

發明專利說明書 200423115

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93107968

※申請日期：93年03月24日

※IPC分類：G11B7/24

壹、發明名稱：

(中) 相變化記錄材料及資訊記錄用媒體

(外) 相變化記錄材料及び情報記録用媒体

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 三菱化學股份有限公司

(英) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

代表人：(中) 1. 富澤龍一

(英)

地址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三三番八號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 大野孝志

(英) OHNO, TAKASHI

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

(英) 日本国東京都港区芝5丁目31番地19号 三菱化学メディア株
式会社内

2. 姓名：(中) 堀江通和

(英) HORIE, MICHIKAZU

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

(英) 日本国東京都港区芝5丁目31番地19号 三菱化学メディア株
式会社内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

發明專利說明書 200423115

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93107968

※申請日期：93年03月24日

※IPC分類：G11B7/24

壹、發明名稱：

(中) 相變化記錄材料及資訊記錄用媒體

(外) 相變化記錄材料及び情報記錄用媒体

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 三菱化學股份有限公司

(英) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

代表人：(中) 1. 富澤龍一

(英)

地址：(中) 日本國東京都港區芝五丁目三三番八號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 大野孝志

(英) OHNO, TAKASHI

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

(英) 日本国東京都港区芝5丁目31番地19号 三菱化学メディア株
式会社内

2. 姓名：(中) 堀江通和

(英) HORIE, MICHIKAZU

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

(英) 日本国東京都港区芝5丁目31番地19号 三菱化学メディア株
式会社内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2003/03/24 ; 2003-079834 有主張優先權

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明係有關相變化記錄材料，及使用其之資訊記錄用媒體者。

【先前技術】

利用相變化之記錄方法，係以光、電流（焦耳熱）等之能量射束、或能量流的作用，使金屬或半導體之晶體結構改變為可逆的方法（參照應用物理文獻，1971年第18卷第254～257頁，及美國專利第3530441號說明書）。

目前實用化之使用相變化型記錄材料的資訊記錄用媒體之記錄方法，係利用結晶相與非晶質相（無定型相）間之可逆變化的方法者；具體的說，以結晶狀態為未記錄、消除狀態，記錄時形成非晶質（無定型的）之傳號的方法者；通常，在記錄層之局部，加熱至比融點高之溫度後急速冷卻形成非晶質之傳號；另一方面，將記錄層加熱至大約融點以下、結晶化溫度以上再徐徐冷卻，使記錄層在結晶化溫度以上保持一定時間，進行再結晶化；此為一般利用穩定的結晶相與非晶質相間之可逆變化，在結晶狀態與非晶質狀態之物理的參變數，例如檢測折射率、電阻、體積、密度變化等之差，進行資訊之記錄還原。

資訊記錄用媒體之中，尤其在光學資訊記錄用媒體，利用以聚焦光射束照射，在局部產生之結晶狀態與非晶質狀態的可逆變化所隨伴之反射率變化，進行記錄還原；如

(2)

此之具有相變化型記錄層的光學資訊記錄用媒體，正進行著做為可搬性、耐候性、耐衝擊性等優異且價廉之大容量記錄媒體的開發及實用化；例如 CD-RW、DVD-RW、DVD+RW、DVD-RAM等之可重寫的相變化型光學資訊記錄用媒體（以下相變化型之光學資訊記錄用媒體，亦簡稱為「相變化型之光碟」、「光碟」、或「碟盤」）甚為普及；甚至，進行使用藍色液光、物鏡高NA化之高密度比，及改良記錄脈衝波形之高速記錄化等的開發。

如此之相變化型記錄層的材料，大多使用硫屬系合金；硫屬系合金有，例如 Ge-Sb-Te系、In-Sb-Te系、Ge-Sb-Te系、Ag-In-Sb-Te系合金等等；此等合金，亦為通常可重寫之材料。

所謂重寫係指，既已記錄之媒體再記錄之際，記錄前不進行消除而直接重覆書寫的方法，可說是消除同時記錄的方法；在相變化型之光學資訊記錄用媒體中，記錄通常以重方式進行之故，消除同時記錄（終究還是重寫）亦簡稱為記錄。

近年來隨著資訊量之大增，更期望可高速的記錄消除還原之資訊記錄用媒體（尤其是光學資訊記錄用媒體）的開發；在如此之超高速記錄中亦可獲得優越振動特性、與非晶傳號之保存穩定性等兩特性的材料，有以 Sb-Ge-In 之三元組成為主成份的材料等等（特開 2001-39031 號公報、特開 2002-347341 號公報）；此材料可期望做為使用於在基準同步脈衝週期 15 ns 以下，進行資訊信號之高速

(3)

記錄消除的相變化型光碟之材料。

【發明內容】

〔發明之揭示〕

但是，在上述以 Sb-Ge-In 之三元組成爲主成份的材料中，有期望更提升重覆記錄耐久性之課題。

例如，在 CD-RW 中，大多保證 1000 次之重覆記錄耐久性（爲保證 1000 次之重覆記錄，CD-RW 必要能重覆記錄 2000 次左右）；針對於此，以上述 Sb-Ge-In 之三元組成做爲記錄材料之 CD-RW，從實用上之觀點評估可重覆記錄的次數時，亦有以可重覆記錄次數之上限，定爲 1000 次左右者。

本發明爲解決上述諸項問題，其目的爲提供能以高速記錄、消除，具優越之振動特性，記錄信號之保存穩定性高，而且重覆記錄之耐久性優異的相變化記錄材料，及使用上述材料之資訊記錄用媒體者；尤其是提供，資訊記錄用媒體的應用型態之一的光學資訊記錄用媒體者。

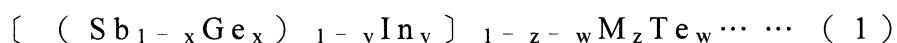
本發明之工作同仁有鑑於此，經深入探討、不斷研究之結果發現，藉由在上述三元組成中添加鏷系元素及 Te 之至少一種，可以獲得對以高速記錄消除之振動特性及記錄信號的保存穩定性等兩特性，而且重覆耐久性得到顯著的改善，完成本發明。

即是說，本發明以有下述之要點爲其特徵。

(1) 一種相變化記錄材料，其特徵爲以下述一般式

(4)

(1) 所示的組成爲主成份者。



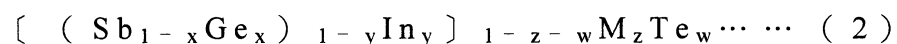
(式中， x 、 y 、 z 、 w 爲滿足 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 之數者； M 爲至少一種選自鏷系元素者；但是 z 及 w 不能同時爲0)。

(2) 如上述(1)記載之相變化記錄材料，其中在上述一般式(1)中，爲 $0 < z$ 者。

(3) 如上述(1)或(2)記載之相變化記錄材料，其中在上述一般式(1)中， z/y 爲0以上、1以下者。

(4) 如上述(1)~(3)項中任一項記載之相變化記錄材料，其中上述相變化記錄材料係，以結晶狀態爲未記錄狀態，以非晶質狀態爲記錄狀態者。

(5) 一種資訊記錄用媒體，係具有記錄層之資訊記錄用媒體者；其特徵爲上述記錄層係以下述一般式(1)所示之組成爲主成份者。



(式中， x 、 y 、 z 、 w 爲滿足 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 之數者； M 爲至少一種選自鏷系元素者；但是 z 及 w 不能同時爲0)。

(6) 如上述(5)記載之資訊記錄用媒體，其中在上述一般式(1)中，爲 $0 < z$ 者。

(7) 如上述(5)或(6)記載之資訊記錄用媒體，其中在上述一般式(1)中， z/y 爲0以上、1以下者。

(8) 如上述(5)~(7)項中任一項記載之資訊記

(5)

錄用媒體，其中上述相變化記錄用媒體係，以結晶狀態為未記錄狀態，以非晶質狀態為記錄狀態者。

(9) 如上述(5)～(8)項中任一項記載之資訊記錄用媒體，其中上述資訊記錄用媒體，為光學資訊記錄用媒體者。

(10) 如上述(9)記載之資訊記錄用媒體，其中上述光學資訊記錄用媒體，為更具有保護層者。

(11) 如上述(9)或(10)記載之資訊記錄用媒體，其中上述光學資訊記錄用媒體，更具有反射層；上述反射層係以Ag做為主成份者。

[發明之功效]

依本發明可獲得，能以高速記錄、消除，具優越之記錄特性，記錄信號之保存穩定性高，而且重覆記錄之耐久性優異的相變化記錄材料，及使用上述材料之資訊記錄用媒體。

[用以實施發明之最佳形態]

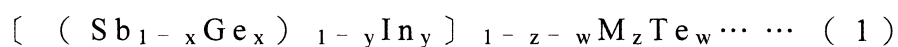
就本發明之實施型態詳細說明如下；本發明對以下之實施型態沒有任何限制，在其要旨之範圍內可以施行各種改變。

[1] 相變化記錄材料

本發明之相變化記錄材料，係以下述一般式(1)所

(6)

示之組成爲主成份者。



式中， x 、 y 、 z 、 w 爲滿足 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 之數者； M 爲至少一種選自鏷系元素者；但是 z 及 w 不能同時爲0；又， x 、 y 、 z 、 w 之任一種均爲原子數比者。

本發明之相變化記錄材料的特徵爲，在 $\text{Sb}-\text{Ge}-\text{In}$ 系之特定組成中，以所定之比率添加鏷系元素及 Te 的至少一種者；本發明之相變化記錄材料爲，加上振動特性及記錄信號之保存穩定性，可獲得所謂重覆記錄耐久性優異的效果。

$\text{Sb}-\text{Ge}-\text{In}$ 系合金在結晶、非晶質之任一狀態均安定，而且，就此等狀態間能以較高速相轉變的記錄材料之點、及發揮具有使用 $\text{Sb}-\text{Ge}-\text{In}$ 系合金特定組成的記錄層之光學資訊記錄用媒體的優越振動特性及記錄信號保存穩定性之點而言，本發明的同仁，已揭示其一部份（特開2001-39031號公報等）；關於此等之點， $\text{Sb}-\text{Ge}-\text{In}$ 系合金極適合於做爲相變化記錄材料，本發明的同仁有如下之發現。

即， Sb 的結晶化速度甚快之故，在使用於通常之光碟的記錄條件下不能形成非晶質傳號， Sb 中混合 Ge 時結晶化速度減慢；因而， Sb 中混合 Ge ，具有可記錄之結晶化速度，可以調整結晶化速度。

但是，在具有使用 Sb 中混合 Ge 組成之記錄層的光學

(7)

資訊記錄用媒體中，記錄之信號的振動增大；因而，Sb中混合Ge之相變化記錄材料，有實用化的問題；實際上，對Sb-Ge系合金之相變化型記錄材料，在應用物理文獻60(25)，1992年6月2日第3123~3125頁等之文獻中，雖有所討論；本發明之工作同仁對記錄層使用Sb-Ge系合金之光碟，以一般記錄條件的標準，評估記錄之結果發現，對此光碟之記錄雖有可能，但記錄信號之振動增大，為實際使用上不能接受者；因此，再研究之結果，本發明之工作同仁，在上述Sb-Ge系合金中添加適量之In，發現記錄信號之振動特性轉佳，Sb-Ge-In系合金之組成極適合於做為相變化記錄材料使用。

但是，本發明之工作同仁，經再深入之研究結果，發現，Sb-Ge-In系合金組成之相變化記錄材料，藉由進行重覆記錄，確認與初期之結晶化速度比較有逐漸減緩之傾向；終究，對Sb-Ge-In系合金之組成的相變化記錄材料，進行數千次之重覆記錄中，由於上述結晶化速度之降低，使以前記錄的非晶質傳號不能完全消除；因而，此非晶質傳號不能完全消除之原因，造成振動特性有劣化之趨勢；此趨勢在In之含量多時更為顯著。

本發明係，尤其是為改善上述之趨勢者；藉由添加鍺系元素及Te的至少一種於特定之組成，能提高重覆記錄耐久性者（例如，進行重覆記錄時之振動特性）；添加此等金屬元素，得以提高重覆記錄之耐久性的理由，雖不很明，但可以下述推斷。

(8)

即，在 Sb - Ge - In 系合金組成之相變化記錄材料中，於進行重覆記錄而產生激烈溫度變化時，會有發生與離析同樣之現象的情況；發生離析現象時會減緩結晶化速度之故，以前記錄之非晶質傳號不能完全消除，會有殘餘之情況；然後，此非晶質傳號之未消除部份的存在，將導致振動特性之下降；因此，在 Sb - Ge - In 系相變化記錄材料中，藉由添加鑷系元素及 Te 的至少一種於特定之組成，推斷進行重覆記錄亦很難發生離析，隨重覆記錄而使結晶化速度減緩之現象亦難以產生；然後此結果，記錄層使用在 Sb - Ge - In 系相變化記錄材料中添加鑷系元素及 Te 的至少一種於特定之組成中的相變化記錄材料之光學資訊記錄用媒體（例如 CD - RW），推測經 2000 次重覆記錄，亦能維持初期的結晶化速度。

還有，本發明中所謂「以所定組成爲主成份」，係指在所定組成所含材料整體或層整體之中，上述所定組成的含量爲 50 原子% 以上之意者；爲更發揮本發明的效果，上述所定組成以 80 原子% 以上較爲適合，以 90 原子% 以上更佳，以含有 95 原子% 以上最爲理想。

又，在本發明中，相變化記錄材料以結晶狀態爲未記錄狀態、非晶質狀態爲記錄狀態較適合；此推測係本發明之相變化記錄材料中，無多量晶核存在之故；終究，在以非晶質狀態爲未記錄，此非晶質狀態之中形成結晶狀態的傳號時，以使用晶核如多量存在似的相變化記錄材料較爲適合；何以如此，係相變化記錄材料中晶核多量存在時，

(9)

結晶狀態之傳號的形狀不會影響晶核的位置之故；另一方面，如上所述，在本發明之相變化記錄材料中，無多量晶核存在之故，與以非晶質狀態為未記錄狀態，在非晶質狀態之中形成結晶狀態的記錄傳號相比，以結晶狀態為未記錄狀態，在結晶狀態之中形成非晶質狀態的記錄傳號之一方，較容易進行良好的記錄。

如此之本發明的相變化記錄材料，為實現振動特性及記錄信號之保存穩定性加工優異的重覆記錄耐久性，必要在特之組成中使用成為其主成份的各金屬元素；詳細說明如下。

(Sb、Ge)

Sb與Ge合計量中之Ge量，即上述一般式(1)中之 x ，為0.001以上0.3以下者；Ge之結晶化速度緩慢、容易形成非晶質相，又有升高非晶質相之保存穩定性之作用；因而，Ge含量減少時，結晶化速度增加過快，很難形成非晶質相，又非晶質相之保存穩定性會不足；所以，Ge必要含有所定量以上之量，在上式一般式(1)中為 $0.001 \leq x$ ，以 $0.005 \leq x$ 較好，以 $0.01 \leq x$ 更佳，以 $0.02 \leq x$ 尤其適合，以 $0.03 \leq x$ 特別理想。

