

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於得以光學方式記錄／播放資訊之光資訊記錄媒體；詳細而言，係關於可達成電子資訊之光學性記錄／播放，同時可於標籤面側以雷射光良好地記錄可見資訊之光資訊記錄媒體。

【先前技術】

近年來，記錄、保存、改寫大量資訊之電子資訊記錄媒體，作為電腦周邊機器之重要性日益增加。其中亦由於使用雷射光來執行記錄、播放之光資訊記錄媒體可以進行高密度的資訊記錄、保存與播放，因而可作為大容量之記錄媒體而受到矚目。此種光資訊記錄媒體之例如以 CD-RW、DVD-RW 為代表之相位變化型光學記錄媒體，以 CD-R、DVD-R 為代表之有機色素系光學記錄媒體等。

記錄於此種光資訊記錄媒體之電子資訊之內容可依光學式播放來加以確認；另一方面，以此電子資訊之內容為可見資訊而表示於媒體表面一事，在資訊管理上有其重要性。以往，此種表示之方法例如於媒體的標籤面（記錄電子資訊之面的相反側之面）上以噴墨印表機、感熱印表機來印刷記錄電子資訊之內容的方法、或貼附載有電子資訊內容之標籤的方法等。又，近來以雷射光在媒體的標籤面側記錄可見資訊之方法被提出（例如日本特開 2000-173096 號公報、日本特開 2001-283464 號公報），

(2)

並作為一種對媒體無機械性影響而可記錄可見資訊之方法而受到期待。

【發明內容】

依前述日本特開 2000-173096 號公報或日本特開 2001-283464 號公報所提供之以雷射光在媒體之標籤面側記錄可見資訊之方法有以下的问题：亦即，以雷射光在媒體之標籤面側記錄可見資訊之方法係利用因熱所致之反應、融解、析出等變化，因而過度之雷射照射會對記錄於媒體之電子資訊造成熱的影響，是故，在照射方法上就必須十分注意。因此之故，為了降低此種對於媒體之熱的影響，就必須使用 10～200mW 之低功率雷射光。使用此種低功率雷射光之情況下，將低功率的雷射光集光於記錄可見資訊之層（可見資訊記錄層），雖可以使得雷射光的能量得以有效率地集中，但是，為此必須加上聚焦伺服。

此情況下，為了穩定地將雷射光聚焦，自標籤面側所照射之雷射光之反射光光量之確保就十分重要。通常，若提高可見資訊記錄層之雷射光的吸收率，即使在低功率之雷射光照射的情況下，仍可於可見資訊記錄層上執行良好之記錄；但對於自標籤面側所照射之雷射光之反射率就會降低而難以達成穩定的聚焦。另一方面，若降低可見資訊記錄層之雷射光的吸收率，雖然可以提高對於自標籤面側所照射之雷射光之反射率，但以低功率雷射光照射則難以在可見資訊記錄層上執行良好的記錄。

(3)

本發明係為解決此種於以低功率雷射光在光資訊記錄媒體之標籤面側上形成之可見資訊記錄層上記錄可見資訊時凸顯出來的技術性課題。從而，本發明之目的即在提供一種使用低功率之雷射光，在不對記錄於媒體之電子資訊造成不良影響之情形下而可於標籤面側記錄可見資訊之光資訊記錄媒體。

為了達成所求之目的，本發明之光資訊記錄媒體對於自標籤面側所照射之雷射光之反射率，必須在一定的範圍以內。亦即，本發明之光資訊記錄媒體之特徵為：具備基板、以及於基板上直接或透過其他層之中介所設置之以自該基板側之相反側之標籤面側所照射之雷射光來記錄可見資訊之可見資訊記錄層；且對於上述自標籤面側所照射之雷射光之反射率在 15% 以上、50% 以下。

並且，本發明之光學資訊記錄之特徵為：在具有記錄播放用之凹軌（groove）及／或坑（pit）之基板上，至少依序具有以自上述基板側所照射之雷射光來記錄數位資訊之電子資訊記錄層、反射層、及以自前述基板側之相反側之標籤面側所照射之雷射光來記錄可見資訊之可見資訊記錄層；且對於自上述基板側之相反側之標籤面側所照射之雷射光之反射率在 15% 以上、50% 以下。

又，本發明之光學資訊記錄媒體上，可見資訊記錄層得有於該可見資訊記錄層之標籤面側上形成保護膜層之特徵。此情況下，保護膜層係以該保護膜層之厚度下限為 $10\ \mu\text{m}$ 、上限為 $100\ \mu\text{m}$ 之範圍內形成者為佳。另外，可

(4)

見資訊記錄層係以由因照射在該可見資訊記錄層上之雷射光而改變發色性之材料，或改變透明性之材料所構成爲其特徵。並且，可見資訊記錄層係以至少在該可見資訊記錄層之單側形成反射層者爲佳。此情況下，可見資訊記錄層與反射層相接者亦可；或可見資訊記錄層與反射層間設置雷射光可透過之任意層者亦可。

又，本發明之光學資訊記錄媒體之特徵爲：具有基板、於該基板上直接或透過其他層之中介所設置之以自該基板側所照射之雷射光來記錄數位資訊之電子資訊記錄層、於上述電子資訊記錄層之上述基板側之相反側所形成之反射層、以及於上述反射層之上述基板側之相反側所形成之保護層之光資訊記錄媒體，並具備於上述保護層之上述基板側之相反側所形成之，以自該基板側之相反側之標籤面側所照射之雷射光來記錄可見資訊之可見資訊記錄層，以及於上述可見資訊記錄層之上述標籤面側，由雷射光透過性材料所形成之保護膜層；且對於自上述基板側之相反側之標籤面側所照射之雷射光之反射率在 15% 以上、50% 以下。

而，本發明中所稱「可見資訊」係文字、記號、圖示或照片等之影像、幾何圖形等可以目視辨別理解之資訊；「電子資訊」則係以數位訊號記錄之資訊，其內容可以某些播放裝置讀取。

發明之效果

(5)

本發明可提供以 10~200mW 左右之低功率雷射照射而可在標籤面側上記錄可見資訊之光資訊記錄媒體。

【實施方式】

以下依圖示詳述本發明之實施形態之光資訊記錄媒體。

(第一實施形態)

第 1 圖係本發明之實施形態中光資訊記錄媒體之第一實施形態之構造的說明圖。此處所示光資訊記錄媒體 100 具有基板 101、此基板 101 之上電子資訊記錄層 102、電子資訊記錄層 102 之雷射光 107 之入射側之相反側上設置之反射層 103、保護層 104、可見資訊記錄層 105、以及形成最外層之保護膜層 106 等依序層積之構造。

如第 1 圖所示，光資訊記錄媒體 100 所具備之電子資訊記錄層 102 係依自電子資訊之記錄／播放用之雷射裝置的物鏡（未圖示），穿過基板 101 而入射之雷射光 107 來執行電子資訊之記錄播放。而可見資訊記錄層 105 則係依將此光資訊記錄媒體 100 翻面並設置於電子資訊之記錄／播放用雷射裝置後，自標籤面側，穿過保護膜層 106 而照射之雷射光 108 來記錄可見資訊。又，雷射光 108 之一部會被可見資訊記錄層 105 之下側（基板 101 側）所設之反射層 103 反射，其反射光 109 被作為將雷射光 108 集光之聚焦之用。

