明　細　書

情報記録媒体と情報記録方法

発明の属する技術分野と従来技術：

本発明は、記録層が加熱及び冷却されることにより部分的に結晶状態とアモルファス状態との間で変態可能であり、信号が記録層の部分的変態により記録層内に記録されるようにされるようにされた、情報記録媒体と、該情報記録媒体に情報を記録する方法に関する。

ＪＰ－Ａ－６１－２５９４は、テルルとテルル酸化物との混合物を、電子ビーム蒸着又はスパッタリングにより、記録媒体基板上に酸素を含む記録層として付着させることを開示する。

ＪＰ－Ａ－２－２５２５７７は、テルルを含む化合物を、アルゴンと酸素との混合ガス中でスパッタリングにより、記録媒体基板上に酸素を含む記録層として付着させることを開示する。

ＪＰ－Ａ－６３－５８６３６は、ゲルマニウムの酸化物とテルルとを含む化合物を、電子ビーム蒸着により、記録媒体基板上に酸素を含む記録層として付着させること、並びに、テルルを含む化合物を、アルゴンと酸素との混合ガス中でスパッタリングにより、記録媒体基板上に酸素を含む記録層として付着させることを開示する。

発明が解決しようとする課題と、課題を解決するための手段及びその作用：

本発明の目的は、記録された情報の経時的変化を抑制し、及び／又は記録された情報の明瞭な読み出しを確実にする、情報記録媒体並びに情報記録方法を提供することである。特に、アモルファス状態の記録層部分内に、アモルファス状態の記録層部分を取り巻く結晶状態の記録層部分が結晶（エピタキシー）成長して侵入することが防止される、及び又は、アモルファス状態の記録層部分とアモルファス状態の記録層部分を取り巻く結晶状態の記録層部分との間の境界が明瞭で滑らかな情報記録媒体並びに情報記録方法を提供することである。

近年、いわゆる光ディスクが広く普及してきており、これに伴ってより過酷な

環境下で光ディスクが使用、保存されるようになってきた。したがって、これまで以上に光ディスクの信頼性を向上させる必要が生じてきている。このような観点から上記した材料について種々の耐久性試験を行った結果、一旦情報を記録したディスクを高温かつ多湿な過酷環境下に長時間保管した後、ジッターなどの信号品質が劣化するといった問題が見出された。これを詳細に調べたところ、アモルファスマークと結晶相とが接している部分で結晶相の一部がエピタキシャル成長的に結晶成長し、アモルファスマークの形状が変化していることがわかった。また、アモルファスマーク中央付近、すなわち結晶相と接していない部分ではまったく変化が生じていないことがわかった。この問題を解決するために、記録膜の材料、組成を種々変えて検討し、活性化エネルギーの大きな記録膜を用いてアモルファスマークの安定性向上を図ったが、やはり同様の現象が生じた。これらのことから、この現象はアモルファスの活性化エネルギーを大きくしてアモルファス相の熱力学的安定性を向上させても解決にいたらず、これまでに着目されてこなかった視点から改善を行う必要があることがわかった。本発明者らは上記の問題を解決すべく、種々の検討を行ったところ、記録膜のアモルファスマークと結晶相とが接している界面の改善がきわめて重要であり、記録膜に含まれる酸素含有量を工夫することによって上記の問題を解決することができることを見出した。

基板と基板上の記録層とを有し、記録層は部分的に加熱および冷却されることにより部分的に結晶状態とアモルファス状態との間で変態可能であり、信号が記録層の部分的変態により記録層内に記録されるようにされるようにされた、情報記録媒体において、該記録層が酸素を含むことは、変態した部分の変化、特に、結晶状態からアモルファス状態に変態した記録層の一部の再結晶化を抑制し、記録された情報の経時的変化を抑制する。本発明の記録層としては、Ｇｅ－Ｓｂ－Ｔｅ系、Ｉｎ－Ｓｂ－Ｔｅ系、Ａｇ－Ｉｎ－Ｓｂ－Ｔｅ系、ＭＡ－Ｇｅ－Ｓｂ－Ｔｅ系（ＭＡはＡｕ、Ｃｕ、Ｐｄ、Ｔａ、Ｗ、Ｉｒ、Ｓｃ、Ｙ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｖ、Ｎｂ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ａｇ、Ｔｌ、Ｓ、ＳｅおよびＰｔのうちの少なくとも１元素）、Ｓｎ－Ｓｂ－Ｔｅ系、Ｉｎ－Ｓｅ－Ｔｌ系、Ｉｎ－Ｓｅ－Ｔｌ－ＭＢ系（ＭＢはＡｕ、Ｃｕ、Ｐｄ、Ｔａ、Ｗ、Ｉｒ、

Ｓｃ、Ｙ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｖ、Ｎｂ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ａｇ、Ｔｌ、Ｓ、ＴｅおよびＰｔのうちの少なくとも１元素）、Ｓｎ－Ｓｂ－Ｓｅ系などの材料が使用可能である。

記録層内の全原子の含有量に対する該記録層内の酸素の含有量の割合が、２原子％よりも少ないと記録層の部分的変態により形成された記録マークの安定効果を得ることが困難となる。また２０原子％よりも高すぎると結晶状態と非晶質状態の変態を容易に実現することが困難となる。記録マークの安定効果をより一層高めるには、３～１５原子％であることが好ましく、更に好ましくは８～１４原子％である。

記録層が酸素を酸化物として含有することが、酸素を安定して記録層内に保持し、記録層内でのアモルファス状態部分及び／又は結晶部分からの及び／又は内への成分拡散、及び／又は結晶部分からアモルファス状態部分内への結晶成長を抑制する。

記録層がＧｅとＳｂとＴｅとを含む場合、記録層は、Ｇｅの少なくても一部を酸化物として含むことが好適である。記録層中の酸化物としてのＧｅの少なくても一部の含有量ａと、酸化物としてのＧｅの少なくても一部以外の記録層中のＧｅのその他の部分の含有量ｂとの間の関係は、０．０２≦ａ／（ａ＋ｂ）≦０．５の範囲内にあることが好適である。

記録層がＧｅとＳｂとＴｅとを含む場合、記録層はＳｂの少なくても一部を酸化物として含むことが好適である。記録層中の酸化物としてのＳｂの少なくても一部の含有量ｃと、酸化物としてのＳｂの少なくても一部以外の記録層内のＳｂのその他の部分の含有量ｄとの間の関係は、０．０１≦ｃ／（ｃ＋ｄ）≦０．２の範囲内にあることが好適である。

記録層がＧｅ、Ｓｂ、Ｔｅを含む場合、それぞれの元素の含有量は、Ｇｅが１０～３０原子％、Ｓｂが１０～３０原子％、Ｔｅが４０～８０原子％の範囲にあるか、あるいは、Ｇｅが３５～６５原子％、Ｓｂが１０～３０原子％、Ｔｅが３５～６５原子％の範囲にあると、アモルファス相と結晶相との間の相変化を容易に行うことができ、情報の書換が可能になる。さらに、他の元素たとえばＡｕ、Ｃｕ、Ｐｄ、Ｔａ、Ｗ、Ｉｒ、Ｓｃ、Ｙ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｖ、Ｎｂ、Ｃｒ、Ｍｏ、

Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Ag、Tl、S、Se、PtおよびNのうちの少なくとも1元素を1～10原子%の範囲で添加するとアモルファス相の結晶化温度が上昇する、あるいは活性化エネルギーが大きくなるなどの効果がある。

記録層がAgとInとSbとTeとを含む場合、記録層はInの少なくても一部を酸化物として含むことが好適である。記録層中の該酸化物としてのInの少なくても一部の含有量eと、該酸化物としてのInの少なくても一部以外の記録層内のInのその他の部分の含有量fとの間の関係は、0．01≦e／（e＋f）≦0．5の範囲内にあることが好適である。

記録層がAgとInとSbとTeとを含む場合、記録層はSbの少なくても一部を酸化物として含むことが好適である。記録層中の酸化物としてのSbの少なくても一部の含有量gと、酸化物としてのSbの少なくても一部以外の記録層内のSbのその他の部分の含有量hとの間の関係は、0．01≦g／（g＋h）≦0．2の範囲内にあることが好適である。

