

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4079068号
(P4079068)

(45) 発行日 平成20年4月23日(2008.4.23)

(24) 登録日 平成20年2月15日(2008.2.15)

(51) Int.Cl.

F I

G 1 1 B 7/24 (2006.01)
G 1 1 B 7/244 (2006.01)
G 1 1 B 7/004 (2006.01)

G 1 1 B 7/24 5 0 1 A
G 1 1 B 7/24 5 1 6
G 1 1 B 7/24 5 2 2 E
G 1 1 B 7/24 5 2 2 F
G 1 1 B 7/24 5 2 2 P

請求項の数 11 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-357213 (P2003-357213)
(22) 出願日 平成15年10月17日(2003.10.17)
(65) 公開番号 特開2005-122830 (P2005-122830A)
(43) 公開日 平成17年5月12日(2005.5.12)
審査請求日 平成18年1月12日(2006.1.12)

(73) 特許権者 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(74) 代理人 100100310
弁理士 井上 学
(72) 発明者 小島 恭子
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内
(72) 発明者 寺尾 元康
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

審査官 山下 達也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 情報記録媒体および情報記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、
電圧印加によって着色される第1の導電性高分子層と、
前記第1の導電性高分子層に拡散するイオンを有する電解質層と、
第2の導電性高分子層と、
電圧を印加して前記第1の導電性高分子層を着色させるための電極層と、を有することを特徴とする情報記録媒体。

【請求項2】

請求項1記載の情報記録媒体において、前記電解質層は、前記第1の導電性高分子層と前記第2の導電性高分子層に挟まれていることを特徴とする情報記録媒体。

10

【請求項3】

請求項1記載の情報記録媒体において、前記第2の導電性高分子層は、ポリアニリンを含むことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項4】

請求項1記載の情報記録媒体において、前記第1の導電性高分子層に含まれる導電性高分子が、ポーラロン状態またはバイポーラロン状態となることによって光吸収率が変化する導電性高分子エレクトロクロミック材料であることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項5】

請求項1記載の情報記録媒体において、前記第1の導電性高分子層に情報が記録される

20

ことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項 6】

請求項 2 に記載の情報記録媒体において、前記電解質層が、前記第 1 の導電性高分子層と前記第 2 の導電性高分子層に挟まれている情報記録媒体が一对の電極層に挟まれていることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項 7】

請求項 1 記載の情報記録媒体において、前記第 1 の導電性高分子層と、前記電極層と、前記電解質層と、前記第 2 の導電性高分子層との積層体を複数有することを特徴とする情報記録媒体。

【請求項 8】

電圧印加によって着色される第 1 の導電性高分子層と、
前記第 1 の導電性高分子層に拡散するイオンを有する電解質層と、
第 2 の導電性高分子層と、
電圧を印加して前記第 1 の導電性高分子層を着色させるための電極層とからなる積層膜を、複数有する情報記録媒体を用い、
前記複数の積層膜のうち、少なくとも 1 つの積層膜の前記第 1 の導電性高分子層を着色させ、その後、前記着色させた層を含む領域に光を照射して、情報を記録することを特徴とする情報記録方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の情報記録方法において、情報記録の際に情報層に照射する光の強度が、情報再生の際に情報層に照射する光の強度より大きいことを特徴とする、情報記録方法

【請求項 10】

前記着色させた層の光透過率が、他の積層膜の前記第 1 の導電性高分子層の光透過率よりも小さい状態で記録を行うことを特徴とする請求項 8 記載の情報記録方法。

【請求項 11】

前記情報を記録した後、前記第 1 の導電性高分子層を消色する際に、前記光が照射されることによって、情報が記録された前記第 1 の導電性高分子層の情報記録領域の光透過率は、前記光が照射されていない前記第 1 の導電性高分子層の所定領域の光透過率よりも高く保たれることを特徴とする請求項 8 記載の情報記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光を用いて情報を記録、再生する情報記録媒体、及び情報記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

光ディスクでは、記録媒体（ディスク）を記録再生装置から外せることと、記録媒体が安価であることが大きな特長になっている。従って光ディスク装置では、この特徴を失わずに高速・高密度化するのが望ましい。

【0003】

記録膜に光を照射して情報を記録する原理は種々知られているが、そのうちで膜材料の相変化（相転移、相変態とも呼ばれる）など、熱による原子配列変化を利用するものは多数回書換え可能な情報記録媒体が得られるという長所を持つ。例えば、特開 2001-344807 号に記載されている通り、これら相変化光ディスクの場合の基本構成は基板上に保護層、GeSbTe 系等の記録膜、保護層、反射層という構成からなる。

【0004】

一方、記録膜に電界を印加した状態でレーザ光を照射することによって、相変化記録膜に情報の記録を行う、電界効果型光ディスクが知られている。これは、上下の電極間に GeSbTe 系などの相変化情報層をサンドイッチにした素子構造で使用される。この電界

10

20

30

40

50

効果型光ディスクは、例えば、特開昭63-122032号に記載されている。記録膜に電界がかかることにより、レーザ光照射だけよりも相変化（結晶化）が促進されることを狙ったものである。

【0005】

また、本願発明者らの論文：M.Terao, H.Yamamoto and E. Maruyama : Highly Sensitive Amorphous Optical Memory: supplement to the J. of the Japan Society of Applied Physics Vol.42, pp233-238 には、光伝導体と相変化記録膜を透明電極で挟み、この透明電極で電圧を印加しながら光を照射すると、光照射だけの場合に比べて2桁近く弱いレーザ光で記録できる実験結果が報告されている。

【0006】

【特許文献1】特開2001-344807号

【0007】

【特許文献2】特開昭63-122032号

【非特許文献1】supplement to the J. of the Japan Society of Applied Physics Vol.42, pp233-238

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

光ディスクはディスクを装置に着脱できるのと、記録媒体にプラスチック基板を用いて低価格であるのが特徴であるから、ディスクの外周部の上下振れや偏心は避け難い。上下振れや偏心は回転数を上げると高周波となるので、オートフォーカスやトラッキングの追従が困難となる。従って装置の機械的振動追従の限界を越えて高速化するには、特に影響が出やすい記録時に、記録媒体がトラッキングズレなどに寛容である必要がある。

【0009】

しかし、上記supplement to the J. of the Japan Society of Applied Physics Vol.42の論文の技術、及び、特開昭63-122032号に記載の電界効果型媒体では、ランド部もグループ部もほぼ同じ電圧、同じ光吸収となるため、ランド、グループのどちらか一方だけ記録しやすい状況にはない。従ってトラッキング外れに対する許容度は大きくなく、十分な高速記録を行えない。

【0010】

本発明の目的はこれらの問題点を解決し、層選択に要する時間を短縮し、大容量超高速記録を達成することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の問題点を解決するための本発明の構成を以下に述べる。

【0012】

本発明の情報記録媒体は、図1の断面構造に示すような構成を基本単位とする。基本単位は、導電性高分子エレクトロクロミック材料を含む第1の導電性高分子層1と、第1の導電性高分子層1に隣接して設けられた、電圧印加によって第1の導電性高分子層1へ拡散するイオンを有する電解質層2と、第1の導電性高分子層1の反対側において電解質層2に隣接する第2の導電性高分子層7と、第1の導電性高分子層1と、第2の導電性高分子層7で挟んだ電解質層2のさらに両側を、第1の電極3および第2の電極4によって挟んだ構造を有する。この基本単位のうち、電解質層2を第1の導電性高分子層1と、第2の導電性高分子層7で挟んだ構造を以下情報層と称する。

【0013】

ここで、導電性高分子エレクトロクロミック材料とは、半導体的な導電性を有する高分子であり、かつ、電圧の印加により可逆的に色（吸収スペクトル）が変化する材料である。導電性高分子エレクトロクロミック材料としては、共役二重結合または三重結合でつながった共役系高分子であるポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、およびそれらの誘導体が挙げられる。これらの導電性高分子エレクトロクロミック材

10

20

30

40

50

料の電クロミズムは以下のような原理による。ここで、ポリチオフェンを例として説明する。図2はポリチオフェンの基底状態における電子共鳴構造を表したものであり、アロマティック型構造8とキノイド型構造9の2つの構造が可能である。アロマティック型構造8とキノイド型構造9では、アロマティック型構造8の方がエネルギーが低く、両者はエネルギー的に等価でないため、ポリチオフェンの基底状態は縮退していない。ポリチオフェン以外のポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレンなども、同様に基底状態が縮退していない、非縮退系導電性高分子である。非縮退系導電性高分子の電クロミズムは、以下のようなポーラロン、バイポーラロンによって説明されることが、J. C. StreetらによるPhysical Review B, 第28巻, No. 4, p. 2140-2145に記されている。図3は、ポリチオフェンのドーピングに伴う分子構造の変化を表したものである。ポリチオフェンの中性状態12にアクセプタをドーピングすると、まず1電子酸化13がおこり、1電子酸化状態14となる。ここで、ドーピングに用いるアクセプタとしては、 Br_2 , I_2 , Cl_2 などのハロゲン類、 BF_3 , PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , SO_3 , BF_4 , PF_6 , AsF_6 , SbF_6 などのルイス酸、 HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$, HF , CF_3SO_3H などのプロトン酸、 $FeCl_3$, $MoCl_3$, WCl_5 などの遷移金属ハロゲン化物、テトラシアノエチレン(TCNE)、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)などの有機物質が挙げられる。1電子酸化状態14は、緩和過程15を経て正に荷電したポーラロン状態16となる。ポーラロンとは、理化学辞典第5版(1998年、岩波書店)によれば、結晶中の伝導電子がそのまわりの結晶格子の変形を伴って運動している状態をいう。ここでのポーラロン状態では、“結晶”を“ポリチオフェン分子の中性状態”と置き換え、“結晶格子の変形”を、“1電子酸化によるポリチオフェン分子の部分的なキノイド構造の出現”と考える。ポーラロン状態16のポリチオフェンにさらにアクセプタをドーピングすると、さらに酸化が進み、正の、バイポーラロン状態17となる。一方、ドナードーピングによっても、還元反応18により、負に荷電したポーラロン、バイポーラロンが生成する。ここで、ドーピングに用いるドナーとしては、Li, Na, K, Csのようなアルカリ金属、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムなどの4級アンモニウムイオンが挙げられる。ポーラロンとバイポーラロンはともに、高分子鎖の上を移動するので、電流に寄与する。上記のドーパントのほかに、ポリマードーパントとよばれる高分子電解質を用いることも可能である。たとえば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、スルホン化ポリブタジエンがある。これらの高分子電解質の存在下、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールを重合すると、生成する導電性高分子は用いた高分子電解質とのイオン複合体として得られる。ポリマードーパントの使用により、溶剤に不溶な導電性高分子を可溶化できるなど、加工性の改善に有効である。

