

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4865249号  
(P4865249)

(45) 発行日 平成24年2月1日 (2012. 2. 1)

(24) 登録日 平成23年11月18日 (2011. 11. 18)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 14/34 (2006. 01)

C 2 3 C 14/34 A

G 1 1 B 7/243 (2006. 01)

G 1 1 B 7/24 5 1 1

G 1 1 B 7/26 (2006. 01)

G 1 1 B 7/26 5 3 1

請求項の数 8 (全 13 頁)

|              |                              |           |                           |
|--------------|------------------------------|-----------|---------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2005-113466 (P2005-113466) | (73) 特許権者 | 000006747                 |
| (22) 出願日     | 平成17年4月11日 (2005. 4. 11)     |           | 株式会社リコー                   |
| (65) 公開番号    | 特開2006-97126 (P2006-97126A)  |           | 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号    |
| (43) 公開日     | 平成18年4月13日 (2006. 4. 13)     | (74) 代理人  | 100116481                 |
| 審査請求日        | 平成19年7月2日 (2007. 7. 2)       |           | 弁理士 岡本 利郎                 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2004-252389 (P2004-252389) | (74) 代理人  | 100094466                 |
| (32) 優先日     | 平成16年8月31日 (2004. 8. 31)     |           | 弁理士 友松 英爾                 |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者  | 林 嘉隆                      |
|              |                              |           | 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 |
|              |                              |           | 会社リコー内                    |
|              |                              | (72) 発明者  | 笹 登                       |
|              |                              |           | 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 |
|              |                              |           | 会社リコー内                    |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパッタリングターゲットとその製造方法、及び光記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\text{Bi}$ 、 $\text{Fe}$  及び酸素からなり、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  と  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  の少なくとも一方を主成分として含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 2】

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  及び / 又は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含むことを特徴とする請求項 1 記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 3】

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  を含まないことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 4】

$\text{Co}$ 、 $\text{Ca}$  及び  $\text{Cr}$  の含有量が、ICP 分析（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析）による検出限界以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 5】

充填密度が 65 ～ 96 % であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 6】

$\text{Bi}$  と  $\text{Fe}$  の原子比が、 $\text{Bi} / \text{Fe} = 0.8$  の条件を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載のスパッタリングターゲット。

## 【請求項 7】

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の粉末を焼成することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載のスパッタリングターゲットを用いて製膜した  $\text{BiFeO}$  膜を有することを特徴とする光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光記録媒体の構成層である酸化物層を製膜するために用いるスパッタリングターゲットとその製造方法に係る。また、そのスパッタリングターゲットを用いて製造した光記録媒体、特に青色レーザ波長領域でも高密度の記録が可能な追記型光記録媒体に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

青色レーザ波長以下で記録再生が可能な追記型光記録媒体を提供するため、超高密度の記録が可能となる青色レーザの開発は急速に進んでおり、それに対応した追記型光記録媒体の開発が行われている。

本出願人は先願（特願 2003 - 110867）において、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Fe}$ 、酸素を含む膜を用いた追記型光記録媒体が優れた特性を示すことを開示した。また、この層を形成する方法としてスパッタリング法を用いることも開示した。

20

スパッタリング法は薄膜の気相形成法の 1 つとして従来から広く知られており、工業的な薄膜製造にも利用されてきた。スパッタリング法では、目的とする膜の成分と同じ成分のターゲット材を用意し、通常は、このターゲット材にグロー放電で発生させたアルゴンガスイオンを衝突させてターゲット材の構成原子を叩き出し、基板上に原子を堆積させることにより成膜が行われる。酸化物は一般に融点が高いため、蒸着法などの方法は好ましくなく、高周波を印加する高周波スパッタリングがよく用いられる。

## 【0003】

スパッタリングは製造プロセスで多くの実績がありスループットの点でも有利である。しかし、2 種類以上の元素の混合材料からなる膜を製膜する場合、ターゲットの組成と膜の組成が同じにならないことが多いため、ターゲットの組成について検討が必要になる。また、ターゲットを構成する化合物の形態により、膜の構造、性質が異なることが多いため、この点についても検討が必要である。

30

公知技術としては、例えば特許文献 1 に、誘電体膜形成用のスパッタリングターゲットとして  $\text{Bi}$  系の酸化物のターゲットが開示されている。しかし、この文献には  $\text{Fe}$  を含むターゲットについての記述はない。構成元素の種類が異なれば、上記ターゲットの組成や構成化合物と膜の構造、組成の関係も異なるため、ターゲットの構成を変える必要があり、この文献に開示された知見は本発明の参考にはならない。

また、特許文献 2 には、 $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  の薄膜製造用のターゲットの記述がある。しかし、この文献は、磁気光学効果が大きい、いわゆるガーネット構造の薄膜を製造するためのものであり、 $\text{Bi}$  と  $\text{Fe}$  の比が 3 : 5 から 3 . 5 : 4 . 5 となっており、本発明とは異なる。

