

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4178783号
(P4178783)

(45) 発行日 平成20年11月12日(2008.11.12)

(24) 登録日 平成20年9月5日(2008.9.5)

(51) Int.Cl.	F I
B 4 1 M 5/26 (2006.01)	B 4 1 M 5/26 Y
C 0 9 B 57/00 (2006.01)	C 0 9 B 57/00 Z
G 1 1 B 7/004 (2006.01)	G 1 1 B 7/004 Z
G 1 1 B 7/244 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 1 6
C 0 7 D 215/38 (2006.01)	C 0 7 D 215/38

請求項の数 1 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-322562 (P2001-322562)
 (22) 出願日 平成13年10月19日(2001.10.19)
 (65) 公開番号 特開2003-127542 (P2003-127542A)
 (43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)
 審査請求日 平成16年9月13日(2004.9.13)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100103997
 弁理士 長谷川 暁司
 (72) 発明者 亀山 泰弘
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社内
 (72) 発明者 官沢 隆司
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社内

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

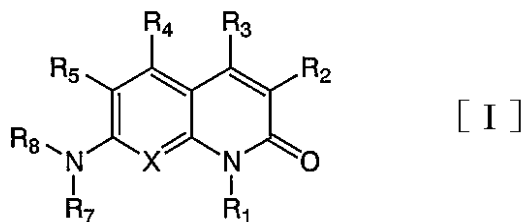
(54) 【発明の名称】 光学記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、レーザーによる情報の記録及び/又は再生が可能な記録層が設けられた光学記録媒体であって、該記録層に、下記一般式 [I] で示されるカルボスチリル化合物を含有することを特徴とする光学記録媒体。

【化1】



(式中、Xは窒素原子またはC-R₆を表す。R₁は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アラルキル基、アリール基、飽和もしくは不飽和の複素環基、アシル基から選ばれる基を表す。R₂及びR₄は水素原子を表し、R₅はR₈とR₅が環を形成する場合を除き、水素原子であり、R₆はR₇とR₆が環を形成する場合を除き、水素原子である。R₃は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アル

キルチオ基、アラルキル基、アルケニルオキシ基、アリール基、飽和もしくは不飽和の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基、アシルアミノ基、カーバメート基、スルホンアミド基、カルバモイル基、カルボン酸エステル基、スルファモイル基及びスルホン酸エステル基から選ばれる基である。R₇およびR₈は、各々独立に置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアシル基であるか、R₇とR₈が結合せず、R₇とR₆、及びR₈とR₅の1以上が結合して環を形成していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機色素を記録層に用いた追記型光学記録媒体に係わるものであり、詳しくは青色レーザー対応の追記型光学記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、発振波長の短い半導体レーザーの開発が進められ、従来使用されているレーザーの波長780nm、830nmよりも短波長のレーザー光を用いた高密度の記録再生可能な光学記録媒体が求められている。従来提案されている光学記録媒体としては、光磁気記録媒体、相変化記録媒体、カルコゲン酸化物光記録媒体、有機色素系光記録媒体等があるが、これらの中で有機色素系光記録媒体は、コスト的に安価で且つ製造プロセス工程も容易であるという点で優位性を有するものと考えられている。

【0003】

現在、有機色素系光学記録媒体には、反射率の高い金属層を有機色素層の上に積層したタイプの書き込み型コンパクトディスク(CD-R)が量産化され広く知られているが、このCD-Rの記録再生に使用されるレーザーよりもさらに短波長の赤色半導体レーザーで記録する高密度の有機色素系光学記録媒体(DVD-R)も開発され、実用化されている。しかし、より短波長のレーザー発振が可能になるに従い、今後、更により一層の高密度化を狙って、DVD-Rよりもさらに短波長のレーザー、即ち青色半導体レーザー(波長350nm~530nm)で記録再生可能な光学記録媒体の必要性が高まってくる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

一般に、CD-R或いはDVD-Rとして使用されている光学記録媒体は、短波長の青色半導体レーザーで記録再生すると、反射率が低く記録再生ができないという問題を有している。

この様な課題に対し、例えば特開2001-96918号公報では、7位にアミノ基を有するカルボスチリル化合物を含有する記録層を有する光学記録媒体が開示されている。しかしながら、本発明者らの検討によると、特開2001-96918号公報に記載されているカルボスチリル化合物を記録層として用いた場合、成膜時に結晶化が起こり記録層として十分な反射率が得られないことがわかった。この問題点を解決するために、鋭意検討を行った結果、特定の構造のカルボスチリル化合物を記録層として用いることによって、結晶化が起こらない良好な記録層が得られることを見いだした。

