

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-181908

(P2006-181908A)

(43) 公開日 平成18年7月13日(2006.7.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M</b> 5/26 (2006.01)	B 4 1 M 5/26 Y	2 H 1 1 1
<b>G 1 1 B</b> 7/24 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 1 6	5 D 0 2 9
<b>G 1 1 B</b> 7/24 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 6 1 N	
<b>C 0 9 B</b> 69/02 (2006.01)	C 0 9 B 69/02	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2004-378973 (P2004-378973)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成16年12月28日 (2004.12.28)		神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(72) 発明者	渡辺 哲也 神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地 富士写 真フイルム株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体及び光情報記録方法

(57) 【要約】

【課題】 550nm以下のレーザー光照射によって行われる情報の高密度記録及び再生が良好に可能であり、かつ保存性の良好な光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に、下記一般式( I - 1 ) および / または ( I - 2 ) で表される色素化合物を含む記録層が設けられてなる光情報記録媒体。

【化 1】

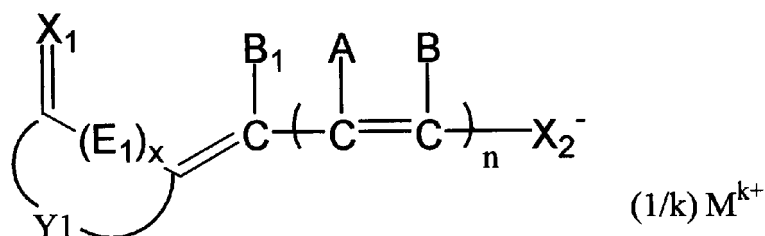
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板上に、下記一般式 (I-1) および / または (I-2) で表される色素化合物を含む記録層が設けられてなることを特徴とする光情報記録媒体。

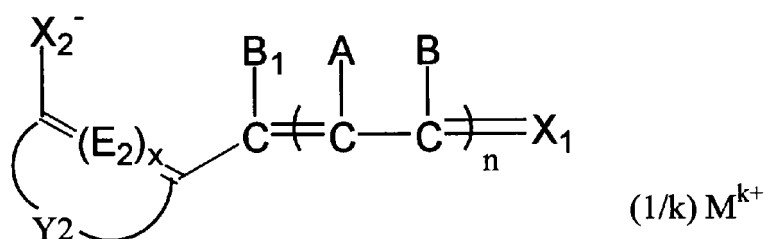
## 【化 1】

## (I-1)



10

## (I-2)



20

〔式 (I-1)、(I-2) 中で同一表記の記号は同義である。式中、A、B、及び B<sub>1</sub> は各々独立に水素原子または一価の置換基を表し、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub> は C - (E<sub>1</sub>)<sub>x</sub> - C または C = (E<sub>2</sub>)<sub>x</sub> = C とともに炭素環もしくは複素環を形成するために必要な原子団を表し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub> は各々共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表し、X<sub>1</sub> は = O、= NR<sub>1</sub> または = C (R<sub>2</sub>) R<sub>3</sub> を表し (但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及び R<sub>3</sub> は各々独立に一価の置換基を表す)、X<sub>2</sub> は - O、- NR<sub>1</sub> または - C (R<sub>2</sub>) R<sub>3</sub> を表し (但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及び R<sub>3</sub> は各々独立に一価の置換基を表す)、x は 0 または 1 を表し、n は 0、1 または 2 を表し、n が 2 のときは複数の A、B は各々互いに同じでも異なってもよく、M<sup>k+</sup> はカチオンを表し、k は 1 ~ 10 の整数を表す。〕

30

## 【請求項 2】

更に、記録層とは別に金属からなる光反射層が設けられてなる請求項 1 記載の光情報記録媒体。

## 【請求項 3】

更に、記録層とは別に保護層が設けられてなる請求項 1 または 2 に記載の光情報記録媒体。

40

## 【請求項 4】

前記基板が、その表面にトラックピッチ 0.2 ~ 0.5 μm のプレグループを有する透明な円盤状基板であり、前記記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられてなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光情報記録媒体。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光情報記録媒体に波長 550 nm 以下のレーザー光を照射して情報を記録する光情報記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、レーザー光を用いて情報の記録および再生が可能な光情報記録媒体および情報記録方法、およびこれに適した新規化合物に関するものである。特に本発明は、波長450nm以下の短波長レーザー光を用いて情報を記録するのに適したヒートモード型の光情報記録媒体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、レーザー光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体（光ディスク）が知られている。この光ディスクは、追記型CD（所謂CD-R）とも称され、その代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる光反射層、さらに樹脂製の保護層がこの順に積層状態で設けられている。そしてこのCD-Rへの情報の記録は、近赤外域のレーザー光（通常は780nm付近の波長のレーザー光）をCD-Rに照射することにより行われ、記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的变化（例えば、ピットの生成）が生じてその光学的特性を変えることにより、情報が記録される。一方、情報の読み取り（再生）もまた記録用のレーザー光と同じ波長のレーザー光を照射することにより行われ、記録層の光学的特性が変化しなかった部位（記録部分）と変化しない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより情報が再生される。

10

【0003】

最近、インターネット等のネットワークやハイビジョンTVが急速に普及している。また、HDTV（High Definition Television）の放映も間近にひかえて、画像情報を安価簡便に記録するための大容量の記録媒体の要求が高まっている。前述のCD-R及び、可視レーザー光（630nm～680nm）を記録用レーザーとして高密度記録を可能としたDVD-Rは、大容量の記録媒体としての地位をある程度までは確保されるものの、将来の要求に対応できる程の充分大きな記録容量を有しているとは言えない。そこで、DVD-Rよりも更に短波長のレーザー光を用いることによって記録密度を向上させ、より大きな記録容量を備えた光ディスクの開発が進められ、例えば405nmの青色レーザーを用いたBlu-ray方式と称する光記録ディスクが市販された。

20

【0004】

有機色素を含む記録層を有する光情報記録媒体において、記録層側から光反射層側に向けて波長530nm以下のレーザー光を照射することにより、情報の記録再生を行う記録再生方法が開示されている。具体的には、記録層の色素として、ポルフィリン化合物、アゾ系色素、金属アゾ系色素、キノフタロン系色素、トリメチンシアニン色素、ジシアノピニルフェニル骨格色素、クマリン化合物、ナフトロシアニン化合物等を用いた光ディスクに、青色（波長400～430nm、488nm）又は青緑色（波長515nm）のレーザー光を照射することにより情報の記録再生を行う情報記録再生方法が提案されている。

30

またオキソノール色素を記録層の色素として用いた光ディスクに、550nm以下のレーザー光を照射することにより情報の記録再生を行う情報記録再生方法が提案されている。

これら青色レーザー光記録ディスク用の色素の先行技術として以下の特許文献に記載のものが挙げられる。

40

【特許文献1】特開平11-053758号公報

【特許文献2】特開2001-71638号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、本発明者の検討によれば、上記公報に記載された公知の色素を使用した光ディスクでは記録特性が満足できるレベルでなかった。また特開2001-71638で開示されているオキソノール色素類を使用した光ディスクは、該特許で使用されているオキソノール色素類が結晶化しやすいため、実用上不満足な点があった。

50

本発明者らは、上記の問題が特定の構造の色素を使用すると解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

本発明の目的は、550nm以下のレーザー光照射によって行われる情報の高密度記録及び再生が良好に可能であり、かつ保存性の良好な光情報記録媒体を提供することにある。又、そのような情報記録方法にある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の課題は、以下の手段によって好ましく達成された。

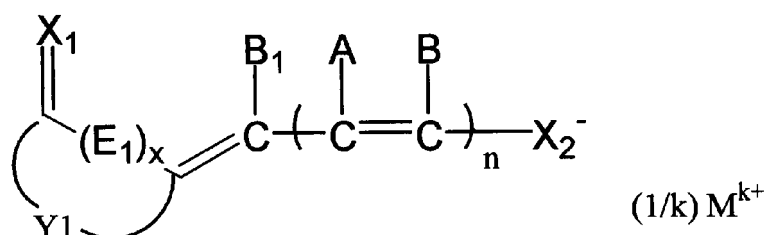
[1] 基板上に、下記一般式(I-1)および/または(I-2)で表される色素化合物を含む記録層が設けられてなることを特徴とする光情報記録媒体。

10

【0008】

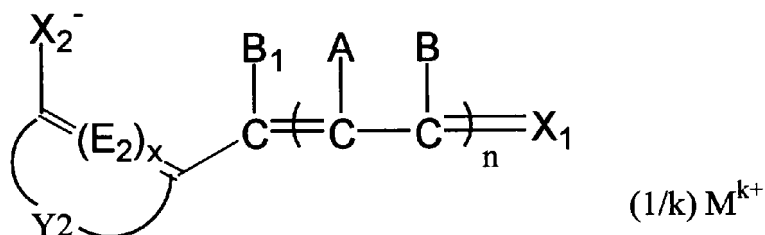
【化1】

(I-1)



20

(I-2)



30

【0009】

〔式(I-1)、(I-2)中で同一表記の記号は同義である。式中、A、B、及びB<sub>1</sub>は各々独立に水素原子または一価の置換基を表し、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>はC-(E<sub>1</sub>)<sub>x</sub>-CまたはC=(E<sub>2</sub>)<sub>x</sub>=Cとともに炭素環もしくは複素環を形成するために必要な原子団を表し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>は各々共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表し、X<sub>1</sub>は=O、=NR<sub>1</sub>または=C(R<sub>2</sub>)R<sub>3</sub>を表し(但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>3</sub>は各々独立に一価の置換基を表す)、X<sub>2</sub>は-O、-NR<sub>1</sub>または-C(R<sub>2</sub>)R<sub>3</sub>を表し(但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>3</sub>は各々独立に一価の置換基を表す)、xは0または1を表し、nは0、1または2を表し、nが2のときは複数のA、Bは各々互いに同じでも異なってもよく、M<sup>k+</sup>はカチオンを表し、kは1~10の整数を表す。〕また上記=C(R<sub>2</sub>)R<sub>3</sub>及び-C(R<sub>2</sub>)R<sub>3</sub>において、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>のうち少なくとも一方は、-CN、-COR、-CO<sub>2</sub>R、-SOR又は-SO<sub>2</sub>Rであることが好ましい。但し、Rは一価の置換基を表し、アルキル基又はアリール基が好ましい。

40

[2] 更に、記録層とは別に金属からなる光反射層が設けられてなる[1]記載の光情報記録媒体。

[3] 更に、記録層とは別に保護層が設けられてなる[1]または[2]に記載の光情報記録媒

50



ニル、4 - カルボキシフェニル、3, 5 - ジカルボキシフェニル等) ; 炭素数 7 ~ 18 (好ましくは炭素数 7 ~ 12) の置換もしくは無置換のアラルキル基 (例、ベンジル、カルボキシベンジル等) ;

