

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92104817 ※IPC分類：G11B7/24
※申請日期：92年03月06日 7/26

壹、發明名稱：

(中文) 光學記錄媒體及製造光學記錄媒體之方法
(英文) Optical recording medium and method for manufacturing the optical recording medium

貳、發明人 (共 4 人)

發明人 1

姓名：(中文) 山田勝幸
(英文) 山田勝幸
住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣座間市入谷三丁目五七九一
一一 相武台西公園高臺四〇一號
(英文) 日本国神奈川県座間市入谷3丁目5791
-1 相武台西パークホームズ401号

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 理光股份有限公司
(英文) 株式会社リコー
住居所地址：(中文) 日本國東京都大田區中馬込一丁目三番六號
(或營業所) (英文) _____
國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN
代表人：(中文) 1.田端泰廣
(英文) _____

發明人 2

姓名：(中文) 中村有希
(英文) 中村有希
住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣座間市綠丘一-二五-一一
公園山丘綠丘一〇二
(英文) 日本国神奈川県座間市緑ヶ丘1-25-1
1パークヒル緑ヶ丘102

發明人 3

姓名：(中文) 鳴海慎也
(英文) 鳴海慎也
住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣横浜市戸塚區名瀬町五二-
一戸塚庭園五〇八號
(英文) 日本国神奈川県横浜市戸塚区名瀬町52-
1戸塚ガーデン508号

發明人 4

姓名：(中文) 加藤將紀
(英文) 加藤将紀
住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣相模原市東林間二-一〇-
一一希望帝國一〇一
(英文) 日本国神奈川県相模原市東林間2-10-
11エスワールドエム101

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.日本 ; 2002/03/07 ; 2002-062608

2.日本 ; 2002/03/18 ; 2002-075052

3.日本 ; 2002/03/27 ; 2002-089736

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於光學記錄媒體，能藉由雷射光在該光學記錄媒體記錄資訊，以及藉由雷射光使所記錄資訊再生，如 CD-DAs、CD-Rs、CD-RWs、DVD-VIDEOS、DVD-ROMs、DVD-Rs、DVD-RWs、DVD + Rs、DVD + RWs、DVD-RAMs。尤其，本發明關於能以不低於 12m/sec 的高速記錄資訊的高速光學記錄媒體。

【先前技術】

藉由照射雷射光能進行記錄或再生資訊的各種光學記錄媒體，如 CD-DAs、CD-ROMs、VIDEO-CDs、CD-Rs、CD-RWs、DVD-VIDEOS、DVD-ROMs、DVD-Rs、DVD-RWs、DVD + Rs、DVD + RWs 及 DVD-RAMs 已被商品化。爲了在這些光學記錄媒體上能更快速地記錄更多的資訊，期待更進一步的高密度化資訊記錄和高速度化資訊記錄。最近，以 Ag 爲基本成份的反射層 (Ag-based reflection layer，以下簡稱爲“Ag 基反射層”) 被研究採用，作爲高密度和高速度記錄媒體。

具有 Ag 基反射層的記錄媒體具有下述優點：

(1) 在寬波長區域提高所得記錄媒體反射率，結果，提高了記錄媒體的再生能力；

(2) 由於銀 (Ag) 具有良好的光學特性，記錄信號振幅增大，結果，提高了記錄媒體的再生能力；

(2)

(3) 相變化型光記錄媒體的情況，反射層具有相對快的冷卻速度，結果，能提高記錄媒體的重寫能力。

(4) 相變化型光記錄媒體的情況，反射層具有相對快的冷卻速度，結果，能擴大記錄媒體的可記錄速度範圍。

(5) 由於 Ag 基反射層具有高濺射效率，提高了所得記錄媒體的生產性。

(6) 由於縮短了濺射時間，降低了作用在記錄媒體上的熱應力，結果，改善了記錄媒體的機械特性。

但是，當利用 Ag 作為反射層的情況，所得之反射層存在以下缺點：

(1) 在高溫高濕條件下該反射層易被腐蝕。

(2) 該反射層易因硫或氯而腐蝕。

(3) 反射層與其上設置反射層的層之黏著力小。

(4) 由於 Ag 是貴金屬，因此，該反射層與 Al 反射層相比，相對高的成本。

為了防止 Ag 腐蝕，尚未審查的日本專利申請案（在此簡稱為 JP-A）57-186244（亦即，美國專利 4,709,363）公開了 AgCu 反射層。此外，在 JP-A 平 7-3363 中公開了 AgMg 系反射層，在 JP-A 平 9-156224 中公開了 AgOM 系反射層，在 JP-A 2000-285517 中公開了 AgPdCu 系反射層。再者，在日本專利 2749080 中公開了一種 Ag 基反射層，其包含一種或多種其他元素，如 Ti，V，Fe，Co，Ni，Zn，Zr，Nb，Mo，Rh，Pd，Sn，Sb，Te，Ta，W，Ir，

(3)

Pt, Pb, Bi, C。

當本發明人將這些材料實際用於反射層製作 DVD+R 碟和 DVD+RW 碟時，評價在 80°C，85%RH 的環境條件下的文獻保存性時，由於在作 300 小時保存試驗後，再生錯誤急增，因此，成品碟沒有足夠的保存可靠性。

以往，提出過在反射層上形成紫外線交聯樹脂層，試圖防止反射層腐蝕。例如，在 JP-A 2001-222842 中公開了通過將一玻璃轉化溫度不小於 45°C 的樹脂層形成在一 Al 反射層上，以便防止樹脂層吸水，結果，能防止樹脂層的褶皺，藉此能避免 Al 反射層的腐蝕。但是，當本發明人用上述 JP-A 2001-222842 中公開的玻璃轉化溫度 80°C 的樹脂層形成在一 Ag 基反射層上，準備記錄媒體時，該記錄媒體的反射層被腐蝕，且因此再生錯誤增多。

此外，在記錄層的上下形成 ZnS·SiO₂ (80/20 摩爾) 層，用於防止反射層的腐蝕，為人們所公知。這種的情況下，使用具有最佳的熱膨脹係數、光學常數、彈性模數的 ZnS·SiO₂ 層。

但是，當 Ag 基反射層形成在 ZnS·SiO₂ 層上，以準備高速記錄相變化型光記錄媒體時，存在 Ag 與 ZnS·SiO₂ 起反應腐蝕反射層的問題。

作為解決該問題的對策，JP-A 平 11-238253 公報中公開了以下方法：為了防止 Ag 基反射層與相鄰設置的保護層中的 S 的化學反應，形成使用 Ta, Ni, Co, Cr, Si, W, V, C, Au, Pd, Ag 氧化物, Al 氧化物, Ta 氧化

(4)

物的中間層。還公開了該中間層的膜厚最好為 40nm，以便有效利用 Ag 基反射層的高熱傳導率，同時防止反射層的腐蝕。再者，公開了當中間層膜厚 10~50nm 時，所得媒體具有良好的信號特性，以及在 80℃、85% RH 環境下具有良好的保存可靠性。

但是，當本發明人製作設有膜厚 10~50nm 的中間層的相變化型光記錄媒體時，所得記錄媒體的信號特性對中間層膜厚依存性大，記錄媒體不能得到實用的信號特性。再者，對記錄媒體進行六次熱週期試驗，先將其置於 25℃、95% RH 環境下 12 小時，再將其置於 40℃、95% RH 環境下 12 小時，重複上述過程，同時，當記錄媒體溫度被升高或降低時，以 10℃/小時的加熱或冷卻速度被加熱或冷卻。結果，發生 Ag 基反射層從中間層剝離的問題。

即，經本發明人研究結果得知，雖然可以抑制在反射層中的 Ag 與保護層中的 S 的反應，但是，中間層與 Ag 基反射層的密接力不充分，兩層的密接力因記錄媒體被保存在高溼度環境下或結露而降低。可以認為，這是由於設置化學惰性的中間層抑制包含在某層的元素向其他層的擴散，並抑制 Ag 基反射層腐蝕結果，尤其不能抑制高溼度環境下中間層與 Ag 基反射層的密接力的惡化。

再者，本發明人在 JP-A2000-331378 公報中公開了以下技術：使用 AlN，SiN_x，SiAlN，TiN，BN，TaN，Al₂O₃，MgO，SiO，TiO₂，B₂O₃，CeO₂，CaO，Ta₂O₅，ZnO，In₂O₃，SnO₂，WC，MoC，TiC，SiC 作為與反射層

(5)

相鄰的上部電介質保護層，其中該上部電介質保護層可以具有多層結構，且其中該上部電介質保護層（即圖 1 中的第 2 保護層 4 和第 3 保護層 5）的合計膜厚較好的是，為 7~60nm，更好的是，為 10~30nm。

但是，沒有記載以下實施例：第 2 上部電介質保護層（即圖 1 中的第 3 保護層 5）的厚度為 9nm，或小於 9nm（僅僅只有第 2 上部電介質保護層的厚度為 10nm 的實施例）。再者，上述先有申請沒有公開以下技術思想：不大幅度改變記錄媒體的光學設計、熱設計，而能大幅度改善 Ag 基反射層的可靠性；爲了不對第 1 保護層（即圖 1 中的第 2 保護層 4）的功能帶來不利影響，防止反射層中的 Ag 腐蝕，形成一膜厚薄的表面修飾層作爲第 2 保護層（即圖 1 中的第 3 保護層 5），與反射層相接。

如後所述，當使用包含 Si 原子 35 摩爾%以上材料作爲與反射層相接的保護層（即圖 1 中的第 3 保護層 5）的情況，若其膜厚不小於 10nm，則所得記錄媒體的初始信號特性及 95%RH 高溼度環境下的可靠性會惡化（這從下面所述比較例 3~7 的評價結果很容易明白）。此外，當第 3 保護層使用包含 Si 35 摩爾%以上如 SiO₂、SiC 材料以外的其他材料且具有不大於 9nm 的膜厚時，則所得記錄媒體不能得到與本發明記錄媒體相同的效果（這從下面所述表 1 試驗例 1~16 的評價結果很容易明白）。

亦即，在 JP-A2000-331378 中既沒有記載也沒有暗示，在例示的許多用於上部保護層的材料之中，僅僅包含

(6)

Si35 摩爾 % 以上的材料具有非常良好的效果。

因此，在上述 JP-A 平 11-238253 及 JP-A2000-331378 公報中，雖然記載了使用 Si 或包含 Si 的材料作為中間層或電介質保護層，但是，這些材料等同於本發明中的比較材料。即，既沒有記載也沒有暗示，僅僅包含 Si35 摩爾 % 以上的材料具有非常良好的效果。再者，由於保護層的厚度比本發明之較佳範圍（2-9nm）厚，因此，不能達到本發明的目的。亦即，沒有公開本發明的技術思想是很清楚的。

再者，在上述專利申請中完全沒有公開以下內容：向記錄媒體提供包含 Si 的中間層或電介質保護層的較佳濺射條件，受該濺射條件左右的較佳層結構及膜質，以及導致環境可靠性和信號特性良好平衡的較佳膜厚。

由於上述原因，對光記錄媒體要求其在高溫/高濕條件下具有良好的保存可靠性，且具有良好的高溫操作穩定性，良好的機械特性，及良好的生產性，且該光記錄媒體能實現高速記錄和再生。

【發明內容】

本發明的目的，係有鑒於上述背景技術所存在的問題而提供高溫高濕條件下保存可靠性好、高溫操作穩定、機械特性良好、生產效率高、可高速記錄和再生的光學記錄媒體。

爲了達成上述目的，本發明提出一種光學記錄媒體，

(7)

其包括：一第 1 保護層，一記錄層，一第 2 保護層，一含有 Si 35 mole % 以上、膜厚為 2-9nm 的第 3 保護層，一含有 Ag 95wt % 以上的反射層，以及一樹脂保護層（即一外敷層）和 / 或一黏著層，上述各層以上述順序疊層在一設有導向槽的基底上。

再者，第 3 保護層膜厚最佳為 3-7nm。

再者，最佳為，第 3 保護層大體上僅由 Si 構成。

或者，第 3 保護層也最好是由 Si, C, O 構成，例如 SiC 和 SiO_x 的混合物，或者 C, SiC 和 SiO_x 的混合物，其中 x 係從 1 至 2 之一數字。

當在第 3 保護層中含有氧時，最佳為，氧含量為 1-20 原子%。

最好是，光學記錄媒體滿足以下關係式：

$$0.1 \leq DM/D2 \leq 0.5 \quad \text{以及} \quad 0.01 \leq DM/DR \leq 0.1$$

更佳為，滿足以下關係式：

$$0.15 \leq DM/D2 \leq 0.35 \quad \text{以及} \quad 0.03 \leq DM/DR \leq 0.05$$

其中，D2 為第 2 保護層的膜厚，DM 為第 3 保護層的膜厚，DR 為反射層的膜厚。

此外，較佳為，光學記錄媒體滿足以下關係式：

(8)

$$E_n(\text{ave}) = \left(\sum m_i \cdot E_{ni} \right) / 100 \leq 2.3$$

其中， $E_n(\text{ave})$ 表示第 3 保護層的平均電負性， m_i 和 E_{ni} 分別表示第 3 保護層的各構成元素的摩爾濃度和電負性。

較佳為，位於上述反射層之上的上述外敷層和/或黏著層具有玻璃化溫度為 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ ，更佳為， $100 \sim 165^\circ\text{C}$ 。