40

## 【0004】

【特許文献 1】特開平 11 - 92922 号公報

【特許文献 2】特公平 2 - 42899 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

高密度記録が可能な追記型光記録媒体を実現するには、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Fe}$ 、酸素を含み、安定した組成、構造を持つ膜が必要となるが、そのためには適切なスパッタリングターゲット

50

が必要となる。しかし、ターゲットを構成する化合物の形態、構造、不純物などが、形成される膜の組成、結晶性などに影響するため、ターゲットを構成する化合物を、必要な膜の特性に適したものとすることが必要である。従って、本発明は、安定した組成、構造を有する膜を任意に形成するのに適したスパッタリングターゲットとその製造方法の提供、及び、そのスパッタリングターゲットを用いた高密度光記録媒体の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題は次の1)～8)の発明(以下、本発明1～8という)によって解決される。

1) Bi、Fe及び酸素からなり、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ と $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ の少なくとも一方を主成分として含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。 10

2)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び/又は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含むことを特徴とする1)記載のスパッタリングターゲット。

3)  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ を含まないことを特徴とする1)又は2)に記載のスパッタリングターゲット。

4) Co、Ca及びCrの含有量が、ICP分析(高周波誘導結合プラズマ発光分光分析)による検出限界以下であることを特徴とする1)乃至3)の何れか1項に記載のスパッタリングターゲット。

5) 充填密度が65～96%であることを特徴とする1)乃至4)の何れか1項に記載のスパッタリングターゲット。

6) BiとFeの原子比が、 $\text{Bi}/\text{Fe} = 0.8$ の条件を満足することを特徴とする1)乃至5)の何れか1項に記載のスパッタリングターゲット。 20

7)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粉末を焼成することを特徴とする1)乃至6)の何れか1項に記載のスパッタリングターゲットの製造方法。

8) 1)乃至6)の何れか1項に記載のスパッタリングターゲットを用いて製膜したBiFeO膜を有することを特徴とする光記録媒体。

【0007】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明1は、Bi、Fe及び酸素からなり、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ と $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ の少なくとも一方を主成分として含むスパッタリングターゲットに関する。前述したように、Bi、Fe、酸素を含む膜を用いた光記録媒体は優れた記録特性を示す。ガーネット構造を有する光磁気記録用のスパッタリングターゲットとしてBi、Fe、酸素を含むものは従来から存在しているが、これらは、ガーネット構造を形成するための組成からみて、本発明における上記化合物を主成分とするものではない。また、Bi、Fe、酸素の3元素のみではガーネット構造はできないため、この組成のターゲットが用いられたことはない。更に、本発明は、光磁気記録媒体ではなく、磁気を用いない光記録媒体(特に高密度記録可能な追記型光記録媒体)の、主にBi、Fe、酸素を含む膜(以下、BiFeO膜という)の形成に用いるスパッタリングターゲットに関するものである。 30

本発明は、3元素以外の不純物元素を微量に含んでいてもよいが、膜の特性を損なうような微量元素を含むことは好ましくない。

【0008】

本発明のスパッタリングターゲットは、原料の酸化物粉末を混合焼成することにより作成される。Biの酸化物粉末とFeの酸化物粉末から焼成することが可能である。また、主にBi、Fe、酸素の3元素を含む化合物の粉末を作成し、その粉末を焼成することによりターゲットとすることも可能である。焼成法としては、ホットプレス法やHIP法などの加圧加熱焼成法を用いることができる。焼成温度に関しては、ターゲット強度を向上させるためには高温であることが好ましいが、Bi、Fe、酸素の3元素からなる化合物の場合、約800℃以上では相分離、融解などが起こり、均一なターゲットを焼成することが難しくなる。そこで焼成温度は750℃程度を超えないように制御する必要がある。 40

特に、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ と $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ の少なくとも一方を主成分として含むターゲットを用いて製膜したBiFeO膜を記録層に用いた光記録媒体は良好な特性を 50

示す。 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 、 $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ の存在はX線回折により確認できる。線源はCuを用い、 $2\theta$ の角度が5から60度まで測定を行う。ここで主成分とは、最も含有率(重量%)が高いことを意味する。通常は、X線回折の結果、最も大きなピークを形成する材料を主成分とみてよいが、含有率の多少とピークの大小が一致しない場合もある。また、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ と $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ の両方を主成分として含む場合とは、それらの含有率が同じで、かつ他の成分よりも多い場合である。

#### 【0009】

本発明2は、更に $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び/又は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含むスパッタリングターゲットに関する。これらのターゲットを用いて製膜したBiFeO膜を記録層に用いた光記録媒体は良好な特性を示す。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び/又は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在はX線回折により確認できる。線源はCuを用い、 $2\theta$ の角度が5から60度まで測定を行う。

10

本発明3は、更に $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ を含まないスパッタリングターゲットに関する。 $\text{Bi}$ の含有率が高くなるに従って、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ の含有量は減少していく傾向にある。 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ の有無の確認はX線回折法により行う。線源はCuを用い、 $2\theta$ の角度が5から60度まで測定を行う。X線回折法により $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ の存在が確認されたターゲットを用いて製膜したBiFeO膜を記録層に用いた光記録媒体は、記録特性が充分でなく、高密度記録には適さないことが分った。

