

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於相變化記錄材料及使用此之資訊記錄用媒體。

【先前技術】

以利用相變化之記錄方法而言，所知的有利用使光、電流(焦耳熱)等之能量束或能量流起作用，令金屬或半導體之結晶結構可逆性地予以變化的方法(Appl. Phys. Lett. 18 卷，254-257 頁，1971 年，美國專利 3530441 號說明書)。

以使用相變化之資訊記錄用媒體之記錄手法而言，現在被實用化的是利用在結晶相和非晶質相(amorphous 相)之間的可逆性變化的手法。具體而言，即使將結晶狀態當作未記錄、消去狀態，記錄時則形成非晶質(amorphous)之標記的手法。通常以比熔點高之溫度局部性地加熱、急冷記錄層而形成非晶質之標記。另外，另外利用將記錄層加熱至大概結晶化溫度以上，漸漸冷卻至熔點以下，藉由使記錄層在一定時間保持結晶化溫度以上而執行在結晶。即是，一般是利用在安定結晶相和非晶質相之間的可逆性變化，檢測出結晶狀態和非晶質狀態中之物理性參數，例如折射率、電阻、體積、密度變化等之差，而執行資訊之記錄再生。

即使於資訊記錄用媒體中，光學性資訊記錄媒體也是

利用隨著照射聚焦光束使局部性產生的結晶狀態和非晶質狀態之可逆性變化的反射率變化，而執行記錄再生。具有如此之相變化記錄層之光學性記錄用媒體是作為可運性、耐候性、耐衝擊性等優良之低價的大容量記錄媒體而被持續開發及被實用化。例如，CD-RW、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM 等之可重寫的相變化型之光學性資訊記錄用媒體(以下，有將「可重寫之相變化型之光學性資訊記錄用媒體」稱為相變化型光碟、光磁碟、光碟之時)則為普及。並且，進行著開發依據使用藍色雷射或物鏡之高 NA 化的高密度化，依據記錄脈衝波形之改良的高速記錄化等。

作為上述相變化記錄層之材料大多使用 chalcogen 合金。以 chalcogen 合金而言，可舉例的有 GeSbTe 系、InSbTe 系、GeSnTe 系、AgInSbTe 系合金。該些合金通常也為可覆寫之材料。

覆寫是指於再次記錄於暫時記錄完之光學性資訊記錄用媒體時，於記錄前不執行消去，直接重疊寫入之手法，所謂一面消去一面記錄之手法。具有相變化記錄層之光學性資訊記錄用媒體因記錄是依據覆寫而所執行，故也將一面消去一面記錄(即是覆寫)單稱為記錄。

上述 chalcogen 合金中，依據將以 $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 共晶點組成為基本而包含過剩之 Sb 之 $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 合金為母體的組成使用於記錄層，則可以取得比結晶化速度快 10 倍之可高速記錄的光學性資訊記錄用媒體。尤其，以在記錄層上含

有過剩之 Sb 的 $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 共晶點組成上含有 Ge 之組成爲最佳。(日本專利特開 2001-229537 號公報)。

【發明內容】

近年來，隨著資訊量之增大，寄望開發可更高速消去再生記錄的光學性資訊用媒體。即是，必須使用可更高速結晶之相變化記錄材料於記錄層。但是，於上述相變化記錄材料中，因當取得充分高結晶化之組成時，光學性資訊記錄用媒體之訊號的雜波則變高等之理由，所以要滿足優良抖動特性(記錄訊號品質)和非晶質標記之保存安定性之兩特性則有困難。該問題在以基準時脈週期 15ns 以下執行資訊訊號之高速消去記錄的光學性資訊記錄用媒體，尤其特別顯著。

例如，將在含有過剩之 Sb 的 $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 共晶點組成上含有 Ge 之組成以 $(\text{Sb}_c\text{Te}_{1-c})_{1-d}\text{Ge}_d$ 表示之時，依據將 c 值增大至接近 0.9，而縮小 Te 對 Sb 之含有比，則可加快結晶化速度。但是，此時之光學性資訊記錄用媒體之雜波有變大之傾向，無法取得良好抖動特性。再者，當縮小 Ge 含有量時，雖然有可抑制雜波上昇之傾向，但是非晶質標記之保存安定性則下降。

本發明是爲了解決上述問題點而所創作出，其目的是提供可以在高速下消去記錄，且反射率或訊號振幅或抖動特性等記錄訊號特性爲優良，記錄訊號之保存安定性高的相變化記錄材料，及上述材料之資訊記錄用媒體。並且，

(10)

$$(v) (1-w)xy \leq 0.35$$

$$(vi) 0.35 \leq 1-x-y-z$$

並且，於本發明中，「以規定組成當作主成分」是含有規定組成之材料全體或層全體中，上述規定組成含有量為 50% 以上之意。為了有效發揮本發明之效果，相變化記錄材料全體中，以上述一般式(1)所表示之組成較佳是含有 80 原子%以上，更佳為含有 90 原子%以上，最佳為含有 95 原子%以上。

於本發明中，為了提高結晶化速度，使成為可以高度消去記錄，於上述相變化記錄材料則使用以 Sb 為主體之組成。因此，Sb 之含有量是比其他之原子含有量還多。以 Sb 為主體之理由是 Sb 之非晶質因可以極高速結晶化，故可以短時間使非結晶質標記予以結晶化之故。即是，以 Sb 為主體，則容易消去非晶質狀態之記錄標記。

然後，於本發明中，除單獨使用 Sb 外，連用以促進非晶質形成，並提高非晶質狀態之經時安定性之添加元素也同時與 Sb 一起使用。因此，與 Sb 同時使用 Ge。即是，Ge 含有量多時，則容易形成非晶質，並且提高非晶質之經時安定性。然後，若依據本發明者之討論，了解長期保存被記錄之媒體後，執行覆寫之時的記錄訊號特性也與 Ge 含有量有關。

再者，本發明在 Sb 主體之相變化記錄材料中，是使 In 及/或 Sn 之合計量和 Te 之合計量成為規定關係。

再者，當作以 Sb 為主體使用之相變化記錄材料，所

知的有包含上述 $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 共晶點組成上過剩之 Sb ，並且包含 10 原子 % 左右之 Ge 的組成。於本發明中，可以考慮爲了滿足規定之關係，對以往之組成(以下有稱爲 SbTe 共晶系組成之時)，多量添加 In 及 / 或 Sn 之材料。添加有 In 或 Sn 之以往 SbTe 共晶系組成中，雖然多少有可以抑制因晶粒雜波所產生之抖動等惡化，但是有結晶狀態之反射率變小，結晶和非晶質之反射率差(訊號振幅)變小之傾向。尤其，可觀看出於 In 含有量多之時，結晶狀態之反射率經時性下降之現象。該應是當 In 含有量變多時，形成有原本應爲安定之結晶狀態可能成爲不安定之準安定相。

再者，於含有 In 、 Sn 之以往 SbTe 共晶系組成中，有依據增大反覆覆寫次數，變化非晶質化之性能(形成非晶質狀態之容易度，所形成之非晶質狀態的保存安定性等)及結晶化速度(以下，有稱爲相變化性能之變化之時)的傾向。該原因可以推測因是 In 或 Sn 和 Te 在反覆覆寫之過程中，依據反覆成爲溶解、冷卻狀態，形成金屬間化合物(Te 化物)產生分凝，當作合金之性質變化之故。該相變化性能之變化，於實現以更高密度、高記錄線速度之覆寫記錄時，則成爲更深刻之問題。因此，於以往 SbTe 共晶系組成中，僅可以微量添加 In 或 Sn (最多爲 10 原子 % 左右)。尤其， In 或 Sn 是只可以添加對 Te 一半左右。實際上，由日本專利特開平 10-326436 號公報或特開 2002-79757 號公報等中實施例等之記載也可明白，以往 SbTe 共晶系組成中之 In 或 Sn 之添加量是比 10 原子 % 少。再者， In

或 Sn 之含有量是比 Te 少很多。

如此一來，以往 SbTe 共晶系組成中之 In、Sn 等之添加，其目的也有對屬於主成分之 SbTe 共晶系組成附加改善的效果，執行較少添加量之範圍的研究。因此，可想像 In、Sn 含有量僅執行確認接近與 Te 相同含有量之時所出現之各種弊害的研究，不會有超出 Te 含有量積極性含有 In、Sn 之必要性。

但是，若依據本發明者之研究，可知當相對於 Te 大幅度增加 In 及/或 Sn 之含有量時，相反地結晶狀態之反射率變大，結晶和非晶質之反射率差再次變大。然後，可知當相對於 Te 大幅度增加 In 及/或 Sn 之含有量時，反射率之經時變化也較少。而且，也可知該時在高速中之記錄訊號特性和非晶質狀態之安定性可以並存。

即是，爲了實現高速覆寫，以提高結晶化速度爲目的，當增大 Sb/Te 比(尤其使 Sb/Te 比超過 4)時，則觀察到有晶粒雜波變高抖動等之訊號品質惡化之傾向，和非晶質狀態之經時安定性下降(在室溫長時間保存而結晶化非晶質狀態)。但是，當對 Te 大幅度增加 In 及或 Sn 之含有量時，則預料也可解決上述中之任何問題。例如針對非晶質狀態之安定性，可知通常在室溫附近之保存條件中之非晶質狀態之安定性變的非常高。

再者，於執行反覆覆寫之時所發生之相變化性能之變化，是被推測爲依據執行反覆覆寫之時所發生之 Te 化合物之分凝而所產生。因此，In、Sn 之多量添加，通常更

惡化上述 Te 化合物之分凝問題。但是，若依據本發明者之研究，可知與如此之想法相反，當對 Te 大幅度增加 In 及 / 或 Sn 之含有量時，則可抑制因反覆覆寫所產生之相變化性能之變化。

IN、Sn、Sb、Te 還有 Ge 各滿足規定關係之本發明的相變化記錄材料，是無法想像成僅加入添加元素至 SbTe。但是，上述相變化記錄材料之相狀態，可預測為非常複雜，即使針對上述反覆覆寫中有無分凝現象也不明顯之故。但是，對本發明之相變化記錄材料執行反覆覆寫之時的結晶速度之安定化(結晶化速度之變化抑制)，可想像是依據以下所示之機構中之任一者而所達成者。即是，第 1 機構是本發明之相變化記錄材料因在特定組成範圍中，使成為準安定形成比較安定之固溶狀態，故依據不容易發生相變化記錄材料之分凝本體，抑制相變化性能之變化的機構。再者，第 2 機構是即使發生分凝，分凝的相也被限定於特定組成比之相，為了該特定組成比之相不對結晶化速度等造成壞影響，抑制相變化性能之變化的機構。

依據以上，於本發明中，將 Te 含有量和 In 及 / 或 Sn 含有量控制在規定範圍則為重要。

在本發明中，控制 Te 含有量和 In 及 / 或 Sn 含有量為重要之理由，還有一個。即是，本發明之中心組成是將 Te 添加至 Sb 為主體之 GeSbSn 系材料或 GeInSb 系材料的材料。In、Te 是容易形成非晶質標記，並減少所形成之非晶質標記形狀之端的搖動的元素。因此，依據使用該些

元素，可以降低將本發明適用於光學性資訊記錄用媒體之時的標記長記錄中的抖動。再者，Te 是提高反覆記錄耐久性。但是，即使依據添加 Te 縮小結晶狀態之反射率，因結晶和非晶質之反射率差(訊號振幅)有縮小之傾向，故控制 Te 之添加量為重要。若依據本發明者之研究，則可知依據將 Te 含有例和 In 含有量及 Sn 含有量之合計量設定在規定範圍，抑制因添加 Te 而所產生結晶狀態之反射率或訊號振幅的下降。然後，依據將 Te 含有量和 In 含有量及 Sn 含有量之合計量的關係設定至規定範圍，則可使因在高速記錄時之短時間的再結晶化所產生之消去非晶質標記(記錄訊號)，和保存時非晶質標記(記錄訊號)之安定性並存。並且，依據將 Te 含有量和 In 含有量及 Sn 含有量之合計量的關係設定至規定範圍，則可形成因標記形狀之搖動所產生之雜波(適用於光學性資訊記錄用媒體時之標記長記錄的抖動)較少的非晶質標記。

再者，當 In 含量多時，依據長期保存，相變化型光碟之結晶狀態的反射率則有下降之傾向。該是可想像因形成準安定之結晶狀態，該結晶構造微妙變化之故。上述反射率之下降量是達到初期結晶狀態之反射率的 10% 以上。如此之結晶狀態之經時性變化可想也波及到光學性特性、其他物理性特性例如電氣性特性之變化。因此，上述結晶狀態之經時性變化則成為降低所記錄之資訊的保存安定性之原因。

但是，若依據本發明者之研究，即使於 In 含有量為

某種程度多之時，依據規定 In 和 Te 之含有量之關係，則可以縮小因長期保存所產生之上述反射率的降低。

即是，依據調整記錄層組成，可以取得高速之記錄訊號特性優良，並結晶狀態及非晶質狀態之安定性也優良之資訊記錄用媒體。因此，可以由於兩狀態之物理特性差而使光學特性或電氣特性等之安定性優良，並且長期保存所記錄之媒體後後，於執行覆寫之時的記錄訊號特性也優良之資訊記錄用媒體。

並且，於本發明中，相變化記錄材料是將結晶狀態當作未記錄狀態，將非晶質狀態當作記錄狀態為最佳。該是因推測在本發明之相變化記錄材料之非晶質中存在結晶核並不多之故。即是，於將非晶質狀態當作未記錄在該非晶質狀態中形成結晶狀態之標記時，使用結晶核多數存在之相變化記錄材料為最佳。該是因為若再相變化記錄材料中多數存在結晶核時，結晶狀態之標記形狀則不影響結晶核之位置之故。另外，如上述所述般，因在本發明中之相變化記錄材料中不多數存在結晶核，故將結晶狀態當作未記錄狀態，在結晶狀態中形成非晶質狀態之記錄標記，是比將非晶質狀態當作未記錄狀態，在非晶質狀態中形成結晶狀態之記錄標記，還容易執行良好記錄。

以下，詳細說明各元素含有量和特性之關係。

並且，於以下之說明中，各元素(尤其，In 及 Sn)之添加效果，主要從光學性特性之觀點敘述。但是，以光學性特性所觀察到之結晶狀態和非晶質狀態之反射率差，及

該反射率差之經時性安定性，同時也影響自電氣性特性等所看到之結晶狀態和非晶質狀態之特性差或安定性(因此記錄訊號之振幅或 SN 比之大小或其安定性)。再者，以光學特性所把握之因晶粒中的散亂所產生之雜波，是被觀測成即使在電氣性上也作為因晶粒中之電子散亂所產生之雜波。因此，自以下光學特性觀點的說明，即使於電氣性特性也同樣適用。

(Sb，式(vi))

Sb 含有量是比 Ge 之含有量、In 含有量、Sn 含有量及 Te 含有量中之任一者還多。即是，本發明之記錄材料是將 Sb 當作主體。Sb 本體雖然是對以短時間使非晶質狀態予以結晶化則為有效，但因有非晶質形成能力為低，且非晶質狀態也不安定之傾向，故必須與後述之添加元素一起使用。當 Sb 之含有量為多時，則提高結晶化速度。尤其，再於以短時間結晶化所需之高速記錄中，相對性地提高 Sb 含有量。具體而言，Sb 含有量為 35 原子%以上，含有量比其他含有元素之任一者還多。為了充分取得本發明之效果，Sb 含有量為 40 原子%以上為佳，45 原子%以上為更佳。

再者，於本發明中，控制 Sb/Te 比也為重要，自執行高速記錄之觀點，Sb/Te 比通常為 2.3 以上，最好是 3 以上，更好是為 4 以上。另外，自高速記錄特性和高速記錄特性外之特性的平衡，Sb/Te 比通常以 9.5 以下，最佳為

9 以下。

(Sn, 式(ii)、(v))

Sn 含有量對結晶狀態之反射率或結晶和非晶質之反射率(訊號振幅)的影響, 和 In 含有量對結晶狀態之反射率或結晶和非晶質之反射率(訊號振幅)之影響幾乎相等。因此, 使相變化記錄材料含有 Sn 或 In 之一方。然後, 依據在一定量之範圍內將 Sn 含有量和 In 含有量之合計增加比 Te 量多, 則可以增大結晶之反射率或訊號振幅。另外, 當增多 Te 含有量時, 則下降結晶反射率或訊號振幅。因此, 爲了取得所欲之結晶狀態的反射率及訊號振幅, 控制 Sn 及/或 In 之含有量和 Te 含有量之關係則爲重要。

因此, 上述一般式(1)中之(y-z)之值是以 0.07 以上, 較佳爲 0.1 以上, 更好爲 0.13 以上, 更佳爲 0.15 以上。當 y 之值變大之時, 最適合功率則以變小爲佳。

再者, 於 Sn 太多之時, 尤其因適用於光學性記錄用媒體之時的非晶質標記之境界形狀則有搖動之傾向, 或是被認爲因晶粒所造成之抖動特性則有惡化之傾向, 故上述一般式(1)中之(1-w)xy 之值設爲 0.35, 最佳設爲 0.3 以下。因此, 含有 Te 太多之時, 自控制訊號振幅之觀點來看雖然需要增加 In 含有量和 Sn 含有量之合計, 但是當考慮抖動時, 因無法增加 Sn 太多, 故於增加 Te 含有量之時是除了 Sn 也含有 In 爲最佳。具體而言, 使 Sn 含有不超過 35 原子%時, 則無法抑制因 Te 所引起之結晶反射率或訊

號振幅之下降，於使增加 Te 含有量時若含有 In 即可。

(In、式(iii))

依據使用 In，因可以增大結晶狀態之反射率或結晶和非晶質的反射率差(訊號振幅)，故於本發明中，當作記錄層含有之元素以使用 In 為最佳。

依據使用 In，則有可以增大結晶狀態之反射率或結晶和非晶質的反射率差(訊號振幅)，並且比起 Sn 可以減少對抖動特性之影響的優點。In 是比 Sn、Te 有降低晶界雜波之機能。另外，In 應是隨著準安定結晶狀態，引起因長期保存所產生之反射率下降。對此，Te 則有抑制因長期保存所產生之反射率下降之傾向。因此，自抑制長期保存中之光學性資訊記錄用媒體之反射率下降的觀點來看，將 In 含有量和 Te 含有量設為規定關係則為重要。本發明者是製作持有各種記錄層組成之光學性資訊記錄用媒體並調查結果，發現當 In 含有量對 Te 含有量過多時，則發生因長期保存而所產生之反射率下降。即是，於上述一般式(1)中，利用將(In 含有量-Te 含有量)之值設定成規定範圍內，則可以抑制因長期保存所產生之反射率下降。具體而言，當上述一般式(1)中之 $x \times y - z$ 之值為小之時，因長期保存所造成之反射率的下降率變小，故般式(1)中之 $x \times y - z$ 之值為 0.1 以下為更佳，0.05 以下為更佳，0 以下為最佳，在此， $x \times y - z = 0$ 是表示 In 含有量和 Te 含有量相同之意。因此，在本發明中 In 含有量是和 Te 含有量相同，

或 In 含有量比 Te 含有量少為最佳。

當如此地儘量縮小因長期保存所造成之反射率下降時，因無法使 In 對 Te 過度含有太多，故為了滿足上述之關係式 $0.07 \leq y-z$ ，在本發明之相變化記錄材料中除了 In 外，也含有 Sn 為最佳。具體而言，為了成為 $x \times y-z < 0.07$ 時，若只有 In 不含有 Sn，則無法滿足 $0.07 \leq y-z$ 。再者，當不含有 Sn 增多 In 和 Te 之含有量時，則也有難以取得適合高速記錄之結晶化速度之點，以含有 In 和 Sn 之雙方為最佳。即是， $0 < w < 1$ 。

並且，當 In 過多時，資訊記錄用媒體之長期保存中的訊號品質則有惡化之傾向（例如，將資訊記錄媒體當作光學性資訊記錄用媒體使用之時，長期保存所造成之反射率下降之傾向）。再者，當不含有 Sn 增多 In 時，則有出現在 In-Sb 系中所看到之低反射率的安定結晶層之情形。因此，In 含有量，即是 wxy 之值為 0.35 以下為最佳。

(Te，式(iv))

使本發明之相變化記錄材料中含有 Te。

本發明之相變化材料因是以包含 Sb 比 $Sb_{70}Te_{30}$ 過剩之 SbTe 為基本，發揮該相變化，故 Te 為必須元素。Te 是可以與 Sb 結合使反覆記錄之相變化性能予以安定，並提升反覆記錄耐久性。再者，Te 是具有長時間保存使用本發明之相變化記錄材料之資訊記錄用媒體後，維持消去性能（維持結晶化速度），和隨此改善反覆記錄耐久性。

並且，於含有 Te 之時，當爲了改善其他特性目的，添加 In、Sn 等之時，則有 In 或 Sn 形成 Te 和化合物而產生分凝之可能性。但是，爲了維持基本性之相變化性能，Te 是與 Sb 同時所必須之元素。即是，即使對本發明之相變化記錄材料使用 In 或 Sn 之時，也無法將 Te 除外，並且爲了在 SbTe_2 元素系之組成中更改良特性，不得不含有 In 或 Sn。因此，對於 Te，依據使 In、Sn 含有量在特定之範圍，將分凝之壞影響抑制至可以忽視之程度，該點爲本發明之重要意義之一。

因此，Te 含有量雖然爲增多至某程度爲佳，但是如上述所述般，必須將 In 及/或 Sn 和 Te 之關係，及 In 和 Te 之關係控制至規定範圍內。具體而言，雖然將表示上述一般式(1)中之 Te 含有量的 z 設爲 $0 < z$ ，但是較佳爲 $0.01 \leq z$ ，更佳爲 $0.05 \leq z$ ，又更佳爲 $0.08 \leq z$ ，尤其佳爲 $0.1 \leq z$ ，最佳爲 $0.1 < z$ 。

表示 Te 含有量之 z 通常雖然未滿 0.29，但是該是依據被規定於上述一般式(1)之其他關係式必然性決定之值。如上述般，In、Te 是增加至某程度含有量爲佳，但是尤其因 Te 有延遲晶化速度之作用，故爲了取得適合高速記錄，表示 Te 含有量之 z 較佳爲 0.25 以下，更佳爲 0.20 以下。

(Ge，式(i))

於本發明中，因調整結晶化，可以使用 Ge。即是，

Ge 對於訊號振幅(結晶和非晶質之反射率)、因媒體之長期保存所造成之反射率下降無極大關係。因此，為了取得適合於欲使用之記錄條件的結晶化速度，則可以使用 Ge。當 Ge 為多之時，因結晶化速度變慢，故例如於更高速記錄用之資訊記錄用媒體中減少 Ge 含有量，亦可以調整結晶化速度。但是，結晶化速度也和其他元素含有量具有關係，當 Sb、Sn 多時，結晶化速度變快，當 In、Te 多時，結晶化速度變慢。因此，考慮上述之諸特性決定 Ge 以外之元素含有量後，依據調整 Ge 含有量，而執行因應記錄條件之結晶化速度之調整為佳。當 Ge 含有量過多時，因將結晶化速度變慢，故上述一般式(1)中之 x 設為 0.3 以下，較佳為 0.25 以下，更佳為 0.2 以下。並且，含有量對結晶化速度之影響尤其以 Ge 和 Te 為大。

再者，當 Ge 含有量為多之時，則有於長期保存被記錄之非晶質標記之時，比保存前記錄後較難以結晶化得傾向。該現象當為顯著時，於長期保存被記錄之資訊記錄用媒體之後，執行覆寫之時，重疊寫入之記錄訊號的訊號品質則不完整。即是，長期保存後之舊標記因無充分消除，故使新紀錄標記之訊號品質予以惡化。該難以結晶化之現象，僅在長期保存後之第 1 次記錄中造成問題，長期保存後新紀錄之非晶質標記是持有正常之結晶化速度。不論怎樣依據減少 Ge 含有量則可減輕該現象。該意味著 Ge 含有量較少為佳，將上述一般式(1)中之 x 值設為 0.1 以下為佳，為 0.07 以下為最佳。於本發明中，除滿足上述諸特性

之外，對於減輕該現象也成功。

如上述般，Te 或 In 因具有延遲結晶化速度之效果，故爲了於延遲結晶化速度之時，取得相同結晶化速度，Te、In 含有量較多之一方則可以減少 Ge 含有量。該意味著 Te 含有量即是 z 之值爲 0.5 以上爲佳，0.08 以上更佳，0.1 以上最佳。並且此時，In 含有量即是 $w \times y$ 之值是 0.05 爲佳，0.08 以上最佳。再者，如上述般，Te 含有量爲多之時，則含有 In 和 Sn 雙方爲佳。即是，最佳組成爲含有 Ge、In、Sb、Sn、Te 所有。

另外，當 Ge 含有量過少時，則有非晶質標記之保存安定性則惡化，藉由長期保存予以結晶化之傾向。雖然非晶質標記之保存安定性即使依據增加 In，也有被改善之傾向，但是有 Ge 之影響較強之傾向。另外，依據其他元素之影響，即使 Ge 含有量爲 0，非晶質標記之保存安定性也有比較優之情形。因此，雖然將上述一般式(1)中之 x 值設爲 0 以上，但比 0 大爲佳，0.01 以上爲更佳，0.02 以上爲最佳。