【0014】

炭素数 2 ~ 18 (好ましくは炭素数 2 ~ 8) の置換もしくは無置換のアシル基 (例、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、クロロアセチル等) ; 炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換もしくは無置換のアルキルまたはアリールスルホニル基 (例、メタンスルホニル、p - トルエンスルホニル等) ; 炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) のアルキルスルフィニル基 (例、メタンスルフィニル、エタンスルフィニル、オクタンスルフィニル等) ; 炭素数 2 ~ 18 (好ましくは炭素数 2 ~ 8) のアルコキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等) ; 炭素数 7 ~ 18 (好ましくは炭素数 7 ~ 12) のアリーロキシカルボニル基 (例、フェノキシカルボニル、4 - メチルフェノキシカルボニル、4 - メトキシフェニルカルボニル等) ; 炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換もしくは無置換のアルコキシ基 (例、メトキシ、エトキシ、n - ブトキシ、メトキシエトキシ等) ; 炭素数 6 ~ 18 (好ましくは炭素数 6 ~ 10) の置換もしくは無置換のアリーロキシ基 (例、フェノキシ、4 - メトキシフェノキシ等) ; 炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) のアルキルチオ基 (例、メチルチオ、エチルチオ等) ; 炭素数 6 ~ 10 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) のアリールチオ基 (例、フェニルチオ等) ;

【0015】

炭素数 2 ~ 18 (好ましくは炭素数 2 ~ 8) の置換もしくは無置換のアシロキシ基 (例、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、シクロヘキシルカルボニルキシ、ベンゾイルオキシ、クロロアセチルオキシ等) ; 炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換もしくは無置換のスルホニルオキシ基 (例、メタンスルホニルオキシ等) ; 炭素数 2 ~ 18 (好ましくは炭素数 2 ~ 8) の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基 (例、メチルカルバモイルオキシ、ジエチルカルバモイルオキシ等) ; 無置換のアミノ基、もしくは炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換アミノ基 (例、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノ、メトキシフェニルアミノ、クロロフェニルアミノ、ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、n - ブトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、エチルチオカルバモイルアミノ、メチルスルファモイルアミノ、フェニルスルファモイルアミノ、エチルカルボニルアミノ、エチルチオカルボニルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ、クロロアセチルアミノ、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等) ;

【0016】

炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) のアミド基 (例、アセトアミド、アセチルメチルアミド、アセチルオクチルアミド等) ; 炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換もしくは無置換のウレイド基 (例、無置換のウレイド、メチルウレイド、エチルウレイド、ジメチルウレイド等) ; 炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換もしくは無置換のカルバモイル基 (例、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、n - ブチルカルバモイル、t - ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル、ピロリジノカルバモイル等) ; 無置換のスルファモイル基もしくは炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換スルファモイル基 (例、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等) ; ハロゲン原子 (例、フッ素、塩素、臭素等) ; 水酸基 ; メルカプト基 ; ニトロ基 ; シアノ基 ; カルボキシル基 ; スルホ基 ; ホスホノ基 (例、ジエトキシホスホノ等) ; ヘテロ環基 (例、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、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドレニン環、ピリジン環、モルホリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、スルホラン環、フラン環、チオフエン環、ピラゾール環、ピロール環、クロマン環、及びクマリン環など) 。

【0017】

10

20

30

40

50

Aは置換基であることが好ましく、置換基としては、色素としての安定性、発色性を良好ならしめるためにハメットの置換基定数( p )値が0.2以上のものであることが好ましい。ハメットの置換基定数は例えば、Chem. Rev. 91, 165 (1991)に記載されている。特に好ましい置換基は、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基及びアリアルスルホニル基である。

## 【0018】

Bは置換基であることが好ましく、置換基としては、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アミノ基又は置換アミノ基であることが好ましい。

## 【0019】

B<sub>1</sub>は、ハロゲン原子又は水素原子であることが好ましく、水素原子であることがもともと好ましい。

## 【0020】

Y<sub>1</sub>に結合する[ - C ( = C R ) - ( E ) x - C ( = X<sub>1</sub> ) - ] (以下、便宜的に、W<sub>1</sub>と称する。)と、Y<sub>2</sub>に結合する[ - C ( - C R ) = ( E ) x = C ( - X<sub>2</sub> - ) - ] (以下、便宜的に、W<sub>2</sub>と称する)とはそれぞれ共役状態にあるため、Y<sub>1</sub>とW<sub>1</sub>とで形成される炭素環もしくは複素環、及びY<sub>2</sub>とW<sub>2</sub>とで形成される炭素環もしくは複素環はそれぞれ共鳴構造の1つとして考えられる。上記Y<sub>1</sub>とW<sub>1</sub>、及びY<sub>2</sub>とW<sub>2</sub>とで形成される炭素環もしくは複素環は、4~7員環が好ましく、特に好ましくは、5員環または6員環である。これらの環は更に他の4~7員環と縮合環を形成していても良い。またこれらは置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、上記A、B、B<sub>1</sub>、及びRで表される置換基として示したものが挙げられる。複素環を形成するヘテロ原子として好ましいものは、B、N、O、S、Se、またはTeである。特に好ましくは、N、OまたはSである。xは0または1であり、好ましくは0である。

## 【0021】

X<sub>1</sub>は、= O、= N R<sub>1</sub>又は= C ( R<sub>2</sub> ) R<sub>3</sub>を表す。またX<sub>2</sub>は、- O、- N R<sub>1</sub>又は- C ( R<sub>2</sub> ) R<sub>3</sub>を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々独立に一価の置換基を表す。R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>で表される置換基は、前述したA、B、B<sub>1</sub>で表される置換基として示したものが挙げられる。R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>は、アルキル基(メチル、エチル)、アリアル基(例、フェニル)、シアノ基、アルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、ブトキシカルボニル)、アルキルスルホニル基(例メタンスルホニル)、又はアリアルスルホニル基(例、ベンゼンスルホニル)であることが好ましい。本発明においては、X<sub>1</sub>は、= Oであり、かつX<sub>2</sub>は、- Oである場合が好ましい。

## 【0022】

Y<sub>1</sub>とW<sub>1</sub>、およびY<sub>2</sub>とW<sub>2</sub>で形成される炭素環もしくは複素環としては例えば、以下のものが挙げられる。なお、例示中、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>及びR<sub>c</sub>は各々独立に、水素原子または置換基を表す。

