

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)



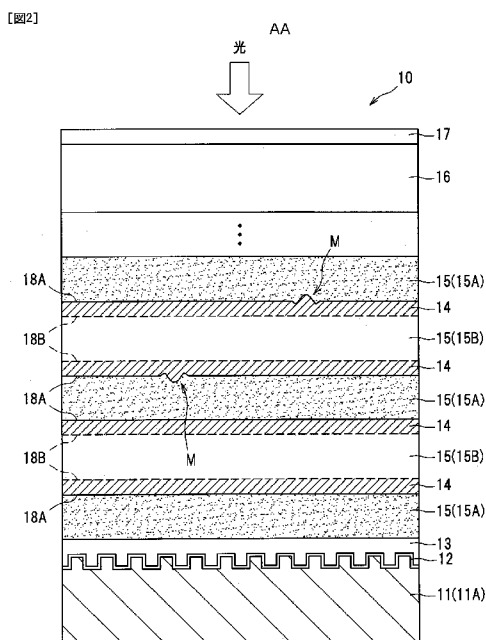
(10) 国際公開番号
WO 2014/192522 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/26 (2006.01) *G11B 7/24038* (2013.01)
G11B 7/24 (2013.01) *G11B 7/244* (2006.01)
G11B 7/24035 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062599
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 12 日(12.05.2014)
- (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 2013-111066 2013 年 5 月 27 日(27.05.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 望月英宏(MOCHIZUKI Hidehiro); 〒2500001 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 渡邊哲也(WATANABE Tetsuya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 小川啓輔, 外(OGAWA Keisuke et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町四丁目 2 番地 1 MK 麹町ビル 6 階 小川松江特許法律事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: RECORDING MATERIAL AND OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 記録材料および光情報記録媒体



AA Light

(57) Abstract: This recording material contains a pigment-bound polymeric compound obtained by bonding a photon-absorbing pigment with a polymeric compound, and has a glass transition temperature above 200°C. Also, an optical information recording medium (10) is provided with a recording layer (14), and an intermediate layer (15) in contact with the recording layer (14), the recording layer (14) containing the recording material.

(57) 要約: 記録材料は、高分子化合物に 1 光子吸収色素が結合されてなる色素結合高分子化合物を含み、ガラス転移温度が 200°C よりも高い。また、光情報記録媒体 10 は、記録層 14 と、当該記録層 14 に隣接する中間層 15 とを備え、記録層 14 が前記記録材料を含んでいる。

WO 2014/192522 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：記録材料および光情報記録媒体

技術分野

[0001] 本発明は、高分子化合物に色素が結合されてなる化合物を含む記録材料、および、当該記録材料を含む記録層と当該記録層に隣接する中間層とを備えた光情報記録媒体に関する。

背景技術

[0002] 記録層と中間層を備えた光情報記録媒体として、例えば、特開２０１２－８９１９５号公報には、記録層が、高分子バインダーと、高分子バインダーに分散された色素とを有し、色素が記録光を吸収して発生する熱により高分子バインダーが変形して記録層から中間層に向かう凸形状が形成されることで情報が記録されるものが開示されている。また、特開２０１２－８９１９５号公報には、多層の記録層を有する光情報記録媒体において、記録再生時における隣接記録層への影響を最小限にするために色素として多光子吸収色素を含むことが望ましいことが記載されている。

発明の概要

[0003] ところで、光情報記録媒体では、長期間保存した場合であっても、情報の記録や読み取りの性能を維持することができ、また、記録光の照射によって形成された形状（情報）の安定性が高いことが望まれる。しかし、従来技術では、例えば、色素が高分子バインダー中に分散されているだけなので、時間の経過によって色素が中間層へ拡散することが懸念され、色素が中間層に拡散した場合、記録層と中間層との界面で光が反射しにくくなり、情報の記録や読み取りの性能が低下する可能性が考えられる。

[0004] また、記録層が多光子吸収色素を含む場合、情報を記録するためにはピークパワーの大きい超短パルスレーザが必要となるため、例えば、光情報記録装置が高価になるという問題がある。そのため、ピークパワーの小さい、従来の光情報記録に用いられてきた半導体レーザなどでも情報の記録が行える

ことが望まれる。

[0005] 本発明は、以上の背景に鑑みてなされたものであり、長期安定性に優れ、かつ、ピークパワーの小さいレーザによる記録が可能な記録材料および光情報記録媒体を提供することを目的とする。

[0006] 前記した目的を達成するため、本発明の記録材料は、高分子化合物に 1 光子吸収色素が結合されてなる色素結合高分子化合物を含み、ガラス転移温度が 200℃よりも高いことを特徴とする。

[0007] このような材料によれば、高分子化合物に色素が結合された化合物（以下、本明細書において、「色素結合高分子化合物」という。）を含むため、この材料を用いて形成した層から隣接する層に色素が拡散することを抑制することができ、界面反射強度の安定性を高めることができる。これにより、例えば、情報の記録や読み取りの性能、当該記録材料を使用した光学素子の性能などを維持することができる。また、上記材料によれば、ガラス転移温度が 200℃よりも高いことで熱的に安定であるため、光の照射によって形成された形状の変形を抑制することができ、当該形状の安定性を高めることができる。さらに、上記材料によれば、色素が 1 光子吸収色素であるため、ピークパワーの小さいレーザによる情報の記録が可能である。

[0008] なお、本明細書において、「記録材料」とは、光情報記録媒体の製造に用いる材料に限定されず、光の照射によって形成された形状を残すことができる（形状を記録することができる）材料全般を含む意味である。

[0009] 前記した記録材料は、高分子化合物の主鎖が、ポリアセナフチレン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリ（N-ビニルフタルイミド）、ポリインデン、ポリ（N-トリクロロフェニルマレイミド）から選ばれることが望ましい。

また、前記した記録材料は、1 光子吸収色素が、1-アミノブタジエン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、アクリドン誘導体から選ばれることが望ましい。

[0010] 前記した記録材料は、一例として、色素結合高分子化合物が、波長 300

n m以上4 0 0 n m以下の範囲に吸収極大を有し、かつ、波長4 5 0 n m以上の可視光領域に吸収を有さない化合物である。

[0011] これによれば、例えば、記録材料を光情報記録媒体に使用した場合には、波長3 0 0 n m～4 0 0 n m付近（例えば4 0 5 n m）の光で情報の記録を行うことができ、波長4 5 0 n m以上の可視光領域（例えば6 5 0 n m）の光で情報の記録・再生の際のトラッキングサーボを行うことができる。これにより、従来の光情報記録に用いられてきた半導体レーザによる記録・再生が可能となる。

[0012] また、前記した目的を達成するため、本発明の光情報記録媒体は、記録層と、当該記録層に隣接する中間層とを備えた光情報記録媒体であって、記録層は、前記した記録材料を含むことを特徴とする。

[0013] このような構成によれば、記録層が前記した記録材料を含むため、記録層から中間層に色素が拡散することを抑制することができ、界面反射強度の安定性を高めることができる。これにより、情報の記録や読み取りの性能を維持することができる。また、上記構成によれば、記録材料のガラス転移温度が2 0 0℃よりも高いことで熱的に安定であるため、光の照射によって形成された形状の変形を抑制することができ、当該形状の安定性を高めることができる。さらに、上記構成によれば、色素が1光子吸収色素であるため、ピークパワーの小さいレーザによる情報の記録が可能である。

[0014] 前記した光情報記録媒体において、記録層は複数設けられ、中間層は複数の記録層の間に設けられた構成とすることができる。

[0015] これによれば、光情報記録媒体の大容量化を図ることができる。

[0016] 前記した光情報記録媒体において、記録層は、当該記録層を挟む中間層との間で第1界面および第2界面を形成し、1光子吸収色素が記録光を吸収して発生する熱により変形して、第1界面および第2界面の少なくとも一方の界面に中間層に向かう凸形状が形成されることで情報が記録される構成とすることができる。

[0017] これによれば、比較的小さなエネルギーで情報の記録が可能となるので、

情報を高感度で記録することができる。

[0018] 前記した光情報記録媒体は、記録光の照射により、第1界面および第2界面のうち、一方の界面のみで凸形状が形成され、他方の界面においては凸形状が形成されない構成とすることができる。この場合、凸形状が形成される界面を形成する中間層と記録層との屈折率の差は、凸形状が形成されない界面を形成する中間層と記録層との屈折率の差よりも大きいことが望ましい。

[0019] これによれば、凸形状が形成される界面は、情報の読取に用いられるので、界面両側の材料の屈折率差が大きいことで界面反射率が比較的大きくなって情報を読み取りやすくなり、また、凸形状が形成されない界面は、情報の読取に用いられないので、界面両側の材料の屈折率差を小さくすることで、記録・読出に用いられる光（以下、記録読出光という。）の透過率、詳細には第1界面および第2界面を合わせた透過率を高くすることができる。これにより、記録層を多層にした場合、記録読出光の照射側から見て奥深くの記録層にまで光を届かせることができるので、多層化による記録容量の増大に有利である。

[0020] 前記した光情報記録媒体において、凸形状が形成されない界面を形成する中間層と記録層との屈折率の差は、0.05以下であることが望ましい。

[0021] これによれば、凸形状が形成されない界面での光の反射が実質的になくなるため、記録層を多層にした場合、より奥深くの記録層にまで光を届かせることができ、多層化による記録容量の増大により有利である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]一実施形態に係る光情報記録媒体を示す図である。

[図2]光情報記録媒体の断面図である。

[図3]記録時に形成される記録マークを示す図である。

[図4]再生時を説明する図である。

[図5]実施例および比較例に係る光情報記録媒体の特性を比較した表である。

[図6]本発明の色素結合高分子化合物の例を示す表である。

発明を実施するための形態

[0023] 次に、本発明の一実施形態について、図面を参照しながら説明する。

図1に示すように、本実施形態に係る光情報記録媒体10は、円板状をなしており、落下やハンドリングなどによる光情報記録媒体10の傷や汚れを抑制したり、耐光性を向上させたりするため、カートリッジケース20に収容されている。

[0024] 図2に示すように、光情報記録媒体10は、基板11と、反射層12と、スペーサ層13と、複数の記録層14と、複数の中間層15（粘着剤層15Aおよび記録層支持層15B）と、カバー層16と、ハードコート層17とを備えてなる。なお、本実施形態においては、記録層14と粘着剤層15Aとの間に形成される界面を第1界面の一例としての記録界面18Aと呼び、記録層14と記録層支持層15Bとの間に形成される界面を第2界面の一例としての非記録界面18Bと呼ぶ。

[0025] 基板11は、記録層14や中間層15などを支持するための支持体であり、一例としてポリカーボネートの円板などからなる。本発明において、基板11の材質は特に限定されない。また、基板11は、厚みが0.02mm～2mmの範囲であることが好ましい。また、本実施形態の基板11は、記録読出光の入射側の面（図示上側の面）にトラッキングサーボを行うためのガイドとなる凹凸（サーボ信号）が形成されており、ガイド層11Aとしても機能する。なお、ガイド層11Aは、屈折率の変化などによりサーボ信号が記録された層であってもよい。また、ガイド層11Aは、基板11とは別の層として設けてもよい。

