

硬 X 線光電子分光法による相変化光ディスクの解析 HX-PES study of Rewritable Phase-Change Recording Media (2)

中居 司^a、吉木昌彦^a、大間知範威^b

Tsukasa Nakai^a, Masahiko Yoshiki^a and Noritake Ohmachi^b

^a(株)東芝 研究開発センター、^b(株)東芝 デジタルメディアネットワーク社

^a Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

^b Digital Media Network Company, Toshiba Corp.

2005B 期に相変化光記録媒体において重要な界面層の働きを調査するために、高速書き換え可能な相変化記録膜 (GeBiTe 系合金 : GBT) の化学・電子状態を実際のディスクとほぼ同等な実構造サンプルを対象とし、硬 X 線光電子分光法 (HX-PES) を用いて検討した。その結果、界面層が記録膜の価電子帯の状態密度 (DOS) に影響を与えていることを初めて見出した。本研究では、界面層の効果をより詳細に明らかにすることを目的とし、界面層の配置の影響を調査した。解析の結果、アモルファス状態 (Amo.) の DOS が結晶状態 (Cry.) のそれに近づくと共に記録膜を構成する元素のピーク幅もそれぞれ先鋭化されることが分かった。界面層の存在により Cry. の結晶性が高くなり、Amo. の膜の均一性も向上していると推定できる。また、両側界面層の場合が最も Cry. のピークがシャープになり、膜の均一性が高く、Cry. のピークの半値幅 (FWHM) が小さくなるため、FWHM 比 (Amo./Cry.) が大きくなった。これらの結果から界面層の効果として、2005B 期に見出した効果と共にそれぞれの状態の膜の均一性を向上させることにより高速結晶化、ディスク特性の向上に寄与していると考えられる。

The effect 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) in 2005B. We found that the density of states (DOS) of valence band and the band-edge energy of the amorphous state of GBT with interface layers are closer to those of the crystalline state, respectively. In this paper, influence of interface layer materials to the phase-change recording material analyzed more in detail. The interface layer contributes to sharpening peaks of element for phase-change material both amorphous and crystalline states, respectively. The film uniformity of crystalline and amorphous states is improved with interface layer. We speculate that this effect is a factor for the high-speed crystallization and to improve recording characteristics of the optical recording media.

背景

相変化方式を用いた書き換え型光ディスク (もしくは単に相変化光記録媒体) は、膜厚 10nm 程度の GeSbTe(GST) 系等のカルコゲナ

イト系相変化記録膜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パルスの照射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、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実行される。記録膜が結晶状態の時とアモルファス状態の時では、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。

相変化光記録媒体は、大容量化から高速転送レート化へと研究開発が進められている。赤色 ($\lambda \sim 650\text{nm}$) 半導体レーザー (LD) を用いる現行 DVD では、16X の転送レート ($\sim 180\text{Mbps}$) までの高速化が実証されている。16X の光記録媒体におけるディスクの最大回転数は、約 1 万回転、時速に直すと 200km 程度にまで達する。現行 DVD のトラックのピッチは、 $0.615 \sim 0.74\mu\text{m}$ である。このように非常に細いトラックを時速 200km の猛スピードで正確に追従しつつ、データである様々な長さのアモルファス・マークを正確に記録、もしくは消去が行われている。現行 DVD を更に高密度化させる青紫色 LD ($\lambda \sim 405\text{nm}$) を用いた次世代高密度光ディスクにおいても同様に高速転送レートが必要になると予想される。更にトラック・ピッチ、マークの大きさ等が小さくなるため、難易度は更に高くなる。

相変化光記録媒体のキー・マテリアルである相変化記録膜材料には、主に 2 つの系統の材料が用いられている。一つは、前述の GST 等の化合物組成をベースとした材料系、そしてもう一方が共晶系 (SbTe 系など) と言われる材料系である。GST などの化合物系をベースとしている記録膜を用いた光記録媒体の特徴は、10 万回以上のオーバーライト (OW) が

可能で、かつランダム・アクセスが容易なフォーマットを採用している点などが挙げられる。そのため、AV 用途のみならず、PC ユースにも使い勝手が良い。共晶系を用いた媒体では 1000 回以上の OW で劣化し始めてしまう。この OW 特性の向上には、相変化記録膜材料として GST 等の化合物系をベースにすることと共に隣接して配置する僅か数 nm の界面制御層 (または単に界面層) が重要な働きを演じていると考えられている。これには、界面層の以下の二つの働きが主に寄与しているものと考えられる；

