

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96101326

※ 申請日期：96/01/12

※IPC 分類：G11B7/24 (2006.01)

G11B7/007 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光記錄媒體

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三菱化學媒體股份有限公司

Mitsubishi Kagaku Media Co., Ltd. (三菱化学メディア株式会社)

代表人：(中文/英文)

大塚重徳 / Shigenori Otsuka (大塚重徳)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區芝五丁目 31 番 19 號

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

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 堀江通和 / Michikazu Horie

(2) 清野賢二郎 / Kenjirou Kiyono

(3) 久保正枝 / Masae Kubo

國 籍：(中文/英文)

(1)~(3) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006/01/13；2006-006567

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於光記錄媒體，更詳細而言，本發明係關於具有含有色素之記錄層的光記錄媒體。

【先前技術】

近年來，可進行超高密度記錄之藍光雷射的開發急速進展，並且進行與此對應之可記錄之光記錄媒體的開發。其中，強烈期望成本較低且可進行高效生產之色素塗佈型可記錄媒體。習知之色素塗佈型可記錄之光記錄媒體中，對含有以色素為主成分之有機化合物的記錄層照射雷射光，主要產生由有機化合物之分解、變質所導致之光學性（折射率、吸收率）變化，藉此形成記錄訊坑。記錄訊坑部不僅產生光學變化，而且通常伴隨著由記錄層體積變化而導致之變形、因發熱所造成之基板與色素之混合部形成、基板變形（主要是因基板膨脹而導致之隆起）等（參照專利文獻 1、專利文獻 2、專利文獻 3、專利文獻 4）。

記錄層所使用之有機化合物相對於記錄、再生時所使用之雷射波長的光學性行為、分解、昇華及伴隨此之發熱等熱行為，為用以形成良好記錄訊坑之重要要素。因此，作為用於記錄層之有機化合物，係選擇光學性質、分解行為適宜之材料。

最初，習知之可記錄媒體、尤其係 CD-R 或 DVD-R 中，其目的在於維持與將 Al、Ag、Au 等反射層覆蓋於預先形成於基板上之凹狀訊坑之再生專用記錄媒體（ROM 媒體）之

再生相容，且其目的在於實現約 60%以上之反射率，並實現同樣地超過約 60%之高調變度，其中該再生專用之記錄媒體。首先，為於未記錄狀態下獲得高反射率，而對記錄層之光學性質進行規定。通常，要求於未記錄狀態下折射率 n 約為 2 以上、消光係數為 0.01~0.3 左右之值(參照專利文獻 5、專利文獻 6)。

以色素為主成分之記錄層中，僅由記錄所導致之光學性質變化，將難以獲得 60%以上之高調變度。亦即，折射率 n 與吸收率 k 之變化量於屬於有機物之色素中存在限制，故平面狀態下之反射率變化中存在限制。

因此，利用以下方法：利用由記錄訊坑部與未記錄部之反射光之相位差所導致之來自兩部分的反射光之干涉效果，而於外觀上使記錄訊坑部分之反射率變化(反射率下降)增大。即，報告有利用與如 ROM 媒體般之相位差訊坑相同之原理，於折射率變化較無機物小之有機物記錄層之情形時，主要使用由相位差所導致之反射率變化者反而有利(參照專利文獻 7)。又，進行綜合考慮了上述記錄原理之研究(參照非專利文獻 1)。

於以下之揭示中，將以如上方式進行記錄之部分(有時稱為記錄跡部)，不管其物理形狀如何，均稱為記錄訊坑、記錄訊坑部、或者記錄訊坑部分。

圖 1 係說明具有習知構成之以色素為主成分之記錄層的可記錄媒體(光記錄媒體 10)之圖。如圖 1 所示，光記錄媒體 10 係於形成有溝槽之基板 11 上依次至少形成記錄

層 12、反射層 13、及保護塗層 14，使用物鏡 18，經由基板 11 而入射記錄再生光束 17，並照射至記錄層 12。所使用之基板 11 之厚度通常為 1.2 mm(CD)或者 0.6 mm(DVD)。又，自記錄再生光束 17 所入射之面 19 觀察，記錄訊坑形成於近側之通常被稱為溝槽之基板溝槽部 16 的部分，而不形成於遠側之基板溝槽間部 15 上。

於上述習知技術文獻中亦報告有使含有色素之記錄層 12 之記錄前後之折射率變化亦儘可能變大，將有助於相位差變化，另一方面，記錄訊坑部之形狀變化，亦即於形成於溝槽內之記錄訊坑部，局部性地產生溝槽形狀變化(由基板 11 隆起、或者塌陷而導致溝槽深度明顯地變化)、膜厚變化(由記錄層 12 之膨脹、收縮而導致膜厚明顯變化)之效果，將有助於相位差變化。

於如上述般之記錄原理中，為提高未記錄時之反射率，又，為藉由雷射之照射而使有機化合物分解且產生較大折射率變化(藉此可獲得較大調變度)，通常以位於較大吸收帶之長波長側之邊緣的方式來選擇記錄再生光波長。其原因在於，較大吸收帶之長波長側之邊緣係具有適當之消光係數、且可獲得較大折射率之波長區域。

然而，並未發現相對於藍光雷射波長之光學性質具有與習知相同程度之值的材料。尤其，於目前已實用化之藍光半導體雷射之振盪波長之中心的 405 nm 附近，幾乎不存在具有與習知之可記錄光記錄媒體之記錄層所要求的光學常數為相同程度之光學常數的有機化合物，而尚處於探

索階段。進而，具有習知之色素記錄層之可記錄光記錄媒體中，因於記錄再生光波長附近存在色素之主吸收帶，故存在以下問題：其光學常數之波長依存性增大（因波長而導致光學常數產生大幅變動），對於因雷射之個體差、或環境溫度之變化等而導致之記錄再生光波長之變動，記錄靈敏度或調變度、抖動(Jitter)或錯誤率等記錄特性、或反射率等將產生較大變化。

例如，雖報告有使用於 405 nm 附近具有吸收特性之色素記錄層進行記錄之設想，但該處所使用之色素係要求具有與習知相同之光學特性及功能，而完全依賴於高性能之色素之探索發現（參照專利文獻 8、專利文獻 9）。再者，報告有如圖 1 所示，使用以習知色素為主成分之記錄層 12 的可記錄光記錄媒體 10 中，亦必須適當地控制溝槽形狀及記錄層 12 之基板溝槽部 16 與基板溝槽間部 15 之厚度分佈等（參照專利文獻 10、專利文獻 11、專利文獻 12）。

即，如上所述，自確保高反射率之方面而言，僅可使用相對於記錄再生光波長具有較小之消光係數（0.01～0.3 左右）之色素。因此，為於記錄層 12 中獲得記錄所必需之光吸收，又，為增大記錄前後之相位差變化，不可使記錄層 12 之膜厚變薄。其結果，記錄層 12 之膜厚通常使用 $\lambda / (2n_s)$ （此處， n_s 表示基板 11 之折射率）左右之厚度，且將記錄層 12 中所使用之色素埋入溝槽中，為降低串擾，較理想係使用具有深溝槽之基板 11。

含有色素之記錄層 12，通常藉由旋塗法（塗佈法）而形

成，故將色素埋入深溝槽，並使溝槽部之記錄層 12 厚膜化，反而較好。另一方面，於塗佈法中，基板溝槽部 16 與基板溝槽間部 15 之記錄層膜厚將產生差異，但產生此種記錄層膜厚之差之情形，於即使使用深溝槽亦可獲得穩定之循軌伺服信號之方面有效。

即，於圖 1 之基板 11 表面所規定之溝槽形狀、以及於記錄層 12 與反射層 13 之界面所規定之溝槽形狀，若不將該等雙方保持於適當之值，則無法良好地保持記錄訊坑部之信號特性與循軌信號特性之雙方。

較理想係溝槽之深度通常為接近 $\lambda/(2n_s)$ (此處， λ 表示記錄再生光束 17 之波長， n_s 表示基板 11 之折射率)，於 CD-R 中設為 200 nm 左右、於 DVD-R 中設為 150 nm 左右。形成此種具有深溝槽之基板 11 將非常困難，而此成為光記錄媒體 10 之品質降低之主要原因。

尤其，於使用藍光雷射光之光記錄媒體中，若設為 $\lambda = 405$ nm，則要求接近 100 nm 之深溝槽，另一方面，為實現高密度化，而大多將軌距設為 $0.2 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$ 。以此種窄軌距來形成如此深溝槽將更加困難，實際上若使用習知之聚碳酸酯樹脂則幾乎不可能量產。亦即，於使用藍光雷射光之媒體之情形時，若以習知構成則難以實現量產化之可能性高。

進而，上述先前技術公報中所揭示之實施例，大部分係使用圖 1 所示之光記錄媒體 10 所代表之習知構成(基板入射構成)的示例。然而，為實現使用藍光雷射之高密度記

錄，被稱為所謂之膜面入射之構成受到關注，且報告有使用相變化型記錄層等無機材料記錄層之構成(參照非專利文獻 3)。

被稱為膜面入射之構成中，與習知相反，於形成有溝槽之基板上至少依次形成反射層、記錄層、覆蓋層，經由覆蓋層而入射記錄、再生用之聚焦雷射光，並使該雷射光照射至記錄層。

覆蓋層之厚度於所謂之藍光光碟(Blue-Ray Disk)中，通常使用 $100\ \mu\text{m}$ 左右(參照非專利文獻 9)。自如此薄之覆蓋層側入射記錄再生光之原因在於，該用以聚焦之物鏡係使用較習知高之開口數(NA(開口數)，通常為 $0.7\sim 0.9$ ，於藍光光碟中為 0.85)。於使用高 NA(開口數)之物鏡時，為減小由覆蓋層之厚度所導致之像差之影響，而要求覆蓋層之厚度為 $100\ \mu\text{m}$ 左右之較薄厚度。採用此種藍光波長記錄、膜面入射層構成之示例已有多數報告(參照非專利文獻 4、專利文獻 13～專利文獻 24)。又，相關技術亦有許多報告(參照非專利文獻 5～非專利文獻 8、專利文獻 25～專利文獻 43)。

非專利文獻 1：「Proceedings of International Symposium on Optical Memory」、(美國)、第 4 卷、1991 年、p. 99-108

非專利文獻 2：「Japanese Journal of Applied Physics」、(日本國)第 42 卷、2003 年、p. 834-840

非專利文獻 3：「Proceedings of SPIE」、(美國)、第

4342 卷、2002 年、p.168-177

非專利文獻 4：「Japanese Journal of Applied Physics）」、(日本國)、第 42 卷、2003 年、p.1056-1058

非專利文獻 5：中島平太郎、小川博共著、「光碟讀本」修訂 3 版、Ohm 公司、平成 8 年、p.168

非專利文獻 6：「Japanese Journal of Applied Physics）」、(日本國)、第 42 卷、2003 年、p.914-918

非專利文獻 7：「Japanese Journal of Applied Physics）」、(日本國)、第 39 卷、2000 年、p.775-778

非專利文獻 8：「Japanese Journal of Applied Physics）」、(日本國)、第 42 卷、2003 年、p.912-914

非專利文獻 9：「光碟分解新書」、日經 Electronics 編、日經 BP 公司、2003 年、第 3 章

非專利文獻 10：藤原裕之著、「橢圓偏光量測術 (Spectroscopic Ellipsometry)」、丸善出版社、平成 15 年、第 5 章

非專利文獻 11：Alphonsus V.Pocius 著、水町浩、小野擴邦譯「黏接劑與黏接技術入門」、日刊工業新聞社、1999

專利文獻 1：日本專利特開平 2-168446 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 2-187939 號公報

專利文獻 3：日本專利特開平 3-52142 號公報

專利文獻 4：日本專利特開平 3-63943 號公報

專利文獻 5：日本專利特開平 2-87339 號公報

- 專利文獻 6：日本專利特開平 2-132656 號公報
- 專利文獻 7：日本專利特開昭 57-501980 號公報
- 專利文獻 8：國際公開 01/74600 號手冊
- 專利文獻 9：日本專利特開 2002-301870 號公報
- 專利文獻 10：日本專利特開平 3-54744 號公報
- 專利文獻 11：日本專利特開平 3-22224 號公報
- 專利文獻 12：日本專利特開平 4-182944 號公報
- 專利文獻 13：日本專利特開 2003-331465 號公報
- 專利文獻 14：日本專利特開 2001-273672 號公報
- 專利文獻 15：日本專利特開 2004-1375 號公報
- 專利文獻 16：日本專利特開昭 59-19253 號公報
- 專利文獻 17：日本專利特開平 8-138245 號公報
- 專利文獻 18：日本專利特開 2004-30864 號公報
- 專利文獻 19：日本專利特開 2001-273672 號公報
- 專利文獻 20：日本專利特開 2002-245678 號公報
- 專利文獻 21：日本專利特開 2001-155383 號公報
- 專利文獻 22：日本專利特開 2003-303442 號公報
- 專利文獻 23：日本專利特開 2002-367219 號公報
- 專利文獻 24：日本專利特開 2003-16689 號公報
- 專利文獻 25：日本專利特開平 5-128589 號公報
- 專利文獻 26：日本專利特開平 5-174380 號公報
- 專利文獻 27：日本專利特開平 6-4901 號公報
- 專利文獻 28：日本專利特開 2000-43423 號公報
- 專利文獻 29：日本專利特開 2001-287466 號公報

- 專利文獻 30：日本專利特開 2003-266954 號公報
專利文獻 31：日本專利特開平 9-277703 號公報
專利文獻 32：日本專利特開平 10-26692 號公報
專利文獻 33：日本專利特開 2000-20772 號公報
專利文獻 34：日本專利特開 2001-155383 號公報
專利文獻 35：日本專利特開平 11-273147 號公報
專利文獻 36：日本專利特開平 11-25523 號公報
專利文獻 37：日本專利特開 2003-217173 號公報
專利文獻 38：日本專利特開 2004-86932 號公報
專利文獻 39：日本專利特開 2004-98542 號公報
專利文獻 40：日本專利特開 2004-160742 號公報
專利文獻 41：日本專利特開 2003-217177 號公報
專利文獻 42：國際公開 03/003361 號手冊
專利文獻 43：日本專利特表 2005-504649 號公報

【發明內容】

（發明所欲解決之問題）

然而，先前所開發之膜面入射型相變化型媒體中，於自入射光側所見之覆蓋層溝槽部上形成有記錄跡。此意味著若自入射光側觀察，則與向習知之基板上之基板溝槽部進行記錄相同，可以與 CD-RW、DVD-RW 大致相同之層構成而實現，實際上可獲得良好之特性。

另一方面，以色素為主成分之記錄層、尤其於塗佈型之情形時，不易向覆蓋層溝槽部進行記錄。其原因在於，通常基板上之旋塗中，於基板上之溝槽部易於積存色素。即

使將適當膜厚之色素塗佈於基板溝槽間部，通常因於基板溝槽部亦積存有相當量的色素，故形成於覆蓋層溝槽部之記錄訊坑(記錄跡)亦易於突出至覆蓋層溝槽間部，因此無法堵住串擾變大之軌距，高密度化受到限制。

然而，於上述習知技術文獻中，大部分如習知般，主要著眼於藉由向自入射光側觀察較近側之覆蓋層溝槽部進行記錄而使反射光強度降低。或者，不考慮因溝槽部之階差而使反射光之相位變化，而僅注目於平面狀態下所產生之反射率降低。或者，以利用儘量不使用相位差之平面狀態下之反射率變化為前提。在如此之前提條件下，無法解決覆蓋層溝槽部記錄中之串擾問題，因此無法適用於藉由塗佈溶液所進行之形成記錄層之製程。難以有效地活用相位變化來實現向覆蓋層溝槽間部之良好記錄特性。尤其，於記錄跡長調變記錄中，尚無相對於自最短記錄跡長至最長記錄跡長之總記錄跡長，具有可實用之記錄功率餘裕、且實現了良好抖動(Jitter)特性之例子。

如此，現狀為尚未發現與習知之 CD-R、DVD-R 相匹敵之高性能、低成本之具有以色素為主成分的記錄層之對應藍光雷射之膜面入射型可記錄光記錄媒體。

本發明者等人對具有以色素為主成分之記錄層之對應藍光雷射的膜面入射型媒體進行潛心研究。結果發現，若將距記錄再生光束入射至上述覆蓋層之面較遠之側的引導溝槽部設為記錄溝槽部，且使形成於該記錄溝槽部之記錄訊坑部之反射光強度高於該記錄溝槽部中之未記錄時

之反射光強度，則可獲得具有良好記錄特性之膜面入射型媒體（關於此種膜面入射型光記錄媒體之詳細說明，參照國際公開第 WO2006/009107 號手冊（國際專利申請案 PCT/JP2005/013145 號說明書））。

而且，基於上述知識見解進一步進行研究，結果可知，為獲得更加良好之抖動特性，必須進行進一步改良。

本發明係為解決此種問題而成者。

即，本發明之目的在於提供一種極高密度之光記錄媒體，其抖動特性優良，且具有良好之記錄再生特性。

（解決問題之手段）

本發明者等人鑒於上述問題而進行了潛心研究，結果發現，於具有以色素為主成分之記錄層之對應藍光雷射的膜面入射型光記錄媒體中，藉由在以 Ag 為主成分之具有光反射功能之層與記錄層之間設置中間層，則可獲得更加良好之抖動特性。

即，本發明為具有以下主旨者。

（1）一種光記錄媒體，其特徵在於，具備

形成有引導溝槽之基板；以及

於上述基板上，依次具備以 Ag 為主成分之具有光反射功能之層、含有於未記錄狀態下對記錄再生光波長具有光吸收功能之色素為主成分的記錄層、與可透射入射至上述記錄層之記錄再生光的覆蓋層；

