

УДК 667.28;773.79

© 1992 г.

**ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННОЙ ПАМЯТИ***Герасимова Т. Н., Шелковников В. В.*

Обобщены и систематизированы литературные данные по использованию органических красителей в оптических дисках постоянной памяти с записью информации излучением полупроводникового лазера в области 780–830 нм. Рассмотрены вопросы соответствия свойств различных классов органических красителей основным требованиям, предъявляемым к регистрирующим средам для оптических дисков. Сформулированы тенденции дальнейшего развития области органических красителей для лазерной записи дискретной информации.

Библиография – 232 ссылки.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	102
II. Регистрирующие слои для оптических дисков на основе органических соединений . . . . .	103
III. Красители для оптических дисков с поглощением в ближней ИК-области спектра . . . . .	106
IV. Заключение . . . . .	119

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы за рубежом получают широкое распространение дисковые носители оптической информации, обладающие по сравнению с магнитными дисками рядом преимуществ: более высокая плотность записи, возможность бесконтактного считывания, длительность сохранения записанной информации и др. Они в основном используются во внешних запоминающих устройствах ЭВМ (ЗУ ЭВМ). Запись информации на оптическом диске осуществляется фокусированным лучом лазера, оставляющим на поверхности активного слоя какой-либо след. Считывание проводится тем же лазером меньшей мощности по изменению характеристик отраженного луча [1–5].

По характеру режима записи/считывания и свойствам носителя записи ЗУ подразделяются на три типа: постоянные ЗУ, устройства с однократной записью и многократным считыванием (DRAW или WORM) и реверсивные. Данный обзор посвящен проблеме органических красителей для оптических дисков типа DRAW.

Оптический диск представляет собой профилированную подложку с нанесенным на нее активным слоем толщиной  $< 1$  мкм. Механизм воздействия лазерного луча на светочувствительный слой может быть различным. Наибольшее распространение получил абляционный процесс, при котором энергия лазерных импульсов длительностью  $\leq 1$  мкс превращается в тепловую энергию, вызывая повышение температуры в точке экспозиции до  $1000^\circ\text{C}$  и более. Это приводит к плавлению пленки и непригодности материала вследствие его испарения и/или разложения. В результате этого процесса образуются ямки (питы) диаметром  $\leq 1$  мкм.

Считывание информации проводится лучом лазера с энергией, меньшей пороговой, по разнице коэффициента отражения от пита и поверхности фона. Количественной характеристикой записи является отношение сигнал/шум в точке записи (CNR, carrier noise ratio) [6–9].

Регистрирующая LWR-(laser write and read) среда оптического диска может иметь моно, двух- или трехслойную структуру. Наиболее распространен монослой металла, нанесенный на подложку методом вакуумного напыления в виде тонкой ( $\sim 30$  нм) пленки. Запись приводит к уменьшению отражения от поверхности питов относительно фона. В двухслойной (антирефлексной) структуре пленка металла покрывается слоем органического красителя толщиной  $\leq 100$  нм. Это приводит к снижению отражения от поверхности регистрирующего слоя до  $\sim 5\%$  и повышению его чувствительности. В питах, полученных при абляции, коэффициент отражения возрастает до  $\sim 90\%$ . В трехслойной структуре поглощающий слой отделен от металлического зеркала прозрачным диэлектриком, что приводит к повышению эффективности использования энергии лазерного луча, т. е. дополнительному повышению чувствительности материала [8, 10]. Естественно, увеличение числа слоев точно контролируемой толщины приводит к усложнению изготовления и удорожанию оптического диска. Регистрирующая среда является ключевым компонентом оптического диска и должна обеспечивать высокую чувствительность к лазерному излучению ( $\sim 10^{-2}$  Дж/см<sup>2</sup>), высокое разрешение записи ( $\geq 1000$  лин/мм), ее достаточную контрастность (CNR  $\geq 50$  дБ), запись в реальном масштабе времени и возможность немедленного считывания, а также достаточное время сохранения записи ( $\geq 10$  лет) [8–12].

На первом этапе развития оптических дисковых ЗУ использовались газовые лазеры. С начала 1980-х годов преобладающее распространение получили твердотельные диодные лазеры, обладающие рядом преимуществ, а именно низкой ценой, малыми габаритами, долговечностью, стабильностью в эксплуатации, возможностью быстрого переключения. В настоящее время системы оптической памяти основаны на использовании полупроводниковых лазеров на GaAlAs с генерацией в области 780–850 нм [13–15].

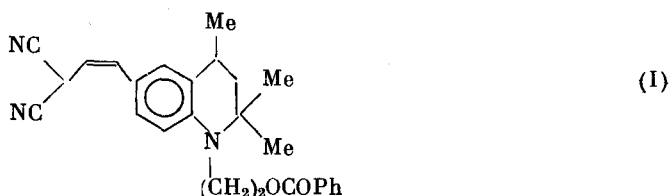
## II. РЕГИСТРИРУЮЩИЕ СЛОИ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ДИСКОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Систематический поиск оптимальных материалов фототермической записи среди металлов и халькогенидов показал, что наилучшие характеристики обеспечивают теллур и его сплавы [5], однако производство оптических дисков на их основе затруднено из-за легкости окислительной дегградации теллура во влажной атмосфере [14]. Это обусловило интерес к LWR-средам на органических красителях, высокая устойчивость и меньшая токсичность которых делают их более конкурентоспособными по сравнению с Те-содержащими слоями [11].

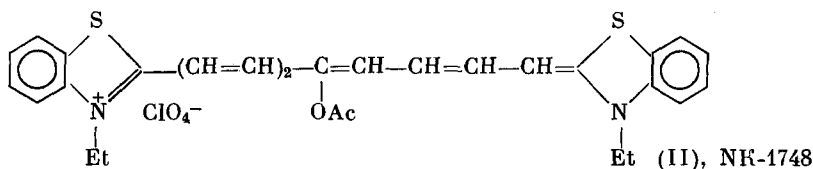
Начало использованию органических материалов для лазерной записи было положено Карлсоном в 1969 г. [16]. Запись лучом гелий-неонового лазера на пленке, содержащей краситель триарилметанового ряда в нитроцеллюлозе, производилась за счет обесцвечивания красителя. Позднее были предложены два новых процесса лазерной записи на органическом красителе. В первом использовалась двухслойная структура краситель — полимер. Под действием излучения аргонового лазера происходила диффузия красителя в полимерный субстрат, вызывающая изменение спектральных характеристик слоя. В качестве регистрирующей системы использовались 1,4-диаминоантрахинон и ряд полиметиновых красителей (ПМК) на пленке полиэтилентерефталата толщиной 50 мкм [17].

Второй процесс, получивший затем широкое распространение, включал запись лазерным лучом за счет абляции на пленке органического красителя, нанесенной методом вакуумного напыления на отражающую поверхность (слой алюминия толщиной 30 нм на стеклянной подложке) [18]. Для слоя флуоресцеина толщиной 58 нм достигалось поглощение 90% падающего света. Считывание производилось по разности коэффициентов отражения от поверхности образующихся при записи пиков и слоя красителя. По чувствительности и контрастности записи этот материал превосходил монослойные структуры на основе металлов [18].

Недостатком системы, предложенной в [18], является возможность кристаллизации красителя в напыленном слое, приводящей к снижению величины CNR. Этого процесса удалось избежать Лоу с сотр. [19], предложившим использовать в качестве поглощающего слоя краситель, растворенный в полимерной матрице. Пленка поливинилацетата толщиной 59 нм, содержащая 20% (по массе) красителя (I) и нанесенная на отражающий слой алюминия, превосходила по чувствительности и контрастности при записи гелий-кадмиевым лазером слои на основе теллура. Подобные двухслойные структуры на основе органических красителей, чувствительных в видимой области спектра, позднее были описаны неоднократно [20, 21]

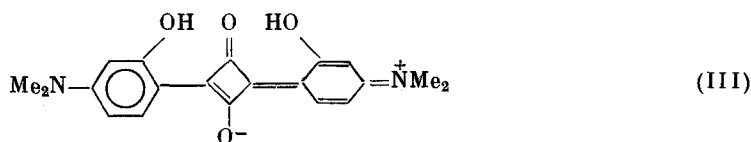


Первое сообщение о DIP-системе (dye in polymer), чувствительной к излучению в ближней ИК-области спектра, появилось в 1981 г. [13]. Пленка толщиной 105 нм, содержащая 20% ПМК (II) в поливинилацетате и нанесенная на алюминизированную стеклянную подложку, проявляла при записи лазерным лучом с  $\lambda_{\text{рег}}=835$  нм чувствительность в 3,5 раз большую, чем монослой теллура толщиной 15 нм



Спектры поглощения красителя (II) в пленке и метаноле приведены на рис. 1.

В том же году появились публикации об использовании для лазерной записи поглощающих в ближней ИК-области пленок ванадилфталацианина [22] и скварилиевого красителя (III) [23]



Для использования органического красителя в качестве регистрирующей среды отражающего типа в монослойной структуре необходимо, чтобы формируемая из него пленка имела достаточно высокий коэффициент отражения. Данные, подтверждающие такую возможность, впервые полу-

чены в 1983 г. [24]. Было показано, что пленка красителя нафтохинонового ряда толщиной 50 нм, нанесенная вакуумным напылением на подложку из полиметилметакрилата (ПММА) и поглощающая более 40% падающего света при коэффициенте отражения >20%, обеспечивает достаточную чувствительность к излучению диодного лазера и хорошие характеристики записи (CNR >50 дБ при мощности импульсов  $\leq 5,5$  мВт).

