

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-114164

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 2 6 N	7215-5D		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		
G 1 1 B 7/26	5 2 1	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平3-122861

(22)出願日 平成3年(1991)4月26日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 竹島 幹夫

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 松浦 徹

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 安藤 慎治

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

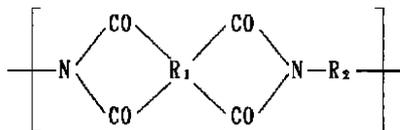
(54)【発明の名称】 情報記録ディスク及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 透明性、複屈折性、吸水性、耐熱性、表面精度、平面精度、成形加工性、量産性、ハンドリッグ性に優れ、且つトラッキング用プレグループの形成も容易な情報記録ディスク及びその製造方法を提供する。

【構成】 一般式(化1)：

【化1】



(式中R₁及びR₂は、ベンゼン環の1~3個からなり、2以上の場合は、R₁では間接に、R₂では直接又は間接に結合しており、このポリイミド中の水素は、すべてフッ素又はパーフルオロアルキル基で置換されている)で表される全フッ素化ポリイミド含有基板、トラッキング用プレグループ、情報記録層を含む情報記録ディスク。必要に応じ保護層を設けてもよい。及びそれらの各層を順次形成する製造方法。

1

2

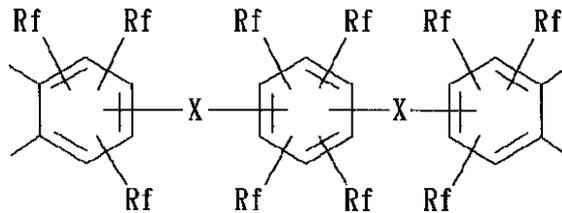
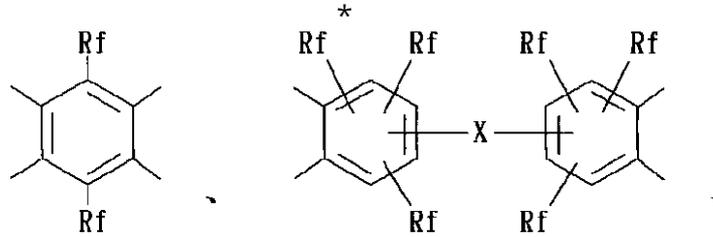
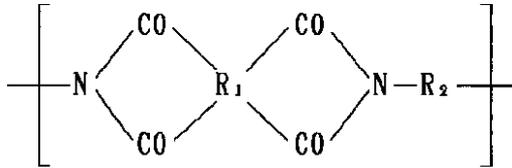
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(化1)：

*〔式中R₁は下記式(化2)：

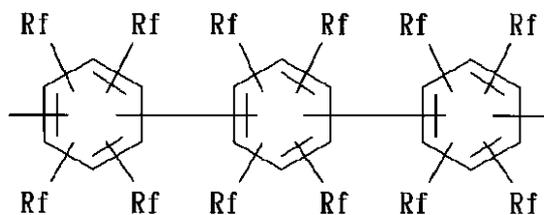
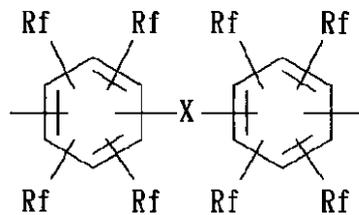
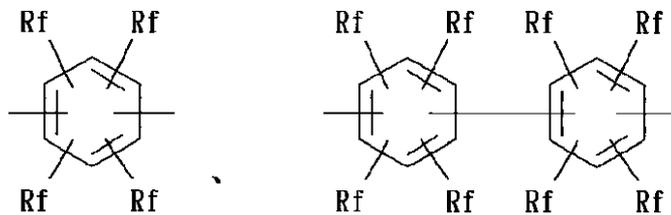
【化2】

