



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication: **0 172 489 B1**

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication de fascicule du brevet:
13.03.91

⑤① Int. Cl.⁵: **G11B 7/26**, C23C 14/14,
C23C 14/34, C23C 14/35

②① Numéro de dépôt: 85109866.5

②② Date de dépôt: 06.08.85

⑤④ Couche métallique pour support d'information inscriptible thermo-optiquement et son procédé de fabrication.

③⑩ Priorité: 09.08.84 FR 8412602

④③ Date de publication de la demande:
26.02.86 Bulletin 86/09

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
13.03.91 Bulletin 91/11

⑥④ Etats contractants désignés:
DE GB IT NL SE

⑤⑥ Documents cités:
EP-A- 0 083 396
EP-A- 0 090 461
GB-A- 2 102 027

PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 3, no.
143 (E-154), 27 novembre 1979, page 44 E
154; & JP - A - 54 121 154 (SHARP K.K.)
20-09-1979

METAL FINISHING, juillet 1976, pages 46-51,
Hackensack, US; J.A. THORNTON et al.:
"Sputter deposition onto plastics"

METAL FINISHING, août 1976, pages 32-40,

Hackensack, US; J.A. THORNTON: "Sputter
deposition onto plastics"

"Handbook of Thin Film Technology" by
Leon I. Maissel et Reinhard
Glang, 1970, Mc-Graw-Hill Book compa-
ny, pages 4-8, 4-9, et 4-18

⑦③ Titulaire: THOMSON S.A.
173, bld Haussmann
F-75008 Paris (FR)

⑦② Inventeur: Benhamou, Alain
152, rue E. Dolet
F-94140 Alfortville (FR)

⑦④ Mandataire: Grynwald, Albert et al
THOMSON-CSF SCPI
F-92045 PARIS LA DEFENSE CEDEX 67 (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention se rapporte à l'enregistrement par voie thermo-optique de l'information. Cette technique d'enregistrement est basée sur la mise en oeuvre d'une structure thermosensible possédant une surface de référence dans l'étendue de laquelle sont produites des modifications localisées de ses caractéristiques optiques. Ces modifications sont lisibles optiquement et sont le résultat de l'interaction produite par un faisceau laser focalisé qui explore la surface de référence et dont l'intensité est modulée en accord avec l'information à transcrire.

La technique d'enregistrement thermo-optique offre l'avantage de ne nécessiter aucun traitement postérieur à l'insolation de la surface photosensible, si bien que la structure thermosensible peut être protégée dès sa fabrication par une enveloppe perméable aux rayonnements d'écriture et de lecture.

En outre, le fait que la lecture peut intervenir immédiatement après l'inscription des données rend aisée l'exploitation d'un tel support d'information comme mémoire de masse à haute densité d'information.

L'enregistrement thermo-optique est fondé sur la conversion en chaleur d'une fraction aussi importante que possible de l'énergie rayonnée incidente.

Cela suppose que l'un des éléments de la structure thermosensible est capable, sous une très faible épaisseur, d'absorber le rayonnement incident. La chaleur dégagée par l'impact du faisceau optique est destinée à produire la modification de caractéristique optique désirée en jouant sur l'élévation de température associée au dégagement de chaleur. Pour des raisons d'efficacité et de résolution, l'échauffement transitoire doit rester confiné à proximité immédiate du centre de la zone d'impact du faisceau inscripteur. L'élévation de température au centre, lorsqu'elle atteint une valeur de seuil prédéterminée initie la phase proprement thermique du processus d'écriture qui peut mettre en oeuvre un phénomène d'ablation, de coalescence, de déformation ou de changement de texture. Ainsi il devient possible de différencier optiquement les zones de la structure thermosensible où le phénomène thermique s'est développé de celles qui ont conservé leur aspect initial.

La présente invention vise plus particulièrement le dépôt d'un film métallique continu de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms d'épaisseur, couche qui constitue dans une structure thermosensible l'élément collecteur du rayonnement incident où siège l'émission de chaleur ; celui-ci pouvant être changé dans sa forme ou sa texture du fait de son propre échauffement transi-

toire et/ou de l'échauffement qu'il communique à un élément sous-jacent avec lequel il coopère. Typiquement, le film métallique optiquement absorbant peut appartenir à une structure thermosensible comportant la formation d'irrégularités de surface telles que cratères ou bulles, mais aussi à des structures conservant un aspect pratiquement lisse, mais où la lisibilité optique découle d'un changement de texture décelable optiquement.

La demande de brevet FR-A-2474222 en France déposée le 23 Janvier 1980 sous le numéro 80/01432 au nom de THOMSON-CSF avec l'intitulé "PROCEDE D'INSCRIPTION THERMO-OPTIQUE D'INFORMATION ET SUPPORT D'INFORMATION DESTINE A LA MISE EN OEUVRE DE CE PROCEDE" a décrit un processus d'écriture thermo-optique qui consiste à provoquer entre une couche métallique optiquement absorbante et une sous couche organique à diffusivité thermique faible une perte d'adhérence localisée au point d'impact d'un faisceau inscripteur. Cette perte d'adhérence est associée à un dégagement gazeux qui, par expansion, produit une déformation sans rupture de la couche métallique. La demande de brevet en France FR-A-2368779 déposée le 22 octobre 1976 sous le numéro 7631867 au nom de Thomson Brandt avec l'intitulé "SUPPORT D'INFORMATION DESTINE A L'ENREGISTREMENT D'INFORMATION ET PROCEDE D'ENREGISTREMENT D'INFORMATION SUR UN TEL SUPPORT" avait décrit une structure à double couche similaire, mais où le dégagement gazeux pouvait provoquer la rupture de la couche métallique. Ces deux documents suggèrent de réaliser le dépôt de la couche métallique par effet Joule, c'est à dire par évaporation sous vide poussé de métaux tels que l'or et le chrome. Le brevet américain 4,414,273 suggère de réaliser un support d'information thermosensible comprenant une couche thermosensible métallique. Il suggère un grand nombre de métaux pouvant être combinés parmi lesquels figurent l'or et le chrome et il fait référence à plusieurs techniques de dépôt sous des épaisseurs de l'ordre de $300 \text{ à } 1500 \times 10^{-10} \text{ m}$ (300 à 1500 Angströms). La pulvérisation et le dépôt en phase vapeur sont mentionnés dans ce document.

L'insolation thermo-optique d'un support d'information ayant pour objet d'utiliser l'impact d'un faisceau de rayonnement pour l'adressage d'une zone thermosensible, il faut encore que le changement de forme ou de texture produise une trace durable dans la surface de référence explorée par le faisceau et que cette trace soit aussi nette et ténue que possible. Le rôle de la couche métallique est donc d'absorber le rayonnement, de s'opposer à l'étalement en surface de la chaleur et lorsque le changement de forme ou de texture s'est manifesté, de participer au développement

d'une empreinte assurant une lecture précise à court terme, mais aussi à long terme.

Sachant que l'épaisseur d'une couche métallique mince intervient pour fixer ses propriétés absorbantes et sa diffusivité thermique, il est important de déterminer la composition et la technique de dépôt qui offre la meilleure latitude d'exposition, sans perdre de vue la sensibilité exigée, le rendement de fabrication et la stabilité à long terme de la structure thermosensible. Pratiquement, on s'efforce d'obtenir pour des épaisseurs allant jusqu'à $300 \times 10^{-10} \text{ m}$ (300 Angströms) un pouvoir absorbant élevé associé à une faible diffusivité thermique. La mesure de la diffusivité thermique étant délicate, on peut la déduire d'autres grandeurs physiques qui sont la masse spécifique et la conductivité thermique. Pour caractériser un dépôt métallique en matière de conductivité thermique, on peut s'appuyer qualitativement sur la connaissance de la conductivité électrique, car ces deux grandeurs sont corrélées et la seconde est plus facile à mesurer.

La technique de l'évaporation sous vide d'une composition à base de métal précieux et d'un adjuvant métallique pour former un film métallique à la surface d'un matériau organique a été suggérée dans la demande de brevet FR-A-2474222 N° 80/01423 comme constituant un élément de structure approprié pour l'inscription thermo-optique. L'or cité en exemple permet d'obtenir des qualités de résistance à l'oxydation.

L'alliage $\text{Cr}_{20} \text{Au}_{80}$ (en poids) a permis d'obtenir avec des épaisseurs de 40 à $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (40 à 100 Angströms), un pouvoir absorbant optique élevé et des qualités de dureté et de ductilité très appréciables pour graver des bulles avec une puissance laser incidente de seulement 8 milliwatt. L'évaporation sous vide présente cependant des inconvénients.

En effet, le creuset où sont chauffés les constituants métalliques est régi par la loi des phases de GIBBS de sorte que la composition du dépôt n'a que peu de rapport avec le contenu du creuset. Un autre inconvénient est lié à la cinétique des particules métalliques à l'approche du support de couche qui fait que les sites occupés par les premières particules accrochées au support ont tendance à capter les particules suivantes, les empêchant de donner naissance à de nombreux points de nucléation.

Il en résulte un dépôt sous la forme d'agrégats cristallins à texture relativement grossière qui conduit en général à une limite élastique relativement faible. En outre, le dépôt par évaporation sous vide tend à favoriser l'existence de régions limitrophes oxydées dont l'épaisseur n'est pas négligeable par rapport à l'épaisseur globale du film déposé.

En vue de pallier ces inconvénients, l'invention prévoit de réaliser sur un support le dépôt d'un film dont les constituants métalliques de départ sont agencés sur une cible. Cette cible, placée en regard du support, fait l'objet d'un bombardement ionique intense capable de conférer aux atomes métalliques extraits de cette cible assez d'énergie pour développer à la surface du support un agrégat polycristallin ayant une texture sensiblement plus fine que celle à laquelle donne lieu un dépôt par évaporation sous vide poussé. Ce dépôt par pulvérisation cathodique a lieu sous pression réduite dans une enceinte à vide qui renferme un gaz rare. Des moyens magnétiques de confinement du bombardement de la cible sont prévus pour permettre la collecte d'atomes le plus près possible de la cible et favoriser ainsi la multiplication des sites de nucléation, ce qui limite la croissance des grains.

Une telle technique de dépôt par pulvérisation cathodique à moyen magnétique de confinement est déjà connue par l'ouvrage intitulé "Handbook of thin film technology" Leon I. MAISSEL et Reinhard GLANG, 1970, McGraw Hill Book Company, pages 4-8, 4-9, 4-18, 4-39 et 4-40.

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un support d'information à inscription thermo-optique du type comportant une structure thermosensible adaptée au stockage et à la lecture optique d'information, ladite structure étant munie d'une couche mince métallique qui en collectant le rayonnement inscripteur incident produit un échauffement transitoire localisé faisant naître au-dessus d'un seuil de température un changement de caractéristique optique de ladite structure thermosensible, ledit procédé comportant à cet effet le dépôt d'un agrégat polycristallin en forme de film mince recouvrant continûment une surface d'accueil de ladite structure, ce dépôt provenant d'un flux incident de particules de métal précieux et d'un métal de transition.

Selon un premier aspect de l'invention ce procédé est caractérisé en ce que les particules métalliques sont extraites d'une de chrome et d'une cible d'or cibles exposées au bombardement d'autres particules confinées par champ magnétique qui proviennent d'une décharge électrique à tension de l'ordre de 200 volts dans de l'argon sous une pression réduite de l'ordre de 10^{-3} torr ($1 \text{ torr} = 1,3 \text{ hPa}$) et en ce que la distance cible-surface d'accueil est de l'ordre de 18 à 20 cm, la surface d'accueil collectant les particules métalliques avec une énergie résiduelle donnant lieu à une densité de sites de nucléation accrue par rapport à celle d'un dépôt similaire par évaporation sous vide.

Ce procédé permet la fabrication d'une couche métallique pour support d'information inscriptible thermo-optiquement qui est caractérisée en ce que

ladite couche forme un agrégat polycristallin comprenant 35 % de chrome et le reste d'or dont la taille moyenne des grains est de l'ordre de $70 \times 10^{-10} \text{ m}$ (Angströms), cette couche étant telle que la diffraction électronique montre des anneaux caractéristiques de la structure cubique à face centrée de l'or à faible élargissement.

Selon un second aspect de l'invention le procédé susmentionné est caractérisé en ce que les particules métalliques sont extraites d'une cible de chrome partiellement masquée par des pastilles d'or, cette cible étant exposée au bombardement d'autres particules confinées par champ magnétique qui proviennent d'une décharge électrique sous tension de l'ordre de 200 volts dans un de l'argon sous pression réduite de l'ordre de 10^{-3} torr (1 torr = 1,3hPa), la distance cible-surface d'accueil étant de l'ordre de 8 cm, et la surface d'accueil collectant les particules métalliques avec une énergie résiduelle donnant lieu à une densité de sites de nucléation accrue par rapport à celle d'un dépôt similaire par évaporation sous vide.

Un tel procédé permet de fabriquer une couche qui est caractérisée en ce qu'elle forme un agrégat polycristallin contenant environ 50 à 70 % de chrome le reste étant de l'or, cette couche étant telle que la diffraction électronique présente des anneaux diffus et la taille moyenne des grains n'excédant pas $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ (20 Angströms).

Selon un troisième aspect de l'invention, le procédé indiqué ci-dessus est caractérisé en ce que les particules métalliques sont extraites d'une cible cylindrique constituée de chrome, sa surface exposée au bombardement étant partiellement recouverte par de l'or, cette cible étant exposée au bombardement d'autres particules confinées par champ magnétique dirigé suivant l'axe de la cible cylindrique et qui proviennent d'une décharge électrique d'une tension de l'ordre de 200 volts dans un gaz rare sous pression réduite de l'ordre de 10^{-3} torr (1 torr = 1,3hPa), la surface d'accueil, disposée parallèlement à l'axe de la cible, étant à une distance de cette dernière de l'ordre de 10 cm et collectant les particules métalliques avec une énergie résiduelle donnant lieu à une densité de sites de nucléation accrue par rapport à celle d'un dépôt similaire par évaporation sous vide.

L'invention a également pour objet le support d'information obtenu par le procédé sus-mentionné.

L'invention sera mieux comprise au moyen de la description ci-après et des figures annexées parmi lesquelles :

La figure 1 représente un bâti de pulvérisation cathodique pour la mise en oeuvre du procédé de fabrication selon l'invention,

les figures 2 et 3 représentent des variantes de réalisation du bâti de la figure 1,

les figures 4 et 5 sont des diagrammes expli-

catifs relatifs aux films minces selon l'invention,

La figure 6 est une vue en coupe d'un support d'information selon l'invention,

La figure 7 est une vue en plan d'un fragment de film ayant subi une inscription thermo-optique.

