



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C07F 15/04 (2006.01)
C07F 19/00 (2006.01)
C07F 3/04 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0085414
(43) 공개일자 2007년08월27일

(21) 출원번호 10-2007-7011485

(22) 출원일자 2007년05월21일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년05월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/055742

(87) 국제공개번호 WO 2006/053834

국제출원일자 2005년11월04일

국제공개일자 2006년05월26일

(30) 우선권주장 04027630.5 2004년11월22일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드
브리티시 버진 아일랜드 토르톨라 로드 타운 피오 박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩

(72) 발명자 베이스 안드레
독일 60598 프랑크푸르트 암 마인 피르펠더 랜드스트라췌 193

(74) 대리인 김창세

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 단일 치환된 스쿠아르산 금속 착체 염료 및 이의 광학데이터 기록용 광학층에서의 용도

(57) 요약

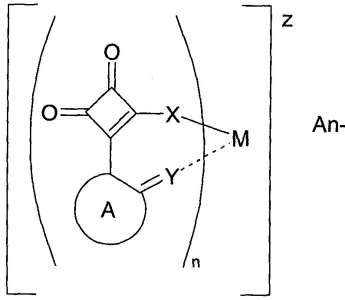
본 발명은 신규한 단일 치환된 스쿠아르산 금속 착체 염료, 및 광학 데이터 기록용 광학층, 바람직하게는 450 nm 이하의 파장의 레이저를 사용하는 광학 데이터 기록용 광학층에 있어서 이의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 단일 치환된 스쿠아르산 금속 착체 염료를 광학층 내에 사용하고 청색 레이저의 방사선을 사용하여 정보를 기록 및 재생할 수 있는 WORM 타입 광학 기록 매체에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I의 염료 화합물 또는 이의 호변 이성체 형태:

화학식 I



상기 식에서,

X는 탈양성자화된 히드록시(-OH), 티올(-SH) 또는 아민(-NHR1)이고,

상기 R1은 수소, C₁₋₁₂ 알킬(이는 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴, 할로젠 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₁₂ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않음), 벤질 또는 C₆₋₁₂ 아릴이고;

Y는 산소, 황, 또는 이미노-질소(N-R2)이고,

상기 R2는 수소, C₁₋₁₂ 알킬(이는 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴, 할로젠 또는 -NR'R''(식중, R' 및 R''은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₁₂ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않음), 벤질 또는 C₆₋₁₂ 아릴이고;

z는 -2 내지 +2의 전하이고;

An⁻는 요오드, 불소, 브롬, 염소, 퍼클로레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트 및 테트라페닐보레이트와 같은 무기 음이온, 및 디시아노아미드(N(CN)₂) 및 트리플루오로메탄설포니미드(N(SO₂CF₃)₂)와 같은 유기 음이온으로부터 선택된 대응 음이온이거나, 또는 음이온성 아조 금속 착체이고;

M은 금속 이온이고;

A는 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로 방향족 고리로서, 추가로 치환되거나 어닐링(annealing)될 수 있고;

n은 1 내지 4의 정수이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

X가 탈양성자화된 히드록시(-OH) 또는 티올(-SH)이고;

Y가 산소 또는 황이고;

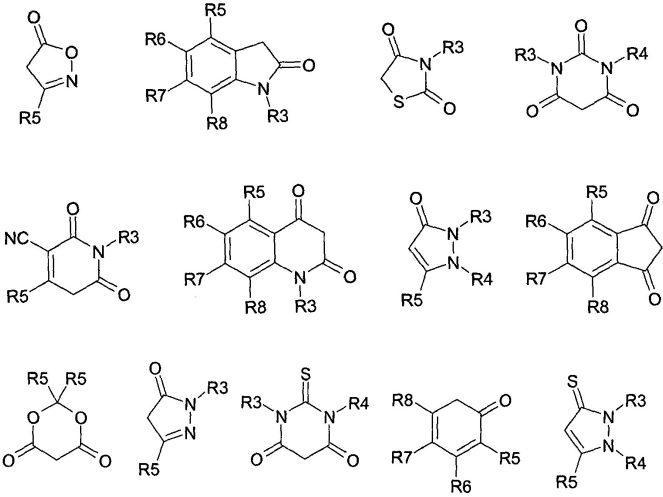
z가 0 내지 +1의 전하이고;

An⁻가 염소, 퍼클로레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트 및 테트라페닐보레이트와 같은 무기 음이온, 및 디시아노아미드(N(CN)₂) 및 트리플루오로메탄설포니미드(N(SO₂CF₃)₂)와 같은 유기 음이온으로부터 선택된 대응 음이온이거나, 또는 음이온성 아조 금속 착체이고;

M이 Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온이고;

n이 1 내지 4의 정수이고;

A가 하기의 군으로부터 선택된 하나의 형태 또는 이의 호변 이성체 형태이고:



R3 및 R4가 서로 독립적으로 수소; C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₈ 알킬; CX₃(식중, X는 염소, 불소 또는 브롬임); 또는 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), 니트로(NO₂), 시아노(-CN), 할로젠, C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임) 또는 C₁₋₈ 알콕시(-OR)로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₁₂ 아릴 이고;

R5 내지 R8이 서로 독립적으로 수소; 시아노(-CN); 할로젠; 니트로(NO₂); 히드록시; 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알콕시(-OR)(식중, R은 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬임); 아미노(NR₉R₁₀)(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴이거나, 또는 함께 추가의 헤테로원자를 더 포함할 수 있는 5원 또는 6원 고리를 형성할 수 있음); C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알킬; CX₃(식중, X는 염소, 불소 또는 브롬임); 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알킬티오(이때, 알킬은 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않음); C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), 니트로(NO₂), 시아노(-CN), 할로젠, C₆₋₁₂ 아릴, -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임) 또는 C₁₋₈ 알콕시(-OR)로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₁₂ 아릴인

화학식 I의 염료 화합물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

X가 탈양성자화된 히드록시(-OH)이고;

Y가 산소이고;

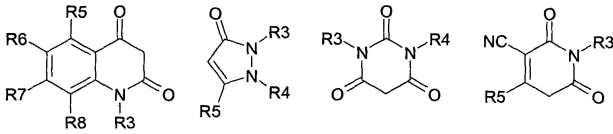
z가 0 내지 +1의 전하이고;

An⁻가 염화물이고;

M이 Al, Y, Zr, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 및 Yb으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온이고;

n이 2 내지 3의 정수이고;

A가 하기의 군으로부터 선택된 하나의 형태 또는 이의 호변 이성체 형태이고:



R3 및 R4가 서로 독립적으로 수소; C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₈ 알킬; 또는 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), 니트로(NO₂), 시아노(-CN), 할로젠, C₆₋₁₂ 아릴, -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임) 또는 C₁₋₈ 알콕시(-OR)로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₁₂ 아릴이고;

R5 내지 R8이 서로 독립적으로 수소; 시아노(-CN); 할로젠; 니트로(NO₂); 히드록시; 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알콕시(-OR) (식중, R은 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬임); 아미노(NR₉R₁₀)(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴이거나, 또는 함께 추가의 헤테로원자를 포함할 수 있는 5 또는 6원 고리를 형성할 수 있음); C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알킬; CX₃(식중, X는 염소, 불소 또는 브롬임); 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알킬티오(이때, 알킬은 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않음); 또는 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), 니트로(NO₂), 시아노(-CN), 할로젠, C₆₋₁₂ 아릴, -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임) 또는 C₁₋₈ 알콕시(-OR)로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₁₂ 아릴인