#### 【0010】

本発明4は、更にCo、Ca及びCrの含有量が検出限界以下であるスパッタリングターゲットに関する。不純物を含むターゲットを用いた場合、製膜された膜にも不純物元素が含まれることになる。光記録は、照射光を記録層に吸収させることにより記録層の温度を上昇させ、物理的又は化学的变化を起こさせて記録を行っている。物理的又は化学的变化とは結晶化などの変化を指すが、記録層に用いる膜が不純物を含むと、結晶化温度が変化したり結晶化時の結晶の大きさが異なったりするため好ましくない。

20

不純物の検出には、ICP分析(高周波誘導結合プラズマ発光分光分析)による組成の定量分析を用いる。この分析法は微量な元素分析に適した方法であるが、この分析法によってもなお検出限界以下であることが好ましい。

#### 【0011】

本発明5は、更に充填密度が65~96%であるスパッタリングターゲットに関する。ターゲットの充填密度が高くなるとターゲットの強度が高くなり、元素の密度が高いため製膜時間は短くなる傾向があるが、ターゲットと膜の組成の違いは大きくなる傾向がある。ターゲットの密度を低くすることによりターゲットと膜の組成を近づけることが可能となる場合も多いが、密度を低くすると製膜速度が遅くなるだけでなく、ターゲット自体が脆くなり製膜中に破壊するなどの問題が多く生じる。なお、ここでいう充填密度とは、ターゲットの体積を100%目的の物質で占めたときの重量を計算で求め、実際作製したターゲットの重量との比較で密度として求めたものである。

30

表1に、直径76.2mm、厚さ4mmの $\text{Bi}_{10}\text{Fe}_5\text{O}_x$ のターゲットを製膜に用いた場合の、ターゲットの充填密度と、製膜時又は製膜後のターゲットの状態、或いは製膜された媒体の記録特性を示した。充填密度50%以下では、焼成してもターゲットの成型ができず、ターゲットとしての形をなさない。61%では、成型はできたが、脆いため、100Wの印加電力で直ぐに破損し易い。98%では密度が高すぎて硬いため破損し易かった。これに対し65~96%では問題なく成型でき記録特性も良好であった。61%、98%でも製膜時に破損しない条件で製膜することにより、記録特性自体は良好であった。以上の結果から分るように、充填密度65~96%が好ましい範囲である。

40

【表 1】

| 充填密度 (%) | ターゲットの状態                          | 記録特性 |
|----------|-----------------------------------|------|
| 50%以下    | ターゲットの作製ができない。                    | —    |
| 61       | 高周波印加電力 100Wで製膜時破損しやすい。50Wで破損しない。 | ○    |
| 65       | 高周波印加電力 100Wで製膜可能。                | ○    |
| 83       | 高周波印加電力 100Wで製膜可能。                | ○    |
| 96       | 高周波印加電力 100Wで製膜可能。                | ○    |
| 98       | 高周波印加電力 100Wで製膜時破損しやすい。50Wで破損しない。 | ○    |

10

## 【0012】

本発明 6 は、更に、Bi と Fe の原子比が、 $Bi / Fe = 0.8$  の条件を満足するスパッタリングターゲットに関する。このターゲットを用いて製膜した  $BiFeO$  膜を有する光記録媒体は優れた特性を示し、特に高密度記録に適している。 $Bi / Fe$  の上限は、 $Bi_{2.5}FeO_{4.0}$  を主成分として含む場合を想定すると理論的に 2.5 が最大値になるが、実際には 1.5 程度である。

20

本発明 7 は、 $Bi_2O_3$  と  $Fe_2O_3$  の粉末を焼成することにより本発明 1～6 の  $BiFeO$  ターゲットを製造する方法に関する。 $Bi_2O_3$  は Bi の酸化物としてごく普通に存在するものであり、 $Fe_2O_3$  は Fe の酸化物としてごく普通に存在するものである。これらの粉末を乾式又は湿式で粉碎し、分級して粒径の揃った粉末にする。次いで混合し加熱加圧成型して形状を整えたのち焼成を行う。焼成は大気中で 750℃ に保持する。一度焼成したものを再度粉碎し加熱加圧成型を行うという工程を繰り返すことによりターゲットの強度を向上させることも可能である。このようにして焼成したターゲットを金属ボンディング又は樹脂ボンディングにより無酸素銅製のバックングプレートにボンディングすることにより、スパッタリングターゲットが得られる。

## 【0013】

30

本発明 8 は、本発明 1～6 の何れかのスパッタリングターゲットを用いて製膜した  $BiFeO$  膜を有する光記録媒体に関する。ポリカーボネートなどの樹脂基板の上に必要な膜を製膜し光記録媒体とする。樹脂基板にはトラッキングなどの制御を行うための溝やピットを形成しても良い。真空中でアルゴンガスを導入し、高周波電力を印加することにより  $BiFeO$  膜を製膜する。他に反射層としての金属膜や特性向上のための保護層などを設けても良い。