【0014】

ポーラロンおよびバイポーラロンと電クロミズムとの関係は、非縮退系導電性高分子の電子状態をバンド構造によって表した、図4によって説明される。ここでは、アクセプタドーピングに伴う電子状態の変化を示す。ドーピングを行っていない中性状態のバンド構造21では、価電子帯22の底のエネルギーと伝導帯23の頂上のエネルギーとの差として、禁制帯幅24と呼ばれる電子のエネルギー25の差が存在し、許容遷移26として、禁制帯幅24に対応したエネルギーの光が吸収される。吸収される光の波長が可視光の波長域にあるときには、着色して見える。ここで、非縮退系導電性高分子の禁制帯幅24は、一般的に無機半導体と同様に、0.1 eVから3 eVである。アクセプタドーピングの結果生成した正のポーラロン状態におけるバンド構造27では、価電子帯22と伝導帯23との間に、バイポーラロン準位 P^+ 28およびバイポーラロン準位 P^- 29の2つのポーラロン準位が生成し、ポーラロン状態における許容遷移30が中性状態における許容遷移26と異なることから、光の吸収特性が変化し、可視光域での変化は色の変化として観測される。さらにドーピングが進んだバイポーラロン状態におけるバンド構造31では、価電子帯22と伝導帯23との間に、新たにバイポーラロン準位 BP^+ 32およびバイポーラロン準位 BP^- 33の2つのバイポーラロン準位が生成し、バイポーラロン状態にお

10

20

30

40

50

る許容遷移 3 4 がさらに変化することから，光吸収特性もさらに変化する。非縮退系導電性高分子のドナードーピングによっても，同様に，ポーラロン準位およびバイポーラロン準位の生成に伴うバンド構造の変化に起因する許容遷移挙動の変化がエレクトロクロミズムとして観測される。

【 0 0 1 5 】

非縮退系導電性高分子のバンド構造は，シリコン系材料に代表される無機半導体のバンド構造とは全く異なるものである。図 5 は，無機半導体結晶における格子定数近傍における電子状態をバンド構造によって表したものであり，図の上の方が電子のエネルギー 4 0 が高いことを示す。伝導帯 4 1 の下端と価電子帯 4 2 の上端の間が禁制帯 4 3 であり，これらのエネルギー差が禁制帯幅 4 4 である。

10

【 0 0 1 6 】

たとえば，シリコンの結晶にV族原子であるP, As, SbをドーピングしたN型半導体では，V族原子の最外殻の1個の電子が伝導帯 4 1 のすぐ下のドナー準位 4 5 に位置する。伝導帯の底 4 6 とドナー準位 4 5 のエネルギー差が小さいため，ドナー準位 4 5 にある電子が伝導帯 4 1 に容易に移って，電子に電界がかかるとプラス電位側に動き，電流が観測される。

【 0 0 1 7 】

一方，シリコンの結晶にIII族原子であるホウ素(B)をドーピングしたP型半導体では，ホウ素原子がシリコン原子と置き換わり，価電子帯 4 2 の少し上のエネルギー準位にアクセプタ準位 4 7 ができる。価電子帯 4 2 に存在する電子は容易にアクセプタ準位に捕われ，価電子帯 4 2 の電子が抜けた跡である正孔が価電子帯 4 2 内を自由に動き，電流として観測される。

20

【 0 0 1 8 】

また，代表的な無機エレクトロクロミック材料で，無機半導体の性質を有する酸化タングステンは，電圧印加による，水素イオンあるいはリチウムイオンのようなアルカリ金属イオンの結晶格子中へのインターカレーションに伴い，無色（または淡黄色）から濃い青色に可逆的に変化する。このような酸化タングステンのエレクトロクロミズムは，6 価のタングステン原子が，部分的に5 価に還元された，混合原子価状態における原子価間遷移吸収によるものであり，図 8 を用いて説明できる。2 4 0 は電子のエネルギーを示す。酸化タングステンの伝導帯はタングステン原子の5 d軌道により構成される。混合原子価状態では，タングステン原子（5 価）のエネルギー準位 2 4 1 からタングステン原子（6 価）のエネルギー準位 2 4 2 への原子価間遷移 2 4 3 が起こり，この遷移が着色をもたらす。酸化モリブデン，酸化イリジウム，二酸化マンガン，酸化ニッケル，プルシアンブルー（2 価と3 価の混合原子価状態の鉄シアノ錯体）などのエレクトロクロミズムも同様の原理による。このように，無機エレクトロクロミック材料のエレクトロクロミズムは，結晶格子内へのイオンのインターカレーションによるので，着色速度，消色速度はともに遅く，着色状態と消色状態との切り替えには1分以上を要する。

30

【 0 0 1 9 】

非縮退系導電性高分子のドーピングに伴うエレクトロクロミック特性を記録に利用するので，ここでは特に，非縮退系導電性高分子を“導電性高分子エレクトロクロミック材料”と称する。

40

【 0 0 2 0 】

ここで，図 1 を用いて，情報層が単層の場合の光記録および再生方法について述べる。導電性高分子エレクトロクロミック材料を含む第1の導電性高分子層 1 は，電解質層 2 を隣接して設け，電解質層 2 に含まれるイオンが，第1の導電性高分子層 1 および電解質層 2 を挟む第1の電極 3 および第2の電極 4 の間に，電源 5 を用いて電圧を印加することによって，情報層 1 中に拡散する。電解質層 2 中のイオンを第1の導電性高分子層 1 へ拡散させることを以下，ドーピングと言う。電圧制御により，第1の導電性高分子層 1 の光吸収特性，すなわち色が可逆的に変化し，記録用の光 6 に対して吸収を有する状態すなわち着色状態と吸収がない状態すなわち消色状態とを任意に選択できる。記録用の光 6 に対して吸収を有する状態では，光 6 を照射すると，照射した領域において，発生した熱による

50

記録，すなわち熱記録が行なわれ，エレクトロクロミック性が減少する。ここでのエレクトロクロミック性の減少とは，もともと着色状態と消色状態の両方をとることができていたのが，着色しなくなることと言う。記録を行なう際に，情報層を着色するべく印加する，一定の電圧印加条件において，記録後の情報層の光透過率（百分率％）から，記録前の着色状態での情報層の光透過率（百分率％）を差し引いた値が20％であること，と定義される。記録のための光6の照射は，逆向きの電解質層2の側から行なっても良い。

【0021】

電解質層2に隣接し，第1の導電性高分子層1と電解質層2を挟んでいる第2の導電性高分子層7の役割は以下のとおりである。第1の導電性高分子層1の着色および消色の効率を増大させ，具体的には着色濃度の増大と，着色・消色に要する時間を短縮する。

10

【0022】

図20を用いてさらに詳細を説明する。図20は，第1の高分子層を着色させるべく電圧を一对の透明電極間に印加している状態を示したものである。図20中で，310は透明電極層，311は第1の導電性高分子層，312は電解質層，313は第2の導電性高分子層，314はリチウムイオン，315はアニオン，316は電子である。電解質層312は電解質として，LiA（AはCl，Br，I，CF₃SO₃，ClO₄のうちから選ばれたもの）の組成式で表されるリチウム塩を含んでいる。定常状態と比較して，図20のように電圧を印加した状態において，たとえば図20（a）の第2の導電性高分子層がない構造では，電解質層312中のリチウムイオン314が第1の導電性高分子層側へ移動するので電解質層312中のリチウムイオン314の濃度が減少する。このような，濃度的に化学平衡から偏った状態では，電圧印加によるイオンの移動は飽和しやすい。一方，右側の，第2の導電性高分子層313を有する構造では，左側の構造の素子と同様に電圧を印加した場合，および電界を反転した場合において，電解質層312中のリチウムイオン314，アニオン315の濃度変化が抑制され，相対的にはイオンの移動が飽和しにくいという特長がある。また，イオンの動きが飽和しにくいということは，リチウムイオンのドーピング，脱ドーピングによる着色，消色の繰り返し特性を改善し，着色繰り返しの耐久性を改善する効果もある。したがって，第2の導電性高分子層313の存在によって第1の導電性高分子層311の着色効率が改善し，応答速度も速くなり，繰り返し特性も改善する。また，第1の導電性高分子層311が着色するべく電圧の印加により，第2の導電性高分子層313が着色する場合には，より着色効率が增加するのでより好ましい。

20

30

【0023】

再び図1を用いて説明する。第1の導電性高分子層1を着色すべく，第1の電極3と第2の電極4の間に電圧を印加したときには，第2の導電性高分子層7は，着色してもしなくても，どちらでもよい。しかし，第1の導電性高分子層1が着色していない時には，第2の導電性高分子層7は必ず着色しない。

【0024】

一度記録した領域では，記録を行っていない領域を着色状態にするような条件下でも，もはや着色しない。即ち，情報を記録した後、その導電性高分子層を消色する際に、光が照射されることによって、情報が記録された第1の導電性高分子層の情報記録領域の光透過率は、光が照射されていない第1の導電性高分子層の所定領域の光透過率よりも高く保たれることになる。従って，記録の再生は，第1の電極3および第2の電極4の間に，電源5を用いて，記録前の第1の導電性高分子層1を着色させたのと同じ条件で電圧印加を行なうと，記録した領域が着色しないので，再生のための光6の透過率，反射率の検出によって行うことができる。ここで，再生は，エレクトロミック性の減少が起こらないような光強度で行なう必要があり，記録に必要な光強度の20%以下である。記録および再生に必要な，第1の電極3および第2の電極4の間の電圧は，第1の電極3の側を正とすると，3Vから5Vである。

40

【0025】

熱によりエレクトロクロミック性が減少する，記録のメカニズムとしては以下の4種類

50

が可能である。

- a. 情報層におけるエレクトロクロミック性を有する導電性高分子の共役部分の切断，二重結合から単結合への変換などにより，ドーピングによるポーラロン状態，バイポーロン状態への変化率が減少するようにする。
- b. 電解質層内での，架橋や重合反応による硬化反応，結晶化反応などにより，局部的に抵抗値が高くなり，情報層への可逆的なドーピングが行なわれにくくなる。
- c. 情報層と，それに隣接する電極層との界面で熱硬化などの化学反応が起こり，抵抗値が高くなる。
- d. 情報層と，それに隣接する電解質層との界面で熱硬化などの化学反応が起こり，抵抗値が高くなる。

以上のaからdのうち，少なくともどれか一つだけが起これば記録が可能であるが，同時に複数が起こると記録の高感度化が可能となる。

【0026】

第1の導電性高分子層1に用いる導電性高分子エレクトロクロミック材料としては，図6に示す，ポリチオフェン51，ポリピロール52，ポリアニリン54，ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)55，ポリ(3,4-エチレンジオキシピロール)56，ポリ(3,4-エチレンジメトキシチオフェン)57，ポリ(3,4-ブチレンジオキシチオフェン)58，ポリ(3,4-ジメチル-3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピン)59，ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)のアルキル化誘導体60などの導電性高分子およびそれらの，ポリスチレンスルホン酸，ポリビニルスルホン酸などとのイオン複合体が使用可能である。ポリチオフェン51，ポリピロール52において，置換基 R_1 がブチル基，ヘキシル基，オクチル基，デシル基，の中から選ばれたもの場合には，有機溶剤に可溶であるので，キャストや回転塗布による情報層の形成に適する。また，上記導電性高分子とポリスチレンスルホン酸のイオン複合体は，水溶性であり，キャストや回転塗布による情報層の形成に適する。情報層の形成は，導電性高分子エレクトロクロミック材料を水または有機溶剤に溶解してキャストや回転塗布する方法，蒸着，モノマーを用いた電極上での電界重合によって行なうことが可能である。情報層は，電極上に形成した電解質層の上に，回転塗布や蒸着などによって積層してもよい。情報層は，消色状態での光透過率が90%以上，着色状態での光透過率が60%以下であることが望ましい。情報層の厚さは，100nm以下が望ましい。

