

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02004/027770

発行日 平成18年1月19日 (2006.1.19)

(43) 国際公開日 平成16年4月1日 (2004.4.1)

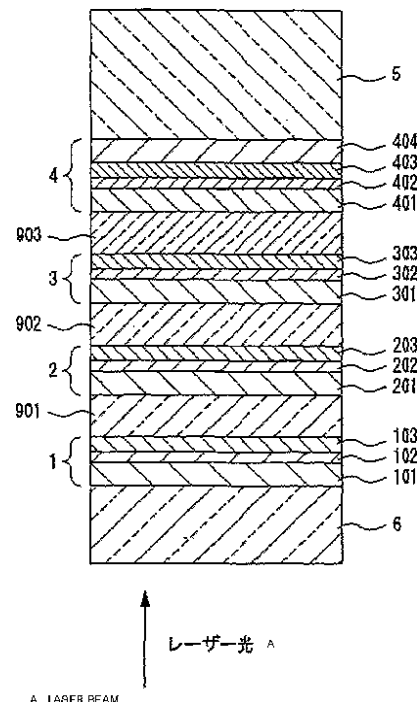
(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 1 1 B 7/24 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 2 2 P	2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/243 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 1 1	5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/26 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 2 2 A	5 D 1 2 1
B 4 1 M 5/26 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 2 2 Q	
	G 1 1 B 7/26 5 3 1	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2004-537575 (P2004-537575)	(71) 出願人	000005821
(21) 国際出願番号	PCT/JP2003/011809		松下電器産業株式会社
(22) 国際出願日	平成15年9月17日 (2003.9.17)		大阪府門真市大字門真1006番地
(31) 優先権主張番号	特願2002-271122 (P2002-271122)	(74) 代理人	110000040
(32) 優先日	平成14年9月18日 (2002.9.18)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	宇野 真由美
			大阪府茨木市沢良宜西3-5-20-105
		(72) 発明者	西内 健一
			大阪府枚方市招提平野町6-22
		(72) 発明者	児島 理恵
			大阪府門真市末広町35-7-402
		(72) 発明者	山田 昇
			大阪府枚方市楠葉丘1-4-2
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学情報記録媒体とその製造方法

(57) 【要約】

本発明の光学情報記録媒体は、少なくともm層 (mは、2以上の整数である。) の情報層を含み、各情報層は、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化する記録層を含む。m層の情報層をレーザー光入射側から第1～第mの情報層とした場合、第jの情報層 (jは、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。) に含まれる記録層を第jの記録層、第jの記録層が状態Aであるときの第jの情報層の透過率を TA_j (%)、第jの記録層が状態Bであるときの第jの情報層の透過率を TB_j (%) とすると、第jの情報層は $0 \leq |TA_j - TB_j| / (TA_j, TB_j)_{\max} \leq 0.10$ (但し、 $(TA_j, TB_j)_{\max}$ とは、 TA_j と TB_j のうち大きい方の値のことである。) の関係を満たす。さらに、第1～第m-1の記録層のうち少なくとも1つの記録層が、第mの記録層と複素屈折率 (屈折率をn、消衰係数をkとしたときの $n-ik$) の異なる材料にて形成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、前記基板上に設けられた少なくとも m 層 (m は、2 以上の整数である。) の情報層とを含む光学情報記録媒体であって、

前記 m 層の情報層は、それぞれ、光学的に互いに異なる状態 A と状態 B との間を非可逆的に変化する記録層を含んでおり、

前記 m 層の情報層をレーザー光入射側から第 1 ～第 m の情報層とした場合において、第 j の情報層 (j は、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。) に含まれる記録層を第 j の記録層とし、前記第 j の記録層が状態 A であるときの前記第 j の情報層の透過率を $T A_j$ (%)、前記第 j の記録層が状態 B であるときの前記第 j の情報層の透過率を $T B_j$ (%) とすると、第 j の情報層は、

$$0 \leq |T A_j - T B_j| / (T A_j, T B_j)_{\max} \leq 0.10$$

(但し、 $(T A_j, T B_j)_{\max}$ とは、 $T A_j$ と $T B_j$ のうち大きい方の値のことである。)

の関係を満たし、

第 1 ～第 $m-1$ の記録層のうち少なくとも 1 つの記録層は、第 m の情報層に含まれる第 m の記録層とは複素屈折率 (屈折率を n 、消衰係数を k としたときの $n - i k$) が異なる材料にて形成されていることを特徴とする光学情報記録媒体。

【請求項 2】

第 m の記録層が前記状態 A であるときと前記状態 B であるときとの屈折率の差を Δn_m 、消衰係数の差を Δk_m 、第 j の記録層が前記状態 A であるときと前記状態 B であるときとの屈折率の差を Δn_j 、消衰係数の差を Δk_j とすると、第 1 ～第 $m-1$ の情報層のうち少なくとも一つの情報層が、

$$|\Delta n_m| + |\Delta k_m| > |\Delta n_j| + |\Delta k_j|$$

の関係を満たす請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 3】

第 j の情報層が、

$$(T A_j + T B_j) / 2 \geq 50$$

の関係をさらに満たす請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 4】

第 1 ～第 m の記録層のうち少なくとも一つが酸化物を含む請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 5】

第 1 の記録層が酸化物を含む請求の範囲 4 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 6】

第 1 ～第 m の記録層のうち少なくとも一つが、 $T e - O - M$ (M は、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。) を含む請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 7】

第 1 ～第 m の記録層の全てが $T e - O - M$ を含む請求の範囲 6 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 8】

第 1 ～第 m の記録層のうち少なくとも一つは、他の記録層のうち少なくとも一つと、酸素原子含有濃度が異なる請求の範囲 7 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 9】

第 1 ～第 m の記録層においては、よりレーザー光入射側に近い位置に配置された記録層ほど酸素原子含有濃度が小さい請求の範囲 8 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 10】

第 1 の記録層の M 原子含有濃度は、第 2 ～第 m の記録層における M 原子含有濃度よりも大きい請求の範囲 6 に記載の光学情報記録媒体。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

第 1 ～ 第 m の記録層のうち少なくとも一つが、S b - O、S b - T e - O、G e - O、S n - O、I n - O、Z n - O、G a - O、M o - O、W - O 及び T i - O から選ばれる少なくとも一つを含む請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 1 2】

m が 4 以上である請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 1 3】

m が 4 であり、

(T A 1 + T B 1) / 2 ≥ 8 0、かつ、

(T A 2 + T B 2) / 2 ≥ 7 0、かつ、

(T A 3 + T B 3) / 2 ≥ 7 0

10

の関係を満たす請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 1 4】

第 1 ～ 第 m の記録層の厚さが 8 0 n m 以下である請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 1 5】

光学的に互いに異なる状態 A と状態 B との間を可逆的に変化し得る記録層を含む情報層がさらに設けられた請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 1 6】

基板上に複数の情報層が設けられた光学情報記録媒体を製造する方法であって、

20

光学的に互いに異なる状態 A と状態 B との間を非可逆的に変化し得る記録層を含む情報層を形成する工程を少なくとも m 工程 (m は、2 以上の整数である。) 含み、

前記 m 工程において形成される情報層をレーザー光入射側から第 1 ～ 第 m の情報層とした場合において、レーザー光入射側から j 番目に配置されている情報層を第 j の情報層 (j は、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。) 、前記第 j の情報層に含まれる記録層を第 j の記録層とし、前記第 j の記録層が状態 A であるときの前記第 j の情報層の透過率を T A j (%) 、第 j の記録層が状態 B であるときの第 j の情報層の透過率を T B j (%) とすると、第 j の情報層が、

$$0 \leq |T A j - T B j| / (T A j, T B j)_{\max} \leq 0.10$$

(但し、(T A j , T B j) m a x とは、T A j と T B j のうち大きい方の値である。)

30

の関係を満たすように、第 1 ～ 第 m - 1 の記録層のうち少なくとも 1 つの記録層を、第 m の情報層に含まれる第 m の記録層の材料とは複素屈折率 (屈折率を n 、消衰係数を k としたときの $n - i k$) が異なる材料にて形成することを特徴とする光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項 1 7】

前記 m 工程のうち少なくとも 1 つの工程において、

少なくとも T e 及び M (M は、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。) を含むターゲットと、少なくとも酸素ガスを含む成膜ガスとを用いて、反応性スパッタリングにより、T e - O - M を含む追記型の記録層を作製する請求の範囲 1 6 に記載の光学情報記録媒体の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、レーザー光の照射等の光学的な手段を用い、高密度、高速度での情報の記録再生が可能な光学情報記録媒体とその製造方法とに関するものである。

【背景技術】

大容量で、高速度での情報の記録再生が可能な情報記録媒体として、光磁気記録媒体や相変化形記録媒体等の光学情報記録媒体が知られている。これらの光学情報記録媒体は、記録材料にレーザー光を局所的に照射することにより生じる記録材料の光学特性の違いを記録として利用したものである。これらの光学情報記録媒体は、必要に応じてランダムアクセスが可能であり、かつ可搬性にも優れるという大きな利点を有しているため、近年ま

50

すまずその重要性が高まっている。例えばコンピュータを通じた個人データや映像情報等の記録や保存、医療分野、学術分野及び家庭用ビデオテープレコーダーの置き換え等、様々な分野での需要が高まっている。現在、これらの光学情報記録媒体について、アプリケーションの高性能化や画像情報の高性能化に伴い、さらに大容量化、高密度化、高速化を達成することが求められている。

さらなる高密度化を達成する手段の1つとして、複数の情報層を有する光学情報記録媒体が提案されており、例えば、追記型の材料を用いて形成された情報層を2層積層する技術等が提案されている（例えば、国際公開第98/09823号パンフレット参照。）。

しかし、このような2層以上の情報層を含む光学情報記録媒体を実現しようとする、レーザ光入射側からみて奥に位置する（レーザ光が入射する面から遠くに配置された）情報層に対して情報の記録再生を行う際、より手前（レーザ光入射側）に位置する情報層の影響を受ける可能性がある。即ち、手前の情報層の透過率が記録の有無によって変化する場合、手前の情報層を透過したレーザ光で奥に位置する情報層に対して情報の記録再生を行うと、レーザ光が透過する部分が情報層の記録部か未記録部かによって奥の情報層へ到達するレーザ光量が異なるために、正確な信号の記録及び再生が困難になる。これは、積層する情報層の層数が増すほど大きい問題となる。特に、追記型の光学情報記録媒体の中には、一情報層の透過率を例えば70%以上といった非常に高い値に設計できるものもあり、複数の情報層を積層して多層構造とすることが好ましいが、上記のような記録の有無による透過率差が生じる場合、実用上、多層構造の実現が困難となる。

以上のような問題に対し、例えば、手前に位置する情報層の記録部と未記録部との透過率差を小さくし、かつ手前の情報層の透過率を高く設計することによって、手前の情報層の記録の有無に関わらず奥の情報層への正確な記録再生を可能とする光学情報記録媒体が提案されている。このような光学情報記録媒体においては、情報層の記録部と未記録部との透過率差を小さく設計するための手段として、情報層に含まれる保護層の膜厚を調節する方法を用いている。

しかし、情報層に含まれる保護層の膜厚調節のみでは情報層の記録部と未記録部との透過率差を小さくできない記録材料も存在し、このような記録材料を用いる場合は上記のような技術を利用できない。

【発明の開示】

本発明の光学情報記録媒体は、基板と、前記基板上に設けられた少なくともm層（mは、2以上の整数である。）の情報層とを含む光学情報記録媒体であって、前記m層の情報層は、それぞれ、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化する記録層を含んでおり、前記m層の情報層をレーザ光入射側から第1～第mの情報層とした場合において、第jの情報層（jは、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。）に含まれる記録層を第jの記録層とし、前記第jの記録層が状態Aであるときの前記第jの情報層の透過率を $T A_j$ （%）、前記第jの記録層が状態Bであるときの前記第jの情報層の透過率を $T B_j$ （%）とすると、第jの情報層は、

$$0 \leq |T A_j - T B_j| / (T A_j, T B_j)_{\max} \leq 0.10$$

（但し、 $(T A_j, T B_j)_{\max}$ とは、 $T A_j$ と $T B_j$ のうち大きい方の値のことである。）

の関係を満たし、第1～第m-1の記録層のうち少なくとも1つの記録層は、第mの情報層に含まれる第mの記録層とは複素屈折率（屈折率をn、消衰係数をkとしたときの $n - i k$ ）が異なる材料にて形成されていることを特徴としている。

本発明の光学情報記録媒体の製造方法は、基板上に複数の情報層が設けられた光学情報記録媒体を製造する方法であって、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化し得る記録層を含む情報層を形成する工程を少なくともm工程（mは、2以上の整数である。）含み、前記m工程において形成される情報層をレーザ光入射側から第1～第mの情報層とした場合において、レーザ光入射側からj番目に配置されている情報層を第jの情報層（jは、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。）、前記第jの情報層に含まれる記録層を第jの記録層とし、前記第jの記録層が状態Aであるときの前記第jの

10

20

30

40

50

情報層の透過率を $T A_j$ (%)、第 j の記録層が状態 B であるときの第 j の情報層の透過率を $T B_j$ (%) とすると、第 j の情報層が、

$$0 \leq |T A_j - T B_j| / (T A_j, T B_j)_{\max} \leq 0.10$$

(但し、 $(T A_j, T B_j)_{\max}$ とは、 $T A_j$ と $T B_j$ のうち大きい方の値である。) の関係を満たすように、第 1 ～ 第 $m-1$ の記録層のうち少なくとも 1 つの記録層を、第 m の情報層に含まれる第 m の記録層の材料とは複素屈折率 (屈折率を n 、消衰係数を k としたときの $n - i k$) が異なる材料にて形成することを特徴としている。

【図面の簡単な説明】

図 1 は、本発明の光学情報記録媒体の一例を示す断面図である。

図 2 は、本発明の光学情報記録媒体の他の例を示す断面図である。

図 3 は、本発明の光学情報記録媒体に対して情報の記録再生を行う際に用いられる情報記録再生装置の一例を示す概略図である。

図 4 は、本発明の実施例において、第 1 の情報層を通して第 2 の情報層を再生した際の再生信号を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

本発明の光学情報記録媒体は、光学的に互いに異なる状態 A と状態 B との間を非可逆的に変化し得る記録層のうち、最も遠くに配置された記録層とそれより手前の記録層のうち少なくとも一つの記録層とで複素屈折率を異ならせ、情報層における透過率差を小さくしているもので、少なくとも二つの情報層が追記型の記録層を含む光学情報記録媒体において、正確な信号の記録再生を実現できる。なお、追記型の記録層は透過率を非常に高く設計できるものが多く、多層に積層することが可能となる場合が多い。このため、多層構造が実現可能な追記型の記録層を含む光学情報記録媒体について、本発明の光学情報記録媒体が好適に用いられる。

本発明の光学情報記録媒体においては、第 m の記録層が前記状態 A であるときと前記状態 B であるときとの屈折率の差を Δn_m 、消衰係数の差を Δk_m 、第 j の記録層が前記状態 A であるときと前記状態 B であるときとの屈折率の差を Δn_j 、消衰係数の差を Δk_j とすると、第 1 ～ 第 $m-1$ の情報層のうち少なくとも一つの情報層が、

$$|\Delta n_m| + |\Delta k_m| > |\Delta n_j| + |\Delta k_j|$$

の関係を満たすことが好ましい。これにより、情報層における透過率差を容易に小さくできる。

本発明の光学情報記録媒体においては、第 j の情報層が、

$$(T A_j + T B_j) / 2 \geq 50$$

の関係をさらに満たすことが好ましい。レーザー光入射側からみて遠くに配置された情報層に対しても、信号の記録再生をより正確に行なうことができるからである。

本発明の光学情報記録媒体においては、第 1 ～ 第 m の記録層のうち少なくとも一つが酸化物を含む追記型であることが好ましい。これにより組成を調整することで情報層の高い透過率を実現できる。

