

次世代高速書き換え相変化光ディスクの
硬X線光電子分光分析による界面層効果の解析
Effect of Interface Layer to High-Speed Rewritable Phase-Change Optical
Recording Media by HX-PES method.

中居 司 (16803), 吉木 昌彦 (4423), 佐藤 祐広 (19054)
Tsukasa Nakai, Masahiko Yoshiki and Yasuhiro Satoh

(株)東芝 研究開発センター
Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

大容量、かつより高速に相変化する材料探索の方向性を探るために、擬二元系と共晶系相変化膜への界面層の効果の違いを明らかにすることを目的とした。解析には、硬X線光電子分光法(HX-PES)を用い、共晶系の例として SbTe 系記録膜と窒化物系界面層の組み合わせについて検討を行った。記録膜の価電子帯の状態密度(DOS)を、界面層を用いない場合と用いた場合のそれぞれを比較した結果、界面層を用いた場合と用いない場合でほとんど変化が認められず、また界面層を用いる、用いないに関わらず、アモルファス状態の DOS と結晶状態のそれとの差は比較的小さかった。擬二元系では、界面層を用いた場合アモルファス状態の DOS は、結晶状態のそれに近づいたが、SbTe 系の場合にはそれとは異なった。これは両者間の結晶化モードの違いを反映しているものと推察される。

The influence of interface layer to the pseudo-binary and/or the eutectic alloy as phase-change recording material was investigated by using the hard-X-ray photoelectron spectroscopy (HX-PES) in order to clarify the high-speed phase-change recording material. The crystallization mode of the pseudo-binary phase-change material is different from that of the eutectic alloy phase-change material. An SbTe system alloy recording layer as the example of an eutectic compound with crystalline (Cry.) and amorphous (Amo.) state, a nitride compound as interface layers and these combinations were analyzed by the density of state (DOS) for recording layer of valence band with and without interface layer using actual media like samples. The DOS of the SbTe alloy recording layer with interface layer is similar to that of sample without interface layer for Cry. and Amo. state. This behavior is as well as the pseudo-binary alloy as recording layer with interface layer in contrast that of without interface layer. These results suggest the difference of the crystallization mode between the pseudo-binary alloy and the eutectic compound.

1. 背景:

相変化記録方式は、PD、CD-RW 等から始まり DVD-RAM 等の現行の書き換え型 DVD、次世代の HD DVD、BD に用いられている。次世代光ディスクにおける開発ターゲットは、大容量化から高速転送レート、すなわち高速書き換え媒体の開発へと進んでいる。大容量書き換え型 HD DVD では、高密度化に有利なランド・グループ(L/G)記録が採用されている。相変化記録材料は、L/G 記録に好適な、GeSbTe 系に代表される、いわゆる擬二元系の化合物とビット・ピッチは詰め易いがトラック幅方向のマーク・サイズ制御が難しい、いわゆる共晶系化合物に大別される。これらの材料系では、それぞれ結晶化モードが異なり、そのため界面層(Interface layer)の役割も異なる。擬二元系では、結晶核の形成頻度が高く、これらの結晶核による結晶化が支配的である一方、共晶系では結晶成長による結晶化が支配的である[1]。

大容量書き換え型 HD DVD では、L/G 記録を採用したため擬二元系の GST、あるいは GST 中の Sb の一部を Bi で置換した GeSbTeBi(GSTB) が用いられ、更に結晶化促進機能を有する界面層が用いられる[2,3]。また、高速書き換えタイプでは、やはり擬二元系の GeBiTe(GBT)を用いられる[4,5]。GBT は、GST 中の Sb を完全に Bi で置換した系とも言え、両化合物では状態図的にも類似性が高い[6]。

共晶系は、初めに CD-RW に採用され、これまでグループ記録の媒体に用いられてきた。具体的な例としては、SbTe、GeSb、GaSb、InSb 系およびこれらに添加物を加えた系などが知られ、界面層材料としては窒化物系や炭化物系が好適である。ただし、共晶系の場合には、結晶化モードの違いから擬二元系とは異なり、界面層に結晶化促進機能は求められないと言われている。共晶系に採用されている化合物の融点は、擬二元系のそれより低いケースが多く、これが長所

になるときと短所になるときがある。例えば、共晶系のオーバーライト(OV)特性は、擬二元系のそれと比較すると必ずしも十分とは言えない。これは、記録膜材料への熱負荷が、擬二元系より共晶系の方が相対的に強く働いていると考えられる。これに対して擬二元系は、比較的融点も高く、熱負荷が相対的に弱く、偏析し難いが、高速に相変化するためには、結晶化促進機能をも有する界面層材料を用いることが必要である。