【0027】

第2の導電性高分子層7には，ポリアニリンおよびその誘導体を用いる。ポリアニリンは，例えば電池の正極材料や，帯電防止のコーティング材料として用いられている。ポリアニリンとともに，ポリスチレンスルホン酸，ポリメチルメタクリレート，ポリビニルアルコールなどの高分子を混合して用いても良い。ポリアニリンは，多段階の酸化状態をとることができる。図7に示すように，最も還元された状態である，ロイコエメラルディン251，部分的に酸化された状態であるエメラルディン252，最も酸化された状態である，ベルニグルアニリン253の3種に大別される。エメラルディン252はNMPなどの有機溶剤に可溶である。

【0028】

図1のような構造である，たとえば，リチウム塩を含む電解質層を，ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)を含む第1の導電性高分子層と，ポリアニリンのエメラルディン塩を含む第2の導電性高分子層で挟んだものに対し，さらに外側を1対の電極層で挟んだ素子に，第1の導電性高分子層側が負の極性になるように，電圧を印加すると，リチウムイオンが第1の導電性高分子層に拡散し，ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)が還元されて青く着色する。それと同時にリチウム塩に由来するアニオンが第2の導電性高分子層へ拡散し，ポリアニリンが酸化され，ベルニグルアニリンに近い組成となり，第2の導電性高分子層における可視域の吸光度が増大する。このようなポリアニリンの酸化状態による吸収スペクトルの変化は，A. G. MacDiarmidらによる，Polymer 第34巻の1833ページに報告されている。したがって，第1の導電性高分子層の着色と同期して第2の導電

10

20

30

40

50

性高分子層も着色するので、第2の導電性高分子層がない単位構造の素子と比較すると、着色濃度と効率が増大する。また、第2の導電性高分子層に用いるポリアニリンは容易に酸化還元される性質のため、着色・消色速度も大きくなる。

【0029】

電解質層には、液体電解質、ゲル電解質および固体電解質が使用可能である。しかし、液体電解質、ゲル電解質の場合には導電性に優れるが、機械強度が乏しいため、スペーサや封止の機構が必要であり、薄膜化が困難であり、かつ製造コストが高くなるので、固体電解質の方が望ましい。固体電解質は、支持媒体であるイオン伝導性高分子と、情報層へのドーパントとしての電解質塩から形成される。ここで用いるイオン伝導性高分子としては、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとエピクロロヒドリンの共重合体、ポリカーボネート、ポリシロキサンなどが挙げられる。電解質塩としては、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、リチウムトリフレート(CF₃SO₃Li)、リチウムヘキサフルオロホスフェート(LiPF₆)、リチウムテトラフルオロボレート(LiBF₄)、N-リチオトリフルオロメタンスルホンイミド(LiN(SO₃CF₃)₂)などが使用可能である。電解質層のイオン伝導性を高めるため、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの可塑剤、界面活性剤を加えても良い。

10

【0030】

電解質層の形成は、イオン伝導性高分子および電解質塩をアセトン、アセトニトリル、2-プロパノール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどの有機溶剤に溶解したものを回転塗布などによって電極上または情報層上に塗布した後に、溶剤を蒸発させて行なう。電解質層の厚さは、10 nmから100 nmの間であることが望ましい。

20

【0031】

情報層と、隣接した電解質層を挟む電極層には、ITO(indium tin oxide)、酸化インジウム(In₂O₃)、酸化スズ(SnO₂)、IZO(indium zinc oxide)などの金属酸化物、アルミニウム、金、銀、銅、パラジウム、クロム、プラチナ、ロジウムなどの金属が使用される。記録、再生光の入射する方向から見て、手前側の電極層には高い光透過率が要求され、85%以上の光透過率であることが望ましい。情報層の形成方法としては、RFスパッタリング、反応性スパッタリング、CVD(chemical vapor deposition)、イオンプレーティング、真空蒸着と酸化処理、が挙げられる。

30

【0032】

本発明の情報記録媒体は、情報層に電流を供給する機構を記録再生装置に持たせて、CD-RやDVD-Rのような、光ディスクの形態で使用するのに適している。このときの媒体の構成を図9に示す。光は図面の上側から入射するように図示した。媒体は、光入射側から、基板98、保護層91、透明電極である第1の電極層92、第1の導電性高分子層90、電解質層93、第2の導電性高分子層94、第2の電極層95、紫外線硬化樹脂層96、貼り合せ保護基板97から構成され、99はグループ部、100はランド部に相当する。

【0033】

本発明では、基板の凹部で溝となっている部分をグループと呼ぶ。グループとグループの間をランドと呼ぶ。光が基板を通して膜に入射する場合は、入射側から見てグループは凸に見える。ランドとグループの一方だけに記録する、いわゆるイングループ記録の場合、光入射が基板側からの場合も基板と反対側からの場合も光入射側から見て凸部に記録した方が記録特性が良い場合が多いが、大きな差ではないので光入射側から見て凹部に記録しても良い。

40

【0034】

第1の電極と第2の電極のうち、少なくとも一方の電極を複数に分割して形成すると良い。放射状に複数に分割すればCAV(constant angular velocity)記録およびZCAV(zoned CAV)記録にも適合しやすく、電極間容量を小さくできるので応答速度を向上できる。

【0035】

50

本発明の情報記録媒体は、記録密度向上を図るための多層記録に適している。上記の単位構造を複数積層して、多層構造とすれば、記録密度向上による媒体の大容量化を達成できる。従来の媒体では、実効的記録密度（実効的面密度）を高めるには多層化が望ましいが、3層以上では各層の透過率と記録感度とがトレードオフの関係にあり、再生信号品質または記録感度のどちらかが犠牲にならざるを得なかった。透明有機材料に厚さ方向も含めて3次元記録するものも知られているが、2光子吸収を利用するものでは記録感度が非常に悪く、光重合を利用するものでは保存安定性と記録感度が悪い。しかし、本発明では、記録・再生時だけ、対象となる情報層が光吸収を有するので、対象以外の情報層が記録・再生の障害とならない。記録用あるいは読み出し用レーザー光の焦点移動で層選択を行なう、従来の複数層DVDのように、スペーサ層も必要ないので、多くの層を絞込みレンズの焦点深度内に配置することもでき、従来の複数層ディスクより多層・大容量化できる。焦点深度内に入らない情報層については、焦点位置を移動して記録・再生してもよい。その場合、多層積層するとアドレス情報を表わすピットや溝が変形する場合は有るが、場合によってはピットや溝を転写した層をたとえば中間に再度設けることにより、移動した焦点位置で焦点深度内の少なくとも一部の層のアドレスが読めるようにしておく必要が有る。

10

【0036】

図1の構造の媒体を単層で用いることも可能であるが、積層し、多層化することも可能である。多層化する場合には、電極層を上下の層で共用してもよいし、別々に設けてもよい。

20

【0037】

本発明の情報記録媒体を光ディスクとして用いる際の記録の、記録線速度15 m/s以上の条件でも記録レーザーパワーを0.2 mW以上2 mW以下に設定することも可能となる。このように高感度化することにより、高線速度記録の場合でも、また、記録媒体上の複数の場所に同時に光照射を行う手段として、アレイレーザーや面発光レーザーを用いた場合でもパワー不足とならずに高い転送速度を実現できる。記録媒体の複数の電極対に対し、少なくとも2対同時に電圧を印加しても良い。これは、低い維持電圧を印加しておかないと色が変化する材料を用いた場合に必要となる。

【0038】

情報層を複数有する記録媒体を用い、多くの電極対間に電圧を印加するが、記録または読み出し時に、それらを行う層の両側の電極間だけに他の電極間とは異なった電圧を印加するようにしても良い。

30

【0039】

また、記録または読み出しを行う際に、ある情報層から別の情報層に移動する場合には、記録または読み出しのためのレーザー照射をいったん止めてから電極に印加する電圧を変化させ、それまで記録または読み出しを行っていた層の消色と、新たに記録または読み出しを行う層の着色を行う。

【0040】

高速化のためには、記録または読み出し用のレーザー入射方向から見て手前側から奥側に移動する場合に限り、層切り替えによる待機時間短縮のために、手前側の層の記録または再生が終了して消色を行う以前に奥側の層の着色を開始してもよい。

40

【0041】

装置としては、ディスク回転モータの回転軸または回転軸に取付けられたディスク受け部品の、ディスク中心穴と接する部分に複数の電極が配置され、ディスク取り付け時にディスクの中心穴部の所定の各電極と相対するように位置決めする手段、および回転軸側電極とディスク側電極が接触する手段とを設ける。これによって、各電極に所定の電圧を印加することができる。

【0042】

そして、ディスクがセットされる高さの部分に複数に分割された電極が付加されているディスク回転モータの回転軸または回転軸に取付けられたディスク受け部品の側面の円周

50

方向の少なくとも1ヶ所に、上下方向にテーパの付いた突起が設けられていることを特徴とする情報記録装置とする。これによってディスクの回転方向の位置決めができて多層の電極に正確に給電することができる。

【0043】

本発明は2.6GB DVD-RAMの規格以上の記録密度(トラックピッチ,ビットピッチ)の場合に効果を発揮し,4.7GB DVD-RAMの規格以上の記録密度の場合に特に効果を発揮する。光源の波長が660nm付近でない場合や,集光レンズの開口数(NA)が0.6でない場合は,これらから半径方向,円周方向ともに波長比,NA比で換算した記録密度以上で効果を発揮し,とりわけ発光波長約410nmの青紫レーザを用いる,次世代のBlu-ray規格などの光ディスクにおいて効果がある。

10

【発明の効果】

【0044】

本発明の情報記録媒体では,従来より大幅に多層化が可能であり,実効的記録密度を上げ,記録媒体1枚あたりの記録容量を大幅に大容量化できる。

【0045】

【非特許文献2】Physical Review B,第28巻, No. 4, p. 2140-2145

【実施例1】

【0046】

(構成および製法)

図10と図11は,この発明の第1実施例のディスク状情報記録媒体の構造を示す図である。図10はディスクの1/4の構造図を示し,図11は,さらにその1部分の拡大図を示す。図10の上部の放射状透明電極は,同じ形状のものがディスク面を埋め尽くすように多数有るが,そのうち2本だけを描いている。記録・再生光は上方から基板を通して入射するが,図では最上部の基板は省略している。通常はディスクのグループと呼ばれる部分に記録・再生するが多いが,本実施例ではランド部に記録する場合を示す。図11の手前に見えている切り口は,図10のA-A'断面の1部であり,図10の上部の電極の切れ目は,図10の放射状電極の間の隙間に対応している。A-A'断面の全体は,既に示した図9のようになっている。

