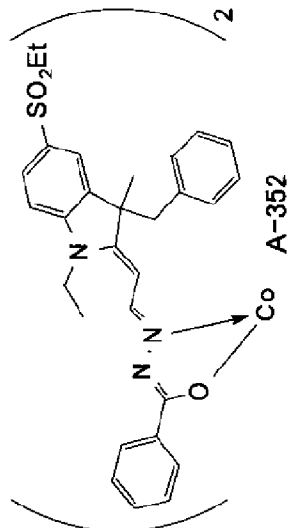
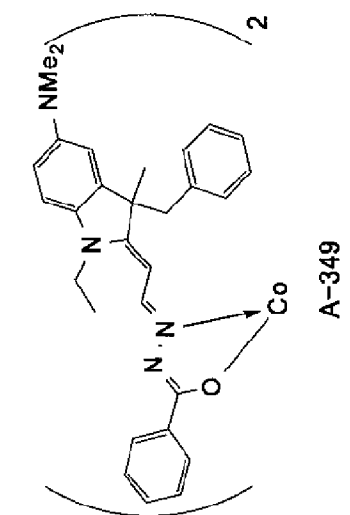


A-335

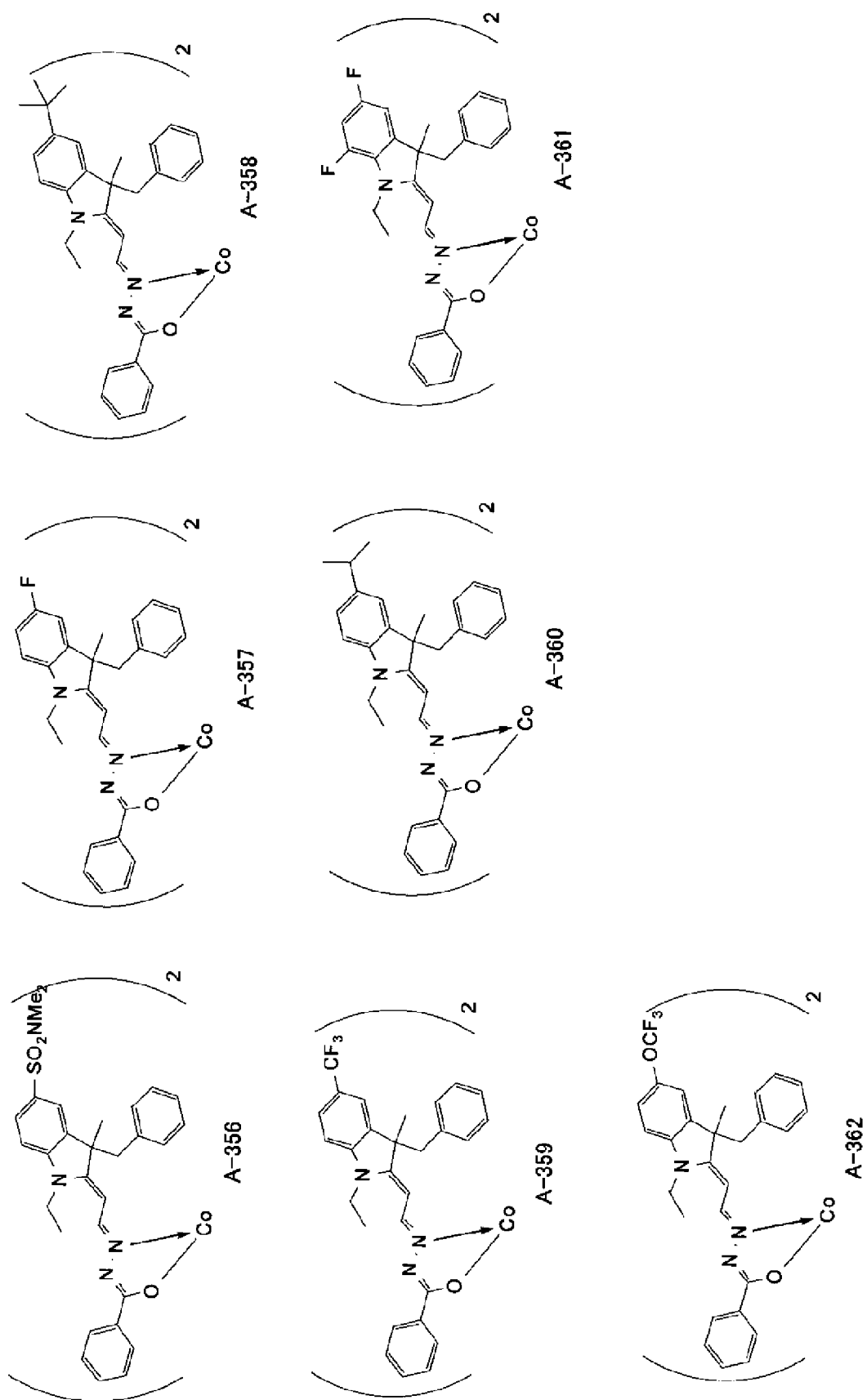
[0101] [化44]



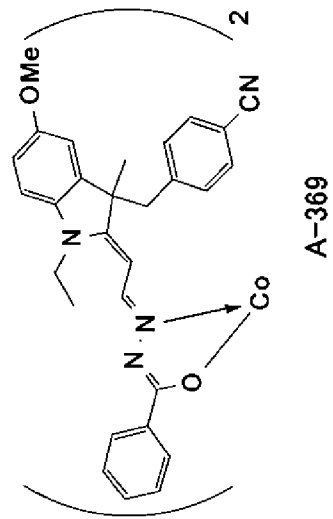
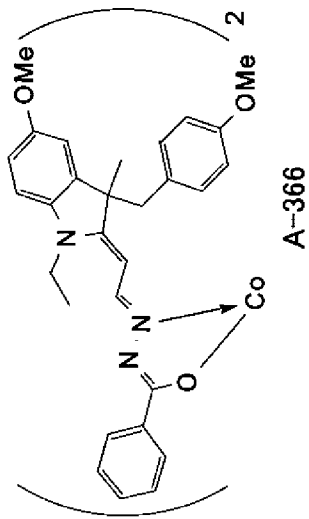
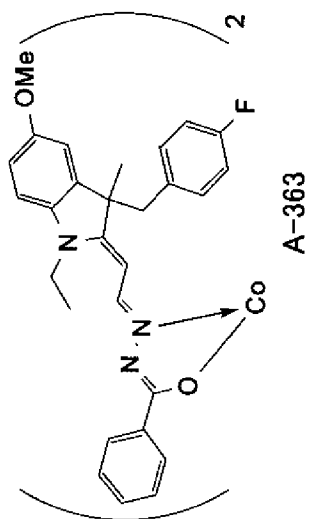
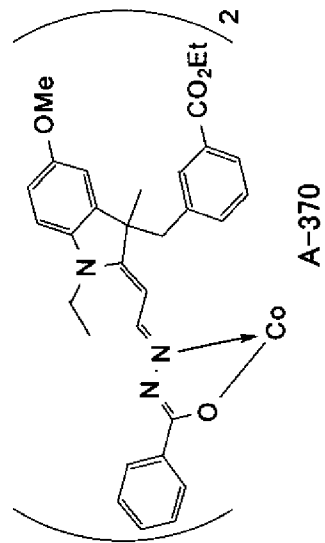
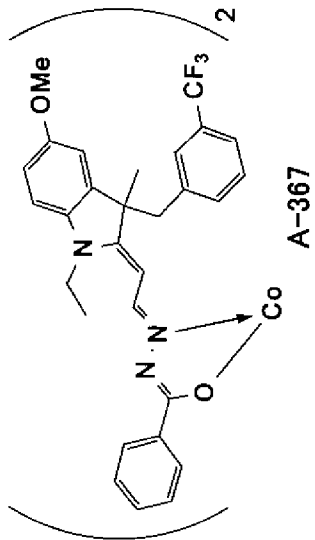
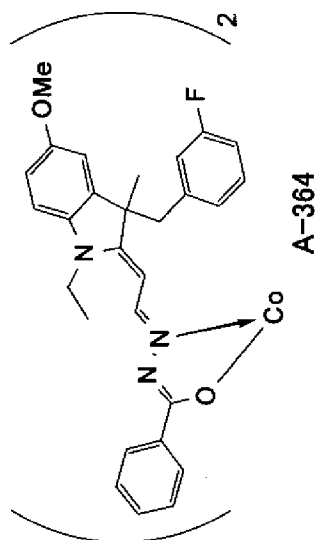
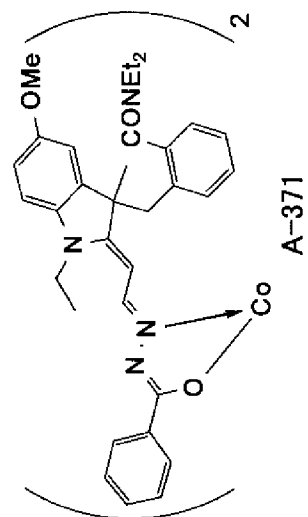
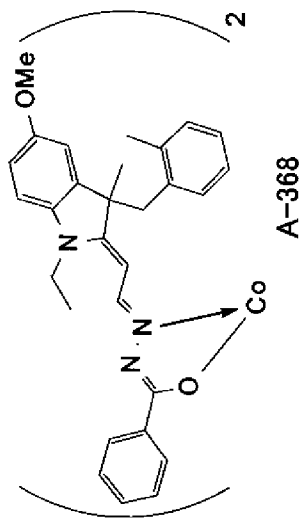
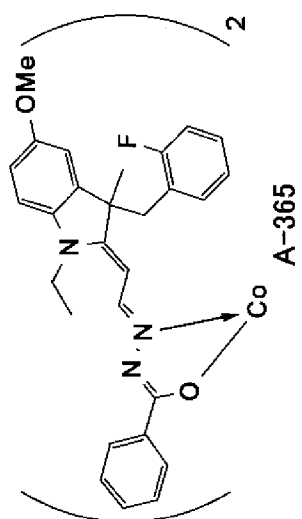
[0102] [化45]



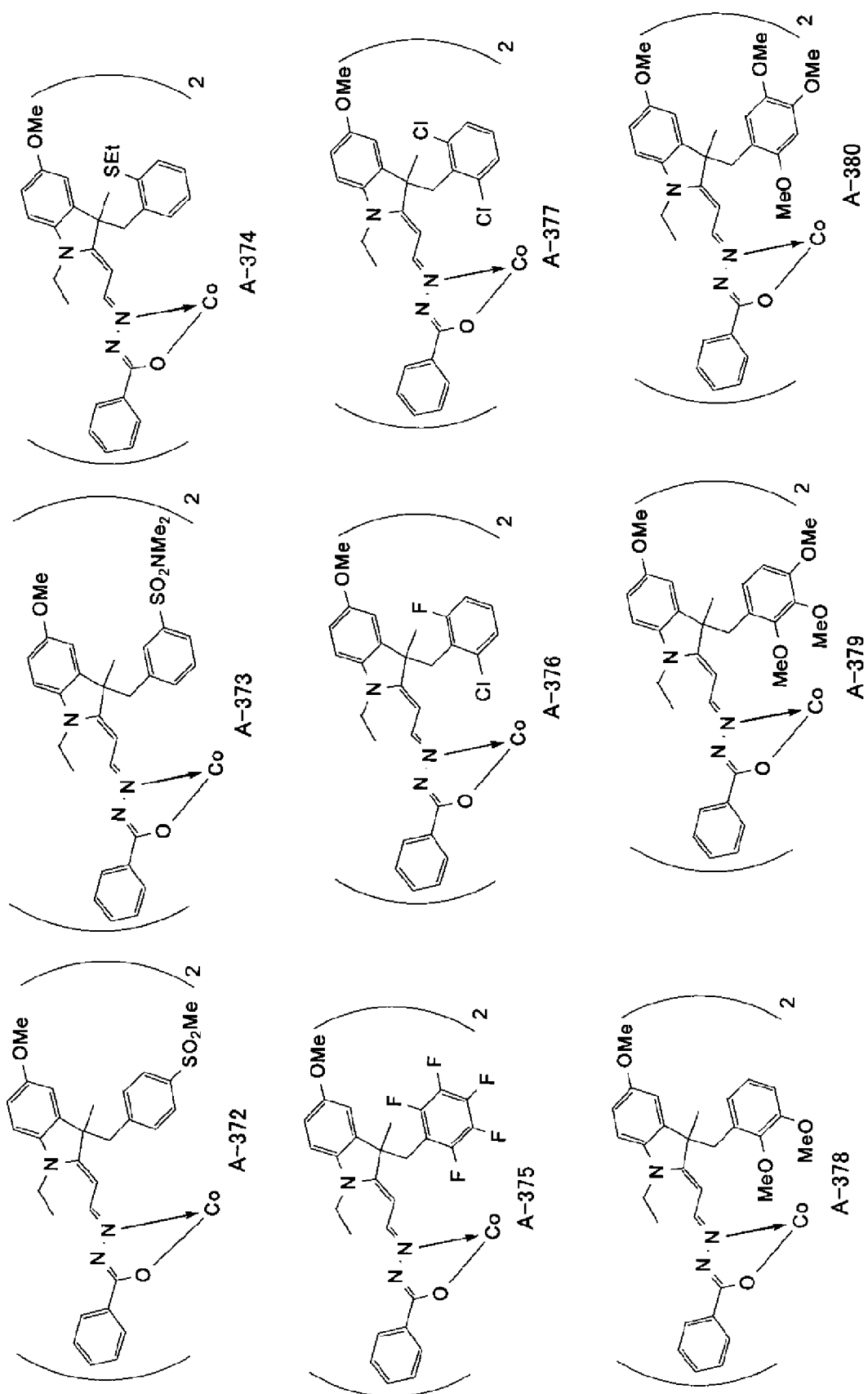
[0103] [化46]



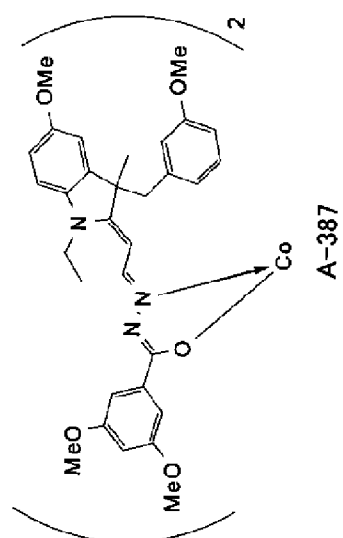
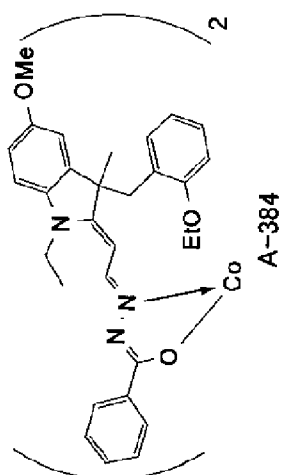
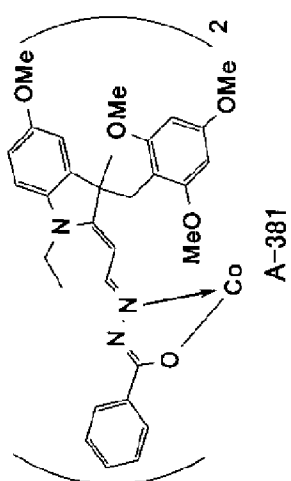
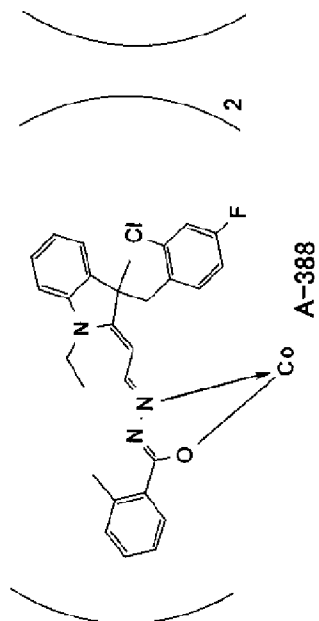
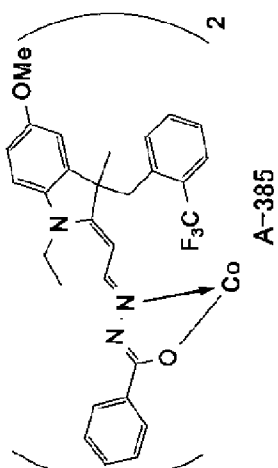
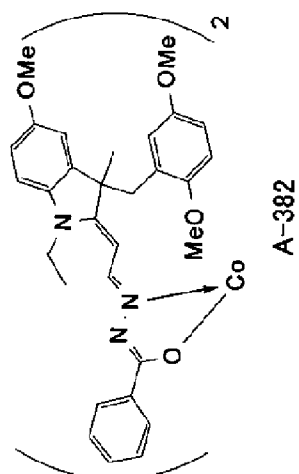
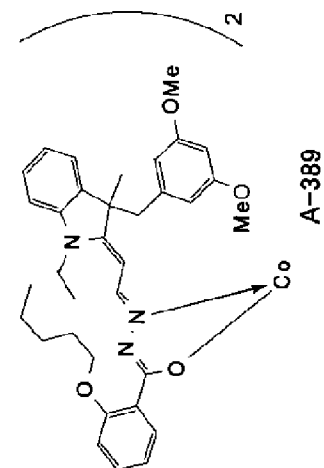
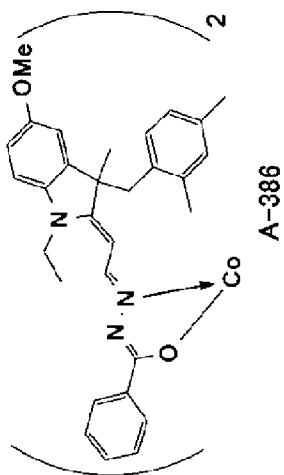
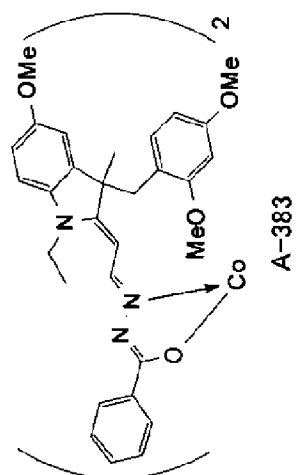
[0104] [化47]



