

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01140986. X

[43] 公开日 2002 年 5 月 1 日

[11] 公开号 CN 1347107A

[22] 申请日 2001.9.28 [21] 申请号 01140986. X

[30] 优先权

[32]2000.10.3 [33]JP [31]303673/2000

[71] 申请人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 水岛哲郎 吉成次郎

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

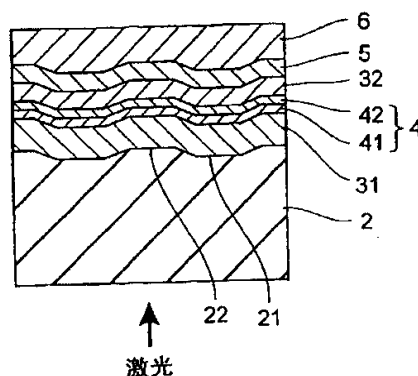
代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 6 页

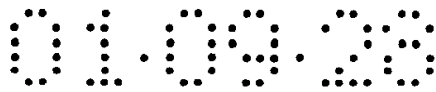
[54] 发明名称 光记录媒体及信息的光记录方法

[57] 摘要

一种光记录媒体,它的记录层 4 包括至少一层相变层 41 和至少一层与相变层 41 邻接的功能层 42,当相变层 41 升温到其熔点以上时,相变层 41 构成成分与功能层 42 构成成分反应生成一种非晶体反应产物。在此反应产物的生成区域,光反射率降低,当此反应产物的生成区域受热达到相变层的结晶温度时,仍能保持其光反射率降低的状态。使用上述光记录媒体,可同时实现记录的稳定性和记录层的易结晶性。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种光记录媒体，其特征在于，该媒体的记录层包括至少一层非晶体-晶体可转变的相变层，和至少一层与所述相变层邻接的功能层，当相变层升温到其熔点以上时，相变层构成成分与功能层构成成分之间发生反应生成反应产物，在所述反应产物的生成区域，光反射率发生变化，当所述反应产物的生成区域受热达到相变层的结晶温度时，仍保持光反射率发生变化的状态。

2. 按照权利要求 1 的光记录媒体，其中上述反应产物不是晶体，在上述反应产物的生成区域，光反射率降低，当上述反应产物的生成区域受热达到上述相变层的结晶温度时，仍保持光反射率降低的状态。

3. 按照权利要求 1 或 2 的光记录媒体，其中，在记录·再生波长下，上述功能层的衰减系数在 1.5 以上。

4. 按照权利要求 1—3 任一项的光记录媒体，其中上述功能层是晶体层。

5. 按照权利要求 1—4 任一项的光记录媒体，其中相变层晶体区域、相变层的非晶体区域、上述反应产物存在区域的媒体反射率分别设为 R_{cry} 、 R_{asd} 、 R_{rea} 时，则下式成立 $R_{cry} > R_{asd} > R_{rea}$ 。

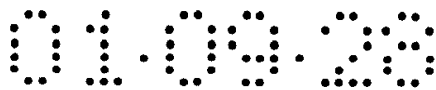
6. 在按照权利要求 1—5 任一项的光记录媒体上记录光学信息的方法，包括：用强度调制的激光束照射含有非晶态相变层的上述记录层，借此形成由上述反应产物组成的记录标记，且在除记录标记之外的区域使上述相变层结晶化。

7. 在按照权利要求 1—5 任一项的光记录媒体上记录光学信息的方法，包括：用强度调制的激光束照射含有晶态相变层的上述记录层，借此形成由上述反应产物组成的记录标记，且在除记录标记之外的区域仍保持上述相变层的晶体状态。

8. 在按照权利要求 1—5 任一项的光记录媒体上记录光学信息的方法，包括：用强度调制的激光束照射含有非晶态相变层的上述记录

010908

层，借此形成由上述反应产物组成的第 1 记录标记，且借助上述相变层的结晶化，形成第 2 记录标记，且在除第 1 记录标记及第 2 记录标记两者之外的区域仍保持上述相变层的非晶体状态。



说 明 书

光记录媒体及信息的光记录方法

技术领域

本发明涉及一种具有相变层的光记录媒体和在该媒体上记录信息的方法。

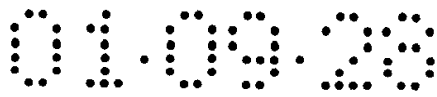
背景技术

近年来，可以进行高密度记录的光记录媒体引人注目。光记录媒体中既有只能一次记录不能改写的追记型媒体，又有能够重复记录的改写型媒体。在光记录媒体中常常要求提高记录密度和数据传送速率。

由于追记型媒体不可能改写所录信息，它适用于那种改写信息会惹出麻烦的公文等记录。有机色素作为记录材料正被广泛用作追记型媒体。但是，有机色素制成的记录材料，在媒体线速度加快、进行高速记录的场合，由于记录灵敏度不足，实现高传输速度就有困难。而且由于有机色素的分光吸收特性和分光反射特性比较陡峭，有必要使用与记录·再生波长对应的有机色素。因此，例如使用较短波长的记录·再生光的上位格式(superior format)存在时，上位格式用的记录·再生光中，下位格式媒体的记录·再生就变得困难了。而且，与短波长的记录·再生光对应的有机色素的设计及获取都是难题。

另一方面，改写型光记录媒体中的相变型媒体借助激光照射，使记录层的结晶状态发生变化而进行记录，检测这种随状态变化的记录层反射率变化，借以进行再生。

在利用“过照射”(overlight)可改写的相变型媒体中，用记录功率级激光照射晶体记录层，使之熔融，由熔融态猝冷，借以形成非晶体记录标记。擦除之际，用擦除功率级激光照射，升温到记录层的结晶化温度以上、熔点以下，然后借助徐徐冷却，使非晶体记录标记结晶。因此，借助强度调制单一的激光进行照射，“过照射”是可能



的。在这样的相变型媒体的高速记录场合，成为决定速度的因素，记录层的结晶速度就是由非晶体变成晶体时的结晶转变速度。进行高速记录时，可用结晶速度高的记录层，而结晶速度过高，非晶体记录标记的结晶变得容易，结果不稳定。因而再生耐久性和保存特性降低。而且，记录时由于记录层面内的热传导，导致一部分记录标记重新结晶，发生自擦除现象；记录时邻接纹道存在的记录标记被擦除而发生交叉擦除现象。因此，在可以“过照射”的相变型媒体中明显加速记录层的结晶速度是不可能的，因此明显提高数据传输速度是困难的。

如把相变型媒体用作追记型媒体，就没有必要进行“擦除(结晶)”。因此，在加速媒体的线速度进行高速记录的场合，就没有必要按照线速度来加速记录层的结晶速度。因此，上述“保存可靠性”恶化的麻烦就减少了。但是，为了提高保存可靠性，记录层的结晶速度过分放慢，记录层的初始化就有困难。通常，新生的相变层是非晶体状态的。另一方面，借助晶态记录层的熔融、猝冷形成的记录标记也是非晶体。两者在非晶体这一点上虽然相同，但与记录标记相比，新生的记录层非晶体的稳定性高。因此，对新生的相变型媒体，即使进行上述的“过照射”操作，擦除功率级激光照射区域的结晶化也是困难的。所以，“过照射”前有一次初始化(全面结晶)是必要的。如果初始化困难，就需要初始化的高功率激光，就不能高速进行初始化，制造成本就会提高。

此外，新生态记录层(即非晶体记录层)上形成晶体记录标记型的追记型媒体也是已知的。但是，这类媒体，由于记录后非晶体记录层中有晶体记录标记存在的状态，非晶体的稳定性就低，仍然有损于记录状态的稳定性。而且为提高非晶体的稳定性而放慢结晶速度，因不易结晶而使记录标记的形成变得困难。而且，在这样的媒体中，由于记录用的激光照射在反射率低的非晶体记录层上，记录时的跟踪也变得困难。