以上、本発明について光記録媒体を中心に説明したが、本発明のスパッタリングターゲットの用途は、光記録媒体に限られる訳ではなく、膜の性能さえ適合すれば他の用途に用いることもできる。例えば、磁性材料薄膜の製膜、光制御用アイソレータを作製するための薄膜の製膜、光スイッチ用薄膜の製膜などに用いることが可能である。

40

製造工程の大まかな流れとしては、原料の秤量、乾式ボールミル混合、ホットプレス、成型加工、ボンディングという工程を用いることが可能である。また、秤量、湿式ボールミル混合、スプレードライヤー、ホットプレス、成型加工、ボンディングという手順を用いることも可能である。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明によれば、安定した組成、構造を有する膜を任意に形成するのに適したスパッタリングターゲットとその製造方法、及び、そのターゲットを用いた高密度光記録媒体を提供できる。

## 【実施例】

50

## 【 0 0 1 5 】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

## 【 0 0 1 6 】

## 参考例 1

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の粉末を  $\text{Bi}$  と  $\text{Fe}$  の原子比が 6 : 5 になるように混合し、ボールミルで 1 時間乾式混合する。この混合粉末を 1 0 0 ~ 2 0 0 M P a で加圧成型し、大気中 7 5 0 °C で 5 時間焼成することによりスパッタリングターゲットを作成した。ターゲットの大きさは、直径 1 5 2 . 4 mm、厚さ 4 mm とした。このターゲットを金属ボンディングにより無酸素銅製のバックングプレートにボンディングし、スパッタリングターゲット 1 を得た。このターゲットの充填密度は 7 5 % であった。

上記スパッタリングターゲット 1 の X 線回折パターンを測定した。測定条件は表 2 に示した通りである。測定結果を図 1 に示す。

この測定で得られた回折ピークの位置を同定するために検索を行い、既存物質との照合を行った。図 1 の一番上に示されている ( a ) がターゲット 1 の回折パターンであり、その下の ( b ) は  $\text{BiFeO}_3$  の回折ピークが出る位置を既知のデータで示したものである。X 線回折には過去に測定されたデータなどから既知物質の回折線がどこに出てどの程度の強度なのかデータベース化されており、そのデータと比較することにより測定物質を同定することができる。( b ) で示した  $\text{BiFeO}_3$  データと ( a ) の測定データを比較して検索をした結果、( a ) に付いたピークが  $\text{BiFeO}_3$  のピークであるとの結果であった。同様に ( c ) には、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の既知データ、( d ) には、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の既知データを示した。同様に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の同定を行った。最も大きなピークは、 $\text{BiFeO}_3$  のピークであり、この化合物が主に存在していることが明らかとなった。

また、上記スパッタリングターゲット 1 について I C P 分析を行った。ターゲットの一部を試料として希王水で溶解し、超純水で希釈して測定試料とした。この溶液について C o、C a、C r の各元素の分析を行った。その結果、各元素とも検出限界以下で有意な値は得られなかった。

## 【表 2】

|          |                    |
|----------|--------------------|
| 線源       | C u                |
| 波長       | 1.54056 Å          |
| モノクロメータ  | 使用                 |
| 管電流      | 100 mA             |
| 管電圧      | 40 kV              |
| データ範囲    | 5~60 deg           |
| スキャン軸    | $2\theta / \theta$ |
| サンプリング間隔 | 0.020 deg          |
| スキャン速度   | 8.000 deg/min      |
| 発散スリット   | 1.00 deg           |
| 散乱スリット   | 1.00 deg           |
| 受光スリット   | 0.15 mm            |

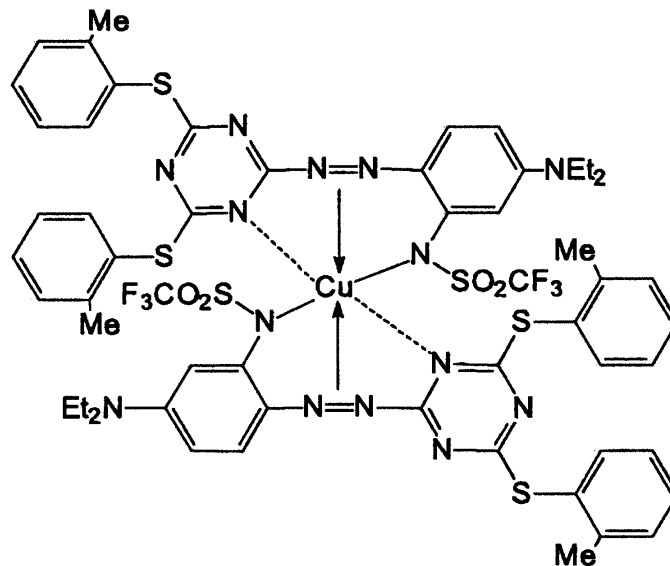
## 【 0 0 1 7 】

## 参考例 2

参考例 1 で作成したスパッタリングターゲット 1 を用いて光記録媒体を作製した。

案内溝（溝深さ 50 nm、トラックピッチ 0.44 μm）を有するポリカーボネート基板上に、スパッタ法で膜厚 15 nm の BiFeO 薄膜を設け、その上に、スピンコート法で下記〔化 1〕で示される色素からなる有機材料薄膜（平均膜厚約 30 nm）を設け、その上に、スパッタ法で膜厚 150 nm の Ag 反射層を設け、更にその上にスピンコート法で紫外線硬化型樹脂からなる膜厚約 5 μm の保護層を設けて追記型光記録媒体を得た。なお、〔化 1〕の色素は、従来の DVD-R や DVD+R に用いられる材料であり、青色レーザ領域には吸収が殆どない材料である。