記録層がAg、In、Sb、Teを含む場合、それぞれの元素の含有量は、Agが1～15原子%、Inが1～15原子%、Sbが45～80原子%、Teが20～40原子%の範囲にあると、アモルファス相と結晶相との間の相変化を容易に行うことができ、情報の書換が可能になる。さらに、他の元素たとえばAu、Cu、Pd、Ta、W、Ir、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Tl、S、Se、PtおよびNのうちの少なくとも1元素を1～10原子%の範囲で添加するとアモルファス相の結晶化温度が上昇する、あるいは活性化エネルギーが大きくなるなどの効果がある。

光ビーム或いは電子ビームの照射により記録層は部分的に加熱される。

上記のように記録膜に酸素を含ませることによって、酸素あるいは酸化物が、アモルファス相と結晶相との直接接触を少なくとも一部で阻害し、そのことによってエピタキシャル成長的な結晶成長を防ぎ、アモルファスマークの安定性が向上していると考えることができる。

記録層は酸素を酸化物として記録層内に含んで、記録層の一部が加熱されて溶融される時に、該記録層の一部に含まれる酸化物により該記録層の一部の粘度を

高い程度に保持して該記録層の一部の表面張力を高い程度に保持し、それにより、溶融された後固化されるように冷却された該記録層の一部と該記録層の一部を取り囲む記録層の他の部分との間の境界の少なくとも一部は、丸く滑らかであるならば、記録されるべき信号の「0」の状態と「1」の状態の一方が、該境界の少なくても一部により定義され、且つ記録された該信号の「0」の状態と「1」の状態の一方が、該境界の少なくても一部において認識される時、該信号の「0」の状態と「1」の状態の一方は、丸く滑らかな該記録層の一部と該記録層の他の部分との間の境界の少なくとも一部により、信号の記録媒体への記録時に明瞭確実に定義され得るのであり、且つ信号の記録媒体からの読み出し時に明瞭確実に認識され得る。固化されるよう冷却された後の該記録層の一部はアモルファス状態であり、該記録層の他の部分は結晶状態であっても良いし、固化されるよう冷却された後の該記録層の一部は結晶状態であり、該記録層の他の部分はアモルファス状態であっても良い。

上記の方法は、特に記録密度が高くなったときにきわめて有効な方法となる。

基板上に、螺旋状の溝もしくは同心円状の複数の溝を形成することにより、ほぼ円周方向に延び半径方向に並列されるような複数の溝と、該溝と溝との間でほぼ円周方向に延び半径方向に並列されるような複数のランド領域とを有し、複数の溝と複数のランド領域の少なくても一方が、信号を記録するための記録トラックであるときに、記録トラックの半径方向の間隔が小さくなるほど記録密度は高くなることになる。この記録トラックの半径方向の間隔が1μm以下であれば上記の方法は効果が高くなり、0．7μm以下であれば特に効果が高くなる。

また、加熱溶融後固化されるように冷却された記録層の一部の領域、すなわち記録マークの円周方向の最小長さが小さくなるほど記録密度は高くなることになる。記録マークの円周方向の最小長さ0．7μm以下となると、マークの大きさに対するマーク境界でのエピタキシャル成長的な結晶成長によるマーク形状歪みの大きさが大きくなり、マーク形状の変化が信号品質に与える影響が大きくなるため上記の方法が有効になる。記録マークの円周方向の最小長さが0．5μm以下の場合にはさらに有効になる。

記録層に接する保護層を更に有し、該保護層が酸素と窒素との少なくても一方

を含むならば、記録層から外への酸素の拡散が抑制され、記録層中に酸素は安定して保持される。保護層が酸素を含む場合、記録層が酸素を含むので、保護層から記録層内への酸素の拡散が抑制される。保護層が窒素を含む場合、記録層のアモルファス状態から結晶状態への変化、即ち、結晶状態の記録層部分のアモルファス状態の記録層部分内への結晶成長が抑制される。

保護層内の全原子の含有量に対する該保護層内の窒素含有量の割合が、１原子％以上５０原子％以下であることが好適である。保護層がＺｎＳとＳｉO_2とを含むことが好適である。保護層が酸化クロム、酸化タンタル、酸化アルミニウム、窒化ゲルマニウムのうちの少なくとも１つを含むならば、保護層と記録層との間の成分拡散が抑制され、記録層の成分は安定している。保護層が窒素を含む場合、その含有量は１原子％以上５０原子％以下が好ましい。さらに、記録層と保護層とが接する領域で膜厚方向の窒素含有量勾配が１原子％／ｎｍ以上５０原子％／ｎｍ以下であればさらに好ましい。このような条件にあれば、レーザ光などのエネルギービームの照射によって記録膜を融点以下の高温に熱した場合、保護層と記録層との接する領域で結晶核が生成されやすく、アモルファス相から結晶相への相変化、すなわち記録マークの消去が容易になる。すなわち、記録層の酸素含有量と保護層の窒素含有量をコントロールすることによって、アモルファスマークの室温での保存安定性と、高温での優れた消去性能を得ることができるため、優れた書換可能媒体を得ることが可能になる。保護膜材料としてはＺｎＳとＳｉO_2の混合物が熱伝導率が低く記録感度が良好であるという点で好ましい。ただしこの材料は１０万回以上の多数回書換によってＳが記録層中に拡散し、記録層の光学定数を変化させて反射率低下をまねく場合がある。また、保護層材料としては、酸化クロム、酸化タンタル、酸化アルミニウム、窒化ゲルマニウムを用いることができる。これらのうち、酸化クロムは光学定数が大きいため多重干渉効果によってアモルファス相と結晶層との間の反射率差を大きく取れるという点で優れるが、成膜条件によっては応力が大きいという欠点を持つ。酸化タンタルは熱容量が大きいため記録膜を加熱溶融した後の冷却効果を大きくとることができる点で優れるが、酸素の欠損が生じやすく、そのためそれ自身が光を吸収してしまい反射率が低くなるという欠点を持つ。酸化アルミニウムはきわめて安定

な酸化物であるが記録膜との密着力が弱い。窒化ゲルマニウムは記録膜との密着力の点で優れるがバルクでは脆い材料であるためスパッタ等による成膜が難しいという欠点を持つ。これらの保護層材料はそれぞれに優れた点、劣った点を持っているが、これらを混合させることでそれぞれの欠点をなくし、利点のみが現れる組み合わせが存在する。たとえば、酸化クロムと酸化アルミニウム、酸化クロムと窒化ゲルマニウム、酸化タンタルと酸化アルミニウム、酸化アルミニウムと窒化ゲルマニウムなどである。また、上記の保護層材料に上記した材料以外の材料を添加してもよい。上記した材料以外の材料としては、CeO_2、La_2O_3、SiO、In_2O_3、GeO、GeO_2、PbO、SnO、SnO_2、Bi_2O_3、TeO_2、Sc_2O_3、Y_2O_3、TiO_2、ZrO_2、V_2O_5、Nb_2O_5、WO_2、WO_3、CdS、CdSe、ZnSe、In_2S_3、In_2Se_3、Sb_2S_3、Sb_2Se_3、Ga_2S_3、Ga_2Se_3、GeS、GeSe、$GeSe_2$、SnS、SnS_2、SnSe、$SnSe_2$、PbS、PbSe、Bi_2Se_3、Bi_2S_3、MgF_2、CeF_3、CaF_2、TaN、Si_3N_4、AlN、CrN、BN、Si、TiB_2、B_4C、SiC、B、Cおよびこれらに類似した組成を有するものを用いることができる。

酸素濃度とは、単位体積内における全原子の数量に対する酸素原子の数量の割合であり、記録層の厚さ方向において、該記録層内の酸素濃度が変化するならば、記録層に接触する層と記録層表面との間の成分拡散特性を所望に設定しつつ、記録層表面と記録層内部との間の粘度における変化及び反射率の変化を所望に設定可能である。記録層内の酸素濃度の調節は、記録層を作成後の、酸素を含むガス中での記録層の酸化処理によって行われても良いし、記録層を堆積している間の雰囲気ガスの酸素濃度の制御によって行われても良い。