## 【0023】

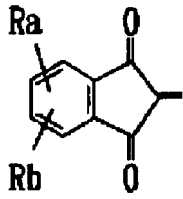
10

20

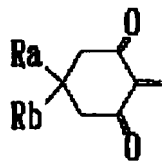
30

【化3】

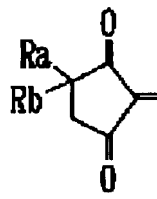
A-1



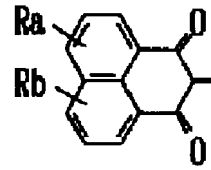
A-2



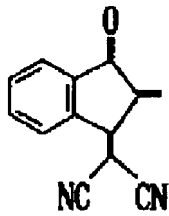
A-3



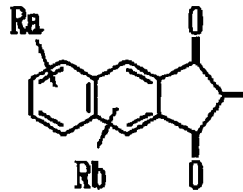
A-4



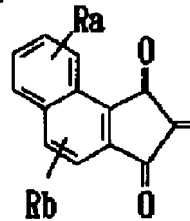
A-5



A-6



A-7

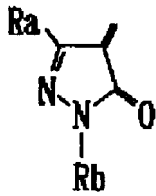


10

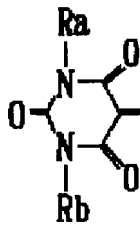
【0024】

【化4】

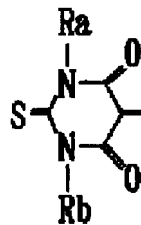
A-8



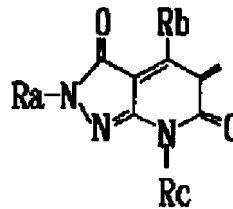
A-9



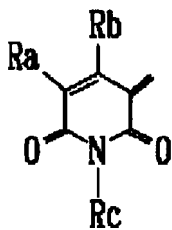
A-10



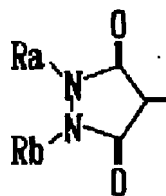
A-11



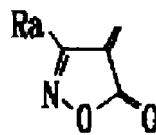
A-12



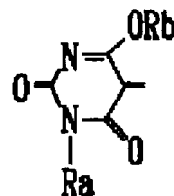
A-13



A-14



A-15



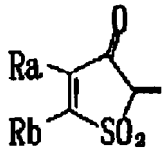
30

【0025】

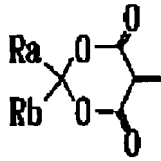
40

【化5】

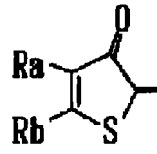
A-16



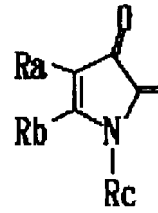
A-17



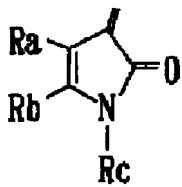
A-18



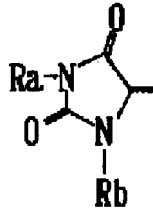
A-19



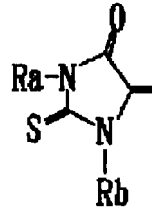
A-20



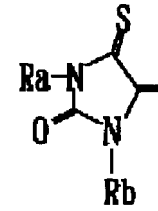
A-21



A-22



A-23

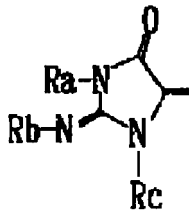


10

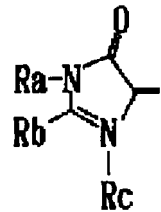
【0026】

【化6】

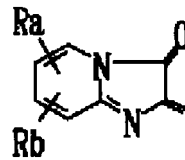
A-24



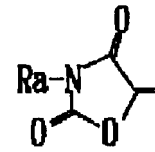
A-25



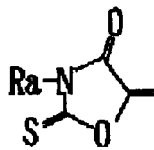
A-26



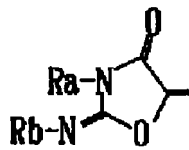
A-27



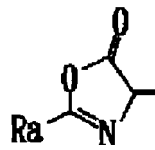
A-28



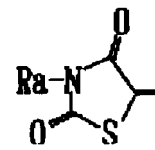
A-29



A-30



A-31

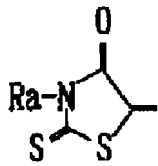


30

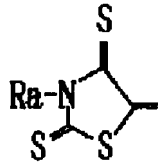
【0027】

【化7】

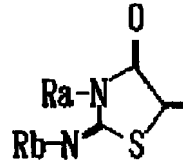
A-32



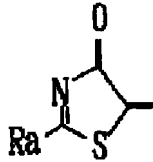
A-33



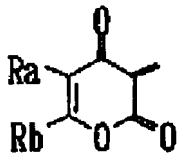
A-34



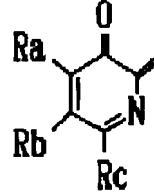
A-35



A-36

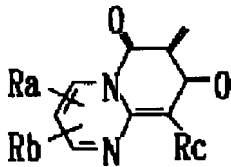


A-37

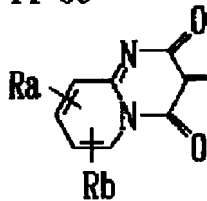


10

A-38



A-39

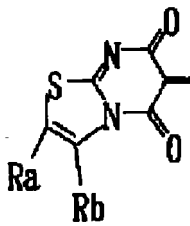


20

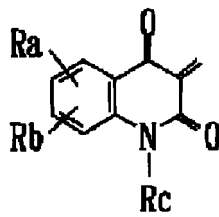
【0028】

【化8】

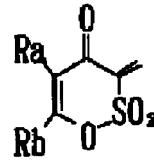
A-40



A-41

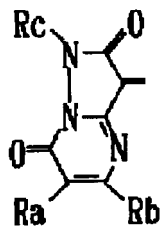


A-42

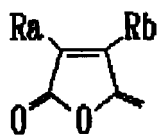


30

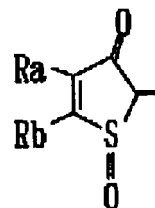
A-43



A-44



A-45

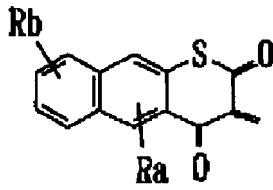


40

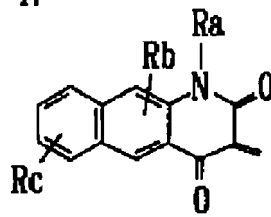
【0029】

【化9】

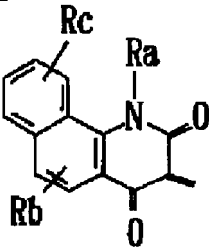
A-46



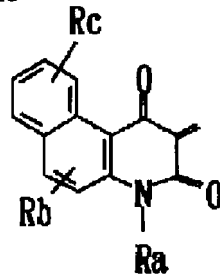
A-47



A-48

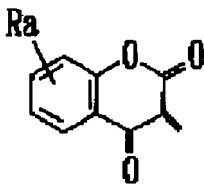


A-49

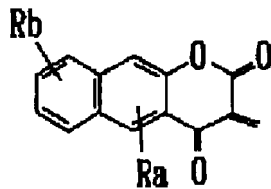


10

A-50



A-51

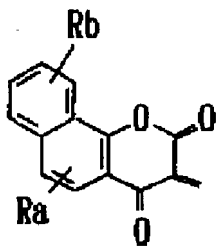


20

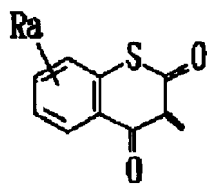
【0030】

【化10】

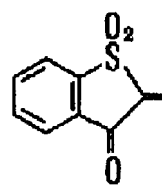
A-52



A-53

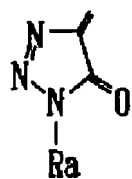


A-54

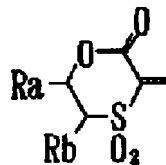


30

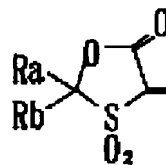
A-55



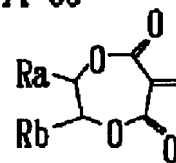
A-56



A-57



A-58



40

【0031】

好ましい炭素環または複素環は、A-8、A-9、A-10、A-11、A-12、A-13、A-14、A-16、A-17、A-36、A-39、A-41、A-54、及びA-57で示されるものである。更に好ましくは、A-8、A-9、A-10、A-13、A-14、A-16、A-17及びA-57で示されるものである。最も好ましくは

50

、A - 9、A - 10、A - 13、A - 17及びA - 57で示されるものである。

【0032】

Ra、Rb及びRcで表される置換基は、それぞれ前記A、B、B<sub>1</sub>で表される置換基として挙げたものと同義である。またRa、Rb及びRcはそれぞれ互いに連結して炭素環又は複素環を形成してもよい。炭素環としては、例えば、シクロヘキシル環、シクロペンチル環、シクロヘキセン環、及びベンゼン環などの飽和または不飽和の4～7員の炭素環を挙げることができる。また複素環としては、例えば、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロフラン環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、及びピラジン環などの飽和または不飽和の4～7員の複素環を挙げることができる。これらの炭素環または複素環は更に置換されていてもよい。更に置換し得る基としては、前記A、B、B<sub>1</sub>で表される置換基として挙げたものと同義である。

10

【0033】

nは0、1または2を表すが、好ましくは0または1である。nが2のときはA同志は同じでも異なってもよく、B同志は同じでも異なってもよい。

【0034】

一般式(I-1)において、nが1であり、X<sub>1</sub>が=Oで、X<sub>2</sub>がOである場合が好ましい。また、一般式(I-2)において、nが0であり、X<sub>1</sub>が=C(R<sub>2</sub>)R<sub>3</sub>であり、X<sub>2</sub>がOである場合が好ましい。

【0035】

次に、カチオン部について詳述する。M<sup>k+</sup>で表されるカチオンとしては、例えば、水素イオン又はナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、鉄イオン、銅イオン等の金属イオン、金属錯体イオン、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、オキソニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン、セレノニウムイオン、ヨードニウムイオン等が挙げられる。好ましくは、第4級アンモニウムイオンである。

20

【0036】

第4級アンモニウムは、一般に第3級アミン(例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N,N-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなど)あるいは含窒素複素環(ピリジン環、ピコリン環、2,2'-ビピリジル環、4,4'-ビピリジル環、1,10-フェナントロリン環、キノリン環、オキサゾール環、チアゾール環、N-メチルイミダゾール環、ピラジン環、テトラゾール環など)をアルキル化(メンシュトキン反応)、アルケニル化、アルキニル化あるいはアリール化して得られる。

30

【0037】

M<sup>k+</sup>で表される第4級アンモニウムイオンとしては、含窒素複素環からなる第4級アンモニウムイオンが好ましく、特に好ましくは第4級ピリジニウムイオンである。

【0038】

kは、1～10の整数を表す。好ましくは1～4である。特に好ましくは1～2である。

40

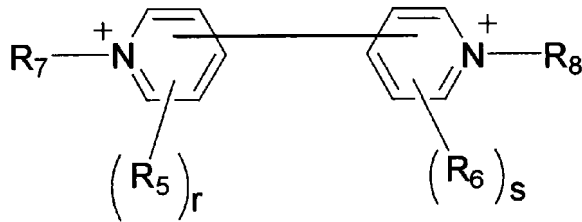
【0039】

M<sup>k+</sup>で表されるカチオンは、下記一般式(I-3)で示されるものが更に好ましい。これらの化合物は、通常2,2'-ビピリジルあるいは4,4'-ビピリジルを目的の置換基をもつハロゲン化物とのメンシュトキン反応(例えば、特開昭61-148162号公報参照)あるいは、特開昭51-16675号公報、及び特開平1-96171号公報に記載の方法に準ずるアリール化反応により容易に得ることができる。

【0040】

【化 1 1】

## 一般式 (1-3)



10

【0041】

式中、 $R_5$  及び  $R_6$  は、各々独立に置換基を表し、 $R_7$  及び  $R_8$  は、各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基または複素環基を表し、 $R_5$  と  $R_6$ 、 $R_5$  と  $R_7$ 、 $R_6$  と  $R_8$  又は  $R_7$  と  $R_8$  は各々互いに連結して環を形成してもよく、 $r$  及び  $s$  は、各々独立に 0 ~ 4 の整数を表し、そして  $r$  と  $s$  が 2 以上の場合には、複数の  $R_5$  及び  $R_6$  は各々互いに同じであっても異なってもよい。

【0042】

上記  $R_7$  および  $R_8$  で表されるアルキル基は、炭素数 1 ~ 18 の置換もしくは無置換のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 8 の置換もしくは無置換のアルキル基である。これらは、直鎖状、分岐鎖状、あるいは環状であってもよい。これらの例としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ヘキシル、ネオペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル及びシクロプロピル等が挙げられる。

20

【0043】

アルキル基の置換基の例としては、以下のものを挙げるができる。炭素数 2 ~ 18 (好ましくは炭素数 2 ~ 8) の置換もしくは無置換のアルケニル基 (例、ビニル) ; 炭素数 2 ~ 18 (好ましくは炭素数 2 ~ 8) の置換もしくは無置換のアルキニル基 (例、エチニル) ; 炭素数 6 ~ 10 の置換もしくは無置換のアリール基 (例、フェニル、ナフチル) ; ハロゲン原子 (例、F、Cl、Br 等) ; 炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換もしくは無置換のアルコキシ基 (例、メトキシ、エトキシ) ; 炭素数 6 ~ 10 の置換もしくは無置換のアリールオキシ基 (例、フェノキシ、 $p$ -メトキシフェノキシ) ; 炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換もしくは無置換のアルキルチオ基 (例、メチルチオ、エチルチオ) ; 炭素数 6 ~ 10 の置換もしくは無置換のアリールチオ基 (例、フェニルチオ) ; 炭素数 2 ~ 18 (好ましくは炭素数 2 ~ 8) の置換もしくは無置換のアシル基 (例、アセチル、プロピオニル) ;

30

【0044】

炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基 (例、メタンスルホニル、 $p$ -トルエンシルホニル) ; 炭素数 2 ~ 18 (好ましくは炭素数 2 ~ 8) の置換もしくは無置換のアシルオキシ基 (例、アセトキシ、プロピオニルオキシ) ; 炭素数 2 ~ 18 (好ましくは炭素数 2 ~ 8) の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル) ; 炭素数 7 ~ 11 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基 (例、ナフトキシカルボニル) ; 無置換のアミノ基、または炭素数 1 ~ 18 (好ましくは炭素数 1 ~ 8) の置換アミノ基 (例、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノ、メトキシフェニルアミノ、クロロフェニルアミノ、ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、 $n$ -ブトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、エチルチオカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、アセチルアミノ、エチルカルボニルアミノ、エチルチオカルバモイル

40

50

アミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ、クロロアセチルアミノ、メチルスルホニルアミノ)；

【0045】

炭素数1～18(好ましくは炭素数1～8)の置換もしくは無置換のカルバモイル基(例、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、n-ブチルカルバモイル、t-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル、ピロリジノカルバモイル)；無置換のスルファモイル基、もしくは炭素数1～18(好ましくは炭素数1～8)の置換スルファモイル基(例、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル)；シアノ基；ニトロ基；カルボキシ基；水酸基；ヘテロ環基(例、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、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドレニン環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、スルホラン環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、ピロール環、クロマン環、クマリン環)。

10

【0046】

上記R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>で表されるアルケニル基は、炭素数2～18の置換もしくは無置換のアルケニル基が好ましく、より好ましくは炭素数2～8の置換もしくは無置換のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、1-プロペニル、1,3-ブタジエニル等が挙げられる。アルケニル基の置換基としては、前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。