另一方面，Ge含量過多時，結晶化速度過慢、非晶質傳統有不能消除(結晶化)之情況；所以，在上述一般式(1)中為 $x \leq 0.3$ ；從抑制良好之結晶化速度的觀點而言，以 $x \leq 0.25$ 較為適合，以 $x \leq 0.2$ 較佳，以 $x \leq 0.15$ 更佳，

(10)

以 $x \leq 0.1$ 最爲理想。

(In)

含 In 時信號振幅增大，具改善振動特性之效果；含量過少時得不到改善效果之故，上述一般式 (1) 中 In 之含量以 y 表示，爲 $0 \leq y$ 者；以 $0 < y$ 爲宜，以 $0.01 \leq y$ 較佳，以 $0.05 \leq y$ 較適合，以 $0.1 \leq y$ 更佳，以 $0.15 \leq y$ 最爲理想；相反的，In 之含量過多時，常常形成與記錄上使用之結晶相不同的低反射率之 In-Sb 系穩定結晶相（低反射率結晶相）的狀態，此情況下不能完全引起相變化，以致不能記錄；因此，上述一般式 (1) 中，表示 In 含量之 y 爲， $y \leq 0.4$ 、以 $y \leq 0.35$ 爲宜、以 $y \leq 0.3$ 較佳，以 $y \leq 0.25$ 更適合，以 $y \leq 0.2$ 最理想；又，In 含量增大時，最適記錄功率有減少之傾向，以在上述範圍爲佳。

(鑷系元素)

鑷系元素之含量在上述一般式 (1) 中爲 0 以上、0.2 以下；即，上述一般式 (1) 中表示鑷系元素含量之 x 爲， $0 \leq z \leq 0.2$ 。

含鑷系元素時，可抑制重覆記錄之結晶化速度的降低；獲得此效果而不含 Te 時，上述一般式 (1) 中， $0 < z$ ；從抑制重覆記錄之結晶化速度降低的觀點而言，亦以 $0 < z$ 爲宜，以 $0.005 \leq z$ 較佳，以 $0.01 \leq z$ 更佳，以 $0.02 \leq z$ 特別適合；鑷系元素在重覆記錄時，料必具有使用相變化記錄

(11)

材料之結晶化速度加快的功能；因此，在重覆記錄之結晶化速度有減緩傾向的 $Sb-Ge-In$ 系合金組成之相變化記錄材料中添加鑷系元素時，料必可以抑制進行重覆記錄之結晶化速度的降低；如此，鑷系元素在重覆記錄時具有使相變化記錄材料之結晶化速度加快的功能之故，鑷系元素增多時，藉由重覆記錄，結晶化速度亦有較初期為快之情況。

另一方面，鑷系元素之含量過多時，初期結晶化較為困難、初期之結晶化速度過於緩慢，信號振幅有減小之趨勢；所以，上述一般式(1)中為 $z \leq 0.2$ ，以 $z \leq 0.15$ 較適合，以 $z \leq 0.1$ 更佳，以 $z \leq 0.07$ 最理想；與後述之添加 Te 的情況相比較，添加鑷系元素之信號振幅的降低較小，從此點而言，以添加鑷系元素為佳。

鑷系元素有， La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 等 15 元素；此等鑷系元素，為在電子排列上 $4f$ 電子依序充滿之系列者，具有類似性質之故，較為適合；此等鑷系元素中尤其適合的為 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 之至少任一種；最理想的為 Gd 或 Tb ；使用上述之鑷系元素，可以抑制重覆記錄時之結晶化速度的變化；鑷系元素可一種單獨使用，亦可二種以上組合使用。

(Te)

Te 之含量，在上述一般式(1)中為 0 以上，0.1 以下

(12)

；即，上述一般式（1）中以 w 表示 Te 之含量，為 $0 \leq w \leq 0.1$ 。

添加 Te 時，亦能抑制重覆記錄之結晶化速度的降低；獲得此效果而不含鑷系元素時，上述一般式（1）中， $0 < w$ ；從抑制重覆記錄之結晶化速度降低的觀點而言，亦以 $0 < w$ 為宜，以 $0.005 \leq w$ 較佳，以 $0.01 \leq w$ 更佳，以 $0.02 \leq w$ 特別理想。

另一方面， Te 之添加使媒體之反射率、信號振幅有減小的傾向之故，上述一般式（1）中為 $w \leq 0.1$ ，以 $w \leq 0.09$ 為宜，以 $w \leq 0.08$ 較適合，以 $w \leq 0.07$ 更佳，以 $w \leq 0.06$ 特別理想。

（ In 與鑷系元素之關係）

本發明之相變化記錄材料中的 In 含量增多時，重覆記錄之結晶化速度降低有增大的傾向；另一方面，相變化記錄材料中之鑷系元素含量增多時，重覆記錄之結晶化速度有加快的傾向；因此，為使重覆記錄之結晶化速度的變化減少，以控制 In 及鑷系元素之含量的關係為佳。

由如此之觀點而言，上述一般式（1）中之 z/y 為 0 以上，以 0.001 以上為宜，0.01 以上較佳，0.05 以上更佳，0.1 以上尤其適合，以 0.15 以上最理想；於此範圍內，可以使重覆記錄時之結晶化速度的變化減小。

又，上述一般式（1）中之 z/y ，以 1 以下為宜，0.7 以下較佳，0.5 以下更佳，0.3 以下尤其適合，以 0.25 以下

(13)

最理想；於此範圍內，不僅初期結晶化（資訊記錄用媒體製造後之第一次進行初期化）可良好進行，亦能保持較大之信號振幅。

（In與Te之關係）

在本發明之相變化記錄材料中，含Te時信號振幅有下降之趨勢；因而，在含Te時，藉由含有多量之In，可使信號振幅良好；所以，In之含量（原子%）與Te的含量（原子%）之比，以（In之含量）>（Te之含量）為宜，以（In之含量）>1.5×（Te之含量）為佳，以（In之含量）>2×（Te之含量）更佳，以（In之含量）>3×（Te之含量）尤其適合，以（In之含量）>3.5×（Te之含量）最最理想；另一方面，由確保信號振幅之觀點而言，通常為（In之含量）<70×（Te之含量），以（In之含量）<30×（Te之含量）為佳。

（鑷系元素與Te之關係）

本發明之相變化記錄材料中，添加有鑷系元素及Te之至少一種；即，可使用鑷系元素或Te之任一種，亦可使用雙方組合者；添加此等元素，可獲得抑制重覆記錄之結晶化速度下降之效果，為確實發揮此效果，z+w以0.01以上較為適合，以0.02以上更佳；另一方面，含有過量之鑷系元素及Te時，信號振幅會下降、或初期結晶化會有困難之故，z+w通常在0.3以下，以0.25以下為宜，0.2以下較佳

(14)

， 0.15以下更佳，以 0.1以下特別適宜。

鑷系元素，在重覆記錄時具有使相變化記錄材料之結晶化速度加快的性質；因而，藉由添加鑷系元素，可抑制 Sb-Ge-In系合金組成之重覆記錄的結晶化速度之降低；另一方面，含有過多之鑷系元素時，初期結晶化有發生困難之傾向。

Te，可抑制重覆記錄之相變化記錄材料的結晶化速度降低；另一方面，含有過多 Te時，媒體之反射率、信號振幅有減小之傾向。

如此的，鑷系元素與 Te，均能抑制重覆記錄之相變化記錄材料的結晶化速度降低，但分別具有初期結晶化困難或媒體之反射率、信號振幅減小的不同性質；因此，將鑷系元素與 Te併用，其含量控制在上述範圍內，能抑制經重覆記錄之相變化記錄材料的結晶化速度之降低，而且能使初期結晶化良好、媒體之反射率及信號振幅均佳。

由於上述之理由，本發明中以將鑷系元素與 Te併用為佳。

(其他事項)

可是，記錄、消除一般而言，係媒體以高速旋轉之同時由光照射部射出之光射束（激光射束）光點照射在記錄層，光照射部與媒體以高速同時相對移動；相對移動速度大時，稱為記錄線速度（記錄速度）大，相對移動速度小時，稱為記錄線速度（記錄速度）小。

(15)

記錄線速度大之狀態，為記錄層經以光射束光點加熱後，急速冷卻者；即，記錄層之溫度經歷為急冷者，同一組成之記錄層，記錄線速度較大時容易形成非晶質相，而難以形成結晶相。

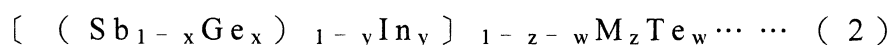
因此，目標為記錄線速度較大之媒體時，加快其結晶化速度；目標為記錄線速度小之媒體時，減低其結晶化速度等；在上述之含量範圍因應記錄線速度，期望能調整 Ge、In、鑷系元素之量。

為改善各種特性，因應需求可在相變化記錄材料中添加 Au、Ag、Al、Ga、Zn、Sn、Si、Cu、Mn、Pd、Pt、Rh、Pb、Cr、Co、Mo、W、O、N、Se、V、Nb、Ta、Ti及Bi等等；為獲得特性改善之效果，添加量以合金全體組成之0.1原子%以上為佳；但是，為不損及本發明組成之適合的特性，以在10原子%以下為宜。

〔2〕資訊記錄用媒體

其次，就本發明之資訊記錄用媒體說明如下。

本發明之資訊記錄用媒體，係具有記錄層之資訊記錄用媒體者；其特徵為，上述記錄層係以下述一般式(1)所示之組成為主成份者。



(式中，x、y、z、w為滿足 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 之數者；M為至少一種選自鑷系元素者；但是，z及w不能同時為0。)

(16)

還有，本發明中之資訊記錄用媒體，以結晶狀態為未記錄狀態，以非晶質狀態為記錄狀態，較為適合；此料必為本發明之記錄層組成中，無多量的晶核存在之故；終究，在以非晶質狀態為未記錄之此非晶質狀態中形成結晶狀態的傳號時，以使用晶核如多量存在似的記錄層組成較為適合；何以如此，係記錄層中晶核多量存在時，結晶狀態之傳號的形狀不會影響晶核的位置之故；另一方面，如上所述，在本發明之記錄層組成中，無多量的晶核存在之故，與以非晶質狀態為未記錄狀態，在非晶質狀態之中形成結晶狀態的記錄傳號相比，以結晶狀態為未記錄狀態，在結晶狀態之中形成非晶質狀態的記錄傳號之一方，較容易進行好的記錄。

藉由使用上述一般式（1）所示之組成做為記錄層，可以實現在超高速記錄中亦能具有振動性、非晶質傳號之保存穩定性、及重覆記錄耐久性等記錄特性優異的特性之資訊記錄用媒體。

如此之資訊記錄用媒體，藉由檢測結晶狀態與非晶質狀態中物理的參數之差，進行資訊之記錄還原者沒有特別的限制，例如檢測折射率、電阻、體積、密度變化等之差的資訊記錄用媒體等等；其中尤其適合於使用本發明之相變化記錄材料的資訊記錄用媒體，利用隨伴著藉由激光照射產生之結晶狀態／非晶質狀態的可逆變化之反射率變化的光學資訊記錄用媒體之應用。

又，本發明之資訊記錄用媒體，亦可應用於利用隨伴

(17)

著以電流之流通產生的焦耳熱所引起結晶狀態／非晶質狀態可逆變化之電阻變化的資訊記錄用媒體。

本發明資訊記錄用媒體之一例的光學資訊記錄用媒體，就其具體之構成及記錄還原方法說明如下；進而，本發明資訊記錄用媒體之另一例的，使用本發明資訊記錄用媒體之使用於光學資訊記錄用媒體以外的用途時，亦加以說明。

[2 - 1] 光學資訊記錄用媒體

(層之構成)

光學資訊記錄用媒體，通常使用如圖 1 (a) 、圖 1 (b) 所示之多層構成者；即，由圖 1 (a) 、圖 1 (b) 可知以在基板具有以上述一般式 (1) 所示之組成爲主成份的記錄層，更具有保護層較爲適合。

光學資訊記錄用媒體之更適合的層構成爲，沿著還原光之射入方向的順序，設置第 1 保護層、記錄層、第 2 保護層、反射層之構成者；即，以由基板側射入還原光時，爲基板、第 1 保護層 (下部保護層) 、記錄層、第 2 保護層 (上部保護層) 、反射層之層構成 [參照圖 1 (a)] ，由記錄層側射入還原光時，爲基板、反射層、第 2 保護層 (下部保護層) 、記錄層、第 1 保護層 (上部保護層) 之層構成 [參照圖 1 (b)] 較爲適合。

當然，此等之層亦可分別以 2 層以上形成；又，此等之間亦可設置中間層；例如在由基板側射入還原光時之基

(18)

板／保護層間，在由基板之反射側射入還原光時之保護層上，設置半透明之極薄金屬、半導體，具有吸收之介電體層等，可以控制於記錄層射入的光能量之量。

還有，如上所述，在與記錄還原光射束（記錄還原光）射入之相反側，設置反射層較多，但此反射層並非必要者；又，以在記錄層之至少一邊的面上設置為佳之保護層，亦可施行特性相異之材料的多層化。

就各層詳細說明如下。

(A) 記錄層

(A-1) 記錄層中所含材料及其量

記錄層中所含材料，係以上述一般式(1)所示之組成為主成份者；此組成之詳細說明如上所述；為有效發揮本發明之效果，記錄層全體之中，上述一般式(1)所示的組成通常為50原子%以上、以80原子%以上較適合、90原子%以上更佳，以含有95原子%以上特別理想；含量儘量高可顯著發揮本發明之效果，於記錄層成膜時，含有O、N等其他成份在數原子%~20原子%之範圍內，能發揮高速記錄、消除等之本發明的效果。

(A-2) 記錄層之膜厚

記錄層之厚度，通常為1 nm以上者；以3 nm以上較適合，5 nm以上更佳，以10 nm以上特別理想；如此，可使結晶狀態與非晶質狀態間之反射率的對比更充分，又，結

(19)

晶化速度亦足夠，可在短時間記錄、消除；又，反射率本身亦具充分之值；另一方面，記錄層之厚度，通常為30 nm以下，以25 nm以下較適合，以20 nm以下更佳，15 nm以下尤其適宜，12 nm以下特別適合，以11 nm以下最理想；如此，可獲得充分之光學對比、記錄層很難發生龜裂；又，熱容量增大，不會發生記錄靈敏度之劣化；又，在上述膜厚範圍時，可以適度抑制隨伴相變化而產生之體積變化；重覆記錄之際，噪音發生原因之記錄層體身或可設置於其上下的保護層之微觀的而且不可逆的變形，難以累積；如此之變形的累積，有使重覆記錄耐久性降低的傾向之故，記錄層之膜厚在上述範圍內，可以抑制此傾向。

如重寫型DVD，以波長約650 nm之LD（激光二極管），數值孔徑約0.60~0.65之物鏡的聚光射束進行記錄還原時、及以波長約400 nm之藍色LD，數值孔徑約0.7~0.85之物鏡的聚焦光射束進行記錄還原時，對高密度媒體之噪音要求更加嚴格之故，於如此之情況，記錄層之厚度以25 nm以下更為適合。