記録層の厚さ方向において、記録層のほぼ中央の地点から、記録層の両側の表面の少なくても一方に向けて、酸素濃度が増加するならば、記録層に接触する一方の層と記録層表面との間の成分拡散を抑制しつつ、記録層のほぼ中央の地点におけるアモルファス状態下の反射率を高く保持する。

記録層の厚さ方向において、記録層のほぼ中央の地点から、記録層の両側の表面の各々に向けて、酸素濃度が増加するならば、記録層に接触する両方の層と記

録層表面との間の成分拡散を抑制しつつ、記録層のほぼ中央の地点におけるアモルファス状態下の反射率を高く保持する。

記録層の厚さ方向において、記録層のほぼ中央の地点から、記録層の両側の表面の少なくても一方に向けて、酸素濃度が、該記録層のほぼ中央の地点の酸素濃度の少なくても２倍まで増加することが好適である。

更に光を反射する反射層を備え、反射層と基板の間に記録層が配置され、記録層は記録層の厚さ方向において、基板に相対的に近い第一表面と、反射層に相対的に近い第二表面とを有する時、第一表面の酸素濃度（或いは第一表面から第一の深さにおける酸素濃度）は第二表面の酸素濃度（或いは第二表面から第一深さにほぼ等しい第二の深さにおける酸素濃度）より低いならば、樹脂基板を通過する酸素による第一表面の酸化により、第一表面の酸素濃度は第二表面の酸素濃度に向けて増加し、記録層の厚さ方向両側の表面の酸素濃度は均一化される。反射層は一般的にメタリックであり、酸素透過性は樹脂製の基板に比して小さい。

反射層に用いられる材料として、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ａｌあるいはこれらの元素のうち少なくとも１つを主成分とするものが、反射率がきわめて高いという点で好ましい。これらの元素を単独で用いる場合、反射率はきわめて高くなるが、熱伝導率がきわめて大きいため記録感度が低下する。一方、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｉｎ、Ｔｅ、Ｓｅ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｐｂ、Ｇａ、Ａｓ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｓｃ、Ｖ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔｃ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、ランタノイド元素、アクチノイド元素のうちの少なくとも１つを主成分とするものは、反射率は低いが熱伝導率がきわめて低く記録感度が良好である。Ａｕなど前者のグループの元素とＴｉなど後者のグループの元素を混ぜることによって、反射率が高く、熱伝導率が低い反射層を得ることができる。具体的にはＡｕ－Ｃｏ、Ａｕ－Ｃｒ、Ａｕ－Ｔｉ、Ａｕ－Ｎｉ、Ａｇ－Ｃｒ、Ａｇ－Ｔｉ、Ａｇ－Ｒｕ、Ａｇ－Ｐｄ、Ａｇ－Ｃｕ－Ｐｄ、Ａｌ－Ｔｉ、Ａｌ－Ｃｒ、Ａｌ－Ｃｏ、Ａｌ－Ｎｉ、Ａｌ－Ｎｂなどである。また、Ａｕ－Ａｇ、Ａｕ－Ｃｕも反射率が高く、熱伝導率が低い反射層となり得る。

該第一表面の酸素濃度（或いは第一表面から第一の深さにおける酸素濃度）は該第二表面の酸素濃度（或いは第二表面から第一深さにほぼ等しい第二の深さに

おける酸素濃度）より高いならば、一対の記録層が情報記録媒体に含まれ反射層が情報記録媒体内で基板に比して相対的に内方に配置され、記録及び／又は再生により情報記録媒体中で相対的に内方の地点の温度が相対的に外方の地点の温度より高くなる時、保護層からの酸素拡散により第二表面の酸化が進行することにより第二表面の酸素濃度は第一表面の酸素濃度に向けて増加し、記録層の厚さ方向両側の表面の酸素濃度は均一化される。

記録層の厚さ方向において、記録層のほぼ中央の地点から、第一表面に向けて、酸素濃度が増加するならば、基板を通過する酸素が記録層のほぼ中央の地点に到達することを抑制する。

記録層の厚さ方向において、記録層のほぼ中央の地点から、第二表面に向けて、酸素濃度が増加するならば、一対の記録層が情報記録媒体に含まれ反射層が情報記録媒体内で基板に比して相対的に内方に配置され、記録及び／又は再生により情報記録媒体中で相対的に内方の地点の温度が相対的に外方の地点の温度より高くなる時、記録層のほぼ中央の地点における酸化の進行を抑制する。

記録層が、情報の記録が可能な第１領域と、あらかじめ記録された所定の情報の再生のみを行う第２領域とを備える場合、第１領域における記録層の酸素含有量と第２領域における記録層の酸素含有量との差が１８原子%以下であることが好適である。第１領域において記録された信号の消去及び信号の記録を複数回行い、第１領域における記録層の少なくとも一部が結晶状態とアモルファス状態との間の変態を複数回繰り返した後に、第１領域内の記録層の酸素含有量と、第２領域内の記録層の酸素含有量との差が１８原子%以下であることが好適である。

上記のような情報の記録が可能な第１領域の記録層の酸素含有量と、あらかじめ記録された所定の情報の再生のみを行う第２領域の酸素含有量との差が１８%を超えた場合、両者の反射率差が大きくなり、第１領域と第２領域の両方の情報を同様の方法で再生することが難しくなってくる。通常、上記のような第１領域と第２領域とを備えた情報記録媒体に、スパッタリングなどの方法によって記録層を形成する場合、形成直後においては第１領域と第２領域の酸素含有量はほぼ等しい値となっており、両者の反射率もほぼ等しいため再生に支障を来たすことはないが、上記第２領域の所定の情報がエンボスピットによって記録されている

場合、記録のための溝や溝間のみが形成された第１領域と物理的な形状が異なるため、径時的な記録層内部での酸素拡散の仕方や、外部からの酸素の侵入の仕方が異なることが起こり得る。また、第１領域に記録を１回あるいは複数数回行った場合に、第１領域の記録層のみが原子配列変化を生じるため、第２領域の記録層に比べて酸化が促進されたり、逆に酸化物が排除されたりすることが起こり得る。記録層にあらかじめ酸素を含ませておけば上記のような問題は起こりにくくなり、径時変化後あるいは複数回の記録後も第１領域と第２領域の酸素含有量の差を１８％以下に押さえることができる。

記録層の一部を加熱溶融させる段階と、加熱溶融される記録層の一部を冷却固化して、該記録層の一部以外の記録層の他の部分に取り囲まれる信号マークを形成する段階と、を有する、記録層を部分的に結晶状態とアモルファス状態との間で変態させて信号を記録層の部分的変態により記録層内に記録するための、情報記録方法にして、記録される信号は「０」の状態と「１」の状態とを有し、記録される「０」の状態と「１」の状態の一方が、該記録層の一部と該記録層の他の部分との間の境界の少なくても一部により定義され、且つ記録された該「０」の状態と「１」の状態の一方は、該境界の少なくても一部において認識される、情報記録方法において、

該記録層は酸素を酸化物として記録層内に含んで、該記録層の一部が加熱されて溶融される時に、該記録層の一部に含まれる酸化物により該記録層の一部の粘度を高い程度に保持して該記録層の一部の表面張力を高い程度に保持し、それにより、溶融された後固化されるように冷却された該記録層の一部と該記録層の他の部分との間の該境界の少なくとも一部は、丸く滑らかであるならば、記録されるべき信号の「０」の状態と「１」の状態の一方は該境界の少なくても一部により定義され、且つ記録された該信号の「０」の状態と「１」の状態の一方は該境界の少なくても一部において認識される時、該信号の「０」の状態と「１」の状態の一方は、丸く滑らかな該記録層の一部と該記録層の他の部分との間の境界の少なくとも一部により、信号の記録媒体への記録時に明瞭確実に定義され得るのであり、且つ信号の記録媒体からの読み出し時に明瞭確実に認識され得る。固化されるよう冷却された後の該記録層の一部はアモルファス状態であり、該記録層

の他の部分は結晶状態であっても良いし、固化されるよう冷却された後の該記録層の一部は結晶状態であり、該記録層の他の部分はアモルファス状態であっても良い。記録層の一部は光ビームの照射により、加熱溶融されることが好適である。

