

相変化光メモリー薄膜

松下電器産業(株) 情報機器研究所 山田 昇

Phase change optical memory thin film

Noboru Yamada

Information Equipment Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

1. はじめに

ガラス物質が灼熱の太陽の下では長い年月の間に徐々に結晶化し、やがてその透明な輝きを失ってしまうことはエジプトの昔より知られた現象である。1960年代から1970年代初めにかけて発明されたレーザーと半導体カルコゲナイドガラス材料の組合せ¹⁾は、この相変化現象に伴う光学的特性の変化を光メモリーに応用することを可能にした。薄膜化したガラス性物質に光の回折限界まで絞ったレーザー光線を照射し、物質の原子結合状態を瞬時に、局部的に、しかも可逆的に変化させることで1 bit/um²という高密度情報の書換えをナノ秒オーダーの高速で行うことができる。

様々なガラス性物質の中から光メモリーに適合する材料を決定するには幾つかの必要条件、例えば長期の保存性、高速の記録消去特性、多数回の書換え特性等のハードルを越さねばならない。本稿では筆者らが携わってきたGe-Sb-Te 3元系材料を例に最近の相変化光記録材料の特性を概説する。

2. 相変化光メモリー材料研究の流れ

Table 1は相変化光メモリー材料の主な研究発

表例を年代順に並べたものである。下線を施した組成は単1相に結晶化することが報告されているもの、2重下線の組成は化学量論の化合物を示している。Tableより明らかなように相変化光メモリー材料(光ディスク)の開発方針は、この数年の間に大きく変化した。はじめはアモルファス化しやすいという点に重きが置かれ、低融点材料、例えばTe合金の共晶点付近の組成をいかに高速に結晶化させるかという観点で多元化が図られていたが、現在はこれまでアモルファス化しにくいとされてきた組成、いいかえると本来結晶化しやすい組成でいかにアモルファス状態を実現するかという方向へ発想が逆転している。結晶化時に長距離の原子拡散が必要でないことという考えから、同じTe合金でも化合物組成、単一結晶相を形成する組成の研究が主流である。また、これをアモルファス化するためのデバイス構造の研究例も多い。

これら相変化材料を用いた光ディスクの最初のダイナミックな記録/消去の実証は、1983年Te-Ge-Sn-O系で初めて行われた。この時は結晶化に要するレーザー照射時間(~1 us)とアモルファス化時のそれ(~50 ns)との差をカバーするために、結

品化時にはアモルファス化時の10倍の長さのレーザービームを用いる2ビーム方法³⁾が採用されていた。その後、結晶化速度の向上ならびにレーザー出力等周辺技術の向上によって、1986年以降は単一のレーザービームによるより簡単な方法⁸⁾に転換している。この方法はIn-Se系薄膜を用いた光ディスクで初めて実証されたが、その後化学量論の化合物材料系に適用され、1987年には数10 nsオーダーでの高速書換え特性¹³⁾、1988年には100万回を超える書換え回数¹⁵⁾がともにGe-Sb-Te系材料で実現されることになった。

3. Ge-Sb-Te 3元系薄膜

3.1 光メモリーとしての特性評価

相変化光メモリーの材料特性からみた必要条件は以下のようにまとめられる。

- 1) 融点がレーザー照射により容易に到達できる高さであること、またアモルファス化に必要な冷却速度が実現可能な範囲内にあること。
- 2) アモルファス相が室温で安定であること。
- 3) アモルファス-結晶間で屈折率、消光係数等の光学的特性の変化が大きいこと。
- 4) 結晶化速度が大きく、アモルファス形成と同等の照射時間で結晶化が完了すること。
- 5) 熔融-固化の繰り返しにより組成、構造等が変化しないこと。

Ge-Sb-Te系薄膜は以上の条件をほぼ満足する

ことが報告されている。以下、この3元系メモリー薄膜の特性を実験データにより説明する。

3.2 Ge-Sb-Te 3元合金

Fig. 1を元にGe-Sb-Te 3元系材料の組成と特性のおおよその関係を説明する。図中、A領域付近の組成は従来よく研究された領域である。Te結晶の基本構造である-Te-Te-Te-の2配位の長いチェーン構造が保存されていて、これらが4配位のGe、3配位のSbによって架橋(cross-linking)されネットワーク構造を作ることによって容易にアモルファス化する。反面、結晶化に際してはネットワーク構造の破壊と原子の長距離拡散を伴う相分離のために長時間のレーザー照射が必要になる。共晶組成での結晶化速度の限界はこの点に起因する。

