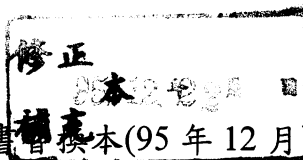


發明專利說明書

中文說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：094129690

※ 申請日期：94.08.30.

※IPC 分類：G11B 7/24, B22B 7/12, C09J 9/00

一、發明名稱：(中文/英文)

光資訊記錄媒體

OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商太陽誘電股份有限公司

TAIYO YUDEN CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

小林 富次

KOBAYASHI, TOMIJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都台東區上野 6 丁目 16 番 20 號

16-20, UENO 6-CHOME, TAITO-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 石橋 佐知子
ISHIBASHI, SACHIKO

2. 原 風美
HARA, FUMI

3. 藤井 徹
FUJII, TORU

4. 新井 雄治
ARAI, YUJI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

3. 日本 JAPAN

4. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004 年 09 月 14 日；特願 2004-266863

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有優良記錄特性之追記型光資訊記錄媒體。

【先前技術】

先前，眾所周知之貼合型光碟等追記型光資訊記錄媒體，其於透光性基板上具有包含色素層、或此外反射層、並根據需要含有保護層之各層結構，並且至少具有該色素層之其他相同結構或不同結構之光碟，使其各層對向並以接著劑貼合，或者使透光基板本身對向並以接著劑貼合，再自其他方之主側面射入例如波長為400 nm至670 nm之DVD半導體雷射，或更長波長之CD-R半導體雷射，而記錄資訊等，使其可再生。

[專利文獻1]特開平9-69239號公報

[發明所欲解決之問題]

如該公告所揭示之接著劑層，因使用以陽離子聚合樹脂為主體之材料，故玻璃轉換溫度(T_g)過低，不僅會使兩方基板之間產生剝離，而且若 T_g 過低，則光碟之初期抖動值變差，接著劑層亦因於空氣中吸濕而變質，其強度下降，具有所謂有耐濕可靠性劣化之趨勢，故難以滿足光資訊記錄媒體之光學特性與機械特性。

於此之前，關於具有貼合構造之光碟之兩基板間之剝離，幾乎並未著眼於下述之討論：不僅於接著劑層之強度，亦包括與其他構成部分之關係之各物性值。

本發明之第1目的在於提供一種光資訊記錄媒體，其對應於高速化，初期之抖動或耐濕可靠性不會劣化。

本發明之第2目的在於提供一種光資訊記錄媒體，其具有貼合構造，於自收納用盒中取出光碟時亦不會剝離。

【發明內容】

本發明係為解決上述問題而提供一種光資訊記錄媒體，其係使一對透光性基板對向，並於該對向之至少一方之主面側具有包含將記錄或者已記錄之色素層之各層，將該對向之表面經由接著劑層而貼合，各透光性基板之相反側之主面側可射入記錄光與再生光中至少再生光者，其中接著劑層於彈性率相對於溫度之變化中，具有玻璃轉換溫度為100℃以上200℃以下之彈性率之溫度特性。

繼而，較好的是，上述接著劑層於25℃至80℃之彈性率為1000 MPa以上。

又，較好的是，上述接著劑層具有下述接著強度特性：以上述一對透光性基板設為圓板(直徑240 mm、厚度0.6 mm)，並使於其形成上述各層者對向，經由該接著劑層而貼合，於該一對透光性基板之內周間隙中插入薄膜之硬直金屬片，固定其上方，僅於其下方施加負載，於兩方基板間即將剝離前之負載值為4 N以上。

又，較好的是，上述各層中包括反射層，該反射層之硬度具有依奈米壓痕硬度為60 mgf/ μm^2 以上之硬度特性。

更好的是，上述色素層具有將於2.5 cm之四方形聚碳酸酯基板上塗佈該色素層之色素者浸漬於5 ml 75℃熱水中60

分鐘時，該熱水之吸光度於最大吸收波長為0.2以下之色素對於水之溶解特性。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種光資訊記錄媒體，其對應高速化，初期抖動或耐濕可靠性不會劣化，並且可提供一種具有貼合構造之光資訊記錄媒體，其自保管用收納盒中取出時亦不會剝離。

