



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510059817.7

[43] 公开日 2005 年 10 月 19 日

[11] 公开号 CN 1684170A

[22] 申请日 2005.3.31

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司  
代理人 钟 晶

[21] 申请号 200510059817.7

[30] 优先权

[32] 2004.4.7 [33] JP [31] 2004-113168

[32] 2004.11.30 [33] JP [31] 2004-346912

[71] 申请人 日立麦克赛尔株式会社

地址 日本大阪府

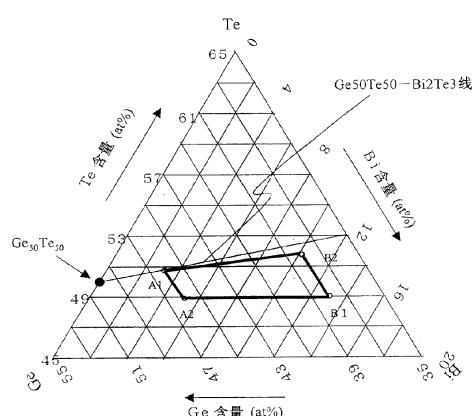
[72] 发明人 渕冈保 饭村诚 宫本真 碇喜博

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称 信息记录媒体

[57] 摘要

本发明涉及一种信息记录媒体，具有可进行从低速记录到高速记录宽范围的 CAV 记录的相变记录层材料和多次擦写性能优良且在加湿环境下的保存寿命优良的界面层。在相变记录层材料内设有 Bi - Ge - Te 系材料，在与记录层相接的第一、第二界面层的至少一层界面层中使用 Cr - Ta - O 系材料。



1. 一种信息记录媒体，在基板上至少叠层有第一界面层、记录层、第二界面层、光吸收层和反射层；激光束照射所述记录层来录放信息；其特征在于：所述记录层是含有 Bi、Ge 及 Te 的相变材料；与所述记录层相接的第一、第二界面层中至少一层界面层包含有 Cr、Ta 及 O，其膜厚在 0.8nm 以上 8nm 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的信息记录媒体，其特征在于：所述记录层的组分比的范围是以 Bi、Ge、Te 为顶点的三角组分图中由以下各点包围的范围：

A1 (Bi<sub>3</sub>、Ge<sub>46.2</sub>、Te<sub>50.8</sub>)、

A2 (Bi<sub>5</sub>、Ge<sub>46</sub>、Te<sub>49</sub>)、

B1 (Bi<sub>13</sub>、Ge<sub>38</sub>、Te<sub>49</sub>)、

B2 (Bi<sub>10</sub>、Ge<sub>38</sub>、Te<sub>52</sub>)。

3. 根据权利要求 1 所述的信息记录媒体，其特征在于：所述第一、第二界面层中至少第二界面层的 Cr 和 Ta 的组分比从 Cr<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub> ( $0.05 \leq y/x \leq 0.7$ ) 的范围内选择。

4. 根据权利要求 1 所述的信息记录媒体，其特征在于：所述信息记录媒体的形状是圆盘状；所述第一、第二界面层中至少一层界面层的 Ta 含量沿内外方向组分梯度变化，且外周侧的 Ta 含量比内周侧的 Ta 含量高。

5. 根据权利要求 1 所述的信息记录媒体，其特征在于：所述光吸收层由 Cr 和 Cr 的氧化物构成，Cr 含量的范围是 85~90 (at%)。

6. 根据权利要求 1 所述的信息记录媒体，其特征在于：所述光吸收层的膜厚是 10nm 以上 50nm 以下。

## 信息记录媒体

### 技术领域

本发明涉及通过激光照射而产生相变从而可高速、高密度进行信息录放和擦写的信息记录媒体。

### 背景技术

可擦写的信息记录媒体之一，有相变光记录媒体。相变光记录媒体设置有记录层，在光束照射下，该记录层的原子排列在两种不同状态之间（非晶质状态与结晶状态之间）发生可逆的变化，用这两种不同的原子排列状态来进行信息记录。在可擦写的媒体中，由于相变光记录媒体价格非常低，所以广泛向民用普及，特别是作为家庭用录像媒体的普及正在急剧扩展。迄今为止，由于相变光记录媒体的光盘取代录像带也可以产生后续重现那种新的功能，所以必须有高于作为计算机用的备份媒体所必要的目前的相变光记录媒体的性能的更高的特性。比如，后续重现的情况下，由于在录像时必须后续刚刚录过的图像之后进行播放，所以每隔一定时间必须高速进行录/放切换。为此，信息的录/放的存取速度必须超过目前的存取速度。

现有的相变光记录媒体是按 CLV (Constant Linear Velocity, 恒线速) 方式控制媒体的转数来录放信息。因为 CLV 方式是光束与媒体的相对速度(线速)恒定的控制方法，所以录放时的数据传输速率恒定，因此，信息录放所用的信号处理电路可以非常简单。

但是，按照 CLV 的方式，光束在媒体上沿半径方向移动时，为了维持恒定的线速，必须根据光束在媒体上的半径位置来调整马达的转数。因此，按照 CLV 方式，信息的录放存取速度慢。

另一方面，在媒体的转数保持一定的状态下可以进行信息录放的 CAV(恒角速) 的方式不需要根据半径位置控制并调整马达的转数，就可以进行高速存取。

但是，由于按 CAV 方式进行录放时的数据传输速率随半径位置不同而

异，所以信息录放时所用的信号处理电路很复杂。而且，按照 CAV 方式，由于越向光盘的外周线速越高，光盘外周的记录层的结晶速度必须比内周记录层的结晶速度快。因此，按照 CAV 方式，必须要一种特别的记录层，其结晶速度既能适应光盘的外周的高线速区又能适应光盘内周的低线速区。在相变光记录媒体中，一般使用 Ge-Sb-Te 系合金作为记录层的相变材料，作为具体的材料有  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_6\text{Sb}_2\text{Te}_9$  或  $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$  等，其熔点约为 650℃左右。记录时，激光束将这样的相变材料加热到熔点以上，为了减少因冷却对基板造成的热损伤，大多在记录层的两侧形成由介质材料构成的保护层。另外，有人提出了一种有关信息记录媒体的技术方案，为了防止保护层与记录层的化学反应或原子扩散，在记录层与保护层之间设置界面层，在该界面中设置  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  或 Ge-N、GeCrN 等，从而能够提高重复擦写的耐久性。

