

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
G11B 7/24

(45) 공고일자 2005년05월24일
(11) 등록번호 10-0491049
(24) 등록일자 2005년05월13일

(21) 출원번호	10-2003-7017242(분할)	(65) 공개번호	10-2004-0014602
(22) 출원일자	2003년12월30일	(43) 공개일자	2004년02월14일
(62) 원출원	특허10-2001-7011708		
	원출원일자 : 2001년09월14일	심사청구일자	2001년09월17일
번역문 제출일자	2003년12월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2000/001489	(87) 국제공개번호	WO 2000/54982
국제출원일자	2000년03월10일	국제공개일자	2000년09월21일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 코스타리카, 인도, 그라나다, 가나, 감비아, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 크로아티아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	JP-P-1999-00068146	1999년03월15일	일본(JP)
	JP-P-1999-00293292	1999년10월15일	일본(JP)

(73) 특허권자
마쯔시다덴기산교 가부시기가이샤
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지

(72) 발명자
야마다노보루
일본국오사카후히라카타시구즈하오카1-4-2

고지마리에
일본국오사카후가도마시스에히로쵸35반지7고그레이스하이무이다402
고시즈

마츠나가도시유키
일본국오사카후가도마시오하시쵸28반25-524고

가와하라가즈미
일본국오사카후가도마시이시하라쵸21-31

(74) 대리인

한양특허법인

심사관 : 이백수

(54) 정보기록매체와 그 제조방법**요약**

본 발명은 기관상에 전기 에너지 또는 전자파 에너지에 의해 전기적 또는 광학적으로 검출 가능한 상태간에 가역적 상전이를 일으키는 것이 가능한 기록 재료층을 구비한 정보기록매체로서, 상기 기록층을 형성하는 기록재료가 상기 가역적 상변화의 하나의 상에서 격자 결손을 포함하는 결정구조를 가지는 재료, 또는 상기 가역적 상변화의 하나의 상에서 격자 결손을 포함하는 결정부분과 비정질 부분으로 구성되는 복합상을 가지고, 상기 결정부분과 비정질 부분이 공통의 원소를 포함하는 재료이고, 또한 상기 격자 결손의 적어도 일부가 상기 결정구조를 구성하는 원소 이외의 원소로 메워져 있는 정보 기록매체로 함으로써, 기록재생의 반복에 의한 기록특성이나 재생특성의 변동이 작고, 내후성에도 뛰어나 조성 변동에 강하고, 또한 특성의 제어가 용이한 기록 박막을 구비한 기록매체를 제공하는 것이다.

대표도

도 1

명세서**도면의 간단한 설명**

도1은 본 발명의 정보기록매체에 적용하는 대표적인 기록막의 구조(결정화시의 원자배치)의 일례를 설명하기 위한 모식도로서, 결정상이 단일상인 경우에 대응하고 있다. 여기서 결정상은 단일의 화합물상(또한 암염형 구조)으로 구성되어 있고, 암염형 구조(rock-salt type structure)를 형성하는 격자 위치내, 4a 사이트는 전부 Te 원자(1)가 점유하고, 4b 사이트는 Ge 원자(2)와 Sb 원자(3) 및 격자 결손(4)에서 무작위로 점유되어 있다. 본 발명에서는 상기 4b 사이트를 점유하는 원자 이외의 별도의 원자를 상기 격자 결손에 메워넣는 것을 특징으로 한다.

도2는 본 발명의 정보기록매체에 적용하는 대표적인 기록막의 구조(결정화시의 원자배치)의 별도의 일례를 설명하기 위한 모식도로서, 기록층이 결정상에 있어서 복합상을 취하는 경우에 상당한다. 즉, 도2중, (a)는 결정상100을 표시한다. 결정상은 도1에 도시한 것과 기본적으로 동일한 화합물 구조를 가지는 성분(110)과 비정질 성분(120)으로 이루어지는 복합상(혼합물상)(100)으로 되어 있다. (b)는 비정질상(200)을 표시한다. 여기서는 단일상을 형성하고 있다.

도3A~도3D는 도2의 구조를 보다 구체적으로 도시한 예이다.

도4A~4J는 본 발명의 광학적 정보기록매체의 층 구성예를 도시하기 위한 매체의 단면도를 나타낸다. 도면 중, 7은 기관, 8은 기록층(상변화 재료층), 9, 10은 보호층, 11은 반사층, 12는 오버코트층, 13은 접착층, 14는 보호판, 15는 표면층, 16, 17은 계면층, 18은 광 흡수층, 19는 반사층(광 입사측), 20, 21은 모두 상기 각종 박막의 다층막을 나타내고 있다.

도5는 본 발명의 정보기록매체에 적용되는 기록막중의 첨가 원소가 결정상중의 어디에 위치하는지를 설명하는 결정 구조의 모식도이다. 22는 암염형 결정 격자 중의 격자 결손속을 메운 원자 위치를 나타낸다.

도6A~도6C는 본 발명의 광학적 정보기록매체의 기록성능을 평가한 레이저 변조 파형을 도시하는 도면이다. 도6A는 3T 펄스의 경우의 기록성능, 도6B는 4T 펄스의 경우의 기록성능, 도6C는 5T~11T 펄스의 경우의 기록성능이다.

도7은 본 발명의 정보기록매체중의 격자 결손 농도와 적정 첨가물 농도의 관계의 일례를 설명하는 도면이다.

도8A~F 및 도9A~E는 본 발명의 정보기록매체에 적용하는 기록막의 결정 구조예를 도시하는 도면이다. 여기서, 도시되어 있는 각 구조는 도1 및 도2 중의 어느쪽 화합물상에나 대응한다.

도10은 본 발명의 전기적 메모리 디바이스(전기 저항의 가역 변화 메모리)의 기본구조를 도시하는 도면이다. 도면 중, 23은 기관, 24, 27은 전극, 25는 절연체, 26은 상변화 재료막, 28, 29는 스위치, 30은 펄스 전원, 31은 저항 측정기이다.

발명의 상세한 설명**발명의 목적**

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 레이저 광선의 조사나 고전계의 인가 등을 수단으로 하여, 고밀도의 정보기록, 재생, 소거, 개서(改書)가 가능한 정보기록매체와 그 제조방법에 관한 것이다.

물질의 가역적 상변화에 따른 광학특성의 변화를 메모리로서 응용하는 기술은 공지된 것으로, 이를 응용한 기술은 DVD-RAM 등의 상변화 광디스크로서 이미 실용화되어 있다. 즉, 가역적 상변화를 일으키는 기록 박막층을 기판상에 구비한 디스크 매체를 회전시키고, 이에 서브-미크론 사이즈까지 좁힌 레이저 빔을 조사함으로써 신호의 기록·재생·개서가 가능해진다. 상변화 광 디스크의 경우에는, 단일 레이저 빔에 의한 오버라이트, 즉, 정보신호에 따라 조사하는 레이저 파워를 고 레벨과 저 레벨사이의 2치사이에서 변조하여 조사하면, 고 파워로 조사된 부분에서는 비정질상이 발생하고, 저 파워로 조사된 부분에서는 결정상이 발생하며, 디스크상에는 비정질부와 결정부가 번갈아 배열된 신호열이 기록된다. 비정질부와 결정부에서는 광의 투과율이나 반사율이 다르기 때문에, 이 신호열에 기록막에 변화를 주지않을 정도로 약해진 레이저 빔을 연속 조사하면, 상기 상태변화를 투과광량의 변화 또는 반사광량의 변화로서 읽어낼 수 있다.

이러한 상변화 광 디스크의 특징, 즉,

(1) 1개의 레이저 빔만을 이용하여 오래된 신호를 지우면서 새로운 신호를 기록한다는 오버라이트 동작이 가능한 것 및

(2) 신호의 기록·재생원리가 ROM 매체와 동일하게 반사율의 변화로 신호를 재생할 수 있는 것이라는 특징은 시스템 구성을 간단하게 하는 메리트와, 범용성이 있는 장치를 실현하기 쉬운 등의 메리트로 연결되고, 앞으로 점점 더 보급이 진행될 것으로 예상된다.

상변화 광 디스크의 기록층에 적용되는 기록재료로는, Te, Se, S 등의 칼코젠(chalcogen) 원소를 베이스로 하는 칼코게나이드 반도체 박막이 일반적이다. 1970년대 초기에는 Te를 주성분으로 하여 Ge, Si, As나 Sb 등의 첨가재료로 Te의 네트워크 구조를 가교하여 비정질 상태를 안정화하는 수법이 이용되었다. 또한, 이들 재료는 결정화 온도를 높게 하고자 하면 결정화 속도가 크게 저하하고, 개서가 곤란해진다는 문제가 있고, 또한 결정화 속도를 올리고자 하면 결정화 온도가 크게 저하하여 비정질 상태가 실온에서 불안정하게 된다는 문제를 가지고 있었다. 그 후, 1980년대의 후반이 되어, 이를 해결하는 수단으로서 화학량론의 화합물 조성을 적용하는 것이 제안되었다. 예컨대 Ge-Sb-Te계, In-Sb-Te계, GeTe계 등이 개발되고, 그중에서도 Ge-Sb-Te계 재료는 고속의 상전이가 가능하고, 또한 반복에 의해서도 구멍이 뚫리거나 하지 않고, 또한 상분리나 편석을 발생시키지 않는 특징을 가지고, 가장 널리 연구되고 있다(N. Yamada et al. Jpn. J. Appl. Phys.26, Suppl. 26-4, 61 (1987)). 화학적 양론 조성이 아닌 재료조성으로는, Ag-In-Sb-Te계가 개발되어 있다. 이 재료는 소거성능이 우수한 것으로 보고되어 있지만, 오버라이트를 반복하면, 상분리에 동반하는 특성 열화가 발생하는 것을 알 수 있다.

화학적 양론 조성을 이용한 경우에도, 반복에 따르는 특성 열화가 관측되는 경우가 있는데, 이 경우의 열화 메커니즘의 하나로서, 오버라이트의 반복에 따른 매우 작은 물질 이동현상이 있다. 즉, 오버라이트를 행함으로써, 기록막을 구성하는 물질이 조금씩이기는 하지만, 일정방향으로 유동한다는 현상을 일으킨다. 그 결과, 큰 반복후에는 막 두께의 국소적인 편차가 발생한다. 이를 억제하는 시도로서, 기록층에 다른 성분을 첨가하는 방법이 몇가지 제안되어 있다. 그 한개는 성막시에 N_2 가스를 첨가하는 방법이다(특개평 4-10979호 공보).

고융점의 질화물이 기록막을 구성하는 결정 입자계에 네트워크와 같이 석출되고, 이것이 유동을 억제하는 메커니즘으로 발표되어 있다(R. Kojima et al. Jpn. J. Appl. Phys. 37 Pt. 1, No. 4B, 2098(1998)).

또한, 특개평 8-127176호 공보에서는 기록재료보다 고융점의 재료를 첨가하는 방법이 제안되어 있다.

후술하는 바와같이, 본 발명과의 상이점은 그 고융점 재료는 모재료와는 고용되지 않고 모재료층속에 점재하는 구성을 취하고 있는 것으로서, 점재한 고융점 물질이 오버라이트의 반복에 의한 물질 이동 현상을 억제하여 성능을 향상시키는 제안이 행해지고 있다. 또한 특개평 7-214913호 공보에서는 메커니즘은 밝혀져 있지 않지만, Ge-Sb-Te막에 Pt, Au, Cu, Ni를 조금 첨가함으로써 반복 성능을 저하시키지 않고, 비정질상의 안정화를 향상시키는 것이 제안되어 있다.

그러나, 반복 가능한 회수는 기록밀도를 높이거나 하면 저하하는 경향이 있다. 즉, 최근에는 세대가 다른 미디어사이에서의 호환성(compatibility)을 유지하는 필요성으로부터, 동일한 성능의 광학 헤드(즉, 동일 파장의 레이저 빔, 동일 개구수의 대물렌즈)를 이용하여, 보다 밀도가 높은 기록을 행하는 것이 요구되고 있다. 기록밀도를 높이기 위해서는 기록 마크의 사이즈를 작게 할 필요가 있는데, 기록 마크의 사이즈가 작아지면 작아질수록 재생되는 신호강도는 저하하고, 노이즈의 영향을 받기 쉬워진다. 즉, 반복 기록을 행했을 때, 지금까지는 문제가 되지 않았던 미세한 변동이 판독 에러를 야기함으로써, 개서 반복 가능한 회수가 실질적으로 저하하는 문제가 발생한다. 특히, 기록 재생용의 레이저 빔을 안내하기 위해, 기판상에 형성한 요철홈 트랙의 홈부(광 입사측에서 봐서 가까운측)와 랜드부(홈사이)의 어디에나 기록을 행하는 소위 랜드-그룹 기록인 경우에는, 양자간에서 열적 조건, 광학적 조건이 다르기 때문에, 특히 랜드부에서의 반복 성능이 저하하기 쉽다는 문제가 있었다.

화합물 재료를 기록층을 이용한 경우의 메리트는 이미 기술하였지만, 반면, 기록층 조성이 화학량론 조성으로부터 변동하면 기록 성능이 크게 변화한다는 점이 문제가 된다. 즉, 화합물 조성의 메리트를 유지하면서, 또한 특성에 대한 조성 허용폭이 넓은 조성 또는 동일한 기록막을 이용해도, 보다 엄밀하게 기록막의 성능을 컨트롤 할 수 있는 기록방법이 요구되었다.

상변화 재료의 또 하나의 응용분야로서, 칼코게나이드 재료를 이용한 전기적 스위칭 소자, 메모리 소자도 잘 알려져 있다. 이들 전기적인 현상은 1968년에 처음으로 보고되었다. 즉, 전극에 끼워넣은 as-depo. 상태의 상변화 재료 박막에 서서히 전압을 인가하면, 어느 스레숄드 전압에 있어서, 전극사이의 전기 저항은 급격히 저하하여 큰 전류가 흐르게 된다(결정화된다). 이 상태에서 원래의 저저항 상태(OFF 상태)로 되돌리는 경우에는, 크고 짧은 전류 펄스를 통한다. 전류가 통한

부분은 일단 용융된 후, 급냉화되어 비정질 상태로 되어 전기 저항이 상승한다. 전기 저항의 차이는 통상의 전기적 수단으로 간단하게 검출 가능하므로, 개서 가능한 메모리로서 이용할 수 있다. 전기 메모리에 적용되는 재료 조성으로는 Te를 주 성분으로 하는 것이 실용화되었지만, 어느것이나 결정화에 요하는 시간은 μs 오더밖에 얻어지지 않았다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해, 개서 반복 회수가 보다 크고, 또한 고속의 개서가 가능한 상변화 메모리 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 메모리 디바이스의 구성은 광 메모리거나 전기 메모리 어느쪽이라도 된다. 본 발명은 상기한 화학량론 조성이 우수한 특징을 잘 살리고, 다소의 조성 변동이 있더라도 특성에의 영향이 작은 조성, 즉 특성의 제어가 용이한 조성을 가지는 기록 박막을 기관상에 구비한 기록매체의 제공을 목적으로 한다. 또한 본 발명은 이들 기록 박막을 구비한 기록 매체의 제조방법의 제공을 목적으로 한다.