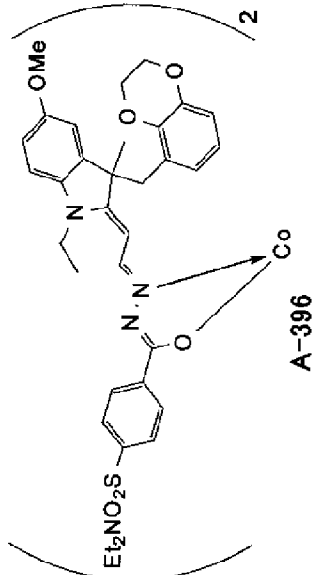
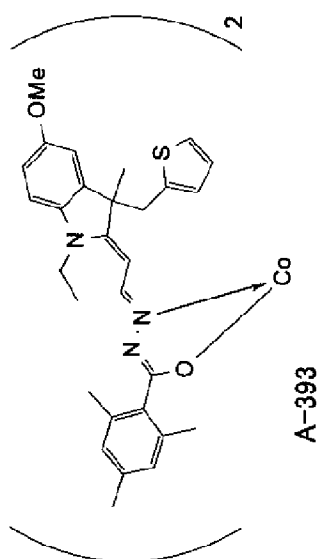
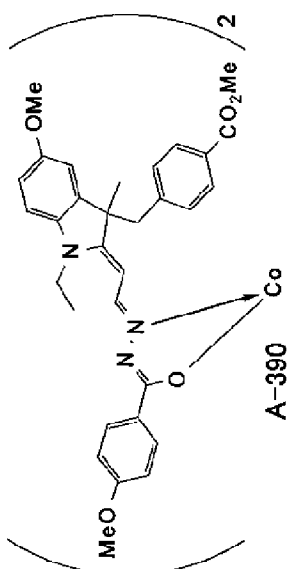
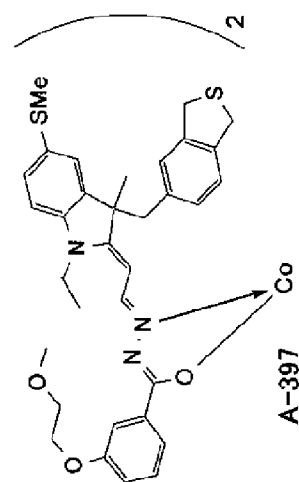
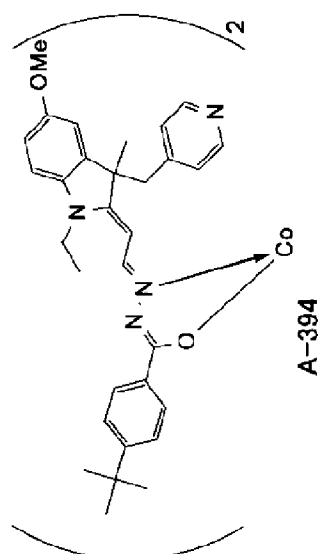
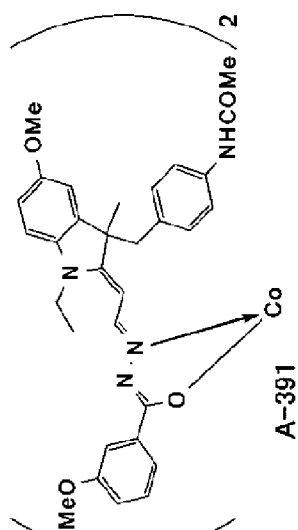
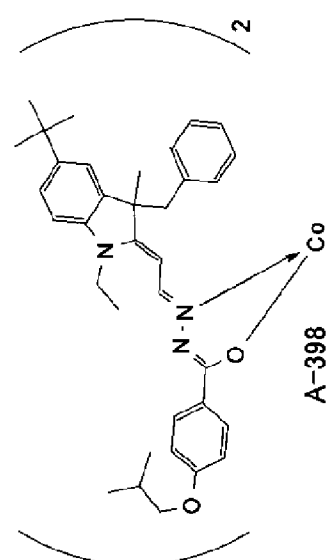
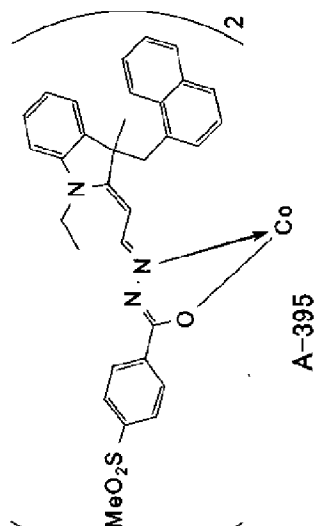
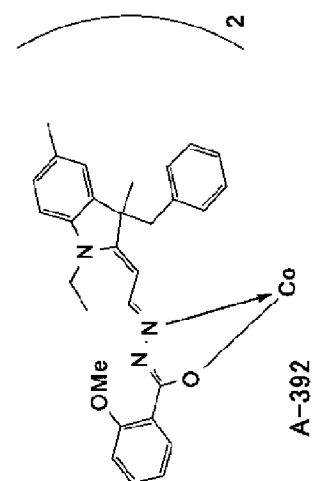
[0105] [化48]



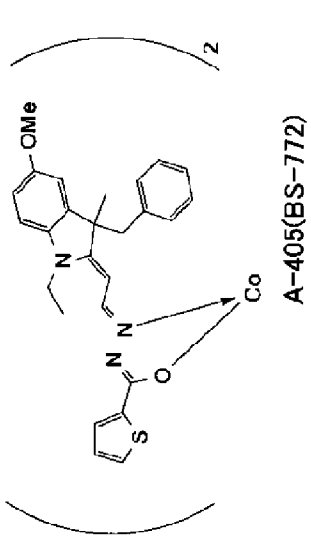
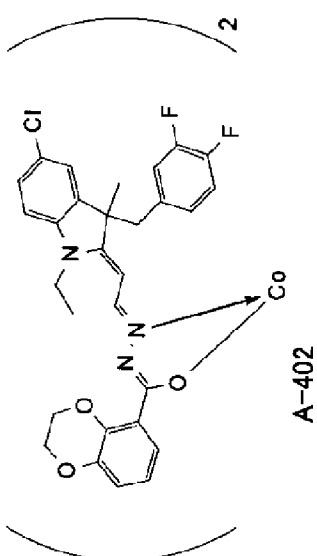
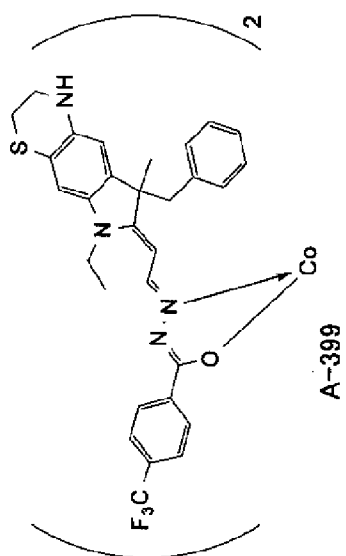
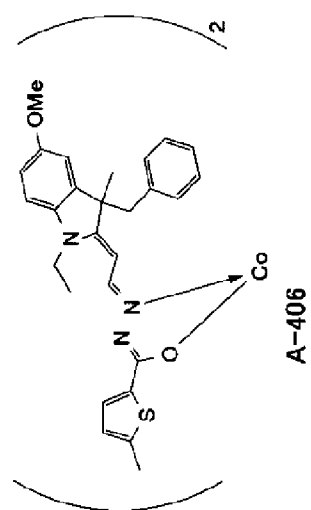
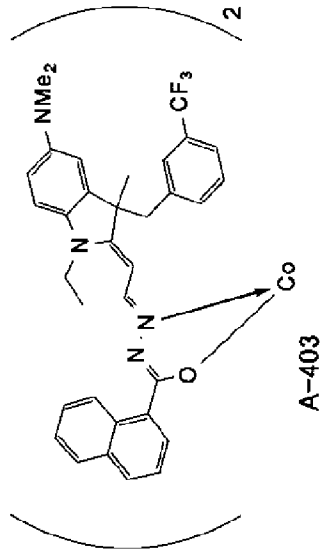
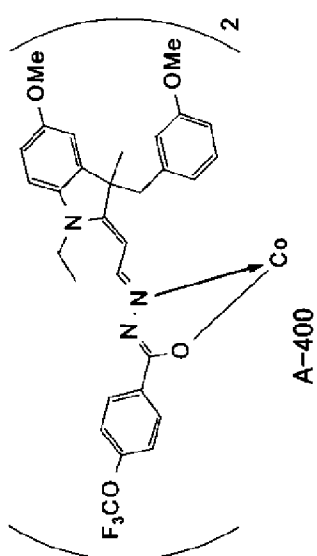
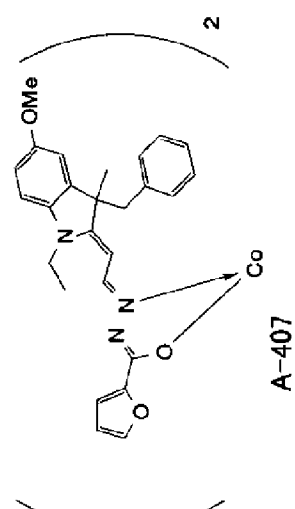
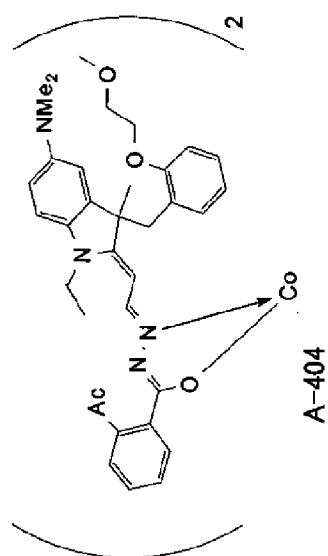
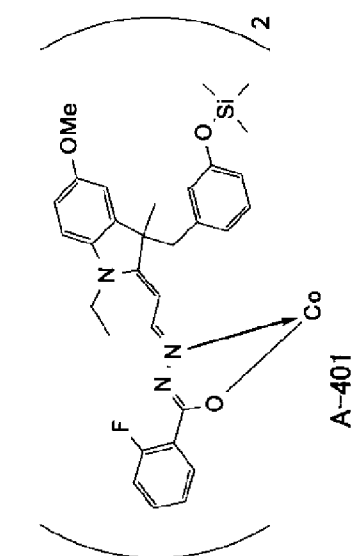
[0106] [化49]



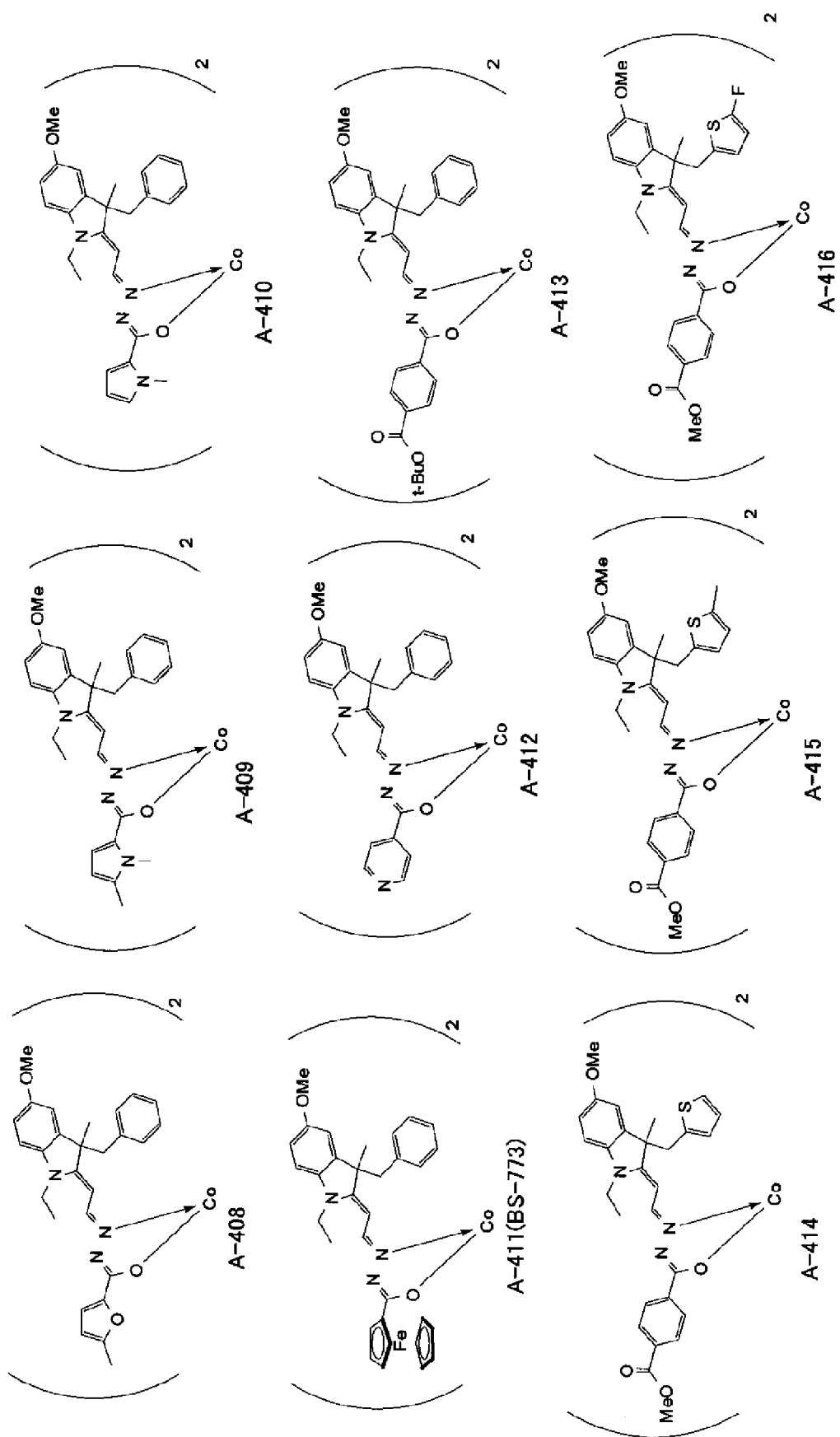
[0107] [化50]



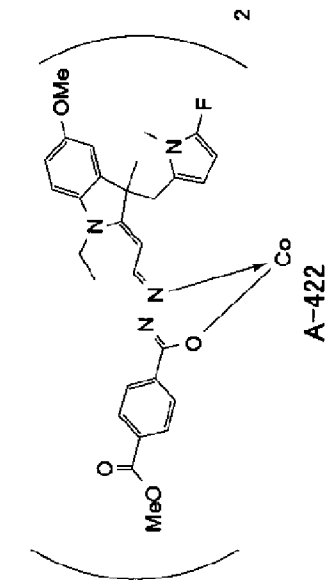
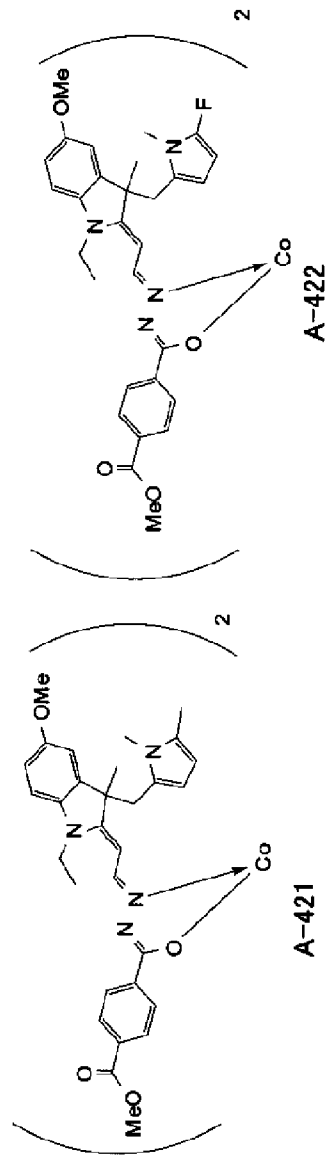
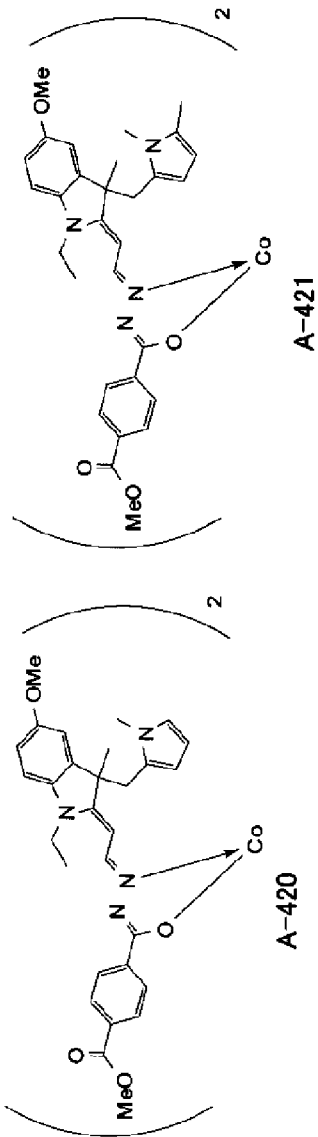
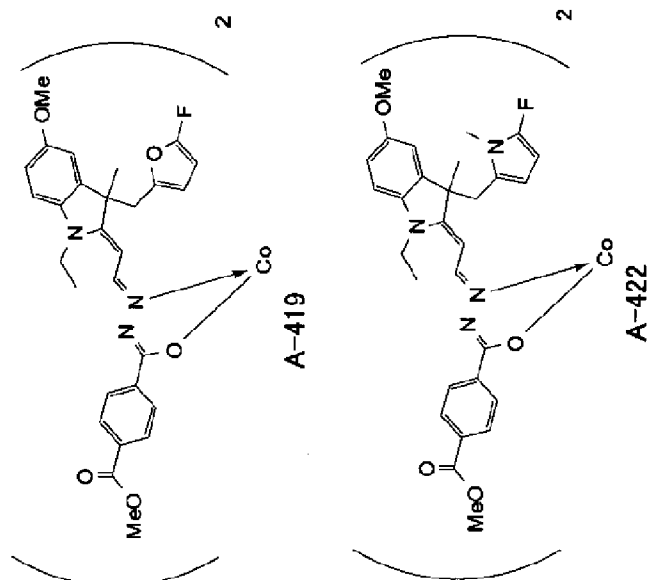
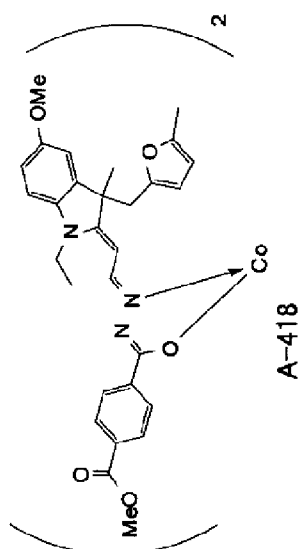
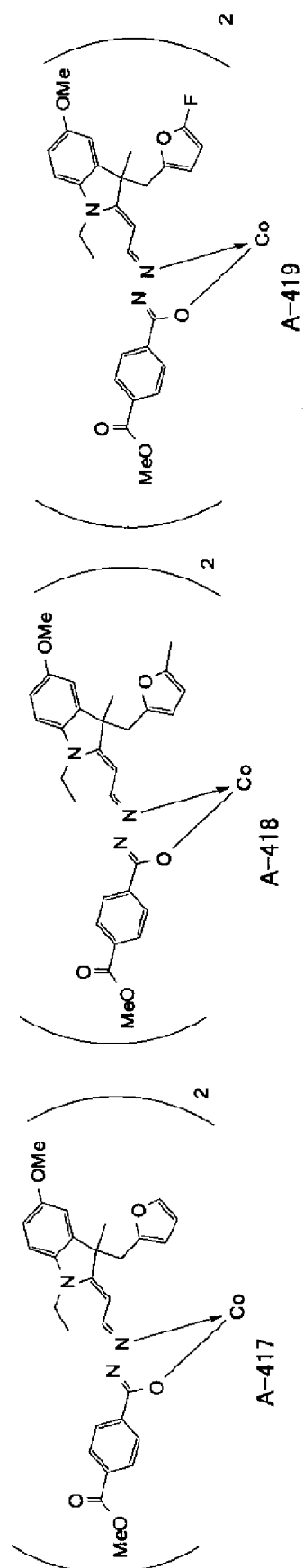
[0108] [化51]



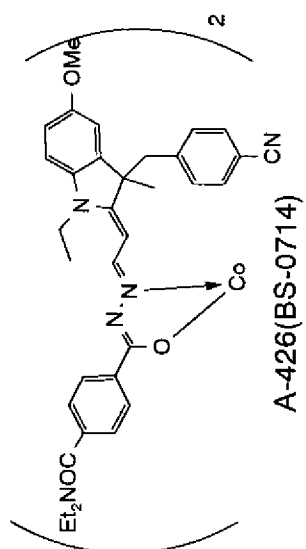
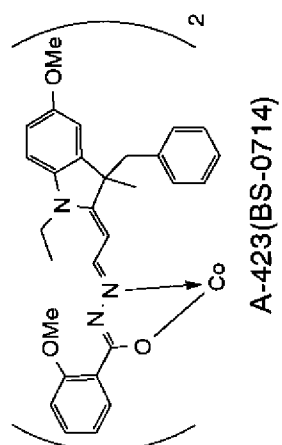
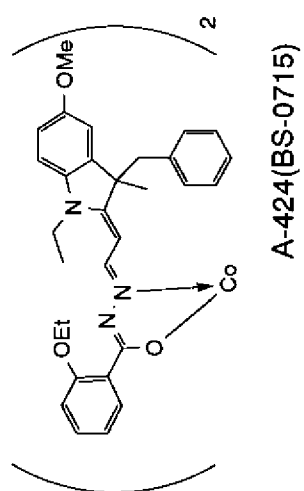
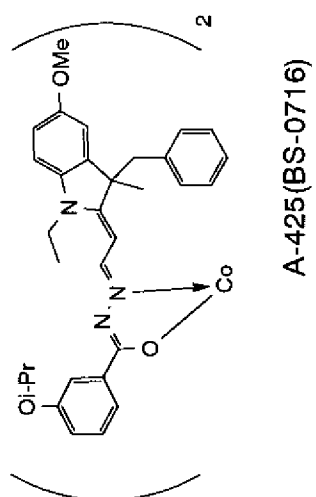
[0109] [化52]



