

## 硬X線光電子分光法による相変化光ディスク記録膜の解析 HX-PES study of Rewritable Phase-Change Recording Media

中居 司<sup>a</sup>、吉木昌彦<sup>a</sup>、大間知範威<sup>b</sup>

Tsukasa Nakai<sup>a</sup>, Masahiko Yoshiki<sup>a</sup> and Noritake Ohmachi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社 研究開発センター、<sup>b</sup>株式会社 デジタルメディアネットワーク社コアテクノロジーセンター

<sup>a</sup> Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation,

<sup>b</sup> Core Technology Center, Digital Media Network Company, Toshiba Corp.

GeBiTe (GBT)系相変化記録膜は、結晶化速度が速く、高速書き換え型媒体に好適である。本研究では、相変化方式を用いた書き換え型光ディスクの膜構成とほぼ同等なサンプルを用いて GBT の化学状態および電子状態を硬X線光電子分光法(HX-PES)により調査した。相変化型光ディスクでは、記録膜と共に界面層が重要な役割を果たすため、特に界面層の影響について着目した。その結果、界面層を用いた場合、これを用いない場合と異なり、GBT が結晶状態とアモルファス状態にある場合のそれぞれの価電子帯の状態密度(DOS)の差が非常に小さいことが分かった。すなわち、記録膜の原子配列は、結晶状態とアモルファス状態とではお互いに異なるが、価電子帯トップの電子状態はほぼ同等であると言える。我々はこの効果が高速結晶化の要因の一つであると推測している。

The influence of interface layer materials to the chemical and electronic states of a phase-change recording material, GeBiTe (GBT) alloy, using a high-speed rewritable HD DVD media was investigated for the first time using the hard x-ray photoelectron spectroscopy (HX-PES). The density of states (DOS) of valence band for the amorphous state without an interface layer is smaller than that of the crystalline state. The band-edge energy of the amorphous state without an interface layer is lower by about 0.5 eV than that of the crystalline state. On the other hand, the DOS of the valence band and the band-edge energy of the amorphous state of GBT with interface layers are almost same as that of the crystalline state, respectively. This result may lead to almost the same carrier density for electrical conduction for the crystal as the amorphous, which is totally unexpected thus very interesting because the atomic arrangements should differ from each other. We speculate that this effect is a factor for the high-speed crystallization.

### 背景

1988年に光磁気ディスク(MO方式)が書き換え型の光ディスクとして初めて製品化された後、相変化方式を用いた書き換え型光ディスク

が実用化された。相変化方式を用いた書き換え型光ディスク(メディアや媒体とも呼ぶ)は、光ピックアップの構成がMO方式より簡単であること、ソフトやコンテンツが収録さ

れている読み出し専用の光ディスク (CD-ROM、DVD-ROM 等)との再生互換性が取り易いなどの特徴を生かし、今では相変化方式 (DVD-RAM、-RW 等)が主に使われている。近年では記録型の DVD ドライブが安価になったこと、DVD レコーダーが家庭に普及していた VTR に急速に置き換わり始めたことも追い風となり、DVD-RAM 等は着実に市場を拡大している。

相変化方式の光ディスクは、膜厚 10nm 程度、またはそれ以下のカルコゲナイト系の相変化記録膜(GeSbTe(GST)など)と誘電体保護膜や反射膜などから構成される。ディスクへの記録・消去は、光ピックアップで微小に絞ったレーザーを用い、照射するレーザーパルスによる加熱と冷却過程を制御することにより行われる。情報の記録は、記録膜に微小なアモルファスのマークを形成させて、消去は逆にアモルファス・マークを結晶化させることにより行われる。記録膜が結晶状態にある時とアモルファス状態にある時では、反射率が異なるため、この反射率の違いを読み取ることにより記録された信号を読み出すことができる。