記録層は、第一記録層（４ｂ）と第二記録層（４ａ）とを有し、記録層厚さ方向において第一記録層と第二記録層との間で酸素濃度は急峻に（第一記録層と第二記録層内の酸素濃度変化に比し）変化し、記録層の厚さ方向に沿って平均化した第一記録層の平均酸素濃度は記録層の厚さ方向に沿って平均化した第二記録層の平均酸素濃度の１／３以下であり、第一記録層の厚さは第二記録層の厚さより大きくても良い。記録層は、複数の第二記録層を有し、第一記録層は第二記録層の間に配置されても良い。

図面の簡単な説明：

図１は、本発明の実施例である相変化（変態）型情報記録媒体の構造を示す概略断面図。

図２ａは、本発明による記録層がその上に配置される基板の溝と溝に対して隆起するランド部とを示す、基板を半径方向に切り取った断面図。

図２ｂは、本発明による記録層がその上に配置される基板の二つの実施例（半径方向に並列されたほぼ円周方向に伸びる同心円状の複数の溝と複数のランド部とを形成する同心円状の表面形状、半径方向に並列されたほぼ円周方向に伸びる複数の溝と複数のランド部とを形成する螺旋状の表面形状）を示す、正面図。

図３は、記録マークと、記録マークから読み取られる或いは記録マークにより記録されるべき信号の「１」の状態と「０」の状態の一方と、の関係を示す、概略図。記録信号のレベル変化時に、信号の「１」の状態と「０」の状態の一方が読み取られ且つ記録される。

図４は、記録層が、厚さ方向において酸素濃度が異なるよう、複数の層により構成されても良いことを示す、概略部分断面図。

図５は、酸素濃度と、最短記録マーク長さと、加速試験後のジッターとの関係を示す、図。

図６は、酸素濃度と、トラックピッチと加速試験後のジッターとの関係を示す、図。

好適実施例の詳細な説明：

以下に本発明を実施例によって詳細に説明する。

【実施例１】

直径１２０ｍｍ、厚さ０．６ｍｍの透明材料（例えば、ポリカーボネート樹脂、ガラス等）からなる、図２に示されるようなほぼ円周方向（即ち、同心円状の、或いは螺旋状の）に延びる半径方向に並列された溝１'とほぼ円周方向に延びる半径方向に並列されたランド部１"とがあらかじめ形成された基板１ａを用意した。一実施例では、溝１'の中心とそれに隣接するランド部１"の中心との半径方向距離は０．７４μｍとした。この基板１ａを、複数のスパッタ室を持ち、層厚の均一性および再現性に優れたスパッタ装置内の第１スパッタ室に配置した。ターゲットとしてＺｎＳとＳｉO_2の混合物を用い、アルゴンガス中でのスパッタリングにより厚さ９０ｎｍの（ＺｎＳ）$_{80}$（ＳｉO_2）$_{20}$（８０と２０とはモル%）の第１オーバーレイ層２を基板１ａ上に形成した。次いでこの基板を第２のスパッタ室に移動した後、ターゲットとしてＣｒ$_2$Ｏ$_3$を用い、アルゴンガス中でのスパッタリングにより厚さ２０ｎｍのＣｒ$_2$Ｏ$_3$の第一保護層３を積層した。さらにこの基板を第３スパッタ室に移動した後、ターゲットを

Ａｇ$_{2.5}$Ｇｅ$_{20}$Ｓｂ$_{22.5}$Ｔｅ$_{55}$（２．５，２０，２２．５，５５は原子%）焼結体として、アルゴンガス中でのスパッタリングにより記録層４を１６ｎｍの厚さで積層した。その後第３スパッタ室内に酸素分圧１０%のアルゴンと酸素の混合ガスをガス流量２００ＳＣＣＭにて一定時間流入させて記録層４の表面を酸化処理した。次いで第４スパッタ室に基板を移動し、第１オーバーレイ層形成と同様の要領でスパッタリングにより厚さ１８ｎｍの

（ＺｎＳ）$_{80}$（Ｓｉ０２）$_{20}$（８０と２０とはモル%）の第２保護層５を積層した。次いで、第５スパッタ室内でＡｌＣｒ合金をターッゲットとして用い、スパッタリングによりＡｌ$_{94}$Ｃｒ$_6$（９４と６とは原子%）の第１反射層６を３５ｎｍの厚さで積層した。最後に第６スパッタ室室内でＡｌＴｉ合金をターゲットとして用い、スパッタリングによりＡｌ$_{99}$Ｔｉ$_1$（９９と１とは重量%）の第２反射層７を３５ｎｍの厚さで積層した。保護層と反射層とオーバーレイ層とが積層された基板をスパッタ装置から取り出し、最上層の上に紫外線硬化樹脂

保護層８をスピンコートによって塗布した。

同様にしてもう一枚の同様な基板１ｂ上に（ＺｎＳ）$_{80}$（ＳｉＯ$_2$）$_{20}$（８０と２０とはモル%）の第１オーバーレイ層２'、Ｃｒ$_2$Ｏ$_3$の保護層３'、Ａｇ$_{2.5}$Ｇｅ$_{20}$Ｓｂ$_{22.5}$Ｔｅ$_{55}$の記録層４'、（ＺｎＳ）$_{80}$（ＳｉＯ$_2$）$_{20}$（８０と２０とはモル%）の第２保護層５'、Ａｌ$_{94}$Ｃｒ$_6$（９４と６とは原子%）の第１反射層６'、Ａｌ$_{99}$Ｔｉ$_1$（９９と１とは重量%）の第２反射層７'、紫外線硬化樹脂保護層８'とを積層し、２枚の基板１ａ，１ｂを、紫外線硬化樹脂保護層８，　８'を内側にして対面させ接着剤層９によって貼り合わせを行った。この時、接着剤層の直径を１１８ｍｍ以上にすると落下などの衝撃による接着剤層の剥離が起こりにくくなった。記録層４'に対しては、記録層４と同様な酸化処理を行った。

記録層４、４'の製層後、アルゴンと酸素の混合ガスを記録層上に加えた時間を変えることにより記録層中の酸素含有量或いは酸素濃度を変えて作製したディスクの数種類のサンプルを、まず、波長８１０ｎｍ、ビーム長径７５ｍｍ、短径１ｍｍの楕円ビームを持つレーザ光を照射することによって初期化を行った。次いで、ディスクを線速度約６ｍ／ｓとなるように回転させ、波長６６０ｎｍの半導体レーザ光をＮＡ０．６の対物レンズで集光して基板を通して記録層上に照射し、記録及び再生を行った。記録にはレーザパワーを１１ｍＷと５ｍＷの間で変調した波形を用い、８－１６変調されたランダム信号を記録した。１１ｍＷのパワーで記録マークを形成し、５ｍＷのパワーで消去を行うダイレクトオーバライトを行った。ただし、最短マーク以外の記録パルスを複数に分割するマルチパルス記録波形を用いた。記録は、溝上とランド部上との両方に行った。

上記のように記録された信号のジッターを測定した後、ディスクを９０℃８０%の環境下に１００時間放置する加速試験を行い、加速試験後再度ジッターの測定を行った。記録層中の酸素含有量或いは濃度を変えたとき、加速試験前後でのジッターは以下のようになった。なお、記録層中の酸素含有量の測定にはオージェ電子分光法を用いた。

【表１】

	混合ガス流量 (SCCM)	ガス流入時間 (秒)	酸素量 (原子%)	ジッター (%)	
				加速試験前	加速試験後
サンプル１	200	40	25	10.0	10.0
サンプル２	200	30	20	8.5	8.5
サンプル３	200	22	15	8.3	8.5
サンプル４	200	20	14	8.0	8.3
サンプル５	200	10	8	8.0	8.3
サンプル６	200	3	3	7.5	8.5
サンプル７	200	2	2	7.0	8.5
サンプル８	ガス流入なし		1	7.0	18.5

記録層の酸化処理を確実に行わなかったサンプル８は、サンプル１～７に比べて加速試験後のジッターが著しく増大した。また、混合ガス流入時間を最も長くしたサンプル１は、加速試験前後でジッターの変化はなかったが、初期ジッターがサンプル２～８に比べて著しく悪くなった。なお、上記サンプル１～７では記録層の成層後に酸素を含む混合ガスを流入させて記録層の酸化処理を行ったが、アルゴンと酸素の混合ガス雰囲気中で記録層をスパッタリングにより形成することによっても記録層を酸化させることができる。

