

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4185270号
(P4185270)

(45) 発行日 平成20年11月26日(2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月12日(2008.9.12)

(51) Int. Cl.	F I		
B 4 1 M 5/26 (2006.01)	B 4 1 M	5/26	Y
G 1 1 B 7/244 (2006.01)	G 1 1 B	7/24	5 1 6
G 1 1 B 7/24 (2006.01)	G 1 1 B	7/24	5 6 1 N

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-286246 (P2001-286246)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成13年9月20日 (2001.9.20)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2002-172865 (P2002-172865A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成14年6月18日 (2002.6.18)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成18年1月23日 (2006.1.23)		弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2000-294241 (P2000-294241)	(74) 代理人	100084995
(32) 優先日	平成12年9月27日 (2000.9.27)		弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	斎藤 直樹
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体および情報記録方法

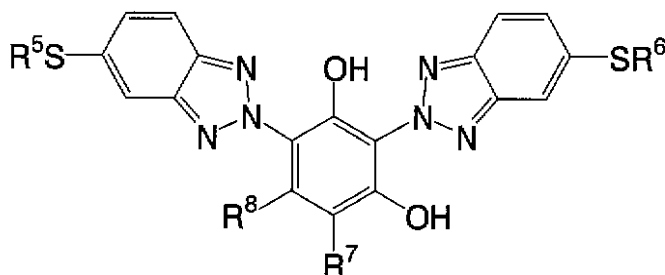
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上にレーザー光の照射により情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(I-B)で表される1, 2, 3-トリアゾール化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

【化1】

一般式(I-B)



【式中、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に炭素原子数1~20の鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数6~18のアリール基、炭素原子数7~19のアラルキル基、又は5もしくは6員のヘテロ環基を表し、R⁷は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の鎖状

又は環状のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 18 のアリール基、炭素原子数 7 ~ 19 のアラルキル基、炭素原子数 2 ~ 20 のアシル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基、又は炭素原子数 1 ~ 17 のカルバモイル基を表し、 R^8 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又は炭素原子数 2 ~ 20 のアシルオキシ基を表し、 R^7 と R^8 とは互いに結合して環を形成していてもよい。]

【請求項 2】

前記基板はいずれか一方の表面に 0.2 ~ 0.8 μm のトラックピッチで形成されたプレグループを有する透明な円盤状基板であり、前記記録層は前記基板のプレグループが形成された側の表面に設けられた請求項 1 に記載の光情報記録媒体。

10

【請求項 3】

金属からなる光反射層および/または保護層が更に設けられた請求項 1 又は請求項 2 に記載の光情報記録媒体。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の光情報記録媒体に、波長 550 nm 以下のレーザを照射して情報を記録する情報記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光情報記録媒体及び情報記録方法に関し、詳しくは、レーザ光の照射により情報の記録及び再生を行うことができる光情報記録媒体及び情報記録方法に関するものである。特に、波長 550 nm 以下の短波長レーザ光の照射により情報を記録するのに好適な光情報記録媒体と、その光情報記録媒体を用いた情報記録方法とに関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

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

30

【0003】

また、最近では CD-R より高密度記録が可能な光情報記録媒体として、追記型デジタル・ヴァータイル・ディスク（所謂 DVD-R）と称される光ディスクが提案され、実用化されている。この DVD-R は、通常、透明な円盤状基板上に有機色素を含有する記録層、光反射層、及び保護層をこの順に積層したディスクを 2 枚を記録層を内側にして貼り合わせた構造、あるいはこのディスクと同じ形状の円盤状保護基板とを記録層を内側にして貼り合わせた構造を有しており、透明な円盤状基板には照射されるレーザ光をトラッキングするための案内溝（プレグループ）が、CD-R の半分以下（0.74 ~ 0.8 μm ）という狭い溝幅で形成されている。そして、この DVD-R への情報の記録及び再生は、可視レーザ光（通常は、630 nm ~ 680 nm の範囲の波長のレーザ光）を照射することにより行われており、CD-R より高密度の記録が可能である。

40

【0004】

最近、インターネット等のネットワークやハイビジョン TV が急速に普及している。また、HDTV（High Definition Television）の放映開始も

50

間近にひかえている。このような状況の下で、画像情報を安価簡便に記録することができる大容量の記録媒体が必要とされている。DVD-Rは現状では大容量の記録媒体としての役割を十分に果たしているが、大容量化、高密度化の要求は高まる一方であり、これらの要求に対応できる記録媒体の開発も必要である。このため、DVD-Rよりも更に短波長の光で高密度の記録を行なうことができる、より大容量の記録媒体の開発が進められている。