【化1】



で表される基のうちのいずれかの基、R₂は下記式(化3)：

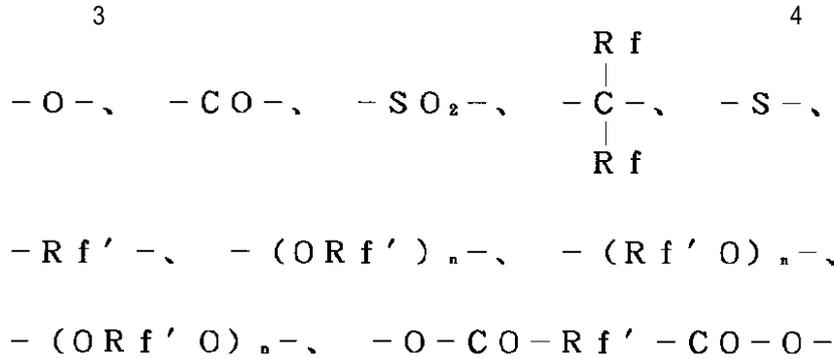
【化3】



で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中Rfはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記

式(化4)：

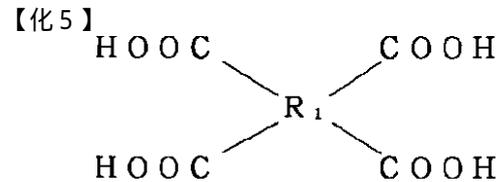
【化4】



(ここで式中Rf はパーフルオロアルキレン基、nは1～10の数を示す)で表される基のうちのいずれかの基である)で表される繰返し単位を含有するポリイミドを主構成要素とするフッ素化ポリイミドからなる基板と、該基板の片面に形成されたトラッキング用プレグループと、該プレグループ付基板のプレグループ形成面に設けられた情報記録層とからなることを特徴とする情報記録ディスク。

【請求項2】 請求項1記載の情報記録層を覆うように、光学的に透明な保護層を設けたことを特徴とする情報記録ディスク。

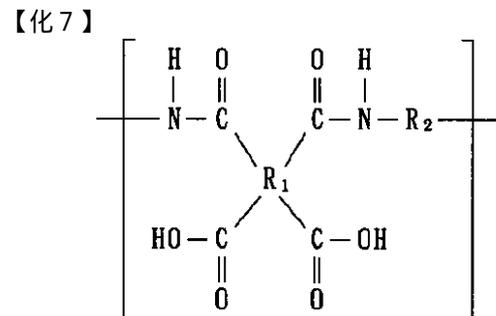
【請求項3】 下記一般式(化5)：



〔式中R₁ は一般式(化1)中のR₁ と同義である〕で表されるテトラカルボン酸、又はその誘導体を主成分とする酸成分と、下記一般式(化6)：

【化6】 H₂N-R₂-NH₂

〔式中R₂ は一般式(化1)中のR₂ と同義である〕で表されるジアミンを主成分とするジアミン成分とを反応させ、下記一般式(化7)：



〔式中R₁ 及びR₂ は一般式(化1)中のR₁ 及びR₂ と同義である〕で表される繰返し単位を含有するポリアミド酸を主構成要素とするフッ素化ポリアミド酸を製造する工程、トラッキング用プレグループ付原盤を用いたキャスト法により前記フッ素化ポリアミド酸をイミド化し、プレグループ付フッ素化ポリイミド基板を製造する

工程、該プレグループ付フッ素化ポリイミド基板のプレグループ形成面に情報記録層を形成する工程、の各工程からなることを特徴とする情報記録ディスクの製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の情報記録層を覆うように光学的に透明な保護層を形成する工程を有することを特徴とする情報記録ディスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、画像ファイル、文書ファイル、及び計算機システムにおけるファイルメモリ用として用いる透明性、複屈折性、低吸水性、耐熱性、表面精度、平面精度に優れた情報記録ディスク及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光による情報の書き込み、読み出し可能な光ディスク記憶方式及び光と磁気による情報の書き込み、読み出し可能な光磁気ディスク記憶方式は、面記録密度が高く、小形で大容量の記憶装置として近年急速な発展を見せている。これらの記憶方式は、大容量、非接触記録・再生、高速ランダムアクセス、長寿命等の特徴を有しており、例えば光ディスク記憶方式の代表的な例は、透明基板上に情報記録媒体の薄膜を形成し、この情報記録媒体上に保護層を設けた後、透明基板側から数μm径に絞ったレーザー光を照射することにより、情報の書き込み、読み出しを行うものである。ここで、透明基板としては、使用波長での透明性、低複屈折性、低吸水性、耐熱性、高平面精度、高表面精度を具備すると共に、優れた成形加工性、量産性、ハンドリング性等を満足することが要求される。従来、ガラス及びプラスチックが基板材料として検討されてきたが、ガラスは本質的にぜい性材料であるため、割れ易いという実用上の欠点を有しており、現在はアクリル、ポリカーボネート等のプラスチック材料からなる基板が主として実用に供せられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】情報記録ディスクを構成する基板としてアクリルを用いた場合、アクリルは透明性、複屈折性、成形加工性に優れているが、ぜい性材料であるため高速回転時に破壊し易く、また吸水性も大

