

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

G11B 7/24

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97192703.0

[43]公开日 1999年3月31日

[11]公开号 CN 1212781A

[22]申请日 97.2.28 [21]申请号 97192703.0

[30]优先权

[32]96.2.28 [33]JP [31]41924/96

[32]96.2.28 [33]JP [31]41925/96

[32]96.11.29 [33]JP [31]318902/96

[86]国际申请 PCT/JP97/00596 97.2.28

[87]国际公布 WO97/32304 日 97.9.4

[85]进入国家阶段日期 98.8.28

[71]申请人 旭化成工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 铃木淑男 森本勋

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

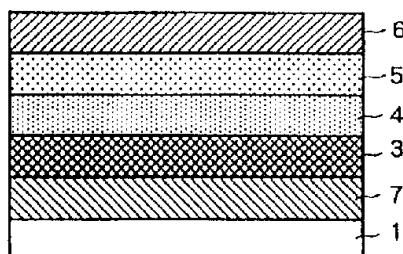
代理人 王以平

权利要求书2页 说明书29页 附图页数11页

[54]发明名称 相变型光记录介质的设计方法及相变型光记录介质

[57]摘要

在包括由Ge-Sb-Te合金构成的记录层(4)的相变型记录介质中,在记录层(4)的激光入射侧设有界面反射控制层(3),提高了记录层(4)的晶态与非晶态的光吸收率(Aa)的比,提高了光对比度,能够以覆盖记录得到良好的再生信号。通过在界面反射控制层(3)和基板(1)之间设置热扩散层(7),能够正确进行记录密度高的边缘记录。



ISSN 1008-4224

# 权利要求书

1.一种相变型记录介质的设计方法，其中相变型记录介质利用激光照射进行信息的记录、擦除和再生，并包括由至少包括 Ge、Sb、Te 的合金构成的、根据照射激光的强度在晶态和非晶态间发生可逆相变的记录层以及支持该记录层的基板，其特征在于：

在该记录层的激光入射侧的界面处反射波与入射波的强度比（ $R_{ra}$ ：记录层为非晶态时， $R_{rc}$ ：记录层为晶态时）在上述记录层为晶态和非晶态时，同时满足式（1）、式（2）和式（3）：

$$R_{ra} - R_{rc} \geq -0.2 \quad (1)$$

$$R_{ra} - 0.9 \times R_{rc} \leq 0.05 \quad (2)$$

$$R_{ra} + R_{rc} \geq 0.18 \quad (3)$$

2.一种相变型记录介质，利用激光照射进行信息的记录、擦除和再生，并包括由至少包括 Ge、Sb、Te 的合金构成的、根据照射激光的强度在晶态和非晶态间发生可逆相变的记录层以及支持该记录层的基板，其特征在于：

在上述记录层的激光入射侧的界面上设置由折射率  $n$  和衰减系数  $k$  同时满足式（4）、式（5）、式（6）的材料构成的界面反射控制层：

$$k \geq 0.22n + 0.14 \quad (4)$$

$$k \leq 0.88n - 0.19 \quad (5)$$

$$n \leq 2.8 \quad (6)$$

3.一种相变型记录介质，利用激光照射进行信息的记录、擦除和再生，并包括由至少包括 Ge、Sb、Te 的合金构成的、根据照射激光的强度在晶态和非晶态间发生可逆相变的记录层以及支持该记录层的基板，其特征在于：

在上述记录层的正下方和正上方设置界面反射控制层，设置在该记录层的激光入射侧的第一界面反射控制层由折射率  $n_{i1}$  和衰减系数  $k_{i1}$  同时满足式（7）、式（8）和式（9）的材料构成，设在与该记录层的激光入射侧相反一侧的第二界面反射控制层由折射率  $n_{i2}$  和衰减系数  $k_{i2}$



同时满足式(10)、式(11)和式(12)的材料构成：

$$k_{i1} \geq 0.15ni \quad (7)$$

$$k_{i1} \leq 0.6ni \quad (8)$$

$$n_{i1} \leq 3.0 \quad (9)$$

$$k_{i2} \geq 0.35 \quad (10)$$

$$k_{i2} \leq 1.06n_{i2} + 0.25 \quad (11)$$

$$k_{i2} \geq n_{i2} - 3.8 \quad (12)。$$

4.一种权利要求2或3记载的相变型记录介质，其特征在于：

界面反射控制层由从金属、亚金属或半导体的氧化物、硫化物、氮化物、碳化物及氟化物构成的组中选择的至少一种的含氧、硫、氮、碳和氟不足的不定比化合物构成。

5.一种权利要求2或3记载的相变型记录介质，其特征在于：

界面反射控制层由从含硫不足的硫化亚铅的不定比化合物、含氮不足的氮化铅的不定比化合物或含碳不足的碳化硅的不定比化合物构成。

6.一种权利要求2~5之一记载的相变型记录介质，其特征在于：在与记录层的激光入射侧的界面相接的界面反射控制层和基板之间设有由介电体材料构成的保护层。

7.一种权利要求2~6之一记载的相变型记录介质，其特征在于：

在与记录层的激光入射侧的界面相接的界面反射控制层和基板之间设有热扩散层，它由从氮化铝、氮化硼、氮化钛、氮化钽、碳、碳化硅、碳化钛、碳化钽、碳化钨、氧化铝、氧化锰、溴化锆、MoSi<sub>2</sub>、金属、亚金属、半导体中选择的材料构成。

# 说 明 书

## 相变型光记录介质的设计 方法及相变型光记录介质

### 技术领域

本发明涉及利用激光照射导致的记录层的可逆相变来记录 / 擦除和再生信息的相变型光记录介质，特别涉及能够高密度地记录信息、具有优良的反复记录 / 擦除特性的相变型光记录介质。

### 技术背景

近年来，随着半导体技术的进步，信息的数据化进展迅速。随着信息的数字化，即静止画面和动画面等图像信息的数字化，处理的信息量日益变大，在这样的情况下，就产生了暂时或半永久性地保持信息的要求。作为记录这些庞大信息的装置，光盘等光记录介质被认为是适合发展的，正在对其进行大量的研究开发。

特别是，利用在晶态和非晶态之间进行可逆相变的材料进行信息的记录 / 擦除的，即所谓相变型光记录介质，具有如下优异的特征，即用简单的光学系统一体地进行记录 / 擦除，若擦除已经记录的信息，就同时记录新的信息，即覆盖容易进行。因此，非常期望把它作为图像记录介质。

作为相变型记录介质的记录材料，主要使用 Ge-Te-Sb 类合金（参照特开昭 62-53886 号公报及特开昭 61-258787 号公报）、以及 In-Sb-Te 合金（参照特开昭 62-241145 号公报）的硫族化合物或 In-Ge-Sn-O 等氧化物类材料。在覆盖时，被照射了具有记录强度的激光的记录层部分通过加热到熔点以上急冷成为非晶态形成为记录标记，同时，被照射了具有擦除强度的激光的记录层部分通过加热到结晶化温度以上结晶擦除该记录标记。

在使用这些记录材料进行实际记录 / 擦除信息时，为防止记录 / 擦除时的热引起的基板变形并防止记录层氧化和变形，通常在记录层的正下和正上设有保护层。然而，为了利用光的干涉效应引起的记录层的光学变化作为大的反射率变化，大多使用通过保护层在记录层上设置反射层的结构作为优选的层结构。

作为保护层材料，已知有金属或亚金属的氧化物、碳化物、氮化物、氟化物和硫化物等，知道其中 ZnS 与记录层的结合力强。然而，仅仅由 ZnS 构成的保护层利用覆盖反复记录 / 擦除时，ZnS 的晶粒粗大，因此，耐热性不够。在特开昭 63-103453 号公报中公开了这样的光盘，通过在 ZnS 中添加 SiO<sub>2</sub> 等玻璃形成材料提高保护层的耐热性，使因记录层的热变形等产生的反复劣化得到改善。并且，这些现有的保护层材料是对通常记录、擦除和再生中使用的光透明的材料。

另一方面，作为提高记录密度的方法，有如下方法，在与记录信号对应的记录标记的中心位置记录现有标记位置的情况下，通过减小记录标志的大小使记录标记间的距离变近，提高记录道方向的密度（线密度）和记录道垂直方向的密度（道密度）。

还有，即使记录标记的大小相同，在与记录信号对应的记录标记的前端和后端的位置标记记录边缘也能比标记位置记录将道方向的记录密度提高 1.5 倍左右。因此，通过进行标记边缘记录来代替标记位置记录，能够提高记录密度。

在标记位置记录的高密度化的情况下，为大幅度地减小记录标记，需要使记录用的光源波长变短，与此不同，在标记边缘记录中，具有不需要大幅度改变装置也可进行高密度化的优点。然而，在以标记边缘方式记录信息的情况下，需要在规定的位置上，以一定的宽度正确地形成记录标志。

在这样的现有相变型记录介质中，晶态下的激光吸收率比非晶态的激光吸收率还低，晶态时热传导率高，产生的热扩散多，因此，即使照射相同强度的激光，与晶态部分相比，非晶态部分被加热到更高的温度。即，即使照射相同强度的光，也产生因前一状态是晶态还是非晶态而使温度的上升不同的现象。这样，如果温度上升不同，就存在所形成的标

志宽度不均匀，其形成位置从标准位置偏移的问题。

作为解决这些问题的方法，例如在特开平 1-149238 号公报中公开了使记录层的晶态中的光吸收率（下记为“Ac”）与非晶态的光吸收率（下记为“Aa”）相同或比其高的方法。该方法，提及了适当地选择构成相变型光记录介质的各层膜厚。具体地，举出了通过把金属反射膜的厚度减少到薄于一般情况，和改变在记录层正上和正下的保护层厚度而使晶态和非晶态的光吸收率之比提高到 1.1 左右的例子。

即，在该方法中，通过使反射层的膜厚变薄而使透过它的透射光增加以减小 Aa，但如果这样地使反射层的透射率提高时，则会在从作为相变型光记录介质内表面的反射层来的返回光再生时产生噪声，因反射层薄产生的记录层的冷却性能降低，还存在着记录、擦除及再生的各种性能劣化的问题。

还有，与其他氧化物类的相变材料相比，Ge-Te-Sb 合金需要增大和提高光吸收率比（Ac/Aa）的技术。这是由于考虑到伴随 Ge-Te-Sb 合金的相变热物理性能发生变化。

即，由于 Ge-Te-Sb 合金，从非晶态向晶态的相变接近金属的性质，所以推知其热传导率的变化比其他材料大。其结果，使得在晶态的某一部分形成记录标记的情况下，需要比非晶态的部分多得多的热量，因此，就认为需要更高的光吸收率比（Ac/Aa）。

因此，在相变型光记录介质领域，热切期望提高晶态和非晶态的光吸收率比（Ac/Aa）的设计方法和提高光吸收率比（Ac/Aa）的有效技术。

另外，在现有的相变型记录介质中，反复记录 / 擦除时，产生记录、擦除及再生的各种性能变差的问题。考虑这种多次重复导致的性能变差，是由于如下原因导致的。

即，由于激光的强度分布呈高斯分布，所以，在照射激光的部分的中心部与端部，升温及冷却的温度及其时间变化不同，在所形成的非晶态标记中，产生了记录材料的相分离和偏析。结果，由于记录 / 擦除重复而使相分离和偏析增加，使重复寿命变短。

还有，在重复记录 / 擦除时，在保护层和记录层的边界产生剥离，

在记录时的记录层材料熔融，因在保护层上产生的应力而流动，产生局部膜厚变化，是重复寿命降低的原因。

为防止这样的重复记录 / 擦除所引起的性能劣化，在特开昭 63-217542 号公报中公开了在记录层和保护层之间设置吸收光的 PbS 层以使温度分布均匀，在特开平 7-262614 号公报中公开了在记录层和保护层之间设置钨 (W) 层，增加它们之间的粘附力。

然而，如果在记录层和保护层之间设置 PbS 层和 W 层，就具有不能充分确保非晶态和晶态的反射率差即光学对比度的问题。该问题至今仍未解决，但认为是来自于 W 和 PbS 的折射率大造成的。

还有，在记录层和保护层之间设置吸收光的材料构成的层（光吸收层）的结构中，由于这些光吸收层的光吸收伴随的发热，在进行记录层的非晶态化时得不到必需的急冷，恐怕非晶态化不充分。

