(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
2003 年4 月3 日 (03.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/028019 A1

(51) 国際特許分類[7]: G11B 7/24, 7/26, B41M 5/26, C09B 23/00, 67/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09636

(22) 国際出願日: 2002 年9 月19 日 (19.09.2002)

(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2001-287234 2001 年9 月20 日 (20.09.2001) JP

(71) 出願人: 株式会社林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県 岡山市 下石井１丁目２番３号 Okayama (JP).

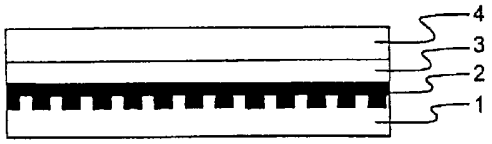
(72) 発明者: 井原 淳一郎 (IHARA,Junichiro); 〒700-0907 岡山県 岡山市 下石井１丁目２番３号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 相澤 恭 (AIZAWA,Yasushi); 〒700-0907 岡山県 岡山市 下石井１丁目２番３号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 河田 敏雄 (KAWATA,Toshio); 〒700-0907 岡山県 岡山市 下石井１丁目２番３号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 岡崎 庸樹 (OKAZAKI,Tsuneki); 〒700-0907 岡山県 岡山市 下石井１丁目２番３号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR.

[続葉有]

(54) Title: SOLVENT COMPOSITION FOR PRODUCING OPTICAL RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 光記録媒体製造用溶剤組成物



(57) Abstract: A solvent composition with which an organic-based optical recording medium capable of high-speed writing and meeting the CD-R standard or DVD-R standard can be produced at low cost. It comprises one or more fluorinated aliphatic alcohols and one or more nonfluorinated organic solvents. The solvent composition is useful for producing an optical recording medium employing an organic pigment compound, preferably an azo metal complex, formazan metal complex, cyanine dye, azo dye, phthalocyanine dye, or porphyrin dye.

(57) 要約:

ＣＤ－Ｒ規格又はＤＶＤ－Ｒ規格に対応する、高速書込可能な有機系光記録媒体を、低い製造コストで製造できる溶剤組成物を提供することを課題とし、弗素置換脂肪族アルコールと、弗素無置換有機溶剤を１種又は２種以上含んでなる、有機系色素化合物、好ましくは、アゾ系金属錯体、ホルマザン金属錯体、シアニン色素、アゾ系色素、フタロシアニン系色素、ポルフィリン系色素を用いる光記録媒体を製造するための溶剤組成物を使用することによって上記課題を解決する。

WO 03/028019 A1

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明細書

溶剤組成物とその用途

技術分野

この発明は溶剤組成物に関するものであり、とりわけ、光記録媒体の製造において有用な溶剤組成物に関するものである。

背景技術

マルチメディア時代の到来に伴い、ＣＤ－Ｒ（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）やＤＶＤ－Ｒ（デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウムなどの無機物を用いて記録層を構成する無機系光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機系光記録媒体に大別することができる。

このうち、有機系光記録媒体は、通常、ポリメチン系色素などの有機色素化合物を２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノール（以下、「ＴＦＰ」と略記する。）などの弗素置換脂肪族アルコールに溶解し、その溶液をポリカーボネートの基板に塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって製造される。有機系光記録媒体は、無機系のものと比較して、人工光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、有機色素化合物を溶液にして直接基板へ塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に製造できる利点がある。

ところで、光記録媒体の製造に頻用される、例えば、ＴＦＰなどの弗

素置換脂肪族アルコールは、記録層を構成する有機色素化合物や耐光性改善剤に対する溶解性が大きく、一定の品質の光記録媒体を歩留り良く製造するうえで極めて有用な有機溶剤ではあるけれども、昨今では、環境におよぼす影響という観点から、使用の見直しが進められ、弗素置換脂肪族アルコールの一部又は全部を弗素無置換有機溶剤により置換する溶剤組成物が提案されるようになった。例えば、特開２００１－１２２８１３号公報においては、弗素置換脂肪族アルコールの一部をアセトニトリル、１，１－ジクロロ－１－フルオロエタン、１，１，２－トリクロロ－１，２，２－トリフルオロエタン、ジアセトンアルコール（ＤＡＡ）、アセトン、イソホロン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ＴＨＦ、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ＭＥＫ、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ＤＭＦ、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、シクロヘキサン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸ジメチル、ジオキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、１，１，２，２－テトラクロロエタン及びＤＭＳＯからなる有機溶剤によって置換した溶剤組成物が提案され、この溶剤組成物は、弗素置換脂肪族アルコールを単用する場合と比較して、有機色素化合物や耐光性改善剤の、弗素置換脂肪族アルコールの一部又は全部を弗素無置換有機溶剤により置換する溶剤組成物に対する溶解性を実質的に低下させないとされている。

ところが、最近、光記録媒体における有機色素化合物、耐光性改善剤として頻用されるようになった、例えば、アゾ金属錯体、ホルマザン金属錯体などの有機金属錯体についても、弗素置換脂肪族アルコールの一部又は全部を弗素無置換有機溶剤により置換する溶剤組成物が望まれて

いるものの、その多くが弗素無置換有機溶剤における溶解性や他の有機色素化合物、耐光性改善剤との相溶性が小さく、その結果として、組合わせて用いる有機色素化合物、耐光性改善剤及び弗素無置換有機溶剤の種類、配合量によっては、高濃度の溶液を調製するのが困難であったり、基板へ溶液を塗布すると、結晶が析出して記録層が不均一になり、電気特性に優れた光記録媒体を歩留り良く製造するのが困難となることがあった。有機金属錯体を用いて光記録媒体を製造する場合、多種多様の有機溶剤の中から、実際に用いる有機色素化合物、耐光性改善剤の種類、配合量に合わせて、試行錯誤的に最良の有機溶剤の組合せが検索されているというのが現状である。

ＣＤ－Ｒ用の有機色素化合物には、シアニン色素がよく使用され、特に、光吸収分解特性の優れたペンタメチン系シアニン色素が使用される。しかし、ペンタメチン系シアニン色素と耐光性改善剤を、弗素置換脂肪族アルコールと、弗素無置換有機溶剤を含む溶剤組成物に溶解させる場合、弗素無置換有機溶剤を１種類加える現状の方法では、弗素置換脂肪族アルコールの量を低減するには限界があり、環境面に及ぼす影響を考慮すると、さらなる改善が必要である。一方、ＤＶＤ－Ｒ用の有機色素化合物には、アゾ系金属錯体、トリメチン系シアニン色素などが良く使用される。これらの有機色素化合物についても、弗素置換脂肪族アルコールの量を低減させた溶剤組成物が望まれる。しかし、現状では、弗素置換脂肪族アルコールの量を低減するまでには至っていない。

更に、塗布法による光記録媒体の製造法においては、記録層にアゾ系金属錯体、ホルマザン金属錯体又はシアニン色素などの有機色素化合物を含有し、ＣＤ－Ｒ規格又はＤＶＤ－Ｒ規格に対応する、高速書込可能な光記録媒体の製造に用い得る、環境への影響や製造コストを低減させる溶剤組成物の確立が望まれている。

発明の開示

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、ＣＤ－Ｒ規格又はＤＶＤ－Ｒ規格に対応する、高速書込可能な有機系光記録媒体を、低いコストで製造することを可能ならしめる溶剤組成物を提供することにある。

斯かる課題を解決すべく、本発明者等が鋭意研究し、検索したところ、下記（１）乃至（１０）の溶剤組成物によって上記課題が解決されることを見出した。

（１）　弗素置換脂肪族アルコールと、弗素無置換有機溶剤を１種又は２種以上含んでなる、有機色素化合物を用いる光記録媒体を製造するための溶剤組成物。

（２）　弗素置換脂肪族アルコールが、炭素数３乃至７の直鎖状又は分岐状の構造を有し、弗素含有率が３０乃至８０重量％の弗素置換脂肪族アルコールである（１）記載の溶剤組成物。

（３）　弗素置換脂肪族アルコールが、２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノールである（１）又は（２）記載の溶剤組成物。

（４）　弗素無置換有機溶剤が、炭素数１乃至１５の直鎖状又は分岐状の構造を有し、沸点が３０℃乃至２５０℃の範囲にある（１）乃至（３）のいずれかに記載の溶剤組成物。

（５）　弗素無置換有機溶剤が、弗素無置換脂肪族アルコール系溶剤及び弗素無置換脂肪族ケトン系溶剤から選ばれる１種又は２種以上である（１）乃至（４）のいずれかに記載の溶剤組成物。

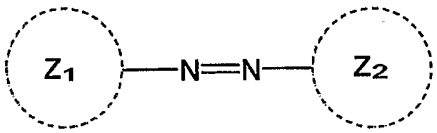
（６）　弗素無置換有機溶剤が、２－プロパノール及び／又はアセトンである（１）乃至（５）のいずれかに記載の溶剤組成物。