於上述具有光反射功能之層與上述記錄層之間設置有中間層；

上述中間層係含有選自由 Ta、Nb、V、W、Mo、Cr、及 Ti 所組成之群中之至少一種元素。

(2)如上述第(1)項之光記錄媒體，其中，上述中間層之膜厚為 1 nm 以上、15 nm 以下。

(3)如上述第(1)項之光記錄媒體，其中，上述以 Ag 為主成分之具有光反射功能之層的膜厚為 30 nm 以上、90 nm 以下。

(4)如上述第(1)～(3)項中任一項之光記錄媒體，其中，於將距聚焦上述記錄再生光而獲得之記錄再生光束所入射至覆蓋層之面較遠之側的引導溝槽部設為記錄溝槽部時，形成於上述記錄溝槽部之記錄訊坑部之反射光強度，高於該記錄溝槽部中之未記錄時之反射光強度。

(5)如上述第(4)項之光記錄媒體，其中，上述記錄溝槽部之未記錄時之記錄層的膜厚為 5 nm 以上、70 nm 以下。

(6)如上述第(4)項或(5)項之光記錄媒體，其中，上述記錄溝槽部間之未記錄時之記錄層膜厚為 10 nm 以下。

(7)如上述第(1)～(6)項中任一項之光記錄媒體，其中，上述記錄再生光之波長 λ 為 350 nm 以上、450 nm 以下。

(8)如上述第(1)～(7)項中任一項之光記錄媒體，其中，於上述記錄層與上述覆蓋層之間具有界面層，該界面層係防止該記錄層之材料與該覆蓋層之材料混合。

(9)如上述第(8)項之光記錄媒體，其中，上述界面層之厚度為 1 nm 以上、50 nm 以下。

(發明效果)

根據本發明，可獲得具有良好抖動特性之極高密度的光記錄媒體。

【實施方式】

以下使用實施形態具體說明本發明。然而，本發明並非藉由以下所列舉之實施形態而進行任何限定，於本發明之主旨範圍內可實施各種變形。

圖 2 係說明本實施形態所應用之具有以色素為主成分之記錄層之膜面入射構成的可記錄媒體(光記錄媒體 20)之圖。

本實施形態中，於形成有引導溝槽之基板 21 上具有依次積層有如下者之構造：至少以 Ag 為主成分之具有反射功能之層(反射層 23)；中間層 30；以於未記錄(記錄前)狀態下對記錄再生光具有吸收之色素為主成分之具有光吸收功能的記錄層 22；以及覆蓋層 24；記錄再生係自覆蓋層 24 側入射經由物鏡 28 而聚光之記錄再生光束 27。即，作成「膜面入射構成」(亦稱為 Reverse stack(反向堆疊))。

以下，將以 Ag 為主成分之具有反射功能之層簡稱為「反射層 23」，將以色素為主成分之具有光吸收功能之記錄層簡稱為「記錄層 22」。如上所示，將使用圖 1 所說明之習知構成稱為「基板入射構成」。

當將記錄再生光束 27 入射至膜面入射構成之覆蓋層 24 側時，為實現高密度記錄，通常使用 $NA(\text{開口數})=0.6\sim$

0.9 左右之高 NA(開口數)之物鏡。

記錄再生光波長 λ 常使用自紅色至藍紫色波長(350 nm ~ 600 nm 左右)。進而，為實現高密度記錄，較佳係使用 350 nm ~ 450 nm 之波長域，但並非限定於此。

本實施形態中，較佳係以如下方式進行記錄(「Low to High(低至高)」記錄，以下有時稱為「LtoH」記錄)：將圖 2 中自記錄再生光束 27 入射至覆蓋層 24 之入射面(記錄再生光束入射之面 29)觀看較遠側之引導溝槽部(距記錄再生光束所入射之面較遠之側的引導溝槽部)設為記錄溝槽部，且使形成於記錄溝槽部上之記錄訊坑部之反射光強度高於記錄溝槽部之未記錄時的反射光強度。其主要機制為，藉由上述記錄訊坑部之反射光之相位變化而使反射光強度增加。即，利用記錄溝槽部之反射光之往復光路長於記錄前後的變化。

此處，膜面入射型光記錄媒體 20 中，將距記錄再生光束 27 入射至覆蓋層 24 之面(記錄再生光束所入射之面 29)較遠之引導溝槽部(與基板 21 之溝槽部一致)稱為覆蓋層溝槽間部(in-groove，內溝槽)25，將距記錄再生光束 27 所入射之面 29 較近之引導溝槽間部(與基板 21 之溝槽間部一致)稱為覆蓋層溝槽部(on-groove，外溝槽)26(on-groove、in-groove 之說法係根據非專利文獻 3)。

更具體而言，藉由以下改良，可實現較適合於本發明之態樣。

(1)形成深溝槽，以使來自未記錄狀態之覆蓋層溝槽間部之反射光與來自覆蓋層溝槽部之反射光之相位的差 Φ 約為 $\pi/2 \sim \pi$ ，且設置以色素為主成分之非常薄之記錄層 22，該記錄層 22 於覆蓋層溝槽間部(in-groove)上之膜厚薄於該溝槽深，另一方面於覆蓋層溝槽部(on-groove)上之膜厚幾乎為 0。將記錄再生光束自覆蓋層側照射至該覆蓋層溝槽間部，使該記錄層產生變質，主要藉由相位變化而使反射光強度增加，藉此形成記錄訊坑。於膜面入射構造中，相較於習知之 on-groove、「HtoL」記錄，塗佈型色素媒體之性能將被大幅改善。又，可進行串擾小且軌距密度高(例如 $0.2 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$)之記錄。又，易於形成此種高軌距之溝槽。

(2)作為記錄層 22，利用未記錄狀態下折射率比較低(例如折射率為 $1.3 \sim 1.9$)、消光係數比較高(例如消光係數為 $0.3 \sim 1$)之主成分色素，並藉由進行記錄，而於反射面之記錄再生光入射側形成折射率降低之記錄訊坑部。藉此，通過記錄訊坑部之記錄再生光之光路長將發生較記錄前短的相位變化。即，光學性地產生記錄溝槽部深度變淺之變化，反射光強度增加。

相較於使用習知色素記錄層之記錄媒體，亦可使折射率較低，增加主吸收帶與記錄再生光波長之相對關係的自由度，尤其，使適合於記錄再生光波長 400 nm 附近之記錄的色素選擇範圍增加。

(3)對於記錄訊坑部之折射率降低，亦可利用於記錄層

22 內部或者其界面部形成空洞。又，較佳係記錄層 22 配合於覆蓋層 24 方向上隆起變形而使用，於覆蓋層 24 之至少記錄層 22 側形成柔軟之變形促進層以促使上述變形，上述變形促進層係含有玻璃轉移點在室溫以下之黏著劑等。藉此，藉由記錄而使如反射光強度增加般之相位變化之方向整合中（不存在記錄信號波形之變形）。且，即使依比較小之折射率變化亦可增大相位變化量（記錄信號振幅）。進而，亦可結合藉由記錄層之消光係數之減少及平面狀態下所產生之反射率變化而導致之反射光強度之增加來使用。

如上所述，可實現一種光記錄媒體，其包括：形成有引導溝槽之基板；以及於上述基板上至少依次包括具有光反射功能之層、中間層、含有以於未記錄狀態下對記錄再生光波長具有光吸收功能之色素為主成分之記錄層、以及對上述記錄層入射記錄再生光之覆蓋層，當將距聚焦上述記錄再生光而獲得之記錄再生光束入射至上述覆蓋層之面較遠之側的引導溝槽部設為記錄溝槽部時，形成於上述記錄溝槽部之記錄訊坑部之反射光強度，將高於該記錄溝槽部之未記錄部之反射光強度。即，上述光記錄媒體具有自該記錄訊坑部獲得高調變度且無變形之「LtoH」之記錄信號之極性的特徵。

關於使用此種記錄方式之光記錄媒體，本發明者等人已於國際公開第 W02006/009107 號手冊之說明書中進行了說明，此處摘錄要點而進行以下說明。

以下，以複折射率 $n_d^* = n_d - i \cdot k_d$ 表示於記錄再生光波長 λ 中之記錄層之未記錄狀態(記錄前)的光學特性。此處，將實部 n_d 稱為折射率，將虛部 k_d 稱為消光係數。於記錄後之記錄訊坑部中， n_d 變化為 $n_d' = n_d - \delta n_d$ ， k_d 變化為 $k_d' = k_d - \delta k_d$ 。

進而，對說明本說明書中所使用之反射率與反射光強度的 2 個用語之區別。

所謂反射率係指平面狀態下 2 種光學特性不同之物質間所產生之光之反射中，反射能量光強度相對於入射能量光強度之比例。即使記錄層為平面狀，若光學特性變化，則反射率亦變化。

另一方面，反射光強度係指經由所聚焦之記錄再生光束與物鏡而讀取記錄媒體面時，返回至檢波器上之光之強度。

於 ROM 媒體中，訊坑部、未記錄部(訊坑周邊部)係由同一反射層所覆蓋，故反射層之反射率於訊坑部、未記錄部為相同。另一方面，因訊坑部所產生之反射光與未記錄部之反射光的相位差，而可藉由干涉效果看出於記錄訊坑部中反射光強度產生變化(通常看出降低)。

此種干涉效果，於局部性形成有記錄訊坑、且於記錄再生光束徑內部包含有記錄訊坑部及其周邊之未記錄部時，記錄訊坑部與周邊部之反射光將因相位差而產生干涉。

另一方面，於記錄訊坑部產生一些光學變化之可記錄媒

0.1 左右，於獲得未記錄狀態下之 ROM 相容之高反射率方面較佳。

又，記錄層 22 之膜厚較佳係設為較厚之 50 nm~100 nm。其原因在於，若記錄層 22 不具有該程度之厚度，則大部分光將通過記錄層 22 內，無法產生充分之反射光強度變化以及形成訊坑所必須之光吸收。如此，較厚之色素記錄層中僅輔助性地使用藉由訊坑部之變形而產生之局部性相位變化。

然而，於上述 ROM 媒體中，認為並無記錄訊坑部之局部性折射率變化，而僅檢測到「因相位差而導致之反射光強度變化」。為獲得良好之記錄品質，於記錄訊坑中之反射光強度變化係由上述 2 種反射光強度變化混合引起時，較理想係強化組合兩者。所謂強化組合 2 種反射光強度變化，係指使各自所產生之反射光強度之變化方向、即反射光強度增加或降低一致。

如上所述之記錄層之折射率降低，於「平面狀態之反射光強度變化」中，將導致反射率之降低、進而導致反射光強度之降低。於習知之 CD-R、DVD-R 中，如上所述般該折射率變化可為 1 以上，故「平面狀態之反射光強度變化」所導致之反射率降低將佔據記錄信號振幅之相當部分。因此，基本上將藉由記錄而使反射率降低。

又，進行了輔助性地使用之記錄訊坑部之「因相位差而導致之反射光強度變化」之方向將有助於反射率降低的各種研討。

另一方面，因記錄層色素之分解而導致之消光係數之降低，係與反射率增加相關聯，且更使信號振幅降低，故較佳係使消光係數之變化減小。進而，為使記錄前反射率提高至與 ROM 媒體同程度，較佳係使記錄前之記錄層之消光係數減小。由此，意圖使消光係數通常減小至 0.3 以下、較佳減小至 0.2 以下之程度。

繼而，定義反射基準面。將成為主反射面之中間層之記錄層側界面(表面)作為反射基準面。所謂主反射面係指對再生反射光起作用之比例為最高之反射界面。

於表示本實施形態所應用之光記錄媒體 20 之圖 2 中，主反射面係位於記錄層 22 與中間層 30 之界面上。其原因在於，本實施形態所應用之光記錄媒體 20 中，作為對象之記錄層 22 比較薄，且其吸收率較低，故大部分之光能量僅通過記錄層 22 而可到達記錄層 22 與中間層 30 之邊界。

再者，此外亦存在可產生反射之界面，再生光之反射光強度由來自各界面之反射光強度與相位之整體作用來決定。本實施形態所應用之光記錄媒體 20 中，主反射面之反射作用為大部分，因此亦可僅考慮由主反射面所反射之光之強度與相位。因此，將主反射面設為反射基準面。

本實施形態中，首先，較佳係於圖 2 中，於覆蓋層溝槽間部 25 上形成訊坑(記錄跡)。其原因在於，主要係利用以易於進行製造之旋塗法(塗佈法)而形成之記錄層 22。即，利用塗佈法，儘管自然地使覆蓋層溝槽間部(基板溝

同一符號表示。又，關於圖 2 中所示之要素之一部分，圖 3(a)、(b)中將其代表符號省略。

具體而言，圖 3(a)係包含記錄前之記錄訊坑之剖面圖，圖 3(b)係包含記錄後之記錄訊坑之剖面圖。以下，將形成有記錄訊坑之側之溝槽乃至溝槽間部稱為「記錄溝槽部」，將其之間稱為「記錄溝槽間部」。即，於表示本發明之較佳態樣之圖 3(a)、(b)中，覆蓋層溝槽間部 25 為「記錄溝槽部」，覆蓋層溝槽部 26 成為「記錄溝槽間部」。

● 首先，當求出記錄溝槽部之反射光與記錄溝槽間部之反射光之相位差時，以 A-A' 來定義相位之基準面。於表示未記錄狀態之圖 3(a)中，A-A' 對應於記錄溝槽間部中之記錄層 22/覆蓋層 24 之界面。另一方面，於表示記錄後狀態之圖 3(b)中，A-A' 對應於記錄溝槽間部中之記錄層 22/覆蓋層 24 之界面。較 A-A' 面更前之側(入射側)，不會因光路而產生光學上之差。又，如圖 3(a)所示，以 B-B' 來定義記錄前之記錄溝槽部中之反射基準面，以 C-C' 來定義記錄前之覆蓋層 24 之記錄溝槽部底面(記錄層 22/覆蓋層 24 之界面)。

將記錄前之記錄溝槽部之記錄層厚度設為 d_G ，將記錄溝槽間部之厚度設為 d_L ，將反射基準面之記錄溝槽部與記錄溝槽間部之階差設為 d_{GL} ，將基板 21 表面之記錄溝槽間部之階差設為 d_{GLS} 。雖根據反射層 23 及中間層 30 於記錄溝槽部與記錄溝槽間部之覆蓋情形，但通常反射層 23 及中間層 30 於記錄溝槽部與記錄溝槽間部為大致相同之膜

厚，直接反映基板 21 表面之階差，因此 $d_{GL} = d_{GLS}$ 。

將基板 21 之折射率設為 n_s ，將覆蓋層 24 之折射率設為 n_c 。

藉由形成記錄訊坑而通常產生以下變化。於記錄訊坑部 25p 中，記錄層 22 之折射率自 n_d 變化為 $n_d' = n_d - \delta n_d$ 。

又，於記錄訊坑部 25p 中，於記錄層 22 之入射側界面上，記錄層 22 之材料與覆蓋層 24 之材料之間產生混合，形成混合層。

進而，記錄層 22 產生體積變化，反射基準面(記錄層 22/中間層 30 之界面)之位置移動。又，通常，可忽略作為有機物之基板 21 之材料與作為金屬之反射層 23 之材料之間所形成的混合層。

再者，以下之揭示中，關於兩層之間之關係，有時以「/」隔開且一併表示該兩層之名稱。例如所謂「記錄層/中間層之界面」係表示記錄層與中間層之界面。

因此，於記錄層 22/覆蓋層 24(圖 2)之間產生記錄層 22 之材料與覆蓋層 24 之材料的混合，形成厚度為 d_{mix} 之混合層 25m。又，將混合層 25m 之折射率設為 $n_c' = n_c - \delta n_c$ (圖 3(b))。

此時，記錄層 22/覆蓋層 24 之界面以 C-C' 為基準，記錄後僅移動 d_{bmp} 。再者，如圖 3(b)所示， d_{bmp} 係將向記錄層 22 內部移動之方向設為正。相反，若 d_{bmp} 為負，則意味著記錄層 22 超過 C-C' 面而膨脹。又，若於記錄層 22/覆蓋層 24 之間設置有阻礙兩者混合之界面層時，則將為

$d_{mix} = 0$ 。其中，可藉由記錄層 22 之體積變化而產生 d_{bnp} 之變形。伴隨不產生色素混合時之基板 21 或者覆蓋層 24 之 d_{bnp} 變形的折射率變化之影響小到可忽略之程度。