（A-3）有關記錄層膜厚之更適合的型態

本發明中，在設置可高速記錄、消除的以上述一般式（1）所示組成爲主成份之記錄層的光學資訊記錄用媒體中，由於記錄層之膜厚極薄，料必長期保存此光學資訊記錄用媒體後之第二次的記錄特性、長期保存後的反射率降低等，能維持良好狀況；具體的說，藉由記錄層之膜厚在

(20)

適合的 11 nm 以下，於使用上述一般式 (1) 所示組成之記錄層的光學相變化記錄材料中，在長期保存後之第二次記錄時有改善記錄特性之傾向，及有改善長期保存之反射率降低的傾向。

在使用上述一般式 (1) 所示組成之記錄層的光學資訊記錄用媒體中，長期保存後之第二次的記錄中振動特性多少有劣化之情況；其理由雖不明確，料必與在長期保存後之第一次記錄中，信號強度減弱之傾向有關；即是說，在光學資訊記錄用媒體經長期保存後，進行第一次記錄之記錄中，信號振幅有減弱之傾向；信號振幅在經數次記錄後恢復之故，此第一次記錄時之信號振幅降低，料必為在長期保存後之結晶部首次非晶質化時，記錄傳號難以增大的原因；然後，長期保存後之第二次記錄時振動容易惡化之理由，想必是長期保存後之首次非晶質部份（在第一次之記錄中記錄射束未照射部份）、與進行第二次的非晶質化部份混在一起之故；終究，在第二次之記錄中，料必由於上述之混在一起，非使非晶質之傳號的大小產生參差不齊的現象之故。

還有，在長期保存後之第一次記錄時，非晶質傳號之有難以增大的原因，雖不明確，但從記錄數次即行恢復來看，料必為長期保存使記錄層之結晶部產生某些變化；記錄層非常薄（適合的是在 11 nm 以下）因而能改善長期保存後之第二次記錄時的特性，此想必是有抑制上述記錄層結晶部之變化的傾向。

(21)

而且，記錄層非常薄（適合的是在11 nm以下）因而有抑制長期保存之反射率降低的傾向；其理由雖亦不明確，但與上述在長期保存後之第二次記錄中改善記錄特性之情況相同的，能抑制長期保存時之記錄層的變化。

但是，記錄層極薄時，有損及信號振幅等記錄特性之情況；不過，針對此點，以調整光學資訊記錄用媒體之層的構成與膜厚，可使信號振幅等記錄特性達到充分良好之水準。

終究，在基板上依保護層、上述一般式（1）所示組成之記錄層、保護層、反射層之順序或相反的順序設置之光學資訊記錄用媒體的情況，記錄層膜厚極薄時（例如比12 nm還薄），信號強度有減弱之趨勢；因此，在記錄層極薄（例如11 nm以下）之情況，必要有獲得較大信號強度之技術。

例如，一種方法為，改變設置於激光射入之記錄層側的保護層之膜厚；即，使保護層之膜厚減薄至比光學資訊記錄用媒體之反射率達極小值的保護層膜厚還要薄；達極小值之膜厚隨使用之波長而異，例如，DVD之650 nm附近的膜厚為50 nm左右；藉此可增大光學信號強度。

但是，一般光射入側之保護層的膜厚減薄時，對基板之熱影響增大，重覆記錄耐久性有惡化之傾向，使用上述之方法很難使保護層之膜厚減薄至上記的厚度（例如50 nm左右）；針對此傾向，對記錄層使激光射入側之保護層的膜厚減薄後（例如50 nm以下）之情況，藉由將此保護層之

(22)

整使用後述之保護層 A（含有金屬氧硫化物或金屬氮化物之保護層）、或將在此保護之中與記錄層連接部份的保護層領域使用後述之保護層 A，料必能獲得光學資訊記錄用媒體之充分的重覆記錄耐久性；還有，關於保護層 A 之詳細情形，將於後述中說明。

依據上述，本型態中記錄層之膜厚，以 15 nm 以下為宜，14 nm 以下較適合，13 nm 以下更佳，12 nm 以下尤其適合，以 11 nm 以下最理想。

另一方面，如上所述，為改善長期保存後之記錄特性，在使記錄層膜厚減至極薄之情況下，記錄層膜厚過薄時，即使調整記錄層以外之層，亦不能獲得充分的信號強度；信號強度之下限值依還原裝置之性能而異，例如在重寫型之 DVD 中，記錄層膜厚低於 3 nm 時，信號強度減小，有難以使用之傾向。

(A-4) 記錄層之製造方法

上述記錄層，可以使所定之合金目標物，在不活性氣體中，尤其是氬氣中，藉由 DC 或 RF 濺射而得。

又，記錄層之密度為堆積密度之 80% 以上，以 90% 以上更適合；所謂堆積密度 ρ ，通常雖使用下述數式 (2) 之近似值，但亦可將構成記錄層之合金組成製作成塊實測之。

$$\rho = \sum m_i \rho_i \quad (2)$$

(式中， m_i 為各元素 i 的莫耳濃度； ρ_i 為元素 i 之原子

(23)

量。)

在濺射成膜法中，減低成膜時之濺射氣體（通常為氬等稀有氣體，以下以使用氬之例說明）的壓力，將基板配置於接近目標物之正面，增加照射於記錄層的高能量氬氣之量，可提高記錄層之密度；高能量氬為，通常濺射時照射於目標物之氬離子，一部份跳回到達基板側者、或電漿中之氬離子以基板全面的護套電壓加速到達基板者之任一種。

如此之高能量稀有氣體的照射效果稱為原子噴砂效果，比一般使用氬氣體之濺射的原子噴砂效果，更能使氬混入濺射膜；因此，以膜中之氬量可以估計原子噴砂效果；即，氬量少時，高能量氬之照射效果少之意，容易形成密度稀疏之膜。

另一方面，氬量多時，雖然高能量氬之照射激烈、膜之密度增高，但混入膜中之氬在重覆記錄時成為空隙而析出，容易使重覆記錄耐久性劣化；因此，在適度之壓力下，通常為 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ Pa之所定範圍，進行放電。

其次，就本發明之適合的型態，說明光學資訊記錄用媒體之結構的其他構成要素。

(B) 基板

本發明中使用之基板有，聚碳酸酯、丙烯酸酯系樹脂、聚烯烴等之樹脂、或玻璃、鋁等金屬可以使用；通常基板中設置有深約20~80 nm的導溝之故，依導溝之成型而

(24)

言，以可形成樹脂製基板為佳；又，記錄消除還原用之聚焦光射束由基板側射入，所謂基板面射入〔參考圖1(a)〕時，基板以透明者為佳。

基板之厚度，通常為0.05 mm以上，1.5 mm以下，CD使用1.2 mm左右者，DVD使用0.6 mm左右者。

又，為高密度化，光學頭為高NA（約0.7以上）、短波長時，在圖1(b)中，於光射入側保護層之上面，更設置由透明樹脂所成之覆蓋層；其厚度通常使用0.1 mm～0.1 mm之較薄者。

(C) 保護層

(C-1) 有關本發明中使用之保護層的一般說明

為防止隨著記錄層之相變化而產生的蒸發、變形、抑制此時之熱擴散，本發明中之光學資訊記錄用媒體，更以具有保護層為佳；保護層通常在記錄層之上下的一般或雙邊形成，以雙邊形成較為適合；保護層之材料，考量其折射率、導熱係數、化學穩定性、機械強度、密著性等而決定；一般而言，可以使用透明性高、高融點之金屬及半導體之氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、以及Ca、Mg、Li等之氟化等介電體。

此情況下，此等氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、氟化物不必要為化學計量組成，為折射率等之控制而控制組成，混合使用亦很適合；考量重覆記錄特性時，以介電體之混合物較佳；更具體的說，有ZnS、稀土金屬硫化物

(25)

等之硫屬化合物、與氧化物、氮化物、碳化物、氟化物等之耐熱化合物的混合物等等；例如，以 ZnS 爲主成份之耐熱化合物的混合物、稀土金屬之氧硫化物，尤其以 Y_2O_2S 爲主成份之耐熱化合物的混合物，爲適合之保護層組成的一例。

形成保護層之材料，通常可以使用介電體材料；介電體材料有，例如， Sc 、 Y 、 Ce 、 La 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 In 、 Si 及 Ge 等之氧化物； Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Zn 、 B 、 Al 、 Si 、 Ge 及 Sn 等之氮化物； Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、及 Si 等之碳化物；或此等之混合物等等；介電體材料有， Zr 、 Y 、 Cd 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、及 Bi 等之硫化物；硒化物或者銻化物、 Y 、及 Ce 等之氧硫化物； Mg 、 Ca 等之氟化物；或此等之混合物等等。

進而，介電體材料之具體例有， $ZnS - SiO_2$ 、 N 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CrN 、 TaS_2 、 Y_2O_2S 等等；此等材料之中尤其 $ZnS - SiO_2$ 之成膜速度快，膜應力小，因溫度變化而起之體積變化率小，及耐候性優越而被廣泛的使用；使用 $ZnS - SiO_2$ 時， ZnS 與 SiO_2 之組成比 $ZnS : SiO_2$ ，通常爲 $0 : 1 \sim 1 : 0$ ，以 $0.5 : 0.5 \sim 0.95 : 0.05$ ，較適合，以 $0.7 : 0.3 \sim 0.9 : 0.1$ 更佳，最理想的是 $ZnS : SiO_2$ 爲 $0.8 : 0.2$ 。

考量重覆記錄特性時，保護層之膜密度爲堆積狀態之 80% 以上，係機械強度之觀點所期望者；使用介電體之混合物時，使用上述之數式(2)的理論密度爲堆積密度。

(26)

保護層之厚度，通常為 1 nm 以上 500 nm 以下者；在 1 nm 以上可以確保基板及記錄層之變形的防止效果，能實行做為保護層之任務；又，在 500 nm 以下時，能執行做為保護層之任務，且使保護層本身之內部應力，與基板之彈特性的差等更為顯著，可以防止龜裂之發生。

尤其是，設置第 1 保護層時，第 1 保護層必要抑制因熱而起的基板變形等之故，其厚度通常為 1 nm 以上，以 5 nm 以上較為適合，以 10 nm 以上尤其適合；如此，能抑制重覆記錄中之微觀的基板變形之累積，不使因還原光之散射而起的噪音顯著升高。

另一方面，第 1 保護層之厚度，由成膜所需時間之關係而言，以 200 nm 以下為宜，以 150 nm 以下較為適合，以 100 nm 以下更佳；如此，能使在記錄層平面所見基板之溝形狀不變形；即，難以引起使溝之深及寬，比在基板表面設計之形狀小的現象。

另一方面，設置第 2 保護層時，第 2 保護層為抑制記錄層之形，其厚度通常為 1 nm 以上，以 5 nm 以上更佳，以 10 nm 以上特別適合；又，為防止隨著重覆記錄而產生的第 2 保護層內部之微觀的塑性變形之累積，抑制因還原光之散射而起的噪音升高，以 200 nm 以下為宜，以 150 nm 以下較適合，以 100 nm 以下更佳，以 50 nm 以下特別理想。

還有，記錄層及保護層之厚度，除機械強度、信賴性方面的限制以下，亦考量隨著多層構成而產生之干擾效果、激光之吸收效率良好、記錄信號之振幅大；即，選擇可

(27)

使記錄狀態與非記錄狀態之對比增大者。

保護層，亦可使用如上所述之不同材料所成的複數之層而構成；尤其是，以在與記錄層連接側之界面，及／或在與以Ag為主成份之反射膜連接側之界面，設置不含硫或含極少量的硫的界面層為佳。

保護層，可用眾所周知的濺射法製造。

(C-2) 保護層之適合的型態

在本發明所用資訊記錄用媒體中，具有連接於使用上述一般式(1)所示組成之記錄層的保護層A；上述保護層A，以含有金屬氧硫化物或金屬氮化物為佳。

本發明之資訊記錄用媒體，做為相變化型之光學資訊記錄用媒體使用時，保護層之材料通常均使用

$(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ ；此係由於此材料之透明性，對已往之記錄層的密度性、濺射速度、價格等均極優越之故。

但是，對可高速記錄、消除，具有所定之組成的記錄層，使用上述 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 之保護層時，有期望更改善重覆記錄耐久性之課題發生的情況；此為，與低速記錄用媒體之情況相比較，料必是在以高速記用媒體之記錄消除中，隨著激烈的溫度變化而產生，為其原因之一；例如，記錄線速度為2倍時，使激光照射之記錄層的升溫時間僅為 $1/2$ ，冷卻速度亦有急激之傾向；原因是，記錄層之熔融領域的溫度分佈中，以低線速度進行記錄時較為平穩，以高線速度進行記錄時有陡峭之傾向所致；而且，熔

(28)

融領域與激光之位置關係，與以低線速度進行記錄時相比較，在以高線速度之記錄中，有相對的遠離之傾向；當然，不能充分獲得上述重覆記錄耐久性的原因有，隨伴著熔融、凝固之物質轉移的相關性質之不同等，記錄層材料本身之相關原因，與先前記錄材料組合時極容易引起的硫等之原子擴散的原因，亦考量在內。

本發明中，藉由設置連接於含有所定組成之記錄層材料的記錄層，含有做為金屬氮化物之例如 GeN，做為金屬氧硫化之例如 Y_2O_2S 的保護層 A，期望能更改善資訊記錄用媒體之重覆記錄耐久性；藉由設置含有 GeN 等金屬氮化物或 Y_2O_2S 等金屬氧硫化物之保護層 A，期望改善重覆記錄耐久性的理由，雖不明確，但與已往相比較，料必為發揮抑制進行高速記錄時因記錄層之激烈溫度變化所引起的變形、記錄層之物質轉移、層間的原子擴散等效果之故。

(1) 保護層 A

本發明中，與記錄層連接之保護層 A，以含有金屬氧硫化物或金屬氮化物為佳；當然亦可兩者併用；更詳細說明如下。

(1-1) 含有金屬氧硫化物之保護層 A

本發明中，以使用含有金屬氧硫化物之保護層 A 為佳；所謂含有金屬氧硫化物，係指保護層中之構成元素，維持在金屬氧硫化物的型態而存在之意。

(29)

本發明中，藉由設置連接於具有特定組成之記錄層的含有金屬氧硫化物之保護層A，期望提升資訊記錄用媒體在重覆記錄時之耐久性；其理由雖不明確，想必與含有金屬氧硫化物之保護層A的導熱性及硬度高、構成元素之分佈的均勻性高有關；即，本發明中的保護層A，如先前一般所使用之為代表的 $ZnS - SiO_2$ ，與使用以 ZnS 為主成份之複合介電體的保護層相比較，導熱係數及硬度較高；另一方面，保護層A之折射率，雖亦依組成比而有不同，但通常為 $1.7 \sim 2.4$ 左右，與以 ZnS 為主成份之複合介電體的保護層幾乎完全相同。

