

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4577891号

(P4577891)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int.Cl.

F I

**B 4 1 M 5/26 (2006.01)**

B 4 1 M 5/26 X

**G 1 1 B 7/243 (2006.01)**

G 1 1 B 7/24 5 1 1

**G 1 1 B 7/24 (2006.01)**

G 1 1 B 7/24 5 2 2 A

**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 F

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-71254 (P2005-71254)  
 (22) 出願日 平成17年3月14日(2005.3.14)  
 (65) 公開番号 特開2006-192876 (P2006-192876A)  
 (43) 公開日 平成18年7月27日(2006.7.27)  
 審査請求日 平成19年7月2日(2007.7.2)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-210343 (P2004-210343)  
 (32) 優先日 平成16年7月16日(2004.7.16)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-210553 (P2004-210553)  
 (32) 優先日 平成16年7月16日(2004.7.16)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-366839 (P2004-366839)  
 (32) 優先日 平成16年12月17日(2004.12.17)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 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 100116481  
 弁理士 岡本 利郎  
 (74) 代理人 100094466  
 弁理士 友松 英爾  
 (72) 発明者 譚原 肇  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 柴田 清人  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、少なくとも、下部保護層、光照射による非晶質相と結晶相の可逆的相変化に伴う光学定数の変化を利用した相変化記録層、上部保護層、反射層を有し、相変化記録層が、 $Ge$   $Sb$   $Sn$   $Mn$   $X$  [ 5 25、45 75、10 30、0.5 20、0 15、+ + + + = 100 (原子%)、 $X$ は $In$ 、 $Bi$ 、 $Te$ 、 $Ag$ 、 $Al$ 、 $Zn$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ から選ばれる少なくとも一つの元素] からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】

相変化記録層が更に $Ga$ を7原子%以下含有することを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】

基板上に、 $Ag$ 又は $Ag$ 合金反射層、下部保護層、相変化記録層、上部保護層、接着層、カバー基板をこの順に有するか、或いは、 $Ag$ 又は $Ag$ 合金反射層、硫化防止層、下部保護層、相変化記録層、上部保護層、接着層、カバー基板をこの順に有することを特徴とする請求項1又は2記載の光記録媒体。

【請求項4】

下部保護層と相変化記録層の間に膜厚1～10nmの界面層を有し、界面層が $ZrO_2$ と $Y_2O_3$ と $TiO_2$ の混合物、 $SiO_2$ と $Nb_2O_5$ の混合物、又は $SiO_2$ と $Ta_2O_5$ の混合物からなることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光記録媒体。

10

20

## 【請求項 5】

相変化記録層と上部保護層の間に界面層を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の光記録媒体。

## 【請求項 6】

光入射側の保護層材料が、 $ZnS : SiO_2 = 60 \sim 85 : 40 \sim 15$  (モル%) となり、反射層側の保護層材料が、 $ZnS : SiO_2 = 30 \sim 85 : 70 \sim 15$  (モル%) からなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、相変化型光記録媒体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在実用化されている光記録媒体として結晶状態と非晶質 (アモルファス) 状態の可逆的相変化を利用した、いわゆる相変化型光記録媒体がある。その記録材料としては Sb、Te を母体とし Ag、In、Ge 等を添加した AgInSbTe 系、AgInSbTeGe 系材料がある。これらは CD-RW、DVD-RW、DVD+RW 媒体に用いられる。これらの相変化型光記録媒体は、何れも螺旋状又は同心円状の溝を有するプラスチック基板上に、下部保護層、記録層、上部保護層、反射層を基本とする積層構造を有し、2 値情報の記録・再生を行うものである。そして高密度、大容量化のため、媒体に照射する光の波長を、DVD で用いられている  $650 \sim 660 \text{ nm}$  から、青紫色領域である  $405 \text{ nm}$  の LD に変えたり、 $NA0.85$  の高 NA レンズを用いることにより、片面  $20 \text{ GB}$  以上の容量が可能になっている。

一方、DVD を記録再生可能とするために、NA を同じ  $0.65$  とする方式も考えられる。しかし、容量が  $NA0.85$  の場合より小さくなるため、本出願人は、アモルファス記録マークの周辺結晶部に対する占有率の違いで多値情報を記録し、記録容量  $20 \text{ GB}$  以上を達成する方法について既に提案している (非特許文献 1、特許文献 1 ~ 2)。

## 【0003】

この非特許文献 1 の技術について説明する。

図 1 に、マーク占有率と Rf 信号の概念図を示す。記録マークは各セルの略中心に位置している。記録マークが書換え可能な相変化材料の相状態或いは基板の凹凸形状として記録された位相ビットでも同じ関係となる。記録マークが基板の凹凸形状として記録された位相ビットの場合は、Rf 信号の信号利得が最大となるように位相ビットの光学的溝深さを  $\lambda/4$  (  $\lambda$  は記録再生レーザの波長 ) とする必要がある。Rf 信号値は、記録再生用の集光ビームがセルの中心に位置する場合の値で与えられ、1 つのセルに占める記録マークの占有率の大小によって変化する。一般的に Rf 信号値は、記録マークが存在しないときに最大となり、記録マークの占有率が最も高いときに最小となる。

このような面積変調方式により、例えば、記録マークパターン数 (多値レベル数) = 6 で多値記録を行うと、各記録マークパターンからの Rf 信号値は図 2 のような分布を示す。Rf 信号値は、その最大値と最小値の幅 (ダイナミックレンジ、DR) を 1 として正規化された数値で表記されている。記録再生は、 $\lambda = 650 \text{ nm}$ 、 $NA = 0.65$  (集光ビーム径 = 約  $0.8 \mu\text{m}$ ) の光学系を用いて行い、セルの円周方向長さ (以下、セル長と記す) を約  $0.6 \mu\text{m}$  とした。このような多値記録マークは、図 3 のような記録ストラテジで、記録パワー  $P_w$ 、消去パワー  $P_e$ 、ボトムパワー  $P_b$  のパワー及びその開始時間をパラメータとしてレーザ変調することにより形成できる。

## 【0004】

上記のような多値記録方式においては、記録線密度を上げていく (= セル長を短くしていく) と、次第に集光ビーム径に対してセル長の方が短くなり、対象となるセルを再生するとき、集光ビームが前後のセルにはみ出すようになる。そのため対象となるセルのマーク占有率が同じでも、前後のセルのマーク占有率の組合せにより、対象となるセルから再

10

20

30

40

50

生される R f 信号値が影響を受ける。即ち、前後のマークとの符号間干渉が起こるようになる。この影響で、図 2 に示すように、各パターンにおける R f 信号値は偏差を持った分布になる。即ち、対象となるセルがどの記録マークのパターンであるかを判定するためには、各記録マークから再生される R f 信号値の間隔が、前記偏差以上に離れている必要がある。図 2 の場合、各パターン番号の記録マークの R f 信号値の間隔と偏差はほぼ同等であり、記録マークパターンの判定ができる限界になっている。