例如，日本公开专利特开 2003-178487 号所展示的技术方案是在记录层的能量束入射侧制成 26nm 厚的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  混合物膜，由此就能够抑制因多次擦写引起的反射率下降。

#### 【专利文献 1】 特开 2003-178487 号公报

由现有技术可知，为了加快结晶速度，可以使用以 Ge、Sb、Te 为顶点的三角形组分中  $\text{GeTe}$  与  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  连线上的 Ge-Sb-Te 系材料作为可进行高速记录的相变记录层材料，而且，用上述 Ge-Sb-Te 系相变材料中的  $\text{GeTe}$  置换  $\text{SnTe}$  能够进一步提高结晶速度。与相变材料  $\text{GeTe}$  的熔点 725℃相比， $\text{SnTe}$  的熔点为约 800℃的高温。因此，用  $\text{SnTe}$  置换  $\text{GeTe}$  后的 Ge-Sb-Sn-Te 系材料的熔点也就更高。对上述的可高速记录可擦写型 DVD 媒体，在能进行高速记录的同时，要求在原来的低速记录时也具有良好的记录性能。例如，4.7GB-DVD-RAM 的情况下，在低速记录的规格中定义的记录线速度（2 倍速）为 8.2m/s，但是用对应于 5 倍速记录的 DVD-RAM，要求在 8.2m/s~20.5m/s 的极宽的线速度范围内要具有良好的记录性能。为了满足这个条件，本发明的发明者对于把  $\text{SnTe}$  置换为上述的 Ge-Sb-Te 系相变材料中的  $\text{GeTe}$  得到的 Ge-Sb-Sn-Te 系材料进行了研究，再增加  $\text{SnTe}$  来提高结晶速度。但是，用  $\text{SnTe}$  置换  $\text{GeTe}$ ，伴随着 Sn 的增加，结晶状态与非结晶状态（非晶质状态）下的记录层的折射率之差变小，或者在低线速侧的记录层的结晶速度过快，所以

在激光束把记录层加热到熔点以上之后的冷却过程中，由于结晶从熔融区域外缘开始生长，从而会缩小记录斑痕的尺寸，引起再结晶，产生播放信号变小的问题，无法满足上述的特性。

为了解决这些问题，本发明者研究了适合高速化的 Bi Ge Te 相变记录层材料，按照发明者们的实验验证适合于高速化的  $\text{Bi}_7\text{Ge}_{43}\text{Te}_{50}$  的组分是添加比在以 Bi、Ge、Te 的为顶点的三角组分图中 GeTe 和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的连线上的 Ge 过量的 Ge 而得到的组分。在上述三角组分图的  $\text{Ge}_{50}-\text{Te}_{50}$  附近，这些组分的结晶激活能量大，在低速记录时，非结晶痕迹的稳定性增大，添加适量的 BiTe 就能在从低速记录到高速记录的宽范围内为高速结晶而满足上述特性。但是，该组分的熔点至少是 700℃，比过去的 Ge-Sb-Sn-Te 系材料的熔点 650℃高出大约 50℃。因此，用这种组分范围的相变材料的相变光记录媒体使用以往低熔点的相变记录媒体所用的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  或 GeCr-N，很难得到优良的擦写耐久性、保存寿命及播放信号输出特性。

本发明者制作出在高熔点的相变记录膜材料中使用上述界面层的信息记录媒体，并针对多次擦写性能和加湿环境下的保存寿命以及播放信号输出特性进行了研究。关于播放信号输出特性，在以 Bi、Ge、Te 为顶点的三角组分图中，添加比 GeTe 和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  连线上的 Ge 过量 Ge，优化 Bi 的添加量，就能得到良好的特性。但是，使用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以外的材料，多次擦写性能良好。特开平 10-154352 号虽然记载了在界面层内使用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  提高了多次擦写性能，但是，发明者的实验中，在记录材料中使用高熔点材料的情况下，多次擦写性能不好。另一方面，对于加湿的环境下的保存寿命来说，只有多次擦写性能不佳的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  表现出良好的特性。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种具有相变记录层材料和界面层的信息记录媒体，该相变记录层材料可在从低速记录到高速记录的宽范围内进行 CAV 记录，该界面层的多次擦写性能优良且加湿环境下的保存寿命也优良。

首先，本发明的发明者们发现，为了实现上述的高速记录使用由 Bi 置换了 Ge-Sb-Te 系合金中的 Sb 的 Bi-Ge-Te 系的相变材料就可以在从低线速到高线速的宽范围内得到优良的特性。这种组分范围是从以 Bi、Ge、Te 为顶点的

三角组分图中 GeTe 和 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的连线上过量添加 Ge 的区域，在此区域内，结晶/非结晶间的折射率差大，并且不仅维持了结晶温度高、激活能高的 GeTe 的优点，而且结晶速度也高，即使在高线速记录时也可得到良好的擦除特性，还具有比 Ge-Sb-Te 系材料更好的特性。但是，Ge 的过量添加会导致结晶速度的降低，所以，可以适度过量添加 Ge。

使用具备这样的优良特性的 Bi-Ge-Te 系合金作为相变光记录媒体的记录层的情况下，作为这种实用的组分范围是以 Bi、Ge、Te 为顶点的三角组分图中 (Bi<sub>3</sub>、Ge<sub>46.2</sub>、Te<sub>50.8</sub>)、(Bi<sub>5</sub>、Ge<sub>46</sub>、Te<sub>49</sub>)、(Bi<sub>13</sub>、Ge<sub>38</sub>、Te<sub>49</sub>)、(Bi<sub>10</sub>、Ge<sub>38</sub>、Te<sub>52</sub>) 各点所围成的范围。但是，使用该组分范围的 Bi-Ge-Te 系合金作为记录层的情况下，如上所述，熔点比现有的相变材料中所使用的 GeSnSbTe 等高（熔点约 650℃）。因此，在过去低熔点的相变记录媒体使用的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 GeCr-N，很难兼顾优良的擦写耐久性和保存寿命。

因此，首先研究使用 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为界面层保存寿命良好，而为什么多次擦写性能不好，对 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的物质特性进行研究。由此可知，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能成为 Cr<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> ( $x < 0.077$ ) 与缺 Cr 的不稳定性化合物。在使用高熔点记录膜材料的情况下，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的多次擦写性能比其他界面层材料差的原因是存在由于缺 Cr 引起的未与 Cr 原子结合的氧，而使记录膜材料氧化。