本発明の光学情報記録媒体においては、第 1 ～ 第 m の記録層のうち少なくとも一つが、 $T e - O - M$ (M は、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。) を含む追記型であってもよく、第 1 ～ 第 m の記録層の全てが $T e - O - M$ を含んでいてもよい。これにより、大きい信号振幅と高い透過率とを両立可能な光学情報記録媒体を実現できる。また、このとき、第 1 ～ 第 m の記録層のうち少なくとも一つは、他の記録層のうち少なくとも一つと、酸素原子含有濃度が異なることが好ましく、よりレーザー光入射側に近い位置に配置された記録層ほど酸素原子含有濃度が小さいことがより好ましい。これにより、手前に位置する情報層の記録状態と未記録状態との透過率差を容易に小さくできることに加え、手前の情報層の透過率を容易に高く設定できる。

本発明の光学情報記録媒体においては、第 1 の記録層の M 原子含有濃度を、第 2 ～ 第 m の記録層における M 原子含有濃度よりも大きくしてもよい。これにより、手前に位置する情報層の記録状態と未記録状態との透過率差を容易に小さくできることに加え、手前の情

10

20

30

40

50

報層の透過率を容易に高く設定できる。

本発明の光学情報記録媒体においては、第1～第mの記録層のうち少なくとも一つが、 Sb-O 、 Sb-Te-O 、 Ge-O 、 Sn-O 、 In-O 、 Zn-O 、 Ga-O 、 Mo-O 、 W-O 及び Ti-O から選ばれる少なくとも一つを含んでいてもよい。これにより、大きい信号振幅と高い透過率との両立が可能となる。

本発明の光学情報記録媒体においてmを4以上とすることは、大容量の記録媒体を実現できるので好ましい。また、mが4の場合は、

$$(\text{T A } 1 + \text{T B } 1) / 2 \geq 80、\text{かつ、}$$

$$(\text{T A } 2 + \text{T B } 2) / 2 \geq 70、\text{かつ、}$$

$$(\text{T A } 3 + \text{T B } 3) / 2 \geq 70$$

10

の関係を満たすことが好ましい。但し、 $\text{T A } 1$ 、 $\text{T B } 1$ は第1の情報層の透過率、 $\text{T A } 2$ 、 $\text{T B } 2$ は第2の情報層の透過率、 $\text{T A } 3$ 、 $\text{T B } 3$ は第3の情報層の透過率である。これにより、より奥に位置する情報層へ十分なレーザー光量を到達させることができる。

本発明の光学情報記録媒体においては、第1～第mの記録層の厚さが80nm以下であることが好ましい。より高透過率の情報層を実現しやすく、さらに、隣接マークへの熱的な影響を抑制できるからである。

本発明の光学情報記録媒体は、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を可逆的に変化し得る記録層を含む情報層をさらに含んでいてもよい。これによれば、種々のアプリケーションへの応用が可能な光学情報記録媒体が実現できる。

また、本発明の光学情報記録媒体の製造方法によれば、本発明の光学情報記録媒体を作製できる。例えば、前記m工程のうち少なくとも1つの工程において、少なくともTe及びM（Mは、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。）を含むターゲットと、少なくとも酸素ガスを含む成膜ガスとを用いて、反応性スパッタリングにより、 Te-O-M を含む追記型の記録層を作製することもできる。

20

以下、本発明の実施の形態について、より具体的に図面を参照しながら説明する。

図1には、基板5と光透明層6との間に、レーザー光入射側から順に第1の情報層1、第2の情報層2、第3の情報層3及び第4の情報層4が中間層901、902、903を介して積層された光学情報記録媒体の一例が示されている。本実施の形態においては、基板5はレーザー光入射側と反対側に配置され、光透明層6はレーザー光入射側に配置されている。レーザー光入射側からみてより近い位置に配置されている情報層は、より遠い位置に配置されている情報層へレーザー光を到達させる必要があるため、光透過性を有することが必要である。従って、本実施の形態の光学情報記録媒体では、第1～第3の情報層1～3は光透過性を有している。また、第4の情報層4は、第1～第3の情報層1～3を透過した光で情報の記録再生を行うため、高い記録感度を有することが好ましい。

30

第1の情報層1には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層101、第1の記録層102及び保護層103が含まれている。第2の情報層2には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層201、第2の記録層202及び保護層203が含まれている。第3の情報層3には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層301、第3の記録層302及び保護層303が含まれている。第4の情報層4には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層401、第4の記録層402、保護層403及び反射層404が含まれている。

40

基板5及び光透明層6は、光学情報記録媒体を傷や酸化から保護する役割を担う保護材である。光透明層6は、レーザー光を第1～第4の情報層1～4に到達させる必要があるため、レーザー光に対して透明な材料、或いは光吸収が生じたとしても無視できる程度に小さい材料（例えば、光吸収率10%以下の材料）を用いて形成される。本実施の形態においては、レーザー光を光透明層6の側から入射するが、基板5の側からレーザー光の入射を行ってもよい。この場合は、基板5についても同様にレーザー光に対して透明な材料を用いる必要がある。

基板5及び光透明層6の材料の例としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクレ

50

ト、ポリオレフィン系樹脂等の各種の樹脂、またはガラス等が挙げられる。

光透明層6としては、その膜厚がむらなく所定の膜厚範囲内となるように作製できればよく、例えば、成形等により所定の形状に作製した基板、シート状のものを所定の形状となるように加工したもの、または記録再生に用いるレーザー光に対して透明な紫外線硬化樹脂等を用いることができる。ここでいう光透明層6とは、後に述べる保護層101からみてレーザー光入射側に作製されている透明な層全体を指すものとする。例えば、透明なシートを透明な紫外線硬化樹脂によって貼り合わせた場合、これらの全体を光透明層6と称することとする。

光透明層6及び基板5の少なくともいずれか一方には、情報層と接する側の表面に、レーザー光を導くための案内溝またはピットが形成されていることが好ましい。

保護層101、103、201、203、301、303、401、403は、第1～第4の記録層102、202、302、402の保護と、これらの記録層での効果的な光吸収を可能にするといった光学特性の調節と、を主な目的として設けられる。保護層101、103、201、203、301、303、401、403の材料としては、例えば、ZnS等の硫化物、ZnSe等のセレン化物、Si-O、Al-O、Ti-O、Ta-O、Zr-O、Cr-O等の酸化物、Ge-N、Cr-N、Si-N、Al-N、Nb-N、Mo-N、Ti-N、Zr-N、Ta-N等の窒化物、Ge-O-N、Cr-O-N、Si-O-N、Al-O-N、Nb-O-N、Mo-O-N、Ti-O-N、Zr-O-N、Ta-O-N等の窒酸化物、Ge-C、Cr-C、Si-C、Al-C、Ti-C、Zr-C、Ta-C等の炭化物、Si-F、Al-F、Ca-F、La-F等の弗化物、その他の誘電体、またはこれらの適当な組み合わせ（例えば、ZnS-SiO₂等）等、上記目的が達成可能な材料を用いる。

反射層404は、Au、Ag、Cu、Al、Ni、CrまたはTi等の金属、或いはこれらの金属から適宜選択された金属の合金より形成することができる。反射層404は、放熱効果や記録層402での効果的な光吸収等の光学的効果を得るために設けられる。その膜厚は1nm以上であることが好ましい。これは、反射層404の膜厚を1nm以上とすると膜を均一な層状にすることができる、より高い放熱効果及び光学的効果を得られるからである。なお、本実施の形態においては、第4の情報層4にのみ反射層404が設けられた構成であるが、第1～第3の情報層1～3のいずれか、または全てに反射層が設けられていてもよいし、第4の情報層4に反射層404が設けられていなくてもよい。一般に、反射層を設けると情報層の透過率は低下するが、上記で述べた放熱効果や光学的効果により、高い信号品質を容易に得ることができる。このため、レーザー光の入射側に位置する第1～第3の情報層1～3については、反射層を設けるかどうか適宜設計を行うことが必要であり、反射層を設けた場合は、その厚さを例えば10nm以下といった非常に薄い膜厚とすることにより、情報層の高い透過率を保つ工夫をすることが必要である。

中間層901、902、903は、第1の情報層1～第4の情報層4を光学的に分離するために設ける層であり、レーザー光に対して透明な材料からなる。具体的には、紫外線硬化樹脂等を用いることができる。中間層901～903の膜厚は、第1～第4の情報層を互いに分離可能な程度に厚く、かつ4つの情報層が対物レンズの集光可能な範囲内となるような膜厚とすればよい。3層以上の情報層を積層する場合は、それぞれの中間層を互いに異なる厚さとすることが好ましい。なぜなら、中間層が同じ厚さの場合、情報層の位置が等間隔となり、レーザー光入射側からみて最も遠い情報層を記録再生する際に、手前に位置する情報層でレーザー光が焦点を結びうるため、クロストークが生じる可能性があるためである。

第1～第4の記録層102、202、302、402は、光学特性が異なる2つ以上の状態間（状態Aと状態B）をとりうる材料より形成される。本実施の形態においては、これら記録層のうち少なくとも2層以上について、この異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化しうる追記型の記録材料（1回のみ書き込み可能な材料）を用いる。これら記録層全てに追記型の材料を用いてもよい。記録層4層のうち2層または3層に追記型の材料を用いる場合は、それ以外の記録層に書き換え型の材料を用いればよい。この場合、消

10

20

30

40

50

去したくない情報と書き換えしたい情報とを、1枚の光学情報記録媒体に共存させることができるため、非常に便利で種々のアプリケーションへの応用が可能な光学情報記録媒体を提供できる。このときは、レーザー光入射側からみて近い位置に配置される記録層に追記型の材料を用いることが好ましい。これは、記録層に酸化物系の追記型の記録材料を用いた場合、高い透過率を容易に実現できるので、多層構造の光学情報記録媒体の設計が容易となるからである。以下では、第1～第4の記録層102、202、302、402の全てに追記型の記録材料を用いる例について説明する。このような材料の中でも、特に酸化物を含む材料は、その組成を調整することにより非常に高い透過率を実現できるので、多層の情報層を含む光学情報記録媒体の記録材料として用いることが望ましい。具体的な好ましい材料例としては、 Te-O-Pd 、 Te-O-Au 等の Te-O-M 系材料（但し、Mは、金属元素、半金属元素および半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。）が挙げられる。このような Te-O-M 系の記録材料の記録メカニズムは、次のように考えられる。

Te-O-M は、成膜直後では TeO_2 中に Te 、 Te-M およびMの微粒子が一様に分散された複合材料である。 Te-O-M にレーザー光を照射すると、膜が溶融され、その結果 Te や Te-M やMがより大きな結晶粒子となって析出するため、光学状態が変化し、その差を信号として検出できるというものである。

材料Mは、 Te の結晶化を促進させるために添加するものであり、 Te と結合を作りうる元素であればこの効果を得ることができる。 Te の結晶は、共有結合によって Te 原子がらせん状に連なった鎖状構造同士が、弱いファンデルワールス力によってお互いに結びつき合っている構造をもっている。 Te を溶融するには弱いファンデルワールス結合を断ち切れればよいので、 Te の融点は約452℃と比較的低い。しかし、このとき、らせん状に連なった構造が残っているため結晶化速度は遅い。本実施の形態の記録材料においては、 Te と結合を作りうる材料Mが添加されているので、材料Mと Te とが架橋構造をつくり、前述の Te 原子の鎖状構造と異なる構造をもつため、結晶化速度を速めることができるのであると考えている。

材料Mの具体例としては、 Pd 、 Au 、 Pt 、 Ag 、 Cu 、 Sb 、 Bi 、 Ge 、 Sn 、 In 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Co 、 Ni および Zn 等から選択される少なくとも一つの元素が挙げられ、これらのうちの複数の元素が含まれる混合物であってもよい。特に、材料Mが、 Pd 、 Au 、 Pt 、 Ag 、 Cu 、 Sb 、 Bi 、 Ge 、 Sn および In から選択される少なくとも1つを含む場合、 Te 原子との架橋構造をより効果的に作ることができるため、より速い結晶化速度を容易に得ることができる。

第1～第4の記録層102、202、302、402に用いる他の好ましい材料例としては、 Sb-O 、 Sb-Te-O 、 Ge-O 、 Sn-O 、 In-O 、 Zn-O 、 Ga-O 、 Mo-O 、 W-O 等の酸化物、またはこれらの混合物が挙げられる。また、穴あけ型の材料、 Se-Sb 、 Se-S 等の Se 系材料、または、 Bi-Cu 、 Bi-Ge 、 Si-In 等のアモルファス-アモルファス間の層変化を起こす材料等も使用可能である。

第1～第4の記録層102、202、302、402の膜厚は、3nm以上80nm以下であることが好ましい。膜厚を3nm以上とすることにより記録材料が層状になりやすく、良好な信号を得ることからである。また、膜厚を80nm以下とすることにより、記録層面内での熱拡散を抑制できるので、高密度での記録を行った際に既に書き込まれた隣接マークへ熱的な影響を抑制できるからである。また、第1～第3の記録層102、202、302の膜厚は、第1～第3の情報層1～3の透過率を高く保つことができるという理由から、さらに薄い20nm以下といった膜厚を採用することが好ましい。

第1～第4の情報層1～4は、第1～第4の記録層102、202、302、402の光学的变化により、反射率の変化、位相差変化、レーザー光の吸収率の変化等の光学的に検出可能な変化が生じるように設計される。

本実施の形態の光学情報記録媒体において、第1～第3の情報層1～3は、未記録状態（状態A）のときと記録状態（状態B）のときとの透過率の差ができるだけ小さくなるように、第1～第3の記録層102、202、302の材料を変化させている。本実施の形

態の光学情報記録媒体において、第 j ($j = 1, 2, 3$) の記録層が状態 A であるときの第 j の情報層の透過率を $T A_j$ (%)、第 j の記録層が状態 B であるときの第 j の情報層の透過率を $T B_j$ (%) とすると、第 1 ~ 第 3 の情報層 1 ~ 3 では、

$$0 \leq |T A_j - T B_j| / (T A_j, T B_j)_{\max} \leq 0.10 \cdots (1)$$

(但し、 $(T A_j, T B_j)_{\max}$ は、 $T A_j$ 及び $T B_j$ のうち大きい方の値である。) の関係が満たされる。さらに、特に、第 1 の情報層 1 については、

$$0 \leq |T A_1 - T B_1| / (T A_1, T B_1)_{\max} \leq 0.08 \cdots (2)$$

の関係を満たすことが好ましい。

10

上記の関係式 (1) を満たすことにより (好ましくは、さらに関係式 (2) を満たすことにより)、レーザー光入射側からみて手前に位置する情報層に信号が記録された状態であっても、手前の情報層の記録の有無に関わらず、奥に位置する情報層へ達するレーザー光量をほぼ等しくすることができる。これにより、正確で安定した記録再生が可能な多層構造の光学情報記録媒体が実現できる。

第 1 ~ 第 3 の情報層 1 ~ 3 が上記の関係式 (1) を満たすためには、各情報層に含まれる記録層の複素屈折率をうまく調節する必要がある場合が多い。すなわち、各記録層の光学特性の変化量が最も大きく得られる条件 (例えば材料の種類、組成比など) において、透過率 $T A_j$ 、 $T B_j$ とが関係式 (1) を満たす (透過率差が十分小さくなる) とは限らないため、光学特性の変化量の大きさも確保しつつ、状態 A と状態 B との間の透過率差を小さくできるように各記録層の条件を調整することが好ましい。本実施の形態においては、第 1 ~ 第 3 の記録層 102、202、302 のうち少なくとも一つが、その複素屈折率が第 4 の記録層 402 の複素屈折率と異なるような材料にて形成されている。より好ましくは、第 1 ~ 第 3 の記録層 102、202、303 の全てが、第 4 の記録層 402 とは異なる複素屈折率を有する材料にて形成されていることである。第 4 の情報層 4 に記録された信号を再生する際は第 1 ~ 第 3 の情報層 1 ~ 3 を通過して光量が減衰した光が用いられるため、第 4 の情報層 4 は信号強度を大きく設計する必要があり、このため、第 4 の記録層 402 は、光学特性の変化が大きい材料にて形成される。これに対し、第 1 ~ 第 3 の情報層 1 ~ 3 は、状態 A と状態 B との間の透過率差を小さく、かつ透過率を大きくとる必要があるが、光学特性の変化量は第 4 の情報層 4 よりも小さくてもよい。このため、第 1 ~ 第 3 の記録層 102、202、302 の少なくとも一つ (好ましくは全て) は、その複素屈折率が第 4 の記録層 402 と異なるような材料にて形成されている。具体的には、上記の関係式 (1) を満たすように第 1 ~ 第 3 の記録層 102、202、302 と第 4 の記録層 402 とで別の種類の材料または組成比の異なる材料を用いて光学設計を行う。特に、レーザー光入射側からみて近い位置に設けられている情報層 (本実施の形態においては第 1 の情報層 1) は、2 層目以降の情報層への記録再生時には必ずレーザー光が通過するため、他の層よりも透過率差を小さく保つことが好ましい。

