#### (19) **日本国特許庁(JP)**

(51) Int.Cl. **G 1 1 B** 

C 1 1 D

# (12)特 許 公 報(B2)

7/24

7/9/

501Z

E 1 1

FL

G 1 1 B

C 1 1 D

(11)特許番号

特許第4145036号 (P4145036)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(2006, 01)

(2006 01)

7/24

7/2/2

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

G I I B //243	(2000.01) GIIB	1/24 5 1	1
G 1 1 B 7/254	<b>(2006.01)</b> G 1 1 B	7/24 53	4 H
G 1 1 B 7/257	( <b>2006.01</b> ) G11B	7/24 53	4 J
	G11B	7/24 53	4 K
		請え	求項の数 11 (全 41 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2001-304019 (P2001-304019)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成13年9月28日 (2001.9.28)	株 株	式会社リコー
(65) 公開番号	特開2002-358691 (P2002-358691A)	東	[京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成14年12月13日 (2002.12.13)	(74) 代理人 10	00094466
審査請求日	平成18年8月25日 (2006.8.25)	弁	理士 友松 英爾
(31) 優先権主張番号	特願2000-297364 (P2000-297364)	(72) 発明者 山	田 勝幸
(32) 優先日	平成12年9月28日 (2000.9.28)	東	京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	会	※社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願2000-310536 (P2000-310536)	(72) 発明者 鳴	海 慎也
(32) 優先日	平成12年10月11日 (2000.10.11)	東	京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	会	社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願2000-367361 (P2000-367361)	(72) 発明者 下	福光
(32) 優先日	平成12年12月1日 (2000.12.1)	東	京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		社リコー内
· / = - · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光情報記録媒体

### (57)【特許請求の範囲】

### 【請求項1】

同心円又は螺旋状の案内溝を有する透明基板上に少なくとも相変化型記録層を有する光情報記録媒体において、該記録媒体に $\sqrt{\frac{1}{8}}$ 高記録線速度  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  トを示す情報を有すると共に、相変化型記録層に形成されているランド部及び / 又はグループ部に対し、記録層材料を溶融できるエネルギーを照射しつつ、線速度を増大させながら走査した際、光情報記録媒体の反射率が前記エネルギーの照射前に比べて低下する線速度を転位線速度  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  とした場合に、半導体レーザー光を該案内溝のグループ部又はランド部にフォーカスして  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  との条件式を満足  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  し、  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  との条件式を満足  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  との条件式を満足  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  とであって、  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  との条件式を満足  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  との条件式を満足  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  の表であって、  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  の  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  の  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  の  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  に  $\sqrt{\frac{1}{8}}$  に

#### 【請求項2】

前記転位線速度 V に係る条件式を満たす光情報記録媒体であるか否かが判別できるような情報を有する請求項 1 記載の光情報記録媒体。

# 【請求項3】

前記相変化型記録層は、未記録状態において、主に立方格子結晶構造であることを特徴とする請求項1又は2記載の光情報記録媒体。

### 【請求項4】

前記相変化型記録層は、

Sb Te<sub>100-</sub> (40 80、 は原子%)

の組成式で表される材料を含むことを特徴とする請求項1~3の何れかに記載の光情報記

録媒体。

#### 【請求項5】

前記相変化型記録層は、添加元素として、Ga、Ge、Ag、In、Bi、C、N、O、Si、Sから選ばれた少なくとも一種の元素を含むことを特徴とする請求項<u>4</u>記載の光情報記録媒体。

### 【請求項6】

前記相変化型記録層は、

(Ag,Ge) (In,Ga,Bi) Sb Te の組成式で表される材料で構成されており、式中、(Ag,Ge)及び(In,Ga,Bi)は、それぞれ括弧内の少なくとも一種の元素を含むことを意味し、 、 、 は原子%であり、0.1 7、1 15、61 85、20 30であることを特徴とする請求項1~5の何れかに記載の光情報記録媒体。

#### 【請求項7】

nを正の整数、Tを信号の変調に用いるクロックの周期に相当するクロック時間とした場合に、

変調後の信号幅が n T である 0 信号の記録又は書き換えを行なう時の記録光をパワーレベル e の連続光とし、

変調後の信号幅が n T である 1 信号の記録又は書き換えを行なう時の記録光のパルス列を、時間幅 x とパワーレベル a を持つパルス部 f p と、合計で T の時間幅を持つパワーレベル b の低レベルパルスとパワーレベル c の高レベルパルスとが交互に出て、デューティ比 y で計〔 n - n 〕回(ここで、 n は n である正の整数)連続するマルチパルス部 m p と、時間幅 z とパワーレベル d を持つパルス部 e p とからなるレーザー波パルス列とし、

更に、前記×、y、zをそれぞれ0.125T x 2.0T、0.125 y 0.875、0.125T z 1.0Tとし、(a及びc) > e > (b及びd)とする記録条件において、

<u>最</u>高記録線速度 V h より高速で記録できるように、同心円又は螺旋状の案内溝を有する透明基板上に形成された第一保護層、相変化型記録層、第二保護層、反射層、樹脂層の各層の厚さが調整されていることを特徴とする請求項 1 ~ <u>6</u> の何れかに記載の光情報記録媒体。

#### 【請求項8】

層構成として、基板上に少なくとも第一保護層、相変化型記録層、第二保護層、第三保護層、反射層、樹脂保護層を有することを特徴とする請求項1~<u>7</u>の何れかに記載の光情報記録媒体。

#### 【請求項9】

前記第三保護層の構成材料が、DCスパッタリング法で形成可能なものであることを特徴とする請求項8記載の光情報記録媒体。

#### 【請求項10】

前記第三保護層の構成材料が、C、Si、SiC、SiN、SiO、SiO<sub>2</sub>から選ばれた少なくとも一種の物質を含むことを特徴とする請求項<u>8</u>又は<u>9</u>記載の光情報記録媒体

#### 【請求項11】

前記相変化型記録層は、全面結晶化処理の線速度が転位線速度 V よりも遅いことを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 の何れかに記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

### [0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー光を照射することにより記録層材料に相変化を生じさせて情報の記録再生を行なうことができ、かつ書き換えが可能である相変化型光情報記録媒体、特に、DVDの2倍速(7.0m/s)線速度以上、CDの8倍速(9.6~11.2m/s)

20

10

30

40

線速度以上の高線速度領域での記録が可能な相変化型光情報記録媒<u>体に</u>関するものである

#### [00002]

#### 【従来の技術】

レーザー光の照射による記録、再生及び消去が可能な光情報記録媒体の一つとして、結晶 - 非結晶間又は結晶 - 結晶間の相転移を利用する、いわゆる相変化型光情報記録媒体がよく知られている。特に、光磁気記録では困難な単一ビームによるオーバーライトが容易であり、記録再生装置側の光学系も単純であることなどから、相変化型光情報記録媒体の需要が高まっており、既にCD-RW、DVD-RW、DVD-RAMなどが商品化されている

これらの記録媒体では、より多くの情報をより速く記録することを可能にするために、更なる高密度化や高線速度化が期待されている。

#### [0003]

同様に、光情報記録装置の記録速度も益々高速化している。現在、CD系の最高記録線速度は、CD-RがCD12倍速、CD-RWがCD10倍速となっており、これまでのCD-RとCD-RWの記録速度は、常にCD-Rの方が一歩先に高速化を達成してきた。例えば、CD-RWがCD4倍速記録のとき、CD-Rは、CD8倍速、CD10倍速、CD12倍速とより高速化を達成してきている。

その結果、光情報記録装置としては、高速対応のスピンドル、半導体レーザー、制御系を搭載していながら、CD-RWを低速で記録していた。この原因として、CD-RWディスクは、標準的な記録線速度或いは最高記録線速度を示す情報を保有しており、その情報を光情報記録装置が認識してから記録するため、最高記録線速度以上の高速記録はできなかった。

また、CD-RWディスクは、最低記録線速度を示す情報も保有しているため、その記録線速度は、最低記録線速度と最高記録線速度をほぼ同等に満足するように設計されており、光情報記録装置にとっても高速記録でのマッチングに不安があり、実施できなかった。

#### [0004]

相変化型光情報記録媒体においては、通常、媒体の転位線速度が記録線速度に適合するように最適化する必要がある。

ここで、転位線速度とは次のような線速度を言う。

即ち、図18に示すような装置を用いて、相変化型光情報記録媒体を種々の線速度で回転させ、半導体レーザー光を相変化型光情報記録媒体の案内溝にトラッキングしながら、半導体レーザー光照射により、相変化記録層を融点以上に加熱冷却したときの光情報記録媒体の反射率又は反射光強度を測定すると、図19に示すような測定結果が得られる。転位線速度とは、この図19において、線速度増大に伴う反射率又は反射光強度が下がり始める線速度(図中に転位線速度として矢印で示す線速度)のことである。

# [0005]

特開平11-115313号公報にも詳細に開示されているように、相変化型光情報記録媒体の転位線速度を制御することは品質を保持する上で重要である。また、同公報には、CD-RW媒体の2X~4X(2.4~5.6 m/s)線速度での最適な転位線速度が2.5~5.0 m/sであることが開示されている。しかしながら、高密度化のために、光情報記録媒体の狭溝化、レーザー光の短波長化、レンズの高NA(開口数)化を行なうと、光情報記録媒体の熱特性が大きく変わり、同一の記録層材料や層構成を有する相変化型光情報記録媒体では、転位線速度は大きく異なってしまう。そのため、例えばDVDの2X(7.0 m/s)線速度以上、CDの8X(9.6~11.2 m/s)線速度以上のような高密度、高線速度領域において相変化型光情報記録媒体への記録を行なうためには、記録層材料、層構成、プロセス条件などについて再検討し、記録線速度、案内溝のトラックピッチ、記録装置のレーザー光波長、NAなどの条件に合致した転位線速度を再設計することが必要になる。

このような背景の中で、従来のCD・RWディスクは、その記録線速度が最低記録線速度

10

20

30

40

20

30

40

50

と最高記録線速度をほぼ同等に満足するように設計されているため、その転位線速度は最高記録線速度の 0 . 8 5 倍未満であって、これ以上の高速では記録できない

#### [0006]

上記光情報記録媒体の記録層を形成するための相変化記録材料としては、GeTe、GeTeSe、GeTeS、GeSeSb、GeAsSe、InTe、SeTe、SeAs、GeTe(Sn、Au、Pd)、GeTeSeSb、GeTeSb、AgInSbTeなどの材料がある。

特に、AgInSbTe材料は、高感度でアモルファス部分の輪郭が明確な特徴を有し、マークエッジ記録用の記録層として開発されている(特開平3-231889号公報、特開平4-191089号公報、特開平4-232779号公報、特開平4-267192号公報、特開平5-345478号公報、特開平6-166266号公報等参照)。

#### [0007]

特開平3-231889号公報には、IをI族元素、IIIをIII族元素、VをV族元素、VI をVI族元素として、I・(III  $_1$  ,  $_1$  ,  $_1$  ,  $_2$  型の一般組成式で表される記録層が開示されている。しかし、このような記録層では、その繰返し記録特性は、必ずしも十分満足のいくものではない。

また、特開平4-191089号公報に開示された情報記録媒体に使用されている記録層の場合、消去比の向上と高速記録とは達成されるが、繰返し記録特性に問題がある。

更に、特開平1-303643号公報に開示された情報記録媒体に関しては、新規な結晶構造を採ることにより、高いC/N比と繰返し特性を有し、保存特性にも優れたものが提供できるとされているが、記録感度と繰返し特性が不十分である。

#### [0008]

特開平4-232779号公報に開示された情報記録媒体に使用されている記録層の未記録部分(結晶化部分)の構造は、安定相(AgSbTe $_2$ )と、この安定相の周囲に存在するアモルファス相とが混在したものとなっている。このため、繰返し記録特性は向上するものの、結晶化部に微細な結晶粒界が存在することになり、ノイズ発生の原因となる。これは、記録再生波長が780nm程度のレーザ光を使用するCD-RW(Compact Disk-ReWritable)などのように、比較的低い記録密度を有する光情報記録媒体の記録特性には重大な悪影響を与えないが、波長680nm以下のレーザ光を使用し、記録密度がCD-RWの約4倍であるDVD(Digital Versatile Disk)-RAMや、更に高密度なDVD-RW等の高密度記録を実現する上では障害となる。更に、繰返し記録特性においても問題が残っている。

#### [0009]

特開平4-267192号公報に開示された記録媒体に使用されている記録層の結晶化部分の構造は、一様なアモルファス相から相分離したAgSbTe $_2$ と、その他の相(安定相又はアモルファス相)との混相状態である。その他の相がアモルファス相である場合には、前述した特開平4-232779号公報に開示された情報記録媒体の場合と同様な問題が生じ、その他の相が安定結晶相である場合には、後述するように、良好な記録特性が得られないという問題がある。

#### [0010]

特開平 5 - 3 4 5 4 7 8 号公報、特開平 6 - 1 6 6 2 6 8 号公報による場合も上記の場合と同様な問題がある。

即ち、AgInSbTe系で、或いはこれらを拡張したIb族元素、IIIb族元素、Vb族元素、及びVIb族元素を有する相変化記録材料を記録層とする光情報記録媒体については、これらを構成する元素の配位数を規定する記録媒体に関する知見はなく、従って各構成元素の記録材料としての機能・役割を明確にした従来技術はなかった。このため、AgInSbTe記録層の繰返し特性や、情報の記録及び消去感度等の具体的な改良を理論に基づいて行なうことはなかった。

#### [0011]

相変化型光情報記録媒体の記録層を形成するための相変化記録材料としては、例えば、米

国特許第3530441号明細書に開示されているように、GeTe、GeTeSn、GeTeS、GeSeS、GeSeSb、GeAsSe、InTe、SeTe、SeAsなどのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。更に、安定性、高速結晶化などの向上を目的として、GeTe系にAu(特開昭61-219692号公報)、Sn及びAu(特開昭61-270190号公報)、Pd(特開昭62-19490号公報)などを添加した材料が提案されている。また、記録/消去のくり返し性能向上を目的として、GeTeSeSb、GeTeSbの組成比を特定した材料(特開昭62-73438号公報、特開昭63-228433号公報)の提案などもなされている。