相変化型光ディスクは、①記録容量の増大「CD(650MB)→DVD(4.7GB)→次世代光ディスク(15~50GB)」、②オーバーライト(OW)特性の向上、③高速書き換え媒体の開発などと研究が発展する中で、(a)記録膜の結晶化の促進、(b)OW 時の記録膜材料の相分離や偏析防止、および(c)隣接する層からの原子の拡散防止等のために、いわゆる界面制御層(または単に界面層)が必要になっている。界面層は、数 nm と非常に薄い膜であるが、GST 等の相変化記録膜材料と共に非常に重要な構成材料の

一つとなっている。しかしながら、界面層は非常に薄いため何かが界面層材料として重要なのか十分に理解できているとは言い難い。次世代の高密度、かつ高速書き換え可能な媒体を開発するためには、今まで以上に記録膜や界面層材料に関する理解が不可欠と考えられる。また、記録膜の高速結晶化のメカニズムや物理現象に関する理解も必要であるが、いずれもナノ・メートル・オーダーの膜が相手だけに、それらは必ずしも十分に明らかになっているとは言えない。

近年、いずれも実際のディスクに用いる膜より大幅に厚膜に対する研究ではあるが、重要な知見として EXAFS による GST 膜のアモルファスおよび結晶状態の原子配列、結晶構造に関する検討[1]、XRD を用いた GST 膜等に対する結晶状態の詳細な構造解析[2]などの例はあるものの相変化材料の化学状態、電子状態、しかも実際のデバイスに使用する膜厚および膜構成における検討はほとんどなされていなかかった。

## 目的

本研究では、相変化光記録媒体のディスク特性に重要である界面層の働きに着目し、高速書き換え可能な相変化記録膜材料の化学・電子状態を実際の膜構成とほぼ同等なサンプルを用いて、硬 X 線光電子分光法(HX-PES)により明らかにすることを目的とした。

## 書き換え型 HD DVD の構成例

Fig.1 に一例として、青紫色 LD を用いた大容量の次世代光ディスクの一つとして検討されている書き換え型 HD DVD の片面二層媒体の断面構成の例を示す。HD DVD では、現

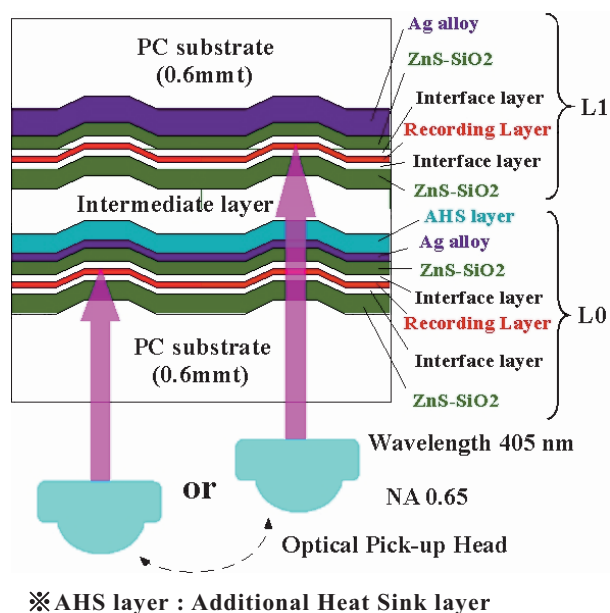


Fig.1 The cross-sectional view of the dual-layer rewritable HD DVD media.

行の DVD と同様に 0.6mmt のポリカーボネート(PC)基板を用いる。片面二層媒体では、それぞれの基板にそれぞれの情報記録層(L0、L1)を成膜し、透明な紫外線(UV)硬化樹脂を用いて貼り合わせて作成される。HD DVD では、現行の DVD と同様に光ピックアップに近い側、すなわち光入射側の情報記録層を L0、光ピックアップに遠い側を L1 と呼び、光ピックアップを移動させて、焦点位置を可変させることにより、片方の面から二つの情報記録層にそれぞれアクセスすることができる。なお、UV 硬化樹脂は L0 と L1 を光学的に分離する層の役割も担っている。