Sur la figure 1, on peut voir le substrat 1 d'un support d'information au cours de la phase de dépôt d'un film mince métallique. Le substrat 1 est par exemple un disque perméable au rayonnement inscripteur, qui doit recevoir sur sa face 3 un dépôt métallique mince pour absorber ce rayonnement et obtenir un dégagement calorifique. A cet effet, le disque 1 est monté sur un support rotatif 2 avec la surface d'accueil 3 tournée vers la base 5 d'un bâti de pulvérisation cathodique. Le bâti de pulvérisation cathodique comporte une chape 4 qui forme avec la base 5 une enceinte similaire à celle d'un bâti d'évaporation sous vide. Pour réaliser le vide dans l'enceinte, on a prévu un raccord avec un robinet 19 qui est relié par un conduit 20 à une pompe à vide. Un autre raccord est prévu avec un robinet 17 qui est relié à un conduit d'adduction de gaz. La base 5 est munie d'une traversée électrique étanche 6 dont le conducteur isolé de la base est relié au pôle négatif 8 d'une source électrique 7. Le pôle positif 9 de la source 7 est relié à la base 5. A l'intérieur de l'enceinte 4,5 sont prévus deux porte cibles 11 et 12 situés à la distance D de la face 3 du disque 1. Chaque porte cible 11 ou 12 est porté sur des colonnettes isolantes 10 qui reposent sur la base 5.

Deux cibles en métal 13 et 14 sont respectivement déposées sur les porte cibles 11 et 12 et reliées électriquement au conducteur isolé de la traversée étanche 6. La source 7 est capable de développer une tension électrique V de quelques centaines de volt pour ioniser le gaz contenu dans l'enceinte de pulvérisation cathodique 4,5. Lorsque cette ionisation se produit, un courant i de l'ordre d'un ampère est débité par la source 7.

Le dépôt à effectuer par pulvérisation cathodique doit avoir une composition telle qu'il présente de bonnes qualités de résistance à l'oxydation. C'est pourquoi l'une des cibles 13 ou 14 est constituée par un métal précieux tel que l'or.

L'autre cible est faite d'un métal de transition qui sert d'adjuvant. Le métal adjuvant est généralement plus oxydable que le métal précieux choisi. Dans la suite de la description, la composition du dépôt métallique est faite d'or et de chrome.

Par opposition à la technique d'évaporation sous vide qui nécessite un vide très poussé et qui n'utilise pas de décharge électrique pour extraire les particules métalliques, la présente invention met en oeuvre le bombardement d'une cible pour extraire des atomes neutres des métaux à déposer, ce qui permet de réaliser un dosage basé sur la surface émettrice des cibles, procédé de dosage

géométrique bien plus souple à mettre en oeuvre que celui qui consiste à évaporer les métaux à partir de creusets chauffés. La décharge électrique produite dans l'enceinte 4,5 fait suite à une opération de pompage qui a abaissé la pression dans le bâti à une valeur de l'ordre de $2,7 \times 10^{-3}$ mbar (2.10^{-6} Torr). Pendant cette opération préalable, le robinet 19 est ouvert et le robinet 17 est fermé. Pour rendre possible la décharge électrique avec une basse tension d'alimentation de l'ordre de 200 Volts, on ouvre le robinet 17, afin d'introduire de l'argon dans l'enceinte 4,5 et l'on règle cette aduction de gaz rare pour atteindre une pression de l'ordre de 4×10^{-3} mbar (3.10^{-3} Torr). On peut ajouter au gaz rare un autre gaz tel que l'hydrogène qui possède un effet réducteur important utile pour préparer la surface d'accueil 3 à recevoir le dépôt métallique. On sait qu'avec un vide poussé, le libre parcours moyen des particules évaporées peut atteindre plusieurs mètres. Il en va autrement lors d'une pulvérisation avec une pression réduite d'argon de 10^{-3} mbar (10^{-3} Torr), car le libre parcours moyen des particules effectuées de la cible est de l'ordre de 5 cm. Du fait des collisions plus fréquentes des particules métalliques arrachées avec les atomes gazeux présents entre les cibles 13 et 14 et le disque 1, on adopte une distance D de l'ordre de 18 à 20 cm, ce qui permet de disposer de particules dont l'énergie cinétique résiduelle permet d'assurer une grande densité de sites de nucléation. Dans le cas de l'évaporation sous vide, la distance D pourrait être beaucoup plus grande puisque la propagation a lieu dans un milieu très raréfié, mais l'énergie à l'approche du substrat est trop faible pour donner lieu à des impacts francs dès que des premiers sites de nucléation se sont formés. Les particules arrivantes viennent nourrir ces sites sans en créer de nouveaux de sorte que le dépôt se présente sous la forme d'un agrégat polycristallin à texture relativement grossière.

Pour permettre un bon rendement d'extraction et pour limiter l'étendue de la zone où sont situées les particules chargées qui servent à bombarder les cibles 13 et 14, l'invention prévoit d'équiper chaque porte porte cible 11, 12 d'aimants permanents disposés pour contraindre les électrons qui rebondissent sur la cible à retomber sur celle-ci. Ce mouvement à trajectoire en arceaux est illustré sur la figure 1 au dessus de la cible 13. Les particules neutres arrachées 15 et 16 échappent à ce confinement par champ magnétique, mais ont assez d'énergie cinétique pour surmonter les collisions qu'elles ne manquent pas d'avoir avec le gaz de remplissage. Le confinement par champ magnétique favorise le rapprochement entre les cibles et la surface d'accueil 3 du disque sans porter celui-ci à une température exagérée. La rotation du

disque 1 pendant le dépôt d'un film métallique contribue à l'homogénéité du dépôt et permet de réduire la collecte de chaleur. Un dépôt sous une épaisseur e de 150×10^{-10} m (150 Angströms) nécessite une pulvérisation d'or et de chrome pendant deux minutes, ce qui est tout à fait satisfaisant du point de vue de l'économie d'un processus de fabrication industrielle. En prévoyant un sas d'attente pour les disques, on peut atteindre un bon rendement de fabrication pour des épaisseurs déposées allant jusqu'à 200×10^{-10} m (200 Angströms) et plus. L'examen au microscope électronique, avec des grossissements très importants, montre qu'une couche déposée avec le bâti de la figure 1, pour un pourcentage de chrome de 35 % en poids, se présente comme un agrégat polycristallin ayant une taille moyenne de grain l'ordre de 70×10^{-10} m (70 Angströms). La technique de diffraction électronique permet d'apercevoir les anneaux caractéristiques de la structure cubique à faces centrées de l'or avec un faible élargissement.

Le réseau cristallin de l'or est comprimé légèrement par la présence de chrome en solution solide interstitielle.

Un agrégat polycristallin à texture superfine peut être obtenu en modifiant le bâti de la figure 1.

Cette variante est illustrée sur la figure 2 où l'on voit que la distance cible-disque a été réduite de moitié. On a utilisé une cible de chrome 13 dont la surface soumise au bombardement a été partiellement masquée par des pastilles d'or 14. Grâce à cette configuration plus ramassée de la cible, la distance D' a pu être ramenée à 8 cm. Même avec des grossissements de l'ordre de 300.000 à 500.000, on observe pour des concentrations en chrome de 50 % à 70 %, une texture de dépôt dont la frontière des grains reste malaisée à situer, mais qui permet néanmoins de situer leur taille en deça de 20 Angströms. Les figures de diffraction électronique présentent des anneaux diffus. Pour une composition pulvérisé à 60 % de chrome, on peut observer une texture superfine dont les grains ont une taille estimée à moins de 15 Angströms.

Une autre variante de bâti illustrée sur la figure 3 a donné des résultats de dépôt similaires à ceux obtenus avec la disposition de la figure 2. L'utilisation d'une cible 13 constituée par un cylindre de chrome portant des languettes d'or 14 permet de réaliser de confinement avec un champ magnétique H dirigé suivant l'axe de la cathode cylindrique 13,14.

Ce champ magnétique est créé à l'extérieur du bâti par un électroaimant dont on aperçoit sur la figure 3 l'enroulement 21.

La face d'accueil 3 du disque 1 est disposée parallèlement à l'axe de la cathode. La trajectoire en arceau 22 illustre le mouvement des particules chargées dans le champ H et les flèches dirigées

vers le disque 1 représentent le mouvement des particules métalliques 15 et 16 d'or et de chrome. Cette disposition se prête à un dépôt avec masquage qui présente une zone radiale de dépôt produisant un film homogène par rotation du disque autour de l'axe du support 2. Avec une distance D' de l'ordre de 10 cm, on peut réaliser une couche de $150 \times 10^{-10} \text{ m}$ (150 Angströms) en vingt minutes lorsqu'on prévoit un masque délimitateur entre la cathode et la face 3 du disque 1. On peut noter que la distance cible-surface d'accueil est sensiblement deux fois moindre en adoptant les dispositions des figures 2 et 3 comparée à celle adoptée dans le bâti de la figure 1. Cette différence a une incidence sur la taille des grains qui peut se justifier en partie par l'influence sur la température du substrat qui joue un rôle dans la nucléation et la croissance des films minces.

Les dépôts obtenus au moyen des bâtis de pulvérisation cathodique qui viennent d'être décrits ont été étudiés en ce qui concerne les propriétés électriques et optiques. Les dépôts étaient réalisés sur verre et les mesures de réflectivité R effectuées avec un faisceau traversant le substrat pour atteindre le dépôt. La détermination de la résistance électrique en ohm par carré est importante pour juger de la résistivité thermique des films déposés.

Les résultats de mesure pour un dépôt d'épaisseur $\epsilon = 150 \times 10^{-10} \text{ m}$ (150 Angströms) sont consignés dans le diagramme de la figure 4. En abscisse on a porté la composition pondérale donnant par un premier nombre le pourcentage d'or et par un second nombre le pourcentage de chrome qui augmente de gauche à droite. Les courbes en trait plein représentent en pourcents le pouvoir réflecteur R_1 et le pouvoir de transmission T_1 pour un dépôt réalisé dans le bâti de la figure 1. La courbe référencée r_1 indique la résistance en ohm par carré de ce dépôt. Les mesures optiques sont effectuées à la longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ avec une puissance insuffisante pour engendrer un changement de caractéristique optique.

Les courbes en pointillé référencées R_2 , T_2 , et r_2 se rapportent à un dépôt de même épaisseur effectué avec le bâti illustré sur la figure 2. On n'a pas représenté de courbes correspondant à un dépôt effectué avec le bâti illustré sur la figure 3, car l'oxydation n'est pas négligeable lorsque la durée de dépôt passe de 2 à 20 minutes.

On voit sur la figure 4 qu'à droite d'une composition 90/10, soit avec plus de 10 % en poids de chrome, les courbes R_1 et T_1 et les courbes R_2 et T_2 oscillent peu et sont plutôt symétriques par rapport à une horizontale passant par l'ordonnée 20 %. Ce résultat est tout à fait remarquable, car il signifie que la fraction absorbée du rayonnement optique incident s'établit à 60 % quel que soit le pourcentage de chrome entre 10 et 100 %. Un

autre résultat remarquable concerne les courbes r_1 et r_2 qui culminent au voisinage de la composition 60/40. La résistance par carré des couches pulvérisées est tout à fait reproductible, car ces couches bénéficient d'une bonne continuité et pour les applications du domaine de la transcription thermo-optique de données, les courbes donnant cette résistance permettent d'escompter une très faible diffusivité thermique qui, couplée à un pouvoir absorbant élevé et constant, permet d'envisager un processus d'écriture efficace, peu sensible à la composition et bien localisé au point d'impact du faisceau inscripteur. La composition $\text{Au}_{60} \text{Cr}_{40}$ est pratiquement à son point culminant un ordre de grandeur supérieur aux alliages de composition analogue.

Pour compléter les résultats de la figure 4, on a tracé à la figure 5 un diagramme qui donne en fonction de l'épaisseur ϵ du dépôt le comportement des paramètres optiques R, T et A.

Le pouvoir absorbant A est donné par l'expression:

$$A = 100 - R - T$$

où R et T sont les pouvoirs réflecteurs et de transmission en pourcents.

Les indices 1 et 2 se rapportent à des dépôts de composition 60/40 effectués avec les bâtis des figures 1 et 2. L'indice 3 se rapporte à un dépôt de composition de 50/50 effectué par évaporation sous vide.

On voit que les films obtenus par pulvérisation cathodique se signalent par un pouvoir absorbant A_1 ou A_2 supérieur au pouvoir absorbant A_3 du dépôt évaporé. On note aussi qu'entre $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (100 Angströms) et $200 \times 10^{-10} \text{ m}$ (200 Angströms), le pouvoir absorbant des films pulvérisés est remarquablement indépendant de l'épaisseur ϵ choisie. Ceci signifie que le paramètre épaisseur n'est pas critique en ce qui concerne le rendement optothermique du film et qu'il permet notamment de choisir le pouvoir réflecteur entre 15 et 30 %, voir entre 10 et 30 % avec une couche à texture superfine.

L'explication de ces résultats surprenants semble liée à la texture des agrégats polycristallins et/ou à la teneur en oxygène, mais il paraît clair que la réduction de la distance séparant la cible de la surface d'accueil (courbes en pointillé de la figure 4) améliore nettement l'efficacité et la latitude de fabrication des dépôts utilisables pour réaliser des structures thermosensibles. Lorsque le dépôt est effectué avec comme gaz de remplissage un mélange de gaz rare et d'hydrogène, on a constaté une diminution de réflectivité des dépôts. On sait par ailleurs que l'hydrogène a tendance à se loger aux joints de grains et qu'il est un réducteur chimique efficace.

La figure 6 est une vue en coupe d'une struc-

ture thermosensible utilisant une couche déposée 24 selon le procédé de pulvérisation cathodique rapprochée. On peut partir d'un substrat de verre 26, à la surface 27 duquel on dépose une sous-couche transparente 25 dont la face supérieure 3 joue le rôle de surface d'accueil de la couche 24. La face 3 peut reproduire un relief de prégravure. L'inscription de l'information peut se faire à travers le substrat 26 et la sous couche 25 avec un faisceau optique focalisé 23 qui pénètre par la face 28 du substrat. Cette structure permet l'écriture par ablation, mais on peut également produire par dégradation localisée de la sous couche 25 un décollement sans rupture de la couche métallique 3.

En soumettant des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique à une inscription thermo-optique, on a constaté par un examen au microscope électronique un changement de texture de l'agrégat polycristallin. La figure 7 représente l'image électronique d'un minuscule fragment de couche pulvérisée 24 vu de face, avec une zone centrale S qui a subi un échauffement transitoire par irradiation avec un faisceau laser. Les zones avoisinantes M ont conservé la texture superfine qui a été détaillée à gauche sur la figure 7. Par contre, on constate que la zone centrale irradiée S présente une texture à grains beaucoup plus gros. Ce phénomène qui fait songer à un recuit, mis à part le fait qu'il est ultrarapide constitue à lui seul un mode d'écriture thermo-optique puisque les caractéristiques optiques sont modifiées par ce changement de texture. Le fait de disposer d'une plage à texture plus grossière entre deux plages à texture plus fine représente aussi une prégravure puisque la limite élastique du dépôt métallique est influencée par la taille des grains. Par réexposition, cette prégravure qui sert de guide à un faisceau optique d'écriture va permettre d'inscrire des données soit dans la plage 5, soit dans les plages M adjacentes.

L'étude de la diffraction produite par les agrégats polycristallins obtenus par pulvérisation cathodique rapprochée d'une composition métallique d'or et de chrome a permis de caractériser les paramètres de maille des dépôts.

