相変化光記録材料の物性と要求特性

赤 平 信 夫*

1. は じ め に

カルコゲン材料を用いた電氣的スイッチング素子が1968年に Ovshinskyら⁽¹⁾によって提案されて以来、結晶と非晶質(アモルファス)の二つの相間の可逆的な変化を用いた情報記録の研究開発が続いている。レーザー光による光記録⁽²⁾⁻⁽⁴⁾の実用化は、高出力で低ノイズの半導体レーザーと結晶化速度の大きいゲルマニウム-テルル(Ge-Te)系⁽⁵⁾やゲルマニウム-アンチモン-テルル(Ge-Sb-Te)系材料⁽⁶⁾の開発によってはじめて達成された。松下電器が最初の相変化書換形の製品として直径 130 mm のデータファイル用ディスクを発売したのは1990年のことである。

相変化光ディスクは、

(1) 記録に外部磁界を必要としないので磁気ヘッドが不要で、光ヘッドだけで記録再生が可能、

(2) 記録・消去はレーザーのパワー変調のみでダイレクトオーバーライトが可能、

(3) 反射率変化を検出して信号を再生するので偏光角の回転を検出する光磁気ディスク(MO)に比べて光学系が簡単で信号量が大きい、

などのいくつかの原理的な利点があり、記録再生装置(ドライブ)の低コスト化・高信頼性が期待できる。また、反射光量変化により再生信号を得ることから

(4) 成形レプリカを使う再生専用ディスク(ROM ディスク)や追記型光ディスクとの互換がとり易い、

という利点もあり⁽⁷⁾、これからのマルチメディア時代の小型・低コスト・大容量ディスクメモリーとして有望視されている。

ここでは、相変化光ディスクの概要と記録材料に求められる特性、代表的な材料である Ge-Sb-Te の特性、記録薄膜の構造、保護層として用いられる硫化亜鉛-二酸化硅素(ZnS-SiO₂)系材料について述べ、最後に高密度記録技術の現状について簡単に述べる。

2. 相変化光ディスクの概要

相変化光ディスクは基板上の記録薄膜をレーザー光照射によって加熱昇温させ、その構造に結晶学的な相変化をおこさせて情報の記録・消去を行い、その相の間の光学定数変化に起因する反射率の変化を検出して情報の再生を行う(図1)。これまでに光記録への応用に使えると報告されている材料を表1に示す。

アモルファス-結晶間の相変化の場合、アモルファス状態は記録薄膜をレーザー光照射で融点以上に加熱昇温し、熔融した後に急冷して得られる。結晶状態は結晶化温度以上に加熱し、徐冷することにより得られる。急冷・徐冷は相対的なものであるが、一般的に安定なアモルファス状態を得るには $10^7 \sim 10^9 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度の冷却速度が必要とされている。

光ディスクとして用いるにはこの相変化を μm オーダーの径に絞ったレーザー光の照射により実現しなくてはならない。例えば図2のように $\phi 1 \mu\text{m}$ のレーザービームが 10 m/s

* 松下電器産業株式会社光ディスク開発センターチームリーダー(〒570 守口市八雲中町3-1-1)

Characteristics and Required Functions of Phase-change Optical Recording Materials; Nobuo Akahira(Optical Disk Systems Development Center, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Moriguchi)

Keywords: phase-change, optical recording, optical disk, germanium-antimony-tellurium, ZnS-SiO₂, recording density, land and groove recording, mark width recording

1996年11月25日受理

表1 相変化記録材料の種類.

相変化の種類	材 料
非晶質 $\Rightarrow$ 結晶 (不可逆)	Te-TeO ₂ , Te-TeO ₂ -Pd Sb ₂ Se ₃ /Bi ₂ Te ₃
非晶質 $\Leftrightarrow$ 結晶 (可逆)	Ge-Te-Sb-S Te-TeO ₂ -Ge-Sn, Te-Ge-Sn-Au Ge-Te-Sn Sn-Se-Te Sb-Se-Te, Sb-Se Ga-Se-Te, Ga-Se-Te-Ge In-Se, In-Se-Tl-Co Ge-Sb-Te In-Se-Te, Ag-In-Sb-Te
結晶 $\Leftrightarrow$ 結晶	Ag-Zn Cu-Al-Ni In-Sb, In-Sb-Se, In-Sb-Te

図1 相変化記録の原理.