[1-2]本發明之相變化記錄材料中之 Ge、In、Sn、Te、Sb 之各含有量

於本發明中，上述一般式(1)中之條件，即是自(a)Sb 之含有量是比 Ge 含有量、In 含有量、Sn 含有量及 Te 含有量中之任一者多，(b) $0 \leq x \leq 0.3$ ，(c) $0.07 \leq y-z$ ，(d) $w \times y-z \leq 0.1$ ，(e) $0 < z$ ，(f) $(1-w) \times y \leq 0.35$ ，(g) $0.35 \leq 1-x-y-z$

之 7 條件，必然性決定構成本發明之相變化記錄材料之取得 Ge、In、Sn、Te 及 Sb 之各元素的最大及最小含有量。

具體而言，將 x、y、z 及 w 之值各予以獨立從 0 至 1 為止，以 0.001 刻度變化之時，作成判斷是否可以滿足上述 7 條件的電腦程式，依據實行此程式，可以求出取得 Ge、In、Sn、Te 及 Sb 之各元素的最大及最小含有量。並且，當然也可以求取 Ge、In、Sn、Te 及 Sb 之原子數比合計為 1。又，藉由變化 0.001 刻度和 0.0001 刻度而使間隔變小，可求得 Ge、In、Sn、Te 以及 Sb 各原子的詳細範圍。表-1 是表示使用 Visual Basic 所作成之上述電腦程式之例。

表 -1

依據數值計算求取關於各元素含有量之最小值、最大值的程式例(以 Visual Basic 所作成)

minGe=1 'x 之最小值

maxGe=0 'x 之最大值

minIn =1 'w * y 之最小值

maxIn =0 'w * y 之最大值

minSn=1 '(1-w) * y 之最小值

maxSn=0 '(1-w) * y 之最大值

minTe=1 'z 之最小值

maxTe=0 'z 之最大值

minSb=1 '1-x-y-z 之最小值

maxSb=0 '1-x-y-z 之最大值

miny=1 'y 之最小值

maxy=0 'y 之最大值

minyz=1 'y-z 之最小值

maxyz=0 'y-z 之最大值

minwyz=1 'w * y-z 之最小值

maxwyz=-1 'w * y-z 之最大值

For x=0 To 1 Step 0.001 '欲提高計算精度之時縮小刻度。

For y=0 To 1 Step 0.001 '欲提高計算精度之時縮小刻度。

For z=0 To 1 Step 0.001 '欲提高計算精度之時縮小刻度。

For w=0 To 1 Step 0.001 '欲提高計算精度之時縮小刻度

。

If w * y < 1-x-y-z Then

If (1-w) * y < 1-x-y-z Then

If z < 1-x-y-z Then

If x < 1-x-y-z Then

If x < =0.3 Then '因應理想之範圍而改變數值。

If y-z > =0.07 Then '因應理想之範圍而改變數值。

If w * y-z < =0.1 Then '因應理想之範圍而改變數值。

If (1-w) * y < =0.35 Then '因應理想之範圍而改變數值。

If 1-x-y-z > =0.35 Then '因應理想之範圍而改變數值。

If $z > 0$ Then ‘因應理想之範圍而改變數值’。

If $x < \min Ge$ Then

$\min Ge = x$

End If

If $x > \max Ge$ Then

$\max Ge = x$

End If

If $w * y < \min In$ Then

$\min In = w * y$

End If

If $w * y > \max In$ Then

$\max In = w * y$

End If

If $(1-w) * y < \min Sn$ Then

$\min Sn = (1-w) * y$

End If

If $(1-w) * y > \max Sn$ Then

$\max Sn = (1-w) * y$

End If

If $z < \min Te$ Then

$\min Te = z$

End If

If $z > \max Te$ Then

maxTe=z

End If

If $1-x-y-z < \text{minSb}$ Then

minSb= $1-x-y-z$

End If

If $1-x-y-z > \text{maxSb}$ Then

maxSb= $1-x-y-z$

End If

If $y < \text{miny}$ Then

miny=y

End If

If $y > \text{maxy}$ Then

maxy=y

End If

If $y-z < \text{minyz}$ Then

minyz= $y-z$

End If

If $y-z > \text{maxyz}$ Then

maxyz= $y-z$

End If

If $w * y-z < \text{minwyz}$ Then

minwyz= $w * y-z$

End If

If $w * y-z > \text{maxwyz}$ Then

maxwyz=w * y - z

End If

End If

End If

End If

End If

End If

End If

End If

End If

End If

End If

Next w

Next z

Next y

Next x

MsgBox(minGe)

MsgBox(maxGe)

MsgBox(minIn)

MsgBox(maxIn)

MsgBox(minSn)

MsgBox(maxSn)

MsgBox(minTe)

MsgBox(maxTe)

MsgBox(minSb)

MsgBox(maxSb)

MsgBox(miny)

MsgBox(maxy)

MsgBox(minyz)

MsgBox(maxyz)

MsgBox(minwyz)

MsgBox(maxwyz)

End

當執行表-1 所示之電腦程式時，各取得 Ge、In、Sn、Te 及 Sb 之範圍是

Ge 是從 0.000 至 0.300

In 是從 0.000 至 0.366

Sn 是從 0.000 至 0.350

Te 是從 0.001 至 0.290

Sb 是從 0.350 至 0.929

再者，若依據上述程式，屬 0 於 In 含有量及 / 或 Sn 含有量之合計和 Te 含有量之差的 y-z 之取得範圍則從 0.070 至 0.449，屬於 In 含有量和 Te 含有量之差的 wxy-z 之取得範圍則從 -0.279 至 0.100。

並且，表示依據上述程式之各元素含有量之範圍的數字，依據程式實行時之有效數字取得方式多少有些變化。

再者，上述(a)~(g)之各條件是如上述[1-1]說明般，雖然是依據理想範圍、更理想範圍等之條件變動而變動，但是於條件變動之時，使用新條件再次實行上述電腦程式，若求取 Ge、In、Sn、Te、Sb 之各元素上限及下限即可。

並且，上述在各元素單獨之組成範圍內，並不是可以獨立自由組成，當然以式(a)~(g)之條件為優先。

[1-3]其他之元素

於本發明之相變化記錄材料，為了改善各種特性，因應所需即使添加 Au、Ag、Al、Ga、Zn、Si、Cu、Pd、Pt、Rh、Pb、Cr、Mo、W、Mn、Co、O、N、Se、V、Nb、Ta、Ti、Bi、B 及 Tb、Dy、Gb 等之稀土類元素等亦可。為了取得特性改善之效果，添加量為合金全體組成之 0.1at%(原子%)以上為佳。但是，為了不損本發明之相變化記錄材料的最佳特性，以 10at%以下為佳。尤其最佳是添加 N(氮)，依據添加全組成之 0.1 原子%以上，5 原子%以下，則有改善反覆覆寫耐久性之效果。

Ag、Cu、Si、Pb、Cr、Mo、W、Mn、Nb、Ta、V、B 稀土類元素是可以使用於微調整結晶化溫度或結晶化速度。Al、Ga、Zn、Bi、Pb、Pt、Rh 對於本發明之相變化記錄材料表示結晶生長主體之結晶化過程，是當作結晶核而

發揮機能，可以微調整結晶化過程。上述其他添加元素也有當作結晶核發揮機能之情形。

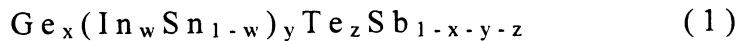
O、Se 可以使用於光學性特性之微調整。

並且，稀土類元素(稀土類金屬元素)是指週期表 3B 族元素，具體而言，是指 Sc、Y、鏷系元素及錒系元素。

[2]資訊記錄用媒體

接著，針對本發明之資訊記錄用媒體予以說明。

本發明之資訊記錄用媒體為具有記錄層之資訊記錄用媒體，其特徵為上述記錄層是以下述一般式(1)所表示之組成為主成分。



(但是，Sb 之含有量是比 Ge 之含有量、In 之含有量、Sn 之含有量及 Te 之含有量中之任一者還多，表示原子數比之 x 、 y 、 z 及 w 是滿足下述 (i) 至 (vi))

$$(i) \ 0 \leq x \leq 0.3$$

$$(ii) \ 0.07 \leq y-z$$

$$(iii) \ w \times y-z \leq 0.1$$

$$(iv) \ 0 < z$$

$$(v) \ (1-w) \times y \leq 0.35$$

$$(vi) \ 0.35 \leq 1-x-y-z$$

並且，本發明中，資訊記錄媒體是以結晶狀態當作未

記錄狀態，以非晶質狀態當作記錄狀態為最佳。該是因推測本發明之記錄層組成中存有結晶核不多之故。即是，將非晶質狀態當作未記錄，於該非晶質狀態中形成結晶狀態之標記之時，使用存在有較多結晶核之記錄層組成為最佳。該是因為若再記錄層存有較多結晶核，則結晶狀態之標記形狀不會影響結晶核之位置之故。另外，如上述般，因本發明中之記錄層組成中不多數存在結晶核，故將結晶狀態當作未記錄狀態，在結晶狀態之中形成非晶質狀態之記錄標記，是比依據將非晶質狀態當作未記錄狀態，於非晶質狀態之中形成結晶狀態之記錄標記，容易執行良好記錄。

依據使用上述一般式(1)所表示之組成當作記錄層，即使以高速執行消去記錄，反射率、訊號振幅及抖動特性等之記錄訊號特性也為優良，亦可使非晶質標記(計陸訊號)之保存安定性維持良好。再者，即使於長期保存本發明之資訊記錄用媒體之時，所記錄之訊號的反射率變化為小，即使再次執行覆寫，亦可保持優良支記錄訊號特性。再者，本發明之資訊記錄用媒體依據使用上述組成，也可以表示優良反覆記錄耐久性。並且，針對一般式(1)之說明，因是與上述[1]所述相同，故在此省略說明。

當作如此知資訊記錄用媒體，若為依據檢測出結晶狀態和非晶質狀態中之物理性參數之差，而執行資訊之記錄再生者即可，則並不特別限定，例如可以舉出檢測出折射率、電阻、體積、密度變化等之差的資訊記錄用媒體。其

中，使用本發明之相變化記錄材料之資訊記錄用媒體，是適合以雷射光執行記錄之光學性資訊記錄用媒體的應用。尤其，適用於利用隨著依據照射雷射光所產生之結晶狀態之可逆性變化之反射率變化的相變化型光學性資訊記錄媒體之應用。

以下，針對本發明之光學性資訊記錄用媒體之具體性構成及記錄再生方法予以說明。

[2-1]光學性資訊記錄用媒體

(層構成)

以光學性資訊記錄用媒體而言，一般使用第 1 圖(a)或第 1 圖(b)所示般之多層構成。即是，由第 1 圖(a)、(b)明顯可知，在基板上具有以上述一般式(1)所表示之組成爲主成分之記錄層，又具有保護層爲佳。

光學性資訊記錄用媒體又較佳的層構成是沿著再生光之射入方向，依序設置有第 1 保護層、記錄層、第 2 保護層、反射層的構成。即是，於自基板側射入再生光之時，以第 1 保護層(下部保護層)、記錄層、第 2 保護層(上部保護層)、反射層的層構成(參照第 1 圖(a))爲佳，於自記錄層側射入再生光之時，則以基板、反射層、第 2 保護層(下部保護層)、記錄層、第 1 保護層(上部保護層)、覆蓋層的層構成(參照第 1 圖(b))爲佳。

即使該些各層形成 2 層以上亦可，再者即使於該些之間設置中間層亦可。例如，於自基板側射入再生光之時的

基板/保護層間，或自與基板相反側射入再生光之時的保護層上，設置半透明之極薄的金屬、半導體、具有吸收之介電體層等，則也可以控制射入至記錄層的光能量。

並且，如上述般，雖然以在與射入記錄再生光束(記錄再生光)相反側上設置反射層為多，但該反射層並不需要。再者，對於以被設置在記錄層之至少一面為佳之保護層，也執行將特性不同之材料予以多層化。

以下，針對各層予以詳細說明。

(A)記錄層

(A-1)記錄層所含有之材料和其量

記錄層所含有之材料是以上述一般式(1)所表示之組成為主成分。

針對該組成因已詳細說明過，故在此省略說明。為了有效發揮本發明之效果，記錄層全體中，以上述一般式(1)所表示之組成通常為含有50原子%以上，較佳為80原子%，更佳為90原子%以上，最佳為95原子%以上。雖然含有量越高，本發明之效果越顯著發揮，但是於記錄層成膜之時，即使含有O或N等之其他成分，若為數原子%至20原子%之範圍內，則可確實發揮高速消去記錄等之本發明效果。

(A-2)記錄層之膜厚

記錄層之厚度通常為1nm，較佳為5nm以上。若使

成爲如此，結晶和非晶質之反射率差(對比度)相當充分，再者結晶化速度也相當充分，可以短時間消去記錄。再者，反射率本體也成爲充分之值。另外，記錄層之厚通常爲30nm以下，較佳爲25nm以下，更佳爲20nm以下，最佳爲15nm以下。若使成爲如此，則可以取得相當充分之光學性對比度，再者，在記錄層不容易產生裂紋。再者，也不容易發生因熱容量變大而所產生之記錄感度惡化。並且若爲上述膜厚範圍，則可以適度抑制隨著相變化之體積變化，成爲反覆記錄時成爲雜波之原因，記錄層本身或可以設置在其上下之保護層的輕微性且不可逆變形則難以被蓄積。如此變形之蓄積因有降低重複記錄耐久性，故依據將記錄層之膜厚設定於上述範圍內，則可以抑制該傾向。

如重寫型DVD般，波長約650nm之LD(雷射二極體)，以開口數約0.6~0.65之物鏡之聚焦光束執行記錄再生之高密度記錄用之光學性資訊用媒體，或波長約400nm之藍色LD，以開口數約0.7~0.85之物鏡之聚焦光束執行記錄再生之高密度記錄用之光學性資訊記錄用媒體，是對雜波要求更嚴格。因此，於如此之時，記錄層之厚度最佳爲25nm以下。

(A-3)關於記錄層膜厚之更佳態樣

於本發明中，對於設置有以上述可高速消去記錄之規定Ge-In-Sb-Sn-Te系之組成爲主成分之光學性資訊記錄媒體，依據使記錄層之膜厚成爲非常薄，則可以使長期保

存該光學性資訊記錄用媒體厚後之第2次記錄特性或長期保存後之反射率下降成為良好。具體而言，依據將記錄層之膜厚最好設為11m,以下，對於使用式瀾規定之Ge-Sb-Sn-Te系組成之記錄層的光學性資訊記錄用媒體，則有改善長期保存後之第2次記錄時之記錄特性的傾向，及改善在長期保存中之反射率下降之傾向。

於使用上述規定之Ge-In-Sb-Sn-Te系組成之記錄層的光學性資訊記錄用媒體中，則有若干惡化長期保存(保管)後之第2次記錄的抖動之情形。

在此，長期保存(保管)後之第2次記錄時之記錄特性，是指以下的2個情形(架(shelf)第2次記錄、檔案(archival)第2次記錄)之特性。

首先，將以初期結晶化後未記錄狀態的原樣，保管後首先記錄於長期保管之媒體的情形稱為架(shelf)第1次記錄，並且將接著在其上覆寫稱為架(shelf)第2次記錄。對保管期間比較短之情形，執行架(shelf)第2次記錄之時，雖然幾乎見不到抖動之增加，但是在保管期間長之時的架(shelf)第2次記錄中，則有顯著增加之情形。該抖動之增加若如此重複數次覆寫則下降，恢復保管前之覆寫記錄特性。該理由雖然並不明確，但應是與長期保存後之架(shelf)第1次記錄中之訊號強度變小的傾向有關。訊號振幅因又依據數次記錄而恢復，故該架(shelf)第1次記錄時之訊號振幅下降之原因，應是長期保存後之結晶部首先於非晶質化之時，記錄標記難以變大。然後，於長期保存後

之架 (shelf) 第 2 次記錄時，抖動惡化之理由，應是混合有長期保存後首先非晶質部分 (在架 (shelf) 第 1 次記錄中無照射記錄束之部分)，和執行再次 (第 2 次) 非晶質化之部分之故。即是，應該在架 (shelf) 第 2 次記錄中，因上述混在，使得非晶質之標記的大小產生參差不齊之故。

並且，雖然於長期保存後之架 (shelf) 第 1 次記錄時，非晶質標記難以變大之傾向的原因並不明確，但是自數次記錄厚特性恢復之情形來看，應是因長期保存在記錄層之結晶部發生一些變化。依據使記錄層成為非常薄 (最佳為 11nm 以下)，改善長期保存後架 (shelf) 第 2 次記錄時之特性，該是應有抑制上述記錄層結晶部之變化的傾向之故。

另外，於形成非晶質標記之可覆寫之資訊記錄用媒體中，其他長期保存 (保管) 後之第 2 次記錄，是指將暫時記錄之資訊 (形成非晶質標記狀態) 予以長期保管後，再次覆寫而重寫資訊之時的記錄。

對於保管前執行記錄之資訊記錄用媒體，將長期保管後首先執行記錄稱為檔案 (archival) 第 2 次記錄。此時，在保管期間比較短之狀態中，執行檔案 (archival) 第 2 次記錄之時，幾乎見不到抖動之增加。但是，在保管期間長之時的檔案 (archival) 第 2 次記錄中，則觀察到抖動之增加有顯著之現象。該抖動之增加若如此數次反覆覆寫則下降。然後，恢復保管前之覆寫記錄特性。

上述現象是保存前被記錄之非晶質標記因長期保存而使得安定之非晶質狀態變化，並且也可想像應是即使執行

記錄(寫入)也不充分消去結晶化之故而所產生。非晶質狀態因為準安定狀態，故依據長期保存非晶質狀態而可變化成更安定之非晶質狀態。安定之非晶質標記一般因有難以消失之傾向，故發生還沒有完全消失的雜波。

如此一來，亦可以說明如當在執行檔案(archival)第 2 次記錄之後，接著執行覆寫之時，抖動下降之事實。即是，若執行檔案(archival)第 2 次記錄時，因所形成之非晶質標記為「新形成」非晶質狀態，故返回初期比較容易消失之非晶質狀態之故。

當將記錄層變成非常薄之時，不容易接受連接於記錄層之其他層之界面的影響。因此，非晶質狀態之安定性的提升應也可以依據上述界面效果，使非晶質狀態維持於一定之準安定狀態。

並且，關於上述兩個第 2 次記錄(架(shelf)第 2 次記錄、檔案(archival)第 2 次記錄)之問題，以哪一方為主並不明確，也有雙方同時波及影響之可能性。

無論哪一種，單被記錄之非晶質標記之長期保存安定性，應也依存於上述般之記錄層之結晶狀態及/或非晶質狀態之微妙變化。再者，被長期保存之未記錄狀態之第 1 次記錄，應也依存於上述般之記錄層之結晶狀態及/或非晶質狀態之微妙變化。並且，含有對記錄後被長期保管之媒體之架(shelf)及檔案(archival)第 2 次記錄的記錄媒體之保存安定性，應也依存於上述般之記錄層之結晶狀態及/或非晶質狀態之微妙變化。

上述現象，尤其將本發明之相變化記錄用材料使用於高速記錄(大概記錄時之線速度 20m/s 以上)之時特別顯著。以往上述現象在使用於低線速記錄之資訊記錄用媒體是難以出現問題。該是因以往記錄線速較慢之故。本發明之相變化記錄用材料因可適用於高速記錄，故上述現象是新發現之問題。

於本發明之相變化記錄材料中，比起以往之 $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 附近共晶系材料或 $\text{Sb}_{85}\text{Ge}_{15}$ 附近之共晶系材料，可以將高線速記錄中之架(shelf)第 2 次記錄、檔案(archival)第 2 次記錄之抖動增加抑制至低。然後，使記錄層之膜厚變薄則可更效果地抑制上述抖動增加。

並且，依據將記錄層變成非常薄(最佳為 11nm 以下)，則有亦可抑制因長期保存而使反射率下降之傾向。該理由雖然並不明確，但是與上述改善長期保存後之第 2 次記錄中之記錄特性之時相同，應抑制長期保存時之記錄層變化之故。

在具有上述規定之 Ge-In-Sb-Sn-Te 系之組成的記錄層中，於 In 含有量多，Te 含有量少之時，在將光學性資訊記錄用媒體予以耐環境試驗後(與長期保存光學性資訊記錄用媒體之後相同之狀態)，則有反射率下降之情形。因此，將 In 含有量和 Te 含有量設定成特定關係(上述一般式(1)中， $w \times y - z \leq 0.1$)為最佳。但是，依據使記錄層之膜厚成為非常薄，因有可以抑制上述耐環境試驗後(長期保存後)之反射率下降的傾向，故有即使 In 和 Te 與上述

規定無關亦可之可能性。該是意味著依據使記錄層之薄厚成為非常薄，增大可用記錄層組成範圍。對於該點也以將記錄層膜厚變薄為佳。

但是，當將記錄層變成非常薄之時，則有損傷訊號振幅等之記錄特性之情形。針對該點依據調整光學性資訊記錄用媒體之層構成和膜厚，則可以使訊號振幅等之記錄特性成為充分良好之水準。

即是，為以規定組成之 Ge-In-Sb-Sn-Te 系記錄層、保護層、反射層該順序或相反順序設置在基板上的光學性資訊記錄用媒體之時，當將記錄層膜厚變成非常薄(例如，比 12nm 左右還薄)之時，則有縮小訊號強度之傾向。因此，於將記錄層變成非常薄(例如，11nm 以下)之時，則對取得大訊號強度必須要有竅門。

例如，其一之方法是使位於雷射光射入至記錄層之側上的保護層之膜厚予以變化。即是，使保護膜之膜厚變成比光學性資訊記錄用媒體之反射率成為極小值之保護層膜厚還薄。成為極小值之膜厚也依賴所使用之雷射光長，例如，DVD 之 650nm 附近之膜厚是在 50nm 附近。依據如此，光學性地增大訊號強度。

但是，一般當使光射入側保護層變薄時，所知有對基板等之熱影響變大，反覆記錄耐久性惡化的傾向，故難以使用將保護層之膜厚如上述般變薄(例如 50nm 附近)之上述方法。對於該傾向，即使於將對記錄層射入雷射光之側的保護層之膜厚變薄(例如，50nm 以下)之時，依據將該

保護層之全體當作後述之保護層 A 含有(金屬氧硫化物及 / 或金屬氮化物之保護層)，或將該保護層中與記錄層連接之部分的保護層當作後述之保護層 A，則可使光學性資訊記錄用媒體之反覆記錄耐久性成為良好。並且，針對保護層 A 之詳細於後說明。

基於上述，本態樣中之記錄層之膜厚是設為 15nm 以下為佳，14nm 以下更佳，13nm 以下又更佳，12nm 以下又更佳，11nm 以下為最佳。

另外，如上述般，為了改善長期保存後之記錄特性，即使將記錄層變成非常薄之時，當記錄層膜厚過度薄之時，即使調整記錄層以外之層，也無法取得充分之訊號強度。訊號強度之下限值雖然是依據再生裝置之性能，但是例如在重寫型之 DVD 中，當記錄層膜厚為 3nm 未滿之時，則有訊號強度變小，使用困難之傾向。因此，在例如重寫型之 DVD 中，將記錄層膜厚設為 3nm 以上。一般最佳為將記錄層膜厚設為 5nm 以上。

(A-4)記錄層之製造方法

上述記錄層是可以惰性氣體尤其 Ar 氣體依據濺射取得規定之合金靶。

再者，通常將記錄層之密度設成容積密度之 80% 以上，最佳為 90% 以上。在此容積密度 ρ 雖然是指通常使用下述一般式 (2) 之近似值，但亦可以製作構成記錄層之合金組成塊而予以實際測定。

$$\rho = \sum m_i \rho_i$$

(在此， m_i 為各元素 I 之克分子濃度， ρ_i 為元素 I 之原子量)

於濺射成膜法中，依據降低成膜時之濺射氣體（通常 Ar 等之稀有氣體：以下以 Ar 之情形為例予以說明）之壓力，或接近靶正面配置基板，來增加被照射在記錄層之高能 Ar 量，則可以提升記錄層之密度。高能 Ar 通常是被照射到用以濺射之靶的 Ar 離子一部分被頂撞回去而到達基板側者，或以基板全面之覆蓋電壓加速電漿中之 Ar 離子而到達基板者中之任一者。

雖然將如此高能量之稀有氣體之照射效果稱為 Atomic peening 效果，但是一般所使用之 Ar 氣體的濺射工程是依據 Atomic peening 效果，將 Ar 混入至濺射膜。因此，依據膜中之 Ar 量，可以預估 Atomic peening 效果。即是，意味著若減少 Ar 量，減少高能 Ar 照射效果，容易形成密度過疏之膜。

另外，若增多 Ar 量，高能 Ar 照射變激烈，雖然膜之密度變高，但被取入膜中之 Ar 於反覆記錄時成為 void 而分凝，容易惡化反覆記錄耐久性。因此，適度之壓力通常在 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{Pa}$ 之規則範圍執行放電。