还有，由于下述 (1) ~ (3) 所示的理由，为提高记录密度，需要在记录光束通过后迅速地将在记录层产生的热释放到记录层之外。

(1) 如果在记录层产生的热扩散到记录层内，记录层的整个面内的温度就上升，因此，就难以减少记录标记。

(2) 如果记录标记间的间隙变小，前一标记形成时发生的热就很容易传到下一标记形成位置，因此，后一标记形成位置就容易从标记位置偏离。

(3) 通过热传到记录层面内，由于从标记前部来的热流入，使标记形成的后部比标记形成开始位置的温度高。结果，标记后端的宽度增大，使标记形状变为泪滴状。

这样，为了在记录层和保护层间（即记录层正上和/或正下）设置光吸收层的相变型光记录介质上正确地进行标记边缘记录，需要把从记录层和光吸收层来的热充分地扩散出去。

由上可知，本发明的第一目的在于，在包括由 Ge-Te-Sb 合金构成的光记录的相变型光记录介质中，不使记录、擦除及再生的各特性劣化就使晶态的光吸收率比 ( $A_c/A_a$ ) 比非晶质更高。还有，本发明的第二目的在于，在记录层的正上和/或正下具有光吸收层的相变型光记录介质中，能够正确地进行记录密度高的标记边缘记录。

## 发明的公开

本发明的发明人为解决上述课题而进行了认真研究，结果发现了用于实现高的光吸收率比（ $A_c/A_a$ ）的新设计概念，根据该发现完成了本发明。

本发明提供了相变型记录介质的设计方法，其中相变型记录介质根据光照射进行信息的记录、擦除和再生，并包括由至少包括 Ge、Sb、Te 的合金构成的、根据光的强度在晶态和非晶态间进行可逆相变的记录层以及支持该记录层的基板，其特征在于，上述记录层在结晶和非晶态的情况下反射波与该记录层在光入射侧的界面的入射波的强度比（ $R_{ra}$ :记录层为非晶态的情况， $R_{rc}$ :记录层为晶态的情况）同时满足下述式（1）、式（2）及式（3）：

$$R_{ra} - R_{rc} \geq -0.2 \quad \dots (1)$$

$$R_{ra} - 0.9 \times R_{rc} \leq 0.05 \quad \dots (2)$$

$$R_{ra} + R_{rc} \geq 0.18 \quad \dots (3);$$

该设计方法是基于关注了界面反射现象的新的介质设计概念的设计方法，下面，对其作用进行说明。

物质中的光吸收率可由下式（14）所求的吸收系数 $\alpha$ 计算。

$$\alpha = 4\pi \times k/\lambda \quad \dots (14)$$

其中， $k$  是物质的衰减系数， $\lambda$  为光的波长，（以上引自《光特性手册》（朝仓书店）第 7 页）。

换言之，由于 Ge-Te-Sb 合金构成的记录层材料在晶态下的衰减系数 $k_c$  和非晶态衰减系数 $k_a$  在波长 680nm 时的值如下所示。

$$k_c = 4.33, \quad k_a = 1.64 \quad \dots (15)$$

然而，如果从上式（14）考虑的话，晶态中的光吸收率 $A_c$  一定比非晶态的 $A_a$  大，但是，在现有的相变型记录介质中则是相反的结果。

下面说明其原因。

不同的两层相接的界面处的反射率（能量反射率） $R$  能够利用下式（16）进行计算。

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2 k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2} \times 100 \quad \cdots (16)$$

其中， $n_1$  是光入射侧的透明介质“1”的折射率， $n_2$  为由与介质“1”相接的层构成的介质“2”的折射率， $k_2$  是同一介质“2”的衰减系数（上面引自《应用光学》（鹤田匡夫著，培风馆出版）第 44 页）

如果使用上述式（16）计算在现有的相变型记录介质中使用的保护层（ZnS-SiO<sub>2</sub>,  $n_1=2.12$ ,  $k_1=0.0$ ）和记录层（Ge-Te-Sb 合金，在非晶态下， $n_2=4.3$ ,  $k_2=1.64$ ，在晶态下， $n_2 = 4.4$ ,  $k_2 = 4.33$ ）的界面中、如果计算从保护层入射在该界面的反射光的反射率，记录层为非晶态时的反射率  $R_a$  为 16.8%，记录层为晶态时的反射率  $R_c$  为 39.1%。

这样，由于该记录层在入射侧界面的非晶态和晶态的反射率的大小（ $R_a < R_c$ ），使得现有的相变型记录介质在非晶态的光吸收率  $A_a$  变得比晶态的光吸收率  $A_c$  还大。即，入射到记录层的界面的光在该界面处反射，但由于该反射率在晶态较大，所以，入射到晶态的记录层中被吸收的光量比非晶态时还少。结果，得出在非晶态和晶态下的光吸收量的大小关系与从上式（4）推出的关系相反的结论。

在本发明的设计方法中，通过使记录层在晶态时的界面反射强度比（记录层在光入射侧的界面处的入射波与反射波的强度比） $R_{rc}$  和记录层在非晶态时的界面反射强度比（ $R_{ra}$ ）同时满足上述（1）、式（2）和式（3），改善了上述界面反射现象，实现了高的  $A_c/A_a$ ，并提高了光对比度（记录层在晶态时的介质反射率和记录层在非晶态时的介质反射率之差  $\Delta R$ ）

还有，作为本发明的设计方法是一个具体例，举出了在上述记录层的光入射侧的界面中设有界面反射控制层、使其折射率  $n$  和衰减系数  $k$  同时满足下式（4）、（5）和式（6）：

$$k \geq 0.22n + 0.14 \quad (4)$$

$$k \leq 0.88n - 0.19 \quad (5)$$

$$n \leq 2.8 \quad (6)$$

本发明提供了利用该设计方法得到的相变型光记录介质，该介质根据光照射进行信息的记录、擦除和再生，并包括：至少由 Ge、Sb、Te

的合金构成的、根据照射激光的强度而在晶态和非晶态间进行可逆相变的记录层以及支持该记录层的基板，其特征在于，在上述记录层的激光入射侧的界面上设有界面反射控制层，由界面折射率  $n$  和衰减系数  $k$  同时满足上述式（4）、式（5）及式（6）的材料构成。

作为本发明设计方法的另一具体例，举出了在上述记录层的正下和正上方设有界面反射控制层，使设在记录层的激光入射侧的第一界面反射控制层的折射率  $n_{i1}$  和衰减系数  $k_{i1}$  同时满足下述式（7）、（8）和式（9），使设在与记录层的光入射侧相对一侧的第二界面反射控制层的折射率  $n_{i2}$  和衰减系数  $k_{i2}$  同时满足下式（10）、式（11）和式（12）：

$$k_{i1} \geq 0.15n_{i1} \quad (7)$$

$$k_{i1} \leq 0.6ni \quad (8)$$

$$n_{i1} \leq 3.0 \quad (9)$$

$$k_{i1} \geq 0.35 \quad (10)$$

$$k_{i2} \leq 1.06n_{i1} + 0.25 \quad (11)$$

$$k_{i2} \geq niz - 3.8 \quad (12).$$

本发明提供了利用该设计方法得到的相变型光记录介质，该介质根据激光照射进行信息的记录、擦除和再生，并包括：至少由 Ge、Sb、Te 组成的合金构成的、根据照射激光的强度在晶态和非晶态间进行可逆相变的记录层以及支持该记录层的基板，其特征在于，在上述记录层的正上和正下方设有界面反射控制层，设在该记录层的激光入射侧的第一界面反射控制层由折射率  $n_{i1}$  和衰减系数  $k_{i1}$  同时满足上述式（7）、式（8）和式（9）的材料构成，设在与该记录层的激光入射侧相对一侧的第二界面反射控制层由折射率  $n_{i2}$  和衰减系数  $k_{i2}$  同时满足上式（10）、式（11）和式（12）的材料构成。

在该相变型光记录介质中，根据本发明的设计方法，通过在记录层的正下和正上方设置界面反射控制层并同时确定各界面反射控制层的折射率和衰减系数，改善了上述界面反射现象，实现了高的光吸收率比（ $A_c/A_a$ ），并提高了光对比度。

此外，通过设置两个界面反射控制层，使第一界面反射控制层的衰减系数  $k_{i1}$  在同时满足上述式（7）、式（8）及式（9）的范围内取较

小值，降低了第一界面反射控制层中的光吸收量，抑制了在该层的发热量。另外，得到了更高的光吸收率比（ $A_c/A_a$ ），与此同时，作为第一界面反射控制层，可使用折射率更高的材料。

### （关于界面反射控制层）

这样的界面反射控制层是从由金属、亚金属或半导体的氧化物、硫化物、氮化物、碳化物及氟化物之中选择至少其一构成，优选地由含氧、硫、氮、碳及氟不足的不定比化合物构成，特别是，最好由含硫不足的硫化亚铅的不定比化合物、含氮不足的氮化铝的不定比化合物或含碳不足的碳化硅的不定比化合物构成的。

所谓不定比化合物，是指不符合定比法则的化合物，例如，在氧化硅时，符合定比法则的组成是 $SiO_2$ ，但作为构成界面反射控制层的化合物，使用 $SiO_x$ （ $0 < x < 2$ ）。同样，在硫化亚铅的情况下，不使用 $ZnS$ ，使用 $Zn_{(1-x)}S_x$ （ $0 < x < 0.5$ ）。对于氮化物、碳化物和氟化物也是如此。

如果界面反射控制层由这样的不定比化合物构成，则防止了记录时记录层材料在其熔融过程中扩散到界面反射控制层中去，所以，重复记录导致的特性变化难以产生。还有，由于这样的不定比化合物具有光吸收性，所以，能够得到本发明的界面反射控制层所需的、满足上述各式的光学常数（折射率 $n$ 和衰减系数 $k$ ）。

特别是，硫化亚铅、氮化铝和碳化硅与记录层材料的结合性及记录层熔融时的亲和性好，所以，将它们用作界面反射控制层材料的相变型光记录介质反复记录、擦除的耐久性特别好。

还有，在界面反射控制层采用含硫不足的硫化亚铅的不定比化合物时，希望 $Zn_{(1-x)}S_x$ 的 $X$ 在 $0.2 \leq X \leq 0.5$ 的范围内，特别是从重复特性这一点考虑，希望它在 $0.3 \leq X \leq 0.3$ 的范围内。

这样的由不定比化合物构成的界面反射控制层利用如下方法制作。在下面，以工业上最普通的薄膜形成法——溅射法为例进行说明。

作为第一种方法，有由不定比化合物的构成元素即金属、亚金属或半导体构成的靶材、将氩气等稀有气体和氧、硫化氢、氮或甲烷等反应性气体的混合气体用作气氛进行溅射反应的方法。

根据该方法，例如在氮化铝膜的情况下，通过使用 $Al$ 靶材，使用氩

和氮的混合气体进行溅射形成了  $\text{Al}_{(1-x)}\text{N}_x$  膜。特别是在该方法中通过改变氩气和氮气的混合比，能够任意地制作  $0.3 \leq x \leq 0.5$  范围的膜。

作为第二方法，有用根据要形成的化合物的定比法则的组成的化合物构成的靶材，使用氩气等稀有气体或溅射用稀有气体和氧、硫化氢、氮或甲烷等反应性气体的混合气体用作气氛进行溅射反应的方法。

根据该方法，例如在氮化铝的情况下，通过使用氩气和  $\text{AlN}$  靶材进行通常的溅射，通常得到含氮不足的膜。并且，在产生的膜的氮缺乏量比所期望的值大许多的情况下，通过使用氩和氮的混合气体进行溅射，形成所期望的  $\text{Al}_{(1-x)}\text{N}_x$  膜。

作为第三方法，有由根据定比法则的组成的化合物和该化合物的构成元素即金属、亚金属或半导体的混合物构成的靶材进行溅射的方法。

例如在硫化亚铅的情况下，在使用由  $\text{ZnS}$  构成的靶材进行溅射时，通常得到硫过剩的膜。与此相反，通过将以适当的混合比例混合  $\text{ZnS}$  和  $\text{Zn}$  而形成的成品作为靶材，使用氩气进行溅射，得到了硫不足的硫化亚铅膜，即使在这种情况下，也能够根据需要，将稀有气体和反应性气体的混合气体作为溅射气氛使用。

所得到的膜的组成可如下测量。这里，以  $\text{ZnS}$  的情况为例进行说明。

即，将所得膜加到荧光 X 射线装置上，利用规定的条件测量所含硫原子的比  $Y = (\text{S}/(\text{Zn}+\text{S}))$ 。另一方面，对  $\text{ZnS}$  也以相同的条件测量所含硫原子的比  $(\text{S}/(\text{Zn}+\text{S}))$ ，将其作为基准值  $Y_0$ 。利用这样求取的  $Y$  和  $Y_0$ ，从下式 (13) 计算  $\text{ZnS}_{(1-x)}\text{S}_x$  的  $X$ 。

$$X = 0.5Y/Y_0 \quad (13)$$

界面反射控制层并不限于以这样的不定比化合物构成，只要是同时满足上述式 (4) ~ (6) (只形成在记录层的光入射侧界面上的情况) 和同时满足上式 (7) ~ (12) (形成在记录的正下和正上方二处的情况) 就可以。

即，界面反射控制层可以是碳膜，也可以是从由氧化物、硫化物、氮化物、碳化物和氟化物之中选择的至少一种化合物与高融点元素构成的混合物。高融点元素，可以使用从  $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$