【0047】

上記R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>で表されるアルキニル基は、炭素数2～18の置換もしくは無置換のアルキニル基が好ましく、より好ましくは炭素数2～8の置換もしくは無置換のアルキニル基であり、例えば、エチニル、2-プロピニル等が挙げられる。アルキニル基の置換基は、前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。

20

【0048】

上記R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>で表されるアラルキル基は、炭素数7～18の置換もしくは無置換のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル、メチルベンジル等が好ましい。アラルキル基の置換基は前記アルキル基の置換基として挙げたものが挙げられる。

【0049】

上記R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>で表されるアリール基は、炭素数6～18の置換もしくは無置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられる。アリール基の置換基は前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。またこれらの他に、アルキル基(例えば、メチル、エチル等)も好ましい。

30

【0050】

上記R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>で表される複素環基は、炭素原子、窒素原子、酸素原子、あるいは硫黄原子から構成される5～6員環の飽和又は不飽和の複素環であり、これらの例としては、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、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドレニン環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、スルホラン環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、ピロール環、クロマン環、及びクマリン環が挙げられる。複素環基は置換されていてもよく、その場合の置換基としては、前記アルキル基の置換基として挙げたものが好ましい。

40

【0051】

R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>で表される置換基は、前記アルキル基の置換基として挙げたものと同義である。またこれらの他に、アルキル基(例えばメチル、エチル等)も挙げることができる。

【0052】

r及びsは、各々独立に0～4の整数を表し、r及びsとして好ましくは0または1であり、最も好ましくは0である。

【0053】

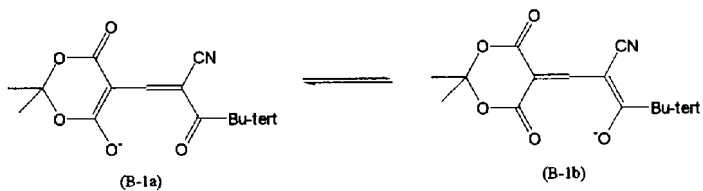
本発明で用いられる一般式(I-1)および/または一般式(I-2)で表される色素

50

化合物のアニオン部（〔B - 〕で表示）とカチオン部（「C - 」で表示）の例を以下に具体的に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、具体例としてあげた本発明の色素化合物のアニオン部の表記は一般式（I - 1）、（I - 2）の両方の表記が可能であるものもあるが、便宜上（I - 2）の表記に統一している。例えば、B - 1 に関して一般式（I - 1）に属する表記である B - 1 b と、（I - 2）に属する B - 1 a の表記が可能であるが、表中ではこれらを代表して B - 1 a で表記した。

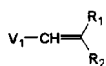
【 0 0 5 4 】

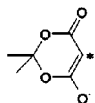
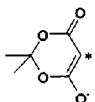
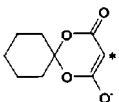
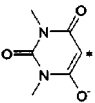
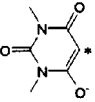
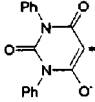
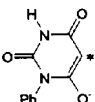
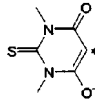
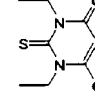
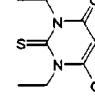
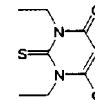
【 化 1 2 】



【 0 0 5 5 】

## 【化 1 3】



No.	V <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
B-1		CN	COBu-tert
B-2		CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
B-3		CN	SO <sub>2</sub> Ph
B-4		CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
B-5		SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
B-6		CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
B-7		SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
B-8		CN	SO <sub>2</sub> Ph
B-9		CN	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
B-10		CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
B-11		CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

10

20

30

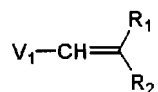
40

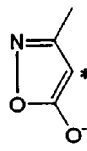
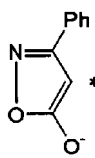
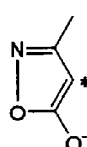
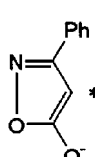
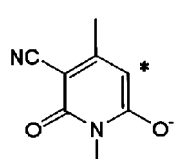
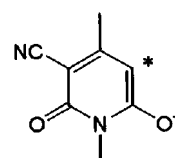
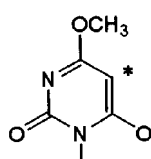
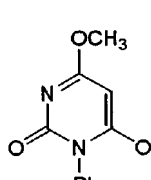
## 【 0 0 5 6 】

## 【化 1 4】

No.	$V_1$	$R_1$	$R_2$	
B-12		CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
B-13		CN	COCH <sub>3</sub>	10
B-14		CN	SO <sub>2</sub> Ph	
B-15		CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
B-16		SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	20
B-17		CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
B-18		CN	COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	30
B-19		CN	SO <sub>2</sub> Ph	
B-20		CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
B-21		CN	SO <sub>2</sub> Ph	40
B-22		CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	

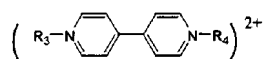
【化 1 5】

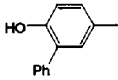
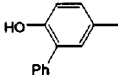
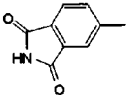
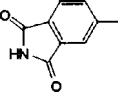
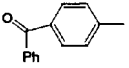
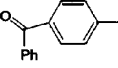
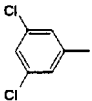
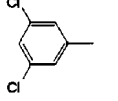
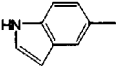
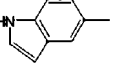
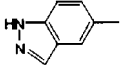
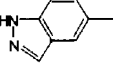
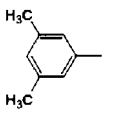
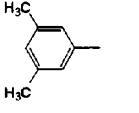
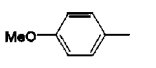
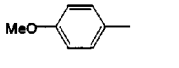
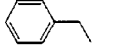



No.	V <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
B-23		CN	COCH <sub>3</sub>	10
B-24		CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
B-25		CN	SO <sub>2</sub> Ph	20
B-26		CN	CN	
B-27		SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	30
B-28		CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
B-29		CN	COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	40
B-30		CN	SO <sub>2</sub> Ph	

【 0 0 5 8 】

## 【化 1 6】



No.	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
C-1		
C-2		
C-3		
C-4		
C-5		
C-6		
C-7		
C-8		
C-9		
C-10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

10

20

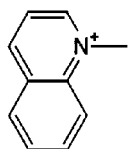
30

40

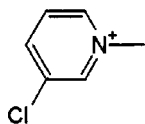
## 【 0 0 5 9 】

## 【化 1 7】

C-11



C-12



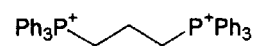
C-13



C-14



C-15



50

## 【 0 0 6 0 】

本発明で用いられる好ましい具体的な化合物例を下記の表 1 に示す。表 1 において、化合物例 ( D y e ) は、アニオン部とカチオン部との組み合わせでなるものである。

## 【 0 0 6 1 】

## 【 表 1 】

化合物No.	アニオン部	カチオン部
S-1	B-1	C-1
S-2	B-1	C-2
S-3	B-1	C-11
S-4	B-4	C-1
S-5	B-4	C-2
S-6	B-9	C-1
S-7	B-9	C-2
S-8	B-9	C-3
S-9	B-11	C-3
S-10	B-13	C-4
S-11	B-13	C-5
S-12	B-15	C-7
S-13	B-16	C-8
S-14	B-20	C-10

10

20

30

## 【 0 0 6 2 】

本発明に係わる一般式 ( I - 1 ) および / または一般式 ( I - 2 ) で示される色素化合物は、単独で用いてもよく、あるいは二種以上を併用してもよい。また本発明に係わる色素化合物とこれ以外の色素化合物とを併用してもよい。

## 【 0 0 6 3 】

本発明の光情報記録媒体の記録層には、記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。褪色防止剤としては、一般的に一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。その具体例としては、特開昭 5 8 - 1 7 5 6 9 3 号、同 5 9 - 8 1 1 9 4 号、同 6 0 - 1 8 3 8 7 号、同 6 0 - 1 9 5 8 6 号、同 6 0 - 1 9 5 8 7 号、同 6 0 - 3 5 0 5 4 号、同 6 0 - 3 6 1 9 0 号、同 6 0 - 3 6 1 9 1 号、同 6 0 - 4 4 5 5 4 号、同 6 0 - 4 4 5 5 5 号、同 6 0 - 4 4 3 8 9 号、同 6 0 - 4 4 3 9 0 号、同 6 0 - 5 4 8 9 2 号、同 6 0 - 4 7 0 6 9 号、同 6 3 - 2 0 9 9 9 5 号、特開平 4 - 2 5 4 9 2 号、特公平 1 - 3 8 6 8 0 号、及び同 6 - 2 6 0 2 8 号等の各公報、ドイツ特許 3 5 0 3 9 9 号明細書、そして日本化学会誌 1 9 9 2 年 1 0 月号第 1 1 4 1 頁などに記載のものを挙げるができる。好ましい一重項酸素クエンチャーの例としては、下記の一般式 ( II ) で表される化合物を挙げるができる。

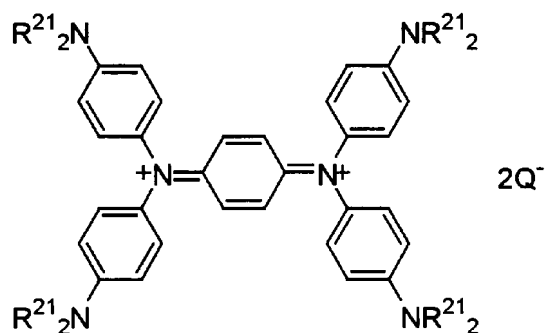
40

一般式 ( II ) :

## 【 0 0 6 4 】

50

## 【化 18】



10

## 【0065】

但し、R<sup>21</sup>は置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、そしてQ<sup>-</sup>はアニオンを表わす。

## 【0066】

一般式(II)において、R<sup>21</sup>は置換されていてもよい炭素数1~8のアルキル基が一般的であり、無置換の炭素数1~6のアルキル基が好ましい。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子(例、F、Cl)、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、アルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ)、アシル基(例、アセチル、プロピオニル)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、プロピオニルオキシ)、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アルケニル基(例、ビニル)、アリール基(例、フェニル、ナフチル)を挙げることができる。これらの中で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基が好ましい。Q<sup>-</sup>のアニオンの好ましい例としては、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、及びSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>を挙げることができる。

20

一般式(II)で表される化合物例を表2に記載する。

## 【0067】

【表 2】

表 2

化合物番号	R <sup>21</sup>	Q <sup>-</sup>	
II-1	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
II-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10
II-3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
II-4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
II-5	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
II-6	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	
II-7	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
II-8	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	20

## 【0068】

前記一重項酸素クエンチャーなどの褪色防止剤の使用量は、色素の量に対して、通常0.1～50質量%の範囲であり、好ましくは、0.5～45質量%の範囲、更に好ましくは、3～40質量%の範囲、特に好ましくは5～25質量%の範囲である。