【0005】

例えば特開平4-74690号公報、特開平8-127174号公報、同11-53758号公報、同11-334204号公報、同11-334205号公報、同11-334206号公報、同11-334207号公報、特開2000-43423号公報、同2000-108513号公報、同2000-113504号公報、同2000-149320号公報、及び同2000-158818号公報には、有機色素を含む記録層を有する光情報記録媒体において、記録層側から光反射層側に向けて波長530nm以下のレーザを照射することにより、情報の記録及び再生を行う記録再生方法が開示されている。この方法では、ポルフィリン化合物、アゾ系色素、金属アゾ系色素、キノフタロン系色素、トリメチンシアニン色素、ジシアノビニルフェニル骨格色素、クマリン化合物等を含有する記録層を備えた光ディスクに、青色(波長430nm、488nm)又は青緑色(波長515nm)のレーザを照射することにより情報の記録及び再生を行っている。

10

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者の検討によれば、上記公報に記載された光ディスクでは、波長550nm以下の短波長レーザ光の照射により情報を記録する場合には、実用上必要とされる感度を得ることができず、また反射率や変調度などの他の記録特性も満足できるレベルではなく、更に改良を要することが判明した。特に、上記公報に記載された光ディスクでは、波長450nm以下のレーザ光を照射した場合に記録特性が低下した。

20

【0007】

本発明は上記従来技術の問題点に鑑み成されたものであり、本発明の第1の目的は、CD-RやDVD-Rへの情報の記録及び再生に使用されるレーザ光よりも短波長である波長550nm以下のレーザ光、特に波長450nm以下のレーザ光の照射による情報の記録及び再生が可能であり、かつ優れた記録特性を有する光情報記録媒体を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、CD-RやDVD-Rの記録及び再生に使用されるレーザ光よりも短波長である波長550nm以下のレーザ光、特に波長450nm以下のレーザ光の照射による情報の高密度記録が可能な情報記録方法を提供することにある。

30

【0008】

【課題を解決するための手段】

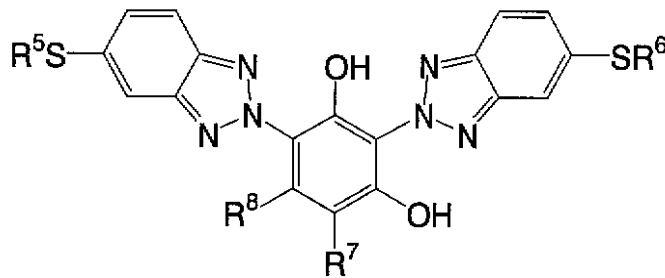
上記第1の目的を達成するために、請求項1に記載の光情報記録媒体は、基板上にレーザ光の照射により情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(I-B)で表される1, 2, 3-トリアゾール化合物を含有することを特徴とする。

【0009】

【化2】

40

一般式 (I-B)



10

【0010】

[式中、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に炭素原子数1～20の鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数6～18のアリール基、炭素原子数7～19のアラルキル基、又は5もしくは6員のヘテロ環基を表し、R⁷は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数6～18のアリール基、炭素原子数7～19のアラルキル基、炭素原子数2～20のアシル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数2～20のアルコキシカルボニル基、又は炭素原子数1～17のカルバモイル基を表し、R⁸は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、又は炭素原子数2～20のアシルオキシ基を表し、R⁷とR⁸とは互いに結合して環を形成していてもよい。]

20

【0011】

上記の光情報記録媒体は、いずれか一方の表面に0.2～0.8μmのトラックピッチで形成されたプレグループを有する透明な円盤状基板のプレグループが形成された側の表面に、レーザ光の照射により情報の記録が可能な記録層を形成した構造とすることができる。また、上記の光情報記録媒体には、金属からなる光反射層および/または保護層を更に設けることができる。

【0012】

また、上記第2の目的を達成するために、請求項4に記載の情報記録方法は、本発明の光情報記録媒体に、波長550nm以下のレーザを照射して情報を記録することを特徴とする。

30

【0013】

本発明者の研究によれば、基板上にレーザ光の照射により情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体の記録層に、1,2,3-トリアゾール化合物を含有することで、波長が550nm以下、更には波長450nm以下の短波長のレーザ光に対しても高い感度を示し、かつ高い反射率、そして高い変調度を与える良好な記録特性を備えた光情報記録媒体を得ることができる。また、この光情報記録媒体に、波長550nm以下、更には波長450nm以下のレーザ光を照射して情報を高密度記録することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

40

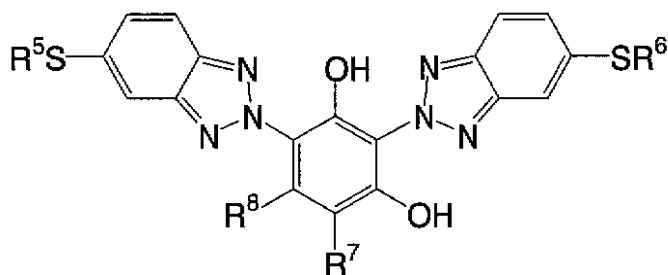
以下、本発明の光情報記録媒体及び情報記録方法の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の光情報記録媒体は、基板上にレーザ光の照射により情報の記録が可能な記録層を有する光情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(I-B)で表される1,2,3-トリアゾール化合物を含有することを特徴とする。

