

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G11B 7/24

G11B 11/105 G11B 7/26

C23C 14/34 C23C 14/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01815143.4

[43] 公开日 2003 年 10 月 29 日

[11] 公开号 CN 1452771A

[22] 申请日 2001.8.30 [21] 申请号 01815143.4

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 4 [33] JP [31] 267824/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/07494 2001. 8. 30

[87] 国际公布 WO02/21524 日 2002. 3. 14

[85] 进入国家阶段日期 2003. 3. 4

[71] 申请人 索尼公司

地址 日本东京都

[72] 发明人 小田伸浩 上野崇 秋森敏博

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

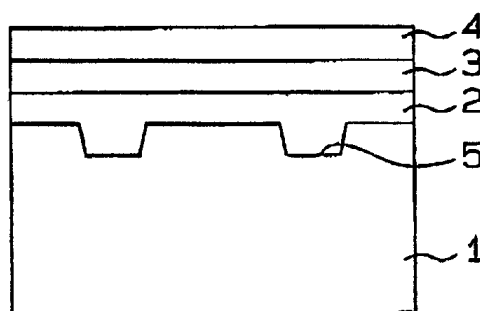
代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 反射层、具有反射层的光学记录介质和用于形成反射层的溅射标板

[57] 摘要

基片(1)及其上层合的记录层(2)、反射层(3)和保护层(4)。其中反射层(3)是合金薄膜,包含 99.7-73.0%重量的 Cu 作为主要成分、以及 0.2-18.0%重量的 Ag 和 0.1%-9.0%重量的 Ti,并且具有 50 纳米至 150 纳米的膜厚度;和用于形成反射层(3)的标板。具有反射层(3)的光学记录介质显示改进的抗腐蚀性,并同时保持高的反射率。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

-
1. 用于光学记录介质的反射层, 该反射层包含:
Cu;
5 Ag; 和
Ti,
其中 Cu 的含量为 99.7-73.0%重量。
2. 根据权利要求 1 的反射层, 包含 0.2-18.0%重量的 Ag 和 0.1%-9.0%重量的 Ti。
- 10 3. 根据权利要求 1 的反射层, 具有厚度为 50 纳米至 150 纳米的膜。
4. 光学记录介质, 包含:
盘状基片;
在盘状基片上形成的记录层, 其允许通过激光记录信息; 以及
在记录层上形成如权利要求 1-3 中任一项所述的反射层。
- 15 5. 用于形成反射层的溅射标板, 该标板包含:
Cu;
Ag; 和
Ti,
其中 Cu 的含量为 99.7-73.0%重量。
- 20 6. 根据权利要求 5 的溅射标板, 包含 0.2-18.0%重量的 Ag 和 0.1%-9.0%重量的 Ti。

反射层、具有反射层的光学记录介质和
用于形成反射层的溅射标板

5

技术领域

本发明涉及反射层、具有反射层的光学记录介质(optical recording medium)和用于形成反射层的溅射标板(sputtering target)。

10

背景技术

已知铝和铝合金可以作为光学记录介质中的反射层的材料。但是，具有这样的反射层的光学记录介质中没有任何一种可成功地提供足够的反射率(reflectance)。

15 用于提供高反射率的材料通常包括 Ag、Au 和 Cu。但是这些材料存在一些问题。

Ag 与其它元素的反应活性很高，因此需要对 Ag 反射层在抗腐蚀方面进行改进。而且，Ag 也不仅与在反射层或在 CD-R 中要形成的由有机材料构成的“染料层”中大量存在的氯发生作用，而且还与其它卤元素及其化合物发生作用，并且容易与它们进行反应。因此，Ag 与氯、硫以及它们的化合物和离子都具有高度反应活性。此外，Ag 在耐气候性方面也有问题。Ag 反射层当用在光学记录介质中时，存在可靠性低的问题。三种类型的有机材料，即菁(cyanine)、酞菁(phthalocyanine)和偶氮(azo)系列材料经常被用作记录层中的主要成分。在对那些包含在这种有机材料中的成分的耐腐蚀性方面的改进是 Ag 反射层和 Al 反射层中存在的问题。