[0026] 反射層12は、サーボ光を反射するための層であり、基板11（ガイド層11A）の凹凸表面に蒸着されたアルミニウムの薄膜などからなる。このような反射層12を有することで、サーボ光の入射側でサーボ信号を検出することができるので、再生装置の構成を簡略化することなどが可能となる。

[0027] スペーサ層13は、記録層14とガイド層11Aの間隔を調整するための層であり、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂、粘着剤などからなる。スペーサ層13は、厚みが5μm～100μmの範囲であることが

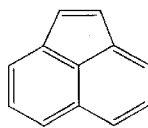
好ましい。このようなスペーサ層 1 3 を有することで、ガイド層 1 1 A で反射した光がガイド層 1 1 A に最も近い記録層 1 4 に与える影響を低減することができる。

[0028] 記録層 1 4 は、情報が光学的に記録される感光性の記録材料からなる層であり、記録材料は、高分子化合物としての高分子バインダーに記録光を吸収する 1 光子吸収色素が共有結合された化合物（色素結合高分子化合物）を含んでなる。

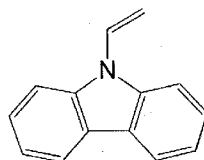
[0029] 1 光子吸収色素を結合させる高分子バインダーとしては、例えば、主鎖が、ポリアセナフチレン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリ（N-ビニルフタルイミド）、ポリインデン、ポリ（N-トリクロロフェニルマレイミド）から選ばれるものなどを用いることができる。以下に、上記で例示した高分子バインダーを構成するモノマーの化学構造式を示す。

[0030]

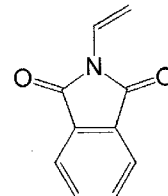
モノマー 1-1



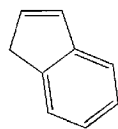
モノマー 1-2



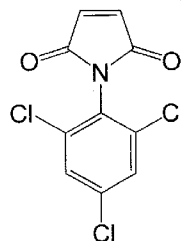
モノマー 1-3



モノマー 1-4



モノマー 1-5



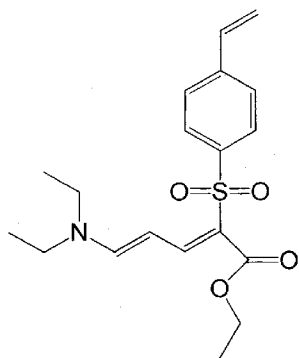
[0031] 上記化学構造式において、モノマー 1-1 はアセナフチレンであり、モノマー 1-2 は N-ビニルカルバゾールであり、モノマー 1-3 は N-ビニルフタルイミドであり、モノマー 1-4 はインデンであり、モノマー 1-5 は N-トリクロロフェニルマレイミドである。

[0032] 記録光を吸収する 1 光子吸収色素としては、例えば、ヒートモード型記録材料として従来用いられていた色素を用いることができる。具体的には、メ

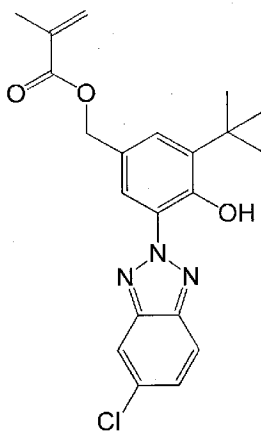
チン色素（シアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素、オキソノール色素、メロシアニン色素など）、大環状色素（フタロシアニン色素、ナフトロシアニン色素、ポルフィリン色素など）、アゾ色素（アゾ金属キレート色素を含む）、アリリデン色素、錯体色素、クマリン色素、アゾール誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体、フェノキサジン誘導体、フェノチアジン誘導体、1-アミノブタジエン誘導体、桂皮酸誘導体、アクリドン誘導体、キノフタロン系色素などを用いることができる。そして、好ましくは、1-アミノブタジエン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、アクリドン誘導体から選ばれるものを用いるとよい。以下に、1-アミノブタジエン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、アクリドン誘導体の一例を示す。

[0033]

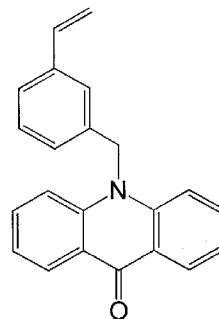
モノマー 2-1



モノマー 2-2



モノマー 2-3

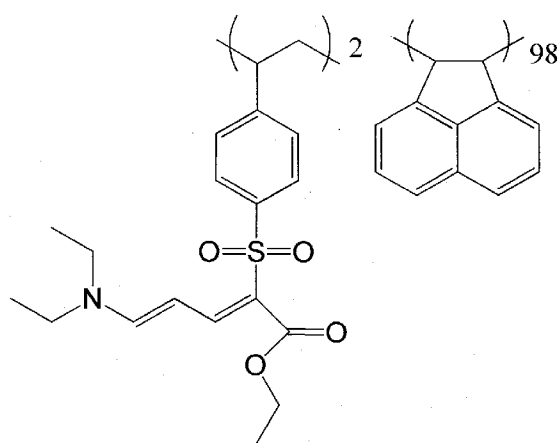


[0034] 上記化学構造式において、モノマー 2-1 は 1-アミノブタジエン誘導体の一例であり、モノマー 2-2 はベンゾトリアゾール誘導体の一例であり、モノマー 2-3 はアクリドン誘導体の一例である。

[0035] 高分子バインダーに 1 光子吸収色素が結合された色素結合高分子化合物としては、例えば、下記の化学構造式の化合物 G などを用いることができる。化学構造式の化合物 G は、高分子バインダーの主鎖がポリアセナフチレンであり、1 光子吸収色素が 1-アミノブタジエン誘導体である。なお、1 光子吸収色素として、1-アミノブタジエン誘導体を用いることで、記録感度を

高めることができる。また、高分子バインダーの主鎖として、ポリアセナフチレンを用いると、記録材料を溶媒に溶解させた液が塗布しやすく、かつ、塗布した液が平滑になりやすいため、記録層 14 や光情報記録媒体 10 の生産性を向上させることができる。また、ポリアセナフチレンは、比較的屈折率が高いため、記録層 14 と中間層 15（粘着剤層 15 A）の屈折率の差を大きくすることができ、記録界面 18 A での反射強度を大きくすることができる。

[0036]



G

[0037] 色素結合高分子化合物は、一例として、波長 300 nm 以上 400 nm 以下の範囲に吸収極大を有し、かつ、波長 450 nm 以上の可視光領域に吸収を有さない化合物である。これによれば、例えば、405 nm の光で情報の記録を行うことができ、650 nm の光で情報の記録・再生の際のトラッキングサーボを行うことができるので、従来の光情報記録に用いられてきた半導体レーザによる記録・再生が可能となる。上記化学構造式の化合物 G は、波長 373 nm 付近に吸収極大を有し、かつ、トラッキングサーボに用いる波長 650 nm の光に対して ± 100 nm の範囲、すなわち、波長 550 nm ~ 750 nm の範囲に吸収を有さないものである。

また、色素結合高分子化合物は、分子量 Mw が 5000 以上であることが好ましく、8000 以上であることがより好ましい。

[0038] 以上のような、高分子バインダーに1光子吸収色素が共有結合されてなる色素結合高分子化合物を含む記録材料は、ガラス転移温度が200℃よりも高くなっている。これにより、当該記録材料を含む記録層14は、熱的に安定した層となっている。

[0039] 記録層14は、記録光を照射すると、1光子吸収色素が記録光を吸収して発生する熱により高分子バインダーが変形し、記録界面18Aに、中間層15（粘着剤層15A）に向かう凸形状が形成されることでドット状の記録マークM（情報）が記録される。このため、記録層14は、従来の高分子バインダーと色素を含む記録層に比較して厚く形成されており、1層の記録層14は、厚みが50nm以上であることが好ましい。厚みが50nm未満である場合には、公知の記録層の変形による記録技術のように、記録層と中間層の界面（本実施形態では、記録界面18Aや非記録界面18Bに相当する）が記録層を基準に見て凹形状に変形するが、厚みが50nm以上であることで、記録した箇所の中央が凸となるように変形する。一方、記録層14の厚みの上限は特に限定されないが、記録層14の層数をできるだけ多くするため、5μm以下であるのが望ましい。さらに言えば、記録層14の厚みは100nm～3μmの範囲であることがより望ましく、200nm～2μmの範囲であることが特に望ましい。本実施形態では、記録層14は、一例として厚みが0.5μmである。

[0040] なお、本発明において、記録マークMは、その中央が記録層14から粘着剤層15Aに向かう凸形状となり、この凸形状の周囲に粘着剤層15Aから記録層14に向かう凹形状（変形前の記録界面18Aを基準として凹形状）を有するようなものであってもよい。

[0041] 記録層14は、複数、例えば、2～100層程度設けられる。光情報記録媒体10の記憶容量を大きくするため、記録層14は多い方が望ましく、例えば10層以上であるのが望ましい。これにより、光情報記録媒体10の大容量化を図ることができる。なお、記録層14に含まれる記録材料としては、記録界面18Aを変形させる記録の前後において、屈折率が実質的に変化

しないような材料が用いられる。

[0042] 記録層 14 は、記録光に対する吸収率（一光子吸収率）が 1 層当たり 10 % 以下であるのが望ましい。また、記録層 14 の層数を多くするためには記録可能な限りで吸収率が小さい方がよいので、記録層 14 の吸収率は、8 % 以下であるのがより望ましく、5 % 以下であるのがさらに望ましく、3 % 以下であるのが特に望ましい。例えば、最も奥側の記録層 14 に到達する記録光の強度が照射した記録光の強度の 50 % 以上であることを条件とすると、8 層の記録層を実現するためには、記録層 1 層当たりの吸収率が 8 % 以下である必要があり、20 層の記録層を実現するためには、記録層 1 層当たりの吸収率が 3 % 以下である必要があるからである。吸収率が高いと、層数が少なくなり、多層化による記録容量を大きくする効果が小さくなる。

[0043] 記録層 14 に含まれる色素結合高分子化合物は、1 光子吸収色素の質量割合が 50 % 未満であること、言い換えれば、高分子バインダーの質量割合が 50 % 以上であること（高分子バインダーが主成分であること）が望ましい。これにより、変形前の記録界面 18 A を基準として十分な高さ（突出量）の凸形状（記録マーク M）を形成することができる。凸形状は、高分子バインダーが記録光の吸収によって熱膨張し、その後、記録光の照射停止によって膨張形状を維持しつつ急冷することにより形成されるため、1 光子吸収色素の質量割合が 50 % 以上（高分子バインダーの質量割合が 50 % 未満）となると、例えば、記録光の吸収によって熱膨張した高分子バインダーの材料がその周囲に流出するなどすることで、凸形状が形成されにくくなるからである。

[0044] 記録層 14 の形成方法は、特に限定されないが、色素結合高分子化合物を溶媒に溶解させた液を用いてスピンコート法やブレードコート法などにより形成することができる。このときの溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、メチルエチルケトン（MEK）、アセトン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、トルエン、ヘキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、シクロヘキサノンなどを用いることがで

きる。

[0045] 中間層 15 は、複数の記録層 14 の間、言い換えると、各記録層 14 の図示上下に隣接して設けられている。より詳しくは、中間層 15 は、粘着剤層 15 A と記録層支持層 15 B とを有しており、複数の記録層 14 の間に粘着剤層 15 A と記録層支持層 15 B が交互に配置されている。言い換えれば、1 層の記録層 14 は、粘着剤層 15 A と記録層支持層 15 B との間に挟まれるように配置されており、本実施形態では、基板 11 側から見て、粘着剤層 15 A、記録層 14、記録層支持層 15 B、記録層 14 がこの順で、繰り返し配置されている。

