



Title	相変化型光記録媒体の開発と界面層の効果の解析
Author(s)	中居, 司
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61712
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

相変化型光記録媒体の開発
と界面層の効果の解析

中居 司

2016 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科

相変化型光記録媒体の開発と界面層の効果の解析

大阪大学 大学院 工学研究科
マテリアル生産科学専攻
マテリアル科学コース
中居 司

目次

第 1 章 序論.....	8
1.1. はじめに.....	8
1.2. 光ディスクについて ¹⁻¹⁾	8
1.3. 相変化型光ディスクの原理と相変化膜材料 ¹⁻²⁾	9
1.4. 光記録媒体の構造とそれらの課題.....	11
1.5. 本研究の目的と本論文の構成.....	13
第 2 章 SiO ₂ と同等の低屈折率膜 (SiOC 膜) の高速成膜技術の開発 ²⁻¹⁾	22
2.1. 緒言.....	22
2.2. 技術的な背景.....	22
2.3. 研究指針.....	26
2.4. 材料系の選択.....	26
2.5. 仮説としての考察のまとめ.....	32
2.6. 仮説の検証のための実験 (RF1 kW).....	33
2.6.1. 緒言.....	33
2.6.2. 実験方法.....	34
2.6.3. 試料および成膜方法.....	34
2.6.4. 分析および評価方法.....	36

2.6.5. 評価ディスクの試作および評価方法	38
2.6.6. 結果および考察	40
2.6.7. まとめ	47
2.7. 最大放電電力の選択と量産時の製造時間の見積もり	47
2.7.1. 緒言	47
2.7.2. 実験方法	48
2.7.3. 結果および考察	50
2.8. 高速成膜プロセスの反応モデル	57
2.9. まとめ	60
第3章 薄膜の熱物性と界面熱抵抗	62
3.1. 緒言	62
3.2. 試料および測定方法	63
3.2.1. 測定方法の概略 3-3)~3-7)	63
3.2.2. 任意の積層薄膜界面における界面熱抵抗の測定方法 3-3)~3-7)	65
3.2.3. 解析方法	69
3.2.4. 試料	71
3.3. 結果および考察	72
3.3.1. 薄膜の熱物性	72
3.3.2. 界面熱抵抗	83
3.3.3. 界面熱抵抗解析時に用いる物性値の影響	85
3.4. まとめ	86
第4章 相変化型光記録媒体の熱解析・熱設計と媒体の高密度化	87
4.1. 緒言	87
4.2. 媒体の熱設計における界面熱抵抗の影響	87

4.2.1. 解析モデルおよび解析条件	88
4.2.2. 解析結果（界面熱抵抗の影響）および考察.....	90
4.3. クロスイレース評価による媒体の高密度化の検討.....	93
4.3.1. 解析モデルおよび解析条件	94
4.3.2. 解析結果（隣接トラックへの影響）および考察.....	96
4.4. 片面二層 40 GB 媒体の実証	98
4.5. まとめ	102
 第 5 章 相変化および界面層材料と高速書き換え媒体の開発	103
5.1. 緒言.....	103
5.2. 界面層材料について	104
5.3. 試料および実験方法.....	105
5.3.1. 界面層材料と成膜条件.....	105
5.3.2. HON 界面層の組成分析と光学的評価（エリプソメーター）.....	106
5.3.3. 試作媒体の膜構成.....	107
5.3.4. 記録膜材料について	108
5.3.5. ディスク特性の評価方法	109
5.3.6. 記録膜材料の構造解析.....	110
5.4. 結果および考察.....	111
5.4.1. HON 界面層の組成と光学特性.....	111
5.4.2. ディスク特性（光学特性、記録・消去特性）.....	113
5.4.3. GeBiTe 系（GBT）記録膜材料	117
5.3. まとめ	118
 第 6 章 GeTe リッチ組成と GeTe.....	132
6.1. 緒言.....	132

6.2. 目的	133
6.3. 媒体の膜構成と記録/再生特性の評価	133
6.4. 構造解析と複素屈折率の測定	137
6.4.1. XRD を用いた構造解析	137
6.4.2. EXAFS を用いた局所構造解析	138
6.4.3. 複素屈折率の評価	139
6.5. 結果および考察	140
6.5.1. 記録/再生特性の評価	140
6.5.2. XRD を用いた構造解析	143
6.5.3. EXAFS を用いた局所構造解析	146
6.5.4. 複素屈折率と光学的バンドギャップ	150
6.6. まとめ	152
 第 7 章 硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) による相変化型光記録媒体および界面層効果の解析	155
7.1. 放射光を用いた界面層効果の解析の可能性の検討	155
7.1.1. 緒言	155
7.1.2. 目的	156
7.1.3. 実験方法	156
7.1.4. 結果および考察	158
7.1.5. まとめ	163
7.2. 界面層の配置の影響	164
7.2.1. 緒言	164
7.2.2. 目的	164
7.2.3. 実験方法	165
7.2.4. 結果および考察	168

7.2.5. まとめ	174
第 8 章 相変化型光記録媒体の記録膜の局所構造解析 (EXAFS).....	191
8.1. 局所構造解析の実験と本章の構成	191
8.1.1. 本研究の背景と着目点.....	191
8.1.2. GeBiTe (GBT) の相変化モデル	192
8.2. Ge k 吸収端.....	195
8.2.1. 緒言	195
8.2.2. 目的.....	195
8.2.3. 実験方法.....	196
8.2.4. 結果および考察.....	200
XAENS 領域 (Ge k 吸収端)	200
EXAFS の解析 (Ge k 吸収端)	201
8.2.5. まとめ	204
8.3. Bi L 吸収端	204
8.3.1. 緒言	204
8.3.2. 目的	205
8.3.3. 実験方法.....	205
8.3.4. 結果および考察.....	207
8.3.5. まとめ	210
8.4. Te k 吸収端.....	210
8.4.1. 緒言	210
8.4.2. 目的.....	210
8.4.3. 実験方法.....	210
8.4.4. 結果および考察.....	212
8.4.5. まとめ	213

第 9 章 総括	233
9.1. 本研究の成果と工学的意義について	233
謝辞	235
第 1 章の付録	236
A.1. 共通する評価および実験	236
A. 1.1. 光記録媒体の反射率、透過率の測定	236
A. 1.2. 薄膜の光学定数（屈折率 n 、消光係数 k ）の測定	236
A. 1.3. 相変化記録膜の結晶化温度 T_{cry} の測定	237
A. 1.4. 光記録媒体のディスク特性の評価	239
第 2 章の付録	244
第 3 章の付録	254
A. 3.1. 面積拡散時間 A の導出方法	254
A. 3.2. 3 層試料解析時に界面熱抵抗の寄与を無視した場合	258
A.3.3. 3 層試料の断面観察	258
第 5 章の付録	262
第 7 章の付録	269
A.7.1. 基板材料の選択	269
A.7.2. 上部保護膜層の膜厚の検討	270
A.7.3. 記録膜厚の選択	270
A.7.4. 基準サンプル $\text{Au4f}_{7/2}$ の測定結果	271
A.7.5. 付録の結果を総合して	271
第 8 章の付録	277
A.8.1. サンビーム（BL16B2）の概要と実験装置の概観 ⁸⁻⁸⁾	277

A.8.2. BL14B2 の概略 ⁸⁻¹²⁾	279
A.8.3. EXAFS の原理 ⁸⁻⁹⁾	281
A.8.4. EXAFS の解析手順の概略 ⁸⁻⁹⁾	282
A.8.5. 産総研の Kolobov らが提案したアンブレラ・フリップ・フロップ・モデルの 概要	286
業績リスト (著者研究業績一覧)	290
原著論文 (第一著者)	290
原著論文 (第一著者以外)	290
国際学会発表 (第一著者)	291
国際学会発表 (第一著者以外)	292
国内学会、研究会等 (第一著者)	292
国内学会、研究会等 (第一著者以外)	293
登録特許 (国内)	295
USP (米国登録特許)	296

第 1 章 序論

1.1. はじめに

本章では、はじめに本研究の背景としてベースとなっている、もしくは関連する技術の概要について述べる。次に我々が研究のターゲットとした課題について述べる。その後、本研究の目的と位置づけを述べ、本論文の構成を示す。この章には付録を設けた。この付録には、次章以降の研究で、繰り返し、もしくは多く出てくる特性、または物理量の測定方法の整理や第 2 章で我々が検討した光記録媒体の構造についての補足を行う。

1.2. 光ディスクについて ¹⁻¹⁾

はじめに本研究の背景として、光ディスクの大まかな分類について述べる。この分野は、比較的歴史は長く、非常に多くの研究報告や資料、書籍が存在する。また、これまでに多くの規格が提案された。ここでは、本研究の理解に必要な部分のみに限定して説明する。具体的なイメージとしては、ディスクの直径が 12 cm で、デジタル信号を用いるものに限ることとし、これらを極々簡単に整理する。

代表的な光ディスクとしては、CD (Compact Disc)、DVD (Digital Versatile Disc)、BD (Blu-ray Disc)などが挙げられる。CD は 1980 年台に商品化され、そこから数えても 30 年以上の歴史がある。これらのディスクには、大きく分けてそれぞれ 3 種類のディスクが存在する。

- ①データをあらかじめ”ピット”と呼ばれる凹凸として基板上に記録されていて、それらのデータを読み出すことだけができる Read Only Memory、ROM。
- ②1 回だけデータを書き込みができる Recordable、R、追記型やライトワンスとも呼ぶ。
- ③何回もデータを繰り返し書き換えができる Rewritable、RW、もしくは RAM (Random Access Memory) などがある。

これら光ディスクのシステムは、レーザー光を用いて情報の記録、消去や読み出しを行う、光ディスク・ドライブとデータを記憶する記録媒体から構成される。この媒体を単に光ディスクやディスクと呼ぶこともある。光ディスクと呼んだ場合、ドライブやシステム全体なのか媒体のことを示すのかを明確ではない場合がある。そのため、ディスクそのものと呼ぶ場合は、主に媒体、もしくは光ディスクであることを明確にするため、光記録媒体などという用語が用いられる。以下では、光記録媒体、もしくは単に媒体、その英語表現であるメディアなどと呼ぶ。CD、DVD、BD の媒体は、いずれも外観は直径 12 cm、ディスクの厚さが 1.2 mm である。これらの違いは、それぞれの規格や仕様と物理的には用いるレ

レーザーの波長等である。物理的な仕様の特徴、例えば使用しているレーザーの波長 λ 、対物レンズの開口数 NA、光入射側の基板の厚さなど、を表 1-1 に示す。これら光記録媒体は、主に PC 用のソフトウェア、音楽、家庭用の高精細動画などのコンテンツの配布媒体として幅広く使われている。光記録媒体は、他の媒体と比較して低コストであることが大きな特徴である。

データを繰り返し書き換えができる、書き換え型の光記録媒体には、“相変化記録技術”が用いられている。そのキーになる材料は、“相変化材料”、“相変化記録膜”などと呼ばれ、カルコゲナイド系の材料などが用いられる。そのため、書き換え型の光ディスク、もしくは光記録媒体を相変化型光ディスク、もしくは相変化型の光記録媒体などと呼ぶ。図 1-1 に書き換え型の光記録媒体の構造と光源であるレーザー・ダイオード (Laser Diode : LD) やレンズなどの配置を示す概念図を記す。実際の光ディスク・ドライブでは、LD は媒体の下に配置される場合がほとんどである。よって、この図は実際の配置とはちょうど上下逆になっている。詳細は次章以降で述べるが、この図に示したように書き換え型の媒体は、ポリカーボネート (polycarbonate : PC) 基板と相変化記録膜を含む多層膜からなる。追記型および書き換え型の媒体の場合、PC 基板にはトラックと呼ばれる溝が形成され、そのトラック上に沿って情報が記録される。相変化記録膜の他には、反射膜や誘電体膜がある。読み出し専用の媒体、すなわち ROM の場合には、前述のように PC 基板上にコンテンツの情報に対応した“ピット”が形成され、これと反射膜のみから構成される。1 回だけデータを書き込みができるライトワンス型の媒体は、CD、DVD 規格に対しては有機色素を記録膜とし、これと反射膜で構成される媒体のみが商品化されていた。これが BD では有機色素を用いた媒体に加えて、有機色素を用いず、無機材料の多層膜から構成されるものも商品化されている。この媒体では、繰り返し情報を書き換えする必要がないため、相変化記録膜とは異なる材料系が記録膜に用いられる。

1.3. 相変化型光ディスクの原理と相変化膜材料¹⁻²⁾

この節では、相変化型光記録媒体への情報記録、消去、および読み出しの原理と相変化記録膜に用いられる材料などについて述べる。図 1-2 に最も積層数の少ない相変化型光記録媒体の断面の概念図を示す。相変化記録膜 (Recording Layer) が誘電体膜 ($\text{ZnS}+\text{SiO}_2$) でサンドイッチされ、これらに反射膜 (Ag alloy) の 4 層の多層膜と PC 基板からなる。積層膜が凸凹しているが、それぞれが先に述べたトラックである。誘電体膜は、相変化記録膜を保護および光学的な特性を所望の値にする役割などがある。反射膜は、文字通り照射されたレーザー光を反射する役割がある。相変化記録膜は、as depo.の状態ではほとんどの場合、アモルファス状態を示す。これを初期化装置によって、全面、結晶化させる。初期化装置では、書き込みや消去とは若干異なるが、レーザー光を照射することによって相変化記録膜を結晶化させている。この媒体への情報の記録/消去/読み出しには、いずれもレー

レーザー光が用いられ、その記録方法は熱記録の一つに分類される。LD から媒体に照射するレーザー光の照射パターンを変えることにより記録膜に微小なアモルファス(非晶質)・マークを形成し、情報を記録する。逆にそれらを結晶化させることによって情報を消去する。前者のアモルファス化は、パルス幅が短く、高強度のレーザーを照射し、記録膜を融点 T_m 近傍 (500~700 °C 程度)、もしくはそれ以上にまで加熱、その後急冷することにより実現する。一方、後者は逆にパルス幅が長く、比較的弱いレーザーを照射することにより、記録膜を結晶化温度 T_{cry} (150~250 °C 程度) を超える温度にまで加熱、徐冷させることによりアモルファス・マーク部を結晶状態に戻すことができる。記録膜のこれらの温度変化および照射パルスの概念図を図 1-3 に示す。記録膜の状態が、アモルファスなのか、結晶なのかによってその部分の反射率が異なる。そのため、記録膜の状態に影響を与えない程度の弱いレーザー光を照射して、これら微小な部分の反射光量を読み取ることにより記録されている情報を読み出すことができる。これらデータの記録、消去、および読み出しは、一つの LD を用いて行われる。

相変化記録膜に用いられるカルコゲナイド系の材料の代表は、GeSbTe (GST と略される) 合金、もしくは化合物であり、当時の松下電器産業(株)の山田らによって見出された。¹⁻³⁾ この 3 元系の合金の中で、GeTe と Sb₂Te₃ それぞれがあたかも一つの元素とみなせるような化合物、すなわち擬二元系が有望であることが示された。擬二元系化合物は化学記号では、(GeTe)_x(Sb₂Te₃)_y (x, y は整数) と記される。これらの系は 3 元系の三角形の状態図上では、図 1-4 に示すように GeTe と Sb₂Te₃ を結ぶ線上に位置し、線上組成 (tie-line) とも呼ばれる。図 1-5 に GeTe と Sb₂Te₃ の擬二元系の状態図を示す。^{1-4, 1-5)} この図から分かるように擬二元系の GST の中にいくつかの化合物が存在することが分かる。書き換え型光ディスクの記録膜には、後で述べるように多くの特性を満たすことが要求される。これらの要求によって、組成が選択される。例えば、DVD-RAM などでは、Ge₂Sb₂Te₅ 組成 (GST₂₂₅ 組成、もしくは GST₂₂₅ とか、単に 225 組成や 225 などと略される) が多く用いられ、¹⁻⁶⁾ また多くの研究例が存在する。¹⁻⁷⁾ また、BD など記録密度を高めるため用いるレーザーの波長が短波長化されると GST₂₂₅ より GeTe リッチな組成が用いられるようになった。¹⁻⁸⁾ 他に結晶化速度の要請などから Ge を Sn で置換する GeSnSbTe 系 (GSST と略記)¹⁻⁹⁾ や Sb を Bi で置換する GeSbTeBi 系 (GSTB と略記) など用いられる。¹⁻⁸⁾

擬二元系の GST 以外で実用化されている材料系の代表は、共晶系と呼ばれる。最初に実用化されたものとしては、(株)リコーの岩崎らが開発し、CD-RW に用いられた AgInSbTe の 4 元系の合金がある。¹⁻¹⁰⁾ この材料系は、組成にもよるが、AgSbTe₂ と InSb の混合系¹⁻¹¹⁾ や SbTe の Sb リッチ側の共晶組成 (Te が ~28 at.% 程度のもの) をベースに Ag や In を添加したものなどと理解されている。共晶組成の SbTe に添加する元素は、Ag や In 以外にも Ge、Ga などが提案されている。¹⁻¹²⁾ なお、先に示した図 1-4、すなわち Ge-Sb-Te の 3 元系の状態図上に SbTe の共晶組成に Ge を添加した組成のイメージも示した。GST と言っ

でも多くの組成の中からある限られたもののみが好適であることに気が付く。

擬二元系と共晶系では、結晶化の機構が異なると理解されている。¹⁻¹³⁾ いずれを選択するかによっても後に述べる媒体設計が異なる。我々は、擬二元系を選択し、GST、GSTB、GST の Sb を Bi で完全に置換した GeBiTe (GBT と略記) を検討した。GBT は、GST の場合と同様に $(\text{GeTe})_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_y$ (x, y は整数) という線上組成が存在することが、状態図からも知られていた。¹⁻⁵⁾

1.4. 光記録媒体の構造とそれらの課題

書き換え型の光記録媒体は、PC のデータや家庭用の高精細動画などの記録媒体として広く使われている。そのため、これらには記憶容量の大容量化とそれらを高速に書き換える利便性が常に求められる。また、それを安価に実現することは大きな課題であった。次に我々が検討した書き換え型光記録媒体の構造とそれらの課題について述べる。この媒体は、(株) 東芝、NEC (株) などが提案した HD DVD 規格に基づくものである。¹⁻¹⁴⁾ その特徴を簡単に記すと波長 $\lambda = 650 \text{ nm}$ 、すなわち赤色のレーザー光を用いる DVD (以下、単に DVD と記した場合にはこの赤色レーザーを用いたものを指す) との互換性を重視し、DVD と同様に取り扱い易く、コスト・アップも最小になることを配慮し、高密度化を図った規格であった。具体的には、以下のようになる。

- ・波長 $\lambda = 405 \text{ nm}$ 、すなわち BD と同様に青紫色のレーザー光を用いる。
- ・光入射側の基板の厚さは、DVD と同様に 0.6 mm 。
- ・レーザー光を光ディスクに照射する集光レンズの NA は 0.65 。

表 1-1 に記した DVD の緒言と比較すると分かるように、用いたレーザー光の波長以外はほぼ DVD と同等である。レーザー光をどのくらい小さく絞れるかは、用いるレーザー光の波長によって決まることが知られている。レーザー光の波長が短いほど、そのレーザー光を集光することができ、レーザーのスポット・サイズ (最小ビーム径) d は $0.6 \lambda / \text{NA}$ から試算される。上記のように HD DVD 規格では物理的な構造の違いとしては、ほぼレーザー光の波長が短波長化することによるスポット・サイズが小さくなる効果のみが高密度化の源泉である。ここで、 $0.6 \lambda / \text{NA}$ から試算されるレーザーのスポット・サイズは、 374 nm である。これにデータの圧縮技術や信号処理技術を加えて、システム全体としては DVD の 3 倍以上の高密度化を実現した。

本研究では、いわゆる、単層媒体と片面二層媒体の 2 種類を検討した。単層媒体は、構成としては CD-RW など実用化されたある意味オーソドックスな構造で、媒体内に一つの情報記録層がある構造である。光を透過することがないという意味で、全反射の媒体などと呼ぶことがある。図 1-2 に例示した構造は、その例の一つである。前述のように HD DVD

規格では光学系としてはほぼレーザー光の波長を短くするのみが物理的な高密度化の施策であった。試算されたレーザーのスポット・サイズのみの効果による高密度化では、14.2 GB 程度の容量にしかない。これに前述の信号処理技術に加えて、媒体を構成する薄膜の積層構造を信号極性含めて検討することによって更に高密度することが出来た。^{1-15,1-16)} 第 2 章で検討されている媒体がその一つである。これまでに実用化されている DVD-RAM 等の光記録媒体の信号極性は、**High-to-Low** と呼ばれ、相変化記録膜が結晶状態の時の媒体の反射率 R_c が、相変化膜がアモルファス状態の時の媒体の反射率 R_a より大きい。第 4 章以降で述べる我々の片面二層媒体の信号極性も同様に設計されている。第 2 章で検討されている我々の媒体の信号極性は、その逆の **Low-to-High**、すなわち相変化膜が結晶状態の時の媒体の反射率 R_c が、相変化膜がアモルファス状態の時の媒体の反射率 R_a より小さい設計となっている。この媒体の膜の積層構造の例を図 1-6 に示す。図 1-2 の構造と比較すると分かるように特徴としては、光入射側の誘電体層部分が「高屈折率/低屈折率/高屈折率」の 3 層の誘電体の積層構造が配置されることである。この第 1 章の付録および第 2 章において詳細を述べるが、低屈折率層には種々観点から SiO_2 を用いることが現実的である。しかしながら、 SiO_2 だけではなく酸化物系一般の話かもしれないが、 SiO_2 の成膜速度が他のそれと比較して非常に遅いため、この構成の媒体の量産性やその結果としてコスト・アップが懸念されていた。言い換えると低屈折率層の成膜速度を何らかの方法で向上させなければ、この媒体が商用的に実現可能であること示すことが出来ないと考えられていた。これが一つ目の課題である。

片面二層媒体は、DVD-9 と呼ばれる ROM の規格やライトワンス媒体の R-DL などと呼ばれる 8.5 GB のものなどがその例である。DVD-9 は、映画などが収められた DVD に使われている構造の一つで、外観上は通常の DVD と大きな違いがない。よって、専門家などこれらの規格に精通している人でなければ外観からは分からないと思われる。構造としては、図 1-7 に示すように媒体内に 2 つの情報記録層がある。光入射側が半透明の情報記録層で、透明なスペーサー層を挟んで、光入射側から遠い方が従来の媒体と同様に光を透過しないという意味で全反射の情報記録層である。我々は、光入射側の半透明な情報記録層を L0、光入射側から遠い情報記録層を L1 と呼ぶ^{*}。図 1-8 は、片面二層媒体において光学的に満たすべき要求を示した概念図である。光ディスク・ドライブ、もしくはシステム側から見た場合、L0 も L1 も同じに見えることが望ましい。そのためには、理想的には L0 は記録膜の状態がアモルファス状態であっても、結晶状態であっても透過率は 50 % を維持し、一方で反射率は 1 % から 5 % へ変化する必要がある。L1 は、L0 の透過率が 50 % とすると L0 を通してみた場合に L0 と同等になるためには、記録膜の状態がアモルファス状態と結晶状態の間で 2 % から 10 % へ変化するように設計する必要がある。L0 において透過率 50 % を実現するためには、相変化記録膜や反射膜の膜厚を共に 10 nm 以下にする必要がある。¹⁻¹⁷⁾ 相変化膜は薄くなると結晶化し難くなる傾向がある。これを補うためには、記録膜の結晶化を何らかの方法でアシストする必要がある。その施策の一つとしては、記録膜の結晶化

を促進させる機能を有する極薄の誘電体層、“界面層”を配置する必要がある。しかしながら、界面層として効果のある材料はいくつか候補が見つかったものの、この界面層が記録膜の結晶化を何故促進させることが出来るのか、そのメカニズムは理解されているとは言えなかった。また、反射膜は記録膜で吸収された熱を放熱する役割も果たしていたので、これを薄くすれば当然の結果として放熱性が異なり、媒体の熱設計も全反射の場合とは異なるものが必要になる。特に片面二層媒体の場合、これを大容量化するためには、媒体の光学、熱設計、用いる記録膜や界面層材料、もしくはそれらの組み合わせを見出すことなど、多くのことを両立することが課題になる。

特に界面層は、1、2 nm 程度が典型的な膜厚であるが、このように非常に薄い膜が記録膜の結晶化をどのように促進させることが出来るのか、そのメカニズムは理解することができれば、更に良い媒体設計、もしくはより効率的な材料探索等ができる可能性がある。すなわち、界面層が相変化記録膜の結晶化に具体的にはどのように働くのか、それを明確にすることも大きな課題であった。本研究では、界面層が相変化膜の結晶化に寄与していると言うが、何が寄与しているのか新たな視点を提示することを課題の一つとした。加えて相変化膜のメカニズムについても新たな提案があった。¹⁻¹⁸⁾ その結果、相変化記録は長らく結晶状態とアモルファス状態の相変化と思われてきたが、アモルファス状態と思われてきた状態の局所構造の特徴が明らかになってきた。その点も併せて、界面層の働きを明確にできることが望ましい。

光記録媒体のデータの転送レートを上げることができれば、もちろんデータの記録、もしくは書き換えにかかる時間を短縮することができる。これはストレージ・デバイス全般に言えることであるが、この転送レートを上げることができれば、より便利なシステムとなるは容易に想像できると思う。この場合、光記録媒体には、より高速に相変化膜を結晶化できる記録膜や界面層材料、もしくはそれらの組み合わせを見出すことが特に重要な課題となる。

※DVD 系と BD 系で、L0、L1 の呼び方は逆であるので、これらを比較するときには注意。

1.5. 本研究の目的と本論文の構成

この節では、本研究の目的を述べ、本論文の構成を示す。我々は、1.4.で述べたような課題を解決し、DVD との親和性が良く、より取り扱い易い高密度媒体が実現可能であることを示すことが目標であった。そのために本研究では、青紫色レーザーを用い、光入射側の基板の厚さが 0.6 mm、光ピックアップの NA が 0.65 の構成において、以下の 3 点を示すことを目的とした。一つ目は、単層 20 GB の容量を持つ媒体の量産性を示すためには SiO₂ をしくはそれと同等の低屈折率膜を高速で成膜する技術を開発すること。二つ目は、片面二層媒体において、40 GB の容量を持つ媒体を実証すること、加えて高転送レートの媒

体を実証すること。最後に相変化記録膜の結晶化を促進する界面層とはどのようなファクターが寄与するのか、その効果は何によってもたらされるのかなどを明らかにすること。

これらについて述べるために、第 1 章では、ここまで記した通り本研究の背景と課題を述べ、本研究の目的を明確にした。

第 2 から 8 章までが、本研究の主要な成果を示した部分である。第 2 章から第 5 章の半分程度は、我々が行った相変化型光記録媒体の開発事例として、以下の成果について述べる。第 2 章は、単層媒体が十分に低コストで量産可能であることを示すために開発した SiO_2 と同等の低屈折率膜 (SiOC 膜と呼ぶ) とその高速成膜技術について述べる。第 3 章は、次の第 4 章のモチベーションとなった薄膜の熱物性および界面熱抵抗の測定について述べる。第 4 章では、第 3 章で測定された界面熱抵抗を考慮した相変化光記録媒体の熱解析・熱設計の必要性を述べ、これらを適用して媒体の更なる高密度化の可能性を示唆した。第 5 章では、特に高速書き換え媒体に必要な相変化および界面層材料について、媒体の特性を参照しながら述べる。第 6 章では、我々が用いた相変化膜材料の組成の位置づけをより明確にするために GeTe リッチ組成の GST と GeTe との比較について述べる。

第 7、8 章において、放射光を用いた相変化記録膜材料および界面層効果の解析について述べる。第 7 章では、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) による相変化型光記録媒体および界面層効果の解析結果を示し、界面層効果の新たな視点を提示する。第 8 章では、相変化型光記録媒体の記録膜の局所構造解析 (EXAFS) を行った結果を示し、第 7 章の結果と合わせて、界面層効果の起源について絞り込みを行う。

第 9 章では、第 2 から 8 章で述べた研究成果の工学的意義を振り返り、全体を総括し、全体のまとめを行う。

図 1-9 に本論文の構成の相関図を示す。

第 1 章の参考文献

- 1-1) 本文にも記したようにこの関係の書籍は、多く存在する。例えば、
角田義人監修、“光ディスクストレージの基礎と応用”、コロナ社(1995)、
米沢成二監修、“次世代光ディスク技術”、トリケップス業書(1997)、
林謙二編著、“CD・オーディオからパソコンへ”、コロナ社(1990)、
中島平太郎、小川博司著、“コンパクトディスク読本”、オーム社(1996)、
(株) 未踏科学技術協会レアメタル研究会編、“光磁気ディスク材料”、工業調査会(1993)、
中島平太郎、井橋孝夫、小川博司著、“CD ファミリー”、オーム社(1996)、
河村正行著、“MD のすべて”、電波新聞社(1998)、
テレビジョン学会編、“光ディスクとビデオディスク”、昭光堂(1989)、
寺尾、大田、堀籠、尾島著、“光メモリーの基礎”、コロナ社(1990)、
(社) 精密工学会編、“光と磁気の記録技術”、オーム社(1992)、
日本応用物理学会/日本光学会編、“光ディスクシステム”、朝倉書店(1989)

- 1-2) 例えば、1-1)と一部重複あるが、
 奥田昌宏著、”書き換え可能光ディスク材料”、工業調査会(1998) 、
 寺尾、大田、堀籠、尾島著、”光メモリーの基礎”、コロナ社(1990) 、
 角田義人監修、”光ディスクストレージの基礎と応用”、コロナ社(1995)
 河田聡編著、”ここまできた光記録技術”、工業調査会(2001)
- 1-3) N. Yamada, E. Ohno, N. Akihara, K. Nishiuchi, K. Nagata and M. Takao, Proc. Int. Symp. Optical Memory 1987, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987), Suppl. **26-4**, p.61.
- 1-4) N. Kh Abrikosov and G. T. Danilova-Dobryakova, Izv. Akad. Nauk, SSSR Neorg. Mater. **1**(1965) p.204.
- 1-5) Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams (Edited by: Pierre Villars, Alan Prince, Hiroaki Okamoto)
- 1-6) 例えば、N. Yamada, Phys. Status. Solidi **B 249**(2012) p.1837.
- 1-7) 例えば、S. Raoux and M. Wutting 編, “Phase Change Materials”, Springer
- 1-8) 例えば、K. Yusu, S. Ashida, N. Nakamura, N. Oomachi, N. Morishita, A. Ogawa and K. Ichihara, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) p.858.
- 1-9) T. Akiyama, M. Uno, H. Kitaura, K. Narumi, R. Kojima, K. Nishiuchi and N. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) p.1598.
- 1-10) H. Iwasaki, Y. Ide, M. Harigaya, Y. Kageyama and I. Fujimura, Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) p.461.
- 1-11) H. Iwasaki, M. Harigaya, O. Nonoyama, Y. Kageyama, M. Takahashi, K. Yamada, H. Deguchi and Y. Ide, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) p.5241.
- 1-12) 例えば、N. Oomachi, S. Ashida, N. Nakamura, K. Yusu and K. Ichihara, Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) p.1695,
 H. J. Borg, M. van Schijndel, J. C. N. Rijpers, M. H. R. Lankhorst, G. Zhou, M. J. Dekker, I. P. D. Ubbens and M. Kuijper, Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) p.1592.
- 1-13) 例えば、Y. Nishi, H. Kando and M. Terao, Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) p.631.
- 1-14) HD DVD Book Ver.1.0, DVD Forum, 2004.
- 1-15) S. Ohkubo, M. Nakano, H. Honma, T. Ide and T. Iwanaga, Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) p.1052,
- 1-16) N.Ohmachi, S. Ashida, K. Yusu, T. Nakai, K. Ichihara and N. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) p.4978.
- 1-17) 例えば、T. Akiyama, M. Uno, H. Kitaura, K. Narumi, R. Kojima, K. Nishiuchi and N. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2014) p.1598.
- 1-18) 例えば、A. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga and T. Uruga, Nature materials, **3** (2004) p.703.
- 1-19) 例えば、前田佳均、「カルコゲナイド半導体および合金薄膜の相変化を用いた可逆光メモリに関する研究」(博士学位論文、東京大学 1992 年)
- 1-20) K. Nishiuchi, N. Yamada, K. Kawahara and R. Kojima, Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) p. 7421.
- 1-21) 例えば、Y. Nagai, A. Ogawa and Y. Kashihara, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) p. 971,
 古宮成、「相変化光ディスクシステムの物理アドレス方式と高密度・高速・高信頼データ記録再生技術に関する研究」(博士学位論文、大阪大学 2012 年)
- 1-22) 例えば、新谷俊通、「相変化材料を用いた多層超解像光ディスクと超格子相変化メモリーの研究」(学位論文 博士(工学)、慶應義塾大学 2013 年)