【化 1】



上記光記録媒体に対し、パルステック工業（株）製の光ディスク評価装置 DDU-100（波長：405 nm、NA：0.65）を用いて、以下の条件で二値記録を行った。

< 記録条件 >

- ・変調方式 : 8 - 16 変調
- ・記録線密度 : 1 T = 0.0917 (μm)  
最短マーク長 3 T = 0.275 (μm)
- ・記録線速度 : 6.0 (m/s)
- ・波形等化 : ノーマルイコライザ

その結果、図 2 に示すように、記録パワーが 6.1 mW で 10.2 % という良好なジッタ値が得られ、良好な記録特性を実現することができた。

【0018】

## 実施例 1

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粉末を Bi と Fe の原子比が 35 : 5 になるように混合した点以外は、参考例 1 と同様にしてスパッタリングターゲット 2 を得た。このターゲットの充填密度は 67 % であった。

上記スパッタリングターゲット 2 の X 線回折パターンを測定した。測定条件は表 2 に示した通りである。測定結果を図 3 に示す。

この測定で得られた回折ピークの位置を同定するために検索を行い、既存物質との照合を行った。図 3 に示したように測定されたパターンのピークは、ほぼ Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> に該当するピークのみということが出来る。よって、当然、最も大きなピークは、Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> のピークであり、この化合物が主に存在していることが明らかとなった。

【0019】

## 実施例 2

実施例 1 で作成したスパッタリングターゲット 2 を用いて光記録媒体を作製した。

案内溝（溝深さ 50 nm、トラックピッチ 0.44  $\mu\text{m}$ ）を有するポリカーボネート基板上に、スパッタ法で膜厚 50 nm の  $\text{ZnS-SiO}_2$  薄膜と膜厚 15 nm の  $\text{BiFeO}$  薄膜を順次積層し、その上に、スピンコート法で前記〔化 1〕で示される色素からなる有機材料薄膜（平均膜厚約 30 nm）を設け、その上に、スパッタ法で膜厚 150 nm の  $\text{Ag}$  反射層を設け、更にその上にスピンコート法で紫外線硬化型樹脂からなる膜厚約 5  $\mu\text{m}$  の保護層を設けて追記型光記録媒体を得た。なお、〔化 1〕の色素は、従来の DVD-R や DVD+R に用いられる材料であり、青色レーザ領域には吸収が殆どない材料である。

上記光記録媒体に対し、パルステック工業（株）製の光ディスク評価装置 DDU-1000（波長：405 nm、NA：0.65）を用いて、以下の条件で二値記録を行った。

< 記録条件 >

- ・変調方式 : 8 - 16 変調
- ・記録線密度 : 1 T = 0.0917 ( $\mu\text{m}$ )  
最短マーク長 3 T = 0.275 ( $\mu\text{m}$ )
- ・記録線速度 : 6.0 (m/s)
- ・波形等化 : ノーマライコライザ

その結果、図 4 に示すように、記録パワーが 7.0 mW で 8.6 % という良好なジッタ値が得られ、良好な記録特性を実現することができた。

また、記録パワーが最適記録パワーを超えた場合でも、記録マーク部の再生信号レベル (RF Level) が大きく変化することがなく、高い変調度と広い記録パワーマージンを有する追記型光記録媒体を実現することができた。

【0020】

比較例 1

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の粉末を Bi と Fe の原子比が 1 : 5 になるように混合した点以外は、参考例 1 と同様にしてスパッタリングターゲット 3 を得た。このターゲットの充填密度は 67 % であった。

上記スパッタリングターゲット 3 の X 線回折パターンを測定した。測定条件は表 2 に示した通りである。測定結果を図 5 に示す。

この測定で得られた回折ピークの位置を同定するために検索を行い、既存物質との照合を行った。その結果、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に該当するピークが存在したが、その他のピークは該当するものがなかった。最も大きなピークは、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  のピークであり、この化合物が主に存在していることが明らかとなった。