(6)

基板 101 基本上係以相對於針對電子資訊記錄層 102 之記錄光及播放光之波長而言透明之材料構成。構成基板 101 之材料例如聚碳酸酯 (polycarbonate) 系樹脂、丙烯酸 (Acryl) 系樹脂、甲基丙烯酸 (methacrylic) 系樹脂、發泡聚苯乙烯 (polystyrene) 樹脂、鹵化乙烯樹脂、環氧樹脂 (epoxy) 、聚酯纖維樹脂 (polyester) 、非晶質聚烯樹脂 (polyolefin) 等高分子材料外，亦可使用玻璃等無機材料。特別是，聚碳酸酯系樹脂為具有透光性高、光學異方性小，且機械性強度高之優點之良好材料。而自耐藥品性、耐吸濕性及光學特性等方面來看，則以非晶質聚烯樹脂為佳。

基板 101 係由例如在與電子資訊紀錄層 102 相接之面上設置紀錄播放用的凹軌及／或坑，再射出成形等之成形方法而成形。此種凹軌及／或坑於基板 101 成形時附加者佳，但亦可以於基板 101 上使用紫外線 (UV) 硬化樹脂之方法來附加。另外，基板之厚度下限通常是 1.1mm，而以 1.15mm 為佳；厚度上限通常是 1.3mm，而以 1.25mm 為佳。

電子資訊紀錄層 102 係由可記錄雷射光 107 之照射所致之電子資訊 (以數位訊號記錄之資訊等，其內容可以某種播放裝置讀取之資訊) 之材料形成，通常係以有機物質所成之記錄層或無機物質所成之記錄層所形成。而且，電子資訊紀錄層 102 可在基板 101 上直接形成，亦可因應須要，在基板 101 與電子資訊紀錄層 102 之間加上任意層而

(8)

法在產量及成本方面特別優良。又，電子資訊記錄層 102 之厚度雖因其種類而有所不同，但通常下限為 5nm，而以 10nm 為佳，上限為 500nm，而以 300nm 為佳。並且，本發明之光資訊記錄媒體 100 之電子資訊記錄層 102 亦可作為可記錄／消去之相變型記錄層。

反射層 103 與電子資訊記錄層 102 相接於基板 101 之相反側，通常具有將自基板 101 側所照射之雷射光 107 反射至基板 101 側之功能。在基板 101 上設有記錄播放用之凹軌及／或坑的情況下，反射層 103 會產生與其相對應之凹凸形狀。形成反射層 103 之材料可用對播放光之波長反射率高者，例如 Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Pd 等金屬，以單獨或合金方式均可。其中 Au、Al、Ag 為反射率高之反射層材料，故相當適用。又，以 Ag 為主成份者具有成本低且反射率高之特點而特別優良。

反射層 103 之形成方法例如蒸著法、鍍膜法、濺鍍法等。其中以濺鍍法在產量及成本面上特別優良。又，反射層 103 之厚度通常下限為 30nm 而以 50nm 為佳，上限通常為 150nm，而以 120nm 為佳。

保護層 104 通常由雷射光可透過之材料形成，例如紫外線（UV）硬化性樹脂等。紫外線（UV）硬化性樹脂之具體實例如，丙烯酸胺基甲酸酯（urethane acrylate）、環氧丙烯酸酯（epoxy acrylate）、丙烯酸聚酯（polyester acrylate）等酸酯（acrylate）系樹脂等。這些材料幾乎均為雷射光可透過之物質，故相當適用。這些紫外

(11)

methylinole-3-yl) phthalide)、3,3-雙(1-正丁基-2-甲基吲哚-3-基)酞酮(3,3-bis(1-n-butyl-2-methylinole-3-yl) phthalide)等酞酮(phthalide)化合物。其中以酞酮化合物較佳。

這些無色色素須有相應之電子受容性化合物與可吸收記錄用雷射光並發熱之色素來加以搭配。此情況下，電子受容性化合物為具有碳原子數6以上之脂肪族基之有機磷酸化合物、脂肪族碳酸化合物或者酚(phenole)化合物。其中以分化化合物較佳。

電子受容性化合物之具體例，以有機磷酸化合物而言有十二烷膦酸(dodecylphosphonic acid)、十四烷膦酸(tetradecylphosphonic acid)、十六烷膦酸(hexadecylphosphonic acid)、十八烷膦酸(octadecylphosphonic acid)、二十烷膦酸(eicocylphosphonic acid)等。

脂肪族碳酸化合物之具體例有 α -羥癸酸(α -hydroxydecanic acid)、 α -羥十四烷酸(α -hydroxytetradecanic acid)、 α -羥十六烷酸(α -hydroxyhexadecanic acid)、 α -羥十八烷酸(α -hydroxyoctadecanic acid)、 α -羥十五烷酸(α -hydroxypentadecanic acid)、 α -羥二十烷酸(α -hydroxyeicosanic acid)、 α -羥二十二烷酸(α -hydroxydocosanic acid)、 α -羥二十四烷酸(α -hydroxytetracosanic acid)、 α -羥二十六烷酸(α -

(12)

hydroxyhexacosanic acid) 、 α - 羥二十八烷酸 (α -hydroxyoctacosanic acid) 等。

而酚化合物則有沒食子酸 (gallic acid) 化合物、安息香酸化合物、酚甲烷 (bispoliphenole) 系化合物等。

這些化合物的具體例，以沒食子酸化合物而言，有沒食子酸甲基、沒食子酸丙基 (propyl)、沒食子酸丁基、沒食子酸十二烷基 (lauryl) 等。安息香酸化合物則有對羥 (p-hydroxy) 安息香酸甲基、對羥安息香酸乙基、2, 4- 雙甲苯氧基 (2,4-dydroxy) 安息香酸等。酚甲烷系化合物則有酚甲烷 S、酚甲烷 A 等。並且還有 4'- 羥基-4- 十八烷基苯醯替苯胺 (4'-hydroxy-4-octadecylbenzanilide)、N- 十八烷基-4- 羥苯醯胺 (N-octadecyl-4-hydroxybenzamide)、N- (4- 羥苯) -N'- 十八烷基尿素 (N- (4-hydroxyphenyl) -N'-octadecyl 尿素)、4- 羥苯丙酸酯-二十二烷醯肼 (4-hydroxyphenylpropiono-behenylhydrazide) 等。

這些電子受容性化合物無論單獨使用或數種並用均可。

雷射光吸收色素則有，使用於電子資訊之光記錄的有機色素之前揭各種色素，與雙蒽酮 (bisanthrone) 系、靛苯胺 (indoaniline) 系等紅外線吸收性色素等。

其次，(b) 透明性變化型之記錄材料例如於樹脂母材內以 0.1~2 μ m 之程度分散，並因熱處理而融解以及結晶之有機低分子化合物。可使用例如碳原子數 12 以上之

(14)

(sebacic acid)、十二烷雙酸(dodecanedioic acid)、四癸烷雙酸(tetradecanedioic acid)、二十烷雙酸(eicosanedioic acid)。碳原子數 12 以上之脂肪酸烷基酯與碳原子數 10 以上之脂肪族二鹽基酸並用的情況下，前者：後者之配合比以 1：1~10：1 之範圍內為佳，2：1~6：1 更佳。高熔點之脂肪族二鹽基酸係充作低熔點之脂肪酸烷基酯之種晶，發揮操作結晶化行為之功能，故其配合量若太少，則有失去效果之虞；相反地，若量太多則有發生對比太低之可能。