20 由于 Au 价格昂贵，所以不适于用作光学记录材料中的反射层。

Cu 作为替代 Ag 和 Au 的材料，正越来越受关注。但是，Cu 也具有与其它材料的反应性，尽管它的价格没有 Ag 那么高。在 Cu 反射层中也需要进行耐腐蚀性的改进。有可能使用铜和其它元素的合金以降低腐蚀性。但是，这种铜合金的反射率没有铜高。因此，人们期待同时具有高反射率和优异的抗腐蚀性的反射层。

本发明的目的是提供具有耐气候性的反射层、具有反射层的光学记录介质和用于形成反射层的溅射标板。

本发明的另一个目的是提供用于形成反射层的溅射标板，其能够改进各种特征(aspect)，包括生产合金的便利性、溅射方法中的稳定性以及溅射方法的容易性。

发明内容

本发明包括用于光学记录介质中的反射层，包括 Cu、Ag 和 Ti，其中 Cu 的含量为 99.7%至 73.0%重量。

10 在一个方面中，反射层包含 0.2-18.0%重量的 Ag 和 0.1%-9.0%重量的 Ti。
在另一个方面中，反射层具有厚度为 50 纳米至 150 纳米的膜。

本发明还包括光学记录介质，该光学记录介质具有圆盘形基片(disc-shaped substrate)、基片上形成的记录层(由此通过激光记录信息)和在记录层上形成的反射层。

15 而且，本发明包括溅射标板，其中包含 Cu、Ag 和 Ti，其中 Cu 的含量为 99.7%至 73.0%重量。

在另一个方面中，溅射标板包含 0.2-18.0%重量的 Ag 和 0.1%-9.0%重量的 Ti。

20 附图说明

图 1 是根据本发明中的一个实施方案的光学记录介质的示意性的截面图；

图 2 是显示 Ag 浓度和 Ti 浓度之间关系的图；

图 3 是图 2 中显示 Ag 浓度和 Ti 浓度之间关系的图中部分的放大图；

25 图 4 是显示反射膜厚度和 RF-振动的关系的图。

最佳实施方式

本发明将在下面通过参考附图，进行更具体地描述。

图 1 显示了部分的用作光学记录介质的光盘(可记录的压缩盘，CD-R)。光盘具有基片 1，在基片上形成记录层 2、反射层 3 和保护层 4。基片 1 是由光传输树脂如聚碳酸酯制得的。在基片 1 的表面上具有激光导向槽 5。记

录层 2 包含有机颜料。保护层 4 例如是由丙烯酸类紫外固化树脂制得的。

反射层 3 是薄合金膜，其中含有 Cu 作为主要成分，并含有 Ag 和 Ti 作为抗腐蚀改进剂。Ag 和 Ti 相互作用以改进反射层对氯、氢、碘、氧和硫 (这些是在大气条件中使用或在一些特定的环境中使用所需要的) 的耐腐蚀性。

反射层 3 具有厚度为 50 纳米至 150 纳米的薄膜。反射层 3 能够例如由溅射标板通过 RF(AC)磁电管溅射法形成。

能够使用空气熔合(atmospheric fusion)和真空熔合法作为形成本发明的溅射标板的方法。

10 在铜合金熔融法中，首先制备基质合金。接下来，将铜掺混到基质合金中以调整合金中金属的含量，从而使得铜的含量可以在规定的范围内。

在采用空气熔合法时，通过在 Ar 气(3.01Pa-4.51Pa)中的电弧熔融法(arc melting)掺混的 Cu-X 合金，以提供基质合金。X 是选自下列中的至少一种元素：Ti、Pd、Al、Au、Pt、Ta、Cr、Ni、Co、Si 和 Zn。

15 接下来，Cu-X、Cu 和 Ag 在高频熔炉中以预定的比例熔融。此处，Cu 的量是铜的总量减去基质合金中所含的铜的量。炉中的熔融温度例如是 1100°C 至 1800°C。熔炉例如是由 C、Al₂O₃、MgO 或 ZrO₂ 制得的坩锅。

在熔融物充分融合后，将所得到的熔融物静置约 1 小时，然后将基质合金加入其中，接下来将所得的混合物熔融 0.5 至 1 小时。向混合物中加入 20 抗氧化剂以控制和预防溶解熔融物中的所含的氧。作为抗氧化剂，能够使用硼砂(borax)、硼酸钠、硼酸锂或碳。