しかし、その何れも相変化型記録媒体として要求される諸特性の全てを満足し得るものとは言えなかった。特に、記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、及び記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

[0012]

特開昭 6 3 - 2 5 1 2 9 0 号公報では、結晶状態が実質的に3元以上の多元化合物単層からなる記録層を具備した記録媒体が提案されている。ここで実質的に三元以上の多元化合物単層とは三元以上の化学量論組成を持った化合物(例えば I n 3 S b T e 2 )を記録層中に9 0 原子%以上含むものとされている。このような記録層を用いることにより記録、消去特性の向上が図れるとしている。しかしながら、消去比が小さく、記録消去に要するレーザーパワーが未だ充分に低減されてはいないなどの欠点を有している。

[0013]

[0014]

特開昭  $6\ 0\ -\ 1\ 7\ 7\ 4\ 4\ 6$  号公報では、記録層に( $I\ n_{1\ -\ x}\ S\ b_{\ x}$ )  $_{1\ -\ y}\ M_{\ y}$ ( $0\ .$   $5\ 5\ x$   $0\ .$   $8\ 0\ .$   $0\ y$   $0\ .$   $2\ 0$  であり、MはAu、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、Se、Biである)なる合金を用い、また、特開昭  $6\ 3\ -\ 2\ 2\ 8\ 4\ 3\ 3$  号公報では記録層にGeTe-Sb  $_2$  Te  $_3\ -\ S$ b(過剰)なる合金を用いているが、何れも感度、消去比等の特性を満足するものではなかった。

[ 0 0 1 5 ]

特開平4-163839号には、記録薄膜をTeGeSb合金にNを含有させることによって形成する光情報記録媒体が記載されており、特開平4-52188号公報には、記録薄膜をTe-Ge-Se合金にこれら成分のうちの少なくとも一つが窒化物となっているものを含有させて形成する光情報記録媒体が記載されており、特開平4-52189号公報には、記録薄膜をTe-Ge-Se合金にNを吸着させることによって形成する光情報記録媒体が記載されている。

[0016]

以上のように、従来の光情報記録媒体では十分な特性を有するものは得られておらず、特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。

[0017]

一方、近年 C D (コンパクトディスク)の急速な普及に伴ない、一回だけ書き込みが可能な追記型コンパクトディスク (C D - R)が開発され、市場に普及し始めている。ところが、CD-Rでは書き込み時に一度でも失敗すると修正不可能であるため、書き込みを失

10

20

30

40

30

40

50

敗したディスクは使用不能となってしまい廃棄せざるを得ない。従って、その欠点を補った書き換え可能なコンパクトディスクの実用化が待望されていた。

研究開発された一つの例として、光磁気ディスクを利用した書き換え可能なコンパクトディスクがあるが、オーバーライトの困難さや、CD-ROM、CD-Rとの互換が取り難い等といった欠点を有するため、原理的に互換確保に有利な相変化型光ディスク(相変化型光情報記録媒体)の実用化開発が活発化してきた。

#### [0018]

相変化型光ディスクを用いた書き換え可能なコンパクトディスクの研究発表例としては、古谷(他):第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集,76(1992)、神野(他):第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集,76(1992)、川西(他):第4回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集,82(1992)、T.Handa(et al):Jpn.J.Appl.Phys.,32(1993)、米田(他):第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集,9(1993)、富永(他):第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集,9(1993)のようなものがある。ところが、これらは何れもCD-ROMやCD-Rとの互換性確保、記録消去性能、記録感度、書き換えの繰り返し可能回数、再生回数、保存安定性等、総合性能を充分満足させるものではなク、それらの欠点は、主に記録材料の組成、構造に起因する消去比の低さに

#### [0019]

よるところが大きかった。

このような事情から、消去比が大きく、高感度の記録、消去に適する相変化型記録材料の開発、更には高性能で書き換え可能な相変化型コンパクトディスクが望まれていた。本発明者等は、上記のような欠点を解決する新材料として、AgInSbTe系記録材料を見出し提案してきた。その代表例としては、特開平4-78031号公報、特開平4-123551号公報、H.Iwasaki(et al):Jpn.J.Appl.Phys,31(1992)461、井手(他):第3回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集,102(1991)、H.Iwasaki(et al):Jpn.J.App

また、1996年10月には、書き換え可能なコンパクトディスク(CD-RW)の規格として、オレンジブックパートIII(ver1.0)が発行された。しかし、オレンジブックパートIII(ver1.0)は、 $2 \times$  線速度記録( $2 \cdot 4 \sim 2 \cdot 8 \text{ m/s}$ )のCD-RWに対する規格であるため、このような低線速度の記録では記録時間が長くかかってしまう。このため、より高速記録の書き換え可能なコンパクトディスクが望まれている。

#### [0020]

一方、相変化記録における記録信号の品質を向上させる方式としては、様々な記録補償方式が開示されている。

例えば、特開昭63-266632号公報記載のものでは、結晶化速度の大きい記録膜を用いた場合のPWM記録において、パルス列を用いて長いアモルファスマークを記録する方式が有効であるとしている。

また、特開昭63-266633号公報及び米国特許第5150351号明細書に記載のものでは、パルス列の先頭及び後尾のレーザーエネルギーを高めたり、照射時間を長くすることにより、マークエッジの位置揺らぎを抑えることでジッタの改良を行っている。また、従来、特公昭63-29336号公報に記載されているように、光ディスク記録装置においてレーザー光などの光スポットを光ディスク上に照射しながら走査し、レーザー光などの光スポットを情報信号で強弱変調して光ディスクに情報信号を記録する方法は知られており、また、光ディスクに記録された情報信号を再生し、その再生信号の振幅や記録マークの長さをモニターすることにより記録光パワーや記録光パルスの幅などの記録条件を最適に調整し、設定する方法も知られている。

#### [0021]

また、特開平9-138946公報、特開平9-138947号公報、特開平9-219 021号公報には、図15に示すように、情報記録媒体にPWM記録することにより情報 の記録を行う際に、変調後の信号幅が n T ( T はクロック時間、 n は正の整数 ) である 0 信号の記録又は書き換えを行う時の記録波をパワーレベル e の連続電磁波とし、変調後信号幅が n T である 1 信号の記録又は書き換えを行う時の記録波パルス列を、時間幅 x とパワーレベル a を持つパルス部 f p と、合計で T の時間幅を持つパワーレベル b の低レベルパルス部とパワーレベル c の高レベルパルスとが交互にデューティ比 y で計 ( n - n ) 回連続するマルチパルス部 m p と、時間幅 z とパワーレベル d を持つパルス部 o p を有する電磁波パルス列とし、x、y、zを0・5 T × 2・0 T、0・4 y 0・6、0・5 T z 1・0 T とし、n をn nの正の整数とし(a 及び c) e (b 及び d ) とすることが開示されている。

#### [0022]

従来の技術により、大幅な、記録信号品質とオーバーライト繰り返し時の安定性の向上、信頼性、汎用性の向上は図られた。しかし、近年、書換え型情報記録媒体、特に相変化型 光情報記録媒体においては、一つの情報記録媒体で、複数の線速度で記録(マルチスピー ド記録)できる技術が求められている。

また、記録速度の高速化が求められており、高速記録に有利なCAV記録も要求されるようになってきた。

これらの技術的な要求に対して、上記の特開平9-138946号公報、特開平9-138947号公報、特開平9-219021号公報に記載の技術では対応できなかった。例えば、CD線速度4×で記録できるfp、mp、opを持つ記録ストラテジで、8×速度記録、及び10×速度記録した場合に、8×速度記録、及び10×速度記録では十分な信号品質が得られなかった。更には、CD線速度4×記録した部分への10×速度記録のオーバーライト、或いはCD線速度10×記録した部分への4×速度記録のオーバーライトといった異なる記録線速度によるオーバーライトでの信号品質の劣化が問題となっている。

また、CLV記録した部分へのCAV記録でのオーバーライト、或いはCAV記録した部分へのCLV記録でのオーバーライトといった異なる記録方式によるオーバーライトでの信号品質の劣化も問題となっている。

#### [0023]

### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決すべくなされたもので、高速記録可能な相変化型光情報記録媒体の提供を第1の目的とする。

また、繰返し特性、記録・消去感度、保存特性に優れた光情報記録媒<u>体の</u>提供を第2の目的とする。

更に、上記した総合性能を完璧に満足し、より高速での記録と高温での保存・使用信頼性を確保し得る相変化型光ディスクの獲得が従来の課題であり、加えて、マルチスピードCLV記録及びCAV記録によるオーバーライト信号品質の安定性が向上した、汎用的記録ストラテジで記録可能な光情報記録媒体の獲得が従来の課題であることから、上記従来技術における問題を全て解消するため、高線速領域で記録・消去を行うのに最適な光情報記録媒体を提供することを第3の目的とし、高速記録・消去における信頼性の良好な光情報記録媒体を提供することを第4の目的とし、この光情報記録媒体において、マルチスピードCLV記録及びCAV記録が可能な光情報記録媒体を提供することを第5の目的とする。

### [0024]

# 【課題を解決するための手段】

上記課題は、次の1)~<u>11</u>)の発明(以下、本発明1~<u>11</u>という)によって解決される。

1) 同心円又は螺旋状の案内溝を有する透明基板上に少なくとも相変化型記録層を有する光情報記録媒体において、該記録媒体に、最高記録線速度 Vhを示す情報を有すると共に、相変化型記録層に形成されているランド部及び/又はグルーブ部に対し、記録層材料を溶融できるエネルギーを照射しつつ、線速度を増大させながら走査した際、光情報記

10

20

30

40

20

30

50

録媒体の反射率が前記エネルギーの照射前に比べて低下する線速度を転位線速度 V とした場合に、半導体レーザー光を該案内溝のグルーブ部又はランド部にフォーカスして D C 照射した際の転位線速度 V が <u>0</u> . 8 V h V の条件式を満足<u>し、 V h = 1 2 m / s であっ</u>て、 V が 2 5 m / s 以下であることを特徴とする光情報記録媒体。

- 2) 前記転位線速度 V に係る条件式を満たす光情報記録媒体であるか否かが判別できるような情報を有する 1)記載の光情報記録媒体。
- <u>3</u>)前記相変化型記録層は、未記録状態において、主に立方格子結晶構造であることを 特徴とする1)又は2)記載の光情報記録媒体。
  - 4) 前記相変化型記録層は、

Sb Te  $_{100}$  (40 80、 は原子%) の組成式で表される材料を含むことを特徴とする 1)  $\sim$  3) の何れかに記載の光情報記録 媒体。

- <u>5</u>) 前記相変化型記録層は、添加元素として、Ga、Ge、Ag、In、Bi、C、N、O、Si、Sから選ばれた少なくとも一種の元素を含むことを特徴とする<u>4</u>)記載の 光情報記録媒体。
  - 6) 前記相変化型記録層は、

(Ag,Ge) (In,Ga,Bi) Sb Te の組成式で表される材料で構成されており、式中、(Ag,Ge)及び(In,Ga,Bi)は、それぞれ括弧内の少なくとも一種の元素を含むことを意味し、 、 、 は原子%であり、0.1 7、1 15、61 85、20 30であることを特徴とする1)~5)の何れかに記載の光情報記録媒体。

<u>7</u>) nを正の整数、Tを信号の変調に用いるクロックの周期に相当するクロック時間とした場合に、

変調後の信号幅が n T である 0 信号の記録又は書き換えを行なう時の記録光をパワーレベル e の連続光とし、

変調後の信号幅が n T である 1 信号の記録又は書き換えを行なう時の記録光のパルス列を、時間幅 x とパワーレベル a を持つパルス部 f p と、合計で T の時間幅を持つパワーレベル b の低レベルパルスとパワーレベル c の高レベルパルスとが交互に出て、デューティ比 y で計〔 n - n 〕回(ここで、 n は n である正の整数)連続するマルチパルス部 m p と、時間幅 z とパワーレベル d を持つパルス部 e p とからなるレーザー波パルス列とし、

更に、前記×、y、zをそれぞれ0.125T × 2.0T、0.125 y 0.875、0.125T z 1.0Tとし、(a及びc) > e > (b及びd)とする記録条件において、

<u>最</u>高記録線速度 V h より高速で記録できるように、同心円又は螺旋状の案内溝を有する透明基板上に形成された第一保護層、相変化型記録層、第二保護層、反射層、樹脂層の各層の厚さが調整されていることを特徴とする 1)~<u>6</u>)の何れかに記載の光情報記録媒体

- <u>8</u>) 層構成として、基板上に少なくとも第一保護層、相変化型記録層、第二保護層、第三保護層、反射層、樹脂保護層を有することを特徴とする1)~<u>7</u>)の何れかに記載の 光情報記録媒体。
- 9) 前記第三保護層の構成材料が、DCスパッタリング法で形成可能なものであることを特徴とする8)記載の光情報記録媒体。
- <u>10</u>) 前記第三保護層の構成材料が、C、Si、Si C、Si N、Si O、Si O  $_2$  から選ばれた少なくとも一種の物質を含むことを特徴とする<u>8</u>) 又は<u>9</u>) 記載の光情報記録媒体。
- 11) 前記相変化型記録層は、全面結晶化処理の線速度が転位線速度 V よりも遅いことを特徴とする 1 ) ~ 1 0 )の何れかに記載の光情報記録媒体。

#### [0025]

以下、上記本発明について、実施の形態1~4に分けて、順に添付の図面を参照しつつ詳

しく説明する。

#### [0026]

まず、実施の形態1について説明する。

図1に、実施の形態1の相変化型光情報記録媒体に係る層構成の一例を示す。基本的な構成は、案内溝を有する透明基板21上に第一保護層22、記録層23、第二保護層24、反射層6、オーバーコート層7を有し、好ましくは、第三保護層25を有する。更に、オーバーコート層上に印刷層8、基板裏面にハードコート層9を有しても良い。上記の単板ディスクを、接着層10を介して貼り合わせ構造としても良い。貼り合わせる反対面のディスクは、同様の単板ディスクでも、透明基板のみでも良い。また、印刷層を設けていない単板ディスクを貼り合わせた後で反対面側に印刷層8を形成しても良い。

[0027]