（７）　弗素置換脂肪族アルコールの含有量が３０重量％未満である（１）乃至（６）のいずれかに記載の溶剤組成物。

（８）　有機色素化合物が、シアニン色素、フタロシアニン系色素、

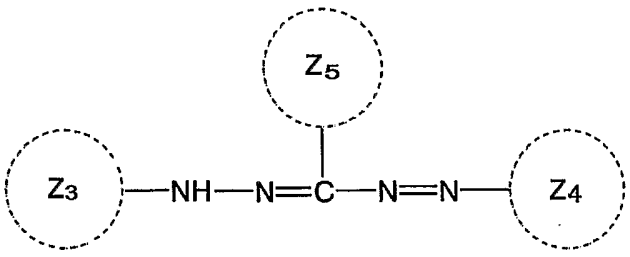
ポルフィリン系色素、アゾ系色素、一般式１で表されるアゾ化合物を配位子とするアゾ系金属錯体及び、一般式２で表されるホルマザン化合物を配位子とするホルマザン金属錯体から選ばれる１種又は２種以上の化合物である（１）乃至（７）のいずれかに記載の溶剤組成物。

一般式１：



一般式１において、Z_1は複素環又は芳香環を表し、また、Z_2はZ_1と同じか異なる複素環又は芳香環を表し、それらの複素環及び芳香環は、置換基を有していてもよい。

一般式２：

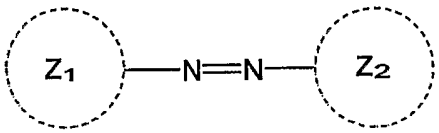


一般式２において、Z_3はピリジン環を、Z_4は複素環又は芳香環を、Z_5は複素環、芳香環又は脂肪族炭化水素基を表し、それらの複素環、芳香環及び脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

（９） 有機色素化合物を、（１）乃至（８）のいずれかに記載の溶剤組成物に溶解し、基板上に塗布する工程を経由する光記録媒体の製造方法。

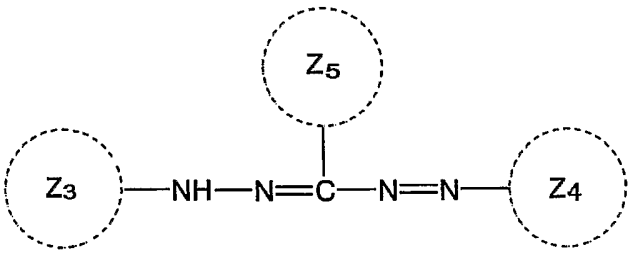
（１０） 有機色素化合物が、シアニン色素、フタロシアニン系色素、ポルフィリン系色素、アゾ系色素、一般式１で表されるアゾ化合物を配位子とするアゾ系金属錯体及び、一般式２で表されるホルマザン化合物を配位子とするホルマザン金属錯体から選ばれる１種又は２種以上の化合物である（９）記載の光記録媒体の製造方法。

一般式１：



一般式１において、Z_1は複素環又は芳香環を表し、また、Z_2はZ_1と同じか異なる複素環又は芳香環を表し、それらの複素環及び芳香環は、置換基を有していてもよい。

一般式２：



一般式２において、Z_3はピリジン環を、Z_4は複素環又は芳香環を、Z_5は複素環、芳香環又は脂肪族炭化水素基を表し、それらの複素環、芳香環及び脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

すなわち、有機系光記録媒体製造において、アゾ系金属錯体、ホルマザン金属錯体、シアニン色素、アゾ系色素、フタロシアニン系色素、ポルフィリン系色素などの有機色素化合物を、弗素置換脂肪族アルコール

と、弗素無置換有機溶剤とを含む、弗素置換脂肪族アルコールの量を大幅に低減した溶剤組成物に溶かし、樹脂基板上に塗布し、記録層を設層した場合に、弗素含有脂肪族アルコールのみを使用した光記録媒体と比べ、電気特性において何ら問題なく、環境への影響、製造コストを低減できることを見出した。

図面の簡単な説明

第１図は、実験例で用いた光記録媒体の概略図である。

符号の説明

1 基板

2 記録層

3 反射層

4 保護板

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる弗素含有脂肪族アルコールとは、炭素数が３乃至７の直鎖状又は分岐状の構造を有し、好ましくは、弗素含有率が３０乃至８０重量％であり、このうち、２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノール又は、２、２、３、３、４、４－ヘキサフルオロ－１－ブタノール、２、２、３、３、４、４、５、５－オクタフルオロ－１－ペンタノールが特に好ましい。

本発明で用いられる弗素無置換有機溶剤は、炭素数が１乃至１５の直鎖状又は分岐を有し、沸点３０℃乃至２５０℃であることが好ましい。例えば、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系有機溶剤、ジアセトンアルコール（ＤＡＡ）、アセトン、ジイソブチルケトン、イソ

ホロン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系有機溶剤、メタノール、エタノール、２－メトキシエタノール（メチルセルソルブ）、２－エトキシエタノール（エチルセルソルブ）、２－ブトキシエタノール、１－プロパノール、２－メチル－１－プロパノール、２－プロパノール（ＩＰＡ）、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、シクロペンタノール、１－ヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、オクタノール、３－オクタノール、２－ブチル－１－オクタノールなどのアルコール系有機溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル１，４－ジオキサンなどのエーテル系有機溶剤、ホルムアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系有機溶剤、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系有機溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸ジメチルなどのエステル系有機溶剤、ジメチルスルフォキシド（ＤＭＳＯ）、スルホランなどの含硫化合物系有機溶剤などの弗素無置換有機溶剤が例示される。これらは１種又は２種以上を適宜組合せて用いる。溶剤組成

物中の弗素無置換有機溶剤の含有量は、１乃至９９重量％であり、好ましくは、１５重量％以上であり、より好ましくは、３０乃至７５重量％である。

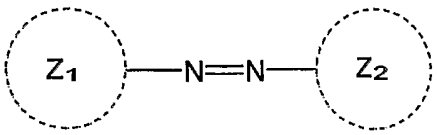
本発明の弗素置換脂肪族アルコールと、弗素無置換有機溶剤を１種又は２種以上含んでなる溶剤組成物は、例えば、ＣＤ－Ｒ用の光記録媒体を製造する場合、弗素無置換有機溶剤を２種以上含むことが好ましい。さらに、溶剤組成物中の弗素無置換有機溶剤の含有量は、１乃至９９重量％であり、好ましくは、３０重量％以上であり、より好ましくは、３０乃至７５重量％である。又、ＤＶＤ－Ｒ用の光記録媒体を製造する場合、弗素無置換有機溶剤を１種以上含むことが好ましい。さらに、溶剤組成物中の弗素無置換有機溶剤の含有量は、１乃至９９重量％であり、好ましくは、１５重量％以上であり、より好ましくは、２０乃至５０重量％である。特に好ましいのは、２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノールと２－プロパノール及び／又はアセトンとを組み合わせてなる溶剤組成物であり、かかる溶剤組成物における２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノールとアセトンとの配合比は、重量比で９９：１乃至２０：８０であり、好ましくは、８０：２０乃至６０：４０であるのが望ましい。又、２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノールと２－プロパノールとの配合比は、重量比で９９：１乃至２５：７５であり、好ましくは、５０：５０乃至３０：７０であるのが望ましい。

さらに、本発明の光記録媒体の電気特性を損なわない限り、上記溶剤の他に、例えば、２－イソプロポキシ－１－エタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール、１－メトキシ－２－ブタノール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾールなどのアル

コール系及びフェノール系有機溶剤、テトラヒドロピラン、アニソール、１，２－ジメトキシエタン、シクロヘキシル－１８－クラウン－６、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル系有機溶剤、フルフラールなどのケトン系有機溶剤、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、燐酸トリメチルなどのエステル系有機溶剤、Ｎ－メチルホルムアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどのアミド系有機溶剤、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系有機溶剤、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系有機溶剤、エチレンジアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミン系有機溶剤、ホルムアルデヒドなどのアルデヒド系有機溶剤、クロロホルム、ジクロロメタン、１、２－ジクロロエタン、四塩化炭素、１、１、２、２－テトラクロロエタン、１，２－ジブロモエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、α－ジクロロベンゼンなどの弗素無置換ハロゲン系有機溶剤があげられ、これらのうち１種又は２種以上を適宜組み合わせて使用することもできる。

また、本発明で用いられるアゾ系金属錯体は、一般式１で表されるアゾ化合物を配位子とするアゾ系金属錯体構造を有する。

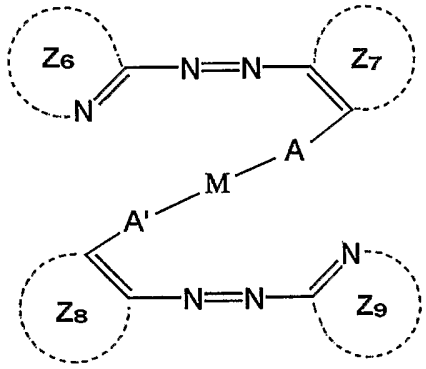
一般式１：



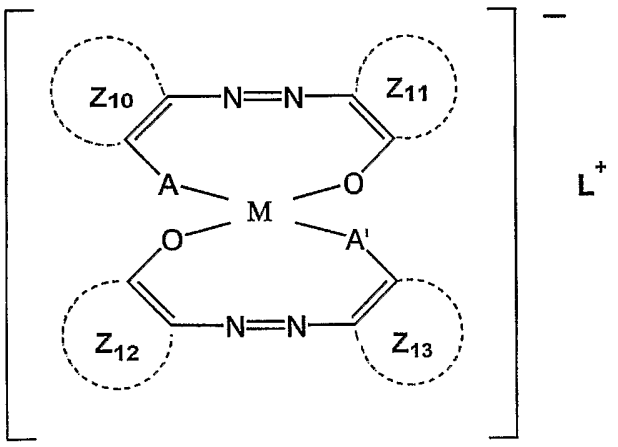
一般式１において、Z_1は複素環又は芳香環を表し、また、Z_2はZ_1と同じか異なる複素環又は芳香環を表し、それらの複素環及び芳香環は