なお上記において、Ｇｅ含有量を１０～３０原子%、Ｓｂ含有量を１０～３０原子%、Ｔｅ含有量を４０～８０原子%の範囲で変化させた記録層を用いた場合、あるいはＧｅ含有量を３５～６５原子%、Ｓｂ含有量を１０～３０原子%、Ｔｅ含有量を３５～６５原子%の範囲で変化させた記録層を用いた場合にも上記と同様の結果が得られた。

また、Ａｇを含まない記録膜を用いた場合、あるいはＡｇの含有量を１～１０原子%の範囲で変化させた記録膜を用い場合にも同様の結果が得られた。

さらに、Ａｇの一部もしくは全部を置換してＡｕ、Ｃｕ、Ｐｄ、Ｔａ、Ｗ、Ｉｒ、Ｓｃ、Ｙ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｖ、Ｎｂ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ａｇ、Ｔｌ、Ｓ、Ｓｅ、ＰｔおよびNのうちの少なくとも１元素を１～１０原子%の範囲で添加した場合にも同様の結果が得られた。

なお、記録層４を形成する際、スパッタガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用いて厚さ２ｎｍの第２記録層４ａを形成した後、スパッタガスをアルゴンに変更して厚さ１６ｎｍの第１記録層４ｂを形成し、再びスパッタガスをアルゴンと酸素の混合ガスに変更して厚さ２ｎｍの第２記録層４ａを再び形成し、記録層形成後のアルゴン酸素混合ガス流入による酸化処理を行わなかった場合、ディスクの反射率が高くなる効果が得られた。第２記録層を形成するときの混合ガスの酸素分圧を変えて第１記録層と第２記録層の平均的な酸素含有量を２原子%から２０原子%に調整すると、加速試験によるジッター上昇は表１と同様の結果となった。第１記録層の酸素含有量が第２記録層の酸素含有量の１／３以下であった場合にディスク反射率は２%高くなった。第２記録層４ａを第１記録層４ｂのどちらか一方にのみ形成したときも両側に形成した場合にと良く似た特性が得られた。また、第２記録層４ａの膜厚を１～１０ｎｍの範囲で変えたときにも良く似た特性が得られたが膜厚を５ｎｍ以上にすると記録感度が悪くなり、記録に必要なパワーが約１mW上昇した。

【実施例２】

実施例１と同様の基板１ａを、複数のスパッタ室を持ち、層厚の均一性および再現性に優れたスパッタ装置内の第１スパッタ室に配置した。ターゲットとしてＺｎＳとＳｉO_2の混合物を用い、アルゴンガス中でのスパッタリングにより厚さ９０ｎｍの（ＺｎＳ）$_{80}$（ＳｉO_2）$_{20}$（８０と２０とはモル%）の第１オーバーレイ層２を基板１ａ上に形成した。次いでこの基板を第２のスパッタ室に移動した後、ターゲットとしてCr_2O_3を用い、アルゴンガス中でのスパッタリングにより厚さ２０ｎｍのCr_2O_3の第一保護層３を積層した。さらにこの基板を第３スパッタ室に移動した後、ターゲットを

$Ag_{2.5}Ge_{20}Sb_{22.5}Te_{55}$（２．５，２０，２２．５，５５は原子%）の焼結体として、アルゴンガス中でのスパッタリングにより記録層４を１６ｎｍの厚さで積層した。その後、基板を酸化物形成室に移動し、酸素雰囲気中に一定時間放置して記録層４を酸化処理した。次いで第４スパッタ室に基板を移動し、第１オーバーレイ層形成と同様に厚さ１８ｎｍの

（ＺｎＳ）$_{80}$（ＳｉO_2）$_{20}$（８０と２０とはモル%）の第２保護層５をスパ

ッタリングにより積層した。次いで、第５スパッタ室内でＡｌＣｒ合金をターゲットとして用い、スパッタリングによりＡｌ$_{94}$Ｃｒ$_{6}$（９４と６とは原子%）の第１反射層６を３５ｎｍの厚さで積層した。最後に第６スパッタ室室内でＡｌＴｉ合金をターゲットとして用い、スパッタリングによりＡｌ$_{99}$Ｔｉ$_{1}$（９９と１とは重量%）第２反射層７を３５ｎｍの厚さで積層した。オーバーレイ層と保護層と記録層と反射層とが積層された基板をスパッタ装置から取り出し、第２反射層７の上に紫外線硬化樹脂保護層８をスピンコートによって形成した。

同様にして、もう一枚の同様な基板１ｂ上に、

（ＺｎＳ）$_{80}$（ＳｉＯ２）$_{20}$（８０と２０とはモル%）の第１オーバーレイ層２’、Ｃｒ$_{2}$Ｏ$_{3}$の保護層３’、記録層４’、（ＺｎＳ）$_{80}$（ＳｉＯ$_{2}$）$_{20}$（８０と２０とはモル%）の第２保護層５’、Ａｌ$_{94}$Ｃｒ$_{6}$（９４と６とは原子%）の第１反射層６’、Ａｌ$_{99}$Ｔｉ$_{1}$（９９と１とは重量%）の第２反射層７’、紫外線硬化樹脂保護層８’を順次積層し、２枚の基板を、紫外線硬化樹脂保護層８、８’を内側にして対面させて接着剤層９によって貼り合わせを行った。この時、接着剤層の直径を１１８ｍｍ以上にすると落下などの衝撃による接着剤層の剥離が起こりにくくなった。記録層４’に対しては、記録層４と同様な酸化処理を行った。

記録層４，４’の製層後、酸素分圧と放置時間を変え、記録層中のＧｅ酸化物およびＳｂ酸化物の含有量を変えたディスクの複数の種類のサンプルの各々につき複数枚のサンプルディスクを用意し、それぞれのサンプルディスクを実施例１と同様の方法で初期化を行った後、ドライブを用いて８－１６変調されたランダム信号を記録した。その後、これらのディスクを７０℃９０%の環境下に４０日間放置する加速試験を行い、加速試験後ドライブでの再生テストを行い、エラーレートが試験前の２倍以上になるディスクの枚数を調べた。更に、初期化を行った後の各サンプルについて、ドライブを用いて８－１６変調されたランダム信号の記録をディスクの同一箇所に繰り返し行い、再生もしくは記録エラーが発生する回数を調べた。記録層中のＧｅ酸化物およびＳｂ酸化物の含有量を変えたとき、エラーが２倍以上になったディスク枚数は表２のようになった。記録層中のＧｅ酸化物およびＳｂ酸化物の含有量を変えたとき、繰り返し記録の回数は表２のよ

うになった。記録層中のＧｅ酸化物およびＳｂ酸化物の含有量の測定にはＸＰＳ装置を用い、ＧｅおよびＳｂのＸＰＳスペクトルをピーク分離することにより求めた。なお、表２において、ａは酸化物状態のＧｅの含有量、ｂは金属または合金の非酸化物状態のＧｅの含有量、ｃは酸化物状態のＳｂの含有量、ｄは金属または合金の非酸化物状態のＳｂの含有量である。

【表２】

	酸素分圧 (10^{-5}Pa)	放置時間 (分)	a/(a+b)	c/(c+d)	加速試験でｴﾗｰﾚｰﾄが２倍以上になったﾃﾞｨｽｸ枚数 (10枚中)	繰り返し記録回数 (回)
ｻﾝﾌﾟﾙ1	10.0	60	0.6	0.26	0／10	３万回
ｻﾝﾌﾟﾙ2	5.0	10	0.5	0.2	0／10	10万回
ｻﾝﾌﾟﾙ3	3.0	10	0.4	0.14	0／10	11万回
ｻﾝﾌﾟﾙ4	1.0	10	0.2	0.07	1／10	13万回
ｻﾝﾌﾟﾙ5	1.0	2	0.04	0.02	2／10	15万回
ｻﾝﾌﾟﾙ6	1.0	1	0.02	0.01	3／10	20万回
ｻﾝﾌﾟﾙ7	酸化処理なし		0.01	0.005	8／10	20万回