這些構成可見資訊記錄層 105 之記錄材料中亦有 (a) 含有發色性變化型之無色色素者，以及 (b) 透明性變化者，因發色時不產生氣體，故可見資訊記錄層 105 上所設保護膜層 106 等其他層沒有上浮以及發生剝離現象之虞，故為較佳選擇。

可見資訊記錄層 105 之形成方法與於電子資訊記錄層 102 處列舉之形成方法相同，可以廣為人知之濕式成膜法為之。其中以旋鍍法與網版印刷法為佳，之中又以旋鍍法較佳。又，可見資訊記錄層 105 通常之厚度下限為 0.1 μm ，而以 0.5 μm 為佳，上限為 5 μm ，而以 3 μm 為佳。

保護膜層 106 為最外層，係保護可見資訊記錄層 105，防止物理性傷害等，且為了將雷射光 108 有效率地過濾至可見資訊記錄層 105 上，而設於可見資訊記錄層之標籤面側。因設置了保護膜層 106，雷射光 108 得以被有效率

(15)

地過濾，故雷射光 108 之能量即使被降低，亦可在可見資訊記錄層 105 上記錄可見資訊。因此更可減低對電子資訊之熱的影響。

構成保護膜層 106 之材料，只要是可保護可見資訊記錄層 105，防止外力傷害，且為雷射光透過性良好之材料均可，並無特別限制。

構成保護膜層 106 之材料，以有機物質而言例如熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、紫外線（UV）硬化樹脂等。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等係以適當溶劑溶解，作為塗佈液塗佈後，使其乾燥而形成保護膜層 106。紫外線（UV）硬化樹脂係以其原樣或以適當溶劑溶解，調製成塗佈液後，將此塗佈液塗佈，並以紫外線（UV）光照射，使其硬化而形成保護膜層 106。紫外線（UV）硬化樹脂例如丙烯酸胺基甲酸酯（urethane acrylate）、環氧丙烯酸酯（epoxy acrylate）、丙烯酸聚酯（polyester acrylate）等酸酯（acrylate）系樹脂等。又，以無機物質而言，例如 SnO_2 、 SiN_4 、 MgF_2 、 SnO_2 等。這些材料可以單獨使用，亦可二種以上混合使用。又，保護膜層 106 只要可讓雷射光 108 透過，單層膜或二層以上之多層膜均無不可。

保護膜層 106 以使用上述各種有機物質，依濕式製膜法形成者為佳。可採用之濕式製膜法與前述保護層 104 相同，如旋鍍法、鑄膜法、網版印刷法等。其中，旋鍍法具有表面之平滑性高之特點，故為較佳選擇。特別是，在形

(16)

成保護膜層 106 時，若欲事先將以具雷射光透過性之材料作成之透明基板貼合，則必須進行使基板位置正確之動作，並且，為使黏著層不至於產生氣泡，須在減壓狀態進行貼合工程等，於製造工程上需要各種措施。從而，就生產面而言，保護膜層 106 仍以旋鍍法、網版印刷法等是式成膜法來設置為最有利。

保護膜層 106 之厚度下限為 $10\ \mu\text{m}$ ，而以 $20\ \mu\text{m}$ 為佳，上限為 $100\ \mu\text{m}$ ，而以 $80\ \mu\text{m}$ 為佳。

保護膜層 106 之厚度過低時，對於可見資訊記錄層 105 之保護功能即有喪失之虞。並且，記錄用雷射光之聚焦會變得不安定而無法進行安定的記錄。例如，保護膜層 106 之厚度不滿 $10\ \mu\text{m}$ 時，若保護膜層 106 之圓周方向的厚度變動在雷射光的波長（ $\sim 900\text{nm}$ ）之上，則會引起雷射光之干涉現象，因聚焦之反射光量的變動會變大而有無法安定地聚焦之虞。若厚度大於 $10\ \mu\text{m}$ ，即使厚度變動也很難引起干涉現象，而能安定地聚焦。

厚度過高時，於塗佈形成保護膜層 106 之際，則有必要進行重複塗佈等程序，形成工程變得複雜。並且有發生塗佈材料之硬化收縮所致碟片之翹曲現象變大等問題之虞。保護膜層 106 之屈折率以 0.4 以上為佳，達 0.5 以上更佳，又，2.6 以下為佳，1.9 以下則更佳。若保護膜層 106 之屈折率過大，則於保護膜層 106 表面之雷射光 108 的反射量會增大，而有發生無法於可見資訊記錄層 105 高效率地記錄可見資訊之困難之虞。

(17)

一般而言，以旋鍍法形成層之時，應控制塗佈液之黏度、迴轉數、迴轉時間等三要素來控制所形成之層的厚度。

通常，於光碟片上所形成之保護層等層的厚度上限在 $3\sim 7\mu\text{m}$ 之譜，故以旋鍍法形成層之時，將形成層之塗佈液之黏度控制在 100CPS 以下，迴轉數則在 7000~1000rpm，迴轉時間則在 1~3 秒以形成層。

然而，本發明因形成較普通光碟片上所設保護層等為厚之厚度 $10\mu\text{m}$ 以上之保護膜層，故在以旋鍍法形成保護膜層之時，會盡量增大塗佈液之黏度、盡量使迴轉數變慢、並盡量拉長迴轉時間以形成保護膜層。具體而言，黏度通常在 200CPS 以上，而以 300CPS 以上為佳，且通常在 10000CPS 以下，而以 6000CPS 以下為佳；迴轉數通常在 1000rpm 以上，而以 2000rpm 以上為佳，在 6000rpm 以下，而以 5000rpm 以下為佳；迴轉時間則通常在 4 秒以上 10 秒以下。

本發明之光資訊記錄媒體 100 係在對於自標籤面側所照射之雷射光之反射率在 15% 以上，而以 20% 以上為佳，在 50% 以下，而以 40% 以下為佳之範圍內形成。

此處，反射率係為將與照射於可見資訊記錄層 105 之雷射光之波長 (λ) 相當波長之光照射於記錄可見資訊前之光資訊記錄媒體 100 之標籤面側上，並使用分光光度儀之反射測定用積分球（附有 10° 角之間隔柱 (spacer)）來測定此時之標籤面側之分光反射率所得之數值。而，一

(18)

般而言本發明所用雷射光乃是半導體雷射光，半導體雷射光之波長在 300~800nm 之範圍。

本發明之光資訊記錄媒體 100 係在對於自標籤面側所照射之雷射光之反射率在 15% 以上，而以 20% 以上為佳，在 50% 以下，而以 40% 以下為佳之範圍內形成。因此，自標籤面側所照射之雷射光 108 會保有被可見資訊記錄層 105 吸收所佔比例與被標籤面側反射之反射光 109 所佔比例平衡。結果，入射至可見資訊記錄層 105 之光量得到確保，且自標籤面側所照射之雷射光 108 被反射後之反射光 109 亦安定，聚焦即以此一安定之反射光 109 來進行。因此得以使用低功率之雷射光於可見資訊記錄層上記錄鮮明的可見資訊。

