

(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2006-247855
(P2006-247855A)

(43) 公開日 平成18年9月21日(2006.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/26 (2006.01)	B 4 1 M 5/26 X	2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/243 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 1 1	5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/24 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 2 2 P	
G 1 1 B 7/254 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 3 4 K	
G 1 1 B 7/257 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 3 8 E	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-63501 (P2005-63501)
(22) 出願日 平成17年3月8日 (2005.3.8)

(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 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 篠塚 道明
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 真貝 勝
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

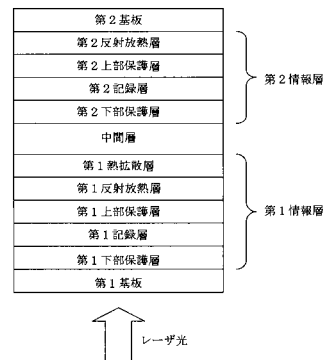
(54) 【発明の名称】 多層相変化型光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高線速記録と再生光安定性と保存安定性を同時に満足する多層相変化型光記録媒体の提供。

【解決手段】 レーザ光の照射によって相変化を起こすことにより情報を記録し得る相変化記録層を含む情報層が複数備えられ、レーザ光が照射される側から見て一番奥側以外の各情報層が、少なくとも下部保護層、相変化記録層、上部保護層、反射層、熱拡散層からなり、該相変化記録層が In、Sb、Ge の3元素からなり、それぞれの組成比を、 x 、 y 、 z [原子%]とした場合に、 $10 < x < 20$ 、 $65 < y < 85$ 、 $2 < z < 20$ の要件を満たしていることを特徴とする多層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】

レーザ光の照射によって相変化を起こすことにより情報を記録し得る相変化記録層を含む情報層が複数備えられ、レーザ光が照射される側から見て一番奥側以外の各情報層が、少なくとも下部保護層、相変化記録層、上部保護層、反射層、熱拡散層からなり、該相変化記録層の組成を $In\ Sb\ Ge$ (、、は原子%)とした場合に、以下の要件を満たしていることを特徴とする多層相変化型光記録媒体。

10	20
65	85
2	20

10

【請求項 2】

レーザ光が照射される側から見て一番奥側以外の反射層が、Cu、又は、Cuに対してMo、Ta、Nb、Cr、Zr、Ni、Geのうち少なくとも1つの金属元素を0.6~2.0重量%添加した材料からなる事を特徴とする請求項1記載の多層相変化型光記録媒体。

【請求項 3】

レーザ光が照射される側から見て一番奥側以外の上部保護層が、Snの酸化物を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の多層相変化型光記録媒体。

【請求項 4】

熱拡散層がInの酸化物を含むことを特徴とする請求項1~3の何れかに記載の多層相変化型光記録媒体。

20

【請求項 5】

熱拡散層にZnの酸化物が混合されていることを特徴とする請求項4記載の多層相変化型光記録媒体。

【請求項 6】

熱拡散層にSnの酸化物が混合されていることを特徴とする請求項4記載の多層相変化型光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光ビームを照射することにより記録層材料に光学的な変化を生じさせて情報の記録再生を行ない、かつ書き換えが可能な相変化記録層を含む情報層が複数備えられている多層相変化型光記録媒体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

CD-RWなどの相変化型光ディスク(相変化型光記録媒体)は、一般的にプラスチックの基板の上に、相変化材料からなる記録層を設け、その上に、記録層の光吸収率を向上させ且つ熱拡散効果を有する反射層を形成したものを基本構成とし、基板面側からレーザ光を照射して、情報の記録再生を行なうものである。

相変化型記録材料は、レーザ光照射による加熱とその後の冷却によって、結晶状態とアモルファス状態の間を相変化し、急速加熱後に急冷するとアモルファスとなり、徐冷すると結晶化するものであり、相変化型光記録媒体は、この性質を情報の記録と再生に応用したものである。

40

更に光照射による加熱によって起こる記録層の酸化、蒸散又は変形を阻止する目的で、通常、基板と記録層との間に下部保護層(下部誘電体層ともいう)、及び記録層と反射層との間に上部保護層(上部誘電体層ともいう)が設けられている。更に、これらの保護層は、その厚さを調節することによって、記録媒体の光学特性の調節機能を有するものであり、また下部保護層は、記録層への記録時の熱によって基板が軟化するのを防止する機能を併せ持つものである。

【0003】

50

近年、コンピュータ等で扱う情報量が増加したことによって、DVD-RAM、DVD-RW、DVD+RWのような書き換え型光ディスクの信号記録容量が増大し、信号情報の高密度化が進んでいる。現在のCDの記録容量は650MB程度で、DVDは4.7GB程度であるが、今後更に高記録密度化の要求が高まることが予想される。また、情報量の増加に伴い、記録速度の向上も要求されると考えられる。現在、DVDの書き換え型ディスクとしては、単層で8倍速記録が可能なものが開発されているところまで来ている。

このような相変化型光記録媒体を用いて高記録密度化する方法として、例えば使用するレーザ波長を青色領域まで短波長化すること、或いは記録再生を行なうピックアップに用いられる対物レンズの開口数NAを大きくして、光記録媒体に照射されるレーザ光のスポットサイズを小さくすることが提案され、研究、開発が行なわれ、更に実用化されるところまで来ている。