図2 相変化光記録のオーダー.

の線速度で通過する時、ディスク上のある点に光が照射される時間は100 nsにすぎずこのオーダーの時間内で相変化現象を実現しなければならない。アモルファス化は溶融・急冷で得られるためレーザーパワーの許す範囲でその時間を短くすることができるが、結晶化は原子の再配列であるから材料物性に依存する結晶化に要する時間が必要である。すなわち、相変化光ディスクに用いられる材料にはアモルファス状態が安定であるだけでなく、かつ100 nsのオーダーの短い時間内で結晶化することが要求される。

結晶化に必要な時間の比較的大きい材料の場合には、記録

図3 相変化記録の光変調オーバーライト.

(アモルファス化)には丸く絞ったレーザービームを用い、消去(結晶化)にはトラック方向に細長い形状に絞ったビームを用いて実質的な光の照射時間を長くするいわゆる2ビーム消去法を使うことが試みられたこともある⁽⁸⁾。

材料の結晶化速度が十分に大きくレーザービームの通過時間内に結晶化が可能であれば図3のようにレーザーパワーを記録(アモルファス化)のためのピークパワーと消去(結晶化)のためのバイアスパワーの間で変調することで、1つのビームを用いてすでに記録されている信号を消去しながら新しい信号を記録するいわゆるオーバーライト(単一ビームオーバーライト)⁽⁹⁾が可能になる。図3において、すでに信号が記録されているトラックに新たな信号で変調されたレーザー光で記録を行うと、ピークパワーが照射された部分は以前の状態にかかわらず溶融・急冷されてアモルファス状態になり、バイアスパワーが照射された部分は同様に以前の状態にかかわらず結晶状態になる。このようにして一回のレーザー光照射で以前の情報を消しながら新たな情報を記録することができる。

結晶化速度とアモルファス状態の安定性の双方の要求を満たすGe-Sb-Teなどの材料が見いだされて、始めて実用的な書換え可能な相変化光ディスクが実現された。

3. Ge-Sb-Te系記録材料

Ge-Sb-Te系3元組成の材料は常温での真空加熱蒸着法やスパッタリング法により安定なアモルファス薄膜が得られる。

図4はこの薄膜材料の結晶化に必要なレーザー照射時間の組成依存性を示す三角ダイアグラムである。この実験では波長830 nmのレーザー光を開口数(NA)0.55の対物レンズで回折限界まで絞り、薄膜上で8 mWの出力で照射したときの結晶化に要する照射時間を示している。図4に示すように、化合物組成GeTeとSb₂Te₃をむすぶ線上およびその周辺の組成で結晶化速度が大きく100 ns以下の短時間のレーザー光照射で結晶化する。これは、この範囲の組成では結晶構造として単純立方構造の準安定相が存在するため、アモルファスから結晶に変化する際に原子の移動が最小限ですむためであると考えられている。

図5にGe₂Sb₂Te₅アモルファス薄膜の示差熱分析(DSC)のデータを示す。約400 Kに結晶化による発熱、約490 K

図4 Ge-Sb-Te 薄膜の結晶化に要するレーザー照射時間($\lambda=830$ nm, NA=0.55, 8 mW).

図5 Ge-Sb-Te 薄膜の示差熱分析(DSC)データ。

に準安定結晶相から安定結晶相への相転移による発熱のピークが観察される。約 890 K の吸熱ピークは融点を示している。それぞれの状態の X 線回折のデータを図 6 に示す。低温の準安定相は GeTe 形の面心立方(FCC)構造であり、高温の安定相は六方晶系(HEX)の構造であることがわかる。これから図 7 に示すように安定相の HEX 構造に対して原子の取る位置(サイト)は同じであるが各サイトの原子の種類はランダムである準安定相の FCC 構造が推定される。この構造だとアモルファス状態から各原子が最も近いサイトに移動するだけで結晶化が完了するため、移動距離が少なく短時間での結晶化が可能であると考えられる。また実際の光ディスク上でレーザー照射により 100 ns 前後の短時間で結晶化した状態はすべて準安定相の FCC 構造であることも確かめられている。これは温度によらず昇温時間が短い場合は安定相をとらないことを示唆している⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。