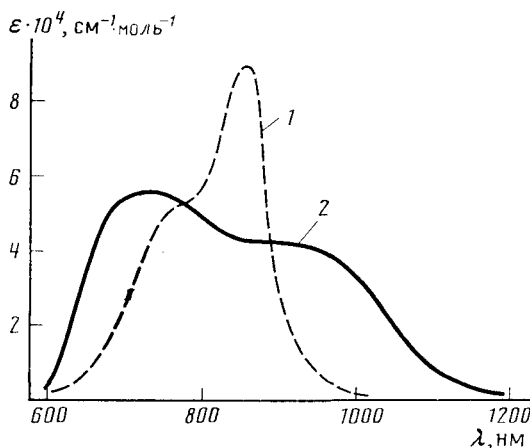
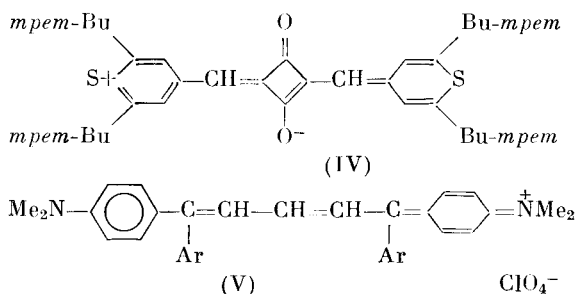


Рис. 1. Спектры поглощения красителя (II) в метаноле (1) и в матрице поливинилацетата (2)

Еще более высокие величины CNR были достигнуты в [25, 26] для монослойных структур, полученных центрифугированием растворов красителей (IV) и (V) на профилированные диски из ПММА и стекла



Как отмечалось выше, образование пиков в регистрирующих средах типа LMR является в основном фототермическим процессом, в котором перевод падающей энергии света в тепло осуществляется тем эффективнее, чем эффективнее происходит поглощение света и последующая колебательная релаксация молекул красителя. Исследование механизма этого процесса в DIP-слоях, проведенное в работах [6, 23, 26, 27] и сравнение со слоями на основе теллура и других металлов, позволило определить оптимальные характеристики регистрирующих сред и записи на них: мощность лазерного луча 5–10 мВт при его диаметре 1 мкм; пороговая энергия записи 0,1–0,2 нДж/бит; энергия, необходимая для полного раскрытия пика и получения удовлетворительного CNR (50–60 дБ) 0,5–1,0 нДж/бит; оптимальная толщина слоя 60–120 нм; время записи 50–100 пс. Для достижения этих показателей регистрирующий материал

должен обладать высоким коэффициентом экстинкции ( $\sim 10^5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) при длине волны записи, низкой теплопроводностью ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ кал}/(\text{с} \cdot \text{град})$ ) и теплоемкостью, а также достаточно низкими температурами плавления и испарения ( $100\text{--}250^\circ \text{C}$ ).

Важным свойством, определяющим пригодность органических красителей как активных сред в оптических дисках памяти, является их химическая и фотохимическая устойчивость в условиях хранения дисков, а также устойчивость к действию считывающего луча [15]. Тестирование регистрирующих слоев включает выдерживание при повышенной температуре ( $35\text{--}70^\circ \text{C}$ ) во влажной атмосфере ( $90\text{--}95\%$  относительной влажности), облучение видимым светом при  $\geq 50\,000 \text{ лк}$  и непрерывное считывание информации в течение длительного времени.

Характеристики DIP-слоя зависят не только от поглощающего красителя, но и от свойств полимера. Определение пороговой энергии записи на DIP-слоях красителя (I) с различными полимерами (поливинилацетат, поливинилбутираль, ПММА, поликарбонат и др.) показало, что вязкость и температура стеклования последних не влияют на чувствительность регистрирующего материала [28]. Тем не менее размер пита, а следовательно, и качество записи зависит от вязкости из-за проявления процесса обратного затекания пита после записи [7]. К настоящему времени опубликован ряд обзорных работ, в которых сформулированы основные критерии, определяющие подбор компонентов для таких материалов (красителей и полимеров), их соотношения, оптимальные физические и химические свойства полимерных носителей [9, 11, 15]. Подробно эти вопросы изложены в обзоре Пирсона [29].

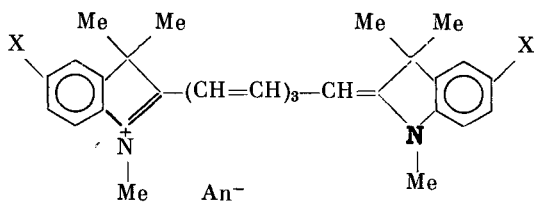
Дальнейшее совершенствование органических регистрирующих сред для оптических ЗУ на основе полупроводниковых лазеров связано прежде всего с интенсивным развитием работ по синтезу термически и фотохимически стабильных органических красителей с интенсивным поглощением в ближнем ИК-спектральном диапазоне и их опробованием в системах записи. Существующее положение дел и перспективы развития в области ИК-красителей для оптических дисков освещены ниже.

### III. КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ДИСКОВ С ПОГЛОЩЕНИЕМ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА

#### 1. Полиметиновые красители

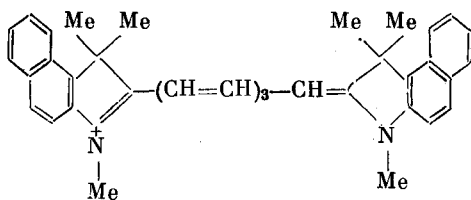
Наиболее широкое распространение в лазерной записи получили ПМК, пленки которых обладают достаточно высоким коэффициентом отражения (до  $40\%$ ), обеспечивающим хорошую контрастность записи [11, 14]. Чаще всего используются симметричные ПМК, содержащие в качестве концевых групп остатки индолина, хинолина, бензтиазола, бензоксазола и др. Поглощение в области генерации полупроводникового лазера достигается при наличии в молекуле красителя цепочки из семи или более метиновых групп\*, поэтому наиболее часто в патентной литературе в качестве красителей для оптических дисков упоминаются 1,1',3,3,3',3-гексаметилиндо-трикарбоцианиниодид (краситель NK-125, (VI)) [38–41], его перхлорат [42–44], 4- и 5-хлорзамещенные красителя (VI) [45, 46], в том числе краситель NK-2883 (VII) [47–49], 1,1',3,3,3',3-гексаметил-4,4',5,5'-добензо-2,2'-индотрикарбоцианинперхлорат (краситель NK-2014, (VIII)), [38, 50–59] и 3,3'-диметилтиатрикарбоцианиниодид [60–63]

\* Описано использование для записи полупроводниковым лазером дикарбоцианов с максимумом поглощения до  $700 \text{ нм}$  [30–37].



(VI), NK-125 : X = H, An = I<sup>-</sup>

(VII), NK-2883 : X = Cl, An = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

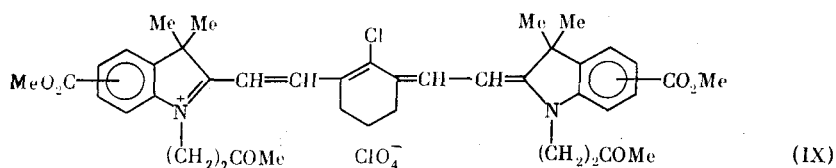


(VIII), NK-2024,  $\lambda_{\text{max}} \text{ погл}} = 782 \text{ нм}$

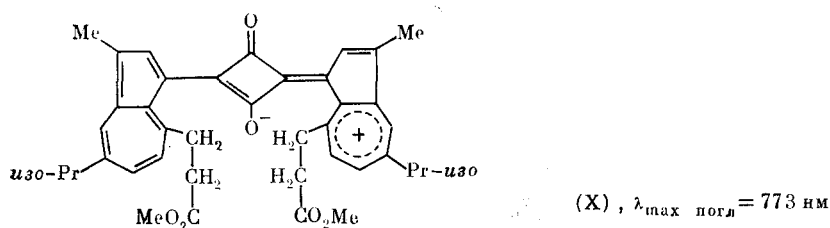
Гетероциклические атомы азота в молекулах таких красителей могут содержать помимо метильной другие алкильные либо замещенные алкильные группы (Et, Pr, Bu, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH и др.) [30–35, 37, 53, 64, 65], а ароматические кольца — электронодонорные или электроноакцепторные заместители [31–36]. В их спектрах содержатся интенсивные полосы поглощения в области 740–780 нм. Наиболее глубоко окрашенными при равной длине полиметиновой цепочки являются производные бенз[с, d]индола [66].

Углубление окраски ПМК может быть достигнуто путем увеличения длины внешней полиметиновой цепи красителя. В ряду симметричных полицианинов ее удлинение на одну виниленовую группу приводит к смещению максимума поглощения на 90–100 нм в длинноволновую область спектра [67]. Так, первым красителем полиметинового ряда, использованным для записи информации полупроводниковым лазером, был тетракарбоцианин(II) [13]. Известно, однако, что увеличение числа виниловых групп до 4 и более приводит к резкому падению экстинкции и сглаживанию кривой поглощения вследствие *транс*→*цис*-изомеризации в полиметиновой цепочке [68]. При этом существенно снижается также термическая и фотохимическая устойчивость красителя [69].

Один из подходов, позволяющих получить батохромный эффект и одновременно повысить устойчивость молекулы ПМК, состоит в осуществлении циклизации части хромофора мостиковыми группировками, жестко фиксирующими отдельные звенья полиметиновой цепи [69]. Известен ряд патентов по использованию в оптических дисках индо- и тиатри(пента)карбоцианинов с ди- либо триметиленовым мостиком во внешней полиметиновой цепи [70–80]. Так, пленка красителя (IX) толщиной 75 нм, нанесенная центрифугированием на стеклянную подложку, имеет коэффициент отражения 37% и обеспечивает достаточную чувствительность к излучению полупроводникового лазера при 830 нм и высокое значение CNP. Запись устойчива к выдерживанию при 50°С во влажной атмосфере (после 150 ч значение CNP снижается на 3% и менее) и к облучению лампой дневного света мощностью 500 Вт (после 100 ч снижение CNP на ≤4% и менее) [72]. Роль мостика могут выполнять гидрированные ароматические либо гетероароматические циклы [11, 81, 82].