置換基を有していてもよい。具体的には、例えば、一般式１におけるアゾ化合物が配位子として１又は２以上結合してなる一般式３又は一般式４で示される構造のアゾ系金属錯体が例示できる。

一般式３：



一般式４：



一般式３におけるZ_7及びZ_8及び一般式４におけるZ_{10}乃至Z_{13}は互いに同じか異なる芳香環又は複素環を表し、それらの芳香環及び複素環は置換基を１又は２以上有していてもよい。好ましい芳香環は単環式のベンゼン環であり、また、複素環としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれるヘテロ原子を１又は２

以上含んでなる、例えば、イソオキサゾロン骨格、イミダゾール骨格、ベンゾイミダゾール骨格、インダゾロン骨格、インダンジオン骨格、オキサゾロン骨格、チアゾール骨格、ベンゾチアゾール骨格、チオナフテン骨格、テトラヒドロキノリン骨格、バルビツル酸骨格、ヒダントイン骨格、ピラゾロン骨格、ピリジン骨格、ピリドン骨格、ロダニン骨格、又は、ユロリジン骨格を有するものを好適に用いることができる。また、Z_6及びZ_9は複素環を表し、置換基を１又は２以上有していてもよい。複素環としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれるヘテロ原子を１又は２以上含んでなる、例えば、イソオキサゾロン骨格、イミダゾール骨格、ベンゾイミダゾール骨格、インダゾロン骨格、インダンジオン骨格、オキサゾロン骨格、チアゾール骨格、ベンゾチアゾール骨格、チオナフテン骨格、テトラヒドロキノリン骨格、バルビツル酸骨格、ヒダントイン骨格、ピラゾロン骨格、ピリジン骨格、ピリドン骨格、ロダニン骨格、又は、ユロリジン骨格を有するものを好適に用いることができる。

斯かるZ_6乃至Z_{13}の芳香環及び複素環は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などの脂肪族炭化水素基、フェニル基、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基、キシリル基、メシチル基、ｏ－クメニル基、ｍ－クメニル基、ｐ－クメニル基などの芳香族炭化水素基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基、ｏ－トリイジノ基、ｍ－トリイジノ基、ｐ－トリイジノ基、キシリジノ基、ピペラジニル基、ピペリジニル基、ピロリジニル基、モルホニル基などのアミノ基、メチ

ルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ジプロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基などのアルキルスルファモイル基、さらには、シアノ基、ニトロ基などの置換基を１又は２以上有していてもよい。

用途にもよるけれども、斯かる置換基における水素原子は、その１又は２以上が、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などの脂肪族炭化水素基、フェニル基、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基、キシリル基、メシチル基、ｏ－クメニル基、ｍ－クメニル基、ｐ－クメニル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、フェノキシ基などのエーテル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、又は、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基などによって置換されていてもよい。

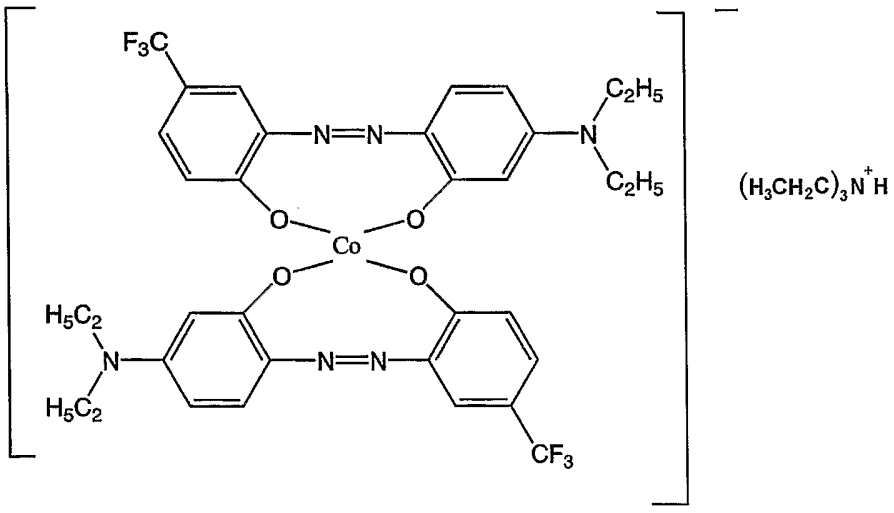
一般式３又は一般式４で表されるアゾ系金属錯体は、上記のごとき、互いに同じか異なるアゾ化合物が、配位子として、中心原子となる金属原子Ｍへ２個結合してなるものである。金属原子としては、通常、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀などの周期律表における第３族乃至第１２族の金属元素が採用され、本発明においては、入手し易く、取り扱い易いことから、コバルト又はニッケルを好適に用いることができる。なお、一般式３及び一般式４におけるＡ及びＡ´は、金属原子へ電子対を供与することによって配位結合を形成し得る、例えば、酸素原子、硫黄原子、セ

レン原子、テルル原子などの周期律表における第１６族の元素から選ばれる互いに同じか異なるヘテロ原子、又はそのヘテロ原子を含む原子団を表し、それらのヘテロ原子はZ_7、Z_8、Z_{10}、Z_{13}へ、一部結合した原子団を構成するものであってもよい。

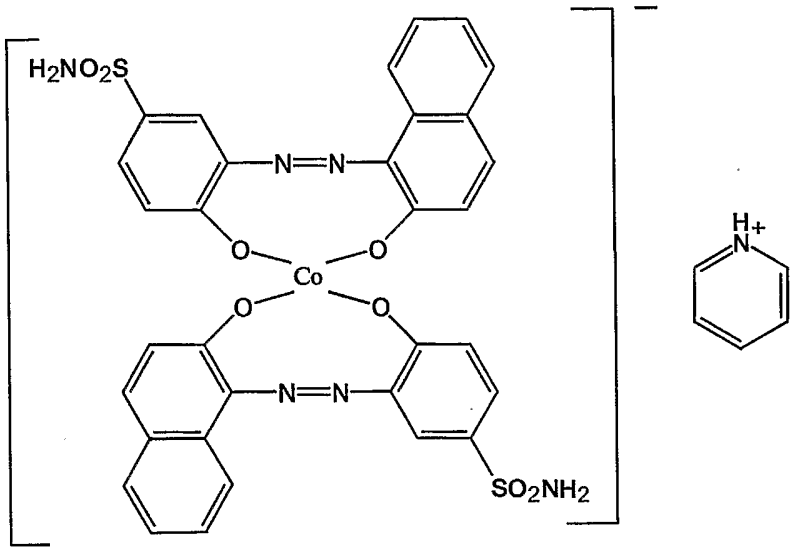
一般式４のL^+は適宜の対イオンを表し、通常、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオンなどの無機カチオンや、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンから選択される。