【實施方式】

本發明中，作為光資訊記錄媒體，亦包括僅由光學性雷射光進行記錄或再生者，或者使用光磁性記錄再生方式等任一貼合型者。

例如，作為光資訊記錄媒體，具體而言，可列舉如下之光碟：將於透光性基板之一方之主面上設置色素層，並於其上設置金屬反射層，進而根據需要於其上設置保護層，根據需要於他方之主面設置保護膜可剝離之光碟，與同樣地全部設置有該等之色素層、反射層、根據需要之保護層(例如紫外線硬化型樹脂)以及保護膜之光碟，或者並未設置該等色素層、反射層、保護層以及保護膜之一部分，而除此以外同樣地設置之光碟，使上述光碟中設置各層之側之主側面對向，或者將該等各光碟與預先於透光性基板上設置有循軌用引導槽，並於其上設置色素層，除此以外與上述光碟同樣地構成之光碟中，使設有各色素層之主面側對向，或者使該等各光碟與其他透光性基板對向，並經由接著劑層分別接著而成之貼合型光碟。於該等光碟中進行記

錄與再生時，使記錄光與再生光直接射入有剝離保護膜之面側或未設保護膜時其面側。使用雷射光作為該記錄光與再生光之時，一般地，於DVD±R之情形時，波長為400至670 nm之半導體雷射，於CD-R之情形時，波長為770至830 nm之半導體雷射，亦可使用除此以外之雷射光。

上述為記錄層中含色素層之情形，亦可為未含有該色素層，而直接於透光性基板本身進行記錄，並於其上依次積層反射層以及保護層之CD等讀取專用光碟，其亦可於與該記錄側之相反側之透光性基板側射入再生光，並藉由形成於該透光性基板上之記錄用訊坑列與覆蓋其之反射層而進行資訊再生，而該光碟亦可與上述同樣地作為貼合型光碟中一方光碟而使用。

除上述色素層與反射層之外，亦可存在其他層，例如：使該等各層與其他鄰接層之結著性提高之層；除記錄資訊以外，使可靠性提高之如SiO₂等不透氧性之層，此外，於光反射層與保護層之間之防止光反射層氧化之抗氧化層。

設置於反射層上之保護層，其係對於外在物理性或機械性障礙保護資訊記錄部分之層，其厚度較好的是5至10微米之範圍。更好的是，包含紫外線硬化型樹脂之保護層，其於該保護層形成時，避免因對基板或記錄層加熱而產生之不良影響，並可以較短時間而形成。

上述用於貼合之接著劑層，其於乾燥後或硬化後，較好的是必須具有下述(a)之特性，更好的是具有下述(b)之特性。

(a)彈性率之溫度特性為：彈性率相對於溫度之變化中，玻璃轉換溫度為 100°C 以上 200°C 以下。

(b)彈性率特性為：於 25°C 至 80°C 時，彈性率為 1000 MPa 以上(至少為 1000 MPa ，下述，當數值為"以上"時，作為"至少"，亦可強調下限)。

將上述(b)之上限設為 5000 MPa ，若高於此值，則兩基板間之剝離可能產生問題，而無法獲得所期望之接著強度，即上述接著劑層之接著強度未達 4 N 。又，若低於 1000 MPa ，則耐濕可靠性劣化或初期抖動加劇。由該等情形考慮，更好的是彈性率為 1400 MPa 以上，以賦予確切之耐濕可靠性，改善初期抖動。

於此，相對於溫度之彈性率(每個單位拉伸之應力)，於自玻璃狀態轉換至膠狀態之過程中，其變化率大，並由於該較大變化率，而可區分該變化率較小之玻璃狀態或膠狀態，對應於該變化率較大範圍之變化曲線之溫度範圍，存在有玻璃轉換溫度，以 T_g 表示。

由動態黏彈性觀點而言，表示聚合物彈性要素尺寸之動態存儲彈性率(G')隨著溫度上升而降低，而熱可塑性樹脂於膠狀區域 G' 亦持續下降，而相對於此，交聯型聚合物於膠狀區域 G' 並未持續下降，而是呈現平穩或上升狀態。另一方面，表示聚合物黏性要素尺寸之動態損耗彈性率(G'')與溫度之關係，以具有極大點之曲線表示，又，力學損耗(損耗正切) $\tan\delta$ (δ 為相位角(應力與應變向之相位差))可藉由應力與失真諧波振盪之相位差而測定，其為表示分配給系統

之力學能量因放熱而流失之程度範圍，而表示曲線 G'' 與 $\tan\delta$ 之峰值之溫度為動態測定之 T_g (玻璃轉換溫度)，亦可將此作為上述玻璃轉換溫度 T_g 。於提高此 T_g 時，可設法增大交聯密度，或者設計苯基核等核構造濃度較高之聚合物；於降低 T_g 時，則降低架橋密度，例如向聚合物中導入脂肪酸之烷基鏈或混入可塑劑。再者，詳細內容可參考《最新染料分散技術》(1993年，技術資訊協會發行，第53至54頁，2.1項)

