

相変化型光ディスクの研究開発

稲 生 俊 雄
近 藤 昭 夫

Development of Phase Change Optical Disks

Toshio INASE
Akio KONDO

Phase change optical disk is one of overwritable optical disks, suitable for removable multi-media disk cartridges. We have investigated the application of GeSbTe thin films for phase change optical disk media. The disk samples consist of four layers: first protective layer (ZnS-SiO₂), active layer (GeSbTe), second protective layer (ZnS-SiO₂), and reflective layer (AlCr).

In the present study, methods for the manufacture and evaluation of phase change optical disks have been established. A composition Ge₁Sb₂Te₄ was found to be suitable as the active layer for phase change optical media. The overwrite cycle characteristics were improved either by thinning the second protective layer or by thickening both the active and reflective layers. By optimizing the film thickness and sputter conditions through the use of Ge₁Sb₂Te₄ as active layer, CNR of 60 dB, overwrite erase ratio of 60 dB, and 10⁵ overwrite cycle ability were effected.

1. はじめに

近年の情報化社会におけるマルチメディア化にともない、大容量の書き換え型可搬メディアの需要が大きくなってきている。特にデジタル化した動画、音声の情報を統合化し記録再生するにはギガバイトクラスの容量が必要となる¹⁾。大容量の書き換え型可搬メディアとしては光磁気(MO)ディスクが現在市場に多く出回っている。しかし、動画等を記録するには現在市場に出ている3.5インチのMOディスクの記録容量(230MB)の数倍大きい容量が必要となる。

相変化型光ディスクは記録層の可逆的な相変化(一般には結晶相↔アモルファス相)を利用して情報を記録再生するものである。単一ヘッドにより単層記録膜で光変調ダイレクトオーバーライトが可能であり、また、相変化に伴う反射率の変化により信号を読み取る

のでCD-ROM等の既存の光記録媒体との互換性が高いことなどの特徴を有しているため、高速転送レート等が要求される動画等のマルチメディア対応の書き換え型メディアとして近年盛んに研究開発がなされている。

Table 1は90mm書き換え型光ディスクの国際標準化(ISO)規格状況をまとめたものである。MOディスクでは640MBの容量のものが現在審議中であり、相変化型光ディスク(PCディスク)では1300MB(1.3GB)の容量のものが現在審議中である。

当研究グループでもMOメディアに続くコンピュータのデータストレージメディア、あるいはデジタルビデオディスク等の書き換え用メディアとしての大容量記録媒体として相変化光ディスクの研究開発を開始した。本稿ではこの研究開発の経緯と現在までの結果について述べる。

Table 1 Standardization of 90mm rewritable optical disk cartridge

Capacity	Type	Data Surface	Record	Standardization
128MB	MO	Single Side	PPM	1992 year
230MB	MO	Single Side	PPM	1995 year
640MB	MO	Single Side	PWM	1997 year
1300MB	PC	Double Side	PPM	1997 year

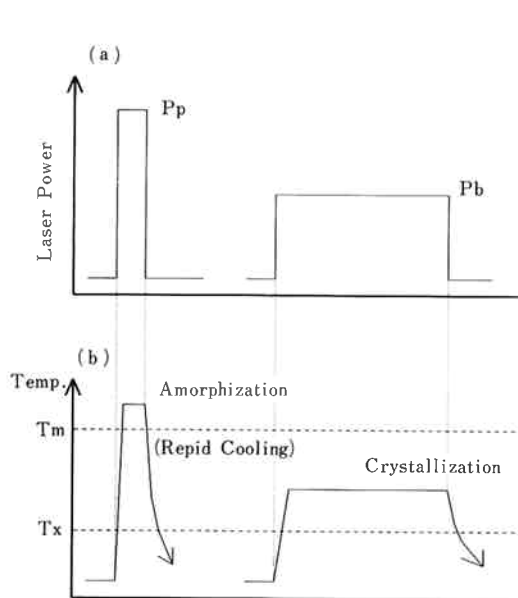


Fig. 1 Laser power patterns (a) and temperature change of active layer (b) for amorphization (recording process) and crystallization (erasing process).

2. 相変化型光ディスクの原理

相変化型光ディスクは記録層の結晶相とアモルファス相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。Fig. 1 において (a) に示されるレーザービームの照射により、記録層の温度が (b) で示されるように変化する。記録は左側のレーザーパターンで示されるように消去状態（結晶相）の記録膜上に記録層が融点以上となるようなパワー（ピークパワー： P_p ）のレーザービームを照射し、パワーを切って急冷することによりアモルファス相のマークを形成する。消去は右側のレーザーパターンで示されるようにアモルファス相のマークを結晶化温度以上で融点以下の温度となるレーザービームに照射することでアモルファス相を結晶相に変化させることによっても行なう。これらの原理から、

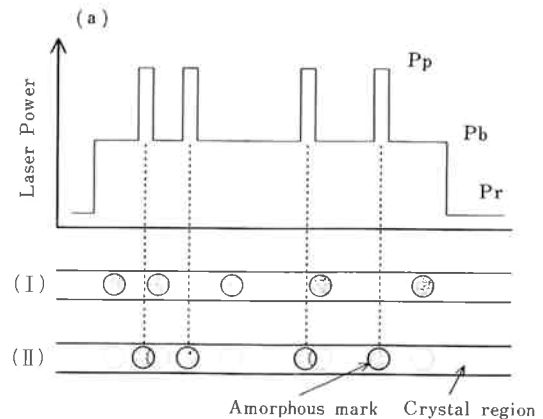


Fig. 2 Concept of 1-beam overwrite. (a) Laser power modulation pattern. (I) recording track before overwrite. (II) recording track after overwrite a signal shown in (a). The circles of dotted line in track (II) indicate the erased marks.