使本發明之光資訊記錄媒體 100 在對於自標籤面側所照射之雷射光之反射率 15% 以上、50% 以下之範圍內形成之方法並無特別限制。例如，可見資訊記錄層 105 由發色性有機色素構成之情況下，依與發色性有機色素並用之雷射光吸收色素之配合比例來控制可見資訊記錄層 105 對於雷射光 108 之吸收率，使其在反射率 15% 以上、50% 以下之範圍內形成之方法。而吸收率係作為吸光度而被測定。此情況下，為了形成可見資訊記錄層 105 而使用之記錄材料之組成物（塗佈液）中，雷射光吸收色素之固形分濃度應在 1%（重量百分比）以上，而以 3%（重量百分比）以上為佳，在 15%（重量百分比）以下，而以 7%（重量百分比）以下為佳。通常，若考量可見資訊記錄層之

熱吸收效率，雷射光吸收色素應有 20% 左右，但由於本發明係將反射率設定於 15% 以上、50% 以下，故將雷射光吸收色素調整為上述範圍以調整反射率。

又，改變依濕式成膜法而形成之可見資訊記錄層 105 之厚度來控制反射率之方法亦屬可行。增加可見資訊記錄層 105 之厚度會使反射率變小；降低可見資訊記錄層 105 之厚度則使反射率變大。一般而言，反射率 15% 以上、50% 以下之可見資訊記錄層 105 之厚度下限通常為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上，而以 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上為佳，上限為 $5\ \mu\text{m}$ 以下，而以 $3\ \mu\text{m}$ 以下為佳。通常，為求將可見資訊記錄層之記錄部份作相當之改變以鮮明地記錄可見資訊，會將可見資訊記錄層之厚度設在 $10\ \mu\text{m}$ 左右，但本發明為了將反射率定於 15% 以上、50% 以下，就將可見資訊記錄層 105 之厚度調整至上述範圍以調整反射率。

本發明為求將反射率安定地定在 15% 以上、50% 以下，將可見資訊記錄層 105 之雷射光吸收色素含量設定在固形分濃度 1%（重量百分比）以上、15%（重量百分比）以下，並且將可見資訊記錄層 105 之厚度設定在 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 以下，結果非常有效。

而，本發明之光資訊記錄媒體 100 中，反射層 103 具有作為針對為了記錄電子資訊而自基板 101 側所照射之雷射光 107 之反射層，以及作為針對為了記錄可見資訊而自標籤面側所照射之雷射光 108 之反射層等功能，故使層之構成簡單化而降低了製造成本。又，於可見資訊記錄層

(20)

105 記錄可見資訊之際，爲了要得到爲求安定聚焦之反射光 109，於可見資訊記錄層 105 之下側（記錄用雷射光之入射面之相反側）設置第二反射層者爲佳。並且，此一第二反射層與可見資訊記錄層 105 之間亦可形成由具雷射光透過性之材料所形成之保護膜層。

（第二實施形態）

第 2 圖係本發明之實施形態中光資訊記錄媒體之第一實施形態之構造的說明圖。此處所示光資訊記錄媒體 200 具有基板 201、此基板 201 之上電子資訊記錄層 202、電子資訊記錄層 202 之雷射光 207 之入射側之相反側上設置之第一反射層 203、保護層 204、可見資訊記錄層 205、半透明第二反射層 213、以及形成最外層之保護膜層 206 等依序層積之構造。

如第 2 圖所示，光資訊記錄媒體 200 所具備之電子資訊記錄層 202 係依自電子資訊之記錄／播放用之雷射裝置的物鏡（未圖示），穿過基板 201 而入射之雷射光 207 來執行電子資訊之記錄播放。而可見資訊記錄層 205 則係依將此光資訊記錄媒體 200 翻面並設置於電子資訊之記錄／播放用雷射裝置後，自標籤面側，穿過保護膜層 206 而照射之雷射光 208 來記錄可見資訊。又，雷射光 208 之一部會被與可見資訊記錄層 205 之上側相接設置之半透明第二反射層 213 反射，其反射光 209 被作爲將雷射光 108 集光之聚焦之用。

(21)

就構成本發明之光資訊記錄媒體 200 之各層的形狀、材料等方面，擬省略與上述第一實施形態之光資訊記錄媒體 100 重複部份之說明，而僅針對不同部份加以詳述。

本發明之光資訊記錄媒體 200 中，於可見資訊記錄層 205 之上側（標籤面側）上設有半透明第二反射層 213。半透明第二反射層 213 所使用之材料與第一反射層 203 相同，並在反射率 10% 以上、50% 以下之範圍內形成。又，半透明第二反射層 213 具有將自標籤面側所照射之雷射光 208 之一部份反射，並使一部份透過而到達可見資訊記錄層 205 之功能。半透明第二反射層 213 之反射率的控制方法並沒有特別限制，例如改變層之厚度來控制之方法等。構成半透明第二反射層 213 之材料例如 Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Pd 等金屬，以單獨或合金方式均可。其中 Au、Al、Ag 易於改變厚度來控制反射率，故為較佳選擇。

反射層 213 之形成方法例如蒸著法、鍍膜法、濺鍍法等。其中以濺鍍法在產量及成本面上特別優良。又，反射層 213 之厚度通常下限為 3nm 而以 5nm 為佳，上限通常為 70nm，而以 50nm 為佳。

本發明之光資訊記錄媒體 200 中，於可見資訊記錄層 205 之上側（標籤面側）上設有半透明第二反射層 213，因此，自標籤面側所照射之雷射光 208 會被半透明第二反射層 213 反射，聚焦即是利用其反射光 209 而進行，故得以使用低功率之雷射光於可見資訊記錄層 205 上記錄鮮明

(22)

的可見資訊。

而，本發明之光資訊記錄媒體 100、200 上可以增設上述以外的任意之層。例如，在第一實施形態中，使用由無機物質所成之記錄層作為電子資訊記錄層 102 之時，設置夾著電子資訊記錄層 102 的誘電體層等；並且，在各層之間或在光資訊記錄媒體 100、200 之最外層上均可設置任意層。

以上已將本發明之光資訊記錄媒體之二種實施形態作了說明，不過，此二實施形態其實不限定於上述之態樣，而可以進行各種變化。例如，光記錄媒體亦可有複數電子記錄層。又，若為使用具有厚度 0.6mm 左右的凹軌及／或坑之基板（第一基板）與不具有凹軌及／或坑之所謂假基板（dummy）基板（第二基板）之光記錄媒體，則第一基板／電子資訊記錄層／反射層／黏著層／第二基板／可見資訊記錄層／保護膜層所成之層積構造，或第一基板／電子資訊記錄層／反射層／黏著層／可見資訊記錄層／第二基板所成之層積構造均可適用本發明。而，此情況下，其保護膜層以及第二基板側乃係標籤面側，可因應必要設置其他之層以作為各層間之層或最外層。

並且，不限於所謂基板面入射型光碟片，若為自保護層側（亦即膜面側）照射雷射光來執行資訊的記錄、播放，亦即所謂膜面入射型光記錄媒體，則保護膜層／可見資訊記錄層／基板／反射層／電子資訊記錄層／保護層所成之層積構造亦可適用本發明。而，此情況下保護膜層側乃