为使新生的非晶体记录层易于结晶，或者为高速进行记录标记的擦除，人们提议设置邻接记录层的结晶促进层或将多层层合组成记录

层等。

例如特开平 1-92937 号公报公开了一种光记录媒体，包括以 Te 或 Se 为主成分的记录层，和与之邻接的晶核形成层，使熔点附近记录层的表观晶核生成速度提高，还公开了借助提高记录层的表观晶核生成速度就能高速进行非晶体记录标记的擦除。在该公报权利要求 4 中公开了：上述晶核形成层在光记录媒体制备时是非晶体，经激光照射而结晶化后，在激光作用下不会非晶体化，或者直接结晶化。即认为，这种晶核形成层一旦进行结晶化后，即使对记录层反复进行记录·擦除操作，结晶化状态也是稳定的。而且，在该公报中公开了：晶核形成层结晶后的晶相优选为与记录层的晶相相同。在该公报的实施例中公开了例如 $\text{Te}_{57} \text{In}_{18} \text{Au}_{25}$ 形成的记录层与 $\text{Te}_{67} \text{Au}_{33}$ 形成的晶核形成层的组合等。

再者，W0 98/47142 中公开了一种设有邻接 Ge-Sb-Te 系合金形成的记录层的结晶促进层的信息光记录媒体。此结晶促进层的晶体结构与记录层同属面心立方晶系或菱形晶系，且不含 Te。在此媒体中借助结晶促进层与记录层的重叠形成，使形成时的记录层结晶，所以不需要记录层的初始化(结晶化)操作。该公报公开了重叠形成的结晶促进层与记录层成为混合状态。在其实施例中，记录层用以 $\text{Ge}_2 \text{Sb}_2 \text{Te}_5$ 为中心的组成，结晶促进层用 PbTe、 Bi_2Te_3 、Sb、Bi。而且在比较例中，结晶促进层使用 W(体心立方晶格)、Te(六方晶系)、 Sb_2TeSe_2 (菱形晶系)、 Sb_2Te_3 (菱形晶系)、 Ag_2Te (单斜晶系)、CrTe(六方晶系)。

再者，特开平 11-185289 中公开了一种追记型信息光记录媒体，在基底的至少一侧表面上具有相变型记录层，该记录层正上和/或正下方有半导体材料层。在此媒体中，记录层结晶时，构成与记录层的基底平行的晶面的晶胞形状，与构成半导体材料层的密堆积面的晶胞形状是一致的。该发明中，减轻光点抖动的办法是：设置此半导体材料层、且在各层的构成材料选择上使记录层和半导体材料层之间的晶格不整合率的绝对值在 10%以下。在该公报中，没有明确指出邻接记录层设置的半导体材料层促进结晶的效果。但该公报中公开了：记录层

结晶之际，与邻接层之间产生的晶格变形妨碍结晶化，因而认为这与光点抖动的恶化有关。该公报中，举出了下列构成半导体材料层的化合物：BaO、AgCl、BeTe、GaAs、AlAs、YSb、YP、ZnSe、ThS、SnAs、YSe、AgBr、ThP、LaS、ScSb、ThSe、CaSe、PbS、ScBi、ThAs、BiSe、InAs、YTe、GaSb、PbSe、SnSb、AlSb、CuI、SrSe、SnTe、ThSb、CaTe、BaS、LaTe、PbTe、BiTe、SrTe、AgI、InSb、CdTe、Sb₂Te₃、Bi₂Se₃、Bi₂Te₃。而且，作为记录层构成材料，举出了含有Te、Sb及Se中至少一种的各种合金，其中特别优选的是Te-Ge-Sb合金及In-Sb-Te-Ag合金。在其实施例中Ag_{2.6}In_{3.7}Sb_{64.2}Te_{29.5}用作In-Sb-Te-Ag合金。该公报公开的媒体中晶态凹痕(记录标记)在非晶态记录层上形成。还有，该说明书与WO 98/47142不同，没有明确指出媒体完成后的半导体材料层的状态。但该公报公开了记录层与化合物半导体层不相互扩散。

再者，特开平10-226173中公开了一种光记录媒体，包括以Sb为主成分的Sb系薄膜，和以In、Ag、Te或它们与Sb为主成分，或Ge、Te或它们与Sb为主成分的反应薄膜层合得到的记录层，当两薄膜混合时生成相变材料。在此媒体中，通常在记录层形成后借助激光连续照射进行两薄膜混合的混合处理。在混合区域，Sb晶相中Ag-Sb-Te相等非晶体相呈分散状态，比混合前反射率降低，但却比非晶体部分(记录标记)的反射率高。混合处理后，与通常的相变型媒体一样进行“过照射”。“过照射”时，在擦除功率级激光照射区域，发生向AgSbTe₂等的结晶化，反射率升高。

再者，特开平11-73692中公开了一种光记录媒体，包括以Te为主成分的Te系薄膜，和以Ge和/或Sb为主成分的反应薄膜层合的记录层，两薄膜混合时生成相变材料。在此媒体中，记录层形成后借助激光连续照射进行两薄膜混合的混合处理。在混合区域，Te晶相中的Ge-Sb相等非晶体相呈分散状态，比混合前反射率降低，但却比非晶体部分(记录标记)的反射率高。混合处理后，与通常的相变型媒体一样进行“过照射”。“过照射”时，在擦除功率级激光照射区域，发

生向 GeTe_2 和 Sb_2Te_3 等的结晶化，反射率升高。

再者，特开平 5-342629 中公开了一种信息记录媒体，其中邻接由相变材料组成的记录膜设置易结晶的辅助层，借此，高速进行初始化为可能。在此媒体中，辅助层的组成为 Se 50 原子%以上或 Te 70 原子%以上，辅助层和记录膜的平均组成规定为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 GeSb_2Te_4 或 In_3SbTe_2 。即在此媒体中，辅助层与记录膜处于化合状态，成为通常相变材料的组成。

再者，特开平 9-66668 中公开了一种追记型光盘，其中该光盘是由第 1 Sb-Se 系薄膜、Bi-Te 系薄膜以及第 2 Sb-Se 系薄膜层合而成。在此光盘，借助第 1 及第 2 Sb-Se 系薄膜的组成偏离化学计量组成，设法提高记录灵敏度。在此光盘由激光照射使各薄膜起反应生成 Bi-Te-Sb-Se 系四元合金，使反射率改变，形成记录标记。

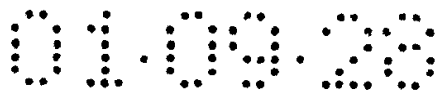
此外，作为非晶体相变层的结晶促进层，金属以外的材料也是已知的。

例如，特开 2000-149322 中公开了一种无初始化型相变光记录媒体，其中该媒体具有相变膜和邻接此膜配置的结晶诱导层。此结晶诱导层是一种透光性晶体层。在该公报中，借助设置结晶诱导层，就能对新生记录层进行“过照射”。该公报中公开了通常邻接非晶体薄膜配置晶体薄膜的场合，晶体薄膜的表面能够发挥作为非晶体薄膜的结晶核的作用，该公报中利用了这一作用。该公报中例举了作为结晶诱导层构成材料的氧化铈和硫化锌。而且，作为记录层构成材料例举了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 那样的 Ge、Sb、Te 组成的三元合金，或 In、Sb、Te 组成的三元合金。

再者，杂志 SPIE Vol 3401, 24-32 及特开平 6-195747 中公开了一种使相变膜高速结晶的方法，其中邻接具有 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 附近组成的相变膜，配置由氮化锗、氮化硅组成的层，借此能使相变膜高速结晶。

发明内容

本发明的目的在于同时实现具有相变型记录层的追记型媒体中的记录状态稳定性和记录层的易结晶性。



上述目的按照下述(1)－(8)的本发明而达到。

(1) 一种光记录媒体，该媒体具有记录层，所述记录层包括至少一层非晶体－晶体可转变的相变层，和至少一层与之紧邻的功能层，当相变层升温到其熔点以上时，相变层构成成分与功能层构成成分反应生成反应产物，在此反应产物的生成区域，光反射率起变化，当此反应产物的生成区域受热达到相变层的结晶温度时，仍能保持光反射率改变的状态。

(2) 上述(1)的光记录媒体，其中上述反应产物不是晶体，在上述反应产物的生成区域，光反射率降低，当此反应产物的生成区域受热达到上述相变层的结晶温度时，仍能保持光反射率降低的状态。