【0021】

比較例 2

比較例 1 で作成したスパッタリングターゲット 3 を用いて光記録媒体を作製した。

案内溝（溝深さ 50 nm、トラックピッチ 0.44  $\mu\text{m}$ ）を有するポリカーボネート基板上に、スパッタ法で膜厚 50 nm の  $\text{ZnS-SiO}_2$  薄膜と膜厚 10 nm の  $\text{BiFeO}$  薄膜を順次積層し、その上に、スピンコート法で下記〔化 1〕で示される色素からなる有機材料薄膜（平均膜厚約 30 nm）を設け、その上に、スパッタ法で膜厚 150 nm の  $\text{Ag}$  反射層を設け、更にその上にスピンコート法で紫外線硬化型樹脂からなる膜厚約 5  $\mu\text{m}$  の保護層を設けて追記型光記録媒体を得た。なお、〔化 1〕の色素は、従来の DVD-R や DVD+R に用いられる材料であり、青色レーザ領域には吸収が殆どない材料である。

上記光記録媒体に対し、パルステック工業（株）製の光ディスク評価装置 DDU-1000（波長：405 nm、NA：0.65）を用いて、以下の条件で二値記録を行った。

< 記録条件 >

- ・変調方式 : 8 - 16 変調
- ・記録線密度 : 1 T = 0.0917 ( $\mu\text{m}$ )  
最短マーク長 3 T = 0.275 ( $\mu\text{m}$ )
- ・記録線速度 : 6.0 (m/s)
- ・波形等化 : ノーマライコライザ

その結果、記録パワーが 8.1 mW でジッタの値が 22.6 % というように良好なジッ

10

20

30

40

50



タを得られなかった。

更に、 $\text{BiFeO}_3$  膜の膜厚を 15 nm、20 nm と変えてみたが、ジッタは一層悪くなり測定不可能であった。

【0022】

#### 参考例 3

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の粉末を Bi と Fe の原子比が 4 : 5 になるように混合した点以外は、参考例 1 と同様にしてスパッタリングターゲット 4 を得た。このターゲットの充填密度は 77 % であった。

上記スパッタリングターゲット 4 の X 線回折パターンを測定した。測定条件は表 2 に示した通りである。測定結果を図 6 に示す。

この測定で得られた回折パターンを (a) に示した。物質を同定するために検索を行い、既存物質 (b)  $\text{BiFeO}_3$  と (c)  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  のピークの位置との照合を行った。その結果、 $\text{BiFeO}_3$  と  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  に該当するピークのみであることが分かった。最も大きなピークは、 $\text{BiFeO}_3$  のピークであり、この化合物が主に存在していることが明らかとなった。

【0023】

#### 参考例 4

参考例 3 で作成したスパッタリングターゲット 4 を用いて光記録媒体を作製した。

案内溝 (溝深さ 50 nm、トラックピッチ 0.44  $\mu\text{m}$ ) を有するポリカーボネート基板上に、スパッタ法で膜厚 50 nm の  $\text{ZnS-SiO}_2$  薄膜と膜厚 10 nm の  $\text{BiFeO}_3$  薄膜を順次積層し、その上に、スピコート法で前記〔化 1〕で示される色素からなる有機材料薄膜 (平均膜厚約 30 nm) を設け、その上に、スパッタ法で膜厚 150 nm の Ag 反射層を設け、更にその上にスピコート法で紫外線硬化型樹脂からなる膜厚約 5  $\mu\text{m}$  の保護層を設けて追記型光記録媒体を得た。なお、〔化 1〕の色素は、従来の DVD-R や DVD+R に用いられる材料であり、青色レーザ領域には吸収が殆どない材料である。

上記光記録媒体に対し、パルステック工業 (株) 製の光ディスク評価装置 DDU-1000 (波長: 405 nm、NA: 0.65) を用いて、以下の条件で二値記録を行った。最短マーク長を 0.205 ( $\mu\text{m}$ ) とし、高密度記録が可能かどうかを調べた。

< 記録条件 >

- ・変調方式 : 1 - 7 変調
- ・記録線密度 : 最短マーク長 2T = 0.205 ( $\mu\text{m}$ )
- ・記録線速度 : 6.0 (m/s)
- ・波形等化 : ノーマルイコライザ

その結果を図 7 に示す。

【0024】

#### 参考例 5

Bi と Fe の原子比を変えた点以外は、参考例 3 と同様にして作成したスパッタリングターゲットを用いて、参考例 4 と同様にして作製した光記録媒体を、同様の条件で評価を行った結果を図 7 に示す。図から分るように、 $\text{Bi}/\text{Fe} = 0.8$  のもの [即ち、図中の  $\text{Bi}/(\text{Bi} + \text{Fe}) = 4/9$  のもの] では、ジッタが 14 % 前後であり、高密度記録においても良好なジッタ - が得られることが確認された。また、 $\text{Bi}/\text{Fe} = 0.6$  のもの [即ち、図中の  $\text{Bi}/(\text{Bi} + \text{Fe}) = 3/8$  のもの] でもジッターはかなり改善されており、効果があることが分る。

【0025】

#### 実施例 3

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の粉末を Bi と Fe の原子比が 10 : 5 になるように混合した点以外は、参考例 1 と同様にしてスパッタリングターゲット 5 を得た。このターゲットの充填密度は 85 % であった。