[0046] 中間層 15 は、複数の記録層 14 の間で層間クロストークが生じないように、記録層 14 同士の間隔を所定量空けるために設けられている。このため、中間層 15 は、厚みが $2\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、中間層 15 は、層間クロストークが生じない限り薄い方がよく、例えば、厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。本実施形態では、中間層 15（粘着剤層 15 A および記録層支持層 15 B）は、それぞれ一例として厚みが $10\ \mu\text{m}$ である。なお、粘着剤層 15 A と記録層支持層 15 B の厚みが $10\ \mu\text{m}$ と同じであることで、記録界面 18 A のピッチが、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $11\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $11\ \mu\text{m}$ ・・・と一定ピッチではなくなる。これにより、再生中の記録界面 18 A からの反射光である再生光と、再生中の記録界面 18 A に隣接する記録界面 18 A における読出光の反射光との干渉が、再生光に与える影響を小さくすることができる。

[0047] 中間層 15 は、記録時および再生時のレーザ光の照射により変化しない材料が用いられる。また、中間層 15 は、記録光や読出光、再生光（読出光の照射により発生する再生信号を含む光）の損失を最小限にするため、記録光や読出光、再生光を実質的に吸収しない材料、言い換えれば、記録光や読出光、再生光に対して透明な材料からなることが望ましい。ここでの透明とは、吸収率が 1 % 以下であることをいう。

[0048] 粘着剤層 15 A は、他の面への貼り付けを可能にする粘着性を有し、記録

層 1 4 よりも軟らかいものである。例えば、粘着剤層 1 5 A は、そのガラス転移温度が記録層 1 4 のガラス転移温度よりも低いものである。一方、記録層支持層 1 5 B は、紫外線硬化性樹脂などから形成されており、粘着剤層 1 5 A よりも硬いものである。例えば、記録層支持層 1 5 B は、そのガラス転移温度が粘着剤層 1 5 A のガラス転移温度よりも高いものである。

[0049] このように、記録層 1 4 の一方の面に隣接する中間層 1 5 として粘着剤層 1 5 A を用い、記録層 1 4 の他方の面に隣接する中間層 1 5 として粘着剤層 1 5 A よりも硬い記録層支持層 1 5 B を用いることで、記録層 1 4 を記録光により加熱して膨張させたときには、記録層 1 4 は、当該記録層 1 4 を挟む中間層 1 5（粘着剤層 1 5 A および記録層支持層 1 5 B）のうち、より軟らかい粘着剤層 1 5 A 側に変形し、記録界面 1 8 A に凸形状が形成されることとなる。これにより、本実施形態の光情報記録媒体 1 0 は、記録光の照射により、記録層 1 4 と記録層支持層 1 5 B との間の界面である非記録界面 1 8 B においては凸形状が形成されず、記録層 1 4 と粘着剤層 1 5 A との間の界面である記録界面 1 8 A のみで凸形状（記録マーク M）が形成される構成となっている。

[0050] なお、記録層 1 4、粘着剤層 1 5 A、記録層支持層 1 5 B の硬さの比較は、それぞれを構成する材料同士を互いに押し付け合うことで確認することができる。具体的には、材料同士を互いに押し付け合ったときに大きく凹む方が軟らかいと確認することができる。

[0051] 粘着剤層 1 5 A の屈折率と記録層支持層 1 5 B の屈折率は、互いに異なり、記録層支持層 1 5 B の屈折率と記録層 1 4 の屈折率は、同じである。ここで、屈折率が同じとは、屈折率が実質的に同じであることを意味する。具体的には、記録層 1 4 の屈折率と記録層支持層 1 5 B の屈折率は、記録層 1 4 の屈折率を n_1 、記録層支持層 1 5 B の屈折率を n_3 として、

$$\left((n_3 - n_1) / (n_3 + n_1) \right)^2 \leq 0.0003$$

を満たす程度、すなわち、非記録界面 1 8 B での反射率が 0.0003 以下である程度に同等であることが望ましい。

[0052] 記録層 14 の屈折率と記録層支持層 15 B の屈折率は、両層の界面（非記録界面 18 B）での反射をなくするため、近い値である方がよく、記録層 14 と記録層支持層 15 B との屈折率の差は、好ましくは 0.05 以下、より好ましくは 0.03 以下、さらに好ましくは 0.01 以下、最も好ましくは 0 である。一例として、記録層 14 の屈折率 n_1 を 1.565 とし、記録層支持層 15 B の屈折率 n_3 を 1.564 とすると、 $((n_3 - n_1) / (n_3 + n_1))^2$ は、ほぼ 0 である。

[0053] 一方、粘着剤層 15 A の屈折率と記録層 14 の屈折率は、互いに異っており、その差が適度に設けられているのがよい。これにより、記録層 14 と粘着剤層 15 A との間の界面（記録界面 18 A）においては、屈折率の急変による読出光の反射が可能となっている。より詳細に、粘着剤層 15 A と記録層 14 との屈折率の差は、記録層支持層 15 B と記録層 14 との屈折率の差よりも大きく、かつ、0.11 以下であるのが好ましい。具体的には、記録層 14 の屈折率と粘着剤層 15 A の屈折率は、粘着剤層 15 A の屈折率を n_2 として、

$$0.0005 \leq ((n_2 - n_1) / (n_2 + n_1))^2 \leq 0.04$$

を満たす程度、すなわち、記録界面 18 A での反射率が 0.0005 以上 0.04 以下である程度に異なっていることが望ましい。

[0054] 反射率が 0.0005 以上であることで、記録界面 18 A での反射光量を大きくして、情報の再生時に、S/N 比を大きくすることができる。また、反射率が 0.04 以下であることで、記録界面 18 A での反射光量を適度な大きさに抑えて、記録時および再生時において記録読出光が大きな減衰を受けることなく深い記録層 14 に到達するのを可能にする。これにより、記録層 14 を多数設けて高容量化を図ることが可能となる。一例として、記録層 14 の屈折率 n_1 を 1.565 とし、粘着剤層 15 A の屈折率 n_2 を 1.477 とすると、 $((n_2 - n_1) / (n_2 + n_1))^2$ は、およそ 0.0008 である。

[0055] 以上のように記録層 14 および中間層 15 の屈折率を調整することで、記

録界面 18 A および非記録界面 18 B を合わせた透過率を高くすることができるので、記録層 14 を多層にした場合、記録読出光の照射側から見て奥深くの記録層 14 にまで光を届かせることができる。これは、多層化による記録容量の増大に有利である。特に、本実施形態では、記録層支持層 15 B の屈折率と記録層 14 の屈折率が実質的に同じ（屈折率差が 0.05 以下）であることで、非記録界面 18 B での光の反射が実質的になくなるため、より奥深くの記録層 14 にまで光を届かせることができ、多層化による記録容量の増大により有利となっている。

[0056] 記録層 14 および中間層 15 の屈折率を調整するには、記録層 14 および中間層 15 に用いる材料の配合を調整するとよい。具体的には、記録層 14 の材料（記録材料）には、高分子バインダーに 1 光子吸収色素が結合された色素結合高分子化合物が含まれているので、高分子バインダーや色素の屈折率を適切に選択し、それぞれの配合比率を変更することによって屈折率を任意に調整することができる。また、高分子バインダーは、類似の基本構造を有していても重合度が異なると屈折率も変化するため、重合度が異なる高分子バインダーを用いたり、高分子バインダーの重合度を調整したりすることでも屈折率の調整が可能である。さらに、複数の高分子バインダーを配合することで調整することも可能である。また、屈折率調整剤（無機微粒子等）を添加して屈折率を調整することも可能である。

[0057] 中間層 15 の屈折率を調整する場合、中間層 15 の材料として用いることができる樹脂などのポリマー材料の重合度を調整することで、屈折率を調整することができる。また、中間層 15 として使用可能な材料を任意に配合して屈折率を調整したり、屈折率調整剤（無機微粒子等）を添加して調整したりすることも可能である。

[0058] カバー層 16 は、記録層 14 および中間層 15 を保護するための層であり、記録光や読出光、再生光が透過可能な材料からなる。一例として、カバー層 16 は、紫外線硬化性樹脂を塗布して硬化したり、フィルムを粘着剤などを介して貼り付けたりすることで形成することができる。このようなカバー

層 1 6 を有することで、記録層 1 4 や中間層 1 5 の傷や汚れなどを抑制することができる。また、カバー層 1 6 は、厚みが 0. 0 1 mm ~ 0. 2 mm の範囲であることが好ましい。これによれば、カバー層 1 6 が薄すぎる場合に問題となる記録再生時におけるカバー層 1 6 の傷や汚れなどの検出を抑制しつつ、カバー層 1 6 が厚すぎる場合に問題となる光情報記録装置の光学系の収差を抑制することができる。

[0059] ハードコート層 1 7 は、光情報記録媒体 1 0 の光入射側の面（図示上面）に形成された層であり、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、エポキシ樹脂などからなる。このようなハードコート層 1 7 を有することで、光情報記録媒体 1 0 の光入射側の表面の傷や汚れなどを抑制することができる。なお、本発明において、ハードコート層は、前記したカバー層を兼ねていてもよい。

[0060] なお、光情報記録媒体 1 0 は、1 枚ごとに識別情報などを設ける目的で、その一部にバーコードなどによるマーキングを行ってもよい。マーキングの方法としては、例えば、特許第 3 1 4 3 4 5 4 号や特許第 3 3 8 5 2 8 5 号などに記載されている従来の光ディスクで用いられている反射層 1 2 へのレーザ光の照射による熱破壊による方法のほか、記録層 1 4 へのレーザ光の照射や印刷などの方法を用いることができる。

[0061] 次に、以上のような光情報記録媒体 1 0 に、情報を記録・再生する方法について説明する。

所望の記録層 1 4 に情報を記録するとき、図 3 に示すように、その記録層 1 4 に、記録すべき情報に応じて出力が変調されたレーザ光（記録光 R B）を照射する。なお、本実施形態において、レーザ光は、記録層 1 4 が有する色素が 1 光子吸収色素であるため、従来の光情報記録装置に用いられてきた半導体レーザなどのピークパワーの小さいもの（連続波レーザ）で十分である。また、記録光 R B の焦点の位置は、特に限定されないが、記録界面 1 8 A 付近とすることが望ましい。具体的には、記録界面 1 8 A で焦点を調整した後、記録層 1 4 がある側へ焦点位置をわずかにずらすとよい。

[0062] 記録光 R B を照射すると、記録光 R B を照射した箇所を中心が記録層 1 4 から粘着剤層 1 5 A（中間層 1 5）に向けて凸形状となる記録マーク M（ピット）が形成される。図 3 に示した記録マーク M は、詳細には、中央が凸部 M 1 となり、この凸部 M 1 の周囲が記録層 1 4 に向かうリング状の凹部 M 2 となっている。凹部 M 2 の最も深い部分の記録界面 1 8 A（変形前の記録界面 1 8 A）からの距離は、凸部 M 1 の頂点の記録界面 1 8 A（変形前の記録界面 1 8 A）からの距離よりも小さい。すなわち、記録マーク M は、全体としては、およそ凸形状といえることができる。なお、光情報記録媒体 1 0 では、記録条件により、記録マークが、凸形状（凸部 M 1）のみからなり、凸形状の周囲に凹部 M 2 が形成されない場合もある。