記録層の酸化処理を確実に行わなかったサンプル７は、サンプル１～６に比べて加速試験後のエラーレートが著しく増大し、１０枚中８枚が２倍以上にエラーレートが増大しただけでなく、そのうちの４枚で再生そのものが著しく困難になる現象が生じた。

なお上記において、Ｇｅ含有量を１０～３０原子%、Ｓｂ含有量を１０～３０原子%、Ｔｅ含有量を４０～８０原子%の範囲で変化させた記録層を用いた場合、あるいはＧｅ含有量を３５～６５原子%、Ｓｂ含有量を１０～３０原子%、Ｔｅ含有量を３５～６５原子%の範囲で変化させた記録層を用いた場合にも上記と同様の結果が得られた。

また、Ａｇを含まない記録膜を用いた場合、あるいはＡｇの含有量を１～１０原子%の範囲で変化させた記録膜を用い場合にも同様の結果が得られた。

さらに、Ａｇの一部もしくは全部を置換してＡｕ、Ｃｕ、Ｐｄ、Ｔａ、Ｗ、Ｉｒ、Ｓｃ、Ｙ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｖ、Ｎｂ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、

Rh、Ni、Ag、Tl、S、Se、PtおよびNのうちの少なくとも1元素を1～10原子%の範囲で添加した場合にも同様の結果が得られた。

【実施例3】

溝1'の中心とその隣の溝の中心との間の半径方向感覚が0．75μmとした以外の技術的限定は、実施例1と同様にして、基板1aを、複数のスパッタ室を持ち、層厚の均一性および再現性に優れたスパッタ装置内の第1スパッタ室に配置した。ターゲットとしてZnSとSiO_2の混合物を用い、アルゴンガス中でのスパッタリングにより厚さ90nmの$(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$（80と20とはモル%）の第1保護層2を基板1a上に形成した。次いでこの基板を第2のスパッタ室に移動した後、ターゲットを$Ag_4In_7Sb_{62}Te_{27}$（4，7，62，27は原子%）焼結体として、アルゴンガス中でのスパッタリングにより記録層4を20nmの厚さで積層した。その後、基板を酸化物形成室に移動し、酸素雰囲気中に一定時間放置して記録層4を酸化処理した。次いで第3スパッタ室に基板を移動し、第1保護層形成と同様の要領で厚さ20nmの$(ZnS)_{80}(SiO2)_{20}$（モル%）の第2保護層5を積層した。次いで、第4スパッタ室内でAlTi合金をターッゲットとして用い、$Al_{99}Ti_1$（99と1とは重量%）反射層7を100nmの厚さで積層した。保護層と記録層と反射層が積層された基板をスパッタ装置から取り出し、最上層の上に紫外線硬化樹脂保護層8をスピンコートによって塗布した。

同様にして、もう一枚の同様な基板1b上に$(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$（80と20とはモル%）の第1保護層2'、記録層4'、

$(ZnS)_{80}(SiO2)_{20}$（80と20とはモル%）の第2保護層5'、

$Al_{99}Ti_1$（99と1とは重量%）の反射層6'、紫外線硬化樹脂保護層8'を順次積層し、2枚の基板を、紫外線硬化樹脂保護層8、8'を内側にして対面させて接着剤層9によって貼り合わせを行った。この時、接着剤層の直径を118mm以上にすると落下などの衝撃による接着剤層の剥離が起こりにくくなった。記録層4'に対しては、記録層4と同様な酸化処理を行った。

記録を溝上にのみ行った以外の技術的限定は、実施例1と同様にして、上記のように記録された信号のジッターを測定した後、ディスクを80℃90%の環境

下に２００時間放置する加速試験を行い、加速試験後ジッターの測定を行った。酸素分圧と放置時間を変え、記録層中のＩｎ酸化物およびＳｂ酸化物の含有量を変えたとき、加速試験前後でのジッターは以下のようになった。記録層中のＩｎ酸化物およびＳｂ酸化物の含有量の測定にはＸＰＳ装置を用い、ＩｎおよびＳｂのＸＰＳスペクトルをピーク分離することにより求めた。なお、表３において、ｅは酸化物状態のＩｎの含有量、ｆは金属または合金の非酸化物状態のＩｎの含有量、ｇは酸化物状態のＳｂの含有量、ｈは金属または合金の非酸化物状態のＳｂの含有量である。

【表３】

	酸素分圧 (10^{-5}Pa)	放置時間 (分)	e/(e+f)	g/(g+h)	ジッター (%)	
					加速試験前	加速試験後
ｻﾝﾌﾟﾙ1	10.0	60	0.6	0.26	10.0	10.0
ｻﾝﾌﾟﾙ2	5.0	10	0.5	0.2	8.0	8.0
ｻﾝﾌﾟﾙ3	3.0	10	0.4	0.15	7.7	7.9
ｻﾝﾌﾟﾙ4	1.0	10	0.2	0.07	7.5	7.9
ｻﾝﾌﾟﾙ5	1.0	2	0.04	0.02	7.3	7.9
ｻﾝﾌﾟﾙ6	1.0	1	0.01	0.01	7.0	8.0
ｻﾝﾌﾟﾙ7	酸化処理なし		0.005	0.005	6.7	15.0

記録層の酸化処理を確実に行わなかったサンプル７は、サンプル１～６に比べて加速試験後のジッターが著しく増大した。また、放置時間を最も長くしたサンプル１は、加速試験前後でジッターの変化はなかったが、初期ジッターがサンプル２～７に比べて著しく悪くなった。

なお、上記サンプル１～６では記録層を酸素雰囲気中に放置することによって記録層の酸化処理を行ったが、アルゴンと酸素の混合ガス雰囲気中で記録層を形成することによっても記録層を酸化させることができる。

なお上記において、Ａｇ含有量を１～１５原子%、Ｉｎ含有量を１～１５原子%、Ｓｂ含有量を４５～８０原子%、Ｔｅ含有量を２０～４０原子%の範囲で変化させた記録層を用いた場合にも上記と同様の結果が得られた。

さらに、他の元素、たとえばＡｕ、Ｃｕ、Ｐｄ、Ｔａ、Ｗ、Ｉｒ、Ｓｃ、Ｙ、

Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Tl、S、Se、PtおよびNのうちの少なくとも1元素を1～10原子%の範囲で添加した場合にも同様の結果が得られた。

【実施例4】

実施例1と同様の基板1aを、複数のスパッタ室を持ち、膜厚の均一性および再現性に優れたスパッタ装置内の第1スパッタ室に配置した。ターゲットとしてZnSとSiO_2の混合物を用い、アルゴンガス中で厚さ90nmの$(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$（モル%）第1オーバーレイ層2を形成した。次いでこの基板を第2のスパッタ室に移動した後、ターゲットとしてCr_2O_3を用い、アルゴンガス中で厚さ20nmのCr_2O_3の第一保護層3を形成した。さらにこの基板を第3スパッタ室に移動した後、ターゲットを$Ag_{2.5}Ge_{20}Sb_{22.5}Te_{55}$（原子%）焼結体として、アルゴンガス中で記録膜4を16nmの厚さで形成した。その後第3スパッタ室内に酸素分圧10%のアルゴンと酸素の混合ガスをガス流量200SCCMにて一定時間流入させて記録膜4を酸化処理した。次いで第4スパッタ室に基板を移動し、アルゴンと窒素の混合ガス中で厚さ18nmのZnS－SiO_2－Nの第2保護層5を形成した。次いで、第5スパッタ室内でAlCr合金をターッゲットとして用い、$Al_{94}Cr_6$（原子%）第1反射層6を35nmの厚さで形成した。最後に第6スパッタ室室内でAlTi合金をターッゲットとして用い、$Al_{99}Ti_1$（重量%）の第2反射層7を35nm形成した。積層された基板をスパッタ装置から取り出し、最上層の上に紫外線硬化樹脂保護層8をスピンコートによって形成した。同様にしてもう一枚の同様な基板1b上に$(ZnS)_{80}(SiO2)_{20}$（モル%）第1オーバーレイ層2'、Cr_2O_3保護膜3'、記録膜4'、ZnS－SiO_2－N第2保護層5'、$Al_{94}Cr_6$（原子%）第1反射層6'を、$Al_{99}Ti_1$（重量%）第2反射層7'、紫外線硬化樹脂保護層8'を形成し、2枚の基板を、紫外線硬化樹脂保護層8、8'を内側にして接着剤層9によって貼り合わせを行った。この時、接着剤層の直径を118mm以上にすると落下などの衝撃による接着剤層の剥離が起こりにくくなった。