較佳為，外敷層和黏著層位於反射層之上，外敷層與黏著層的玻璃化溫度之差不大於 50°C 。更佳為，上述玻璃轉化溫度之差不大於 30°C 。

較佳為，反射層包括 Ag 以及選自 Al, Bi, Ca, Cu, Cd, Fe, Mn, Mg, Ni, Pd, Sb, Zn, Nd 的一元素。更佳為，該元素為 Cu 或 Nd。

更佳為，反射層包含 Ag 和 Cu，其中，Cu 含量為 $0.1 \sim 5 \text{ wt } \%$ 。

當記錄媒體用作 DVD-ROM 那樣能重寫的光記錄媒體時，較佳為，形成在基底上的槽的寬為 $0.10 \sim 0.40 \mu\text{m}$ （更佳為 $0.15 \sim 0.35 \mu\text{m}$ ），其深度為 $15 \sim 45 \text{ nm}$ （更佳為 $20 \sim 40 \text{ nm}$ ）。

當記錄媒體用作 CD-RW 那樣能重寫的光記錄媒體時，較佳為，形成在基底上的槽的寬為 $0.25 \sim 0.65 \mu\text{m}$ （更佳為 $0.30 \sim 0.60 \mu\text{m}$ ），其深度為 $20 \sim 50 \text{ nm}$ （更佳為 $25 \sim 45 \text{ nm}$ ）。

(9)

較佳爲，光學記錄媒體滿足以下關係式：

$$0.02 \leq R_m/R_r \leq 0.20 \quad \text{以及} \quad 0.5 \text{ nm/sec} \leq R_m \leq 5.0 \text{ nm/sec}$$

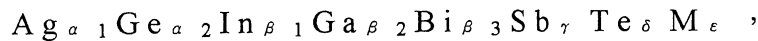
其中， R_m 表示第 3 保護層的膜形成速度， R_r 表示反射層的膜形成速度。

較佳爲，光學記錄媒體滿足以下關係式：

$$1.5 \times P_m \leq P_r$$

其中， P_m 表示形成第 3 保護層的濺射功率， P_r 表示形成反射層的濺射功率。

較佳爲，記錄層構成式爲：



其中， $\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \gamma + \delta + \epsilon = 100$ 原子%，且 $0 \leq \alpha_1 \leq 10$ ， $0 \leq \alpha_2 \leq 10$ ， $0.1 \leq \alpha_1 + \alpha_2 \leq 10$ ， $0 \leq \beta_1 \leq 15$ ， $0 \leq \beta_2 \leq 15$ ， $0 \leq \beta_3 \leq 15$ ， $1 \leq \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 \leq 15$ ， $60 \leq \gamma \leq 90$ ， $15 \leq \delta \leq 30$ ， $0 \leq \epsilon \leq 10$ 。

於本發明之另一型態中，提出另一種光學記錄媒體，包括：一基底，一位於上述基底之上的記錄層，一位於上述記錄層之上的包含 Ag 不少於 95 wt % 的 Ag 基反射層，一位於反射層之上、具有玻璃轉化溫度爲 90~180°C 的外

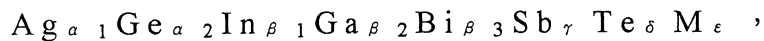
(10)

敷層。

另一方面，光學記錄媒體包括一黏著層，以及一位於上述黏著層之上的第 2 基底，其中，黏著層具有玻璃轉化溫度為 90~180℃。較佳為，一外敷層形成在上述黏著層與反射層之間，且上述外敷層與黏著層的玻璃轉化溫度之差不大於 50℃。

較佳為，反射層包含 Ag 和 Cu，其中，Cu 含量為 0.1~5 wt %。

較佳為，記錄層構成式為：



其中， $\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \gamma + \delta + \varepsilon = 100$ 原子%，且 $0 \leq \alpha_1 \leq 10$ ， $0 \leq \alpha_2 \leq 10$ ， $0.1 \leq \alpha_1 + \alpha_2 \leq 10$ ， $0 \leq \beta_1 \leq 15$ ， $0 \leq \beta_2 \leq 15$ ， $0 \leq \beta_3 \leq 15$ ， $1 \leq \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 \leq 15$ ， $60 \leq \gamma \leq 90$ ， $15 \leq \delta \leq 30$ ， $0 \leq \varepsilon \leq 10$ 。

於本發明之又另一型態中，提出一種光學記錄媒體製作方法，其包括：

在基底上按順序至少形成一第 1 保護層，一記錄層，及一第 2 保護層，以便在基底上形成第 1 保護層，記錄層，及第 2 保護層的疊層；以及

藉由濺射法形成 Si 含有量不少於 35 mole % 的第 3 保護層；以及

形成 Ag 含有量不少於 95 wt % 的反射層；

(11)

其中，滿足以下關係式：

$$0.02 \leq R_m/R_r \leq 0.20 \quad \text{以及} \quad 0.5 \text{ nm/sec} \leq R_m \leq 5.0 \text{ nm/sec}$$

其中， R_m 表示第 3 保護層的膜形成速度， R_r 表示反射層的膜形成速度。

較佳為，滿足以下關係式：

$$1.5 \times P_m \leq P_r$$

其中， P_m 表示形成第 3 保護層的濺射功率， P_r 表示形成反射層的濺射功率。

較佳為，當形成第 3 保護層時，使用 SiC 與 SiO_x 的混合物作為靶材料，實現濺射。

或者，使用 SiC 作為靶材料，使用 Ar 與 O₂、CO、CO₂ 之一的混合氣體藉由反應濺射法實現濺射。

以下參照附圖說明本發明較佳實施例，通過下述描述，本發明的上述及其他目的，特徵及優點將會更清楚。

【實施方式】

下面詳細描述本發明。

第 1-4 圖表示本發明的光學記錄媒體實施例的橫截面圖。作為光學資訊媒體的代表性結構是在基底 1 上設置第 1 保護層 2，記錄層 3，第 2 保護層 4，第 3 保護層 5，反

(12)

射層 6 及樹脂保護層（以下稱謂“外敷層”）7。也可以根據需要在記錄媒體表面形成印刷層 10。再者，如第 3 圖和第 4 圖所示，也可以在基底 1 表面形成硬敷層 11，以防止表面擦傷，這樣，入射的再生雷射光不會在表面發散。

另一方面，當光學記錄媒體用於 DVD 型記錄媒體的情況，可以用黏著層將上述這樣的記錄媒體（以下有時稱謂第 2 光碟或第 2 單板光碟）或透明基底黏著在該表面上。在第 1 圖和第 3 圖所示，標號 9 表示上述第 2 光碟或透明基底。當第 2 光碟被黏著到無印刷層的記錄媒體上時，印刷層可以形成在第 2 光碟 9 的表面上。再者，可以將外敷層兼用作黏著層 8。

適合用於基底的材料可以列舉玻璃，陶瓷及樹脂。這些材料中，從成形性及成本方面考慮，樹脂很合適。

上述樹脂的具體例可以列舉聚碳酸酯樹脂，丙烯酸樹脂，環氧樹脂，聚苯乙烯，丙烯-苯乙烯共聚物樹脂，聚乙烯樹脂，聚丙烯樹脂，矽氧烷樹脂，含氟樹脂，ABS（acrylonitrile-butadiene-styrene）樹脂，聚氨酯樹脂等。這些樹脂中，從成形性、光學特性及成本方面考慮，最好為聚碳酸酯樹脂或丙烯酸系樹脂。

當將本發明的光學記錄媒體用作 DVD-ROM 具有互換性的重寫型光學記錄媒體時，希望滿足下列特定條件：

(1)形成在基底上的導向槽寬度為 $0.10 \mu\text{m} \sim 0.40 \mu\text{m}$ ，更佳為， $0.15 \mu\text{m} \sim 0.35 \mu\text{m}$ 。

(13)

(2) 導向槽深度為 $15\text{ nm} \sim 45\text{ nm}$ ，更佳為， $20\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$ 。

當上述條件得到滿足時，該記錄媒體用作 DVD-ROM 驅動器的情況，再生互換性得到提高。

再者，基底厚度較佳為 $0.55\text{ mm} \sim 0.65\text{ mm}$ 。兩碟相互黏著的層疊碟的總厚度最好為 $1.1\text{ mm} \sim 1.3\text{ mm}$ 。

當將本發明的光學記錄媒體用作 CD-RW 媒體時，希望滿足下列條件：

(1) 基底上導向槽寬度為 $0.25\ \mu\text{ m} \sim 0.65\ \mu\text{ m}$ ，更佳為， $0.30\ \mu\text{ m} \sim 0.60\ \mu\text{ m}$ 。

(2) 基底上導向槽深度為 $20\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ ，更佳為， $25\text{ nm} \sim 45\text{ nm}$ 。

適合用於第 1 和第 2 保護層的材料包括含有 ZnS 和 SiO₂ 的材料，如 ZnS · SiO₂ (85/15 摩爾)，ZnS · SiO₂ (80/20 摩爾)，ZnS · SiO₂ (75/25 摩爾)。此外，也可以使用其他材料如 SiO，SiO₂，ZnO，SnO₂，Al₂O₃，TiO₂，In₂O₃，MgO，ZrO₂ 等氧化物，如 Si₃N₄，AlN，TiN，BN，ZrN 等氮化物，如 ZnS，In₂S₃，TaS₄ 等硫化物，如 SiC，TaC，B₄C，WC，TiC，ZrC 等碳化物，以及金剛石狀碳，以及這些材料的混合物。

尤其，相鄰於相變化型記錄層的保護層（即第 1 圖和第 2 圖中的第 1 保護層 2 和第 2 保護層 4）易受大的熱膨脹及溫度變化引起熱損傷，因此，最好是具有光學性質、熱膨脹係數、彈性模數最佳平衡的 ZnS · SiO₂ (80/20 摩

(14)

爾)。

第 1 保護層 2 的膜厚對所作成的記錄媒體的反射率、調製率、記錄靈敏度影響很大。為了使記錄媒體得到良好的信號特性，該第 1 保護層膜厚最佳為 60nm ~ 120nm。

第 2 保護層 4 的膜厚設為 5nm ~ 45nm，更佳為 7nm ~ 40nm。當該第 2 保護層薄於 5nm 時，難以起到耐熱保護層的作用，記錄靈敏度惡化。與此相反，當該保護層厚於 45nm 時，易從相鄰層剝離，重複記錄性能惡化。

適合用於記錄層的相變化材料包含 Sb_xTe_{100-x} ， x 為： $40 \leq x \leq 80$ (原子%)，其能使它們的相發生結晶-非結晶的相間變化，並使得結晶相或非結晶相處於準穩定化狀態。通過使用該相變化材料，所得到的光學記錄媒體具有良好的記錄 (即非晶化) 靈敏度 (即高記錄速度)，良好的抹除 (即晶化) 靈敏度 (即高抹除速度)，以及良好的抹除比。

再者，相變化記錄層不僅要求實行記錄和抹除，而且還要求當以高線性速度範圍進行高密度記錄時，記錄信號具有良好的再生穩定性，及長壽命 (即良好的可靠性)。

作為能綜合滿足上述要求的記錄層，包括以 $SbTe$ 型材料為主成份的材料，如 $GeSbTe$ ， $AgInSbTe$ ， $GeInSbTe$ 已商品化。

為了在 10m/sec 以上的高速下實行記錄，使用下面所示構成式的材料非常好：

構成式：

(15)

$$(Ag \text{ 和 / 或 } Ge)_{\alpha} (In \text{ 和 / 或 } Ga \text{ 和 / 或 } Bi)_{\beta} Sb_{\gamma} Te_{\delta} M_{\epsilon}$$

其中， $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 100$ 原子%，且 $0.1 \leq \alpha \leq 10$ ， $1 \leq \beta \leq 15$ ， $60 \leq \gamma \leq 90$ ， $15 \leq \delta \leq 30$ ， $0 \leq \epsilon \leq 10$ 。

當記錄媒體在滿足上述條件的構成區域，能實行 10m/sec 以上的高速記錄。此外，記錄媒體能實行 CAV 記錄，所謂 CAV 記錄是指定角速度記錄，且記錄媒體外周的記錄速度為內周記錄速度的 2.4 倍。

適合使用熱傳導率比金屬 Sb 小的金屬作為上述構成式中的元素 M。作為這種金屬的具體例可以列舉如 Sc，Y，La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho 等鏷系列金屬，Ti，Zr，Mn。

該添加元素 M 的添加量最佳為 10 原子%以下。若添加量過大，對記錄及抹除特性有影響，重錄性能會惡化。

初始化後的未記錄狀態的晶體結構為具有各向同性晶體結構的立方

晶格晶體結構，較佳為，具有 NaCl 型晶體結構的材料。這是由於，其非結晶態同樣具有良好的各向同性性質，能穩定的實行相變化，能高速且均一地實行記錄及抹除。

相變化記錄層的膜厚設為 10 ~ 50nm，較佳為 12 ~ 30nm。再者，當考慮初始跳動特性，重錄特性及生產性的情況，上述厚度最佳為 13 ~ 25nm。當記錄層過薄時，

(16)