10

【0004】

一方、光記録媒体自体を改良して記録容量を高める方法として、基板の片面側に少なくとも記録層と反射層からなる情報層を二つ重ねて、これら情報層間を紫外線硬化樹脂等で接着して作成される2層相変化型光記録媒体が各種提案されている。この情報層間の接着部分である分離層（本発明では中間層という）は、2つの情報層を光学的に分離する機能を有するもので、記録再生に用いるレーザ光がなるべく多く奥側の情報層に到達する必要があるため、レーザ光をなるべく吸収しないような材料から構成されている。

しかし、この2層相変化型光記録媒体については未だ多くの課題が存在している。例えば、レーザ光照射側から見て手前側にある情報層（第1情報層）をレーザ光が十分に透過しなければ、奥側にある情報層（第2情報層）の記録層に情報を記録しそれを再生できないために、第1情報層を構成する反射層は極薄な半透明反射層としなければならない。

20

記録容量を増大させる流れの他に、記録速度を向上させることも要求されている。記録速度を高める方法として、相変化記録材料の結晶化速度を高めることが挙げられる。これにより、情報を短時間で消去し易くなるという特徴がある。また記録する際にはレーザ光の加熱急冷を極短時間で行なう必要がある。

【0005】

相変化型光記録媒体への記録は、記録層の相変化型材料にレーザ光を照射して急冷し、結晶をアモルファスに変化させてマークを形成することにより行なわれるため、10nm程度の非常に薄い厚さの半透明反射層の場合、放熱効果が小さくなることから、アモルファスマークを形成することが困難になってしまう。特に、CD-RW、DVD+RWなどの相変化型光記録媒体に一般的に用いられている材料の1つであるSbTe共晶系記録材料は、GeSbTe化合物系記録材料と比べて消去比が優れ、また高感度であるために記録マークのアモルファス部の輪郭が明確であるという点で優れたものとして知られている。しかしながら、SbTe共晶系記録材料は、GeSbTe化合物系記録材料と比べて材料の結晶化速度が速いので、アモルファス化するにはより短時間で急冷しなければならず、急冷構造を取ることが必要な材料である。

30

【0006】

相変化型光記録媒体は、一般的にSbが母体となっており、高記録線速に対応させるためにSb量を増やすことで材料の結晶化速度を向上させる手法が取られる。結晶化速度が速いことで知られるSbTe共晶系記録材料においても、Sb量を操作することによって結晶化速度のコントロールが可能であるが、Sb量がある程度多くなると、材料の結晶化温度が低下してしまうという問題が生じる。そのため、再生光を照射しただけでアモルファスマークが再結晶化してしまい、情報を読むことができなくなるという不具合や、室温下での情報の保存状態が悪くなるという不具合が生じる。

40

多層相変化型光記録媒体に関する公知文献としては、記録層にSbTe系材料を用いたもの（特許文献1～6）、GeBiSbTe系材料を用いたもの（特許文献9）、GeSbTe系材料を用いたもの（特許文献7～8）などがあるが、本発明で用いたInSbGe系の組成に関する記述はない。

【0007】

50

- 【特許文献1】特開2005-004943号公報
- 【特許文献2】特開2004-259382号公報
- 【特許文献3】特開2004-110913号公報
- 【特許文献4】特開2004-047038号公報
- 【特許文献5】特開2003-045085号公報
- 【特許文献6】特開2003-296966号公報
- 【特許文献7】特開2001-243655号公報
- 【特許文献8】特開2001-215516号公報
- 【特許文献9】特開2004-311011号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

多層相変化型光記録媒体では、第1情報層を透過させて第2情報層に光を到達させる必要があるため、単層の相変化型光記録媒体に比べて2倍程度の再生光を必要とする。そのため、高線速記録と再生光安定性と保存安定性という複数の課題を同時に解決するには、第1情報層に含まれる第1記録層材料のSb含有量が比較的少なくても結晶化速度を高く確保できる記録材料で対応する必要がある。

本発明は、このような要求を満たす記録材料を用いた多層相変化型光記録媒体の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

上記課題は次の1)~6)の発明(以下、本発明1~6という)によって解決される。

1) レーザ光の照射によって相変化を起こすことにより情報を記録し得る相変化記録層を含む情報層が複数備えられ、レーザ光が照射される側から見て一番奥側以外の各情報層が、少なくとも下部保護層、相変化記録層、上部保護層、反射層、熱拡散層からなり、該相変化記録層の組成をIn Sb Ge (、 、 は原子%)とした場合に、以下の要件を満たしていることを特徴とする多層相変化型光記録媒体。

10	20
65	85
2	20

30

2) レーザ光が照射される側から見て一番奥側以外の反射層が、Cu、又は、Cuに対してMo、Ta、Nb、Cr、Zr、Ni、Geのうちの少なくとも1つの金属元素を0.6~2.0重量%添加した材料からなる事を特徴とする1)記載の多層相変化型光記録媒体。