本発明は、青色半導体レーザーによって記録再生が可能な有機色素系光学記録媒体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは青色半導体レーザーに高い感受性を有する有機色素について種々検討した結果、特定の構造式で表されるカルボスチリル誘導体が、青色半導体レーザーに対応する光学記録媒体の記録層に使用し得ることを知得し本発明に到達した。

【0006】

すなわち本発明の要旨は、基板上に、レーザーによる情報の記録及び/又は再生が可能な記録層が設けられた光学記録媒体であって、該記録層に、下記一般式[I]で示され

10

20

30

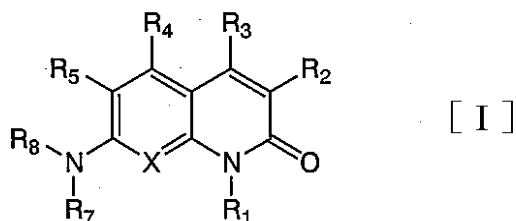
40

50

るカルボスチリル化合物を含有することを特徴とする光学記録媒体に存する。

【0007】

【化2】



10

【0008】

(式中、Xは窒素原子またはC-R₆を表す。R₁は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アラルキル基、アリール基、飽和もしくは不飽和の複素環基、アシル基から選ばれる基を表す。R₂及びR₄は水素原子を表し、R₅はR₈とR₅が環を形成する場合を除き、水素原子であり、R₆はR₇とR₆が環を形成する場合を除き、水素原子である。R₃は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アラルキル基、アルケニルオキシ基、アリール基、飽和もしくは不飽和の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基、アシルアミノ基、カーバメート基、スルホンアミド基、カルバモイル基、カルボン酸エステル基、スルファモイル基及びスルホン酸エステル基から選ばれる基である。R₇およびR₈は、各々独立に置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアシル基であるか、R₇とR₈が結合せず、R₇とR₆、及びR₈とR₅の1以上が結合して環を形成していてもよい。)

20

【0009】

【発明の実施の形態】

以下本発明につき詳細に説明する。

本発明で使用される前記一般式 [I] の化合物は、350 ~ 530 nmの青色光波長領域に適度な吸収を有し、青色レーザー光での記録に適する色素である。

30

前記一般式 (1) において、R₁は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アラルキル基、アリール基、飽和もしくは不飽和の複素環基、アシル基から選ばれる基を表す置換基であるが、中でも好ましい置換基としては次のようなものが例示される。メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘプチル基等の炭素数1 ~ 18の直鎖又は分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数3 ~ 18のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数2 ~ 18の直鎖又は分岐のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数3 ~ 18のシクロアルケニル基；2-チエニル基、2-ピリジル基、フリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、モルホリノ基、ピロリジニル基、テトラヒドロチオフェンジオキサイド基等の飽和もしくは不飽和の複素環基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等の炭素数6 ~ 18のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7 ~ 20のアラルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基等の炭素数2 ~ 18の直鎖又は分岐のアシル基等が挙げられる。

40

カルボスチリル化合物の置換基R₂及びR₄は水素原子を表し、R₅はR₈とR₅が環を形成する場合を除き、水素原子であり、R₆はR₇とR₆が環を形成する場合を除き、水素原子である。

R₃は置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アラルキル基、アルケニルオキシ基

50

、アリアル基、飽和もしくは不飽和の複素環基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基、アシルアミノ基、カーバメート基、スルホンアミド基、カルバモイル基、カルボン酸エステル基、スルファモイル基及びスルホン酸エステル基から選ばれる基である。R₃で表される置換基としては次のようなものが例示される。メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘプチル基等の炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数3～18のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～18の直鎖又は分岐のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数3～18のシクロアルケニル基；2-チエニル基、2-ピリジル基、フリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、モルホリノ基、ピロリジニル基、テトラヒドロチオフェンジオキサイド基等の飽和もしくは不飽和の複素環基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メチル基等の炭素数6～18のアリアル基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～20のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1～18の直鎖または分岐のアルコキシ基；プロペニルオキシ基、ブテニルオキシ基、ペンテニルオキシ基等の炭素数3～18の直鎖または分岐のアルケニルオキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基等の炭素数1～18の直鎖または分岐のアルキルチオ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ニトロ基；シアノ基；ヒドロキシ基；ホルミル基；スルホン酸基；カルボキシル基；-NR₁₀R₁₁で表されるアミノ基；-NHCOOR₁₂で表されるアシルアミノ基；-NHCOOR₁₃で表されるカーバメート基；-NH₂SO₂R₁₄で表されるスルホンアミド基；-COOR₁₅で表されるカルボン酸エステル基；-CONR₁₆R₁₇で表されるカルバモイル基；-SO₂NR₁₈R₁₉で表されるスルファモイル基；-SO₃R₂₀で表されるスルホン酸エステル基等が挙げられる。R₁₀～R₂₀はそれぞれ水素原子、置換されてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換されてもよい直鎖、分岐または環状のアルケニル基、置換されてもよいアリアル基、または置換されてもよいアラルキル基を表す。

