

書き換え型DVD用新規保護層材料の開発

稲 生 俊 雄
向 後 雅 則
内 田 雅 人
飯 草 仁 志

Development of a New Protective Layer for Rewritable Digital Versatile Disks

Toshio INASE
Masanori KOHGO
Masahito UCHIDA
Hitoshi IIGUSA

A new protective layer for the rewritable digital versatile disks (DVD) of high transfer rate has been developed. High erasability was achieved using a tantalum oxide (Ta_2O_5)-based material as a protective layer for the four-layer structured optical disks. It was confirmed that the tantalum oxide of high contact angle promoted the nucleus formation in the active layer of $Ge_2Sb_2Te_5$, leading to enhancement of erasability. This new protective layer proved to be promising in the use for next generation rewritable DVD of blue laser type.

1. 緒 言

DVDビデオレコーダーが各社から発売され、コンピュータ用途を含め書き換え型DVDの市場が立ち上がりつつある。さらに高画質なデジタル放送も開始され、大容量・高転送レートの書き換え型DVDの需要が益々高くなってきている。ハイビジョンテレビの録画には23GBの記録容量、36Mbpsの転送レートが必要であり、青色レーザー（波長：405nm）対応の書き換え型DVDが開発されつつある。

一般に、書き換え型DVDで使用されている相変化記録では、書き込み時（アモルファス化）よりも消去時（結晶化）に時間がかかるため、高転送レート化には記録層の高速結晶化が必要不可欠となる。現在、高速結晶化に対して界面層形成や共晶系記録層で対応しているが、薄膜構造の複雑さ、OWサイクル耐久性の点で改善が望まれている。

当研究室では、今後、市場拡大が期待される書き換

え型DVDに着目し、高速転送の要求から保護層に高速結晶化機能を付加することによって単純な積層構造で高転送レートが実現できる保護層材料の探索を行った。この結果、 Ta_2O_5 が高転送速度に最適な保護層材料であることを見出し、 Ta_2O_5 系保護層の開発を行なうに至った。本稿ではこの研究開発の経緯について述べる。

2. 相変化記録の原理

書き換え型DVDで使用されている相変化記録は記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して情報の記録消去を行なう。また、結晶相とアモルファス相との間の光学的特性の差（通常は反射率差）を利用して再生信号を読み取る。Fig. 1に情報の記録消去の原理を示す。記録層が融点以上となるようなレーザーパワー（ピークパワー： P_p ）を照射し、急冷することによりアモルファス相の記録マークを形成する。消去は、アモルファス相のマークに結晶

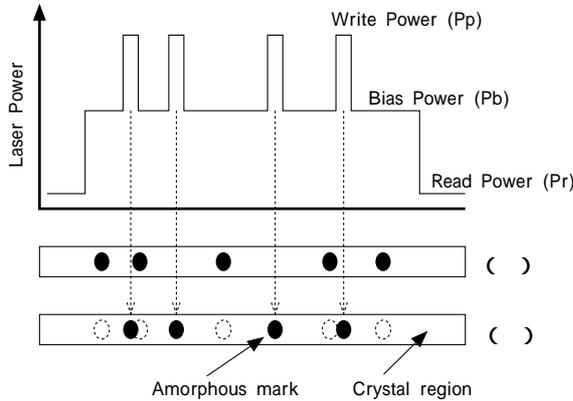


Fig. 1 Concept of 1beam overwrite
 () Recording track before overwrite
 () Recording track after overwrite

化温度以上で融点以下の温度となるレーザーパワー（バイアスパワー：Pb）を照射することによりアモルファス相を結晶相に変化させることにより行なう。これらの原理から、信号書き込み時のパワーをアモルファス化のピークパワー（Pp）と結晶化のためのバイアスパワー（Pb）との間で強度変調させることにより単層記録膜でダイレクトオーバーライト（OW）が可能となる。