上述のようなアゾ系有機金属錯体の例としては、例えば、化学式１乃至化学式１３で表されるものを例示することができる。

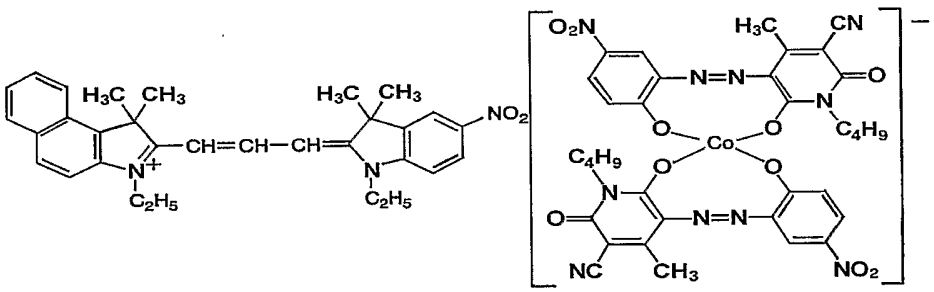
化学式１：



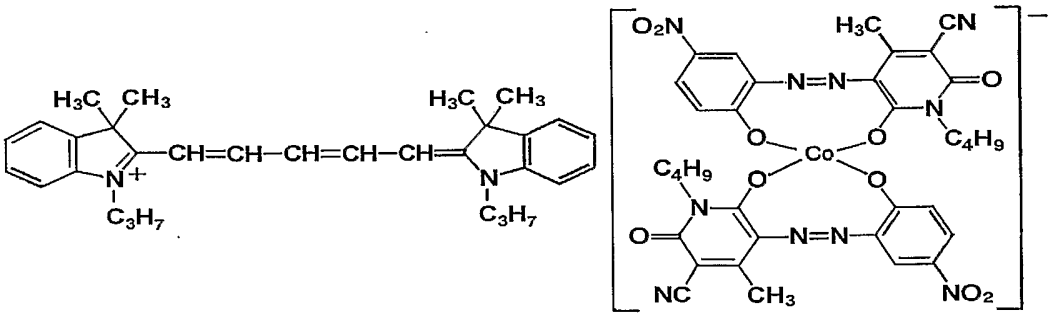
化学式２：



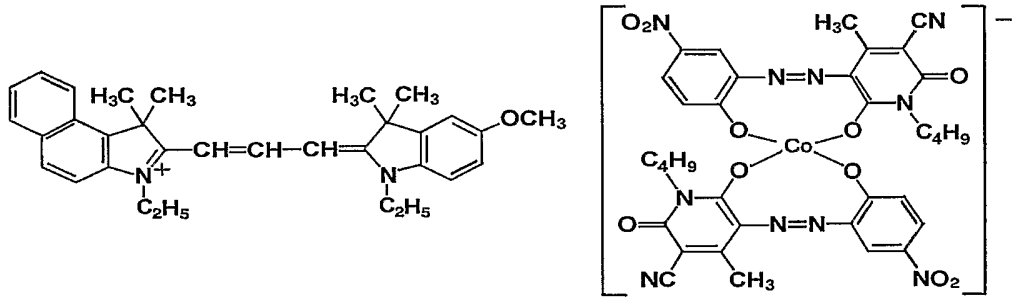
化学式３：



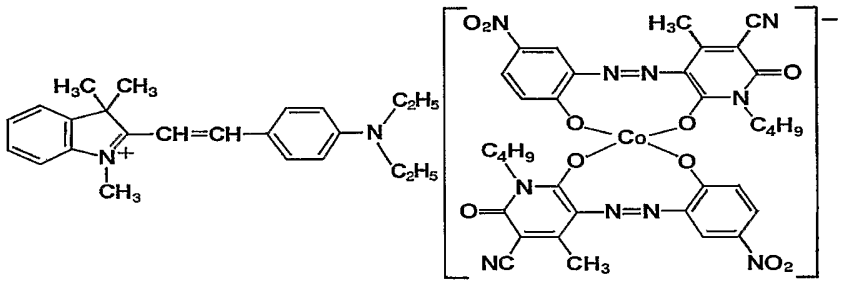
化学式４：



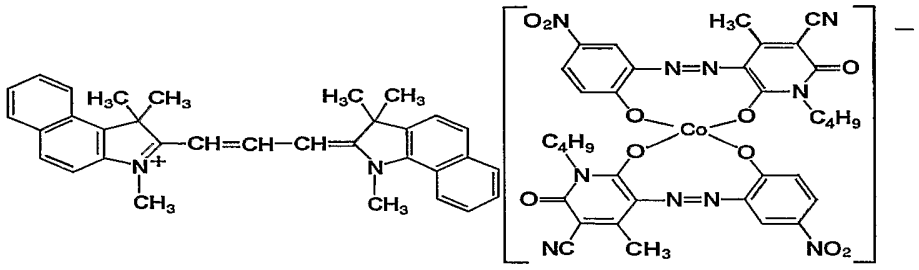
化学式５：



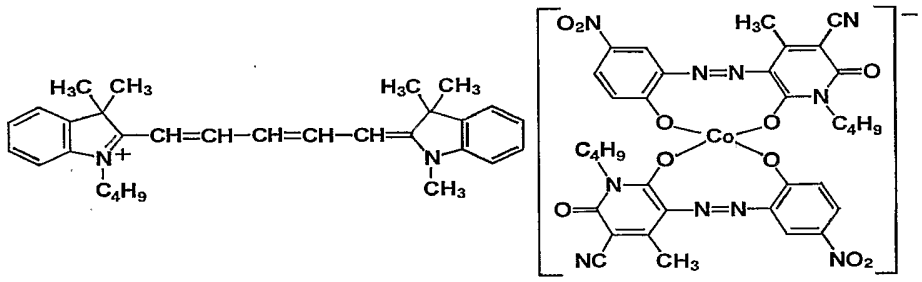
化学式６：



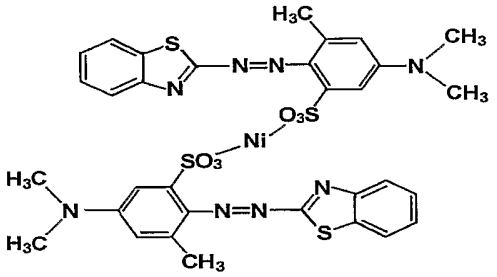
化学式７：



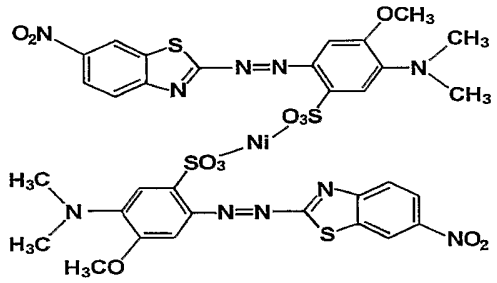
化学式８：



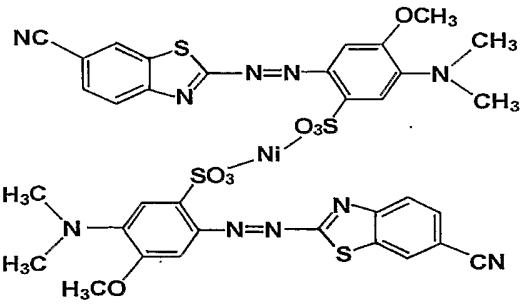
化学式９：



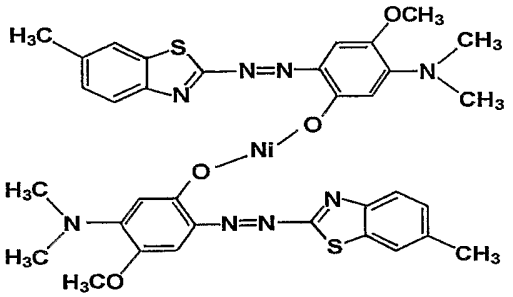
化学式１０：



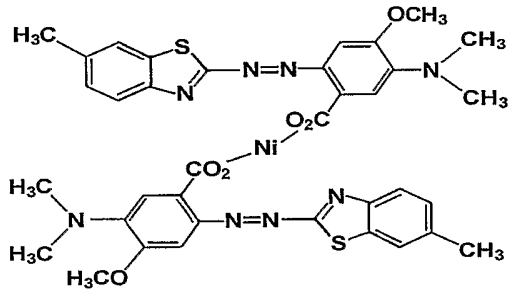
化学式１１：



化学式１２：

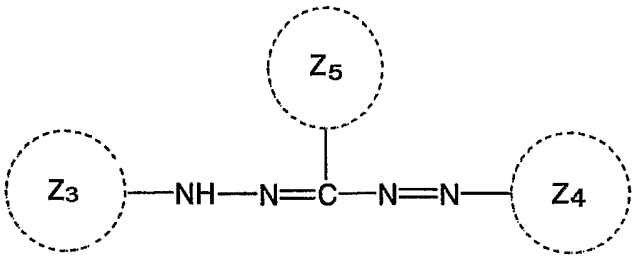


化学式１３：



また、ホルマザン金属錯体とは、任意の金属原子を中心原子とし、これに、配位子として、ホルマザン化合物又はその互変異性体が１又は２以上結合してなる錯体全般を意味する。好ましいホルマザン金属錯体は、一般式２で表されるホルマザン化合物又はその互変異性体を配位子とするものである。

一般式２：



一般式２において、Ｚ$_3$はピリジン環を表し、そのピリジン環は置換基を１又は２以上有していてもよい。個々の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、フェノキシ基などのエーテル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基、ｏ－トリイジノ基、ｍ－トリイジノ基、ｐ－トリイジノ基、キシリジノ基などのアミノ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、シアノ基、ニトロ基などが挙げられ、斯かる置換基における水素原子は、その１又は２以上が、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ヘプチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、フェノキシ基などのエーテル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基、アセチル基、トリフルオロアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などのエステル基、さらには、フェニル基、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル

基、キシリル基、メシチル基、ｏ－クメニル基、ｍ－クメニル基、ｐ－クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基によって置換されていてもよい。

一般式２におけるZ_4は芳香環又は複素環を表す。Z_4における芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などが、また、複素環としては、例えば、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピペラジン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環などが挙げられ、これらの芳香環及び複素環はZ_3におけると同様の置換基を１又は２以上有していてもよい。

一般式２におけるZ_5は芳香環、複素環又は脂肪族炭化水素基を表し、これら芳香環及び複素環はZ_3におけると同様の置換基を１又は２以上有していてもよい。Z_5における脂肪族炭化水素基としては、通常、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基などの炭素数１乃至５の脂肪族炭化水素基から選択され、斯かる脂肪族炭化水素基における水素原子は、その１又は２以上が、例えば、クロロ基、ブロモ基、フルオロ基などのハロゲン基によって置換されていてもよい。なお、ホルマザン化合物におけるイミノ基の水素原子は一般に易動性であることから、一般式２で表されるホルマザン化合物のうち、Z_3及びZ_4が互いに異なる非対称な構造を有するものには、理論上、二つの互変異性体が存在することとなる。この発明でいうホルマザン化合物とは、特に断らない限り、斯かる互変異性体のすべてを包含するものとする。斯かる互変異性体の平衡混合物として存在するこの発明のホルマザン化合物については、特に必要がない限り、斯界の慣例にしたがって互変異性体の一方のみの