接下来，将熔融物放置到在内表面上涂敷有例如氧化铝(alumina)或含镁的滑石的铁铸模中。在加入熔融物之前，将 Fe 铸模在电炉中预热到约 300°C-500°C，以预防形成收缩孔。

25 在铸模中将熔融物冷却以固化，得到锭模(ingot)。从铸模中取出锭模，并冷却到环境温度。接下来，切除锭模的顶部或开口处的突出物，在轧制机(rolling machine)上轧制所得的锭模，形成合金板，例如大小为 90(mm)× 90(mm)× 8.1(mm)的合金板。

30 接下来，对合金板进行热处理，例如在充满 Ar 的电炉中在 400°C-500°C 的温度下热处理约 1-1.5 小时。然后，在压制机(press machine)上校正由此处理得到的合金板的弯曲处。

将由此校正后的合金板通过剪钳法(wire cutting)而制成最终的产品形状。所得到的产品的前表面用湿的研磨纸研磨以调整产品的表面的粗糙程度，并最终提供本发明的 Cu 合金溅射标板。

在其中熔合是通过将 Ag 和其它元素 X 掺混到上述的生产 Cu 合金溅射标板方法中的 Cu 中时，能够类似地使用常规的方法。从成本和生产方法的角度考虑，这是非常有利的。

溅射条件如下：

方法：	RF-磁电管溅射
最高压力：	4×10^{-3} (Pa)
溅射压力：	0.76(Pa)
成膜功率：	500(W)
溅射气体：	Ar
大气气体(atmospheric gas)：	Ar
气流速度：	20(每分钟的标准立方厘米, sccm)

在图 1 中，当在 CD-R 中记录信息时，高功率的激光束照射到记录层 2 上。然后记录层 2 中含有的有机颜料吸收激光束，产生热。这种热诱导颜料分解并诱导与记录层 2 相连的基片 1 变形，降低记录的部分的反射率。当复制所记录的信息时，比用于记录的功率低的激光束照射到记录的部分上，利用记录部分和未记录部分反射率之间的差异，复制该信息。

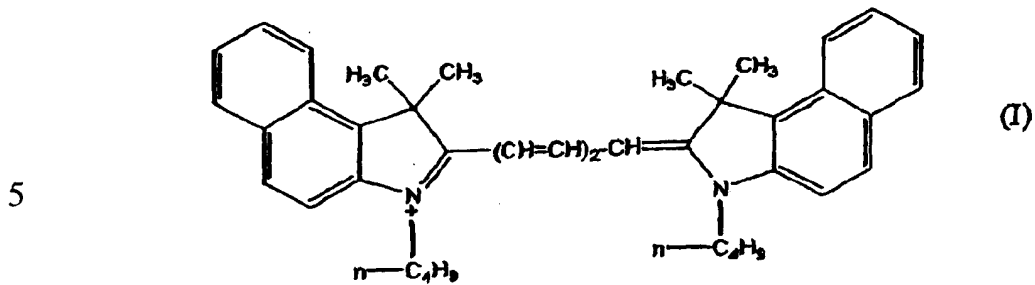
实施例 1

接下来，显示使用反射层用的该实施方案的 Cu-Ti-Ag 合金在橙皮书 (Orange Book)中定义的 CD-R 的性能。“橙皮书”是 Philips 和 Sony 出版的物理格式(physical format)，其中定义了 CD-R 介质的重要性能。此处应注意：这些实施例的给出只是为了进行演示，此外所得到的结果不应被理解为限制了标板(target)的种类以及本发明意义上光学记录材料的种类。

下面显示了当制备光学记录介质时，在该实施例中使用的条件。

控制进行涂敷处理的大气温度和湿度分别为 25°C 和 35%。由注模的聚碳酸酯形成基片 1，以具有 1.2mm 的厚度和 120mm 的直径。基片 1 具有螺旋状导槽 5。将具有式(I)分子式的颜料(1-丁基-[5-(1-丁基-3,3-二甲基苯并[e]二氢吡啶-2-亚基)-1,3-戊二烯基]-3,3-二甲基-1H-苯并[e]二氢吡啶鎓