和 Ge 之中选择的元素。

在界面反射控制层由碳构成的情况下，用单一材料就满足了作为界面反射控制层的上述条件（光学特性），同时，记录层熔融时的亲和性好。

在界面反射控制层是上述混和膜的情况下，由于构成该混合膜的两种材料都难以使记录层材料在记录时熔融过程中扩散，所以，重复记录导致的物理性能变化难以产生。

一般说来，金属、亚金属或半导体的氧化物、硫化物、氯化物、碳化物及氟化物透明性高，高融点元素的光吸收性高，所以，通过选择高熔点元素的含有量，能够得到本发明的界面反射控制层所需的、满足上述各式的光学常数（折射率  $n$  和衰减系数  $k$ ）。

在将界面反射控制层作为上述混合膜的情况下，作为构成混合膜的化合物，特别希望使用金属、亚金属或半导体的氧化物、氯化物、碳化物及氟化物之一和硫化亚铅的混合物。这样，由于与记录层的结合性高，记录层熔融时的亲和性好，能够提高反复记录、擦除的耐久性。

界面反射控制层的膜厚希望是  $5\text{nm} \sim 100\text{nm}$ ，不到  $5\text{nm}$  就难以形成均匀的连续膜。超过  $100\text{nm}$ ，界面反射控制层本身的光吸收量过大，记录点敏感度降低，光学对比度减小。

本发明的相变型光记录介质最好在界面反射控制层和基板之间与记录层激光入射侧的界面相连地设置由介电体材料构成的保护层。

即，如果将设置在记录层正下的界面反射控制层直接设置在基板上，认为记录层和该界面反射控制层的光吸收而产生的热会使基板产生变形。与此相反，如果在界面反射控制层和基板之间设置由热传导率、热扩散率低的介电体材料构成的保护层，则该保护层作为隔热层使用，因此，能够如上述那样可靠地使基板不产生变形，能够改善擦除特性和重复耐久性。

#### （关于热扩散层）

本发明的相变型光记录介质最好在与记录层的激光入射侧的界面相接的界面反射控制层（折射率和衰减系数满足上述条件的光吸收层）和基板之间设置由氮化铝、氮化硼、氮化硼、氮化硅、氮化钛、碳、碳化

硅、碳化钛、碳化钽、碳化钨、氧化铝、氧化锰、溴化锆、 $\text{MoSi}_2$ 、金属、半导体或亚金属构成的热扩散层。这里作为使用金属、亚金属、半导体的例子，举出 Au、Ag、Cu、Al、Pd、Ni、Co、Pt、Ti、Ta、Nb、V、Cr、Mo、W、Si、Ge。

通过设置这样的热扩散层，在记录层产生的热被高效率地传送到热扩散层中。

图 1 是以与本发明的相变型光记录介质的一个实施形态相同的层结构为例，表示了本发明的相变型光记录介质的热流图的模式。

在记录层 4 产生的热的一部分通过上侧保护层 5 被传到反射层 6 中，此外，热的一部分还通过界面反射控制层 3 及下侧保护层 2 传导到热扩散层 7，并且，由于热扩散层 7 及反射层 6 的热传导率高，在记录层 4 产生的热大多被传到并被释放到这些层中，其结果是释放在记录层 4 的面内的热减少了。还有，由于伴随界面反射控制层 3 处的光吸收而产生的热也被传到并释放在热扩散层 7，所以，得到了非晶态化的急冷所需的冷却速度。

与此不同，在图 2 所示的现有层结构的相变型光记录介质中，从记录层 4 发生的热的释放地点只有反射层 6，由构成反射层 6 的材料和反射层 6 的膜厚的选择以及保护层 2、5 的膜厚的选择增加释放的热量，不能得到足够的效果。

这样，通过设置热扩散层，记录层的膜面内的温度分布范围得以抑制，所以，不只是可形成微小的记录标记，也能够降低前一标记形成时发生的热对下一标记形成的影响，所以，实现了进一步减少记录标记的间隔，另外，从标记形成的开始位置到结束位置的温度分布变得均匀，能够减少标记形状的失真。

还有，由于在记录层产生的热被高效率地释放到热扩散层中，所以，记录层和界面反射控制层以及保护层和反热层的热膨胀或热收缩导致的变形和失真被减少，提高了对反复覆盖的耐久性。

还有，如果在记录层正下方的界面反射控制层的正下方形成热扩散层，则在照射了记录层的记录光束的部分发生的热被及时地释放到热扩散层，故记录层的温度上升被过多抑制，记录需要大的能量。

与此相反，如果在热扩散层和记录正下的界面反射控制层之间设置由介电体材料构成的保护层的话，则可调整该保护层材料和膜厚、控制将在记录层发生的热释放到热扩散层的传递速度。根据这样的热特性控制可得到与使用条件对应的记录感度和温度分布，能够使记录感度和重复耐久性匹配。

#### (关于其他的层结构)

在本发明的具体实施中，能够采用下面所述的各种实施形态。

第一，只在记录层光入射侧的界面（记录层的正下）设置界面反射控制层的情况下，可以在记录层的正上设置由介电体材料构成的保护层，再在保护层上设置由金属材料或半导体材料构成的反射层。这样，能够确保大的光学对比度和高的重复耐久性。

这种情况下的保护层优选由金属或亚金属的硫化物和金属或亚金属的氧化物、氮化物、碳化物或氟化物的混合物构成，更优选由硫化亚铅和氧化硅的混合物构成。

第二，在记录层的正上和正下设置界面反射控制层的情况下，优选在记录层的正上设置的界面反射控制层的上方设置金属材料或半导体材料构成的反射层。这样，能够确保大的光学对比度。还有，在这种情况下，在设置在记录层的正上方的界面反射控制层和反射层之间设置由介电体材料构成的保护层，能够确保高的重复耐久性。

还有，作为构成反射层的材料，如果使用将 Al 作为主成分的合金、W 及 Mo 的单质、从 A 组 (Ge、Si) 选择的至少一种和从 B 组 (Al、Au、Ag、Ti、V) 中选择的至少一种构成的合金或从 C 组 (W、Mo) 中选择的至少一种和从 D 组 (V、Nb、Ti) 中选择的至少一种元素构成的合金，则能够得到更高的光吸收率比 (Ac/Aa)。

这样，如果在记录层上设置反射层，通过记录层的光被反射层反射，该反射光与入射光发生干涉，所以，与没有反射层的情况相比，即使记录层的膜厚变薄，也可得到高的光学对比度，并且，如果将记录层变薄的话，则由于以下所述的作用，在记录特性、重复耐久性和高密度化各方面都具有良好的特性。

①由于热容量小使得加热所需的能量可能变小，所以，记录敏感度

提高。还有，由于能够使冷却速度加快，所以，非晶质的记录标记容易形成。

②膜厚方向和膜面内的温度分布变得平坦，记录层材料的偏析和相分离被抑制。所以，重复耐久性提高。

③在记录层发生的热在膜面内的热传导被抑制，所以，可以减少记录标记的大小。还有，由于标记间的距离可以更近，有利于高密度记录。

然而，如果在记录层正上方设置反射层，则在记录时反射层材料扩散到记录层中，或者记录层材料扩散到记录层材料中，可能是重复记录而使记录 / 擦除特性变化引起的，但是，通过在记录层和反射层间装有由介电体材料构成的保护层，可以避免这样的现象。

还有，通过采用这样的结构，可以调整保护层材料和膜厚，控制记录层上产生的热释放到反射层上的传递速度。通过这样的热特性的控制，可以得到与使用条件适应的记录感度和温度分布。

在记录层的正上方设置界面反射控制层（第二界面反射控制层）的情况下，该界面反射控制层也可具有上述保护层的作用。还有，通过由介电体构成的保护层在第二面反射控制层上设置反射层，可使第二界面反射控制层主要发挥光学作用，利用保护层进行上述特性控制。

#### 附图的简单说明

图 1 是本发明的相变型光记录介质的热流模式的说明图。

图 2 是现有的相变型光记录介质的层结构剖面图。

图 3 是本发明的相变型光记录介质的一个实施形态的概略剖面图。

图 4 是与记录层的非晶态的界面反射强度比  $R_{Ra}$  和晶态的界面反射强度比  $R_{Rc}$  相关的光吸收率比（ $A_c/A_a$ ）的等高线的曲线图。

图 5 是与记录层的非晶态的界面反射强度比  $R_{Ra}$  和晶态的界面反射强度比  $R_{Rc}$  相关的光对比度的等高线的曲线图。

图 6 是用界面反射控制层的衰减系数  $k$  和折射率  $n$  的表示（ $R_{Ra}-R_{Rc}$ ）的等高线的图。

图 7 是用界面反射控制层的衰减系数  $k$  和折射率  $n$  的表示（ $R_{Ra}-R_{Rc}$ ）的等高线的图。

$0.9R_{rc}$  ) 的等高线的图。

图 8 是用界面反射控制层的衰减系数  $k$  和折射率  $n$  的表示 ( $R_{ra}+R_{rc}$  ) 的等高线的图。

图 9 是用界面反射控制层的衰减系数  $k$  和折射率  $n$  表示的光吸收率比 ( $A_c/A_a$  ) 的等高线的图。

图 10 是用界面反射控制层的衰减系数  $k$  和折射率  $n$  表示的光学对比度  $\Delta R$  的等高线的图。

图 11 是本发明的相变型记录介质的另一个实施形态的概略剖面图。

图 12 是用第一界面反射控制层的衰减系数  $k_{i1}$  和折射率  $n_{i1}$  表示的吸收率比 ( $A_c/A_a$  ) 等高线的图。

图 13 是用第一界面反射控制层的衰减系数  $k_{i1}$  和折射率  $n_{i1}$  表示的光对比度  $\Delta R$  的等高线的图。

图 14 是用第二界面反射控制层的衰减系数  $k_{i2}$  和折射率  $n_{i2}$  表示的光吸收率比 ( $A_c/A_a$  ) 的等高线的图。

图 15 是用第二界面反射控制层的衰减系数  $k_{i2}$  和折射率  $n_{i2}$  表示的光对比度  $\Delta R$  的等高线的图。

图 16 是本发明的相变型记录介质的又一个实施形态的概略剖面图。

图 17 是表示在实施例测量的再生光的信号强度和记录频率的关系图。

图 18 是表示从再生信号得到 2 值化信号的顺序的模式图，( a ) 表示记录标记，( b ) 表示再生信号，( c ) 表示前沿的二值化信号，( d ) 表示后沿的二值化信号，( e ) 表示两沿的二值化信号。

图 19 是在实施例 6 中对各样品观察的再生信号的波形的波形图，( a ) 是实施例的样品的波形，( b ) 是比较例的样品的波形，( c ) 是比较例的样品的波形，是记录时的线速度比 ( b ) 更快时的波形。

图 20 是表示本发明的相变型记录介质的再一个实施形态的概略图。

## 实施本发明的最佳形态

下面，根据附图来具体说明本发明的实施形态。

图 3 是表示本发明的相变型记录介质的一个实施形态的概略剖面图，在基板上，按第 1 保护层 2、界面反射控制层 3、由至少包括 Ge、Sb、Te 的合金构成的记录层 4、第 2 保护层 5、反射层 6 的顺序各层相叠加。

各膜的膜厚最优选地为对记录介质的光学对比度  $\Delta R$ （即记录层为结晶态时和非晶态时的介质反射率差）及光吸收率比（ $Ac/Aa$ ）和反复耐久性等特性有利的膜厚。

还有，界面反射控制层 3 的膜厚能够在能够作为连续膜存在的、从 5nm 到 100nm 左右的范围显示出效果，在要求膜本身的强度时，则选为 100nm 左右。记录层 4 的膜厚最好是从 10nm 到 50nm，在此范围之外，难以兼得好的重复特性和高的  $Ac/Aa$ 。第二保护层 5 的膜厚最好是在能够得到对重复特性有利的急冷条件的 50nm 以下，反射层 6 膜厚最好在能够提高该冷却速度的 50nm 以上。

这里，将各层的光学常数和膜厚设定在表 1 中，（使界面反射控制层 3 的折射率  $n$  和衰减系数  $k$  可变），进行多层膜的光学设计，制作记录层 4 为非晶态时的界面反射强度比（在记录层 4 的界面反射控制层 3 的界面处的反射波与从界面反射控制层 3 一侧入射的波的强度比） $Rra$  和记录层 4 为晶态时的界面反射强度比  $Rrc$  的吸收率比（ $Ac/Aa$ ） $R$  的等高线和光学对比度  $\Delta R$  的等高线，图 4 是表示光吸收率比（ $Ac/Aa$ ）的等高线的曲线图，图 5 是表示光学对比度  $\Delta R$  的等高线的曲线图。

从图 4 可知，通过将  $Rra$  和  $Rrc$  设计成满足本发明中的式（1）（即  $Rra - Rrc \geq 0.2$ ），能够将光吸收率比（ $Ac/Aa$ ）提高到 1.2 以上。