20

【0047】

媒体は次のようにして製作された。まず,図11に示すとおり,直径12cm,厚さ0.6mmで表面にトラックピッチが0.74ミクロンで深さ23nmのイングループ記録(ここでは光スポットから見てランド記録)用のトラッキング用の溝(幅0.35ミクロン)を有し,溝のウォブルによってアドレスが表現されたポリカーボネート基板136上に,(In₂O₃)₉₀(SnO₂)₁₀の組成の透明電極(ITO)135(膜厚50nm)を形成した。基板表面への溝パターンの転写は,原盤のフォトレジストにメッキしたニッケルマスターから一度転写したマザーを用いて行った。フォトレジストに露光した溝がランドに対応するようにするためである。この透明電極はマスクを用いたスパッタリングで形成することにより,記録セクターに対応して放射状の20の領域に分離されている。

30

次に第1の導電性高分子層134を平均膜厚100nmに形成した。情報層に用いた導電性高分子エレクトロクロミック材料は,ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(0.5重量%)とポリビニルスルホネート(0.8重量%)の分散水溶液で,回転塗布装置により,回転数3000rpmの条件で塗布を行なった後,デジタルホットプレート上で100で5分間加熱して水を除去した。

40

【0048】

次に電解質層133を100nm形成した。ポリメチルメタクリレート(数平均分子量3万)(5重量%),プロピレンカーボネート(15重量%),過塩素酸リチウム(7重量%)のアセトニトリル溶液を回転塗布装置により,回転数1000rpmの条件で塗布を行なった後,デジタルホットプレート上で100で5分間加熱してアセトニトリルを除去した。

50

電解質層 133 の上に、第 2 の導電性高分子層 130 を膜厚 30 nm で形成した。ポリアニリンのエメラルディン塩 (0.5 重量%) の N-メチルピロリジノン溶液を回転塗布装置により、回転数 1500 rpm の条件で塗布を行なった後、デジタルホットプレート上で 100 で 4 分間加熱した。

【0049】

第 2 の導電性高分子層 130 の上に、 $W_{80}Ti_{20}$ 膜よりなる反射層兼第 2 の電極層 132 を膜厚 50 nm で形成した。積層膜の形成は、マグネトロン・スパッタリング装置を用いて行った。

【0050】

第 2 の電極の上には、UV 樹脂を用いて厚さ 0.5 mm の保護層 131 を形成した。

10

【0051】

透明電極のシート抵抗の影響や、グループの凹凸の角の部分で透明電極に膜厚の薄い部分ができることの影響で、外周部に電圧がかかりにくくなることを防ぐために、基板に透明電極を付ける前に、放射状透明電極より幅の狭い、半径方向の平均の幅が約 100 ミクロン、膜厚 50 nm から 200 nm の内周から外周に向かう細い金属 (Al) 電極 118, 119 を、各放射状透明電極について 1 本設けた。この電極は、記録媒体にマスクを付けてスパッタリングによって形成した。記録・再生はこの電極の部分を避けて行う。

【0052】

本実施例とは逆に光スポットから見てグループに見える状態で記録するには、透明電極と反射層兼電極を逆にし、貼り合わせ基板側から光を入射させればよい。この場合、基板の成形はマザーでなく、ニッケルマスターを用いて行った。またこの場合、貼り合わせ基板を 0.1 mm 程度に薄くして、絞込みレンズの NA を 0.85 と大きくしても良い。そうすればトラックピッチは約 3/4 の 0.54 ミクロン程度にできる。

20

【0053】

透明電極は複数の扇形透明電極に分離せず、ディスク全体が一電極でもよい。ただし、分離した方が電極間容量が小さくなるので、電圧の立上り、立下りが早くなって好ましい。発色、消色に要する時間と電流が実用的な範囲であるために電極間容量は 0.1 F 以下が特に望ましいが、素子の特性が良好であるためには、0.01 F 以上となる構造とするのが良い。透明電極は複数の扇形電極に分離せず、金属電極の方を分離してもよい。また、上下の両電極を分離してもよい。この場合、上下の電極の切れ目の位置は一致していても良いが、一致していなくてもよい。

30

【0054】

反射層兼電極と上記透明電極には、それぞれの最内周部に引き出し電極を設け、この引き出し電極はディスク最内周部まで達しており、図 10 に示すように、記録再生装置のディスク回転軸上のそれぞれ別の電極に接続するため、ディスク中心穴の端面の複数の電極 114, 115 に接続されている。図 12 に示したように、ディスク受け用円板 148 を貫通するディスク回転モーターの回転軸 141 の側面のディスクがセットされる高さの部分には、実施例 2 で述べるような多層ディスクの場合 5 層までに対応できるように 6 個の分離した電極が接着されており (図では電極 6 個中 3 個 145, 146, 147 を示している)、また、回転軸の円周上の一カ所では上下方向にテーパのついた突起 150 または凹部があり、ディスクの中心穴の一カ所の凹部または凸部とのはめ合いで位置決めでき、所定の電極同士が接触する。ディスク回転軸の各電極には複数のブラシとリング 142, 143, 144 との組み合わせにより、記録装置の回路基板より給電される。給電方法は他の方法を用いても良い。

40

【0055】

記録・再生レーザー光は、基板側から入射した。最後に付ける電極層を透明電極とし、透明電極側、すなわち貼り合わせ基板側からレーザー光を入射させても良い。ただし、この場合、反射率が約 10% となり、読出しのコントラスト比が得られるように記録膜膜厚を決めた。

【0056】

50

(エレクトロクロミック特性)

前記のようにして製作した情報記録媒体の情報層のエレクトロクロミック特性を評価した。図13は、情報層の可視域(波長500 nmから700 nm)の吸収スペクトルである。ディスク中央部の電極間に電圧を印加し始めてから1分後の、十分に定常状態に達した状態で測定した。電圧印加の方向は、互いに隣接しあう情報層と電解質層のうち、電解質層側を正とする。図13中で点線151で示した、電圧を印加していない時には、波長550 nmから700 nmにかけてほぼ完全に透明であるが、実線152で示した+1.5 V印加時には、波長660 nmを極大とする吸収帯が現れた。このときの波長660 nmにおける透過率は40%であった。

【0057】

10

図14は、+1.5 Vおよび-1.5 Vの印加電圧切り替えに伴う波長660 nmにおける情報層の光透過率の時間変化を示す。破線で示した153は、記録・再生に最低限必要な着色濃度である光透過率60%を示し、製作した情報記録媒体の情報層の着色濃度が十分であることが示された。消色の状態から、記録・読み出しに必要な着色濃度に達するまでの時間および着色状態から消色状態に戻るのに必要な時間はともに、約0.5秒であった。

【0058】

比較例として、第2の導電性高分子層を省略したこと以外はまったく同様な比較用媒体を作製し、エレクトロクロミック特性を調べたところ、図13に示した結果と同等の着色濃度を得るためには+2.5 Vの電圧印加が必要であった。また、+2.5 Vおよび-2.5 Vの印加電圧極性反転により、着色・消色の応答速度を測定したところ、消色の状態から、記録・読み出しに必要な着色濃度に達するまでの時間および着色状態から消色状態に戻るのに必要な時間はともに、約1.5秒を要した。

20

【0059】

したがって、第2の導電性高分子層の追加により、第1の導電性高分子層へのリチウムイオンによるドーピング、脱ドーピング速度が改善し、着色、消色効率が改善することが確認できた。

【0060】

(記録・再生)

本発明の上記情報記録媒体に対して、情報の記録再生を行った。以下に、図15を用いて、本情報記録再生の動作を説明する。まず、記録再生を行う際のモータ制御方法としては、記録再生を行うゾーン毎にディスクの回転数を変化させるZCAV(Zoned Constant Linear Velocity)方式を採用したものである。

30

【0061】

記録装置外部からの情報は8ビットを1単位として、8-16変調器161に伝送される。情報記録媒体(以下、光ディスクと呼ぶ)160上に情報を記録する際には、情報8ビットを16ビットに変換する変調方式、いわゆる8-16変調方式を用いて記録が行われた。この変調方式では媒体上に、8ビットの情報に対応させた3T~14Tのマーク長の情報の記録を行っている。図中の8-16変調器161はこの変調を行っている。なお、ここでTは情報記録時のクロックの周期を表している。ディスクは光スポットとの相対速度が15 m/sの線速度となるよう回転させた。

40

【0062】

8-16変調器161により変換された3T~14Tのデジタル信号は記録波形発生回路162に転送され、マルチパルス記録波形が生成される。

【0063】

この際、記録マークを形成するためのパワーレベルを5 mW、記録マークの消去が可能な中間パワーレベルを2 mW、パワーを下げたパワーレベルを0.1 mWとした。記録マーク形成のレーザーパワーは、印加電圧を上げてゆくと下げることができ、0.5 mW以上5 mW以下の範囲で良好な記録が行えた。線速度を15 m/sから変えても、この範囲に大きな変化は無かった。読出しは、電圧を印加せずに1 mWで行う。0.2 mW以上2 m

50

W以下の範囲で実用的な読出しが行えた。2 mWを越えるパワーで長時間読むと、記録されているデータの劣化が生じた。また、上記記録波形発生回路内において、3 T ~ 14 Tの信号を時系列的に交互に「0」と「1」に対応させるようにしている。この際、高パワーレベルのパルスが照射された領域はエレクトロクロミック性が低下し、着色が起こりにくくなる。また、上記記録波形発生回路8 - 6内は、マーク部を形成するための一連の高パワーパルス列を形成する際に、マーク部の前後のスペース部の長さに応じてマルチパルス波形の先頭パルス幅と最後尾のパルス幅を変化させる方式（適応型記録波形制御）に対応したマルチパルス波形テーブルを有しており、これによりマーク間に発生するマーク間熱干渉の影響を極力排除できるマルチパルス記録波形を発生している。

【0064】

10

記録波形発生回路162により生成された記録波形は、レーザ駆動回路163に転送され、レーザ駆動回路163はこの記録波形をもとに、光ヘッド164内の半導体レーザを発光させる。

【0065】

本記録装置に搭載された光ヘッド164には、情報記録用のレーザビームとして光波長660 nmの半導体レーザが使用されている。また、このレーザ光をレンズNA0.65の対物レンズにより上記光ディスク160の情報層上に絞り込み、レーザビームを照射することにより情報の記録を行った。

【0066】

また、導電性高分子エレクトロクロミック材料を用いた情報層の場合、媒体の反射率は着色状態の方が高く、記録されて着色しなくなった状態の領域の反射率が低くなっている。レーザ光照射による記録の間、情報層の上下の電極間には2ボルトの電圧が継続的に印加される。

20

【0067】

従って、光スポットの位置や集光度が多少変わっても同じように記録され、AF、トラッキングのズレに寛容で、光に対して高感度であるだけでなく、この面でも高速回転記録に適している。

【0068】

また、本実施例の情報記録媒体では、記録マークとそれ以外の部分とで約2:1の光反射率のコントラスト比が得られた。コントラスト比がこれ以下になると、再生信号のノイズによる揺らぎが上限値の9%を越えてしまい、実用的な再生信号品質の範囲を外れる。透明電極にSiO₂を含有させて(SiO₂)₄₀(In₂O₃)₅₅(SnO₂)₅とすると、電極層の屈折率が低下して光学的に有利になり、コントラスト比は2.5:1にできた。