## 【0069】

<光情報記録媒体の態様>

本発明の光情報記録媒体は、態様[1]：厚さ0.7～2mmの基板の上に、色素を含有する追記型記録層と、厚さ0.01～0.5mmのカバー層と、をこの順に有する光情報記録媒体または態様[2]：厚さ0.1～1.0mmの基板の上に、色素を含有する追記型記録層と、厚さ0.1～1.0mmの保護基板と、をこの順に有する光情報記録媒体であることが好ましい。態様[1]においては前記基板に形成されるプリグループのトラックピッチが50～500nm、溝幅が25～250nm、溝深さが5～150nmであることが好ましく、態様[2]においては前記基板に形成されるのプリグループのトラックピッチが200～600nm、溝幅が50～300nm、溝深さが30～200nmであり、ウォブル振幅が10～50nmであることが好ましい。

態様[1]の光情報記録媒体は、少なくとも、基板と、追記型記録層と、カバー層を有する態様であり、まずこれらに必須の部材について順に説明する。

## 【0070】

〔態様[1]の基板〕

好ましい態様[1]の基板には、トラックピッチ、溝幅（半値幅）、溝深さ、及びウォブル振幅のいずれもが下記の範囲である形状を有するプリグループ（案内溝）が形成されていることが必須である。このプリグループは、CD-RやDVD-Rに比べてより高い記録密度を達成するために設けられたものであり、例えば、本発明の光情報記録媒体を、青色レーザーに対応する媒体として使用する場合に好適である。

## 【0071】

プリグループのトラックピッチは、50～500nmの範囲であることが必須であり、上限値が420nm以下であることが好ましく、370nm以下であることがより好まし

く、330 nm以下であることが更に好ましい。また、下限値は、100 nm以上であることが好ましく、200 nm以上であることがより好ましく、260 nm以上であることが更に好ましい。トラックピッチが50 nm未満では、プリグループを正確に形成することが困難になる上、クロストークの問題が発生することがあり、500 nmを超えると、記録密度が低下する問題が生ずることがある。

#### 【0072】

プリグループの溝幅（半値幅）は、25～250 nmの範囲であることが必須であり、上限値が200 nm以下であることが好ましく、170 nm以下であることがより好ましく、150 nm以下であることが更に好ましい。また、下限値は、50 nm以上であることが好ましく、80 nm以上であることがより好ましく、100 nm以上であることが更に好ましい。

10

プリグループの溝幅が25 nm未満では、成型時に溝が十分に転写されなかったり、記録のエラーレートが高くなったりすることがあり、250 nmを超えると、記録時に形成されるピットが広がってしまい、クロストークの原因となったり、十分な変調度が得られないことがある。

#### 【0073】

プリグループの溝深さは、5～150 nmの範囲であることが必須であり、上限値が100 nm以下であることが好ましく、70 nm以下であることがより好ましく、50 nm以下であることが更に好ましい。また、下限値は、10 nm以上であることが好ましく、20 nm以上であることがより好ましく、28 nm以上であることが更に好ましい。

20

プリグループの溝深さが5 nm未満では、十分な記録変調度が得られないことがあり、150 nmを超えると、反射率が大幅に低下することがある。

#### 【0074】

また、プリグループの溝傾斜角度は、上限値が80°以下であることが好ましく、70°以下であることがより好ましく、60°以下であることが更に好ましく、50°以下であることが特に好ましい。また、下限値は、20°以上であることが好ましく、30°以上であることがより好ましく、40°以上であることが更に好ましい。

プリグループの溝傾斜角度が20°未満では、十分なトラックエラー信号振幅が得られないことがあり、80°を超えると、成型が困難となる。

#### 【0075】

30

本発明において用いられる基板としては、従来の光情報記録媒体の基板材料として用いられている各種の材料を任意に選択して使用することができる。

具体的には、ガラス；ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン；ポリエステル；アルミニウム等の金属；等を挙げることができ、所望によりこれらを併用してもよい。

上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性及び低価格等の点から、アモルファスポリオレフィン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂が好ましく、ポリカーボネートが特に好ましい。

これらの樹脂を用いた場合、射出成型を用いて基板を作製することができる。

40

また、基板の厚さは、0.7～2 mmの範囲であることを要し、0.9～1.6 mmの範囲であることが好ましく、1.0～1.3 mmとすることがより好ましい。

#### 【0076】

なお、後述する光反射層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上の目的で、下塗層を形成することが好ましい。

該下塗層の材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン

50

、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤等の表面改質剤；を挙げることができる。

下塗層は、上記材料を適当な溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製した後、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコート等の塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は、一般に0.005～20 μmの範囲にあり、好ましくは0.01～10 μmの範囲である。

#### 【0077】

〔態様[1]の追記型記録層〕

好ましい態様[1]の追記型記録層は、色素を、結合剤等と共に適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いで、この塗布液を、基板上又は後述する光反射層上に塗布して塗膜を形成した後、乾燥することにより形成される。ここで、追記型記録層は、単層でも重層でもよく、重層構造の場合、塗布液を塗布する工程が複数回行われることになる。

塗布液中の色素の濃度は、一般に0.01～15質量%の範囲であり、好ましくは0.1～10質量%の範囲、より好ましくは0.5～5質量%の範囲、最も好ましくは0.5～3質量%の範囲である。

#### 【0078】

塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、乳酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン；ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミド等のアミド；メチルシクロヘキサン等の炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン等のエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールジアセトンアルコール等のアルコール；2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素系溶剤；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、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；等を挙げることができる。

上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独で、あるいは二種以上を組み合わせで使用することができる。塗布液中には、さらに、酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤等各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

#### 【0079】

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法等を挙げることができる。

塗布の際、塗布液の温度は23～50の範囲であることが好ましく、24～40の範囲であることがより好ましく、中でも、23～50の範囲であることが特に好ましい。

#### 【0080】

このようにして形成された追記型記録層の厚さは、グループ（前記基板において凸部）上で、300nm以下であることが好ましく、250nm以下であることがより好ましく、200nm以下であることが更に好ましく、180nm以下であることが特に好ましい。下限値としては30nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがより好ましく、70nm以上であることが更に好ましく、90nm以上であることが特に好ましい。

また、追記型記録層の厚さは、ランド上（前記基板において凹部）で、400nm以下であることが好ましく、300nm以下であることがより好ましく、250nm以下であることが更に好ましい。下限値としては、70nm以上であることが好ましく、90nm以上であることがより好ましく、110nm以上であることが更に好ましい。

更に、グループ上の追記型記録層の厚さ/ランド上の追記型記録層の厚さの比は、0.4以上であることが好ましく、0.5以上であることがより好ましく、0.6以上であることが更に好ましく、0.7以上であることが特に好ましい。上限値としては、1未満であることが好ましく、0.9以下であることがより好ましく、0.85以下であることが更に好ましく、0.8以下であることが特に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0081】

塗布液が結合剤を含有する場合、該結合剤の例としては、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴム等の天然有機高分子物質；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物等の合成有機高分子；を挙げることができる。追記型記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、一般に色素に対して0.01倍量～50倍量（質量比）の範囲にあり、好ましくは0.1倍量～5倍量（質量比）の範囲にある。 10

## 【0082】

また、追記型記録層には、該追記型記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。褪色防止剤としては一般的に一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。

その具体例としては、特開昭58-175693号公報、同59-81194号公報、同60-18387号公報、同60-19586号公報、同60-19587号公報、同60-35054号公報、同60-36190号公報、同60-36191号公報、同60-44554号公報、同60-44555号公報、同60-44389号公報、同60-44390号公報、同60-54892号公報、同60-47069号公報、同63-209995号公報、特開平4-25492号公報、特公平1-38680号公報、及び同6-26028号公報等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学会誌1992年10月号第1141頁等に記載のものを挙げることができる。 20

前記一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤の使用量は、色素の量に対して、通常0.1～50質量％の範囲であり、好ましくは、0.5～45質量％の範囲、更に好ましくは、3～40質量％の範囲、特に好ましくは5～25質量％の範囲である。

## 【0083】

## 〔態様[1]のカバー層〕

好ましい態様[1]のカバー層は、上述した追記型記録層又は後述するバリア層上に、接着剤や粘着材を介して貼り合わされる。 30

本発明において用いられるカバー層としては、透明な材質のフィルムであれば、特に限定されないが、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン；ポリエステル；三酢酸セルロース等を使用することが好ましく、中でも、ポリカーボネート又は三酢酸セルロースを使用することがより好ましい。

なお、「透明」とは、記録及び再生に用いられる光に対して、透過率80％以上であることを意味する。

## 【0084】

また、カバー層は、本発明の効果を妨げない範囲において、種々の添加剤が含有されていてもよい。例えば、波長400nm以下の光をカットするためのUV吸収剤及び/又は500nm以上の光をカットするための色素が含有されていてもよい。 40

更に、カバー層の表面物性としては、表面粗さが2次元粗さパラメータ及び3次元粗さパラメータのいずれも5nm以下であることが好ましい。

また、記録及び再生に用いられる光の集光度の観点から、カバー層の複屈折は10nm以下であることが好ましい。

## 【0085】

カバー層の厚さは、記録及び再生のために照射されるレーザ光の波長やNAにより、適宜、規定されるが、本発明においては、0.01～0.5mmの範囲内であり、0.05～0.12mmの範囲であることがより好ましい。 50

また、カバー層と、接着剤又は粘着剤からなる層と、を合わせた総厚は、0.09 ~ 0.11 mmであることが好ましく、0.095 ~ 0.105 mmであることがより好ましい。

なお、カバー層の光入射面には、光情報記録媒体の製造時に、光入射面が傷つくことを防止するための保護層（ハードコート層）が設けられていてもよい。

#### 【0086】

カバー層を貼り合わせるために用いられる接着剤は、例えばUV硬化樹脂、EB硬化樹脂、熱硬化樹脂等を使用することが好ましく、特にUV硬化樹脂を使用することが好ましい。

接着剤としてUV硬化樹脂を使用する場合は、該UV硬化樹脂をそのまま、若しくはメチルエチルケトン、酢酸エチル等の適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、ディスペンサからバリア層表面に供給してもよい。また、作製される光情報記録媒体の反りを防止するため、接着層を構成するUV硬化樹脂は硬化収縮率の小さいものが好ましい。このようなUV硬化樹脂としては、例えば、大日本インキ化学工業（株）社製の「SD-640」等のUV硬化樹脂を挙げることができる。

10

#### 【0087】

接着剤は、例えば、バリア層からなる被貼り合わせ面上に、所定量塗布し、その上に、カバー層を載置した後、スピンコートにより接着剤を、被貼り合わせ面とカバー層との間に均一になるように広げた後、硬化させることが好ましい。

このような接着剤からなる接着剤層の厚さは、0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは0.5 ~ 50  $\mu\text{m}$ の範囲、更に好ましくは10 ~ 30  $\mu\text{m}$ の範囲である。

20

#### 【0088】

また、カバー層を貼り合わせるために用いられる粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、シリコン系の粘着剤を使用することができるが、透明性、耐久性の観点から、アクリル系の粘着剤が好ましい。かかるアクリル系の粘着剤としては、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレートなどを主成分とし、凝集力を向上させるために、短鎖のアルキルアクリレートやメタクリレート、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートと、架橋剤との架橋点となりうるアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド誘導体、マレイン酸、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレートなどと、を共重合したものをを用いることが好ましい。主成分と、短鎖成分と、架橋点を付加するための成分と、の混合比率、種類を、適宜、調節することにより、ガラス転移温度（ $T_g$ ）や架橋密度を変えることができる。