还有，从图 5 中可知，通过将  $Rra$  和  $Rrc$  设计成满足本发明的式（2）和式（3）（即  $Rra - 0.9 \times Rrc \geq -0.2$  且  $Rra + Rrc \geq 0.18$ ），得到了 20% 以上的足够的光学对比度  $\Delta R$ 。在式（2）的范围之外得不到光学对比度，在式（3）的范围之外，记录介质的平均反射率降低，得不到足够的信号强度，所以，是不希望的。

图 6 是在基于表 1 的设计，用界面反射控制层 3 的衰减系数  $k$  和折射率  $n$  表示  $(R_{ra} - R_{rc})$  的等高线的曲线图，同样，图 7 是表示  $(R_{ra} - 0.9 \times R_{rc})$  的等高线的曲线图，图 8 是表示  $(R_{ra} + R_{rc})$  的等高线的曲线图，还有，图 9 是用界面反射控制层 3 的衰减系数  $k$  和折射率  $n$  表示光吸收率比  $(Ac/Aa)$  的等高线的曲线图，同样，图 10 是表示光学对比度  $\Delta R$  的等高线的曲线图。

由图 9 和图 10 可知，通过设计成使界面反射控制层 3 的衰减系数  $k$  和折射率  $n$  同时满足本发明的式 (4) ~ (6) (即  $k \geq 0.22 \times n + 0.14$  且  $k \leq 0.88 \times n - 0.19$ ,  $n \leq 2.8$ )，能够将光吸收率比  $(Ac/Aa)$  提高到 1.2 以上，且能够得到 20 % 以上的足够的光学对比度  $\Delta R$ 。

图 11 是本发明的相变型记录介质的实施形态的概略剖面图，在基板 1 上，按保护层 2、第一界面反射控制层 3、由最少包括 Ge、Sb、Te 的合金构成的记录层 4、第二界面反射控制层 3b、反射层 6 的顺序叠加了各层。

各膜的膜厚最优先地为满足记录本的光学对比度  $\Delta R$ 、光吸收率比  $(Ac/Aa)$  和重复耐久性等特性，例如通过改变保护层 2 的膜厚，能够使记录介质的反射率周期性变化，因此，保护层 2 的膜厚可定为对  $\Delta R$  及  $(Ac/Aa)$  有利的膜厚。

还有，第一界面反射控制层 3 的膜厚能够在能够作为连续膜存在的、从 5nm 左右到 100nm 左右的范围内显示出其效果，在要求膜本身的强度时，则选为 100nm 左右。记录层 4 的膜厚最好是 10nm 到 50nm，在此范围之外，难以兼得好的重复特性和高的  $Ac/Aa$ 。第二界面反射控制膜 3b 的膜厚和第一界面反射控制层 3a 相同，在能够作为连续膜存在的 5nm 左右到 10nm 左右的范围内，能够呈现其效果，根据所需的热特性选择其膜厚。反射层 6 的膜厚最好是在能够提高冷却速度的 50nm 以上。

这里，将各层的光学常数和膜厚设在表 2 中（使第一界面反射控制层 3a 的折射率和衰减系数可变），进行多层膜的光学设计，制作与第一界面反射控制层 3a 的衰减系数  $k_{i1}$  和折射率  $n_{i1}$  的相关的光吸收率比  $(Ac/Aa)$  的等高线的曲线图，图 13 是表示光学对比度  $\Delta R$  的等高线的

曲线图。

由图 12、图 13 可知，通过将第一界面反射控制层 3a 的衰减系数  $k_{i1}$  和折射率  $n_{i1}$  设计为同时满足本发明的式（7）~（9）（即  $k_{i1} \geq 0.15 \times n_{i1}$ 、 $k_{i1} \geq 0.6 \times n_i$  且  $n_{i1} \leq 3.0$ ），能够将光吸收率比（ $A_c/A_a$ ）提高到 1.2 以上，且能够得到 20 % 以上的足够的光学对比度  $\Delta R$ 。

由实验可知，在图 12 的  $A_c/A_a \leq 1.4$ ， $k_1 \leq 0.22 \times n_1 + 0.14$  的范围内，能够减少重复记录引起的特性变化，认为这是因为降低了第一界面反射控制层 3a 的衰减系数  $k_{i1}$ ，降低了该层的光吸收量，抑制了该层中的发热量，并能够抑制膜的热负载。

接着，将各层的光学常数和膜厚设定在表 3 中（使第二界面反射控制层 3a 的折射率和衰减系数可变），进行多层膜的光学设计，制作与第二界面反射控制层 3b 的衰减系数  $k_{i2}$  和折射率  $n_{i2}$  的相关的光吸收率比（ $A_c/A_a$ ）的等高线和光对比度  $\Delta R$  的等高线。

图 14 是表示光吸收率比（ $A_c/A_a$ ）的等高线的曲线图，图 15 是表示光对比度  $\Delta R$  的等高线的曲线图。

由图 14 和 15 可知，通过将第二界面反射控制层 3b 的衰减系数  $k_{i2}$  和折射率  $n_{i2}$  设计为同时满足本发明的式（10）~（12），能够将光吸收率比（ $A_c/A_a$ ）提高到 1.2 以上，能够得到 20 % 以上的足够的光学对比度  $\Delta R$ 。

接着，在记录层 4 为晶态和为非晶态的情况下，分别计算记录层 4 与第一界面反射控制层 3a 的界面处的反射率和与第二界面反射控制层 3b 的界面处的反射率。

还有，不同的两层相接的界面处的反射率（能量反射率）在光入射侧的介质不是透明介质的情况下，不用上式（16）表示，而是将光入射侧的介质“1”的衰减系数作为  $k_1$  用下式（17）表示。

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \times 100 \quad (17)$$

并且，在第一界面反射控制层 3a 的折射率  $n_{i1}$  衰减系数  $k_{i1}$  同时满足上式（7）、式（8）及式（9）的  $n_{i1}=2.5$ ,  $k_{i1}=0.5$  的情况下，用式（17）计算非晶态的记录层 4 与第一界面反射控制层 3a 的界面上的反射率，这

时，介质“1”是第一界面反射控制层3a，介质“2”是非晶态的记录层。

同样，如果用式（17）计算晶态的记录层4与第一界面反射控制层的3a反射率Rc，则为25.8%，这时，介质“1”是第一界面反射控制层3a，介质“1”是晶态的记录层4，因此，记录层4的第一界面反射控制层3a和界面的反射率，在记录层4为晶态和非晶态时的差是（Rc-Ra）=16.9%，比没有第一界面反射控制层3a时的值（39.1%-16.9%=22.2%）小。

另外，在第二界面反射控制层3b的折射率n<sub>i2</sub>和衰减子数k<sub>i2</sub>同时满足上述（10）、（11）、（12）的n<sub>i2</sub>=2.7，k<sub>i2</sub>=1.0的情况下，用式（17）计算非晶态的记录层4和第二界面反射控制层3b的界面的反射率Ra时，则为5.3%，这时，介质“1”是非晶态的记录层4，介质“2”是第三界面反射控制层3b。

同样，如果用式（17）计算晶态的记录层4与第二界面反射控制层3b的界面处的反射率Rc的话，则为17.7%，在这种情况下，介质“1”是晶态的记录层4，介质“2”是第二界面反射控制层3b。因此，在记录层4与第二界面反射控制层3b的界面处的反射率在记录层为晶态和非晶态时的差（Rc-Ra）减少到12.4%。

这样，通过将各界面反射控制层3a、3b，的折射率和衰减率系数限定在本发明的范围内，能减小在记录层4与各界面间反射控制层3a、3b的界面处的反射率在记录层为晶态和非晶态时的差（Rc-Ra），这样，能够提高记录层4的光吸收率比（Rc/Aa）。

下面示出了具体的实施例。

### （实施例1）

如下述那样制作图3所示的层结构的相变型光记录介质。

首先，作为基板1、使用由具有中心孔的直径为3.5英寸、厚0.6mm的、圆板状透明树脂板材料构成的、预先设置1.0μm的节距的沟的基板，在该透明基板上，利用RF溅射法由ZnS-SiO<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>:20mol%)构成的靶材形成70nm第1保护层2。接着，使用由Al靶材，利用在氮和氩混和气氛中形成由AlN<sub>x</sub>构成的5nm的界面反射控制层3。还有，所得的界面

反射控制层 3 的折射率为 2.7，衰减系数为 1.0，同时，满足本发明的式(4)、式(5)和式(6)。

接着，利用 DC 溅射层，由 Ge-Te-Sb 合金靶材形成 25nm 的记录层 4，利用和第一保护层 2 相同的方法，再在其上形成 10nm 的第二保护层 5。另外，再在其上形成由 AlTiCr 合金构成的 150nm 的反射层 6 之后，在反射层 6 上利用溅射法形成 UV 固化树脂。

另一方面，作为比较例，如图 2 所示，制作由基板 1、第一保护层 2、记录层 4、第二保护层 5 和反射层 6 构成的层结构的相变型记录介质。基板 1 和各层的形成方法和上述相同，用相同的材料得到相同的膜厚，在反射层 6 上用相同的方法形成 UV 固化树脂。

在驱动装置上用 3600rpm 旋转这样得到的记录介质的各样品，利用波长 680nm 的激光，在距中心径向为 39mm 的位置上记录 1 – 7 调制信号，记录以标记边缘方式进行。并且，利用波动分析仪分析。记录  $2T_w$  信号（记录频率：12.3MHz）、覆盖  $7T_w$  信号（记录频率：3.5HMZz）时的波动（时间轴方向的偏移），得到了标准偏差  $\sigma$ 。

对各样品，表 4 示出了对所得的波动值（标准偏差  $\sigma$ ）和波动值的  $T_w$ （窗口宽度）的比例 ( $\sigma/T_w$ )，还有，若上述比例 ( $\sigma/T_w$ ) 为约 15% 以下，则成为实用上良好的再生信号。

从表 4 可知，在具有界面反射控制层的本发明的实施例中， $\sigma/T_w = 8.58\%$ ，得到了品质良好的再生信号，与此不同，在不具有界面反射控制层 3 的比较例中，波动值变大， $\sigma/T_w = 12.5\%$ ，尽管该值在 15% 以下，但由于激光功率的变化，封装引起的盘的倾斜或介质的不均匀等，该值不可避免地要超过 15%，得不到质量好的再生信号。

### ( 实施例 2 )

如下述那样制作图 11 所示的层结构的相变型光记录介质。

首先，在与实施例 1 相同的透明基板上，利用 RF 溅射法，由 ZnS-SiO<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>:20mol %) 靶材形成 70nm 的保护层 2，接着，使用由 Al 构成的靶材，在氮和氩的混合气氛中，利用 DC 溅射法形成由 AlN<sub>x</sub> 构成的 5nm 的第一界面反射控制层 3a，还有，所得的第一界面反射控制层 3a 的折射率为 2.7，衰减系数为 1.0，同时，满足本发明的式(7)、式

(8) 和式(9)。

接着，利用 DC 溅射法，由 Ge-Te-Sb 合金靶材形成 25nm 的记录层 4，利用与第一界面反射控制层 3a 相同的方法，再在其上形成由 AlNx 构成的 10nm 的第二界面反射控制层 3b。还有，所得的第二界面反射控制层 3b 的折射率为 2.7，衰减系数为 1.0，同时，满足本发明的式(10)、式(11)和式(12)，另外，在其上形成由 AlTiCr 合金构成的 150nm 的反射层 60 之后，在反射层 6 上，利用溅射法形成 UV 固化树脂。

另一方面，作为比较例，如图 2 所示，和实施例 1 相同地制作由基板 1、第一保护层 2、记录层 4、第二保护层 5 和反射层构成的层结构的相变型记录介质。对这样得到的记录介质的各个样品，利用和实施例 1 相同的方法进行覆盖，测量波动，得到其标准偏差  $\sigma$ 。表 5 示出了对各样品所得的波动值（标准偏差  $\sigma$ ）与波动值的  $T_w$ （窗口宽度）的比例 ( $\sigma/T_w$ )。

从表 5 可知，在具有两个界面反射控制层 3a、3b 的本发明的实施例中， $\sigma/T_w = 7.79$ ，得到质量良好的再生信号。与此不同，在没有界面反射的控制层的比较例中，波动值大， $\sigma/T_w = 12.5\%$ 。该值虽然在 15% 以下，但由于激光功率的变化，封装引起的盘的倾斜或介质的不均匀等，该值不可避免地要超过 15%，得不到质量良好的再生信号。

### (实施例 3)

作为第一界面反射控制层 3a，形成同时满足本发明的式(7)、式(8)及式(9)、折射率为 2.5、衰减系数为 0.5、膜厚 5nm 的 AlNx 构成的层，除此之外，和实施例 2 相同地制作图 1 所示的层结构的相变型光记录介质。

