

光メモリー材料としてのカルコゲナイドガラス

松下電器産業株式会社光ディスク開発センター

太田 威夫

Chalcogenide Glass Materials for Phase-Change Optical Memory

Takeo Ohta

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
Optical Disk Systems Development Center

1. はじめに

光メモリーとして日常知られている技術は1838年にダゲールによって発明された銀塩写真であり、これは露光強度に対応して階調が得られるアナログメモリーである。一方音楽や画像その他の情報がデジタル信号として扱うことができるようになり、コンパクトオーディオディスク(CD)、CD-ROMそしてデジタル記録に適した書き換え型の光ディスクメディアが登場してきた。光メモリーは磁気メモリーとは異なり、レーザー光によりサブミクロンのマークを高密度、非接触で記録再生できる特徴を有している。

カルコゲナイドガラス材料(周期律表の第6族、Te, Se, Sとの化合物または合金)の相変化現象が光メモリー効果を示すことはS. R. Ovshinsky等から1971年に提唱された¹⁾。これは、原子配列が規則的である結晶相と不規則である非晶質相(アモルファス相)の相転移現象を可逆的光メモリーに応用する技術である。これを契機としてアモルファス薄膜の研究が広く開始されたが、カルコゲナイドガラスを応用した相変化光ディスクの実用化には多くの課題を克服する必要があった^{2), 3)}。本稿ではマルチメディアに適した相変化光ディスクを実現した

基本技術および10Gbit/in²以上の記録密度への展望を述べる。

2. カルコゲナイドガラス材料の光メモリー効果

カルコゲナイド材料は比較的容易に非晶質化する特徴を有する。これは、Te, Seなどが鎖状の原子配列をとり、鎖間には弱いファンデルワールス力が働き、原子間には共有結合からなることと関係している。そしてカルコゲナイド材料の結晶構造はhexagonalまたはmonoclinicになり、前者は螺旋状の鎖構造をとり、後者は環状(八員環)構造を基本構成とする。これらにSbやAsなどが添加されると、鎖間に架橋が生じたり、編目構造に変化する。図1にこれらの結合の様子を示す。鎖状構造のTe, Seを(a)に⁴⁾、Asの添加による編目構造を(b)に⁵⁾、そして非晶質網目構造を(c)に示す⁶⁾。これらの構造的特徴が非晶質化容易性に関与している。最初に光メモリー効果の提案が行われた材料はTe₈₅Ge₁₅Sb₂S₂の組成である¹⁾。これは、Ge-Teの相図において、Te₈₅Ge₁₅共晶(eutectic)組成点に対してSbおよびSを添加したものである。共晶組成点では融点が低下し、カルコゲナイド材料の特徴的な原子配列の構造の影響に加えて、さらに非晶質化が容易になる。結晶状態では

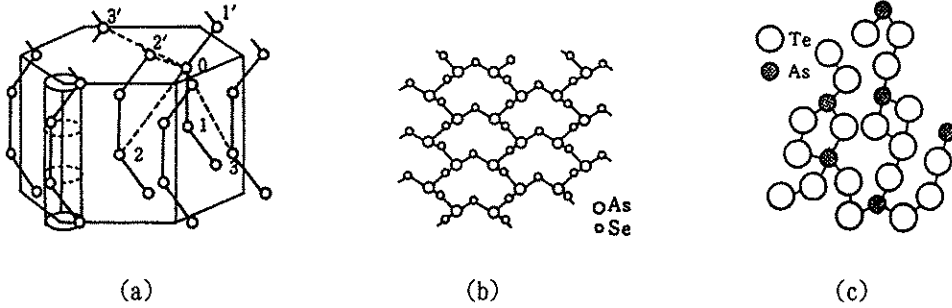


Fig. 1 Bonding Structures of Chalcogenide Materials

その周期構造からバンド構造が形成し、材料の光学的特性が定まる。非晶質（アモルファス）状態では、M. H. Cohen, H. Fritzsche 等から提案が行われた電子のモビリティギャップが形成され、広がったバンドのすそに対応して光吸収特性が現れる¹⁾。構造変化に伴って、非晶質状態から結晶状態に相変化すると、光吸収端は短波長側へシフトし、吸収が増大し、光学定数である複素屈折率 $N=n+ik$ (n は屈折率、 k は消衰係数)が変化する。この構造変化により薄膜の反射率が変化し、メモリー効果が現れる。