30

【0069】

同一、または別々の記録トラックに、単一の光ヘッドからまたは複数の光ヘッドから複数の光スポットを形成し、同時に記録することも容易に行える。

【0070】

本記録装置はグループとランドのうちランドに情報を記録する方式（いわゆるイングループ記録方式の変則版）に対応している。

40

【0071】

記録された情報の再生も上記光ヘッドを用いて行った。レーザビームを記録されたマーク上に照射し、マークとマーク以外の部分からの反射光を検出することにより、再生信号を得る。この再生信号の振幅をプリアンプ回路により増大させ、8 - 16復調器165では16ビット毎に8ビットの情報に変換する。以上の動作により、記録されたマークの再生が完了する。

【0072】

以上の条件でマークエッジ記録を行った場合、最短マークである3 Tマークのマーク長は約0.20 μm、最長マークである14 Tマークのマーク長は約1.96 μmとなる。記録信号には、情報信号の始端部、終端部に4 Tマークと4 Tスペースの繰り返しのダミ

50

ーデータが含まれている。始端部にはV F Oも含まれている。

【0073】

(マークエッジ記録)

DVD-RAMおよびDVD-RWには高密度記録が実現できるマークエッジ記録方式が採用されている。マークエッジ記録とは、記録膜に形成する記録マークの両端の位置をデジタルデータの1に対応させるもので、これにより、最短記録マークの長さを基準クロック1個でなく2~3個分に対応させて高密度化することもできる。DVD-RAMでは8-16変調方式を採用しており、基準クロック3個分に対応させている。マークエッジ記録方式は、円形記録マークの中心位置をデジタルデータの1に対応させるマークポジション記録に比べると、記録マークを極端に小さくしなくても高密度記録できるという長所がある。ただし、記録マークの形状歪みが小さいことが記録媒体に要求される。

10

【0074】

(ZCLV記録方式、CAV記録方式)

導電性高分子エレクトロクロミック材料を用いた情報記録媒体では、記録波形を変えない場合、良好な記録再生特性を得るのに最適線速度で記録するのが望ましい。しかし、ディスク上の半径の異なる記録トラック間をアクセスする時、線速度を同じにするために回転数を変えるのには時間がかかる。そこでDVD-RAMでは、アクセス速度が小さくならないようにディスクの半径方向を24のゾーンに分け、ゾーン内では一定回転数とし、別のゾーンにアクセスしなければならない時だけ回転数を変えるZCLV(Zoned Constant Linear Velocity)方式を採用している。この方式では、ゾーン内の1番内周のトラックと一番外周のトラックで線速度が少し異なるので記録密度も少し異なるが、ディスク全域にわたってほぼ最大の密度で記録することができる。

20

【0075】

一方、半径方向に大きくアクセスしても回転数を変えなくても良い点では回転数一定のCAV記録方式が好ましく、回転数を変える際の電力消費を抑制できるのでモバイル機器にも適している。本発明は既に述べたように半径方向位置によらず一定の加熱時間が得られるので、CAV記録も容易にする効果が有る。

【0076】

(電極材料)

電極材料としては、記録レーザー光の波長において吸収がない、すなわち透明であるという光学特性が重要である。透明電極の材料としては、 $(\text{In}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO}_2)_{1-x}$ の組成で、 x が5%から99%の範囲の材料、抵抗値の面でより好ましくは、 x が90%から98%の範囲の材料、これにモル%で50%以下の SiO_2 を添加したもので、 SnO_2 にモル%で2から5%の Sb_2O_3 などの他の酸化物を添加したものが使用可能である。また、フッ素をドーブした SnO_2 は、低抵抗かつ光透過率も高く、使用できる。あるいは、IZO(indium-zinc-oxide)は、表面の凹凸が少なく製膜できる利点があるので、電極層に使用可能である。レーザー光の記録媒体への入射側から見て奥側の電極層には、高い透明性は必ずしも要求されないので、光ディスク用に好ましい金属も使用可能である。反射率と熱伝導率が高い金属層は、AlあるいはAl合金の場合、Cr、Tiなどの添加元素が4原子%以下の高熱伝導率材料であるのが、基板表面の温度上昇を防止する効果があ

30

40

。

50

【0077】

(基板)

本実施例では、表面に直接、トラッキング用の溝を有するポリカーボネート基板を用いた。トラッキング用の溝を有する基板とは、基板表面全面または一部に、記録・再生波長をとしたとき、 $\lambda / 15n$ (n は基板材料の屈折率)以上の深さの溝を持つ基板である。溝は一周で連続的に形成されていても、途中分割されていてもよい。溝深さが約 $\lambda / 12n$ の時、トラッキングとノイズのバランスの面で好ましいことがわかった。また、その溝幅は場所により異なってもよい。溝部とランド部の両方に記録・再生が行えるフォーマットを有する基板でも、どちらか一方に記録を行うフォーマットの基板でも良い。グループのみに記録するタイプでは、トラックピッチが波長/絞込みレンズのNAの0.7倍付近、グループ幅がその1/2付近のものが好ましい。

10

【0078】

(記録レーザーパワー)

本実施例の記録媒体では、例えば、記録線速度15m/s以上の条件では、記録レーザーパワーが10mWに設定した。

【0079】

(読出しレーザーパワー)

読出しレーザーパワーは、1mWに設定した。

【0080】

レーザー光源に、例えば4素子のアレーレーザーを用いた場合、データ転送速度を4倍高速化することができた。

20

【0081】

(導電性高分子エレクトロクロミック材料)

情報層に用いる導電性高分子エレクトロクロミック材料として、ポリ(3,4-エチレンジオキシピロール)、ポリ(3-ヘキシルピロール)を用いた場合でも、記録、再生を行なうことができた。

【0082】

しかし、導電性高分子エレクトロクロミック材料としては、 Li^+ に代表されるドナーのドーピングを受けやすく、かつ、中性状態での酸化に対する安定性に優れているポリチオフェンおよびポリチオフェン誘導体の方がより優れている。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)の代わりに、ポリチオフェン、ポリ(3,4-プロピレンジオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を用いた情報記録媒体の場合でも、同様に記録・再生を行なうことができた。

30

【0083】

(電解質層の材料)

電解質層に用いる高分子として、ポリ(メチルメタクリレート)の代わりに、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとエピクロロヒドリン(70:30)共重合体、ポリカーボネート、ポリシロキサンを用いた情報記録媒体の場合でも、同様に、記録・再生を行なうことができた。

【実施例2】

【0084】

本実施例は、短波長レーザーを記録・読み出しに使用可能にした記録媒体に関するものである。媒体の構造および作製方法は実施例1と同じである。

40

【0085】

直径12cm、厚さ0.6mmで表面にトラックピッチが0.45ミクロンで深さ23nmのイングループ記録(ここでは光スポットから見てランド記録)用のトラッキング用の溝(幅0.25ミクロン)を有し、溝のウォブルによってアドレスが表現されたポリカーボネイト基板上に、 SnO_2 の組成の透明電極(膜厚30nm)を形成した。基板表面への溝パターンの転写は、原盤のフォトレジストにメッキしたニッケルマスターから一度転写したマザーを用いて行った。この透明電極はマスクを用いたスパッタリングで形成し

50

、記録セクターに対応して放射状の20の領域に分離した。

【0086】

次に第1の導電性高分子層を膜厚100nmに形成した。情報層に用いた導電性高分子エレクトロクロミック材料は、ポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)(0.5重量%)とポリビニルスルホネート(0.8重量%)の分散水溶液で、回転塗布装置により、回転数3000rpmの条件で塗布を行なった後、デジタルホットプレート上で100℃で5分間加熱して溶剤を除去した。

【0087】

次に電解質層を100nm形成した。ポリメチルメタクリレート(数平均分子量3万)(5重量%)、プロピレンカーボネート(15重量%)、過塩素酸リチウム(7重量%)のシクロヘキサノン溶液を回転塗布装置により、回転数3000rpmの条件で塗布を行なった後、デジタルホットプレート上で100℃で5分間加熱してシクロヘキサノンを除去した。

10

【0088】

電解質層の上に、第2の導電性高分子層を膜厚30nmで形成した。ポリアニリンのエマルゲン塩(0.5重量%)のN-メチルピロリジノン溶液を回転塗布装置により、回転数1500rpmの条件で塗布を行なった後、デジタルホットプレート上で100℃で4分間加熱した。

【0089】

第2の導電性高分子層の上に、 $W_{80}Ti_{20}$ 膜よりなる反射層兼第2の電極層を膜厚50nmで形成した。積層膜の形成は、マグネトロン・スパッタリング装置を用いて行った。

20

第2の電極の上には、UV樹脂を用いて厚さ0.5mmの保護層を形成した。

【0090】

図16は、本実施例の記録媒体の第1および第2の、1対の電極間に電圧を印加したときの吸収スペクトルである。電圧を印加し始めてから1分後の、十分に定常状態に達した状態で測定した。電圧印加の方向は、互いに隣接しあう情報層と電解質層のうち、電解質層側を正とする。図17中で点線171は-1.0V印加時のスペクトルであり、実線172は、+1.5V印加時のスペクトルである。+2.0V印加時には、波長400nm付近に吸収帯が現れた。従って、本媒体は波長400nmの青紫半導体レーザを用いた記録に適している。

30

【0091】

実施例1と同様に、図15の方法に従って、作製した記録媒体の記録再生を行った。情報記録用のレーザビームとして光波長400nmの半導体レーザを使用した。また、このレーザ光をレンズNA0.65の対物レンズによって情報層上に絞り込み、強度10mWのレーザビームを照射することにより情報の記録を行った後、強度1mWのレーザビームによって再生を行うことができた。

【0092】

導電性高分子エレクトロクロミック材料に、ポリ(3,4-エトキシチオフェン)、ポリ(3-ブチルチオフェン)を用いた情報記録媒体の場合にも同様に記録・再生を行なうことができた。

40

【実施例3】

【0093】

本実施例は多層構造記録媒体およびそれを用いる記録装置に関するものである。

【0094】

図17に、本実施例の記録装置の回転軸付近の構造、図18に記録装置制御回路のブロック図を示した。記録装置からは、回転軸の3本のスリップリング182,183,184に、電圧と、記録媒体の層の選択信号が供給される。コンデンサーを含む図18の回路はディスク受け部品188の中空内部に内蔵されており、印加電圧切替え・制御回路を経て回路ブロック図の右端の各層への配線は、回転軸の電極185,186,187に接続されている。電極は8本有るが、他の5本は回転軸の見えていない面にあるので省略してあ

