パルスレーザー堆積法により作製したモリブデン酸化物光記録膜の光記録特性*

三代 一真^{*1}・青木 孝憲^{*1}・鈴木 晶雄^{*1}松下 辰彦^{*1}・奥田 昌宏^{*2}

Optical Recording Characteristics of the Molybdenum-Oxide Films Prepared with Pulsed Laser Deposition Method

Kazuma MISHIRO^{*1}, Takanori AOKI^{*1}, Akio SUZUKI^{*1},
Tatsuhiko MATSUSHITA^{*1} and Masahiro OKUDA^{*2}^{*1}Department of Electrical, Information and Communication, College of Engineering, Osaka Sangyo University,
3-1-1 Nakagaito, Daito, Osaka 574-8530, Japan^{*2}Okuda Technical Office, 1-2-27 Mozu-Umemachi, Sakai, Osaka, 591-8032, Japan

(Received November 15, 2007, Accepted March 1, 2008)

Approximately 30 nm thick MoO₃ films were deposited on glass or polycarbonate substrates by Pulsed Laser Deposition Method using ArF excimer laser ($\lambda = 193$ nm). For films deposited on glass substrates, transmittance change between the as-deposited and the annealed (340°C for 10 min) states was about 40% at the wavelength of 405 nm. This increase in transmittance was presumably caused by a transformation of oxygen-deficient as-deposited state into oxygen-sufficient annealed state through an annealing-induced reaction involving oxygen absorption, which was confirmed by XRD spectra. The value of CNR for 30 nm thick film grown on polycarbonates was about 50 dB at the write power of 3.0~11.0 mW. The value of CNR for 30 nm thick film with the protection layer of 30 nm was 50 dB at the peak power of 9.0~17.0 mW. These results give a characteristic feature of the wide write-power margin.

1. はじめに

現在、大量の情報を処理出来るメディアが日常的に使用されており、光ディスクは代表的な情報記録メディアである。光ディスクを使ったビデオレコーダーの普及や BS (Broadcasting Satellite) デジタル放送の開始、ディスプレイの大型化などによる情報量の増加に対して、更なる光記録メディアの高密度化が望まれている。記録密度を大きくするためには記録の書き込み、読み出しに用いる光の波長を短くする必要がある。このために波長の短い青色 LD を用いた次世代光ディスクが開発され、Blu-ray Disc と HD DVD の二つが規格化された。

そこで我々は以前よりパルスレーザー堆積法を用いて作製した金属酸化物薄膜について報告してきた¹⁾。記録のメカニズムは、金属から酸化物への変化によるものであることが分かっており、金属酸化物系の場合大きな CNR (Carrier to Noise Ratio) を得られることが特徴である²⁻⁶⁾。

また、光ディスクの中でも追記型光ディスクは、医療カルテや重要な事務書類など改ざんされてはいけないデータの保存に適しているので、長期間保存できることが要求されている。

そこで、我々は以前にフォトクロミック材料として知られているタングステンについて報告を行った⁷⁾。タングステンにおいても良好な結果が得られていたが、低パワーでの書き込みを実現させるために、タングステンより融点の低い同属

のモリブデンに注目し、パルスレーザー堆積法により酸化モリブデン薄膜を作製し Blu-ray Disc や HD DVD のように青色 LD を使用した追記型光ディスク用記録膜への応用を目指し、記録前後の分光特性や結晶性、および書き込み評価を行った。

2. 実験方法

成膜は ArF エキシマレーザー ($\lambda = 193$ nm, LAMBDA PHYSIK 製) により行った。酸化モリブデン薄膜はガラス基板 (Corning #7059) およびポリカーボネイト DVD 評価基板 (120 mm ϕ , 0.6 mm) 上に成膜した。

薄膜の評価は、膜厚測定には触針式段差膜厚計 (KLA TENCOR 製 P-10)、透過率測定には自記分光光度計 (日立製 U-3500)、膜構造分析は薄膜 X 線回折装置 (島津製 XRD-6000, 以下 XRD)、表面観察は高分解能電界放出型走査電子顕微鏡 (日立製 S-4700, 以下 FE-SEM)、また、CNR 測定には DVD テスター (シバソク製 LM330A) にて行った。