GeTeとSb₂Te₃を結んだ組成線B(擬2元系組成)付近は従来ガラス化しにくいと考えられていた領域である。2つの2元化合物GeTe, Sb₂Te₃と3つのhexagonal構造の層状化合物GeSb₄Te₇, GeSb₂Te₄, Ge₂Sb₂Te₅が知られており、GeTe-Sb₂Te₃組成線上に並んでいる。

一般的に言って化学量論の化合物組成点では、

- 1) 結晶相が単一相で、相分離のための長距離の原子拡散が不必要、
 - 2) 結晶-アモルファス間のエンタルピー差が極大で結晶化への駆動力が大きい、
- というような理由から結晶化に要する加熱時間は短く、周囲の組成に対して極小値をとるはずであ

Table 1 Developments of phase change optical memory materials

Year	Compositions
1971	Te-Ge-Sb-S ¹⁾
1972	Te-Ge-As ²⁾
1983	Te-Ge-Sn-O ³⁾
1985	Te-Sn-Se ⁶⁾ , Te-Se-Ga ⁶⁾
1986	Te-Ge-Sn-Au ⁷⁾ , In-Se ⁸⁾ , <u>GeTe</u> ⁹⁾ <u>Sb₂Se</u> ¹⁰⁾ , Bi-Se-Sb ¹¹⁾ , Pd-Te-Ge-Sn ¹²⁾
1987	<u>GeTe-Sb₂Te₃</u> (<u>GeSb₂Te₄</u> , <u>Ge₂Sb₂Te₅</u>) ¹³⁾ In-Se-Tl-Co ¹⁴⁾
1988	In-Sb-Te (<u>In₃SbTe₂</u>) ¹⁵⁾
1989	<u>GeTe-Sb₂Te₃-Sb</u> ¹⁶⁾ , <u>Pd-Ge-Sb-Te</u> ¹⁷⁾ , <u>Sb₂Te₃-Bi₂Se₃</u> ¹⁸⁾

る。ところが、興味深いことに、この系ではB組成線近傍であれば組成に依存せず短時間のレーザー照射で結晶化することが確かめられている。

C領域では5つの量論化合物のいずれかとGeの混合物が基本構造になる。Ge-Geの結合ができるというような理由で化合物組成よりは比較的アモルファス化が容易である。

3.3 アモルファス薄膜の形成方法

Ge-Sb-Te薄膜は、各構成元素の融点が比較的低く蒸気化しやすいので、電子ビームを用いたマルチソース真空蒸着法でも合金ターゲットを用いたスパッタ法でも形成できる。実験的に組成を大きく変化する場合には蒸着法が便利である。本稿では、ことわりのないかぎり蒸着法により形成した試料とする。

マルチソース蒸着法では 10^{-4} P程度の真空下で、各ソースを電子ビームにより加熱し、それぞれの蒸発速度を独立に制御する。蒸着速度はトータルで毎秒0.5-1 nm程度。基板を120 rpmの速度で回転し、互いに隔離された各ソースの上を順次通過させる。これにより各成分は基板上に順次堆積し、アモルファス合金薄膜を形成する。

Fig.2に得られた膜の結晶化温度(100°C/minで加熱したときの透過率の変化点)を示す。GeTe-Sb₂Te₃組成線に沿ってGeTeに近づくほど、ま

たこの組成線から遠ざかるほど結晶化温度が高くなりアモルファス状態が安定化することが示されている。

3.4 分光スペクトル変化

Fig.3は代表的組成としてガラス板上に直接形成したGeSb₂Te₃薄膜(100 nm厚)の分光スペクトル曲線である。現在、開発されている大出力レーザーダイオードの波長はおおよそ780-860 nmの間であり、この範囲で光学的变化の得られることが光メモリーとして重要になる。この組成の場合波長500-1200 nmの間でアモルファス状態と結晶化した状態との間に透過率、反射率の大きな変化が生じており、レーザー光線の波長依存性の問題は無い。光学定数は、例えば波長830 nmでは、屈折率 n が4.76から6.9に、消衰係数 k が1.3から2.6に増加している。