20

30

40

50

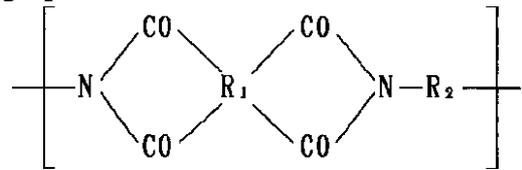
きいためソリ変性を生じ易いという欠点を有している。また、ポリカーボネートは強度的には使用に耐えうるが、量産性を加味した射出成形により基板を成形した場合、ポリカーボネートは光弾性定数が大きいため成形歪により複屈折が大きくなり、これに起因した書き込み・読み出しエラーをなくすため成形条件を精密にコントロールしなければならないという大きな問題点を有している。この問題点を解決するため、成形歪みの生じないキャスト法により基板を成形した場合にも、ポリカーボネートが溶媒の存在下で結晶化し易いため、透明性の高い基板を得ることが困難である。また、基板面への情報記録媒体の形成は、通常、蒸着、スパッタリング等の手法を用いているが、この場合にも基板にはかなりの熱が付加し、上記通常のプラスチック材料を用いた基板では耐熱性に欠けるため、基板に熱変形が生じ易いという欠点を有している。一方、情報記録ディスクの基板面には、トラッキング用のプレグループを形成しておく必要があるが、このプレグループの形成においても、基板材料及び製造上の制約が大きな問題となっている。本発明は、*

* 上記問題点にかんがみ、透明性、複屈折性、吸水性、耐熱性、表面精度、平面精度、成形加工性、量産性、ハンドリング性に優れ、且つトラッキング用プレグループの形成も容易な情報記録ディスク及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

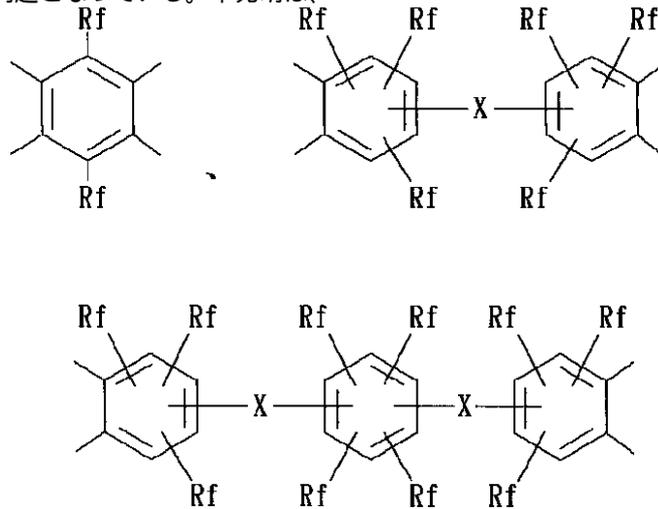
【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は、情報記録ディスクに関する発明であって、下記一般式(化1)：