我々は、HD DVD 規格が次世代の高密度光ディスクとして実現可能であることを示し[3、4]、その後、データ転送レートが 2 倍(2X : 73.1Mbps)あるいはそれ以上の高速書き換え型の HD DVD メディアの実現性を示した[5、6]。高速書き換え可能な相変化記録膜には、GeBiTe (GBT)系合金が有望であり、GBT 合金は GeTe と  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  との擬二元系の化合物、い

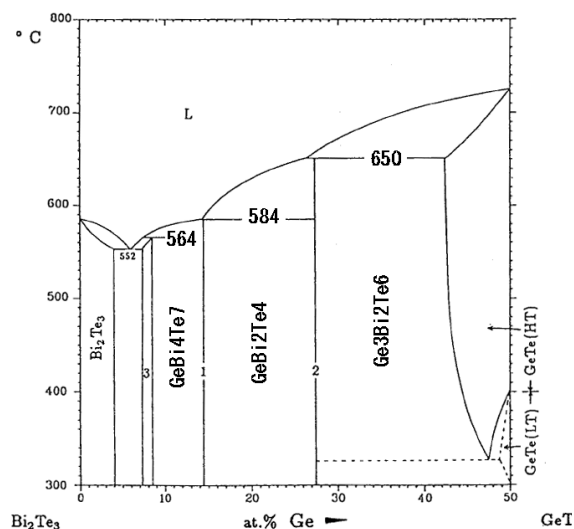


Fig.2 The phase-diagram of GeTe- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pseudo-binary compound.

わゆる線上組成が好適である。Fig.2 にこの組成系における GBT 合金の平衡状態図を示す。

### 実験

HX-PES は、通常の実験室レベルで用いられている X 線光電子分光法(XPS、以下ラボ XPS)より高エネルギーの X 線源を用いるため、検出深度が深い。そのため、PC 基板上に作成される実際のディスク構造とほぼ同等の構成を持つサンプルにおいて非破壊で分析が可能である。一方、従来から用いられているラボ XPS ではサンプルの断面方向の情報を得るためには、スパッタ・エッチングを行いつつ、分析を行う必要がある。そのため、ラボ XPS では、このスパッタ・エッチング・プロセスにおいてサンプルの化学状態を破壊してしまう恐れがあった。

HX-PES の測定は、SPring-8 BL47XU において R-4000 電子エネルギー分析器(ガンマデータシエンタ社製)を用いて行った。励起 X 線のエネルギーは 8keV、試料表面に対して 10 度で照射した。光電子の検出角度(Take-Off-Angle : TOA)は表面に対して 80 度

とし、Auのフェルミ端から求めたエネルギー分解能は0.3eVであった。

分析サンプルには、0.6mmのPC基板上に実際のディスクと同様な多層膜を形成したものをを用いた。本研究では、界面層を用いた場合と用いない場合において、記録膜が結晶状態の時とアモルファス状態の時の比較を行った。サンプルは、現行の書き換え型DVDの量産に用いられているOCTAVA-II(芝浦メカトロニクス社製)を用いて作成した。

### 結果および考察

Fig.3に、界面層を用いる場合と用いない場合のそれぞれについて相変化記録膜GBTが結晶およびアモルファス状態の時の記録膜の価電子帯の状態密度(DOS)の比較結果を示す。