構造を表示する。

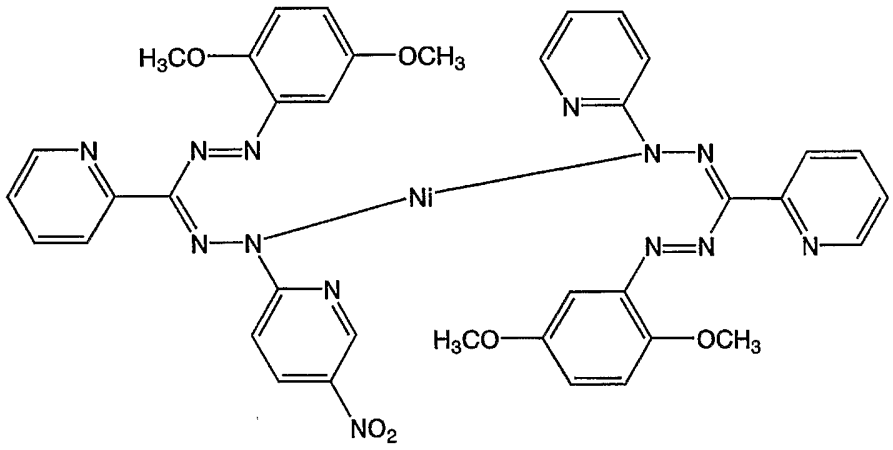
この発明で用いるホルマザン金属錯体は、通常、斯かるホルマザン化合物又はその互変異性体が金属（中心原子）へ１又は２以上配位してなるものである。中心原子となる金属としては、例えば、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ルビジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、金、亜鉛、カドミウム、水銀などの周期律表における第３族乃至第１０族の金属原子か、あるいは、それらの酸化物又は弗化物、塩化物、臭化物、沃化物などのハロゲン化物の形態にあるものが挙げられる。このうち、コストと入手の容易さから、通常、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウム並びにそれらの炭化物及びハロゲン化物を用いられる。

好ましいのは２価の金属（Ｍ）を中心原子とするホルマザン金属錯体であり、特に好ましいのは一般式$Fz_p(X_3)_qM$で表される錯体である。一般式$Fz_p(X_3)_qM$において、Ｆｚは一般式２で表されるホルマザン化合物又はその互変異性体であって、ｐはＭへ配位する配位子（Ｆｚ）としてのホルマザン化合物又はその互変異性体の数を表し、通常、１又は２のいずれかである整数である。X_3は適宜対イオンを表し、ｑは錯体における電荷の均衡を保つためのX_3の数である。この発明のホルマザン金属錯体は、通常、－２価、０価又は１価の電荷をとるが、電荷が０価であるときのｑは零であり、したがって、X_3は存在しないこととなる。対イオンX_3としては、例えば、六弗化燐酸イオン、弗素酸イオン、塩酸イオン、臭素酸イオン、沃素酸イオン、燐酸イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオン、チアシアン酸イオン、

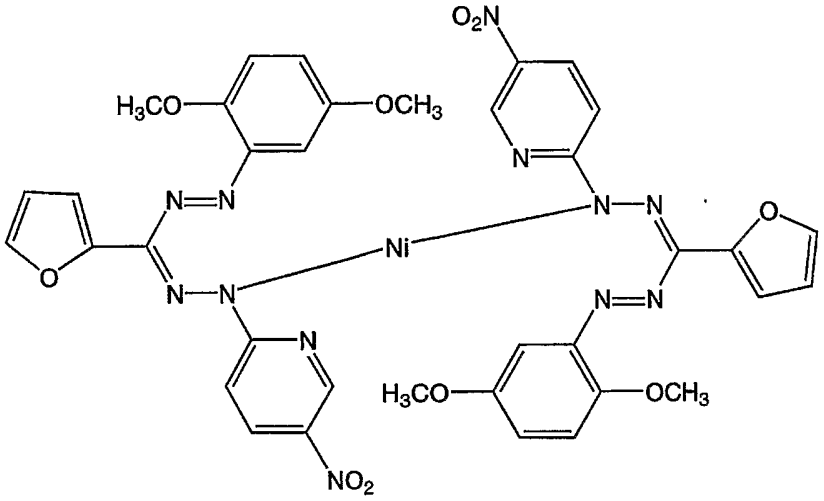
ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどのアニオンや、アンモニウイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンなどのカチオンが挙げられる。

この発明で用いるホルマザン金属錯体の具体例としては、例えば、化学式１４乃至化学式１７で表されるニッケル錯体を例示することができる。

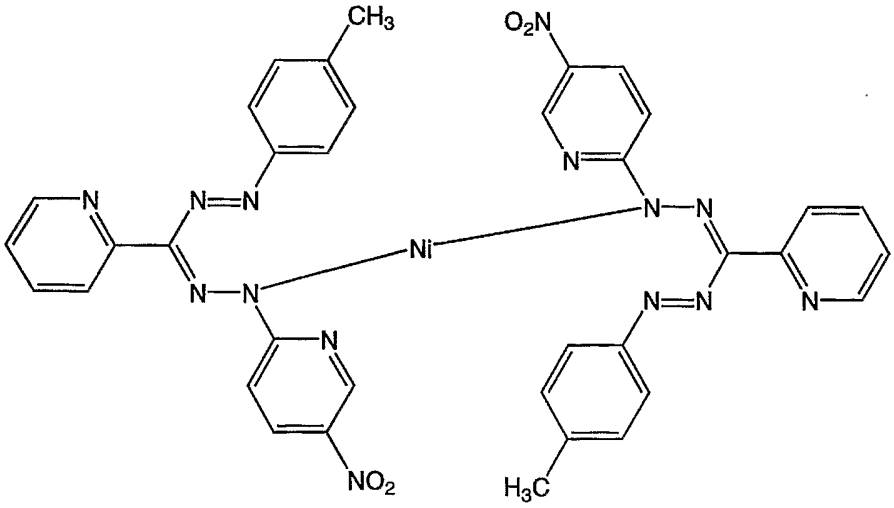
化学式１４：



化学式１５：

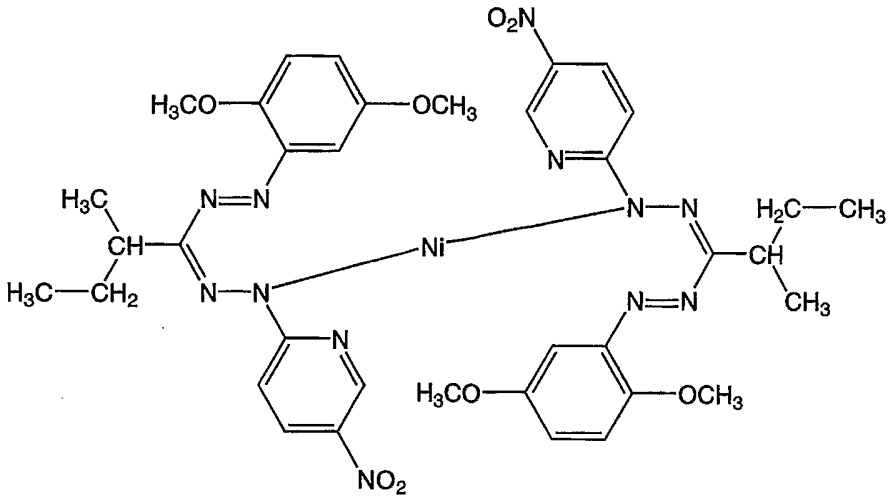


化学式１６：



5

化学式１７：



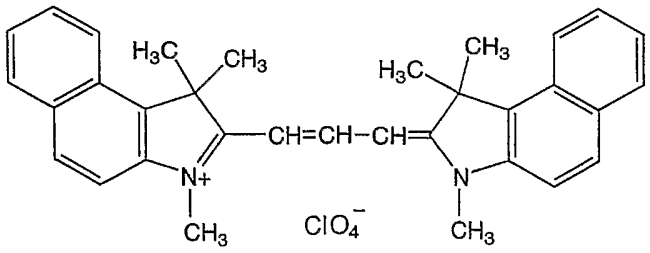
なお、化学式１乃至化学式１７で表されるアゾ系金属錯体及びホルマザン金属錯体は単なる例示であって、この発明で用いるアゾ金属錯体並びにホルマザン金属錯体は決してそれらに限定されてはならない。それ以外に、例えば、同じ特許出願人による特願２０００－３８５７７２号明細書（発明の名称「光吸収剤」）、国際公開番号ＷＯ０２／３４８４１明細書（ＰＣＴ／ＪＰ０１／０９２５０（発明の名称「耐光性改善剤」））、国際公開番号ＷＯ００／７５１１１明細書（ＰＣＴ／ＪＰ００／０３５６５（発明の名称「ホルマザン金属錯体」））などに開示されたもの、さらには、それらに開示された製造方法にしたがって得られるものも、化学式１乃至化学式１７で表されるものと同様、この発明において有利に用いることができる。