Pour des concentrations en poids de chrome inférieures à 50 % c'est le réseau de l'or que l'on observe avec en solution solide interstitielle l'atome de chrome qui produit une compression du réseau d'or. Avec des concentrations en chrome dans la plage 50 à 60 % (une concentration de 50 % en poids de chrome équivaut à une concentration atomique de 78 %), la situation tend à s'inverser et l'on observe au delà de cette plage le réseau cubique du chrome dilaté par des atomes d'or en solution solide interstitielle. Sachant que la limite de solubilité en volume des atomes de chrome dans l'or est proche de 20 %, les films minces à forte teneur en or peuvent être sursaturés en

chrome jusqu'à une concentration de 40 % de chrome où ce métal de transition à faible rayon atomique joue le rôle de soluté avec compression de la maille cristalline du substrat. Les extrêmes des courbes de la figure 4 paraissent liés à l'inversion de la structure cristallographique qui passe de la structure cubique à faces centrées de l'or à la structure cubique du chrome au delà d'une concentration pondérale de chrome égale à 40 % (cette concentration pondérale équivaut à une concentration atomique de 75 %).

En outre, au delà d'une concentration de 15 % de chrome qui est proche de la limite de solubilité en volume du chrome dans l'or, l'évolution des propriétés optiques n'est pas sensible comparée à celle des propriétés électriques. Les paramètres optiques de couche semblent être beaucoup plus liés au chrome et ce dans un large domaine de composition. Les mesures de pouvoir absorbant optique et de pouvoir de transmission optique pour un domaine de longueurs d'ondes allant de 400 nm à 1200 nm confirment une tendance générale orientée vers la réponse optique du chrome, ceci étant vrai pour des teneurs pondérales en chrome de 50 % à 100 %.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée au cas d'un dépôt sur verre. La surface d'accueil peut appartenir à n'importe quelle matière de support inorganique ou organique et peut notamment appartenir à une sous couche qui améliore la tenue ou la continuité du dépôt.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un support d'information à inscription thermo-optique du type comportant une structure thermosensible adaptée au stockage et à la lecture optique d'information, ladite structure étant munie d'une couche mince métallique (24) qui, en collectant le rayonnement inscripteur incident, produit un échauffement transitoire localisé faisant naître au-dessus d'un seuil de température un changement de caractéristique optique de ladite structure thermosensible, ledit procédé comportant à cet effet le dépôt d'un agrégat polycristallin en forme de film mince (24) recouvrant continuellement une surface d'accueil (3) de ladite structure, ce dépôt provenant d'un flux incident de particules (15,16) de métal précieux et d'un métal de transition, caractérisé en ce que, pour obtenir une composition métallique déterminée, lesdites particules métalliques (15,16) sont extraites d'une cible de chrome et d'une cible (14) d'or (13), exposées au bombardement d'autres particules confinées

- par champ magnétique (H) qui proviennent d'une décharge électrique à tension de l'ordre de 200 volts dans de l'argon sous pression réduite de l'ordre de 10^{-3} torr (1 torr = 1.3hPa) et en ce que la distance (D) cible-surface d'accueil est de l'ordre de 18 à 20 cm, la surface d'accueil (3) collectant les particules métalliques (15, 16) avec une énergie résiduelle donnant lieu à une densité de sites de nucléation accrue par rapport à celle d'un dépôt similaire par évaporation sous vide.
2. Procédé de fabrication d'un support d'information à inscription thermo-optique du type comportant une structure thermosensible adaptée au stockage et à la lecture optique d'information, ladite structure étant munie d'une couche mince métallique (24) qui, en collectant le rayonnement inscripteur incident, produit un échauffement transitoire localisé faisant naître au-dessus d'un seuil de température un changement de caractéristique optique de ladite structure thermosensible, ledit procédé comportant à cet effet le dépôt d'un agrégat polycristallin en forme de film mince (24) recouvrant continument une surface d'accueil (3) de ladite structure, ce dépôt provenant d'un flux incident de particules (15,16) de métal précieux et d'un métal de transition, caractérisé en ce que, pour obtenir une composition métallique déterminée, lesdites particules métalliques (15,16) sont extraites d'une cible (13) de chrome partiellement masquée par des pastilles d'or, cette cible étant exposée au bombardement d'autres particules confinées par champ magnétique (H) qui proviennent d'une décharge électrique sous tension de l'ordre de 200 volts dans de l'argon sous pression réduite de l'ordre de 10^{-3} torr (1 torr = 1.3hPa) la distance (D') cible-surface d'accueil étant de l'ordre de 8 cm, et la surface d'accueil collectant les particules métalliques avec une énergie résiduelle donnant lieu à une densité de sites de nucléation accrue par rapport à celle d'un dépôt similaire par évaporation sous vide.
 3. Procédé de fabrication d'un support d'information à inscription thermo-optique du type comportant une structure thermosensible adaptée au stockage et à la lecture optique d'information, ladite structure étant munie d'une couche mince métallique (24) qui, en collectant le rayonnement inscripteur incident, produit un échauffement transitoire localisé faisant naître au-dessus d'un seuil de température un changement de caractéristique optique de ladite structure thermosensible, ledit procédé comportant à cet effet le dépôt d'un agrégat polycristallin en forme de film mince (24) recouvrant continument une surface d'accueil (3) de ladite structure, ce dépôt provenant d'un flux incident de particules (15,16) de métal précieux et d'un métal de transition, caractérisé en ce que, pour obtenir une composition métallique déterminée, lesdites particules métalliques (15,16) sont extraites d'une cible (13) constituée de chrome, sa surface exposée au bombardement étant partiellement recouverte par l'or, cette cible étant exposée au bombardement d'autres particules confinées par champ magnétique (H) dirigé suivant l'axe de la cible cylindrique et qui proviennent d'une décharge électrique d'une tension de l'ordre de 200 volts dans un gaz rare sous pression réduite de l'ordre de 10^{-3} torr (1 = 1.3hPa) la surface d'accueil, disposée parallèlement à l'axe de la cible, étant à une distance de cette dernière de l'ordre de 10 cm et collectant les particules métalliques (15, 16) avec une énergie résiduelle donnant lieu à une densité de sites de nucléation accrue par rapport à celle d'un dépôt similaire par évaporation sous vide.
 4. Couche métallique pour support d'information inscriptible thermooptiquement, cette couche étant mince et destinée à collecter un rayonnement inscripteur incident qui produit un échauffement transitoire localisé faisant naître au-dessus d'un seuil de température un changement de caractéristique optique, cette couche ayant la forme d'un dépôt d'un agrégat polycristallin en forme de film mince (24) recouvrant continument une surface d'accueil (3) et étant formée d'un métal précieux et d'un métal de transition, caractérisée en ce que la teneur pondérale en chrome dépasse la limite de solubilité en volume dans de l'or.
 5. Couche métallique pour support d'information inscriptible thermooptiquement, cette couche étant mince et destinée à collecter un rayonnement inscripteur incident qui produit un échauffement transitoire localisé faisant naître au-dessus d'un seuil de température un changement de caractéristique optique, cette couche ayant la forme d'un dépôt d'un agrégat polycristallin en forme de film mince (24) recouvrant continument une surface d'accueil (3) et étant formée d'un métal précieux et d'un métal de transition, caractérisée en ce que cette couche forme un agrégat polycristallin comprenant 35 % de chrome et le reste d'or dont la taille moyenne de grain est de l'ordre de 70×10^{-10} m (70 Angströms), cette couche étant telle que la diffraction électronique mon-

tre des anneaux caractéristiques de la structure cubique à face centrée de l'or à faible élargissement.

6. Couche métallique pour support d'information inscriptible thermo-optiquement, cette couche étant mince et destinée à collecter un rayonnement inscripteur incident qui produit un échauffement transitoire localisé faisant naître au-dessus d'un seuil de température un changement de caractéristique optique, cette couche ayant la forme d'un dépôt d'un agrégat polycristallin en forme de film mince (24) recouvrant continument une surface d'accueil (3) et étant formée d'un métal précieux et d'un métal de transition, caractérisée en ce que cette couche forme un agrégat polycristallin contenant environ 50 à 70 % de chrome; le reste étant de l'or, et cette couche est telle que la diffraction électronique présente des anneaux diffus, la taille moyenne des grains n'excédant pas $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ (20 Angströms).
7. Couche selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que son épaisseur globale se situe entre 100 et $300 \times 10^{-10} \text{ m}$ (100 et 300 Angströms).
8. Couche métallique selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que le chrome est en solution solide dans l'or.
9. Couche métallique selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 caractérisée en ce que l'or est en solution solide dans le chrome.
10. Couche métallique selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisée en ce que sa texture de grains est différenciée dans son étendue par un traitement thermique de pré-gravure.

Claims

1. A process of making a thermo-optically inscribeable information carrier of the type comprising a thermosensitive structure adapted to store and to read out an optical information, said structure comprising a thin metal layer (24) which, by collecting the incident write radiation, produces a temporary local heating which creates, above a temperature threshold, a change of optical characteristics of said thermosensitive structure, said process comprising to this end the deposition of a polycrystalline aggregation in the form of a thin film (24) which totally covers a reception surface (3) of

said structure, said deposition originating from an incident flow of particles (15, 16) made of a precious metal and of a transition metal, characterized in that in order to obtain a predetermined metallic composition, said metal particles (15, 16) are extracted from a chromium target (13) and from a gold target (14) which are subjected to the bombardment by other particles confined by a magnetic field (H) and originating from an electrical discharge at a voltage of about 200 Volt in an argon atmosphere under reduced pressure of about 10^{-3} Torr (1 Torr = 1,3 hPa), and that the distance (D) between target and reception surface is about 18 to 20 cm, the reception surface (3) collecting the metal particles (15, 16) with a residual energy which results in an increased density of nucleation sites compared with a similar evaporation deposition under vacuum.

2. A process of making a thermo-optically inscribeable information carrier of the type comprising a thermosensitive structure adapted to store and to read out an optical information, said structure comprising a thin metal layer (24) which, by collecting the incident inscription radiation, produces a temporary local heating which creates, above a temperature threshold, a change of optical characteristics of said thermosensitive structure, said process comprising to this end the deposition of a polycrystalline aggregation in the form of a thin film (24) which totally covers a reception surface (3) of said structure, said deposition originating from an incident flow of particles (15, 16) made of a precious metal and of a transition metal, characterized in that in order to obtain a predetermined metallic composition, said metal particles (15, 16) are extracted from a chromium target (13) which is partially masked by gold pallets, this target being subjected to the bombardment by other particles confined by a magnetic field (H) and originating from an electrical discharge at a voltage of about 200 Volt in an argon atmosphere under reduced pressure of about 10^{-3} Torr (1 Torr = 1,3 hPa), and that the distance (D') between target and reception surface is about 8 cm, the reception surface collecting the metal particles with a residual energy which result in an increased density of nucleation sites compared with a similar evaporation deposition under vacuum.
3. A process of making a thermo-optically inscribeable information carrier of the type comprising a thermosensitive structure adapted to store and to read out an optical information, said structure comprising a thin metal layer

- (24) which, by collecting the incident write radiation, produces a temporary local heating which creates, above a temperature threshold, a change of optical characteristics of said thermosensitive structure, said process comprising to this end the deposition of a polycrystalline aggregation in the form of a thin film (24) which totally covers a reception surface (3) of said structure, said deposition originating from an incident flow of particles (15, 16) made of a precious metal and of a transition metal, characterized in that in order to obtain a predetermined metallic composition, said metal particles (15, 16) are extracted from a cylindrical target (13) consisting of chromium and having a surface partially covered with gold and exposed to the bombardment, this target being subjected to the bombardment by other particles confined by a magnetic field (H), which is aligned to the axis of the cylindrical target, and originating from an electrical discharge at a voltage of about 200 Volt in an rare gas atmosphere under reduced pressure of about 10^{-3} Torr (1 Torr = 1,3 hPa), and that the distance between target and reception surface, which is disposed parallelly to the target axis, is about 10 cm, the reception surface collecting the metal particles (15, 16) with a residual energy which result in an increased density of nucleation sites compared with a similar evaporation deposition under vacuum.
4. A metal layer for a thermo-optically inscribable information carrier, said layer being thin and being intended to collect an incident write radiation which produces a temporary and local heating which changes above a temperature threshold the optical characteristics, this layer being constituted by a polycrystalline aggregation in the form of a thin film (24) which totally covers a reception surface (3) and which is made of a precious metal and of transition metal, characterized in that the content by weight of chromium exceeds the volume solubility limit in gold.
5. A metal layer for a thermo-optically inscribable information carrier, said layer being thin and being intended to collect an incident write radiation which produces a temporary and local heating which changes above a temperature threshold the optical characteristics, this layer being constituted by a polycrystalline aggregation in the form of a thin film (24) which totally covers a reception surface (3) and which is made of a precious metal and of transition metal, characterized in that said layer constitutes a polycrystalline aggregation including 35 % of chromium and 65% gold, the mean grain size being about $70 \cdot 10^{-10}$ m (70 Å), this layer being such that the electronic diffraction shows characteristic rings of the cubic structure with centered surface of the gold and with slight enlargement.
6. A metal layer for a thermo-optically inscribable information carrier, said layer being thin and being intended to collect an incident write radiation which produces a temporary and local heating which changes above a temperature threshold the optical characteristics, this layer being constituted by a polycrystalline aggregation in the form of a thin film (24) which totally covers a reception surface (3) and which is made of a precious metal and of transition metal, characterized in that this layer constitutes a polycrystalline aggregation containing about 50 to 70% of chromium, the rest being gold, and this layer is such that the electronic diffraction presents diffused rings and the mean grain size does not exceed $20 \cdot 10^{-10}$ - (20 Å).
7. A layer according to any one of claims 4 to 6, characterized in that its overall thickness is about between 100 and $300 \cdot 10^{-10}$ m (100 and 300 Å).
8. A metal layer according to any one of claims 4 to 7, characterized in that the chromium is in a solid solution in the gold.
9. A metal layer according to any one of claims 4 to 7, characterized in that gold is in a solid solution in the chromium.
10. A metal layer according to any one of claims 4 to 9, characterized in that its grain texture is differentiated by a thermo-pre-engraving treatment in its extent.
- 45 Ansprüche**
1. Verfahren zur Herstellung eines thermooptisch beschreibbaren Informationsträgers, der eine temperaturempfindliche Struktur besitzt, die zur Speicherung von optisch auslesbaren Informationen geeignet ist und die eine dünne Metallbeschichtung (24) aufweist, die bei Bestrahlung mit einem Schreibstrahl eine vorübergehende örtliche Erwärmung erzeugt, derart, daß oberhalb einer Temperaturschwelle sich eine Änderung der optischen Kennwerte der temperaturempfindlichen Struktur ergibt, wobei hierzu im Rahmen des Verfahrens ein polykristallines

Aggregat in Form eines dünnen Films (24) abgeschieden wird, der die ganze Unterlagefläche (3) der Struktur bedeckt und von einem einfallenden Partikelfluß (15, 16) aus Edelmetall und einem Übergangsmetall gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpartikel (15, 16) zum Erhalt einer bestimmten metallischen Zusammensetzung von einem Chromtarget (13) und einem Goldtarget (14) geliefert werden, die einem Beschuß durch andere von einem Magnetfeld (H) eingeschlossene Partikel ausgesetzt sind, wobei diese Partikel von einer elektrischen Entladung mit einer Spannung von etwa 200 Volt in Argon unter verringertem Druck einer Größenordnung von 10^{-3} Torr stammen (1 Torr = 1,3 hPa), und daß der Abstand (D) zwischen Target und der Unterlagefläche zwischen etwa 18 und 20 cm beträgt, wobei die Unterlagefläche (3) die Metallpartikel (15, 16) mit einer Restenergie aufnimmt, die zu einer erhöhten Dichte von Kernbildungsstellen im Vergleich zu einem ähnlichen Aufdampfungsverfahren im Vakuum führt.