10 【化1】



〔式中R₁は下記式(化2)〕

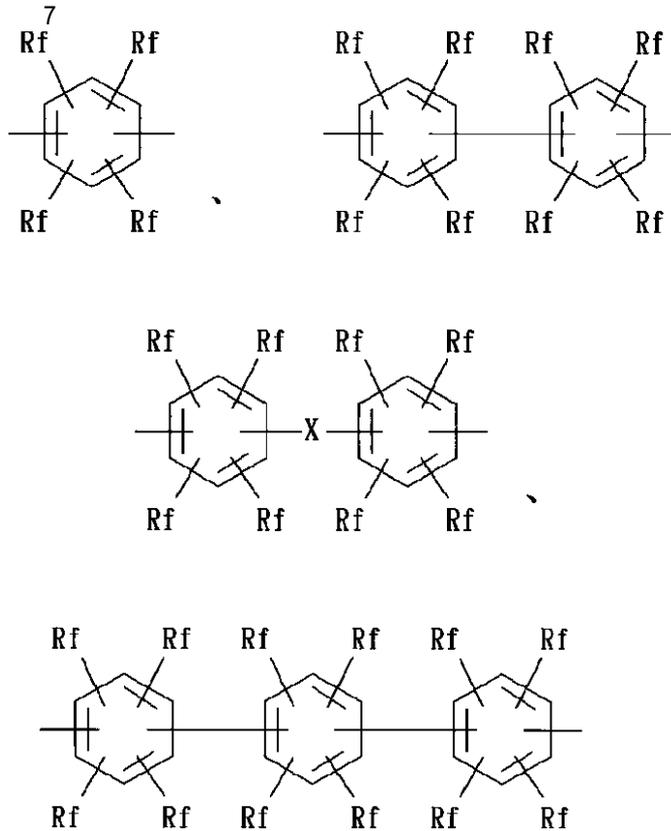
【化2】



で表される基のうちのいずれかの基、R₂は下記式(化3)：

【化3】

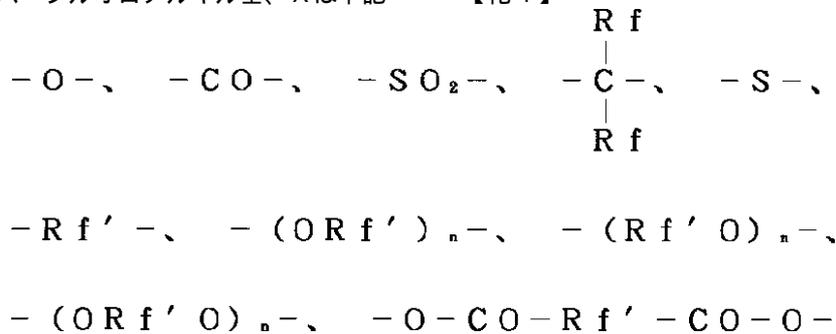
(5)



で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中 R f はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記*

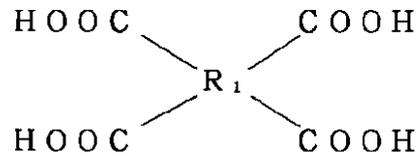
*式(化4) :

【化4】



(ここで式中R f はパーフルオロアルキレン基、nは1~10の数を示す)で表される基のうちのいずれかの基である)で表される繰返し単位を含有するポリイミドを主構成要素とするフッ素化ポリイミドからなる基板と、該基板の片面に形成されたトラッキング用プレグループと、該プレグループ付基板のプレグループ形成面に設けられた情報記録層とからなることを特徴とする。本発明の第2の発明は、他の情報記録ディスクに関する発明であって、上記第1の発明における情報記録層を覆うように、光学的に透明な保護層を設けたことを特徴とする。また本発明の第3の発明は、上記第1の発明の情報記録ディスクの製造方法に関する発明であって、下記一般式(化5) :

【化5】



40 [式中R₁ は一般式(化1)中のR₁ と同義である]で表されるテトラカルボン酸、又はその誘導体を主成分とする酸成分と、下記一般式(化6) :

【化6】H₂N - R₂ - NH₂

[式中R₂ は一般式(化1)中のR₂ と同義である]で表されるジアミンを主成分とするジアミン成分とを反応させ、下記一般式(化7) :

【化7】

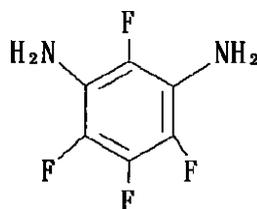
体であるフッ素化ポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたテトラカルボン酸成分とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸成分を混合して用いる場合がある。その場合は、複数又は単一のジアミン成分のモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸成分のモル数の合計が等しいかほぼ等しくするようにする。前述のポリアミド酸などの重合溶液において、その溶液の濃度は5~40重量% (10~25重量%であることが好ましい)、また前記ポリマー溶液の回転粘度(25)は、50~5000ポアズであることが好適である。