3.5 結晶化速度(結晶化時間)

Ge-Sb-Te系薄膜において特異的であり、また重要な特性はGeTe-Sb₂Te₃組成線近傍のどの組成でも同じように高速に結晶化することである。Fig.4に結晶化に必要なレーザー照射時間(パワーは8 mVで一定)と組成の関係を示す。記録薄膜を上下各々100 nm, 200 nm厚のZnSの保護層でサンドイッチした試料を準備し、静止型のテスト⁴⁾でas depo状態の試料にレーザー光線を照射

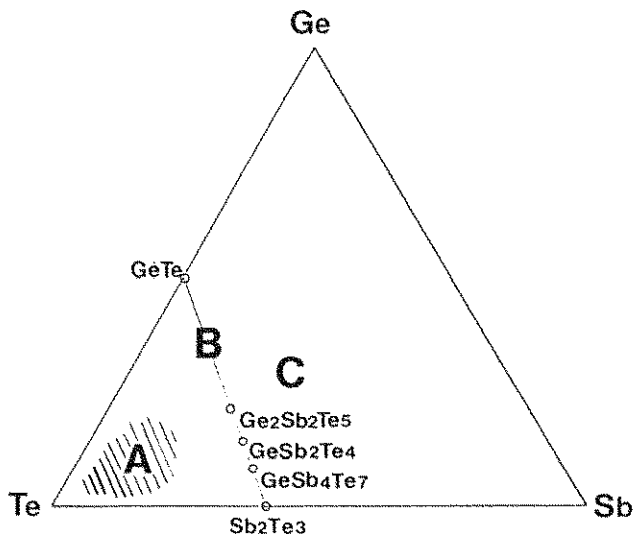


Fig. 1 Ge-Sb-Te系合金の組成領域と構造
A: Te-rich 共晶領域 B: 擬2元系領域 C: Ge 過剰領域

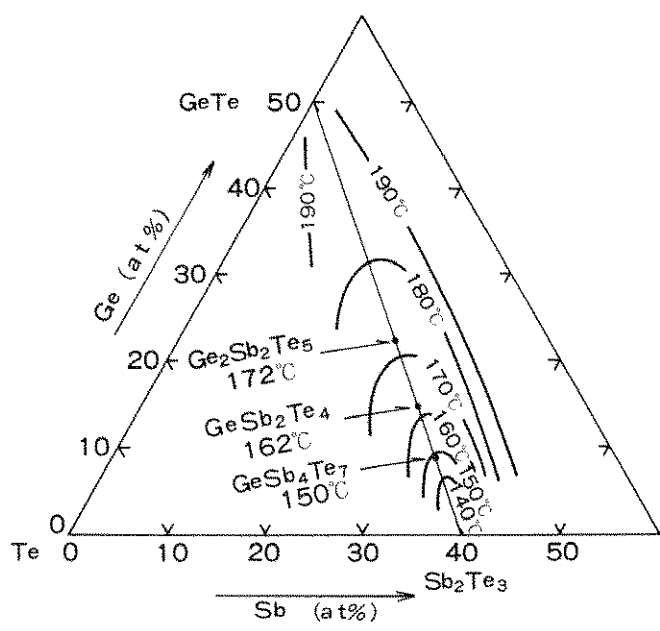


Fig. 2 光学的に測定した Ge-Sb-Te 系アモルファス薄膜の結晶化温度 (昇温速度: 100°C/min)

する。結晶化によって反射光量が増大する最短のレーザー照射時間を結晶化時間と定義している。図から明らかなように、上記 GeTe-Sb₂Te₃ 組成線は結晶化時間が極小となる組成の谷間を形成し、この組成線の近傍では一様に 100 ns 以下の短時間内に結晶化が生じる。これは多少の組成変動が生じて同様に高速結晶化特性が得られることを示しており、他の化合物組成には見られない大きな特長である。この理由は次に述べる結晶化プロセスに起因している。