20

30

具体的には、第 4 の記録層 402 が状態 A であるときと状態 B であるときとの屈折率の差を Δn_4 、消衰係数の差を Δk_4 、第 j ($j = 1, 2, 3$) の記録層が状態 A であるときと状態 B であるときとの屈折率の差を Δn_j 、消衰係数の差を Δk_j とすると、第 1 ~ 第 3 の記録層 102、202、302 の少なくとも 1 つの記録層において、

$$|\Delta n_4| + |\Delta k_4| > |\Delta n_j| + |\Delta k_j| \cdots (3)$$

の関係を満たすことが好ましい。これにより、より容易に、上記関係式 (1) を満たすように設計できる。

40

記録層の複素屈折率を、状態 A と状態 B との間で情報層の透過率差が小さくできるような値に調節するには、記録層の材料の種類やその組成比を調節すればよい。このとき、複素屈折率を調節する目的で、記録層の状態変化を妨げない程度に記録層の主成分とは別の材料を添加してもよい。記録層の主成分以外の添加材料の例としては、Pd、Pt などの貴金属や、ホウ素、炭素、窒素、酸素、フッ素等の元素、或いはこれらの適当な混合物を用いることが好ましい。Pd、Pt などの貴金属は、他の材料と比較的に化合物を作りに

50

くいため、記録層の主成分の特性を大きく変化させることなく記録層の複素屈折率を変化させることができる。ホウ素、炭素、窒素、酸素、フッ素等の元素も同様の理由により、添加物として用いることが好ましい。

一般に、第 j の記録層が状態 A であるときの屈折率と消衰係数をそれぞれ n_{aj} 、 k_{aj} 、状態 B であるときの屈折率と消衰係数をそれぞれ n_{bj} 、 k_{bj} とすると、 $n_{aj} + k_{aj}$ と $n_{bj} + k_{bj}$ との大きさが極端に異なる場合、状態 A と状態 B との間での吸収率差が極端に大きくなるため、状態 A と状態 B との間での第 j の情報層の透過率差も大きくなってしまう。すなわち、状態 A と状態 B との間での第 j の情報層の透過率差を小さくすることが比較的困難となる。そこで、状態 A と状態 B との間での第 j の記録層の反射率差を比較的大きく生じさせる記録メカニズムとし、吸収率が大きい状態のときの反射率が低くなるように光学設計することが透過率差を小さくする点で有利である。 10

しかし、多層の情報層を積層する場合、比較的手前に位置する情報層では、この反射率差をさほど大きく設計できない場合が多い。例えば、本実施の形態の光学情報記録媒体のように情報層が 4 層の場合、反射率差は 3 ~ 10 % 程度である。これは、奥の情報層を再生する際は複数の情報層を通過した光を用いることにより信号振幅が減衰するので、手前の情報層をこの減衰した信号振幅のレベルに合わせる必要があるからである。そこで、より手前に配置されている情報層については、 $(n_{aj} + k_{aj}) - (n_{bj} + k_{bj})$ の値が小さくなるように設計することが好ましい。状態 A と状態 B とでの吸収率差が生じにくくなり、その結果、透過率差を小さくできるからである。この点から、次のような関係を満たすように各情報層を作製することが好ましい。 20

$$(n_{am} + k_{am}) - (n_{bm} + k_{bm}) > (n_{aj} + k_{aj}) - (n_{bj} + k_{bj}) \quad \dots (4)$$

なお、関係式 (4) において、 m は、レーザー光入射側からみて最も奥に配置された情報層 (第 4 の情報層 4) に関する屈折率及び消衰係数であることを指す。

第 1 ~ 第 3 の情報層 1 ~ 3 においては、状態 A と状態 B との平均透過率 $((T_{Aj} + T_{Bj}) / 2$ 、但し、 $j = 1, 2, 3$) を 50 % 以上とすることが好ましい。特に、本実施の形態の光学情報記録媒体のように 3 層以上の情報層からなる光学情報記録媒体の場合、最も奥に配置された情報層以外の情報層については、平均透過率をさらに高くすることが好ましい。例えば、本実施の形態の光学情報記録媒体については、第 1 の情報層 1 の平均透過率を 80 % 以上、第 2 及び第 3 の情報層 2, 3 の平均透過率をともに 70 % 以上とすることにより、4 層の情報層 4 でのバランスを容易にとることができる。 30

上記の透過率や反射率の光学設計値を求めるには、いわゆるマトリクス法と呼ばれる方法を用いることができる (例えば久保田広著「波動光学」岩波書店、第 3 章参照)。

各層の複素屈折率は、分光器やエリプソメータ等を用いて実測できる。測定サンプルとしては、 Si や SiO_2 等の適切な基板上に、測定したい材料にて、複素屈折率の測定が可能な厚みの膜を作製したものをいれればよい。各層の材料の同定は、ESCA (電子分光法)、AES (オージェ電子分光法)、SIMS (2 次イオン質量分析) 等の分析手法を用いて行い、これと同等の材料となるように測定サンプルを作製すればよい。

透過率は、透明基板上に測定したい情報層を成膜したものをいって分光器で測定することができる。また、基板上の一部分の領域のみに、レーザー入射側からみて手前の情報層として測定したい情報層を成膜し、その後一定の反射率を有する適当な情報層を奥側に作製した後、評価ドライブで奥の情報層の反射光量が、手前の情報層の有無によってどの程度低下するかを調べることにより測定することもできる。 40

なお、本発明の光学情報記録媒体は図 1 に示した構成に限定されるものではなく、種々の構成に適用可能である。例えば、第 1 ~ 第 4 の記録層 102、202、302、402 の何れかに接する界面層を新たに付加してもよく、保護層 101、103、201、203、301、303、401、403 を 2 層の保護層で形成してもよい。特に追記型の記録材料を用いる場合、保護層 101、103、201、203、301、303、401、403 のいずれかを必要に応じて設けない構成としてもよい。また、図 1 に示した光学情報記録媒体の 2 つを基板 5 どうしで貼り合わせ、両面からレーザー光を入射する構成と 50

してもよい。本発明は、その他種々の構成に適用することが可能である。

また、本実施の形態においては4層の情報層が積層された光学情報記録媒体を示したが、積層される情報層の数はこれに限定されず、積層される情報層の数が異なる場合でも同様に記録層に用いる材料の調節により透過率差を小さく設計することができる。例えば、図2に示すような、2層の情報層（第1の情報層11及び第2の情報層12）が積層された構造であってもよい。図2に示す光学情報記録媒体は、基板5と基板6との間に、レーザー光入射側から順に第1の情報層11、中間層901及び第2の情報層12が積層された構造である。第1の情報層11及び第2の情報層12は、レーザー光入射側と反対側に反射層104、204がさらに設けられていること以外は、図1に示す光学情報記録媒体の第1の情報層1及び第2の情報層2と同様の膜構造を有している。また、図1に示した光学情報記録媒体と同様、図2に示す光学情報記録媒体では、第1の記録層102及び第2の記録層202は、追記型で、上記関係式(1)を満たすように複素屈折率が互いに異なる材料にて形成されている。なお、反射層104、204は、図1に示した光学情報記録媒体の反射層404と同様の材料を用いて形成できる。

次に、図1に示す本実施の形態の光学情報記録媒体を製造する方法について述べる。本実施の形態の光学情報記録媒体を構成する多層膜を作製する方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の方法の適用が可能である。成膜ガスには、Ar、Kr等の希ガス等、成膜可能なガスを用いればよい。例えばスパッタリング法を用いる場合、希ガスに微量の窒素または酸素等を混合したガスを用いて反応性スパッタリングを行うこともできる。

保護層101、103、201、203、301、303、401、403を構成する主成分として窒化物、酸化物または窒酸化物を用いる場合、反応性スパッタリング法を適用すると良好な膜質の膜が得られる場合が多いため好ましい。例えば、保護層101、103、201、203、301、303、401、403をSi-Nにて形成する場合、Siを少なくとも含む材料をターゲットとし、成膜ガスとして、希ガスと窒素との混合ガス、希ガスとN₂O、NO₂、NO、N₂等の窒素原子を含むガスとの混合ガス、希ガスと上記の窒素原子を含むガスの適当な組み合わせで構成されるガスとの混合ガスを用いてもよい。

また、第1～第4の記録層102、202、302、402や保護層101、103、201、203、301、303、401、403を作製する際、希ガスと微量の窒素、或いは微量の酸素との混合ガスを用いてもよい。特に書き換え型の材料からなる記録層を成膜する工程においては、希ガスに窒素を混合したガスを用いることが好ましい。この場合、記録層の熱伝導率を低下させることができるので、レーザー光照射時の記録層の膜面内での熱拡散を抑制させることができ、隣接消去（熱の面内方向への拡散による隣接する記録マークの消去）を抑制できる。またこの場合、膜の強度が高まることにより、可逆的变化を起こす記録材料の場合は繰り返し記録特性が向上するという利点もある。

書き換え可能な情報層を形成するために相変化形記録材料を用いる場合、光学情報記録媒体を製造した後または製造工程の途中に、記録層を結晶状態に変化させるために強いレーザー光を照射する等のエネルギー照射工程をさらに含むことが一般的である。これにより、情報記録の書き換えが初回から容易に可能となる。但し、この結晶化工程を省略するために、記録層を成膜した直後の状態が結晶状態となるように、記録層を結晶化しやすい材料とするか、或いは記録層を成膜する工程の前に、結晶化成膜が可能な記録材料を薄く成膜した後に記録層を成膜する等の方法をとることが好ましい。

多層の情報層を積層した光学情報記録媒体では、全ての情報層を初期化させる工程は層数が増すほど複雑になり、フォーカス動作の安定性を十分に得ることが困難となる場合がある。このような場合、記録層を結晶化成膜することが好ましい。このとき、記録層を結晶化させる工程を省略することができコスト削減が可能となるばかりでなく、結晶化工程を経ることによって他の情報層に余計な熱ダメージを与えることがない点でも好ましい。記録層を成膜後に結晶にするためには、例えば、記録層を成膜する工程の前に、SbやSn-Te、Bi-Te等の成膜直後が結晶である材料を成膜する工程を設けることにより

10

20

30

40

50

実現できる。

本実施の形態の光学情報記録媒体の各層の作製順序は、基板 5 上に、反射層 4 0 4 側から順に保護層 4 0 1 まで成膜し、さらに、紫外線硬化樹脂等にて形成した中間層 9 0 3 に溝形状を転写した後、同様に第 3 の情報層 3、中間層 9 0 2、第 2 の情報層 2、中間層 9 0 1 及び第 1 の情報層を順に形成していけばよい。光透明層 6 は、基板 5 上に第 4 ～第 1 の情報層 4 ～1 まで作製したものに、例えば、接着樹脂を片面に有する基材を貼り合わせる、またはシート状の基材を紫外線硬化樹脂によって貼り合わせる等により形成してもよい。また、光学情報記録媒体の別の作製方法として、基板 5 上に第 4 の情報層 4 と第 3 の情報層 3 とを同様の方法で順に形成したものと、光透明層 6 上に溝形状を転写した後に第 1 の情報層 1 と第 2 の情報層 2 とを順に形成したものとを、中間層 9 0 2 を介して貼り合 10

次に、以上のようにして形成した光学情報記録媒体の記録再生方法の一例について述べる。図 3 に、本実施の形態の光学情報記録媒体が光ディスク 2 4 である場合に、この光ディスク 2 4 に対して情報の記録再生を行う際に用いられる情報記録再生装置の一例の概略を示す。信号の記録、再生及び消去が可能な情報記録再生装置には、レーザー光源 2 0 と、対物レンズ 2 1 を搭載した光ヘッドと、レーザー光を照射する位置を所定の位置へと導くための駆動装置 2 2 と、トラック方向及び膜面に垂直な方向の位置を制御するためのトラッキング制御装置（図示せず）及びフォーカシング制御装置（図示せず）と、レーザーパワーを変調するためのレーザー駆動装置（図示せず）と、光ディスク 2 4 を回転させるための回転制御装置 2 3 とが設けられている。 20

信号の記録、消去及び再生は、まず光ディスク 2 4 を回転制御装置 2 3 用いて回転させ、レーザー光を光学系により微小スポットに絞りこんで光ディスク 1 4 へ照射することにより行う。信号の再生の際には、信号の記録時及び消去時のパワーレベルよりも低く、そのパワーレベルでのレーザー光の照射によって記録マークの光学的な状態が影響を受けず、かつその照射によって光ディスク 2 4 から記録マークの再生のために十分な光量が得られるパワーのレーザービームを照射し、得られる光ディスク 1 4 からの信号を検出器（図示せず）で読みとることによって行う。

【実施例】

以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本実施例は本発明を限定するものではない。 30

【実施例 1】

実施例 1 では、図 1 に示した光学情報記録媒体を作製した。本実施例の光学情報記録媒体においては、第 1 ～第 4 の記録層 1 0 2、2 0 2、3 0 2、4 0 2 を全て T e - O - P d の追記型の材料で形成し、各情報層に含まれる記録層で組成比を変化させることにより各情報層の透過率差が種々の値をとるようにした。本実施例の光学情報記録媒体では、成膜直後の状態（以下 a s d e p o . 状態という）が未記録状態であり、適正なレーザーパワーでマークの記録を行うと、マーク部分の反射率が下がった。このとき、マーク部は結晶状態であった。すなわち、本実施例の光学情報記録媒体においては、a s d e p o . 状態及び結晶状態が、それぞれ、状態 A 及び状態 B に対応する。

本実施例の光学情報記録媒体の作製方法は以下の通りである。 40

基板 5 として厚さ 1 . 1 mm、直径 1 2 0 mm のディスク状ポリカーボネート板を用い、表面にスパイラル状の幅 0 . 1 6 μ m、溝のピッチが 0 . 3 2 μ m、深さ 2 0 nm の溝を形成した。保護層 1 0 1、1 0 3、2 0 1、2 0 3、3 0 1、3 0 3、4 0 1、4 0 3 は全て、Z n S に S i O₂ を混合した材料（Z n S : 8 0 m o l % , S i O₂ : 2 0 m o l % ）、反射層 4 0 4 は、A l - C r を用いて作製した。基板 5 の溝が形成された表面上に、スパッタリング法により第 4 の情報層 4 を反射層 4 0 4 側から順次成膜した。次に、中間層 9 0 3 として、保護層 4 0 1 表面上に紫外線硬化樹脂を塗布し、基板 5 と同様の溝を表面に転写して硬化させることにより形成した。次に、第 3 の情報層 3、中間層 9 0 2、第 2 の情報層 2、中間層 9 0 1、第 1 の情報層をこの順で同様の方法を用いて形成した。最後に、ポリカーボネートからなるシートを紫外線硬化樹脂により接着することにより 50

光透明層 6 を形成した。

表 1 には、各媒体サンプルに含まれる各層の膜厚とその光学特性が示されている。また、表 2 には、各媒体サンプルの記録層の組成比が示されている。

(表 1)

