

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-260677

(P2006-260677A)

(43) 公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
G 1 1 B	7/254	(2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 3 4 K	5 D 0 2 9
G 1 1 B	7/257	(2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 1 1	5 D 1 2 1
G 1 1 B	7/243	(2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 3 5 G	
G 1 1 B	7/24	(2006.01)	G 1 1 B 7/26 5 3 1	
G 1 1 B	7/26	(2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2005-76926 (P2005-76926)
 (22) 出願日 平成17年3月17日 (2005.3.17)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100094466
 弁理士 友松 英爾
 (72) 発明者 大倉 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
 (72) 発明者 日比野 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 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相変化型光記録媒体及びスパッタリングターゲット

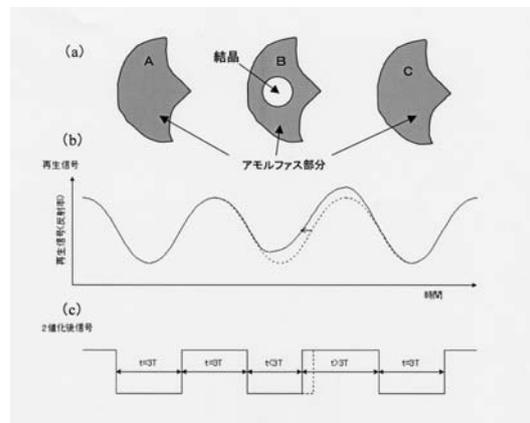
(57) 【要約】

【課題】 最高記録線速が速く、広い記録線速範囲で記録する場合でも再生エラーが少なく、特に内周部での再生エラーが改善された相変化型光記録媒体とその製造用スパッタリングターゲットの提供。

【解決手段】 (1) 基板上に、少なくとも、S bを主成分とする相変化記録層と、記録層に接する酸化ゲルマニウムを主成分とする保護層を有し、該保護層の内周部側の方が、外周部側よりもゲルマニウム濃度が高い相変化型光記録媒体。

(2) 基板上に、少なくとも第一保護層、相変化記録層、第二保護層、反射層を有し、第二保護層が酸化ゲルマニウムを主成分とし、第二保護層の内周部側の方が、外周部側よりもゲルマニウム濃度が高い(1)記載の相変化型光記録媒体。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、少なくとも、Sbを主成分とする相変化記録層と、記録層に接する酸化ゲルマニウムを主成分とする保護層を有し、該保護層の内周部側の方が、外周部側よりもゲルマニウム濃度が高いことを特徴とする相変化型光記録媒体。

【請求項2】

基板上に、少なくとも第一保護層、相変化記録層、第二保護層、反射層を有し、第二保護層が酸化ゲルマニウムを主成分とし、第二保護層の内周部側の方が、外周部側よりもゲルマニウム濃度が高いことを特徴とする請求項1記載の相変化型光記録媒体。

【請求項3】

酸化ゲルマニウムを主成分とし、ゲルマニウム濃度に面内分布があり、内周部側の方が外周部側よりもゲルマニウム濃度が高いことを特徴とするスパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、書換え可能な相変化記録層を有する高密度記録用の相変化型光記録媒体、例えば、DVD-RW(Digital Versatile Disc Rewritable)、DVD+RW、DVD-RAM等に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、相変化材料を記録層とした光記録媒体(以下、相変化光ディスク)の開発が盛んに行われている。

一般に相変化光ディスクは透明なプラスチック基板上に特定の溝を形成し、その上に薄膜を形成する。基板に用いられるプラスチック材料は主にポリカーボネートで、溝の形成には射出成形法がよく用いられる。基板上に成膜する薄膜は多層膜で、基板から順番に下部保護層、記録層、上部保護層、反射層の構成が基本的なものである。下部及び上部保護層には酸化物、窒化物、硫化物などが用いられるが、中でもZnSとSiO₂を混合したZnS-SiO₂がよく用いられる。記録層にはSbTeを主成分とした相変化材料がよく用いられる。具体的には、Ge-Sb-Te、In-Sb-Te、Ag-In-Sb-Te、Ge-In-Sb-Te、Ge-Sn-Sb-Teなどが挙げられ、これら以外にもGe-Te、In-Sb、Ga-Sb、Ge-Sbなどが用いられる。反射層には金属材料が用いられるが、光学特性及び熱伝導率などからAl、Ag、Au、Cuなどの金属材料及びそれらの合金材料がよく用いられる。

これらの多層膜の成膜方法には、抵抗線加熱法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、CVD法など様々な成膜方法を用いることができるが、中でも量産性に優れている点からスパッタ法がよく用いられる。これらの多層膜を形成後、薄膜を保護する為に樹脂層をスピコートにより被覆する。

【0003】

このようにして作製された相変化光ディスクは、記録層に用いられている相変化材料がアモルファス状態であり、これを結晶化状態にする、所謂初期化工程を施すことが一般的である。相変化光ディスクの初期化にはディスクを回転させながら幅数 μm 、長さ数十~数百 μm の半導体レーザからレーザ光を照射し、半径方向にレーザ光を移動させることで行う。レーザ光の照射にはフォーカシング機能を設けてより効率の良いレーザ照射を行う場合が多い。

作製した相変化光ディスクは任意に決められたレーザ発光パターン(以下、記録ストライジ)を照射することにより任意のアモルファスマークを形成することができる。更に、相変化ディスクでは消去と記録を同時に行う、所謂ダイレクトオーバーライト記録が可能である。因みに消去とはアモルファス状態のマークを結晶化させることで、記録とは結晶状態からアモルファス状態のマークを形成することである。

【0004】

10

20

30

40

50

よく用いられる記録ストラテジとしては記録パワー (P_w)、消去パワー (P_e)、バイアスパワー (P_b) の3値制御 ($P_w > P_e > P_b$) がある。これらと種々のパルス幅を組み合わせて特定のマーク長を記録する。データ記録・再生の変調方式については、CD で使われているEFM変調やDVD で使われているEFM+変調などがマークエッジ記録方式であることから、マーク長の制御が非常に重要である。このマーク長の制御の評価としてはジッター特性が一般的に用いられる。

このような相変化ディスクはCD-RW、DVD+RW、DVD-RWなどに応用され、オーディオビジュアル用途及びコンピュータの情報記録用途として広く普及している。

最近では更なるデジタル容量の大容量化により、これらの光ディスクへの記録速度の向上が期待されている。相変化技術を用いた光ディスクへの高速記録には、より速い記録線速度での書換え性能と、より広い記録線速度範囲での書換え性能の双方が要求される。前者は最高記録速度であり、後者は記録可能な速度範囲に相当する。この点について以下に説明する。

10

【0005】

記録方式として、記録回転数一定(角速度一定)で記録を行うCAV記録と線速度一定で行うCLV記録の2種類を考えた時、CLV記録の場合は半径値により回転数が変わり、内周側になるほど高い回転数が要求される。このため、最高線速は光ディスク用記録再生装置が有する光ディスクの回転能力の限界で決まってしまう、それ以上の線速での記録が可能な場合は回転能力限界の回転数一定のCAV記録を用いる必要性が出てくる。