3.6 結晶化プロセス

Fig.5 は GeSb₂Te₄ 薄膜を粉末化した試料について DSC による熱変態過程を調べた結果とガラス基板上的 GeSb₂Te₄ 薄膜を一定速度 (10°C/min) で昇温したときの透過率変化の様子を合わせて示したものである。DSC の結果からは 130°C 付近に鋭い発熱ピーク、210°C 付近に小さいもう一つの発熱ピークが検出され、少なくとも 2 段階の相変態が生じていることが分かる。また、光学透過率の曲線から第 1 ピークの位置が透過率が急激に減少する点に一致しており、光学特性の変化が第 1 段階の相変態に支配されていることが分かる。

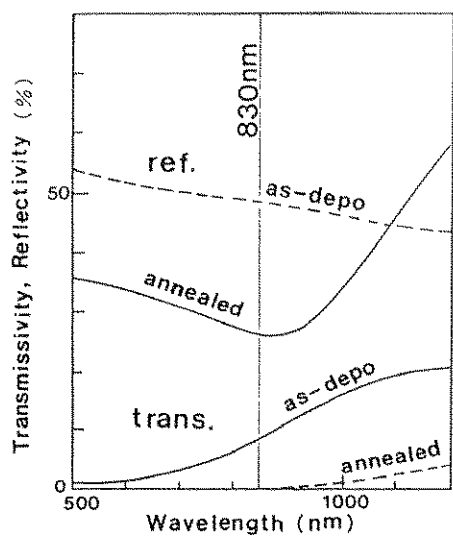


Fig. 3 GeSb₂Te₄ アモルファス薄膜の熱処理による分光スペクトル変化 (熱処理: Ar 中 200°C, 10 min)

この間の構造変化は Fig.6 に示したように薄膜試料 (ガラス基板) の X 線回折によって判明した。3 つの曲線は試料をそれぞれ図中に示した各温度で 10 分間、Ar 中で熱処理した場合の結果を示している。これより第 1 ピークよりやや高い温度

150℃で熱処理することでGeSb₂Te₄アモルファス薄膜は平衡相ではなく非平衡相であるfcc構造に結晶化すること、また第2ピークより高い温度500℃で熱処理するとfcc相から平衡相のhexagonal構造に転移することが分かる。

即ち、GeSb₂Te₄アモルファス薄膜を加熱すると特定の温度で大きなエネルギーを放出して準安定なfcc相に結晶化し、同時に急峻な光学的特性の変化を生ずる。GeTe-Sb₂Te₃組成線周辺の他の組成についても同様に準安定fcc相の出現を確認