50

る。これにより、着色させるべき層にはプラス電圧、消色する際にはマイナス電圧が印加される。

【0095】

記録媒体は、実施例1と基本構造は同じである。図19に示したように、直径12cm、厚さ0.6mm、表面にトラックピッチが0.45ミクロンで深さ23nm、溝幅0.23ミクロンのイングループ記録用のトラッキング用の溝を有し、アドレス情報を上記溝のウォブルとして有するポリカーボネート基板211上に、SiO₂層(10nm)81、IZO透明電極(30nm)212、情報層(第1の導電性高分子層(50nm)213、電解質層(60nm)214、第2の導電性高分子層(50nm)215、の3層から構成される)、IZO透明電極(30nm)216、の順で第1層219を形成した。その上に、ZnS・SiO₂絶縁層(100nm)217を形成した後、同様にして第2層220、第3層221、第4層222を形成し、さらにこの上に直径120mm厚さ0.6mmのポリカーボネート基板218を貼り付けた。光はこの貼り合せ基板側から入射させた。

10

第1の導電性高分子層213、第2の導電性高分子層214、電解質層215に使用した材料は、実施例1と同じである。

【0096】

記録・再生方法は実施例1と同様である。波長660nmのレーザー光を照射しながら、記録または読出しをしたい情報層の両側の透明電極に電圧を印加すると、その層だけが着色し、レーザー光を吸収、反射するようになるので、選択的に情報の記録や読出しができた。

20

【0097】

多層膜はすべて絞り込みレンズの焦点深度内に有っても良いが、厚さ20~40ミクロンのスペーサ層を数層毎(例えば3層おき)に挟んで焦点位置を変えて各層に記録・再生してもよい。この場合、スペーサ層を2層以上用いる場合は、光学系に球面収差を補償する素子を設けた方がよい。

【実施例4】

【0098】

本実施例は、着色・消色の繰り返し特性を改善した記録媒体に関するものである。媒体の構造および作製方法は実施例1と同じである。

30

【0099】

直径12cm、厚さ0.6mmで表面にトラックピッチが0.45ミクロンで深さ23nmのイングループ記録(ここでは光スポットから見てランド記録)用のトラッキング用の溝(幅0.25ミクロン)を有し、溝のウォブルによってアドレスが表現されたポリカーボネート基板上に、SnO₂の組成の透明電極(膜厚40nm)を形成した。基板表面への溝パターンの転写は、原盤のフォトレジストにメッキしたニッケルマスターから一度転写したマザーを用いて行った。この透明電極はマスクを用いたスパッタリングで形成し、記録セクターに対応して放射状の20の領域に分離した。

【0100】

次に第1の導電性高分子層を膜厚50nmに形成した。情報層に用いた導電性高分子エレクトロクロミック材料は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(0.5重量%)とポリスチレンスルホン酸(0.8重量%)の分散水溶液で、回転塗布装置により、回転数2000rpmの条件で塗布を行なった後、デジタルホットプレート上で120で5分間加熱して溶剤を除去した。

40

【0101】

次に電解質層を60nm形成した。ポリメチルメタクリレート(数平均分子量3万)(5重量%)、プロピレンカーボネート(15重量%)、過塩素酸リチウム(7重量%)のシクロヘキサノン溶液を回転塗布装置により、回転数2000rpmの条件で塗布を行なった後、デジタルホットプレート上で100で5分間加熱してシクロヘキサノンを除去した。

【0102】

50

電解質層の上に、第2の導電性高分子層を膜厚20nmで形成した。ポリアニリンのエマルゲン塩(0.5重量%)のN-メチルピロリジノン溶液を回転塗布装置により、回転数1500rpmの条件で塗布を行なった後、デジタルホットプレート上で100℃で3分間加熱した。

【0103】

第2の導電性高分子層の上に、 $W_{80}Ti_{20}$ 膜よりなる反射層兼第2の電極層を膜厚50nmで形成した。積層膜の形成は、マグネトロン・スパッタリング装置を用いて行った。

第2の電極の上には、UV樹脂を用いて厚さ0.5mmの保護層を形成した。

10

【0104】

実施例1と同様に、図15の方法に従って、作製した記録媒体の記録再生を行った。情報記録用のレーザービームとして光波長660nmの半導体レーザーを使用した。また、このレーザー光をレンズNA0.65の対物レンズによって情報層上に絞り込み、強度10mWのレーザービームを照射することにより情報の記録を行った後、強度1mWのレーザービームによって再生を行うことができた。

【0105】

この記録媒体の一对の電極間に±1.5Vの電圧を0.1Hzの周期で印加した。この媒体では、10000周期の電圧印加の後でも、同様に記録再生を行うことができた。

【0106】

これに対して、第2の導電性高分子層であるポリアニリン層がないこと以外は全く同様に作製した記録媒体を用いて、電極間に±1.5Vの電圧を0.1Hzの周期で印加した。この媒体では、10000周期の電圧印加の後には、記録光強度が20mW必要となり、5000周期後には記録再生がまったくできなかった。

20

【0107】

導電性高分子エレクトロクロミック材料に、ポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)、ポリ(3,4-エトキシチオフェン)、ポリ(3-ブチルチオフェン)、ポリチオフェン、ポリ(3,4-プロピレンジオキシチオフェン)を用いた情報記録媒体の場合にも同様に記録・再生を行なうことができた。

【産業上の利用可能性】

30

【0108】

本願は、高密度な光記録/再生に有効である。

【図面の簡単な説明】

【0109】

【図1】本願の情報記録媒体の構成図である。

【図2】本発明の情報記録媒体の情報層に用いる導電性高分子エレクトロクロミック材料であるポリチオフェンの共鳴構造を説明する図である。

【図3】ポリチオフェンにドーピングしたときの分子構造の変化を表した図。

【図4】非縮退系導電性高分子の電子状態をバンド構造によって表した図。

【図5】無機半導体の電子状態をバンド構造によって表した図。

40

【図6】エレクトロクロミック層に用いられるエレクトロクロミック化合物の構造を示す図。

【図7】ポリアニリンの3種の異なる酸化状態を示す図である。

【図8】酸化タングステンの混合原子価状態における伝導帯の電子状態を示す図。

【図9】本発明の実施例における情報記録媒体の構造を示す図。

【図10】本発明の実施例における情報記録媒体の構造を示す図。

【図11】本発明の実施例における情報記録媒体の構造を示す図。

【図12】本発明の一実施例の情報記録媒体をセットするディスクホルダー部分の電極を示す図。

【図13】本発明の実施例における情報記録媒体のエレクトロクロミック層の吸収スペク

50

トルを示す図。

【図 1 4】本発明の実施例における情報記録媒体のエレクトロクロミック層の印加電圧切り替えに伴う波長660 nmにおける光透過率の時間変化を示す図。

【図 1 5】本発明の実施例における媒体への印加電圧制御回路のブロック図。

【図 1 6】本発明の実施例におけるエレクトロクロミック層の吸収スペクトルを示す図。

【図 1 7】本発明の実施例の情報記録媒体をセットするディスクホルダー部分の電極を示す図。

【図 1 8】本発明の実施例における媒体への印加電圧制御回路のブロック図

【図 1 9】本発明の実施例における4層情報記録媒体の構造を示す図。

【図 2 0】本発明の原理を示す図。

10

【符号の説明】

【0 1 1 0】

1 : 第1の導電性高分子層

2 : 電解質層

3 : 第1の電極

4 : 第2の電極

5 : 電源

6 : 光

7 : 第2の導電性高分子層

8 : ポリチオフェンのアロマトニック型構造

20

9 : ポリチオフェンのキノイド型構造

1 2 : ポリチオフェンの中性状態の分子構造

1 3 : ポリチオフェンへのアクセプタドーピングによる1電子酸化反応

1 4 : ポリチオフェンの1電子酸化状態の分子構造

1 5 : 緩和過程

1 6 : ポーラロン状態

1 7 : バイポーラロン状態

1 8 : ポリチオフェンへのドナードーピングによる1電子還元反応

1 9 : ポリチオフェンへのアクセプタドーピングによる1電子酸化反応

2 0 : ポリチオフェンへのドナードーピングによる1電子還元反応

30

2 1 : 中性状態におけるバンド構造

2 2 : 価電子帯

2 3 : 伝導帯

2 4 : 禁制帯幅

2 5 : 電子のエネルギー

2 6 : 許容遷移

2 7 : 正のポーラロン状態におけるバンド構造

2 8 : ポーラロン準位P⁺

2 9 : ポーラロン準位P⁻

3 0 : ポーラロン状態における許容遷移

40

3 1 : バイポーラロン状態におけるバンド構造

3 2 : バイポーラロン準位BP⁺

3 3 : バイポーラロン準位BP⁻

3 4 : バイポーラロン状態における許容遷移

4 0 : 電子のエネルギー

4 1 : 伝導帯

4 2 : 価電子帯

4 3 : 禁制帯

4 4 : 禁制帯幅

4 5 : ドナー準位

50

4 6	: 伝導帯の底	
4 7	: アクセプト準位	
5 1	: ポリチオフェン	
5 2	: ポリピロール	
5 4	: ポリアニリン	
5 5	: ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)	
5 6	: ポリ(3,4-エチレンジオキシピロール)	
5 7	: ポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)	
5 8	: ポリ(3,4-プチレンジオキシチオフェン)	
5 9	: ポリ(3,4-ジメチル-3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピン)	10
6 0	: ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)のアルキル化誘導体	
9 0	: 第1の導電性高分子層	
9 1	: 保護層	
9 2	: 第1の電極層	
9 3	: 電解質層	
9 4	: 第2の導電性高分子層	
9 5	: 第2の電極層	
9 6	: 紫外線硬化樹脂層	
9 7	: 貼り合せ保護基板	
9 8	: 基板	20
9 9	: グループ部	
1 0 0	: ランド部	
1 0 1	: 入射レーザー光	
1 1 0	: 貼り合わせ基板	
1 1 1	: 積層膜	
1 1 2	: 透明電極	
1 1 3	: 透明電極	
1 1 4	: 透明電極からの引き出し電極	
1 1 5	: 透明電極からの引き出し電極	
1 1 6	: ディスク中心	30
1 1 7	: 電極間スペース	
1 1 8	: 細い金属電極	
1 1 9	: 細い金属電極	
1 3 0	: 第2の導電性高分子層	
1 3 1	: 保護層	
1 3 2	: 第1の電極層	
1 3 3	: 電解質層	
1 3 4	: 第1の導電性高分子層	
1 3 5	: 第2の電極層	
1 3 6	: 紫外線硬化樹脂層	40
1 3 9	: ランド部	
1 4 0	: グループ部	
1 4 1	: 回転軸	
1 4 2	: 第1のスリップリング	
1 4 3	: 第2のスリップリング	
1 4 4	: 第3のスリップリング	
1 4 5	: 第1の接触電極	
1 4 6	: 第2の接触電極	
1 4 7	: 第3の接触電極	
1 4 8	: ディスク受け部品	50