次世代書き換え型DVDでは短波長の青色レーザーを用いるとともに、光ヘッドの対物レンズ開口数（NA）を大きくすることによりビームスポットを微小化し、大容量化を図っている。

3. 新規保護層材料の開発

〔1〕開発目標

ビームスポットが微小化するとともに、高転送速度の要求によりビームのディスク面上での線速度が早くなるため、アモルファスマーク上をビームが通過する時間が短くなる。このため、アモルファスマークをより高速に結晶化させることが高転送レートのポイントとなる。現在、高転送レート化は記録層の両側に結晶

化を促進する界面層（Interface Layer）を形成して対応しているが、薄膜構造の簡素化から改善が望まれている。我々は、今回、保護層に高速結晶化機能を付加することによって単純な構造で高転送レートが実現できる保護層材料の探索・開発を行なうこととし、開発目標として、線速12m/s（現行の書換型DVD：6m/s）において実用化に十分な消去率：25dB以上を設定した。

〔2〕高速結晶化のための作業仮説

相変化記録で使用されている GeSbTe系記録層の結晶化は結晶核生成が律速となっている⁽¹⁾。このため、結晶核生成を促進することによって結晶化時間を短くすることが出来、高転送レートが可能と考えた。

保護層上に形成された記録層の結晶核モデルをFig. 2に示す。この図は保護層上に形成されたドーム状の記録層結晶核の断面を示したものである。が小さいほど不均質核生成のための臨界エネルギー変化 E_0 が小さくなる傾向にあり（Fig. 3）、結晶化が容易となる⁽²⁾。図では θ_0 が一般の接触角となるので、この接触角が大きくなるほど（濡れ性が悪くなるほど） θ_0 が小さくなり結晶核生成が容易になることになる。

濡れ性を悪くする条件として、以下のものが挙げられる⁽³⁾。

記録層と保護層の生成自由エネルギーの差を大きくする。

保護層を熱的力学的に安定な物質とする。

今回は、相変化光ディスクの保護層の要求特性として透明性、耐熱性が挙げられることから酸化物を保護層材料の候補として選択し、探索を進めることとした。

〔3〕各種酸化物の接触角評価

種々の生成自由エネルギーを有する酸化物の単層膜を作製して、この膜上で相変化記録の記録層材料として使用されている $Ge_2Sb_2Te_5$ 合金を溶融させる事によって接触角（濡れ性）の評価を行なった。

$Ge_2Sb_2Te_5$ 合金の融点が約600 であることから、Si

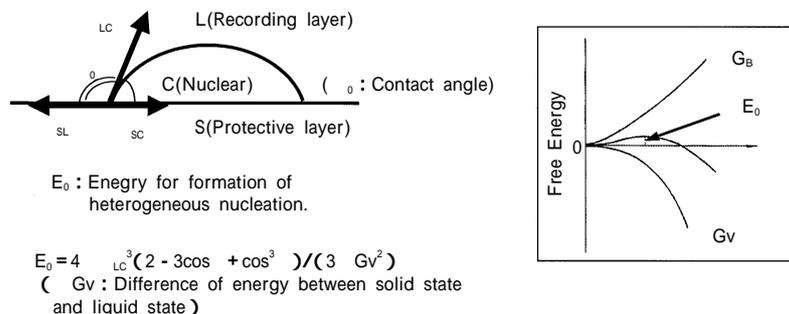


Fig. 2 Nucleation model.