記錄層的光吸收能明顯惡化，難以起到記錄層的作用。與此相反，當記錄層過厚時，高速時難以發生均一的相變化。

相變化記錄層可以用各種生長法，例如真空沈積法，濺射法，電漿 CVD 法，光 CVD 法，離子電鍍法，電子束沈積法等形成。其中，濺射法很合適，這是由於採用該方法生產率好，且光吸收層膜質良好。

在本發明中，染料層也可以用做記錄層。這種的情況，記錄媒體可以具有如第 5 圖和第 6 圖所示結構。在第 5 圖和第 6 圖中，符號 31 表示染料記錄層。符號 1，6，8，9，10 分別表示基底，Ag 基反射層，外敷層，黏著層，第 2 基底（或第 2 光碟）及印刷層。染料之特定例包含花青染料，pyrylium 染料，thiopyrylium 染料，azulenium 類染料，squarilium 類染料，包含 Ni 或 Cr 之金屬複合物染料，naphthoquinone 類染料，anthraquinone 類染料，靛酚寧染料，靛苯胺類染料，三苯甲烷類染料，三芳基甲烷類染料，胺類染料，diimmonium 類染料，亞硝基化合物，含氮類染料，肽花青染料。這些化合物可以單獨使用或混合使用。再者，在上述染料型光吸收層中還可含有黏合劑和 / 或光穩定劑。

染料型光吸收層的膜厚較佳為 10 ~ 500nm，更佳為 50 ~ 300nm。當染料型光吸收層的膜厚過薄時，記錄信號振幅及記錄靈敏度惡化。與此相反，當染料型光吸收層的膜厚過厚時，光吸收層反射率惡化。因此，考慮上述因素

(17)

的平衡，決定光吸收層的膜厚。

染料型光吸收層通常是將光吸收染料溶解在有機溶劑中用旋轉塗敷方法形成在基底上的。在這種情況下，通過控制旋轉塗敷時的轉數，控制形成所定膜厚。在這種情況下，控制旋轉塗敷時的轉數，這樣，所得染料型光吸收層具有所希望的膜厚。

再者，也可以使用如 FeTbCo 那樣的光磁記錄材料作為光吸收層（即記錄層）。

上述各種記錄層最好使用單層，但也可使用多層。那種的情況，可以將電介質層插入多層記錄層之間。再者，多層化時，可以是相變化型光吸收層與染料型光吸收層的組合，也可以是相變化型光吸收層與光磁記錄層的組合。藉由上述這種組合記錄層，能在異種光記錄再生裝置進行資訊的記錄或再生。

本發明人對 Ag 基反射層的問題進行了研究。研究結果發現，為了確保作為 Ag 特徵的高反射率和高熱傳導率，需要使用純度 95%（重量）以上的 Ag 。但是，當將純度 95%（重量）以上的 Ag 用於反射層時，所作成的記錄媒體在高溫高濕條件下可靠性差，反射層易從相鄰層剝離，且易被腐蝕。

本發明人對上述剝離和腐蝕問題進行了研究。研究結果發現，包含在樹脂保護層和/或黏著層中的硫與氮在存在水份（ H_2O ）狀態下，在反射層與 Ag 接觸，使得 Ag 腐蝕。還發現，由於腐蝕，到達 Ag 表面（即反射層）的含

(18)

硫材料與含氮材料以水份為媒介，藉由 Ag 的晶界滲入反射層。

為了解決該腐蝕問題，在反射層中添加與 Ag 互溶性好的從 Al、Bi、Ca、Cu、Cd、Fe、Mn、Mg、Ni、Pd、Pb、Zn、Nd 中選取的至少一種元素。其中，Cu 與 Nd 是較佳的。藉由所添加的這些元素，能防止 Ag 氧化，以及防止 Ag 粒子凝集時所發生的空隙。

最近，對可靠性要求高，尤其要求確保高溫環境下的可靠性。例如，當光記錄媒體用於車用導航系統時，要求 70°C 左右的高溫可靠性。藉由上述那樣的 Ag 合金化，能提高 Ag 反射層的可靠性，但在 70°C 以上環境下，可靠性不充分。當環境溫度為 70°C 時，設置在車用導航系統中的光碟表面實際溫度達到 80°C ~ 90°C。因此，要求光記錄媒體在 80°C ~ 90°C 下的可靠性。

再者，由於使用 Ag 合金，成本提高。因此，希望開發更好的對策。

如上所述，Ag 基反射層的膜剝離及腐蝕與水份關係很大。因此，可以認為，Ag 基反射層的可靠性受到電化學作用損害。因此，可以認為，由於 Ag 原子的電偏差、極化、離子化，發生 Ag 基反射層的惡化。

根據上述認識，為了提高 Ag 基反射層的可靠性，本發明人認為下面的 (1) ~ (3) 是重要的：

(1) 防止 Ag 與水份的接觸。

(2) 在難以極化和離子化的層上形成 Ag 基反射層

(19)

(3) 相對於上述化學結合方法，藉由物理方法提高 Ag 基反射層與下層（與該反射層相接）的密接力。

本發明人提出以下 (a)，(b) 作為對策：

(a) 形成能防止濕氣侵入 Ag 基反射層的外敷層及 / 或黏著層。

(b) 形成對 Ag 基反射層最佳的第 3 保護層（即修飾反射層之表面的層）。

先詳細說明 (a) 項。

本發明人研究了 Ag 基反射層發生膜剝離及腐蝕問題的原因。結果發現，其與包覆 Ag 基反射層的外敷層及 / 或黏著層的玻璃轉化溫度有關。即，發現當上述層成為玻璃轉化溫度以上時，外敷層及 / 或黏著層的水份透過性及線膨脹係數顯著增大。因此，水份很容易到達 Ag 基反射層的表面，導致發生膜剝離和腐蝕問題，記錄媒體惡化。

因此，為了在 90°C 時仍能確保記錄媒體的可靠性（或為了在記錄媒體置於 80°C、85%RH 一般可靠性試驗後仍不發生上述問題），較佳為，外敷層及 / 或黏著層具有 90°C 以上的玻璃轉化溫度。更佳為，外敷層及 / 或黏著層具有 100°C 以上的玻璃轉化溫度，此時，水的透過速度最大。

第 7 圖表示形成在 Ag 基反射層上的樹脂層的玻璃轉化溫度與所得光學記錄媒體在 90°C、85%RH 下 1000 小時保存試驗後的區段錯誤率之間關係。如第 7 圖所示，當玻

(20)

璃轉化溫度小於 90°C 時，時間區段錯誤率急劇增加。

但是，若外敷層及 / 或黏著層的玻璃轉化溫度過高，則記錄媒體的彎曲強度變小，當記錄媒體落下到地上或從塑膠殼體中取出時，記錄媒體易破裂。因此，爲了防止這種問題，將外敷層及 / 或黏著層的玻璃轉化溫度設爲 180°C 以下，最佳爲 165°C 以下。

再者，當樹脂保護層和黏著層設置在反射層上，同時互相鄰接時，若兩層的玻璃轉化溫度相差大，則兩層的熱膨脹係數相差大。結果，所得記錄媒體發生變形，彎曲，和 / 或歪斜，在 10m/sec 以上高速，特別是 15m/sec 以上高速下進行記錄和 / 或再生時，易發生錯誤。因此，爲了在 10m/sec 以上高速下實現穩定的記錄和再生，較佳爲，使得外敷層和黏著層的玻璃轉化溫度差異小到 50°C 以下，最佳爲，30°C 以下。

當形成在基底上的導向槽擺動時，這種現象發生顯著。尤其，當擺動槽的頻率高時，高速記錄及再生變得困難。當擺動槽的週期爲 10 μ m 以下的情況，較佳爲，外敷層和黏著層的玻璃轉化溫度差異小到 30°C 以下。

具體地說，較佳爲，上述外敷層和黏著層用相同材料製作。

所謂樹脂的玻璃轉化溫度被定義爲這樣的溫度：在該溫度，樹脂的特性例如體積重量比，特定熱，折射率，電介質常數，擴散常數，彈性模數發生激變。樹脂的玻璃轉化溫度受構成樹脂的單體的分子間力所左右，該力因單體

(21)

的化學結構及置換基的尺寸而變化。具體地說，樹脂的玻璃轉化溫度可以藉由控制如單體和低聚物的源材料、源材料的混合比率、聚合活性的密度進行控制。該玻璃轉化溫度可以這樣確定：使用黏彈性測定裝置得到 $\tan \delta$ 曲線，在該溫度，上述曲線有拐點。

Ag 基反射層的膜厚設為 50 ~ 200nm，更佳為 70 ~ 160nm。再者，也可以形成多層化的 Ag 基反射層。多層化的情況，各層膜厚至少需要 10nm 以上，多層化膜的合計膜厚以 50nm ~ 160nm 為佳。當反射層用作半透明反射層時，上述半透明反射層通常用於具有多層化記錄層的記錄媒體，這種的情況，反射層的膜厚最佳為 10nm ~ 50nm。

反射層可以用各種生長法，例如真空沈積法，濺射法，電漿 CVD 法，光 CVD 法，離子電鍍法，電子束沈積法等形成。其中，較佳為濺射法。

在反射層上形成外敷層。作為外敷層，較佳為，使用旋轉塗敷法形成紫外線交聯型樹脂層。該外敷層的膜厚設為 3 μ m ~ 15 μ m。若外敷層過薄時，當在該外敷層上設有印刷層時，存在再生錯誤率增加的傾向。而當該外敷層過厚時，內部應力變大，結果對記錄媒體的機械特性帶來壞影響。

較佳為，記錄媒體的表面具有比鉛筆硬度等級 H 硬的硬度。再者，較佳為，在記錄媒體中添加導電性材料，以防止記錄媒體帶電，即防止塵埃等附著到記錄媒體上。

(22)

設置印刷層是爲了提高記錄媒體的耐擦傷性，以及用於印刷如商標名等標記，和/或形成接收層，在該接收層上，藉由噴墨印刷方法形成圖像。一般通過網板印刷法由紫外線交聯（crosslinking）樹脂形成印刷層。

該印刷層的膜厚設爲 $3\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 。當該印刷層過薄時，形成印刷層時發生不勻。而當該印刷層過厚時，內部應力變大，對記錄媒體的機械特性帶來很大影響。

黏著層通常使用如紫外線交聯型樹脂黏著劑，熱熔黏著劑，矽樹脂黏著劑形成。藉由例如旋轉塗敷，滾動塗敷，網板印刷方法將上述黏著層材料塗佈在外敷層或印刷層上，形成黏著層。接著，該黏著層受到紫外線照射處理、加熱處理或加壓處理，第 2 光碟（即第 2 單板光碟）或一透明基底被黏著到該黏著層上。

當第 2 光碟或透明基底被黏著時，黏著劑可以塗佈或不塗佈在上述第 2 光碟或透明基底的表面上。再者，也可以使用黏著片代替黏著層。

黏著層的膜厚並沒有特別限定，但考慮材料的塗佈性，交聯性，以及對記錄媒體機械特性的影響，設爲 $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，最佳爲 $7\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ 。

第 2 透明基底（或第 2 單板光碟）表面的黏著範圍並沒有特別限定。但當記錄媒體應用於 DVD 和/或 CD 能互換的光學記錄媒體的情況，記錄媒體的內周端與記錄媒體中心之間距離較佳爲 $15\text{mm} \sim 40\text{mm}$ ，最佳爲 $15\text{mm} \sim 30\text{mm}$ ，以便記錄媒體能實現高速記錄。

(23)

下面詳細說明 (b) 項，即形成對 Ag 基反射層最佳的第 3 保護層 (即修飾反射層之表面的層)。

以往，Ag 基反射層形成在 ZnS·SiO₂ 層上。但是，由於在 ZnS·SiO₂ 層中含有 Zn 和 S，因此，該層表面具有電化學活性。此外，在 SiO₂ 中，微觀地看，發生 Si 為正、O 為負的極化。因此，層具有良好的水的浸潤性，易保持水份。因而，對形成 Ag 基反射層不合適。

於是，本發明人提出以下技術思想：第 2 保護層 (即 ZnS·SiO₂ 層) 的表面應被改變，即第 3 保護層 (即表面修飾層) 形成在第 2 保護層上。

對該第 3 保護層要求如下：

- (1) 包含與 Ag 不發生電化學作用的非金屬。
- (2) 包含電負性比 Ag 小的元素。
- (3) 爲了易進行物理的第 3 保護層表面修飾，包含具有相對小的結合能的材料。
- (4) 爲了不使水份和雜質藉由結晶晶界移動，包含非結晶材料。

本發明人研究結果，發現元素 Si 滿足上述要求。Si 具有以下特性：

- (1) Si 是非金屬 (半金屬)，其電負性爲 1.8，比 Ag 的電負性 1.9 小。
- (2) Si-Si 的結合能是 76 千卡/摩爾，比 Si-C 的結合能 104 千卡/摩爾、Si-O 的結合能 192 千卡/摩爾、C-C 的結合能 144 千卡/摩爾小。

(24)