然後，含有金屬氧硫化物之保護層A的導熱係數高之故，料必記錄層因熱膨脹而產生之變形減小；即，保護層A的導熱係數高之故，以激光形成記錄傳號之際，能使升溫之記錄層的熱快速消失；因此，保護層A之連接於記錄層的界面領域、與由記錄層分離之保護層A的領域之溫度差，或形成傳號領域與其四周之領域的溫度差，可以迅速解除，其結果，能抑制因溫度差而產生之膜剝離、龜裂等的發生；換言之，想必能使重寫之劣化遲緩；導熱係數，可由在製成之碟盤中形成非晶質傳號時的激光功率之值間接獲知；即，在導熱係數大之記錄層的升溫中，必要之激光功率有增大的傾向；例如使用含有金屬氧硫化物之保護層A時，與使用 $ZnS : SiO_2 = 80 : 20$ (mol%)之保護層的情況相比較，形成傳號必要的激光功率有增高之傾向，此為由於高導熱係數而做為保護層A之放熱層的動作增加

(30)

之故。

然後，對於使用 $\text{ZnS} : \text{SiO}_2 = 80 : 20$ (mol%) 之保護層的 JIS 努普硬度為 280 左右而言，使用如 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 做為金屬氧硫化物之保護層 A 的 JIS 努普硬度卻高達 520 左右；具高硬度之保護層 A，在防止記錄層之變形上極為重要；硬度低時，隨著記錄、消除而產生之記錄層的體積變化，即，因在非晶質－結晶間之體積差而引起之變形，難以適當的抑止，隨重覆重寫之次數累積，造成不久信號強度之下降。

而言，含金屬氧硫化物之保護層 A，其金屬原子，與硫、氧連結之故，硫與氧之混合性，比用 $\text{ZnS} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnS} - \text{Y}_2\text{O}_3$ 等硫代物與氧化物之混合物的保護層高出甚多；因而，保護層 A 之硫、氧、及硒原子等金屬原子之分散性，比已往之 $\text{ZnS} - \text{SiO}_2$ 高之故，能發揮穩定之高度特性；因此，在重覆重寫中，料必可抑制硫由保護層擴散至記錄層而發生反射率下降、結晶化速度改變之現象。

又，在本發明使用之所定組成的記錄層，設置連接於其之含有例如 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 等金屬氧硫化物的保護層 A 時，與保護層 A 中含有 GeN 等金屬氮化物之情況相比較，資訊記錄用媒體之信號振幅有增大的傾向；此理由雖不明，料想是記錄層之結晶成長的性質，因連接於記錄層之保護層 A 而多少有所改變，形成之非晶質傳號的大小亦有所不同等之原因；還有，如此之性質；想必是藉由記錄層材料與保護層 A 之材料的組合而造成者，在先前之記錄層材料中，

(31)

因連接之保護層 A 的材料而引起之信號強度變化，從未被注目。

金屬氧硫化物中使用之金屬元素有，Sc、Y、及 La、Ce 之鑷系元素等稀土金屬元素；Ti 等躍遷金屬元素等等；此等之中以稀土金屬元素較為適合，選自 Y、及 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy 所成群之稀土金屬元素尤其適合；釔之氧硫化物（ Y_2O_2S ），至 $1000^\circ C$ 為止之熱化學穩定性較 Y_2O_3 、 Y_2S_3 為佳之故，最理想的元素為 Y。

保護層 A 中之金屬氧硫化物的含量，以 5 莫耳 % 以上為宜，10 莫耳 % 以上更佳，15 莫耳 % 以上最理想；金屬氧硫化物之含量過少時，重寫特性會下降；另一方面，由重寫特性等之觀點而言，保護層中之金屬氧硫化物的含量雖愈多愈好，但以 100 莫耳 % 以下為宜。

又，保護層中 A 之構成金屬氧硫化物的金屬元素含量，通常 10 原子 % 以上，以 20 原子 % 以上較佳，以 25 原子 % 以上更適合；構成金屬氧硫化物之金屬元素的含量，為顯示保護層中的金屬氧硫化物之含量的指標之故，上述金屬元素過少時，不能充分獲得重寫特性之更加改善的效果；另一方面，由重覆重寫特性等之觀點而言，保護層 A 中之金屬氧硫化物的含量愈多愈好之故，構成金屬氧硫化物之金屬元含量的上限為，保護層 A 完全以金屬氧硫化物構成時之上述金屬元素的含量。

又，保護層 A 亦可由金屬氧硫化物與其他之材料併用；其他之材料，只要使用保護層一般所用之材料，沒有特

(32)

別的限制；例如，一般之透明性高、高融點之金屬及半導體之氧化物、硫化物、氮化物、碳化物，Ca、Mg、Li等之氟化物等介電體，均可以使用。

此情況下，此等氧化物、硫化物、氮化物、碳化物、氟化物沒有必要為化學計量之組成，為折射率等之控制而控制組成，混合使用亦很適合；考量重覆記錄特性時，以介電體之混合物較佳。

又，保護層A中所含之材料，通常可以使用介電體材料；介電體材料有，例如，Sc、Y、Ce、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Al、Cr、In、Si、Ge等之氧化物；Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Zn、B、Al、Si、Ge、Sn等之氮化物；Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Si等之碳化物；或此等之混合物等等；又，介電體材料有，Zn、Y、Cd、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等之硫化物；硒化物或者銻化物、Y、Ce等之氧硫化物；Mg、Ca等之氟化物；或此等之混合物等等。

較具體的有，以硫化鋅、氧化鋅、氧化矽、氮化矽、氮化鋁、氧化鋁、稀土金屬氧化物、稀土金屬硫化物、稀土金屬氟化物、氟化鎂等為代表之金屬或半導體的氧化物、硫化物、氮化物、碳化物或氟化物等等；其中最理想的6是，與記錄層之密著性優越的硫化鋅、氧化鋅等鋅化合物；其結果，可獲得更穩定之高耐久性。

保護層A中含有金屬氧硫化物以外之其他材料時，此材料之含量通常為99莫耳%以下，以90莫耳%以下為佳；

(33)

另一方面，通常為1莫耳%以上，以5莫耳%以上為佳。

但是，依混合之材料的種類，改變適當之含量；例如，使用硫化鋅做為上述材料時，其含量再多也沒問題，通常為20莫耳%以上，以30莫耳%以上較適合，以50莫耳%以上更佳，以60莫耳%以上最為理想。

另一方面，使用氧化鋅做為上述材料時，含量過多有不適宜之傾向；通常為30莫耳%以下，以2莫耳%以下較佳，以10莫耳%以下更佳；又，氧化鋅之莫耳含量，以金屬氧硫化物之莫耳含量的一半以下更為適合。

尤其適合之保護層A的組成，有含 Y_2O_2S 與 ZnS 之混合組成等等；此情況下，可以獲得特別優異之重寫特性；此情況之對 Y_2O_2S 、 ZnS 的莫耳比通常為1%以上，5%以上較佳，以10%以上更為適合；又，通常為1000%以下，以700%以下較佳，以500%以下更適合。

還有，保護層A中金屬狀之鋅亦可存在；但是，以上述之氧化鋅、硫化鋅的鋅化合物型態含有較為適合。

本發明中，保護層A之純度（保護層A中之金屬氧硫化物的含量，或金屬氧硫化物與其他材料之混合物的含量）以90莫耳%以上為佳；純度雖愈高愈適合，但減少10莫耳%為雜質時，對保護層A之特性的影響不大，可以忽略；尤其是，雜質為穩定之化合物時，不良影響極小；雜質超過10莫耳%時，膜之硬度、應力等物性值改變的可能性高，保護層A之特性恐會劣化。

含金屬氧硫化物之保護層A，可以使用含有金屬氧硫

(34)

化物之目標物，以濺射法成膜而形成；通常，使用與上述保護層A適合之組成大略相同的組成範圍之目標物。

即，濺射所用之目標物，以使用含金屬氧硫化物者為佳；目標物中所使用之金屬氧硫化物的金屬元素種類，適當選擇適合於保護層A之組成者。

又，保護層A含有金屬氧硫化物與其他之保護層材料時，對應於所使用之其他材料的組成，可以使用金屬氧硫化物與上述其他材料之混合物的目標物；又，分別準備金屬氧硫化物之目標物、與上述其他材料之目標物，此等亦可同時濺射。

目標物中之金屬氧硫化物的含量，通常為10莫耳%以上，以30莫耳%以上較適合，以50莫耳%以上更佳；目標物中金屬氧硫化物之含量過少時，金屬氧硫化物在目標物中分解，亦有不能使保護層A中含有金屬氧硫化物之情況；另一方面，目標物中金屬氧硫化物之含量，因應所用上述其他之保護層材料的含量而改變；但是，使用由金屬氧硫化物單體所成之目標物時，目標物中之金屬氧硫化物的含量，通常為100莫耳%。

目標物中是否含有金屬氧硫化物，可以測定目標物之X射線衍射，加以確認。

又，含金屬氧硫化物之目標物，通常使用金屬氧硫化物之之粉末或同一金屬之氧化物與硫化物的混合粉末，採用熱壓法等眾所周知的方法製造；於此所用之適合的金屬為稀土金屬元素。

(35)

濺射時之條件，可採用眾所周知之條件。

保護層 A 之組成分析，可以採用奧格電子分光光譜法 (AES)、盧瑟福散法 (RBS)、感應結合高週波電漿光譜法 (ICP) 等之組合加以確認。

(1-2) 含有金屬氮化物之保護層 A

本發明中，使用含有金屬氮化物之保護層做為保護層 A，亦甚適合。

金屬氮化物，與金屬氧硫化物同樣的，有導熱係數高的傾向之故，與含有上述金屬氧硫化物時所說明者相同，保護層 A 之導熱係數增高，能抑制因溫度差而引起之膜剝離、龜裂的發生，料必可使重寫之劣化遲緩。

金屬氮化物中所用之金屬有，例如，至少一種選自 Si、Ge、Al、Ti、Ta、Cr、Mo、Nb、Zr、及 Hf 所成群之元素等等；此等元素的氮化物為穩定者之故，能提升資訊記錄用媒體之保存穩定性；上述元素亦可複數使用；上述元素之適合者，為透明性較高而密著性優越之 Si、Ge、Al 及 Cr。

使用上述元素之一種時，上述元素與氮形成之材料，有上述元素單體之氮化物等；較具體的說，有 Si-N、Ge-N、Cr-N、Al-N 等之附近組成等；其中，從對記錄層防止擴散效果較高之觀點而言，以使用 Si-N (矽之氮化物)、Ge-N (鍺之氮化物)、Al-N (鋁之氮化物) 較為適合，以使用 Ge-N (鍺之氮化物) 更佳。

(36)

使用二種以上之上述元素時，上述元素與氮形成之材料，有上述元素之複合氮化物等；使用如此之化合物的代表之 Ge-N 例示有，如 Ge-Si-N、Ge-Sb-N、Ge-Cr-N、Ge-Al-N、Ge-Mo-N、Ge-Ti-N 等與 Ge 一起而含有 Al、B、Ba、Bi、C、Ca、Ce、Cr、Dy、Eu、Ga、In、K、La、Mo、Nb、Ni、Pb、Pd、Si、Sn、Ta、Te、Ti、V、W、Yb、Zn、Zr 等者等等。

保護層 A 中之金屬氮化物的含量，以 5 莫耳 % 以上為宜，10 莫耳 % 以上較佳，以 15 莫耳 % 以上最適合；金屬氮化物之含量過少時，重寫特性會降低；另一方面，由重覆重寫特性等等之觀點而言，保護層 A 中之金屬氮化物的含量雖愈多愈好，但以 100 莫耳 % 以下為宜。

又，保護層 A 中，構成金屬氮化物之金屬元素的含量，通常為 10 原子 % 以上，以 20 原子 % 以上較適合，以 25 原子 % 以上更佳；金屬氮化物之含量過少時，不能獲得充分之重寫特性的更加改善之效果；另一方面，由重覆重寫特性等之觀點而言，保護層中之金屬氮化物的含量愈多愈好之故，構成金屬氮化物之金屬元素含量的上限為，保護層 A 完全以金屬氮化物構成時之上述金屬元素的含量。

又，保護層 A 亦可由金屬氮化物與其他之材料併用；其他之材料、其含量，可以使用與在上述含金屬氧硫化物之保護層 A 說明的材料之相同者。

本發明中，保護層 A 之純度（保護層 A 中之金屬氮化物的含量，或金屬氮化物與其他材料之混合物的含量）以

(37)

90莫耳%以上為佳；純度雖愈高愈適合，但減少之10莫耳%為雜質時，對保護層A之特性的影響不大，可以忽略；尤其是，雜質為穩定之化合物時，不良影響極小；雜質超過10莫耳%時，膜之硬度、應力等物性值改變的可能性高，保護層A之特性恐會劣化。

含金屬氮化物之保護層A，可以使用含金屬氮化物之目標物，以濺射法成膜而形成；又，保護層A亦可在真空室內以微量之Ar、N₂的混合氣體流通，施以所定之真空壓力，藉由於所定之金屬（保護層A所含金屬氮化物中之金屬元素單體或金屬元之複合物）所成目標物施加電壓放電，將彈出之金屬元素單體或金屬元素的複合物以N₂反應為氮化物成膜之反應性濺射法形成亦可；於此之應注意事項為，保護層A中之氮含量過少時，很難確保保護層A之透明性，氮含量過多時，不能充分改善光學資訊記錄用媒體之重覆記錄耐久性；因而，使用上述反應性濺射法時，氮氣流量之調整極為重要；又，濺射時之壓力亦會影響膜質；通常，減低壓力可形成細緻之保護層A。

保護層A之組成分析，可以採用奧格電子分光光譜法（AES）、盧瑟福散射法（RBS）、感應結合高週波電漿光譜法（ICP）等之組合加以確認。

（1-3）保護層A之膜厚

保護層A之膜厚的適合範圍，隨所用之保護層A的位置而異。

(38)

即，設置保護層A做為第1保護層時，第1保護層必要抑制因熱而起的基板變形等之故，其厚度通常為1 nm以上，以5 nm以上更佳，以10 nm以上特別適合；如此能抑制重覆記錄中微觀的基板變形之累積，不使因還原光之散射而起的噪音顯著升高。

另一方面，第1保護層之厚度，由成膜所需時間之關係而言，以200 nm以下為宜，以150 nm以下較適合，以100 nm以下更佳；如此，能使在記錄層平面所見基板之溝形狀不變形；即，難以引起使溝之深及寬，比在基板表面設計之形狀小的現象。

設置保護層A做為第2保護層時，第2保護層為抑制記錄層之變形，其厚度通常為1 nm以上，以5 nm以上更佳，以10 nm以上特別適合；又，為防止隨重覆記錄而產生的第2保護層內部之微觀的塑性變形之累積，抑制因還原光之散射而起的噪音升高，以200 nm以下為宜，以150 nm以下較適合，以100 nm以下更佳，以50 nm以下特別理想。