接著，為本發明之最佳態樣。針對光學性資訊記錄用媒體之構造的其他構成要素予以說明。

(B)基板

作為本發明中所使用之基板，可以使用聚碳酸酯、丙烯酸樹脂、聚烯等之樹脂，或是玻璃、鋁等之金屬。通常因在基板上設置有深度 $20 \sim 80 \text{ nm}$ 左右之引導溝，故依據形成引導溝而可以形成之樹脂製的基板為最佳。再者，消去記錄再生用之聚焦光束自基板側射入，所謂基板面射入（參照第 1 圖 (a)）之時，基板則為透明最佳。

基板之厚度雖然通常是設為 0.05 mm 以上， 1.5 mm 以下，但是於 CD 之時則使用 2 nm 左右，DVD 之時則為 0.6 左右。再者，為了高密度化，於將雷射光學頭設為高 NA、短波長之時，則使用 0.1 mm 左右之薄膜。

(C)保護層

(C-1) 關於本發明中所使用之保護層予以一般說明

為了防止隨著記錄層之相變化而所產生之蒸發、變形，並控制此時之熱擴散，通常在記錄層之上下一方或雙方，最佳為在雙方形成保護層。保護層之材料是留意折射率、熱傳導率、化學性安定性、機械性強度、密著性等而所決定。一般而言，可以使用透明性高，為高熔點之金屬或半導體之氧化物、硫化物、氮化物、碳化物或 Ca、Mg、Li 等之氟化物等之介電體。

此時，該些氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、氟化物不一定要取得化學量論之組成，為了控制折射率，控制或混合組成而予以使用也為有效。當考慮反覆記錄特性之

時，介電體之混合物則為佳。更具體而言，可舉例 ZnS 或稀土類硫化物等之鈣化合物和氧化物、氮化物、碳化物、氟化物等之耐熱化合物之混合物。例如，以 ZnS 為主成分之耐熱化合物之混合物，或稀土類之硫氧化物，尤其以 Y_2O_3 為主成分之耐熱化合物之混合物是為最佳之保護層組成之一例。

作為形成保護層之材料，通常可以舉出介電體材料之例。作為介電體材料可以舉出例如 Sc 、 Y 、 Ce 、 La 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 In 、 Si 及 Ge 等之氧化物， Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Zn 、 B 、 Al 、 Si 、 Ge 及 Sn 等之氮化物， Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 及 Si 等之碳化物或是該些混合物。再者，作為介電體材料可以舉出 Zn 、 Y 、 Cd 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 及 Bi 等之硫化物、硒化物或是碲化物， Y 及 Ce 等之氧硫化物， Mg 、 Ca 等之氟化物或是該些混合物。

又以介電體材料之具體例而言，可以舉出 ZnS-SiO_2 、 SiN 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CrN 、 TaS_2 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 等。該些材料之中， ZnS-SiO_2 是由於成膜速度之速度，膜應力之大小、依據溫度變化而導致體積變化率之大小及優良耐厚性而被廣泛利用。使用 ZnS-SiO_2 之時， ZnS 和 SiO_2 之組成比 ZnS:SiO_2 一般為 $0:1 \sim 1:0$ ，較佳為 $0.5:0.5 \sim 0.95:0.05$ ，更佳為 $0.7:0.3 \sim 0.9:0.1$ 。最佳為將 ZnS:SiO_2 設為 $0.8:0.2$ 。

當考慮反覆記錄特性之時，保護層之膜密度為容積狀

態之 80%以上之情事，是由機械性強度之面為佳。於使用介電體之混合物之時，作為容積密度則使用上述一般式(2)之理論密度。

保護層之厚度一般為 1nm 以上 500nm 以下。設為 1nm 以上是有可以確保防止基板或記錄層之變形的效果，可以當作保護層而發揮效果。再者，若設為 500nm 以下，則可以發揮保護層之效果，並可以防止保護層本體之內部應力或基板之彈性特性之差等變為明顯，而產生裂紋之事態。

尤其，於設置第 1 保護層之時，第 1 保護層因必須抑制因熱所產生之基板變形(覆蓋層變形)等，故該厚度通常為 1nm 以上，較佳為 5nm 以上，最佳為 10nm 以上。如此一來，可以抑制反覆記錄中之輕微基板變形的蓄積，消除再生光被散亂而雜波上昇之變成明顯之事態。

另外，第 1 保護層之厚度因關係於成膜所需之時間，故較佳為 200nm 以下，更加為 150nm 以下、又更佳為 100 以下。若如此一來，則可消除自記錄層平面所觀看到之基板之溝形狀變形等。例如，難以發生溝之深度或寬度在基板表面比設定形狀小之現象。

另外，於設置第 2 保護層之時，第 2 保護層是為了抑制記錄層之變形，通常該厚度為 1nm 以上，較佳為 5nm，最佳為 10nm 以上。再者，因防止隨著反覆記錄而所發生之第 2 保護層內部之輕微塑性變形，並抑制因再生光之散亂而所引起之雜波上昇，故較佳為 200nm 以下，更佳

爲 150nm 以下，又更佳爲 100nm 以下，最佳爲 50nm 以下。

並且，記錄層及保護層之厚度除了自機械性強度、信賴性之面限制之外，也考慮隨多層構成的干涉效果，選擇雷射光之吸收效率爲佳，記錄訊號之振幅大，即是記錄狀態和未記錄狀態之對比度大。

保護層通常若依據眾知之濺射法而予以製造即可。

並且，保護層即使由上述般之不同材料所構成之多數層所構成亦可。尤其，在與記錄層連接之側的界面，及/或與以 Ag 爲主成分之反射層連接之界面上，設置不含硫磺或硫磺含有量少之界面層爲最佳。

在此，設置在與以 Ag 爲主成分之反射層連接之側的界面上的界面層，通常是於在保護層含有硫磺之時，爲了抑制 Ag 和硫磺之反應(Ag 之腐蝕)而被使用。

當作界面層之材料，是可以舉出 Ta、Nb、Mo。該些材料中，最佳爲 Nb、Mo。Nb 或 Mo 之原子量因比較接近於反射層所含有之 Ag，於濺射法之成膜時自來自靶之各元素的射出角度幾乎與 Ag 相同，故有確保相向於靶之基板上的膜厚分布，確保均勻性之優點。再者，Nb 或 Mo 是原料每 1Kg 之價格爲 1/10~1/100 相當便宜，也有可以便宜製造靶之優點。

界面層材料之含有量理想爲 80 原子%以上，更佳爲 90 原子%以上，又更佳爲 95 原子%以上，最佳爲 100 原子%以上(在界面層使用 Nb 之例中，將界面層設爲純 Nb)

。 界面層是因應所需，即是在不損層之特性含有其他元素亦可。含有其他元素之時，上述元素之含有量理想為 20 原子 % 以下，更佳為 10 原子 % 以下，又更佳為 5 原子 % 以下，最佳為 2 原子 % 以下。再者，作為上述元素是可以舉出 Ni、Pd、Pt、Si、O、Se、V、Ti、Ta 等。

當作界面層其他即使為不含有硫磺之介電體亦可。具體而言，為金屬或半導體之氧化物、氮化物、碳化物等，使用 SiC、Si₃N₄、SiC、GeN、Ta₂O₅、ZrO₂AlN、Al₂O₃ 等。該是即使不為化學量論比組成亦可，為混合物亦可。

界面層之膜厚較佳為 1nm 以上，更佳為 2nm 以上。當界面層之膜厚過度薄之時，則有無法有效控制保護層和反射層之反應的情形，但是若依據上述範圍，即使在像高溫高濕下 (例如，80℃ / 85%RH) 的殘酷環境下的信賴性試驗，也可良好確保光學性資訊記錄用媒體之信賴性。

另外，界面層之膜厚較佳為 10nm 以下，更佳為 8nm 以下，最佳為 6nm 以下。若依據上述範圍，則可良好確保界面層之透過率，抑制反射層中之 Ag 和保護層中之 S 的反應。

界面層是以通常濺射法所形成

(C-2) 保護層之最佳態樣

使用於本發明中之資訊記錄用媒體是連接於使用規定之 Ge-In-Sb-Sn-Te 系之材料的記錄層而具有保護層 A，上

述保護層 A 是含有金屬氧硫化物及 / 或金屬氮化物為佳。

將本發明之資訊記錄用媒體當作相變化之光學性資訊記錄用媒體使用之時，當作保護層之材料通常是使用 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO})_{20}$ 。該是該材料於透明性、對以往記錄層之密著性、濺射速度及價格等為優良之故。

但是，對於具有可高速消去記錄之規定 Ge-In-Sb-Sn-Te 系之組成的記錄層，當使用上述 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 之保護層時，則發生有想更改善反覆記錄耐久性之課題的情形。該應是比起低速記錄用之光學性資訊記錄用媒體之時，對於在高速記錄用之光學性資訊記錄用媒體中的記錄消去，隨同著急劇溫度變化為原因之一。例如，記錄線速度成為 2 倍之時，照射雷射光昇溫記錄層之時間為 $1/2$ ，並且冷卻速度也有急劇之傾向。該是因為記錄層之溶解區域之溫度分布，有於以低線速度執行記錄之時為流暢，另外以高線速度執行記錄之時則陡峭之傾向。並且，因被溶解之區域和雷射光之位置關係比起以低線速度執行記錄之時，高線速度中之記錄是有相對性差距變大之傾向。當然，上述重複記錄耐久性不充分之原因也想像是與隨著凝固而所引起物質移動有關之性質差異等，與記錄層材料本身有關之原因，或與以往記錄材料組合時所報告之硫磺等之原子擴散更容易發生之原因。

於本發明中，依據連接於含有 Ge-In-Sb-Sn-Te 系之記錄層材料的記錄層，設置含有例如將 GeN 當作金屬氮化物，例如將 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 當作金屬氧硫化物之保護層 A，則可

期待改善資訊記錄用媒體之反覆記錄耐久性。依據設置含有 GeN 等之金屬氮化物或 Y_2O_2S 等之金屬氧硫化物之保護層 A，期待改善反覆記錄耐久性之理由雖然不明確，但比起以往應可發揮抑制在執行高速記錄時記錄層急劇。溫度變化而所引起之變形或記錄層之物質移動或層間原子擴散的效果。

如上述般，依據使連接於記錄層之保護層 A 含有金屬氧硫化物或金屬氮化物，則有改善反覆記錄特性(反覆覆寫特性)之傾向。因此，上述保護層 A 和構成本發明之相變化記錄材料之 Sb、Ge、In、Sn 之親合性變高。

(1)保護層 A

本發明中，是使與記錄層連接之保護層 A 中，含有金屬氧硫化物及/或金屬氮化物為佳。當然，即使合併金屬氧硫化物和金屬氮化物使用亦可。以下詳細說明。

(1-1) 含有金屬氧硫化物之保護層 A

於本發明中，使用含有金屬氧硫化物之保護層 A 為最佳。含有金屬氧硫化物是意味該構成元素維持金屬氧硫化物之形態而存在。

本發明是機遇將含有金屬氧硫化物之保護層連接於具有特定組成之記錄層的保護層 A，期待更提升反覆資訊記錄用媒體之時的耐久性。該理由雖不明確，但應是關係於含有金屬氧硫化物之保護層 A 之熱傳導性及硬度高，構

成元素之分布的均勻性高。即是，本發明中之保護層 A，比起代表自以往一般所使用之 ZnS-SiO_2 膜，使用以 ZnS 爲主成分之複合介電體的保護層，熱傳導率及硬度爲高。另外，保護層 A 之折射率是藉由組成比而所構成，通常爲 1.7~2.4 左右，與使用以 ZnS 爲主成分之複合介電體的保護層幾乎相等。

然後，因含有金屬氧硫化物之保護層 A 之熱傳導率爲高，故依據記錄層之熱膨脹的變形變小。即是，因保護層 A 之熱傳導率爲高，故可以快速散熱於依據雷射形成記錄標記之時，在記錄層所昇溫的熱度。因此，可以快速解消連接於保護層 A 之記錄層之界面區域和自記錄層所分離之保護層 A 之區域的溫度差，或是標記形成區域和該周圍區域之溫度差。其結果，可抑制溫度差所引起之膜剝落或劣紋的發生。換言之，可以使覆寫惡化延遲。熱傳導率是可以從所作成之光碟中形成非晶質標記時之雷射功率的值間接得知。即是，熱傳導率越大，記錄層昇溫所需之雷射功率則有變大之傾向。例如，於使用含有金屬氧硫化物之保護層 A 之時，比起使用 $\text{ZnS} : \text{SiO}_2 = 80:20(\text{mol}\%)$ 之保護層之時，雖然形成標記所需之功率有變高之傾向，該是因爲了高熱傳導率，增加當作保護層 A 之放熱層的動作之故。

然後，對於使用 $\text{ZnS} : \text{SiO}_2 = 80:20(\text{mol}\%)$ 之保護層之 JIS 努普硬度爲 280，以使用例如 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 當作金屬硫化物之保護層 A 的 JIS 努普硬度爲 520。具有高硬度之保護層

A 對於防止記錄層之變形則為重要。於硬度為低之時，適度抑制隨著記錄、消去，記錄層之體積變化，即是因非晶質-結晶間之體積差所引起之變形則為困難，隨著覆寫次數而被蓄積，不久後訊號強度也下降。

並且，含有金屬氧硫化物之保護層 A 因是金屬原子結合硫磺和氧，故硫磺和氧之混合性，是如使用 ZnS-SiO_2 或 $\text{ZnS-Y}_2\text{O}_3$ 般之硫化物和氧化物之混合物的保護層，為無法予以比較程度般之高。因此，保護層 A 是硫磺、氧及硒原子等之金屬原子之分散性也比以往之 ZnS-SiO_2 高，故發揮安定性高之特性。因此，推測可抑制於反覆覆寫中從保護層擴散硫磺至記錄層而產生反射率下降或結晶化速度變化之現象。

再者，於本發明所使用之規定 Ge-In-Sb-Sn-Te 系之記錄層上，連接設置例如含有 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 等之金屬氧硫化物之保護層 A 之時，比起在保護層 A 含有 GeN 等之金屬氮化物之時，則有增大資訊記錄用媒體之訊號振幅的傾向。該理由雖不明確，但應是記錄層之結晶生長性質藉由連接於記錄層之保護層 A 多少改變，所形成之非晶質標記之大小不同等之理由。並且，如此之性質雖然應是藉由組合記錄層之材料和保護層 A 之材料而所決定者，但是於以往之記錄層材料中，則無注視到因保護層 A 之材料所引起之訊號強度變化。

作為金屬氧硫化物所使用之金屬元素，可舉例的有 Sc 、 Yt ，及如 La 或 Ce 般之鑷系元素等稀土元素， Ti 等

之遷移金屬元素等。該些中之，以稀土元素為佳，尤其以從釔及 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 所構成之群所選擇出之稀土類金屬為更佳，最佳為釔、Ce。釔之氧硫化物(Y_2O_2S)是因藉由 Y_2O_3 或 Y_2S_3 而至 $1000^{\circ}C$ 左右為止化學性安定，故最佳元素為釔。

金屬氧硫化物之保護層 A 中之含有量較佳是設為 5mol% 以上，更佳為 10mol 以上，最佳為 15mol% 以上。當金屬氧硫化物之含有物過少時，覆寫特性則為不充分。另外，從反覆覆寫特性等之觀點來看若金屬氧硫化物之保護層 A 中之含有量越多則越好，保護層 A 中之金屬氧硫化物之含有量若設為 100mol% 即可。

再者，構成金屬氧硫化物之金屬元素之保護層 A 中之含有量通常為 10 原子% 以上，較佳為 20 原子% 以上，更佳為 25 原子% 以上。構成金屬氧硫化物之金屬元素之含有量因是成為表示保護層 A 中之金屬氧硫化物之含有量的指標，故當上述金屬元素太少時，改善覆寫特性的效果則不充分。另外，自反覆覆寫特性點之觀點來看因保護層 A 中之金屬氧硫化物之含有量越多越好，故構成金屬氧硫化物之金屬元素的含有量之上限，是成為保護層 A 以所有金屬氧硫化物所構成之時的上述金屬元素之含有量。

再者，保護層 A 即使金屬氧硫化物與其他材料一起並用亦可。作為其他材料，若為保護層一般所使用之材料，則並無特別限制。例如，若適當使用上述「關於本發明

中所使用之保護層的一般說明」中所例示之材料即可。

以其他材料而言更具體代表的有硫化鋅、氧化鋅、氧化矽、氮化矽、氮化鋁、氧化鋁、稀土類氧化物、稀土類硫化物、稀土類氟化物、氟化鎂等，可以例示出金屬或半導體之氧化物、硫化物、氮化物、碳化物或氟化物。於其中，最佳的是與記錄層之密著性優良的硫化鋅、氧化鋅等之鋅化合物。其結果可以取得更安定且高耐久性。

除金屬氧硫化物之外，使保護層 A 中含有其他材料之時，該材料之含有量通常為 99mol% 以下，最佳為 90mol% 以下。另外，通常為 1mol% 以上，最佳為 5mol% 以上。

但是，依據所混合之材料的種類，變化適當之含有量。例如，使用硫化鋅當作上述材料之時，該含有量即使多量也不會產生問題，通常為 20 mol% 以上，較佳為 30 mol% 以上，更佳為 50 mol% 以上，最佳為 60 mol% 以上。

另外，使用氧化鋅當作上述材料之時，含有量則有不能過多之傾向，通常為 30 mol% 以下，較佳為 20 mol% 以下，更佳為 10mol% 以下。再者，氧化鋅之克分子含有量是以金屬氧硫化物之克分子含有量之一半以下為佳。

作為最佳保護層 A 之組成，是可以舉出含有 Y_2O_2S 和 ZnS 之混合組成。此時，可以取得特別優良之覆寫特性。此時之對於 Y_2O_2S 之 ZnS 之克分子比通常為 1% 以上，較佳為 5% 以上，更佳為 10% 以上，再者通常為 1000% 以下，較佳為 700% 以下，最佳為 500% 以下。

並且，亦可使保護層 A 中存有金屬狀之鋅。但是，以上述之氧化鋅或硫化鋅等之鋅化物之形態而含有為佳。

本發明中之保護層 A 之純度(保護層 A 中之金屬氧硫化物之含有量，或是金屬氧硫化物和其他材料之混合物之含有量)是以 90mol%以上為佳。雖然純度越高越佳，但是對於在 10mol%以下之量的雜質對保護層 A 之特性的影響是小到幾乎可以忽視。尤其，為雜質安定之化合物之時，壞影響雖小，但當雜質超過 10mol%之時，如膜硬度或應力之物性質改變之可能性則為高，有惡化保護層 A 之特性的可能性。

含有金屬氧硫化物之保護層 A，是可以依據濺射法使用含有金屬氧硫化物之靶而成膜，進而被形成之。通常使用與上述保護層 A 最佳之組成幾乎相同之組成範圍的靶。

即是，作為濺射用之靶，是使用含有金屬氧硫化物者為佳。使用於靶之金屬氧硫化物之金屬元素之種類是配合保護層 A 之組成而適當選擇。

再者，於保護層 A 含有金屬氧硫化物和其他保護層材料之時，可以對應於所使用之其他材料之組成，使用金屬氧硫化物和上述其他材料之混合物的靶。再者，亦可以個別準備金屬氧硫化物之靶和上述其他材料之靶，同時濺射該些。

靶中之金屬氧硫化物之含有量通常為 10mol%以上，較佳為 30mol 以上，更佳為 50mol%以上。靶中之金屬氧

硫化物之含有量過小時，金屬氧硫化物則在靶中分解，有無法使保護層 A 含有金屬氧硫化物之情形。另外，靶中之金屬氧硫化物之含有量是因應所使用之上述其他材料之含有量而予以變化。但是，於使用由金屬氧硫化物單體所構成之靶之時，通常將把中之金屬氧硫化物之含有量設為 100mol%。

靶中是否含有金屬氧硫化物，是可以依據測定靶之 X 線折射而予以確認。

再者，含有金屬氧硫化物之靶通常是使用金屬氧硫化物之粉末或是相同金屬之氧化物和硫化物之混合粉末，使用熱壓法等之眾知方法而予以製造。在此，作為所使用之金屬元素較理想為稀土類金屬元素。

濺射時之條件若使用眾知之條件即可。

保護層 A 之組成分析一般可以組合奧格電子分光學(AES)、盧瑟福反向散射(RBS)法、電感耦合高頻電漿分光法(ICP)等而同時決定。

(1-2) 含有金屬氮化物之保護層 A

於本發明中，以使用含有金屬氮化物之保護層 A 為佳。金屬氮化物是與金屬氧硫化物相同有熱傳導率為高之傾向。因此，與上述含有金屬氧硫化物之情形所說明之內容相同，依據保護層 A 之熱傳導率變高，抑制因溫度差所引起之膜剝落或劣紋之發生，應可以使覆寫惡化延遲。

作為使用於金屬氮化物之金屬，可以舉出自由 Si、

Ge、Al、Ti、Ta、Cr、Mo、Sb、Sn、Nb、Y、Zr 及 Hf 所構成之群中所選出之元素之至少 1 個。該些元素之氮化物因為安定，固有提升光學性質序記錄用媒體之保存安定性的傾向。作為是上述元素最佳為透明性更高，密著性優良之 Si、Ge、Al、Cr。亦可以多數使用上述元素。當為多數使用上述元素之合金的氮化物之時，則使用以 Ge 為主成分之合金的氮化物為最佳。在此，「以 Ge 為主成分」是指將合金中之 Ge 之含有量一般設為 50 原子%以上，更佳為 70 原子%以上，又更佳為 80 原子%以上，尤其佳為 90 原子%以上，最佳為 95 原子%以上。

於使用 1 個上述元素之種類時，作為上述元素與氮所形成之材料，可舉例的有 Si-N、Ge-N、Cr-N、Al-N 等之附近組成，但即使於該些中，自對記錄層防止擴散之效果更高的觀點來看，使用 Si-N(矽之氮化物)、Ge-N(鍺之氮化物)、Al-N(鋁之氮化物)為佳，使用 Ge-N(鍺之氮化物)為更佳。此時，即使為將以 Cr 等置換 Ge 之一部分的 Ge 當作主成分的合金之氮化物亦可。但是，該置換量以原子量表示則為 Ge 之 50%，更佳為 30%以下為佳。

使用 2 個以上上述元素之時，作為是上述元素與氮所形成之材料，可以舉出上述元素之複合氮化物。當作如此之化合物當代表性表示使用 Ge-N 之例時，可舉出的有如 Ge-Si-N、Ge-Sb-N、Ge-Cr-N、Ge-Al-N、Ge-Mo-N、Ge-Ti-N 等般，與 Ge 同時含有 Al、B、Ba、C、Ca、Ce、Cr、Dy、Eu、Ga、In、K、La、Mo、Nb、Ni、Pb、Pd、Si

、Sb、Sn、Ta、Te、Ti、V、W、Yb、Zn 及 Zr 等者。

金屬氮化物之保護層 A 中之含有量，較佳為 5mol%，更佳為 10mol%以上，最佳為 15mol%以上。當金屬氮化物太少時，覆寫特性則下降。另外，從反覆覆寫特性等之觀點來看保護層 A 中之金屬氮化物之含有量是越多越佳，保護層 A 中之金屬氮化物之含有量若設為 100mol%以下即可。

再者，構成金屬氮化物之金屬元素之保護層 A 中之含有量通常設為 10 原子%，較佳為 20 原子%，更佳為 25 原子%以上。當金屬氧硫化物之含有量太少時，改善覆寫特性之效果為不充分。另外，自反覆覆寫特性之觀點來看，因保護層 A 中之金屬氮化物之含有量越多越佳，故構成金屬氮化物之金屬元素之含有量的上限，則成為保護層 A 以所有金屬氮化物所構成之時的上述金屬元素之含有量。

再者，保護層 A 即使為金屬氧氮化物與其他材料並用亦可。作為其他材料或該含有量若使用與上述含有金屬氧硫化物之保護層 A 所說明之內容相同者即可。

本發明中之保護層 A 之純度(保護層 A 中之金屬氮化物之含有量或是金屬氮化物與其他材料之混合物的含有量)為 90mol%以上為佳。雖然純度越高越佳，但是對於在 10mol%以下之量的雜質對保護層 A 之特性的影響是小到幾乎可以忽視。尤其，為雜質安定之化合物之時，壞影響雖小，但當雜質超過 10mol%之時，如膜硬度或應力之物

性質改變之可能性則為高，有惡化保護層 A 之特性的可能性。

含有金屬氮化物之保護層 A 是可以使用含有金屬氮化物之靶而依據濺射法予以形成。再者，保護層 A 即使是依據在真空處理室內流入微量之 Ar、N₂ 之混合氣體，以規定之真空壓力，施加電壓至由規定金屬(保護層 A 中所含有之金屬氮化物中之金屬元素單體或金屬元素之複合)所構成之靶，以 N₂ 使被放電彈回之金屬元素單體或金屬元素之複合予以反應而成膜的濺射法而所形成亦可。在此，應注意事項是當保護層 A 中之氮含有量太少時，則難以確保保護層 A 之透明性，當氮含有量過多時，則有改善光學性資訊記錄用媒體之反覆記錄耐久性不充分之情形。因此，使用上述反應性濺射法之時，氮流量之調整則為重要。再者，濺射時之壓力也對膜質給予影響。通常依據降低壓力，可以細緻形成保護層 A。