表 1-1 主な光ディスクの特徴的な仕様

光ディスクの種類	CD	DVD	BD
レーザーの波長 λ (nm)	780	650	405
対物レンズの開口数 NA	0.45	0.60	0.85
レーザーの スポット・サイズ d (nm)	1040	650	286
光入射側の 基板の厚さ (mm)	1.2	0.6	0.1
データ容量	650, 700 MB	4.7, 8.5 (DL) GB	23, 25, 50 (DL) GB

※DL：片面二層媒体

レーザーのスポット・サイズ d は、 $0.6\lambda/NA$ から試算。

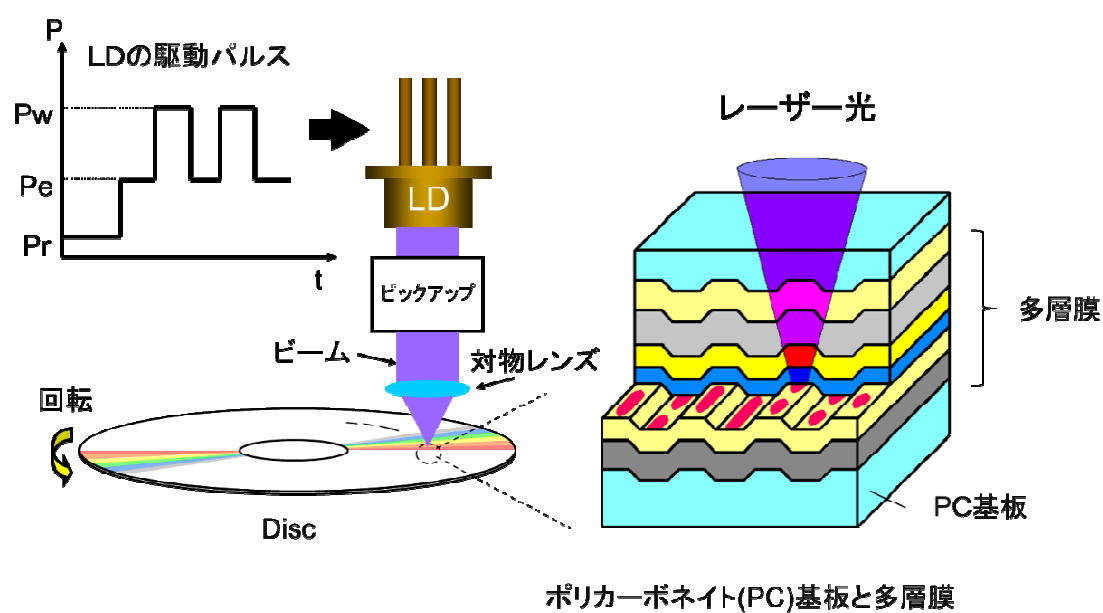


図 1-1 書き換え型の光記録媒体の構造とレーザーダイオード (LD) などの配置の概念図

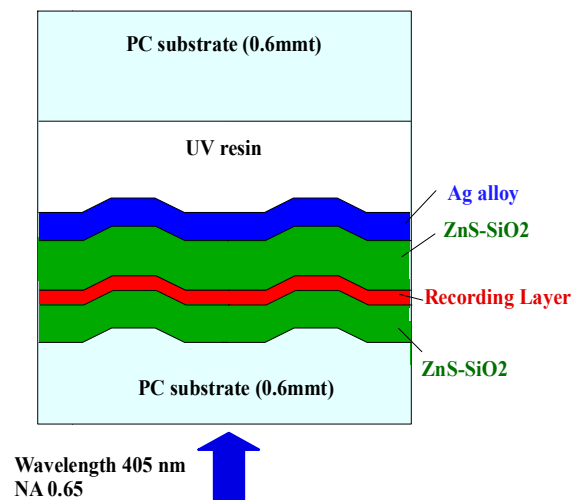


図 1-2 最も積層数の少ない相変化型光記録媒体の断面の概念図

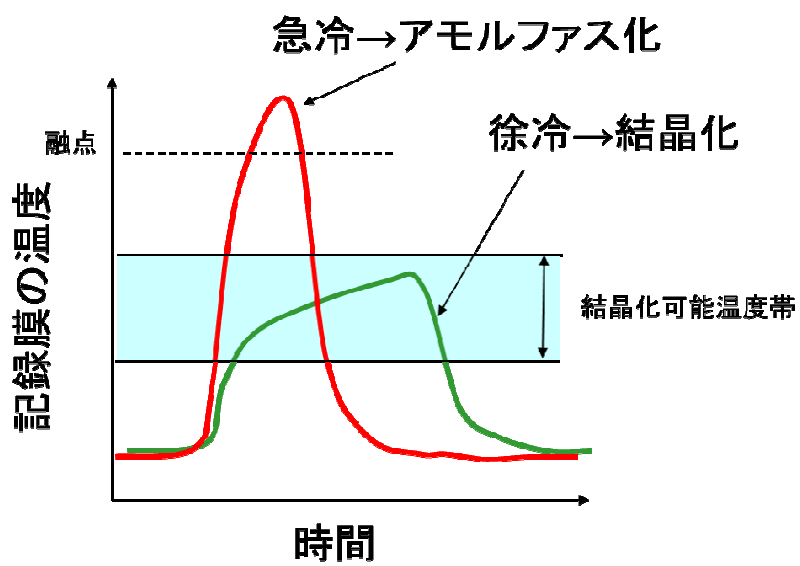


図 1-3 相変化型光記録媒体へのデータの書き込み、消去を行う場合の相変化記録膜の温度変化の概念図

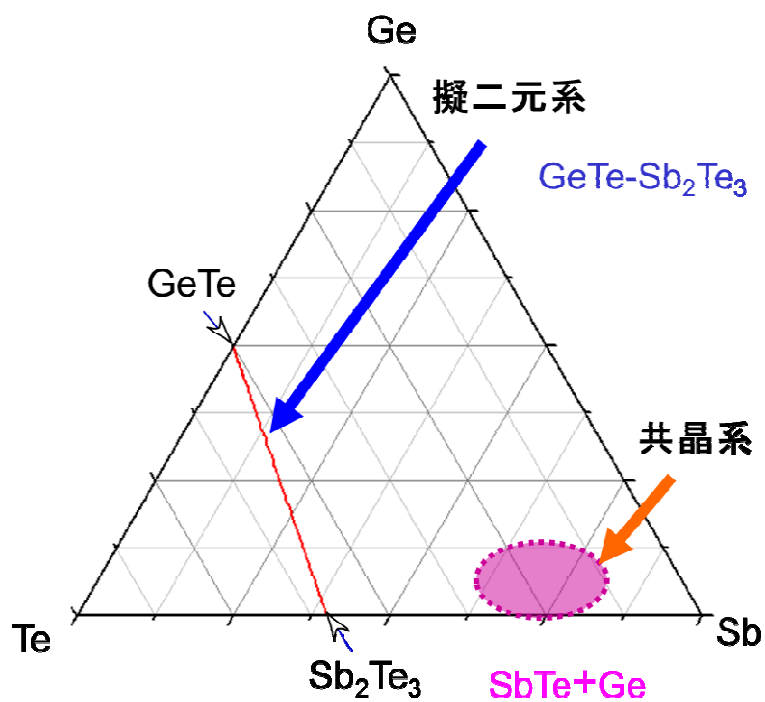


図 1-4 Ge-Sb-Te の三元系状態図における GeTe と Sb_2Te_3 の擬二元系化合物の位置付けと共晶組成の関係

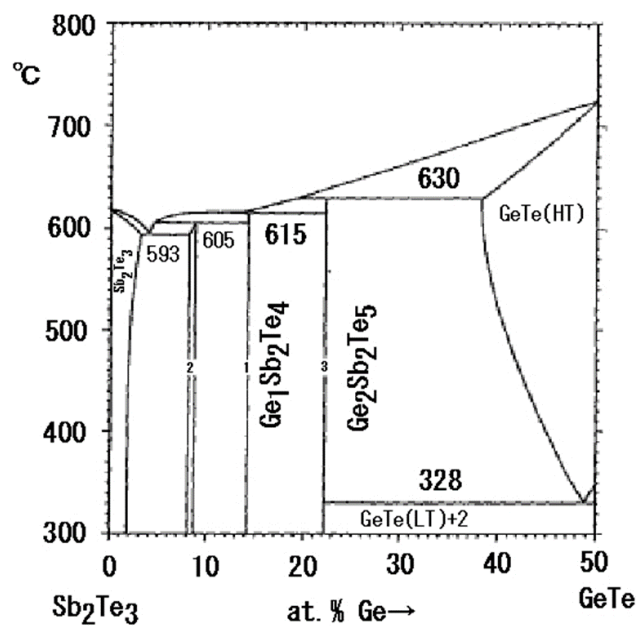


図 1-5 GeTe と Sb_2Te_3 の擬二元系状態図

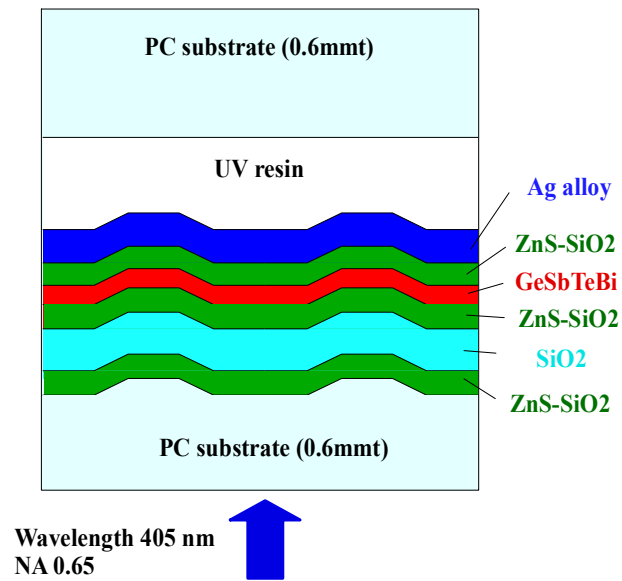


図 1-6 Low-to-High 極性を有する単層の光記録媒体の構成例

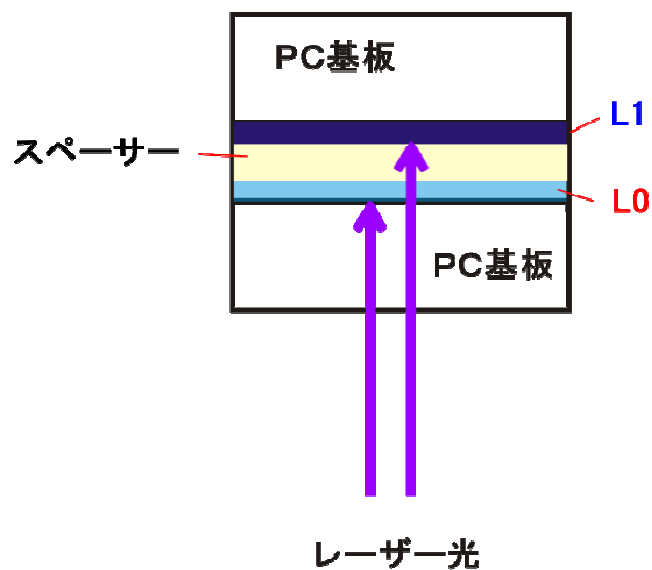


図 1-7 片面二層媒体における情報記録層の配置の概念図

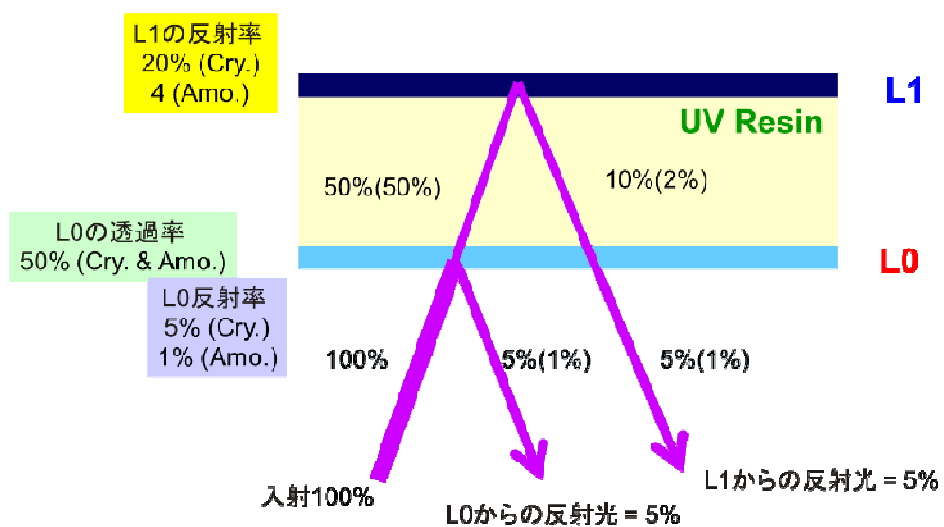


図 1-8 片面二層媒体における光学的要求の概念図

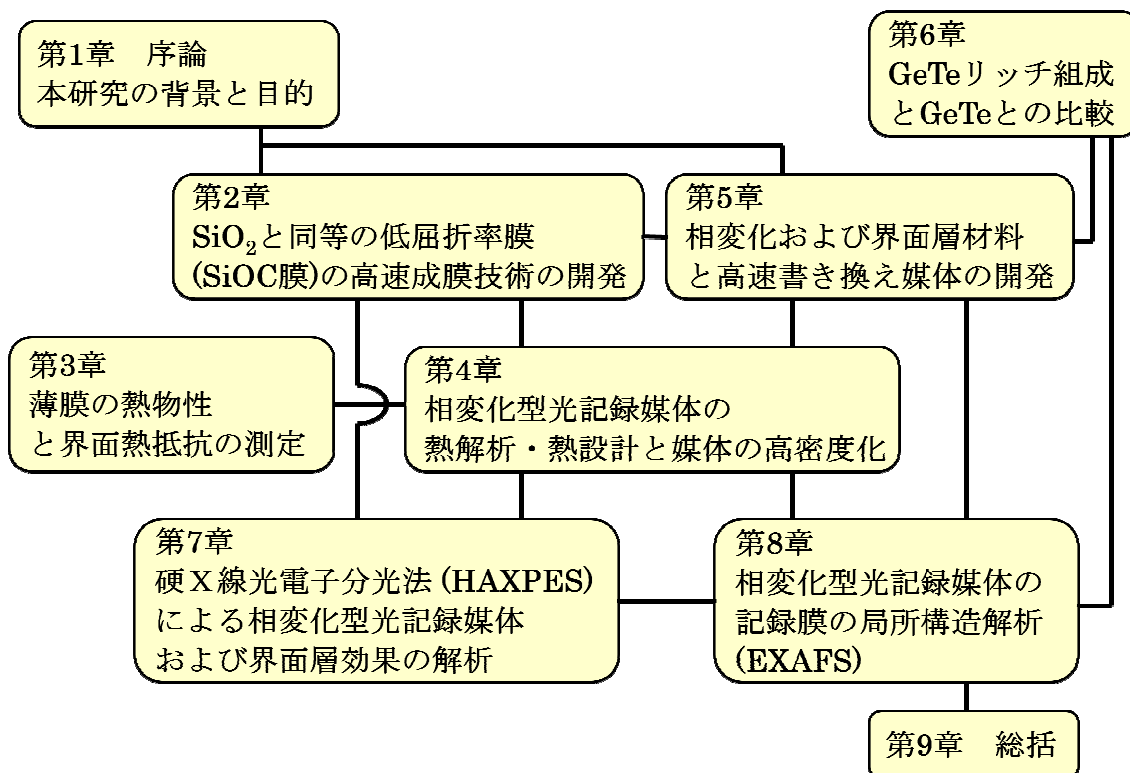


図 1-9 本論文の各章の相関図

第2章 SiO₂と同等の低屈折率膜 (SiOC 膜) の高速成膜技術の開発²⁻¹⁾

2.1. 緒言

第1章、特に1.5.で述べたように青紫色レーザーを用い、光入射側の基板の厚さが0.6 mm、光ピックアップのNAが0.65の構成において、単層20 GBの容量を持つ媒体の量産性を示すためにSiO₂を、もしくはそれと同等の低屈折率を有する膜を高速で成膜する技術を開発する必要があった。本章では、はじめにSiO₂と同等な低屈折率を有する材料を選択する過程において、スパッタリング・プロセス全般を考察することによって絞り込みを行った結果について述べる。この考察により反応性スパッタリング法（略して反応性スパッタと呼ぶ）を用いることが良さそうであること、出発材料、すなわちスパッタリング・ターゲット（以下、単にターゲットとも呼ぶ）としてはSiC系が期待できるであろうとの方針を定めた。この反応性スパッタが、我々が考察し仮説のように起これば、我々の狙い通りにSiO₂と同等の低屈折率を有する膜を高速で成膜できるはずであるが、現状の装置構成や条件の範囲で可能なのか、それとも改造等が必要なのか、量産に適用しても耐え得るプロセスなのか、そもそもその膜を用いた媒体の特性はSiO₂を用い場合と変わらないのか等々明らかにする必要があった。

次にこの方針の仮説を確認するためにいくつかのターゲットを用いて仮説の検証のための実験を実施した。この実験では、SiO₂と同等な低屈折率を有する薄膜材料を得ると言うことだけに止まらず、この膜を単層媒体に適用し、そのディスク特性の評価を行うことによって、実際に使用可能であることを示した。この実験では我々の仮説が期待通りかどうかを確認することが最も優先順位の高い目的である。そのため、より安定に実験が行えるようにRFスパッタを用い、かつスパッタリング時に投入する電力も1 kWと少し控えめの条件で実施した。この結果は、十分に我々を勇気づける結果であった。そこで、次の実験では装置的にも可能限りの条件を整えて、可能な限りの大電力を投入した実験を行った。これをやはり単層媒体に適用し、実際に使用可能であることはもちろん、量産を想定した場合の製造時間の見積もりも行った。その結果、これまで懸念されていた課題は払拭され、DVDなみに十分に低コストで単層媒体を量産可能であることを示唆することができた。

2.2. 技術的な背景

我々が反応性スパッタに着目したモチベーションを示すため、成膜技術の教科書や論文にあるTiの反応性スパッタの例について、以下に説明する。

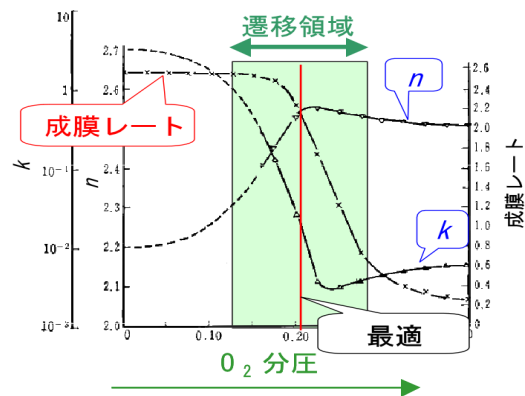


図 2-1 Ti ターゲットの反応性スパッタリングの例

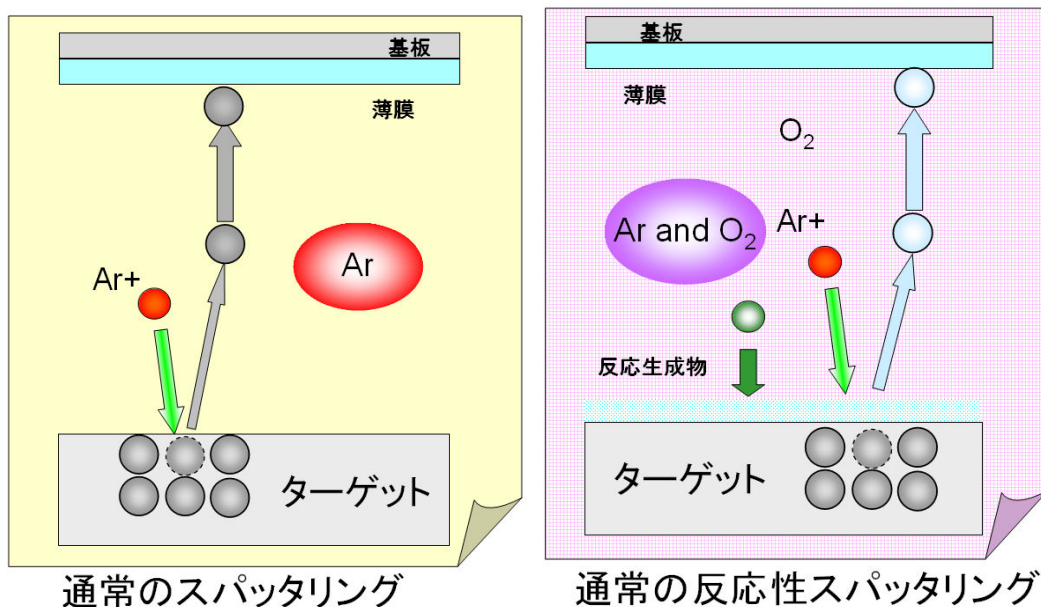


図 2-2 通常の反応性スパッタリングのモデル

●Ti の反応性スパッタの例:

金属 Ti ターゲットとプロセス・ガスに Ar と O_2 の混合ガスを用い、反応性スパッタにより高屈折率を有する TiO_x ($x=1\sim 2$) 膜を作製する場合の成膜レートや光学特性（屈折率 n 、消光係数 k ）のヒステリシス現象について述べる。²⁻²⁾ 図 2-1 は、横軸にプロセス・ガス中の酸素分圧、縦軸に成膜された薄膜の光学定数 (n , k) およびその成膜レートを示したものである。酸素分圧が増すと、屈折率 n が遷移領域まで少しずつ上昇、遷移領域で大きく上昇し、その後ほぼ一定になる。また、このとき膜の吸収率にほぼ比例する減衰係数 k は、逆に酸素分圧が増すと遷移領域まで少しずつ減少し、遷移領域で大きく減少、その後ほぼ

一定となる。成膜レートは酸素分圧が増加しても当初はほぼ一定に推移し、遷移領域で更に大きく減少、その後も僅かに減少を続ける。この実験事実のポイントは、 (n, k) や成膜レートの変化が完全に同期して変化していないことにあり、遷移領域中に成膜レートが比較的高い状態で、 n が大きく、 k が小さい条件があることである。すなわち、成膜レートが Ti とほぼ同等、もしくは減少を僅かに抑えつつ、 n が大きく、 k が小さい TiO_x の膜を得ることができる。これらの事実を他の材料系にも適用できれば、反応性スパッタを用いて高速に酸化物等の薄膜を得ることが可能ではないかと期待される。

我々の経験では、実際に実験をしてみると実は、このような現象は特殊な例であり、一般には金属などを反応性スパッタした場合も、その金属酸化物等（窒化の場合は窒化物）をスパッタした場合とそれらの成膜レートはそれほど変わらないことの方が多い印象を持っていた。これは、金属酸化物等の成膜レートが金属のそれより遅いこと、また金属ターゲットの表面に、薄膜として得ようとする金属酸化物等が形成されてしまうためと推察される。これらを模式的に図 2-2 に示した。ターゲット表面が反応してしまい酸化物等が形成されてしまうかどうかは成膜装置の構成にも影響され易いと思われ、どのような装置に巡り合ってきたかでも印象が異なると思われる。

次にスパッタ装置に用いられる電源、もしくは放電形式について考察する。スパッタ電源の形式には、大きく分けて 2 種類ある。すなわち、DC 電源と RF 電源であり、それらを用いる場合が、DC スパッタ法と RF スパッタ法と呼ばれる。一般には DC スパッタの方が RF スパッタより成膜レートが速く、また基板温度の上昇度も小さい。また、放電形式には関係なく投入する電力は、高ければ高いほど成膜レートが上昇する。ただし、投入する電力量が増加すると、放電の形式の如何に関わらず、スパッタリング・ターゲット自身の温度上昇が大きくなり、その冷却が追いつかなくなってくる。そのため、投入した電力が熱としてロスする割合が相対的に増加するため成膜レートも直線的には上昇しない。また、ターゲット材料をスパッタ装置に固定するための治具、バックィング・プレートには冷却性能の観点から主に Cu 製が用いられる。そのため、ターゲットの温度上昇度が大きくなると、ターゲットとこのバックィング・プレートとの熱膨張係数差による熱応力が発生するため、用いる材料によってはターゲットが割れてしまうことも起こり得る。このように種々考えるとある意味単純だが、DC スパッタが可能で、より高い電力を投入してスパッタリングが行えれば、最も高い成膜レートが得られ易いと考えられる。

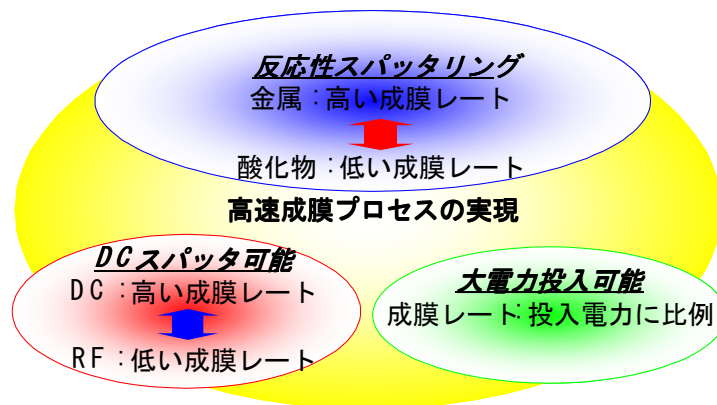
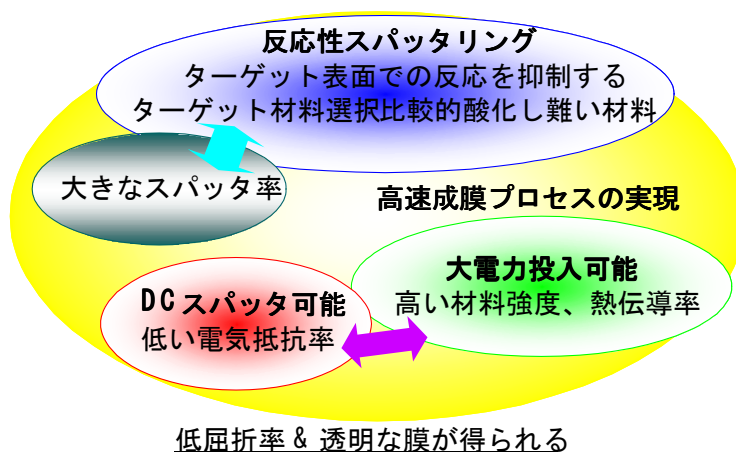
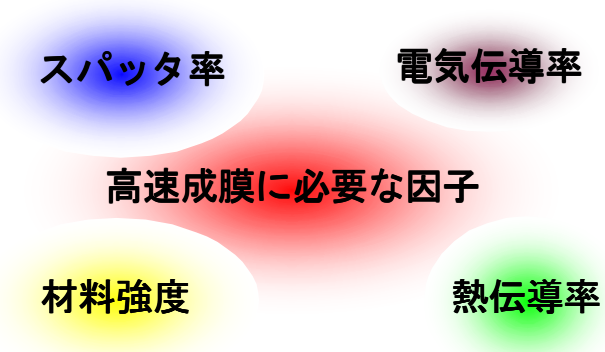


図 2-3 研究指針のイメージ図



(i) 研究指針のイメージ図（各狙いをブレイク・ダウン）



(ii) 検討する特性として表示

図 2-4 研究指針のイメージ図

2.3. 研究指針

これらの背景から高速プロセスには、①反応性スパッタ法を用いる、②DC スパッタ可能である材料系である、③大電力投入可能である、の 3 つの条件を満たすようなものが好適であると推定した。これらを言い換えれば、①材料のスパッタ率が高く、こちらは成膜装置の構成とも関係するがターゲット上で反応し難いこと、②材料の電気抵抗率は低い、③材料強度が高く、熱伝導率が大きい材料系である、望ましくは熱膨張係数の挙動が Cu と同様であるということになる。これらを概念的に示すと図 2-3 のようになる。この図 2-4 では、大まかな要因から、具体的に材料選択ができるファクターまでブレークダウンしている。また、反応してできる材料は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 MgF などの低屈折率膜に近いことが、必要不可欠があるため、④基本となる元素は、Si、Al、Mg などから選択される必要がある。なお、弗化物をスパッタで工業的に安定に量産された例はほとんど聞かないこと、もし実際に量産化する場合を想定するとユーティリティーの負担が大きいことを考慮して本研究では低屈折率材料として酸化物系を主に検討した。反応モデルとしては、これらの指針に基いて図 2-5 に示すようにターゲット表面では反応せず、スパッタ後、基板近傍にて反応するようなプロセスが実現できれば、高速に成膜が可能になると考えた。そのため、①の条件の後半部分は、ターゲット表面がすばやく酸化物等で覆われないという意味で酸素等との反応性は高くないと言い換えることもできると考えられる。

2.4. 材料系の選択

実用的な酸化物系の低屈折率材料としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO などが候補に挙げられる。反応性スパッタを想定すると全てを実験で決めていくのは大がかりな実験が必要と予想される。ここでは、種々の要件等を考察することで、材料系の絞り込みを行った。以下に具体的にどのように絞り込んだのか、もしくは考察したのかという点と高速成膜プロセスの反応モデルについて述べる。

実際に材料系を選択するに当たり、上記の 4 つの狙いを満たすべき、材料系をプロセス技術をも考慮して検討した。具体的には、4 つの狙いに応じて、

- a. 成膜レートに相関がある材料のスパッタ率を比較し、スパッタ率の高い材料系を選択する、
- b. 各化合物の Gibbs の生成自由エネルギー（エリンガム・ダイヤグラム）を比較し、生成し易い材料系、または逆にし難い材料系を確認し、材料系を選択する、c. および d. 電気伝導率、熱伝導率、材料強度のそれぞれの物理特性の比較から好適な材料系を選択する、

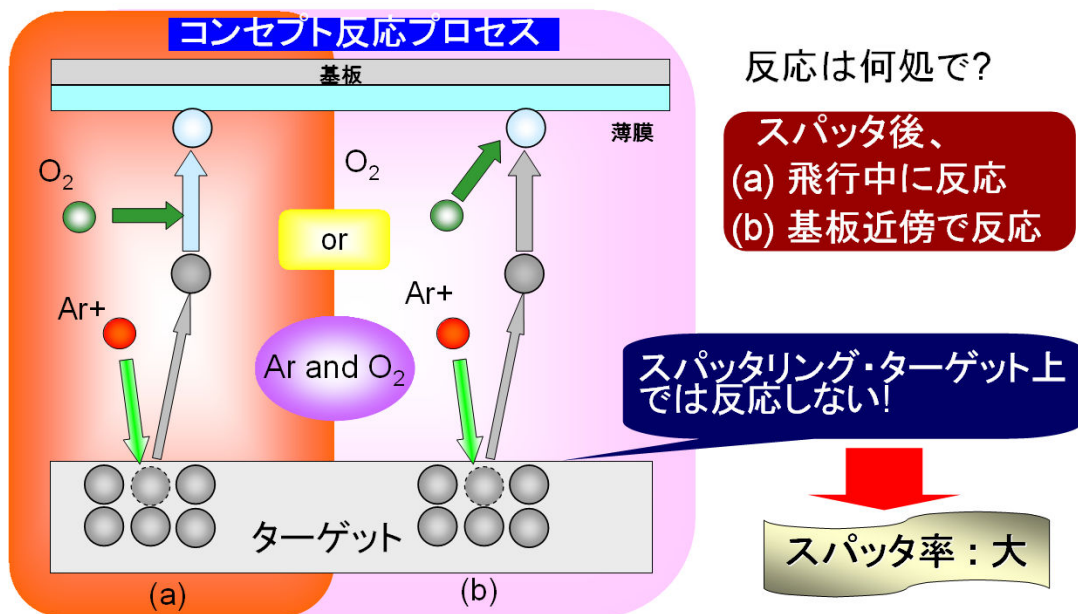


図 2-5 コンセプト反応モデル

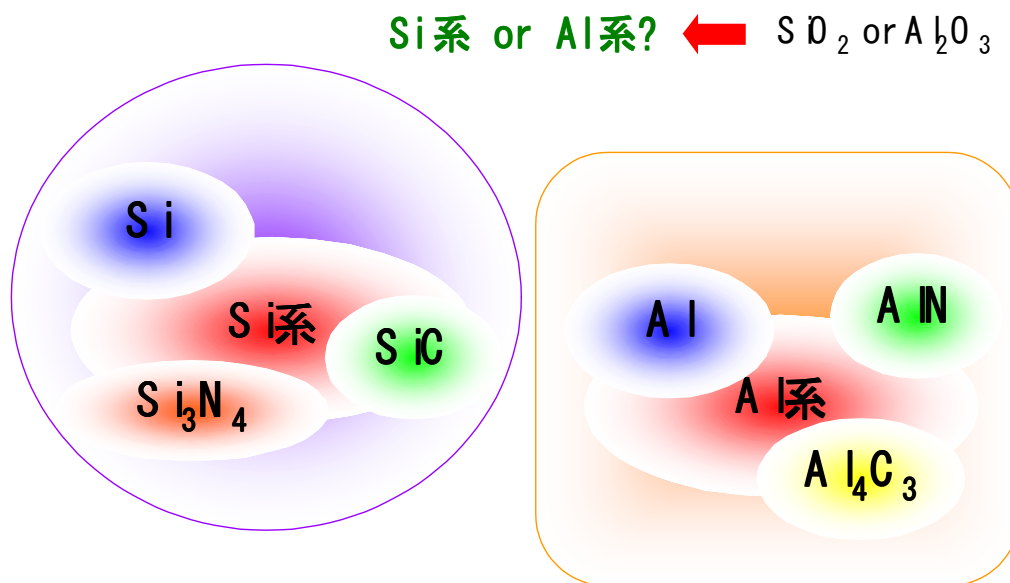


図 2-6 検討材料

そして、これらを総合して実験を行う系を最終的に選択した。

a. 材料のスパッタ率

基本となる元素は、Mg の活性が非常に高いことを考慮して、Si 系、もしくは Al 系に絞

って検討を行った。Mg はバルクの金属 Mg、もしくは MgO の状態で扱っていれば特に懸念は無い。ただし、実際の使用を想定するとスパッタ装置の防着板やシャッターなどに付着した金属 Mg 膜が剥離して、粉末状になってしまう可能性が無いとは言い切れない。その場合は発熱や場合によっては着火してしまう恐れもある。そのため、もし高速成膜可能で、良好な特性が得られたとしても量産化する場合にデメリットが発生する、もしくは追加の施策が必要になる懸念があった。