R₃、R₇及びR₈は、青色レーザーによる記録に適する吸収スペクトルを有するため
の置換基であり、R₇およびR₈が、各々独立に置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、又はアシル基であるか、R₇とR₈が結合せず、R₇とR₆、及びR₈とR₅の1以上が結合して環を形成していてもよい。

R₇およびR₈で表されるアルキル基、アルケニル基、アラルキル基としては上述したR₃において例示したものと同様なものが挙げられる。一方、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基等の炭素数2～18の直鎖又は分岐のアシル基が挙げられる。R₇およびR₈としてより好ましくは炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数7～18のアラルキル基、炭素数2～18直鎖または分岐のアルケニル基、アシル基、あるいはR₇とR₆、またはR₈とR₅が結合して形成した飽和複素環である。中でも特に好ましくは炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基である。

【0010】

R₃、R₇及びR₈で表される複数の置換基は同種でも異なってもよい。またR₇とR₈が結合せず、R₇とR₆、及びR₈とR₅の1以上が結合して環を形成する場合には、基本骨格であるキノリン環に縮合し、複素環、或いはR₇とR₆、及びR₈とR₅の1以上が結合して形成するジュロリジン環等が挙げられる。これらの環はさらに置換基を有していても良い。

【0013】

R₁～R₂₀(ただし、R₂、R₄、R₅、R₆を除く)で示される基に含まれるアルキル基、アルケニル基、アリアル基、複素環基は、更に置換されていても良い。この場合の置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基；メト

10

20

30

40

50

キシメトキシ基、エトキシメトキシ基、プロポキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキシエトキシ基、メトキシプロトキシ基等の炭素数 2 ~ 12 のアルコキシアルコキシ基；メトキシメトキシメトキシ基、メトキシメトキシエトキシ基、メトキシエトキシメトキシ基、メトキシメトキシエトキシ基、エトキシエトキシメトキシ基等の炭素数 3 ~ 15 のアルコキシアルコキシアルコキシ基；アリルオキシ基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数 6 ~ 12 のアリール基（これらは置換基でさらに置換されていてもよい。）；フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数 6 ~ 12 のアリールオキシ基；アリルオキシ基、ビニルオキシ基等の炭素数 2 ~ 12 のアルケニルオキシ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシル基；テトラヒドロフリル基；アミノ基；N, N - ジメチルアミノ基、N, N - ジエチルアミノ基等の炭素数 1 ~ 10 のアルキルアミノ基；メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、n-プロピルスルホニルアミノ基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニルアミノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル等の炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニル基；メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基等の炭素数 2 ~ 7 のアルキルカルボニルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基等の炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニルオキシ基等が挙げられている。

10

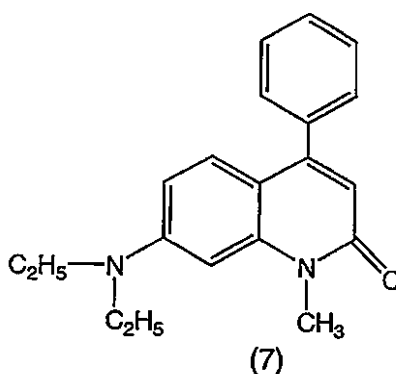
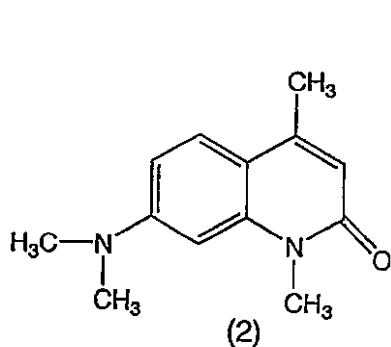
20