考虑到这一物质特性，本发明的发明者们考虑添加消除缺 Cr 的材料的方法是有效的，也就是考虑把存在缺氧、缺氮的氧化物、氮化物、或者氮氧化物特别是因过渡金属而存在缺氧或者缺氮的氧化物、氮化物或氮氧化物添加在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中。而且，在过渡金属中也选定 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为熔点高、稳定存在氧化物、氮化物的材料。本发明的发明者们的研究结果表明，即使仅用 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 也可以改善多次擦写时信号劣化，但无法实现加湿环境下的保存寿命的目标。本发明的要点之一，就是在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中添加 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，既能改善多次擦写时的信号劣化，同时又能改善加湿环境下的保存寿命的特性。

另外，发明者发现，上述的记录层的结晶速度除取决于上述记录膜组分以外，很大程度上还依存于上述第一、第二界面层的组分。特别是，使用 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr-Ta-O 作为第二界面层的情况下，比较的结果表明，使用 Cr-Ta-O 时记录层的结晶化速度比使用 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 要慢。如上所述，其原因是虽然 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种因

缺 Cr 而容易使氧过剩的材料，但是为了消除上述过剩的氧而添加的  $Ta_2O_5$  使上述记录层结晶速度慢下来。

另一方面，发明者发现，在以 Bi-Ge-Te 作为记录膜层的圆盘状的可高速纪录的信息记录媒体中，对内周侧和外周侧的记录膜层的结晶速度进行了比较，结果表明，外周侧的结晶速度快。其理由分析如下，一般，信息记录媒体的基板采用吸水性强的聚碳酸酯，但是聚碳酸酯中吸纳的水分在信息记录媒体的记录层成膜的真空中容易蒸发掉，这些蒸发出来的水分易于在成膜侧聚集。这些水分的回聚在信息记录媒体的外周侧的影响要强于内周侧，特别是在第二界面层的外周侧，水分的回聚较内周侧产生过剩的氧，结果导致记录层外周侧的结晶速度快于内周侧。因此，发明者研究了第二界面层的 Cr-Ta-O，使信息记录媒体的外周侧的 Ta 含量比高于内周侧的 Ta 含量比，研究了外周侧的记录层结晶速度。结果，对于第二界面层 Cr-Ta-O 来说，使信息记录媒体的外周侧的 Ta 含量比高于内周侧的 Ta 含量比就能够使记录层的结晶速度慢，从而得到内外周记录层结晶速度一致的良好的信息记录媒体。

本发明者的研究表明，在把本发明的 Cr-Ta-O 系材料用作界面层的情况下，无论膜的厚度是过厚或过薄，多次擦写时播放信号的抖动特性都劣化。过薄的情况下，是因为随着多次擦写，保护层材料扩散到记录膜中；膜过厚的情况下，虽然多次擦写时的播放信号抖动的原因还不是很明确，但恐怕是因为 Cr-Ta-O 系材料的热膨胀系数过大，在膜过厚的情况下，热膨胀使激光束照射过的部分与其它部分之间产生龟裂，从而，使保护层材料扩散到记录膜中。详细的分析结果认为，合适的膜厚是 0.8nm 以上 8nm 以下；最好是 1.0nm 以上 3.0nm 以下。

因此，为了实现本发明的目的，只要使用以下所示的信息记录媒体就可以。

在基板上至少层叠有第一界面层、记录层、第二界面层、光吸收层和反射层，并通过激光束照射所述记录层来录放信息的光记录媒体中，其特征在于所述记录层是含有 Bi、Ge 和 Te 的相变材料，且与所述记录层相接的第一和第二界面层的至少一层中含有 Cr、Ta 和 O，且其膜厚在 0.8nm 以上 8nm 以下。

(1) 权利要求 1 所记载的信息记录媒体的特征在于记录层的组分比的范围是以 Bi、Ge、Te 为顶点的三角组分图上的由以下各点所围成的范围。

A1 (Bi<sub>3</sub>、Ge<sub>46.2</sub>、Te<sub>50.8</sub>)

A2 (Bi<sub>5</sub>、Ge<sub>46</sub>、Te<sub>49</sub>)

B1 (Bi<sub>13</sub>、Ge<sub>38</sub>、Te<sub>49</sub>)

B2 (Bi<sub>10</sub>、Ge<sub>38</sub>、Te<sub>52</sub>)

发明者研究为改善擦写时的信号劣化、加湿环境下的保存寿命的 Cr-Ta-O 系界面层的最适合的组分范围的结果如下所示。

(2) 在 (1) 中记载的信息记录媒体的特征在于从 Cr<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub> (0.05 ≤ y/x ≤ 0.7) 中至少选择上述界面层中的 Cr 和 Ta 的组分比。

在激光束入射侧设置有与记录层相接的第一界面层、在记录层的激光入射侧的反面侧设置有与记录层相接的第二界面层的情况下，使用本发明的界面层材料作为第一界面层时，有明显的效果；使用本发明的界面层作为第二界面层的情况下，与记录膜组分的组合会发生记录膜的结晶速度降低的弊病。但是，由于抑制多次擦写时的信号劣化的效果好，所以也可以使用 Cr-Ta-O 系界面层作为第二界面层。可是，这种情况下，考虑到上述的弊病，最佳的 Ta 的含量比可以比第一界面层中 Ta 的含量比小。

(3) 在 (1) 中记载的信息记录媒体的特征在于在激光束入射侧设置有与记录层相接的第一界面层、在记录层的激光入射侧的反对侧设置有与记录层相接的第二界面层；第二界面层的 Ta 的含量比低于包含在第一界面层中的 Ta 的含量比。

(4) 在 (1) 中记载的信息记录媒体的特征在于所述媒体的形状为圆盘状；所述第一、第二界面层的至少一个界面层的 Ta 含量沿内外方向组分呈梯度变化；外周侧的 Ta 含量比高于内周侧 Ta 的含量比。

本发明中，Cr-Ta-O 系界面层的膜厚的控制也是很重要的。作为实现以上的膜厚的方法，可以是首先通过溅射将可精确测定的膜厚（例如 50nm）的 CrTaO 系材料制成膜；求出单位时间内的制膜速率；用该速率以对应于以上的膜厚的时间制成膜。在没有获得所希望的特性的情况下，可以使用断面 TEM（透射式电子显微镜）等测定准确的膜厚。在用断面 TEM 等测定膜厚

的情况下，虽然膜厚可能未必均匀，但是这种情况下，并不妨碍把平均的膜厚定义为 Cr-Ta-O 界面层的膜厚，只要上述的平均膜厚是上述膜厚的范围，就不会丧失本发明的效果。

