

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G11B 7/24 (2006.01)

G11B 7/252 (2006.01)

G11B 7/26 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610100347.9

[43] 公开日 2007年1月17日

[11] 公开号 CN 1897132A

[22] 申请日 1997.3.7

[21] 申请号 200610100347.9

分案原申请号 200410030407.5

[30] 优先权

[32] 1996.3.11 [33] JP [31] 52772/96

[32] 1996.7.5 [33] JP [31] 176061/96

[32] 1996.9.4 [33] JP [31] 234016/96

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府门真市

[72] 发明人 山田升 音羽真由美 长田宪一

河原克巳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沈昭坤

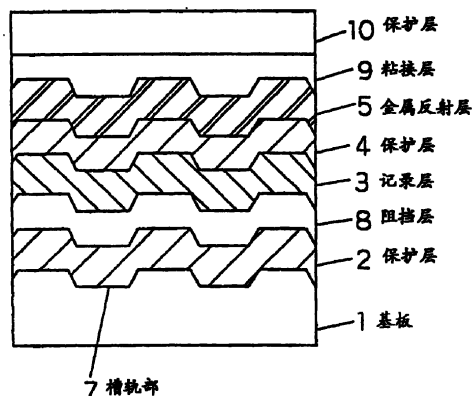
权利要求书 7 页 说明书 36 页 附图 16 页

[54] 发明名称

光学信息记录媒体及其制造方法以及记录回放擦除方法

[57] 摘要

一种相变记录媒体，为设有以 Ge - N、Ge - N - O 为代表的阻挡层的记录媒体，以防止记录层和电介质保护层之间发生层间化学反应和原子扩展。阻挡材料也可以用于保护层其本身。由此可以明显抑制现有相变型光学信息记录媒体中观察到的重复记录擦除所造成的反射率下降和信号振幅的下降，可使重写次数增加。



1. 一种光学信息记录媒体，包括：
包含阻挡材料的阻挡层(8)；
置于所述阻挡层(8)的一侧的保护层(2)；以及
产生可逆相变的记录层(3)，所述可逆相变可以通过能量束的照射光学地探测，并且所述记录层(3)置于所述阻挡层(8)的另一侧；

其中，所述阻挡层(8)抑制至少所述记录层(3)的成分或所述保护层(2)的成分的扩散，和/或所述阻挡层(8)抑制所述记录层(3)的成分和所述保护层(2)的成分之间的化学反应，其特征在于，

所述光学信息记录媒体还包括反射层(5)，以及
包含阻挡材料、具有 60nm 或以下厚度、并且形成在所述反射层(5)和所述记录层(3)之间的保护层(4)。

2. 如权利要求 1 所述的光学信息记录媒体，其特征在于，所述保护层(2)包含阻挡材料作为主要成分。

3. 如权利要求 1 所述的光学信息记录媒体，其特征在于，所述保护层(2)包括阻挡材料。

4. 如权利要求 1、2 或 3 所述的光学信息记录媒体，其特征在于，所述记录层置于包含阻挡材料的保护层(2, 4)之间、所述阻挡层(8)之间、或所述阻挡层(8)和包含阻挡层的保护层(4)之间，当所述阻挡材料表示为 M_aX_b 时，其中 M 表示非气体元素或多个不同的非气体元素的化合物，X 表示气体元素或多个不同的气体元素的化合物，置于能量束入射侧的所述记录层(3)的所述阻挡材料的值 $b/(a+b)$ 要大于置于能量束入射侧的相反一侧的所述阻挡材料的值。

5. 如权利要求 1 所述的光学信息记录媒体，其特征在于，所述反射层(5)置于与能量束入射侧相反的所述记录层(3)的一侧上。

6. 如权利要求 1 所述的光学信息记录媒体，其特征在于，所述阻挡层(8)置于所述记录层(3)的能量束入射侧表面。

7. 如权利要求 5 所述的光学信息记录媒体，其特征在于，置于所述记录层(3)和所述反射层(5)的保护层(4)具有 80nm 或以上厚度。

8. 如权利要求 1 至 7 中的任一项所述的光学信息记录媒体，其特征在于，

所述保护层(2)具有 1nm 或以上厚度。

9. 如权利要求 1、2 或 3 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述阻挡材料是非气体成分的氮化物或非气体成分的氮氧化物。

10. 如权利要求 4 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述阻挡材料是非气体成分的氮化物或非气体成分的氮氧化物。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述阻挡材料是至少氮或氧的含量比理想配比成分少的材料。

12. 如权利要求 9 或 10 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述非气体成分是 Ge、Sb、Si、Zr、Ti 或 Al 中的任一个。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述阻挡材料包含 Ge-N、Ge-N-O、Ge-Si-N、Ge-Si-N-O、Ge-Sb-N、Ge-Sb-N-O、Ge-Cr-N、Ge-Cr-N-O、Ge-Ti-N 以及 Ge-Ti-N-O 中的其中之一。

14. 如权利要求 13 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述阻挡材料是至少氮或氧的含量比理想配比成分少的材料。

15. 如权利要求 1、2、3、4、9、11 或 13 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述阻挡材料至少包含 Cr 或 Al 中的一个成分作为添加剂。

16. 如权利要求 15 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述 Cr 或 Al 中的至少一个成分的密度等于或者小于所述阻挡材料中的所述非气体成分化合物的密度。

17. 如权利要求 13 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 包含阻挡材料的层形成于所述记录层(3)的两侧的表面上, 并且位于能量束入射侧的所述阻挡材料中的 Ge 的密度等于或小于位于能量束入射侧的相反一侧的所述阻挡材料中的 Ge 的密度。

18. 如权利要求 13 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述阻挡材料是 Ge, 并且所述阻挡材料中的所述 Ge 的密度在 35% 到 90% 的范围。

19. 如权利要求 18 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 位于所述记录层(3)的能量束入射侧的所述阻挡材料中的 Ge 的密度在 35% 到 60% 的范围。

20. 如权利要求 18 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 位于所述记录层(3)的能量束入射侧的相反一侧的所述阻挡材料中的 Ge 的密度在 40% 到 90% 的范围。

21. 如权利要求 18 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 位于所述记录层(3)的能量束入射侧的相反一侧的所述阻挡材料中的 Ge 的密度在 40%到 65%的范围。

22. 如权利要求 13 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述阻挡材料的组成是位于在 Ge、N、O 三元组成图中由四个组成点 B1(Ge_{90.0}, N_{10.0})、B4(Ge_{83.4}, N_{3.3}, O_{13.3})、G1(Ge_{35.0}, N_{65.0})、G4(Ge_{31.1}, N_{13.8}, O_{55.1})所围成的区域内的组成。

23. 如权利要求 22 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 位于所述记录层(3)的能量束入射侧的所述阻挡材料的组成是位于在 Ge、N、O 三元组成图中由四个组成点 D1(Ge_{60.0}, N_{40.0})、D4(Ge_{48.8}, N_{10.2}, O_{41.0})、G1(Ge_{35.0}, N_{65.0})、G4(Ge_{31.1}, N_{13.8}, O_{55.1})所围成的区域的组成。

24. 如权利要求 22 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 位于所述记录层(3)的能量束入射侧的相反一侧的所述阻挡材料的组成是位于在 Ge、N、O 三元组成图中由四个组成点 B1(Ge_{65.0}, N_{35.0})、B4(Ge_{53.9}, N_{9.2}, O_{36.9})、F1(Ge_{42.9}, N_{57.1})、F4(Ge_{35.5}, N_{12.9}, O_{51.6})所围成的区域的组成。

25. 如权利要求 24 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 位于所述记录层(3)的能量束入射侧的相反一侧的所述阻挡材料的组成是位于在 Ge、N、O 三元组成图中由四个组成点 C1(Ge_{65.0}, N_{35.0})、C4(Ge_{53.9}, N_{9.2}, O_{36.9})、F1(Ge_{42.9}, N_{57.1})、F4(Ge_{35.5}, N_{12.9}, O_{51.6})所围成的区域的组成。

26. 如权利要求 1、2、3 或 13 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述阻挡材料的复折射率 $n+ik$ 中的值 n 和值 k 的范围分别是 $1.7 \leq n \leq 3.8$ 和 $0 \leq k \leq 0.8$ 。

27. 如权利要求 26 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述阻挡材料的复折射率 $n+ik$ 中的值 n 和值 k 的范围分别是 $1.7 \leq n \leq 2.8$ 和 $0 \leq k \leq 0.3$ 。

28. 如权利要求 1 或 2 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述记录层(3)的结构材料是相变材料, 所述相变材料基于 Te、Sb 或 Se。

29. 如权利要求 28 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述相变材料包含 Ge-Sb-Te。

30. 如权利要求 1 或 2 所述的光学信息记录媒体, 其特征在于, 所述保护层(2, 4)的材料和所述材料是光学透明介质材料, 所述光学透明介质材料包含

从 O、S 和 Se 中选出的至少一种成分。

31. 如权利要求 1、2 或 3 所述的光学信息记录媒体，其特征在于，所述阻挡材料包含从组成所述记录层(3)的成分中选出的至少一种成分中的氮化物或氮氧化物。

32. 如权利要求 1 或 2 所述的光学信息记录媒体，其特征在于，所述阻挡材料是组成所述记录层(3)的至少一种成分的氮化物，或组成所述记录层(3)的至少一种成分的氮氧化物。

33. 一种光学信息记录媒体的制造方法，包括：

在基板(1)上形成保护层(2)或阻挡层(8)的第一步骤；

在保护层或阻挡层(2, 8)上形成产生可逆相变的记录层(3)或阻挡层(8)的第二步骤，所述可逆相变可以通过能量束的照射光学地探测；以及

在第二步骤的记录层(3)或阻挡层(8)上形成保护层(4)、记录层(3)或阻挡层(8)的第三步骤，

其中，所述阻挡层(8)或多个阻挡层(8)利用包含阻挡材料作为主要成分的靶在至少包含稀有气体的气氛中通过高频溅射方法形成，

其特征在于，

还包括在第三步骤的保护层(4)、记录层(3)或阻挡层(8)上形成反射层(15)和包含阻挡材料、具有 60nm 或以下厚度、并且形成在所述反射层和所述记录层之间的层(4, 8)的第四步骤。

34. 如权利要求 33 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，形成至少置于所述记录层(3)的一侧的保护层(2)的步骤包含利用包含阻挡材料作为主要成分的靶在至少包含稀有气体的气氛中通过高频溅射方法形成保护层(2)的步骤。

35. 如权利要求 33 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述靶由包含 Ge-N、Ge-N-O、Ge-Si-N、Ge-Si-N-O、Ge-Sb-N、Ge-Sb-N-O、Ge-Cr-N、Ge-Cr-N-O、Ge-Ti-N 以及 Ge-Ti-N-O 中的其中之一阻挡材料制造。

36. 如权利要求 33 或 34 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述靶是从阻挡材料的非气体成分的单一的靶、非气体成分的氮化物靶、非气体成分的氮氧化物靶、以及非气体成分的氧化物靶中选取的至少一种。

37. 如权利要求 33 或 34 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在

于，阻挡层(8)的形成步骤或包含阻挡材料的保护层(2, 4)的形成步骤是如下步骤，即在包含混合气体的气氛中进行反应溅射，所述混合气体至少包含稀有气体和含有氮成分的气体，或所述混合气体至少包含稀有气体、含有氮成分的气体以及含有氧成分的气体。

38. 如权利要求 33 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述稀有气体至少包含 Ar 和/或 Kr。

39. 如权利要求 33 或 34 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，在所述记录层(3)的两侧上形成所述阻挡层(8)或包含阻挡材料的保护层(2, 4)的步骤中，在能量束入射侧的层形成时的溅射气氛中的氮气分压高于在能量束入射侧的相反一侧的层形成时的溅射气氛中的氮气分压。

40. 如权利要求 33 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述阻挡材料的非气体成分是 Ge，通过将所述阻挡材料用作靶的反应溅射方法形成所述阻挡层(8)或所述保护层(2, 4)。

41. 如权利要求 40 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述靶的材料是从 Ge_3N_4 化合物、GeO 化合物、 GeO_2 化合物、 Ge_3N_4 -GeO 混合物、或 Ge_3N_4 -GeO 混合物中选取的至少一种。

42. 如权利要求 40 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述反应溅射是在总压强在 1mTorr 到 50mTorr 的范围内的保护气下进行的。

43. 如权利要求 40 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述反应溅射的保护气是至少包含稀有气体和 N_2 的混合气体，其中 N_2 的分压比大于 10% 并小于 66%。

44. 如权利要求 43 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述 N_2 的分压比大于 10% 并小于 50%。

45. 如权利要求 40 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述反应溅射的功率密度高于 1.27Wcm^2 ，并且所述溅射气体至少包含稀有气体和 N_2 的混合气体。

46. 如权利要求 42 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述反应溅射的溅射速率高于 18nm/分钟。

47. 如权利要求 40 所述的光学信息记录媒体的制造方法，其特征在于，所述阻挡层(8)或所述保护层(2)中的复折射率值 $n+ik$ 的范围是， $1.7 \leq n \leq$

3.8 和 $0 \leq k \leq 0.8$ 。

48. 如权利要求 33 或 34 所述的光学信息记录媒体的制造方法, 其特征在于, 所述靶是组成所述记录层(3)的成分之中的一种成分的单一的靶、组成所述记录层(3)的成分的化合物的靶、所述成分的氮化物的靶、所述成分的氮氧化物的靶、或所述成分的氧化物的靶, 所述溅射保护气是稀有气体和包含氮成分气体的混合气体, 或稀有气体和包含氮成分气体和氧成份气体的混合气体。

49. 如权利要求 33 或 34 所述的光学信息记录媒体的制造方法, 其特征在于, 所述靶是形成所述记录层(3)的材料的靶、形成所述记录层(3)的材料氮化物的靶、形成所述记录层(3)的材料的氮氧化物的靶、或形成所述记录层(3)的材料的氧化物的靶, 所述溅射保护气是稀有气体和包含氮成分气体的混合气体, 或稀有气体和包含氮成分气体和氧成份气体的混合气体。

50. 如权利要求 33 或 34 所述的光学信息记录媒体的制造方法, 其特征在于, 形成所述阻挡层(8)或包含阻挡材料的保护层(2, 4)用的靶的材料与形成所述记录层(3)用的靶的材料相同, 当开始和/或完成所述记录层(3)的形成时, 所述溅射保护气体中的包含氮成分的气体的分压升高, 或所述溅射保护气中包含氧成份的气体的分压升高。

51. 一种记录/擦除/回放光学信息的方法, 其特征在于, 通过控制激光束功率的方式照射激光束, 记录、回放、擦除权利要求 1 至 32 中的任一项所述的光学信息记录媒体中的信息。

52. 一种记录/擦除/回放光学信息的方法, 其中, 光学信息记录媒体具有: 产生可逆相变的记录层(3), 所述可逆相变可以通过能量束的照射光学地探测; 阻挡层; 以及在基板上的保护层(2, 4),

当信号被记录、并向所述记录层(3)重写时, 根据所述信息信号, 将所述激光束的照射功率调制在具有相对大的照射功率的非结晶功率级和具有相对小的照射功率的结晶功率级之间, 利用被调制的激光束照射所述记录层(3), 并选择性地形成非晶态部分和晶态部分,

当擦除所述记录层(3)的信号时, 所述激光束的照射功率被设置为将所述记录层转变为晶态的结晶功率级,

当回放所述记录层(3)的信号时, 所述激光束的照射功率以比所述晶体功率级小的功率级和至少所述记录层(3)不转变的回放功率级照射所述记录层

(3)，并通过基于非晶态和晶态之间的相变的光学特性差异来探测来自所述记录层(3)的反射光或透射光的光强，借此探测所述记录层(3)的状态，

所述光学信息记录媒体的所述阻挡层(8)具有阻挡材料，所述阻挡材料可以抑制至少所述记录层的成分或所述保护层(2, 4)的成分的扩散，和/或可以抑制所述记录层(3)的任何成分和所述保护层(2, 4)的任何成分之间的化学反应，所述阻挡层(8)形成在所述记录层(3)和所述保护层(2, 4)的任何一侧之间，或形成在所述记录层(3)和所述保护层(2, 4)的每一个的两侧之间，

其特征在于，

所述光学信息记录媒体还包括反射层(5)，以及具有60nm或以下厚度、并且形成在所述反射层(5)和所述记录层(3)之间的包含阻挡材料的层(4)。

53. 如权利要求52所述的记录/擦除/回放光学信息的方法，其特征在于，所述光学信息记录媒体的所述保护层(2, 4)的材料将阻挡材料作为主要成分。

54. 如权利要求52或53所述的记录/擦除/回放光学信息的方法，其特征在于，所述阻挡材料包含Ge-N、Ge-N-O、Ge-Si-N、Ge-Si-N-O、Ge-Sb-N、Ge-Sb-N-O、Ge-Cr-N、Ge-Cr-N-O、Ge-Ti-N以及Ge-Ti-N-O中的其中之一。

光学信息记录媒体及其制造方法 以及记录回放擦除方法

本发明是国际申请日为 1997 年 3 月 07 日、申请号为 200410030407.5（国际申请号：PCT/JP 97/00729）、发明名称为“光学信息记录媒体及其制造方法”的分案申请。另外，申请号为 200410030407.5 的申请本身是国际申请日为 1997 年 3 月 07 日、申请号为 97190519.3（国际申请号：PCT/JP 97/00729）、发明名称为“光学信息记录媒体”的分案申请。

技术领域

本发明涉及一种具有可光学方式检出的信息记录层的光学信息记录媒体及其制造方法和记录回放擦除方法。

背景技术

众所周知，有一种在盘片状或卡片状基板上形成有金属薄膜或有机物薄膜所构成的记录材料薄膜层，通过对它照射会聚为亚微米量级直径微小光斑的高能光束，使记录材料层发生局部变化，从而对信息信号进行存储的技术。特别是对于记录层采用光磁材料薄膜或相变材料薄膜的媒体，可很容易进行信号重写，因而积极地进行着研究开发。例如光磁记录媒体是利用磁化状态的差异所产生的反射光偏转面旋转角的差异进行记录的。而相变记录媒体是利用特定波长光的反射光量因结晶状态和非晶状态的不同进行记录的，其特征在于，只要照射时使激光输出在相对高功率记录电平和相对低功率擦除电平之间调制，便可以象磁盘那样同时进行记录的擦除和新的信号记录（可重写），从而可以在短时间内进行信息信号的重写。

光磁记录媒体和相变记录媒体的构成通常采取例如图 1 所示的多层膜构成。具体来说，在聚碳酸酯或 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）树脂板或玻璃板等制成的基板 1 上形成一通常由电介质材料制成的保护层 2、4 夹着的由相变材料

或光磁材料制成的光吸收性记录层 3。此外，有的还在保护层 4 上形成一 Au 或 Al 合金所构成的金属反射层 5，起到提高记录层 3 光吸收效率的作用或作为热扩散层的作用。以上各层依次靠溅射或真空蒸镀等方法层积。此外，最上层采取为避免以上各层划伤和沾染污物而形成外敷层 6 这种构成。通常使激光光线从基板 1 一侧入射。基板 1 表面大多设有凹凸槽轨和凹凸坑点列，作为将激光光线引导至盘片上规定位置用的引导手段。