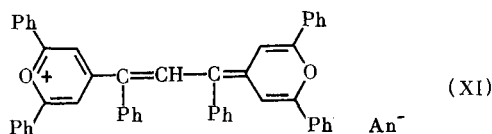


Довольно широкое распространение в материалах для лазерной записи получили ПМК, содержащие между остатками гетероциклов фрагмент квадратной либо кроконовой кислоты [12, 14, 26, 83–85]. Подходы к синтезу скварилиевых красителей с поглощением в ближней ИК-области спектра описаны в [86]. Их максимумы поглощения смещены относительно спектров соответствующих симметричных ПМК с линейными полиметиновыми цепочками на 20–60 нм в длинноволновую область. Наибольшее число патентов посвящено скварилиевым красителям типа (X), содержащим в качестве концевых групп азуленовые циклы [87–89] или их азааналоги [90]. Описаны активные слои на основе диазулилтри-



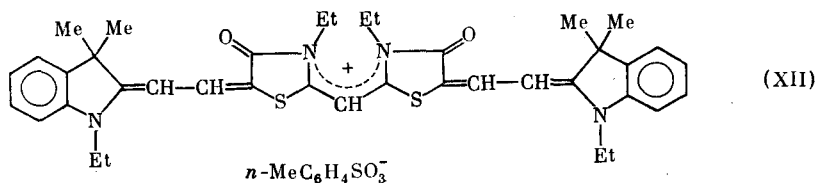
и диазулилпентаметинцианинов, содержащих в молекуле одинаково или различно замещенные азуленовые циклы [91, 92]. Их спектры поглощения подобны спектрам ПМК — производным индолизина [93], также используемым в оптических дисках [94]. Замещение атомов водорода в азуленовых циклах на алкильные группы приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения в электронном спектре и повышению растворимости в органических средах [89, 92].

Интенсивное поглощение в ближней ИК-области спектра при сравнительно небольшой длине полиметиновой цепи может быть достигнуто заменой в молекуле ПМК азотистых гетероциклов на остатки пирилия, тио- или селенопирилия. Показано, что пирило- и тиопирилоцианины с тремя или пятью метиновыми группами обладают интенсивным поглощением в области 680–880 нм и пригодны для записи информации диодным лазером [60, 95–98]. В [95] для пленки красителя (XI) толщиной 100 нм показана высокая чувствительность и хорошее качество записи при 790 нм (устойчивость к видимому свету при 54 000 лк в течение 50 ч)



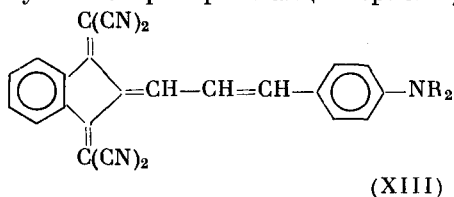
Хорошие результаты получены со скварилиевыми красителями типа (IV), содержащими пирилиевые либо тиопирилиевые циклы [11, 14, 26, 99]. Наличие в молекуле красителя *трет*-бутильных групп повышает его растворимость в органических средах и облегчает задачу формирования активных слоев методом центрифугирования [26].

Данных об использовании для оптической записи геми- и мероцианинов сравнительно немного. Они касаются производных индолина, оксоиндолизина, солей пирилия и их гетероаналогов [12, 100–107], несимметричных ПМК с азуленовым циклом [108–110], а также трех- и четырехъядерных ПМК с разветвленными либо линейными хромофорами [111, 112]. Так, запись при 790 нм на пленке красителя (XII),



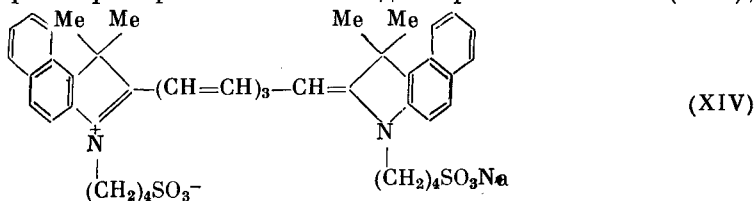
нанесенной на подложку из ПММА центрифугированием, дала высококонтрастное изображение, устойчивое к видимому свету [111].

Перспективным представляется поиск новых регистрирующих сред для оптических дисков среди глубокоокрашенных нейтральных ПМК типа (XIII), в молекулах которых роль акцепторной группы



играет остаток дицианометилениндана или его сернистого аналога [12, 113, 114].

Практически единственным методом формирования тонких пленок ПМК на форматированных подложках оптических дисков является центрифугирование их растворов в органических растворителях\*, из которых наиболее часто используются дихлорэтан и метилэтилкетон. Водные или водно-спиртовые растворы применимы лишь для красителей типа (XIV),

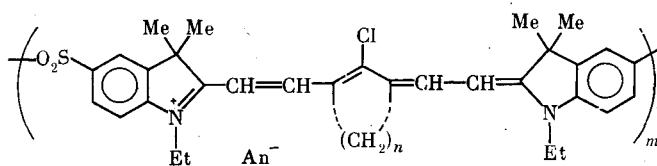


молекулы которых содержат в положениях 1 и 1' алкилсульфонатные группы [75, 115].

Малая растворимость солеобразных ПМК в органических средах, их склонность к кристаллизации являются факторами, затрудняющими получение устойчивых во времени однородных аморфных пленок, обладающих достаточным коэффициентом поглощения в области генерации полупроводникового лазера. Наиболее распространенным приемом, позволяющим преодолеть это затруднение, является создание DIP-пленок. Чаще всего для этой цели используют нитроцеллюлозу [55, 57–59, 97, 102, 104, 106], есть упоминания о применении поливинилбутираля, ПММА и ряда других полимеров и сополимеров [39, 40, 51, 56, 76, 83, 88]. Опи-

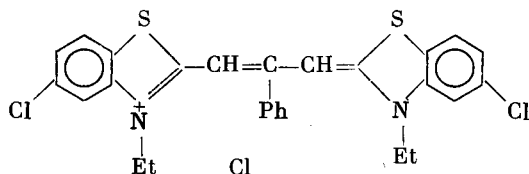
\* Метод вакуумного напыления применим лишь для ПМК скварилиевого типа [12, 84].

сано получение регистрирующих слоев на основе полимерных красителей типа (XV) [116, 117]. Положительный эффект, по-видимому, достигается при нанесении слоя, содержащего смесь двух красителей [44, 118, 119].

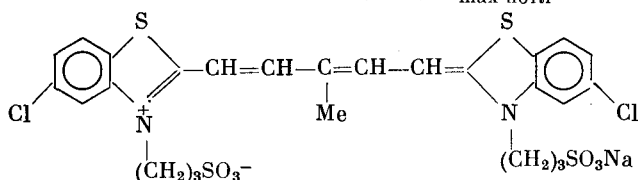


(XV)  $n=2, 3$

Новым и весьма перспективным методом нанесения регистрирующих слоев на отражающие подложки является технология Ленгмюра — Блоджетт [120]. Слои, полученные этим методом на основе *J*-агрегатов\* красителей (XVI) и (XVII), обладающих поглощением в различных обла-



(XVI),  $\lambda_{\text{max}} \text{ погл} \approx 670 \text{ нм}$



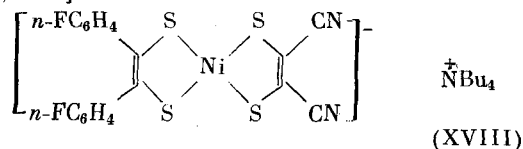
(XVII),  $\lambda_{\text{max}} \text{ погл} \approx 800 \text{ нм}$

стях спектра, описаны в [121]. Структура слоя, содержащего эти красители в пленках Ленгмюра — Блоджетт, и изменение его спектральных характеристик при действии диодного лазера при 780 нм, а также ксеноновой флеш-лампы приведены на рис. 2. Авторы полагают, что в спектральном интервале 400—800 нм, при толщине слоя каждого красителя в 10 монослоев, общей толщине LWR-слоя в 250 нм и ширине полосы поглощения *J*-агрегата порядка 50 нм возможно спектральное уплотнение информации в 8 раз.

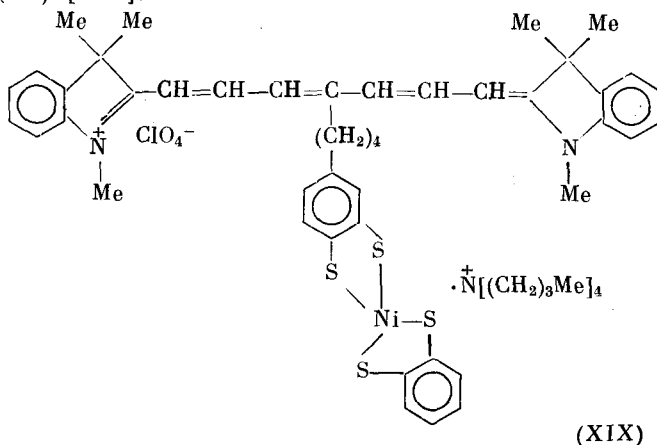
Известно, что ПМК характеризует низкая устойчивость к свету. О механизме выцветания этих красителей известно сравнительно немного, однако полагают, что оно протекает по окислительному типу [122]. В связи с этим регистрирующие слои на основе ПМК обычно включают тушители синглетного кислорода в количестве 10—50% от массы красителя. В качестве стабилизаторов используют производные алифатических и ароматических аминов [52, 63, 85, 123], ацетилацетонат никеля [76] или титана [65], а также другие комплексы переходных металлов. Органическими лигандами в них могут служить азометины алифатического либо ароматического ряда [58, 59, 124], производные *o*-фенилендиамина, *o*-окси- или *o*-аминотиофенола и др. [49, 55, 57]. Наибольшее распространение получили дитиобензилникель и его замещенные [61] и дитиены (дитиолаты) никеля и других переходных металлов [41, 42, 48,

\* *J*-Агрегация — процесс агрегирования молекул красителя, приводящий к смещению поглощения в длинноволновую область.