(23)

係標籤面側，基板係在資訊記錄層所在之側上具有凹軌及／或坑。又，可因應必要設置其他之層以作為各層間之層或最外層。

實施例

以下列舉實施例，將本發明之光資訊記錄媒體作更具體之說明。而，本發明之範圍並不限於這些實施例。

(1) 於光資訊記錄媒體上記錄可見資訊

第3圖係於具有可見資訊記錄層之光資訊記錄媒體上記錄可見資訊之記錄裝置之說明圖。第3圖所示記錄裝置300係可以普通光碟機在具有可見資訊記錄層之光資訊記錄媒體11上執行可見資訊之記錄之裝置，其具備了：裝載著光資訊記錄媒體11之轉軸12、使轉軸12迴轉之轉軸馬達13、餵送用步進馬達14、步進馬達14所驅動之螺旋軸15、以及可移動至任意位置之讀寫頭16等。

如第3圖所示，此一記錄裝置300係將光資訊記錄媒體11裝載於轉軸12，並以轉軸馬達13使之迴轉，同時以餵送用步進馬達14使螺旋軸15迴轉，以使讀寫頭16移動至任意位置。以FG脈衝(pulse)訊號使轉軸馬達13執行伺服，使光資訊記錄媒體11可達任意之迴轉數。以聚焦伺服使焦點落於光資訊記錄媒體11之面上，以將雷射光17集光而在光資訊記錄媒體11上寫入可見資訊。此時的雷射功率，是藉由前端顯示幕控制在適宜的功率下

(25)

脂（10%（重量百分比）之甲苯溶液）4 重量部中加入甲苯，調製出第一表所示固形分濃度之發色性有機色素組成物，並以旋鍍法將之塗佈於保護層上，再以 50℃ 乾燥 30 分鐘而形成可見資訊記錄層。然後，於這些可見資訊記錄層上以旋鍍法，在迴轉數 250rpm、迴轉時間 6 秒之條件下塗佈以酸酯系單體為主體之紫外線（UV）硬化性樹脂（DAINIPPON INK AND CHEMICALS 公司製「D-301」，黏度 500CPS）後，以紫外線（UV）照射使其硬化，形成厚度 20 μ m 的保護膜層（屈折率 1.5），而製出第一表所示之反射率各異之九種光資訊記錄媒體。

將所製作之九種光資訊記錄媒體個別地置於第 3 圖所示之記錄裝置 300，以波長（ λ ）780nm，功率 50mW 之低功率雷射光自光資訊記錄媒體之標籤面側照射，分別於可見資訊記錄層記錄可見資訊。結果如第一表所示。

第一表

	發色性有機色素組成物			
	結著樹脂	濃度 (%(重量百分比))	反射率 (%)	聚焦
實施例 1	丙烯酸系樹脂	16.4	15.3	良好
實施例 2	丙烯酸系樹脂	8.0	29.4	良好
實施例 3	丙烯酸系樹脂	18.3	21.6	良好
實施例 4	丙烯酸系樹脂	18.6	16.5	良好
實施例 5	苯乙烯系樹脂	18.1	27.2	良好
實施例 6	苯乙烯系樹脂	18.1	36.7	良好
實施例 7	苯乙烯系樹脂	18.0	40.6	良好
比較例 1	丙烯酸系樹脂	22.6	6.8	不良
比較例 2	丙烯酸系樹脂	18.8	12.0	不良

由第一表所示結果可知，以波長（ λ ）780nm 之低功率雷射光照射在可見資訊記錄層時，反射率在 15.3%~40.6% 之光資訊記錄媒體（實施例 1~7）可使波長（ λ ）780nm，功率 50mW 之低功率雷射光之聚焦良好，而可在可見資訊記錄層上良好地執行可見資訊的記錄。相對於此，反射率 6.8%（比較例 1）與 12.0%（比較例 2）之光資訊記錄媒體則無法使雷射光良好地聚焦，結果就難以

在可見資訊記錄層上記錄鮮明的可見資訊。

而，本發明之明細書之公開，係引援自本申請之優先權主張基礎之日本特許願 2003-002210 號（2003 年 1 月 8 日申請）之明細書之全部內容。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係本發明之實施形態中光資訊記錄媒體之第一實施形態之構造的說明圖。

第 2 圖係本發明之實施形態中光資訊記錄媒體之第一實施形態之構造的說明圖。

第 3 圖係於具有可見資訊記錄層之光資訊記錄媒體上記錄可見資訊之記錄裝置之說明圖。

符號之說明

11、100、200	光資訊記錄媒體
203	第一反射層
12	轉軸
104、204	保護層
13	轉軸馬達
105、205	可見資訊記錄層
14	步進馬達
106、206	保護膜層
15	螺旋軸
107、207	雷射光

(28)

16	讀寫頭
108、208	雷射光
17	雷射光
109、209	反射光
101、201	基板
213	半透明第二反射層
102、202	電子資訊記錄層
300	記錄裝置
103	反射層

伍、中文發明摘要

發明名稱：光資訊記錄媒體

使用電子資訊之記錄／播放用之雷射裝置，以低功率之雷射照射，提供媒體上所記錄之電子資訊不受熱的影響，並可在標籤面側記錄可見資訊之光資訊記錄媒體。本發明之光資訊記錄媒體係具有將基板 101，與此一基板 101 上依序形成之電子資訊記錄層 102、鄰接於電子資訊記錄層 102 之雷射光 107 之入射側與相反側所設置之反射層 103、保護層 104、可見資訊記錄層 105、及形成最外層之保護膜層 106 等依序層積之構造，且對於自標籤面側所照射之光之反射率在 15% 以上、50% 以下之光資訊記錄媒體 100。

陸、英文發明摘要

發明名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種光資訊記錄媒體，其特徵為，具備：基板

以及於上述基板上直接或透過其他層之中介所設置之，以來自該基板側之相反側的標籤面側所照射之雷射光來記錄可見資訊之可見資訊記錄層；

且對於上述自標籤面側所照射之雷射光之反射率在 15% 以上、50% 以下。

2. 一種光資訊記錄媒體，其特徵為：在具有記錄播放用之凹軌（groove）及／或坑（pit）之基板上，至少

依序具有：以自上述基板側所照射之雷射光來記錄數位資訊之電子資訊記錄層、

反射層、

及以自前述基板側之相反側之標籤面側所照射之光來記錄可見資訊之可見資訊記錄層；

且對於自上述基板側之相反側之標籤面側所照射之雷射光之反射率在 15% 以上、50% 以下。

3. 如請求項 1 或請求項 2 所記載之光資訊記錄媒體，其中，上述可見資訊記錄層於該可見資訊記錄層之上述標籤面側上形成保護膜層。

4. 如請求項 3 所記載之光資訊記錄媒體，其中，上述保護膜層係在該保護膜層之厚度下限為 $10\mu\text{m}$ 、上限為 $100\mu\text{m}$ 之範圍內形成。

5. 如請求項 1 或請求項 2 所記載之光資訊記錄媒體，其中，上述可見資訊記錄層係由因照射在該可見資訊記

(2)