#### 【 0 0 0 5 】

この限界を打破する技術として提案されたのが、非特許文献 1 に開示された、連続する 3 つのデータセルを用いた多値判定技術である。この技術は、連続する 3 つのデータセルの組み合わせパターン ( 8 値記録時、 $8^3 = 512$ 通り ) からなる多値信号分布を学習し、そのパターンテーブルを作成するステップと、未知データの再生信号結果から 3 連続マークパターンを予測した後、前記パターンテーブルを参照して再生対象となる未知信号を多値判定するステップとからなる。これにより、再生時に符号間干渉が生じるような従来のセル密度或いは S D R 値においても、多値信号判定のエラー率を低くすることが可能になった。ここで S D R 値とは、多値階調数を  $n$  とした時の各多値信号の標準偏差  $\sigma$  の平均値と、多値 R f 信号のダイナミックレンジ ( D R ) との比  $= \sigma / ( n \times D R )$  で表され、2 値記録におけるジッターに相当する信号品質である。一般に、多値階調数  $n$  を一定とすると、多値信号の標準偏差  $\sigma$  が小さいほど、且つダイナミックレンジ ( D R ) が大きいほど S D R 値は小さくなり、多値信号の分別性が良くなってエラー率は低くなる。逆に、多値階調数  $n$  を大きくすると、S D R 値は大きくなりエラー率は高くなる。

このような多値判定技術を用いると、例えば多値階調数を 8 に増やして、各 R f 信号値の分布が重なり合ってしまう図 4 のような場合でも、8 値の多値判定が可能となる。

#### 【 0 0 0 6 】

上記多値記録方式においても、前述の相変化記録材料を用いることができる。しかし、今後は、書き換え可能或いは 1 回記録可能な D V D - R / R W、D V D + R / R W 媒体、青色 L D により記録再生する書き換え可能な相変化媒体 ( B l u - r a y 規格 )、多値記録用相変化媒体において高速記録再生が要求される。これを可能にするためには、相変化記録材料の結晶化速度の高速化とマークの長期保存性の両立が課題となってくる。これまで用いられてきた S b<sub>70</sub> T e<sub>30</sub> 共晶組成を母体とする A g I n S b T e 系では限界がある。実際に D V D では、8 倍速相当乃至それ以上の記録線速ではマークの長期保存性が問題となり用いることができない。そこで、S b、T e を母体とする材料ではなく、S b を含む他の材料系を用いることで高速化及び保存安定性の両立が模索されている。これらの材料系としては、G a S b 系、G e S b 系がある。例えば特許文献 3 には、G e S b 系に I n を加えた材料が開示されており、添加元素として、S n、B i、Z n、G a 等を 10 原子 % 以下添加すると良いことも記載されている。このような材料としては、G a S b 系、G e S b 系がある。その他に G e S b S n I n 系 ( 特許文献 4 )、G e M n S b 系 ( 特許文献 5 )、G e S b S n に T e、I n、G a を添加する ( 特許文献 6 ) が挙げられるが、本発明の課題を解決するに足る材料ではない。

#### 【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 2 1 8 7 0 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 1 5 2 4 1 6 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 3 9 0 3 1 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 1 1 9 5 8 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 3 - 3 4 1 2 4 0 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 4 - 2 0 3 0 1 1 号公報

【非特許文献 1】Data Detection using Pattern Recognition, International Symposium on Optical Memory 2001, Technical Digest 2001, Pd - 27

【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

任意の長さのマーク長を制御よく記録でき、高線速記録が可能でしかも長期保存性の優れた相変化記録材料が、今後、高速化、大容量化の要求に伴って必要になってくる。特に、大容量になればなるほど高速記録再生の要求が高くなる。非晶質相であるマークの長さが  $0.1 \mu\text{m}$  付近で、しかもこの長さ近傍でマーク長をより制御良く記録することは、2 値及び多値記録に必須である。特に、多値記録では最短マークと最長マークの長さの差が小さく、しかもその間を細かくマーク長制御しなければならない。

また、多値記録方式においては、記録される溝の中でマークの面積を変化させ、そこから再生される反射信号電圧を等間隔に分割して情報を読み取るため、高温高湿環境下でのマークの消失やマーク長の変化だけでなく、マーク間の結晶状態の変化による反射率変動があっても、再生された信号のエラーが増大し情報が読めなくなってしまう。更に、光の波長が  $650 \text{ nm}$  と青紫色の  $405 \text{ nm}$  の両方の領域において、非晶質相と結晶相の光学定数の差が大きく取れる材料であることも、2 値及び多値記録に要求される。特に、多値記録は反射信号のレベルで情報を読み取るため、未記録状態である 0 レベルの反射率が高く、レベル間の反射信号電圧差が大きく、かつ最大レベル（例えば 8 値目の信号）と 0 レベルの信号差（いわゆる変調度）が大きいほど良い。

本発明は、これらの要求を満たす相変化記録材料及び最適な構成の相変化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】

## 【0009】

上記課題は、次の 1) ~ 6) の発明によって解決される。

1) 基板上に、少なくとも、下部保護層、光照射による非晶質相と結晶相の可逆的相変化に伴う光学定数の変化を利用した相変化記録層、上部保護層、反射層を有し、相変化記録層が、 $\text{Ge} \text{ Sb} \text{ Sn} \text{ Mn} \text{ X}$  [ 5 25、45 75、1030、0.5 20、0 15、 + + + + = 100 (原子%)、X は  $\text{In}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$  から選ばれる少なくとも一つの元素] からなることを特徴とする光記録媒体。

2) 相変化記録層が更に  $\text{Ga}$  を 7 原子% 以下含有することを特徴とする 1) 記載の光記録媒体。

3) 基板上に、 $\text{Ag}$  又は  $\text{Ag}$  合金反射層、下部保護層、相変化記録層、上部保護層、接着層、カバー基板をこの順に有するか、或いは、 $\text{Ag}$  又は  $\text{Ag}$  合金反射層、硫化防止層、下部保護層、相変化記録層、上部保護層、接着層、カバー基板をこの順に有することを特徴とする 1) 又は 2) 記載の光記録媒体。

4) 下部保護層と相変化記録層の間に膜厚  $1 \sim 10 \text{ nm}$  の界面層を有し、界面層が  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の混合物、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の混合物、又は  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の混合物からなることを特徴とする 1) ~ 3) の何れかに記載の光記録媒体。

5) 相変化記録層と上部保護層の間に界面層を有することを特徴とする 1) ~ 4) の何れかに記載の光記録媒体。

6) 光入射側の保護層材料が、 $\text{ZnS} : \text{SiO}_2 = 60 \sim 85 : 40 \sim 15$  (モル%) からなり、反射層側の保護層材料が、 $\text{ZnS} : \text{SiO}_2 = 30 \sim 85 : 70 \sim 15$  (モル%) からなることを特徴とする 1) ~ 5) の何れかに記載の光記録媒体。

## 【0010】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明の光記録媒体は 2 値及び多値記録が可能であるが、多値記録には、前述した非特許文献 1 の多値記録方法を採用することができる。

光記録媒体の構成例としては、図 5 に示すように、透明基板上に下部保護層、レーザー光の照射による非晶質相と結晶相の可逆的相変化に伴う光学定数の変化を利用した相変化記録層、上部保護層、反射層の順に積層したものが挙げられる。

透明基板は、レーザー光の波長帯域である少なくとも  $400 \sim 800 \text{ nm}$  の範囲で透明

10

20

30

40

50

であり、複屈折がより小さいことが望ましい。また、基板成形過程においても基板の半径位置毎に複屈折の分布を生じることがあるため、材料の複屈折がより小さく成形後の分布も小さいことが要求される。複屈折が無いということではガラス基板が好ましいが、より安価なポリカーボネート製基板を用いることが多い。

また、基板には、一般に、溝深さ  $20 \sim 35 \text{ nm}$ 、溝幅  $0.2 \sim 0.3 \text{ }\mu\text{m}$ 、溝ピッチ  $0.40 \sim 0.50 \text{ }\mu\text{m}$  の案内溝を設ける。