【 0 0 1 7 】

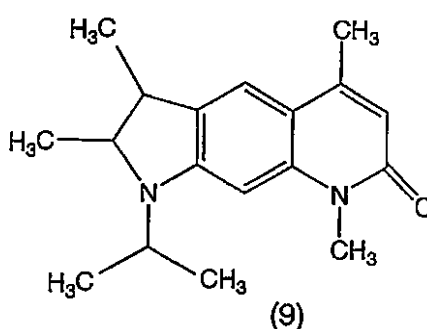
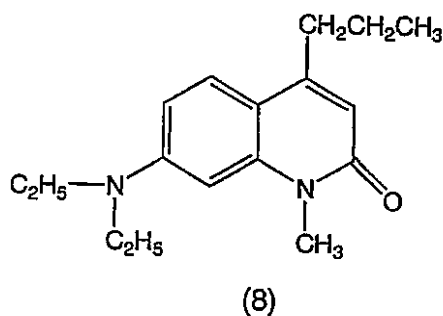
一般式 [I] で表される化合物の分子量としては、好ましくは 2, 0 0 0 以下、さらに好ましくは 1, 0 0 0 以下である。一般式 [I] で表される化合物の具体的な例としては下記のもの挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】

【 化 2 】



30

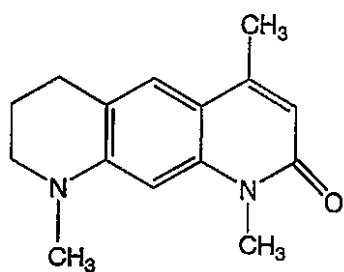


40

【 0 0 1 9 】

【 化 3 】

50

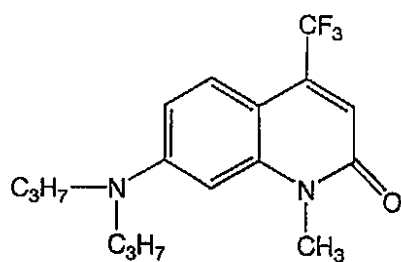


(15)

10

【 0 0 2 2 】

【 化 4 】

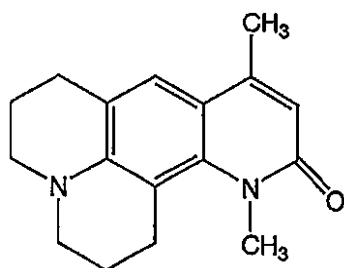


(48)

20

【 0 0 2 5 】

【 化 5 】

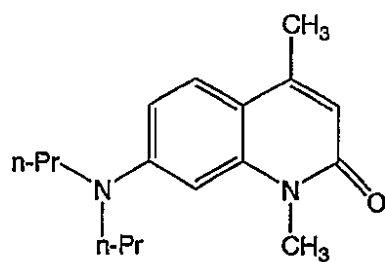


(75)

30

【 0 0 2 6 】

【 化 6 】

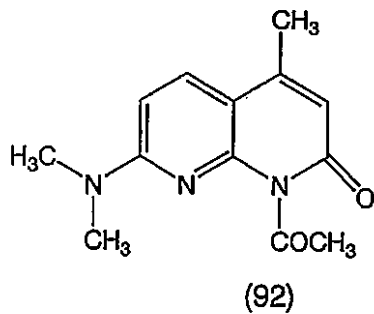
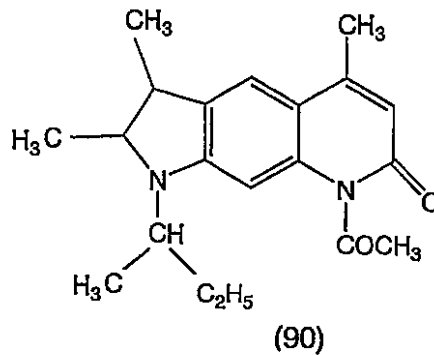
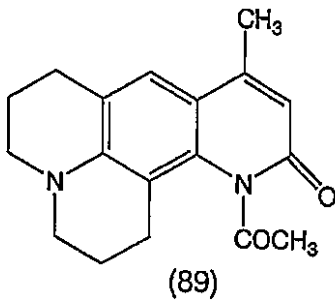
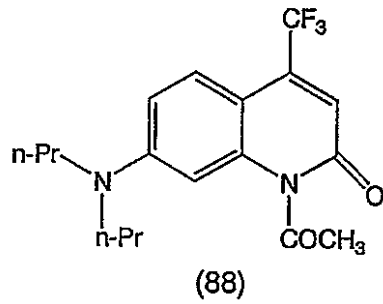
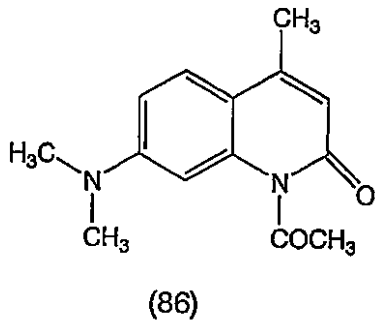