錄層上之雷射光而改變發色性之材料，或改變透明性之材料所構成。

6. 如請求項 1 或請求項 2 所記載之光資訊記錄媒體，其中，上述可見資訊記錄層至少在該可見資訊記錄層之單側形成反射層。

7. 一種光資訊記錄媒體，其特徵為，具有：基板、
於該基板上直接或透過其他層之中介所設置之
以自該基板側所照射之雷射光來記錄數位資訊之電子
資訊記錄層、

於上述電子資訊記錄層之上述基板側之相反側所形成
之反射層、

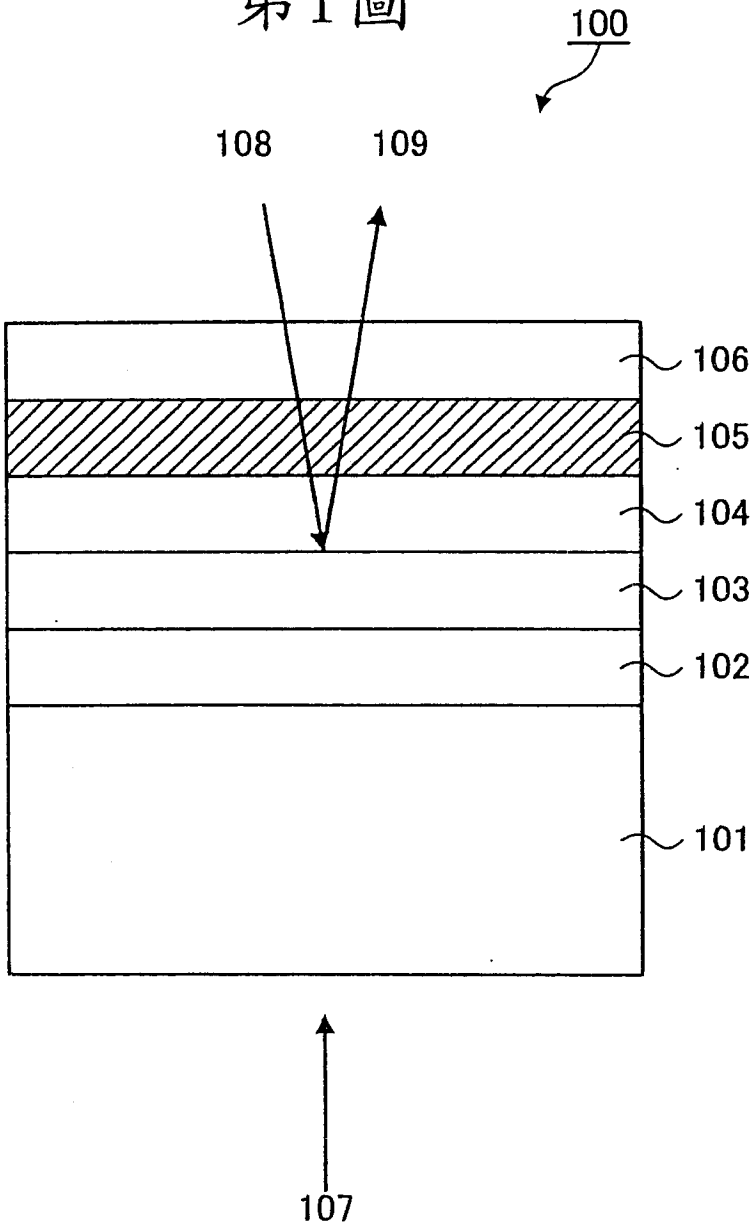
以及於上述反射層之上述基板側之相反側所形成之保
護層之光資訊記錄媒體，

並具備於上述保護層之上述基板側之相反側所形成之
，以自該基板側之相反側之標籤面側所照射之雷射光來記
錄可見資訊之可見資訊記錄層，

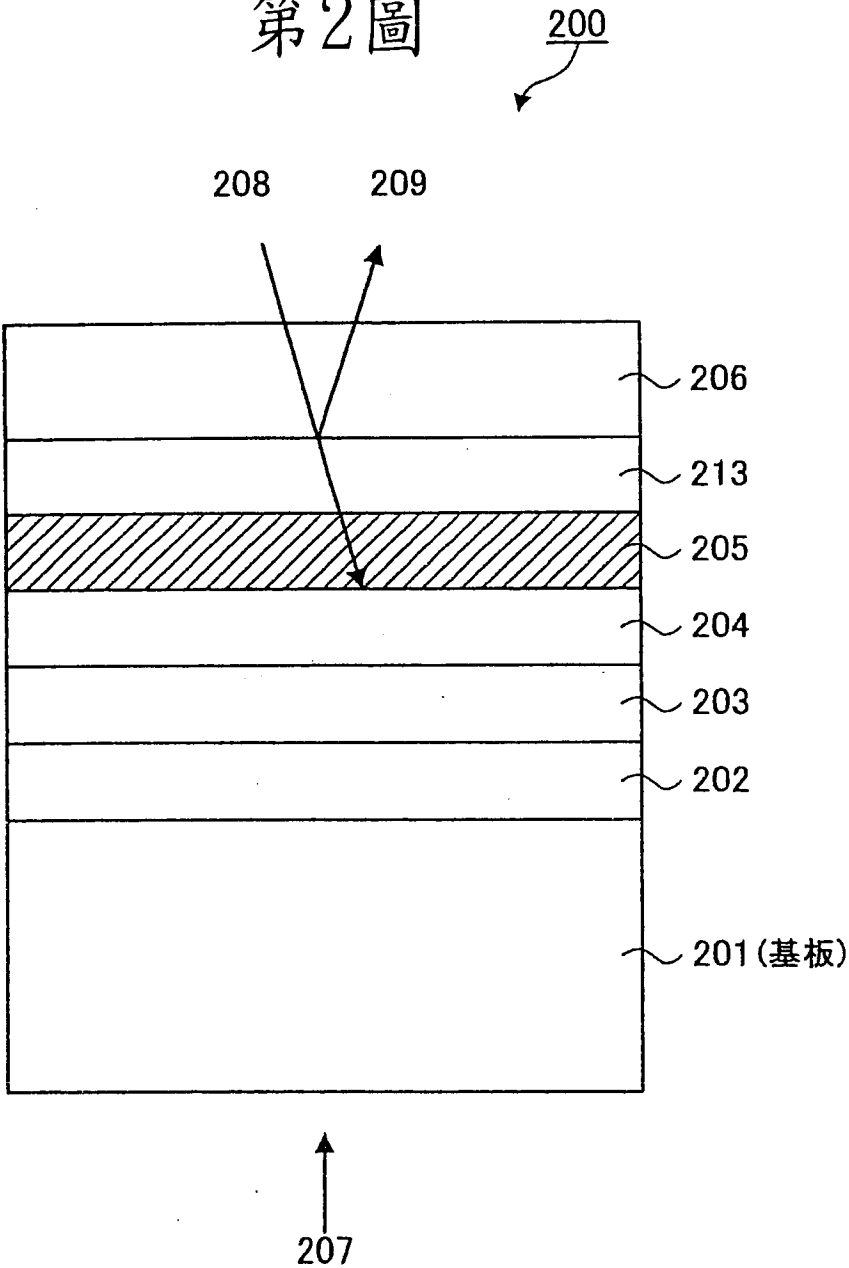
以及於上述可見資訊記錄層之上述標籤面側，由雷射
光透過性材料所形成之保護膜層，

且對於自上述基板側之相反側之標籤面側所照射之雷
射光之反射率在 15% 以上、50% 以下。

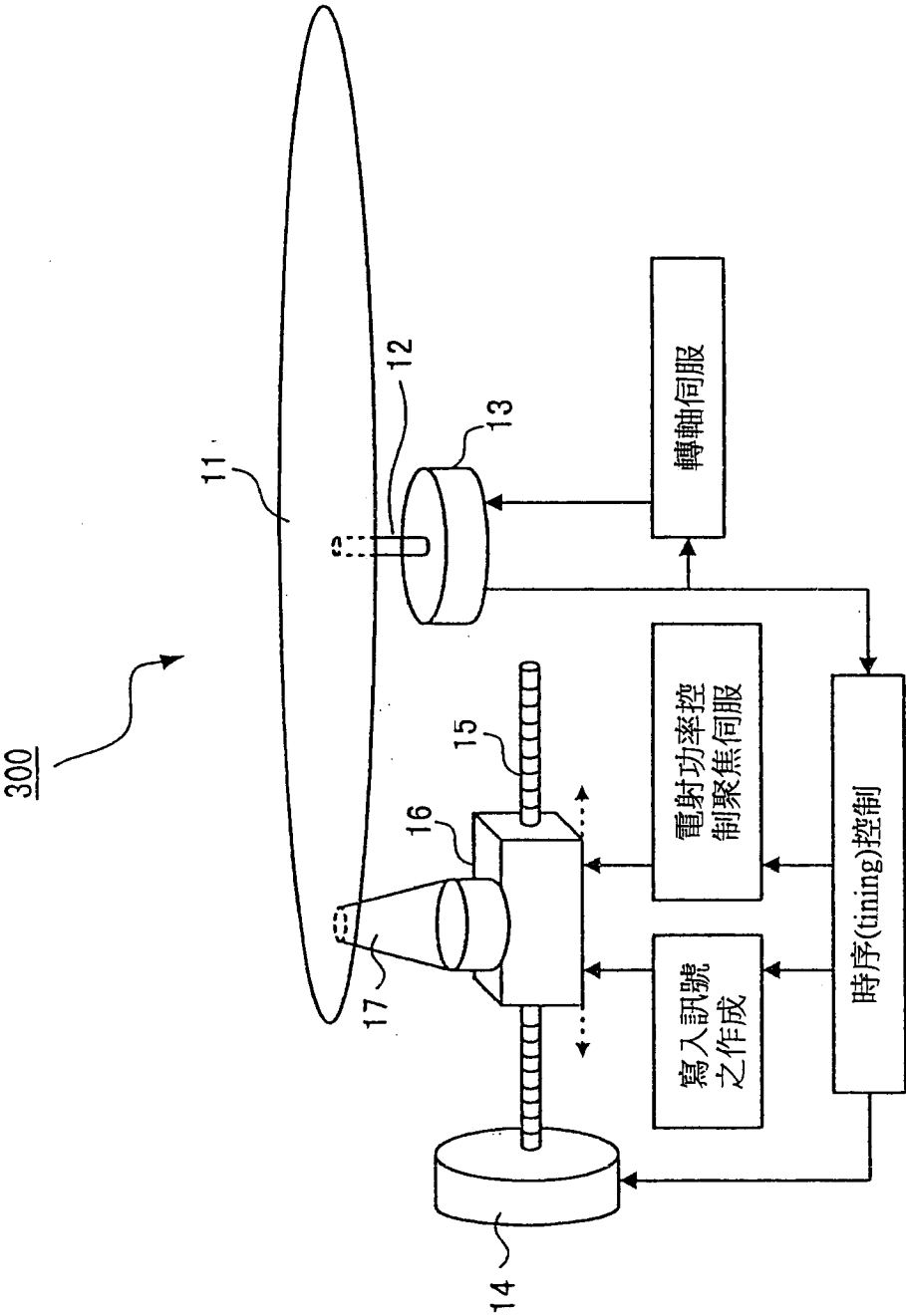
第1圖



第2圖



第3圖



柒、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

100	光資訊記錄媒體
101	基板
102	電子資訊記錄層
103	反射層
104	保護層
105	可見資訊記錄層
106	保護膜層
107	雷射光
108	雷射光
109	反射光

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93100352

※申請日期：93 年 01 月 07 日

※IPC 分類：G11B 1/24 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 光資訊記錄媒體

(英)

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 三菱化學媒體股份有限公司

(英) MITSUBISHI KAGAKU MEDIA CO., LTD.

代表人：(中) 1. 大塚重德

(英) 1. OTSUKA, SHIGENORI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三一番一九號

(英) 31-19, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo 108-0014 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 松石藤夫

(英) MATSUIISHI, FUJIO

地 址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三一番一九號

三菱化學媒體股份有
限公司內

(英)

2. 姓 名：(中) 清水完二

(英) SHIMIZU, KANJI

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市青葉區鴨志田町一〇〇〇番地 三菱化學科
學技術研究中心股份有限公司內