保護層 A 之組成分析一般可以組合奧格電子分光學(AES)、盧瑟福反向散射(RBS)法、電感耦合高頻電漿分光法(ICP)等而同時決定。

(1-3) 保護層 A 之膜厚

保護層 A 之膜厚最佳範圍是依據使用保護層 A 之位置而有所差異。

即是，將保護層 A 當作第 1 保護層之時，第 1 保護層因必須抑制因熱所產生之基板變形，故該厚度通常為

1nm 以上，較佳為 5nm 以上，最佳為 10nm 以上。如此一來，抑制反覆記錄中之輕微基板變形的蓄積，消除再生光被散亂而雜波上昇變顯著之事態。

另外，第 1 保護層之厚度自成膜所需之時間，最佳為 200nm 以下，更佳為 150nm 以下，又更佳為 100nm 以下。若如此一來，則可消除自記錄層平面所觀看到之基板之溝形狀變形等。例如，難以發生溝之深度或寬度在基板表面比設定形狀小之現象。

另外，將保護層 A 當作第 2 保護層予以設置之時，第 2 保護層之膜厚為了為了抑制記錄層之變形，通常該厚度為 1nm 以上，較佳為 5nm，最佳為 10nm 以上。再者，因防止隨著反覆記錄而所發生之第 2 保護層內部之輕微塑性變形，並抑制因再生光之散亂而引起之雜波上昇，故較佳為 200nm 以下，更佳為 150nm 以下，又更佳為 100nm 以下，最佳為 50nm 以下。

但是，於本發明中，因將一般熱傳導率高，硬度大之保護層 A 連接於記錄層而予以設置，故可以將對記錄層位於射入雷射光之側的保護層 A 之膜厚變薄，是如同所說明般。即是，於射入雷射光之側的記錄層面上連接保護層而予以設置之時，則將保護層 A 之膜厚設為 50nm 為佳。

並且，以 Y_2O_2S 等之金屬氧硫化物當作主成分之材料的濺射率，比起自以往所使用之 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 等之材料的濺射率，則有較慢之傾向。因此自提高資訊記錄用媒體

之生產性的觀點來看，即使將含有金屬氧硫化物之保護層 A 連接於記錄層而設置成比較薄，使保護層 B 連接於該保護層 A 而予以設置亦可。然後，保護層 B 即使使用自以往所使用之材料（例如， $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 等亦可。針對如此之資訊記錄用媒體之具體態樣，於後詳述。

如此於執行使用保護層 A 和保護層 B 而執行多層化之時，本發明中之保護層 A 之膜厚通常設為 0.1nm 以上，較佳為 1nm 以上，更佳為 5nm 以上。另外，保護層 A 之膜厚通常為 100nm 以下，較佳為 50nm 以下，更佳為 25nm，最佳為 10nm 以下。

(1-4) 保護層 A 和記錄層之位置

於本發明中，含有金屬氧硫化物及/或金屬氮化物之保護層 A 是接連於記錄層而被設置為佳。更佳為再記錄層之雙面上設置上述規定之保護層 A。依據在記錄層之兩面上設置上述規定之保護層，因可以更提升反覆覆寫特性之故。一般依據在記錄層之兩面設置上述規定之保護層 A，雖然有記錄層和保護層 A 容易剝落之傾向，但是在本發明中之使用 Ge-In-Sb-Sn-Te 系之組成的記錄層，是難以發生上述剝落之情形。

例如，當接連於以往之 SbTe 共晶組成之記錄層而設置含有 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 等之金屬氧硫化物之保護層 A 時，則有發生耐環境試驗的膜剝落之傾向。該傾向是當在記錄層之兩面設置上述保護層 A 時則更為顯著。例如，在使用以往

SbTe 共晶系組成之記錄層中，當接連記錄層之兩面設置含有 Y_2O_2S 等之金屬氧硫化物之保護層 A 時，在隨著高溼度的耐環境試驗中產生膜剝落，有耐候性並不充分之傾向。

另外，接連於使用本發明之規定 Ge-In-Sb-Sn-Te 系之組成的記錄層，而設置含有 Y_2O_2S 等之金屬氧硫化物之保護層 A 時，是即使設置在記錄層之兩面，也不會再耐環境試驗中產生剝落，有反覆記錄耐久性在耐環境前後也幾乎無變化的傾向。

再者，當接連於使用 SbTe 共晶系組成之記錄層而設置含有 Y_2O_2S 等之金屬氧硫化物之保護層 A 時，則有非晶質標記之安定性惡化之傾向。對此，本發明中所使用之規定 Ge-In-Sb-Sn-Te 系之組成，是依據調整組成而可以提高非晶質標記之安定性。因此，即使於接連於該記錄層而設置含有 Y_2O_2S 等之金屬氧硫化物的保護層 A 之時，亦可以抑制非晶質標記之安定性惡化。

(2)保護層 B

以光學性資訊記錄用媒體之最佳構成的其他例而言，則為將第 1 保護層及第 2 保護層中之一方或雙方設為保護層 A 及保護層 B 之 2 層構造。自反覆覆寫等之觀點來看，將位於雷射光之射入側之第 1 保護層設為 2 層構造(第 5 圖(a)、第 5 圖(b))為佳，將第 1 保護層及第 2 保護層同時設為保護層 A 及保護層 B 之 2 層構造(參照第 6 圖(a)、

第 6 圖 (b)) 則為更佳。

並且，於上述最佳層構成中，雖然將第 1 保護層或第 2 保護層設為保護層 A 和保護層 B 之 2 層構造，但是只要保護層 A 接連於記錄層而被設置即可，並不限定於該態樣。例如，依據將以另外之材料所形成之保護層接連於保護層 B 而予以設置，則可以適當執行使第 1 保護層或第 2 保護層多層化成為 3 層以上。

(2-1) 保護層 B 之材料、製造方法等

保護層 B 之材料若適當使用保護層一般所使用之材料即可。針對如此之材料因已說明，故在此省略。並且，保護層 A 和 B 即使成為由不同材料所構成之 2 層亦可，即使具有各個成分漸漸變化之傾斜組成亦可。

再者，即使針對保護層之製造方法，若使用保護層一般所使用之製造方法即可。

(2-2) 保護層 B 之膜厚

保護層 B 是發揮連接於保護層 A，並以保護層 A 及保護層 B 之 2 層構造當作保護層的作用。因此，保護層 B 之膜厚則為自一般保護層所需之膜厚減到保護層 A 之膜厚的膜厚。

但是，在本發明中，因將一般熱傳導率高且硬度大之保護層 A 連接於記錄層而予以設置，故可以使位於對記錄層射入雷射光之側上的保護層之膜厚（例如，僅以保護

層 A 形成保護層之時是保護層 A 之膜厚，疊層保護層 A 和保護層 B 而形成保護層之時是保護層 A 和保護層 B 之合計膜厚)變薄，該如同已說明般。

即是，在射入雷射光之側的記錄側面上，接連保護層 A 而予以設置，並於該保護層 A 接連導護層 B 而予以設置之時，將保護層 A 之膜厚和保護層 B 之膜厚的合計設為 50nm 以下為佳。

如上述般，使用保護層 A 和保護層 B 執行多層化之時，本發明中之保護層 A 之膜厚通常設為 0.1nm 以上，較佳為 1nm 以上，更佳為 2nm 以上，又更佳為 3nm 以上，最佳為 5nm 以上。另外，保護膜 A 之膜厚通常為 100nm 以下，較佳為 50nm 以下，更佳為 25nm，最佳為 10nm 以下。因此，保護層 B 之膜厚若為保護層之全膜厚中除保護層 A 之殘部即可。

並且，記錄層及保護層之厚度除了來自機械性強度、信賴性之面的限制之外，也考慮隨著多層機構的干涉效果，選擇雷射光之吸收效率佳、記錄訊號之振幅大，即是記錄狀態和未記錄狀態之對比度大。

(D)反射層

於光學性資訊記錄用媒體中，又可以設置反射層。於本發明中，自提高記錄層之散熱性的觀點來看，以光學性資訊記錄用媒體又具有反射層為佳。

反射層之設置位置通常是依存於再生光之射入方向，

相對於射入側被記錄在記錄層的相反側上。即是，自基板側射入再生光之時，相對於基板在記錄層之相反側上設置反射層為一般，自記錄層側射入再生光之時，在記錄層和基板之間設置反射層為一般(參照第 1 圖(a)、(b))。

並且，完全與反射光之反射層不同，設置一半以上之光透過至記錄層之射入側的極薄反射層材料層，該是當作半透明反射層與反射層區別使用。設置半透明反射層之目的，一般是為了調整射入光或反射光之相位，或促進來自射入光側之保護層的散熱。

反射層所使用之材料是以反射率為大之物質為佳，尤其以也可期待散熱效果之 Au、Ag 或 Al 等之金屬為佳。該散熱性是由膜厚和熱傳導率所決定，熱傳導率因該些金屬幾乎與體積電阻率成比例，故可以以面積電阻率表示散熱性能。面積電阻率通常為 $0.05 \Omega / \square$ 以上，較佳為 $0.1 \Omega / \square$ 以上，另外通常為 $0.6 \Omega / \square$ 以下，較佳為 $0.5 \Omega / \square$ 以下，更佳為 $0.4 \Omega / \square$ 以下，又更佳為 $0.2 \Omega / \square$ 以下。

該是特別保證散熱性高者，如光學性資訊記錄用媒體所使用之記錄層般，在非晶質標記形成中，非晶質化和再結晶化之競爭為明顯之時，為了將再結晶化抑制到某程度而所必須執行。為了控制反射層本身之熱傳導度，改善耐腐蝕性，即使在上述金屬中少量添加 Ta、Ti、Cr、Mo、Mg、V、Nb、Zr、Si 等亦可。添加量通常為 0.01 原子%以上 20 原子%以下。將 Ta 及 Ti 之至少一方設為含有 15 原子%以下之鋁合金，尤其成為 $Al_\alpha Ta_{1-\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.15$)

之合金，則可成為耐腐蝕性優良，對提升光學性資訊記錄用媒體之訊賴性也特別佳的反射層材料。

並且，於將第 2 保護層之膜厚設為 40nm 以上，50nm 以下之時，尤其使反射率成為高熱傳導率，故以將所含有之添加元素設為 2 原子%以下為佳。

當作反射層材料最佳的是以 Ag 為主成分。「以 Ag 為主成分」是指 Ag 對反射層全體含有 50 原子%以上。Ag 對反射層全體的含有量，是以設為 70 原子%以上為佳，設為 80 原子%以上為更佳，設為 90 原子%以上為又更佳，設為 95 原子%以上為最佳。自提高散熱性之觀點來看最佳是將反射層之材料設為純 Ag。

以 Ag 為主成分之最佳理由則如同下述。即是，當再次記錄長期保存之記錄標記時，僅在保存後之第 1 次記錄中，則有發生相變化記錄層之再結晶化速度變快現象的情形。發生如此現象之理由雖然不明確，但是依據該保存後增加記錄層再結晶化速度，可推測在保存後之第 1 次記錄中所形成之非晶質標記的大小，比所欲標記之大小還小。因此，於發生如此現象時，於反射層使用散熱性非常高之 Ag，依據提升記錄層之冷卻速度，則可以抑制保存後之第 1 次記錄時之記錄層的再結晶化而將非晶質標記之大小，保持在所欲之大小。

在 Ag 中含有 0.01 原子%以上 10 原子%以下 Mg、Ti、Au、Cu、Pd、Pt、Zn、Cr、Si、Ge、Bi 稀土類元素中之任一種之 Ag 合金，對於反射率、熱傳導率也為高，耐

熱性也為優良。

作為反射層之膜厚為了使無透過光完全反射射入光，雖然通常為 10nm 以上，但是以 20nm 以上為佳，40nm 以上為更佳。再者，若太厚，散熱效果則無變化導致生產性變差，再者因容易發生劣紋，故通常設為 500nm 以下，400nm 以下為較佳，300nm 以下為更佳。

記錄層，保護層以及反射層，係由通常濺鍍法等形成

以將記錄層用靶、保護層用靶、需要時反射材料用靶設置在相同真空處理室內之在線裝置執行膜形成是對於防止各層間氧化或污染之點為佳。再者，由生產面來看也為佳。

(E)保護被覆層(覆蓋層)

在光學性資訊記錄用媒體之最表面側為了防止與空氣直接接觸，或防止因異物導致損傷，以設置由紫外線硬化樹脂或熱硬化型樹脂所構成之保護被覆層為佳。保護被覆層通常為 1 μm 至數百 μm 的厚度。再者，又也可以設置硬度高之介電體保護層，或在其上方設置樹脂層。

(光學性資訊記錄用媒體之初期結晶化方法)

記錄層雖然通常是以濺射法等之真空中物理蒸鍍法所成膜，但是在成膜後之狀態(as-deposited)中，記錄層通常因為非晶質，故本發明是使此予以結晶化設為未記錄消去

狀態為佳。將該操作稱為初期化(或是初期結晶化)。作為初期結晶化操作可舉例的有例如以在結晶化溫度(通常 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$)以上熔點以下中之固相的烤箱退火，或以照射雷射光或閃光燈光等之光能量的退火、溶解初期化等之方法。於本發明中，因使用結晶核生長較少之相變化記錄材料，故在上述初期結晶化操作中，以使用溶解初期化為佳。

於溶解初期化中，當再結晶化速度太慢之時，因用以達成熱平衡之時間性為充裕，形成有其他之結晶相，故以加速冷卻至某種程度為佳。再者，當在溶解狀態下長時間被保持時，則不以記錄層流動，或以應力剝落保護層等之薄膜，樹脂基板等變形，而導致媒體破壞為佳。

例如，保持溶解以上之時數通常為 $10\mu\text{s}$ 以下，最佳為設定成 $1\mu\text{s}$ 以下為理想。

再者，於溶解初期化時使用雷射光為佳，尤其使用具有幾乎與掃描方向平行之短軸的橢圓形雷射光，執行初期結晶化(以下該將初期化方法稱為「清除」(bulk eraser)為佳。此時，長軸之長度通常 $10\sim 1000\mu\text{m}$ 。短軸之長度通常為 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 。

並且，在此所稱之光束的長軸及短軸的長度是由測定光束內之光能量強度分布之時的半值寬所定義。該光束形狀因也容易實現在短軸方向中之局部加熱、急速冷卻，故將短軸長設為 $5\mu\text{m}$ 以下，又設定成 $2\mu\text{m}$ 以下為更佳。

作為雷射光源，則可以使用半導體雷射、氣體雷射等

各種者。雷射光之功率通常為 $100\text{mW} \sim 10\text{W}$ 左右。並且，若取得相等之功率密度和光束形狀時，即使使用其他光源也可以。具體而言可舉出 Xe 燈光等。

依據清除的初期化中，例如使用圓盤狀之光學性資訊記錄用媒體之時，使橢圓汪述之短軸方向與圓周方向幾乎一致，使圓盤旋轉而在短軸方向掃描，同時於每 1 圈 (1 旋轉) 在長軸 (半徑) 方向上移動，則可以執行全面之初期化。如此一來，對於沿著圓周方向之軌道被掃描之記錄再生用聚焦光束，則可以實現配向於特定方向的多晶構造。

使每 1 旋轉之半徑方向之移動距離比光束長軸短而予以覆寫，以多數次雷射光照射相同半徑為最佳。該結果可確實執行初期化，同時可以迴避由於光束半徑方向之能量分布 (通常為 $10 \sim 20\%$) 而引起之初期化不均勻之事態。另外，當移動量太小之時，反而容易行程其他不理想之結晶相，故通常半徑方向之移動量通常設為光束長軸之 $1/2$ 以上。再者，初期化能量光束之掃描速度通常為 $3 \sim 20\text{m/s}$ 左右之範圍。

是否至少可以依據溶解初期化而取得本發明之光學性資訊記錄用媒體，是可以由初期化後之未記錄狀態之反射率 $R1$ ，和以實際記錄用聚焦光束 (例如，光束直徑為 $1\mu\text{m}$ 左右之聚焦光束) 執行非晶質標記之記錄後之再結晶的消去狀態之反射率 $R2$ 是否實質相等來判斷。在此 $R2$ 為第 10 次記錄後之消去部的反射率。

因此，本發明之光學性資訊記錄用媒體是於將初期結

晶化後之未記錄部之反射率當作 R1，將第 10 次記錄後之消去部之反射率當作 R2 時，則以滿足下述關係式為佳。

$$\Delta R = 2 | R1 - R2 | / (R1 + R2) \times 100(\%) \leq 10 \cdots (3)$$

在此，將 10 次記錄後之消去部的反射率 R2 當作判斷指標之理由是因若執行 10 次之記錄，則可僅以 1 次記錄除去殘留未記錄狀態原樣之結晶狀態的反射率影響，使光學性資訊記錄用媒體全面至少 1 次成為因記錄、消去而發生之再結晶化之狀態。另外，當記錄次數增加超過 10 次時，相反地反覆記錄所發生之記錄層輕微變形，或異元素自保護層擴散至記錄層等，記錄層結晶構造之變化外的要因引起反射率變化，故要判斷是否取得所欲之結晶狀態則為困難。

於上述關係式(3)中，雖然將 ΔR 設為 10% 以下，但是以設為 5% 以下為最佳。若設為 5% 以下之時，則可以取得訊號雜波更低之光學性資訊記錄用媒體。

例如，R1 為 17% 左右之光學性資訊記錄用媒體中，R2 若大概為 16~18% 之範圍即可。

並且，上述消去範圍不一定要依據實際記錄脈衝發生方法而調製記錄用聚焦雷射光，即使依據直流性照射記錄功率使記錄層予以溶解，使其再凝固亦可取得。

對於本發明中之記錄層所使用之相變化記錄材料，為了取得所欲之初期結晶狀態，對於該初期化能量光束之記

錄層平面之掃描速度的設定尤為重要。基本上，初期結晶化後之結晶狀態與記錄後之消去部分之結晶狀態類似為重要之故，對於使用聚焦光束而實際記錄之時的聚焦光束之記錄層面，可接近於相對性之掃描線速度為佳。具體而言，以執行光學性資訊記錄用媒體之記錄的最高線速度之20~80%左右之線速度，掃描初期化能量光束。

並且，記錄之最高線速度是指例如在此以該線速度直流性照射消去功率 P_e 之時，消去比成為 20dB 般的線速度。

消去比是被定義成大概以單一頻率所記錄之非晶質標記之訊號的載波電平，和依據 P_e 之直流照射的消去後之載波電平的差。消去比之測定是如同下述般予以執行。首先，在取得充分訊號特性(即是反射率或訊號振幅或抖動等為滿足規定值之特性)之記錄條件中，自所記錄之調製訊號中選出頻率高之條件，以單一頻率 10 次記錄而製造非晶質標記，測定載波電平(記錄時 C.L.)。之後，對非晶質照射 1 次直流，一面改變消去功率 P_e ，一面予以執行，測定此時之載波電平(消去後 C.L.)，算出記錄時 C.L.和消去後 C.L.之差，即是消去比。當變更直流照射之功率 P_e 時，消去比一般則有一次增大，下降後再次增大之傾向，在此將開始增大功率 P_e 時所求出消去比之開始的峰值當作該樣本之消去比。

初期化能量光束之掃描速度是當以比被規定於上述般之最高線速度的大概 20%低之速度，掃描初期化能量光束

時，則產生相分離而難以取得單一相，即使為單一相，結晶子尤其在初期化光束掃描方向伸長而巨大化，或配向在不佳之方向上。最佳是若以可記錄之最高線速度之 30% 以上之速度，掃描初期化能量光束即可。

另外，予可記錄之最高線速度相等，即是於以大概比該 80% 高的速度，掃描初期化能量光束之時，再初期化掃描一旦溶解之區域再次成為非晶質化之事態則為不理想。當加速掃描線速度時，溶解之部分的冷卻速度也變快，至再固化為止之時間縮短之故。記錄用之直徑 1 微米左右之聚焦光束是可以短時間完成來自溶解區域週邊之結晶區域的因結晶生長之再結晶化。但是，以初期化橢圓光束掃描之時，因長軸方向之溶解區域面積變寬，故實際記錄時，必須降低掃描線速度，使再凝固中之再結晶化遍及溶解區域全面。

自如此之觀點來看，初期化能量光束之掃描線速度，是設為記錄之最高線速度之 70% 以下為佳，設為 60% 以下更佳，比 50% 低為最佳。

本發明之光學性資訊記錄用媒體是具有於依據雷射光之照射而執行初期結晶化之時，可增大媒體對雷射光之移動速度的特徵。該對於可以短時間執行初期結晶化，可提升生產性或刪減成本為理想。

(光學性資訊記錄用媒體之記錄再生方法)

可以使用於本發明之光學性資訊記錄用媒體之記錄再

生光，為通常半導體雷射或氣體雷射等之雷射光，通常該波長為 $300 \sim 800 \text{ nm}$ ，最佳為 $350 \sim 800 \text{ nm}$ 左右。尤其，為了達成 1 Gbit/inch^2 以上之高面記錄密度，則必須縮小聚焦光束，以使用從波長 350 至 680 nm 之藍色到紅色之雷射光和開口數 NA 為 0.5 以上之物鏡而取得聚焦光束為佳。

本發明中，如上述般以非晶質狀態當作記錄標記為佳。再者，本發明是依據標記調製方式記錄資訊則為有效。該是尤其於最短標記長為 $4 \mu \text{ m}$ 以下，尤其 $1 \mu \text{ m}$ 以下的標記長記錄之時特別顯著。

於形成記錄標記之時，亦可以依據以高電平(記錄功率)和低電平(消去功率)之 2 電平調製以往之記錄功率之方式，執行記錄，但是本發明是採用依據於形成下述般之記錄標記之時，得到比消去功率低許多之斷開脈衝期間之 3 電平以上記錄功率之調製方式的記錄方法尤其為佳。

第 2 圖是表示光學性資訊記錄用媒體之記錄方法中之記錄光功率圖案的模式圖。於形成長度 nT (T 為基準時脈週期， n 為標記長調製記錄中所採用之標記長，為整數值)被標記長調製後之非晶質標記之時，分割成 $m = n - k$ (但是， k 為 0 以上之整數)個之記錄脈衝，將各個記錄脈衝寬設為 $\alpha_i T$ ($1 \leq i \leq m$)，將成為 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m$) 時間之斷開脈衝(冷卻脈衝)區間，附隨於各個記錄脈衝。並且，於第 2 圖之分割記錄脈衝中，自容易觀看圖之觀點，則省略基準脈衝同期 T 之表記。即是，於第 2 圖中，例如應記載 $\alpha_i T$

(72)

之時，單記載 α_i 。在此，以設為 $\alpha_i \leq \beta_i$ ，或 $\alpha_i \leq \beta_{i-1}$ ($2 \leq i \leq m$ 至 $m-1$) 為佳。並且， $\Sigma \alpha_i + \beta_i$ 通常為 n ，但是為了取得正確 nT 標記，亦可以設定為 $\Sigma \alpha_i + \beta_i = n + j$ (j 是成為 $-2 \leq j \leq 2$ 的定數)。

於記錄時，在標記間中，照射能使非晶質結晶化之消去功率 P_e 之記錄光。再者，在 $\alpha_i T$ ($i = 1 \sim m$) 中，為了溶解記錄層照射充分記錄功率 P_w 之記錄光，在成為 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m-1$) 之時間中，照射晶成為 $P_b < P_e$ ，最佳為 $P_b \leq (1/2)P_e$ 之偏壓功率(冷卻功率、斷開脈衝功率) P_b 之記錄光。

並且，在將成為期間 $\beta_m T$ 之時間中所照射之記錄光之功率 P_b ，是與 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m-1$) 之期間相同，通常為 $P_b < P_e$ ，最佳為設成 $P_b \leq (1/2)P_e$ ，即使成為 $P_b \leq P_e$ 亦可。

依據採用上述之記錄方法，則可以使功率範圍或記錄時線速度範圍變寬。該效果於為了成為 $P_b \leq 1/2 P_e$ 而充分降低偏壓功率 P_b 之時，特別顯著。

並且，於第 2 圖中，雖然使記錄脈衝(區間 $\alpha_i T$)和斷開脈衝(區間 $\beta_i T$)之切換週期 $(\alpha_i + \beta_i)T$ ，或 $(\alpha_{i-1} + \beta_i)T$ 與 T 大概相等，即是將 $(\alpha_i + \beta_i)T$ ，或 $(\alpha_{i-1} + \beta_i)T$ 大概設為 1，但是亦可使該切換週期比 $1T$ 週期大，尤其亦可使成為 $2T$ 或 $3T$ 。

上述記錄方式為尤其適用於將本發明之相變化記錄材料使用於記錄層之光學性資訊記錄用媒體的方式。本發明之相變化記錄材料是如上述般非晶質標記中之結晶核較少

，依據非晶質標記週邊之結晶區域的結晶生長而執行再結晶化(非晶質標記之消去)。因此，在高線速度下之記錄中，是增加結晶生長速度並增加結晶化速度。該是為以 Sb 為主成分之本發明的相變化記錄材料之特徵之一，尤其，當增加 Sb 量，減少 Ge、Te 時，則可以選擇性增加結晶生長速度。如此之組成調整是促進非晶質標記週邊結晶部之再結晶化，同時也增加溶解再凝固時之結晶生長速度。當將非晶質標記週邊的再結晶化速度增加至某程度以上，於為了非晶質標記記錄而所形成之溶解區域再凝固時，則進行溶解區域週邊部之再結晶化。因此，則有原本應非晶質化之區域則無非晶質，被再結晶化之傾向為強。因此，充分降低偏壓功率 PB，以 $\alpha_i \leq \beta_i$ ，或 $\alpha_i \leq \beta_{i-1}$ ($2 \leq i \leq m$ 至 $m-1$) 充分確保冷卻區間則為重要。