(3) 上述(1)或(2)的光记录媒体，其中在记录·再生波长下，上述功能层的衰减(消衰)系数在1.5以上。

(4) 上述(1)－(3)的任一项的光记录媒体，其中上述功能层是晶体层。

(5) 上述(1)－(4)任一项的光记录媒体，其中相变层晶体区域、相变层非晶体区域、上述反应产物存在区域的媒体反射率分别设为 R_{cry} 、 R_{asd} 、 R_{rea} 时，则下式成立

$$R_{cry} > R_{asd} > R_{rea}$$

(6) 在上述(1)－(5)任一项的光记录媒体上进行光学信息记录的方法，其中包括：用强度调制的激光束照射含有非晶态相变层的上述记录层，借此形成由上述反应产物组成的记录标记，且在除记录标记之外的区域使上述相变层结晶化。

(7) 在上述(1)－(5)任一项的光记录媒体上进行光学信息记录的方法，其中包括：用强度调制的激光束照射含有晶态相变层的上述记录层，借此形成由上述反应产物组成的记录标记，且在除记录标记之外的区域仍保持上述相变层的晶体状态。

(8) 在上述(1)－(5)任一项的光记录媒体上进行光学信息记录的方法，其中包括：用强度调制的激光束照射含有非晶态相变层的上述记录层，借此形成由上述反应产物组成的第1记录标记，且借助上述



相变层的结晶化，形成第 2 记录标记，且在除第 1 记录标记及第 2 记录标记两者之外的区域仍保持上述相变层的非晶体状态。

附图说明

图 1 本发明光记录媒体构成例的部分断面图

图 2 本发明光记录媒体构成例的部分断面图

图 3 激光功率与媒体反射率的关系曲线图

图 4 激光功率与媒体反射率的关系曲线图

图 5 激光功率与媒体反射率的关系曲线图

图 6 记录用激光的脉冲调制模式曲线图

图 7 与图 6 中脉冲调制模式对应的媒体反射率变化模式曲线图

发明详述

本发明的媒体包括含有相变层和功能层的记录层。相变层含有相变材料。邻接相变层存在功能层。功能层在相变层的结晶温度附近不与相变层反应；在相变层的熔点以上的温度下就与相变层反应生成反应产物。

在本发明的媒体上进行记录时采用下面说明的记录方法。

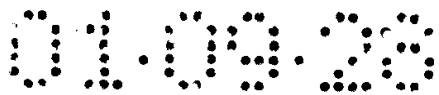
在第 1 记录方法中，把单一激光的强度调制到具备至少高功率级和低功率级的程度，对新生(即非晶体)状态的相变层进行照射。在高功率级激光照射部位，相变层与功能层反应，形成反应产物。另一方面，在低功率级激光照射部位，非晶体相变层进行结晶。在记录后，由已结晶的相变层和未反应的功能层组成的层合体中，有由上述反应产物组成的记录标记存在。

在第 2 记录方法中，使全部新生(即非晶体)状态的相变层进行结晶(初始化)。然后，借助单一激光强度调制进行照射，使相变层与功能层反应形成反应产物。在第 2 记录方法中，记录用激光的强度调制模式不受特别限制。例如，在记录标记形成部位以外，激光也可完全关闭，也可用不影响相变层结晶状态的功率照射，也可用使相变层再结晶的功率照射。此时在结晶体相变层和功能层组成的层合体中，也有由上述反应产物组成的记录标记存在。

在本发明中，上述高功率级激光照射使相变层升温到其熔点以上后猝冷，相变层在熔融的同时与功能层反应形成反应产物。此反应产物的反射率，即使升温到相变层的结晶温度也不变，即与相变层的非晶体区域比，是热稳定的。另一方面，在第1方法低功率级激光照射过的部位，使非晶体相变层升温到结晶温度以上、熔点以下的温度，进行结晶。在此场合相变层与功能层不反应，相变层进行结晶。如此，由反应产物组成的记录标记是热稳定的，因而记录标记的保存可靠性和再生耐久性良好的。而且，记录标记(由反应产物构成)形成之际实质上不发生自擦除，所以光点的抖动极小。加之，实质上不发生交叉擦除，所以能够把记录道距挤紧，使高密度记录成为可能。因此，无论是第1记录方法还是第2记录方法都能显著加快相变层的结晶速度。所以借助第1记录方法采用高结晶速度的相变层就能进行高速记录。而且在利用第2记录方法时，因加快相变层结晶速度，初始化变得容易，使之高速进行也成为可能。

如前所述，新生的相变层是高稳定性的非晶体，所以难以结晶。在通常的相变型媒体中，记录标记虽也是非晶体，但新生的相变层不能把不同于记录标记的周围区的结晶相包围起来，而且由于气相猝冷，不同于激光照射形成的记录标记的随机性高，所以晶核少。而由于在本发明中不借助相变层结晶速度的记录标记的稳定性良好，不但能采用结晶速度显著快的相变层，而且由此在第1记录方法中能用低功率级激光使新生的相变层容易结晶。而且如下文所述，把具有特定晶体结构的功能层与结晶成特定晶体结构的相变层组合，就能使新生状态的相变层容易结晶。

在第1记录方法中，由于记录时相变层为非晶态，反射率低，跟踪随动困难。因此，为易于跟踪随动，优选把功能层的反射率提高。而且若功能层反射率高时，由于功能层和相变层起反应，使反射率降低量显著变大，无论是第1记录方法还是第2记录方法都能使相变型媒体的再生信号输出高于传统的相变型媒体。还有，再生信号输出取决于记录标记与相变层结晶体区域之间反射率之差，此差值越大，再



生信号输出越高。为获得高反射率，记录·再生波长下的功能层的衰减系数(复因素折射率 $n+ki$ 的虚部 k)优选在 1.5 以上。

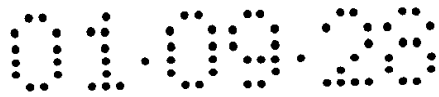
在本发明中也可采用下面说明的第 3 记录方法。在第 3 记录方法中，借助单一激光的强度转换，对新生(即非晶)状态的相变层进行照射，实现与第 1 记录方法相同的相变层结晶及相变层与功能层的反应。但在第 3 记录方法中，除反应产物之外，还借助利用相变层的结晶部位作为记录标记，进行“三值记录”。为此，当记录用激光强度转换之际，在记录标记形成部位以外，激光完全关闭，或用不影响相变层结晶状态的功率照射，使记录标记形成部位以外的相变层保持非晶态。结果，在非晶体相变层和功能层的层合体中，有由反应产物构成的第 1 记录标记，和由结晶体相变层构成材料组成的第 2 记录标记存在。

在第 3 记录方法中也优选采用高反射率的功能层。若相变层晶体区域、相变层非晶体区域、反应产物存在区域的媒体反射率分别设为 R_{cry} 、 R_{asd} 、 R_{rea} 时，若采用反射率高的功能层，则下式成立：

$$R_{cry} > R_{asd} > R_{rea}$$

而且，能使此三者之差充分加大。由于相变层晶体区域的反射率高，且在该区域中残留着未反应的高反射率功能层，使 R_{cry} 成为最高。另一方面，由于在反应产物存在区域中，由反射率较低的反应产物反射激光，且功能层在该处反应，就使 R_{rea} 成为最低。而且由于相变层非晶体区域的反射率虽低但有反射率高的功能层在该处存在， R_{asd} 就处在 R_{cry} 与 R_{rea} 之间。所以，借助设置上述衰减系数大的高反射率功能层，就能够进行再生信号输出很高的三值记录。

在本发明中，优选形成由金属构成的晶体层作为功能层。如下所述，本发明的相变层优选以 Sb 及 Te 作主成分。在以 Sb 及 Te 作主成分的相变层，例如 Sb：Te=7：3 的层中，不同于用 Ge-Sb-Te 系合金(即 $Ge_2Sb_2Te_5$)构成的记录层，已知从边界(与功能层的界面等)的结晶是可控的(Technical Digest of ODS 2000 74-76)。在此场合，如有功能层作为晶体层存在，由于与非晶体场合相比，功能层表面较粗，界



面的接触面积变大，从而能促进结晶。结果，在第 1 记录方法中，难以结晶的新生相变层借助低功率级激光照射，就能易于结晶，而且高速记录成为可能。在第 2 记录方法中初始化变得容易，并且高速进行初始化成为可能。

如前所述，邻接相变层设置金属层的光记录媒体是已知的。但是如本发明那样，借助使相变层与金属层(功能层)反应形成不是晶体的反应产物，且在此反应产物生成区域媒体的反射率显著变化，利用此生成区域作为记录标记，这种记录标记的热稳定性极好的媒体是迄今未知的。