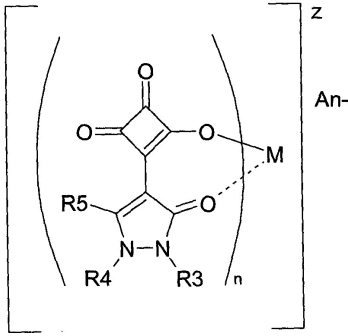
화학식 I의 염료 화합물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 II의 구조를 갖는 화학식 I의 염료 화합물:

화학식 II



상기 식에서,

z 는 0 내지 +1의 전하이고;

An^- 는 염화물이고;

M 은 Al, Zr, Cr, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온이고;

n 은 2 내지 3의 정수이고;

R_3 은 페닐 또는 p -톨릴이고;

R_4 은 메틸 또는 벤질이고;

R_5 은 메틸 또는 페닐이다.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 염료 화합물 하나 이상 또는 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 염료 화합물 두 개 이상의 혼합물을 포함하는 광학층.

청구항 6.

(a) 기판을 제공하는 단계;

(b) 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 염료 화합물 또는 이들의 혼합물을 유기 용매 중에 용해시켜 용액을 형성하는 단계;

(c) 상기 (b) 단계의 용액을 상기 (a) 단계의 기판 상에 코팅하는 단계; 및

(d) 상기 용매를 증발시켜 염료층을 형성하는 단계

를 포함하는, 제 5 항에 따른 광학층의 제조 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

기판이 폴리카보네이트(PC) 또는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)인, 광학층의 제조 방법.

청구항 8.

제 6 항에 있어서,

유기 용매가 C₁₋₈ 알콜, 할로젠 치환된 C₁₋₈ 알콜, C₁₋₈ 케톤, C₁₋₈ 에테르, 할로젠 치환된 C₁₋₄ 알칸 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 광학층의 제조 방법.

청구항 9.

제 6 항에 있어서,

C₁₋₈ 알콜 또는 할로젠 치환된 C₁₋₈ 알콜이 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 디아세톤 알콜(DAA), 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올, 트리클로로에탄올, 2-클로로에탄올, 옥타플루오로펜탄올 및 헥사플루오로부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되고;

C₁₋₈ 케톤이 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤 및 3-히드록시-3-메틸-2-부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되고;

할로젠 치환된 C₁₋₄ 알칸이 클로로포름, 디클로로메탄 및 1-클로로부탄으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

아미드가 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 광학층의 제조 방법.

청구항 10.

제 5 항에 따른 광학층을 포함하는 광학 기록 매체.

명세서

기술분야

본 발명은 신규한 단일 치환된 스쿠아르산 금속 착체 염료 및 광학 데이터 기록용 광학층, 바람직하게는 450 nm 이하의 파장의 레이저를 사용하는 광학 데이터 기록용 광학층에 있어서 이의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 단일 치환된 스쿠아르산 금속 착체 염료를 광학층 내에 사용하고 청색 레이저의 방사선을 사용하여 정보를 기록 및 재생할 수 있는 WORM (Write Once Read Many) 타입 광학 기록 매체에 관한 것이다.

배경기술

최근에, 유기 염료는 다이오드-레이저(diode-laser) 광학 저장 분야에서 상당한 주목을 받고 있다. 상업적인 CD-R(recordable compact disc) 및 DVD-R(recordable digital versatile disc)은, 기록층으로서, 프탈로시아닌, 헤미시아닌, 시아닌 및 금속화된 아조 구조에 기초한 많은 염료를 포함할 수 있다. 이러한 염료는 레이저 파장 기준으로 각각의 분야에 적합하다. 염료 매체에 대한 다른 일반적인 요건으로는 강한 흡수성, 높은 반사율, 높은 기록 민감성, 낮은 열전도율뿐만 아니라 광 및 열 안정성, 저장에 대한 내구성 또는 비독성이 있다.

산업적 응용을 위해서, 상기 염료는 얇은 필름을 제조하기 위한 스핀 코팅 공정에 적합해야 한다. 즉, 상기 염료는 스핀 코팅 공정에 일반적으로 사용되는 유기 용매에 충분히 잘 용해되어야 한다.

WORM 타입 및 삭제가능한 타입의 광학 기록 매체는, 물리적 변형, 광학적 특성 변화, 뿐만 아니라 기록 전후의 기록층의 위상(phase) 및 자기적 특성에 의한 반사율에 있어서의 변화를 감지함으로써 정보를 재생한다. CD-R은 WORM 타입 광학 기록 매체로 널리 알려져 있다. 최근에는, 4.7 기가 바이트까지 증가된 정보 저장 능력을 가진 DVD가 상용화되었다. 상기 DVD-R 기술은 630 내지 670nm의 파장을 갖는 적색 다이오드 레이저를 광원으로 채택한다. 그 때문에, CD-R에 비해 6 내지 8배까지 정보 저장 용량을 증가시키면서, 피트(pit) 크기 및 트랙 간격을 감소시킬 수 있다.

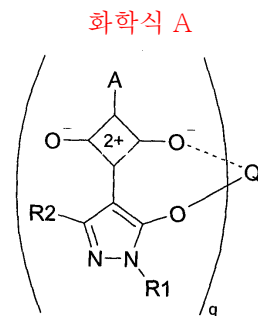
블루-레이 디스크(Blue-ray disc, 등록상표명)는 히타치 리미티드(Hitachi Ltd.), 엘지 일렉트로닉스 인코퍼레이티드(LG electronics Inc.), 마쓰시타 일렉트릭 인더스트리얼 컴퍼니 리미티드(Matsushita Electric Industrial Co. Ltd.), 파이오니아 코퍼레이션(Pioneer Corporation), 로얄 필립스 일렉트로닉스(Royal philips Electronics), 삼성 일렉트로닉스 컴퍼니 리미티드(Samsung Electronics Co. Ltd.), 샤프 코퍼레이션(Sharp Corporation), 소니 코퍼레이션(Sony Corporation), 및 톰슨 멀티미디어(Thomson Multimedia)에 의해서 개발된 표준이다)는 광학 기록 기술에 있어서 차기 이정표이다. 상기 블루-레이 디스크의 신규한 사양(specification)은, 12 cm 직경의 디스크에 대해, 기록층 당 27 기가 바이트(GBytes)까지 데이터 저장을 증가시킨 것이다. 450 nm 파장을 갖는 청색 다이오드 레이저(GaN 또는 SHG 레이저 다이오드)를 채용함으로써, 다시 저장 용량을 자릿수 이상의 크기로 증가시키면서, 피트 크기 및 트랙 간격을 더 감소시킬 수 있다.

상기 광학 데이터 기록 매체의 구조는 당분야에 알려져 있다. 광학 데이터 기록 매체는 일반적으로 기관 및 광학층인 기록층을 포함한다. 기관으로는 주로 유기 고분자 재료의 디스크 또는 웨이버(waver)가 사용된다. 바람직한 기관으로는 폴리 카보네이트(PC) 또는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)가 있다. 상기 기관은, 광학적 품질이 우수한 평평하고 균일한 표면을 제공해야 한다. 상기 광학층은, 광학적 품질이 우수하고 지정된 두께를 구비한 얇고 균일한 필름으로 증착된다. 마지막으로, 예를 들어 알루미늄, 금 및 구리와 같은 반사층이 상기 광학층 상에 증착된다.