3) レーザ光が照射される側から見て一番奥側以外の上部保護層が、Snの酸化物を含むことを特徴とする1)又は2)記載の多層相変化型光記録媒体。

4) 熱拡散層がInの酸化物を含むことを特徴とする1)~3)の何れかに記載の多層相変化型光記録媒体。

5) 熱拡散層にZnの酸化物が混合されていることを特徴とする4)記載の多層相変化型光記録媒体。

40

6) 熱拡散層にSnの酸化物が混合されていることを特徴とする4)記載の多層相変化型光記録媒体。

【0010】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

従来の記録層の材料開発には、大きく分けて2通りの流れがある。即ち、追記型の記録層材料であるGeTe、及び可逆的に相変化できるSbとTeの合金であるSb₂Te₃、この2つの材料の固溶体又は共晶組成から発展したGeSbTeの3元合金からなる記録層材料が1つの流れである。もう1つの流れは、同じくSbとTeの合金であるが、SbとSb₂Te₃との共晶組成であるSb含有量が70%前後となるSbTeに、微量元素を添加した記録層材料である。

50

2層記録層を有する光記録媒体では、特にレーザ光照射側から見て手前側の情報層は、奥側の情報層の記録及び再生のことを考慮すると、透過率が高いことが要求され、そのために金属層の吸収率を少なくする取り組みと並行して、記録層を薄膜化することが要求される。記録層を薄くしていくと結晶化速度が低下するのは公知であるから、記録材料自体を結晶化速度の速いものにすることが有利である。そのため、この材料系列の流れの中では、後者のSb含有量が70%前後となるSbTe共晶組成の方が好ましい。

【0011】

しかしながら、本発明者らが検討したところによると、結晶化速度を速くするために、即ち対応できる線速を速くするためにSb量を増やしていくと、結晶化温度が低下すると共に、保存特性が劣化していくことが分かった。そこで、GeSbTe系やSbTe系などと比べて、少ないSb量で結晶化速度が速い、即ち対応できる線速が速い材料系を検討したところ、InSb系において少ないSb量で線速を向上できることが分かった。したがって、薄い記録層膜厚が要求される第一情報層の記録層材料として、InSb系を用いるのが好適である。例えば、InSb系の1層構成の転移線速(LV)を、SbTe系及びGaSb系と比較したのが図1である。この図から分かるように、InSb系では少ないSb量で速い結晶化速度を持たせることが可能である。

10

ここで転移線速とは、相変化記録層の結晶化速度の代用特性である。記録層を融点以上に加熱することのできる程度のパワーを持つ連続光(DC光)で照射することにより得られる反射率の線速依存性R(v)を取った場合、結晶レベルからアモルファスレベルに変化する線速をいう。転移線速という物理量で代用する理由としては、相変化記録層の結晶化速度の絶対的な値を知ることが困難なためである。

20

【0012】

2層相変化型光記録媒体では、レーザ光照射側から見て奥側の情報層を再生する際には、手前側の情報層による吸収などが原因で、反射率が低く再生信号の振幅が小さいという問題がある。それを考慮すると、記録層が単層の光記録媒体で再生するときよりも高い再生光パワーが必要である。ここで、単層構成の相変化型光記録媒体では再生光パワーPrは0.7mW程度である。2層相変化型光記録媒体では少なくともこれよりも大きな再生光パワーが必要である。InSb系では、結晶化速度を速くするためにはSb量を増やせばよいが、それによって結晶化温度が下がる傾向にある。そのため手前の情報層にInSbの2元系を用いた場合、高い再生光パワーを用いると、アモルファスマークが再結晶化を起し、再生できなくなるという問題が生じる。同時に結晶化温度が低くなるということは保存状態も不安定となり好ましくない。しかし、InSb系に第3の元素Geを加えると、結晶化温度を高い状態に保持することができる。これによって、高い再生光パワーで再生してもアモルファスマークが再結晶化せず、保存状態を安定なものとするができるようになる。

30

以上説明したように、多層相変化型光記録媒体の相変化記録層において、高速記録が可能で、かつ高い再生光パワーでも再生ができ、保存状態が安定とできる相変化記録層材料としては、少なくともInSbGeの3元系からなるものが好ましい。

【0013】

次に、相変化記録層を含む情報層を2層有する図2の例を参照しながら、該光記録媒体の層構成及び各層の特徴について説明する。

40

本発明1において、Sb量()が上記規定範囲にある場合には、相変化を利用した記録材料として安定した記録再生を行なうことができる。Sb量が65原子%未満では安定した記録が行なえず、更に多層の相変化型光記録媒体としては高速記録に向かない記録層となってしまう。Sb量が85原子%よりも多いと、結晶化速度を向上させることができるが結晶化温度が下がり始めてしまい、高い再生光パワーで再生しづらくなり保存状態が不安定である。

【0014】

In量()が上記規定範囲にある場合には、比較的Sb量が少なくても速い結晶化速度を保持することができ、高線速記録においても記録特性を良好なものとすることができ

50

る。Inはアモルファス化を促進するため、添加量に応じて所望の記録線速に適した結晶化速度に調整することが可能になる。また、同時に添加量に応じて結晶化温度を高くすることができ、アモルファス相の保存安定性が向上する。更に初期化が容易で、かつ記録感度も向上するという特徴をもつ。In量が10%未満では、アモルファス状態の保存特性が悪くなる。In量が20%よりも多いと、結晶化速度を遅くする作用が強くなり、高速記録に向かなくなる。

