

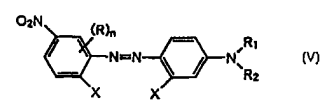
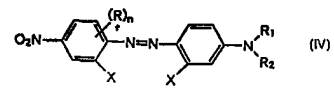
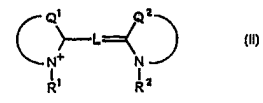
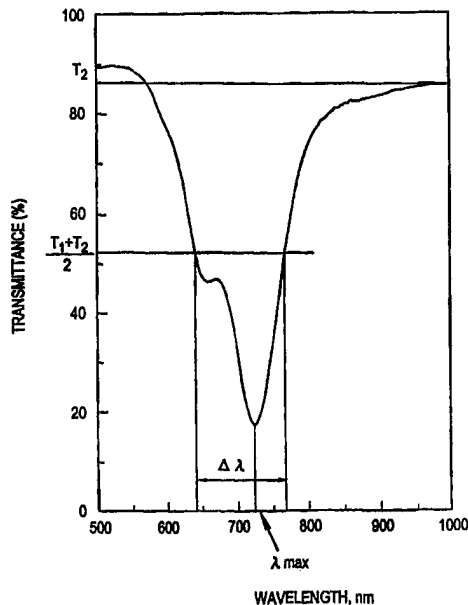
<p>(51) 国際特許分類6 <b>B41M 5/26</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO98/29257</b></p> <p>(43) 国際公開日 1998年7月9日(09.07.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04735</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月22日(22.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/357891 1996年12月27日(27.12.96) JP 特願平9/96735 1997年3月31日(31.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 神戸江美子(KAMBE, Emiko)[JP/JP] 新海正博(SHINKAI, Masahiro)[JP/JP] 北川寿美子(KITAGAWA, Sumiko)[JP/JP] 門田敦志(MONDEN, Atsushi)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 石井陽一, 外(ISHII, Yoichi et al.) 〒113 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3F Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 CA, JP, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: **OPTICAL RECORDING MEDIUM**

(54) 発明の名称 光記録媒体

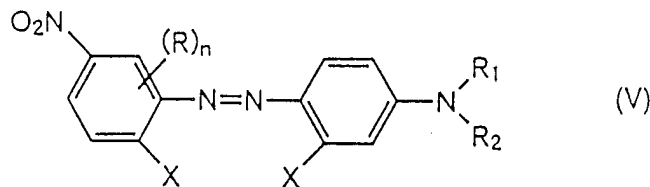
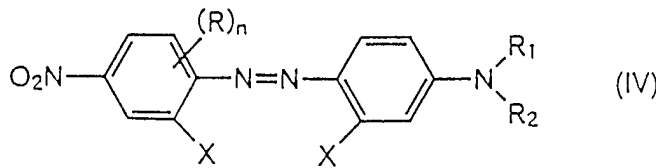
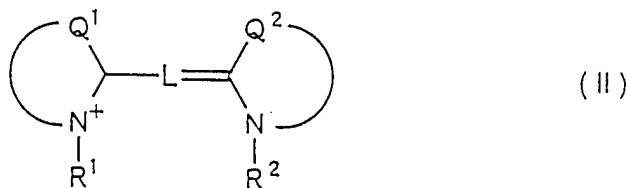
(57) Abstract

An optical recording medium permitting excellent recording and reproduction within the wavelength region of prior art and/or a short wavelength region of about 630 to 690 nm, which contains in the recording layer a salt-forming dye composed of an ion of an azo-metal complex of general formula (I):  $(A-N=N-B)_m \cdot M_1$ , and an ion of a cyanine dye of general formula (II) and exhibiting a complex index of refraction wherein the imaginary part  $k$  is 0.20 or below in the wavelength regions of a recording beam and/or reproducing beam, or at least one member selected from among azo-oxovanadium metal complexes wherein the ligands are azo compounds of general formula (III):  $A-N=N-B$ , and metal complexes wherein the ligands are azo compounds of general formula (IV) or (V). In the formulae (I) and (III),  $A$  is an aromatic group substituted with an active hydrogen group at a position adjacent to the diazo group or a nitrogenous heteroaromatic group having a nitrogen atom capable of coordinating to the oxovanadium at a position adjacent to the carbon atom to which the diazo group is bonded;  $B$  is an aromatic group having an active hydrogen group at a position adjacent to the diazo group;  $m$  is 1 or 2; and  $M_1$  is a central metal; in formula (II),  $Q^1$  and  $Q^2$  are each an atomic group forming a 5-membered nitrogenous ring optionally having a fused ring;  $L$  is a methyne chain; and  $R^1$  and  $R^2$  are each alkyl, and in formulae (IV) and (V),  $X$  is an active hydrogen group;  $R^1$  and  $R^2$  are each alkyl, with the total number of carbon atoms of  $R^1$  and  $R^2$  being 2 to 8;  $R$  is nitro; and  $n$  is 0 or 1.



(57) 要約

記録層に、記録光および/または再生光の波長域における複素屈折率の虚部  $k$  が 0.20 以下で、かつ下記式 (I) で表されるアゾ系金属錯体のイオンと下記式 (II) で表されるシアニン色素のイオンとの塩形成色素を含有させるか、下記式 (III) で表されるアゾ化合物を配位子としたアゾオキソバナジウム金属錯体、下記式 (IV)、(V) で表されるアゾ化合物を配位子とした金属錯体のなかの 1 種以上を含有させ、従来波長、あるいは 630nm~690nm 程度の短波長、さらにはこうした短波長と従来波長での記録、再生を良好に行うことができる光記録媒体を提供する。



PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CA	カナダ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KG	キルギス	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KR	韓国	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CN	中国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
CU	キューバ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
CY	キプロス	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
CC	チェコ	LK	スリランカ	SG	シンガポール		
DE	ドイツ	LR	リベリア	SI	スロベニア		
DK	デンマーク	LS	レソト	SK	スロヴァキア		
EE	エストニア			SL	シエラレオネ		
ES	スペイン						

## 明細書

### 光記録媒体

### 技術分野

本発明は、光記録媒体、特に耐光性に優れた770nm～830nmの近赤外レーザーにおける記録再生可能な光記録媒体、630nm～690nmの赤色レーザーにおける記録再生可能な光記録媒体、または770nm～830nmの近赤外レーザーと630nm～690nmの赤色レーザーにおける記録再生可能な光記録媒体に関する。

### 背景技術

本発明の発明者らはCD（コンパクトディスク）規格に対応した記録可能な光記録媒体としてCD-R（追記型コンパクトディスク）を開発してきた。

このCD-Rに使用する色素として、シアニン色素は溶解性、波長特性等から広く使用されてきた。しかし、シアニン色素には耐光性が弱いという欠点がある。これを解決方法として、クエンチャーの添加、Ni、Cuジチオレン金属錯体との塩形成等が試みられてきた。これらの方法では、耐光性が十分向上しなかったり、溶解性が悪いため、生産性が悪い等の問題点があった。

このようなことから、特公平7-37580号にはクロム含金アゾ系化合物を含む光学記録媒体が提案されている。しかしながら、このものは耐光性が十分ではない。また、特公平7-37580号には、シアニン系色素、およびアゾ系化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物を含有する光学記録媒体が開示されている。さらに特開平2-55189号には、シアニン色素とナフタレニノーアゾベンゼンのジオール系六配位金属錯塩化合物からなる記録層を有する光記録媒体が開示されている。しかし、このように、シアニン系色素とアゾ系金属化合物と

の混合物を用いた場合は、耐光性が不十分である。また、特開平3-51182号には電子受容性のアゾ系金属錯塩化合物のアニオンと記録光の波長領域に吸収を有するシアニン色素カチオンとの結合体からなる光安定化有機色素を含む記録層を透明基体上に設けた光記録媒体が開示されている。しかし、ここではシアニン色素カチオンないしこれとの結合体については何ら特定されておらず、組み合わせるシアニン色素カチオンによっては所定の特性が得られなくなってしまう。唯一、第2図には記録層の吸収スペクトルが示されているが、このような色素をCD-Rに適用したとしても良好な特性は得られないことを確認している。

一方、近年、更なる高密度光記録媒体が望まれている。例えば、CD-Rの記録波長を現行の780nmから680~635nmへと短波長化した次世代のCD-R、650nmで記録再生が行えるDVD-R（追記型デジタルビデオディスク）などが挙げられる。また現行のCD-Rとの互換性を考慮し、再生を短波長でも行えるCD-R IIが提唱されている。こうした規格に用いる色素への要求は、波長以外はほぼ現行の色素に対する要求と同等と考えられる。しかし、これまで780nmに対応すべく開発が進められてきた結果、680~635nmなどの短波長側で耐光性や溶解性、ならびに記録感度などの諸特性を満たしている色素はほとんど知られていない。

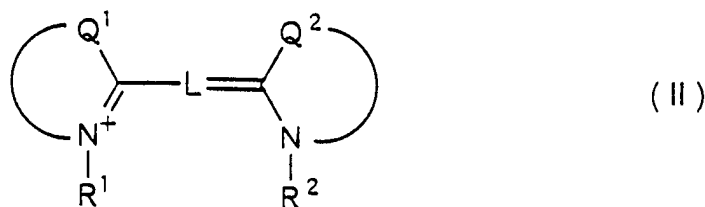
680nm~635nmのレーザー波長で記録する光記録媒体の記録層としては、その一つとしてシアニン色素が挙げられるが、それは光劣化が著しく安定性に乏しい。そこで高耐光性を示す色素として例えば特公平7-51682号、特開平3-268994号、特開平8-156408号等では、金属アゾ錯体が挙げられている。この色素は、耐光性が高いものの、記録感度が低い、溶解性が低い、その吸収スペクトルの半値幅が広いために光記録媒体に用いた場合ディスク特性のR t o pとモジュレーションのバランスがとれない等の問題点があった。

## 発明の開示

本発明の目的は、第一に、耐光性に優れ、ポリカーボネート基板を侵さない塗布溶剤、特にタクトタイムを向上できるフッ素化アルコール系溶媒、セロソルブ系溶媒に十分な溶解性をもち、770nm～830nmから選択される波長、特に780nmの波長の光に対してもCD規格に準拠した、優れた記録再生特性を有する光学記録媒体を提供することである。第二に、耐光性に優れ、630nm～690nm、特に635nm～680nmから選択される波長において、優れた記録再生特性を有する光学記録媒体を提供することであり、第三に、これに加え、さらに従来の770nm～830nmから選択される波長、特に780nmの波長の光に対してもCD規格に準拠した記録再生が可能な、良好な記録特性を有する光記録媒体を提供することである。

このような目的は、下記(1)～(17)によって達成される。

(1) 記録光および/または再生光の波長域における複素屈折率の虚部 $k$ が0.20以下で、かつ下記式(I)で表されるアゾ系金属錯体のイオンと下記式(II)で表されるシアニン色素のイオンとの塩形成色素を含有する記録層を有する光記録媒体。



[式(I)において、Aは活性水素を有する基をジアゾ基の隣接位にもつ芳香環基または金属原子に配位可能なNを環中のジアゾ基の結合する炭素原子の隣接位に有する含窒素複素芳香環基を表し、Bは活性水素を有する基をジアゾ基の隣接

位にもつ芳香環基を表す。mは1または2である。M<sub>1</sub>は中心金属を表し、式 (I) はA-N=N-Bが配位した状態を模式的に示すものである。

式 (II) において、Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>はそれぞれ縮合環を有していてもよい5員の含窒素複素環を形成するための原子群を表す。Lはメチン鎖を表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれアルキル基を表す。]

(2) 式 (II) 中のQ<sup>1</sup>またはQ<sup>2</sup>で完成されるそれぞれ縮合環を有していてもよい含窒素複素環が、インドレニン環、チアゾリン環またはオキサゾリン環であり、Lがトリメチンまたはペンタメチンである上記 (1) の光記録媒体。

(3) 式 (II) で表されるシアニン色素のイオンがインドレニン系シアニン色素のイオンである上記 (1) または (2) の光記録媒体。

(4) 式 (I) 中のM<sub>1</sub>で表される中心金属がバナジウム、コバルト、ニッケルまたは銅である上記 (1) ~ (3) のいずれかの光記録媒体。

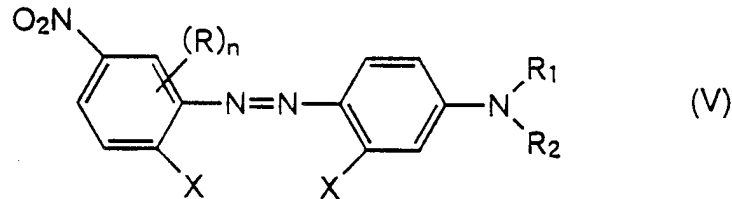
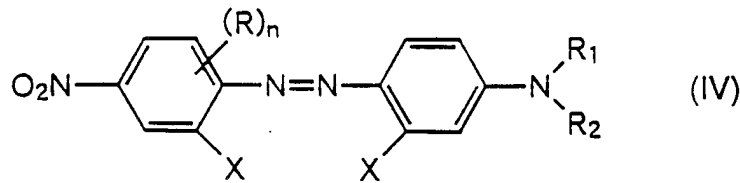
(5) 下記式 (III) で表されるアゾ化合物とオキソバナジウムとのアゾオキソバナジウム金属錯体を含有する記録層を有する光記録媒体。



[式 (III) において、Aは活性水素を有する基をジアゾ基の隣接位にもつ芳香環基またはオキソバナジウムに配位可能なNを環中のジアゾ基の結合する炭素原子の隣接位に有する含窒素複素芳香環基を表し、Bは活性水素を有する基をジアゾ基の隣接位にもつ芳香環基を表す。]

(6) 式 (III) におけるAが活性水素を有する基をジアゾ基の隣接位にもつ芳香環基である上記 (5) の光記録媒体。

(7) 下記式 (IV) で表されるアゾ化合物および下記式 (V) で表される化合物のうち少なくとも1種と金属化合物とから得られたアゾ系金属錯体を含有する記録層を有する光記録媒体。



[式 (IV) および式 (V) において、Xは活性水素を有する基を表し、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は各々アルキル基を表し、R<sub>1</sub> とR<sub>2</sub> との合計炭素数は2～8である。R はニトロ基を表し、nは0または1である。]

(8) 前記アゾ系金属錯体がオキソバナジウムまたはコバルトとの金属錯体である上記 (7) の光記録媒体。

(9) 前記アゾ系金属錯体が式 (V) で表される化合物とオキソバナジウムまたはコバルトとの金属錯体である上記 (7) または (8) の光記録媒体。

(10) 前記記録層が前記アゾ系金属錯体とは光学特性の異なる第2の光吸収色素を含有し、630～690nmの第1の波長光および770～830nmの第2の波長光で記録再生を行う上記 (5)～(9) のいずれかの光記録媒体。

(11) 前記第2の波長光で記録を行い、前記第1および第2の波長光で再生を行う上記 (10) の光記録媒体。

(12) 前記アゾ系金属錯体の650nmでの複素屈折率の実部nが1.8～2.6、虚部kが0.02～0.20であり、前記第2の光吸収色素の780nmでの複素屈折率の実部nが1.8～2.6、虚部kが0.02～0.30であって、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下である前記記録層を基板上に設けた上記 (10) の光記録媒体。

(13) 前記アゾ系金属錯体を含有する第1の記録層に、このアゾ系金属錯体

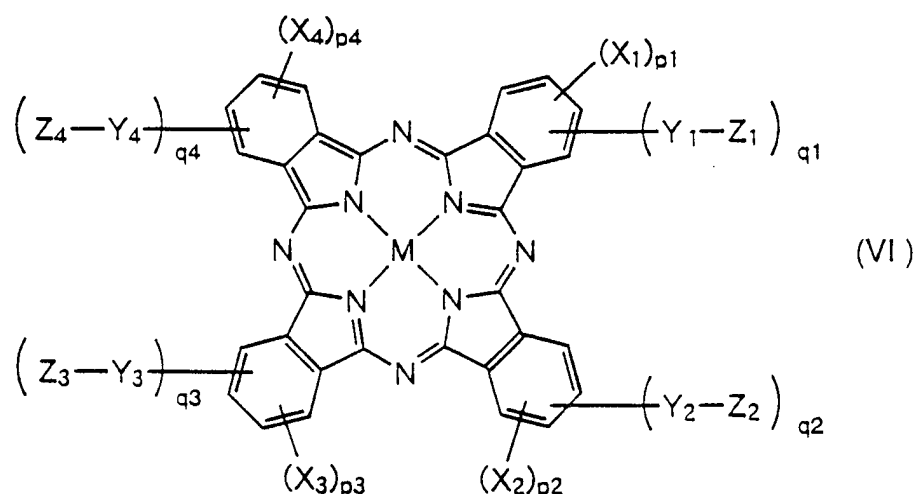
とは光学特性の異なる第2の光吸収色素を含有する第2の記録層を積層し、2層以上の記録層とした上記(5)～(9)のいずれかの光記録媒体。

(14) 前記アゾ系金属錯体の650nmでの複素屈折率の実部 $n$ が1.8～2.6、虚部 $k$ が0.02～0.20であり、前記第2の光吸収色素の780nmでの複素屈折率の実部 $n$ が1.8～2.6、虚部 $k$ が0.02～0.15であって、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下であり、

前記2層以上の記録層を基板上に設けた上記(13)の光記録媒体。

(15) 基板上に第1の記録層を設け、この第1の記録層上に第2の記録層を設けた上記(13)または(14)の光記録媒体。

(16) 前記第2の光吸収色素が下記式(VI)で表されるフタロシアニン系色素である上記(10)～(15)のいずれかの光記録媒体。



[式(VI)において、Mは中心原子を表す。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub> およびX<sub>4</sub> は、各々ハロゲンを表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。p<sub>1</sub>、p<sub>2</sub>、p<sub>3</sub> およびp<sub>4</sub> は各々0または1～4の整数であり、p<sub>1</sub> + p<sub>2</sub> + p<sub>3</sub> + p<sub>4</sub> は0～15である。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub> およびY<sub>4</sub> は、各々酸素原子または硫黄原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub> およびZ<sub>4</sub> は、各々炭素原子数4以上のアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水

素基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$ および $q_4$ は各々0または1～4の整数であり、これらは同時に0になることはなく、 $q_1 + q_2 + q_3 + q_4$ は1～8である。]

(17) 前記第1の記録層および前記第2の記録層の膜厚が各々20～250 nmであり、前記第1の記録層の膜厚を前記第2の記録層の膜厚で除した値が0.1～1である上記(15)または(16)の光記録媒体。

なお、特開平3-51182号には、電子受容性のアゾ系金属錯塩化合物のアニオンと記録光の波長領域に吸収を有するシアニン色素カチオンとの結合体からなる光安定化有機色素を含む記録層を透明基体上に設けた光記録媒体が開示されている。しかし、ここに開示されるシアニン色素ないしこれとの結合体を特定する記載は全くなされておらず、従って結合体の複素屈折率の虚部 $k$ については全く記載されていない。

また、特開平8-156408号には、アゾ化合物の金属錯体と720～850 nmに大きな吸収を有する色素とを含有する記録層を有する光記録媒体が開示されており、780 nmの光で記録および再生でき、かつ620～690 nmの光でも再生または記録および再生できる旨が記載されている。

ここに開示されるアゾ化合物は、本発明の式(III)で表されるアゾ化合物に包含されるものであるが、金属錯体の中心金属はNi、Co、Pd等であり、本発明のオキソバナジウム(VO)については全く記載されていない。

また、アゾ化合物において、ジアゾ基で連結される一方の環は含窒素複素環であり、本発明の式(IV)、(V)とは明らかに構造が異なるものである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、フタロシアニン系色素の薄膜の吸収スペクトルの半値幅の求め方を説明するグラフである。

図2は、本発明の光ディスクの一例を示す部分断面図である。

図3は、本発明の光ディスクの他の一例を示す部分断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の光記録媒体は、アゾ系金属錯体系の化合物を含有する記録層を有し、アゾ系金属錯体系の化合物は、式(I)で模式的に表されるアゾ系金属錯体のイオンと式(II)で表されるシアニン色素のイオンとの塩形成色素、式(III)で表されるアゾ化合物とオキソバナジウムとのアゾオキソバナジウム金属錯体、あるいは式(IV)および(V)で表されるアゾ化合物のうちの少なくとも1種と金属化合物とを反応させて得られたアゾ系金属錯体である。

上記の塩形成色素は、主にシアニン色素の骨格を選択することによって、630～690nmの短波長域の記録および/または再生を目的として、あるいは770～830nmの従来の波長域の記録および/または再生を目的として使用される。また、上記のアゾオキソバナジウム金属錯体、アゾ系金属錯体は、630～690nmの短波長域の記録および/または再生を目的として使用される。

まず、上記の塩形成色素について説明する。

このような塩形成色素は、記録光および/または再生光の波長域における複素屈折率の虚部 $k$ が0.20以下、好ましくは0～0.20、より好ましくは0.01～0.20である。 $k$ をこのように規制することによって反射率が十分となり、良好な記録ないし再生を行うことができる。これに対し、 $k$ が0.20を超えると反射率が十分でなくなる。この場合の複素屈折率の実部 $n$ は1.8以上、好ましくは1.8～2.6であることが好ましい。 $n$ が小さくなると信号の変調度が小さくなってしまう。

なお、上記の塩形成色素の $n$ および $k$ は、所定の透明基板上に色素膜を光記録

媒体の記録層程度の厚さ、例えば40～100nm程度の厚さに記録層と同条件で設層して、測定用サンプルを作製し、次いで、この測定用サンプルの記録光および/または再生光の波長域における反射率および透過率を測定し、これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P168～178に準じ、算出したものである。反射率は測定用サンプルの基板を通しての反射率あるいは色素膜側からの反射率であり、鏡面反射（5°程度）にて測定したものである。この場合の測定波長は通常635nm、650nm、780nmのいずれかの波長域から選択される。

まず、式（I）について説明する。式（I）中のA-N=N-Bは配位した状態を示すものであるが、ここでは配位する前の化合物について説明する。Aは活性水素を有する基をもつ芳香環基または金属原子に配位可能なNを環中に有する含窒素複素芳香環基を表し、Bは活性水素を有する基をもつ芳香環基を表す。

Aで表される活性水素を有する基をもつ芳香環基における芳香環としては、炭素環であっても複素環であってもよく、単環であっても、縮合多環や環集合の多環であってもよい。このような芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、イミダゾール環、ピラジン環、ピロール環などが挙げられ、なかでもベンゼン環が好ましい。