本發明人製作具有第 1 圖所示結構的各種光學記錄媒體，可以用作 DVD+RW，其具有各種含有 Si 的第 3 保護層。

記錄媒體的製作是在厚度為 0.6mm 的聚碳酸酯基底上，藉由濺射法形成由 ZnS·SiO₂ (80/20 摩爾) 構成、膜厚 80nm 的第 1 保護層，由 Ga₃Ge₃Mn₃Sb₇₁Te₂₀ 構成、膜厚 15nm 的記錄層，由 ZnS·SiO₂ (80/20 摩爾) 構成、膜厚 15nm 的第 2 保護層，由表 1-1, 1-2 中所列各材料構成、膜厚 5nm 的第 3 保護層，含有 99.99 重量%Ag、膜厚 140nm 的反射層。接著，設置具有玻璃轉化溫度 130°C 的樹脂保護層後，用具有玻璃轉化溫度 135°C 的黏著劑將包覆基底黏著到上述樹脂保護層上。

對記錄媒體進行六次熱週期試驗，先在 25°C、95%RH 環境下保存 12 小時，接著在 40°C、95%RH 環境下保存 12 小時，重複進行保存試驗，同時，當溫度改變時，對記錄媒體以 10°C/小時的溫度昇降速度加熱或冷卻。

(25)

表 1-1

試驗 編號	第 3 保護 層材料	元素的摩爾濃度 (%) (電負性)			
		C (2.5)	O (3.5)	N (3)	Si (1.8)
1	SiO ₂	—	66.7	—	33.3
2	Si ₆₀ O ₄₀	—	40	—	60
3	Si ₇₀ O ₃₀	—	30	—	70
4	Si	—	—	—	100
5	Si ₇₀ O ₃₀	30	—	—	70
6	Si ₅₀ O ₅₀	50	—	—	50
7	Si ₂₅ O ₇₅	75	—	—	25
8	Si ₁₅ O ₈₅	85	—	—	15
9	Si ₅₅ C ₃₅ O ₁₀	35	10	—	55
10	Si ₄₅ C ₄₅ O ₁₀	45	10	—	45
11	Si ₄₀ C ₅₀ O ₁₀	50	10	—	40
12	Si ₃₈ N ₆₂	—	—	62	38
13	Si ₃ N ₄	—	—	57.1	42.9
14	Si ₅₅ N ₄₅	—	—	45	55
15	Ti	—	—	—	—
16	TiO ₂	—	—	—	—
17	Mo	—	—	—	—
18	Ta	—	—	—	—

(26)

表 1-2

	第一結合種類		第二結合種類		第三結合種類		結構 (C/ A)	平均 電負 性	試驗後缺 陷率
	結合	結合能 (kcal/mol)	結合	結合能 (kcal/mol)	結合	結合能 (kcal/mol)			
1	Si-O	192	—	—	—	—	A	2.93	7.7×10^{-5}
2	Si-O	192	Si-Si	76	—	—	A	2.48	6.3×10^{-6}
3	Si-O	192	Si-Si	76	—	—	A	2.31	3.9×10^{-6}
4	Si-Si	76	—	—	—	—	A	1.80	1.6×10^{-6}
5	Si-Si	76	Si-C	104	—	—	A	2.01	2.1×10^{-6}
6	Si-C	104	—	—	—	—	A	2.15	2.0×10^{-6}
7	C-C	144	Si-C	104	—	—	A	2.33	1.8×10^{-5}
8	C-C	144	—	—	—	—	A	2.40	5.2×10^{-4}
9	Si-C	104	Si-O	192	Si-Si	76	A	2.22	1.9×10^{-6}
10	Si-C	104	C-C	144	Si-O	192	A	2.29	2.3×10^{-6}
11	C-C	144	Si-C	104	Si-O	192	A	2.32	2.0×10^{-6}
12	Si-N	105	—	—	—	—	A	2.54	1.0×10^{-5}
13	Si-N	105	—	—	—	—	A	2.49	8.4×10^{-6}
14	Si-N	105	Si-Si	76	—	—	A	2.34	5.9×10^{-6}
15	—	—	—	—	—	—	C	1.50	2.3×10^{-5}
16	—	—	—	—	—	—	A	2.83	8.5×10^{-5}
17	—	—	—	—	—	—	C	1.80	3.3×10^{-5}
18	—	—	—	—	—	—	C	1.50	1.2×10^{-5}

* C：結晶狀態 A：非結晶狀態

在上述表 1-1 和 1-2 中，所有材料的結合按數順序列

(27)

表。藉由電子衍射線觀測中空形，判別材料結構是晶體狀態還是非結晶狀態。

上述缺陷率按如下方法確定：雷射光照射處於未記錄狀態的記錄媒體的導向槽，缺陷率用下式表示：

$$\text{缺陷率} = (L_d) / (L_t)$$

其中， L_d 表示反射率偏離預定值的導向槽的長度， L_t 表示雷射光已掃描的導向槽的長度。

第 8 圖表示所得 DVD+RW 型媒體的第 3 保護層的 Si 含有率與缺陷率之間關係的圖形。第 9 圖表示所得 DVD+RW 型媒體的第 3 保護層的电負性與缺陷率之間關係的圖形。

從第 8 圖與第 9 圖可知，爲了確保所得記錄媒體可靠性（即缺陷率不大於 1.0×10^{-5} ），第 3 保護層的 Si 的摩爾濃度最好不低於 35%，第 3 保護層的平均電負性最好不大於 2.3。

平均電負性是將第 3 保護層的構成元素的電負性按照各元素存在比例平均化計算所得的數。即，平均電負性用下式表示：

$$E_n(\text{ave}) = \sum m_i \cdot E_{ni}$$

其中， m_i 表示各構成元素的摩爾濃度， E_{ni} 表示構成元素

(28)

的電負性。

從是否具有本發明效果角度看，該平均電負性並沒有特定的下限。但是，可以認為，表 1-2 中的試驗 15，18 中的金屬（Ti 或 Ta）的電負性值（即 1.5 左右）是下限值。反射層中的 Ag 與第 3 保護層的極化狀態可以藉由平均電負性表示。當極化大時，水份（H₂O）進入反射層與第 3 保護層之間的介面，結果發生反射層從第 3 保護層剝離。

如上所述，第 3 保護層最好含有 Si。為了確保 Ag 基反射層具有良好的可靠性，第 3 保護層最好含有 Si 35 原子%以上。若進一步提高 Si 濃度，則反射層的可靠性更好。但是，從熱膨脹係數、彈性模數、化學反應性等方面考慮，使得第 3 保護層適合第 2 保護層很重要。因此，最佳為，根據包含在第 2 保護層的材料，將例如 C，O，N 添加到第 3 保護層中。

雖然第 3 保護層比其他層薄，但是第 3 保護層對記錄媒體特性的影響也不能無視。從可靠性方面看，Si 是良好的元素，但 Si 光吸收能力弱。因此，當第 3 保護層過厚時，不能向所得記錄媒體提供高反射率。

當第 2 保護層由 ZnS·SiO₂ 構成的情況，最好使用由 Si，SiC 或包含 Si、C、O 的材料構成的第 3 保護層，上述包含 Si、C、O 的材料最佳為將 O 添加到 SiC 中。尤其，材料最佳為，SiC（主成份）與 SiO_x 的混合物，或者 SiC（主成份）與 C 及 SiO_x 的混合物。

(29)

SiC 具有良好的性質，如高熔點，良好的熱穩定性，良好的細密性（即無孔隙）。因此，即使第 3 保護層薄，該第 3 保護層也能防止包含在第 2 保護層中的 S 與包含在反射層中的 Ag 起反應。但是，由於 SiC 硬度高，與 Ag 不反應，SiC 與 Ag 基反射層密接性差。與此相反，當含有 Si、C、O 的材料用於第 3 保護層時，能顯著提高密接性，明顯降低腐蝕。

第 3 保護層的膜厚被設定為一合適值，以使所得第 3 保護層不對 Ag 基反射層的高反射率和高熱傳導率帶來壞影響。再者，確定膜厚使得所得第 3 保護層不對第 2 保護層的良好特性例如在記錄和抹除中需要的良好的熱變形防止特性、良好的記錄靈敏度控制功能、良好的相變化控制功能帶來壞影響，上述相變化控制功能是指控制記錄層從非結晶狀態轉變為結晶狀態的相變化，大直徑 LD 初始化需要該功能。

本發明人研究結果發現，當第 3 保護層具有 2~9nm 膜厚時，所得記錄媒體在記錄和抹除時具有良好的信號特性，且與第 3 保護層相接的 Ag 基反射層具有良好的可靠性。

當第 3 保護層膜厚不小於 2nm 時，能保證連續量產時的穩定膜形成，同時能得到層均一，發揮表面修飾功能。第 3 保護層膜厚最佳為 3~7nm。當膜厚處於上述範圍時，在不大幅度改變記錄媒體的基本光學特性、熱特性下，能大幅度改善 Ag 基反射層的可靠性。

(30)

具體地說，當記錄媒體以 14m/sec 速度，DVD+RW 格式重錄 1000 次後，信號具有良好的跳動特性，即不大於 8%。當膜厚超過 9nm 時，與其說是表面修飾層，實際上成爲 JP-A 平 11-238253 及 2000-331378 公報中所公開的中間層。即，該層對記錄媒體特性有很大影響，需要大幅度改變記錄媒體的設計，以便控制記錄媒體的光學特性和熱特性。再者，第 3 保護層（即表面修飾層）本身內部發生應力，當進行熱週期試驗時，該層會發生裂紋。

本發明人研究結果發現，當滿足下面關係式時，能確保 Ag 基反射層具有良好的可靠性，同時，能維持良好的記錄/抹除信號特性：

$$0.1 \leq DM/D2 \leq 0.5, \text{ 且 } 0.01 \leq DM/DR \leq 0.1$$

其中，D2 表示第 2 保護層的膜厚，DM 表示第 3 保護層的膜厚，DR 表示反射層的膜厚。

再者，當滿足下面關係式時，以 14m/sec 速度，按 DVD+RW 格式重錄 1000 次後，記錄媒體的記錄信號具有良好的跳動特性，即不大於 8%：

$$0.15 \leq DM/D2 \leq 0.35, \text{ 且 } 0.03 \leq DM/DR \leq 0.05$$

第 3 保護層可以用如濺射法，電漿 CVD 法，光 CVD 法，離子電鍍法等

(31)

形成。其中，較佳為濺射法。濺射法的典型製作條件如下：

(1) 壓力： $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Pa

(2) 濺射功率： $0.5 \sim 5.0$ kW/ φ 200 mm

(3) 膜形成速度： $0.5 \sim 5.0$ nm/sec

這裏，最好滿足下面關係式：

$$0.02 \leq R_m/R_r \leq 0.20, \text{ 且 } 0.5 \text{ nm/sec} \leq R_m \leq 5.0 \text{ nm/sec}$$

其中， R_m 表示第 3 保護層的膜形成速度， R_r 表示反射層的膜形成速度。

為了製作由 Si、C、O 構成的膜，較佳為，使用 SiC 與 SiO_x 的混合物作為靶 (target) 進行濺射的方法，或者使用 SiC 作為靶，以及使用 Ar 與 O_2 、CO、 CO_2 中至少一種的混合氣體進行反應性濺射的方法。當使用 Ar 與 CO_2 混合氣體的情況，如表 2 所示，藉由改變 Ar 流量與 CO_2 流量比，能控制包含在第 3 保護層的含氧量。

最佳為，當形成 Ag 基反射層時，Ag 的入射率比形成第 3 保護層時構成第 3 保護層的原子的入射率大 5~50 倍。這是由於第 3 保護層的表面溫度變高，第 3 保護層沒有結合弱的部分。再者，當第 3 保護層被冷卻時，Ag 原子以楔狀態殘留，能提高 Ag 基反射層與第 3 保護層的密接

(32)

第 3 保護層的膜形成速度最佳為 $0.5 \sim 5.0 \text{ nm/sec}$ 。當膜形成速度為 0.5 nm/sec 以上時，所得第 3 保護層含有氣體少，形成細密膜。當膜形成速度為 5 nm/sec 以下時，碟與碟之間的第 3 保護層的膜厚偏差小，即，能穩定地製造薄膜。

最好還滿足下面關係式，以便提高 Ag 基反射層與第 3 保護層的密接：

$$1.5 \times P_m \leq P_r$$

其中， P_m 表示形成第 3 保護層時的濺射功率， P_r 表示形成反射層時的濺射功率。

為何能提高密接，其理由與上面所述相同。

這種的情況，不僅第 3 保護層的表面溫度變高，而且，由於形成反射層時的濺射功率為形成第 3 保護層時的濺射功率的 1.5 倍以上，能量大的離子的入射率變高，能有效地除去第 3 保護層的結合弱的部分。

形成反射層時的濺射功率 P_r 的上限為所使用的濺射設備的濺射功率的上限，即，所使用的濺射設備能穩定地實現濺射的濺射功率的上限。具體地說，在現時，該上限通常為 10 kW 左右。

上面對本發明進行了一般的描述，下面藉由範例進一步具體說明本發明，但實施例僅僅是例示，並不限定本發

(33)

明。在下面對範例的描述中，只要沒有特別注明，數字表示重量份。

範例

範例 1

藉由射出成形法形成厚度為 0.6 mm 的聚碳酸酯基底，該聚碳酸酯基底上設有槽寬 $0.25 \mu\text{m}$ ，槽深 27 nm，擺動週期為 $4.26 \mu\text{m}$ 的導向槽。藉由濺射法在該聚碳酸酯基底上順序疊層形成第 1 保護層，光記錄層，第 2 保護層，第 3 保護層，以及純度為 99.99 wt% 的 Ag 反射層。