信号書き込み時のレーザーパワーをアモルファス化のためのピークパワー（ P_p ）と結晶化のためのバイアスパワー（ P_b ）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が可能となる。Fig. 2 にダイレクトオーバーライト時のレーザーパワーと形成されるアモルファスマークの関係を示す。トラック (I) に (a) のようなパターンのレーザービームを照射すると前に書き込まれている情報（マーク）にかかわらずトラック (II) のようなアモルファスマークが形成される。

相変化型光ディスクはこのようなダイレクトオーバーライト（OW）機能を有するため、高速転送レートが可能となりデジタル映像記録などに有利な記録メディアといえる。

3. 相変化型光ディスクに必要な特性

一般に結晶-アモルファス間の可逆的な相変化を利用する相変化型光記録材料として要求される性質には以下のようなものが挙げられる²⁾。

- 結晶-アモルファス間の反射率差が大きいこと。
- アモルファスの記録マークが安定であること。

- c) 結晶化時間が短いこと。
- d) 繰り返しOW耐久性が優れていること。
- e) 記録材料が化学的に安定であること。

a) は高いCNRを得るための条件であり、b) は長記録寿命のための条件である。c) はビームスポットが記録マークを通過する時間内 (~100ns) で結晶化するための条件であり、1ビームによるダイレクトオーバーライトに必要な不可欠な条件である。d) は記録-消去の書き換え耐久性を保証するためのものである。

以上のような特性を満たす相変化型光記録材料として今までにTeO系³⁾、InSeTeI系⁴⁾、SbSe系⁵⁾、InSbTe系⁶⁾、GeSbTe系⁷⁾、InSbTeAg系⁸⁾等さまざまな物質が研究開発されてきている。なかでもGeTe-Sb₂Te₃ライン組成のGeSbTe系材料は結晶化時間が短いことから1ビームオーバーライト対応の記録材料として多くの研究開発がなされている。1ビームオーバーライトの可能性が確認されてからは⁹⁾主にデータの消し残りの改善(消去率の向上)やオーバーライトサイクル耐久性の向上が研究開発の課題となっている。

当研究グループでもGeTe-Sb₂Te₃ライン組成を中心にしたGeSbTe系記録材料の研究開発を行ってきた。(Fig. 3 参照) 本稿では次章以下に実験の内容、結果、および高密度記録への応用について述べる。

4. 実験および評価

[1] サンプル作製条件

サンプルはバッチ式のスパッタ装置(アルバック:

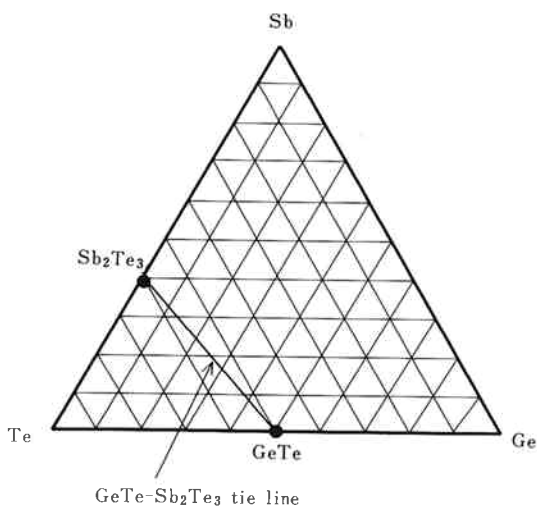


Fig. 3 Triangle composition diagram of GeSbTe system and GeTe-Sb₂Te₃ tie line.

SH-350H) により作製した。ディスク構造の断面図をFig. 4に示す。ポリカーボネート(PC)基板上に第一保護層としてZnS-SiO₂膜を形成し、この上にGeSbTe記録層を形成した。さらに、この上に第二保護層としてZnS-SiO₂膜、反射膜としてAl膜を形成した。保護層はRFスパッタ法により、また、記録層、反射層はDCスパッタ法により成膜した。反射層を形成した後にオーバーコート層(OC)を塗布してディスクサンプルを完成させた。

第一、第二保護層は記録層を保護する役割のほかにレーザー光の干渉により記録層への光吸収効率を高めたり、また、結晶相-アモルファス相間の反射率差を大きくする役割も有する。このため、反射率の各構成層の膜厚依存性のシミュレーション計算を行ない成膜実験のための標準膜厚を決定した。

Fig. 5は、PC基板/ZnS-SiO₂(150nm)/Ge₂Sb₂Te₅(20nm)/ZnS-SiO₂(25nm)/Al(200nm)を標準構造として、第一、第二保護層および記録層をそれぞれ単独に変化させた場合の多層膜干渉による光学シミュレーションの計算結果を示す。この結果から、信号強度を大きくするために結晶相とアモルファス相との間の反射率差の大きい以下の膜厚を初期の標準構造とすることにした。

- 第一保護層 : 150nm
- 記録層 : 20nm

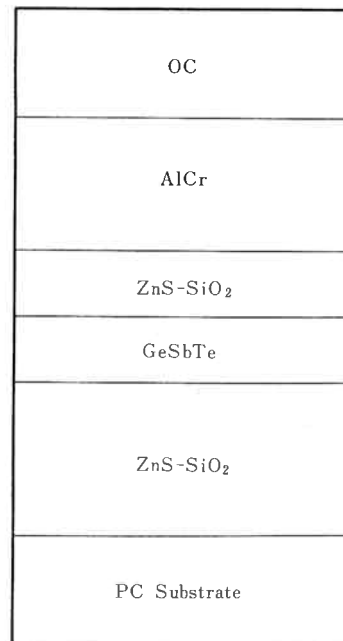


Fig. 4 Cross sectional view of phase change recording disk used in this study.

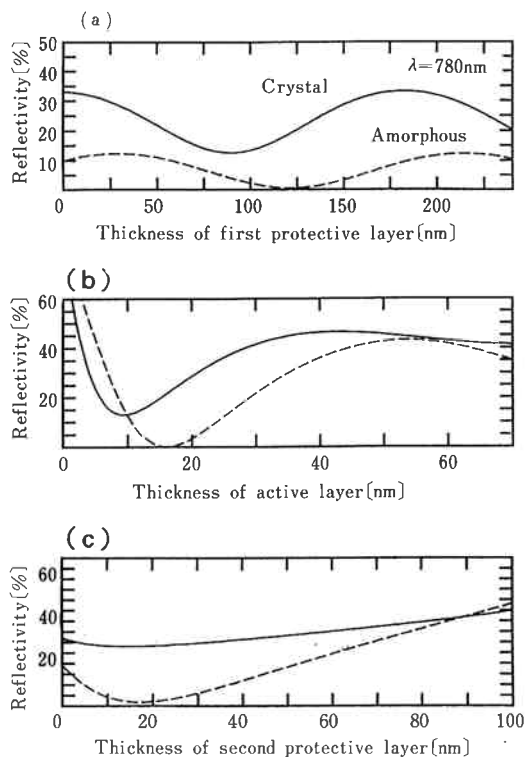


Fig. 5 Simulation results of reflectivity as a function of first protective layer (a), active layer (b) and second protective layer (c).