#### 【0011】

下部保護層材料としては、酸化物、窒化物、炭化物、及びこれらの混合物が挙げられるが、波長  $400 \text{ nm}$  付近での透過率がより高い材料が適している。 $\text{SiC}$  などの炭化物で光吸収が大きいものは適さないが、数  $\text{nm}$  の薄い膜厚とし、酸化物、窒化物の保護層と組み合わせる光吸収機能を持たせるための層として用いることはできる。中でも、 $\text{ZnS}$  と  $\text{SiO}_2$  の混合物 ( $\text{ZnSSiO}_2$ ) であって、 $\text{ZnS} : \text{SiO}_2 = 30 \sim 90 : 70 \sim 10$  (モル%) のものが好ましく、 $\text{ZnS} : \text{SiO}_2 = 60 \sim 85 : 40 \sim 15$  がより好ましい。この材料を用いれば、繰り返し記録、高温環境下での膜自身の結晶化が抑制され、高い記録感度を維持でき、繰り返し記録時の膜変形も抑えられる。

また、下部保護層を2層又は多層にする場合もある。繰り返し記録を行なった場合に、記録回数が増えるにつれて、記録層と下部保護層の間で保護層を構成する元素の記録層内への拡散が起きるため、図6に示すように、下部保護層と記録層の間に界面層を設けてもよい。更に記録層と上部保護層の間にも界面層を設けることができる(図示せず)。

#### 【0012】

更に別の構成としては、基板上に  $\text{ZnSSiO}_2$  以外の酸化物、窒化物、又はそれらの混合物を用いて、その上に  $\text{ZnSSiO}_2$  層、記録層の順に積層する構成がある。この層構成は、繰り返し記録時のレーザー光の放熱、つまり、熱が基板に到達する前に溝周辺部に放熱させることを目的とする。また界面層を敷く場合は、繰り返し記録特性の向上以外の目的として、用いる記録層材料によって、消去特性を向上させるための結晶化促進補助層の働きを持たせることもある。この場合は界面層が結晶状態(多結晶状態)にあって、記録層の核形成・成長を助ける作用がある。材料としては酸化物、炭化物、窒化物を用いるが、高温高湿下の長期保存性(アーカイバル保存)を損なわないようにするためには、膜厚は数  $\text{nm}$  の厚さが良い。

本発明では界面層は主に繰り返し記録特性を劣化させないことを目的として用い、特に青紫色レーザーを使用し、 $\text{ZnSSiO}_2$  の膜厚が  $30 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲にあるときに用いる。下部保護層と記録層の間に界面層を設けることにより、下部保護層が記録時の高温の熱により劣化し、屈折率の減少による反射率の低下及び記録特性の劣化が起こることを防止できる。

#### 【0013】

界面層の材料としては、透明でしかも屈折率が  $\text{ZnSSiO}_2$  と同じ  $2.3$  前後(波長  $405 \text{ nm}$  において)が良い。その原材料としては  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiN}$  などが挙げられるが、融点が高く、屈折率が約  $2.3$  の  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  の混合物、これに更に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を加えたもの、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の混合物、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の混合物が良い。スパッタ法で成膜する場合のターゲット材として用いるには、 $\text{ZrO}_2$  に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を  $3 \sim 8$  原子% 混合すれば大面積のターゲットを用いても割れないようにできる。 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  の混合物における各酸化物の割合(モル%)は、 $\{( \text{ZrO}_2 ) 1 - x ( \text{Y}_2\text{O}_3 ) x\} 1 - y ( \text{TiO}_2 ) y$  として、 $2 \leq x \leq 8$ 、 $10 \leq y \leq 70$  の範囲が良い。 $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZnO}$  の混合物や  $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  の混合物も光透過性、放熱性の面で好ましい。

界面層の膜厚は  $1 \sim 10 \text{ nm}$  が良い。 $1 \text{ nm}$  未満の膜を製膜することは難しく、 $10 \text{ nm}$  を超えると、熱伝導率が高くなって周辺に熱が広がり易くなり、記録感度が低下し記録特性が劣化する。更に、高温環境下に放置しておくと、結晶核生成・成長により記録マークが小さくなり、材料によっては消えてしまうことがある。

## 【 0 0 1 4 】

上部保護層も下部保護層と同じ  $ZnSSiO_2$  を用いるのが良い。但し、下部保護層よりも熱伝導率が低い方が記録感度が向上するので、混合割合としては  $ZnS : SiO_2 = 30 \sim 85 : 70 \sim 15$  (モル%) が好ましい。例えば、下部保護層側を  $ZnS : SiO_2 = 70 : 30$ 、上部保護層側を  $ZnS : SiO_2 = 80 : 20$  とすることが好ましい。

なお、ここで言う下部保護層とは、光入射面側の保護層のことであり、反射層側の保護層を上部保護層と呼ぶ。

## 【 0 0 1 5 】

反射層には  $Al$ 、 $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Pd$ 、 $Nd$ 、 $Ni$ 、 $Ti$ 、 $Au$ 、 $Bi$ 、 $In$  及びこれらの合金を用いる。高線速記録を行うためには、より熱伝導率が高い材料が適している。中でも  $Ag$  が良いが、 $Ag$  95 原子% 以上の合金でも良い。 $Ag$  合金の場合は  $Ag$  と熱伝導率が近い材料との合金が良く、 $Nd$ 、 $Cu$ 、 $Bi$ 、 $In$  の少なくとも 1 種を用い、添加量は高々 2 原子%、好ましくは 1 原子% 以下が良い。また、構造的にもレーザー光の波長が短くなると、膜表面の凹凸が反射信号の減少や信号のノイズの原因になることから、 $Ag$  合金にした方が良い。

上部保護層に  $ZnSSiO_2$  を用い、その上に  $Ag$  又は  $Ag$  合金反射層を設けると、高温環境下で  $Ag$  と  $S$  の化合物が形成され易く、特性が劣化してしまうので、両層の間に硫化物、窒化物、炭化物層を硫化防止層として設ける必要がある。

硫化防止層は、 $SiOC$ 、 $SiC$ 、 $ZnO$ 、 $MgO$ 、 $TiO_2$ 、 $TiO_2$  と  $TiC$  の混合物、 $ZrO_2$  と  $ZrC$  の混合物、 $Ta_2O_5$  と  $TaC$ 、 $Nb_2O_5$  と  $SiO_2$  の混合物が適している。或いは、前述した界面層材料をそのまま用いても良い。

下部保護層、上部保護層、硫化防止層、反射層の膜厚は、各々  $40 \sim 250 \text{ nm}$ 、 $5 \sim 20 \text{ nm}$ 、 $1 \sim 5 \text{ nm}$ 、 $100 \sim 180 \text{ nm}$  が良い。

## 【 0 0 1 6 】

記録層材料としては、 $Sb$ 、 $Te$  からなり、 $Sb : Te = 70 : 30$  (原子%) 近傍の共晶組成を元にして、 $Ge$ 、 $Ag$ 、 $In$ 、 $Ga$ 、 $Sn$ 、 $Zn$ 、希土類元素を添加した系として、 $Ag-In-Sb-Te$ 、 $Ge-In-Sb-Te$ 、 $Ge-Sb-Te$ 、 $Ge-Ag-In-Sb-Te$ 、 $Ge-Sn-Sb-Te$ 、 $Ge-Zn-Sb-Te$ 、 $Ga-Ge-Sb-Te$ 、 $Ga-Sb-Te$  がある。何れも組成は、 $60 \sim 80 \text{ Sb}$  (原子%)、 $10 \sim 30 \text{ Te}$  (原子%)、添加元素が  $5 \sim 15$  原子% である。