对所得的样品，以和实施例 1 相同的条件进行覆盖，与上述相同地对初次覆盖的波动值（标准偏差  $\sigma$ ）与波动值的  $T_w$ （窗口宽度）的比例 ( $\sigma/T_w$ ) 进行测量，表 6 示出了测量结果。

还有，利用相同的条件重复一万次覆盖后的各值也一并示在表 6 中。

由表 6 可知，在该实施例中，初次覆盖后的 ( $\sigma/T_w$ ) 为 8.92%，得到了质量好的再生信号，同时，即使在一万次重复覆盖后， $\sigma/T_w =$



10.3%，比 15 % 降了 5 %。因此，即使是有一定程度的激光强度的变化，封装导致的盘的倾斜或介质的不均匀也低于 15 %，维持了质量良好的再生信号。

#### ( 实施例 4 )

如下那样制作图 11 所示的层结构的相变型光记录介质。

首先，在具有中心孔的直径 120mm、厚 0.6mm、单面上形成  $1.5\mu\text{m}$  间距沟宽（沟宽  $0.75\mu\text{m}$ 、沟深 =  $75\text{nm}$ ）的聚碳酸脂基板 1 的沟面侧，利用 RF（高频）溅射绕形成由 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 构成的厚  $70\text{nm}$  的保护层 2。作为靶材，使用将 ZnS 粉末和 SiO<sub>2</sub> 粉末以 ZnS:SiO<sub>2</sub>=80:20（摩尔比）混合烧结的烧结体。

接着，在保护层 2 上，利用 RF 溅射法形成由 Zn(1-x)Sx 和 SiO<sub>2</sub> 构成的厚  $10\text{nm}$  的第一界面反射控制层 3a，作为靶材，使用将 ZnS 粉末、SiO<sub>2</sub> 粉末和 Zn 粉末以 ZnS:SiO<sub>2</sub>:Zn=72:18:10（摩尔比）混合烧结的烧结体。

接着，在第一界面反射控制层 3a 上，得用 DC（直流）溅射法形成由 Sb<sub>22</sub>Te<sub>54</sub>Ge<sub>22</sub> 合金构成的  $25\text{nm}$  的记录层 4，另外，在记录层 4 上，与第一界面反射控制层 3a 相同，使用相同的靶材，形成由 Zn(1-x)Sx 和 SiO<sub>2</sub> 构成的厚  $20\text{nm}$  的第二界面反射控制层 3b。

最后，在第二界面反射控制层 3b 上，利用 DC 溅射法形成由 Al 合金构成的  $100\text{nm}$  的反射层 6，利用溅射法，在其上涂  $10\text{nm}$  厚的紫外线固化树脂后进行固化。构成第一界面反射控制层 3a 和第二界面反射控制层 3b 的 Zn(1-x)Sx 的 X 值如下来求出。

还有，下表 7 示出了实施例中使用的荧光射线测量装置的测量条件。

#### ( 测量装置 )

机器类型： 菲利浦公司 PW = 2400

管球： 铑

标记直径： 20mm

对测量样本，利用荧光 X 射线装置的分析测量硫原子存在比 Y = (S/(ZnS+S))，同时，对于由烧结 ZnS 粉末的靶材成膜所得的膜，也同样



地测量硫原子的存在比 (S/(ZnS+S))，将该值作为基准值， $T_0$ ，根据上式 (13) 计算出来。

$$X = 0.5Y/T_0 \quad (13)$$

这样求取的、第一界面反射控制层 3a 和第二界面反射控制层 3b 中的 X 的测量值都是 0.4。

还有，第一界面反射控制层 3a 和第二界面的反射控制层 3b 在波长为 680nm 时的折射率 n 和衰变系数 k 分别是 2.3 和 1.1。还有，利用相同的方法测量保护层 2 的折射率 n 和衰减系数 k 的结果是 n=2.1, k=0。

通过向所得的盘样品照射波长为 830nm 的半导体激光光束，使盘整面的记录层结晶进行初始化。之后，在线速度为 6m/秒的条件下，使用物镜数值孔径为 0.6、半导体激光为 680nm 的光头进行覆盖。作为记录信号，使用以 8 – 16 调制方式来调制半导体激光的随机模式信号，使最短标记长为  $0.615\mu\text{m}$ 。

覆盖后，以 1.0mw 的再生功率进行再生。通过利用波动分析仪从该再生信号记录标记后端部的波动得到了波动的标准偏差。还有，计算所得的波动（标准偏差 6）与信号检测的窗口宽度  $T_W$  的比例 ( $\sigma/T_W$ )。

结果，进行 100 次覆盖后的波动比例 ( $\sigma/T_W$ ) 约为 8%，是良好的值，另外，重复 10 万次覆盖后进行相同的测量，但波动的增加率在 1% 以下，基本上没有观察到变化。

另一方面，作为比较例，制作图 2 所示的结构的样品即制作这样的样品，将保护层 2 的膜厚作为 80nm，不形成第一界面反射控制层 3a，以和保护层 2 相同的材料形成保护层 5 来替代第二界面反射控制层 3b，除此之外与上述相同。

对该样品，也以相同的条件进行覆盖研究波动比例，结果，100 次后为 15%，10 万次后为 20%。

#### (实施例 5)

如下来制作图 3 所示的层结构的相变型光记录介质。

首先，在与实施例 4 相同的聚碳酸酯基板 1 的沟面侧上，利用 RF 激射法形成由 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 构成的、厚 70nm 的保护层 2，作为靶材，使用以 ZnS:SiO<sub>2</sub>=80:20 (摩尔比) 将 ZnS 粉末和 SiO<sub>2</sub> 粉末 8 混合后烧结

的烧结体。

其次，在保护层 2 上，利用 RF 溅射法形成由  $Zn_{(1-x)}Sx$  和  $SiO_2$  构成的厚 10nm 的界面反射控制层 3，作为靶材，使用以  $ZnS:SiO_2:Zn=72:18:10$  (摩尔比) 将  $ZnS$  粉和  $SiO_2$  粉末及  $Zn$  粉末混合烧结的烧结体。

接着，在界面反射控制层 3 上，利用 DC 溅射方法在界面反射控制层 3 上形成由  $Sb_{22}Fe_{54}Ge_{22}$  合金构成的 25nm 的记录层 4。进而，和保护层 2 相同，使用相同的靶材，在记录层 4 上形成由  $ZnS$  和  $SiO_2$  构成的厚 20nm 的保护层 5。

最后，利用 DC 溅射方法在保护层上形成由 Al 合金构成的 100nm 的反射层 6，利用旋涂法在其上涂敷紫外线固化树脂 6 使其固化。

对所得的样品，用与实施例 4 相同的方法测量记录特性，结果，100 次覆盖后的波动比例 ( $\sigma/T_w$ ) 为 8.5 %，是良好的值，10 万次重复后增加率为 1 % 以下，基本上没有发现劣化。

#### ( 实施例 6 )

如下述那样来制作图 16 所示的层结构的相变型光记录介质。

首先，在聚碳酸酯树脂的基板（厚 0.6mm，直径为 90mm，带有槽）1 上，使用由铝靶材，将氩气和氮气的混合气体作为气氛进行溅射，这样，以厚为 50nm 形成由氮化铝构成的热扩散层 7。在热扩散层 7 上，将金刚石形式的碳作为靶材进行溅射，这样，以厚度为 10nm 形成作为界面反射控制层 3 的碳膜。

利用溅射法，在该界面反射控制层 3 上，以厚度为 25nm 形成由 Sb-Te-Ge 构成的记录层 4，再在其上以厚度 20nm 形成由  $ZnS$  和  $SiO_2$  的混合膜构成的上侧保护层 5，再在其上以厚度为 100nm 形成由 Al 构成的反射层 6。通过在该反射层 6 上涂敷紫外线固化树脂使其固化，设置保护涂层。

为比较起见，制作这样的相变型光记录介质来取代由氮化铝构成的热扩散层，该相变型光记录介质除了以厚度 100nm 形成由  $ZnS$  和  $SiO_2$  的混合膜构成的保护层外，与上述完全相同。

若使这样制作的“信息记录介质”的各个样品旋转，则从基板侧”照

射氩离子激光束，使记录层 4 的整个面成为晶态。之后，通过以旋转数 1800rpm 旋转，用物镜将波长 680nm 的半导体激光聚光到记录层（半径 30nm 的位置）上，利用标记边缘方式以相同的功率记录 0.2~10MHz 的各频率的信号，此时的线速度约为 5.6m/s。还有，测量以同一功率再生各记录信号的信号强度。

图 17 是在各样品中表示再生光的信号强度和记录频率的关系的曲线图。由该图可知，在比较例的结构中，记录频率成为约 2MHz 以上时，信号强度就开始降低，在设有由氯化铝构成的热扩散层的实施例的结构中，信号强度开始降低的频率为约 2.5MHz。

这里，信号强度之所以随频率变高而降低，是因为形成的记录标记的间隔变短，再生光束的区域成为同一程度，这样，空间分解能降低，并且，即使以相同频率记录，分辨能力地因记录介质而不同，这是由于形成标记的大小随记录介质而不同。即，可以说，在同一频率下分辨能力高的记录介质中，形成了接近于由记录频率确定的标记长度、即形成了比较小的标记。

由图 17 的结果可知，得到和比较例中的 2MHz 的情况相同的分辨能力的实施例的频率为 2.5MHz，所以，可以说实施例比较例高密度化了 1.25 倍 (= 2.5/2)。

其次，再生如上所述记录的频率 0.5MHz（标记长 = 约  $5\mu\text{m}$ ）的信号，从图（b）所示的再生信号得到和记录标记的前沿及后沿相当的二值化信号。图 18（c）表示前沿的二值化信号，图 18（d）表示后沿的二值化信号。

从这些二值化信号测量脉冲间隔，测量其分布的标准偏差值即波动在波动测量中，使用了横河电机制的时段分析仪 TA320。根据上述定义，波动和记录标记长度的偏离散度和位置偏移成正比。

表 8 示出了测量记录。

还有，对各样品观察再生信号的波形。19 示出了其结果，（a）是实施例的样品波形，（b）是比较例的样品波形，（c）是除线速度为 15m/s 外部和上述相同记录比较例的样品时的再生信号的波形。

从表 8 可知，后沿的波动在两个样本中基本上是相同的值，但前沿

的波动是实施例减少为比较例的大约 1/2 左右。也就是说，通过设置氯化铝构成的热扩散层，降低了前沿的波动。

这是因为，如前所述，在形成长的标记的情况下，如果在记录层发生的热在记录光束通过后不扩散到记录层之外，则由于记录层的散热而容易形成泪滴状的标记，而通过设置热扩散层，则防止了这一点。这也可从再生信号的波形的观察结果知道。

即，如图 19 所示，(b) 所示的比较例的波形是反映了记录标记的旧泪滴形状的非对称形状，与此不同，(a) 所示的实施例的波形是对称的形状。还有，对比较例的样品，如果用 (b) 线速度 5.6m/s 和 (c) 线速度 15m/s 比较由于线速度的不同所引起的波形不同的話，则可知如果线速度加快，就接近于对称的波形。

接着，再生如上述那样记录的频率 5.0MHz (标记长 = 约 0.5m) 的信号，如图 18 (e) 所示，从再生信号得到记录标记的两个沿相当的二值化信号，和上述同样，从其测量波动表 8 也一并示出了该测量结果。

由该结果可知，实施例的波动降低到比较例的约 1/2。

该记录信号导致的记录标记形成为标记长度比上述频率 0.5MHz 的信号短，记录标记间的间隔小。然而，在比较例中，不进行上述那样的记录层外的迅速的热扩散，所以，前一标记形成时发生的热量传到下一标记形成位置，后一标记形成位置从标准位置向前方偏移，即，间隙长（前一标记的后沿与下一标记前沿的距离）变短。还有，由于记录层的蓄热而使得标记长度比设定更长。因此，在比较例中，波动变大。

与此相反，在本实施例中，通过设置热扩散层，防止了标记形成位置的偏离，还有，形成了如设定那样的小的标记，因此，波动变小。

由上可知，图 16 的层结构的相变型光记录介质在界面反射控制层 3 和基板 1 之间设有热扩散层 7，这样，与设置由介电材料构成的保护层来替代热扩散层 7 的层结构的介质相比，防止了记录标记变成泪滴状，同时，记录标记的间隔能够用更小的形式形成，因此，利用标记边缘记录，能更正确地进行高密度记录。

### ( 实施例 7 )

如下述那样制作图 20 所示的层结构的相变型光记录介质。

首先，在与实施例相同的基板 1 上，使用由铝靶材，将氩气和氮气的混合气体作为气氛进行溅射，以 50nm 的厚度形成与氮化铝构成的热扩散层 7，在该热扩散层 7 上，利用溅射法，以厚 10nm 的厚度形成由 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 的混合膜构成的下侧保护层 2，在该下侧保护 2 上，以 5nm 的厚度形成作为界面反射控制层 3 的碳膜。