【0015】

【化3】

一般式 (I-B)



10

【0016】

[式中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 20 の鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 18 のアリール基、炭素原子数 7 ~ 19 のアラルキル基、又は 5 もしくは 6 員のヘテロ環基を表し、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 の鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 18 のアリール基、炭素原子数 7 ~ 19 のアラルキル基、炭素原子数 2 ~ 20 のアシル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基、又は炭素原子数 1 ~ 17 のカルバモイル基を表し、 R^8 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又は炭素原子数 2 ~ 20 のアシルオキシ基を表し、 R^7 と R^8 とは互いに結合して環を形成していてもよい。]

20

【0017】

一般式 (I-B) において、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 16 の鎖状又は環状のアルキル基、又は炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基であることが好ましく、更に炭素原子数 1 ~ 10 の鎖状のアルキル基、又はフェニル基であることが好ましい。

一般式 (I-B) において、 R^7 は水素原子、炭素原子数 1 ~ 16 の鎖状のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 11 のアシル基、炭素原子数 2 ~ 11 のアルコキシカルボニル基、又は炭素原子数 1 ~ 10 のカルバモイル基であることが好ましく、更に炭素原子数 2 ~ 11 のアシル基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルコキシ基、又は炭素原子数 2 ~ 11 のアルコキシカルボニル基であることが好ましい。

30

一般式 (I-B) において、 R^8 は水素原子、ヒドロキシ基、又は炭素原子数 1 ~ 16 のアルコキシ基であることが好ましく、更に水素原子、又はヒドロキシ基であることが好ましい。

【0018】

一般式 (I-B) において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は更に置換基を有していてもよく、この場合の置換基の例としては、以下に記載のものを挙げることができる。

炭素原子数 1 ~ 20 の鎖状または環状のアルキル基 (例えば、メチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル)、炭素原子数 6 ~ 18 のアリール基 (例えば、フェニル、クロロフェニル、2, 4 - ジ - t - アミルフェニル、1 - ナフチル)、炭素原子数 7 ~ 19 のアラルキル基 (例えば、ベンジル、アニシル)、炭素原子数 2 ~ 20 のアルケニル基 (例えば、ビニル、2 - メチルビニル)、炭素原子数 2 ~ 20 のアルキニル基 (例えば、エチニル、2 - メチルエチニル、2 - フェニルエチニル)、ハロゲン原子 (例えば、F、Cl、Br、I)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、炭素原子数 2 ~ 20 のアシル基 (例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基 (例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、炭素原子数 6 ~ 20 のアリールオキシ基 (例えば、フェノキシ、1 - ナフトキシ、トルオイル)、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキルチオ基 (例えば、メチルチオ、ブチルチオ、ベンジルチオ、3 - メトキシプロピルチオ)、炭素原子数 6 ~ 20 のアリールチオ基 (例えば、フェニルチオ、4 - クロロフェニルチオ)、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキルスルホニル基 (例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、炭素原子数 6 ~ 20 のアリールスルホニル基 (

40

50

例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンズルホニル)、炭素原子数 1 ~ 17 のカルバモイル基 (例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、n - ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル)、炭素原子数 0 ~ 16 のスルファモイル基 (例えば、無置換のスルファモイル、N - メチルスルファモイル、N, N - ジプロピルスルファモイル、N - フェニルスルファモイル)、炭素原子数 1 ~ 16 のアミド基 (例えば、アセトアミド、ベンズアミド)、炭素原子数 2 ~ 20 のアシルオキシ基 (例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ)、炭素原子数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、5 もしくは 6 員のヘテロ環基 (例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルなどの芳香族ヘテロ環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピラン環、チオピラン環、ジオキササン環、ジチオラン環などのヘテロ環)。

10

【0019】

上記の置換基で好ましいものは、炭素原子数 1 ~ 16 の鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基、炭素原子数 7 ~ 15 のアラルキル基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリーロキシ基、炭素原子数 2 ~ 21 のアシルオキシ基、炭素原子数 1 ~ 16 のアルキルチオ基、炭素原子数 6 ~ 14 のアリールチオ基、ハロゲン原子、炭素原子数 2 ~ 16 のアシル基、炭素原子数 2 ~ 17 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 1 ~ 10 のカルバモイル基、炭素数 1 ~ 10 のアミド基であり、中でも好ましいものは、炭素原子数 2 ~ 10 の鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数 7 ~ 13 のアラルキル基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 17 のアシルオキシ基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリーロキシ基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキルチオ基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリールチオ基、塩素原子、炭素原子数 2 ~ 11 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 1 ~ 7 のカルバモイル基、炭素数 1 ~ 8 のアミド基であり、特に好ましいものは、炭素原子数 3 ~ 10 の鎖状分岐又は環状のアルキル基、炭素原子数 7 ~ 11 のアラルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 11 のアシル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキルチオ基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリールチオ基、炭素原子数 3 ~ 9 のアルコキシカルボニル基、フェニル基、塩素原子である。