記録線速が低い場合は、これらの材料で十分な特性が得られるが、高い記録線速になると、初期の特性が良くても、高温環境下の保存特性が悪くなってしまう。この現象は、DVD の場合には記録線速  $14 \text{ m/s}$  よりも線速が高くなると現れるが、DVD に限らず、青色レーザーを用いた記録媒体でも同じである。

## 【 0 0 1 7 】

一方、多値記録の場合は、反射率の階調を利用して記録再生する方式であり、最低レベルの反射信号と最高レベルの反射率の差、即ちダイナミックレンジが大きいことが要求される。上記  $SbTe$  系の材料は、青色波長帯域では、赤色波長帯域に比べてダイナミックレンジが小さくなるため、青色レーザーを用いて多値記録する場合は、この値を大きくする材料が必要になってくる。従って、ダイナミックレンジと信頼性の向上が要求される。ダイナミックレンジを大きくするには、基本的に記録材料の結晶相とアモルファス相の光学定数 (屈折率) の差が大きいほど良い。これに適した記録材料として  $Sb$  をベースとした  $GaSb$ 、 $GeSb$ 、 $InSb$ 、 $SnSb$ 、 $ZnSb$  等がある。

光学定数に屈折率  $n$  と吸収係数  $k$  があるが、 $Ga : Sb = 14 : 86$  の場合の波長  $650 \text{ nm}$  付近の光学定数は、結晶状態の  $n$ 、 $k$  を  $n_c$ 、 $k_c$  とし、アモルファス状態の  $n$ 、 $k$  を  $n_a$ 、 $k_a$  とすると、各々、 $n_c = 3.41$ 、 $k_c = 4.67$ 、 $n_a = 4.36$ 、 $k_a = 2.81$  である。一方、波長  $405 \text{ nm}$  付近では  $n_c = 1.38$ 、 $k_c = 3.28$ 、 $n_a = 2.63$ 、 $k_a = 3.12$  である。従って、 $650 \text{ nm}$  付近での  $n = (n_a - n_c)$  は  $0.95$ 、 $405 \text{ nm}$  付近での  $n = (n_a - n_c)$  は  $1.25$  である。 $405 \text{ nm}$  では、 $k_a$ 、 $k_c$  の差は  $0.16$  と小さい。

10

20

30

40

50

## 【0018】

また、Ge : Sb = 50 : 50 の場合は、650 nm 付近では、 $n_c = 3.48$ 、 $k_c = 4.53$ 、 $n_a = 4.31$ 、 $k_a = 2.61$ 、405 nm 付近では、 $n_c = 1.37$ 、 $k_c = 3.29$ 、 $n_a = 2.53$ 、 $k_a = 2.98$  である。 $n$  は 650 nm 付近で 0.83、405 nm 付近で 1.16 である。

従って、最大記録線速 35 m/s 程度までであれば、GaSb、GeSb は好ましい材料である。Sb、Ga、Ge の組成は、50 Sb 95 (原子%)、Ga 5 (原子%) 又は Ge 50 (原子%) の範囲が良い。

しかし、Ge や Ga は結晶化速度を下げる効果があり、更に組成の変化に対する速度変化の範囲が広い。また、Sb 量が 80 原子% を超えると、初期化即ち媒体を作成した後に記録層を結晶相に相変化させるプロセスにおいて、媒体全体を均一に結晶化することが難しくなってくるため相が不均一になり、特に多値記録には用いることができない。高温環境下での信頼性もなくなり、書いた記録マークの端部が結晶化し劣化してしまう。

10

## 【0019】

GaSb は、Ga : Sb = 12 : 88 に共晶組成を持つ。この組成の記録層を下部保護層と上部保護層で挟み、上部保護層の上に Ag 合金反射層を設けて記録媒体とし、記録層を結晶相にしてから、盤面に 15 mW のパワーで 660 nm のレーザー光を照射すると、線速 15 m/s 付近から部分的にアモルファス相を形成し始める。Ga を更に多く入れるとアモルファス相を形成し始める線速が急激に下がり、しかも初期化が更に難しくなる。従って、Ga、Sb の 2 元だけでは、より低い記録線速である 10 m/s まで記録するのに十分な記録特性は得られない。

20

一方、GeSb は、Ge : Sb = 16 : 84 に共晶組成を持っている。先に述べたアモルファス相形成開始線速は 20 m/s である。しかし、この材料でも Ge、Sb の 2 元だけでは、線速 10 m/s まで記録するのに十分な記録特性が得られない。

## 【0020】

そこで、第 3 の添加元素により、初期化し易く記録線速が低速から高速まで調整でき、しかも結晶とアモルファス相の光学定数が大きい材料について検討した。

具体的には、Ge : Sb = 16 : 84 (原子%)、Ga : Sb = 12 : 88 (原子%) を元に、Sn を添加した場合について調べた。

(Ge<sub>16</sub>Sb<sub>84</sub>)<sub>100-x</sub>Sn<sub>x</sub>、(Ga<sub>12</sub>Sb<sub>88</sub>)<sub>100-y</sub>Sn<sub>y</sub> として、 $x$ 、 $y$  を変えた。 $x$ 、 $y$  共に、0、5、10、15、20、25 (原子%) と変えたところ、GeSnSb 系は、Sn 15 原子% まではアモルファス相形成開始速度が 2 m/s 程しか速くならなかったが、20 原子% 以上では更に 5 m/s 以上速くなった。一方、GaSnSb 系は、Sn を 5 原子% 添加しただけで、10 m/s 以上速くなった。

30

## 【0021】

更に、記録媒体を高温環境下 (80、85 % RH) に 200 時間保持して、結晶化後の未記録状態の反射率の変化を調べたところ、Sn の添加量が増えるにつれて反射率が減少し、特に GaSnSb 系の減少が大きかった。20 原子% 添加した場合は、約 5 % の反射率低下があった。一方、GeSnSb 系は、反射率は 2 % 以下であった。

多値記録の場合、情報を反射率の大きさに判別するので、このような変動は特性劣化になるため変化は小さい方が良い。しかし GeSnSb をそのまま用いる場合は、線速 10 m/s を超える高線速では適しているが、より低い線速では、Ge を 25 原子% よりも多く入れないと、良好な記録特性が得られない。一方、結晶相とアモルファス相の光学定数の差は、Sn を添加すると大きくなるので、2 値記録及び多値記録にとってダイナミックレンジが大きくなるため好ましい。

40

## 【0022】

そこで、上記知見を元に、各合金の特徴を生かしつつ、より低い記録線速に対応する方策を検討した結果、本発明者等は、GeSnSb 系に Mn を添加し、その量を調整すれば広い線速に対応できることを見出した。

即ち、組成式を Ge Sb Sn Mn として、5 25、45 75、1

50

0        30、0.5        20（原子％）である材料が好ましいことを見出した。この系では光学定数の差も大きく保たれる。更にMnを添加しても反射率は下がらず、しかも高温環境下の保存信頼性を向上させる。

Geは、25原子％を超えるとデータの保存信頼性は向上するが、繰り返しオーバーライト回数1000回以上の特性が悪くなる。また、最適な特性が得られる記録線速が遅くなり高線速化には適さなくなる。一方、5原子％未満になると、高速記録には適するが、データ保存性が悪化する。好ましくは10原子％以上である。

Sbは、45原子％未満では高線速記録に適さず、75原子％を超えると高線速記録には適するが、データ保存性が悪くなる。50～70原子％が好ましい範囲である。

#### 【0023】

Snは、10原子％未満では、高線速記録に適さず結晶状態の反射率も低くなる上に、結晶と非晶質相の光学定数差が小さくなり再生信号のSN比が下がる。30原子％を超えると、記録材料の融点、結晶化温度が下がり、信頼性が低下する。