其次，就本发明媒体的各部分的构成进行详细说明。

图 1 所示的结构

本发明光记录媒体的构成例示于图 1。此光记录媒体在透光性基底 2 上按下列顺序具有：第 1 电介质层 31、记录层 4、第 2 电介质层 32、反射层 5 及保护层 6。记录或再生用的激光通过透光性基底 2 入射。

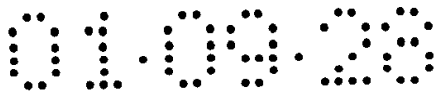
透光性基底 2

透光性基底 2 对记录或再生用激光有透光性。透光性基底 2 的厚度通常可为 0.2—1.2mm，优选为 0.4—1.2mm。透光性基底 2 可由树脂构成，也可由玻璃构成。光记录媒体通常所设的纹道(导向槽)21 是在来自激光入射侧的这一边所存在的区域，相邻纹道间存在的凸条是纹脊 22。

在本发明中，能利用纹脊和/或纹道作为记录光道。以纹脊及纹道作为记录光道的纹脊纹道(Land-Groove)记录方式中，记录标记形成之际，容易把邻接纹道的记录标记擦除完，发生交叉擦除，但如上所述，在本发明中实质上不发生交叉擦除现象。

第 1 电介质层 31 及第 2 电介质层 32

此等电介质层防止记录层氧化、变质，且借助把记录时来自记录层的热量隔绝乃至传至面内方向来保护透光性基底 2 和图 2 所示支承基底 20。而且，借助此等电介质层的设置，能够提高转换率。各电介



质层也可形成由两层以上不同组成的电介质层层合的构造。还有，在不设反射层的场合，也可不设第 2 电介质层。

用作此等电介质层的电介质，例如，优选为含有至少一种选自 Si、Ge、Zn、Al、稀土元素等的金属成分的化合物。作为化合物，优选为氧化物、氮化物或硫化物。也可使用含两种以上此等化合物的混合物。

第 1 电介质层及第 2 电介质层的厚度，只要充分获得保护效果和转换率提高效果，可适当决定，而通常第 1 电介质层 31 的厚度优选为 10—300nm，第 2 电介质层 32 的厚度优选为 5—100nm。

各电介质层优选借助溅镀法来形成。

记录层 4

记录层包含至少一层相变层和至少一层与相变层邻接的功能层。图中的记录层 4，是由相变层 41 和功能层 42 构成的。

相变层 41 的组成没有特别限制，可从各种相变材料中适当选择，优选的是至少含有 Sb 及 Te。仅由 Sb 及 Te 形成的记录层，由于结晶温度低(130℃左右)，保存可靠性不足，为提高其结晶温度，优选添加其它元素。作为此场合的添加元素，优选为至少一种选自 In、Ag、Au、Bi、Se、Al、P、Ge、H、Si、C、V、W、Ta、Zn、Ti、Sn、Pb、Pd 及稀土元素(Sc、Y 及镧系元素)的元素。其中优选至少一种选自稀土元素、Ag、In 及 Ge 这类保存可靠性提高效果特别好的元素。

如上所述，优选使功能层形成晶体层，而作为晶体的功能层对结晶的促进效果，是以上述 Sb 及 Te 为主成分的组成（而不是以 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 为主体的组成）效果特别高。作为以 Sb 及 Te 为主成分的组成优选如下。

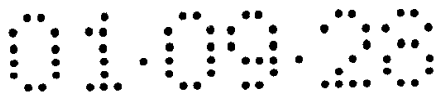
M 代表除 Sb 及 Te 以外的元素，相变层构成元素的原子比用式 I 表示时，



优选为 $0.55 \leq x \leq 0.90$

$0 \leq y \leq 0.25$

更优选为 $0.55 \leq x \leq 0.85$



$$0.01 < y < 0.20$$

上式中, Sb 的含量(x)过小时, 结晶速度过慢。且由于相变层的晶体区域的反射率变低, 再生信号输出变低。而且当 x 非常小时, 记录也变得困难。另一方面, x 过大时, 晶态与非晶态间的反射率之差变小。

元素 M 没有特别限制, 优选为至少一种选自上述表现保存可靠性提高效果的元素。元素 M 的含量(y)过大时, 结晶速度降低, 所以 y 优选在上述范围内。

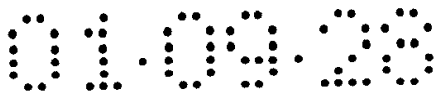
相变层的厚度优选为 4—50nm, 更优选为 5—30nm。若相变层过薄, 晶相的成长困难, 结晶困难。另一方面, 相变层过厚, 相变层的热容量变大, 除记录困难外, 也使再生信号输出降低。

相变层优选借助溅镀法来形成。

其次, 就功能层进行说明。

功能层是使相变层升温到其熔点以上时与相变层反应生成反应产物的层。所以, 功能层构成材料可按相变层的构成材料适当选择。例如用上述 Sb 及 Te 为主成分的相变材料的场合, 功能层构成材料适宜的熔点优选为 400—1500℃, 更优选为 500—1200℃。作为这种材料可以举出例如含有 Al、Cu、Ag 及 Ge 的至少一种的金属(单质或合金)。功能层构成材料的熔点过低时, 相变层的应结晶区域(即相变层的不应与功能层反应的区域)变得易于发生反应, 因而不理想。另一方面, 功能层构成材料的熔点过高, 相变层就难以与功能层反应。只是, 熔点即使在上述优选范围内, 15(Vb)及 16(VIb)族金属元素, 尤其是含在相变层中的元素及易于与相变层构成元素起反应的元素(Sb、Bi 及 Te)在较低的温度下也易于与相变层反应。因此, 如果含有此等元素, 在低功率级激光照射区域要做到不发生反应只发生相变层的结晶是困难的。也就是说, 在希望结晶的区域中, 相变层的组成已经改变。因此, 优选不把此等元素用作功能层的主成分元素, 此等元素更优选不含在功能层中。

其次, 就能促进相变层结晶的功能层构成进行说明。



本发明中的相变层,在结晶时以 $Fm3m$ 结构或 $R3m$ 结构的晶体为主体,优选由此等晶体构成,更优选是其中任一单一相的场合,也就是说例如具有上面式 I 所示组成的场合,在此相变层中,使(111)面与层的面内方向大致平行以便易于结晶成长。此场合的功能层,形成时为晶体且以 $Fm3m$ 结构的晶体为主体,优选是此晶体的单一相,而且, $Fm3m$ 结构晶体紧密堆积的(111)面优选与面内方向大致平行。借助使这样的功能层与上述相变层组合,作为相变层结晶之际的晶核之功能层极其有效地发挥作用,借助功能层的设置,使结晶速度达到 2 倍以上。所以,这样的功能层对那些结晶困难的新生相变层的结晶是特别有效的,使上述第 1 记录方法中相变层的结晶及上述第 2 记录方法中相变层的初始化变得明显容易而能高速进行。而且,构成功能层的结晶像 Sb、Bi 那样,为 $R3m$ 结构时,与相变层的晶格的整合性良好,由于此等元素,如前所述,易与相变层起反应,所以结果不理想。

为形成以 $Fm3m$ 结构的晶体为主体,优选是此晶体的单一相构成的功能层,优选含有至少一种室温下呈 $Fm3m$ 结构的金属元素,且采用至少一种此等金属元素作主成分的金属(单质或合金)作为功能层构成材料,特别当作为薄膜时结晶性高的材料是优选的。作为这样的金属元素,Al、Cu 及 Ag 是优选的。为提高结晶性,主成分元素的含量优选为 60—100 原子%,特别优选为 80—100 原子%。主成分元素含量过低,难以获得结晶性高的功能层,相变层的结晶促进效果降低。副成分元素(即主成分以外的元素)没有特别限制,主成分以外的元素无论那种都可以,而如上所述,以不采用 15(Vb)及 16(VIb)族金属元素,尤其是 Sb、Bi 及 Te 为宜。

功能层的厚度优选为 1—40nm,更优选为 2—30nm。功能层太薄,与相变层反应时难以发生足量的反应,结果难以充分降低由反应产物形成的记录标记的反射率。而由于功能层的反射率降低,所以记录标记与其外区域之间的反射率差值就变小。而功能层难以发挥作为晶核的作用。另一方面,功能层太厚,由于其热容量增大,导致记录困难。