[0063] 以上のように、光情報記録媒体 1 0 は、記録層 1 4 から粘着剤層 1 5 A へ向かう凸形状により情報を記録できることで、記録層の分解や相変化に至るほどのエネルギーを必要とせず、また、従来の凹形状による記録のように記録層にある程度大きな吸収率を必要としないので、比較的小さなエネルギーで情報の記録が可能となる。これにより、情報を高感度で記録することができ、また、1 層の記録層 1 4 当たりの記録光の吸収率を小さくして記録層 1 4 の多層化を図ることができる。

[0064] 図 4 に示すように、記録マーク M に連続波レーザで読出光 O B を照射すると、記録層 1 4 の屈折率と粘着剤層 1 5 A の屈折率に差があることで、記録界面 1 8 A で読出光 O B が反射する。このとき、記録マーク M の周囲の記録界面 1 8 A と、記録マーク M における反射光の強度に差が生じるので、この反射率の違いにより記録マーク M を検出することができる。なお、記録層 1 4 の屈折率は、記録の前後で変化していないので、読出光 O B の反射は、非記録界面 1 8 B や記録層 1 4 の内部では起こらず、記録界面 1 8 A のみで起こり、記録マーク M を安定して検出することができる。このような光学的な検出のため、凸部 M 1 は、変形する前の界面（記録界面 1 8 A）に対して 1 nm ～ 300 nm 程度突出しているのが望ましい。

[0065] 本実施形態においては、記録マーク M は、凸部 M 1 の周囲に凹部 M 2 が形

成されているので、記録マークMを読み取るための読出光OBを記録マークMに当てると、凸部M1のみがある場合に比較して、記録マークMによる反射光の強度分布は凸部M1の中央からの距離に応じて急激に変化すると考えられ、高い変調度で読み取ることが可能である。

[0066] なお、本発明は、記録層14を凸形状に変形させて情報を記録する場合だけでなく、凹形状に変形させて情報を記録する場合をも含む。例えば、ピークパワーを大きくするなどして記録光のエネルギーを大きくすることで、記録層14を凹形状に変形させて情報を記録することができる。また、本実施形態の光情報記録媒体10への記録時において、非記録界面18Bに変形が生じたとしても、非記録界面18Bでは読出光OBの反射は起こらないことから、非記録界面18Bの変形は再生に何ら影響はない。

[0067] 以上のように、本実施形態の光情報記録媒体10においては、記録層14（記録材料）が有する色素が1光子吸収色素であるため、ピークパワーの小さいレーザ光による情報の記録が可能である。また、ピークパワーの小さいレーザ光として半導体レーザが使用できるので、レーザ光の出力などを容易に調整することができる。

[0068] また、光情報記録媒体10においては、記録層14（記録材料）が、色素結合高分子化合物を含むため、記録層14から中間層15に色素が拡散することを抑制することができ、記録界面18Aでの反射強度の安定性を高めることができる。これにより、情報の記録や読み取りなどの性能を維持することができる。また、光情報記録媒体10においては、記録層14（記録材料）のガラス転移温度が200℃よりも高いことで熱的に安定であるため、記録マークMの変形を抑制することができ、記録マークM（情報）の安定性を高めることができる。そして、記録界面18Aでの反射強度の安定性を高めたり、記録マークMの安定性を高めたりできることで、本実施形態の光情報記録媒体10は、長期安定性に優れている。

[0069] 以上に本発明の実施形態について説明したが、本発明は、前記した実施形態に限定されることなく適宜変形して実施することが可能である。

[0070] 前記実施形態では、光情報記録媒体 10 は、記録光の照射により、一方の界面（記録界面 18 A）のみで凸形状が形成され、他方の界面（非記録界面 18 B）においては凸形状が形成されないように構成されていたが、本発明はこれに限定されるものではない。すなわち、本発明の光情報記録媒体は、記録層の両方の界面に、それぞれ別の情報としての中間層に向かう凸形状が形成されるように構成されていてもよい。具体的には、例えば、記録層に隣接する中間層を、すべて前記実施形態の粘着剤層 15 A とすることで実現することができる。この場合、層間クロストークが生じないように、1 層の記録層は、厚みが $2\ \mu\text{m}$ 以上であることが望ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であることがより望ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに望ましい。また、厚みの上限は特に限定されないが、記録層の数を多くするため、層間クロストークが生じない限りで薄い方が望ましく、例えば $20\ \mu\text{m}$ 以下が望ましい。

[0071] 前記実施形態では、図 2 に示したように、光情報記録媒体 10 が、ガイド層 11 A や反射層 12、スペーサ層 13、カバー層 16、ハードコート層 17 を備えていたが、本発明はこれに限定されず、これら各層の有無は任意である。また、前記実施形態では、図 1 に示したように、光情報記録媒体 10 がカートリッジケース 20 に收容されていたが、本発明はこれに限定されず、カートリッジケースに收容されていない形態であってもよい。また、前記実施形態では、記録層 14 が複数設けられた光情報記録媒体 10 を例示したが、本発明はこれに限定されず、記録層は 1 層であってもよい。

[0072] 前記実施形態では、本発明の記録材料を光情報記録媒体 10 の記録層 14 の材料として使用した例を示したが、これに限定されるものではない。例えば、本発明の記録材料は、画像表示デバイスやセキュリティ素子、光学フィルタ素子などとして利用可能な回折光学素子の、凸部や凹部などの回折光学素子パターンが形成される層の材料などとして使用することもできる。

実施例

[0073] 次に、本発明の光情報記録媒体の特性を評価した実験について説明する。

<記録材料>

[実施例 1]

実施例 1 においては、記録層の材料（記録材料）として、高分子バインダーに 1 光子吸収色素が結合された色素結合高分子化合物を用いた。

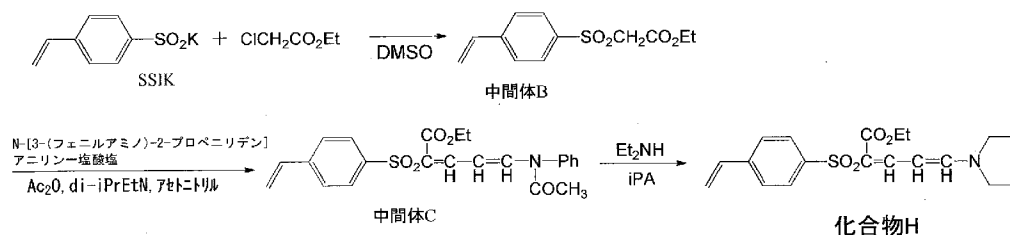
具体的には、上記化学構造式に示す化合物 G を用いた。なお、当該記録材料における 1 光子吸収色素の質量割合は 2 質量%である。

[0074] 化合物 G は、以下に示した手順で合成した。

(1) 化合物 H（1-アミノブタジエン誘導体）の合成

化合物 H の合成は、下記の手順に従って行った。

[0075]



[0076] 富士フイルムファインケミカルズ製 S S I K 3 1 g のジメチルスルホキシド（DMSO）150 ml 溶液に、クロロ酢酸エチル 15.3 g のジメチルスルホキシド 10 ml 溶液を加え、60℃で2時間攪拌した。放冷後、酢酸エチルで抽出し、水洗して中間体 B 30 g を得た。

[0077] 中間体 B 22.9 g および N-[3-(フェニルアミノ)-2-プロペニリデン]アニリン塩酸塩 23.3 g をアセトニトリル 45 ml に溶解し、ジイソプロピルエチルアミン 23 ml、無水酢酸 19.2 ml を加え、80℃で2時間攪拌した。放冷後、イソプロパノール 90 ml、水 180 ml を加えて晶析し、中間体 C 32 g を得た。

[0078] 中間体 C 6.6 g のイソプロパノール 13 ml 溶液にジエチルアミン 3.2 ml を加え、60℃で3時間攪拌した。水を加えて分離した残渣を酢酸エチル／ヘキサンで再結晶し、化合物 H 3.5 g を得た。

[0079] (2) 化合物 G の合成

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.2 ml を窒素雰囲気下 90℃で加熱攪拌し、ここに上記合成で得られた化合物 H 0.23

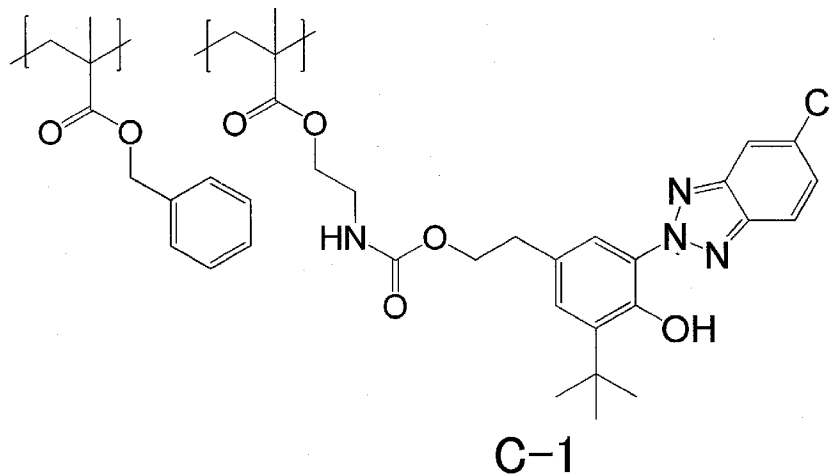
g、アセナフチレン5.77gおよび和光純薬工業株式会社製V-601 0.27gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.2m l 溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、V-601 0.27gを加え、90℃で8時間加熱攪拌した後、放冷し、化合物G (Mw=約8000) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量パーセント溶液を得た。

[0080] [比較例1]

比較例1においては、記録層の材料として、高分子バインダーに1光子吸収色素が結合された化合物を用いた。

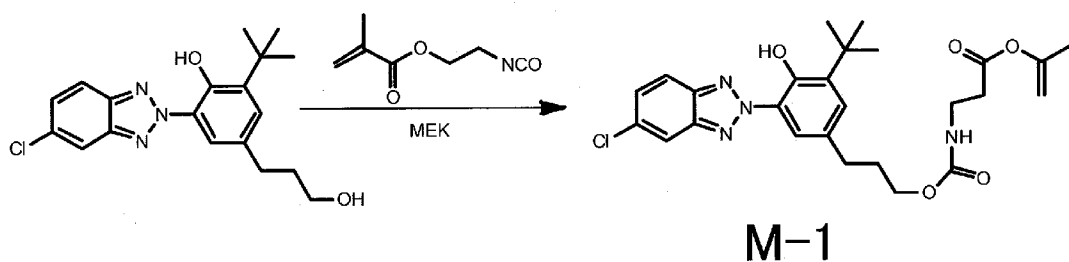
具体的には、下記の化合物C-1を用いた。なお、当該記録層の材料における1光子吸収色素の質量割合は22質量%である。

[0081]



[0082] 化合物C-1は、以下に示した手順で合成した。

[0083]