另一方面，將以記錄前之反射基準面之位置 B-B' 為基準之記錄溝槽部之反射基準面的移動量設為 d_{pit} 。再者，如圖 3(b)所示， d_{pit} 係將記錄層 22 收縮之方向(反射基準面向記錄層 22 內部移動之方向)設為正。相反，若 d_{pit} 為負，則意味著記錄層 22 超過 B-B' 面而膨脹。記錄後之記錄層 22 之膜厚 d_{Ga} 以下述式(1)表示。

$$d_{Ga} = d_G - d_{pit} - d_{bnp} \quad \text{式(1)}$$

再者， d_{GL} 、 d_G 、 d_L 、 d_{mix} 、 n_d 、 n_c 、 n_s 及 d_{Ga} ，根據其定義及物理特性，均不取負值

作為如此之記錄訊坑之模型化、或以下所述之相位之估算方法，使用眾所周知之方法(非專利文獻 1)。

於記錄前與記錄後，求出相位之基準面 A-A' 上之記錄溝槽部與記錄溝槽間部的再生光(反射光)之相位差。將記錄前之記錄溝槽部與記錄溝槽間部之反射光之相位差設為 Φb ，將記錄後之記錄訊坑部 25p 與記錄溝槽間部之反射光之相位差設為 Φa ，且總稱為 Φ 。該等 Φa 及 Φb 均藉由下述式(2)及式(3)而定義。

$$\Phi = \Phi b \text{ 或者 } \Phi a$$

$$= (\text{記錄溝槽間部之反射光相位}) - (\text{記錄溝槽部(記錄後包含訊坑部)之相位}) \quad \text{式(2)}$$

$$\Phi = \Phi b \text{ 或者 } \Phi a$$

$$= (2\pi / \lambda) \cdot 2 \cdot$$

{(記錄溝槽間部光路長) - (記錄溝槽部(記錄後包含訊坑部)之光路長)} \quad \text{式(3)}

此處，於式(3)中乘以係數 2 係因考慮到往復光路長。

於圖 3(a)、(b)中，下述式(4)及式(5)成立。

$$\begin{aligned} \Phi b &= (2\pi / \lambda) \cdot 2 \cdot \{n_d \cdot d_L - [n_d \cdot d_G + n_c \cdot (d_L + d_{GL} - d_G)]\} \\ &= (4\pi / \lambda) \cdot \{(n_c - n_d) \cdot (d_G - d_L) - n_c \cdot d_{GL}\} \quad \text{式(4)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi a &= (2\pi / \lambda) \cdot 2 \cdot \{(n_d \cdot d_L - [n_c \cdot (d_L + d_{GL} - d_G + d_{bmp} - d_{mix}) \\ &\quad + (n_d - \delta n_d) \cdot (d_G - d_{pit} - d_{bmp}) + (n_c - \delta n_c) \cdot d_{mix}]\} \\ &= \Phi b + \Delta \Phi \quad \text{式(5)} \end{aligned}$$

其中， $\Delta \Phi$ 由下述式(6)表示。

$$\Delta \Phi = (4\pi / \lambda) \{(n_d - n_c) \cdot d_{bmp} + n_d \cdot d_{pit} + \delta n_c \cdot d_{mix} + \delta n_d \cdot (d_G - d_{pit} - d_{bmp})\} \quad \text{式(6)}$$

又，自入射側觀察時記錄溝槽部較記錄溝槽間部位於更內側，因此 $\Phi b < 0$ 。

$\Delta \Phi$ 係藉由記錄而產生之訊坑部之相位變化。

因 $\Delta \Phi$ 而產生之信號之調變度 m 為

$$m \propto 1 - \cos(\Delta \Phi) = \sin^2(\Delta \Phi / 2) \quad \text{式(7)}$$

$$\doteq (\Delta \Phi / 2)^2 \quad \text{(8)}。$$

再者，最右邊之(8)係 $\Delta \Phi$ 較小時之近似值。

若 $|\Delta \Phi|$ 較大則調變度增大，通常因記錄而導致之相位變化 $|\Delta \Phi|$ 於 0 至 π 之間，通常於 $\pi/2$ 左右以下。實際上，以習知之 CD-R、DVD-R 為代表之習知之色素系記錄層中，並未報告如此大之相位變化。

又，如上所述，於藍光波長域中，因色素之一般特性，進而存在相位變化變小之傾向。另一方面， $|\Delta \Phi|$ 超過 π 之變化，將有可能使記錄前後推挽之強制產生反相，且有可能使推挽信號之變化過大，有時不利於維持循軌伺服之穩定性。

圖 4 係說明記錄溝槽部及記錄溝槽間部之相位差與反射光強度之關係的圖。

圖 4 表示 $|\Phi|$ 與記錄前後之記錄溝槽部之反射光強度之關係。此處，為便於說明，忽略記錄層 22 之吸收影響。於圖 3(a)、(b)之構成中，因通常 $\Phi_b < 0$ ，故 $\Delta \Phi < 0$ 之情形係圖 4 之 $|\Phi|$ 增加之方向。即，相當於將圖 4 中之橫軸乘以 (-1) 。由此，表示 $|\Phi_b|$ 增加而成為 $|\Phi_a|$ 之情形。

若將平面狀態 ($d_{GL} = 0$) 下之記錄溝槽部之反射率設為 R_0 ，則伴隨著 $|\Phi|$ 增大，因記錄溝槽部與記錄溝槽間部之反射光之相位差 Φ_b 而產生干涉效果，反射光強度降低。並且，若相位差 $|\Phi|$ 等於 π (半波長)，則反射光強度成為極小值。進而，若 $|\Phi|$ 增大至超過 π ，則反射光強度轉為增加，且於 $|\Phi| = 2\pi$ 時成為極大值。

此處，推挽信號強度，於相位差 $|\Phi|$ 為 $\pi/2$ 時成為最大，於相位差 $|\Phi|$ 為 π 時成為極小且極性反相。其後，再次增加、減少，於相位差 $|\Phi|$ 為 2π 時推挽信號強度為極小且極性再次反相。以上之關係，與使用相位訊坑之 ROM 媒體中訊坑部之深度 (相當於 d_{GL}) 與反射率之關係完全相同 (非專利文獻 5)。

以下說明推挽信號。

圖 5 係用以說明檢測記錄信號(和信號)與推挽信號(差信號)之四分割檢波器之構成的圖。

四分割檢波器係由 4 個獨立之光檢波器而構成，且將 4 個光檢波器各自之輸出設為 I_a 、 I_b 、 I_c 、 I_d 。來自圖 5 之記錄溝槽部及記錄溝槽間部之 0 次繞射光及 1 次繞射光由四分割檢波器接收，並被轉換為電信號。根據來自四分割檢波器之信號，可獲得由下述式(9)及式(10)所表示之運算輸出。

$$I_{\text{sum}} = (I_a + I_b + I_c + I_d) \quad \text{式(9)}$$

$$I_{\text{PP}} = (I_a + I_b) - (I_c + I_d) \quad \text{式(10)}$$

又，圖 6(a)、(b)係表示實際上一面橫穿多個溝槽部、溝槽間部一面使所獲得之輸出信號通過低通濾波器(截止頻率 30 kHz 左右)後所檢測出之信號的圖。

於圖 6(a)、(b)中， $I_{\text{sum}_{p-p}}$ 係 I_{sum} 信號於 peak-to-peak(峰間)之信號振幅， $I_{\text{PP}_{p-p}}$ 係推挽信號於 peak-to-peak 之信號振幅。所謂推挽信號強度係指 $I_{\text{PP}_{p-p}}$ ，與推挽信號自身(I_{PP})區別開來。

循軌伺服係以圖 6(b)之推挽信號(I_{PP})作為誤差信號而進行回饋、伺服。

於圖 6(b)中，使例如 I_{PP} 信號之極性自+變化為-之 0 交叉點對應於記錄溝槽部中心，並使 I_{PP} 信號之極性自-變化為+之 0 交叉點對應於記錄溝槽間部，此時所謂推挽之極性反相係指該符號之變化相反。當符號相反時，將產

生如下不良情形，即本打算對記錄溝槽部進行伺服（即，將聚光光點照射至記錄溝槽部），卻將伺服施加至記錄溝槽間部。

對記錄溝槽部進行伺服時之 I_{sum} 信號為記錄信號，於本實施形態中表示記錄後所增加之變化。

此處，由下述式(11)所表示之運算輸出被稱為規格化推挽信號強度(IPP_{actual})。

$$\begin{aligned} IPP_{actual} &= [\{ (I_a + I_b)(t) - (I_c + I_d)(t) \} / \\ &\quad \{ (I_a + I_b)(t) + (I_c + I_d)(t) \}]_{p-p} \\ &= \{ IPP(tb) / I_{sum}(tb) \} - \\ &\quad \{ IPP(ta) / I_{sum}(ta) \} \end{aligned} \quad \text{式(11)}$$

（此處， t_a 係 IPP 為最小值時之時間， t_b 係 IPP 為最大值時之時間。）

實際上用以光記錄再生裝置進行循軌伺服之推挽信號常常是使用根據 I_{sum} 、 IPP 之值而計算出之信號、即規格化推挽信號。

根據上述式(7)亦可知，如圖 4 所示之相位差與反射光強度之關係為週期性。記錄前後之 $|\Phi|$ 之變化、即 $|\Delta\Phi|$ ，於以色素為記錄層之主成分之光記錄媒體中，通常較 $(\pi/2)$ 程度小。相反，於本實施形態中，因記錄而導致之 $|\Phi|$ 之變化，即使最大亦為 π 以下。因此，可視需要，使記錄層膜厚適當地變薄。

此處，自相位基準面 A-A' 觀察，藉由形成記錄訊坑部 25p 而使記錄溝槽部之反射光之相位（或者光路長）小於記

錄前之相位時(相位較記錄前滯後之情形)、即 $\Delta \Phi > 0$ 時，自入射側觀察，反射基準面之光學上距離(光路長)減少，且靠近光源(或者相位之基準面 A-A')。因此，於圖 3(a)、(b)中，具有與使記錄溝槽部之反射基準面移動至上方(d_{GL} 減少)同等之效果，結果為，記錄訊坑部 25p 之反射光強度增加。

另一方面，自相位基準面 A-A' 觀察，記錄訊坑部 25p 之反射光之相位(或者光路長)大於記錄前之相位之情形時(相位較記錄前滯後之情形)、即 $\Delta \Phi < 0$ 之情形時，自入射側觀察，反射基準面之光學上距離(光路長)增加，且遠離光源(或者相位基準面 A-A')。於圖 3(a)、(b)中，具有與使記錄溝槽部之反射基準面移動至下方(d_{GL} 增加)同等之效果，結果為，記錄訊坑部 25p 之反射光強度減少。此處，將記錄訊坑部之反射光強度於記錄後減少或增加、即反射光強度之變化方向稱為記錄(信號)之極性。

因此，若於記錄訊坑部 25p 產生 $\Delta \Phi > 0$ 之相位變化，則較佳係於圖 3(a)、(b)之記錄溝槽部，利用藉由記錄而使反射光強度增加「LtoH」記錄之極性。另一方面，若於記錄訊坑部 25p 產生 $\Delta \Phi < 0$ 之相位變化，則較佳係於圖 3(a)、(b)之記錄溝槽部，利用「HtoL」記錄之極性。

< 相位變化 $\Delta \Phi$ 之符號與記錄之極性之較佳態樣 >

於記錄訊坑部 25p 中，可同時產生光學上記錄層 22 之折射率變化或因變形而導致之相位變化(即，有助於考慮到相位差之反射光強度之變化)、與因折射率變化而導致

之平面狀態下之反射光強度的變化(即，未考慮到相位差之反射光強度之變化)，較佳係使該等變化之方向一致。即，記錄信號之極性為固定，並不依賴於記錄功率、或記錄訊坑之長度、大小，故較佳係使各個反射光強度變化一致。

此處，當考慮到於記錄層內或其鄰接之界面易於產生空洞之情形時，對空洞內 $n_d' = 1$ 且看作折射率降低等情形進行綜合考慮時，於圖 3(a)、(b)之記錄媒體中，較佳係 $\Delta \Phi > 0$ 之相位變化、即「LtoH」記錄之極性。

又，為使各相位變化之方向一致，較佳係易於控制各相位變化。

例如，較佳係於記錄層入射側界面設置界面層等以使 $d_{mix} = 0$ 。因 d_{mix} 而產生之相位差變化不會太大，不僅難以有效地利用，亦難以控制其厚度。即，較佳係於記錄層入射側界面設置界面層等以使 $d_{mix} = 0$ 。

關於變形，較佳係集中於一處，且限定於一個方向。其原因在於，相較於多個變形部位，而可更準確地對一處之變形部位進行控制，由此可易於獲得良好之信號品質。

此處，預先對成為 $\Delta \Phi > 0$ 之相位變化與推挽信號之關係加以考察。

根據對習知之 CD-R 或 DVD-R 之類推，於對覆蓋層溝槽部 26 進行「HtoL」記錄之情形時，為使推挽信號之極性不反相，而限於如下者，即設為如往復光路長大於 1 個波長般之深溝槽階差(稱為「深溝槽」)，或者設為如使推挽

信號勉強地輸出般之溝槽階差(稱為「淺溝槽」)。

於深溝槽之情形時，利用圖 4 之箭頭 α 之方向之相位變化，使溝槽光學上變深。該情形時，較理想的是作為箭頭之起始點之溝槽之深度於 400 nm 前後的藍光波長中為 100 nm 左右。如上所述，於窄軌距之狀態下成形時易於產生不良轉印，且難以量產。又，即使獲得所期望之溝槽形狀，因溝槽壁微小之表面粗糙度而導致之雜訊亦易於混入信號中。進而，難以及於溝槽之底部及側面之壁上均勻地形成反射層 23，且反射層 23 自身對溝槽壁之密著性亦較差，易於產生剝離等劣化。如此，若以使用「深溝槽」之習知方式且利用 $\Delta\Phi > 0$ 之相位變化來進行「HtoL」記錄，則難以縮短軌距。

另一方面，於淺溝槽之情形時，於圖 4 之 $|\Phi| = 0 \sim \pi$ 之間之斜面上使用箭頭 β 之方向之相位變化，並使溝槽光學上變深，藉此成為「HtoL」記錄。若欲獲得與未記錄狀態相當之程度之推挽信號強度，則溝槽深於藍光波長下為 20 nm $\sim$ 30 nm 左右。於如此狀態下形成記錄層 22 時，與平面狀態相同，易於在記錄溝槽部(該情形時為覆蓋層溝槽部 26)與溝槽間部形成同等之記錄層膜厚，記錄訊坑易於自記錄溝槽部突出，且來自記錄訊坑之繞射光漏入鄰接記錄溝槽內，使串擾變得非常大。同樣，以習知之方式且利用 $\Delta\Phi > 0$ 之相位變化來進行「HtoL」記錄時，難以縮短軌距。

本發明者們為克服上述問題，對膜面入射型色素媒體、

尤其係具有塗佈型記錄層之媒體進行了研究。其結果發現，對於膜面入射型色素媒體而言較佳之構成，並非為獲得習知之使用「深溝槽」之「HtoL」記錄的極性者，而是獲得圖 4 中箭頭 γ 之方向之相位變化、即，使用後述之「中間溝槽」之「LtoH」記錄之極性的信號者。

即，一種光記錄媒體，其係自覆蓋層 24 側入射記錄再生光而進行記錄再生之光記錄媒體 20，當將距記錄再生光束 27 入射至覆蓋層 24 之面（記錄再生光束 27 所入射之面 29）較遠之側的引導溝槽部設為記錄溝槽部時，形成於記錄溝槽部之記錄訊坑部之反射光強度大於記錄溝槽部之未記錄時之反射光強度。

習知，於記錄層中使用色素之可記錄媒體之特徵在於，記錄後可獲得與 ROM 媒體同等之記錄信號。因此，記錄後確保再生相容性即可，記錄前無須保持與 ROM 媒體同樣之高反射光強度，記錄後之 H 位準之反射光強度位於 ROM 媒體所規定之反射光強度（ROM 媒體中常常僅稱為反射率）之範圍內即可。「LtoH」記錄之極性決不會與維持與 ROM 媒體之再生相容性相矛盾。

本實施形態中重要的是，上述記錄層折射率之降低、因空洞之形成等而導致訊坑部之折射率降低、以及記錄層 22 內部或其界面之變形，均產生於主反射面即反射層 23 之記錄再生光入射側。進而，於記錄訊坑部中，於中間層/記錄層、及反射層/基板界面上均不產生變形及混合，可簡化支配記錄信號之極性之要素，且可抑制記錄信號波形

之變形故較佳。

如圖 2 及圖 3(a)、(b)所示之膜面入射構成中，當將距記錄再生光束 27 所入射之面 29 較遠之側的引導溝槽部設為記錄溝槽部時，若與習知構成相同應用藉由相位變化之記錄原理，則可利用如 $\Delta\Phi > 0$ 般之相位變化，以此可進行「LtoH」記錄。

因此，首先，較理想的是，藉由形成折射率較上述反射層 23 之入射光側之 n_d 低之部分而使上述記錄訊坑部 25p 的相位變化。而且，於記錄前，為維持各種伺服之穩定性，較佳係維持至少 3%~30%之反射率。

此處所謂未記錄狀態之記錄溝槽部反射率(R_g)係以如下方式而獲得者，即以與圖 2 所示之光記錄媒體 20 相同之構成僅使反射率已知(R_{ref})之反射層成膜，將聚焦光束以焦點對準記錄溝槽部之方式進行照射後所獲得之反射光強度設為 I_{ref} ，且與圖 2 所示之光記錄媒體 20 相同，將聚焦光束照射至記錄溝槽部後所獲得之反射光強度設為 I_s ，此時使 $R_g = R_{ref}(I_s/I_{ref})$ 。同樣，於記錄後，將記錄信號振幅之、與記錄訊坑間(間隔部)之低反射光強度 I_L 對應之記錄溝槽部反射率稱為 R_L ，與記錄訊坑(記錄跡部)之高反射光強度 I_H 對應之記錄溝槽部反射率稱為 R_H 。

以下，當按照習慣，將記錄溝槽部之反射光強度變化量化時，使用該記錄溝槽部反射率來表示。

本實施形態中，為了利用由記錄所導致之相位變化，較佳係提高記錄層 22 自身之透明性。當將記錄層 22 單獨地

形成於透明之聚碳酸酯樹脂基板上時之透射率，較佳係 40%以上，尤佳的是 50%以上，更佳的是 60%以上。若透射率過高則無法充分地吸收記錄光能量，因此較佳係 95%以下，尤佳的是 90%以下。

另一方面，維持如此高透射率可以以下方式大致確認，圖 2 之構成之光碟(未記錄狀態)中，於平坦部(鏡面部)測定平面狀態之反射率 R_0 ，該反射率根據以除記錄層膜厚為 0 以外具有同一構成之光碟於平面狀態下之反射率為基準的相對值，通常為 40%以上，較佳係 50%以上，尤佳的是 70%以上。