媒体番号	情報層 番号	各層の膜厚 [nm]				記録層 酸素流量	記録層の光学定数					各情報層単独での光学特性					積層での光学特性 eff. Ra (%) eff. ΔR (%)		
		下保護層	記録層	上保護層	反射層		n _{aj}	k _{aj}	n _{cj}	k _{cj}	Ra (%)	Rc (%)	ΔR (%)	T _a (%)	T _c (%)	(T _a +T _c)/2 (%)			(T _a -T _c)/T _a
(0)	4	44	20	33	40	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	30	7	23	1	1	1.0	-	4.6	3.5
	3	22	15	11	0	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	9	3	6	74	63	68.5	0.15	2.9	1.9
	2	17	10	6	0	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	8	3	5	78	69	73.5	0.12	4.8	3.0
	1	11	8	6	0	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	6	3	3	82	73	77.5	0.11	6.0	3.0
(1)	4	44	20	33	40	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	30	7	23	1	1	1.0	-	4.4	3.4
	3	22	15	11	0	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	8	2	6	70	64	67.0	0.09	2.6	2.0
	2	22	10	11	0	16sccm	2.5	0.50	2.0	1.00	9	4	5	75	72	73.5	0.04	5.5	3.0
	1	11	8	3	0	16sccm	2.5	0.50	2.0	1.00	5	2	3	80	76	78.0	0.05	5.0	3.0
(2)	4	55	20	33	40	26sccm	2.5	0.25	2.0	1.00	30	6	24	1	1	1.0	-	4.1	3.3
	3	22	15	22	10	24sccm	2.5	0.30	2.0	1.05	16	8	8	66	61	63.5	0.08	5.4	2.7
	2	22	10	11	0	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	9	4	5	77	72	74.5	0.06	5.5	3.0
	1	11	8	3	0	16sccm	2.5	0.50	2.0	1.00	5	2	3	80	76	78.0	0.05	5.0	3.0

10

20

30

40

(表 2)

媒体番号	記録層番号	組成比(at%)		
		Te	O	Pd
(0)	第4の記録層	36.0	54.0	10.0
	第3の記録層	36.0	54.0	10.0
	第2の記録層	36.0	54.0	10.0
	第1の記録層	36.0	54.0	10.0
(1)	第4の記録層	36.0	54.0	10.0
	第3の記録層	36.0	54.0	10.0
	第2の記録層	38.0	51.0	11.0
	第1の記録層	38.0	51.0	11.0
(2)	第4の記録層	32.0	60.0	8.0
	第3の記録層	34.0	57.0	9.0
	第2の記録層	36.0	54.0	10.0
	第1の記録層	38.0	51.0	11.0

10

20

表 1 において、下保護層とは、各情報層において記録層からみてレーザー光入射側に位置する保護層を指し、上保護層とは、記録層からみてレーザー入射側と反対側に位置する保護層を指す。ここで、媒体サンプル (1) は、図 1 に示す構成と全く同じとした。媒体サンプル (2) は、第 3 の情報層 3 にも、保護層 3 0 3 のレーザー光入射側と反対側に Ag-Pd-Cu からなる反射層を膜厚 10 nm で設けた。なお、媒体サンプル (2) は、第 3 の情報層 3 に反射層を設けた以外の構成については、図 1 に示す構成と同様とした。

表 1 において、 n_{aj} 及び k_{aj} は、記録層が *as depo.* 状態のときのそれぞれ屈折率及び消衰係数であり、 n_{cj} 及び k_{cj} は、記録層が結晶状態のときのそれぞれ屈折率及び消衰係数である。記録層の複素屈折率の測定は、石英基板上に、記録層を成膜する工程と全く同一の成膜条件で薄膜を作製したサンプルを用いて、分光器により行った。結晶状態での複素屈折率の測定は、このサンプルを、記録層が結晶状態となる所定の温度までアニールした後、同様に分光器を用いて行った。

30

各媒体サンプルにおける第 1～第 4 の記録層 1 0 2、2 0 2、3 0 2、4 0 2 の複素屈折率はそれぞれ表 2 に示す通りである。媒体サンプル (1) では、第 1 の記録層 1 0 2 と第 2 の記録層 2 0 2 とが同じ組成にて形成され、第 3 の記録層 3 0 2 と第 4 の記録層 4 0 2 とが同じ組成にて形成されている。媒体サンプル (2) では、第 1～第 4 の記録層 1 0 2、2 0 2、3 0 2、4 0 2 全てが互いに異なる組成を用いている。比較のために示した媒体サンプル (0) では、第 1～第 4 の記録層 1 0 2、2 0 2、3 0 2、4 0 2 全てが同じ複素屈折率を有する同一組成の材料で形成されている。

保護層の膜厚は、全ての情報層からの信号の反射率レベルがほぼ同等となるように調整し、この調整が可能な範囲内でできる限り情報層の透過率を大きく、かつ記録・未記録状態間での透過率差が小さくなるように設計した。

40

また、表 2 において、 R_a 、 R_c は記録層がそれぞれ *as depo.* 状態、結晶状態のときの反射率であり、 T_a 、 T_c (T_{Aj} 、 T_{Bj} に対応する。) は記録層がそれぞれ *as depo.* 状態、結晶状態のときの透過率である。 $R_a - R_c$ を ΔR とした。 R_a 、 R_c の測定は各情報層を基板上に単独で成膜したサンプルを用いて評価ドライブにより行い、 T_a 、 T_c の測定は同様に単独で成膜したサンプルを用いて分光器により行った。情報層の結晶部分の作製は、初期化装置を用いて適正な条件でレーザー光を照射することにより行った。

また、表 1 において、 $eff. R_a$ 、 $eff. \Delta R$ は、4 層の情報層を積層した状態で

50

対象となる情報層にレーザー光を照射した時の、評価ドライブで測定した $a s \quad d e p o$. 状態の反射率、及び $a s \quad d e p o$. 状態と結晶状態での反射率差である。この結果によれば、4層の情報層を積層した状態で、4つの情報層からほぼ同等レベルの反射率と、反射率差が得られていることがわかる。

媒体サンプル(0)～(2)の全てについて、光透明層5、中間層901、902、903の厚さは、それぞれ60 μm 、12 μm 、15 μm 、18 μm となるように作製した。

保護層101、103、201、203、301、303、401、403を成膜する際には、Arガスを全圧が0.13Paとなるように供給し、陰極にRF5.10W/cm²のパワーを投入して行った。反射層404を成膜する際は、Arガスを全圧0.13Paになるように供給し、DC4.45W/cm²のパワーを投入して行った。第1～第4の記録層102、202、302、402を成膜する際は、ターゲットとしてTe:Pd=80:20の原子比のものをを用いて、Arと酸素の混合ガスを全圧が0.13Paとなるように供給し、陰極にDC1.27W/cm²のパワーを投入して行った。

媒体サンプル(1)、媒体サンプル(2)においては、第1～第4の記録層102、202、302、402を成膜する際の成膜ガス中のArと酸素の比を変化させることにより、各記録層の組成の調整を行った。具体的には、媒体サンプル(1)の第1、第2の記録層については、成膜ガス中のArガスと酸素ガスの流量を、それぞれ4.2 $\times 10^{-7}$ m³/s (25 sccm)と2.7 $\times 10^{-7}$ m³/s (16 sccm)とし、第3、第4の記録層についてはそれぞれ4.2 $\times 10^{-7}$ m³/s (25 sccm)と3.7 $\times 10^{-7}$ m³/s (22 sccm)とした。媒体サンプル(2)についても同様に、Arガスの流量を4.2 $\times 10^{-7}$ m³/s (25 sccm)で一定とし、酸素ガス流量を第1、第2、第3、第4の記録層について、それぞれ2.7 $\times 10^{-7}$ m³/s (16 sccm)、3.7 $\times 10^{-7}$ m³/s (22 sccm)、4.0 $\times 10^{-7}$ m³/s (24 sccm)、4.3 $\times 10^{-7}$ m³/s (26 sccm)とした。媒体サンプル(0)については、第1～第4の記録層全てについて、Arガス流量を4.2 $\times 10^{-7}$ m³/s (25 sccm)、酸素ガス流量を3.7 $\times 10^{-7}$ m³/s (22 sccm)とした。上記のように作製した記録層は、酸素流量が多くなるほど膜中に取り込まれる酸素量が多くなる(酸素原子含有濃度が大きくなる)ことをXMA(X線マイクロアナライザ)法により確認した。

信号の記録再生を行う際は、波長405nmのレーザー光を用い、対物レンズの開口数を0.85とした。信号の変調方式は1-7PP変調を用い、2Tマーク長を0.159 μm 、ディスク回転速度を線速5.28m/sとした。

手前に位置する情報層の透過率差が与える影響の評価は、以下のように行った。まず、第1の情報層1の半径位置の広い範囲(例えば半径25mm～35mmの全域)にトラックの半周だけ信号を記録し、次に第1の情報層1にこの記録がなされている半径位置(例えば先の場合で30mm)で第2の情報層2に記録を行った。図4に、このとき第2の情報層2を再生した際の信号のエンベロープを示す。図4に示すように、第1の情報層が記録状態か未記録状態かによって再生信号のエンベロープの振幅が変動する。これは、第1の情報層が記録状態と未記録状態とで透過率が異なるため、第1の情報層1を通して第2の情報層2を再生した際の光量が異なるからである。ここでは、エンベロープの変動率($V_H - V_L$)/ V_H を求めることにより、第1の情報層1の透過率差を評価した(但し、 V_H は信号振幅の最も高いレベル、 V_L は信号振幅の最も低いレベルである)。第3の情報層3を評価する際には、同様にしてトラックの1/4に第1、第2の情報層ともに記録済みの領域、別の1/4に第1の情報層1が記録済みで第2の情報層2が未記録状態の領域、別の1/4に第1の情報層1が未記録で第2の情報層2が記録済みの領域、別の1/4に第1、第2の情報層ともに未記録状態の領域を作製し、この後に第3の情報層3に記録を行った。変動率についてはエンベロープの変動が最大であった場合の変動率を示す。第4の情報層4については、同様に1/8ずつ、第1から第3の情報層が記録済み・未記録状態の全ての状態が網羅されるように記録を行った後、記録を行い、エンベロープの最

大の変動率を測定した。

このとき同時に、全ての情報層について再生信号のエラーレートを測定した。

表 3 に、以上の全ての媒体サンプルの全ての情報層を評価した結果を示す。

(表 3)

媒体番号	情報層 番号	変動率	エラーレート
(0)	4	×	×
	3	×	×
	2	×	×
	1	◎	◎
(1)	4	○	○
	3	◎	◎
	2	◎	◎
	1	◎	◎
(2)	4	◎	◎
	3	◎	◎
	2	◎	◎
	1	◎	◎

ここで、変動率については、5%より小さい場合を◎、5%以上で10%より小さい場合を○、それ以外を×として示した。エラーレートについては、 1×10^{-4} より小さい場合を◎、 1×10^{-4} 以上 1×10^{-3} より小さい場合を○、それ以外を×として示した。

表 2 によると、媒体サンプル (1)、(2) では比較例となる媒体サンプル (0) に比べてエラーレートが改善されている。これは媒体サンプル (1)、媒体サンプル (2) では、より手前に位置する情報層が記録時と未記録時での透過率差が小さいため、エンベロープの変動率が低く、エラーレートが小さくなるためであると考えられる。

なお、記録・未記録状態間の透過率差は小さいものの、as depo. 部と結晶部との平均透過率 $(T_a + T_c) / 2$ が 50% よりも小さい情報層を第 1～第 3 の情報層 1～3 として作製した場合、エンベロープの変動率は小さいが、奥に位置する情報層ほどエラーレートが大きくなった。これは、手前の情報層の透過率が低いため、奥の情報層を記録再生した際に十分なレーザー光量を得ることができないためであると考えられる。

なお、記録層に含まれる Pd 原子含有濃度を変化させても透過率差を小さくすることができ、酸素原子含有濃度を変化させた時と同様の効果が得られた。

【実施例 2】

実施例 2 では、図 2 に示した光学情報記録媒体を作製した。本実施例の光学情報記録媒体においては、第 1 及び第 2 の記録層 102、202 を共に Te-O-Pd の追記型の材料で形成し、組成比を変化させることにより各情報層の透過率差を調整した。

本実施例の光学情報記録媒体の作製方法は以下のとおりである。

基板 5 として厚さ 1.1 mm、直径 120 mm のディスク状ポリカーボネート板を用い、表面にスパイラル状の幅 0.16 μm 、溝のピッチが 0.32 μm 、深さ 20 nm の溝を形成した。基板 5 の溝が形成された表面上に、スパッタリング法により第 2 の情報層 12 を反射層 204 側から形成した。

反射層 204 は、Al-Cr を用いて形成し、厚みを 40 nm とした。保護層 203 は

、ZnSにSiO₂を混合した材料（ZnS：80mol%，SiO₂：20mol%）を用いて形成し、厚みを17nmとした。第2の記録層202は、Te-O-Pd（Te：30.0at%，O：65.0at%，Pd：5.0at%）を用いて形成し、厚みを30nmとした。具体的には、Te-Pd（Te：90at%，Pd：10at%）のターゲットを用い、成膜ガスにはArガスと酸素ガスとの混合ガスを用いた。Arガスと酸素ガスとの流量は、それぞれ、 4.2×10^{-7} （25sccm）と 4.7×10^{-7} （28sccm）とした。保護層201は保護層203と同様に形成し、厚みを6nmとした。

次に、中間層901を、厚み25μmで形成した。具体的には、保護層201上に紫外線硬化樹脂を塗布し、基板5と同様の溝を表面に転写して硬化させることにより形成した。 10

次に、第1の情報層11を反射層104側から形成した。反射層104は、Ag-Pd-Cuを用いて形成し、厚みを10nmとした。保護層103は、Zr-Si-Cr-OにLaFを混合した材料を用いて形成し、厚みを15nmとした。第1の記録層102は、Te-O-Pd（Te：36.7at%，O：53.0at%，Pd：10.3at%）を用いて形成し、厚みを10nmとした。具体的には、Te-Pd（Te：80at%，Pd：20at%）のターゲットを用い、成膜ガスにはArガスと酸素ガスとの混合ガスを用いた。Arガスと酸素ガスとの流量は、それぞれ、 4.2×10^{-7} （25sccm）と 3.3×10^{-7} （20sccm）とした。保護層101は、第2の情報層12の保護層201、202と同様に形成し、厚みを22nmとした。 20

以上のように、本実施例の光学情報記録媒体は、第1の記録層102の方が第2の記録層202よりも膜中における酸素原子含有濃度が小さく、かつPd原子含有濃度が多かった。このような光学情報記録媒体において、実施例1の場合と同様に光学特性を測定し、さらに再生信号のエンベロップ及びエラーレートを測定して評価した。その結果、第1の情報層11における記録・未記録状態間の透過率差を関係式（1）を満たすように小さくでき、エンベロップの変動率及びエラーレートを小さく抑えることができた。

以上より、手前に位置する情報層の記録層の複素屈折率を調節して、この記録層が記録及び未記録状態であるときの手前の情報層の透過率差を10%以下とすることにより、奥の情報層を記録再生する際に正確な信号を得ることが可能となることが確認された。

【産業上の利用の可能性】 30

本発明の光学情報記録媒体とその製造方法によれば、複素屈折率の異なる材料を多層情報層の記録層に用いることによって、レーザー入射側に位置する情報層の記録状態と未記録状態との透過率差を調節することが可能となり、多層の情報層への記録再生を正確に行うことが可能となる。これにより、さらに大容量の光学情報記録媒体を提供できる。また、追記型の記録層は透過率を非常に高く設計できるものが多く、多層の情報層を積層することが可能となる場合が多い。このため、本発明の光学情報記録媒体は、追記型の記録層を含む光学情報記録媒体に好適に用いられる。