例えば、光ディスク用記録再生装置の回転数の限界を10000rpmとすると、その限界回転数の場合、半径24mmでは約25m/sの線速であり、これをDVDの基準線速3.5m/sで規格化すると約7倍速に当り、これ以上の高速記録を行なおうとするとディスクの特定の半径範囲又は全面でCAV記録を行なうか、或いは、ディスク半径値に対応した複数の記録線速を利用するZCLV記録を行う必要がある。以上のように、記録線速度の向上とは最高線速の向上だけでなく、ある一定の記録線速度範囲での書換え性能も同時に求められる。

20

【0006】

このような高速記録に求められる、最高記録線速と広い記録線速範囲の実現を検討中に、本発明者等は従来知られていない新たな課題を見出した。即ち、ディスク特性としてジッター特性が実用レベルにある記録線速範囲内に再生エラーが多くなるという現象を見出した。因みに、ここでいう再生エラーとは、実際に記録された信号をデジタルデータに変換する際の確かさを表したもので、その値が低い程良好である。従来はジッター特性が良好であれば再生エラーも低く、両者が相反するという現象は確認されていない。唯一、相反する場合としては、ディスクに欠陥が多い場合にジッター特性と再生エラー特性が相反する場合が稀にあるが、本発明者等が見出した現象はその程度が全く異なる範囲であった。

30

【0007】

この現象を更に調べたところ、特に3Tマークにエラーが多く発生することが分かった。そこで、ジッター特性が実用レベルにある記録線速範囲内でも再生エラーが多くなる原因を調べるため、図1に示す記録ストラテジを用いて3Tマークと3Tスペースが交互に配列する単一パターンをディスクに記録し、アモルファスマーク形状を透過電子顕微鏡で観察した。その結果、殆どのアモルファスマーク形状は同じであるが、何個かのマークの形状は正常ではなく、アモルファス中に結晶が発生している記録マークが存在することが分かった。模式図を図2(a)に示す。マークAとマークCは正常な記録マークであるが、マークBはアモルファス中に結晶が成長している。このような結晶がある場合の再生信号は図2(b)に示す通りに正常な場合(点線)に対して歪んでしまう。その結果、2値化後の信号は図2(c)のようになり、結晶がアモルファス中に成長しているマークBのみが、3Tよりも短く再生されてしまう。このようなアモルファス中に結晶が成長しているマークが約100~1000個に1個の割合で存在するため、再生ジッター特性が実用レベルであるにも拘わらず再生エラーが多くなることが分かった。

40

50

【0008】

次に、CAV記録のように、内周側で低速記録を行い、外周側で高速記録を行う場合、記録半径位置で再生エラーが変わるかどうかを調べた。図1に示す記録ストラテジで3Tマークと3Tスペースが交互に配列する単一パターンをディスクに記録し、3Tウィンドウエラー(=短マークの個数/正常なマークの個数)を測定した。記録線速は、内周(半径位置23mm)で11.5m/s、中周(半径位置40mm)で21m/s、外周(半径位置56mm)で27.9m/sとした。結果を図3に示す。3Tウィンドウエラーは、外周が最も小さく、内周に行くほど悪くなることが分かった。この結果から、内周部の再生エラーが多くなってしまふことが、更に高速記録を進める上で今後の大きな課題になることが分った。

10

なお、ディスクの内周部と外周部で記録層や反射層などの組成を変えて特性の向上を図る発明は、特許文献1~5に開示されているように本出願前公知であるが、何れの発明も、媒体全面において高密度・高速記録における再生エラーが少ない相変化型光記録媒体の提供を目的とする本発明とは構成や効果が異なる。

【0009】

【特許文献1】特開昭60-219645号公報

【特許文献2】特許第二674837号公報

【特許文献3】特開平8-77600号公報

【特許文献4】特開平11-321094号公報

【特許文献5】特開2002-312980号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、最高記録線速が速く、広い記録線速範囲で記録する場合でも再生エラーが少なく、特に内周部での再生エラーが改善された相変化型光記録媒体とその製造用スパッタリングターゲットの提供を目的とする。

現在市販されている書き換え可能な相変化光ディスクは、DVD-RAMのようにGeSbTe化合物を発展させた材料系を記録層に用いた光ディスクと、CD-RW、DVD+RW、DVD-RWのようにAgInSbTe系を発展させたSbを主成分とする材料系を記録層に用いた光ディスクの主に2種類に分類される。

30

ある液体から結晶が析出するとき、結晶核の生成と結晶核の成長の2つのプロセスが含まれる。GeSbTe化合物系は核生成頻度が高く、アモルファス又は液相の全ての場所でランダムに核生成が起こり、ランダムに発生した核から結晶成長が起こる。アモルファスマークに消去パルスが照射された場合、アモルファスマーク中の全ての場所で結晶核が生成され、ランダムに発生したそれぞれの結晶核から結晶成長が進み、ほぼ同じ大きさの結晶が多数成長する。このようなメカニズムで記録・消去が繰り返されると、アモルファスマーク周辺にのみ平均より大きい結晶が析出し、消去率が悪くなることがある。

【0011】

また、特開2003-242683号公報に開示されているように、高転送レート実現のためには結晶化速度が速い光ディスクが必要であるが、結晶化速度が速い光ディスクに対して広い線速範囲で記録するときに問題が生じる。それは、記録マーク周辺には、一度融点まで温度上昇したのち冷却過程で周囲にある結晶核から結晶成長して結晶相となる再結晶領域が形成されるが、低線速度側で記録した場合、記録マーク周辺の再結晶領域の幅が広がってしまい、所望のマーク幅を得ることができないという問題である。この再結晶領域は結晶成長速度に依存し、結晶成長速度が速いほどその幅が広がる。この現象が起こる場合、記録した全てのマークに起こるため、マークの信号強度が低下して信号品質が劣化する不具合は生じるが、ジッタ特性が良いのに再生エラーが多くなることはない。

40

【0012】

一方、AgInSbTe系のようにSbを主成分とする材料系は、核生成頻度が小さいため、アモルファス又は液相の表面、他の層と接している界面、アモルファス又は液相中

50

に存在する不純物や異種物質との界面などで起こる不均一核生成から結晶化が進む。アモルファスマークに消去パルスが照射された場合、AgInSbTe系材料は、記録の過程でアモルファスマーク中に起こる核生成頻度が低いため、アモルファスマーク又は液相と結晶との界面から中心部に向かって結晶成長が起こる。繰り返し記録・消去を行っても、GeSbTe化合物系材料のようにアモルファスマーク周辺に大きい結晶が析出することはなく、消去率が良い。また、結晶成長が不均一核生成による場合、マークが小さくなるほどアモルファスマークを結晶化させるのにかかる時間が短くてすむため、均一核生成による材料系よりも、高密度記録、高速記録に有利である。

【0013】

前述したように、本発明者らは、最高記録線速の向上と広い記録線速範囲の実現に向けて検討中に、従来知られていない新たな課題を見出した。即ち、ディスク特性としてジッター特性が実用レベルにある記録線速範囲内に再生エラーが多くなるという現象を見出した。この現象は、Sbを主成分とするような不均一核生成により結晶化が起こる材料系の場合、中でも結晶化速度が速い場合に起こる。均一核生成により結晶化が起こる材料系では、レーザー照射により記録層が同じ温度まで上昇し同じ速度で冷却されると核生成が起こり、同じように多数の結晶が成長するため、全てのマークの周辺に結晶が大きく成長することがあっても、あるマークにのみ結晶が成長することは起こり得ない。また、不均一核生成により結晶化が起こる材料系でも、結晶化速度が遅い場合は、記録の過程でアモルファスマーク中に結晶が形成してしまふことはなかった。しかし結晶化速度が速い場合は、記録の過程での核生成頻度は低いものの、アモルファス中に核生成が生じてしまうと、結晶成長速度が速いため、生成された核が大きな結晶へと成長すると考えられる。