20

【0020】

一般式 (I - B) で表される化合物は、任意の位置で直接または間接に結合して多量体を形成していてもよく、この場合の各単位は互いに同一でも異なってもよい。なお、任意の位置で間接に結合して多量体を形成する場合には、前記の R^7 または R^8 で表される各基を連結基として結合する場合が含まれる。また、ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、セルロース等のポリマー鎖に結合していてもよい。

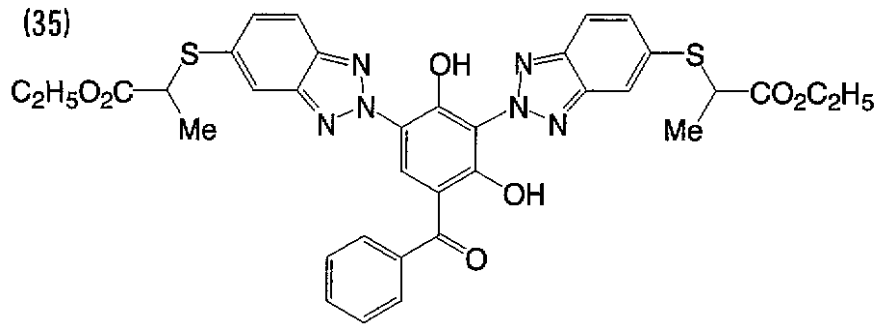
30

【0021】

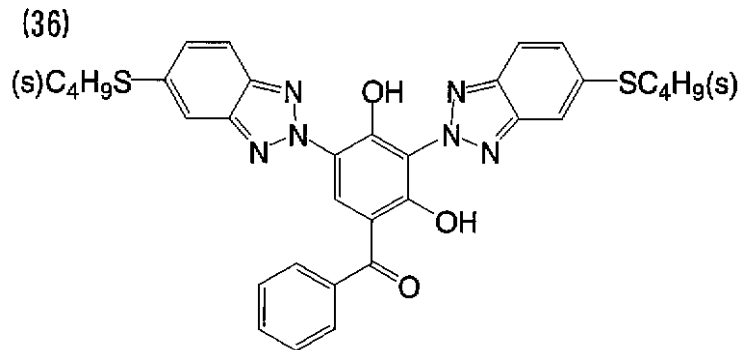
以下に、本発明で用いられる 1, 2, 3 - トリアゾール化合物の好ましい具体例 [(35) ~ (41)] を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】