さらに、この組成はアモルファス化・結晶化の繰り返しによる変質が小さく、優れた繰り返し記録・消去特性を示す。これは、図 4 に示すように GeTe と Sb_2Te_3 をむすぶ組成線

図6 Ge-Sb-Te 薄膜の X 線回折データ。

図7 Ge-Sb-Te 薄膜の結晶構造の模式図。

上に $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 といった化学量論的化合物が存在するため、繰り返し熔融過程を経ても相分離しにくいからであると考えられている⁽¹⁰⁾。

また、この GeTe と Sb_2Te_3 組成線より Sb を過剰にいれた組成は結晶化速度は若干小さくなるがアモルファス化しやすくなり実用的な繰り返し記録特性がよいことも明らかにされている⁽¹¹⁾。現製品に用いられているのは $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + 0.3\text{Sb}$ 近傍の組成である。

4. 記録薄膜構造

図 8 に相変化光ディスクの記録薄膜の構造を示す。相変化記録材料層の両側を ZnS-SiO_2 系⁽¹²⁾の高融点誘電体の保護層で挟み、さらにアルミニウム (Al) の反射層を設けた 4 層構成を用いている。保護層・反射層には記録薄膜の耐湿性向上や基板の熱的変形の防止という保護機能、光学的な効率の向上の機能、そして記録時の熱条件の制御機能の 3 つの働きを持たせてある。相変化光ディスクにおいては材料組成とともに各薄膜層の膜厚構造設計が重要な技術要素である。それは、この構造により上記の機能を左右する光学的特性、熱的特性および機械的特性のすべてが影響を受けるからである。光学的には、光の吸収効率が大きく信号すなわちアモルファス部と結晶部の反射率差が大きいことが要求される。熱的には昇温効率とともにアモルファス化のための冷却速度の確保が重要であり、両者のバランスが要求される。機械的には繰り返し昇温・冷却による熱ストレスに耐える周辺材質・構造

図8 相変化光ディスクの記録薄膜構造。

が重要である。これらを総合して、相変化記録層自身および記録層と金属反射層の間の誘電体保護層が約20 nmと薄い、いわゆる急冷構造を用いて、記録層を変化させるのに必要な熱エネルギーが他の層になるべく影響を及ぼさないような工夫をしている⁽¹¹⁾。その結果、繰り返し記録可能回数も 10^6 回以上を達成している⁽¹³⁾。媒体の保存寿命も実用的に十分であることが確認されており、通常のオフィス環境(305 K, 80%)で60年(1.9 Gs)以上と推定されている⁽¹⁴⁾。

5. ZnS-SiO₂ 誘電体保護層

保護層に用いるZnS-SiO₂薄膜はZnSとSiO₂との混合誘電体材料からなる薄膜である。ZnS粉末とSiO₂粉末の混合焼結ターゲットを用いて常温で高周波(RF)スパッタリング成膜することにより得られる。ZnSは屈折率が約2.4と大きく、高融点の誘電体で光記録ディスクの記録膜の保護層に適した材料であるが、さらにSiO₂との複合材料にすることで、アモルファスに近い内部応力が小さい構造になる。その結果、光記録時に受ける加熱冷却の熱サイクルによる劣化が小さい非常に安定な材料となる。SiO₂含有量は20 mol%前後を用いる。前述の繰り返し記録消去回数が飛躍的に向上した理由の一つに、この材料を見いだしたことがある。

高倍率の透過電子顕微鏡観察からZnSスパッタ膜は20 nm程度の粒径の微結晶構造なのに対して、ZnS-SiO₂薄膜は3 nm程度の微小粒径であることがわかる。これはZnSの微小結晶の粒界にSiO₂が分散してZnSの結晶成長を阻止していると考えられている。また、ZnS-SiO₂の電子線回折像はハローパターンを示し、全体ではアモルファスに近い構造であることを示している。スパッタリング成膜したZnS薄膜とZnS-SiO₂薄膜をAr雰囲気中で973 K-600 s加熱処理し、その状態の変化をX線回折で調べたところ、ZnSでは加熱処理によっていわゆるZnS構造といわれるCubic構造の(111)を表す回折ピークの強度が増大していることが観察された。これに対して、ZnS-SiO₂は結晶性を示すピークがみられず、かつ加熱処理によっても変化しない。このようにZnS-SiO₂薄膜はアモルファスに近い構造になっていると思われる。そのため内部応力が小さく、また加熱によっても変化しにくいために、光ディスクでの記録消去時の熱負荷に対しても非常に安定であると考えられる。