Ge量()が上記記載の範囲にある場合では、高パワーでの再生が可能で、保存状態を良好とすることができる。Ge量が2%未満では、Geの効果が現れず保存状態が良好とならない。また、Ge量が20%よりも多いと、結晶化速度が遅くなってしまい高速記録に対応できなくなり、更にはGe自身の融点が高いために記録感度が悪くなってしまいう

10

【0015】

ここで、レーザ光が照射される側から見て一番奥以外の各情報層を構成している下部保護層、相変化記録層、上部保護層、反射層、熱拡散層の好ましい膜厚について説明する。

下部保護層の膜厚は、20~250nmの範囲にあることが望ましい。20nmより薄い場合は膜厚に対する反射率変動が大きいことから安定に作成することが難しく、250nmより厚い場合は光透過率が低くなり奥の情報層へ光を透過させ難くなるし、成膜時間が長くなり光記録媒体の生産性が落ちる。

本発明1の組成範囲で規定するInSbGeからなる相変化記録層の膜厚は、4~14nmの範囲にあることが望ましい。4nmよりも薄い場合は均一な膜を作ることが困難となり好ましくない。14nmよりも厚い場合は光透過率が低くなり奥の情報層へ光を透過させ難くなる。

20

【0016】

上部保護層の膜厚は、5~30nmの範囲にあることが望ましい。5nmより薄い場合は膜厚に対する反射率変動が大きいことから安定に作成することが難しく、更に熱が籠り難くなり変調度が確保し難くなる。30nmより厚い場合は光透過率が低くなり奥の情報層へ光を透過させ難くなるし、成膜時間が長くなり光記録媒体の生産性が落ちる。また熱が籠りすぎて記録特性が悪くなるという不具合も生じてしまう。

反射層の膜厚は、5~15nmの範囲にあることが望ましい。5nmよりも薄い場合は均一な膜を作ることが困難となるし、放熱効果が得られ難くなるため好ましくない。15nmよりも厚い場合は反射層による光吸収が大きくなり光透過率が低くなって奥の情報層へ光を透過させ難くなる。

30

熱拡散層の膜厚は、40~250nmの範囲にあることが望ましい。40nmよりも薄い場合は極薄の反射層の放熱効果を補う役割を担うことができなくなり記録し難くなる。250nmよりも厚い場合は放熱効果は得られるものの光透過率が低くなり、奥の情報層へ光を透過させ難くなる。

【0017】

本発明2によれば、第1記録層での記録特性及び保存特性を良好とすることが可能となる。Cuで構成された第1反射(放熱)層が好適である理由を以下に述べる。

図2のように、記録層が2層含まれる相変化型光記録媒体では、第2情報層に記録再生用のレーザ光をできるだけ多く透過させることが必要である。したがって、第1反射層を考えた場合に考慮されるべき事項として、第1反射層において吸収され難かつ透過し易い材料が望ましい。そこで本発明者らは、各種の反射膜について波長660nmにおける光学的な測定を行なった。ここではA(吸収率)、R(反射率)、T(透過率)のデータを測定した。測定用サンプルは、0.6mmのポリカーボネート基板上に各金属膜10nmを成膜したものをを用いた。その結果は図3のようになった。図3からPt、Pd、Tiは透過率が低く吸収率が高いため第1反射層としては好ましくないことが予想される。

40

【0018】

次に透過率が比較的高く吸収率が比較的低いAg、Cuについて膜厚を振って(変化させて)調査したところ、図4及び図5のような結果が得られた。即ち、Agの方が膜厚に

50

よる変化が大きいことが分った。これは、Cuの方が成膜されたときの膜厚に対する光学定数の安定性が優れていることを表している。

更に、分光透過率の測定結果を図6に示すが、450nm程度の波長域でAgとCuの透過率が交差していることが分った。これにより、450nm程度の波長域よりも長い波長領域ではCuの方が透過率が高く、660nm付近でのレーザー光に対しては、第1反射層としてCuを用いた方が好適であることが分った。

更に、第1反射層がAg、Cu、Auの3通りの記録媒体に対し、波長660nmにおいて3Tシングルパターンを第1記録層に記録してそのC/Nを測定したところ、図7のような結果となった。第1反射層をCuとした場合に一番高いC/Nが得られ、記録特性の観点から見ても、Cuが好適であることが分った。

10

【0019】

また、更に保存特性を良好にするため、Cuに0.6~2.0重量%程度の微量な金属元素を加えた反射層としても良い。微量な金属元素としては、Mo、Ta、Nb、Cr、Zr、Ni、Geから選ばれる少なくとも1つが好ましい。これにより、Cu単独のときと比べて記録特性を劣化させずに、保存特性も良好とすることができる。

Ta、Nbは、酸素及び窒素との親和力が強い金属であり、酸素及び窒素のゲッター材として使われることがある。元々、金属層の劣化は化学的には酸化であることが多く、特にCuの場合、緑青として知られる反応物は酸化物である。その点からTa、Nbに関してはCuの劣化に対し効果がある。

次に、Mo、Zr、Cr、Ni、Geに関しては、これらの金属を添加すると、再結晶化の際に膜表面や銅の結晶粒界にCuとの合金が析出し、Cuの粒界拡散を抑制するためCuのマイグレーションが阻止され劣化が防止される。