これまで述べてきたように高速書き換え特性と言う点では、両化合物系共にそれぞれ特徴ある材料系が見出されている。特に現行のDVD系に対しては比較的多くの材料系について検討されてきた。しかしながら、次世代の高密度、高速書き換え媒体への適用と言う視点で見ると、十分に検討されているとは言えない。

2. 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) [7~11]。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。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、Amo.のDOSをCry.のDOSに近づけることにより高速結晶化、書き換え特性の向上に寄与していると考えられる[11、12]。このように実構造サンプルにて、各材料や界面層の配置の影響に関する知見を得たので、これらの技術を更に発展させ、実媒体そのものへの展開を試みた(2006B 期)。何故ならば、実構造サンプルでは、アモルファス状態としては、as depo.のAmo.しか検討することができず、実際の媒体と同様なCry.部に記録されるAmo.マーク(Mark : re-amorphized : Re-am.)については、知見が得られていなかった。そこで、実媒体を用いて検討を行い、as depo.のAmo.、Cry.そしてRe-am.の間の比較を行った。その結果、as depo.のAmo.とRe-am.に関する知見も得られた。

本研究では、大容量、かつより高速に相変化する材料探索の方向性を探るために、従来検討してきた擬二元系に加え共晶系相変化膜への界

面層の効果を解析し、両者の違いを明らかにすることを目的とした。いくつかの材料系について検討したが、本報告では一例としてSbTe系記録膜と窒化物系界面層の組み合わせについて報告する。

3. 試料および実験：

分析サンプルは、Fig.1に示すように実際の書き換え型光ディスクと同じ層構造を有する実構造サンプルとし、記録膜はZnS+SiO₂保護膜で覆われている[11]。すなわち、0.6mmのポリカーボネート(PC)成膜を行い、as depo.のアモルファスと初期化プロセスと同様にレーザーにより記録膜を結晶化させた部分とを比較した。それぞれ界面層を用いた場合と用いない場合の比較を行い、相変化膜への界面層の効果の違いを解析した。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とした。試料ホルダーは、今回BL47XUに新たに導入された差し込み型ホルダーを用いた。

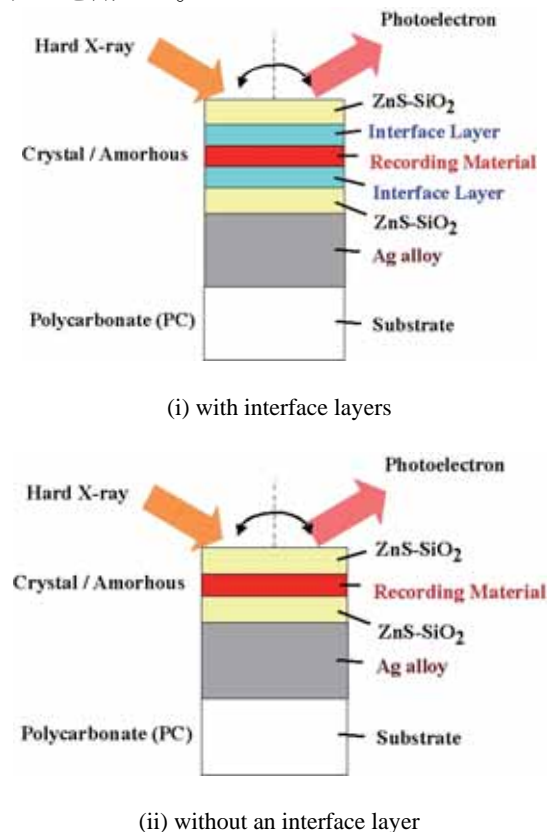


Fig. 1 The cross-sectional view of the sample.

記録膜としては、SbTe系の共晶系相変化膜を用いた。Fig.2にSbTe系化合物の状態図を示す。この図から分かるようにSbTe系は、いくつかの結晶系と共晶組成を有する。

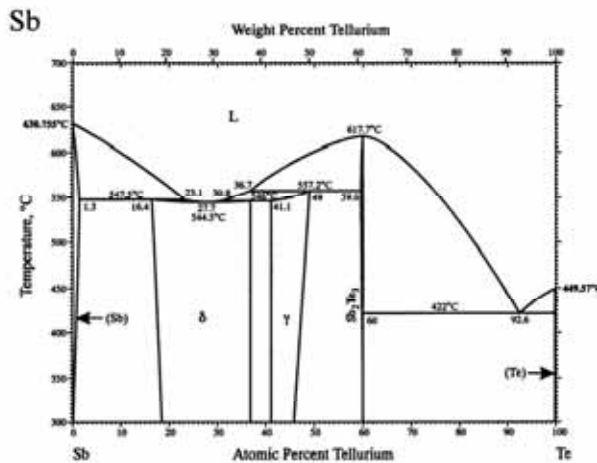


Fig. 2 Phase diagram for Sb-Te alloy [6]