活性水素を有する基の芳香環における結合位置は、ジアゾ基の隣接位であり、活性水素を有する基としては、-OH、-SH、-NH<sub>2</sub>、-COOH、-CONH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H等が挙げられ、特に-OHが好ましい。

また、このような芳香環は、活性水素を有する基、アゾ基のほかに、さらに置換基を有していてもよく、置換基として具体的にはニトロ基、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基、アルキル基（好ましくは炭素数1～4で、例えばメチル等）、等が挙げられる。

なかでもニトロ基、ハロゲン原子が好ましく、特にニトロ基が好ましい。このようなニトロ基はジアゾ基のメタ位あるいはパラ位に存在することが好ましく、一般的には、記録・再生光が630～690 nmの短波長域にあるときはメタ位のものが好ましく、770～830 nmの従来波長域にあるときはパラ位のものが好ましい。置換基は2個以上存在していてもよく、このような場合の置換基は同一でも異なるものであってもよい。

Aで表される金属原子に配位可能なNを環中に有する含窒素複素芳香環基における含窒素複素芳香環としては、単環であっても縮合多環であってもよい。このような含窒素複素芳香環の具体例としてはピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、イミダゾール環、ピラジン環、ピロール環などが挙げられ、なかでもピリジン環、チアゾール環が好ましい。

また、環中におけるNの存在位置はアゾ基が結合する炭素原子の隣接位である。

このような含窒素複素芳香環は、アゾ基のほかに、さらに置換基を有していてもよく、具体的にはハロゲン原子（塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（好ましくは炭素数1～4で、例えばメチル等）等が挙げられる。

Aとしては、特に、ベンゼン環が好ましく、とりわけニトロ基を置換基として有するベンゼン環が好ましい。

Bで表される活性水素を有する基をもつ芳香環基における芳香環としては、Aのところのものと同様のものであり、活性水素を有する基の結合位置も同じである。なかでも、イミダゾール環、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、さらにはベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、特にベンゼン環が好ましい。

また、活性水素を有する基はAのところのものと同様であり、好ましいものも同様である。

このような芳香環は、活性水素を有する基、アゾ基のほかに、さらに置換基を

有していてもよく、このような置換基としては、アミノ基（無置換のアミノ基であってもよいが、特にジアルキルアミノ基が好ましく、このようなジアルキルアミノ基の総炭素数は2～8であることが好ましく、例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、メチルプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ヒドロキシエチルメチルアミノ等が挙げられる）；

アルコキシ基（アルキル部分の炭素数は1～4であることが好ましく、例えばメトキシ等が挙げられる）；

アルキル基（炭素数1～4のものが好ましく、例えばメチル等が挙げられる）；

アリール基（単環のものが好ましく、例えばフェニル基、（*o*-、*m*-、*p*-）クロルフェニル基等が挙げられる）；カルボキシル基；スルホ基；などである。

Bとしてはベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、特にジアルキルアミノ基を置換したベンゼン環が好ましい。

また、中心金属M<sub>1</sub>は遷移金属等であり、Co、Mn、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Mo、W、Ru、Fe、Pd、Pt、Alが好ましい。このなかでV、Mo、Wは酸化物イオン、例えばVO<sup>2+</sup>、VO<sup>3+</sup>、MoO<sub>2</sub><sup>+</sup>、MoO<sub>3</sub><sup>+</sup>、WO<sub>3</sub><sup>+</sup>の形となってもよい。中心金属（酸化物イオンとなる場合も含む）としてはさらにVO<sup>2+</sup>、VO<sup>3+</sup>のオキソバナジウム（VO）、Co、Ni、Cuが好ましい。

mは1または2であり、式（I）で表されるアゾ系金属錯体はアニオンまたはカチオンとなる。mが2であるとき、配位子A-N=N-Bは同一でも異なるものであってもよい。

なお、式（I）において、A-N=N-B中の活性水素を有する基は酸アニオン（活性水素を有する基が-OHのときは-O<sup>-</sup>）の形で中心金属に配位する。

この配位子となる化合物A-N=N-Bについては、以下に述べる式（III）と同義であり、また好ましいものは式（IV）、（V）で表される化合物と同様である。

次に式 (I) で表されるアゾ系金属錯体のイオンの対イオンとなる式 (II) で表されるシアニン色素のイオンについて説明する。

式 (II) において、 $Q^1$  および  $Q^2$  は互いに同じであっても異なってもよく、それぞれ縮合環を有してもよい 5 員環の含窒素複素環を形成させるための原子群を表す。このような複素環としては、インドレニン環、4, 5-ベンゾインドレニン環、オキサゾリン環、チアゾリン環、セレナゾリン環、イミダゾリン環等がある。好ましくはインドレニン環、4, 5-ベンゾインドレニン環、オキサゾリン環、チアゾリン環であり、特に好ましくはインドレニン環、4, 5-ベンゾインドレニン環である。 $Q^1$ 、 $Q^2$  の組合せとしてはインドレニン環同士、4, 5-ベンゾインドレニン環同士、インドレニン環と 4, 5-ベンゾインドレニン環との組合せが特に好ましい。

また、これらの環は、置換基を有していてもよく、このような置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アシル基、アミノ基 (例えばアルキルアミノ基) 等がある。

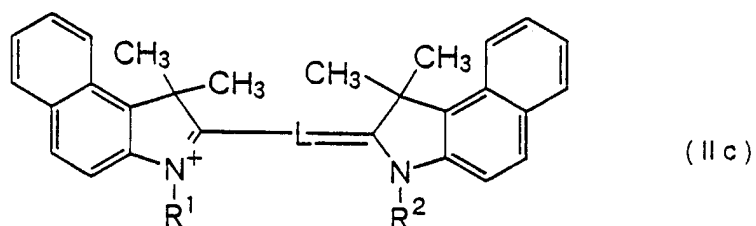
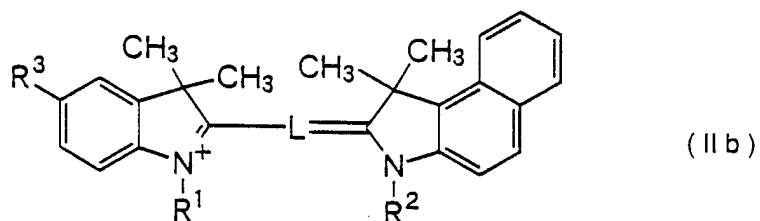
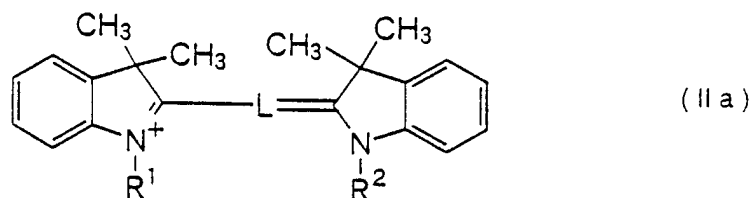
$R^1$  および  $R^2$  は各々アルキル基を表す。アルキル基は置換基を有するものであってもよく、その炭素数は 1~5 であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等がある。置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等のエーテル基、エステル基、複素環基、スルホナト基等が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$  で表されるアルキル基としてはメチル基、エチル基、(n-, i-, s-, t-) ブチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、スルホナト基、メチル基、スルホナトエチル基、スルホナトプロピル基、スルホナトブチル基等が挙げられる。

L はメチン鎖を表し、トリメチン、ペンタメチン等が好ましく、メチル基等の置換基を有していてもよい。一般的には、記録・再生光が 630~690 nm の短波長域にあるときはトリメチンが好ましく、770~830 nm の従来波長域にあ

るときはペンタメチンが好ましい。

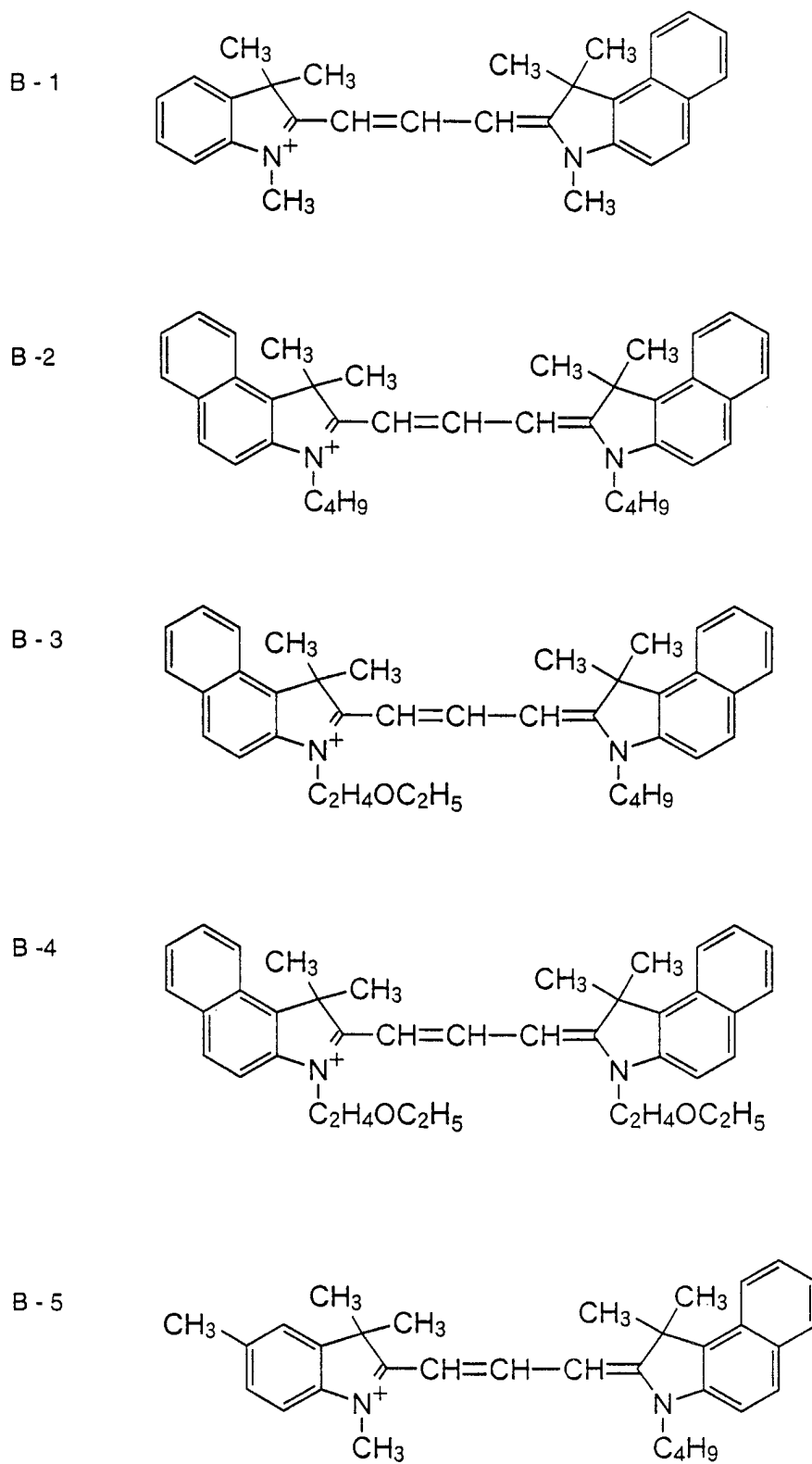
式 (II) で表されるシアニン色素のイオンのなかでも、インドレニン系、ベンゾチアゾリン系、ベンゾオキサゾリン系のシアニン色素のイオンが好ましく、特にインドレニン系のシアニン色素のイオンが好ましい。

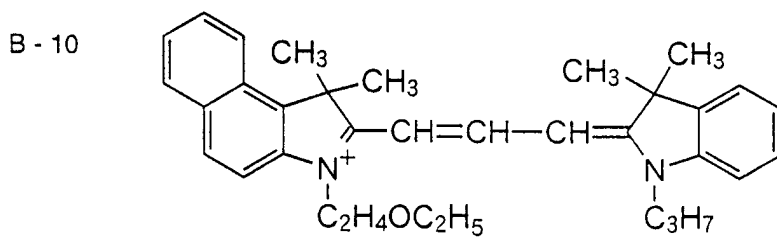
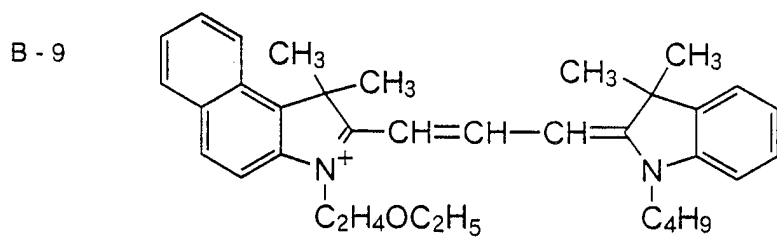
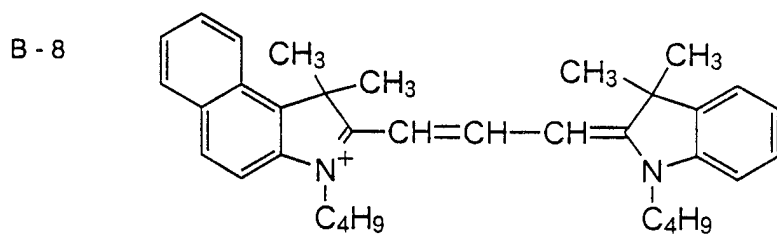
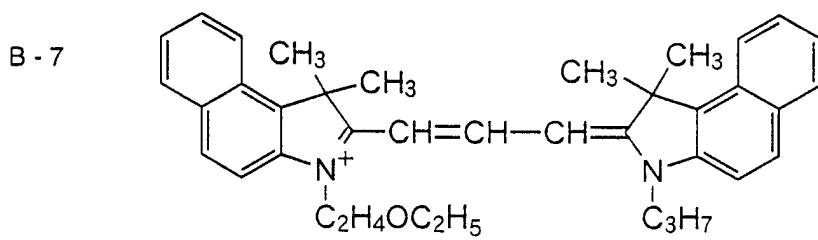
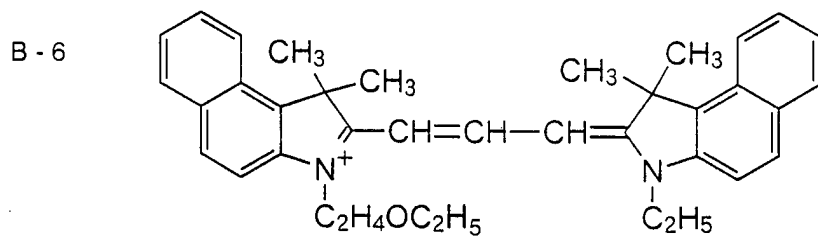
特に下記式 (IIa)、(IIb)、(IIc) で表されるインドレニン系のシアニン色素が好ましい。

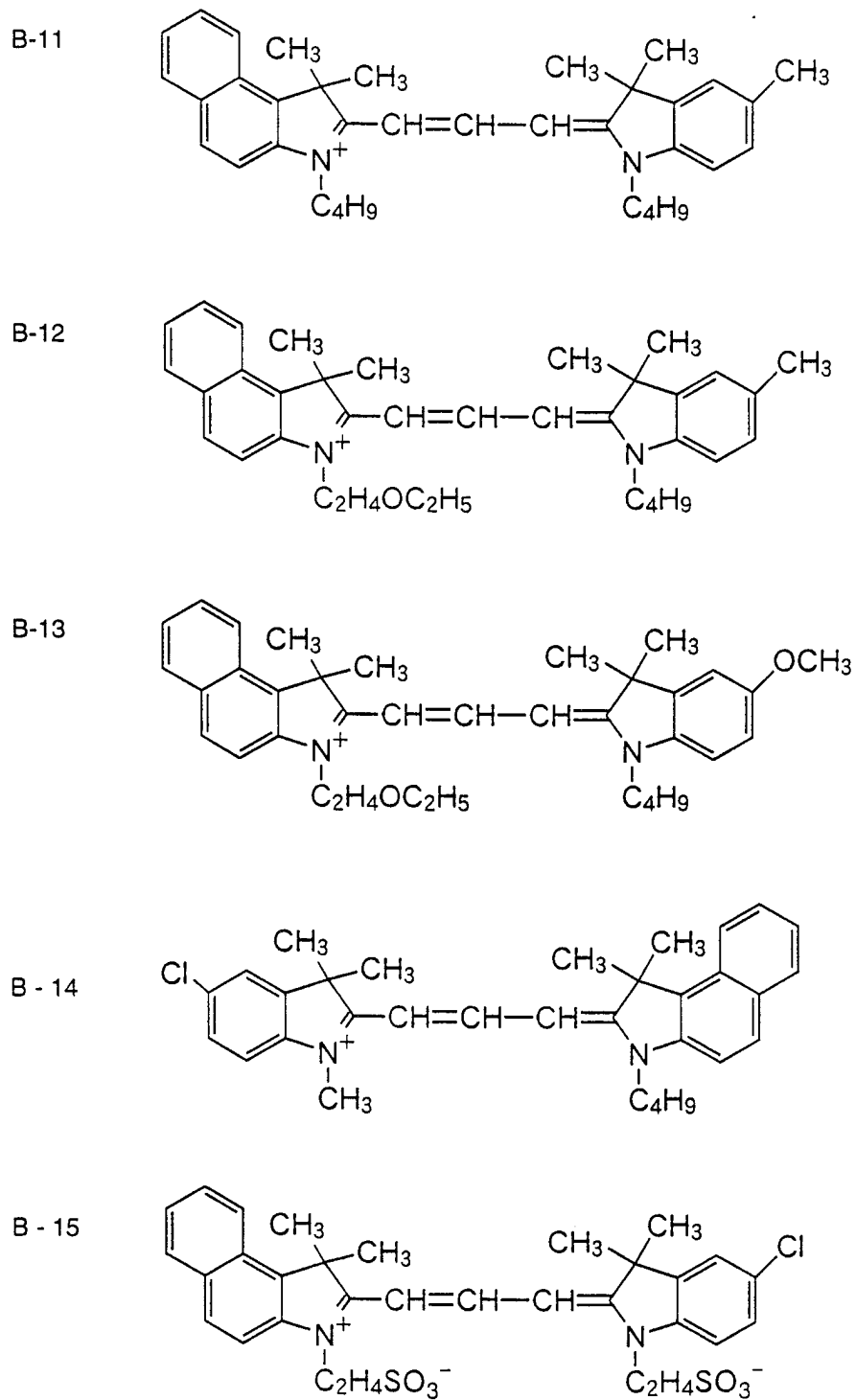


式 (IIa) ~ (IIc) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $L$ は式 (II) 中のものと同義であり、 $R^3$ は水素原子または $Q^1$ 、 $Q^2$ で完成される環中の置換基と同義のものを表し、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基等が好ましく、特に水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基等が好ましい。

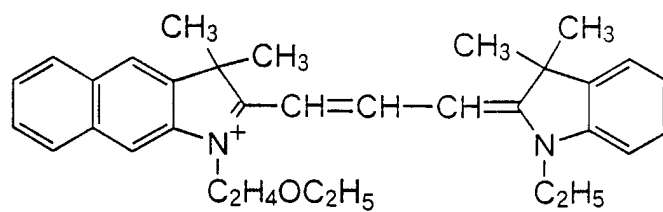
このようなシアニン色素のイオンの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。