[0084] (1) 原料化合物M-1の合成

BASF製Tinuvin109を加水分解後、還元して得られた3-

3-tert-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロパノール0.7gと、昭和電工株式会社製カレンズMOI 0.31gをメチルエチルケトン5mlに溶解した。そして、ジブチル錫ラウレート0.02gとp-メトキシフェノール0.02gを加え、75℃で4時間反応後、溶媒を留去して化合物M-1 1.0gを得た。

[0085] (2) 化合物C-1の合成

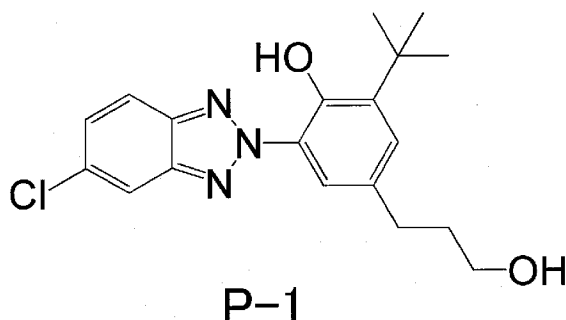
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.4mlを窒素雰囲気下90℃で加熱攪拌し、ここに化合物M-1 1.0g、ベンジルメタクリレート3.5gおよび和光純薬工業株式会社製V-601 0.14gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.4ml溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、V-601 0.14gを加え、90℃で4時間加熱攪拌した後、放冷し、化合物C-1のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40質量%溶液11gを得た。

[0086] [比較例2]

比較例2においては、記録層の材料として、高分子バインダーに1光子吸収色素が分散されたものを用いた。

具体的には、高分子バインダーとしてポリベンジルメタクリレートを用い、1光子吸収色素として下記に示す化合物P-1 (3-[3-tert-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロパノール)を用いた。

[0087]



[0088] 化合物P-1は、BASF製Tinuvin109を加水分解した後、還

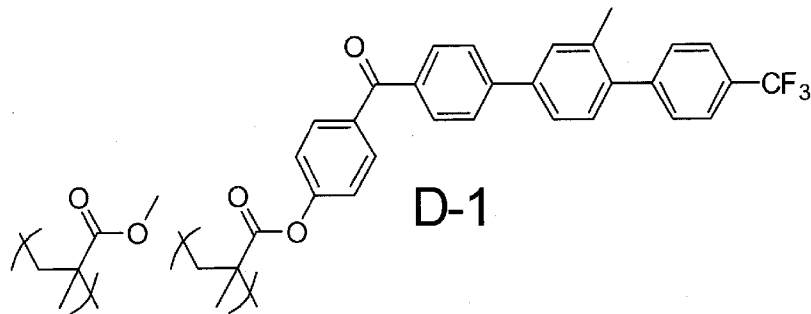
元することで得た。

[0089] [比較例 3]

比較例 3 においては、記録層の材料として、高分子バインダーに 2 光子吸収色素が結合された化合物を用いた。

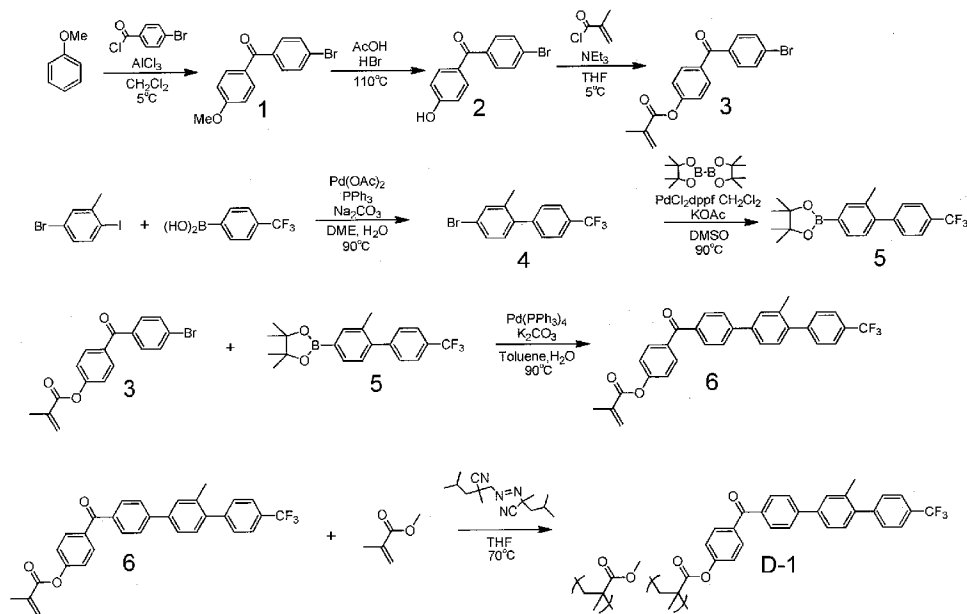
具体的には、下記の化合物 D-1 を用いた。なお、当該記録層の材料における 2 光子吸収色素の質量割合は 40 質量%である。

[0090]



[0091] 化合物 D-1 は、以下に示した手順で合成した。

[0092]



[0093] (1) 原料化合物 1 の合成

アニソール 27.0 g (250 mmol) と 4-ブロモベンゾイルクロリド 42.9 g (200 mmol) を塩化メチレン 500 ml に溶解させ、内温 5°C まで冷却した後、6 回に分けて塩化アルミニウムを 33.4 g (25

0 mmol) 添加して窒素雰囲気下で8時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ込んだ後に塩化メチレンで抽出し、ロータリーエバポレーターで蒸発乾固させて白色の化合物1を定量的に得た。得られた化合物1は¹H NMRにより目的生成物であることを確認した。

[0094] (2) 原料化合物2の合成

原料化合物1 35.0 g (120 mmol) に対して臭化水素酸140 ml、酢酸220 mlを加えて内温110℃で12時間半攪拌した。室温まで放冷した後、反応溶液を水に注ぎ込み室温で20分間攪拌した。沈殿をろ過した後に純水、ヘキサン：酢酸エチル=5：1で洗浄し減圧乾燥させて白色の化合物2を定量的に得た。得られた化合物2は¹H NMRにより目的生成物であることを確認した。

[0095] (3) 原料化合物3の合成

原料化合物2 9.74 g (35.1 mmol) をテトラヒドロフラン70 mlに溶解させトリエチルアミン7.10 g (70.2 mmol)を加えて内温5℃まで冷却した。その後、メタクリル酸クロリド3.67 g (35.1 mmol)を滴下しながら窒素雰囲気下で2時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ込み、室温で20分間攪拌した。析出した沈殿をろ別、室温乾燥して白色の化合物3を定量的に得た。得られた化合物3は¹H NMRにより目的生成物であることを確認した。

[0096] (4) 原料化合物4の合成

5-ブromo-2-ヨードトルエン63.5 g (214 mmol)、パラトリフルオロメチルフェニルボロン酸44.7 g (235 mmol)、酢酸パラジウム2.40 g (10.7 mmol)、炭酸ナトリウム68.0 g (642 mmol) に対して1,2-ジメトキシエタン350 ml、水70 mlを加え、窒素雰囲気下、外温90℃で72時間攪拌した。室温まで放冷した後、酢酸エチルで抽出しロータリーエバポレーターで濃縮した後にシリカゲルカラム(ヘキサン)で精製して白色の化合物4を57.9 g (収率86%) 得た。得られた化合物4は¹H NMRにより目的生成物であることを確認

した。

[0097] (5) 原料化合物5の合成

原料化合物4を57.9 g (184 mmol)、ビスピナコラートジボロン56.1 g (221 mmol)、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリドジクロロメタン付加物4.25 g (5.20 mmol)、酢酸カリウム54.2 g (552 mmol)に対してジメチルスルホキシド400 mlを加え、窒素雰囲気下、内温90℃で5時間攪拌した。室温まで放冷した後、酢酸エチルで抽出しロータリーエバポレーターで濃縮した後にシリカゲルカラム(ヘキサン:酢酸エチル=10:1)で精製して白色の化合物5を57.5 g (収率86%)得た。得られた化合物5は¹H NMRにより目的生成物であることを確認した。

[0098] (6) 原料化合物6の合成

原料化合物3を14.8 g (42.9 mmol)、原料化合物5を18.6 g (51.5 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム2.48 g (2.15 mmol)、炭酸カリウム17.8 g (129 mmol)、ジブチルヒドロキシルエン1 mgに対してトルエン170 ml、水20 mlを加え、窒素雰囲気下、外温90℃で12時間攪拌した。室温まで放冷した後、酢酸エチルで抽出しロータリーエバポレーターで濃縮した後にシリカゲルカラム(酢酸エチル:ヘキサン=1:5)で精製し、酢酸エチル/ヘキサンで再結晶してろ別・乾燥して白色の化合物6を6.8 g (収率32%)得た。得られた化合物6は¹H NMRにより目的生成物であることを確認した。¹H NMR (CDCl₃) 7.92 (d, 4H)、7.76 (dd, 2H)、7.71 (d, 2H)、7.59-7.55 (m, 2H)、7.50 (d, 2H)、7.34 (d, 1H)、7.29 (dd, 2H)、6.41 (s, 1H)、5.82 (t, 1H)、2.37 (s, 3H)

[0099] (7) 化合物D-1の合成

テトラヒドロフラン5 gを窒素雰囲気下で外温70℃で攪拌した。そこにテトラヒドロフラン26.7 gに溶解させた原料化合物6 2.00 g (4

、0.0 mmol)、メタクリル酸メチル 1.6 g (0.016 mmol)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 29.8 mg (0.12 mmol) を2時間かけて滴下し、その後8時間攪拌した。室温まで放冷した後、アセトンで希釈して、アセトン/ヘキサンで再結晶し、ろ別・乾燥して化合物D-1を4.77 g得た。得られたポリマーは¹H NMRによって組成を確認し、GPCによって分子量測定を行った。(組成比 原料化合物6/メタクリル酸メチル=12/88 (モル比)、Mw=367,000)

[0100] [比較例4]

比較例4においては、記録層の材料として、高分子バインダーに1光子吸収色素が分散されたものを用いた。

具体的には、高分子バインダーとしてポリアセナフチレンを用い、1光子吸収色素として上記化合物H(1-アミノブタジエン誘導体)を用いた。

[0101] <光情報記録媒体の作製>

[実施例1]

(1) 中間層(記録層支持層)の形成

ガラス製の基板(直径120 mm、厚み1 mm)に、紫外線硬化性樹脂(DIC株式会社製SD-640、Tg=86℃)をスピンコート法で厚み20 μmとなるように塗布し、紫外線の照射によって硬化させて中間層(記録層支持層)を形成した。

[0102] (2) 記録層の形成

まず、上記した化合物Gを、固形分濃度が13質量%となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させた塗布液を準備した。その後、塗布液を中間層(記録層支持層)の上にスピンコートで厚み0.5 μmとなるように塗布して記録層を形成した。

[0103] (3) 中間層(粘着剤層)の形成

まず、剥離シートとして表面にシリコン剥離層塗布済みのポリエチレンテレフタレートフィルムを準備し、その上にアクリル酸エステル系粘着剤を

バーコート法で厚み $20\ \mu\text{m}$ となるように塗布して粘着剤層を形成した。その後、粘着剤層を記録層の上に貼り合わせ、剥離シートを取り除くことで中間層（粘着剤層）を形成した。