Mnは、20原子％より多くなると、高線速化に適さなくなるし記録感度が悪くなる。好ましくは5原子％以下である。また、線速20m/sを超える高線速記録に用いる場合は、0.5原子％未満では添加効果が明らかでなく、好ましくは0.5原子％以上である。0.5原子％から1原子％の間の効果は、線速30m/s付近、DVDの場合では、8倍速にあたる28m/sを超える線速で明らかである。また、Mnは、他の添加元素Co、Ni、Alの金属元素やBi、Inに比べて、広い線速に適用できることも特徴である。

また、上記組成の材料にGaを5原子％以下添加することにより、結晶化温度が下がり、相変化記録媒体の製造過程、初期の記録再生評価を行う前に、アモルファス相である記録層を結晶相にする初期化工程において、記録に適した状態によりし易くすることができる。

更に、信頼性の向上、DOW向上のために元素Xとして、In、Bi、Te、Ag、Al、Zn、Co、Ni、Cuから選ばれる少なくとも一つの元素を添加する。その添加量（原子％）は、0        15が良い。その他に、Tb、Dy、Nd、Gd、Ti、Zr、Cr、Fe、Siの少なくとも1つの元素を添加しても良い。

記録層の膜厚は10～20nmが良い。

#### 【0024】

本発明の他の媒体構成として、図5、図6の各層の順序を逆にした構成がある。即ち、案内溝が設けられた基板の上に、反射層、上部保護層、記録層、下部保護層の順に積層するか（図5の逆）、或いは反射層、上部保護層、記録層、界面層、下部保護層の順に積層する（図7）。また、反射層にAg合金を用いる場合には、上部保護層との間に硫化防止層を設けてもよい。

この構成の場合の特徴は、基板の溝の角が鋭角ではなく、丸くなっていたり、トラック一周で、この状態が不均一になっても、その上に積層した反射層を付けることによって、その影響が小さくなり、マークが均一に記録できること、及び上部保護層の上に溝がなく、しかも複屈折の小さなカバー基板を貼ることで、カバー基板側から光を入射しても、複屈折の影響が小さく、特性が改善できる利点がある。ガラス基板を用いれば、機械特性も良くなるのでなお良い。しかし、厚さ0.6mmの基板を用いたとして、貼り合わせる接着層の厚さと基板の厚さを最適にしないと波面収差によりフォーカスがずれてしまう。

#### 【発明の効果】

#### 【0025】

本発明によれば、任意の長さのマークを制御よく記録でき、高線速記録が可能でしかも長期保存性の優れた相変化記録材料、更には波長650nmと405nmの両方の領域において、非晶質相と結晶相の光学定数の差が大きく取れる相変化記録材料を用いることにより、波長405nmのレーザーを用いてもダイナミックレンジが大きくとれ、多値記録特性が向上し、しかも信頼性の向上した光記録媒体を提供できる。



また、界面層の採用により繰り返し記録特性が向上した光記録媒体を提供できる。

また、従来と逆の層構成にすることにより記録特性が向上した光記録媒体を提供できる。

また、2値記録においても良好な特性が得られ、信頼性の高い大容量光記録媒体を提供できる。

#### 【実施例】

#### 【0026】

以下、実施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。

#### 【0027】

#### 実施例1～3

溝深さ21nm、溝幅0.30μm、溝ピッチ0.45μmの案内溝を有する厚さ0.6mmの低複屈折のポリカーボネート基板（製品名ST3000、帝人バイエルポリテック社製）の上に、ZnSSiO<sub>2</sub>（70：30モル%）からなる膜厚41nmの下部保護層、表1の実施例1～3に示す各組成の材料からなる膜厚14nmの記録層、ZnSSiO<sub>2</sub>（80：20モル%）からなる膜厚6nmの上部保護層、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>：SiO<sub>2</sub>=80：20（モル%）からなる膜厚4nmの硫化防止層、Ag<sub>99.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>（原子%）からなる膜厚140nmの反射層を順次スパッタリングにより積層した。

次いでその上に、膜厚7μmの紫外線硬化樹脂（大日本インキ製SD318）をスピンコート法で設けて環境保護層とし、更にその上に、膜のない厚さ0.6mmのカバー基板を厚さ10μmの紫外線硬化型樹脂（日本化薬DVD003）で貼り合わせ、実施例1～3の光記録媒体を得た。

これらの光記録媒体の記録層をLD波長800nm、ビーム径200μm×1μm（半径方向×トラック方向）の大口径LDを用いた初期化装置で結晶化した。CLV（constant linear velocity）方式を採用し、線速3.0m/sで媒体を回転させ、一回転させる毎に36μm送りながら行なった。

別に、記録層の光学定数を測定するために、記録層の上下にZnSSiO<sub>2</sub>の保護層を設けたサンプルを作製し、同様に初期化装置で初期化した。実施例1で用いた記録層の初期化前後の光学定数はn<sub>a</sub>=1.09、k<sub>a</sub>=3.32、n<sub>c</sub>=2.36、k<sub>c</sub>=3.19であった。また、n=1.27であった。

#### 【0028】

これらの光記録媒体の記録再生は、波長405nmのLD（レーザーダイオード）、対物レンズの開口径率（NA）0.65、ビーム径0.54μmのピックアップヘッドが搭載された装置を用いて行った。媒体の盤面に照射される記録パワー（P<sub>w</sub>）は最大10mW、消去パワー（P<sub>e1</sub>、P<sub>e2</sub>）は記録パワーの40～60%の大きさとした。ボトムパワー（P<sub>b</sub>）は、信号再生パワー0.6mWより低い0.1mWとした。

基本セル長を0.24μmとし、この中に8値の多値記録を行なった。記録線速は6m/sとした。記録マークを形成するための記録方法は、図8のように、短いマーク、即ちレベル“1”（以下M1と呼ぶ。同様にレベル“7”をM7と呼ぶ。）のマークを記録する場合は、記録パワーの照射開始を基本セルの先頭からT<sub>m</sub>s遅らせて照射した。記録パワー照射時間T<sub>mp</sub>とその後のボトムパワー照射時間T<sub>c1</sub>で調整して、マーク面積を制御した。T<sub>mp</sub>は各レベルとも同じにして、T<sub>c1</sub>をレベル毎に変えた。

表2にM1～M7の各設定時間を示す。記録パワーP<sub>w</sub>と消去パワーP<sub>e</sub>の比P<sub>e</sub>/P<sub>w</sub>は0.62とした。記録するためのクロック周波数は25MHzとした。

M1～M7のマーク及びマークなしのM0からなる8値の情報をランダムに記録した。各レベルの反射信号の変動の揺らぎ、即ちSDRを測定するために、39セクタ（セクタ当たり1221個のセル数とする）分のデータを取り込んだ。

再生した信号は、フィルターを通して、トラック1周に存在する数kHzレベル以下の大きな反射信号の変動を除去した後に、先に記録したM0～M7の連続データを用いてAGC処理を行なった。このAGC処理とはM0～M7の振幅を基準に、その後に記録され

10

20

30

40

50

ているランダム信号の振幅変動差をなくし、一定レベルの振幅を持った信号に加工することである。更にその後、波形等価（EQ）回路を通して、特にM1、M2マークのように振幅の小さな信号を増幅させた。この信号を、取り込んで各レベルの反射電位の標準偏差を求め、SDR値を求めた。

図9に、実施例2の光記録媒体の記録層を用いて隣接する3トラックを記録し、中心トラックの記録信号を再生した場合のSDR及びダイナミックレンジ（DR）の記録パワー依存性を示す。