第 1 保護層和第 2 保護層使用 $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (80/20 mole %)，膜厚分別為 80 nm，14 nm。

記錄層由 $\text{Ga}_3\text{Ge}_3\text{Mn}_4\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}$ 構成，膜厚為 16 nm。

第 3 保護層為膜厚為 4 nm 的 Si 層。Si 的電負性為 1.8，其比用於反射層的 Ag 的電負性 (1.9) 小。

Ag 基反射層的膜厚為 140 nm。

各層的濺射條件如下面表 2 所示：

(34)

表 2

層	膜形成速度 (nm/sec)	濺射功率 (kW)
第 1 保護層	9.0	4.0
記錄層	5.6	0.4
第 2 保護層	4.5	1.5
第 3 保護層	1.5	1.5
反射層	32	3.5

結果，製作成具有以下結構的多層板：

聚碳酸酯基底 (0.6mm) / ZnS · SiO₂ (80nm) / Ga₃Ge₃Mn₄Sb₇₀Te₂₀ (16nm) / ZnS · SiO₂ (14nm) / Si (4nm) / 99.99 wt% 的 Ag (140nm) 。

接著，在 Ag 基反射層上採用旋轉塗敷法塗敷室溫黏度為 120cps 的紫外線交聯型樹脂，並使其交聯。該紫外線交聯型樹脂的玻璃轉化溫度為 149℃。於是，作成單板型光記錄媒體。

然後，第 2 聚碳酸酯基底用室溫黏度為 580cps 的黏著劑黏合到上述單板型光記錄媒體上，製作具有第 1 圖所示結構的 DVD 型光記錄媒體。上述交聯型黏著劑的玻璃轉化溫度為 135℃。

光學記錄媒體藉由一設有大直徑雷射光二極體 (LD) 的初始化裝置以 3.5m/sec 線性速度、雷射光二極體功率 850mW 被初始化，以使記錄層晶化。該初始化從記錄

(35)

媒體的內周向外周進行，以進給節距 $120\ \mu\text{m}$ ，並保持一定線性速度實現。

然後，在該記錄媒體上按 DVD-ROM 再生可能的格式以 $16.75\ \text{m}/\text{sec}$ 的線性速度進行光學記錄，記錄時使用的設備發出波長為 650nm 的雷射光，數值孔徑 (NA) 為 0.65，記錄功率為 $14.5\ \text{mW}$ 。

結果，即使在直接重寫 (DOW) 1000 次後，記錄信號仍具有良好的資料對時鐘的跳動，即 7.5%。再者，信號具有良好的反射率 (20%)，和調變度 (63%)。於是，能有效利用 Ag 具有的良好特性，即高反射率和高熱傳導率。

接著，對記錄媒體進行六次熱週期試驗，先將其置於 25°C 、95% RH 環境下 12 小時，再將其置於 40°C 、95% RH 環境下 12 小時，重複上述過程，同時，當記錄媒體溫度被昇高或降低時，以 $10^\circ\text{C}/\text{小時}$ 的加熱或冷卻速度被加熱或冷卻。結果，反射率為 20%，調變度為 63%，從中心起 58mm 處的傾斜為 0.4° 與熱週期試驗初始相比，幾乎沒有變化。再者，缺陷率也沒有增多。

範例 2-13

藉由射出成形法形成厚度為 0.6mm 的聚碳酸酯基底，該聚碳酸酯基底上設有槽寬 $0.25\ \mu\text{m}$ ，槽深 27nm ，擺動週期為 $4.26\ \mu\text{m}$ 的導向槽。藉由濺射法在該聚碳酸酯基底上順序疊層形成第 1 保護層，光記錄層，第 2 保護層，

(36)

第 3 保護層，以及純度為 99.99 wt% 的 Ag 反射層。

第 1 保護層和第 2 保護層使用 $ZnS \cdot SiO_2$ (80/20 mole %)。

記錄層由 $Ga_3Ge_3Mn_4Sb_{70}Te_{20}$ 構成。

第 3 保護層使用下面表 3-1 所列材料。各層膜厚及製作條件列於下面表 3-1 中。

接著，在 Ag 基反射層上採用旋轉塗敷法塗敷室溫黏度為 120cps 的紫外線交聯型樹脂，並使其交聯。該紫外線交聯型樹脂的玻璃轉化溫度為 149°C。於是，作成單板型光記錄媒體。

然後，第 2 聚碳酸酯基底用室溫黏度為 580cps 的黏著劑黏合到上述單板型光記錄媒體上，製作具有第 1 圖所示結構的 DVD 型光記錄媒體。上述交聯型黏著劑的玻璃轉化溫度為 135°C。

光學記錄媒體藉由一設有大直徑（光束徑 $200 \times 1 \mu m$ ）雷射光二極體（LD）的初始化裝置以 3.5m/sec 線性速度、雷射光二極體功率 850mW 被初始化，以使記錄層晶化。該初始化從記錄媒體的內周向外周進行，以進給節距 $120 \mu m$ ，並保持一定線性速度實現。

然後，在該記錄媒體上按 DVD-ROM 再生可能的格式以 16.75 m/sec 的線性速度進行光學記錄，記錄時使用的設備發出波長為 650nm 的雷射光，數值孔徑（NA）為 0.65，記錄功率為 14.5 mW。

結果，即使在直接重寫（DOW）1000 次後，記錄信

(37)

號仍具有良好的資料對時鐘的跳動，即不大於 8%。再者，信號具有良好的反射率（20%），和調變度（63%）。於是，能有效利用 Ag 具有的良好特性，即高反射率和高熱傳導率。

接著，對記錄媒體進行在 80°C、85% RH 環境下 500 小時的保存試驗，以及六次熱週期試驗，先將其置於 25°C、95% RH 環境下 12 小時，再將其置於 40°C、95% RH 環境下 12 小時，重複上述過程，同時，當記錄媒體溫度被升高或降低時，以 10°C /小時的加熱或冷卻速度被加熱或冷卻。結果，缺陷率沒有增多，且所得記錄媒體幾乎沒有錯誤。

比較例 1-7

除了第 3 保護層的材料和膜厚改變為下面表 3-1 和表 3-2 之外，其他製作與評價的順序與上述範例 2-13 相同。於是，比較例 1-7 的光學記錄媒體被製作及評價。

從表 3-1 和表 3-2 可知，在比較例 1 中，沒有形成第 3 保護層。在比較例 2-7 中，第 3 保護層雖然滿足本發明要求（包含 Si 不少於 35 mole %），但由於膜厚為 1nm 或 10nm，不滿足 2-9nm 的要求。因此，在直接重寫 1000 次、80°C、85% RH 環境下 500 小時保存試驗、和/或熱週期試驗後，各記錄媒體至少存在一個跳動問題。因此，比較例 1-7 的全部光記錄媒體的綜合判定為不許可。

表 3 - 1

	D1 (nm)	DRc (nm)	D2 (nm)	M3	DM (nm)	Rm (nm/s)	DR (nm)	Rr (nm/s)
範例 2	80	15	15	SiC	2	0.5	100	30
範例 3	80	15	15	SiC	4	2	100	30
範例 4	80	15	15	SiC	6	4	100	30
範例 5	80	15	15	Si	7	5	100	30
範例 6	80	15	20	Si	3	0.5	120	30
範例 7	80	15	20	Si	5	2	120	30
範例 8	80	15	20	SiC	7	4	120	30
範例 9	80	15	20	SiC	9	5	120	30
範例 10	80	15	25	SiC	3	0.5	140	30
範例 11	80	15	25	Si	5	2	140	30
範例 12	80	15	25	Si	7	4	140	30
範例 13	80	15	25	Si	9	5	140	30
比較例 1	80	15	25	—	0	—	100	30
比較例 2	80	15	10	SiC	1	2	100	30
比較例 3	80	15	20	SiC	10	5	100	30
比較例 4	80	15	20	Si	10	5	100	30
比較例 5	80	15	20	SiO	10	5	100	30
比較例 6	80	15	20	Si ₃ N ₄	10	5	100	30
比較例 7	80	15	20	Si ₄₅ -C ₄₅ -O ₁₀	10	5	100	30

D1：第 1 保護層的膜厚 (nm)

DRc：記錄層的膜厚 (nm)

D2：第 2 保護層的膜厚 (nm)

M3：第 3 保護層的材料

DM：第 3 保護層的膜厚 (nm)

Rm：第 1 保護層的膜形成速度 (nm/s)

DR：反射層的膜厚 (nm)

Rr：反射層的膜形成速度 (nm/s)

(39)

表 3-2

	DM/D2	DM/DR	Rm/Rr	跳動 1	跳動 2	跳動 3	綜合
範例 2	0.13	0.02	0.02	8.7%	OK	OK	OK
範例 3	0.27	0.04	0.07	7.4%	OK	OK	OK
範例 4	0.40	0.06	0.13	7.2%	OK	OK	OK
範例 5	0.47	0.07	0.17	7.7%	OK	OK	OK
範例 6	0.15	0.03	0.02	7.6%	OK	OK	OK
範例 7	0.25	0.04	0.07	7.7%	OK	OK	OK
範例 8	0.35	0.06	0.13	7.9%	OK	OK	OK
範例 9	0.45	0.08	0.17	8.9%	OK	OK	OK
範例 10	0.12	0.02	0.02	7.9%	OK	OK	OK
範例 11	0.20	0.04	0.07	7.6%	OK	OK	OK
範例 12	0.28	0.05	0.13	7.7%	OK	OK	OK
範例 13	0.36	0.06	0.17	8.9%	OK	OK	OK
比較例 1	0.00	0.00	0.07	8.3%	NG	NG	NG
比較例 2	0.10	0.01	0.07	8.3%	OK	NG	NG
比較例 3	0.50	0.10	0.17	12.0%	OK	OK	NG
比較例 4	0.50	0.10	0.17	13.6%	OK	OK	NG
比較例 5	0.50	0.10	0.17	15.4%	OK	OK	NG
比較例 6	0.50	0.10	0.17	15.4%	OK	OK	NG
比較例 7	0.50	0.10	0.17	13.3%	OK	OK	NG

跳動 1：以速度 14m/sec，按 DVD+RW 格式，重寫 1000 次後的跳動。

跳動 2：在 80℃，85%RH 下，500 小時保存試驗後的跳動。

跳動 3：以 25℃，95%RH 和 40℃，95%RH 進行六次熱週期試驗後的跳動。

OK：許可， NG：不許可

範例 14-18 和比較例 8-10

(40)

藉由射出成形法形成厚度為 0.6 mm 的聚碳酸酯基底，該聚碳酸酯基底上設有槽寬 $0.25 \mu\text{m}$ ，槽深 27 nm 的導向槽。藉由濺射法在該聚碳酸酯基底上順序疊層形成第 1 保護層，光記錄層，第 2 保護層，第 3 保護層，以及純度為 99.99 wt% 的 Ag 反射層。

第 1 保護層和第 2 保護層使用 $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (80/20 mole %)，膜厚分別為 80 nm，14 nm。

記錄層由 $\text{Ge}_{2.0}\text{Ag}_{0.5}\text{In}_{5.0}\text{Sb}_{68.5}\text{Te}_{24.0}$ 構成，膜厚為 16 nm。

第 3 保護層使用 SiC 作為靶，並使用下面表 4 所示的混合氣體，在壓力為 0.5 Pa，濺射功率 1 kW 條件下濺射形成。第 3 保護層膜厚為 4 nm。

Ag 基反射層膜厚為 140 nm。

結果，製作成具有以下結構的多層板：

聚碳酸酯基底 (0.6 mm) / $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (80 nm) / $\text{Ge}_{2.0}\text{Ag}_{0.5}\text{In}_{5.0}\text{Sb}_{68.5}\text{Te}_{24.0}$ (16 nm) / $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (14 nm) / SiC (4 nm) / Ag (140 nm)。

接著，在 Ag 基反射層上採用旋轉塗敷法塗敷室溫黏度為 120 cps 的紫外線交聯型樹脂，並使其交聯。該紫外線交聯型樹脂的玻璃轉化溫度為 149°C 。於是，作成單板型光記錄媒體。

然後，第 2 聚碳酸酯基底用黏著劑黏合到上述單板型光記錄媒體上，製作具有第 1 圖所示結構的光記錄媒體。

光學記錄媒體藉由一設有大直徑雷射光二極體 (LD

(41)

) 的初始化裝置以 3.5 m/sec 線性速度、雷射光二極體功率 850 mW 被初始化，以使記錄層晶化。該初始化從記錄媒體的內周向外周進行，並保持一定線性速度實現。

然後，在該記錄媒體上按 DVD-ROM 再生可能的格式以 8.5 m/sec 的線性速度進行光學記錄，記錄時使用的設備發出波長為 650 nm 的雷射光，數值孔徑 (NA) 為 0.65 ，記錄功率為 14.5 mW 。

結果，當第 3 保護層的氧含量不大於 20 原子%的情況，即使直接重寫 (DOW) 1000 次後，記錄信號仍具有良好的資料對時鐘的跳動，即不大於 9%。當第 3 保護層的氧含量大於 20 原子%的情況，該第 3 保護層會發生裂紋，反射層從該第 3 保護層剝離。