20

第2反射層は、第1反射層のように半透明である必要は無い。以上のような第1反射層及び第2反射層は、各種の気相成長法、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。

【0020】

本発明3では、レーザー光が照射される側から見て一番奥側以外の上部保護層に、Snの酸化物を含有させる。

単層相変化型光記録媒体で上部保護層に用いられる材料は、透明で光を良く通し、かつ融点が記録層よりも高い材料からなるものが好ましく、記録層の劣化変質を防ぎ、記録層との接着強度を高め、かつ記録特性を高めるなどの作用を有するもので、特にZnS-SiO₂が良く用いられ、ZnS:SiO₂=80:20(モル%)が最も好ましい。

30

しかし、多層相変化型光記録媒体の場合、第1記録層に情報の記録を行なう際に、第1反射層の膜厚が薄いために放熱性が悪くなり記録しづらくなるという不具合が生じる。そのため、第1上部保護層はできるだけ熱伝導性の良い材料を用いた方が良い。したがって、ZnS-SiO₂よりも放熱性が高いSnの酸化物を用いることが好ましい。またSnの酸化物に金属系酸化物(例えば、Ta酸化物、Al酸化物)が含まれていても良い。

Snの酸化物を用いることによって、第1反射層の膜厚が比較的薄くても第1記録層にアモルファスマークを形成させ易くなる。Sn酸化物、Ta酸化物、Al酸化物は、それぞれが反射層に対して劣化を促進しない材料であり、組成比率は生産工程、コスト、生産許容時間などにより選択すればよい。但し、Sn酸化物が多い場合は記録に必要なパワーが大きくなる傾向にある。Ta酸化物が多い場合は、成膜速度を低下させない材料ではあるが、第一情報層において記録特性が出難くなる。Al酸化物が多い場合は成膜速度が低下する傾向にある。

40

なお、第2上部保護層については従来どおりZnS-SiO₂を用いても良いし、Snの酸化物を用いても良い。理由は、第2記録層に記録する場合は、第2反射層を充分厚く成膜できるため十分な放熱性が得られるためである。

【0021】

第1下部保護層及び第2下部保護層は、透明で光を良く通し、かつ融点が記録層よりも

50

高い材料からなるものが好ましく、記録層の劣化変質を防ぎ、記録層との接着強度を高め、かつ記録特性を高めるなどの作用を有するもので、金属酸化物、窒化物、硫化物、炭化物などが主に用いられる。例として、 SiO 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 などの金属酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN などの窒化物、 ZnS 、 In_2S_3 、 TaS_4 などの硫化物、 SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC などの炭化物、ダイヤモンド状カーボンが挙げられる。これらの材料は、単体で保護膜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。例えば、 ZnS と SiO_2 を混合した $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ 、 Ta_2O_5 と SiO_2 を混合した $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{SiO}$ が挙げられる。特に $\text{ZnS}-\text{SiO}$ が良く用いられるが、 $\text{ZnS}:\text{SiO}_2=80:20$ (モル%)が最も好ましい。この材料は屈折率 n が高く消衰係数 k がほぼゼロであるため、記録層の光の吸収効率を上げることができ、かつ、熱伝導率が小さいため光吸収により発生した熱の拡散を適度に抑えることができるので、記録層を溶融可能な温度まで昇温することができる。

10

以上のような第1上部保護層、第2上部保護層、第1下部保護層及び第2下部保護層は、各種の気相成長法、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。

【0022】

本発明4では、熱拡散層に In の酸化物を用いる。

熱拡散層としては、レーザ照射された第1記録層を急冷させるために熱伝導率が高いことが望まれる。また、奥側の第2情報層が記録再生できるように、レーザ波長での吸収率が小さいことも望まれる。以上のことから、窒化物、酸化物、硫化物、炭化物、弗化物の少なくとも一種を含んでいることが好ましい。例えば、 AlN 、 Al_2O_3 、 SiC 、 SiN 、 IZO (酸化インジウム-酸化亜鉛)、 ITO (酸化インジウム-酸化スズ)、 DLC (ダイヤモンドライクカーボン)、 BN などが挙げられる。中でも、 IZO (本発明5に対応)、若しくは ITO (本発明6に対応)が最も好ましい。

20

まず、 ITO (酸化インジウム-酸化スズ)に含まれている酸化スズは、1~10重量%含まれていることが好ましい。この範囲より少ないか又は多いと、熱伝導率及び透過率が低下してしまう。また、保存安定性の向上などを目的に他の元素を添加しても良い。これらの元素は、光学的性質に影響を与えない範囲で添加することができ、0.1~5重量%含まれていることが好ましい。0.1重量%より少ないと効果が得られなくなるし、5重量%より多いと、光吸収が大きくなり透過率が減少してしまう。また、情報の記録再生に用いるレーザ光の波長において、吸収係数が1.0以下、更には、0.5以下であることが好ましい。1.0よりも大きいと第一情報層での吸収率が増大し、第2情報層の記録再生が困難になる。

30

また、 ITO (酸化インジウム-酸化スズ)の代わりに、 IZO (酸化インジウム-酸化亜鉛)を用いると、光記録媒体中での内部応力が小さくなるため、極微少な膜厚の変化などが起こり難くなり好ましい。