(記錄溝槽深度 d_{GL} 、以及記錄溝槽部之記錄層厚度 d_G 與記錄溝槽間部之記錄層厚度 d_L 之較佳態樣)

利用成為 $\Delta\Phi > 0$ 之相位變化，於覆蓋層溝槽間部 25 進行「LtoH」記錄時，訊坑部之溝槽深度光學上變化，故非常依賴於溝槽深度之推挽信號於記錄前後易於變化。尤其成為問題的是，如推挽信號之極性反相般之相位變化。

為進行「LtoH」記錄，且不產生推挽信號之極性變化，較佳係，根據圖 4 中 $0 < |\Phi_b|$ 、 $|\Phi_a| < \pi$ 之斜面上箭頭 γ 方向之相位變化，而利用光學上溝槽變淺之現象。即，於圖 3(a)、(b)中，自相位差基準面 A-A' 觀察，於記錄訊坑部 25p 產生直至記錄溝槽部之反射基準面為止之光路長變短的變化。

又，若考慮推挽信號強度之記錄前後之值，且考慮溝槽之最佳深度時，於使用記錄再生光波長 $\lambda = 350 \sim 450 \text{ nm}$

之藍光波長時，溝槽深 d_{GL} 通常為 30 nm 以上，較佳係 35 nm 以上。另一方面，溝槽深 d_{GL} 通常為 70 nm 以下，較佳係 65 nm 以下，尤佳的是 60 nm 以下。將如此深度之溝槽稱為「中間溝槽」。相較於使用上述「深溝槽」之情形，具有如下優點，即溝槽之形成及反射層向覆蓋層溝槽間部 25 之覆蓋將變得非常容易。

即，本實施形態所應用之光記錄媒體 20 中，較佳係藉由塗佈而形成記錄層 22，且使(溝槽之深度) $>$ (記錄溝槽部記錄層膜厚) $>$ (記錄溝槽間上之記錄層膜厚)。

於溝槽之深度在 30~70 nm 範圍內時，記錄溝槽部之記錄層膜厚較佳係 5 nm 以上，尤佳的是 10 nm 以上。其原因在於，藉由將記錄溝槽部之記錄層膜厚設為 5 nm 以上，可增大相位變化，且可吸收形成記錄訊坑所必需之光能量。另一方面，記錄溝槽部之記錄層膜厚，較佳係未滿 50 nm，尤佳的是 45 nm 以下，更佳的是 40 nm 以下。為了主要使用相位變化，且減少因折射率變化而導致之「平面狀態下之反射率變化」之影響，較理想的是使記錄層 22 如此薄。

如習知之 CD-R 或 DVD-R 般，於未記錄時之折射率為 2.5~3 之高折射率的以色素為主成分之記錄層中，於因記錄而導致 n_d 減少時，有時導致「平面狀態之反射率」降低。於藉由相位差變化而進行「LtoH」記錄時易於成為相反之極性。

進而，使記錄層 22 較薄，可抑制記錄訊坑部之變形過

大、或者突出至記錄溝槽間部。

於覆蓋層溝槽間部形成記錄訊坑之本發明中，使用如上所述之「中間溝槽」深度、及、使基板溝槽間部之記錄層厚度接近 0、使記錄層 22 變薄並封入「中間溝槽」深度之記錄溝槽內，於下述積極地利用記錄訊坑部之空洞形成及向覆蓋層方向之隆起變形時更佳。關於該方面，本發明根據於覆蓋層溝槽部進行記錄，較形成空洞以進行「HtoL」記錄之情形，抑制串擾之效果優良。

如此，可獲得以下優點，即可將記錄訊坑完全封入記錄溝槽內，且可使圖 3(a)、(b)中之記錄訊坑部 25p 之繞射光向鄰接之記錄溝槽之漏入(串擾)非常小。即，向覆蓋層溝槽間部 25 之記錄中取向於「LtoH」記錄，不僅形成 $\Delta\Phi > 0$ 之相位變化與向覆蓋層溝槽間部 25 進行記錄之有利組合，且亦易於獲得更適合於窄軌距化之高密度記錄之構成。

(記錄層折射率、 n_d 、 n_c 、 δn_d 、及、變形量之 d_{bnp} 之較佳態樣)

將記錄層之記錄前後之折射率、覆蓋層之折射率之大小關係、及記錄層 22、覆蓋層 24 附近之變形方向之組合保持於特定關係，可有效防止因記錄跡長而導致之記錄信號之極性(「HtoL」或「LtoH」)反相、或者混合(可獲得微分波形)之現象。

例如，為促進與記錄信號之極性為「LtoH」之相位差一致之變形，較佳係於記錄層 22 之熱變質中產生因熱膨

脹、分解、昇華而導致之體積膨脹壓力。又，較佳係於記錄層 22 與覆蓋層 24 之界面設置界面層，限制上述壓力，以使其不洩漏至其他層。較理想的是，界面層之氣體阻隔性高，且較覆蓋層 24 更易於變形。尤其，若將昇華性強之色素用作主成分，則將易於記錄層 22 之部分局部性地產生體積膨脹壓力。又，同時易於形成空洞，即使以色素為主成分之記錄層單體之折射率變化小，加上空洞形成（可將內部之 n_d' 看作 1）之效果，亦可使記錄層 22 之折射率變化推定部分變大。即，於記錄層 22 之內部或者與其鄰接之層之界面上形成空洞，將於用以使與相位相符之折射率增大之方面較佳，且，考慮到可最高效地產生 $\Delta\Phi > 0$ 之變化，最佳的是藉由空洞內之壓力而產生之記錄層 22 向覆蓋層 24 側之隆起。

< 具體之層構成及材料之較佳態樣 >

以下，關於圖 2 及圖 3(a)、(b)所示之層構成之具體材料、態樣，考慮進行藍光波長雷射開發之狀況，假定記錄再生光束 27 之波長 λ 於 405 nm 附近之情形而進行說明。（基板）

基板 21 於膜面入射構成中，可使用具有適當之加工性與剛性之塑膠、金屬、玻璃等。與習知之基板入射構成不同，對透明性及雙折射並無限制。雖於表面形成引導溝槽，但於使用金屬或玻璃時，可於表面設置光或熱硬化性薄樹脂層，並於上述樹脂層上形成溝槽。此方面於製造上較佳，即，使用塑膠材料，藉由射出成型而一舉形成基板

21 之形狀(尤其係圓板狀)與表面之引導溝槽。

作為可進行射出成型之塑膠材料，可使用習知 CD 及 DVD 中所使用之聚碳酸酯樹脂、聚烯烴樹脂、丙烯酸樹脂、環氧樹脂等。基板 21 之厚度較佳係 0.5 mm~1.2 mm 左右。較佳係基板厚度與覆蓋層厚度之和，與習知之 CD 及 DVD 相同為 1.2 mm。其原因在於可直接使用習知之 CD 及 DVD 中所使用之外殼等。於藍光光碟中規定基板厚度為 1.1 mm，覆蓋層厚度為 0.1 mm(非專利文獻 9)。

● 於基板 21 上形成循軌用之引導溝槽。本實施形態中，為使以覆蓋層溝槽間部 25 作為記錄溝槽部之軌距實現較 CD-R、DVD-R 更高之密度化，較理想的是將軌距通常設為 0.1 μm 以上，較佳係 0.2 μm 以上，又，通常設為 0.6 μm 以下，較佳係 0.4 μm 以下。如上所述，溝槽深依賴於記錄再生光波長 λ 、 d_{GL} 、 d_G 、 d_L 等，但較佳係大致於 30 nm~70 nm 之範圍內。溝槽深於上述範圍內，可考慮未記錄狀態之記錄溝槽部反射率 R_g 、記錄信號之信號特性、推挽信號特性、記錄層之光學特性等而進行適當地最佳化。例如，相對於記錄層之光學特性之變化，為了獲得同等之 R_g ，較佳係，當 n_d 、 k_d 較大時使溝槽深相對較淺，當 n_d 、 k_d 較小時使溝槽深相對較深。又，即使為相同之溝槽深，若選擇以下值之記錄層則可保持 R_g 為 10% 以上，即若 n_d 約為 1.5 以上，則 k_d 約為 0.5 以下，相反，若 k_d 約為 0.5 以上，則 n_d 約為 1.5 以下。

本實施形態中，因利用藉由記錄溝槽部與記錄溝槽間部

各自之反射光之相位差而產生之干涉，故要求兩者均位於聚焦光點內。因此，記錄溝槽寬度(覆蓋層溝槽間部 25 之寬度)較佳係小於記錄再生光束 27 於記錄層 22 面上之光點直徑(溝槽橫斷方向之直徑)。於記錄再生光波長 $\lambda = 405 \text{ nm}$ 、NA(開口數) $= 0.85$ 之光學系統中，較佳係，當將軌距設為 $0.32 \text{ } \mu\text{m}$ 時，將上述記錄溝槽寬度設為 $0.1 \text{ } \mu\text{m} \sim 0.2 \text{ } \mu\text{m}$ 之範圍內。於該等範圍以外，常常難以形成溝槽或溝槽間部。

● 引導溝槽之形狀通常為矩形。尤其，較理想的是於藉由下述塗佈而形成記錄層時，直至含有色素之溶液之溶劑基本上蒸發為止之數十秒，於基板溝槽部上選擇性地積存色素。因此，亦較好的是使矩形溝槽之基板溝槽間之肩狀部變圓而使色素溶液易於落下並積存於基板溝槽部。具有如此圓形肩狀部之溝槽形狀，可藉由將塑膠基板或者壓模之表面暴露於電漿或紫外光臭氧等中數秒至數分鐘後進行蝕刻而獲得。藉由電漿而進行蝕刻，具有將如基板溝槽部之肩狀部(溝槽間部之邊緣)般之突出部分選擇性地削去之性質，故適合於獲得圓形溝槽部之肩狀部之形狀。

● 引導溝槽中通常為了賦予位址或同步信號等附加資訊，而具有溝槽彎曲、溝槽深度調變等溝槽形狀之調變、藉由記錄溝槽部或者記錄溝槽間部之間斷所導致之凹凸訊坑等而附加之信號。例如，於藍光光碟中使用抖顫尋址方式，該方式使用 MSK(minimum-shift-keying，最小相移鍵控)與 STW(saw-tooth-wobbles，鋸齒狀擺動)此 2 種

調變方式(非專利文獻 9)。

(以 Ag 為主成分且具有光反射功能之層(反射層))

以 Ag 為主成分且具有光反射功能之層(反射層 23)，較佳係對記錄再生光波長之反射率高，且對記錄再生光波長具有 70%以上之反射率。

通常，作為用作記錄再生用波長之可見光且具有高反射率者，可列舉 Au、Ag、Al 及以該等為主成分之合金。其中，採用以 Ag 為主成分之合金，該 Ag 於 $\lambda = 350 \sim 450 \text{ nm}$ 之反射率高、且吸收小。此處，所謂「以 Ag 為主成分」係指反射層中 Ag 之含量為 50 原子%以上，較佳係 80 原子%以上，更佳的是 90 原子%以上，尤佳的是 95 原子%以上。

較佳係，以 Ag 為主成分，並添加 0.01 原子%~10 原子%之 Au、Cu、稀土類元素(尤其係 Nd)、Nb、Ta、V、Mo、Mn、Mg、Cr、Bi、Al、Si、Ge 等，以此可提高對水分、氧、硫磺等之耐蝕性。此外，亦可使用積層有多個介電層之介電反射鏡。

為保持基板 21 表面之溝槽階差，較佳係，將反射層 23 之膜厚設為與 d_{GL} 相同程度或小於 d_{GL} 。同樣，當記錄再生光波長 $\lambda = 405 \text{ nm}$ 時，上述反射層 23 之膜厚較佳係 90 nm 以下，尤佳的是 70 nm 以下。除形成 2 層媒體之情形以外，反射層膜厚之下限較佳係 30 nm 以上，更佳的是 40 nm 以上。反射層 23 之表面粗糙度 Ra 較佳係 5 nm 以下，更佳的是 1 nm 以下。

Ag 具有藉由使用添加物而使平坦性增加之性質，即使

如此，較理想的是，上述添加元素之使用量通常為 0.1 原子%以上，較佳係 0.5 原子%以上。反射層 23 可藉由濺鍍法、離子電鍍法、或電子束蒸鍍法等而形成。

(中間層)

於反射層 23 與記錄層 22 之間，設置中間層 30。藉此可實現提高抖動特性。

就提高抖動特性之觀點而言，中間層 30 通常含有選自由 Ta、Nb、V、W、Mo、Cr、及 Ti 所組成之群中之元素。

其中，較佳係含有 Ta、Nb、Mo 及 V 中之任一者，且較佳係含有 Ta 及 Nb 中之任一者。再者，中間層 30 既可僅單獨含有該等元素中之任一種，亦可以任意組合及比率而含有兩種以上。上述元素與廣泛用作反射層之銀或銀合金之反應性及固溶度低，故若使用該等元素作為中間層 30，則可獲得保存穩定性優良之光記錄媒體。

中間層 30 較佳係含有以上述元素為主成分。再者，本說明書中所謂「主成分」係指於構成中間層 30 之元素中，含有 50 原子%以上之上述元素。其中，上述元素較佳係含有 70 原子%以上，更佳的是含有 90 原子%以上，進而佳的是含有 95 原子%以上，尤佳的是含有 99 原子%以上。理想的是含有 100 原子%之上述元素。再者，於中間層 30 含有兩種以上上述元素時，較佳係其總比例於上述範圍內。

並未明確藉由設置中間層 30 而可獲得改善抖動之效果的機制。然而，根據本發明者們之研究，可知藉由以硬度高於以 Ag 為主成分之合金之元素而構成中間層 30、及/

或、使用對記錄再生波長之光吸收較大之元素作為中間層 30，將具有改善抖動之傾向，其中上述 Ag 係作為反射層 23 之材料而使用。

另一方面，於將包含該中間層材料之層設置於反射層 23 與基板 21 之間時，無法獲得顯著之抖動降低效果。藉此可推測本發明之中間層 30 之效果在於，不僅具有藉由硬度而抑制基板側變形之功能，亦具有抑制由抑制反射層與記錄層間之變形、反應之功能而導致之不理想的隨付變形。進而可推測：藉由使本發明之中間層 30 具有適當之光吸收功能，而可使促進記錄層之反射層側之發熱、促進記錄層之分解等之效果相互作用，獲得良好之抖動。再者，若僅考慮硬度與光吸收效果，則亦可選擇其他金屬，尤其，本發明中所使用之中間層 30 之材料不僅選擇光吸收大且高硬度，亦可加入以下特徵而進行選擇，即，即使於與 Ag 合金接觸而形成時，亦難以與 Ag 合金彼此擴散而保持穩定（於固相下與作為主成分之 Ag 之溶解度低，難以形成固溶體）。

因此，可推測出尤其藉由使用上述元素來形成中間層 30，而將易於滿足上述條件。

再者，為將期望之特性賦予中間層 30，作為添加元素或者雜質元素，亦可含有上述元素以外之元素。作為如此添加元素或者雜質元素之例示，可列舉 Mg、Si、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Pd、Hf、Pt 等。該等添加元素或者雜質元素即可單獨使用一種，亦可以任意組合及比率

使用兩種以上。該等添加元素或者雜質元素於中間層 30 中之含有濃度之上限，通常為 5 原子%以下程度。

中間層 30 之膜厚，若至少形成為膜則可發揮其效果，其膜厚之下限通常為 1 nm 以上。另一方面，中間層 30 之膜厚，若過厚則中間層之光吸收增大，導致記錄靈敏度降低及反射率降低，因此通常為 15 nm 以下，較佳係 10 nm 以下，更佳的是 5 nm 以下。若將上述中間層 30 之膜厚設為上述膜厚範圍內，則可同時獲得抖動改善效果與適當之反射率及記錄靈敏度。

中間層 30 可藉由濺鍍法、離子電鍍法、或電子束蒸鍍法等而形成。

(以色素為主成分之記錄層)

記錄層 22 以色素為主成分，該色素於未記錄(記錄前)狀態下對記錄再生光波長具有光吸收功能。記錄層 22 中作為主成分而含有之色素，具體而言，較佳係於 300 nm ~ 800 nm 之可見光(及其附近)波長區域中，具有因其構造而產生之顯著之吸收帶的有機化合物。

將如下色素稱為「主成分色素」，該色素係於將上述色素形成為記錄層 22 之未記錄(記錄前)狀態下對記錄再生光束 27 之波長 λ 具有吸收功能，且藉由記錄而變質並於記錄層 22 產生作為再生光之反射光強度變化而可檢測出之光學變化。主成分色素亦可作為多個色素之混合物而發揮上述功能。

記錄層 22 中之主成分色素含量，以重量%計算較佳係

50%以上，更佳的是 80%以上，進而佳的是 90%以上。

主成分色素中，較佳係單獨之色素對記錄再生光束 27 之波長 λ 具有吸收，且藉由記錄而變質並產生上述光學變化，亦可以對記錄再生光束 27 之波長 λ 具有吸收功能，並藉由發熱而分擔間接地使其他色素變質且產生光學變化之功能。主成分色素中除此以外亦可混合作為所謂抑制劑之色素，該作為抑制劑之色素用以改善具有光吸收功能之色素之經時穩定性（對溫度、濕度、光之穩定性）。作為主成分色素以外之含有物，可列舉含有低、高分子材料之結合劑(binder)、介電體等。