當第 3 保護層的氧含量為零的情況，在 80°C 、85% RH300 小時保存試驗後，錯誤增加率 (即，(保存後的錯誤數 - 初始錯誤數) / 初始錯誤數) 超過 10%，因而，發生部分數據不能被讀取的問題。相反，當第 3 保護層的氧含量為 1 原子%以上的情況，即使在保存試驗後，錯誤增加率不大於 10%，記錄媒體沒有問題。

再者，範例 17 的記錄媒體的奧格 (Auger) 深度分佈用奧格電子分光深度儀測定。該深度分佈表示在第 10 圖中。從第 10 圖可知，隨著膜中 Si 含量增多，過剩的 C 包含在膜中。當高能量電子照射材料表面時，從該材料表面釋放出具有材料固有能量的奧格電子。藉由分光測定該奧格電子，能確定構成材料的元素組成比。

表 4

	Ar 流量 (sccm)	CO ₂ 流量 (sccm)	第 3 保護層中氧 含量 (原子%)	錯誤增加率 (%)	重寫次數 (次)
範例 14	10	0.3	1.1	9.5	8000
範例 15	10	1	3.8	7.6	6000
範例 16	10	1.5	5.6	6.0	5000
範例 17	10	3	10.6	4.5	3000
範例 18	10	6	20	3.0	1500
比較例 8	10	8	24	2.0	500
比較例 9	10	12	32	2.5	100
比較例 10	10	0	0	20	9000

範例 19

藉由射出成形法形成厚度為 0.6 mm 的聚碳酸酯基底，該聚碳酸酯基底上設有槽寬 $0.25 \mu\text{m}$ ，槽深 27 nm，擺動週期為 $4.26 \mu\text{m}$ 的導向槽。藉由濺射法在該聚碳酸酯基底上順序疊層形成第 1 保護層，記錄層，第 2 保護層，第 3 保護層，以及純度為 99.99 wt% 的 Ag 反射層。

第 1 保護層和第 2 保護層使用 $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (80/20 mole %)，膜厚分別為 80 nm，11 nm。

記錄層由 $\text{Ge}_2\text{In}_7\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}\text{Mn}_1$ 構成，膜厚為 16 nm。

第 3 保護層為膜厚為 4 nm 的 SiC 層。

Ag 基反射層的膜厚為 140 nm。

(43)

結果，製作成具有以下結構的多層板：

聚碳酸酯基底 (0.6mm) / ZnS · SiO₂ (80nm) / Ge₂In₇Sb₇₀Te₂₀Mn₁ (16nm) / ZnS · SiO₂ (11nm) / SiC (4nm) / 99.99 wt% 的 Ag (140nm) 。

接著，在 Ag 基反射層上採用旋轉塗敷法塗敷室溫黏度為 120cps 的紫外線交聯型樹脂，並使其交聯。該紫外線交聯型樹脂的玻璃轉化溫度為 149℃。於是，作成單板型光記錄媒體。

然後，第 2 聚碳酸酯基底用室溫黏度為 580cps 的紫外線交聯型黏著劑 SD694 (大日本油墨化學株式會社製) 黏合到上述單板型光記錄媒體上，製作具有第 1 圖所示結構的 DVD 型光記錄媒體。上述交聯型黏著劑的玻璃轉化溫度為 135℃。

光學記錄媒體藉由一設有大直徑 (光束徑 200×1μm) 雷射光二極體 (LD) 的初始化裝置以 3.0m/sec 線性速度、雷射光二極體功率 850mW 被初始化，以使記錄層晶化。該初始化從記錄媒體的內周向外周進行，以進給節距 100μm，並保持一定線性速度實現。

然後，在該記錄媒體上按 DVD-ROM 再生可能的格式以 16.75 m/sec 的線性速度進行光學記錄，記錄時使用的設備發出波長為 650nm 的雷射光，數值孔徑 (NA) 為 0.65，記錄功率為 14.5 mW。

結果，即使在直接重寫 (DOW) 1000 次後，記錄信號仍具有良好的資料對時鐘的跳動，即 8.5%。再者，信

(44)

號具有良好的反射率（20%），和調變度（63%）。即，能有效利用 Ag 具有的良好特性，即高反射率和高熱傳導率。

即使對該記錄媒體進行 90°C、90% RH 環境下 500 小時保存試驗後，該記錄媒體的反射率為 20%，調變度為 63%，從中心起 58mm 處的傾斜為 0.4°，與保存試驗初始相同。

再者，當在 70°C、90% RH 環境下，在光碟最外周（從碟中心起離開 58mm 處），實行重寫時，所記錄的信號能再生，不會發生磁軌對焦偏離。

換言之，藉由形成玻璃轉化溫度為 149°C 的外敷層，以及玻璃轉化溫度為 135°C 的黏著層（即外敷層與黏著層的玻璃轉化溫度之差為 14°C），在 90°C、90% RH 環境下，記錄媒體具有高溫保存可靠性。

範例 20

藉由射出成形法形成厚度為 1.2mm 的聚碳酸酯基底，該聚碳酸酯基底上設有槽寬 0.5 μm，槽深 30nm 的擺動導向槽。藉由濺射法在該聚碳酸酯基底上順序疊層形成第 1 保護層，記錄層，第 2 保護層，第 3 保護層，以及反射層。

第 1 保護層和第 2 保護層使用 ZnS · SiO₂（80/20 mole %），膜厚分別為 80nm，11nm。

記錄層由 Ge₂Ga₇Sb₇₀Te₂₀Ti₁ 構成，膜厚為 16nm。

(45)

第 3 保護層為膜厚為 4nm 的 Si 層。

反射層由 $\text{Ag}_{98}\text{Cu}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}$ 構成，膜厚為 140nm。

結果，製作成具有以下結構的多層板：

聚碳酸酯基底 (1.2mm) / $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (80nm) / $\text{Ge}_2\text{Ga}_7\text{Sb}_{70}\text{Te}_{20}\text{Ti}_1$ (16nm) / $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ (11nm) / Si (4nm) / $\text{Ag}_{98}\text{Cu}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}$ (140nm) 。

接著，在 Ag 基反射層上採用旋轉塗敷法塗敷室溫黏度為 120cps 的紫外線交聯型樹脂（大日本油墨化學株式會社製，SD318），並使其交聯，形成外敷層。該紫外線交聯型樹脂的玻璃轉化溫度為 149℃，膜厚為 7 μm 。於是，作成單板型光記錄媒體。

該光學記錄媒體藉由一設有大直徑（光束徑 200 × 1 μm ）雷射光二極體（LD）的初始化裝置以 3.0m/sec 線性速度、雷射光二極體功率 850mW 被初始化，以使記錄層晶化。該初始化從記錄媒體的內周向外周進行，以進給節距 100 μm ，並保持一定線性速度實現。

然後，在該記錄媒體上按 CD-ROM 再生可能的格式以 28.8 m/sec 的線性速度進行光學記錄，記錄時使用的設備發出波長為 780nm 的雷射光，數值孔徑（NA）為 0.65，記錄功率為 25 mW。

結果，即使在直接重寫（DOW）1000 次後，記錄信號仍具有良好的資料對時鐘的跳動，即在 1.2 m/sec 再生時為 28ns。再者，記錄信號具有良好的反射率（19%），和調變度（60%）。即，能有效利用反射層中 Ag 材料

(46)

具有的高反射率和高熱傳導率。

即使對該記錄媒體進行 90°C、90% RH 環境下 500 小時保存試驗後，該記錄媒體的反射率為 19%，調變度為 63%，與保存試驗初始幾乎相同。

再者，保存試驗後，C1 錯誤（能訂正錯誤）與保存試驗前也幾乎相同。

換言之，藉由形成玻璃轉化溫度為 149°C 的外敷層，記錄媒體具有在 90°C、90% RH 環境下的高溫保存可靠性。

發明之效果

根據本發明，提供光學記錄媒體，該記錄媒體能防止 Ag 基反射層中的 Ag 離子化及孔隙生成，且 Ag 基反射層與相鄰層具有良好的密接力，即使在高溫高濕條件下進行保存後，仍具有高可靠性，不會對反射層中 Ag 的高反射率和高熱傳導率帶來壞影響，不會對記錄媒體的光學特性及熱特性帶來大影響。

再者，藉由在 Ag 基反射層上形成玻璃轉化溫度為 90°C - 180°C 的外敷層（和 / 或黏著層），能製作具有良好的反射率及熱傳導率，以及良好的高溫保存可靠性的光學記錄媒體。當外敷層與黏著層之間玻璃轉化溫度之差不大於 50°C 時，所得記錄層即使在高溫下也能穩定地工作。

當記錄層由具有特殊構成式的相變化型材料構成時，能進一步提高記錄媒體防止 Ag 基反射層腐蝕的能力。

(47)

根據上面的教導，本發明的其他修正及變更係可能的，因此，可以瞭解到在所附加之申請專利範圍的範疇內，可以用和在此所特定敘述之方式不同的方式實施本發明。

此文獻主張日本專利申請案第 2002-062608 號，2002-089736 號，2002-075052 號，並包含與其有關之標的，而日本專利申請案第 2002-062608 號，2002-089736 號，2002-075052 號提出申請分別於 2002 年 3 月 7 日，2002 年 3 月 27 日，2002 年 3 月 18 日，其整個內容在此被併入當作參考資料。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為本發明的光學記錄媒體的 DVD 型實施例的截面概略圖。

第 2 圖為本發明的光學記錄媒體的 CD 型實施例的截面概略圖。

第 3 圖為本發明的光學記錄媒體的另一 DVD 型實施例的截面概略圖。

第 4 圖為本發明的光學記錄媒體的另一 CD 型實施例的截面概略圖。

第 5 圖為本發明的光學記錄媒體的另一實施例的截面概略圖。

第 6 圖為本發明的光學記錄媒體的又一實施例的截面概略圖。

第 7 圖表示形成在 Ag 基反射層上的樹脂層的玻璃轉

(48)

化溫度與所得光學記錄媒體在高溫保存性試驗後的錯誤率之間關係的圖形。

第 8 圖表示本發明的 DVD-RW 型光學記錄媒體的第 3 保護層的 Si 含有率與熱週期可靠性之間關係的圖形。

第 9 圖表示本發明的 DVD-RW 型光學記錄媒體的第 3 保護層的電負性與熱週期可靠性之間關係的圖形。

第 10 圖表示本發明的範例 17 的光學記錄媒體的奧格 (Auger) 深度分佈圖形。

【主要元件對照表】

1	基底
2	第 1 保護層
3	記錄層
4	第 2 保護層
5	第 3 保護層
6	反射層
7	外敷層
8	黏著層
9	第 2 光碟
10	印刷層
11	硬敷層
31	染料記錄層

肆、中文發明摘要

發明之名稱：光學記錄媒體及製造光學記錄媒體之方法

一種光學記錄媒體，包括一設有導向槽的基底，一位於上述基底之上的第1保護層，一位於上述第1保護層之上的記錄層，一位於上述記錄層之上的第2保護層，一位於上述第2保護層之上、膜厚2-9nm、Si含量不少於35 mole %的第3保護層，以及一Ag含量不少於95 wt %的反射層。最好在該反射層上形成一玻璃轉化溫度為90~180°C的外敷層。還提供製造該光學記錄媒體的方法。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：OPTICAL RECORDING MEDIUM AND METHOD
FOR MANUFACTURING THE OPTICAL RECORDING
MEDIUM

An optical recording medium including a substrate having guide groove thereon; a first protective layer located overlying the substrate; a recording layer located overlying the first protective layer; a second protective layer located overlying the recording layer; a third protective layer of from 2 to 9 nm thick located overlying the second protective layer and comprising Si in an amount not less than 35 % by mole; and a reflection layer including Ag in an amount not less than 95 % by weight. An overcoat layer having a glass transition temperature of from 90°C to 180°C is preferably formed overlying the reflection layer. A method for manufacturing the optical recording medium is also provided.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種光學記錄媒體，包含：
 - 一設有導向槽的基底；
 - 一第 1 保護層，位於基底之上；
 - 一記錄層，位於第 1 保護層之上；
 - 一第 2 保護層，位於記錄層之上；
 - 一第 3 保護層，位於第 2 保護層之上，其含有 Si 35 mole % 以上，第 3 保護層膜厚為 2-9 nm；及
 - 一反射層，含有 Ag 95 wt % 以上。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，進一步包含：
 - 位於反射層之上的外敷層。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，進一步包含：
 - 一黏著層，位於反射層之上；及
 - 一第 2 基底或一第 2 光記錄媒體，位於黏著層之上。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，其中，第 3 保護層膜厚為 3-7 nm。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，其中，第 3 保護層大體上由 Si 構成。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，其中，第 3 保護層包含 Si, C, O。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之光學記錄媒體，其中，第 3 保護層由 SiC 和 SiO_x 構成，其中，x 表示數 1-2

(2)