53, 54, 98, 100, 125–127]. Особенно эффективными стабилизаторами являются анионные соли дитиенов никеля, обладающие высокой чувствительностью к кислороду воздуха [128]. Есть патентные данные о том, что введение в регистрирующий слой на основе ПМК 15% тушителя (XVIII) снижает степень его деградации при облучении видимым светом на 75–80% [125, 126].

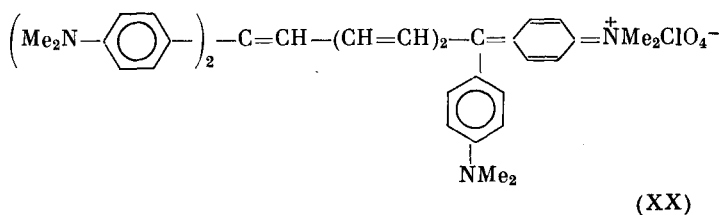


Устойчивость активного слоя к свету и повторному считыванию информации может быть существенно повышена при использовании в LWR-слоях никелевых солей полицианинов, содержащих у гетероциклических атомов азота алкилсульфонатные либо алкилкарбоксилатные группы [129–131], а также ПМК, молекулы которых включают фрагменты дитиолата никеля [132]. Так, деградация красителя (XIX) под действием света в 5 раз меньше, а устойчивость к считыванию в 10 раз выше, чем красителя (VI) [132].



## 2. Красители ряда ди(три)арилметана и триариламина

Красители ряда трифенилметана с интенсивным поглощением в видимой области спектра были испытаны в регистрирующих слоях для оптических дисков одними из первых [16, 18]. Позднее появились примеры их использования в ЗУ на основе полупроводниковых лазеров [12, 133]. Поглощение в ИК-области достигается путем введения в их молекулу цепочек из двух и более виниленовых групп [133–139], в ряде случаев заключенных в циклы [12, 139]. Подобный же эффект достигается при замене бензольных колец на гетероароматические остатки [140], а также включении в цепочку остатка квадратной кислоты [141]. Наибольшее распространение получили арилметановые красители типа (XX) с диалкиламиногруппами в *para*-положениях ароматических колец [133–138, 141].



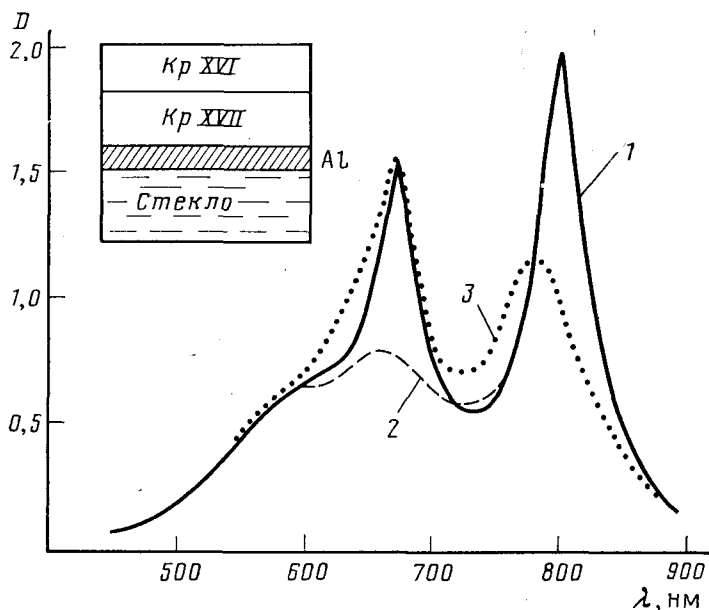
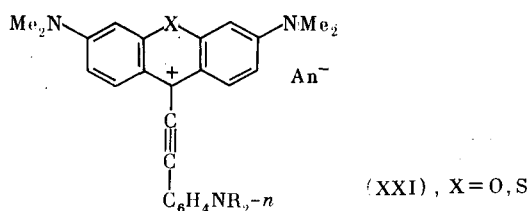


Рис. 2. Спектры поглощения пленки Ленгмюра–Блоджетт, содержащей слои красителей (XVI) и (XVII), перед облучением (1), после облучения ксеноновой флэш-лампой (2) и после облучения диодным лазером при 780 нм (3)

Показано, что связывание двух фенильных колец в молекуле трифенилметанового красителя посредством гетероатома с неподеленными парами электронов приводит к повышению окраски [122, 142]. Обратный эффект был достигнут японскими химиками при введении ацетиленовой группы между центральным атомом углерода и *n*-диалкиламинофенильным остатком в молекуле красителя типа (XXI) [143]. Пленки таких красителей на полимерных подложках достаточно устойчивы и пригодны для лазерной записи [144, 145].

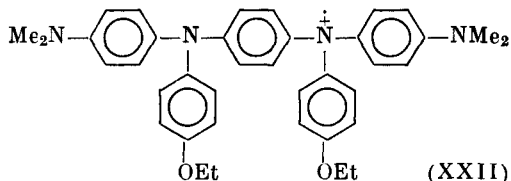


Катионоидные арилметановые красители испытаны как в двухслойных, так и в монослойных структурах LWR-материалов. Нанесение их на профилированные подложки осуществляется центрифугированием растворов в дихлорэтано, метилэтилкетоне, диметилформамиде либо другом органическом растворителе. Для формирования пленки используют добавки полимера (ПММА, нитроцеллюлоза) [133, 134] либо краун-эфиров, применение которых позволяет расширить число пригодных для этой цели растворителей [138].

Общим свойством триарилметановых красителей является их пониженная светопрочность [122], тем не менее известны патентные данные о получении на основе красителей типа (XX) пленок, достаточно устой-

чивых к действию видимого света [135] и длительному нагреванию во влажной атмосфере [139]. Повышение светопрочности может быть достигнуто при введении в регистрирующий слой дитиолатов никеля [137].

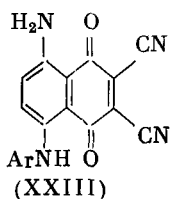
В качестве красителей для оптических дисков были предложены также триариламинилиевые соли, электронные спектры которых содержат широкие полосы поглощения в ближней ИК-области [142, 146, 147]. Несмотря на катион-радикальную природу этих соединений и их термическую неустойчивость в растворах, есть патентные данные о получении на пленке красителя (XXII)



при лазерной записи контрастного изображения, устойчивого к длительному облучению лампой дневного света [147]. Однако чаще красители такого типа используются в смеси с ПМК в качестве тушителя синглетного кислорода [37, 54, 80].

### 3. Производные хинонов и хинониминов

Расчет электронных спектров поглощения аминзамещенных нафто- и антрахинонов показывает, что длинноволновая полоса поглощения обусловлена  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом с переносом электронной плотности от бензольного к хиноидному кольцу [142, 148]. Вследствие этого сдвиг данной полосы в ближнюю ИК-область может быть достигнут за счет введения донорных групп в положения 5 и 8 или акцепторных заместителей в положения 2 и 3 молекулы 1,4-нафтохинона. В соответствии с этим в 1983 г. было показано, что производные 2,3-дициано-5-ариламино-8-амино-1,4-нафтохинона (XXIII) обладают поглощением в области 760–800 нм и могут быть использованы в оптических дисках в качестве регистрирующей среды отражающего типа в монослойной структуре [24, 149, 150]. Подробности синтеза красителей типа (XXIII) приведены в [151].

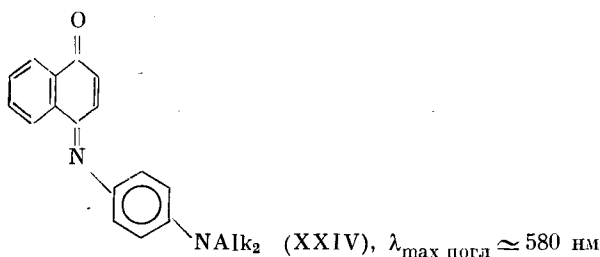


В последующие годы появилось большое количество патентов по использованию в лазерной записи красителей типа (XXIII) с различными заместителями (Alk, Hal, OR, NHR, NHA<sub>r</sub> и др.) в N-арильном остатке [12, 14, 152–162]. Показано, что строение красителя влияет определяющим образом на область поглощения, чувствительность и устойчивость активного слоя. Наилучшие результаты были получены с *n*-алкоксизамещенными соединениями [14, 157, 158, 160]. По данным [158] введение метоксигруппы в *пара*-положение N-арильного остатка повышает устойчивость записи от нескольких месяцев до ~10 лет.

Нейтральная природа красителей нафтохинонового ряда обуславливает их хорошую растворимость в органических средах и высокую стабильность. Это позволяет формировать пленки таких красителей на подлож-

ках как методом центрифугирования, так и вакуумным напылением [151–162]. При толщине 60–200 нм они имеют достаточно высокий коэффициент отражения ( $\geq 30\%$ ), что позволяет использовать их в монослойных структурах без металлического отражающего слоя. Запись излучением GaAlAs-лазера при 830 нм и мощности импульса 4–10 мВт обеспечивает величину CNR более 50 дБ [152, 153, 160, 162].

В последние годы поиск новых красителей для оптических дисков в нафтохиноновом ряду проводится по нескольким направлениям. Одно из них состоит в использовании структуры 1,4-нафтохинон-4-имина (XXIV) с *n*-диалкиламинофенильной группой у атома азота [163].



Введение акцепторных заместителей в хиноидную часть молекулы красителя типа (XXIV) приводит к появлению интенсивной полосы поглощения с переносом заряда в ближнем ИК-диапазоне, обуславливающей чувствительность к излучению полупроводникового лазера [163].