各层的作用和形成各层的具体材料例如下所述。

记录层 3 用相变材料时，据报道有 Te 基或 Se 基的硫族化合物薄膜，例如有 Ge-Sb-Te 系合金薄膜，Ge-Sb-Te-Se 系合金薄膜，In-Sb-Te 系合金薄膜，Ag-In-Sb-Te 系合金薄膜，In-Se 系合金薄膜等。采用这种相变材料的媒体，通过激光光线的照射进行信号的记录、擦除和回放。如前文所述，对激光光束功率按强功率和弱功率调制，并照射旋转的记录媒体。以高功率照射的部分局部瞬时熔融，但然后靠迅速冷却形成非晶化进行记录。而以相对低功率照射的部分则使非晶状态缓慢冷却结晶，擦除所记录的信号。进行信号回放时，使激光束功率足够低地照射以避免给记录膜带来变化，检测此时反射光强度，判定激光束照射部分是结晶状态还是非晶状态。

电介质材料制成的保护层 2、4 有例如以下作用：

- (1) 起到保护记录层免于外部机械损伤的作用；
- (2) 起到减小重复进行重写时所造成的基板表面发毛、记录层破坏和蒸发等热损伤，提高重复重写次数的作用；
- (3) 起到利用多重反射所产生的干涉效应增强光学变化的作用；
- (4) 起到阻止外界大气影响、防止化学变化的作用；

作为满足这种目的保护层的构成材料，以往提出过 SiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物， Si_3N_4 、 AlN 等氮化物， Si-O-N 等氧氮化物（例如特开平 3-104038 号公报）， ZnS 等硫化物， SiC 等碳化物或 ZnS-SiO_2 （特开昭 63-103453 号公报）等混合物材料，而且其中一部分已得到实际应用。

正考虑采用双层保护层使特性提高。相变记录媒体例子中，特开平 5-217211 号公报揭示一种与含 Ag 光记录层相接一侧采用氮化物 (SiN 、 AlN) 或碳化物 (SiC) 电介质层作为该光记录层的保护层，采用 ZnS 或含 ZnS 的复合化

合物作为其外侧一层的例子。也就是说，通过采用上述 SiN、SiC、AlN 层来防止记录层所含的 Ag 与保护层中的 S 结合，该公报中揭示 SiN、AlN、SiC 层膜厚为 5~50nm 膜厚范围。此外，特开平 6-195747 号公报揭示了一种记录层与基板之间采用双层保护层的构成例，其中与记录层相接一侧形成 Si_3N_4 层，与基板相接一侧形成 ZnS-SiO₂ 层，共计形成两层电介质层，并讨论了 Si_3N_4 层对相变材料层结晶的促进作用。

光磁记录媒体的例子有特开平 4-219650 号公报。其中揭示了基板一侧采用双层电介质层，其内部基板一侧采用氧化硅膜来提高基板与电介质层的粘性，同时记录层一侧采用碳化物和氮化物的混合物来防止氧化硅层的氧、透过基板的水份进入记录层、腐蚀磁记录膜。该公报还揭示，氮化物最好是 Sn-N、In-N、Zr-N、Cr-N、Al-N、Si-N、Ta-N、V-N、Nb-N、Mo-N 和 W-N 系，其膜厚最好在 10~20nm 范围。特开平 4-321948 号公报与特开平 4-219650 号公报相同，依然揭示的是基板一侧采用双层电介质层。其中说明将近基板一侧做成由 Si、Zr、Y、Mg、Ti、Ta、Ca、Al 当中选出的至少一种的氧化物制成的电介质层，提高与基板的密接性，光磁记录膜相接一侧采用由 Si、Zr、Y、Mg、Ti、Ta、Ca、Al 当中选出的一种以上氮化物制成的氮化物层，来抑制氧和水份从氧化物层进入、扩散至记录膜层。至于这种氮化物层膜厚，揭示的是 50~200nm 范围。

反射层 5，一般由 Au、Al、Cr、Ni、Ag 等金属或这些金属基的合金制成，是以散热效果、记录膜有效的光吸收为目的设置的。

以上一般采用溅射、真空蒸镀等方法作为记录媒体制造方法。此外，还采用反应性溅射方法使薄膜中含有氮。

例如特开昭 63-151486 号公报就开孔型只写一次 (write once) 媒体的制造方法，揭示了一种靠反应性溅射使含 Te 记录层含有 N 的方法。该公报中揭示，将 Ar 与氮的混合气体作为溅射气体对碲硒合金靶放电，靠反应性溅射法在基板上形成含碲和硒和氮的记录膜后，导入氮气生成氮离子，靠它形成比记录层内部的氮浓度要高的表面层。通过使记录膜表面氮化，以提高耐老化性和灵敏度，增大功率宽裕度，氮化物层氮浓度较好在 2~20% 范围，尤其是在 2~10% 范围内更好，此外表面层厚度最好 1~10nm 大小。

尽管也是一种开孔型记录材料例子，但特开昭 63—63153 号公报揭示的是将含 Te 和 Se 物质做成靶子，在含有一氧化氮气体、氧化二氮气体或二氧化氮气体的气氛中溅射，使记录层中含 Te、Se、N 层成膜的例子。

特开平 4—78032 号公报揭示一种金属靶表面利用 Ar 气进行溅射，在成膜基板表面使之与氧气或氮气反应，形成金属氧化膜或金属氮化膜的例子。

虽图中省略，但还提出为防止光学信息记录媒体氧化或尘埃等附着而在金属反射层 5 上设置外敷层这种构成，或将紫外线硬化树脂用作粘接剂，粘贴虚拟基板这种构成等。

但已知现有相变光学记录媒体具有如下所述问题。具体来说，记录层采用以 Te、Se 等为含 Ge、Sb、In 等的材料薄膜，而且保护层采用 SiO_2 等为代表的氧化物系材料薄膜、ZnS 为代表的硫化物系材料薄膜或 ZnS- SiO_2 为代表的前述两者的混合物系材料薄膜时，通过重复激光照射进行信息信号的记录擦除等，便发现记录层或保护层的光学特性（反射率、吸收率等）变化、记录或擦除特性变化这种现象。具体来说，由于重复进行信号的重写，媒体反射率下降，信号振幅便慢慢下降，此外，记录标记的标记位置的抖动值变大，记录信号的误码率增大，故而回放时发生读取错误，因而存在可重复重写次数会受到限制这种问题。

就这种变化的主要原因而言，可以认为是 S 成份或 O 成份从保护层扩散进入记录层或相反 Te 和 Se 等从记录层向保护层扩散，在构成记录层的成份中有蒸气压相对较高的成份扩散流入，保护层材料中一部分与记录层起化学反应，或两者兼而有之。

事实上，根据发明人的实验，经观察可知，应用 Ge-Sb-Te 记录膜和 ZnS- SiO_2 保护层的光盘经激光照射，保护层中便有 S 成份释放，因此 S 原子从保护层进入记录层。另外，观察得知余下的 Zn 原子、Si 原子、O 原子也扩散至记录层。这时，尽管可以考虑随着 S 原子的逸出是否就是其他元素也容易活泼的原因，但机理不够明确。

这些现象及其机理到目前为止尚无明确的报道例。采用 Si_3N_4 和 AlN 为代表的氮化物薄膜作为保护层，虽没有如上所述 S 成份释放这种情况，但另一方面这种氮化物与记录层的粘接性却比 ZnS- SiO_2 低，在例如高温高湿环境下会有

发生剥离这种其他方面的问题。也就是说，问题在于 SiO_2 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 等氧化物和 Si_3N_4 、 AlN 等氮化物这类电介质材料与相变型记录材料的粘接性较差，因而在例如高温高湿条件下发生剥离和裂纹，不能作为电介质层材料实际采用。

小结一下劣化机理，可以认为，首先是随着重复次数的增加，进行着上述原子扩散和化学反应。其次，记录层中组成有较大变动，从而反射率、吸收率等的变动，记录特性（非晶化灵敏度）和擦除特性（结晶灵敏度、结晶速度）的变动明显。保护层中，光学特性变化的同时，组成的差异造成了机械强度下降这种变化。以往，广泛应用作为优异保护层的 ZnS-SiO_2 系在保护层与记录层之间具有较高粘接性的理由，也认为是这种原子扩散的结果，本质上也可以说临界重复次数是内在的。

特开平 5-217211 号公报中尤其涉及包含 Ag 和 S 这种易化学反应元素的材料系，揭示了抑制反应的方法，但上述现有例中，对于作为最有效材料系应用开发的 Ge-Sb-Te 系和 In-Sb-Te 系材料等的相变记录媒体，并未提出以提高其循环性能为目的在电介质保护层与相变记录层之间形成氮化物或氮氧化物等材料层，在这些层中起到阻挡层的作用以防止记录层与保护层之间相互扩散和化学反应这种思路。而且，也未揭示本质上不具有上述问题的电介质保护层材料尤以 Ge-N 或 Ge-N-O 为佳，该材料作为阻挡层也具有优异性能。

也就是说，尚未实现重复特性优异、而且耐老化性也优异的薄膜构成。

本发明目的在于解决上述问题，提供一种实现重复特性和耐老化性两者均优异的相变光学记录媒体所用的媒体构成及其制造方法，还提供一种用该记录媒体记录回放擦除消息信号的方法。

发明内容

●本发明作为一种解决上述问题的光学信息记录媒体，采用这样一种构成，其包括：相应于能量束的照射产生可光学方式检出的可逆相变的记录层；与上述记录层至少一面相接形成的具有阻挡层名义的材料层，所述阻挡层起到抑制记录层与保护层之间产生的原子扩散和化学反应的作用。

●做成阻挡层的材料（阻挡材料）依然能应用于保护层材料。这时专门表述为“用阻挡材料的保护层”。

- 而且，最好本发明中阻挡材料层设于记录膜两侧。

阻挡材料应用于记录层基板一侧的构成，抑制记录层与保护层之间原子扩散和化学反应的效果好，循环性能提高。阻挡材料应用于记录层非基板一侧的构成，提高重写性能稳定性的效果好，可靠性提高。通过在两侧采用，不仅两者特性兼而有之，而且两者性能还可进一步提高。

- 阻挡材料表示为 $MaXb$ (M: 非气体元素 $M_1M_2\cdots$ 的集合, X: 气体元素 $X_1X_2\cdots$ 的集合) 时, 气体成份的比例 $b/(a+b)$, 基板一侧阻挡材料层最好要比基板相对一侧阻挡材料层相对大些。

- 最好本发明还采用具有金属反射层的构成。

- 最好在金属反射层与记录层之间采用厚度不到 80nm 的较薄“用阻挡材料的保护层”的骤冷构成。这样，可以减少层数，简化制造过程。而且，随着冷却效果的提高，能够减小记录标记间的热相干效应，从而更密集记录信息信号。总之，成为一种有利于高密度记录的构成。这时，记录层基板一侧最好也采用阻挡层。这样，可获得循环性能更高且能够高密度记录的媒体。

- 对于记录层的金属反射层与记录层之间需要厚度超过 80nm 的较厚电介质层的构成（缓冷构成），最好在记录膜至少一侧采用阻挡层。这样，能够使通常蓄热效应大热损伤也大的缓冷构成其循环性能有大幅提高。

- 本发明使阻挡层厚度至少超过 1~2nm。这样可获得上述效果，但最好超过 5nm。这样，记录所用的激光功率较高时也有效。另外，最好是超过 20nm，可获得更好的效果。此外，最好超过 20nm 还可获得制造上较高的重复性。

- 本发明最好采用含 Ge-N 或 Ge-N-O 的材料层作为阻挡材料。

- 将 Ge-N 或 Ge-N-O 材料层作为阻挡层或保护层应用于记录层两侧时, Ge-N 或 Ge-N-O 层中气体元素浓度 $(N+O)/(Ge+N+O)$, 在记录层基板一侧 Ge-N 或 Ge-N-O 层中最好要比在记录层非基板一侧 Ge-N 或 Ge-N-O 层相对大些。

- 本发明 Ge-N 的组成区选 Ge 浓度在 35%~90% 范围较好, 更好是选 35%~65% 范围。

- Ge-N 层应用于记录膜基板一侧（激光光线入射一侧）时，选 Ge 浓度在 35%~60% 范围较好，而 Ge-N 层应用于记录膜基板一侧的相对一侧时，选 Ge 浓度在 42.9%~90%（最好是 42.9%~65%）范围较好。

•Ge-N-O 组成区最好是在表示 Ge-N-O 三元组成的图 4 三角图中由四个组成点 B1(Ge90.0 N10.0)、B4(Ge83.4 N3.3 O13.3)、G4(Ge31.1 N13.8 O55.1)、G1(Ge0.35 N0.65)所围成的区域。在此区域内, 具有循环性能和擦除性能提高的效果。

•Ge-N-O 层应用于记录膜基板一侧(激光光线入射一侧)时, 最好是四个组成点

D1(Ge60.0 N40.0)、D4(Ge48.8 N10.2 O41.0)、

G1(Ge35.0 N65.0)、G4(Ge31.1 N13.8 O55.1)

所围成的区域, Ge-N-O 层应用于记录膜基板一侧的相对一侧时, 较好是四个组成点

B1(Ge65.0 N35.0)、B4(Ge54.3 N9.1 O36.6)、

F1(Ge42.9 N57.1)、F4(Ge35.5 N12.9 O51.6)

所围成的区域, 更好是

C1(Ge65.0 N35.0)、C4(Ge53.9 N9.2 O36.9)、

F1(Ge42.9 N57.1)、F4(Ge35.5 N12.9 O51.6)

所围成的区域。

与 Ge-N 层情况相同, Ge-N-O 膜也是在记录膜非基板一侧(非激光光线入射一侧)形成时, 在记录擦除过程中, Ge 原子混入记录层的可能性变小, 可应用至 Ge 浓度相当高的组成区。反之在记录层基板一侧(激光光线入射一侧)形成时, Ge 原子混入记录层的可能性变大, 故最好别应用至 Ge 浓度太高的组成区。

尽管认为上述 Ge-N 层或 Ge-N-O 层的作用在于, 如前文所述, 抑制记录层和通常由电介质材料构成的保护层之间产生的原子的相互扩散和化学反应, 但与 Si₃N₄、AlN 等其他氮化物膜或 SiC 等碳化物膜相比, 具有与记录层粘接性高的优点。至于 Ge-N 层或 Ge-N-O 层同记录层粘接性高的原因, 可以考虑是否因为 Ge-N 或 Ge-N-O 层与其他 Si₃N₄ 或 AlN 等氮化物相比, 能够以相对较低功率高速成膜(例如靶子与基板的距离为 200mm 时, 采用直径 100nm 的靶子, 以 500W 进行, 成膜速度为 40~50nm/分), 故而膜内部应力较小的缘故。但这不是很明确。

•应用复数折射率 $n+ik$ 值在 $1.7 \leq n \leq 3.8$ 且 $0 \leq k \leq 0.8$ 范围内的Ge-N或Ge-N-O膜较好。阻挡材料层形成在记录膜基板一侧时,最好应用在 $1.7 \leq n \leq 2.8$ 且 $0 \leq k \leq 0.3$ 范围内的Ge-N或Ge-N-O膜,而形成在非基板一侧时则最好应用在 $1.7 \leq n \leq 3.8$ 且 $0 \leq k \leq 0.8$ 范围内的Ge-N或Ge-N-O膜。光学常数随膜中O与N比例的变化而变化,O少时较大,多时则较小。

•本发明记录层最好采用其材料以Ge-Sb-Te为主要成份的薄膜。

•本发明同时用作阻挡层的电介质保护层最好采用其材料以ZnS-SiO₂为主要成份的薄膜。

•本发明最好采用主要成份包含记录层构成元素当中选出的至少一种元素的氮化物或氮氧化物的材料层作为阻挡材料层。

•一般氮化物材料与硫族化合物材料粘接性不好,但可考虑通过采用含有记录层构成元素其氮化物或氮氧化物层的阻挡层,使阻挡层中的成份与记录层构成元素共同,可提高粘接性。这时,也能够抑制记录层和以现有电介质材料为主要成份的保护层之间的相互扩散和化学反应,因而可以实现一种重复性能和耐老化性能均优异的相变光记录媒体。

•本发明最好采取使记录层至少一侧表面氮化或氮氧化形成阻挡层的构成。

这时,记录层与氮化物或氮氧化物层属于互相连续性高的膜,因而可以获得一种粘接性没有大问题,重复性能和耐老化性两者均优异的光学信息记录媒体。

•本发明由真空蒸镀、DC溅射、磁控管溅射、激光溅射、离子喷镀、CVD等气相沉积方法形成解决上述问题的光学信息记录媒体。

•本发明的光学信息记录媒体制造方法最好采用溅射法,采用阻挡材料主要成份M单质靶、或是M氮化物靶或氮氧化物靶或氧化物靶形成阻挡材料层,在惰性气体和含氮成份气体的混合气体中或惰性气体和含氮成份气体和含氧成份气体的混合气体中靠反应性溅射形成。

•作为惰性气体最好采用Ar或Kr。

•最好,含氮成份气体采用N₂,含氧成份气体采用O₂。

•记录层两侧均形成阻挡材料层时,形成于记录膜非基板一侧,溅射气体

中的 N_2 浓度设定得比形成于基板一侧高。这样可获得耐老化性优异的构成。

•最好阻挡材料主成份 M 采用 Ge，靠采用 Ge 靶或 Ge-N 或 Ge-N-O 靶或 Ge-O 靶的反应性溅射形成阻挡材料层。最好 Ge-N 靶采用 Ge_3N_4 组成，Ge-O 靶采用 GeO 组成，Ge-N-O 靶采用 Ge_3N_4 -GeO 混合物靶。

•最好，阻挡材料主要成份 M 采用 Ge，反应性溅射时溅射气体全压可选为比 1 mTorr 高，但低于 50mTorr。在此范围便可获得较高的溅射速度和稳定的放电。

•最好，阻挡材料主要成份采用 Ge，反应性溅射时溅射气体采用至少含 Ar 和 N_2 的混合气体， N_2 分压比选为超过 5% 但低于 60%。这样，可获得良好的重复特性和耐老化性。这时将阻挡层用于记录膜基板一侧时，选定 N_2 分压比为 12% 以上但 60% 以下（最好是 50% 以下）。而将阻挡层用于非基板一侧时，选定 N_2 分压比为 5% 以上但 60% 以下（更好是 40% 以下，再好是 33% 以下）。

就重复特性而言，溅射气体中氮气分压较低时由于保护层 6 中未与氮结合的剩余 Ge 有很多，因而在信号重写的同时记录膜的组成发生变化，无法获得良好特性。另外，溅射气体中的氮气分压过高时，膜中便有很多剩余氮，这时也无法获得良好的重复特性。

就耐老化性（粘接性）而言，溅射气体中氮气分压高的膜中有许多剩余氮时，经加速试验后便产生剥离，但氮气分压较低且存在不与氮结合的剩余 Ge 时，却没有剥离发生。这可认为是 Ge 对与记录膜结合起作用的缘故。

•最好，阻挡材料主要成份 M 采用 Ge，反应性溅射时溅射气体采用至少含 Ar 和 N_2 的混合气体，溅射功率密度比 $1.27W/cm^2$ 大，成膜速度 $\geq 18nm/分$ 。

•最好，阻挡材料主要成份 M 采用 Ge，反应性溅射时溅射气体采用至少含 Ar 和 N_2 的混合气体，进行成膜时其复数折射率 $n+ik$ 的值满足 $1.7 \leq n \leq 3.8$, $0 \leq k \leq 0.8$ 范围。更好是，阻挡材料层形成于记录膜基板一侧时成膜条件选为满足 $1.7 \leq n \leq 2.8$, $0 \leq k \leq 0.3$ ，而形成于非基板一侧时，则满足 $1.7 \leq n \leq 3.8$, $0 \leq k \leq 0.8$ 。