Si 系および Al 系の材料系の中で検討可能な材料系を具体的に列挙すると図 2-6 のようになる。これらの各材料系のスパッタ率を可能な限りで調査した結果を表 2-1 に示す。

表 2-1 各材料のスパッタ率²⁻³⁾

材料	スパッタ率 [atom/ion]*
Si	2.2
SiC	1.9
Si ₃ N ₄	---
SiO ₂	0.9
Al	1.4
AlN	---
Al ₄ C ₃	---
Al ₂ O ₃	0.3

* 100[eV]近傍 10[eV]あたり

スパッタ率は、以下のように式(2-1)で定義され、スパッタ率が大きいものほど成膜レートが高くなり得る資質を持つと考えられる。

$$\text{スパッタ率} = \frac{\text{ターゲット(材料)表面から放さ出れる原子数}}{\text{入射イオン数}} \quad \dots (2-1)$$

全ての材料系に関して比較できるデータがないが、化合物系は一般にベースなると材料系よりスパッタ率が高いことは稀であること、Si₃N₄ や AlN などの成膜レートが低いことから他のデータのない化合物も Si や Al を上回るスパッタ率では無いと考えた。そのため、上記の調査からスパッタ率の観点では Si、または SiC ターゲットが好適と考えた。

b. Gibbs の生成自由エネルギー (エリンガム・ダイアグラム)²⁻⁴⁾

次に各化合物の安定性と各化合物が酸化物への反応のし易さを比較する目的で、各化合物の Gibbs の生成自由エネルギーを比較した。図 2-7、2-8 に Si 系、および Al 系のエリン

ガム・ダイアグラムを示す。生成自由エネルギーは、負で値が大きいほど、その化合物が生成され易いことを示している。これらの図から分かるようにいずれの系においても酸化物が最も生成し易いことが分かる。また、化合物間の Gibbs の生成自由エネルギーの差は、炭化物と酸化物の間が最も大きいので、炭化物の成膜レート、またはスパッタ率が高ければ、反応性スパッタリングにより高速成膜できる可能性があると考えた。また、 SiO_2 と Al_2O_3 の生成自由エネルギーを比較する（図 2-9）と Si より Al の方が酸化され易いことが分かる。そのため、反応性スパッタを行った場合、ターゲット表面の安定性は、Al より Si の方が高いと言える。そのため、Al 系より Si 系の方が好適であることが示唆されると考える。

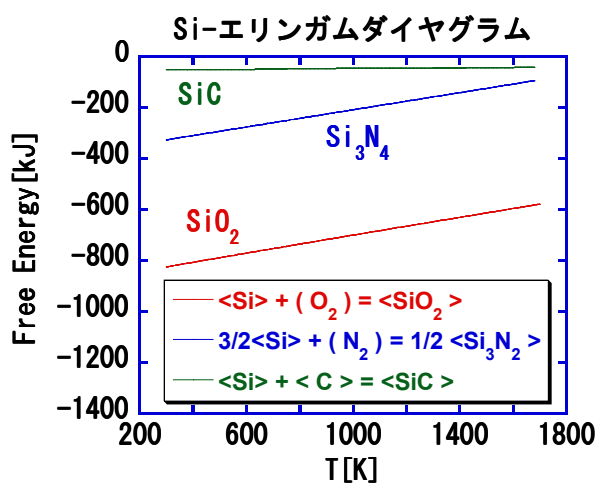


図 2-7 Si 系のエリンガム・ダイアグラム

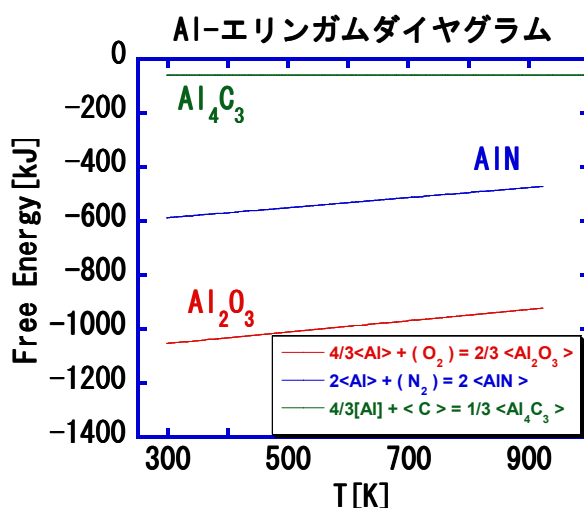


図 2-8 Al 系のエリンガム・ダイアグラム

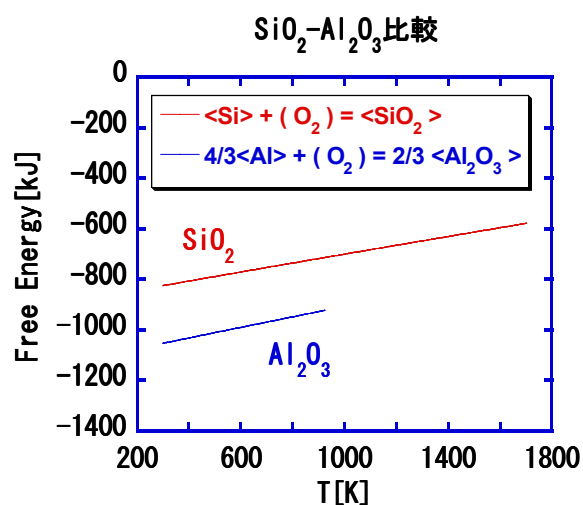


図 2-9 SiO_2 と Al_2O_3 の生成自由エネルギーの比較

c. 電気伝導率、熱伝導率²⁻⁵⁾

次に各材料系の室温における電気伝導率（またはその逆数の電気抵抗率）と熱伝導率の調査結果について述べる。こちらも全ての化合物に関してデータがないが、検討には十分と考える。表 2-2 にデータを列挙する。これらの表から分かるように熱伝導率が高いものは SiC や AlN、電気伝導率が高いものは Si、SiC そして金属である Al であった。従って、熱特性的の観点からは SiC、または AlN、電気伝導率の観点からは Si、SiC もしくは Al が好適である。

表 2-2 各材料の室温における熱伝導率、電気抵抗率

材料	熱伝導率[W/(m・K)]	電気抵抗率[Ω・cm]
SiO_2	1.4	$>10^{14}$
Si	168	$\sim 10^3$ (ノン・ドープ)
SiC	120~260	$\sim 10^2$ (ノン・ドープ)
Si_3N_4	17.7	$>10^{14}$
Al_2O_3	21	$>10^{14}$
Al	240	2.5×10^{-6}
AlN	285 (最も高いもの)	1.1×10^{14}
Al_4C_3	---	---

※各値は、文献やカタログなどから抜粋したもので、一例である。

d. 材料強度

次に材料強度に関して調査した結果を示す。表 2-3 および図 2-10 に入手できた化合物の材料強度を示す。材料、特にセラミックス等の強度はその製法や組織に強く依存するため、かなり幅を持ったデータとなっている。これらの表および図から分かるように材料強度が高い材料は、 Si_3N_4 または SiC である。(株)東芝が開発した高強度反応焼結法を用いて作製される $\text{Si}+\text{SiC}$ はこれらの中で最も強度が高い。²⁻⁶⁾ 入手の容易性を考慮すると材料強度の観点から Si_3N_4 または SiC が好適と思われる。

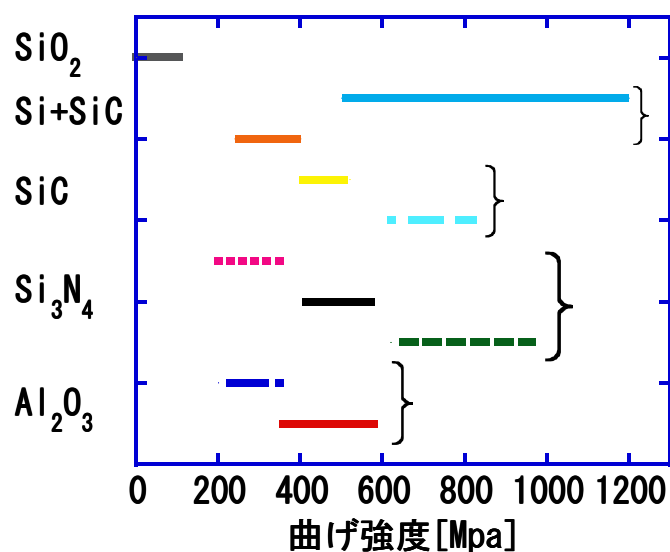


図 2-10 各材料の曲げ強度

表 2-3 各材料の曲げ強度

材料	気孔率	曲げ強度[MPa]	製法
Al_2O_3	0～2%	359-580	常圧焼結法
	<5%	200-350	常圧焼結法
Si_3N_4		620-965	ホットプレス法
		414-580	常圧焼結法
	15～25%	200-350	反応焼結
SiC	<1%	621-825	ホットプレス法
	<2%	400-520	常圧焼結法
$\text{Si}+\text{SiC}$	遊離 Si : 10～15%	240-400	反応焼結
	～20%	1000	高強度反応焼結
SiO_2		110	溶融石英

e. 総合評価

次に a.から d.まで述べてきたことを総合的に評価する。図 2-11 に各項目で好適であったものを列挙する。この図から分かるようにいずれの項目も好適である材料系は SiC であった。従って、SiC が最も期待できると考えられる。スパッタ率が SiC より Si の方が大きいことの両者から SiC 、もしくは Si+SiC 系が有望と考えた。

ここまでの考察では述べなかったが、Si ターゲットを用いて、酸素との反応性スパッタリングにより SiO₂ 膜を得る方法も知られている。我々の経験では、①安定して SiO₂ の膜を得るためにはプロセス条件等を厳密に管理しなければならないことや、②Si ターゲットが割れ易く、しばしばトラブルの対応が必要なこと、③そもそも成膜レートはそれほど上昇しないなど十分では無かった。①については、恐らくはターゲットの表面が酸化し易いことが影響して、②については Si ターゲットの強度が影響していると予想する。これよりは SiC 系の方が、可能性があるだろうと期待した。

2.5. 仮説としての考察のまとめ

ここまでをまとめると以下ようになる。本研究の指針として、①反応性スパッタ法を用いる、②DC スパッタ可能である材料系である、③大電力投入可能である、④反応してできる薄膜材料は、SiO₂、Al₂O₃、MgO などの低屈折率膜に近いことを大きな指針とした。これらは、次のようにも言い換えられる。

- ① 材料のスパッタ率が高く、ターゲット上で反応し難いこと、
- ② 材料の電気抵抗率は低い、
- ③ 材料強度が高く、熱伝導率が高い材料系である、
- ④ 基本となる元素は、Si、Al、Mg などから選択する。

これらの特性について検討した結果、いずれの項目も好適である材料系は SiC 系であるとの結論に至った。

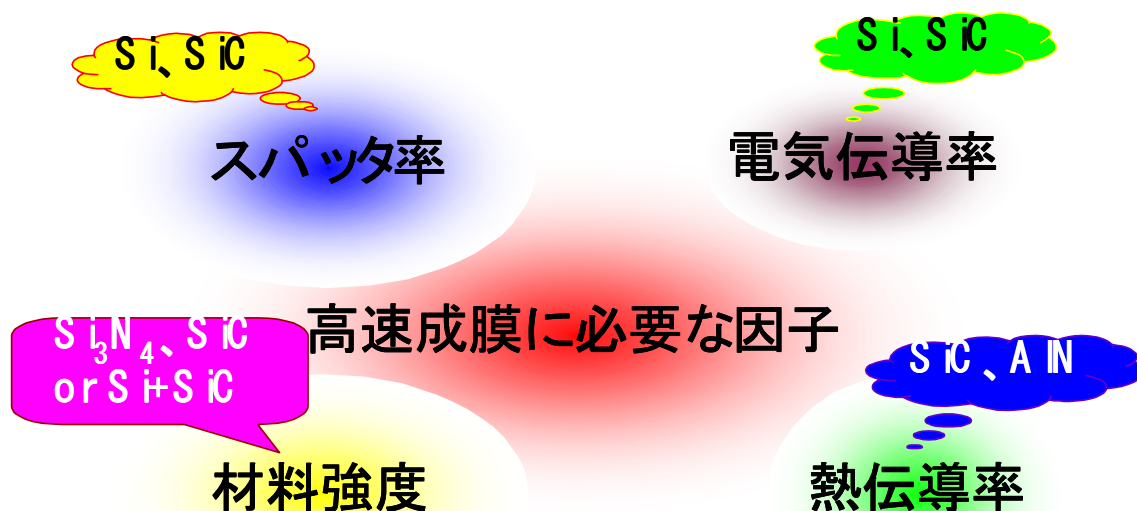


図 2-11 各ファクターで好適な材料の抜粋

2.6. 仮説の検証のための実験 (RF1 kW)

2.6.1. 緒言

2.2.~2.5.までの考察から SiC 系のスパッタリング・ターゲットを用いて、酸素との反応性スパッタリングによって、 SiO_2 相当の低屈折率膜を高速で成膜できないかを検討するという方針を定めた。他の情報として、スパッタリング・ターゲットのメーカーからも $\text{Si}+\text{SiC}$ ターゲットを用いて、酸素との反応性スパッタリングにより SiO_2 膜を得る方法があることが分かった。 SiC より $\text{Si}+\text{SiC}$ ターゲット用いる方法は、(i) 比較的成膜レートが速く、また(ii) Si ターゲットとは異なりターゲットが割れ難いという特徴があるという情報を得た。我々の考察に近い可能性があることが分かった。

次に懸念されることは、 SiC 系のターゲットを用いた場合、(a) 作成した膜中に炭素、 C が残留し、これにより膜の光学定数（屈折率 n 、減衰係数 k ）が変化したり、(b) 透過率 T が低下することなどが考えられる。なお、(c) 膜の光学定数 (n , k) は、 Si と O の比率にも寄るので、その組成比についても確認する必要がある。加えて、Low-to-High タイプの単層媒体のディスク特性は、低屈折率膜である SiO_2 層のプロセスに非常に敏感であるので、 SiC を含むスパッタリング・ターゲットを用いて作成した低屈折率膜が SiO_2 ターゲットを用いて作成した膜と同等の働きを示すか、十分に検討する必要がある。

そこで、2.2.~2.5.までの仮説の実証として、 SiC を含むスパッタリング・ターゲットを用いて成膜することにより、第一に高速に透過率が高い低屈折率膜*が得ることができるか、第二に残留炭素があった場合、特に光学的に悪影響を与えないかどうか、また第三にこちらが本命になるが、この低屈折率膜を Low-to-High タイプの SiO_2 膜の代替膜として使用可

能か、すなわち良好な Low-to-High タイプの媒体を作成することができるかどうかを検討することを目的とした。

※後に説明するように得られた低屈折率の透明な薄膜は、主成分が Si、O、C から構成される膜であった。この膜を以下では、” SiOC 膜” と記述する。

2.6.2. 実験方法

我々の仮説の実証のための実験は、以下のような手順にて進めた。まず初めに SiC を含むスパッタリング・ターゲットを用いて、酸素との反応性スパッタリングにより目視にて透明な膜が得られるか、得られる条件はどのようなものか確認した。次に目視にて透明な膜が得られた条件については、成膜時間と膜厚から成膜レートを求めた。また、これらの膜について RBS (Rutherford Back Scattering、ラザフォード後方散乱) により膜の組成分析を行い、主成分と残留炭素量の分析を行った。なお、残留炭素量が少ない試料については、膜中に含まれる炭素量が RBS の検出限界以下であるものがあつたので、これらの試料については SIMS 分析 (Secondary Ion Mass Spectroscopy、二次イオン質量分析) により微量分析も実施し、炭素量を同定した。なお、RBS における C の検出限界は 5 at.% である。また、残留炭素の存在形態を想像する目的で残留炭素が存在することにより Si と O との結合形態がどのように変化するかを、赤外分光分析 (FT-IR) を用いて評価した。一方、膜の光学特性は、分光エリプソメーター (J. A. Woollam Co. Inc.) により測定した。ここで、SiO₂ の光学特性とほぼ同等な特性が得られたので、その条件を用いて SiO₂ 膜の層に” SiOC 膜” を用いて単層媒体を試作し、ディスク特性を評価した。ディスク特性としては、CNR などのいわゆるアナログ特性のみ評価した。

2.6.3. 試料および成膜方法

仮説の検証において、SiOC 膜を成膜するために用いたスパッタリング・ターゲットは、以下の表 2-4 に示す 2 種類である。本研究において、全部で 4 種類の SiC 系ターゲットを比較した。

表 2-4 SiOC 膜の成膜に用いたスパッタリング・ターゲット

No.	ターゲットの組成	備考	メーカー
1	Si+SiC	通称 SC ターゲット	旭硝子セラミックス(株)
2	SiC	非常に低密度	(株)高純度化学研究所

No.1 の Si+SiC ターゲット、メーカーの技術資料によると SiC を 80 %含有させたものであり、また外観上は金属光沢もあり、非常に高密度のように思われた。一方、No.2 の SiC タ

ターゲットは黒色ではあったが、非常にポーラスなように見受けられた。

各種分析用の薄膜およびディスクの試作に用いた成膜装置は、DVD-RAM 等の書き換え型 DVD の量産機の仕様とほぼ同様な構成を備えた OCTAVA-II (芝浦メカトロニクス(株)社製)を用いた。SiOC 膜の成膜時のスパッタ・パワーは、この実験ではいずれも RF1 kW に固定した。用いたプロセス・チャンバーのターゲット-基板間距離 (T/S) は、74 mm である。これらおよび以下に述べた条件にて、まずはガラス基板上に成膜し、目視にて透明かどうかを確認した。このときの膜厚は、別途測定された成膜レートから、～200 nm 程度になるように成膜した。成膜レート用の測定試料の基板には、Si 基板を用いた。これらの試料の膜厚を触診式の段差計 (KOSAKA LABORATORY Ltd 社製、MODEL ET-10) を用いて測定し、成膜時間から成膜レートを求めた。ここで、試作した試料の条件を表 2-5、2-6 に示す。

表 2-5 試作した試料の作成条件 (SC ターゲット使用)

No.	ガス流量比[sccm]	ガス圧[Pa]	サンプル ID
	Ar : O ₂		
1	200 : 0 (O ₂ 無し)	～1	---
2	190 : 10	～1	SC-1
3	195 : 5	～1	---
4	95 : 2.5	～0.5	---
5	95 : 5	～0.5	---
6	90 : 10	～0.5	SC-2
7	15 : 5	～0.1	---
8	10 : 10	～0.1	SC-3
9	180 : 20	～1	---
10	80 : 20	～0.5	---
11	20 : 20	～0.2	---

※ サンプル ID は、以下の試料作成の条件にて成膜条件を示すために使用される。

表 2-6 試作した試料の作成条件 (SiC ターゲット使用)

No.	ガス流量比[sccm]	ガス圧[Pa]	サンプル ID
	Ar : O ₂		
1	200 : 0 (O ₂ 無し)	～1	---
2	190 : 10	～1	---
3	180 : 20	～1	SiC-1
4	90 : 10	～0.5	---
5	80 : 20	～0.5	SiC-2
6	20 : 20	～0.2	SiC-3

※ 後に結果を示すがサンプル ID が記載されていない条件は、目視の確認で透明な膜が得られない条件である。

2.6.4. 分析および評価方法

次に分析および評価方法について述べる。RBS は、CZ 法にて引き上げられた Si 基板を用いて、この基板上に 200 nm 成膜したものを試料とした。FT-IR 分析は、透過法を用いて FZ 法にて作成された Si 基板を用いて、この基板上に 60 nm 成膜したものを試料とした（一部～30 nm）。また、ここで用いた Si 基板（FZ 法）は、この分析でのリファレンスとして用いた。SIMS 分析は RBS と同様に CZ 法にて引き上げられた Si 基板を用いて、この基板上に 60 nm の膜を成膜したものを主とし、一部～30 nm 程度のものも試料とした。SIMS 分析の試料には、比較のため SiO₂ ターゲットを用いて成膜した薄膜もリファレンス試料として分析を実施した。分光エリプソメーターによる光学定数の測定では、RBS と同様に CZ 法にて引き上げられた Si 基板を用いて、この基板上に 60、または 200 nm 成膜したものを試料とした。各分析等の主要な条件は、以下の通りである。

表 2-7 FT-IR の分析条件

条件項目	値、条件等
使用装置	FTS60A (BIO-RAD 社製)
方法	透過法
検出器	MCT
分解能[cm ⁻¹]	2
積算回数[回]	500
備考	JEIDA 規格、赤外吸収によるシリコン結晶中の置換型炭素原子濃度の標準測定法 JEIDA-56-1998、(社) 日本電子工業振興協会に準拠

表 2-8 SIMS の分析条件

条件項目	値、条件等
使用装置	ADEPT1010 (PHI 社製)
注目元素	C、F
一次イオン種	Cs+
一次イオン加速エネルギー[keV]	2
二次イオン極性	Negative
酸素リーク	No
帯電補償	E-gun

表 2-9 分析試料概略

分析方法	Si 基板の製造方法	膜厚[nm]
RBS	CZ 法	～200
SIMS	CZ 法	～60、または～30
FT-IR	FZ 法	～60
分光エリプソメーター	CZ 法	～60、または～200

※ 各分析で膜厚が統一されていないが、分析精度と実験の都合上により決めた。また、同じ分析においても膜厚が異なるものを作成したものもあるが、主に実験の都合から来ているもので特に意図は無い。

表 2-10 分析試料一覧

Sample ID	RBS	SIMS	FT-IR	分光エリプソメーター
SC-1	○	×	○	○
SC-2	○	×	○	○
SC-3	○	×	○	○
SiC-1	○	○	○	○
SiC-2	○	○	○	○
SiC-3	○	○	○	○
SiO ₂	×	○	×	(○)

※ ○：分析実施、×：未実施、(○)：別途分析実施

2.6.5. 評価ディスクの試作および評価方法

次に実際に単層媒体を試作し、そのディスク特性を評価する方法について述べる。試作した Low-to-High タイプの単層媒体の膜構成の例を表 2-11 に、各試料の膜構成の詳細を表 2-12 に示す。なお、他の章を参照すると様々な Ag 合金が使われていることに気づかれると思われる。これらはディスクの信頼性に関わるような現象を除いては、ほとんど同じと考えて良い。

表 2-11 試作した Low-to-High タイプの単層媒体の膜構成

積層材料、または基板	膜厚[nm]
PC 基板（光入射側）	0.6[mm]
ZS	30
SiOC	40～80 (SiO ₂ の場合、60)
ZS	25
GSTB	13
ZS	20
ANC	100
UV レジン	25
PC 基板	0.6[mm]

記号の説明

ZS : ZnS+SiO₂ (20 mol.%)、GSTB : Ge_{30.8}Sb₁₃Te₅₄Bi₂ at.%、

ANC : Ag_{98.3}Nd_{0.8}Cu_{0.9} at.%

表 2-12 試作リスト

サンプル名	膜構成 (各膜の膜厚[nm])						備考
	ZS	SiOC	ZS	GSTB	ZS	ANC	SiOC 層の条件
030213E-1	30	60	25	13	20	100	SC-1
030213E-2	30	60	25	13	20	100	SC-1
030213E-3	30	60	25	13	20	100	SC-1
030217A-1	30	60	25	13	20	100	SC-2
030217A-2	30	50	25	13	20	100	SC-2
030217A-3	30	40	25	13	20	100	SC-2
030217B-1	30	60	25	13	20	100	SC-1
030217B-2	30	50	25	13	20	100	SC-1
030217B-3	30	40	25	13	20	100	SC-1
030218A-1	30	70	25	13	20	100	SC-1
030218A-2	30	80	25	13	20	100	SC-1
030218B-1	30	60	25	13	20	100	SC-3
030218B-2	30	70	25	13	20	100	SC-3
030217B-3	30	80	25	13	20	100	SC-3
030217B-4	30	50	25	13	20	100	SC-3
030217B-5	30	40	25	13	20	100	SC-3

※ イタリック&太字は、ディスク特性評価サンプル

PC 基板には、0.6 mmt 厚のものを用いた。この基板に成膜後、貼り合わせ装置（芝浦メカトロニクス(株)社製、Cielo-RB）を用いて 0.6 mmt 厚の成膜していない基板、ブランクディスクと UV（紫外線）硬化樹脂を用いて貼り合わせた。作成したディスクは、初期化装置を用いて所定の領域を初期化した。第 1 章の付録 A.1.1.に記したように初期化後にはディスク上のアモルファス部（未初期化部）と初期化部、すなわち結晶化部の反射率をそれぞれ測定した。

なお、上記の表から分かるように SiOC 層の作成条件、膜厚を可変し、全部で 18 種類のディスクを試作、光学特性の測定結果から良好なコントラストが得られた試料を 4 枚選択し、ディスク特性を評価した。ディスク特性の評価は、第 1 章の付録 A.1.4.に記したようにパルステックス社製 DDU-1000 ($\lambda=405$ nm、NA=0.65) を用いた。この他にスペクトルアナライザー、任意波形発生器等も使用している。ディスク特性の評価条件は、以下の通りである。線速 $v=5.6$ m/sec で、リードパワー $Pr=0.5$ mW である。ディスク特性としては、

第1章の付録A.1.4.に記した9T信号のCNR (9T-CNR)、DC-ER (消去率) 等を測定した。
トラック・ピッチは、0.34 μm 、L/G 比は 0.90、Groove 深さが約 50 nm である。

2.6.6. 結果および考察

以下に単膜の評価、分析、ディスク特性の評価結果とそれらの考察を述べる。

2.6.6.1. 目視観察および成膜レート

まず初めに種々の条件にて成膜した試料の目視での観察結果と同条件にて作成した膜の成膜レートの結果について述べる。表 2-13、2-14 にこれらの結果を示す。なお、付録にくっかの試料の外観写真を添付した（ただし、成膜条件等は割愛した）。

表 2-13 成膜条件と成膜レート (SC ターゲット)

No.	ガス流量比[sccm]	サンプル ID	成膜レート[nm/sec]	透明性
	Ar : O ₂			
1	200 : 0 (O ₂ 無し)	---	---	黒っぽい
2	190 : 10	SC-1	~1	透明
3	195 : 5	---	---	少し黄or黒っぽい
4	95 : 2.5	---	---	黒っぽい
5	95 : 5	---	---	黒っぽい
6	90 : 10	SC-2	~1	透明 (少し色あり?)
7	15 : 5	---	---	黒っぽい
8	10 : 10	SC-3	~0.6	透明
9	180 : 20	---	~0.85	透明
10	80 : 20	---	~0.83	透明
11	20 : 20	---	~0.75	透明

表 2-14 成膜条件と成膜レート (SiC ターゲット)

No.	ガス流量比[sccm]	サンプル ID	成膜レート[nm/sec]	透明性
	Ar : O ₂			
1	200 : 0 (O ₂ 無し)	---	---	黒っぽい
2	190 : 10	---	---	少し黄色
3	180 : 20	SiC-1	~0.7	透明
4	90 : 10	---	---	黄色
5	80 : 20	SiC-2	~0.7	透明 (少し色あり?)
6	20 : 20	SiC-3	~0.6	透明

※ ここで、SiO₂ ターゲットを用いた場合は、通常は基板が過度に加熱されないことなど考慮して、RF700 W 程度にて成膜される。この場合の成膜レートは、0.335 nm/sec、すなわち 0.479 nm/(sec・kW)である。

これらの表から分かるように Si+SiC、SiC のいずれのターゲットを用いても透明な膜を得られる条件があることが分かった。この実験では、ターゲットが割れる恐れが全く無い訳ではないので、投入電力を RF1 kW に制限して実験した。

次に具体的な結果について述べる。SC ターゲットを用いた場合、Ar と O₂ の流量比が 190:10、90:10、10:10 などの条件にて目視にて透明な膜が得られることが分かった。上記の表から分かるように Ar/O₂ の流量比が 190:10、90:10 の時に、1kW 当たりの成膜レートも 1 nm/(sec・kW)と非常に大きな成膜レートが得られた。また、Ar/O₂ の流量比が 10:10 の時でも 0.6 nm/(sec・kW)と比較的大きな成膜レートが得られた。なお、Ar/O₂ の流量比が 10:10、すなわち、ガス圧~0.1 Pa の低圧の条件では、放電が起り難い場合があった。この条件を用いる場合には十分に放電が安定するのを確認する必要がある。

一方、SiC ターゲットを用いた場合、Ar と O₂ の流量比が 180:20、80:20、20:20 などの条件にて目視にて透明な膜が得られることが分かった。これらの条件は SC ターゲットを用いるときよりやや O₂ 量が多い。Ar/O₂ の流量比が 180:20、80:20 の時に、成膜レートも 0.7 nm/(sec・kW)と SC ターゲットで得られた値よりは劣るものの比較的大きな成膜レートが得られた。また、Ar/O₂ の流量比が 20:20 の時でも 0.5 nm/(sec・kW)とこちらも SiO₂ ターゲットを用いる時と比較すると大きな成膜レートが得られた。表 2-13、2-14 を比較すると分かるように SiC ターゲットを用いた場合は、透明な膜を得ようとする SC ターゲットを用いたときより、O₂ の流量を増やす必要があった。また、これらの結果を概観すると成膜レートは、低圧、かつ O₂ の分圧が高いほど低下する傾向があると言えるので、高圧で O₂ 分圧の低い条件にて、透明な膜が得られる条件が望ましいのではないかと想像される。

最後にこれらの結果と従来の SiO₂ ターゲットを用いた場合との比較を行う。SC ターゲ

ットを用いた場合の Ar と O₂ の流量比が 190:10、90:10 の場合と SiO₂ ターゲットを用いる場合とを比較すると SC ターゲットを用いた場合の方が SiO₂ ターゲットを用いる場合より 2 倍以上、大きい成膜レートを有することが分かる。上記の結果は、投入できるパワーの増加と成膜レートの増加で、トータル 3 倍以上の生産性の向上が望めることを示している。加えて SC ターゲットは DC スパッタも可能とのことであるので、更に成膜レートを向上させることができる可能性があると考えられる。

2.6.6.2. 分析、評価結果

表 2-15、2-16 に各試料の分析結果を示す。なお、各試料の各測定チャートの多くは、付録に添付した。以下に各分析ごとに結果を述べる。

・RBS

まず初めに RBS による膜の組成分析の結果について述べる。表 2-15 に RBS による分析結果を示す。

表 2-15 RBS による膜の組成分析結果

Sample ID	Ar/O ₂ flow	Si	O	C	Ar	O/Si 比
SC-1	190 : 10	36.5	48.9	14.6	ND	1.34
SC-2	90 : 10	36.7	45.2	17.8	0.3	1.23
SC-3	10 : 10	39.3	50.1	9.1	1.5	1.27
SiC-1	180 : 20	42.5	57.4	ND	0.1	1.35
SiC-2	80 : 20	42.3	57.5	ND	0.2	1.36
SiC-3	20 : 20	43.5	56.1	ND	0.4	1.29

[at.%]