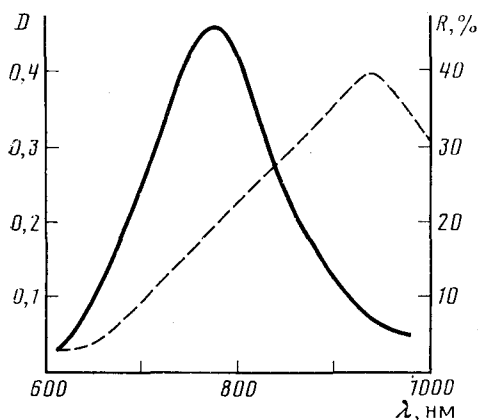
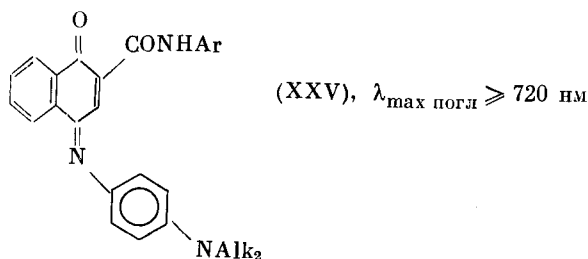


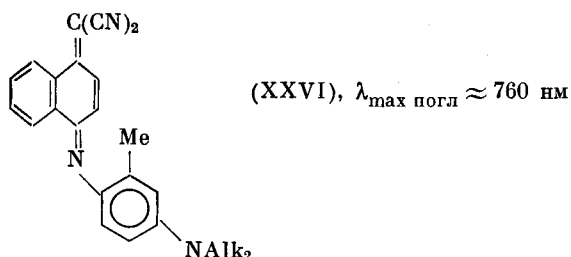
Рис. 3. Спектры поглощения и отражения слоя красителя (XXVI) в ПММА толщиной 60 нм

Данные японских патентов подтверждают возможность использования индоанилиновых красителей (XXV) в моно- и двухслойных структурах для лазерной записи при 780 нм [164, 165].

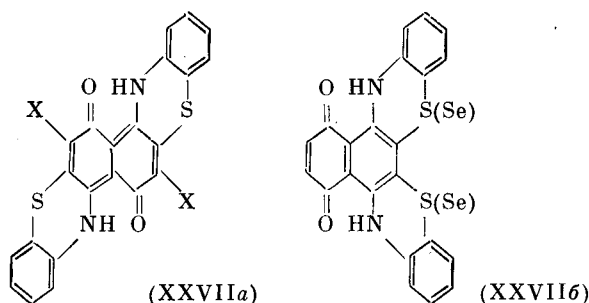


Смещение длинноволновой полосы поглощения в ИК-область может

быть достигнуто также за счет замещения атома кислорода в структуре (XXIV) на дицианометиленовую группу. Синтез красителей типа (XXVI) описан в [166, 167]. Их пленки, нанесенные на полимерную подложку, имеют в электронном спектре широкую полосу поглощения в области 600–1000 нм и достаточно высокий коэффициент отражения (рис. 3), что обеспечивает прекрасные характеристики записи при 830 нм и мощности лазерных импульсов 4 мВт [166–168].

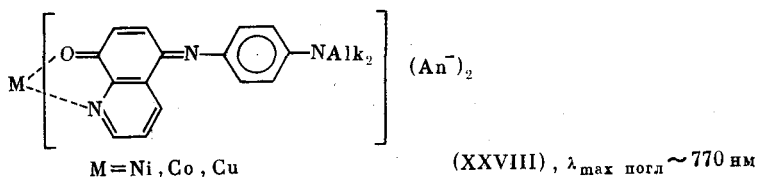


Другой подход к получению ИК-красителей хиноидного типа заключается в создании на основе молекул 1,4- и 1,5-нафтохинонов структур (XXVIIa, б), содержащих азиновые гетероциклы.

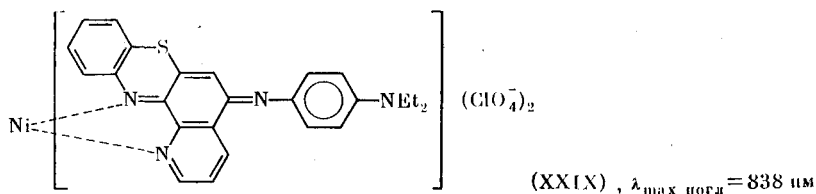


Соединения такого типа были получены взаимодействием 6-X-замещенного 2,3-дихлорнафтазарина с солью *o*-аминотио(селено)фенола. Спектральные исследования показывают, что они существуют в хиноидной форме и включение *пери*-расположенных фениламиногрупп в азиновые циклы приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения на 50–100 нм [148, 150, 169, 170]. Производное 1,5-*бис*(фенотиазин)хинона (XXVIIa) поглощает в более длинноволновой области по сравнению с 1,4-нафтохиноном (XXVIIб) [170]. Дополнительный батохромный сдвиг наблюдается для дисульфоксидов — соединений (XXVIIб) за счет повышения электроотрицательности азинового кольца [170]. Пленки *бис*(фенотиазин)хинонов толщиной 20–110 нм, нанесенные на полимерные подложки вакуумным напылением, испытывались в качестве регистрирующей среды для записи при 780 нм в однослойных структурах и показали достаточную термостабильность [169, 171, 172].

В [158] было показано, что устойчивость регистрирующих слоев на основе красителей нафтохинонового ряда может быть существенно повышена при комплексообразовании с солями кобальта. Это явилось началом серии работ по «дизайну» молекул ИК-красителей путем получения на основе производных 1,4-нафтохинона или 1,4-нафтохинон-4-имина комплексов переходных металлов [173–176]. Комплексообразование приводит к появлению интенсивной полосы с переносом заряда в ближней ИК-области спектра. Длинноволновый сдвиг ее относительно полосы поглощения, обусловленной  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в молекуле лиганда, составляет для структур типа (XXVIII) 140–170 нм [175].

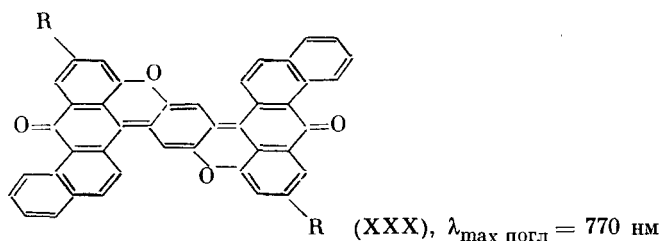


Еще больший батохромный эффект достигается при комплексообразовании красителей ряда пиридо[2,3-а] фенотиазина. Например, при получении комплекса (XXIX) из соответствующего лиганда длинноволновая полоса поглощения сдвигается на 184 нм, причем молярный коэффициент экстинкции увеличивается в 4,9 раза [177, 178]. Комплекс физических и химических свойств красителей типа (XXVIII) и (XXIX) обуславливает их перспективность для области оптической дисковой записи.



Данных по использованию в ЗУ на основе диодных лазеров красителей антрахинонового ряда относительно мало. В патентной и научной литературе упоминаются производные антрахинона с амино- и ариламино-группами в пери-положениях [179, 180], в том числе замкнутыми в азиновые циклы [150, 169, 181, 182]. Спектральные свойства слоев на их основе, а также характеристики лазерной записи на таких слоях подобны показателям, полученным для аналогичных производных нафтохинона.

В последние годы опубликованы патентные данные о LWR-слоях на основе кубовых красителей — производных антрапиридона [183] и поликарбоциклов типа (XXX) [184]. Пленки из них



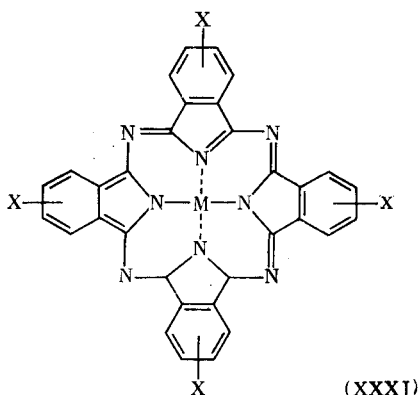
могут формироваться как вакуумным напылением, так и методом центрифугирования, они высоко устойчивы к нагреванию во влажной атмосфере.

#### 4. Фталоцианины и другие металлокомплексные красители

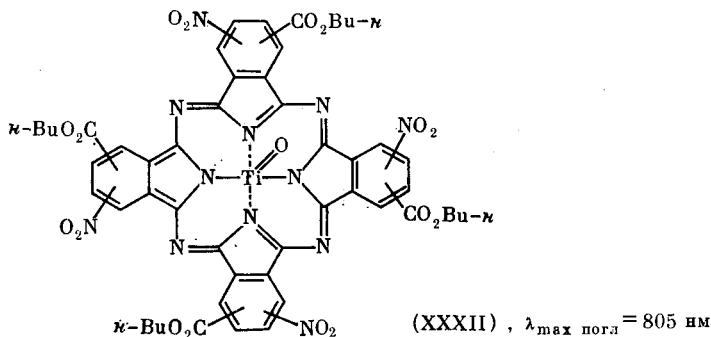
Фталоцианины или тетрабензотетраазапорфины структурно близки к природным пигментам, основой которых является порфин-16-центровая ароматическая система. Спектры металлизированных фталоцианинов содержат узкие, очень интенсивные полосы поглощения в области 650—750 нм. Этот класс красителей характеризуют чрезвычайно высокие тер-

мо- и светостабильность [122, 142], что обусловило применение фталоцианинов в оптической дисковой записи информации на ранней стадии развития этой области [14].