実施例1～3の媒体を80、85%RHの高温環境下に200時間放置して、未記録及び記録後の反射率を調べた。試験前と試験後で、変化は何れも1%以下の減少であった。予め最適な記録パワーで記録した場合（Archival）、及び保存試験後に記録した場合（Shelf）のSDR、ダイナミックレンジ（DR）の変化を表1に示すが、何れも劣化は小さく抑えられていた。

実施例2の媒体について、更に繰り返し再生特性を調べた結果を図10に示すが、100万回後も劣化は0.05%以下であった。

#### 【0029】

実施例4～19、比較例1～8

溝深さ22nm、記録する溝幅0.20μm、溝ピッチ0.32μmの案内溝を有する厚さ1.1mmの低複屈折のポリカーボネート基板（製品名ST3000、帝人バイエルポリテック社製）の上に、Ag<sub>99.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>（原子%）からなる膜厚140nmの反射層、SiCからなる膜厚2nmの硫化防止層、ZnSSiO<sub>2</sub>（80：20モル%）からなる膜厚10nmの上部保護層、表3の実施例4～19及び比較例1～8に示す各組成の材料からなる膜厚14nmの記録層、ZnSSiO<sub>2</sub>（70：30モル%）からなる膜厚40nmの下部保護層を順次スパッタリングにより積層し、その上に、厚さ0.1mmの粘着シートを貼って厚さ1.2mmの光記録媒体を得た。次いで、実施例1と同様にして初期化した。

これらの光記録媒体を用いて、構成元素の組成と記録特性の関係を調べた。

上記各光記録媒体に対し、波長405nm、NA0.85のピックアップヘッドを用いて、最短マーク長0.149μm、変調方式（1-7）RL、再生パワー0.30mWで記録再生した。記録線速は、表3に示すとおりであり、記録パワー/消去パワーは線速9.8m/s、29.5m/s、39.4m/sに対して各々、5.5mW/3.2mW、12mW/3mW、15mW/2.5mWで記録した。1トラック11回記録し、3track連続記録した後、2番目のトラックを再生した。

20m/sを越える記録線速において、記録時の記録パワー、ボトムパワーの照射時間を最適化して、マーク長nT（n=2～8）に対して、記録パワー照射パルスとボトムパワー照射パルスの組み合わせの数を2Tと3Tマークは1個、4Tと5Tマークは2個、6Tと7Tマークは3個、8Tマークは4個で記録した。

再生評価は、4.9m/sで再生し、ジッターを測定した。更に、媒体によっては記録後、80～85%RHの高温環境下に放置し、200時間後に取り出し再評価を行った。評価基準は、初期ジッターについては8.0%以下の場合を許容範囲とし、高温環境下に放置した後のジッターについては、初期ジッターからの変化量（ジッタ）が2%以下の場合を許容範囲とした。

表3の結果から、本発明で用いる相変化材料Ge-Sb-Sn-Mn-Xの、  
については、本発明1で規定する組成範囲を満足する必要があることが分かる。また、  
については、1～20原子%ならば問題ないことが分かる。

#### 【0030】

実施例20～23、比較例9～10

溝深さ27nm、記録する溝幅0.25μm、溝ピッチ0.74μmの案内溝を有する厚さ0.6mmのポリカーボネート基板の上に、ZnSSiO<sub>2</sub>（80：20モル%）からなる膜厚58nmの下部保護層、表3の実施例20～23及び比較例9～10に示す各組成の材料からなる膜厚14nmの記録層、ZnSSiO<sub>2</sub>（80：20モル%）からな

10

20

30

40

50

る膜厚 16 nm の上部保護層、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 80 : 20$  (モル%) からなる膜厚 4 nm の硫化防止層、Ag からなる膜厚 140 nm の反射層を順次スパッタリングにより積層し、その上に、膜厚 7  $\mu\text{m}$  の紫外線硬化樹脂 (大日本インキ製 SD318) をスピコート法で設けて環境保護層とし、更にその上に、厚さ 0.6 mm のカバー基板を、膜厚 15  $\mu\text{m}$  の紫外線硬化型樹脂 (日本化薬 DVD003) で貼り合わせて厚さ 1.2 mm の光記録媒体を得た。次いで、実施例 1 と同様にして初期化した。

これらの光記録媒体に対し、記録パワー 35 mW、消去パワー 8.3 mW、記録線速 27.9 m/s とし、マーク長 nT (n = 3 ~ 14) に対して、記録パワー照射パルスとボトムパワー照射パルスの組み合わせの数を 3 T マークは 1 個、4 T と 5 T マークは 2 個、6 T と 7 T マークは 3 個、8 T と 9 T マークは 4 個、10 T と 11 T マークは 5 個、14 T マークは 7 個で各パルス時間を最適化して記録した。1 トラックの記録回数 11 回とし、5 トラック連続記録した後、再生パワー 0.7 mW、線速 3.5 m/s で再生した。

そのときの初期ジッターの測定結果を表 3 に示すが、Mn については、実施例 20 ~ 21 と比較例 9 から、0.5 原子% までは許容範囲であることが分かった。また、Ga については、7 原子% 以下ならば初期ジッターが許容範囲に収まること分かった。

#### 【0031】

##### 実施例 24 ~ 35

溝深さ 22 nm、記録する溝幅 0.20  $\mu\text{m}$ 、溝ピッチ 0.32  $\mu\text{m}$  の案内溝を有する厚さ 1.1 mm の低複屈折のポリカーボネート基板 (製品名 ST3000、帝人バイエルポリテック社製) の上に、 $\text{Ag}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  (原子%) からなる膜厚 160 nm の反射層、SiC からなる膜厚 3 nm の硫化防止層、 $\text{ZnSSiO}_2$  (80 : 20 モル%) からなる膜厚 5 nm の上部保護層、表 4 の実施例 24 ~ 35 に示す各組成の材料からなる膜厚 14 nm の記録層、 $\text{ZnSSiO}_2$  (70 : 30 モル%) からなる膜厚 40 nm の下部保護層を順次スパッタリングにより積層し、その上に、厚さ 0.1 mm の粘着シートを貼って厚さ 1.2 mm の光記録媒体を得た。次いで、実施例 1 と同様にして初期化した。

これらの光記録媒体に対し、波長 405 nm、NA 0.85 のピックアップヘッドを用いて、記録線速 19.6 m/s、クロック周波数 264 MHz、最短マーク長 0.149  $\mu\text{m}$ 、変調方式 (1 - 7) RLL、再生パワー 0.35 mW、記録パワー (Pw) 9 mW、消去パワー (Pe) 3 mW で記録した。記録時の記録パワー、ボトムパワーの照射時間を最適化して、マーク長 nT (n = 2 ~ 8) に対して、記録パワー照射パルスとボトムパワー照射パルスの組み合わせの数を 2 T と 3 T マークは 1 個、4 T と 5 T マークは 2 個、6 T と 7 T マークは 3 個、8 T マークは 4 個記録した。Limit EQ により、各トラックを 11 回記録し、3 トラックを連続記録した 2 番目のトラックの記録を 4.9 m/s で再生し、初期ジッターを測定した。

結果を表 4 に示すが、何れも初期ジッターが 8.0 % 以下であった。

#### 【0032】

##### 実施例 36

記録層と下部保護層の間に、 $[(\text{ZrO}_2)_{97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_3]_{80}(\text{TiO}_2)_2$  (モル%) からなる膜厚 3 nm の界面層を設けた点以外は、実施例 2 と同様にして光記録媒体を作成し初期化したのち、実施例 2 と同じ記録再生装置を用いて、記録線速 6 m/s、記録パワー 8 mW、消去パワー 5 mW でオーバーライトを行った後の SDR の測定結果を図 11 に示す。