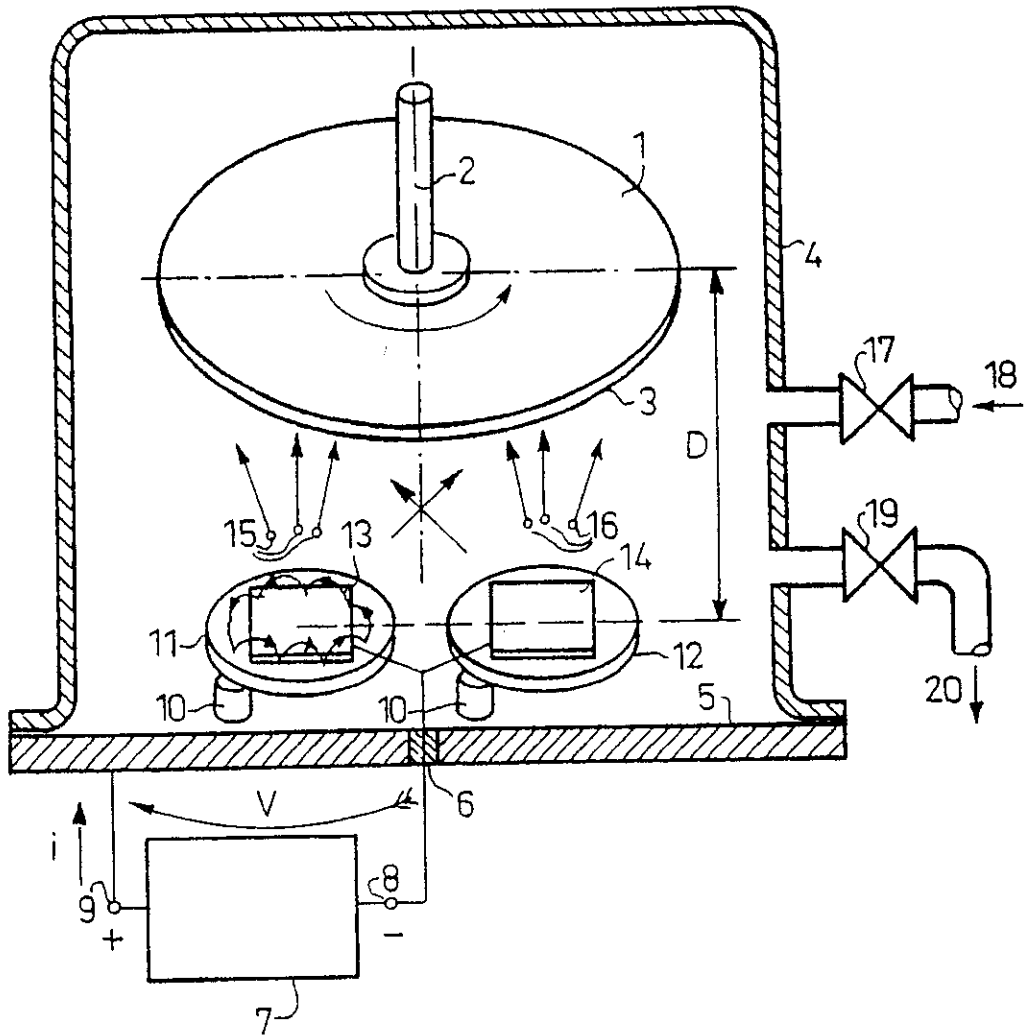
2. Verfahren zur Herstellung eines thermooptisch beschreibbaren Informationsträgers, der eine temperaturempfindliche Struktur besitzt, die zur Speicherung von optisch auslesbaren Informationen geeignet ist und die eine dünne Metallbeschichtung (24) aufweist, die bei Bestrahlung mit einem Schreibstrahl eine vorübergehende örtliche Erwärmung erzeugt, derart, daß oberhalb einer Temperaturschwelle sich eine Änderung der optischen Kennwerte der temperaturempfindlichen Struktur ergibt, wobei hierzu im Rahmen des Verfahrens ein polykristallines Aggregat in Form eines dünnen Films (24) abgeschieden wird, der die ganze Unterlagefläche (3) der Struktur bedeckt und von einem einfallenden Partikelfluß (15, 16) aus Edelmetall und einem Übergangsmetall gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpartikel (15, 16) zum Erhalt einer bestimmten metallischen Zusammensetzung von einem Chromtarget (13) geliefert werden, das teilweise mit Goldplättchen maskiert ist und einem Beschuß durch andere von einem Magnetfeld (H) eingeschlossene Partikel ausgesetzt ist, wobei diese Partikel von einer elektrischen Entladung mit einer Spannung von etwa 200 Volt in Argon unter verringertem Druck einer Größenordnung von 10^{-3} Torr stammen (1 Torr = 1,3 hPa), und daß der Abstand (D') zwischen Target und der Unterlagefläche etwa 8 cm beträgt, wobei die Unterlagefläche die Metallpartikel mit einer Restenergie aufnimmt, die zu einer erhöhten Dichte von Kernbildungsstellen im Vergleich zu einem ähnlichen Aufdampfungsverfahren im

Vakuum führt.

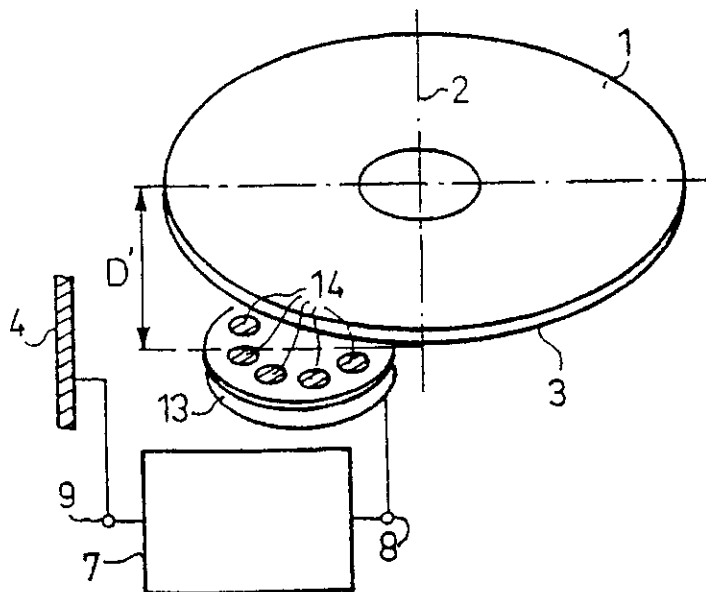
3. Verfahren zur Herstellung eines thermooptisch beschreibbaren Informationsträgers, der eine temperaturempfindliche Struktur besitzt, die zur Speicherung von optisch auslesbaren Informationen geeignet ist und die eine dünne Metallbeschichtung (24) aufweist, die bei Bestrahlung mit einem Schreibstrahl eine vorübergehende örtliche Erwärmung erzeugt, derart, daß oberhalb einer Temperaturschwelle sich eine Änderung der optischen Kennwerte der temperaturempfindlichen Struktur ergibt, wobei hierzu im Rahmen des Verfahrens ein polykristallines Aggregat in Form eines dünnen Films (24) abgeschieden wird, der die ganze Unterlagefläche (3) der Struktur bedeckt und von einem einfallenden Partikelfluß (15, 16) aus Edelmetall und einem Übergangsmetall gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpartikel (15, 16) zum Erhalt einer bestimmten metallischen Zusammensetzung von einem zylindrischen Target (13) geliefert werden, das aus Chrom besteht und dessen dem Beschuß ausgesetzte Fläche teilweise mit Gold bedeckt ist, wobei dieses Target einem Beschuß durch andere von einem Magnetfeld (H) eingeschlossene Partikel ausgesetzt ist, das gemäß der Achse des zylindrischen Targets ausgerichtet ist, wobei diese Partikel von einer elektrischen Entladung mit einer Spannung von etwa 200 Volt in einem Edelgas unter verringertem Druck einer Größenordnung von 10^{-3} Torr stammen (1 Torr = 1,3 hPa), und daß der Abstand zwischen Target und der Unterlagefläche etwa 10 cm beträgt, wobei die Unterlagefläche die Metallpartikel (15, 16) mit einer Restenergie aufnimmt, die zu einer erhöhten Dichte von Kernbildungsstellen im Vergleich zu einem ähnlichen Aufdampfungsverfahren im Vakuum führt.
4. Metallische Beschichtung für einen thermooptisch beschreibbaren Informationsträger, wobei die Beschichtung dünn und dazu bestimmt ist, die Strahlung eines Schreibstrahls aufzufangen, der eine vorübergehende örtliche Erwärmung erzeugt, die oberhalb einer Temperaturschwelle eine Änderung der optischen Kennwerte bewirkt, wobei die Beschichtung die Form eines Niederschlags eines polykristallinen Aggregats als dünner Film (24) besitzt, der eine Unterlagefläche (3) vollständig bedeckt und von einem Edelmetall und einem Übergangsmetall gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des Chroms die volumenmäßige Lösbarkeitsgrenze in Gold überschreitet.

5. Metallische Beschichtung für einen thermooptisch beschreibbaren Informationsträger, wobei die Beschichtung dünn und dazu bestimmt ist, die Strahlung eines Schreibstrahls aufzufangen, der eine vorübergehende örtliche Erwärmung erzeugt, die oberhalb einer Temperaturschwelle eine Änderung der optischen Kennwerte bewirkt, wobei die Beschichtung die Form eines Niederschlags eines polykristallinen Aggregats als dünner Film (24) besitzt, der eine Unterlagefläche (3) vollständig bedeckt und von einem Edelmetall und einem Übergangsmetall gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß diese Beschichtung ein polykristallines Aggregat bildet, das 35% Chrom und im übrigen Gold enthält, wobei die mittlere Korngröße in der Größenordnung von $70 \cdot 10^{-10}$ m (70 Å) liegt und diese Beschichtung so gebildet ist, daß die elektronische Brechung charakteristische Ringe der kubischen Struktur bei zentrierter Seite des Goldes mit geringer Vergrößerung zeigt.
6. Metallische Beschichtung für einen thermooptisch beschreibbaren Informationsträger, wobei die Beschichtung dünn und dazu bestimmt ist, die Strahlung eines Schreibstrahls aufzufangen, der eine vorübergehende örtliche Erwärmung erzeugt, die oberhalb einer Temperaturschwelle eine Änderung der optischen Kennwerte bewirkt, wobei die Beschichtung die Form eines Niederschlags eines polykristallinen Aggregats als dünner Film (24) besitzt, der eine Unterlagefläche (3) vollständig bedeckt und von einem Edelmetall und einem Übergangsmetall gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß diese Beschichtung ein polykristallines Aggregat bildet, das etwa 50 bis 70% Chrom und im übrigen Gold enthält, wobei diese Beschichtung so ausgebildet ist, daß die elektronische Brechung diffuse Ringe zeigt, und die mittlere Korngröße nicht $20 \cdot 10^{-10}$ m (20 Å) überschreitet.
7. Beschichtung nach einem beliebigen der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtdicke zwischen etwa 100 und $300 \cdot 10^{-10}$ m (100 und 300 Å) liegt.
8. Metallbeschichtung nach einem beliebigen der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Chrom in einer festen Lösung im Gold befindet.
9. Metallbeschichtung nach einem beliebigen der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Gold in einer festen Lösung im Chrom befindet.
10. Metallbeschichtung nach einem beliebigen der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kornstruktur in ihrer Ausbreitung durch eine thermische Vorgravurbehandlung differenziert ist.