図2に結晶相と非晶質相（アモルファス相）の相変化メモリーのモデルを示す。高パワーのレーザー光を結晶相aに照射すると薄膜は昇温し、融点 T_m のbで液相cに変化し、dに至る。レーザー光の通過後液相は冷却し、臨界冷却速度以上の急冷条件(3.6K/ns)で非晶質相fになり、記録マークを形成する⁸⁾。低いパワーのレーザー光

を非晶質マークfに照射するとマーク部は昇温し、ガラス転移点 T_g 以上で結晶化し、マークは消去する。これら室温で安定な結晶相とアモルファス相の可逆状態変化が書き換え可能なメモリー効果を与える。臨界冷却速度は、各種材料、構成原子、組成比により異なる値になり、光メモリーとして応用する場合、重要な役割を持つ⁹⁾。一方フォトンモードによる状態変化の研究も行われている¹⁰⁾。

3. 相変化光ディスクの構成材料

3.1 高速結晶化カルコゲナイド材料

光メモリー用カルコゲナイド材料の研究初期の材料探索指針は、よりアモルファス化容易な組成を抽出することであった。その結果 $Te_{81}Ge_{13}Sb_2S_2$ などの共晶点組成系が登場し、アモルファス化には短いパルスのレーザー光を照射し(数 μ sec)、結晶化には長いパルス(数msec)のレーザー光を照射して可逆的記録が提案された¹⁾。したがって相変化光ディスク研究の初期の時代は記録用のレーザースポットと消去用の長いレーザースポットの2つを設ける複雑な方式が検討された¹¹⁾。その後高速記録、高速消去を1つのレーザースポットで行う、オーバーライト(同時消・録)できる材料と方式の研究に進化した^{12), 13)}。

オーバーライトするための材料の条件は、高速非晶質化と高速結晶化が同時に行えることである。このためには、結晶化速度が100ns以下の

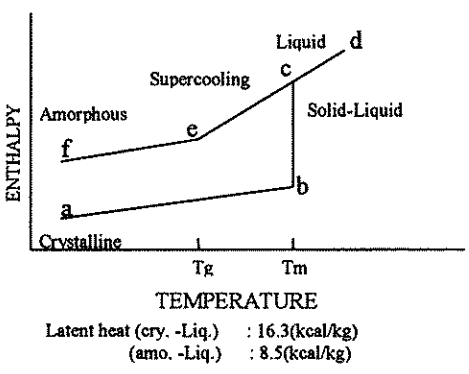


Fig. 2 Model of the Phase-Change Memory

相変化材料が必要である。高速結晶化材料として最初に提案が行われたものは、In-Se-Tl-Co系材料である¹²⁾。さらにGe-Te-Sb系のGeTe-Sb₂Te₃-Sbで表される材料にも高速結晶化材料が見いだされた^{2), 14), 15)}。この系の結晶化転移温度を図3に示す²⁾。これは100°C/minの低速度昇温における結晶化転移温度と組成の対応を示し、170°C以上で信頼性の高い組成が得られ、この組成が相変化光ディスクとして実用化されている。この組成系の結晶化速度はSbにより制御でき、100nsから30nsになる。添加材料としてCoあるいはTl, Agなどを用いた場合の結晶化転移速度の比較を図4に示す¹¹⁾。温度が上昇するにしたがって結晶化転移速度が増大し、

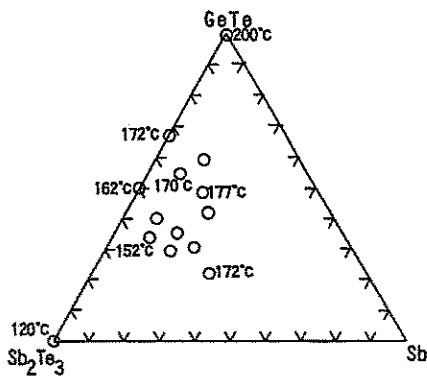


Fig. 3 Crystallizing temperatures of the GeTe-Sb₂Te₃-Sb alloy system

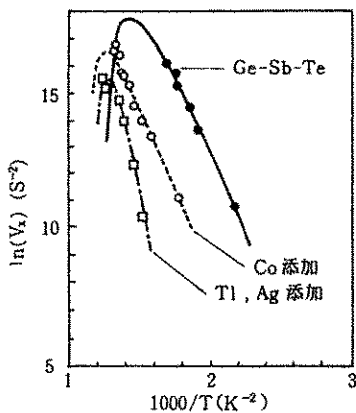


Fig. 4 Temperature dependency of the Crystallization Speed¹¹⁾

Ge-Sb-Te組成系が最も高速の結晶化性能を実現していることが示される。これらの材料以外にAg-In-Sb-Te系材料の提案もある¹⁶⁾。この材料では、消去応答特性が優れている特徴を持つ。