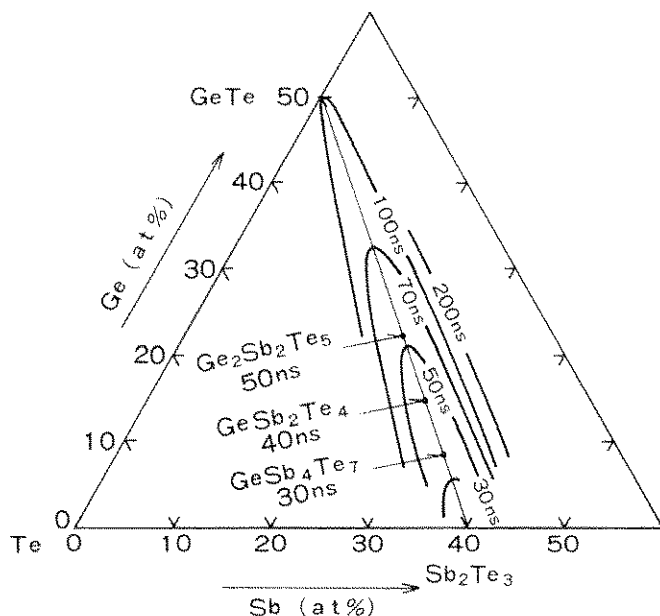


Fig. 4 Ge-Sb-Te系アモルファス薄膜の結晶化に要する最短レーザ照射時間（照射パワー：8mW）

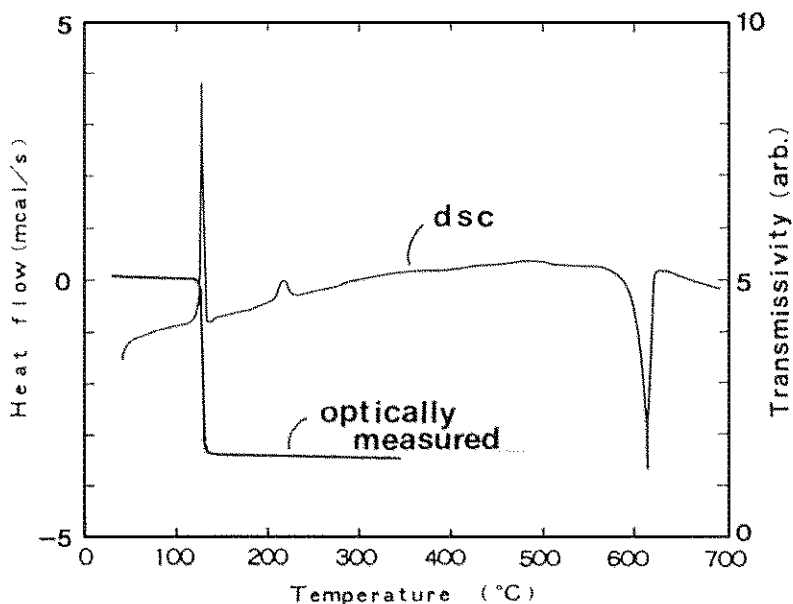


Fig. 5 GeSb₂Te₄アモルファス薄膜のDSCによる熱変換過程と透過率変化（昇温速度：10℃/min）

した。電子線回折によって観察した結果では、レーザー照射による結晶化部では平衡相は見つかっておらず、記録消去はアモルファス相と非平衡fcc相との間で生じている。即ち、これが化合物点以外の広い組成範囲にわたって高速に光学的変化が生じる理由である。

光記録薄膜の高速結晶化プロセスに付随して対称性の高い準安定な相が出現することは筆者らが最初にTe-Ge-Sn-Au系で報告した⁷⁾が、その後様々な系で見つかっていて、現在相変換材料を探索する上での大きな指針となっている。

3.7 レーザ照射によるアモルファス化

記録薄膜の結晶化速度を高めるにつれて今度はこれをいかにアモルファス化するかという課題が生じる。数10 ns程度の加熱で急速に結晶化する物質をアモルファス化するためには融液状態からおおよそ $10^8\sim10^9$ °C/s程度の冷却速度で急冷、固化することが必要と考えられるからである。

Fig.7はGeSb₂Te₄薄膜を用いて光ディスクを構成したときに照射部中央がアモルファス化するレーザー照射条件を調べた例である。左側の図は100 nm厚の記録薄膜をZnS薄膜でサンドイッチ

した構造、右側は記録薄膜を60 nmとしてZnS層の上にさらにAu層を設けた構造に対応している。各層の厚さは記録層での光吸収率が大きくなるように、また記録前後の反射率変化が大きくなるように最適化されている。図から明らかなように、60 nm厚のディスク構造では100 nmの場合に比較してアモルファス化する照射条件がはるかに広い。かつアモルファス化に必要な照射パワーも小さい。

記録層が100 nm厚の構造は60 nm厚の構造に比較すると、記録層の熱容量が相対的に大きく熱の放散効率が小さい。従って、いったん溶融してもアモルファス生成のための急冷条件が満たされず、再結晶化が生じやすいのだと考えられる。コンピュータシミュレーションでの試算によると照射時間を50 nsとした場合の融液からの冷却速度は100 nm厚の構造に対して最大 $\sim10^9$ °C/s、60 nm厚の場合には $\sim10^{10}$ °C/sの冷却速度であった。冷却速度をさらに上げるためには、1)記録層を5-20 nm程度に薄くして発生する熱量を小さくする、2)誘電体層に熱伝導率の大きい物質を適用する、3)記録層と金属反射層(Au層)の距離を