基板の材料としては、通常、ガラス、セラミックス又は樹脂であり、成形性、コストの点で樹脂基板が好適である。

樹脂の例としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン 樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹 脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられるが、 成形性、光学特性、コストの点で優れたポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂が好ましい

但し、実施の形態 1 の光情報記録媒体を D V D - R O M 互換が可能な書き換え型ディスクに応用する場合には、使用する基板に形成される案内溝の幅が 0 . 1 0 ~ 0 . 4 0  $\mu$  m、好ましくは 0 . 1 5 ~ 0 . 3 0  $\mu$  m、案内溝の深さが 1 5 ~ 6 5 n m、好ましくは 2 5 ~ 5 0 n m という条件を満足することが望ましい。

基板の厚さは特に制限されるものではないが、 0 . 6 mmが好適であり、貼り合わせ後のディスクの厚さについても特に制限されるものではないが、 1 . 1 ~ 1 . 3 mmが好適である。

また、実施の形態 1 の光情報記録媒体を C D - R W に応用する場合には、案内溝の幅が 0 . 2 5 ~ 0 . 6 5  $\mu$  m、好ましくは 0 . 3 0 ~ 0 . 5 5  $\mu$  m、その案内溝の深さが 2 5 ~ 6 5 n m、好ましくは 3 0 ~ 5 5 n m となっていることが望ましい。

基板の厚さは特に制限されるものではないが、1.2mmが好適である。

[0028]

記録層としては、結晶・アモルファス相間の相変化を起こし、それぞれが安定化又は準安定化状態を取ることができるSb、Teを含み、その組成式がSb Te<sub>1 0 0 1</sub> (40 80、 は原子%)である相変化型記録材料が、記録(アモルファス化)感度・速度、消去(結晶化)感度・速度、及び消去比が良好なため好ましい。

このSbTe材料に、Ga、Ge、Ag、In、Bi、C、N、O、Si、Sなどの元素を添加すると、記録・消去感度や信号特性、信頼性などを改善することができるため、添加した元素やその組成比によって光情報記録媒体の特性を制御することができる。

添加元素の比率は、0.1~20原子%、好ましくは0.1~15原子%である。20原子%以下にすることにより、初期化を良好に行なうことが出来る。

また、上記材料はその組成比によって転位線速度も変わるため、最適な記録線速度も異なってくる。そのため、目的とする記録線速度及び線速度領域によって、該材料の組成比を調整し、転位線速度を制御する必要がある。これまでの検討結果から、Teの組成比が転位線速度に高い相関があることを見出している。

[0029]

実施の形態 1 で用いられる相変化型光情報記録媒体の品質としては、単に記録・消去できるだけでなく、高密度、高線速度領域で記録したときの信号の再生安定性や信号の寿命(信頼性)も同時に要求される。

これらを総合的に満足する記録層として、上記材料系が優れており、特に次の組成式で表される材料が信号の再生安定性や信号の寿命が優れており、初期化を良好に行なうことができるため好適である。

10

20

30

40

(Ag, Ge) (In, Ga, Bi) Sb Te

式中、(Ag, Ge) 及び(In, Ga, Bi) は、それぞれ、括弧内の少なくとも一種の元素を含むことを意味し、 、 、 は原子%であり、0.1 7、115、61 85、20 30である。

### [0030]

更に、初期化後の未記録状態での結晶構造が等方的な結晶構造である立方格子結晶構造、 好ましくはNaCl型結晶構造を有する材料が、同様に等方性が高いと考えられるアモル ファス相とバラツキの少ない相変化を起こすことができ、記録(アモルファス化)及び消 去(結晶化)を高速かつ均一に行なうことができるため好適である。

記録層の膜厚としては10~50nm、好ましくは12~30nmとするのが良い。更にジッター等の初期特性、オーバーライト特性、量産効率を考慮すると、14~25nmとするのがより好ましい。10nm以上にすると耐熱保護層としての機能が発揮され易く、かつ記録感度の点で優れたものとなる。また50nm以下にすると高速でも均一な相変化が起こり易いため好ましい。

このような記録層は、各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ CVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成で きる。中でも、スパッタリング法が、量産性、膜質等において優れている。

### [0031]

第一保護層及び第二保護層の材料としては、SiO、SiO2、ZnO、SnO2、Al2 O3、TiO2、In2 O3、MgO、ZrO2 などの金属酸化物、Si3 N4、AlN、TiN、BN、ZrNなどの窒化物、ZnS、In2 S3、TaS4 などの硫化物、SiC5、TaC5 B4 C5、WC5、TiC5 ZrC5 などの炭化物やダイヤモンド状カーボンなどが挙げられる。

これらの材料は、単体で保護層とすることもできるが、互いの混合物としても良い。また 、必要に応じて不純物を含んでも良い。

但し、第一保護層及び第二保護層の融点は記録層よりも高いことが必要である。

#### [0032]

このような第一保護層及び第二保護層は、各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。中でも、スパッタリング法が、量産性、膜質等に優れている。第一保護層の膜厚は、反射率、変調度、記録感度に大きく影響する。良好な信号特性を得るためには第一保護層を60~120nmとすることが要求される。第二保護層の膜厚は、5~45nm、好ましくは7~40nmとするのが良い。5nm以上にすると、耐熱保護層としての機能が発揮され易く、また、記録感度の点でも優れたものとなる。一方、45nm以下にすると、界面剥離を生じ難くなると共に、繰り返し記録性も良好なものとなる。

# [0033]

反射層としては、A1、Au、Ag、Cu、Ta、Ti、Wなどの金属材料、又はこれらの元素を含む合金などを用いることができる。また、耐腐食性の向上、熱伝導率の改善などのために、上記材料に対してCr、Ti、Si、Cu、Ag、Pd、Taなどの元素を添加しても良い。添加比率は、0.3~2原子%とするのが適している。0.3原子%より少ないと、耐腐食性の効果に劣る。2原子%より多くなると、熱伝導率が下がり過ぎ、アモルファス状態を形成し難くなる。

このような反射層は、各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ C V D 法、光 C V D 法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。

合金又は金属層の膜厚としては、50~200nm、好ましくは70~160nmとするのが良い。また、合金又は金属層を多層化することも可能である。多層化した場合には、各層の膜厚は少なくとも10nm以上必要で、多層化膜の合計膜厚は50~160nmとするのが良い。

10

20

30

40

#### [0034]

反射層の上には、その酸化防止のためにオーバーコート層が形成される。オーバーコート層としては、スピンコートで作製した紫外線硬化型樹脂が一般的であり、その厚さは、3~15μmが適当である。3μm以上にすると、オーバーコート層上に印刷層を設けた場合でも、信号エラーの増加が起こり難くなる。一方、15μm以下にすると、内部応力の変化が少なく、ディスクの機械特性に影響を与え難くなるので好ましい。

#### [0035]

ハードコート層としては、スピンコートで作製した紫外線硬化型樹脂が一般的であり、その厚さは、  $2 \sim 6 \mu m$ が適当である。  $2 \mu m$ 以上にすると、十分な耐擦傷性が得られるので好ましい。また、  $6 \mu m$ 以下にすることにより、内部応力の変化が少なく、ディスクの機械特性に影響を与え難くなるので好ましい。

更に、その硬度は、布でこすっても大きな傷が付かない鉛筆硬度H以上とすることが好ましい。

必要に応じて、導電性の材料を混入させ、帯電防止を図って埃等の付着を防止することも効果的である。

#### [0036]

印刷層は、耐擦傷性の確保、ブランド名などのレーベル印刷、インクジェットプリンタに対するインク受容層の形成などを目的としており、紫外線硬化型樹脂をスクリーン印刷法により形成するのが一般的である。

その厚さは、  $3\sim50~\mu$  m が適当である。  $3~\mu$  m 以上にすると、層形成時にムラが生じ難くなり好ましい。また、  $5~0~\mu$  m 以下にすることにより、内部応力の変化が少なく、ディスクの機械特性に影響を与え難くなるので好ましい。

#### [0037]

接着層としては、紫外線硬化型樹脂、ホットメルト接着剤、シリコーン樹脂などの接着剤を用いることができる。

このような接着層の材料は、オーバーコート層又は印刷層上に、材料に応じて、スピンコート、ロールコート、スクリーン印刷法などの方法により塗布し、紫外線照射、加熱、加圧等の処理を行なって反対面のディスクと貼り合わせる。

反対面のディスクは、同様の単板ディスクでも透明基板のみでも良く、反対面ディスクの 貼り合わせ面については、接着層の材料を塗布してもしなくても良い。

また、接着層としては、粘着シートを用いることもできる。

接着層の膜厚は特に制限されるものではないが、材料の塗布性、硬化性、ディスクの機械特性の影響を考慮すると  $5\sim100~\mu$  mが好ましい。

接着面の範囲は特に制限されるものではないが、DVD及び/又はCD互換性のある書き換え型ディスクに応用する場合、実施の形態1の高速記録を可能とするためには、接着強度を確保するために、接着層の内周端の位置が 15~40mm、好ましくは 15~30mmであることが望ましい。

#### [0038]

第三保護層は、透明基板、第一保護層、記録層、第二保護層、反射層、オーバーコート層 、印刷層又は接着層の層界面に位置し、層間の密着性の向上、化学反応の防止、光学特性 の調整、熱物性の調整などを目的として形成される。

特に第二保護層と反射層との間に第三保護層を形成する場合においては、C、Si、Si C、SiN、SiO、SiO。のうち、少なくとも一種の物質を含む材料が望ましい。

第三保護層の膜厚としては、1~40nm、好ましくは2~30nmとする。1nm以上にすると、安定な界面層を形成し易くなる。一方、40nm以下にすると、界面剥離を生じ難くなり、層間密着性の向上効果を得ることができる。

このような第三保護層は、各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。特に量産性を考慮すると、DCスパッタリング法が汎用のスパッタリング装置を利用できるので望ましい。

10

20

30

40

#### [0039]

実施の形態 1 の高線速度化に対応した光情報記録媒体を良好な品質で量産するためには、記録線速度のマージンを広く取れることが要求されるため、それに合わせて転位線速度を調整する必要がある。

転位線速度は、熱物性に影響されるため、光情報記録媒体のトラックピッチ、レーザー光の波長、NA、レーザーパワーによって異なるが、トラックピッチが 0 . 2 ~ 1 . 4 μm である相変化型光情報記録媒体では、半導体レーザー光を案内溝のグルーブ部又はランド部にフォーカスして DC 照射した際の転位線速度を 6 ~ 2 4 m / s とすることが重要であることを見出した。

転位線速度が6m/s以上の場合、DVDの2X(7.0m/s)線速度以上、CDの8X(9.6~11.2m/s)線速度以上のような高線速度領域での記録に対応することができる。一方、転位線速度が24m/s以下の場合は、記録に適する記録線速度の領域での記録感度が低下し難く、後述するパルスストラテジにより良好な品質での記録を行うことができる。

### [0040]

一般に、相変化型光情報記録媒体に重ね書きをする場合、2回記録時にジッターが増大し、3回記録以上の重ね書きでジッターが低減し、重ね書き10回以降はジッターが安定するという現象が見られる。この現象は、実施の形態1の目的である高速記録時に顕著に現れる。従って、相変化型光情報記録媒体において実用上最も重要な品質に、この2回記録時のジッターが挙げられる。

図2に、最低記録線速度CD4倍速(4.8m/s)、最高記録線速度CD10倍速(12.0m/s)という情報を有する基板を用いて作製した種々の転位線速度の相変化型光情報記録媒体に、2回記録時のジッターが1000回記録時よりも小さくなるような記録パワー、記録ストラテジで2回記録したときのジッターを示す。ジッターは、CD1倍速再生時の値であり、35ns(ナノセカンド)以下が規格を満足する。

図 2 から、本来 C D 4 倍速と C D 1 0 倍速で共にジッターが小さくなる転位線速度は 1 2 m / s であることが分かる。

しかし、市場に出回っている最低記録線速度 C D 4 倍速 ( 4 . 8 m / s )、最高記録線速度 C D 1 0 倍速 ( 1 2 . 0 m / s )の C D - R W記録媒体の転位線速度は 9 m / s であり、最高記録線速度の C D 4 倍速にマッチングしており、 C D 1 0 倍速にはマッチングが不十分である。

# [0041]

実施の形態1の目的である、より高速での記録を可能とするため、特にユーザーが高速化を実感するためには、最高記録線速度CD10倍速の20%以上の記録線速度アップ(つまり14.4m/s)を実現する必要があり、規格である35ns以下を満足するためには、図2からみて、9.5m/s以上の転位線速度が必要であると判断される。即ち、最高記録線速度の0.8倍以上の転位線速度が必要である。

更に、それ以上の高速記録、例えば C D 1 6 倍速(1 9 . 2 m / s)、 C D 2 0 倍速(2 4 m / s)、 C D 2 4 倍速(2 8 . 8 m / s)の記録を達成するためには、1 2 、1 6 、1 9 m / s 以上の転位線速度とする必要がある。

一方、最低記録線速度 4 . 8 m / s での記録もジッター 3 5 n s 以下とするためには、転位線速度を 2 5 m / s としなければならないことが分かる。つまり、おおよそ最高記録線速度の 2 倍以下が、記録可能な上限記録線速度となる。

# [0042]

上記説明は、CD-RW記録媒体を例にしたが、他の相変化型光情報記録媒体でも同様に、より高速の記録を実現するためには、記録媒体の有する最高記録線速度の少なくとも0.8倍以上、好ましくは0.86以上の転位線速度とすることが望ましい。

なお、図 2 に記載の各種転位線速度の C D - R W 記録媒体は、記録層の組成、記録層の厚さ、記録層の不純物、反射層材料、誘電体材料、初期化プロセス条件等を適宜選択して作

10

20

30

40

製した。

#### [0043]

転位線速度は、上記の各構成層の材料、膜厚、プロセス条件によって調整することができる。

例えば、記録層材料のAg、Geの組成比を多くすると転位線速度を遅くすることができ、In、Gaの組成比を多くすると転位線速度を速くすることができる。また、記録層の膜厚を厚くすると転位線速度を遅くすることができ、膜厚を薄くすると転位線速度を速くすることができる。

第二保護層、反射層においては、熱伝導率を大きくすると転位線速度を遅くすることができ、熱伝導率を小さくすると転位線速度を速くすることができる。

[0044]