根据上述的说明，按照本发明，在记录层中使用作为高熔点相变材料的 Bi-Ge-Te 系相变材料，由此能够从低速记录到高速记录的宽范围内获得优良的录放特性；而且，把 Cr-Ta-O 界面层设置在与所述记录层相连接的第一、第二界面层的至少一层界面层内，这样，就能够提供多次擦写性能优良且在加湿环境下保存寿命也优良的光信息记录媒体。

#### 附图说明

图 1 是记录层三角组分图；

图 2 是本发明的实施例中所使用的光记录媒体的断面图。

#### 具体实施方式

以下详细说明本发明的实施方式。

图 2 是制成的光记录媒体的概要断面图。把聚碳酸酯基板 1 放在多个溅射室内，使用膜厚分布均匀重现性高的溅射装置在基板 1 上顺次形成第一电介质层 2、第一界面层 3、记录层 4、第二界面层 5、第二电介质层 6 和光吸收层 7，再在其上形成反射层 8。其中第一电介质层 2 的材料由  $(ZnS)_{80-}(SiO_2)_{20}$  mol% 构成，第一界面层 3 的材料由 Cr-Ta-O 构成，记录层 4 的材料由 Bi-Ge-Te 构成，第二界面层 5 的材料由 Cr-Ta-O 构成，第二电介质层 6 的材料由  $(ZnS)_{80-}(SiO_2)_{20}$  mol% 构成，光吸收层 7 的材料由  $(Cr)_{85} (Cr_2O_3)_{15}$  (at%) 构成，反射层 8 的材料由 AgCu (1wt%) Ca (500pm) 构成。在该反射层 8 上形成由紫外线固化的树脂构成的保护层 9 之后，制成贴合了 0.6mm 厚的基板的盘片。

这里使用的聚碳酸酯的基板 1 的表面上有螺纹状的跟踪用预制沟槽，沟槽的轨道和台面的轨道交互连续排列。

作为第一、第二电介质层的材料，除  $(ZnS)_{80-}(SiO_2)_{20}$  的混合物之外，还可以用改变混合比的混合物，或者使用  $SiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Al_2O_3$  等氧化物、 $Si-N$ 、 $Al-N$ 、 $Ge-N$  等氮化物。

作为光吸收层使用的材料，除 Cr<sub>85</sub>-CrO<sub>15</sub> 之外，还可以使用改变了 Cr-CrO 的组分比的材料，但是为了得到最适宜的光学折射率，Cr 的含量最好高于 70at%。另外，如果 Cr 含量很高，结晶结构会形成密排六方结晶，各结晶发展成柱状结晶体，就会在晶粒边界上产生应力，10 年左右的长期保存就会在叠层膜内产生龟裂。因此，Cr 的含量范围最好为 85-90 (at%)。

这样，可以抑制因长期保存造成的叠层膜内产生龟裂的问题。而且，结晶和非晶质之间的反射率差大，且可以进行修正，以使非晶质的光吸收率低于结晶体的光吸收率。

上述光吸收层的厚度的范围最好为 10nm 以上 50nm 以下，如果在 15nm 以上 35nm 以下，就可以在低速记录到高速记录的宽范围内得到良好的擦写特性。光吸收层有抑制擦写后波形畸变而提高擦写特性的效果，这是因为上述的记录层以其非晶质状态或结晶状态而记录层本身的光吸收率不同，通常，非晶质的光吸收率比结晶体的光吸收率大，所以非晶质部分的温升高，比预定的记录痕迹的宽度大。为了抑制这一现象，形成光吸收层由其本身吸收光，进行修正来使记录层的非晶质光吸收率小于结晶体的光吸收率，因而具有抑制波形畸变的效能，如果上述的吸收层的膜厚在 10nm 以下，这种效能就减半，如果膜厚在 50nm 以上，就会抑制在对记录层进行记录时产生的热量向反射层 8 的导热效果，从而得不到良好的擦写特性。由于结晶发展为柱状晶体，所以很容易在叠层膜中产生龟裂。

用作反射层的材料，除 AgCu (1wt%) Ca (500pm) 之外，还可以使用改变 AgCaCu 的组分比而以 Ag 为主要合金成分的材料。

按照如上构成，就可以提供低速记录到高速记录的宽范围内的 CAV 记录的相变记录层材料以及多次读写性能优良且具备加湿环境下的保存寿命也优良的界面层的信息记录媒体。

### 【实施例 1】

首先，研究在低速记录到高速记录的宽范围内可以进行 CAV 记录的相变材料，按如下的过程制作如图 2 所示的构造的盘片。

把直径 120mm、厚度 0.6mm 的聚碳酸酯基板 1 放在多个溅射室内，首先用膜厚分布均匀且重现性高的溅射装置，在基板 1 上形成膜厚 150nm 的由

(ZnS)<sub>80-</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>mol%构成的材料，作为第一电介质层2；然后，形成膜厚2nm的由Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>构成的材料，作为第一界面层3；再在其上形成膜厚9nm由Bi-Ge-Te构成的材料，作为记录层4。作为Bi-Ge-Te的形成方法，是在一个溅射室里，安装两个溅射靶，一个是GeTe靶，另一个是BiGeTe靶，改变两个靶的溅射能量，同时溅射两个靶，来调整各记录层的组分。然后，形成膜厚2nm的由Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>构成的材料，作为第二界面层5；再在其上形成膜厚30nm的由(ZnS)<sub>80-</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>mol%构成的材料，作为第二电介质层6；再在第二电介质层6上面形成膜厚25nm的由Cr<sub>85</sub>-CrO<sub>15</sub>(at%)构成的材料，作为光吸收层7；之后，形成厚100nm的由AgCu(1wt%)Ca(500pm)构成的材料，作为反射层8。在反射层8上形成由紫外线固化树脂构成的保护层9之后，制成贴合了0.6mm厚的基板的盘片。

为了对这种盘片进行初始结晶化，用半导体激光器(波长810nm)照射具有激光斑尺寸为1×50μm的椭圆形光束的激光，对盘片整个面进行初始结晶化。

然后，说明用来评价录放特性的信息记录装置。例如，所使用的信息记录装置设置有在信息录放时向信息记录媒体进行激光照射的半导体激光器(波长655nm、数值孔径0.6)、控制该半导体激光器的输出的激光器驱动器、根据记录信息产生记录脉冲的波形发生器、波形等效电路和2值化电路。