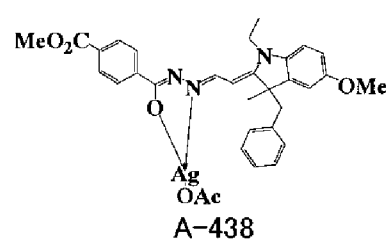
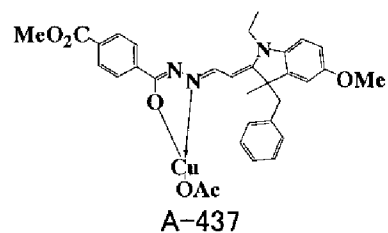
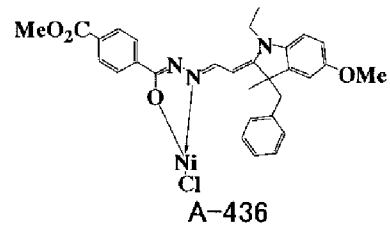
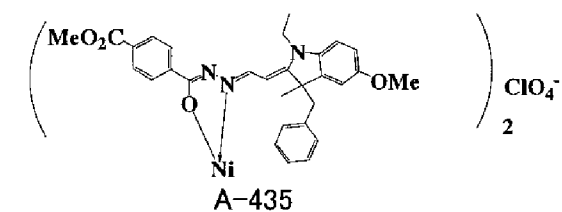
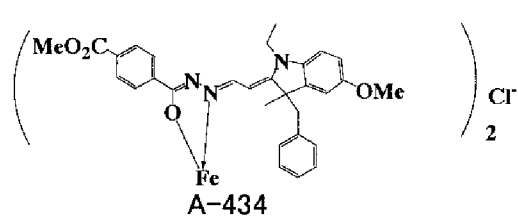
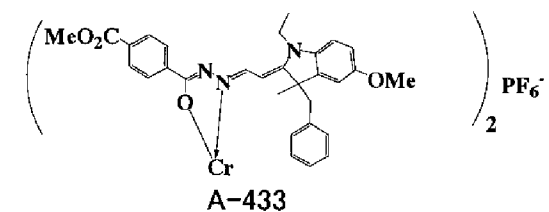
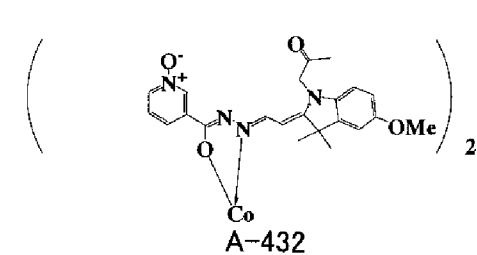
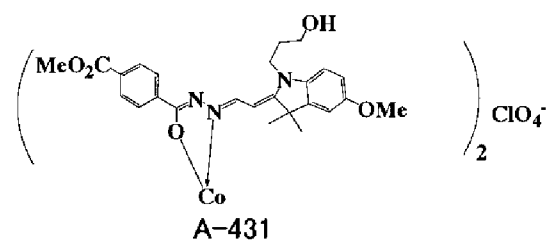
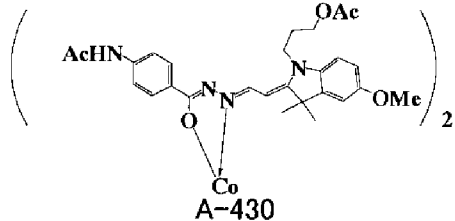
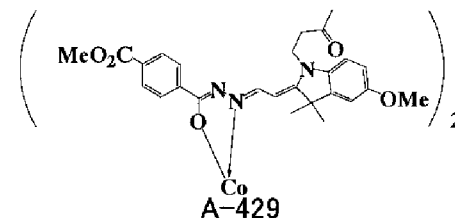
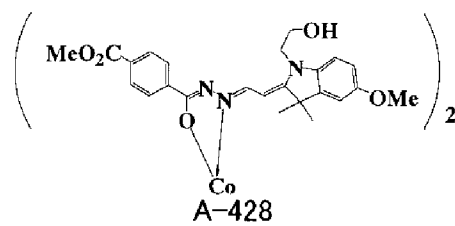
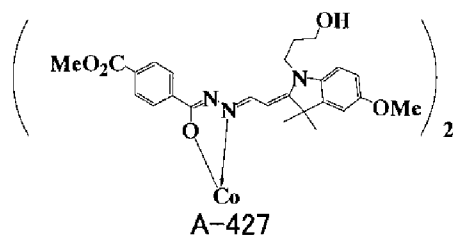
[0110] [化53]



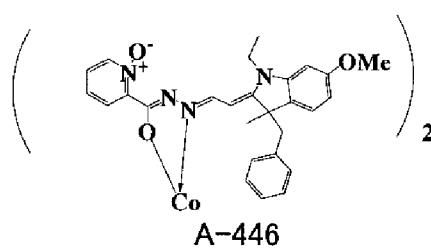
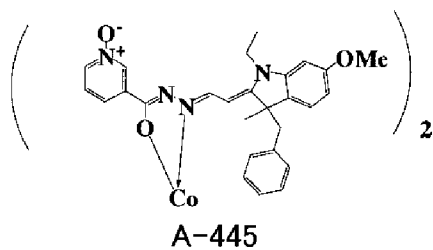
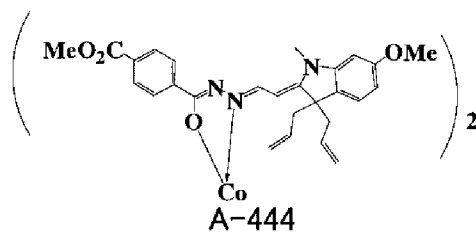
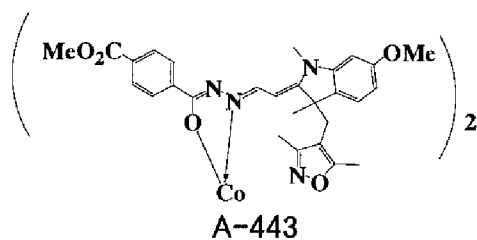
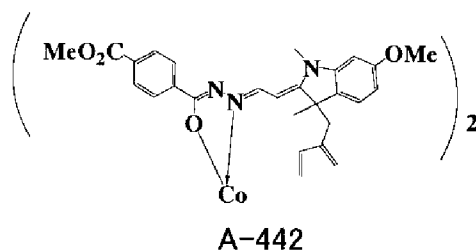
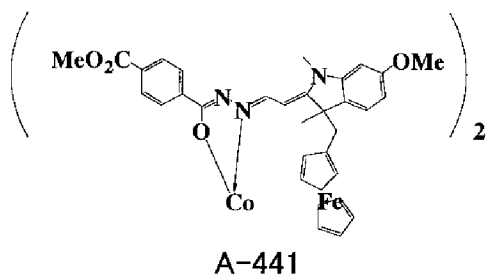
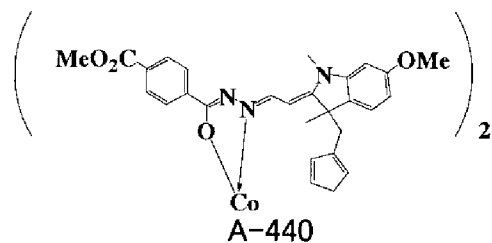
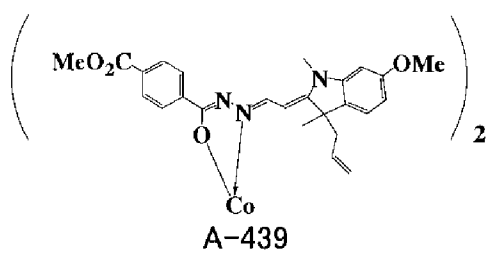
[0111] [化54]



[0112] [化55]



[0113] [化56]



[0114] 前述の例示化合物のうち、後述の実施例の合成方法に従い、合成した化合物群を下記表に示す。

表中のAナンバーは、例示化合物に対応し、 $\lambda_{\max}$ は、アセトニトリル中の吸収極大を示し、 ϵ は、モル吸光係数を示す。

[0115] [表1]

化合物 例示No.	$\lambda_{\max}$	ϵ
A-1	415	69710
A-2	415	95348
A-3	407	47729
A-4	467	76787
A-5	413	67849
A-6	394	52841
A-7	393	65726
A-9	421	74989
A-11	401	60394
A-13	464	53149
A-14	445	98111
A-15	399	72382
A-16	363	67603
A-17	441	79423
A-18	402	57770
A-19	402	60865
A-21	409	65801
A-22	381	46041
A-23	379	38428
A-24	378	46106
A-26	369	55948
A-27	406	57035
A-28	402	54516
A-29	390	48843
A-42	433	57537
A-43	433	71105
A-44	440	55400
A-45	415	25482
A-46	421	30159
A-47	379	44761
A-48	406	51360
A-49	416	67513
A-50	405	42125
A-51	401	48610
A-52	433	74839
A-53	411	58533

化合物 例示No.	$\lambda_{\max}$	ϵ
A-54	379	42640
A-55	410	67958
A-56	417	76541
A-57	402	58675
A-58	417	62467
A-59	415	67426
A-60	415	80102
A-61	415	69315
A-62	417	74816
A-63	405	46785
A-64	422	48147
A-65	422	76545
A-66	423	74101
A-67	384	50162
A-68	391	56744
A-69	422	68192
A-70	416	60806
A-71	428	60661
A-75	424	75721
A-75	397	63661
A-76	399	65020
A-78	422	60851
A-79	421	49255
A-80	433	53718
A-81	433	59282
A-82	407	39223
A-83	429	70130
A-84	425	52735
A-85	421	52741
A-86	421	74898
A-87	423	76623
A-88	406	67799
A-140	457	88230
A-141	488	89177
A-142	462	110211
A-143	408	70181

化合物 例示No.	$\lambda_{\max}$	ε
A-144	414	67340
A-145	466	86674
A-146	456	84422
A-147	467	111433
A-148	458	83228
A-149	428	71212
A-150	409	61087
A-151	446	70850
A-152	446	73278
A-153	446	70109
A-154	429	65978
A-155	427	73342
A-156	449	66835
A-157	445	73743
A-158	434	74419
A-159	431	76510
A-160	424	63292
A-186	446	75105
A-192	422	54417
A-193	424	62352
A-195	423	59342
A-197	437	65565
A-198	423	59675
A-199	429	77729
A-200	427	55287
A-201	428	70911
A-202	422	58526
A-203	420	62209
A-204	424	48605
A-205	423	54329
A-206	415	67226
A-207	414	68341
A-211	445	76082

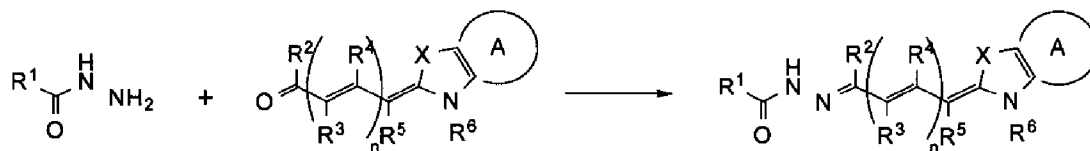
化合物 例示No.	$\lambda_{\max}$	ε
A-212	429	75582
A-220	436	72471
A-221	432	75275
A-222	431	78651
A-223	430	76168
A-224	426	79735
A-225	426	61650
A-226	424	39373
A-227	424	59816
A-255	447	73781
A-256	445	73603
A-257	439	70645
A-328	446	77364
A-329	446	69975
A-405	431	80721
A-411	423	79720
A-423	425	50921
A-424	423	45354
A-425	427	54332
A-426	433	69637

[0117] 表中の化合物はいずれも $\lambda_{\max}$ が350nm～530nm、中でも好ましいものは380nm～500nmの範囲にあり、高密度記録のために望ましい波長350nm～530nmのレーザー光での記録に用いることが可能である。

[0118] {合成法}

一般式(1)で表される本発明のヒドラジドキレート錯体化合物を構成するヒドラジドリガンドは、以下に示す反応などによって容易に合成できる。

[0119] [化57]



上記反応式中、環A、 $R^1 \sim R^6$ 、X、nは一般式(1)におけると同義である。

[0120] この際、反応系に溶媒が存在しても、しなくても良い。

反応溶媒を用いる場合、該溶媒としてはメタノール、エタノール、アセトニトリル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジクロロエタンなどの極性溶媒やトルエン、キシレンなどの非極性溶媒を用いることができ、さらに触媒として塩酸、酢酸、硫酸などの無機酸、p-TsOH(パラトルエンスルホン酸)、PPTS(パラトルエンスルホン酸ピリジン塩)などの有機酸を添加しても良い。

この場合の触媒の添加量は反応が進行すれば特に規定されないが、基質に対して1/100～1モル倍程度、酸が基質のヘテロ原子に配位してしまう場合には、その基質分のモル分さらに加えることが好ましい。

反応温度は室温から溶媒が還流する程度であることが好ましく、反応時間は1分～48時間程度、一般には、3時間程度～10時間程度であることが反応のきれいさの点から好ましい。

[0121] 本発明のヒドラジドキレート錯体化合物は、上述の手法で合成されたヒドラジドリガンドを塩基で処理した後、遷移金属塩と溶媒の存在下もしくは非存在下、室温から溶媒が還流する程度の温度で加熱反応させることにより得ることができる。反応溶媒を用いる場合、該溶媒としては水、メタノール、エタノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、などの極性溶媒やトルエン、キシレンなどの非極性溶媒を用いることができる。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム、水素化ナトリウム、t-ブトキシナトリウム、t-ブトキシカリウムなどの無機塩基や、トリエチルアミンや

ピペリジンなどの有機塩基を用いることができる。

[0122] {耐光性および塗布溶媒への溶解性}

本発明のヒドラジドキレート錯体化合物のうち好ましいものは、耐光性および塗布溶媒への溶解性に優れ、さらに光学記録媒体の記録層形成に用いたときの膜性および記録感度に優れるという特徴がある。

[0123] この場合の耐光性に優れるとは、約50nmの膜厚になるように形成したヒドラジドキレート錯体化合物薄膜に対し、温度58℃、湿度50%、キセノンランプ(強度0.55W/m²)照射条件の耐光性試験を40時間行っても、当該薄膜中のヒドラジドキレート錯体化合物の通常70%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上が劣化せずに残存することを言う。ここで、劣化の度合いは300～500nmにおける吸収極大の吸収減少率によって判定する。

[0124] この耐光性の試験は、具体的には、次のようにして行われる。

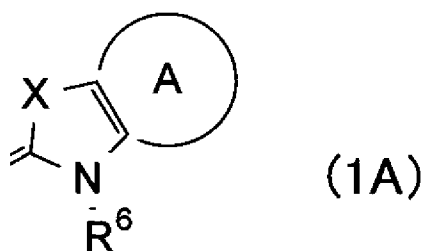
まず、乾燥後の膜厚が約50nmとなるように、ヒドラジドキレート錯体化合物を含む溶液を基板上に塗布した後、乾燥し、ヒドラジドキレート錯体化合物を含む層を得る。得られた色素を含む層に対して、温度58℃、湿度50%の条件下、キセノンランプ(強度0.55W/m²)の照射を所定時間行い、照射前後の吸収極大波長における吸光度を比較し、色素残存率を求めることにより実施される。

[0125] また、塗布溶媒への溶解性に優れるとは、20℃、常圧条件において、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール(TFP)に0.7重量%以上、好ましくは1.0重量%以上、更に好ましくは1.5重量%以上溶解することを示す。溶解の判定は特定の濃度で化合物とTFPを混合したときに、溶媒中に化合物の結晶残渣が残存するか否かで行う。

なお、本発明の用途においては、溶解度の上限は特に制限されるものではないが、通常20重量%以下、中でも10重量%以下程度である。

[0126] このように、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物が耐光性および塗布溶媒への溶解性に優れる理由は、金属キレート化によりヒドラジドキレート錯体化合物が安定化したこと、一般式(1)中の下記(1A)の縮合環部分が、立体的に嵩高く、分子同士の重なりを最小限に押さえ溶解性を向上させたこと等が挙げられる。

[0127] [化58]



[0128] また、1つのリガンドに対して配位点が2つであること、上記縮合環部分(1A)が比較的反応性に富むことから、通常条件下では安定ながら記録レーザー照射条件では不安定、即ち高感度であることが期待される。

[0129] {膜性}

また、本発明に係るヒドラジドキレート錯体化合物は、膜性に優れている。すなわち、スピンコート法により記録層を形成後、ディスク表面に化合物の結晶化に由来する白化現象が認められない点においても、工業的に有利である。

[0130] {用途}

また、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物のうち好ましいものは、多層媒体に好適に用いられる。すなわち、多層媒体においては各層に情報を記録する際に、記録する目的以外の層にも光が吸収、透過する現象が必ず生じるため、単層媒体よりも記録感度が良い色素を用いる必要がある。本発明のヒドラジドキレート錯体化合物は従来と比較して良好な記録感度を持つことから、より好ましいと考えられる。

[0131] [光学記録媒体の記録層形成用色素]

本発明の光学記録媒体の記録層形成用色素は、上述のような本発明のヒドラジドキレート錯体化合物を含むものである。

本発明の光学記録媒体の記録層形成用色素中には、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物を1種類のみ用いてもよく、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物を2種類以上、任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。また、1種または2種以上の本発明のヒドラジドキレート錯体化合物に加えて、他の色素の1種または2種以上を併用してもよい。

但し、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物以外の色素を併用する場合には、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物の優れた特性を十分に発揮させる観点から、全色素の合計に対する本発明のヒドラジドキレート錯体化合物が占める比率を、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上とすることが好ましい。

- [0132] 本発明のヒドラジドキレート錯体化合物と併用可能な他系統の色素としては、記録用のレーザー光波長域に吸収を有し、照射されたレーザー光のエネルギーを吸収して、照射部分の記録層、反射層または基板に、分解、蒸発、溶解等の熱的変形を伴うピットを形成させるものが好ましい。また、CD-R向けの770～830nmの範囲から選ばれた波長の近赤外レーザー光やDVD-R向けの620～690nmの範囲から選ばれた赤色レーザー光での記録に適する色素を併用して、複数の波長域のレーザー光での記録に対応する光学記録材料とすることもできる。また、上記CD-R用或いはDVD-R用の色素の中で耐光性が良好なものを選び、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物と併用することにより、耐光性を更に向上させることが可能となる。

併用し得る他系統の色素としては、具体的には、含金属アゾ系色素、ベンゾフェノン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、シアニン系色素、アゾ系色素、スクアリウム系色素、含金属インドアニリン系色素、トリアリールメタン系色素、メロシアニン系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、インドフェノール系色素、キサテン系色素、オキサジン系色素、ピリウム系色素等が挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0133] なお、これら他系統の色素のうち、CD-R向けの770～830nmの範囲から選ばれた波長の近赤外レーザー光やDVD-R向けの620～690nmの範囲から選ばれた赤色レーザー光での記録に適する色素を併用して、複数の波長域のレーザー光での記録に対応する光学記録材料とすることもできる。

- [0134] [光学記録媒体]

{記録層}

本発明の光学記録媒体が有する記録層は、前記一般式(1)、好ましくは前記一般式(2)で表される本発明のヒドラジドキレート錯体化合物の少なくとも1種を含有する本発明の光学記録媒体の記録層形成用色素(単に「本発明の色素」と称す場合があ