以上のような熱拡散層は、各種の気相成長法、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。

40

【0023】

第1基板は、記録再生のために照射する光を十分透過するものであることが必要であり、当該技術分野において従来知られているものを用いる。材料としては、通常ガラス、セラミックス又は樹脂等が挙げられるが、特に樹脂が成形性、コストの点で好適である。

樹脂としては、例えば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、コストの点で優れるポリカーボネート樹脂やポリメチルメタクリレート(PMMA)などのアクリル系樹脂が好ましい。

50

第1基板上の情報層を形成する面には、必要に応じてレーザ光のトラッキング用のスパイラル状又は同心円状の溝などであって、通常グループ部及びランド部と称される凹凸パターンが形成されていてもよく、これは射出成形法又はフォトリソ法などによって形成される。第1基板の厚さは、10～600 μm 程度が好ましい。

第2基板の材料としては、第1基板と同様の材料を用いても良いが、記録再生光に対して不透明な材料を用いてもよく、第1基板とは材質や溝形状が異なってもよい。第2基板の厚さは特に限定されないが、第1基板の厚さとの合計が1.2mmになるように厚さを選択することが好ましい。

【0024】

中間層は、記録再生を行なうために照射する光の波長における光吸収が小さいことが好ましく、材料としては成形性やコストの点で樹脂が好適であり、紫外線硬化性樹脂、遅効性樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。第2基板、中間層には、第1基板と同様な、射出成形法又はフォトリソ法などによって形成されるグループ、案内溝などの凹凸パターンが形成されていても良い。中間層は、記録再生を行なう際に、ピックアップが第1情報層と第2情報層とを識別して光学的に分離可能とするものであり、その厚さは10～70 μm が好ましい。10 μm よりも薄いと情報層間クロストークが生じる。また、70 μm より厚いと第2記録層を記録再生するときに球面収差が発生し、記録再生が困難になる傾向がある。

10

【0025】

本発明の2層相変化型光記録媒体は、以下のようにして製造されるのが好ましい。製造方法としては、成膜工程、初期化工程、密着工程からなり、基本的にはこの順に各工程を行なう。

20

成膜工程では、図2において、第1基板のグループが設けられた面に第1情報層を、第2基板のグループが設けられた面に第2情報層をそれぞれ成膜する。第1情報層、第2情報層は、前述した各種気相成長法で形成できる。中でも、量産性、膜質等に優れたスパッタリング法は、一般にアルゴンなどの不活性ガスを流しながら成膜を行なうが、その際、酸素、窒素などを混入させながら反応スパッタリングさせても良い。

初期化工程では、第1情報層、第2情報層に対して、レーザ光などのエネルギー光を照射することにより全面を初期化、即ち記録層を結晶化させる。初期化工程の際にレーザ光エネルギーにより膜が浮いてきてしまう恐れのある場合には、初期化工程の前に、第1情報層、第2情報層の上にUV樹脂などをスピコートし、紫外線を照射して硬化させ、オーバーコートを実施しても良い。また、次の密着工程を先に行なった後に、第1基板側から第1情報層、第2情報層を初期化させても構わない。

30

密着工程では、第1情報層と第2情報層とを向かい合わせながら、第1基板と第2基板とを中間層を介して貼り合わせる。例えば、何れか一方の膜面にUV樹脂を塗布し、膜面同士を向かい合わせて両基板を加圧、密着させ、紫外線を照射して樹脂を硬化させることができる。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、高線速記録と再生光安定性と保存安定性を同時に満足する多層相変化型光記録媒体を提供できる。

40

【実施例】

【0027】

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り限定されるものではない。実施例で作成された2層相変化型光記録媒体は、図2のような構成である。スパッタ装置は、バルザース社製の8チャンバー枚葉スパッタ装置を用いた。評価装置は、シバソク社製DVD Tester LM330A(記録時に照射されるレーザ波長660nm、対物レンズの開口数NA=0.65)を用いた。また、再生光パワーは1.4mWとした。

【0028】

50

(実施例 1)

直径 12 cm、厚さ 0.6 mm で、片面にトラックピッチ 0.74 μm の連続溝によるトラッキングガイドの凹凸を持つポリカーボネート樹脂からなる第 1 基板の上に、ZnS (80 モル%) - SiO₂ (20 モル%) からなる膜厚 220 nm の第 1 下部保護層、In₂O₃Sb_{6.5}Ge_{1.5} からなる膜厚 8 nm の第 1 記録層、SnO₂ (90 モル%) - Ta₂O₅ (10 モル%) からなる膜厚 12.5 nm の第 1 上部保護層、Cu からなる膜厚 8 nm の第 1 反射層、In₂O₃ (90 モル%) - ZnO (10 モル%) からなる膜厚 140 nm の熱拡散層の順に、Ar ガス雰囲気中のスパッタリング法で成膜した。

一方、第 1 基板と同じ基板を第 2 基板として、第 2 基板の上に、Ag からなる膜厚 140 nm の第 2 反射層、SnO₂ (80 モル%) - Ta₂O₅ (4 モル%) - Al₂O₃ (16 モル%) からなる膜厚 11 nm の第 2 上部保護層、Ag_{0.2}In_{3.5}Sb_{7.1}Te_{2.1}Ge_{3.5} からなる膜厚 14 nm の第 2 記録層、ZnS (80 モル%) - SiO₂ (20 モル%) からなる膜厚 120 nm の第 2 下部保護層の順に、Ar ガス雰囲気中のスパッタリング法で成膜した。