更好的是，該(b)為下述(b)'。

(b)'彈性率於25°C時可設為2500 MPa以上(特別是3000 MPa以上)5000 MPa以下，於80°C時可設為1000 MPa以上(特別是2000 MPa以上)5000 MPa以下。若低於該等下限，則可能產生耐濕可靠性或抖動問題，若高於5000 MPa，則可能產生接著強度不充分之問題。

於此，因分別使25°C與80°C之彈性率適當化，故由於該等適當化之協同效應，亦可賦予確切之耐濕可靠性，而改善初期抖動。特別是即使於水溶性較高之情形時，亦可確保色素，故可較好地對應於高速化。

由上述(a)與(b)之特性而言，作為上述用以貼合之接著劑，自先前所使用的紫外線硬化型樹脂組合物之硬化物，其 T_g 並未高達100°C，25至85°C時之彈性率亦並未高達1000 MPa以上，(b)'之各溫度之彈性率亦並未高達各值，而本發明之接著劑層因選擇性使用具有(a)、(b)(特別是(b)')特性之接著劑，故難以受濕度影響，亦可抑制變形，因此可不破

壞光碟之初期抖動或耐濕可靠性。

更好的是，上述接著劑層除具有上述(a)與(b)之特性外，進而具有下述(c)與(d)特性。

(c)接著劑層具有如下之接著強度特性：將上述一對透光性基板設為直徑240 mm且厚度0.6 mm之圓板，並使形成於該基板之上述各層之者對向，經由該接著劑層而貼合，於該一對透光性基板之內周縫隙中插入薄膜金屬片，且僅於其一方之下方施加負載，於兩方基板間即將剝離時之負載值為4 N以上。

(d)各層中具有反射層，該反射層之硬度特性為：具有依奈米壓痕硬度而設定之60 mgf/ μm^2 以上之硬度。

上述(c)之接著強度為4 N以上，更好的是7 N以上，若不足4 N，則接著強度不夠，存在下述情形：僅將貼合型光碟自收納盒中取出之時，便可產生兩基板間之剝離。又，該反射層之硬度更好的是130 mgf/ μm^2 以上。

該接著強度不足4 N，或反射層之硬度不足60 mgf/ μm^2 時，無法提高光碟之可靠性(控制因色素之溶解性而引起記錄特性之劣化)。

又，較好的是，亦具有下述之(e)特性。

(e)色素層，當於2.5 cm四方形聚碳酸酯基板上塗佈該色素層之色素，並將該基板浸漬於5 ml 75°C熱水中60分鐘時，該熱水之吸光度於最大吸收波長處為0.2以下，此時之色素對於水具有溶解特性。

該(e)表示色素對於水之溶解特性，若上述吸光度為0.2以

下，較好的是0.15以下，更好的是0.1以下，則塗佈該溶液形成色素層時，易均勻地形成高密度之連續薄膜，並可對該色素膜進行高精確記錄，亦適於高速記錄。

如上所述，上述(a)至(e)可具有包括此(a)之多種特性，因具有此多種特性，特別是具有此全部特性，並由於玻璃轉換溫度、彈性率、反射膜硬度、對色素水之適應性之協同效應，而可改善光碟之初期抖動或耐濕可靠性。

作為可具有上述(a)至(c)特性之接著劑，可為非硬化型者，亦可為硬化型者，而作為硬化型者可為熱硬化型者(亦包括常溫硬化)，可列舉紫外線硬化型樹脂組合物，亦並可列舉其中任何之例如(聚)丙烯酸系樹脂組合物。紫外線硬化型樹脂組合物包括感光性預聚合物(例如於如聚酯樹脂之高分子中配置有雙鍵者)、光聚合起始劑及反應性稀釋劑(例如多功能丙烯酸甲酯單體等不飽和單體)等(使用熱聚合觸媒代替光聚合起始劑亦可成為熱硬化型)，例如列舉SD-694(大日本油墨化學工業公司製)。藉由向感光性預聚合物中導入芳香環，或提高雙鍵密度，或對反應性稀釋劑之種類或使用量進行選擇，而調整該組合物之硬化物之玻璃轉移溫度與各溫度之彈性率，又，藉由導入感光性預聚合物官能基，或對反應性稀釋劑之種類或使用量之選擇，而可提高對基板之接著性，並可具有上述(a)至(c)之特性。形成接著劑時，將接著劑以旋塗法等塗佈於設有一方之光碟之各層側，而於設有他方之光碟之各層側，或將基板重疊，自其相反側照射紫外線而使其硬化。