この発明の記録層に含有する他の有機色素化合物としては、それが可視光を実質的に吸収し、かつ、光記録媒体の光反射率や光吸収率などを好適に得るものであるかぎり、特に制限がない。斯かる有機色素化合物としては、置換基を１又は２以上有することのあるモノメチン鎖又はジ

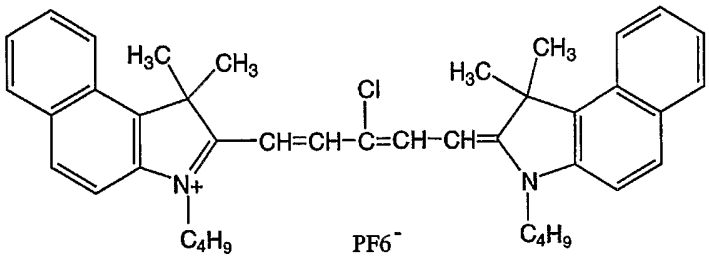
メチン鎖、トリメチン鎖、ペンタメチン鎖などのポリメチン鎖の両端に置換基を１又は２以上有することのある、互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、α－ナフトイミダゾール環、β－ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、α－ナフトオキサゾール環、β－ナフトオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、α－ナフトセレナゾール環、β－ナフトセレナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、α－ナフトチアゾール環、β－ナフトチアゾール環、テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、α－ナフトテルラゾール環、β－ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソピロール環、イミダノキサリン環、インダンジオン環、インダゾール環、インダリン環、オキサジアゾール環、カルバゾール環、キサンテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、キノリン環、クロマン環、シクロヘキサンジオン環、シクロペンタンジオン環、シンノリン環、チオジアゾール環、チオオキサゾリドン環、チオフェン環、チオナフテン環、チオバルビツール環、チオヒダントイン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフチリジン環、ピペラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾロン環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントレン環、フェナントロリン環、フタラジン環、プテリジン環、フラザン環、フラン環、プリン環、ベンゼン環、ベンゾオキサジン環、ベンゾピラン環、モルホリン環、

ロダニン環などの環状核が結合してなるシアニン色素に加えて、アクリジン系、アザアヌレン系、アゾ系、アントラキノン系、アズレニウム系、インジゴ系、インドフェノール系、インドアニリン系、インダンスレン系、オキサジン系、キサンテン系、キノン系、ジオキサジン系、スクワリリウム系、スチリル系、チアジン系、チオインジゴ系、テトラポルフィラジン系、トリフェニルメタン系、トリフェノチアジン系、ナフトキノン系、ピリリウム系、フタロシアニン系、ベンゾキノン系、ベンゾピラン系、ベンゾフラノン系、ポルフィリン系、ローダミン系の色素が挙げられる。好ましいのはトリメチン系シアニン色素、ペンタメチン系シアニン色素であり、個々のシアニン色素としては、例えば、同じ特許出願人による国際公開番号ＷＯ００／６１６８７明細書（ＰＣＴ／ＪＰ００／０２３４９（発明の名称「シアニン色素」））、国際公開番号ＷＯ００／６４９８９明細書（ＰＣＴ／ＪＰ００／０２７４０（発明の名称「シアニン色素」））、特願平１１－２８５１２３号明細書（発明の名称「シアニン色素」）、特願２０００－６２５７２号明細書（発明の名称「シアニン色素」）、特願２０００－２７５７６４号明細書（特開２００１－３２３１７９号公報参照）などに記載されたものが挙げられる。例えば、化学式１８乃至化学式２０などを例示することができる。

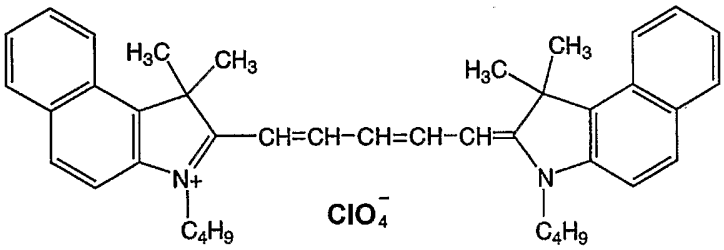
化学式１８：



化学式１９：



化学式２０：



この発明による記録層に含有される有機色素化合物は、上記のごときアゾ系金属錯体、ホルマザン金属錯体又はシアニン色素などの有機色素化合物を含んでなるものである。なお、アゾ系金属錯体、ホルマザン金属錯体及びシアニン色素などの有機色素化合物は、それぞれ、単一の化合物であっても２種以上の化合物を配合したものであってもよい。また、この発明の目的を逸脱しない範囲で、可視光を実質的に吸収する他の有機色素化合物や、光記録媒体において汎用される、例えば、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、熱干渉防止剤、可塑剤などを１又は２以上配合することを妨げない。

また、ＣＤ－Ｒや、ＤＶＤ－Ｒなどの光記録媒体に使用される基板に関しては、ポリカーボネート以外にも、汎用のものでよく、例えば、直径１２ｃｍ、厚さ０．１乃至１．２ｍｍのディスク状に形成し、これを

単板で用いるか、あるいは、粘着シート、接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の形状は、ディスク状の他、名刺サイズのカード状のものなど、光記録媒体として使用できるものであれば特に制限はない。基板の材料としては、実質的に透明で、波長４００乃至８００ｎｍの範囲で８０％以上、望ましくは、９０％以上の光透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほかに、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリスチレン（スチレン共重合物）、ポリメチルペンテン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレンーアロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックが挙げられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周へ転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が０．３乃至０．８μｍの範囲になるように、また、深さが７０乃至２００ｎｍの範囲になるようにするのが望ましい。

この発明による溶剤組成物を使用した光記録媒体の記録層の設層には、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度０．５乃至５重量％の色素溶液にして、乾燥後における記録層の厚みが１０乃至１，０００ｎｍ、望ましくは、５０乃至３００ｎｍになるように基板へ均一に塗布される。なお、溶液の塗布に先立って、基板の保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板へ下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。

また、バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、燐酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレンーブタジエンコポリマー、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類をはじめとする汎用のポリマーが単独又は組合せて、重量比で、ポリメチン系色素の０．０１乃至１０倍用いられる。

この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明によるＣＤ－Ｒ及びＤＶＤ－Ｒなどの光記録媒体は、例えば、ＧａＮ系、ＡｌＧａＩｎＰ系、ＧａＡｓＰ系、ＧａＡｌＡｓ系、ＩｎＧａＰ系、ＩｎＧａＡｓＰ系若しくはＩｎＧａＡｌＰ系の半導体レーザー、あるいは、第二高調波発生素子（ＳＨＧ素子）と組合せたＹＡＧレーザーなどによる、例えば、発振波長７７５乃至７９５ｎｍ、波長６３０乃至６８０ｎｍ又は波長４００乃至４５０ｎｍ付近のレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読取には、書き込みにおけると同様の波長か、あるいは、それをやや上回るか下回る波長のレーザー光を用いる。書き込み、読取の際のレーザー出力について言えば、情報を書き

込むときのレーザー出力はピットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取るときの出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、ＣＤ－Ｒの場合、１ｍＷを上回る出力、通常、３乃至５０ｍＷの範囲で書き込み、読取は１ｍＷ以下の出力、通常、０．１乃至３ｍＷの範囲で加減する。ＤＶＤ－Ｒの場合は、５ｍＷを上回る出力、通常、記録する書き込み速度にもよるが、３乃至３０ｍＷの範囲で書き込み、読取は５ｍＷ以下の出力、通常、０．１乃至３ｍＷの範囲で加減する。高速書込を行うときは、ＣＤ－Ｒにおける基準線速度（１．２乃至１．４ｍ／秒）、ＤＶＤ－Ｒにおける基準線速度（３，３乃至３．８ｍ／秒）を越える、例えば、ＣＤ－Ｒにおいては、１倍速乃至４０倍速の高倍速まで行うことができ、さらなる高速書込にも対応可能であると考えられる。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるピットとピットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

この発明による溶剤組成物につき、以下、実施例に基づいて説明する。

実施例、比較例においては、弗素含有脂肪族アルコールとして、２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノール（ＴＦＰ）を、非弗素含有有機溶剤として、２－プロパノール（ＩＰＡ）、ジアセトンアルコール（ＤＡＡ）、アセトンを使用した。

表１に実施例及び、比較例の溶剤組成物、有機色素化合物の配合を示す。

表１：

	溶剤組成物（体積比）	有機色素化合物（重量比）	溶解	電気特性					備考
				反射	変調度	分解能	ジッター	ブロックエラー	
実施例１	TFP:アセトン:IPA＝1:1:2	化19:化14:化6＝10:1:1	○	82%	0.65	0.56	18	5	本発明
2	TFP:アセトン:IPA＝3:3:4	〃	○	71%	0.60	0.54	19	5	本発明
3	TFP:DAA:IPA＝1:1:2	〃	○	89%	0.51	0.56	22	15	本発明
4	TFP:アセトン:IPA＝1:1:2	化21:化20:化19＝1:5:14	○	71%	0.66	0.58	31	5	本発明
5	TFP:アセトン:IPA＝3:7:10	〃	○	65%	0.71	0.63	35	5	本発明
比較例１	TFP＝100	化19:化14:化6＝10:1:1	○	72%	0.76	0.53	27	20	対照
2	TFP＝100	化21:化20:化19＝1:5:14	○	68%	0.64	0.49	37	20	対照