【図 1】

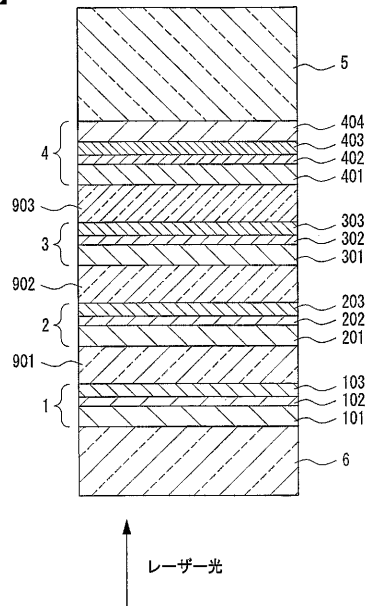


FIG. 1

【図 2】

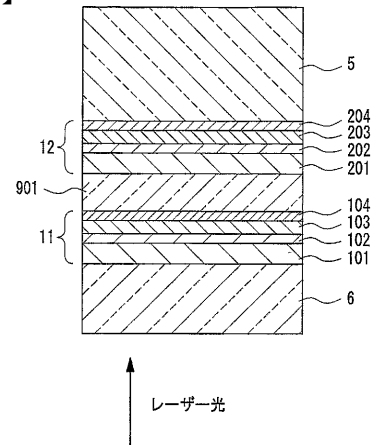


FIG. 2

【図 3】

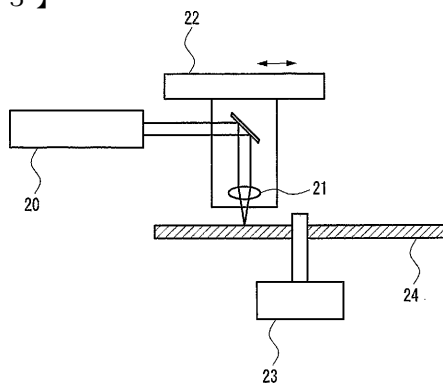


FIG. 3

【図 4】

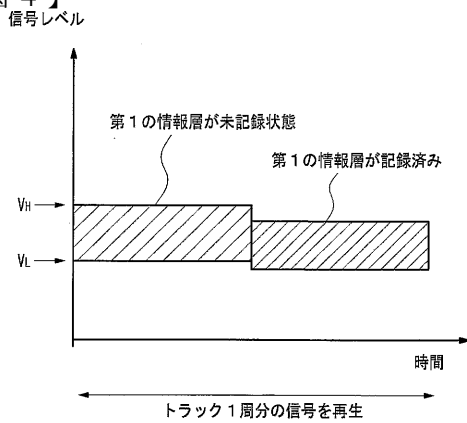


FIG. 4

【手続補正書】

【提出日】平成16年9月28日(2004.9.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、前記基板上に設けられた少なくとも m 層(m は、2以上の整数である。)の情報層とを含む光学情報記録媒体であって、

前記 m 層の情報層は、それぞれ、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化する記録層を含んでおり、

前記 m 層の情報層をレーザー光入射側から第1～第 m の情報層とした場合において、第 j の情報層(j は、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。)に含まれる記録層を第 j の記録層とし、前記第 j の記録層が状態Aであるときの前記第 j の情報層の透過率を $T A_j$ (%)、前記第 j の記録層が状態Bであるときの前記第 j の情報層の透過率を $T B_j$ (%)とすると、第 j の情報層は、

$$0 \leq |T A_j - T B_j| / (T A_j, T B_j)_{\max} \leq 0.10$$

(但し、 $(T A_j, T B_j)_{\max}$ とは、 $T A_j$ と $T B_j$ のうち大きい方の値のことである。)

の関係を満たし、

第1～第 $m-1$ の記録層のうち少なくとも1つの記録層は、第 m の情報層に含まれる第 m の記録層とは複素屈折率(屈折率を n 、消衰係数を k としたときの $n - i k$)が異なる材料にて形成されていることを特徴とする光学情報記録媒体。

【請求項2】

第 m の記録層が前記状態Aであるときと前記状態Bであるときとの屈折率の差を Δn_m 、消衰係数の差を Δk_m 、第 j の記録層が前記状態Aであるときと前記状態Bであるときとの屈折率の差を Δn_j 、消衰係数の差を Δk_j とすると、第1～第 $m-1$ の情報層のうち少なくとも一つの情報層が、

$$|\Delta n_m| + |\Delta k_m| > |\Delta n_j| + |\Delta k_j|$$

の関係を満たす請求項1に記載の光学情報記録媒体。

【請求項3】

第 j の情報層が、

$$(T A_j + T B_j) / 2 \geq 50$$

の関係をさらに満たす請求項1に記載の光学情報記録媒体。

【請求項4】

第1～第 m の記録層のうち少なくとも一つが酸化物を含む請求項1に記載の光学情報記録媒体。

【請求項5】

第1の記録層が酸化物を含む請求項4に記載の光学情報記録媒体。

【請求項6】

第1～第 m の記録層のうち少なくとも一つが、 $T e - O - M$ (M は、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。)を含む請求項1に記載の光学情報記録媒体。

【請求項7】

第1～第 m の記録層の全てが $T e - O - M$ を含む請求項6に記載の光学情報記録媒体。

【請求項8】

第1～第 m の記録層のうち少なくとも一つは、他の記録層のうち少なくとも一つと、酸素原子含有濃度が異なる請求項7に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 9】

第 1 ～ 第 m の記録層においては、よりレーザー光入射側に近い位置に配置された記録層ほど酸素原子含有濃度が小さい請求項 8 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 10】

第 1 の記録層の M 原子含有濃度は、第 2 ～ 第 m の記録層における M 原子含有濃度よりも大きい請求項 6 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 11】

第 1 ～ 第 m の記録層のうち少なくとも一つが、Sb-O、Sb-Te-O、Ge-O、Sn-O、In-O、Zn-O、Ga-O、Mo-O、W-O 及び Ti-O から選ばれる少なくとも一つを含む請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 12】

m が 4 以上である請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 13】

m が 4 であり、

$(TA1 + TB1) / 2 \geq 80$ 、かつ、

$(TA2 + TB2) / 2 \geq 70$ 、かつ、

$(TA3 + TB3) / 2 \geq 70$

の関係を満たす請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 14】

第 1 ～ 第 m の記録層の厚さが 80 nm 以下である請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 15】

光学的に互いに異なる状態 A と状態 B との間を可逆的に変化し得る記録層を含む情報層がさらに設けられた請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

【請求項 16】

基板上に複数の情報層が設けられた光学情報記録媒体を製造する方法であって、

光学的に互いに異なる状態 A と状態 B との間を非可逆的に変化し得る記録層を含む情報層を形成する工程を少なくとも m 工程 (m は、2 以上の整数である。) 含み、

前記 m 工程において形成される情報層をレーザー光入射側から第 1 ～ 第 m の情報層とした場合において、レーザー光入射側から j 番目に配置されている情報層を第 j の情報層 (j は、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。)、前記第 j の情報層に含まれる記録層を第 j の記録層とし、前記第 j の記録層が状態 A であるときの前記第 j の情報層の透過率を TA_j (%)、第 j の記録層が状態 B であるときの第 j の情報層の透過率を TB_j (%) とすると、第 j の情報層が、

$$0 \leq |TA_j - TB_j| / (TA_j, TB_j)_{\max} \leq 0.10$$

(但し、 $(TA_j, TB_j)_{\max}$ とは、 TA_j と TB_j のうち大きい方の値である。)

の関係を満たすように、第 1 ～ 第 m-1 の記録層のうち少なくとも 1 つの記録層を、第 m の情報層に含まれる第 m の記録層の材料とは複素屈折率 (屈折率を n、消衰係数を k としたときの $n - ik$) が異なる材料にて形成することを特徴とする光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項 17】

前記 m 工程のうち少なくとも 1 つの工程において、

少なくとも Te 及び M (M は、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。) を含むターゲットと、少なくとも酸素ガスを含む成膜ガスとを用いて、反応性スパッタリングにより、Te-O-M を含む追記型の記録層を作製する請求項 16 に記載の光学情報記録媒体の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レーザー光の照射等の光学的な手段を用い、高密度、高速度での情報の記録再生が可能な光学情報記録媒体とその製造方法とに関するものである。

【背景技術】

【0002】

大容量で、高速度での情報の記録再生が可能な情報記録媒体として、光磁気記録媒体や相変化形記録媒体等の光学情報記録媒体が知られている。これらの光学情報記録媒体は、記録材料にレーザー光を局所的に照射することにより生じる記録材料の光学特性の違いを記録として利用したものである。これらの光学情報記録媒体は、必要に応じてランダムアクセスが可能であり、かつ可搬性にも優れるという大きな利点を有しているため、近年ますますその重要性が高まっている。例えばコンピュータを通じた個人データや映像情報等の記録や保存、医療分野、学術分野及び家庭用ビデオテープレコーダーの置き換え等、様々な分野での需要が高まっている。現在、これらの光学情報記録媒体について、アプリケーションの高性能化や画像情報の高性能化に伴い、さらに大容量化、高密度化、高速化を達成することが求められている。

【0003】

さらなる高密度化を達成する手段の1つとして、複数の情報層を有する光学情報記録媒体が提案されており、例えば、追記型の材料を用いて形成された情報層を2層積層する技術等が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【特許文献1】国際公開第98/09823号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、このような2層以上の情報層を含む光学情報記録媒体を実現しようとする、レーザー光入射側からみて奥に位置する（レーザー光が入射する面から遠くに配置された）情報層に対して情報の記録再生を行う際、より手前（レーザー光入射側）に位置する情報層の影響を受ける可能性がある。即ち、手前の情報層の透過率が記録の有無によって変化する場合、手前の情報層を透過したレーザー光で奥に位置する情報層に対して情報の記録再生を行うと、レーザー光が透過する部分が情報層の記録部か未記録部かによって奥の情報層へ到達するレーザー光量が異なるために、正確な信号の記録及び再生が困難になる。これは、積層する情報層の層数が増すほど大きい問題となる。特に、追記型の光学情報記録媒体の中には、一情報層の透過率を例えば70%以上といった非常に高い値に設計できるものもあり、複数の情報層を積層して多層構造とすることが好ましいが、上記のような記録の有無による透過率差が生じる場合、実用上、多層構造の実現が困難となる。

【0005】

以上のような問題に対し、例えば、手前に位置する情報層の記録部と未記録部との透過率差を小さくし、かつ手前の情報層の透過率を高く設計することによって、手前の情報層の記録の有無に関わらず奥の情報層への正確な記録再生を可能とする光学情報記録媒体が提案されている。このような光学情報記録媒体においては、情報層の記録部と未記録部との透過率差を小さく設計するための手段として、情報層に含まれる保護層の膜厚を調節する方法を用いている。

【0006】

しかし、情報層に含まれる保護層の膜厚調節のみでは情報層の記録部と未記録部との透過率差を小さくできない記録材料も存在し、このような記録材料を用いる場合は上記のような技術を利用できない。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の光学情報記録媒体は、基板と、前記基板上に設けられた少なくともm層（mは

、2以上の整数である。)の情報層とを含む光学情報記録媒体であって、前記m層の情報層は、それぞれ、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化する記録層を含んでおり、前記m層の情報層をレーザー光入射側から第1～第mの情報層とした場合において、第jの情報層(jは、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。)に含まれる記録層を第jの記録層とし、前記第jの記録層が状態Aであるときの前記第jの情報層の透過率を $T A_j$ (%)、前記第jの記録層が状態Bであるときの前記第jの情報層の透過率を $T B_j$ (%)とすると、第jの情報層は、

$$0 \leq |T A_j - T B_j| / (T A_j, T B_j)_{\max} \leq 0.10$$

(但し、 $(T A_j, T B_j)_{\max}$ とは、 $T A_j$ と $T B_j$ のうち大きい方の値のことである。)

の関係を満たし、第1～第m-1の記録層のうち少なくとも1つの記録層は、第mの情報層に含まれる第mの記録層とは複素屈折率(屈折率をn、消衰係数をkとしたときの $n - i k$)が異なる材料にて形成されていることを特徴としている。

【0008】

本発明の光学情報記録媒体の製造方法は、基板上に複数の情報層が設けられた光学情報記録媒体を製造する方法であって、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化し得る記録層を含む情報層を形成する工程を少なくともm工程(mは、2以上の整数である。)含み、前記m工程において形成される情報層をレーザー光入射側から第1～第mの情報層とした場合において、レーザー光入射側からj番目に配置されている情報層を第jの情報層(jは、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。)、前記第jの情報層に含まれる記録層を第jの記録層とし、前記第jの記録層が状態Aであるときの前記第jの情報層の透過率を $T A_j$ (%)、第jの記録層が状態Bであるときの第jの情報層の透過率を $T B_j$ (%)とすると、第jの情報層が、

$$0 \leq |T A_j - T B_j| / (T A_j, T B_j)_{\max} \leq 0.10$$

(但し、 $(T A_j, T B_j)_{\max}$ とは、 $T A_j$ と $T B_j$ のうち大きい方の値である。)

の関係を満たすように、第1～第m-1の記録層のうち少なくとも1つの記録層を、第mの情報層に含まれる第mの記録層の材料とは複素屈折率(屈折率をn、消衰係数をkとしたときの $n - i k$)が異なる材料にて形成することを特徴としている。

【発明の効果】

【0009】

本発明の光学情報記録媒体とその製造方法によれば、複素屈折率の異なる材料を多層情報層の記録層に用いることによって、レーザー入射側に位置する情報層の記録状態と未記録状態との透過率差を調節することが可能となり、多層の情報層への記録再生を正確に行うことが可能となる。これにより、さらに大容量の光学情報記録媒体を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の光学情報記録媒体は、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化し得る記録層のうち、最も遠くに配置された記録層とそれより手前の記録層のうち少なくとも一つの記録層とで複素屈折率を異ならせ、情報層における透過率差を小さくしているので、少なくとも二つの情報層が追記型の記録層を含む光学情報記録媒体において、正確な信号の記録再生を実現できる。なお、追記型の記録層は透過率を非常に高く設計できるものが多く、多層に積層することが可能となる場合が多い。このため、多層構造が実現可能な追記型の記録層を含む光学情報記録媒体について、本発明の光学情報記録媒体が好適に用いられる。

【0011】

本発明の光学情報記録媒体においては、第mの記録層が前記状態Aであるときと前記状態Bであるときとの屈折率の差を Δn_m 、消衰係数の差を Δk_m 、第jの記録層が前記状態Aであるときと前記状態Bであるときとの屈折率の差を Δn_j 、消衰係数の差を Δk_j とすると、第1～第m-1の情報層のうち少なくとも一つの情報層が、

$$|\Delta n_m| + |\Delta k_m| > |\Delta n_j| + |\Delta k_j|$$

の関係を満たすことが好ましい。これにより、情報層における透過率差を容易に小さくできる。

【0012】

本発明の光学情報記録媒体においては、第 j の情報層が、

$$(T A_j + T B_j) / 2 \geq 50$$

の関係をさらに満たすことが好ましい。レーザー光入射側からみて遠くに配置された情報層に対しても、信号の記録再生をより正確に行なうことができるからである。

【0013】

本発明の光学情報記録媒体においては、第 1～第 m の記録層のうち少なくとも一つが酸化物を含む追記型であることが好ましい。これにより組成を調整することで情報層の高い透過率を実現できる。

【0014】

本発明の光学情報記録媒体においては、第 1～第 m の記録層のうち少なくとも一つが、 $T e - O - M$ (M は、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。)を含む追記型であってもよく、第 1～第 m の記録層の全てが $T e - O - M$ を含んでいてもよい。これにより、大きい信号振幅と高い透過率とを両立可能な光学情報記録媒体を実現できる。また、このとき、第 1～第 m の記録層のうち少なくとも一つは、他の記録層のうち少なくとも一つと、酸素原子含有濃度が異なることが好ましく、よりレーザー光入射側に近い位置に配置された記録層ほど酸素原子含有濃度が小さいことがより好ましい。これにより、手前に位置する情報層の記録状態と未記録状態との透過率差を容易に小さくできることに加え、手前の情報層の透過率を容易に高く設定できる。

【0015】

本発明の光学情報記録媒体においては、第 1 の記録層の M 原子含有濃度を、第 2～第 m の記録層における M 原子含有濃度よりも大きくしてもよい。これにより、手前に位置する情報層の記録状態と未記録状態との透過率差を容易に小さくできることに加え、手前の情報層の透過率を容易に高く設定できる。