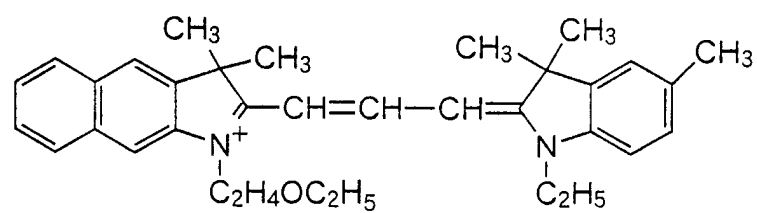




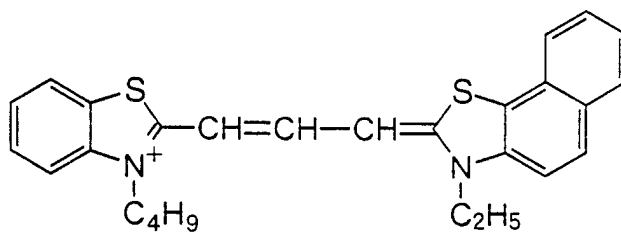
B - 16



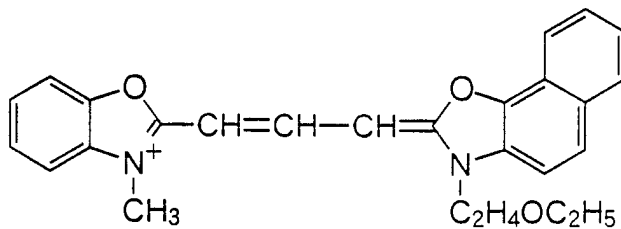
B - 17



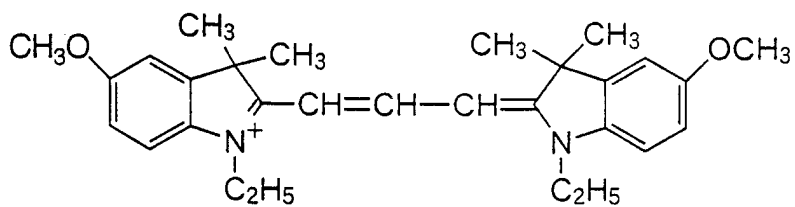
B - 18



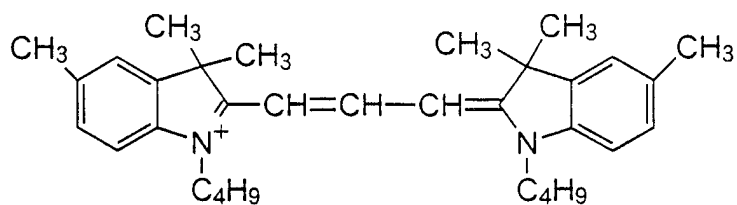
B - 19



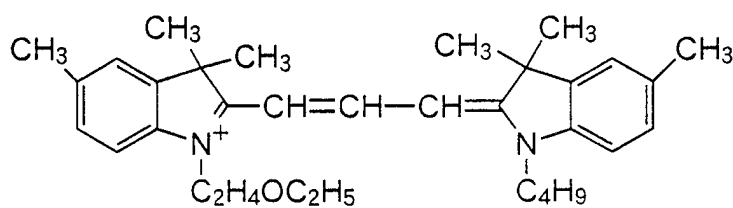
B - 20



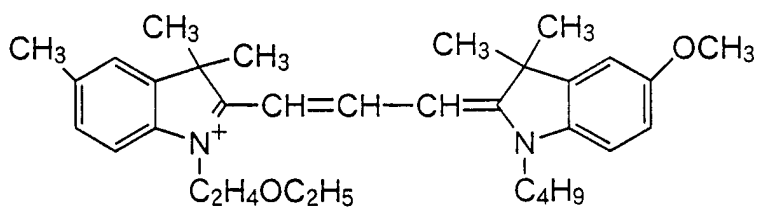
B-21



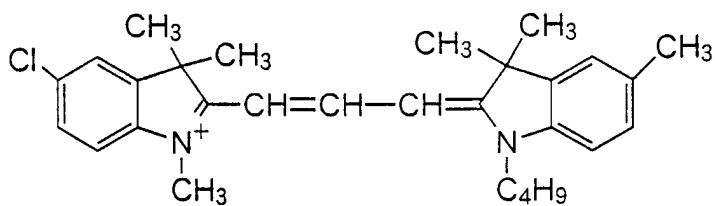
B-22



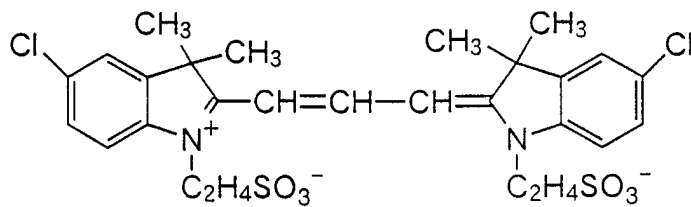
B-23



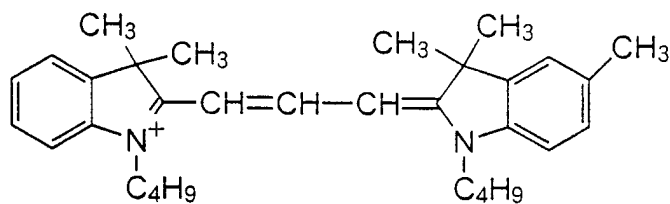
B - 24



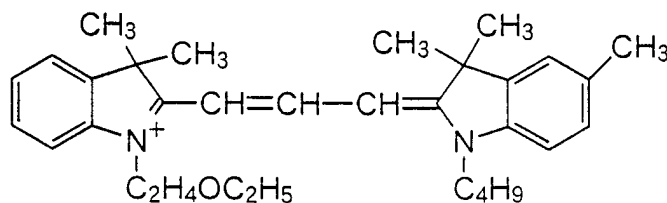
B - 25



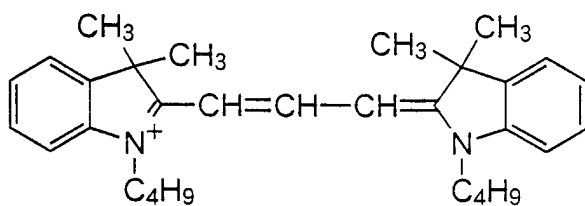
B-26



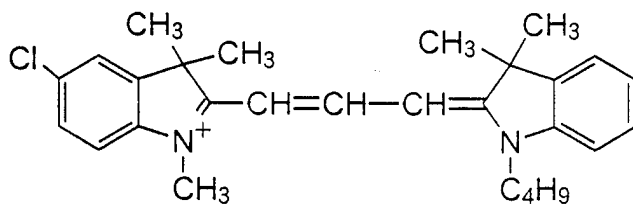
B-27



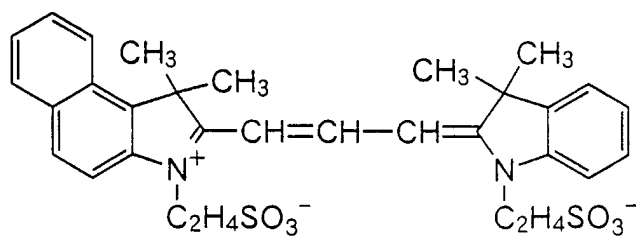
B-28

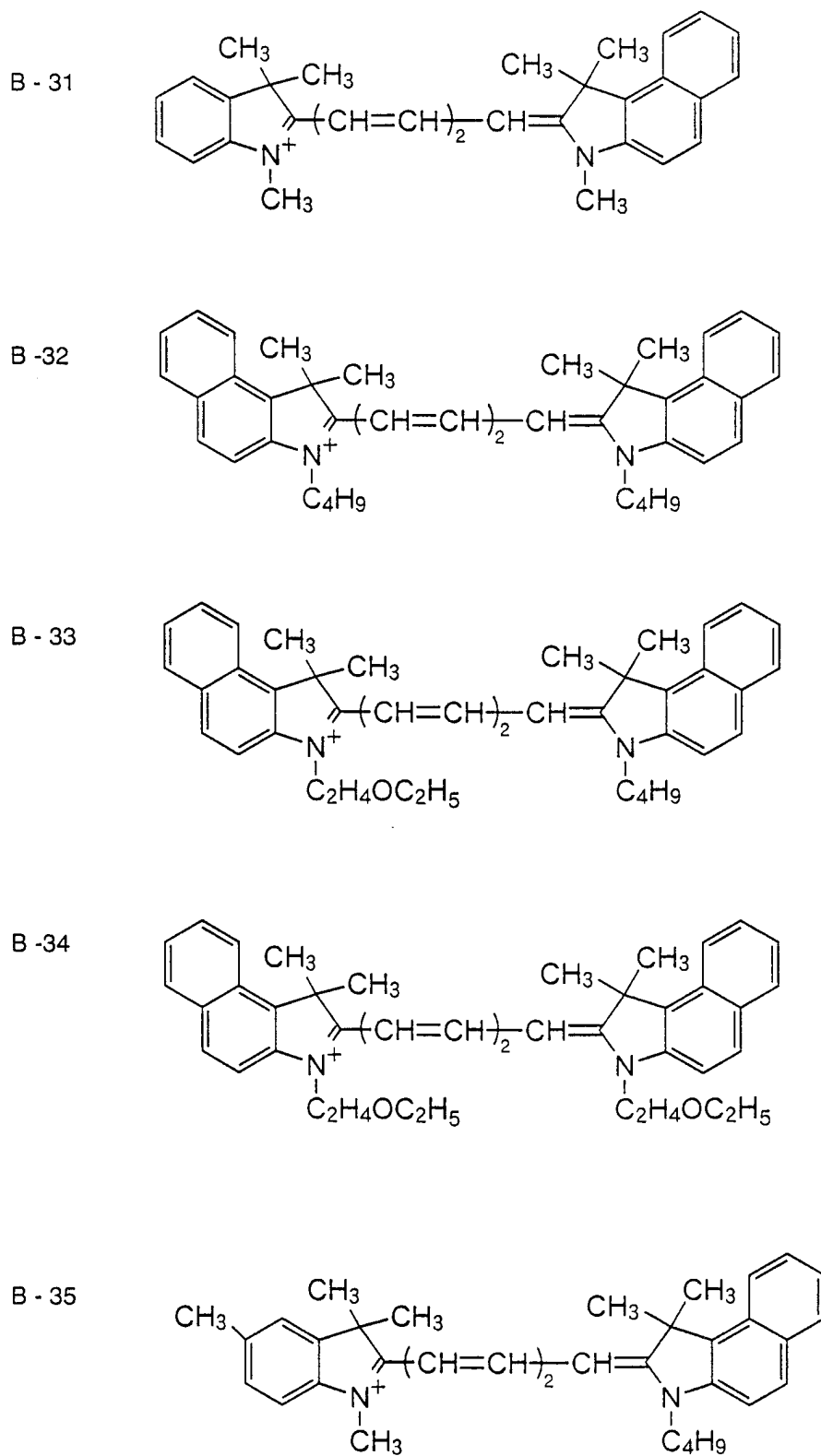


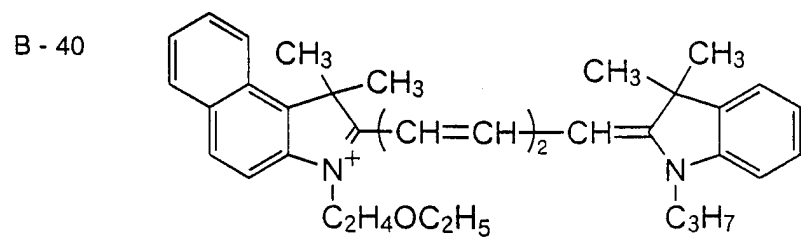
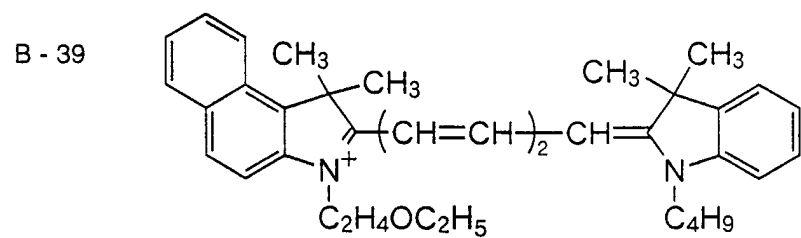
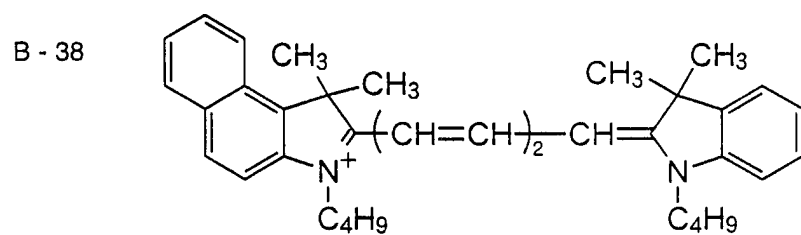
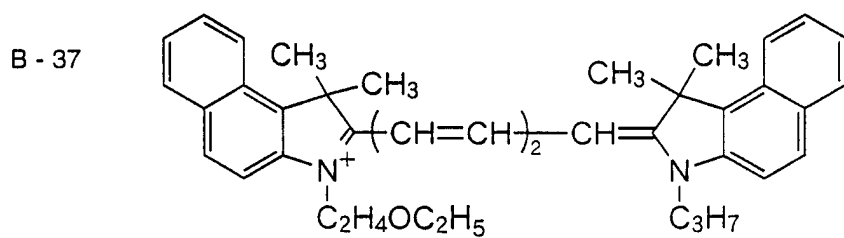
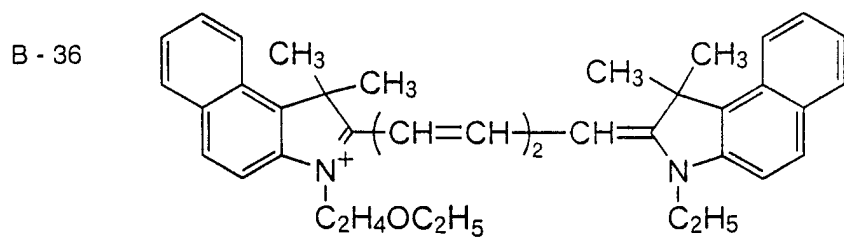
B - 29



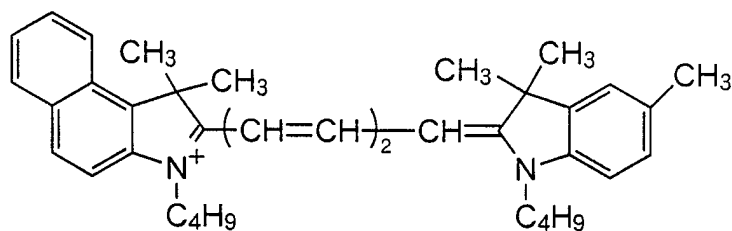
B - 30



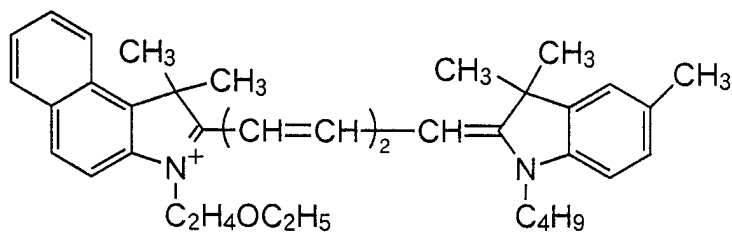




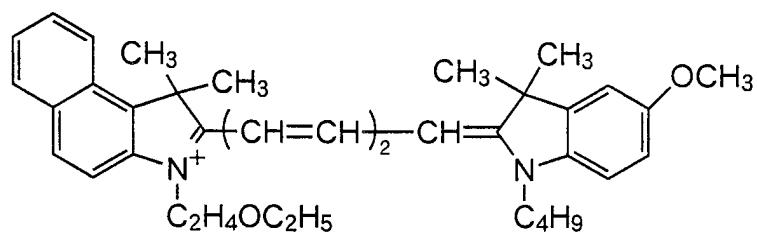
B-41



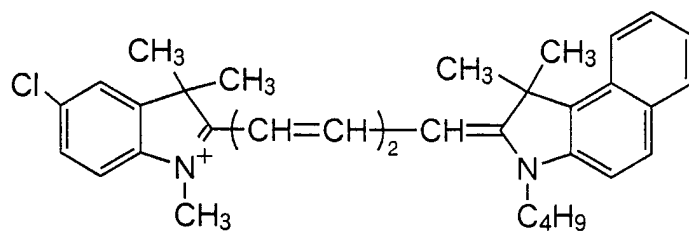
B-42



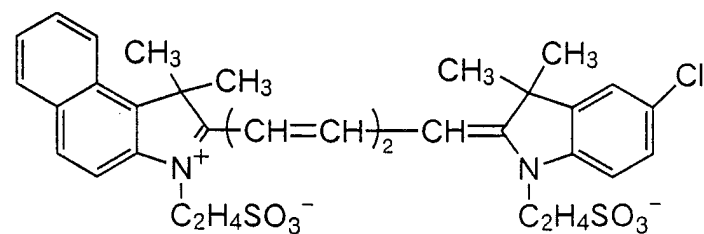
B-43



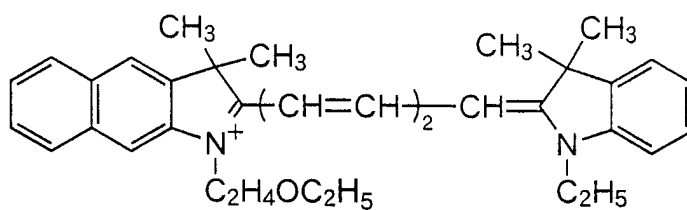
B - 44



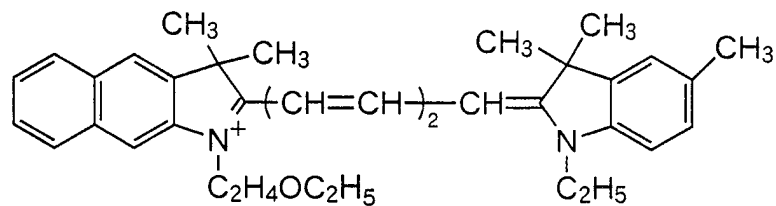
B - 45



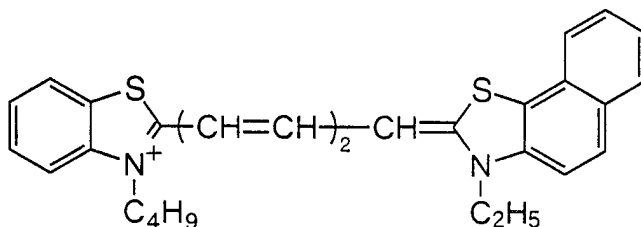
B - 46



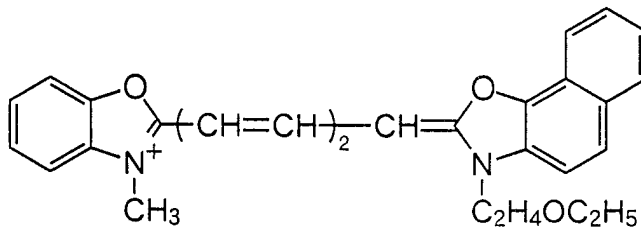
B - 47



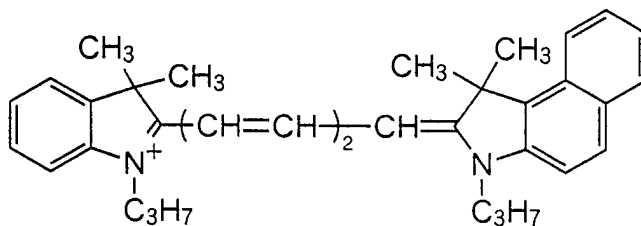
B - 48



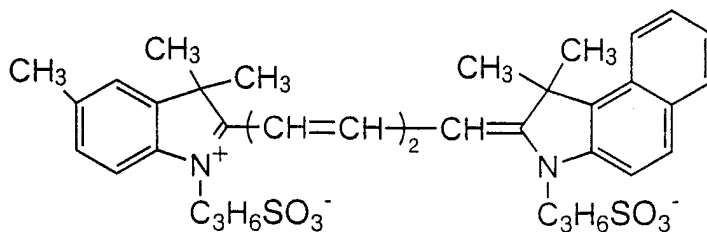
B - 49



B - 50



B - 51



次に、本発明のアゾオキソバナジウム金属錯体について説明する。

本発明のアゾオキソバナジウム金属錯体は式 (III) で表されるアゾ化合物とオキソバナジウムとの金属錯体であり、オキソバナジウム (VO) は  $VO^{2+}$ 、 $VO^{3+}$  の形で存在する。

式 (III) について説明すると、式 (III) 中の A、B は式 (I) 中の A、B と同義のものであり、好ましいものも同様である。

なお、式 (III) で表されるアゾ化合物の活性水素を有する基は酸アニオン (活性水素を有する基が  $-OH$  のときは  $-O^-$ ) の形で VO に配位する。

このようなアゾオキソバナジウム金属錯体は、対イオンが式 (II) で表されるシアニン色素のイオンであって、式 (III) で表されるアゾ化合物が VO に 1 または 2 個配位し、かつ短波長の記録・再生光の波長域での  $k$  が 0.20 以下であるとき、このようなアゾオキソバナジウム金属錯体は前述の短波長用の塩形成色素と重複するものである。なお、式 (III) で表されるアゾ化合物が VO に 2 個配位するとき、これらのアゾ化合物は同一であっても異なるものであってもよい。

次に、式 (IV)、(V) について説明する。式中、X は活性水素を有する基を表し、このような活性水素を有する基としては式 (III) のところのものと同様であり、好ましいものも同様である。

R はニトロ基を表し、n は 0 または 1 である。n が 1 であるとき、ニトロ基の置換位置には特に制限はないが、式 (IV)、(V) においてすでに存在するニトロ基のメタ位であることが好ましい。

$R_1$  および  $R_2$  は各々アルキル基を表し、これらは通常同一であるが、異なるものであってもよい。また、 $R_1$  と  $R_2$  との合計炭素数は 2 ~ 8 である。このようなアルキル基の炭素数は 1 ~ 4 が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、(n-, i-) プロピル基、(n-, i-, s-, t-) ブチル基等が挙げられる。また、これらのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としてはヒ

ドロキシ基等が挙げられ、例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等がある。

本発明のアゾ系金属錯体は、式 (IV) および式 (V) で表されるアゾ化合物のうち少なくとも1種と金属化合物とを反応させて得られたものであり、その中心金属は、Co、Mn、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Mo、W、Ru、Fe、Pd、Pt、Alが好ましい。このなかでV、Mo、Wは酸化物イオン、例えば $VO^{2+}$ 、 $VO^{3+}$ 、 $MoO_2^+$ 、 $MoO^{3+}$ 、 $WO^{3+}$ の形となってもよい。中心金属としてはさらに $VO^{2+}$ 、 $VO^{3+}$ のオキソバナジウム (VO)、Co、Ni、Cuが好ましい。

本発明では、式 (IV)、(V) のなかでも、630～690 nmの短波長域での記録・再生を目的とするため、特に式 (V) のアゾ化合物が好ましい。

また、式 (IV)、(V) で表されるアゾ化合物から得られるオキソバナジウム錯体は、式 (III) で表されるアゾ化合物から得られるオキソバナジウム錯体に包含されるものであり、このなかの好ましいものでもある。

さらに、中心金属が遷移金属であって、式 (IV)、(V) で表されるアゾ化合物が1または2個配位し、対イオンが式 (II) で表されるシアニン色素のカチオンであって、かつ短波長の記録・再生光の波長域でのkが0.20以下であるとき、前述の塩形成色素と重複するものである。

式 (IV)、(V) で表されるアゾ化合物のアゾ系金属錯体では、アゾ化合物の配位子 (リガンド) と中心金属とが2:1の割合となる場合、2種のアゾ化合物の配位子が配位したものであってもよい。