プロセス条件に関する例としては、記録層、第一保護層、第二保護層、第三保護層の形成をスパッタリング法により行なう場合、投入する基板の温度を低くすると転位線速度を くすることができ、基板の温度を高くすると転位線速度を速くすることができる。

また、スパッタリング時の共存ガスとして、Arometangle 002を加えると転位線速度を遅くすることができる。このとき、ターゲットライフの初期では転位線速度が速くなり、ターゲットライフの後半では転位線速度が遅くなる。

その他、初期化の線速度、レーザーパワー等の条件によっても、転位線速度を調整することができる。

以上のような種々の条件の組み合わせによって転位線速度の値を決めることができるので、これらをバランスよく調整することにより、転位線速度を所望の値に制御することができる。

[0045]

また、実施の形態 1 の高線速度化に対応した光情報記録媒体においては、初期化の線速度を、転位線速度よりも遅くすることが望ましい。

初期化線速度を転位線速度よりも速くすると、記録層の温度上昇が不十分となり、均一に結晶化をすることができないため初期化ムラを起こし、RF信号の乱れを生じてしまう

[0046]

図4に、実施の形態1の光情報記録再生方法又は装置の一例を示す。

即ち、相変化型光情報記録媒体をスピンドルモーターからなる駆動手段により回転駆動する。

一方、レーザー駆動回路により記録再生用ピックアップの半導体レーザーからなる光源を駆動し、光学系を介して回転している光情報記録媒体に、図3に示したようなfp、mp、epを有するパルスストラテジのレーザー光を照射することにより、該光情報記録媒体の記録層に相変化を生じさせて記録を行う。

記録した情報の再生は、再生光を照射された光情報記録媒体からの反射光を記録再生用ピックアップで受光することにより行なう。

[0047]

次に、実施の形態 1 の光情報記録媒体の記録層に対してマークの幅として信号を記録する 、いわゆる P M W 記録方式で情報の記録を行なう場合について説明する。

記録を行うには、記録すべき信号を変調部においてクロックを用いて、例えば書き換え型コンパクトディスクの情報記録に適したEFM(Eight・to-Fourteen Modulation)変調方式、或いはその改良変調方式で変調する。

PMW記録を行なう際には、変調後の信号幅がnT(nは正の整数、Tはクロック時間、即ち、信号の変調に用いるクロックの周期に相当する時間)である0信号の記録又は書き

10

20

30

40

換えを行なう時の記録光をパワーレベル e の連続光とし、変調後の信号幅が n T である 1 信号の記録又は書き換えを行なう時の記録光のパルス列を、時間幅 x とパワーレベル a を持つパルス部 f p と、合計で T の時間幅を持つパワーレベル b の低レベルパルスとパワーレベル c の高レベルパルスとが交互に出て、デューティ比 y で計〔 n - n 〕回(ここで、n はn n である正の整数)連続するマルチパルス部 m p と、時間幅 z とパワーレベル d を持つパルス部 e p からなるレーザー波パルス列とし、 x 、 y 、 z をそれぞれ 0 .1 2 5 T x 2 1 . 0 T とし、(a 及び c ) > e > (b 及び d ) として行う。

図 3 に、n = 3 、n = 2 のときの例を示す。

#### [0048]

実施の形態1の光情報記録再生装置は、セットされるディスクの最高記録線速度を示す情報を読み、かつその他のディスクの固有情報を読み、最高記録線速度以上の線速度で記録可能か否かの判断をする手段を有する。

例えばその一例をフローチャート的に示すと次のようになる。

- 1.実施の形態1の相変化型光情報記録媒体がドライブのトレーにセットされる。
- 2. ドライブが、実施の形態 1 の相変化型光情報記録媒体に入っている I D 情報 又は識別情報を再生する。
- 3.ドライブにあらかじめ格納された相変化型光情報記録媒体に入っているのと同じID情報或いは識別情報と、上記2.で再生したID情報或いは識別情報とを照合する。
- 4. ID情報或いは識別情報の照合によって、ドライブにセットされた相変化型 光情報記録媒体の素性、特性等を認識する。
- 5.上記4で認識したディスクにマッチした記録方法を、あらかじめ格納してある記録方法の一覧から選択し、相変化型光情報記録媒体への記録動作を開始 する。

#### [0049]

次に、実施の形態2について説明する。

実施の形態2の相変化型光情報記録媒体は、Ag、In、Sb及びTeを主要構成元素とし、更に、周期律表第IIIb、IVb及びVb族から選ばれた少なくとも1種の特定の元素が添加されていることを特徴とする。これによって、従来の相変化型光情報記録媒体に比べて、高線速度かつ高密度記録で十分な媒体特性、特に繰り返し記録特性、初期及び繰り返し記録後の保存信頼性に優れた記録媒体が得られる。

層構成としては、通常、基板上に下部保護層、記録層、上部保護層、反射層の順に積層した構成が採用され、各層の製膜後に、記録層を非晶質相から結晶相へ変化させるいわゆる初期化を行って結晶相とする。

# [0050]

好ましい記録層の組成は、各元素の原子比が次の式で表されるものであるが、この記録層は、上記初期化により結晶相を形成する際、一様にNaCl型構造を形成する。

 $(Ag In Sb)_1$  Te

(式中、0.1 < 10、1 < 20、90 < 100、

+ + = 100、0.2 0.35である。)

そして、このNaC1型結晶相において、Naサイト相当にAg、In、Sbが、C1サイト相当にTeが位置し、かつTeがこのサイトに100%占有されていないで空孔を有している場合に、優れた初期及び繰り返し記録特性が発揮される傾向にあるため好ましい

これによって、非晶質相と結晶相の相変化の繰り返しによる記録を行っても、組成変化の起こり難い共晶組成となっている。また、より高い線速度において高速結晶化させるには、このような状態を保ちつつ S b 及び I n を増加させ、 A g を減らすことが好適である。

### [0051]

10

20

30

40

また、本発明者等は、AgInSbTeから成る相変化記録材料について、その構造、特に各元素の結合配位数を、X線回折、電子線回折等の結果を基に検討し、その配位数により記録媒体の特性が大きく変化することを見出した。

一般にTe、Se、S等のVIb族元素を含む化合物は、カルコゲナイドと呼ばれ、VIb族元素が2配位で結合するため構造の柔軟性が大きく、液相凍結によりガラス化し易く、記録媒体の材料としてよく使用される。

一方、 I b 族の A g の T e に対する配位数は従来明確にされておらず、 I n 、 S b の T e に対する配位数も単に 8 - N 則等に従い 3 配位とされているだけで、現実の配位数は明確でなかった。また、結晶状態と非晶状態での各元素の結合配位数に差があるかどうかも明確でなかった。

### [0052]

しかしながら、記録媒体の場合、ディスク特性としての記録感度や、結晶温度が影響すると考えられる消去感度や保存特性、更に繰返し特性等には、記録材料を構成する各元素の結合配位数が大きく影響するものと考えられる。

即ち、フィリップスのガラス化形成能の理論〔J.C.Phillips:J.,Non- Cryst,Solids 34(1979)153〕によれば、ガラス化は、構成元素の平均配位数が2.45の時が最も容易であるとされている。これは、この様な配位数にすれば、容易にガラス化、即ち記録が可能であることを示し、記録感度を向上させる目安となる。

また、結合配位数が大きいことは、結合エネルギーが大きいことを示し、結晶化温度が上昇し、消去感度の低下、更にマークの消失を防止するための保存特性の向上につながる。また、結合配位数によっては、単一相でなく混相に相分離する可能性もあり、これにより繰返し特性が劣下する場合も考えられる。この様に記録材料を構成する各元素の結合配位数を制御できれば、記録媒体の特性を大きく向上させることが可能になると考えられる。

#### [0053]

そこで、鋭意検討した結果、記録層形成用の材料としてAgInSbTeを用いた記録媒体において、(イ)AgとInの、Teに対する結合配位数に関しては、非晶状態での結合配位数と結晶状態での結合配位数とが異なり、結晶状態における結合配位数の方が大きい時、(口)SbのTeに対する結合配位数はその逆で、結晶状態における結合配位数の方が小さい時、(ハ)そして、構造が単層でNaC1型となり、Teが占有するC1サイトに多数の空孔が生じている時に、それぞれディスク特性が極めて良好となることを見出した。

#### [0054]

特に、(a)AgのTeに対する結合配位数が、成膜後の非晶状態で1.5~2.5の範囲、好ましくは1.7~2.2の範囲にあるとき、(b)InのTeに対する結合配位数が、成膜後の非晶状態で3.0~3.8の範囲、好ましくは3.4~3.7の範囲にあり、結晶状態で3.4~4.2の範囲、好ましくは3.5~3.8の範囲にあるとき、(c)SbのTeに対する結合配位数が、非晶状態で2.7~3.5の範囲、好ましくは2.8~3.2の範囲にあり、結晶状態で2.0~2.8の範囲、好ましくは2.4~2.6の範囲にあるときに、それぞれ優れたディスク特性を有することが分った。

# [0055]

具体的には、AgのTeに対する結合配位数が成膜後の非晶状態で1.8、初期結晶化後で4.0、InのTeに対する結合配位数が成膜後の非晶状態で3.5、初期結晶化後で3.7、SbのTeに対する結合配位数が成膜後の非晶状態で3.0、初期結晶化後で2.5の場合を考え、相変化記録材料(記録層)の組成をAg<sub>5</sub>In<sub>7</sub>Sb<sub>60</sub>Te<sub>28</sub>とする。

成膜後の非晶状態ではAgの配位数が1.8であるため、Agはランダムネットワークを 切断する方向に働く結果、結晶化を促進させる。即ち、初期結晶化を容易にし、均一で微 細な結晶粒を有する多結晶状態となるため、記録後のマークのS/N比が向上する。また 、初期結晶化後の平均配位数 Z は、上述の配位数と組成から容易に求まり、 Z = 4 × 0. 10

20

30

 $05+3.7\times0.07+2.5\times0.6+2.0\times0.28=2.51$ となり、フィリップスのガラス化形成能力における、最もガラス化が容易な平均配位数 2.45 に極めて近い。このことは、初期結晶化後の記録(ガラス化)が容易に実現すること、即ち記録感度が良好であることを意味する。

### [0056]

更に、初期結晶化後の構造は、NaCl型の立方晶単相であり、記録マークのガラス状態は、その近距離秩序を保存するため、相分離することなくその状態を保持するので、繰返し特性も極めて良好である。

また記録後の配位数は、初期結晶化後の配位数を保持するため、 Z = 2 . 5 1 を保ち、かつネットワークを切断すると考えられる A g の配位数も、記録後は 4 の値を保持すると考えられるので、室温下ではマークの結晶化が極めて進行し難く、保存特性の向上につながる。

また、Teが占有する、NaC1型構造におけるC1サイトの多数の空孔は、記録材料の組成比に対しNaC1型構造を保持するために必要であり、これにより記録層は常に単層を保持し、相分離を生じないので、繰返し特性が良好で且つ安定した相を保持することができる。

#### [0057]

次に、記録層の結晶化速度に関連して、まず、SbはTeに比べて原子半径が大きく、非晶質相においてTeに対する結合配位数が約3配位であり、結晶化が起こり易いため結晶化速度が速く、しかも比較的低い温度でも起きる。そのためSb量が相当多い場合は保存信頼性が著しく悪い。

また、InはSbよりも更に原子半径が大きく、結合配位数も非晶質相においてSbより高く、約3.5配位であって結晶化速度が速い。なお、その詳細は不明であるが、高温では結晶化が高速に起こるものの、室温から70~80 では結晶化が起こり難い。或いはInがSbによる結晶化を妨げる役割をしているとも考えられる。

同じく、記録層の結晶化速度に関連して、Agの原子半径はTeよりは大きいが、配位数が約2配位であることから非晶質相の方が安定なため、結晶化速度は比較的遅い。しかし、高速記録において繰り返し記録を行っても組成変化が起き難く、しかも、高速結晶化と保存信頼性が確保される最適組成範囲が求めることができる。しかしながら、上記最適組成範囲にあっても全ての特性を満足させることは限度があり、特に保存信頼性は高速記録において確保し難い。

# [0058]

そこで、上記の事実関係を踏まえて、記録媒体の信頼性確保の見地から高速記録で繰り返し記録特性が優れ、しかも、非晶質相の環境安定性を確保するため、上述した主構成元素に、周期律表IIIb、IVb及びVb族の少なくとも一種の元素を適宜添加することが好ましい。

また、この添加元素としては、構成元素 Te に対する結合エネルギーが 2 0 0 k J / m o 1 以上のものが好ましく、より好ましくは 2 5 0 k J / m o 1 以上のものであるが、あまり大き過ぎると、相変化をする際に大きなエネルギーを必要とするため、 5 0 0 k J / m o 1 以下のものが好ましい。

また結晶化速度を大きくするには、添加元素の原子半径は0.10~0.20nmであることが好ましい。

### [0059]

更に、上記添加元素としては、元素周期律表のIII b、IV b 及び V b 族の中で、原子量の少ない元素ほど添加により結晶化温度が高くなる傾向にあるため、保存信頼性の観点から、構成元素の S b や I n よりも原子量の小さい元素が好ましい。

表1に、添加元素の一例として、B、Al、Ti、C、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Biについて、その原子半径及びTeに対する結合エネルギーを示した。この表から、好ましい添加元素は、Al、Si、Ge、Sn、Pであり、中でもGeが好適であることが分る。

10

20

30

# 【 0 0 6 0 】 【 表 1 】

添加元素	結合エネルギー kJ/mol	原子半径 nm
В	350	0. 085
Al	270	0. 125
Ti	<200	0. 19
С	<200	0. 07
Si	450	0. 11
Gө	460	0. 125
Sn	360	0. 145
Pb	250	0. 18
Р	300	0. 1
As	<200	0. 115
Bi	230	0. 16
構成元素	結合エネルギー kJ/mol	原子半径 nm
Ag	196	0. 16
In	220	0. 155
Sb	280	0. 145

#### [0061]

上記添加元素の添加量は、多過ぎると結晶化速度を遅くする傾向があり、繰り返し特性が悪くなる。また、In、Sbより原子半径が小さく結合エネルギーが大きい元素ほどその傾向が強い。従って、最適な添加量の範囲内において、In量に対する添加量は常に少ない方が好ましい。特にIn量が少ない場合においては著しく結晶化速度を下げる元素がある。