また、CAV記録などのように内周部と外周部での記録線速が違ふ場合、特に記録線速が遅い内周部で再生エラーが多くなることが分った。前述したように、最高線速は光ディスク用記録再生装置が有する光ディスクの回転能力の限界で決まってしまう、それ以上の線速での記録が可能な場合は、回転能力限界のCAV記録やディスク半径値に対応した複数の記録線速を利用するZCLV記録を用いる必要性が出てくる。そのため、今後、更なる高速化を実現するには内周部での再生エラーを少なくすることが必須の課題となる。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するために、相変化型光記録媒体の保護層に着目して鋭意研究を重ねた結果、記録層に接する層として酸化ゲルマニウムを主成分とする保護層を設け、外周部側に対し内周部側のゲルマニウム濃度を高くすることにより、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。ここで、主成分とは、60モル%以上含有することを意味し、好ましくは70モル%以上である。

即ち、上記課題は次の1)~3)の発明(以下、本発明1~3という)によって解決される。

1) 基板上に、少なくとも、Sbを主成分とする相変化記録層と、記録層に接する酸化ゲルマニウムを主成分とする保護層を有し、該保護層の内周部側の方が、外周部側よりもゲルマニウム濃度が高いことを特徴とする相変化型光記録媒体。

2) 基板上に、少なくとも第一保護層、相変化記録層、第二保護層、反射層を有し、第二保護層が酸化ゲルマニウムを主成分とし、第二保護層の内周部側の方が、外周部側よりもゲルマニウム濃度が高いことを特徴とする1)記載の相変化型光記録媒体。

3) 酸化ゲルマニウムを主成分とし、ゲルマニウム濃度に面内分布があり、内周部側の方が外周部側よりもゲルマニウム濃度が高いことを特徴とするスパッタリングターゲット。

【0015】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明1のように、Sbを主成分とする相変化記録層を有する相変化型光記録媒体において、記録層に接する層として酸化ゲルマニウムを主成分とする保護層を設け、外周部側よりも内周部側のゲルマニウム濃度を高くすることにより、外周部側に比べて内周部側の

10

20

30

40

50

結晶化速度が遅くなり、内周部での記録層と保護層の界面での核生成が抑えられるため、内周部での再生エラーを少なくすることができる。その結果、記録領域全面で再生エラーを少なくすることができる。記録層に接する酸化ゲルマニウムを主成分とする保護層は、基板側と反射層側のどちらか一方に設けても良いし、両方に設けても良い。

ここで、内周部側とは記録領域の最内周部に近い方のことであり、外周部側とは記録領域の最内周部に近い方のことである。例えば、DVD+RWでは半径位置22mmが最内周部であり、この半径位置でのゲルマニウム濃度が最も大きくなるようにする（膜厚の場合も同様に最内周部で最も膜厚を厚くする）。また、半径位置58mmが最外周部であり、この半径位置でのゲルマニウム濃度が最も小さくなるようにする（膜厚の場合も同様に最外周部で最も膜厚を薄くする）。

10

【0016】

濃度を变化させる態様としては、最内周部から最外周部に向って徐々に変化させても、段階的に変化させてもよい。また、濃度を一定にしておき、最内周部から最外周部に向って膜厚を徐々に変化させてもよい。

このような保護層を成膜するには、(1)組成を径方向に徐々に変化させた円盤状のスパッタリングターゲットを用いる、(2)同心円状のスパッタリングターゲットを複数組み合わせた円盤状のスパッタリングターゲットを用いる、(3)基板よりも径が小さく、それぞれのスパッタリングターゲット組成が異なるカソードを複数設け、同時にスパッタリングを行う、などの方法を用いればよい。

また、記録領域に相当する半径位置22~58mmの間を幾つかの領域に分け、2~4段階に濃度又は膜厚を変化させてもよく、このような場合は、スパッタリング装置にシールド板又はマスクを設けることにより、組成又は膜厚を領域ごとに変えればよい。

20

内周部側と外周部側の濃度差や膜厚差は、記録線速によって変わるため、一義的に特定できないが、例えばDVD+RWにおいて、内周（半径位置23mm）で21m/s記録、外周（半径位置56mm）で42m/s記録を行う場合は、半径位置23mmと半径位置56mmでのゲルマニウム濃度差を5~10%とするのが好ましい。

【0017】

また、本発明2のように、第二保護層の外周部側よりも内周部側のゲルマニウム濃度を高くしても良い。この場合、再生エラーを少なくする効果に加えて、酸化ゲルマニウムを界面層として設ける場合よりも層の数を少なくすることができるため、低コストで生産でき、更に反射層にAgを用いても、硫化防止層を設ける必要がない等の効果を得ることができる。

30

酸化ゲルマニウムを主成分とする層のゲルマニウム濃度を面内方向で変えるには、本発明3のように、内周部側の方が外周部側よりもゲルマニウム濃度が高いスパッタリングターゲットを用いても良い。

また、酸化ゲルマニウムを反応性スパッタリングにより製膜する場合には、酸素導入口を多数設けたスパッタリング装置を用い、基板の中心よりも外側に酸素を多く導入することにより、酸化ゲルマニウム層のゲルマニウム濃度を面内方向で変えることができる。

【0018】

酸化ゲルマニウムを記録層と接する保護層に用いることにより、記録層と保護層界面での核形成が抑制される。酸化ゲルマニウムを主成分とする保護層を、第一保護層と記録層の間及び/又は第二保護層と記録層の間に界面層として設けても良い。酸化ゲルマニウムは、界面での核形成を抑える機能を有するため、界面層のように薄い層でも効果がみられる。しかし、薄すぎると膜が不均一になって逆に核形成が生じ易くなるため、厚さ1nm以上が好ましい。また、第二保護層を、酸化ゲルマニウムを主成分とする保護層としても良い。

40

酸化ゲルマニウム材料としては、GeO₂含有率が10~90モル%の(GeO₂)-Geを用いるのが好ましい。GeO₂が10モル%未満では、初期化時に溶融し記録層に溶け込んでしまう。一方、GeO₂が90モル%を超えると、逆に核形成が促進されてしまうため、再生エラーが悪くなる。酸化ゲルマニウム材料中のゲルマニウム量が多いほど

50

核形成抑制効果が大きいので、記録層の結晶化速度とのバランスを考慮して、ゲルマニウム量をコントロールすれば良い。また、内周部と外周部での記録線速の差が大きい場合ほど、外周部のゲルマニウム量を多くすると良い。更に、酸化ゲルマニウム材料にSiO_xなどの異なる酸化物を混ぜても良い。この場合、酸化ゲルマニウムの顕著な効果を得るため、酸化ゲルマニウムの割合を60モル%以上、好ましくは70モル%以上とする。