30

#### 【0089】

上記粘着剤と併用される架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤が挙げられる。かかるイソシアネート系架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート類を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品としては、日本ポリウレタン社製のコロネットL、コロネットHL、コロネット2030、コロネット2031、ミリオネットMR、ミリオネットHTL；武田薬品社製のタケネットD-102、タケネットD-110N、タケネットD-200、タケネットD-202；住友バイエル社製のデスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL；等を挙げることができる。

40

#### 【0090】

粘着剤は、バリア層からなる被貼り合わせ面上に、所定量、均一に塗布し、その上に、カバー層を載置した後、硬化させてもよいし、予め、カバー層の片面に、所定量を均一に塗布して粘着剤塗膜を形成しておき、該塗膜を被貼り合わせ面に貼り合わせ、その後、硬化させてもよい。

50

また、カバー層に、予め、粘着剤層が設けられた市販の粘着フィルムを用いてもよい。  
 このような粘着剤からなる粘着剤層の厚さは、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、  
 より好ましくは $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲、更に好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲である。

#### 【0091】

〔態様[1]におけるその他の層〕

好ましい態様[1]の光情報記録媒体は、本発明の効果を損なわない範囲においては、上述の必須の層に加え、他の任意の層を有していてもよい。かかる他の任意の層としては、例えば、基板の裏面（追記型記録層形成面側に対する裏面）に形成される、所望の画像を有するレーベル層や、基板と追記型記録層との間に設けられる光反射層（後述）、追記型記録層とカバー層との間に設けられるバリア層（後述）、該光反射層と追記型記録層との間に設けられる界面層などが挙げられる。ここで、かかるレーベル層は、紫外線硬化樹脂、熱硬化性樹脂、及び熱乾燥樹脂などを用いて形成される。

10

なお、これら必須及び任意の層は、いずれも単層でもよいし、多層構造を有してもよい。

#### 【0092】

〔態様[1]における光反射層〕

好ましい態様[1]の光情報記録媒体において、レーザ光に対する反射率を高めたり、記録再生特性を改良する機能を付与するために、基板と追記型記録層との間に、光反射層を形成することが好ましい。

光反射層は、レーザ光に対する反射率が高い光反射性物質を、真空蒸着、スパッタリング又はイオンプレーティングすることにより基板上に形成することができる。

20

光反射層の層厚は、一般的には $10 \sim 300 \text{nm}$ の範囲とし、 $50 \sim 200 \text{nm}$ の範囲とすることが好ましい。

なお、前記反射率は、70%以上であることが好ましい。

#### 【0093】

反射率が高い光反射性物質としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi等の金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらの光反射性物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、又は合金として用いてもよい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。特に好ましくは、Au、Ag、Alあるいはこれらの合金であり、最も好ましくは、Au、Agあるいはこれらの合金である。

30

#### 【0094】

〔態様[1]におけるバリア層（中間層）の形成工程〕

好ましい態様[1]の光情報記録媒体においては、追記型記録層とカバー層との間にバリア層を形成することが好ましい。

該バリア層は、追記型記録層の保存性を高める、追記型記録層とカバー層との接着性を向上させる、反射率を調整する、熱伝導率を調整する、等のために設けられる。

バリア層に用いられる材料としては、記録及び再生に用いられる光を透過する材料であり、上記の機能を発現し得るものであれば、特に、制限されるものではないが、例えば、一般的には、ガスや水分の透過性の低い材料であり、誘電体であることが好ましい。

40

具体的には、Zn、Si、Ti、Te、Sn、Mo、Ge等の窒化物、酸化物、炭化物、硫化物からなる材料が好ましく、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TeO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS-SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ が好ましく、 $\text{ZnS-SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ がより好ましい。

#### 【0095】

また、バリア層は、真空蒸着、DCスパッタリング、RFスパッタリング、イオンプレーティングなどの真空成膜法により形成することができる。中でも、スパッタリングを用いることがより好ましく、RFスパッタリングを用いることが更に好ましい。

50

本発明におけるバリア層の厚さは、1～200nmの範囲であることが好ましく、2～100nmの範囲であることがより好ましく、3～50nmの範囲であることが更に好ましい。

【0096】

次に好ましい態様[2]の光情報記録媒体について説明する。

ここで、態様[2]の光情報記録媒体は、貼り合わせ型の層構成を有する光情報記録媒体であり、その代表的な層構成としては、下記の通りである。

(1) 第1の層構成は、基板上に、追記型記録層、光反射層、接着層を順次形成し、接着層上に保護基板を設ける構成である。

(2) 第2の層構成は、基板上に、追記型記録層、光反射層、保護層、接着層を順次形成し、接着層上に保護基板を設ける構成である。 10

(3) 第3の層構成は、基板上に、追記型記録層、光反射層、保護層、接着層、保護層を順次形成し、該保護層上に保護基板を設ける構成である。

(4) 第4の層構成は、基板上に、追記型記録層、光反射層、保護層、接着層、保護層、光反射層を順次形成し、該光反射層上に保護基板を設ける構成である。

(5) 第5の層構成は、基板上に、追記型記録層、光反射層、接着層、光反射層を順次形成し、該光反射層上に保護基板を設ける構成である。

なお、上記(1)～(5)の層構成は単なる例示であり、当該層構成は上述の順番のみでなく、一部を入れ替えてもよいし、一部を省略してもかまわない。また、追記型記録層は、保護基板側にも形成されていてもよく、その場合、両面からの記録、再生が可能な光情報記録媒体となる。更に、各層は1層で構成されても複数層で構成されてもよい。 20

本発明の光情報記録媒体として、基板上に、追記型記録層、光反射層、接着層、保護基板をこの順に有する構成のものを例にとり、以下にその説明をする。

【0097】

〔態様[2]の基板〕

好ましい態様[2]における基板には、トラックピッチ、溝幅(半値幅)、溝深さ、及びウォブル振幅のいずれもが下記の範囲である形状を有するプリグループ(案内溝)が形成されていることが必須である。このプリグループは、CD-RやDVD-Rに比べてより高い記録密度を達成するために設けられたものであり、例えば、本発明の光情報記録媒体を、青紫色レーザに対応する媒体として使用する場合に好適である。 30

【0098】

プリグループのトラックピッチは、200～600nmの範囲であることが必須であり、上限値が500nm以下であることが好ましく、450nm以下であることがより好ましく、430nm以下であることが更に好ましい。また、下限値は、300nm以上であることが好ましく、330nm以上であることがより好ましく、370nm以上であることが更に好ましい。

トラックピッチが200nm未満では、プリグループを正確に形成することが困難になる上、クロストークの問題が発生することがあり、600nmを超えると、記録密度が低下する問題が生ずることがある。

【0099】

プリグループの溝幅(半値幅)は、50～300nmの範囲であることが必須であり、上限値が250nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがより好ましく、180nm以下であることが更に好ましい。また、下限値は、100nm以上であることが好ましく、120nm以上であることがより好ましく、140nm以上であることが更に好ましい。プリグループの溝幅が50nm未満では、成型時に溝が十分に転写されなかったり、記録のエラーレートが高くなったりすることがあり、300nmを超えると、記録時に形成されるピットが広がってしまい、クロストークの原因となったり、十分な変調度を得られないことがある。 40

【0100】

プリグループの溝深さは、30～200nmの範囲であることが必須であり、上限値が 50

170 nm以下であることが好ましく、140 nm以下であることがより好ましく、120 nm以下であることが更に好ましい。また、下限値は、40 nm以上であることが好ましく、50 nm以上であることがより好ましく、60 nm以上であることが更に好ましい。

ブリググループの溝深さが30 nm未満では、十分な記録変調度を得られないことがあり、200 nmを超えると、反射率が大幅に低下することがある。

#### 【0101】

好ましい態様[2]において用いられる基板としては、従来の光情報記録媒体の基板材料として用いられている各種の材料を任意に選択して使用することができ、具体例及び好ましい例は態様[1]の基板と同様である。

また、基板の厚さは、0.1~1.0 mmの範囲であることを要し、0.2~0.8 mmの範囲であることが好ましく、0.3~0.7 mmの範囲であることがより好ましい。

#### 【0102】

なお、後述する追記型記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上の目的で、下塗層を形成することが好ましく、該下塗層の材料、塗布法及び層厚の具体例及び好ましい例は態様[1]の下塗層と同様である。

#### 【0103】

〔態様[2]の追記型記録層〕

好ましい態様[2]の追記型記録層に関する詳細な説明は、態様[1]の追記型記録層に関するものと同様である。

#### 【0104】

〔態様[2]の光反射層〕

好ましい態様[2]において、レーザ光に対する反射率を高めたり、記録再生特性を改良する機能を付与するために、追記型記録層上に光反射層を形成することがある。態様[2]の光反射層に関する詳細は態様[1]の光反射層と同様である。

#### 【0105】

〔態様[2]の接着層〕

好ましい態様[2]における接着層は、上記光反射層と、保護基板との密着性を向上させるために形成される任意の層である。接着層を構成する材料としては、光硬化性樹脂が好ましく、なかでもディスクの反りを防止するため、硬化収縮率の小さいものが好ましい。このような光硬化性樹脂としては、例えば、大日本インク社製の「SD-640」、「SD-347」等のUV硬化性樹脂(UV硬化性接着剤)を挙げることができる。また、接着層の厚さは、弾力性を持たせるため、1~1000 μmの範囲が好ましい。

#### 【0106】

〔態様[2]の保護基板〕

好ましい態様[2]における保護基板(ダミー基板)は、上述した基板と同じ材質で、同じ形状のものを使用することができる。保護基板の厚さとしては、厚さ0.1~1.0 mmの範囲であることを要し、0.2~0.8 mmの範囲であることが好ましく、0.3~0.7 mmの範囲であることがより好ましい。

#### 【0107】

〔態様[2]の保護層〕

好ましい態様[2]の光情報記録媒体は、その層構成によっては、光反射層や追記型記録層などを物理的及び化学的に保護する目的で保護層が設けられることある。

保護層に用いられる材料の例としては、ZnS、ZnS-SiO<sub>2</sub>、SiO、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。

保護層は、例えば、プラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して光反射層上に貼り合わせるにより形成することができる。また、真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。

#### 【0108】

10

20

30

40

50

また、保護層として、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を用いる場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのまま若しくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後、この塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1 μm ~ 1 mmの範囲にある。

【0109】

〔態様[2]のその他の層〕

好ましい態様[2]の光情報記録媒体は、本発明の効果を損なわない範囲においては、上述の層に加え、他の任意の層を有していてもよい。かかる他の任意の層の詳細な説明は態様[1]のその他の層と同様である。