る。)を用いて形成されたものである。

即ち、本発明の光学記録媒体の記録層は、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物の1種または2種以上を含有するものである。

[0135] 記録層に占める本発明の色素の割合は、通常10重量%以上、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは70重量%以上である。

色素の割合が少なすぎると、記録感度が著しく低下するので好ましくない。本発明の色素として2種類以上の色素を併用する場合には、その合計が上記範囲を満たすようにする。また、後述のバインダーや各種の添加剤を用いる場合には、形成された記録層に占める本発明の色素の割合が上記の範囲内となるように、バインダーや添加剤の使用量を調整することが好ましい。なお、本発明の色素の優れた特性を十分に発揮させる観点から、本発明に係る記録層には、バインダーや添加剤が使用されないことが特に好ましい。

[0136] 記録層は成膜性を向上させるためにバインダーを含有していてもよい。バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ケトン系樹脂、ニトロセルロース、酢酸セルロース、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリオレフィン等既知のものが1種を単独で、或いは2種以上を混合して用いられる。

記録層に占めるバインダーの割合が高すぎると記録感度が著しく低下するので、バインダー、更には後述の各種添加剤を用いる場合、形成された記録層に占める本発明の色素の割合が、上記の範囲となるような量を用いる。

[0137] また、記録層は、安定性や耐光性向上のための一重項酸素クエンチャーや記録感度向上剤などを含有していてもよい。

[0138] 一重項酸素クエンチャーとしては、アセチルアセトナート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオール α -ジケトン等と遷移金属とのキレート化合物などが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0139] 記録感度向上剤としては、遷移金属等の金属が原子、イオン、クラスター等の形で化合物に含まれる金属系化合物等が挙げられ、例えばエチレンジアミン系錯体、ア

ゾメチン系錯体、フェニルヒドロキシアミン系錯体、フェナントロリン系錯体、ジヒドロキシアゾベンゼン系錯体、ジオキシム系錯体、ニトロソアミノフェノール系錯体、ピリジルトリアジン系錯体、アセチルアセトナート系錯体、メタロセン系錯体のような有機金属化合物などが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。金属原子の種類は特に限定されないが、遷移金属が好ましい。

更に必要に応じてレベリング剤、消泡剤等を併用することもできる。

[0140] なお、一重項酸素クエンチャーは色素に対して通常5～30重量%程度、記録感度向上剤は色素に対して通常10～30重量%程度用いられる。

2種以上の一重項酸素クエンチャーを併用する場合や、2種以上の記録感度向上剤を併用する場合には、各々、その合計が上記範囲を満たすようにする。

[0141] 本発明のヒドラジドキレート錯体化合物を含む本発明の色素を用いて光学記録媒体の記録層を形成するには、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピンコート法、浸漬法等の一般に行われている薄膜形成法を用いることができる。

これらのうち、量産性、コスト面からはスピンコート法が好ましいが、真空蒸着法などがより均一な厚みの記録層を得られる点で好ましい。

スピンコート法により記録層を成膜する場合、回転数は500～5000rpmが好ましく、スピンコート後、必要に応じて、加熱または溶媒蒸気にさらす等の処理を行ってもよい。

[0142] 記録層の膜厚は、記録方法等により適した膜厚が異なるため、特に限定されないが、通常少なくとも1nm以上、好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上、通常5 μ m以下、好ましくは2 μ m以下、より好ましくは300nm以下、更に好ましくは200nm以下、特に好ましくは100nm以下である。記録層の膜厚がこの下限値より大きい場合は、記録に必要な光吸収量を確保することができ、良好な感度で記録がしやすい。また、記録信号に歪みが発生しにくいため、所望の大きさの品質良好なマークを形成しやすい。記録層の膜厚が前記の上限値より小さい場合は、再生に必要な反射光量を確保することが容易となり、その結果として良好な再生信号を得ることができる。

- [0143] 記録層をドクターブレード法、キャスト法、スピンコート法、浸漬法等により形成する場合には、まず、本発明の記録層形成用色素、バインダー、一重項酸素クエンチャー、記録感度向上剤および他の色素等を溶媒に溶解させ、塗布液を作成する。
- [0144] 溶媒としては、TFPを用いることが工業面で特に好ましいが、基板を侵さない溶媒であればTFPに限定されるものではなく、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、n-ヘキサン、n-オクタン等の鎖状炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、t-ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素系溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶媒、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノール (OFP)、ヘキサフルオロブタノール等のフッ素系アルキルアルコール系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチル、イソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル系溶媒等を用いることもできる。なお、これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよいが、工業面からは1種を単独で用いることが好ましい。
- [0145] 塗布液中の本発明の色素の濃度は、その溶媒溶解性に応じて適宜決定されるが、通常0.1重量%以上、好ましくは0.2重量%以上で、通常10重量%以下、好ましくは3.0重量%以下とされる。塗布液中の色素濃度が過度に低いと、記録層の形成効率が悪くなる。塗布液中の色素濃度が過度に高いと成膜工程において、色素の結晶化等の問題が発生する可能性が高くなる。
- [0146] 真空蒸着法を用いる場合には、例えば、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物と、必要に応じて他の色素や各種添加剤等の記録層成分とを、真空容器内に設置されたるつぼに入れ、この真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-2} \sim 10^{-5}$ Pa程度にまで排気した後、るつぼを加熱して記録層成分を蒸発させ、るつぼと向き合って置かれた基板上に蒸着させることによって、記録層を形成する。
- [0147] {光学記録媒体の層構成}
- 本発明の光学記録媒体は、基板上に、本発明の記録層形成用色素を用いて上述のようにして形成された記録層を有するものである。

以下、本発明の光学記録媒体について、実施形態を挙げて具体的に説明するが、以下の実施形態はあくまでも説明のために挙げるものであって、本発明は以下の実施形態に制限されず、本発明の趣旨に反しない限り自由に変形して実施することが可能である。

なお、本発明の光学記録媒体は、基板上に、本発明の記録層形成用色素を用いて上述のようにして形成された記録層を有するものである。

[0148] 以下、図面を参照して本発明の光学記録媒体の実施の形態を説明する。

Fig. 1a, Fig. 1bは、本発明の実施の形態に係る光記録媒体の層構成の一例を示す模式的断面図である。

[0149] まず、本発明の第1実施形態についてFig. 1aを参照して説明する。

Fig. 1aに示される光学記録媒体10は、光透過性材料からなる基板1と、基板1上に設けられた記録層2と、記録層2上に積層された反射層3および保護層4とが順番に積層された構造を有している。この光学記録媒体10は、基板1側から照射されるレーザー光Lにより、情報の記録・再生が行われる。

[0150] 基板1の材料としては、基本的に記録光及び再生光の波長において透明な材料であれば、様々な材料を使用することができる。具体的には、例えば、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン系樹脂(特に、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などの非晶質ポリオレフィン)、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ニトロセルロース、ポリイミド樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂;ガラス等が挙げられる。また、ガラス上に光硬化性樹脂等の放射線硬化性樹脂からなる樹脂層を設けた構造の基板を用いることもできる。中でも、高生産性、コスト、耐吸湿性等の観点からは、射出成型法にて使用されるポリカーボネート樹脂が、耐薬品性及び耐吸湿性等の観点からは、非晶質ポリオレフィンが好ましい。更に、高速応答等の観点からは、ガラスが好ましい。

[0151] 樹脂製の基板1を使用した場合、又は、記録層と接する側(上側)に樹脂層を設けた基板1を使用した場合には、上面に、記録再生光の案内溝やピットを形成してもよい。案内溝の形状としては、光学記録媒体10の中心を基準とした同心円状の形状やスパイラル状の形状が挙げられる。基板上に同心円状あるいはスパイラル状の案

内溝(溝部)を形成する場合には、溝ピッチが $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

また、溝幅 W が、 $100\text{nm} < W < 400\text{nm}$ 、かつ、溝深 d が、 $20\text{nm} < d < 200\text{nm}$ であることが好ましい。

[0152] この溝部の溝幅が $0.2 \mu\text{m}$ (200nm)未満では、記録に必要な量の色素を溝内に溜めることができず記録特性が低下したり、あるいは狭い溝幅のため、サーボを掛けるために必要な大きさの溝信号を検出できなかつたりするため、好ましくない。一方 $0.4 \mu\text{m}$ (400nm)を超えると、溝幅は集光スポットと同等あるいはそれ以上となり、原理上も実験上も溝信号を検出することができなくなるため好ましくない。

さらに溝幅を必要以上に広くすることは、記録密度の観点からも不利になるため好ましくない。

また、溝深さ d が、20nm未満では、溝幅が狭い場合と同様に記録に必要な量の色素を溝内に溜めることができず、記録特性が低下したり、あるいは狭い溝幅のため、サーボを掛けるために必要な大きさの溝信号を検出できなかつたりするため、好ましくない。 d が200nmを超えると、溝形状のアスペクト比が高くなるため、溝を形成すること自体が困難であつたり、溝内の色素量が必要以上に多くなり、その結果、反射光量が小さくなりすぎて、サーボを掛けることが難しくなるため好ましくない。

好ましくは、溝幅 W は225nm～375nm、溝深 d は、25nm～150nmである。

[0153] 反射層3は、記録層2の上に形成されている。反射層3の膜厚は、好ましくは50nm～300nmである。反射層3の材料としては、再生光の波長において十分高い反射率を有する材料、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Pd等の金属を、単独或いは合金にして用いることができる。これらの中でもAu、Al、Agは反射率が高く、反射層3の材料として適している。また、これらの金属を主成分とした上で、加えて他の材料を含有させても良い。ここで「主成分」とは、含有率が50重量%以上のものをいう。主成分以外の他の材料としては、例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Cu、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi、Ta、Ti、Pt、Pd、Nd等の金属および半金属を挙げることができる。中でもAgを主成分とするものは、コストが安い点、高反射率が出やすい点、後述する印刷受容層を設け

た場合に地色が白く美しいものが得られる点等から、特に好ましい。例えば、AgにAu、Pd、Pt、Cu、およびNdから選ばれる1種以上を0.1原子%～5原子%程度含有させた合金は、高反射率、高耐久性、高感度且つ低コストであり好ましい。具体的には、AgPdCu合金、AgCuAu合金、AgCuAuNd合金、AgCuNd合金等である。金属以外の材料としては、低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、これを反射層3として用いることも可能である。

[0154] 反射層3を形成する方法としては、例えば、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学蒸着法、真空蒸着法等が挙げられる。また、基板1の上や反射層3の下に、反射率の向上、記録特性の改善、密着性の向上等のために、公知の無機系または有機系の中間層、接着層を設けることもできる。

[0155] 反射層3の上に形成する保護層4の材料は、反射層3を外力から保護するものであれば特に限定されない。例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、UV(紫外線)硬化性樹脂等の有機物質、 SiO_2 、 SiN_4 、 MgF_2 、 SnO_2 等の無機物質などが挙げられる。

熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等は適当な溶媒に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。

UV硬化性樹脂は、そのまましくは適当な溶媒に溶解して塗布液を調製した後、この塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等のアクリレート系樹脂を用いることができる。これらの材料は1種を単独でまたは2種以上を混合して用いてもよいし、1層だけでなく多層膜にして用いてもよい。

[0156] 保護層4の形成の方法としては、記録層2と同様に、スピコート法やキャスト法等の塗布法やスパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、この中でもスピコート法が好ましい。保護層4の膜厚は、その保護機能を果たすためにはある程度の厚みが必要とされるため、通常 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。但し、あまり厚すぎると、効果が変わらないだけでなく保護層4の形成に時間がかかったりコストが高くなる恐れがあるので、通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下

の範囲である。

[0157] なお、各層間の接着力を高めるために、各層間に下引き層を用いても良い。下引き層の種類としては、各層の接着力を高め、かつ各層の性質に影響を与えないものであれば特に限定されないが、取扱いの容易さから有機層であることが好ましい。

[0158] また、上記構成の光学記録媒体10を接着層を介して2枚貼りあわせてもよい。例えば、上例の層構造における保護層4の上面に、または上例の層構造から保護層4を省略して反射層3の上面に、更に別の基板1を貼り合わせてもよい。この際の基板1は、何ら層を設けていない基板そのものであってもよく、貼り合わせ面またはその反対面に反射層3等任意の層を有するものでも良い。また、同じく上例の層構造を有する光学記録媒体10や、上例の層構造から保護層4を省略した光学記録媒体を、それぞれの保護層4および／または反射層3の上面を相互に対向させて2枚貼り合わせてもよい。このようなものとして、後述の2層型光学記録媒体がある。

或いは、基板の片面だけでなく両面に反射層、記録層、保護層等を設けることにより、両面記録型光学記録媒体としてもよい。

更には、基板上に反射層および記録層の組を、中間層を介して二組以上形成し、その上に保護層を設けることにより、多層型光記録媒体としてもよい。

[0159] 次に、Fig. 1bを参照して本発明の第2実施形態について説明する。

Fig. 1b中、Fig. 1aと共通する要素については同じ符号を付し、説明を省略する。Fig. 1bに示される光学記録媒体20は、光透過性材料からなる基板1と、基板1上に設けられた反射層3と、反射層3上に積層された記録層2および保護被膜5とが順番に積層された構造を有している。記録層2と保護皮膜5の間には、金属あるいはセラミック等による記録層と保護層の混濁を避けるバリヤー層を保有してもよい。光学記録媒体20は、保護被膜5側から照射されるレーザー光Lにより、情報の記録・再生が行われる。

[0160] 保護被膜5は、フィルムまたはシート状のものを接着剤によって貼り合わせてもよく、また、前述の保護層4と同様の材料を用い、成膜用の塗液を塗布し硬化または乾燥することにより形成しても良い。保護被膜5の厚さは、その保護機能を果たすためにはある程度の厚さが必要とされるため、一般に $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $3\ \mu\text{m}$

以上である。但し、あまり厚すぎると、効果が変わらないだけでなく、保護被膜5の形成に時間がかかったり、コストが高くなるおそれがあるので、通常 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0161] 尚、記録層2および反射層3等の各層は、通常はFig. 1aに示す第1実施形態の光学記録媒体10と同様のものが用い得る。但し、第2実施形態においては、基板1は透明である必要はなく、従って、前述の材料以外にも、不透明な樹脂、セラミック、金属(合金を含む)等が用いられる。このような層構成においても、上記各層間には、本発明の特性を損なわない限り、必要に応じて任意の層を有してよい。

[0162] ところで、光学記録媒体10, 20の記録密度を上げるための一つの手段として、対物レンズの開口数を上げることがある。これにより情報記録面に集光される光スポットを微小化できる。しかしながら、対物レンズの開口数を上げると、記録・再生を行うためにレーザー光を照射した際に、光学記録媒体10, 20の反り等に起因する光スポットの収差が大きくなりやすいため、良好な記録再生信号が安定して得られない場合がある。

[0163] このような収差は、レーザー光が透過する透明基板や保護被膜の膜厚が厚いほど大きくなりやすいので、収差を小さくするためには基板や保護被膜をできるだけ薄くするのが好ましい。ただし、通常、基板1は光学記録媒体10, 20の強度を確保するためにある程度の厚みを要するので、この場合、第2実施形態の光学記録媒体20の構造(基板1、反射層3、記録層2、保護被膜5なる基本的層構成の光学記録媒体20)を採用するのが好ましい。第1実施形態の光学記録媒体10の基板1を薄くするのに比べると、第2実施形態の光学記録媒体20の保護被膜5は薄くしやすいため、好ましくは第2実施形態の光学記録媒体20を用いる。

[0164] 但し、第1実施形態の光学記録媒体10の構造(基板1、記録層2、反射層3、保護層4からなる基本的層構成の光学記録媒体10)であっても、記録・再生用レーザー光が通過する透明な基板1の厚さを $50\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 程度にまで薄くすることにより、収差を小さくして使用できるようになる。

[0165] また、他の各層の形成後に、記録・再生レーザー光の入射面(通常は、基板1の下面)に、表面の保護やゴミ等の付着防止の目的で、紫外線硬化樹脂層や無機系薄

膜等を成膜形成してもよく、記録・再生レーザー光の入射面ではない面（通常は、反射層3や保護層4の上面）に、インクジェット、感熱転写等の各種プリンタ、或いは各種筆記具を用いて記入や印刷が可能な印刷受容層を設けてもよい。

[0166] {多層記録媒体について}

次に、本発明の第3実施形態として、複数の記録層を有する光記録媒体およびその製造方法についてFig. 2a～Fig. 2fを参照して説明する。

Fig. 2a～Fig. 2fは、本発明の第3実施形態に係る2層型光記録媒体の製造方法を説明する模式的断面図である。

[0167] 先ず、Fig. 2aに示すように、表面に溝およびランド、プリピットが形成された第1の基板201を、スタンプを用いた射出成形法等により作製する。次に、少なくとも有機色素を溶媒に溶解させた塗布液を第1の基板201の凹凸を有する側の表面にスピコート等により塗布し、塗布液に使用した溶媒を除去するために加熱（アニール）して第1の記録層202を成膜する。第1の記録層202を成膜した後、Ag合金等をスパッタまたは蒸着することにより、第1の記録層202上に、スパッタ法等により半透明な第1の反射層203を成膜する。

[0168] 続いて、Fig. 2bに示すように、第1の反射層203の表面全体に紫外線硬化性樹脂層204aをスピコート等により塗布して形成し、さらに、Fig. 2cに示すように、紫外線硬化性樹脂層204aをスピコート等により塗布した後、樹脂スタンプ210を載置し、紫外線硬化性樹脂層204aに凹凸を転写する。このとき、紫外線硬化性樹脂層204aの膜厚が所定範囲になるように調節しつつ行なう。そして、この状態で樹脂スタンプ210側から紫外線を照射する等して紫外線硬化性樹脂層204aを硬化させ、十分硬化したところで樹脂スタンプ210を剥離し、表面に凹凸を有する中間層204を形成する。

[0169] 尚、樹脂スタンプ210は、中間層204となるべき樹脂に対して十分な剥離性を有していれば良く、成形性が良く、形状安定性が良いことが望ましい。生産性およびコストの観点から、望ましくは、樹脂スタンプ210は複数回の転写に使用可能であるのが望ましい。また、使用後のリサイクルが可能であることが望ましい。また、樹脂スタンプ210の材料としては、例えばアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、

ポリオレフィン系樹脂(特に非晶質ポリオレフィン)、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、成形性等の高生産性、コスト、低吸湿性、形状安定性等の点から非晶質ポリオレフィンが好ましい。

[0170] 続いて、Fig. 2dに示すように、有機色素を溶媒に溶解させた塗布液をスピンコート等により中間層204表面に塗布し、塗布液に使用した溶媒を除去するために加熱(アニール)して第2の記録層205を成膜する。

[0171] そして、Fig. 2eに示すように、Ag合金等をスパッタ、蒸着することにより第2の記録層205上に第2の反射層206を成膜する。その後、Fig. 2fに示すように、ポリカーボネートを射出成形して得られた第2の基板208としての鏡面基板を、接着層207を介して第2の反射層206に貼り合わせて光記録媒体の製造が完了する。

[0172] 以上、本発明の第3実施形態に係る光記録媒体100およびその製造方法について説明したが、本実施の形態は上記の態様に限定されるものではなく、種々変形することができる。

例えば、光記録媒体が3つ以上の複数の記録層を有していてもよい。また、各層間や最外層として必要に応じて他の層を設けてもよい。基板入射型光ディスクに限られず、少なくとも基板／反射層／第2の記録層／バッファー層／中間層／半透明反射膜／第1の記録層／保護層からなる積層構造を有し、保護層側(即ち、膜面側)からレーザー光を照射して情報の記録・再生を行なう膜面入射型光ディスクにおいても適用できる。

[0173] 多層媒体に用いられる色素として好適な要件としては、単層媒体に用いられる色素よりも記録感度が良いことが挙げられる。なぜならば各層に情報を記録する際に、記録する目的以外の層にも光が吸収、透過する現象が必ず生じるためである。この意味でも、本願のヒドラジドキレート錯体色素は従来と比較して良好な記録感度を持つことから、より好ましいと考えられる。