主成分色素尤其並未根據構造而加以限定。本實施形態中，係藉由記錄而於記錄層 22 內產生 $\delta n_d > 0$ 之變化，只要未記錄（記錄前）狀態下之消光係數 $k_d > 0$ ，原則上對光學特性就無嚴格限制。

主成分色素對記錄再生光束 27 之波長 λ 具有吸收，且藉由自身之吸光、發熱而產生變質，且可產生折射率降低、 $\delta n_d > 0$ 。此處，所謂變質，具體而言係指因主成分色素之吸收、發熱而導致之膨脹、分解、昇華、熔融等現象。作為主成分之色素自身變質，伴隨一些構造變化，折射率亦可降低。又， $\delta n_d > 0$ 之變化亦可於記錄層 22 內及/或界面形成空洞，亦可為藉由記錄層 22 之熱膨脹而導致之折射率降低。

作為表示如此變質之溫度，較理想的是，通常為 100℃ 以上，又，通常為 500℃ 以下，較佳係 350℃ 以下。就保

存穩定性、耐再生光劣化之觀點而言，更佳的是 150°C 以上。又，尤佳的是，若分解溫度為 300°C 以下，則存在 10 m/s 以上之高線速度下之抖動特性變得良好之傾向。更佳的是，若分解溫度在 280°C 以下，則高速記錄下之特性可變得良好。

通常，變質行為係作為主成分色素之熱特性而被測定，藉由熱重量分析-熱差分析法 (TG-DTA, thermogravimetric-differential thermal analysis) 法，可測定大致行為以作為重量減少開始溫度。如上所述同時產生 $d_{\text{bnp}} < 0$ 、即記錄層 22 向覆蓋層 24 隆起之變形，於利用 $\Delta\Phi > 0$ 之相位變化方面更佳。

因此，作為主成分色素，較佳係具有昇華性，或者分解物之揮發性高，且可產生用以於記錄層 22 內部膨脹之壓力。

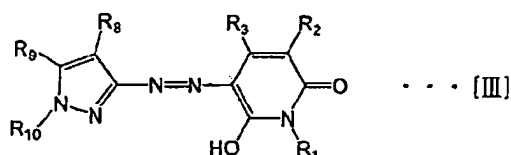
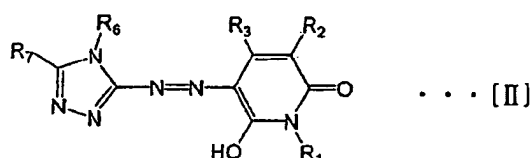
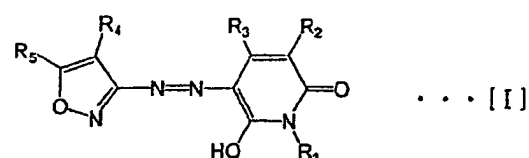
記錄層 22 之膜厚通常為 70 nm 以下，較佳係 50 nm 以下，更佳的是未滿 50 nm ，進而佳的是 40 nm 以下。另一方面，記錄層膜厚之下限為 5 nm 以上，較佳係 10 nm 以上。

作為記錄層中之主成分色素，可列舉次甲基系、含金屬偶氮系、吡喃酮系、卟啉系化合物或者該等之混合物等。更具體而言，含金屬偶氮系色素(日本專特開平 9-277703 號公報、日本專利特開平 10-026692 號公報等)、吡喃酮系色素(日本專利特開 2003-266954 號公報)本來耐光性優良，且於 TG-DTA 下之重量減少開始溫度 T_d 為 $150^{\circ}\text{C} \sim$

400°C，具有急遽之減量特性(分解物之揮發性高，易形成空洞)之方面較佳。尤佳的是以下色素，即 $n_d = 1.2 \sim 1.9$ 、 $k_d = 0.3 \sim 1$ 、 $T_d = 150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 。其中，較佳係滿足該等特性之含金屬偶氮系色素。

作為偶氮系色素，更具體而言，可列舉含有如下化合物與該有機色素化合物所配位之金屬離子之金屬錯合物，上述化合物包含含有 6-羥基-2-吡啶酮構造之耦合成分、以及選自異噁唑三唑、及吡唑中之任一種重氮成分。尤佳的是以下述一般式 [I] ~ [III] 所表示之構造之含金屬吡啶酮偶氮化合物。

[化 1]

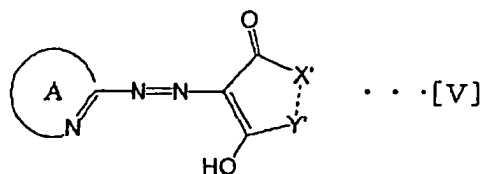
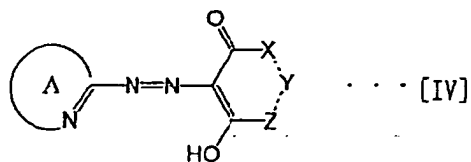


式 [I] ~ [III] 中， $R_1 \sim R_{10}$ 分別獨立表示氫原子或者 1 價官能基。

又，較佳係，由下述一般式 [IV] 或 [V] 所表示之包含環狀 β -二酮偶氮化合物與金屬離子之含金屬環狀 β -二酮

偶氮化合物。

[化 2]



式 [IV] 或者 [V] 中，環 A 表示一併形成碳原子及氮原子之含氮雜芳香環，X、X'、Y、Y'、Z 分別獨立表示除氮原子以外亦可含有取代基(包含螺環)之碳原子、氧原子、硫原子、由 $N-R_{11}$ 所表示之氮原子、 $C=O$ 、 $C=S$ 、或者 $C=NR_{12}$ ，且與 β 二酮構造一併形成 5 員環或者 6 員環構造。

R_{11} 表示氫原子、直鏈或者支鏈之烷基、環狀烷基、芳烷基、芳基、雜環基、由 $-COR_{13}$ 表示之醯基、或者、由 $-NR_{14}R_{15}$ 表示之胺基， R_{12} 表示氫原子、直鏈或者支鏈之烷基、或者、芳基。

R_{13} 表示烴基或者雜環基， R_{14} 、 R_{15} 分別獨立表示氫原子、烴基或者雜環基。

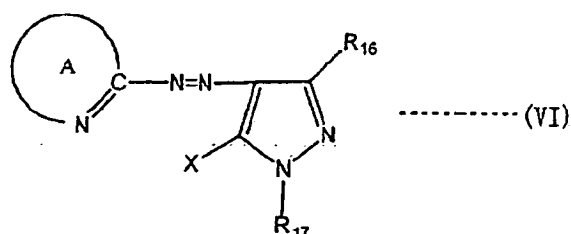
再者，視需要，上述各基亦可被取代。

又，X、X'、Y、Y'、Z 分別獨立為碳原子或者由 $N-R_{11}$ 表示之氮原子時，鄰接之兩者之鍵結，既可為單鍵亦可為雙鍵。

進而， X 、 X' 、 Y 、 Y' 、 Z 分別獨立為碳原子、由 $N-R_{11}$ 表示之氮原子、或者 $C=NR_{12}$ 時，亦可使彼此鄰接者相互縮合，形成飽和或者不飽和之烴環或者雜環。

又，亦較佳係以下述一般式 [VI] 所表示之包含化合物與金屬之含金屬偶氮系色素。

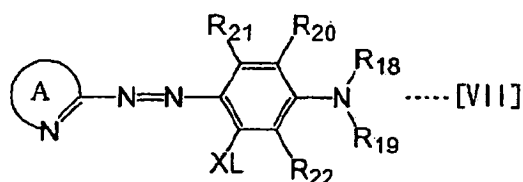
[化 3]



於式 [VI] 中， A 表示與其所鍵結之碳原子及氮原子一併形成雜芳香環之殘基， X 表示具有活性氫之基， R_{16} 及 R_{17} 分別獨立表示氫原子、或者任意取代基。

進而，亦可列舉以下述一般式 [VII] 所表示之含金屬偶氮系色素。

[化 4]



式 [VII] 中，環 A 表示與碳原子及氮原子一併形成之含氮

雜芳香環，XL 表示因 L 脫離而使 X 成為陰離子且金屬可配位之取代基， R_{18} 、 R_{19} 分別獨立表示氫原子、直鏈或者支鏈之烷基、環狀烷基、芳烷基或者烯基，該等可形成各自鄰接之取代基、或者彼此形成縮合環。

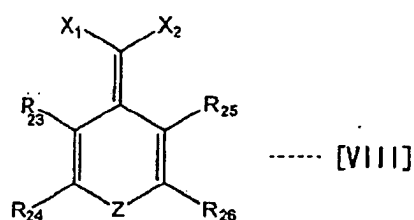
R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 分別獨立表示氫原子、或者任意取代基。

相較於習知 CD-R 及 DVD-R 中所使用之偶氮系色素，該等偶氮系色素具有更靠近短波長之主吸收帶，且於 400 nm 附近之消光係數 k_d 為 0.3~1 左右之較大值故較佳。

● 作為金屬離子，可列舉 Ni、Co、Cu、Zn、Fe、Mn 般之 2 價金屬離子，尤其於含有 Ni、Co 時，耐光性、耐高溫高濕環境性優良故較佳。再者，由式 [VII] 所表示之含金屬偶氮系色素，亦可長波長化而用作下述之化合物 Y。

作為吡喃酮系色素，更具體而言，較佳係具有下述一般式 [VIII] 或者 [IX] 之化合物。

[化 5]



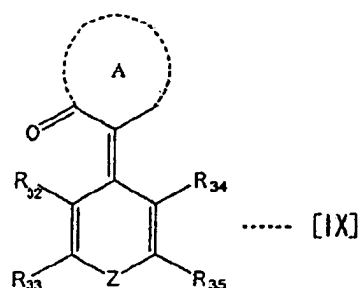
式 [VIII] 中， R_{23} ~ R_{26} 分別獨立表示氫原子或者任意取代基。又，亦可使 R_{23} 與 R_{24} 、 R_{25} 與 R_{26} 分別縮合，而形成烴環或者雜環構造。此時，該烴環及該雜環亦可具有取代基。

X_1 表示電子吸引性基， X_2 表示氫原子、或者 -Q-Y (此處，Q 表示直接鍵結之、碳數為 1 或者 2 之伸烷基、伸芳基、

或者伸雜芳基，Y 表示電子吸引性基)。該伸烷基、該伸芳基、該伸雜芳基除具有 Y 以外亦可具有任意之取代基。

Z 表示 -O-、-S-、-SO₂-、-NR₂₇- (此處，R₂₇ 表示氫原子、可被取代之烴基、可被取代之雜環基、氰基、羥基、-NR₂₈R₂₉ (此處，R₂₈、R₂₉ 分別獨立表示氫原子、可被取代之烴基、可被取代之雜環基、-COR₃₀ (此處，R₃₀ 表示可被取代之烴基或者可被取代之雜環基))、或者 -COR₃₁ (此處，R₃₁ 表示可被取代之烴基、或者、可被取代之雜環基))。

● [化 6]



式 [IX] 中，R₃₂ ~ R₃₅ 表示氫原子或者任意取代基。或者，亦可使 R₃₂ 與 R₃₃、R₃₄ 與 R₃₅ 分別縮合，而形成烴環或者雜環構造。此時，該烴環及該雜環亦可具有取代基。

環 A 表示亦可與 C=O 一併具有取代基之碳環式酮環或者雜環式酮環，Z 表示 -O-、-S-、-SO₂-、或者、-NR₃₆- (此處，R₃₆ 表示氫原子、可被取代之烴基、可被取代之雜環基、氰基、羥基、-NR₃₇R₃₈ (R₃₇、R₃₈ 分別獨立表示氫原子、可被取代之烴基或者可被取代之雜環基、-COR₃₉ (此處，R₃₉ 表示可被取代之烴基、或者、可被取代之雜環基))、或者、

-COR₄₀(此處，R₄₀表示可被取代之烴基、或者可被取代之雜環基))。

又，於本實施形態所應用之光記錄媒體 20 中，於 n_d 大於 2 左右之色素 X 中，亦可混合 $n_d < n_c$ 之色素或者其他有機物、無機物材料(混合物 Y)，降低記錄層 22 之平均 n_d ，而使 n_d 小於 n_c 。

色素 X 為以下色素，通常為 $n_d > n_c$ ，尤其係 $n_d > 2$ ，主吸收帶位於記錄再生光波長之長波長側，且具有高折射率。作為如此之色素，較佳係主吸收帶之峰值為 300 nm ~ 400 nm，且折射率 n_d 於 2 ~ 3 之範圍內。

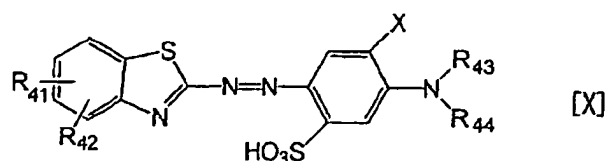
作為色素 X，具體而言，可列舉卟啉、芪、奎諾酮、香豆素、吡喃酮、查耳酮、三唑、次甲基系(菁系、氧喹系)、磺醯亞胺系、吡內酯系化合物或者該等之混合物等。尤其，香豆素系色素(日本專利特開 2000-043423 號公報)、喹諾酮系色素(日本專利特開 2001-287466 號公報)、上述吡喃酮系色素(日本專利特開 2003-266954 與公報)等具有適當之分解或昇華溫度故較佳。又，雖不為主吸收帶但於 350 nm ~ 400 nm 附近具有基於此之強吸收帶之酞菁、萘酞菁化合物或者其衍生物、進而該等之混合物亦較佳。

作為混合物 Y，可列舉含金屬偶氮系色素、且主吸收帶位於 600 nm ~ 800 nm 之波長帶者。適用於 CD-R 及 DVD-R 之色素，較理想的是，於 405 nm 附近之消光係數 k_d 通常為 0.2 以下，較佳係 0.1 以下者。該色素之折射率 n_d ，於長波長端 λ_L 即使為非常高之 2.5 以上，因於短波長端充

分地遠離於吸收之峰值，故成為較理想之 1.5 左右。

更具體而言，可列舉以日本專利特開平 6-65514 號公報中所揭示之一般式 [X] 所表示之含金屬偶氮系色素。

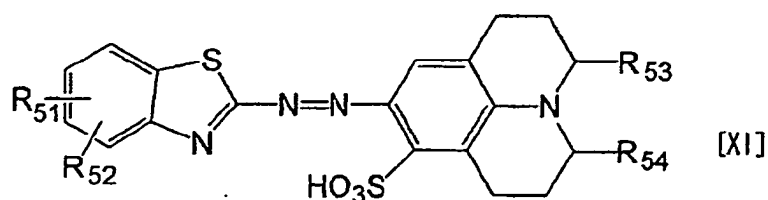
[化 7]



式 [X] 中， R_{41} 、 R_{42} 分別獨立表示氫原子、鹵原子、碳數 1~6 之烷基、氟化烷基、支鏈烷基、硝基、氰基、 $-COOR_{45}$ 、 $-COR_{46}$ 、 $-OR_{47}$ 、或者、 $-SR_{48}$ (此處， $R_{45} \sim R_{48}$ 表示碳數 1~6 之烷基、氟化烷基、支鏈烷基、或者、環狀烷基)， X 分別獨立表示氫原子、碳數 1~3 之烷基、支鏈烷基、 $-OR_{49}$ 、或者、 $-SR_{50}$ (此處， R_{49} 、 R_{50} 分別獨立表示碳數 1~3 之烷基)， R_{43} 、 R_{44} 分別獨立表示氫原子、碳數 1~10 之烷基、支鏈烷基、或者、環狀烷基， R_{43} 、 R_{44} 既可分別與鄰接之苯環鍵結，又，亦可使氮原子、 R_{43} 以及 R_{44} 形成一個環。

或者，以日本專利特開 2002-114922 號公報中所揭示之一般式 [XI] 所表示之含金屬偶氮系色素亦較佳。

[化 8]



式 [XI] 中， R_{51} 、 R_{52} 分別獨立表示氫原子、鹵原子、碳數 1~6 之烷基、氟化烷基、支鏈烷基、硝基、氰基、 $-COOR_{55}$ 、 $-COR_{56}$ 、 $-OR_{57}$ 、或者、 $-SR_{58}$ (此處， $R_{55} \sim R_{58}$ 分別獨立表示碳數 1~6 之烷基、氟化烷基、支鏈烷基、或者環狀烷基)， X 表示氫原子、碳數 1~3 之烷基、支鏈烷基、 $-OR_{59}$ 、或者 $-SR_{60}$ (此處， R_{59} 、 R_{60} 分別獨立表示碳數 1~3 之烷基)， R_{53} 、 R_{54} 分別獨立表示氫原子、或者碳數 1~3 之烷基。

於本實施形態中，記錄層 22 係藉由塗佈法、真空蒸鍍法等而形成，尤佳的是藉由塗佈法而形成。即，以上述色素為主成分並與結合劑、抑制劑等一併溶解於適當之溶劑中而製備記錄層 22 塗佈液，並將上述塗佈液塗佈於上述反射層 23 上。

溶解液中之主成分色素之濃度通常為 0.01 重量%以上，較佳係 0.1 重量%以上，進而佳的是 0.2 重量%以上，又，濃度通常為 10 重量%以下，較佳係 5 重量%以下，進而佳的是 2 重量%以下。藉此，通常可形成厚度為 1 nm~100 nm 左右之記錄層 22。為使其厚度未滿 50 nm，較佳係使上述色素濃度未滿 1 重量%，更佳的是未滿 0.8 重量%。又，亦較佳係，進而調整塗佈之旋轉數。