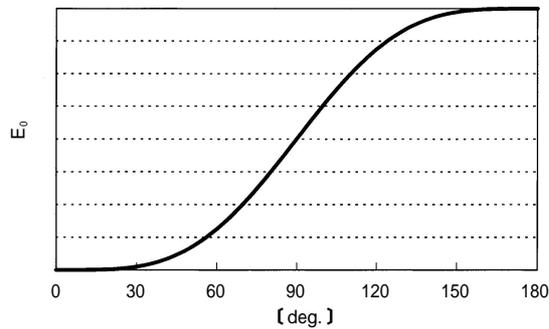


Fig. 3 Dependence of θ on G

ウエハーを基板として、この上に各種酸化物の単層膜(膜厚500nm)を形成し、3mm立方の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 合金を乗せ、赤外線イメージ炉PS310(真空理工製)で700℃まで加熱し $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 合金を溶融させ、酸化物膜との接触角を測定した。接触角の測定には接触角計CA-D(共和界面化学製)を使用した(Fig. 4)。

使用した酸化物は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 ZnO 、 In_2O_3 である。評価結果をFig. 5に示す。今回の実験から生成自由エネルギー(G)が小さいほど(熱力学的に安定なほど)接触角が大きくなる結果を得、上述した濡れ性を悪くする条件の仮説を立証した。

〔4〕各種酸化物保護層の消去率特性評価

次に、各種酸化物を保護層とした相変化光ディスクを作製し、消去率特性の評価を行なった。ディスク構造は、以下に示すような4層構造である。

PC基板/保護層(100nm)/ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (20nm)/
保護層(20nm)/ AlCr (100nm)

消去率は、初期に記録した信号のキャリアレベル

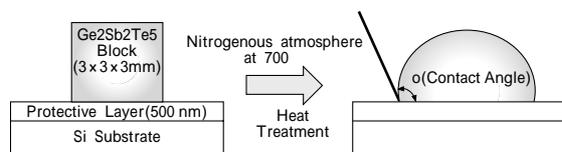


Fig. 4 Measurement of contact angle.

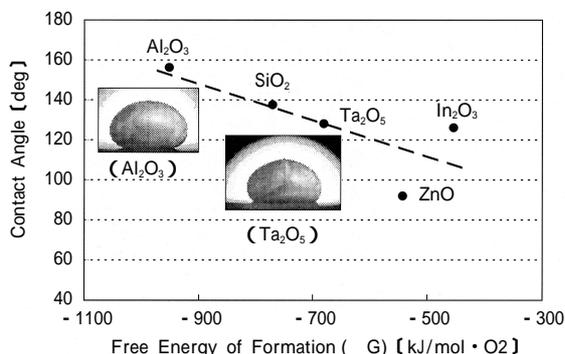


Fig. 5 Dependence of contact angle on free energy.

(CL1) と一定のレーザーパワー (P_e) でアモルファスマークを消去 (DC消去) した後の信号のキャリアレベル (CL2) の差 (CL2 - CL1) で定義した。評価条件をTable 1に示す。

測定結果をFig. 6に示す。消去率は、 Ta_2O_5 で最大となり、それよりも小さい自由エネルギー領域では消去率が低下する結果となり、「 G が小さい程(濡れ性が悪いほど)結晶核生成が促進され消去率が高くなる」という仮説とは不一致する結果となった。この不一致については後述するように熱伝導率の影響と考えられる。

今回の消去率の生成自由エネルギー依存性のスクリーニング実験から、単層の保護層では Ta_2O_5 が最大の消去率を有する事を見出した。

また、 Ta_2O_5 を保護層としたディスクの消去率の線速依存性をFig. 7に示す。線速: 12m/sにおいて通常使用されている ZnS-SiO_2 保護層や、高速転送対応の SiC を界面層としたディスクよりも高い消去率(28.5dB)が得られており、当初設定した目標をクリアした。

Table 1 Measurements Conditions

Wave Length	685nm
Numerical Aperture	0.55
Linear Velocity	6.0m / s
Track Pitch	1.15 μm
Mark length	0.60 μm

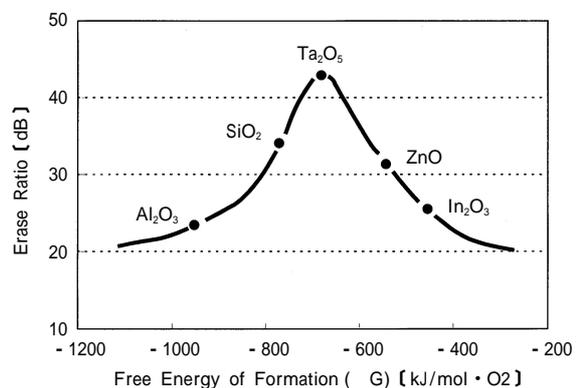


Fig. 6 Dependence of erase ratio on free energy.