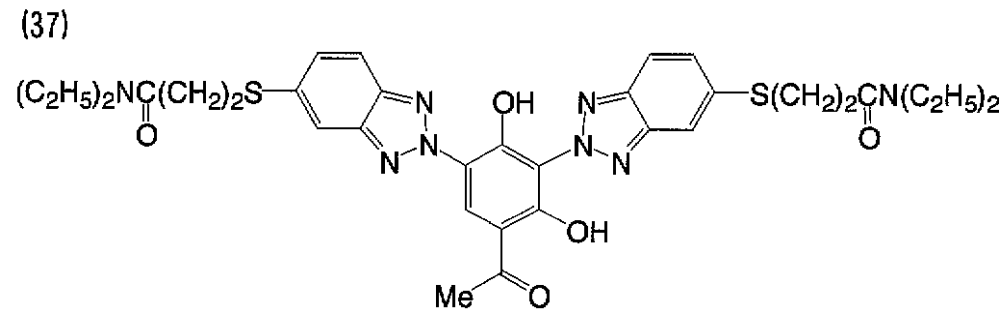
【化 4】



10



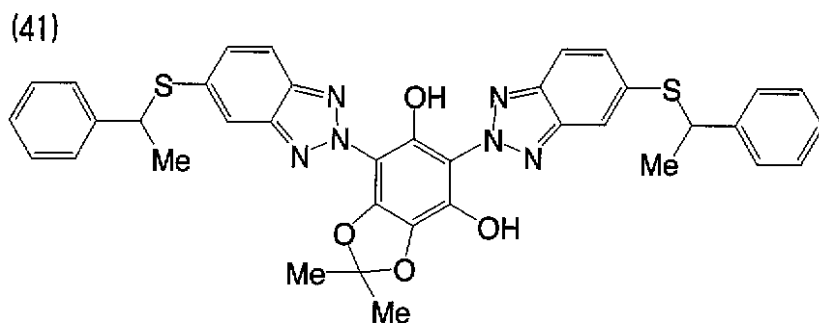
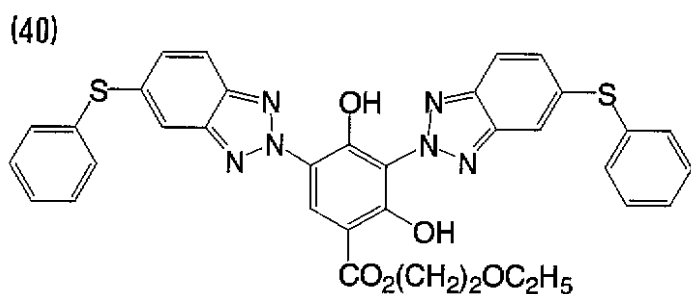
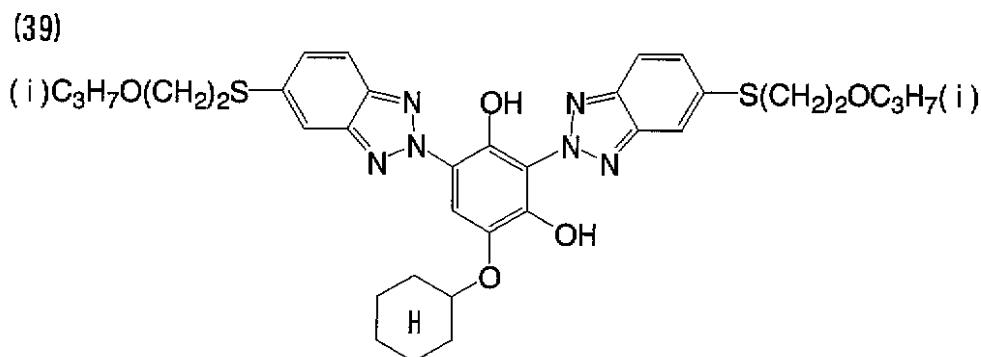
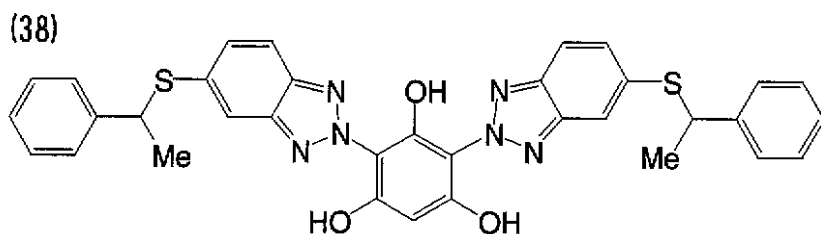
20



【 0 0 2 3 】

【 化 5 】

30



【 0 0 2 4 】

本発明に用いられる 1, 2, 3 - トリアゾール化合物は、例えば特公昭 5 4 - 4 1 0 3 8 号公報、同 6 0 - 1 4 0 6 2 号公報、特公平 2 - 3 3 7 0 9 号公報、特登 2 8 5 8 9 4 0 号公報、同 2 8 6 4 4 6 8 号公報、英国特許第 1, 2 3 9, 2 5 8 号公報、米国特許第 4, 5 8 7, 3 4 6 号公報、Poymer、1 9 8 5、V o l 2 6、1 2 8 8 及び M o n a t s h . C h e m . 1 9 8 1, 1 1 2, 1 2 7 9 等に記載または引用の方法もしくはこれらに類似の方法により合成することができるが、塗料やポリマーの安定化剤として市販されているものを使用してもよい。

40

【 0 0 2 5 】

1, 2, 3 - トリアゾール化合物は、単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。また、1, 2, 3 - トリアゾール化合物とこれ以外の色素化合物とを記録物質として併用してもよい。併用できる色素化合物の例としては、シアニン系色素、オキソノール系色素、アゾ金属錯体、フタロシアニン系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、ナフトキノロン系色素、トリフェニルメタ

50

ン系色素、及びトリアリルメタン系色素等を挙げることができる。

【0026】

本発明の光情報記録媒体は、基板上に前記一般式(I - B)で表される1, 2, 3 - トリアゾール化合物を含有する記録層を有していれば特に制限はなく、種々の構成の光情報記録媒体に適用することができる。本発明の光情報記録媒体は、例えば一定のトラックピッチのプレグループが形成された円盤状基板上に記録層、光反射層および保護層をこの順に有する構成とすることができる。以下、円盤状基板上に記録層、光反射層、及び保護層をこの順に有する光情報記録媒体を例にとって、その製造工程に従い光情報記録媒体の構成を詳細に説明する。

【0027】

本発明の光情報記録媒体の基板は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えばガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0028】

本発明の光情報記録媒体には、より高い記録密度を達成するためにCD - RやDVD - Rに比べて、より狭いトラックピッチのプレグループが形成された基板を用いることが好ましい。本発明の光情報記録媒体の場合、トラックピッチは0.2 ~ 0.8 μmの範囲にあることが好ましく、0.25 ~ 0.5 μmの範囲にあることがより好ましく、0.30 ~ 0.35 μmの範囲にあることが更に好ましい。また、プレグループの深さは0.020 ~ 0.18 μmの範囲にあることが好ましく、0.025 ~ 0.075 μmの範囲にあることがより好ましく、0.025 ~ 0.045 μmの範囲にあることが特に好ましい。