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93100352

※申請日期：93 年 01 月 07 日

※IPC 分類：G11B 1/24 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 光資訊記錄媒體

(英)

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 三菱化學媒體股份有限公司

(英) MITSUBISHI KAGAKU MEDIA CO., LTD.

代表人：(中) 1. 大塚重德

(英) 1. OTSUKA, SHIGENORI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三一番一九號

(英) 31-19, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo 108-0014 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 松石藤夫

(英) MATSUIISHI, FUJIO

地 址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三一番一九號

三菱化學媒體股份有
限公司內

(英)

2. 姓 名：(中) 清水完二

(英) SHIMIZU, KANJI

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市青葉區鴨志田町一〇〇〇番地 三菱化學科

學技術研究中心股份有限公司內

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

I309820

95年02月10日修正替換頁

751380

1. 日本

; 2003/01/08 ; 2003-002210 ☒有主張優先權



形成。

以有機物質形成電子資訊紀錄層 102 之情況下，主要使用有機色素。所用有機色素例如，大環狀氮雜輪烯（azaannulene）系色素（酞青（phthalocyanines）色素、萘菁（naphthalocyanines）色素、波分林（porphyrin）色素等）、聚甲川（polymethine）系色素（花菁（cyanin）色素、部花菁（merocyanin）色素、squarylium 色素等）、蔥醌（anthraquinone）系色素、azulenium 系色素、偶氮（azo）系色素、含金屬偶氮系色素、含金屬靛苯胺（indoaniline）系色素等。其中以含金屬偶氮色素、花菁色素及酞青色素為佳。特別是，含金屬偶氮系色素在耐久性與耐光性上均屬優良。

由有機物質構成之電子資訊紀錄層 102 之形成方法有真空蒸著法、濺鍍（sputtering）法等乾式成膜法，及鑄膜（cast）法、旋鍍（spin coat）法、浸漬法等一般所進行之濕式成膜法等。其中濕式成膜法，尤其是旋鍍法在產量及成本方面特別優良。

以無機物質形成電子資訊紀錄層 102 之情況下，使用以光磁氣效果進行記錄之 Tb、Te、Co 與 Dy、Fe、Co 等之稀土類過渡金屬。又，亦可使用相變之 Ge、Te、Ge、Sb、Te 等硫屬（chalcogen）系合金。這些層在單層時亦可，以兩層以上之複層方式構成者亦可。