8. 如申請專利範圍第 6 項所述之光學記錄媒體，其中，第 3 保護層由 C，SiC 和 SiO_x 構成，其中，x 表示數 1-2。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述之光學記錄媒體，其中，第 3 保護層含有氧 1-20 原子%。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，其中，光記錄媒體滿足以下關係式：

$$0.1 \leq DM/D2 \leq 0.5 \quad \text{以及} \quad 0.01 \leq DM/DR \leq 0.1$$

其中，D2 為第 2 保護層的膜厚，DM 為第 3 保護層的膜厚，DR 為反射層的膜厚。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之光學記錄媒體，其中，光記錄媒體滿足以下關係式：

$$0.15 \leq DM/D2 \leq 0.35 \quad \text{以及} \quad 0.03 \leq DM/DR \leq 0.05。$$

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，其中，第 3 保護層的平均電負性 $E_n(\text{ave})$ 不大於 2.3，該平均電負性 $E_n(\text{ave})$ 用以下關係式表示：

$$E_n(\text{ave}) = \left(\sum m_i \cdot E_{ni} \right) / 100$$

(3)

其中， m_i 和 En_i 分別表示第 3 保護層的各構成元素的摩爾濃度和電負性。

13. 如申請專利範圍第 2 項所述之光學記錄媒體，其中，外敷層的玻璃轉化溫度為 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ 。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之光學記錄媒體，其中，外敷層的玻璃轉化溫度為 $100 \sim 165^\circ\text{C}$ 。

15. 如申請專利範圍第 3 項所述之光學記錄媒體，其中，黏著層的玻璃轉化溫度為 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ 。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之光學記錄媒體，其中，黏著層的玻璃轉化溫度為 $100 \sim 165^\circ\text{C}$ 。

17. 如申請專利範圍第 3 項所述之光學記錄媒體，進一步包含：

位於黏著層與反射層之間的外敷層；

其中外敷層的玻璃轉化溫度 $T_g(1)$ 為 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ ，黏著層的玻璃轉化溫度 $T_g(2)$ 為 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ ，玻璃轉化溫度 $T_g(1)$ 與 $T_g(2)$ 之差不大於 50°C 。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之光學記錄媒體，其中，玻璃轉化溫度 $T_g(1)$ 與 $T_g(2)$ 之差不大於 30°C 。

19. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，其中，反射層進一步包含選自 Al, Bi, Ca, Cu, Cd, Fe, Mn, Mg, Ni, Pd, Sb, Zn, Nd 的至少一種元素。

20. 如申請專利範圍第 19 項所述之光學記錄媒體，其中，反射層至少包含 Cu 和 Nd 之一。

(4)

21. 如申請專利範圍第 20 項所述之光學記錄媒體，其中，反射層中 Cu 含量為 0.1~5 wt %。

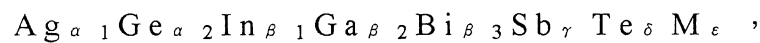
22. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，其中，導向槽的槽寬為 0.10~0.40 μm ，其深度為 15~45 nm。

23. 如申請專利範圍第 22 項所述之光學記錄媒體，其中，導向槽的槽寬為 0.15~0.35 μm ，其深度為 20~40 nm。

24. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，其中，導向槽的槽寬為 0.25~0.65 μm ，深度為 20~50 nm。

25. 如申請專利範圍第 24 項所述之光學記錄媒體，其中，導向槽的槽寬為 0.30~0.60 μm ，深度為 25~45 nm。

26. 如申請專利範圍第 1 項所述之光學記錄媒體，其中，記錄層構成式為：



其中， $\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \gamma + \delta + \epsilon = 100$ 原子%，且 $0 \leq \alpha_1 \leq 10$ ， $0 \leq \alpha_2 \leq 10$ ， $0.1 \leq \alpha_1 + \alpha_2 \leq 10$ ， $0 \leq \beta_1 \leq 15$ ， $0 \leq \beta_2 \leq 15$ ， $0 \leq \beta_3 \leq 15$ ， $1 \leq \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 \leq 15$ ， $60 \leq \gamma \leq 90$ ， $15 \leq \delta \leq 30$ ，及 $0 \leq \epsilon \leq 10$ 。

27. 一種光學記錄媒體，包含：

一設有導向槽的基底；

(5)

一記錄層，位於基底之上；

一反射層，含有 Ag 95wt %以上，位於記錄層之上；

外敷層，位於反射層之上，該外敷層的玻璃轉化溫度 $T_g(1)$ 為 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ 。

28. 一種光學記錄媒體，包括：

一設有導向槽的基底；

一記錄層，位於基底之上；

一反射層，含有 Ag 95wt %以上，位於記錄層之上；

黏著層，位於反射層之上，該黏著層的玻璃轉化溫度 $T_g(2)$ 為 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ ；

任一第 2 基底或第 2 光學記錄媒體，位於黏著層之上。

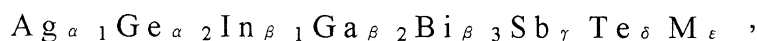
29. 如申請專利範圍第 28 項所述之光學記錄媒體，進一步包含：

位於反射層與黏著層之間的外敷層；

其中，外敷層的玻璃轉化溫度 $T_g(1)$ 為 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ ，玻璃轉化溫度 $T_g(1)$ 與 $T_g(2)$ 之差不大於 50°C 。

30. 如申請專利範圍第 27 或 28 項所述之光學記錄媒體，其中，反射層中 Cu 含量為 $0.1 \sim 5 \text{ wt } \%$ 。

31. 如申請專利範圍第 27 或 28 項所述之光學記錄媒體，其中，記錄層構成式為：



(6)

其中， $\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \gamma + \delta + \varepsilon = 100$ 原子%，且 $0 \leq \alpha_1 \leq 10$ ， $0 \leq \alpha_2 \leq 10$ ， $0.1 \leq \alpha_1 + \alpha_2 \leq 10$ ， $0 \leq \beta_1 \leq 15$ ， $0 \leq \beta_2 \leq 15$ ， $0 \leq \beta_3 \leq 15$ ， $1 \leq \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 \leq 15$ ， $60 \leq \gamma \leq 90$ ， $15 \leq \delta \leq 30$ ，及 $0 \leq \varepsilon \leq 10$ 。

32. 一種光學記錄媒體製作方法，包含：

形成位於基底之上的第 1 保護層；

形成位於第 1 保護層之上的記錄層；

形成位於記錄層之上的第 2 保護層；

以膜形成速度 R_m ，形成位於第 2 保護層之上的 Si 含有量不少於 35 mole % 的第 3 保護層；

以膜形成速度 R_r ，形成 Ag 含有量不少於 95 wt % 的反射層；

其中，滿足以下關係式：

$$0.02 \leq R_m/R_r \leq 0.20 \quad \text{以及} \quad 0.5 \text{ nm/sec} \leq R_m \leq 5.0 \text{ nm/sec}$$

。

33. 如申請專利範圍第 32 項所述之光學記錄媒體製作方法，其中，第 3 保護層和反射層用濺射法形成，並滿足以下關係式：

$$1.5 \times P_m \leq P_r$$

其中， P_m 表示形成第 3 保護層的濺射功率， P_r 表示形成

(7)