【0019】

相変化記録層には、Sbを主成分とする相変化材料を用いる。ここで主成分とは、Sbを55原子%以上、好ましくは60原子%以上含むことを意味する。Sbを主成分とする相変化材料は、どのような組み合わせの元素を添加しても、GeSbTe化合物系と比較すると核生成頻度が低く、アモルファスマークを消去する際は、アモルファス又は液相と結晶との界面から中心部に向かって結晶成長が起こる。

10

相変化記録層の組成を、SbXM(XはSn及び/又はIn、Mは添加元素)とすることにより、最高記録線速が6倍速以上の相変化型光記録媒体が得られる。Sn及び/又はInを含むことにより、初期結晶化が容易になり均一な結晶が得られ、結晶化速度も速くなるという効果がある。顕著な効果を得るためには、Sn及び/又はInの添加量を5原子%以上とするのが好ましい。

【0020】

添加元素Mとしては、各元素特有の添加効果もあるので、必要に応じて選択する。

Ge、Siを添加すると保存信頼性が向上する。Gaを添加するとアモルファス化を促進し、再現性よくアモルファスマークを記録できるので、ジッター特性が良くなる。Gaを添加するとマーク中に結晶が発生する頻度が低くなり再生エラーが良くなるが、多すぎると結晶化速度が遅くなるので、DVD6倍速以上で記録したい場合は、15原子%以下とするのが好ましい。Biを添加すると結晶化速度を更に速くすることができる。しかし、Biは核生成を促進するため、多く添加しすぎると再生エラーが悪くなるので、5原子%以下とするのが好ましい。H、N、Oを添加すると結晶化速度を更に速くすることができる。Te、Se、Ag添加するとアモルファス生成能が上がるため、記録パワーが低めでも記録することが可能となり、記録感度を良くすることができる。Au、Al、Co、Mg、Caを添加すると記録層が酸化しにくくなり、長期保存後の結晶状態の変化が小さくなるため、保存信頼性が向上する。Niを添加すると、結晶化温度を下げる効果があるため、初期結晶化し易くなる。

20

30

【0021】

上記の結晶化に関する現象は、記録層及び界面での核生成や結晶成長速度によるので、レーザーの波長が変わっても同様の効果がある。また、生成された結晶が小さい場合、マーク長が長いCD-RWでは問題にならなかったのが、DVD+RW、更にはBlue-ray discとマーク長が短くなるほど影響が大きくなる。

相変化記録層の膜厚は10~20nmが好ましく、10nm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ことがある。また20nmより厚いと記録感度が悪くなる。

記録層の形成は、スパッタリング法により行なうのが好ましい。スパッタリングターゲットの作製方法の一例を挙げると、予め仕込み量を秤量してガラスアンプル中で加熱溶融し、その後、これを取り出して粉砕機により粉砕し、得られた粉末を加熱焼結することによって円盤状のターゲットを得ることができる。

40

記録層の初期結晶化は、相変化型光記録媒体を10~25m/sの範囲内の一定線速度で回転させ、パワー密度15~40mW/μm²で行うのが好ましい。初期結晶化の条件により繰返し記録初期特性が決まるが、高速結晶化の材料ほど、初期結晶化も高速で行なうのが良い。10m/s未満の線速では、大きな結晶粒が成長してしまうため、アモルファスマークエッジが不均一になり易く、ジッター特性が悪化する。また、線速が25m/sを超えると、ディスクの追従性が悪化するため、反射率に分布が生じ易い。また、パワー密度15mW/μm²以下では、パワー不足により均一な結晶が得られず、40mW/μm²以上ではパワーが強すぎて繰返し記録特性が悪化する。

【0022】

50

透明基板は、通常、表面にトラッキング用の案内溝を有し、直径12cm、厚さ0.6mmのディスク状のものを用いる。低吸水性、光学特性、加工性、コストなどの点から、ポリカーボネート基板が好適である。例えば、本発明をDVDに適用する場合、トラッキング用の案内溝は、ピッチ $0.74 \pm 0.03 \mu\text{m}$ 、溝深さ22~40nm、溝幅 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の蛇行溝とすることが好ましい。特に溝を深くすることにより、光ディスクの反射率が下がり、変調度を大きくすることができる。

第一保護層の膜厚は、50~250nm、好ましくは50~100nmとする。厚すぎると製膜時に基板への熱ダメージが大きくなり、膜剥離が生じ易くなる。また、薄すぎると記録時の基板への熱ダメージが大きく、繰り返し記録特性が悪くなる。特に高速記録になるほど、安定なアモルファスマークを形成するには急冷しなければならないため高いパワーで記録することになるので、基板は大きな熱ダメージを受け易い。 10

第二保護層の膜厚は、5~20nm、好ましくは5~15nmとする。膜厚が薄い方が急冷構造となり高速記録でも変調度が大きくなるので好ましいが、5nmより薄いと記録感度が悪くなってしまう。再生エラーを少なくするという観点からも、第二保護層の膜厚は薄い方が良い。また、違う材料の層を2層以上組み合わせても良い。

【0023】

反射層には、熱伝導率が高いAg、又はAg-In、Ag-Pd、Ag-Pd-Cu、Ag-Cu等のAg合金が適している。結晶化速度が速いと、アモルファスマーク周辺からの再結晶化が起こり易くなり、マークが細くなり、変調度が小さくなり易い。この再結晶化領域をなるべく小さくするには、再結晶化が起こる温度に保持される時間をなるべく短くした方が良いので、反射層に熱伝導率が高いAg又はAg合金を用いた急冷構造とするのが好ましい。 20

反射層の膜厚は140~300nmが好ましい。高速記録では、膜厚が厚いほど変調度が大きくなるし、再生エラーを少なくするという観点からも、膜厚を厚くして、なるべく熱を逃がし易くするのが良い。したがって、140nm以上とすることが好ましいが、厚すぎると膜剥離が生じ易くなるので300nm以下が好ましい。

反射層にAg又はAg合金を用い、第二保護層にSを含む材料を用いる場合には、反射層と第二保護層の間に硫化防止層を設けるとよい。硫化防止層は第二保護層に含まれているSと反射層に含まれているAgの反応による Ag_2S の生成を防ぐ役割を果たす。

好ましい材料としては、TiC、TiO、TiCとTiOの混合物、SiC、Si、SiO₂、Ta₂O₅、Al₂O₃等が挙げられる。特に、TiCとTiOの混合物を用いることにより、過酷な環境下でも膜浮きが発生しにくく、長期保存信頼性が良好な光記録媒体が得られる。 30

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、最高記録線速が速く、広い記録線速範囲で記録する場合でも再生エラーが少なく、特に内周部での再生エラーが改善された相変化型光記録媒体と、その製造用スパッタリングターゲットを提供できる。

更に、本発明2によれば、層の数が少なく済むため、低コストで生産でき、反射層にAgを用いても硫化防止層を設ける必要がない相変化型光記録媒体を提供できる。 40

【実施例】

【0025】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって制限されるものではない。

【0026】

実施例1、比較例1

相変化型光記録媒体(ディスク)を次のようにして作製した。

トラックピッチ $0.74 \mu\text{m}$ 、溝深さ27nmの案内溝を有する、直径12cm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板上に、スパッタリング法により、第一保護層、酸化ゲルマニウム層、記録層、第二保護層、硫化防止層、反射層を順に製膜した。 50

第一保護層は、(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%をターゲットに用い、膜厚を58nmとした。