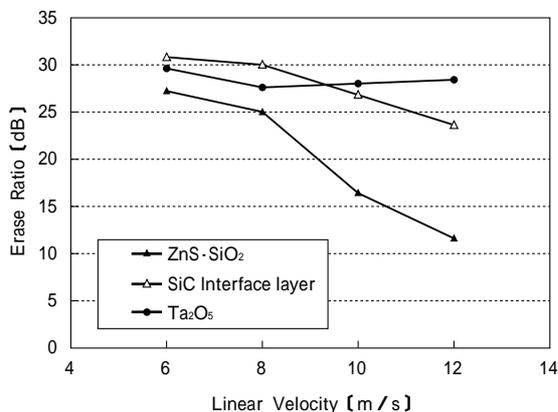


Fig. 7 Dependence of erase ratio on linear velocity for various protective layer.

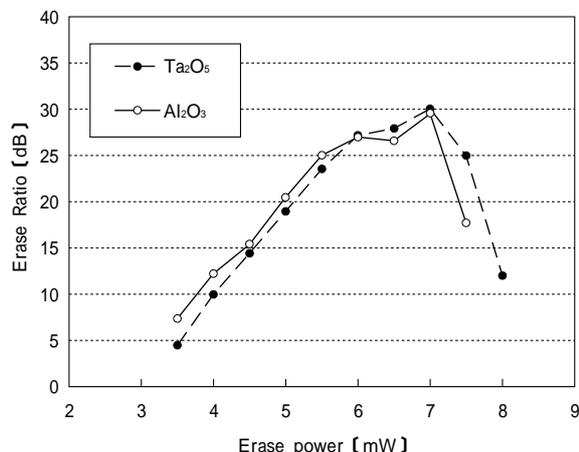


Fig. 8 Dependence of erase ratio on erase power for Ta₂O₅ and Al₂O₃ disks.

〔5〕熱伝導率制御実験

Al₂O₃保護層での消去率の低下の原因を探るために Ta₂O₅、Al₂O₃薄膜の熱伝導率測定を新規に導入した薄膜熱伝導率測定装置を使用して行なった。この結果、以下に示すようにAl₂O₃はTa₂O₅の2倍以上の熱伝導率を有する事が判明した。

熱伝導率【W/mK】

- Ta₂O₅ : 1.08
- Al₂O₃ : 2.23

Al₂O₃保護層ディスクでの消去率の低下の原因は、高熱伝導率特性によるものと考え、保護層の熱伝導率を制御するために低熱伝導率のZnS - SiO₂との積層保護層構造のディスクを作製し消去率特性を調べた。ディスク構造を以下に示す。

- PC基板 / ZnS-SiO₂(100nm) / 酸化物質(5nm) / Ge₂Sb₂Te₅(20nm) / 酸化物質(5nm) / ZnS-SiO₂(20nm) / AlCr(100nm)

消去率の消去パワー依存性の結果をFig. 8に示す。今回の検討から、Al₂O₃膜を使用したディスクが、Ta₂O₅膜を使用したディスクと同等の消去率を有することが判明し、当初立案した仮説（Gが小さい程（濡れ性が悪いほど）、結晶核生成が促進され消去率が高い傾向にある）の妥当性が確認された。