[0104] (4) カバー層の形成

厚み $67\ \mu\text{m}$ のポリカーボネートフィルム（帝人化成株式会社製パンライト（登録商標）フィルム D-67）を中間層（粘着剤層）の上に貼り合わせてカバー層を形成した。

[0105] 比較例 1～4 においては、実施例 1 の場合と同様の方法で、中間層（記録層支持層および粘着剤層）とカバー層を形成したので、記録層の形成についてのみ説明する。

[比較例 1]

上記した化合物 C-1 を、固形分濃度が 13 質量% となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させた塗布液を準備した。その後、塗布液を中間層（記録層支持層）の上にスピンコートで厚み $1\ \mu\text{m}$ となるように塗布して記録層を形成した。

[0106] [比較例 2]

上記した化合物 P-1（1 光子吸収色素）と、ポリベンジルメタクリレート（シグマアルドリッチ社製、 $M_w \sim 70000$ ）を質量比で 22 : 78 の割合でメチルエチルケトンに溶解し、固形分濃度 10 質量% の塗布液を準備した。その後、塗布液を中間層（記録層支持層）の上にスピンコート法で厚み $1\ \mu\text{m}$ となるように塗布して記録層を形成した。

[0107] [比較例 3]

上記した化合物 D-1 を、固形分濃度が 10 質量% となるように、メチルエチルケトンに溶解させた塗布液を準備した。その後、塗布液を中間層（記録層支持層）の上にスピンコート法で厚み $1\ \mu\text{m}$ となるように塗布して記録層を形成した。

[0108] [比較例 4]

上記した化合物 H（1 光子吸収色素）と、ポリアセナフチレン（シグマア

ルドリッチ社製、 M_w 5000～10000) を質量比で 4 : 96 の割合でシクロヘキサンに溶解し、固形分濃度 11 質量%の塗布液を準備した。その後、塗布液を中間層（記録層支持層）の上にスピコート法で厚み $0.5 \mu\text{m}$ となるように塗布して記録層を形成した。

[0109] <特性評価>

(1) 記録層の吸収率と吸収極大の評価

上記した記録層の形成過程で調整した、記録層の材料を溶媒に溶解させた塗布液を、石英ガラス上にスピコートで所定の厚みとなるように塗布し、記録層のみを形成したサンプルを、実施例 1 および比較例 1～4 についてそれぞれ準備した。ここで、記録層の厚みは、実施例 1 および比較例 4 が $0.5 \mu\text{m}$ であり、比較例 1～3 が $1 \mu\text{m}$ である。そして、分光光度計（株式会社島津製作所製 UV 3100-PC）によって各サンプルの波長 250 nm ～ 800 nm の範囲における吸光度を測定して吸収スペクトルを得た。その後、得られた吸収スペクトルから波長 405 nm における吸光度と吸収極大波長を読み取った。なお、ベースラインは、石英ガラスのみの測定値によって補正した。

[0110] 光吸収率は、得られた波長 405 nm における吸光度から光吸収率 (%) を下記の式により算出した。

$$\text{光吸収率} = (1 - 10^{-\text{(吸光度)}}) \times 100$$

その結果、光吸収率は、実施例 1 および比較例 1, 2, 4 が 8% であり、比較例 3 が 0% であることを確認した。また、吸収極大波長は、実施例 1 が 373 nm であり、比較例 1 が 347 nm であり、比較例 2 が 347 nm であり、比較例 3 が 303 nm であり、比較例 4 が 376 nm であることを確認した。

[0111] (2) 記録特性の評価

[記録再生評価装置]

実施例 1 および比較例 1～4 の各光情報記録媒体への記録再生は通常の BD (Blu-ray (登録商標) Disk) ピックアップ光学系と同等のものを使用し

、スピンドルモータや記録再生レーザ、受光素子などからなる評価システムの制御ユニットとして、パルステック工業株式会社製ODU-1000を使用した。レーザ光源として波長405nmの半導体レーザ、対物レンズとして開口数(NA)0.85の対物レンズを使用し、記録層からの反射光をモニタして再生信号を得た。反射光の一部は、フォーカス制御用の受光素子に導入し、対物レンズの位置を制御することでフォーカス制御を行った。

[0112] 上記の記録再生評価装置を用いて、下記の記録条件によって実施例1および比較例1～4の各光情報記録媒体に記録を行い、その後、下記の再生条件によって再生信号を得てCNR (Carrier to Noise ratio) を評価した。その結果を図5の表に示す。なお、図5において、PAcNはポリアセナフチレンを意味し、PBzMAはポリベンジルメタクリレートを意味し、PMMMAはポリメチルメタクリレートを意味している。

記録条件	線速	: 2 m/s
	記録光のピークパワー	: 30 mW
	パルス発光時間	: 30 ns
	パルス発光周期	: 1 MHz
再生条件	線速	: 2 m/s
	読出光のピークパワー	: 1 mW

[0113] 図5に示すように、色素として1光子吸収色素を含む実施例1および比較例1, 2, 4は、記録感度および再生信号の強度がともに十分であることを示す、35 dB以上のCNRが得られ、30 mWとピークパワーの小さい記録光であっても情報を記録できること(記録特性が良好であること)が確認された。一方、色素として2光子吸収色素を含む比較例3は、CNRが0 dBであり、30 mWというピークパワーの記録光では情報の記録ができないこと(記録特性が良好ではないこと)が確認された。

以上より、色素として1光子吸収色素を含む本発明の記録材料および光情報記録媒体(実施例1)は、ピークパワーの小さいレーザ光によっても記録が可能であることが確認された。

[0114] (3) 長期安定性（界面反射強度の安定性）の評価

実施例 1 および比較例 1 ～ 4 の各光情報記録媒体について記録層と中間層（粘着剤層）との界面からの反射光の強度を測定した後、各光情報記録媒体を 80℃、85%RH の環境下で保管し、100 時間後の記録層と中間層（粘着剤層）との界面からの反射光の強度を測定した。なお、反射光強度の測定には、多層膜厚測定器 S I - T S 1 0（株式会社キーエンス製）を用いた。結果を図 5 の表に示す。

[0115] 図 5 に示すように、高分子バインダーに色素が結合された材料を含む実施例 1 および比較例 1, 3 は、100 時間後の反射光強度が保管前の反射光強度に対して 90% 以上という高い値を示した。言い換えれば、実施例 1 および比較例 1, 3 は、保管の前後において反射光強度の変化率が 10% 未満であり、反射光強度の変化が小さいこと（界面反射強度の安定性が良好であること）が確認された。このことは、高分子バインダーに色素が結合された化合物を含む光情報記録媒体が、高温多湿環境下で保管しても記録層中の色素が中間層へ拡散しにくいことを意味し、保存安定性が良好であることを意味する。

[0116] 一方、高分子バインダーに色素が分散された材料を含む比較例 2, 4 は、100 時間後の反射光強度が保管前の反射光強度に対して 65% 未満まで低下した。言い換えれば、比較例 2, 4 は、保管の前後において反射光強度の変化率が 35% 以上であり、反射光強度の変化が大きいこと（界面反射強度の安定性が良好ではないこと）が確認された。このことは、高分子バインダーに色素が分散された材料を含む光情報記録媒体が、高温多湿環境下で保管した場合、記録層中の色素が中間層へ拡散しやすいことを意味し、界面反射強度の低下が大きいことで再生信号の劣化が大きいことを意味する。

[0117] 以上より、高分子化合物に色素が結合された化合物を含む本発明の記録材料および光情報記録媒体（実施例 1）は、界面反射強度の安定性が高く、長期安定性に優れていることが確認された。

[0118] (4) 長期安定性（記録マークの安定性）の評価

情報を記録した実施例 1 および比較例 1 ～ 4 の各光情報記録媒体から中間層（粘着剤層）を剥離して記録層の表面を露出させ、露出した記録層の表面を下記の条件で原子間力顕微鏡（A F M）により測定した。このとき、各記録層の表面には、記録箇所粘着剤層側に向けて突出する突起（記録マーク）が形成されていることが確認された。そして、各記録層の表面の記録マークの高さを A F M により測定した。その後、各光情報記録媒体を 8 0 ° C、8 5 % R H の環境下で保管し、1 0 0 時間後の各記録層の表面の記録マークの高さを保管前と同じ条件で A F M により測定した。そして、保管前の記録マークの高さと保管後の記録マークの高さから、保管後の記録マークの高さの変化率を計算した。例えば、保管前の記録マークの高さが 1 0 0 n m であり、保管後の記録マークの高さが 9 0 n m または 1 1 0 n m であった場合、変化率は 1 0 % となる。結果を図 5 の表に示す。

[原子間力顕微鏡]

装置 : ナノサーチ顕微鏡 O L S - 3 5 0 0 （オリンパス株式会社製）

観察条件 : ダイナミックモード、走査範囲 5 μ m、走査速度 1 H z

プローブ : 高アスペクト比プローブ A R 5 - N C H R - 2 0 （ナノワールド社製）

[0119] なお、比較例 3 の光情報記録媒体については、上記したとおりピークパワーの小さいレーザ光では情報の記録ができないため、パルスレーザ（波長 4 0 5 n m、繰り返し周波数 7 6 M H z、パルス幅 2 p s）を使用し、下記の記録条件によって情報を記録したものを用いた。

記録条件 線速 : 1 . 4 m / s

記録光のピークパワー : 5 0 W （平均 P w 7 . 6 m W）

パルス発光時間 : 1 0 0 n s

パルス発光周期 : 4 . 7 M H z

[0120] （5）ガラス転移温度の測定

ガラス転移温度（T g）の測定には、示差走査熱量計（D S C）Q 1 0 0

(ティー・エイ・インスツルメント社製)を用いた。実施例1および比較例1～4の各記録層の材料の塗布液を、それぞれ、測定容器に滴下し、測定容器を200℃で1時間加熱して塗布液中の溶媒を除去することで測定サンプルを個別に準備した。そして、以下の方法および条件でDSC測定をそれぞれについて行った。

DSC測定は、加熱(1回目)→冷却(1回目)→加熱(2回目)のサイクルで行い、1回目の冷却時と2回目の加熱時にそれぞれDSC曲線を取得した。そして、1回目の冷却時に取得したDSC曲線から求めた T_g と、2回目の加熱時に取得したDSC曲線から求めた T_g の平均値を記録層の材料の T_g とした。なお、DSC曲線から T_g を求める際には、DSC曲線の変曲点から T_g を読み取った。結果を図5の表に示す。

測定条件 測定範囲 : -30℃～230℃

加熱・冷却速度 : 10℃/min

[0121] 図5示すように、ガラス転移温度が200以上である実施例1および比較例4は、保管の前後において記録マークの高さの変化率が10%未満であり、記録マークの形状変化が小さいこと(記録マークの安定性が良好であること)が確認された。一方、比較例1～3は、保管の前後において記録マークの高さの変化率が30%以上であり、特に比較例1, 2は、保管後に記録マークが完全に消失していた(変化率100%)。これにより、ガラス転移温度が200℃未満である比較例1～3は、記録マークの形状変化が大きいこと(記録マークの安定性が良好ではないこと)が確認された。

以上より、ガラス転移温度が200℃よりも高い本発明の記録材料および当該記録材料を含む光情報記録媒体(実施例1)は、記録マークの形状の安定性が高く、長期安定性に優れていることが確認された。