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 정보기록매체는 기관상에 전기 에너지 또는 전자과 에너지에 의해 전기적 또는 광학적으로 검출 가능한 상태에서 가역적 상전이를 발생시키는 것이 가능한 기록 재료층을 구비한 정보 기록 매체의 제조방법으로서, 상기 기록층을 형성하는 기록재료가 하기 A 또는 B의 재료이고, 또한 상기 격자 결손의 적어도 일부가 상기 결정구조를 구성하는 원소 이외의 원소로 메워져 있는 것을 특징으로 한다.

A. 상기 가역적 상변화의 하나의 상에 있어서 격자 결손을 포함하는 결정구조를 가지는 재료

B. 상기 가역적 상변화의 하나의 상에 있어서 격자 결손을 포함하는 결정부분과 비정질 부분으로 구성되는 복합상을 가지고, 상기 결정 부분과 비정질 부분이 공통의 원소를 포함하는 재료

다음에 본 발명의 정보기록매체의 제조방법은 기관상에 전기 에너지, 전자과 에너지에 의해 전기적 또는 광학적으로 검출 가능한 상태간에 가역적 상전이를 발생시키는 것이 가능한 기록 재료층을 구비한 정보 기록 매체의 제조방법으로서, 상기 가역적 상변화의 하나의 상이 격자 결손을 포함한 결정 구조를 가지는 기록 재료를 이용하여 상기 기록층을 형성하고, 첨가원소에 의해 상기 결손의 적어도 일부를 메우는 것을 특징으로 한다.

본 발명은 재료층에 레이저 조사나 통전 등을 행함으로써 비정질상-결정상간의 가역적 상전이를 발생시키는 재료 조성으로서 이하와 같은 것을 이용한다. 즉, 이 재료 조성은 결정화시에 단일상을 형성하는 것이고, 또한 그 결정 격자는 필연적으로 얼마의 결손을 포함하고 있다. 또한, 상기 격자 결손의 적어도 일부에는 모재료를 구성하는 원소와는 다른 원소가 메워지고, 종래에는 없는 새로운 화합물상을 보이게 된다. 모재료의 격자중에 첨가물 원소를 메워넣어 모재료의 특성을 기본적으로 변화시키는 것이 가능해진다.

또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하는 수단으로서, 비정질 상태의 재료층에 레이저 조사나 통전 등을 행함으로써 결정화하는 재료로서, 상기 결정상이 상기한 것과 같은 결정 내부에 격자 결손을 가지는 화합물상 부분과 비정질상 부분을 포함하는 복합상(결정상)을 형성하는 재료상을 이용한다. 여기서, 상기 화합물상 부분은 첨가 원소를 메워넣은 것이 중요하고 바람직하다. 이 때, 비정질상은 단일상이다. 상기 복합상중의 결정상에 대한 비정질상의 비율은 몰비로 하여 2.0이하(비정질상이 결정상의 2배까지)인 것이 바람직하고, 1.0이하인 것이 더욱 바람직하다.

상기 화합물의 모재료로는 결정상이 단일상인 경우나 복합상인 경우에 상관없이, 결정 구조가 격자 결손(vacancy)을 포함하는 구조를 가지는 암염형(NaCl형)의 재료가 바람직하다. 상기한 바와같이, 이 모재료중에 포함되는 격자 결손의 적어도 일부에 상기 암염형 구조의 기본을 이루는 원소 이외의 원자를 메워넣은 것을 이용한다. 이 때, 상기 격자 결손을 메우는 원소로는 상기 격자 결손을 메우는 원소의 이온 반경을 Rim, 상기 암염형 결정을 구성하는 원소중에 가장 작은 이온의 이온 반경을 Rnc로 할 때, Rim이 Rnc에 가능한 가까운 것, 예컨대 $0.7 < \text{Rim} \leq 1.05 \text{Rnc}$ 로 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 격자 결손을 메우는 원소의 용점을 Tim, 상기 암염형 결정의 용점을 Tnc로 할 때, Tim과 Tnc는 가능한 가까운 것, 예컨대 $|\text{Tim} - \text{Tnc}| \leq 100^\circ\text{C}$ 를 만족하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 격자 결손을 메우는 원소의 첨가 농도를 Dim, 상기 암염형 결정중의 격자 결손의 농도를 Ddf로 할 때, $\text{Dim} \leq \text{Ddf} \times 1.5$ 인 것이 바람직하고, 또한 $0.2 \leq \text{Dim} \leq \text{Ddf}$ 인 것이 보다 바람직하다.

구체적 재료로는 Te를 포함하는 것이 바람직하다. 또한 복합상중의 비정질상을 형성하는 물질로는 Sb, Bi, In, Ge, Si의 적어도 한종류 또는 이들을 포함하는 것이 바람직하다. 이들은 그 적어도 일부가 산화물이나 질화물이나 플루오르화물이나 질산화물로 이루어지는 것도 가능하다. 여기서 중요한 것은 화합물상과 비정질상이 공통의 구성 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 예컨대, 결정상을 구성하는 원소가 Ge, Sb, Te의 3원을 주성분으로 할 때, 비정질상은 Sb나 Ge를 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 별도의 조합으로는 화합물상이 Ge, Sb 및/또는 Bi 및 Te를 포함하여 비정질상이 Sb 및/또는 Bi 또는 Ge를 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 그리고 결정상중에는 Sn, Cr, Mn, Pb, Ag, Al, In, Se, Mo중에서 선택되는 적어도 1개의 원소를 포함시키는 것이 바람직하다.

상기 암염형 결정을 구성하는 원소로는 모재료로서 Ge와 Te를 포함하는 것이 바람직하고, 또한 Sb 및 Bi에서 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다. 그중에서도 상기 암염형 결정의 모재료 조성이 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 모의 2원계 조성, $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ 모의 2원계 조성 또는 이들 혼합물에 거의 일치하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 암염형 결정을 구성하는 원소가 Ge, Te, Sb를 포함하는 경우, 또는 Ge, Te, Bi를 포함하는 경우에는 격자 결손을 메우는 원소가 적어도 Al, Ag, Pb, Sn, Cr, Mn, Mo중 적어도 한종류인 것이 바람직하다. 또한, 상기 암염형 결정의 모재료 조성이 $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{M}_2\text{Te}_3)_x$, 또한, $0.2 \leq x \leq 0.9$ (M은 Sb, Bi 또는 Al에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 이들 임의의 혼합 조성으로 한다)에 거의 일치하는 것이 바람직하고, 또한 $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{M}_2\text{Te}_3)_x$, $0.5 \leq x \leq 0.9$ 에 거의 일치하는 것이 보다 바람직하다. 또한 기록막중에는 질소(N) 또는 산소(O)를 포함하는 것이 기록 감도를 향상시키는 데 바람직하다. N원자의 농도 Dn이 $0.5\text{atom}\% \leq \text{Dn} \leq 5\text{atom}\%$ 의 범위에 있는 것이 더욱 효과적이어서 바람직하다.

격자에 Al, Cr, Mn을 메워넣은 경우에는 반복 성능의 향상을 얻는데 바람직하고, Ag를 첨가하는 경우에는 결정상-비정질상간의 광학적 특성 변화(신호진폭변화)를 크게하는데 바람직하며, Sn 또는 Pb를 메워넣은 경우에는 결정화 속도를 향상시키는데 효과가 있었다.

격자 결손을 메우는 원소로는 동시에 복수의 원소를 넣은 것이 특성 향상을 위해 보다 효과적이다. Ge-Sb-Te계나 Ge-Bi-Te계를 베이스 재료로 하는 경우, 예컨대 Sn 또는 Pb의 적어도 어느 하나와 Al, Cr 또는 Mn의 적어도 어느 하나를 동시에 적용하는 것이 결정화 속도의 향상과 반복 성능의 향상을 동시에 달성하는 데에 있어서 바람직하다. 또한 Sn 또는 Pb의 적어도 어느 하나와 Ag를 동시에 적용하는 것이 결정화 속도의 향상과 신호진폭의 향상을 동시에 달성하는 데에 있어서 바람직하다. 또한 Al, Cr 또는 Mn의 적어도 어느 하나와 Ag를 동시에 적용하는 것은 반복 성능의 향상과 신호 진폭의 향상을 동시에 향상시키는데 있어서 바람직하다. 또한, Al, Cr 또는 Mn의 적어도 어느 하나와 Sn 또는 Pb의 적어도 어느 하나와 Ag를 동시에 첨가하는 것이 결정화 속도의 향상, 신호 진폭의 향상, 반복 성능의 향상을 동시에 달성하는 데에 있어서 바람직하다.

이들 재료층의 제조방법으로는 증착이나 스퍼터에 의한 적층방법이 바람직하다. 자세하게는 암염형 결정을 구성하는 성분과 그 속에 포함되는 격자 결손을 메우는 원소를 포함하는 타겟으로부터 스퍼터하는 것이 더욱 바람직하다. 타겟은 암염형 결정을 만드는 원소로서, 적어도 Ge와 Te를 포함하는 것이 바람직하고, 또한 Al, Sb, Bi중 어느 하나를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 격자 결손을 메우는 원소로서는 Ag, Sn, Pb, Al, Cr, In, Mn, Mo가 바람직하다. 이 때, Ar와 N₂를 포함하는 가스 분위기속에서 스퍼터하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 스퍼터 가스중에 N₂ 가스 및 O₂ 가스에서 선택되는 적어도 하나의 가스를 포함시키는 것도 바람직하다.

본 발명의 광학적 정보기록매체로는 기관상에 상기 기록 재료 박막을 형성한 단층매체로도 이용하는 것이 가능하지만, 기록층을 포함하는 다층막으로서 이용하는 것이 바람직하다. 예컨대, 기관과 기록층의 사이에 기관의 열적 데미지를 저감할 목적이나 광 간섭효과를 이용할 목적 등으로 보호층을 형성하는 것이 바람직하고, 또한 기록층의 변형을 억제할 목적이나 광 간섭효과를 이용할 목적 등으로 기록층의 반대측에도 보호층을 형성하는 것이 바람직하다. 보호층으로는 산화물, 황화물, 질화물, 질산화물, 탄화물, 플루오르화물 등중에서 열적·화학적 안정성이 높고 광학적으로 투명한 재료를 이용하는데, ZnS, SiO₂, ZnS-SiO₂, SiNO, SiN, SiC, GeN, Cr₂O₃, Al₂O₃ 등이 바람직하다. 또한, 기록에 이용하는 레이저광 등의 이용효율을 증대시킬 목적으로 보호층의 더 상층에 반사층을 형성하는 것이 바람직하다. 반사층으로는 금속 재료막이나 유전체 재료를 조합한 다층막이어도 된다. 금속재료로는 Au, Al, Ag나 이를 베이스로 하는 합금을 이용할 수 있다.

본 발명의 전기적 정보기록매체에서는 기관상에 전극재료, 상기 재료 박막, 전극재료를 적층한 구성이어도 되고, 전극을 겸한 금속 기관상에, 상기 재료 박막, 전극 재료를 적층한 구성이어도 된다.

각 층의 재료는 광학적 정보기록매체의 경우와 마찬가지로 스퍼터나 증착 등에 의한 적층 방법이 이용된다. 본 발명의 전기적 메모리 기구는 전기 저항의 변화를 일으키는 것이므로, 변경 가능한 프로그래머블 회로의 구성부품으로도 이용하는 것이 가능하다.

발명의 구성 및 작용

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

도4는 본 발명의 광학적 정보기록매체의 구체적인 일 실시예(층구성)를 도시하는 단면도이다. 광 투과성의 폴리카보네이트 수지, 아크릴계 수지, 폴리올레핀계 수지, 유리판 등의 기관(7)상에 상기한 구성을 가지는 기록층(8)을 형성한 매체 구성을 기본으로 하여, 그 기록층의 적어도 어느 한층에 보호층(9, 10)을 형성한 예, 보호층의 상부에 반사층(11)을 형성한 예, 최상층에 오버코트(12)를 실시한 것, 오버코트로 바꾸어 접착층(13)을 통하여 보호판(14)을 맞붙인 것이 있다. 기관 표면에는 기록재생에 이용하는 레이저 빔을 가이드 하기 위해, 스카이라일상 또는 동심원상 요철의 홈 트랙, 피트열, 트랙 어드레스 등을 형성할 수 있다. 이 기록매체에 레이저 조사를 행하여, 기록층에 결정상-비정질상간의 가역적인 상변화를 일으킴으로써 정보의 개시를 행할 수 있다. 결정화하는 경우에는, 기록매체에 필수적으로 레이저 조사를 행하여, 조사부를 잠시 결정화 전이 온도 이상으로 유지한다. 또한, 비정질화하는 경우에는 결정화하는 경우보다도 강한 파워로 동등 이하의 기간의 레이저 조사를 행하고, 조사부를 순식간 용융시킨 후에 급냉한다. 이 가역적 상변화는 반사율이나 투과율의 변화로서 검출할 수 있다. 이 재생 동작은 기록매체에 부가적인 영향을 주지 않을 정도로 약하게 한 레이저 조사를 행하여, 조사부에서의 반사광 강도의 변화, 또는 투과광 강도의 변화를 검출함으로써 행한다.

본 발명의 광학적 정보기록매체는 도4A~J중, 기록층(8)을 구성하는 재료조성 및 그 내부구조로 특징지을 수 있다. 그 대표적인 실시예로서 Ge-Sb-Te계 재료를 이용하여 설명한다. Ge-Sb-Te 재료가 레이저 조사에 의해 준안정적으로 면심입방 구조로 결정되는 것은 이미 보고되어 있지만(N. Yamada et al., J. Appl. Phys. 69(5), 2849 (1991)), 최근의 저자의 연구(MRS-Bulletin, 21(9), 48(1996))에 나타난 바와같이, 또는 野中 등의 연구(제10회 상변화 기록 심포지움 강연 논문집 P63)에 기술되어 있는 바와같이, 상기 준안정상에서는 많은 격자 결손(vacancy)이 필연적으로 포함된다. 즉, 대표적 조성으로서 Ge₂Sb₂Te₅의 화학적 양론 화합물 조성에 대해 설명하면, 이 재료의 준안정상은 암염형(NaCl형)이고, 도1에 도시하는 바와같이, Cl 원자에 상당하는 격자 위치(4a 사이트)는 전부 Te 원자(1)가 점유하고, Na 원자에 상당하는 격자 위치(4b 사이트)를 Ge 원자(2)와 Sb 원자(3)가 조성비에 따라 무작위로 점유하게 된다. 그런데, Ge 원자와 Sb 원자를 합친 수는 Te 원자의 수보다도 크기 때문에, 필연적으로 4b 사이트에는 20% 정도의 격자 결손(4)(전체 사이트의 10% 정도)이 생기게 된다. 이 격자 결손의 위치도 무작위로 존재하고 있다(도면 중, 4a 사이트의 원자 위치는 일례이다).