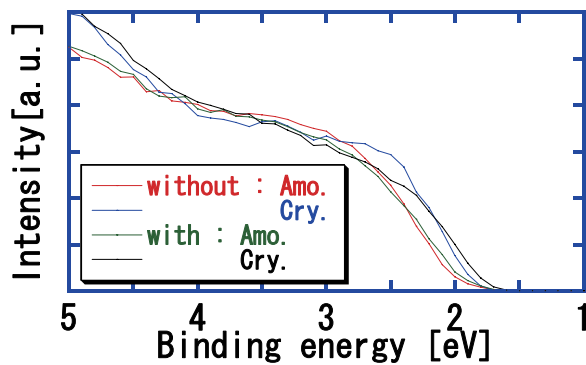


Fig. 3 The density of states (DOS) for valence band for the phase-change recording film (Sb-Te compound).

4. 結果および考察 :

Fig.3 に SbTe 系記録膜が結晶およびアモルファス状態の時に於ける記録膜の価電子帯の状態密度(DOS)を、(i)界面層を用いない場合と(ii)用いた場合のそれぞれを比較して示す。GBT 系等の擬二元系では、界面層を用いた場合アモルファス状態の DOS は、結晶状態のそれに近づいた [11]が、SbTe 系の場合には界面層を用いた場合と用いない場合でほとんど変化が認められなかった。また、SbTe 系の場合には、界面層を用いる、用いないに関わらず、アモルファス状態の DOS と結晶状態のそれとの差は比較的小さかった。これらの挙動は、他の共晶系相変化膜でも同様であった。共晶系の場合、結晶化モードの違いから擬二元系とは異なり、界面層に結晶化促進機能は求められないと言われている。本解析により、その要因の一端が明らかになったと考えている。相変化記録は、非常に多く提案されており、界面層との組み合わせを含めると、膨大な組み合わせがある。特にこの組み合わせによる効果を明らかにするためには、記録膜と界面

層との相互作用をより詳細に明らかにする必要があり、HX-PES の深い検出深度が不可欠である。

5. まとめ :

大容量、かつより高速に相変化する材料探索の方向性を探るために、擬二元系と共晶系相変化膜への界面層の効果を解析した。解析には、硬 X 線光電子分光法(HX-PES)を用い、共晶系の例として SbTe 系記録膜と窒化物系界面層の組み合わせについて検討を行った。記録膜の価電子帯の状態密度(DOS)を、界面層を用いない場合と用いた場合のそれぞれを比較した結果、界面層を用いた場合と用いない場合でほとんど変化が認められず、また界面層を用いる、用いないに関わらず、アモルファス状態の DOS と結晶状態のそれとの差は比較的小さかった。擬二元系では、界面層を用いた場合アモルファス状態の DOS は、結晶状態のそれに近づいたが、SbTe 系の場合にはそれとは異なった。

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、相変化記録膜、擬二元系化合物、共晶系化合物、GeBiTe(GBT)、SbTe、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] 例えば、E.R.Meinders, et al., J. Appl. Phys., **91** (2002) 9794.
- [2] N. Ohmachi, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 4978.
- [3] T. Nakai, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 4987.
- [4] T. Nakai, et al., Proc. 16th Symp. Phase Change Optical Recording, (2004) p.73.
- [5] N. Ohmachi, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 1210.
- [6] Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams (Edited by: Pierre Villars, et al.)
- [7] T. Nakai, et al., Experiment Report & ナノテク 課題研究成果報告書 (2005B0232)
- [8] T. Nakai, et al., Tech. Dig. Int. Symp. Opt. Memory, We-H-03(2006)
- [9] T. Nakai, et al., Experiment Report & ナノテク 課題研究成果報告書 (2006A1641)
- [10] T. Nakai, et al., Proceedings of SPIE : ODS '06, Vol.6282 (2006) p.62800E-1-7.
- [11] T. Nakai, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **46**, (2007) 3968.
- [12] T. Nakai, et al., Experiment Report & ナノテク 課題研究成果報告書 (2006B1599)
- [13] Desk Handbook, Phase Diagrams for Binary Alloy (Edited by Hiroaki Okamoto : ASM).