一方、Ti、Pb及びBiは結晶化速度を高くする効果があるが、多過ぎると繰り返し記録特性は良いものの、結晶化温度が著しく低下し保存信頼性を低下させる傾向がある。

### [0062]

上述した実施の形態 2 の光情報記録媒体を得るためには、記録層の製膜法として本発明 2 6 の方法を採用することが望ましい。

即ち、製膜時に基板を10~50 / min、好ましくは30~40 / minの範囲内の昇温レートで成膜する。今のところ、この様な方法により、何故、非晶状態と結晶状態で結合配位数に差が生じるのかは不明である。また、成膜時の成膜レートも、この結合配位数にいくらかの影響を与えているようであるが、明確なことは判明していない。考えられることの一つとして、成膜時の基板温度上昇により、記録層の構造が近距離秩序から中距離秩序に移行することが挙げられる。また、RfスパッタよりDCスパッタの方が好ましい。

#### [0063]

また、上述した組成の記録層を用いた場合、下部保護層、上部保護層としては、 $Z n S と S i O_2 と からなり、モル比が、<math>Z n S : S i O_2 = 5 0 : 5 0 \sim 9 0 : 1 0 の範囲のものが好ましく、特にモル比 8 0 : 2 0 近傍のものが好ましい。$ 

また、必要に応じて、ZnS‐SiО₂系の複合物以外の酸化物、窒化物又はその混合物

10

20

30

でも適宜好適に使用することができる。

下部保護層の膜厚は、記録層の耐環境保護性を保持し、製膜時の熱による応力緩和によって基板から剥離しないようにするため、25~250nmの範囲とすることが好ましい。また上部保護層については、繰り返し記録時に熱応力の増加による変形や密着性の低下を抑え、記録時の熱伝導率が記録感度を低下させない程度の膜厚が必要であり、5~25nmの範囲とすることが好ましい。

反射層の材料、形成方法、膜厚等については、前記実施の形態1の場合と同様である。

### [0064]

以上説明した実施の形態 2 の相変化型光情報記録媒体は、例えば、書き換え可能記録媒体として、波長が 4 0 0 ~ 6 8 0 n m の範囲で適宜記録再生が可能である。また、その記録密度を上げるには、更に対物レンズの開口率を 0 . 6 0 以上にすることで容易に実現できる。

このような光情報記録媒体に対する記録は、通常、基板の溝に記録する方式、溝及び溝と溝の間のトラックに記録する方式の両方が採用されるが、何れの方式にしろ、密度、容量を上げるためには基板のトラックピッチを狭くすればよい。ピッチとしては 0 .8 μ m 以下が好ましい。溝の深さは 15 n m ~ 6 0 n m が好ましく、 15 n m 以上にすることで安定したトラッキングを行うことができる。

### [0065]

図 5 に、実施の形態 2 の光情報記録媒体を用いて記録を行った場合の、高速、高密度での記録再生特性を示した。

図 5 から明らかなように、記録媒体に照射するレーザー光の発光パルスが、記録、消去、バイアスの 3 つのレベルを有し、且つ記録、消去パワーは、再生パワーより高く、更にバイアスパワーは再生パワー以下とする。

バイアスパワーは、記録パワーを照射した後のパワーであり、非晶質相を形成させるために必要である。このパルスは、更に、先頭パルス(1パルス)、複数パルス列、冷却パルス(1パルス)からなり、記録マークのエッジ部をシャープにすると共に、記録される位置、記録されるマークの長さを正確にするために必要である。このような記録発光パルスが、高速記録に適しており、記録層の材料、組成を最適なものにする。

その結果、記録周波数は  $20 \sim 80$  M H z 程度で、記録パワーは最大 15 m W である。記録再生線速度は、 C L V 或いは C A V の両方に対応しており、最大線速度は 15 m / s 程度で、好ましい線速度は、  $3.0 \sim 12$  m / s であった。

# [0066]

次に、実施の形態3について説明する。

図6に、実施の形態3の光情報記録媒体に係る層構成の一例を示す。

この例では、基板 2 1 上に誘電体からなる下部耐熱保護層 2 2 、記録層 2 3 、誘電体からなる上部耐熱保護層 2 4 、反射層 2 5 がこの順に設けられている。

耐熱保護層は必ずしも記録層の両側に設ける必要はないが、基板 2 1 がポリカーボネート 樹脂のように耐熱性の低い材料からなる場合には、下部耐熱保護層を設けることが望まし い。

基板 2 1 の材料としては、前述した実施の形態 1 の場合と同様のものを用いることができる。

反射層の材料、形成方法、膜厚などについても、前述した実施の形態 1 の場合と同様である。

# [0067]

耐熱保護層、即ち誘電体層は(Z n S) $_{8~0}$ ・(S i O $_2$ ) $_{2~0}$ を用いてスパッタ法により膜形成を行う。この誘電体層は、耐熱保護層としての機能と、光干渉層としての機能とを有することから、これらの機能を最大限に活かすことが必要である。そのためには、膜厚を 2 0  $_{2~0}$ 0 n m、好ましくは 3 5  $_{2~0}$ 0 n mとする。 2 0 n m未満の場合には耐熱保護層としての機能が失われ、また、 3 0 0 n mを超えると界面剥離が生じ易くなる。記録層は、一般的にはスパッタ法により膜形成が行なわれ、その膜厚は 1 0  $_{2~0}$ 0 n m

10

20

30

40

、好ましくは 20~35 n m である。 10 n m より薄いと光吸収能が低下し、記録層としての機能を失う。一方、 100 n m より厚いと透過光が少なくなるため、干渉効果を期待できなくなる。

#### [0068]

次に、実施の形態4について説明する。

図14に、実施の形態4の相変化型光情報記録媒体に係る層構成の一例を示す。

基本的な構成としては、案内溝を有する基板31上に第1保護層32、記録層33、第2保護層34、反射層35、オーバーコート層36を設ける。更に、好ましくは、オーバーコート層上に印刷層37を設け、基板鏡面にハードコート層38を設ける。

#### [0069]

基板 2 1 の材料としては、前述した実施の形態 1 の場合と同様のものを用いることができる。

但し、光情報記録媒体を書き換え可能なコンパクトディスク(CD-RW)に応用する場合には、次のような特定の条件を満たすことが望ましい。

その条件とは、使用する基板に形成される案内溝(グループ)の幅が $0.25\sim0.65$   $\mu$  m、好適には $0.30\sim0.55$   $\mu$  m、案内溝の深さが $25\sim65$  n m となっていることである。

基板の厚さは特に制限されるものではないが、1.2mmや0.6mmが好適である。

### [0070]

記録層33としては、Ge、Ga、Sb及びTeを含む4元系の相変化型記録材料を主成分として含有する材料が、記録(アモルファス化)感度・記録速度、消去(結晶化)感度・消去速度、及び消去比が極めて良好なため適している。

しかしながら、GeGaSbTeには、その組成比によって最適な記録線速度が存在するため、目的とする記録線速度及び線速度領域によって、GeGaSbTeの組成比を調整する必要がある。これまでの検討の結果、GeGaSbTe記録層のTeの組成比が記録線速度に高い相関があることを見出した。

#### [0071]

光情報記録媒体に要求される品質としては、単に記録消去できるだけでなく、信号の再生安定性や信号の寿命も同時に要求される。これらを総合的に満足できる記録層として、GeGaSbTe系が優れており、各元素の組成比を順に 、 、 、 (原子%)とし、

+ + + =100としたとき、

0.1 7.0

1 9

6 1 7 5

2 2 3 0

の条件式を満足する場合に効果的であった。

即ちGe量が7.0原子%超、 即ちGa量が9原子%超、 即ちSb量が75原子%超では、信号の再生安定性や信号の寿命が不充分であった。Teの含有量は再結晶化線速度に大きく影響するため、記録層厚や他の層の熱伝導率によって制御したとしても少なくとも、22~30原子%にすることが好ましい。

# [0072]

信号の再生劣化や信号の寿命低下は、非晶質マークの結晶化が原因であった。非晶質マークの結晶化を抑制するためには、上記の元素から選ばれた少なくとも一種の元素を記録層に添加することが効果的であった。

そのメカニズムは明確ではないが、これらの元素はGeGaSbTeの空間的隙間に入ったり、化学結合を形成したりすることで、GeGaSbTeと化合物又は合金を形成し、

10

20

30

40

20

30

50

非晶質マークの結晶化を抑制すると考えられている。

依って、原子半径が小いか、GeGaSbTeとの化学結合力が大きいか、化学結合手が 多い元素が効果的である。特にC、N、O、Si、Sn、Agが効果的である。

上記添加元素の量は、記録層の 7 原子%以下が効果的である。 7 原子%以下にすることに より、GeGaSbTe記録層の本来有する記録消去特性を維持することができ、消し残 りを抑制できる。

#### [0073]

また、光情報記録媒体の高線速記録・消去における保存信頼性は極めて重要な項目である

本発明者等は、GeとGaの組成の関係において、-8 3のとき、高線速度対 応性と保存信頼性のバランスが両立することを見出した。

即ち、 - が3超では、記録・消去時の最適線速度が遅くなる傾向が見られ、 - が - 8 未満では、光情報記録媒体の保存性が不十分であった。

\_ 3の場合に、両者の特性のバランスを取るのに効果的であった。 更に線速度が高速になることにより、光情報記録媒体の反射率、特に初期化時の反射率確 保が重要となるが、SbとTeの組成の関係において、 + 88とすることにより、 初期化時に必要な反射率に到達することを見出した。

### [0074]

記録層の膜厚は、10~50nm、好適には12~30nmとするのがよい。更に、ジッ ター等の初期特性、オーバーライト特性、量産効率を考慮すると、より好適には14~2 5 n m とするのがよい。 1 0 n m 以上にすると光吸収能が低下せず、良好な記録特性を得 ることができる。また50nm以下にすると、高速で均一な相変化を行うことができる。 このような記録層は、各種気相成長法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ CVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成で きる。中でも、スパッタリング法が、量産性、膜質等に優れている。

#### [0075]

第一保護層及び第二保護層の材料、形成方法などは、前述した実施の形態1の場合と同様

但し、第一保護層の膜厚は反射率に大きく影響するので、780nmと650nmの再生 波長でCD-RWディスクの規格である反射率0.15~0.25を満足するためには、 その膜厚を65~130nmとすることが要求される。この範囲の膜厚に設定することに より、650nmであるDVDの再生波長の反射率を満足し、DVDとの再生互換も得る ことができる。

また、第二保護層の膜厚としては、15~45nm、好適には20~40nmとするのが よい。15nm以上にすることで耐熱性保護層として有効に機能し、感度の低下を生じ難 くなる。一方、45nm以下にすると、界面剥離を生じ難くなり、繰り返し記録性能の低 下を防止することができる。

#### [0076]

反射層の材料、形成方法、膜厚などは、前述した実施の形態1の場合と同様である。 40 ハードコート層、オーバーコート層の材料、形成方法、膜厚などについても、前述した実 施の形態1の場合と同様である。

#### [0077]

一般に、マルチスピード記録及びCAV記録の場合、低線速度では過剰な記録パワーとな り、高線速度では記録パワー不足となってしまう。従って、記録線速度と記録パワーのバ ランスをとることが重要となる。具体的な方法としては、高線速度記録の場合ほど高パワ −とすることが、CD-R等に見られるように一般的である。

#### [0078]

図15は、記録パルス波形を説明するための図であるが、実施の形態4では、図15のマ ルチパルス部(以下、mp部と記載する)のデューティ比を、記録線速度で増減させるこ とが有効であることを見出した。ここで言うデューティ比とは、mp部における低レベル パルスのパワーレベル b の時間を、m p 部の時間幅で割ったものである。また、この情報記録方法は、記録層が G e 、 G a 、 S b 、 T e を主成分とする情報記録媒体に対して特に有効であった。これは G e 、 G a 、 S b 、 T e を主成分とする記録層の熱物性が、本記録パルス波にマッチングしているためである。

### [0079]

図16に、一例として、CD-RWを4×~10×でマルチスピード記録した場合の記録波形を示す。この例は、内周4.8m/s、外周12.0m/sのСAV記録にも対応している。この例では、記録線速度4.8、9.6、12.0m/sで、それぞれmp部のデューティ比0.625、0.5、0.375と、記録線速度の増大に合わせて、mp部のデューティ比を減少させている。

4 . 8 m / s の低線速度記録では、m p 部の記録パルスを細くすることで余分な熱ダメージを軽減し、かつm p 部の冷却時間を長くすることで、エッジの位置ずれの少ないマークを記録することができる。

一方、12.0m/sの高線速度記録では、mp部の記録パルスを太くすることにより、記録膜に相変化し得るだけのエネルギーを与えることができるようになる。また、高速であるため、mp部の冷却時間が短くても記録層の急冷条件が整い、エッジの位置ずれの少ないマークを記録することができる。

### [0800]

記録層の溶融、急冷を伴う相変化型光情報記録媒体において、記録パルスのmp部のデューティが 0 . 5 近傍である場合に、記録層の溶融、急冷のバランスが取れており、種々の信号品質、オーバーライトに有利である。

従って、ドライブ・メディア(媒体)のマッチングを考慮する上で、mp部のデューティ比 0 . 5 を、マルチスピード記録における如何なる記録線速度において設定するかが課題となる。

実施の形態 4 では、mp部のデューティ比が 0 . 5 となる記録線速度を、(最低記録線速度 + 最高記録線速度) / 2 より大きく、最高記録線速度以下とすることが有効であった。マルチスピード記録可能なドライブにおいてよく利用される記録線速度は最高記録線速度である。 C A V記録では、機械特性の影響を受け易い外周部で高速記録となる。よって C A V記録でも高速記録の信号品質がより重要になってくる。このようなことから、実用上、より信頼性の高い記録を行うためには、信頼性の高いmp部のデューティ比 0 . 5 の記録パルス波形を高速記録側に設定することが有効であった。更に、mp部のデューティ比が 0 . 5 となる記録線速度を、 0 . 5 5 × (最低記録線速度 + 最高記録線速度)より大きく、かつ最高記録線速度以下とすることが、より効果的であった。