図5(a)に相変化光ディスクへのオーバーライトレーザ変調波形を示す。レーザ光を高いピークパワー(記録パワー)と低いバイアスパワー(消去パワー)で変調し、すでにマークを記録したトラック(b)を照射する。記録パワーが照射された部位には新しいアモルファスマークが形成し、消去パワーが照射された部位では、古いアモルファスマークが結晶化し消去し、下のトラックの状態になる。再生信号は(c)に示すようにアモルファスマーク部では反射率が小さくなり、信号検出が行える。このようにディスク上への1回のレーザ光照射で古い信号を消去し、新規の信号が同時に記録できる重ね書きオーバーライト機能が相変化光ディスクの特徴である。

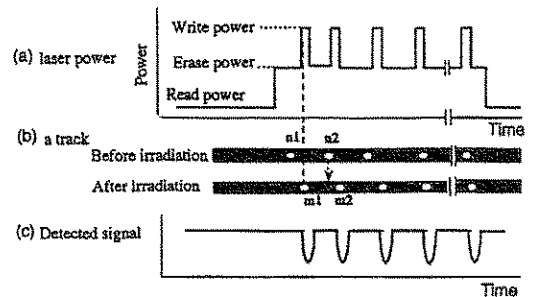


Fig. 5 Direct overwriting method by optical mean only on the phase-change optical disk.

3. 2相変化光ディスク用誘電体保護膜材料

相変化光ディスクの基本構造は図6に示す4層構造で、レーザ光スポットのトラッキング用の溝を形成したポリカーボネイト樹脂基板に下誘電体保護層、記録層、上誘電体保護層そして金属反射層(A1合金)を順次スパッタ法で形成している。この誘電体保護層のはたらきは、樹脂基板への断熱保護、多層膜の多重干渉効果

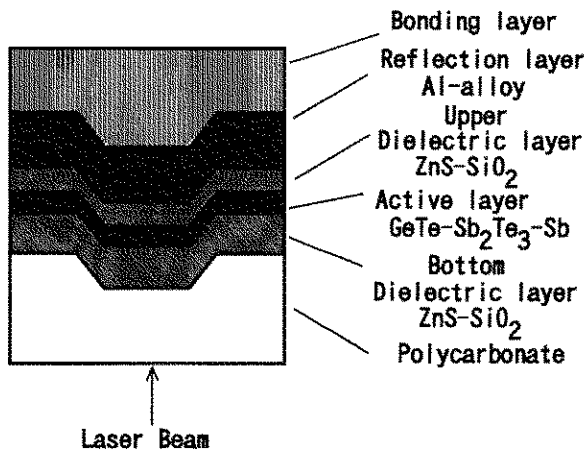


Fig. 6 Cross-sectional view of the Phase-Change optical disk

によるディスクの光学特性制御そして耐湿保護および熱膨張変形制御等である。金属反射層は急冷するためのヒートシンクの役割である。

オーバーライト時の記録層は、ディスク上で融点 $T_m=600^\circ\text{C}$ 以上（記録）、結晶化温度 400°C 以上（消去）の高い温度変化を受ける。これに対して、耐熱性が優れた誘電体保護膜材料として ZnS-SiO_2 の混合膜が開発された¹⁸⁾。図7に ZnS 単体膜と混合膜の透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果を示す。

混合膜では、結晶粒径が約 2 nm と小さい微細構造を有する。また 700°C の熱処理を施した結果、 ZnS 単体膜では結晶粒径の成長が見られるのに対し、 ZnS-SiO_2 混合膜は変化がなく、耐熱性が高い、サイクル特性に適した相変化光ディスク用誘電体保護膜である。

4. 相変化光ディスクのサイクル特性

相変化光ディスクの課題はサイクル特性と消去特性であった。

これらを解決する基本技術は(A)近接融点カルコゲナイド組成系 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}$ 、(B) 耐熱誘電体保護材料 ZnS-SiO_2 混合膜、(C) 記録膜の薄層化 (20 nm) 構造および(D) 急冷ディスク構造