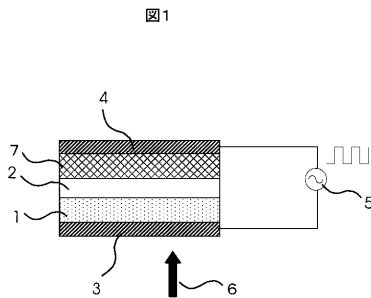
1 4 9	: 絶縁体	
1 5 0	: 位置決め用凸部	
1 5 1	: 印加電圧0 Vの時の情報層の可視吸収スペクトル	
1 5 2	: 印加電圧+3.0 Vの時の情報層の可視吸収スペクトル	
1 5 3	: 記録・再生に必要な着色濃度	
1 6 0	: 光ディスク	
1 6 1	: 8 - 1 6 変調器	
1 6 2	: 記録波形発生回路	
1 6 3	: レーザ駆動回路	
1 6 4	: 光ヘッド	10
1 6 5	: 8 - 1 6 復調器	
1 6 6	: プリアンプ回路	
1 6 7	: L / G サーボ回路	
1 6 8	: モータ	
1 6 9	: 信号入力	
1 7 0	: 信号出力	
1 7 1	: 印加電圧-1 Vの時の情報層の可視吸収スペクトル	
1 7 2	: 印加電圧+3 Vの時の情報層の可視吸収スペクトル	
1 8 1	: 回転軸	
1 8 2	: 第1のスリップリング	20
1 8 3	: 第2のスリップリング	
1 8 4	: 第3のスリップリング	
1 8 5	: 第1の接触電極	
1 8 6	: 第2の接触電極	
1 8 7	: 第3の接触電極	
1 8 8	: ディスク受け部品	
1 8 9	: 絶縁体	
1 9 0	: 位置決め用凸部	
2 0 1	: 層選択信号	
2 0 2	: 可変電源	30
2 0 3	: 層選択回路	
2 0 4	: 電流制御器	
2 0 5	: 第1層選択の信号	
2 0 6	: 第2層選択の信号	
2 0 7	: 第3層選択の信号	
2 0 8	: 第4層選択の信号	
2 1 0	: 第2の導電性高分子層	
2 1 1	: ポリカーボネート基板	
2 1 2	: SiO ₂ 層	
2 1 3	: IZO透明電極	40
2 1 4	: 第1の導電性高分子層	
2 1 5	: 電解質層	
2 1 6	: IZO透明電極	
2 1 7	: ZnS・SiO ₂ 絶縁層	
2 1 8	: ポリカーボネート基板	
2 1 9	: 第1層	
2 2 0	: 第2層	
2 2 1	: 第3層	
2 2 2	: 第4層	
2 3 0	: ポリカーボネート基板	50

- 2 3 1 : I T O 電極層
- 2 3 2 : エレクトロクロミック層
- 2 3 3 : 電解質層
- 2 3 4 : I T O 電極層
- 2 3 5 : ポリカーボネート基板
- 2 4 0 : 電子のエネルギー
- 2 4 1 : タングステン原子 (5 価) のエネルギー準位
- 2 4 2 : タングステン原子 (6 価) のエネルギー準位
- 2 4 3 : 原子価間遷移。
- 2 5 1 : ロイコエメラルディン
- 2 5 2 : エメラルディン
- 2 5 3 : ペルニグルアニリン
- 3 0 1 : ポリアルキレンカーボネート (P A C)
- 3 0 2 : 重合度
- 3 0 3 : アルキル基
- 3 0 4 : ポリプロピレンカーボネート
- 3 0 5 : ポリエチレンカーボネート
- 3 1 0 : 透明電極層
- 3 1 1 : 第 1 の導電性高分子層
- 3 1 2 : 電解質層
- 3 1 3 : 第 2 の導電性高分子層
- 3 1 4 : リチウムイオン
- 3 1 5 : アニオン
- 3 1 6 : 電子。