上記のようなディスクを数種類準備し、ドライブを用いて8－16変調された

ランダム信号を記録してエラーレートを測定した後、ディスクを９０℃８０％の環境下に１００時間放置する加速試験を行い、加速試験後、同一個所のエラーレート再生エラーレート）を測定した後、その場所にランダム信号をオーバライトしてエラーレート（オーバライトエラーレート）を測定した。記録膜中の酸素含有量を８原子％と一定にし、ＺｎＳ－ＳｉＯ$_2$－Ｎ第２保護層の成膜時のアルゴンと窒素の混合ガス中の窒素濃度を変えてＺｎＳ－ＳｉＯ$_2$－Ｎ第２保護層中の窒素含有量を変えたときに、加速試験後エラーレートが２倍以上に増大したディスク枚数は以下のようになった。なお、記録膜中の酸素含有量および第２保護層中の窒素含有量の測定にはオージェ電子分光法を用いた。

【表４】

第２保護層中の窒素含有量	加速試験後ｵｰﾊﾞﾗｲﾄｴﾗｰﾚｰﾄが２倍以上になったﾃﾞｨｽｸ枚数（10枚中）	加速試験後再生ｴﾗｰﾚｰﾄが２倍以上になったﾃﾞｨｽｸ枚数（10枚中）
0%	10／10	0／10
1%	1／10	0／10
2%	0／10	0／10
15%	0／10	0／10
25%	0／10	1／10
50%	0／10	2／10
60%	0／10	9／10

第２保護層中の窒素含有量を６０原子％とした場合には１０枚中９枚のディスクで再生エラーレートが２倍以上になっただけでなく、そのうちの８枚で再生そのものが極めて困難になる現象が生じた。窒素含有量５０原子％、２５原子％の場合にも再生エラーが２倍以上になるディスクが生じたが、これらのディスクにおいては再生が困難になるような現象は生じなかった。

【実施例５】

実施例１と同様の方法で作製したディスクに、最短マーク長を変えて記録を行った後、温度９０℃相対湿度８０％の環境に１００時間放置する加速試験を行って、加速試験後ジッターを測定した。溝１'の中心とそれに隣接するランド部１"との間の半径方向距離は０．７４μｍとし、記録は溝上とランド部上の両方に行

った。なお、変調方式としては、マークの位置に情報の１を、そうでない部分に情報の０を持たせるマークポジション方式と、マークの端に情報の１を、そうでない部分に情報の０を持たせるマークエッジ方式の両方について検討を行った。記録膜中の酸素含有量を変えたとき加速試験後のジッターは図５のように変化した。

【実施例６】

直径１２０mm、厚さ０．６mmの透明材料（例えば、ポリカーボネート樹脂、ガラス等）からなり、図２に示されるような（即ち、同心円状の、或いは螺旋状の表面形状上の）ほぼ円周方向に延びる半径方向に並列された溝１'とほぼ円周方向に延びる半径方向に並列されたランド部１"とが形成され、溝１'の中心とそれと隣接するランド部１"の中心との距離が異なる基板１ａを数種類用意した。これらの基板上に、実施例１と同様の方法で作製したディスクに、最短マーク長０．７μmとして記録を行った後、温度９０℃相対湿度８０％の環境に１００時間放置する加速試験を行って、加速試験後ジッターを測定した。なお、変調方式としては、マークの位置に情報の１を、そうでない部分に情報の０を持たせるマークポジション方式と、マークの端に情報の１を、そうでない部分に情報の０を持たせるマークエッジ方式の両方について検討を行った。

記録膜中の酸素含有量を変えたとき加速試験後のジッターは図６のように変化した。

【実施例７】

直径１２０mm、厚さ０．６mmの透明材料（例えば、ポリカーボネート樹脂、ガラス等）からなり、図２に示されるような（即ち、同心円状の、或いは螺旋状の表面形状上の）ほぼ円周方向に延びる半径方向に並列された溝１'とほぼ円周方向に延びる半径方向に並列されたランド部１"とが形成され、さらに、これらの溝１'あるいはランド部１"が円周方向において複数の溝部分或いは複数のランド部分に分割されており、溝部分或いはランド部分の間の領域に、溝１'あるいはランド部１"がそれに沿って延びる円周方向にほぼ沿ってアドレス情報などを示すエンボスピットが形成された基板１ａを用意した。この基板上に、実施例１と同様の方法でディスクを作製し、上記溝１'とランド部１"の両方を記録トラッ

クとして、複数の記録トラックに１万回記録を行った後、温度９０℃相対湿度８０％の環境に一定時間放置する加速試験を行った。加速環境に放置する時間を変えて、１万回記録を行った溝１'あるいはランド部１"の領域、すなわち情報の記録が可能な第１領域の記録層中の酸素含有量と、アドレス情報などを示すエンボスピットを形成した領域、すなわち所定の情報の再生のみを行う第２領域の記録層中の酸素含有量と、第１領域と第２領域の反射率との関係は以下のように変化した。

【表５】

放置時間	第１領域の酸素含有量	第２領域の酸素含有量	第１領域と第２領域の酸素含有量の差	第１領域と第２領域の反射率の差
0時間	４％	２％	２％	０％
50時間	８％	２％	６％	０～１％
100時間	１０％	２％	８％	１％
200時間	１５％	２％	１３％	２％
300時間	２０％	３％	１７％	４％
500時間	２２％	４％	１８％	５％
1000時間	２５％	５％	２０％	８％

請 求 の 範 囲

1. 基板と基板上の記録層とを有し、記録層は部分的に加熱および冷却されることにより部分的に結晶状態とアモルファス状態との間で変態可能であり、信号が記録層の部分的変態により記録層内に記録されるようにされるようにされた、情報記録媒体において、該記録層は酸素を含む、情報記録媒体。

2. 記録層はＴｅとＳｅとの少なくとも一つを、記録層の主成分として含む、請求項１による情報記録媒体。

3. 該記録層内の全原子の含有量に対する該記録層内の酸素の含有量の割合が、２～２０原子％である、請求項１と請求項２とのいずれか一項による情報記録媒体。

4. 該記録層が酸素を酸化物として含有する、請求項１から請求項３のいずれか一項による情報記録媒体。

5. 該記録層がＧｅを含み、且つ、該記録層は、Ｇｅの少なくても一部を酸化物として含む、請求項１から請求項４のいずれか一項による情報記録媒体。

6. 記録層内の該酸化物としてのＧｅの少なくても一部の含有量ａと、該酸化物としてのＧｅの少なくても一部以外の記録層内のＧｅのその他の部分の含有量ｂとの間の関係は、０．０２≦ａ／（ａ＋ｂ）≦０．５の範囲内にある、請求項５による情報記録媒体。

7. 該記録層がＳｂを含み、且つ、記録層はＳｂの少なくても一部を酸化物として含む、請求項１から請求項４のいずれか一項による情報記録媒体。

8. 記録層中の該酸化物としてのＳｂの少なくても一部の含有量ｃと、該酸化物としてのＳｂの少なくても一部以外の記録層中のＳｂのその他の部分の含有量ｄとの間の関係は、０．０１≦ｃ／（ｃ＋ｄ）≦０．２の範囲内にある、請求項７による情報記録媒体。

9. 該記録層がＡｇとＩｎとＳｂとＴｅとを含み、且つ、記録層はＩｎの少なくても一部を酸化物として含む、請求項１から請求項４のいずれか一項による情報記録媒体。

10. 記録層中の該酸化物としてのＩｎの少なくても一部の含有量ｅと、該酸化

物としてのＩｎの少なくても一部以外の記録層中のＩｎのその他の部分の含有量ｆとの間の関係は、０．０１≦ｅ／（ｅ＋ｆ）≦０．５の範囲内にある、請求項９による情報記録媒体。