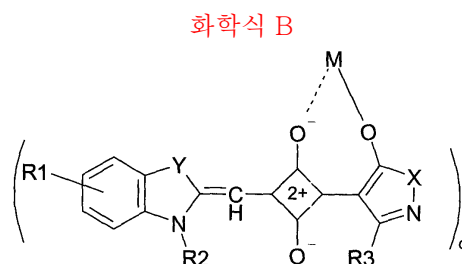
발전된 광학 데이터 기록 매체는 예를 들어, 보호층, 접착층 및 부가적인 광학층과 같은 층을 더 포함할 수 있다.

얇고 균일한 광학층 필름을 제조하기 위해서는, 상기의 물질들이 일반적으로 스핀 코팅, 진공 증착, 제트 코팅, 롤링 코팅 또는 함침(soaking) 등에 의해 증착된다. 대략 70 nm 내지 250 nm 두께의 광학층을 제조하기 위한 산업상 바람직한 공정은 스핀 코팅이다. 스핀 코팅 공정에 적용하기 위해서는 상기 광학층의 물질이 유기 용매에 매우 잘 용해되어야 한다.

유럽 특허 공개 제 1334998 A1 호(교와 학코 고교(Kyowa Hakko Kogyo)), 제 1449890 A1 호(리코(Richo), 교와 학코 고교), 제 1335357 A1 호(교와 학코 고교) 및 제 1267338 A2 호(교와 학코 고교)는 하기 화학식 A로 표시되는 스쿠아릴륨 금속 킬레이트 화합물, 및 이러한 스쿠아릴륨 금속 킬레이트 화합물을 포함하는 기록층을 구비한 저장 매체에 대해 개시하고 있다:



국제 특허 공개 제 2003085005 A1 호(교와 유카 가부시기가이샤(Kyowa Yuka KK))는 하기 화학식 B의 스쿠아릴륨 화합물의 금속 착체를 포함하는 광중합가능한 조성물에 대해 개시하고 있다:



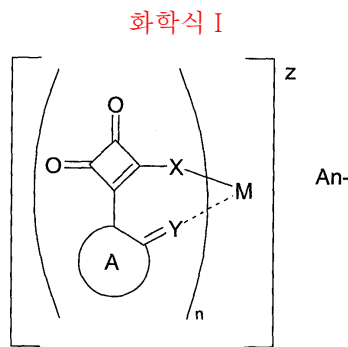
마쓰이(Matsui) 등의 문헌[Dyes and Pigments 58, 2003, 219-226]은 TiO₂ 태양 전지를 위한 감광제(sensitizer)로서 3-아릴-4-히드록시시클로부트-3-엔-1,2-디온, 즉, 단일 치환된 스쿠아릴륨 화합물에 대해 개시하고 있다.

놀랍게도, 본 발명에 의해 하기하는 단일 치환된 스쿠아르산 유도체의 금속 착체가 광학 데이터 기록 매체용 광학층의 염료 화합물로서 유용함이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 하기하는 단일 치환된 스쿠아르산 화합물의 신규한 금속 착체, 및 단일 치환된 스쿠아르산 화합물의 금속 착체를 포함하는 광학층에서의 이의 용도, 및 상기 광학층의 광학 데이터 기록 매체용 용도에 관한 것이다. 더 상세하게는, 본 발명은 광학층 내에 단일 치환된 스쿠아르산 염료를 구비하는, 바람직하게는 405 nm의 청색 레이저의 방사선을 사용하여 정보를 기록하고 재생할 수 있는, WORM 타입의 광학 데이터 기록 매체에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 하기 화학식 I의 염료 화합물 또는 이의 호변 이성체(tautomer) 형태에 관한 것이다:



상기 식에서,

X는 탈양성자화된 히드록시(-OH), 티올(-SH) 또는 아민(-NHR1)이고,

상기 R1은 수소, C₁₋₁₂ 알킬(이는 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴, 할로젠 또는 -NR9R10(식중, R9 및 R10은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₁₂ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않음), 벤질 또는 C₆₋₁₂ 아릴이고;

Y는 산소, 황, 또는 이민노-질소(N-R2)이고,

상기 R2는 수소, C₁₋₁₂ 알킬(이는 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴, 할로젠 또는 -NR'R"(식중 R' 및 R"은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₁₂ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않음), 벤질 또는 C₆₋₁₂ 아릴이고;

z는 -2 내지 +2의 전하이고;

An⁻는 요오드, 불소, 브롬, 염소, 퍼클로레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트 및 테트라페닐보레이트 등과 같은 무기 음이온, 및 디시아노아미드(N(CN)₂) 및 트리플루오로메탄설포네이미드(N(SO₂CF₃)₂)와 같은 유기 음이온으로부터 선택된 대응 음이온이거나, 또는 음이온성 아조 금속 착체이고;

M은 금속 이온이고;

A는 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로 방향족 고리로서, 추가로 치환되거나 어닐링(annealing)될 수 있고;

n은 1 내지 4의 정수이다.

바람직한 양태로서, 본 발명은 식중 정의가 다음과 같은 화학식 I의 염료 화합물에 관한 것이다:

X가 탈양성자화된 히드록시(-OH) 또는 티올(-SH)이고;

Y가 산소 또는 황이고;

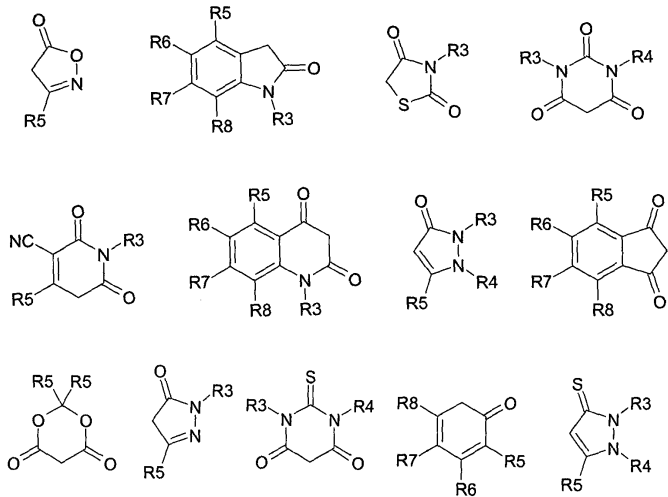
z가 0 내지 +1의 전하이고;

An⁻가 염소, 퍼클로레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트 및 테트라페닐보레이트와 같은 무기 음이온, 및 디시아노아미드(N(CN)₂) 및 트리플루오로메탄설포니미드(N(SO₂CF₃)₂)와 같은 유기 음이온으로부터 선택된 대응 음이온이거나, 또는 음이온성 아조 금속 착체이고;

M이 Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온이고;

n이 1 내지 4의 정수이고;

A가 하기의 군으로부터 선택된 하나의 형태 또는 이의 호변 이성체 형태이고:



R3 및 R4가 서로 독립적으로 수소; C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₈ 알킬; CX₃(식중, X는 염소, 불소 또는 브롬임); 또는 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), 니트로(NO₂), 시아노(-CN), 할로젠, C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임) 또는 C₁₋₈ 알콕시(-OR)로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₁₂ 아릴이고;

R5 내지 R8이 서로 독립적으로 수소; 시아노(-CN); 할로젠; 니트로(NO₂); 히드록시; 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알콕시(-OR)(식중, R은 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴, 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬임); 아미노(NR₉R₁₀)(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로, 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴이거나, 또는 함께 추가의 헤테로원자를 더 포함할 수 있는 5원 또는 6원 고리를 형성할 수 있음); C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴, 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알킬; CX₃(식중, X는 염소, 불소 또는 브롬임); 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알킬티오(이때, 알킬은 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로

독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않음); C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), 니트로(NO₂), 시아노(-CN), 할로젠, C₆₋₁₂ 아릴, -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임) 또는 C₁-C₈ 알콕시(-OR)로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₁₂ 아릴이다.