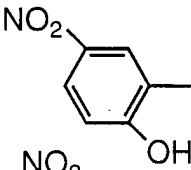
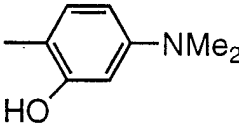
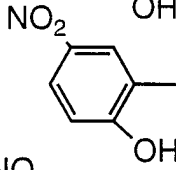
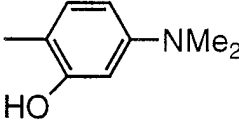
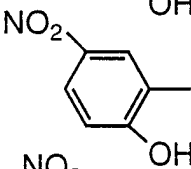
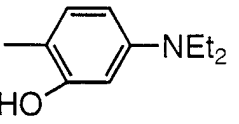
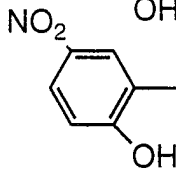
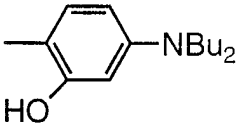
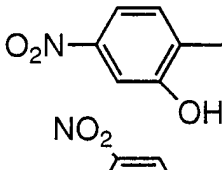
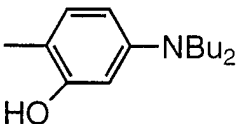
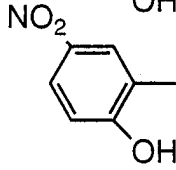
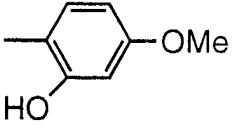
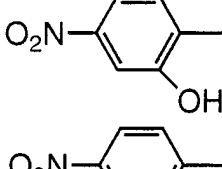
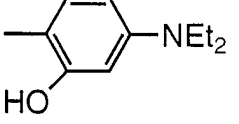
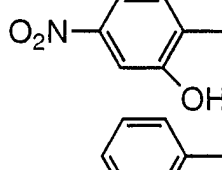
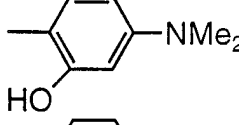
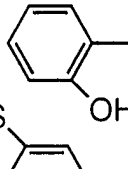
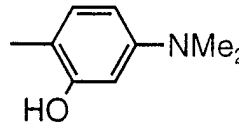
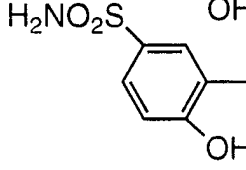
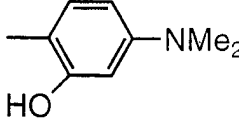
また、上記のアゾオキソバナジウム金属錯体やアゾ系金属錯体では中心金属の価数等によって、錯体が電荷をもつことがあり、このような場合には対イオンが存在する。このような対イオンとしては、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 等の無機系陽イオン、 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$  (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および $R^4$  は各々水素

原子、アルキル基、アルコキシ基等を表す)、 $R^1 R^2 R^3 N^+ - (CH_2)_k - N^+ R^3 R^2 R^1$  (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は各々水素原子、アルキル基、アルコキシ基等を表し、 $k$  は 5 ~ 10 である) などがあり、なかでも、溶解性、媒体特性の上では  $R^1 R^2 R^3 N^+ - (CH_2)_k - N^+ R^3 R^2 R^1$  が好ましい。また、前記の塩形成色素におけるトリメチン系シアニン色素のイオンも好ましく、このなかでも、特にトリメチンインドレニン系シアニン色素カチオンが好ましい。

以下に、本発明に用いるアゾ系金属錯体系の化合物の具体例を示す。ここではアゾ化合物と中心金属  $M_1$  と対イオンの組合せで示し、アゾ化合物は式 (III) の A、B の組合せで示している。また、シアニン色素のイオンを対イオンとする場合は、式 (I) に従う A、B、 $M_1$ 、 $m$  と対イオンの組合せで示している。

なお、A、B 中の Me、Et、Pr、Bu は各々メチル、エチル、プロピル、ブチルを示す。

A-N=N-B (III)

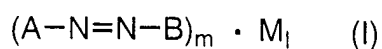
化合物	A	B	M <sub>1</sub>	対イオン
1			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}(\text{Me})_2$
2			Co	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}(\text{Me})_2$
3			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}(\text{Me})_2$
4			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}(\text{Me})_2$
5			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}(\text{Me})_2$
6			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}(\text{Me})_2$
7			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}(\text{Me})_2$
8			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}(\text{Me})_2$
9			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_7\overset{+}{\text{N}}(\text{Me})_2$
10			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_7\overset{+}{\text{N}}(\text{Me})_2$

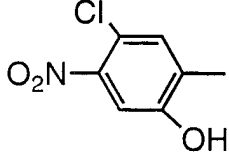
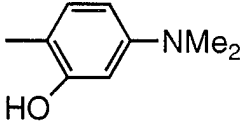
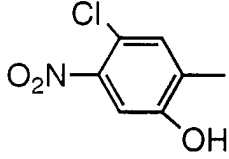
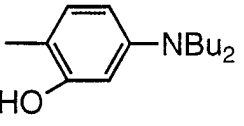
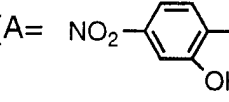
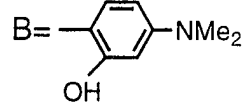
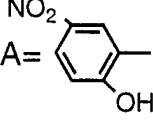
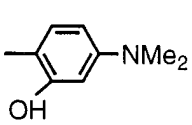
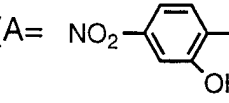
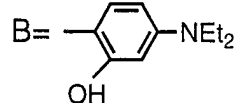
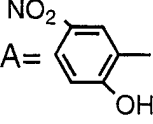
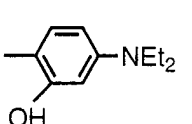
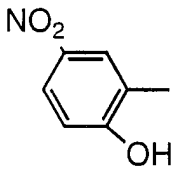
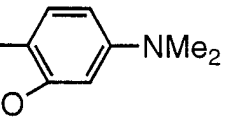
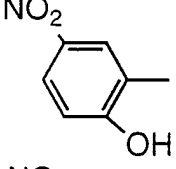
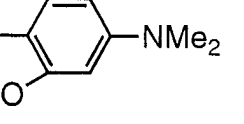
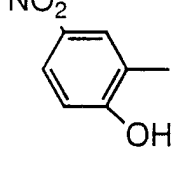
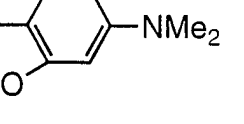
A-N=N-B (III)

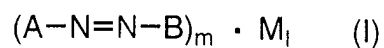
化合物	A	B	M <sub>1</sub>	対イオン
11			VO	$(\text{Me})_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_7\text{N}^+(\text{Me})_2$
12			VO	$(\text{Me})_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_7\text{N}^+(\text{Me})_2$
13			VO	$\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3^+$
14			VO	$\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3^+$
15			VO	$\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3^+$
16			VO	$\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3^+$
17			VO	$\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3^+$
18			VO	$\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3^+$
19			Ni	$\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3^+$
20			Mn	$\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3^+$

## A-N=N-B (III)

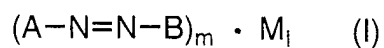
化合物	A	B	M <sub>1</sub>	対イオン
21			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}_{\text{H}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}_{\text{H}}(\text{Me})_2$
22			Co	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}_{\text{H}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}_{\text{H}}(\text{Me})_2$
23			VO	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}_{\text{H}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}_{\text{H}}(\text{Me})_2$
24			Cu	$(\text{Me})_2\overset{+}{\text{N}}_{\text{H}}(\text{CH}_2)_6\overset{+}{\text{N}}_{\text{H}}(\text{Me})_2$



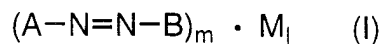
化合物	A	B	M <sub>1</sub>	対イオン	m
C-1			VO	B-8	2
C-2			VO	B-9	2
C-3	(A=  , B= 	VO	B-3	2	
	の配位子): (A=  , B= 				
	の配位子)=1:1の混合配位子				
C-4	(A=  , B= 	VO	B-8	2	
	の配位子): (A=  , B= 				
	の配位子)=1:1の混合配位子				
C-5			VO	B-8	2
C-6			Co	B-8	2
C-7			Ni	B-8	2



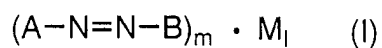
化合物	A	B	M <sub>1</sub>	対イオン	m
C-8			VO	B-9	2
C-9			Co	B-9	2
C-10			Ni	B-9	2
C-11			VO	B-11	2
C-12			VO	B-12	2
C-13			Co	B-13	2
C-14			Ni	B-15	2
C-15			VO	B-13	2

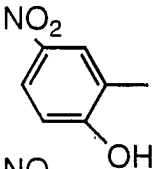
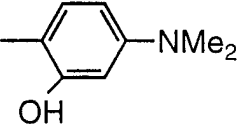
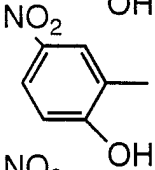
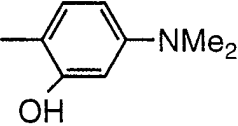
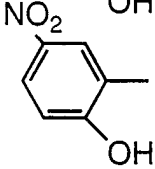
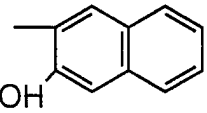
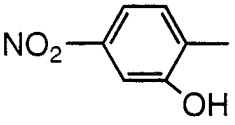
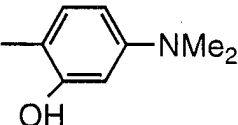
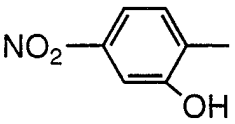
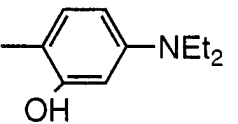
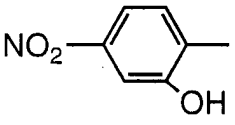
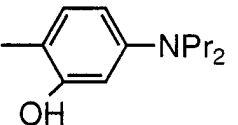
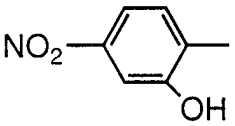
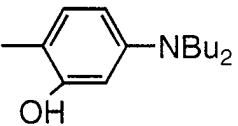
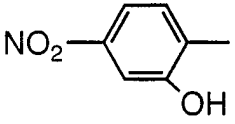
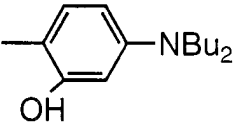
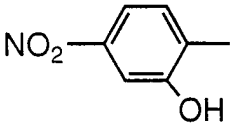
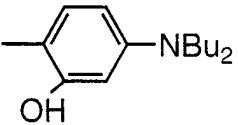
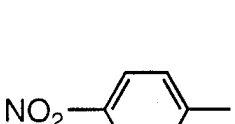
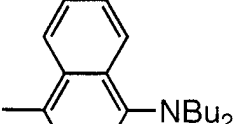
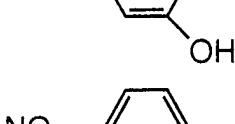
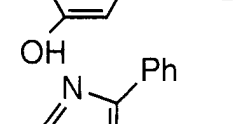


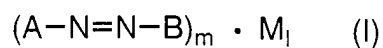
化合物	A	B	M <sub>1</sub>	対イオン	m
C-16			VO	B-11	2
C-17			Co	B-11	2
C-18			Ni	B-12	2
C-19			VO	B-8	2
C-20			VO	B-8	2
C-21			Co	B-8	2
C-22			Ni	B-8	2
C-23			Cu	B-8	2
C-24			VO	B-9	2
C-25			Co	B-19	2



化合物	A	B	M <sub>1</sub>	対イオン	m
C-26			Co	B-15	1
C-27			Co	B-8	2
C-28			VO	B-8	2
C-29	(A=  , B=		Co	B-21	2
	の配位子): (A=  , B=				
	の配位子)=1:1の混合配位子				
C-30			VO	B-26	2
C-31			Co	B-28	2
C-32			Co	B-18	2



化合物	A	B	M <sub>1</sub>	対イオン	m
D-1			VO	B-39	2
D-2			Co	B-48	2
D-3			VO	B-42	2
D-4			Co	B-32	2
D-5			Co	B-32	2
D-6			Co	B-32	2
D-7			Co	B-32	2
D-8			Ni	B-50	2
D-9			VO	B-50	2
D-10			Co	B-35	2
D-11			Co	B-41	2



化合物	A	B	M <sub>1</sub>	対イオン	m
D-12			Co	B-41	2
D-13			Co	B-41	2
D-14			Co	B-41	2
D-15			Co	B-45	1
D-16			Co	B-45	1
D-17			Co	B-51	1
D-18			Co	B-51	1
D-19			Co	B-51	1
D-20			Co	B-51	1
D-21			Cu	B-32	2
D-22			Co	B-49	2

本発明に用いるアゾ化合物は、例えば、古川, Anal. Chim. Acta, 140, 289 (1982)等の記載を参照して合成することができる。

化合物の同定は、マススペクトル、 $^1\text{H}$ -核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析等によって行うことができる。

また、アゾ系金属錯体系の化合物は、上記のアゾ化合物と金属化合物とを水系溶媒（例えば水-アルコール系）中で反応させることによって得ることができる。金属化合物としては塩化物（例えば塩化コバルト、塩化亜鉛、塩化クロム、塩化マンガン、塩化鉄、オキシ三塩化バナジウム等）や錯化合物（アセチルアセトンバナジウム等）などが一般に用いられる。錯形成反応は90℃程度の温度で10時間程度行えばよく、通常結晶が得られる。なお、対イオンを所定のもの（例えばシアニン色素のイオン）にするために適宜塩交換を行う。

同定は、元素分析、可視紫外吸収スペクトル、蛍光X線分析等によって行うことができる。

以下に合成例を示す。

#### 合成例 1

##### 化合物 1 の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール 1.54 g (10 mmol) を水 2 ml とエタノール 20 ml に溶解させ、0~5℃で攪拌しながら、水 15 ml に溶解させた亜硝酸ナトリウム 0.69 g (10 mmol) を徐々に加えジアゾ化を行った。N, N-ジメチル-m-アミノフェノール 1.37 g (10 mmol) を水 20 g と水酸化ナトリウム 2.0 g (50 mmol) に溶解させた溶液に、上記ジアゾニウム塩を徐々に加えカップリングを行った。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド 0.606 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム 0.012 g と水 10 g とエタノール 20 g とを加え、アセチルアセトンバ

ナジウム 0.265 g (1 mmol) と共に 95℃にて 16 時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.67 g を得た。

この錯体 0.67 g (1 mmol) を 6.7 g の DMF に溶解させた溶液に、0.14 g のギ酸 (3 mmol) と N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ジアミノヘキサン 0.086 g (0.5 mmol) とを混合し 70℃にて 2 時間反応させた。反応終了後、水を入れ沈澱させ吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.67 g を得た。

### 合成例 2

#### 化合物 2 の合成

合成例 1 のリガンド 0.606 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム 0.012 g と水 10 g とエタノール 20 g とを加え、塩化コバルト (II) 0.129 g (1 mmol) と共に 95℃にて 16 時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.60 g を得た。その後、合成例 1 と同様にして目的物を得た。

### 合成例 3

#### 化合物 3 の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール 1.54 g (10 mmol) を水 2 ml とエタノール 20 ml に溶解させ、0~5℃で攪拌しながら、水 15 ml に溶解させた亜硝酸ナトリウム 0.69 g (10 mmol) を徐々に加えジアゾ化を行った。N, N-ジエチル-m-アミノフェノール 1.65 g (10 mmol) を水 20 g と水酸化ナトリウム 2.0 g (50 mmol) に溶解させた溶液に、上記ジアゾニウム塩を徐々に加えカップリングを行った。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド 0.662 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム 0.012 g と水 10 g とエタノール 20 g とを加え、アセチルアセトンバ

ナジウム0.265 g (1 mmol) と共に95℃にて16時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体0.65 gを得た。その後、合成例1と同様にして目的物を得た。

#### 合成例4

##### 化合物4の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール1.54 g (10 mmol) を水2 mlとエタノール20 mlに溶解させ、0~5℃で攪拌しながら、水15 mlに溶解させた亜硝酸ナトリウム0.69 g (10 mmol) を徐々に加えジアゾ化を行った。N,N-ジブチル-m-アミノフェノール2.21 g (10 mmol) を水20 gと水酸化ナトリウム2.0 g (50 mmol) に溶解させた溶液に、上記ジアゾニウム塩を徐々に加えカップリングを行った。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド0.774 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム0.012 gと水10 gとエタノール20 gとを加え、アセチルアセトンバナジウム0.265 g (1 mmol) と共に95℃にて16時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体0.65 gを得た。その後、合成例1と同様にして目的物を得た。

#### 合成例5

##### 化合物5の合成

2-アミノ-5-ニトロフェノール1.54 g (10 mmol) を水2 mlとエタノール20 mlに溶解させ、0~5℃で攪拌しながら、水15 mlに溶解させた亜硝酸ナトリウム0.69 g (10 mmol) を徐々に加えジアゾ化を行った。N,N-ジブチル-m-アミノフェノール2.21 g (10 mmol) を水20 gと水酸化ナトリウム2.0 g (50 mmol) に溶解させた溶液に、上記ジアゾニウム塩を徐々に加えカップリングを行った。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空

乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド 0.774 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム 0.012 g と水 10 g とエタノール 20 g とを加え、アセチルアセトンバナジウム 0.265 g (1 mmol) と共に 95℃ にて 16 時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.65 g を得た。その後、合成例 1 と同様にして目的物を得た。

#### 合成例 6

##### 化合物 6 の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール 1.54 g (10 mmol) を水 2 ml とエタノール 20 ml に溶解させ、0~5℃ で攪拌しながら、水 15 ml に溶解させた亜硝酸ナトリウム 0.69 g (10 mmol) を徐々に加えジアゾ化を行った。3-メトキシフェノール 1.24 g (10 mmol) を水 20 g と水酸化ナトリウム 2.0 g (50 mmol) に溶解させた溶液に、上記ジアゾニウム塩を徐々に加えカップリングを行った。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド 0.580 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム 0.012 g と水 10 g とエタノール 20 g とを加え、アセチルアセトンバナジウム 0.265 g (1 mmol) と共に 95℃ にて 16 時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.70 g を得た。その後、合成例 1 と同様にして目的物を得た。

#### 合成例 7

##### 化合物 7 の合成

2-アミノ-5-ニトロフェノール 1.54 g (10 mmol) を水 2 ml とエタノール 20 ml に溶解させ、0~5℃ で攪拌しながら、水 15 ml に溶解させた亜硝酸ナトリウム 0.69 g (10 mmol) を徐々に加えジアゾ化を行った。N, N-ジ

エチル-m-アミノフェノール 1.65 g (10 mmol) を水 20 g と水酸化ナトリウム 2.0 g (50 mmol) に溶解させた溶液に、上記ジアゾニウム塩を徐々に加えカップリングを行った。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド 0.662 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム 0.012 g と水 10 g とエタノール 20 g とを加え、アセチルアセトンバナジウム 0.265 g (1 mmol) と共に 95℃にて 16 時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.65 g を得た。その後、合成例 1 と同様にして目的物を得た。

#### 合成例 8

##### 化合物 21 の合成

2-アミノ-4,6-ジニトロフェノール 1.99 g (10 mmol) を水 2 ml とエタノール 20 ml に溶解させ、0~5℃で攪拌しながら、水 15 ml に溶解させた亜硝酸ナトリウム 0.69 g (10 mmol) を徐々に加えジアゾ化を行った。N,N-ジメチル-m-アミノフェノール 1.37 g (10 mmol) を水 20 g と水酸化ナトリウム 2.0 g (50 mmol) に溶解させた溶液に、上記ジアゾニウム塩を徐々に加えカップリングを行った。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド 0.696 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム 0.012 g と水 10 g とエタノール 20 g とを加え、アセチルアセトンバナジウム 0.265 g (1 mmol) と共に 95℃にて 16 時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.80 g を得た。その後、合成例 1 と同様にして目的物を得た。

この錯体 0.76 g (1 mmol) を 8.0 g の DMF に溶解させた溶液に、0.14 g のギ酸 (3 mmol) と N, N, N', N' -テトラメチル-1,6-ジアミ

ノヘキサン0.086 g (0.5 mmol) とを混合し70℃にて2時間反応させた。反応終了後、水を入れ沈澱させ吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体0.73 gを得た。

#### 合成例9

##### 化合物C-5の合成

化合物1の0.67 g (1 mmol) を6.7 gのDMFに溶解させた溶液に、B-9のClO<sub>4</sub>塩0.58 g (1 mmol) とを混合し70℃にて2時間反応させた。反応終了後、水を入れ沈澱させ吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体0.88 gを得た。

#### 合成例10

##### 化合物C-6の合成

化合物2の0.68 g (1 mmol) を6.7 gのDMFに溶解させた溶液に、B-9のClO<sub>4</sub>塩0.58 g (1 mmol) とを混合し70℃にて2時間反応させた。反応終了後、水を入れ沈澱させ吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体0.90 gを得た。

#### 合成例11

##### 化合物C-24の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール2.31 g (15 mmol) を水2 mlとエタノール20 mlに溶解させ、0~5℃で攪拌しながら、水15 mlに溶解させた亜硝酸ナトリウム1.09 gを徐々に加えジアゾ化を行った。次にpHを7から9にコントロールするように8-アミノ-2-ナフトール2.39 g (15 mmol) をエタノール30 gに溶解させた液と20%水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド0.648 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム0.012 gと水10 gとエタノール20 gとを加え、アセチルアセトンバ

ナジウム 0.265 g (1 mmol) と共に 95℃にて 16 時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.58 g (金属錯体 A) を得た。

この錯体と B-9 の  $\text{ClO}_4$  塩を当モル、DMF に溶解させた後、70℃にて 2 時間反応させた。反応終了後、水を入れ沈澱させ吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、目的物を得た。

#### 合成例 1 2

##### 化合物 C-25 の合成

合成例 11 のリガンド 0.648 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム 0.012 g と水 10 g とエタノール 20 g とを加え、塩化コバルト (II) 0.129 g (1 mmol) と共に 95℃にて 16 時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.52 g を得た。

この錯体と B-19 の  $\text{ClO}_4$  塩を当モル、DMF に溶解させた後、70℃にて 2 時間反応させた。反応終了後、水を入れ沈澱させ吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、目的物を得た。

#### 合成例 1 3

##### 化合物 C-26 の合成

2-アミノ-4-ニトロピリジン 1.39 g (10 mmol) を水 2 ml とエタノール 20 ml に溶解させ、0~5℃で攪拌しながら、水 15 ml に溶解させた亜硝酸ナトリウム 0.69 g (10 mmol) を徐々に加えジアゾ化を行った。N, N-ジメチル-m-アミノフェノール 1.37 g (10 mmol) を水 20 g と水酸化ナトリウム 2.0 g (50 mmol) に溶解させた溶液に、上記ジアゾニウム塩を徐々に加えカップリングを行った。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド 0.574 g (2 mmol) に水酸化ナトリ

ウム0.012gと水10gとエタノール20gとを加え、塩化コバルト(II)0.129g(1mmol)と共に95℃にて16時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体0.60gを得た。

この錯体とB-15のNa塩を当モル、メタノールに溶解させた後、2時間還流させた。反応終了後、氷嚢で冷やして結晶を析出させ、吸引濾過を行った。得られた結晶を真空乾燥して、目的物を得た。