#### 【0033】

##### 実施例 37

溝深さ 21 nm、溝幅 0.30  $\mu\text{m}$ 、溝ピッチ 0.45  $\mu\text{m}$  の案内溝を有する厚さ 0.6 mm の低複屈折のポリカーボネート基板 (製品名 ST3000、帝人バイエルポリテック社製) の上に、 $\text{Ag}_{99.5}\text{Bi}_{0.5}$  (原子%) からなる膜厚 140 nm の反射層、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 80 : 20$  (モル%) からなる膜厚 3 nm の硫化防止層、 $\text{ZnSSiO}_2$  (80 : 20 モル%) からなる膜厚 12 nm の上部保護層、実施例 2 と同じ材料からなる膜厚 14 nm の記録層、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 80 : 20$  (モル%) からなる

膜厚 3 nm の界面層、 $ZnSSiO_2$  (70 : 30 モル%) からなる膜厚 42 nm の下部保護層を順次スパッタリングにより積層し、その上に、溝のない同じ基板 (厚さ 0.6 mm のカバー基板) を膜厚 15  $\mu m$  の紫外線硬化型樹脂 (日本化薬 DVD003) で貼り合わせて光記録媒体を得た。次いで実施例 1 と同様にして初期化した後、実施例 1 と同様にして記録線速 6 m/s で多値記録を行い SDR を評価した。図 12 に SDR の記録パワー依存性を示す。

【0034】

#### 実施例 38

記録層材料の Ge を 3 原子% 分 Ga に置き換えた点以外は、実施例 2 と同様にして光記録媒体を作成し評価したところ、記録パワー 7.5 mW で SDR が 2.6% に減少した。

【0035】

#### 実施例 39

溝深さ 22 nm、記録する溝幅 0.20  $\mu m$ 、溝ピッチ 0.32  $\mu m$  の案内溝を有する厚さ 1.1 mm の低複屈折のポリカーボネート基板 (製品名 ST3000、帝人バイエルポリテック社製) の上に、 $Ag_{99.5}Bi_{0.5}$  (原子%) からなる膜厚 140 nm の反射層、SiC からなる膜厚 2 nm の硫化防止層、 $ZnSSiO_2$  (80 : 20 モル%) からなる膜厚 10 nm の上部保護層、実施例 1 と同じ材料からなる膜厚 14 nm の記録層、 $ZnSSiO_2$  (70 : 30 モル%) からなる膜厚 40 nm の下部保護層を順次スパッタリングにより積層し、その上に、厚さ 0.1 mm の粘着シートを貼って厚さ 1.2 mm の光記録媒体を得た。次いで、実施例 1 と同様にして初期化した。

この光記録媒体に対し、波長 405 nm、NA 0.85 のピックアップヘッドを用いて、記録線速 4.9 m/s、クロック周波数 66 MHz、最短マーク長 0.149  $\mu m$ 、変調方式 (1-7) RLL、再生パワー 0.35 mW、記録パワー (Pw) 4.5 mW、消去パワー (Pe) 3.2 mW で記録した。記録時の記録パワー、ボトムパワーの照射時間を最適化して、マーク長 nT (n = 2 ~ 8) に対して、記録パワー照射パルスとボトムパワー照射パルスの組み合わせの数を (n - 1) 個として記録した。

信号再生を行う際に、波形等価方法として Limit EQ により、ジッターを測定したところ、3トラックを連続記録した 2 番目のトラックの記録ジッターが 4.5%、変調度 0.61、反射率 17% となった。繰り返し記録を行ったところ、1000 回連続オーバーライト後のジッター増加は、2.0% であった。

【0036】

#### 実施例 40

溝深さ 22 nm、記録する溝幅 0.20  $\mu m$ 、溝ピッチ 0.32  $\mu m$  の案内溝を有する厚さ 1.1 mm の低複屈折のポリカーボネート基板 (製品名 ST3000、帝人バイエルポリテック社製) の上に、 $Ag_{99.5}Bi_{0.5}$  (原子%) からなる膜厚 140 nm の反射層、SiC からなる膜厚 2 nm の硫化防止層、 $ZnSSiO_2$  (80 : 20 モル%) からなる膜厚 10 nm の上部保護層、Ge : Sb : Sn : Mn : Te = 8 : 63 : 22 : 5 : 2 の組成、膜厚 14 nm の記録層、 $ZnSSiO_2$  (70 : 30 モル%) からなる膜厚 40 nm の下部保護層をスパッタリングにより順次積層し、その上に、厚さ 0.1 mm の粘着シートを貼って厚さ 1.2 mm の光記録媒体を得た。次いで、実施例 1 と同様にして初期化した。

この光記録媒体に対し、波長 405 nm、NA 0.85 のピックアップヘッドを用いて、記録線速 19.6 m/s、クロック周波数 264 MHz、最短マーク長 0.149  $\mu m$ 、変調方式 (1-7) RLL、再生パワー 0.35 mW、記録パワー (Pw) 9 mW、消去パワー (Pe) 5 mW で記録した。記録時の記録パワー、ボトムパワーの照射時間を最適化して、マーク長 nT (n = 2 ~ 8) に対して、記録パワー照射パルスとボトムパワー照射パルスの組み合わせの数を (n - 1) 個として記録した。

信号再生を 4.9 m/s で行い、Limit EQ により、ジッターを測定したところ、3トラックを連続記録した 2 番目のトラックの記録ジッターが 6.0%、変調度 0.61、反射率 20% となった。繰り返し記録を行ったところ、1000 回連続オーバーライ

10

20

30

40

50

ト後のジッター増加は、1%であった。

【0037】

【表1】

	記録層材料・組成 (原子%)	SDR(%)	SDR(%) DOW1000	archival		shelf	
				ΔS(%)	ΔDR(mV)	ΔS(%)	ΔDR(mV)
実施例1	Ge:Sb:Sn:Mn=20:53.5:20:6.5	2.80	3.10	0.15	-2	0.20	-5
実施例2	Ge:Sb:Sn:Mn=21:52.5:20:6.5	2.74	3.05	0.10	-5	0.15	-5
実施例3	Ge:Sb:Sn:Mn=13:53:20:14	2.68	3.05	0.25	-5	0.30	-5

【表2】

	Tms	Tmp	Tcl
M1	14.75	5.00	3.85
M2	14.00	5.00	5.60
M3	12.75	5.00	7.50
M4	10.25	5.00	9.75
M5	8.50	5.00	12.60
M6	6.75	5.00	16.60
M7	3.75	5.00	22.25

【表3】

	元素組成 at%					記録線速 m/s	初期ジッター (%)	Δジッター (%)
	Ge	Sb	Sn	Mn	Ga			
比較例1	3	70	20	7	0	29.5	9.4	5
実施例4	5	70	20	5	0	29.5	7.8	2
実施例5	7	70	20	3	0	29.5	7.0	1.7
実施例6	23	50	13	14	0	9.8	7.0	-
実施例7	25	50	13	12	0	9.8	7.9	-
比較例2	27	50	13	10	0	9.8	10.2	-
比較例3	23	40	20	17	0	9.8	9.3	-
実施例8	23	45	22	10	0	9.8	7.8	-
実施例9	23	50	20	7	0	9.8	6.5	-
実施例10	5	70	20	5	0	29.5	6.5	2
実施例11	5	75	15	5	0	29.5	8.0	2
比較例4	5	80	10	5	0	29.5	11	3
比較例5	15	70	5	10	0	29.5	11.5	-
実施例12	12	70	10	8	0	29.5	7.9	-
実施例13	9	70	15	6	0	29.5	6.8	-
実施例14	16	50	25	9	0	9.8	6.2	-
実施例15	13	50	30	7	0	9.8	8	-
比較例6	10	45	35	10	0	9.8	14	-
実施例16	25	45	15	15	0	9.8	7	-
実施例17	25	45	10	20	0	9.8	8	-
比較例7	25	45	5	25	0	9.8	11.8	-
比較例8	5	75	20	0	0	39.4	9.5	-
実施例18	5	75	19	1	0	39.4	7.9	-
実施例19	5	75	18	2	0	39.4	7.3	-
比較例9	13	70	17	0	0	27.9	10	-
実施例20	12.5	70	17	0.5	0	27.9	8.0	-
実施例21	12	70	17	1	0	27.9	7.9	-
実施例22	7	70	17	1	5	27.9	7.8	-
実施例23	5	70	17	1	7	27.9	8.0	-
比較例10	5	68	17	1	9	27.9	10	-