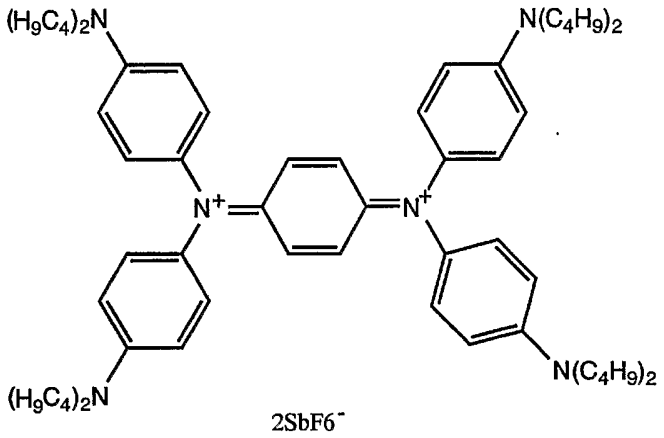
実施例１

常法にしたがって、図１に示す通り、基板１、記録層２、反射層３及び保護層４をこの順序で積層してなる光記録媒体を作製した。すなわち、溶剤組成物（体積比がＴＦＰ：アセトン：ＩＰＡ＝１：１：２（重量比がＴＦＰ：アセトン：ＩＰＡ＝３８：２１：４１））に、有機色素化合物（重量比が化学式１９：化学式１４：化学式６＝１０：１：１）を濃度１重量％になるように加え、暫時加熱して溶解させた。常法にしたがって、この溶液をポリカーボネート製のディスク状基板１（直径１２ｃｍ、厚さ１．２ｍｍ）の片面に均一に回転塗布し、乾燥することによって厚さ１００ｎｍの有機色素化合物による記録層２を形成した。その後、基板１へ銀を厚さ３０乃至１００ｎｍまで蒸着して記録層２に密着する反射層３を形成した後、その反射層へ公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ダイキュアクリアＳＤ１７００』、大日本インキ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布し、光照射して反射層に密着する保護層を形成した。

実施例２乃至実施例５

実施例１の溶剤組成物、有機色素化合物をそれぞれ変更し、実施例２乃至実施例５の光記録媒体を作成した。尚、実施例４及び実施例５に関しては、耐光性改善剤として、化学式２１（商品名『ＩＲＧ』、日本化薬株式会社製造）を５重量％含有する、有機色素化合物（化学式２１：化学式２０：化学式１９＝１：５：１４）を使用した。

化学式２１：



比較例１及び比較例２

溶剤組成物をＴＦＰ１００体積％にし、有機色素化合物（重量比が化学式１９：化学式１４：化学式６＝１０：１：１）又は、有機色素化合物（重量比が化学式２１：化学式２０：化学式１９＝１：５：１４）を用いる以外は上記と同様にして光記録媒体を作製し、対照（比較例１及び比較例２）とした。

斯くして作製した７種類の光記録媒体につき、実施例１、実施例３乃至実施例５及び、比較例１及び比較例２については、市販の光ディスクドライブ装置（商品名『ＤＤＵ－１０００型』、パルステック工業株式会社製造）を用い、常法にしたがって、書き込み波長７８０ｎｍ、書き込み出力１６ｍＷ前後で試験信号（ＥＦＭ信号、基本周波数４．３２１８ＭＨｚ）を線速度９．６ｍ／秒（８倍速）で書き込んだ。実施例２については、書き込み出力を４６ｍＷ、書き込み速度を３８．４ｍ／秒（３２倍速）にて書き込んだ。そして、変調度、分解能、ジッター、ブロッ

クエラーとをそれぞれ測定した（読取出力０．７ｍＷ）。反射率は、記録層を設けず、反射層のみの場合の電位を１００とした時の百分率を計算した。

ＣＤ－Ｒ用の光記録媒体である実施例１乃至実施例５に関しては、弗素置換脂肪族アルコールと２種類の弗素無置換有機溶剤からなる溶剤組成物である。表１から明らかなように、対応する、ＴＦＰのみを溶剤として使用する比較例１、２と比べ、電気特性に関して、何ら劣るところがなく、又、ジッター、ブロックエラーに関しては、より優れた値を示していることがわかる。これは、ＴＦＰ以外の弗素無置換有機溶剤を２種以上加えることにより、有機色素化合物を溶解含有する溶液を基板上に塗布した後、溶剤組成物の蒸発状態が、記録膜形成に良好に作用しているものと考えられる。また、実施例２のように、３２倍速の高速書込を行った結果においても電気特性に支障をきたすことなく、良好な光記録媒体が得られた。また、いずれの実施例においてもＴＦＰの使用量を削減できた。

実施例６

又、ＤＶＤ－Ｒ用の光記録媒体については、溶剤組成物（体積比がＴＦＰ：アセトン＝７：３（重量比がＴＦＰ：アセトン＝８１：１９））及び、溶剤組成物（体積比がＴＦＰ：アセトン＝１：１（重量比がＴＦＰ：アセトン＝６５：３５））に、有機色素化合物（重量比が化学式１８：化学式６＝１０：１）を濃度１重量％になるように加え、暫時加熱して溶解させた。常法にしたがって、この溶液をポリカーボネート製のディスク状基板（直径１２ｃｍ、厚さ０．６ｍｍ）の片面に均一に回転塗布し、乾燥することによって厚さ１００ｎｍの有機色素化合物による記録層２を形成した。その後、基板１へ銀を厚さ３０乃至１００ｎｍまで蒸着し

て記録層２に密着する反射層３を形成した後、汎用の接着剤を用いて、反射層３に密着させてポリカーボネート製のディスク状保護層４（直径１２ｃｍ、厚さ０．６ｍｍ）を貼り付けることによって２種類の試験用の光記録媒体を作製した。又、比較例として、ＴＦＰのみを溶剤として使用したこと以外は、上記と同様にして光記録媒体を作製した。

ＤＶＤ－Ｒ用の光記録媒体である上記２種類の光記録媒体に関して、市販の光ディスクドライブ装置（商品名『ＤＤＵ－１０００型』、パルステック工業株式会社製造）を用い、常法にしたがって、書き込み波長６６０ｎｍ、書き込み出力９ｍＷ前後で試験信号（ＥＦＭプラス、基本周波数２６．１６ＭＨｚ）を線速度３．５ｍ／秒で書き込んだ。次いで、市販の光ディスク評価システム（商品名『ＤＶＤ－Ｒ　ＣＡＴＳ　ＳＡ３００型』、オーディオディベロップメント社製造）を用い、書き込んだ試験信号を波長６５０ｎｍで 反射率、変調度、分解能、ジッターとをそれぞれ測定した（読取出力１ｍＷ）。反射率は、記録層を設けず、反射層のみの場合の電位を１００とした時の百分率として計算した。ＴＦＰのみからなる溶剤を使用した光記録媒体と比べても、同等以上の電気特性を有し、光記録媒体の特性上、何ら問題ないことがわかった。

以上のことから、この発明の、弗素無置換有機溶剤を１種又は２種以上加え、弗素置換脂肪族アルコールの量を削減した溶剤組成物を用いることにより、光記録媒体の、変調度、ジッター等の電気特性についても、ＴＦＰのみを使用した光記録媒体と比べ、遜色なく、むしろ改善されたことがわかる。

産業上の利用可能性

以上説明したとおり、基板上にレーザによる情報の書き込み及び／又は読み取り可能な記録層が設けられてなる光記録媒体（ＣＤ－Ｒ、ＤＶ

Ｄ－Ｒなど）の、電気特性に悪影響を与えず、高速書込可能な、製造コストを改善できる溶剤組成物を提供できる。また、弗素置換脂肪族アルコールの使用量を低減することにより、環境に対しても悪影響を及ぼすことのない溶剤組成物を提供できる。

斯くも顕著な効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

請　求　の　範　囲

1．　弗素置換脂肪族アルコールと、弗素無置換有機溶剤を１種又は２種以上含んでなる、有機色素化合物を用いる光記録媒体を製造するための溶剤組成物。

2．　弗素置換脂肪族アルコールが、炭素数３乃至７の直鎖状又は分岐状の構造を有し、弗素含有率が３０乃至８０重量％の弗素置換脂肪族アルコールである請求の範囲第１項に記載の溶剤組成物。

3．　弗素置換脂肪族アルコールが、２，２，３，３－テトラフルオロ－１－プロパノールである請求の範囲第１項又は第２項に記載の溶剤組成物。

4．　弗素無置換有機溶剤が、炭素数１乃至１５の直鎖状又は分岐状の構造を有し、沸点が３０℃乃至２５０℃の範囲にある請求の範囲第１項乃至第３項のいずれかに記載の溶剤組成物。