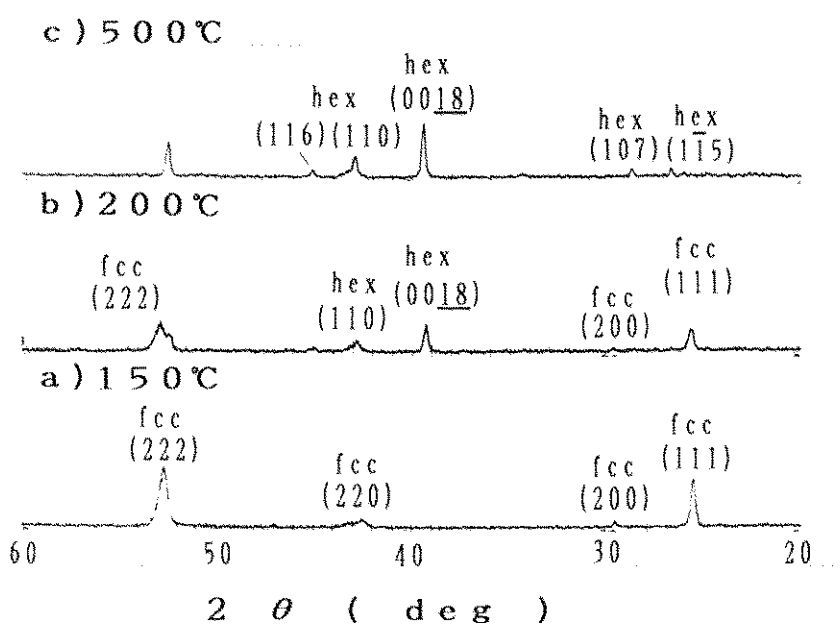


Fig. 6 熱処理後のGeSb₂Te₄薄膜のX線回折ピーク

近づけ熱の放散を助ける、等の方法が有効である。上記方法の組合せによって $\sim 10^{11}$ ℃/sの実現は可能と考えられ、従来アモルファス化が困難であった組成でも相変化記録膜として利用できる環境が整ってきている。

Fig.7において、あるパルス幅（照射時間）に対してアモルファス化するパワー条件と結晶化するパワー条件の両方が存在することは1つのレーザービームの照射パワーを増減することで情報の記録消去（オーバーライト）の行えることを示している。

3.8 繰り返し回数

これまで相変化光ディスクでは繰り返し記録消去を行ったときの特性の劣化が問題だと言われていたが、Ge-Sb-Te系では10万回を越える発表が相次いでいる。

Fig.8はこれまで報告されている最も長い繰り返し

返しテストの結果¹⁵⁾である。記録材料は厚さ20nmのGeTe-Sb₂Te₃-Sb系薄膜、誘電体層はZnS-SiO₂系、反射層はNi-Cr系である。各層の厚さを適当に選ぶことで、反射率、CN比、エラーレートが200万回の繰り返しで変化しないことが確認されている。