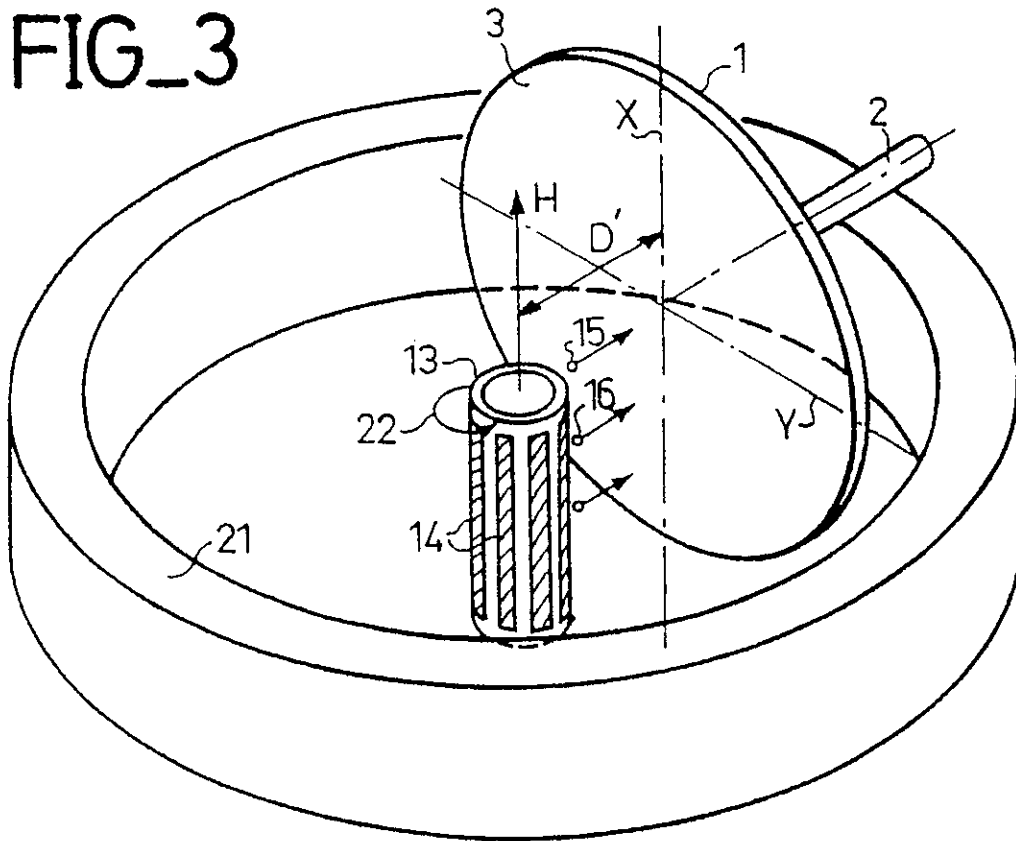
FIG_1



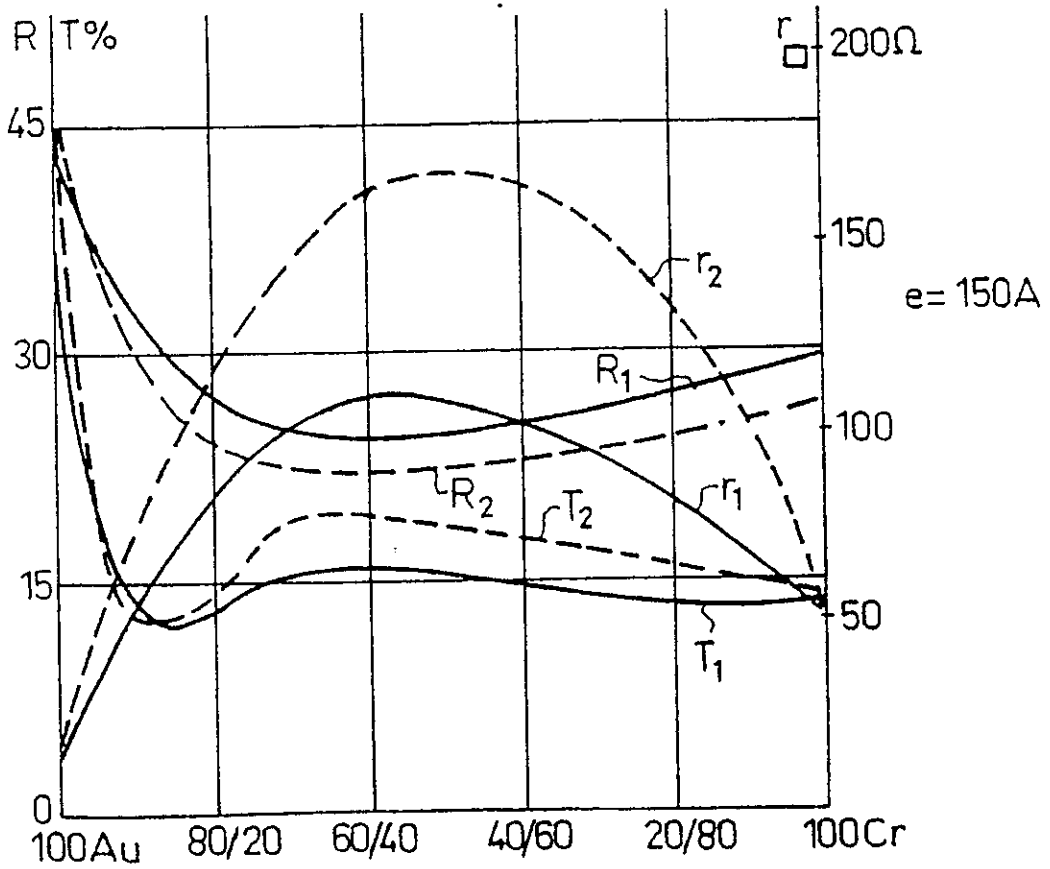
FIG_2



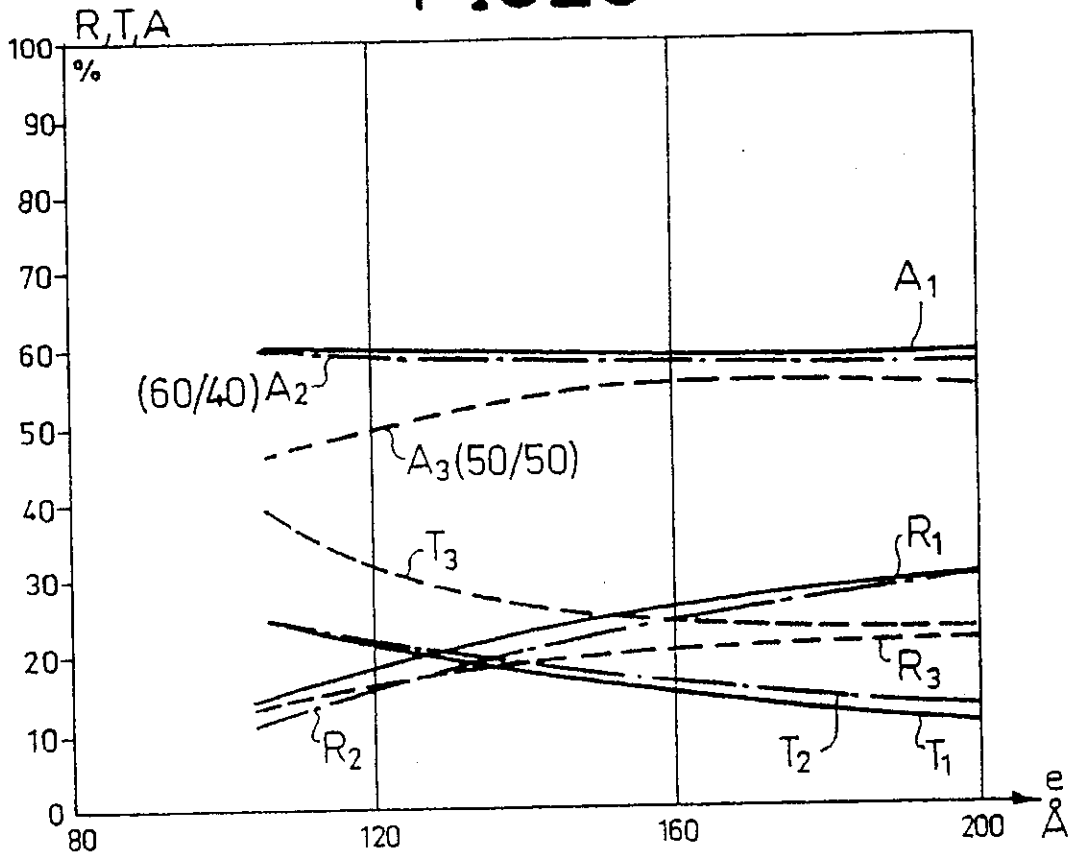
FIG_3



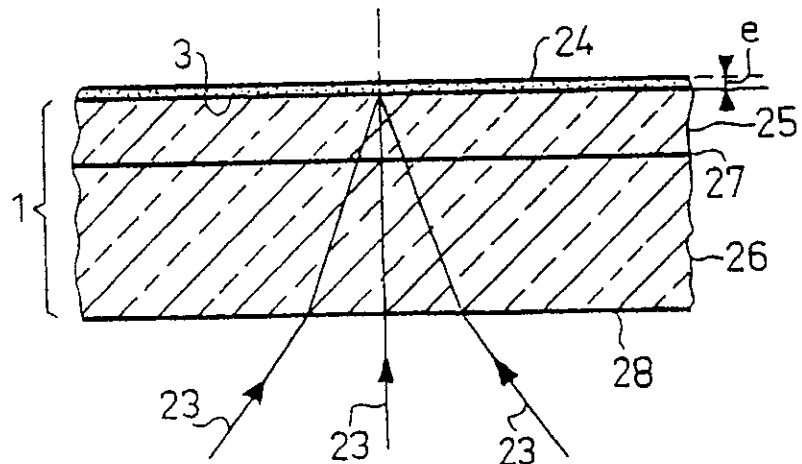
FIG_4



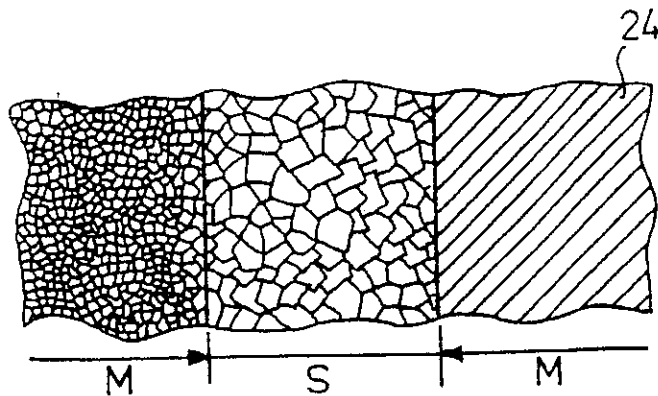
FIG_5



FIG_6



FIG_7



GREAT BRITAIN)
ENGLAND)
LONDON)

IN THE MATTER OF an Application
for a Hong Kong Registration
Patent

I, Wolfgang Gerson BARB, B.Sc., Ph.D., F.P.R.I., F.I.L.,
do hereby certify:

THAT I am a Technical Translator to Randall Woolcott Services
plc of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross,
Buckinghamshire, England and known as such to the undersigned
Notary Public;

THAT I have a competent knowledge of the French and English
languages;

AND THAT the attached document is a true and correct translation
of the cover page of the European Patent in the name of
THOMSON S.A.

granted under No. 0,172,489

Signed by WOLFGANG GERSON BARB)
This 12th day of February)
1992)



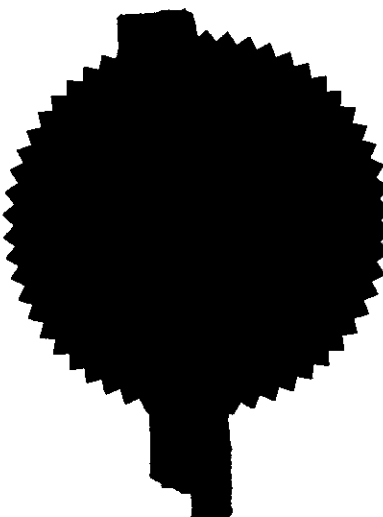
WOLFGANG GERSON BARB

I hereby certify the authenticity of the above signature of
WOLFGANG GERSON BARB whose identity I attest.

London, the 12th day of February 1992



NOTARY PUBLIC OF LONDON ENGLAND



19 European Patent Office
European Patent Office
European Patent Office

11 Publication No.: 0 172 489 B1

12 EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

45 Date of publication of the
patent specification:
13.03.91

51 Int. Cl.⁵: G11B 7/26, C23C 14/14,
C23C 14/34, C23C 14/35

21 Application No.: 85109866.5

22 Filing date: 06.08.85

54 Metallic layer for a thermo-optically writable information carrier and process for making it.

30 Priority:
09.08.84 FR 8412602

"Handbook of Thin Film Technology"
by Leon I. Maissel and Reinhard
Glang, 1970, McGraw-Hill Book compa-
ny, pages 4-8, 4-9, and 4-18

43 Date of publication of the
application:
26.02.86 Patent Journal 86/09

73 Patent proprietor: THOMSON S.A.
173, bld Haussmann
F-75008 Paris(FR)

45 Publication of the notice
of the patent grant:
13.03.91 Patent Journal 91/11

72 Inventor: Alain Benhamou
152, rue E. Dolet
F-94140 Alfortville(FR)

84 Designated contracting States:
DE GB IT NL SE

56 Cited documents:
EP-A- 0 083 396
EP-A- 0 090 461
GB-A- 2 102 027

74 Representative:
Albert Grynwald et al
THOMSON-CSF SCPI
F-92045 PARIS LA DEFENSE
CEDEX 67(FR)

PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 3, No.
143 (E-154), 27 November 1979, page 44 E
154; & JP - A - 54 121 154 (SHARP K.K.)
20-09-1979

METAL FINISHING, July 1976, pages 46-51,
Hackensack, US; J.A. THORNTON et al.:
"Sputter deposition onto plastics"

METAL FINISHING, August 1976, pages 32-40,
Hackensack, US; J.A. THORNTON: "Sputter
deposition onto plastics"

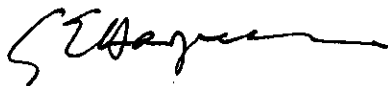
Note: Within nine months from the publication of the notice of the grant of the European patent in the European Patent Journal, any person may lodge opposition to the granted European patent at the European Patent Office. The opposition shall be filed in writing and the grounds thereof shall be stated. It shall be deemed to have been filed only when the opposition fee has been paid. (Art. 99 (1) of the European Patent Convention).

IN THE MATTER OF European Patent
Application No. 85109866.5
European Patent No. 0172489 ✓
in the name of THOMSON S.A.

DECLARATION

I, Gillian Elizabeth HARGREAVES, a Member of the Institute of Translation and Interpreting and an Associate of the Institute of Linguists, of 12 Elm Avenue, Eastcote, Ruislip, Middlesex HA4 8PD, do hereby declare that I am conversant with the English and French languages and am a competent translator thereof. I further declare that to the best of my knowledge and belief the following translation of the text of the description of the above application, as accepted for grant, is a true and faithful rendering of the French, carried out to the best of my ability as a professional translator.

Signed this 7th day of February 1991.



The present invention relates to the thermo-optical recording of information. This recording technique is based on making use of a heat-sensitive structure with a reference surface within whose area are produced localised modifications of its optical characteristics. These modifications are optically readable and are the result of the interaction produced by a focussed laser beam which explores the reference surface and whose intensity is modulated in accordance with the information to be transcribed.

The thermo-optical recording technique offers the advantage of not needing any subsequent insolation treatment of the photosensitive surface, so that the heat-sensitive structure can be protected after manufacture by an envelope permeable to write and read radiation.

Moreover, the fact that reading can take place immediately after writing of the data makes it easy to exploit such an information carrier as a bulk memory with high information density.

Thermo-optical recording is based on the conversion into heat of as great a fraction as possible of incident radiated energy.

This assumes that one of the elements of the heat-sensitive structure is capable, under a very low thickness, of absorbing incident radiation. The heat given off by the impact of the optical beam is intended to produce the desired modification in optical characteristics by making use of the increase in temperature associated with the giving off of heat. For reasons of efficiency and resolution, the transitory heating must be confined to the immediate proximity of the centre of the impact zone of the writing beam. When the increase in temperature at the centre reaches a predetermined threshold value, it initiates the thermal phase proper of the writing process which can set off a phenomenon of ablation, coalescence, deformation or change in texture. In this way it becomes possible to optically differentiate the zones of the heat-sensitive structure where the thermal phenomenon has developed from those which have retained their original appearance.

The present invention concerns most particularly the deposition of a continuous metallic film, a few tens to a few hundreds of angstrom units thick, this layer constituting, in a heat sensitive structure, the collecting element for incident radiation where the emission of heat is located; it being possible to change the latter's form or texture because of its own transitory heating and/or the heating which it communicates to a subjacent element with which it cooperates. Typically, the optically absorbent metallic film can belong to a heat-sensitive structure comprising the formation of surface irregularities such as craters or bubbles, but also to structures with a practically smooth appearance, but where optical readability arises from an optically discernible change in texture.

Patent application FR-A-2474222 filed in France on 23 January 1980 under the number 80/01423 in the name of THOMSON-CSF, entitled "A PROCESS FOR THE THERMO-OPTICAL WRITING OF INFORMATION AND AN INFORMATION CARRIER INTENDED FOR THE IMPLEMENTATION OF THIS PROCESS" described a process of thermo-optical writing which consists of provoking, between an optically absorbent metallic layer and an organic sub-layer with low thermal diffusivity, a localised loss of adhesion at the point of impact of a writing beam. This loss of adhesion is associated with the emission of gas which, by expansion, produces deformation without rupturing the metallic layer. Patent application FR-A-2368779 filed in France on 22 October 1976 under the number 76 31 867 in the name of Thomson Brandt, entitled "AN INFORMATION CARRIER INTENDED FOR THE RECORDING OF INFORMATION AND A PROCESS FOR RECORDING INFORMATION ON SUCH A CARRIER" had described a structure with a similar double layer, but where the emission of gas could lead to the rupture of the metallic layer. Both these documents suggest making the deposition of the metallic layer by the Joule effect, that is, by evaporating metals such as gold and chromium in a high vacuum. American patent 4.414.273 suggests producing a heat-sensitive information carrier comprising a heat-sensitive metallic layer. It suggests a large number of metals which can be combined, including gold and chromium, and it refers to several deposition techniques with thicknesses of the order of

300 to 1500 x 10⁻¹⁰ m (300 to 1500 angstrom units). Sputtering and deposition in the vapour phase are mentioned in this document.