10

【0110】

<光情報記録方法>

本発明の光情報記録方法は、好ましい態様[1]または[2]の光情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。まず光情報記録媒体を定線速度(0.5 ~ 10 m/秒)または定角速度にて回転させながら、基板側あるいは保護層側から半導体レーザー光などの記録用の光を照射する。この光の照射により、記録層がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的变化(例えば、ピットの生成)が生じてその光学的特性を変えることにより、情報が記録されると考えられる。

20

本発明においては、記録光として550 nm以下、好ましくは440 nm以下、より好ましくは390 ~ 440 nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザー光が用いられる。好ましい光源としては390 ~ 415 nmの範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザー光、中心発振波長850 nmの赤外半導体レーザー光を光導波路素子を使って半分の波長にした中心発振波長425 nmの青紫色SHGレーザー光を挙げることができる。特に記録密度の点で390 ~ 415 nmの範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザー光を用いることが好ましい。上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら半導体レーザー光を基板側あるいは保護層側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【0111】

以下本発明の化合物の合成例を示す。この他の本発明の化合物も類似の方法によって合成できる。

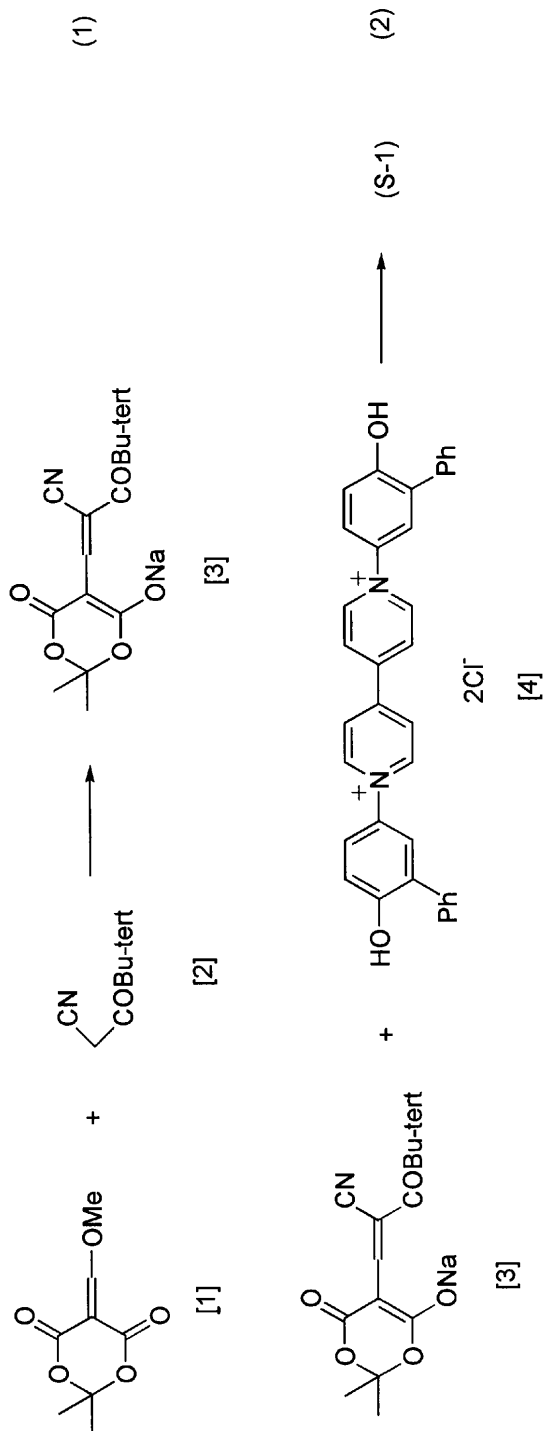
30

〔合成例1〕化合物(S-1)の合成

本発明の化合物の合成は、下記スキーム(1) ~ (2)に従って行った。

【0112】

## 【化 1 9】



10

20

30

40

## 【 0 1 1 3】

化合物[1] 3.7g, 化合物[2] 2.5gをメタノール40mlに溶解し、攪拌しつつ酢酸ナトリウム1.8gを添加した。加熱還流化で4時間反応し、溶媒溜去後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、[3] 1.3gを得た。

[3] 0.65gをメタノール30mlに溶解し、[4] 0.57gを加えて生成する結晶をろ過し、(S-1) 0.7gを得た。構造はNMRにて確認した。<sup>1</sup>H NMR(DMSO d<sub>6</sub>): d= 1.25(s, 9H), 1.55(s, 6H), 7.2~8.0(m, 8H), 8.38(s, 1H), 9.00(d, 2H), 9.65(d, 2H), 10.71(s, 1H)。

## 【 0 1 1 4】

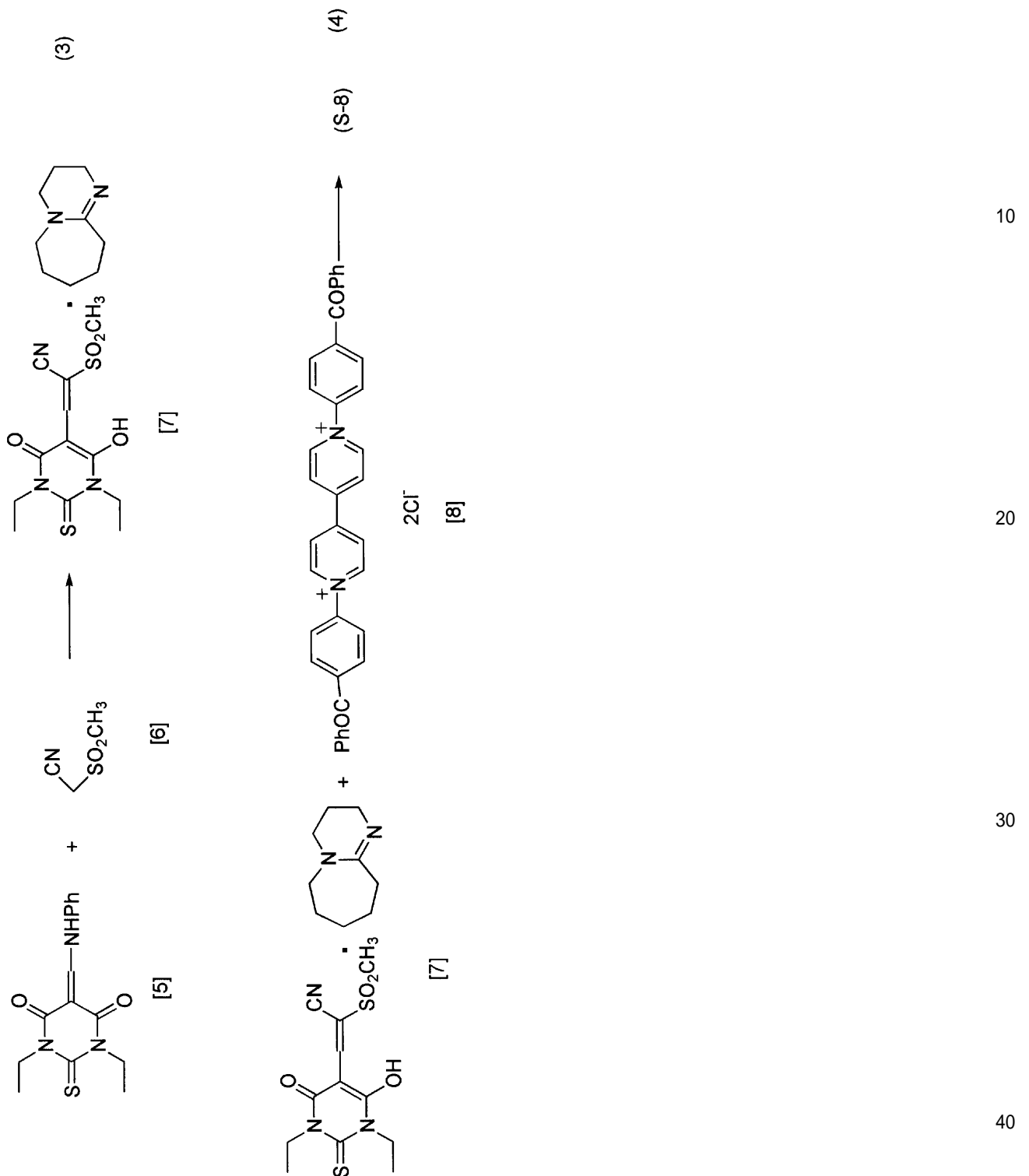
〔合成例 2〕化合物(S-8)の合成

本発明の化合物の合成は、下記スキーム(3)~(4)に従って行った。

50

【 0 1 1 5 】

【 化 2 0 】



【 0 1 1 6 】

化合物[5] 1.7g, 化合物[6] 0.67gをエタノール30mlに溶解し、加熱還流下撹拌しつつ1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)-7-ウンデセン(DBU) 0.84ml を添加した。加熱還流化で2時間反応し、溶媒溜去後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、[7] 2.4gを得た。

[7] 0.48gをメタノール10mlに溶解し、[8] 0.29gを加えて生成する結晶をろ過し、(S-8)0.5gを得た。構造はNMRにて確認した。<sup>1</sup>H NMR(DMSO d<sub>6</sub>): d= 1.16(t, 6H), 3.07(s, 3H), 4.38(q, 4H), 7.6~7.9(m, 5H), 8.02(s, 1H), 8.14(m, 4H), 9.12(d, 2H), 9.80(d, 2H)

[実施例]

以下本発明の実施例を示す。

【実施例 1】

【0117】

[本発明 1 ~ 15]

<光情報記録媒体の製造>

(基板の作製)

厚さ 1.1 mm、外径 120 mm、内径 15 mm でスパイラル状のプリグループ (トラックピッチ: 320 nm、溝幅: オングループ幅 120 nm、溝深さ: 35 nm、溝傾斜角度: 65°、ウォブル振幅: 20 nm) を有する、ポリカーボネート樹脂からなる射出成形基板を作製した。射出成型時に用いられたスタンプのマスタリングは、レーザーカッティング (351 nm) を用いて行なわれた。

【0118】

(光反射層の形成)

基板上に、Unaxis社製Cubeを使用し、Ar雰囲気中で、DCスパッタリングにより、膜厚 100 nm の真空成膜層としてのAPC光反射層 (Ag: 98.1 質量%、Pd: 0.9 質量%、Cu: 1.0 質量%) を形成した。光反射層の膜厚の調整は、スパッタ時間により行った。

【0119】

(追記型記録層の形成)

表 1 の化合物 (S-1) ~ (S-15) 2 g を、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノール 100 ml 中に添加して溶解し、色素含有塗布液を調製した。そして、上記光反射層上に、調製した色素含有塗布液を、スピンコート法により回転数 300 ~ 4000 rpm まで変化させながら 23、50% RH の条件で塗布した。その後、23、50% RH で 1 時間保存して、追記型記録層 (グループ上の厚さ 120 nm、ランド上の厚さ 170 nm) を形成した。

【0120】

追記型記録層を形成した後、クリーンオープンにてアニール処理を施した。アニール処理は、基板を垂直のスタックポールにスパーサーで間をあげながら支持し、80 で 1 時間保持して行った。