〔6〕膜厚依存性

単層保護層ではTa₂O₅保護層で最高の消去率特性が得られたが、どの程度の膜厚から消去率向上の効果が現れるのかの確認実験を行なった。ディスク構造を以下に示す。

- PC基板 / ZnS-SiO₂(100nm) / Ta₂O₅(X) / Ge₂Sb₂Te₅(20nm) / Ta₂O₅(X) / ZnS-SiO₂(20nm) / AlCr(100nm)

Ge₂Sb₂Te₅記録層の両側のTa₂O₅層の膜厚を変化させたディスクを作製し、消去率特性を測定した。消去率特性の膜厚依存性をFig. 9に示す。今回の実験から、僅か0.5nmの膜厚でも30dBと高い消去率が得られ、非常に薄いTa₂O₅膜で消去率向上の効果がある事が判明した。これは、記録層との界面効果が消去率に寄与している事を示すものである。

Ta₂O₅層の膜厚が厚くなるほど消去率が低下するのは、熱伝導率の影響と考えられる。

また、記録マーク（アモルファス）の消去過程のTEM画像をFig.10に示す。現行保護層のZnS-SiO₂に比べ、Ta₂O₅の方が結晶粒が微細であり、結晶核生成が促進されている事が分かる。このようにTEMによる直接観察からも当初の濡れ性制御による消去率向上の作業仮説の妥当性が確認された。

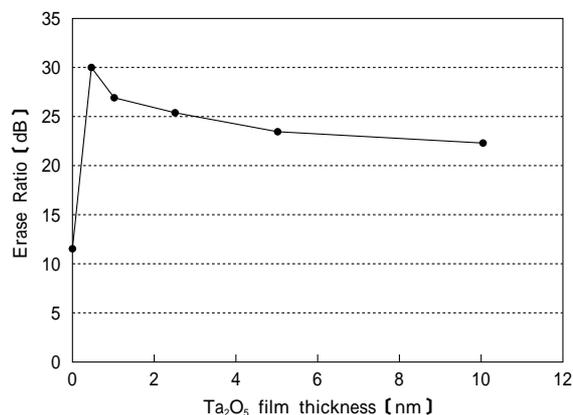


Fig. 9 Dependence of erase ratio on Ta₂O₅ film thickness.

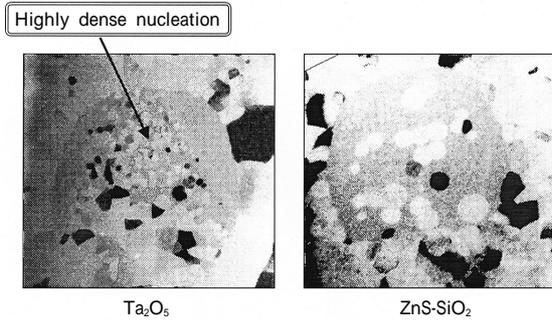


Fig.10 TEM image of crystallization process of amorphous mark.

〔7〕高記録感度化の検討

Ta₂O₅保護層が高消去率特性を有する事を見出したが、現行のZnS・SiO₂保護層を使用したディスクと比較して低感度（記録マークの形成に高パワーが必要）である事が課題として残った（Fig.11）。