【表 4】

	元素組成 at%											初期シッター (%)
	Ge	Sb	Sn	Mn	In	Bi	Ag	Al	Zn	Co	Ni	Cu
実施例24	7.5	65.5	17.0	7.0	3	0	0	0	0	0	0	0
実施例25	10.0	62.5	18.0	6.5	0	3	0	0	0	0	0	0
実施例26	10.0	63.0	20.0	5.0	0	0	2	0	0	0	0	0
実施例27	10.0	62.0	17.0	6.0	0	0	0	0	5	0	0	0
実施例28	7.5	64.5	19.5	5.5	0	0	0	0	0	3	0	0
実施例29	10.0	66.0	17.0	4.0	0	0	0	0	0	0	3	0
実施例30	10.0	65.5	17.0	4.5	0	0	0	0	0	0	0	3
実施例31	9.0	63.0	19.5	5.5	0	0	0	0	0	0	0	3
実施例32	6.5	62.5	11.0	5.0	5	5	5	5	0	0	0	0
実施例33	7.5	64.5	19.0	4.0	3	0	0	2	0	0	0	0
実施例34	8.5	64.5	19.0	4.0	2	0	0	0	0	0	2	0
実施例35	10	62.0	19.0	5.0	1	0	0	0	0	3	0	0

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】マーク占有率とRf信号の概念図。

【図2】非特許文献1の面積変調方式により、記録マークパタン数（多値レベル数）＝6で多値記録を行った場合の、各記録マークパタンからのRf信号値の分布を示す図。

【図3】図2の多値記録を行うための記録ストラテジを示す図。

【図4】多値階調数を8に増やすことにより、各Rf信号値の分布が重なり合ってしまう例を示す図。

10

20

30

40

50

【図 5】本発明の光記録媒体の層構成の一例を示す図。

【図 6】本発明の光記録媒体の層構成の他の例を示す図。

【図 7】本発明の光記録媒体の層構成の更に他の例を示す図。

【図 8】照射パルス波形を示す図。

【図 9】実施例 2 の光記録媒体の S D R 及びダイナミックレンジ ( D R ) の記録パワー依存性を示す図。

【図 10】実施例 2 の光記録媒体の繰り返し再生特性を示す図。

【図 11】実施例 3 6 の光記録媒体のオーバーライト後の S D R を示す図。

【図 12】実施例 3 7 の光記録媒体の S D R の記録パワー依存性を示す図。

【符号の説明】

10

【 0 0 3 9 】

P w 記録パワー

P e 消去パワー

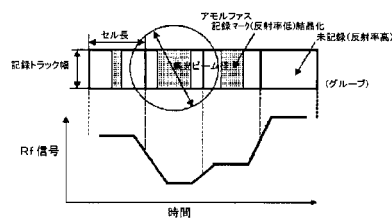
P b ボトムパワー

T m s 記録パワー照射開始時間

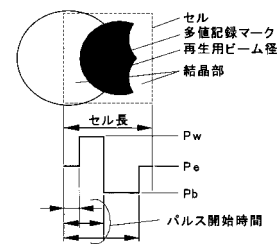
T m p 記録パワー照射時間

T c l ボトムパワー照射時間

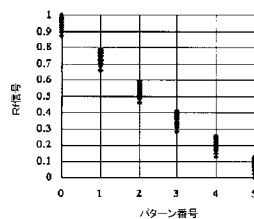
【図 1】



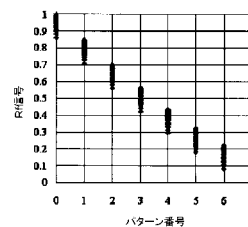
【図 3】



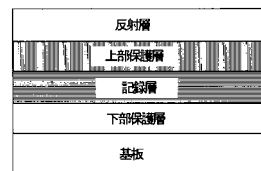
【図 2】



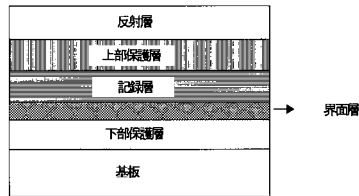
【図 4】



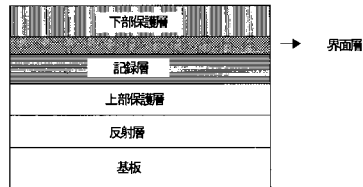
【図 5】



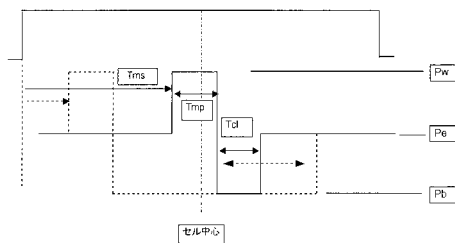
【図 6】



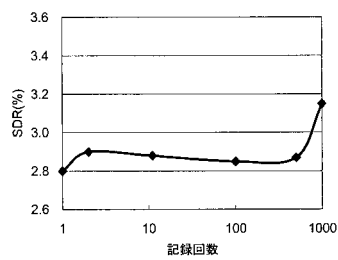
【図 7】



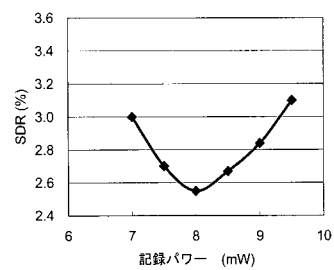
【図 8】



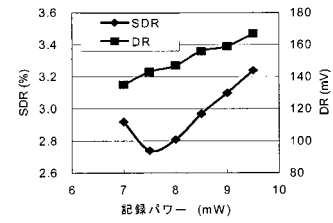
【図 11】



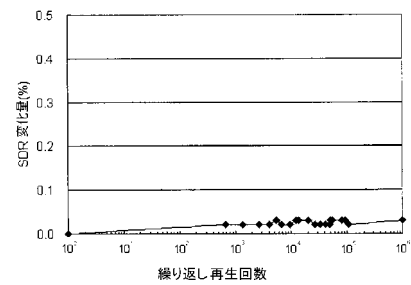
【図 12】



【図 9】



【図 10】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 1 1 B 7/258 (2006.01) G 1 1 B 7/24 5 3 8 H

- (72)発明者 花岡 克成  
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 金子 裕治郎  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内  
(72)発明者 岩佐 博之  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

審査官 川村 大輔

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 5 / 0 4 4 5 7 8 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 4 - 2 2 0 0 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 3 3 1 4 6 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 3 0 5 9 5 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 1 4 4 7 3 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 3 2 2 3 5 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 1 7 8 7 7 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 1 5 3 3 3 8 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B 4 1 M 5 / 2 6