보다 바람직한 양태로서, 본 발명은 식중 정의가 다음과 같은 화학식 I의 염료 화합물에 관한 것이다:

X가 탈양성자화된 히드록시(-OH)이고;

Y가 산소이고;

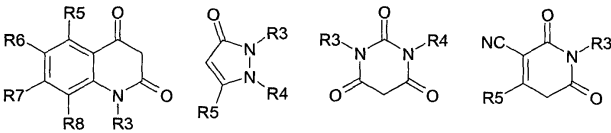
z가 0 내지 + 1의 전하이고;

An⁻가 염화물이고;

M이 Al, Y, Zr, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 및 Yb으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온이고;

n이 2 내지 3의 정수이고;

A가 하기의 군으로부터 선택된 하나의 형태이거나 또는 이의 호변 이성체 형태이고:

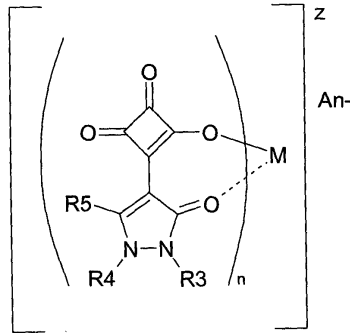


R₃ 및 R₄가 서로 독립적으로 수소; C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₈ 알킬; 또는 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), 니트로(NO₂), 시아노(-CN), 할로젠, C₆₋₁₂ 아릴, -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임) 또는 C₁₋₈ 알콕시(-OR)로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₁₂ 알킬이고;

R₅ 내지 R₈이 서로 독립적으로 수소; 시아노(-CN); 할로젠; 니트로(NO₂); 히드록시; 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알콕시(-OR) (식중, R은 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬임); 아미노(NR₉R₁₀)(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴이거나, 또는 함께 추가의 헤테로원자를 포함할 수 있는 5 또는 6원 고리를 형성할 수 있음); C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않은 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알킬; CX₃(식중, X는 염소, 불소 또는 브롬임); 선형 또는 분지형 C₁₋₈ 알킬티오(이때, 알킬은 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), C₆₋₁₂ 아릴 또는 -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임)으로 치환되거나 치환되지 않음); 또는 C₁₋₈ 알킬, 히드록시(-OH), 니트로(NO₂), 시아노(-CN), 할로젠, C₆₋₁₂ 아릴, -NR₉R₁₀(식중, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₈ 알킬 또는 C₆₋₁₂ 아릴임) 또는 C₁₋₈ 알콕시(-OR)로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₁₂ 아릴이다.

가장 바람직한 양태로서, 본 발명은 하기 화학식 II의 염료 화합물에 관한 것이다:

화학식 II



상기 식에서,

z 는 0 내지 +1의 정수이고;

An^- 는 염화물이고;

M 은 Al, Zr, Cr, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온이고;

n 은 2 내지 3의 정수이고;

$R3$ 은 페닐 또는 p -톨릴이고;

$R4$ 은 메틸 또는 벤질이고;

$R5$ 은 메틸 또는 페닐이다.

또한, 본 발명은 상기한 화학식 I의 염료 화합물을 포함하는 광학층, 및 상기 광학층의 광학 데이터 기록 매체용 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 광학층은 또한 상기 정의된 화학식 I의 염료 화합물 두 개 이상의 혼합물, 바람직하게는 두 개의 혼합물을 포함할 수도 있다.

상기 화학식 I의 단일 치환된 스쿠아르산 금속 착체 염료는 본 발명에 따른 광학 데이터 기록 매체용 광학층에 사용될 때 특히 바람직한 특성을 나타낸다.

바람직한 기판은 폴리카보네이트(PC) 또는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)이다.

유기 용매는 C_{1-8} 알콜, 할로젠 치환된 C_{1-8} 알콜, C_{1-8} 케톤, C_{1-8} 에테르, 할로젠 치환된 C_{1-4} 알칸 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 C_{1-8} 알콜 또는 할로젠 치환된 C_{1-8} 알콜의 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 디아세톤 알콜(DAA), 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올, 트리클로로에탄올, 2-클로로에탄올, 옥타플루오로펜탄올 및 헥사플루오로부탄올이 있다. 바람직한 C_{1-8} 케톤의 예로는 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤 및 3-히드록시-3-메틸-2-부탄온이 있다. 바람직한 할로젠 치환된 C_{1-4} 알칸의 예로는 클로로포름, 디클로로메탄 및 1-클로로부탄이 있다. 바람직한 아미드의 예로는 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드가 있다.

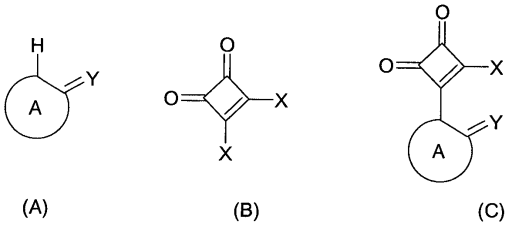
바람직하게 제공된 상기 광학층(염료층)은 70 내지 250 nm 두께이다.

바람직한 양태로서, 본 발명은 고밀도 기록 물질, 예를 들어, 350 내지 450 nm, 바람직하게는 405 nm 근방의 레이저 파장 범위의 상기 WORM 디스크 포맷에 적합한 광학층을 제공한다.

상기 화학식 I의 염료 화합물은, 필요한 광학적 특성(예컨대 높은 흡수율, 높은 기록 민감성 등), 유기 용매에 대한 뛰어난 용해도, 높은 광 안정성, 및 250 내지 300°C의 분해 온도를 갖는다.

본 발명에 따른 스쿠아르산 금속 착체 염료의 제조

상기 화학식 I의 단일 치환된 스쿠아르산 금속 착체 염료는, 헤테로환 화합물(A)을 극성 용매 중 스쿠아르산 유도체(B)와 1 : 1 비율로 반응시켜 얻는다. 생성되는 단일 스쿠아르산 염료(C)를, 보조 염기를 첨가하거나 또는 첨가하지 않은 상태로, 극성 용매 중에서 금속 염과 반응시키며, 상기 금속 염은 반응 과정 동안 산화될 수 있다. 화합물(I)에 대한 음이온 교환은, 비활성 용매 중에서, 교환에 적합한 상응하는 대응 이온(counter-ion)을 이용하여 환류(reflux) 조건하에 수행된다:



상기 화학식 I의 염료의 제조 방법은 하기 단계로 기술될 수 있다:

- (a) (A) 및 (B)를 반응시켜 반스쿠아르산(semisquaric acid)(C)을 형성하는 단계;
- (b) 보조 염기를 사용하거나 또는 사용하지 않는 상태에서, 상기 반스쿠아르산(C)을 금속 염과 반응시키는 단계; 및
- (c) 화합물(I)이 양전하로 하전된 경우, 비활성 용매 및 적합한 대응 이온을 사용하여 화합물(I)에 대한 음이온 교환을 수행하는 단계.