[0122] <色素結合高分子化合物の例>

上記化合物G(実施例1)は、図6に色素結合高分子化合物1として示すものであり、高分子バインダーが上記化学構造式のモノマー1-1から構成されるポリアセナフチレンであり、1光子吸収色素が1-アミノブタジエン

誘導体（上記化学構造式のモノマー２－１）であって、その質量比（高分子バインダー：１光子吸収色素）が９８：２となっている。また、色素結合高分子化合物１（化合物Ｇ）のガラス転移温度は、２００℃よりも高い温度であった。

[0123] 図６には、色素結合高分子化合物１のほかに、本発明の色素結合高分子化合物の例である色素結合高分子化合物２～２０を示した。

色素結合高分子化合物２～４は、上記した色素結合高分子化合物１（化合物Ｇ）の合成において、高分子バインダーを構成するモノマー（アセナフチレン）と１光子吸収色素（１－アミノプタジエン誘導体）の質量比を適宜調整することで色素結合高分子化合物１と同様に合成することができる。上記と同様の方法で色素結合高分子化合物２～４のガラス転移温度を測定したところ、ガラス転移温度は、いずれも２００℃よりも高い温度であった。

[0124] また、色素結合高分子化合物５～２０は、上記した色素結合高分子化合物１（化合物Ｇ）の合成における高分子バインダーを構成するモノマー（モノマー１－１）と１光子吸収色素（モノマー２－１）を必要に応じて、上記化学構造式のモノマー１－１～１－５から選ばれる１つとモノマー２－１～２－３から選ばれる１つに変更し、その質量比を適宜調整することで色素結合高分子化合物１と同様に合成することができる。上記と同様の方法で色素結合高分子化合物５～２０のガラス転移温度を測定したところ、ガラス転移温度は、いずれも２００℃よりも高い温度であった。

請求の範囲

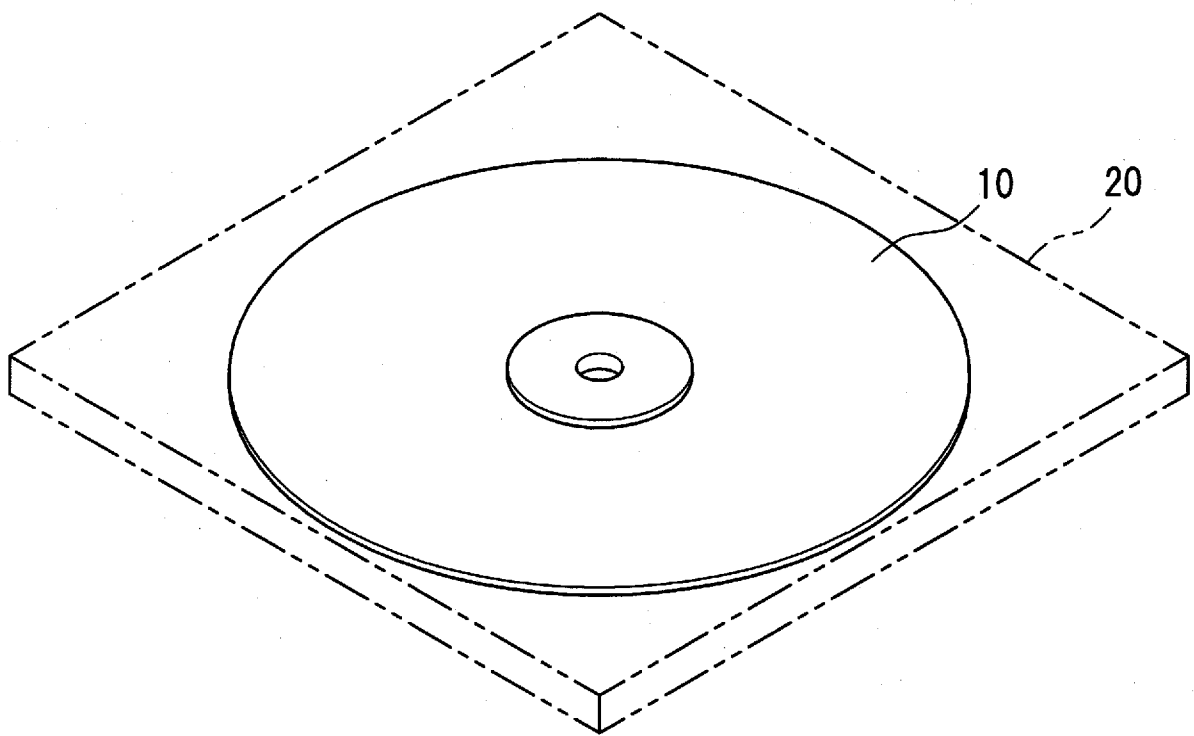
- [請求項1] 高分子化合物に1光子吸収色素が結合されてなる色素結合高分子化合物を含み、ガラス転移温度が200℃よりも高いことを特徴とする記録材料。
- [請求項2] 前記高分子化合物の主鎖が、ポリアセナフチレン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリ（N-ビニルフタルイミド）、ポリインデン、ポリ（N-トリクロロフェニルマレイミド）から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の記録材料。
- [請求項3] 前記1光子吸収色素が、1-アミノブタジエン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、アクリドン誘導体から選ばれることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の記録材料。
- [請求項4] 前記色素結合高分子化合物が、波長300nm以上400nm以下の範囲に吸収極大を有し、かつ、波長450nm以上の可視光領域に吸収を有さないことを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の記録材料。
- [請求項5] 記録層と、当該記録層に隣接する中間層とを備えた光情報記録媒体であって、
前記記録層は、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の記録材料を含むことを特徴とする光情報記録媒体。
- [請求項6] 前記記録層は複数設けられ、前記中間層は複数の前記記録層の間に設けられたことを特徴とする請求項5に記載の光情報記録媒体。
- [請求項7] 前記記録層は、当該記録層を挟む中間層との間で第1界面および第2界面を形成し、前記1光子吸収色素が記録光を吸収して発生する熱により変形して、前記第1界面および前記第2界面の少なくとも一方の界面に前記中間層に向かう凸形状が形成されることで情報が記録されることを特徴とする請求項5または請求項6に記載の光情報記録媒体。
- [請求項8] 記録光の照射により、前記第1界面および前記第2界面のうち、一

方の界面のみで前記凸形状が形成され、他方の界面においては前記凸形状が形成されず、

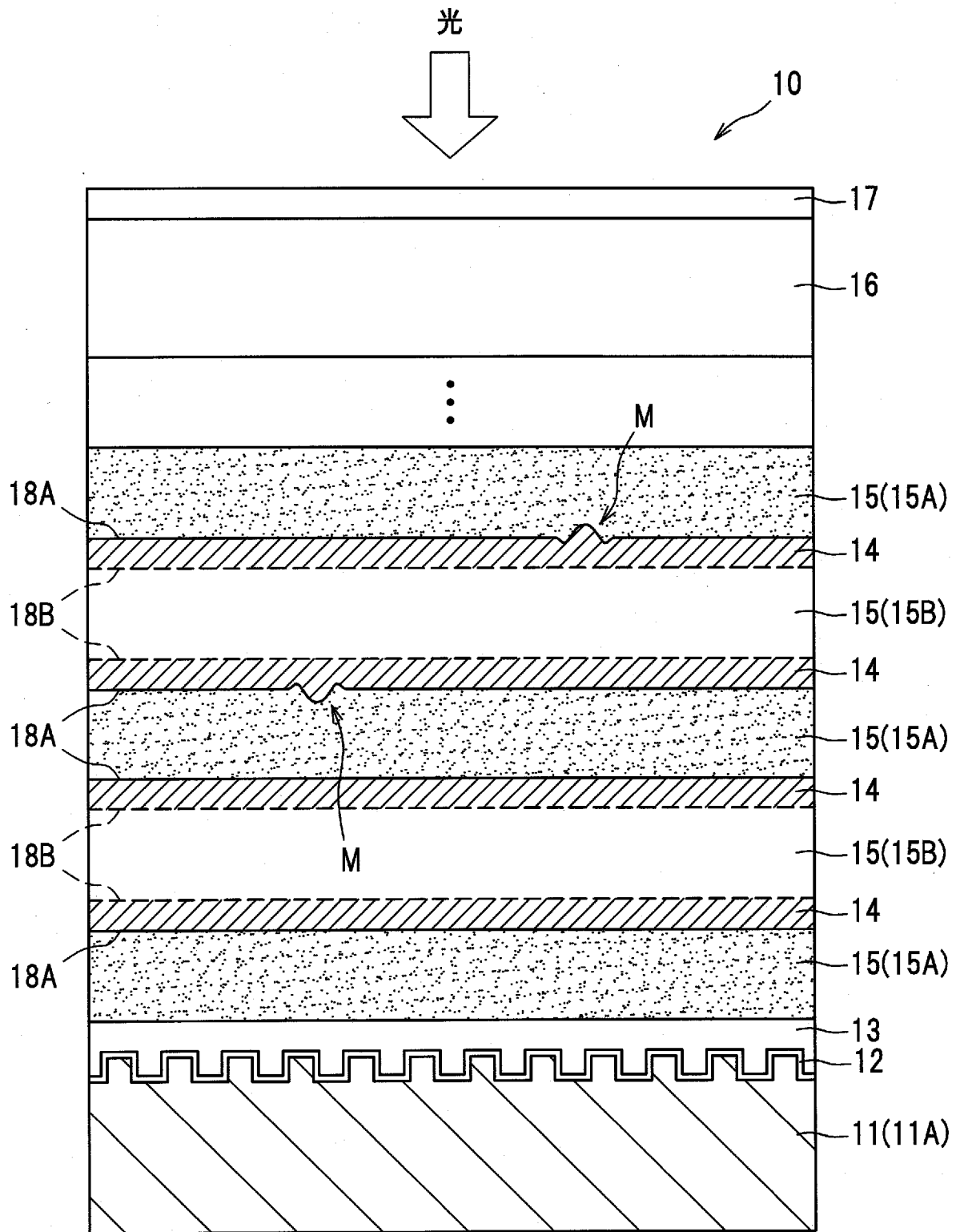
前記凸形状が形成される界面を形成する中間層と前記記録層との屈折率の差は、前記凸形状が形成されない界面を形成する中間層と前記記録層との屈折率の差よりも大きいことを特徴とする請求項 7 に記載の光情報記録媒体。

[請求項9] 前記凸形状が形成されない界面を形成する中間層と前記記録層との屈折率の差は、0.05 以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の光情報記録媒体。