Since the aim of thermo-optically insulating an information carrier is to utilise the impact of a radiation beam to address a heat-sensitive zone, it is still necessary for the change in form or texture to produce a durable trace on the reference surface explored by the beam and for this trace to be as clear and fine as possible. The role of the metallic layer is therefore to absorb the radiation, to prevent heat spreading over the surface and, when the change in form or texture becomes apparent, to participate in the development of an imprint ensuring that accurate reading is possible in the short term, but also the long term.

In the knowledge that the thickness of a thin metallic layer is significant for fixing its absorbent properties and thermal diffusivity, it is important to determine the composition and technique of deposition that offers the best latitude of exposure, without losing sight of the sensitivity required, the manufacturing yield and the long-term stability of the heat-sensitive structure. In practice, for thicknesses of up to 300 x 10⁻¹⁰ m (300 angstrom units), efforts are made to obtain a high absorbing power together with low thermal diffusivity. Since it is tricky to measure thermal diffusivity, it may be deduced from other physical sizes which are specific mass and thermal conductivity. To characterise a metallic deposition in terms of thermal conductivity, qualitative use may be made of the knowledge of electric conductivity, since these two sizes are correlated and the second is easier to measure.

The technique of evaporation in a vacuum of a composition based on a precious metal and a metallic adjuvant to form a metallic film on the surface of an organic material was suggested in patent application FR-A-2474222, no. 80/01423, as constituting an appropriate element of structure for thermo-optical writing. The

gold cited as an example means that qualities of resistance to oxidation can be obtained.

The alloy $\text{Cr}_{20}\text{Au}_{80}$ (by weight) has made it possible to obtain, with thicknesses of 40 to 100 $\times 10^{-10}$ m (40 to 100 angstrom units), a high optical absorbing power and very appreciable qualities of hardness and ductility for engraving bubbles with an incident laser power of only 8 milliwatts. Evaporation in a vacuum does however present disadvantages.

Indeed, the crucible in which the metallic constituents are heated is governed by GIBBS phase rule such that the composition of the deposition has little relation to the contents of the crucible. Another disadvantage is linked with the kinetics of the metallic particles when approaching the base of the layer which means that sites occupied by the first particles adhering to the base have a tendency to capture the next particles, preventing them from giving rise to several nucleation points.

The result is a deposition in the form of crystalline aggregates with a relatively coarse texture which generally leads to a relatively low elastic limit. Moreover, deposition by evaporation in a vacuum tends to favour the existence of adjacent oxidised areas whose thickness is not negligible in relation to the overall thickness of the film deposited.

With a view to palliating these disadvantages, the invention provides for depositing on a carrier a film whose initial metallic constituents are arranged on a target. This target, placed facing the carrier, is subjected to intense ionic bombardment capable of conferring enough energy to the metallic atoms extracted from this target to develop a polycrystalline aggregate on the surface of the support, whose texture is noticeably finer than that produced by a deposition by evaporation in a high vacuum. This deposition by cathodic sputtering takes place under reduced pressure inside a vacuum chamber containing a rare gas. Magnetic means for confining the bombardment of the target are provided to allow collection of atoms as near as possible to the

target and thus favour the multiplication of nucleation sites, which limits the growth of grains.

Such a deposition technique by cathodic sputtering with magnetic confinement means is already known from the work entitled "Handbook of thin film technology" Leon I. MAISSEL and Reinhard GLANG, 1970, McGraw Hill Book Company, pages 4-8, 4-9, 4-18 and 4-40.

The subject-matter of the invention is a process for making a thermo-optically writable information carrier of the type comprising a heat-sensitive structure suitable for the storage and optical reading of information, said structure being provided with a thin metallic layer which, by collecting the incident write radiation, produces transitory localised heating which, above a temperature threshold, creates a change in the optical characteristics of said heat-sensitive structure, said process comprising for this purpose the deposition of a polycrystalline aggregate in the form of a thin film which completely covers a reception surface of said structure, this deposition originating from an incident flow of particles of precious metal and a transition metal.

According to a first aspect of the invention, this process is characterised in that the metallic particles are extracted from a chromium target and a gold target exposed to bombardment by other particles confined by a magnetic field, which originate from electric discharge with a voltage of the order of 200 volts in argon under reduced pressure of the order of 10^{-3} torr (1 torr = 1.3 hPa) and in that the distance from the target to the reception surface is of the order of 18 to 20 cm, the reception surface collecting the metallic particles with a residual energy giving rise to an increased density of nucleation sites relative to that of a similar deposition by evaporation in a vacuum.

This process allows the manufacture of a metallic layer for a thermo-optically writable information carrier which is characterised in that this layer forms a polycrystalline aggregate comprising 35% of chromium and the rest of gold, the mean grain size of

which is of the order of 70×10^{-10} m (70 angstrom units), this layer being such that electron diffraction shows the characteristic rings of the face-centred cube structure of gold at low magnification.

According to a second aspect of the invention the aforementioned process is characterised in that the metallic particles are extracted from a chromium target partly masked by gold pellets, this target being exposed to bombardment by other particles confined by a magnetic field, which originate from electric discharge with a voltage of the order of 200 volts in argon under reduced pressure of the order of 10^{-3} torr (1 torr = 1.3 hPa), the distance from the target to the reception surface being of the order of 8 cm, and the reception surface collecting the metallic particles with a residual energy giving rise to an increased density of nucleation sites relative to that of a similar deposition by evaporation in a vacuum.

Such a process makes it possible to manufacture a layer which is characterised in that it forms a polycrystalline aggregate containing about 50 to 70% chromium, the rest being gold, this layer being such that electron diffraction shows diffuse rings, the mean grain size not exceeding 20×10^{-10} m (20 angstrom units).

According to a third aspect of the invention, the process indicated above is characterised in that the metallic particles are extracted from a cylindrical target consisting of chromium, its surface exposed to bombardment being partly covered with gold, this target being exposed to bombardment by other particles confined by a magnetic field aligned to the axis of the cylindrical target which originate from electric discharge with a voltage of the order of 200 volts in a rare gas under reduced pressure of the order of 10^{-3} torr (1 torr = 1.3 hPa), the reception surface, disposed parallel to the axis of the target, being at a distance from the latter of the order of 10 cm and collecting the metallic particles with a residual energy giving rise to an increased density of nucleation sites relative to that of a similar deposition by evaporation in a vacuum.

The invention also has as its subject-matter the information carrier obtained by the aforementioned process.

It will be easier to understand the invention by means of the following description and the attached figures in which:

- Figure 1 shows a cathodic sputtering frame for implementing the manufacturing process according to the invention,
- Figures 2 and 3 show variant embodiments of the frame of Figure 1,
- Figures 4 and 5 are explanatory diagrams relating to thin films according to the invention,
- Figure 6 is a sectional view of an information carrier according to the invention,
- Figure 7 is a plan of a fragment of film which has been subjected to thermo-optical writing.

Figure 1 shows the substrate 1 of an information carrier during the phase of depositing a thin metallic film. The substrate 1 is, for example, a disk permeable to write radiation, which has to receive on its face 3 a thin metallic deposition in order to absorb this radiation and obtain the giving off of heat. For this purpose, the disk 1 is mounted on a rotating support 2 with the reception surface 3 turned towards the base 5 of a cathodic sputtering frame. The cathodic sputtering frame comprises a cover 4 which, together with the base 5, forms a chamber similar to that of a vacuum evaporation frame. To produce the vacuum in the chamber, a connection has been provided with a tap 19 which is connected by a conduit 20 to a vacuum pump. Another connection is provided with a tap 17 which is connected to a gas supply conduit. The base 5 is fitted with a sealed electric bushing 6 of which the insulated lead of the base is connected to the negative pole 8 of an electricity supply 7. The positive pole 9 of the supply is connected to the base 5. Inside the chamber 4, 5 are provided two target supports 11 and 12 situated at a distance D from the surface 3 of the disk 1. Each target support 11 or 12 is carried on insulating carriers 10 resting on the base 5.

Two metal targets 13 and 14 are placed on the target supports 11 and 12 respectively and electrically connected to the insulated lead of the sealed bushing 6. The supply 7 is capable of developing an electric voltage V of a few hundreds of volts to ionise the gas contained in the cathodic sputtering chamber 4, 5. When this ionisation takes place, a current i of the order of one ampere is delivered by the supply 7.

The deposition to be made by cathodic sputtering has to be composed such that it has good qualities of resistance to oxidation. This is why one of the targets 13 or 14 consists of a precious metal such as gold.

The other target is made of a transition metal which serves as an adjuvant. The adjuvant metal is generally more oxidisable than the precious metal chosen. In the rest of the description, the composition of the metallic deposition is made of gold and chromium.

In contrast with the technique of evaporation in a vacuum which requires a very high vacuum and does not use electric discharge to extract the metallic particles, the present invention makes use of the bombardment of a target to extract the neutral atoms of the metals to be deposited, which makes it possible to produce a dosage based on the emitting surface of the targets, a process of geometric dosage which is much more flexible in use than that consisting of evaporating metals from heated crucibles. The electric discharge produced in the chamber 4, 5 follows a pumping operation which lowers the pressure in the frame to a value of the order of $2,7 \times 10^{-3}$ mbar ($2 \cdot 10^{-6}$ torr). During this preliminary operation, the tap 19 is open and the tap 17 is closed. To allow electric discharge with a low supply voltage of the order of 200 volts, the tap 17 is opened in order to introduce argon into the chamber 4, 5 and this supply of rare gas is regulated to reach a pressure of the order of 4×10^{-3} mbar ($3 \cdot 10^{-3}$ torr). Another gas can be added to the rare gas, such as hydrogen which has a substantial reducing effect which is useful for preparing the reception surface 3 to receive the metallic deposition. It

is known that with a high vacuum, the average free path of the evaporated particles can reach several metres. This is not the case for sputtering with a reduced pressure of argon of 10^{-3} mbar (10^{-3} torr), since the average free path of the particles from the target is of the order of 5 cm. Because of the more frequent collision of the metallic particles extracted with the gaseous atoms present between the targets 13 and 14 and the disk 1, a distance D of the order of 18 to 20 cm is adopted, which makes available particles whose residual kinetic energy means that a great density of nucleation sites can be ensured. In the case of evaporation in a vacuum, the distance D can be much greater since propagation takes place in a very rarefied atmosphere, but the energy on the approach to the substrate is too low to give rise to definite impacts as soon as the first nucleation sites are formed. The arriving particles come and replenish these sites without creating further ones, such that the deposition takes the form of a polycrystalline aggregate with a relatively coarse texture.

In order to ensure a good extraction yield and to limit the extent of the zone where the charged particles serving to bombard the targets 13 and 14 are situated, the invention provides that each target support 11, 12 is fitted with permanent magnets arranged so as to force the electrons bouncing off the target to return to it. This movement with an arc-shaped trajectory is illustrated in Figure 1 above the target 13. The neutral particles extracted 15 and 16 escape from this confinement by the magnetic field, but have sufficient kinetic energy to overcome the collisions they cannot fail to have with the filling gas. Confinement by a magnetic field favours the targets and the reception surface 3 of the disk being brought together without raising the latter to an exaggerated heat. The rotation of the disk 1 during the deposition of a metallic film contributes to the homogeneity of deposition and makes it possible to reduce the collection of heat. Deposition under a thickness e of 150×10^{-10} m (150 angstrom units) requires sputtering of gold and chromium for two minutes, which is perfectly satisfactory from the point of view of economy in an industrial manufacturing process.

By providing a waiting chamber for the disks, a good manufacturing yield can be achieved for deposited thicknesses of up to 200×10^{-10} m (200 angstrom units) and more. Examination under an electron microscope, at very great magnification, shows that a layer deposited with the frame of Figure 1, with a percentage of chromium of 35% by weight, has the appearance of a polycrystalline aggregate with an average grain size of the order of 70×10^{-10} m (70 angstrom units). The technique of electron diffraction makes it possible to discern the characteristic rings of the face-centred cubic structure of gold at a low magnification.

The crystal lattice of gold is slightly compressed by the presence of chromium in an interstitial solid solution.

A polycrystalline aggregate with superfine texture can be obtained by modifying the frame of Figure 1.

This variant is illustrated in Figure 2 where it can be seen that the distance from target to disk has been reduced by half. A chromium target 13 has been used whose surface subjected to bombardment has been partly masked by gold pellets 14. Thanks to this more compact configuration of the target, it has been possible to reduce the distance D' to 8 cm. Even at magnifications of the order of 300,000 to 500,000, with concentrations of chromium of 50 to 70%, a deposition texture can be observed where the grain boundary is not easy to situate, but which nevertheless allows their size to be put at something under 20 angstrom units. The electron diffraction figures show diffuse rings. For a sputtered composition with 60% chromium, a superfine texture can be observed with grains whose size is estimated at under 15 angstrom units.

Another variant frame illustrated in Figure 3 has given deposition results similar to those obtained with the arrangement in Figure 2. The use of a target 13 constituted by a chromium cylinder having gold strips 14 means that confinement can be produced with a magnetic field H aligned to the axis of the cylindrical cathode 13, 14.

This magnetic field is created outside the frame by an electromagnet whose winding 21 can be seen in Figure 3.

The reception surface 3 of the disk 1 is arranged parallel to axis of the cathode. The arc-shaped trajectory 22 illustrates the movement of the charged particles within the field H and the arrows pointing towards the disk 1 represent the movement of the metallic particles 15 and 16 of gold and chromium. This arrangement is conducive to deposition with masking which has a radial deposition zone producing a homogeneous film by rotation of the disk around the axis of the support 2. With a distance D' of the order of 10 cm, it is possible to produce a layer of 150×10^{-10} m (150 angstrom units) in twenty minutes when a delimiting mask is provided between the cathode and the surface 3 of the disk 1. It may be noted that the distance between the target and the collecting surface is substantially two times less by adopting the arrangements of Figures 2 and 3 compared with that adopted in the frame of Figure 1. This difference has an effect on the grain size which can partly be justified by the influence on the temperature of the substrate which plays a role in the nucleation and growth of thin films.

The depositions obtained by means of the cathodic sputtering frames which have just been described have been studied as concerns electric and optical properties. The depositions were made on glass and measurements of reflectivity R made with a beam passing through the substrate to reach the deposition. It is important to determine the electric resistance in ohms per square in order to assess the thermal resistivity of the films deposited.

The measurement results for a deposition of thickness $e = 150 \times 10^{-10}$ m (150 angstrom units) are set out in the diagram in Figure 4. The abscissa shows the composition by weight, a first number giving the percentage of gold and a second number the percentage of chromium, increasing from left to right. The solid line curves represent as a percentage the reflective power R_1 and the transmission power T_1 for a deposition made in the frame of

Figure 1. The reference curve r_1 indicates the resistance in ohms per square of this deposition. The optical measurements are made at the wavelength $\lambda = 632.8$ nm with an insufficient power to engender a change in optical characteristics.