在此例所使用的信息记录装置中，采用8—16调制，把痕迹边沿记录方式的记录边沿形成在信息记录媒体上，来记录信息。最短的痕迹的长度取为0.42μm。在此例中，把3T—14T的随机图形作为信息，在信息记录媒体上进行10次擦写记录，播放这些随机图形，评价信息记录媒体的抖动特性。为了进行保存寿命评价，进行加速试验。具体地说，把3T—14T的随机图形作为信息，在信息记录媒体上进行10次擦写记录，评价其抖动特性，将该盘片在90℃80RH%气氛的环境中存放16小时之后，再评价其抖动特性(档案式播放抖动特性)。存放前进行10次的擦写记录之后，进行一次擦写记录并评价抖动特性(档案式擦写)。在此例中，按低线速8.2m/s及高线速20.5m/s进行信息录放，分别评价抖动特性。其中，1T的长度，在低线速8.2m/s时为17.13ns，高线速20.5m/s时为6.852ns。以记录线速8.2m/s和20.5m/s使盘片旋转，用

数值孔径 0.6 的物镜把波长 650nm 的半导体激光聚光在这样的盘片上，并通过基板 1 照射在记录层 4 上，进行录放。

这里，抖动特性的评价基准如下：

- ◎：抖动在 9%以下
- ：抖动在 10%以下
- ×：抖动在 10%以上

虽然 DVD-RAM 的标准是抖动低于 9%，但是作为评价的目标值取为 10%。

这是因为，实施例中，用除记录层以外完全相同的结构进行比较，但是按照各自记录层的组分也能使膜结构最适当，或者与记录层相接的第一界面层、第二界面层的组分等也能使会抖动产生 1%左右的下降，所以，将评价的目标值升高到 10%。

对沟槽和台面双方的轨迹进行录放特性的评价，取其平均值。

评价的结果如表 1 所示。

由表 1 可知，从 2 倍速的线速 8.2m/s 到 5 倍速的线速 20.5m/s 的宽范围内，表现出良好的特性的是：试样 No.3、4、6、7、9、11、12、13、15、16~20、22、27。因此，在使用 Bi-Ge-Te 系合金作为光记录媒体的记录层材料的情况下，作为实用的组分范围是在以 Bi、Ge、Te 为顶点的三角组分图上的 ( $Bi_3$ 、 $Ge_{46.2}$ 、 $Te_{50.8}$ )、( $Bi_5$ 、 $Ge_{46}$ 、 $Te_{49}$ )、( $Bi_{13}$ 、 $Ge_{38}$ 、 $Te_{49}$ )、( $Bi_{10}$ 、 $Ge_{38}$ 、 $Te_{52}$ ) 各点围成的范围。而且，在以 Bi、Ge、Te 为顶点的三角组分图上的 ( $Bi_{5.5}$ 、 $Ge_{44}$ 、 $Te_{50.5}$ )、( $Bi_6$ 、 $Ge_{44}$ 、 $Te_{50}$ )、( $Bi_8$ 、 $Ge_{41}$ 、 $Te_{51}$ )、( $Bi_9$ 、 $Ge_{41}$ 、 $Te_{50}$ ) 的各点围成的范围内的组分所得的特性更为优秀。

这一结果表明，在添加了比 GeTe 和  $Bi_2Te_3$  的连接线上的 Ge 过量的 Ge 的区域内，结晶/非晶质之间的折射率差较大，不仅保持了结晶温度高、激活能也大的所谓 GeTe 的优点，而且结晶速度高，能够获得高速记录下仍表现出良好的擦除特性。但是，由于 Ge 的太过量的添加，会引起结晶速度的下降，因此要添加得适度过量。对于 Bi 的量，在过量添加 Bi 的区域内，结晶速度过快，在低线速度时记录痕迹发生再结晶，引起初期特性的恶化，或者结晶温度下降，有可能使保存寿命恶化。

表 1 记录层组分与 2 倍速、5 倍速录放特性评价结果

试样 No	记录层组分 (at%)	2 倍速 (8.2m/sec)			5 倍速 (20.5m/sec)			综合 评价
		OW10 抖动	档案式 播放	档案式 擦写	OW10 抖动	档案式 播放	档案式 擦写	
1	Bi <sub>2</sub> Ge <sub>47</sub> Te <sub>51</sub>	◎	◎	◎	×	×	×	×
2	Bi <sub>3</sub> Ge <sub>47</sub> Te <sub>50</sub>	◎	◎	◎	×	×	×	×
3	Bi <sub>3</sub> Ge <sub>46.2</sub> Te <sub>50.8</sub>	◎	◎	◎	○	○	○	○
4	Bi <sub>4</sub> Ge <sub>45.5</sub> Te <sub>50.5</sub>	◎	◎	◎	○	○	○	○
5	Bi <sub>4</sub> Ge <sub>47</sub> Te <sub>47</sub>	◎	◎	◎	×	×	×	×
6	Bi <sub>5</sub> Ge <sub>46</sub> Te <sub>49</sub>	◎	◎	◎	○	○	○	○
7	Bi <sub>5</sub> Ge <sub>44.2</sub> Te <sub>50.8</sub>	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
8	Bi <sub>5</sub> Ge <sub>43</sub> Te <sub>52</sub>	○	×	○	○	○	○	×
9	Bi <sub>6</sub> Ge <sub>44</sub> Te <sub>50</sub>	◎	◎	◎	○	○	○	○
10	Bi <sub>6.5</sub> Ge <sub>41</sub> Te <sub>52.5</sub>	○	×	○	○	○	○	×
11	Bi <sub>7</sub> Ge <sub>44</sub> Te <sub>49</sub>	○	○	○	○	○	○	○
12	Bi <sub>7</sub> Ge <sub>42</sub> Te <sub>51</sub>	◎	◎	◎	○	○	○	○
13	Bi <sub>7</sub> Ge <sub>43</sub> Te <sub>50</sub>	◎	○	○	○	○	○	○
14	Bi <sub>7</sub> Ge <sub>40</sub> Te <sub>53</sub>	×	×	×	○	○	○	×
15	Bi <sub>7</sub> Ge <sub>41</sub> Te <sub>52</sub>	○	×	○	○	○	○	×
16	Bi <sub>8</sub> Ge <sub>39</sub> Te <sub>53</sub>	○	×	○	○	○	○	×
17	Bi <sub>8</sub> Ge <sub>41</sub> Te <sub>51</sub>	○	○	○	○	○	○	○
18	Bi <sub>10</sub> Ge <sub>38</sub> Te <sub>52</sub>	○	○	○	○	○	○	○
19	Bi <sub>9.2</sub> Ge <sub>39.8</sub> Te <sub>51</sub>	○	○	○	○	○	○	○
20	Bi <sub>9</sub> Ge <sub>41</sub> Te <sub>50</sub>	○	○	○	○	○	○	○
21	Bi <sub>10</sub> Ge <sub>37</sub> Te <sub>53</sub>	×	×	×	○	○	○	×
22	Bi <sub>11</sub> Ge <sub>38.5</sub> Te <sub>50.5</sub>	○	○	○	○	○	○	○
23	Bi <sub>12</sub> Ge <sub>37</sub> Te <sub>51</sub>	×	×	×	○	○	○	×
24	Bi <sub>6</sub> Ge <sub>46</sub> Te <sub>48</sub>	◎	○	○	×	×	×	×
25	Bi <sub>8</sub> Ge <sub>44</sub> Te <sub>48</sub>	◎	○	○	×	×	×	×
26	Bi <sub>13</sub> Ge <sub>39</sub> Te <sub>48</sub>	○	○	○	×	×	×	×
27	Bi <sub>13</sub> Ge <sub>38</sub> Te <sub>49</sub>	○	○	○	○	○	○	○