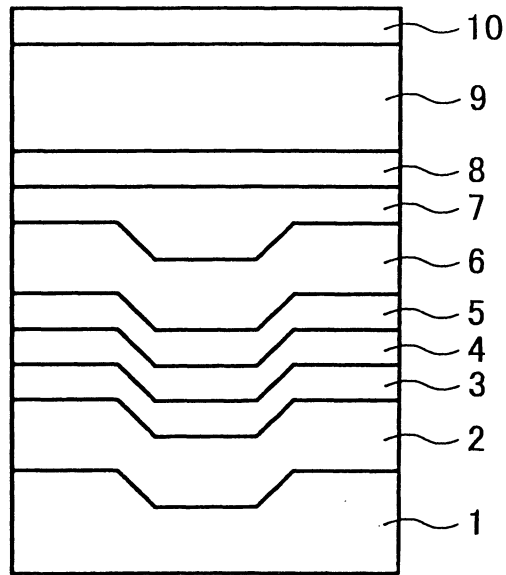
反射層的濺射功率。

34. 如申請專利範圍第 33 項所述之光學記錄媒體製作方法，其中，第 3 保護層使用 SiC 與 SiO_x 的混合物作為濺射靶而形成。

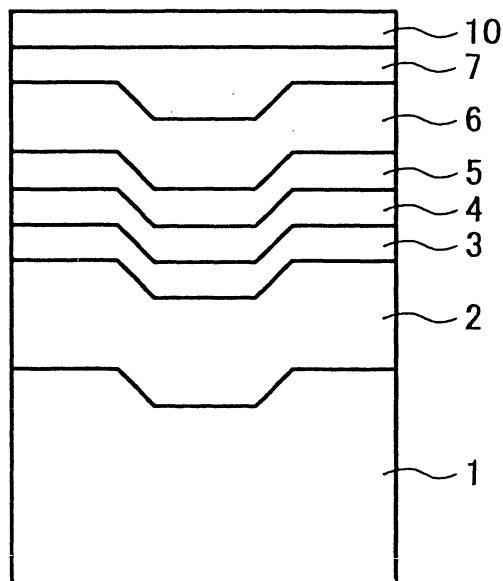
35. 如申請專利範圍第 33 項所述之光學記錄媒體製作方法，其中，

第 3 保護層使用 SiC 作為濺射靶，使用 Ar 與選自氧、一氧化碳、二氧化碳的至少一種的混合氣體藉由反應濺射法形成。

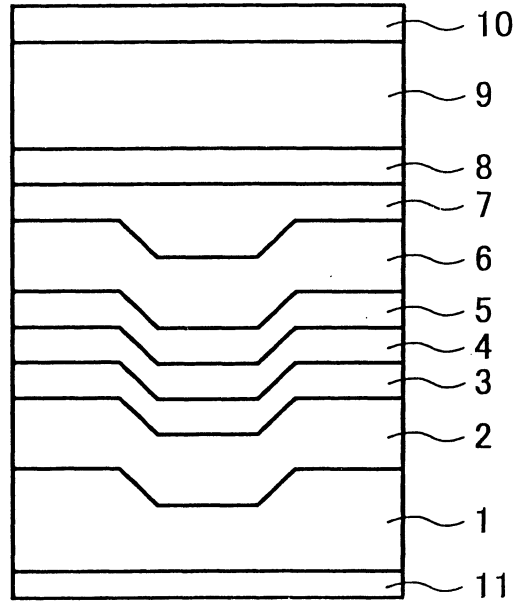
第 1 圖



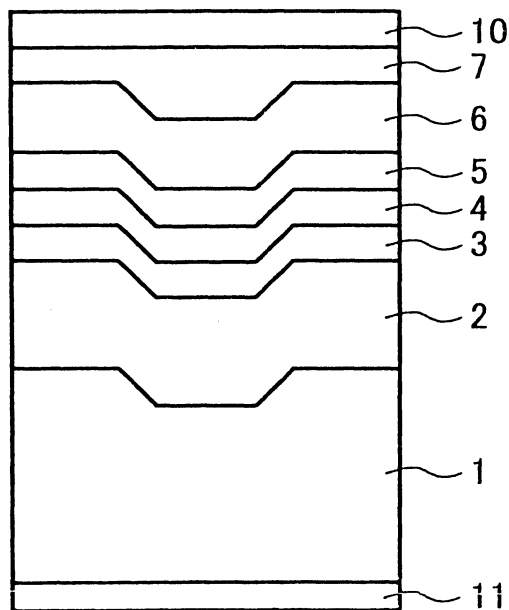
第 2 圖



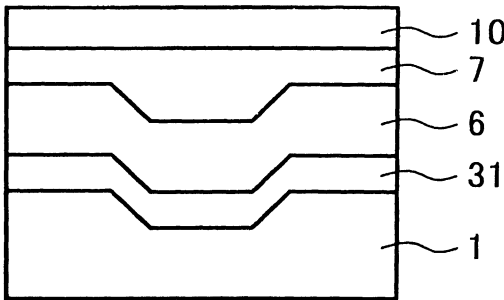
第 3 圖



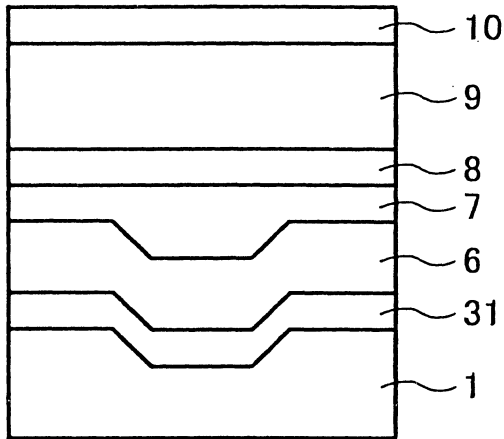
第 4 圖



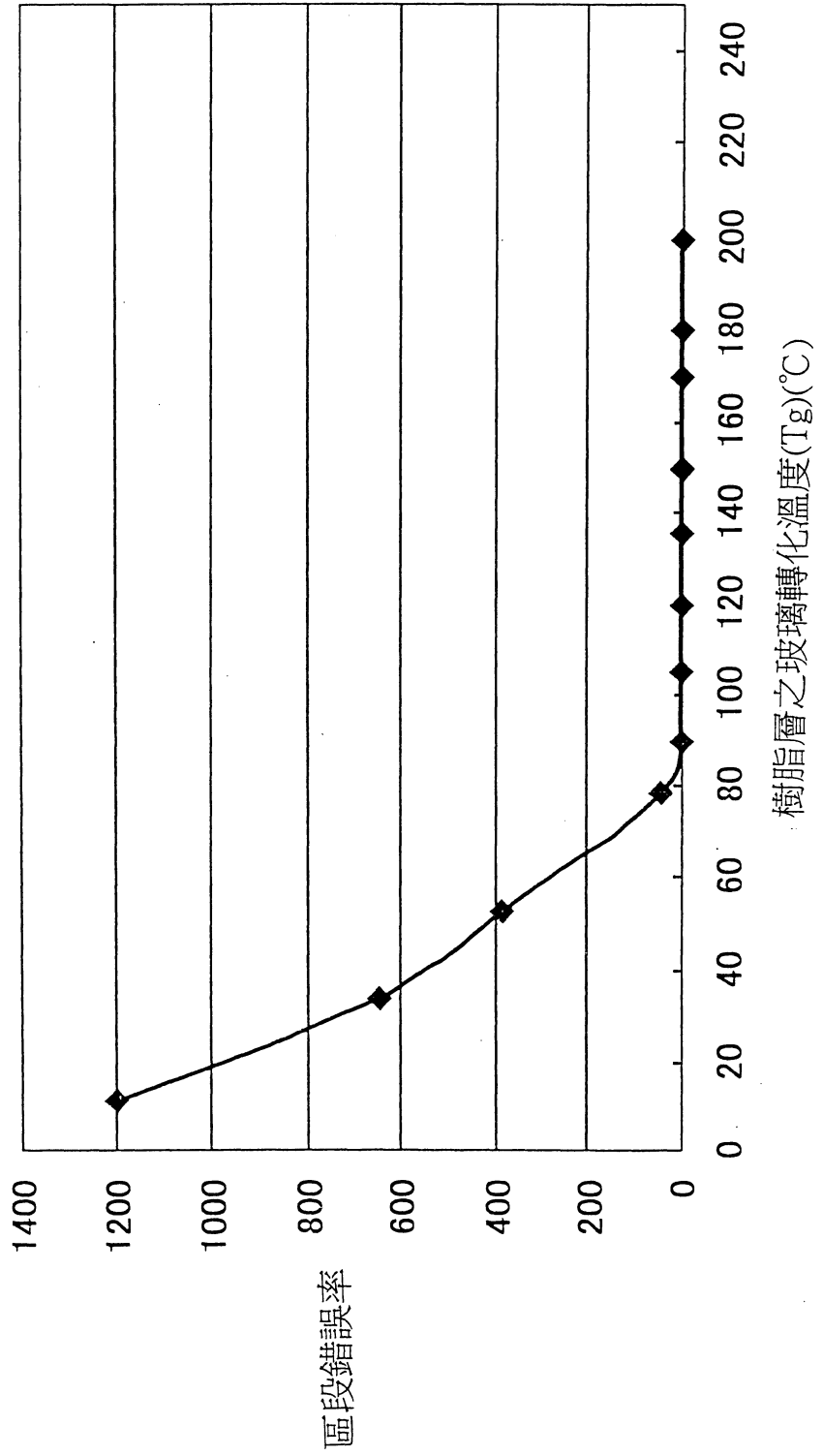
第 5 圖



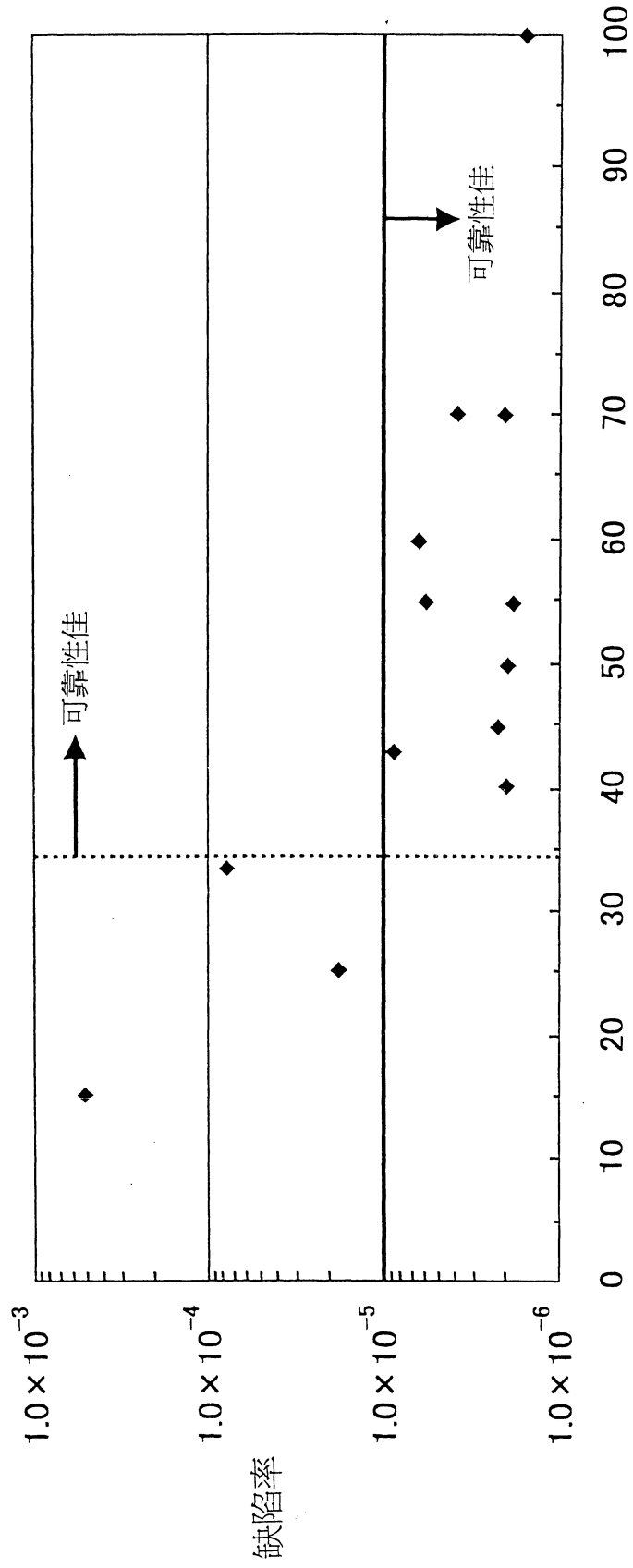
第 6 圖



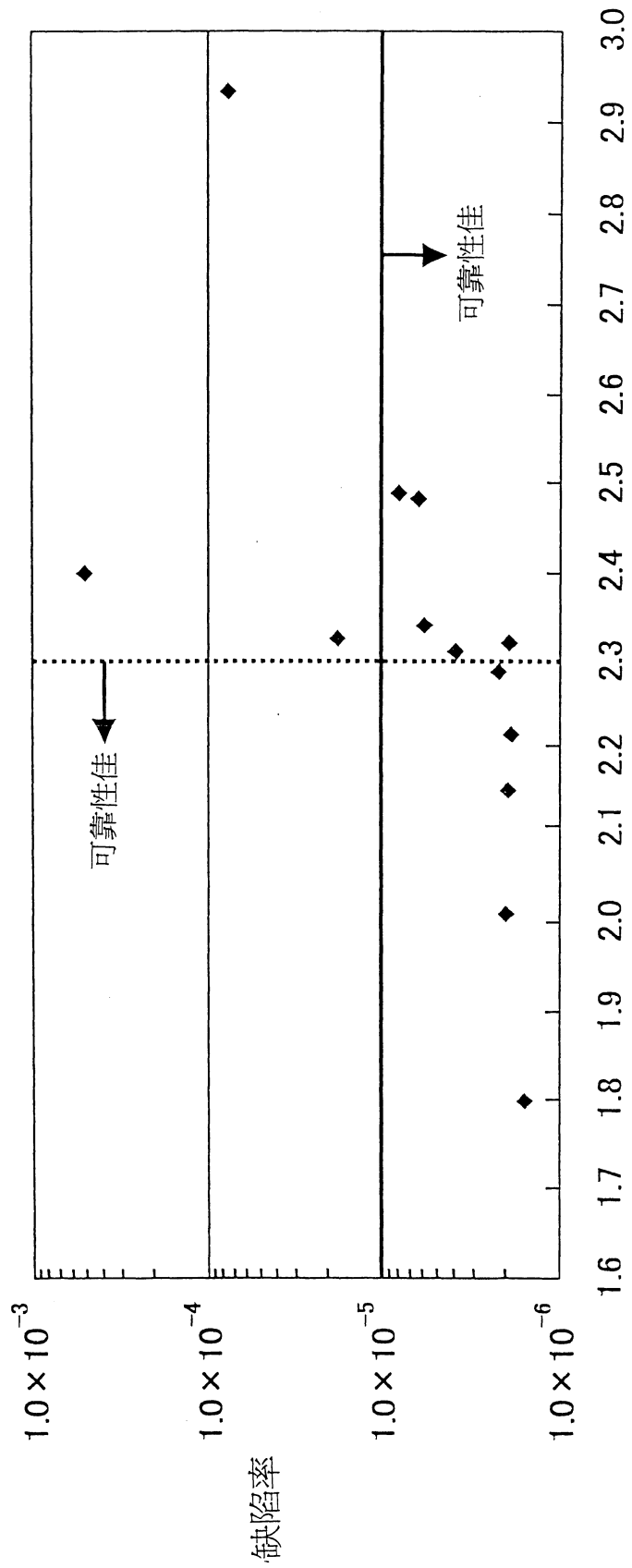
第 7 圖



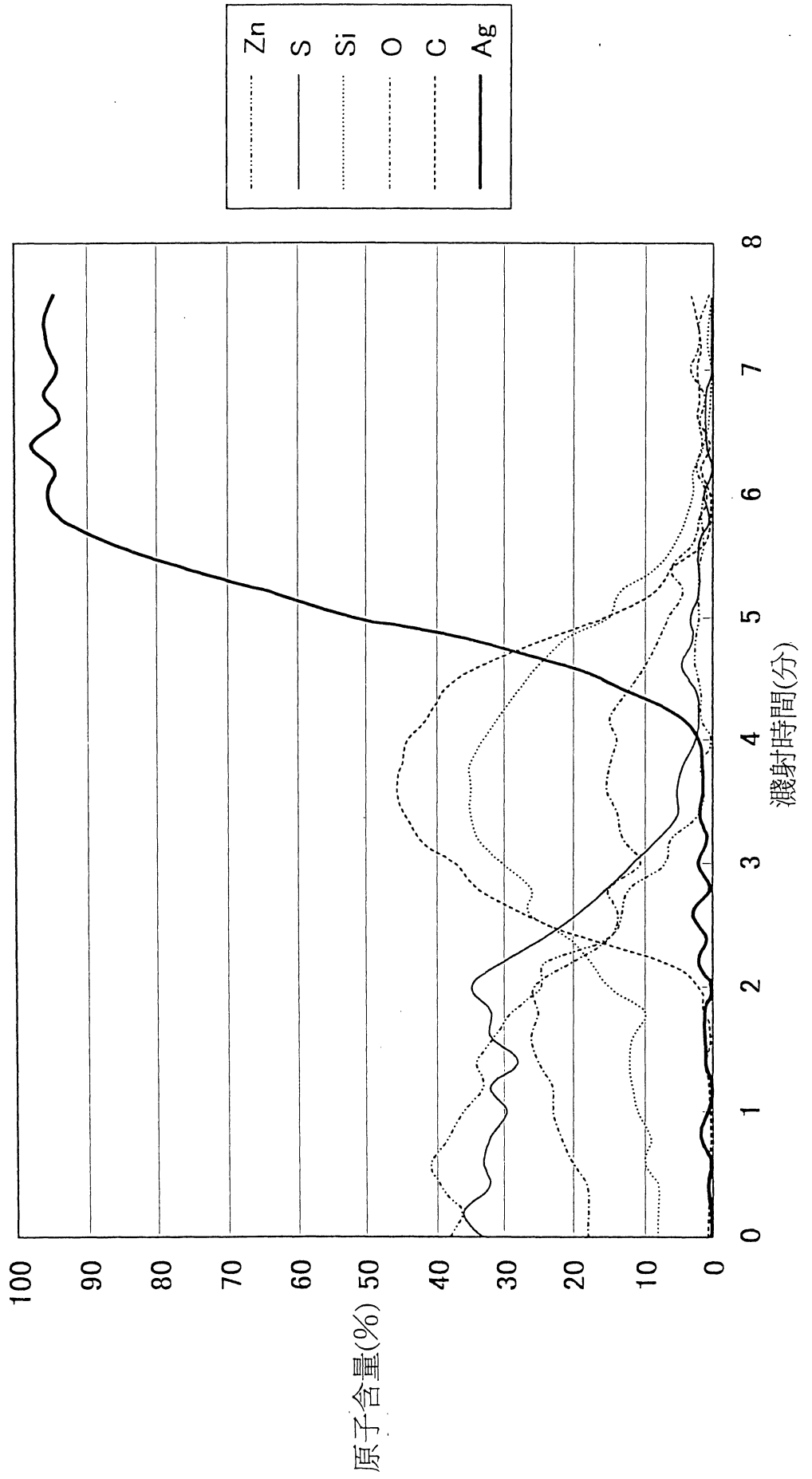
第 8 圖



第9圖



第 10 圖



陸、(一)、本案指定代表圖為：第8圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：