上記スパッタリングターゲット 5 の X 線回折パターンを測定した。測定条件は表 2 に示した通りである。測定結果を図 8 に示す。

この測定で得られた回折パターン ( a ) の回折ピークの位置を同定するために検索を行い、既存物質のピーク位置 ( b ) ~ ( e ) との照合を行った。その結果、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 、 $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に該当するピークが存在したが、その他のピークは該当するものがなかった。最も大きなピークは、 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  のピークであり、この化合物が主に存在していることが明らかとなった。

また、上記スパッタリングターゲット 5 について ICP 分析を行った。ターゲットの一部を試料として希王水で溶解し、超純水で希釈して測定試料とした。この溶液について Co、Ca、Cr の各元素の分析を行った。その結果、各元素とも検出限界以下で有意な値は得られなかった。

また、上記と同様にして、不純物として Al が 0.003 重量%、Co が 0.001 重量% 検出されたスパッタリングターゲット 6 を作製した。

【0026】

#### 実施例 4

実施例 3 で作製したスパッタリングターゲット 5 と 6 をそれぞれ用いて、光記録媒体を作製した。

案内溝 ( 溝深さ 50 nm、トラックピッチ 0.44  $\mu\text{m}$  ) を有するポリカーボネート基板上に、スパッタ法で膜厚 50 nm の  $\text{ZnS-SiO}_2$  薄膜と膜厚 15 nm の  $\text{BiFeO}$  薄膜を順次積層し、その上に、スピンコート法で前記〔化 1〕で示される色素からなる有機材料薄膜 ( 平均膜厚約 30 nm ) を設け、その上に、スパッタ法で膜厚 150 nm の Ag 反射層を設け、更にその上にスピンコート法で紫外線硬化型樹脂からなる膜厚約 5  $\mu\text{m}$  の保護層を設けて追記型光記録媒体を得た。なお、〔化 1〕の色素は、従来の DVD-R や DVD+R に用いられる材料であり、青色レーザ領域には吸収が殆どない材料である。

上記光記録媒体に対し、パルステック工業 ( 株 ) 製の光ディスク評価装置 DDU-1000 ( 波長: 405 nm、NA: 0.65 ) を用いて、以下の条件で二値記録を行った。

< 記録条件 >

- ・変調方式 : 8 - 16 変調
- ・記録線密度 : 1 T = 0.0917 (  $\mu\text{m}$  )  
最短マーク長 3 T = 0.275 (  $\mu\text{m}$  )
- ・記録線速度 : 6.0 ( m / s )
- ・波形等化 : ノーマルイコライザ

その結果、ターゲット 5 を用いたものは、記録パワーが 5.0 mW で 8.4 %、ターゲット 6 を用いたものは、記録パワーが 5.0 mW で 8.2 % という良好なジッタ値が得られ、良好な記録特性を実現することができた。

また、記録パワーが最適記録パワーを超えた場合でも、記録マーク部の再生信号レベル ( RF Level ) が大きく変化することがなく、高い変調度と広い記録パワーマージンを有する追記型光記録媒体を実現することができた。

【0027】

#### 実施例 5

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の粉末を Bi と Fe の原子比が 10 : 5 になるように混合した点以外は参考例 1 と同様にしてスパッタリングターゲット 7 を得た。このターゲットの充填密度は 71 % であった。

上記スパッタリングターゲット 7 の X 線回折パターンを測定した。測定条件は表 2 に示した通りである。測定結果を図 9 に示す。

この測定で得られた回折ピークの位置を同定するために検索を行い、既存物質との照合を行った。図 9 の一番上に示されている ( a ) がターゲット 7 の回折パターンであり、その下の ( b ) は  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  の回折ピークが出る位置を既知のデータで示したものである。X 線回折には過去に測定されたデータなどから既知物質の回折線がどこに出ている程度の強度なのかがデータベース化されており、そのデータと比較することにより測定物質を同定することができる。( c ) には、 $\text{BiFeO}_3$  の既知データ、( d ) には、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の既知データを示した。最も大きなピークは、 $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  のピーク

であり、この化合物が主に存在していることが明らかとなった。

【0028】

#### 実施例 6

実施例 5 で作成したスパッタリングターゲット 7 を用いて光記録媒体を作製した。

案内溝（溝深さ 21 nm、トラックピッチ 0.44 μm）を有するポリカーボネート基板上に、スパッタ法で膜厚 5 nm の BiFeO 薄膜、膜厚 14 nm の ZnS - SiO<sub>2</sub> 膜、膜厚 100 nm の Ag 反射層を順次積層し、その上にスピンコート法で紫外線硬化型樹脂からなる膜厚約 5 μm の保護層を設けて追記型光記録媒体を得た。

上記光記録媒体に対し、パルステック工業（株）製の光ディスク評価装置 DDU - 1000（波長：405 nm、NA：0.65）を用いて、以下の条件で二値記録を行った。

10

< 記録条件 >

- ・変調方式       : 8 - 16 変調
- ・記録線密度   : 1 T = 0.0917 (μm)  
                  最短マーク長 3 T = 0.275 (μm)
- ・記録線速度   : 6.0 (m/s)
- ・波形等化       : ノーマルイコライザ