在该界面反射控制层 3 上，利用溅射法，以 25nm 的厚度形成由 Sb-Te-Ge 构成的记录层 4，再以 20nm 的厚度在其上形成由 ZnS 和 SiO<sub>2</sub> 的混合膜构成的保护层 5，再以 100nm 的厚度在其上形成由 Al 构成的反射层 6。通过在反射层 6 上涂敷紫外线固化树脂使其固化，设置保护涂层。

还有，虽然是除了热扩散层 7 之外都相同的层结构，但作为热扩散层 7，也通过利用溅射法的相同的厚度形成氮化硼、氮化硅、氮化钽、氧化铝、氧化锰、溴化锆和 MoSi<sub>2</sub> 来取代氮化铝制作相变型光记录介质。

对这样制作的各个样品，使用与实施例 6 相同的方法，利用氩激光进行初始化。之后，记录 1 - 7RLL 调制方式的随机模式信号，之后测量再生信号的波动，波动与它的宽度（T<sub>w</sub>）的比度（σ/T<sub>w</sub>）在整个样品中是 10 % 以下，得到了良好的再生信号。

还有，覆盖相同的信号 10 万次后，同样测量了波动，波动（σ）与窗口宽度（T<sub>w</sub>）的比例（σ/T<sub>w</sub>）在全部样品中为 15 % 以下，也就是说，即使重复多次覆盖，记录标记的形成位置偏离和设定形状偏离也被抑制得很小，由此可知，得到了较好的再生特性。

也就是说，在该层结构的相变型光记录介质中，能够利用标记边缘记录来正确地进行高密度记录。

## 工业上的可利用性

如上所述，根据本发明的相变型光记录介质的设计方法，通过将非晶态和晶态中的、在记录层的激光入射侧的界面反射强度比的差限定在某一特定的范围内，能够提高记录层中的晶态的与非晶态的光吸收率之比（ $A_c/A_a$ ），且能提高光对对度。因此，由该方法设计的相变型光记录介质能够在覆盖记录中得到更好的再生信号。

还有，根据上述设计方法，本发明的相变型记录介质通过在记录层的至少正下方设置折射率和衰减系数处于特定范围中的界面反射控制层，能够提高记录层中晶态的光吸收率与非晶态的光吸收率之比（ $A_c/A_a$ ），且能够提高光对比度，所以，在光覆盖记录中，能够得到良好的再生信号。

另外，通过在记录层的正上方也设置相同的界面反射控制层（第2界面反射控制层），能够得到更高光吸收率比（ $A_c/A_a$ ），同时，可用更高折射率的材料构成记录层正下方的界面反射控制层（第1界面反射控制层）。

还有，本发明的相变型记录介质通过在与记录层的激光入射侧的界面相接的界面反射控制层和基板之间设置热传导率高的、由特定材料构成的热扩散层，将记录层产生的热迅速释放出去。这样，即使是在高密度记录的情况下，也能减少从标记形成位置的标准位置的偏离，可形成失真小的标记，因此，该相变型光记录介质能够在覆盖记录中得到良好的再生信号，同时，提高了重复耐久性，并适用于高密度记录。

表 1

		折射率(n)	衰减系数(k)	膜厚(nm)
第一保护层		2.12	0.0	70
界面反射控制层		0.25~5.0	0.0~5.0	5
记录层	非晶态	4.3	1.64	25
	晶态	4.4	4.33	25
第二保护层		2.12	0.0	10
反射层		2.44	3.6	150

表 2

		折射率(n)	衰减系数(k)	膜厚(nm)
保护层		2.12	0.0	70
第一界面反射控制层		0.25~5.0	0.0~5.0	5
记录层	非晶态	4.3	1.64	25
	晶态	4.4	4.33	25
第二界面反射控制层		2.70	0.0	10
反射层		2.44	3.6	150

表 3

		折射率(n)	衰减系数(k)	膜厚(nm)
保护层		2.12	0.0	70
第一界面反射控制层		2.50	0.5	5
记录层	非晶态	4.3	1.64	25
	晶态	4.4	4.33	25
第二界面反射控制层		0.25~5.0	0.0~5.0	5
反射层		2.44	3.6	150

表 4

	振动值(ns)	$\sigma/TW(\%)$

实施例	1.75	8.58
比较例	2.55	12.5

表 5

	振动值(ns)	$\sigma/T_w(\%)$
实施例	1.59	7.79
比较例	2.55	12.5

表 6

	波动值(ns)	$\sigma/T_w(\%)$
一万覆盖后	1.82	8.92
一万次覆盖	2.10	10.3

表 7

元素	激励条件	槽的宽度	检测器	分光结晶
Si	24kw、125mA	0.3mm	FL	InSb
Zn	60kv、50mA	0.1mm	DU	LiF200
S	24kv、125mA	0.3mm	FL	Ge