6. 高密度化技術

現在製品化されている相変化光ディスクは一例として直径120 mmの片面ディスクで650 MBのユーザー(フォーマット)容量を持っている。表2に示すように波長780 nmの半導体レーザーを用いてトラックピッチが1.2 μm 、最短ビット長(論理ビット長)が0.9 μm で、面記録密度が0.92 Mbit/mm²である。

現在この記録密度をさらに向上させるためにいくつかの新しい技術が開発されている。一つは記録再生に用いるレーザーの波長を短く、レーザー光を絞る対物レンズの開口数(NA)を大きくしてビームを細く絞り記録密度を向上させる試みである。さらに記録密度を向上させる技術としてマーク長(エッジ)記録とランド・グループ記録がある。マーク長記録は線密度の向上、ランド・グループ記録はトラック密度を向上させる技術である。これらの技術を用いて表2のように現在の4倍の記録容量が実現する見通しである。

(1) 単波長化・高NA化

表2に示すように現製品ではレーザー波長とNAはそれぞれ780 nm, 0.5であるがこれを650 nmおよび0.6にすることで約2倍の記録密度向上が見込まれる。波長650 nmで30 mW以上の高出力の半導体レーザーがすでに実用化されている。高NAレンズを使ったときの傾きによる収差を抑えるために基板厚が従来の1.2 mmから半分の0.6 mmのものを使う。両面貼合わせの対称構造にして耐環境特性を向上させる。このような0.6 mm厚の薄形基板の成形や貼合わせ技術も近年開発され実用化されている。

(2) マーク長記録

従来は記録マークの中心に信号を対応させるマーク位置(ポジション)記録といわれる記録方式を用いていたが、記録マークの両端(エッジ)に信号を乗せるマーク長記録にすると同じ最短マーク長でも線密度が向上する。マーク位置記録は記録密度は小さいがマークの歪の影響を受けにくい方法である。これに対してマーク長記録は記録密度は大きいマーク歪の影響を受けやすい。特にマーク長記録では長いマークと短いマークが混在するため、長いマークでは熱の蓄積により記録マークが涙状の形に歪んでしまう。これを避けるために複数の記録パルスで一つのマークを記録するマルチパルス記録法が用いられる⁽¹⁵⁾。

表2 相変化光ディスクの記録密度(現行と次世代)。

	現行製品	次世代仕様(案)
波長	780 nm	650 nm
NA	0.50	0.60
記録方式	マーク位置	マーク長
ビット長	0.90 μm	0.41 μm
ガイドトラック	グループ	ランド・グループ
トラックピッチ	1.2 μm	0.74 μm
記録密度	0.92 Mbit/mm ²	3.30 Mbit/mm ²
容量/ ϕ 120 mm 片面	650 MB	2.6 GB

(3) ランド・グループ記録

従来はトラッキング用の溝(グループ)の中だけに記録マークを形成していたが、溝と溝の間のランド部にも記録を行うランド・グループ記録という方法が開発された(図9参照)。従来の基板成形技術、トラッキングサーボ技術のままでトラック密度が向上するという利点がある。トラックピッチを小さくすると隣のトラックの信号を読んでしまうクロストークの課題があるが、相変化記録のように反射率変化で信号を再生する場合、溝の深さをレーザー波長のおよそ1/6付近に設定すると反射光の位相差によりクロストークが低減される⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

図10にトラックピッチ $0.74\text{ }\mu\text{m}$ のランド・グループ記録と、最短マーク長 $0.61\text{ }\mu\text{m}$ (ビット長 $0.41\text{ }\mu\text{m}$) のマークエッジ記録を組合せた高密度記録状態の記録薄膜の電子顕微鏡写真を示す。レーザー波長 680 nm 、レンズ NA0.6 の光学系を用い、記録条件は線速度 6.0 m/s でピークパワー 10.5 mW 、バイアスパワー 4.5 mW (図3参照) である。この記録条件で 10^5 回オーバーライト後でも実用上十分な再生信号が得られることも確かめられている。