酸化ゲルマニウム層は、直径100mmで組成が(GeO₂)30モル%-Geの中心ターゲットの外側に、内径100mm、外径200mmのドーナツ状で組成が(GeO₂)50モル%-Geのターゲットを配置した同心円状ターゲットを用い、膜厚を3nmとした。

相変化記録層は、Sb₇₁Sn₁₉Ge₅Ga₅(原子%)をターゲットに用い、膜厚を14nmとした。

第二保護層は、(ZnS)80モル%(SiO₂)20モル%をターゲットに用い、膜厚を8nmとした。

硫化防止層は、(TiC)70重量%(TiO)30重量%をターゲットに用い、膜厚を6nmとした。

反射層は、Agをターゲットに用い、膜厚を200nmとした。

更に、反射層上に、スピナーでアクリル系硬化樹脂(大日本インキ社製SD318)を厚さ約8μm塗布した後、紫外線硬化させて有機保護膜を形成し、その上に、接着剤を用いて、直径12cm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板を貼り合わせて実施例1の相変化型光記録媒体を得た。

この相変化型光記録媒体に対し、出力波長810nm、幅約1μm、長さ75μmのレーザー光にフォーカシング機能を付加したレーザーヘッドを有する初期化装置(日立CP社製POP120-7AH)を用いて初期結晶化を行なった。初期化条件は、レーザー出力1800mW、走査速度20m/s、ヘッド送り50μm/rとした。

オシロスコープにより初期結晶化後のRF信号を観察したところ、周内の反射率分布は小さく、初期結晶化は均一であった。

【0027】

次いで、DVD用評価装置であるパルスチック工業製DDU1000を用いて記録再生を行なった。マーク中に結晶が成長し再生エラーが悪くなるのは、最短マークである3Tマークが一番多いことが分かっているため、マーク中に結晶が成長しているマークが存在する頻度を簡易的に調べるため、次のような評価を行った。

即ち、Yokogawa製のタイムインターバルアナライザ(TIA)を用いて2値化後のマーク長を検出した。図4に示すように正常な3Tマーク分布以外の2.5Tよりも短いマークがマーク中に結晶が成長している短マークである。

図1に示す記録ストラテジでオンパルス幅を固定し、オフパルス幅を変化させて、それぞれ3Tマークと3Tスペースが交互に配列する単一パターンを記録し、3Tウインドウエラー(=短マークの個数/正常なマークの個数)を測定し、最も大きい値を3Tウインドウエラー最大値とした。記録線速は、内周(半径位置23mm)で11.5m/s、中周(半径位置40mm)で21m/s、外周(半径位置56mm)で27.9m/sとし、繰り返し記録10回後の3Tウインドウエラー最大値を評価した。

一方、比較例1として、酸化ゲルマニウム層の成膜に、組成が均一である(GeO₂)50モル%-Geターゲットを用いた点以外は、実施例1と同様にして相変化型光記録媒体を作成し初期化したのち、評価を行なった。

実施例1と比較例1の結果を図5に示す。図から分るように、比較例1では、内周に行くほど3Tウインドウエラー最大値が大きくなるのに対し、実施例1では、3Tウインドウエラー最大値が、内周、中周共に外周部と同等であり、内周及び中周のエラーを抑えることができた。

【0028】

次に、比較例1に関して、最も3Tウインドウエラー最大値が悪かった半径位置23mmに、記録速度11.5m/sで3T単一パターンを記録し、この試料を日本電子製透過電子顕微鏡JEM-2010により、1万倍又は4万倍の倍率でマーク観察を行なった。その結果、殆どのマークは同じマーク形状であったが、およそ100個に1個の割合で、マーク中に結晶粒が成長し、アモルファス部分が小さく正常なマークよりも短いマークが

10

20

30

40

50

観察された。図 6 に正常な 3 T マーク形状、図 7 にマーク中に大きな結晶粒が成長している 3 T マーク形状の模式図を示す。

実施例 1 に関しても同様な観察を行ったところ、1500 個のマークについて、全てのマークの長さはほぼ同じであり、マーク中に大きな結晶粒が成長している短いマークは観察されなかった。

次に、比較例 1 に関して、ランダムパターンを記録し、同様にしてマーク観察を行なったところ、3 T 単一パターンと同様に、3 T マーク中に結晶が成長しているマークが時々観察されたが、3 T マーク以外でも、時々、マーク中に結晶が成長しているマークが観察された。図 8 にマーク中に大きな結晶粒が成長している 4 T マーク形状の模式図を示す。

実施例 1 に関しても同様な観察を行ったところ、1500 個のマークについて、マーク中に大きな結晶粒が成長しているマークは観察されなかった。 10

【0029】

実施例 2、比較例 2

相変化型光記録媒体（ディスク）を次のようにして作製した。

トラックピッチ 0.74 μm、溝深さ 27 nm の案内溝を有する、直径 12 cm、厚さ 0.6 mm のポリカーボネート基板上に、スパッタリング法により、第一保護層、記録層、酸化ゲルマニウム層、第二保護層、硫化防止層、反射層を順に製膜した。

第一保護層は、(ZnS) 80 モル% (SiO₂) 20 モル% をターゲットに用い、膜厚を 60 nm とした。

相変化記録層は、Sb₈₂In₁₅Ge₃（原子%）をターゲットに用い、膜厚を 14 nm とした。 20

酸化ゲルマニウム層は、直径 100 mm で組成が (GeO₂) 20 モル% - Ge の中心ターゲットの外側に、内径 100 mm、外径 200 mm のドーナツ状で組成が (GeO₂) 40 モル% - Ge のターゲットを配置した同心円状ターゲットを用い、膜厚を 2 nm とした。

第二保護層は、(ZnS) 80 モル% (SiO₂) 20 モル% をターゲットに用い、膜厚を 5 nm とした。

硫化防止層は、(TiC) 70 重量% (TiO) 30 重量% をターゲットに用い、膜厚を 6 nm とした。

反射層は、Ag をターゲットに用い、膜厚を 200 nm とした。 30

続いて、実施例 1 と同様にして、有機保護膜を形成し、その上にポリカーボネート基板を貼り合せて実施例 2 の相変化型光記録媒体を得たのち、初期結晶化を行なった。

オシロスコープにより初期結晶化後の RF 信号を観察したところ、周内での反射率分布は小さく、初期結晶化は均一であった。

【0030】

次いで、実施例 1 と同様にして記録再生を行ない、繰り返し記録 10 回後の 3 T ウィンドウエラー最大値を評価した。

一方、比較例 2 として、酸化ゲルマニウム層の成膜に、組成が均一である (GeO₂) 40 モル% - Ge ターゲットを用いた点以外は、実施例 2 と同様にして相変化型光記録媒体を作成し初期化したのち、評価を行なった。 40

実施例 2 と比較例 2 の評価結果を図 9 に示す。図から分るように、比較例 2 では、内周に行くほど 3 T ウィンドウエラー最大値が大きくなるのに対し、実施例 2 では、3 T ウィンドウエラー最大値が、内周、中周共に外周部と同等であり、内周及び中周のエラーを抑えることができた。

【0031】

実施例 3、比較例 3

相変化型光記録媒体（ディスク）を次のようにして作製した。

トラックピッチ 0.74 μm、溝深さ 27 nm の案内溝を有する、直径 12 cm、厚さ 0.6 mm のポリカーボネート基板上に、スパッタリング法により、第一保護層、記録層、第二保護層、反射層を順に製膜した。 50