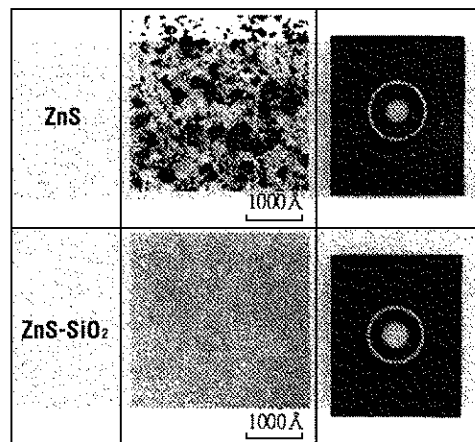


Fig. 7 TEM (Transmission Electron Microscope) observation of ZnS and ZnS-SiO_2 mixture layer

などの材料および層構造の開発であった^{21), 23)}。

サイクル劣化の現象は2種あり、記録膜組成に起因する高融点成分の析出および、記録膜成分のミクロな局所移動変化であった。特に後者の現象に対して、誘電体保護層の熱変形モデルに基づいて、ディスク構造の開発が行われ、初めて1990年相変化光ディスクの商品が登場した。

これは10万サイクル以上の特性および広いレーザーパワー範囲で高い消去比を実現している¹⁹⁾。

さらに誘電体保護層の熱変形を減少させるために、熱膨張係数が小さい (5.5×10^{-7}) の SiO_2 層を付加した5層構造が提案され、100万サイクル特性を実現している^{20), 21)}。

5. マルチメディア相変化光ディスクへの応用

映像なども含めて扱うマルチメディアパソコンは、ユーザが情報を書き換えできる大容量光ディスクおよび再生専用の CD-R OM を両方扱えるシステムが望まれている。そこで初めて容量が 650 MB で CD-R OM と同一形態の相変化光ディスク PD と、再生専用メディアの両方のディスクを扱うドライブ” PD^2 ” システ

ムが昨年登場した²²⁾。相変化光ディスクはその記録機構から、記録膜を短時間(数10ns)融点以上に加熱することが必要であり、そのため従来の相変化光ディスクでは比較的感度が低かった。(感度21mW)

これに対して、レーザ加熱効率を上げたディスク構造の提案により、高感度PDメディアが実現した。(感度12mW) 図8に従来の相変化光ディスクと高感度化した相変化光ディスクPDの感度特性を示す。PDドライブはCD-ROMの6倍速再生および相変化PDディスクへのオーバーライトが可能な1台2役のマルチメディア光ディスクシステムを実現している^{22), 23)}。

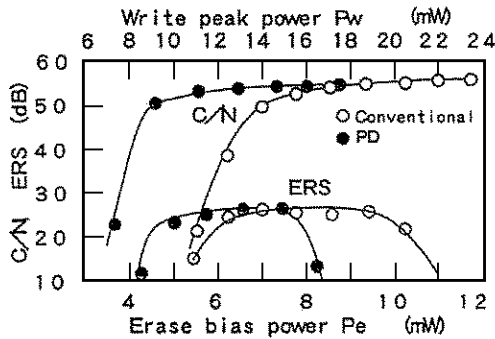


Fig. 8 Sensitivity comparison of two types of phase-change optical disk

6. 相変化光ディスクの短波長レーザ応答性

相変化光ディスクの記録膜材料であるカルコゲン材料はアモルファス(非晶質)状から結晶状態に変化するとき、光吸収端のシフトを伴う。表1にGeTe-Sb₂Te₃-Sb膜の複素屈折率 $N=n+ik$ の波長との対応を示す。アモルファス状態における光吸収は広い波長範囲にわたっており、その結果光学定数は近赤外レーザ波長 $\lambda=830\text{nm}$ から青色波長 $\lambda=430\text{nm}$ に至るまで、膜の状態変化に対する光学定数の応答特性を示す。この表でわかるように、屈折率 n は波長が短くなるにしたがって小さくなっている。ただし、いずれの