由無機物質構成之電子資訊紀錄層 102 之形成方法例如蒸著法、鍍膜（ion-plating）法、濺鍍法等。其中濺鍍

(9)

線 (UV) 硬化性樹脂可單獨使用，亦可混合二種使用。又，保護層 104 可為一層之單層膜，亦可為二層以上之多層膜。

以紫外線 (UV) 硬化性樹脂形成保護層 104 之形成方法，通常係單純以紫外線 (UV) 硬化性樹脂塗佈，或是以適當溶劑溶解、調製出塗佈液後，將此塗佈液塗佈於反射層 103，再以紫外線 (UV) 照射使其硬化而形成。此情況下之塗佈方法可採用旋鍍法或鑄膜法。又，保護層 104 亦可以上述各種塗佈法、網版 (screen) 印刷法等各種濕式成膜法、真空蒸著法、濺鍍法、鍍膜法等各種乾式成膜等形成，可針對所使用的材料選擇適當之方法。其中濕式成膜法，特別是旋鍍法由於特別優良，故一般都使用旋鍍法。另外，保護層 104 之厚度通常下限為 $1\mu\text{m}$ ，而以 $3\mu\text{m}$ 為佳，上限為 $15\mu\text{m}$ ，而以 $10\mu\text{m}$ 為佳。

可見資訊記錄層 105 通常係以因雷射光之照射而使構成該層之記錄材料變色之方式來記錄可見資訊 (文字、記號、圖示或照片等之影像、幾何圖形等可以目視辨別理解之資訊)。構成可見資訊記錄層 105 之材料並無特別限制，以下將吸收可見光後變化之物質分為 (a) 發色性變化型，以及 (b) 透明性變化型二大類來說明。

發色性變化型之記錄材料，例如一般用在電子資訊之光記錄上之發色性有機色素。所用之有機色素例如大環狀氮雜輪烯系色素 (酞青色素、萘菁色素、波分林色素等)、聚甲川系色素 (花菁色素、部花菁色素、squarylium 色

素等)、蔥醌系色素、azulenium 系色素、偶氮系色素、含金屬偶氮系色素、含金屬靛苯胺系色素等。

又例如分子構造中具有內酯 (lactones) 環部份之無色 (leuco) 色素。若使用無色色素，發色時之對比大，而且可壓低發色時所需之熱量，故為較佳選擇。

無色色素之具體例有：

3-二乙胺-7-氯基苯胺基熒烴 (3-diethylamino-7-chloroanilino-fluorane)、3-二乙胺-6-甲基-7-苯胺基熒烴 (3-diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluorane)、3-二丁胺-6-甲基-7-苯胺基熒烴 (3-dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluorane)、3-二乙胺-6-甲基-7-2 (3-diethylamino-6-methyl-7-2)、4-二甲代苯胺基熒烴 (4-xylydino-fluorane)、3-二乙胺-6-甲基-7-(間甲苯胺基)-熒烴 (3-diethylamino-6-methyl-7-(m-toluidino)-fluorane)、3-二乙胺-7,8-苯并熒烴 (3-diethylamino-7,8-benzofluorane)、3-二乙胺-6-甲基-7-二甲代苯胺熒烴 (3-diethylamino-6-methyl-7-xylydino-fluorane) 等熒烴 (fluorane) 化合物；格蘭氏結晶紫內酯 (crystal violet lactone)、3-(4-二乙胺-2-乙氧基苯)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮雜酞酮 (3-(4-diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-ethyl-2-methylindole-3-yl)-4-azaphthalide)、3-(4-二乙胺苯)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基) 酞酮 (3-(4-diethylaminophenyl)-3-(1-ethyl-2-

高級脂肪酸等眾所周知的有機低分子化合物來作為此種化合物。該有機低分子化合物可為脂肪酸、脂肪族二鹽基酸、酮 (ketone) 、 醚 (ether) 、 醇 (alcohol) 、 酯 (ester) 或其誘導體等所成之化合物，其中單獨一種或混合二種以上均可。

因熱處理而融解以及結晶之有機低分子化合物中，碳原子數 12 以上之脂肪酸烷基酯 (alkylester) 熔點 (mp) 低，可以較低之溫度熱處理以融解及結晶，故為較佳之選擇。並且，在碳原子數 12 以上之脂肪酸烷基酯中加上碳原子數 10 以上之高熔點 (mp) 脂肪族二鹽基酸，二者並用，並調整脂肪酸烷基酯與脂肪族二鹽基酸之配合比例，則可調整透明化之溫度領域，以及改變所定溫度下之透明性及白濁程度。

碳原子數 12 以上之脂肪酸烷基酯例如硬脂酸甲酯 (methyl stearate) 、 硬脂酸乙酯 (ethyl stearate) 、 硬脂酸丁酯 (butyl stearate) 、 硬脂酸辛酯 (octyl stearate) 、 硬脂酸硬脂醯酯 (stearyl stearate) 、 硬脂酸廿二烷酯 (behenyl stearate) 、 廿二烷酸甲酯 (methyl behenate) 、 廿二烷酸乙酯 (ethyl behenate) 廿二烷酸丁酯 (butyl behenate) 、 廿二烷酸辛酯 (octyl behenate) 、 廿二烷酸硬脂醯酯 (stearyl behenate) 、 廿二烷酸廿二烷酯 (behenyl behenate) 、 廿四烷酸甲酯 (methyl lignocerate) 、 廿四烷酸乙酯 (ethyl lignocerate) 。

又，碳原子數 10 以上之脂肪族二鹽基酸例如癸二酸

(24)

來進行寫入。寫入之訊號係，將負載 (duty) 大約 50% 之脈衝以 40~50mW 之功率照射在光資訊記錄媒體 11 面上。而，轉軸之迴轉數為 160~2560rpm。

(2) 反射率之測定

使用日立分光光度儀 U-3500 之反射測定用積分球 (附有 10°角之間隔柱 (spacer)) (相對於標準白板)，以與記錄可見資訊時所使用之雷射光波長相當之波長 (780nm) 之光來測定光資訊記錄媒體之標籤面的分光反射率 (單位: %)。

(實施例 1~7、比較例 1 及 2)

依射出成形，使形成具有寬 0.45 μm 、深度 155nm 之 group、厚度 1.2mm 之聚碳酸酯 (polycarbonate) 製基板。於此基板上以旋鍍法塗佈含金屬偶氮系色素之氟酒精溶液，以 90°C 十五使其乾燥而形成厚度 70nm 之電子資訊記錄層。其次，於此一電子資訊記錄層上濺鍍 Ag，使成厚度 70 之反射層。並且在此一反射層上，以旋鍍法塗佈以酸酯系單體為主體之紫外線 (UV) 硬化性樹脂 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS 製「SD-374」) 後，以紫外線 (UV) 照射使其硬化，形成厚度 7 μm 之保護層而製作出 CD-R。接著，以酞酮系無色色素 0.2 重量部、酚化合物所成電子受容性化合物 0.6 重量部、雙蔥酮系紅外線吸收性色素 0.05 重量部、以及將第一表所示結著樹