Ge-Sb-Te 系に代表される相変化材料は 400 nm 台の短波

図9 ランド・グループ記録。

図10 ランド・グループ記録およびマーク長記録状態のGe-Sb-Te薄膜の透過電子顕微鏡像。
(トラックピッチ $0.74\text{ }\mu\text{m}$)

長でも光の吸収と反射率変化があるため、今後半導体レーザーの短波長化が進めばそれに応じて高密度化が期待できる。今世紀末には現在の10倍以上の記録密度が達成されるであろう。

7. おわりに

相変化光ディスクの概要と使われている材料、さらに最近の高密度化技術の開発状況を述べた。

現在、光ディスクはマルチメディアの核となる機器として大きく期待されている。マルチメディアでは膨大な動画や音声、コンピュータデータを記録するため、より高密度で大容量な記録媒体が望まれている。なかでも光ヘッドが簡単、再生専用ディスクとの互換がとりやすいといった長所を持つ相変化光ディスクへの期待が大きい。1990年に実用化されて以来その信頼性も実証されており、今後のマルチメディア時代を担う記録メディアとなるであろう。

文 献

- (1) S. R. Ovshinsky: Phys. Rev. Lett., **21**(20) (1968), 1450.
- (2) J. Feinleib, J. deNeufville, S. C. Moss and S. R. Ovshinsky: Appl. Phys. Lett., **18**(6) (1971), 254.
- (3) M. Terao, H. Yamamoto, S. Asai and E. Maruyama: Proc. 3rd Conf. on Solid State Devices, (1971), 68.
- (4) A. W. Smith: Appl. Opt., **13**(4) (1974), 795.
- (5) M. Chen, K. A. Rubin and R. W. Barton: Appl. Phys. Lett., **49**(9) (1986), 502.
- (6) N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata and M. Takao: Proc. Int. Symp. on Optical Memory 1987, Jpn. J. Appl. Phys., **26**(Suppl. 26-4) (1987), 61.
- (7) S. Ohara, T. Ishida, C. Inokuchi, T. Furutani, K. Ishibashi, A. Kurahashi and T. Yoshida: Proc. SPIE **1499** (Optical Data Storage '91), (1991), 187.
- (8) M. Takenaga, N. Yamada, S. Ohara, K. Nishiuchi, M. Nagashima, T. Kashiwara, S. Nakamura and T. Yamashita: Proc. SPIE **420** (Optical Storage Media), (1983), 173.
- (9) T. Nishida, M. Terao, Y. Miyauchi and S. Horigome: Appl. Phys. Lett., **50**(11) (1987), 667.
- (10) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi and N. Akahira: J. Appl. Phys., **69**(5) (1991), 2849.
- (11) T. Ohta, K. Inoue, M. Uchida, K. Yoshioka, T. Akiyama, S. Furukawa, K. Nagata and S. Nakamura: Proc. Int. Symp. on Optical Memory, 1989, Jpn. J. Appl. Phys., **28**(Suppl. 28-3), (1989), 123.
- (12) 胡桃沢利光, 高尾正敏, 木村邦夫, 長田憲一: 第35回応用物理学関係連合講演会予稿集, 28p-ZQ-3, (1989), 2849.
- (13) T. Ohta, M. Uchida, K. Yoshioka, K. Inoue, T. Akiyama, S. Furukawa, K. Kotera and S. Nakamura: Proc. SPIE **1078** (Optical Data Storage Topical Meeting), (1989), 27.
- (14) T. Ohta, S. Furukawa, K. Yoshioka, M. Uchida, K. Inoue, T. Akiyama, K. Nagata and S. Nakamura: Proc. SPIE **1316** (Optical Data Storage), (1990) 367.
- (15) E. Ohno, K. Nishiuchi, K. Ishibashi, N. Yamada and N. Akahira: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(4) (1991), 677.
- (16) N. Miyagawa, Y. Gotoh, E. Ohno, K. Nishiuchi and N. Akahira: Jpn. J. Appl. Phys., **32**(11B) (1993), 5324.
- (17) K. Nishiuchi, E. Ohno, N. Miyagawa, K. Ide, Y. Sakaue and N. Akahira: Technical Digest of Topical Meeting on Optical Data Storage '94, (1994), PD3-1.