【0014】本発明において使用するトラッキング用プレグループ付原盤は、例えば特願昭59-20732号明細書に例示する通常の情報記録層ディスク原盤作製工程により容易に得ることができる。更に、本発明においては、キャスト法を用いてフッ素化ポリイミド基板を成形しているが、必ずしもキャスト法による成形に限定するものではなく、高度な平面精度及び表面精度が得られれば、通常のポリイミドの成形法である流延法を用いて成形してもよい。

【0015】以上述べたように、上記フッ素化ポリイミド樹脂からなるプレグループ付基板を用いた情報記録層ディスクをキャスト法により製造すれば、フッ素化ポリイミド樹脂特有の高度な透明性、低吸水性、低複屈折性、高度な耐熱性に加えて、表面精度、平面精度に優れた情報記録ディスクを得ることができる。

11.644g (20.0mmol) と以下の構造式(化9)で示される2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン:

【化9】



3.602g (20.0mmol)、及びN,N-ジメチル

*【0016】

【作用】上記フッ素化ポリイミド樹脂は、近赤外域において透明であり、低複屈折性(主屈折率差 1×10^{-3} 以下)、低吸水性(飽和吸水率0.2%以下)、耐熱性を有し、情報記録ディスク用基板材料として極めて適切である。更に、本発明のフッ素化ポリイミド樹脂は、フッ素化ポリアミド酸をキャスト成形することにより容易に基板化できるため、プレグループ付原盤をキャスト型として使用すれば、表面精度、平面精度に優れたプレグループ付基板を容易に得ることができる。また、フッ素化ポリイミド樹脂は耐熱性があるため、基板面へ情報記録媒体を蒸着、スパッタリング等で形成する場合、基板の変形を生じることがない。

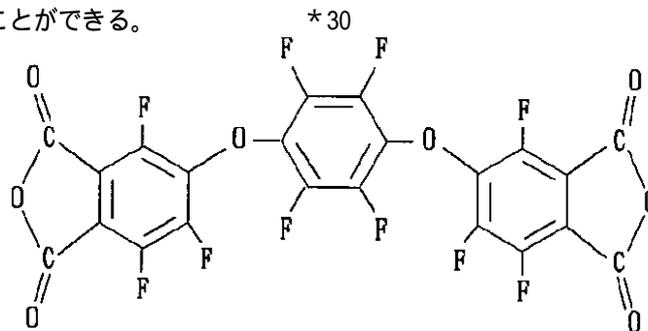
【0017】

【実施例】以下、具体的実施例により本発明の情報記録ディスクについて詳細に説明する。本発明の実施例では全フッ素化ポリイミド樹脂を用いた情報記録ディスクについて例示するが、これに限定されるものではなく、一部フッ素化されたポリイミド樹脂を用いた情報記録ディスクであってもよい。また、下記実施例中、イミド化の確認は、赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の対称、及び非対称伸縮振動による特性吸収から行い、光透過性は紫外-可視吸収スペクトルを測定することで行った。

【0018】実施例1

三角フラスコに以下の構造式(化8)を持つ1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物:

【化8】



アセトアミド(DMAc)86gを加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で3日間かくはんし、ポリアミド酸のDMAc溶液を得た。この溶液を図1に示すようなプレグループ付原盤型を具備した1.2mmのキャピティー厚を有するキャスト型中に封入し、70で2時間、160で1時間、250で30分、350で1時間の条件でイミド化を行い、固化した基板をキャスト型から離型することにより、1.2mm厚のプレグループ付フッ素化ポリイミド基板を得た。すなわち、図1は、キャスト成形法を例示する工程図である。図1において、符号1はモールド型、2はプレグループ付原盤型、3はガ

3.602g (20.0mmol)、及びN,N-ジメチル

スケット、4はフッ素化ポリアミド酸、5は締付け治具、6はプレグループ、7はプレグループ付フッ素化ポリアミド基板を意味する。

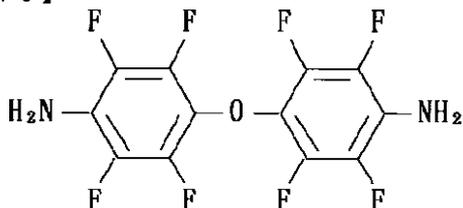
【0019】このポリアミド基板の赤外吸収スペクトルを測定するとイミド基に特有の吸収が、 1790 cm^{-1} に現れ、イミド化が完全に進行したことが確認できた。このポリアミド基板の波長 $0.8\sim 1.7\ \mu\text{m}$ の範囲での光吸収を測定したところ、図2に示すとおり、水の吸収以外に光の吸収は見受けられなかった。また、以下に示す比較例1で作製した従来のポリアミドフィルムに比べて小さかった。すなわち、図2は、実線は実施例1の全フッ素化ポリアミド、破線は比較例1のポリアミドにおける、それぞれ光の吸光度の波長依存性を示すグラフである。図2において、縦軸は吸光度、横軸は波長(μm)を表す。