#### 合成例14

##### 化合物D-1の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール1.54g(10mmol)を水2mlとエタノール20mlに溶解させ、0~5℃で攪拌しながら、水15mlに溶解させた亜硝酸ナトリウム0.69g(10mmol)を徐々に加えジアゾ化を行った。N,N-ジメチル-m-アミノフェノール1.37g(10mmol)を水20gと水酸化ナトリウム2.0g(50mmol)に溶解させた溶液に、上記ジアゾニウム塩を徐々に加えカップリングを行った。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド0.606g(2mmol)に水酸化ナトリウム0.012gと水10gとエタノール20gとを加え、アセチルアセトンバナジウム0.265g(1mmol)と共に95℃にて16時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体0.67g(金属錯体B)を得た。

この錯体とB-39のClO<sub>4</sub>塩を当モル、DMFに溶解させた後、70℃にて2時間反応させた。反応終了後、水を入れ沈澱させ吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、目的物を得た。

#### 合成例15

##### 化合物D-2の合成

合成例 14 のリガンド 0.606 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム 0.012 g と水 10 g とエタノール 20 g とを加え、塩化コバルト (II) 0.129 g (1 mmol) と共に 95℃ にて 16 時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.60 g を得た。

この錯体と B-49 の BF<sub>4</sub> 塩を当モル、DMF に溶解させた後、70℃ にて 2 時間反応させた。反応終了後、水を入れ沈澱させ吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、目的物を得た。

#### 合成例 16

##### 化合物 D-3 の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール 1.54 g (10 mmol) を水 2 ml とエタノール 20 ml に溶解させ、0~5℃ で攪拌しながら、水 15 ml に溶解させた亜硝酸ナトリウム 0.69 g (10 mmol) を徐々に加えジアゾ化を行った。次に pH を 7 から 9 にコントロールするように 2-ナフトール 1.44 g (10 mmol) をエタノール 20 g に溶解させた液と 20% 水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、リガンドを得た。

上記に示した方法で合成したリガンド 0.544 g (2 mmol) に水酸化ナトリウム 0.012 g と水 10 g とエタノール 20 g とを加え、アセチルアセトンバナジウム 0.265 g (1 mmol) と共に 95℃ にて 16 時間反応させた。反応終了後、吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、錯体 0.55 g を得た。

この錯体と B-42 の PF<sub>6</sub> 塩を当モル、DMF に溶解させた後、70℃ にて 2 時間反応させた。反応終了後、水を入れ沈澱させ吸引濾過を行い、得られた結晶を真空乾燥して、目的物を得た。

他の例示化合物も上記と同様にして合成することができる。

本発明のアゾ系金属錯体系の化合物の融点 (mp) は 100~300℃ であり、λ<sub>max</sub> (50 nm 厚の色素薄膜で測定) は短波長用で 590~625 nm の範囲に

あり、長波長用で600～700 nmの範囲にある。

また、これらの色素のうち短波長用のものは、635 nmまたは650 nmでの複素屈折率の実部  $n$  が2.10～2.7、虚部  $k$  が0.20以下、好ましくは0.02～0.10である。一方長波長用のものは780 nmでの複素屈折率の実部  $n$  が2.0～2.6、虚部  $k$  が0.20以下、好ましくは0.02～0.10である。 $n$ 、 $k$  は前述のようにして求めたものである。

上記の例示化合物について、 $\lambda_{\max}$ 、 $n$ 、 $k$  を示す。なお、シアニン色素のイオンを対イオンとするものについてはすべて示し、その他については2波長対応型の実施例に用いたものを示す。

表1

化合物	$n$ (650 nm)	$k$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
1	2.35	0.02	618
2	2.40	0.03	620
3	2.25	0.03	625
5	2.25	0.03	620
7	2.35	0.03	625
8	2.50	0.03	628
19	2.30	0.02	610
20	2.35	0.02	615

表 2

化合物	n (650 nm)	k	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
C-1	2.50	0.12	630
C-2	2.50	0.10	631
C-3	2.40	0.02	622
C-4	2.30	0.05	620
C-5	2.35	0.04	618
C-6	2.40	0.02	620
C-7	2.35	0.02	615
C-8	2.40	0.08	625
C-9	2.45	0.12	630
C-10	2.40	0.07	628
C-11	2.45	0.08	626
C-12	2.40	0.07	625
C-13	2.50	0.03	620
C-14	2.40	0.02	618
C-15	2.45	0.03	622
C-16	2.40	0.05	623
C-17	2.45	0.07	622
C-18	2.35	0.04	625
C-19	2.35	0.02	618
C-20	2.35	0.02	619
C-21	2.40	0.05	623
C-22	2.35	0.04	621
C-23	2.40	0.06	625
C-24	2.40	0.10	629
C-25	2.40	0.13	630
C-26	2.30	0.08	628
C-27	2.40	0.08	627
C-28	2.35	0.04	620
C-29	2.40	0.07	625
C-30	2.35	0.04	621
C-31	2.30	0.02	618
C-32	2.30	0.15	632

表 3

化合物	n (780 nm)	k	$\lambda$ max/nm
D-1	2.35	0.02	705
D-2	2.25	0.03	700
D-3	2.45	0.04	715
D-4	2.45	0.07	725
D-5	2.45	0.07	723
D-6	2.40	0.07	724
D-7	2.40	0.07	724
D-8	2.20	0.03	703
D-9	2.15	0.02	700
D-10	2.20	0.05	710
D-11	2.35	0.10	730
D-12	2.45	0.13	735
D-13	2.35	0.07	715
D-14	2.35	0.07	713
D-15	2.35	0.08	715
D-16	2.35	0.07	718
D-17	2.25	0.07	717
D-18	2.45	0.08	715
D-19	2.30	0.05	710
D-20	2.35	0.05	711
D-21	2.45	0.08	715
D-22	2.20	0.02	701

本発明のアゾ系金属錯体は、記録層用の色素として用いることができ、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

これらの化合物は、耐光性に優れ、有機溶媒に対する溶解性が十分であり、光記録媒体の基板材料として汎用されているポリカーボネート樹脂（PC）を侵すことがない塗布溶媒に対する溶解度が大きくなる。

これらの化合物を用いた記録層は、特に追記型の光記録ディスク（CD-R）やデジタルビデオディスク（DVD-R）に用いることが好ましく、化合物の光学特性に応じ、従来波長あるいは短波長での記録再生が可能になる。このような記録層は、色素含有塗布液を用いて設層することが好ましい。特に、回転する基板上に塗布液を展開塗布するスピコート法によることが好ましい。このほか、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピングなどによってもよい。このとき用いられる塗布溶媒については後述する。

上記のようなスピコートの後、必要に応じて塗膜を乾燥させる。このようにして形成される記録層の厚さは、目的とする反射率などに応じて適宜設定されるものであるが、通常、500～3000Åである。

なお、塗布液における色素含有量は、好ましくは0.05～10wt%とするのがよい。本発明アゾ系金属錯体の色素は溶解性が良好であるので、このような含有量の塗布液を容易に調製することができる。具体的にいえば、本発明のアゾ系金属錯体の色素は主に極性溶媒に良好な溶解性を示し、アルコールやセロソルブ系ないしアルコキシアアルコール系、ジアセトンアルコールなどのケトアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素化アルコールなどに0.5～10wt%溶解する。特にポリカーボネート製ディスクに塗布する際に好適な塗布溶媒である、エチルセロソルブや2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールに4wt%以上溶解し、短時間に良質なスピコート膜を成膜することが可能である。

塗布液には適宜バインダー、分散剤、安定剤などを含有させてもよい。

また、本発明の光記録媒体の記録層にはアゾ系金属錯体のほか、他の種類の光吸収色素を含有させてもよい。このような色素としては、フタロシアニン系色素、シアニン系色素、上記とは別種の金属錯体色素、スチリル系色素、ポリフィリン系色素、上記とは別種のアゾ色素、ホルマザン金属錯体などが挙げられる。

したがって、このような場合には、塗布液中にこのような色素を含有させて記録層を塗設すればよい。

上記のアゾ系金属錯体系の化合物のうち、ペンタメチンシアニン色素のイオンを対イオンとする塩形成色素（長波長用の化合物）は、その光学特性から、770～830 nm程度、特に780 nm程度の波長で記録再生を行うCD-Rに用いることが好ましい。

トリメチンシアニン色素のイオンを対イオンとする塩形成色素やアゾオキソバナジウム金属錯体、式（IV）、（V）の化合物を配位子とするアゾ系金属錯体（短波長用の化合物）は、その光学特性から、690～630 nm程度、特に635～680 nm程度の波長で記録再生を行うDVD-Rに用いることが好ましい。

また、短波長用の化合物は、本発明では特に、690～630 nm程度、特に635～680 nm程度の短波長と、770～830 nm程度、特に780 nm程度の従来の波長との2波長で記録再生可能としたり、また記録と再生をこの2つの波長に分けて行う記録再生方式に用いることができる。この場合、780 nm程度の従来の波長光で記録を行い、短波長と780 nm程度の従来の波長光の2波長で再生を行うCD-R IIの記録と再生方式に相当である。このような構成とする場合、記録層には本発明の短波長用のアゾ系金属錯体系の化合物のほか、吸収特性などの光学特性の異なる、すなわち光学定数の異なる色素を用いることが好ましい。本発明の短波長用のアゾ系金属錯体のほかに、吸収極大（ $\lambda_{max}$ ）が680～750 nm程度の色素を含有させることが好ましく、このような吸収極大（ $\lambda_{max}$ ）

をもつ色素を上記色素のなかから選択して用いればよい。なかでも、通常、フタロシアニン系色素やペンタメチンシアニン系色素が用いられる。また、本発明の長波長用の化合物も用いることができる。

特に、上記のような2波長で記録、再生を行うタイプのCD-R IIの記録層に用いる場合、アゾ系金属錯体は650nmでの複素屈折率の実部 $n$ が1.8~2.6、虚部が0.02~0.20であることが好ましい。一方、これと組み合わせる色素としては、780nmでの複素屈折率の実部 $n$ が1.8~2.6、虚部 $k$ が0.02~0.30、特に積層タイプの記録層に用いる場合は0.02~0.15であって、薄膜の吸収スペクトルの半値幅、すなわち $\lambda_{\max}$  付近のスペクトル線の半値幅が170nm以下、好ましくは150nm以下であるものが好ましい。半値幅の下限には特に制限はないが、通常50nmである。このような半値幅のものを用いることによって、併用するアゾ系金属錯体の吸収特性に影響を与えることなく、短波長域における反射率および変調度が十分となる。これに対し、半値幅が170nmをこえると、その吸収端が短波長レーザーの波長域にかかってしまい、短波長域での反射率の低下を招いてしまう。なお、半値幅は吸収極大 $\lambda_{\max}$  における透過率 $T_1$ が25%以下となるように透明基板上に色素膜を形成したサンプルを作製し、このサンプルの吸収スペクトルを測定することにより求めたものである。例えば、図1の吸収スペクトルに従って説明すると、 $\lambda_{\max}$  における透過率 $T_1$ と、さらに波長を長波長側に移行させた場合波長の移行に依存せず、ほぼ一定となる透過率 $T_2$ とを求め、 $T_2$ を基線（ベース）として $T_1$ までのボトムの深さの半分の幅 $\Delta\lambda$ を半値幅とする。サンプルの色素膜の厚さは、通常、50~150nm程度である。

なお、上記の $n$ および $k$ は、測定波長を各々650nm、780nmとして前記と同様にして求めたものである。

このような色素としては、特に式(VI)で表されるフタロシアニン系色素である

ことが好ましい。

式(VI)について記すと、式(VI)においてMは中心原子を表す。Mで表される中心原子としては、水素原子(2H)または金属原子が挙げられる。このときの金属原子としては、周期表1~14族(1A~7A族、8族、1B~4B族)に属する金属原子等であってよく、具体的にはLi、Na、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb等、特にLi、Na、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Cd、Hg、Al、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pbが挙げられる。このなかで、Al、Si、Ge、Sn、Cu、Pd、Ni、Fe、Co等が好ましく、特にCu、Pd、Ni、Fe、Co、VO等が経時安定性の点で好ましい。

なお、これらの金属原子は、V等のように、Oが配位したVO等の形であってよく、さらにはSi、Al、Ge、Co、Fe等のように、金属原子の上下あるいは一方に、エーテル基、エステル基、ピリジンおよびその誘導体等の配位子がさらに配位した形であってもよい。

$X_1 \sim X_4$  は、各々ハロゲン原子を表し、ハロゲン原子としてはF、Cl、Br、I等がある。特にBr、Fであることが好ましい。

$p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ および $p_4$ は各々0または1~4の整数であり、 $p_1 + p_2 + p_3 + p_4$ は0~15であり、好ましくは0~10である。

$X_1 \sim X_4$  は、各々同一でも異なるものであってもよく、 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ 、 $p_4$ が各々2以上の整数であるとき、 $X_1$  同士、 $X_2$  同士、 $X_3$  同士、 $X_4$  同士は同一でも異なるものであってもよい。

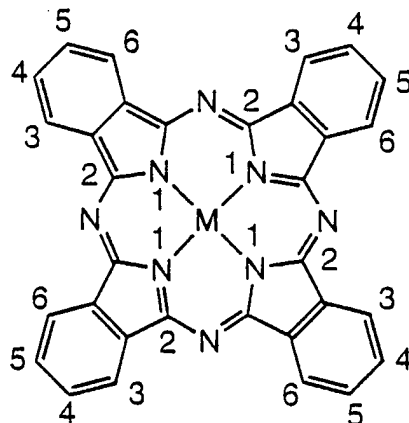
$Y_1 \sim Y_4$  は各々酸素原子または硫黄原子を表し、特に酸素原子であることが

好ましい。Y<sub>1</sub> ~ Y<sub>4</sub> は通常同一であるが、異なるものであってもよい。

Z<sub>1</sub> ~ Z<sub>4</sub> は各々炭素原子数4以上のアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>、q<sub>3</sub>およびq<sub>4</sub>は各々0または1~4の整数であり、これらは同時に0になることはなく、q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>+q<sub>3</sub>+q<sub>4</sub>は1~8であり、好ましくは2~6である。

Y<sub>1</sub> ~ Y<sub>4</sub> のフタロシアニン環に対する結合位置は、フタロシアニン環の3位および/または6位（下記構造式参照）であることが好ましく、このような結合を少なくとも1個含むことが好ましい。



Z<sub>1</sub> ~ Z<sub>4</sub> で表されるアルキル基としては炭素原子数4~16のものが好ましく、直鎖状であっても分岐を有するものであってもよいが、分岐を有するものが好ましい。また置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子（F、Cl、Br、I等、特に好ましくはF、Br等）などが挙げられる。このようなアルキル基の具体例としては、n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CH(CH<sub>3</sub>)、n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>、n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>

$n-C_4H_9CH(CH_3)-$ 、 $n-C_7H_{15}-$ 、 $[(CH_3)_2CH]_2$   
 $-CH-$ 、 $n-C_4H_9CH(CH_3)CH_2-$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH$   
 $(CH_3)CH_2-$ 、 $n-C_8H_{17}-$ 、 $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)C$   
 $H_2-$ 、 $(CH_3)_2CHCH(i-C_4H_9)-$ 、 $n-C_4H_9CH(C_2H_5)$   
 $CH_2-$ 、 $n-C_9H_{19}-$ 、 $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)$   
 $CH_2CH_2-$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH$   
 $2-$ 、 $n-C_3H_7CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $n-C_{10}H_{21}$   
 $-$ 、 $(CH_3)_3CCH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $n-C_{11}H_{23}-$ 、  
 $n-C_{12}H_{25}-$ 、 $n-C_{13}H_{27}-$ 、 $n-C_{14}H_{29}-$ 、 $n-C_{15}H_{31}-$ 、 $n-C_{16}$   
 $H_{33}-$ 、 $n-C_4F_9-$ 、 $i-C_4F_9-$ 、 $s-C_4F_9-$ 、 $t-C_4F_9-$ 等  
 が挙げられる。

$Z_1 \sim Z_4$  で表される脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、シクロ  
 ペンチル基等が挙げられ、シクロヘキシル基等が好ましい。これらはさらに、置  
 換基を有していてもよく、このような置換基としては、アルキル基、アリアル基、  
 アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カル  
 ボキシル基、エステル基、アシル基、アミノ基、アミド基、カルバモイル基、ス  
 ルホニル基、スルファモイル基、スルホ基、スルフィノ基、アリアルアゾ基、ア  
 ルキルチオ基、アリアルチオ基等が挙げられ、なかでも炭素原子数1~5のアル  
 キル基（例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $iso$ -プロピル基、 $n$ -  
 ブチル基、 $iso$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -  
 ペンチル基、 $iso$ -ペンチル基、 $neo$ -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、  
 1-メチルブチル基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポ  
 キシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、  
 $tert$ -ブトキシ基）、アリアル基（例えばフェニル基、トリル基、ビフェニ  
 ル基、ナフチル基）、ハロゲン原子（例えばF、Cl、Br、I、好ましくはF、

Br) 等が好ましい。これらの置換基の置換位置は、 $Y_1 \sim Y_4$  の結合位置の隣接位のうちのいずれか一方または両方であることが好ましく、このような置換を少なくとも1個含むことが好ましい。

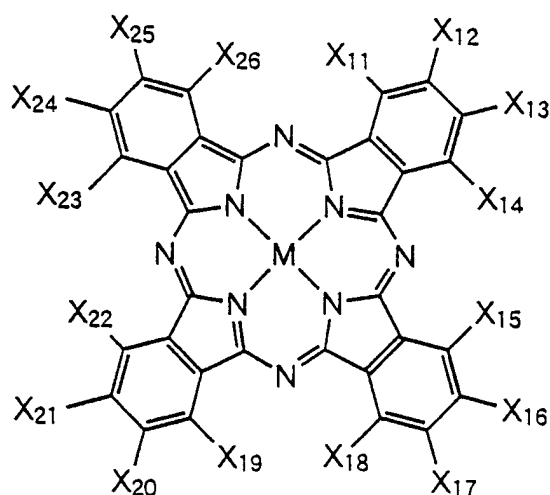
$Z_1 \sim Z_4$  で表される芳香族炭化水素基としては、単環であっても縮合環を有するものであってもよく、さらには置換基を有するものであってもよい。また総炭素原子数は6~20であることが好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、フェニル基等が好ましい。これらは、さらに置換基を有していてもよく、このような置換基としては、脂環式炭化水素基のところでは例示したものと同様のものを挙げることができ、好ましいものも同様である。また好ましい置換位置も同様であり、 $Y_1 \sim Y_4$  の結合位置のオルト位であることが好ましく、オルト置換を少なくとも1個含むことが好ましい。

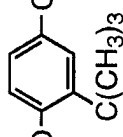
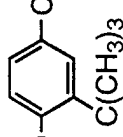
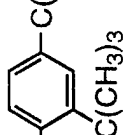
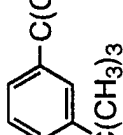
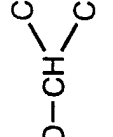
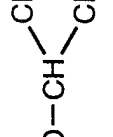
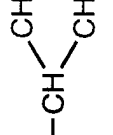
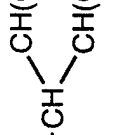
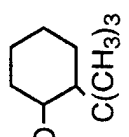
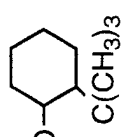
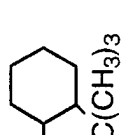
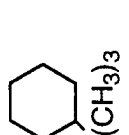
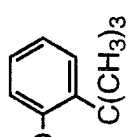
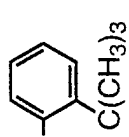
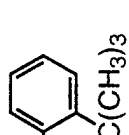
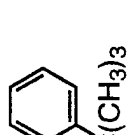
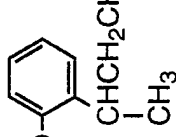
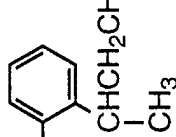
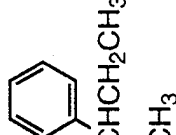
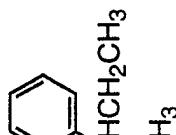
$Z_1 \sim Z_4$  で表される複素環基としては、単環であっても縮合環を有するものであってもよく、ヘテロ原子が酸素、窒素、硫黄等、特に酸素、窒素等であるものが好ましい。具体的には、ピリジル基、フラノン-イル基、ピラジリル基、ピラゾリル基、ピペリジノン-イル基、キノキサリル基、ピラノン-イル基、チオフェントリオン-イル基等が挙げられ、ピリジル基、2-フラノン-イル基等が好ましい。これらの複素環基は、さらに置換基を有していてもよく、置換基としては脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基のところでは例示したものを挙げる事ができ、好ましいものも同様である。特に、 $Y_1 \sim Y_4$  の結合位置の隣接位に炭素原子が存在する場合、このような隣接位に置換基を有することが好ましい。

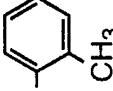
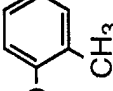
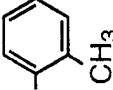
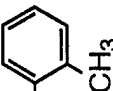
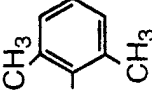
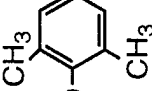
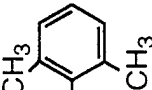
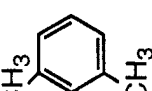
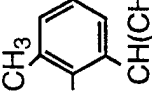
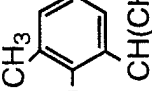
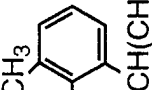
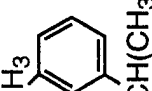
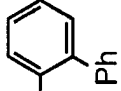
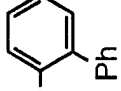
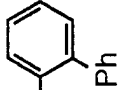
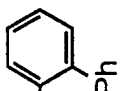
$Z_1 \sim Z_4$  としては、特に脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が好ましく、さらにはシクロヘキシル基、フェニル基が好ましく、特に $Y_1 \sim Y_4$  の結合位置の少なくとも一方の隣接位に置換基（特に前記した好ましい置換基）を有するものが好ましい。