但是，本發明中，導熱係數高且硬度大之保護層A設置連接於記錄層之故，對記錄層而言設置於激光射入側之保護層A的膜厚可以減薄，如在上述記錄層之說明中所述；即，在激光射入側之記錄層面上，連接設置保護層A時，保護層A之膜厚以50 nm以下為佳。

還有，以 Y_2O_2S 等金屬氧硫化物為主成份之材料的濺射速率，與已往所用 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 等材料之濺射速率相比較，有遲緩之傾向；因而，從提高資訊記錄用媒體

(39)

之生產性的觀點而言，較薄的設置金屬氧硫化物等之保護層A連接於記錄層，亦可設置保護層B連接於保護層A；然後，保護層B中亦可使用已往所用之材料〔例如， $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 〕；就如此之資訊記錄用媒體的具體型態，詳細說明於後。

如此使用保護層A與保護層B進行多層化時，本發明中保護層A之膜厚，通常為0.1 nm以上，以1 nm以上為宜，2 nm以上較適合，3 nm以上更佳，以5 nm以上特別理想；另一方面，保護層A之膜厚，通常為100 nm以下，以50 nm以下為宜，25 nm以下較佳，以10 nm以下更佳。

(1-4) 保護層A與記錄層之位置

本發明中，含金屬氧硫化物或金屬氮化物之保護層A，以連接於記錄層而設置為佳；更適合的是，在記錄層的雙面設置上述所定之保護層A；藉由在記錄層的雙面設置上述所定之保護層A，能提升重覆重寫特性；一般而言，藉由在記錄層雙面設置上述所定之保護層A，記錄層與保護層A有容易剝離之傾向，使用本發明之所定組成的記錄層中，上述剝離之問題，料必很難發生。

例如，設置含 Y_2O_2S 等之金屬氧硫化物的保護層A連接於已往之SbTe共晶($Sb_{70}Te_{30}$)組成的記錄層時，於耐環境試驗中有發生膜剝離之傾向；此傾向，在於記錄層之雙面設置保護層A時更為顯著；例如，在使用已往SbTe共晶系組成的記錄層，設置含 Y_2O_2S 等金屬氧硫化物之保護

(40)

層 A 連接於記錄層的雙面，於高濕度之耐環境試驗中，發生膜剝離，膜之密著性，有不能充分達到耐候性之傾向。

(2) 保護層 B

光學資訊記錄用媒體之適合的層構成之其他例為，第 1 保護層及第 2 保護層之任一層或兩層，作成保護層 A 及保護層 B 之二層結構者；由重覆重寫等之觀點而言，以在激光射入側定位之第 1 保護層作成二層結構〔圖 6 (a)、圖 6 (b)〕較為適合；第 1 保護層及第 2 保護層一起，作成保護層 A 及保護層 B 之二層結構〔參照圖 7 (a)、圖 7 (b)〕則更為理想。

還有，在上述之適合的層構成中，第 1 保護層及第 2 保護層作成保護層 A 及保護層 B 之二層結構，僅只保護層 A 連接於記錄層而設置，並非只限定於如此之型態；例如，另以別種材料形成之保護層連接於保護層 B 而設置，使第 1 保護層、第 2 保護層為三層以上之多層化，亦適合進行

(2-1) 保護層 B 之材料、及製造方法等

保護層 B 之材料，可使用一般適用於保護層的材料；如此之材料業已說明，予以省略；還有，保護層 A 與 B，亦可為由不同材料所成之二層者，具有以分別不同之成份徐徐變化的傾斜組成者亦可。

又，保護層 B 之製法，亦可採用一般保護層所用之製造方法。

(41)

(2-2) 保護層 B 之膜厚

保護層 B 連接於保護層 A，以保護層 A 及保護層 B 之二層結構，實行做為保護層的任務；因而，保護層 B 之膜厚為，從一般保護層之必要膜厚減去保護層 A 之膜厚而得者。

但是，本發明中，導熱係數高而且硬度大之保護層 A 連接於記錄層而設置之故，對記錄層而言定位於激光射入側之保護層的膜厚（例如，保護層僅由保護層 A 形成時為保護層 A 之膜厚；將保護層 A 與保護層 B 層合形成保護層時，為保護層 A 與保護層 B 之合計膜厚）可以減薄，如上述記錄層之說明所述者。

即，藉由在激光射入側之記錄層面，連接而設置保護層 A，更於此保護層 A 連接而設置保護層 B 時，保護層 A 之膜厚與保護層 B 之膜厚的合計膜厚，以在 50 nm 以下為佳。

如上所述，使用保護層 A 與保護層 B 進行多層化時，本發明中保護層 A 之膜厚，通常為 0.1 nm 以上，以 1 nm 以上為宜，2 nm 以上較適合，3 nm 以上更佳，以 5 nm 以上最為理想；另一方面，保護層 A 之膜厚，通常為 100 nm 以下，以 50 nm 以下較適合，以 25 nm 以下更佳，以 10 nm 以下最適宜；因而，保護層 B 之膜厚可為，保護層全膜減去保護層 A 之膜厚而得者。

還有，記錄層及保護層之厚度，除機械強度、信賴性方面之限制以外，亦考量隨多層構成產生之干擾效果，以

(42)

選擇激光之吸收率良好、記錄信號之振幅大，即記錄狀態與未記錄狀態之對比增大者為佳。

(D) 反射層

在光學資訊記錄用媒體中，更可設置反射層；本發明中，從提高記錄層之放熱性的觀點而言，以光學資訊記錄用媒體更具有反射層，較為適合。

反射層之設置位置，通常依還原光之射入方向而定，對射入側而言設置於記錄層之相反側；即，還原光由基板側射入時，對基板而言通常於記錄層之相反側設置反射層；還原光由記錄層側射入時，通常在記錄層與基板之間設置反射層〔圖1(a)、圖1(b)〕。

反射層使用之材料，以反射率大之物質為佳，尤其是亦能期望放熱效果之Au、Ag或Al等金屬，較為適合；其放熱性以膜厚與導熱係數決定；導熱係數幾乎與此等金屬之體積電阻係數成比例之故，放熱性能可用面積電阻係數表示；面積電阻係數通常為 $0.05 \Omega / \square$ ，以 $0.1 \Omega / \square$ 以上更佳；另一方面，通常為 $0.6 \Omega / \square$ 以下，以 $0.5 \Omega / \square$ 以下較適合，以 $0.4 \Omega / \square$ 以下更佳，以 $0.2 \Omega / \square$ 以下最理想。

此為，尤其是放熱性高之保證者；如光學資訊記錄用媒體中所用之記錄層，形成非晶質傳號中，非晶質化與再結晶化之競爭顯著時，為某程度的抑制再結晶化所必要者；為抑制反射層本身之導熱度、改善耐蝕性，亦可在上述

(43)

之金屬中添加少量之 Ta、Ti、Cr、Mo、Mg、V、Nb、Zr、Si 等等；添加量通常為 0.01 原子% 以上 20 原子% 以下；含有 Ta 及 Ti 之至少一種在 15 原子% 以下的鋁合金，尤其是 $Al_{\alpha}Ta_{1-\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.15$) 所成之合金，耐蝕性優越，為特別適合於提高光學資訊記錄用媒體之信賴性的反射層材料者。

還有，第 2 保護層之膜厚在 40 nm 以上 50 nm 以下時，尤其為使反射層具高導熱係數，所含添加元素，以 2 原子% 以下較為適合。

特別適合為反射層之材料者，係以 Ag 為主成份者；所謂「以 Ag 為主成份」，係指對反射層整體，含有 50 原子% 以上之 Ag 而言；對反射層整體，Ag 之含量以 70 原子% 以上為宜，80 原子% 以上較佳，90 原子% 以上更佳，以 95 原子% 以上最為理想；從提高放熱性之觀點而言，最最適合的以純 Ag 做為反射層之材料。

以 Ag 為主成份較為適合之理由，如下所述；即，長期保存之記錄傳號再記錄時，有僅保存後之第一次的記錄發生相變化記錄層之再結晶化速度加快的情況；此現象發生之理由雖不很明確，但藉由此剛剛保存後記錄層之再結晶化速度的增加，推測以保存後之第一次的記錄，形成之非晶質傳號的大小，比所期望傳號之大小為小；因此，在此現象發生時，藉由使用反射層中放熱性極高之 Ag 而使記錄層之冷卻速度加快，能抑制保存後第一次記錄時之記錄層的再結晶化，使非晶質傳號之大小保持於所期望的大小

(44)

Ag中含有0.01原子%以上10原子%以下之Mg、Ti、Au、Cu、Pd、Pt、Zn、Ci、Si、Ge、Bi、稀土元素的任一種之Ag合金，亦為反射率、導熱係數高，耐熱性亦優越者，極為適合。

反射層之膜厚，為將射入光完全反射而無透過光，通常為10 nm以上，以20 nm以上為佳，以40 nm以上更適合；又，過厚時，雖放熱效果沒有變化，但生產性惡化，又容易發生龜裂之故，通常為500 nm以下，以400 nm以下較適合，以300 nm以下更佳。

記錄層、保護層及反射層，通常以濺射法形成。

記錄層用目標物、保護層用目標物，必要時可在反射層材料用目標物之同一真空室內，以設置之聯機裝置進行膜之形成，從防止各層間之氧化、污染的觀點而言，是所期望者；又，生產性極優異。

(E) 保護塗層

於光學資訊記錄用媒體之最表面，為防止與空氣之直接接觸、防止與雜質接觸受損傷，以設置紫外線硬化樹脂、熱硬化型樹脂所成之保護塗層為佳；保護塗層通常為1 μm ~ 數百 μm 之厚度者；又，亦可設置硬度高之介電體保護層，於其上再設置樹脂層。

(光學資訊記錄用媒體之初期結晶化方法)

(45)

記錄層通常以濺射法等之真空中的物理蒸鍍法成膜，在成膜剛完成之狀態，記錄層通常為非晶質之故，本發明以使此結晶化為未記錄消除狀態，較為適合；此操作稱為初期化（或初期結晶化）；初期結晶化操作有，例如，在晶化溫度（通常為 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ ）以上融點以下之固相的烘爐鍛燒、以激光或閃光燈之光能量照射的鍛燒、熔融初期化等之方法；本發明中，使用晶核生成極少的相變化記錄材料之故，上述初期結晶化操作之中，以使用熔融初期化較為適合。

熔融初期化中，再結晶化之速度過於遲緩時，有達成熱平衡的充裕時間之故，會有其他之結晶相形成，以略為提高冷卻速度為佳；又，長時間保持熔融狀態時，記錄層會發生流動、保護層等之薄膜因應力而剝離、樹脂基板等產生變形、破壞媒體，極不適合。

例如，融點以上之保持時間，通常為 $10\mu\text{s}$ 以下，以 $1\mu\text{s}$ 以下更為適合。

又，熔融初期化中，以使用激光較為適合，尤其是以使用具有在掃描方向幾乎平行之短軸的橢圓型激光進行初期結晶化（以下稱此初期方法為「清除」）更佳；此情況下，長軸之長度通常 $10\sim 1000\mu\text{m}$ ，短軸之長度通常 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 。

還有，於此所謂射束之長軸及短軸的長度，係指測定射中內之光能量強度分佈時的半值寬度而定義者；為使此射射形狀在短軸方向亦容易實行局部加熱、急速冷卻之故

(46)

，短軸長度以 $5\ \mu\text{m}$ 以下，甚至 $2\ \mu\text{m}$ 以下較適合。

激光光源有，半導體激光、氣體激光等等可以使用；激光之功率通常為 $100\ \text{mW} \sim 10\ \text{W}$ 左右；還有，可獲得同等之功率密度與射束形狀時，亦可使用其他之光源；具體的有 Xe 燈光等等。

在以清除初期化中，例如使用圓盤狀記錄媒體之際，橢圓形射束之短軸方向使與圓周方向大略一致，使圓盤旋轉在短軸方向掃描，同時每 1 周（1 旋轉）向長軸（半徑）方向移動，可進行全面之初期化；以此方式，沿著圓周方向之軌跡掃描，對記錄還原用聚焦光射束，能實行在特定方向定向之多結晶結構。

1 周（1 旋轉）相當之半徑方向的移動距離，使較射束之長軸為短而重疊，同一半徑以激光射束照射複數次，較為適合；其結果，能確實完成初期化，同時可以避免來自射束半徑方向之能量分佈（通常為 $10 \sim 20\%$ ）的初期化狀態之不均勻；另一方面，移動量過小時，反而容易形成其他不適合的結晶相之故，通常半徑方向的移動量為射束長軸之 $1/2$ 以上；又，初期化能量射束之掃描速度，通常為 $3 \sim 20\ \text{m/s}$ 之範圍。

至少，以熔融初期化，是否能獲得本發明之資訊記錄用媒體，初期化後之未記錄狀態的反射率 R_1 、與以實際之記錄用聚焦光射束（例如，直徑為 $1\ \mu\text{m}$ 之聚焦光射束）進行非晶質傳號的記錄後之再結晶化，呈消除狀態的反射率 R_2 ，可以判斷實際上是否相等；於此 R_2 為 10 次記錄後之

(47)

消除部的反射率。

因此，本發明之光學資訊記錄用媒體，其初期結晶化後之未記錄部的反射率為 R_1 、10次記錄後之消除部的反射率為 R_2 時，以滿足下述關係式(3)較為適合。

$$\Delta R = 2 | R_1 - R_2 | / (R_1 + R_2) \times 100 (\%) \leq 10 \dots \dots (3)$$

於此，以10次記錄後之消除部的反射率 R_2 做為判斷指標之理由為，進行10次之記錄時，在僅1次之記錄中，去除未記錄狀態之原封不動剩餘的結晶狀態反射率之影響，經光學資訊記錄用媒體全面至少一次的記錄・消除，可呈再結晶化狀態；另一方面，記錄之次數超過10次很多時，相反的，經重覆記錄，記錄層之微觀的變形，由保護層至記錄層之不同元素的擴散等等記錄層之結晶結構改變以外的原因，引起反射率變化之故，很難判斷是否獲得所期望的結晶狀態。

在上述關係式(3)中， ΔR 為10%以下，以5%以下更為適合；在5%以下時，可以獲得信號噪音更低之光學資訊記錄用媒體。

例如， R_1 為17%程度之光學資訊記錄用媒體， R_2 大約可在16~18%之範圍。

還有，上述消除狀態，不一定要將記錄用聚焦光射束經實際之記錄脈衝發生方法予以調制，使記錄功率直流照射將記錄層熔融、再凝固亦可獲得。

對本發明中之記錄層所用的相變化記錄材料而言，為獲得所期望之初期結晶狀態，對此初期化能量射束之記錄

(48)

層平面，掃描速度的設定，尤其重要；基本上，使初期結晶化後之結晶狀態、與記錄後之消除部份的結晶狀態類似，極為重要；對於使用聚焦光射束實際記錄時之聚焦光射束的記錄層表面，期望相對的掃描線速度相近；具體的說，進行光學資訊記錄用媒體之記錄，以最高線速度之20~80%程度的線速度，掃描初期化能量射束。