化合物組成に近い系では溶融—固化の過程で組成変化が生じにくい。これが繰り返し回数を伸ばすことを可能にしている。

4. 応用の方向

相変化光ディスクの応用をTable2に掲げた特長をベースに考えてみる。○印は光ディスク一般の特長、◎印は相変化光ディスクにおいて特に顕著な特長を意味する。

4.1 コンピュータ外部メモリー

まずその高い信頼性を生かし、例えばデータフ

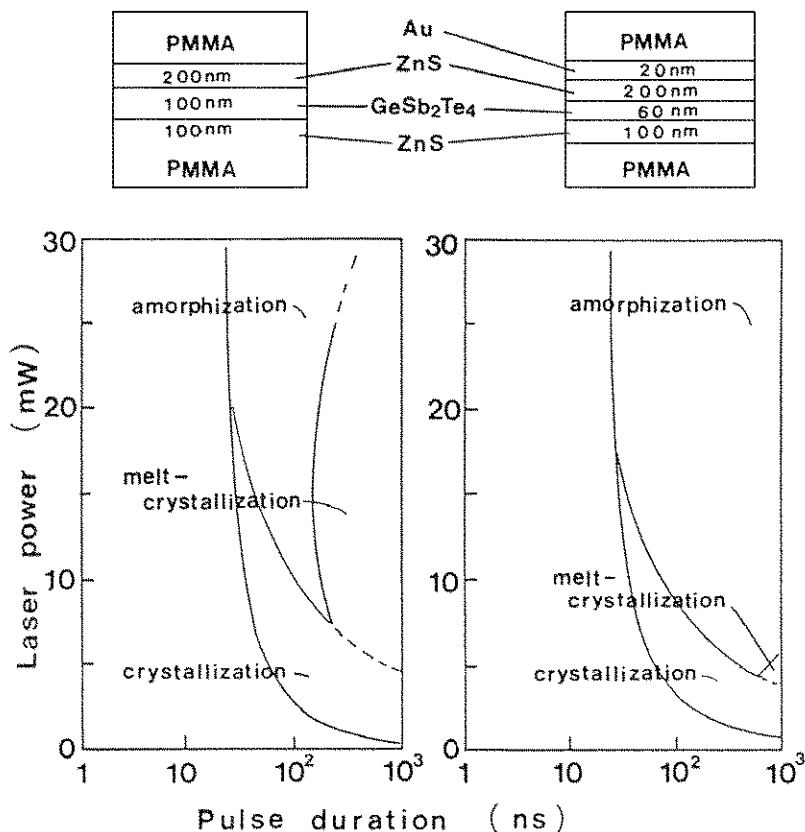


Fig.7 レーザ照射による結晶化/アモルファス化条件のディスク構造依存性

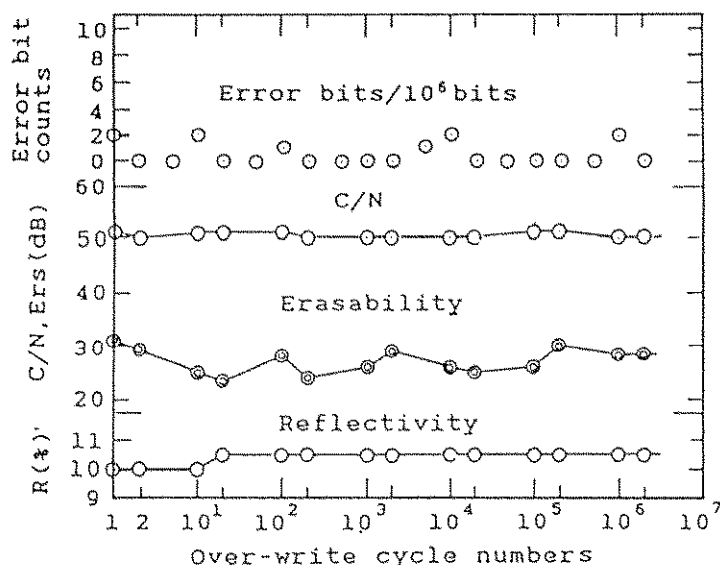


Fig. 8 GeTe-Sb₂Te₃-Sb 系薄膜を用いた光ディスクの繰り返し特性

Table 2 Merits of a phase change optical disk memory

Items	Contents
○ Large capacity	~1GByte/130mm disk (double sides)
○ High reliability	non-contact operation (head-media)
⊙ Long stability	>10years (hard to be oxidized)
⊙ Simple configuration	single laser beam overwriting
○ Removability	encapsuled structure
⊙ Compatibility with CD-ROM	detection of reflectivity changes

ファイルへ展開されるべきであろう。デジタルコードを記録し低いエラーレート（補正後で 10⁻¹² 以下）、10 年以上の保存寿命が必要である。繰り返し回数、データ転送速度は装置のグレードによるが 10⁵-10⁷ 回、10-20 Mbit/s 程度が目安となる。

4.2 書換え可能 CD

信号の再生原理が反射光量変化を検出する方式であるため現在の CD レコードとの互換が考え易い、低速 (1.2-1.4 m/s) での歪の小さい記録方法が提案され検討が始まっている¹⁹⁾。

4.3 書換え可能画像ファイル

記録再生とも非接触であること、ランダムアクセスの可能なことから画像への応用が期待される。ただし、高画質の記録を行うためにはより大

容量化（高密度化）、高速化が必要となる。

4.4 統合ファイル

より将来的には上記の複数の機能を合わせもつ総合的なメディアとしての期待がある。例えば家庭用コンピューターとしてのハイビジョン（というものを想定して）のメモリーに用いることも可能であろう。

5. おわりに

Ge-Sb-Te 系材料を例に相変化光メモリーに必要な材料特性、評価方法、開発の考え方を説明した。とりわけ、当初、ガラス材料という観点から進められてきた開発がある意味では限界に到達し、結晶構造の議論がブレイクスルーとなって大

きな進展が生み出されたという点を強調した。相変化光メモリーが研究されておよそ 20 年、レーザー技術等、境界条件の充実もあってその実用化は今ようやく秒読みの段階にきている。データ記録に、音声画像記録に今後の大いなる発展を期待している。