•最好，阻挡材料层主要成份采用记录层构成材料中至少一种元素，采用该单个元素靶或其氮化物靶，或其氮氧化物靶，或其氧化物靶，在惰性气体和含氮成份气体的混合气体中或惰性气体和含氮成份气体和含氧成份气体的混合气体中靠反应性溅射形成。

•最好，阻挡材料层主要成份仍然采用记录层构成材料，采用形成记录层用的靶子或其氮化物靶、或其氮氧化物靶、或其氧化物靶，在惰性气体和含氮成份气体的混合气体中或惰性气体和含氮成份气体和含氧成份气体的混合气体中靠反应性溅射形成。

•最好，阻挡材料层的主成份仍然采用记录层构成材料，至少是在记录层形成开始阶段或是结束阶段，靠提高溅射气体中含氮成份气体浓度的记录层成膜工序，和提高含氮成份气体和含氧成份气体浓度的记录层成膜工序中的某一工序来实现。

上述工序包括在相应记录层膜工序中形成记录层部分时也可以停止含氮成份或含氧成份气体的供给。

本发明的一种光学信息记录媒体，其特征在于，包括：

包含阻挡材料的阻挡层；

用于记录信息的记录层；

第一保护层，

反射层，以及

包含阻挡材料、具有 60nm 或以下厚度、并且形成在所述反射层和所述记录层之间的第二保护层，其中，所述阻挡层形成在所述记录层和所述第一保护层之间。

本发明的一种光学信息记录媒体制造方法，其特征在于，包括下列步骤：

形成包含阻挡材料的阻挡层；

形成用于记录信息的记录层；

形成第一保护层，

形成反射层，以及

形成包含阻挡材料、具有 60nm 或以下厚度、并且所述第二保护层形成在所述反射层和所述记录层之间的第二保护层，

其中，所述阻挡层形成在所述记录层和所述第一保护层之间。

本发明的一种光学信息记录媒体，包括：

包含阻挡材料的阻挡层(8)；

置于所述阻挡层(8)的一侧的保护层(2)；以及

产生可逆相变的记录层(3)，所述可逆相变可以通过能量束的照射光学地探测，并且所述记录层(3)置于所述阻挡层(8)的另一侧；

其中，所述阻挡层(8)抑制至少所述记录层(3)的成分或所述保护层(2)的成分的扩散，和/或所述阻挡层(8)抑制所述记录层(3)的成分和所述保护层(2)的成分之间的化学反应，其特征在于，

所述光学信息记录媒体还包括反射层(5)，以及

包含阻挡材料、具有60nm或以下厚度、并且形成在所述反射层(5)和所述记录层(3)之间的保护层(4)。

本发明的一种光学信息记录媒体的制造方法，包括：

在基板(1)上形成保护层(2)或阻挡层(8)的第一步骤；

在保护层或阻挡层(2, 8)上形成产生可逆相变的记录层(3)或阻挡层(8)的第二步骤，所述可逆相变可以通过能量束的照射光学地探测；以及

在第二步骤的记录层(3)或阻挡层(8)上形成保护层(4)、记录层(3)或阻挡层(8)的第三步骤，

其中，所述阻挡层(8)或多个阻挡层(8)利用包含阻挡材料作为主要成分的靶在至少包含稀有气体的气氛中通过高频溅射方法形成，

其特征在于，

还包括在第三步骤的保护层(4)、记录层(3)或阻挡层(8)上形成反射层(15)和包含阻挡材料、具有60nm或以下厚度、并且形成在所述反射层和所述记录层之间的层(4, 8)的第四步骤。

本发明的一种记录/擦除/再现光学信息的方法，其特征在于，通过控制激光束功率的方式照射激光束，记录、再现、擦除本发明的光学信息记录媒体中的信息。

本发明的一种记录/擦除/再现光学信息的方法，其中，光学信息记录媒体具有：产生可逆相变的记录层(3)，所述可逆相变可以通过能量束的照射光学地探测；阻挡层；以及在基板上的保护层(2, 4)，

当信号被记录、并向所述记录层(3)重写时，根据所述信息信号，将所述激光束的照射功率调制在具有相对大的照射功率的非结晶功率级和具有相对小的照射功率的结晶功率级之间，利用被调制的激光束照射所述记录层(3)，

并选择性地形成非晶态部分和晶态部分，

当擦除所述记录层(3)的信号时，所述激光束的照射功率被设置为将所述记录层转变为晶态的结晶功率级，

当再现所述记录层(3)的信号时，所述激光束的照射功率以比所述晶体功率级小的功率级和至少所述记录层(3)不转变的再现功率级照射所述记录层(3)，并通过基于非晶态和晶态之间的相变的光学特性差异来探测来自所述记录层(3)的反射光或透射光的光强，借此探测所述记录层(3)的状态，

所述光学信息记录媒体的所述阻挡层(8)具有阻挡材料，所述阻挡材料可以抑制至少所述记录层的成分或所述保护层(2, 4)的成分的扩散，和/或可以抑制所述记录层(3)的任何成分和所述保护层(2, 4)的任何成分之间的化学反应，所述阻挡层(8)形成在所述记录层(3)和所述保护层(2, 4)的任何一侧之间，或形成在所述记录层(3)和所述保护层(2, 4)的每一个的两侧之间，

其特征在于，

所述光学信息记录媒体还包括反射层(5)，以及具有60nm或以下厚度、并且形成在所述反射层(5)和所述记录层(3)之间的包含阻挡材料的层(4)。

附图说明

图1是表示现有4层结构的相变光学记录媒体构成的剖面图。

图2是表示本申请发明光学信息记录媒体构成例的剖面图。

图3是表示本申请发明光学信息记录媒体另一构成例的剖面图。

图4是表示本申请发明光学信息记录媒体另一构成例的剖面图。

图5是说明本申请发明光学信息记录媒体适用的Ge-N层或Ge-N-O材料层所适宜的组成范围的组成图。

图6示出的是本申请发明光学信息记录媒体制造装置的构成例。

图7示出的是本申请发明光学信息记录媒体上记录回放信息信号用的一例激光调制波形。

图8示出的是本申请发明光学信息记录媒体上记录回放信息信号用的另一例激光调制波形。

图9示出的是本申请发明光学信息记录媒体另一制造装置其构成。

图10示出的是重复特性随溅射气压的差异。

图 11 示出的是重复特性随溅射气压的差异。

图 12 示出的是粘接性随溅射气压的差异。

图 13 示出的是粘接性随溅射气压的差异。

图 14 示出的是溅射气体中氮气分压与光学常数之间的关系。

图 15 示出的是溅射气体中氮气分压与光学常数之间的关系。

图 16 示出的是溅射气体全压与光学常数之间的关系。

1…基板

2…保护层

3…记录层

4…保护层

5…金属反射层

6…外敷层

7…凹凸槽轨

8…阻挡层

9…粘接层

10…保护板

11…真空槽

12…电源切换开关

13…直流电源

14…高频电源

15…耦合电路

16、17、18、19…阴极（附带水冷却器）

20、21、22、23…开关

24…排气口

25…配管

26…真空泵

27…旋转装置

28…旋转轴

29…盘片座

- 30…快门
- 31…气体配管
- 32、33、34、35…质量流量计
- 36、37、38、39…阀门
- 40…Ar 气泵
- 41…Kr 气泵
- 42…O₂ 气泵
- 43…N₂ 气泵
- 44…绝缘体
- 45…Ge-Sb-Te 靶
- 46…ZnS-SiO₂ 靶
- 47…Al-Cr 靶
- 48…Ge 靶
- 49…真空容器
- 50…排气口
- 51…气体供给口
- 52…基板
- 53…旋转装置
- 54…溅射靶
- 55…阴极

具体实施方式

图 2 示出本发明光学信息记录媒体 1 实施例。图 2 是在记录层基板一侧采用阻挡层时的实施例。

该实施例中，基板 1 是厚度 0.6mm、直径 120mm 盘片状聚碳酸酯树脂基板。就基板所用的材料而言，聚碳酸酯因吸湿性低、成本低等特点，综合来说较优异，但除此以外还可以用玻璃、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、氯乙烯等。也可采用金属，但这时记录光线无法通过基板入射，因此必须对媒体进行应让光从成膜一侧入射的结构设计。不管哪一种基板都不能限定本发明。

基板表面在光学上十分平滑，同时在形成有多层膜的面上，几乎整个面形

成有例如深度 70nm、槽部宽度 0.74 μm 、脊部宽度 0.74 μm 的凹凸槽作为螺旋状凹凸槽轨 7。记录回放信息信号用的激光束以这种槽的凹凸形状为引导，从而可以移动至盘片上任意位置。激光束的引导方法已知有采用这种螺旋状的槽或形成为同心圆状的槽的连续伺服方式，和对周期排列的信号坑点列进行循迹的取样伺服方式，根据激光束的引导方式，在基板 1 上形成相应的槽轨等，但这与本发明的本质也无关。

本实施例中，在基板 1 形成有凹凸槽轨 7 的面上，均由溅射法依次形成 ZnS-SiO₂ (SiO₂: 20 摩尔%) 混合物层组成的保护层 2；含 Ge-N 或 Ge-N-O 的阻挡层 8；Ge₂ Sb_{2.3} Te₅ 合金膜组成的记录层 3；ZnS-SiO₂ (SiO₂: 20 摩尔%) 混合物层组成的保护层 4；Al-Cr (Cr: 3at%) 组成的金属反射层 5。以紫外线硬化树脂为粘接层 9，粘贴与基板 1 相同的树脂板作为保护板 10。阻挡层 8 为 Ge-N 时，各层厚度从保护层 2 至金属反射层 5 依次为 91nm、5nm、20nm、18nm、150nm，同样阻挡层 8 为 Ge-N-O 时，依次为 86nm、20nm、20nm、18nm、150nm。

作为形成保护层 2、4 的材料，一般是电介质材料，有时称为电介质保护层。除 ZnS-SiO₂ 以外，以往用作光记录媒体保护层的材料仍然可采用。例如，可以用 Al、Mg、Si、Nb、Ta、Ti、Zr、Y 等单个氧化物或复合氧化物等组成的氧化物层，Al、B、Nb、Si、Ta、Ti、Zr 等氮化物组成的氮化物层，ZnS、PbS 等硫化物组成的硫化物层，ZnSe 等硒化物层，SiC 等碳化物层，CaF₂、LaF 等氟化物组成的氟化物层，或它们的混合物，例如 ZnSe-SiO₂、Si-N-O 等材料层。

形成记录层 3 的材料最好是受激光光线等能量束的照射发生可逆状态变化的相变材料，特别是激光光线照射下在非晶态—结晶态之间发生可逆相变的相变材料。典型地可采用包括 Ge-Sb-Te、Ge-Te、In-Sb-Te、Sb-Te、Ge-Sb-Te-Pd、Ag-Sb-In-Te、Ge-Bi-Sb-Te、Ge-Bi-Te、Ge-Sn-Te、Ge-Sb-Te-Se、Ge-Bi-Te-Se、Ge-Te-Sn-Au、Ge-Sb-Te-Cr、In-Se、In-Se-Co 等系在内的一类材料或在该系材料中添加氧、氮等气体添加物的一类材料。

这些薄膜，通常成膜时处于非晶态，吸收激光光线等能量才结晶。实际用作记录媒体的场合，预先由激光照射和闪光照射等方法使成膜时处于非晶态的记录膜结晶。通过使激光光线聚焦得很细对它进行照射，使照射部非晶化改变光学常数进行记录。对于上述改变，是以弱到不再使上述记录膜发生变化的激

光光线，照射进行过上述记录的变化部分，检测反射光强度变化或透射光强度变化来回放信息的。重写信息时，通过照射激光光线，使所记录的非晶态部分再度结晶来擦除记录标记，擦除后形成新的记录标记。如后面所述，还可以在记录媒体一次旋转过程中进行包含擦除动作和记录动作在内的重写操作。

位于保护层 2 和记录层 3 之间作为阻挡层 8 的材料层，如上所述，具有防止记录层和保护层之间原子扩散和化学反应的作用，因而与记录膜相比较，除了需要是较高熔点、较致密、不容易与记录层和电介质保护层构成材料反应和原子扩散的物质，还需要是与各层均不剥离，不容易产生裂纹等的材料。例如采用氮化物、氧化物、碳化物、氮氧化物、氮碳化物等、氧碳化物、氮碳化物等当中具有上述性质的物质，但不论哪一种最好是氧或氮化学量理论化合物组成稍少的组成。具体来说，例如元素 M 化学量理论氮素化合物组成或氮氧化物分别设为 MaNb 、 MaNb-MbO_d (a 、 b 、 c 、 d 为自然数) 时，用作阻挡层的材料层组成需要表示为 MaNb_1 ($b_1 \leq b$) 和 $\text{MaNb}_1\text{-McO}_{d_1}$ ($b_1 \leq b$ 且 $d_1 \leq d$)。尤其是在记录膜非基板一侧采用阻挡层时，最好是 MaNb_2 ($b_2 < b$)、 $\text{MaNb}_2\text{-MbO}_{d_2}$ ($b_2 < b$ 且 $d_2 \leq d$ 或 $b_2 \leq b$ 且 $d_2 < d$)。

因而，即便是 Si-N、Al-N 等和 Si-O-N 组成物，通过将其组成设为 Si_3Nm_1 ($m_1 \leq 4$ ，最好 $m_1 < 4$)、 AlNm_2 ($m_2 \leq 1$ ，最好 $m_2 < 1$)、 $\text{Si}_3\text{Nm}_3\text{-SiO}_{m_4}$ ($m_3 \leq 4$ 且 $m_4 \leq 2$ ，最好 $m_3 < 4$ 且 $m_4 \leq 2$ 或 $m_3 \leq 4$ 且 $m_4 < 2$)，便很有可能可以用作阻挡层。

而形成于记录层两侧时，与该记录层的粘接性能随形成于哪一侧有所不同。记录层基板一侧粘接性相对较高，其相对一侧粘接性较低。由实验结果可知，形成于记录层基板一侧时，最好是与化学量理论组成差异大的材料。具体来说，将阻挡数据表示为 MaXb (M: 非气体元素 $\text{M}_1 \text{M}_2 \dots$ 的集合，X: 气体元素 $\text{X}_1 \text{X}_2 \dots$ 的集合) 时，气体成份的比例 $b/(a+b)$ ，基板一侧的阻挡材料层中比基板相对一侧阻挡材料层相对要大，从而可以构成耐老化性能优异的媒体。

这里代表性地给出用 Ge-N 或 Ge-N-O 的例子。Ge-N 或 Ge-N-O 可以至少包含 Ge 和 N 或 Ge 和 N 和 O，也可以如 Ge-N-(O)、Ge-Si-N-(O)、Ge-Sb-N-(O)、Ge-Cr-N-(O)、Ge-Ti-N-(O) 等包含其他元素。作为相应其他元素可举出例如 Al、B、Ba、Bi、C、Ca、Ce、Cr、Dy、Eu、Ga、H、In、K、La、Mn、N、Nb、Ni、Pb、Pd、S、Si、Sb、Sn、Ta、Te、Ti、V、W、Yb、Zn、Zr 等。

另外，后面将提到，也可以由记录膜构成材料组成的氮化物和氮氧化物来替代，作为形成阻挡层的材料层。例如记录层的主要成份由 Ag、In、Sb、Te 当中的三种元素组成时，界面层采取 Ag-N-(O)、Sb-N-(O)、In-N-(O)、Te-N-(O) 或它们的混合物，例如还可以采取 Ag-Sb-N-(O)，记录层的主要成份若是 Te-Si-Ge，还可以采取 Si-N-(O)、Ge-N-(O)、Te-N-(O) 或它们的混合物例如 Ge-Si-N-(O)。发现向 Ge-N、Ge-N-O 中添加 Cr、Al 便能使粘接性提高。尤其添加 Cr 具有明显效果。添加浓度从 5% 起，便可以发现粘接性提高，可形成粘接性优异的阻挡层的制造条件很宽。添加浓度一旦超过 50%，便有循环性能下降的趋势。

反射层 5 由反射率高、腐蚀性低的材料构成。可以采用 Au、Al、Ag、Pd、Ni、Cr、Ta、Ti、Si、Co 等来替代 Al-Cr 合金，作为单质或以它们为主的合金。例如最好是 Au-Cr、Au-Co、Al-Ta、Al-Ti、Ag-Cr、Ni-Cr、Au-Pd 等。

上述说明中给出的是阻挡层应用位置适用于基板一侧电介质保护层与记录层之间界面的例子，但除了图 2 其他的例子，还有如图 3 所示的 3A-3H 和图 4 所示的 4A-4H 另外的种种变形例。这些例子中省略了最初图中所示的槽形、粘接层和保护板。图 3A 是与图 2 相同的构造，但为了便于清楚地比较，再次画出。

例如用阻挡层时，不仅仅如图 3A 所示只用于记录膜基板一侧这种情况，用于反射层一侧(3B)，还是用于两侧(3C)都可获得相同效果。

另外，不是作为阻挡层，而是作为“用阻挡材料的保护层”，应用于下侧整个保护层(3D)、上侧整个保护层(3E)、或两侧整个保护层(3F)，都可获得相同效果。例如 3F，记录层 3 两侧的整个电介质保护层 2、4 由包含阻挡材料的 Ge-N 或 Ge-N-O 的材料层所形成。这时图中用标号 8 表示。

此外，记录层 3 基板一侧用阻挡层(这里是 Ge-N 或 Ge-N-O 层)，反射层 5 一侧的整个保护层 4 采用阻挡材料(这里是 Ge-N 或 Ge-N-O 层)的构成(3G)，或者相反，基板一侧整个保护层 2 采用阻挡材料(Ge-N 或 Ge-N-O 层)组成的层，反射层一侧应用阻挡层(Ge-N 或 Ge-N-O 层)的构成(3H)也可获得相同效果。

在使上侧保护层变薄、记录层与金属反射层的距离设计得较短的称为骤冷构成的结构中，如果上侧超过 2 层，就得重叠非常薄的层，这样在膜厚精度管

理方面和制造上是不利的。这时，可以通过使上侧全部为 Ge-N 或 Ge-N-O 层这种单一层，其优点就是制造简单。

图 4 是从图 3 当中去掉反射层的构成，图 4A-4H 与图 3A-3H 相对应。此外，图 3、图 4 所示的构成中，从种种观点来看，在记录膜基板一侧(光入射一侧)增加 Au 或半导体材料(例如 Si、Ge 和以它们为主的合金)制成的半透明反射层的构成等也是可行的(图示省略)。

另外，图 3、图 4 中所示的是在最上层设置外敷层 6 的构成，外敷层 6 只是为了抑制水分、尘埃等对光学信息记录媒体保护层和记录层的影响而设置的，可按通常方法适当采用粘贴例如虚拟基板的构成、或以外敷层表面为内侧粘贴两片的构成。此外，省略了图示，可应用热融粘接剂或紫外线硬化树脂等粘接剂来粘贴。

作为阻挡层 8 的 Ge-N 或 Ge-N-O 层按循环性能提高这种观点来看，形成于记录层 3 基板 1 一侧的更为有效。可认为这是由于基板一侧位于激光光线入射一侧，由于激光的照射，更容易使温度升高，容易发生组成变动，故而阻挡层效果明显。

此外，从另一观点来看，作为阻挡层的 Ge-N 或 Ge-N-O 层形成于记录膜反射层一侧时，除了循环性能提高这种优点以外还可获得擦除性能提高这种优点。这与向记录膜照射激光光线进行非晶化时一般是从温度较低部分开始固化有关。也就是说，可认为是冷却开始一侧(通常为反射层一侧)的记录膜组成和界面状态成为决定所生成的非晶固体状态的主要因素的缘故。具体来说，可认为，可由阻挡层来抑制从保护层至记录层的原子扩散，界面处的记录膜组成即便经过循环记录也可保持等。