종래, 본 발명자 등은 이 Ge-Sb-Te계에서는 조성을 변화시켜도, 거의 동일한 면심 입방 구조를 가지는 결정이 되는 것을 보고했었는데, 최근의 연구에 의해서, 이 결손을 메우려고 하여, 예를들면 Ge₂Sb_{2+x}Te₅(0<x≤1)와 같은 형으로 Sb 농도를 첨가해도, Sb 원자는 결정 격자에는 들어가지 않고, 첨가한 Sb 원자는 결정 입자의 계면에 별도의 구조로 존재하는 것을 알았다. 특히 레이저 결정화의 경우에는 비정질상으로서 존재하는 것이 명확하게 되었다. 즉, 상세한 X선 회절법에 의

한 관측 결과로는 화학적 양론 조성 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막에 Sb를 첨가해도, 그 Sb원자는 결정 격자에 들어가 격자 결손을 완전히 메우지는 않고, 그 결과로서, 결정 상태에 있어서의 기록막의 구조는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 결정과 Sb의 2상 공존으로 된다. 통상, 2상 공존 조성의 경우, 용융-응고 프로세스를 반복하면, 상분리를 일으켜 국소적으로 조성이 변동하는 변화를 일으키는 원인이 되는데, 이 경우에는 Sb와 Ge-Sb-Te의 용점이 매우 가까운 것, Ge-Sb-Te중에도 Sb가 포함된다는 이유로 상분리가 진행되지 않는다는 이점이 얻어진다.

첨가물을 행한 경우에 볼 수 있는 상기 결정 성장의 억제효과는 Sb뿐만 아니라 다른 원소에서도 관찰되는데, Sb와는 양상이 다른 것이 많다. 예컨대, 특허평 7-214913호 공보에서는 Pd의 첨가를 행하는 것이 개시되어 있지만, 여기서는 첨가량이 2atom%를 넘으면 결정화가 곤란해진다는 기재가 개시되어 있는데, 여기서 나타난 약간의 첨가물로 급격한 특성 변화를 일으킨다는 사실은 Pd는 격자 결손에 들어가지 않고 존재하고 있는 것으로 생각된다. 즉, 비록 약간의 양이라도, Pd는 Ge-Sb-Te를 주성분으로 하는 결정 격자에는 들어가지 않고, Pd와 Ge-Sb-Te로 완전하게 분리되어 있는 것을 나타내는 것으로 생각된다. Pd가 미량인 동안은 눈에 띄지 않지만, 농도가 2atom% 정도가 되면, 고용점 재료인 Pd의 특성이 현저하게 되어, 원자의 움직임을 속박하여 결정화를 매우 곤란하게 하는 것이다. 또한, 기록 소거를 되풀이하면, 용이하게 Ge-Sb-Te와 Pd의 2상으로 상분리하게 된다. 즉, 격자에 들어가지 않은 첨가물은 특성을 컨트롤하는데 반드시 적합하지는 않다.

한편, Sb의 경우에는 그 첨가 농도와 결정화 특성의 변화의 관계는 비교적 느슨하여 특성의 제어를 용이하게 행할 수 있을 뿐만 아니라, 높은 반복성능을 유지할 수 있다. 즉, 첨가물에 의해 널리 또한 연속적으로 특성을 변화시키고자 하면, 첨가물 원소의 용점이 모재에 대해 너무 높지 않은 것이 중요하다고 생각된다. 또한, 첨가물 원소는 결정 격자속에 들어갈 것, 특히 별도의 결정상을 발생시키지 않는 것이 중요하다고 생각된다. 또한, 별도의 관점에서는 격자 결손을 유용한 원자로 메워 줌으로써, 들어가서는 곤란한 원자의 진입을 막을 수 있다는 효과도 생긴다.

본 발명자들은 상기 관점에서 기록재료를 다시 본 결과, 어떤 조건하에 있어서는 첨가 원소가 결정 격자속에 들어가 연속적인 특성 제어가 정밀도 높게 실현되는 것을 발견했다. 또한, 첨가물에 따라서는 이와 교체하여 모재의 구성 원소를 격자외로 내보내는 것이 가능하고, 또한 내보낸 원소를 변화시키는 것이 가능한 것을 발견했다. 또한, 그 내보내진 원소의 상태나 농도를 컨트롤함으로써 결정화 온도나 결정화 속도를 제어할 수 있는 것, 즉 바람직한 기록 소거 성능을 얻는 것이 가능한 것을 발견했다. 당연히 이 경우에는 결정속에서 화합물을 형성하는 원소의 일부와, 화합물외에 퍼져되어, 예를들면 입자계에 비정질상으로 되어 존재하는 원소와 공통하게 된다. 이것은 결정상과 비정질상에서 상변화가 발생하는 경우에, 항상 조성의 장소적인 균일성이 유지되기 쉬운 것을 의미한다. 즉, 첨가물을 첨가한 결과로서 결정상이 복합상으로 되어도 상분리가 진행되지 않는 것, 나아가서는 양호한 반복 특성을 유지할 수 있는 것을 의미하고 있다. 이것은 발상을 바꾸어 생각하면, 단일상이고, 또한 격자 결손을 필연적으로 포함하는 모재료가 있으면, 별도의 원소로 그 격자 결손을 메움으로써, 종래에 없는 특성을 얻을 수 있는 것을 의미하고 있다. 또한, 어떤 첨가물을 행함으로써, 종래에 없는 구조를 가지는 재료를 형성하는 것이 가능한 것을 의미하고 있다.

이하, 기록층(8)을 구성하는 보다 구체적인 재료 조성에 대해 설명한다. 본 발명의 재료로서의 필요 조건의 제1은 우선, 격자 결손을 많이 포함하는 모재료를 얻는 것이지만, $\text{GeTe-M}_2\text{Te}_3$ (M은 예컨대 Sb, Bi, Al 등)으로 나타내는 것이 가능한 재료, 예컨대, $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 계 조성을 중심으로 하는 Ge-Sb-Te계 재료나 $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ 계 조성을 중심으로 하는 Ge-Bi-Te재료, 또는 $\text{GeTe-Al}_2\text{Te}_3$ 계를 중심으로 하는 Ge-Te-Al계 재료에 있어서는 격자 결손을 포함하는 결정상이 준안정상으로서 출현한다. 또한, 이들 혼합물 조성 Ge-Sb-Bi-Te계나 Ge-Sb-Al-Te, Ge-Bi-Al-Te, Ge-Sb-Bi-Al-Te의 경우에도 동일하게 격자 결손을 포함하는 결정상이 준안정상으로서 출현하는 것을 알았다. 또한, Te의 일부를 Se로 치환한 $\text{Ge(Te, Se)-M}_2(\text{Te, Se})_3$ 재료, 예컨대 Ge-Te-Se-Sb, Ge-Te-Se-Bi, Ge-Te-Se-Sb-Bi, Ge-Te-Se-Al, Ge-Te-Se-Sb-Al, Ge-Te-Se-Bi-Al, Ge-Te-Se-Sb-Bi-Al 등의 경우에도 동일한 구성이 얻어졌다. 또한, Ge의 일부를 Sn이나 Pb로 치환한 Ge-Sn-Te-Sb, Ge-Sn-Te-Sb-Al, Ge-Pb-Te-Sb, Ge-Pb-Te-Sb-Al 등의 경우에도 동일한 효과가 얻어졌다. 또한, 이들에 N을 포함시킨 계에서도 동일한 구조가 얻어졌다. 이들은 모두 준안정적으로 면심 입방형 구조(암염형 구조)로 결정되지만, 이미 기술한 바와같이, 암염형 구조의 4b 사이트는 Te(또는 Se)가 점유하고, 4a 사이트를 다른 원소 M이 점유하게 된다고 하면, Te(또는 Se)의 원자수는 M의 원자수보다 많으므로 필연적으로 4a 사이트에는 격자 결손이 발생하게 된다. 이 격자 결손은 전술한 Sb 등의 원소로는 완전히 메울 수 없다. 그 이유는 아직 명확하지 않지만, 암염형의 준안정상이 성립하는 조건으로서, 내부에 일정한 격자 결손이 필수적이라고 생각된다. 즉, 결손을 메우고자 하면, 전체의 에너지가 높아지고, 암염형 구조가 유지되지 않는 것이 예상된다.

본 발명자들은 다양한 분석이나 실험을 거듭한 결과, 격자를 메울 수 있는 원소와 메울 수 없는 원소가 존재하고, 그 하나의 조건으로서 이온 반경이 중요한 것을 알아냈다. 구체적으로 말하면, 모재료를 구성하는 원소중에서, 예컨대 4a 사이트에 격자 결손이 있는 경우에는 4a 사이트를 점유하는 원소내에서 가장 작은 이온 반경을 가지는 원소의 이온 반경을 R_{nc} , 첨가 원소의 이온 반경을 R_{im} 으로 할 때, R_{im} 이 R_{nc} 에 충분히 가까우면 상기 모재료의 결손 격자를 메우기 쉽다. 예컨대 丸善주식회사 발간의 개정 3판 화학 편람 기초편Ⅱ에 의하면, 배위수 6인 경우에는 Ge^{4+} 이온의 이온 반경은 0.67nm이지만, Sb^{5+} 이온의 이온 반경은 0.74nm, Te^{2-} 이온의 이온 반경은 2.07nm이고, Ge-Sb-Te계의 경우에는 이 중에서 4b 사이트의 원자인 Ge와 Sb중, 이온 반경이 작은쪽인 Ge 이온과 같은 정도 또는 너무 작아지지 않는 범위에서, 그 이하의 이온 반경을 가지는 원소이면 격자속에 들어가지 쉽다.

<표1> 각종 이온 종류의 이온 반경과 원소의 용점

No.	배위수6의 이온 종류	이온 반경 (nm)	원소의 융점 (°C)	No.	배위수6의 이온 종류	이온 반경 (nm)	원소의 융점 (°C)
1	Nb ⁵⁺	2.7	-209.86	41	Ta ⁵⁺	7.8	2990
2	V ⁵⁺	5.0	1890	42	Mn ^{3+h}	7.9	1240
3	S ⁴⁺	5.1	112.8	43	Co ^{2+l}	7.9	1490
4	Si ⁴⁺	5.4	1410	44	Fe ^{3+h}	7.9	1540
5	P ³⁺	5.8	44.1	45	Tc ⁴⁺	7.9	2170
6	Be ²⁺	5.9	1280	46	Mo ⁴⁺	7.9	2620
7	As ⁵⁺	6.0	817	47	W ⁴⁺	8.0	3400
8	Se ⁴⁺	6.4	217	48	Mn ^{2+l}	8.1	1240
9	Ge ⁴⁺	6.7	937.4	49	Ti ³⁺	8.1	1660
10	Mn ⁴⁺	6.7	1240	50	Rh ³⁺	8.1	1970
11	Re ⁷⁺	6.7	3180	51	Ru ³⁺	8.2	2310
12	Al ³⁺	6.8	660.37	52	Ir ³⁺	8.2	2410
13	Co ^{3+l}	6.9	1490	53	Nb ⁴⁺	8.2	2470
14	Fe ^{3+l}	6.9	1540	54	Ta ⁴⁺	8.2	2990
15	Cr ⁴⁺	6.9	1860	55	Sn ⁴⁺	8.3	231.96
16	Re ⁶⁺	6.9	3180	56	Ni ²⁺	8.3	1450
17	Te ⁶⁺	7.0	449.5	57	Mo ³⁺	8.3	2620
18	Ni ^{3+l}	7.0	1450	58	Hf ⁴⁺	8.5	2230
19	As ³⁺	7.2	817	59	Mg ²⁺	8.6	648.8
20	Mn ^{3+l}	7.2	1240	60	Zr ⁴⁺	8.6	1850
21	V ⁴⁺	7.2	1890	61	Nb ³⁺	8.6	2470
22	Mo ⁶⁺	7.3	2620	62	Ta ³⁺	8.6	2990
23	Sb ⁵⁺	7.4	630.74	63	Ge ²⁺	8.7	937.4
24	Ni ^{3+h}	7.4	1450	64	Cu ²⁺	8.7	1083.4
25	Rh ⁴⁺	7.4	1970	65	U ⁵⁺	8.7	1132.3
26	W ⁶⁺	7.4	3400	66	Cr ^{2+l}	8.7	1860
27	Co ^{3+h}	7.5	1490	67	Zn ²⁺	8.8	419.58
28	Fe ^{2+l}	7.5	1540	68	Sc ³⁺	8.8	1540
29	Ti ⁴⁺	7.5	1660	69	Co ^{2+h}	8.9	1490
30	Mo ⁵⁺	7.5	2620	70	Li ⁺	9.0	180.54
31	Ga ³⁺	7.6	29.78	71	Bi ⁶⁺	9.0	271.3
32	Pd ⁴⁺	7.6	1550	72	Sb ³⁺	9.0	630.74
33	Cr ³⁺	7.6	1860	73	Pd ³⁺	9.0	1550
34	Ru ⁴⁺	7.6	2310	74	Cu ⁺	9.1	1083.4
35	W ⁵⁺	7.6	3400	75	Pb ⁴⁺	9.2	327.502
36	Pt ⁴⁺	7.7	1770	76	Fe ^{2+h}	9.2	1540
37	Ir ⁴⁺	7.7	2410	77	V ²⁺	9.3	1890
38	Os ⁴⁺	7.7	3045	78	In ³⁺	9.4	156.61
39	V ³⁺	7.8	1890	79	Pt ²⁺	9.4	1770
40	Nb ⁵⁺	7.8	2470	80	Cr ^{2+h}	9.4	1860

암염형 구조중의 원자는 6배위라고 생각된다. 표1에 배위수가 6이고 0.67nm 근방의 이온 종류를 이온 반경의 순으로 나열한 것을 나타낸다. Ge⁴⁺ 이온의 이온 반경은 0.67nm이지만, 그 70% 정도의 바나듐 이온 V⁵⁺ 으로부터 105% 정도의 Ni³⁺ 이온만큼의 범위이면, 격자속에 들어갈 가능성이 크다. 즉, V, S, Si, P, Be, As, Se, Ge, Mn, Re, Al, Co, Te, Cr, Ni가 유효하다. 이상중에서 독성이 문제가 될 지도 모르는 Be, As, P, 모재료인 Ge, Te, 방사선 원소인 Re 등을 제외하면, V, S, Si, Mn, Al, Co, Cr, Ni 등이 적합하다.

물론, 격자를 메울 수 있는 원소이면, 이에 한정되는 것 뿐만 아니고, 상기 조건은 들어가기 쉬운 하나의 조건에 지나지 않는 것은 말할 필요도 없다. 예컨대 암염형 구조를 가지는 화합물을 만드는 원소의 경우에는 격자에 들어가기 쉬운 것을 관측할 수 있다. 구체적으로는 AgSbTe₂를 만드는 Ag의 경우, SnTe를 만드는 Sn의 경우, PbTe를 만드는 Pb의 경우 등은 격자에 들어가는 것을 관측할 수 있었다.