このようなフタロシアニン系色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに

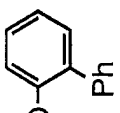
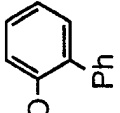
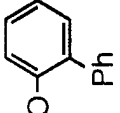
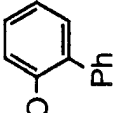
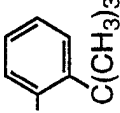
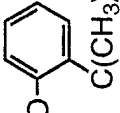
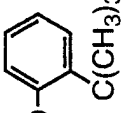
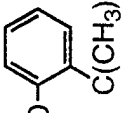
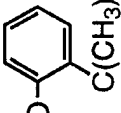
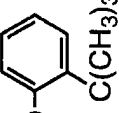
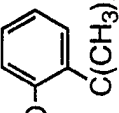
限定されるものではない。具体例は以下の式(VI-1)の $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $X_{15} \sim X_{18}$ 、 $X_{19} \sim X_{22}$ 、 $X_{23} \sim X_{26}$ およびMを用いて示しており、 $X_{11} \sim X_{14}$ 等においてすべてHであるときはHで、また置換基であるときはそのもののみを示しHの表示は省略している。なお、フタロシアニン環における3位と6位、4位と5位とは各々同等であり、これらにおいていずれか一方に置換基が存在するときは代表例を示しているにすぎない。

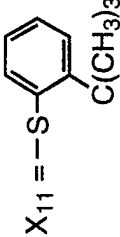
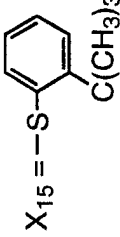
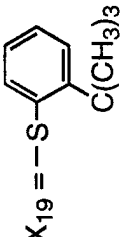
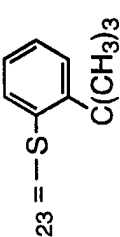
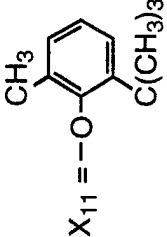
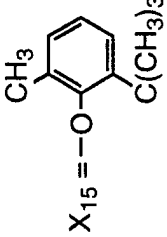
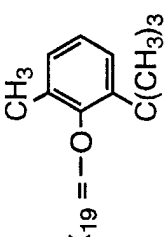
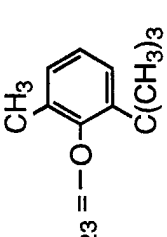
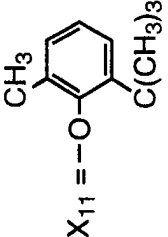
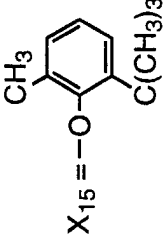
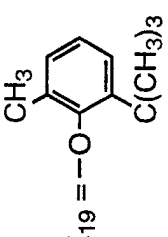
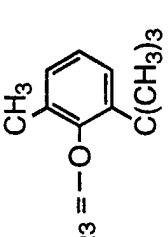
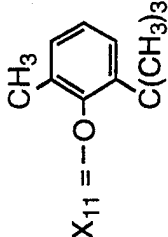
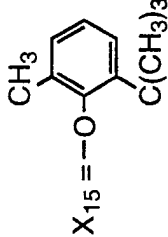
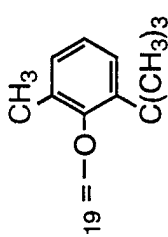
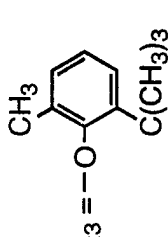


色素 No.	$X_{11} \sim X_{14}$	$X_{15} \sim X_{18}$	$X_{19} \sim X_{22}$	$X_{23} \sim X_{26}$	M
A-1	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu
A-2	$X_{11} = \text{---O---CH---}$ 	$X_{15} = \text{---O---CH---}$ 	$X_{19} = \text{---O---CH---}$ 	$X_{23} = \text{---O---CH---}$ 	Pd
A-3	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu
A-4	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu
A-5	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu

色素 No.	$X_{11} \sim X_{14}$	$X_{15} \sim X_{18}$	$X_{19} \sim X_{22}$	$X_{23} \sim X_{26}$	M
A-6	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu
A-7	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu
A-8	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu
A-9	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu

<u>色素 No.</u>	<u>X<sub>11</sub>~X<sub>14</sub></u>	<u>X<sub>15</sub>~X<sub>18</sub></u>	<u>X<sub>19</sub>~X<sub>22</sub></u>	<u>X<sub>23</sub>~X<sub>26</sub></u>	<u>M</u>
A-10					Cu
A-11					Cu
A-12					Cu
A-13					Cu
	X <sub>12</sub> =X <sub>13</sub> =X <sub>14</sub> =Br	X <sub>16</sub> =X <sub>17</sub> =X <sub>18</sub> =Br	X <sub>20</sub> =X <sub>21</sub> =X <sub>22</sub> =Br	X <sub>24</sub> =X <sub>25</sub> =X <sub>26</sub> =Br	

色素 No.	$X_{11} \sim X_{14}$	$X_{15} \sim X_{18}$	$X_{19} \sim X_{22}$	$X_{23} \sim X_{26}$	M
A-14	$X_{11} = X_{14} = -O-$  $X_{12} = X_{13} = F$	$X_{15} = X_{18} = -O-$  $X_{16} = X_{17} = F$	$X_{19} = X_{22} = -O-$  $X_{20} = X_{21} = F$	$X_{23} = X_{26} = -O-$  $X_{24} = X_{25} = F$	Cu
A-15	$X_{11} = -O-$ 	H	$X_{19} = -O-$ 	H	Cu
A-16	$X_{11} = X_{14} = -O-$ 	H	$X_{19} = X_{22} = -O-$ 	$X_{23} = X_{26} = -O-$ 	Cu
A-17	$X_{11} = X_{14} = -O-$ 	H	$X_{19} = X_{22} = -O-$ 	H	Cu

色素 No.	$X_{11} \sim X_{14}$	$X_{15} \sim X_{18}$	$X_{19} \sim X_{22}$	$X_{23} \sim X_{26}$	M
A-18	$X_{11} =$ 	$X_{15} =$ 	$X_{19} =$ 	$X_{23} =$ 	Cu
A-19	$X_{11} =$ 	$X_{15} =$ 	$X_{19} =$ 	$X_{23} =$ 	Pd
A-20	$X_{11} =$ 	$X_{15} =$ 	$X_{19} =$ 	$X_{23} =$ 	Ni
A-21	$X_{11} =$ 	$X_{15} =$ 	$X_{19} =$ 	$X_{23} =$ 	Fe

色素 No.	X <sub>11</sub> ~X <sub>14</sub>	X <sub>15</sub> ~X <sub>18</sub>	X <sub>19</sub> ~X <sub>22</sub>	X <sub>23</sub> ~X <sub>26</sub>	M
A-22					Co
A-23					VO
A-24					Cu
A-25					Cu

色素 No.	$X_{11} \sim X_{14}$	$X_{15} \sim X_{18}$	$X_{19} \sim X_{22}$	$X_{23} \sim X_{26}$	M
A-26	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu
A-27	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu
A-28	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu
A-29	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Cu

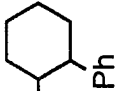
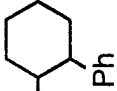
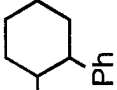
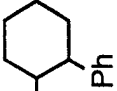
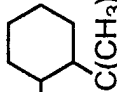
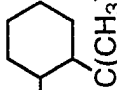
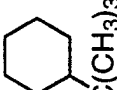
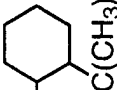
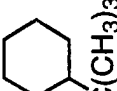
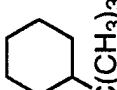
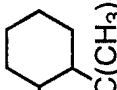
色素 No.	$X_{11} \sim X_{14}$	$X_{15} \sim X_{18}$	$X_{19} \sim X_{22}$	$X_{23} \sim X_{26}$	M
A-30					Cu
A-31					Cu
A-32					Cu
A-33					Cu

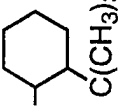
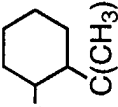
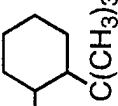
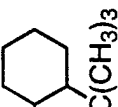
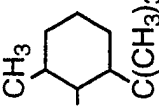
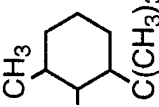
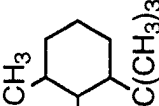
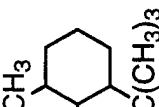
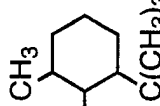
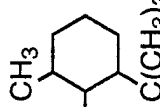
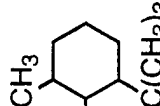
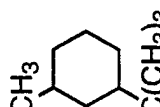
$X_{24} = X_{25} = X_{26} = \text{Br}$

$X_{20} = X_{21} = X_{22} = \text{Br}$

$X_{16} = X_{17} = X_{18} = \text{Br}$

$X_{12} = X_{13} = X_{14} = \text{Br}$

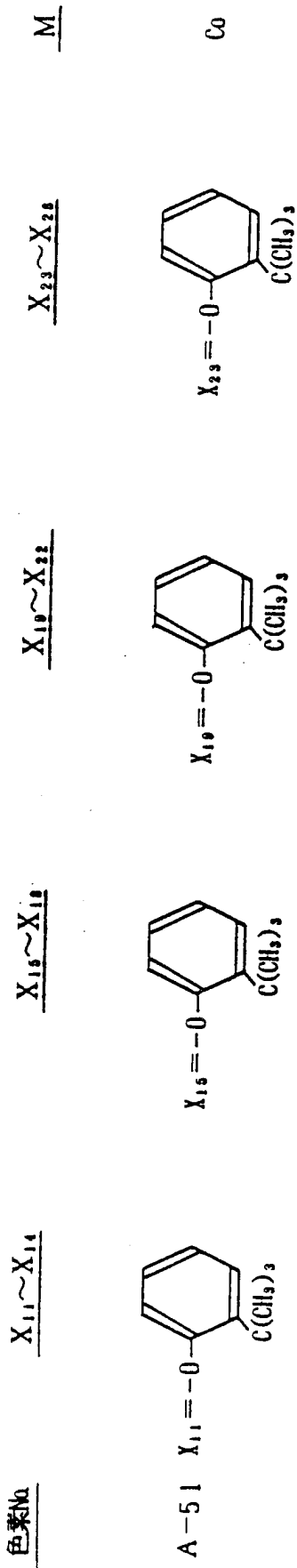
色素 No.	$X_{11} \sim X_{14}$	$X_{15} \sim X_{18}$	$X_{19} \sim X_{22}$	$X_{23} \sim X_{26}$	M
A-34	$X_{11} = X_{14} = \text{---O---}$  $X_{12} = X_{13} = \text{F}$	$X_{15} = X_{18} = \text{---O---}$  $X_{16} = X_{17} = \text{F}$	$X_{19} = X_{22} = \text{---O---}$  $X_{20} = X_{21} = \text{F}$	$X_{23} = X_{26} = \text{---O---}$  $X_{24} = X_{25} = \text{F}$	Cu
A-35	$X_{11} = \text{---O---}$ 	H	$X_{19} = \text{---O---}$ 	H	Cu
A-36	$X_{11} = X_{14} = \text{---O---}$ 	H	$X_{19} = X_{22} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = X_{26} = \text{---O---}$ 	Cu
A-37	$X_{11} = X_{13} = \text{---O---}$ 	H	$X_{19} = X_{21} = \text{---O---}$ 	H	Cu

<u>色素 No.</u>	<u>X<sub>11</sub>~X<sub>14</sub></u>	<u>X<sub>15</sub>~X<sub>18</sub></u>	<u>X<sub>19</sub>~X<sub>22</sub></u>	<u>X<sub>23</sub>~X<sub>26</sub></u>	<u>M</u>
A-38	$X_{11} = \text{---S---}$ 	$X_{15} = \text{---S---}$ 	$X_{19} = \text{---S---}$ 	$X_{23} = \text{---S---}$ 	Cu
A-39	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Pd
A-40	$X_{11} = \text{---O---}$ 	$X_{15} = \text{---O---}$ 	$X_{19} = \text{---O---}$ 	$X_{23} = \text{---O---}$ 	Ni

<u>色素 No.</u>	<u>X<sub>11</sub>~X<sub>14</sub></u>	<u>X<sub>15</sub>~X<sub>18</sub></u>	<u>X<sub>19</sub>~X<sub>22</sub></u>	<u>X<sub>23</sub>~X<sub>26</sub></u>	<u>M</u>
A-41					Fe
A-42					Co
A-43					VO

<u>色素 No.</u>	<u>X<sub>11</sub>~X<sub>14</sub></u>	<u>X<sub>15</sub>~X<sub>18</sub></u>	<u>X<sub>19</sub>~X<sub>22</sub></u>	<u>X<sub>23</sub>~X<sub>26</sub></u>	<u>M</u>
A-44					Cu
A-45					Cu
A-46					Cu

<u>色素No.</u>	<u>X<sub>11</sub>-X<sub>14</sub></u>	<u>X<sub>15</sub>-X<sub>18</sub></u>	<u>X<sub>19</sub>-X<sub>22</sub></u>	<u>X<sub>23</sub>-X<sub>26</sub></u>	<u>M</u>
A-47	X <sub>11</sub> = —OCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X <sub>15</sub> = —OCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X <sub>19</sub> = —OCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X <sub>23</sub> = —OCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu
A-48	X <sub>11</sub> = —OCH <sub>2</sub> CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	X <sub>15</sub> = —OCH <sub>2</sub> CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	X <sub>19</sub> = —OCH <sub>2</sub> CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	X <sub>23</sub> = —OCH <sub>2</sub> CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cu
A-49	X <sub>11</sub> = —OCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	X <sub>15</sub> = —OCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	X <sub>19</sub> = —OCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	X <sub>23</sub> = —OCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	Ni
A-50	X <sub>11</sub> = —OCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X <sub>15</sub> = —OCHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X <sub>19</sub> = —OCH <sub>2</sub> CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	X <sub>23</sub> = —OCH <sub>2</sub> CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cu



これらのフタロシアニン系色素は、特開昭63-313760号、特開昭63-301261号、EP675489号等に記載の方法を参照して合成することができる。

これらの色素の融点 (mp) は60~400℃である

これらのフタロシアニン系色素の780nmにおけるnおよびkを表4、表5に示す。これらのnおよびkは、色素膜の厚さを80nmとして求めたものである。また、前述のようにして色素薄膜の吸収スペクトルの半値幅を求めたが、これらの結果および $\lambda_{\max}$  (薄膜) も併記する。

表 4

色素No.	n (780 nm)	k	$\lambda$ max/nm (吸収スペクトル)	半値幅/nm
A-1	2.2	0.08	724	130
A-2	2.3	0.05	715	140
A-3	2.4	0.10	725	125
A-4	2.3	0.10	724	130
A-5	2.3	0.11	724	125
A-6	2.4	0.10	725	130
A-7	2.3	0.09	723	120
A-8	2.2	0.10	725	140
A-9	2.2	0.10	723	120
A-10	2.3	0.11	723	130
A-11	2.2	0.11	723	125
A-12	2.1	0.10	726	125
A-13	2.2	0.10	727	125
A-14	2.2	0.10	725	125
A-15	2.2	0.11	723	130
A-16	2.3	0.12	725	130
A-17	2.3	0.10	723	125
A-18	2.3	0.09	725	125
A-19	2.2	0.05	715	130
A-20	2.2	0.08	720	130
A-21	2.2	0.07	718	135
A-22	2.2	0.08	720	140
A-23	2.2	0.13	730	120
A-24	2.2	0.11	725	125
A-25	2.2	0.10	726	125

表 5

色素No.	n (780 nm)	k	$\lambda$ max/nm (吸収スペクトル)	半値幅/nm
A-26	2.3	0.09	725	130
A-27	2.3	0.09	720	135
A-28	2.4	0.09	725	130
A-29	2.3	0.10	720	125
A-30	2.4	0.11	723	125
A-31	2.3	0.10	721	125
A-32	2.2	0.11	722	130
A-33	2.3	0.10	724	125
A-34	2.4	0.10	725	130
A-35	2.4	0.10	721	125
A-36	2.4	0.10	722	135
A-37	2.3	0.09	725	140
A-38	2.3	0.09	725	135
A-39	2.3	0.07	715	135
A-40	2.3	0.08	720	135
A-41	2.3	0.08	720	125
A-42	2.3	0.08	720	135
A-43	2.2	0.09	728	140
A-44	2.2	0.09	728	140
A-45	2.2	0.09	726	135
A-46	2.2	0.10	727	140
A-47	2.2	0.09	723	130
A-48	2.2	0.10	725	135
A-49	2.3	0.08	718	140
A-50	2.2	0.10	726	125
A-51	2.1	0.07	718	130

これらの色素は1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

本発明に用いられる塗布溶媒として、具体的には、アルコール系（ケトアルコール系、エチレングリコールモノアルキルエーテル系等のアルコキシアアルコール系を含む。）、脂肪族炭化水素系、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系等から適宜選択すればよい。

このなかで、アルコール系、脂肪族炭化水素系などが好ましい。アルコール系のなかでは、アルコキシアアルコール系、ケトアルコール系などが好ましい。アルコキシアアルコール系は、アルコキシ部分の炭素原子数が1～4であることが好ましく、かつアルコール部分の炭素原子数が1～5、さらには2～5であることが好ましく、総炭素原子数が3～7であることが好ましい。具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）やエチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ、エトキシエタノールともいう）やブチルセロソルブ、2-イソプロポキシ-1-エタノール等のエチレングリコールモノアルキルエーテル（セロソルブ）系や1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、1-エトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。ケトアルコール系としてはジアセトンアルコール等が挙げられる。さらには2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素化アルコールも用いることができる。

脂肪族炭化水素系としては、n-ヘキサン、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、シクロオクタン、ジメチルシクロヘキサン、n-オクタン、i s o-プロピルシクロヘキサン、t-ブチルシクロヘキサンなどが好ましく、なかでもエチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどが好ましい。

また、ケトン系としてはシクロヘキサノンなどが挙げられる。

本発明では、特にエチレングリコールモノアルキルエーテル系等のアルコキシ

アルコール系が好ましく、なかでもエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-ブタノール等が好ましく、さらにはこれらの混合溶媒であってもよく、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルと1-メトキシ-2-ブタノールの組合せのようなものが挙げられる。また、フッ素アルコールも好ましく用いられる。

なお、アゾ系金属錯体、これらと併用するフタロシアニン系色素等の色素は、2種以上を併用して、前記の各n、kを満足するようにしてもよい。

2波長の記録、再生を目的とする光記録媒体の記録層を2種類またはそれ以上の混合系で用いる場合、本発明のアゾ系金属錯体とフタロシアニン系色素等の他の色素との比率は、本発明のアゾ系金属錯体/他の色素のモル比が90/10~10/90であることが好ましい。

したがって、このような混合タイプの記録層は、このような色素を所定の比率で含有する塗布液を用いて塗設すればよい。

また、2波長の記録、再生を目的とする場合、本発明のアゾ系金属錯体の層と他の色素の層とを積層した記録層としてもよい。積層順については適宜選択すればよく、通常、1層当たりの厚さは20~250nm程度とすればよい。このような積層タイプの記録層は、各色素を含有する塗布液をそれぞれ用いて塗設すればよい。

このような積層タイプの記録層で2層構成とする場合、基板側に本発明のアゾ系金属錯体を含有する短波長対応の記録層下層（第1の記録層）を設け、その上に式(VI)のフタロシアニン系色素を含有する780nm対応の記録層上層（第2の記録層）を設けることが好ましい。この場合、記録層下層を記録層上層に比べ薄くすることが好ましく、記録層下層と上層との厚さの比は下層/上層が1/10~1/1となるようにすることが好ましい。

このような2波長対応の、あるいは短波長対応の記録層を基板上に有する光記

録ディスクとして、図2には、その一構成例が示されている。図2は、部分断面図である。図2に示される光記録ディスク1は、記録層上に反射層を密着して有するCD規格に対応した再生が可能な密着型光記録ディスクである。図示のように、光記録ディスク1は、基板2表面に本発明のアゾ系金属錯体系の化合物の色素を含有する記録層3を有し、記録層3に密着して、反射層4、保護膜5を有する。

記録層3は、前記の混合タイプあるいは積層タイプとした2波長対応型、本発明のアゾ系金属錯体を主成分とした短波長対応型、あるいは従来波長対応型のものである。

基板2は、ディスク状のものであり、基板2の裏面側からの記録および再生を可能とするために、記録光および再生光（波長500～900nm程度、とりわけ波長500～700nm程度、さらには波長630～690nm程度、なかでも波長635～680nm程度のレーザー光および波長680～900nm程度のレーザー光、なかでも波長770～900nm程度、とりわけ770～830nm程度の半導体レーザー光、特に650nmおよび780nm）に対し、実質的に透明（好ましくは透過率88%以上）な樹脂あるいはガラスを用いて形成するのがよい。また、大きさは、直径64～200mm程度、厚さ1.2mm程度のものとする。

基板2の記録層3形成面には、図2に示すように、トラッキング用のグループ23が形成される。グループ23は、スパイラル状の連続型グループであることが好ましく、深さは0.1～0.25 $\mu\text{m}$ 、幅は混合タイプ、短波長ないし従来波長対応型では0.35～0.60 $\mu\text{m}$ 、積層タイプでは0.35～0.80 $\mu\text{m}$ 、グループピッチは1.5～1.7 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。グループをこのような構成とすることにより、グループの反射レベルを下げることなく、良好なトラッキング信号を得ることができる。特にグループ幅を0.35～0.80 $\mu\text{m}$ 、あるいは0.35～0.60 $\mu\text{m}$ に規制することは重要であり、グループ

幅を0.35  $\mu\text{m}$  未満とすると、十分な大きさのトラッキング信号が得られにくく、記録時のトラッキングのわずかなオフセットによって、ジッターが大きくなりやすい。またグループ幅が大きくなると波形ひずみが生じやすくなる。

基板2は、材質的には、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX、ポリスチレン系樹脂等の各種熱可塑性樹脂が好適である。そして、このような樹脂を用いて射出成形等の公知の方法に従って製造することができる。グループ23は、基板2の成形時に形成することが好ましい。なお、基板2製造後に2P法等によりグループ23を有する樹脂層を形成してもよい。また、場合によってはガラス基板を用いてもよい。

図2に示されるように、基板2に設けられる記録層3は、前記の色素含有塗布液を用い、前記のように、好ましくはスピコート法により形成されたものである。スピコートは通常の状態に従い、内周から外周にかけて、回転数を500～5000 rpm の間で調整するなどして行えばよい。

このようにして形成される記録層3の厚さは、混合タイプ、短波長対応ないし従来波長型では、乾燥膜厚で、500～3000 Å (50～300 nm) とすることが好ましい。この範囲外では反射率が低下して、CD規格に対応した再生を行うことが難しくなる。この際、グループ23内の記録トラック内の記録層3の膜厚を1000 Å (100 nm) 以上、特に1300～3000 Å (130～300 nm) とすると、変調度がきわめて大きくなる。