### 【实施例 2】

在实施例 1 中，明确了可以从低速记录到高速记录宽范围内进行 CAV 记录的相变记录层材料的最佳组分。

本实施例中，研究具有多次擦写性能优异且在加湿环境中具有优异的保

存寿命的界面层，使用了上述记录层的最合适的组分范围中被认为适宜于高速化的  $\text{Bi}_7\text{Ge}_{43}\text{Te}_{50}$  (at%)。

按照以下的步骤制作图 2 所示的结构的盘片。

把直径 120mm、厚度 0.6mm 的聚碳酸酯的基板 1 放在多个溅射室内，首先使用膜厚分布均匀、重现性高的溅射装置，在基板 1 上形成膜厚 150nm 的由  $(\text{ZnS})_{80-}(\text{SiO}_2)_{20}$  mol% 构成的材料，作为第一电介质层 2；然后，形成膜厚 2nm 的由 Cr-Ta-O 构成的材料，作为第一界面层 3。这里，作为 Cr-Ta-O 的形成方法，是在一个溅射室内安装两块靶，一块是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，另一块是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (40) - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -O (60)，同时溅射，通过改变溅射能来调整 Cr-Ta-O 的组分。在其上形成膜厚 9nm 的由  $\text{Bi}_7\text{Ge}_{43}\text{Te}_{50}$  (at%) 构成的材料，作为记录层 4。关于  $\text{Bi}_7\text{Ge}_{43}\text{Te}_{50}$  的成形方法与实施例 1 一样。之后，形成膜厚 30nm 的由  $(\text{ZnS})_{80-}(\text{SiO}_2)_{20}$  mol% 构成的材料，作为第二电介质层 6。再在第二电介质层 6 上，形成膜厚 25nm 的由  $\text{Cr}_{85}\text{-CrO}_{15}$  (at%) 构成的光吸收层 7。然后，形成膜厚 100nm 的由  $\text{AgCu}$  (1wt%) $\text{Ca}$  (500ppm) 构成的反射层 8。在反射层 8 上形成由紫外线固化树脂构成的保护层 9 之后，制成贴合了 0.6mm 的基板结构的盘片。

以后的步骤，与实施例 1 一样。

然后，用信息记录装置进行评价，以高线速 20.5m/s 进行多次擦写（反复记录），对 80000 次擦写后的抖动特性进行了评价。80000 次擦写后的抖动特性目标值是 14% 以下。而且，对沟槽轨迹进行多次擦写的评价。

测定位置选择了中间圆周，但是不用说，即使在内周或外周处进行多次擦写，其结果也一样。

评价了在 DVD-RAM 2 倍速的驱动器中（线速 8.2m/s）的错误率。评价方法是对从内周到外周整个区域记录随机图形进行评价，取样率为 1/160。

另外，将此盘片在 90°C 80RH% 的气氛的环境中，进行 16 小时的存放后，再进行错误率的评价。90°C 80RH% 的气氛的环境中，进行 16 小时的保存后的错误率的目标值是  $1 \times 10^{-3}$  以下。

评价的结果如表 2 所示。作为对比例，还列出了除用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  作为第一、第二界面层以外完全相同的盘片的评价结果。

这里，综合判定基准如下：

◎：反复擦写 800000 次抖动 10%以下、保存寿命试验  $1 \times 10^{-4}$  以下

○：反复擦写 800000 次抖动 14%以下、保存寿命试验  $1 \times 10^{-3}$  以下

×：反复擦写 800000 次抖动 14%以上、保存寿命试验  $1 \times 10^{-3}$  以上

表 2 界面层组分的 Ta 含量与多次擦写、加湿试验结果

试样 No	第1界面层 Ta 含量 (at%)	第2界面层 Ta 含量 (at%)	5倍速 (20.5m/sec) 多次擦写(抖动%)	驱动加湿 保存试验	综合 判定
1	0 (40%)	2 (37%)	13.3	$7.3 \times 10^{-5}$	○
2	0 (40%)	4 (34%)	12.8	$8.1 \times 10^{-5}$	○
3	0 (40%)	7 (30%)	10.4	$8.3 \times 10^{-5}$	○
4	0 (40%)	14 (20%)	10.6	$7.3 \times 10^{-5}$	○
5	0 (40%)	20 (12%)	11.4	$8.3 \times 10^{-3}$	×
6	0 (40%)	29 (0%)	12.2	$1.4 \times 10^{-2}$	×
7	2 (37%)	0 (40%)	13.2	$6.5 \times 10^{-5}$	○
8	4 (34%)	0 (40%)	12.6	$7.2 \times 10^{-5}$	○
9	7 (30%)	0 (40%)	10.1	$8.1 \times 10^{-5}$	○
10	14 (20%)	0 (40%)	8.8	$7.9 \times 10^{-5}$	◎
11	20 (12%)	0 (40%)	8.6	$4.3 \times 10^{-3}$	×
12	29 (0%)	0 (40%)	9.8	$2.3 \times 10^{-2}$	×
13	14 (20%)	7 (30%)	8.3	$6.8 \times 10^{-5}$	◎
14	14 (20%)	14 (20%)	8.8	$7.1 \times 10^{-5}$	◎
比较例	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.6	$6.3 \times 10^{-5}$	×