第一保護層は、(ZnS) 80モル% (SiO₂) 20モル%をターゲットに用い、膜厚を60nmとした。

相変化記録層は、Sb₈₀In₁₈Te₂ (原子%)をターゲットに用い、膜厚を14nmとした。

第二保護層は、直径100mmで組成が(GeO₂) 30モル% - Geの中心ターゲットの外側に、内径100mm、外径200mmのドーナツ状で組成が(GeO₂) 60モル% - Geのターゲットを配置した同心円状ターゲットを用い、膜厚を9nmとした。

反射層は、Agをターゲットに用い、膜厚を200nmとした。

続いて、実施例1と同様にして、有機保護膜を形成し、その上にポリカーボネート基板を貼り合せて実施例3の相変化型光記録媒体を得たのち、初期結晶化を行なった。

オシロスコープにより初期結晶化後のRF信号を観察したところ、周内での反射率分布は小さく、初期結晶化は均一であった。

【0032】

次いで、記録線速を、内周(半径位置23mm)で21m/s、中周(半径位置40mm)で32m/s、外周(半径位置56mm)で42m/sに変えた点以外は、実施例1と同様にして記録再生を行ない、繰り返し記録10回後の3Tウインドウエラー最大値を評価した。

一方、比較例3として、第二保護層の成膜に、組成が均一である(GeO₂) 60モル% - Geターゲットを用いた点以外は、実施例3と同様にして相変化型光記録媒体を作成し初期化したのち、評価を行なった。

実施例3と比較例3の評価結果を図10に示す。図から分るように、比較例3では、内周に行くほど3Tウインドウエラー最大値が大きくなるのに対し、実施例3では、3Tウインドウエラー最大値が、内周、中周共に外周部と同等であり、内周及び中周のエラーを抑えることができた。

【0033】

比較例4

比較例4として、第二保護層の成膜に、組成が均一である(GeO₂) 30モル% - Geターゲットを用いた点以外は、実施例3と同様にして相変化型光記録媒体を作成し初期化したのち、評価を行なった。

しかし、結晶化速度が遅いため、繰り返し記録したときにアモルファスマークを結晶化することができず、繰り返し記録10回後には殆どがアモルファスになってしまい、信号を読み取ることができなかった。

【0034】

実施例4

実施例3の相変化型光記録媒体について、内周部は記録線速21m/s、外周部は記録線速42m/sとし、記録密度0.267μm/bit、EFM+変調方式でランダムパターンを記録し、80-85%RH環境下で300時間保存した後、記録済みのマークを再生したときのデータ・ツー・クロック(data to clock)ジッタを評価した。結果を図11に示す。

図から分るように、低線速で記録した内周及び高線速で記録した外周共に、ジッターに変化はみられず、良好な保存特性を示した。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】記録ストラテジを示す図。