表 8

	波动(nsec)		
	前沿	后沿	两沿
实施例	3.7	2.7	3.0
比较例	6.9	3.2	6.4

# 说 明 书 附 图

图 1

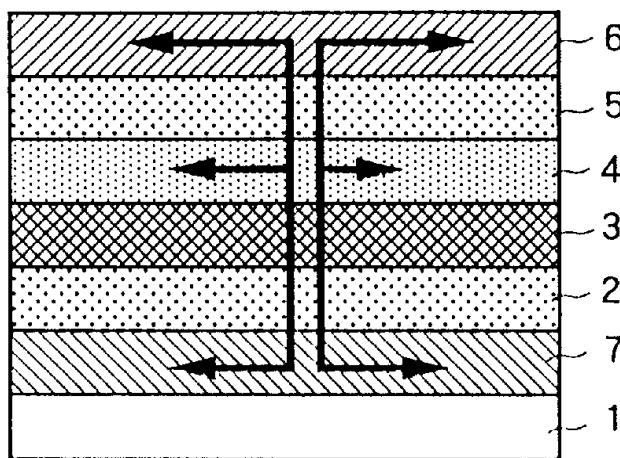


图 2

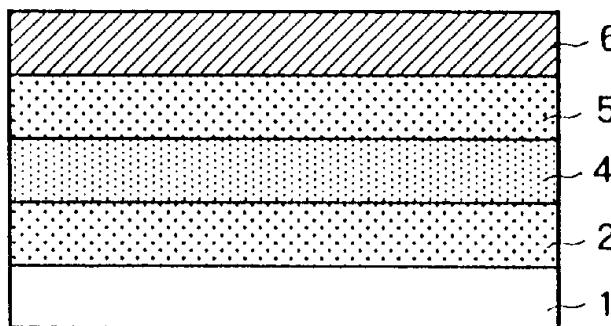


图 3

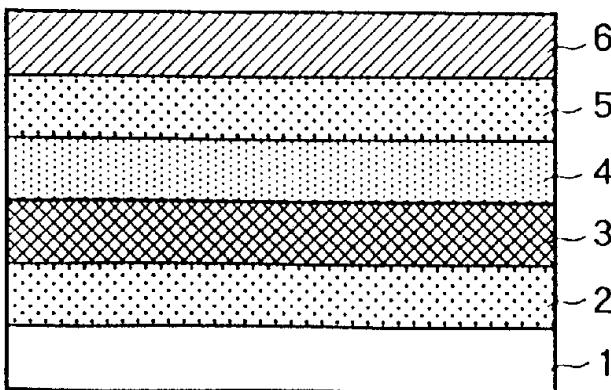


图 4

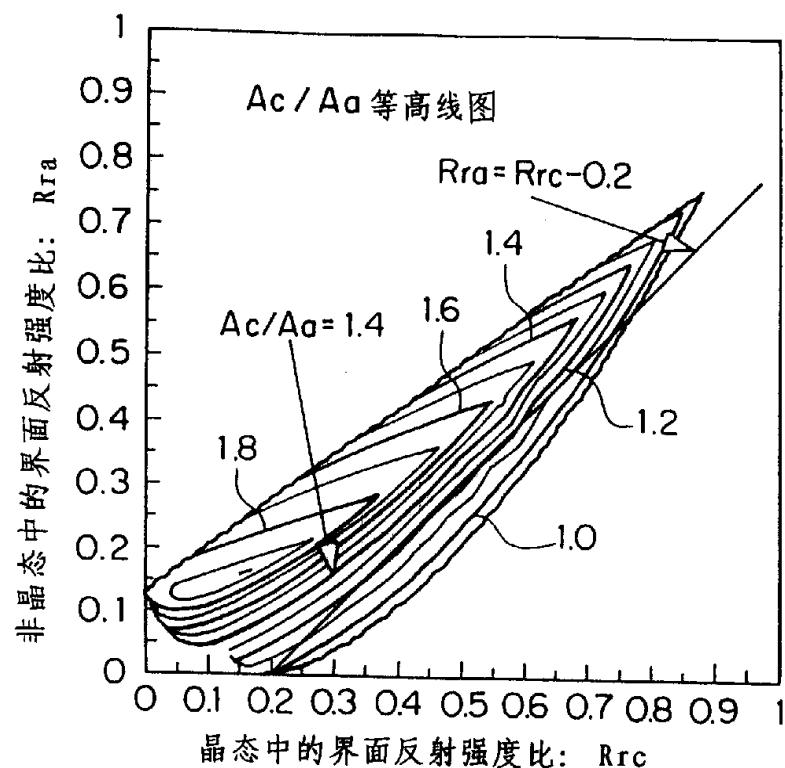


图 5

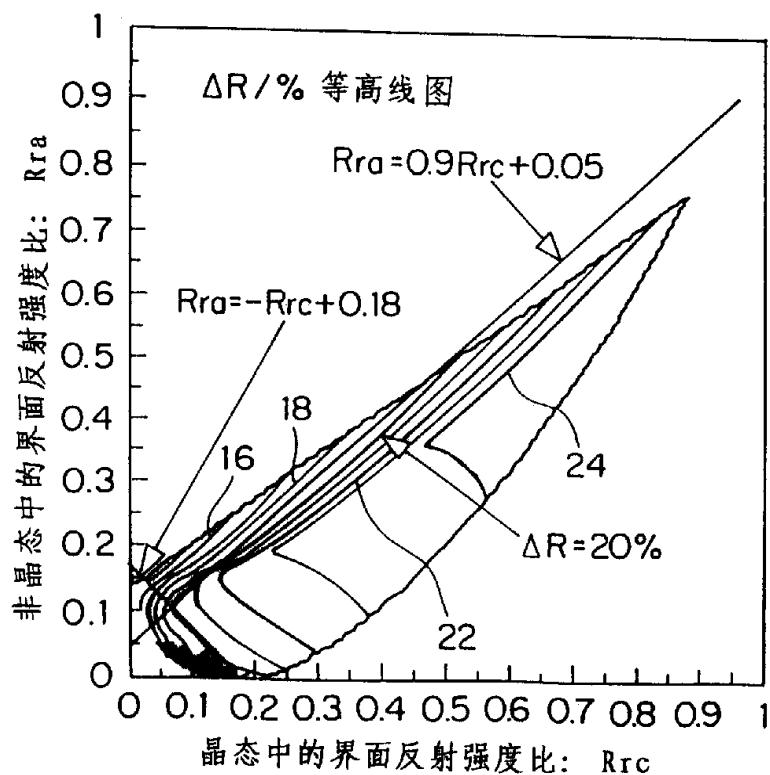


图 6

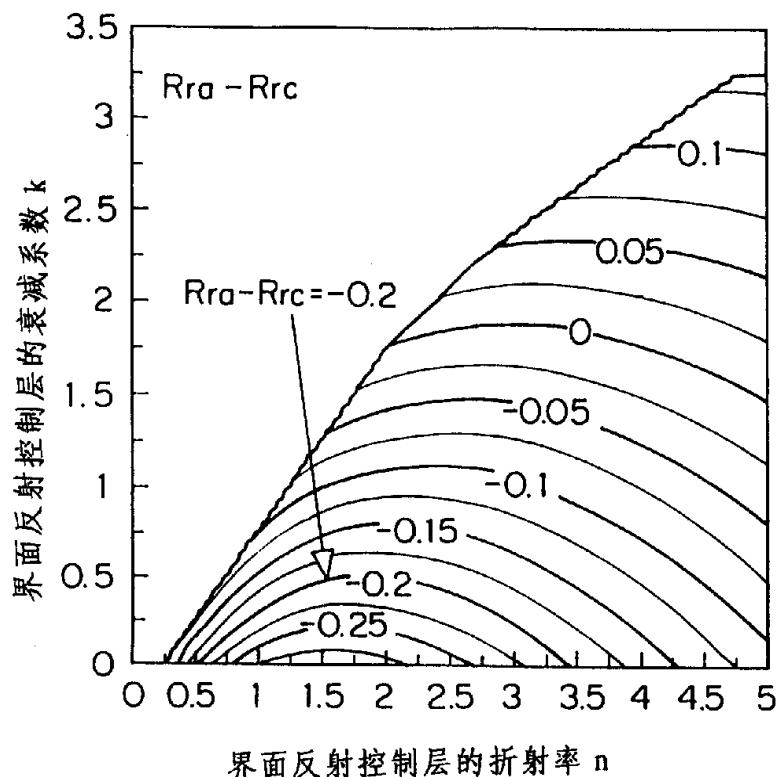


图 7

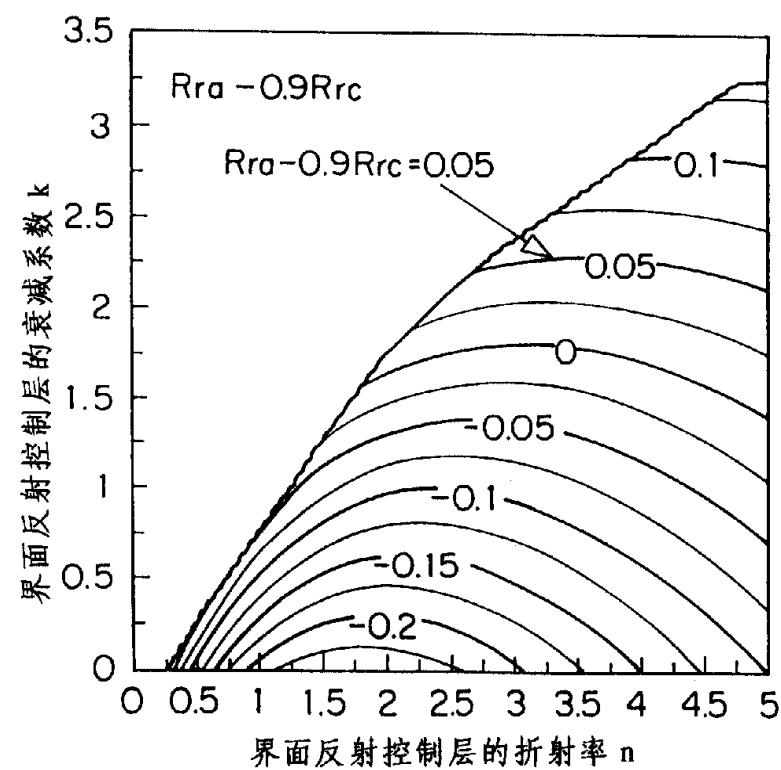


图8

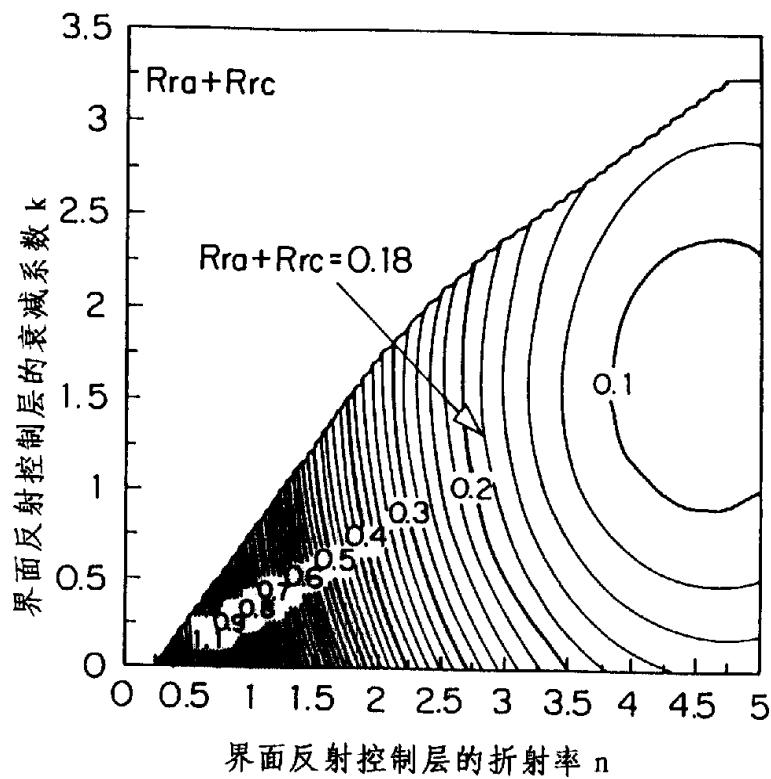


图9

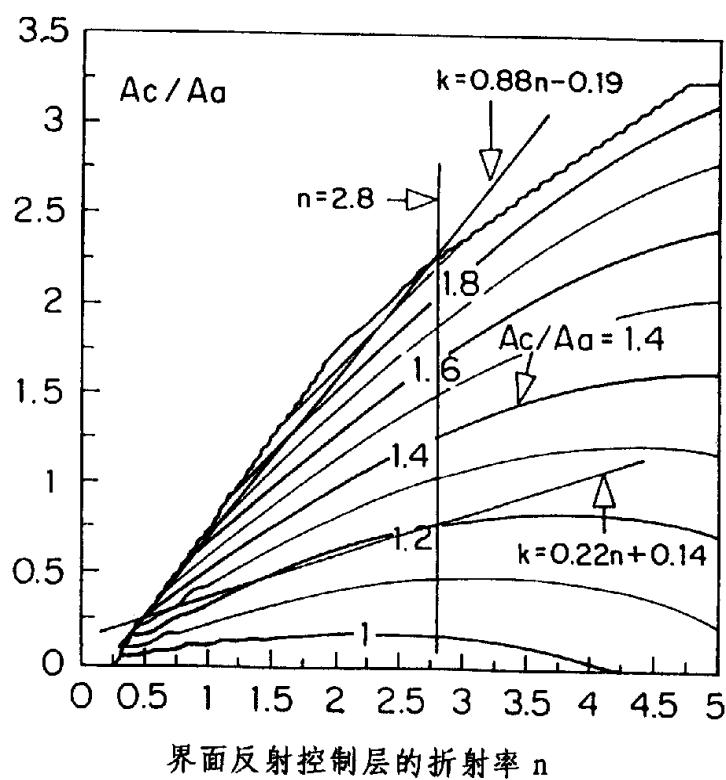


图 10

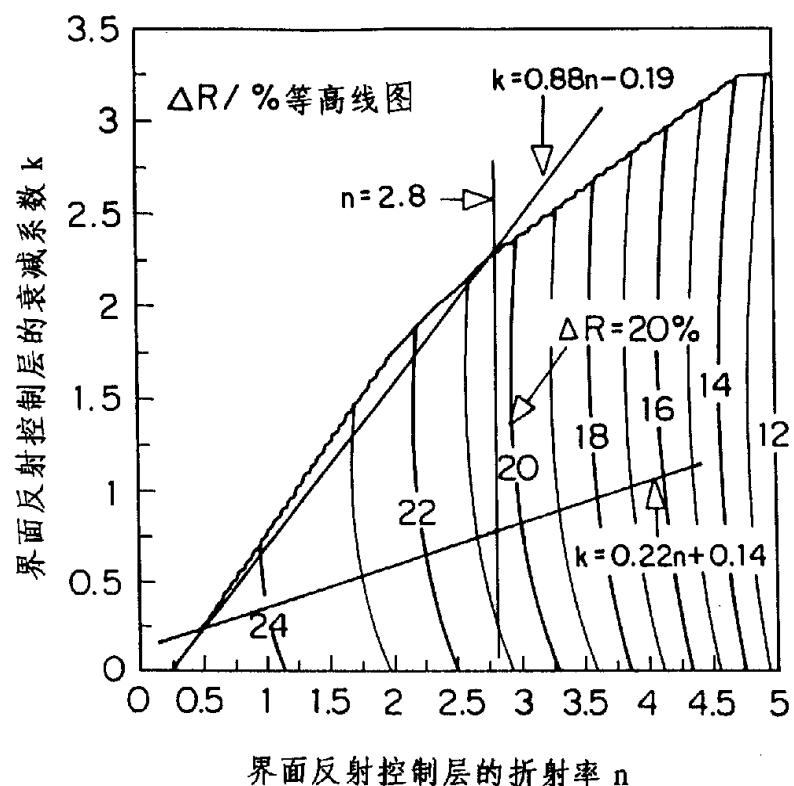