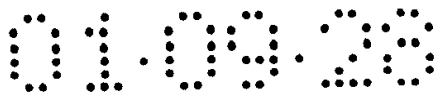
如上所述,功能层的反射率以高为宜。具体地说,记录·再生波

长下的衰减系数优选为 1.5 以上、更优选为 2.0 以上。本发明中的衰减系数没有特别的上限，但功能层构成金属的衰减系数通常在 10 以下。

功能层构成材料，成 100nm 厚的薄膜时的导热率优选在 0.03W/cmK 以上，更优选在 0.05W/cmK 以上。所以，例如像上述特开平 11-185 289 公开的半导体材料，成膜时的导热率是不够的，作为本发明的功能层构成材料是不理想的。功能层构成材料的导热率太低，当由相变层和功能层形成的层合体受热，相变层结晶之际，相变层中过剩热易于积聚。特别是，采用高开孔数 (NA) 光学系统照射短波激光的场合，相变层表面激光束光点内的能量密度高，所以过剩的热变得易于积聚。为此，例如在上述第 1 记录方法中较长区域有必要结晶的场合，在结晶对象区域最末尾附近热积聚过多，发生非晶体化，以致不能得到规定长度的结晶区域。而且，上述第 2 记录方法中的初始化，通常是借助大口径激光束的大擦除器 (bulk eraser) 进行的，由于大擦除器的照射区域有部分重叠，在重复照射区域等处的热积聚过多，发生非晶体化，以致不能得到正常的初始化媒体。另一方面，功能层构成材料的导热率过高，记录灵敏度易于降低。为此，功能层构成材料优选是 100nm 厚的薄膜的导热率在 5W/cmK 以下的材料。薄膜的导热率的测算可借助例如用四探针法求得的电阻值通过 Widemann-Franz 法则进行。

本发明的反应产物是相变层构成材料与功能层构成材料混合和/或化合的产物。在透过型电镜中观察到的是，通常此反应产物不是晶体，而是呈非晶态、微晶态、或含微晶的非晶态。反应产物如果不是晶体，要使反应产物生成区域中媒体的光反射率低于相变层的结晶区域是容易做到的，低于相变层的非晶体区域也是容易做到的。

反应产物即使受热达到相变层的结晶温度也不发生状态变化，反射率不变。也就是说，由此反应产物形成的记录标记，与晶态相变层的非晶体化形成的记录标记相比，以及与新生的非晶态相变层相比，是热稳定的。反应生成物即使受热达到更高的温度也不发生变化，在



最后多为熔融场合，也有在低于熔点的温度下结晶成固相的场合。借助熔融、结晶使反应产物发生光学变化的温度可高于上述相变层的结晶温度(T_{cry})，优选在 $T_{cry}+50^{\circ}\text{C}$ 以上。

相变层与功能层反应形成反应产物之际，也可以不在相变层及功能层的厚度方向的全区域起反应。即，在反应后，相变层和/或功能层的厚度方向也可部分残存。

而且，在附图中，激光入射一侧设有相变层 41。但相变层 41 和功能层 42 的层合顺序没有特别限制，功能层 42 也可设在激光入射一侧。

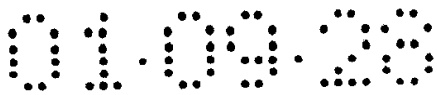
记录层既可以由 1 层相变层和 1 层功能层构成，也可以是至少一种设两层以上的多层结构。在记录层中相变层和功能层合计在三层以上的场合，记录层也可以是相变层和功能层同数交替层合的偶数层构造，也可以是记录层厚度方向两端是同种层交替层合的奇数层构造。由于双层层合数过多时记录层过厚，记录层中两层间的界面数优选在 10 以下。

在记录层为多层构造、设有 2 层以上相变层的场合，相邻两层相变层因功能层而绝热是可能的。所以，在例如设有 2 层相变层夹着功能层的场合，借助控制记录光的功率，使记录光入射一侧的相变层结晶，使另侧的相变层照旧保持非晶态是可能的。若设此区域为第 1 记录标记，设用较高功率记录光使两侧记录层结晶的那个区域为第 2 记录标记，设用更高功率记录光生成反应产物的那个区域为第 3 记录标记，则可以进行四值记录。若增加相变层数，当然多值记录是可能的。

反射层 5

本发明的反射层构成材料没有特别限制，通常可由 Al、Au、Ag、Pt、Cu、Ni、Cr、Ti、Si 等金属或半金属的单质或含上列单质 1 种以上的合金等构成。

反射层的厚度通常优选为 10—300nm。厚度未满足上述范围时难以获得足够的反射率，即使超出上述范围反射率提高也很少，却使生产成本提高。反射层的形成方法优选是溅镀法、蒸镀法等气相生长法。



还有，在设有较高反射率功能层的场合，也可不设置反射层 5。

保护层 6

保护层 6 的设置目的是提高耐擦伤性和抗腐蚀性。此保护层构成材料优选是各种有机物，特别优选的是借助电子射线、紫外线等使辐射固化型化合物及其组合物固化的材料。保护层的厚度通常为 0.1—100 μm 左右。其形成方法可以是旋涂、辊涂、喷涂、浸涂等常用方法。

图 2 所示的结构

本发明的光记录媒体的构成例示于图 2。此光记录媒体是在支承基底 20 上按下列顺序层合而成的：金属或半金属构成的反射层 5、第 2 电介质层 32、记录层 4、第 1 电介质层 31 及透光性基底 2。记录或再生用的激光通过透光性基底 2 入射。还有，也可在支承基底 20 和反射层 5 之间设置由电介质材料形成的中间层。

此构成例的透光性基底 2，也可采用与图 1 透光性基底 2 大致相同厚度的树脂片材或玻璃片材。但为实现借助记录再生光学系统的高 NA 化的高记录密度，优选使透光性基底 2 变薄。此时透光性基底的厚度优选在 30—300 μm 范围内选择。透光性基底过薄，附着在透光性基底表面的灰尘的光学影响变大。另一方面，透光性基底过厚，高 NA 化的高记录密度难以获得。

透光性基底 2 变薄之际，例如既可将由透光性树脂形成的透光性片材用各种粘合剂粘贴在第 1 电介质层 31 上形成透光性基底，也可用涂布法在第 1 电介质层 31 上直接形成透光性树脂层制成透光性基底。

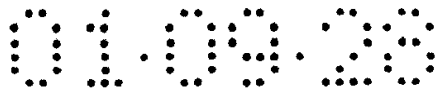
支承基底 20 的设置目的是保持媒体的刚性。支承基底 20 的厚度及构成材料可与图 1 所示构成例中的透光性基底 2 相同，可以是透明的或不透明的。纹道 21，如图所示，借助在其上形成的各层上进行转录，能够在支承基底 20 上形成设计的纹道。

其它各层与图 1 构成例相同。

具体实施方式

实施例 1

试样 1



除不设第 2 电介质层 32 及反射层 5 之外, 按下列操作制备与图 1 结构相同的光记录盘试样。

透光性基底 2, 采用纹脊纹道双螺线盘状聚碳酸酯片。该片(直径 120mm、厚度 0.6mm)是用注塑法与纹道(宽 $0.6\mu\text{m}$ 、深 65nm、道间距 $1.2\mu\text{m}$)同时成型的。

第 1 电介质层 31 是用溅镀法(以 ZnS 和 SiO_2 为靶极)形成的。 $\text{SiO}_2/(\text{ZnS}+\text{SiO}_2)=20\text{mol}\%$ 。第 1 电介质层的厚度为 100nm。

相变层 41 的厚度为 20nm, 是用溅镀法形成的非晶体层。相变层的组成为



功能层 42 的厚度为 10nm, 是 $\text{Al}_{98}\text{Cr}_2$ (原子比)层, 是用溅镀法形成的晶体层。功能层 42 的衰减系数(波长 634nm)为 6.0。用电子衍射法分析时, 相变层结晶后为菱形晶系, 即 $R3m$ 结构, 功能层形成时为面心立方系晶格, 即 $Fm3m$ 结构, 而且可以确认, 功能层的(111)面与层的面内方向是平行取向的。在与功能层同条件下形成的 $\text{Al}_{98}\text{Cr}_2$ 层(厚度 100nm)的导热率经测定为 $0.3\text{W}/\text{cmK}$ 。