【0029】

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N - メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005 ~ 20 μmの範囲にあり、好ましくは0.01 ~ 10 μmの範囲である。

【0030】

記録層の形成は、1, 2, 3 - トリアゾール化合物の外、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行うことができる。

【0031】

塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、乳酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1, 2 - ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチルシクロヘキサノンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノールジアセトンアルコールなどのアルコール；2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテ

10

20

30

40

50

ル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独で、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0032】

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

10

【0033】

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は一般に20～500nmの範囲にあり、好ましくは30～300nmの範囲にあり、より好ましくは50～100nmの範囲にある。

20

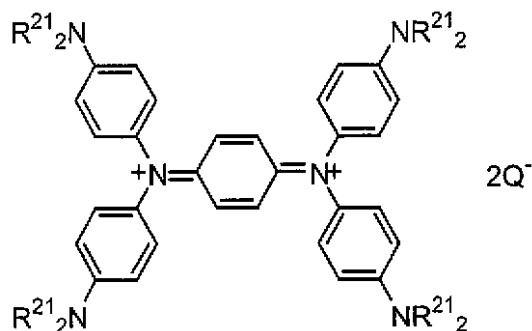
【0034】

記録層には、記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。褪色防止剤としては、一般的に一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。その具体例としては、特開昭58-175693号、同59-81194号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-54892号、同60-47069号、同63-209995号、特開平4-25492号、特公平1-38680号、及び同6-26028号等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学会誌1992年10月号第1141頁などに記載のものを挙げることができる。好ましい一重項酸素クエンチャーの例としては、下記の一般式(II)で表される化合物を挙げることができる。

30

【0035】

【化6】



40

【0036】

(但し、 R^{21} は置換基を有してもよいアルキル基を表わし、そして Q^- はアニオン

50

を表わす。)

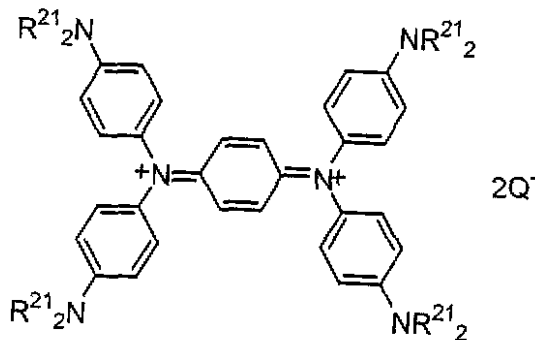
一般式(II)において、 R^{21} は置換されていてもよい炭素数1~8のアルキル基が一般的であり、無置換の炭素数1~6のアルキル基が好ましい。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子(例、F、Cl)、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、アルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ)、アシル基(例、アセチル、プロピオニル)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、プロピオニルオキシ)、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アルケニル基(例、ビニル)、アリール基(例、フェニル、ナフチル)を挙げることができる。これらの中で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基が好ましい。 Q^- のアニオンの好ましい例としては、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、及び SbF_6^- を挙げることができる。

10

一般式(II)で表される好適な化合物例を表1に記載するが、これに制限されるものではない。

【0037】

【表1】



20

化合物番号	R^{21}	Q^-
II-1	CH_3	ClO_4^-
II-2	C_2H_5	ClO_4^-
II-3	$n-C_3H_7$	ClO_4^-
II-4	$n-C_4H_9$	ClO_4^-
II-5	$n-C_5H_{11}$	ClO_4^-
II-6	$n-C_4H_9$	SbF_6^-
II-7	$n-C_4H_9$	BF_4^-
II-8	$n-C_4H_9$	AsF_6^-

30

40

【0038】

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

【0039】

記録層に隣接して、情報の再生時における反射率の向上の目的で光反射層を設けることが好ましい。光反射層の材料である光反射性物質はレーザに対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの

50

金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。特に好ましくは、Au金属、Ag金属、Al金属あるいはこれらの合金であり、最も好ましくは、Ag金属、Al金属あるいはそれらの合金である。光反射層は、例えば、上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより基板もしくは記録層の上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般的には10～300nmの範囲にあり、50～200nmの範囲にあることが好ましい。

【0040】

光反射層もしくは記録層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層を設けることが好ましい。なお、DVD-R型の光情報記録媒体の製造の場合と同様の形態、すなわち二枚の基板を記録層を内側にして張り合わせる構成をとる場合は、必ずしも保護層の付設は必要ではない。保護層に用いられる材料の例としては、SiO、SiO₂、MgF₂、SnO₂、Si₃N₄等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、例えばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して反射層上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1μm～1mmの範囲にある。以上の工程により、基板上に、記録層、光反射層そして保護層、あるいは基板上に、光反射層、記録層そして保護層が設けられた積層体を製造することができる。