(85)

40

【 0 0 2 7 】

【 化 7 】



【 0 0 2 8 】

これら本発明の色素は、例えば該色素を含む溶液から記録層の成膜を形成する際の、薄膜形成性に優れているので、光学記録媒体の記録層に使用する色素として極めて有用である。また本発明の色素は、該色素を含有する記録層がより短い波長（350nm～530nm）領域にレーザー光による記録再生に適した強度の吸収を有しているため、短波長レーザーに対応する記録再生用光学記録媒体に使用する色素として、極めて有用である。

【 0 0 2 9 】

本発明の光学記録媒体は、基本的には基板と前記化合物を含む記録層とから構成されるものであるが、さらに必要に応じて基板上に下引き層、金属反射層、保護層等を設けても良い。

好ましい層構成の一例としては、基板上に記録層を設け、さらに該記録層上に金、銀、アルミニウムのような金属反射層および保護層を設けた高反射率の媒体、基板上に金、銀、アルミニウムのような金属反射層を設け、さらに該金属反射層上に保護層を設けた高反射率の媒体等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

以下、この構造の媒体を例に、本発明の光学記録媒体について説明する。

本発明の光学記録媒体における基板の材質としては、基本的には記録光及び再生光の波長で透明であればよい。

このような材質としては、例えばアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン系樹脂（特に非晶質ポリオレフィン）、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂からなるもの、ガラスからなるもの、ガラス上に光硬化性樹脂等の放射線硬化性樹脂からなる樹脂層を設けたもの等を使用することができる。

10

20

30

40

50

【0031】

高生産性、コスト、耐吸湿性などの点からは、射出成型ポリカーボネートが好ましい。
耐薬品性、耐吸湿性などの点からは、非晶質ポリオレフィンが好ましい。
また高速応答などの点からは、ガラス基板が好ましい。
記録層に接して樹脂基板または樹脂層を設け、その樹脂基板または樹脂層上に記録再生光の案内溝やピットを有していてもよい。案内溝がスパイラル状の場合、この溝ピッチが0.2~1.2 μ m程度であることが好ましい。
基板上、または必要に応じて下引き層等を設けた上に、本発明の化合物を含む記録層を形成する。

【0032】

記録層の成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピコート法、浸漬法等一般に行われている薄膜形成法が挙げられる。量産性、コスト面からはスピコート法が好ましい。また、厚みの均一な記録層が得られるという点からは、塗布法よりも真空蒸着法等の方が好ましい。

【0033】

スピコート法による成膜の場合、回転数は500~15000rpmが好ましく、スピコートの後、場合によっては加熱あるいは溶媒蒸気にあてる等の処理を行っても良い。
ドクターブレード法、キャスト法、スピコート法、浸漬法等の塗布方法により記録層を形成する場合の塗布溶媒としては、基板を侵さない溶媒であればよく、特に限定されない。例えば、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；n-ヘキサン、n-オクタン等の鎖状炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の環状炭化水素系溶媒；テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、ヘキサフルオロブタノール等のパーフルオロアルキルアルコール系溶媒；乳酸メチル、乳酸エチル、イソ酪酸メチル等のヒドロキシカルボン酸エステル系溶媒等が挙げられる。

【0034】

真空蒸着法の場合は、例えば本発明の化合物と、必要に応じて他の色素や各種添加剤等の記録層成分を、真空容器内に設置されたるつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-2} ~ 10^{-5} Pa程度にまで排気した後、るつぼを加熱して記録層成分を蒸発させ、るつぼと向き合って置かれた基板上に蒸着させることにより、記録層を形成する。
また、記録層は、記録層の安定や耐光性向上のために、一重項酸素クエンチャーとして遷移金属キレート化合物（例えば、アセチルアセトナートキレート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオ-ジケトン等）等や、記録感度向上のために金属系化合物等の記録感度向上剤を含有していても良い。ここで金属系化合物とは、遷移金属等の金属が原子、イオン、クラスター等の形で化合物に含まれるものを言い、例えばエチレンジアミン系錯体、アゾメチン系錯体、フェニルヒドロキシアミン系錯体、フェナントロリン系錯体、ジヒドロキシアゾベンゼン系錯体、ジオキシム系錯体、ニトロソアミノフェノール系錯体、ピリジルトリアジン系錯体、アセチルアセトナート系錯体、メタロセン系錯体、ポルフィリン系錯体のような有機金属化合物が挙げられる。金属原子としては特に限定されないが、遷移金属であることが好ましい。
さらに、必要に応じて他系統の色素を併用することもできる。他系統の色素としては、主として記録用のレーザー波長域に適度な吸収を有するものであればよく、特に制限されない。また、CD-Rのような770~830nmから選ばれた波長の近赤外レーザーやDVD-Rのような620~690nmから選ばれた赤色レーザーでの記録に適する色素を併用して、複数の波長域でのレーザー光による記録に対応する光学記録媒体とすることもできる。
他系統の色素としては含金属アゾ系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、シアニン系色素、アゾ系色素、スクアリリウム系色素、含金属インドアニリン系色素、トリアリールメタン系色素、メロシアニン系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ

10

20

30

40

50

系色素、アントラキノン系色素、インドフェノール系色素、キサンテン系色素、オキサジン系色素、ピリリウム系色素等が挙げられる。

さらに、必要に応じて、バインダー、レベリング剤、消泡剤等を併用することもできる。好ましいバインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ケトン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリオレフィン等が挙げられる。

【0035】

記録層の膜厚は、記録方法などにより適した膜厚が異なる為、特に限定するものではないが、通常50～300nmである。

記録層の上には、反射層を形成してもよく、その膜厚は好ましくは、厚さ50～300nmである。反射層の材料としては、再生光の波長で反射率の十分高いもの、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Cr及びPdの金属を単独あるいは合金にして用いることが可能である。この中でもAu、Al、Agは反射率が高く反射層の材料として適している。これらを主成分とする以外に下記のものを含んでいても良い。例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Cu、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属を挙げることができる。なかでもAgを主成分としているものはコストが安い点、高反射率が出やすい点、更に後で述べる印刷受容層を設ける場合には地色が白く美しいものが得られる点等から特に好ましい。ここで主成分とは含有率が50%以上のものをいう。

金属以外の材料で低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、反射層として用いることも可能である。

【0036】

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

反射層の上に形成する保護層の材料としては、反射層を外力から保護するものであれば特に限定されない。有機物質の材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができる。また、無機物質としては、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 MgF_2 、 SnO_2 等が挙げられる。

熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは適当な溶剤に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。UV硬化性樹脂は、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリレート系樹脂を用いることができる。これらの材料は単独であるいは混合して用いても良いし、1層だけではなく多層膜にして用いても良い。

保護層の形成方法としては、記録層と同様にスピンコート法やキャスト法等の塗布法やスパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、この中でもスピンコート法が好ましい。

【0037】

保護層の膜厚は、一般に0.1～100 μm の範囲であるが、本発明においては、3～30 μm が好ましい。

以上の説明は、基板/記録層/反射層/保護層の順に積層された基本的層構成を有し、基板を通して照射されたレーザー光により記録・再生を行う光学記録媒体を例に行ったが、本発明の特性を損なわない限り、これら各層の間には任意の層を有していてもよい。

また保護層の上に、あるいは保護層を設けず反射層の上に、接着剤層などを介して更に基板を貼り合わせてもよい。該基板は、何ら層を設けていない基板そのものであっても良く、貼り合わせ面またはその反対面に任意の層を有していてもよい。保護層および/または反射層を対向させて、少なくとも記録層を有する2枚の基板を対向させ、両面記録・再生

10

20

30

40

50

可能な光学記録媒体としてもよい。

ところで、光学記録媒体の記録密度を上げるための一つ的手段として、対物レンズの開口数を上げて情報記録面に集光される光スポットを微小化することが提案されているが、対物レンズの開口数を上げるとディスクの反り等の影響により集光される光スポットの収差が大きくなり、良好な記録再生信号が安定して得られないという問題が存在する。

このような、媒体の反りによって発生する前記収差を小さくするためには、例えば記録・再生用レーザー光が通過する透明基板の厚みを、0.1mm程度まで薄くするか、基板/反射層/記録層/保護被膜を順次積層してなる光学記録媒体に対し、保護層を通して記録・再生することが好ましい。この保護被膜は、フィルムないしシート状のものを接着剤によって貼り合わせてもよいし、あるいは前述の保護層と同様に、成膜用の塗液を塗布することにより形成しても良い。上記各層間には、本発明の特性を損なわない限り、任意の層を有していてもよい。

上記いずれの順に積層した媒体においても、必要に応じて、記録再生光の入射面ではない面には、インクジェット、感熱転写等の各種プリンタ、或いは各種筆記具にて記入（印刷）が可能な印刷受容層を設けてもよい。