第二保護層 : 25nm

反射層 : 80nm

各層を形成するためのスパッタターゲットおよび成膜レートは以下の通りである。

〔第一、第二保護層〕

- ・ターゲット : $\text{ZnS}-20\text{mol}\%\text{SiO}_2$
- ・成膜レート : 125A/min

〔記録層〕

- ・ターゲット : $\text{GeTe}+\text{Sb}_2\text{Te}_3$

〔反射層〕

- ・ターゲット : Al
- ・成膜レート : 98A/min

記録層はGeTeターゲットと Sb_2Te_3 ターゲットを使用し、同時スパッタの方法で $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ライン上の種々の組成のものを作製した。

記録再生特性の測定用にはポリカーボネート基板(MO128MBフォーマット仕様)を使用した。

反射率測定用サンプルは青板ガラス基板を、また、結晶化温度測定用には単結晶Si基板を使用した。

記録再生特性及びOWサイクル特性はOMS-2000(ナカミチ製)を使用して測定を行なった。

サンプルの組成の測定には蛍光X線分析装置(XRF:理学電子製)を使用した。結晶化温度は示差走査型熱量計(DSC:マックサイエンス製)を使用して測定した。また、反射率は透過率反射率測定装置(溝尻光学製)を使用して測定した。

〔2〕 評価条件

(1) 記録再生特性

記録再生特性の評価条件は現行のMOディスクの評価条件に準じて以下のように設定した。

- ・波長 : 780nm
- ・NA : 0.53
- ・測定半径 : 33.0mm
- ・回転数 : 1800rpm
- ・1.5T信号 : 3.70MHz
- ・パルス幅 : 90ns

再生レーザーパワーは1.5mWとした。評価項目はCNRとDC消去率である。CNRは1.5T信号の記録・消去のサイクルを25回行ったトラックにおいて測定した。DC消去率は1.5T信号を記録した後DC消去を行ない、消去前後での1.5T信号のキャリアレベル(CL)の差で定義した。

(2) OWサイクル特性

OWサイクル特性は1.5T信号と4T信号のダイレクトオーバーライトを交互に行なうことによって評価した。測定条件は以下の通り。

- ・波長 : 780nm
- ・NA : 0.53
- ・測定半径 : 34.0mm
- ・回転数 : 1800rpm
- ・1.5T信号 : 3.70MHz
- ・4T信号 : 1.40MHz
- ・パルス幅 : 90ns
- ・Pp : 11.5mW
- ・Pb : 6.0mW

再生パワーは1.5mWとした。評価項目は1.5T信号のCNRとOW消去率(1.5T信号上に4T信号をダイレクトオーバーライトしたときの1.5T信号のキャリアレベルの減少分)である。

5. 実験結果

〔1〕 $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ライン組成変化

はじめに、GeTeターゲットと Sb_2Te_3 ターゲットを同時スパッタすることにより $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ライン上で組成を変化させたサンプルを作製し、評価すること

により各特性の記録層の組成依存性を調べた。

GeTe-Sb₂Te₃ライン上の組成を1つの変数(x)で表わし、GeTeをx=0、Sb₂Te₃をx=1とすることにした。この場合、xの値と主な化学量論的な組成との関係は以下ようになる。

- x=0.00 : GeTe
- x=0.56 : Ge₂Sb₂Te₅
- x=0.71 : Ge₁Sb₂Te₄
- x=1.00 : Sb₂Te₃

Fig. 6 に記録層組成の設定値とXRFによる測定値を示す。2つのターゲットパワーを制御することによりほぼ意図通りの組成の記録膜を得ることができた。

Fig. 7 に結晶化温度(T_x)の測定結果を示す。この図からxが増加するとT_xが減少する傾向にあることが分かる。つまり、GeTeからSb₂Te₃に向かうほど結晶化温度が低下することが分かった。

結晶化温度が低いとアモルファスマークが不安定になりやすくデータ保存性が悪くなる。逆に、あまり高すぎるとアモルファスマークの安定性は良くなるが消去のためのレーザーパワーが高くなりすぎて感度が低下してしまう。今回の測定から0 ≤ x ≤ 1の全ての組成範囲で結晶化温度がほぼ100℃と200℃の間にありレーザーパワーの観点から実用的な結晶化温度であることが確認された。

Fig. 8 に記録層の結晶相およびアモルファス相の

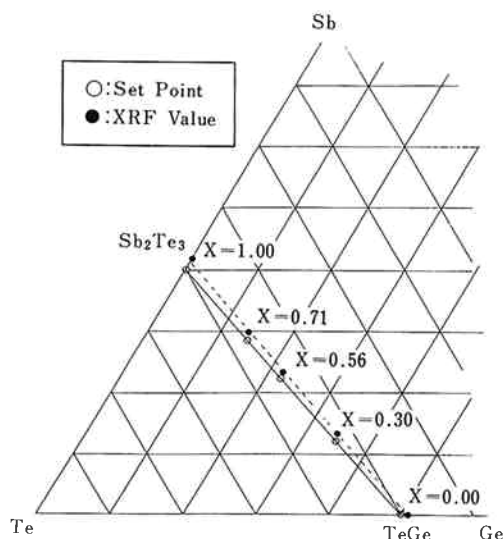


Fig. 6 Compositions of active layer of a disk samples used in composition change experiment. ○ and ● denote set point and measured values by XFR, respectively.