因而，基板 1 是例如金属那样不让光透过的材质，光无法从基板一侧入射时，必须注意上述讨论正好相反。具体来说，这时，重视循环性能的话，则作为阻挡层的 Ge-N 或 Ge-N-O 层设在与记录层 3 的基板 1 相对面的较有效，而重视擦除性能的话，作为阻挡层的 Ge-N 或 Ge-N-O 层设在记录层 3 的基板 1 一侧的则较有效。总之，在记录膜两侧形成 Ge-N 或 Ge-N-O 层的话，上述两个优点可同时达到。

(表 1)所示的是与图 3A-3H、4A-4H 对应的各层构成。表中，基板、保护层、

阻挡层、记录层、反射层和外敷层由 Sub、DL、BL(GeN₀)、AL、RL、OC 表示。此外，在保护层中应用阻挡材料 Ge-N 或 Ge-N-O 的层由 DL(GeN₀)表示，不应用阻挡材料的层单单由 DL 表示。

接下来就典型的阻挡材料说明 Ge-N、Ge-N-O 层的适当组成范围。图 4 所示为本申请发明适用的 Ge-N 或 Ge-N-O 材料层组成范围的三角图。不含氧的 Ge-N 材料的适当组成是 Ge 限度下限值为 35~40%，再减少的话，与记录膜的粘接性下降，经加速环境试验便发现剥离现象。

此外，Ge 浓度上限值为 90%，超过它的话，在记录擦除的重复过程中记录膜中便有 Ge 混入，反而有使循环性能下降的趋势。合适的 Ge 浓度，在记录膜基板一侧形成 Ge-N 层的情况同在其相对一侧形成的情况总有些差异，后者与前者相比将 Ge 浓度设定得总要高一些，粘接性能得到提高。

例如 Ge 浓度最佳范围前者为 35%~60%，而后者为 40%~90% (最好是 40%~65%)。按相同条件在两侧形成时，Ge 浓度从 40%至 60%为最佳范围，但本发明方法不必按相同条件形成两者，35%~90% (最好是 35%~65%)可以说有效组成区。在 60%~90%范围内循环性能有相对下降趋势。

为含氧的 Ge-N-O 系时如下所述。Ge-N-O 保护层中 Ge 与 N 与 O 的平均组成比如表示 Ge-N-O 三元组成的图 5 中三角图所示，可采用 A1、B1~B5、C1~C5、D1~D5、E1~E5、F1~F5、G1~G5、H1~H3 各组成点来说明。

B2 (Ge89.7 N9.8 O0.5)、B3 (Ge86.6 N6.7 O6.7)、B4 (Ge83.4 N3.3 O13.3)
C2 (Ge64.4 N33.8 O1.8)、C3 (Ge58.8 N20.6 O20.6)、C4 (Ge53.9 N9.2
O36.9)

D2 (Ge59.5 N38.5 O2.0)、D3 (Ge53.8 N23.1 O23.1)、D4 (Ge48.8 N10.2
O41.0)

E2 (Ge49.6 N47.9 O2.5)、E3 (Ge45.4 N27.3 O27.3)、E4 (Ge42.3 N11.5
O46.2)

F2 (Ge42.4 N54.7 O2.9)、F3 (Ge38.4 N30.8 O30.8)、F4 (Ge35.5 N12.9
O51.5)

G2 (Ge34.8 N62.0 O3.2)、G3 (Ge32.6 N33.7 O33.7)、G4 (Ge31.1 N13.8
O55.1)

定义为下述组成线互相交叉得到的组成点。

连接组成点 B1 (Ge90.0 N10.0) 及组成点 B5 (Ge80.0 O20.0) 的组成线 B1—B5、

连接组成点 C1 (Ge65.0 N35.0) 及组成点 C5 (Ge50.0 O50.0) 的组成线 C1—C5、

连接组成点 D1 (Ge60.0 N40.0) 及组成点 D5 (Ge45.0 O55.0) 的组成线 D1—D5、

连接组成点 E1 (Ge50.0 N50.0) 及组成点 E5 (Ge40.0 O60.0) 的组成线 E1—E5、

连接组成点 F1 (Ge42.9 N57.1) 及组成点 F5 (Ge33.3 O66.7) 的组成线 F1—F5、

连接组成点 G1 (Ge35.0 N65.0) 及组成点 G5 (Ge30.0 O70.0) 的组成线 G1—G5、

连接组成点 A1 (Ge100) 及组成点 H2 (N95.0 O5.0) 的组成线 A1—H2、

连接组成点 A1 (Ge100) 及组成点 H3 (N50.0 O50.0) 的组成线 A1—H3、

连接组成点 A1 (Ge100) 及组成点 H4 (N20.0 O80.0) 的组成线 A1—H5。

具体来说, Ge-N-O 层中 Ge 和 N 和 O 的平均组成比最好是表示 Ge-N-O 三元组成的图 5 三角图中 4 个组成点 B1、B4、G4、G1 所围成的范围内。该范围如上所述在循环性能提高、擦除性能提高方面有效。

Ge-N-O 膜也与 Ge-N 层场合相同, 形成于记录膜非基板一侧(非激光光线入射侧)时, 记录擦除过程中, Ge 原子混入记录层的可能性小, 可应用至 Ge 浓度相当高的组成区。反之形成于记录层基板一侧(激光光线入射一侧)时, Ge 原子混入记录层的可能性大, 最好应用至 Ge 浓度不太高的组成区。

因而, 即便在前述组成区域 B1-B4-G4-G1 中, 形成于记录层基板一侧(激光光线入射一侧)时, 最好是上述 4 个组成点 D1、D4、G4、G1 所围成的组成区域, 形成于记录层非基板一侧(非激光光线入射一侧)时, 上述 4 个组成点 B1、B4、F4、F1(最好是 C1、C4、F4、F1)所围成的组成区域较好。

Ge 浓度比组成线 B1-B4 高的话, 发生 Ge 原子混入至记录层的可能性变大,

有时使得记录层特性变化。反之 Ge 浓度比组成线 G1-G4 低很多的话，膜中按气态收集的氧和氮较多，因而有时产生例如激光加热时释放至与记录层的界面造成 Ge-N-O 保护层与记录层剥离等问题。但不论哪种情况，只要记录层至少一个侧面具有 Ge-N-O 保护层，便可获得规定效果。

氧与氮的成分比的选择要与决定记录盘片构造时所需的光学常数(折射率)相符合。在例如 Ge_3N_4 - GeO_2 组成线场合，复数折射率 $n+ik$ 的实部 n 、虚部 k 都是越靠近 Ge_3N_4 一侧越大，越靠近 GeO_2 一侧越小。所以，需要较大 n 、 k 时可选氮较多的组成，需要较小 n 、 k 时可选氧较多的组成。

但随着 GeO_2 浓度的提高，膜的熔点渐渐下降。熔点降得过低的话，有时因激光反复照射而发生变形，有时与记录层相混，因而就保护层而言是不希望的。此外， GeO_2 其本身具有相对容易溶于水的性质，因而产生 GeO_2 浓度高、耐湿性便下降这种问题。

上述组成点 B1、B4、G4、G1 所围成的组成范围(除组成点 B1、B4、C1、C4、G4、G1 外还包括 $\text{Ge}_{35}\text{N}_{30}\text{O}_{35}$ 、 $\text{Ge}_{37}\text{N}_{18}\text{O}_{45}$ 、 $\text{Ge}_{40}\text{N}_{55}\text{O}_5$)内，可确认有良好的耐湿性和循环性能。但从重复性能观点来看，相对氧成份较少的区域 B1-B3-G3-G1(除组成点 B1、B3、G3、G1 外还包括例如 $\text{Ge}_{40}\text{N}_{40}\text{O}_{20}$ 、 $\text{Ge}_{42}\text{N}_{53}\text{O}_5$ 、 $\text{Ge}_{35}\text{N}_{35}\text{O}_{30}$)可确认有良好的重复性能。

低氧浓度组成，例如氧成份比组成线 A1~H2 少的组成，刚性稍稍大一些，因而与高氧成份组成相比，有稍稍容易产生裂纹和剥离这种趋向，但通过稍许含有氧，便具有防止剥离和裂纹发生的效果。但如后面所述，即便是氧比例如组成线 A1~H2 少的组成，只要 Ge-N-(O) 层厚度为 300nm 左右，实用上没问题，此区域也能用。

Ge-N 或 Ge-N-O 层应用作为阻挡层时，其膜厚需要至少 1nm 以上，较好是 2nm 以上，更好是 5nm 以上较合适。比 1nm 薄的话，抑制扩散的效果便下降。此外，2nm 与 5nm 的不同是对于功率的允许范围，与 2nm 相比，5nm 即便是高功率，也可获得被认为是基于扩散和化学反应的循环性能得以提高这种效果，只要是 5nm，就能充分获得基本的扩散抑制效果。但若超过 20nm 时，就可以重复性更好地获得上述效果。

Ge-N 或 Ge-N-O 层用作保护层时，与阻挡层场合相比，需要形成较厚的膜。

通常的光盘,就电介质保护层膜厚来说最多能形成达 300nm 便足够。因而,Ge-N-或 Ge-N-O 保护层膜厚也可应用至 300nm 左右,但 Ge-N 或 Ge-N-O 的形成可无特别问题,未观察到裂纹等。从此观点来说,可以发现含氧的材料系不易产生裂纹这种优点。这可认为是通过加入氧使构造柔软性提高的缘故。

接下来对上述光学信息记录媒体制造方法进行说明。构成本发明信息媒体的多层膜可由真空蒸镀、DC 溅射、磁控管溅射、激光溅射、离子喷镀、CVD 等气相沉积方法形成,这里叙述的是采用 DC 及磁控管溅射法的例子。

图 6 示出用于制造上述光学信息记录媒体的装置的一个实施例,所示的是极粗略的构成。首先,溅射室的真空槽 11 为阳极,通过电源切换开关 12 与直流电源 13 正极一侧或高频电源 14 连接的耦合电路 15 切换连接。因此,可以进行基于直流放电的 DC 溅射和基于高频放电的 RF 溅射当中的某一种。耦合电路 15 是对溅射室内阻抗和电源一侧阻抗实现匹配的部分。

真空槽 11 的底部设有带有水冷器的 4 个阴极 16、17、18、19(其中 18、19 省略图示)。各阴极 16、17、18、19 在周围设有绝缘体 44,与阳极绝缘,同时可通过开关 20、21、22、23(其中 22、23 省略图示)接地。

阴极 16、17、18、19 上分别通过 O 型环由螺丝固定有与铜制衬板结合的 Ge-Sb-Te 合金靶 45、ZnS-SiO₂ (SO₂: 20mol%) 混合物靶 46、Al-Cr (Cr: 3 原子%) 合金靶 47、Ge 靶 48。各个靶子做成直径 100mm、厚度 6mm 的圆盘状。此外,阴极 16、17、18、19 内置有永久磁铁(省略图示),便能进行磁控管放电。

真空槽 11 横向设有排气口 24,该排气口 24 通过配管 25 连接有真空泵 26,使得溅射室可排气成高真空。此外,真空槽 11 的上部具有旋转装置 27。旋转装置 27 的旋转轴 28 上装配有盘片座 29,该盘片座 29 装着所述盘片基板 1。30 是快门,关闭该快门 30 来进行预溅射。溅射的开始和结束靠快门 30 的开闭来控制。

真空槽 11 连接有供给溅射气体用的气体配管 31,气体配管 31 的另一侧通过质量流量计 32、33、34、35 和阀门 36、37、38、39 分别连接至 Ar 气泵 40、Kr 气泵 41、O₂气泵 42 和 N₂气泵 43。由此,除了可以实施通常 Ar 气气氛的溅射外,还可实施 Kr 气气氛和它们与 N₂的混合气氛(例如 Ar+N₂)、它们与 O₂气的混合气氛(例如 Ar+N₂+O₂)中的溅射。另外,只要是含氮成份的气体,不限于 N₂,

例如是氨气等，但考虑到装置污染等，一般希望是 N_2 气。形成 Ge-N-O 层时，也可以采用 N_2O 、NO、 NO_2 等作为同时含 N 与 O 的气体，在 Ar 与这些气体的混合气体中溅射。

以下所示为用此装置制造本发明光学信息记录媒体一实施例图 3A 中所说明结构的光学记录媒体的方法。这里，同时说明记录层基板一侧具有 Ge-N 层或 Ge-N-O 层作为阻挡层的例子(以下不专门提及便按 Ge-N、Ge-N-O 顺序说明)。

首先，使真空泵 26 动作，使真空槽内排气至 1×10^{-6} Torr 以下高真空。接下来，使总阀节流的同时，送入 Ar 气，使真空槽内为 1mTorr 真空度，使盘片座 29 旋转，接通电源开关，由 ZnS-SiO₂ 靶阴极 46、17 开始 RF 放电。以 500W 功率进行 5 分钟预溅射，放电稳定后打开快门 30，在基板上沉积规定厚度(本实施例中如前所述为 91nm 或 86nm)的 ZnS-SiO₂ 膜之后，关闭快门 30，在具有槽轨部 7 的基板 1 上形成 ZnS-SiO₂ 保护层 2。

结束放电，将总阀开足，真空度再次回到 1×10^{-6} Torr 之后，再次使总阀节流，此次按 Ar 气和 N_2 气各 50% 比例送入，全压变为 20mTorr。接下来，由 Ge 靶阴极 48、19 开始 RF 放电，5 分钟预溅射后，打开快门 30，以 500W 功率进行反应性溅射，在前一次 ZnS-SiO₂ 保护层 2 上形成规定厚度(本实施例如前所述为 5nm 或 20nm)以 Ge-N 为主要成份的阻挡层 8(快门 30 的开闭操作及阀门操作在以下各层均相同，故省略说明)。在形成以 Ge-N-O 为主要成份的阻挡层时，不同之处仅在于，上述过程此次将 Ar 气与 N_2 气与 O_2 气按 49.5%、49.5%、1% 压力比送入，来代替 Ar 气与 N_2 气各按 50% 的比例送入，而后续过程则同样进行。

Ge 形成氧化物的倾向比形成氮化物的倾向大，因而例如 O_2 浓度与 N_2 相比，可设定得相当小。根据情况，即便只是使导入气体为 Ar 气与含 N 成份气体的混合气体，有时还是能形成含氧的 Ge-N 膜即 Ge-N-O 层。这时，通过对气体导入以前的真空度设定在规定范围以内进行管理，可以将 Ge-N-O 层中的 O 浓度控制为所希望的组成。

Ge-N 膜和 Ge-N-O 膜的组成可综合利用俄歇电子能谱法(AES)、卢瑟福背散射法(RBS)、感应耦合高频等离子分光分析法(ICP)等来测定，这时的组成分别是 Ge44 N56、Ge40 N40 O20。

接下来，由 Ge-Sb-Te 靶阴极 45、16 开始 DC 放电，形成记录层 3。送入 Ar 气，使真空度为 0.5mTorr，按 100W 功率进行溅射以便达到规定厚度(本实施例如前所述为 20nm)。所形成的记录层 3 这种膜为非晶态。

接下来，按与第一层的下侧保护层 2 相同条件使上侧保护层 4 的 ZnS-SiO₂ 膜形成为规定厚度(本实施例如前所述为 18nm)。最后，在 2mTorr Ar 气氛中以 300W 功率 DC 溅射 Al-Cr 靶 47，使 Al-Cr 合金膜也淀积达到规定厚度(本实施例如前所述为 150nm)形成为金属反射层 5，从而在盘片基板 1 上形成规定的 5 层构成的多层膜。

从真空槽 11 中取出所形成的媒体，在金属反射层 5 上涂覆紫外线硬化树脂，粘贴虚拟基板的同时注意避免产生气泡。在此状态下，照射紫外线使紫外线硬化树脂涂覆层硬化，可完成具有粘接层 9 与保护板 10 的密接构造。

另外，上述例中，作为形成 Ge-N 或 Ge-N-O 阻挡层的方法，给出的是以金属 Ge 为靶，采用 Ar 气与氮气的混合气体或 Ar 气与氮气与氧气的混合气体，用反应性溅射法成膜的例子，但还有别的方法。

还可应用并非以金属 Ge、而是以 Ge-N 化合物(最好是 Ge₃N₄)为靶，在惰性气体与含氮的混合气体中靠反应性溅射制造的方法，或是以 Ge-O 化合物(最好是 GeO、GeO₂)为靶，在惰性气体与氮的混合气体中或惰性气体与含氮气体与含氧气体的混合气体中靠反应性溅射制造的方法，或是以 Ge-N-O 化合物(例如 Ge₃N₄ 与 GeO₂ 或 GeO 的混合物)为靶，在惰性气体与含氮气体的混合气体中或在惰性气体与含氮气体与含氧气体的混合气体中靠反应性溅射制造的方法。

成膜当中，阻挡层 8 中含有溅射气体中或腔室内所含 Ar、H、Si、C 等杂质时，只要这些杂质浓度低于 10at% 左右，可获得与不含杂质的场合相同的效果。具本来说，做成阻挡层 8 的氮化物或氮氧化物所含杂质最好低于 10at% 左右。但对于特性提高有积极作用的添加物，其浓度不受此限制。例如，添加 Cr 的浓度最多时可与 Ge 浓度相等，对于与记录膜等粘接性的提高有很大作用。

就形成上述阻挡层的第二方法而言，例如可以应用记录层材料作为靶，通过形成记录层构成元素的氮化物或氮氧化物，来形成阻挡层。若是例如 Ge-Sb-Te 系记录层，便可采用 Ge-Te-Sb 合金靶，来形成 Ge-Sb-Te-N 或 Ge-Sb-Te-N-O。采用此方法时，例如首先形成保护层之后，采用 Ge-Sb-Te 靶

在 Ar+N₂ 混合气体中进行反应性溅射，形成 Ge-Sb-Te-N 膜规定厚度之后，再以 Ar 为溅射气体形成 Ge-Sb-Te 记录层，通过这样的过程，可以由一个靶形成阻挡层和记录层。

本实施例所示的是在不活泼气氛中形成记录层的工序的例子，但也可以在记录层中含有氮。这时，使 N₂ 分压适当，形成记录层场合与形成阻挡层时相比，通过选取足够小的 N₂ 浓度，可以淀积阻挡层及含氮的记录层。这里，给出的是图 3A 所示构成的光学信息记录媒体的制造例，但在例如图 3F 所示记录层 3 两面有阻挡材料所制成的保护层时，可以依次使氮化物或氮氧化物保护层·记录层·氮化物或氮氧化物保护层成膜。

此外，例如如图 3E 所示仅在记录层 3 上面形成阻挡材料制成的保护层时，当然可依次使记录层·氮化物或氮氧化物保护层成膜。此方法由于记录层与阻挡层或保护层的组成相同，因而化学反应和相互扩散的可能性很小，容易获得较高粘接性。根据这种思路扩展开来，例如在采用 Ge-Sb-Te 记录层，将其构成元素即 Te 和 Sb 的氮化物或氮氧化物应用作为阻挡层或保护层其本身显然是很有效的。这时，以金属 Te 和金属 Sb 为靶材料，Te-N、Te-N-O 和 Sb-N、Sb-N-O 可分别有选择地独立形成，不论何种场合都具有 Ge-N-O 层拥有的效果。采用这些氮化物或氮氧化物的阻挡层和保护层，如例如前述 Ge-N-O 所示，氮元素、氧元素、金属元素的组成比不限于化学量理论组成。