※ ND は RBS での検出限界以下、すなわち C については 5 at.% 以下であることを示している。

上記の表から分かるように SC ターゲットを用いた試料は～9 at.% 以上といずれも高濃度に炭素を含有していることが分かった。一方、SiC ターゲットを用いた試料は 5 at.% 以下と炭素の含有量が少なく、その点では SiO₂ の構成に近いものと思われる。この結果からすると SC ターゲットを用いたプロセスは炭素量が多過ぎて、光学特性が SiO₂ と異なる、または減衰係数 k が大きく、透過率 T が低いであろうと予想された。また、O/Si 比は、化学量論比、すなわち SiO₂ であれば 2 となるが、作成した膜は全て大幅な酸素欠損の状態にある。

・ SIMS

次に SIMS 分析の結果を述べる。表 2-16 に SiC ターゲットを用いた試料と SiO₂ ターゲットを用いて成膜した試料の SIMS による炭素量の分析結果を示す。

表 2-16 SIMS による膜の組成分析結果

[at.%]		
Sample ID	Ar/O ₂ flow	C%
SiC-1	180 : 20	0.08
SiC-2	80 : 20	0.5
SiC-3	20 : 20	1.7
SiO ₂	---	<0.02

なお、上記の値は、膜の断面のほぼ中心での概算値である。付録の測定チャートを見ると分かるが、膜中で炭素量に大きな分布があることが分かった。ただし、深さ (Depth) 60 nm、もしくは 30 nm 近傍での各元素の大きな濃度の変動は、界面での分析係数の変化によるものであり、データ処理の見かけ上のものである。上記の表から分かるように SiC ターゲットを用いた試料の炭素濃度は、2 at.%以下であった。成膜条件は異なるものの SC ターゲットを用いて得られるものより全体的に炭素濃度が低かった。また、SiO₂ ターゲットを用いて作成した膜中の炭素濃度は、0.02 at.%以下であるので、SC ターゲットを用いて成膜したものはもちろん、SiC ターゲットを用いて成膜した膜も通常のプロセスでは入りえない量の炭素が存在していると言える。

・ FT-IR

次に FT-IR による分析結果を述べる。ここで、文献等によると酸化珪素系の物質において置換型炭素原子に関する吸収ピークは 605 cm⁻¹ 付近に存在することが確認されている。そのため、C の導入量を変化させることによりこのピークが変動すると予想した。ところが得られたスペクトルでは、605 cm⁻¹ よりも格子間酸素 (Si-O) 由来の吸収ピーク (1060 cm⁻¹) に顕著に変化が認められた。これらの結果を図 2-12 に FT-IR による Si-O の吸収ピーク位置と膜中の炭素量の関係として示す。

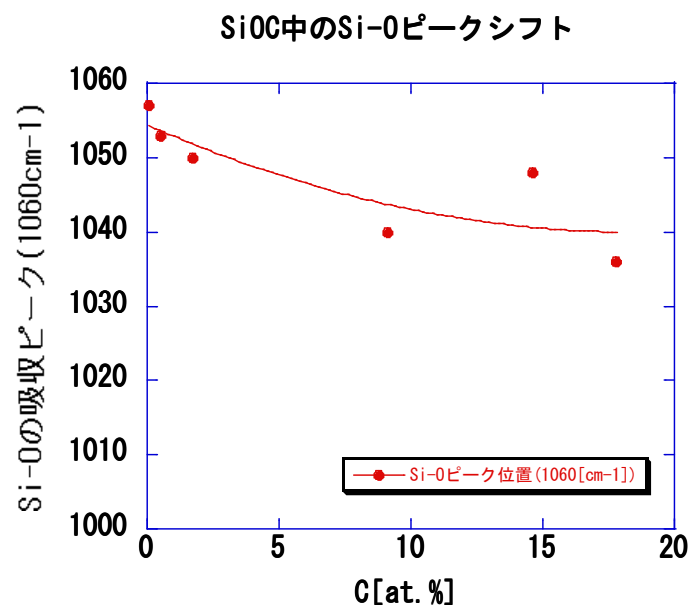


図 2-12 Si-O ピーク位置 (1060 cm^{-1} 近傍) と残留炭素量との関係

上図から分かるように SiOC 膜中の C の濃度が増加するに従い、 SiO_2 で観測される 1060 cm^{-1} での吸収ピークが小さい方にシフトしていることが分かる。なお、605 cm^{-1} 付近の吸収ピークの変化がほとんど観測されず、1060 cm^{-1} 近傍の吸収ピークのシフトが観測されたことは、C の導入量が増加するに従い格子内に応力が発生し、ピークがシフトしているためと考えられる。また、605 cm^{-1} の領域においては、ピークが明確に確認できないことや、ノイズによる妨害のため解析が困難であった。

・分光エリプソメーター

次に分光エリプソメーターによる光学定数の測定結果を述べる。表 2-17 に分光エリプソメーターによる光学定数の測定結果の代表値として、波長 405 nm 近傍（正確には 405.18 nm）の値を示す。各試料の測定チャートの例として SC ターゲットのものを付録に添付した。

表 2-17 成膜条件と光学特性 (at 405[nm]近傍)

Sample ID	Ar/O ₂ flow	光学特性	
		n	k
SC-1	190 : 10	1.509	0.0080802
SC-2	90 : 10	1.5732	0.016025
SC-3	10 : 10	1.5109	0.005033
SiC-1	180 : 20	1.4363	0.0043725
SiC-2	80 : 20	1.4582	0.0032287
SiC-3	20 : 20	1.4278	0.0015902
SiO ₂	---	1.4697	0.0

※ SiO₂の結果は、1例で成膜条件により異なる。

SiO₂のnは、1.47であるので、SCターゲットを用いた試料はいずれも若干nが増加し、SiCターゲットを用いた試料は逆にいずれも若干nが低下している。また、SiO₂のkはほとんど0であるが、SiOC膜は全ての試料において若干ながらkが発生していることが分かった。いずれにしてもSiO₂との差異は微量であるので、SiOC層以外の膜も含めて膜厚を調整すれば、SiO₂膜を代替することができると考えられる。

2.6.6.3. ディスク特性の結果

これら各種膜の分析の結果、SiOC膜を使用すると非常に高速にSiO₂膜を代替する光学特性を有する薄膜が得られることが分かった。そこで、単層媒体を実際に作成し、ディスク特性の評価を行った。次に、各ディスクのディスク特性の評価結果について述べる。表2-18にディスク特性の結果を示す。なお、各ディスクの反射率の測定結果を全試作ディスクの結果とともに付録に添付した。

表 2-18 ディスク特性の評価結果

ディスク名	L or G	Pw[mW]	Pe[mW]	CN1[dB]	CN2[dB]	ER[dB]	CN3[dB]
030213E-2	G	5	2.4	55.5	53.8	36.5	53.5
	L	5	2.2	55.70	53.40	34.40	52.7
030217A-1	G	5	2.2	56.80	53.10	32.80	51.5
	L	5.2	2.2	56.70	53.10	32.80	51.1
030217A-2	G	5.2	2.2	54.50	51.20	29.90	47.5
	L	5.2	2.2	57.30	53.50	33.00	51.4
030218B-2	G	5	2.2	55.50	53.80	36.50	53.3
	L	5	2.2	57.20	53.50	31.40	53

第 1 章の付録に一部記したが、記号の意味は以下のようなになる。

G : Groove、L : Land

Pw : ライトパワー、Pe : 消去パワー、Pr : リードパワー

CN1 : 初期化後のトラックに 9T 信号を書き込み、このときの 9T 信号の CNR、

CN2 : 被測定トラック上にランダム信号を 10 回オーバーライトした後、9T 信号を書き込んだときの 9T 信号の CNR、

ER : CN2 測定後に Pe を用いて DC イレース後の 9T 信号の Carrier レベル、

CN3 : 被測定トラック上にランダム信号を 10 回オーバーライトした後、9T 信号を書き込み、隣接トラックにランダム信号を 10 回オーバーライトした後、被測定トラックの 9T 信号の CNR

上記の表から分かるようにいずれの条件でも比較的良好なディスク特性を示した。ただし、低屈折率層に SiO₂ を用いた媒体の特性より若干 CNR が低い。これらの結果は、今回の実験が SiOC 層の膜厚のみを変えた膜構成についてのみ実験を行ったためであり、他の層についても膜厚を微調整したり、各プロセスを調整すれば、更に特性が向上すると期待される。

なお、今回試作した範囲においては「030213E-2」と「030218B-2」が CN3 で L、G の平均が～53 dB と高かったが、これらのプロセスで作成された SiOC 膜の炭素量はそれぞれ～15 at.% と～9 at.% と非常に大きい。常識的に考えれば、炭素がこれほど多く残留していれば、光学特性も SiO₂ とは大きく異なり、透過率 T も低く、当然ディスク特性も低下するはずとの結論に至ったであろう。

2.6.6.4. 総合的評価

種々分析およびディスクの評価の結果から以下の点が明らかになった。

- ① Si+SiC または、SiC ターゲットを用いて O₂ との反応性スパッタリングすることにより

高速に SiO_2 膜の代替膜、 SiOC 膜を成膜できる

- ② この SiOC 膜を用いて作成したディスクが良好なディスク特性を示し、また SiOC 膜中の炭素 C は最大で約 20 at.% 含まれている可能性がある。

従って、Low-to-High タイプの単層媒体の SiO_2 層として SiOC 膜を用いることにより量産性に優れた、低コストなディスクを作成できることが期待できる。

2.6.7. まとめ

ここまでの仮説の検証のための実験についてまとめると以下のようになる。種々分析、検討の結果、 SiOC 膜を用いることにより SiO_2 膜の代替膜を非常に高速で成膜できること、またこの SiOC 膜を用いて作成した光ディスク媒体が良好なディスク特性を示すことが分かった。これらの結果は、Low-to-High タイプの単層媒体の SiO_2 層として SiOC 膜を用いることにより量産性に優れた、低コストなディスクを作成できる可能性を示唆する。

2.7. 最大放電電力の選択と量産時の製造時間の見積もり

2.7.1. 緒言

ここまで述べてきたように Low-to-High タイプの単層媒体の量産性を示すためには、そこで用いられている SiO_2 層を高速で成膜する必要がある。2.2～2.5.の考察において、 SiC 系のスパッタリグ・ターゲットを用いて、酸素との反応性スパッタリングが有望であろうとの仮説を立てた。2.6.ではその仮説を実証するために RF1 kW とややターゲットへの放電電力を絞り、その検証を行った。その結果は、 SiO_2 と同等の低屈折率膜を得ることができ、少なくとも 2 倍以上の大幅な高速スパッタが可能であるという大いに期待できるものであった。この方法にて作製した薄膜には、 SiC 中の C が膜中に残留し、無色の膜が得られない可能性もあったが、 O_2 ガスの流量を適切に選択することで、C の残留が低下するか、残留しても実質的に無色透明の膜が得られた。この高速成膜が可能、かつ低屈折率な膜は、Si と O (酸素) の他に微量の C (炭素) を有するので、我々は、これを“ SiOC ”膜と呼ぶ。このように媒体の量産を考えると非常に魅力的な方法を見出すことができたので、この SiOC 膜を SiO_2 の代わりに用いてディスクを試作し、評価を実施した。作成した媒体のディスク特性は良好であり、前記したような SiO_2 ターゲットの際に見られたノイズ上昇もなかった。

次なる目標としては、更に電力を投入して、何処まで成膜レートを高められるのか検討した。第一に先に報告の RF 1 kW の条件に加えてより成膜レートを稼げる高パワーの RF スパッタの検討を実施した。第二に、RF スパッタより更に高速に成膜できると考えられる DC スパッタを用いて SiOC 膜を成膜するプロセスの検討も実施した。いずれの条件においても従来と比較して更に高い成膜レートが得られた。また、 SiOC 膜を用いて作成した媒体

の特性は、SiO₂の時と同様に良好であった。これら SiOC 膜の高速成膜技術を用いて、書き換え型 DVD 並みの製造時間（タクト）での成膜が可能になるかどうかの検討を実施した。

2.7.2. 実験方法

2.7.2.1 成膜プロセス

実験は、3 種類の SiC と 1 種類の SC ターゲットを用いて進めたが、一番データを蓄積できている SC ターゲットを用いた結果を中心に述べる。スパッタ装置は、同様に OCTAVA-II (芝浦メカトロニクス㈱製) を用いた。本実験では、前述のように SiOC 膜の作成条件として RF と DC の両者を検討した。以下に各電源の簡単な仕様と使用したプロセス・チャンバーを列挙する。

RF スパッタ (≒13.56 [MHz]):

- (a) RF スパッタは、オクタバで通常用いられている京三製作所㈱製の電源を用いた（最大投入可能電力は、Max.5 kW）。負荷との間に京三製作所㈱製のアークカットユニットを挿入し、常時動作させた。反射波の電力は常時ほぼ 0 W に抑えられている。
- (b) ターゲット-基板間距離 (T/S) が、74 mm のプロセス・チャンバーを用いた。

DC スパッタ※:

- (c) DC スパッタは、アーク（または異常放電）が発生し始める瞬間に逆電圧を自動的に印加して、アークの発生を抑える機構を有する Pinnacle (Advanced Energy Industries, Inc. (AE) 製) を用いた（最大投入可能電力は、Max.10 kW）。本方式の DC スパッタは、通常、パルス DC と呼ばれる方式で、矩形状の DC パルスを連続的に印加して放電させて、スパッタする方法である。
- (d) ターゲット-基板間距離 (T/S) が、84 mm のプロセス・チャンバーを用いた。

※芝浦メカトロニクス㈱殿に特別に接続していただき実験を実施することができた。

上記のように RF、DC スパッタそれぞれで用いたプロセス・チャンバーの T/S が異なるが、これは他の実験の都合で選択できるチャンバーが限られていたためである。なお、精密な比較はしていないが、RF スパッタを T/S = 84 mm にて予備実験を試みた。この場合 T/S = 74 mm と同じ成膜レートが得られず、小さな値しか得ることができなかった。ガスの導入方法や噴出し口の位置、そして T/S によっても成膜レートが異なることは、反応性スパッタの場合には良くあることなので、最終的には全てを調整する必要があるものと考えられ

る。また、ここでは詳細は述べないが DC 電源については、AE 製の他にアジア電子(株)製、京三製作所(株)製についても芝浦メカトロニクス(株)殿の協力を得て比較した。

スパッタ・ガスは、いずれも Ar+O₂ 混合ガスを用い、Ar と O₂ の流量を変化させた。予備実験として、流量を振り、Ar+O₂ での反応性スパッタリングにより目視にて膜の着色の具合を確認した。次に、目視で無色透明と判断した膜について、成膜時間と膜厚から成膜レートを求めた。2.6.と同様に膜厚は触針式膜厚計で測定した。

2.7.2.2. 試料および分析、評価方法

作成した膜の評価として、組成分析、XPS、光学定数（分光エリプソメーター）、および基板温度の測定の 4 点について実施した。作成した膜の組成は、2.6.でも用いた RBS (Rutherford Back Scattering、ラザフォード後方散乱) により分析を行った。膜中の残留炭素の存在形態に関する情報を得る目的で、2.6.では赤外分光分析 (FT-IR) を行い、Si と O とのボンドが吸収するピークのシフトを測定し、残留炭素は、Si と O から形成される格子間に主に存在していると推定した。この実験では更にクロスチェックのため XPS による Si、O、C の結合エネルギーのピーク・シフトの分析を実施し、残留炭素の存在形態を探った。膜の光学特性も 2.6.と同様に分光エリプソメーターにより測定した。なお、分析試料は、Si ウエハ上に十分厚く（60～100 nm）成膜したものをを用いた。光学定数測定には、必要に応じ Si ウエハ上に成膜した膜以外にガラス基板に成膜した膜も参考に用いた。基板温度の測定は、到達温度により色が可変する、いわゆるサーモ・ラベルを用いた。基板には、すりガラス状の 0.5 mm のガラス基板を用い、測定はサーモ・ラベルを基板の成膜面に貼り付けて実施した。

2.7.2.3. 試作ディスクとディスク特性評価

次に試作、評価したディスクについて述べる。従来、良好なディスク特性が得られていた膜構成、Low-to-High タイプのディスク媒体の SiO₂ 膜を SiOC 膜で置き換え、膜厚を SiOC 膜の光学定数に合わせて最適化した媒体を試作、評価した。基本としたディスクの膜構成は SiO₂ 使用により片面単層で 20 GB を実現した構成²⁻¹⁾で、熱伝導制御層を用いない構成とした。図 2-13 に媒体の膜構成を示す。ディスク特性は、第 1 章の付録 A.1.4.でも紹介した HD DVD Book ver.1.0 の要求特性である各特性 (Simulated bit Error Rate (SbER)、Partial Response Signal-to-Noise Ratio (PRSNR)、Narrow Band Signal-to-Noise Ratio (NBSNR))¹⁻¹⁴⁾に加えて、従来からの光ディスクに用いられている指標の一つであるアナログ特性 (9T-CNR (Carrier to Noise Ratio)、DC 消去率 (Erase Ratio: ER)、およびクロスイレース (XE)) の評価も実施した。これら評価に用いた記録、評価条件は、第 1 章の付録表 a-1-1 と同様であるが、改めて表 2-19 に示す。

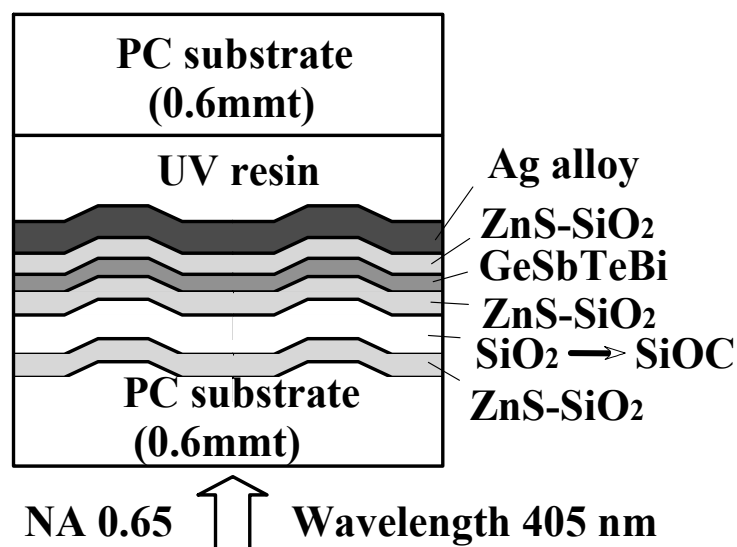


図 2-13 実験に用いた媒体の膜構成 (Low-to-High タイプ)

表 2-19 評価に用いた記録、評価条件

ユーザーデータ容量	20 GB
データ転送レート	36.55 (1X) Mbps
レーザーの波長	405 nm
対物レンズの NA	0.65
基板厚	0.6 mm
トラック・ピッチ (ランド & グループ)	0.34 μ m
データ・ビット・ピッチ	0.130 μ m/bit
チャンネル・クロックの周波数	64.8 MHz
変調コード	MFT and RLL (1,7)
データ検出法	PR (1, 2, 2, 2, 1) ML
フォーマット効率	83 %

2.7.3. 結果および考察

2.7.3.1. 最大放電電力の選択

まず初めに実験を行うに当たって大電力を投入した場合の種々トラブルに備えて、放電実験を行った。その結果、RF スパッタでは、用いた電源の最大印加可能電力である 5 kW まで電力を投入しても、スパッタリング・ターゲットが割れる、基板温度が異常に上昇するなどのトラブルは、発生せず、また得られた膜も無色透明なものが得られる条件を見出すことができた。従って、電源の最大印加可能電力である RF5 kW を投入して実験を行う

こととした。次に DC スパッタにおいても同様に実験を行った。こちらの電源では、最大で 10 kW まで電力を投入できるが、低電力、すなわち 1 kW で放電させる場合も Ar と O₂ の流量を種々変化させると、条件によっては比較的大きな異常放電（アーク放電）が発生する可能性があることが確認された。また、用いる条件によっては電流または電圧のリミットがかかることがあった。DC 6 kW までは無色透明な膜が得られる条件にて放電可能なことを確認した。そして、DC 6 kW 投入してもスパッタリング・ターゲットが割れるなどのトラブルは、発生しなかったので、DC 6 kW にて実験を進めることとした。

2.7.3.2. 成膜レート、光学特性、基板温度

次に成膜レートの測定結果について述べる。図 2-14 に RF 5 kW、DC 6 kW の条件において、Ar と O₂ の流量を種々変化させて成膜レートを測定した結果を、表 2-20 に各放電条件における成膜レートの最大値を抜粋してそれぞれ示す。

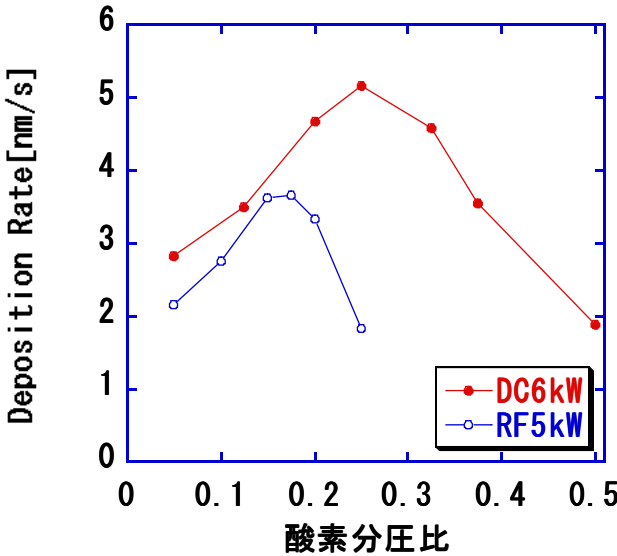


図 2-14 SC ターゲットを用いて Ar と O₂ の流量を変化させて成膜した試料の成膜レート

表 2-20 各放電条件における SiOC 膜の成膜レートの最大値

放電条件	成膜レートの最大値[nm/sec]	規格化成膜レート※の最大値[nm/sec·kW]
RF 5 kW	3.67	0.73
DC 6 kW	5.16	0.86

※ 投入電力で規格化した成膜レートをここでは規格化成膜レートと呼ぶ。

これらの図および表から分かるように、Ar と O₂ の流量を適切に選択することにより RF 5 kW においては 3.67 nm/sec、DC 6 kW においては予想通り更に向上して 5.16 nm/sec の成膜レートをそれぞれ得た。これらの結果は、SiO₂ ターゲットを用いて従来使用していた条件のそれぞれ約 7.6 倍、および 10.8 倍となり、ZnS+SiO₂ 並み、もしくはそれ以上の成膜レートを得ることができた。

次に膜中の炭素量と光学特性の関係について述べる。図 2-15、16 に RF の結果および DC、各種 SiC および SC ターゲットを用いて成膜した膜中の炭素量と光学特性の関係を示す。また、表 2-21 に SiOC 膜中の炭素量が比較的多い条件で成膜したサンプルの光学定数と SiO₂、ZnS+SiO₂ との比較を示す。

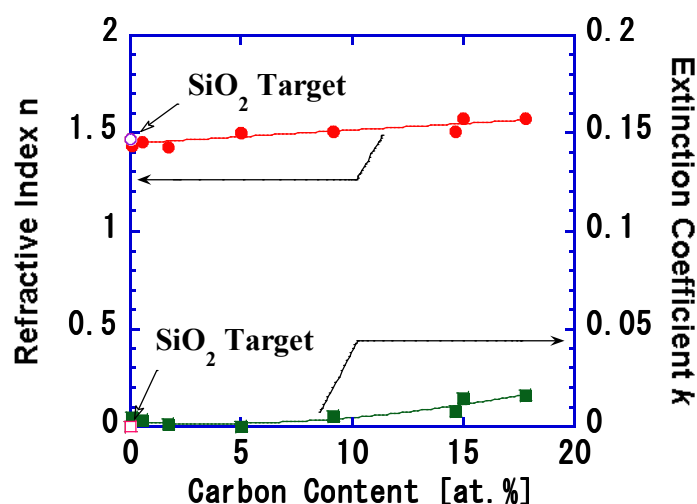


図 2-15 各種 SiC および SC ターゲットを用いて成膜した膜中の炭素量と光学特性の関係

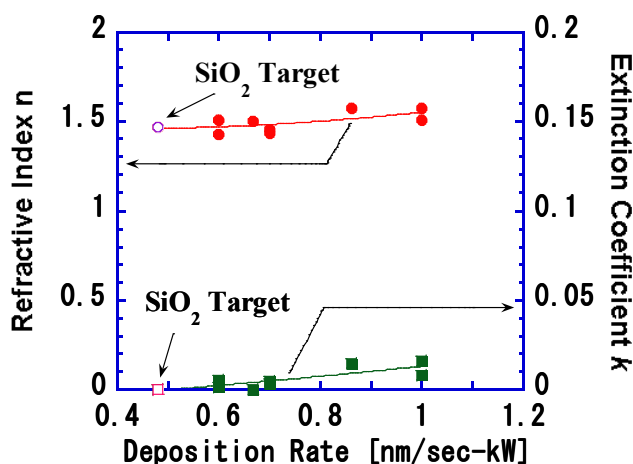


図 2-16 SC ターゲットを用いて成膜したサンプルの成膜レートと光学特性の関係
(参考 : RF 1[kw])

表 2-21 SiOC 膜中の炭素量が比較的多い条件で成膜したサンプルの光学定数と SiO₂、ZnS+SiO₂ との比較

膜材料	<i>n</i>	<i>k</i>	炭素量 [at. %]	規格化成膜レート [nm/sec-kW]	成膜レート [nm/sec]	放電条件
SiOC	1.51	0.008	14.6	1.0	1.0	RF 1kW
	1.58	0.014	15.0	0.86	5.16	DC 6kW
SiO ₂	1.47	0.000	< 0.02 ^{※3}	0.48	0.336	RF 0.7kW
ZnS+SiO ₂			---	1.4	1.4	RF 1kW

※ SIMS にて測定。0.02 at. %は、用いた分析装置の検出限界。すなわち、SiO₂ の場合には検出限界以下であることを示す。

図および表から分かるように SiOC 膜中の炭素量が比較的多い条件でも、光学定数は、SiO₂ とほぼ同程度の低い屈折率 *n* と媒体化した場合にも問題にならない程度の減衰係数 *k* を示した。

2.7.3.3. SiOC 膜中の炭素の存在形態について：XPS の分析結果

膜中の残留炭素の存在形態に関する情報を得るために、XPS による Si、O、C の結合エネルギーのピーク・シフトの分析を実施した。これらの結果について述べる。図 2-17 に Si の 2p 軌道の結合エネルギーの XPS のスペクトルを示す。図中の「Typical peak positions of each bond」は、Si-O、O-Si-C、Si-C のそれぞれの結合から検出される典型的なエネルギー・レベルを示している。図から分かるように炭素 (C) の濃度が増加するに従い、Si-O 近傍から O-Si-C へ徐々にピーク・シフトしていることが分かり、また Si-C のボンドは無いことが分かった。また、図 2-18 に C (炭素) の 1s 軌道の結果を示すが、これによっても Si-C のボンドは確認できず、O-Si-C に由来すると推察されるピークが認められた。

前報の FT-IR の結果と今回の結果を総合すると、SiOC 中の C は、ほぼ Si-O のボンドのネットワークの格子間に存在すると考えられるが、その格子間の C は緩やかに O と Si と結合し、O-Si-C のボンドが存在すると推察される。

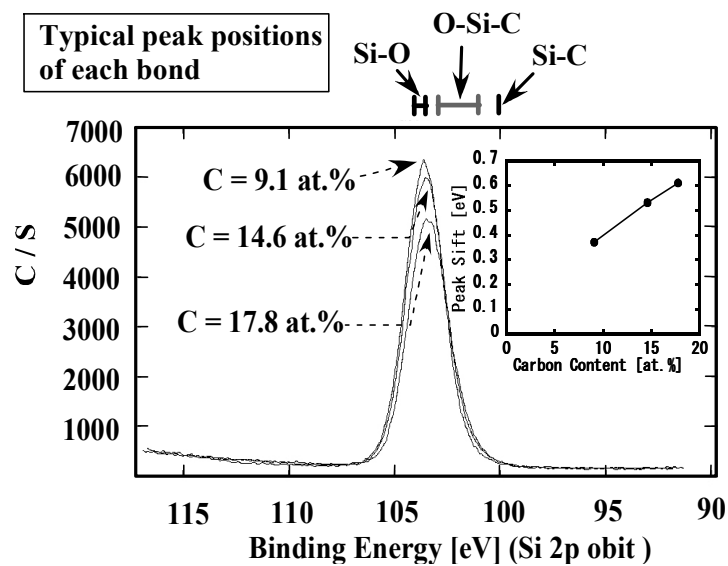


図 2-17 SiOC 膜のスペクトル (Si の 2p 軌道の結合エネルギー)

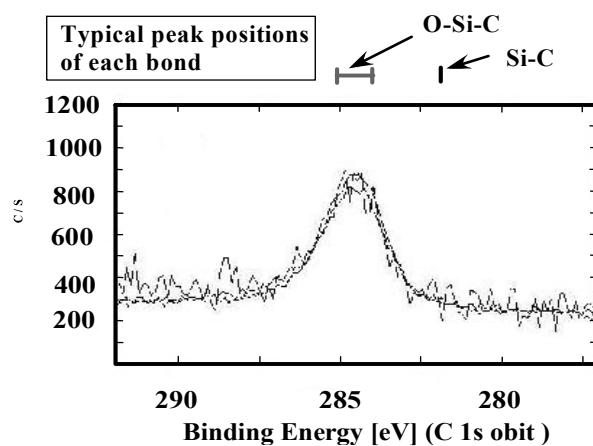


図 2-18 SiOC 膜のスペクトル (C (炭素) の 1s 軌道の結合エネルギー)

次に RF 5 kW、DC 6 kW にて最大の成膜レートが得られる条件における基板温度を測定した結果について述べる。図 2-19 に SC ターゲットを用いて、RF 5 kW、DC 6 kW の条件にて最大の成膜レートが得られる条件で成膜した場合の膜厚と基板温度の関係を示す。図中には比較のため従来用いていた SiO_2 ターゲットを用いて 0.7 kW の条件で成膜した場合の基板温度についても示す。図から分かるように SiO_2 ターゲットを用いた場合には、100 nm 成膜すると基板温度はポリカーボネート (PC) の変形温度である 80 °C 以上になってしまう。一方、SiOC 膜の場合には RF 5 kW ならば 125 nm 成膜すれば基板温度が 80 °C 以上になるが、DC 6 kW ならば 200 nm 成膜しても基板温度は 60 °C を超える程度であり、

非常に基板の温度上昇を抑えることができる。実際に媒体中に SiOC 膜を用いる場合の膜厚は、50～80 nm 程度の膜厚なので、RF 5 kW でも基板が変形するほどの高温にはならないと考えられる。DC スパッタを用いれば、基板温度の上昇についてはほとんど気にしなくても良いレベルと言える。

これらの結果から、RF 5 kW、または DC 6 kW の条件にて SiOC 膜を成膜すれば、低屈折率層が他の膜と比較して律則になることは無いと考えられる。

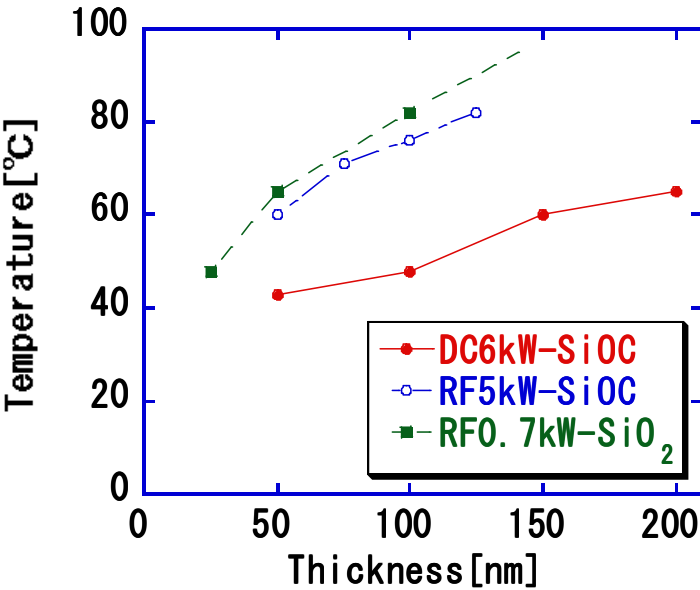


図 2-19 SC ターゲット使用時の膜厚と基板温度の関係

2.7.3.4. ディスク特性

次に SiO₂ 膜の代わりに RF 5 kW、DC 6 kW の両条件にてそれぞれ SiOC 膜を成膜して作成した媒体のディスク特性について述べる。表 2-22 に各媒体の膜構成を示す。

表 2-22 SiOC 膜を成膜して作成した媒体の膜構成

RF 5 [kW]	膜材料	ZS	SiOC	ZS	Ge _{30.8} Sb _{13.4} Te _{53.8} Bi ₂	ZS	Ag 合金
	膜厚 [nm]	25	70	23	13	25	100
DC 6 [kW]	膜材料	ZS	SiOC	ZS	Ge ₄₀ Sb ₄ Te ₅₂ Bi ₄	ZS	Ag 合金
	膜厚 [nm]	30	70	23	13	21	100