В настоящее время запатентовано использование в оптических дисках фталоцианинов (XXXI) как переходных (марганец [185, 186], никель [187, 188], железо [188], титан [189, 190]), так и непереходных (магний [191], цинк [188], свинец [187, 188, 192], алюминий [193, 194], олово [188, 195], кремний [196]) элементов. Производные титана, алюминия, олова и кремния содержат у комплексообразующего элемента атомы кислорода или галогена, Alk-, AlkO-, Alk<sub>3</sub>SiO-группы или др. Наиболее широко исследовались материалы на основе фталоцианинов меди [187, 188, 197–199] и ванадила [187, 188, 198, 200–206]. Показана возможность лазерной записи на пленках металлических комплексов тиааналогов фталоцианинов [207, 208].



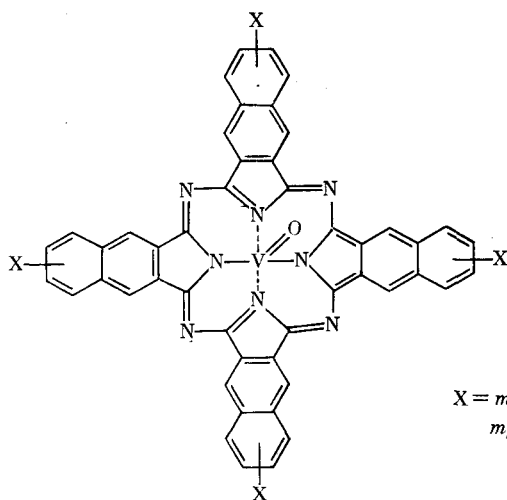
Расчеты молекул фталоцианиновых красителей методами МО ССП показывают, что при возбуждении имеет место смещение электронной плотности от центра молекулы к ее периметру, следовательно, снижение электроотрицательности комплексообразующей группы и введение электроноакцепторных заместителей в бензольные кольца должно приводить к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения [122]. В соответствии с этим в электронных спектрах пленок на основе титанилфталоцианинов (XXXII), содержащих в ароматических ядрах сильные элек-



троноакцепторы, наблюдается поглощение в ИК-области спектра, обеспечивающее высокую чувствительность к излучению полупроводниковых лазеров и хорошую контрастность записи ( $\text{CNR} \geq 51 \text{ дБ}$ ) [189, 190].

Широкое распространение в оптической дисковой записи получили нафталоцианиновые красители [209–217]. Распирение сопряженной

системы за счет линейного аннелирования бензольных циклов при переходе к 2,3-нафталоцианину вызывает батохромный сдвиг поглощения на 80–100 нм, приближая его к области генерации диодных лазеров (~800 нм) [142]. В качестве комплексообразующих групп могут выступать те же элементы, что и для фталоцианинов типа (XXXI).

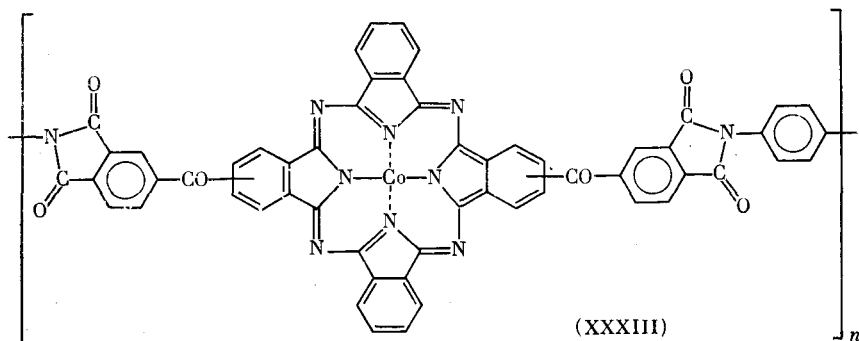


$X = \text{мет-Bu}, \text{мет-Am},$   
 $\text{мет-C}_7\text{H}_{15}, \text{AlkS}, \text{N=NR}$  и др.

Наибольшее распространение получили слои на основе ванадилнафталоцианина [218–220].

Благодаря высокой термической устойчивости фталоцианиновых красителей их можно наносить на подложки методом вакуумного напыления [185, 191, 195, 208]. Тем не менее несмотря на низкую растворимость фталоцианинов в органических средах, все большее распространение получает технология центрифугирования [186, 189, 190, 194, 202, 209, 214, 216]. Повышение растворимости достигается введением в молекулу красителя алкильных либо алкоксильных групп с числом атомов углерода 3 и более, кремнийсодержащих остатков с длинноцепочечными алкильными группами или нескольких атомов галогена [186, 187, 194, 202, 204, 211, 214, 216–219]. Хорошие характеристики записи были получены на слоях, содержащих смеси фталоцианинов с ПМК [43, 199] и 2,3-дициано-5-амино-8-ариламино-1,4-нафтохинонами [221, 222].

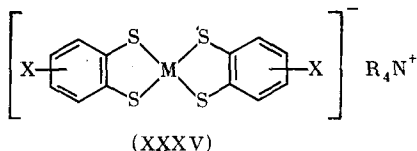
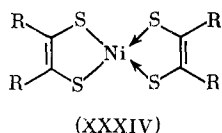
DIP-Слои на основе фталоцианиновых красителей получили существенно меньшее распространение, чем в ряду ПМК. В качестве полимерных носителей были использованы нитроцеллюлоза, полистирол и др. [186, 211, 218]. Прекрасные показатели лазерной записи получены на слоях полимерного красителя (XXXIII) [223].



Пленки металлических комплексов фталоцианинов обладают достаточно высоким отражением в ближней ИК-области, поэтому могут использоваться как в составе двухслойных регистрирующих материалов, включающих отражающий слой металла (Sn [203], Te [224], Al [205, 215, 218]), так и монослойных структур [189, 190, 202, 206]. Так, слой нафталоцианина с комплексообразующей группой  $\text{Ge}(\text{OSiEt}_3)_2$  толщиной 90 нм имеет при 825 нм коэффициент отражения 50% и обеспечивает при мощности импульсов записывающего луча 5,3 мВт величину CNR, равную 50 дБ [213].

Характерной особенностью фталоцианинов является их высокая термо- и светостабильность [122]. Регистрирующие слои на их основе не требуют применения стабилизаторов, хотя описан положительный эффект при введении в них триариламинилиевых солей [199, 214] и ацетилацетоната титана [200]. Высокие эксплуатационные показатели LWR-слоев на основе фталоцианиновых красителей, а также неиссякающий поток патентной литературы свидетельствуют в пользу того, что они, наряду с ПМК и красителями ряда нафтохинона, безусловно, представляют интерес для технологии оптических дисков памяти.

Помимо фталоцианинов и металлосодержащих производных хинонов (см. предыдущий раздел), в качестве активных сред для оптической записи заявлены комплексы металлов (Ni, Cu, Co, Fe и др.) с *o*-оксинитрознафталинами, ароматическими азометинами и другими органическими лигандами [225, 226]. Выше уже говорилось о широком использовании дитиолатных комплексов металлов и регистрирующих слоев на основе ПМК и других красителей в качестве тушителей синглетного кислорода. Описано также их применение в качестве носителей фототермической записи [227–230]. Наибольшее число данных касается комплексов никеля, как нейтральных (XXXIV) [227–229], так и анионного типа (XXXV) [230, 231].



Дитиолаты металлов плохо растворимы в органических средах, что является серьезным недостатком этих красителей, так как для их нанесения на подложки может быть использована только технология центрифугирования. Растворимость может быть повышена путем введения в молекулу лиганда алкильных групп с числом атомов углерода более 7, нескольких Me-групп или атомов галогена [227, 228, 230, 231], а также создания композиций краситель — полимер [228, 231]. Поскольку пленки дитиолатов металлов имеют низкий коэффициент отражения, они могут быть использованы лишь в двухслойных структурах с отражающим слоем металла (Al, Au) [227, 228, 232].

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в последнее десятилетие в области несеребряной фотографии возникло новое направление — дискретная лазерная запись на органических красителях для использования в оптических системах памяти большой емкости. Исследование органических регистрирующих сред выявило ряд преимуществ сравнительно со слоями на основе теллура и его сплавов: большую устойчивость к действию кислорода воздуха и

влаг; меньшую токсичность; относительно низкие температуры плавления, обуславливающие более высокую чувствительность; низкую теплопроводность, позволяющую достигать более высокой плотности записи; сравнительно дешевую технологию изготовления диска; возможность изменения оптических и термомеханических свойств регистрирующей среды путем модификации структуры органического красителя.

Накопленный к настоящему времени опыт изучения электронной структуры красителей экспериментальными методами и с помощью квантовохимических расчетов позволяет проводить целенаправленный синтез красителей, пригодных для использования в оптических дисках при записи полупроводниковыми лазерами длиной волны 780–830 нм. Наиболее перспективны ПМК, металлические комплексы фталоцианинов и красители ряда нафтохинона. Несомненно, возрастающий рынок оптических дисков DRAW за рубежом и анонсирование гибкого типа носителя для оптической записи на органических красителях («цифровая бумага») являются мощными стимулами дальнейшего развития исследований в области органических красителей и фототермических материалов на их основе.