격자를 메울 수 있는지 여부와 함께 첨가 원소로서 중요한 요건에는 융점이 있다. 상변화 광 디스크로 비정질 마크를 형성하는 경우에는 기록막을 용융한 후에 급냉한다는 프로세스가 필요한데, 이 때는 첨가물의 융점과 기록막 전체의 융점(보다 바람직하게는 구성하는 모든 원소의 융점)이 가까운 것이 바람직하다. 예컨대, 첨가물의 융점이 전체의 융점보다 훨씬 높은 경우에는, 용융-고화를 반복하는 사이에 상분리가 진행되기 쉽고, 가령 이온 반경이 가깝더라도 격자속에 안정되게 존재하는 것이 어려워진다. 즉, 상분리가 일어나, 첨가물이 많이 포함되는 영역과 조금밖에 포함되지 않는 영역이 생긴다. 융점의 차는 되도록이면 작은 것이 바람직하지만, 100°C 정도의 차이면, 상분리를 발생시키지 않고, 격자 결손을 메우는 것이 가능하다. 또는, 비록 단일상을 형성하지 않더라도 매우 균일한 혼합상을 형성하는 것이 가능해진다. 여기서, Ge₂Sb₂Te₅의 경우를 생각하면, 그 융점은 약 630°C 정도이므로, 첨가물의 융점으로는 530°C에서 730°C 정도의 사이에 있는 것이 바람직하다. 표2는 상기 6배위의 이온을 형성하는 원소를 융점이 낮은 순으로 배열한 것이다. 이 표로부터 No.25의 Sb에서 No.31의 Ba까지가 이 범위에 들어간다. 즉, Sb, Pu, Mg, Al, Ba가 대응하지만, 방사선 원소인 Pu, 모재료인 Sb를 제외한 Mg, Al, Ba 등이 적합하다.

<표2> 각종 원소의 융점과 이온 종류의 이온 반경

No.	배위수6의 이온종류	이온 반경 (nm)	원소의 융점 (°C)	No.	배위수6의 이온종류	이온 반경 (nm)	원소의 융점 (°C)
1	Cs ⁺	18.1	28.4	41	Ge ²⁺	8.7	937.4
2	Ga ³⁺	7.6	29.78	42	Ge ⁴⁺	6.7	937.4
3	Rb ⁺	16.6	38.89	43	Ag ⁺	12.9	961.93
4	P ³⁺	5.8	44.1	44	Ag ²⁺	10.8	961.93
5	K ⁺	15.2	63.65	45	Nd ³⁺	11.2	1020
6	Na ⁺	11.6	97.81	46	Ac ³⁺	12.6	1050
7	S ²⁻	17.0	112.8	47	Au ⁺	15.1	1064.43
8	S ⁴⁺	5.1	112.8	48	Cu ⁺	9.1	1083.4
9	I ⁻	20.6	113.5	49	Cu ²⁺	8.7	1083.4
10	In ³⁺	9.4	156.61	50	U ³⁺	11.7	1132.3
11	Li ⁺	9.0	180.54	51	U ⁴⁺	10.3	1132.3
12	Se ²⁻	18.4	217	52	U ⁵⁺	8.7	1132.3
13	Se ⁴⁺	6.4	217	53	Mn ^{2+l}	8.1	1240
14	Sn ⁴⁺	8.3	231.96	54	Mn ^{2+h}	9.7	1240
15	Bi ³⁺	11.7	271.3	55	Mn ^{3+l}	7.2	1240
16	Bi ⁶⁺	9.0	271.3	56	Mn ^{3+h}	7.9	1240
17	Tl ⁺	16.4	303.5	57	Mn ⁴⁺	6.7	1240
18	Tl ³⁺	10.3	303.5	58	Be ²⁺	5.9	1280
19	Cd ²⁺	10.9	320.9	59	Gd ³⁺	10.8	1310
20	Pb ²⁺	13.3	327.502	60	Dy ³⁺	10.5	1410
21	Pb ⁴⁺	9.2	327.502	61	Si ⁴⁺	5.4	1410
22	Zn ²⁺	8.8	419.58	62	Ni ²⁺	8.3	1450
23	Te ²⁻	20.7	449.5	63	Ni ^{3+l}	7.0	1450
24	Te ⁶⁺	7.0	449.5	64	Ni ^{3+h}	7.4	1450
25	Sb ³⁺	9.0	630.74	65	Co ^{2+l}	7.9	1490
26	Sb ⁵⁺	7.4	630.74	66	Co ^{2+h}	8.9	1490
27	Pu ³⁺	11.4	639.5	67	Co ^{3+l}	6.9	1490
28	Pu ⁴⁺	10.0	639.5	68	Co ^{3+h}	7.5	1490
29	Mg ²⁺	8.6	648.8	69	Y ³⁺	10.4	1520
30	Al ³⁺	6.8	660.37	70	Sc ³⁺	8.8	1540
31	Ba ²⁺	14.9	725	71	Fe ^{2+l}	7.5	1540
32	Sr ²⁺	13.2	769	72	Fe ^{2+h}	9.2	1540
33	Ce ³⁺	11.5	799	73	Fe ^{3+l}	6.9	1540
34	Ce ⁴⁺	10.9	799	74	Fe ^{3+h}	7.9	1540
35	As ³⁺	7.2	817	75	Pd ²⁺	10.0	1550
36	As ⁵⁺	6.0	817	76	Pd ³⁺	9.0	1550
37	Eu ²⁺	13.1	822	77	Pd ⁴⁺	7.6	1550
38	Eu ³⁺	10.9	822	78	Lu ³⁺	10.0	1660
39	Ca ²⁺	11.4	839	79	Ti ²⁺	10.0	1660
40	La ³⁺	11.7	921	80	Ti ³⁺	8.1	1660

즉, 예컨대 소재료가 Ge₂Sb₂Te₅ 조성이면, 상기 이온 반경과 융점이라는 2개의 조건을 동시에 만족할 수 있고, 또한 독성이나 방사성이 아닌 원소로서 Al이 존재하는 것을 알 수 있다. GeTe-Sb₂Te₃계의 경우에는, Ge₂Sb₂Te₅의 경우와 동일한 것이 성립된다. 이 계의 융점은 593°C ~ 725°C의 범위에서 연속된 변화를 하고 있지만, 여기서도 Al이 격자 결손을 메우기 쉽다는 효과를 발휘했다. 이외에도, 상기 재료조성중의 Ge와 Te를 베이스로 하는 것은 모두 동일하게 Al이 격자 결손을 메우는 원소로서 효과적이었다. 물론, Al 이외의 원소라도 격자 중에 들어가는 효과가 있는 것이 확인되어 있다. Ag, Cr, Mn, Sn, Pb, Mo, In, Se 에서는 격자내에 들어가는 것이 확인되었다.

격자 결손을 메우는 원소는 한종류일 필요는 없고, 동시에 다수의 원소를 넣을 수 있다. 본 발명자들의 실험에 의하면, Ge-Sb-Te계나 Ge-Bi-Te계를 베이스 재료로 하는 경우, 예를들면 Sn(또는 Pb)을 격자에 메워넣음으로써 결정화 속도의 큰 향상을 얻을 수 있고, Cr을 격자에 메워넣음으로써 반복 성능의 향상을 얻을 수 있었지만, Sn(또는 Pb)과 Cr을 동시에 메워넣어 결정화 속도의 향상과 반복 성능의 향상을 동시에 달성하는 것이 가능해졌다. Cr에 대신해 Mn을 결정 격자에 메워넣은 경우에도 동일한 효과가 얻어졌다. Ag를 메워넣은 경우에는 결정상-비정질상간의 광학적 반사율 변화의 크기 향상(기록신호진폭의 향상)이 얻어졌지만, Ag와 Sn(또는 Pb)을 첨가함으로써 기록신호진폭의 향상과 결정화 속도의 향상이 동시에 달성되었다. 또한, Ag와 Cr(또는 Mn)을 동시에 메워넣어 신호진폭의 향상과 반복 성능의 향상이 동시에 달성되었다. 그리고 Sn(또는 Pb)과 Ag와 Cr(또는 Mn)을 동시에 첨가함으로써 결정화 속도의 향상, 신호진폭의 향상, 반복 성능의 향상을 동시에 달성할 수 있었다.

본 발명의 광학적 정보기록매체에 적용되는 기록층의 또 하나의 바람직한 실시 형태예를 도2를 이용하여 설명한다. 도2는 도면 4A~I의 레이저 조사부의 기록층(8)이 국소적인 미시적 구조를 모식적으로 나타내고 있고, 도2의(a)는 화합물 성분(110)과 비정질 성분(120)이 혼재하는 결정상(복합상)(100), 하층이 다른 하나의 상인 단일 비정질상(200)을 나타낸다. 여기서, 기록 재료층은 Ge, Sb, Te, Sn의 4원소로 구성되어 있지만, 복합상(100)중의 결정성분(110)은 Ge-Sb-Te-Sn의 4원소로 이루어지는 NaCl형 구조를 가지고 있고, NaCl형 구조의 4a 사이트(Cl에 해당하는 사이트)는 Te가 점유하고, 4b 사이트(Na에 해당하는 사이트)는 Ge, Sb, Sn이 무작위로 점유하고 있다. 또한, 4b 사이트에는 원자가 들어가지 않는 격자 결손이 존재하여, 전체의 밀도를 작게 하는데 기여하고 있다. 이에 따라, 결정상과 비정질상간의 체적 변동을 작게 하여, 상변 형태에 따른 변형이나 구멍 뚫림 등이 억제된다. 결정 입자계에는 격자에 들어가지 않는 성분이 비정질 상태로 존재한다. 여기서, Sb가 비정질로서 존재하고 있다. 비정질 성분과 결정성분은 분자수비로 하여 비정질 성분이 결정성분의 2배를 넘지않는 것이 바람직하다. 즉, 결정성분의 분자수를 C, 비정질 성분을 A로 하면 A/C≤2, 보다 바람직하게는 A/C≤

1이다. 비정질 성분의 비율이 2를 넘어 너무 커지면 결정화 속도가 크게 저하된다. 또한, 그 비율이 0에 가까우면 결정화 속도가 너무 커지므로 $A/C \geq 0.01$ 이 바람직하다. 여기서, 결정층상중에 비정질 성분으로서 나오는 원소는 Sb가 아니라 Ge인 경우도 있어, Ge의 경우에는 결정화 온도를 높이는 효과나 반복 성능을 높이는 효과에 우수하다. 이는 비정질 Ge가 가지는 큰 점성이 기여하는 것이 아닌가라고 생각된다. Ge를 석출시키는 첨가 원소로는 Mn, Cr 등이 확인되어 있다.

단일 비정질상(200)중에서는 모든 원소가 마크로에는 거의 균일하게 배치된 상태로 되어있다. 정보를 기록하거나, 개서할 시에는 기록막이 적어도 상기 2개의 상태간을 가역적으로 변화하는 것이 중요하다. 이 때, 복합상(100)중의 비정질상(120)을 형성하는 원소와 화합물 성분(110)을 형성하는 원소의 사이에 공통되는 원소를 포함시킴으로써, 상변 형태시의 원자 확산 거리를 작게 하여 변화를 빠르게 완료시키는 것이 가능해진다. 또한 수많은 개서를 반복하였을 때도 국소적으로 큰 조성 편석이 일어나는 것을 억제하는데 효과적이다.

기록층을 형성하는 재료층으로는 복합상중의 결정상을 형성하는 재료로서 Ma-Mb-Mc-a계라는 포맷으로 나타냈을 때, Ma로서 Ge 및 Sn 또는 Pb중의 적어도 하나, Mb로서 Sb, Bi중의 적어도 하나, Mc로서 Te, Se중의 적어도 하나로 이루어지고, 필요에 따라 다른 원소를 포함해도 된다. 예컨대 Mn, Cr, Ag, Al, In 등을 포함한 것을 이용한다. 또한 복합상중의 비정질상을 형성하는 재료로는 모재료가 Ge-Sb-Te계이면 Sb 또는 Ge가 적당하고, 모재료가 Ge-Bi-Te계이면 Ge 또는 Bi가 적당하다. AgInSbTe계이면, In도 가능하다.

도4B~I중에서, 보호층(9, 10)에 이용되는 재질은 유전체 재료가 일반적이고, 종래의 광 디스크 매체에서 보호층으로서 제안되어 있는 것은 그대로 적용하는 것이 가능하다. 예컨대 Al, Mg, Si, Nb, Ta, Ti, Zr, Y, Ge 등의 산화물 단독 또는 복합 산화물 등으로 이루어지는 재료층, Al, B, Nb, Si, Ge, Ta, Ti, Zr 등의 질화물 또는 질산화물로 이루어지는 재료층, ZnS, PbS 등의 황화물, ZnSe 등의 셀렌화물, SiC 등의 탄화물, CaF_2 , LaF 등의 플루오르화물, 또는 이들 사이의 혼합물, 예컨대 ZnS-SiO₂, ZnSe-SiO₂ 등을 이용할 수 있다.

반사층(11)에는 주로 금속이 이용되고, Au, Al, Ag, Cu, Ni, Cr, Pd, Pt, Si, Ge 또는 이들간의 합금으로서 Au-Cr, Ni-Cr, Al-Cr, Al-Ta, Al-Ti, Ag-Pd, Ag-Pd-Cu, Si-W, Si-Ta 등을 이용할 수 있다.

오버코트층(12)으로는 예컨대 광 경화성의 수지를 이용할 수 있다. 접착제(13)로서는 자외선 경화 수지 등의 광 경화성의 수지나 핫 멜트 접착제 등을 이용할 수 있다. 보호판(14)은 기관과 동일한 것을 이용할 수 있다. 기록층을 형성한 측에서 레이저광을 조사하여 기록 재료를 행하는 것을 전제로 한 구성의 경우에는, 기관으로서 반드시 투명한 필요는 없고, 상기의 기관재료 이외에도 Al이나 Cu 등의 경금속 또는 이들을 베이스로 한 합금판이나 Al₂O₃, MgO₂ 등의 세라믹스판 등도 이용할 수 있다. 이 때는, 기관상에 형성하는 각 층의 순서는 통상의 경우와 반대로 된다.

또한, 최상층에는 광 헤드와의 접촉에 의한 파괴를 막을 목적으로, 표면층(15)을 구성할 수 있지만 필수는 아니다. 표면층으로는 다이아몬드 라이크 카본 등이나 고분자 재료로 이루어지는 윤활 재료를 이용할 수 있다.

기록층과 보호층간의 원자 확산을 방지하는 등의 이유로, 기록층과 보호층의 적어도 한쪽 층사이에 계면층(16, 17)을 형성할 수 있다. 계면층으로는 질화물, 질소 산화물, 탄화물이 우수하다. 예컨대, Ge-N-(O), Al-N-(O), Si-C-N, Si-C 등이나 이들에 Cr나 Al 등을 첨가한 재료, 예컨대 Ge-C-N, Si-Al 등을 이용할 수 있다. 기록층이 비정질 상태에 있을 때의 광 흡수 Aa를 결정상태에 있을 때의 광 흡수 Ac보다 상대적으로 작게 하기 위한 방법으로서 기록층의 상측 보호층의 상측에 광 흡수층(18)을 이용하는 구성, 기록층의 광 입사측에 반투과성의 반사층(19)을 이용하는 구성도 이용할 수 있다.