### [0081]

図17は、実施の形態4の光情報記録媒体の記録再生装置を説明するための図である。 スピンドルモータからなる駆動手段によって相変化型光情報記録媒体を回転駆動すると共 に、光源駆動手段としてのレーザー駆動回路によって半導体レーザーからなる光源を駆動 し、記録再生用ピックアップによって、前記半導体レーザーから図示しない光学系を介し て、図16に示したような記録線速度でmp部のデューティ比を増減させたレーザー光を 照射することにより、前記光情報記録媒体の記録層に相変化を生じさせて情報の記録を行 い、該光情報記録媒体からの反射光を記録再生用ピックアップで受光して情報の再生を行

### [0082]

なお、記録再生用ピックアップの最適記録パワーは、記録パワー設定手段としての記録パワー設定回路により設定される。

また、相変化型光情報記録媒体の記録再生装置は、記録再生用ピックアップでレーザー光を相変化型光情報記録媒体に照射することにより、該光情報記録媒体の記録層に相変化を生じさせて情報の記録を行い、かつ再生及び書換えが可能な光記録再生装置であり、記録すべき信号を変調部で変調して記録再生用ピックアップで光情報記録媒体に記録することにより情報の記録を行う記録手段を備えている。

10

20

30

このピックアップを含む記録手段は、光情報記録媒体の記録層に対してマークの幅として 信号を記録する、いわゆるPWM記録方式で情報の記録を行う。

記録手段は記録すべき信号を変調部にてクロックを用いて、例えば書き換え型コンパクト ディスクの情報記録に適したEFM(Eight-to-Fourteen Modul a t i o n ) 変調方式、又はその改良変調方式で変調する。

#### [0083]

記録手段は、PWM記録を行う際に、

変調後の信号幅がnT(nは正の整数、Tはクロック時間:信号の変調に用いるクロック の周期に相当する時間)である0信号の記録又は書き換えを行う時の記録光をパワーレベ ルeの連続光とし、

変調後の信号幅がnTである1信号の記録又は書き換えを行う時の記録光のパルス列、時 間幅×とパワーレベルaを持つパルス部fpと、合計でTの時間幅を持つパワーレベルb の低レベルパルスとパワーレベル c の高レベルパルスとが交互に出て、デューティ比 y で 計〔n-n 〕回(ここで、n はn nである正の整数)連続するマルチパルス部m pと、時間幅 z とパワーレベル d を持つパルス部 o p とからなるレーザー波パルス列とし

更に、前記×、y、zをそれぞれ0.5T × 2.0T、0.125T y 0.87 5T、0.125T y 1.0Tとし、(a及びc)>e>(b及びd)とする。 なお、図16は、n = 1の場合を示している。

### [0084]

#### 【実施例】

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定 されるものではない。なお、実施例1~14(表2)は実施の形態1の実施例、実施例2 1~42及び比較例1~4(表3)は実施の形態2の実施例及び比較例、実施例51~5 5 及び比較例 5 1 ~ 5 2 (表 4 ~ 表 1 7、図 7 ~ 図 1 3 )は、実施の形態 3 の実施例及び 比較例、実施例61~66(表18)は実施の形態4の実施例である。

### [0085]

# 実施例1

射出成形により溝幅0.55μm、溝深さ30nmの案内溝を有するポリカーボネート基 板を作成し、この基板上に、第一保護層、記録層、第二保護層、及び反射層を順次スパッ タリング法により積層した。基板温度を555としてスパッタリング装置に投入した。

基板には、最高記録線速度がCD10倍速(12m/s)という情報を入れた。

第一保護層及び第二保護層にはZnS・SiOっを用い、膜厚はそれぞれ90nm、30 n m とした。

記録層はGe2In8Sb68Te22を用い、厚さ16nmとした。

反射層にはA1Ti(Ti含有量0.5重量%)を使用し、厚さ140nmとした。

その結果、基板 / Z n S · S i O <sub>2</sub> ( 9 0 n m ) / 記録層 ( 1 6 n m ) / Z n S · S i O <sub>2</sub> ( 3 0 n m ) / A 1 T i ( 1 4 0 n m ) という層構成の積層物が形成された。

更に、その反射層上に紫外線硬化型樹脂のスピンコートによるオーバーコート層を形成し 、相変化型光情報記録媒体の単板ディスクを作成した。

次に大口径LD(ビーム径200×1µm)を有する初期化装置によって、

速度7.0m/s、電力850mW、送り120µmで、内周から外周に向けて、線速度 一定で全面結晶化した。

このようにして得られた光情報記録媒体の転位線速度を、波長780nmの半導体レーザ 一光を該案内溝のグルーブ部にフォーカスしてDC照射し測定した。その結果、転位線速 度は、12.8m/sであり、最高記録線速度の1.1倍であった。

#### [0086]

次に、この光情報記録媒体のリードイン時間、リードアウト時間、最適記録パワーコード 、ディスクタイプの各コード情報の組合せのコード列が16倍速記録可能というリストを 持たせてある光情報記録装置にセットした。

10

20

30

40

この光情報記録装置は、まずリードイン時間、リードアウト時間、最適記録パワーコード、ディスクタイプをリードした。

次いで、光情報記録装置は、これらの組合せにより最高記録線速度以上の記録線速度で記録可能か否かを判断し、最高記録線速度以上の記録線速度 CD16倍速で記録可能なディスクと判断した。

次に、記録線速度 C D 1 6 倍速で C D - R O M で再生可能なフォーマットにより記録した。その結果、記録初期及びオーバーライト 1 0 0 0 回後のジッター特性が良好であった。更に、温度 8 0 、湿度 8 5 %環境内で 5 0 0 時間放置した保存試験後においても、記録層の酸化及び信号特性の変化は認められず、良好な保存信頼性が得られた。

以上のように、最高記録線速度CD10倍速という情報を有する相変化型光情報記録媒体に対し、CD16倍速という高速での記録を実現することができた。

[0087]

### 参考例 2

射出成形により溝幅 0 . 2 μ m、溝深さ 2 7 n mの案内溝を有するポリカーボネート基板を作成し、この基板上に、第一保護層、記録層、第二保護層、第三保護層及び反射層を順次スパッタリング法により積層した。基板温度を 5 5 としてスパッタ装置に投入した

基板には、最高記録線速度が8.44m/sという情報を入れた。

第一保護層、第二保護層にZ n S ・ S i O  $_2$  を用い、第三保護層にS i C を用い、膜厚はそれぞれ 7 5 n m、 1 0 n m、 3 n m とした。

記録層はAg<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>Ga<sub>8</sub>Sb<sub>68</sub>Te<sub>22</sub>を用い、厚さ14nmとした。 反射層にはAlTi(Ti含有量0.5重量%)を使用し、厚さ140nmとした。

その結果、基板 / Z n S · S i O  $_2$  ( 7 5 n m ) / 記録層( 1 4 n m ) / Z n S · S i O  $_2$  ( 1 0 n m ) / S i C ( 3 n m )  $\underline{/ A l T i}$  ( 1 4 0 n m ) という層構成の積層物が形成された。

更に、その反射層上に紫外線硬化型樹脂のスピンコートによるオーバーコート層を形成し、相変化型光情報記録媒体の単板ディスクを作成した。

次に大口径 L D (ビーム径 2 0 0 × 1  $\mu$  m)を有する初期化装置によって、線速度 1 0 . 0 m / s 、電力 8 5 0 m W 、送り 1 2 0  $\mu$  m で、内周から外周に向けて、線速度一定で全面結晶化した。

このようにして得られた光情報記録媒体の転位線速度を、波長660nmの半導体レーザー光を該案内溝のグルーブ部にフォーカスしてDC照射し測定した。

その結果、転位線速度は、14.4m/sであり、最高記録線速度の1.7倍であった

# [0088]

次に、この光情報記録媒体のリードイン時間、リードアウト時間、最適記録パワーコード、ディスクタイプの各コード情報の組合せのコード列がDVD4倍速記録可能というリストを持たせてある光記録装置にセットした。

この光記録装置は、まずリードイン時間、リードアウト時間、最適記録パワーコード、 ディスクタイプをリードした。

次いで、光記録装置は、これらの組合せによって最高記録線速度以上の記録線速度で記録可能か否かを判断し、最高記録線速度以上の記録線速度DVD4倍速で記録可能なディスクと判断した。

次に、記録線速度DVD4倍速でDVD-ROMで再生可能なフォーマットにより記録した。その結果、記録初期及びオーバーライト1000回後のジッター特性が良好であった。

更に、温度80 、湿度85%環境内で500時間放置した保存試験後においても、記録層の酸化及び信号特性の変化は認められず、良好な保存信頼性が得られた。

以上のように、最高記録線速度<u>8.44</u>m/sという情報を有する相変化型光情報記録 媒体に、DVD4倍速という高速での記録を可能とした。 10

20

30

40

#### [0089]

実施例3~14

射出成形によりポリカーボネート基板を形成し、この基板上に、第一保護層、記録層、第 二保護層、第三保護層及び反射層を順次スパッタリング法により積層した。

第一保護層及び第二保護層には $Z n S \cdot S i O_2$ を、第三保護層にはS i Cを用い、膜厚はそれぞれ8 0 n m、1 0 n m、5 n mとした。

記録層は表2に示す組成を用い、膜厚は15nmとした。

反射層にはAgを使用し、基板/ZnS・SiO<sub>2</sub>(80nm)/記録層

(15nm)/ZnS・SiO<sub>2</sub>(10nm)/SiC(5nm)/Ag(140nm) という層構成を形成した。

更に、反射層上に紫外線硬化型樹脂のスピンコートによるオーバーコート層を形成し、相変化型光情報記録媒体の単板ディスクを作成した。

次に、大口径 LD(ビーム径 200×1µm)を有する初期化装置によって、光情報記録 媒体の記録層の初期化を行なった。

その後、ポリカーボネート基板厚が 0 . 6 mmである単板ディスクについては、オーバーコート層上に接着層を介してポリカーボネート基板を貼り合わせ、ポリカーボネート基板の表面(貼り合わせ面の反対面)側に印刷層を形成し、貼り合わせディスクとした。

### [0090]

表2に、ポリカーボネート基板厚と単板又は貼り合わせのディスク構成、トラックピッチ、記録層組成の各作製条件と、得られた媒体を記録・再生するのに使用した装置のピックアップの波長、転位線速度、記録線速度と評価結果を纏めて示した。

評価結果のジッター特性は、クロック時間Tで規格化した /T(%)と定義した。

表 2 に示した結果から分かるように、何れの実施例においても、初期及びオーバーライト 1000回後のジッター特性は良好であった。

更に、温度80 、湿度85%環境内で500時間放置した保存試験においても、保存後に記録層の酸化及び信号特性の変化は認められず、良好な保存信頼性が得られた。

### [0091]

# 【表2】

10

黑	作製条件	#								評価	再結晶化	記録	評価結果	串	
相	基板厚	板構成	15372E"7F	記録月	層組成					波長	上限線速度	線速度	ジッター特性	ジッター特性(σ/T)(%)	保存
긁	(mm)		(m m)	Ag	Ge	In	Ga	Sb	Те	(nm)	(s/m)	(m/s)	初期	DOW1000	試験
8	1.2	単板	1.4	3	-	9	0	62	28	780	9.8	9.6	7.8	9.2	OK
4	1.2	単板	1.4	0	4	0	9	64	26	780	10.5	9.6	7.1	8.3	OK
5	1.2	単板	1.4	9	0	4	0	89	22	780	13.5	14.4	7.8	0.6	OK
9	1.2	単板	1.4	-	-	-	4	69	24	780	15.0	14.4	7.4	8.8	9 V
7	1.2	単板	1.4	0	0.1	0	3.9	74	22	087	18.5	19.2	8.0	9.2	ş
8	9.0	貼合せ	0.74	-	0	0	5	64	30	099	6.2	7.0	7.6	9.3	ş
6	9.0	貼合せ	0.74	3	2	3	0	70	22	660	9.5	7.0	7.0	8.2	OK
9	9.0	貼合せ	0.74	-	2	5	0	89	24	099	10.0	7.0	7.3	8.3	Ş
=	9.0	貼合せ	0.74	2	0	7	2	67	22	660	15.5	14.0	6.9	8.2	o X
12	9.0	貼合せ	0.74	0	-	0	80	69	22	660	23.5	24.0	8.2	9.5	ş
13	9.0	貼合せ	0.2	-	0	5	2	99	26	400	9.0	7.0	7.8	9.2	ò
14	9.0	貼合せ	0.2	0	2	0	9	70	22	400	13.5	14.0	8.4	8.6	ş

20

30

40

# [0092]

# 実施例21~42

基板の溝ピッチ  $0.74\mu$ m、溝幅  $0.3\mu$ m、溝深 35nm、厚 35nm、厚 35nm、厚 35nm0、3nm0、3nm0、3nm0 3nm0 3n

下部保護層には、(Z n S )  $_{8~0}$  ・(S i O  $_2$  )  $_{2~0}$  を用い、膜厚を 7 5 n m とした。

記録層の構成元素及び添加元素の組成比(原子%)は表 2 に示した通りであり、膜厚は何れも 2 0 n m とした。

上部保護層には、下部保護層と同じ材料を使用し、膜厚を15nmとした。

反射層には、Al合金を使用し、膜厚120nmとした。

更に、反射層上に紫外線硬化樹脂を塗布し、膜のない基板を用いて貼り合わせ、厚さ1. 2mmの実施の形態2に係る光情報記録媒体を作製した。

次いで、LD(レーザーダイオード)を用いて所定の条件で初期化後、記録層を結晶化させた。

記録再生は、波長655nm、対物レンズNA0.65のピックアップヘッドを用いて、 CLV方式により、各記録層に対して表2に示す線速で、記録密度が0.265μm/b itとなるように記録した。

記録データの変調方式は(8,16)変調とした。

記録パワーは最大15mW、消去パワーは記録パワーの0.45~0.55倍、バイアスパワーは0.5mW、再生パワーは0.8mWとした。

このような条件で、一回記録に対する繰り返し記録10000回後のジッター増加量及び 80 、85%RH、1000時間後のジッター増加量を測定した。なお、ジッターはウィンドウ幅で割った値であり単位は%である。