Авторы выражают благодарность Л. В. Эктовой за помощь в работе с литературой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маклауд Дж. // Электроника. 1988. № 10. С. 29.
2. Маклауд Дж. // Там же. 1989. № 18. С. 43.
3. Микаэлян А. Л. // Радиотехника и электроника. 1989. Т. 34. С. 673.
4. Компьютер Пресс. Обзорение зарубежной прессы. 1990. Сб. 5. С. 3.
5. Акимов И. А., Барачевский В. А., Гуцко Ю. П. и др. // Перспективы и возможности несеребряной фотографии/Под ред. А. Л. Картужанского. Л.: Химия, 1988. С. 160.
6. Wrobel J. J., Marchant A. B., Howe D. G. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. P. 928.
7. Johnson G. E., Law K. Y. // Proc. SPIE. 1983. V. 420. P. 336.
8. Jipson V. B., Ahn K. Y. // Solid State Technol. 1984. P. 141.
9. Croucher M. D., Hopper M. A. // Chem. Techn. 1987. P. 426.
10. Bartolini R. A. // J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 18. P. 70.
11. Kuder J. E. // J. Imag. Technol. 1986. V. 12. P. 140.
12. Umehara M., Abe M., Oba H. // J. Synth. Org. Chem. Jap. 1985. V. 43. P. 334.
13. Law K. Y., Vincett P. S. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 39. P. 718.
14. Nakazumi H. // J. Soc. Dyes and Colour. 1988. V. 104. P. 121.
15. Wrobel J. J. // Solid State Technol. 1989. P. 103.
16. Carlson C. O., Bernstein H. L., Stone E. Пат. 3465352 США. 1969.
17. Novotny V., Alexandru L. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. P. 1321.
18. Bell A. E., Spong F. W. // IEEE J. Quant. Electron. 1978. V. 14. P. 487.
19. Law K. Y., Vincett P. S., Loutfy R. O. et al. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. P. 884.
20. Smith T. W. // J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 18. P. 100.
21. Howe D. G., Wrobel J. J. // J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 18. P. 92.
22. Kivits P., Bont K. de, Veen J. van d. // J. Appl. Phys. 1981. V. A26. P. 101.
23. Jipson V. B., Jones C. R. // J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 18. P. 105.
24. Itoh N., Esho S., Nakagawa K. et al. // Proc. SPIE. 1983. V. 420. P. 332.
25. Gravensteijn D. J., Steenbergen C., Veen J. van d. // Proc. SPIE. 1983. V. 420. P. 327.
26. Gravensteijn D. J., Veen J. van d. // Philips. Tech. Rev. 1983. 84. V. 41. P. 325.
27. Oba H., Abe M., Umehara M. et al. // Appl. Optics. 1986. V. 25. P. 4023.
28. Law K. Y., Johnson G. E. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 4799.
29. Pearson J. M. // Adv. Chem. Ser. 1988. V. 218. P. 331.
30. Заявка 63/99991 Япония // С. А. 1988. V. 109. 160753.
31. Заявка 01/40384 Япония // С. А. 1989. V. 111. 68045.
32. Заявка 01/40385 Япония // С. А. 1989. V. 111. 68053.
33. Заявка 01/40386 Япония // С. А. 1989. V. 111. 68054.
34. Заявка 01/40383 Япония // С. А. 1989. V. 111. 48248.
35. Заявка 01/40381 Япония // С. А. 1989. V. 111. 68043.
36. Заявка 3826697 ФРГ // С. А. 1989. V. 111. 79904.
37. Заявка 01/40390 Япония // С. А. 1989. V. 111. 48259.
38. Sumitani M. // Kagaku Kogyo. 1986. V. 37. P. 379; С. А. 1987. V. 106. 25034.
39. Заявка 63/236689 Япония // С. А. 1989. V. 110. 145147.
40. Заявка 63/13787 Япония // С. А. 1988. V. 108. 229797.
41. Заявка 85/04372 международная // С. А. 1986. V. 104. 120116.

42. Пат. 2165658 Великобритания // С. А. 1986. V. 105. 181610.
43. Заявка 63/189291 Япония // С. А. 1989. V. 110. 145138.
44. Заявка 63/189292 Япония // С. А. 1989. V. 110. 145139.
45. Заявка 62/11682 Япония // С. А. 1987. V. 107. 68322.
46. Пат. 4737444 США // С. А. 1988. V. 109. 201596.
47. Заявка 61/90342 Япония // С. А. 1986. V. 105. 181630.
48. Заявка 62/223166 Япония // С. А. 1988. V. 108. 214058.
49. Заявка 63/19293 Япония // С. А. 1988. V. 109. 119813.
50. Заявка 62/30089 Япония // С. А. 1987. V. 107. 68133.
51. Заявка 01/36487 Япония // С. А. 1989. V. 111. 87570.
52. Заявка 59/213039 Япония // С. А. 1985. V. 102. 141009.
53. Заявка 61/74891 Япония // С. А. 1986. V. 105. 181618.
54. Заявка 3724981 ФРГ // С. А. 1988. V. 109. 119775.
55. Заявка 60/36190 Япония // С. А. 1985. V. 103. 79562.
56. Заявка 01/38287 Япония // С. А. 1989. V. 111. 48267.
57. Заявка 60/35054 Япония // С. А. 1985. V. 103. 96458.
58. Заявка 60/44389 Япония // С. А. 1985. V. 103. 45885.
59. Заявка 60/44390 Япония // С. А. 1985. V. 103. 96463.
60. Заявка 61/277943 Япония // С. А. 1987. V. 106. 205323.
61. Заявка 59/55794 Япония // С. А. 1985. V. 102. 70319.
62. Заявка 3521915 ФРГ // С. А. 1986. V. 105. 143647.
63. Заявка 3636959 ФРГ // С. А. 1987. V. 107. 124708.
64. Заявка 01/45473 Япония // С. А. 1989. V. 111. 79906.
65. Заявка 59/198193 Япония // С. А. 1985. V. 102. 158177.
66. Заявка 3608214 ФРГ // С. А. 1987. V. 107. 238577.
67. Качковский А. Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. Киев: Наук. думка, 1989. 231 с.
68. Толмачев А. И., Сломинский Ю. Л., Кудинова М. А. // Успехи научной фотографии. 1984. Т. 22. С. 12.
69. Tolmachev A. I. // Teubner-Texte zur Physik. 1987. V. 13. P. 115.
70. Заявка 62/41088 Япония // С. А. 1987. V. 107. 144973.
71. Заявка 62/41088 Япония // С. А. 1987. V. 107. 187628.
72. Заявка 62/74690 Япония // С. А. 1987. V. 107. 187592.
73. Заявка 62/82080 Япония // С. А. 1987. V. 107. 208960.
74. Заявка 3704601 ФРГ // С. А. 1988. V. 109. 30232.
75. Заявка 62/103192 Япония // С. А. 1987. V. 107. 246784.
76. Заявка 63/33477 Япония // С. А. 1988. V. 109. 101973.
77. Заявка 62/103190 Япония // С. А. 1987. V. 107. 208968.
78. Заявка 3819688 ФРГ // С. А. 1989. V. 111. 68030.
79. Заявка 59/150795 Япония // С. А. 1985. V. 102. 70330.
80. Заявка 62/30088 Япония // С. А. 1987. V. 107. 124698.
81. Заявка 62/207686 Япония // С. А. 1988. V. 109. 201583.
82. Заявка 60/78787 Япония // С. А. 1985. V. 103. 113408.
83. Заявка 58/112792 Япония // С. А. 1984. V. 101. 15116.
84. Заявка 58/217391 Япония // С. А. 1985. V. 102. 36847.
85. Пат. 2155811 Великобритания // С. А. 1986. V. 104. 234361.
86. Kuramoto N., Natsukawa K., Asao K. // Dyes and Pigm. 1989. V. 11. P. 21.
87. Заявка 62/135388 Япония // С. А. 1987. V. 107. 226075.
88. Заявка 61/239990 Япония // С. А. 1987. V. 106. 224575.
89. Заявка 01/71792 Япония // С. А. 1989. V. 111. 123961.
90. Заявка 63/102990 Япония // С. А. 1989. V. 110. 48540.
91. Заявка 63/247086 Япония // С. А. 1989. V. 111. 87517.
92. Заявка 310080 Европа // С. А. 1989. V. 111. 196757.
93. Stepanow F. N., Aldanowa N. A. // Angew. Chem. 1959. V. 71. P. 125.
94. Заявка 01/49684 Япония // С. А. 1989. V. 111. 205602.
95. Заявка 60/254039 Япония // С. А. 1986. V. 104. 216631.
96. Заявка 61/144392 Япония // С. А. 1987. V. 106. 41708.
97. Заявка 58/181689 Япония // С. А. 1984. V. 101. 219921.
98. Заявка 60/73892 Япония // С. А. 1985. V. 103. 79586.
99. Заявка 83/00155 Нидерланды // С. А. 1985. V. 102. 70326.
100. Заявка 60/83892 Япония // С. А. 1985. V. 103. 96480.
101. Заявка 224261 Европа // С. А. 1988. V. 108. 177270.
102. Пат. 4446223 США // С. А. 1984. V. 101. 63593.
103. Заявка 63/185682 Япония // С. А. 1989. V. 110. 105179.
104. Заявка 58/181688 Япония // С. А. 1984. V. 101. 201654.
105. Заявка 61/143191 Япония // С. А. 1987. V. 106. 41690.
106. Пат. 4584258 США // С. А. 1986. V. 105. 181607.
107. Nakazumi H., Watanabe S., Kado S. et al. // Chem. Lett. 1989. P. 1039.
108. Заявка 62/138459 Япония // С. А. 1987. V. 107. 226072.