作為反射層，可列舉高反射率材料膜，其係除藉由蒸著、濺鍍等方法所形成之Au、Al、Ag、Cu及Pt之各種以外之其他合金之金屬膜，進而添加有除該等以外之微量成分之合金等金屬膜等，作為可具有上述(d)特性之反射層，例如藉由合金組合而獲得，如列舉一種或多種合金，其選自包含AgPdIn、AgZnCu、AgBi、AgCuPd、AgPd、AgCuCa、AgNdCu、AgCuNi、AgCuZn、AgZn及AgCuBi等中之Ag，與Pd、In、Cu、Bi、Ca、Nd、Ni及Zn之群。

作為可具有上述(e)特性之色素，可較好地使用三次甲基花青等染料，具體產品而言，可列舉NK-5134、NK-5907、NK-4741及NK-4413。

本發明中，作為上述透光性基板，使用對於雷射光之折射率為1.4至1.6範圍之高透明度材料而具有良好耐衝擊性之樹脂。具體而言，藉由使用聚碳酸酯、聚烯烴及丙烯等樹脂而射出成形等方法而形成，但此時，上述引導槽亦可設置螺旋狀或其他形狀之循軌引導機構。如此之循軌引導機構通常可使用壓模，以眾所周知之方法而形成。

又，作為保護層，如列舉聚酯、尼龍、乙酸或聚乙烯等聚烯烴等薄膜，該等厚度較好的是例如100 μm 左右。亦可考慮其他環氧樹脂系材料、丙烯系材料等各種材料，其中較好的是丙烯系材料。

[實施例]

接著說明本發明之實施例。

實施例1

準備外徑120 mm ϕ 、內徑15 mm ϕ 、厚度1.2 mm之聚碳酸酯基板(科比朗：三菱氣體化學公司製)，其係將用以藉由壓模而進行螺旋狀循軌引導之寬0.8 μm ，深0.08 μm ，磁軌間距為1.6 μm 之引導槽，於直徑46 mm至117 mm範圍內所形成者。該基板硬度為硬度鉛筆(使用三菱鉛筆)HB，熱膨脹係數於20 $^{\circ}\text{C}$ 至120 $^{\circ}\text{C}$ 時為 $6\times 10.5/^{\circ}\text{C}$ 。

將0.65 g色素(日本感光色素研究所製NK-4624)溶解於10 ml雙丙酮醇中，適當改變旋轉數，並旋塗其於上述聚碳酸酯基板之設置有引導槽之側，使平均膜厚為70至80 nm範圍內，並使其乾燥而形成色素層。

該色素，其於預先測定表示色素之溶解特性之上述(e)之吸光度時，為0.1。此測定如下進行：於2.5 cm之四方形聚碳酸酯基板(厚度1 mm)上以旋塗法塗佈上述色素溶液，形成膜厚為100 nm之色素膜，將其作為試驗片。於50 cc燒杯中注入5 ml 75 $^{\circ}\text{C}$ 之熱水，保溫於同一溫度，並且浸漬該試驗片，保持60分鐘。其後，取出試驗片，將有著色之熱水冷卻至常溫，藉由分光光度計(日立製作所製)測定吸光度。

於色素層之上，形成有包括AgCuZn合金膜且厚度為100 nm之反射層。關於該反射膜，測定上述(d)之奈米壓痕硬度時，為130 $\text{mgf}/\mu\text{m}^2$ 。該測定藉由奈米壓痕硬度試驗機(Elionyx公司製)而進行。

再者，去除上述色素層與反射層之無用部分，將色素層與反射層之雙層形成直徑為42至118 mm ϕ 範圍之同心圓狀。

以此方式獲得光碟，製作兩片該光碟，於其一方光碟之

形成有色素層等之各層之側，藉由旋塗法塗佈包含(聚)丙烯酸系紫外線硬化樹脂組合物之接著劑(大日本油墨化學公司製SD-694)，使他方光碟對向於形成色素層等各層之側並重疊，以高壓水銀燈照射 230 mJ/cm^2 紫外線，並使接著劑硬化，形成厚度為 $40 \mu\text{m}$ 接著劑層。以此獲得貼合型光碟。

關於該貼合型光碟，測定上述(c)特性時，其接著強度(剝離強度)為 7 N ，直接剝離光碟。其測定如下進行：將厚度為 0.1 mm 之硬鐵片插入兩基板間內周之縫隙，把持上側基板之周側並固定之，其後向該鐵片施加荷載(每次 10 g)，讀取兩基板即將剝離時之負載。

又，使用與上述接著劑層相同之上述SD-694，與上述同樣地照射紫外線而製作，藉此獲得試驗片，關於上述(a)、(b)之物性值，藉由動態黏彈性法之彈性率之溫度分散測定而獲得。再者，具體測定按照JIS-K6251進行。結果見表1。