【0121】

(バリア層の形成)

その後、追記型記録層上に、Unaxis社製Cubeを使用し、Ar雰囲気中で、RFスパッタリングにより ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZnO: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7:3 (質量比)) からなる、厚さ 5 nm のバリア層を形成した。

【0122】

(カバー層の貼り合わせ)

カバー層としては、内径 15 mm、外径 120 mm で、片面に粘着剤が塗設してあるポリカーボネート製フィルム (帝人ピュアエース、厚さ: 80 μm) を用い、該粘着剤層とポリカーボネート製フィルムとの厚さの合計が 100 μm となるように設定した。

そして、バリア層上に、該バリア層と粘着剤層とが当接するようにカバー層を載置した後、そのカバー層を押し当て部材にて圧接して、貼り合わせた。

【0123】

(比較例 1 ~ 4)

化合物 (S-1) ~ (S-15) の代わりに表 4 の比較化合物 (A) ~ (D) を用いた以外は、本発明 1 ~ 15 と全く同様な方法でディスクを作成した。

【0124】

これにより、本発明 1 ~ 15、比較例 1 ~ 4 の光情報記録媒体が作製された。

【0125】

## &lt; 光情報記録媒体の評価 &gt;

## C / N (搬送波対雑音比) 評価

作製した光情報記録媒体を、403nmレーザ、NA0.85ピックアップを積んだ記録再生評価機(パルステック社製:DDU1000)を用い、クロック周波数66MHz、線速5.28m/sにて、0.16μmの信号(2T)を記録、再生しスペクトルアナライザ(パルステックMSG2)にて(記録後の)C/Nを測定した。なお、本評価は、本発明の光情報記録方法を用いたものであり、記録はグループ上に行った。また、記録パワー5.2mW、再生パワー0.3mWであった。さらに作製した光情報記録媒体を温度60℃、湿度80%の環境下で24時間保存し、同様の測定を行った。結果を表3に示す。ここで、(記録後の)C/Nが25dB以上であると、再生信号強度が十分であり、実用上好ましいことを指す。 10

【0126】

[本発明16~30]

## &lt; 光情報記録媒体の製造 &gt;

## (基板の作製)

厚さ0.6mm、外径120mm、内径15mmでスパイラル状のプリグループ(トラックピッチ:400nm、溝幅:170nm、溝深さ:100nm、溝傾斜角度:65°、ウォブル振幅:20nm)を有する、ポリカーボネート樹脂からなる射出成形基板を作製した。射出成型時に用いられたスタンプのマスタリングは、レーザーカッティング(351nm)を用いて行なわれた。 20

【0127】

## (追記型記録層の形成)

表1に示す化合物(S-1)~(S-15)2gを、2,2,3,3-テトラフロロプロパノール100ml中に添加して溶解し、色素含有塗布液を調製した。そして、基板上に、調製した色素含有塗布液を、スピンコート法により回転数300~4000rpmまで変化させながら23℃、50%RHの条件で塗布した。その後、23℃、50%RHで1時間保存して、追記型記録層(グループ上の厚さ170nm、ランド上の厚さ120nm)を形成した。

【0128】

追記型記録層を形成した後、クリーンオープンにてアニール処理を施した。アニール処理は、基板を垂直のスタックポールにスパーサーで間をあげながら支持し、80℃で1時間保持して行った。 30

【0129】

## (光反射層の形成)

追記型記録層上に、Unaxis社製Cubeを使用し、Ar雰囲気中で、DCスパッタリングにより、膜厚100nmの真空成膜層としてのAPC光反射層(Ag:98.1質量%、Pd:0.9質量%、Cu:1.0質量%)を形成した。光反射層の膜厚の調整は、スパッタ時間により行った。

【0130】

## (保護基板の貼り合わせ)

光反射層上に、スピンコートにより、紫外線硬化樹脂(SD661、大日本インキ製)を塗布し、ポリカーボネート製の保護基板(プリグループを形成していない以外は上記基板と同様のもの)を貼り合わせ、紫外線を照射して、硬化させた。 40

作製した光情報記録媒体における紫外線硬化樹脂からなる接着層の厚さは、25μmであった。

## (比較例1~4)

化合物(S-1)~(S-15)の代わりに表4の比較化合物(A)~(D)を用いた以外は、本発明16~30と全く同様な方法でディスクを作成した。

【0131】

これにより、本発明16~30、比較例5~8の光情報記録媒体が作製された。 50

## 【 0 1 3 2 】

< 光情報記録媒体の評価 >

( 1 ) C / N ( 搬送波対雑音比 ) 評価

作製した光情報記録媒体を、405nmレーザ、NA0.65ピックアップを積んだ記録再生評価機(パルステック社製:DDU1000)を用い、クロック周波数64.8MHz、線速6.6m/sにて、0.2μmの信号(2T)を記録、再生しスペクトルアナライザー(パルステックMSG2)にて(記録後の)C/Nを測定した。なお、本評価は、本発明の光情報記録方法を用いたものであり、記録はグループ上に行った。また、記録パワー12mW、再生パワー0.5mWであった。さらに作製した光情報記録媒体を温度60℃、湿度80%の環境下で24時間保存し、同様の測定を行った。結果を表3に示す。ここで、(記録後の)C/Nが25dB以上であると、再生信号強度が十分であり、記録特性が好ましいことを指す。また温度60℃、相対湿度80%の環境下で24時間保存した後のC/Nが25dB以上であると、保存性が十分であり、実用上好ましいことを指す。

10

## 【 0 1 3 3 】

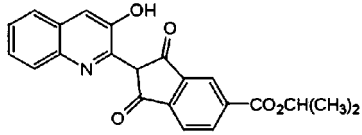
【表 3】

表 3

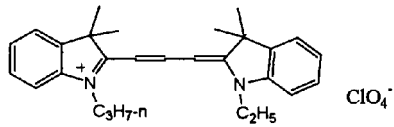
	色素化合物	C/N(dB)	C/N(dB) (温度60°C, 湿度80%の環境下 で24時間保存後)	
本発明 1	(S-1)	50	50	
本発明 2	(S-2)	48	47	
本発明 3	(S-3)	46	46	10
本発明 4	(S-4)	50	50	
本発明 5	(S-5)	41	40	
本発明 6	(S-6)	38	36	
本発明 7	(S-7)	50	50	
本発明 8	(S-8)	45	45	
本発明 9	(S-9)	42	41	
本発明 10	(S-10)	45	46	
本発明 11	(S-11)	53	53	
本発明 12	(S-12)	35	35	
本発明 13	(S-13)	42	41	20
本発明 14	(S-14)	38	39	
本発明 15	(S-15)	41	41	
本発明 16	(S-1)	39	39	
本発明 17	(S-2)	38	37	
本発明 18	(S-3)	39	39	
本発明 19	(S-4)	39	39	
本発明 20	(S-5)	40	40	
本発明 21	(S-6)	41	40	
本発明 22	(S-7)	38	38	
本発明 23	(S-8)	39	39	
本発明 24	(S-9)	39	39	30
本発明 25	(S-10)	40	40	
本発明 26	(S-11)	39	39	
本発明 27	(S-12)	40	40	
本発明 28	(S-13)	40	40	
本発明 29	(S-14)	39	40	
本発明 30	(S-15)	38	38	
比較例 1	(A)	18	13	
比較例 2	(B)	10	2	
比較例 3	(C)	40	22	40
比較例 4	(D)	38	結晶化のため測定不可	
比較例 5	(A)	16	11	
比較例 6	(B)	10	3	
比較例 7	(C)	30	20	
比較例 8	(D)	28	結晶化のため測定不可	

## 【化 2 1】

比較化合物A (特開平11-53758号記載の具体例(b))

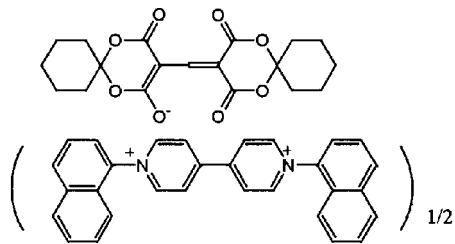


比較化合物B (特開平11-53758号記載の具体例(c))



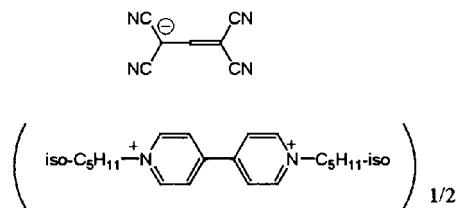
10

比較化合物C (特開2001-71638号記載の具体例(32))



20

比較化合物D (特開2001-71638号記載の具体例(34))



30

## 【0135】

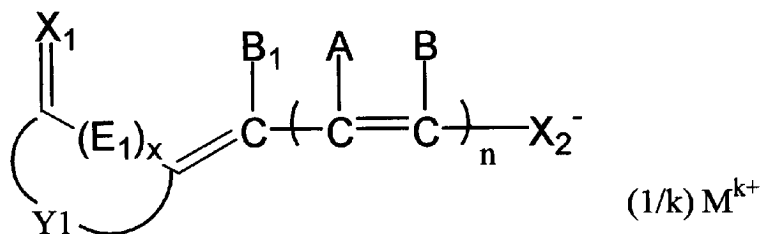
上記表3の結果から、本発明の化合物を含有する記録層からなる記録媒体1~30は、比較例1~8に比べて高い再生信号強度が得られ、さらに高温高湿度下の保存性も良好であることがわかる。

フロントページの続き

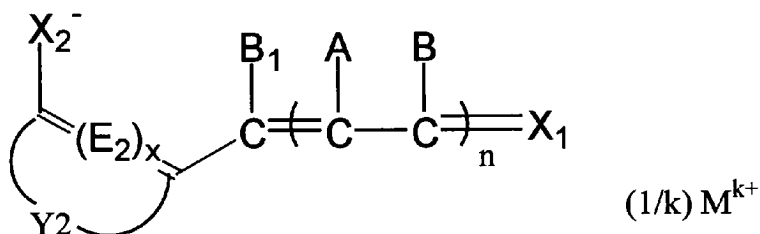
Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA33 EA37 EA40 FA01 FA12 FA14 FA23  
 FA30 FA37 FB42 GA03 GA07 GA08  
 5D029 JA04 MA13 WA01 WB11 WC01 WD10

【要約の続き】

(I-1)



(I-2)



式中、A、B、及びB<sub>1</sub> は各々独立に水素原子又は一価の置換基を表し、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub> は炭素環又は複素環を形成するために必要な原子団を表し、E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub> は共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表し、X<sub>1</sub> は=O、=NR<sub>1</sub>又は=C(R<sub>2</sub>)R<sub>3</sub>を表し、X<sub>2</sub> は-O、-NR<sub>1</sub>または-C(R<sub>2</sub>)R<sub>3</sub>を表し(但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>3</sub>は各々独立に一価の置換基を表す)、xは0または1を表し、nは0、1または2を表し、nが2のときは複数のA、Bは各々互いに同じでも異なってもよく、M<sup>k+</sup>はカチオンを表し、kは1~10の整数を表す。

【選択図】 なし