109. Заявка 01/30791 Япония // С. А. 1989. V. 111. 105909.
110. Заявка 61/108584 Япония // С. А. 1987. V. 106. 11288.
111. Заявка 60/179292 Япония // С. А. 1986. V. 104. 159687.
112. Заявка 295144 Европа // С. А. 1989. V. 111. 48215.
113. Заявка 63/75065 Япония // С. А. 1989. V. 110. 66963.
114. Заявка 62/295963 Япония // С. А. 1988. V. 109. 139251.
115. Заявка 60/103532 Япония // С. А. 1985. V. 103. 113420.
116. Заявка 194747 Европа // С. А. 1987. V. 106. 186601.
117. Заявка 86/05504 международная // С. А. 1987. V. 106. 111438.
118. Заявка 01/40387 Япония // С. А. 1989. V. 111. 68055.
119. Заявка 63/74690 Япония // С. А. 1989. V. 110. 67033.
120. Заявка 62/85991 Япония // С. А. 1987. V. 107. 187612.
121. Заявка 62/167088 Япония // С. А. 1987. V. 107. 246796.
122. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. 344 с.
123. Заявка 63/144090 Япония // С. А. 1987. V. 110. 85736.
124. Заявка 60/47069 Япония // С. А. 1985. V. 103. 96462.
125. Заявка 63/288785 Япония // С. А. 1989. V. 111. 87548.
126. Заявка 63/288786 Япония // С. А. 1989. V. 111. 87549.
127. Заявка 63/209890 Япония // С. А. 1989. V. 111. 31420.
128. Schrauzer G. N., Maueg V. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 1483.
129. Заявка 60/124289 Япония // С. А. 1986. V. 104. 13111.
130. Заявка 61/16891 Япония // С. А. 1986. V. 105. 200577.
131. Заявка 61/16894 Япония // С. А. 1986. V. 105. 200578.
132. Заявка 61/72586 Япония // С. А. 1987. V. 106. 58998.
133. Заявка 58/219090 Япония // С. А. 1984. V. 101. 81728.
134. Пат. 4547444 США // С. А. 1986. V. 104. 139380.
135. Заявка 60/252344 Япония // С. А. 1986. V. 105. 15349.
136. Заявка 60/189494 Япония // С. А. 1986. V. 104. 139391.
137. Заявка 63/74689 Япония // С. А. 1989. V. 110. 105088.
138. Заявка 63/209886 Япония // С. А. 1989. V. 110. 163684.
139. Заявка 3537539 ФРГ // С. А. 1987. V. 106. 11255.
140. Заявка 61/32793 Япония // С. А. 1986. V. 105. 105858.
141. Заявка 62/187087 Япония // С. А. 1988. V. 108. 66058.
142. Артамонова Т. В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1989. Т. 32. С. 5.
143. Nakatsuji S., Okamoto N., Nakashima K. et al. // Chem. Lett. 1986. P. 329.
144. Заявка 62/246790 Япония // С. А. 1988. V. 109. 14870.
145. Заявка 01/08094 Япония // С. А. 1989. V. 111. 15463.
146. Заявка 60/259498 Япония // С. А. 1986. V. 105. 15353.
147. Заявка 63/299989 Япония // С. А. 1989. V. 111. 48242.
148. Takagi K., Matsuoka M. et al. // J. Soc. Dyes and Colour. 1985. V. 101. P. 140.
149. Kim S. H., Matsuoka M., Kitao T. // Chem. Lett. 1985. P. 1351.
150. Заявка 58/224793 Япония // С. А. 1984. V. 101. 219925.
151. Takagi K., Matsuoka M., Kubo Y. et al. // Dyes and Pigment. 1985. V. 6. P. 75.
152. Заявка 60/132794 Япония // С. А. 1986. V. 104. 26839.
153. Заявка 61/290092 Япония // С. А. 1987. V. 107. 49698.
154. Заявка 01/22592 Япония // С. А. 1989. V. 111. 15460.
155. Заявка 01/22593 Япония // С. А. 1989. V. 111. 87554.
156. Заявка 59/48187 Япония // С. А. 1985. V. 102. 15221.
157. Заявка 59/199291 Япония // С. А. 1985. V. 102. 158182.
158. Заявка 60/149490 Япония // С. А. 1986. V. 104. 99584.
159. Заявка 60/150241 Япония // С. А. 1986. V. 104. 13126.
160. Заявка 60/190388 Япония // С. А. 1986. V. 104. 120130.
161. Заявка 62/288088 Япония // С. А. 1988. V. 109. 119847.
162. Заявка 63/104888 Япония // С. А. 1988. V. 109. 240788.
163. Kim S. H., Matsuoka M. et al. // J. Soc. Dyes and Colour. 1989. V. 105. P. 212.
164. Заявка 62/181381 Япония // С. А. 1988. V. 108. 122066.
165. Заявка 62/231795 Япония // С. А. 1988. V. 109. 64433.
166. Kubo Y., Mori F., Yoshida K. // Chem. Lett. 1987. P. 1761.
167. Kubo Y., Mori F. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Part 1. 1988. P. 2439.
168. Заявка 63/223068 Япония // С. А. 1989. V. 110. 67026.
169. Matsuoka M., Kim S. H., Kitao T. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1195.
170. Matsuoka M., Kim S. H. et al. // J. Soc. Dyes and Colour. 1986. V. 102. P. 134.
171. Заявка 60/150243 Япония // С. А. 1985. V. 104. 13125.
172. Заявка 60/152566 Япония // С. А. 1986. V. 104. 111367.
173. Yoshida K., Ishiguro M., Kubo Y. // Chem. Lett. 1987. P. 2057.
174. Заявка 63/227569 Япония // С. А. 1989. V. 111. 68027.
175. Kubo Y., Sasaki K., Yoshida K. // Chem. Lett. 1987. P. 1563.
176. Заявка 310027 Европа // С. А. 1989. V. 111. 205570.
177. Kubo Y., Kataoka H., Yoshida K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 1457.

178. Kubo Y., Kataoka H. et al. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. Part. 1. 1990. P. 585.
179. Заявка 62/21584 Япония // С. А. 1987. V. 107. 87297.
180. Заявка 63/203391 Япония // С. А. 1989. V. 110. 145144.
181. Заявка 61/244588 Япония // С. А. 1987. V. 107. 49663.
182. Заявка 61/273987 Япония // С. А. 1987. V. 107. 49692.
183. Заявка 63/81092 Япония // С. А. 1988. V. 109. 160749.
184. Заявка 63/297385 Япония // С. А. 1989. V. 110. 203045.
185. Заявка 61/162385 Япония // С. А. 1987. V. 106. 186587.
186. Заявка 59/67093 Япония // С. А. 1985. V. 102. 176583.
187. Заявка 62/222893 Япония // С. А. 1988. V. 108. 159073.
188. Заявка 63/91290 Япония // С. А. 1988. V. 109. 140766.
189. Заявка 63/149188 Япония // С. А. 1989. V. 110. 105174.
190. Заявка 63/149189 Япония // С. А. 1989. V. 110. 105175.
191. Заявка 63/60796 Япония // С. А. 1988. V. 109. 160581.
192. Заявка 87/01076 международная // С. А. 1987. V. 107. 106435.
193. Заявка 61/197281 Япония // С. А. 1987. V. 106. 224566.
194. Заявка 01/04390 Япония // С. А. 1989. V. 111. 144218.
195. Заявка 58/56892 Япония // С. А. 1984. V. 101. 31239.
196. Заявка 62/233288 Япония // С. А. 1988. V. 109. 46308.
197. Заявка 61/197280 Япония // С. А. 1987. V. 106. 224565.
198. Заявка 279426 Европа // С. А. 1989. V. 110. 48560.
199. Заявка 63/306091 Япония // С. А. 1989. V. 111. 87536.
200. Заявка 60/124292 Япония // С. А. 1986. V. 104. 59453.
201. Заявка 61/246091 Япония // С. А. 1987. V. 106. 224577.
202. Заявка 62/146682 Япония // С. А. 1988. V. 108. 19543.
203. Заявка 3446418 ФРГ // С. А. 1987. V. 106. 11261.
204. Заявка 01/14087 Япония // С. А. 1989. V. 111. 144219.
205. Заявка 62/146683 Япония // С. А. 1988. V. 108. 29547.
206. Заявка 63/312888 Япония // С. А. 1989. V. 110. 222744.
207. Заявка 01/130979 Япония // С. А. 1989. V. 111. 222226.
208. Заявка 01/130980 Япония // С. А. 1989. V. 111. 222227.
209. Заявка 279501 Европа // С. А. 1989. V. 110. 77514.
210. Заявка 254553 Европа // С. А. 1989. V. 110. 48533.
211. Заявка 63/274591 Япония // С. А. 1989. V. 111. 87541.
212. Заявка 296876 Европа // С. А. 1989. V. 111. 105880.
213. Заявка 63/233886 Япония // С. А. 1989. V. 110. 163677.
214. Заявка 63/312892 Япония // С. А. 1989. V. 111. 48225.
215. Заявка 3622590 ФРГ // С. А. 1987. V. 107. 106417.
216. Заявка 01/93396 Япония // С. А. 1989. V. 111. 205623.
217. Заявка 01/136786 Япония // С. А. 1989. V. 111. 222230.
218. Пат. 4492750 США // С. А. 1985. V. 102. 158202.
219. Заявка 61/268487 Япония // С. А. 1987. V. 107. 124687.
220. Заявка 01/61290 Япония // С. А. 1989. V. 111. 144230.
221. Заявка 60/161193 Япония // С. А. 1986. V. 104. 59478.
222. Заявка 60/161194 Япония // С. А. 1986. V. 104. 59479.
223. Заявка 59/73994 Япония // С. А. 1985. V. 102. 195254.
224. Заявка 58/62093 Япония // С. А. 1984. V. 101. 31269.
225. Заявка 62/278096 Япония // С. А. 1988. V. 109. 139254.
226. Заявка 63/309496 Япония // С. А. 1989. V. 111. 87538.
227. Заявка 3505751 ФРГ // С. А. 1987. V. 106. 224563.
228. Res. Discl. 1982. V. 216. P. 117 // С. А. 1982. V. 97. 47075.
229. Shozaki H., Nakazumi H., Nakado Y. et al. // Chem. Lett. 1987. P. 2393.
230. Заявка 63/299991 Япония // С. А. 1989. V. 111. 144205.
231. Заявка 82/11090 Япония // С. А. 1982. V. 97. 101746.
232. Заявка 79/08829 Нидерланды // С. А. 1981. V. 95. 159942.

Новосибирский институт органической химии СО РАН

### Organic dyes in the optical disks with constant memory

Gerasimova T. N., Shelkovnikov V. V.

Literature data on the application of organic dyes in the optical disks with constant memory and the recording of the information by laser semiconductors irradiation in the wavelength range 780–830  $\mu\text{m}$  have been summarized and systematized. Questions of conformity between the properties of different classes of organic dyes and the main requirements to the registrative media for optical disks have been considered. Tendencies for the future development of the organic dyes for the laser recording of the discrete information have been formulated.

The bibliography contains 232 references.