並且，當記錄時之線速度上昇時，因時脈週期被短縮，故斷開脈衝區間縮短，有損冷卻效果之傾向變強。於如此之時，在 Nt 標記記錄時，分割記錄脈衝，使依據斷開脈衝之冷卻區間成為實際時間，設定成 1nsec 以上，更佳為 5nsec 以上則為有效。

[2-2]本發明之資訊記錄用媒體之光學性資訊記錄用媒體以外的用途

本發明之資訊記錄用媒體因可至少依據光照射記錄可逆性之相變化，故可當作光學性資訊記錄用媒體使用是如同上述般。但是，使用於本發明之重寫型資訊記錄用媒體

亦可以適用於例如將電流流入至微少區域的像變化記錄。針對該點以下說明。

第 3 圖為非晶質標記記錄時之溫度履歷(曲線 a)，及依據再結晶化的消去時之溫度履歷(曲線 b)之概念圖。於記錄時，記錄層之溫度是依據高電壓且短脈衝之電流或是高功率之光束的加熱，而被短時間昇溫至熔點 T_m 以上，切斷電流脈衝或光束照射後，藉由周邊之散熱而被急冷，成為非晶質化。自熔點 T_m 至結晶化 T_g 為止之時間 τ_0 中之溫度的冷卻速度，若比用以非晶質化之臨界冷卻速度大時，則被非晶質化。另外，於消去時，依據施加較低之電壓或照射低功率電平之光能量，加熱至結晶化溫度 T_g 以上，大概 T_m 以下，保持一定時間以上，實質性再固相狀態下進行非晶質之再結晶化。即是，保持時間 τ_1 若為充分，則完成結晶化。

在此，施加記錄或消去用之能量前的記錄層之狀態無論為怎樣，若將曲線 a 之溫度履歷給予上述記錄層，則使記錄層非晶質，若將曲線 b 之溫度履歷給予上述記錄層，則使記錄層結晶化。

本發明中所使用之重寫型資訊記錄不僅當作光學性資訊記錄媒體，亦可使用於將電流流至微小區域之相變化記錄，其理由則如同下述。即是，因使發生可逆性相變化最終還是為第 3 圖所示之溫度履歷，使發生該溫度履歷之能量源即使為聚焦光束或電流加熱(通常依據通電之焦耳熱)中之任一者亦可之故。

本發明所使用之相變化記錄材料之結晶和非晶質之相變化的電阻率變化，為現在是持續開發有 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 類似 2 元合金而作為不揮發記憶體，尤其如以 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 化合物量論組成合金所示般，充分匹配 2 位數以上之電阻率變化者（J. Appl. Phys.. 87 卷，4130-4133 頁，2000 年）。實際上，各測定使用以上述一般式(1)所表示般之組成成分之相變化記錄材料的重寫型資訊記錄用媒體之 as-deposited 之非晶質狀態之電阻率，及依據退火之結晶後的電阻率時，確認到 3 位數以上之變化。依據電流脈衝之非晶質化，及依據上述退火之結晶狀態應各有若干差異。但是，因取得是上述 3 位數以上之電阻率變化，故期待即使於依據電流脈衝使本發明所使用之相變化記錄層材料予以相變化之時，也充分產生 2 位數左右之大電阻率變化。

第 4 圖是表示如此之揮發性記憶體之 1 單元構成的剖面圖。於第 4 圖中，在上部電極 1 和下部電極 2 之間施加電壓，通電含有相變化記錄材料之相變化記錄層 3(以下，則有單稱相變化記錄層 3 之時)和加熱部 4。相變化記錄層 3 是被 SiO_2 所被覆。再者，相變化記錄層 3 是在初期狀態中被結晶化。此時之初期結晶化是將第 4 圖系全體加熱至記錄層之結晶化溫度(通常為 $100-300^\circ\text{C}$)而予以執行。於形成積體電路中，該程度之昇溫則是普通被執行。

並且，第 4 圖中，尤其變 之部分 4(加熱部)是依據

以下雖然使用將本發明所用之相變化記錄材料適用於光學性資訊記錄用媒體之實施例予以說明，但是只要不超越該主旨範圍，本發明並不限定於僅對光學性資訊記錄用媒體。

並且，於下述實施例中，有將光學性資訊記錄用媒體單稱為「光碟」、「光碟」、「相變化型光碟」等之情形。

(實施例 1～6，比較例 1～4)

對於使用於光學性資訊記錄用媒體之記錄層之相變化記錄材料之組成測定，使用氧溶解 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry 高頻電感耦合電漿發光分析裝置)及螢光 X 線分析裝置。關於氧溶解 ICP-AES，分析裝置是使用 JOBIN YVON 公司所製造之 JY38S，將記錄層溶解於 dil-HNO₃ 中，以矩陣配合檢量線法予以定量。螢光 X 線分析裝置是使用理學電機工業股份有限公司的 RIX3001。

為了測定光碟特性，使用 PULSTEC 公司製 DDU1000，將再生功率當作 0.8Mw 而在溝內裝上聚焦伺服及軌道伺服而予以執行。該裝置為具有雷射波長 780nm，NA0.5 之拾取器的光碟評估裝置。

在具有溝寬 0.5 μ m、溝深 40nm、溝間距 1.6 μ m 之引導溝的直徑 120mm、1.2mm 厚度的碟狀聚碳酸酯基板上，藉由濺射法如下述般依序設置第 1 層至第 5 層。第 1 層

是 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保護層，第 2 層是 Ge-In-Sb-Sn-Te 記錄層，第 3 層是 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保護層，第 4 層是 Ta 或 GeN 之界面層，第 5 層是 Ag 反射層 (200nm)。第 4 層為用以防止 S 擴散至 Ag 反射層中之薄界面層，即使 Ta 或 GeN 幾乎無光碟特性之差異。製作在該些層上設置由紫外線硬化樹脂所構成之保護層的相變化型光碟。將以 $\text{Ge}_x(\text{In}_w\text{Sn}_{1-w})_y\text{Te}_z\text{Sb}_{1-x-y-z}$ 表示各層之膜厚、記錄層組成之時的 x 、 y 、 z 、 w 之值表示於表-2。第 4 層是僅在比較例 2、3 中使用 GeN，於其他光碟中則使用 Ta。並且，各光碟雖然在反射率、訊號振幅、記錄感度、用以調整反覆記錄耐久性等各層膜厚多少有差異，但是應不會對在此所示之實驗結果影響太大。再者，除了無法良好執行初期結晶化或記錄消去之比較例 1、4 之光碟外，調整記錄層組成使可以持有適合於後述記錄條件之結晶化速度。

該些光碟是如下述般試驗初期結晶化。

作為初期結晶化用之雷射光是使用具有寬大約 $1\mu\text{m}$ ，長度大約為 $75\mu\text{m}$ 之形狀，波長 810nm /功率 800mW 之雷射光。然後，一面以 12m/s 旋轉上述光碟，一面使上述雷射光之長軸可垂直於被形成於上述基板上之引導溝，照射光碟。然後，依據以光碟每 1 旋轉運送量為 $50\mu\text{m}$ ，使上述雷射光在光碟半徑方向上連續性移動而試驗初期化。

比較例 4 以外之光碟為可均勻初期結晶化。但是，比較例 4 之光碟在該條件下無結晶化。雖然將線速度設為 2m/s ，雷射光功率設為 $400\text{mW} \sim 1000\text{mW}$ ，同樣地試驗初

期結晶化，但是無法取得均勻之結晶狀態。應該是因結晶化速度太慢之故。因此，比較例 4 之光碟實質上當作相變化光碟使用則有困難。

比較例 1 之光碟為可初期結晶化者，但反射率為低只有 11% 左右。即使於 10 次試驗記錄、消去之後，反射率也無變化。 $y-z$ 之值為小之時，反射率或訊號振幅變小，當作相變化光碟使用則有困難。於 S_n 之一部分或全部被置換成 I_n 之時， $y-z$ 之值和反射率的關係也有相同之傾向。

各光碟在 105°C 之環境下執行保持 3 時間之耐環境試驗(加速試驗)，於該前後測定結晶狀態反射率。加速試驗可以想像成相當於長期保存媒體。於表-2 表示結果。雖然任何光碟依據加速試驗皆有反射率下降之傾向，但下降之程度因光碟不同而有所不同。因加速試驗而產生反射率下降之程度是與(I_n 含有量- T_e 含有量)，即是 $w \times y-z$ 之值相關。因加速試驗而產生之反射率的下降率(表示於表-2 中「加速試驗後之反射率下降率」之欄)雖然是由((加速試驗前反射率)-(加速試驗後反射率))/(加速試驗前反射率)所定義，但是若將下降率抑制比 0.15 小時， $w \times y-z$ 則必須為 0.1 左右以下。當然下降率是越小越佳。

針對實施例 1~6 之光碟，於執行上述加速試驗之前，使用是瀾光碟評估裝置，以線速度 28.8m/s 如後述般記錄 EFM 隨機訊號，之後，執行是上述加速試驗，測定加速試驗前後之後述光碟特性。脈衝、記錄功率 P_w 及消去

功率僅可能選擇各個光碟抖動特性為良好之附近。

針對實施例 1~5 之光碟執行下述般之記錄。Efm 訊號所含有之長度 $3T \sim 11T$ (T 為基準時脈週期 9.6nsec) 之標記是依據各個順序連接以下所示之雷射脈衝的脈衝列之照射而所形成。

3T: 功率 P_w 長度 $1.4T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.85T$ 之脈衝。

4T: 功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝。

5T: 功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.45T$ 之脈衝，
功率 P_w 長度 $1.4T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝。

6T: 功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝。

7T: 功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.45T$ 之脈衝，
功率 P_w 長度 $1.4T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

8T:功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝
，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝
，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

9T:功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝
，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.45T$ 之脈衝
，
功率 P_w 長度 $1.4T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

10T:功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝
，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝
，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝
，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝
，
功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

11T:功率 P_w 長度 1T 之脈衝，功率 P_b 長度 1.1T 之脈衝

，

功率 P_w 長度 0.9T 之脈衝，功率 P_b 長度 1.1T 之脈衝

，

功率 P_w 長度 0.9T 之脈衝，功率 P_b 長度 1.1T 之脈衝

，

功率 P_w 長度 0.9T 之脈衝，功率 P_b 長度 1.45T 之脈衝

，

功率 P_w 長度 1.4T 之脈衝，功率 P_b 長度 0.4T 之脈衝

。

上述之各標記行程用脈衝列間是照射消去功率 P_e ，
設定成 $P_b = 0.8 \text{ mw}$ 。記錄功率 P_w 、消去功率是表是於表-2。
執行 10 次覆寫(疊寫)。

針對實施例 6 之光碟是如下述般執行記錄。Efm 訊號中所包含之長度 3T~11T(T 為基準時脈週期，9.6nsec)之標記是依據各個順序連接以下所示之雷射脈衝的脈衝列之照射而所形成。

3T:功率 P_w 長度 1.8T 之脈衝，功率 P_b 長度 1.1T 之脈衝

。

4T:功率 P_w 長度 1T 之脈衝，功率 P_b 長度 1.1T 之脈衝，

功率 P_w 長度 0.9T 之脈衝，功率 P_b 長度 0.4T 之脈衝

。

5T:功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.45T$ 之脈衝

，

功率 P_w 長度 $1.4T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

6T:功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝，

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

，

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

7T:功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝，

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.45T$ 之脈衝

，

功率 P_w 長度 $1.4T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

8T:功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝，

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

，

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

，

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

9T:功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝，

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

,

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.45T$ 之脈衝

,

功率 P_w 長度 $1.4T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

10T: 功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

,

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

,

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

,

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

,

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

11T: 功率 P_w 長度 $1T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

,

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

,

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.1T$ 之脈衝

,

功率 P_w 長度 $0.9T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $1.45T$ 之脈衝

,

功率 P_w 長度 $1.4T$ 之脈衝，功率 P_b 長度 $0.4T$ 之脈衝

。

上述之各標記形成用脈衝列間是照射消去功率 P_e ，設定成 $P_b = 0.8 \text{ mW}$ 。記錄功率 P_w 、消去功率 P_e 是表示於表 -2。再者，3T 標記形成用脈衝之照射位置是比 EFM 隨機訊號中之 3T 標記長訊號的原本開始位置僅挪開 0.2T 往前挪（比原本時刻還早），4T 標記形成用脈衝之照射位置是比 EFM 隨機訊號中之 4T 標記長訊號的原本開始位置僅挪開 0.05T 往前挪。如此一來所形成之標記是更接近於原本之隨機訊號。執行 10 次覆寫（疊寫）。

以線速度 1.2 m/s 再生各光碟之記錄部，並評估記錄訊號之特性。評估項目為 3T 標記間抖動、結晶狀態反射率。將結果表示於表 -2。3T 標記間抖動是取得 40 ns 以下之值，為可朝向實用化之特性。尤其，在實施例 1~5 之光碟中，是取得 30 nm 以下之值為最佳。再實施例 6 之光碟中雖然抖動特性多少惡化，但該是因為 Sn 含有量較多之故。

於對該些光碟執行上述之加速試驗後，再次測定不執行於加速試驗前所記錄之部分之再生的 3T 標記間抖動。將結果表示於表 -2。任一光碟之 3T 間抖動皆取得 40 ns 以下之值，為可朝向實用化之特性。尤其，實施例 1、2、4、5 之光碟是以取得 30 ns 以下之值為佳。該些光碟中非晶值標記為充分安定。在實施例 3 之光碟中多少可看到因加速試驗所引起之抖動值惡化之事態。在以示波器之再生波形觀察下應是持續執行 3T 標記之結晶化。於含有 Ge

之時，非晶質標記由其為安定。

接著，於加速試驗後執行於加速試驗前所記錄之訊號的消去操作，以示波器觀察是否可看到未完全消失。觀看到未完全消失之時，則有於長期保存所記錄之媒體後，覆寫時之訊號品質無法為充分良好之可能性。邀去操作是指將表示於表-2 之消去功率 P_e 之 DC 光 1 次照射至各光碟。結果是相對於在實施例 4、5 之光碟中被觀察到具有無完全消失之事態，實施例 1、2、3 之光碟則被觀察到良好消去狀況。可想像該是因 Ge 含有量較少，消去狀況為良好之故。

表 -2

	組成						組成 (參考)				
	x	y	z	w	y-z	wy-z	Ge	In	Sb	Sn	Te
實施例 1	0.047	0.313	0.139	0.323	0.174	-0.0379	0.047	0.101099	0.501	0.211901	0.139
實施例 2	0.027	0.302	0.156	0.394	0.146	-0.03701	0.027	0.118988	0.515	0.183012	0.156
實施例 3	0	0.252	0.113	0.635	0.139	0.04702	0	0.16002	0.635	0.09198	0.113
實施例 4	0.106	0.204	0.049	0.5	0.155	0.053	0.106	0.102	0.641	0.102	0.049
實施例 5	0.124	0.243	0.049	0	0.194	-0.049	0.124	0	0.584	0.243	0.049
實施例 6	0.121	0.328	0.132	0	0.196	-0.132	0.121	0	0.419	0.328	0.132
比較例 1	0.124	0.168	0.134	0	0.034	-0.134	0.124	0	0.574	0.168	0.134
比較例 2	0.061	0.178	0.052	1	0.126	0.126	0.061	0.178	0.709	0	0.052
比較例 3	0.011	0.254	0.067	1	0.187	0.187	0.011	0.254	0.668	0	0.067
比較例 4	0.318	0.279	0.047	0	0.232	-0.047	0.318	0	0.356	0.279	0.047
比較例 5	0.174	0.26	0	0	0.26	0	0.174	0	0.566	0.26	0
參考例 1	0.004	0.347	0.021	0.357	0.326	0.102879	0.004	0.123879	0.628	0.223121	0.021

表 - 2 (續)

	結晶狀態反射率		在加速試驗 後之反射率 下降率	功率(mW) Pe/Pw	抖動特性 (ns)		加速試驗後之 標記消去	備註
	加速 試驗前	加速 試驗後			加速試驗前	加速試驗後		
實施例 1	0.222	0.213	0.0405	9.2/34mW	25.4	24.8	良好	
實施例 2	0.198	0.189	0.0455	9.2/34mW	25	27.7	良好	
實施例 3	0.194	0.18	0.0722	9.8/36mW	28	33.6	良好	標記安定性多少惡化
實施例 4	0.223	0.2	0.1031	9.2/34mW	24.6	24.3	有未完全消失	
實施例 5	0.22	0.216	0.0182	9.2/34mW	24.5	22.9	有未完全消失	
實施例 6	0.212	0.205	0.0330	9.5/30mW	36.8	35.8	-	Sn 為多時抖動惡化傾向
比較例 1	0.108	-		-	-	-	-	反射率為低
比較例 2	0.19	0.16	0.1579	-	-	-	-	在加速試驗中反射率下降
比較例 3	0.214	0.162	0.2430	-	-	-	-	在加速試驗中反射率下降
比較例 4	-	-		-	-	-	-	不可均勻初期化
比較例 5	-	-		-	-	-	-	反覆記錄耐久性不良
參考例 1	0.278	0.234	0.1583	-	-	-	-	在加速試驗中反射率下降 之傾向

表 - 2 (續)

	膜 厚 (nm)				
	第 1 層	第 2 層	第 3 層	第 4 層	第 5 層
實施例 1	80 nm	16 nm	20 nm	2 nm	200 nm
實施例 2	80 nm	16 nm	20 nm	2 nm	200 nm
實施例 3	80 nm	16 nm	20 nm	2 nm	200 nm
實施例 4	85 nm	18 nm	23 nm	2 nm	200 nm
實施例 5	80 nm	16 nm	23 nm	2 nm	200 nm
實施例 6	80 nm	16 nm	20 nm	2 nm	200 nm
比較例 1	80 nm	16 nm	20 nm	2 nm	200 nm
比較例 2	80 nm	18 nm	27 nm	3 nm	200 nm
比較例 3	90 nm	16 nm	27 nm	3 nm	200 nm
比較例 4	80 nm	16 nm	20 nm	2 nm	200 nm
比較例 5	80 nm	15 nm	17 nm	3 nm	200 nm
參考例 1	80 nm	16 nm	20 nm	2 nm	200 nm

並且，在以透過型電子顯微鏡 (TEM) 觀察與實施例 4 幾乎相同之光碟時，確認到在結晶狀態中記錄非晶質狀態之標記。因此，執行記錄之所有實施例的光碟在結晶狀態中應記錄非晶質狀態之標記。

(比較例 5)

如下述般製作比較例 5 之光碟。

在具有溝寬 $0.5\ \mu\text{m}$ 、溝深 40nm 、溝間距 $1.6\ \mu\text{m}$ 之引導溝的直徑 120mm 、 1.2mm 厚度的碟狀聚碳酸酯基板上，藉由濺射法如下述般依序設置第 1 層至第 5 層。第 1 層是 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保護層，第 2 層是記錄層，第 3 層是 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保護層，第 4 層是 GeN 之界面層，第 5 層是 Ag 反射層。製作在該些層上設置由紫外線硬化樹脂所構成之保護層的相變化型光碟。將以 $\text{Ge}_x(\text{In}_w\text{S}_{1-w})_y\text{Te}_z\text{Sb}_{1-x-y-z}$ 表示各層之膜厚、記錄層組成之時的 x 、 y 、 z 、 w 之值表示於表 -2。之後，執行與實施例 1 相同條件之初期結晶化。

使用具有雷射波長 780nm 、 $\text{NA}0.5$ 之拾取器的光碟評估裝置，測定實施例 1 之光碟和比較例 5 之光碟的反覆覆寫耐久性。

反覆覆寫耐久性之評估條件則如同下述。

即是，記錄線速度設為 28.8m/s ，在光碟記錄 EFM 隨機訊號。使執行記錄時所使用之記錄脈衝與實施例 1 相同，將記錄功率 P_w 設為 33mW ，消去功率 P_e 設為 9mW 。

再生是以線速度 1.2m/s 所執行。10 次覆寫後之 3T 標記間抖動在實施例 1 之光碟為 25.6ns ，在比較例 5 之光碟中為 27.1ns 。2000 次覆寫後之 3T 標記間抖動在實施例 1 之光碟中為 32.1ns ，在比較例 5 之光碟中為 58.4ns ，比較例 5 之光碟是反覆記錄耐久性為差。

比較例 5 之光碟的抖動惡化之主要原因應是因反覆覆寫而使結晶化速度下降標記之消去不完全之故。另外，包

含 Te 之實施例 1 之光碟是被抑制因反覆覆寫而引起之結晶化速度下降。

(參考例 1)

參考例 1 之碟片係如以下而製作

在具有溝寬 $0.5\ \mu\text{m}$ 、溝深 $40\ \text{nm}$ 、溝間距 $1.6\ \mu\text{m}$ 之引導溝的直徑 $120\ \text{mm}$ 、 $1.2\ \text{mm}$ 厚度的碟狀聚碳酸酯基板上，藉由濺射法如下述般依序設置第 1 層至第 5 層。第 1 層是 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保護層，第 2 層是記錄層，第 3 層是 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保護層，第 4 層是 Ta 界面層，第 5 層是 Ag 反射層。製作在該些層上設置由紫外線硬化樹脂所構成之保護層的相變化型光碟。將以 $\text{Ge}_x(\text{In}_w\text{Sn}_{1-w})_y\text{Te}_z\text{Sb}_{1-x-y-z}$ 表示各層之膜厚、記錄層組成之時的 x 、 y 、 z 、 w 之值表示於表-2。之後，執行與實施例 1 相同條件之初期結晶化。

參考例 1 之光碟是在 105°C 之環境下執行維持 3 小時之耐環境試驗(加速試驗)，於該前後測定結晶狀態反射率。加速試驗後之結晶狀態反射率各為 27.8%、23.4%。當以 $(\text{加速試驗前反射率}) - (\text{加速試驗後反射率}) / (\text{加速試驗前反射率})$ 定義成因加速試驗所引起之反射率下降時，下降率則為 0.158。

標繪實施例 1~6、比較例 2、3、參考例 1 各個光碟之相對於(In-Te)量之加速試驗後的下降率(以 $(\text{加速試驗前反射率}) - (\text{加速試驗後反射率}) / (\text{加速試驗前反射率})$ 所定義之

值，表-2 中以「加速試驗後之反射率下降率」所表示之值)的曲線圖表示於第 7 圖。自第 7 圖可知當設為 $\text{In-Te} \leq 0.1$ (10 原子)時，加速時反射率則被抑制在 0.15 (15%) 以內。

(實施例 7~12，比較例 6)

依據射出成形形成軌道 $0.74 \mu\text{m}$ 、厚度 0.6mm 之聚碳酸酯述之基板，使用於以下之實驗例中。形成於基板之溝寬大約為 $0.31 \mu\text{m}$ ，溝深為大約 28nm 。溝形狀不論哪一個皆是以使用波長 441.6nm 之 He-Cd 雷射光之 U 溝近似之光學折射法所取得。

接著，在基板上依序形成 65nm 之 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保護層、 2nm 之 Y_2O_3 層、 12nm 之 $\text{Ge}_7\text{In}_6\text{Sb}_{56}\text{Sn}_{24}\text{Te}_7$ 記錄層、 2nm 之 Y_2O_3 層層、 12nm 之 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保護層、 2nm 之 Ta 界面層、 200nm 之 Ag 反射層、大約 $4 \mu\text{m}$ 之紫外線硬化樹脂層。Ta 層是用以防止 S 擴散於 Ag 反射層中之界面層。

各層之成膜是在不解除真空之環境下，藉由濺射法依序疊層在上述基板上。但是，紫外線硬化述之層是依據旋轉塗層法而被塗布。之後，藉由黏接劑將未成膜之同樣 0.6mm 厚基板貼合成上述記錄層可成為內側般。(實施例 7)

同樣地，在基板上依序形成 60nm 之 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保護層、 2nm 之 Y_2O_3 層、 12nm 之 $\text{Ge}_7\text{In}_6\text{Sb}_{56}\text{Sn}_{24}\text{Te}_7$ 記

錄層、14nm 之 Y_2O_3 層、2nm 之 Ta 界面層、200nm 之 Ag 反射層、大約 $4\mu m$ 之紫外線硬化樹脂層。TA 層是用以防止 S 擴散於 Ag 反射層中之界面層。

各層之成膜是在不解除真空之環境下，藉由濺射法依序疊層在上述基板上。但是，紫外線硬化述之層是依據旋轉塗層法而被塗布。之後，藉由黏接劑將未成膜之同樣 0.6mm 厚基板貼合成上述記錄層可成為內側般。(實施例 8)