※ ZS : ZnS+SiO₂

基本としたディスクの膜構成は SiO₂ 使用により片面単層で 20 GB を実現した構成^{1) 3~5)}で、熱伝導制御層を用いない構成で、膜厚を SiOC 膜の光学定数に合わせて最適化した媒体

である。表 2-23 に SiOC 膜を RF 5 kW、DC 6 kW の両条件について作成した場合の各ディスク特性の結果を示す。

表 2-23 (a) SiOC を低屈折率層に用いた媒体のディスク特性 (アナログ特性)

放電条件	9T-CNR [dB]		DC-消去率 [dB]		クロス・イレース [dB]	
トラック	グループ	ランド	グループ	ランド	グループ	ランド
RF 5 [kW]	55.9	54.9	32.0	26.5	0.1	0.1
DC 6 [kW]	55.4	53.1	31.8	29.4	0.1	0.2

※ 9T-CNR：被測定トラック上にランダム信号を 10 回オーバーライトした後、9T 信号を書き込んだときの 9T 信号の CNR、第 1 章の付録 A.1.4.で定義した CN2
 DC-消去率：CNR 測定後に消去パワーを用いて DC イレース後の 9T 信号の Carrier レベル、
 クロス・イレース：CNR 測定後両隣接トラックにランダム信号を 10 回オーバーライトした後、測定トラックの 9T 信号の CNR レベルの減少分

表 2-23 (b) SiOC を低屈折率層に用いた媒体のディスク特性 (HD DVD book Ver. 1.0.要求特性)

放電条件	SbER		PRSNR		Wobble NBSNR	
トラック	グループ	ランド	グループ	ランド	グループ	ランド
RF 5 [kW]	1.3×10^{-5}	7.8×10^{-6}	16.8	18.2	25.1	23.2
DC 6 [kW]	4.1×10^{-6}	2.4×10^{-5}	21.7	15.9	22.9	21.9
要求特性	$< 5.0 \times 10^{-5}$		> 15.0		> 18.0	

※ SbER、PRSNR は、いずれも 5Tr の値。

測定トラックにランダム信号を 10 回オーバーライトした後、両隣接 2 つのトラックにランダム信号を 10 回オーバーライトした後、測定トラックに戻り測定した値。

SiO₂ 膜の代わりに RF 5 kW、DC 6 kW の両条件にて SiOC 膜を成膜して作成した媒体のディスク特性は、上記の表から分かるようにいずれの媒体も HD DVD book Ver. 1.0.の要求特性をクリアする特性を得た。よって、SiO₂ の代わりに SiOC 膜を低屈折率層に用いることができると言える。

2.7.3.5. 量産性についての考察^{2-7, 2-8)}

これまで述べて来たように SiOC 膜を用いれば、非常に高速で SiO₂ の代わりになる低屈折率層を成膜でき、また基板温度の上昇も低く抑えることができ、かつ作成した媒体のディスク特性も SiO₂ 膜を用いたときと同様に良好であることが分かった。ここでは、量産プロセスに DC 6 kW の条件にて SiOC 膜を SiO₂ の代わりに低屈折率層に用いる場合を想定して、どの程度のタクト・タイムが可能かどうかを考察した結果を述べる。検討した条件は、下記ようになる。

- (I) 量産機としては、OCTAVA SPEED-12 (以下、スピード-12 と記す：芝浦メカトロニクス^(株)製) を用いると仮定する。スピード-12 は、11 室のプロセス・チャンバーと 1 室のロード・ロック室を有し、DVD-RAM 等の書き換え型 DVD 用に開発された装置である。また、この装置は一つのチャンバーで 4 枚同時に成膜できる。装置の各ユニットは我々が実験している OCTAVA-II とほぼ同じものが用いられている。
- (II) SiOC 膜の成膜レートはパルス DC6 kW を用いた場合の 5.2 nm/sec を仮定した。
- (III) 基板温度の最大値が、60 °C の場合についてタクトを試算した。なお、クーリング・チャンバーのチラーの温度は、-50 °C と仮定した。

このタクトの試算には、芝浦メカトロニクス殿のご協力をいただいた。これらの仮定を元にタクト・タイムは 12 sec で 4 枚のディスクを、すなわち 3 sec / 枚にて製造可能であると推定された。DVD-RAM のタクトは、~12 sec 程度と言われているので、我々の Low-to-High の単層媒体のタクトも DVD-RAM 並みのタクトを実現できる可能性が十分にあるものと考えられる。

2.8. 高速成膜プロセスの反応モデル

この節では、ここまで得られている実験結果とその考察から SiOC の反応モデルと形成される SiOC 膜の構造イメージについて述べる。これに加えて成膜レートが速い理由を別な角度から考察する。

(i) 高速成膜プロセスの反応モデルと SiOC 膜の構造イメージ

SiOC の反応モデルと形成される SiOC 膜の構造イメージについて述べる。SiOC プロセスでは、当初考察したように図 2-5 に示したような反応が起っているため、高速に成膜が可能になったと推定している。これをミクロな視点でより詳しく描くと図 2-19 のようになっていると想像している。ポイントは、前述のようにターゲット上で SiC がスパッタ・ガスである O₂ と反応せず、スパッタ後か、基板近傍であると推察される。ターゲット上で SiC が O₂ と反応し難い理由は明確には分からないが、SiC 中と Si と C の結合が強固であるこ

と、Carbon の存在が還元雰囲気のような働きをしていることなどが寄与しているものと推察される。

得られる SiOC 膜の構造は、Si-C の結合は存在せず、Si-O のネットワークの格子間に C (炭素) が配置されたような状態であると考えられる。Si-C の結合は存在しない点が SiOC 膜の小さな k につながっていると考えられる。図 2-20 に SiOC 膜の構造イメージ図を示す。なお、SiO₂ や SiOC はアモルファス (非晶質、or ガラス状) であるので、格子状に規則的に原子は配列していないが、SiOC の構造を分かり易くするためいずれも格子状、かつ規則的に描いた。

(ii) 成膜レートが速いもう一つの理由成膜レートが速い理由を別な角度から考察する。上記のようにターゲット表面では反応が起らず、高いエネルギーを保持したまま基板に到達、かつその途中もしくは基板近傍にて反応が起るため、高速に成膜が可能であると言うのが大きな要因の一つと考えている。ただ、この効果だけでは説明しきれないこともあり、もう一つ大きな要因と推測している。他に考えられる要因として、上記の反応において元の材料と反応後の化合物の密度差も寄与していると考えられる。SiO₂ と SiOC の密度はほぼ同じであることから以下では、簡単なため SiO₂ として試算を進める。SiO₂ の密度 ρ_{SiO_2} が 2.2 g/cm³、一方 SiC の密度 ρ_{SiC} が 3.2 g/cm³ である。大きなロスなく、SiC から SiO₂ へ完全に反応が進むと仮定すると、Si のモル数は変化しないから膜厚の変化は、次のように試算される。

● 試算

簡単のため 1 cm³ の SiC 膜が SiO₂ 膜になった場合を考える。

1 cm³ の SiC 膜は、密度から試算するとその質量は 3.2 g であり、Si のモル数は、SiC と同じモル数 $3.2 \text{ g} / (28.1 + 12) \text{ g/mol} = 0.0798 \text{ mol}$ 。

Si が 0.0798 mol で、これが全て SiO₂ へ反応したとすると SiO₂ は 0.0798 mol 生成されることになり、その SiO₂ の重量は

$0.0798 \text{ mol} \times (28.1 + 16 \times 2) \text{ g/mol} = 4.79598 \text{ g} \approx 4.8 \text{ g}$ と試算される。

このときの SiO₂ の体積は、 $4.8 \text{ g} / 2.2 \text{ g/cm}^3 = 2.1818... \text{ cm}^3 \approx 2.2 \text{ cm}^3$ となる。成膜する面積は、一定であるから、厚さ 1 の SiC 膜は、2.2 倍の厚さの SiO₂ になると考えられる。

Si、C、O の原子量は、それぞれ 28.1、12、16 g/mol。

◆ 検証

SiC を Ar のみでスパッタした場合の成膜レートは、RF 1 kW で $\sim 0.45 \text{ nm/sec}$ であ

るのでロスがなければ、SiC から SiO₂ への反応により SiO₂ 膜ができるとすれば、
～0.45×2=0.9 nm/sec 程度の成膜レートが得られると試算されるが、これはほぼ実験結果と一致する。

このような試算が成り立つことも、ターゲット表面で反応が無視でき、ターゲットから基板、もしくは基板近傍で反応しているとの仮定を支持すると思われる。すなわち、スパッタされた原子、または分子が高いエネルギーを保持したまま、基板近傍に到達し、基板近傍で膨れ上がるようなイメージである。このモデルが正しいかどうかは、まだ検討の余地があるが、仮にモデルが正しいとすると以下の 2 点が満たされれば、今回のような反応性スパッタにて成膜レートが上がることを期待できる。

- (i) 単位エネルギー当たりのスパッタ率は、反応生成物より出発原料（ターゲット材料）の方が高い。
- (ii) 反応生成物の密度が、出発原料（ターゲット材料）の密度より小さい。

なお望ましくは、出発原料は、DC スパッタ可能であれば、RF より更に高い成膜レートが得られ、かつ基板温度の上昇も抑制できると期待される。この点は今回の実験で確認できている。表 2-24 に各材料の密度を列挙する。この表から分かるように元の材料より反応生成物の密度が低い組み合わせは SiC や Si₃N₄ であり、Si は密度差が小さいため、反応による膜厚の増加成分は小さいものと考えられる。低密度 Si が比較的高い成膜レートが得られているが、Si と SiC を比較すると、Si の方が圧倒的に表面酸化膜を作り易いこと、反応前後での密度差が小さいこと、大電力を投入してスパッタすることを考えるとターゲットが割れ難い必要があることなども考慮すると、Si より SiC の方が種々の点で有利である。これまでに説明してきた考え方により SiC 系ターゲットを選択し、結果として SiOC 膜が開発できた。

表 2-24 各材料の密度

材料	密度[g/cm ³]
SiO ₂	2.2
Si	2.34
SiC	3.2
Si ₃ N ₄	3.5
Al ₂ O ₃	3.9
Al	2.69
AlN	3.3
Al ₄ C ₃	---

なお、上記のモデルから、今までに反応性スパッタリングで成膜レートが上がった例が少ない理由は、表面に酸化膜等のスパッタレートの低い膜を形成するか、もしくは原材料より反応生成物の方が密度が低くない等が原因と推察される。従って、上記の(i)、(ii)の条件を満たすケースがあるのであれば、反応性スパッタによる高速成膜が可能になる可能性があるので、検討する価値があると考えられる。

2.9. まとめ

この節では、2.6.で検討した RF 1 kW の条件に加えてより成膜レートを稼げる高パワーの RF スパッタの検討、またこれに加えて RF スパッタより更に高速に成膜できると考えられる DC スパッタを用いて SiOC 膜を成膜するプロセスの検討を実施した。いずれの条件においても従来と比較して更に高い成膜レート、すなわち RF 5 kW においては 3.67 nm/sec、DC 6 kW においては 5.16 nm/sec の成膜レートをそれぞれ得た。この値は、従来使用していた SiO₂ ターゲットを用いた場合と比較するとそれぞれ約 7.6 倍、および 10.8 倍となり、ZnS+SiO₂ 並み、もしくはそれ以上の成膜レートを得たことになる。また、これら SiOC 膜の高速成膜技術を用いて、書き換え型 DVD 並みのタクトでの成膜が可能になるかどうかの検討を実施した結果、書き換え型 DVD 並みのタクトでの製造が可能であるとの試算を得た。SiOC 膜の高速成膜プロセスのメカニズムについて検討を行い、一つのモデルを提案した。

第2章の参考文献

- 2-1) T. Nakai, K. Yusu, Y. Satoh and S. Ashida, Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) p.1447,
N. Ohmachi, S. Ashida, K. Yusu, T. Nakai, K. Ichihara and N. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) p.4978,
S. Ashida, T. Nakai, K. Yusu and K. Ichihara, Proc. 15th Symp. Phase Change Optical Recording, (2003) p.62,
S. Ashida, K. Yusu, T. Nakai, T. Tsukamoto, K. Ichihara, N. Ohmachi, N. Morishita, A. Ogawa and N. Nakamura, 2003 MRS FALL MEETING HH4.2.
- 2-2) S. Schiller, G. Beister, S. Scheneider and W. Sieber, Thin Solid Films, **72** (1980) p.475.
- 2-3) 例えば、小林 春洋、細川 直吉著、薄膜技術入門、総合電子出版社(1992) p.62.
- 2-4) 例えば、http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/ellingham_tool_p1.php.
- 2-5) 例えば、理科年表(丸善出版).
- 2-6) 須山 章子、亀田 常治、伊藤 義康、東芝レビュー, Vol.58, No.5 (2003) p.46.
- 2-7) 例えば、伊藤 昭彦, 芝浦メカトロニクス技報, 2001-7 (2001) p.2.
- 2-8) 例えば、坪 繁, 芝浦メカトロニクス技報, 2003-9 (2003) p.30.

第3章 薄膜の熱物性と界面熱抵抗

3.1. 緒言

第1章の1.3.で少し述べたように相変化型の光記録媒体（もしくは光ディスク媒体）の相変化記録膜は初期化工程を経て、全面が結晶化されている。これにレーザー光を光ピックアップの対物レンズを用いて微小に絞り、多層膜からなる媒体に照射する。この時、記録膜層の微小領域を融点以上に加熱、急冷させれば、相変化膜の微小部分を結晶状態からアモルファス（非晶質）状態に相変化させることができる。このアモルファス状態に相変化させた部分は、記録したい情報に応じて、長さを変えて形成され（記録過程）、アモルファス・マーク、もしくは記録マークと呼ぶ。また、このアモルファス・マークを消去、すなわち結晶化させる場合には、記録されたアモルファスのマーク上にやはり微小に絞ったレーザー光を照射し、相変化膜を今度は結晶化温度以上に加熱、除冷する。その結果、アモルファス状態のマークを結晶化させることができ、記録されていた情報は消去される（消去過程）。記録された情報を読み出す、すなわち再生方法には、これら結晶とアモルファスのそれぞれの反射率が異なることを利用される。他の方法としては、反射光の位相差を読み取る方法もある。記録膜の温度変化は、記録と消去過程で、図1-3のようになっていると予想される。従って、相変化型光ディスクの開発には媒体にレーザー光照射したときの媒体内の温度応答とそれに伴う結晶状態の変化、そして光学特性の変化を把握することが非常に重要となる。そのため、従来から計算機シミュレーション（数値解析）を用いて熱解析や光学解析を行うことにより膜設計が試みられてきた。³⁻¹⁾

これら計算機シミュレーションを行うためには、媒体を構成する多層膜に使用される各薄膜材料の熱物性（熱伝導率、比熱等）、光学定数（ n 、 k ）が用いられる。光学定数は、従来のエリプソメーターを用いる方法により測定した値を使うことで実験結果を実用レベルで十分に理解できていた。一方、高密度化された相変化型の光記録媒体に用いられているナノ・レベルの薄膜の熱物性値は適用でいる測定方法が無かったこともあり、過去には十分な精度で測定されているとは言えない状態であった。特に薄膜の熱伝導率、熱拡散率などは電気伝導率などと同様に材料の組織や微細構造等に非常に敏感であることが知られている。³⁻²⁾ そのため、ナノ・オーダーの膜厚においては、その特性が膜厚に大きく依存する可能性が懸念された。そのため、バルクで測定された値、もしくは従来の測定方法の下限界であるミクロン・オーダーの薄膜にて測定された値を用いると、どうしても新たに実験と解析とを橋渡しする調整用のパラメータを導入する必要があった。

このような課題に対して、産業技術総合研究所（以下、産総研と呼ぶ）において、ナノ・レベルの薄膜の熱物性を測定する方法の一つとして、ピコ秒サーモ・リフレクタンス法が開発されていた。^{3-3)~3-7)} 我々は産総研と共同で我々の相変化型の光記録媒体に用いられている材料を一例としてナノ・レベルの薄膜の熱物性の測定方法の開発を行った。³⁻⁸⁾ その結果、ナノ・レベルの薄膜の熱物性値はやはりバルクのものと異なり、また膜厚依存性があ

ることが示唆された。加えて積層した薄膜間の界面の熱抵抗（いわゆる界面熱抵抗）が正確に測定することが出来た。^{3-9), 3-10)}

この章では、我々の光記録媒体に用いられている各薄膜の熱物性値（熱拡散率）および各薄膜間の界面熱抵抗を測定することを目的とした。その結果、各薄膜の10から30 nm、もしくは材料によってはやや厚い100 nmの膜厚の熱物性値、温度応答を検出するプローブとして用いているMo薄膜と各薄膜材料間の界面熱抵抗、更には薄膜間の界面熱抵抗の測定に世の中に先駆けて成功した。なお、次の章で述べるようにこれらの結果を熱解析にフィードバックできれば、前述のように更に解析精度の向上や現象のより正確な把握することができると期待できる。

3.2. 試料および測定方法

3.2.1. 測定方法の概略^{3-3)~3-7)}

各薄膜の熱物性値の測定から最終的に任意の積層薄膜間（測定界面）における界面熱抵抗の測定する方法は、後述するようにいくつかの手順を踏む必要がある。この測定方法の解説だけでも多く紙面を要し、その理解には忍耐が必要である。そこで、まずは土台となる薄膜の熱物性および界面熱抵抗の測定方法に用いたピコ秒サーモ・リフレクタンス法（以下、単にサーモ・リフレクタンス法と呼ぶ）の原理について簡単に記述する。図 3-1 にサーモ・リフレクタンス法の概念図を示す（1 層試料の場合）。

- ①透明基板側からサンプル表面にピコ秒オーダーのパルス・レーザーを照射する。
- ②照射されたレーザーの光エネルギーは、試料の表面で熱エネルギーに変換され、試料中にこの熱の伝播が起こり、その結果、試料の表面、または裏面に温度応答が生じる。
- ③この試料の表面、または裏面の温度応答を計測し、得られた波形（温度応答曲線）を解析して、薄膜材料の熱物性値を求める方法である。

図では測定条件と同様に裏面の温度応答を計測する場合を示した。試料の温度が変わるとその反射率が変化する、サーモ・リフレクタンス効果がある。サーモ・リフレクタンス法では、この効果を利用して、試料の温度変化を計測する。すなわち、試料の温度変化の計測は、サンプルの反射率が温度に伴う、反射率変化を測定することにより求める。反射率の測定は、やはり試料の表面、または裏面に測定に外乱を与えないオーダーのレーザー光（プローブ光）を照射して実施される。温度応答の測定は、温度変化自身によりなされるときもあるが、一般的には位相差の情報から解析により求める方が精度は良いとされる。本測定でも位相差から温度応答曲線求めた。

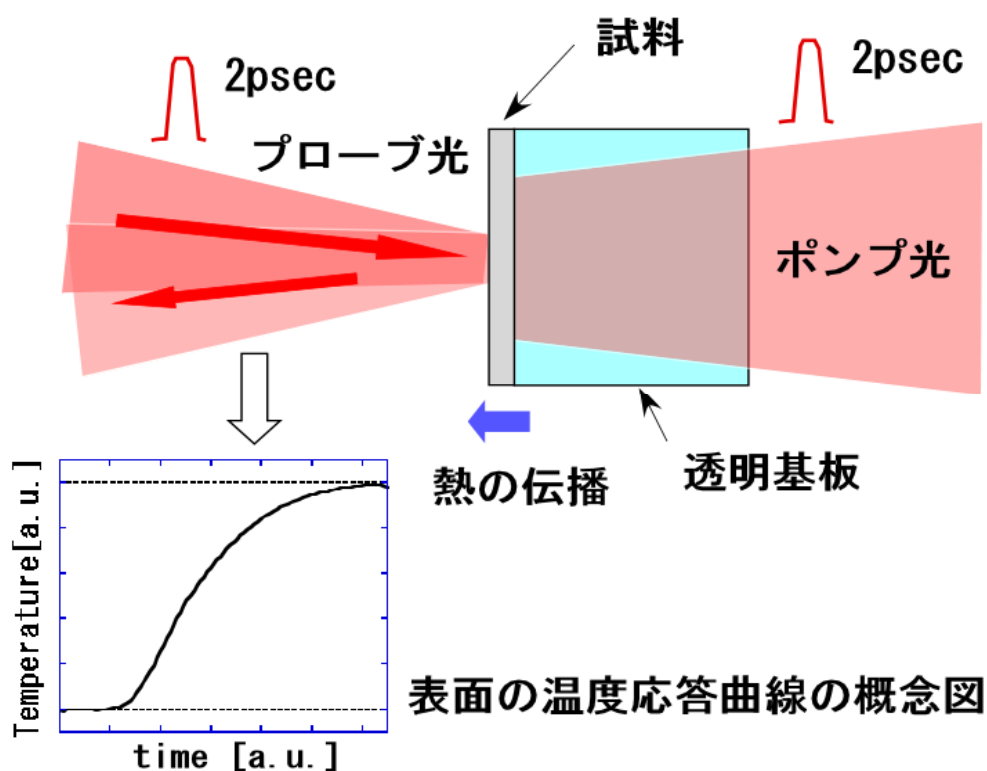


図 3-1 サーモ・リフレクタンス法の概念図

サーモ・リフレクタンス法のようにいわゆる非定常法によって直接測定される熱物性値は、熱拡散率 α 、もしくは熱浸透率 b 、熱拡散時間 τ である。一般的には熱伝導率 λ の方がイメージしやすいと思われる。熱拡散率 α と熱伝導率 λ の関係は、試料の比熱が C_p 、密度が ρ の場合、次式で表される。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (3-1)$$

多くの場合は、薄膜の密度および比熱はバルクの値とは大きくは変わらないので、その値を仮定して良い。

本研究では、このサーモ・リフレクタンス法を用いて、相変化光記録媒体に用いられている各薄膜の熱物性と積層薄膜間（測定界面）における界面熱抵抗を測定した。いずれの場合も測定としては、上記のようにピコ秒のパルス照射を照射し、裏面の温度応答曲線を解析することにより、実施される。なお、測定した材料の反射率の温度応答（温度依存性）が分かっていること、または測定に耐えられるだけの反射率変化があることは稀である。従って、任意薄膜の熱物性値を測定したい場合にも表、裏面を反射率の温度応答が分かっており、かつ測定に耐えられるだけの反射率変化、すなわち SN 比が確保できる材料でコートする方法が用いられる。すなわち、目的の材料を上記の条件を持たす材料でサンドイッチ

した 3 層試料について測定が必要となる。上記の条件を満たす、いわばサーモ・リフレクタンス法のキーになる材料としては、Mo や Al が用いられる。我々は Mo を表面コート材として用いた。そのため、薄膜の熱物性を測定する場合は目的の材料を Mo 薄膜でサンドイッチした構造、すなわち 3 層の積層薄膜となる。任意の積層薄膜を測定するための試料は、測定したい界面を有する積層薄膜、本研究の場合はこの部分で 2 層の薄膜、を Mo 薄膜でサンドイッチした構造、すなわち 4 層の積層薄膜となる。

なお、バルク材料の熱物性値の測定方法として比較的多く用いられている方法にレーザー・フラッシュ法がある。³⁻¹¹⁾ レーザー・フラッシュ法もサーモ・リフレクタンス法と同様に非定常法に分類され、サーモ・リフレクタンス法と類似性が多い測定方法の一つである。詳細は述べないが、レーザー・フラッシュ法においても試料へ熱を均一に与えるため、およびサンプルの温度を安定して測定するため試料の表裏面に薄膜をコートする。レーザー・フラッシュ法の場合は、カーボン・スプレーが主に用いられる。レーザー・フラッシュ法のサンプルの膜厚は数 mm 程度である。そのため、塗布されたカーボン・スプレーの膜厚は、サンプルの膜厚と比較すると無視できる程度である。

3.2.2. 任意の積層薄膜界面における界面熱抵抗の測定方法 ^{3-3)~3-7)}

この節では、薄膜の熱物性および任意の積層薄膜界面における界面熱抵抗の測定方法についてできるだけ詳しく述べる。任意の積層薄膜界面における界面熱抵抗の測定まで含めると、測定するサンプルの構成は、図 3-2 に示すようになる。測定のフェーズとしては、以下に示すように大きく分けて 3 つのフェーズからなる。各フェーズの内容を簡単に示すと次の (i) ~ (iii) のようになる。

(i) 1 層試料 : Mo 薄膜の熱物性値の測定 (図 3-1、または図 3-3 (a))

まず初めに表面コート材である Mo 薄膜の熱物性値 (熱浸透率 b 、または熱拡散率 α) を測定する。

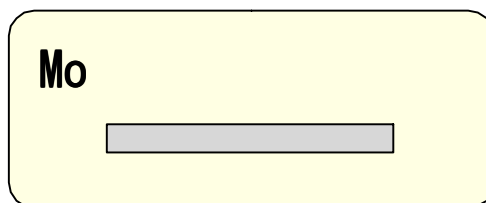
(ii) 3 層試料 : Mo 薄膜と各材料間の界面熱抵抗と各薄膜の熱物性値の測定 (図 3-3 (b))

ナノ・レベルの薄膜の熱物性値の測定のために Mo で測定する材料をサンドイッチした 3 層構造の試料を作成する。この多層膜に対してサーモ・リフレクタンス法を適用し温度応答を測定、解析することより試料の熱物性値と、温度応答のプロープとして用いられている Mo 薄膜と各材料間の界面熱抵抗が測定される。

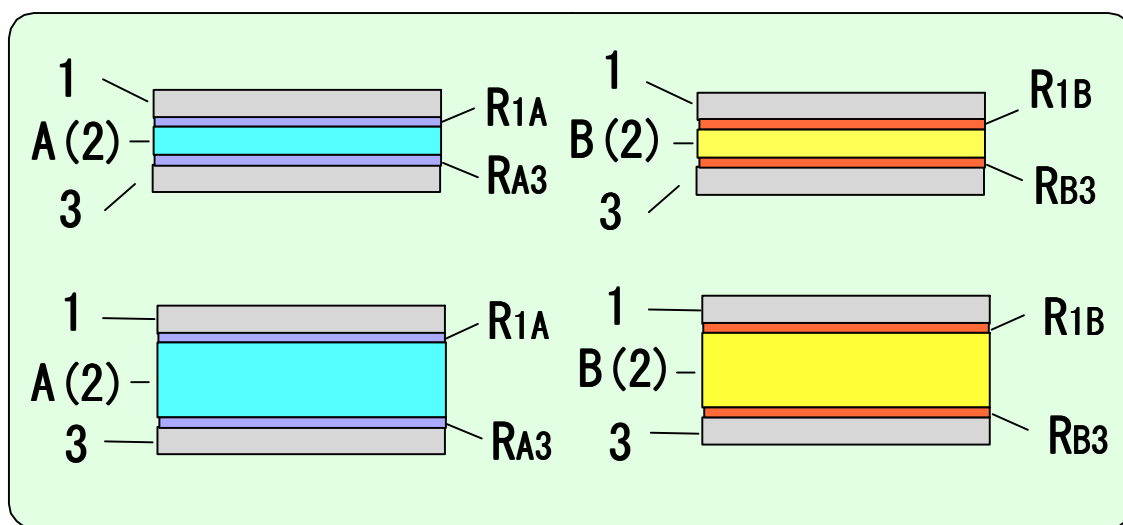
(iii) 4 層試料 : 各材料間の界面熱抵抗の測定 (図 3-3 (c))

次に目的の積層薄膜間の界面熱抵抗を測定するために Mo で目的の 2 種類の材料を積層した多層膜をサンドイッチして作製した 4 層構造の積層薄膜を作製する。測定は 3 層試料までと同様に行う。

(i) 第1層



(ii) 3層試料



(iii) 4層試料

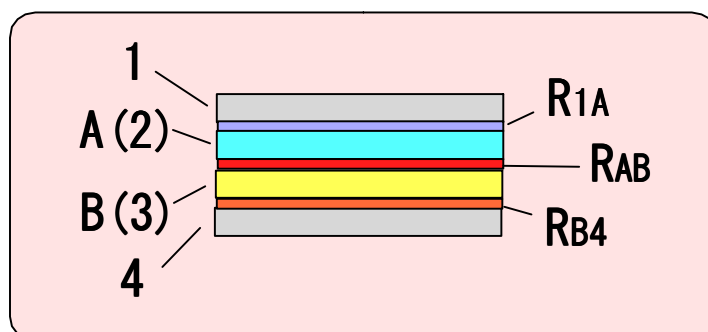


図 3-2 任意の積層薄膜界面における界面熱抵抗の測定方法の概念図

1層試料

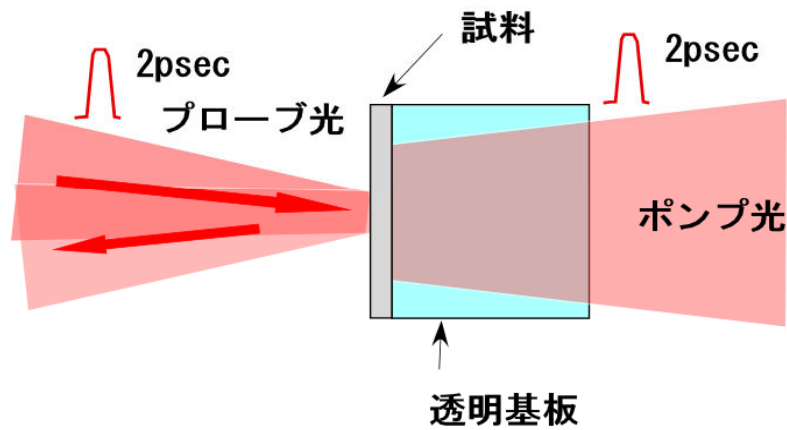


図 3-3 (a) 1 層試料にサーモ・リフレクタンス法を適用した場合の概念図

3層試料

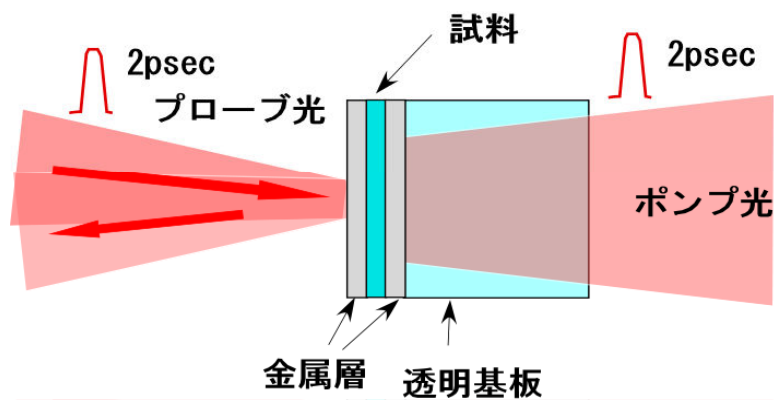


図 3-3 (b) 3 層試料にサーモ・リフレクタンス法を適用した場合の概念図

4層試料

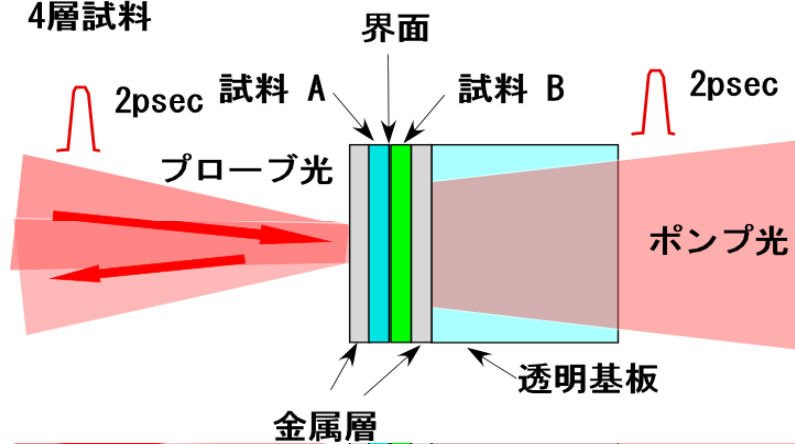


図 3-3 (c) 4 層試料にサーモ・リフレクタンス法を適用した場合の概念図

このように表面コート材の材料の熱物性値を測定するフェーズが (i) である。我々は前述のように **Mo** を表面コート材として用いた。この測定では、**Mo** 等の密度 ρ 、比熱 C_p はバルクと大きく変わらないことが知られているので、バルクの値をそのまま用いた。