광 흡수층으로는 Si나 Ge를 베이스로 하는 합금재료, Te를 베이스로 하는 합금재료를 이용할 수 있다. 반사층으로는 상술의 재료를 그대로 적용 가능하지만, SiO₂/ZnS-SiO₂/SiO₂ 와 같이 굴절율이 다른 유전체막을 중첩시킨 구성으로 대응하는 것도 가능하다. 또한, 이들 다층막(20, 21)을 구비한 기록매체를 접착층(13)으로 맞붙인 양면을 이용하는 타입의 매체도 구성할 수 있다.

본 발명의 광학적 정보기록매체에 적용되는 다층막은 통상의 박막 형성방법을 이용하여 형성할 수 있다. 예컨대 마그네트론 스퍼터링, DC 스퍼터링, 전자 빔 증착, 저항가열증착, CVD, 이온 프레이팅 등의 방법을 이용할 수 있다. 특히 본 발명의 기록층의 형성에는 합금 타겟을 이용한 마그네트론 스퍼터링, DC 스퍼터링이 균질한 막을 얻는 방법으로서 우수했다. 스퍼터링에 이용하는 타겟은 상술의 압연형 구조를 형성하는 재료를 주성분으로서 포함하고, 이에 격자 결손을 메우는 원소를 포함한 것으로 구성할 수 있다. 예컨대, Ge, Te, Sb 및 Al 또는 Ge, Sb, Sn, Cr 및 Te, 또는 Ge, Sb, Te, Sn 및 Ag와 같이 각 성분 원소 분말을 적당한 비율로 균한 것을 이용할 수 있다. 타겟중의 성분비는 대략 기록막의 조성에 일치시키지만, 장치 의존성이 있으므로, 그 때마다 장치에 맞추어 미세 조정이 필요하다. 예컨대, 결정상에 있는 막중에 포함시키는 첨가물의 농도를 Dim, 격자 결손의 농도를 Ddf, 타겟중의 첨가물의 농도를 Dad와, Dad는 $\text{Dim} \leq \text{Ddf} \times 1.5$ 에 대략 같다. 성막 직후의 상태에서는 통상 비정질 상태의 단일상이 형성되지만, 일반적으로는 이를 결정화 전이시켜 놓는 처리(초기화 처리)를 행한다. 방법으로는 고밀도 에너지 다발을 조사함으로써, 상기 결정상과 비정질상이 혼재하는 상을 형성할 수 있다. 이 경우의 고밀도 에너지 다발의 조사 조건으로는 가능한한 단시간에 고온 상태를 통과시키는 것이 중요하고, 레이저 조사나 플래쉬 조사에 의한 처리가 적합하다.

도10은 본 발명의 전기적 메모리 디바이스(전기 저항의 가역변화 메모리)의 기본 구조를 도시하는 도면이다. 도10중, 23은 기관이고, 유리판, Al₂O₃ 등의 세라믹판, Si나 Cu 등, 각종 금속판을 이용할 수 있다. 여기서는 기관으로서 알루미늄이나 기판을 이용한 경우에 대해 설명한다. 이 도면에서는 기관상에 전극(24)으로서 Au층을 스퍼터링으로 형성한 후, 금속제 마스크를 통하여 SiO₂나 SiN 등의 절연체층(25)을 형성하고, 또한 상술의 광학적 정보기록매체의 기록층과 동일한 상변화 재료로 이루어지는 기록층(26), 전극(Au)(27)을 적층한다. 전극(24)과 (27) 사이에는 스위치(28)를 통하여 펄스 전원(30)이 접속되어 있다. as-depo. 상태에서 고저항 상태에 있는 기록막을 결정화하여 저저항 상태로 변환하기 위해서는 스위치(28)를 닫고(스위치(29)는 연다), 전극사이에 전압을 인가한다. 저항치는 스위치(28)를 열고, 스위치(29)를 닫아 저항 측정기(31)에 의해 검출할 수 있다. 저저항 상태에서부터 다시 고저항 상태로 되돌리는 경우에는 결정화시보다 상대적으로 높은 전압을 동등 이하의 기간으로 인가한다. 저항치의 변화는 스위치(28)를 열고, 스위치(29)를 닫아 저항 측정기(31)에 의해 검출할 수 있다. 이 메모리 디바이스를 매트릭스적으로 다수 배치함으로써 대용량 메모리를 구성할 수 있다.

이하, 보다 구체적인 예를 이용하여 본 발명을 자세하게 설명한다.

(실시예 1)

최초의 실시예로서, 본 발명의 광학적 정보기록매체를 형성하는 방법에 대해 기술한다. 기판으로서 두께 0.6mm, 직경 120mm, 내직경 15mm의 디스크상의 폴리카보네이트 수지 기판을 이용했다. 다층막이 형성되는 면에는 스파이럴상의 홀트랙으로서 깊이 70nm, 홀부의 폭 0.74 μ m, 랜드부의 폭 0.74 μ m인 요철홀이 거의 전면에 형성되어 있다. 정보신호를 기록 재생하기 위한 레이저 빔은 이 요철형상으로부터 얻은 서보 신호에 의해 디스크상의 임의의 위치로 이동할 수 있다. 기판상에 두께 150nm의 ZnS : 20몰% SiO₂ 보호층, 두께 20nm의 Ge₂Sb₂Te₅Al_{0.5} 박막, 두께 5nm의 GeN 계면층, 두께 40nm의 ZnS : 20몰% SiO₂ 보호층, 두께 60nm의 Al₉₇Cr₃ 합금 반사층을 순서대로 형성했다. 보호층에는 ZnS-SiO₂ 소결 타겟을 이용하여, Ar 가스를 스퍼터 가스로 하는 마그네트론 스퍼터법, 기록층과 반사층에는 각각의 합금 타겟을 이용하여, Ar 가스를 스퍼터 가스로 하는 DC 스퍼터법, 계면층의 형성에는 Ge 타겟을 이용하여, Ar 가스와 N₂ 가스의 혼합 가스를 스퍼터 가스로 하는 반응성의 마그네트론 스퍼터법을 적용했다. 어느쪽의 경우에도, 스퍼터 가스로서 N₂ 가스를 첨가할 수 있다. 성막 종료 후, 자외선 경화 수지를 스핀 코트로 하여, 기판과 동일한 폴리카보네이트판을 보호판으로 하여 맞붙인 후, 자외선 램프를 조사하여 경화시키고, 그 후 이 디스크를 레이저 조사에 의해 초기 결정화 처리를 실시했다. 이에 따라, 후에 기술하는 바와같이, 레이저 조사에 의해 기록 재생이 가능한 광학적 정보기록매체를 얻을 수 있었다. 초기 결정화된 부분의 상태를 X선 회절로 조사한 바, 미소한 헤이로우(halo) 피크가 보여지지만, NaCl형의 단일 결정상이고, Al이 결정 격자에 들어 있는 것을 알았다. 다른 첨가 원소에 대해서도 동일한 방법으로 조사한 바, Mn, Ag, Cr, Sn, Bi, Pb에 대해 동일한 결과가 확인되었다.

(실시예 2)

석영 기판상에 Ge₂Sb₂Te₅Al_x의 조성식으로 Al : x = 0.0, A2 : x = 0.2, A3 : x = 0.5, A4 : x = 1.0, A5 : x = 1.5, A6 : x = 2.0, A7 : x = 2.5, A8 : x = 3.0의 8종류의 재료 박막을 DC 스퍼터법에 의해 형성했다. 베이스 진공도를 1.33 $\times 10^{-4}$ Pa로 하고, Ar를 도입하여 1.33 $\times 10^{-1}$ Pa로 한 조건으로 캐소드와 직경 100mm ϕ 의 합금 타겟 사이에 100W의 파워를 투입하고, 두께 20nm의 박막을 형성했다. 이들 시료를 50 $^{\circ}$ C/분의 승온 속도로 가열하면서 He-Ne 레이저 광선을 이용하여 투과광 강도의 변화를 모니터하고, 결정화에 따라 투과율이 크게 감소하는 온도를 측정했다. 결과를 표3에 나타낸다.

<표3> Ge₂Sb₂Te₅ 박막중의 Al 농도와 결정화 온도·결정화 속도의 관계

시료	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8
Al 농도	0 %	2.2 %	5.3 %	10 %	14.3 %	18.2 %	21.7 %	25 %
T _x	180 $^{\circ}$ C	183 $^{\circ}$ C	189 $^{\circ}$ C	200 $^{\circ}$ C	227 $^{\circ}$ C	255 $^{\circ}$ C	305 $^{\circ}$ C	350 $^{\circ}$ C
T _{crv}	◎	◎	◎	◎	○	△	×	×

결정 온도는 Al 첨가농도와 함께 증대하지만, 시료 A5의 농도정도로부터 구배가 급하게 되는 모양을 나타내고 있다. 이 조성의 경우, 격자 결손의 농도 Ddf는 전체 사이트수의 10%(4b 사이트의 20%)이고, 각 시료로 Al 원자가 격자 결손을 메우는 율은 Ddf에 대해, Al : 0, A2 : 0.2 \times Ddf, A3 : 0.5 \times Ddf, A4 : 1.0 \times Ddf, A5 : 1.5 \times Ddf, A6 : 2.0 \times Ddf, A7 : 2.5 \times Ddf, A8 : 3.0 \times Ddf이고, 시료 A5~A8에서는 격자 결손을 메우고 남게 된다. 또한, 각 시료에 있어서, Al 원자의 전체 조성에 점유하는 비율은 Al : 0%, A2 : 2.2%, A3 : 5.3%, A4 : 10%, A5 : 14.3%, A6 : 18.2%, A7 : 21.7%, A8 : 25% 이다.

시료 A3 및 A4에 대해, X선 회절을 이용한 상세한 구조 동정을 리트벨드(Rietveld)법에 의해 행하여, 모든 시료에 Al이 결정 사이트에 들어가 있는 것이 확인되었다. 도5에 그 모양을 모식적으로 도시했다. 격자 결손이 첨가물에 의해 차지되는 확률도 또한 무작위이다. 시료 A5, A6, A7, A8에서는 결정 격자에 들어가지 않는 격자로부터 내보내진 원자가 결정 입자간에 존재하게 된다. 내보내진 원자는 반드시 Al은 아니고, A1과 교체되는 형으로 다른 원소, 예컨대 Sb나 Ge가 석출될 가능성도 있다. 결정화가 생기는데 필요한 레이저 조사 시간은 Al 농도와 함께 길어지는 것을 알았다. 표중에는 70ns 이하에서 결정화된 경우를 ◎, 100ns 이하의 경우를 ○, 200ns 이하의 경우를 △, 200ns를 넘는 경우를 ×로 표시하고 있다. 광의 유효 스폿 길이를 1/e²로 표시한 경우, 현재의 DVD-RAM로 이용되는 광학계는 파장이 660nm, 대물 렌즈의 NA가 0.6이므로, 이상적으로는 0.95 μ m 정도로 된다. 이 레이저 스폿이 DVD-RAM에 상당하는 선속도 6m/s로 회전하고 있는 디스크를 가로로 자르는 시간은 약 160ns 이므로, ○의 디스크이면, 현재의 DVD-RAM 시스템에 적용 가능하다. 또한, 선속도 9m/s 이상의 시스템이라도 대응 가능하다. ◎의 디스크이면, 더욱 고속의 선속도 12m/s 이상의 조건에도 대응 가능하다.

(실시예 3)

상기 실시예 1의 방법에 실시예 2의 조성을 적용하고, 8매의 광 디스크 a1~a8를 준비했다. 이들의 디스크 매체를 선속도 9m/s로 회전시키고, 파장 660nm의 레이저 다이오드로부터 나온 광선을 NA 0.6의 대물 렌즈를 포함하는 광학계를 이용하여 디스크상에 집광했다. 이 때, 도6A~도6C에 도시하는 바와같이, 3T 신호로부터 11신호까지의 신호파형에 대응한 멀티 펄스 파형을 적용한 8-16 변조방식(비트 길이 : 0.3 μ m)으로 오버라이트 기록을 행했다. 피크 파워, 바이어스 파워는 이하와 같이 정했다. 우선, 진폭의 포화치에 대해 -3dB의 진폭을 주는 파워에 1.3을 곱한 값을 피크 파워로 했다. 다음에, 피크 파워를 고정, 바이어스 파워를 가변으로 하여, 3T 기록을 행하고, 이 위에 동일한 파워로 11T 기록을 행했을 때의 3T 신호의 감쇠비를 측정하여 소거율로 했다. 소거율은 서서히 커져 대략 평탄한 영역을 거쳐 감소하는 경향을 나타냈으므로, 소거율이 20dB를 넘는 하한 파워와 상한 파워의 중심치를 바이어스 파워로 했다.

표4에 각 디스크의 랜드 기록시의 기록 파워(피크 파워/바이어스 파워), C/N, 소거율의 최대치, 무작위 신호를 반복 오버라이트 기록했을 시에, 지터치가 13%를 넘지 않은 회수를 나타낸다.

<표4> Ge₂Sb₂Te₅ 박막층의 Al 농도와 디스크 성능의 관계

디스크	a 1	a 2	a 3	a 4	a 5	a 6	a 7	a 8
A1 농도	0 %	2.2 %	5.3 %	10 %	14.3 %	18.2 %	21.7 %	25 %
파워 mW	10.5/4.5	10.5/4.5	10.5/4.5	10.5/4.5	10.1/4.6	10.0/4.9	----	----
C/N	50 dB	51.5 dB	52 dB	52.5 dB	52.5 dB	52.5 dB	52.0 dB	----
소거율	25dB	30 dB	34 dB	35 dB	29 dB	21 dB	10 dB	----
회수	3×10 ⁴	1×10 ⁵	>1×10 ⁵	>1×10 ⁵	1×10 ⁵	2×10 ⁴	----	----

이 결과로부터, Al을 첨가함으로써 소거율이 향상되고, 반복 가능한 회수가 증대하는 것을 알 수 있다. A1 첨가 농도가 격자 결손의 농도인 10% 이내인 경우에는 디스크 a2, a3, a4 모두 30dB를 넘는 소거율과 10만회를 넘는 반복 회수가 얻어졌다. 또한, C/N, 소거율, 반복 회수 모두 가장 좋은 수치는 A1 첨가 농도가 격자 결손의 농도 Ddf와 일치하는 경우에 얻어지는 것을 알았다. 또한, A1 농도가 격자 결손의 농도 이상으로 되더라도, 1.5배 정도까지 동안은 고속 결정화 성능이 유지되고, 디스크 a5에서는 무첨가의 경우보다 큰 반복 회수가 얻어졌다. 첨가 농도가 너무 커지면, 결정화 속도가 저하하는 결과로 소거율이 작아져 지터가 커진다. 디스크 a7, a8에서는 지터는 초기부터 13%를 넘었다. 이들 반복 성능이 개선된 디스크에서는 물질 이동이 억제되는 것이 관측되었다.