(indolinium):



溶解在有机溶剂中以制备颜料溶液。将该溶液通过旋转涂敷(spin coating)而被应用到具有导向槽的基片表面的中心处,以形成记录层2。然后,在根据
10 需要改变标板的成分比的同时,通过溅射,形成金属层(反射层3),接下来在类似的大气中形成保护层4。

接下来,在室温条件下,以1.2m/s的线速度和0.7mW的激光功率,复制光学信息,以评估反射率和抗腐蚀性。

1. 反射率评估

15 分别使用用于形成反射层的Cu-Ti-Ag合金的各种组成制备CD-R,测定每一个CD-R的反射率。用于形成在测试中使用的CD-R样品的标板的组成以及测试的结果如下所示:

表1

铜组成(重量%)	钛组成(重量%)	银组成(重量%)	反射率(%)
85	5	10	69.1
73	9	18	65.0
70	10	20	63.9
94	2	4	72.1
97	1	2	72.9
98.5	0.5	1.0	73.9

20 样品中成分比的关系表示为图2和3中的空心圈。图3是图2中图的低Ti浓度区域的放大图。

标准要求CD-R的反射率为65%或更高。如图1和表1中所示,反射率随着相比于Cu的附加成分Ti和Ag的浓度的增加而降低。从加入到铜中的Ti和Ag的效果看来,具有如本发明所定义的成分比(Ti浓度:9.0%重量

或更低; Ag 浓度: 18.0%重量或更低)的反射层的盘如图 2 所示, 保持了高反射率。应该理解: 图 2 中双圈表示的盘, 其具有成分比超出本发明所规定的范围外的反射层, 该盘具有 65%或更低的反射率。

2. 对抗腐蚀性的评估

- 5 形成具有各种成分比的 Cu-Ti-Ag 合金反射层, 以测试其抗腐蚀性。为了更清楚地寻找材料中的腐蚀状态, 通过在石英玻璃基片上(40mm×20mm)层合由如下所示组成的标板形成的厚度为 75 纳米的反射膜而制备各种样品反射薄膜中的每一种。每一个样品反射膜被浸在盐水(5%重量的氯化钠)中 30 分钟, 以辨别是否发生任何反应。用于形成测定用的样品反射膜的标板的组成以及测试结果如下所示。
- 10

表 2

铜组成(重量%)	钛组成(重量%)	银组成(重量%)	与盐水的反应
85	5	10	无
94	2	4	无
97	1	2	无
98.5	0.6	0.9	无
89.5	0.5	10	无
94.5	0.5	5	无
98.5	0.5	1.0	无
98.9	0.2	0.9	无
99.45	0.1	0.45	无
99.7	0.1	0.2	无
纯铜			有

- 显示上述结果的这些样品的成分比用图 2 和 3 中的三角形表示。从上述结果能够明白: 通过在纯铜中加入 Ti 和 Ag 而改进抗腐蚀性。从加入到铜中的 Ti 和 Ag 的效果看来, 在使用具有本发明中所定义的成分比的标板材料 (Ti 浓度: 0.1%重量或更高; Ag 浓度: 0.2%重量或更高) 时, 反射膜没出现腐蚀, 即使是在更严酷的盐水中储存时也如此, 显示了杰出的抗腐蚀性, 如图 3 所示。但是, 在使用超出本发明所规定的范围之外的成分比的标板材料(Ti 浓度: 0.0%重量; Ag 浓度: 0.0%重量)时, 在反射层中观察
- 15

到了腐蚀，显示抗腐蚀性弱。根据这两个测试结果(反射率测试和抗腐蚀性评估)应该明白：通过使用 Cu-Ti-Ag 合金(Cu: 99.7-73.0%重量; Ti: 0.1-9.0%重量; Ag: 0.2-18.0%重量)形成的光学记录材料均显示出高的反应性，同时保留了杰出的抗腐蚀性。上述结果证明本发明的有效性。

5

实施例 2

在有机光学记录介质中，反射层用作热浸材料以影响记录和复制信号的性能，例如 RF-振动(jitter)。因此，有可能通过改变生产记录介质的条件，例如通过改变反射层的膜厚度，而生产具有杰出的记录和复制信号特征的
10 介质。