作為溶解主成分色素材料等之溶劑，可列舉乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、雙丙酮醇等醇；四氟丙醇(TFP, tetrafluoro-propan)、八氟戊醇(OFPP, octafluoropentanol)等氟化烴系溶劑；乙二醇甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚等二醇醚類；乙酸丁酯、乳酸乙酯、溶纖劑乙酸酯等酯；二氯甲烷、氯仿等氯化烴；二甲基環己烷等烴；四氫呋喃、乙醚、二惡烷等醚；以及丁酮、環丁酮、甲基異丁基酮等酮等。可考慮應溶解該等溶劑之主成分色素材料等之溶解性而適當地選擇，又，可混合2種以上而使用。

作為結合劑，可使用纖維素衍生物、天然高分子物質、烴系樹脂、乙烯系樹脂、丙烯酸樹脂、聚乙烯醇、環氧樹脂等有機高分子等。

進而，為提高耐光性，可使記錄層22包含各種色素或者色素以外之褪色防止劑。作為褪色防止劑，通常可使用單態氧抑制劑。單態抑制劑等褪色防止劑之使用量，相對於上述記錄層材料，通常為0.1重量%以上，較佳係1重量%以上，更佳的是5重量%以上，又，通常為50重量%以下，較佳係30重量%以下，更佳的是25重量%以下。

作為塗佈方法，可列舉噴塗法、旋塗法、浸漬法、滾筒塗裝法等，尤其，對於上述光碟記錄媒體而言，旋塗法可確保膜厚之均勻性，且可降低缺陷密度故較佳。

<界面層>

於本實施形態中，藉由在記錄層22與覆蓋層24之間設

置界面層，可有效地利用記錄層 22 向覆蓋層 24 側之隆起。

若形成薄膜則有效果，故將界面層之膜厚通常設為 1 nm 以上，較佳係 3 nm 以上，更佳的是 5 nm 以上，又，通常設為 50 nm 以下，較佳係 40 nm 以下，更佳的是 30 nm 以下。若將界面層之膜厚控制於該範圍內，則可良好地控制向覆蓋層 24 側之隆起變形。

較理想的是界面層之反射儘可能地小。其原因在於選擇性利用來自主反射面即反射層 23 之反射光之相位變化。

● 界面層上存在主反射面之情形，於本實施形態中欠佳。因此，較理想的是界面層與記錄層 22、或者界面層與覆蓋層 24 之折射率之差較小。上述折射率之差，較佳係均為 1 以下，更佳的是 0.7 以下，進而佳的是 0.5 以下。

於本實施形態中，亦可適當地利用以下效果，即藉由使用界面層而抑制形成如圖 3 所示之混合層 25m、藉由逆構成而防止將覆蓋層 24 貼付於記錄層 22 上時因黏接劑而造成之腐蝕、防止因塗佈覆蓋層 24 時之溶劑而造成記錄層 22 之溶解等。

用作界面層之材料，較佳係對記錄再生光波長透明、且化學性、機械性、熱穩定者。此處，所謂透明係指對記錄再生光束 27 之透射率為 80% 以上，更佳的是 90% 以上。透射率之上限為 100%。

界面層較佳係金屬、半導體等之氧化物、氮化物、碳化物、硫化物、或者鎂(Mg)、鈣(Ca)等之氟化物等之介電體化合物或其混合物，較佳係界面層之折射率與記錄層或覆

蓋層之折射率之差為 1 以下，且較理想的是折射率之值於 1~2.5 之範圍內。

藉由界面層之硬度及厚度，可促進或抑制記錄層 22 之變形，尤其係記錄層 22 向覆蓋層 24 側之隆起變形。為有效地活用隆起變形，較佳係硬度比較低之介電體材料，尤佳的是於 ZnO 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnS 、稀土類金屬等硫化物中，混合有其他金屬、半導體之氧化物、氮化物、碳化物等材料。又，亦可使用塑膠之濺鍍膜、烴分子之電漿聚合膜。

< 覆蓋層 >

覆蓋層 24 選擇對記錄再生光束 27 透明且雙折射少之材料。通常係藉由黏接劑黏合塑膠板(稱為薄片)、或於塗佈後藉由光、放射線、或者熱等而硬化形成。覆蓋層 24 對記錄再生光束 27 之波長 λ 之透射率較佳係 70%以上，更佳的是 80%以上。再者，透射率之上限為 100%。

用作薄片材之塑膠為聚碳酸酯、聚烯烴、丙烯酸、三醋酸纖維素、及聚對苯二甲酸乙二酯等。

黏接時使用光硬化型樹脂、放射線硬化樹脂、熱硬化樹脂、或感壓性之黏接劑。作為感壓性黏接劑，可使用包含丙烯酸系、甲基丙烯酸酯系、橡膠系、矽酮系、氨基甲酸乙酯系之各聚合物之黏著劑。

例如，將構成黏接層之光硬化性樹脂溶解於適當之溶劑中而製備塗佈液後，將該塗佈液塗佈於記錄層 22 或界面層上而形成塗佈膜，並使聚碳酸酯薄片重合於塗佈膜上。

其後，視需要於重合狀態下，使媒體旋轉等而使塗佈液進而延伸展開後，藉由紫外線燈(ultraviolet lamp)照射紫外線而使塗佈液硬化。或者，將感壓性黏接劑預先塗佈於薄片上，並使薄片重合於記錄層 22 或者界面層上之後，以適當之壓力進行擠壓而將薄片壓接於記錄層 22 或者界面層上。

作為上述黏著劑，就透明性、耐久性之觀點而言，較佳係丙烯酸系、甲基丙烯酸系聚合物黏著劑。更具體而言，較佳係以如下方式獲得之黏著劑，即將丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 異辛酯等作為主成分單體，並使丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺衍生物、馬來酸、丙烯酸羥乙酯、丙烯酸縮水甘油酯等極性單體與該等主成分單體共聚。

藉由主成分單體之分子量調整、其短鏈成分之混合、以及使用丙烯酸進行之交聯點密度之調整，而可控制玻璃轉移溫度 T_g 、黏著性能(以低壓力接觸時立刻形成之黏接力)、剝離強度、剪切保持力等物性(非專利文獻 11、第 9 章)。

作為丙烯酸系聚合物之溶劑，可使用乙酸乙酯、乙酸丁酯、三烯、甲基乙基酮、環己烷等。較佳係，上述黏著劑進而包含聚異氰酸酯系交聯劑。

又，黏著劑使用如上所述之材料，在與覆蓋層薄片材之記錄層側接觸之表面上均勻地塗佈特定量之黏著劑，並使溶劑乾燥後，黏合於記錄層側表面(具有界面層時為其表

面)並藉由滾筒等而施加壓力以使之硬化。將塗佈有該黏著劑之覆蓋層薄片材黏接於形成有記錄層之記錄媒體表面時，較佳係於真空中進行黏合，以防止捲入空氣而形成氣泡。

又，亦可於離型膜上塗佈上述黏著劑並使溶劑乾燥後，黏合覆蓋層薄片，進而將離型膜剝離而使覆蓋層薄片與黏著劑層一體化後，與記錄媒體黏合。

於藉由塗佈法而形成覆蓋層 24 時，使用旋塗法、浸漬法等，尤其係上述光碟媒體常常使用旋塗法。用於塗佈之覆蓋層 24 之材料係使用胺基甲酸酯、環氧、丙烯酸系樹脂等，塗佈後，照射紫外線、電子線、放射線，且藉由自由基聚合或者陽離子聚合而硬化形成。

此處，為利用向覆蓋層 24 側之變形，較理想的是覆蓋層 24 之至少接觸於記錄層 22 或者上述界面層之側之層易於跟隨隆起變形。覆蓋層 24 較佳係具有適當之柔軟度(硬度)，例如，於覆蓋層 24 含有厚度為 $50\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 之樹脂之薄片材，且以感壓性之黏接劑來進行黏合時，黏接劑層之玻璃轉移溫度為較低之 $-50^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，且比較柔軟，故向覆蓋層 24 側之變形比較大。特佳的是玻璃轉移溫度為室溫以下。

含有黏接劑之黏接層之厚度較理想的是於以下範圍內，通常為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上，較佳係 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上，又，通常為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下，較佳係 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下。較佳係設置變形促進層，該變形促進層控制黏接層材料之厚度、玻璃轉移溫

度、交聯密度以對該隆起變形量進行有效控制。或者，於藉由塗佈法而形成之覆蓋層 24 中，分為硬度比較低之變形促進層與剩餘厚度之層而進行多層塗佈，於用以控制變形量 d_{bnp} 方面亦較佳，其中上述變形促進層之厚度通常為 $1\ \mu\text{m}$ 以上，較佳係 $5\ \mu\text{m}$ 以上，又，通常為 $50\ \mu\text{m}$ 以下，較佳係 $30\ \mu\text{m}$ 以下。

如此，於覆蓋層之記錄層(界面層)側形成含有黏著劑、黏接劑、保護塗劑等之變形促進層時，為賦予一定之柔軟性，玻璃轉移溫度 T_g 較佳係 25°C 以下，更佳的是 0°C 以下，進而佳的是 -10°C 以下。此處所謂之玻璃轉移溫度 T_g 係黏著劑、黏接劑、保護塗劑等硬化後所測定之值。

作為 T_g 之簡便測定方法，可列舉示差掃描熱析法(DSC, differential scanning calorimetry)。又，亦可藉由動態黏彈性率測定裝置來測定彈性模數之溫度依存性而獲得 T_g 。(非專利文獻 11、第 5 章)。

促進如此變形，不僅可增大「LtoH」之極性之信號振幅，亦具有可減小記錄所必需之記錄功率之優點。另一方面，若變形過大則串擾增大、或者推挽信號變得過小，因此變形促進層較佳係即使於玻璃轉移溫度以上亦保持適當之黏彈性。

覆蓋層 24 為進而賦予其入射光側表面具有耐擦傷性、耐指紋附著性之功能，亦有時另外於表面上設置厚度為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 左右之層。

覆蓋層 24 之厚度雖依存於記錄再生光束 27 之波長 λ

及物鏡 28 之 NA(開口數)，但較理想的是於以下範圍內，通常為 0.01 mm 以上，較佳係 0.05 mm 以上，又，通常為 0.3 mm 以下，較佳係 0.15 mm 以下。包含黏接層或硬塗層等之厚度之整體厚度，較佳係於光學上所容許之厚度範圍內。例如，於所謂之藍光光碟中，較佳係控制於 $100\ \mu\text{m} \pm 3\ \mu\text{m}$ 左右以下。

再者，如設置變形促進層般，於覆蓋層之記錄層側設置折射率不同之層時，作為本發明中之覆蓋層折射率 n_c ，而參照記錄層側之層之值。

(其他構成)

本實施形態之光記錄媒體，於不脫離本發明之主旨之範圍內，除上述各層外可具有任意層、或者亦可省去上述各層中之一部分。

例如，為防止層彼此接觸、擴散，或為調整相位差及反射率，除於上述記錄層與覆蓋層之界面以外，例如可於基板與反射層之間插入界面層。

又，於基板上設置多個記錄層之多層型光記錄媒體亦可適用本發明。該情形時，既可於所有記錄層與反射層之間設置中間層，亦可根據情形僅於特定之記錄層與反射層之間設置中間層。

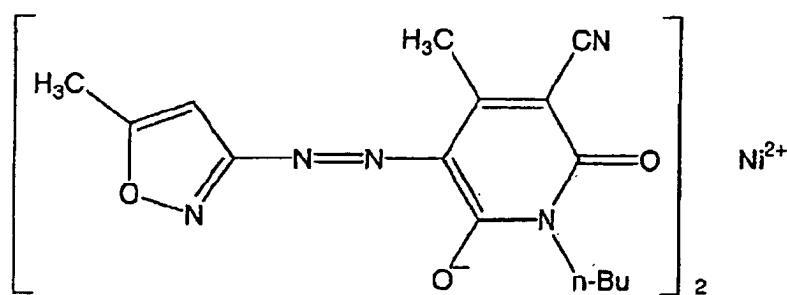
(實施例)

以下，列舉實施例進而詳細說明本發明。但不應將本發明限定於該等實施例而進行解釋。

(實施例 1)

於形成有軌距 $0.32\ \mu\text{m}$ 、溝槽寬約 $0.18\ \mu\text{m}$ 、溝槽深約 $55\ \text{nm}$ 之引導溝槽之聚碳酸酯樹脂基板上，藉由濺鍍具有 $\text{Ag}_{98.1}\text{Nd}_{1.0}\text{Cu}_{0.9}$ 之組成之合金靶材(上述組成以原子%表示)，而形成厚度約為 $65\ \text{nm}$ 之反射層。於該反射層上濺鍍 Ta，藉此形成厚度約為 $3\ \text{nm}$ 之中間層。進而，將下述構造式所表示之色素溶解於八氟戊醇 (OFP，octafluoropentanol) 中，並藉由旋塗法而使所得之溶液於上述中間層上成膜。

●[化 9]



旋塗法之條件如以下所述。即，將以 0.6 重量%之濃度使上述色素溶解於 OFP 中之 $1.5\ \text{g}$ 溶液，環狀塗佈於光碟(於上述基板上形成有反射層及中間層者)之中央附近，並使光碟以 $1200\ \text{rpm}$ 旋轉 7 秒鐘而使色素溶液延伸。其後，以 $9200\ \text{rpm}$ 旋轉 3 秒鐘而甩去色素溶液，藉此進行塗佈。又，塗佈後將光碟於 100°C 之環境下保持 1 小時，並蒸發除去作為溶媒之 OFP，藉此形成記錄層。記錄溝槽部中之記錄層之膜厚約為 $30\ \text{nm}$ 左右，記錄溝槽間部之膜厚大致為 $0\ \text{nm}$ (使用剖面 TEM(Transmission Electron

microscope，穿透式電子顯微鏡)進行觀察時，難以確認記錄層之存在)。

其後，於上述記錄層上，藉由濺鍍法而形成厚度約為 20 nm 之含有 ZnS-SiO₂(莫耳比 80:20)之界面層。於該界面層上，黏合含有厚度 75 μ m 之聚碳酸酯樹脂之薄片與厚度 25 μ m 之感壓黏接劑層之總計厚度 100 μ m 的透明覆蓋層，藉此製作光記錄媒體(實施例 1 之光記錄媒體)。(比較例 1)

● 將實施例 1 之光記錄媒體所具有之各層中的中間層省去，除此以外，以與實施例 1 相同之條件製作光記錄媒體。(實施例 2)

實施例 1 之條件中，變更以下方面。即，將形成於基板上之引導溝槽之溝槽深設為約 48 nm，將反射層之厚度設為約 70 nm，將中間層之材料設為 Nb，並將中間層之厚度設為約 3 nm。又，關於形成記錄層時之色素之旋塗，將以 1.2 重量%之濃度使上述色素溶解於 OFP 之 1.5 g 溶液，環狀塗佈於光碟(於上述基板上形成有反射層及中間層者)之中央附近，並以 120 rpm 旋轉光碟 4 秒鐘，以 1200 rpm 旋轉光碟 3 秒鐘而使色素溶液延伸。其後，以 9200 rpm 旋轉光碟 3 秒鐘甩去色素溶液，藉此進行塗佈。又，使用 ZnS-SiO₂(莫耳比 60:40)作為界面層之材料，且將界面層之厚度設為約 16 nm。除此以外以與實施例 1 相同之條件製作光記錄媒體。

(實施例 3)

於實施例 2 之條件中，除於中間層將 Nb 之厚度變更為約 5 nm，除此以外以與實施例 2 相同之條件製作光記錄媒體。

(比較例 2)

將實施例 2 之光記錄媒體所具有之各層中之中間層省去，除此以外以與實施例 2 相同之條件製作光記錄媒體。

(實施例 4)

於形成有軌距 0.32 μm 、溝槽寬約 0.18 μm 、溝槽深約 48 nm 之引導溝槽之聚碳酸酯樹脂基板上，濺鍍具有 $\text{Ag}_{99.45}\text{Bi}_{0.35}\text{Nd}_{0.20}$ 之組成之合金靶材(上述組成以原子%表示)，藉此形成厚度約為 70 nm 之反射層。於該反射層上濺鍍 Nb，藉此形成厚度約為 3 nm 之中間層。進而，將與實施例 1 相同之色素材料溶解於八氟戊醇(OFP)，且藉由旋塗法而使所得之溶液於上述中間層上成膜。

旋塗法之條件如以下所示。即，將以 0.7 重量%之濃度使上述色素溶解於 OFP 中之 1.5 g 溶液，環狀塗佈於光碟(於上述基板上形成有反射層及中間層者)之中央附近，以 120 rpm 旋轉光碟 4 秒鐘，進而，以 1200 rpm 旋轉光碟 3 秒鐘而使色素溶液延伸。其後，以 9200 rpm 旋轉光碟 3 秒鐘而甩去色素溶液，藉此進行塗佈。又，塗佈後將光碟於 100°C 之環境下保持 1 小時，蒸發除去作為溶媒之 OFP，藉此形成記錄層。

其後，藉由濺鍍法，於上述記錄層上形成厚度約為 16 nm 之包含 ZnS-SiO_2 (莫耳比 80:20)之界面層。於上述界面

層上，黏合含有厚度 $75\ \mu\text{m}$ 之聚碳酸酯樹脂之薄片與厚度 $25\ \mu\text{m}$ 之感壓性黏接劑層之厚度總計為 $100\ \mu\text{m}$ 的透明覆蓋層，藉此製造光記錄媒體。

(比較例 3)

將實施例 4 之光記錄媒體所具有之各層中之中間層省去，除此以外，以與實施例 4 相同之條件製作光記錄媒體。

(比較例 4)