次に、第 1 情報層、第 2 情報層に対して、それぞれ第 1 基板側、第 2 情報層膜面側からレーザー光を照射し、初期化処理を行なった。初期化は、半導体レーザー (発光波長 810 \pm 10 nm) から出射されるレーザー光を、光ピックアップ (NA = 0.55) により集光することにより行なった。初期化条件は、CLV (線速度一定) モードにより光記録媒体を回転させ、線速 3 m/s、送り量 36 μm /回転、半径位置 23 mm ~ 58 mm、初期化パワー 700 mW とした。

次に、第 1 情報層の膜面側上に紫外線硬化樹脂 (日本化薬製カヤラッド DVD 576 M) を塗布し、第 2 基板の第 2 情報層面側を貼り合わせてスピンコートし、第 1 基板側から紫外線光を照射して紫外線硬化樹脂を硬化させて中間層とし、2 つの情報層を有する 2 層相変化型光記録媒体を作成した。中間層の厚さは 45 μm とした。

第 1 記録層へ記録を行なう際の記録線速は 7 m/s とした。

【0029】

(実施例 2 ~ 10、比較例 1 ~ 4)

第 1 記録層の組成を表 1 に記載のものに変えた点以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 ~ 10、及び比較例 1 ~ 4 の各 2 層相変化光記録媒体を作製した。第 1 記録層へ記録を行なう際の記録線速は表 1 のとおりとした。

【0030】

上記実施例 1 ~ 10 と比較例 1 ~ 4 の 2 層相変化光記録媒体について特性を評価した。評価基準は、8T シングルパターン記録時の C/N 比が 45 dB 以上の場合を合格、45 dB 未満の場合を不合格とし、3T シングルパターンを上書きしたときの消去比が -30 dB 以下の場合を合格、-30 dB を超える場合を不合格とした。また保存試験は、80 ~ 85% RH の条件下で 100 時間保存した後に、C/N 比の低下が 3 dB 未満の場合を「○」、3 dB 以上の場合を「×」とした。

結果を纏めて表 1 に示したが、第 1 記録層の組成が本発明の範囲を外れると、8T シングルパターン記録時の C/N 比が不合格になったり、保存特性が × になることが分る。

【0031】

10

20

30

40

【表 1】

	組成	記録線速[m/s]	8T記録後C/N [dB]		消去比 [dB]		保存
			第1情報層	第2情報層 [14m/s]	第1情報層	第2情報層 [14m/s]	
比較例1	In ₂₁ Sb ₆₄ Ge ₁₄	7	43	49	-33	-34	○
実施例1	In ₂₀ Sb ₆₅ Ge ₁₅	7	47	50	-38	-39	○
実施例2	In ₁₉ Sb ₆₆ Ge ₁₅	7	49	53	-37	-38	○
実施例3	In ₁₇ Sb ₇₀ Ge ₁₃	7	52	56	-36	-37	○
実施例4	In ₁₅ Sb ₈₀ Ge ₅	8.41	51	57	-41	-42	○
実施例5	In ₁₂ Sb ₈₃ Ge ₅	8.41	50	55	-39	-40	○
実施例6	In ₁₀ Sb ₈₅ Ge ₅	14	51	56	-35	-36	○
比較例2	In ₉ Sb ₈₇ Ge ₄	14	52	57	-35	-36	×
比較例3	In ₁₄ Sb ₈₅ Ge ₁	14	50	51	-35	-36	×
実施例7	In ₁₃ Sb ₈₅ Ge ₂	14	49	50	-35	-36	○
実施例8	In ₁₂ Sb ₈₅ Ge ₃	14	47	48	-36	-37	○
実施例9	In ₁₁ Sb ₇₀ Ge ₁₉	7	48	49	-34	-35	○
実施例10	In ₁₁ Sb ₆₉ Ge ₂₀	7	46	48	-36	-37	○
比較例4	In ₁₀ Sb ₆₉ Ge ₂₁	7	44	49	-38	-39	○

10

20

30

40

【0032】

(実施例11~17、比較例5~7)

第1記録層の組成をIn₁₅Sb₈₀Ge₅に変え、第1反射層をCuに対して表2に記載の金属を表2に記載の割合で添加したものに変わった点以外は、実施例1と同様にして実施例11~17及び比較例5~7各2層相変化光記録媒体を作製した。

これらの媒体について、実施例1と同様にして保存特性を調べた。

50

評価基準は、80～85%RHで100時間保存後に、C/N比の低下が1.5dB以下（変化量が-1.5dB以下）の場合を合格、1.5dB以上の場合を不合格とした。

結果を表2に示すが、比較例では、変化量が-1.5dBを超えていることが分かる。

なお、上記各媒体について、実施例1と同様にして保存試験前に8Tシングルパターン記録を行なったところ、何れもC/N比50dB以上が得られた。

【0033】

【表2】

	金属	重量%	C/N 変化量
実施例11	Mo	1.1	-0.3
実施例12	Ta	2.0	-0.4
実施例13	Nb	1.0	-1.2
実施例14	Cr	0.6	-1.2
実施例15	Zr	1.0	-0.8
実施例16	Ni	0.7	-1.4
実施例17	Ge	0.8	-1.5
比較例5	Zr	0.3	-1.9
比較例6	Ge	0.2	-1.9
比較例7	Au	2.2	-1.7