- (a) OW 時の記録膜材料の相分離や偏析防止、
- (b) 隣接する層からの原子の拡散防止等の機能。

また、界面層のもう一つの重要な働きに (c) 記録膜の結晶化を促進させる、という働きがある。これらの機能により媒体の消去率が高められ、かつ繰り返し OW を行っても特性の劣化が起こり難くなる。しかしながら、界面層は非常に薄いため何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。

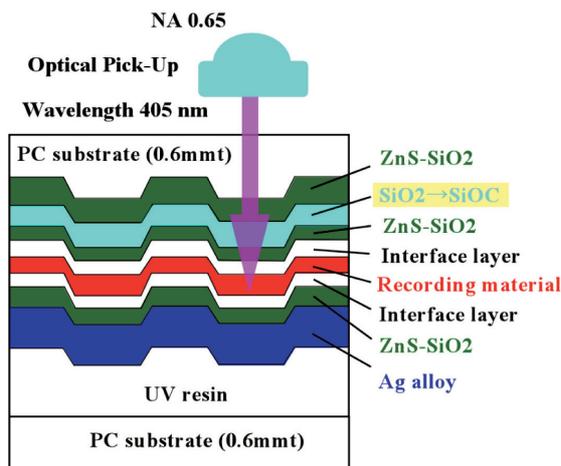
目的

我々は、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 (GeBiTe 系合金 : GBT) の化学・電子状態を実際のディスクの膜構成とほぼ同等な実構造のサンプルを対象として、硬 X 線光電子分光法 (HX-PES) を用いて検討した。その結果、界面層が記録膜の価電子帯の状態密度 (DOS) に影響を与えていることを初めて見出した [1 ~ 3]。本研究では、先の研究を更に進め、界面層の配置による効果の違いをより詳細に明らかにすることを目的とした。

高速書き換え型 HD DVD の構成例

我々は、HD DVD 規格が次世代の青紫色 LD を用いた高密度光ディスクとして実現可能であることを示し [4、5]、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 [6、7]。Fig. 1 に高速書き換え型 HD DVD の一例として、片面単層媒体 (20GB) の断面構成例を示す (HD DVD-RAM)[6]。HD



Recording material : GeBiTe alloy
 SiOC: High-speed deposition of new dielectric film having the low refractive index [8]

Fig. 1 The cross-sectional view of the single-layer rewritable HD DVD media (HD DVD-RAM) for high-speed operation.

DVD では、現行 DVD と同様に 0.6mm のポリカーボネート (PC) 基板を用いる。片面単層媒体の場合は、現行 DVD と同様に情報記録層となる多層膜を成膜した PC 基板と形成していない PC 基板を紫外線 (UV) 硬化樹脂を用いて貼り合わせて作成される。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 Bi₂Te₃ との擬二元系の化合物、いわゆる線上組成が好適である [6]。

実験

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。光電子の検出角度は表面に対して 80 度とした。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。HX-PES は、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じ実構造のサンプルにおいて非破壊で分析が可能である。

分析サンプルには、0.6mm の PC 基板上に形成した実構造の多層膜を用いた。本研究では、

- (i) 界面層を用いない場合、
- (ii) 光入射側のみに界面層を配置した場合、
- (iii) 反射膜側のみに配置した場合、
- (iv) 記録膜の両側に用いた場合、

のそれぞれにおいて記録膜が結晶状態とアモルファス状態における価電子帯の状態密度 (DOS) と記録膜を構成する元素のピークの半値幅 (FWHM) 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) を用いて作製した。

結果および考察

Fig. 2 は一例として界面層を両側に用いた場合の $\text{Ge}2p_{3/2}$ のピークに関して、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を比較した図である。界面層を用いるとアモルファス状態の DOS が結晶状態のそれに近づくことを既に報告したが [1 ~ 3]、この図から同時に記録膜を構成する元素のピーク幅も近づくことも分かった。光電子ピーク幅の変