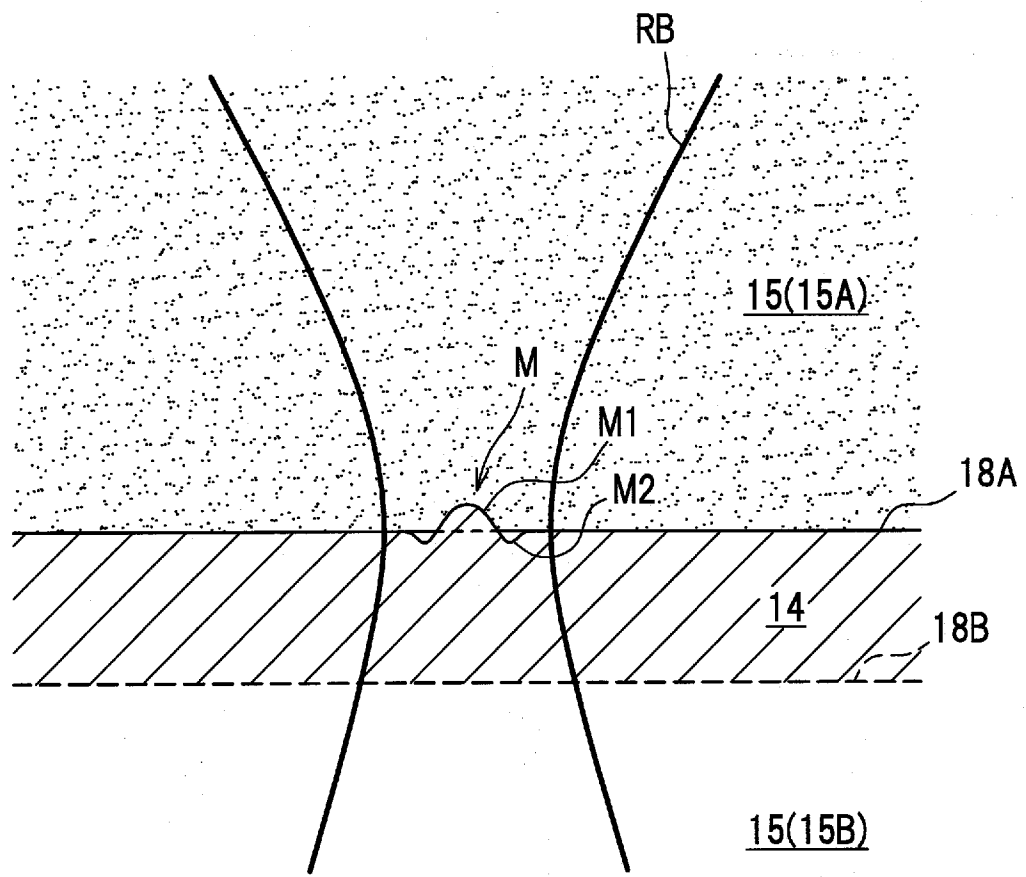
[図1]



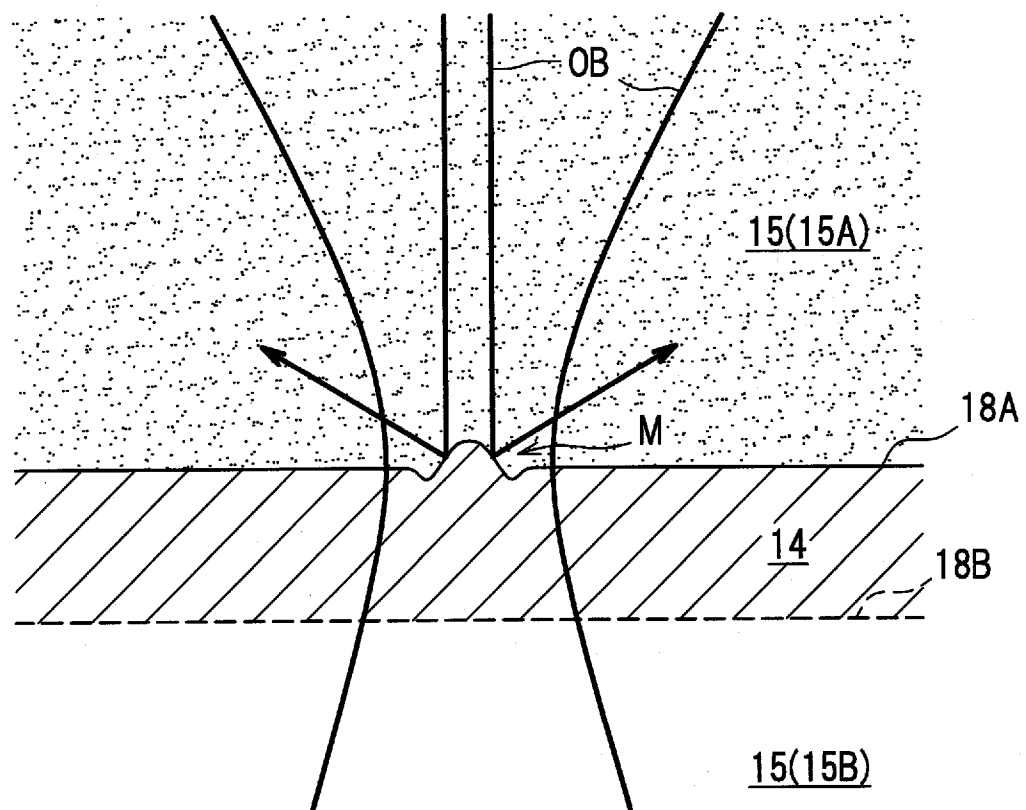
[図2]



[図3]



[図4]



[図5]

	記録層の材料	吸収極大波長	記録特性の評価 (CNR)	長期安定性の評価	
				界面反射強度の安定性 (変化率)	記録マークの安定性 (変化率) [ガラス転移温度]
実施例 1	PACNに1-アミノブタジエン誘導体 が結合 (化合物 G)	373nm	良 (35dB 以上)	良 (10%未満)	良 (10%未満) [200°C超]
比較例 1	PBzMA にベンゾトリアゾール誘導体 が結合 (化合物 C-1)	347nm	良 (35dB 以上)	良 (10%未満)	不良 (100%) [61°C]
比較例 2	PBzMA にベンゾトリアゾール誘導体 (化合物 P-1) が分散	347nm	良 (35dB 以上)	不良 (35%以上)	不良 (100%) [47°C]
比較例 3	PMMA にターフェニル誘導体 が結合 (化合物 D-1)	303nm	不良 (0dB)	良 (10%未満)	不良 (30%以上) [140°C]
比較例 4	PACNに1-アミノブタジエン誘導体 (化合物 H) が分散	376nm	良 (35dB 以上)	不良 (50%以上)	良 (10%未満) [200°C超]

[図6]

色素結合 高分子化合物	高分子 バインダー を構成する モノマー	高分子 バインダー の割合 [質量%]	1光子 吸収色素	1光子 吸収色素 の割合 [質量%]
1	モノマー1-1	98	モノマー2-1	2
2	モノマー1-1	96	モノマー2-1	4
3	モノマー1-1	94	モノマー2-1	6
4	モノマー1-1	92	モノマー2-1	8
5	モノマー1-2	96	モノマー2-1	4
6	モノマー1-2	96	モノマー2-1	4
7	モノマー1-3	96	モノマー2-1	4
8	モノマー1-4	96	モノマー2-1	4
9	モノマー1-5	96	モノマー2-1	4
10	モノマー1-1	70	モノマー2-2	30
11	モノマー1-1	60	モノマー2-2	40
12	モノマー1-2	70	モノマー2-2	30
13	モノマー1-3	70	モノマー2-2	30
14	モノマー1-4	70	モノマー2-2	30
15	モノマー1-5	70	モノマー2-2	30
16	モノマー1-1	96	モノマー2-3	4
17	モノマー1-2	96	モノマー2-3	4
18	モノマー1-3	94	モノマー2-3	6
19	モノマー1-4	94	モノマー2-3	6
20	モノマー1-5	96	モノマー2-3	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/26(2006.01)i, G11B7/24(2013.01)i, G11B7/24035(2013.01)i, G11B7/24038(2013.01)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)

B41M5/26, G11B7/24, G11B7/24035, G11B7/24038, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-99887 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 18 April 1989 (18.04.1989), claims; page 5, lower left column; example 3 & US 5084370 A & GB 8720417 A & EP 307081 A2	1, 2, 5 3, 4, 6-9
X Y	JP 2007-514982 A (General Electric Co.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; paragraphs [0021], [0045] & US 2005/0136333 A1 & WO 2005/066949 A1 & CN 1918643 A	1, 5 2-4, 6-9

☒ 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
29 May, 2014 (29.05.14)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062599

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 64-56591 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 03 March 1989 (03.03.1989), claims & US 4861697 A & EP 0294969 A2	2
Y	JP 7-320300 A (Sony Corp.), 08 December 1995 (08.12.1995), claims; paragraph [0034]; examples (Family: none)	2
Y	JP 2-293183 A (BASF AG.), 04 December 1990 (04.12.1990), claims; examples & US 5124240 A & EP 392355 A2 & DE 3911829 A1	2
Y	JP 2001-146074 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 May 2001 (29.05.2001), claims; paragraphs [0073] to [0079]; examples & US 6379768 B1 & EP 1083555 A1	3, 4
Y	JP 2003-6932 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 January 2003 (10.01.2003), claims; examples 8, 9 & US 2003/0031954 A1 & EP 1271499 A2	3, 4
Y	JP 63-81092 A (Kao Corp.), 11 April 1988 (11.04.1988), claims (Family: none)	3, 4
Y	JP 2012-89195 A (Fujifilm Corp.), 10 May 2012 (10.05.2012), claims; paragraphs [0008] to [0018]; examples & US 2013/0229901 A1 & WO 2012/053335 A1 & CN 103168329 A	6-9
P, A	WO 2014/050443 A1 (Fujifilm Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41M5/26(2006.01)i, G11B7/24(2013.01)i, G11B7/24035(2013.01)i, G11B7/24038(2013.01)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. B41M5/26, G11B7/24, G11B7/24035, G11B7/24038, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 1-99887 A（ミネソタ マイニング アンド マニユファクチュアリング カンパニー）1989.04.18, 特許請求の範囲, 第5頁左下欄, 実施例3 & US 5084370 A & GB 8720417 A & EP 307081 A2	1, 2, 5 3, 4, 6-9
X Y	JP 2007-514982 A（ゼネラル・エレクトリック・カンパニー）2007.06.07, 特許請求の範囲, 【0021】, 【0045】 & US 2005/0136333 A1 & WO 2005/066949 A1 & CN 1918643 A	1, 5 2-4, 6-9

☒ 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

2 9 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

野田 定文

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2 H

9 7 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 64-56591 A (ミネソタ マイニング アンド マニユファクチュアリング カンパニー) 1989. 03. 03, 特許請求の範囲 & US 4861697 A & EP 0294969 A2	2
Y	JP 7-320300 A (ソニー株式会社) 1995. 12. 08, 特許請求の範囲, 【0034】, 実施例 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2-293183 A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 1990. 12. 04, 特許請求の範囲, 実施例 & US 5124240 A & EP 392355 A2 & DE 3911829 A1	2
Y	JP 2001-146074 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 05. 29, 特許請求の範囲, 【0073】 - 【0079】, 実施例 & US 6379768 B1 & EP 1083555 A1	3, 4
Y	JP 2003-6932 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 01. 10, 特許請求の範囲, 実施例 8, 9 & US 2003/0031954 A1 & EP 1271499 A2	3, 4
Y	JP 63-81092 A (花王株式会社) 1988. 04. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 2012-89195 A (富士フイルム株式会社) 2012. 05. 10, 特許請求の範囲, 【0008】 - 【0018】, 実施例 & US 2013/0229901 A1 & W0 2012/053335 A1 & CN 103168329 A	6-9
P, A	W0 2014/050443 A1 (富士フイルム株式会社) 2014. 04. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1