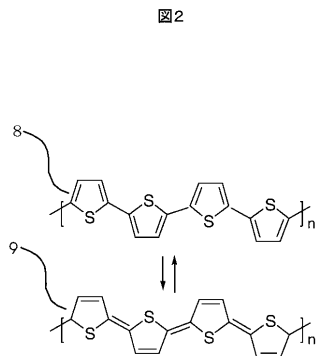
10

20

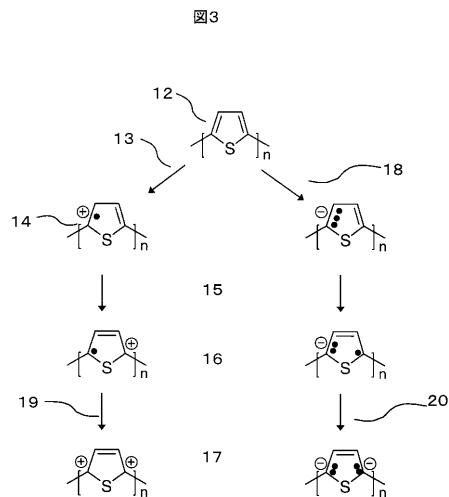
【 図 1 】



【 図 2 】

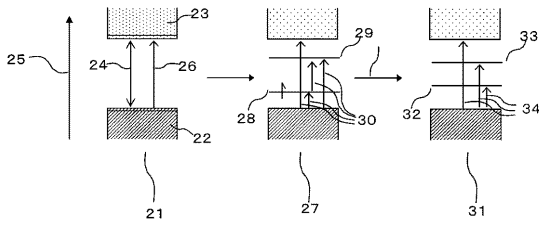


【 図 3 】



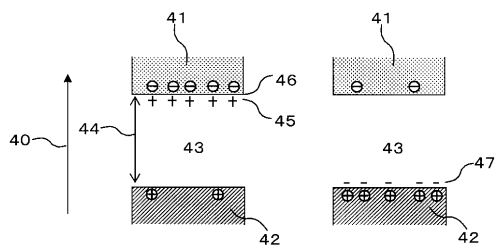
【 図 4 】

図4



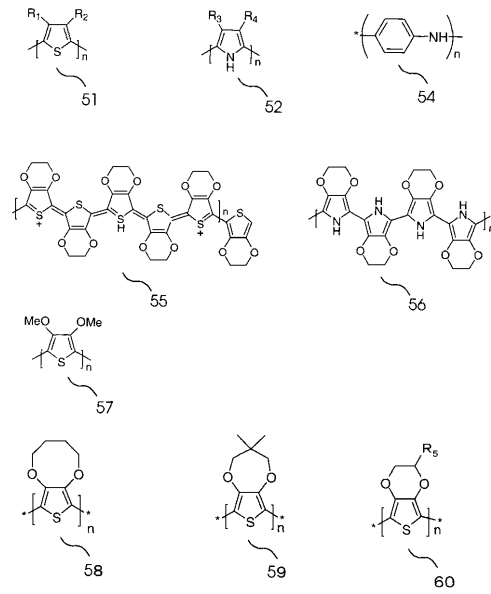
【 図 5 】

図5



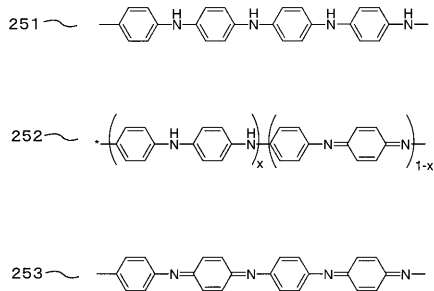
【 図 6 】

図6



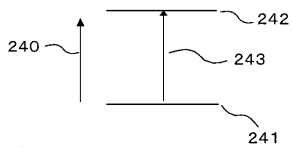
【 図 7 】

図7



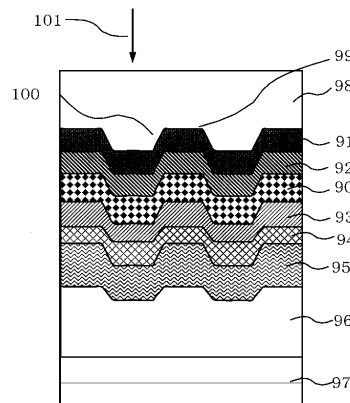
【 図 8 】

図8



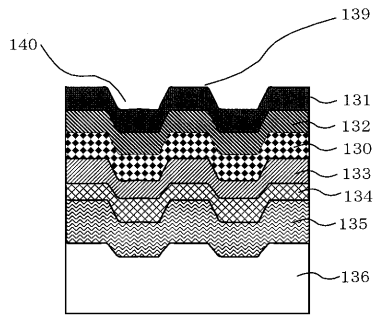
【 図 9 】

図9



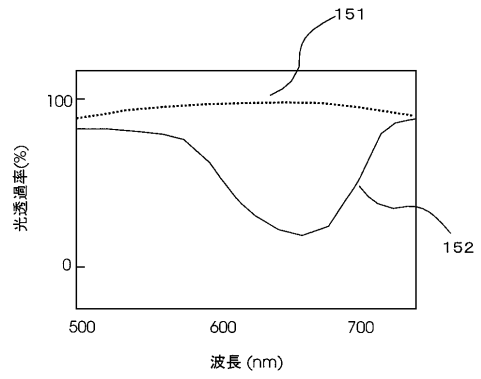
【 図 1 1 】

図11



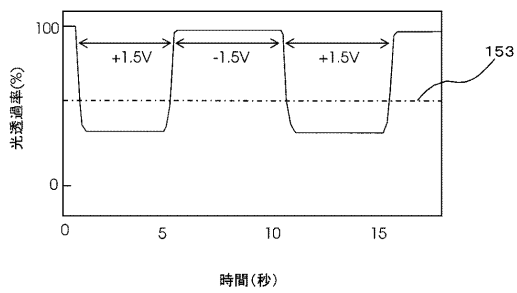
【 図 1 3 】

図13



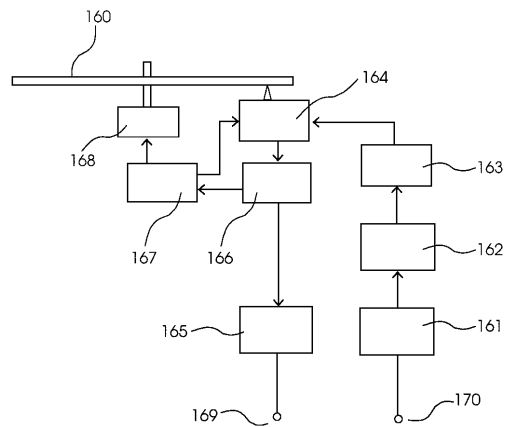
【 図 1 4 】

図14



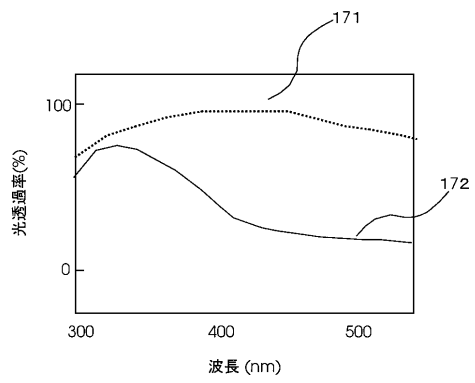
【 図 1 5 】

図15



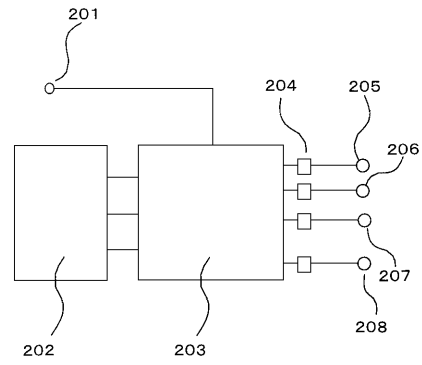
【 図 1 6 】

図16



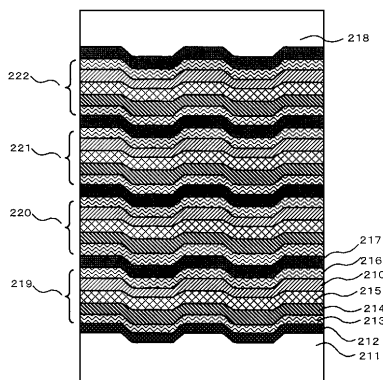
【 図 1 8 】

図18



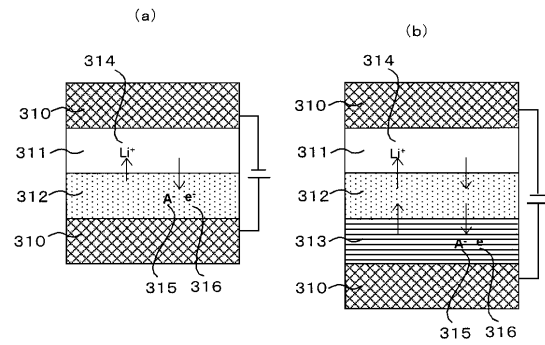
【 図 1 9 】

図19

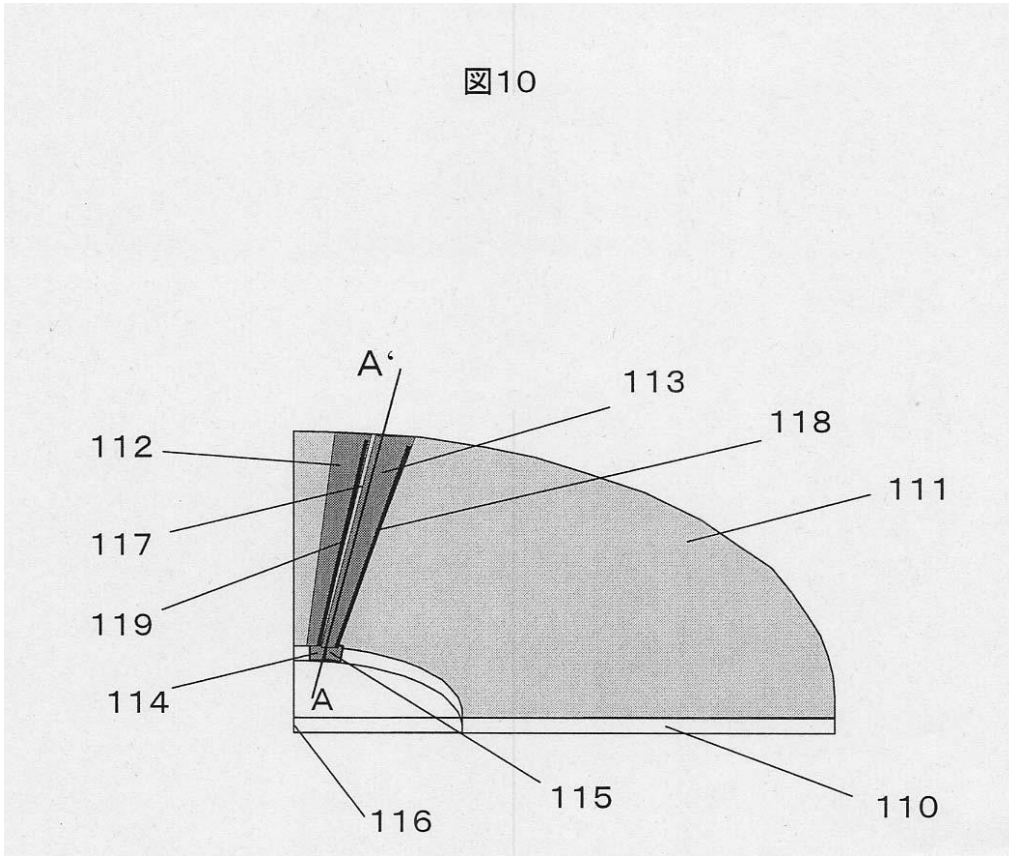


【 図 2 0 】

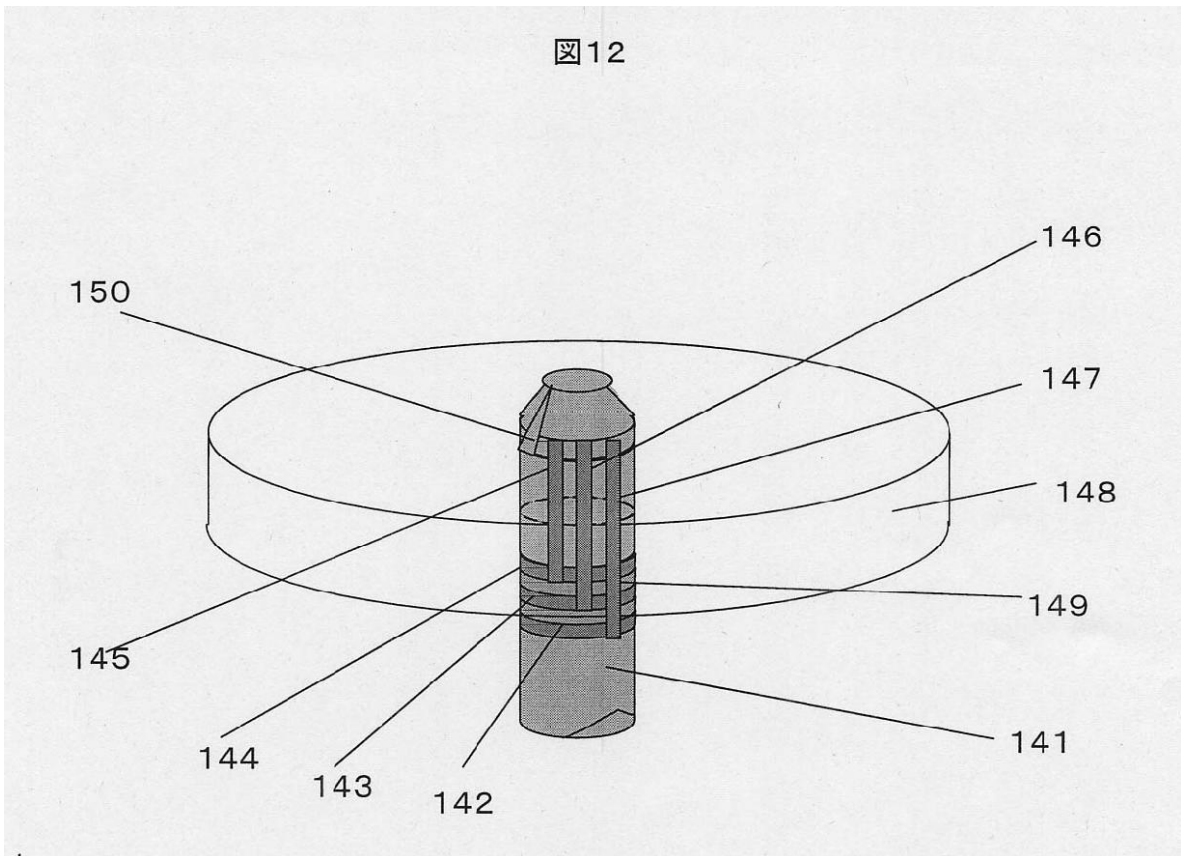
図20



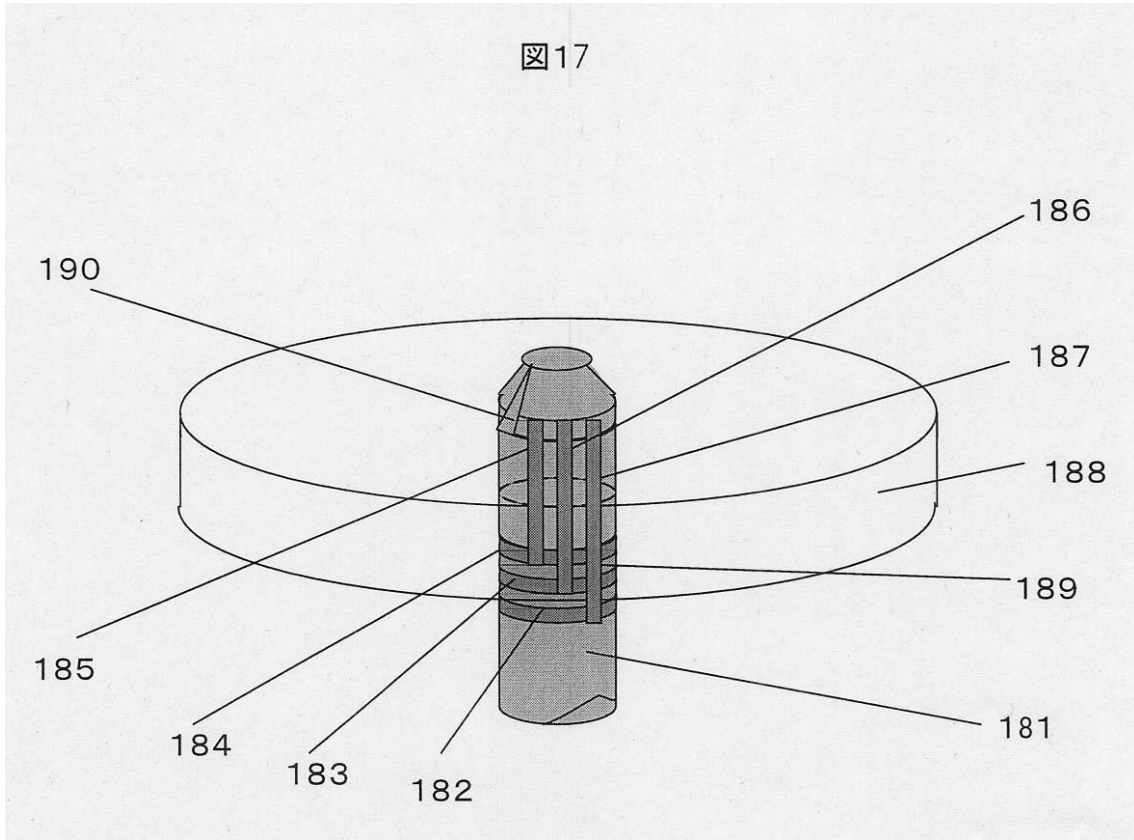
【図10】



【図12】



【図17】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 1 1 B 7/004 Z

(56)参考文献 特開平02 - 185589 (JP, A)
特開昭62 - 100740 (JP, A)
特開昭62 - 287447 (JP, A)
特開昭61 - 103127 (JP, A)
特開昭61 - 211849 (JP, A)
特開2002 - 040965 (JP, A)
特開2004 - 273055 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 1 1 B 7 / 2 4 - 7 / 2 6
G 1 1 B 7 / 0 0 4 - 7 / 0 0 5 5