同樣地，在基板上依序形成 70nm 之 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 保護層、13nm 之 $Ge_7In_6Sb_{56}Sn_{24}Te_7$ 記錄層、14nm 之 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 保護層、2nm 之 Ta 界面層、200nm 之 Ag 反射層、大約 $4\mu m$ 之紫外線硬化樹脂層。TA 層是用以防止 S 擴散於 Ag 反射層中之界面層。

各層之成膜是在不解除真空之環境下，藉由濺射法依序疊層在上述基板上。但是，紫外線硬化述之層是依據旋轉塗層法而被塗布。之後，藉由黏接劑將未成膜之同樣 0.6mm 厚基板貼合成上述記錄層可成為內側般。(實施例 9)

同樣地，製作以使用 GeN 層取代實施例 7 中之 Y_2O_3 層的光碟。(實施例 10)

同樣地，製作以使用 ZnO 層取代實施例 7 中之 Y_2O_3 層的光碟。(實施例 11)

同樣地，製作以使用 $(ZnS)_{80}(CeO_2)_{20}$ 層取代實施例 7 中之 Y_2O_3 層的光碟。(實施例 12)

同樣地，製作以使用 $\text{Ge}_5\text{Sb}_{72}\text{Te}_{23}$ 層取代實施例 7 中之 $\text{Ge}_7\text{In}_6\text{Sb}_{56}\text{Sn}_{24}\text{Te}_7$ 層的光碟。(比較例 6)

各層膜厚測定成膜率之後，依據濺射成膜時間而予以控制。記錄層組成是使用依據藉由另外化學分析(原子吸光分析)所求出螢光 X 線法之各元素螢光強度的絕對組成而校正後之值。

接著，執行初期結晶化。作為初期結晶化所使用之雷射光，是使用集光於長軸大約 $75\mu\text{m}$ 、短軸大約 $1\mu\text{m}$ 的波長 810nm 之長橢圓形狀的雷射光。然後，一面旋轉光碟，一面使上述雷射光之長軸可垂直於被形成在是上述基板之引導溝而照射至光碟上，依據以光碟每 1 旋轉運送量為 $50\mu\text{m}$ ，使上述雷射光在光碟半徑方向上連續性移動而執行初期結晶化。

實施例 7、9 之光碟為線速度 30m/s 、雷射功率被設為 1500mW ，實施例 8 之光碟為線速度 30m/s 、雷射功率被設為 1800mW ，比較例 6 之光碟為線速度 3m/s 、雷射功率被設為 500mW 。

記錄再生評估是使用 PULSTEC 公司製 DDU1000(波長約 650nm 、 $\text{NA} = 0.65$ 、光點形狀為 $1/e^2$ 強度 $0.86\mu\text{m}$ 之圓形)。將 DVD 之標準線速度 3.49m/s 當作 1 倍速，評估 10 倍速時之記錄特性。

各線速度中之資料基準時脈週期是被設為相對於 1 倍速中之資料基準時脈週期 38.2nsec ，在線速度為反比例者。

再生是在尤其不特別禁止之下，以 1 倍速執行。將來自 DDU1000 之輸出訊號通過截止於 5~20kHz 之某高頻通過濾波器後，以時間間隔分析器(橫河電機公司製)測定抖動。再生功率 P_r 設為 0.6mW。

用以控制記錄脈衝分割方法之邏輯電平之生成，是使用任意訊號發生器(AWG710、SONY TEKTRONIX 公司製)。自同訊號發生器輸入相對於上述測試機之雷射驅動器的閘極訊號而作為 ECL 電平之邏輯訊號。

對於實施例 7~12 之光碟，在使線速度為 10 倍速中將 EFM+隨機資料覆寫記錄至 2000 次為止，測定該記錄資料之資料對時脈抖動(Data to clock jitter，以下將在基準時脈週期 T 規格化，以 %值所表示者單稱為抖動、jitter。)

各標記長記錄用之脈衝列之設定則為下述般。將用以記錄 nT 之標記的光照射時間分割成 α_1T 、 β_1T 、 α_2T 、 β_2T 、 $\dots$ 、 α_mT 、 β_mT (m 為脈衝分割數， T 為基準時脈週期)之順序，在 $\alpha_iT(1 \leq i < m)$ 之時間內照射記錄功率 P_w 之記錄光，在 $\beta_iT(1 \leq i < m)$ 之時間內照射偏壓功率 P_b 之記錄光。該些值是選擇各光碟中之抖動值可成為較佳，實施例 7 和實施例 9~12 之光碟是如同表-3，實施例 8 之光碟是如同表-4。雖然依據標記長不同，將脈衝列之照射時間僅比 EFM+訊號中之該標記長的原本開始時間延遲某時間，但是將該時間表記於「延遲時間」之欄。使照射時間延遲之時定義為+，使提早之時定義

爲 - 。 值 是 以 時 脈 週 期 而 被 規 格 化 。 作 爲 依 據 設 置 延 遲 時 間 而 所 形 成 之 標 記 ， 是 越 接 近 理 想 性 之 EFM+ 隨 機 訊 號 ， 抖 動 爲 越 佳 。 對 標 記 間 部 (記 載 於 表 之 外 的 部 分) 照 射 消 去 P_e 。 實 施 例 7 、 實 施 例 10 ~ 12 之 光 碟 是 設 爲 P_w 爲 23mW ， P_b 爲 0.5mW ， P_e 爲 6.6mW 。 實 施 例 8 之 光 碟 是 設 爲 P_w 爲 28mW ， P_b 爲 0.5mW ， P_e 爲 8mW 。 實 施 例 9 之 光 碟 是 設 爲 P_w 爲 23mW ， P_b 爲 0.5mW ， P_e 爲 6.2mW 。 雷射功率是選擇各光碟爲最適當之值。

表 -3

標記長	m	延遲時間	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\alpha 4$	$\beta 4$	$\alpha 5$	$\beta 5$
3T	1	-0.13	1.33	0.73								
4T	1	0.00	1.67	1.53								
5T	2	-0.20	1.33	1.13	1.07	0.73						
6T	2	-0.07	1.33	1.67	1.27	0.73						
7T	2	0.00	1.33	2.00	1.80	0.73						
8T	3	0.00	1.33	1.67	1.33	1.00	1.00	0.73				
9T	3	0.00	1.33	1.67	1.33	1.67	1.20	0.73				
10T	3	0.00	1.33	1.67	1.33	2.00	1.80	0.73				
11T	4	0.00	1.33	1.67	1.33	1.67	1.33	1.00	1.00	0.73		
14T	5	0.00	1.33	1.67	1.33	1.67	1.33	1.67	1.33	1.00	1.00	0.73

表 - 4

標記長	m	延遲時間	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\alpha 4$	$\beta 4$	$\alpha 5$	$\beta 5$
3T	1	-0.27	1.33	0.00								
4T	1	-0.07	1.67	1.00								
5T	2	-0.13	1.33	1.00	1.00	0.13						
6T	2	0.00	1.33	1.60	1.20	0.13						
7T	2	0.00	1.33	1.93	1.73	0.13						
8T	3	0.00	1.33	1.67	1.33	0.80	1.00	0.13				
9T	3	0.00	1.33	1.67	1.33	1.60	1.20	0.13				
10T	3	0.00	1.33	1.67	1.33	1.93	1.80	0.13				
11T	4	0.00	1.33	1.67	1.33	1.67	1.33	0.80	1.00	0.13		
14T	5	0.00	1.33	1.67	1.33	1.67	1.33	1.67	1.33	0.80	1.00	0.13

將實施例 7～10 之光碟之反覆耐久性試驗結果表示於第 8 圖。於第 8 圖中，橫軸為覆寫次數。實際上第 1 次為對未記錄初期結晶狀態之光碟的記錄，第 2 次以後成為覆寫。(以後，第 9 圖、第 10 圖、第 12 圖中也相同)即使在任一之實施例中，到 1000 次為止之抖動惡化是 2% 左右以下為佳。實施例 9 之光碟雖然抖動值上升至 12.5%，但是，實施例 7 和實施例 8 之光碟是抖動值在 10% 以下，因反覆記錄所引起之惡化為較小。即是，當將 Y_2O_2S 連接於 Ge-In-Sb-Sn-Te 系記錄層而予以設置時，則有反覆記錄耐久性極大被改善之傾向。即使於實施例 10 之光碟中，

2000 次覆寫後之抖動值也是為 10%以下，改善反覆記錄耐久性。另外，雖然不被圖示於第 8 圖之實施例 11、實施例 12 之光碟，有反覆路耐久性比實施例 9 之光碟惡化之結果，但是該也在至少數百次程度則為安定，為充分實用性。然後，對於該些光碟，依據又執行保護層或層構成之最佳化，則可安定 1000 次以上抖動。

接著，測定實施例 7 和實施例 10 之光碟 10 次後覆寫後之訊號振幅。將任一者 P_w 設為 23mW， P_b 設為 0.5mW， P_e 設為 6.6mW。當以(標記間部反射率)-(14T 標記部反射率)定義訊號振幅之時，訊號振幅之值在實施例 7 和實施例 10 中各有 0.151 和 0.144 之差。即是，可知於 Ge-In-Sb-Sn-Te 系記錄層中使用 Y_2O_3S 比使用 GeN 之時，訊號振幅為大且優良之故。該些值是將光碟和雷射頭之傾斜當作最佳值而執行記錄再生之結果。訊號振幅之差在以更嚴格之條件記錄時等，則大大影響訊品質。

接著，針對實施例 7 和實施例 8 之光碟，實施在 100℃ 環境下保持 1 小時之耐環境試驗(以下，稱為耐環境試驗 1)，將耐環境試驗 1 前後之反覆記錄耐久性之測定結果表示於第 9 圖、第 10 圖。圖中之「檔案」是指於以環境試驗 1 之前所記錄之反覆記錄耐久性試驗，僅於耐環境試驗 1 後再生被規定次數反覆記錄之序號之時的結果。實施例 7、8 之光碟是非晶值標記的安定性或反覆記錄耐久性對於經時變化不會造成問題。

對於實施例 7、8 和比較例 6 之光碟，執行在溫度 80

℃、溼度 85%RH 之環境下保持 90 時間之耐環境試驗(以下稱為耐環境試驗 2)。雖然在實施例 7、8 之光碟無發生膜剝落，但是在比較例 6 之光碟中則發現膜剝落。對於比較例 6 之光碟，尤其以示波器觀察耐環境試驗 2 後雷射照射之部分時，多出現應為膜剝落之原因的反射率降下部分。具體而言，例如以 4 倍速之線速度照射 8mW 之 DC 光之時，則多數出現反射率下降部分。實施例 7、8 之光碟則完全無如此之現象。即是，接連於以往 SbTe 共晶系組成之材料而設置 Y_2O_2S 之時，有層間之密著性產生問題之情形，接連 Ge-In-Sb-Sn-Te 系材料而設置 Y_2O_2S 之時，層間之密著性則無問題。雖然實施例 8 之光碟以耐環境試驗 2 相同之溫度和溼度之環境，持續執行耐環境試驗 250 小時，但卻無膜剝落等之問題。之後，對實施例 8 之光碟執行與上述耐環境性試驗 1 相同之測定時，與耐環境試驗 1 之情形幾乎無差異。

(實施例 13、14)

依據射出成形形成軌道 $0.74\mu m$ 、厚度 $0.6mm$ 之聚碳酸酯述之基板，使用於以下之實驗例中。形成於基板之溝寬大約為 $0.31\mu m$ ，溝深為大約 $28nm$ 。溝形狀不論哪一個皆是以使用波長 $441.6nm$ 之 He-Cd 雷射光之 U 溝近似之光學折射法所取得。

接著，在基板上依序形成 $40nm$ 之 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 保護層、 $2nm$ 之 $(Y_2O_2S)_{90}(ZnO)_{10}$ 層、 $10nm$ 之

$\text{Ge}_7\text{In}_6\text{Sb}_{56}\text{Sn}_{24}\text{Te}_7$ 記錄層、14nm 之 $(\text{Y}_2\text{O}_3\text{S})_{90}(\text{ZnO})_{10}$ 層、2nm 之 Ta 界面層、200nm 之 Ag 反射層、大約 $4\mu\text{m}$ 之紫外線硬化樹脂層。Ta 層是用以防止 S 擴散於 Ag 反射層中之界面層。

各層之成膜是在不解除真空之環境下，藉由濺射法依序疊層在上述基板上。但是，紫外線硬化之層是依據旋轉塗層法而被塗布。之後，藉由黏接劑將未成膜之同樣 0.6mm 厚基板貼合成上述記錄層可成為內側般。(實施例 13)

同樣地，在基板上依序形成 60nm 之 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保護層、2nm 之 $(\text{Y}_2\text{O}_3\text{S})_{90}(\text{ZnO})_{10}$ 層、12nm 之 $\text{Ge}_7\text{In}_6\text{Sb}_{56}\text{Sn}_{24}\text{Te}_7$ 記錄層、14nm 之 $(\text{Y}_2\text{O}_3\text{S})_{90}(\text{ZnO})_{10}$ 層、2nm 之 Ta 界面層、200nm 之 Ag 反射層、大約 $4\mu\text{m}$ 之紫外線硬化樹脂層。之後，藉由黏接劑將未成膜之同樣 0.6mm 厚基板貼合成上述記錄層可成為內側般。(實施例 14)

各層膜厚測定成膜率之後，依據濺射成膜時間而予以控制。記錄層組成是使用依據藉由另外化學分析(原子吸光分析)所求出螢光 X 線法之各元素螢光強度的絕對組成而校正後之值。

接著，執行初期結晶化。作為初期結晶化所使用之雷射光，是使用集光於長軸大約 $75\mu\text{m}$ 、短軸大約 $1\mu\text{m}$ 的波長 810nm/功率 1200mW 之長橢圓形狀的雷射光。然後，一面以 30m/s 旋轉光碟，一面使上述雷射光之長軸可垂

直於被形成在是上述基板之引導溝而照射至光碟上，依據以光碟每 1 旋轉之送量為 $50\mu\text{m}$ ，使上述雷射光在光碟半徑方向上連續性移動而執行初期結晶化。

記錄再生評估是使用 PULSTEC 公司製 DDU1000 測試機(波長約 650nm 、 $\text{NA} = 0.65$ 、光點形狀為 $1/e^2$ 強度 $0.86\mu\text{m}$ 之圓形)。將 DVD 之標準線速度 3.49m/s 當作 1 倍速，評估 10 倍速時之記錄特性。

各線速度中之資料基準時脈週期是被設為相對於 1 倍速中之資料基準時脈週期 38.2nsec ，在線速度下為反比例者。

再生是在尤其不特別禁止之下，以 1 倍速執行。將來自 DDU1000 之輸出訊號通過截止於 $5\sim 20\text{kHz}$ 之某高頻通過濾波器後，以時間間隔分析器(橫河電機公司製)測定抖動。再生功率 P_r 設為 0.6mW 。

用以控制記錄脈衝分割方法之邏輯電平之生成，是使用任意訊號發生器(AWG710、SONY TEKTRONIX 公司製)。自同訊號發生器輸入相對於上述測試機之雷射驅動器的閘極訊號而作為 ECL 電平之邏輯訊號。

對實施例 13 和實施例 14 之光碟，測定在 100°C 之環境下執行保持 1 小時之耐環境試驗 1 的該耐環境試驗 1 前後之記錄特性。將線速度設為 10 倍速，記錄 EFM+隨機資料，測定該記錄資料之抖動等。

各標記長記錄用之脈衝列之設定則為下述般。將用以記錄 nT 之標記的光照射時間分割成 $\alpha_1 T$ 、 $\beta_1 T$ 、 $\alpha_2 T$ 、

β_2T 、 $\dots$ 、 α_1T 、 β_1T 、 $\dots$ 、 α_mT 、 β_mT (m 為脈衝分割數， T 為基準時脈週期)之順序，在 $\alpha_1T(1 \leq i < m)$ 之時間內照射記錄功率 P_w 之記錄光，在 $\beta_1T(1 \leq i < m)$ 之時間內照射偏壓功率 P_b 之記錄光。該些值之設定是如同表 -5。雖然依據標記長不同，將脈衝列之照射時間僅比 EFM+訊號中之該標記長的原本開始時間延遲某時間，但是將該時間表記於「延遲時間」之欄。使照射時間延遲之時定義為+，使提早之時定義為-。值是以時脈週期而被規格化。作為依據設置延遲時間而所形成之標記，是越接近理想性之 EFM+隨機訊號，抖動為越佳。對標記間部(記載於表之外的部分)照射消去能量 P_e 。

表 -5

標記長	m	延遲時間	α_1	β_1	α_2	β_2	α_3	β_3	α_4	β_4	α_5	β_5
3T	1	-0.27	1.33	0.00								
4T	1	-0.07	1.67	1.00								
5T	2	-0.13	1.33	1.00	1.00	0.13						
6T	2	0.00	1.33	1.60	1.20	0.13						
7T	2	0.00	1.33	1.93	1.73	0.13						
8T	3	0.00	1.33	1.67	1.33	0.80	1.00	0.13				
9T	3	0.00	1.33	1.67	1.33	1.60	1.20	0.13				
10T	3	0.00	1.33	1.67	1.33	1.93	1.80	0.13				
11T	4	0.00	1.33	1.67	1.33	1.67	1.33	0.80	1.00	0.13		
14T	5	0.00	1.33	1.67	1.33	1.67	1.33	1.67	1.33	0.80	1.00	0.13

使記錄功率 P_w 予以變化而測定上述耐環境試驗 1 後 2 次覆寫記錄時之抖動特性。 P_b 是設為 0.5mW ， P_e 是設為 8mW 。將結果表示於第 11 圖。實施例 13 之光碟雖然有抖動成為 10%以下之功率，但是實施例 14 之光碟是不成為 10%以下。對於耐環境試驗 1 前後之至 1000 次左右之覆寫，是耐環境試驗 1 後之反覆覆寫試驗中之第 2 次記錄(架第 2 次記錄)的抖動最為惡化，並且因當反覆覆寫時抖動暫時下降(參照後述之第 12 圖)，故以將該第 2 次記錄之抖動議至為低則較佳。因此，可以說實施例 13 是比實施例 14 之光碟具有更高性能。

並且，於實施例 13 中，於耐環境試驗 1 後，在耐環境試驗 1 前所被記錄之訊號上，覆寫之時的最初覆寫(檔案第 2 次記錄)中之抖動惡化也同樣被抑制成較低。如此之光碟可以說在長期間使用時信賴性更高。

再者，以實施例 13 和實施例 14 表較耐環境試驗 1 前之第 10 次覆寫後之序號強度。 P_w 設為 28mW ， P_e 設為 8mW ， P_b 設為 0.5mW ，訊號振幅即是((標記間部反射率)-(標記部反射率))在實施例 13 中設為 0.161，實施例 14 中設為 0.161，為相同。僅有薄化記錄層時，雖然訊號強度變小，但是當薄化記錄層時，同時依據也薄化射入側保護層，則不會使訊號強度變小，可以改善耐環境試驗 1 後之記錄特性。

再者，於第 12 圖表示當將 P_w 設為 28mW ， P_e 設為 8mW ， P_b 設為 0.5mW 之時的實施例 13 之光碟的 2000 次

爲止之反覆記錄耐久性，由圖可清楚表示出抖動是在所有覆寫次數中成爲 10%以下，對於長期間使用的反覆覆寫有信賴性高之特性。並且，可知於耐環境試驗 1 後再生上述耐環境試驗 1 前 1 次記錄之部分時，抖動爲 7%，並非完全惡化。即是，非晶質標記之保存安定性也相當充分。接著，於耐環境試驗 1 前後測定上述耐環境試驗 1 前 10 次覆寫部分之反射率。其結果，實施例 13 之光碟是反射率各爲 0.234 和 0.229。另外，實施例 14 之光碟是反射率各爲 0.246 和 0.234。當以 $((\text{耐環境試驗 1 前反射率}) - (\text{耐環境試驗 1 後反射率})) / (\text{耐環境試驗 1 前反射率})$ 定義因耐環境試驗 1 而引起之反射率下降時，反射率下降率則在實施例 13 中成爲 0.021 左右，在實施例 14 中成爲 0.049 左右，實施例 13 是反射率之下降率爲小。即是，可知依據薄化記錄層，可縮小因耐環境試驗 1 所引起之反射率下降率。

(實施例 15)

爲了表示依據相對於本發明所使用之相變化記錄材料的電抗變化之記錄可能性，執行以下實驗。

以濺射在直徑 120 之聚碳酸酯基板上製作 50nm 膜厚之 $\text{Ge-In-Sn-Te-Sb}(\text{Ge}_x(\text{In}_w\text{Sn}_{1-w})_y\text{Te}_z\text{Sb}_{1-x-y-z})$ 中，
 $w=0.189$ ， $x=0.056$ ， $y=0.301$ ， $z=0.073$) 非晶質膜。

測定上述非晶質膜之電阻率後，使該非晶質膜予以結晶化，測定結晶化後之膜的電阻率。

爲了初期結晶化，使用具有寬大約 $1\mu\text{m}$ /長度約爲 $75\mu\text{m}$ ，波長爲 810nm ，工率爲 1040Mw 之雷射光。然後，一面以 12m/s 之線速度使被形成在上述基板上之 Ge-In-Sn-Te-Sb 非晶質膜旋轉，一面使上述雷射光之長軸垂直於被形成在是上述基板之引導溝，而將是灑雷射光照射至上述非晶質膜上。並且，依據以每 1 旋轉運送量爲 $50\mu\text{m}$ 使上述雷射光在半徑方向上連續移動，執行初期結晶化。

爲了執行電阻測定使用台愛因司斯公司(ダイイン スツルメント 社)製電阻率側定裝置 MP (MCP - T350)。

結晶化之電阻率爲 $1.36 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 。結晶化後之電阻率爲 $0.95 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 。自該結果可知在非晶質狀態和結晶狀態之間產生接近 3 位數之電阻率變化。因此，可知本發明所使用之相變化記錄材料，是非晶質狀態和結晶狀態的相變化中之電阻率差異爲大，可適用於執行電阻變化之記錄的重寫型資訊記錄用媒體。

(實施例 16)

依據射出成形形成軌道 $0.74\mu\text{m}$ 、厚度 0.6mm 之聚碳酸酯述之基板，使用於以下之實驗例中。形成於基板之溝寬大約爲 $0.31\mu\text{m}$ ，溝深爲大約 28nm 。溝形狀不論哪一個皆是以使用波長 441.6nm 之 He-Cd 雷射光之 U 溝近似之光學折射法所取得。

接著，在基板上依序形成 65nm 之 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 保

護層、2nm 之 Y_2O_2S 層、15nm 之 $Ge_5In_{8.5}Sb_{52}Sn_{24}Te_{10.5}$ 記錄層、17nm 之 Y_2O_2S 層、2nm 之 Mo 界面層、200nm 之 Ag 反射層、大約 $4\mu m$ 之紫外線硬化樹脂層。Mo 層是用以防止 S 擴散於 Ag 反射層中之界面層。

各層之成膜是在不解除真空之環境下，藉由濺射法依序疊層在上述基板上。但是，紫外線硬化之層是依據旋轉塗層法而被塗布。之後，藉由黏接劑將未成膜之同樣 0.6mm 厚基板貼合成上述記錄層可成為內側般。

各層膜厚測定成膜率之後，依據濺射成膜時間而予以控制。記錄層組成爲濺射靶之組成。

接著，執行初期結晶化。作為初期結晶化所使用之雷射光，是使用集光於長軸大約 $75\mu m$ 、短軸大約 $1\mu m$ 的波長 810nm/功率 1200mW 之長橢圓形狀的雷射光。然後，一面以 16m/s 旋轉光碟，一面使上述雷射光之長軸可垂直於被形成在是上述基板之引導溝而照射至光碟上，依據以光碟每 1 旋轉之送量爲 $50\mu m$ ，使上述雷射光在光碟半徑方向上連續性移動而執行初期結晶化。

記錄再生評估是使用 PULSTEC 公司製 ODU1000 測試機(波長約 650nm、 $NA = 0.65$ 、光點形狀爲 $1/e^2$ 強度 $0.86\mu m$ 之圓形)。將 DVD 之標準線速度 3.49m/s 當作 1 倍速，評估 8 倍速時之記錄特性。

各線速度中之資料基準時脈週期是被設爲相對於 1 倍速中之資料基準時脈週期 38.2nsec，在線速度下爲反比例者。

再生是在尤其不特別禁止之下，以 1 倍速執行。將來自 ODU1000 之輸出訊號通過截止於 5~20kHz 之某高頻通過濾波器後，以時間間隔分析器(橫河電機公司製)測定抖動。再生功率 P_r 設為 0.6mW。

用以控制記錄脈衝分割方法之邏輯電平之生成，是使用任意訊號發生器(AWG710、SONY TEKTRONIX 公司製)。自同訊號發生器輸入相對於上述測試機之雷射驅動器的閘極訊號而作為 ECL 電平之邏輯訊號。