反射率の組成依存性を示す。x=0.56 (Ge₂Sb₂Te₅)の組成においてはシミュレーション計算結果 (Fig. 5) とほぼ同じ値となったが、x=1に近づくにつれて反射率が増加し、結晶相とアモルファス相との反射率差が小さくなることが分かった。これは、GeSbTe系記録材料の光学定数(複素屈折率)の組成依存性に由来するものと考えられる。

Fig. 9 (a) に x=0.56のサンプルのCNRとC_{2nd}(第二次高調波)のP_p依存性を示す。P_pが約8 mWでCNRが立上がり、約12mWでほぼ飽和(C_{2nd}が最小)することが分かる。また、Fig. 8 (b)に同じサンプルのCNRとOW消去率のP_b依存性を示す。OW消去率はP_bが6 mWで極大となった後、8 mWで極小となり再び大きくなる傾向を示す。これらCNR、OW消去率の測定結果は典型的なもので他のサンプルもこれらと同様な傾向を示す。OW消去率が一度減少して再び大きくなる現象についてはP_bが大きくなると記録トラック中央部にアモルファス領域が形成されることによるものとされている¹⁰⁾。Fig. 10にCNR、OW消去

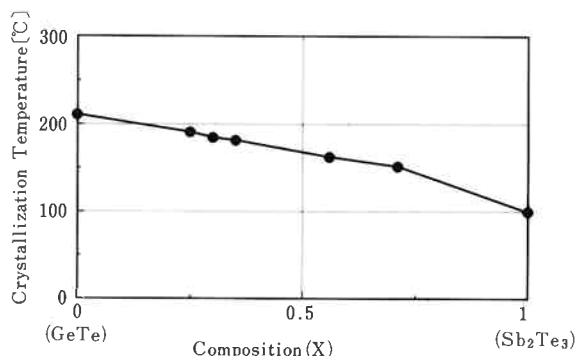


Fig. 7 Crystallization temperature of active layer as a function of composition (x) measured by DSC. Temperature raising rate is 5°C/min.

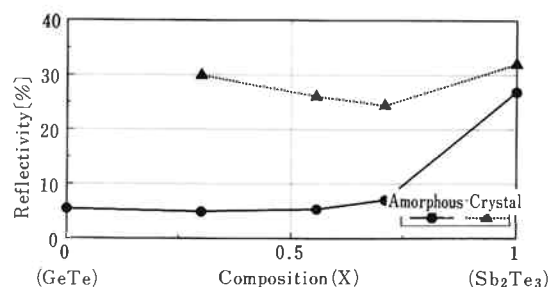


Fig. 8 Dependences of reflectivities on composition (x). ▲ and ● denote crystal state and amorphous state of active layer, respectively.

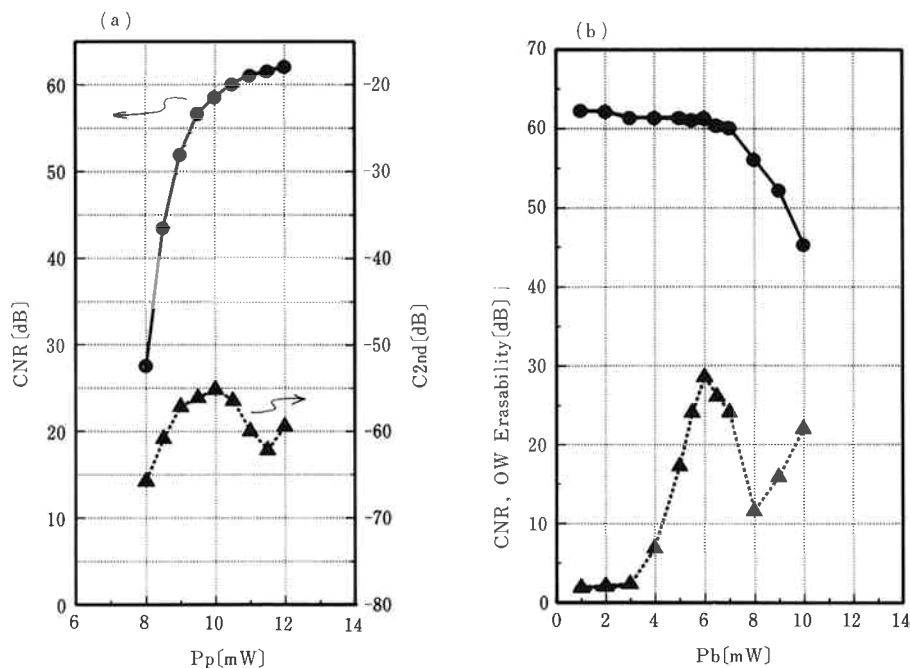


Fig. 9 Recording characteristics of a disk sample with active layer of $x=0.56$. (a) Dependences of CNR (●) and second harmonic (▲) as a function of peak power. (b) Dependences of CNR (●) and overwrite erasability (▲) as a function of bias power.

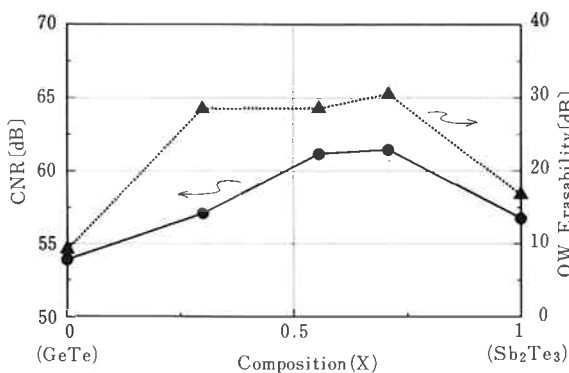


Fig. 10 Dependences of CNR (●) and overwrite erasability (▲) on composition (x) of active layer.

率の組成 (x) 依存性を示す。CNRは $X=0.56$ 、 0.71 において60dBを越える高い値となっている。xの小さい範囲では記録層の結晶化温度が高く、融点も高いと考えられることから書き込みのためのレーザーパワーが不足しているために低いCNRとなっており、 $x=1$ では結晶相とアモルファス相との反射率差が小さいことによってCNRが低くなっているものと考えられる。(Fig. 8 参照) OW消去率は $0.30 \leq x \leq 0.71$ の範囲でほぼ30dBの値となっている。x=0では記録層の結晶化時間が比較的に長い時間のために書き残りが生じ

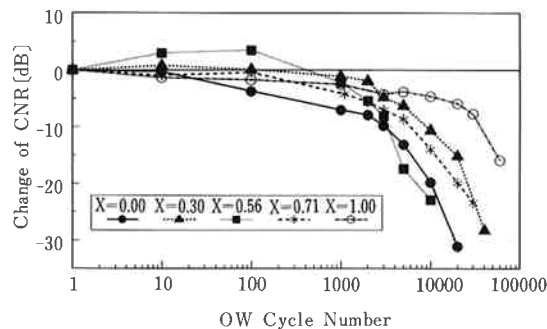


Fig. 11 Change of CNR as a function of overwrite cycle number for disk samples with active layer of various composition. Vertical axis indicates a CNR change from initial value.