使實施例 4 之光記錄媒體所具有之各層中之反射層與中間層的積層順序顛倒。即，於基板上首先藉由濺鍍而形成厚度約為 $3\ \text{nm}$ 之 Nb 層，其後，濺鍍具有 $\text{Ag}_{99.45}\text{Bi}_{0.35}\text{Nd}_{0.20}$ 之組成之合金靶材(上述組成以原子%表示)，藉此形成厚度約為 $70\ \text{nm}$ 之反射層。除此以外，以與實施例 4 相同之條件製作光記錄媒體。

(評價條件)

關於評價，使用基本上依照藍光光碟之可記錄光碟規格(System Description Blu-ray Disc Recordable Format Version1.1)之測定系統。具體而言如以下所示。

對於實施例 1 及比較例 1 之光記錄媒體之記錄再生評價，使用 pulstec 公司製之 ODU1000 測定器而進行，該測定器具有記錄再生光波長 λ 約為 $405\ \text{nm}$ 、NA(開口數) = 0.85 、聚焦光束點之直徑約為 $0.42\ \mu\text{m}$ (強度為 $1/e^2$ 之光點)之光學系統。記錄再生係對基板溝槽部(in-groove)而進行。

記錄係將線速度 $4.92\ \text{m/s}$ 設為 1 倍速，以 1 倍速或者

2 倍速進行旋轉，記錄經(1, 7)RLL-NRZI 調變之記錄跡長調變信號(17PP)。基準時脈週期 T 於 1 倍速下為 15.15 nsec. (通道時脈頻率為 66 MHz)，於 2 倍速下為 7.58 nsec. (通道時脈頻率為 132 MHz)。記錄功率、記錄脈衝等記錄條件，以下述抖動為最小之方式進行調整。於 1 倍速下進行再生，並測定抖動及反射率。

抖動(Jitter)之測定按以下順序進行。即，藉由限制均衡器(pulstec 公司製)而使記錄信號波形等化後，進行二值化。再者，將限制均衡器之增益值設為 5db。其後，藉由時間間隔分析器(橫河電機公司製)，而測定經二值化之信號之上升邊緣及下降邊緣、與通道時脈信號之上升邊緣之時間差的分佈 σ 。而且，將通道時脈週期設為 T ，藉由 σ/T 而測定抖動(%)(抖晃率：Data to Clock Jitter)。

反射率與再生檢波器之電壓輸出值成比例，因此以已知之反射率 R_{ref} 來對該電壓輸出值進行規格化，藉此求出該反射率之值。

當確認實施例 1~4 及比較例 1~4 各自於記錄前後之反射率之變化時，可確認的是，記錄後之反射率高於未記錄部之反射率，且可實現「LtoH」記錄。

關於實際之反射率之值，藉由各 9T 記錄跡、9T 空隙部分而測定進行記錄之記錄跡部分(記錄訊坑部)、以及作為未記錄部之記錄跡間之空隙部。將記錄跡部分之信號中反射率最高之 9T 記錄跡部分、及、空隙部分中反射率最低之 9T 空隙部分之各反射率分別設為 R_H 、 R_L ，進而，藉由

下述式而計算出調變度 m

$$m = (R_H - R_L) / R_H。$$

(評價結果)

實施例 1 之光記錄媒體中之抖動 σ 、反射率 R_H 、 R_L 、及調變度 m ，於 1 倍速記錄下 $\sigma = 5.6\%$ 、 $R_H = 29.0\%$ 、 $R_L = 12.3\%$ 、 $m = 0.58$ ，於 2 倍速記錄下 $\sigma = 6.4\%$ 、 $R_H = 28.7\%$ 、 $R_L = 12.1\%$ 、 $m = 0.58$ 。此處，即使於使用具有 AgCuAuNd、AgBi 等組成之合金作為反射層材料之情形時，亦可獲得同等之特性。

另一方面，比較例 1 之光記錄媒體之抖動 σ 、反射率 R_H 、 R_L 、及調變度 m ，於 1 倍速記錄下 $\sigma = 6.7\%$ 、 $R_H = 37.1\%$ 、 $R_L = 15.4\%$ 、 $m = 0.58$ ，於 2 倍速記錄下 $\sigma = 7.7\%$ 、 $R_H = 37.4\%$ 、 $R_L = 15.5\%$ 、 $m = 0.58$ 。

實施例 2 之光記錄媒體之抖動 σ 、反射率 R_H 、 R_L 、及調變度 m ，於 1 倍速記錄下 $\sigma = 5.4\%$ 、 $R_H = 32.6\%$ 、 $R_L = 19.2\%$ 、 $m = 0.41$ ，於 2 倍速記錄下 $\sigma = 6.1\%$ 、 $R_H = 32.3\%$ 、 $R_L = 18.8\%$ 、 $m = 0.42$ 。

實施例 3 之光記錄媒體之抖動 σ 、反射率 R_H 、 R_L 、及調變度 m ，於 1 倍速記錄下 $\sigma = 5.7\%$ 、 $R_H = 25.8\%$ 、 $R_L = 14.3\%$ 、 $m = 0.45$ ，於 2 倍速記錄下 $\sigma = 6.4\%$ 、 $R_H = 25.5\%$ 、 $R_L = 13.5\%$ 、 $m = 0.47$ 。

另一方面，比較例 2 之光記錄媒體之抖動 σ 、反射率 R_H 、 R_L 、及調變度 m ，於 1 倍速記錄下 $\sigma = 6.2\%$ 、 $R_H = 39.1\%$ 、 $R_L = 23.5\%$ 、 $m = 0.40$ ，於 2 倍速記錄下 $\sigma = 7.0\%$ 、 $R_H =$

39.3%、 $R_L = 23.6\%$ 、 $m = 0.40$ 。

實施例 4 之光記錄媒體之抖動 σ ，於 1 倍速記錄下 $\sigma = 6.1\%$ ，於 2 倍速記錄下 $\sigma = 6.2\%$ 。

另一方面，比較例 3 之光記錄媒體之抖動 σ ，於 1 倍速記錄下 $\sigma = 8.3\%$ 。

又，比較例 4 之光記錄媒體之抖動 σ ，於 1 倍速記錄下 $\sigma = 7.5\%$ 。

即使於比較例 1 之光記錄媒體中，亦可獲得於 1 倍速記錄下 6.7%、於 2 倍速記錄下 7.7% 之良好抖動。然而，無法滿足作為藍光光碟之規格之抖動 (6.5% 以下)。另一方面，實施例 1 之光記錄媒體，相對於比較例 1 之光記錄媒體，於 1 倍速記錄、2 倍速記錄下抖動均被改善，藉由設置中間層而改善記錄信號特性之效果明顯。

又，即使於比較例 2 之光記錄媒體中，雖獲得了良好之抖動，但無法滿足作為藍光光碟之規格之抖動 (6.5% 以下)。另一方面，實施例 2 及實施例 3 之光記錄媒體，相對於比較例 2 之光記錄媒體，於 1 倍速記錄、2 倍速記錄下抖動均被改善，藉由設置中間層而改善記錄信號特性之效果明顯。

進而，於比較例 3、4 之光記錄媒體中，即使於 1 倍速記錄下亦無法獲得良好之抖動。另一方面，實施例 4 之光記錄媒體，相對於比較例 3 及比較例 4 之光記錄媒體，抖動被改善，且藉由設置中間層而改善記錄信號特性之效果明顯。

根據以上結果，可知藉由設置本發明所規定之中間層，可獲得於 1 倍速記錄、2 倍速記錄下均滿足藍光光碟之規格之優良之光記錄媒體。

(產業上之可利用性)

本發明可適用於各種光記錄媒體，其中，利用於對應藍光雷射之膜面入射型光記錄媒體尤佳，該光記錄媒體具有以色素為主成分之記錄層。

再者，此處引用於 2006 年 1 月 13 日申請之日本專利申請 2006-006567 號之說明書、申請專利範圍、圖式及摘要之全部內容，並作為本發明之說明書之揭示而併入。

【圖式簡單說明】

圖 1 係說明習知構成之具有以色素為主成分之記錄層的可記錄媒體(光記錄媒體)之圖。

圖 2 係說明本實施形態所應用之具有以色素為主成分之記錄層之膜面入射構成的可記錄媒體(光記錄媒體)之圖。

圖 3(a)、圖 3(b)係均說明本實施形態所應用之膜面入射型媒體之層構成及記錄於覆蓋層溝槽間部時之相位差的圖。

圖 4 係說明記錄溝槽部與記錄溝槽間部之相位差、及反射光強度之關係的圖。

圖 5 係說明檢測記錄信號(和信號)與推挽信號(差信號)之四分割檢波器之構成的圖。

圖 6(a)、圖 6(b)係均以模式性表示在橫穿多個記錄溝

槽及溝槽間之下，使所獲得之輸出信號通過低頻濾波器（截止頻率為 30 kHz 左右）後所檢測出之信號的圖。

【主要元件符號說明】

10、20	光記錄媒體
11、21	基板
12、22	記錄層
13、23	反射層
14	保護塗層
15	基板溝槽間部
16	基板溝槽部
17、27	記錄再生光束
18、28	物鏡
19、29	記錄再生光束所入射之面
24	覆蓋層
25	覆蓋層溝槽間部
25m	混合層
25p	記錄訊坑部
26	覆蓋層溝槽部
30	中間層

五、中文發明摘要：

本發明提供一種密度極高之光記錄媒體，其抖動特性優良，且具有良好之記錄再生特性。本發明之光記錄媒體 20 依次包括形成有引導溝槽之基板 21、具有光反射功能之層 23、含有以於未記錄狀態下對記錄再生光波長具有光吸收功能之色素為主成分的記錄層 22、以及可透射入射至上述記錄層 22 之記錄再生光之覆蓋層 24，且於上述具有光反射功能之層 23 與上述記錄層 22 之間設置有中間層 30，該中間層 30 含有選自由 Ta、Nb、V、W、Mo、Cr、及 Ti 所組成之群中之至少一種元素。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