【0016】

本発明の光学情報記録媒体においては、第 1～第 m の記録層のうち少なくとも一つが、 $S b - O$ 、 $S b - T e - O$ 、 $G e - O$ 、 $S n - O$ 、 $I n - O$ 、 $Z n - O$ 、 $G a - O$ 、 $M o - O$ 、 $W - O$ 及び $T i - O$ から選ばれる少なくとも一つを含んでいてもよい。これにより、大きい信号振幅と高い透過率との両立が可能となる。

【0017】

本発明の光学情報記録媒体において m を 4 以上とすることは、大容量の記録媒体を実現できるので好ましい。また、 m が 4 の場合は、

$$(T A_1 + T B_1) / 2 \geq 80、かつ、$$

$$(T A_2 + T B_2) / 2 \geq 70、かつ、$$

$$(T A_3 + T B_3) / 2 \geq 70$$

の関係を満たすことが好ましい。但し、 $T A_1$ 、 $T B_1$ は第 1 の情報層の透過率、 $T A_2$ 、 $T B_2$ は第 2 の情報層の透過率、 $T A_3$ 、 $T B_3$ は第 3 の情報層の透過率である。これにより、より奥に位置する情報層へ十分なレーザー光量を到達させることができる。

【0018】

本発明の光学情報記録媒体においては、第 1～第 m の記録層の厚さが 80 nm 以下であることが好ましい。より高透過率の情報層を実現しやすく、さらに、隣接マークへの熱的な影響を抑制できるからである。

【0019】

本発明の光学情報記録媒体は、光学的に互いに異なる状態 A と状態 B との間を可逆的に変化し得る記録層を含む情報層をさらに含んでいてもよい。これによれば、種々のアプリケーションへの応用が可能な光学情報記録媒体が実現できる。

【0020】

また、本発明の光学情報記録媒体の製造方法によれば、本発明の光学情報記録媒体を作製できる。例えば、前記m工程のうち少なくとも1つの工程において、少なくともTe及びM（Mは、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。）を含むターゲットと、少なくとも酸素ガスを含む成膜ガスとを用いて、反応性スパッタリングにより、Te-O-Mを含む追記型の記録層を作製することもできる。

【0021】

以下、本発明の実施の形態について、より具体的に図面を参照しながら説明する。

【0022】

図1には、基板5と光透明層6との間に、レーザー光入射側から順に第1の情報層1、第2の情報層2、第3の情報層3及び第4の情報層4が中間層901、902、903を介して積層された光学情報記録媒体の一例が示されている。本実施の形態においては、基板5はレーザー光入射側と反対側に配置され、光透明層6はレーザー光入射側に配置されている。レーザー光入射側からみてより近い位置に配置されている情報層は、より遠い位置に配置されている情報層へレーザー光を到達させる必要があるため、光透過性を有することが必要である。従って、本実施の形態の光学情報記録媒体では、第1～第3の情報層1～3は光透過性を有している。また、第4の情報層4は、第1～第3の情報層1～3を透過した光で情報の記録再生を行うため、高い記録感度を有することが好ましい。

【0023】

第1の情報層1には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層101、第1の記録層102及び保護層103が含まれている。第2の情報層2には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層201、第2の記録層202及び保護層203が含まれている。第3の情報層3には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層301、第3の記録層302及び保護層303が含まれている。第4の情報層4には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層401、第4の記録層402、保護層403及び反射層404が含まれている。

【0024】

基板5及び光透明層6は、光学情報記録媒体を傷や酸化から保護する役割を担う保護材である。光透明層6は、レーザー光を第1～第4の情報層1～4に到達させる必要があるため、レーザー光に対して透明な材料、或いは光吸収が生じたとしても無視できる程度に小さい材料（例えば、光吸収率10%以下の材料）を用いて形成される。本実施の形態においては、レーザー光を光透明層6の側から入射するが、基板5の側からレーザー光の入射を行ってもよい。この場合は、基板5についても同様にレーザー光に対して透明な材料を用いる必要がある。

【0025】

基板5及び光透明層6の材料の例としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリオレフィン系樹脂等の各種の樹脂、またはガラス等が挙げられる。

【0026】

光透明層6としては、その膜厚がむらなく所定の膜厚範囲内となるように作製できればよく、例えば、成形等により所定の形状に作製した基板、シート状のものを所定の形状となるように加工したもの、または記録再生に用いるレーザー光に対して透明な紫外線硬化樹脂等を用いることができる。ここでいう光透明層6とは、後に述べる保護層101からみてレーザー光入射側に作製されている透明な層全体を指すものとする。例えば、透明なシートを透明な紫外線硬化樹脂によって貼り合わせた場合、これらの全体を光透明層6と称することとする。

【0027】

光透明層6及び基板5の少なくともいずれか一方には、情報層と接する側の表面に、レーザー光を導くための案内溝またはピットが形成されていることが好ましい。

【0028】

保護層101、103、201、203、301、303、401、403は、第1～

第4の記録層102、202、302、402の保護と、これらの記録層での効果的な光吸収を可能にするといった光学特性の調節と、を主な目的として設けられる。保護層101、103、201、203、301、303、401、403の材料としては、例えば、ZnS等の硫化物、ZnSe等のセレン化物、Si-O、Al-O、Ti-O、Ta-O、Zr-O、Cr-O等の酸化物、Ge-N、Cr-N、Si-N、Al-N、Nb-N、Mo-N、Ti-N、Zr-N、Ta-N等の窒化物、Ge-O-N、Cr-O-N、Si-O-N、Al-O-N、Nb-O-N、Mo-O-N、Ti-O-N、Zr-O-N、Ta-O-N等の窒酸化物、Ge-C、Cr-C、Si-C、Al-C、Ti-C、Zr-C、Ta-C等の炭化物、Si-F、Al-F、Ca-F、La-F等の弗化物、その他の誘電体、またはこれらの適当な組み合わせ（例えば、ZnS-SiO₂等）等、上記目的が達成可能な材料を用いる。

【0029】

反射層404は、Au、Ag、Cu、Al、Ni、CrまたはTi等の金属、或いはこれらの金属から適宜選択された金属の合金より形成することができる。反射層404は、放熱効果や記録層402での効果的な光吸収等の光学的効果を得るために設けられる。その膜厚は1nm以上であることが好ましい。これは、反射層404の膜厚を1nm以上とすると膜を均一な層状にすることができる、より高い放熱効果及び光学的効果を得られるからである。なお、本実施の形態においては、第4の情報層4にのみ反射層404が設けられた構成であるが、第1～第3の情報層1～3のいずれか、または全てに反射層が設けられていてもよいし、第4の情報層4に反射層404が設けられていなくてもよい。一般に、反射層を設けると情報層の透過率は低下するが、上記で述べた放熱効果や光学的効果により、高い信号品質を容易に得ることができる。このため、レーザー光の入射側に位置する第1～第3の情報層1～3については、反射層を設けるかどうか適宜設計を行うことが必要であり、反射層を設けた場合は、その厚さを例えば10nm以下といった非常に薄い膜厚とすることにより、情報層の高い透過率を保つ工夫をすることが必要である。

【0030】

中間層901、902、903は、第1の情報層1～第4の情報層4を光学的に分離するために設ける層であり、レーザー光に対して透明な材料からなる。具体的には、紫外線硬化樹脂等を用いることができる。中間層901～903の膜厚は、第1～第4の情報層を互いに分離可能な程度に厚く、かつ4つの情報層が対物レンズの集光可能な範囲内となるような膜厚とすればよい。3層以上の情報層を積層する場合は、それぞれの中間層を互いに異なる厚さとすることが好ましい。なぜなら、中間層が同じ厚さの場合、情報層の位置が等間隔となり、レーザー光入射側からみて最も遠い情報層を記録再生する際に、手前に位置する情報層でレーザー光が焦点を結びうるため、クロストークが生じる可能性があるためである。

【0031】

第1～第4の記録層102、202、302、402は、光学特性が異なる2つ以上の状態間（状態Aと状態B）をとりうる材料より形成される。本実施の形態においては、これら記録層のうち少なくとも2層以上について、この異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化しうる追記型の記録材料（1回のみ書き込み可能な材料）を用いる。これら記録層全てに追記型の材料を用いてもよい。記録層4層のうち2層または3層に追記型の材料を用いる場合は、それ以外の記録層に書き換え型の材料を用いればよい。この場合、消去したくない情報と書き換えしたい情報とを、1枚の光学情報記録媒体に共存させることができるため、非常に便利で種々のアプリケーションへの応用が可能な光学情報記録媒体を提供できる。このときは、レーザー光入射側からみて近い位置に配置される記録層に追記型の材料を用いることが好ましい。これは、記録層に酸化物系の追記型の記録材料を用いた場合、高い透過率を容易に実現できるので、多層構造の光学情報記録媒体の設計が容易となるからである。以下では、第1～第4の記録層102、202、302、402の全てに追記型の記録材料を用いる例について説明する。このような材料の中でも、特に酸化物を含む材料は、その組成を調整することにより非常に高い透過率を実現できるので、

多層の情報層を含む光学情報記録媒体の記録材料として用いることが望ましい。具体的な好ましい材料例としては、 Te-O-Pd 、 Te-O-Au 等の Te-O-M 系材料（但し、 M は、金属元素、半金属元素および半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。）が挙げられる。このような Te-O-M 系の記録材料の記録メカニズムは、次のように考えられる。

【0032】

Te-O-M は、成膜直後では TeO_2 中に Te 、 Te-M および M の微粒子が一様に分散された複合材料である。 Te-O-M にレーザー光を照射すると、膜が溶融され、その結果 Te や Te-M や M がより大きな結晶粒子となって析出するため、光学状態が変化し、その差を信号として検出できるというものである。

【0033】

材料 M は、 Te の結晶化を促進させるために添加するものであり、 Te と結合を作りうる元素であればこの効果を得ることができる。 Te の結晶は、共有結合によって Te 原子がらせん状に連なった鎖状構造同士が、弱いファンデルワールス力によってお互いに結びつき合っている構造をもっている。 Te を溶融するには弱いファンデルワールス結合を断ち切れればよいので、 Te の融点は約 452°C と比較的低い。しかし、このとき、らせん状に連なった構造が残っているため結晶化速度は遅い。本実施の形態の記録材料においては、 Te と結合を作りうる材料 M が添加されているので、材料 M と Te とが架橋構造をつくり、前述の Te 原子の鎖状構造と異なる構造をもつため、結晶化速度を速めることができるのであると考えている。

【0034】

材料 M の具体例としては、 Pd 、 Au 、 Pt 、 Ag 、 Cu 、 Sb 、 Bi 、 Ge 、 Sn 、 In 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Co 、 Ni および Zn 等から選択される少なくとも一つの元素が挙げられ、これらのうちの複数の元素が含まれる混合物であってもよい。特に、材料 M が、 Pd 、 Au 、 Pt 、 Ag 、 Cu 、 Sb 、 Bi 、 Ge 、 Sn および In から選択される少なくとも1つを含む場合、 Te 原子との架橋構造をより効果的に作ることができるため、より速い結晶化速度を容易に得ることができる。

【0035】

第1～第4の記録層102、202、302、402に用いる他の好ましい材料例としては、 Sb-O 、 Sb-Te-O 、 Ge-O 、 Sn-O 、 In-O 、 Zn-O 、 Ga-O 、 Mo-O 、 W-O 等の酸化物、またはこれらの混合物が挙げられる。また、穴あけ型の材料、 Se-Sb 、 Se-S 等の Se 系材料、または、 Bi-Cu 、 Bi-Ge 、 Si-In 等のアモルファス-アモルファス間の層変化を起こす材料等も使用可能である。

【0036】

第1～第4の記録層102、202、302、402の膜厚は、 3 nm 以上 80 nm 以下であることが好ましい。膜厚を 3 nm 以上とすることにより記録材料が層状になりやすく、良好な信号を得ることからである。また、膜厚を 80 nm 以下とすることにより、記録層面内での熱拡散を抑制できるので、高密度での記録を行った際に既に書き込まれた隣接マークへ熱的な影響を抑制できるからである。また、第1～第3の記録層102、202、302の膜厚は、第1～第3の情報層1～3の透過率を高く保つことができるという理由から、さらに薄い 20 nm 以下といった膜厚を採用することが好ましい。

【0037】

第1～第4の情報層1～4は、第1～第4の記録層102、202、302、402の光学的变化により、反射率の変化、位相差変化、レーザー光の吸収率の変化等の光学的に検出可能な変化が生じるように設計される。

【0038】

本実施の形態の光学情報記録媒体において、第1～第3の情報層1～3は、未記録状態（状態A）のときと記録状態（状態B）のときとの透過率の差ができるだけ小さくなるように、第1～第3の記録層102、202、302の材料を変化させている。本実施の形態の光学情報記録媒体において、第 j （ $j=1, 2, 3$ ）の記録層が状態Aであるときの

第 j の情報層の透過率を $T A_j$ (%)、第 j の記録層が状態 B であるときの第 j の情報層の透過率を $T B_j$ (%) とすると、第 1 ～ 第 3 の情報層 1 ～ 3 では、

$$0 \leq |T A_j - T B_j| / (T A_j, T B_j)_{\max} \leq 0.10 \quad \cdots (1)$$

(但し、 $(T A_j, T B_j)_{\max}$ は、 $T A_j$ 及び $T B_j$ のうち大きい方の値である。) の関係が満たされる。さらに、特に、第 1 の情報層 1 については、

$$0 \leq |T A_1 - T B_1| / (T A_1, T B_1)_{\max} \leq 0.08 \quad \cdots (2)$$

の関係を満たすことが好ましい。

【0039】

上記の関係式 (1) を満たすことにより (好ましくは、さらに関係式 (2) を満たすことにより)、レーザー光入射側からみて手前に位置する情報層に信号が記録された状態であっても、手前の情報層の記録の有無に関わらず、奥に位置する情報層へ達するレーザー光量をほぼ等しくすることができる。これにより、正確で安定した記録再生が可能な多層構造の光学情報記録媒体が実現できる。

【0040】

第 1 ～ 第 3 の情報層 1 ～ 3 が上記の関係式 (1) を満たすためには、各情報層に含まれる記録層の複素屈折率をうまく調節する必要がある場合が多い。すなわち、各記録層の光学特性の変化量が最も大きく得られる条件 (例えば材料の種類、組成比など) において、透過率 $T A_j$ 、 $T B_j$ とが関係式 (1) を満たす (透過率差が十分小さくなる) とは限らないため、光学特性の変化量の大きさも確保しつつ、状態 A と状態 B との間の透過率差を小さくできるように各記録層の条件を調整することが好ましい。本実施の形態においては、第 1 ～ 第 3 の記録層 102、202、302 のうち少なくとも一つが、その複素屈折率が第 4 の記録層 402 の複素屈折率と異なるような材料にて形成されている。より好ましくは、第 1 ～ 第 3 の記録層 102、202、302 の全てが、第 4 の記録層 402 とは異なる複素屈折率を有する材料にて形成されていることである。第 4 の情報層 4 に記録された信号を再生する際は第 1 ～ 第 3 の情報層 1 ～ 3 を通過して光量が減衰した光が用いられるため、第 4 の情報層 4 は信号強度を大きく設計する必要がある、このため、第 4 の記録層 402 は、光学特性の変化が大きい材料にて形成される。これに対し、第 1 ～ 第 3 の情報層 1 ～ 3 は、状態 A と状態 B との間の透過率差を小さく、かつ透過率を大きくとる必要があるが、光学特性の変化量は第 4 の情報層 4 よりも小さくてもよい。このため、第 1 ～ 第 3 の記録層 102、202、302 の少なくとも一つ (好ましくは全て) は、その複素屈折率が第 4 の記録層 402 と異なるような材料にて形成されている。具体的には、上記の関係式 (1) を満たすように第 1 ～ 第 3 の記録層 102、202、302 と第 4 の記録層 402 とで別の種類の材料または組成比の異なる材料を用いて光学設計を行う。特に、レーザー光入射側からみて近い位置に設けられている情報層 (本実施の形態においては第 1 の情報層 1) は、2 層目以降の情報層への記録再生時には必ずレーザー光が通過するため、他の層よりも透過率差を小さく保つことが好ましい。