10

20

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】記録層が単層構成の場合の結晶化速度の転移線速を表した図。

【図2】2層相変化型光記録媒体の層構成を表した図。

【図3】反射層材料の吸収率、反射率、透過率を表した図。

【図4】660nmでのCuの吸収率、反射率、透過率の膜厚依存性を表した図。

【図5】660nmでのAgの吸収率、反射率、透過率の膜厚依存性を表した図。

【図6】Cu、Agの透過率の波長依存性を表した図。

【図7】第1反射層がCu、Ag、Auの場合の第1記録層の記録特性を表した図。

【符号の説明】

30

【0035】

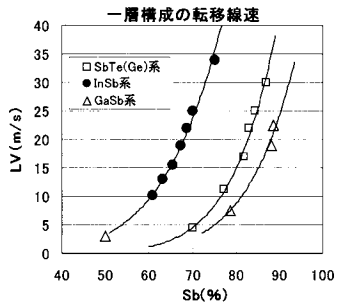
L V 転移線速

R 反射率

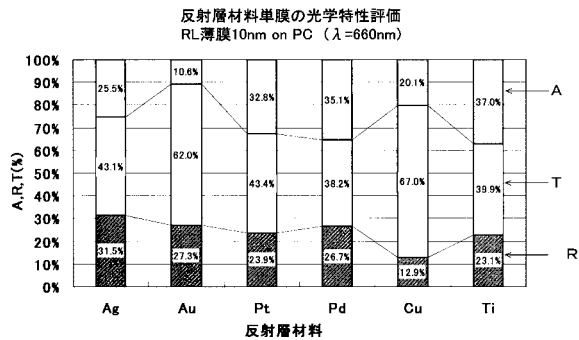
T 透過率

A 吸収率

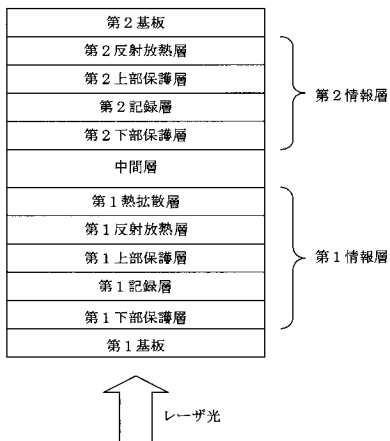
【 図 1 】



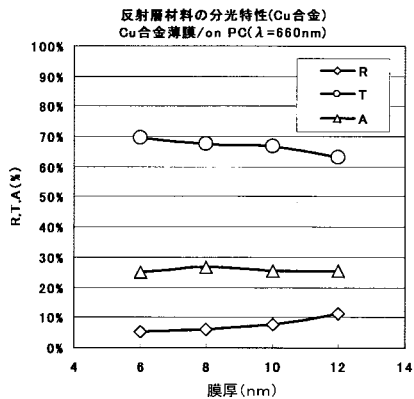
【 図 3 】



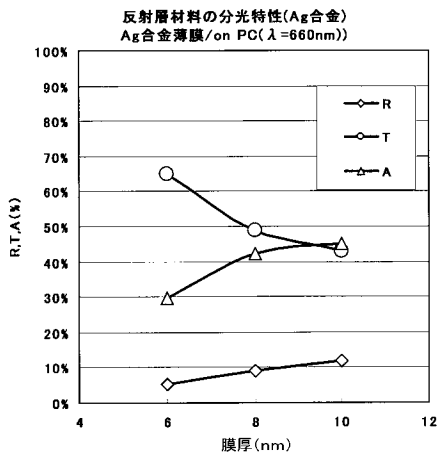
【 図 2 】



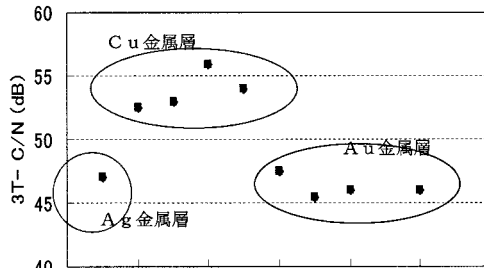
【 図 4 】



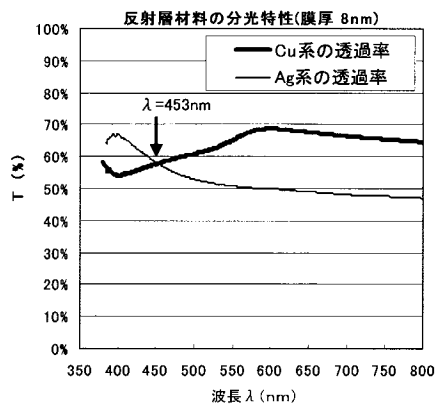
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
G 1 1 B 7/258 (2006.01) G 1 1 B 7/24 5 3 8 L

(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

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA04 EA12 EA23 EA40 FA12 FA14 FA18 FA23 FA25
FB05 FB09 FB21 FB30 GA03
5D029 JA01 JB13 JB35 LA14 MA13 MA27