另外，本申请发明的目的在于，加热时抑制记录层构成元素和/或电介质材料层构成元素的物质移动，在记录层至少一面紧贴形成一层与记录层和/或电介质材料层的粘接性能好的材料，只要满足该要求，不限于是何种记录层构成元素的氮氧化物，即便是碳化物或氟化物也能适用。即便是例如电介质保护层构成元素(例如 Zn-N、Zn-N-O 等)也行，而且可以预计，与氮氧化物以外化合物混合也可以适用。Ge-Ne 膜以及 Ge-M-O 膜采用不含 Ge 的 In-Sb-Te 和 Ag-In-Sb-Te 系等记录材料场合也有效。

以下使所制作的记录媒体初始化。初始化如下所示通过激光照射进行，但还可以用其他方法，例如闪光曝光方法。这里，使盘片媒体按线速 5m/s 匀速旋转，使波长 780nm 激光光线在盘片面上形成为 1 μ m \times 100 μ m(半值宽度)的长圆形斑，其长度方向沿径向配置，以每圈 30 μ m 的间距从盘片外圆周部分向内圆

周部分顺序进行结晶作业。

由此给出本申请发明一实施例光学信息记录媒体的制造方法。如上所述方法，即便盘片层数和膜厚改变，但本质还是相同的。而且，图3、图4所示的种种构成的媒体也可一样形成。

而且，对于多层层积记录层构成的多层可记录盘片，和2片盘片在背面粘贴后构成、从其两面可记录回放的盘片，本发明也能用。

接下来说明在如上所述制作的光学信息记录媒体上记录回放信号的方法。记录特性的评价采用具有下述构成的盘片驱动机构，它包括：波长680nm的半导体激光光源；装有数值孔径为0.6的物镜的光读写头；用于将该光读写头引导至记录媒体任意位置用的线性电动机；进行位置控制用的跟踪伺服机构及其电路；控制光读写头姿势将激光光斑照射在记录膜面上用的聚焦伺服机构及其电路；调制激光功率用的激光驱动电路；用于测定回放信号抖动值的时间间隔分析器；以及旋转光盘用的旋转控制机构。

记录或重写信号时，首先按规定速度旋转盘片，使线性电动机动作，使光读写头移动至任意记录道位置，接下来使聚焦伺服机构动作，使激光光斑聚焦在记录膜面上，然后使跟踪伺服机构动作，使激光光束对任意记录道跟踪。接下来，使激光驱动电路动作，对激光输出如图7所示根据信息信号在相对照射能量大的功率电平的非晶化脉冲部分和相对照射能量的功率电平的结晶脉冲部分之间进行功率调制，照射上述光学信息记录媒体，形成一种非晶态部分和结晶态部分交替存在的状态。

另外，峰值脉冲部分还形成窄脉冲序列，形成为通常称作多重脉冲的构成。非晶化脉冲部分照射的部分瞬时熔融后，急骤冷却成非晶态，而结晶脉冲部分照射的部分，经缓冷成为结晶态。

接下来，信号回放时，使上述激光束照射功率比结晶所用的功率电平低，低到不再另外给上述光学信息记录媒体带来变化的回放功率电平，照射到前述发生光学变化的部分，反射光或透射光根据非晶态或结晶态的差异而呈现的强度变化由检测器接收并检测。

另外，脉冲波形不仅仅限于图7所示波形，例如如图8所示，(A)使非晶化脉冲在非晶化功率电平与回放功率以下电平之间调制；(B)仅仅使起始脉冲

和结束脉冲的脉冲宽度比中间部分脉冲宽度相对要长；(C)使非晶化脉冲宽度均匀；或(D)非晶化照射时不进行脉冲调制；(E)非晶化脉冲前后两边或当中某一边必然设有低于回放功率电平的期间；或是这些波形的组合等，各种记录回放擦除方式均可以应用。

信号方式为 EFM，最短记录标记长为 $0.16\mu\text{m}$ ，最短间距为 $0.41\mu\text{m}$ 。使盘片固定在转盘上以 2045rpm 转速旋转，重复对在记录半径 28mm 位置(线速度 6m/s)槽轨上随机在 3T~11T 范围内记录标记长的随机信号进行重写，调查信号振幅的变化、抖动值的变化(为 3T~11T 各信号标记抖动值的标准偏差 σ 之和 σ_{sum} 同时间窗宽度 $T_w(=34\text{ns})$ 的比值(σ_{sum}/T_w)，低于 12.8%的较好)。

为了便于比较，除了对本实施例构成的 2 片盘片(A)(A1: Ge-N 阻挡层盘片和 A2: Ge-N-O 阻挡层盘片)还试制了对盘片 A 中除去 Ge-N 或 Ge-N-O 阻挡层的现有构成盘片(B)和形成 Si_3N_4 界面层来替代实施例构成(A)中 Ge-N 或 Ge-N-O 阻挡层的现有构成盘片(C)，一并进行评价。

第一评价项目是进行了 10 万次重复记录后的抖动值(分别测定标记前端—前端间的抖动和后端—后端间的抖动的方法为好)，标记前端—前端间的抖动和标记后端—后端间的抖动两者都低于基准值，几乎未发现有变化时表示为 \odot ，尽管有变化但抖动本身数值却一直低于基准值时表示为 0，10 万次当中有 n 次超过基准时表示为 Δ ，1 万次当中已经超过基准时表示为 X。评价功率设定为比初始抖动值满足 12.8%以下时的下限抖动值场合的功率高出 10%左右。

第二评价项目是在上述试验记录道上重复进行 10 万次之后观察振幅的结果，几乎未发现有变化时表示为 \odot ，发现有大约 10%以下变化的表示为 0，发现在大约 20%以下变化的表示为 Δ ，下降超过 20%的表示为 X。

第三评价项目是耐老化性。将测试的盘片放在 90°C 、80%RH 高温高湿环境下 200 小时和 400 小时后，用显微镜进行观察。400 小时完全未发现异常的表示为 \odot ，200 小时以后才仅仅发现某种剥离的表示为 0，到 200 小时观察到有一点剥离的表示为 Δ ，200 小时之前就已经发现有较大剥离时表示为 X。

(表 2)所示为以上结果。由此可知，本申请发明构成与现有构成相比，在重复特性和耐老化性两者均可获得优异特性。

以下，为了确认阻挡层对擦除性能的效果，给出比较实验的结果。用上述

方法制作(表 1)中仅在记录层反射层一侧用阻挡层的图 3B 构成盘片(D)和在记录层两侧用阻挡层的图 3C 构成盘片(E), 进行至初始化处理。反射层和记录层的组成与上述盘片(A)、(B)相同。

盘片(D1), 盘片(D2)分别在基板上层积 ZnS-SiO₂保护层(86nm)、Ge-Sb-Te 记录层(20nm)、Ge-N 或 Ge-N-O 阻挡层(5nm)、ZnS-SiO₂保护层(18nm)、Al-Cr 反射层(150nm), 形成各层构成, 盘片(E1)、盘片(E2)分别在基板上层积 ZnS-SiO₂保护层(86nm)、Ge-N 或 Ge-N-O 阻挡层(5nm)、Ge-Sb-Te 记录层(20nm)、Ge-N 或 Ge-N-O 阻挡层(5nm)、ZnS-SiO₂保护层(12nm)、Al-Cr 反射层(150nm), 形成各层构成。

这里, 在记录层反射层一侧形成 Ge-N 或 Ge-N-O 层时, 与基板一侧形成时相比, N₂气同 Ar 气的压力比下降, 以 Ar 气 80%而 N₂气 20%这一比例或 Ar 气 80%而 N₂气 19.5%、O₂气 0.5%的比例导入, 全压为 20mTorr 进行溅射。结果, 反射层一侧 Ge-N 层平均组成为 Ge₆₅ N₃₅, Ge-N-O 层组成为 Ge₆₀ N₃₀ O₁₀。

以上盘片 A~E 以线速度 6m/s 旋转, 进行基于上述方法的记录。这里, 记录 3T 标记长度的单一信号测定出 C/N 比后, 立即进行 11T 信号的重写记录, 擦除 3T 信号、测定 3T 信号的衰减比(擦除率)。接着, 进行过新的信号记录之后, 这次置于 90℃的干燥烘箱中之后再继续进行 11T 信号的重写记录, 测定擦除率。放置时间为 100H、200H 两个条件。(表 3)给出其结果。

(表 3)中, ◎表示可获得 35dB 以上足够高的擦除比。○表示可获得 30dB 以上擦除率, △表示可获得 26dB 以上擦除率, X 表示擦除率低于 26dB 的情况。由此可以表示, 通过应用 Ge-N 或 Ge-N-O 阻挡层可提高擦除性能。由此可知, 尤其是形成于记录层反射层一侧时可获得较好的效果。

以下根据更详细的实验数据详细说明本发明。图 9 概略表示以下实验用到的成膜装置。真空容器 49 通过排气口 50 连接有真空泵(省略图示), 从而可保证真空容器 49 内高真空。由气体供给口 51 可根据需要适当供给一定流量的 Ar 气、氮气、氧气或它们的混合气体。图中, 52 是基板, 安装在驱动装置 53 上使基板 52 旋转。54 是溅射靶, 与阴极 55 连接。这里采用直径 10cm 厚度 6mm 的盘片状物体作为靶子。阴极 55 通过开关与直流电源或高频电源连接, 图示省略。另外, 通过使真空容器 49 接地, 来确保真空容器 49 和基板 52 为阳极。

(具体例 1)

试制具有图 3A 和 3B 各层构成的光盘((表 4)中盘片(1)、盘片(3))。记录层 3 为以 Ge₂ Sb_{2.3} Te₅ 合金为主要成份的相变材料,电介质保护层 2、4 为 ZnS-SiO₂膜,成膜进行时分别供给一定流量的 Ar 气以便其全压为 1.0mTorr、0.5mTorr,分别向阴极提供 DC1.27W/cm²、RF6.37W/m²功率。另外,使反射层(AlCr)5 成膜时,供给 Ar 气使其全压为 3.0mTorr,提供 4.45W/cm²功率来进行。

盘片(1)在电介质保护层成膜之后继续使阻挡层 8 成膜,盘片(3)则在记录层 3 成膜之后继续使阻挡层 8 成膜。这时,靶子采用 Ge,溅射气体采用 Ar 与氮的混合物。而且,溅射气压为 20mTorr,溅射气体中 Ar 与氮的分压比为 2:1,溅射功率为 RF 700W。靶子是直径 10cm 的圆盘形状,因而换算成溅射功率密度的话,为 6.37W/cm²。

各层膜厚,盘片(1)中电介质层 2 为 86nm,阻挡层 8 为 5nm,记录层 3 为 20nm,电介质层 4 为 17.7nm,反射层 5 为 150nm;盘片(3)中电介质层 2 为 91nm,记录层 3 为 20nm,阻挡层 8 为 10nm,电介质层 4 为 15.2nm,反射层 5 为 150nm。另外,同样准备没有阻挡层的图 1 现有构成作为对比例进行对比研究(盘片(0))。盘片(0)中,电介质层 2、4 为 ZnS 和 SiO₂的混合物,各层膜厚分别设定为 91nm,17.7nm。记录层 3 由 Ge₂ Sb_{2.3} Te₅ 合金形成 20nm 膜厚,反射层 5 由 AlCr 形成为 150nm。

(表 4)所示为这些盘片的重复特性。该表中的重复记录特性,如先前所述,按照 EFM 信号方式对于最短标记长为 0.61 μ m 的场合记录 3T~11T 标记,调查标记前端间和后端间的抖动值除以时间窗宽度 T 的数值(以下称为抖动值)。结果,15 万次重复记录后前端间和后端间都不超过 13%的表示为◎,15 万次前端间和后端间抖动值当中至少之一超过 13%、但 10 万次重复后不超过 13%的表示为 0,10 万次重复后前端间和后端间当中至少一超过 13%的表示为 X。由此可知,设置阻挡层 8、具有本发明构成的盘片与现有例相比,重复特性提高。

(具体例 2)

具体例 1 中形成的盘片(5),将(表 4)中盘片(1)基板一侧保护层全部形成为 Ge-N 或 Ge-N-O 层(所以记录层基板一侧为 91nm 厚的 Ge-N 或 Ge-N-O 保护层)。还形成盘片(6),是将(表 4)中盘片(3)反射层一侧保护层全部形成为 Ge-N 或

Ge-N-O 层(所以记录层反射层一侧为 25.2nm 厚的 Ge-N 或 Ge-N-O 保护层)。用与具体例 1 相同的方法调查这些盘片的重复特性,但不论哪一种都同样可获得 © 结果。具体来说,可以成膜达到 Ge-N 或 Ge-N-O 层作为保护层所需的厚度,而且这种场合也显示出,可获得优异的重复性能。

(具体例 3)

接下来,记录层 3 采用以 $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2.3}\text{Te}_5$ 合金为主要成份的相变材料,阻挡层 8 成膜时的靶采用 Sb,溅射气体采用 Ar 与氮的混合物,就图 3A、3B 的各层构成进行成膜(盘片(2)、盘片(4))。此时各层膜厚与上述靶采用 Ge 的场合相同,阻挡层 8 的溅射气压为 20mTorr,溅射气体中 Ar 与氮的分压比为 3:1。这时的重复特性结果示于表 4 中盘片序号(2)和(4)位置处。

由表可知,与靶子采用 Ge 成膜的场合相比,可重复次数变差,但与对比例相比,可获得良好的重复性能。

(具体例 4)

接下来,就各层构造形成为图 3A 构成,使阻挡层 8 成膜用的靶子采用 Ge 的场合,调查可获得良好特性的成膜条件范围。

本实施例中,溅射气体全压在 20mTorr 保持一定,溅射气体中 Ar 与氮的分压比为 2:1、1:1、1:2 三种,Ge 溅射功率为 RF 100W、300W、500W、700W、710W、750W、1KW、1.5KW、2KW,也就是说,靶子是直径 10cm 的圆盘状物体,若换算为功率密度,则变化为 $1.27\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $3.82\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $6.37\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $8.91\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $9.04\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $9.55\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $12.7\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $19.1\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $25.5\text{W}/\text{cm}^2$ 进行成膜,调查其盘片特性。这里 Ar 与氮的分压比按 2:1、1:1、1:2 变化时,使氮流量按 50 sccm 保持一定,使 Ar 流量与之相应分别设定为 100、50、25 sccm,通过使真空泵总阀节流,使溅射气体全压设定为 20mTorr。

各层构成,采取与上述盘片序号(1)和(2)的场合相同的图 3 构成,各层膜厚将电介质层 2 设定为 86nm,阻挡层 8 为 5nm,记录层 3 为 20nm,电介质层 4 为 17.7nm,反射层 5 为 150nm。由具体例 1 记载的方法对这些盘片的重复特性进行评价。结果示于(表 5)。此外,提出以粘接性作为耐老化性的评价项目,进行 90°C 80%的加速试验,以 100 小时、150 小时和 200 小时进行取样,通过光学显微镜观察有无剥离。结果示于(表 6A)。这时,所发生的剥离全部是大

约 1-10 μm 大小的, “ \odot ” 是即便是 200 小时的取样却没有任何剥离的情况, “0” 是 100 小时、150 小时的取样未发现有剥离, 而 200 小时的取样仅有很少剥离的情况, “ Δ ” 是 100 小时的取样未发现有剥离, 而 150 小时的取样本产生一点剥离的情况, “X” 是 100 小时的取样发现有一点剥离的情况。

由此可知, 就重复特性来说, 溅射功率超过 RF 300W 时可获得良好特性, 而就粘接性来说, 超过 RF100W 可获得良好特性, 不论哪一种情形, 溅射功率越高, 就可获得越好的特性。这可认为是溅射功率越高, 就可制作越致密的膜的缘故。

至于氮分压, (Ar 分压):(氮分压)=1:2 时, 溅射功率只要在 710W 以上范围, 就可获得良好特性。氮气分压比合适条件高的场合, 未与 Ge 结合的剩余氮在阻挡层内存在, 这被认为是发生剥离的原因。但即便在相同氮分压条件下, 若使溅射功率提高的话, 靶表面溅射出的 Ge 原子在尚未附着于基板表面期间与氮结合的几率便下降, 故而上述剩余氮的混入量便减少, 可以料想, 存在可获得良好特性的范围。

对以上显示出良好特性的阻挡层 8 的平均组成比进行分析的结果, 不论哪一种情形 Ge、O、N 的平均组成比均位于三元组成图图 5 中 4 个组成点 E1 (Ge50.0 N5.0)、G1 (Ge35.0 N65.0)、G4 (Ge31.1 N13.8 O55.1)、E4 (Ge42.3 N11.5 O46.2) 所围成的范围内。

一般用 Ge 或 Ge-N 为靶子, 供给惰性气体与氮的混合气体进行成膜时, 有这样一种趋势, 即溅射功率相对较小时容易形成含氧较多的 Ge-N-O 膜, 而溅射功率相对较大时容易形成氧含量为杂质水平的 Ge-N 膜。

综上所述, 对于溅射功率, 希望功率密度比 1.27W/cm², 超过 3.82 W/cm² 时在粘接性、记录重复特性方面都可获得良好特性。这时的成膜速率在 Ar 分压:氮分压=1:1 时为 18nm/分。成膜速率最好超过它。

(具体例 5)

接下来, 使用来研究盘片特性相对于溅射气压、溅射气体中氮分压比的不同而有所不同的层结构为图 3A 构成和图 3E 构成, 按 RF 700W 使 Ge 靶溅射功率保持一定, 来调查溅射气体的全压、Ar 分压、氮分压改变时的特性。图 3A 类型的盘片是 ZnS-SiO₂ 保护层 86nm、Ge-N 或 Ge-N-O 阻挡层 5nm、Ge-Sb-Te 记

录层 20nm、ZnS-SiO₂保护层 17.7nm、AlCr 反射层 150nm 这种层结构，图 3E 类型盘片是 ZnS-SiO₂保护层 91nm、Ge-Sb-Te 记录层 20nm、Ge-N 或 Ge-N-O 制成的保护层 17.7nm、AlCr 反射层 150nm 这种层结构。

按与具体例 1~3 相同的方法对重复特性进行评价，并按与具体例 4 相同的方法对耐老化性能进行评价。(表 6B) 合并给出成膜条件和评价结果。表中盘片 (0) 是具体例 1 的现有盘片。另外，各两个表示的符号，左侧与 3A 类型结果相对应，右侧与 3E 类型结果相对应。

图 10 和图 11 以及图 12 和图 13 分别表示的是重复性能和耐老化性能。其中，取氮分压为横轴，Ar 分压为纵轴。

3A 类型盘片，由图 10 可知，可获得良好重复特性的阻挡层成膜条件，是溅射气体全压比 1mTorr 大而且全压为 10mTorr 的场合，溅射气体中的氮气分压在大于 25% 小于 60% 的范围内。而在全压 20mTorr 场合，溅射气体中氮气分压在大于 12% 小于 60% 范围内。

由图 12 可知，可获得良好耐老化性能(粘接性能)的成膜条件，是溅射气体全压与重复性能的情况相同超过 1mTorr，而且全压不论 10mTorr 场合还是 20mTorr 场合，同样都是溅射气体中氮气分压小于 60% 这一范围，最好小于 50%。