参考文献

- 1) J. Feinleib, J. deNewville, S. C. Moss, and S. R. Ovshinsky, Appl. Phys. Lett., **18**, 254 (1971)
- 2) M. Terao, H. Yamamoto, S. Asai, and E. Maruyama, Supplement to Oyo - Butsuri **41**, 68 (1972)
- 3) M. Takenaga, N. Yamada, S. Ohara, K. Nishiuchi, M. Nagashima, T. Kashiara, S. Nakamura and T. Yamashita, Proc. SPIE, **420**, 173 (1983)
- 4) 西内健一, 榎原俊昭, 永島道芳, 山田 昇, 竹永睦夫: 第 30 回春季応用物理学会予稿集 7 p-x-4 (1983)
- 5) M. Terao, T. Nishida, Y. Miyauchi, T. Nakao, T. Kaku, S. Horigome, M. Ojima, Y. Tsunoda, and Y. Sugita, Proc. SPIE, **529**, 46 (1985)
- 6) T. Matsushita, A. Suzuki, M. Okuda, J. C. Rhee, and H. Naito, Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 504 (1985)
- 7) N. Yamada, M. Takao, and M. Takenaga, Proc. SPIE, **695**, 79 (1986)
- 8) M. Terao, T. Nishida, Y. Miyauchi, S. Horigome, T. Kaku, and N. Ohta, Proc. SPIE, **695**, 105 (1986)
- 9) M. Chen, K. A. Rubin, and R. W. Barton, Appl. Phys. Lett. **49**, 502 (1986)
- 10) R. Barton, C. R. Davis, K. A. Rubin, and G. Lim, Appl. Phys. Lett. **49**, 7 (1986)
- 11) M. Ishigaki, N. Tokushuku, T. Ohishi, Y. Kodera, Y. Ohta, and Y. Fukui, Proc. SPIE, **695**, 99 (1986)
- 12) R. T. Young, D. Strand, J. G. Hernandez, and S. R. Ovshinsky, J. Appl. Phys. **60**, 4319 (1986)
- 13) N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, N. Nagata, and M. Takao, Proc. Int. Symp. on Optical Memory, 1987 (Jpn. J. Appl. Phys. Supplement **26-4**, 61 (1987))
- 14) T. Nishida, M. Terao, and M. Nakazawa, Proc. Int. Symp. on Optical Memory, 1987 (Jpn. J. Appl. Phys. Supplement **26-4**, 67 (1987))
- 15) Y. Maeda, H. Andoh, I. Ikuta, and H. Minemura, J. Appl. Phys., **64**, 1715 (1988)
- 16) T. Ohta, M. Uchida, K. Yoshioka, K. Inoue, T. Akiyama, S. Furukawa, K. Kotera, and S. Nakamura, Proc. SPIE, **1078**, 27 (1989)
- 17) 廣田草人, 中西俊晴, 渡辺雄二, 瀬尾尚也, 大林元太郎: 第 50 回秋季応用物理学会予稿集 29 p-PB-37 (1989)
- 18) 上野修, 小林英夫, 上柳喜一: 第 50 回秋季応用物理学会予稿集 29 p-PB-36 (1989)
- 19) 大野鋭二, 西内健一, 長田憲一, 山田昇, 赤平信夫: 第 37 回春季応用物理学会予稿集 (1990)

〔筆者紹介〕



山田 昇 (やまだ のぼる)
 昭和 49 年 京都大学工学部電子工学科卒業
 同年 松下電器産業株式会社。以来、相変化光記録材料の研究に従事。
 現在 同社情報通信研究センター情報機器研究所に所属。応用物理学会、日本金属学会会員。

Abstract

In these several years, the developing policy of phase change optical memories have been progressed. Today, compound materials or compositions crystallizing into single phases are mainly studied because of their high performances; rapid crystallizations and no phase segregations. In this paper, properties of a recent phase change material will be reviewed and the mechanism enabling the properties will be discussed, in particular to Ge-Sb-Te ternary amorphous alloys. It will be reported that this ternary system shows a high speed phase change of nano second order and a long rewriting number of more than two million cycles with a wide compositional tolerance. Possible applications will be also introduced briefly in accordance with the merits of phase change materials.