また、積層タイプでは、前記したとおり、乾燥膜厚で、各々200～2500 Å (20～250 nm) とすることが好ましい。これにより良好な再生を行うことができる。またグループ23内の記録トラック内の記録層3の膜厚は500 Å (50 nm) 以上、特に500～800 Å (50～80 nm) とすることが好ましい。さらに、前記のとおり、2層構成とし、下層に本発明のアゾ系金属錯体の色素を

含有させるときには、上下層の膜厚を前記のようにすることによって、CD-R IIとしたとき、780nmでの記録・再生を良好に行うことができる。

このようにして形成される記録層3は、2波長対応型の色素混合タイプの記録層であるときは、650nmにおいて $n=1.8\sim 2.6$ 、 $k=0.02\sim 0.20$ 、780nmにおいて $n=1.8\sim 2.6$ 、 $k=0.02\sim 0.30$ であることが好ましい。また、2波長対応型の積層タイプの記録層であるとき、650nmにおいて、 $n=1.8\sim 2.6$ 、 $k=0.02\sim 0.20$ 、780nmにおいて $n=1.8\sim 2.6$ 、 $k=0.02\sim 0.15$ であることが好ましい。このように $n$ 、 $k$ を規制することによって、2波長で良好な記録、再生が行える。特に780nm程度の従来波長ではオレンジブック規格に対応した記録、再生が行える。

また、650nm程度の短波長あるいは780nm程度の従来波長対応型のものがあるとき、その記録光および再生光波長における消衰係数（複素屈折率の虚部） $k$ は、 $0\sim 0.20$ であることが好ましい。 $k$ が $0.20$ を超えると、十分な反射率が得られない。また、記録層3の屈折率（複素屈折率の実部） $n$ は、 $1.8$ 以上であることが好ましい。 $n$ が $1.8$ 未満では信号の変調度が小さすぎる。 $n$ の上限には特に制限はないが、色素化合物の合成上の都合等から通常 $2.6$ 程度である。

なお、記録層の $n$ および $k$ は、所定の透明基板上に記録層を例えば40～100nm程度の厚さに実際の条件にて設層して、測定用サンプルを作製し、次いで、この測定用サンプルの基板を通しての反射率あるいは記録層側からの反射率を測定することによって求める。この場合、反射率は、記録再生光波長を用いて鏡面反射（ $5^\circ$ 程度）にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。そして、これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P168～178に準じ、 $n$ 、 $k$ を算出すればよい。

なお、このような記録層の $n$ および $k$ は、用いる色素に応じ、各色素の前記し

たnおよびkに対応した値になる。

図2に示されるように、記録層3上には、直接密着して反射層4が設層される。反射層4としては、Au、Cu、Al、Ag、AgCu等の高反射率金属ないし合金を用いるのがよい。反射層4の厚さは500Å以上であることが好ましく、蒸着、スパッタ等により設層すればよい。また、厚さの上限に特に制限はないが、コスト、生産作業時間等を考慮すると、1200Å程度以下であることが好ましい。これにより、反射層4単独での反射率は、90%以上、媒体の未記録部の基板を通しての反射率は十分であり、2波長対応型のものの780nm程度の従来の波長では60%以上、特に70%以上が得られる。

図2に示されるように、反射層4上には、保護膜5が設層される。保護膜5は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、通常は、0.5~100μm程度の厚さに設層すればよい。保護膜5は、層状であってもシート状であってもよい。保護膜5は、スピコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等の通常の方法により形成すればよい。

このような構成の光記録ディスク1に記録ないし追記を行うには、例えば650nmあるいは780nmの記録光を、基板2を通してパルス状に照射し、照射部の光反射率を変化させる。なお、記録光を照射すると、記録層3が光を吸収して発熱し、同時に基板2も加熱される。この結果、基板2と記録層3との界面近傍において、色素等の記録層材質の融解や分解が生じ、記録層3と基板2との界面に圧力が加わり、グルーブの底面や側壁を変形させることがある。

また、本発明のアゾ系金属錯体系の化合物は、635nm程度の短波長で記録・再生を行う追記型デジタルビデオディスク(DVD-R)の記録層に用いることができる。

図3にはその構成例が示されている。図3は部分断面図である。

図3で示されるように光記録ディスク10は、DVD規格に対応した光記録デ

ディスクであり、光記録ディスク1と同様な構造のディスクを保護膜15および保護膜25同士を接着剤で、貼り合わせて形成する。ここで、接着剤は熱硬化性樹脂などを用いればよく、接着剤層50の厚さは、10～200 $\mu\text{m}$ 程度である。この場合の基板（通常、ポリカーボネート樹脂）一枚当たりの厚さは0.6mmであり、グループ123を有するこの基板12上に図2と同様の記録層13、反射層14、保護膜15を順次形成し、一方グループ223を有する基板22上に同様に記録層23、反射層24、保護膜25を形成し、上述のように貼り合わされて得られるものである。

このものの基板は前記したCDのものに準じるが、グループの深さは600～2000 $\text{\AA}$ 、幅0.2～0.5 $\mu\text{m}$ 、グループピッチは0.6～1.0 $\mu\text{m}$ である。

また記録層の厚さは500～3000 $\text{\AA}$ であり、635nmにおける複素屈折率は $n=1.8\sim 2.6$ 、 $k=0.02\sim 0.20$ である。

#### 実施例

以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

光記録層用色素として、塩形成色素の化合物D-1を用い、プリグループ（深さ0.16 $\mu\text{m}$ 、幅0.45 $\mu\text{m}$ 、グループピッチ1.6 $\mu\text{m}$ ）を有する直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂基板上に、スピコート法により色素を含有する記録層を1800 $\text{\AA}$ （180nm）の厚さに形成した。この場合の塗布液として、1.0wt%の2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール溶液を用いた。次に、この記録層にAu反射層を850 $\text{\AA}$ の厚さにスパッタ法により形成し、さらに紫外線硬化型のアクリル樹脂の透明な保護膜（膜厚5 $\mu\text{m}$ ）を形成しディスクを作製した（図2参照）。

このようにして作製した光記録ディスクのディスクサンプルNo. 101に対し、発振波長780nmのレーザーを使用して、線速1.2m/秒で記録、再生を行い、最適記録パワー(P0)、反射率、変調度、ジッターについて評価した。これらの値はオレンジブックの規格を満足するものであった。

また、さらに、このサンプルに対し耐光性を調べた。耐光性は、8万ルクスのキセノンランプ(島津社製キセノンフェードメーター)を40時間照射した後の、ディスクのジッターを測定することによって調べた。ジッターは変化しなかった。また、80℃80%RHの条件下で100時間の信頼性試験を行ったが劣化はなかった。

また、サンプルNo. 101において、記録層用の色素として、塩形成色素の化合物D-1のかわりに塩形成色素の化合物D-2~D-20をそれぞれ用いるほかは同様にしてサンプルを作製した。これらのサンプルをサンプルNo. 102~120とする。またD-4とD-12とを併用したサンプルNo. 121を作製した。その結果、これらのサンプルでも良好な特性を示した。

なお、塩形成色素の化合物のうち、インドレニン系シアニン色素のイオンを対イオンとするものは、チアゾリン系、オキサゾリン系のものに比べ、塗布液調製の際の溶媒の選択の巾が広がり、例えばエチルセロソルブ等のセロソルブ系の溶媒を用いて容易に塗布液を調製することができた。

## 実施例2

アゾ系金属錯体の化合物1を記録層用の色素として光記録ディスクを作製した。まず、プリグループ(深さ0.10 $\mu$ m、幅0.42 $\mu$ m、グループピッチ0.74または0.8 $\mu$ m)を有する直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート樹脂基板の上に、スピコート法により色素を含有する記録層を1300Å(130nm)の厚さに形成した。この場合の塗布液として、1.0wt%の2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール溶液を用いた。次に、この記録層にAu反射層

を850Åの厚さにスパッタ法により形成し、さらに紫外線硬化型のアクリル樹脂の透明な保護膜(膜厚5 $\mu\text{m}$ )を形成した。同様に形成したディスク2枚の保護膜を内側にして接着剤で貼り付けてディスクを作製した(図3参照)。

これをサンプルNo. 201とする。

また、サンプルNo. 201において、記録層用の色素として、化合物1のかわりに表7に示すように化合物3、4、6、9~17、21、22、C-1、C-2、C-5~C-12、C-16~C-31をそれぞれ用いるほかは同様にしてサンプルを作製した。これらのサンプルをサンプルNo. 202~241とする。

このようにして作製したサンプルNo. 201~241に対し、レーザー光635nm使用して線速3.8m/sで信号を記録し、次にこのディスクを線速3.8m/sの635nmレーザー光で再生し、特性を評価した。なお、レンズ孔径NA=0.60の条件とした。特性は反射率、変調度(Mod.)、ジッター(Jitter)、最適記録パワー(P0)について評価した。

結果を表6、7に示す。

表6

サンプル No.	記録層 用色素	反射率(%)	Mod. (%)	Jitter (% : $\sigma/T_w$ )	P0(mW)
201	化合物1	5.8	7.0	8	8.2
202	化合物3	5.7	6.4	8	8.3
203	化合物4	5.6	6.3	8	8.3
204	化合物6	5.0	5.5	8.7	9.0
205	化合物9	5.1	6.0	8.3	8.3
206	化合物10	5.0	5.5	8.7	8.8
207	化合物11	5.0	5.7	9.0	8.8
208	化合物12	5.7	6.8	9.0	11.0
209	化合物13	5.7	6.9	9.0	11.0
210	化合物14	6.3	7.0	9.3	11.3
211	化合物15	6.2	7.1	9.0	11.5
212	化合物16	5.0	5.6	9.2	11.2
213	化合物17	5.5	6.4	9.2	11.3
214	化合物21	5.6	5.5	8	8.3
215	化合物22	5.5	6.6	7.8	8.4
216	化合物C-1	5.0	5.5	8.3	8.5
217	化合物C-2	5.6	5.7	8.7	9.0
218	化合物C-5	5.7	6.8	8.2	8.5
219	化合物C-6	6.0	7.0	8.0	8.2
220	化合物C-7	6.1	6.2	7.8	8.3
221	化合物C-8	5.5	6.3	7.6	8.4
222	化合物C-9	5.5	6.3	7.7	8.5
223	化合物C-10	5.0	6.4	7.9	8.6

表 7

サンプル No.	記録層 用色素	反射率(%)	Mod. (%)	Jitter (% : $\sigma/T_w$ )	P0(mW)
224	C-11	51	60	8.0	8.1
225	C-12	52	62	7.8	8.3
226	C-16	55	67	7.6	8.5
227	C-17	53	64	8.1	8.0
228	C-18	55	60	8.2	8.3
229	C-19	59	55	8.6	9.0
230	C-20	60	57	8.8	9.3
231	C-21	54	60	7.5	9.0
232	C-22	50	65	8.0	8.5
233	C-23	53	65	7.8	7.8
234	C-24	48	65	7.8	7.5
235	C-25	46	60	8.0	7.2
236	C-26	47	63	7.8	7.8
237	C-27	47	60	8.5	7.9
238	C-28	50	65	7.9	8.2
239	C-29	53	65	8.0	8.1
240	C-30	55	60	8.3	7.9
241	C-31	58	58	8.3	9

表 6、7 より、反射率、変調度、ジッター共に良好であることがわかる。

特に、本発明のアゾ系金属錯体のなかで、式 (V) で表される化合物のVO錯体を用いたディスクで特性が向上することがわかる。

さらに、上記のサンプルNo. 201~241について耐光性を調べた。耐光性は8万ルクスのキセノンランプ（島津社製キセノンフェードメーター）を4

0時間照射した後の、ディスクのジッターを測定することによって調べた。いずれのサンプルについてもジッターは変化しなかった。

また、80℃80%RHの条件下で100時間の信頼性試験を行ったが劣化はなかった。

なお、塩形成色素の化合物のうち、インドレニン系シアニン色素のイオンを対イオンとするものは、チアゾリン系、オキサゾリン系のものに比べ、塗布液調製の際の溶媒の選択の巾が広がり、例えばエチルセロソルブ等のセロソルブ系の溶媒を用いて容易に塗布液を調製することができた。

#### 比較例1

合成例14の化合物D-1の合成における中間体である金属錯体Bとシアニン色素であるB-39の $\text{ClO}_4$ 塩を1:1に混合した塗布液を使用したこと以外は実施例1と同様にディスクサンプルを作製した。塗布時に、金属錯体Bの結晶が解け残っておりフィルターが詰まった。作製したサンプルの評価では、十分な耐光性が得られず、ジッターの劣化が大きかった。信頼性試験でも、変調度、ジッターの劣化が大きかった。

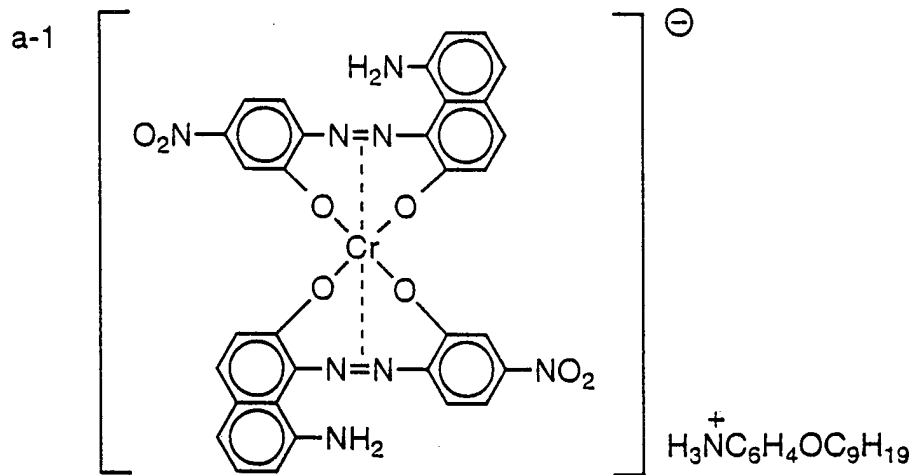
#### 比較例2

合成例11の化合物C-24の合成における中間体である金属錯体Aとシアニン色素であるB-9の $\text{ClO}_4$ 塩を1:1に混合した塗布液を使用したこと以外は実施例2と同様にディスクサンプルを作製した。塗布時に、金属錯体Aの結晶が解け残っておりフィルターが詰まった。作製したサンプルの評価では、十分な耐光性が得られず、変調度、ジッターの劣化が大きかった。信頼性試験では、変調度の劣化が大きく、各評価項目の測定はできなかった。

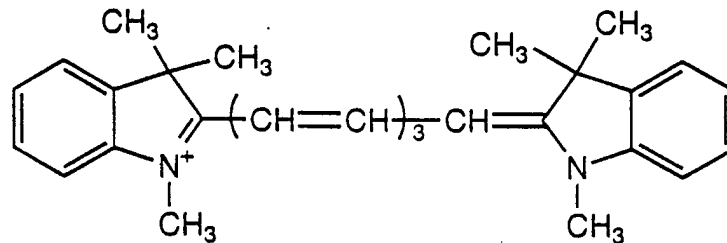
#### 比較例3

特公平3-51182号に開示される下記のCr系のアゾ錯体a-1を用い、下記のヘプタメチン系のシアニン色素b-2を用いて、特開平3-51182号

の方法に準じて結合体を得、これを用いて実施例1と同様にしてディスクサンプルを作製し、実施例1と同様に評価した。この結果、オレンジブックの規格を満足することができなかった。



b-2



この場合、記録層のみを設層したサンプルを用いて吸収スペクトルを測定したところ、特開平3-51182号の第2図に示されるような吸収特性を示した。また、780nmにおける $n$ 、 $k$ を測定したところ、 $n=2.40$ 、 $k=0.8$ であり、良好な媒体特性が得られないことがわかった。

### 実施例3

光記録層用色素として、アゾ系金属錯体の化合物2とフタロシアニン系色素A-3を重量比1:1で混合したものを用い、プリグループ（深さ $0.14\mu\text{m}$ 、幅 $0.50\mu\text{m}$ 、グループピッチ $1.6\mu\text{m}$ ）を有する直径 $120\text{mm}$ 、厚さ $1.2\text{mm}$ のポリカーボネート樹脂基板上に、スピコート法により色素を含有する記

録層を2000Å（200nm）の厚さに形成した。この場合の塗布液として、2wt%の2-エトキシエタノール溶液を用いた。次に、この記録層にAu反射膜を850Åの厚さにスパッタ法により形成し、さらに紫外線硬化型のアクリル樹脂の透明な保護膜（膜厚5μm）を形成しディスクを作製した（図2参照）。

化合物2は、前述のとおり、膜厚50nmの薄膜サンプルを用いたときの $\lambda_{max}$ が620nmであり、前記の方法で求めた650nmにおけるnおよびkは $n=2.35$ 、 $k=0.02$ であった。

また色素A-3は、前述のとおり、色素膜厚80nmの薄膜サンプルにおいて $\lambda_{max}=725$ nm、半値幅125nm、 $n=2.4$ 、 $k=0.10$ であった。

このようにして作製した光記録ディスクのディスクサンプルNo. 401に対し、レーザー（発振波長780nm）を使用して、線速1.2m/秒で記録を行い、レーザー（発振波長780nm）とレーザー（発振波長650nm）で再生を行い、最適記録パワー（P0）、反射率、変調度、ジッターについて評価した。結果を以下に示す。

#### 780nmレーザーでの評価

最適記録パワー7.5mW、反射率70%、変調度63%、ジッター22ns

#### 650nmレーザーでの評価

反射率30%、変調度62%、ジッター25ns

また、さらに、このサンプルに対し耐光性を調べた。耐光性は、8万ルクスのキセノンランプ（島津社製キセノンフェードメーター）を40時間照射した後の、ディスクのジッターを測定することによって調べた。ジッターは変化しなかった。

#### 実施例4

実施例3のサンプルNo. 301において、アゾ系金属錯体を化合物2から化合物5にかえるほかは同様にしてサンプルNo. 302を作製し、同様の評価を

行った。結果を以下に示す。

780 nmレーザーでの評価

最適記録パワー7.5 mW、反射率68%、変調度63%、ジッター24 ns

650 nmレーザーでの評価

反射率30%、変調度62%、ジッター25 ns

また、さらに、このサンプルに対し耐光性を調べた。耐光性は、8万ルクスのキセノンランプ（島津社製キセノンフェードメーター）を40時間照射した後の、ディスクのジッターを測定することによって調べた。ジッターは変化しなかった。

#### 実施例5

実施例3のサンプルNo. 301において、アゾ系金属錯体を化合物2から化合物1、3、7、8、19、20、C-3、C-4、C-6、C-13~C-18の各々にかえるほかは同様にしてサンプルNo. 303~317を作製し、同様の評価したところ実施例4のサンプルNo. 301、実施例5のサンプルNo. 302と同等の良好な結果が得られた。

#### 実施例6

実施例3において、混合タイプのかわりに積層タイプの記録層とするほかは同様にして光記録ディスクを作製した。

基板上にアゾ系金属錯体化合物8の0.8wt%の2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール溶液をスピコート法によって塗布し、60℃で3時間乾燥して500Åの厚さの記録層下層を設層した。

この記録層下層上にフタロシアニン系色素A-3の2.0wt%のエチルシクロヘキサン溶液をスピコート法によって塗布し、60℃で3時間乾燥して1000Åの厚さの記録層上層を設層した。

このような2層構成の記録層上に、Au反射層を850Åの厚さにスパッタ法

により形成し、さらに保護膜として、紫外線硬化型のアクリル樹脂を5  $\mu\text{m}$  の厚さに形成した。

このようにしてディスクサンプルNo. 601を作製した。

このディスクサンプルNo. 601に対し、実施例3と同様の評価を行った。結果を以下に示す。

780 nmレーザーでの評価

最適記録パワー6.0 mW、反射率68%、変調度65%、ジッター22 ns

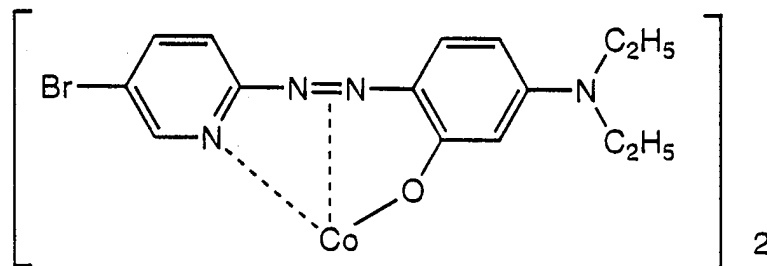
650 nmレーザーでの評価

反射率30%、変調度60%、ジッター25 ns

また、サンプルNo. 601に対し、実施例4と同様にして耐光性を調べたところ、ジッターの変化はなく、耐光性は良好であった。

比較例4

特公平7-15682号に開示されているタイプの下記のアゾコバルト系色素を用いて、実施例2と同様に光記録ディスクを形成しディスク特性を評価した。反射率は49%、変調度60%、ジッター8.5%： $\sigma/T_w$ 、最適記録パワー12.0 mWであった。

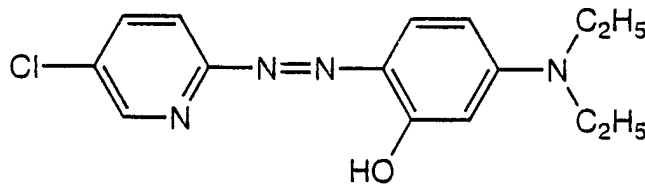


このものは、実施例2のサンプルに比べ明らかに特性の劣るものであることがわかる。

比較例5

特開平8-156408号に開示されるタイプの下記のアゾ化合物のニッケル

錯体を用いて、実施例 2 と同様に光記録ディスクを形成しディスク特性を評価した。反射率は 50%、変調度 48%、ジッター 9.0% :  $\sigma/T_w$ 、最適記録パワー 12.0 mW であった。



このものは、実施例 2 のサンプルに比べ明らかに特性の劣るものであることがわかる。

#### 実施例 7

アゾ金属錯体の化合物 C-6 とシアニン色素 B-11 の  $ClO_4$  塩 80 : 20 の重量比で混合した物を記録層の色素として光記録ディスクを作製した。