次に希望の薄膜の熱物性値を測定するため、サンプルを **Mo** 薄膜でサンドイッチした試料についてサーモ・リフレクタンス法を適用する。このような方法によると当然、多層膜を扱うことになり、その場合どうしても解析式が複雑となる。また、試料中での熱の伝播の寄与以外に試料と表面コート材である **Mo** との間の界面熱抵抗の寄与が無視できなくなる。よって、薄膜の熱物性による寄与とこの界面熱抵抗の寄与を正確に分離する必要がある。測定するサンプルの熱物性値（熱拡散率、または熱浸透率）と **Mo** 等の表面コート材材料間の界面熱抵抗を測定するフェーズが (ii) である。この場合、測定パラメータと未知数の関係から 2 つ以上の膜厚の試料における測定データが必要となる。この測定では、**Mo** 等のコート材の熱拡散率 α （または熱浸透率 b ）は、(i) で測定した値を用い、**Mo** および測定サンプルの密度 ρ 、比熱 C_p は前述のようにバルクの値を用いた。

表 3-1 測定する物理量と既知として用いたファクターの整理

フェーズ	測定する物理量	既知として用いたファクター	
		他の測定から求めたもの	文献値
(i)	α_m （または b_m ）	———	ρ_m, C_{p_m}
(ii)	α_s, R_{sm}	α_m	$\rho_m, C_{p_m}, \rho_s, C_{p_s}$
(iii)	R_{23}	$\alpha_2, R_{2m}, \alpha_3, R_{3m}, \alpha_m$	$\rho_m, C_{p_m}, \rho_2, C_{p_2}, \rho_3, C_{p_3}$

記号の意味：

α_m : **Mo** 等のコート材の熱拡散率、 b_m : **Mo** 等のコート材の熱浸透率、
 ρ_m : **Mo** 等のコート材の密度、 C_{p_m} : **Mo** 等のコート材の比熱、
 α_s : 3 層試料測定時のサンプルの熱拡散率、
 R_{sm} : 3 層試料測定時のサンプルと **Mo** 等のコート材間の界面熱抵抗、
 ρ_s : 3 層試料測定時のサンプルの密度、 C_{p_s} : 3 層試料測定時のサンプルの比熱、
 α_2 : 4 層試料測定時の 2 層目試料の熱拡散率、
 R_{2m} : 4 層試料測定時の 2 層目試料と **Mo** 等のコート材間の界面熱抵抗、
 ρ_2 : 4 層試料測定時の 2 層目試料の密度、 C_{p_2} : 4 層試料測定時の 2 層目試料の比熱、
 R_{3m} : 4 層試料測定時の 3 層目試料と **Mo** 等のコート材間の界面熱抵抗、
 ρ_3 : 4 層試料測定時の 3 層目試料の密度、 C_{p_3} : 4 層試料測定時の 3 層目試料の比熱、
 R_{23} : 4 層試料測定時の 2 層目試料と 3 層目試料間の界面熱抵抗

これらのデータが揃えば、測定したい界面を含む2層の試料を Mo 等の表面コート材で覆ったサンプルの温度応答を測定、解析することにより、すなわち 4 層試料の測定を行うことにより、任意の積層薄膜間の界面熱抵抗を測定することができる。この最後のフェーズが (iii) である。この測定では、(ii) までのデータの蓄積から 1 種類のサンプルの結果から界面熱抵抗を求めることができる。この測定では、Mo 等のコート材、測定界面を形成している 2 つの薄膜材料それぞれの熱拡散率 α (または熱浸透率 b) は、(i)、(ii) で測定した値を、測定界面を形成する薄膜材料と Mo の界面熱抵抗 R_{12} 、または R_{34} は (ii) で測定した値をそれぞれ用い、Mo および各測定サンプルの密度 ρ 、比熱 C_p はバルクの値を用いた。

測定する物理量と既知として用いたファクターを整理すると表 3-1 のようになる。

3.2.3. 解析方法

次に解析方法について述べる。解析式は、応答関数法を用いて導出される。導出時の仮定は、基板への熱浸透は無く、サンプルは外界から断熱され、かつレーザーパルスによる加熱とサーモ・リフレクタンスによる測定は表裏面の無限に薄い平板で行われ、膜厚方向への 1 次元の熱拡散のみとする。また、3 層、4 層試料の測定においては、コート材として用いる Mo 薄膜、および各試料に用いた材料は、材料を規定すればそれぞれ組成が同一で、膜の均一性等は同一と仮定して良く、また材料間の界面状態もそれぞれの材料を規定すればそれぞれ同等であると仮定する。そのため、コート材と各材料の界面熱抵抗は、ポンプ光側とプローブ光側で同じと考えて良い。

前節の 3.2.2. とやや重複するが、より具体的にイメージし易いように測定手順と共に解析方法を述べる。

A 層と B 層の界面熱抵抗を求めたい場合、

- (1) 金属単層薄膜 m 、3 層薄膜 $m/A/m$ (A の厚さ 2 種類以上)、3 層薄膜 $m/B/m$ (B の厚さ 2 種類以上)、4 層薄膜 $m/A/B/m$ を用意する。ここでは金属単層は Mo 薄膜である。
- (2) 各試料に対してサーモ・リフレクタンス法を適用する。
- (3) 金属単層試料、3 層試料の解析により金属単層薄膜の熱拡散率、A の熱拡散率、B の熱拡散率、 m/A 界面熱抵抗、 m/B 界面熱抵抗、を算出する。
- (4) 4 層薄膜の面積拡散時間、(3) の算出結果より、未知数は目的の界面熱抵抗のみなので、本文中の(1)式により 2 つの積層薄膜間の界面熱抵抗 R_{23} が求められる。

ここで、3 層試料の解析式を以下に示す。

$$\alpha = \frac{d_b^2 P_b Q_a - d_a^2 P_a Q_b}{O_b Q_a + O_a Q_b} \quad (3-2), \quad R = \frac{d_a^2 O_b P_a - d_b^2 O_a P_b}{d_a^2 P_a Q_b - d_b^2 P_b Q_a} \quad (3-3),$$

$$O_a = A_a - \frac{\left(c_a + \frac{4}{3}c_m\right)\tau_m}{c_a + 2c_m} \quad (3-4), \quad O_b = A_b - \frac{\left(c_b + \frac{4}{3}c_m\right)\tau_m}{c_b + 2c_m} \quad (3-5),$$

$$P_a = \frac{\frac{c_m^2}{c_a} + \frac{1}{6}c_a + c_m}{c_a + 2c_m} \quad (3-6), \quad P_b = \frac{\frac{c_m^2}{c_b} + \frac{1}{6}c_b + c_m}{c_b + 2c_m} \quad (3-7),$$

$$Q_a = \frac{2c_a c_m + 2c_m^2}{c_a + 2c_m} \quad (3-8), \quad Q_b = \frac{2c_b c_m + 2c_m^2}{c_b + 2c_m} \quad (3-9)$$

記号の説明 α :熱拡散率、 R :界面熱抵抗、 c :比熱、 τ :熱拡散時間、 d :試料の厚さ
サフィックスの意味 a 、 b は、それぞれ膜厚の異なるサンプルの値であることを示す。

次に目的とする任意界面の界面熱抵抗の算出式は、次のようになる。

$$R_{23} = \frac{\left(A \cdot \left(b_2 \sqrt{\tau_2} + b_3 \sqrt{\tau_3} + 2b_m \sqrt{\tau_m} \right) - b_2 b_m R_{12} \sqrt{\tau_2} \sqrt{\tau_m} - b_2 b_m R_{34} \sqrt{\tau_2} \sqrt{\tau_m} \right.}{\left(\frac{b_2 b_m \sqrt{\tau_2} \sqrt{\tau_3} \sqrt{\tau_m}}{b_3} + \frac{b_3 b_m \sqrt{\tau_2} \sqrt{\tau_3} \sqrt{\tau_m}}{b_2} + 2b_m \left(\frac{\tau_2}{2} + \frac{\tau_3}{2} + \frac{2\tau_m}{2} \right) \sqrt{\tau_m} \right.} \\ \left. - \left(\frac{b_m^2 \sqrt{\tau_2} \tau_m}{b_2} + \frac{b_m^2 \sqrt{\tau_3} \tau_m}{b_3} + b_3 \sqrt{\tau_3} \left(\frac{\tau_2}{2} + \frac{\tau_3}{6} + \tau_m \right) + b_2 \sqrt{\tau_2} \left(\frac{\tau_2}{6} + \frac{\tau_3}{2} + \tau_m \right) \right) \right) \\ \div \left(b_2 b_3 \sqrt{\tau_2} \sqrt{\tau_3} + b_2 b_m \sqrt{\tau_2} \sqrt{\tau_m} + b_3 b_m \sqrt{\tau_3} \sqrt{\tau_m} + b_m^2 \tau_m \right) \quad (3-10)$$

ここで、 A は面積拡散時間、 b_2 は 2 層目の熱浸透率、 b_3 は 3 層目の熱浸透率、 b_m はコート層である Mo 層目の熱浸透率、 τ_2 は 2 層目の熱拡散時間、 τ_3 は 3 層目の熱拡散時間、 τ_m はコート層である Mo 層目の熱拡散時間、 R_{12} はコート層である Mo と 2 層目の薄膜間の界面熱抵抗、 R_{34} は 3 層目の薄膜とコート層である Mo との間の界面熱抵抗である。

次に各解析に用いた物理量、パラメータ等を表 3-2、3-3 示す。

表 3-2 使用した熱物性値の抜粋 (Mo の熱物性値、使用パラメータ)

材料名	α [m ² /sec]	ρ [kg/m ³]	Cp [J/kg · K]	b [W · s ^{0.5} /m ² · K]	d [m]	τ [sec]
Mo	3.03×10 ⁻⁵	10200	248	1.39×10 ⁴	7×10 ⁻⁸	1.62×10 ⁻¹⁰

表 3-3 使用した熱物性値の抜粋 (各材料の比熱と密度)

材料名	ρ [kg/m ³]	Cp[J/kg · K]
GSTB	6150	209
ZnS+SiO ₂	3650	562.53
SiO ₂	2200	692.3
APC	10400	235
AlN	3050	1096.60

記号の説明 α :熱拡散率、b:熱浸透率、 ρ :密度、Cp:比熱、d:膜厚、 τ :熱拡散時間

GSTB は、GeSbTeBi、ZnS+SiO₂ (20mol.%)、APC は通称で Ag 合金の一つ。Ag₉₈Pd₁Cu₁ を用いた。

表 3-4 3 層試料のリスト

Mo でサンドイッチされた材料(測定材料)	膜厚[nm]
AlN	10、30、60、100
GSTB	10、30、60
SiO ₂	10、30、60
ZnS+SiO ₂	10、30、60
APC	60、100、160

3.2.4. 試料

試料は、1.1 mmt のガラス基板上に成膜されたものを用いた。前の節の測定方法で述べるように薄膜の熱物性値を測定するためには 3 層試料、所望の界面の界面熱抵抗を求めるサンプルは 4 層構造の積層薄膜からなる。すなわち、ガラス基板状に Mo を 70 nm 積層し、3 層試料によりナノ・レベルの薄膜の熱物値、Mo との界面熱抵抗が測定された目的の材料を 2 種類順次積層し、更にその上に Mo を 70 nm 積層して作成される。図 3-3 (a) ~ (c) に 1 層、3 層、4 層の各構造を有する試料を測定するときの概念図を示す。このようにして 3 段階のフェーズの実験を行い、薄膜の熱物性および界面熱抵抗を求めた。表 3-4、表 3-5 に

作成した試料の構成を示す。

表 3-5 4 層サンプルのリストとそれらの構成

No.	サンプルの膜構成	サンプル ID (略号)	備考
1	Mo / GSTB 20nm / ZS 20nm / Mo	G20Z20	GSTB と ZS の界面熱抵抗
2	Mo / GSTB 20nm / ZS 30nm / Mo	G20Z30	GSTB と ZS の界面熱抵抗
3	Mo / ZS 20nm / SiO ₂ 20nm / Mo	Z20S20	ZS と SiO ₂ の界面熱抵抗
4	Mo / ZS 20nm / SiO ₂ 30nm / Mo	Z20S30	ZS と SiO ₂ の界面熱抵抗
5	Mo / ZS 20nm / APC 20nm / Mo	Z20P20	ZS と APC の界面熱抵抗
6	Mo / ZS 20nm / APC 30nm / Mo	Z30P30	ZS と APC の界面熱抵抗
7	Mo / SiO ₂ 20nm / AlN 20nm / Mo	S20A20	SiO ₂ と AlN の界面熱抵抗
8	Mo / SiO ₂ 20nm / AlN 30nm / Mo	S20A30	SiO ₂ と AlN の界面熱抵抗
9	Mo / ZS 20nm / AlN 20nm / Mo	Z20A20	ZS と AlN の界面熱抵抗
10	Mo / ZS 20nm / AlN 30nm / Mo	Z20A30	ZS と AlN の界面熱抵抗

※Mo は、いずれも 70 nm、GSTB : GeSbTeBi、ZS : ZnS+SiO₂ (20 mol%)、APC : AgPdCu

Mo と APC は、DC スパッタ法により、他の材料は全て RF スパッタ法により形成した。相変化膜である GSTB は通常は as depo. の状態でアモルファス状態を示す。詳細は付録に記すが、今回は Mo 上であったため、ほぼ結晶化していると推定される。各材料間の界面熱抵抗を測定するサンプルとして各組み合わせについて上記のように 2 種類のサンプルを用意した。なお、測定試料の膜厚は、できるだけ実際の使用状態に近いものが望ましいが、測定データの SN 比や測定可能レンジなどにより上記のように決定された。

3.3. 結果および考察

3.3.1. 薄膜の熱物性

次に各薄膜の熱物性値の測定結果について述べる。表 3-6 の (a) ~ (e) までに三層サンプルの結果を列挙する。測定方法の節で述べたように、目的とする材料の熱物性値とその材料と Mo との界面熱抵抗を分離するために、2 種類の膜厚のサンプルを解析する必要がある。表では、その一組のサンプルを、略号として次のように記す。例えば、AlN の 10 nm と 30 nm のサンプルを用いた場合、AlN (10:30)、GSTB の 30 nm と 60 nm のサンプルを用いた場合は、GSTB (30:60) などと記す。d1、d2 はいずれもサンプルの膜厚を指す。図 3-4 ~ 3-8 に表 3-6 に示した平均膜厚と熱拡散率、Mo との界面熱抵抗の結果を図示した。

表 3-6 3 層試料の測定結果整理

(a) AlN

AlN	膜組み合わせ		平均 膜厚 [nm]	α [m ² /sec]	R [m ² · K/W]	λ [W/m · K]	b [W · s ^{0.5} /m ² · K]
	d1 [nm]	d2 [nm]					
10:30	10	30	20	1.21×10 ⁻⁶	4.88×10 ⁻⁹	4.1	3685
10:60	10	60	35	1.59×10 ⁻⁶	5.18×10 ⁻⁹	5.3	4219
10:100	10	100	55	1.80×10 ⁻⁶	5.29×10 ⁻⁹	6.0	4483
30:60	30	60	45	1.96×10 ⁻⁶	6.33×10 ⁻⁹	6.5	4677
30:100	30	100	65	2.02×10 ⁻⁶	6.41×10 ⁻⁹	6.8	4758
60:100	60	100	80	2.07×10 ⁻⁶	6.61×10 ⁻⁹	6.9	4813

(b) GeSbTeBi

GSTB	膜組み合わせ		平均 膜厚 [nm]	α [m ² /sec]	R [m ² · K/W]	λ [W/m · K]	b [W · s ^{0.5} /m ² · K]
	d1 [nm]	d2 [nm]					
10:30	10	30	20	4.51×10 ⁻⁶	2.27×10 ⁻⁸	5.8	2730
10:60	10	60	35	6.04×10 ⁻⁶	2.29×10 ⁻⁸	7.8	3160
30:60	30	60	45	7.75×10 ⁻⁶	2.38×10 ⁻⁸	10.0	3578

(c) SiO₂

SiO ₂	組み合わせ		平均 膜厚 [nm]	α [m ² /sec]	R [m ² · K/W]	λ [W/m · K]	b [W · s ^{0.5} /m ² · K]
	d1 [nm]	d2 [nm]					
10:30	10	30	20	1.46×10 ⁻⁶	7.07×10 ⁻⁹	2.2	1838
10:60	10	60	35	1.50×10 ⁻⁶	7.13×10 ⁻⁹	2.3	1864
30:60	30	60	45	1.53×10 ⁻⁶	7.39×10 ⁻⁹	2.3	1882

(d) ZnS+SiO₂

ZS	組み合わせ		平均 膜厚 [nm]	α [m ² /sec]	R [m ² · K/W]	λ [W/m · K]	b [W · s ^{0.5} /m ² · K]
	d1 [nm]	d2 [nm]					
10:30	10	30	20	1.18×10 ⁻⁶	1.34×10 ⁻⁸	2.4	2226
10:60	10	60	35	1.01×10 ⁻⁶	1.31×10 ⁻⁸	2.1	2065
30:60	30	60	45	9.30×10 ⁻⁷	1.18×10 ⁻⁸	1.9	1980

(e) APC

APC	組み合わせ		平均 膜厚 [nm]	α [m ² /sec]	R [m ² · K/W]	λ [W/m · K]	b [W · s ^{0.5} /m ² · K]
	d1 [nm]	d2 [nm]					
60:100	60	100	80	6.80×10 ⁻⁶	4.24×10 ⁻¹⁰	16.6	6372
60:160	60	160	110	1.33×10 ⁻⁵	1.36×10 ⁻⁹	32.4	8903
100:160	100	160	130	2.89×10 ⁻⁵	3.03×10 ⁻⁹	70.7	13146

記号の説明 α :熱拡散率、R:界面熱抵抗、 λ :熱伝導率、d:試料の厚さ

これらの図および表から分かるように各サンプルと Mo との界面熱抵抗は、ほぼサンプルの膜厚に依存しない。各サンプルの熱拡散率は、膜厚によって影響されるものとそうでないものがあることが分かった。相変化膜である GSTB と Ag 合金の例である APC の熱拡散率は比較的膜厚に大きく依存している部類に入ると考えられる。付録に記したが、サンプルと Mo との界面熱抵抗を考慮しないとサンプルの熱拡散率は低く見積もられる。このことから正確な熱物性値を算出するためには、界面熱抵抗を考慮した解析が必要であることが分かる。