3. 実験結果および考察

Table 1 に成膜条件を示す。酸化モリブデン薄膜の膜厚 (d_f) は約 30 nm とした。作製した酸化モリブデン薄膜は、記録前後を想定して電気炉にて各温度でそれぞれ 10 分間アニールを行った。Fig. 1 にはアニール温度と青色 LD の波長である 405 nm における透過率の関係を示す。これより as-deposited から 340°C までは透過率は上昇し、as-deposited では 20.8%, 340°C では 62.2% となり、透過率差 ΔT は 41.4% となり、大きな透過率差を得ることができた。

Fig. 2 に各温度で 10 分間アニールを行ったときのアニール温度と膜厚変化の関係を示す。これより as-deposited では約 30 nm だった酸化モリブデン薄膜はアニール温度を上げて

* 平成 19 年 11 月 15 日 第 48 回真空に関する連合講演会で発表 (15P-28)

^{*1} 大阪産業大学工学部電子情報通信工学科 (〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3-1-1)

^{*2} 奥田技術事務所 (〒591-8032 大阪府堺市百舌鳥梅町 1-2-27)

Table 1 Conditions to deposit molybdenum-oxide film on glass or polycarbonates substrate.

Laser	ArF excimer laser ($\lambda = 193$ nm)	
Laser energy	50 mJ	
Laser energy density	2.5 J/cm ²	
Target	MoO ₃ (99.99%)	
Substrate	Corning #7059	
	Polycarbonate	
	Track pitch	0.74 μ m
	Groove depth	~40 nm
	Groove width	0.3 μ m
Repetition rates	10 Hz	
Target to substrate distance	40 mm	
Base pressure	$\sim 4.0 \times 10^{-3}$ Pa	
Substrate temperature	R.T.	
Substrate rotation	60 r.p.m.

Fig. 1 Annealing temperature dependence of optical transmittance for molybdenum-oxide films at wavelength of 405 nm.

Fig. 2 Annealing temperature dependence of molybdenum-oxide films thickness.

いくに従って膜厚は増加し、340°Cでは2.3倍の約70 nm、500°Cでは4.7倍の約140 nm と膜厚が増加していくことを確認できた。

Fig. 3 には各温度 (as-deposited, 340°C for 10 min, 500°C for 10 min) において表面を FE-SEM により観察したもの

(a) as-deposited

(b) 340 °C for 10 min

(c) 500 °C for 10 min

Fig. 3 Annealing temperature dependence of the surfaces of molybdenum-oxide films (film thickness $d_f = 30$ nm).

を示す。これより、アニールすることによって凝集が起こり、表面が荒れていくことが確認できる。このことより、Fig. 1 において360°C以降透過率が減少している要因としては、光の散乱によるものだと考える。

次に、段階的な透過率変化および、膜厚変化の要因を調べるために XRD 測定を行った。Fig. 4 には as-deposited とアニール後 (340°C for 10 min および 500°C for 10 min) の XRD スペクトルを示す。これより Fig. 1 において、アニール温度を上げるに従って透過率が上昇した要因としては、as-deposited では酸素抜けの状態であったが、アニールすることによって酸素を取り込み透過率が上昇したののだと考える。また、回折ピークが変化していることも確認できる。このことより、Fig. 2 の膜厚増加の要因は、結晶が縦方向に成

Fig. 4 Annealing temperature dependence of XRD spectra for molybdenum-oxide films (film thickness $d_f = 30$ nm).

Table 2 Conditions for the revolution test.

Evaluate system	LM330A
Laser wavelength	406 nm
NA of objective lens	0.65
Thickness of substrate	0.6 mm
Linear velocity	5.0 m/s
Read power	0.6 mW
Data bit length	0.26 μ m
Channel clock frequency	48.7 MHz (3 T)

長したことにより体積変化したものだと考える。

次に基板をガラス基板からポリカーボネイト DVD 評価基板に変えて Table 1 の条件で酸化モリブデン薄膜を約 30 nm 堆積させ、DVD テスターにより CNR 評価を行った。CNR 評価は、入力信号には 48.7 MHz の 3T (T: チャネルクロック周期) 単一信号を用い、Table 2 の条件で測定を行った。

Fig. 5 にそのときの書き込みパワーと CNR の関係を示す。これより、7.5 mW の書き込みパワーにおいて、CNR 40 dB を達成していることが確認できる。また、CNR の立ち上がりパワーも 3.5 mW と低いことから、高感度な記録膜であることも確認できた。

Fig. 6 に書き込みパワーが 8.5~11.5 mW で書き込みを行ったときの FE-SEM 像を示す。これより、記録されたピット周辺の形状がよくわかり、記録のメカニズムは光学変化(透過率変化)と体積変化による相乗効果であると考えられる。また、書き込みパワーが 11.5 mW では穴が開いていることが確認できる。また、書き込みパワーが 11.5 mW では穴が開いていることが確認できる。これは、Fig. 5 において、書き込みパワーが 11.5 mW においてキャリアが急激に減少し

Fig. 5 Write peak power dependence of CNR of 3T signal at linear velocity of 5 m/s and a read power of 0.6 mW for the disc structure without protection layer.