【0041】

具体的には、第 4 の記録層 402 が状態 A であるときと状態 B であるときとの屈折率の差を Δn_4 、消衰係数の差を Δk_4 、第 j ($j = 1, 2, 3$) の記録層が状態 A であるときと状態 B であるときとの屈折率の差を Δn_j 、消衰係数の差を Δk_j とすると、第 1 ～ 第 3 の記録層 102、202、302 の少なくとも 1 つの記録層において、

$$|\Delta n_4| + |\Delta k_4| > |\Delta n_j| + |\Delta k_j| \quad \cdots (3)$$

の関係を満たすことが好ましい。これにより、より容易に、上記関係式 (1) を満たすように設計できる。

【0042】

記録層の複素屈折率を、状態 A と状態 B との間で情報層の透過率差が小さくできるような値に調節するには、記録層の材料の種類やその組成比を調節すればよい。このとき、複素屈折率を調節する目的で、記録層の状態変化を妨げない程度に記録層の主成分とは別の材料を添加してもよい。記録層の主成分以外の添加材料の例としては、Pd、Pt などの貴金属や、ホウ素、炭素、窒素、酸素、フッ素等の元素、或いはこれらの適当な混合物を

用いることが好ましい。Pd、Ptなどの貴金属は、他の材料と比較的に化合物を作りにくいため、記録層の主成分の特性を大きく変化させることなく記録層の複素屈折率を変化させることができる。ホウ素、炭素、窒素、酸素、フッ素等の元素も同様の理由により、添加物として用いることが好ましい。

【0043】

一般に、第jの記録層が状態Aであるときの屈折率と消衰係数をそれぞれ n_{aj} 、 k_{aj} 、状態Bであるときの屈折率と消衰係数をそれぞれ n_{bj} 、 k_{bj} とすると、 $n_{aj} + k_{aj}$ と $n_{bj} + k_{bj}$ との大きさが極端に異なる場合、状態Aと状態Bとの間での吸収率差が極端に大きくなるため、状態Aと状態Bとの間での第jの情報層の透過率差も大きくなってしまう。すなわち、状態Aと状態Bとの間での第jの情報層の透過率差を小さくすることが比較的困難となる。そこで、状態Aと状態Bとの間での第jの記録層の反射率差を比較的大きく生じさせる記録メカニズムとし、吸収率が大きい状態のときの反射率が低くなるように光学設計することが透過率差を小さくする点で有利である。

【0044】

しかし、多層の情報層を積層する場合、比較的手前に位置する情報層では、この反射率差をさほど大きく設計できない場合が多い。例えば、本実施の形態の光学情報記録媒体のように情報層が4層の場合、反射率差は3～10%程度である。これは、奥の情報層を再生する際は複数の情報層を通過した光を用いることにより信号振幅が減衰するので、手前の情報層をこの減衰した信号振幅のレベルに合わせる必要があるからである。そこで、より手前に配置されている情報層については、 $(n_{aj} + k_{aj}) - (n_{bj} + k_{bj})$ の値が小さくなるように設計することが好ましい。状態Aと状態Bとでの吸収率差が生じにくくなり、その結果、透過率差を小さくできるからである。この点から、次のような関係を満たすように各情報層を作製することが好ましい。

$$(n_{am} + k_{am}) - (n_{bm} + k_{bm}) > (n_{aj} + k_{aj}) - (n_{bj} + k_{bj}) \quad \cdots (4)$$

なお、関係式(4)において、mは、レーザー光入射側からみて最も奥に配置された情報層(第4の情報層4)に関する屈折率及び消衰係数であることを指す。

【0045】

第1～第3の情報層1～3においては、状態Aと状態Bとの平均透過率 $(T_{Aj} + T_{Bj}) / 2$ 、但し、 $j = 1, 2, 3$ を50%以上とすることが好ましい。特に、本実施の形態の光学情報記録媒体のように3層以上の情報層からなる光学情報記録媒体の場合、最も奥に配置された情報層以外の情報層については、平均透過率をさらに高くすることが好ましい。例えば、本実施の形態の光学情報記録媒体については、第1の情報層1の平均透過率を80%以上、第2及び第3の情報層2, 3の平均透過率をともに70%以上とすることにより、4層の情報層4でのバランスを容易にとることができる。

【0046】

上記の透過率や反射率の光学設計値を求めるには、いわゆるマトリクス法と呼ばれる方法を用いることができる(例えば久保田広著「波動光学」岩波書店、第3章参照)。

【0047】

各層の複素屈折率は、分光器やエリプソメータ等を用いて実測できる。測定サンプルとしては、 Si や SiO_2 等の適切な基板上に、測定したい材料にて、複素屈折率の測定が可能な厚みの膜を作製したものをいれればよい。各層の材料の同定は、ESCA(電子分光法)、AES(オージェ電子分光法)、SIMS(2次イオン質量分析)等の分析手法を用いて行い、これと同等の材料となるように測定サンプルを作製すればよい。

【0048】

透過率は、透明基板上に測定したい情報層を成膜したものをいって分光器で測定することができる。また、基板上の一部分の領域のみに、レーザー入射側からみて手前の情報層として測定したい情報層を成膜し、その後一定の反射率を有する適当な情報層を奥側に作製した後、評価ドライブで奥の情報層の反射光量が、手前の情報層の有無によってどの程度低下するかを調べることにより測定することもできる。

【0049】

なお、本発明の光学情報記録媒体は図1に示した構成に限定されるものではなく、種々の構成に適用可能である。例えば、第1～第4の記録層102、202、302、402の何れかに接する界面層を新たに付加してもよく、保護層101、103、201、203、301、303、401、403を2層の保護層で形成してもよい。特に追記型の記録材料を用いる場合、保護層101、103、201、203、301、303、401、403のいずれかを必要に応じて設けない構成としてもよい。また、図1に示した光学情報記録媒体の2つを基板5どうしで貼り合わせ、両面からレーザー光を入射する構成としてもよい。本発明は、その他種々の構成に適用することが可能である。

【0050】

また、本実施の形態においては4層の情報層が積層された光学情報記録媒体を示したが、積層される情報層の数はこれに限定されず、積層される情報層の数が異なる場合でも同様に記録層に用いる材料の調節により透過率差を小さく設計することができる。例えば、図2に示すような、2層の情報層（第1の情報層11及び第2の情報層12）が積層された構造であってもよい。図2に示す光学情報記録媒体は、基板5と基板6との間に、レーザー光入射側から順に第1の情報層11、中間層901及び第2の情報層12が積層された構造である。第1の情報層11及び第2の情報層12は、レーザー光入射側と反対側に反射層104、204がさらに設けられていること以外は、図1に示す光学情報記録媒体の第1の情報層1及び第2の情報層2と同様の膜構造を有している。また、図1に示した光学情報記録媒体と同様、図2に示す光学情報記録媒体では、第1の記録層102及び第2の記録層202は、追記型で、上記関係式(1)を満たすように複素屈折率が互いに異なる材料にて形成されている。なお、反射層104、204は、図1に示した光学情報記録媒体の反射層404と同様の材料を用いて形成できる。

【0051】

次に、図1に示す本実施の形態の光学情報記録媒体を製造する方法について述べる。本実施の形態の光学情報記録媒体を構成する多層膜を作製する方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の方法の適用が可能である。成膜ガスには、Ar、Kr等の希ガス等、成膜可能なガスを用いればよい。例えばスパッタリング法を用いる場合、希ガスに微量の窒素または酸素等を混合したガスを用いて反応性スパッタリングを行うこともできる。

【0052】

保護層101、103、201、203、301、303、401、403を構成する主成分として窒化物、酸化物または窒酸化物を用いる場合、反応性スパッタリング法を適用すると良好な膜質の膜が得られる場合が多いため好ましい。例えば、保護層101、103、201、203、301、303、401、403をSi-Nにて形成する場合、Siを少なくとも含む材料をターゲットとし、成膜ガスとして、希ガスと窒素との混合ガス、希ガスとN₂O、NO₂、NO、N₂等の窒素原子を含むガスとの混合ガス、希ガスと上記の窒素原子を含むガスの適当な組み合わせで構成されるガスとの混合ガスを用いてもよい。

【0053】

また、第1～第4の記録層102、202、302、402や保護層101、103、201、203、301、303、401、403を作製する際、希ガスと微量の窒素、或いは微量の酸素との混合ガスを用いてもよい。特に書き換え型の材料からなる記録層を成膜する工程においては、希ガスに窒素を混合したガスを用いることが好ましい。この場合、記録層の熱伝導率を低下させることができるので、レーザー光照射時の記録層の膜面内での熱拡散を抑制させることができ、隣接消去（熱の面内方向への拡散による隣接する記録マークの消去）を抑制できる。またこの場合、膜の強度が高まることにより、可逆的な変化を起こす記録材料の場合は繰り返し記録特性が向上するという利点もある。

【0054】

書き換え可能な情報層を形成するために相変化形記録材料を用いる場合、光学情報記録媒体を製造した後または製造工程の途中に、記録層を結晶状態に変化させるために強いレ

レーザー光を照射する等のエネルギー照射工程をさらに含むことが一般的である。これにより、情報記録の書き換えが初回から容易に可能となる。但し、この結晶化工程を省略するために、記録層を成膜した直後の状態が結晶状態となるように、記録層を結晶化しやすい材料とするか、或いは記録層を成膜する工程の前に、結晶化成膜が可能な記録材料を薄く成膜した後に記録層を成膜する等の方法をとることが好ましい。

【0055】

多層の情報層を積層した光学情報記録媒体では、全ての情報層を初期化させる工程は層数が増すほど複雑になり、フォーカス動作の安定性を十分に得ることが困難となる場合がある。このような場合、記録層を結晶化成膜することが好ましい。このとき、記録層を結晶化させる工程を省略することができコスト削減が可能となるばかりでなく、結晶化工程を経ることによって他の情報層に余計な熱ダメージを与えることがない点でも好ましい。記録層を成膜後に結晶にするためには、例えば、記録層を成膜する工程の前に、SbやSn-Te、Bi-Te等の成膜直後が結晶である材料を成膜する工程を設けることにより実現できる。

【0056】

本実施の形態の光学情報記録媒体の各層の作製順序は、基板5上に、反射層404側から順に保護層401まで成膜し、さらに、紫外線硬化樹脂等にて形成した中間層903に溝形状を転写した後、同様に第3の情報層3、中間層902、第2の情報層2、中間層901及び第1の情報層を順に形成していけばよい。光透明層6は、基板5上に第4～第1の情報層4～1まで作製したものに、例えば、接着樹脂を片面に有する基材を貼り合わせる、またはシート状の基材を紫外線硬化樹脂によって貼り合わせる等により形成してもよい。また、光学情報記録媒体の別の作製方法として、基板5上に第4の情報層4と第3の情報層3とを同様の方法で順に形成したものと、光透明層6上に溝形状を転写した後に第1の情報層1と第2の情報層2とを順に形成したものとを、中間層902を介して貼り合わせる方法をとることもできる。

【0057】

次に、以上のようにして形成した光学情報記録媒体の記録再生方法の一例について述べる。図3に、本実施の形態の光学情報記録媒体が光ディスク24である場合に、この光ディスク24に対して情報の記録再生を行う際に用いられる情報記録再生装置の一例の概略を示す。信号の記録、再生及び消去が可能な情報記録再生装置には、レーザー光源20と、対物レンズ21を搭載した光ヘッドと、レーザー光を照射する位置を所定の位置へと導くための駆動装置22と、トラック方向及び膜面に垂直な方向の位置を制御するためのトラッキング制御装置（図示せず）及びフォーカシング制御装置（図示せず）と、レーザーパワーを変調するためのレーザー駆動装置（図示せず）と、光ディスク24を回転させるための回転制御装置23とが設けられている。

【0058】

信号の記録、消去及び再生は、まず光ディスク24を回転制御装置23を用いて回転させ、レーザー光を光学系により微小スポットに絞こんで光ディスク24へ照射することにより行う。信号の再生の際には、信号の記録時及び消去時のパワーレベルよりも低く、そのパワーレベルでのレーザー光の照射によって記録マークの光学的な状態が影響を受けず、かつその照射によって光ディスク24から記録マークの再生のために十分な光量が得られるパワーのレーザービームを照射し、得られる光ディスク24からの信号を検出器（図示せず）で読みとることによって行う。

【0059】

以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】

【0060】

実施例1では、図1に示した光学情報記録媒体を作製した。本実施例の光学情報記録媒体においては、第1～第4の記録層102、202、302、402を全てTe-O-P

dの追記型の材料で形成し、各情報層に含まれる記録層で組成比を変化させることにより各情報層の透過率差が種々の値をとるようにした。本実施例の光学情報記録媒体では、成膜直後の状態（以下as depo.状態という）が未記録状態であり、適正なレーザーパワーでマークの記録を行うと、マーク部分の反射率が下がった。このとき、マーク部は結晶状態であった。すなわち、本実施例の光学情報記録媒体においては、as depo.状態及び結晶状態が、それぞれ、状態A及び状態Bに対応する。

【0061】

本実施例の光学情報記録媒体の作製方法は以下の通りである。

【0062】

基板5として厚さ1.1mm、直径120mmのディスク状ポリカーボネート板を用い、表面にスパイラル状の幅0.16 μ m、溝のピッチが0.32 μ m、深さ20nmの溝を形成した。保護層101、103、201、203、301、303、401、403は全て、ZnSにSiO₂を混合した材料（ZnS：80mol%，SiO₂：20mol%）、反射層404は、Al-Crを用いて作製した。基板5の溝が形成された表面上に、スパッタリング法により第4の情報層4を反射層404側から順次成膜した。次に、中間層903として、保護層401表面上に紫外線硬化樹脂を塗布し、基板5と同様の溝を表面に転写して硬化させることにより形成した。次に、第3の情報層3、中間層902、第2の情報層2、中間層901、第1の情報層をこの順で同様の方法を用いて形成した。最後に、ポリカーボネートからなるシートを紫外線硬化樹脂により接着することにより光透明層6を形成した。

【0063】

表1には、各媒体サンプルに含まれる各層の膜厚とその光学特性が示されている。また、表2には、各媒体サンプルの記録層の組成比が示されている。

【0064】

【表 1】

媒体番号	情報層 番号	各層の膜厚 [nm]				記録層 酸素流量	記録層の光学定数				各情報層単独での光学特性						積層での光学特性 eff. Ra (%) eff. ΔR (%)		
		下保護層	記録層	上保護層	反射層		naj	kaj	ncj	kcj	Ra (%)	Rc (%)	ΔR (%)	Ta (%)	Tc (%)	(Ta+Tc) /2 (%)			(Ta-Tc) /Ta
(0)	4	44	20	33	40	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	30	7	23	1	1	1.0	-	4.6	3.5
	3	22	15	11	0	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	9	3	6	74	63	68.5	0.15	2.9	1.9
	2	17	10	6	0	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	8	3	5	78	69	73.5	0.12	4.8	3.0
	1	11	8	6	0	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	6	3	3	82	73	77.5	0.11	6.0	3.0
(1)	4	44	20	33	40	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	30	7	23	1	1	1.0	-	4.4	3.4
	3	22	15	11	0	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	8	2	6	70	64	67.0	0.09	2.6	2.0
	2	22	10	11	0	16sccm	2.5	0.50	2.0	1.00	9	4	5	75	72	73.5	0.04	5.5	3.0
	1	11	8	3	0	16sccm	2.5	0.50	2.0	1.00	5	2	3	80	76	78.0	0.05	5.0	3.0
(2)	4	55	20	33	40	26sccm	2.5	0.25	2.0	1.00	30	6	24	1	1	1.0	-	4.1	3.3
	3	22	15	22	10	24sccm	2.5	0.30	2.0	1.05	16	8	8	66	61	63.5	0.08	5.4	2.7
	2	22	10	11	0	22sccm	2.5	0.38	2.0	1.10	9	4	5	77	72	74.5	0.06	5.5	3.0
	1	11	8	3	0	16sccm	2.5	0.50	2.0	1.00	5	2	3	80	76	78.0	0.05	5.0	3.0