還有，所謂記錄之最高線速度，係指，例如以其線速度使消除功率 P_e 直流照射時，消除此為20 dB以上的線速度之意。

消除此為，以大略單一週波數記錄之非晶質傳號的信號之載波電平、與經 P_e 之直流照射消除後之載波電平之差的定義；消除比之測定，依下述方法進行；首先，於充分獲得信號特性（即反射率、信號振幅、或振動等滿足規定值之特性）之記錄條件下，在記錄的調制信號之中選擇週波數高之條件做為單一週波數，記錄10次製作非晶質傳號，測定載波電平（記錄時之C.L.）；其後，對非晶質傳號進行一次之直流照射，同時改變消除功率 P_e ，測定此時之載波電平（消除後之C.L.），由記錄時之C.L.與消除後之C.L.，即可算出消除比；變更直流照射之功率 P_e 時，消除此一般而言會有一度增大、減小再增大傾向，在功率 P_e 首度增大時，以所見消除比之最初尖峰值做為其試料之消除比。

初期化能量射束之掃描速度，以較上述規定之最高線速度低大約20%之速度進行初期化能量射束掃描時，發生

(49)

相分離難以獲得單一相，即使可得單一相，微晶尤其在初期化射束之掃描方向延伸而巨大化，在不適合的方向定向；適合的是，以可記錄之最高線速度的30%以上之速度，使初期化能量射束掃描。

另一方面，與可記錄之最高線速度相等，即以較大約其80%為高之速度，使初期化能量射束掃描時，初期化掃描一旦熔融之領域，會再度非晶質化之故，極不適合；掃描線速度加快時，熔融部份之冷卻速度變快，至再固化為止之時間縮短；記錄用之直徑為1微米程度的聚焦光射束，經自熔融領域四周之結晶區域的結晶成長，亦可在短時間內完成再結晶化；但是，以初期化橢圓光射束掃描時，長軸方向的熔融領域面積廣大之故，掃描線速度比實際記錄時為低，必要使再凝固中之再結晶化，普及熔融領域之全域；由此觀點而言，初期化能量射束之掃描線速度以記錄之最高線速度的70%以下為宜，60%以下較佳，以50%以下最為適合。

本發明之光學資訊記錄用媒體，藉由激光光照射進行初期結晶化時，對激光光具有可以增大媒體之移動速度的特徵；由於可在短時間完成初期結晶化，因而能提升生產性、減低成本，極為適合。

(光學資訊記錄用媒體之記錄還原方法)

本發明之光學資訊記錄用媒體可使用之記錄還原光，有通常半導體激光、氣體激光等之激光光，一般其波長為

(50)

300 ~ 800 nm，以 350 ~ 800 nm 較為適合；尤其為達成 1 Gbit/inch² 以上之高面積記錄密度，必要使聚焦光射束徑縮小，期望獲得波長為 350 ~ 680 nm 之藍色至紅色之激光光、與使用數值孔徑 NA 為 0.5 以上之物鏡的聚焦光射束。

本發明如上所述，以非晶態狀態做為記錄傳號較適合；又，本發明中以長調制方式記錄資訊，極為適合；尤其最短傳號長度為 4 μm 以下，特別是在 1 μm 以下的傳號長記錄之際，最為顯著。

形成記錄傳號之際，雖亦可以已往之記錄光功率的雙態調制方式進行記錄，但本發明如下所述，在形成記錄傳號之際，採用以離位脈衝期間設置 3 態以上之多態調制方式記錄的方法，特別適合。

圖 2 為，光學資訊記錄用媒體之記錄方法中，表示記錄光之功率圖型的模式圖；在長度 nT（T 為基準同步脈衝週期，n 為傳號長調制記錄中取得之傳號長度，為整數值者）中形成傳號長調制的非晶質傳號之際，劃分成 m = n - k（式中 k 為 0 以上之整數）個之記錄脈衝，各個記錄脈衝寬度 $\alpha_i T$ （ $1 \leq i \leq m$ ），各個記錄脈衝中隨帶著成為 $\beta_i T$ （ $1 \leq i \leq m$ ）之時間的離位脈衝區間；還有，在圖 2 之劃分記錄脈衝中，從圖之易懂的觀點，省略基準同步脈衝週期 T 之記載；終究，在圖 2 中，例如應記載 $\alpha_i T$ 時僅記載為 α_i ；於此，以 $\alpha_i \leq \beta_i$ ，或 $\alpha_i \leq \beta_{i-1}$ （ $2 \leq i \leq m$ 或者 $m-1$ ），較為適合；還有， $\sum \alpha_i \leq \sum \beta_i$ 通常為 n，為獲

(51)

得正確之 nT 傳號，亦可為 $\sum \alpha_i \leq \sum \beta_i = n + j$ (j 為 $-2 \leq j \leq 2$ 之定數)。

記錄之際，於傳號間，以非晶質結晶化消除功率 P_e 之記錄光照射；又，在 $\alpha_i T$ ($i = 1 \sim m$) 中，因記錄層熔融以充分之記錄功率 P_w 的記錄光照射，在 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m - 1$) 之時間中，以 $P_b < P_e$ ，適合的 $P_b \leq (1/2) P_e$ 所成之偏壓功率 P_b 之記錄光照射。

還有，在期間 $\beta_m T$ 之時間中照射之記錄光的功率 P_b ，與 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m - 1$) 之期間相同，通常 $P_b < P_e$ ，以 $P_b \leq 1/2 P_e$ 更為適合，亦可為 $P_b \leq P_e$ 。

採用上述之記錄方法，可使功率邊限、記錄時線速度邊限擴大；此效果，尤其在 $P_b \leq 1/2 P_e$ 之偏壓功率 P_b 極低時，更為顯著。

上述之記錄方式，為特別適合於記錄層使用本發明之相變化記錄材料的光學資訊記錄用媒體之方式者；為確實在短時間消除（再結晶化），減少 Ge 量時，非晶質傳號記錄所必要的臨界冷卻速度增至極高，反而難以形成良好之非晶質傳號。

即，減少 Ge 量，會促進非晶質傳號四周之結晶部的再結晶化，同時熔融再凝固時之結晶成長速度亦增加；非晶質傳號四周之再結晶化速度在某程度以上增加時，為在非晶質傳號記錄所形成之熔融領域的再凝固時進行熔融領域四周之再結晶化，本來應為非晶質化領域，不經非晶質化而再結晶化之傾向增強；因而，偏壓功率 P_b 降得很低，充

(52)

分確保 $\alpha_i \leq \beta_i$ 或 $\alpha_i \leq \beta_{i-1}$ ($2 \leq i \leq m$ 或 $m-1$) 之冷卻區域極為重要。

而且，記錄之際的線速度上升時，同步脈衝週期縮短之故，離位脈衝區域縮短，損害冷卻效果之傾向增強；此情況下，在 nT 傳號記錄之際，將記錄脈衝劃分，使離位脈衝之冷卻區間的實際時間在 1 nsec 以上，較適合的是，設定在 5 nsec 以上。

[2 - 2] 資訊記錄用媒體之光學資訊記錄用媒體以外的用途

本發明之資訊記錄用媒體，係至少以光照射可為可逆的相變化記錄者之故，能做為光學資訊記錄用媒體使，用業已述及如上述；不過，本發明中使用之重寫型資訊記錄用媒體亦適用於，例如在微型領域使電流通之相變化記錄；針對此點說明如下。

圖 4 為，非晶質傳號記錄時之溫度經歷（曲線 a），及經再結晶化消除時之溫度經歷（曲線 b）的概念圖；記錄時，記錄層的溫度，在以高電壓且短脈衝之電流、或高功率電平之光射束加熱時，短時間升溫至融點 T_m 以上，將電流脈衝或光射束照射切斷後，藉由四周之放熱急冷而非晶質化；在融點 T_m 至結晶化溫度 T_g 為止之時間 τ_0 中，溫度之冷卻速度比為非晶質化之臨界冷卻速度大時，即能非晶質化；另一方面，在消除時，以較低之電壓外加或低功率電平之光能量照射，加熱至結晶化溫度 T_g 以上，於大概

(53)

融點 T_m 以下，保持一定時間以上，在實質的固相狀態下進行非晶傳號之再結晶化；即，保持時間 τ_1 充分，則完成結晶化。

記錄或消除用之能量外加前的記錄層狀態不論為何者，具上述記錄層中之曲線 a 的溫度經歷時記錄層為非晶質化者，具上述記錄層中之曲線 b 的溫度經歷時記錄層為結晶化者。

本發明中使用之重寫型資訊記錄，不僅做為光學資訊記錄用媒體，亦可使用於在微型領域通以電流之相變化記錄，其理由如下述；即，發生可逆之相變化，到底還是如圖 4 所示的溫度經歷，產生其溫度經歷之能源，為聚焦光射束、或電流加熱（通電產生之焦耳熱）之任一種均可。

隨本發明所用相變化記錄材料之結晶與非晶質的相變化而產生之電阻率變動，目前，以做為不揮發性存儲而進行開發之 $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 類似二元合金，尤其是如 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 以化學計量組成之所示，為二位數以上之電阻率變動，可充分匹敵者（日本應用物理，第 87 卷，第 4130 ~ 4133 頁，2000 年出版）；即，分別測定使用以上述一般式（1）所示之組成為主成份的相變化記錄材料之重寫型資訊記錄用媒體，在類似蒸鍍狀態之非晶質狀態的電阻率，及經鍛燒結晶化後之電阻率，確認有三位數以上之變動；以電流脈衝非晶質化、結晶化而得之非晶質、結晶狀態，料必與上述類似蒸鍍狀態之非晶質狀態、及上述經鍛燒之結晶狀態，分別為有若干不同者；但是，由上述可獲得

(54)

三位數以上之電阻變動而言，在以電流脈衝使本發明中所用之相變化記錄材料產生相變化時，期待能充分發生二位數大小之電阻率變動者。

圖5為，如此之揮發性存儲的一個元件之結構示意剖面圖；圖5中，在上部電極1與下部電極2之間外加電壓，含有相變化記錄材料之相變化記錄層3（以下簡稱為相變化記錄層3）與加熱器部4通電；相變化記錄層3以SiO₂等絕緣體10覆蓋；又，相變化記錄層3，在初期狀態中為結晶化者；此情況下之初期結晶化，係將圖5之系整體加熱至記錄層之結晶化溫度（通常為100～300℃）而進行；在形戶集成電路中，此種程度之升溫度之為普通者。

且說，圖5中，尤其是細小之部份4（加熱器部），藉由上部電極1與下部電極2之間的通電，經焦耳熱容易發熱之故，局部具有加熱器之功能；鄰接於其之可逆變化部5局部加熱，如圖4之曲線a所示，經溫度經歷而非晶質化，又，如圖4之曲線b所示，經溫度經歷而再結晶化。

讀出為，通以可忽略加熱器部4之發熱的程度之低電流，讀取上下電極之間所產生的電位差；還有，在結晶、非晶質狀態間之電容量亦有差異之故，檢測電容量之差亦可。

實際上，有使用形成半導體集成電路之技術，而得更焦成人之存儲的提案（美國專利6214014號說明書），其基本構成為圖5所示者，相變化記錄層3中，含有本發明所用之相變化記錄材料時，可達成完全相同之功能。

(55)

還有，如圖4所示，產生溫度變化之能源，有電子射束等等；使用電子射束的記錄裝置之例有，如美國專利5557596號說明書所揭示之，以場致發射體放射之電子射束在局部照射，使相變化記錄材料發生相變化的方法。

還有，本發明對上述實施型態沒有任何限制；上述實施型態為例示者；與本發明之專利申請範圍上記載之技術思想，實際上具有相同之構成、有同樣之作用效果者，均包含在本發明之技術範圍。

【實施方式】

〔實施例〕

以實施例就使用本發明之相變化記錄材料的光學資訊記錄用媒體說明如下；在不超越其要點範圍，本發明沒有任何限制。

還有，下述實施例中，光學資訊記錄用媒體有時稱呼為「碟盤」、「光碟」、「相變化型光碟」等之情況。

〔實施例1~3、比較例1、2〕

在測定使用於光學資訊記錄用媒體之記錄層的相變化記錄材料之組成中，採用酸溶解ICP-AES（高週波感應結合電漿發光光譜分析裝置）及螢光X射線分析裝置；酸溶解ICP-AES相關的有，分析裝置使用喬賓依彭公司製之JY 385、記錄層以稀硝酸中溶解基質匹配檢量線法定量、螢光X射線裝置使用理學電機工業股份有限公司製之

(56)

RIX 3001。

(相變化型光碟之製作)

在具有溝寬 $0.31 \mu\text{m}$ 、溝深 29 nm 、溝距 $0.74 \mu\text{m}$ 之導溝的直徑 120 mm 、 0.6 mm 厚之碟盤狀聚碳酸酯的基板上，藉由濺射法形成 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 層 (80 nm)、 $\text{Sb}-\text{Ge}-\text{In}-\text{M}-\text{Te}$ 層 (13 nm)、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 層 (20 nm)、 Ta 層 (2 nm)、 Ag 層 (200 nm)，更以紫外線硬化樹脂形成保護塗層，製作成相變化型光碟。

$\text{Sb}-\text{Ge}-\text{In}-\text{M}-\text{Te}$ 記錄層之組成以

$\{ (\text{Sb}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1-y}\text{In}_y \}_{1-z-w}\text{M}_z\text{Te}_w$ 表示時， x 、 y 、 z 、 w 之值如表 - 1 上之記載。

比較例 2 除外，此等之組成適合於後述之評估條件的結晶化速度，為幾乎一致者；還有，以下之初期化結晶化及碟盤特性之測定，係以 0.6 mm 之玻璃基板之光射入面與相反面重疊而進行。

(57)

表 - 1

	元素 M	組成				備考
		x	y	z	w	
實施例 1	Tb	0.08	0.19	0.03	0	
實施例 2	Gd	0.08	0.19	0.04	0	
實施例 3	—	0.07	0.19	0	0.05	
比較例 1	—	0.13	0.18	0	0	
比較例 2	Tb	0.01	0.20	0.25	0	初期結晶化 不能進行

(初期結晶化)

此等碟盤依下述方法進行初期結晶化；即，使具有寬約 $1\ \mu\text{m}$ 、長約 $75\ \mu\text{m}$ 之形狀，波長 $810\ \text{nm}$ 、功率 $800\ \text{mW}$ 之激光光，長軸垂直於上述導溝，以 $10\ \text{m/s}$ 旋轉照射於碟盤上，藉由激光光以旋轉 1 周相當於送出量 $50\ \mu\text{m}$ 在半徑方向續移動，進行初期結晶化；實施例 1、2、3 及比較例 1 之碟盤沒問題，可進行初期結晶化；但是，比較例 2 之碟盤不能結晶化（反射率沒有變動）；線速度調整為 $2\ \text{m/s}$ ，以 $400\ \text{mW} \sim 1000\ \text{mW}$ 之激光功率同樣的進行初期結晶化，仍然不能結晶化；因而，比較例 2 之碟盤，料必實際上很難做為相變化型光碟使用；想來必是比較例 2 之記錄層的 Tb 含量過多之故；還有，Ge 量過多時結晶化更為遲緩之故，初期結晶化更加困難。