图 11

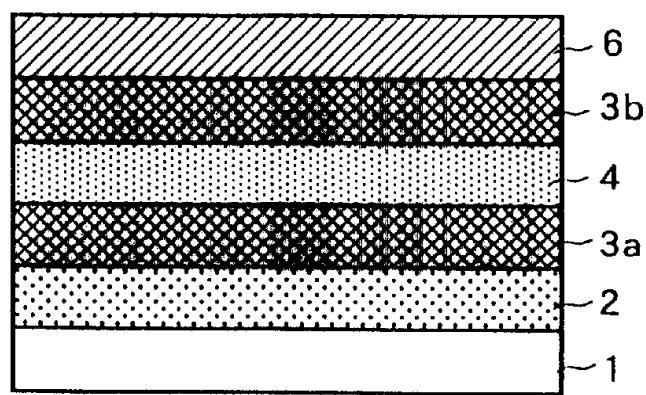


图 12

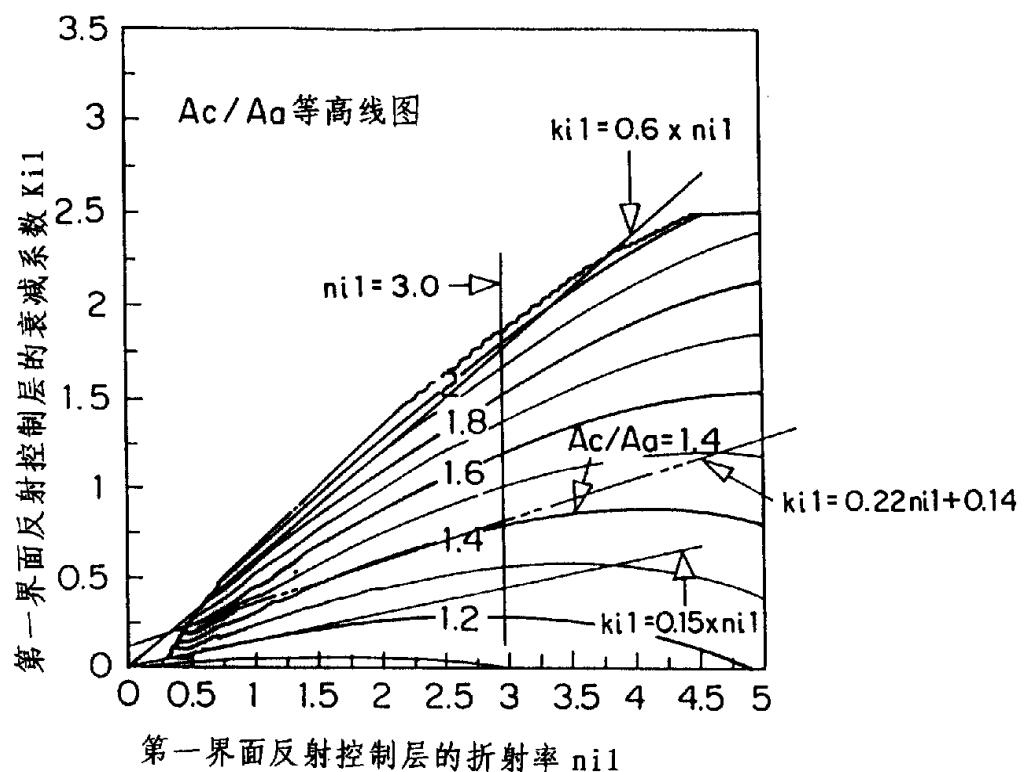


图 13

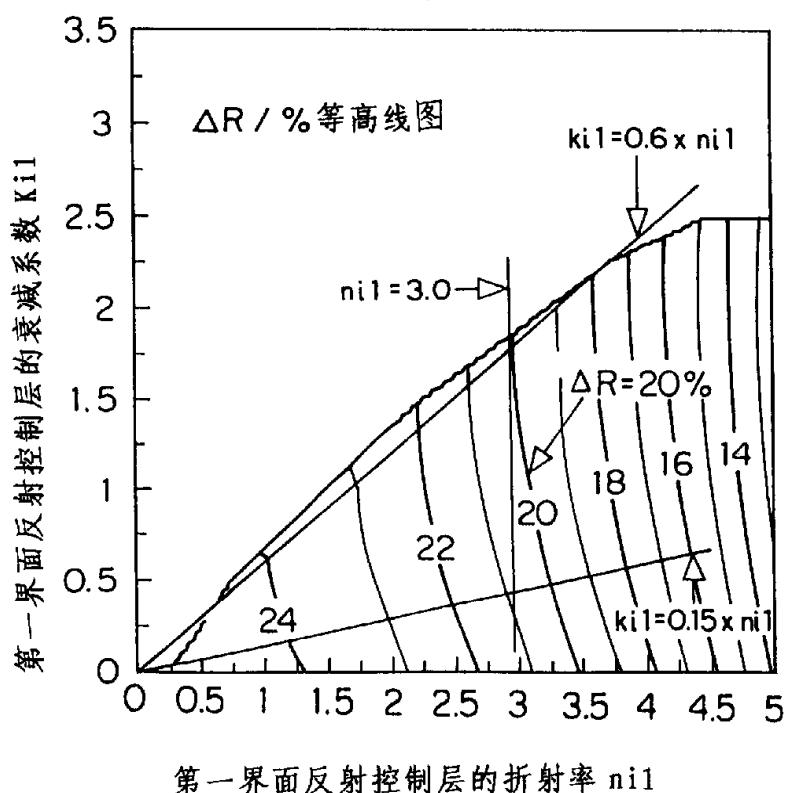


图 14

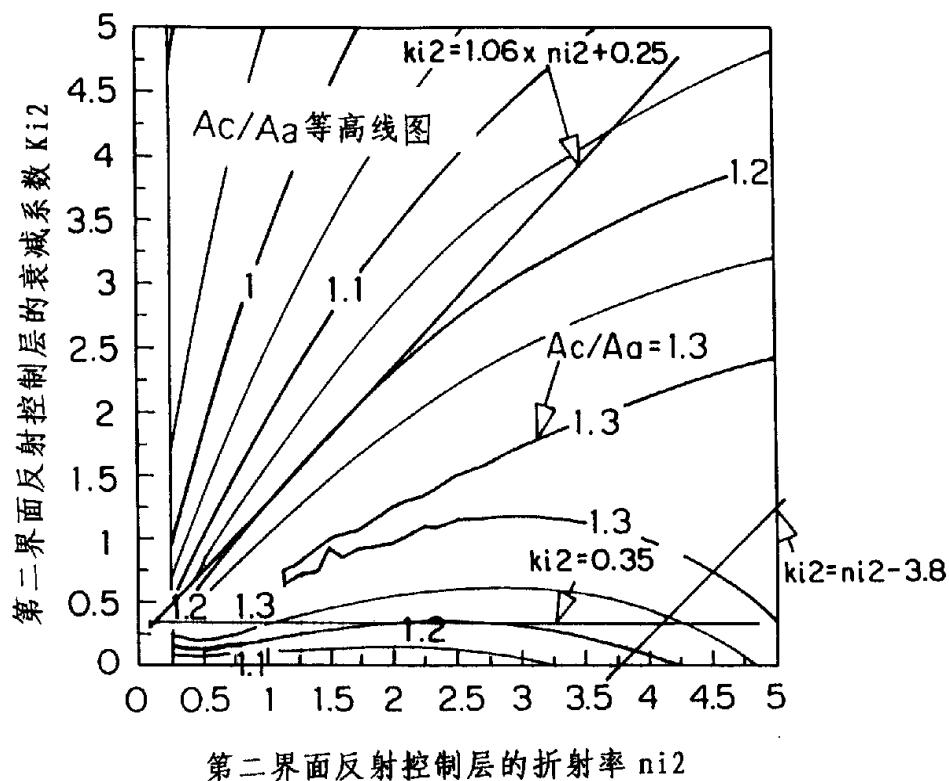
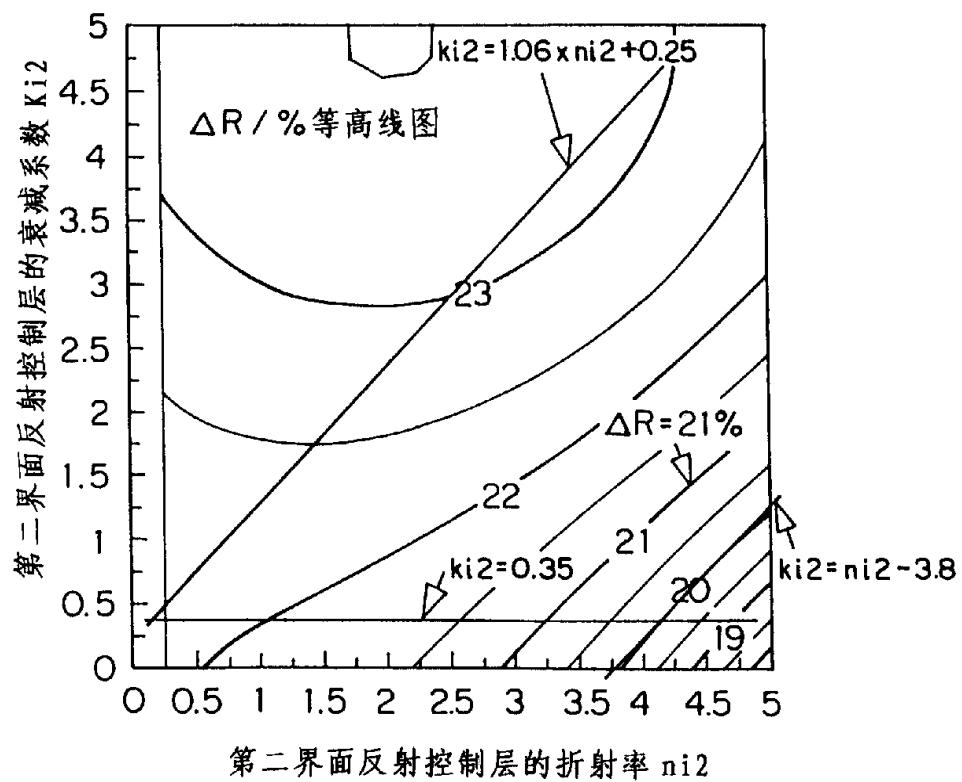


图 15



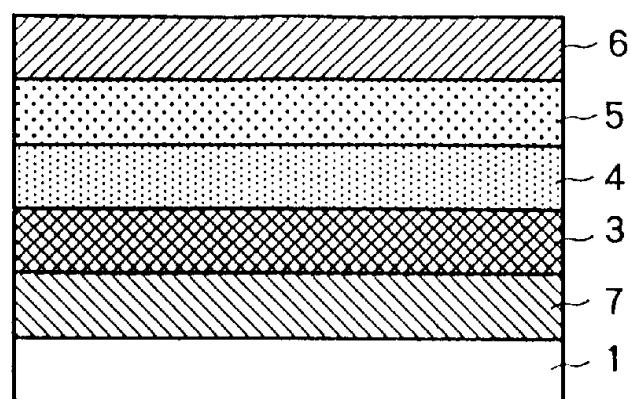
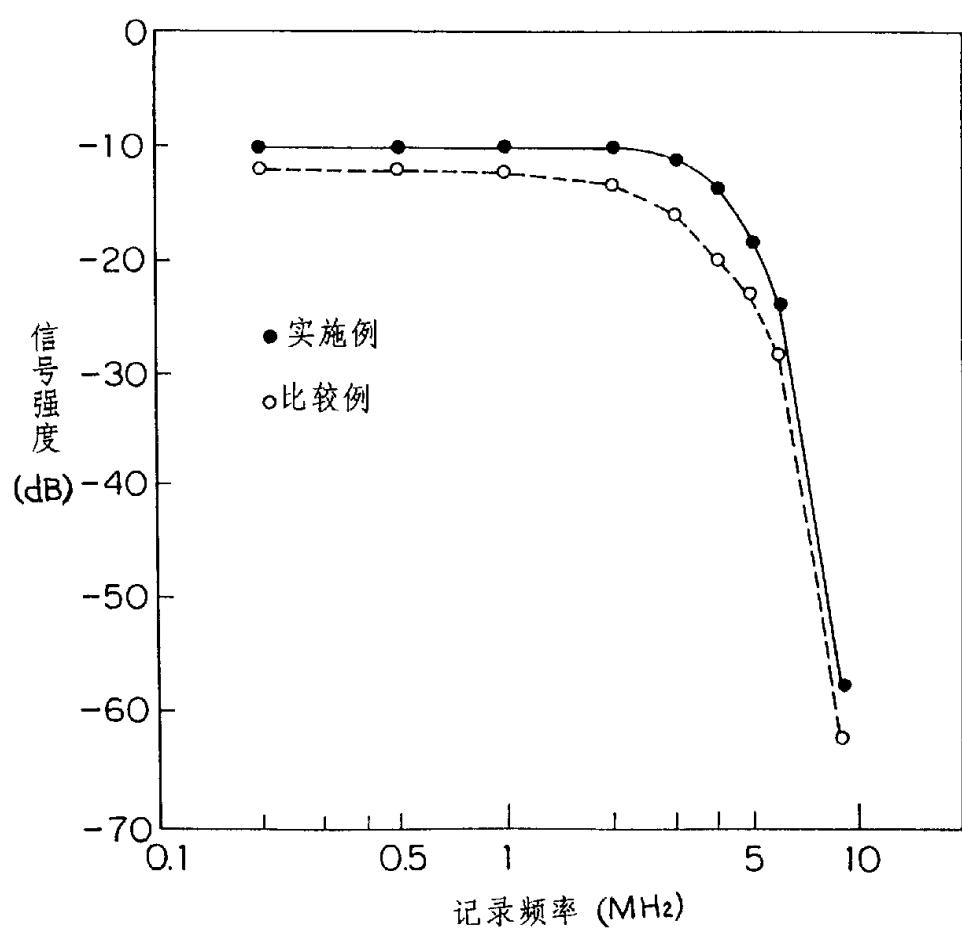


图 17



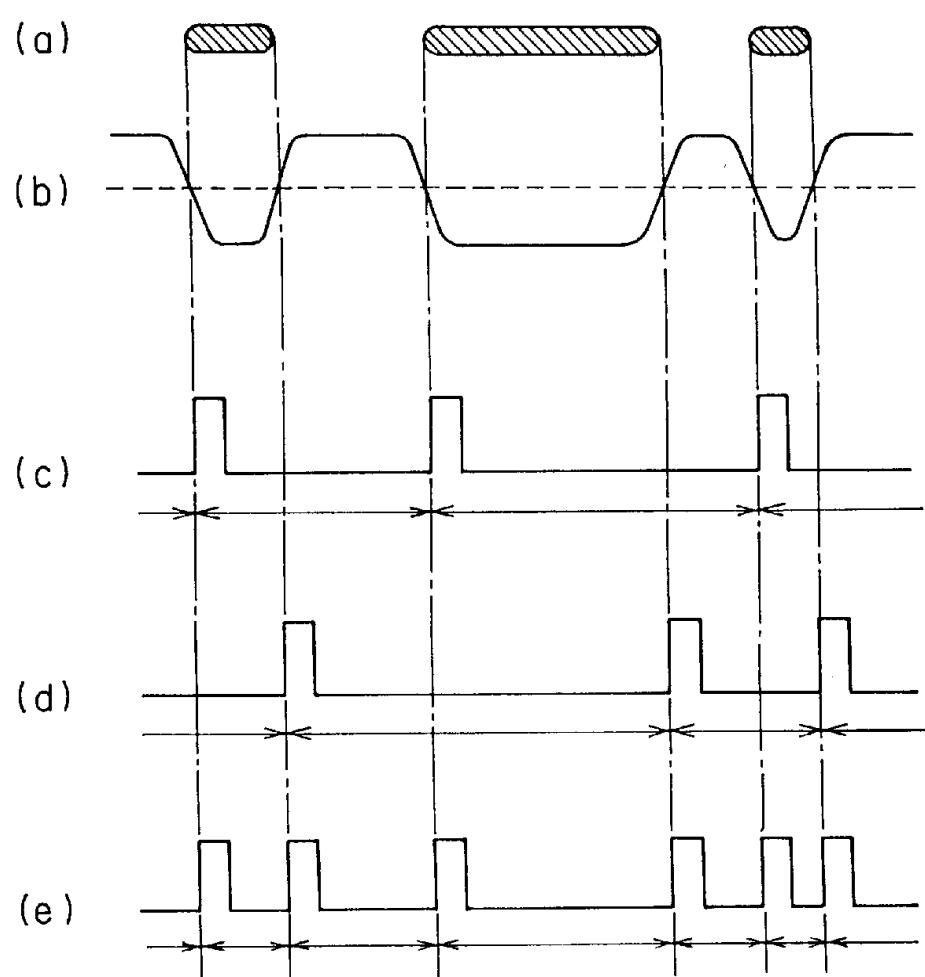


图 19(a)

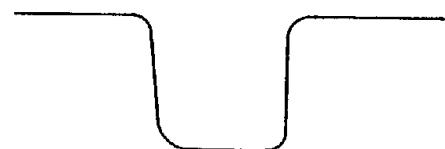


图 19(b)

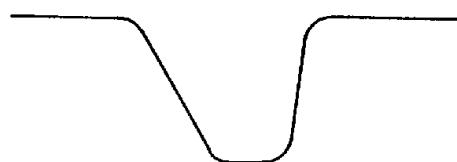


图 19(c)

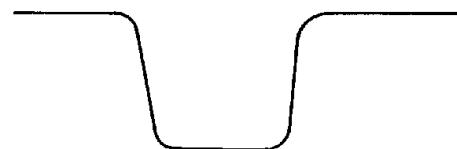


图 20