【0041】

本発明の情報記録方法は、上記光情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。まず光情報記録媒体を定線速度(CDフォーマットの場合は1.2～1.4m/秒)または定角速度にて回転させながら、基板側あるいは保護層側から半導体レーザなどの記録用の光を照射する。この光の照射により、記録層がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的变化(例えば、ピットの生成)が生じてその光学的特性を変えることにより、情報が記録されると考えられる。本発明においては、記録光として390～550nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザが用いられる。

【0042】

好ましい光源としては390～415nmの範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザ、中心発振波長515nmの青緑色半導体レーザ、中心発振波長850nmの赤外半導体レーザと光導波路型の波長変換素子(SHG)とから構成される中心発振波長425nmの青紫色SHGレーザを挙げることができる。中でも記録密度の点で青紫色半導体レーザまたはSHGレーザを用いることが特に好ましい。なお、上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながらレーザ光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【0043】

本発明の光情報記録媒体は、従来のDVD-Rと同様に、一定のトラックピッチのプレグループが形成された透明な円盤状基板上に記録層及び光反射層が設けられてなる二枚の積層体をそれぞれの記録層が内側となるように貼り合わせた構造とすることができる。また、この積層体と同じ形状の円盤状保護基板とを記録層を内側にして貼り合わせた構造としてもよい。なお、貼り合わせ構造とする場合、例えば、透明基板の直径が120±3mmで厚みが0.6±0.1mmのものが用いられ、貼り合わせ後の光情報記録媒体の厚みが1.2±0.2mmとなるように調整される。この貼り合わせは、保護層の形成に用いたUV硬化性樹脂を用いて行ってもよいし、合成接着剤を用いて行ってもよい。また、両

10

20

30

40

50

面テープで貼り合わせることもできる。

【0044】

また、本発明の光情報記録媒体は、例えば一定のトラックピッチのプレグループが形成された円盤状基板の上に光反射層、記録層および薄膜保護層をこの順に有する構成とすることができる。この光情報記録媒体では、所定厚さ(CD-Rでは1.2mm)の基板とは反対側に薄膜の保護層を設け、この薄膜保護層側から光を照射して記録を行うことにより、照射するレーザー光のビーム径を小さく絞ることができ、波長450nm以下の短波長の光で高密度の記録を行うことができる。

【0045】

上記の薄膜保護層は、その厚さが0.1~300μmであることが好ましく、光硬化性樹脂またはフィルム状樹脂から形成される。なお、薄膜保護層は中間層、接着層等を介して記録層上に設けてもよい。中間層は記録層の保存性を高め、記録層と薄膜保護層との接着性を向上させるために設けられる。中間層に用いられる材料としては、例えば、SiO、SiO₂、MgF₂、SnO₂、Si₃N₄などの無機物質を挙げることができる。また、この中間層は、蒸着、スパッタリング等の真空成膜により形成することができる。接着層には光硬化性樹脂を含む接着剤を使用するのが好ましい。例えば、光硬化性樹脂をそのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後、この塗布液を中間層上に塗布し、塗布膜上に例えばプラスチックの押出加工で得られた樹脂フィルムをラミネートし、ラミネートした樹脂フィルムの上から光照射して塗布膜を硬化させることにより、樹脂フィルムを中間層上に接着することができる。これにより薄膜保護層が形成される。

【0046】

【実施例】

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[実施例1]

例示化合物(35)をメチルシクロヘキサンに溶解し、記録層形成用塗布液(濃度:1質量%)を得た。この塗布液を表面にスパイラル状のプレグループ(トラックピッチ:0.35μm、グループ幅:0.2μm、グループの深さ:0.045μm)が射出成形により形成されたポリカーボネート基板(直径:120mm、厚さ:0.6mm)のそのプレグループ側の表面にスピンコート法により塗布し、記録層(厚さ(プレグループ内):約80nm)を形成した。次に、記録層上に銀をスパッタリングして厚さ約100nmの光反射層を形成した。更に、光反射層上にUV硬化性樹脂(SD318、大日本インキ化学工業(株)製)を塗布し、紫外線を照射して硬化させ、層厚7μmの保護層を形成した。以上の工程により、光ディスクを得た。

【0047】

[比較例1]~[比較例5]

実施例1において、例示化合物(35)を下記に示す比較用色素化合物A~E(使用量は変更なし)に代え、さらに、塗布溶剤を2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールに変更したこと以外は同様にして、光ディスクを製造した。