又，於該等試驗之前，對於上述貼合型光碟，使用搭載有半導體雷射($\text{NA}(\text{開口率})=0.45$)之pulstec工業公司製光碟評價裝置(DDU-1000)，以 1.2 m/秒 之線速記錄EMF信號。於記錄後再生，並測定反射率、調製度及PI錯誤，其中任一者均較好，於測定抖動時，值為 7.7% ，抖動測定值見表1。

又，對與檢測上述(c)特性時所製作者相同之貼合型光碟，進行耐濕可靠性試驗(於 80°C 、相對濕度 80% 的恒溫槽中保持 400 小時後，測定其抖動，若試驗開始前後抖動無變化，則為良好(○)，認為具有明顯變化，則為不良(×)，以此評價)，其結果良好。不良(×)之評價基準為抖動 13% 以上

或PI錯誤為280以上。

實施例2，比較例1至3

除將接著劑之物性替換為表1相應欄所示之值外，其他與實施例1相同地製作貼合型光碟。與實施例1進行同樣測定，其結果見表1。再者，該等實施例2與比較例1至3中，反射層硬度為130 mgf/ μm^2 ，關於色素之水溶性，其吸光度為0.1。

表 1

		實施例		比較例		
		1	2	1	2	3
玻璃轉換溫度(Tg)(°C)		180	195	100	80	150
彈性率 (MPa)	25°C	3200	3500	1300	1500	2000
	80°C	2100	2000	460	1000	800
耐濕可靠性試驗		○	○	×	×	×
初期抖動(%)		7.7	7.3	8.35	8.7	8.17
接著強度(剝離強度)(N)		7	11.1	9.1	12.7	9.5

五、中文發明摘要：

本發明係改善光碟之耐濕可靠性與抖動特性。於本發明之貼合型光資訊記錄媒體中，關於用以貼合之接著劑層，將玻璃轉換溫度設定為 100°C 以上 200°C 以下，將 25°C 至 80°C 之彈性率設定為 1000 MPa 以上，並將其接著強度設定為 4 N 以上，而關於反射層，將其硬度依奈米壓痕硬度設定為 $60\text{ mgf}/\mu\text{m}^2$ 以上，關於色素層，將其色素相對於水之溶解性依吸光度設定為 0.2 以下。

六、英文發明摘要：

For improving the humidity resistance reliability and the jitter property of an optical disk, the adhesive layer used for bonding a bonding type optical information recording medium is defined such that the glass transition temperature is 100°C . or higher at 200°C . or lower, the modulus of elasticity at 25 to 80°C . is 1000 MPa or more, the adhesion strength thereof is 4 N or more, the reflective layer is defined such that the hardness is $60\text{ mgf}/\mu\text{m}^2$ or more as the nano indentation hardness, and the dye recording layer is defined such that the water solubility of the dye as light absorption is 0.2 or less.

十、申請專利範圍：

1. 一種光資訊記錄媒體，其係使一對透光性基板對向，並於該對向之至少一方之主面側具有包含記錄或者已記錄之色素層之各層，且經由接著劑層而貼合該對向之表面，各透光性基板之相反側之主面側可射入記錄光與再生光中至少再生光者，其中接著劑層於彈性率相對於溫度之變化中，具有：玻璃轉換溫度為 100°C 以上 200°C 以下之彈性率之溫度特性；上述接著劑層於 25°C 至 80°C 之彈性率為 1000 MPa 以上之彈性率特性；並且彈性率之上限設為 5000 MPa 。
2. 如請求項1之光資訊記錄媒體，其中上述接著劑層具有下述接著強度特性：以上述一對透光性基板為圓板(直徑 240 mm 、厚度 0.6 mm)，並使於其形成上述各層者對向，經由該接著劑層而貼合，於該一對透光性基板之內周間隙中插入薄膜之硬直金屬片，固定其上方，僅於其下方施加負載，於兩方基板間即將剝離前之負載值為 4 N 以上。
3. 如請求項1或2之光資訊記錄媒體，其中上述各層中包含反射層，該反射層之硬度具有依奈米壓痕硬度為 $60\text{ mgf}/\mu\text{m}^2$ 以上之硬度特性。
4. 如請求項1或2之光資訊記錄媒體，其中上述色素層具有將於 2.5 cm 之四方形聚碳酸酯基板上塗佈該色素層之色素者浸漬於 $5\text{ ml } 75^{\circ}\text{C}$ 熱水中60分鐘時，該熱水之吸光度於最大吸收波長為 0.2 以下之色素對於水之溶解特性。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)