\* ( ) 内的数值是 Cr 含量

从表 2 可以看出，第一界面层的多次擦写性能及保存寿命良好的 Ta 含量的范围最好是 2 (at%) ~ 14 (at%)，在 Ta 含量取 14 (at%) 时，可以得到优异的多次擦写特性和保存寿命。就多次擦写特性而言，进一步增加 Ta 含量可得到良好的特性，但保存寿命变坏，用光学显微镜观察这些光记录媒体时，可以看到膜发生剥落。另一方面，对于第二界面层，多次擦写性能及保存寿命良好的 Ta 含量在相近的范围，比较适宜的是在 7 (at%) ~ 14 (at%) 的范围。对于多次擦写性能，与第一界面层的趋向不同，Ta 含量过多，趋于恶化，或者会发生第一界面层一样的剥落现象。对于 Ta 含量的升高引起的多次擦写性能的恶化的原因，推测不是因为记录层的结晶速度下降。

如条件 13、14 那样，第一界面层的 Ta 含量为 14 (at%)，第二界面层的 Ta 含量为 7 (at%)、14 (at%)，此时多次擦写性能、保存寿命性能同时显著提高。

如上所述，在 2 (at%) 以上 14 (at%) 以下的范围内选择界面层内包含的 Ta 含量，可以得到多次擦写性能和保存寿命性能均满意的界面层。也就是说，存在以下组分范围的 Cr 和 Ta 是很重要的：

$$2/37 \leq \text{Ta/Cr} \leq 14/20$$

如果用 x、y 来表示 Cr 和 Ta 的组分，则为：

$$\text{Cr}_{x}\text{Ta}_{y} (0.05 \leq y/x \leq 0.7)$$

### 【实施例 3】

本实施例中，探讨对应信息记录媒体的内外周结晶速度的 Cr-Ta-O 的组分。使用  $\text{Bi}_7\text{Ge}_{43}\text{Te}_{50}$  (at%) 作为实施例 2 同样记录层组分，用 Cr (20) Ta (14) O (66) 作为第一界面层的组分。对于第二界面层，作为在内外周区域控制 Ta 含量比的方法，是使用一块与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  靶不同尺寸的 Cr-Ta-O 靶，使得在外周处的 Ta 含量较高。这一次使用的第二界面层的 Cr 和 Ta 的组分比的范围，内周侧是由实施例 2 获得的结果，以  $\text{Cr}_{x}\text{Ta}_{y}$  来表示， $y/x=0.05$ ，外周侧的组分为： $\text{Cr}_{x}\text{Ta}_{y}$  ( $0.05 \leq y/x \leq 0.7$ )

对于评价方法，使用 DVD-RAM 2 倍速驱动器（线速度 8.2m/s），从内周到外周整个区域内记录随机图形，内周取区 0~区 2 的平均错误率，外周取区 32~区 34 的平均错误率，评价的取样率为 1/160。使用 DVD-RAM2 倍速的驱动器的原因说明如下。在上述实施例 1 中表明，在记录层中过量添加 Bi 可以提高记录层的结晶速度，以 2 倍速录放特性的评价结果变得很不好。同样对 DVD-RAM2 倍速的驱动器进行错误率的测定，结果表明，对于过量添加的 Bi 的记录层的结晶速度快的盘片，在 DVD-RAM2 倍速的驱动器测量的错误率超过了  $1 \times 10^{-3}$ 。即，对于记录层的结晶速度的评价，可以从用 DVD-RAM2 倍速的驱动器的错误率评价结果来判断。

评价结果如表 3 所示。作为对比例，还列出了除在第二界面层使用了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以外完全相同的盘片的评价结果。

这里，判定基准如下：

◎：内外周的错误率都在  $1 \times 10^{-4}$  以下

○：内外周的错误率都在  $5 \times 10^{-4}$  以下

×：内外周的错误率都在  $1 \times 10^{-3}$  以下

表 3 第二界面层组分的内外周的 Ta 含量与驱动器错误率

试样 No	第 2 界面层内周 Ta 含量 (at%)	第 2 界面层外周 Ta 含量 (at%)	驱动器错误率		判定
			内周	外周	
1	2% (37%)	2% (37%)	$6.3 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-4}$	○
2	2% (37%)	4% (34%)	$5.4 \times 10^{-5}$	$9.8 \times 10^{-5}$	◎
3	2% (37%)	7% (30%)	$7.3 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-5}$	◎
4	2% (37%)	14% (20%)	$7.1 \times 10^{-5}$	$8.2 \times 10^{-5}$	◎
比较例	0% (40%)	0% (40%)	$7.3 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-3}$	×

\* () 内的数值是 Cr 含量

从表 3 得到如下的结果：

1. 第二界面层的外周侧 Ta 的含量与内周侧同为 2% ( $x/y=0.05$ )，外周侧的错误率为  $4.8 \times 10^{-4}$ ，判定为○。

2. 第二界面层的外周侧的 Ta 含量为 4% ( $x/y=0.12$ )，内外周侧错误率均在  $1 \times 10^{-4}$  以下，判定为◎。

3. 第二界面层的外周侧的 Ta 含量为 7% ( $x/y=0.23$ )，内外周侧错误率均在  $1 \times 10^{-4}$  以下，判定为◎。

4. 第二界面层的外周侧的 Ta 含量为 14% ( $x/y=0.70$ )，内外周侧错误率均在  $1 \times 10^{-4}$  以下，判定为◎。

比较例：第二界面层中使用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，外周侧错误率为  $3.5 \times 10^{-3}$ ，判断为×。

从结果可知，在第二界面层使用 Cr-Ta-O，外周侧的 Ta 含量比内周侧的含量高，在 DVD-RAM2 倍速驱动器表现出良好的错误率性能，所以添加第二界面层 Cr-Ta-O 的 Ta 量使记录层的结晶速度降低下来。

综上所述，在使用 Bi-Ge-Te 作为记录层的信息记录媒体中，使用 Cr-Ta-O 作为第二界面层，选择外周侧的 Ta 含量比内周侧高，从而可以得到信息记录媒体的内外周侧记录层的结晶速度一致的信息记录媒体。

#### 【实施例 4】

本实施例中，探讨多次擦写性能优良且加湿环境下保存寿命的优异的界面层的膜厚。使用  $\text{Bi}_{17}\text{Ge}_{43}\text{Te}_{50}$  (at%) 作为实施例 2 同样的记录层组分，使用 Cr (20) Ta (14) O (66) 作为第一界面层的组分、使用 Cr (37) Ta (2) O (61) 作为第二界面层的分，来制成光信息记录媒体。