3E 类型盘片，由图 11 可知，可获得良好重复特性的阻挡层成膜条件，是溅射性气体的全压比 1mTorr 大，而且在全压为 10mTorr 场合，溅射气体中氮气分压在大于 15% 小于 60% 范围内。另外，全压为 20mTorr 场合，溅射气体中氮气分压在大于 5% 小于 60% 范围。而由图 13 可知，可获得良好耐老化性能(粘接性能)的成膜条件，是溅射气体全压与重复性能的情况相同为 1mTorr 以上，溅射气体中的氮气分压不论是全压为 10mTorr 场合还是 20mTorr 场合，同样是小于 40% 这一范围，最好小于 33%。

经分析研究，显示出以上良好特性的 Ge-N 或 Ge-N-O 层组成范围，在记录膜基板一侧设置该材料层的平均组成比在图 5 三角组成图中位于 4 个组成点

D1 (Ge60.0 N40.0)、D4 (Ge48.8 N10.2 O41.0)、

G1 (Ge35.0 N65.0)、G4 (Ge31.1 N13.8 O55.1)

所围成的区域内。

在记录膜基板侧相对一侧设置该材料层的平均组成比，同样位于 4 个组成点

B1 (Ge90.0 N10.0)、B4 (Ge83.4 N3.3 O13.3)、

F1 (Ge42.9 N57.1)、F4 (Ge35.5 N12.9 O51.6)

所围成的范围内，较好的组成范围位于 4 个组成点

C1 (Ge65.0 N35.0)、C4 (Ge53.9 N9.2 O36.9)、

F1 (Ge42.9 N57.1)、F4 (Ge35.5 N12.9 O51.6)

所围成的范围内。

就重复特性而言，溅射气体中氮分压低的场合，由于阻挡层中未与氮结合的多余 Ge 有许多，记录膜的组成在信号重写时发生变化，无法获得良好特性。但记录膜反射层一侧与基板一侧相比温升较小的结果，原子扩散程度相对较小， N_2 分压可以更低。反之，溅射气体中氮分压过高的话，膜中多余氮有许多，这时还是无法获得良好的重复特性。

就粘接性而言，溅射气体中氮分压高而膜中多余氮有许多时，经过加速试验后，有剥离发生，但氮分压较低有未所氮结合的多余 Ge 存在时，却没有剥离发生。可料想，这是由于未与氮和氧结合的 Ge 存在的几率越大，与记录层成分的亲和性越高的缘故。

以上可以清楚，获得记录重复特性、粘接性都良好的盘片的溅射气体条件（气压、成份比）。但溅射气体全压超过 50mTorr 时，成膜速率会变小，而不实用。

上述成膜条件是对 Ge-N、Ge-N-O 层成膜时向靶子提供的功率密度为 $8.91W/cm^2$ 时的成膜条件。向靶子提供的功率超过 $8.91W/cm^2$ 时，在靶表面溅射出的 Ge 原子到附着于基板表面所需的时间比上述场合相比变短，不容易引起氮化和氮氧化。这时，可根据此速率相应提高溅射气体中的氮分压，来获得与功率密度为 $8.91W/cm^2$ 场合相同的结果。相反，提供功率低于 $8.91W/cm^2$ 场合，由于进行过氮化和氮氧化，因此可以根据速率将溅射气体中氮分压向适当下降的方向调节。

但溅射气体中氮分压超过 90% 时，溅射有些不稳定，故不太希望。溅射功率和成膜速率值可以在能形成本发明氮化物、或氮氧化物的范围内设定为任意

值，但如先前所述，希望溅射功率密度 $>1.27\text{W}/\text{cm}^2$ ，成膜速率 $\geq 18\text{nm}/\text{分}$ 。

(具体例 6)

以下研究成膜条件变化时阻挡层光学常数的变化。首先使 Ge 溅射功率保持在 700W、溅射分压保持在 20mTorr，研究溅射气体中氮分压比变化时即沿图 10、图 11 中线 a 的膜复数折射率的变化。此结果示于图 14。另外，使溅射功率保持在 700W、溅射全压保持在 10mTorr，研究溅射气体中氮分压比变化时即沿图 10、图 11 中线 a' 的膜复数折射率的变化。此结果示于图 15。接下来，使溅射气体 Ar 与氮的分压比保持在 1:1，使气体全压变化时即沿图 10、图 11 中线 b 的膜光学常数的变化如图 16 所示。

将这些图与当前所述的氮分压应用范围组合在一起，便可以知道，阻挡层用在记录层基板一侧时，阻挡层复数折射率 $n+ik$ 值最好满足 $1.7 \leq n \leq 2.8$ 且 $0 \leq k \leq 0.3$ 范围。阻挡层用在记录层非基板一侧时，阻挡层复数折射率 $n+ik$ 值最好满足 $1.7 \leq n \leq 3.8$ 且 $0 \leq k \leq 0.8$ 范围。

根据分析膜组成的结果，按 10mTorr 成膜时氧浓度为 5~8% 左右，与此不同，按 20mTorr 成膜时，氧浓度则要稍稍多些达 10~20%。

从制作方法的观点来看，也可以说，即便是使溅射功率或溅射气体等成膜条件改变了，但成膜时使得 Ge-N 或 Ge-N-O 膜复数折射率满足上述范围，也可获得良好特性。

(具体例 7)

接下来制作除了阻挡层 8 膜厚为 10、20nm，基板一侧 ZnS-SiO₂ 保护层 2 膜厚分别为 81nm、65.8nm 以外，具有与前述具体例 4 相同的各层构成和膜厚的 2A 类型的盘片。其中，阻挡层 8 的成膜条件为，溅射功率 RF 700W 即功率密度 $8.91\text{W}/\text{cm}^2$ ，溅射气体 20mTorr，Ar 分压:氮分压=2:1，气体流量与先前所述相同。

研究这种盘片重复特性和耐老化性能的结果是，与上述相同可获得非常好的特性。

(具体例 8)

接下来所示的是改变盘片各构成来比较阻挡层应用效果的例子。(表 7) 所示为试制的盘片其构成和其循环性能评价结果。其中，DL 是保护层 ZnS-SiO₂、

AL 是记录层 Ge₂ Sb_{2.2} Te₅、BL 是阻挡层 Ge₅₀ N₄₅ O₅、RL 是反射层 AlCr。
当特别变更材料或特定材料时，在 () 内如 DL (Ge -N-O) 所示来说明。

评价方法与(表 2)场合相同。也就是说，对抖动值的振幅值进行评价，对于 10 万次重复记录后的抖动值(按照独立测定标记前端—前端间抖动和标记后端—后端间抖动的方法)，其标记前端—前端间抖动和标记后端—后端间抖动两者都低于基准值，几乎未发现变化的用◎表示，尽管有变化但抖动其本身数值低于基准值场合用 0 表示，10 万次中有若干次超过基准值场合用Δ表示，1 万次内已经超过基准的场合用 X 表示。评价功率设定得比初始抖动值为满足 12.8% 以下的下限抖动值的场合高 10% 左右。另外，观察进行过 10 万次重复后的振幅，几乎未发现变化的表示为◎，发现有大约 10% 以下变化的表示为 0，发现有大约 20% 变化的表示为Δ，下降超过 20% 的表示为 X。由(表 7)可知如下结论。

1) 无反射层场合(盘片 41)，振幅急速下降，抖动也增大很多，可通过采用阻挡层，在抖动性能、振幅性能方面都可获得明显的效果(盘片 42、43)。

2) 即便是设置反射层的构成，反射层较薄的场合和反射层与记录层之间的层较厚场合(盘片 44：一盘称为缓冷构成)，无法获得反射层较厚的场合和反射层与记录层之间的层较薄场合(盘片 47：骤冷构成)那种效果。

3) 将阻挡层用于缓冷构成的话，可获得明显效果(盘片 45、46)。

4) 骤冷构成中只要在记录层单侧设置阻挡层，便可获得明显效果。

也就是说，无反射层的构成和在记录层与反射层之间形成的保护层较厚的构成(例如 80nm 以上)当中，对于重复记录所产生的抖动值的减小和振幅下降的抑制，阻挡层极为有效，显然是需要许多次重复次数所必需的那一层。近年来，进行高速重写的光盘，应用上述缓冷构成的可能性很大。(例如 Noboru Yamada et. al. “高速高密度记录的相变光盘的热平衡结构”(“Thermally balanced structure of phase-change optical disk for high speed and high density recording”), Trans, Mat. Res. Soc. Jpn. Vol. 15B, 1035, (1993)), 所以，缓冷构成与阻挡层的组合具有较大效果。

另一方面，对于记录层与反射之间形成的保护层较薄构成(例如低于 60nm)，显示出可通过设置阻挡层作为保护层来获得特别是振幅性能的提高，

预料可达到更多重复次数。

(具体例 9)

对能否将 Ge-N、Ge-N-O 以外材料层作用阻挡层进行了研究。选择 Si-N、Si-N-O、SiC、Sb-N-O、Zr-N-O、Ti-N、Al-N、Al-N-O 作为替代材料，选某一种溅射条件来试验化学量理论组成(A)和与化学量理论组成相比 Si、Al 和 Ti 等过剩约 5%的组成(B)这两种组成。媒体构成为图 3G 类型，阻挡层厚度为 10nm。媒体构成是在 1.2mm 厚的聚碳酸酯基板上靠溅射法层积 80nm 厚的 ZnSi-SiO₂保护层、阻挡层、20nm 厚的 Ge₂ Sb_{2.5} Te₅ 记录层、20nm 厚的阻挡材料层和 50nm 厚的 Au 反射层，外敷涂层后用热融粘接剂粘贴保护板，然后用激光法进行初始化结晶。另外，为便于比较，还准备了未用阻挡层的构成。以线速度 3.5m/s 旋转这些盘片，反复重写 3T 标记长度 0.6 μ m 的 EFM 信号(随机信号)，评价循环性能。接着，将这些盘片置于 90 $^{\circ}$ C、80%RH 加速条件下 100 小时(100H)，评价其状况。

结果示于(表 8)。表中，对于循环性能，O 表示在 10 万次重复有效。也就是说，由参考资料(reference)可知，性能有进步，即抖动值的增大或振幅的下降都很小。 Δ 是稍微有效。X 则无效。此外，对于耐老化性能，O 是无变化，X 是检测出剥离等变化的情况。 Δ 是有剥离等但极其轻微的情况。由此可以发现，循环性能不论是 A、B 哪一组都有改善趋向，但在耐老化性能方面，则 B 组较好，这显示出，N、O 等略少的组成用作阻挡层的可能性较化学量理论组成高。

综上所述，按照本发明，可提供一种重复记录回放所造成的记录特性、回放特性的变动较小，而且耐老化性能也出色的光学信息记录媒体及其制造方法和记录回放擦除方法。

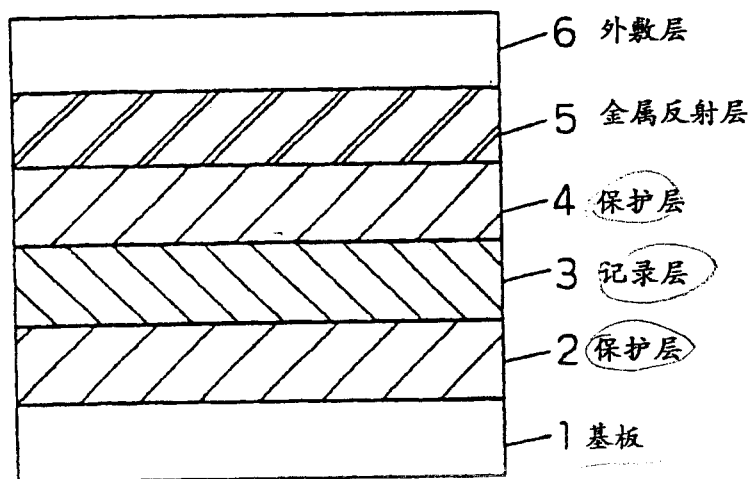


图 1

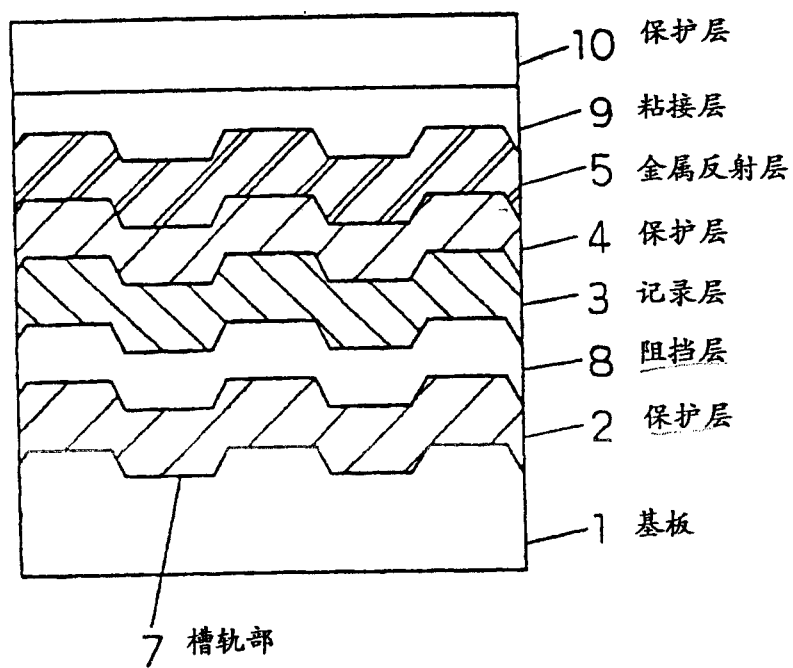


图 2

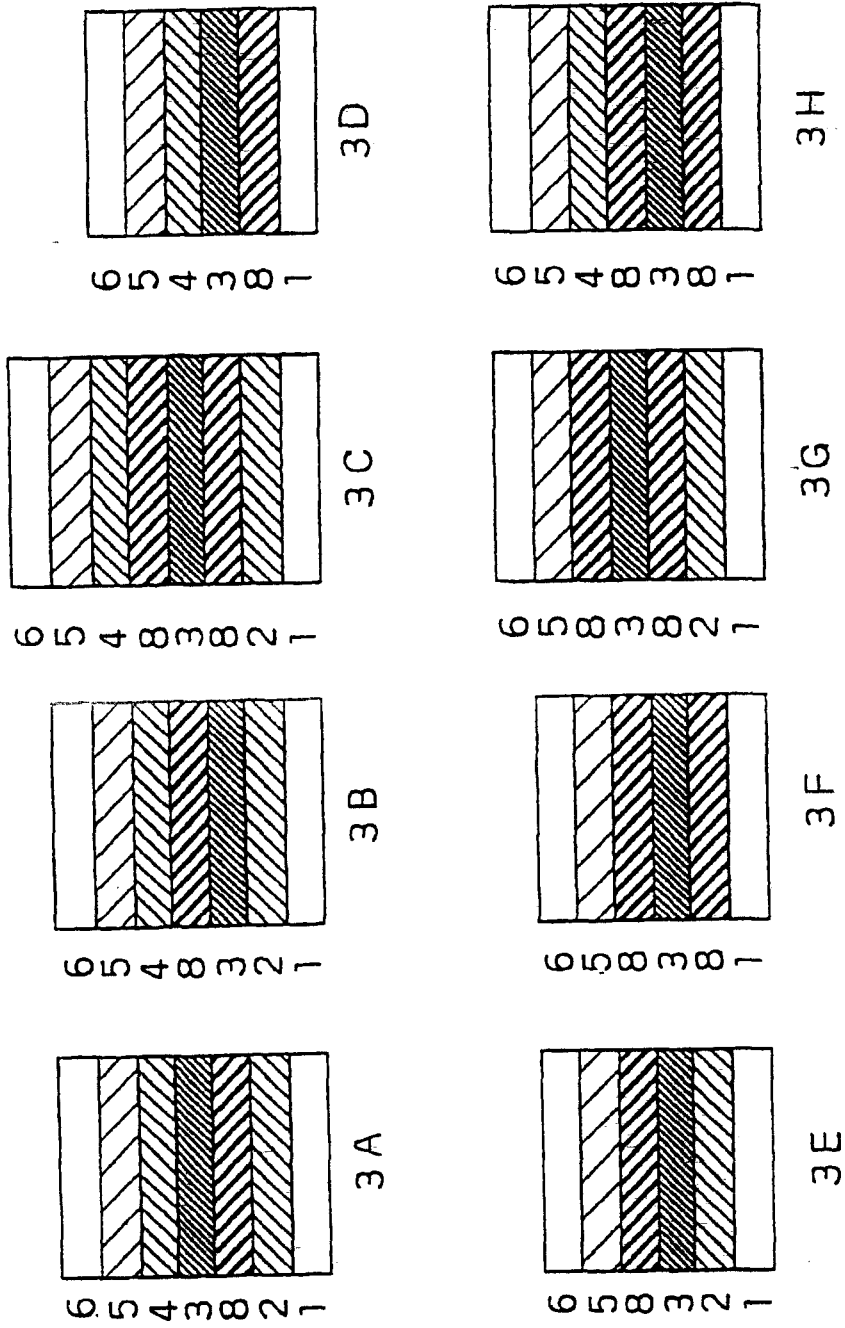
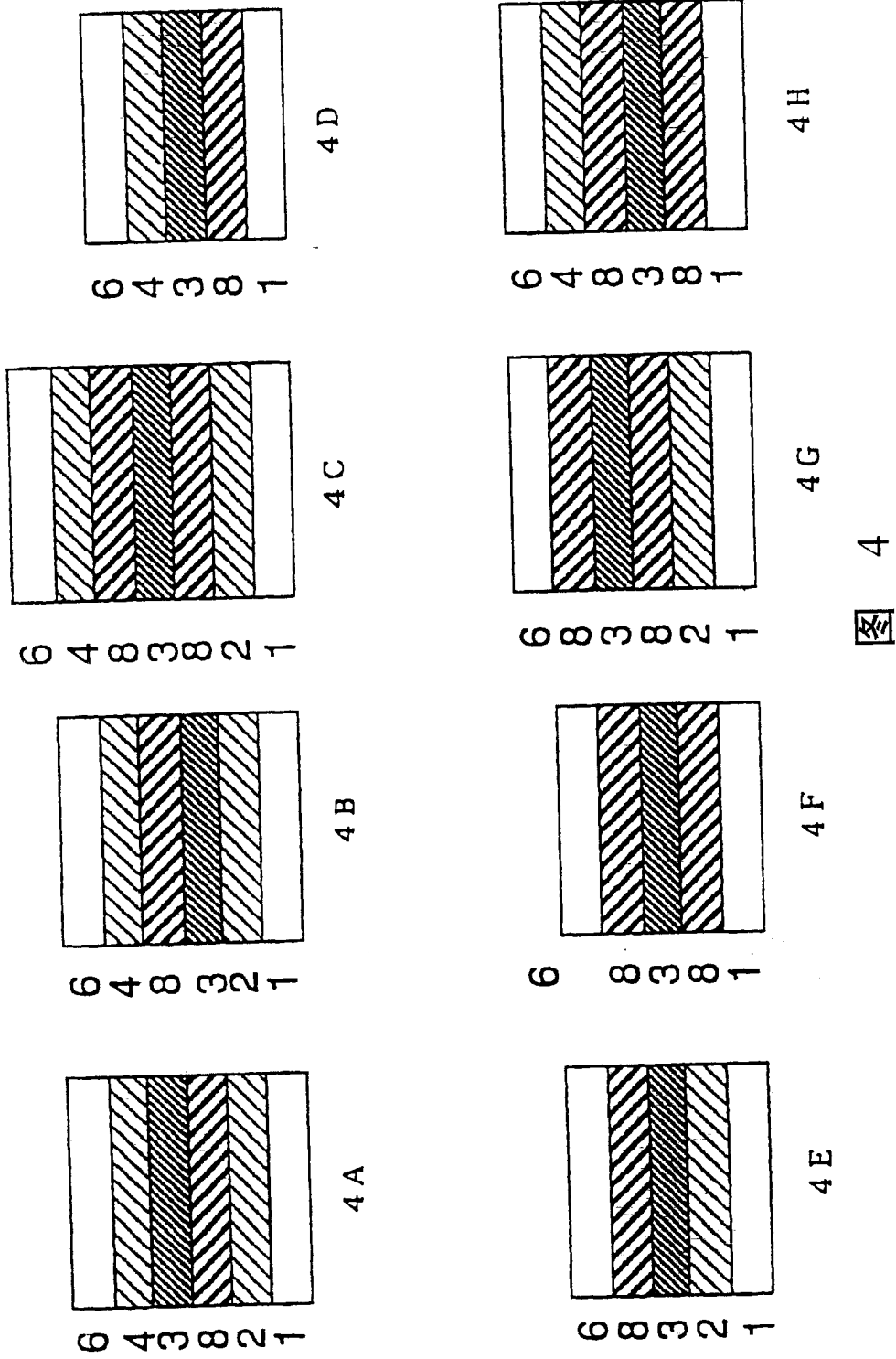
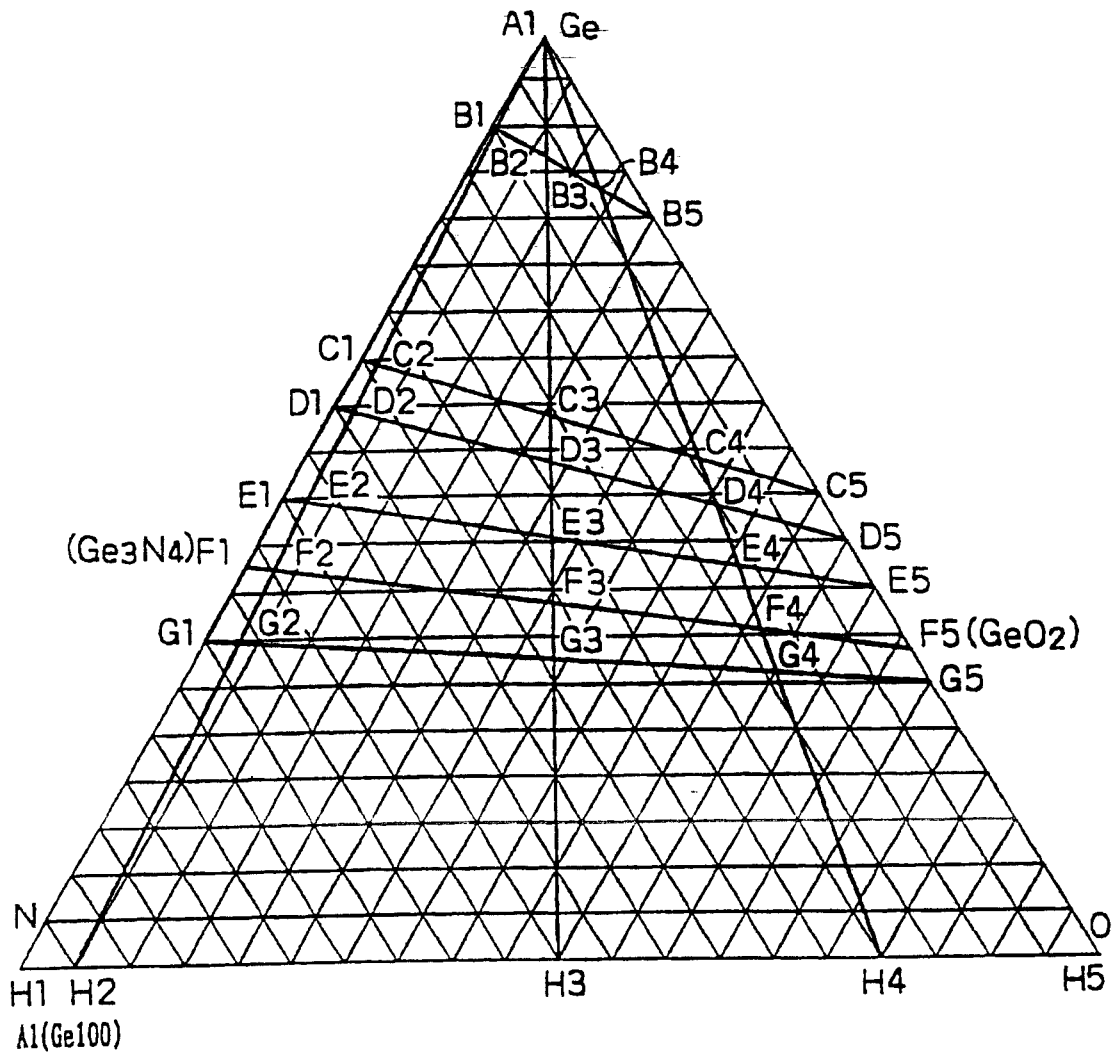