消去率が低下しており、 $x=1$ では初期信号のCLが低くなっていることから比較的低いOW消去率となっているものと考えられる。

Fig. 11に各組成におけるOWサイクルテストの結果を示す。縦軸はCNRの初期値(1回目の値)からの変化量を示す。このグラフからCNRの変化率という点から評価するとOWサイクル特性は $x=1.00$ が一番良く、次いで0.30、0.71の順になっていることが分かる。

以上の組成変化実験の結果からCNR、OW消去率及びOWサイクル特性のバランスがよい $x = 0.71$ ($\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$) を記録層の標準組成として3元合金ターゲットを作製し、以降の実験を3元合金ターゲットを使用して進めていくこととした。

Fig. 11から $x = 0.71$ ($\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$) の組成でもOWサイクル1万回においてCNRが10dB以上初期の値から低下してしまうことがわかる。我々は、実用的な観点からOWサイクル10万回でCNR及びOW消去率の低下を5 dB以下におさえることを目標にして開発を進めることにした。

[2] OWサイクル特性の改善

(1) 反射層の検討

相変化光ディスクの反射層としては比較的柔らかい純Alよりも硬いAl合金のほうがOWサイクル耐久性や、また、耐蝕性も良いことが考えられる。これらのことから反射層を純AlからAlCr合金に変えてディスクサンプルを作製してOWサイクルテストを行なった。この結果をFig. 12に示す。反射層をAlCrとすることによりCNRの減少率が小さくなりOWサイクル特性が向上することが分かる。

この実験結果から、今後の開発のための標準構造の反射層をAl (80nm) からAl-3wt%Cr (200nm) とすることにした。膜厚を200nmとしたのはAlの場合と同じ感度を得るためである。

(2) 各層膜厚変化実験

第一、第二保護層、記録層及び反射層の膜厚をそれぞれ変化させたサンプルを作製しOWサイクル特性の各構成膜厚依存性を調べた。

今回の実験では各構成層の膜厚を以下のように変化させた。(網かけは標準条件)

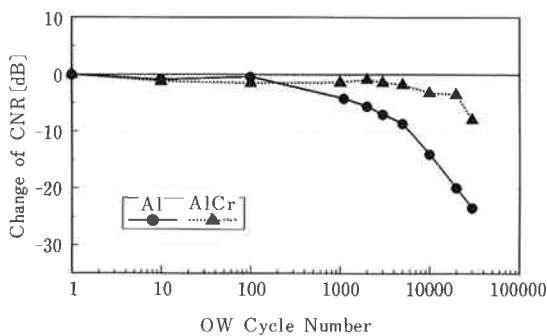


Fig. 12 Dependences of CNR change on overwrite cycle number for disk samples with Al reflective layer and AlCr reflective layer.

- 第一保護層：120、150、180、210nm
- 記録層：15、20、25、30nm
- 第二保護層：20、25、30、35nm
- 反射層：50、100、200、300、500nm

Fig. 13 (a)、(b) に第二保護層の膜厚を変化させたサンプルのOW消去率とCNRのOWサイクル依存性を示す。これらのグラフにおいてOW消去率は測定値そのままを、CNRは初期値からの変化を縦軸にとっており、また、図中の曲線は回帰曲線を表わす。これらの曲線からOW消去率、CNRが初期の値から5 dB減少するOWサイクル回数を-5 dBポイントとして求めた。

OW消去率、CNRの-5 dBポイントの各膜厚依存性をFig. 14 (a)~(d) に示す。これらのグラフからOWサイクル特性を良くするには以下のようにすればよいことがわかる。

- I. 第二保護層を薄くする。
- II. 記録層を厚くする。
- III. 反射層を厚くする。

第二保護層が薄いほどOWサイクル耐久性が良くなるのは、熱が反射層へ逃げやすくなり記録層が急

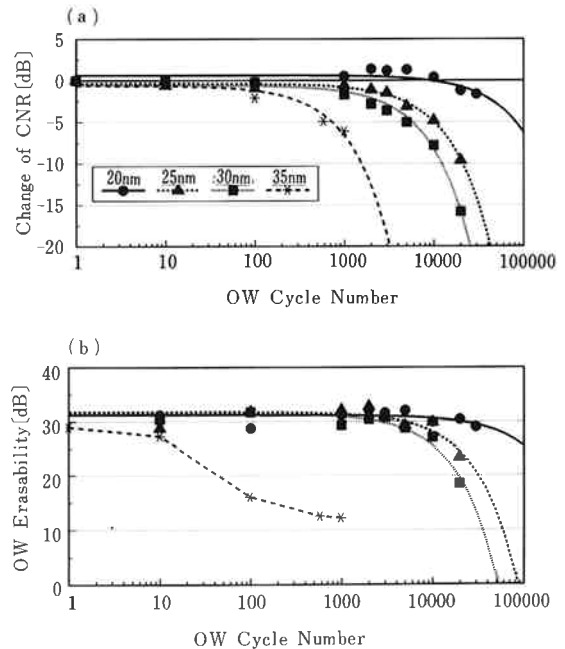


Fig. 13 Overwrite cycle characteristics of disk samples with various thickness second protective layer. (a) Change of CNR as a function of overwrite cycle number. (b) Overwrite erasability as a function of overwrite cycle number. ●, ▲, ■ and * denote 20nm, 25nm, 30nm and 35nm, respectively.