[0093]

【表3】

		構成	元 素 (at	(at%)	添加元素	添加量	記録線速度	繰り返し記録後ジッ	保存試験後のジッ
	Ag	In	Sb	Тө		(at%)		女一増加量(%)	夕一増加量(%)
実施例 1	0.5	5	6.69	24.5	z	0.1	8	2	3.5
参考例 2	0.5	5	8.69	24.5		0.2	7.5	1.5	4.5
実施例 3	2	3	89	56	Pb	-	8	1.5	က
実施例 4	0.5	6.5	69	22		2	11	3	5
実施例 5	2	3	89	26	<b>:</b> 8	1	7.5	1.5	3
実施例 6	0.5	6.5	69	22		2	10.5	က	4
実施例 7	0.5	5.5	02	22	A	2	6	4	က
実施例 8	0.5	5.5	69	22		3	8.5	4.5	4.5
実施例 9	0.5	5.5	69.5	23.5		_	7.5	3	3
実施例10	0.5	4	69	24.5		2	7	2	4.5
実施例11	0.5	5	70.5	23	95	_	8	1.5	-
実施例12	0.5	5.5	69	23		2	7.5	-	0.5
実施例13	0.5	4.5	11	22		2	10	2	-
実施例14	1	4	02	22		3	9.5	2	-
実施例15	0.5	5.5	0/	22	Si	2	8	2	3
実施例16	0.5	4	0/	22.5		3	7		4
実施例17	0.5	2	71	22.5		_	8	2.5	3.5
実施例18		4	0/	23.5		2	7.5	2	4
実施例19	0.5	9	0/	22.5	Sn	-	8.5	က	4
実施例20	0.5	5.5	0/	22		2	7.5	3	4
実施例21	1.5	4	69	24.5		-	7	2	4
実施例22	0.5	4.5	69.5	23.5		2	7.5	1.5	က
比較例 1	0.5	5	0/	24.5	なし		8.5	3	4
	0.5	6.5	71	22			9.5	2	4
比較例 3	2	3	69	26			7	2	5
比較例 4	-	2	72	22			11	5	9
					•				
,			3			2		1	
40			30			20		10	

### [0094]

上記表3の結果から明らかなように、実施例21~42は、添加元素を含まない従来例(比較例1~4)に比べて、繰り返し記録回数を低減することなく保存信頼性を向上させることができる。

また、特に添加元素 Ge を 2 原子 % 添加した場合において、繰り返し回数が良く、特に信頼性が大きく向上していることが分かる。

また、Ag、In、Sb及びTeを主構成元素とする記録層において、添加元素の添加量を最適にすると、より高速な記録が可能となり、繰り返し記録特性が向上し、保存信頼性を向上させることができる。

#### [0095]

以上の結果から分るように、実施の形態2の相変化型光情報記録媒体における好ましい記録層は、Ag、In、Sb及びTeを主構成元素とする材料に、特定の条件を満たす周期律表IIIb、IVb及びVb族から選ばれた添加元素Xを、

 $(Ag In Sb X)_{1}$  Te なる組成式を満足するように添加したものである。

これによって、従来の相変化型光情報記録媒体に比べて、高密度、高線速度で記録が可能であり、しかも繰り返し記録を行っても特性が劣化しない、信頼性の高い相変化型光情報記録媒体を得ることができる。

また、このような特性を発揮できる相変化型光情報記録媒体は、大容量光ファイル、デジタルビデオディスク等への応用が期待される。

#### [0096]

#### 実施例51

トラックピッチ 0 . 7 μm、深さ 6 0 nmの案内溝を形成した厚さ 0 . 6 mm、直径 1 2 0 μmのポリカーボネート基板上に、図 6 に示すように、下部耐熱保護層、記録層、上部耐熱保護層及び反射層を順次スパッタ法により積層し、相変化型光情報記録媒体を作製した。

耐熱保護層には(ZnS)<sub>80</sub>・(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>を用い、反射層にはAlTi合金を用いた。

下部耐熱保護層の膜厚は120nm、上部耐熱保護層の膜厚は35nm、反射層の膜厚は80nmとした。

記録層の膜厚は21nmとし、以下のスパッタ条件でDCスパッタした。

また、記録層用のターゲット組成比は A g  $_5$  I n  $_7$  S b  $_6$   $_0$  T e  $_2$   $_8$  である。

1)投入電力: 0.5kW

2)ガス流量 : Ar、15sccm

3)成膜ガス圧: 1.0mTorr

4) 基板温度 : 25 でスタートし、30 / minレートで昇温

#### [0097]

得られた光情報記録媒体の記録層の構造を解析するために、別途解析用のガラス基板を用意した。記録層の初期結晶化は高出力半導体レーザで行った。また、記録層の構造解析、特に相変化記録材料の構成元素の配位数、結晶構造に関してはX線回折、電子線回折、EXAPS(広域X線吸収微細構造)等を使用した。その結果を表4に示す。

[0098]

### 【表4】

	配位数(T	eに対する)	結晶構造	Teの空孔率
元素	非晶状態	結晶状態	和钼伟坦	(%)
Ag	1. 8	4. 1		
In	3. 5	3. 8	NaCl型	66
Sb	2. 9	2. 4		

[0099]

光情報記録媒体の信号特性については、波長635nmの光源を用いて記録線速度3.5 m/s、EFMランダムパターンでオーバライトの繰返し記録を行い、その時の3T信号のジッターの記録パワー依存性により評価した。

再生時の線速度は3.5m/sとした。

その結果を表5に示す。また、図7にX線回折スペクトルを示す。

#### [0100]

### 【表5】

30

10

20

記録パワー(mW) ジッター(ns) オーバーライト回数	8	9	10	11	12	13
1	8, 5	8. 3	8. 0	7. 8	7. 7	7. 6
1000						
1000	8. 5	8. 4	8. 2	8. 0	8. 0	7. 9
3000	8. 7	8. 6	8. 5	8. 3	8. 4	8. 4
5000	8. 8	8. 8	8. 8	8. 8	8. 9	8. 9
10000	9. 0	9. 0	9. 1	9. 1	9. 2	9. 3
15000	9. 3	9. 3	9. 4	9. 5	9. 6	9. 8
20000	9. 6	9. 6	9. 8	9. 9	10. 1	10. 3

表 5 中の「 8 、 9 、 1 0 、 ... 」は記録パワー ( m W ) であり、「 1 、 1 0 0 0 、 ... 」はオーバライト回数であり、「 8 . 5 、 8 . 3 、 8 . 0 、 ... 」はジッター ( n s )である。(後述の実施例 5 2 ~ 5 5 及び比較例 5 1 ~ 5 2 に係る、表 7 、 9 、 1 1 、 1 3 、 1 5 、 1 7 についても同じ)

### [0101]

### 実施例52

記録層の成膜条件である基板温度を25 スタート、10 /minレートで昇温させた 点以外は、実施例51と全く同様にして光情報記録媒体を作製した。その記録層の構造解 析結果を表6に、X線回折スペクトルを図8に、信号特性を表7にそれぞれ示す。

20

30

#### [0102]

# 【表6】

	配位数(工	eに対する)	<b>社日推准</b>	Teの空孔率
元素	非晶状態	結晶状態	─ 結晶構造 ■	(%)
Ag	1. 7	4. 0		
In	3. 3	3. 6	NaCl型	65
Sb	2. 8	2. 2		

### [0103]

### 【表7】

記録パワー(mW) ジッター(ns) オーバーライト回数	8	9	10	11	12	13
カーハープロ数	0.5	0.0	0.0	7 0	7 0	<b>-</b> -
1	8. 5	8. 2	8. 0	7. 9	7. 8	7. 7
1000	8. 5	8. 3	8. 2	8. 1	8. 0	7. 9
3000	8. 7	8. 6	8. 5	8. 4	8. 4	8. 3
5000	8. 9	8. 8	8. 8	8. 8	8. 9	8. 9
10000	9. 1	9. 1	9. 2	9. 2	9. 3	9. 4
15000	9. 4	9. 4	9. 5	9. 6	9. 7	9. 8
20000	9. 7	9. 7	9. 8	10. 1	10. 2	10. 4

40

# [0104]

#### 実施例53

記録層の成膜条件である基板温度を 2 5 スタート、 5 0 / minレートで昇温させた 点以外は、実施例 5 1 と全く同様にして光情報記録媒体を作製した。その記録層の構造解 析結果を表 8 に、 X 線回折スペクトルを図 9 に、信号特性を表 9 にそれぞれ示す。

# [0105]

### 【表8】

	配位数(T	eに対する)	<b>社日推准</b>	Teの空孔率
元素	非晶状態	結晶状態	結晶構造	(%)
Ag	2. 0	4. 3		
In	3. 6	4. 0	NaCl型	67
Sb	3. 1	2. 6		

# [0106]

# 【表9】

記録パワー(mW)						
ジッター(ns)	8	9	10	11	12	13
オーバーライト回数						
1	8. 3	8. 2	7. 9	7. 7	7. 6	7. 5
1000	8. 4	8. 3	8. 1	7. 9	7. 9	7. 8
3000	8. 6	8. 5	8. 4	8. 2	8. 2	8. 3
5000	8. 7	8. 7	8. 6	8. 6	8. 7	8. 7
10000	8. 9	8. 9	8. 9	9. 0	9. 1	9. 2
15000	9. 2	9. 2	9. 3	9. 4	9. 5	9. 7
20000	9. 5	9. 5	9. 7	9. 8	10. 0	10. 2

[0107]

# 実施例54

記録層のターゲット組成を Ag  $_3$  In  $_1$   $_0$  Sb  $_6$   $_3$  Te  $_2$   $_4$  とした点以外は、実施例 5 1 と全く同様にして光情報記録媒体を作製した。

その記録層の構造解析結果を表 10 に、 X 線回折スペクトルを図 10 に、信号特性を表 1 にそれぞれ示す。

[0108]

# 【表10】

	配位数(Te	きに対する)	結晶構造	Teの空孔率
元素	非晶状態	結晶状態	和明得是	(%)
Ag	1. 5	3. 8		
In	3. 4	3. 6	NaCl型	69
Sb	2. 7	2. 3		

[0109]

# 【表11】

記録パワー(mW) ジッター(ns)	8	9	10	11	12	13
オーバーライト回数	J		10	''		
1	8. 4	8. 3	8. 1	7. 8	7. 7	7. 6
1000	8. 4	8. 4	8. 2	8. 0	8. 0	7. 9
3000	8. 6	8. 6	8. 4	8. 3	8. 3	8. 3
5000	8. 8	8. 8	8. 7	8. 7	8. 7	8. 8
10000	9. 0	9. 0	9. 0	9. 1	9. 2	9. 3
15000	9. 3	9. 3	9. 4	9. 5	9. 6	9. 8
20000	9. 6	9. 6	9. 8	9. 9	10. 1	10. 3

[ 0 1 1 0 ]

実施例55

10

20

30

40

記録層のターゲット組成をAggIngSb<sub>68</sub>Te<sub>21</sub>とした点以外は、実施例51と全く同様にして光情報記録媒体を作製した。

その記録層の構造解析結果を表 12 に、 X 線回折スペクトルを図 1 1 に、信号特性を表 1 3 にそれぞれ示す。

# [0111]

# 【表12】

	配位数(T	eに対する)	<b>社日推准</b>	Teの空孔率
元素	非晶状態	結晶状態	結晶構造	(%)
Ag	1. 8	3. 9		
In	3. 1	3. 7	NaCI型	73
Sb	2. 7	2. 5		

10

# [ 0 1 1 2 ]

# 【表13】

記録パワー(mW)						
ジッター(ns)	8	9	10	11	12	13
オーバーライト回数						
1	8. 4	8. 3	8. 2	7. 9	7. 8	7. 7
1000	8. 4	8. 4	8. 2	8. 1	8. 1	8. 0
3000	8. 6	8. 6	8. 4	8. 4	8. 4	8. 4
5000	8. 8	8, 8	8. 7	8. 8	8. 8	8. 9
10000	9. 0	9. 0	9. 0	9. 2	9. 3	9. 4
15000	9. 3	9. 3	9. 4	9. 6	9. 7.	9. 9
20000	9. 6	9. 6	9. 8	9. 9	10. 1	10. 3

20

### [0113]

# 比較例51

成膜時に、基板温度の昇温を行わないでパワー850Wで成膜した点以外は、実施例51 と全く同様にして光情報記録媒体を作製した。

30

その記録層の構造解析結果を表 1 4 に、 X 線回折スペクトルを図 1 2 に、信号特性を表 1 5 にそれぞれ示す。

# [0114]

# 【表14】

	配位数(T	eに対する)	女 日 井	Teの空孔率
元素	非晶状態	結晶状態	結晶構造	(%)
Ag	1. 9	2. 0		
In	3. 7	3. 7	NaCl型	66
Sb	3. 1	3. 1		

40

### [0115]

# 【表15】

記録パワー(mW) ジッター(ns) オーバーライト回数	8	9	10	11	12	13
1	8. 8	8. 7	8. 6	8. 6	8. 5	8. 3
	0, 0	0. /	0. 0	8.0	0. 5	0. 3
1000	9. 0	9. 0	8. 9	9. 0	9. 0	9. 0
3000	9. 4	9. 5	9. 5	9. 5	9. 6	9. 6
5000	9. 9	10. 0	10. 0	10. 1	10. 2	10. 3
10000	10. 5	10. 7	10. 8	10. 9	11. 1	11. 3
15000	11. 5	11. 8	12. 0	12. 2	12. 8	13. 1
20000	13. 1	13. 5	13. 8	14. 1	15. 1	15. 9

### [0116]

### 比較例52

成膜時に、基板温度の昇温を行わないでパワー200Wで成膜した点以外は、実施例51 と全く同様にして光情報記録媒体を作製した。

その記録層の構造解析結果を表 1 6 に、 X 線回折スペクトルを図 1 3 に、信号特性を表 1 7 にそれぞれ示す。

### [0117]

### 【表16】

	配位数(T	eに対する)	<b>公日</b>	Teの空孔率
元素	非晶状態	結晶状態	結晶構造	(%)
Ag	1. 2	1. 2		
In	3. 1	3. 2	不明	69
Sb	3. 1	3. 0		