【表 2】

媒体番号	記録層番号	組成比(at%)		
		Te	O	Pd
(0)	第4の記録層	36.0	54.0	10.0
	第3の記録層	36.0	54.0	10.0
	第2の記録層	36.0	54.0	10.0
	第1の記録層	36.0	54.0	10.0
(1)	第4の記録層	36.0	54.0	10.0
	第3の記録層	36.0	54.0	10.0
	第2の記録層	38.0	51.0	11.0
	第1の記録層	38.0	51.0	11.0
(2)	第4の記録層	32.0	60.0	8.0
	第3の記録層	34.0	57.0	9.0
	第2の記録層	36.0	54.0	10.0
	第1の記録層	38.0	51.0	11.0

【0066】

表1において、下保護層とは、各情報層において記録層からみてレーザー光入射側に位置する保護層を指し、上保護層とは、記録層からみてレーザー入射側と反対側に位置する保護層を指す。ここで、媒体サンプル(1)は、図1に示す構成と全く同じとした。媒体サンプル(2)は、第3の情報層3にも、保護層303のレーザー光入射側と反対側にAg-Pd-Cuからなる反射層を膜厚10nmで設けた。なお、媒体サンプル(2)は、第3の情報層3に反射層を設けた以外の構成については、図1に示す構成と同様とした。

【0067】

表1において、 n_{aj} 及び k_{aj} は、記録層がas depo.状態のときのそれぞれ屈折率及び消衰係数であり、 n_{cj} 及び k_{cj} は、記録層が結晶状態のときのそれぞれ屈折率及び消衰係数である。記録層の複素屈折率の測定は、石英基板上に、記録層を成膜する工程と全く同一の成膜条件で薄膜を作製したサンプルを用いて、分光器により行った。結晶状態での複素屈折率の測定は、このサンプルを、記録層が結晶状態となる所定の温度までアニールした後、同様に分光器を用いて行った。

【0068】

各媒体サンプルにおける第1～第4の記録層102、202、302、402の複素屈折率はそれぞれ表2に示す通りである。媒体サンプル(1)では、第1の記録層102と第2の記録層202とが同じ組成にて形成され、第3の記録層302と第4の記録層402とが同じ組成にて形成されている。媒体サンプル(2)では、第1～第4の記録層102、202、302、402全てが互いに異なる組成を用いている。比較のために示した媒体サンプル(0)では、第1～第4の記録層102、202、302、402全てが同じ複素屈折率を有する同一組成の材料で形成されている。

【0069】

保護層の膜厚は、全ての情報層からの信号の反射率レベルがほぼ同等となるように調整し、この調整が可能な範囲内でできる限り情報層の透過率を大きく、かつ記録・未記録状態間での透過率差が小さくなるように設計した。

【0070】

また、表1において、 R_a 、 R_c は記録層がそれぞれas depo. 状態、結晶状態のときの反射率であり、 T_a 、 T_c (T_{Aj} 、 T_{Bj} に対応する。)は記録層がそれぞれas depo. 状態、結晶状態のときの透過率である。 $R_a - R_c$ を ΔR とした。 R_a 、 R_c の測定

は各情報層を基板上に単独で成膜したサンプルを用いて評価ドライブにより行い、 T_a 、 T_c の測定は同様に単独で成膜したサンプルを用いて分光器により行った。情報層の結晶部分の作製は、初期化装置を用いて適正な条件でレーザー光を照射することにより行った。

【0071】

また、表1において、 $\text{eff. } R_a$ 、 $\text{eff. } \Delta R$ は、4層の情報層を積層した状態で対象となる情報層にレーザー光を照射した時の、評価ドライブで測定した as depo. 状態の反射率、及び as depo. 状態と結晶状態での反射率差である。この結果によれば、4層の情報層を積層した状態で、4つの情報層からほぼ同等レベルの反射率と、反射率差が得られていることがわかる。

【0072】

媒体サンプル(0)～(2)の全てについて、光透明層5、中間層901、902、903の厚さは、それぞれ $60\text{ }\mu\text{m}$ 、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、 $18\text{ }\mu\text{m}$ となるように作製した。

【0073】

保護層101、103、201、203、301、303、401、403を成膜する際には、 Ar ガスを全圧が 0.13 Pa となるように供給し、陰極に $\text{RF } 5.10\text{ W}/\text{cm}^2$ のパワーを投入して行った。反射層404を成膜する際は、 Ar ガスを全圧 0.13 Pa になるように供給し、 $\text{DC } 4.45\text{ W}/\text{cm}^2$ のパワーを投入して行った。第1～第4の記録層102、202、302、402を成膜する際は、ターゲットとして $\text{Te}:\text{Pd}=80:20$ の原子比のものを用いて、 Ar と酸素の混合ガスを全圧が 0.13 Pa となるように供給し、陰極に $\text{DC } 1.27\text{ W}/\text{cm}^2$ のパワーを投入して行った。

【0074】

媒体サンプル(1)、媒体サンプル(2)においては、第1～第4の記録層102、202、302、402を成膜する際の成膜ガス中の Ar と酸素の比を変化させることにより、各記録層の組成の調整を行った。具体的には、媒体サンプル(1)の第1、第2の記録層については、成膜ガス中の Ar ガスと酸素ガスの流量を、それぞれ $4.2 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (25 sccm)と $2.7 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (16 sccm)とし、第3、第4の記録層についてはそれぞれ $4.2 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (25 sccm)と $3.7 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (22 sccm)とした。媒体サンプル(2)についても同様に、 Ar ガスの流量を $4.2 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (25 sccm)で一定とし、酸素ガス流量を第1、第2、第3、第4の記録層について、それぞれ $2.7 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (16 sccm)、 $3.7 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (22 sccm)、 $4.0 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (24 sccm)、 $4.3 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (26 sccm)とした。媒体サンプル(0)については、第1～第4の記録層全てについて、 Ar ガス流量を $4.2 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (25 sccm)、酸素ガス流量を $3.7 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ (22 sccm)とした。上記のように作製した記録層は、酸素流量が多くなるほど膜中に取り込まれる酸素量が多くなる(酸素原子含有濃度が大きくなる)ことを XMA (X 線マイクロアナライザ)法により確認した。

【0075】

信号の記録再生を行う際は、波長 405 nm のレーザー光を用い、対物レンズの開口数を 0.85 とした。信号の変調方式は $1-7\text{ PP}$ 変調を用い、 2 T マーク長を $0.159\text{ }\mu\text{m}$ 、ディスク回転速度を線速 5.28 m/s とした。

【0076】

手前に位置する情報層の透過率差が与える影響の評価は、以下のように行った。まず、第1の情報層1の半径位置の広い範囲(例えば半径 25 mm ～ 35 mm の全域)にトラックの半周だけ信号を記録し、次に第1の情報層1にこの記録がなされている半径位置(例えば先の場合で 30 mm)で第2の情報層2に記録を行った。図4に、このとき第2の情報層2を再生した際の信号のエンベロープを示す。図4に示すように、第1の情報層が記録状態か未記録状態かによって再生信号のエンベロープの振幅が変動する。これは、第1の情報層が記録状態と未記録状態とで透過率が異なるため、第1の情報層1を通して第2

の情報層 2 を再生

した際の光量が異なるからである。ここでは、エンベロープの変動率 $(V_H - V_L)/V_H$ を求めることにより、第 1 の情報層 1 の透過率差を評価した(但し、 V_H は信号振幅の最も高いレベル、 V_L は信号振幅の最も低いレベルである)。第 3 の情報層 3 を評価する際には、同様にしてトラックの 1 / 4 に第 1、第 2 の情報層ともに記録済みの領域、別の 1 / 4 に第 1 の情報層 1 が記録済みで第 2 の情報層 2 が未記録状態の領域、別の 1 / 4 に第 1 の情報層 1 が未記録で第 2 の情報層 2 が記録済みの領域、別の 1 / 4 に第 1、第 2 の情報層ともに未記録状態の領域を作製し、この後に第 3 の情報層 3 に記録を行った。変動率についてはエンベロープの変動が最大であった場合の変動率を示す。第 4 の情報層 4 については、同様に 1 / 8 ずつ、第 1 から第 3 の情報層が記録済み・未記録状態の全ての状態が網羅されるように記録を行った後、記録を行い、エンベロープの最大の変動率を測定した。

【0077】

このとき同時に、全ての情報層について再生信号のエラーレートを測定した。

【0078】

表 3 に、以上の全ての媒体サンプルの全ての情報層を評価した結果を示す。

【0079】

【表 3】

媒体番号	情報層番号	変動率	エラーレート
(0)	4	×	×
	3	×	×
	2	×	×
	1	◎	◎
(1)	4	○	○
	3	◎	◎
	2	◎	◎
	1	◎	◎
(2)	4	◎	◎
	3	◎	◎
	2	◎	◎
	1	◎	◎

【0080】

ここで、変動率については、5 % より小さい場合を◎、5 % 以上で 10 % より小さい場合を○、それ以外を×として示した。エラーレートについては、 1×10^{-4} より小さい場合を◎、 1×10^{-4} 以上 1×10^{-3} より小さい場合を○、それ以外を×として示した。

【0081】

表 3 によると、媒体サンプル (1)、(2) では比較例となる媒体サンプル (0) に比べてエラーレートが改善されている。これは媒体サンプル (1)、媒体サンプル (2) では、より手前に位置する情報層が記録時と未記録時での透過率差が小さいため、エンベロープの変動率が低く、エラーレートが小さくなるためであると考えられる。

【0082】

なお、記録・未記録状態間の透過率差は小さいものの、as depo. 部と結晶部との平均透過率 $(T_a + T_c) / 2$ が 50 % よりも小さい情報層を第 1 ～ 第 3 の情報層 1 ～ 3 として作製した場合、エンベロープの変動率は小さいが、奥に位置する情報層ほどエラーレート

が大きくなった。これは、手前の情報層の透過率が低いために、奥の情報層を記録再生した際に十分なレーザー光量を得ることができないためであると考えられる。

【0083】

なお、記録層に含まれるPd原子含有濃度を变化させても透過率差を小さくすることができ、酸素原子含有濃度を变化させた時と同様の効果が得られた。

【実施例2】

【0084】

実施例2では、図2に示した光学情報記録媒体を作製した。本実施例の光学情報記録媒体においては、第1及び第2の記録層102、202を共にTe-O-Pdの追記型の材料で形成し、組成比を変化させることにより各情報層の透過率差を調整した。

【0085】

本実施例の光学情報記録媒体の作製方法は以下のとおりである。

【0086】

基板5として厚さ1.1mm、直径120mmのディスク状ポリカーボネート板を用い、表面にスパイラル状の幅0.16μm、溝のピッチが0.32μm、深さ20nmの溝を形成した。基板5の溝が形成された表面上に、スパッタリング法により第2の情報層12を反射層204側から形成した。

【0087】

反射層204は、Al-Crを用いて形成し、厚みを40nmとした。保護層203は、ZnSにSiO₂を混合した材料（ZnS：80mol%，SiO₂：20mol%）を用いて形成し、厚みを17nmとした。第2の記録層202は、Te-O-Pd（Te：30.0at%，O：65.0at%，Pd：5.0at%）を用いて形成し、厚みを30nmとした。具体的には、Te-Pd（Te：90at%，Pd：10at%）のターゲットを用い、成膜ガスにはArガスと酸素ガスとの混合ガスを用いた。Arガスと酸素ガスとの流量は、それぞれ、 4.2×10^{-7} （25sccm）と 4.7×10^{-7} （28sccm）とした。保護層201は保護層203と同様に形成し、厚みを6nmとした。

【0088】

次に、中間層901を、厚み25μmで形成した。具体的には、保護層201上に紫外線硬化樹脂を塗布し、基板5と同様の溝を表面に転写して硬化させることにより形成した。

【0089】

次に、第1の情報層11を反射層104側から形成した。反射層104は、Ag-Pd-Cuを用いて形成し、厚みを10nmとした。保護層103は、Zr-Si-Cr-OにLaFを混合した材料を用いて形成し、厚みを15nmとした。第1の記録層102は、Te-O-Pd（Te：36.7at%，O：53.0at%，Pd：10.3at%）を用いて形成し、厚みを10nmとした。具体的には、Te-Pd（Te：80at%，Pd：20at%）のターゲットを用い、成膜ガスにはArガスと酸素ガスとの混合ガスを用いた。Arガスと酸素ガスとの流量は、それぞれ、 4.2×10^{-7} （25sccm）と 3.3×10^{-7} （20sccm）とした。保護層101は、第2の情報層12の保護層201、203と同様に形成し、厚みを22nmとした。

【0090】

以上のように、本実施例の光学情報記録媒体は、第1の記録層102の方が第2の記録層202よりも膜中における酸素原子含有濃度が小さく、かつPd原子含有濃度が多かった。このような光学情報記録媒体において、実施例1の場合と同様に光学特性を測定し、さらに再生信号のエンベロップ及びエラーレートを測定して評価した。その結果、第1の情報層11における記録・未記録状態間の透過率差を関係式（1）を満たすように小さくでき、エンベロップの変動率及びエラーレートを小さく抑えることができた。

【0091】

以上より、手前に位置する情報層の記録層の複素屈折率を調節して、この記録層が記録及び未記録状態であるときの手前の情報層の透過率差を10%以下とすることにより、奥

の情報層を記録再生する際に正確な信号を得ることが可能となることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0092】

本発明の光学情報記録媒体とその製造方法によれば、複素屈折率の異なる材料を多層情報層の記録層に用いることによって、レーザー入射側に位置する情報層の記録状態と未記録状態との透過率差を調節することが可能となり、多層の情報層への記録再生を正確に行うことが可能となる。これにより、さらに大容量の光学情報記録媒体を提供できる。また、追記型の記録層は透過率を非常に高く設計できるものが多く、多層の情報層を積層することが可能となる場合が多い。このため、本発明の光学情報記録媒体は、追記型の記録層を含む光学情報記録媒体に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】本発明の光学情報記録媒体の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の光学情報記録媒体の他の例を示す断面図である。

【図3】本発明の光学情報記録媒体に対して情報の記録再生を行う際に用いられる情報記録再生装置の一例を示す概略図である。

【図4】本発明の実施例において、第1の情報層を通して第2の情報層を再生した際の再生信号を示す図である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ G11B7/24, 7/26 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ G11B7/24, 7/26 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-133712 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text; all drawings & EP 1180767 A2	1-17
A	JP 2002-251778 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Full text; all drawings & EP 1215669 A2	1-17
A	JP 2002-230828 A (Pioneer Electronic Corp.), 16 August, 2002 (16.08.02), Full text; all drawings & EP 1229528 A2	1-17
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 November, 2003 (19.11.03)		Date of mailing of the international search report 09 December, 2003 (09.12.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11809

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-235733 A (Sony Corp.), 29 August, 2000 (29.08.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-17

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO3/11809	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. 7 G11B7/24, 7/26			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. 7 G11B7/24, 7/26			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 2002-133712 A (松下電器産業株式会社) 2002.05.10 全文、全図 & EP 1180767 A2	1-17	
A	JP 2002-251778 A (松下電器産業株式会社) 2002.09.06 全文、全図 & EP 1215669 A2	1-17	
A	JP 2002-230828 A (パイオニア株式会社) 2002.08.16 全文、全図 & EP 1229528 A2	1-17	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 19.11.03		国際調査報告の発送日 09.12.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 日下 善之  印 電話番号 03-3581-1101 内線 3550	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP03/11809
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-235733 A (ソニー株式会社) 2000.08.29 全文、全図 (ファミリーなし)	1-17

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/26 X

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA ,ZM,ZW

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA23 EA32 EA33 FA02 FA12 FA14 FA15 FA21
FA23 FA25 FA27 FA37 FA40 FB05 FB06 FB09 FB12 FB16
FB17 FB19 FB21 FB23 FB28 FB30 GA03 GA08
5D029 JA01 JB13 JB14 JC04 JC05
5D121 AA01 EE03 EE09 EE17

(注) この公表は、国際事務局(W I P O)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。