

硬 X 線光電子分光法による相変化光ディスク
の記録膜と界面層の相互作用の解析
**Effect of Interface Layer to Phase-Change Recording Material
analyzed by HX-PES method**

中居 司、吉木昌彦、佐藤祐広

Tsukasa Nakai, Masahiko Yoshiki and Yasuhiro Satoh

(株)東芝研究開発センター

Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

硬 X 線光電子分光法 (HX-PES) を用いて、相変化光記録媒体において重要な働きをする記録膜と界面層との相互作用を調査するために、我々はこれまでに高速書き換え可能な相変化記録膜 (GeBiTe 系合金) 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て検討してきた。これまでに得られた成果は、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 (2005B 期)、更に界面層の配置の影響を調査することにより、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。よって、界面層は Amo.、Cry. それぞれの状態の膜の均一性を向上させ、Amo. の DOS を Cry. の DOS に近づけ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推定された (2006A 期)。本研究では、更に検討を進め、実際のメディアそのものを用いた分析、解析手法の確立にチャレンジした。その結果、実メディアそのものをサンプルとしても分析が可能であることを示すことができた。

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). 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 (2005B). The interface layer sharpen peaks of element for phase-change recording 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 (2006A). The analysis of the actual media was challenged in this study. It was able to analyze in the actual media for the chemical and electronic states of a phase-change recording material using HX-PES.

背景

現行 DVD および HD DVD、BD 等の次世代の書き換え型光ディスクには、相変化方式が用いられている。今も大容量化から高速転送レートへと研究開発が進められている。相変化方式を用いた書き換え型光ディスク(相変化光記録媒体)は、膜厚 10nm 程度の GeSbTe(GST) 系など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情報を読み出すことができる。

相変化光記録媒体のキー・マテリアルは、もちろん、GST 等の相変化記録膜材料であるが、これに加えて、この記録膜の機能をアシストする記録膜に隣接して配置される僅か数 nm の界面制御層(または単に界面層)が重要な働きをしている。これは、界面層の以下の働きが主に寄与しているものと考えられる；

- (a) 記録膜の結晶化を促進させる、
 - (b) OW(オーバーライト)時の記録膜材料の相分離や偏析防止、
 - (c) 隣接する層からの原子の拡散防止等の機能。
- 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り難くなる。しかしながら、界面層は非常に薄いために何が界面層材料として重要なのか十分に理解できていないと言えない。

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、ナノ・メートルの膜および膜間で起こっている現象だけに、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。

これまでの成果と本研究の目的

我々は、これまでに実メディアと同じ層構造を有するベタ膜のサンプル(実構造サンプル)を用いて、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記録膜に対する働きを硬 X 線光電子分光法(HX-PES)を用いて明らかにした(2005B、2006A 期)。特に我々が開発している高速書き換え可能な相変化記録膜(GeBiTe 系合金:GBT)に着目し、検討を進めてきた。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]。更に界面層の配置の影響を調査した結果、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。これらの検討の結果、界面層は Amo.、Cry. それぞれの状態の膜の均一性を向上させる、Amo. の DOS を Cry. の DOS に近づけ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[4~6]。一方で、実構造に近いサンプルを用いて検討したために、アモルファス状態としては、as depo. の Amo. しか検討ができておらず、Cry. 部に記録される Amo. マーク(Mark: re-amorphized: Re-amo.)については、知見が得られていない。

そこで本研究では、更に検討を進め、実際のメディアそのものの分析、解析にチャレンジすることを目的とした。

試料および実験

分析サンプルは、我々が開発している高速書き換え型の HD DVD ディスクそのものである。我々は、これまでに 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 [7、8]、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 [9、10]。Fig. 1 に分析に用いた書き換え型 HD DVD の一例を示す。この図は、片面二層媒体の光入射側の層、L0 のみの媒体 (半透明媒体) の断面構成例である。Fig. 2 は、このサンプルの概観写真を示す。この媒体は、0.6mm のポリカーボネート (PC) 基板に成膜を行い、ダミーの 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ている。記録膜は、初期化装置を用いて結晶化される (レーザーを照射することにより結晶化)。成膜および基板の貼り合せ装置には、それぞれ現行の書き換え型 DVD の量産に用いられている OCTAVA-

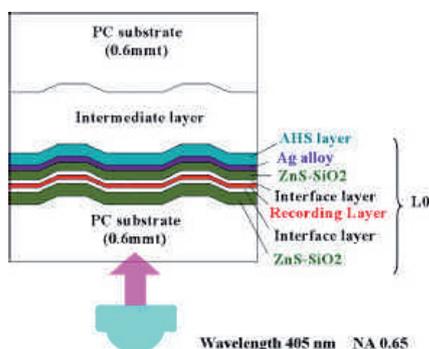


Fig. 1 The cross-sectional view of the dual-layer rewritable HD DVD media only L0 for high-speed operation.
Recording material : GeBiTe alloy

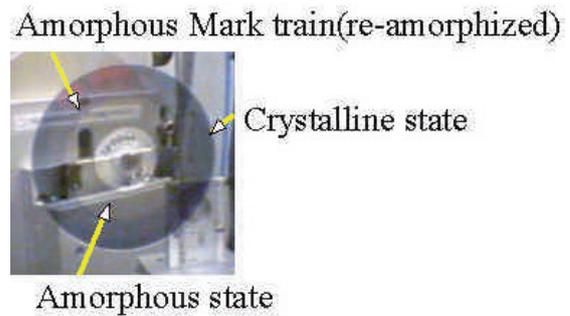


Fig. 2 The example of general view of the sample, the dual-layer rewritable HD DVD media only L0.