(실시예 4)

상기 실시예 1의 기록막의 조성을 (GeTe)_x(Sb₂Te₃)_{1-x}로 하고, x의 값을 0~1의 사이에서 변화시킨 다양한 디스크를 시험 제작하여, 각각의 경우에 A1 첨가 농도의 적정 범위 D₁와 그 중에서도 특히 뛰어난 최적 범위 D₂를 조사했다. 첨가 농도는 우선 0.2%와 0.5%로 행하고, 이후 0.5%의 차이로 1%, 1.5%, 2%, 2.5%로 변화시켰다. 적정 범위는 실시예2와 실시예3에서 나타난 방법에 의거하여, 반복 회수가 무첨가인 경우보다 개선되는 첨가 농도의 범위로 했다. 또한, 최적 범위는 반복 회수가 적어도 무첨가의 경우의 2배 이상으로 신장하고, 또한, 높은 결정화 속도가 얻어지는 범위, 즉 150ns 이하의 레이저 조사로 결정화 가능한 첨가 농도의 범위로 했다.

<표5> (GeTe)_x(Sb₂Te₃)_(1-x)에의 최적 Al 첨가 농도

x 치	NaCl: 구조를 가졌 했을 시의 Ddf	적정범위의 A1 농도: D1	최적범위의 A1 농도: D2	비고
0	16.7 %	---	---	Sb ₂ Te ₃ 그 자체
0.1	16.1 %	0.2 % ≤ D1 ≤ 24.0 %	3.0 % ≤ D2 ≤ 16.0 %	
0.2	15.4 %	0.2 % ≤ D1 ≤ 23.0 %	3.0 % ≤ D2 ≤ 15.0 %	
0.33	14.3 %	0.2 % ≤ D1 ≤ 22.0 %	3.0 % ≤ D2 ≤ 14.0 %	GeSb ₄ Te ₇
0.5	12.5 %	0.2 % ≤ D1 ≤ 19.5 %	2.0 % ≤ D2 ≤ 12.5 %	GeSb ₂ Te ₄
0.67	10.0 %	0.2 % ≤ D1 ≤ 16.0 %	1.5 % ≤ D2 ≤ 11.0 %	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅
0.8	7.1 %	0.2 % ≤ D1 ≤ 11.5 %	0.5 % ≤ D2 ≤ 8.5 %	
0.9	4.2 %	0.2 % ≤ D1 ≤ 6.5 %	0.2 % ≤ D2 ≤ 4.5 %	
0.91	3.8 %	0.2 % ≤ D1 ≤ 6.0 %	0.2 % ≤ D2 ≤ 4.0 %	
1	0 %	---	---	GeTe 그 자체

표5에 실험결과를 나타낸다. 표중에는 이들 재료 박막이 레이저 조사에 의해 암염형의 준안정상을 형성한다고 가정한 경우에, 결정 구조의 필연으로서 형성되는 격자 결손의 농도 Ddf의 계산결과도 표시했다. 표에서 알 수 있는 바와같이, 격자 결손의 농도 Ddf는 (GeTe)_x(Sb₂Te₃)_{1-x} 모의 2원계 조성의 GeTe측에서 Sb₂Te₃측에 가까이감에 따라 증대해 간다. 이에 대해, A1 첨가량의 적정 범위는 결손 농도보다 높은 영역까지 확장되고, 약 1.5× Ddf 정도까지 특성 향상 효과가 있었다.

도7은 이들 관계를 그래프로 한 것으로, 실선은 Ddf, ●는 적정범위의 상한치, △는 최적범위의 상한치를 나타내고 있다. 최적 범위의 상한치는 x의 값이 작고 Ddf의 절대치가 큰 동안은 거의 Ddf의 값에 일치하고 있지만, x의 값이 커져 Ddf의 값이 작아지면, Ddf보다 20%정도 큰 값을 나타내도록 되어 있다. 이는 A1 첨가물의 일부가 산화나 질화를 받는 등의 결과, 결정 격자에 들어가는 확률이 저하하기 때문에 약간 많은 첨가가 필요해지기 때문이라고 추측된다.

(실시예 5)

실시예 4의 다스크에 마크 길이 0.3μm의 단일 주파수 신호를 10000회 오버라이트 기록하여 CN비를 측정할 후, 온도 90℃·습도 80% RH의 상온조에 200시간 방치한 후, 동일 트랙의 CN비를 측정했다. 결과를 표6에 표시한다. 표중, ◎은 초기의 CN비가 50dB 이상이고, 또한 200시간의 가속 시험에 의해서도 CN비의 저하가 1dB 이하인 것, ○은 초기의 CN비가 50dB 이상이고 100시간의 가속 시험으로 CN비의 저하가 3dB 이하인 것, △는 초기 CN비는 50dB 이상이었지만, 가속 시험의 결과 3dB 이상의 CN비 저하가 관측된 것, ×은 초기 10000회의 오버라이트 동안에 CN비가 저하하는 등의 문제를 일으킨 것을 나타낸다.

<표6> Al 첨가를 행한 $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 계 디스크의 가속 시험 결과

x	0	0.1	0.2	0.33	0.5	0.67	0.8	0.9	0.91	1
결과	△	△	○	○	◎	◎	◎	◎	×	×

(실시예 6)

상기 실시예 4의 기록막의 조성을 $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 로 하여 동일한 실험을 행하고, Al 첨가효과 및 그 적정 첨가농도에 관해, 동일한 결과가 얻어졌다.

(실시예 7)

상기 실시예 4의 기록막의 조성을 $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ (M : Sb와 Bi의 임의 조성의 혼합물)로 하여 동일한 실험을 행하고, Al 첨가효과 및 그 적정 첨가 농도에 대해 동일한 결과가 얻어졌다.

(실시예 8)

기록층의 조성을 $(\text{GeTe})_{0.8}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.2}$ 에 7%의 Al 첨가를 행한 것으로 하고, Ar 가스와 N_2 가스의 성분을 바꿈으로써, 막중의 N 농도를 바꾼 디스크를 준비했다. 막중의 N농도의 동정은 SIMS를 이용하여 행했다. 얻어진 디스크에 관해, 기록 파워를 11mW(피크 파워) / 5mW(바이어스 파워)로 하고, 선속도 9m/s의 조건에서 비트 길이를 0.26 μm 의 무작위 신호를 기록하고, 오버라이트 특성을 조사했다. 평가한 결과를 표7에 표시한다.

N 첨가에 의해, 기록 감도가 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한, N을 너무 많이 첨가하면, 광학정수가 작게 되어, C/N이 저하했다. N 첨가 효과는 0.5%부터 나타나, 기껏해야 5%정도인 것이 바람직한 것을 알았다.

<표7> 기록 박막중의 N 농도와 디스크 성능의 관계

디스크	A	B	C	D	E	F	G	H
N 농도	0 %	0.1 %	0.5 %	1 %	3 %	5 %	10 %	20 %
C/N	51.0 dB	51.0 dB	52.0 dB	52.0 dB	52.5 dB	52.5dB	49.5 dB	45.0 dB
파워 mW	11.5/5.0	11.4/4.9	11.1/4.6	10.8/4.4	10.5/4.1	10.0/4.0	10.0/4.2	10/4.4

(실시예 9)

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 기록막에 Al에 대신해 다양한 첨가물을 행하고, 그 기록성을 조사했다. 첨가물로는 이온 반경이 가까운 원소로부터 V, S, Si, P, Se, Ge, Mn, Re, Co, Te, Cr, Ni, 용점이 가까운 원소로서 Sb, Pu, Mg, Ba, 그리고 이들과는 별도의 그룹에 속하는 것으로서 Ag, Pb, Sn을 선택하고, 각각 5atom%정도 첨가한 효과를 조사했다.

실시예 1, 3에 준하여 디스크를 작성하고, 오버라이트의 반복 성능을 조사한 바, 이온 반경이 가깝더라도 용점이 떨어진 원소는 반복하는 동안에 상분리가 진행되기 쉬운 경향을 나타냈다. 용점이 가깝더라도 이온 반경이 떨어진 원소에서는 역시 반복에 의한 물질 이동 열화를 볼 수 있었다. Pb 또는 Sn을 첨가한 경우는 결정화 속도가 향상됨과 동시에, 반복 성능이 향상되었는데, 결정화 온도가 저하하는 경향이 관찰되었다. Ag의 경우는 신호 진폭의 향상이 인정되었다. 또한, 미소한 반복 회수의 향상이 보여졌다. 결국, 이온 반경, 용점 모든 것이 가까운 Al 첨가를 행한 디스크에서는 가장 큰 반복 회수가 얻어졌다.

(실시예 10)

$\text{Ge}_3\text{Al}_2\text{Te}_6$ 기록막에 다양한 첨가물을 행하여, 그 기록성을 조사했다. 첨가물로는 열적으로 평형인 상태에서 Te와의 암염형 결정구조를 형성하는 원소로서 Sn(SnTe를 형성), Pb(PbTe를 형성), Ag(AgSbTe₂을 형성)를 선택하고, 각각 5%와 8.5%의 2개의 농도로 첨가했다. 실시예1, 3에 준하여 디스크를 작성하고, 레이저 결정부를 조사한바 단일상의 암염형 결정이 관측되었다. 또한, 오버라이트의 반복 성능을 조사한 바, 1만회 이상의 반복에서도 물질 이동은 관측되지 않았다.

도8A~F 및 도9A~E에 실시예10, 11에 도시한 대표적인 실시예에 대한 결정 구조를 도시한다. 도면중, 격자 결손을 포함하는 경우와 그렇지 않은 경우가 있는 것은 특별한 의미는 없고, 조성에 의존하는 것을 나타낼 뿐이다. 또한, 각 원자의 위치는 Te 또는 Se는 4a 사이트에, 그 이외와 격자 결손(vacancy)은 4b 사이트를 점유하고, 조성에 따른 확률로 각 사이트를 무작위로 점유하고 있다.

(실시예 11)

상기 실시예 4에서 Sb를 Al로 치환하고, 기록막의 조성을 $(\text{GeTe})_x(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{(1-x)}$ ($x = 0.67, 0.8$)로 하여 기록막을 형성하고, 이에 레이저 조사를 행하여 준안정적인 단일상을 얻었다. 실시예3에 준하여 디스크 성능을 평가한 바, 선속 9m/s에서의 오버라이트 기록을 행할 수 있었다. 이 조성에서 Sb 또는 Bi를 3at% 첨가한 디스크에서는 어느쪽의 경우에도 기록 감도가 10%정도 높아지는 것이 관측되었다.

(실시예 12)

실시예1에 준하여, $[(\text{Ge} + \text{Sn})_4\text{Sb}_2\text{Te}_7]_{(100-y)}\text{Cr}_y$ (y 는 원자%)의 조성식에서 Sn의 조성 전체에 차지하는 비율을 x 로 할 때,

$x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20\%$

$y = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20\%$ 에 대응하는 다양한 (100종) 광 디스크를 시험 제작했다. 기관으로서 두께 0.6mm, 직경 120mm, 내직경 15mm의 디스크상의 폴리카보네이트 수지 기관을 이용했다. 다층막이 형성되는 면에는 스파이럴상의 홈 트랙으로서 깊이 70nm, 홈부의 폭 0.615 μm , 랜드부의 폭 0.615 μm 인 요철홈이 거의 전면에서 형성되어 있다. 정보 신호를 기록 재생하기 위한 레이저 빔은 이 요철 형상으로부터 얻은 서보 신호에 의해 디스크상의 임의의 위치로 이동할 수 있다. 기관상에 두께 100nm의 ZnS : 20몰%SiO₂보호층, 두께 5nm의 GeN을 주성분으로 하는 계면층, 두께 9nm의 상기 조성을 가지는 기록층, 두께 5nm의 GeN 계면층, 두께 40nm의 ZnS : 20몰%SiO₂보호층, 두께 40nm의 Ge 또는 Si를 주성분으로 하는 합금층, 두께 80nm의 Ag를 주성분으로 하는 금속 반사층을 순차 형성했다. 디스크의 특성 평가는 신호의 크기, 반복 회수, 개서 감도의 안정성(80℃, 90% RH에서 200H에서의 환경 테스트후)의 3항목에 의해 행했다. $y=0, z=0$ 의 디스크를 표준으로 하여 평가한 바, Sn 농도가 증대할수록 결정화 속도가 상승하지만 너무 크면 비정질 상태의 안정성이 저하되었다. 또한, Cr농도가 증대할수록 결정화 속도나 신호 진폭이 저하하여, 환경 시험에 의한 개서 감도의 저하가 관측되었지만, 비정질의 안정성과 반복 회수는 증대했다. 결국, Sn농도가 3%~15%, 또한, Cr 농도가 1%~10%의 범위로 선택되면 3개의 시험 항목의 모두에 동등 이상의 성능이 얻어지는 것이 확인되었다. 특히, Sn 농도 5%~10%, Cr농도 1%~5%의 범위에서는 반복 회수의 향상과 개서 감도의 안정성을 함께 향상하는데 있어서 큰 효과가 얻어졌다.

(실시예 13)

실시예 12에 준하여, $[(\text{Ge} + \text{Sn})_4\text{Sb}_2\text{Te}_7]_{(100-z)}\text{Ag}_z$ (z 는 원자%)의 조성식으로 Sn의 조성 전체에 차지하는 비율을 x 로 할 때,

$x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20\%$

$z=0, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20\%$ 에 대응하는 100종의 광 디스크를 시험 제작했다. 각 층의 막 두께 및 평가 항목은 동일하다. 이 결과, Sn 농도가 증대할수록 결정화 속도가 상승되는 것, 농도가 지나치게 크면 비정질 상태의 안정성이 저하하는 것을 알았다. 또한 Ag농도가 증대할수록 신호의 크기가 증대하는 것, 또한 첨가 농도가 너무 크면 반복 성능이 저하하는 것을 알았다.

결국, Sn농도가 3%~15%, 또한, Ag농도가 1%~10%인 범위로 선택하면, 3개의 시험 항목의 모두에 있어서, 첨가물이 없는 경우에 비교해 동등 이상의 성능이 얻어지는 것이 확인되었다. 특히, Sn농도 5%~10%, Ag농도 1%~3%의 범위에서는 신호 진폭의 크기 향상과, 개서 감도의 안정성을 함께 향상시키는데 있어서 큰 효과가 얻어졌다.

(실시예 14)

실시예 12, 13에 준하여, $[(\text{Ge} + \text{Sn})_4\text{Sb}_2\text{Te}_7]_{(100-z)}\text{Cr}_y\text{Ag}_z$ (y 와 z 는 원자%)의 조성식으로 Sn의 조성 전체에 차지하는 비율을 x 로 할 때,

$x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20\%$

$y=0, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20\%$

$z=0, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20\%$ 에 대응하는 1000종의 광 디스크를 시험 제작했다. 각 층의 막 두께 및 평가 항목은 동일하다. 결국, Sn농도가 3%~15%, 또한, Cr농도가 1~5%, Ag농도가 1%~10%의 범위로 선택하면 3개의 시험 항목의 모두에서 동등 이상의 성능이 얻어지는 것이 확인되었다. 특히, Sn농도 5%~10%, Cr농도 1%~3%, Ag농도 1%~3%의 범위에서는 신호 진폭의 크기 향상과, 개서 감도의 안정성, 또한 반복 성능을 함께 향상시키는데 있어서 큰 효과가 얻어졌다.