【0048】

【化7】

10

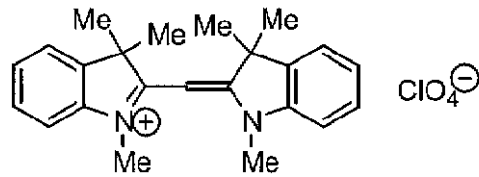
20

30

40

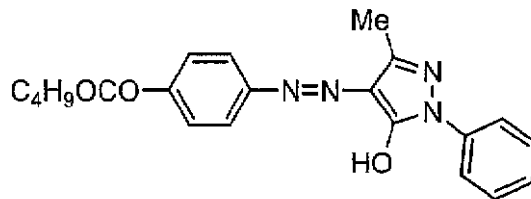
比較化合物

(A) : 特開平 4 - 7 4 6 9 0 号公報の実施例 1 に記載の化合物

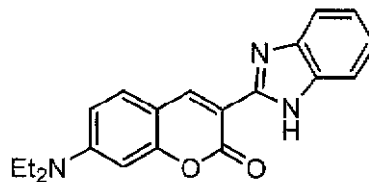


10

(B) : 特開平 1 1 - 3 3 4 2 0 5 号公報の実施例 1 に記載の化合物 (III)

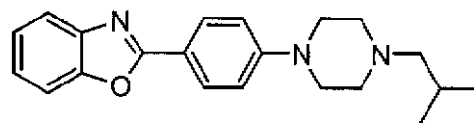


(C) : 特開 2 0 0 0 - 4 3 4 2 3 号公報の実施例 9 に記載の化合物 (5 0)



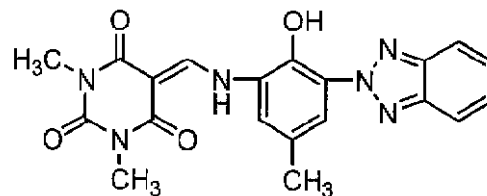
20

(D) : 特開 2 0 0 0 - 1 4 9 3 2 0 号公報記載の具体例 1 - 1



30

(E) : 特開 2 0 0 0 - 1 6 3 7 9 9 号公報記載の具体例 (1 8)



40

【 0 0 4 9 】

[光ディスクとしての評価]

作製した光ディスクに線速度 3 . 5 m / 秒で 1 4 T - E F M 信号を発振波長 4 0 5 n m の青紫色半導体レーザを用いて記録した後、記録した信号を再生した。最適パワーでの変調度、グループ反射率、及び感度を測定した。記録および記録特性評価はパルステック社製「DDU1000」を用いて行った。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

【 表 2 】

50

	記録層の 色素化合物	未記録部 反射率(%)	変調度 (%)	感度 (mW)
実施例1	(35)	75	69	6.1
比較例1	(A)	35	58	7.9
比較例2	(B)	36	41	9.7
比較例3	(C)	61	54	8.3
比較例4	(D)	55	56	8.8
比較例5	(E)	記録層が白色化したため、記録不可		

10

【0051】

表2の結果から、記録物質として、一般式(I-B)で表される1, 2, 3-トリアゾール化合物を記録層に含有する本発明の光ディスク(実施例1)は、記録物質として比較化合物A~Dを記録層に含有する光ディスク(比較例1~4)に比べて、発振波長405nmである短波長のレーザー光(青紫色レーザー光)に対して高い反射率を示し、かつ高い変調度を与え、しかも高感度であることが分かる。従って、本発明に従う光情報記録媒体は、発振波長405nmといった短波長のレーザー光を照射して情報の記録及び再生が可能であり、且つ、このような短波長のレーザー光に対して優れた記録特性を有していることが分かる。また、1, 3-ジメチルバルピツール酸から誘導される基を有する比較化合物Eを記録層に含有する光ディスクでは、記録層が白色化したため記録が不可能であったのに対し、本発明の1, 2, 3-トリアゾール化合物を用いた場合には、透明で安定な記録層を形成することができた。

20

【0052】

【発明の効果】

本発明の光情報記録媒体は、CD-RやDVD-Rへの情報の記録及び再生に使用されるレーザー光よりも短波長である波長550nm以下のレーザー光、特に波長450nm以下のレーザー光の照射により情報の記録及び再生が可能であり、且つ、これらのレーザー光に対して高い反射率を示し、高い変調度を与え、しかも高感度と優れた記録特性を有する、という効果を奏する。

30

本発明の情報記録方法は、本発明の光情報記録媒体を用いることにより、CD-RやDVD-Rへの情報の記録及び再生に使用されるレーザー光よりも短波長ある波長550nm以下のレーザー光、特に波長450nm以下のレーザー光の照射により情報の高密度記録が可能であり更に大容量の情報の記録が可能である、という効果を奏する。

フロントページの続き

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開昭64-047590(JP,A)
特開平04-117368(JP,A)
特開平06-072049(JP,A)
特開平06-145330(JP,A)
特開平07-047764(JP,A)
特開平11-115310(JP,A)
特開2001-096918(JP,A)
特開2001-277720(JP,A)
特開2003-077185(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/26
REGISTRY(STN)
CAplus(STN)