[0174] [光学記録媒体の記録方法]

{レーザー光}

上述のようにして得られた光学記録媒体への情報の記録は、通常、記録層に0.4～0.6 μm 程度に集束したレーザー光を照射することにより行う。記録層がレーザー

光のエネルギーを吸収すると、レーザー光照射部分では、分解、発熱、溶融等の熱的変形が起こり、光学的特性が変化することで、情報が記録される。

一方、記録層に記録された情報の再生を行なう際には、同じく記録層に対して(通常は、記録時と同じ方向から)、よりエネルギーの低いレーザー光を照射する。記録層において、光学的特性の変化が起きた部分(すなわち、情報が記録された部分)の反射率と、変化が起きていない部分の反射率との差を読み取ることにより、情報の再生が行なわれる。

[0175] 高密度記録のためには、記録時に使用するレーザー光の波長は短いほど好ましく、特に、本発明の光学記録媒体は、その記録層に上述した本発明のヒドラジドキレート錯体化合物を含有する利点を十分に発揮させる観点から、波長350nm～530nmのレーザー光が好ましい(以下、このようなレーザー光を用いる記録方法を適宜「本発明の光学記録媒体の記録方法」或いは単に「本発明の記録方法」という。))。

[0176] かかるレーザー光の代表例としては、例えば、中心波長405nm、410nmなどの青色レーザー光、中心波長515nmの青緑色の高出力半導体レーザー光が挙げられる。これら以外にも(a)基本発振波長が740～960nmの連続発振可能な半導体レーザー光、または(b)半導体レーザー光によって励起されかつ基本発振波長が740～960nmの連続発振可能な固体レーザー光のいずれかを、第二高調波発生素子(SHG)により波長変換することによって得られる光なども挙げられる。

[0177] 上記のSHGとしては、反射対称性を欠くピエゾ素子であればいかなるものでもよいが、 $\text{KDP}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{ADP}(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、 $\text{BNN}(\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15})$ 、 $\text{KN}(\text{KNbO}_3)$ 、 $\text{LBO}(\text{LiB}_3\text{O}_5)$ 、化合物半導体などが好ましい。第二高調波の具体例としては、基本発振波長が860nmの半導体レーザーの場合は、その倍波の波長430nm、また半導体レーザー励起の固体レーザーの場合は、Crドープした LiSrAlF_6 結晶(基本発振波長860nm)からの倍波の波長430nmなどが挙げられる。

これらのうち、中心波長405nmの青色レーザー光を使用することが特に好ましい。

[0178] 光学記録媒体が有する吸収波長および吸光度のうち、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物のアセトニトリル中での吸収スペクトルの最大吸収波長(λ_{max})が380～500nmであり、該 λ_{max} におけるOD係数(溶媒1Lに1g溶解させたと仮定した場

合の吸光度)が50以上であることが、膜厚の制御およびレーザーへの高感度化の面で好ましい。

[0179] {記録感度}

本発明のヒドラジドキレート錯体化合物は、記録レーザー感度に優れる。

具体的には、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物のうち好ましいものを基板上に50nmの厚さに塗布したものに中心波長404nm、NA=0.85の青色レーザー光を照射した場合に、レーザー強度12mW以下、好ましくは10mW以下、特に好ましくは7.5mW以下においても良好な記録ピットの形成が可能である。なお、ここで良好な記録ピットの形成が可能であるとは、特定のレーザー強度の青色レーザー光を基板上の塗布膜に照射した場合に、目視もしくは光学顕微鏡を用いてピットの形成を確認できることを言う。

[0180] また、さらに好ましい化合物については、Fig. 1aまたはFig. 1bに記載の光学記録媒体を作成した後にレーザー波長405nm、NA=0.65のテスター(パルステック社製ODU-1000)を用いて記録後、同テスターで再生時にDVDフォーラムにより定められたHD DVD-R規格Ver1.0におけるPRSNR(Partial Response SNR)の値が規格値を満たし、かつ記録最適パワーが通常12mW以下、好ましくは10mW以下、特に好ましくは7.5mW以下である。本光学記録媒体の具体的な作成方法やテスターによる具体的な評価方法については後述する。

[0181] {記録部の反射率}

本発明の光学媒体の記録方法においては、記録を行うレーザーの光波長において、記録部の反射率が、記録前、及び未記録部分の反射率よりも高くなることを特徴とする。記録部の反射率が、未記録部の反射率よりも高くするためには、塗布色素が記録レーザー波長において一定量以上の吸収を持つことが必要条件であり、さらに色素の吸収ピークが最大になる波長よりも短波長側に記録レーザー波長があることが好ましい。

また請求項、実施例等に別途記載されている溝形状を持つことが好ましい。このような形態であれば、従来と異なる記録メカニズムであるLow to High記録によって高密度の光情報の記録、再生が可能となる。

実施例

[0182] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0183] なお、以下において、DEI-MS(脱離イオン化質量分析法)分析は日本電子株式会社製JMS-700 MStation質量分析計を用い、加速電圧:10kV、昇温条件:0~0.9A、1A/分の条件で行った。

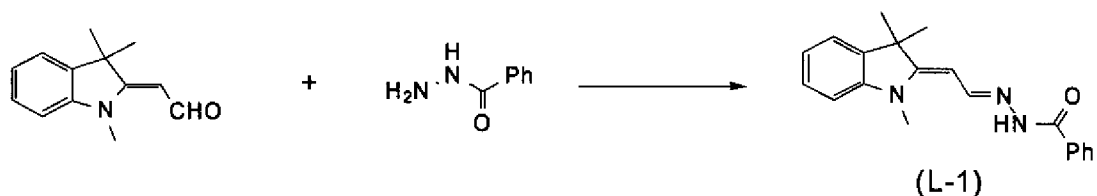
また、紫外可視吸収スペクトルは、島津株式会社製UV-3150紫外可視近赤外分光光度計によって分析した。

核磁気共鳴(NMR)分析は、Bruker社AV-400M核磁気共鳴分析装置(400MHz)を用い、室温、重クロロホルム中にてプロトンの分析を行った。

[0184] [実施例1]

<ヒドラジドリガンド(L-1)の合成>

[化59]



[0185] 2-(1,3,3-トリメチルインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.0g)とベンズヒドラジド(0.70g)をエタノール(20ml)中で1時間加熱攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、水(20ml)を加えて生成した固体を濾別した。水(10ml)および酢酸エチル(10ml)で洗浄し、乾燥させることで薄黄色の目的化合物(L-1)(1.3g、収率82%)を得た。

[0186] 得られた化合物の同定は¹H NMRにより行った。

NMR(CDCl₃) δ: 8.57(d, J=10.0Hz, 1H)、7.85(d, J=8.0Hz, 2H)、7.5-7.4(m, 3H)、7.25-7.1(m, 2H)、6.90(t, J=8.0Hz, 1H)、6.68(d, J=8.0Hz, 1H)、5.60(d, J=10.0Hz, 1H)、3.22(s, 3H)、1.57(s, 6H)

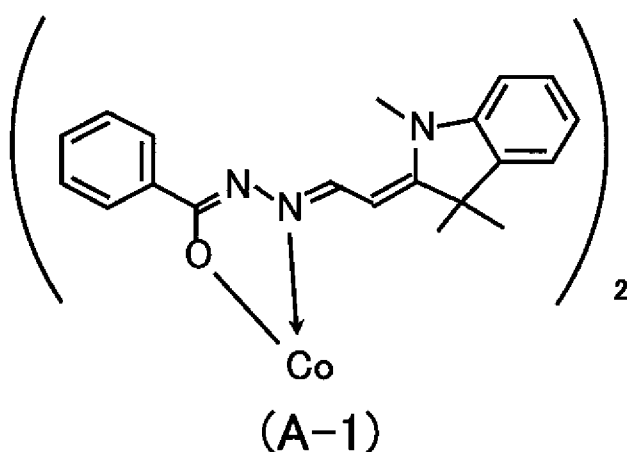
[0187] <例示化合物(A-1)の合成>

化合物(L-1)(0.50g)を熱メタノール(20ml)に溶解させた。該溶液にトリエチルアミン(0.16g)および酢酸コバルト四水和物(0.20g)をこの順番に加え、50℃で1時間攪拌した。反応混合物を濾過し、濾液を水(20ml)に滴下し、生成した固体を濾別し、水(10ml)で洗浄することで、下記の目的化合物(A-1)の黄色固体(0.46g、収率84%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) : 414\text{nm}$

$\lambda_{\max}$ でのOD:100

[0188] [化60]



[0189] 得られた化合物(A-1)について、塗布溶媒に対する溶解性を以下に示す方法で試験した結果、濃度0.7重量%においては完全に溶解し、濃度1.0重量%においても不溶成分はわずかであることが確認された。

[0190] <溶解性試験>

塗布溶媒として、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールを用い、化合物(A-1)の濃度を0.7重量%、および1.0重量%として、20℃、常圧にて30分間超音波処理した後、濾紙(東洋濾紙社製定量濾紙「No. 5C」)上に滴下し、室温で24時間乾燥させ、未溶解成分の結晶残渣が濾紙上に存在するか否かを目視観察した。

[0191] [実施例2]

<例示化合物(A-2)の合成>

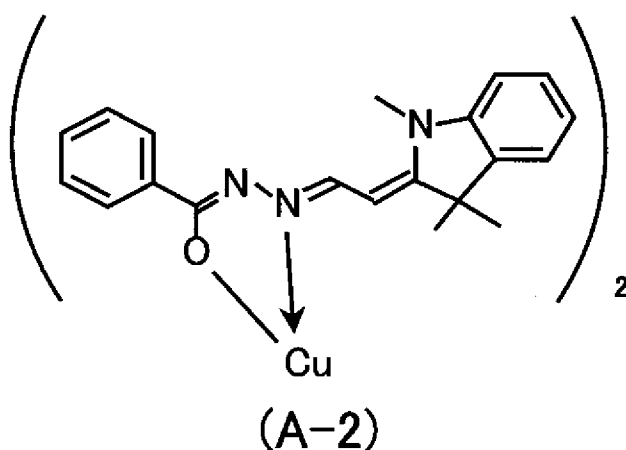
化合物(L-1)(0.25g)を熱メタノール(20ml)に溶解させた。該溶液にトリエチル

アミン(90mg)および酢酸銅四水和物(0.10g)をこの順番に加え、50℃で1時間攪拌した。反応混合物に水(20ml)を加え、生成した固体を濾別し、水(10ml)およびメタノール(10ml)で洗浄することで、下記の目的化合物(A-2)の黄色固体(0.20g、収率82%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) : 415\text{nm}$

$\lambda_{\max}$ でのOD:135

[0192] [化61]

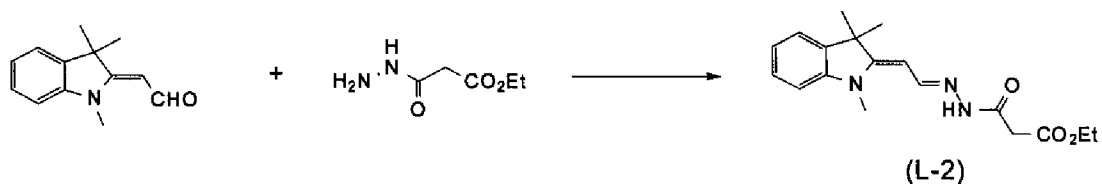


[0193] 得られた化合物(A-2)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%においては完全に溶解し、濃度1.0重量%においても不溶成分はわずかであることが確認された。

[0194] [実施例3]

<ヒドラジドリガンド(L-2)の合成>

[化62]



[0195] 2-(1,3,3-トリメチルインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.0g)と3-ヒド

ラジノー3-オキソプロピオン酸エチル(1.0g)をメタノール(30ml)中で1時間加熱攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧条件下で留去した。酢酸エチルで抽出し、食塩水で洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧条件下で溶媒を留去した。クロロホルムおよびヘキサンから再結晶させることで薄黄色の目的化合物(L-2)(0.62g、収率38%)を得た。

[0196] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):329(M^+)、計算値:329

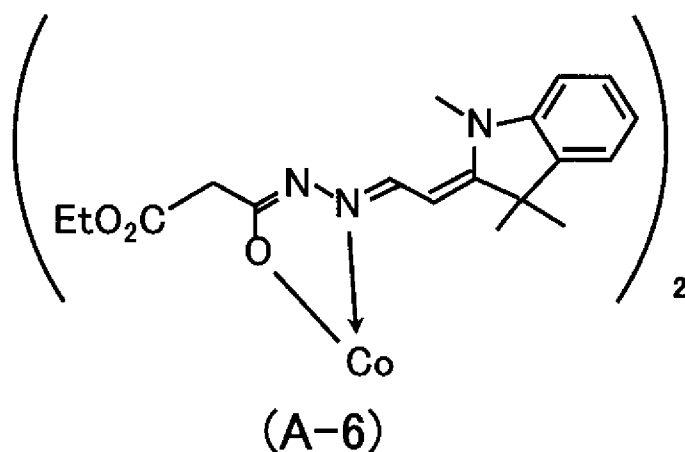
[0197] <例示化合物(A-6)の合成>

化合物(L-2)(0.25g)を熱メタノール(20ml)に溶解させた。該溶液にトリエチルアミン(0.30g)および酢酸コバルト四水和物(0.37g)をこの順番に加え、50℃で1時間攪拌した。反応混合物を濾過し、濾液を水(20ml)に滴下し、生成した固体を濾別し水(10ml)で洗浄することで、下記の目的化合物(A-6)の黄色固体(0.21g、収率77%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) : 392\text{nm}$

$\lambda_{\max}$ でのOD:74

[0198] [化63]



[0199] 得られた化合物(A-6)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

[0200] <記録媒体の作製－1>

得られた化合物(A-6)を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに濃度1.0重量%で溶解させ、濾過によって微細なゴミを取り除いた後、得られた溶液を、直径120mm、厚さ1.2mmの射出成形ポリカーボネート基板上に滴下し、スピンコート法(4900rpm)により塗布し、80℃で30分間乾燥させることにより、膜厚約50nmの透明色素膜(記録層)を形成し、光学記録媒体を作製した。

[0201] 得られた光学記録媒体について、以下に示す方法で記録感度を試験したところ、記録ピットの形成が確認された最高記録感度は9.0mWであった。

<記録感度試験>

中心波長404nm、NA=0.85の半導体レーザー光を照射し、光学顕微鏡により記録ピットの形成が確認された最高記録感度を測定した。

[0202] 更に、得られた光学記録媒体について、以下に示す方法で耐光性を試験したところ、色素残存率は90%であった。

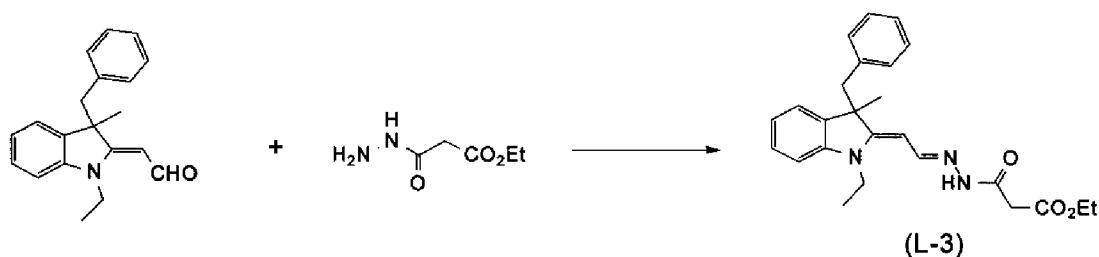
<耐光性試験>

温度58℃、湿度50%の条件下で、0.55W/m²の照射強度でキセノンランプを40時間照射した後の記録層について、吸収極大波長における照射前後の吸光度に基づいて色素残存率を求めた。

[0203] [実施例4]

<ヒドラジドリガンド(L-3)の合成>

[化64]



[0204] 2-(1-エチル-3-ベンジル-3-メチルインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(0.6g)と3-ヒドラジノ-3-オキソプロピオン酸エチル(0.35g)を酢酸(0.1ml)およびメタノール(10ml)中で1時間加熱攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧条

件下で留去した。酢酸エチルで抽出し、食塩水で洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧条件下で溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで薄黄色の目的化合物(L-3) (0.67g、収率78%)を得た。

[0205] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS (実測値): 419 (M^+)、計算値: 419

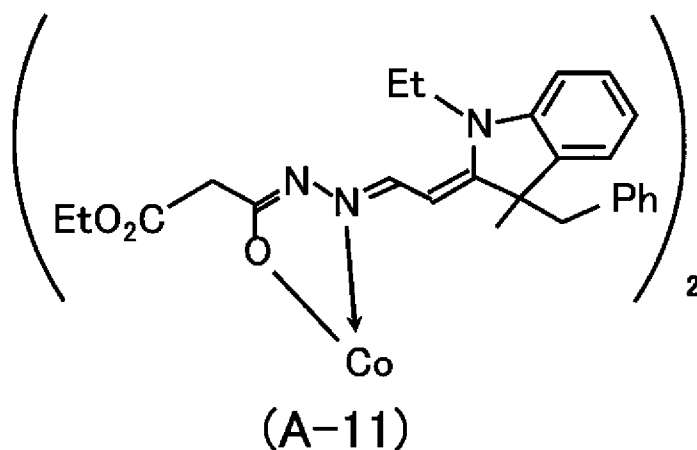
[0206] <例示化合物(A-11)の合成>

化合物(L-3) (0.60g)を熱メタノール(5ml)に溶解させた。該溶液にトリエチルアミン(0.20g)および酢酸コバルト四水和物(0.23g)をこの順番に加え、50°Cで1時間攪拌した。反応混合物を濾過し、濾液をメタノールから再結晶させることで、下記の目的化合物(A-11)の黄色固体(0.61g、収率95%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$: 401nm

$\lambda_{\max}$ でのOD: 67

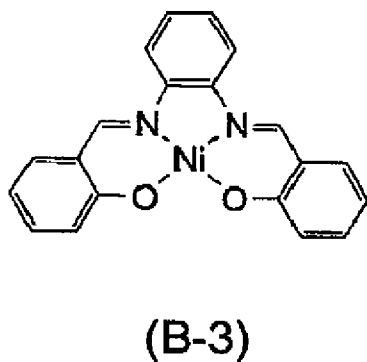
[0207] [化65]



[0208] 得られた化合物(A-11)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

[0209] 次いで、得られた化合物(A-11)について実施例3と同様にして光学記録媒体を作製した。

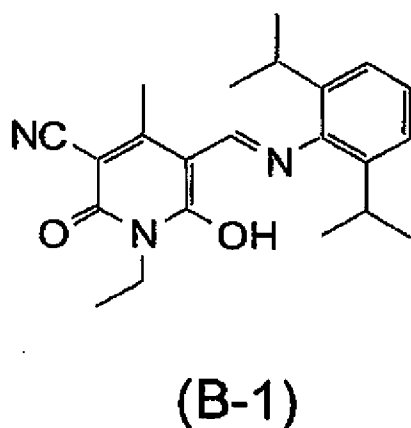
得られた光学記録媒体について、実施例3に示した方法で記録感度を試験したと



[0214] [比較例3]

特許文献1に記載の下記化合物(B-1)について、実施例3におけると同様にして光学記録媒体を作製し、得られた光学記録媒体について、実施例3に示した方法で耐光性を試験したところ、色素残存率は10%未満であった。

[0215] [化68]



[0216] [実施例5]

<ヒドラジドリガンド(L-4)の合成>

[化69]



ベンズヒドラジド(0.70g)および2-(1-エチル-3,3-ジメチル-5-メトキシインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.2g)を酢酸(0.3ml)およびメタノール(30ml)中で8時間加熱攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧条件下で留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで薄黄色の目的化合物(L-3)(1.2g、収率81%)を得た。