【0020】このようにして作製したプレグループ付フッ素化ポリアミド基板を外径 130 mm 、内径 15 mm の形状に加工した後、該基板のプレグループ形成面に、例えば光エネルギーにより変化可能な CS_2 - Te プラズマ重合膜を記録層として厚み $300\ \text{\AA}$ に付した。更に、この記録層上にスパッタリングにより、酸化ケイ素からなる厚さ $10\ \mu\text{m}$ の透明保護層を設け、図3に示すような情報記録ディスクを作製した。すなわち図3は、フッ素化ポリアミドを基板として用いた情報記録ディスクの構成を例示する図である。図3において、符号7は図1と同義であり、8は情報記録層、9は保護層、10は情報記録ディスクを意味する。この情報記録ディスク10をディスクドライブ装置のターンテーブル上に設置し、 1800 rpm で回転させながら 4 mW の出力で記録、 3 mW の出力で再生したところ、良好な記録再生特性を得ることができた。

【0021】実施例2

三角フラスコに1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物 11.644 g (20.0 mmol)と以下の構造式(化10)で示されるビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル:

【化10】



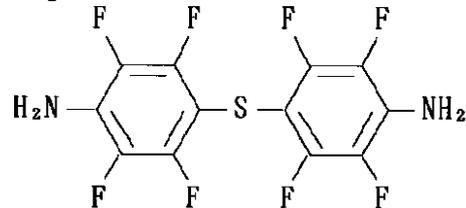
6.883 g (20.0 mmol)、及びDMAc 105 g を加え、以下実施例1と同様な方法でプレグループ付フッ素化ポリアミド基板を成形した。この基板の吸収スペクトルを測定したところ、波長 $0.8\sim 1.7\ \mu\text{m}$ の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見受けられなかった。また、比較例1で作製した従来のポリアミドフィルムに

比べて小さかった。次いで、上記プレグループ付フッ素化ポリアミド基板のプレグループ形成面に、記録層及び保護層を形成して情報記録ディスクを得た。このようにして作製した情報記録ディスクは、実施例1と同様、良好な記録再生特性を示した。

【0022】実施例3

三角フラスコに1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物 11.644 g (20.0 mmol)と以下の構造式(化11)で示されるビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルフィド:

【化11】

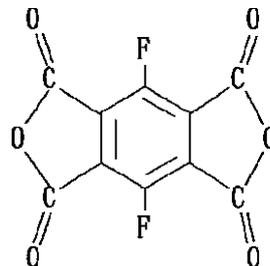


7.205 g (20.0 mmol)、及びDMAc 107 g を加え、以下実施例1と同様な方法でプレグループ付フッ素化ポリアミド基板を成形した。この基板の吸収スペクトルを測定したところ、波長 $0.8\sim 1.7\ \mu\text{m}$ の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見受けられなかった。また、比較例1で作製した従来のポリアミドフィルムに比べて小さかった。次いで、上記プレグループ付フッ素化ポリアミド基板のプレグループ形成面に、記録層及び保護層を形成して情報記録ディスクを得た。このようにして作製した情報記録ディスクは、実施例1と同様、良好な記録再生特性を示した。

【0023】実施例4

三角フラスコに以下の構造式(化12)を持つ1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物:

【化12】



5.082 g (20.0 mmol)と2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン 3.602 g (20.0 mmol)、及びDMAc 49 g を加え、以下実施例1と同様な方法でプレグループ付フッ素化ポリアミド基板を成形した。この基板の吸収スペクトルを測定したところ、波長 $0.8\sim 1.7\ \mu\text{m}$ の範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見受けられなかった。また、比較例1で作製した従来のポリアミドフィルムに比べて小さかった。次いで、上記プレグループ付フッ素化ポリアミド基