(실시예 15)

실시예 12, 13, 14에 준해 Cr을 Mn으로 치환하여 동일한 결과가 얻어졌다.

(실시예 16)

실시에 12, 13, 14, 15의 실험을, 모재료를 $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{(1-x)}$ 모의 2원계 재료 ($0 < x < 1$), $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 모의 2원계 재료 ($0 < x < 1$)로 치환하여 행하고, 동일한 효과를 확인했다. 특히, $0.5 \leq x \leq 0.9$ 의 범위에서는 반복 특성, 비정질 안정성을 양립할 수 있는 것을 알았다.

여기서 Sn농도는 모재료를 Ge농도의 1/2를 넘으면 비정질상의 안정성이 저하되므로, 1/2를 넘지 않는 것이 바람직한 것을 알았다.

(실시에 17)

두께 0.6mm의 폴리카보네이트 기판상에 두께 1 μm 의 $\text{Ge}_{19}\text{Sn}_{2.1}\text{Sb}_{26.3}\text{Te}_{52.6}$ (atom%) 박막을 스퍼터법에 의해 형성했다. 이 막의 전면에 레이저 조사를 행하여 결정화 처리한 후, x선 회절 패턴을 관찰하고, 리트 벨트법(모델 물질을 몇 개 측정하여, 목적으로 하는 물질과 비교하여 동정하는 방법) 및 WPPF법(whole-powder-peak-fitting법)을 이용하여 구조 해석을 행한 바, 상기 막은 NaCl형의 결정상과 비정질상으로 구성되어 있는 것, 4b 사이트에는 20% 정도의 격자 결손이 존재하는 것을 알았다. 상기 박막 조성은 $(\text{Ge} + \text{Sn})_2\text{Sb}_{2.5}\text{Te}_5$ 로 나타내는 것이 가능하지만, 이 경우에는 Sb 2.5몰내의 약 0.5몰이 격자에 들어가지 않고 비정질 성분으로 되어 석출된다. 이 때, 복합상중의 비정질상 부분의 결정상 부분에 대한 조성의 몰비의 비율 r은 $0.5/1 = 0.5$ 정도이다. 상기 조성을 베이스로 Sb농도를 바꾼 실험을 행한 결과, 실험적으로는 r=2.0 이하이면 결정화 특성을 확보할 수 있는 것, r=1.0이하이면 더욱 고속 결정화가 가능한 것을 알았다.

(실시에 18)

실시에 17의 기록막 조성을 다양하게 바꾸어 동일하게 해석을 행했다. 표8에 실험결과를 표시한다. 표 중, 제일 우측의 열은 레이저 조사에 의해 결정화가 일어나는 속도를 나타내고, 100ns 이하에서 결정화가 일어나는 것을 ◎, 200ns 이하를 ○, 500ns 이하를 △, 이를 넘는 것은 ×로 하고 있다. 최근의 시스템에서는 ○인 것이 바람직하지만, △라도 시스템을 짜는 것은 가능하다. 표에서 알 수 있는 바와같이, 이들 조성은 전부 내부에 격자 결손을 포함하고 있고, 1개의 상은 NaCl형 결정상과 비정질상의 복합상을 형성한다. 복합상을 구성하는 비정질상의 결정상에 대한 비율 r이 1이하인 경우는 고속 결정화가 가능하지만, 2를 넘으면 결정화가 곤란해졌다.

<표8> 재료 조성과 구조 및 결정화 성능

No.	전체조성	복합상의 구조	격자결손	r	결정화 성능
1	$\text{Ge}_3\text{Sb}_{2.5}\text{Te}_6$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 0.5 몰	16%	0.5	◎
2	$\text{Ge}_3\text{Bi}_{2.8}\text{Te}_6$	NaCl 형 결정상 1몰 +Bi 비정질상 0.8 몰	16%	0.8	◎
3	$\text{GeSb}_{2.5}\text{Bi}_{2.7}\text{Te}_7$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb+Bi 비정질상 0.5 몰	28%	0.5	◎
4	$\text{Ge}_3\text{SnBi}_{2.7}\text{Te}_7$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 0.7 몰	16%	0.7	◎
5	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Cr}_{0.3}\text{Te}_5$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 0.3 몰	20%	0.3	◎
6	$\text{GeSb}_2\text{In}_{0.2}\text{Te}_4$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 0.1 몰	25%	0.2	◎
7	$\text{GePb}_{0.1}\text{Bi}_{2.7}\text{Te}_4$	NaCl 형 결정상 1몰 +Bi 비정질상 0.1 몰	25%	0.1	◎
8	$\text{GeSb}_{2.2}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{3.9}$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 0.2 몰	20%	0.2	◎
9	$\text{Ge}_3.5\text{Sn}_{0.01}\text{Sb}_3\text{Te}_7$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 0.01 몰	16%	0.01	◎
10	$\text{Ge}_3.5\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_3.5\text{Te}_7$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 0.3 몰	16%	0.3	◎
11	$\text{Ge}_3.5\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_3\text{Te}_7$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 1.0 몰	16%	1.0	◎
12	$\text{Ge}_3.5\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_3.5\text{Te}_7$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 1.5 몰	16%	1.5	○
13	$\text{Ge}_3.5\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{Te}_7$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 2.0 몰	16%	2.0	△
14	$\text{Ge}_3.5\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4.5\text{Te}_7$	NaCl 형 결정상 1몰 +Sb 비정질상 2.5 몰	16%	2.5	×

(실시에 19)

표면에 깊이 60nm, 폭 0.6 μm 의 연속 홈을 형성한 직경 120mm, 두께 0.6mm의 폴리카보네이트 디스크 기판상에 실시에 18의 No.9-No.14의 기록막을 포함하는 다층막 구성을 순차 스퍼터법으로 형성하고, 자외선 경화 수지를 이용하여 보호판을 맞붙힌 후, 레이저 조사를 행하여 기록층을 결정화시켰다.

다층 구성은 모두 공통이고, 기관의 위에, 두께 90nm의 ZnS-SiO₂ : 20몰%층, 두께 5nm의 Ge-N층, 두께 20nm의 기록층, 두께 5nm의 Ge-N층, 두께 25nm의 ZnS-SiO₂ : 20몰%층, 두께 100nm의 Al 합금층을 적층한 6층 구성이다.

디스크의 특성을 평가하는 데는 파장 650nm의 적색 반도체 레이저와 NA : 0.6의 대물 렌즈를 탑재한 광학 헤드를 가지고 있다. 각 디스크 모두 회전 속도를 변화시켜 기록 소거(오버라이트)가 가능한 선속도 범위를 조사했다. 방법으로는 어느 선속도 조건에 대해서도 기록 마크가 0.6 μ m 및 2.2 μ m로 되는 변조 주파수(f1 및 f2)를 선택하고, 번갈아 기록을 행하여 C/N과 소거율을 바탕으로 반복 성능을 조사했다. 여기서 기록부는 홈부로 했다. 또한, 기록후에 DC 소거를 행했다. 결과를 표9에 표시한다. 표9중, 표시되어 있는 선속도는 f1으로 비정질화 기록한 C/N이 48dB를 넘고, 동시에 f1 신호의 DC 소거율(결정화)이 25dB를 넘는 것이 가능한 선속도의 상한이다.

표9에서 알 수 있듯이, r치의 변화에 따라, 적용 가능한 선속도 범위가 연속적으로 임의로 선택되는 것이 나타난다. 또한, 각각의 최대 선속도에 있어서, 모든 디스크가 1만회를 넘는 높은 반복 성능을 나타냈다.

<표9> 재료 조성 and 적용 가능한 선속도 한계

No.	조성	r	반복회수	선속도 한계
9	Ge ₃ 5Sn _{0.01} Sb ₃ Te ₇	0.01	>50 만	50.0 m/s
10	Ge ₃ 5Sn _{0.1} Sb ₃ 5Te ₇	0.3	>50 만	30.0 m/s
11	Ge ₃ 5Sn _{0.5} Sb ₃ Te ₇	1.0	30 만	10.0 m/s
12	Ge ₃ 5Sn _{0.5} Sb ₃ 5Te ₇	1.5	10 만	3.0 m/s
13	Ge ₃ 5Sn _{0.5} Sb ₄ Te ₇	2.0	5 만	1.0 m/s
14	Ge ₃ 5Sn _{0.5} Sb ₄ 5Te ₇	2.5	1 만	0.3 m/s

(실시예 20)

도10에 설명한 장치를 조립했다. 여기서는 표면을 질화 처리한 Si 기관상에, 전극으로서 Au를 0.1 μ m의 두께로 스퍼터법으로 형성한 후, 이 위에 직경 0.5mm의 원형 구멍을 가지는 금속 마스크를 통하여 SiO₂막을 100nm의 두께로 형성했다. 다음에, 이 위에 (Ge₃Sn₁Sb₂Te₇)₉₅Cr₅막을 0.5 μ m의 두께로 형성하고, 또한 Au전극을 0.5 μ m의 두께로 스퍼터하고, 각 전극에 Au 리드선을 분당했다. 이 전극사이에 펄스폭 100ns의 시간, 500mV의 전압을 인가한 바, 소자의 저항이 고저항 상태로부터 저저항 상태로 전이되었다. 다음에, 이 소자에 펄스폭 80ns의 시간, 100mA의 전류를 통전한 바, 소자의 저항이 저저항 상태로부터 고저항 상태로 반전되었다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의해, 기록 재생의 반복에 의한 기록 특성이나 재생 특성의 변동이 작고, 또한 내후성에도 뛰어난 광학적 정보기록매체와 그 제조방법의 제공이 가능해졌다. 또한, 본 발명에 의해, 조성 변동에 강하고, 또한 특성의 제어가 용이한 기록 박막을 구비한 기록 매체를 제공하는 것이 가능해졌다. 또한, 이 재료는 전기 메모리에도 응용 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기관상에 전기 에너지 또는 전자파 에너지에 의해 전기적 또는 광학적으로 검출 가능한 상태간에 가역적 상전이를 발생시키는 것이 가능한 기록 재료층을 구비한 정보기록매체로서,

상기 기록층을 형성하는 기록재료가 하기 A 재료이고, 또한 상기 격자 결손의 적어도 일부가 상기 결정구조를 구성하는 원소 이외의 원소로 메워져 있으며,

상기 격자 결손의 적어도 일부를 메우는 원소의 이온 반경을 Rim, 상기 결정구조를 구성하는 원소의 이온 반경의 최소치를 Rnc로 할 때, $0.7Rnc < Rim \leq 1.05Rnc$ 의 관계를 만족하거나, 또는, 상기 격자 결손의 적어도 일부를 메우는 원소의 융점을 Tim, 상기 결정구조를 이루는 결정의 융점을 Tnc로 할 때, $|Tim - Tnc| \leq 100^{\circ}C$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

A. 상기 가역적 상변화의 하나의 상에 있어서 격자 결손을 포함하는 결정구조를 가지는 재료

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 격자 결손을 포함하는 결정 구조가 NaCl형인 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 격자 결손을 포함하는 결정구조중에 Te 또는 Se를 포함하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 격자 결손을 포함하는 결정구조가 Ge, Sb 및 Te를 포함하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 격자 결손을 포함하는 결정구조가 Ge, Sb, Bi 및 Te에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 격자 결손을 포함하는 결정구조가 Sn, Cr, Un, Ag, Al, Pb, In 및 Se에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 격자 결손을 포함하는 결정구조가 Sn-Cr, Sn-Mn, Sn-Ag, Mn-Ag, Cr-Ag 및 Sn-Cr-Ag에서 선택되는 적어도 하나의 조합 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 격자 결손의 적어도 일부를 메우는 원소가 Te와 안정적 화학적 양론의 암염형 결정을 형성하는 원소인 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 격자 결손의 적어도 일부를 메우는 원소의 이온 반경을 Rim, 융점을 Tim, 상기 결정구조를 구성하는 원소의 이온 반경의 최소치를 Rnc, 융점을 Tnc로 할 때,

$0.7 R_{nc} < R_{im} \leq 1.05 R_{nc}$ 또한 $| T_{im} - T_{nc} | \leq 100^{\circ}\text{C}$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 격자 결손을 메우는 원소의 첨가 농도를 Dim, 상기 결정 구조중의 격자 결손의 농도를 Ddf로 할 때, $Dim \leq Ddf \times 1.5$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 Dim이 $0.2 \leq Dim \leq Ddf$ 의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 14.

제8항에 있어서, 상기 격자 결손을 메우는 원소가 Ag, Sn 및 Pb에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 15.

제8항에 있어서, 상기 격자 결손을 포함하는 결정구조가 GeTe-Sb₂Te₃ 모의 2원계 조성, GeTe-Bi₂Te₃ 모의 2원계 조성 및 GeTe-Al₂Te₃ 모의 2원계 조성에서 선택되는 적어도 1그룹의 원소인 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 16.

제15항에 있어서, 격자 결손을 메우는 원소가 Al인 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 17.

제15항에 있어서, 상기 격자 결손을 포함하는 결정구조가 (GeTe)_(1-x)(M₂Te₃)_x (단, V는 Sb, Bi, Al중의 1개의 원소, 또는 Sb, Bi, Al의 임의의 혼합 조성)을 포함하고, x의 값이 0.2 ≤ x ≤ 0.9를 만족하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 x의 값이 0.5 ≤ x ≤ 0.9를 만족하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 19.

제1항에 있어서, 상기 기록막중에 N을 포함하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 20.

제19항에 있어서, 상기 N원자의 농도 Dn(atom%)이 0.5 ≤ Dn ≤ 5의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 정보기록매체.

청구항 21.

기관상에 전기 에너지, 전자파 에너지에 의해 전기적 또는 광학적으로 검출 가능한 상태간에 가역적 상전이를 일으키는 것이 가능한 기록 재료층을 구비한 정보기록매체의 제조방법으로서,

상기 가역적 상변화의 하나의 상이 격자 결손을 포함하는 결정구조를 가지는 기록재료를 이용하여 상기 기록층을 형성하고, 첨가 원소에 의해 상기 결손의 적어도 일부를 메우며,

상기 격자 결손의 적어도 일부를 메우는 원소의 이온 반경을 Rim, 상기 결정구조를 구성하는 원소의 이온 반경의 최소치를 Rnc로 할 때, 0.7Rnc < Rim ≤ 1.05Rnc의 관계를 만족하거나, 또는, 상기 격자 결손의 적어도 일부를 메우는 원소의 용점을 Tim, 상기 결정구조를 이루는 결정의 용점을 Tnc로 할 때, | Tim - Tnc | ≤ 100℃의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체의 제조방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 기록층을 형성할 때, 다시 상기 첨가원소에 의해 상기 결정격자로부터 상기 결정격자를 구성하는 원소를 격자외로 석출시키는 것을 특징으로 하는 정보기록매체의 제조방법.

청구항 23.