對於實施例 16 之光碟，將線速度設為 8 倍速，10 次覆寫 EFM+隨機資料，測定該記錄資料之抖動等。

各標記長記錄用之脈衝列之設定則為下述般。將用以記錄 nT 之標記的光照射時間分割成 α_1T 、 β_1T 、 α_2T 、 β_2T 、 $\dots$ 、 α_mT 、 β_mT (m 為脈衝分割數， T 為基準時脈週期)之順序，在 $\alpha_iT(1 \leq i < m)$ 之時間內照射記錄功率 P_w 之記錄光，在 $\beta_iT(1 \leq i < m)$ 之時間內照射偏壓功率 P_b 之記錄光。該些值之設定是如同表-6。雖然依據標記長不同，將脈衝列之照射時間僅比 EFM+訊號中之該標記長的原本開始時間延遲某時間，但是將該時間表記於「延遲時間」之欄。使照射時間延遲之時定義為+，使提早之時定義為-。值是以時脈週期而被規格化。作為依據設置延遲時間而所形成之標記，是越接近理想性之 EFM+隨機訊號，抖動為越佳。對標記間部(記載於表之外的部分)照射消去 P_e 。 P_e 是設為 7.6mW， P_b 是設為 0mW。

表 - 6

標記長	m	延遲時間	$\alpha 1$	$\beta 1$	$\alpha 2$	$\beta 2$	$\alpha 3$	$\beta 3$	$\alpha 4$	$\beta 4$	$\alpha 5$	$\beta 5$	$\alpha 6$	$\beta 6$	$\alpha 7$	$\beta 7$
3T	1	-0.27	1.27	0.00												
4T	2	0.00	0.80	1.33	0.40	0.13										
5T	2	-0.07	0.80	1.33	1.00	0.13										
6T	3	0.00	0.80	1.33	0.67	0.60	0.80	0.00								
7T	3	0.00	0.80	1.33	0.67	1.27	1.00	0.13								
8T	4	0.00	0.80	1.33	0.67	1.33	0.67	0.60	0.80	0.00						
9T	4	0.00	0.80	1.33	0.67	1.33	0.67	1.27	1.00	0.13						
10T	5	0.00	0.80	1.33	0.67	1.33	0.67	1.33	0.67	0.60	0.80	0.00				
11T	5	0.00	0.80	1.33	0.67	1.33	0.67	1.33	0.67	1.27	1.00	0.13				
14T	7	0.00	0.80	1.33	0.67	1.33	0.67	1.33	0.67	1.33	0.67	1.33	0.67	0.60	0.80	0.00

將結果，表示於第 13 圖。存在抖動成爲 10%以下之功率範圍，爲可實用化之特性。

【產業上之利用可行性】

若依據本發明，則可以取得在高速下消去記錄，具有抖動特性等優良之記錄訊號，並記錄訊號之保存安定性高，且因長期保存而引起之記錄訊號品質經時變化(例如反射率下降)爲小之相變化記錄材料，及使用上述材料之資訊記錄用媒體。再者，即使於長期保存所記錄之資訊記錄用媒體後執行覆寫，亦可以取得優良之記錄訊號特性。

雖然使用特定態樣詳細說明本發明，但是只要不脫離本發明之主旨和範圍，該項技術者作各種變更及變形均屬於本發明。

並且，作為本發明說明書之揭示，在此引用為本案主張優先權基礎之日本特許願 2003-125803 號(2003 年 4 月 30 日申請)之全說明書的揭示內容。

【圖式簡單說明】

第 1 圖是表示光學性資訊記錄用媒體之層構造的模式圖。

第 2 圖是表示光學性資訊記錄用媒體之記錄方法中之記錄光之功率特性曲線的模式圖。

第 3 圖是表示重寫型資訊記錄之記錄時或消去時之溫度履歷的概念圖。

第 4 圖是表示不揮發性記憶體之 1 單元之構造的模式圖。

第 5 圖是表示光學性資訊記錄用媒體之層構造的模式圖。

第 6 圖是表示光學性資訊記錄用媒體之層構造的模式圖。

第 7 圖是表示相對於(In-Te)量之加速時反射率下降的曲線圖。

第 8 圖是表示光學性資訊記錄用媒體之反覆覆寫特性。

第 9 圖 是 表 示 光 學 性 資 訊 記 錄 用 媒 體 之 反 覆 覆 寫 特 性
。

第 10 圖 是 表 示 光 學 性 資 訊 記 錄 用 媒 體 之 反 覆 覆 寫 特
性 。

第 11 圖 是 表 示 光 學 性 資 訊 記 錄 用 媒 體 之 反 覆 抖 動 特
性 。

第 12 圖 是 表 示 光 學 性 資 訊 記 錄 用 媒 體 之 反 覆 覆 寫 特
性 。

第 13 圖 是 表 示 光 學 性 資 訊 記 錄 用 媒 體 之 反 覆 抖 動 特
性 。

主 要 元 件 符 號 說 明 :

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 上 部 電 極 |
| 2 | 下 部 電 極 |
| 4 | 加 熱 部 |
| 5 | 可 逆 變 化 部 |
| 10 | 絕 緣 體 |

伍、中文發明摘要

發明之名稱：相變化記錄材料及資訊記錄用媒體

提供可在高速下消去記錄，記錄訊號特性為優良，且記錄訊號之保存安定性高，即使在長期保存後所記錄之訊號的反射率也為小，即使再次執行覆寫亦可以表示優良記錄訊號特性之相變化記錄材料，及使用上述材料之資訊記錄用媒體。

其特徵為以 $\text{Ge}_x(\text{In}_w\text{Sn}_{1-w})_y\text{Te}_z\text{Sb}_{1-x-y-z}$

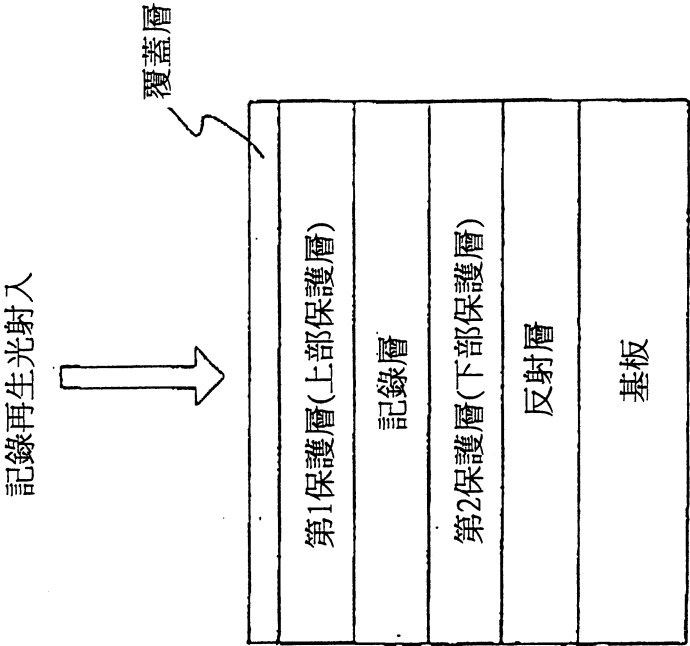
(但是，Sb 之含有量是比 Ge 之含有量、In 之含有量、Sn 之含有量及 Te 之含有量中之任一者還多，表示原子數比之 x 、 y 、 z 及 w 是滿足 (i) $0 \leq x \leq 0.3$ 、(ii) $0.07 \leq y-z$ 、(iii) $w \times y-z \leq 0.1$ 、(iv) $0 < z$ 、(v) $(1-w) \times y \leq 0.35$ 、(vi) $0.35 \leq 1-x-y-z$)

所表示之組成為主成分。

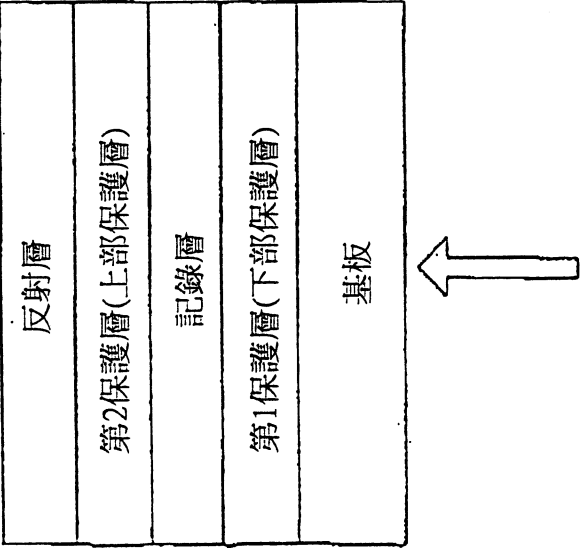
陸、英文發明摘要

發明之名稱：

第1圖



(b)

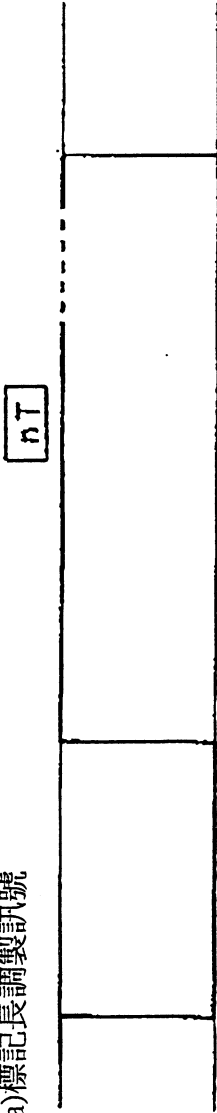


記錄再生光射入

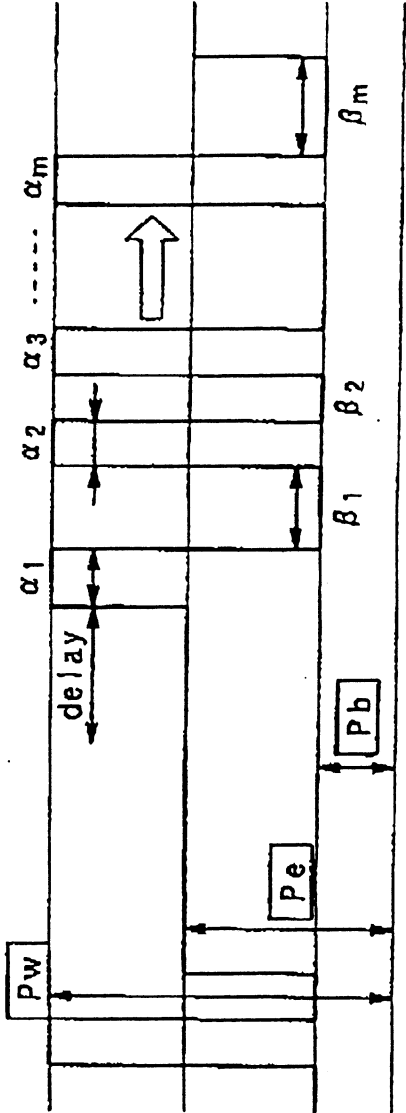
(a)