Table 1 Refractive indexes of GeTe-Sb₂Te₃-Sb film

Wavelength	Refractive index	
	Amorphous	Crystal
830nm	4.61+1.05i	5.67+3.01i
780nm	4.47+1.40i	5.07+3.42i
680nm	4.39+1.53i	4.84+3.53i
580nm	3.86+1.93i	4.04+3.43i
430nm	3.08+2.40i	3.75+2.44i

波長に対してもアモルファス状態と結晶状態の屈折率 n の変化はほぼ20%程度と大きい。このことにより、膜の反射率変化がいずれの波長においても得られることがわかる²⁴⁾。

7. 相変化光ディスクの記録密度の拡張性

最初に製品化された相変化光ディスクは、レーザ波長は $\lambda=830\text{nm}$ でレンズ開口数 $NA=0.5$ を用い、マーク長 $M1=0.8\mu\text{m}$ であり、記録密度は 0.4Gbit/in^2 に相当する。つぎにPDディスクではマーク長は $M1=0.68\mu\text{m}$ で、記録密度は 0.6Gbit/in^2 に相当する。これらのPPM(Pulse Position Modulation)記録の密度を図9の左下に示す。さらなる高密度化、大容量化の方法として、すでに確立している技術である(1)薄型基板^{25), 26)}、(2)高開口数高NAレンズ、(3)PWM(Pulse Width Modulation)記録およびランド/グループ記録などを導入して、赤色レーザ $\lambda=680\text{nm}$ 、レンズ開口数 $NA=0.6$ のもとで 0.6mm の薄型基板を適用して、マーク長 $M1=0.53\mu\text{m}$ で記録密度は 2.6Gbit/in^2 が得られている^{27), 28)}。このレベルがDVD-RAM(書き換え型DVD)の記録密度に相当する。さらに、相変化光ディスクによる赤色レーザを適用した小型大容量ビデオ編集システムの報告もあり、ここでは 5.2Gbit/in^2 の記録密度が提案されている²⁹⁾。図9では、横軸に従来の相変化光ディスクのビームファクター($Bf=\lambda/NA$)に対して波長およびレンズ開口数NAが変化した場合のビームファクター(Bf)²の比をとっている。

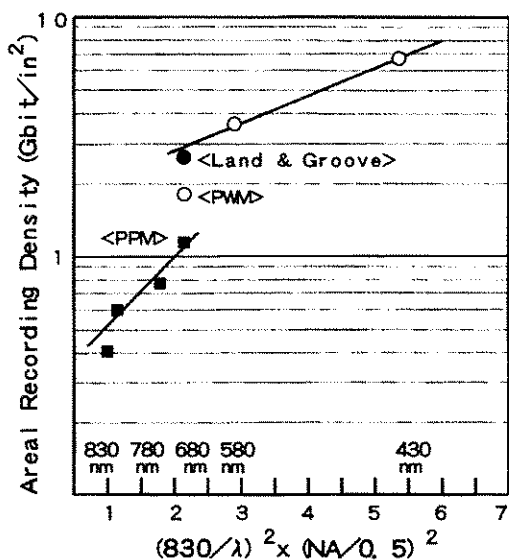


Fig. 9 Areal Recording Density Growth of the Phase-Change Technology

そして縦軸に記録密度をとっている。赤色波長 $\lambda = 680\text{nm}$ に対する 2 種類の記録密度の提案から、この図において、青色波長 $\lambda = 430\text{nm}$ における記録密度は $7\text{Gbit}/\text{in}^2$ ないし $15\text{Gbit}/\text{in}^2$ に拡大することが推定できる。

8. まとめ

光メモリー用カルコゲナイドガラス材料を応用した相変化光ディスクはマルチメディアに適合し、記録膜の広い波長応答特性から、ブルー短波長レーザなどの周辺技術の進展に伴って、今後さらに高密度光メモリーとして進化する技術であるといえる。

参考文献

- 1) J. Feinleib, J. de Neufville, S. C. Moss and S. R. Ovshinsky: Appl. Phys. Lett. 18(1971)p.254.
- 2) T. Ohta, M. Uchida, K. Yoshioka, K. Inoue, T. Akiyama, S. Furukawa, K. Kotera, S. Nakamura: Proc. SPIE, Vol. 1078(1989)p. 27.
- 3) T. Ohta, K. Inoue, M. Uchida, K. Yoshioka, T. Akiyama, S. Furukawa, K. Nagata and S.