[0217] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):363(M⁺)、計算値:363

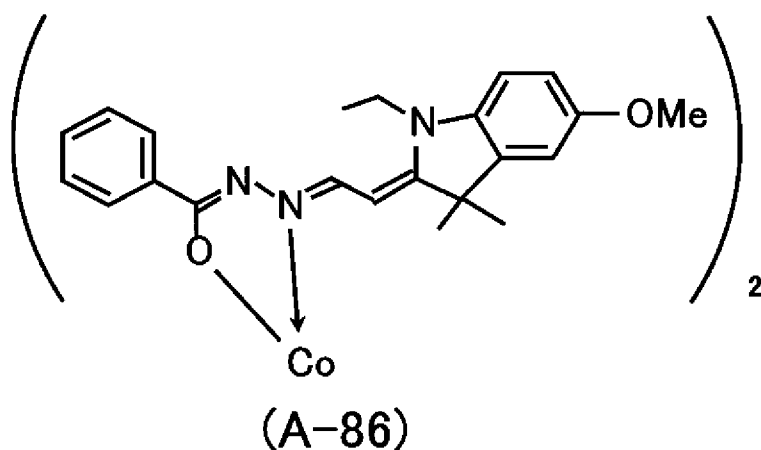
[0218] <例示化合物(A-86)の合成>

化合物(L-4) (1.0g)のメタノール(25ml)溶液に、トリエチルアミン(0.45ml)および酢酸コバルト四水和物(0.40g)を加え、50℃で1時間加熱撹拌した。得られた混合物から溶媒を留去し、メタノールで精製することで、下記の目的化合物(A-86)の暗黄色固体(0.50g、収率46%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) : 421\text{nm}$

$\lambda_{\max}$ でのOD:96

[0219] [化70]



[0220] 得られた化合物(A-86)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

[0221] <記録媒体の作製-2>

得られた化合物(A-86)を2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールに濃度1.0重量%で溶解させ、濾過によって微細なゴミを取り除いた後、得られた溶液を、直径120mm、厚さ0.6mm、トラックピッチ0.4 μm 、溝幅260nm、溝深さ60nmの射出成形ポリカーボネート基板上に滴下し、スピンコート法(ディスク内周溶液滴下時には回転数100rpmとし、その後なめらかに回転数を上昇させ、塗布開始10秒後に最大回転数6000rpmとして5秒間最高回転数を保持)により塗布し、70℃で25分間乾燥させることにより、透明色素膜(記録層)を形成した。空気をリファレンスとして測定した4

70nmでの吸光度は0.30であった。その後、この記録層の上に、スパッタリングにより厚さ120nmの $\text{AgBi}_{0.2}\text{Nd}_{0.5}$ 反射膜を設けた。更に、この反射層の上に、紫外線硬化樹脂(ソニーケミカル社製SK7100)を用いて、0.6mm厚のポリカーボネート製の裏板を接着して、光学記録媒体を作製した(実施例5の光学記録媒体)。

[0222] 得られた実施例5の光学記録媒体について、以下に示す方法で光学記録媒体としての特性評価を行ったところ、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは10.0mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNR(Partial Response SNR: パーシャルレスポンスSN比)は16.0と、規格の15を上回る結果であった。またSbER(ビットエラー率)は、 1.10×10^{-5} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

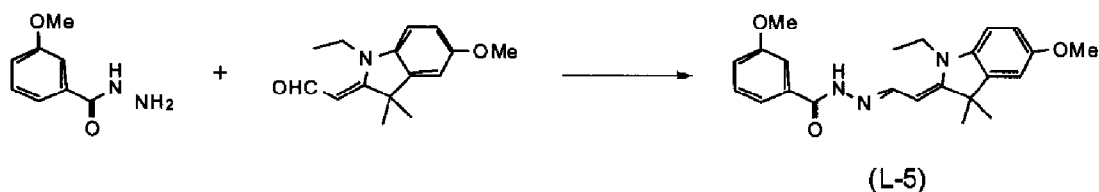
[0223] <光学記録媒体としての特性評価>

レーザー波長405nm、NA(開口数)0.65のテスター(パルステック社製ODU-1000)を用い、線速度6.61m/s、最短マーク長204nmでランダムパターン記録を行なった。その後、同じ評価装置(ODU-1000)を用いて再生を行った。記録および再生は、DVDフォーラムにより定められたHD DVD-R規格Ver1.0に準拠した方式で、同規格にあるPRSNR(Partial Response SNR)の評価を行なった。

[0224] [実施例6]

<ヒドラジドリガンド(L-5)の合成>

[化71]



[0225] 原料として3-メキシベンズヒドラジド(0.83g)および2-(1-エチル-3,3-ジメチル-5-メキシインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.2g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-3)(1.3g、収率80%)を得た。

得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

[0226] DEI-MS(実測値):393(M^+)、計算値:393

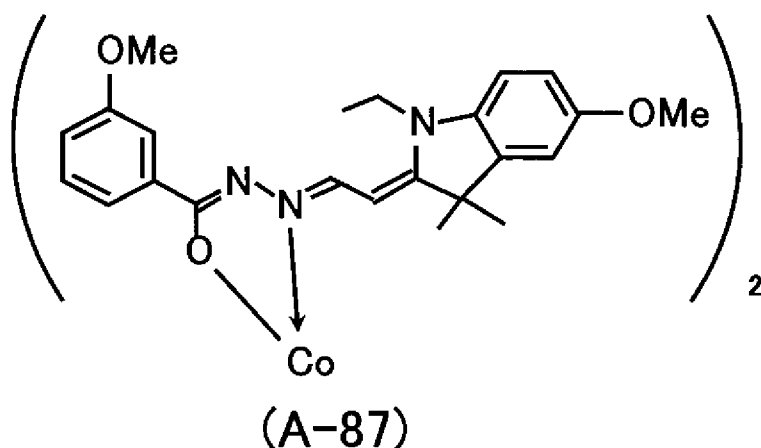
<例示化合物(A-87)の合成>

化合物(L-5)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.45ml)および酢酸コバルト四水和物(0.40g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして下記の目的化合物(A-87)の暗黄色固体(0.56g、収率52%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:423nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:91

[0227] [化72]



[0228] 得られた化合物(A-87)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

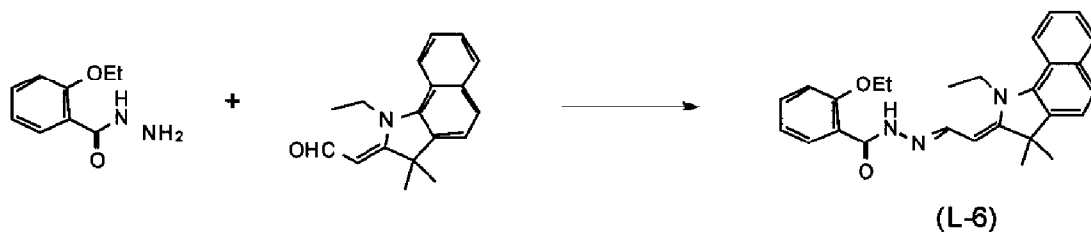
[0229] 次いで、色素として上述の化合物(A-87)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(実施例6の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行った。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは10.5mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは15.0と、規格の15と同等の結果であった。またSbERは、 1.50×10^{-5} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

[0230] [実施例7]

<ヒドラジドリガンド(L-6)の合成>

[0231] [化73]



[0232] 原料として2-エトキシベンズヒドラジド(0.90g)および2-(1-エチル-3,3-ジメチル-5-メトキシインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.3g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-6)(1.0g、収率48%)を得た。

[0233] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):427(M⁺)、計算値:427

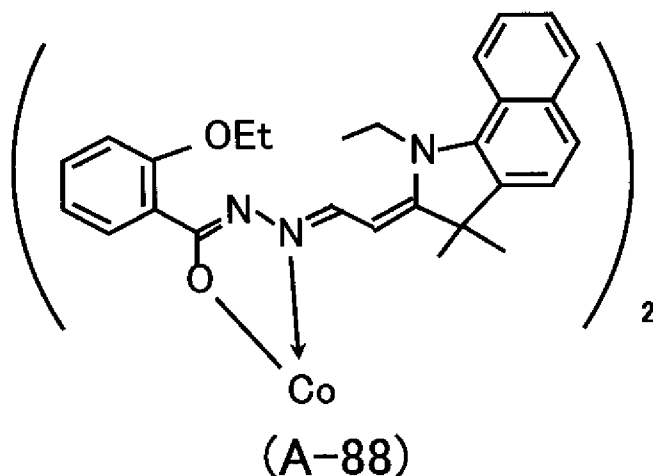
[0234] <例示化合物(A-88)の合成>

化合物(L-6)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.40ml)および酢酸コバルト四水和物(0.35g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして下記の目的化合物(A-88)の暗黄色固体(0.67g、収率63%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:401nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:77

[0235] [化74]



[0236] 得られた化合物(A-88)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

[0237] <記録媒体の作製>

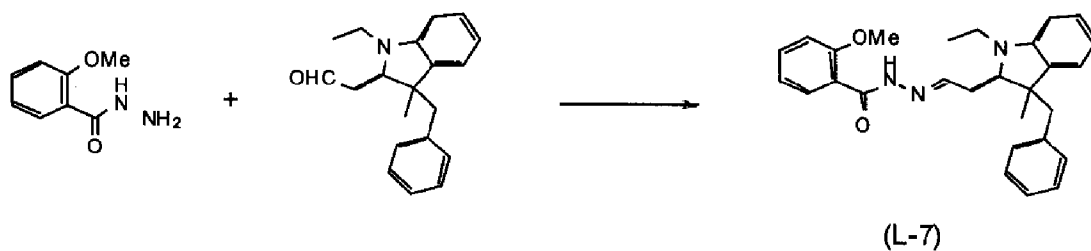
次いで、色素として上述の化合物(A-88)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(実施例7の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行った。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは10.0mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは17.0と、規格の15を上回る結果であった。またSbERは、 4.50×10^{-5} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

[0238] [実施例8]

<ヒドラジドリガンド(L-7)の合成>

[0239] [化75]



[0240] 原料として2-メトキシベンズヒドラジド(0.83g)および2-(1-エチルー3-ベンジル-3-メチルインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.5g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-7)(1.2g、収率53%)を得た。

[0241] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):439(M^+)、計算値:439

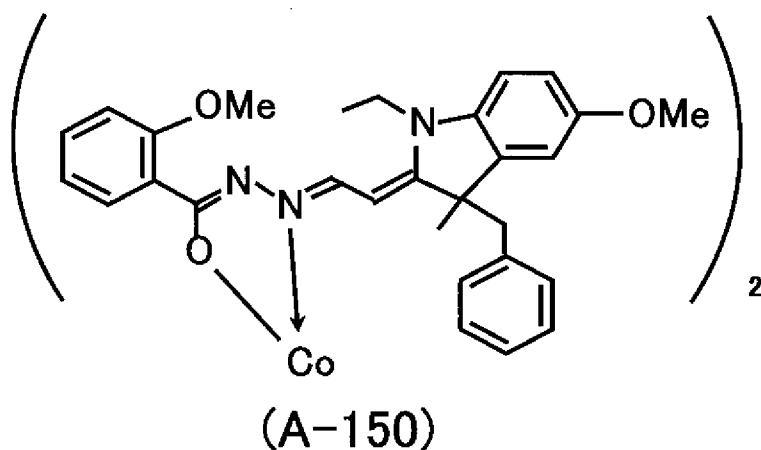
[0242] <例示化合物(A-150)の合成>

化合物(L-7)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.35ml)および酢酸コバルト四水和物(0.30g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして目的化合物(A-150)の暗黄色固体(0.52g、収率49%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:409nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:65

[0243] [化76]



[0244] 得られた化合物(A-150)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

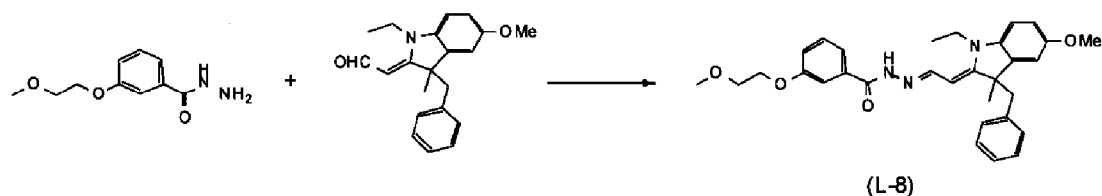
[0245] 次いで、色素として上述の例示化合物(A-150)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(実施例8の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは7.5mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは15.7と、規格の15を上回る結果であった。またSbERは、 2.60×10^{-5} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

[0246] [実施例9]

<ヒドラジドリガンド(L-8)の合成>

[化77]



[0247] 原料として3-(メキシエトキシ)ベンズヒドラジド(1.1g)および2-(1-エチルー3-ベンジルルー3-メチルー5-メキシインドリンー2-イリデン)アセトアルデヒド(1.6g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-8)(1.6g、収率63%)を得た。

[0248] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):513(M^+)、計算値:513

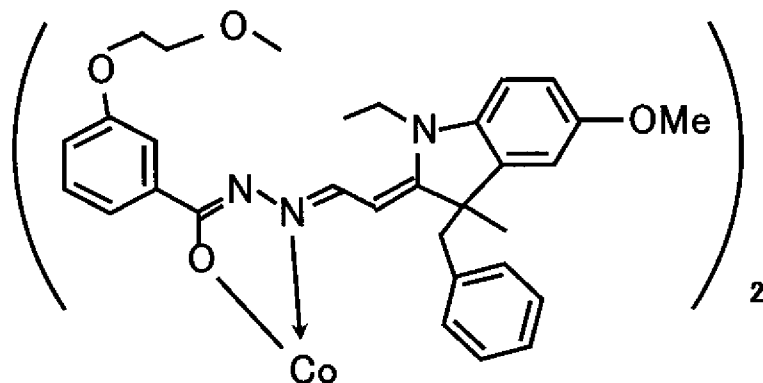
[0249] <例示化合物(A-212)の合成>

化合物(L-8)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.30ml)および酢酸コバルト四水和物(0.25g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして目的化合物(A-212)の暗黄色固体(0.55g、収率52%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:429nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:70

[0250] [化78]



(A-212)

[0251] 得られた化合物(A-212)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

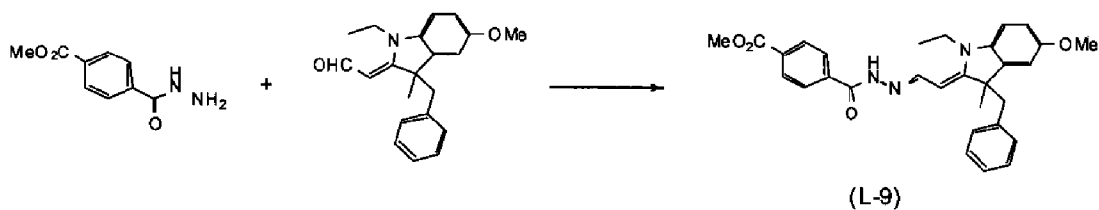
[0252] 次いで、色素として上述の例示化合物(A-212)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(実施例9の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは8.5mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは31.3と、規格の15を上回る結果であった。またSbERは、 1.60×10^{-7} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

[0253] [実施例10]

<ヒドラジドリガンド(L-9)の合成>

[化79]



(L-9)

[0254] 原料として4-(メキシカルボニル)ベンズヒドラジド(1.0g)および2-(1-エチル-3-ベンジル-3-メチル-5-メキシインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.6g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-9)(1.8g、収率73%)を得た。

[0255] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):497(M^+)、計算値:497

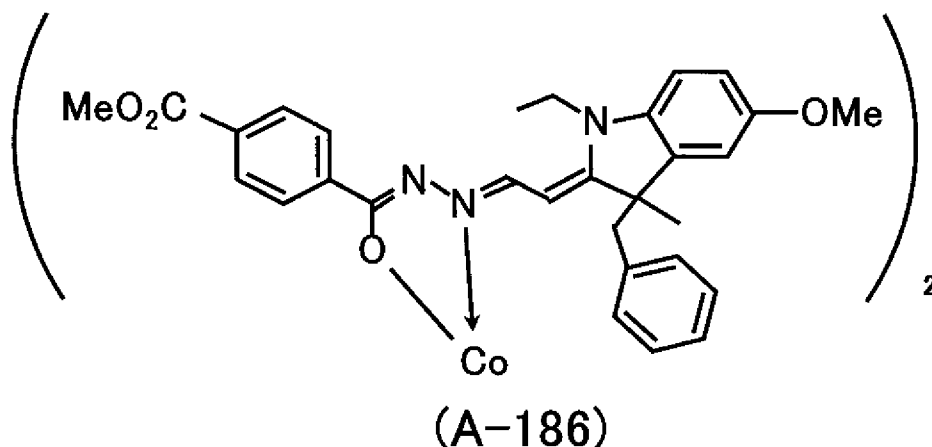
[0256] <例示化合物(A-186)の合成>

化合物(L-9)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.35ml)および酢酸コバルト四水和物(0.30g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして目的化合物(A-186)の暗黄色固体(0.75g、収率71%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:446nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:71

[0257] [化80]



[0258] 得られた化合物(A-186)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

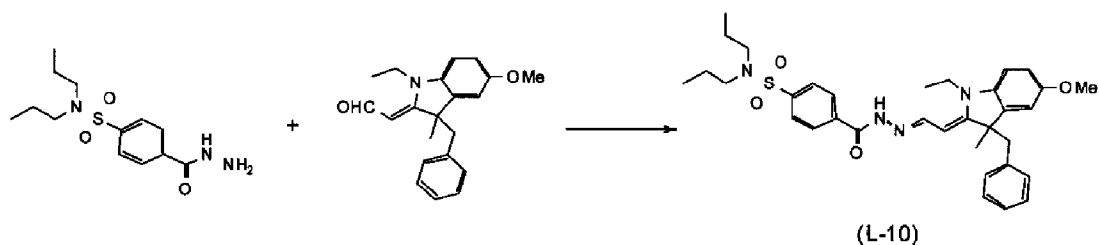
[0259] 次いで、色素として上述の例示化合物(A-186)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(実施例10の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは6.6mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは30.0と、規格の15を上回る結果であった。またSbERは、 5.60×10^{-9} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

[0260] [実施例11]

<ヒドラジドリガンド(L-10)の合成>

[化81]



[0261] 原料として4-(N,N-ジ-n-プロピルスルファモイル)ベンズヒドラジド(1.5g)および2-(1-エチル-3-ベンジル-3-メチル-5-メトキシインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.6g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-10)(2.0g、収率67%)を得た。

[0262] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):602(M^+)、計算値:602

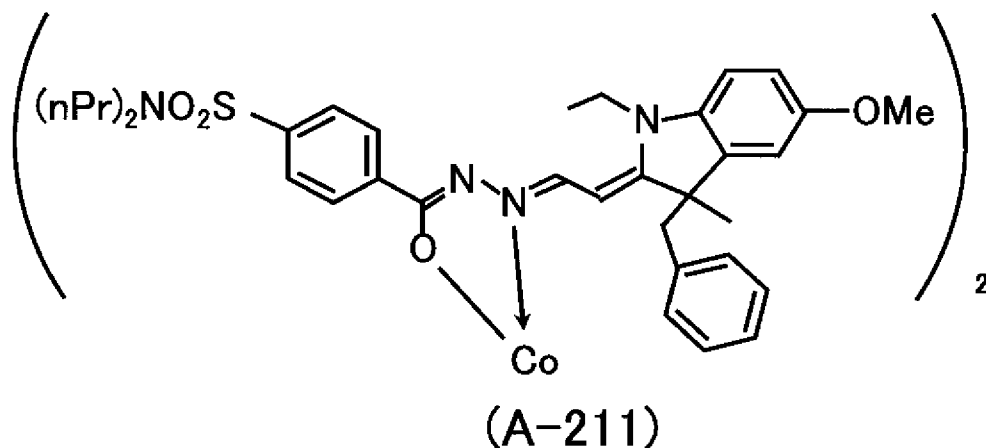
[0263] <例示化合物(A-211)の合成>

化合物(L-10)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.30ml)および酢酸コバルト四水和物(0.25g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして目的化合物(A-211)の暗黄色固体(0.69g、収率66%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:445nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:60