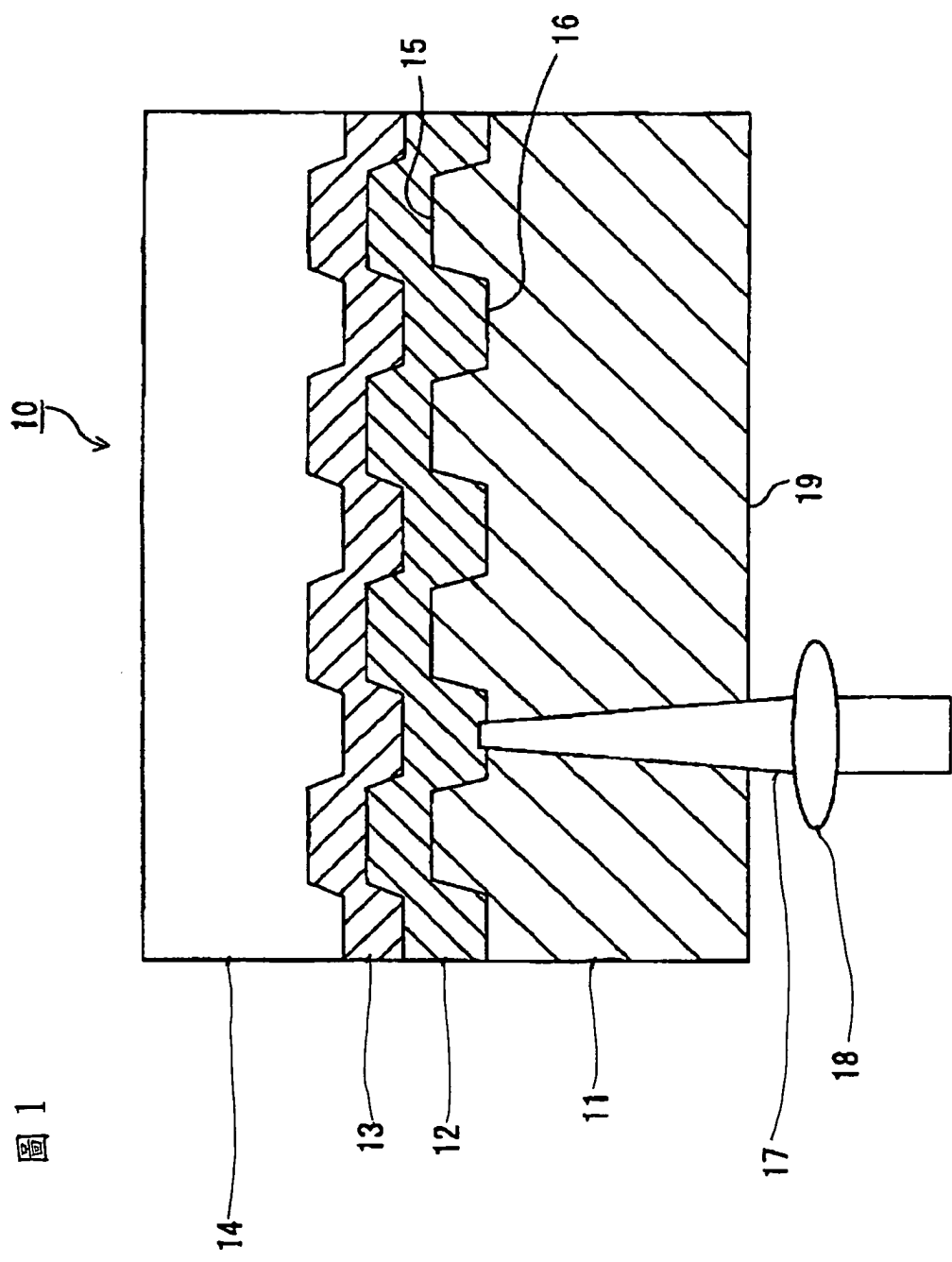


圖 1

圖 2

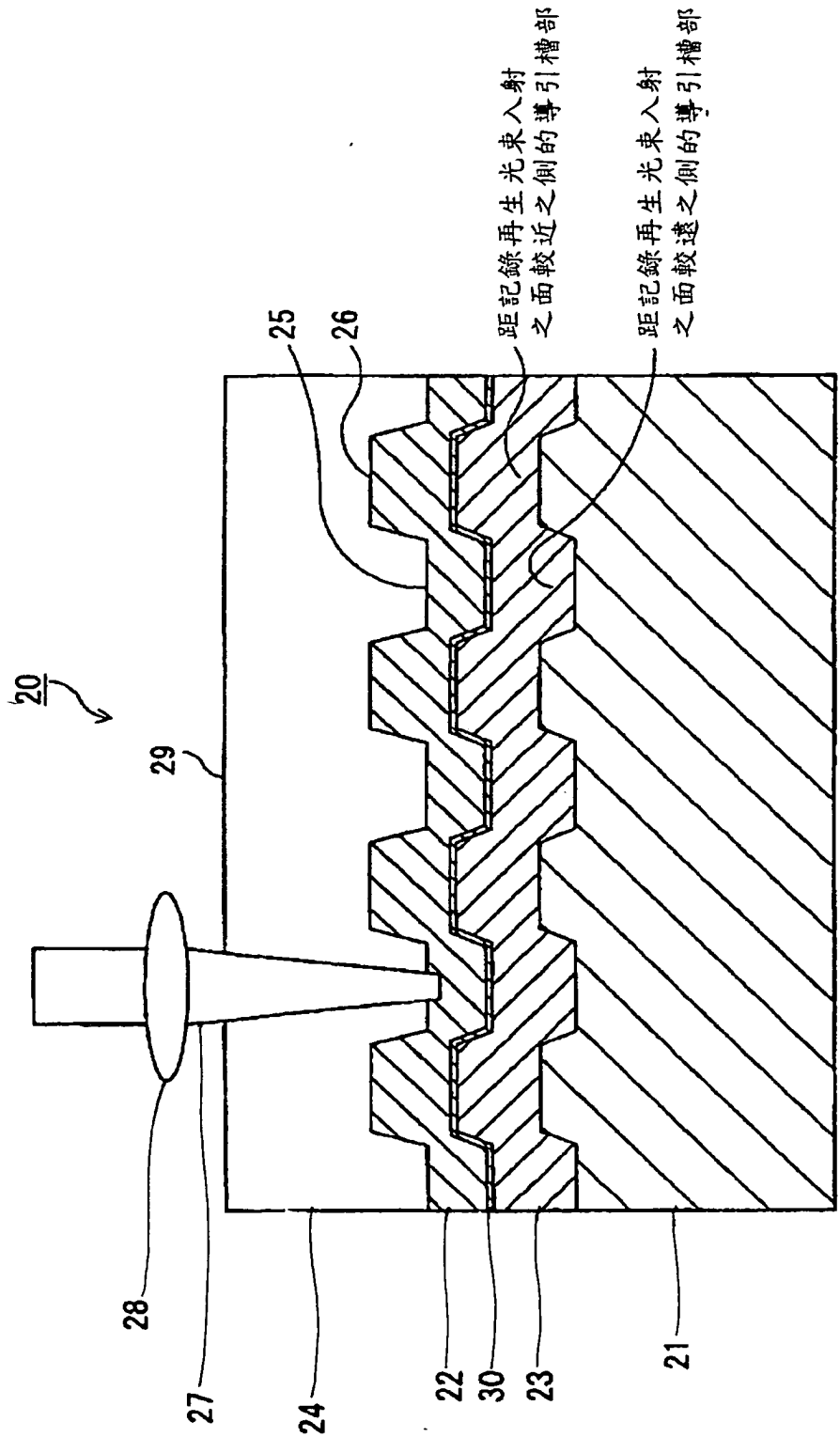


圖 3(b) 記錄後

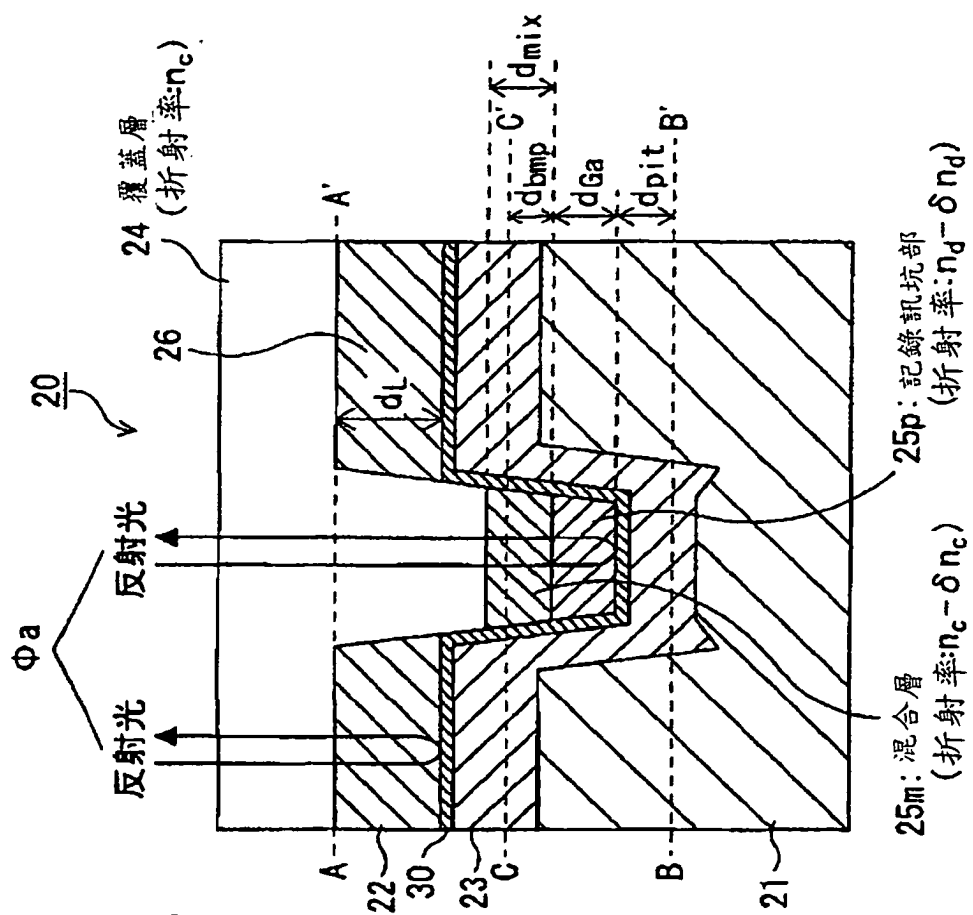
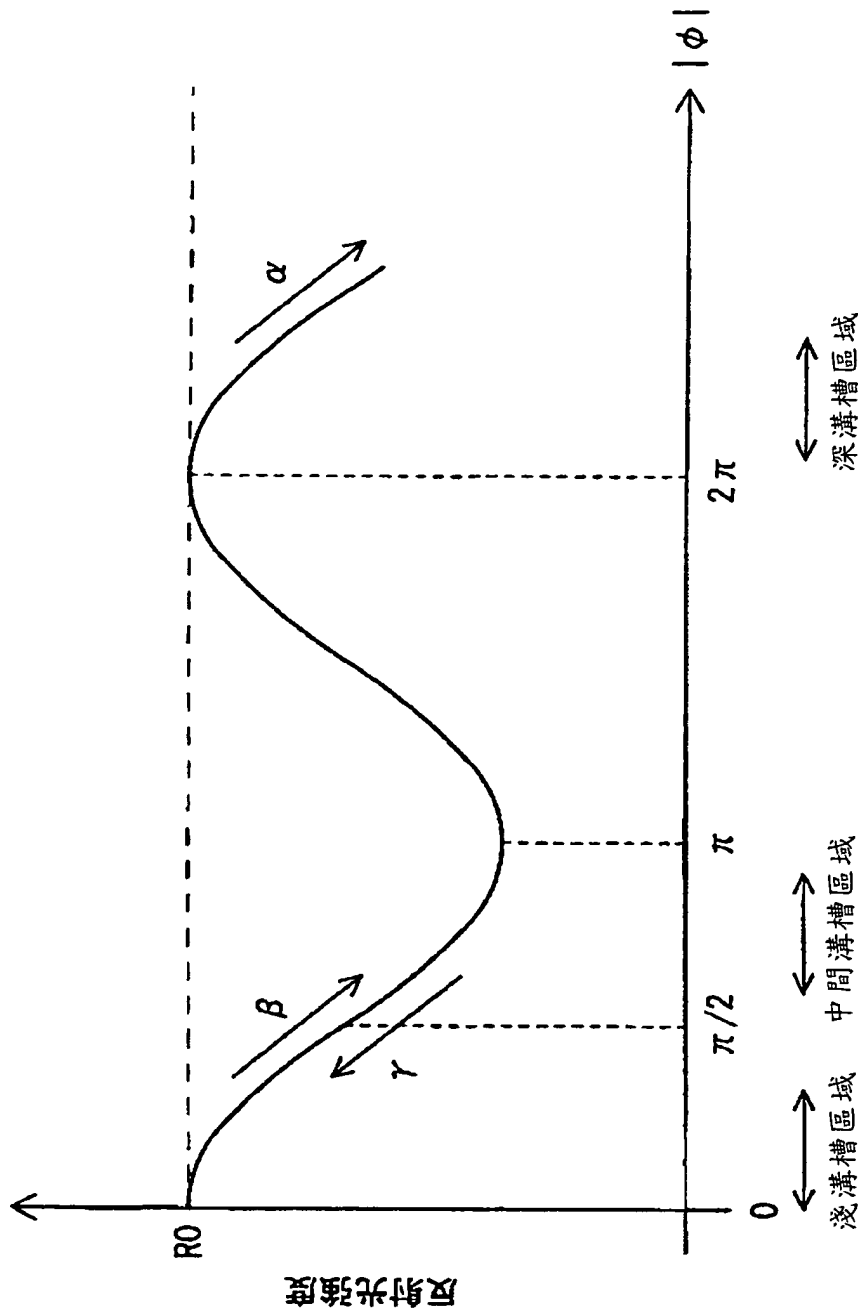
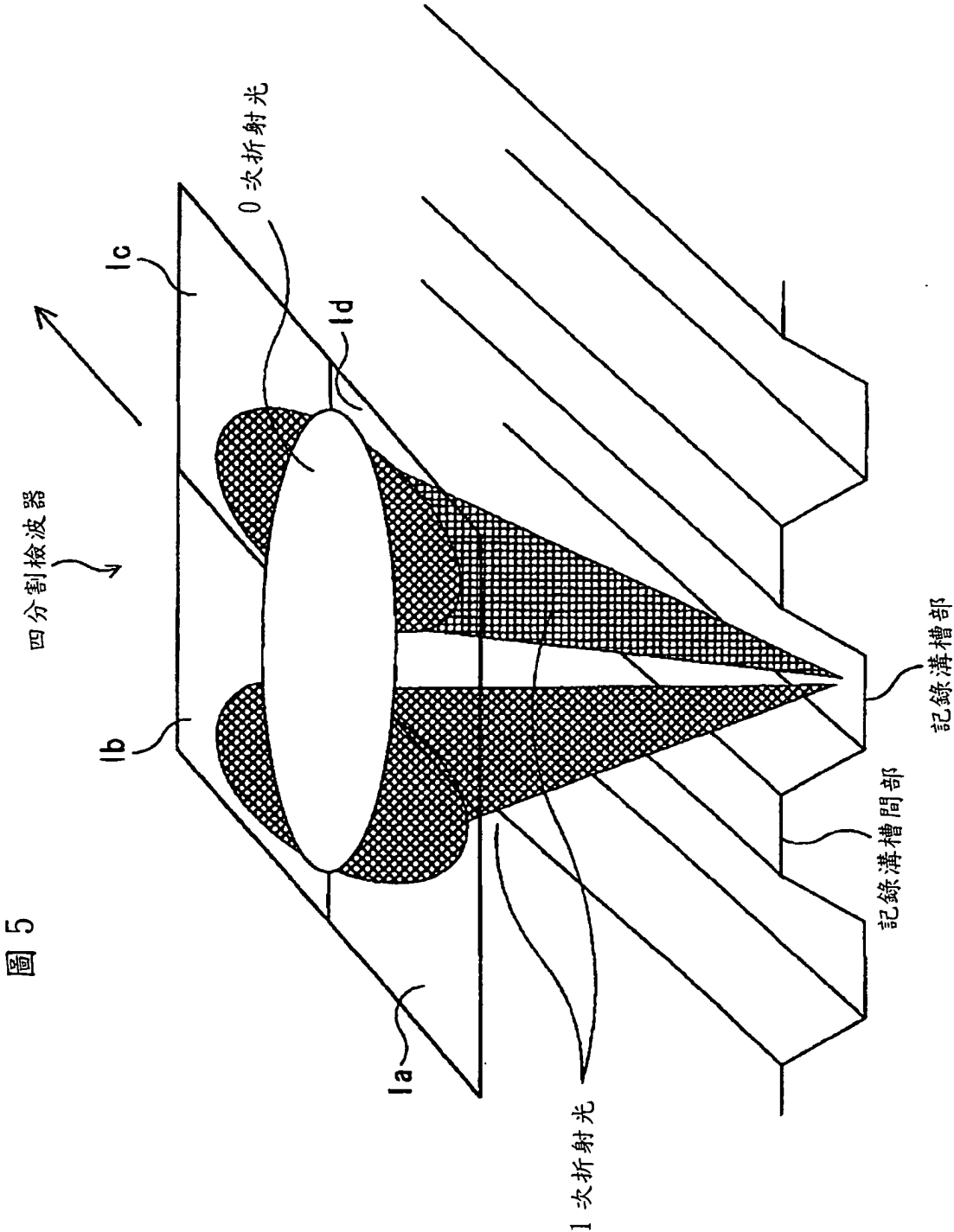


圖 4





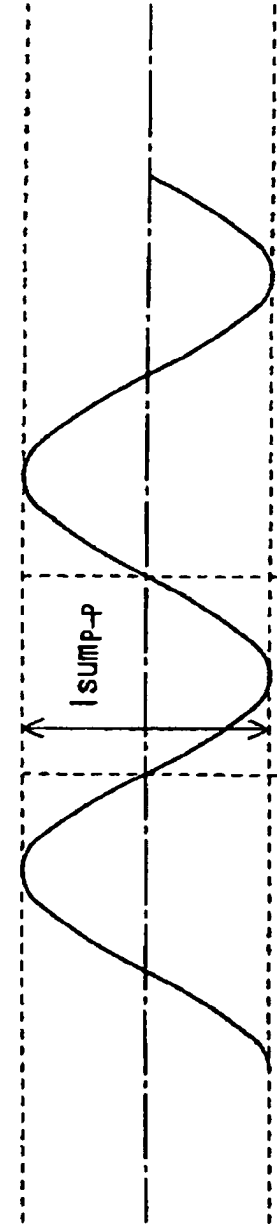


圖 6 (a) $|sum|$
 $=|a|+|b|+|c|+|d|$

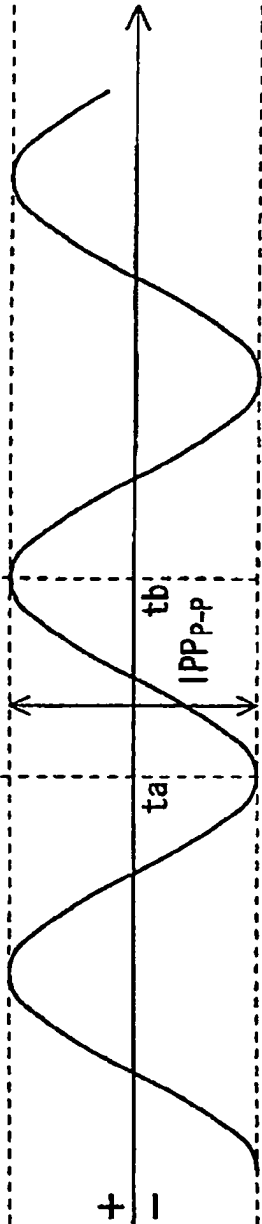


圖 6 (b) $|PP|$
 $=(|a|+|b|)-(|c|+|d|)$
0 水準 (0 level)

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

20	光記錄媒體
21	基板
22	記錄層
23	反射層
24	覆蓋層
25	覆蓋層溝槽間部
26	覆蓋層溝槽部
27	記錄再生光束
28	物鏡
29	記錄再生光束所入射之面
30	中間層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

體中，即使為不存在凹凸之平面狀態亦因記錄層自身之折射率變化而產生反射率變化。本實施形態中將此稱為「平面狀態下產生之反射率變化」。換言之，所謂「平面狀態下產生之反射率變化」係指記錄層平面整體之折射率因記錄前之折射率或記錄後之折射率，而於記錄層產生之反射率之變化，並指即使不考慮記錄訊坑及其周邊部之反射光之干涉亦產生之反射光強度變化。

另一方面，於局部之訊坑部產生記錄層之光學變化時，當記錄訊坑部之反射光之相位、與其周邊部之反射光之相位不同時，可發現產生反射光之 2 維干涉且反射光強度於記錄訊坑周邊部產生局部性變化。

如此，本實施形態中，將不考慮相位不同之反射光之 2 維干涉的反射光強度變化設為「平面狀態下所產生之反射光強度變化」或者「平面狀態之反射光強度變化」，且將考慮了記錄訊坑與其周邊部之相位不同之反射光之 2 維干涉的反射光強度變化設為「因相位差而產生(局部性)之反射光強度變化」或者「因相位差而導致之反射光強度變化」，以將兩者加以區別。

通常，若欲藉由「因相位差而導致之反射光強度變化」，而獲得充分之反射光強度變化、亦即記錄信號之振幅(或者光學對比度)，則必須使記錄層 22 自身之折射率變化變得非常大。例如於 CD-R 或 DVD-R 中，係要求色素記錄層之複折射率之實部於記錄前為 2.5~3.0，記錄後為 1~1.5 左右。又，色素記錄層之記錄前之複折射率的虛部 k_d 小於

槽部)25 之記錄層膜厚大於覆蓋層溝槽部(基板溝槽間部)26 之記錄層膜厚，但其厚度於「平面狀態之反射光強度變化」下並未厚到可獲得充分之反射光強度變化的程度，主要係藉由「考慮了干涉之反射光強度變化」，即使記錄層膜厚比較薄且記錄自身之折射率變化較小，亦可於形成於覆蓋層溝槽間部 25 上之訊坑部中實現較大之反射光強度變化(高調變度)。

本實施形態中，較佳係藉由記錄訊坑部之反射光之相位變化，而使圖 2 之反射基準面所構成之覆蓋層溝槽間部 25 與覆蓋層溝槽部 26 之階差，產生記錄後較記錄前可觀察到光學上地變淺之變化。此時，為使循軌伺服穩定化，首先，使推挽信號之反相不發生，且於記錄訊坑產生記錄後之反射光強度較記錄前之反射光強度有所增加之相位變化。

為著眼於反射基準面所反射之光之相位而說明圖 2 所示之本實施形態所應用的膜面入射構成之光記錄媒體 20 之層構成，以記錄於圖 2 所示之覆蓋層溝槽間部 25 之情形為例，使用圖 3(a)、(b)來表示。

圖 3(a)、(b)係均說明膜面入射型媒體(光記錄媒體 20)之層構成與記錄於覆蓋層溝槽間部 25 部時之反射光之相位差的圖。即，圖 3(a)、(b)係用以說明於圖 2 之膜面入射構成之光記錄媒體 20 中，自膜面入射構成之覆蓋層 24 之入射面 29 側入射的記錄再生光束 27 之反射光之相位差的圖。再者，於圖 3(a)、(b)中，對與圖 2 共通之要素以

十、申請專利範圍：

1. 一種光記錄媒體，其特徵在於具備：

形成有引導溝槽之基板；以及

於上述基板上依次具備以 Ag 為主成分之具有光反射功能之層、含有以於未記錄狀態下對記錄再生光波長具有光吸收功能之色素為主成分之記錄層、與可透過入射至上述記錄層之記錄再生光的覆蓋層；

於上述具有光反射功能之層與上述記錄層之間設置有中間層；

上述中間層係含有選自由 Ta、Nb、V、W、Mo、Cr、及 Ti 所組成之群中之至少一種元素。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光記錄媒體，其中，上述中間層之膜厚為 1 nm 以上、15 nm 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項之光記錄媒體，其中，上述以 Ag 為主成分之具有光反射功能之層的膜厚為 30 nm 以上、90 nm 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之光記錄媒體，其中，於將距使上述記錄再生光聚焦而獲得之記錄再生光束入射至覆蓋層之面較遠側的引導溝槽部設為記錄溝槽部時，形成於上述記錄溝槽部之記錄訊坑部之反射光強度，高於該記錄溝槽部之未記錄時之反射光強度。

5. 如申請專利範圍第 4 項之光記錄媒體，其中，上述記錄溝槽部之未記錄時之記錄層的膜厚為 5 nm 以上、70 nm 以下。

79年12月8日修正

6. 如申請專利範圍第4項之光記錄媒體，其中，上述記錄溝槽部間之未記錄時之記錄層之膜厚為10 nm以下。

7. 如申請專利範圍第4項之光記錄媒體，其中，上述記錄再生光之波長 λ 為350 nm以上、450 nm以下。

8. 如申請專利範圍第4項之光記錄媒體，其中，於上述記錄層與上述覆蓋層之間具有界面層，該界面層係用以防止該記錄層之材料與該覆蓋層之材料混合。

9. 如申請專利範圍第8項之光記錄媒體，其中，上述界面層之厚度為1 nm以上、50 nm以下。