板のプレグループ形成面に、記録層及び保護層を形成して情報記録ディスクを得た。このようにして作製した情報記録ディスクは、実施例1と同様、良好な記録再生特性を示した。

【0024】実施例5

三角フラスコに1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物5.082g(20.0mmol)とビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル6.883g(20.0mmol)、及びDMAc68gを加え、以下、実施例1と同様な方法でプレグループ付フッ素化ポリイミド基板を成形した。この基板の吸収スペクトルを測定したところ、波長0.8~1.7μmの範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見受けられなかった。また、比較例1で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。次いで、上記プレグループ付フッ素化ポリイミド基板のプレグループ形成面に、記録層及び保護層を形成して情報記録ディスクを得た。このようにして作製した情報記録ディスクは、実施例1と同様、良好な記録再生特性を示した。

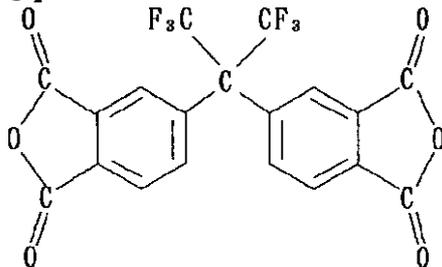
【0025】実施例6

三角フラスコに1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物5.082g(20.0mmol)とビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルフィド7.205g(20.0mmol)、及びDMAc70gを加え、以下、実施例1と同様な方法でプレグループ付フッ素化ポリイミド基板を成形した。この基板の吸収スペクトルを測定したところ、波長0.8~1.7μmの範囲で水の吸収以外に吸収ピークは見受けられなかった。また、比較例1で作製した従来のポリイミドフィルムに比べて小さかった。次いで、上記プレグループ付フッ素化ポリイミド基板のプレグループ形成面に、記録層及び保護層を形成して情報記録ディスクを得た。このようにして作製した情報記録ディスクは、実施例1と同様、良好な記録再生特性を示した。

【0026】比較例1

三角フラスコに、以下の構造式(化13)を持つ2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物:

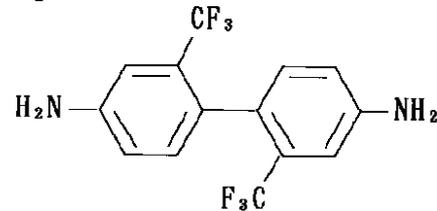
【化13】



8.885g(20.0mmol)と以下の構造式(化14)で示される2,2-ビス(トリフルオロメチル)

-4,4-ジアミノビフェニル:

【化14】



6.405g(20.0mmol)及びDMAc87gを加え、以下実施例1と同様な方法でプレグループ付フッ素化ポリイミド基板を成形した。このポリイミドフィルムの波長0.8~1.7μmの範囲での光の吸収を測定したところ、図2の破線で示すとおり、1.1μm付近にC-H結合の伸縮振動の3倍音による吸収が、また1.4μm付近にはC-H結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収が、また1.65μm付近ではC-H結合の伸縮振動の2倍音による吸収が現れた。これらの結果から、本発明の全フッ素化ポリイミドは従来のものと比較して、近赤外領域での光透過損失率が極めて小さいことが明らかとなった。次いで、上記プレグループ付フッ素化ポリイミド基板のプレグループ形成面に、記録層及び保護層を形成して情報記録ディスクを得た。このようにして作製した情報記録ディスクの記録再生特性は極めて悪いものとなった。

【0027】

【発明の効果】以上示したように、フッ素化ポリイミド基板を基板材料として用いた本発明の情報記録ディスクによれば、フッ素化ポリイミドが極めて透明性、複屈折性、吸水性、耐熱性に優れているため、フッ素化ポリアミド酸を基板材料とし、プレグループ付原盤型を用いたキャスト法により、優れた表面精度及び平面精度を有するプレグループ付フッ素化ポリイミド基板を容易に得ることができ、その結果、該基板のプレグループ形成面に情報記録層と必要に応じて保護層を形成した情報記録ディスクは、従来の情報記録ディスクと比べ、極めて良好な記録再生特性を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】キャスト成形法を例示する工程図である。