The broken line curves referenced R_2 , T_2 and r_2 relate to a deposition of the same thickness made with the frame illustrated in Figure 2. No curves have been shown corresponding to a deposition made with the frame illustrated in Figure 3, since oxidation is not negligible when the deposition period changes from 2 to 20 minutes.

It can be seen from Figure 4 that directly above a 90/10 composition, that is, with more than 10% by weight of chromium, the curves R_1 and T_1 and the curves R_2 and T_2 oscillate little and are more or less symmetrical in relation to a horizontal line passing through the ordinate 20%. This result is quite remarkable, since it signifies that the absorbed fraction of incident optical radiation is 60% whatever the percentage of chromium between 10 and 100%. Another remarkable result concerns the curves r_1 and r_2 which peak at around the 60/40 composition. The resistance per square of the sputtered layers is perfectly reproducible since these layers benefit from good continuity and, for applications in the field of thermo-optical writing of data, the curves giving this resistance mean that very low thermal diffusivity can be expected which, coupled with high and constant absorbing power, means that an effective writing process can be envisaged, with little sensitivity to composition and well localised at the point of impact of the writing beam. At its peak, the $Au_{60}Cr_{40}$ composition is practically one order of magnitude higher than alloys of analogous composition.

To supplement the results in Figure 4, Figure 5 shows a diagram giving the performance of the optical parameters R , T and A as a function of the thickness e of the deposition.

The absorbing power A is given by the formula:

$$A = 100 - R - T$$

where R and T are the reflective and transmission powers in percentages.

The indices 1 and 2 relate to depositions with a 60/40 composition made with frames of Figures 1 and 2. The index 3 relates to a deposition with 50/50 composition made by evaporation in a vacuum.

It can be seen that the films obtained by cathodic sputtering are noted by an absorbing power A_1 or A_2 greater than the absorbing power A_3 of the evaporated deposition. It can also be observed that between 100×10^{-10} m (100 angstrom units) and 200×10^{-10} m (200 angstrom units), the absorbing power of the sputtered films is remarkably independent of the thickness e chosen. This signifies that the thickness parameter is not critical as concerns the opto-thermal yield of the film and that it makes it possible, in particular, to choose the reflective power between 15 and 30%, or between 10 and 30% with a superfine texture.

The explanation of these surprising results seems to be linked with the texture of the polycrystalline aggregates and/or the oxygen content, but it seems clear that reducing the distance separating the target from the reception surface (broken line curves in Figure 4) distinctly improves the efficiency and manufacturing latitude of depositions that can be used to produce heat-sensitive structures. When the deposition is carried out with a mixture of a rare gas and hydrogen as the filling gas, a diminution of reflectivity has been observed in the depositions. It is known in any case that hydrogen tends to become lodged in the joints of grains and that it is an efficient chemical reducer.

Figure 6 is a sectional view of a heat-sensitive structure using a deposited layer 24 according to the close cathodic sputtering process. One can start from a glass substrate 26, on the surface 27 of which a transparent sub-layer 25 is deposited the upper surface 3 of which has the role of a reception surface for the layer 24. The surface 3 can reproduce a pre-engraving relief.

Information can be written through the substrate 26 and the sub-layer 25 with a focussed optical beam 23 which penetrates the surface 28 of the substrate. This structure enables writing by ablation, but detachment can also be produced by localised degradation of the sub-layer 25 without breaking the metallic layer 3.

By subjecting depositions made by cathodic sputtering to thermo-optical writing, a change in the texture of the polycrystalline aggregate has been observed by examination under an electron microscope. Figure 7 shows the electron image of a minuscule fragment of sputtered layer 24 seen from the front, with a central zone S which has been subjected to transitory heating by irradiation with a laser beam. The neighbouring zones M have preserved the superfine texture which has been shown in detail on the left of Figure 7. On the other hand, it may be noted that the central irradiated zone S has a much coarser grain texture. This phenomenon, which is reminiscent of annealing apart from the fact that it is ultra-rapid, constitutes on its own a thermo-optical writing method, since the optical characteristics are modified by this change in texture. The fact of having a section with a coarser texture between the two sections with finer texture also represents pre-engraving since the elastic limit of the metallic deposition is influenced by the grain size. By re-exposure, this pre-engraving which serves as a guide for an optical writing beam will make it possible to write data either in the section S, or else in the adjacent sections M.

By studying the diffraction produced by the polycrystalline aggregates obtained by the close cathodic sputtering of a metallic composition of gold and chromium it has been possible to characterise the mesh parameters of the depositions.

For concentrations by weight of chromium of less than 50%, it is the gold lattice that is observed with the chromium atom in an interstitial solid solution, which compresses the gold lattice. With chromium concentrations in the range 50 to 60% (a concentration of 50% by weight of chromium is equal to an atomic concentration of 78%), the situation tends to be inverted and beyond

this range it is observed that the cube lattice of chromium is dilated by gold atoms in an interstitial solid solution. In the knowledge that the solubility limit by volume of chromium atoms in gold is close to 20%, thin films with a high gold content can be supersaturated with chromium up to a concentration of 40% chromium where this transition with a low atomic radius plays the role of a solute while compressing the crystalline mesh of the substrate. The extremes of the curves in Figure 4 seem linked to the inversion of the crystallographic structure which passes from the face-centred cube structure of gold to the cube structure of chromium beyond a concentration of chromium by weight equal to 40% (this concentration by weight equals an atomic concentration of 75%).

Furthermore, beyond a concentration of 15% chromium which is close to the limit of solubility by volume of chromium in gold, the evolution of optical properties is not noticeable compared to that of electrical properties. The optical parameters of the layer seem to be much more closely linked to chromium, in a broad composition range. Measurements of the optical absorbing power and the optical transmission power for range of wavelengths from 400 nm to 1200 nm confirm a general tendency towards the optical response of chromium, this being true for chromium contents by weight from 50% to 100%.

Of course, the invention is not limited to the case of a deposition on glass. The reception surface can be that of any inorganic or organic base material and can in particular be that of a sub-layer which improves the content or continuity of the deposition.

CLAIMS

1. A process for making a thermo-optically writable information carrier of the type comprising a heat-sensitive structure suitable for the storage and optical reading of information, said structure being provided with a thin metallic layer (24) which, by collecting the incident write radiation, produces transitory localised heating which, above a temperature threshold, creates a change in the optical characteristics of said heat-sensitive structure, said process comprising for this purpose the deposition of a polycrystalline aggregate in the form of a thin film (24) which completely covers a reception surface (3) of said structure, this deposition originating from an incident flow of particles (15, 16) of precious metal and a transition metal, characterised in that, to obtain a predetermined metallic composition, said metallic particles (15, 16) are extracted from a chromium target (13) and a gold target (14) exposed to bombardment by other particles confined by a magnetic field (H), which originate from electric discharge with a voltage of the order of 200 volts in argon under reduced pressure of the order of 10^{-3} torr (1 torr = 1.3 hPa) and in that the distance (D) from the target to the reception surface is of the order of 18 to 20 cm, the reception surface (3) collecting the metallic particles (15, 16) with a residual energy giving rise to an increased density of nucleation sites relative to that of a similar deposition by evaporation in a vacuum.
2. A process for making a thermo-optically writable information carrier of the type comprising a heat-sensitive structure suitable for the storage and optical reading of information, said structure being provided with a thin metallic layer (24) which, by collecting the incident write radiation, produces transitory localised heating which, above a temperature threshold, creates a change in the optical characteristics of said heat-sensitive structure, said process comprising for this purpose the deposition of a polycrystalline aggregate in the form of a thin film (24) which completely covers a recep-

tion surface (3) of said structure, this deposition originating from an incident flow of particles (15, 16) of precious metal and a transition metal, characterised in that, to obtain a predetermined metallic composition, said metallic particles (15, 16) are extracted from a chromium target (13) partly masked by gold pellets, this target being exposed to bombardment by other particles confined by a magnetic field (H), which originate from electric discharge with a voltage of the order of 200 volts in argon under reduced pressure of the order of 10^{-3} torr (1 torr = 1.3 hPa), the distance (D') from the target to the reception surface being of the order of 8 cm, and the reception surface collecting the metallic particles with a residual energy giving rise to an increased density of nucleation sites relative to that of a similar deposition by evaporation in a vacuum.

3. A process for making a thermo-optically writable information carrier of the type comprising a heat-sensitive structure suitable for the storage and optical reading of information, said structure being provided with a thin metallic layer (24) which, by collecting the incident write radiation, produces transitory localised heating which, above a temperature threshold, creates a change in the optical characteristics of said heat-sensitive structure, said process comprising for this purpose the deposition of a polycrystalline aggregate in the form of a thin film (24) which completely covers a reception surface (3) of said structure, this deposition originating from an incident flow of particles (15, 16) of precious metal and a transition metal, characterised in that, to obtain a predetermined metallic composition, said metallic particles (15, 16) are extracted from a cylindrical target (13) consisting of chromium, its surface exposed to bombardment being partly covered with gold, this target being exposed to bombardment by other particles confined by a magnetic field (H) aligned to the axis of the cylindrical target which originate from electric discharge with a voltage of the order of 200 volts in a rare gas under reduced pressure of the order of 10^{-3} torr (1 torr = 1.3 hPa), the

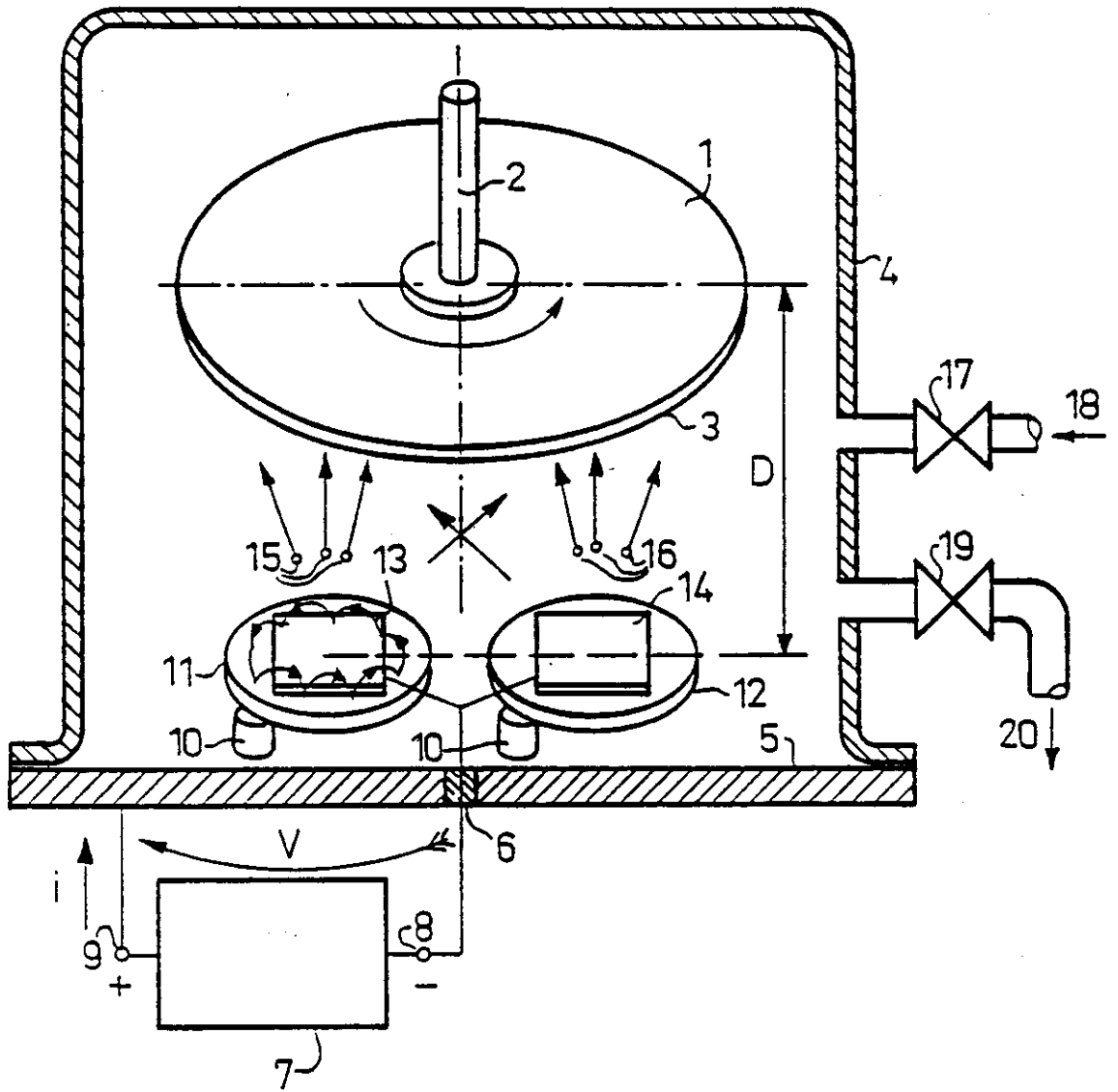
reception surface, disposed parallel to the axis of the target, being at a distance from the latter of the order of 10 cm and collecting the metallic particles (15, 16) with a residual energy giving rise to an increased density of nucleation sites relative to that of a similar deposition by evaporation in a vacuum.

4. A metallic layer for a thermo-optically writable information carrier, this layer being thin and intended to collect incident write radiation which produces transitory localised heating which, above a temperature threshold, creates a change in optical characteristics, this layer having the form of a deposition of polycrystalline aggregate in the form of a thin film (24) which completely covers a reception surface (3) and being made of a precious metal and a transition metal, characterised in that the content by weight of chromium exceeds the limit of solubility by volume in gold.
5. A metallic layer for a thermo-optically writable information carrier, this layer being thin and intended to collect incident write radiation which produces transitory localised heating which, above a temperature threshold, creates a change in optical characteristics, this layer having the form of a deposition of a polycrystalline aggregate in the form of a thin film (24) which completely covers a reception surface (3) and being made of a precious metal and a transition metal, characterised in that this layer forms a polycrystalline aggregate comprising 35% of chromium and the rest of gold, the mean grain size of which is of the order of 70×10^{-10} m (70 angstrom units), this layer being such that electron diffraction shows the characteristic rings of the face-centred cubic structure of gold at a low magnification.
6. A metallic layer for a thermo-optically writable information carrier, this layer being thin and intended to collect incident write radiation which produces transitory localised heating which, above a temperature threshold, creates a change in optical characteristics, this layer having the form of a

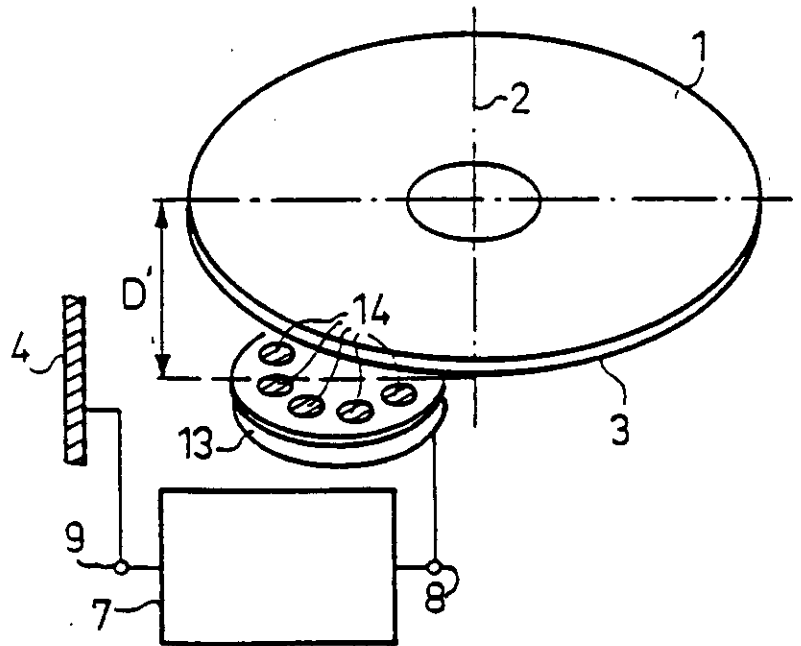
deposition of a polycrystalline aggregate in the form of a thin film (24) which completely covers a reception surface (3) and being made of a precious metal and a transition metal, characterised in that this layer forms a polycrystalline aggregate containing about 50 to 70% chromium, the rest being gold, and this layer is such that electron diffraction shows diffuse rings, the mean grain size not exceeding 20×10^{-10} m (20 angstrom units).