同时，已知：当在反射率性能中没有取决于温度的变化时，记录和复制信号不发生变化。本发明的反射层材料在热导性方面没有变化，从而能够想到：具有本发明规定范围内的所需组成的反射层对记录和复制信号的性能产生类似的影响。

15 用于该实施方案中的反射层的成分比 Cu: Ag: Ti 为 97: 2: 1，但由于上述原因，成份比不限于该比例。

在这个实施方案中，尽管用了满足橙皮书要求的 CD-R 作为典型的有机的光学记录介质，但本发明将不限于包括 CD-R 的光学记录介质的种类。

我们关注 RF-振动作为记录和复制信号的特征。由用于复制信息的记录
20 介质反射的光的 RF 信号显示为波形。记录介质体系的驱动器(drive)中的 IC 产生了相应于预定的参考时钟(reference clock)的时间间隔，基于该时间间隔操作记录介质体系。RF-振动是通过将 RF 信号的波形的轴摆动除以参考时钟得到的值。如果振动值高，驱动器将识别出错误的日期，从而希望振动值尽可能接近 0。

25 在该实施方案中的记录介质以如实施例 1 中相同的方式形成。

使用驱动器 CRX-145E(SONY 公司)记录和复制信息。记录和复制在记录介质中是分别以 8-倍速度和正常的速度实施的。记录是以 1.2m/s 的线速度和 11.0mW 激光功率实施的；复制是以 1.2m/s 的线速度和 0.7mW 激光功率实施的。

30 信号经二元运算(binarized)并通过振动测试仪 TA520(Yokogawa Electric Corp.)测定振动值。

结果总结在图 4 和表 3 中。

表 3: 反射层的膜厚度和 RF-振动值之间的关系

膜厚度(nm)	RF-振动(%)
30.5	17.4
57.0	14.1
95.7	11.4
115.0	10.7
172.0	9.6

标准化后 CD-R 的振动值为 15%或更低。

- 5 从上述结果能够明白：根据图 4 中显示的关系曲线，当膜厚度为 50 纳米或更高时，反射层满足了 15%或更低的 RF-振动值。

这种事实表明本发明具有显著的效果。

如上所述，本发明的反射层具有高抗腐蚀性并且能够具有高质量的光学记录介质，由此能够防止长期复制信号的变坏。

- 10 对本领域普通技术人员而言，应很清楚：本发明可以以许多不脱离本发明的精神或范围的其它具体形式实施。具体地，应该理解：本发明可以以下列形式使用。

- 当上述实施方案中描述的反射层是 Cu-Ti-Ag 合金，其中包含铜作为主要成分、银和钛作为第三种元素时，第三种成分不限于钛。第三种元素包
15 括例如选自下列的一种或多种：Pd、Al、Au、Pt、Ta、Cr、Ni、Co、Si、Zn。

- 光学记录介质不限于上述实施方案中所述的 CD-R。光学记录介质可以具有附加层，例如印刷层、防划上涂层(scratch preventing overcoat)和介电层。或者，可以省略图 1 中所示的一个或两个记录层和保护层。而且，光学记
20 录介质包括各种类型的具有金属薄膜作为信息层的光学记录介质如光盘、磁-光盘、相改变光盘(phase change optical disc)和卡、片类记录介质，具有一或多层的信息层。