[0264] [化82]



[0265] 得られた化合物(A-211)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

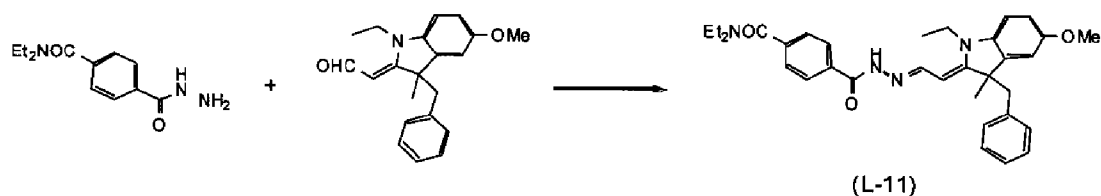
[0266] 次いで、色素として上述の例示化合物(A-211)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(実施例11の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは6.4mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは28.3と、規格の15を上回る結果であった。またSbERは、 2.30×10^{-9} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

[0267] [実施例12]

<ヒドラジドリガンド(L-11)の合成>

[化83]



[0268] 原料として4-(N,N-ジエチルカルバモイル)ベンズヒドラジド(1.2g)および2-

(1-エチル-3-ベンジル-3-メチル-5-メトキシインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.6g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-11)(1.5g、収率56%)を得た。

[0269] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):538(M^+)、計算値:538

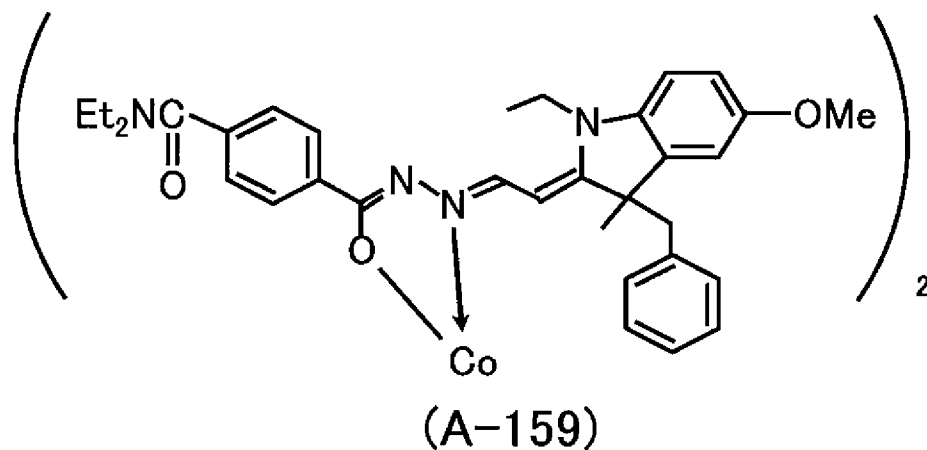
[0270] <例示化合物(A-159)の合成>

化合物(L-11)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.30ml)および酢酸コバルト四水和物(0.25g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして目的化合物(A-159)の暗黄色固体(0.75g、収率71%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:431nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:68

[0271] [化84]



[0272] 得られた化合物(A-159)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

[0273] 次いで、色素として上述の例示化合物(A-159)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(実施例12の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

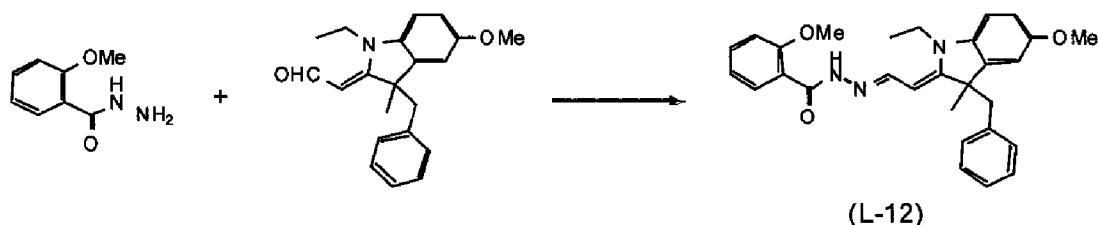
この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは6.0mWで

あった。この時の光学記録媒体のPRSNRは31.7と、規格の15を上回る結果であった。またSbERは、 3.90×10^{-12} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

[0274] [実施例13]

＜ヒドラジドリガンド(L-12)の合成＞

[化85]



[0275] 原料として2-メキシベンズヒドラジド(0.83g)および2-(1-エチル-3-ベンジル-3-メチル-5-メキシインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.6g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-12)(1.2g、収率51%)を得た。

[0276] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):469(M^+)、計算値:469

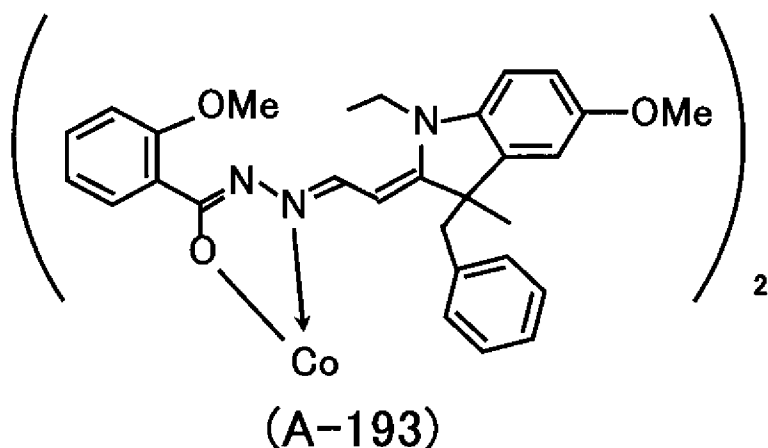
[0277] ＜例示化合物(A-193)の合成＞

化合物(L-12)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.35ml)および酢酸コバルト四水和物(0.30g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして目的化合物(A-193)の暗黄色固体(0.82g、収率77%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:423nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:59

[0278] [化86]



[0279] 得られた化合物(A-193)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

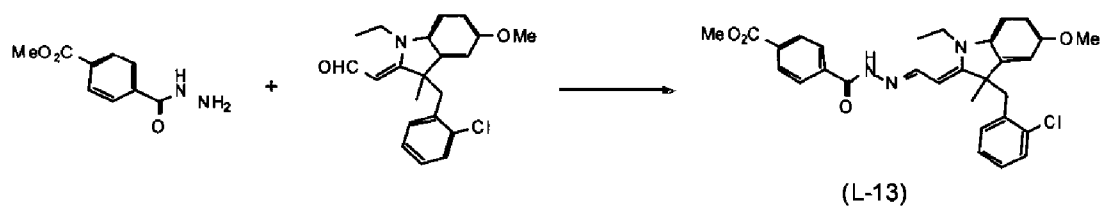
[0280] 次に、色素として上述の例示化合物(A-193)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(実施例13の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは6.8mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは36.0と、規格の15を上回る結果であった。またSbERは、 8.10×10^{-12} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

[0281] [実施例14]

<ヒドラジドリガンド(L-13)の合成>

[化87]



[0282] 原料として2-(メキシカルボニル)ベンズヒドラジド(1.0g)および2-(1-エチル-3-(o-クロロフェニル)メチル-5-メキシインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.7g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成

と同様にして薄黄色の目的化合物(L-13)(1.9g、収率75%)を得た。

[0283] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):531(M^+)、計算値:531

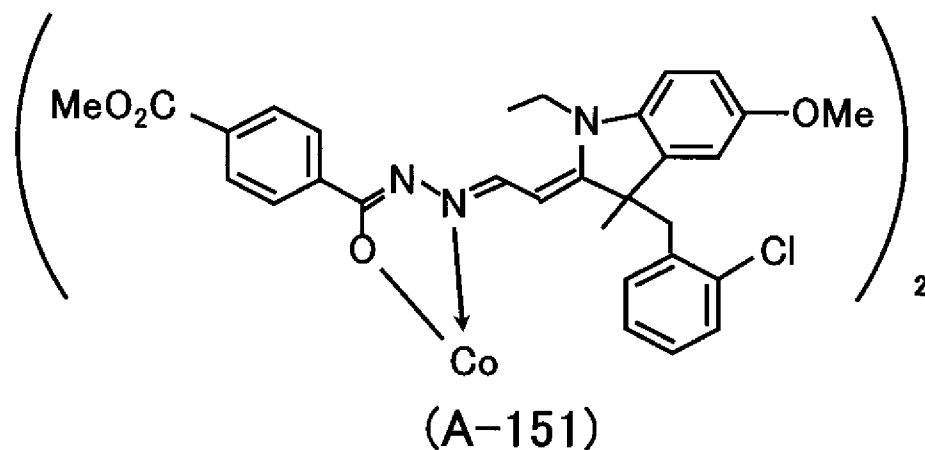
[0284] <例示化合物(A-151)の合成>

化合物(L-13)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.30ml)および酢酸コバルト四水和物(0.27g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして目的化合物(A-151)の暗黄色固体(0.90g、収率85%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:446nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:63

[0285] [化88]



[0286] 得られた化合物(A-151)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

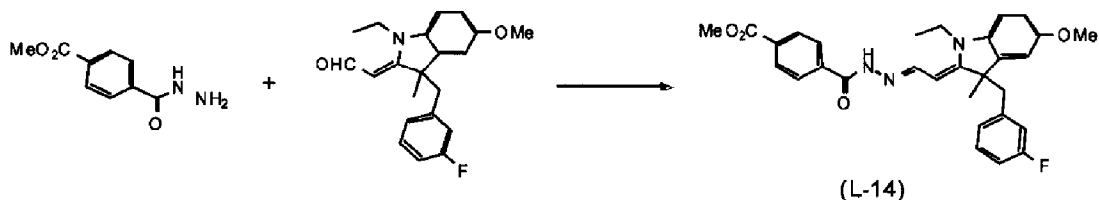
次いで、色素として上述の例示化合物(A-151)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(実施例14の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは6.0mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは29.6と、規格の15を上回る結果であった。またSbERは、 5.00×10^{-10} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

[0287] [実施例15]

＜ヒドラジドリガンド(L-14)の合成＞

[化89]



[0288] 原料として2-(メトキシカルボニル)ベンズヒドラジド(1.0g)および2-(1-エチル-3-(*m*-フルオロフェニル)メチル-3-メチル-5-メトキシインドリン-2-イリデン)アセトアルデヒド(1.7g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-14)(2.1g、収率81%)を得た。

[0289] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):515(M^+)、計算値:515

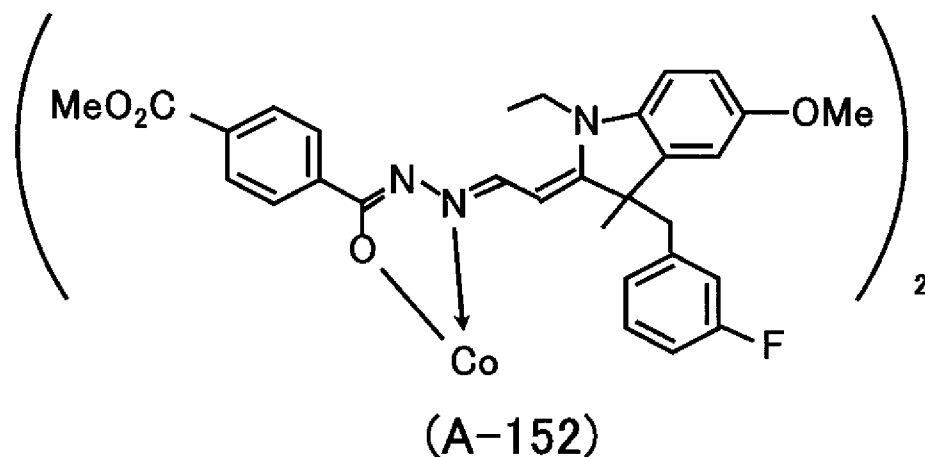
[0290] ＜例示化合物(A-152)の合成＞

化合物(L-14)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.32ml)および酢酸コバルト四水和物(0.27g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして目的化合物(A-152)の暗黄色固体(0.93g、収率88%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:446nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:67

[0291] [化90]



[0292] 得られた化合物(A-152)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、完全に溶解していることが確認された。

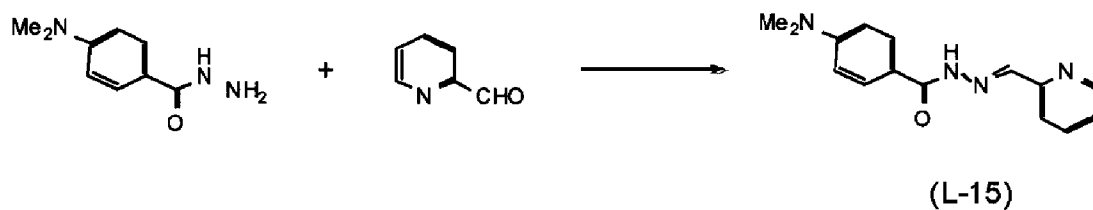
次いで、色素として上述の例示化合物(A-152)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(実施例15の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは5.8mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは31.7と、規格の15を上回る結果であった。またSbERは、 3.70×10^{-12} と規格の 5.0×10^{-5} 以内で良好な結果であった。

[0293] [比較例4]

＜リガンド(L-15)の合成＞

[化91]



[0294] 原料として4-ジメチルアミノベンズヒドラジド(0.90g)および2-ピリジンアルデヒド

(0.53g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-15)(1.0g、収率74%)を得た。

[0295] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):268(M^+)、計算値:268

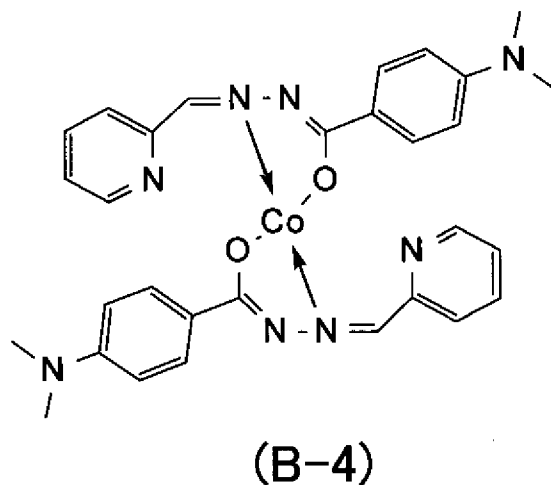
[0296] <比較例化合物(B-4)の合成>

化合物(L-15)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.60ml)および酢酸コバルト四水和物(0.55g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして目的化合物(B-4)の暗黄色固体(0.87g、収率78%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$:409nm

$\lambda_{\max}$ でのOD:103

[0297] [化92]



[0298] 得られた化合物(B-4)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、不溶成分が多いことが確認された。

[0299] 次いで、色素として上述の比較例化合物(B-4)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(比較例4の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

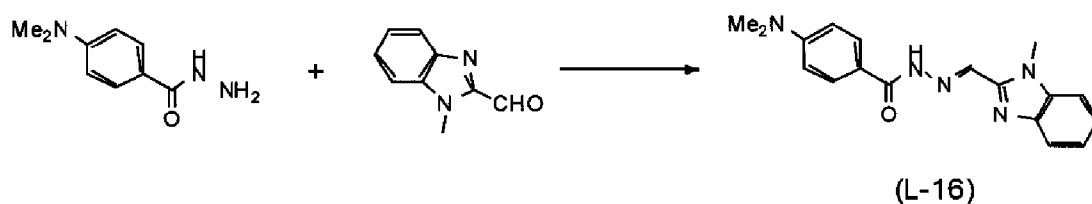
この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは9.2mWで

あった。この時の光学記録媒体のPRSNRは10.0と、規格の15を上回る結果を得られなかった。またSbERは、 4.40×10^{-4} と規格の 5.0×10^{-5} を超えており、十分な特性を得られなかった。

[0300] [比較例5]

＜リガンド(L-16)の合成＞

[化93]



[0301] 原料として4-ジメチルアミノベンズヒドラジド(0.90g)および2-ホルミル-1-メチルベンゾイミダゾール(0.80g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-16)(1.2g、収率75%)を得た。

[0302] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値): 321(M^+)、計算値: 321

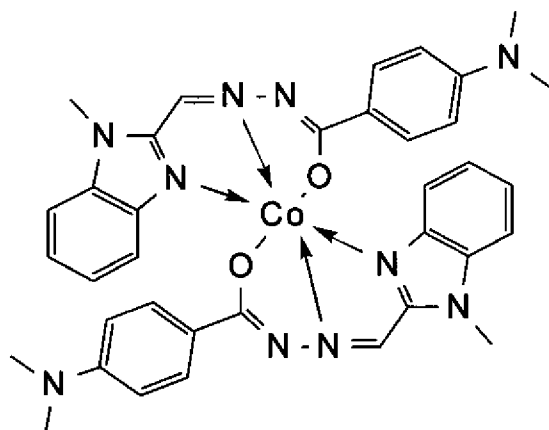
[0303] <比較例化合物(B-5)の合成>

化合物(L-16)(1.0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0.50ml)および酢酸コバルト四水和物(0.45g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして目的化合物(B-5)の暗黄色固体(0.81g、収率74%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$: 418nm

$\lambda_{\max}$ でのOD: 107

[0304] [化94]



(B-5)

[0305] 得られた化合物(B-5)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0.7重量%、および1.0重量%のいずれにおいても、不溶成分が多いことが確認された。

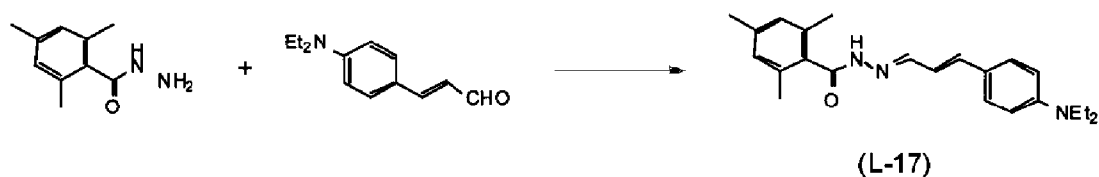
[0306] 次いで、色素として上述の比較例化合物(B-5)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(比較例5の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは9.5mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは12.0と、規格の15を上回る結果を得られなかった。またSbERは、 1.20×10^{-4} と規格の 5.0×10^{-5} を超えており、十分な特性を得られなかった。

[0307] [比較例6]

<リガンド(L-17)の合成>

[化95]



[0308] 原料として2, 4, 6-トリチルヒドラジド(0. 90g) およびp-ジエチルアミノシンナムアルデヒド(1. 0g)を用いた以外は実施例5のヒドラジドリガンド(L-4)の合成と同様にして薄黄色の目的化合物(L-17)(1. 4g、収率75%)を得た。

[0309] 得られた化合物の同定はDEI-MSにより行った。

DEI-MS(実測値):363(M^+)、計算値:363

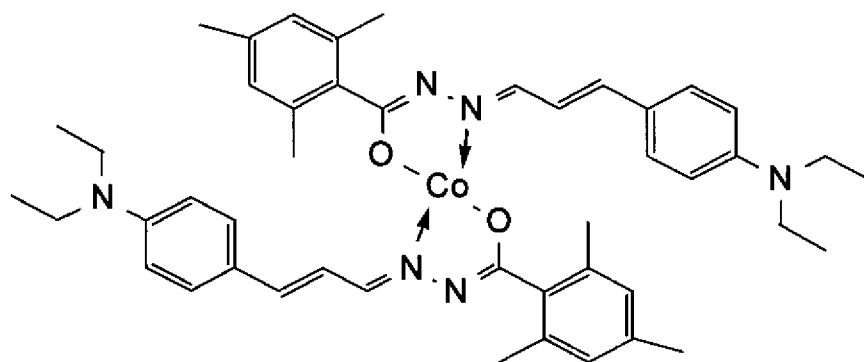
[0310] <比較例化合物(B-6)の合成>

化合物(L-17)(1. 0g)のメタノール(25ml)溶液、トリエチルアミン(0. 45ml)および酢酸コバルト四水和物(0. 40g)を用い、実施例5の例示化合物(A-86)の合成と同様にして下記の目的化合物(B-6)の暗黄色固体(0. 89g、収率82%)を得た。