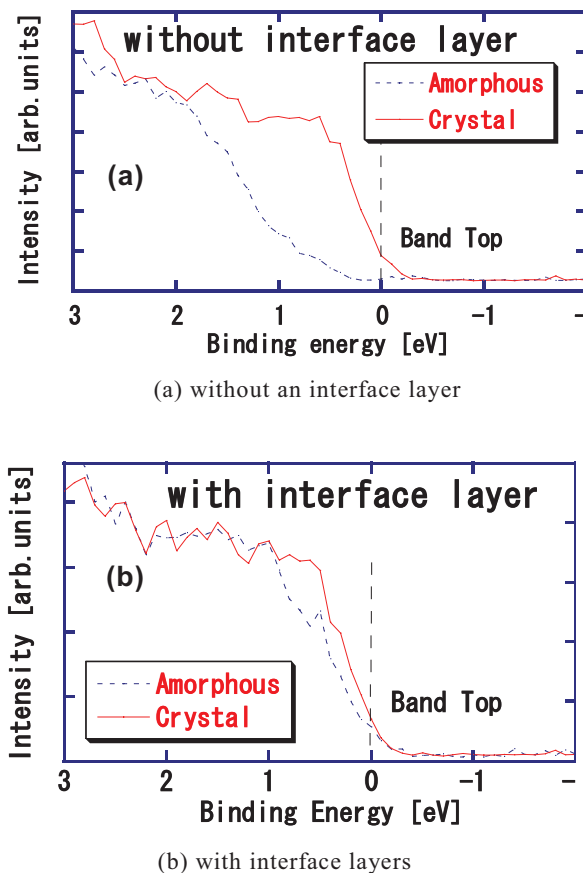


Fig.3 The density of state (DOS) on valence band at the phase-change recording film (GBT)

界面層を用いない、GBTのアモルファス状態のバンド・トップは、結晶状態のそれよりおよそ0.5eV低かった。この結果は、界面層を用いない場合、GBTのアモルファス状態における電気伝導に寄与する伝導電子等のキャリア濃度が、結晶状態におけるそれより少ないことを示している。これはアモルファス状態の相変化記録膜の電気抵抗率が結晶状態の電気抵抗率より高いことと一致する。これに対して、界面層を配置した構成においてGBTのアモルファス状態の価電子帯のDOSは、結晶状態のそれより僅かに低いものの、ほぼ同程度であった。すなわち、アモルファス状態と結晶状態では原子の配列は異なるが、界面層を配置した場合、アモルファス状態のGBTの電気伝導に寄与するキャリア濃度が結晶状態のそれとほとんど同じと推定される。すなわち、電子状態的には両者は非常に近いことを示唆している。このような現象は今までには予見できなかったことであり、大変興味深い結果である。アモルファス状態と結晶状態が電子状態的には近いことが、高速結晶化の要因の一つとも考えられ、今後はより詳細な現象の解明が望まれる。

### 今後の課題

今後はより高速に書き換えを行うためにはどのような記録膜、界面層材料が好適であるのか、記録膜と界面層材料のどのようなファクターが記録膜の電子状態、化学状態に影響を与えているのかなどのメカニズムを明らかにすることが課題と考えられる。また、今回得られた知見は、相変化方式を用いた光ディスクの研究だけでなく、不揮発性半導体メモリーの一つとして注目されている

PRAM(相変化ランダム・アクセス・メモリー)などのデバイスの研究においても重要になると考えられる。

### 参考文献

- [1] 例えば、A. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga and T. Uruga : Nature materials, **3** (2004) p.703.
- [2] 例えば、T. Matsunaga and N. Yamada : Phys. Rev. **B69** (2004) p.104111-1
- [3] N. Ohmachi, S. Ashida, K. Yusu, T. Nakai, K. Ichihara and N. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) p.4978.
- [4] T. Nakai, T. Tsukamoto, S. Ashida, K. Yusu, N. Yoshida, K. Umezawa, N. Ohmachi, N. Morishita, N. Nakamura and K. Ichihara : Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) p.4987.
- [5] T. Nakai, S. Ashida, K. Yusu, K. Umezawa, N. Ohmachi and N. Nakamura : Proc. 16th Symp. Phase Change Optical Recording, (2004) p.73.
- [6] N. Ohmachi, N. Morishita, K. Yusu, N. Nakamura, T. Nakai and S. Ashida : Tech. Dig. ISOM/ODS '05, (2005) MP5.

### キーワード

相変化型光ディスク、HD DVD、高速書き換え媒体、界面層、GeBiTe 系相変化記録膜 (GBT)、結晶、アモルファス、硬 X線光電子分光法(HX-PES)、価電子帯、状態密度(DOS)