- Nakamura: Proc. Int. Symp. on Optical Memory, (1989)p.123.
- 4) R. Grigorovici: Amorphous and Liquid Semiconductors, ed. by J. Tauc (Plenum Press, London, 1974) chapter 2.
- 5) J. Cornet and D. Rossier: J. Non-Cryst. Solids, 12,(1973)p.95.
- 6) R. Grigorovici: Amorphous and Liquid Semiconductors, ed. by J. Tauc (Plenum Press, London, 1974) p.46.
- 7) M. H. Cohen, H. Fritsche and S. R. Ovshinsky: Phys. Rev. Letters, 22(1969) p.1065.
- 8) 太田威夫, 井上和夫, 古川恵昭, 秋山哲也, 内田正美, 中村英: 電子情報通信学会技術研究報告, CPM 89, - 84 (1989)p.44.
- 9) M.Okuda, H.Naito, T.Matsushita: Proc. Symp.on Optical Memory, (1991) p.73.
- 10) Ai-Lien Jung, Huo Situ, Qiang-Qing Ye, Zhi-Tao Wang, Zhi-Gang He, Jun Xie, Hong-Tao Yu, Zhong-Lin Zhang, Lin Qing Shi, Jing Zhao and Xiao-Bai Li: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 28 (1989) p.281.
- 11) M.Takenaga, N.Yamada, S.Ohara, K.Nishiuchi, M. Nagashima, T. Kashihara, S. Nakamura, T. Yamashita: Proc. SPIE, Vol. 420 (1983)p.173.
- 12) M.Terao, N.Nishida, Y.Miyauchi, S.Horigome, T.Kaku and N.Ohta: Proc. SPIE, 695(1986) p.105.
- 13) 太田威夫, 中村辰志, 赤平信夫, 山下忠興: 特登録 No. 1668522.
- 14) N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata and M. Takao: Proc. Int. Symp. on Optical Memory, (1987)p. 61.
- 15) 鈴木勝, 土井一郎, 西村和浩, 森本勲, 森晃一: 光メモリーシンポジウム, 88 論文集, (1988)p.41.
- 16) 井手由起雄, 針谷真人, 影山喜之, 岩崎博子, 藤村格: 第 3 回相変化記録研究会シンポジウム予稿集, (1991)p.102.
- 17) 寺尾元康, 宮内靖, 安藤圭吉: 電子情報通信学会研究会報告, CPM89-83,(1989)p.35.

- 18) 太田威夫、井上和夫、古川恵昭、吉岡一己、内田正美、中村、英：電子情報通信学会技術研究報告，CPM90-35(1990)p.43.
- 19) T. Ohta, S. Furukawa, K. Yoshioka, M. Uchida, K. Inoue, T. Akiyama, K. Nagata, S. Nakamura: Proc. SPIE, Vol. 1316 (1990) p.367.
- 20) 太田威夫、吉岡一己、井上和夫、秋山哲也、河原克巳：第2回相変化記録研究会シンポジウム予稿集(1991)p.60.
- 21) T. Akiyama, K. Yoshioka, K. Inoue, T. Ohta: ADVANCED MATERIALS '93, No.2, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. Vol. 15B,(1993) P.1051.
- 22) T. Ohta, K. Yoshioka, H. Isomura, T. Akiyama, R. Imanaka: Proc. SPIE Vol. 2514 (1995) p.302.
- 23) 松下電器産業(株)，相変化マルチメディアPD/CD-ROM光ディスクドライブ，カタログ LF-1000,(1996).
- 24) T. Ohta, N. Akahira, I. Satoh, R. Imanaka: Proc. SPIE Vol. 2931 (ISOS96) (1996)p.7.
- 25) T.Ohta, K.Inoue, T.Ishida, Y.Gotoh and I.Satoh: Jpn. J.Appl. Phys. Vol. 32(1993)p. 5214.
- 26) T. Sugaya, T. Taguchi, K. Shimura, K. Taira, Y. Hongu, H. Satoh: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32 (1993) p.5402.
- 27) N. Miyagawa, Y. Gotoh, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32(1993) p.5324.
- 28) N. Akahira, N. Miyagawa, K. Nishiuchi, Y. Sakaue, E.Ohno: Proc. SPIE Vol.2514 (1995) p.294.
- 29) M. Okada, S. Ohkubo, T. Ide, M. Murahara, H. Honda, T. Matsui: Proc. SPIE, Vol. 2514 (1995)p. 329.