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) : 398\text{nm}$

$\lambda_{\max}$ でのOD:72

[0311] [化96]



(B-6)

[0312] 得られた化合物(B-6)について、塗布溶媒に対する溶解性を、実施例1に示した方法で試験した結果、濃度0. 7重量%、および1. 0重量%のいずれにおいても、不溶成分が多いことが確認された。

[0313] 次いで、色素として上述の比較例化合物(B-6)を使用した以外は、実施例5と同様の条件で光学記録媒体を作製し(比較例6の光学記録媒体)、同様の条件で評価を行なった。

この結果、記録メカニズムはLow To High型であり、最適記録パワーは8.5mWであった。この時の光学記録媒体のPRSNRは8.5と、規格の15を上回る結果を得られなかった。またSbERは、 5.20×10^{-4} と規格の 5.0×10^{-5} を超えており、十分な特性を得られなかった。

[0314] 実施例1～15および比較例1～6において示した溶解性試験の結果を、表3にまとめて示す。

[0315] [表3]

		化合物	TFP中濃度	
			0.7重量%	1.0重量%
実施例	1	A-1	○	△
	2	A-2	○	△
	3	A-6	○	○
	4	A-11	○	○
	5	A-86	○	○
	6	A-87	○	○
	7	A-88	○	○
	8	A-150	○	○
	9	A-212	○	○
	10	A-186	○	○
	11	A-211	○	○
	12	A-159	○	○
	13	A-193	○	○
	14	A-151	○	○
	15	A-152	○	○
比較例	1	B-2	×	×
	2	B-3	×	×
	4	B-4	×	×
	5	B-5	×	×
	6	B-6	×	×

〈評価基準〉

○:完全に溶解する

△:わずかに溶け残る

×:不溶成分が多い

[0316] 表3より次のことが明らかである。

実施例1～15の本発明のヒドラジドキレート錯体化合物は、それぞれ0.7～1.0重量%TFP溶液を用いた場合でも濾紙上に未溶解成分がほとんど確認されず、高い溶解性を有する。

一方、比較例に示す化合物の溶解性は著しく悪く、本発明の化合物が塗布溶媒への溶解性に優れることが明らかである。

[0317] また、実施例3、4および比較例3において示した記録感度試験および耐光性試験の結果を、表4にまとめて示す。

[0318] [表4]

例	実施例		比較例
	3	4	3
化合物	A-6	A-11	B-1
最高記録感度(mW)	9.0	7.0	—
残存率(40時間耐光性試験後)(%)	90	91	<10

—:未実施

[0319] 表4から、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物を用いて作成された光学記録媒体が、青色レーザー光に対する感度および耐光性の面で優れていることが明らかである。

[0320] また、実施例5～15および比較例4～6において示した光学記録媒体の特性評価結果を、表5にまとめて示す。

[0321] [表5]

	化合物 No.	記録パワー (mW)	PRSNR	SbER	備考
実施例5	A-86	10.0	16.0	1.10×10^{-5}	ベンジル無し
実施例6	A-87	10.5	15.0	1.50×10^{-5}	ベンジル無し
実施例7	A-88	10.0	17.0	4.50×10^{-5}	ベンジル無し
実施例8	A-150	7.5	15.7	2.60×10^{-5}	ベンジルあり
実施例9	A-212	8.5	31.3	1.60×10^{-7}	ベンジルあり
実施例10	A-186	6.6	30.0	5.60×10^{-9}	ベンジルあり
実施例11	A-211	6.4	28.3	2.30×10^{-9}	ベンジルあり
実施例12	A-159	6.0	31.7	3.90×10^{-12}	ベンジルあり
実施例13	A-193	6.8	36.0	8.10×10^{-12}	置換基付きベンジル
実施例14	A-151	6.0	29.6	5.00×10^{-10}	置換基付きベンジル
実施例15	A-152	5.8	31.7	3.70×10^{-12}	置換基付きベンジル
比較例4	B-4	9.2	10.0	4.40×10^{-4}	比較例
比較例5	B-5	9.5	12.0	1.20×10^{-4}	比較例
比較例6	B-6	8.5	8.5	5.20×10^{-4}	比較例

[0322] 表5から、本発明のヒドラジドキレート錯体化合物を用いて作成された光学記録媒体が、いずれもPRSNR15以上、SbER 5.0×10^{-5} 以内、更に記録最適パワー12 mW以下を達成しており、記録感度に優れていることが明らかである。中でも、一般式(2)におけるY¹又はY²としてベンジル基を有する実施例8～15のヒドラジドキレート錯体化合物を用いて作成された光学記録媒体は、更に少なくとも記録最適パワー7.5 mW以下、PRSNR25以上、SbER 2.0×10^{-7} 以下のいずれかを達成しており、特に記録感度に優れていることが明らかである。

[0323] [実施例16] (2層媒体例)

実施例13, 15で使用した色素、すなわち例示化合物(A-152), (A-193)を用いて2層媒体を作製し、Layer0、Layer1それぞれの記録層の記録特性を評価した。

まず、以下に媒体作製の手順を示す。

使用する基板のトラックピッチは $0.4 \mu\text{m}$ とし、溝深さはLayer0:60nm、Layer1:65nm、溝幅は両者とも260nmとなるよう予め基板及びスタンプを準備した。

[0324] まず、前述のLayer0用の溝が形成された 0.59mm ポリカーボネート基板上に、例

示化合物(A-193)を単層媒体と同様、TFP(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-ブ
ロパノール)に対し1.0重量%の濃度となるように混合した溶液を用いてスピンコート
法で塗布し、70°Cで25分乾燥させることにより、Layer0記録層を設けた。この時47
0nmでの吸光度は0.280であった。

次に、Layer0に隣接して半透明反射膜 $\text{AgBi}_{1.0}$ を45nmスパッタリング法により形
成した。次に、AgBi面に紫外線硬化樹脂(大日本インキ株式会社製SD6036)約2
2 μm 、及びLayer1溝形成用の非晶質環状ポリオレフィン樹脂からなる転写用溝を
有するスタンプ上に、同じく紫外線硬化樹脂(日本化薬株式会社製MPZ388)を約8
 μm 、それぞれスピンコート塗布し、続いて塗布面同士を接着充填し、しかる後にア
モルファスポリオレフィンスタンプ側からUV光240mJ/cm²を照射して2種類の樹脂
を硬化させた。その後、Layer1用スタンプのみを剥離し、剥離面にLayer1用の溝(
溝深さ65nm、溝幅260nm、トラックピッチ0.4 μm)が転写された中間層を形成した
。この時、UV硬化後の中間層の全体膜厚は28 μm であった。

次に、Layer1用の溝が形成された中間層上にLayer0と同様、スピンコート法によ
り例示化合物(A-152)を塗布し、70°Cで25分乾燥させることにより、Layer1記録
層を設けた。この時色素のみの470nmでの吸光度は0.300であった。さらにLayer
1に隣接して全反射膜 $\text{AgCu}_{0.9}\text{Nd}_{0.7}$ を120nmスパッタリング法により形成した。最
後に全反射層、及び0.6mm厚のポリカーボネート製の裏板上に貼り合わせ用UV
硬化性樹脂を塗布、接着、硬化させることにより、2層光学記録媒体を作製した。

[0325] 記録条件は単層媒体と同一であり、レーザー波長405nm、NA(開口数)0.65の
テスター(パルステック社製ODU-1000)を用い、線速度6.61m/s、最短マーク
長204nmで記録を行った。記録、再生はDVDフォーラムにより定められたHDDVD
-R規格Ver1.0に準拠した方式で行い、同規格にあるPRSNR(Partial Respon
se SNR)及びSbERの評価を行った。

[0326] 評価の結果、記録メカニズムはLayer0、Layer1ともにLow To High型であった。
Layer0の最適記録パワーは10.5mW、PRNSRは25.0、SbERは 1.2×10^{-8} で
あり、Layer1の最適記録パワーは13.0mW、PRNSRは24.0、SbERは 4.3×10^{-8}
であった。PRSNRの値は、Layer0、Layer1ともに規格の15.0を大きく上回る良

好な結果であり、またSbERも同様に規格の 5.0×10^{-5} 以内であり、Layer0、Layer1共に2層媒体に必要な記録特性を十分に確保できた。

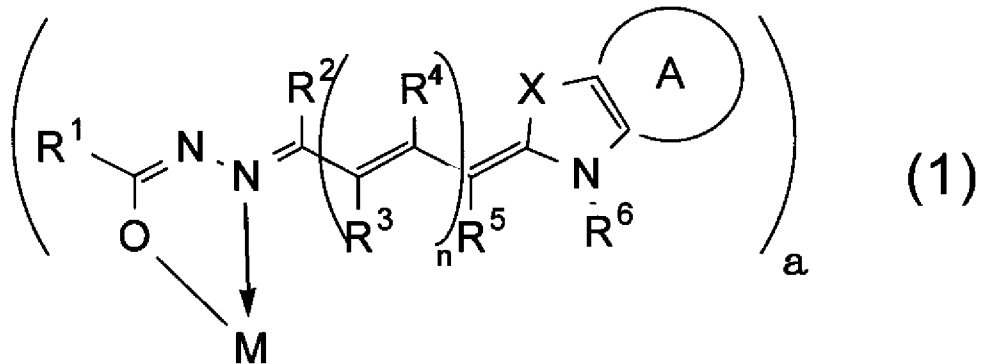
[0327] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2006年8月8日付で出願された日本特許出願(特願2006-215920)及び2007年1月19日付で出願された日本特許出願(特願2007-010449)に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表されるヒドラジドキレート錯体化合物。

[化1]



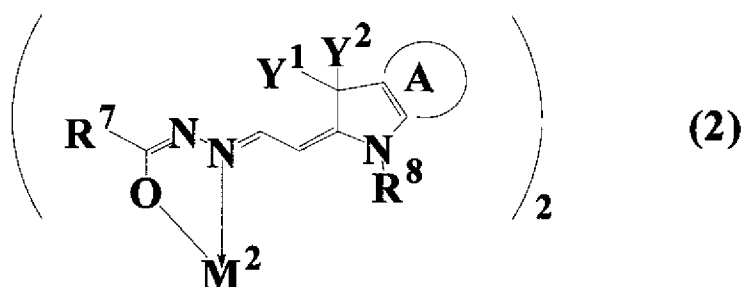
一般式(1)中、環Aは置換基を有していても良い芳香環を表し、R¹およびR⁶は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表し、R²～R⁵は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表し、nは0または1を表し、aは1～3の整数を表し、Mは遷移金属原子を表し、Xは周期表第14～16族原子を表す。なお、Xが周期表第14～15族原子の場合、該Xは更に炭素数20以下の1価の置換基を有していても良い。更に、上記分子はカウンターイオンを有していても良い。

[2] 一般式(1)において、環Aが芳香族炭化水素環であることを特徴とする請求項1に記載のヒドラジドキレート錯体化合物。

[3] 一般式(1)において、Xが炭素原子であることを特徴とする請求項1に記載のヒドラジドキレート錯体化合物。

[4] 下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求項1に記載のヒドラジドキレート錯体化合物。

[化2]



一般式(2)中、環Aは置換基を有していても良い芳香環を表し、 R^7 、 R^8 および Y^1 、 Y^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香環基もしくは炭素数20以下の1価の非芳香環置換基を表し、 M^2 は遷移金属原子を表す。更に、上記分子はカウンターイオンを有していても良い。

- [5] 一般式(2)において、 Y^1 、 Y^2 の少なくとも一方が、置換基を有していても良いアリールメチル基またはヘテロアリールメチル基であることを特徴とする請求項4に記載のヒドラジドキレート錯体化合物。
- [6] 一般式(2)において、 Y^1 、 Y^2 の少なくとも一方が、置換されていてもよいベンジル基であることを特徴とする請求項5に記載のヒドラジドキレート錯体化合物。
- [7] 一般式(2)において、 M^2 が第9族元素であることを特徴とする請求項4に記載のヒドラジドキレート錯体化合物。
- [8] 請求項1に記載のヒドラジドキレート錯体化合物を含むことを特徴とする光学記録媒体の記録層形成用色素。
- [9] 基板と、該基板上に形成された記録層とを少なくとも有し、該記録層が、請求項8に記載の光学記録媒体の記録層形成用色素を用いて形成されたものであることを特徴とする光学記録媒体。
- [10] 基板上に、同心円状あるいはスパイラル状の溝部を持ち、該溝幅Wが、 $100\text{nm} < W < 400\text{nm}$ 、かつ、溝深dが、 $20\text{nm} < d < 200\text{nm}$ であることを特徴とする請求項9に記載の光学記録媒体。
- [11] 請求項9に記載の光学記録媒体に対し、波長350～530nmのレーザー光を用いて記録を行なうことを特徴とする光学記録媒体の記録方法。
- [12] 記録を行うレーザー光の波長において、記録部の反射率が、記録前、および未記

録部の反射率よりも高くなることを特徴とする請求項11に記載の光学記録媒体の記録方法。

[図1]

Fig. 1a

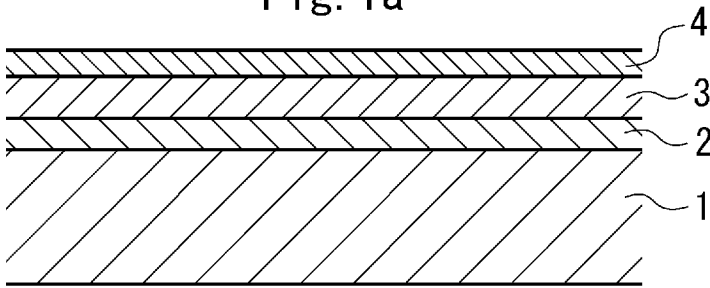
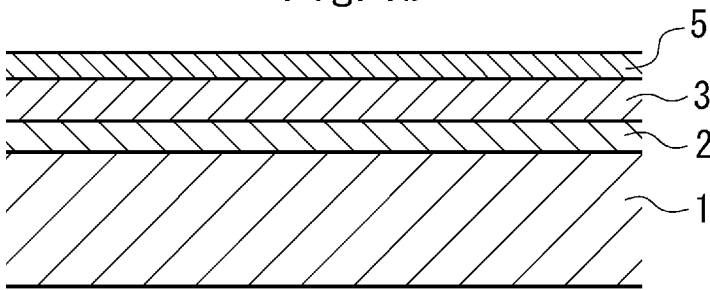
10

Fig. 1b

20

[図2]

Fig. 2a

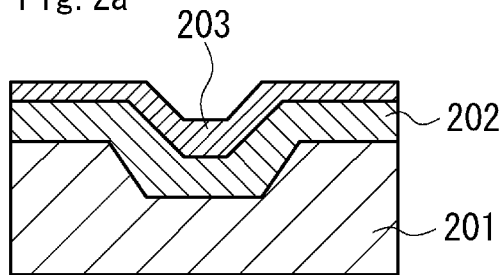


Fig. 2d

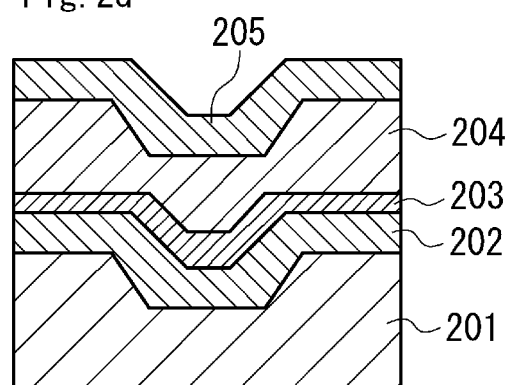


Fig. 2b

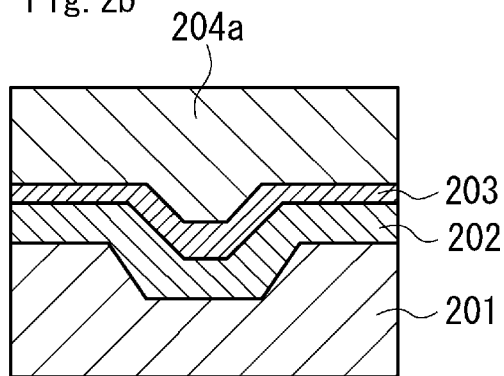


Fig. 2e

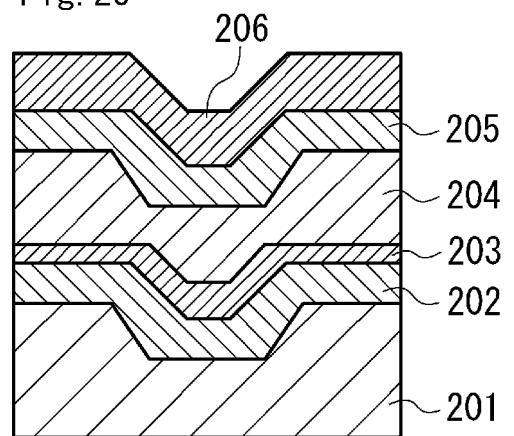


Fig. 2c

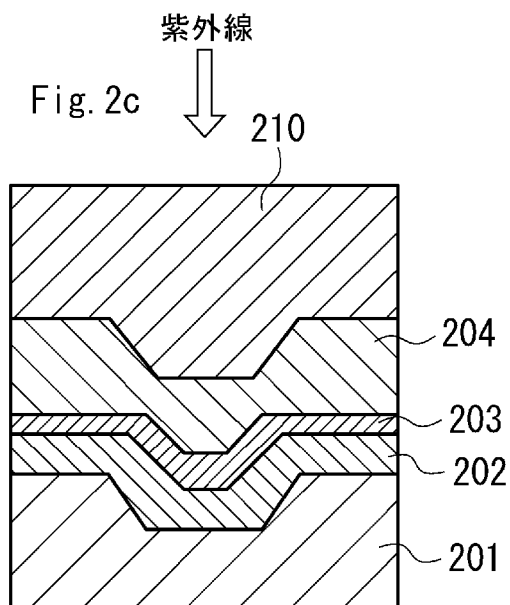
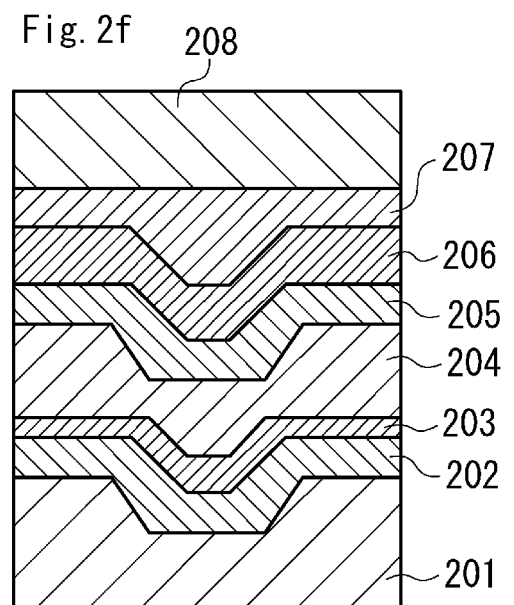


Fig. 2f



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B57/10(2006.01) i, B41M5/26(2006.01) i, C09B26/02(2006.01) i, G11B7/244 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B57/10, B41M5/26, C09B26/02, G11B7/244

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-24146 A (Canon Inc.), 14 February, 1983 (14.02.83), Claims & US 4399207 A	1-12

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2007 (17.10.07)

Date of mailing of the international search report
30 October, 2007 (30.10.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. C09B57/10(2006.01)i, B41M5/26(2006.01)i, C09B26/02(2006.01)i, G11B7/244(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. C09B57/10, B41M5/26, C09B26/02, G11B7/244			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus(STN), REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 58-24146 A (キヤノン株式会社) 1983.02.14 特許請求の範囲 & US 4399207 A	1-12	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 17.10.2007		国際調査報告の発送日 30.10.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 爾見 武志	4H 9547
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443	