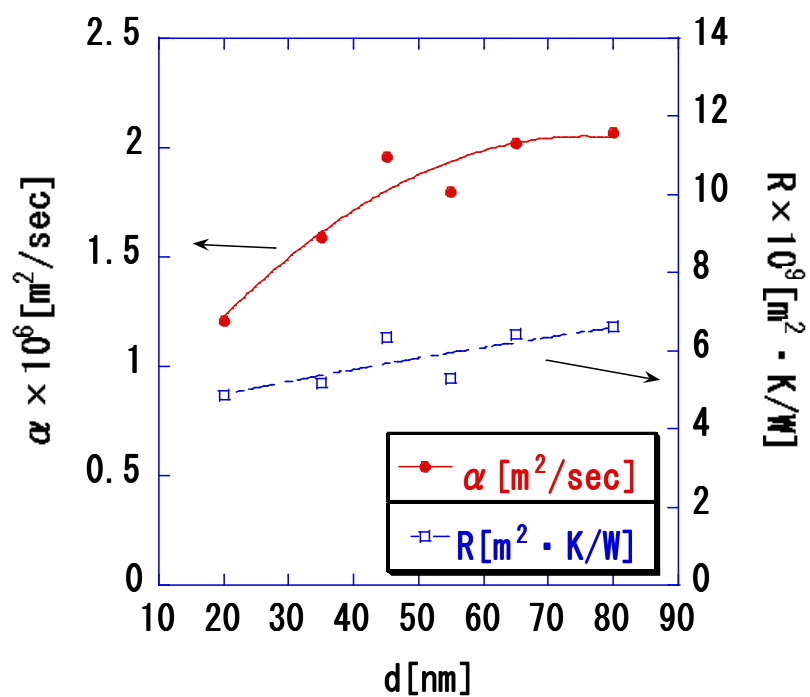


図 3-4 AlN 薄膜の熱拡散率と AlN と Mo との界面熱抵抗

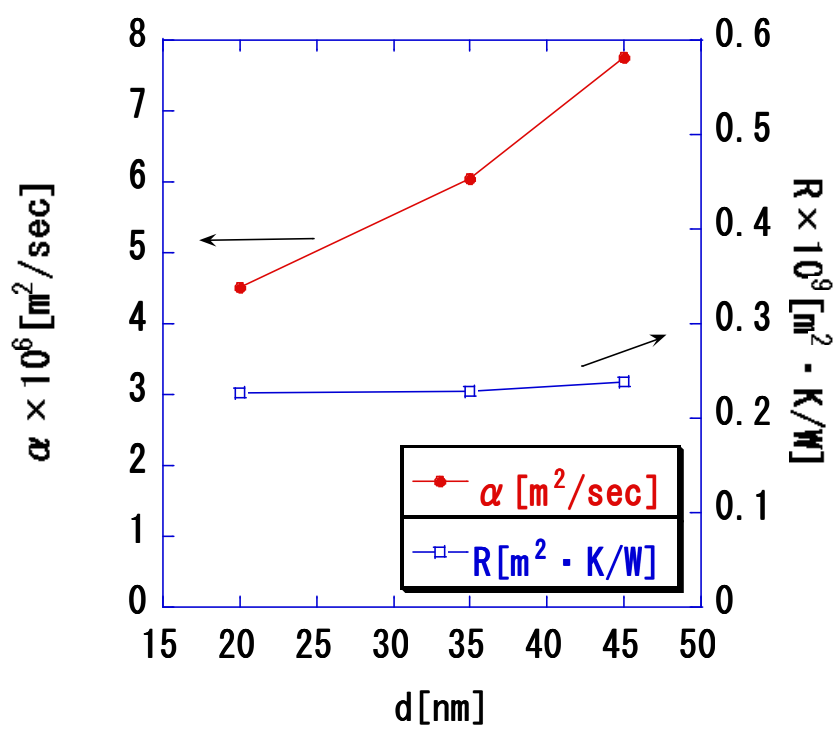


図 3-5 GSTB 薄膜の熱拡散率と GSTB と Mo との界面熱抵抗

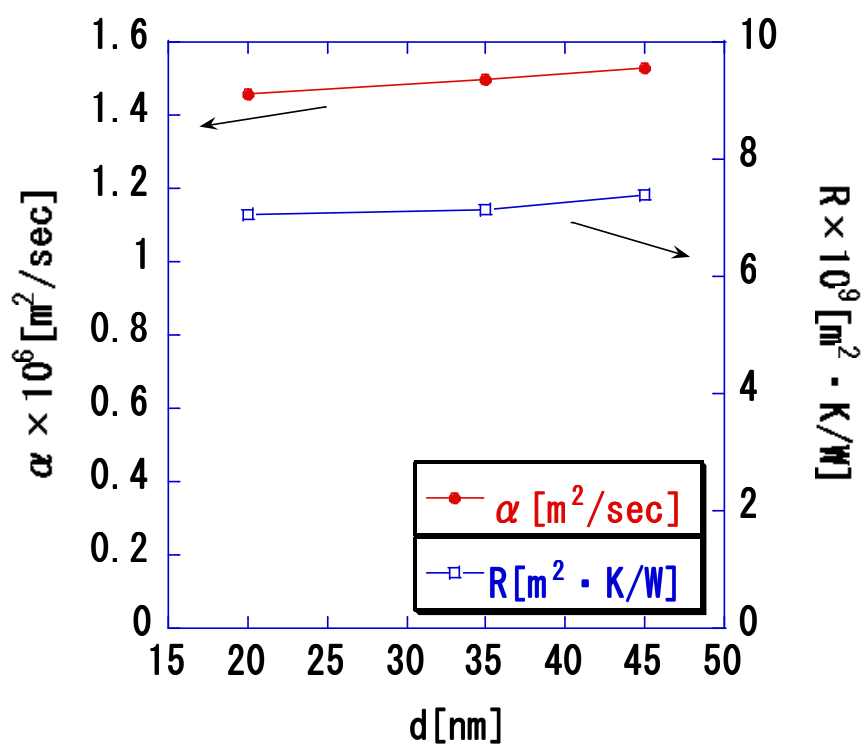


図 3-6 SiO₂ 薄膜の熱拡散率と SiO₂ と Mo との界面熱抵抗

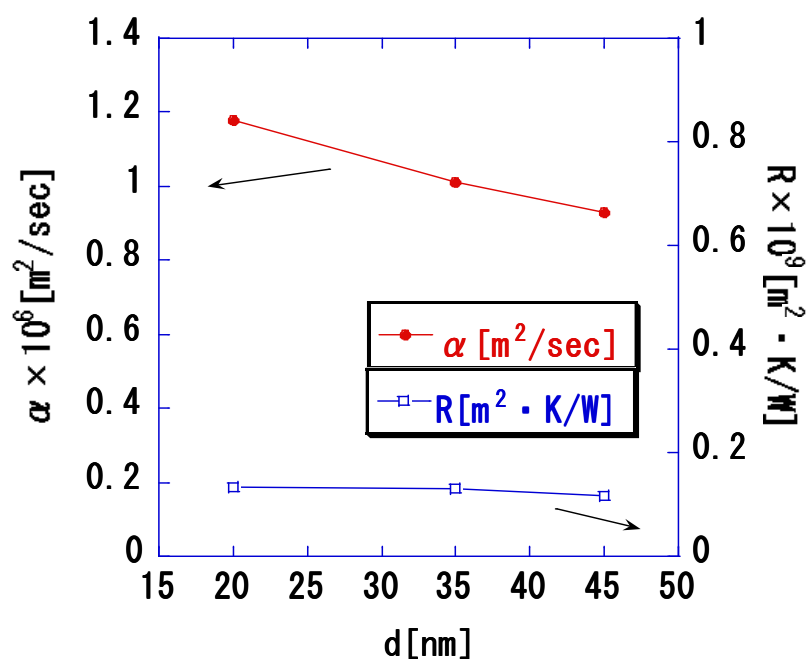


図 3-7 ZS 薄膜の熱拡散率と ZS と Mo との界面熱抵抗

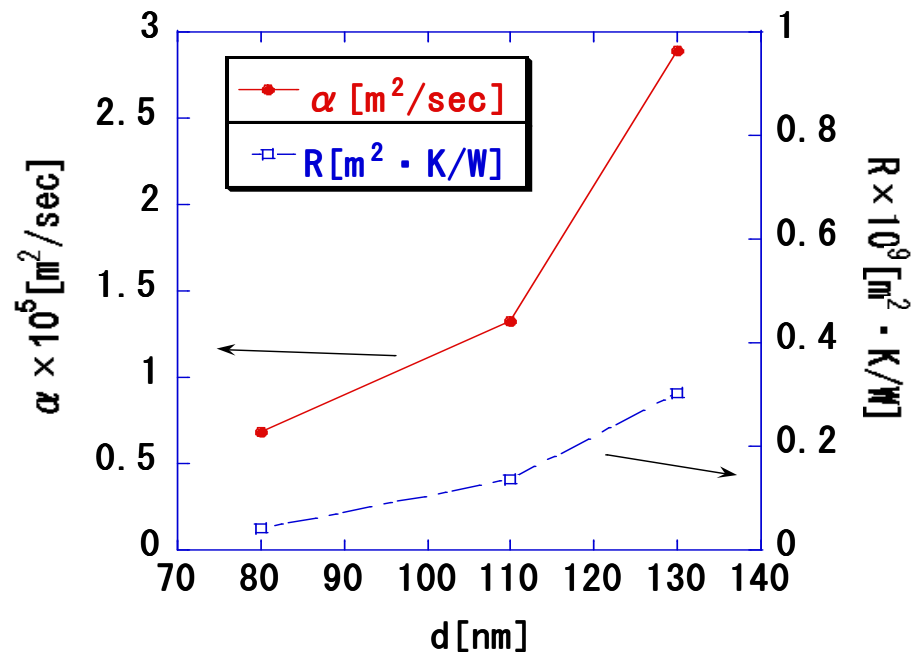


図 3-8 APC 薄膜の熱拡散率と APC と Mo との界面熱抵抗

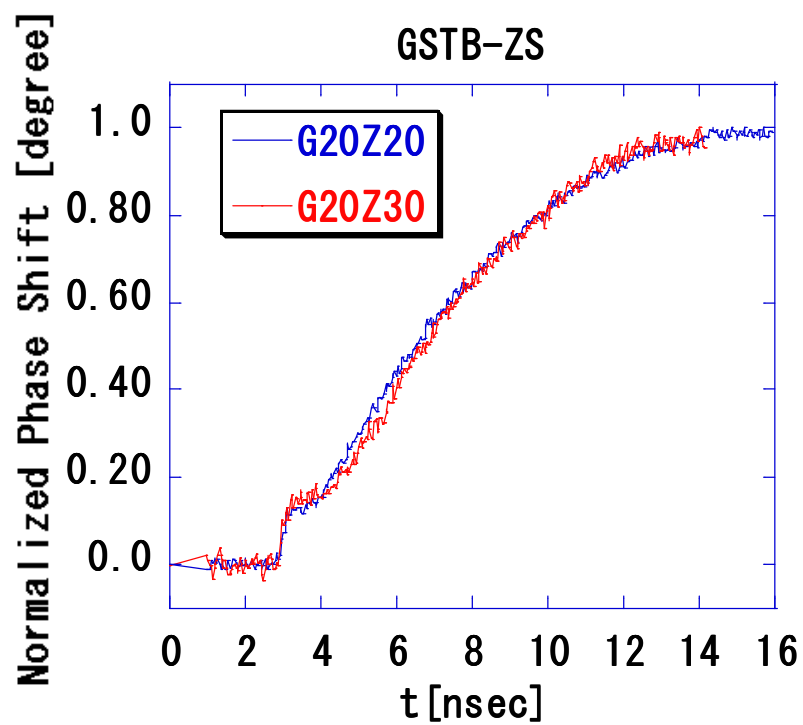


図 3-9 (a) GSTB-ZS サンプル規格化データ

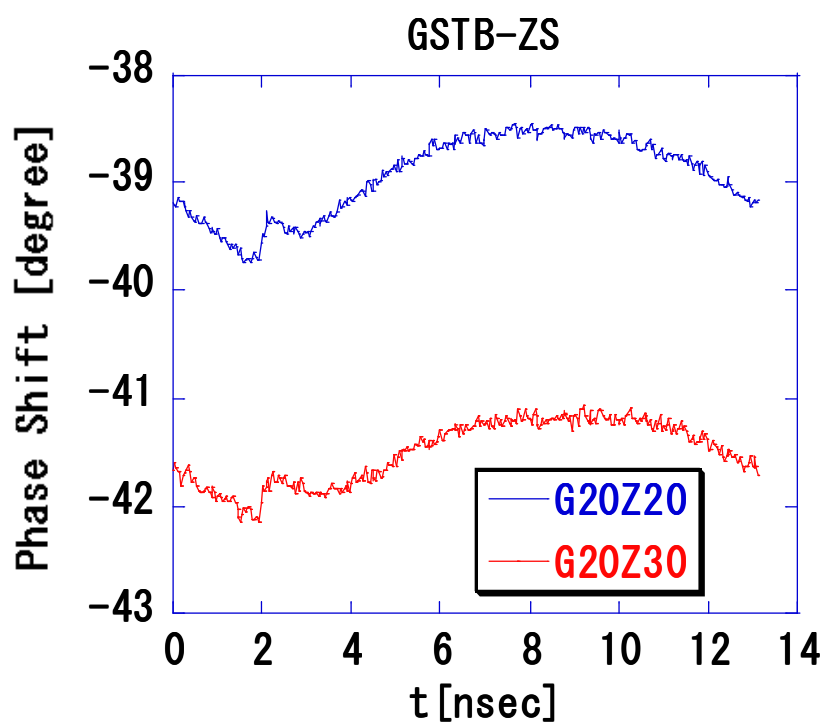


図 3-9 (b) GSTB-ZS サンプル生データ

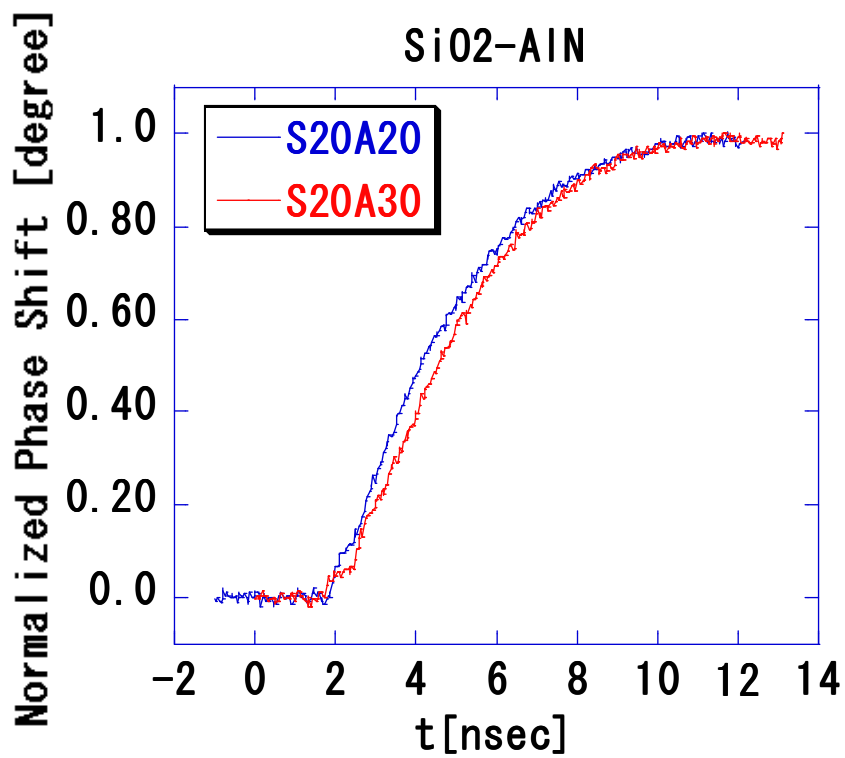


図 3-10 (a) SiO₂-AlN サンプル規格化データ

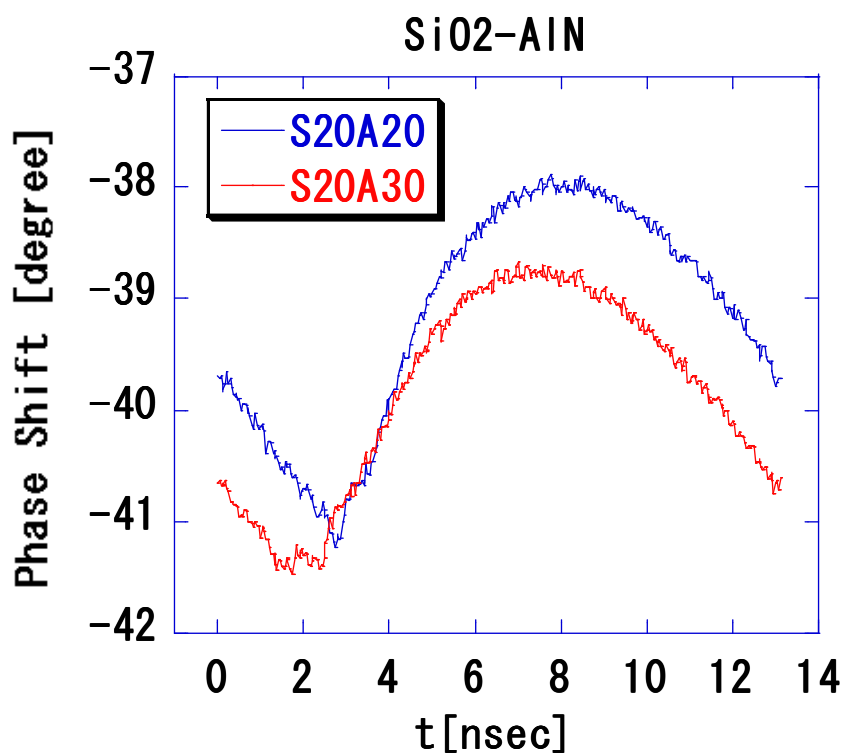


図 3-10 (b) SiO₂-AlN サンプル生データ

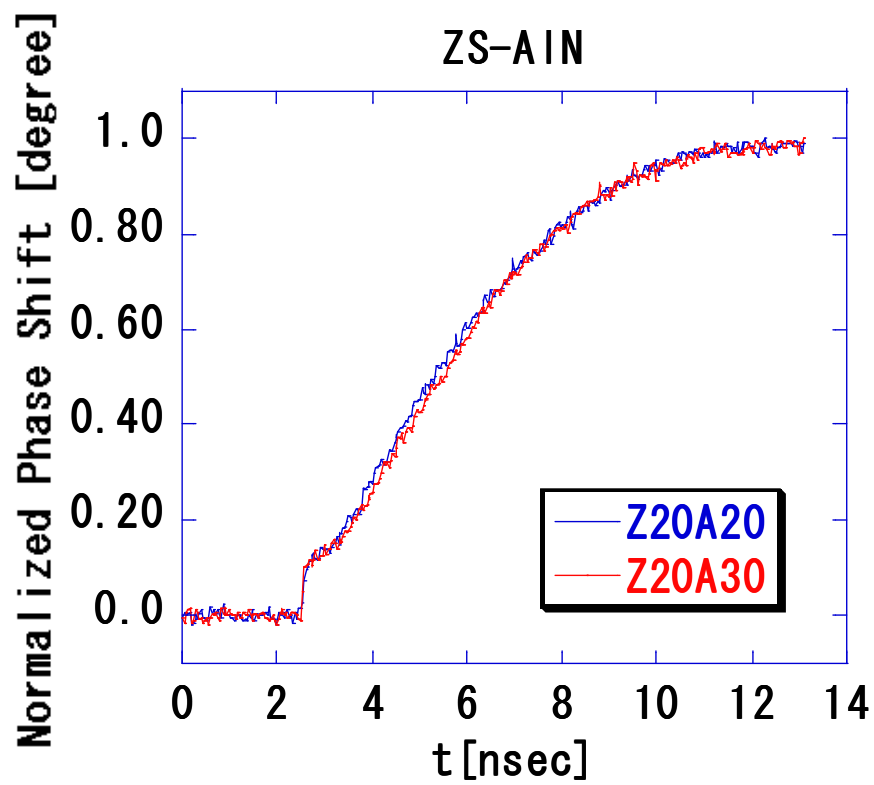


図 3-11 (a) ZS-AIN サンプル規格化データ

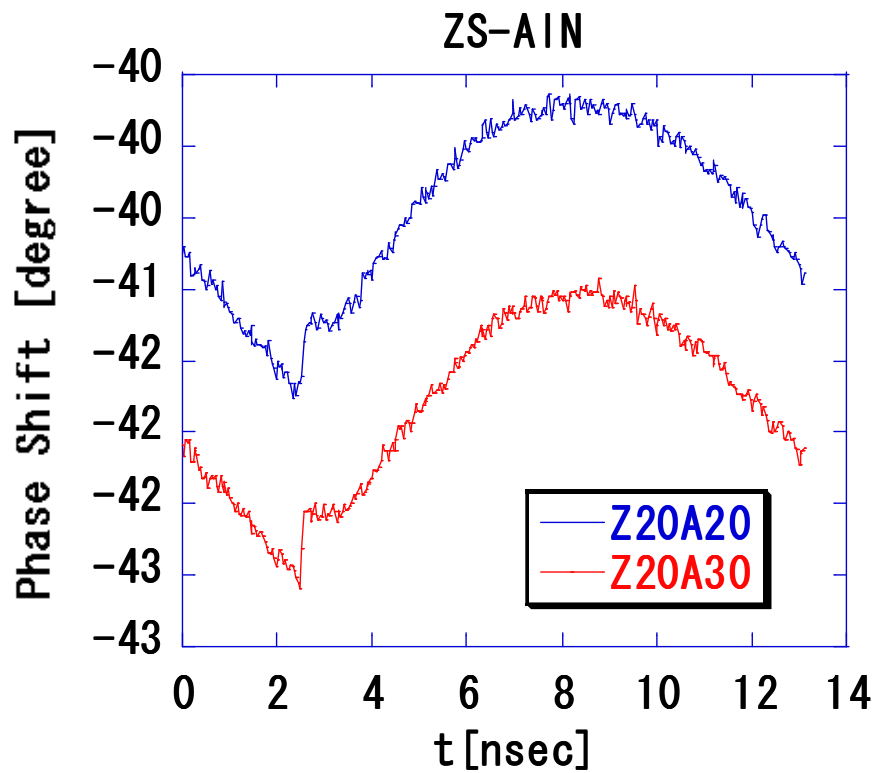


図 3-11 (b) ZS-AIN サンプル生データ

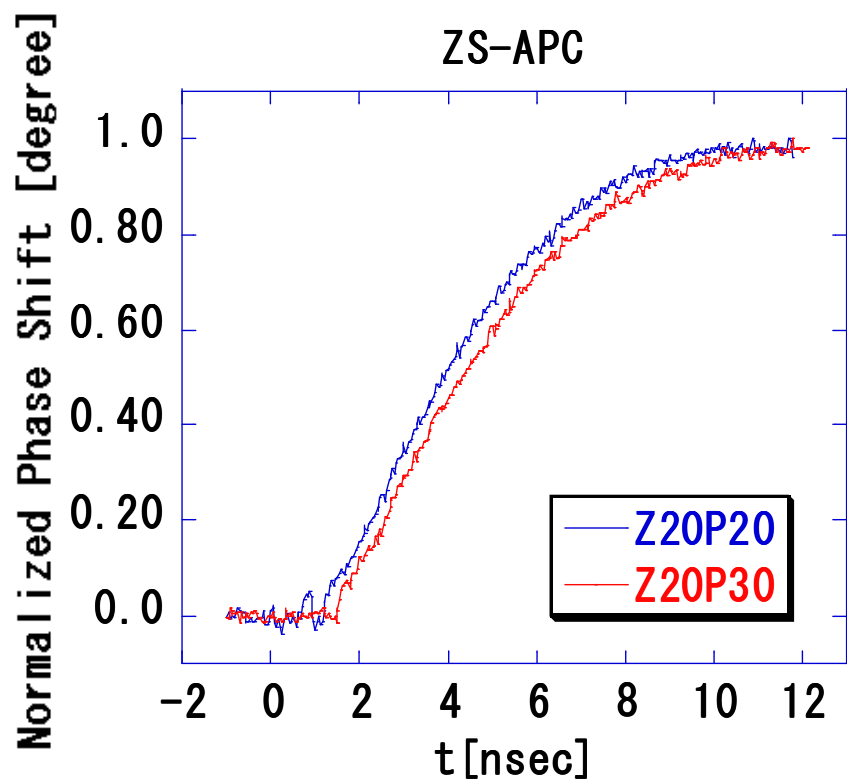


図 3-12 (a) ZS-APC サンプル規格化データ

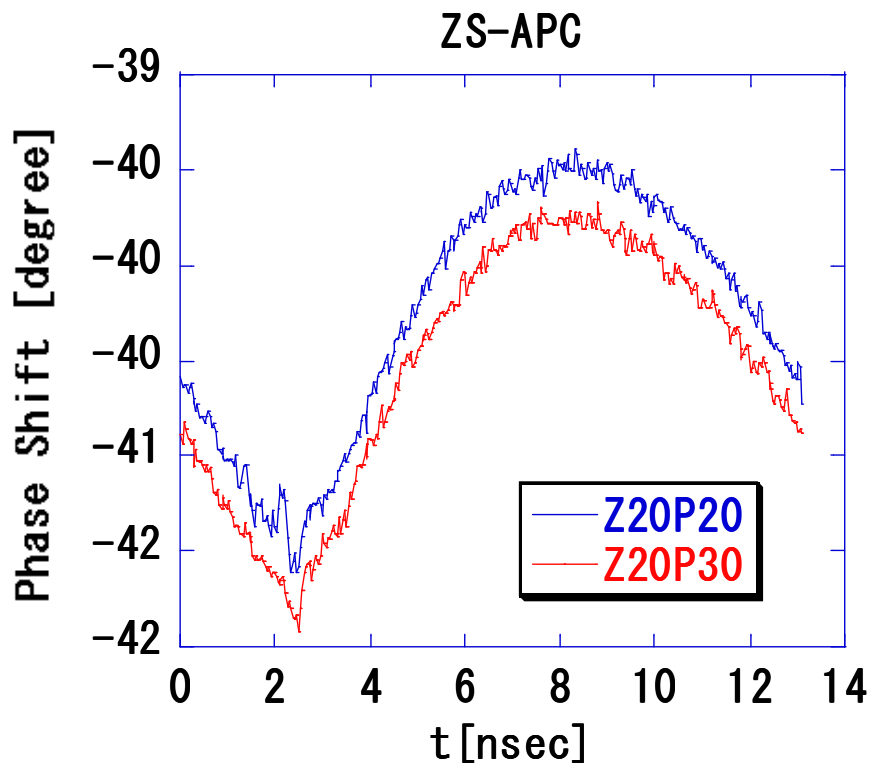


図 3-12 (b) ZS-APC サンプル生データ

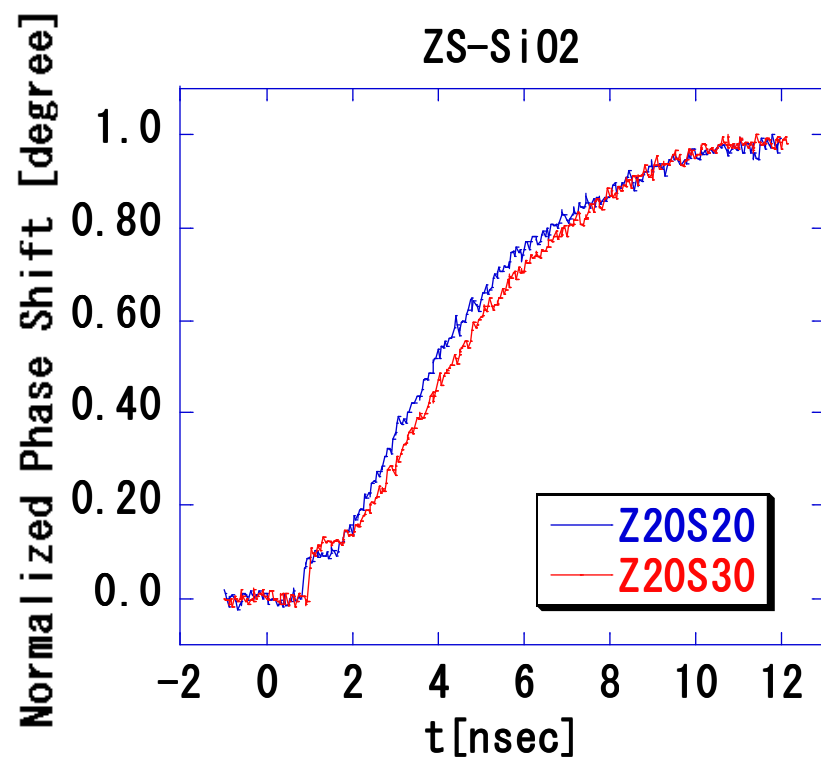


図 3-13 (a) ZS-SiO₂ サンプル規格化データ

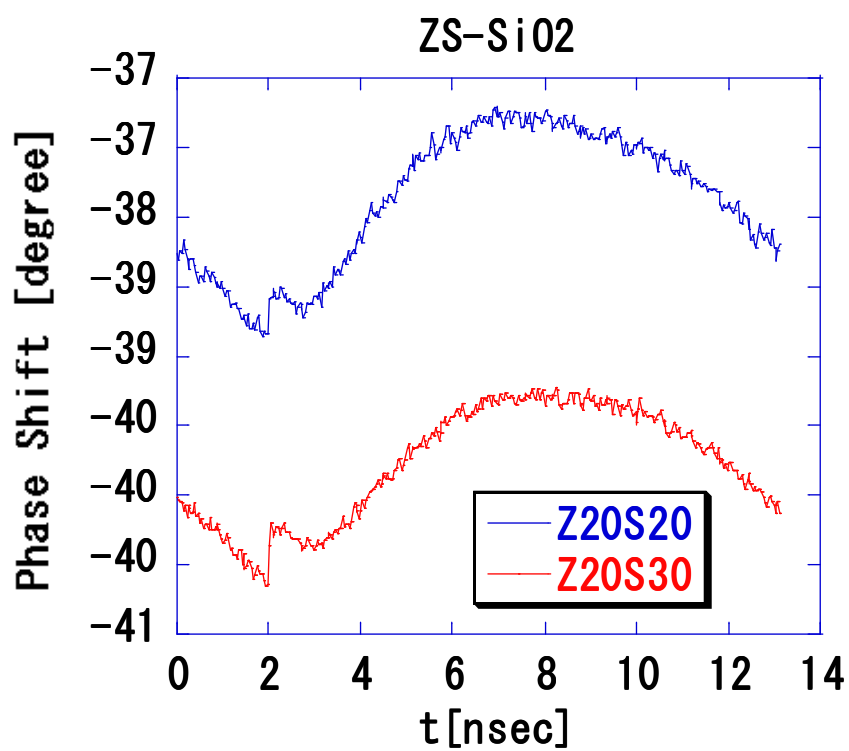


図 3-13 (b) ZS-SiO₂ サンプル生データ

3.3.2. 界面熱抵抗

次に各材料間の界面熱抵抗の評価について述べる。図 3-9～図 3-13 に各試料の温度応答曲線を、また表 3-7 にこれらの温度応答曲線を解析することにより求めた各材料界面の界面熱抵抗 R_{23} の結果と直接の測定値である熱拡散時間 A と共に示す。

表 3-7 各材料界面の界面熱抵抗の測定結果

No.	サンプル ID	$A[\text{nsec}]$	$R_{23} \times 10^8 [\text{m}^2 \cdot \text{K/W}]$
1	G20Z20	7.056	4.35
2	G20Z30	7.232	3.79
3	Z20S20	4.475	2.52
4	Z20S30	4.705	2.31
5	Z20P20	4.357	3.01
6	Z30P30	4.815	3.08
7	S20A20	4.667	2.83
8	S20A30	4.973	2.61
9	Z20A20	5.700	3.38
10	Z20A30	5.798	2.91

ここで、前節の 3.3.1. の三層構造試料の節で述べたように薄膜の熱拡散率は膜厚に依存する。用意したサンプルの膜厚の分解能を考えると膜厚と熱拡散率等の熱物性値を完全に 1 対 1 に対応されることが出来ていない。そのため、本測定では各 3 層試料の解析において、一番本測定に近い膜厚を用いて算出した値を用いて上記の界面熱抵抗を算出した。3 層試料の測定から、熱拡散率 α と Mo との界面熱抵抗、ここでは R_{12} 、または R_{34} を同時に求めるためには、少なくとも 2 種類の膜厚サンプルについての測定が必要である。表 3-7 の解析では、3 層試料測定時のサンプルの膜厚が 10 nm と 30 nm の結果を用いた。

この表において同じ材料の組み合わせで膜厚の異なる組み合わせを比較すると、それぞれの界面熱抵抗は、膜厚の異なる 2 つの測定の間で、わずかであるが差があるように見える。ただし、媒体の熱解析を行う上で、この程度の差であればほとんど影響しないオーダーである。また、この界面熱抵抗を求めるプロセスが、これまで説明してきた通り、比較的複雑な解析の結果、得られる値であることを考慮する測定精度的にも差は無いと判断するのが妥当と考えられる。次に材料間の比較を行うため、各材料の組み合わせの結果の平均を取って整理する。これらの結果を表 3-8 および図 3-14 に示す。

表 3-8 各材料間（測定界面）の界面熱抵抗まとめ

測定界面	A 平均値[nsec]	R ₂₃ 平均値×10 ⁸ [m ² ・K/W]
GSTB-ZS	7.144	4.07
ZS-SiO ₂	4.590	2.41
SiO ₂ -AlN	4.820	2.72
ZS-AlN	5.750	3.15
ZS-APC	4.586	3.05

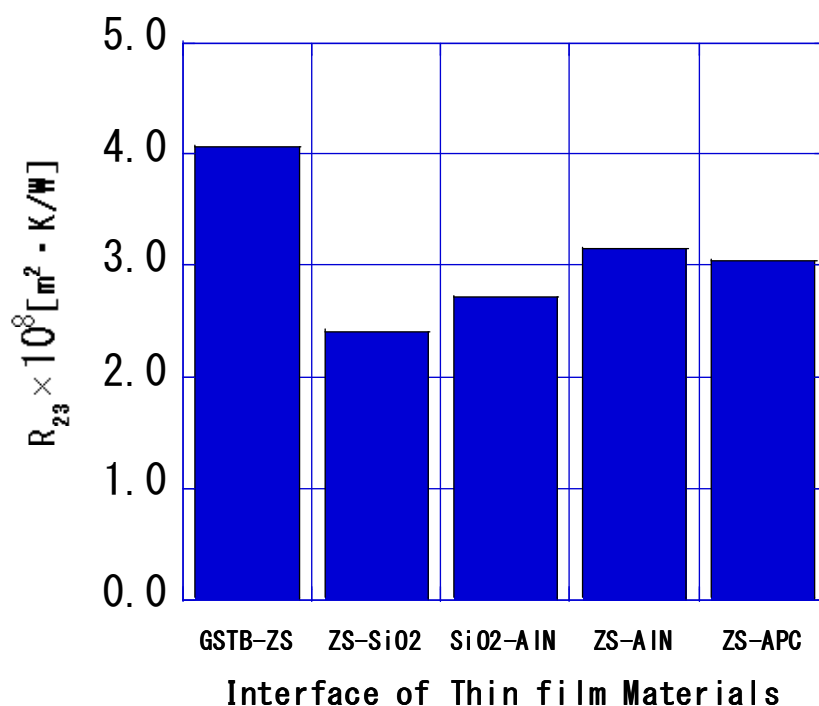


図 3-14 各材料間（測定界面）の平均界面熱抵抗のまとめ

上記の表および図から分かるように記録膜である GSTB と保護膜である ZS との界面熱抵抗は、他の ZS と SiO₂、SiO₂ と AlN、ZS と AlN、ZS と APC と比較してやや大きいことが分かる。ZS と AlN、ZS と APC の間の界面熱抵抗が続いて大きく、次が SiO₂ と AlN、今回の試料の中では ZS と SiO₂ の組み合わせが最も小さかった。ZS と SiO₂ の組み合わせが最も小さかった理由は、ZS が ZnS と SiO₂ 混合物からなるため、界面の乱れが小さかったのではないかと想像される。最も小さい界面熱抵抗を示した ZS と SiO₂ と最も大きな値を示した GSTB と ZS の界面熱抵抗の間には、約 2 倍弱の差があった。この影響は大きく、

媒体の熱解析に影響を与える可能性がある。GSTB と ZS の界面熱抵抗と ZS と AlN、ZS と APC の間の界面熱抵抗との差は $\sim 1 \times 10^{-8} [\text{m}^2 \cdot \text{K/W}]$ 程度はあるので、材料間の界面熱抵抗の差は、明確に測定できているものと期待される。

3.3.3. 界面熱抵抗解析時に用いる物性値の影響

前節の 3.3.2 では、所望のサンプル間の熱抵抗の導出において、3 層試料の測定結果からサンプルの膜厚が 10 nm と 30 nm の組み合わせの結果を用いた。この節ではこの組み合わせがそもそも適当であったのか、もしくは用いる組み合わせでどの程度の影響があるのかを確認する。そのために 3 層試料の測定で比較的厚いサンプルについて行った場合のデータを用いて算出した結果と比較する。表 3-8 の結果を表 3-9 の (i) に、3 層試料の測定で比較的厚いサンプルのデータを用いて算出した結果を表 3-9 の (ii) にそれぞれ示して比較する。なお、用いた熱物性値等の出展を示すために材料名の横に括弧して使用した膜厚を示した。すなわち、ZS (10:30) とは、3 層試料のうち、ZnS+SiO₂ が 10 nm のものと ZnS+SiO₂ が 30 nm のものから求めた熱拡散率 α および Mo と ZnS+SiO₂ の間の界面熱抵抗 R を用いたことを示す。ここで、3 層試料の研究で比較的厚いサンプルとは、例えば GSTB (30:60) など GeSbTeBi が 30 nm のものと GeSbTeBi が 60 nm のものから導き出された熱拡散率 α および GeSbTeBi と Mo との界面熱抵抗 R を用いたことを意味する。

表 3-9 使用データの比較

(i)			(ii)		
材料 2	材料 3	$R_{23} \times 10^8$ [$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$]	材料 2	材料 3	$R_{23} \times 10^8$ [$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$]
GSTB (10:30)	ZS (10:30)	4.35	GSTB (30:60)	ZS (10:60)	4.36
GSTB (10:30)	ZS (10:30)	3.79	GSTB (30:60)	ZS (10:60)	3.77
ZS (10:30)	SiO ₂ (10:30)	2.52	ZS (10:60)	SiO ₂ (30:60)	2.47
ZS (10:30)	SiO ₂ (10:30)	2.31	ZS (10:60)	SiO ₂ (30:60)	2.27
ZS (10:30)	APC (60:160)	3.01	ZS (10:60)	APC (100:160)	2.76
ZS (10:30)	APC (60:160)	3.08	ZS (10:60)	APC (100:160)	2.85
ZS (10:30)	AlN (10:30)	2.83	ZS (10:60)	AlN (60:100)	2.75
ZS (10:30)	AlN (10:30)	2.61	ZS (10:60)	AlN (60:100)	2.59
ZS (10:30)	AlN (10:30)	3.38	ZS (10:60)	AlN (60:100)	3.26
ZS (10:30)	AlN (10:30)	2.91	ZS (10:60)	AlN (60:100)	2.85

3 層試料の測定では、何点かの膜厚に組み合わせの結果を比較すると界面熱抵抗はほぼ同じであり、精度良く測定できていることが期待できた。上記の表 3 の比較から分かるように (i)

と (ii) を比較しても若干の差はあるものの一致していると言って良いほどの差しかなかった。本測定で求める界面熱抵抗は使用する熱拡散率には鈍感であり、各界面熱抵抗に大きく依存していることが分かる。また、3 層試料の段階から界面熱抵抗は、再現良く求められていることから、本測定の任意薄膜間の界面熱抵抗も良い再現性を示しているものと期待される。

3.4. まとめ

本研究では、相変化型の光記録媒体に用いられている薄膜の熱物性およびその薄膜間の界面熱抵抗を測定することを目的とした。その結果、任意薄膜間の界面熱抵抗の測定に成功し、または材料間の界面熱抵抗の差は、明確に測定できた。記録膜である GSTB と ZS との界面熱抵抗は、他の界面と比較してやや大きいことが分かった。これらの結果を熱解析にフィードバックできれば、解析精度の向上や現象のより正確な把握することができると期待できる。

第 3 章の参考文献

- 3-1) 例えば、T. Ohta, K. Inoue, M. Uchida, K. Yoshioka, T. Akiyama, S. Furukawa, K. Nagata and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989)Supplement, p123,
S. Tatsuta, M. Hirono, N. Oomachi, S. Ashida, K. Yusu and H. Kobori, Jpn. J. Appl. Phys., 42 (2003) p.832.
- 3-2) 例えば、キッテル著、” (第 6 版) 固体物理学の基礎”、丸善(1988)。
- 3-3) 例えば、N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, High Temperatures High Pressures, **29** (1997) p.59,
- 3-4) N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, Thermal conductivities, **24**(1997) p.289.
- 3-5) N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, Jpn. J. Appl. Phys., **38**(1999) p.L1268.
- 3-6) N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, High Temperatures High Pressures, **34**(2002) p.19.
- 3-7) N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, Meas. Sci. Technol., **12**(2001) p.2064.
- 3-8) K. Ichihara, K. Todor, T. Nakai, S. Tatsuta, S. Ashida, N. Taketoshi, T. Baba, K. Yusu, Proceedings of First International Symposium on Standard Materials and Metrology, for Nanotechnology, pp.42-47, (2005/1).
- 3-9) T. Nakai, S. Ashida, K. Todor, K. Yusu, K. Ichihara, S. Tatsuta, N. Taketoshi and T. Baba, Tech. Dig. Optical Data Storage (ODS), WD5 (2004).
- 3-10) T. Nakai, S. Ashida, K. Todor, K. Yusu, K. Ichihara, S. Tatsuta, N. Taketoshi and T. Baba, Proc. of SPIE **Vol.5380** (2004) p.464.
- 3-11) 例えば、機械工学会編、”熱物性値測定法”、養賢堂(1991)。

第 4 章 相変化型光記録媒体の熱解析・熱設計と媒体の高密度化

4.1. 緒言

この章では、前章で明らかとなった薄膜の熱物性値がバルクのそれと異なること、薄膜と薄膜の間の界面熱抵抗が媒体の熱解析や熱設計に与える影響について検討する。特に界面熱抵抗の影響が大きい、この影響を考慮した媒体の熱設計を行うことにより、媒体を更に高密度化をすることができるのか検討した。薄膜の熱物性値の影響は界面熱抵抗の影響と比較するとやや目立たないが、現象を正確に予測するためには重要になる。

具体的な検討は、界面熱抵抗の有無によって、媒体中の熱の伝わり方やその結果としての温度分布等がどのように影響を受けるのかどうかを比較、解析した。その結果、界面熱抵抗を考慮する必要があることが明らかとなった。それならば、従来行ってきた媒体の熱解析によって示されていた予測が、界面熱抵抗の影響がある場合も妥当なのかを吟味する必要がある。例えば、限界や制約と思っていた条件が実は限界ではないとか、逆に安全に見積もり過ぎていて、物理的に難しい状況で検討していることも考えられる。そこで、改めて片面二層媒体の熱解析を行い、36 GB より更に高密度化を狙えないのかどうかを検討することとした。これらの検討の結果、更なる高密度化の可能性が示唆された。そこで、片面二層 40 GB の容量媒体を試作し、ディスク特性を評価した。結果は良好であり、我々の構成の片面二層媒体において 40 GB の容量が可能であることを示すことができた。

4.2. 媒体の熱設計における界面熱抵抗の影響

界面熱抵抗を考慮した媒体の熱解析には、一般的な熱解析でも良く用いられている 3 次元の有限要素法 (Finite Element Method : FEM) を用いた。解析ツールには、汎用の FEM ソフトである ANSYS (ANSYS Inc.) を使用した。媒体の熱設計における界面熱抵抗の影響を見る例としては、第 2 章で検討した単層媒体について実施した。界面熱抵抗が存在するということは光記録媒体の場合、膜の積層方向に界面が多く存在するため、この部分の熱抵抗が大幅に増すことを示唆している。その結果、界面熱抵抗を考慮した場合とそうでない場合とでは、熱の伝わり方に差異があるはずである。その結果として媒体内の温度分布、変化などは、界面熱抵抗を考慮した場合とそうでない場合とではそれぞれ異なる予想をするに相違ない。第 1 章に記したように相変化型の光記録媒体では、データを媒体に記録する場合は、相変化記録膜の微小な部分にレーザー光を照射し、その部分を融点 T_m 以上にまで加熱し、急冷することによって、アモルファス・マークを形成させる。このレーザーの照射によって発生して熱は、媒体内の積層膜の上下やトラックに沿った方向、そして隣接トラックの方向 (ディスクの半径方向) へと広がる。媒体を高密度化したいのであれば、界面熱抵抗を考慮した場合、この熱は隣接トラックに広がり易いのか、それとも逆に抑制されるのかが一つのポイントになる。これにより媒体の熱設計の指針や媒体を構成する積層

膜の設計が大きく異なる可能性があった。高密度媒体化を狙う場合には、トラック間のクロス・イレース (XE) が重要となる。よって、界面熱抵抗の有無によって隣接トラックの温度がどのように影響を受けるのかを確認する。具体的な解析としては、界面熱抵抗が無い従来の解析と界面熱抵抗がある解析を比較した。

4.2.1. 解析モデルおよび解析条件

解析モデルは、図 4-1 に示すように記録するトラックとそれに隣接するトラックを切り出してモデル化した。系の対称性から記録するトラックは、中心から半分のみを、隣接トラックも半径方向の半分のみをモデル化した。実際のモデル外観図の例を図 4-2 に示す。解析に用いた媒体の膜構成は、記録特性が最も良かった AlN を用いる構成とした。⁴⁻¹⁾ 表 4-1 にこの媒体の膜構成を、表 4-2 に解析条件をそれぞれ示す。各材料の熱物性値等は第 3 章で得た値を用いている。なお、我々が用いた解析ツール、ANSYS では、材料の界面に熱抵抗を設定できる仕様になっている。この機能が無いツールを用いる場合には、界面に 0.1 nm 程度の極薄の仮想的な材料を設定して、界面熱抵抗に相当する非常に小さい熱伝導率を与えて解析することもできる。事前に両者を比較したが、界面熱抵抗を仮想的な材料として設定する方法は、媒体構造をモデル化する場合には作成されるメッシュのアスペクト比が大き過ぎるため、計算精度に懸念があった。得られた結果から判断すると両方とも十分に実用的であった。