상기 (A) 및 (B)의 축합 단계(단계 (a))에 대한 바람직한 용매는, 케톤(아세톤, 메틸에틸케톤), 알콜(메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올), 할로겐화된 용매(디클로로메탄, 트리클로로메탄), 방향족 용매(벤젠, 톨루엔, o-, m-, p-자일렌, o-디클로로벤젠) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기 단계 (b)에 대한 바람직한 용매는, 케톤(아세톤, 메틸에틸케톤), 알콜(메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올), 할로겐화된 용매(디클로로메탄, 트리클로로메탄) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기 단계 (c)에 대한 바람직한 용매는, 메틸에틸케톤, 디클로로메탄, 아세트니트릴, 2-프로판올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

광학층의 제조

본 발명에 따른 광학층은 화학식 I의 염료 또는 화학식 I의 염료 혼합물을 포함한다.

본 발명에 따른 광학층의 제조 방법은 하기의 단계를 포함한다:

- (a) 기판을 제공하는 단계;
- (b) 화학식 I의 염료 화합물 또는 이의 혼합물을 유기 용매 중에 용해시켜 용액을 형성하는 단계;
- (c) 상기 (b)의 용액을 상기 (a)의 기판 상에 코팅하는 단계; 및
- (d) 상기 용매를 증발시켜 염료층을 형성하는 단계.

고밀도 광학 기록 매체의 제조

본 발명에 따른 광학층을 포함하는 광학 기록 매체의 제조 방법은 하기의 추가적인 단계를 포함한다:

- (e) 상기 염료층 상에 금속층을 스퍼터링하는 단계; 및

(f) 제 2 중합체층 층을 도입하여 디스크를 완성하는 단계.

따라서, 본 발명에 따른 바람직한 고밀도 데이터 저장 매체는 기록가능한 광학 디스크로서 다음을 포함한다:

홈(groove)을 구비하고 투명한 제 1 기관;

상기 화학식 I의 염료를 사용하여, 상기 제 1 기관의 표면에 형성된 기록층;

상기 기록층 상에 형성된 반사층; 및

홈을 구비한 투명 기관으로서, 접착층을 이용하여 상기 반사층에 연결된 제 2 기관.

(a) 기관

기관은 이에 적용된 층에 대한 지지체 역할을 하며, 유리하게는 반투명($T > 10\%$)이거나, 또는 바람직하게는 투명하다($T > 90\%$). 상기 지지체의 두께는 0.01 내지 10 mm이고, 바람직하게는 0.1 내지 5 mm이다.

적합한 기관의 예로는 유리, 광물, 세라믹 및 열경화성 또는 열가소성 플라스틱이 있다. 바람직한 기관은 유리 및 호모- 또는 공중합성 플라스틱이 있다. 바람직한 플라스틱의 예로는 열경화성 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에스터, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리이미드, 열경화성 폴리에스터 및 에폭시 수지가 있다. 가장 바람직한 기관은 폴리카보네이트(PC) 또는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)이다.

상기 기관은 순수한 형태이거나, 또는 통상적인 첨가제, 예를 들어, 일본 특허 제 04/167239 호에 기록층용 광-안정화제로서 제시된 자외선 흡수제 또는 염료를 추가로 포함할 수 있다. 후자의 경우, 지지용 기관에 첨가되는 염료가 기록층의 염료에 비해 최대 흡수가 10 nm 이상, 바람직하게는 20 nm 이상 단파장쪽으로 이동(hypsochromical shift)하는 것이 유리하다. 상기 기관은 적어도 350 내지 500 nm 범위 내에서 부분적으로 투명하여 기록 또는 판독 파장인 입사광의 90% 이상을 투과하는 것이 유리하다.

(b) 유기 용매

유기 용매는 C_{1-8} 알콜, 할로젠 치환된 C_{1-8} 알콜, C_{1-8} 케톤, C_{1-8} 에테르, 할로젠 치환된 C_{1-4} 알칸 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

바람직한 C_{1-8} 알콜 또는 할로젠 치환된 C_{1-8} 알콜의 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 디아세톤 알콜(DAA), 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올, 트리클로로에탄올, 2-클로로에탄올, 옥타플루오로펜탄올 및 헥사플루오로부탄올이 있다.

바람직한 C_{1-8} 케톤의 예로는 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤 및 3-히드록시-3-메틸-2-부탄온이 있다.

바람직한 할로젠 치환된 C_{1-4} 알칸의 예로는 클로로포름, 디클로로메탄 및 1-클로로부탄이 있다.

바람직한 아미드의 예로는 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드가 있다.

(c) 기록층

기록층(광학층)은 투명 기관과 반사층 사이에 배치되는 것이 바람직하다. 상기 기록층의 두께는 10 내지 1000 nm, 바람직하게는 30 내지 300 nm, 특히 약 80 nm, 예컨대 60 내지 120 nm이다.

화학식 I의 염료를 사용하면, 균질하고, 비결정성이며, 또한 저산란성이면서 높은 굴절률을 갖는 기록층을 유리하게 얻을 수 있다. 흡수단(absorption edge)은 놀랍게도 고상에서도 가파르다. 부가적인 이점은 주광(daylight) 및 저 출력 밀도의

레이저 방사선 하에서도 높은 광안정성을 갖고, 동시에, 고 전력 밀도이고 균일한 스크립트(script) 폭을 가지면서 고 콘트라스트(contrast)를 가지는 레이저 방사선 하에서 고감도를 가지며, 또한 우수한 열 안정성 및 저장 안정성을 가지는 것이다.

상기 기록층은, 화학식 I의 단일 화합물을 포함하는 것 대신에, 본 발명에 따른 화합물의 혼합물을 포함할 수도 있다. 혼합물, 예를 들어 이성질체 또는 동족체의 혼합물뿐만 아니라 다른 구조들의 혼합물을 사용함으로써, 종종 용해도가 증가되고/되거나 비결정 함량이 개선될 수 있다.

추가적인 안정성의 향상을 위해서, 필요에 따라, 공지된 안정화제, 예를 들어 일본 특허 제 04/025493 호에 광안정화제로서 기재된 니켈 디티올레이트를 통상적인 양으로 첨가할 수도 있다.

상기 기록층은 화학식 I의 화합물 또는 이의 혼합물을 바람직하게는 굴절률에 실질적인 영향을 줄 수 있는 충분한 양, 예를 들어 30 중량% 이상, 보다 바람직하게는 60 중량% 이상, 가장 바람직하게는 80 중량% 이상의 양으로 포함한다.