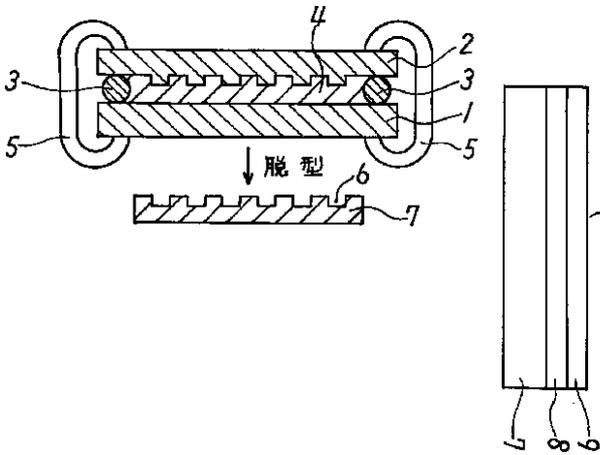
【図2】実線は実施例1の全フッ素化ポリイミド、破線は比較例1のポリイミドにおける、それぞれ光の吸光度の波長依存性を示すグラフである。

【図3】フッ素化ポリイミドを基板として用いた情報記録ディスクの構成を例示する図である。

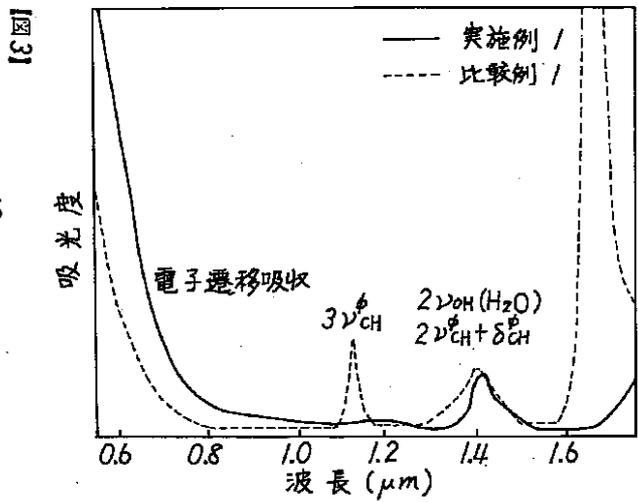
【符号の説明】

1...モールド型、 2...プレグループ付原盤型、 3...ガスカート、 4...フッ素化ポリアミド酸、 5...締付け治具、 6...プレグループ、 7...プレグループ付フッ素化ポリイミド基板、 8...情報記録層、 9...保護層、 10...情報記録ディスク

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成4年10月8日

【手続補正1】

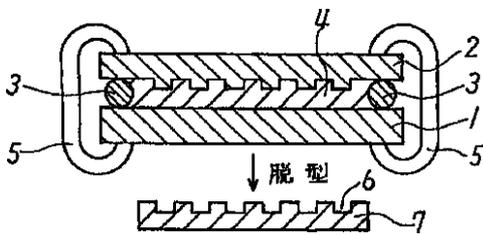
【補正対象書類名】図面

*【補正対象項目名】全図

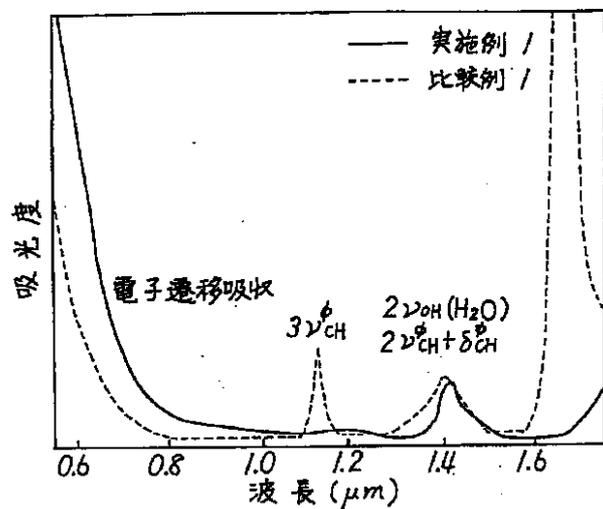
【補正方法】変更

*【補正内容】

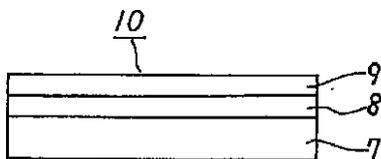
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 重邦
 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
 本電信電話株式会社内