图 3





B1(Ge90N10) B2(Ge89.7N9.800.5) B3(Ge86.6N6.706.7) B4(Ge83.4N3.3013.3) B5(Ge80O20)
 C1(Ge65N35) C2(Ge64.4N33.801.8) C3(Ge58.8N20.6020.6) C4(Ge53.9N9.2036.9) C5(Ge50O50)
 D1(Ge60N40) D2(Ge59.5N38.502.0) D3(Ge53.8N23.1023.1) D4(Ge48.8N10.2041.0) D5(Ge45O55)
 E1(Ge50N50) E2(Ge49.6N47.902.5) E3(Ge45.4N27.3027.3) E4(Ge42.3N11.5046.2) E5(Ge40O60)
 F1(Ge42.9N57.1) F2(Ge42.4N54.702.9) F3(Ge38.4N30.8030.8) F4(Ge35.5N12.9051.6) F5(Ge33.3066.7)
 G1(Ge35N65) G2(Ge34.8N62.003.2) G3(Ge32.6N33.7033.7) G4(Ge31.1N13.8055.1) G5(Ge30O70)
 H2(N95O5) H3(N50O50) H4(N20O80)

图 5

- 11: 真空槽
- 12: 切换开关
- 13: 直流电源
- 14: 高频电源
- 15: 耦合电路
- 16~19: 阴极
- 20~23: 开关
- 24: 排气口
- 25,31: 配管
- 26: 真空泵
- 27: 旋转装置
- 29: 旋转轴
- 29: 盘片座
- 30: 快门
- 32~35: 质量流量计
- 36~39: 阀门
- 40: Ar 气泵
- 41: Kr 气泵
- 42: O₂ 气泵
- 43: N₂ 气泵