本発明の光学記録媒体について使用されるレーザー光は、高密度記録のため波長は短いほど好ましいが、特に350～530nmのレーザー光が好ましい。かかるレーザー光の代表例としては、中心波長405nm、410nm、515nmのレーザー光が挙げられる。

【0038】

波長350～530nmの範囲のレーザー光の一例は、405nm、410nmの青色または515nmの青緑色の高出力半導体レーザーを使用することにより得ることができるが、その他、例えば、(a)基本発振波長が740～960nmの連続発振可能な半導体レーザー、または(b)半導体レーザーによって励起され、且つ基本発振波長が740～960nmの連続発振可能な固体レーザーのいずれかを第二高調波発生素子(SHG)により波長変換することによっても得ることができる。

上記のSHGとしては、反転対称性を欠くピエゾ素子であればいかなるものでもよいが、KDP、ADP、BNN、KN、LBO、化合物半導体などが好ましい。第二高調波の具体例としては、基本発振波長が860nmの半導体レーザーの場合、その倍波の430nm、また半導体レーザー励起の固体レーザーの場合は、CrドープしたLiSrAlF₆結晶（基本発振波長860nm）からの倍波の430nmなどが挙げられる。

上記のようにして得られた本発明の光学記録媒体への記録は、基板の両面または片面に設けた記録層に0.4～0.6μm程度に集束したレーザー光を照射することにより行う。レーザー光の照射された部分には、レーザー光エネルギーの吸収による、分解、発熱、溶解等の記録層の熱的変形が起こり、光学特性が変化する。

【0039】

記録された情報の再生は、レーザー光により、光学特性の変化が起きている部分と起きていない部分の反射率の差を読みとることにより行う。

【0040】

【実施例】

以下本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これら実施例によって限定されるものではない。

[化合物の合成法]

7-アミノ置換カルボスチリルの合成法は、今までに複数の合成方法が報告されているが、一般的な製法としては、下記化10に示すようなm-フェニレンジアミン誘導体とケトエステル誘導体の環化反応を行った後、Nアルキル化反応を行う方法が挙げられる（ref. J.O.C.56,3(1991)980、J.Med.Chem.31,7(1988)1347、J.Med.Chem.41,4(1998)623等）。これらの反応は、1,8-ナフチリジンの合成にも適用することができる。

【0041】

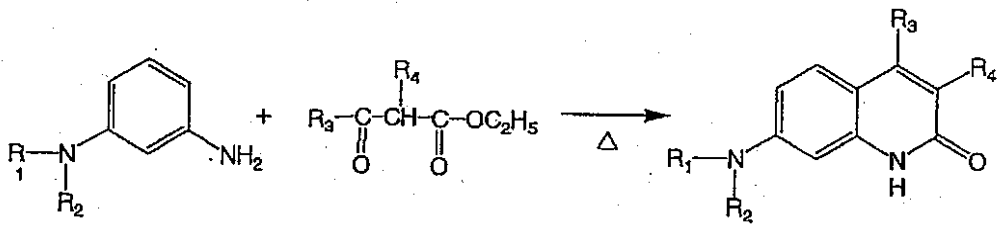
【化14】

10

20

30

40



【0042】

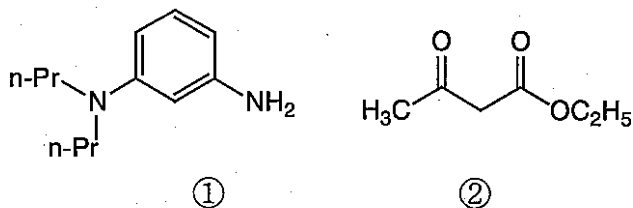
また7-アシルアミノ体の合成法については、例えばアセトアミド体については7-アミノカルボスチリルを無水酢酸中で硫酸存在下撈拌することにより合成できることが報告されている (J.Chem.Eng.data.13,3 (1968) 440)。

10

実施例1

【0043】

【化15】



20

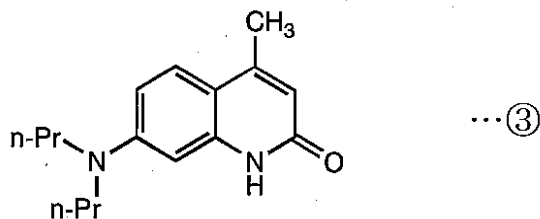
【0044】

上記構造式 1 で表される、N,N-ジ-n-プロピル-m-フェニレンジアミン 2.88 g (0.015 mol) と、 2 で表されるアセト酢酸エチル 2.21 g (0.017 mol) の混合溶液を撈拌しながらオイルバスにより 160 で 19 h 加熱した。その後、加熱により析出した固体に酢酸エチル 10 ml を添加し、1 h 還流させた後、生成物を濾過した。濾過物は酢酸エチル 10 ml 中に懸濁させ、1 h 室温で撈拌した後に濾過して、濾過物を乾燥させることにより、下記構造式 3 で示される生成物 1.77 g を得ることができた。