- 因此，这些实施例和实施方案应被认为是演示性的，不是限制性的，本发明不限于所给出的细节，而是可在本发明权利要求或相当部分范围内
25 进行修改。

工业实用性

如上所述，根据本发明的标板和反射层可有效用于形成具有高反射率和高耐气候性的光学记录材料。

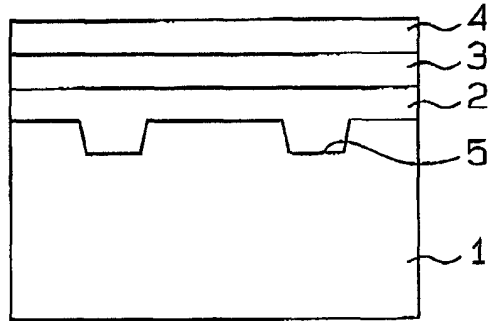


图 1

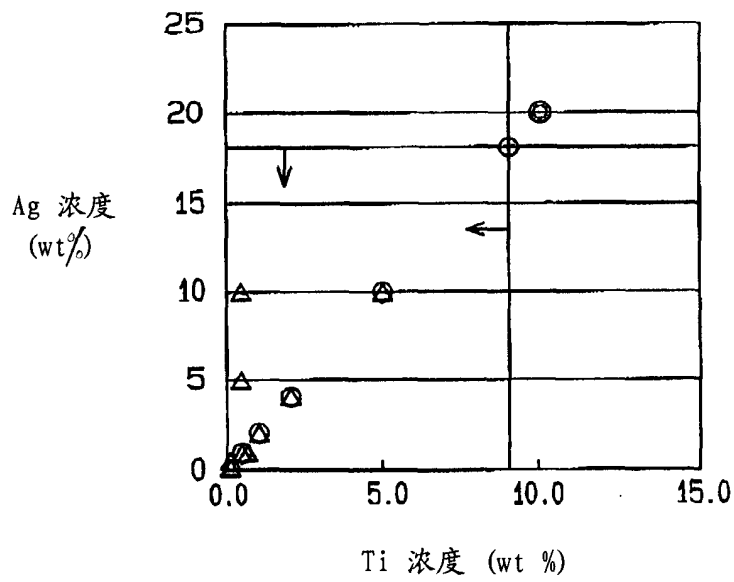


图 2

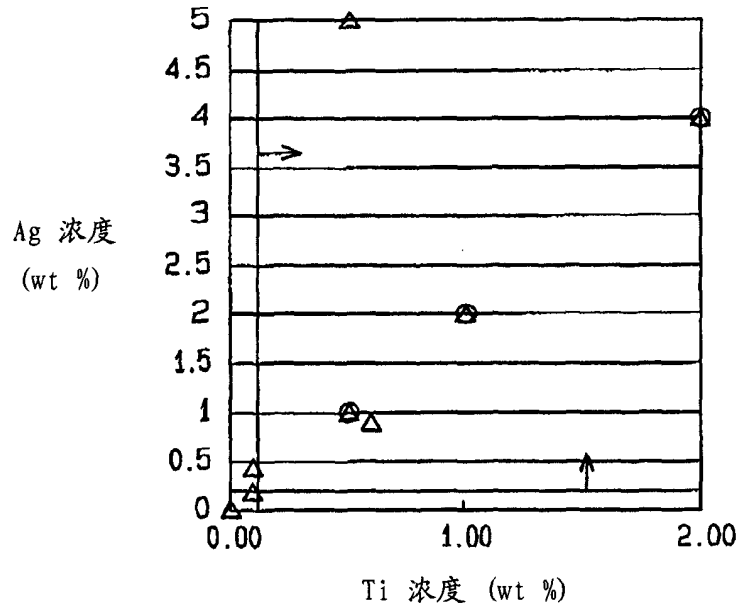


图 3

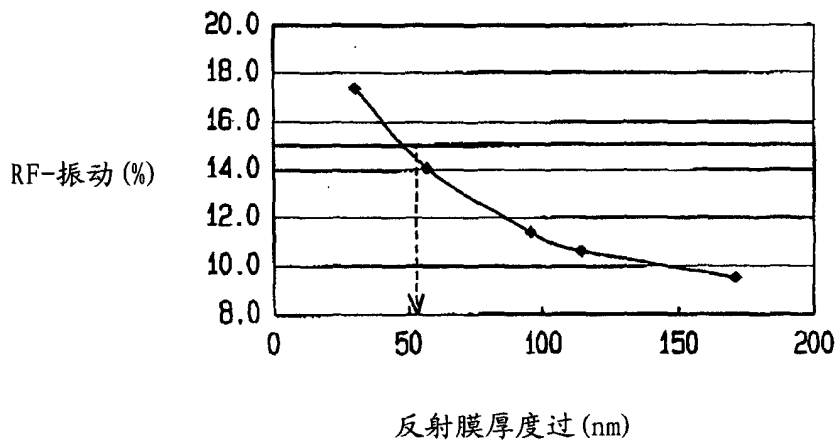


图 4