20

## [0118]

# 【表17】

記録パワー(mW) ジッター(ns) オーバーライト回数	8	9	10	. 11	12	13
1	9. 1	9. 1	9. 0	8. 8	8. 7	8. 6
1000	9. 5	9. 5	9. 4	9. 3	9. 3	9. 2
3000	9. 9	9. 9	9. 9	9. 8	9. 9	9. 9
5000	10. 3	10. 2	10. 2	10. 3	10. 4	10. 5
10000	11. 1	11. 3	11. 4	11. 7	12. 1	12. 6
15000	15. 1	15. 7	15. 9	16. 1	16. 8	17. 4
20000	_		_	_	_	_

30

50

# [0119]

以上の表 4 ~ 表 1 7 と、図 7 ~ 図 1 3 から明らかなように、実施例 5 1 から実施例 5 5 ま 40 では、記録層の構造はNaCl型で、(200)の反射が強いのが特徴的である。

### [0120]

また、Ag,In,SbのTeに対する結合配位数については、以下のとおりである。

- (1) Agの場合:非晶質のときには、成膜条件により結合配位数に差はあるものの、1.5~2.0の範囲にある。また、結晶質のときには3.8~4.3の範囲にあり、結晶質のときの結合配位数が、非晶質のときのそれよりも大きくなっている。
- (2) Inの場合:非晶質のときには3.1~3.6の範囲に、結晶質のときには3.6~4.0の範囲にあり、Agと同様に結晶質のときの結合配位数が、非晶質のときのそれよりも大きくなっている。
- (3) Sbの場合:非晶質のときには2.7~3.1の範囲に、結晶質のときには2.2

~ 2 . 6 の範囲にあり、非晶質のときの結合配位数が、結晶質のときのそれよりも大きくなっている。

### [0121]

これら実施例51~55の光情報記録媒体の信号特性はすべて良好で、8mWから13mWまでの広い範囲のパワーで記録することができ、しかも高感度である。また繰返し特性に関しては、2万回程度まで使用することができる極めて良好なものである。また、保存特性については、80%RH・80 の温湿度条件下に200時間放置した後においても信号特性が劣化することはなく、高い耐候性を有することが確認された。

#### [0122]

一方、比較例 5 1 、 5 2 では、非晶状態と結晶状態とで A g の結合配位数に差がなくなっており、特に結晶状態での結合配位数が小さいことが分る。

実施例との成膜条件の差により、比較例の結果が実施例のそれと異なることになった原因については不明であるが、比較例 5 1、5 2の X 線回折スペクトルと、実施例 5 1 ~ 5 5 のそれとでは相違点が認められる。即ち比較例 5 1 が X 1 a X 2 1 型であるのは実施例 X 5 1 を同じであるが、(2 2 0)面が強く、(3 1 1)面で成長している。また、比較例 X 5 2 では(2 2 0)面が二つに分離しているように見える。

比較例 5 1、5 2 と実施例 5 1 ~ 5 5 のそれぞれの X 線回折スペクトルの差は、得られた 光情報記録媒体の信号特性にも現れている。即ち、比較例 5 1、5 2 では、実施例 5 1 ~ 5 5 に比べて感度の低下が見られる上に、繰返し記録特性が大きく低下している。このことは、記録層(記録膜)の構造、特に結合配位数が、光情報記録媒体の信号特性に大きく 関与していることを示している。

#### [0123]

実施例61~66

記録層には、表18の実施例61~66に示す組成の材料を用い、膜厚は18nmとした

反射層にはアルミニウム合金を使用した。

以上のようにして、基板 / Z n S S i O  $_2$  (90 n m) / G e G a S b T e (18 n m) / Z n S S i O  $_2$  (30 n m) / A l 合金 (140 n m) という層構成を形成した。

次いで、紫外線硬化樹脂のスピンコートによるハードコート層、オーバーコート層を形成し、相変化型光情報記録媒体を作成した。

次に、大口径LDを有する初期化装置によって、記録層の全面結晶化処理を行った後、オーバーコート層上に印刷層を形成した。

以上の方法で得た相変化型光情報記録媒体に対し、表18に示した記録線速度、及びmp 部のデューティ比を持つパルス波で記録を行った。

本実施例で用いた光記録装置は図17に示したものと同様であり、波長780nm、NA 0.5のピックアップを有するものを用いた。記録信号は、EFM変調された入力信号と した。

それぞれの線速度で記録した信号を、1.2m/sで再生した結果、それぞれ22ns、 20ns、23nsと良好な初期ジッターが得られた。

それぞれの記録線速度での、オーバーライト 1 0 0 0 回後のジッターは、それぞれ 3 2 n s 、 3 0 n s 、 3 3 n s と良好であった。

また温度80 、湿度85%環境内で500時間保存した後において、記録層の酸化及びディスク特性の変化は認められず、良好な保存特性が得られた。

### [0124]

#### 【表18】

30

40

20

記錄		層組成(at%)	(%)		10 E	記録線速(m/s)	(s)	i i	mp部デューティ比	<b>7比</b>
Ge Ga Sb Te		Te		z	内周	中周	外周	内周	中周	外周
1 75 22		22			2	10	12. 5	0.6	0.48	0.36
9 67 22		22		-	12	24	30	0.375	0.24	0.2
7 61 28		28			4.8	9.5	12	0. 525	0.5	0.375
5 66 22		22			9	12	15	0.5	0.375	0.33
3 61 30		30		ဗ	4.8	9.6	12	0.625	0.5	0.375
1 8.1 64.8 22	œ	22		2	19. 2	38. 4	48	0.275	0.175	0.125

20

30

40

# [0125]

# 【発明の効果】

本発明<u>1に</u>よれば、最高記録線速度より大きい線速で記録が可能な光情報記録媒体を提供できる。

本発明<u>2</u>によれば、従来のディスクと本発明のディスクを区別できるため、誤って従来のディスクに最高記録線速度より大きい速度で記録することがない光情報記録媒体を提供できる。

本発明3、4、6、1 1 によれば、更に、オーバーライト特性に優れた光情報記録媒体を、本発明5、8 によれば信頼性に優れた光情報記録媒体を、本発明5、9  $\sim$  1 1 によれ

ば量産性に優れた光情報記録媒体を、それぞれ提供できる。

本発明<u>7</u>によれば、現有の汎用性光情報記録装置の微調整により、最高記録線速度より 大きい線速で記録が可能な光情報記録媒体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】実施の形態1の相変化型光情報記録媒体に係る層構成の一例を示す図である。
- 【図2】2回記録ジッターの転位線速度依存性を示す図である。
- 【図3】実施の形態1の記録パルス波形の一例を示す図である。
- (1) 入力信号を示す図である。
- (2) パターンAの記録パルス波形を示す図である。
- (3) パターンBの記録パルス波形を示す図である。
- (4) パターン C の記録パルス波形を示す図である。
- 【図4】実施の形態1の記録再生装置の一例を示す図である。
- 【図5】実施の形態2による記録層を設けた相変化型光情報記録媒体の記録パルス波形の概念図を示す。
- 【図6】実施の形態3の光情報記録媒体に係る層構成の一例を示す図である。
- 【図7】実施例51で作製した光情報記録媒体の記録層の構造解析結果を示すX線回折スペクトルの説明図である。
- 【図8】実施例52で作製した光情報記録媒体の記録層の構造解析結果を示すX線回折スペクトルの説明図である。
- 【図9】実施例53で作製した光情報記録媒体の記録層の構造解析結果を示すX線回折スペクトルの説明図である。
- 【図10】実施例54で作製した光情報記録媒体の記録層の構造解析結果を示す X 線回折スペクトルの説明図である。
- 【図11】実施例55で作製した光情報記録媒体の記録層の構造解析結果を示すX線回折スペクトルの説明図である。
- 【図12】比較例51で作製した光情報記録媒体の記録層の構造解析結果を示すX線回折スペクトルの説明図である。
- 【図13】比較例52で作製した光情報記録媒体の記録層の構造解析結果を示すX線回折スペクトルの説明図である。
- 【図14】実施の形態4の相変化型光情報記録媒体に係る層構成の一例を示す図である。
- 【図15】本発明の記録パルス波形の例を示す図である。
- (1) 入力信号を示す図である。
- (2) パターンAの記録パルス波形を示す図である。
- (3) パターンBの記録パルス波形を示す図である。
- (4) パターン C の記録パルス波形を示す図である。
- 【図16】実施の形態 4 の一例である C D R W の 4 × ~ 1 0 × 記録のマルチスピード記録の記録波形を示す図である。 (a) 記録線速度 4 . 8 m / s の場合の記録波形を示す図である。
- (b) 記録線速度 9 . 6 m / s の場合の記録波形を示す図である。
- (c) 記録線速度12.0m/sの場合の記録波形を示す図である。
- 【図17】実施の形態4の光情報記録媒体に係る記録再生装置の一例を示す図である。
- 【図18】転位線速度の評価系統図である。
- 【図19】転位線速度の評価結果を示す図である。

# 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第一保護層
- 3 記録層
- 4 第二保護層
- 5 第三保護層
- 6 反射層

10

20

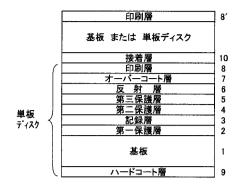
30

40

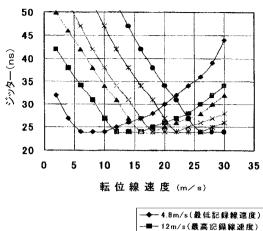
- オーバーコート層
- 8 印刷層
- 8 印刷層
- 9 ハードコート層
- 1 0 接着層
- 2 1 基板
- 2 2 下部耐熱保護層
- 2 3 記録層
- 2 4 上部耐熱保護層
- 2 5 反射層
- 3 1 基板
- 32 第一保護層
- 3 3 記録層
- 3 4 第二保護層
- 3 5 反射層
- 36 オーバーコート層
- 3 7 印刷層
- 38 ハードコート層
- a パワーレベル
- b パワーレベル
- c パワーレベル
- d パワーレベル
- e パワーレベル
- T クロック時間
- x パルス部fpの時間幅
- z パルス部epの時間幅
- y デューティー比
- f p パワーレベル a のパルス部
- тр パワーレベル bの低レベルパルスとパワーレベル cの高レベルパルスが交互に出る マルチパルス部
- ep パワーレベルdのパルス部

20

【図1】



【図2】





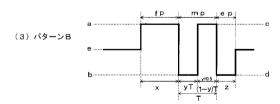
【図3】

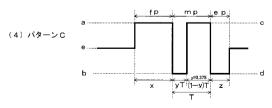


(2) パターンA

e

your 10-y)T



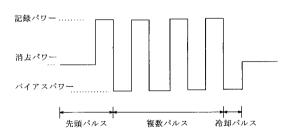


※記録線速度:A≦B≦C

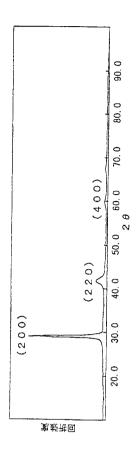
【図4】



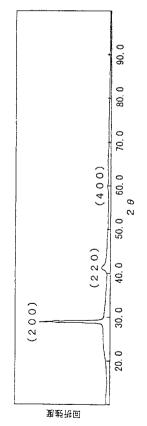
【図5】

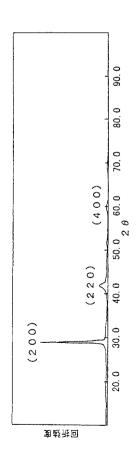


反 射 層	2
上部耐熱保護層	2
記録層	2
下部耐熱保護層	2
基板	2

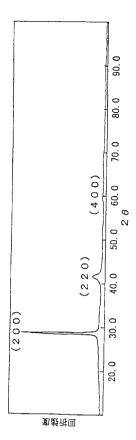


【図8】 【図9】

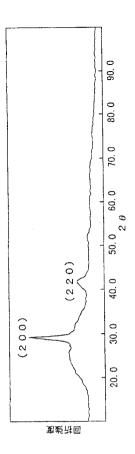




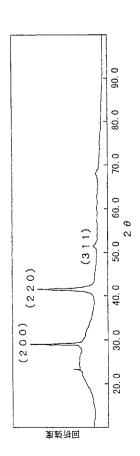
【図10】



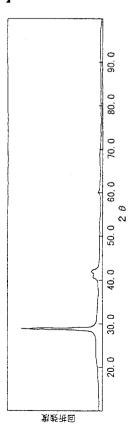
【図11】



【図12】



【図13】

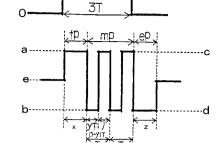


# 【図14】



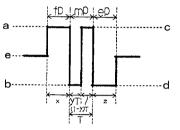
# 【図15】

(a) input signal 入力信号 1

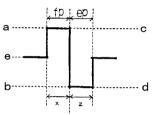


(c) n' = 2

(b) n' = 1

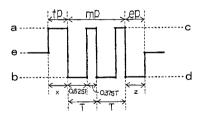


(d) n' = 3

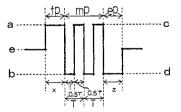


# 【図16】

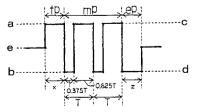




(b) 記録線速度 9. 6m/s



(c) 記録線速度 12.0m/s



# 【図17】

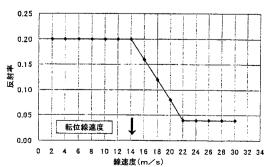


# 【図18】



### 【図19】

レーザー光照射後の反射率の線速度依存性



#### フロントページの続き

(51) Int.CI. F I

G 1 1 B 7/24 5 3 4 M G 1 1 B 7/24 5 6 1 N

(31)優先権主張番号 特願2001-88516(P2001-88516)

(32)優先日 平成13年3月26日(2001.3.26)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 中村 有希

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 針谷 眞人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 谷 克彦

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 岩田 周行

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 小名木 伸晃

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 伊藤 和典

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 芝口 孝

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 鈴木 栄子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 譲原 肇

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 田代 浩子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 ゆずりは 広行

(56)参考文献 特開平11-115313(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

G11B 7/24

G11B 7/243

G11B 7/254

G11B 7/257