11. 該記録層がＡｇとＩｎとＳｂとＴｅとを含み、且つ、記録層はＳｂの少なくても一部を酸化物として含む、請求項１から請求項４のいずれか一項による情報記録媒体。

12. 記録層中の該酸化物としてのＳｂの少なくても一部の含有量ｇと、該酸化物としてのＳｂの少なくても一部以外の記録層中のＳｂのその他の部分の含有量ｈとの間の関係は、０．０１≦ｇ／（ｇ＋ｈ）≦０．２の範囲内にある、請求項１１による情報記録媒体。

13. 光ビームの照射により該記録層は部分的に加熱される、請求項１による情報記録媒体。

14. 該記録層は酸素を酸化物として記録層内に含んで、記録層の一部が加熱されて溶融される時に、該記録層の一部に含まれる酸化物により該記録層の一部の粘度を高い程度に保持して該記録層の一部の表面張力を高い程度に保持し、それにより、溶融された後固化されるように冷却された該記録層の一部と該記録層の一部を取り囲む記録層の他の部分との間の境界の少なくとも一部は、丸く滑らかである、請求項１による情報記録媒体。

15. 記録される信号は「０」の状態と「１」の状態とを有し、記録される「０」の状態と「１」の状態の一方は、該境界の少なくても一部により定義され、且つ記録された該「０」の状態と「１」の状態の一方は、該境界の少なくても一部において認識される、請求項１３と請求項１４のいずれか一項による記録媒体。

16. 固化されるよう冷却された後の該記録層の一部はアモルファス状態であり、該記録層の他の部分は結晶状態である、請求項１３と請求項１４のいずれか一項による記録媒体。

17. 固化されるよう冷却された後の該記録層の一部は結晶状態であり、該記録層の他の部分はアモルファス状態である、請求項１３と請求項１４のいずれか一項による記録媒体。

18. 該基板は、ほぼ円周方向に延び且つ半径方向に並列された複数の溝と、該

溝の間でほぼ円周方向に延び且つ半径方向に並列された複数のランド部とを有し、半径方向に並列された複数の溝と半径方向に並列された複数のランド部の少なくても一方が、その上に信号が記録される記録トラックを形成する、請求項１による情報記録媒体。

19. 該記録トラックの半径方向間隔が１μｍ以下である、請求項１８による情報記録媒体。

20. 該記録トラックの半径方向間隔が０．７μｍ以下である、請求項１８による情報記録媒体。

21. 溶融された後固化されるように冷却される記録層の一部のほぼ円周方向最小長さは、０．７μｍ以下である、請求項１８による情報記録媒体。

22. 溶融された後固化されるように冷却される記録層の一部のほぼ円周方向最小長さは、０．５μｍ以下である、請求項１８による情報記録媒体。

23. 記録層に接する保護層を更に有し、該保護層が酸素と窒素との少なくても一方を含む、請求項１による情報記録媒体。

24. 該保護層内の全原子の含有量に対する該保護層内の窒素含有量の割合が、１原子%以上５０原子%以下である、請求項２３による情報記録媒体。

25. 該保護層がＺｎＳとＳｉO_2とを含む、請求項２３による情報記録媒体。

26. 該保護層が酸化クロム、酸化タンタル、酸化アルミニウム、窒化ゲルマニウムのうちの少なくとも１つを含む、請求項２３による情報記録媒体。

27. 酸素濃度とは、単位体積内における全原子の数量に対する酸素原子の数量の割合であり、記録層の厚さ方向において、該記録層内の酸素濃度が変化する、請求項１による情報記録媒体。

28. 該記録層の厚さ方向において、記録層のほぼ中央の地点から、記録層の両側の表面の少なくても一方に向けて、酸素濃度が増加する、請求項２７による情報記録媒体。

29. 該記録層の厚さ方向において、記録層のほぼ中央の地点から、記録層の両側の表面の各々に向けて、酸素濃度が増加する、請求項２７による情報記録媒体。

30. 該記録層の厚さ方向において、記録層のほぼ中央の地点から、記録層の両側の表面の少なくても一方に向けて、酸素濃度が、該記録層のほぼ中央の地点の

酸素濃度の少なくても２倍まで増加する、請求項２７による情報記録媒体。

31. 更に光を反射する反射層を備え、反射層と基板の間に記録層が配置され、記録層は記録層の厚さ方向において、基板に相対的に近い第一表面と、反射層に相対的に近い第二表面とを有し、第一表面の酸素濃度は第二表面の酸素濃度より低い、請求項２７による情報記録媒体。

32. 更に光を反射する反射層を備え、反射層と基板の間に記録層が配置され、記録層は記録層の厚さ方向において、基板に相対的に近い第一表面と、反射層に相対的に近い第二表面とを有し、第一表面の酸素濃度は第二表面の酸素濃度より高い、請求項２７による情報記録媒体。

33. 更に光を反射する反射層を備え、反射層と基板の間に記録層が配置され、記録層は記録層の厚さ方向において、基板に相対的に近い第一表面と、反射層に相対的に近い第二表面とを有し、該記録層の厚さ方向において、記録層のほぼ中央の地点から、第一表面に向けて、酸素濃度が増加する、請求項２７による情報記録媒体。

34. 更に光を反射する反射層を備え、反射層と基板の間に記録層が配置され、記録層は記録層の厚さ方向において、基板に相対的に近い第一表面と、反射層に相対的に近い第二表面とを有し、該記録層の厚さ方向において、記録層のほぼ中央の地点から、第二表面に向けて、酸素濃度が増加する、請求項２７による情報記録媒体。

35. 記録層は、情報の記録が可能な第１領域と、あらかじめ記録された所定の情報の再生のみを行う第２領域とを備え、第１領域における記録層の酸素含有量と第２領域における記録層の酸素含有量との差が１８原子%以下である、請求項１による情報記録媒体。

36. 第１領域において記録された信号の消去及び信号の記録を複数回行い、第１領域における記録層の少なくとも一部が結晶状態とアモルファス状態との間の変態を複数回繰り返した後に、第１領域内の記録層の酸素含有量と、第２領域内の記録層の酸素含有量との差が１８原子%以下である、請求項３５による情報記録媒体。

37. 記録層の一部を加熱溶融させる段階と、

加熱溶融される記録層の一部を冷却固化して、該記録層の一部以外の記録層の他の部分に取り囲まれる信号マークを形成する段階と、を有する、記録層を部分的に結晶状態とアモルファス状態との間で変態させて信号を記録層の部分的変態により記録層内に記録するための、情報記録方法にして、記録される信号は「0」の状態と「1」の状態とを有し、記録される「0」の状態と「1」の状態の一方が、該記録層の一部と該記録層の他の部分との間の境界の少なくても一部により定義され、且つ記録された該「0」の状態と「1」の状態の一方は、該境界の少なくても一部において認識される、情報記録方法において、

該記録層は酸素を酸化物として記録層内に含んで、該記録層の一部が加熱されて溶融される時に、該記録層の一部に含まれる酸化物により該記録層の一部の粘度を高い程度に保持して該記録層の一部の表面張力を高い程度に保持し、それにより、溶融された後固化されるように冷却された該記録層の一部と該記録層の他の部分との間の該境界の少なくとも一部は、丸く滑らかである、情報記録方法。

38. 溶融された後固化されるように冷却された該記録層の一部がアモルファス状態であり、該記録層の他の部分は結晶状態である、請求項３７による情報記録方法。

39. 溶融された後固化されるように冷却された該記録層の一部が結晶状態であり、該記録層の他の部分はアモルファス状態である、請求項３７による情報記録方法。

40. 該記録層の一部は光ビームの照射により、加熱溶融される、請求項３７による情報記録方法。

41. 該記録層は、第一記録層と第二記録層とを有し、第一記録層と第二記録層との間で酸素濃度は急峻に変化し、記録層の厚さ方向における第一記録層の平均酸素濃度は記録層の厚さ方向における第二記録層の平均酸素濃度の１／３以下であり、第一記録層の厚さは第二記録層の厚さより大きい、請求項２７による情報記録媒体。

42. 記録層は、複数の第二記録層を有し、第一記録層は第二記録層の間に配置される、請求項４１による情報記録媒体。