その結果、記録パワーが 10.1 mW で 6.2 % という良好なジッタ値が得られ、良好な記録特性を実現することができた。

【図面の簡単な説明】

【0029】

20

【図 1】スパッタリングターゲット 1 の X 線回折パターンを示す図。

【図 2】スパッタリングターゲット 1 を用いて作製した光記録媒体の記録特性を示す図。

【図 3】スパッタリングターゲット 2 の X 線回折パターンを示す図。

【図 4】スパッタリングターゲット 2 を用いて作製した光記録媒体の記録特性を示す図。

【図 5】スパッタリングターゲット 3 の X 線回折パターンを示す図。

【図 6】スパッタリングターゲット 4 の X 線回折パターンを示す図。

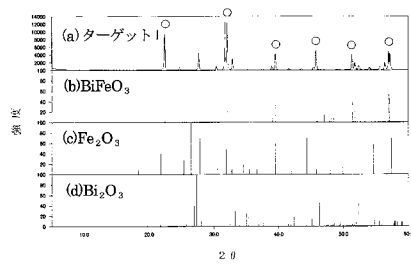
【図 7】Bi / Fe の比の異なるスパッタリングターゲットを用いて作製した光記録媒体の記録特性を示す図。

【図 8】スパッタリングターゲット 5 の X 線回折パターンを示す図。

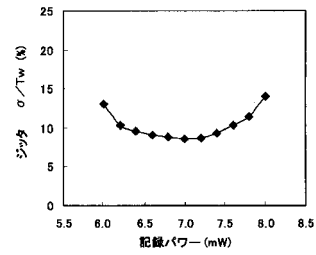
【図 9】スパッタリングターゲット 7 の X 線回折パターンを示す図。

30

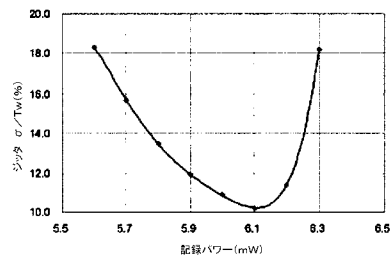
【図 1】



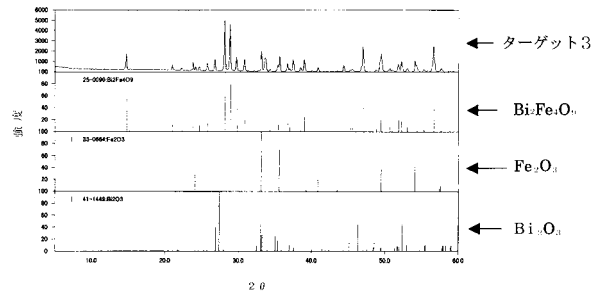
【図 4】



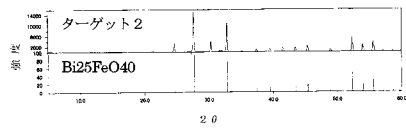
【図 2】



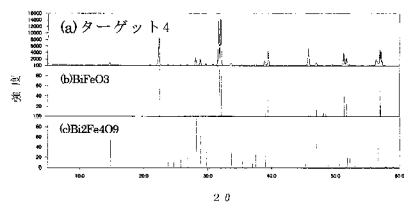
【図 5】



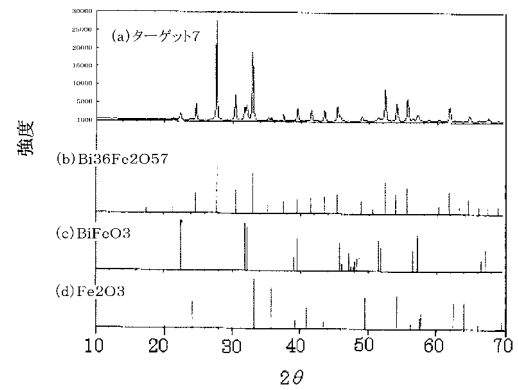
【図 3】



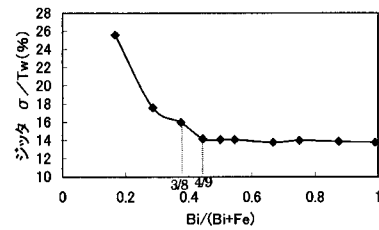
【図 6】



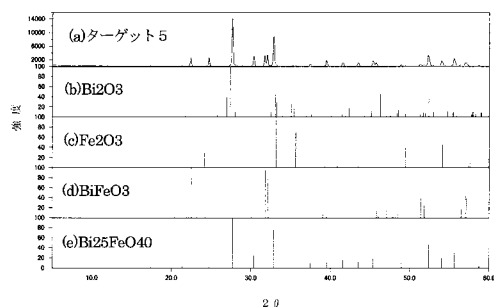
【図 9】



【図 7】



【図 8】



---

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 俊茂  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開昭61-024213(JP,A)  
特開平08-017245(JP,A)  
特開2004-153233(JP,A)  
特開2002-063712(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 14/00 - 14/58