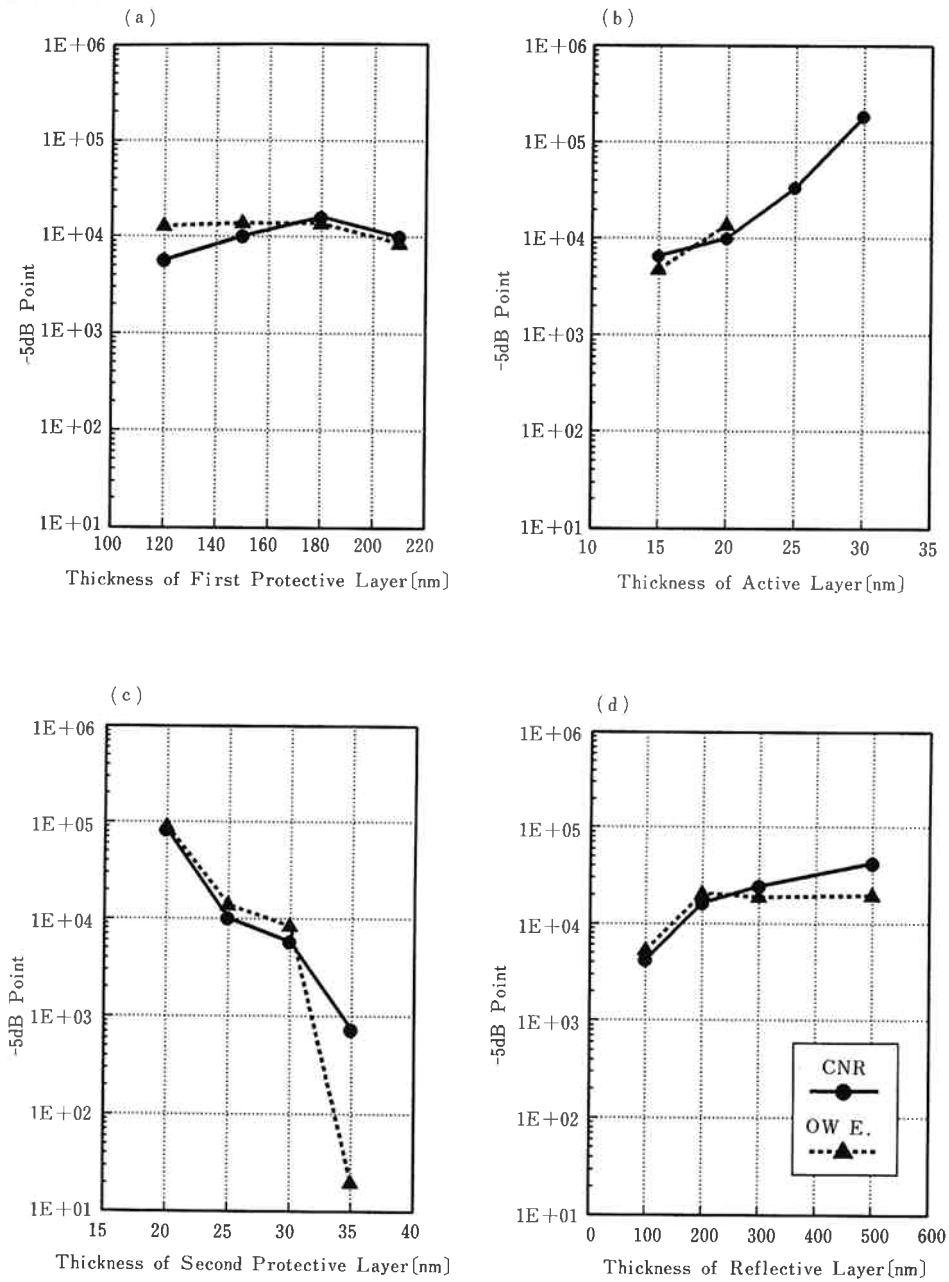


Fig. 14 Dependence of -5dB point on thickness of each component layer. (a) Dependence on first protective layer. (b) Dependence on active layer. (c) Dependence on second protective layer. (d) Dependence on reflective layer. ● and ▲ denote -5dB point of CNR change and that of overwrite erasability, respectively.

冷され記録層に熱がたまりにくくなることにより記録層の劣化が起きにくくなるためと考えられる。

記録層が厚いほどOWサイクル耐久性が良くなるのは、記録層の熱容量が大きくなり温度上昇率が低下することや、また、記録層自体の機械的耐久性が増すことによるものと考えられる。

反射層が厚いほどOWサイクル耐久性が良くなる

のは、反射層が厚いほど膜の冷却効率が良くなり、記録層に熱がたまりにくくなることや、反射層の膜厚が厚くなることにより膜全体の機械的耐久性が増すことによるものと考えられる。

以上の実験結果から、記録層の熱を早くとりぞき（急冷構造）、膜全体（あるいは記録層）の機械的強度を増すことによりOWサイクル耐久性を向上

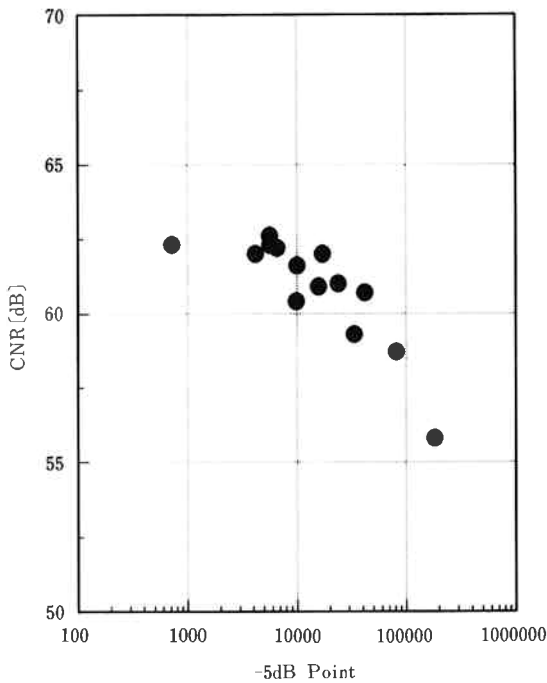


Fig. 15 Relationship between CNR and -5dB point of CNR change.