保护层 6, 用旋涂法涂布紫外线固化型树脂后, 借助紫外线照射固化而成。保护层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 。

关于试样 1, 用光盘评价装置在下列条件下

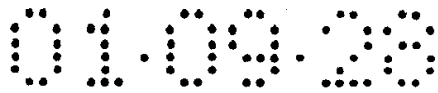
线速度: $3.5\text{m}/\text{s}$

激光波长: 634nm

开孔数 NA: 0.6

用输出 13mW、脉冲宽度 500ns(占空率 0.5)的激光向纹道内照射, 使照射部位的相变层与功能层反应。用透过型电镜观察形成的反应产物时, 是一种晶体结构难以确认的非晶态。

就试样 1 的非晶态相变层和反应产物进行再生耐久性评价。首先, 用具有图 3 所示的功率的再生用激光照射 10 秒钟后, 再用 0.9mW 功率的激光测定其反射光量, 换算成反射率。结果示于图 3。由图 3 可知, 非晶态相变层用约 1.5mW 的再生功率结晶, 反射率上升, 而即



使把再生功率调制到 5mW, 反应产物的反射率也全然不变。而且非晶态相变层的反射率较高, 为大约 15%, 而反应产物的反射率较低, 为 10%以下, 再生信号输出增高。

还有, 用输出 5mW 的激光, 以 3.5m/s 的线速度使试样 1 的相变层初始化后, 在上述条件下形成反应产物, 就此反应产物在上述条件下进行再生耐久性评价时, 得到与图 3 所示反应产物大致相同的结果。相变层的初始化, 即使在输出 4mW、线速度 3.5m/s 下也是可能的。即使在输出 5mW、线速度 7m/s 下也是可能的。

实施例 2

试样 2

按下列操作制备与图 1 相同结构的光记录盘试样。

透光性基底 2 采用与试样 1 相同的材料。第 1 电介质层 31 除厚度为 110nm 之外, 与试样 1 相同。相变层 41 与试样 1 相同。功能层 42 除厚度为 5nm 之外, 与试样 1 相同。此功能层的晶体结构与试样 1 相同。第 2 电介质层 32 除厚度为 50nm 之外, 与第 1 电介质层 31 相同。反射层 5 是 50nm 厚的 $Al_{98}Cr_2$ (原子比) 层, 用溅镀法制成。保护层 6 与试样 1 相同。

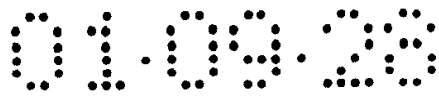
关于试样 2, 除激光输出为 12mW 之外, 与试样 1 相同, 形成由反应产物组成的记录标记。接着, 与试样 1 相同, 进行再生耐久性评价。结果示于图 4。

由图 4 同样可知, 与非晶态相变层相比, 反应产物的再生耐久性高, 反射率低。

试样 2g

除用厚 0.6mm 的盘状玻璃板作透光性基底 2, 且不形成保护层 6 之外, 与试样 2 相同制备高温试验用的试样 2g。就此试样, 用上述光盘评价装置, 在激光功率 4mW、线速度 3.5m/s 的条件下进行相变层的初始化。此时, 相变层外周附近照旧残留未初始化的非晶体状态。

然后, 在记录层上, 与试样 2 相同, 形成由反应产物组成的记录标记。在升温速度为 10℃/分钟 的条件下加热此记录标记, 用显微镜



观察时，即使达到 250℃，也不能确认记录标记的结晶状态变化。另一方面，相变层的外周残留的未初始化区域则在温度达到 180℃时完全结晶，与初始化区域(晶体区域)的区别变得不可察觉。

由此实验结果可知，由反应产物组成的记录标记，与新生的非晶体的相变层相比，光学性质变化的发生温度高 70℃以上。

比较例 1

试样 3

除记录层 4 为相变层 41 的单层结构之外，按下列操作制备与图 1 相同结构的光记录盘试样。

透光性基底 2 采用与试样 2 相同的材料。第 1 电介质层 31，除厚度为 80nm 之外，与试样 2 相同。相变层 41 与试样 2 相同。不设置功能层 42。第 2 电介质层 32，除厚度为 20nm 之外，与试样 2 相同。反射层 5，除厚度为 100nm 之外，与试样 2 相同。保护层 6 与试样 2 相同。

就试样 3，用上述光盘评价装置，在激光功率 5mW、线速度 3.5m/s 的条件下使相变层(记录层)初始化后，用输出 14mW、脉冲宽度 500ns(占空率 0.5)的激光照射纹道内，使相变层熔融、接着猝冷固化，形成由非晶体相变材料组成的记录标记。在本说明书中，这样形成的记录标记叫做熔融非晶体记录标记。

就此试样的熔融非晶体记录标记，与试样 1 同样进行再生耐久性评价。结果示于图 5。从图 5 可知，与新生非晶体相变层相同，熔融非晶体的再生耐久性明显降低。

还有，上述试样 1，在与此试样 3 相同的输出 5mW、线速度 3.5m/s 的条件下能够初始化。据此可知，在相变层的结晶温度附近，试样 1 的功能层不与相变层起反应。

而且，在此试样 3 中，与上述试样 1 不同，在输出 5mW、线速度 7m/s 条件下初始化是不可能的。因此可知，试样 1 中借助设置功能层来促进相变层的结晶化。

试样 3g



除用厚 0.6mm 的盘状玻璃板作透光性基底 2、且不形成保护层 6 之外，与试样 3 相同，制备高温试验用的试样 3g。就此试样，用上述光盘评价装置，在激光功率 5mW、线速度 3.5m/s 的条件下进行相变层的初始化后，与试样 3 相同，形成熔融非晶体记录标记。在升温速度为 10℃/分钟 的条件下加热此熔融非晶体记录标记，用显微镜观察时，温度达到 160℃ 时，记录标记完全结晶，与相变层的晶体区域的区别变得不可察觉。

此试样 3g 与上述试样 2g 相比，可以看出，由反应产物组成的记录标记，与迄今相变型媒体的熔融非晶体记录标记相比，光学性质变化的发生温度高 90℃ 以上。

实施例 3

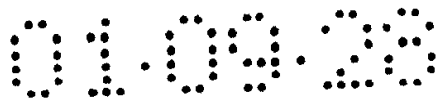
就试样 1，用上述光盘评价装置，如图 6 所示，以相对线速度 7m/s，借助脉冲调制三个功率级（偏 (bias) 功率级 P_B 、高功率级 P_H 及低功率级 P_L ）的激光照射进行记录。每个功率级的持续时间、各功率级的照射距离都调节成 $1.87 \mu m$ 。

就录有此种信号的试样进行反射光量的测定，求出反射率的时间变化，结果示于图 7。图 7 所示的反射率的时间变化，与图 6 所示的脉冲调制模式对应。图 7 中，最高的 R_{cry} 是用低功率级 P_L 激光照射区域的反射率，该处的相变层结晶化，另一方面，功能层却没有变化。而最低的 R_{rea} 是用高功率级 P_H 激光照射区域的反射率，该处的相变层与功能层起反应，形成了非晶态反应产物。而 R_{cry} 和 R_{rea} 之间的 R_{asd} 是用偏功率级 P_B 激光照射区域的反射率，该处的相变层及功能层都没有变化，相变层是与新生时相同的非晶体。

在图 7 中实现了

$$R_{cry} > R_{asd} > R_{rea}$$

在迄今的相变型媒体中，虽也利用了相变层的非晶体区域与晶体区域之间的反射率差；但本发明中借助功能层的设置，能够利用反应产物存在区域与晶体区域之间的反射率差 ($R_{cry} - R_{rea}$)，所以能使再生信号输出更高。



还有，在图 7 中可见，因为 R_{cry} 和 R_{asd} 之差十分大，而 R_{asd} 和 R_{rea} 之差也十分大，所以本发明的媒体作为三值记录的媒体是能够实用化的。

发明的效果

在本发明中，邻接相变层设有在相变层熔点以上与其反应形成反应产物的功能层，形成由反应产物组成的记录标记。因此，一种再生耐久性及保存可靠性极好，且自擦除及交叉擦除实质上不发生的光记录媒体得以实现。