これに対して、添加物質による保護層の低熱伝導化を試み、高感度化を図った。

絶縁性酸化物の熱伝導はおおむね自由フォノンに支配される。このため、低熱伝導率とするためには以下の条件を満たすことが必要である。

- 材料構成原子が重い
- 構成原子間の結合力が弱い
- 結晶構造が複雑である
- 格子振動の対称性が低い

上記条件はフォノンの易動度を小さくしたり、また、散乱を大きくすることによりミーンフリーパスを小さくし、熱伝導を小さくするものである。

また、ガラスの構成成分から熱伝導率を計算する加成型が数種類提案されており、加成型の小さい物質を優先的に加えることにより低熱伝導率が得られる。

以上の事から、低熱伝導率添加材料の選択のポイントとして以下の点を挙げた。

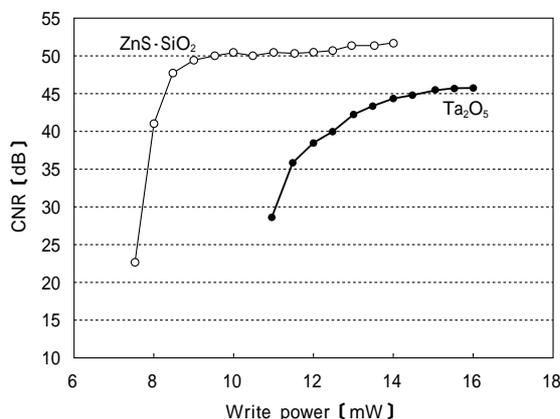


Fig.11 Dependence of CNR on write power for Ta₂O₅ and ZnS-SiO₂ protective layer.

- 材料構成原子が重い
- 構成原子間の結合力が弱い
- 加成型が小さい

の構成原子間の結合力が弱い、一般的に弾性率が小さいことに対応すると考えられるので弾性率の小さい物質を選ばばよいことになる。

以上のような考察をもとに、耐熱性、透明性を加味しながらTa₂O₅に種々の物質を添加（オンチップスパッタ法にて作製）し保護層としたディスクを作製し、消去率、記録感度特性（パワーカーブ）を調べた。

今回の検討結果をFig.12、13に示す。今回の検討から、添加物としてSiCを使用する事により消去率特性を低下させずに、記録感度を実用的な範囲まで向上させる事が出来ることを見出し、Ta₂O₅+SiC系新規保護層を開発した。

〔8〕青色レーザーによる評価

今まで示してきた評価結果は当社で保有している赤色レーザー（波長：685nm）を使用して測定したものである。将来の高密度化に対応した青色レーザーを使

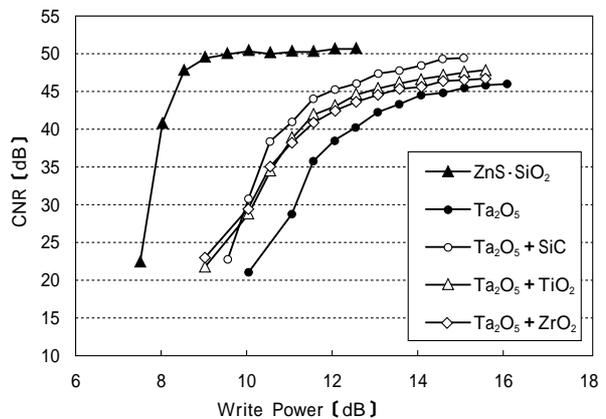


Fig.12 Dependence of CNR on write power for various protective layer.

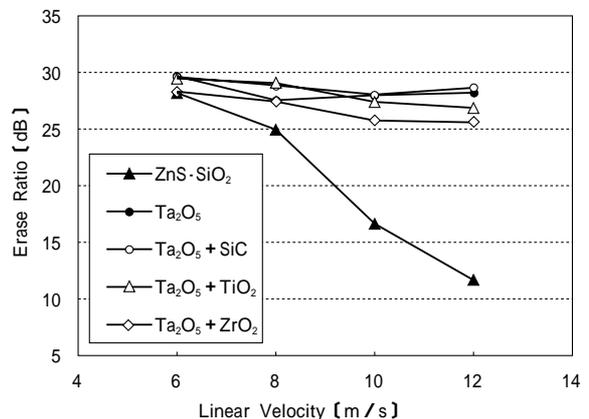


Fig.13 Dependence of erase ratio on linear velocity for various protective layer.