추가 통상적인 성분의 예로는 다른 발색단(chromophore)(예를 들면, 국제 특허 공개 제 01/75873 호에 개시되어 있는 것들 또는 300 내지 1000nm에서 최대 흡수를 갖는 다른 물질들), 안정화제, 1O_2 -, 삼중항- 또는 형광-켄처(fluorescence-quencher), 용접 하강제, 분해 촉진제 및 기존에 광학 기록 매체에 사용되는 것으로 개시된 다른 첨가제들이 있다. 바람직하게는 안정화제 또는 형광-켄처가 필요에 따라 첨가된다.

상기 기록층이 발색단을 추가로 포함할 경우, 원칙적으로 이러한 발색단은, 기록 동안의 레이저 방사선에 의해 분해되거나 변형될 수 있거나, 또는 레이저 방사선에 대해 비활성인 임의의 염료일 수 있다. 상기 추가로 포함된 발색단이 레이저 방사선에 의해 분해되거나 변형되는 것은, 본 발명에 따른 화학식 I의 화합물이 상기 레이저 방사선을 흡수하여 직접적으로 발생하거나, 또는 예를 들어 열 등에 의해 화학식 I의 화합물의 분해가 간접적으로 유도된다.

당연히 추가의 발색단 또는 착색된 안정화제도 상기 기록층의 광학 특성에 영향을 줄 수 있다. 따라서, 화학식 I의 화합물의 광학적 특성과 가능한 한 부합하지 않거나 상이한 광학적 특성을 갖는 추가의 발색단 또는 착색된 안정화제를 사용하거나, 추가의 발색단의 양이 적은 것이 바람직하다.

화학식 I의 화합물의 광학적 특성과 가능한 한 부합하지 않는 광학적 특성을 갖는 추가의 발색단을 사용하는 경우, 최장-파장 흡수 변동 범위 이내인 것이 바람직하다. 추가의 발색단 및 화학식 I의 화합물에 대한 전이점(inversion point)의 파장은 최대 20 nm, 특히 최대 10 nm 차이 나는 것이 바람직하다. 추가의 발색단 및 화학식 I의 화합물은 레이저 방사선의 측면에서 유사한 거동을 나타내는 경우, 추가의 발색단으로서 화학식 I의 화합물과 상승효과를 낼 수 있는 공지된 기록 시약을 사용할 수 있다.

화학식 I의 화합물의 광학적 특성과 가능한 한 상이한 광학적 특성을 갖는 추가의 발색단 또는 착색된 안정화제를 사용하는 경우에는, 화학식 I의 염료에 비해 최대 흡수가 단파장쪽(hypso-chromic) 또는 장파장쪽(batho-chromic)으로 이동하는 것이 유리하다. 이 경우, 최대 흡수는 바람직하게는 50 nm 이상, 특히 100 nm 이상 차이 난다.

상기의 예로는 화학식 I의 염료에 대해 단파장쪽으로 이동하는 자외선(UV) 흡수제, 또는 화학식 I의 염료에 대해 장파장쪽으로 이동하는 착색된 안정화제를 들 수 있으며, 상기 물질들은, 예를 들어 근적외선(NIR) 또는 적외선(IR) 영역 내에서 최대 흡수를 갖는 것이다.

색으로 코드된 감식(color-coded identification), 컬러-마스킹(color-masking)("다이아몬드 염료(diamond dyes)"), 또는 기록층의 미학적 외관을 향상시키기 위한 목적으로 다른 염료를 첨가할 수도 있다. 이들 모든 경우에서, 추가의 발색단 또는 착색된 안정화제는 광 및 레이저 방사선에 대해 가능한 한 비활성인 거동을 나타내는 것이 바람직하다. 다른 염료를 첨가하여 화학식 I의 화합물의 광학적 특성을 변경하고자 하는 경우, 상기 물질의 양은 달성되고자 하는 광학적 특성에 의존한다. 당업자라면, 자신이 원하는 결과를 얻을 때까지 화학식 I의 화합물에 대한 추가적인 염료의 비율을 바꾸는 일은 그다지 어렵지 않을 것이다.

발색단 또는 착색된 안정화제가 다른 목적으로 사용될 경우에, 그 양은 350 내지 500 nm의 범위 내에서 기록층의 총 흡수에 대한 기여도가 최대 20%, 바람직하게는 최대 10%가 되도록 적은 것이 바람직하다. 이 경우, 추가적인 염료 또는 안정화제의 양은 기록층을 기준으로 최대 50 중량%, 바람직하게는 최대 10 중량%인 것이 유리하다.

그러나, 착색된 안정화제가 아니라면, 추가의 발색단을 첨가하지 않는 것이 가장 바람직하다.

안정화제, 1O_2 -, 삼중항- 또는 형광-켄처의 예로는 N- 또는 S-함유 에놀레이트, 페놀레이트, 비스페놀레이트, 티올레이트 또는 비스티올레이트의 금속 착체, 또는 아조, 아조메틴 또는 포르마잔 염료, 예컨대 비스(4-디메틸아미노디티오벤질)니켈[CAS N°38465-55.3]의 금속 착체가 있다. 입체 장애 페놀 및 이들의 유도체(예: o-히드록시페닐-트리아졸 또는 -트리아진) 또는 다른 자외선 흡수제, 예컨대 입체 장애 아민(TEMPO 또는 HALS, 및 니트록시드 또는 NOR-HALS), 및 양이온으로서 디임모늄, 파라콰트(Paraquat, 상표명) 또는 오르토히콰트(orthoquat)염, 예컨대 가야소브 아이알퀴 022 (Kayasorb IRG 022, 등록상표명) 및 가야소브 아이알퀴 040(Kayasorb IRG 040, 등록상표명)(가야소브 제품은 니폰 가야쿠 컴퍼니 리미티드(Nippon Kayaku Co. Ltd.)로부터 입수가 가능하다), 및 선택적으로 라디칼 이온으로서, 예컨대 N, N, N',N'-테트라키스(4-디부틸아미노페닐)-p-페닐렌 아민-암모늄 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트 또는 퍼클로레이트(오르가니카(Organica(독일 울펜 소재))에서 입수가 가능하다).

당업자라면 어떤 농도의 어떤 첨가제가 어떤 목적에 가장 적합한지 다른 광학 정보 매체로부터 알게 되거나 용이하게 동정할 수 있다. 적합한 첨가제의 농도는 화학식 I의 기록 매체를 기준으로 예를 들면 0.001 내지 1000 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%이다.

(d) 반사층

반사층에 특히 적합한 반사 물질로는 기록 및 재생용으로 사용되는 레이저 방사선에 있어서 우수한 반사를 제공하는 금속, 예를 들면, 원소 주기율표의 III, IV 및 V족의 주족 및 아족의 금속이 포함된다. 특히, Al, In, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 이들의 합금이 적합하다. 특히, 높은 반사율 및 생산 용이성 때문에, 알루미늄, 은, 구리, 금 및 이들의 합금으로 이루어진 반사층이 바람직하다.

(e) 커버층/보호층

커버층/보호층에 적합한 물질로는 직접 또는 접착층의 도움으로 지지체 또는 최상층에 박층으로 적용된 플라스틱이 포함된다. 이 경우, 기계적 및 열적으로 안정하고, 추가적으로 변형이 가능한 우수한 표면 특성을 갖는 플라스틱을 선택하는 것이 유리하다.