Fig. 6 SEM images of pits written at the peak power from 8.5 mW to 11.5 mW.

Fig. 7 Write peak power dependence of CNR of 3T signal at linear velocity of 5 m/s and a read power of 0.6 mW for the disc structure of Polycarbonate/MoO₃/ZnS-SiO₂ (film thickness $d_f = 30$ nm, protection layer thickness $d_p = 30$ nm).

ていることと一致する。

次に、さらに記録パワーマージンを広げるために ZnS-SiO₂ を保護層に用いたディスクを作製し CNR 評価を行った。なお、保護層の膜厚 (d_p) は 30 nm とした。ディスクの構造は、Polycarbonate/MoO₃ (30 nm)/ZnS-SiO₂ (30 nm) とした。Fig. 7 には保護層を用いたときの書き込みパワーと CNR の関係を示す。これより、保護層を用いることによ

り書き込みの立ち上がりパワーは高パワー側へシフトしたものの、書き込みパワーが8.0 mW から17.0 mW の9.0 mW 間の書き込みパワーにおいて40 dB を超えていることがわかる。これにより、保護層を用いることにより、良好な放熱が行え、熱がこもることによる膜膨張などを防ぐことができたため、記録パワーマージンが広がったと考える。

4. ま と め

パルスレーザー堆積法により作製した酸化モリブデン薄膜は透過率測定の結果、アニールすることにより透過率は上昇し透過率差 ΔT は41.4%となった。また、透過率変化の原因はXRD 測定の結果より酸素を取り込むことにより透過率が上昇したものだと考える。さらに、膜厚が増加する原因としては、結晶が縦方向に成長したこと、および熱膨張によるものだと考える。その酸化モリブデン薄膜をポリカーボネイトDVD 評価基板に堆積させてCNR 測定を行った結果より、書き込みパワーが3.5 mW から11.0 mW の7.5 mW 間の書き込みパワーにおいて評価基準を超えていたことから、安定した記録膜であることがわかった。また、立ち上がりパワーも3.5 mW と低いことから、高感度な記録膜であることも確認できた。FE-SEM によるピット観察した結果より、記録のメカニズムは光学変化と体積変化による相乗効果であると考え

える。

さらに、保護層を用いることにより、より広い記録パワーマージンにおいて書き込みを行うことができ、保護層なしの場合と比べさらに安定した書き込みが行えることがわかった。

以上のことより、パルスレーザー堆積法により作製した酸化モリブデン薄膜は、青色LD を用いた追記型光記録膜として有望だと考える。

〔文 献〕

- 1) T. Aoki, K. Shigeta, A. Suzuki, T. Matsushita and M. Okuda: Shinku, 46 (2003) 272-275.
- 2) 三代一真, 青木孝憲, 鈴木晶雄, 松下辰彦, 奥田昌宏: 第47回真空に関する連合講演会28P-50 (2004.10).
- 3) K. Mishihiro, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita and M. Okuda: Shinku, 50 (2007) 167-169.
- 4) T. Aoki, A. Suzuki, K. Mishihiro, T. Matsushita and M. Okuda, "Optical Recording Fe-Based Oxide Films Prepared by Radio-Frequency Magnetron Sputtering" PCOS2006 pp. 3-8.
- 5) 三代一真, 青木孝憲, 鈴木晶雄, 松下辰彦, 奥田昌宏: 第68回応用物理学会 (H.19秋季) 6p-Q-7.
- 6) K. Mishihiro, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita and M. Okuda, "Optical Recording Molybdenum-Oxide Films Prepared by Pulsed Laser Deposition" PCOS2007 pp. 21-26.
- 7) T. Aoki, T. Matsushita, A. Suzuki, K. Tanabe and M. Okuda: Thin Solid Films Vol. 509 (2006) 107.