用した光記録ヘッドはサンプル出荷の段階であり、当社において評価することが不可能である。このため評価装置メーカーの協力を得て青色レーザーでの評価を行なった。

評価サンプルは、当社で開発した $Ta_2O_5 + SiC$ 系保護層、現行 $ZnS \cdot SiO_2$ 保護層、および現行での高線速対応の SiC 界面層を使用した構造ディスクである。

記録再生評価結果をFig.14、15に示す。Fig.14は消去率の消去パワー依存性の結果であり、青色レーザーでも $Ta_2O_5 + SiC$ 系開発保護層が高い消去率を示すことが確認された。また、Fig.15はCNRの記録パワー依存性であり、本開発保護層を使用したディスクにおいて50dB以上の高いCNRを有することが確認された。

本測定から、赤色レーザーだけでなく、次世代の書き換え型DVDに使用する青色レーザーにおいて本開発保護層が高消去率を有する事を確認した。

[9] 外部ユーザー評価

以上の諸検討から、次世代の高速転送用保護層として $Ta_2O_5 + SiC$ 系開発保護層が有望と判断し、本保護層

を使用したディスクを作製し、ユーザーに対して評価依頼を行なった。

この結果、複数のユーザーから良好な評価結果を得、ターゲットサンプル提供の要請を受け、 $Ta_2O_5 + SiC$ 一体化ターゲットの作製検討を行なうこととした。

4. ターゲット化の検討

今まで述べてきた評価用保護層はすべてオンチップスパッタ法(Ta_2O_5 ターゲット上に SiC チップを乗せてスパッタ成膜する)による成膜方法で作製したものである。ユーザーへのターゲットサンプル提供には、 Ta_2O_5 と SiC の一体化ターゲットが必要不可欠となるため、一体化ターゲットの作製検討を行なった。酸化物+炭化物系ターゲットの試作は東京研究所として初めてである。

ターゲット作製方法として、高い焼結密度が得られるホットプレス(HP)法を選択し、ターゲット化の観点から焼結密度の目標を80%以上とした。

検討の結果、焼成温度を上げることで高い焼結密度が得られるが、1200以上の温度では酸化物と炭化物が反応を起こすことが判明した。この反応を抑えるため焼成温度条件を1100とし、加圧条件の最適化によって密度:83%のターゲットの作製に成功した。

一体化ターゲットとオンチップ法によるスパッタで作製した $Ta_2O_5 + SiC$ 系保護層の消去率測定結果をFig.16、Fig.17に示す。本測定からオンチップ法と一体化ターゲットとで同じ特性が得られていることを確認した。

以上の検討結果を経て、一体化ターゲットを作製し、複数のユーザーへのサンプル出荷を行なった。各ユーザーにおいて本開発ターゲットを現在評価中である。

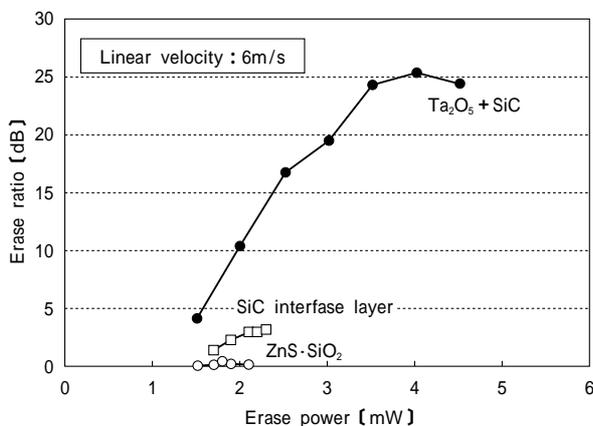


Fig.14 Dependence of erase ratio on erase power measured by blue laser.