(58)

(碟盤特性)

針對實施例 1、2、3 及比較例 1 之碟盤，使用具有激光波長 650 nm、NA 0.65 之拾波的帕魯貼庫公司製碟盤試驗機 DDU 1000，依下述方法，在導溝內進行記錄、消除，評估碟盤特性。

以線速度 14 m/s，使 EFM+ 調制信號重寫至 2000 次為止，測定記錄次數與記錄之信號還原時之振動的關係；記錄時之基準同步脈衝週波數為 104.9 MHz（基準同步脈衝週期為 9.53 ns），記錄激光之劃分法如下所述。

即，長度 nT （ T 為基準同步脈衝週期， n 為 3~14 之自然數）的非晶質傳號形成之際，傳號形成用激光照射時間如圖 2（b）所示加以劃分，以具有記錄功率 P_w 之記錄脈衝、具有偏壓功率 P_b 之離位脈衝交差照射；形成傳號中間部（結晶部）之期間，以及有消除功率 P_e 之消除光照射；對圖 2（b）中之全部 n ， $m = n - 1$ 、 $\alpha_i = 0.5$ （ $1 \leq i \leq m$ ）、 $\beta_i = 0.5$ （ $1 \leq i \leq m - 1$ ）、 $\beta_m = 0$ ；於此 $P_w = 16$ mW、 $P_b = 0.8$ mW、 $P_e = 4.5$ mW。

還原時之線速度調整為 3.49 m/s，進行測定振動；振動係以還原線速度在基準同步脈衝週期 38.2 ns 下規格化者；本發明中所謂「振動」，係指還原信號通過均衡器與低通濾波器（LPF）後，以脈衝限幅器使成為二態化信號；對該二態化信號之前沿與後沿的 PLL 同步脈衝，時間之分歧的標準偏差（振動）以同步脈衝週期規格化者之意；詳細之測定方法，DVD-ROM 標準說明書、DVD-RW 標

(59)

準說明書中所規定。

測定記錄次數與記錄之信號還原時的振動之關係，其結果如圖3所示；對使用Sb-Ge-In系相變化記錄材料之比較例1的碟盤，經2000次之重覆記錄振動值超過11%而難以使用；添加Tb、Gd、Te之實施例1、2、3的碟盤，經2000次之重覆記錄後，振動值亦在10%以下；比較例1之碟盤在2000次重覆記錄後，以4.5 mW之DC光照射1次，嘗試記錄信號之消除（結晶化），以示波器觀察，明確發現沒有消除完盡；另一方面，實施例1、2、3之碟盤做同樣的觀察，明顯的確認已完全消除。

[實施例4]

對本發明所用之相變化記錄材料，為顯示經電阻之變動的記錄可能性，進行以下之實驗。

即，在直徑120 mm之聚碳酸酯的基板上，以濺射法製作成與實施例1相同組成之50 nm膜厚的Ge-In-Sb-Tb非晶質膜。

測定上述非晶質膜之電阻率後，使此非晶質膜結晶化，測定結晶化後之膜的電阻率。

為進行初期結晶化，使用具有寬約1 μ m、長約75 μ m之形狀，波長810 nm、功率800 mW之激光光；然後，將在上述基板上形成Ge-In-Sb-Tb非晶膜，以12 m/s之線速度旋轉，同時使上述激光光之長軸垂直於在上述基板上形成的導溝，將上述激光光照射在上述非晶質膜

(60)

上；而且，使上述激光光以旋轉1周相當於送出量 $50\mu\text{m}$ 在半方向連續移動，進行初期結晶化。

電阻率之測定，使用來亞儀器公司製之電阻率測定裝置洛雷斯達MP(MCP-T350)。

非晶質膜之電阻值，由於電阻率過大得不到正確之值；不過，在相同膜厚之其他材料的測定中，電阻率為 $1\times 10^{-1}\Omega\text{cm}$ 程度的值可以測定之故，實施例1之組成在非晶質狀態的電阻率大於 $1\times 10^{-1}\Omega\text{cm}$ ；另一方面，結晶化後之Ge-In-Sb-Tb膜的電阻率為 $0.52\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 。

由上述之結果可知，本發明中所用相變化記錄材料，在非晶質狀態與結晶狀態之間產生三位數以上的電阻率之變動；因此，本發明中所用相變化記錄材料，在非晶質狀態與結晶狀態間之相變化中，電阻率之差異甚大，可適合使用於藉由電阻變進行記錄之重寫型資訊記錄用媒體。

[產業上利用性]

依本發明可獲得能以高速記錄、消除，具優越之記錄特性，記錄信號之保存穩定性高，而且重覆記錄之耐久性優異的相變化記錄材料，及使用上述材料之資訊記錄用媒體。

本發明已將所使用之特定型態詳細說明如上，在不偏離本發明之意圖及範圍下，業者可加以種種改變及變形。

還有，本發明之說明書的揭示，係引用做為本申請優先權主張之基礎的日本專利申請2003-079384號(2003年

(61)

3月23日提出申請)之說明書的全部內容者。

【圖式簡單說明】

圖1為光學資訊記錄用媒體之層構成的示意模式圖。

圖2為光學資訊記錄用媒體的記錄方法中，記錄光之功率圖型的示意圖。

圖3為本實施例中表示記錄次數與記錄之信號還原時的振動之關係的曲線圖。

圖4為重寫型資訊記錄之記錄或消除時的溫度經歷概念圖。

圖5為不揮發性儲存之一個元件結構的示意模式圖。

圖6為光學資訊記錄用媒體之層構成的示意模式圖。

圖7為光學資訊記錄用媒體之層構成的示意模式圖。

〔主要元件對照表〕

- 1 上部電極
- 2 下部電極
- 3 相變化記錄層
- 4 加熱器部
- 5 可逆變化領域
- 10 絕緣膜

伍、中文發明摘要

發明名稱：相變化記錄材料及資訊記錄用媒體

本發明提供，能以高速記錄、消除，具優越之記錄特性，記錄信號之保存穩定性高，而且重覆記錄之耐久性優異的相變化記錄材料，及使用上述材料之資訊記錄用媒體；其特徵為以 $[(Sb_{1-x}Ge_x)_{1-y}In_y]_{1-z-w}MgTe_w$ 所示之組成為主成份的相變化記錄材料者（式中， x 、 y 、 z 、 w 為滿足 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 之數者； M 為至少一種選自鏷系之元素者；但是 z 及 w 不能同時為 0）。

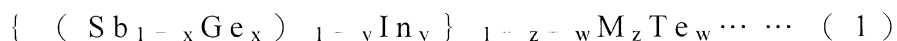
陸、英文發明摘要

發明名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種相變化記錄材料，其特徵為以下述一般式（1）所示之組成為主成份者。



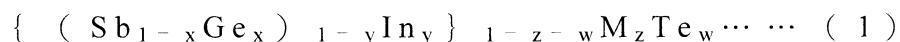
（但式中， x 、 y 、 z 、 w 為滿足 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 之數者； M 為至少一種選自鏷系元素者；但是， z 及 w 不能同時為0。）

2. 如申請專利範圍第1項之相變化記錄材料，其中在該一般式（1）中，為 $0 < z$ 者。

3. 如申請專利範圍第1或2項之相變化記錄材料，其中在該一般式（1）中， z/y 為0以上1以下者。

4. 如申請專利範圍第1～3項中任一項之相變化記錄材料，其中該相變化記錄材料係，以結晶狀態為未記錄狀態，以非晶質狀態為記錄狀態者。

5. 一種資訊記錄用媒體，係具有記錄層之資訊記錄用媒體者；其特徵為以下述一般式（1）所示之組成為主成份者。



（式中， x 、 y 、 z 、 w 為滿足 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 之數者； M 為至少一種選自鏷系元素者；但是， z 及 w 不能同時為0。）

6. 如申請專利範圍第5項之資訊記錄用媒體，其中在該一般式（1）中，為 $0 < z$ 者。

7. 如申請專利範圍第5或6項之資訊記錄用媒體，其

(2)

中在該一般式(1)中， z/y 為0以上1以下者。

8. 如申請專利範圍第5~7項中任一項之資訊記錄用媒體，其中該相變化記錄用媒體係，以結晶狀態為未記錄狀態，以非晶質狀態為記錄狀態者。

9. 如申請專利範圍第5~8項中任一項之資訊記錄用媒體，其中該資訊記錄用媒體為光學資訊記錄用媒體。

10. 如申請專利範圍第9項之資訊記錄用媒體，其中該光學資訊記錄用媒體，為更具有保護層者。

11. 如申請專利範圍第9或10項之資訊記錄用媒體，其中該光學資訊記錄用媒體更具有反射層，該反射層係以Ag做為主成份者。

圖 1

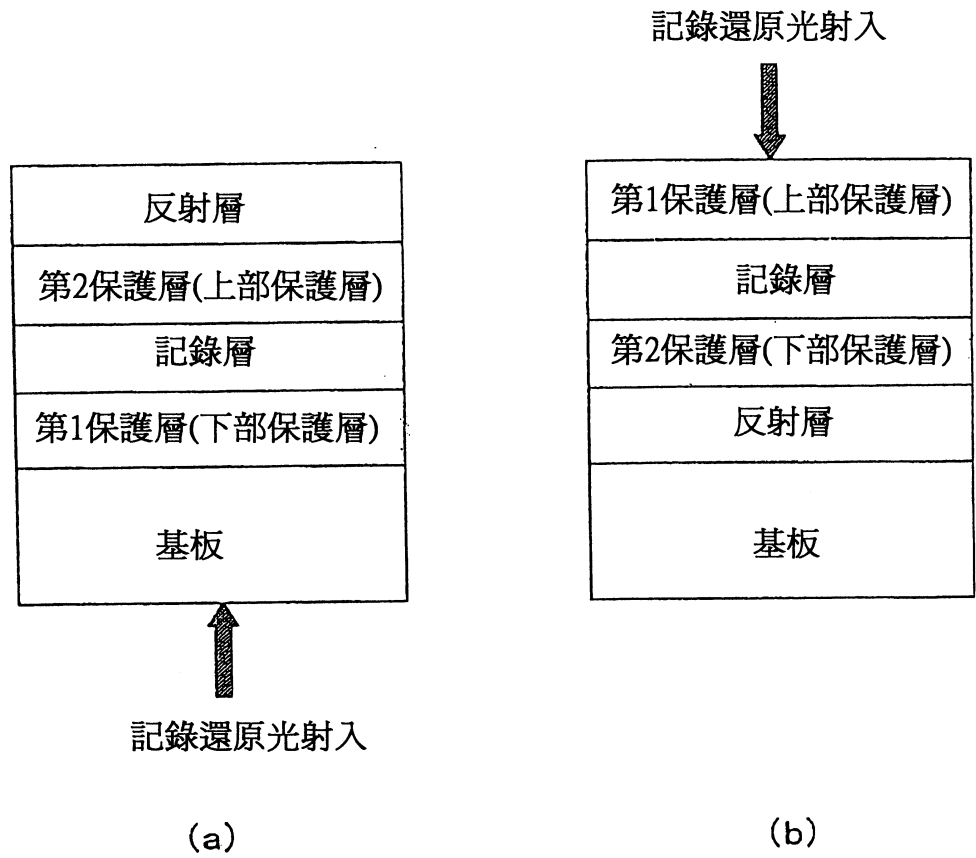
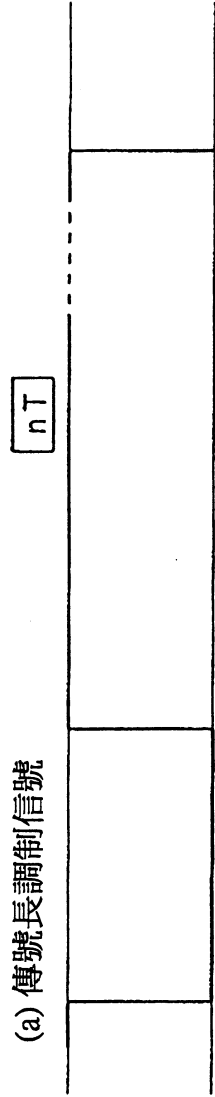