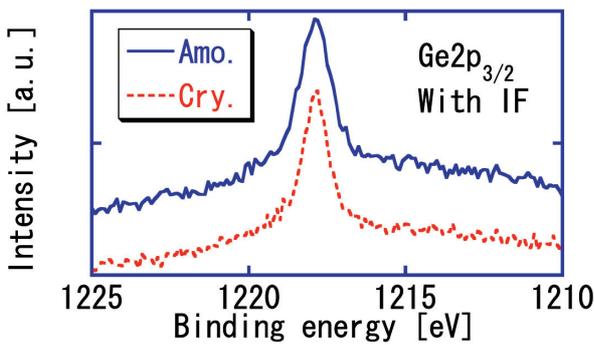
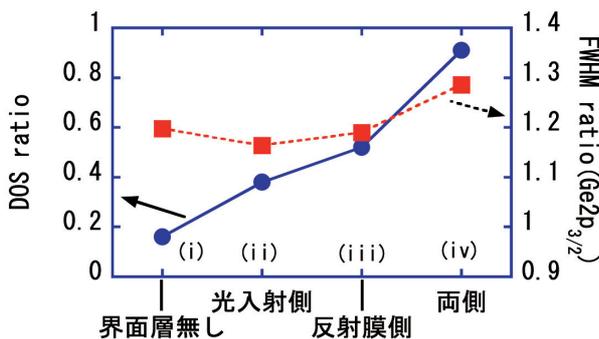


Fig. 2 An example of observed $\text{Ge}2p_{3/2}$ orbital peak profiles. (IF : Interface layer)



- (i) 界面層無し : without IF (Interface layer)
- (ii) 光入射側 : with IF light-incidence-side only
- (iii) 反射膜側 : with IF reflection-film-side only
- (iv) 両側 : with IF both side

Fig. 3 The density of state (DOS) ratio for the valence band and peak width (FWHM) ratio for Ge peaks of the phase-change recording film (GBT).

化は、結合状態の均一性を反映しており、ピーク幅が狭いほど結合距離や結合角度が揃っている、すなわち結晶性が高いと考えることができる。

Fig. 3 は、これらを界面層の配置に対応させてプロットした図である。アモルファス状態の DOS と結晶状態のそれとの変化を比較するために、価電子帯のトップから $0.5[\text{eV}]$ 高エネルギー側のポイントにおけるそれぞれの DOS の比 (DOS 比 : Amo./Cry.) を、アモルファス状態と結晶状態のピークの FWHM を比較するためにアモルファス状態と結晶状態の $\text{Ge}2p_{3/2}$ の FWHM の比を用いた (FWHM 比 : Amo./Cry.)。この結果から分るように界面層を片側に配置するだけでも、アモルファスの DOS は、結晶の DOS に近づくことが分かる。一方、Ge のピークの FWHM については、片側に配置するのみでは、界面層が無い場合とほとんど変わらないが、両側に配置すると結晶状態のピークがよりシャープになり、結果として膜の均一性が向上し、FWHM 比が大きくなった。これらの結果から界面層の効果として、アモルファス状態の電子状態を結晶状態のそれに近づけると共にそれぞれの結晶化した状態の膜の均一性を向上させていると推定され、これらが高速結晶化、ディスク特性の向上に寄与していると考えられる。

今後の課題

今後はより高速に書き換えを行うための記録膜、界面層材料の探索、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るのかなどのメカニズムを明らかにすること、更に一歩進めて実際のディスクを用いた分析技術の確立が課

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。

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)、DOS 比、FWHM 比

参考文献

- [1] T. Nakai, M. Yoshiki and N. Ohmachi :
Proceedings of SPIE : ODS '06, Vol.6282
(2006) p.62800E-1-7.
- [2] Experiment Report (利用報告書 : 2005B0232)
- [3] ナノテク課題研究成果報告書 (2005B0232)
- [4] N. Ohmachi, S. Ashida, K. Yusu, T. Nakai, K. Ichihara and N. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys.,
43 (2004) p.4978.
- [5] 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.
- [6] T. Nakai, S. Ashida, K. Yusu, K. Umezawa, N.
Ohmachi and N. Nakamura : Proc. 16th Symp.
Phase Change Optical Recording, (2004) p.73.
- [7] N. Ohmachi, N. Morishita, K. Yusu, N.
Nakamura, T. Nakai and S. Ashida : Jpn. J.
Appl. Phys., **45** (2006) p.1210.
- [8] T. Nakai, K. Yusu, Y. Satoh and S. Ashida :
Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) p.1447.