【0045】

【化16】

30



40

【0046】

次いで、得られた構造式 3 で示される化合物 0.517 g (0.002 mol) を N,N-ジメチルホルムアミド 10 ml、水酸化カリウム 1.12 g (0.02 mol) と混合し、この混合液に撈拌下、ヨウ化メチル 1.42 g (0.01 mol) を滴下した。滴下終了後、室温で 7 時間撈拌し、飽和塩化アンモニウム水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出した。この酢酸エチル層を濃縮乾固させることにより例示化合物 (85) で示される生成物 0.43 g を得た。この化合物のクロロホルム中の max は 369.0 nm、モル吸光係数 1.8×10^4 であった。

【0047】

この化合物をオクタフルオロペンタノールに溶解し、1.0 wt% に調整した。これをろ過してできた溶解液を直径 120 mm、厚さ 1.2 mm の射出成型ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、

50

スピンコート法により塗布し、塗布後、100℃で30分間乾燥した。この塗布膜の λ_{max} は、379.5nmであった。

実施例2および3

以下、前記の合成法に準じて例示化合物(48)および(9)の化合物を合成し、膜スペクトルを測定した。

【0048】

比較例1

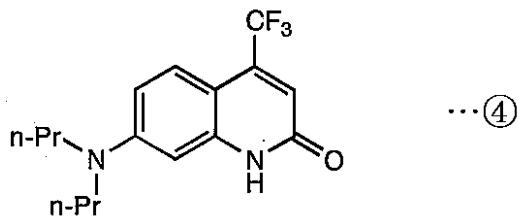
実施例1の中間体として得られた、前記構造式3で示される化合物をオクタフルオロペンタノールに溶解し、1.0wt%に調整した。これをろ過してできた溶解液を直径120mm、厚さ1.2mmの射出成型ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、スピンコート法により塗布し、塗布後、100℃で30分間乾燥した。得られた塗布膜は色素の結晶化が見られ、白濁していた。

比較例2

実施例1の方法に準じて下記構造式4で示される化合物を合成し、比較例1と同様にしてポリカーボネート樹脂基板上に塗布した。得られた塗布膜は色素の結晶化が見られ、白濁していた。

【0049】

【化17】



【0050】

これら実施例1~3および比較例1、2の化合物の溶液中での最大吸収波長、モル吸光係数、塗布膜での最大吸収波長を合わせて表1に示す。

【表1】

表1

	化合物No.	溶液中の最大吸収波長 (測定溶媒)	モル吸光係数 (x10000)	塗布膜の最大吸収波長
実施例1	(85)	369.0nm (クロロホルム)	1.8	379.5nm
実施例2	(48)	389.5nm (クロロホルム)	2.2	388.5nm
実施例3	(9)	378.0nm (クロロホルム)	1.9	378.5nm
比較例1	③	368.5nm (クロロホルム)	2.5	結晶化
比較例2	④	387.0nm (クロロホルム)	1.4	結晶化

【0051】

例えばこの塗布膜上に、スパッタリング法等にて銀膜を成膜して反射層を形成し、更に紫外線硬化型樹脂をスピンコート等にて塗布・UV照射により硬化させて保護層を形成し、光学記録媒体とすることができる。この光学記録媒体は、塗布膜の λ_{max} の値より、例え

ば中心波長410nmの半導体レーザーによる記録再生が可能であることが明らかである。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

本発明化合物の含有溶液は、短波長のレーザー光による記録再生に適した吸収を有する塗布膜を形成することが出来、且つ成膜性にも優れているので、本発明化合物を用いた記録層を有する記録媒体は、短波長レーザーに対応する記録再生用光学記録媒体として有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 7 D 221/16 (2006.01) C 0 7 D 221/16
C 0 7 D 471/04 (2006.01) C 0 7 D 471/04 1 0 2
C 0 7 D 471/16 (2006.01) C 0 7 D 471/04 1 1 2 Z
C 0 7 D 471/04 1 1 4 Z
C 0 7 D 471/16

(56) 参考文献 特開平 0 6 - 2 3 4 7 4 5 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 8 7 4 6 6 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B41M 5/26