7. A layer according to any of Claims 4 to 6, characterised in that its overall thickness is between 100 and 300×10^{-10} m (100 and 300 angstrom units).
8. A metallic layer according to any of Claims 4 to 7, characterised in that the chromium is in a solid solution in the gold.
9. A metallic layer according to any of Claims 4 to 7, characterised in that the gold is in a solid solution in the chromium.
10. A metallic layer according to any of Claims 4 to 9, characterised in that its grain texture is differentiated in its extent by pre-engraving heat treatment.

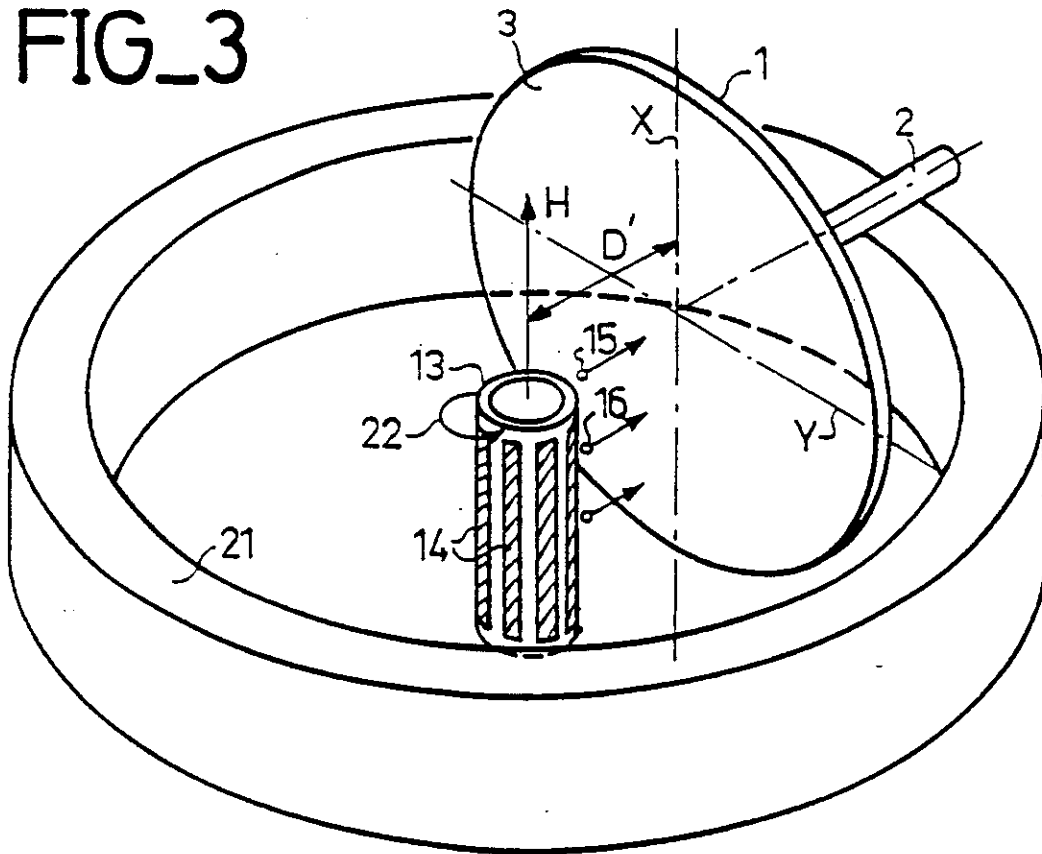
1/3
FIG_1



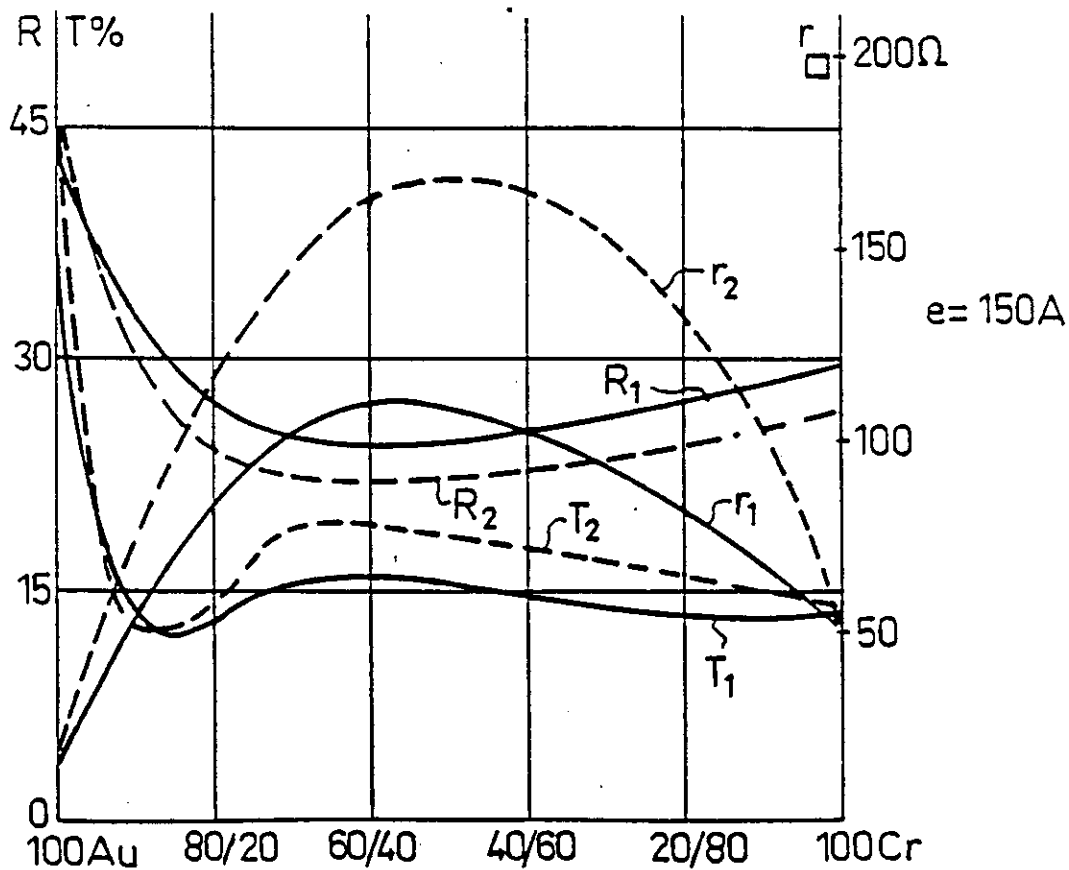
FIG_2



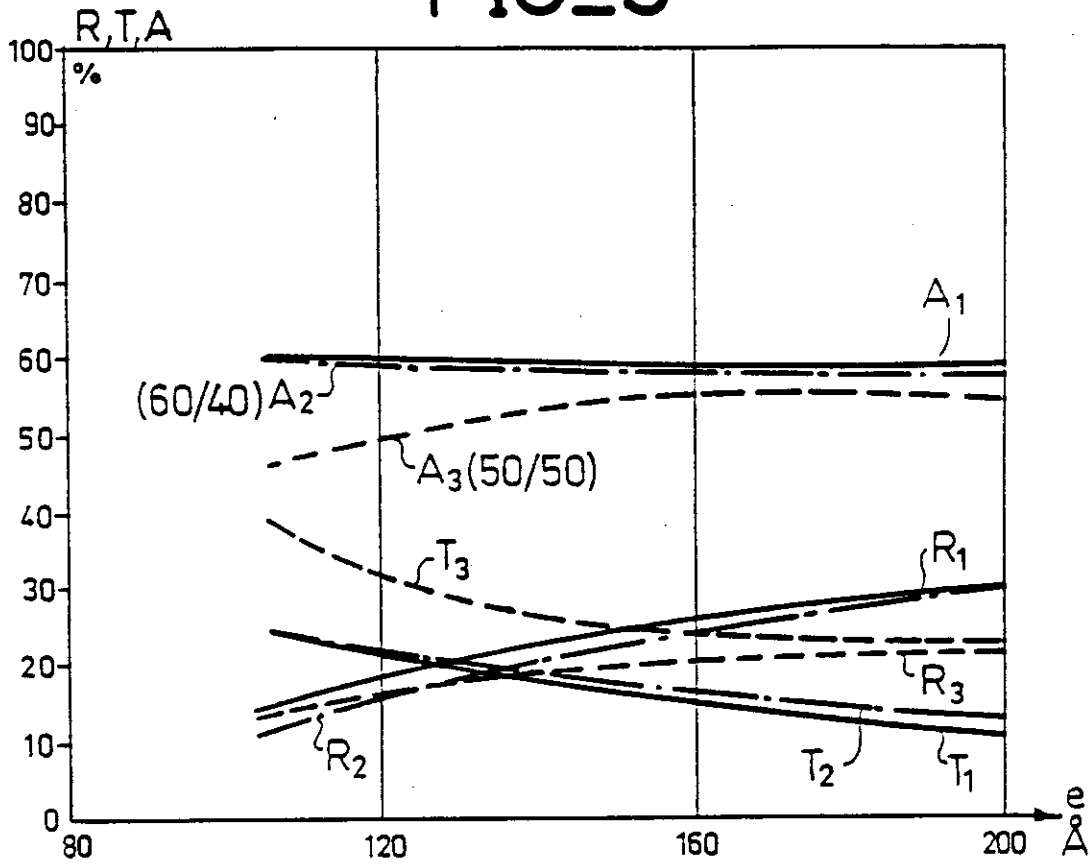
FIG_3



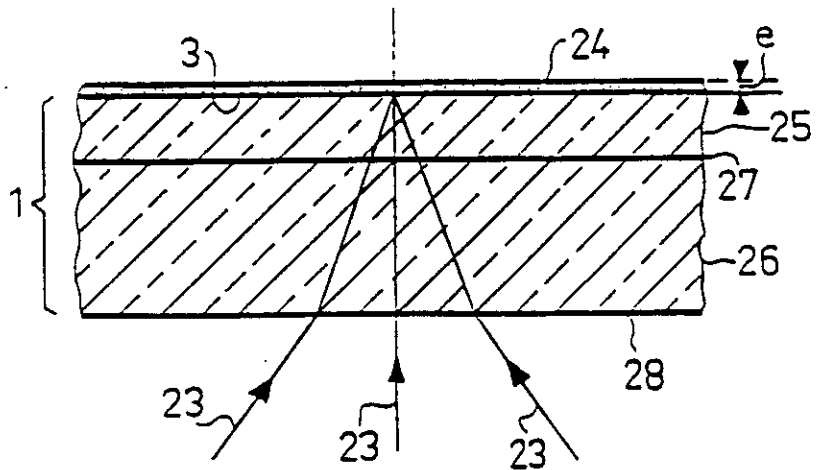
FIG_4



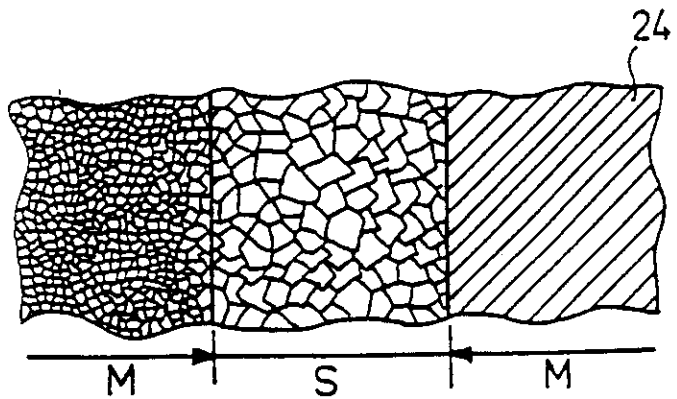
3/3
FIG_5



FIG_6



FIG_7



REGISTER ENTRY FOR EP0172489 ✓

European Application No EP85109866.5 filing date 06.08.1985 ✓

Application in French

The Patent Office

Priority claimed:

09.08.1984 in France - doc: 8412602

Cardiff Road

Newport

Gwent NP9 1RH

Designated States DE GB IT NL SE

Switchboard

0633-814000

Title METALLIC LAYER FOR A THERMO-OPTICALLY WRITABLE INFORMATION CARRIER AND
PROCESS FOR MAKING IT

Applicant/Proprietor

THOMSON S.A. ✓173, bld Haussmann, F-75008 Paris, France

[ADP No. 50408624001]

Inventor

ALAIN BENHAMOU, 152, rue E. Dolet, F-94140 Alfortville, France

[ADP No. 53889028001]

Classified to

C7F

G11B C23C

Address for Service

BARON & WARREN, 18 South End, Kensington, London, W8 5BU, United Kingdom

[ADP No. 00000281001]

EPO Representative

ALBERT GRYNWALD, THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine, F-75008 Paris,
France

[ADP No. 50633031001]

Publication No EP0172489 dated 26.02.1986 and granted by EPO 13.03.1991.

Publication in French

Examination requested 06.08.1985

Patent Granted with effect from 13.03.1991 (Section 25(1)) with title METALLIC
LAYER FOR A THERMO-OPTICALLY WRITABLE INFORMATION CARRIER AND PROCESS FOR
MAKING IT.. Translation filed 13.02.1991

06.12.1990 BARON & WARREN, 18 South End, Kensington, London, W8 5BU, United
Kingdom

[ADP No. 00000281001]

registered as address for service

Entry Type 8.11 Staff ID. CA1 Auth ID. AA

12.02.1991 FILE RAISED.

Entry Type 10.1 Staff ID. N01 Auth ID. AA

**** END OF REGISTER ENTRY ****

OASO-01
FG

OPTICS - PATENTS

12/11/91 16:47:16
PAGE: 1

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER	EP0172489
PROPRIETOR(S)	
THOMSON S.A., 173, bld Haussmann, F-75008 Paris, France	
DATE FILED	06.08.1985
DATE GRANTED	13.03.1991
DATE NEXT RENEWAL DUE	06.08.1992
DATE NOT IN FORCE	
DATE OF LAST RENEWAL	22.07.1991
YEAR OF LAST RENEWAL	07
STATUS	PATENT IN FORCE