II および Cielo (共に芝浦メカトロニクス社製) を用いた。なお、分析は片面二層媒体のもう一方の層である L1、または片面単層媒体であっても可能であった。記録膜は、高速書き換え媒体用に検討している GBT を用い、各種界面層を用いた場合と用いない場合を検討した。高速書き換え可能な相変化記録膜には、GBT 系合金が有望であり、GBT 合金は GeTe と Bi_2Te_3 との擬二元系の化合物、いわゆる線上組成が好適である [10]。

それぞれの媒体について、

- (i) as depo. のアモルファス状態 (Amo.)、
- (ii) 初期化工程により結晶化された状態 (Cry.)、
- (iii) 通常のデータの書き込みと同様にアモルファス・マーク列を書かせた状態 (Amo. Mark : Re-am.)

の 3 つの状態についてそれぞれ化学・電子状態を解析した。なお、(iii) については、Amo. Mark と Cry. が混在した状態である。従って、Cry. + Amo. Mark と記した。Fig. 2 に示したように内側が (i) の Amo. 部、最も外側の領域が (ii) の Cry. 部、そして、その間が写真では分りにくいと思うが、(iii) の Cry. + Amo. Mark 部である。この (iii) の Amo. Mark の形成状態を FE-SEM で観察した結果を Fig. 3 に示す。Amo. Mark 部は、面積比で約 4 割であった。

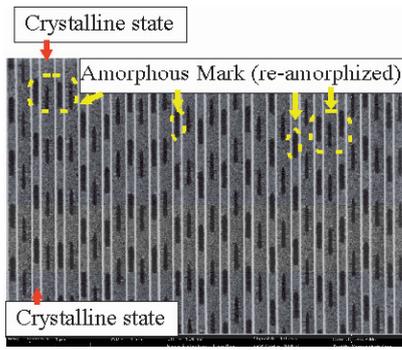


Fig. 3 Observed amorphous mark trains in sample (iii) by using FE-SEM.

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、検出深度が非常に深い分析方法であるが、0.6mm の PC 基板越しで測定することはできないので、一方の基板を剥がし、膜の表面を露出させた状態で測定を実施した。

結果および考察

Fig.4 に界面層を用いた実メディアそのものの記録膜の価電子帯の状態密度の例を示す。この図から分かるように実メディアと同じ構造を有するサンプルと同様に実メディアそのもののサンプルにおいても分析が可能であった。(iii) は、(i) と (ii) の間に位置しているが、Amo. Mark の部分が面積比で約 4 割占めていることを考慮すると (ii) の結晶状態に近づき過ぎと考えられる。このことは、as depo. の Amo. とレーザーの照射によって結晶部をアモルファス化させた Amo.、Re-amo. とでは状

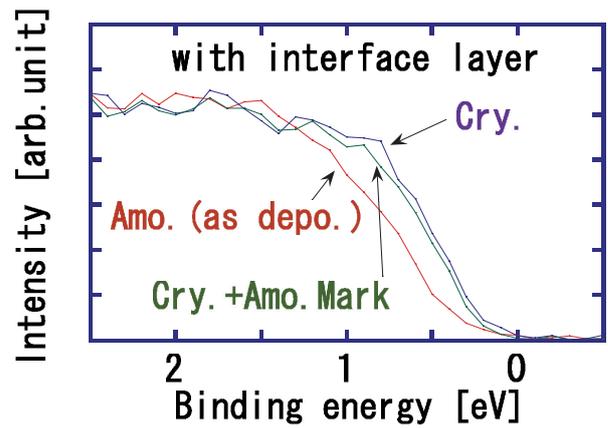


Fig. 4 The density of states (DOS) for valence band for the phase-change recording film (GBT) on the real media.

態が異なることを捉えているものと考えられる。

今後の課題

今後は、相変化記録膜の化学状態、電子状態と XAFS 等を用いた原子配列の局所構造との関連等を明らかにすることができれば、更に好適な相変化記録膜、界面層材料等の探索、高速かつ高密度媒体の設計が可能になるものと期待している。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、実メディア、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)

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] T. Nakai, M. Yoshiki and N. Ohmachi : Tech. Dig. Int. Symp. Opt. Memory, We-H-03(2006)
- [5] Experiment Report (利用報告書 : 2006A1641)
- [6] ナノテク課題研究成果報告書 (2006A1641)
- [7] N. Ohmachi, S. Ashida, K. Yusu, T. Nakai, K. Ichihara and N. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) p.4978.
- [8] 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.
- [9] T. Nakai, S. Ashida, K. Yusu, K. Umezawa, N. Ohmachi and N. Nakamura : Proc. 16th Symp. Phase Change Optical Recording, (2004) p.73.
- [10] N. Ohmachi, N. Morishita, K. Yusu, N. Nakamura, T. Nakai and S. Ashida : Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) p.1210.