说明书附图

图 1

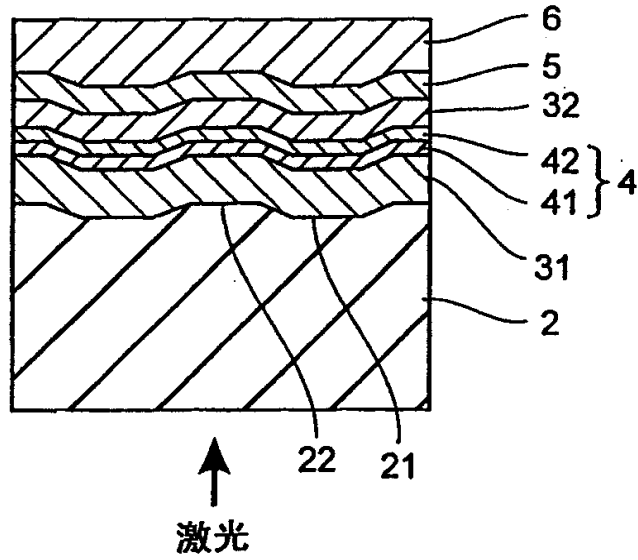


图 2

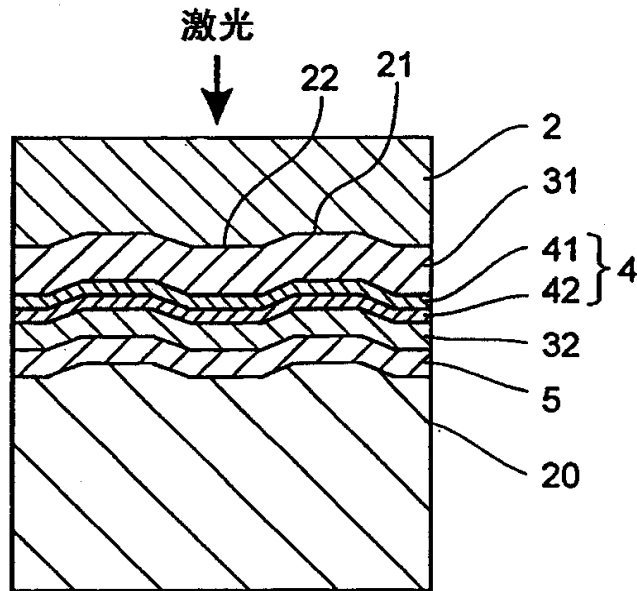


图 3

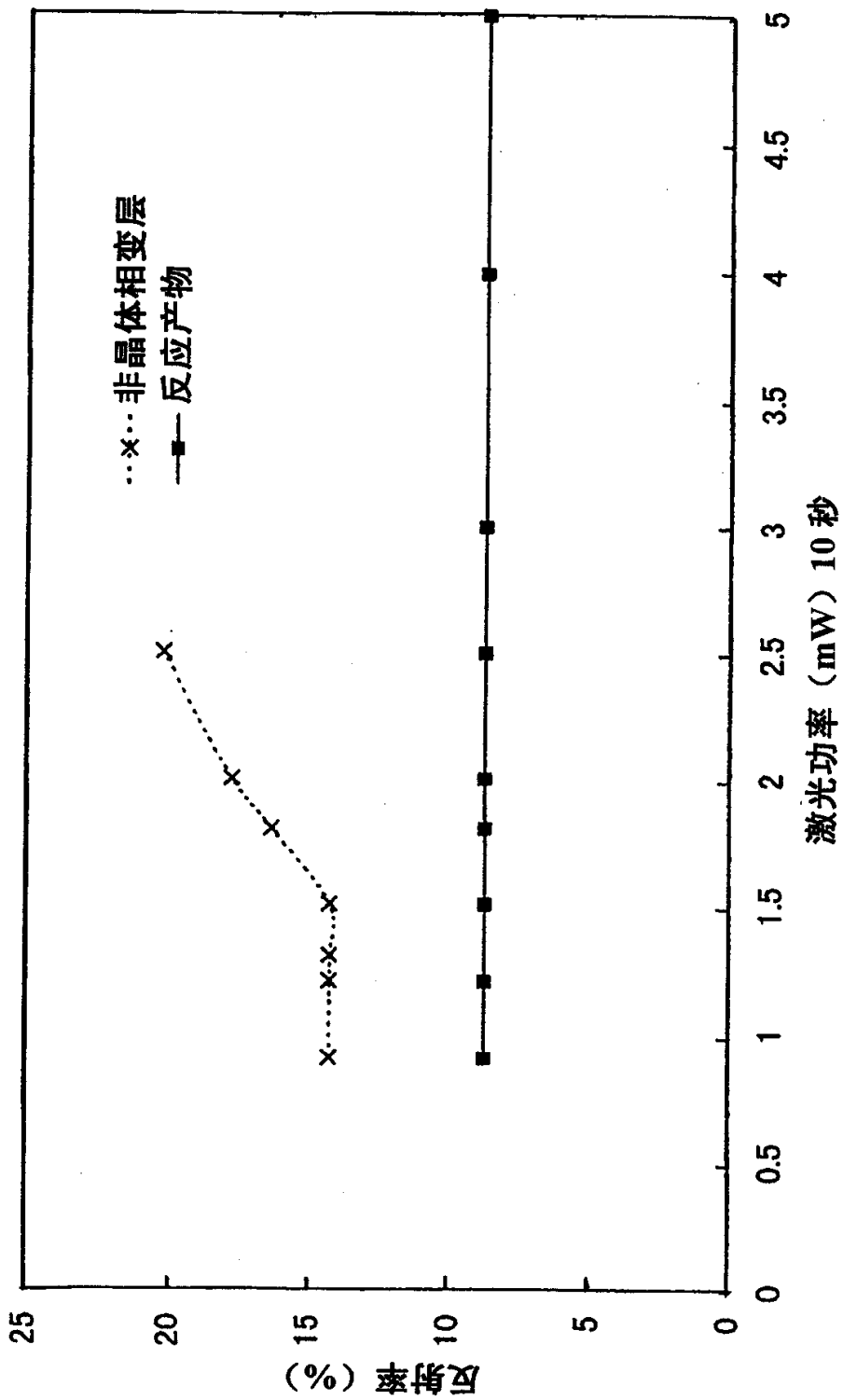