させることができることが分かった。

ただし、Fig. 15に示すように各サンプルの初期のCNRの値と-5 dBポイントの間には負の相関関係があり、OW耐久性の良いサンプルはCNRが悪い傾向にあることが分かる。

これは、記録層に熱がたまりやすい構造のディスクではCLが早く飽和しやすく比較的高いCNRを示すのに対して、熱がたまりにくい構造（熱が逃げやすい構造）のディスクではCLが飽和しにくく低いCNRとなる傾向にあるためであると考えられる。

以上のことから結晶状態とアモルファス状態との間の反射率差やCNRを考慮しながら各層の膜厚を変化させ、CNRとのバランスを考えながらOWサイクル特性を向上させなければならないことが分かる。

(3) 各層成膜条件変化

第一、第二保護層、記録層及び反射層の成膜条件（成膜ガス圧、成膜パワー）をそれぞれ変化させたサンプルを製作しOWサイクル特性の各構成層成膜条件依存性を調べた。

サンプルの標準構造は以下の通りである。

- ・ 第一保護層：ZnS-SiO₂ (150nm)
- ・ 記録層：Ge₁Sb₂Te₄ (20nm)
- ・ 第二保護層：ZnS-SiO₂ (25nm)

- ・ 反射層：AlCr (200nm)

上記構造で各層の成膜条件を以下のように変化させてサンプルを製作した。

- ・ 第一保護層：ガス圧=0.20、0.40、0.60Pa
パワー=150、300、450W
- ・ 記録層：ガス圧=0.20、0.40、0.60Pa
パワー=45、60、75W
- ・ 第二保護層：ガス圧=0.20、0.40、0.60Pa
パワー=150、300、450W
- ・ 反射層：ガス圧=0.20、0.40、0.60Pa
パワー=100、500、1000W

Fig. 16~19に-5 dBポイントの各層の成膜条件依存性を示す。各々の場合において-5 dBポイントの成膜条件依存性が小さいことが分かる。これは、相変化型光ディスクを製作する場合、各作製パラメーターが多少変動してもOWサイクル特性に大きな影響はなく、各プロセスパラメーターに対するマージンが広いことを意味する。

[4] 再生信号波形の解析

OWサイクルによる劣化の原因を探るためにデジタルオシロスコープによる再生信号波形の観察を行なった。Fig. 20は標準構造、標準条件で作製したディスクサンプルの各オーバーライト回数次における1.5T信号と4T信号の再生信号波形写真である。ディスクの測定トラックのある一ヶ所のセクターに着目し、同一のデータエリア開始点の再生信号波形のOWサイクル回数依存性を観察したものである。

今回試作した相変化型光ディスクはFig. 5に示すように消去状態（結晶相）のほうが記録マークよりも反射率の高い、いわゆるHigh to Lowの記録モードであるため、再生信号波形の上限値が反射率の高い結晶相の消去状態部分であり、記録されたマーク部分の反射率が低くなっている。

Fig. 20からOWサイクル回数が増すごとにデータエリア開始点での再生波形に乱れを生じていることが分かる。相変化型光ディスクの繰返しOWサイクルによる劣化の原因のひとつとして記録層の物質流動があげられているが¹¹⁾、データエリアの開始点での記録層は片方が自由端となっているためデータエリア中央部よりも記録層の物質流動が起りやすく、この結果、再生信号波形に乱れが生じているものと考えられる。

Fig. 20には標準条件によるサンプルの観察結果を示したが他のサンプルも同様な観察を行なった結果、再生信号波形の乱れには以下のような傾向があることが分かった。

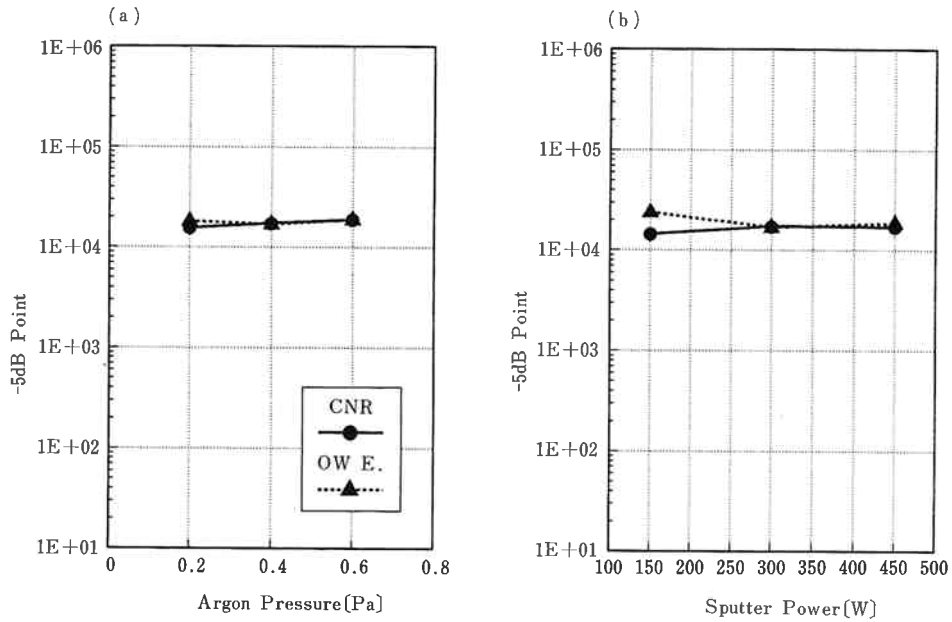


Fig. 16 Dependences of -5dB point on sputter conditions of first protective layer. (a) -5dB point as a function of Ar pressure. (b) -5dB point as a function of sputter power. ● and ▲ denote -5dB point of CNR change and that of overwrite erasability, respectively.