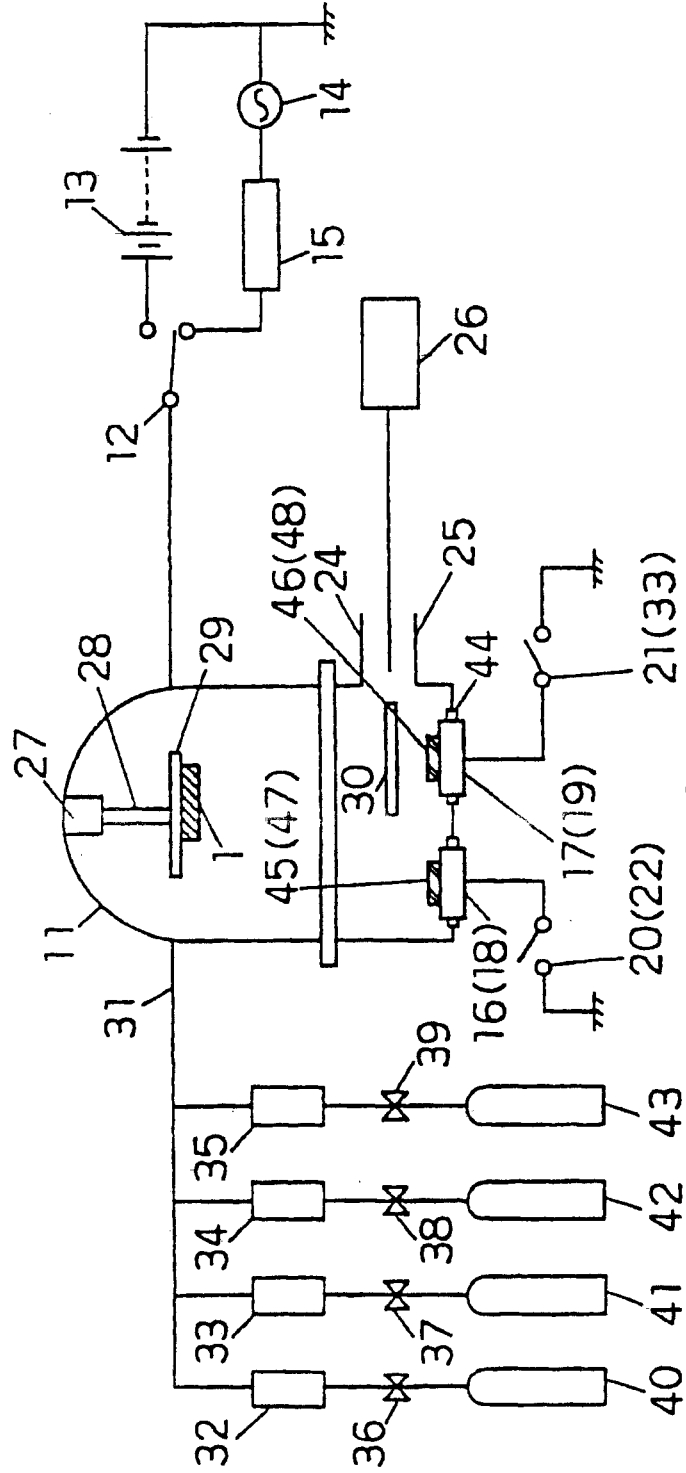


图 6

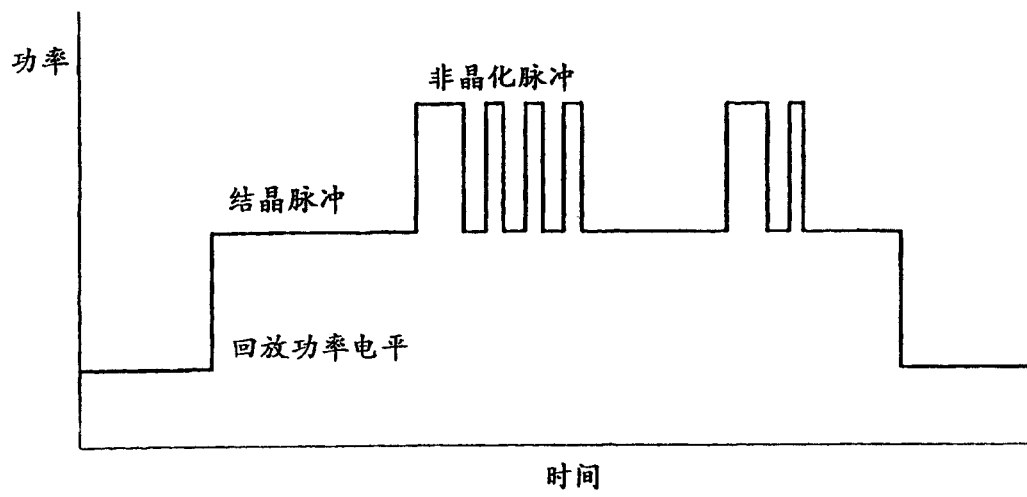


图 7

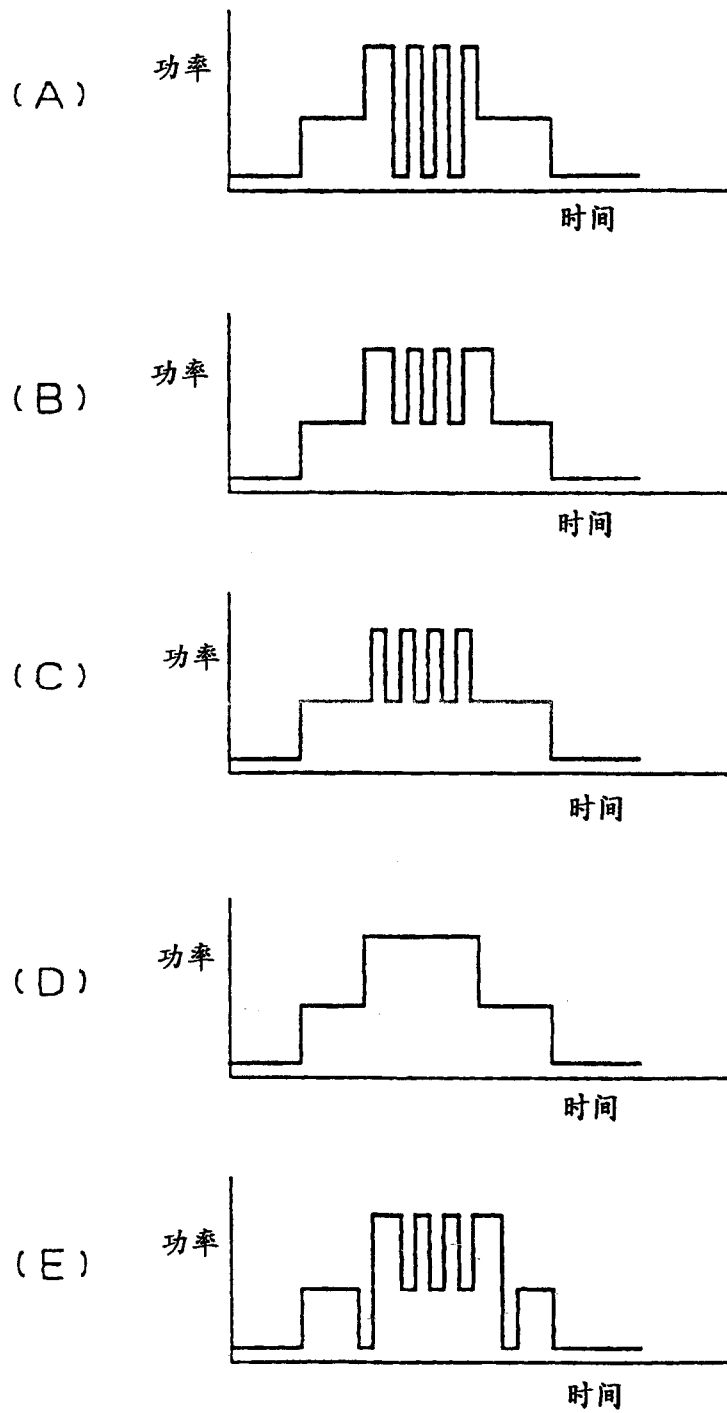


图 8

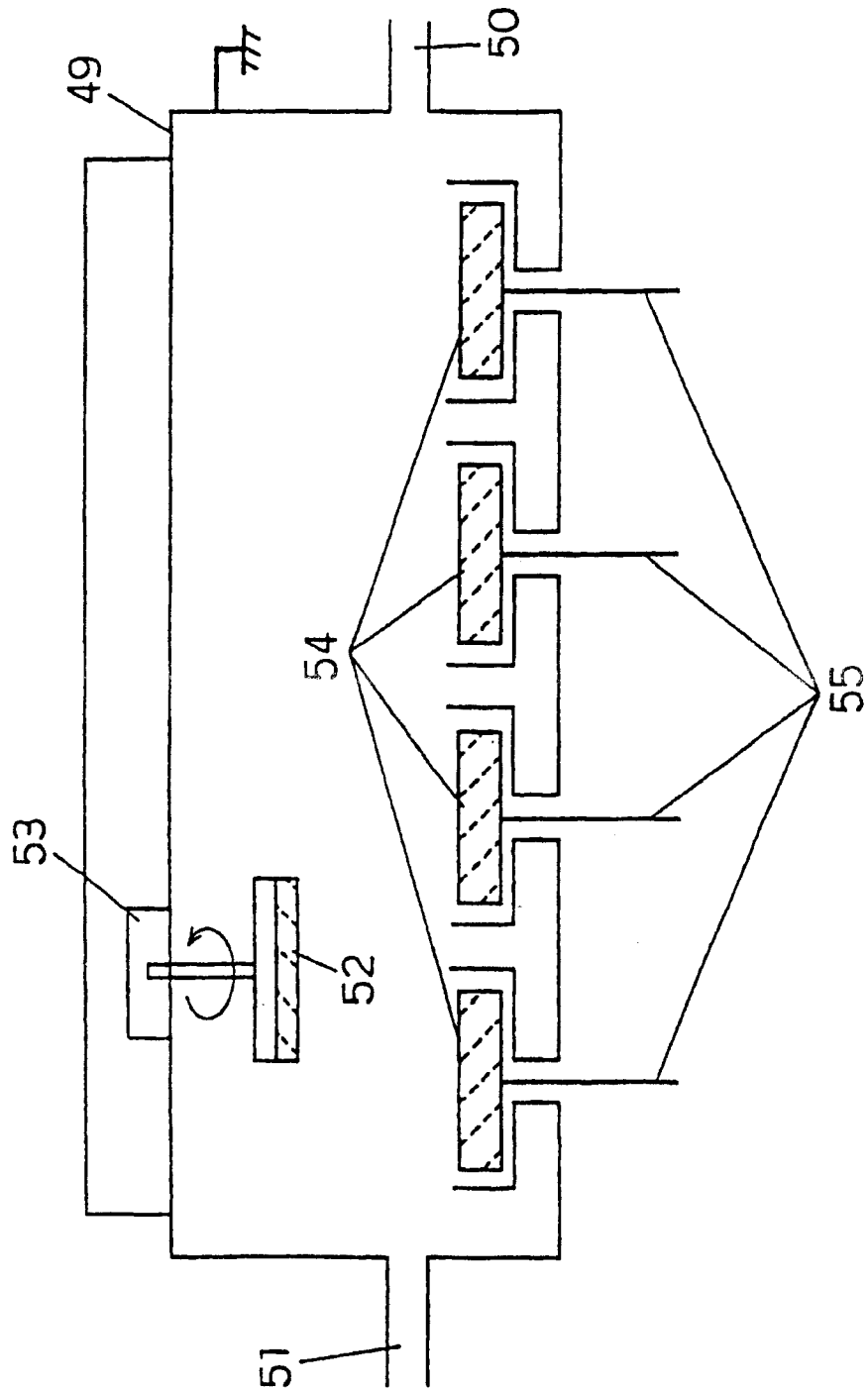


图 9

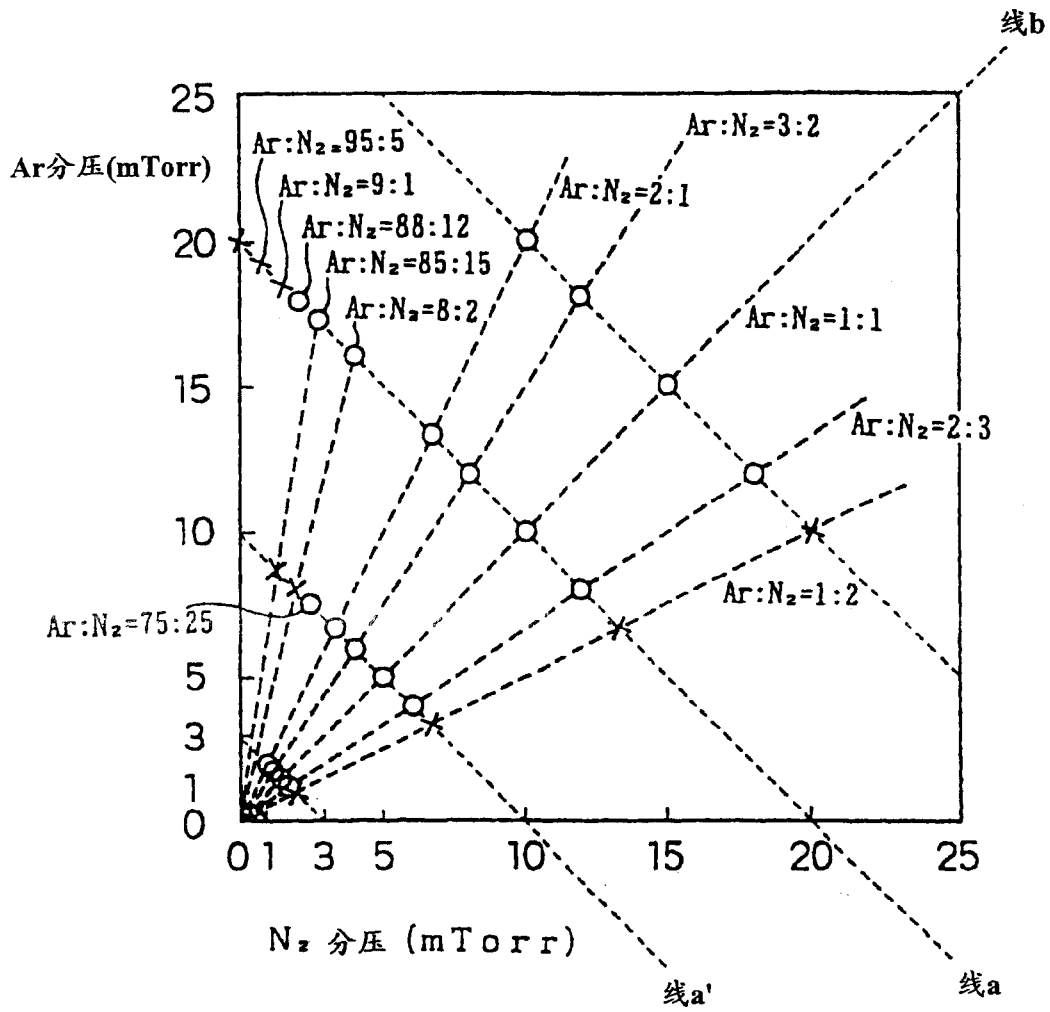


图 10

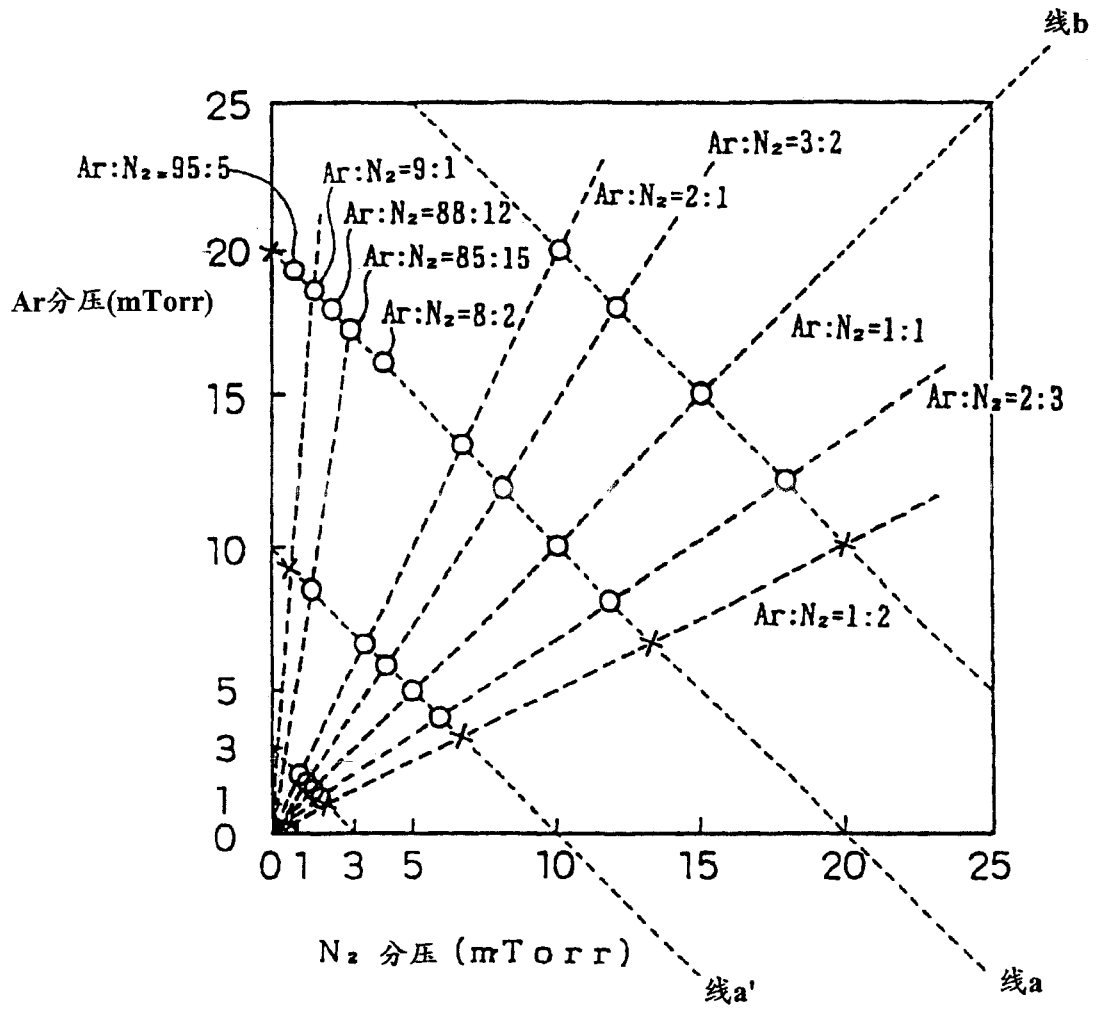


图 11

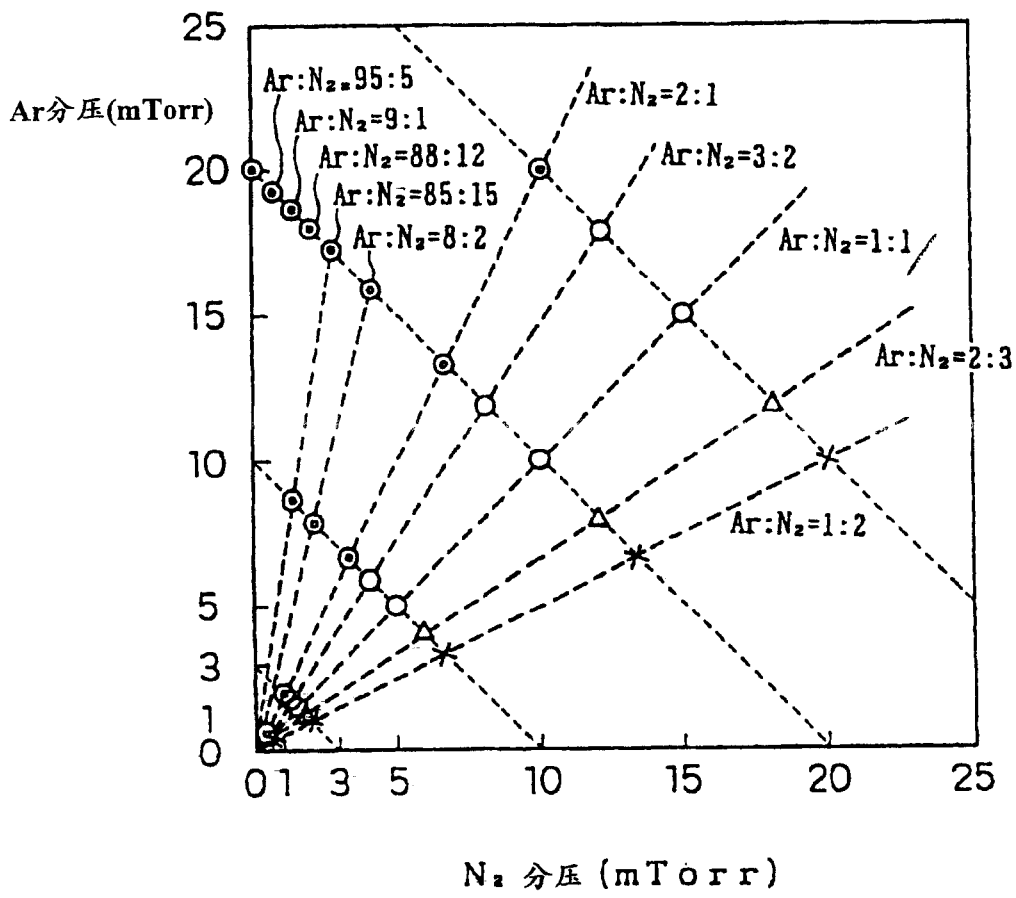


图 12

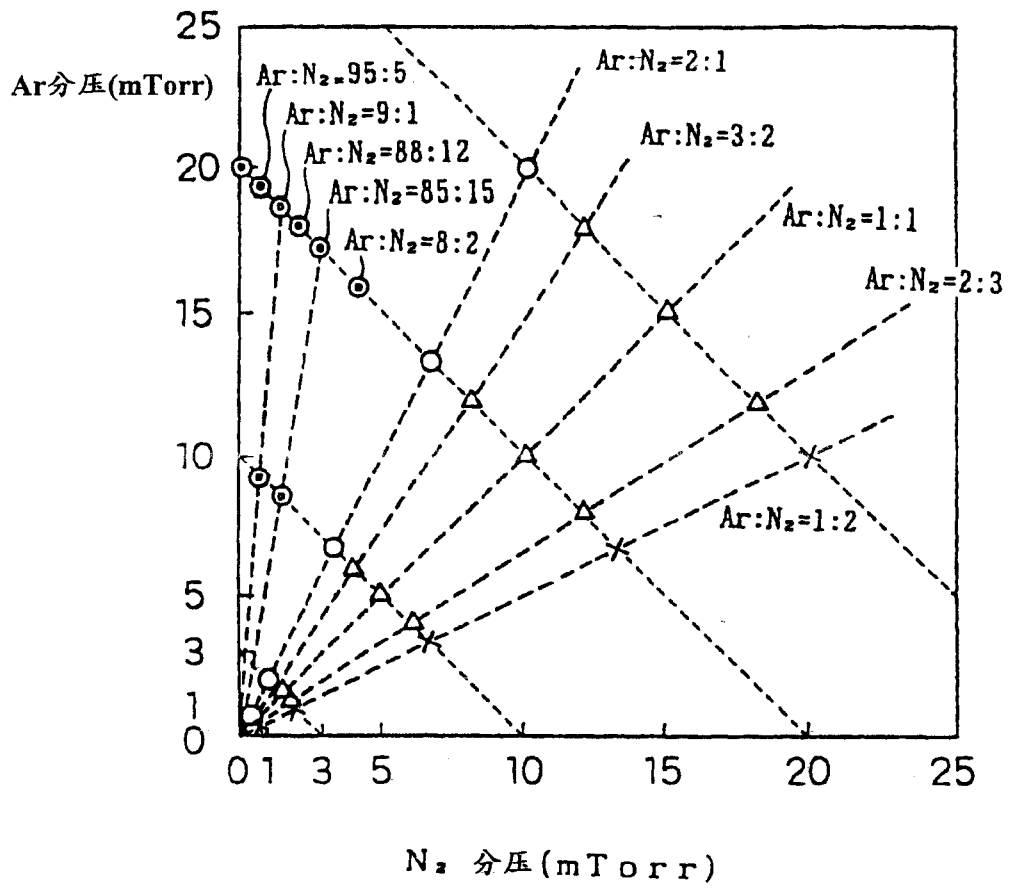


图 13

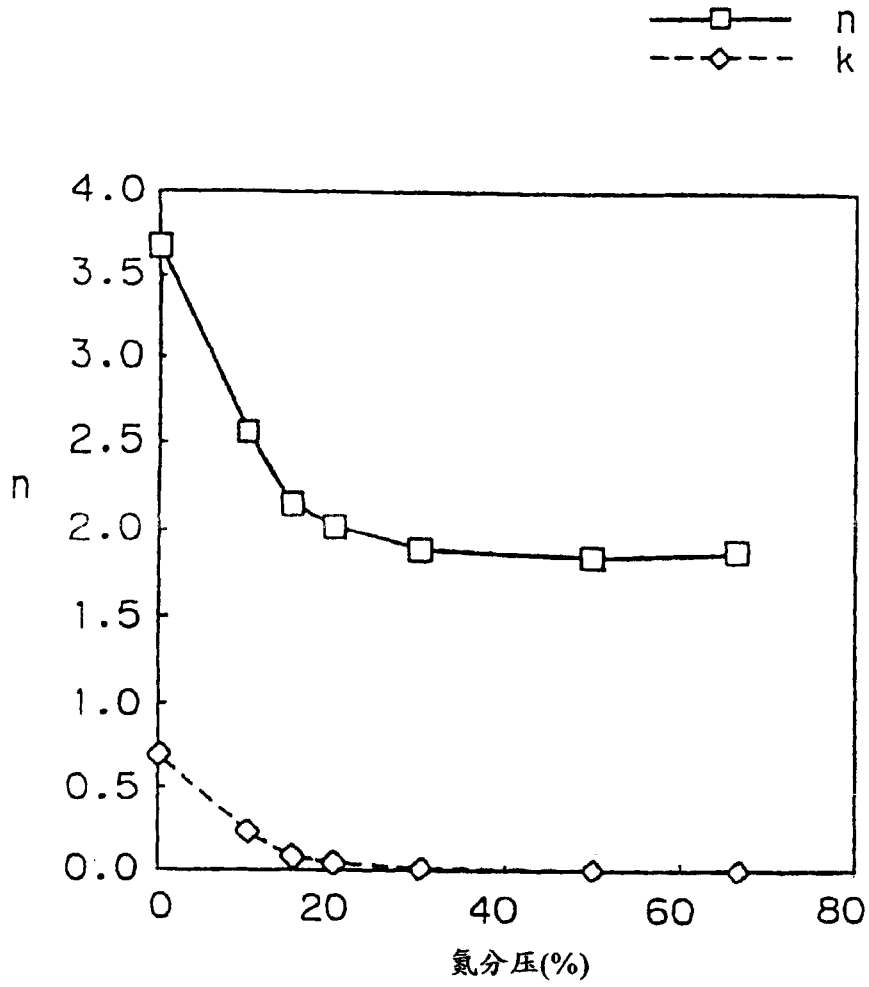


图 14

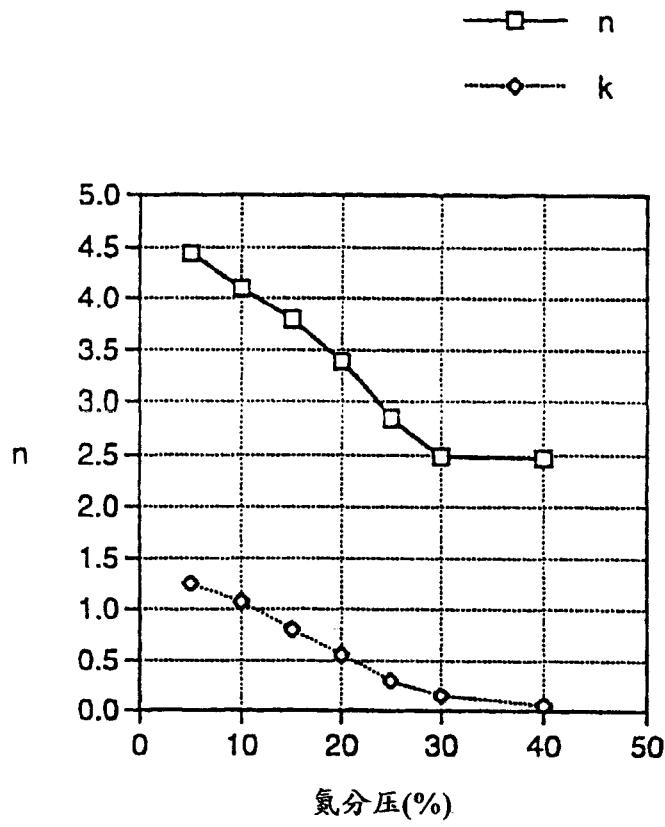


图 15

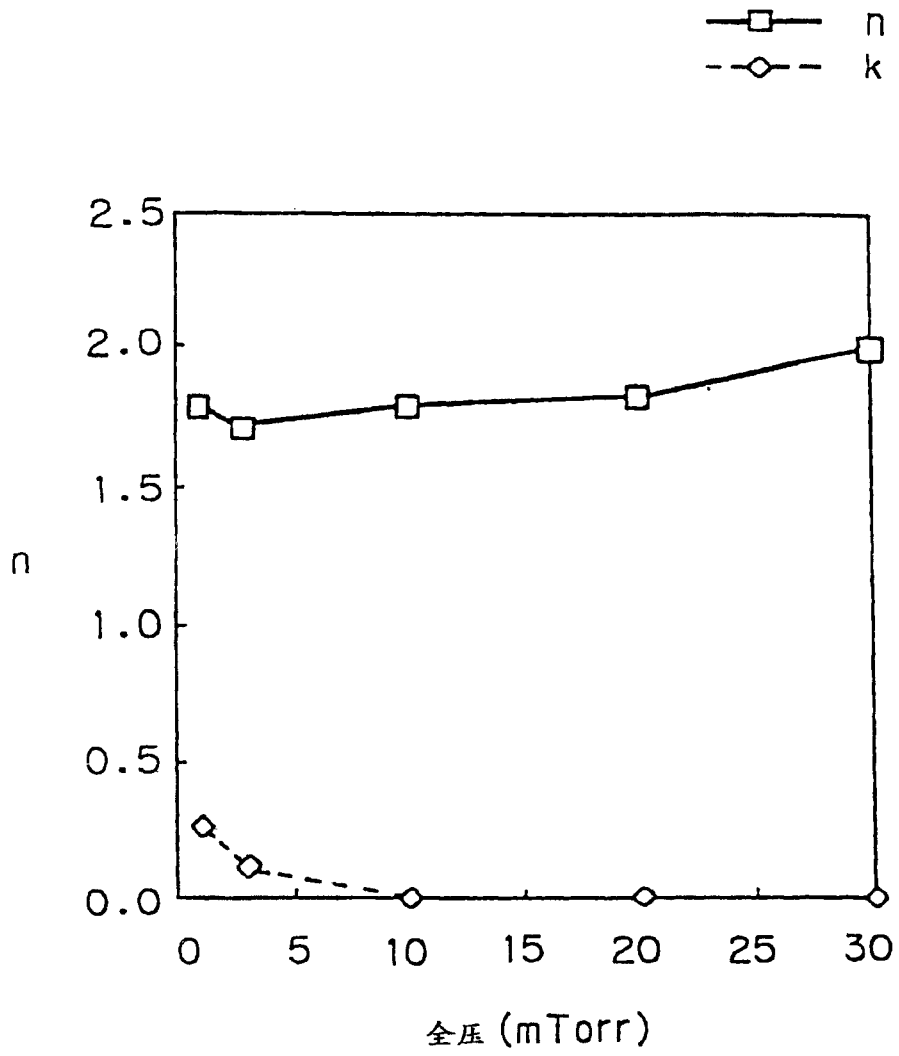


图 16