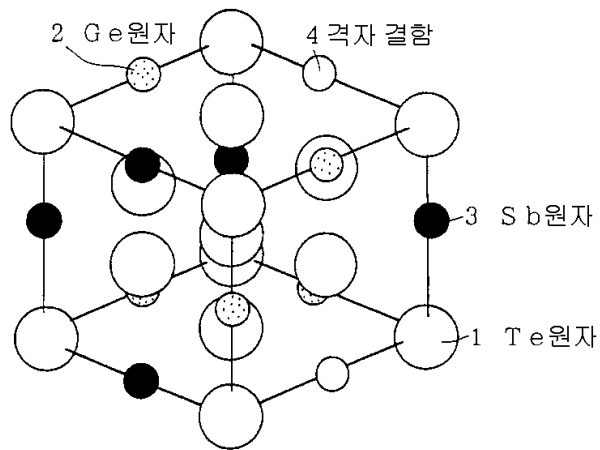
제21항에 있어서, 상기 기록층은 스퍼터법을 이용하여 형성되고, 상기 스퍼터법의 스퍼터 타겟으로서, 상기 결정구조를 구성하는 원소와 상기 첨가원소를 포함하는 타겟을 이용하는 것을 특징으로 하는 정보기록매체의 제조방법.

청구항 24.

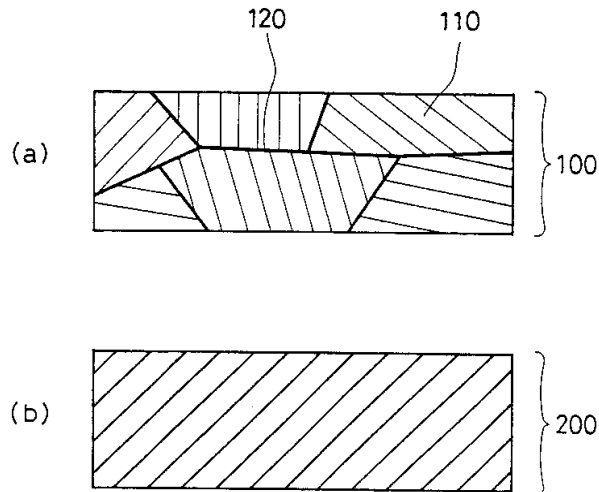
제23항에 있어서, 스퍼터 가스중에 N_2 가스 및 O_2 가스에서 선택되는 적어도 하나의 가스를 포함시키는 것을 특징으로 하는 정보기록매체의 제조방법.

도면

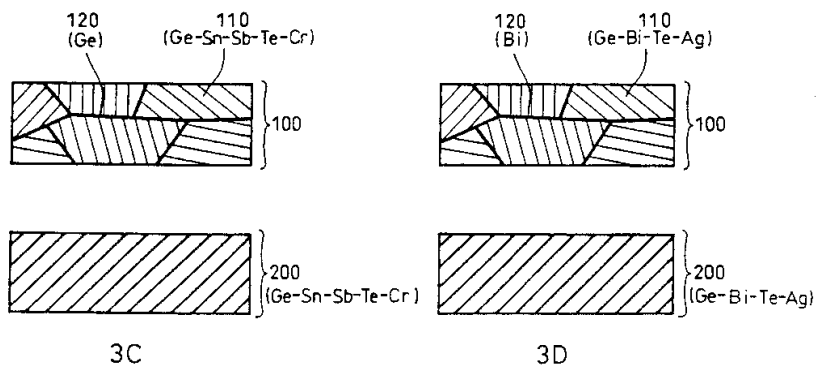
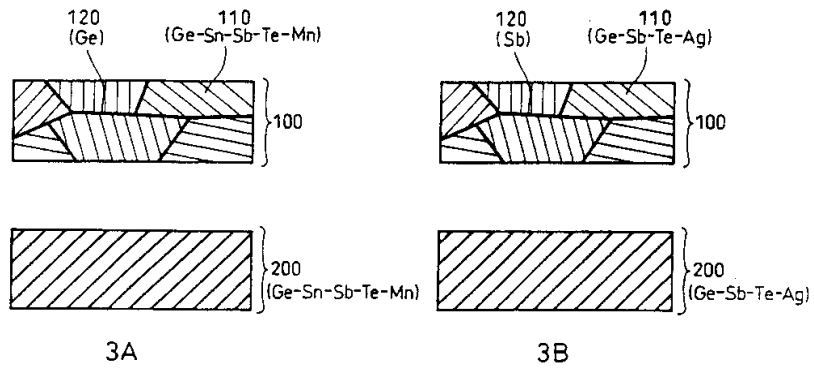
도면1



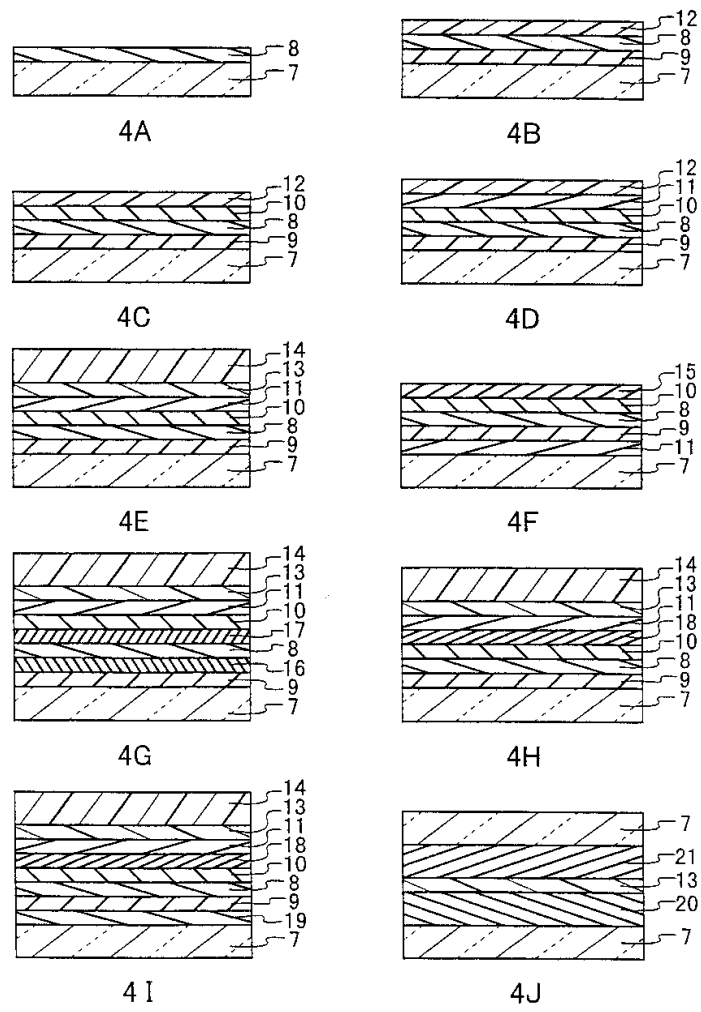
도면2



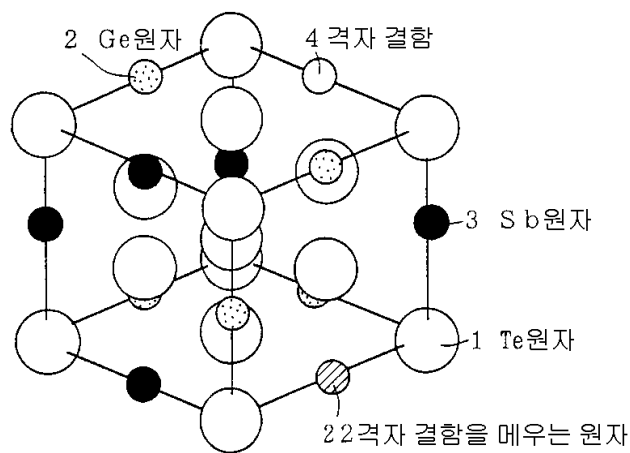
도면3



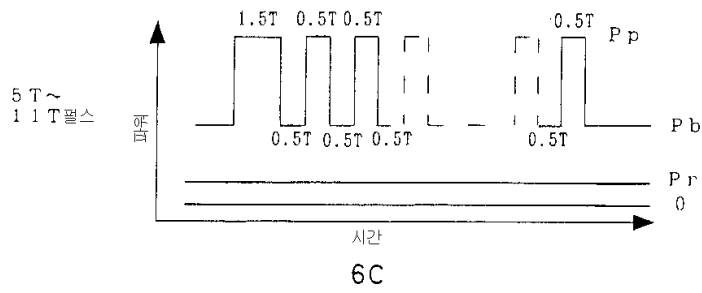
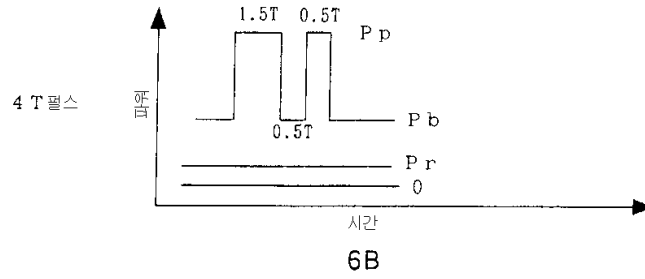
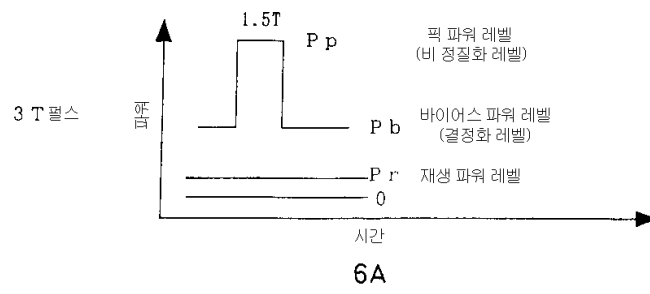
도면4



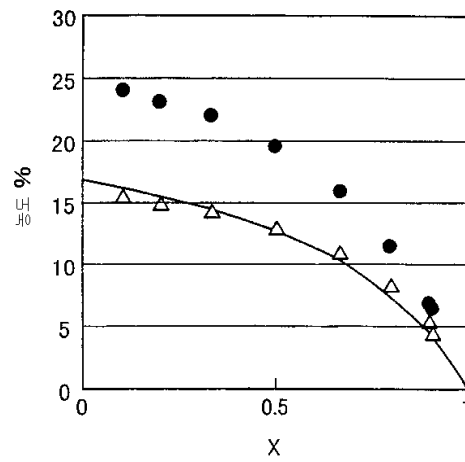
도면5



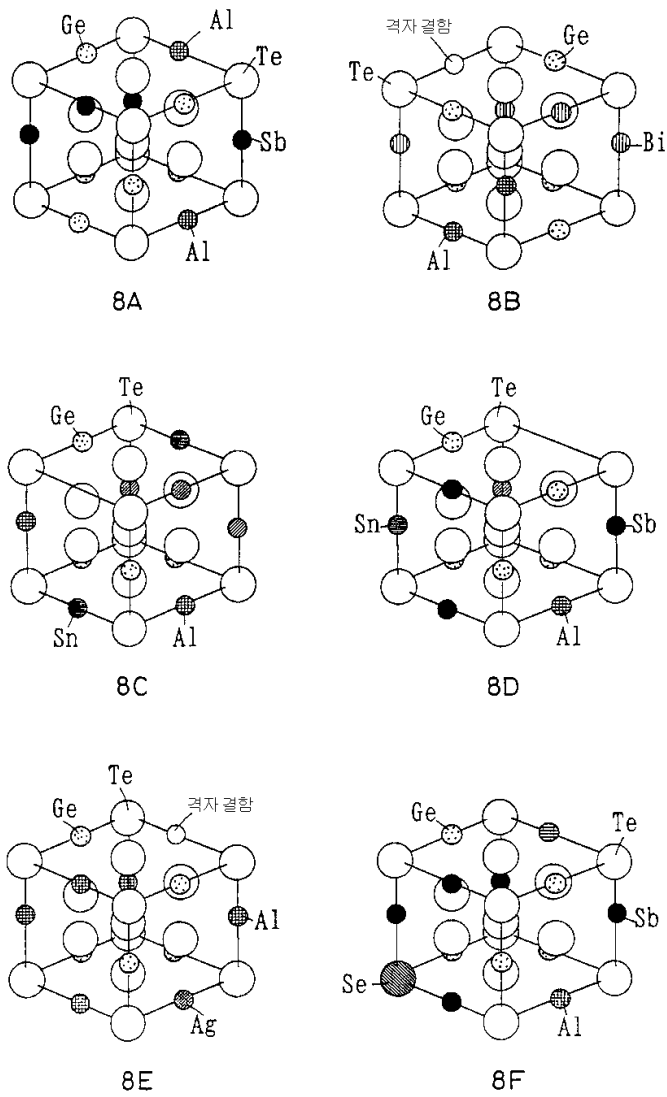
도면6



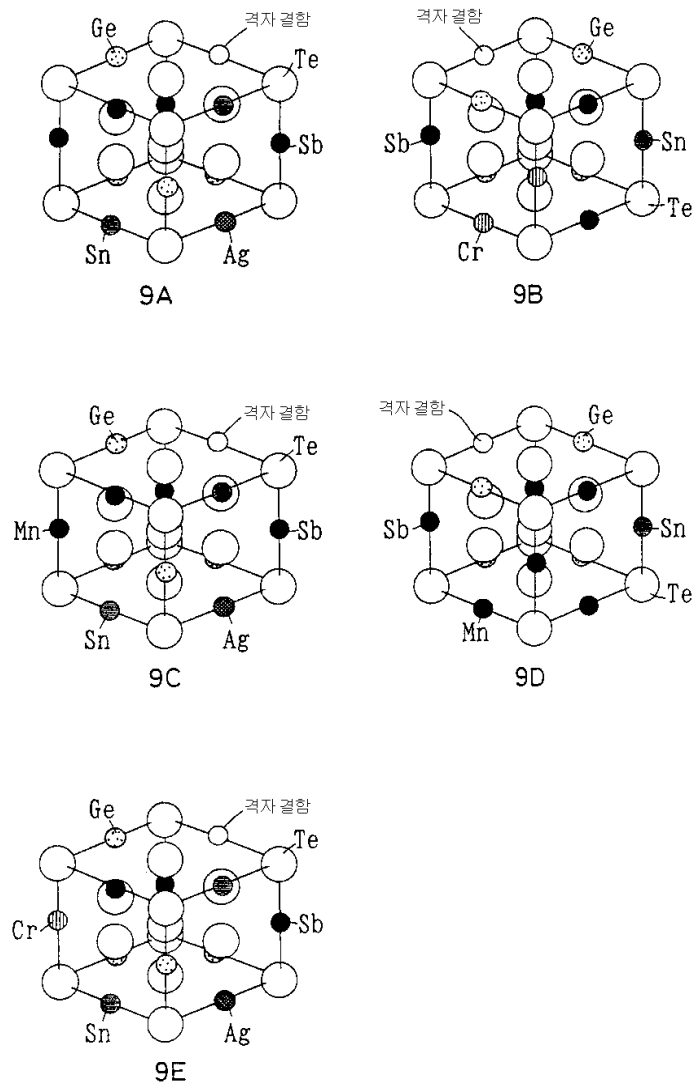
도면7



도면8



도면9



도면10