【図2】アモルファス中に結晶が発生している記録マークの説明図。(a)記録マークの模式図、(b)再生信号、(c)2値化後の信号。

【図3】内周側で低速記録を行い、外周側で高速記録を行う場合の、記録半径位置と3Tウインドウエラーの関係調べた図。

【図4】正常な3Tマーク分布以外の2.5Tよりも短いマークの分布を示す図。

【図5】実施例1と比較例1の記録半径位置と3Tウインドウエラー最大値の関係の評価

10

20

30

40

50

結果を示す図。

【図6】正常な3Tマーク形状を示す模式図。

【図7】マーク中に大きな結晶粒が成長している3Tマーク形状の模式図。

【図8】マーク中に大きな結晶粒が成長している4Tマーク形状の模式図。

【図9】実施例2と比較例2の記録半径位置と3Tウインドウエラー最大値の関係の評価結果を示す図。

【図10】実施例3と比較例3の記録半径位置と3Tウインドウエラー最大値の関係の評価結果を示す図。

【図11】実施例4のデータ・ツー・クロックジッタの評価結果を示す図。

【符号の説明】

【0036】

Pw 記録パワー

Pe 消去パワー

Pb バイアスパワー

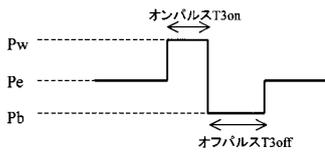
T 基本クロック周期

A 正常なマーク

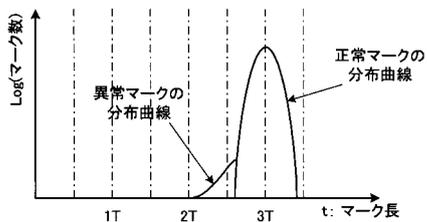
B アモルファス中に結晶が成長しているマーク

C 正常なマーク

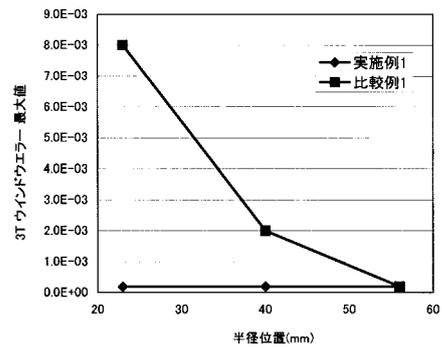
【図1】



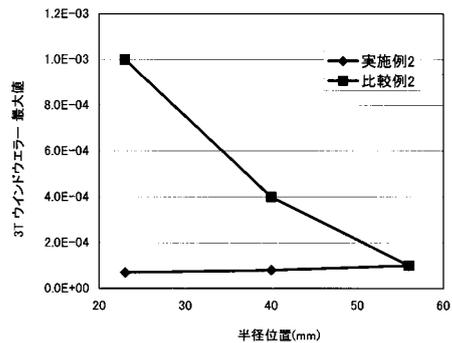
【図4】