상기 플라스틱은 열경화성 플라스틱 및 열가소성 플라스틱일 수 있다. 방사선(예를 들어, 자외선 방사선)-경화된 보호층이 바람직하는데, 이는 특히 생산이 간단하고 경제적이다. 각종 다양한 자외선-경화 물질이 알려져 있다. 자외선-경화성 모노머 및 올리고머의 예로는, 디올, 트리올 및 테트롤의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트; 방향족 테트라카르복시산 및 아미노기의 2개 이상의 오르소-위치에 C_{1-4} 알킬기를 갖는 방향족 디아민의 폴리이미드; 및 디알킬말레인이미딜기, 예컨대 디메틸말레인이미딜기를 갖는 올리고머가 있다.

본 발명에 따른 기록 매체는, 예를 들어 간섭층과 같은 부가적인 층을 더 포함할 수 있다. 또한 복수(예를 들면, 두 개)의 기록층을 포함하는 기록 매체도 제조할 수 있다. 상기와 같은 재료들의 구조 및 사용은 당업자에게 공지되어 있다. 간섭층은, 존재하는 경우에, 기록층과 반사층 사이, 및/또는 기록층과 기판 사이에 배치되고, 유전체 물질, 예를 들면 유럽 특허 제 0353393 호에 개시된 TiO_2 , Si_3N_4 , ZnS 또는 실리콘 수지로 이루어진 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 기록 매체는 당분야에 공지된 공정에 의해 제조될 수 있다.

코팅 방법

적합한 코팅 방법으로는, 예를 들어, 함침(immersion), 주입(pouring), 브러시-코팅, 블레이드-이용(blade-application), 및 스펀-코팅 뿐만 아니라 고 진공 하에서 수행되는 증기-증착법 등이 있다. 주입법이 사용될 경우에는, 유기 용매를 이용한 용액이 일반적으로 사용된다. 용매가 사용되는 경우에는, 지지체가 상기 용매에 민감하지 않은 것을 사용하도록 주의해야 한다. 적합한 코팅 방법 및 용매로는, 예를 들어, 유럽 특허 제 401791 호에 개시된 것이 있다.

염료 용액을 이용한 스펀-코팅에 의해 기록층을 적용하는 것이 바람직하고, 이때 만족스러운 것으로 입증된 용매는 바람직하게는 알콜, 예를 들면, 2-메톡시에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 이소부탄올, n-부탄올, 아밀 알콜 또는 3-메틸-

1-부탄올, 또는 바람직하게는 플루오르화 알콜, 예를 들면, 2,2,2-트리플루오로에탄올 또는 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올, 옥타플루오로펜탄올 및 이들의 혼합물이 있다. 다른 용매 또는 용매 혼합물, 예를 들면, 상기 용매 혼합물은 유럽 특허 제 511598 호 및 제 833316 호에 개시된 용매 혼합물도 사용될 수 있다. 에테르(디부틸 에테르), 케톤(2,6-디메틸-4-헵탄온, 5-메틸-2-헥산온), 또는 포화 또는 불포화 탄화수소(톨루엔, 자일렌) 등도 사용될 수 있으며, 예를 들어, 혼합물 형태(예를 들어, 디부틸 에테르/2,6-디메틸-4-헵탄온) 또는 혼합된 성분 형태로도 사용될 수 있다.

스핀 코팅과 관련된 기술에 숙련된 자라면, 그가 친숙한 모든 용매들뿐만 아니라 이들의 2성분 및 3성분의 혼합물을 가지고, 그가 선택한 고체 성분을 포함하는 기록층을 고품질임과 동시에 비용 효율적으로 얻기 위해 일반적인 관례대로 시도해 볼 수 있다. 알려져 있는 공정 공학의 방법들도 상기의 최적화 절차에 이용될 수 있으며, 이에 따라 수행되어야 할 많은 실험들이 최소화될 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한, 유기 용매 중의 화학식 I의 화합물의 용액을 피트를 갖는 기판에 적용하는 광학 기록 매체의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 적용은 스핀 코팅에 의해 수행되는 것이 바람직하다.

금속 반사층의 적용은 스퍼터링, 진공 증기 증착, 또는 화학 증기 증착(CVD)법에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 상기 스퍼터링법은, 지지체에 대한 고도의 접착력 때문에 금속 반사층의 적용에 특히 바람직하다. 이러한 기술은 공지되어 있으며, 예를 들어 전문가 문헌[J. L. Vossen and W. Kern, "Thin Film Processes", Academic Press, 1978]에 개시되어 있다.

판독 방법

본 발명에 따른 기록 매체의 구조는 기본적으로 판독 방법에 의해 제어되고, 알려진 기능 원리는 투과 또는 바람직하게는 반사에 있어서의 변화 측정을 포함하나, 예컨대 투과 또는 반사 대신에 형광 측정하는 것도 알려져 있다.

기록 물질이 반사에 있어서의 변화에 대해 구조화되는 경우, 하기의 구조가 사용될 수 있다: 투명한 지지체/기록층(선택적으로 다층)/반사층 및 편의상 보호층(반드시 투명할 필요 없음); 또는 지지체(반드시 투명할 필요 없음)/반사층/기록층 및 편의상 투명한 보호층. 전자의 경우에는 광이 지지체 쪽으로부터 입사되는 반면에, 후자의 경우에는 방사선이 기록층 쪽, 또는 적용되는 경우 보호층 쪽으로부터 입사된다. 이들 양자의 경우에 있어서, 광 검출기는 광원과 같은 쪽에 배치된다. 본 발명에 따라 사용되는 전자의 경우의 기록 물질 구조가 일반적으로 바람직하다.

기록 물질이 광 투과도에 있어서의 변화에 대해 구조화되는 경우, 하기의 다른 구조도 고려될 수 있다: 투명한 지지체/기록층(선택적으로 다층) 및 편의상 투명한 보호층. 기록 및 판독을 위한 광은 지지체 쪽 또는 기록층 쪽, 또는 적용되는 경우 보호층 쪽으로부터 입사될 수 있고, 이 경우 언제나 광 검출기는 반대편에 배치된다.

적합한 레이저는 350 내지 500 nm의 파장을 가지는 레이저, 예를 들면, 405 내지 414 nm의 파장을 갖는 상업적으로 이용 가능한 레이저, 특히 반도체 레이저이다. 기록은, 예를 들어, 점에 대한 점으로, 마크(mark) 길이에 따라 레이저를 조절하고 기록층 상에 레이저 방사선의 초점을 맞춤으로써 수행될 수 있다. 또한 사용하기에 적합한 다른 방법들이 현재 개발중임을 전문가 문헌으로부터 알 수 있다.

본 발명에 따른 공정은 신뢰도 및 안정성이 높게 정보 저장을 가능하게 하며, 매우 우수한 기계적 및 열적 안정성, 높은 광 안정성 및 피트의 선명한 경계 대역을 나타내는 것이 특징이다. 특별한 이점으로는, 높은 콘트라스트, 낮은 지터(jitter) 및 놀랍게도 높은 신호/잡음 비율이 있으며, 이로 인해 우수한 판독이 얻어진다.

정보의 판독은, 레이저 방사선을 사용해서 흡수 또는 반사에 있어서의 변화를 등록함으로써 당분야에 공지된 방법, 예를 들면, 문헌["CD-Player and R-DAT Recorder" (Claus Biaesch-Wiepeke, Vogel Buchverlag, Würzburg 1992)]에 개시된 방법에 따라 수행된다.