まず、プリグループ（深さ 0.16  $\mu m$ 、幅 0.30  $\mu m$ 、グループピッチ 0.8  $\mu m$ ）を有する直径 120 mm、厚さ 0.6 mm のポリカーボネート樹脂基板上に、スピコート法により色素を含有する記録層を 100 nm の厚さに形成した。この場合の塗布液として、0.9 wt% の 2, 2, 3, 3, -テトラフルオロプロパノール溶液を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にしてディスクを作製した（図 3 参照）。

このサンプルを No. 701 とする。このようにして作製したサンプルを実施例 2 と同様にして記録特性を評価した。

また、使用したアゾ金属錯体とシアニン色素（いずれも  $ClO_4$  塩として用いた。）の組み合わせを変えた時の色素種類、混合比、その評価結果をまとめて表 8 に示す。

表 8

サンプル No.	アゾ金属 錯体	シアニン 色素	混合比	反射率 (%)	Mod. (%)	Jitter (% : $\sigma/Tw$ )	P0(mW)
701	C-6	B-11	80:20	55	61	8.5	10
702	C-6	B-1	80:20	51	60	8.8	10.2
703	C-6	B-2	90:10	50	61	8.7	10
704	C-6	B-5	80:20	53	62	8.7	10
705	C-5	B-5	80:20	51	61	8.8	10.3
706	C-5	B-7	90:10	48	60	8.5	10
707	C-21	B-8	80:20	52	63	8.5	10.5
708	C-21	B-10	80:20	55	60	8.4	10.3
709	C-30	B-8	80:20	51	62	8.1	10
710	C-29	B-13	80:20	48	61	8.8	10.2

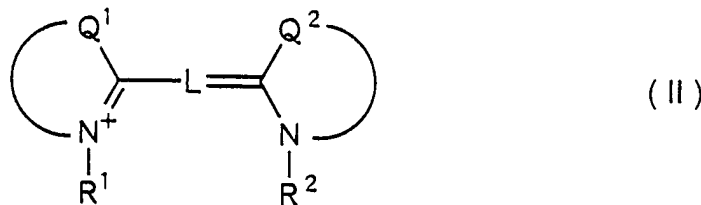
表 8 より、反射率、変調度、ジッター共に良好であることがわかる。また、実施例 2 と同様にして、耐光性を調べ、信頼性試験を行った。その結果、ジッターの変化がなく耐光性に優れることがわかった。また信頼性試験における劣化はなかった。

本発明によれば、溶解性と耐光性と信頼性に優れたアゾ系金属錯体系の化合物を光吸収色素として用い、その記録感度と反射率と変調度のバランスに優れ、記録感度が高くジッターが小さいなどの特性に優れた光記録媒体が得られる。

また、短波長用のアゾ系金属錯体系の化合物を用い、長波長側に吸収を有する色素と併用すると 2 波長対応型の光記録媒体を形成することができる。

## 請求の範囲

1. 記録光および/または再生光の波長域における複素屈折率の虚部  $k$  が 0.20 以下で、かつ下記式 (I) で表されるアゾ系金属錯体のイオンと下記式 (II) で表されるシアニン色素のイオンとの塩形成色素を含有する記録層を有する光記録媒体。



[式 (I) において、A は活性水素を有する基をジアゾ基の隣接位にもつ芳香環基または金属原子に配位可能な N を環中のジアゾ基の結合する炭素原子の隣接位に有する含窒素複素芳香環基を表し、B は活性水素を有する基をジアゾ基の隣接位にもつ芳香環基を表す。m は 1 または 2 である。M<sub>1</sub> は中心金属を表し、式 (I) は A-N=N-B が配位した状態を模式的に示すものである。

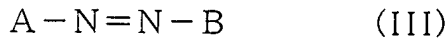
式 (II) において、Q<sup>1</sup> および Q<sup>2</sup> はそれぞれ縮合環を有していてもよい 5 員の含窒素複素環を形成するための原子群を表す。L はメチン鎖を表す。R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれアルキル基を表す。]

2. 式 (II) 中の Q<sup>1</sup> または Q<sup>2</sup> で完成されるそれぞれ縮合環を有していてもよい含窒素複素環が、インドレニン環、チアゾリン環またはオキサゾリン環であり、L がトリメチンまたはペンタメチンである請求の範囲 1 の光記録媒体。

3. 式 (II) で表されるシアニン色素のイオンがインドレニン系シアニン色素のイオンである請求の範囲 1 または 2 の光記録媒体。

4. 式 (I) 中の  $M_1$  で表される中心金属がバナジウム、コバルト、ニッケルまたは銅である請求の範囲 1 ~ 3 のいずれかの光記録媒体。

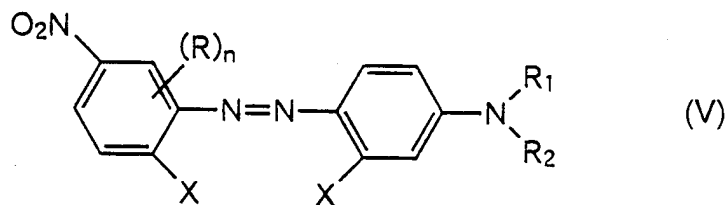
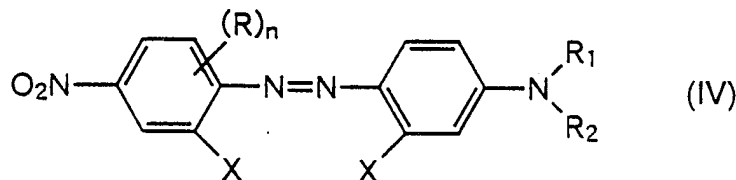
5. 下記式 (III) で表されるアゾ化合物とオキソバナジウムとのアゾオキソバナジウム金属錯体を含有する記録層を有する光記録媒体。



[式 (III) において、A は活性水素を有する基をジアゾ基の隣接位にもつ芳香環基またはオキソバナジウムに配位可能な N を環中のジアゾ基の結合する炭素原子の隣接位に有する含窒素複素芳香環基を表し、B は活性水素を有する基をジアゾ基の隣接位にもつ芳香環基を表す。]

6. 式 (III) における A が活性水素を有する基をジアゾ基の隣接位にもつ芳香環基である請求の範囲 5 の光記録媒体。

7. 下記式 (IV) で表されるアゾ化合物および下記式 (V) で表される化合物のうちの少なくとも 1 種と金属化合物とから得られたアゾ系金属錯体を含有する記録層を有する光記録媒体。



[式 (IV) および式 (V) において、X は活性水素を有する基を表し、 $R_1$  および  $R_2$  は各々アルキル基を表し、 $R_1$  と  $R_2$  との合計炭素数は 2 ~ 8 である。R はニトロ基を表し、n は 0 または 1 である。]

8. 前記アゾ系金属錯体がオキソバナジウムまたはコバルトとの金属錯体である請求の範囲7の光記録媒体。

9. 前記アゾ系金属錯体が式(V)で表される化合物とオキソバナジウムまたはコバルトとの金属錯体である請求の範囲7または8の光記録媒体。

10. 前記記録層が前記アゾ系金属錯体とは光学特性の異なる第2の光吸収色素を含有し、630~690nmの第1の波長光および770~830nmの第2の波長光で記録再生を行う請求の範囲5~9のいずれかの光記録媒体。

11. 前記第2の波長光で記録を行い、前記第1および第2の波長光で再生を行う請求の範囲10の光記録媒体。

12. 前記アゾ系金属錯体の650nmでの複素屈折率の実部 $n$ が1.8~2.6、虚部 $k$ が0.02~0.20であり、前記第2の光吸収色素の780nmでの複素屈折率の実部 $n$ が1.8~2.6、虚部 $k$ が0.02~0.30であって、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下である前記記録層を基板上に設けた請求の範囲10の光記録媒体。

13. 前記アゾ系金属錯体を含有する第1の記録層に、このアゾ系金属錯体とは光学特性の異なる第2の光吸収色素を含有する第2の記録層を積層し、2層以上の記録層とした請求の範囲5~9のいずれかの光記録媒体。

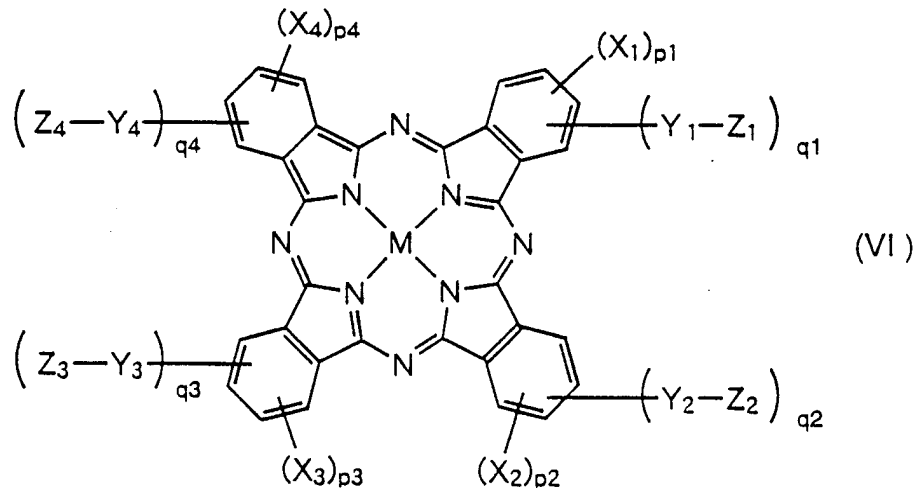
14. 前記アゾ系金属錯体の650nmでの複素屈折率の実部 $n$ が1.8~2.6、虚部 $k$ が0.02~0.20であり、前記第2の光吸収色素の780nmでの複素屈折率の実部 $n$ が1.8~2.6、虚部 $k$ が0.02~0.15であって、薄膜の吸収スペクトルの半値幅が170nm以下であり、

前記2層以上の記録層を基板上に設けた請求の範囲13の光記録媒体。

15. 基板上に第1の記録層を設け、この第1の記録層上に第2の記録層を設けた請求の範囲13または14の光記録媒体。

16. 前記第2の光吸収色素が下記式(VI)で表されるフタロシアニン系色素

である請求の範囲10～15のいずれかの光記録媒体。

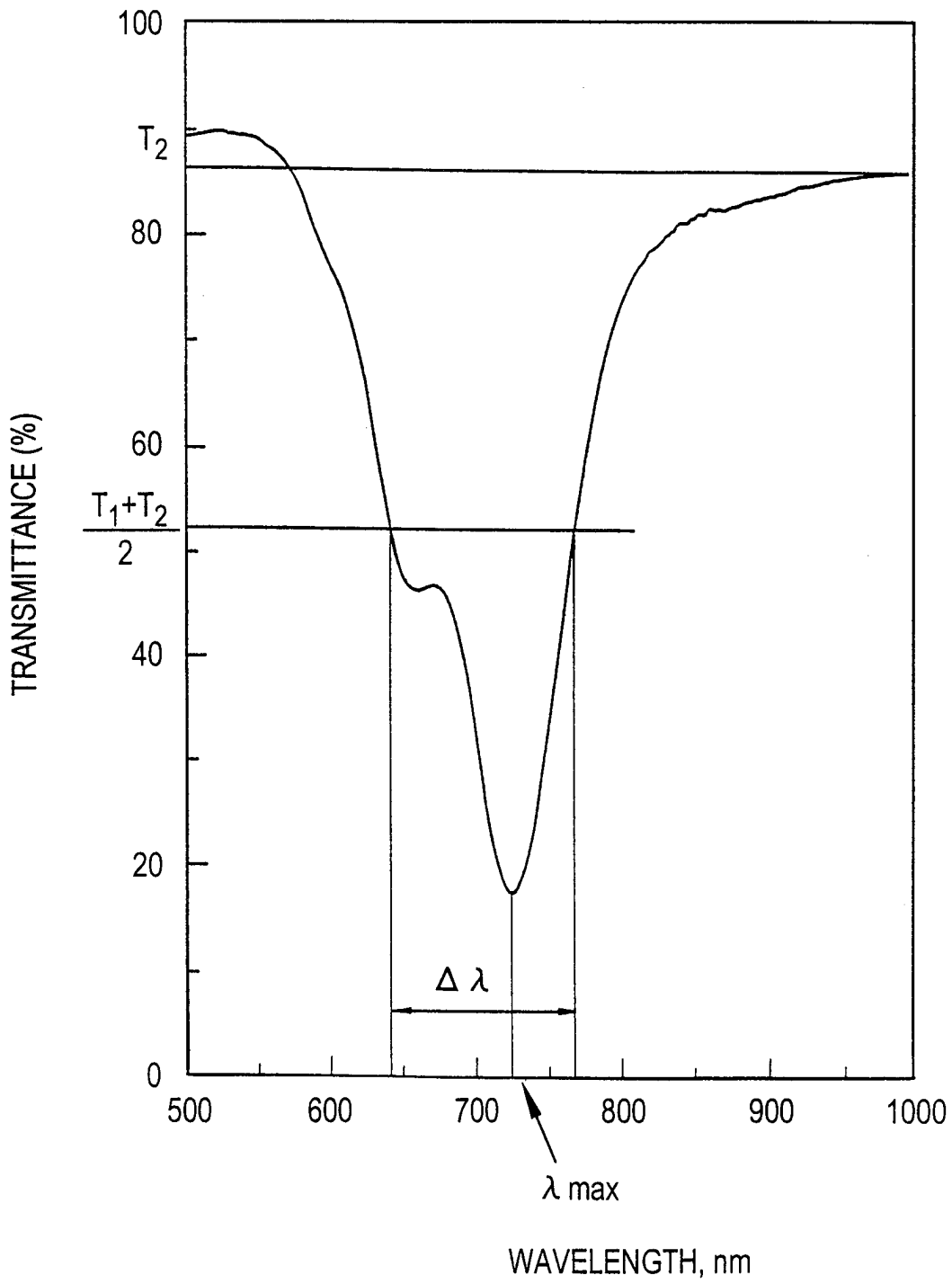


[式 (VI) において、Mは中心原子を表す。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub> およびX<sub>4</sub> は、各々ハロゲンを表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。p<sub>1</sub>、p<sub>2</sub>、p<sub>3</sub>およびp<sub>4</sub>は各々0または1～4の整数であり、p<sub>1</sub>+p<sub>2</sub>+p<sub>3</sub>+p<sub>4</sub>は0～15である。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub> およびY<sub>4</sub> は、各々酸素原子または硫黄原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub> およびZ<sub>4</sub> は、各々炭素原子数4以上のアルキル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。q<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>、q<sub>3</sub>およびq<sub>4</sub>は各々0または1～4の整数であり、これらは同時に0になることはなく、q<sub>1</sub>+q<sub>2</sub>+q<sub>3</sub>+q<sub>4</sub>は1～8である。]

17. 前記第1の記録層および前記第2の記録層の膜厚が各々20～250nmであり、前記第1の記録層の膜厚を前記第2の記録層の膜厚で除した値が0.1～1である請求の範囲15または16の光記録媒体。

1/2

FIG. 1



2/2

FIG. 2

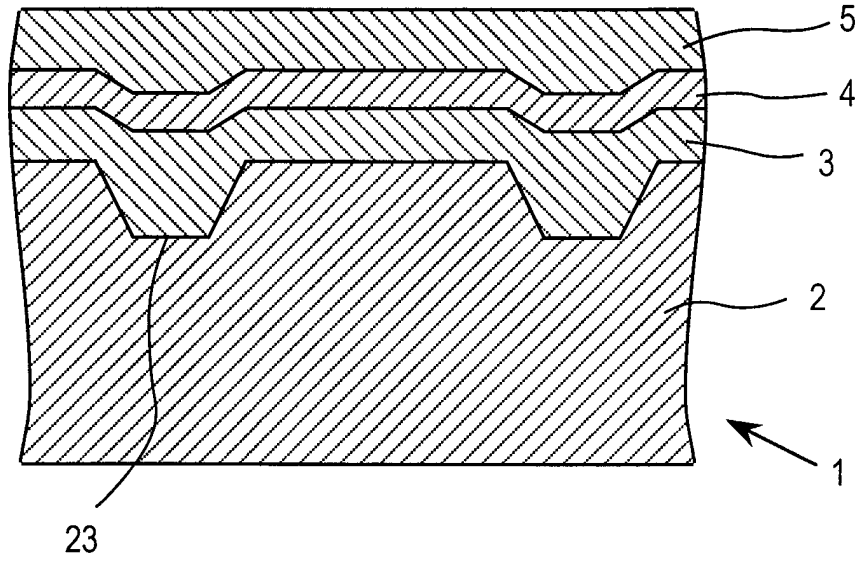
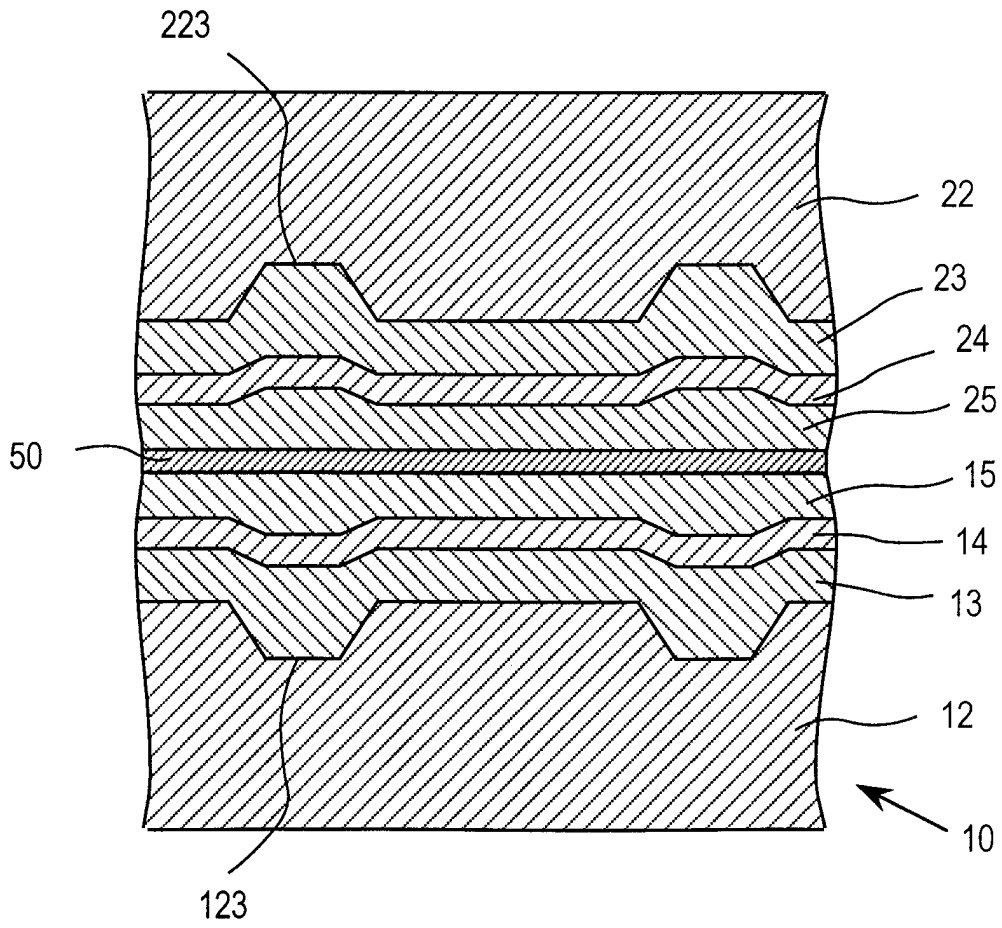


FIG. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04735

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> B41M5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> B41M5/26, G11B7/24, 516

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS on-line

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-361088, A (Mitsubishi Chemical Corp.), December 14, 1992 (14. 12. 92), Par. Nos. [0019], [0051] to [0062] (Family: none)	1-4
X	JP, 7-44904, A (Mitsubishi Chemical Corp.), February 14, 1995 (14. 02. 95), Par. Nos. [0024] to [0026] (Family: none)	1-4
X	US, 5330542, A (Mitsubishi Chemical Corp.), July 19, 1994 (19. 07. 94) & WO, 9118950, A	1-4
X	JP, 8-156408, A (Mitsui Kagaku K.K.), June 18, 1996 (18. 06. 96), Par. Nos. [0027] to [0038] (Family: none)	1-4
X	JP, 8-332772, A (Mitsubishi Chemical Corp.), December 17, 1996 (17. 12. 96), Par. Nos. [0053] to [0061] (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
March 24, 1998 (24. 03. 98)Date of mailing of the international search report  
April 14, 1998 (14. 04. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04735

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP, 9-40659, A (Mitsui Kagaku K.K.), February 10, 1997 (10. 02. 97), Par. Nos. [0043] to [0048] (Family: none)	1-4
P, X	JP, 9-193545, A (Mitsubishi Chemical Corp.), July 29, 1997 (29. 07. 97), Claims ; Par. Nos. [0006] to [0010], [0014] to [0051] (Family: none)	1-4, 7-17
P, X	JP, 9-323478, A (TDK Corp.), December 16, 1997 (16. 12. 97) & US, 5679430, A	1-4
E, X	JP, 10-6650, A (Ricoh Co., Ltd.), January 13, 1998 (13. 01. 98), Par. Nos. [0046] to [0048] (Family: none)	5-6
A	Takao Yotsuyanagi et al., "Annual Report, the Asahi Glass Foundation for the Contribution to Industrial Technology", Vol. 39, 1981, p.273-277	



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1996 (18. 06. 96), 【0027】～【0038】 (ファミリーなし)	
X	J P, 8-332772, A (三菱化学株式会社), 17. 12月. 1996 (17. 12. 96), 【0053】～【0061】 (ファミリーなし)	1-4
P, X	J P, 9-40659, A (三井化学株式会社), 10. 2月. 1997 (10. 02. 97), 【0043】～【0048】 (ファミリーなし)	1-4
P, X	J P, 9-193545, A (三菱化学株式会社), 29. 7月. 1997 (29. 07. 97), 【特許請求の範囲】, 【0006】～【0010】, 【0014】～【0051】 (ファミリーなし)	1-4, 7-17
P, X	J P, 9-323478, A (ティーディーケイ株式会社), 16. 12月. 1997 (16. 12. 97) & US, 5679430, A	1-4
E, X	J P, 10-6650, A (株式会社リコー), 13. 1月. 1998 (13. 01. 98), 【0046】～【0048】 (ファミリーなし)	5-6
A	四ツ柳隆夫ら, '旭硝子工業技術奨励会研究報告', Vol. 39, 1981, p. 273-277	