圖2

(a) 傳號長調制信號



(b) 劃分記錄脈衝

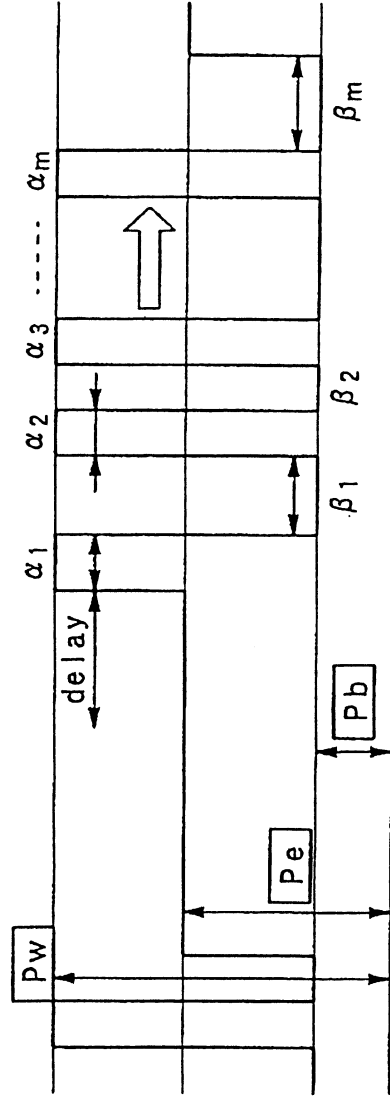


圖3

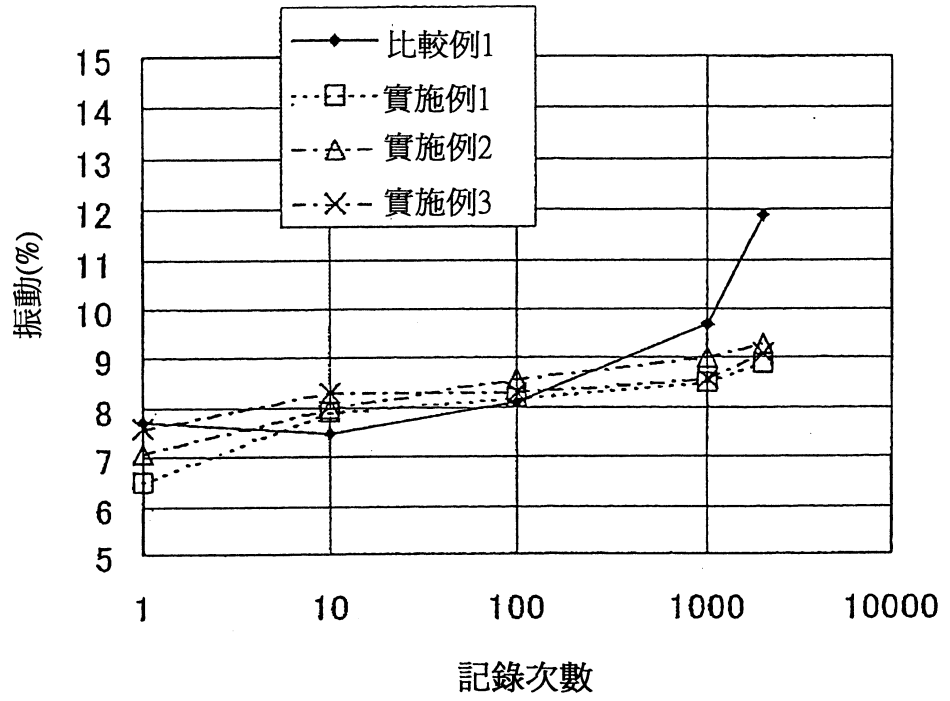


圖4

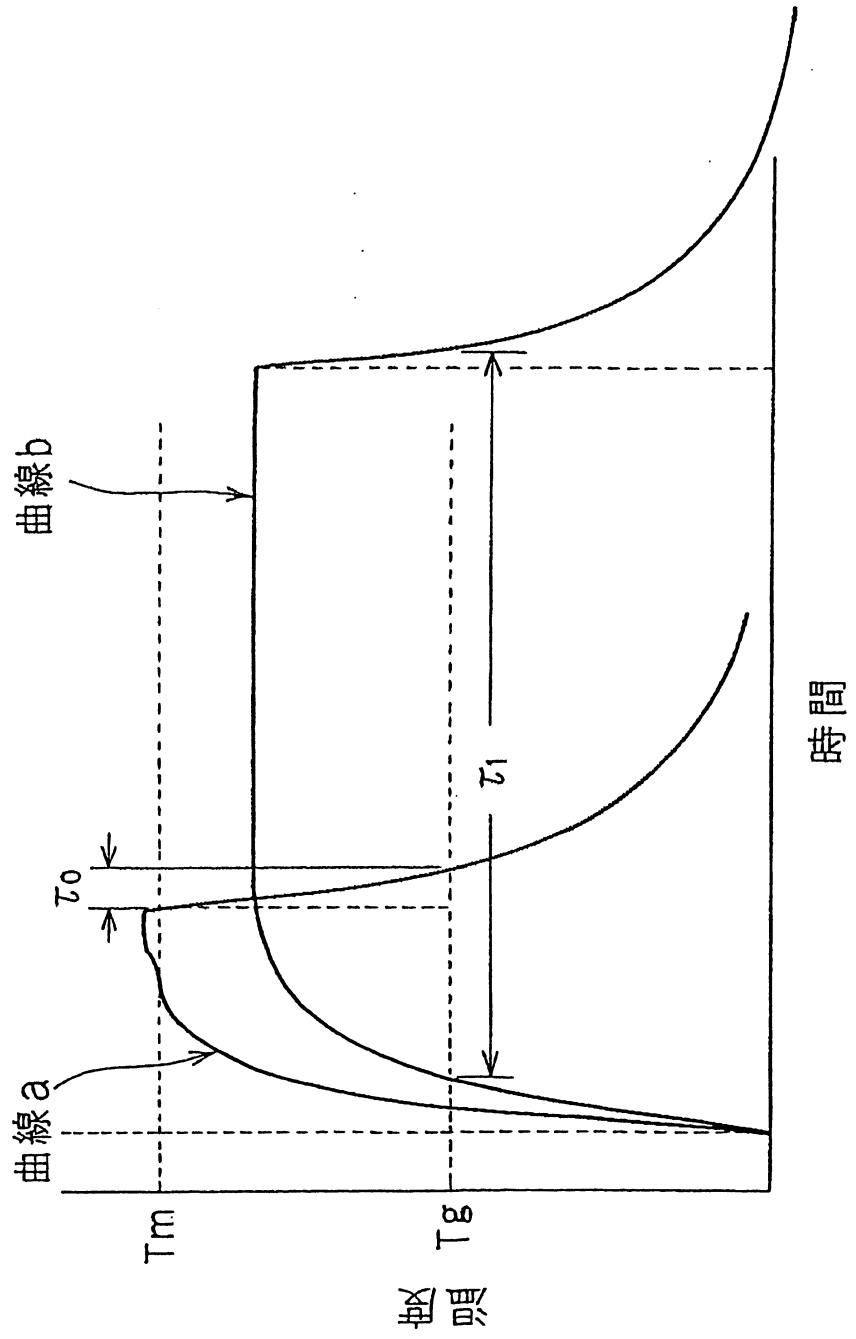


圖5

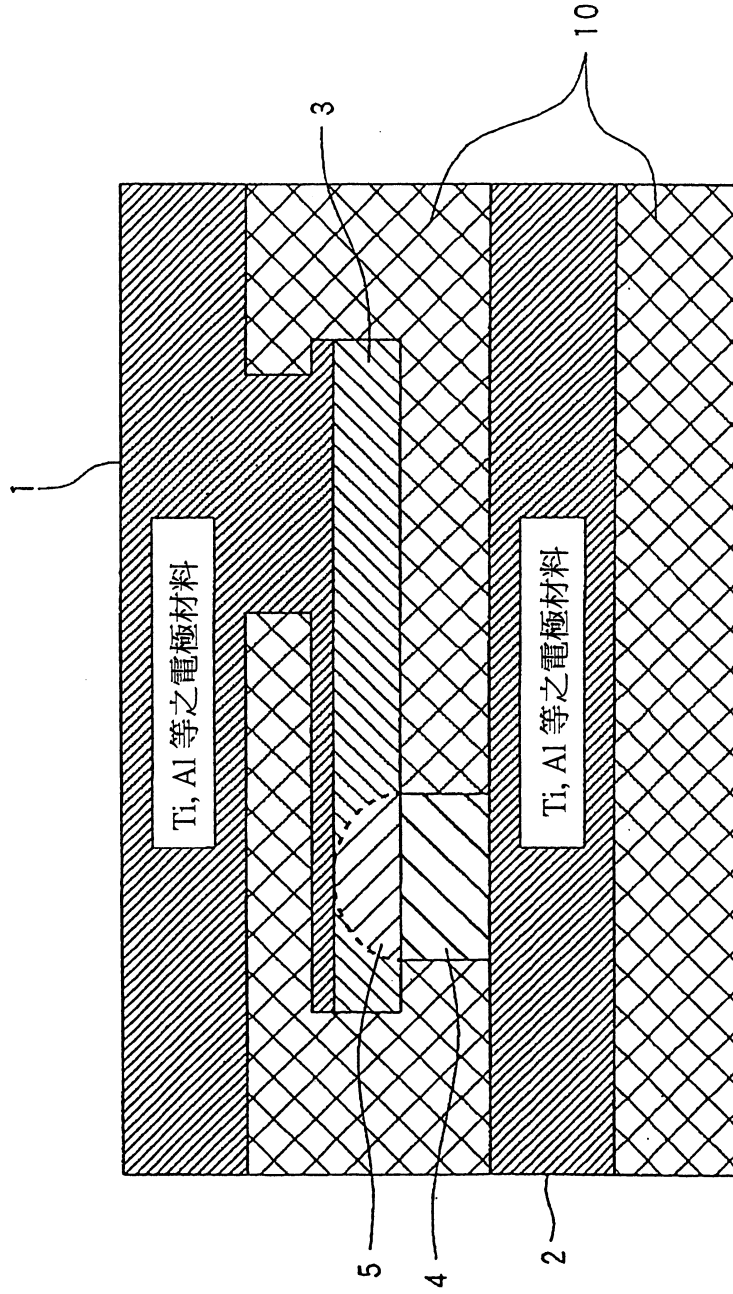
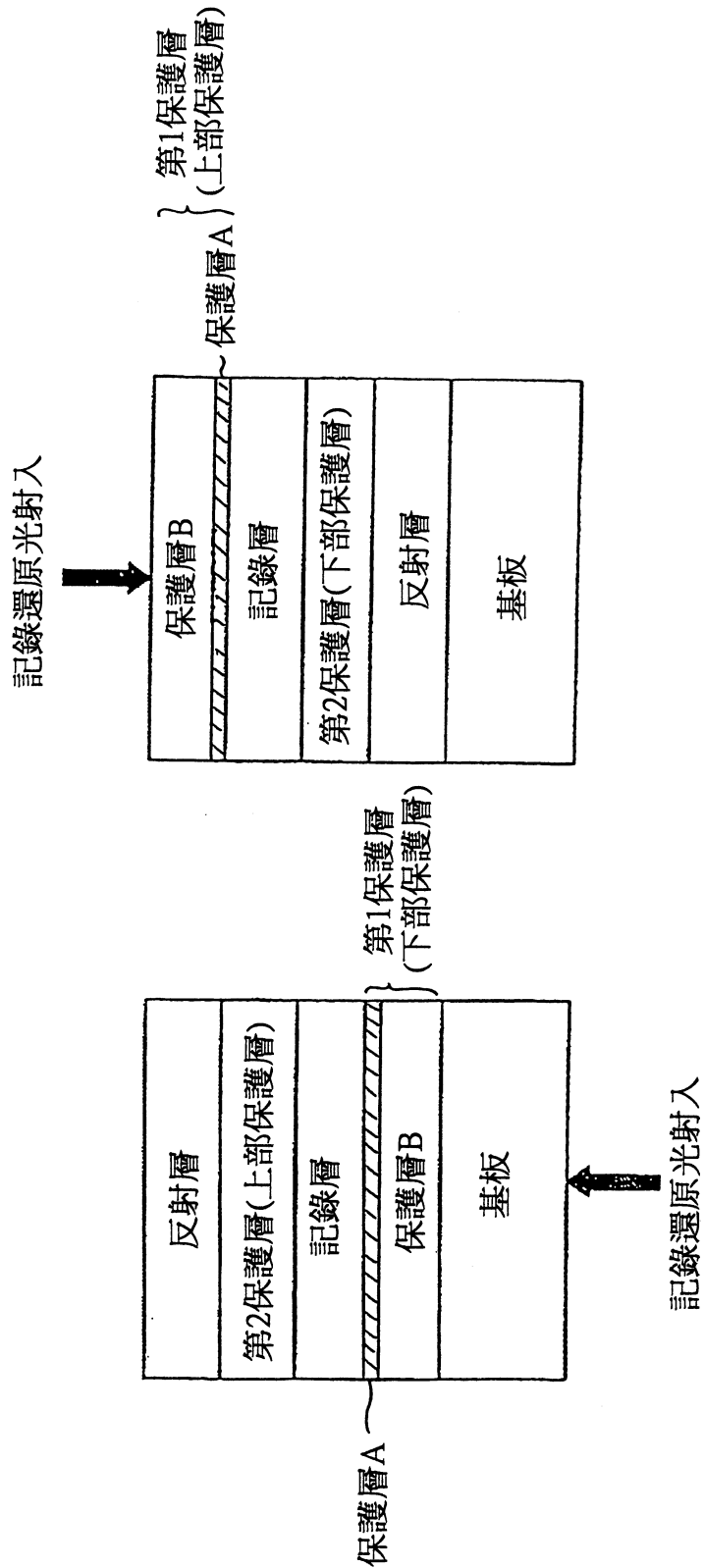
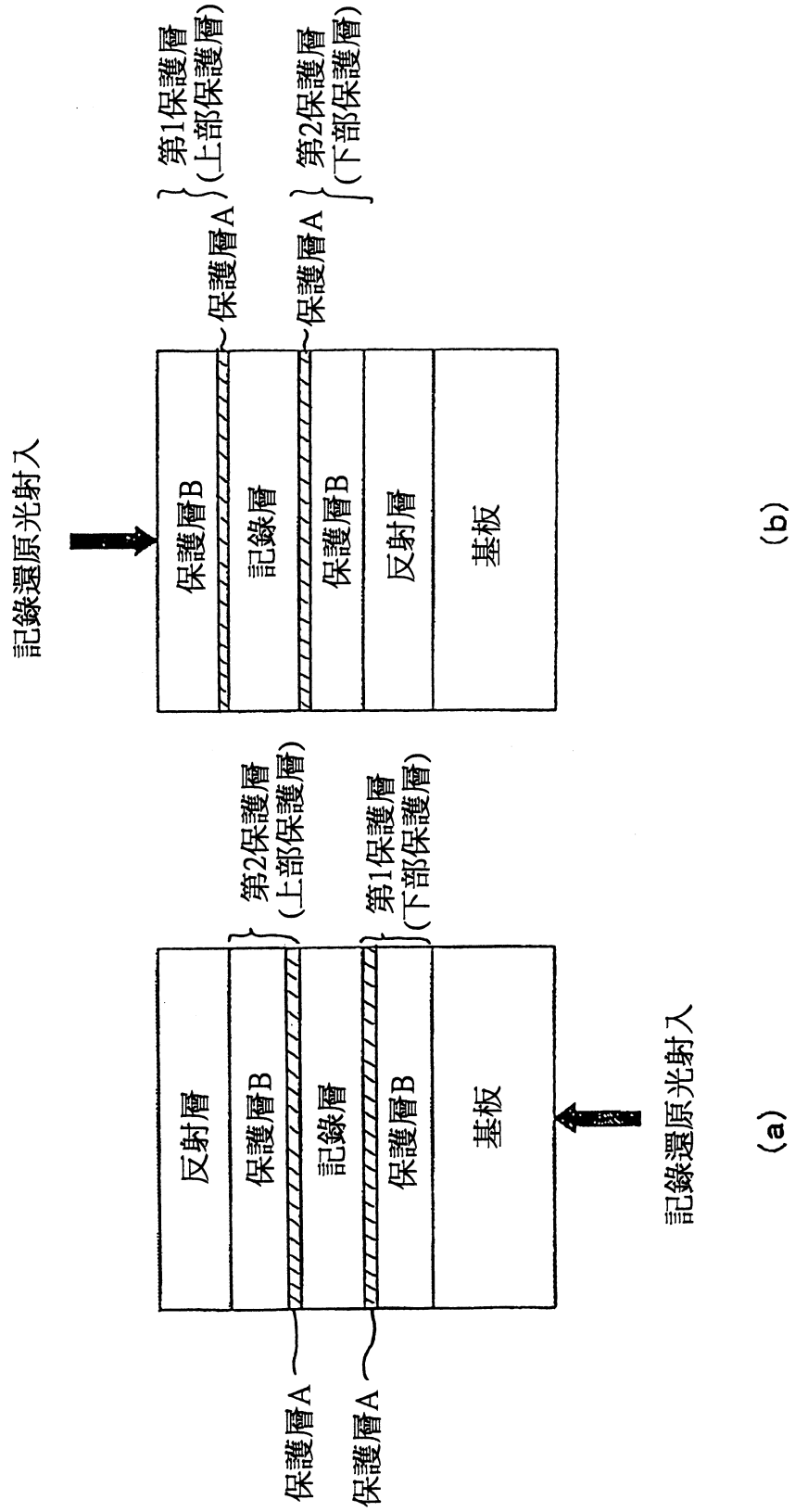


圖6



(a)

圖7



- 柒、(一)、本案指定代表圖為：第 無 圖
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無