图 4

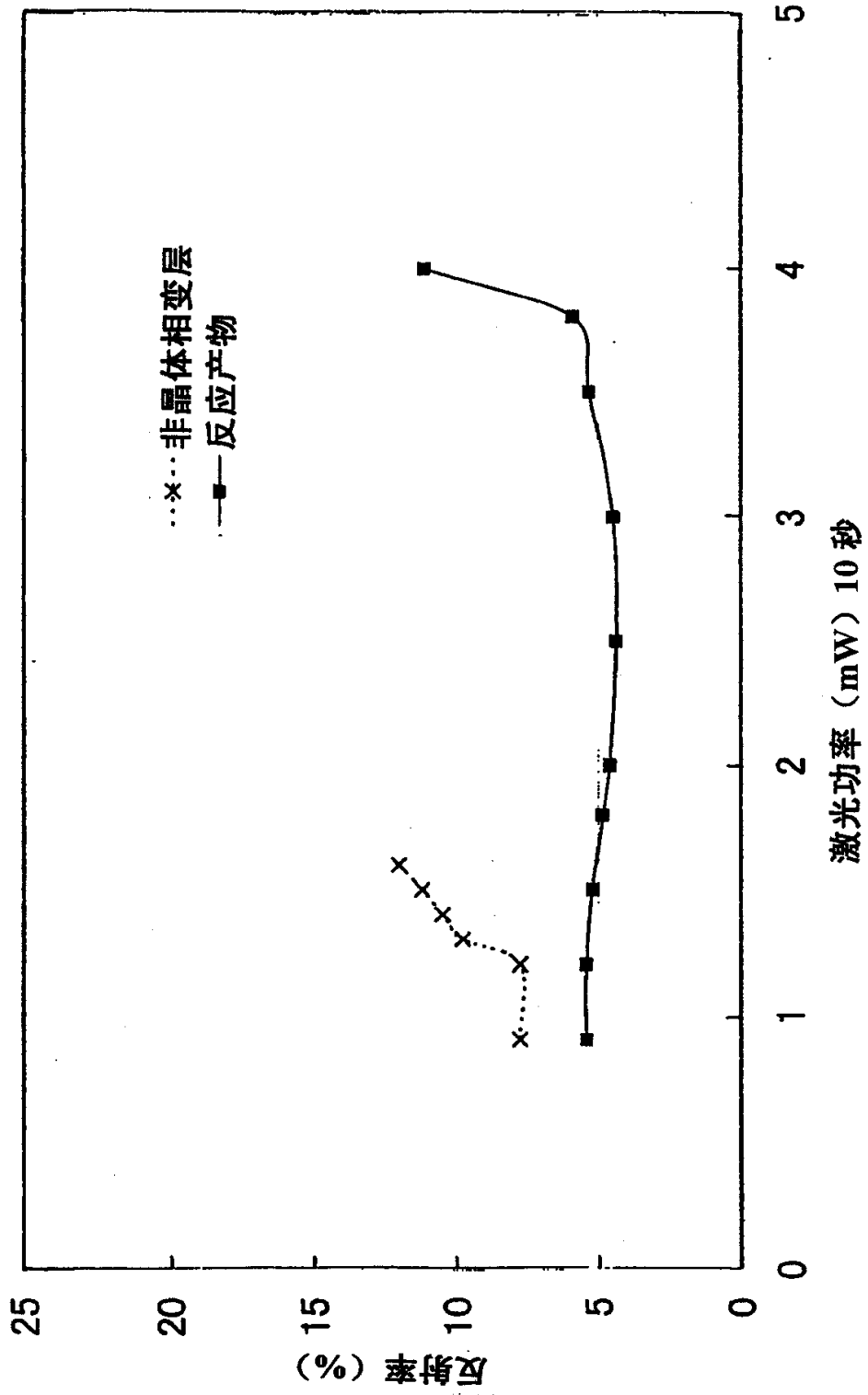


图 5

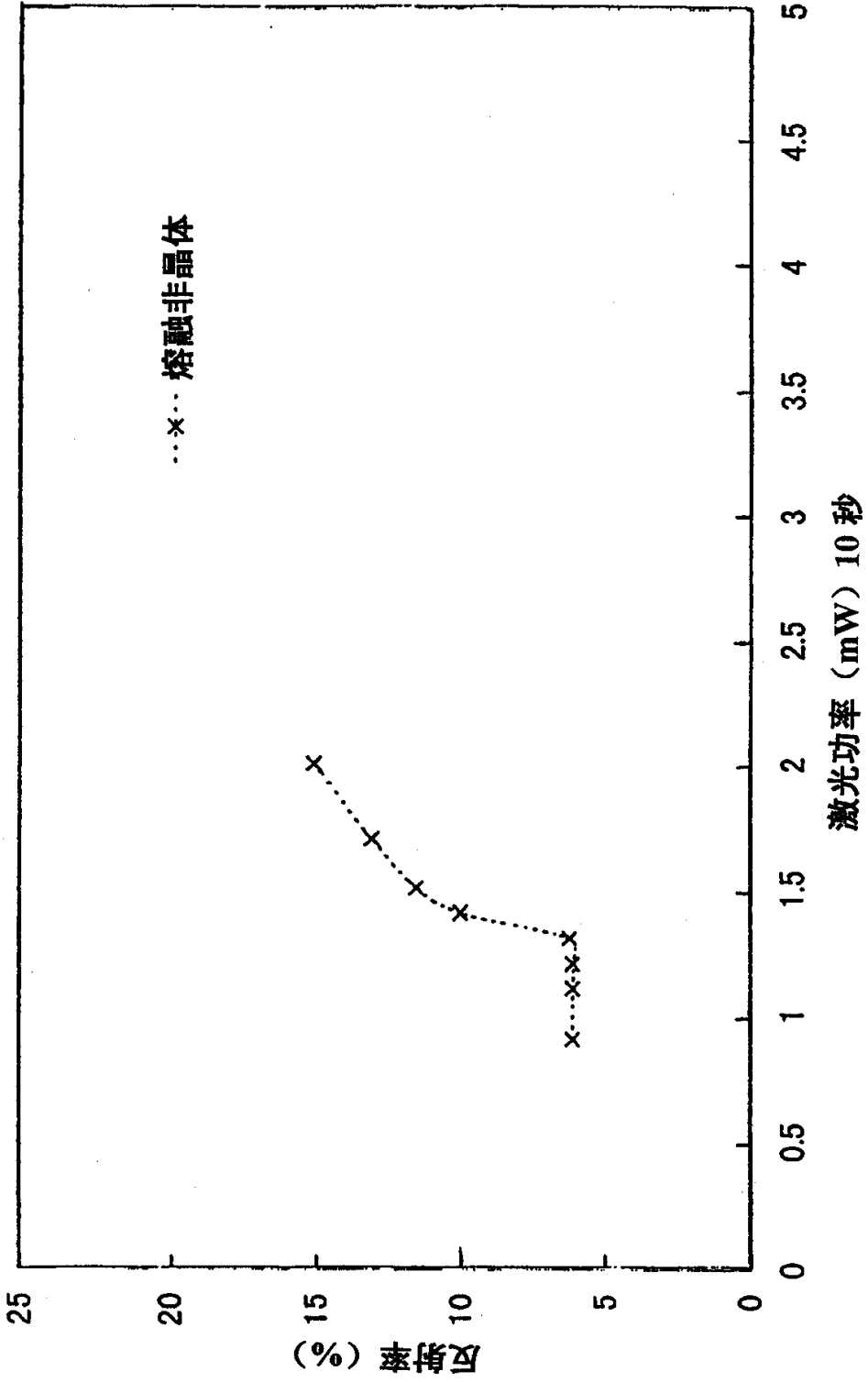


图 6

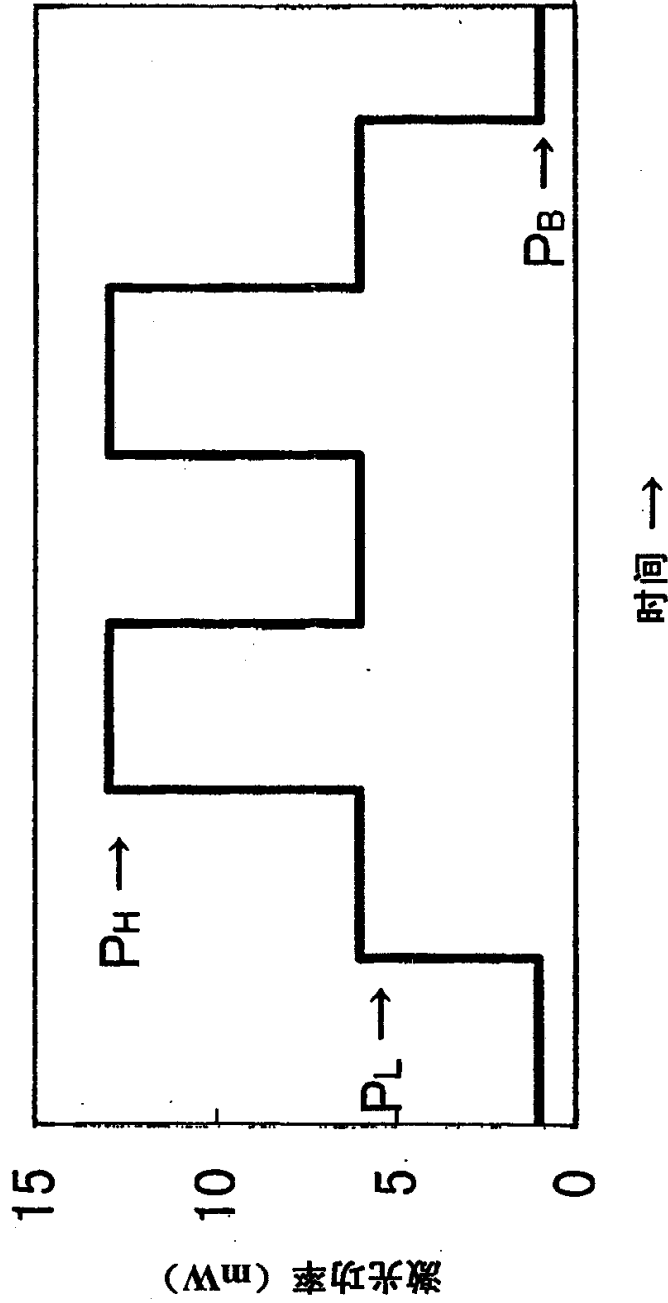


图7