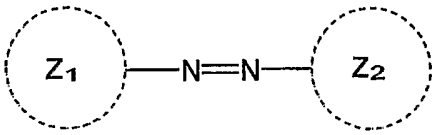
5．　弗素無置換有機溶剤が、弗素無置換脂肪族アルコール系溶剤及び弗素無置換脂肪族ケトン系溶剤から選ばれる１種又は２種以上である請求の範囲第１項乃至第４項のいずれかに記載の溶剤組成物。

6．　弗素無置換有機溶剤が、２－プロパノール及び／又はアセトンである請求の範囲第１項乃至第５項のいずれかに記載の溶剤組成物。

7．　弗素置換脂肪族アルコールの含有量が３０重量％未満である請求の範囲第１項乃至第６項のいずれかに記載の溶剤組成物。

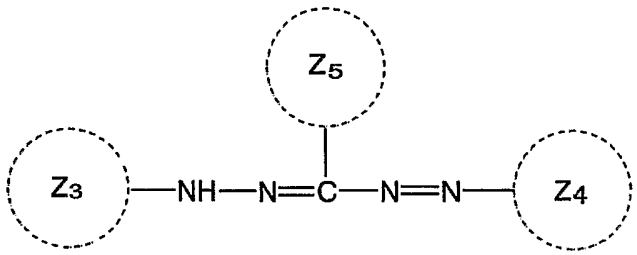
8．　有機色素化合物が、シアニン色素、フタロシアニン系色素、ポルフィリン系色素、アゾ系色素、一般式１で表されるアゾ化合物を配位子とするアゾ系金属錯体及び、一般式２で表されるホルマザン化合物を配位子とするホルマザン金属錯体から選ばれる１種又は２種以上の化合物である請求の範囲第１項乃至第７項のいずれかに記載の溶剤組成物。

一般式１：



一般式１において、Z_1は複素環又は芳香環を表し、また、Z_2はZ_1と同じか異なる複素環又は芳香環を表し、それらの複素環及び芳香環は、置換基を有していてもよい。

一般式２：

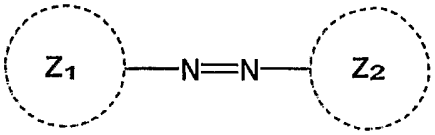


一般式２において、Z_3はピリジン環を、Z_4は複素環又は芳香環を、Z_5は複素環、芳香環又は脂肪族炭化水素基を表し、それらの複素環、芳香環及び脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

９．　有機色素化合物を、請求の範囲第１項乃至第８項のいずれかに記載の溶剤組成物に溶解し、基板上に塗布する工程を経由する光記録媒体の製造方法。

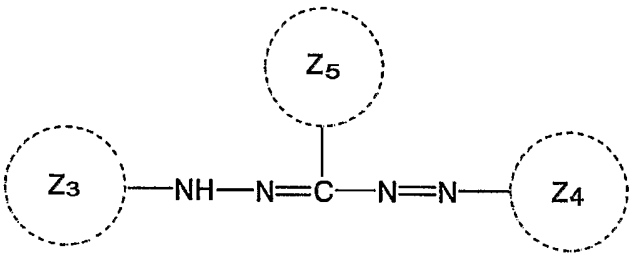
１０．　有機色素化合物が、シアニン色素、フタロシアニン系色素、ポルフィリン系色素、アゾ系色素、一般式１で表されるアゾ化合物を配位子とするアゾ系金属錯体及び、一般式２で表されるホルマザン化合物を配位子とするホルマザン金属錯体から選ばれる１種又は２種以上の化合物である請求の範囲第９項に記載の光記録媒体の製造方法。

一般式１：



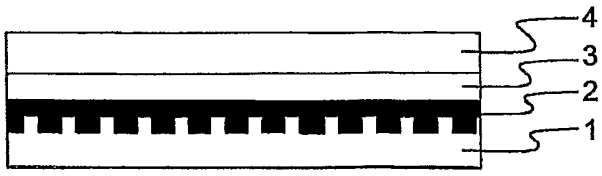
一般式１において、Z_1は複素環又は芳香環を表し、また、Z_2はZ_1と同じか異なる複素環又は芳香環を表し、それらの複素環及び芳香環は、置換基を有していてもよい。

一般式２：



一般式２において、Z_3はピリジン環を、Z_4は複素環又は芳香環を、Z_5は複素環、芳香環又は脂肪族炭化水素基を表し、それらの複素環、芳香環及び脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

第１図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] G11B7/24, G11B7/26, B41M5/26, C09B23/00, C09B67/10

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)
Int.Cl[7] G11B7/24, G11B7/26, B41M5/26, C09B23/00, C09B67/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

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	JP 2001-122813 A (Daikin Industries, Ltd.), 08 May, 2001 (08.05.01), Full text & WO 01/1028965 A1	1-10
X	JP 5-225619 A (Ricoh Co., Ltd.), 03 September, 1993 (03.09.93), Full text (Family: none)	1-10
X	JP 5-144098 A (Ricoh Co., Ltd.), 11 June, 1993 (11.06.93), Full text (Family: none)	1-10

☒ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
25 November, 2002 (25.11.02)	10 December, 2002 (10.12.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09636

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-114178 A (Ricoh Co., Ltd.), 07 May, 1993 (07.05.93), Full text (Family: none)	1-10
X	JP 4-337538 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 November, 1992 (25.11.92), Full text & US 5316814 A1	1-10
X	JP 2001-101725 A (TDK Corp.), 23 April, 2001 (23.04.01), Full text & EP 1073047 A1	1-10
X	JP 2001-11329 A (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo), 16 January, 2001 (16.01.01), Full text (Family: none)	1-10
X	JP 2001-6209 A (TDK Corp.), 12 January, 2001 (12.01.01), Full text & EP 1047057 A2	1-10
X	JP 2000-276787 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 October, 2000 (06.10.00), Full text (Family: none)	1-10
X	JP 4-8585 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 January, 1992 (13.01.92), Full text (Family: none)	1-10
X	JP 3-120637 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 May, 1991 (22.05.91), Full text (Family: none)	1-10
X	JP 3-76686 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 April, 1991 (02.04.91), Full text (Family: none)	1-10
E,X	JP 2002-52823 A (Daikin Industries, Ltd.), 19 February, 2002 (19.02.02), Full text (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09636

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2001-348500 A (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo), 18 December, 2001 (18.12.01), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 9-274732 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 October, 1997 (21.10.97), Full text & US 6214519 B1	1-10
Y	JP 2001-158879 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 June, 2001 (12.06.01), Full text (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／０９６３６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　　Ｇ１１Ｂ　７／２４　，　Ｇ１１Ｂ　７／２６　，
Ｂ４１Ｍ　５／２６　，
Ｃ０９Ｂ２３／００　，　Ｃ０９Ｂ６７／１０

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（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　　Ｇ１１Ｂ　７／２４　，　Ｇ１１Ｂ　７／２６　，
Ｂ４１Ｍ　５／２６　，
Ｃ０９Ｂ２３／００　，　Ｃ０９Ｂ６７／１０

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	１９７１－２００２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００２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	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　２００１－１２２８１３　Ａ　（ダイキン工業株式会社） ２００１．０５．０８，全文 ＆　ＷＯ　０１／１０２８９６５　Ａ１	１－１０
Ｘ	ＪＰ　５－２２５６１９　Ａ　（株式会社リコー） １９９３．０９．０３，全文（ファミリーなし）	１－１０
Ｘ	ＪＰ　５－１４４０９８　Ａ　（株式会社リコー） １９９３．０６．１１，全文（ファミリーなし）	１－１０

☒ 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 ２５．１１．０２	国際調査報告の発送日　10.12.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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） 岩崎　伸二　　５Ｄ　７９２７ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５０

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

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	関連する請求の範囲の番号
X	JP　5－114178　A　(株式会社リコー) 1993．05．07，全文（ファミリーなし）	1－10
X	JP　4－337538　A　(株式会社リコー) 1992．11．25，全文 & US　5316814　A1	1－10
X	JP　2001－101725　A (ティーディーケイ株式会社)　2001．04．23，全文 & EP　1073047　A1	1－10
X	JP　2001－11329　A (株式会社林原生物化学研究所) 2001．01．16，全文 （ファミリーなし）	1－10
X	JP　2001－6209　A　(ティーディーケイ株式会社) 2001．01．12，全文 & EP　1047057　A2	1－10
X	JP　2000－276787　A (富士写真フイルム株式会社) 2000．10．06，全文 （ファミリーなし）	1－10
X	JP　4－8585　A　(富士写真フイルム株式会社) 1992．01．13，全文（ファミリーなし）	1－10
X	JP　3－120637　A　(富士写真フイルム株式会社) 1991．05．22，全文（ファミリーなし）	1－10
X	JP　3－76686　A　(富士写真フイルム株式会社) 1991．04．02，全文（ファミリーなし）	1－10
E，X	JP　2002－52823　A　(ダイキン工業株式会社) 2002．02．19，全文（ファミリーなし）	1－10
E，X	JP　2001－348500　A (株式会社林原生物化学研究所) 2001．12．18，全文 （ファミリーなし）	1－10
Y	JP　9－274732　A　(三菱化学株式会社) 1997．10．21，全文 & US　6214519　B1	1－10
Y	JP　2001－158879　A　(日本化薬株式会社) 2001．06．12，全文（ファミリーなし）	1－10