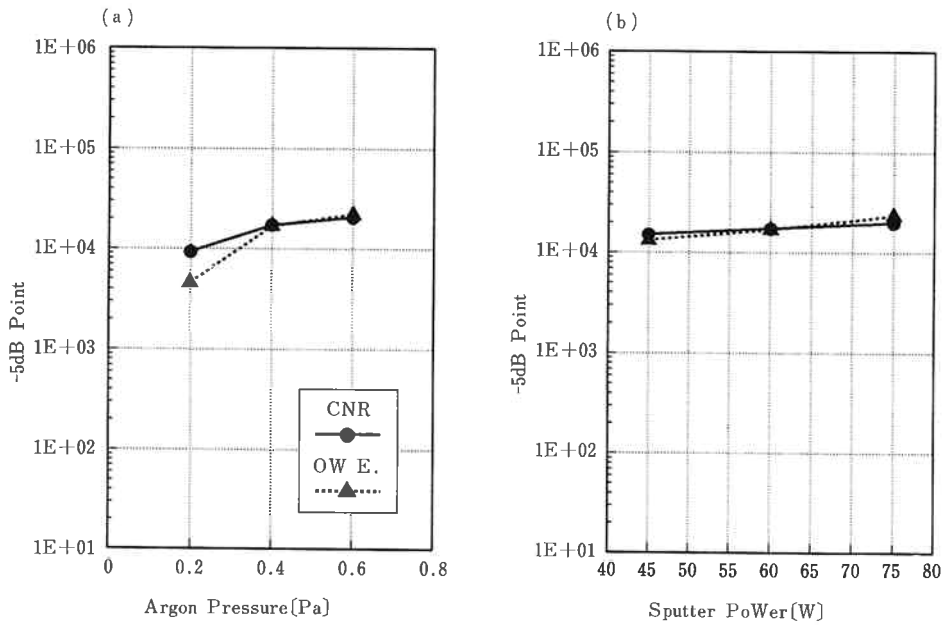


Fig. 17 Dependences of -5dB point on sputter conditions of active layer. (a) -5dB point as a function of Ar pressure. (b) -5dB point as a function of sputter power. ● and ▲ denote -5dB point of CNR change and that of overwrite erasability, respectively.

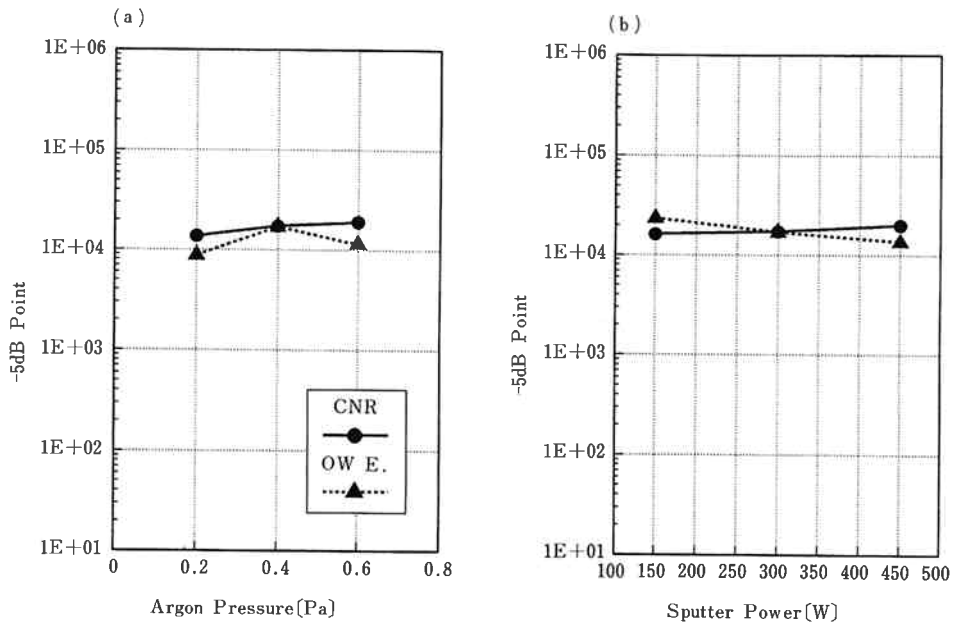


Fig. 18 Dependences of -5dB point on sputter conditions of second protective layer. (a) -5dB point as a function of Ar pressure. (b) -5dB point as a function of sputter power. ● and ▲ denote -5dB point of CNR change and that of overwrite erasability, respectively.

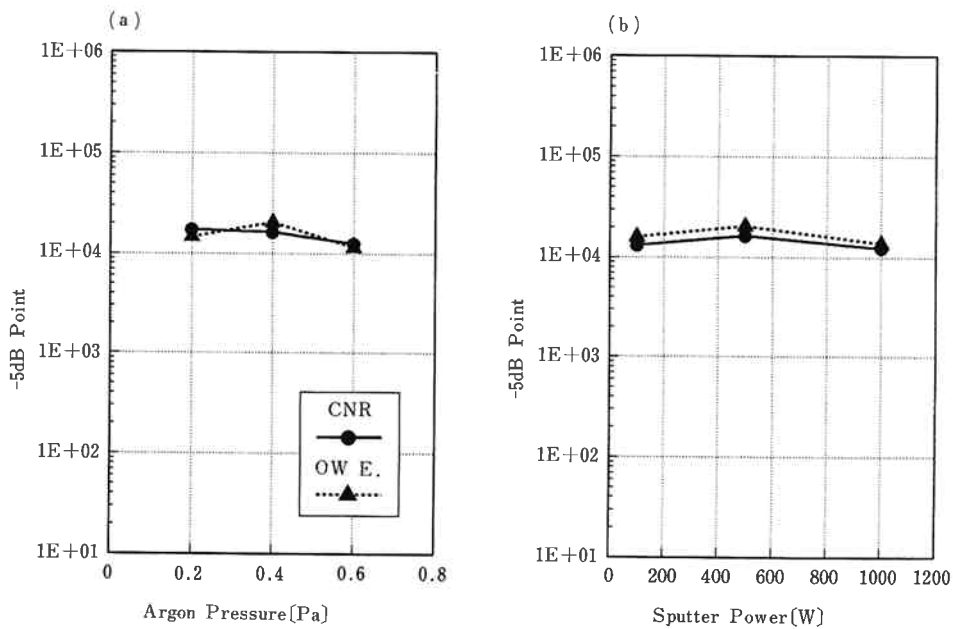


Fig. 19 Dependences of -5dB point on sputter conditions of reflective layer. (a) -5dB point as a function of Ar pressure. (b) -5dB point as a function of sputter power. ● and ▲ denote -5dB point of CNR change and that of overwrite erasability, respectively.