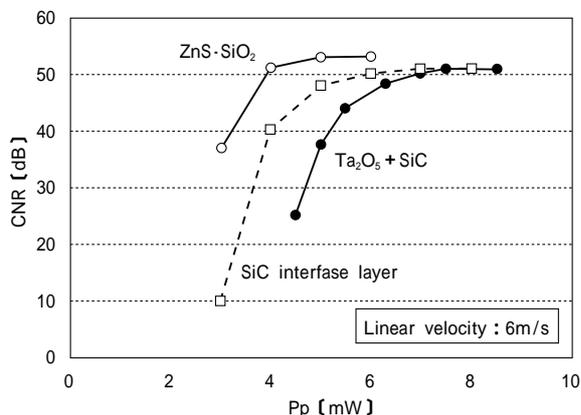


Fig.15 Dependence of CNR on write power measured by blue laser.

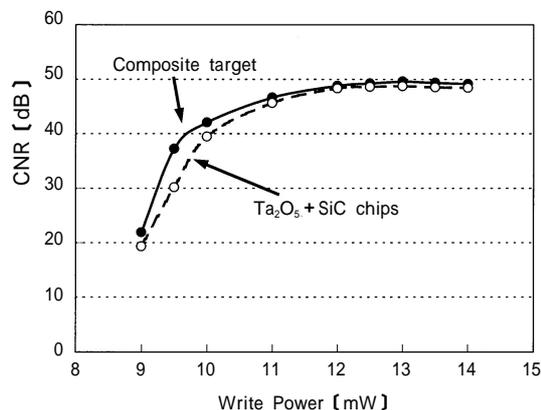


Fig.16 Dependences of CNR on write power for disks made by using SiC chips and composite target.

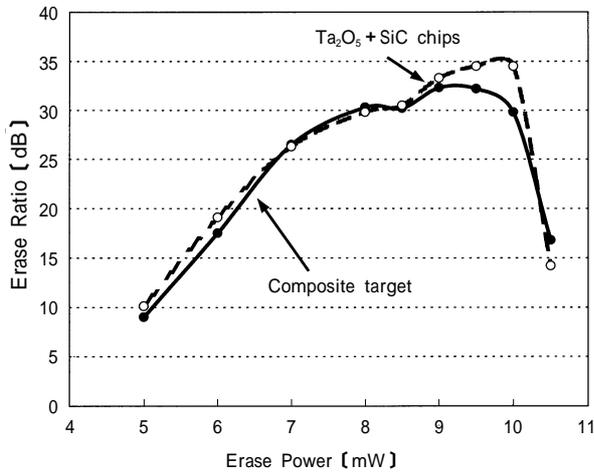


Fig.17 Dependences of erase ratio on erase power for disks made by using SiC chips and composite target.

5.まとめ

今回、次世代書き換え型DVD光ディスク(高転送レート対応)用保護層材料の探索研究として、作業仮

説の立案から基礎実験を経て、Ta₂O₅系保護層材が高消去率を有することを見出した。また、高感度の検討から、添加物としてSiCを使用することで消去率特性を低下させずに、記録感度を向上させられることも見出した。さらに、Ta₂O₅ + SiC一体化ターゲットをHP法により作製可能としユーザーへのサンプル出荷を行った。

今後は、ユーザーでの評価結果をもとに、改良を進めていく予定である。

References

- (1) 神藤英彦、前田武志、中村 滋、寺尾元康、大貫秀雄、第9回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集、54(1997)
- (2) 中江秀雄、結晶成長と凝固、65(1998)
- (3) 野城 清、大石恵一郎、荻野和己、日本金属学会誌、52(1)、72(1988)

著者
氏名 稲生 俊雄
Toshio INASE
入社 昭和61年4月1日
所属 東京研究所
新材料無機分野
主任研究員

著者
氏名 向後 雅則
Masanori KOHGO
入社 昭和61年4月1日
所属 東京研究所
新材料無機分野
主任研究員

著者
氏名 内田 雅人
Masahito UCHIDA
入社 平成5年4月1日
所属 東京研究所
新材料無機分野
副主任研究員

著者
氏名 飯草 仁志
Hitoshi IIGUSA
入社 昭和63年3月16日
所属 東京研究所
新材料無機分野