본 발명에 따른 광학 기록 매체로는, WORM 타입의 기록가능한 광학 디스크가 바람직하다. 예를 들어, 재생가능한 HD-DVD(high density digital versatile disc) 또는 블루 레이 디스크(등록상표명)로서, 컴퓨터용 저장 매체로서, 또는 신분증 및 보안 카드로서 사용되거나, 또는 예를 들어, 홀로그래프와 같은 회절 광학 원소의 제조용으로 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 기록 매체를 사용하는 정보의 광학 기록, 저장 및 재생 방법에 관한 것이다. 이러한 기록 및 재생은 350 nm 내지 500 nm 범위의 파장 내에서 수행되는 것이 유리하다.

본 발명에 따른 화학식 I의 신규한 염료는, 당분야에 이미 알려진 염료들에 비해, 감광도, 및 광 및 열에 대한 안정성을 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 본 발명에 따른 화학식 I의 신규한 염료는 250 내지 350℃의 분해 온도를 갖는다. 부가적으로, 본 화합물은 유기 용매에 대해 극도로 우수한 용해도를 나타내며, 이것은 광학층을 제조하는 스핀-코팅 공정에서 이상적인 것이다.

따라서, 신규한 본 화합물을 고밀도 기록가능한 광학 디스크의 기록층에 사용하는 것은 큰 이점이 있다.

실시예

하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것으로서, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 하기 실시예에 있어서 "부"는 달리 지시되지 않는 한 "중량부"이다.

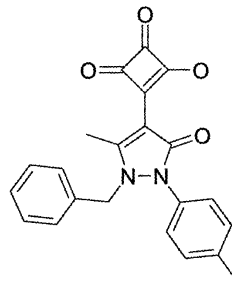
실시예 1

100 부의 1-벤질-5-메틸-2-p-톨릴-1,2-디히드로-피라졸-3-온 및 41 부의 3,4-디히드록시-3-시클로부텐-1,2-디온을 810 부의 1-부탄올 및 390 부의 톨루엔의 혼합물 내에서 7시간 동안 환류시켰다. 환류 동안, 반응수를 물 분리기를 사용하여 분리하였다. 냉각 후, 침전된 생성물을 여과하고, 1-부탄올로 세척하여 하기 화학식 1로 표시되는 70 부의 3-(1-벤질-5-메틸-3-옥소-2-p-톨릴-2,3-디히드로-1H-피라졸-4-일)-4-히드록시-시클로부텐-3-엔-1,2-디온을 얻었다:

¹H-NMR(500MHz, D₆-DMSO): δ = 2.35(s, 3H), 2.78(s, 3H), 5.14(s, 2H), 6.92(m, 2H), 7.17(m, 2H), 7.30(m, 5H).

UV-Vis(MeOH) λ_{max}: 343 nm; ε(λ_{max}): 75L·g⁻¹·cm⁻¹.

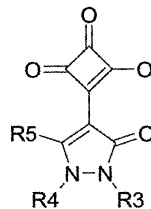
화학식 1



실시예 2 및 3

실시예 1에서 기술된 절차에 따라, 하기 화학식 2의 화합물을 합성하였다:

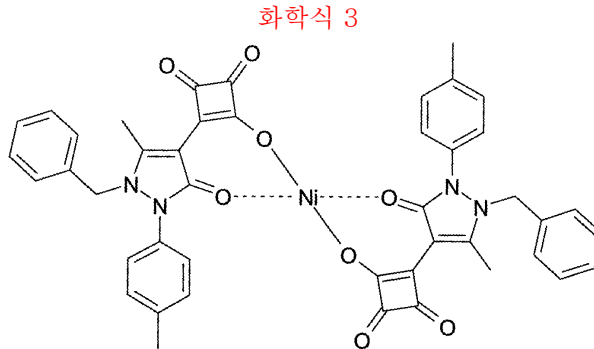
화학식 2



실시예	R3	R4	R5	MS (MALDI 네가티브 모드)	UV λ _{max} /ε (λ _{max}) [nm; L/g·cm]
2	Ph	Me	Me	283[M-H] ⁻	343/87
3	Ph	Me	Ph	345[M-H] ⁻	350/40

실시예 4

68 부의 실시예 1에서 얻어진 화합물 및 25 부의 니켈 아세테이트 테트라히드레이트를 1170 부의 에탄올 내에서 30분간 환류시켰다. 냉각 후, 침전된 생성물을 여과하고 에탄올로 세척하여 하기 화학식 3으로 표시되는 71 부의 비스[3-(1-벤질-5-메틸-3-옥소-2-p-톨릴-2,3-디히드로-1H-피라졸-4-일)-4-히드록시-시클로부트-3-엔-1,2-디온]니켈을 얻었다:



MS(MALDI 네거티브 모드(negative mode)): 713 [M-벤질]⁻;

UV-Vis(MeOH) λ_{\max} : 338 nm; $\epsilon(\lambda_{\max})$: 49L·g⁻¹·cm⁻¹;

분해 온도(TGA): 297°C;

2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올에 대한 용해도: > 30g/L.

실시예 5 내지 12

실시예 4에서 기술된 절차에 따라, 하기 표의 화합물을 합성하였다. 출발물질은 각각 실시예 1 내지 3에서 얻은 화합물이었다:

실시예	R3	R4	R5	n	M	전하 (대응 이온)	UV λ_{\max}/ϵ (λ_{\max}) [nm; L/gcm]
5	Ph	Me	Me	2	Ni	-	342/82
6	Ph	Me	Me	2	Cu	-	340/65
7	Ph	Me	Me	2	Co	-	340/50
8	Ph	Me	Me	3	Cr	-	331/46
9	Ph	Me	Me	2	Zn	-	340/63
10	Ph	Me	Me	2	Al	+1 (Cl)	337/64
11	Ph	Me	Me	3	Zr	+1 (Cl)	343/65
12	Ph	Me	Ph	2	Ni	-	350/20

적용예

신규한 스쿠아르산 금속 착체 염료의 광학적 및 열적 특성을 연구하였다. 상기 염료는 목적 파장에서 높은 흡수를 보였다. 부가적으로, 흡수 스펙트럼의 형상은, 디스크 반사율 및 선명한 마크 에지(mark edge) 형성에 대해 임계를 유지하고, 330 내지 500 nm의 범위내에 있는 하나의 주요 밴드로 구성되었다. 광안정성은, 광학 데이터 기록에 사용하기 위해 켄처로 통상적으로 안정화되는 시판 염료와 동등한 것으로 밝혀졌다. 요구되는 온도 범위 내에서의 열적 분해의 뚜렷한 임계치(threshold)는, 상기 신규한 스쿠아르산 금속 착체 염료를 광학 데이터 기록용 광학층에 적용하는 것이 바람직할 것임을 보여주었다.

결론적으로, 상기 신규한 스쿠아르산 금속 착체 염료는, 광학 데이터 기록에 있어서 염료를 사용하는 산업에 의해 우선적으로 요구되어지는 사양, 특히, 청색 레이저 범위 내에서 차세대 광학 데이터 기록 매체에 대한 사양 내에 존재하였다.