第2圖

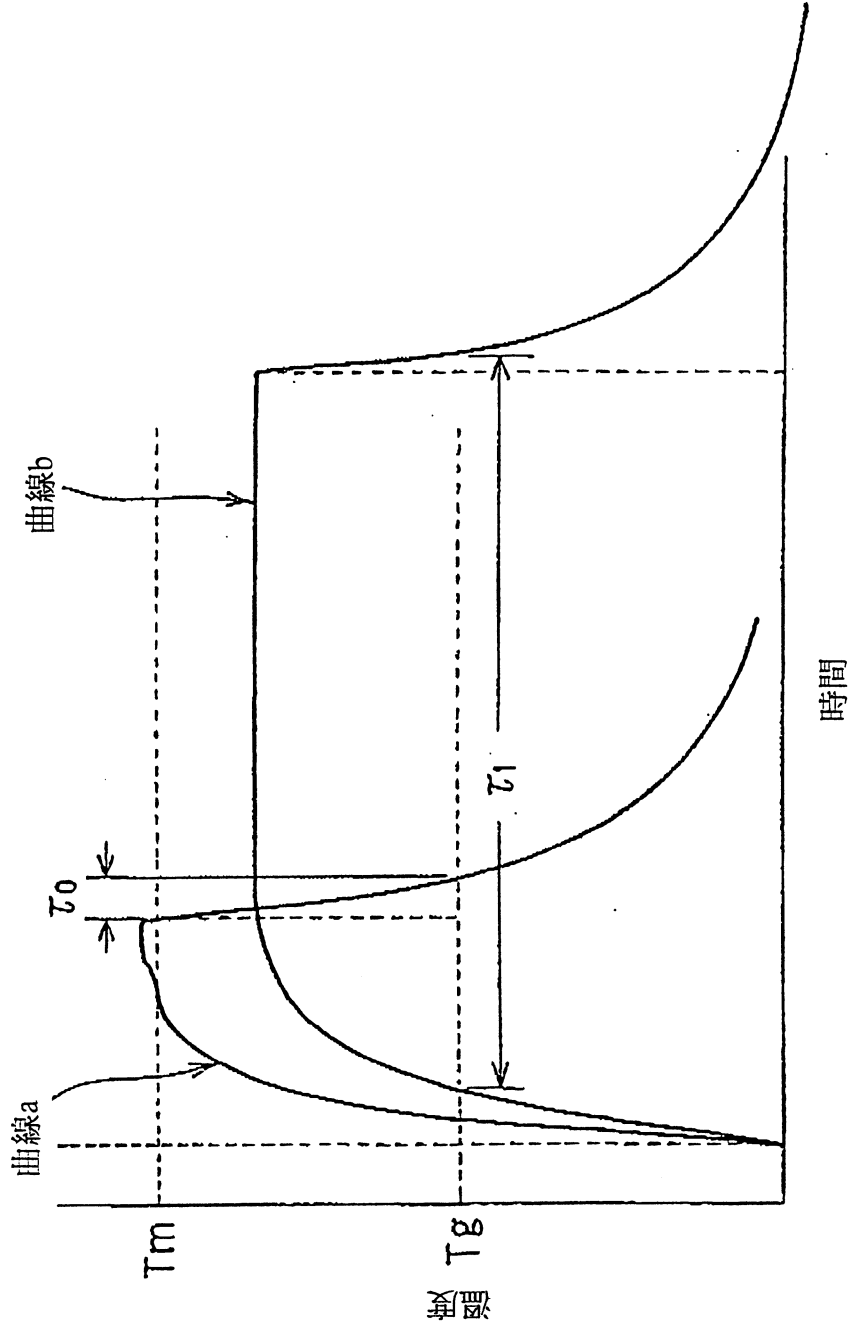
(a)標記長調製脈衝



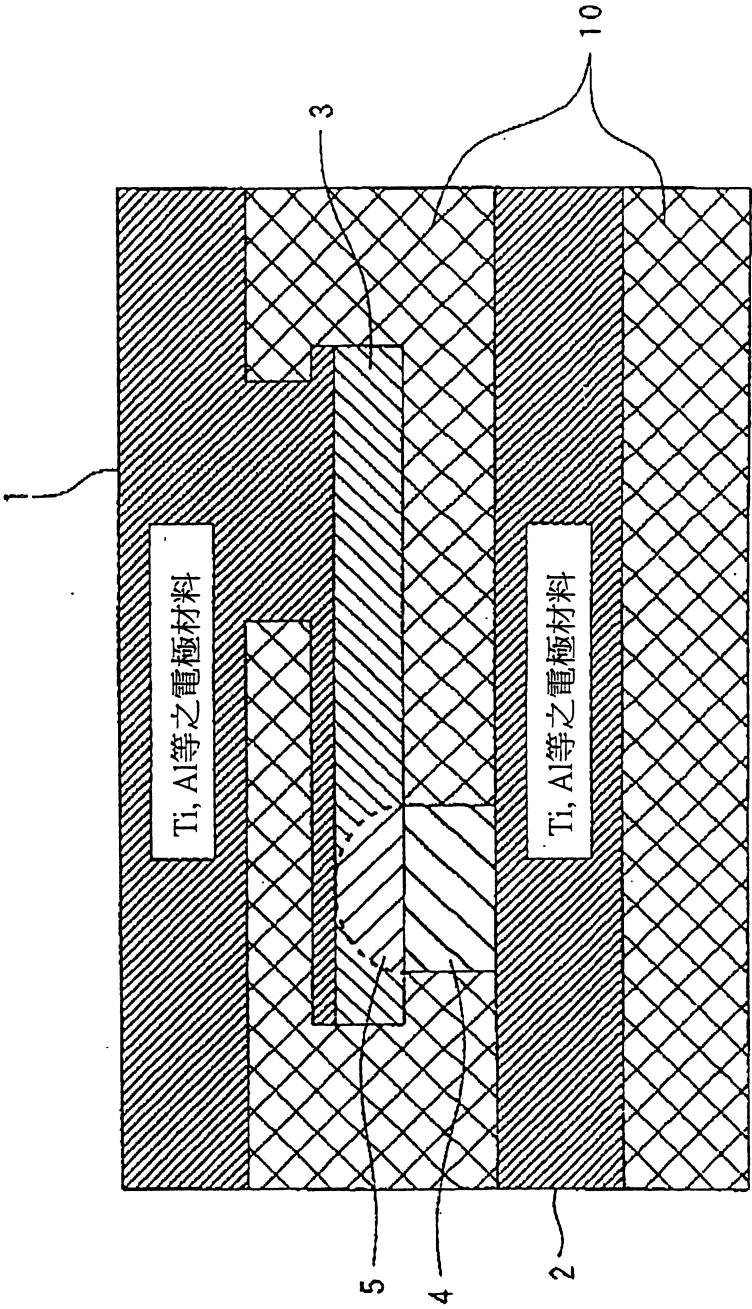
(b)分割記錄脈衝



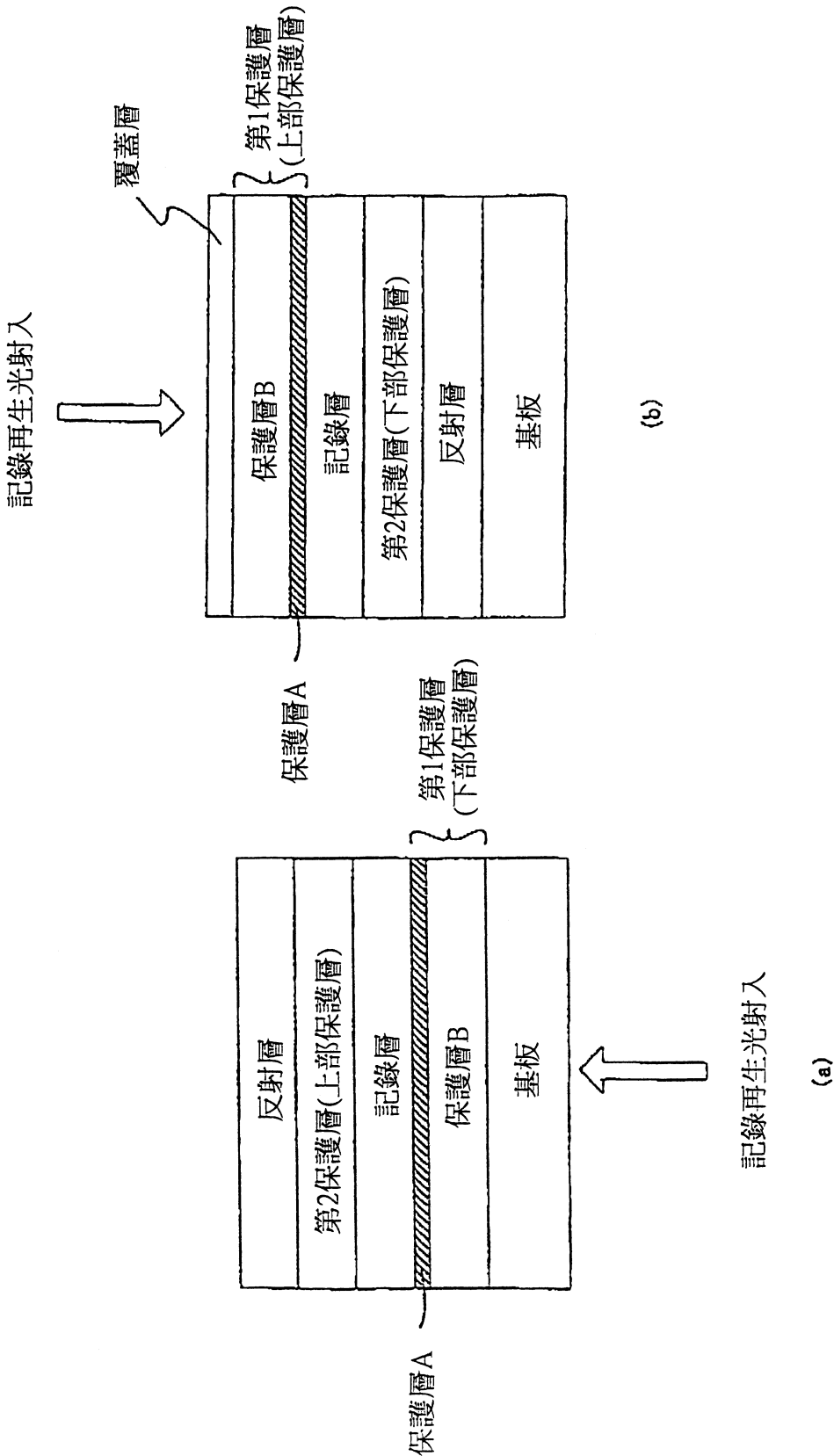
第3圖



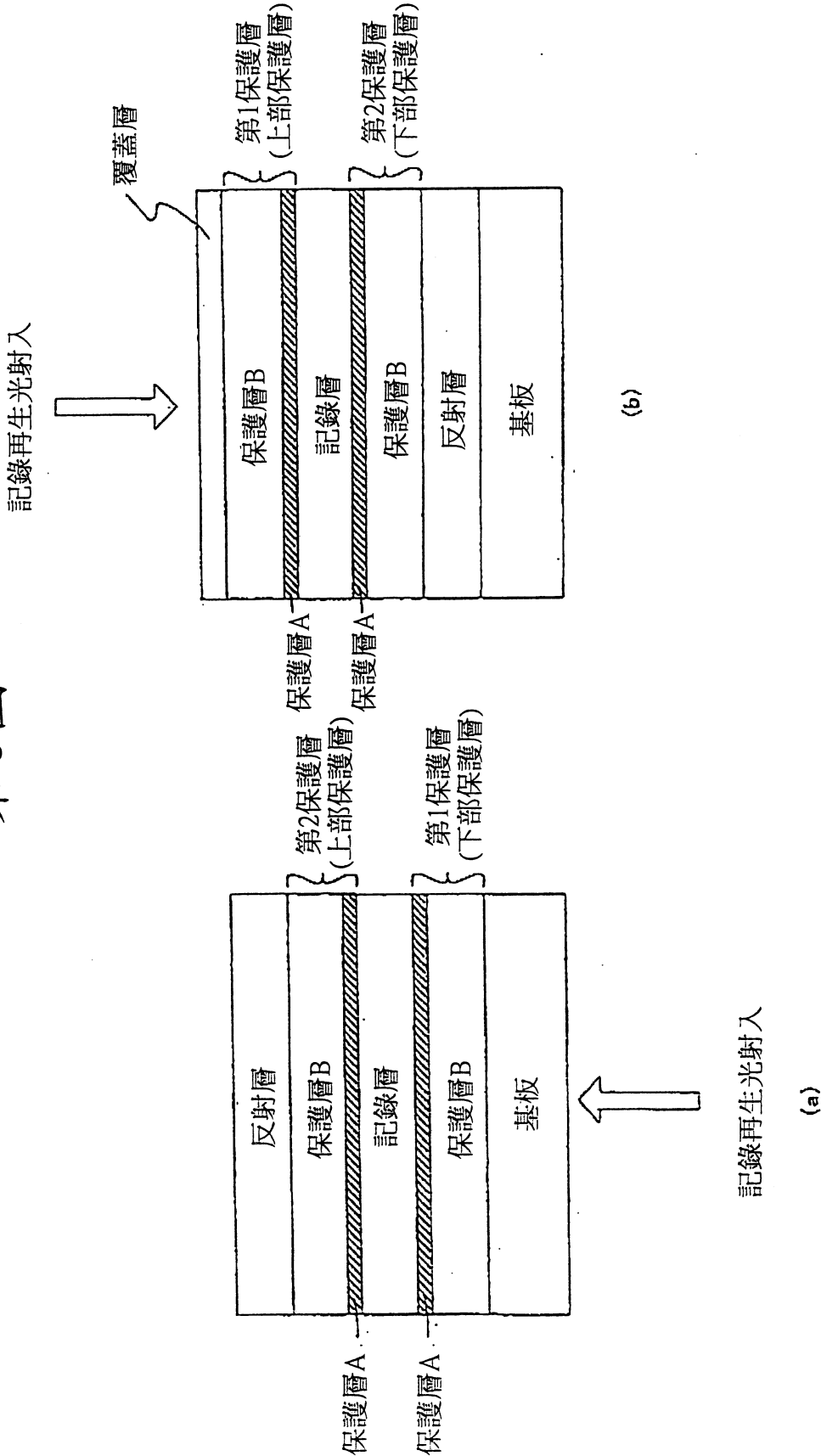
第4圖



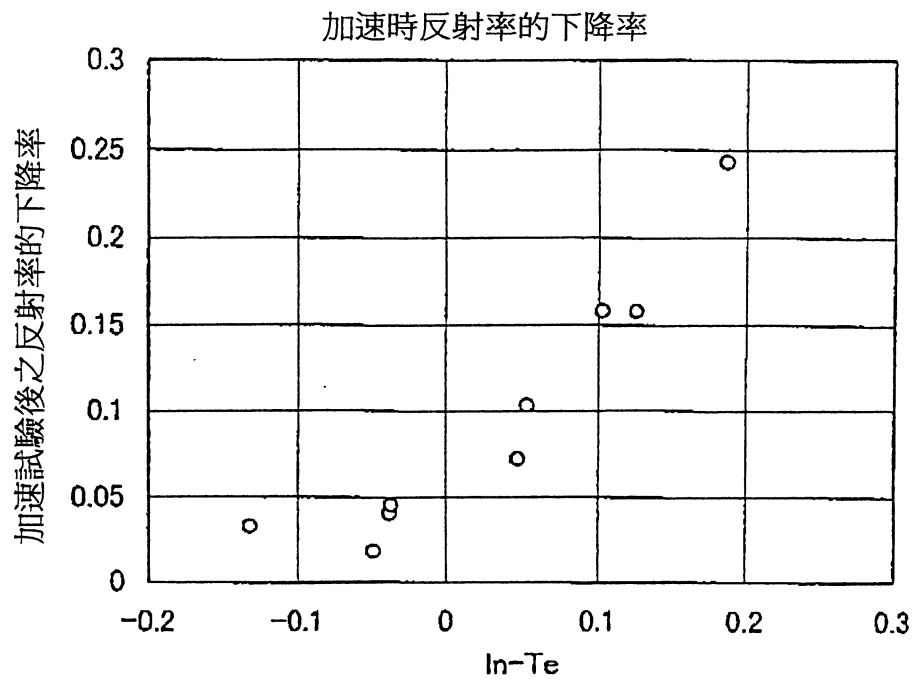
第5圖



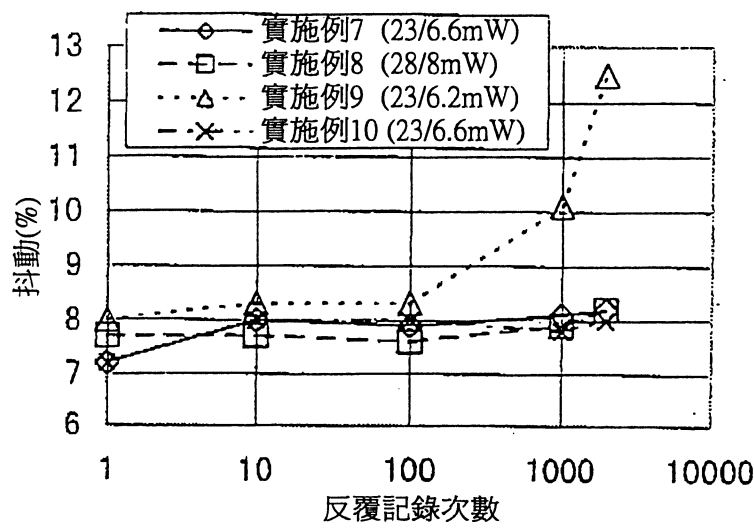
第6圖



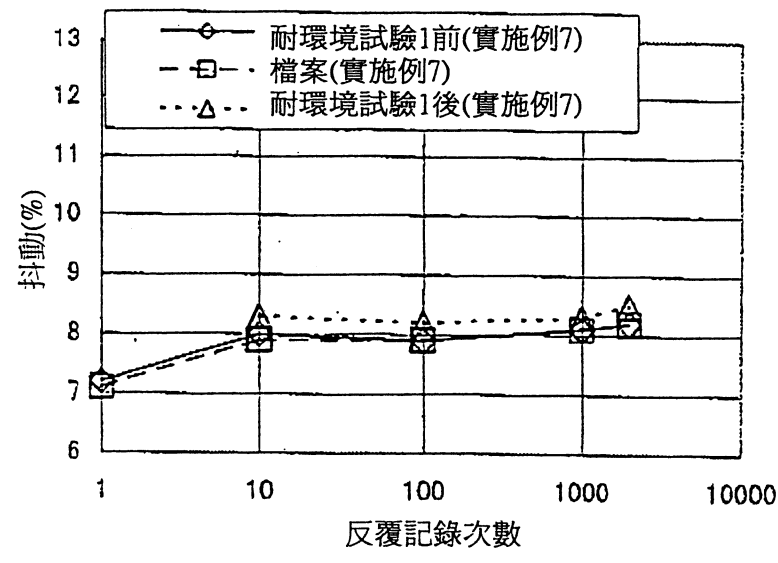
第7圖



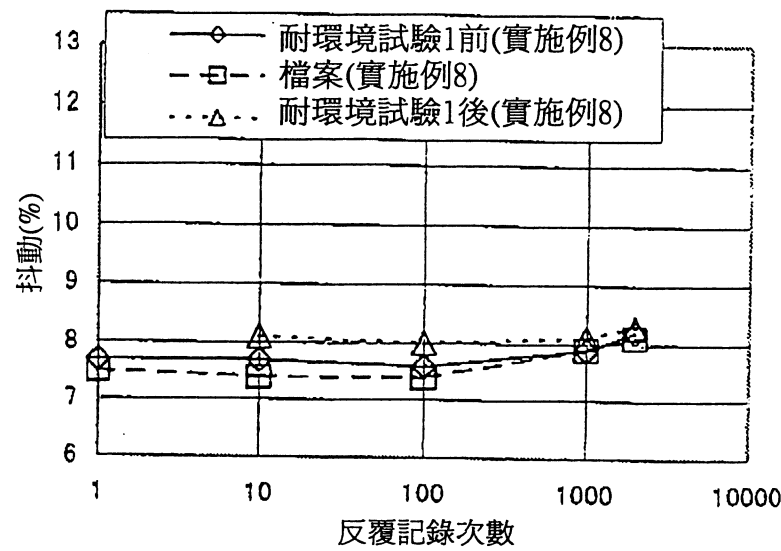
第8圖



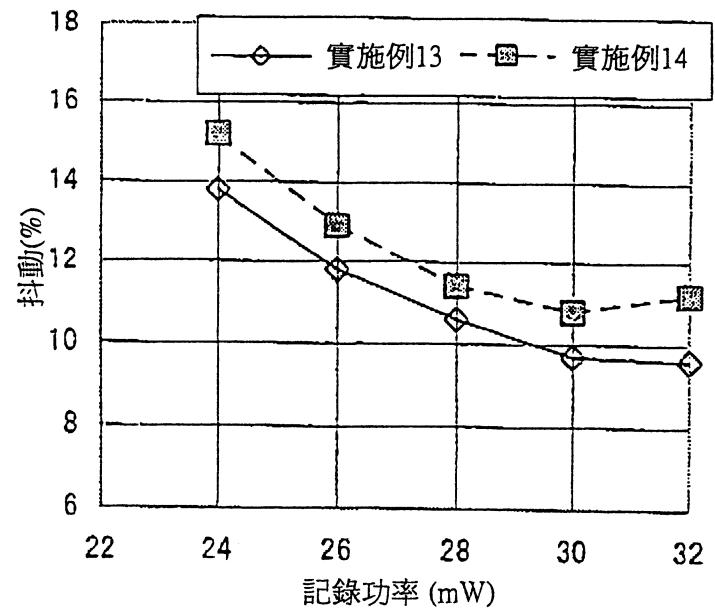
第9圖



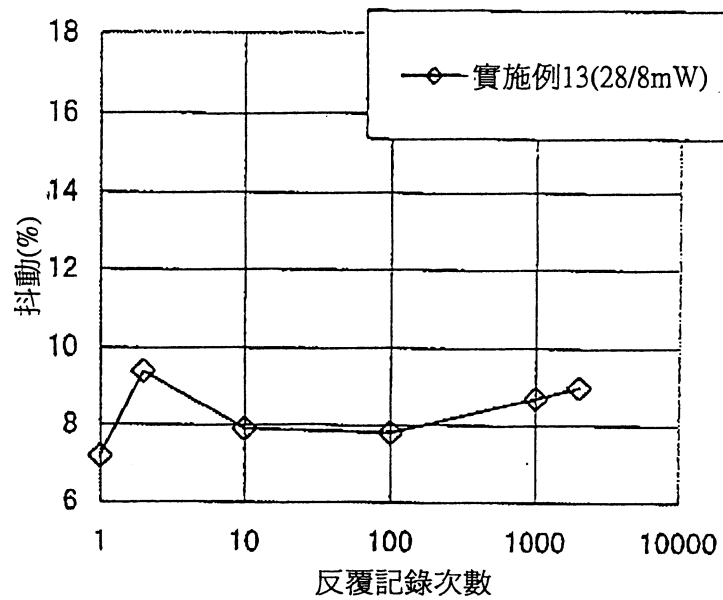
第10圖



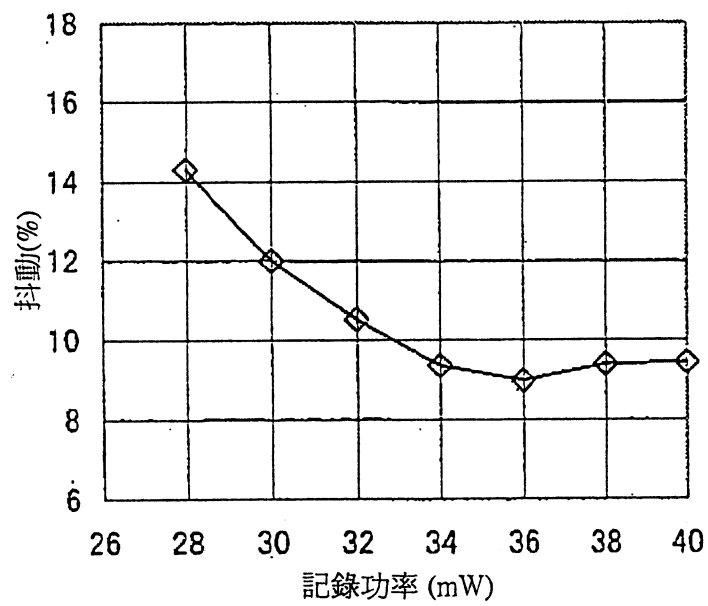
第11圖



第12圖



第13圖



柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93112037

※申請日期：93 年 04 月 29 日

※IPC 分類：G11B 7/24 (2006.01)
B32B 3/03 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 相變化記錄材料及資訊記錄用媒體

(英)

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 三菱化學媒體股份有限公司

(英) MITSUBISHI KAGAKU MEDIA CO., LTD.

代表人：(中) 1. 大塚重德

(英) 1. OTSUKA, SHIGENORI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三一番一九號

(英) 31-19, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo 108-0014 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 大野孝志

(英) OHNO, TAKASHI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三一番地一九號 三菱化學媒體股份有限公司內

(英)

2. 姓 名：(中) 堀江通和

(英) HORIE, MICHIKAZU

地 址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三一番地一九號 三菱化學媒體股份有限公司內

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93112037

※申請日期：93 年 04 月 29 日

※IPC 分類：G11B 7/24 (2006.01)
B32B 3/02 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 相變化記錄材料及資訊記錄用媒體

(英)

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 三菱化學媒體股份有限公司

(英) MITSUBISHI KAGAKU MEDIA CO., LTD.

代表人：(中) 1. 大塚重德

(英) 1. OTSUKA, SHIGENORI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三一番一九號

(英) 31-19, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo 108-0014 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 大野孝志

(英) OHNO, TAKASHI

地 址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三一番地一九號 三菱化學媒體股份有限公司內

(英)

2. 姓 名：(中) 堀江通和

(英) HORIE, MICHIKAZU

地 址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三一番地一九號 三菱化學媒體股份有限公司內

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

95.2.19
I303419 (更)正替換頁

752823

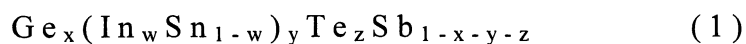
1. 日本

; 2003/04/30 ; 2003-125803 ☒有主張優先權

提供即使於長期保存資訊記錄用媒體之時，亦可縮小所記錄之訊號的反射率等之變化，將記錄訊號之資訊記錄用媒體長期保存後，於再次執行覆寫之時的記錄訊號特性為優良的相變化記錄材料，及使用上述材料之資訊記錄媒體。尤其，提供屬於資訊記錄用媒體之應用形態之一的光學性資訊記錄用媒體。

本發明者是鑑於上述之實情，精心討論結果，發現依據 Sb、In、Sn、Te 及 Ge 之組成滿足規定關係，即使以高速執行消去記錄，亦可以使抖動特性等之記憶訊號品質和非晶質標記之安定性並存，即使於長期保存後再次執行覆寫之時，亦可以保持記錄訊號特性而想到本發明。

即是，於本發明中，如申請專利範圍第 1 項所記載般，提供一種相變化記錄材料，其特徵為：以下述一般式 (1) 所表示之組成為主成分，



(但是，Sb 之含有量是比 Ge 之含有量、In 之含有量、Sn 之含有量及 Te 之含有量中之任一者還多，表示原子數比之 x 、 y 、 z 及 w 是滿足下述 (i) 至 (vi))

$$(i) \ 0 \leq x \leq 0.3$$

$$(ii) \ 0.07 \leq y-z$$

$$(iii) \ w \times y-z \leq 0.1$$

$$(iv) \ 0 < z$$

$$(v) (1-w)xy \leq 0.35$$

$$(vi) 0.35 \leq 1-x-y-z)。$$

本發明之相變化記錄材料是依據以一般式(1)所表示之組成爲主成分，即使在以高速執行消去記錄之時，記錄訊號特性亦爲優良，記錄訊號之保存安定性爲高，即使在長期保存後，亦可降低所記錄之訊號之反射率，即使於再次執行覆寫之時，亦可表示優良之記錄訊號特性。

再者，本發明是如申請專利範圍第 2 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 1 項所記載之相變化記錄材料，其中，於上述一般式(1)中， x 又滿足 $0 < x$ 。

再者，本發明是如申請專利範圍第 3 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所記載之相變化記錄材料，其中，於上述一般式(1)中， x 又滿足 $x \leq 0.1$ 。

再者，本發明是如申請專利範圍第 4 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中之任一項所記載之相變化記錄材料，其中，於上述一般式(1)中， w 又滿足 $0 < w < 1$ 。

再者，本發明是如申請專利範圍第 5 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中之任一項所記載之相變化記錄材料，其中，於上述一般式(1)中， z 又滿足 $0.1 < z$ 。

再者，本發明是如申請專利範圍第 5 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中之任一項所記載之相變化記錄材料，其中，上述資訊記錄材料是將結晶狀

態當作未記錄狀態，將非晶質狀態當作記錄狀態。

再者，本發明是如申請專利範圍第 7 項所記載般，提供一種資訊記錄用媒體，是屬於一種具有記錄層之資訊記錄用媒體，其特徵為：上述記錄層是以下述一般式(1)所表示之組成為主成分，



(但是，Sb 之含有量是比 Ge 之含有量、In 之含有量、Sn 之含有量及 Te 之含有量中之任一者還多，表示原子數比之 x、y、z 及 w 是滿足下述(i)至(vi)

$$(i) \quad 0 \leq x \leq 0.3$$

$$(ii) \quad 0.07 \leq y-z$$

$$(iii) \quad w \times y-z \leq 0.1$$

$$(iv) \quad 0 < z$$

$$(v) \quad (1-w) \times y \leq 0.35$$

$$(vi) \quad 0.35 \leq 1-x-y-z)。$$

再者，本發明是如申請專利範圍第 8 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 7 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，於上述一般式(1)中，x 又滿足 $0 < x$ 。

再者，本發明是如申請專利範圍第 9 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，於上述一般式(1)中，x 又滿足 $x \leq 0.1$ 。

再者，本發明是如申請專利範圍第 10 項所記載般，

提供一種如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中之任一項所記載之資訊記錄用媒體，其中，於上述一般式(1)中， w 又滿足 $0 < w < 1$ 。

再者，本發明是如申請專利範圍第 11 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 7 項至第 10 項中之任一項所記載之資訊記錄用媒體，其中，於上述一般式(1)中， z 又滿足 $0.1 < z$ 。

再者，本發明是如申請專利範圍第 12 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 7 項至第 11 項中之任一項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述資訊記錄材料是將結晶狀態當作未記錄狀態，將非晶質狀態當作記錄狀態。

再者，本發明是如申請專利範圍第 13 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 7 項至第 12 項中之任一項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述資訊記錄用媒體為以雷射光執行記錄之光學性資訊記錄用媒體。

再者，本發明是如申請專利範圍第 14 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 13 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述光學性資訊記錄用媒體接連於上述記錄層而具有保護層 A，並且上述保護層 A 含有金屬氧硫化物及/或金屬氮化物。

再者，本發明是如申請專利範圍第 15 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 14 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述金屬氧硫化物為鉍之氧硫化物，上述金屬氮化物為以鎢為主成分之合金之氮化物。

再者，本發明是如申請專利範圍第 16 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 14 項或第 15 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，接連於上述記錄層之兩面而設置有上述保護層 A。

再者，本發明是如申請專利範圍第 17 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 14 項至第 16 項中之任一項所記載之資訊記錄用媒體，其中，在雷射光射入側的上述記錄層之面上，被接連設置有上述保護層 A，上述保護層 A 之膜厚為 50nm 以下。

再者，本發明是如申請專利範圍第 18 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 14 項至第 16 項中之任一項所記載之資訊記錄用媒體，其中，在雷射光射入側的上述記錄層之面上，被接連設置有上述保護層 A，並且接連於上述保護層 A 而在與上述記錄層相反側之面上，設置有保護層 B，上述保護層 A 之膜厚和上述保護層 B 之膜厚合計的膜厚為 50nm 以下。

再者，本發明是如申請專利範圍第 19 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中之任一項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述記錄層之膜厚為 5nm 以上，15nm 以下。

再者，本發明是如申請專利範圍第 20 項所記載般，提供一種如申請專利範圍第 13 項至第 19 項中之任一項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述光學性資訊記錄用媒體又具有反射層，上述反射層是以 Ag 為主成分。

【發明效果】

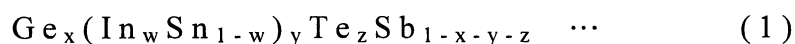
若依據本發明可以取得可以高速消去記錄，具有優良記錄訊號特性，記錄訊號之保存安定性高的相變化記錄材料及使用上述材料之資訊記錄用媒體。

【實施方式】

以下，針對本發明之實施形態予以詳細說明，本發明並不限定於以下實施形態，只要在不脫離本主旨之範圍內，可作各種變形實施。

[1]相變化記錄材料**[1-1]一般性說明**

本發明之相變化記錄材料是以下述一般式(1)所表示之組成爲主成分，



(但是，Sb之含有量是比Ge之含有量、In之含有量、Sn之含有量及Te之含有量中之任一者還多，表示原子數比之x、y、z及w是滿足下述(i)至(vi))

$$(i) \ 0 \leq x \leq 0.3$$

$$(ii) \ 0.07 \leq y-z$$

$$(iii) \ w \times y-z \leq 0.1$$

$$(iv) \ 0 < z$$

在上述電極 1 和下部電極 2 之間通電，因容易產生依據焦耳熱而引起之發熱，故當作局部之加熱器而發揮功能。鄰接於此之可逆變化部 5 是被局部性加熱，經過第 3 圖之曲線 a 所是之溫度履歷而被非晶質化，再者，經過第 3 圖之曲線 b 所是之溫度履歷而被再結晶化。

讀出是流入幾乎可以忽視加熱部 4 之發熱程度的低電流，讀取產生於上下電極間之電位。並且，再結晶、非晶質間因電容也有差異，故即使檢測電容之差亦可。

實際上，提案有使用半導體積體電路形成技術，使其更積體化之記憶體(美國專利 6314014 號說明書)，該基本構成如第 4 圖所示般，若使相變化記錄層 3 含有本發明中所使用之相變化記錄材料時，則可以實現完全相等之機能。

並且，如第 3 圖所示般，當作產生第 3 圖所示之溫度變化之能量源，也可以舉出電子束。作為使用電子束之記錄裝置之例，是有如美國專利 5557596 號說明書中所揭示般，局部照射以場致發射所射出之電子束而使相變化記錄材料產生相變化之方法。

並且，本發明並不限定於上述實施形態。上述實施形態為例式，即使具有與被記載於本發明之申請專利範圍之技術性思想實質相同之構成，達到相同作用效果者也應屬於本發明之技術性範圍。

實施例

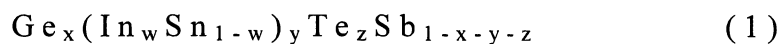
拾、申請專利範圍

第 93112037 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 97 年 7 月 2 日修正

1.一種相變化記錄材料，其特徵為：以下述一般式(1)所表示之組成為主成分，



(但是，Sb 之含有量是比 Ge 之含有量、In 之含有量、Sn 之含有量及 Te 之含有量中之任一者還多，表示原子數比之 x、y、z 及 w 是滿足下述(i)至(vi)

(i) $0 \leq x \leq 0.3$

(ii) $0.07 \leq y-z$

(iii) $w \times y-z \leq 0.1$

(iv) $0 < z$

(v) $(1-w) \times y \leq 0.35$

(vi) $0.35 \leq 1-x-y-z$ 。

2.如申請專利範圍第 1 項所記載之相變化記錄材料，其中，於上述一般式(1)中，x 又滿足 $0 < x$ 。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所記載之相變化記錄材料，其中，於上述一般式(1)中，x 又滿足 $x \leq 0.1$ 。

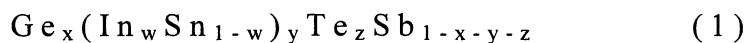
4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所記載之相變化記

錄材料，其中，於上述一般式(1)中， w 又滿足 $0 < w < 1$ 。

5.如申請專利範圍第1項或第2項所記載之相變化記錄材料，其中，於上述一般式(1)中， z 又滿足 $0.1 < z$ 。

6.如申請專利範圍第1項或第2項所記載之相變化記錄材料，其中，上述資訊記錄材料是將結晶狀態當作未記錄狀態，將非晶質狀態當作記錄狀態。

7.一種資訊記錄用媒體，是屬於一種具有記錄層之資訊記錄用媒體，其特徵為：上述記錄層是以下述一般式(1)所表示之組成為主成分，



(但是，Sb之含有量是比Ge之含有量、In之含有量、Sn之含有量及Te之含有量中之任一者還多，表示原子數比之 x 、 y 、 z 及 w 是滿足下述(i)至(vi)

(i) $0 \leq x \leq 0.3$

(ii) $0.07 \leq y - z$

(iii) $w \times y - z \leq 0.1$

(iv) $0 < z$

(v) $(1-w) \times y \leq 0.35$

(vi) $0.35 \leq 1 - x - y - z$ 。

8.如申請專利範圍第7項所記載之資訊記錄用媒體，其中，於上述一般式(1)中， x 又滿足 $0 < x$ 。

9.如申請專利範圍第7項或第8項所記載之資訊記錄

用媒體，其中，於上述一般式(1)中， x 又滿足 $x \leq 0.1$ 。

10.如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，於上述一般式(1)中， w 又滿足 $0 < w < 1$ 。

11.如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，於上述一般式(1)中， z 又滿足 $0.1 < z$ 。

12.如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述資訊記錄材料是將結晶狀態當作未記錄狀態，將非晶質狀態當作記錄狀態。

13.如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述資訊記錄用媒體為以雷射光執行記錄之光學性資訊記錄用媒體。

14.如申請專利範圍第 13 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述光學性資訊記錄用媒體接連於上述記錄層而具有保護層 A，並且上述保護層 A 含有金屬氧硫化物及/或金屬氮化物。

15.如申請專利範圍第 14 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述金屬氧硫化物為釔之氧硫化物，上述金屬氮化物為以鍺為主成分之合金之氮化物。

16.如申請專利範圍第 14 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，接連於上述記錄層之兩面而設置有上述保護層 A。

17.如申請專利範圍第 15 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，接連於上述記錄層之兩面而設置有上述保護層 A。

18.如申請專利範圍第 14 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，在雷射光射入側的上述記錄層之面上，被接連設置有上述保護層 A，上述保護層 A 之膜厚為 50nm 以下。

19.如申請專利範圍第 15 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，在雷射光射入側的上述記錄層之面上，被接連設置有上述保護層 A，上述保護層 A 之膜厚為 50nm 以下。

20.如申請專利範圍第 14 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，在雷射光射入側的上述記錄層之面上，被接連設置有上述保護層 A，並且接連於上述保護層 A 而在與上述記錄層相反側之面上，設置有保護層 B，上述保護層 A 之膜厚和上述保護層 B 之膜厚合計的膜厚為 50nm 以下。

21.如申請專利範圍第 15 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，在雷射光射入側的上述記錄層之面上，被接連設置有上述保護層 A，並且接連於上述保護層 A 而在與上述記錄層相反側之面上，設置有保護層 B，上述保護層 A 之膜厚和上述保護層 B 之膜厚合計的膜厚為 50nm 以下。

22.如申請專利範圍第 14 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述記錄層之膜厚為 5nm 以上，15nm 以下。

23.如申請專利範圍第 15 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述記錄層之膜厚為 5nm 以上，15nm 以下。

24.如申請專利範圍第 13 項所記載之資訊記錄用媒體，其中，上述光學性資訊記錄用媒體又具有反射層，上述反射層是以 Ag 為主成分。