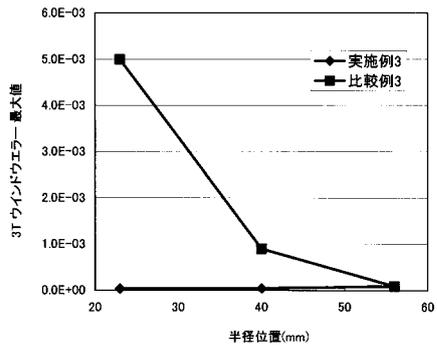
【図5】



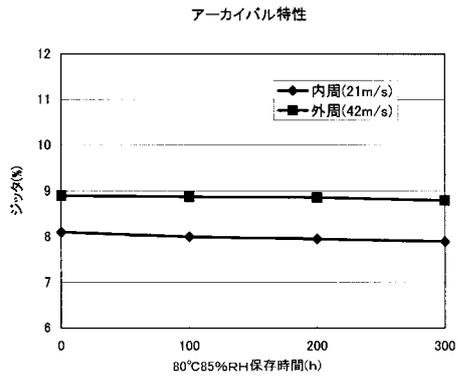
【図9】



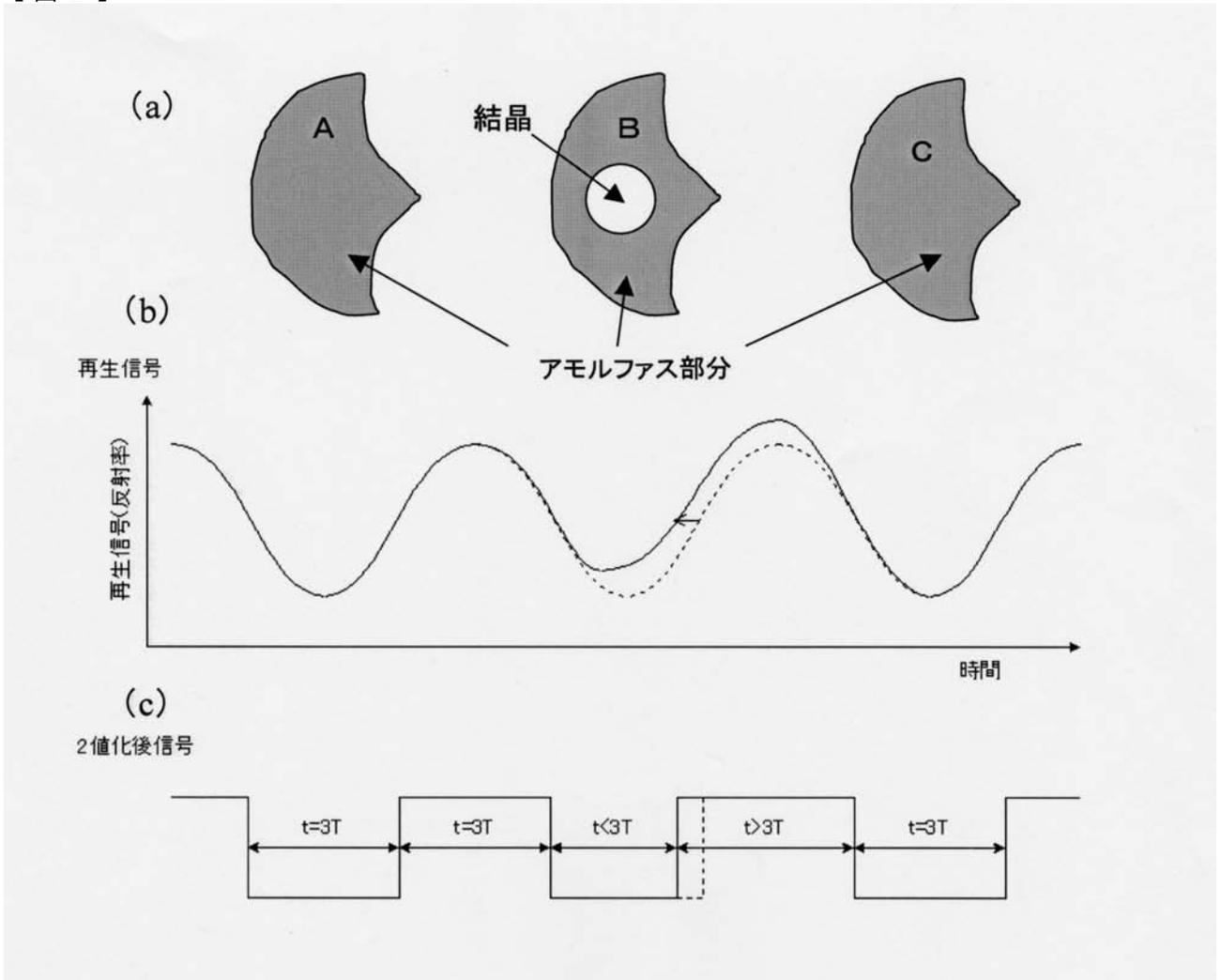
【 図 1 0 】



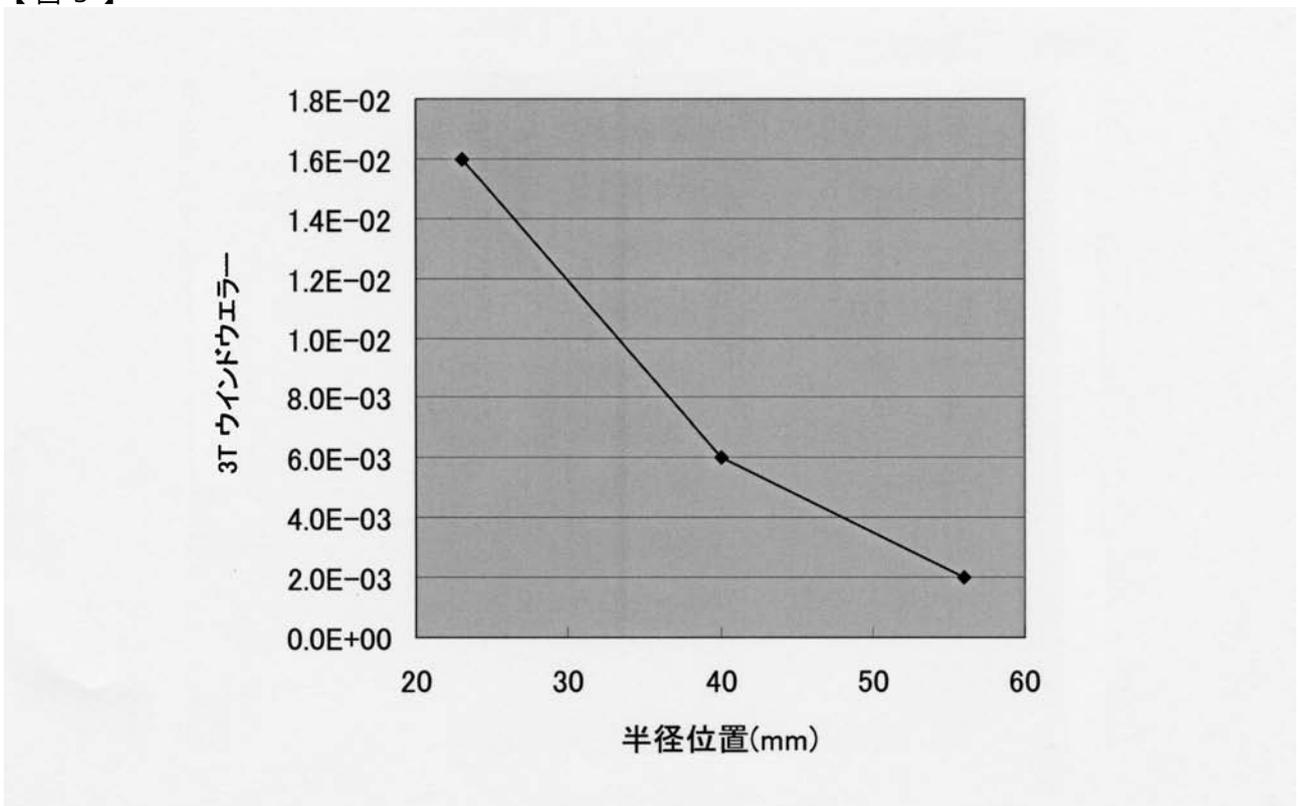
【 図 1 1 】



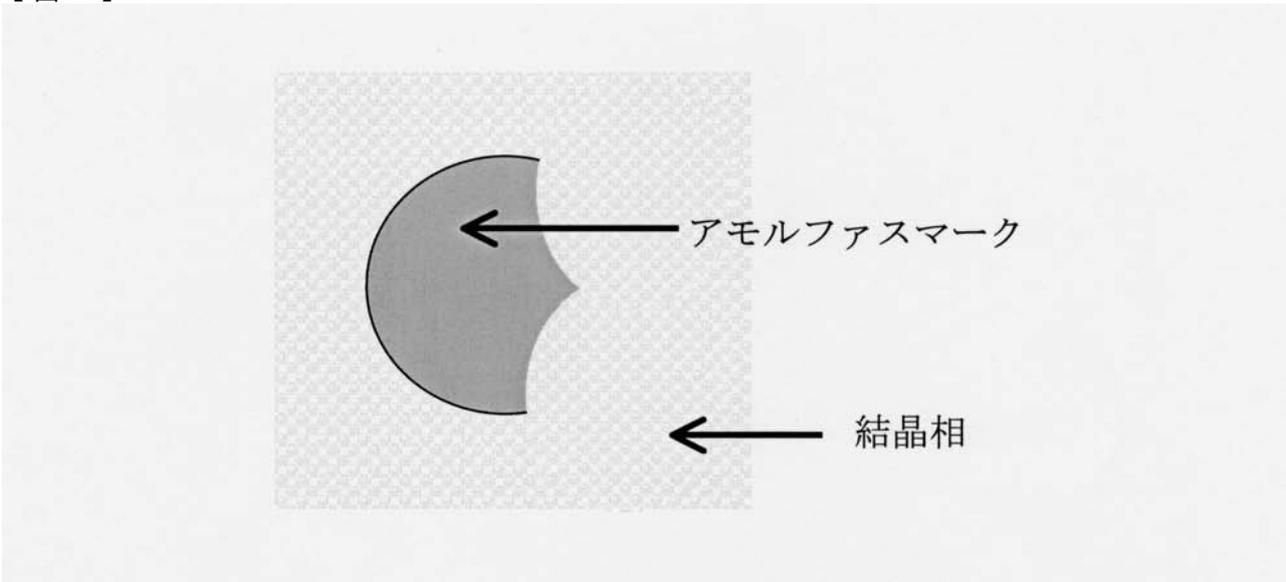
【 図 2 】



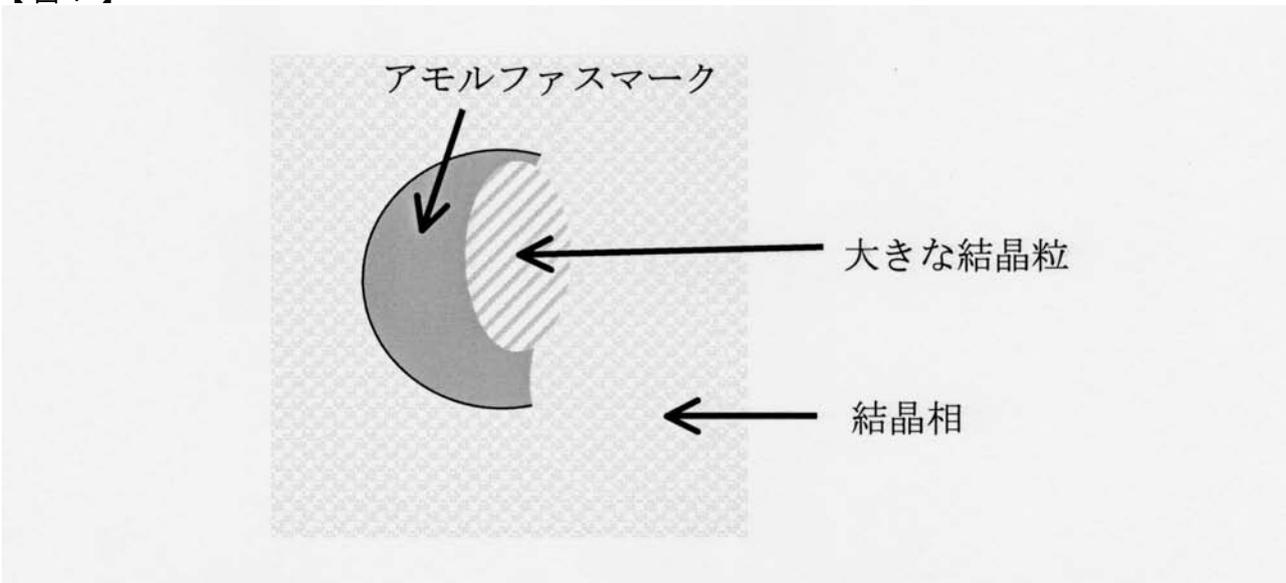
【 図 3 】



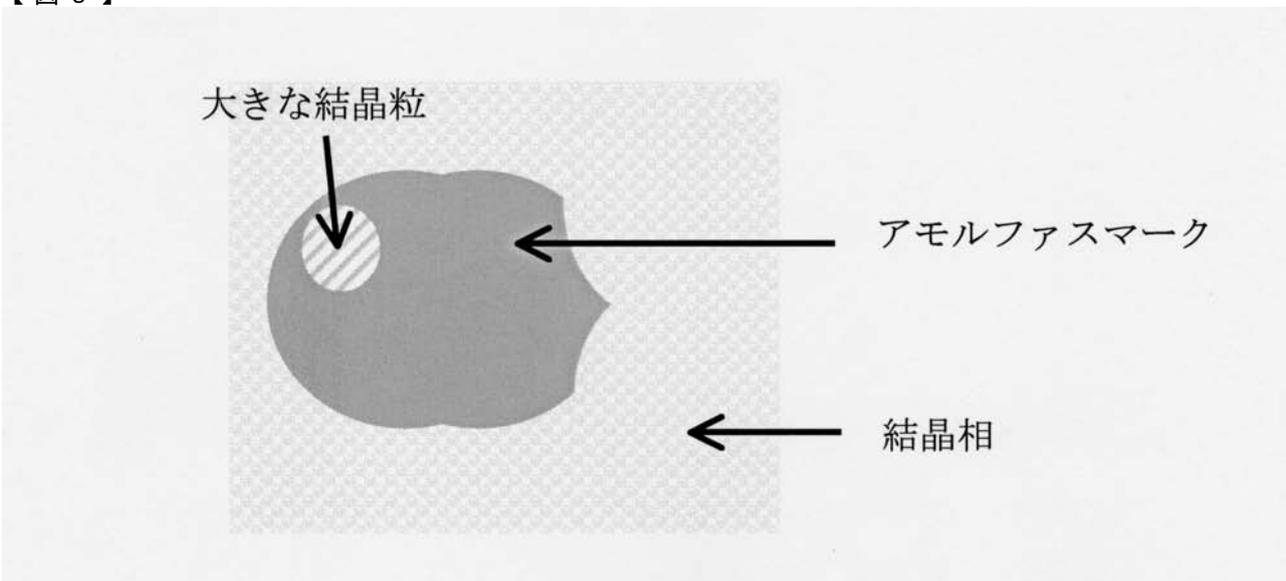
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 出口 浩司
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 加藤 将紀
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 安部 美樹子
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 関口 洋義
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 三浦 裕司
東京都大田区中馬込 1丁目3番6号 株式会社リコー内
- Fターム(参考) 5D029 JA01 LA14 LB01 LB09
5D121 AA04 EE03 EE09 EE13