信息记录媒体的制作方法和实施例 2 一样，在从 0nm 到 30nm 的范围内

改变第一界面层的膜厚，第二界面层的膜厚固定为 2nm。

然后进行用信息记录装置的评价。以高线速 20.5m/s 进行信息的多次擦写（反复记录），评价 80000 次擦写后的抖动特性。80000 次擦写后的抖动特性目标值是 14%以下。而且，对沟槽轨迹进行多次擦写评价。

评价结果示于表 4。

由表 4 可知，多次擦写特性与膜厚的关系密切，过薄或过厚抖动性能都恶化。原因是，膜厚过薄的情况下，伴随着多次擦写，保护层材料扩散到记录层中，引起抖动特性恶化；膜过厚的情况下，恐怕是由于 Cr-Ta-O 系材料的热膨胀系数大，热膨胀使激光束照射的部分与其它部分之间产生龟裂，从而引起保护层材料扩散到记录层中。满足目标的膜厚在 0.8nm 以上 8nm 以下，如果是 1.0nm 以上 3nm 以下的膜厚，经过 8 万次擦写后，仍能得到 10%以下良好的抖动特性。

表 4 界面层膜厚与多次擦写评价结果

试样 No	第一界面层膜厚(nm)	第二界面层膜厚(nm)	5 倍速(20.5m/sec)多次擦写(抖动%)
1	0	2	22.3
2	0.5	2	15.6
3	0.8	2	13.2
4	1.0	2	9.8
5	1.3	2	8.7
6	1.5	2	8.5
7	1.8	2	8.3
8	2.0	2	8.6
9	2.5	2	8.9
10	3.0	2	9.4
11	3.5	2	10.2
12	4.0	2	11.3
13	5.0	2	12.5
14	6.0	2	13.7
15	7.0	2	13.6
16	8.0	2	13.9
17	9.0	2	14.8
18	10.0	2	15.4
19	15.0	2	17.3
20	20.0	2	19.2
21	25.0	2	23.6
22	30.0	2	25.8

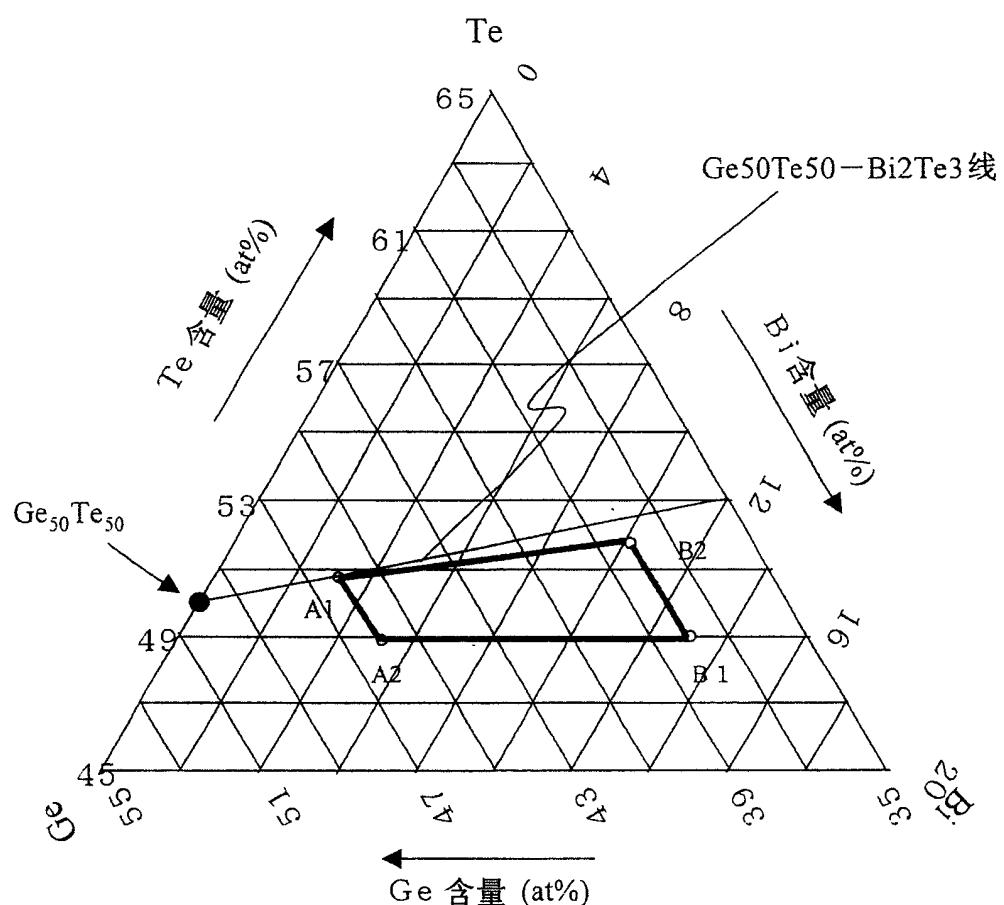


图 1

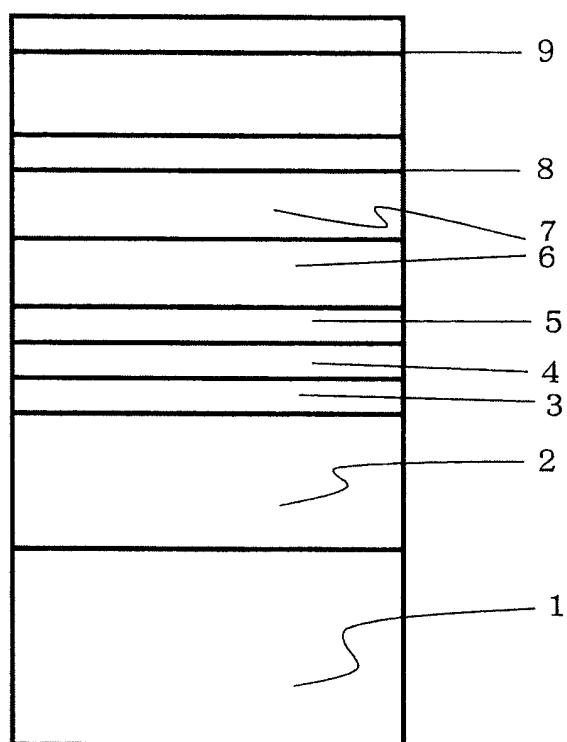


图 2