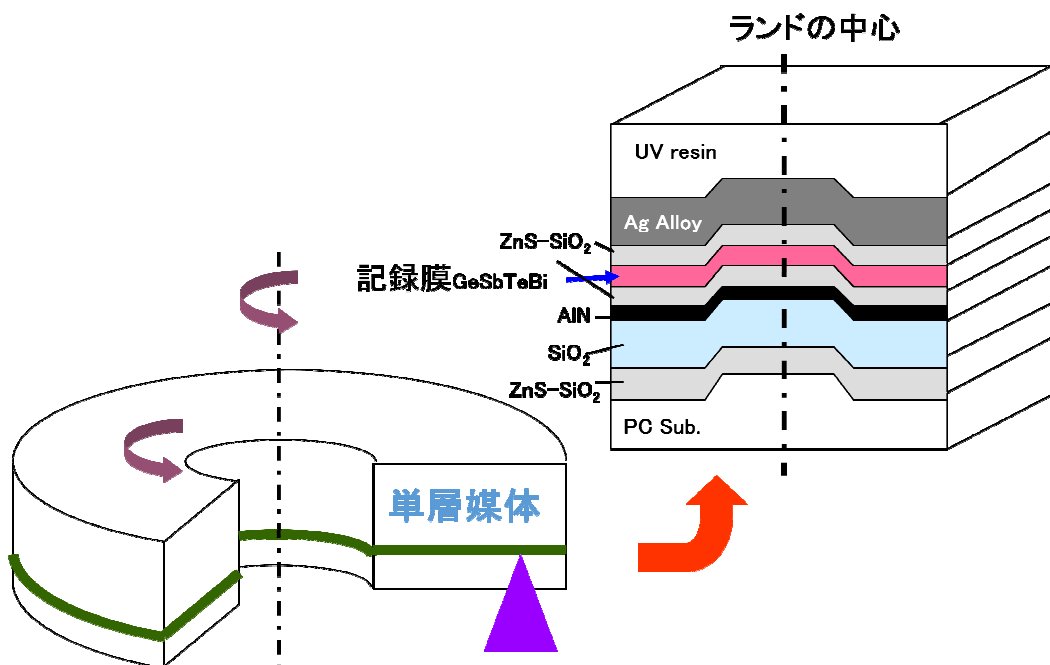


図 4-1 熱解析に用いた書き換え型の単層媒体構造の概念図

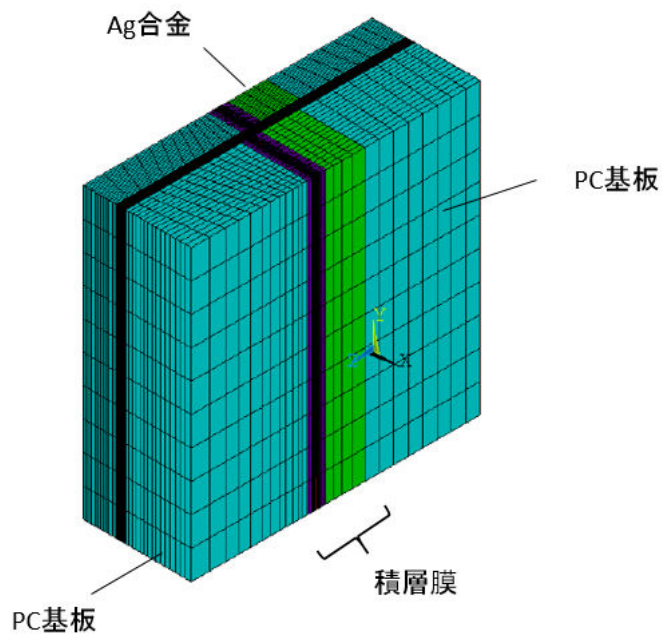


図 4-2 実際の熱解析モデルの外観（単層媒体）

表 4-1 熱解析に用いた媒体の膜構成（単層媒体）

積層材料	膜厚[nm]
ZS (光入射側)	30
SiO ₂	50
AlN	20
ZS	20
GSTB	15
ZS	25
ANC	100

記号の説明

ZS : ZnS+SiO₂ (20mol.%)、GSTB : Ge_{30.8}Sb₁₃Te₅₄Bi₂、ANC : AgNd_{0.8}Cu_{0.9}

この検討では、特に記録する信号の長さの影響は大きくないはずなので、効率的に検討を進めるために最短記録パルスとなる 2T マークを記録する場合を想定した。この場合のレーザーの照射パターン（ライト・ストラテジーと呼ぶ）は、図 4-3 に示すようなパターンになる。媒体中の記録膜には、このパターンと同様な発熱パターンを与えて解析を行った。発熱分布は、レーザーの光の強度分布と同様にガウシアンを仮定した。このような解析を

実施するためには、当然ながら時間に依存した解析が必要なため、非定常の熱解析を行った。

表 4-2 解析条件

解析方法	3次元の有限要素法 (FEM)、 非定常熱解析
レーザースポットと その照射による発熱分布	ガウシアン
ライトパワー P_w とパルス幅	$P_w = 5.1 \text{ mW}$, パルス幅= 9.26 ns
ディスクの線速	5.6 m/s (ディスクの回転速度)
初期および境界の温度	25 °C
トラック・ピッチ (TP)	0.34 μm
媒体	単層媒体
トラック	Land, Groove
グルーブ深さ	50 nm
マークの長さ	2T (最短マーク)

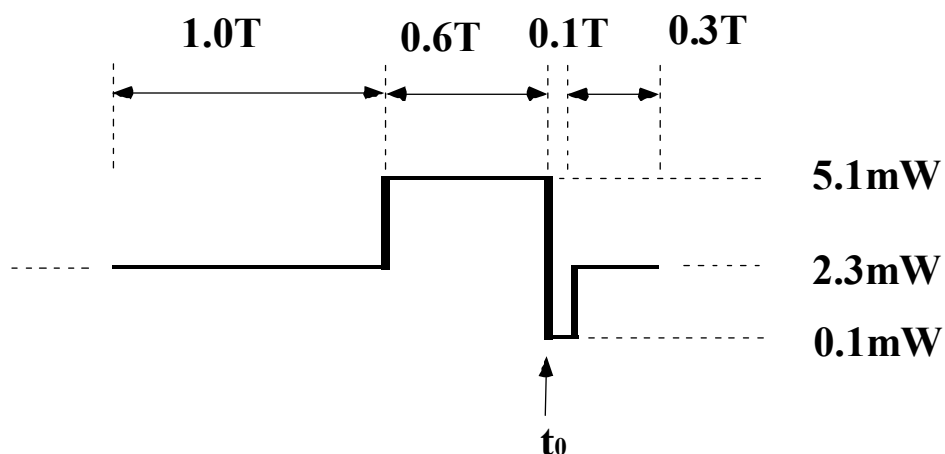


図 4-3 2T 信号記録時のライト・ストラテジー (レーザーパルス波形)

4.2.2. 解析結果 (界面熱抵抗の影響) および考察

図 4-5 に界面熱抵抗を考慮した場合とそうでない場合の解析結果を示す。これらの図は、0.6T のライト・パルス照射を終わった直後の時刻、今回の計算の場合は 24.7 nsec において、温度が最大となる部分を含む媒体断面の温度分布の比較図を図 4-6 である。これらの図から分かるように従来の界面熱抵抗を考慮しない場合には、相変化記録膜で発生した熱が膜の積層方向に比較連続的に伝わっていた。記録膜の直上の保護膜である $\text{ZnS}+\text{SiO}_2$ は、記録膜に次ぐ温度上昇を示した。これらの結果からは、一様では無いものの上下左右に熱が伝わっている印象を受ける。一方、界面熱抵抗を考慮した場合には、上下の界面に

熱の抵抗があるため、相変化記録膜で発生した熱は多くが未だ記録膜内に止まり、まだ膜の積層方向に伝わっている量は比較的少ない。界面熱抵抗がない場合と比較すると僅かながら記録膜の面内方向へ熱が広がっていた。これは記録膜の直上の保護膜のその上に AlN 膜があるが、その影響と考えられる。すなわち、AlN は他の誘電体と比較するとより熱を伝え易い。また、AlN の部分の温度分布が比較的面に広がっていることが見て取れる。相変化記録膜 (GSTB) と ZnS+SiO₂、ZnS+SiO₂ と AlN の界面熱抵抗は比較的大きいが、それを乗り越えて AlN に伝わった熱は AlN の部分で比較的面に広がっていると解釈できる。その理由の一つに AlN の膜厚が 20 nm と厚いも作用していると推察する。これらのことから AlN 膜の影響により、熱が膜の面内に広がり易い状況になっており、その影響が記録膜の温度分布へとフィードバックされていると推察される。詳細については、述べないが Low-to-High の信号極性を有する媒体は、High-to-Low の信号極性を有する媒体と比較して、クロス・イレース (Cross Erase : EX) が小さいという特徴がある。そのため、AlN を用いた場合の方が、熱が少し広がり、その結果としてアモルファス・マークが大きく形成されるなどして、書き込み特性が向上しているのではないかと想像する。

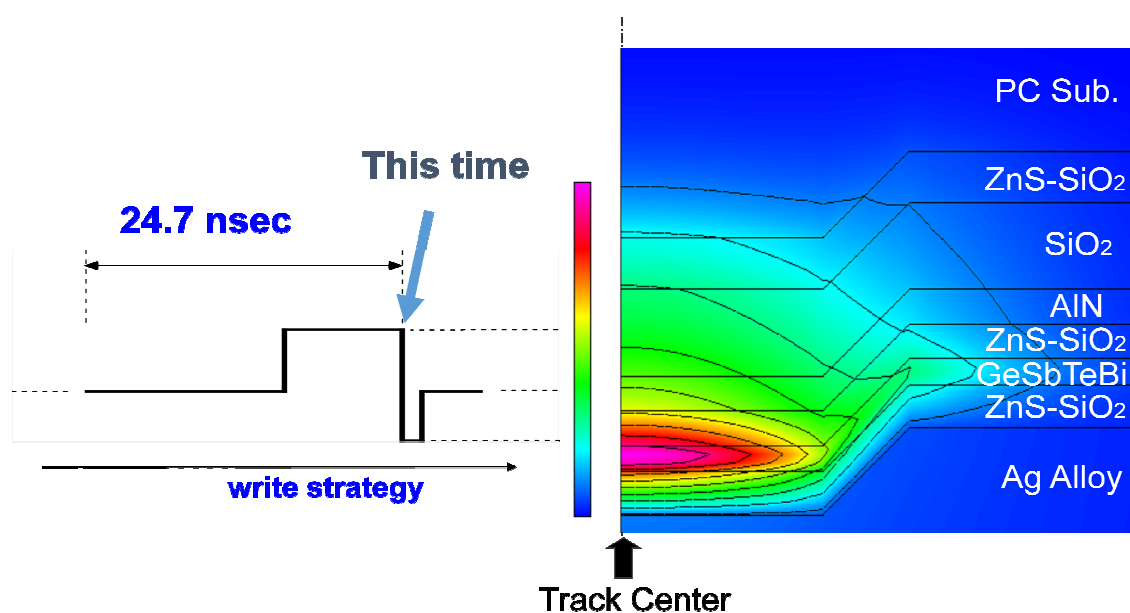


図 4-4 単層媒体の解析結果 (界面熱抵抗無し)

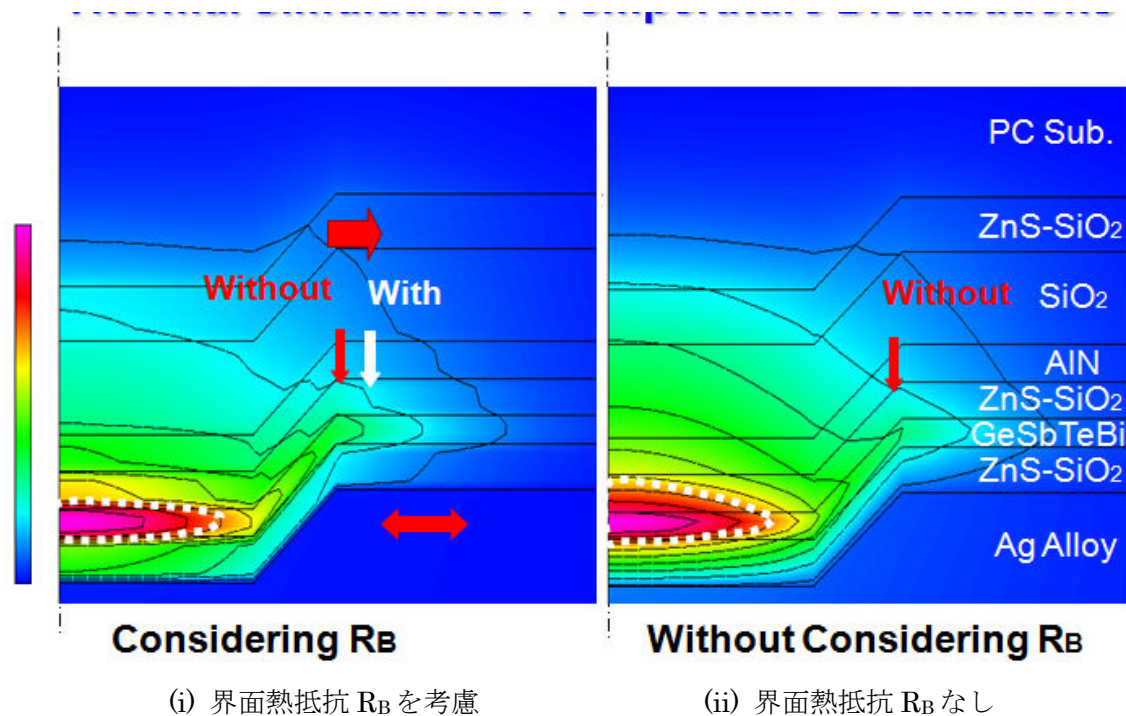
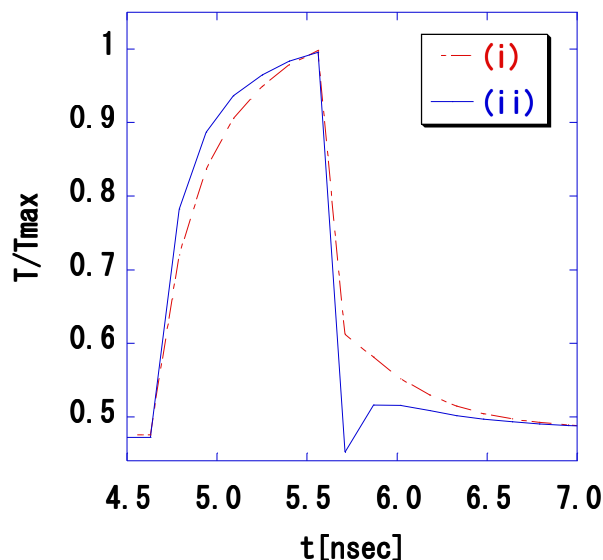


図 4-4 界面熱抵抗の効果の確認

図 4-5 は、媒体中の最高温度到達部分の温度の時間応答をプロットした図である。この図から分かるように、界面熱抵抗が無い場合は、最高到達温度に達した後、発熱パルスに対応して急激に温度が下がるが、下がり切る前に温度降下が少し緩やかになり、一定値に漸近する。一方、界面熱抵抗がある場合には、発熱パルスに対応して急激に温度が下がり、そのまま一定値になる。これは界面熱抵抗がある場合には、界面で熱がブロックされているため、比較的遠くまで熱が伝わっていない。そのため、比較的小さな領域での温度変化が支配的になるため比熱などの影響が小さいためと推察される。よって、界面熱抵抗の有無は、媒体の熱設計のみならず、光ディスク・ドライブの動作に直接関係するライト・ストレーテジーの設計にも影響を与えることを示唆している。

このように界面熱抵抗を考慮する場合とそうでない場合では、予想される媒体の温度分布や温度応答が異なることが分かった。そのため、界面熱抵抗を考慮した解析結果を用いれば、より精度の高い予測ができると期待される。



(i) 界面熱抵抗 R_B を考慮、(ii) 界面熱抵抗 R_B なし

図 4-6 最高温度到達部分の温度応答

4.3. クロスイレース評価による媒体の高密度化の検討

4.2.の検討の結果、媒体の熱解析において界面熱抵抗を考慮する場合と、それを考慮しない場合では、やはり熱の伝わり方、広がり方が異なることが明らかとなった。それならば、従来の解析結果とは、例えば隣接トラックの温度上昇度合いが異なると予想される。単層媒体の場合は、界面熱抵抗がある方がデータを記録するためにレーザー光を照射したトラックで発生した熱は界面熱抵抗が無い場合より隣接トラックに広がるという結果であった。この結果は今までのイメージよりも隣接トラックに熱が広がっている可能性を示唆している。片面二層媒体でも同様になるならば、片面二層媒体でも今までの想定より隣接トラックに熱が広がっている恐れがある。そうであるならば、これ以上 XE を抑えることは難しく、更なる高密度化は難しいと考えるほかない。

一方、4.2.でも考察している通り単層媒体において、界面熱抵抗がある場合の方が、隣接トラックに熱が広がり易くなっている理由は、AlN という比較的熱が伝わり易い材料を記録膜近傍に挿入しているからと解釈している。片面二層媒体では、AlN は用いず、また記録膜とは界面層材料（1.4.でも記したが、記録膜の結晶化を促進する機能を有する誘電体層の総称で、膜厚は僅か 0.5 nm～2 nm 程度で用いられることが多い）として酸化物系の比較的熱が伝わり難い材料が接している。加えて界面の数も更に増えるため、単層媒体の結果のようにはならないのではと淡い期待を持った。そこで、片面二層媒体に対して界面熱抵抗を考慮した熱解析を改めて行ってみようと思決心した。

単層 20 GB の媒体のトラック・ピッチ (TP) は $0.34 \mu\text{m}$ 、片面二層 36 GB の媒体の TP は $0.36 \mu\text{m}$ である。よって、この検討では TP が、 $0.35 \mu\text{m}$ 以下の可能性を示すことできれば、XE 的に片面二層媒体を 36 GB より高密度化できる可能性を示すことになる。そこで、TP を系統的に可変させモデルを作成し、解析を行うこととした。もちろん、TP を小さくできるかどうかは、色々な要因が関係するので、今回の熱解析の結果だけで判断できる訳ではない。ただ、もし熱的に可能性が示唆されれば、更に高密度化を狙った検討を行う大きなモチベーションになる。ここでは、TP を可変させた時の XE の状況を熱解析で予測することによって、TP を更に小さくする余地があるのかどうかを検討することとした。

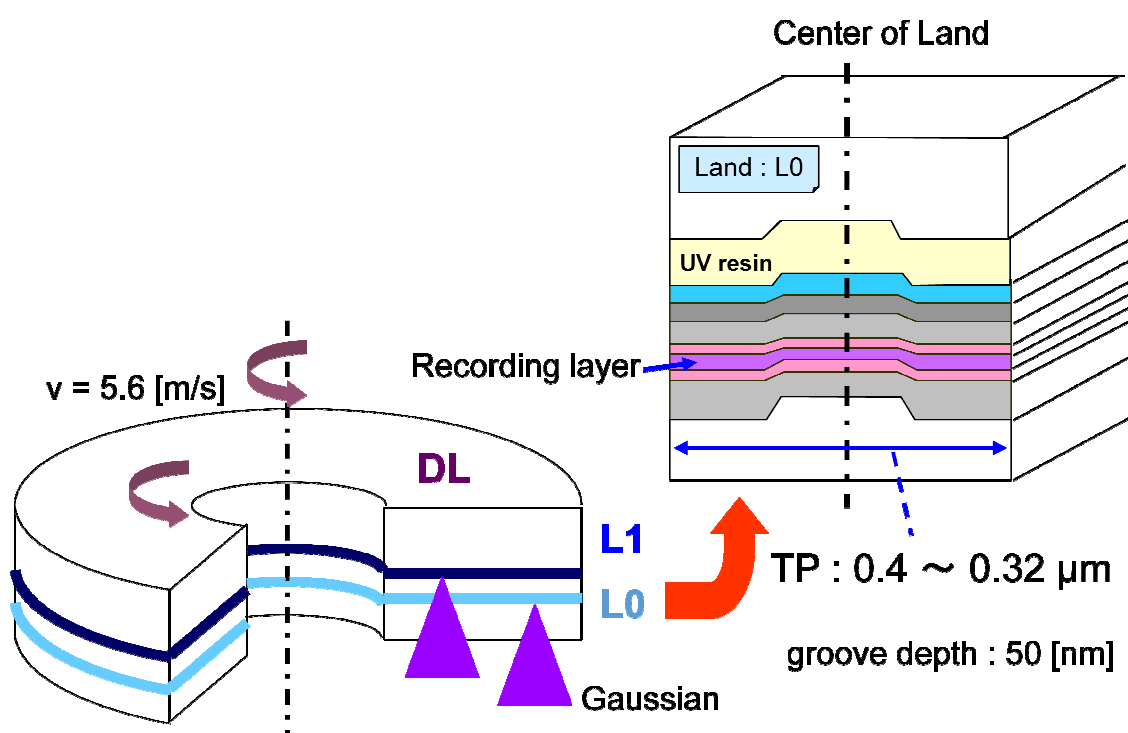


図 4-7 熱解析に用いた書き換え型の片面二層媒体構造の概念図

4.3.1. 解析モデルおよび解析条件

具体的には、TP を広めの $0.4 \mu\text{m}$ から $0.32 \mu\text{m}$ まで可変させた解析モデルを、L0 および L1 それぞれの媒体について作成し、解析を行った。解析は、全て界面熱抵抗を考慮したモデルを行った。解析モデルは、単層媒体の時と同様に図 4-7 に示すように系の対称性を考慮して記録するトラックとそれに隣接するトラックを切り出してモデル化した。それぞれのトラックの半径方向の半分づつが、モデル化された。表 4-3 にこの媒体の膜構成を、表 4-4 に解析条件をそれぞれ示す。また、解析で想定した媒体に記録する信号は、短い信号および長い信号の例として、それぞれ 3T、9T の信号を記録した場合を解析した。この場

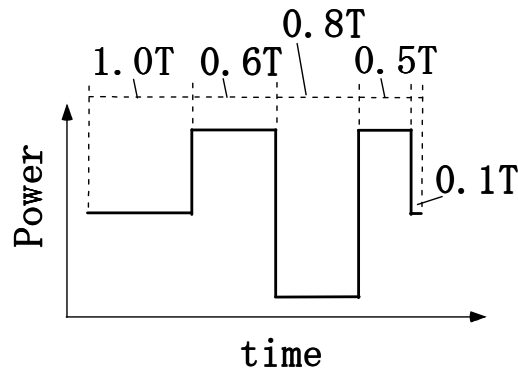
合のライト・ストラテジーは、図 4-8 のようになる。熱的観点からは、比較的長いパルス
を照射する 9T 信号を想定した場合は、熱が広がり易いので厳しい条件となる。

表 4-3 熱解析に用いた媒体の膜構成（片面二層媒体）

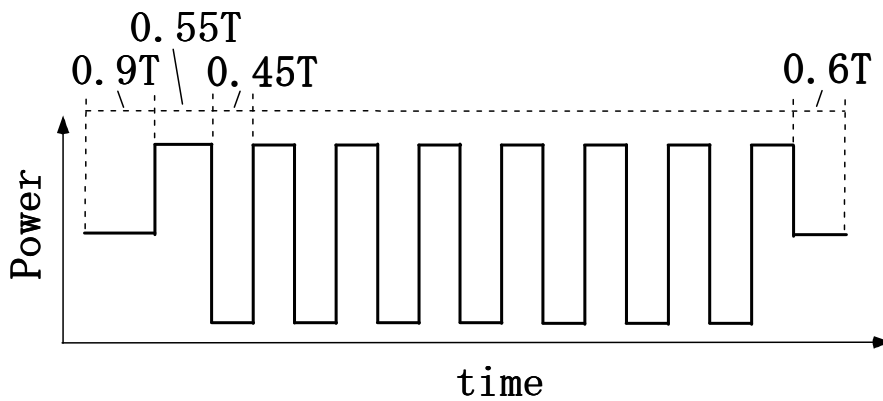
積層材料(L0)	膜厚[nm]	積層材料 (L1)	膜厚[nm]
ZS (光入射側)	37	ZS (光入射側)	60
HfO ₂ 系	2	HfO ₂ 系	2
GSTB	9	GSTB	10
HfO ₂ 系	2	HfO ₂ 系	2
ZS	17	ZS	17
ANC	10	ANC	100
ZS	23	---	---

表 4-4 解析条件

解析方法	3次元の有限要素法 (FEM)、 非定常熱解析
レーザースポットとその照射 による発熱分布	ガウシアン
ディスクの線速	5.6 m/s (ディスクの回転速度)
初期および境界の温度	25 °C
トラック・ピッチ (TP)	0.4, 0.36, 0.34, 0.32 μm
媒体	L0 および L1
トラック	ランドおよびグルーブ
グルーブ深さ	50 nm
マークの長さ	3T (短いマーク), 9T (長いマーク)



(a) 短いマーク (3T)



(b) 長いマーク (9T)

図 4-8 片面二層媒体の熱解析に用いたライト・ストラテジー

4.3.2. 解析結果 (隣接トラックへの影響) および考察

図 4-9 は、各モデルにおいて隣接トラック上の最も記録トラックよりの位置、すなわち隣接トラックの端 (以下、単に隣接トラックと呼ぶ) の最高到達温度を各 TP ごとにプロットした図である。データを記録するトラックへの記録時に隣接トラックの温度が、記録膜の結晶化温度以上になっていなければ、データを記録するトラックへのレーザーの照射によって隣接トラックに記録されているアモルファス・マークが結晶化することはほぼ無い、すなわち XE も無いと期待できる。これらの図から分かるように L0、L1 の各ランド、グループ共に TP が $0.34 \mu\text{m}$ までは隣接トラックの最高到達温度が、 180°C 以下を保持していた。すなわち、少なくとも記録膜の結晶化温度 T_{cry} が 180°C 以上のものを用いれば、EX の観点からは、TP が $0.34 \mu\text{m}$ の媒体の成り立つ可能性があることを示唆していると言える。次の節で述べるように記録膜の T_{cry} は 180°C 程度であれば、記録膜の組成および添加元素にいくつか選択肢があり、よって調整可能レベルと考えられる。よって、材料的な観

点からも見通しが良い結果であったと言える。なお、従来の検討では、現在用いている TP が $0.36 \mu\text{m}$ でも厳しいのではという予想であったが、界面熱抵抗を考慮したことだけでなく、薄膜の熱物性値をより正確な測定値を用いたことも寄与したのでは考える。

また、更に TP をつめた $0.32 \mu\text{m}$ の場合、L0 はランドのトラックにおいて 9T 信号のみ、L1 は逆にグループの 9T 信号以外は隣接トラックの最高到達温度が、 180°C を超えてしまった。例えば、 190°C 以上の相変化膜はあるので、TP $0.34 \mu\text{m}$ までと同様に可能性はあると言える。ただし、 T_{cry} は 190°C と僅か 10°C の上昇であるが、記録膜の組成および添加元素の選択肢が限られてしまう。それでもライト・ストラテジーを工夫する等の検討を行うことによって可能性を示せるかも知れない。ただし、現時点ではその見通しは良いとまでは言えないと考える。だからと言って TP $0.32 \mu\text{m}$ が否定された訳ではないが、いずれ

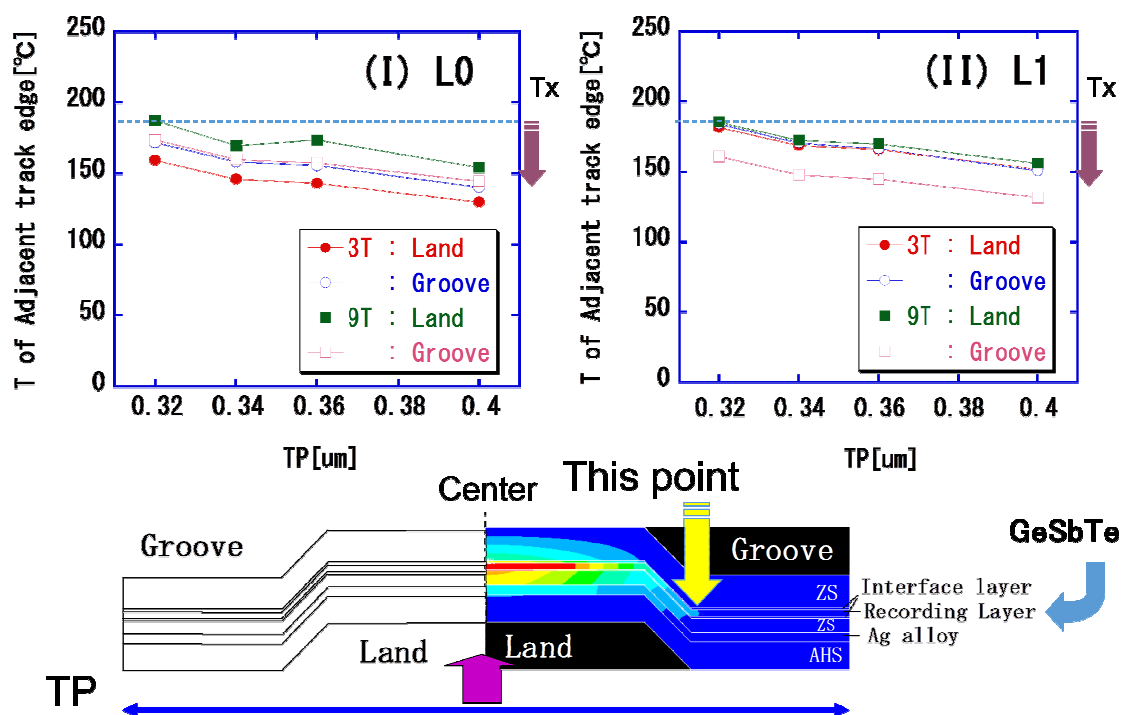


図 4-9 片面二層媒体の解析結果（隣接トラックの温度上昇予測）

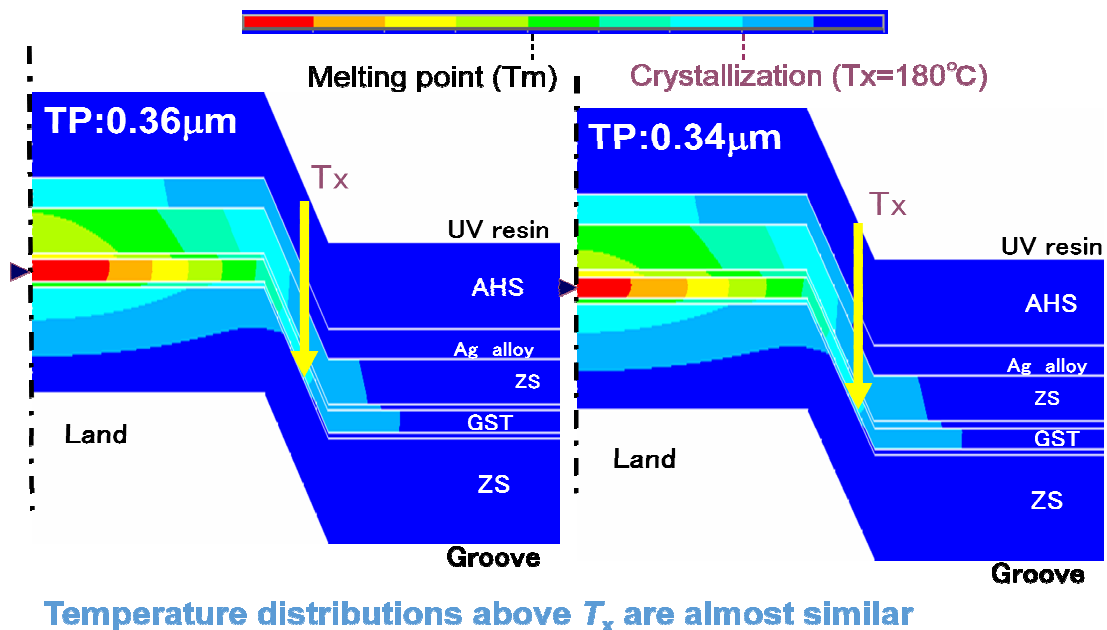


図 4-10 片面二層媒体の解析結果（温度分布の比較例、9T マーク）

にして系のマージンはかなり狭くなることは間違いないと考えられる。よって、色々検討する余地はあるものの深追いせず、現時点では小さな最適化では系全体としては TP が $0.32 \mu\text{m}$ を達成すること難しく、今後の課題と判断するのが賢明と考えた。

ちなみに L0の方が L1より隣接トラックの温度が上がり難い理由は、熱を比較的伝え易い記録膜が僅かながら薄いためと推察される。表 4-6 を見ると分かるが、僅か 1 nm 程度の差が大きな違いを生んでいると言える。図 4-10 はそれらの温度分布の一例である。この図から分かるように基板の溝深さ等は、光学的な要求から設計されてきたが、熱の広がりと言う観点からも重要であることを示唆する結果であった。

4.4. 片面二層 40 GB 媒体の実証

前節で述べたように記録膜の結晶化温度 T_{cry} が 180°C 以上の相変化膜を用いれば、少なくとも TP を $0.34 \mu\text{m}$ としても XE の問題はクリアーできる可能性があることが分かった。第 2 章で述べたように我々は、Low-to-High 極性を有する単層媒体を優先してきた。一方で片面二層媒体の高密度化も視野に入れ、一般的な媒体の信号極性である High-to-Low 極性の媒体の検討を行っていた。その結果の一部は次の第 5 章で述べるが、High-to-Low 極性の媒体でも良好な結果を得ており、材料的にも選択肢を持っていた。4.3.までの検討結果を受けて、これまで検討してきた TP $0.36 \mu\text{m}$ から TP $0.34 \mu\text{m}$ へと高密度化された片面二層媒体を試作し、良好な記録特性を得たので、その結果について述べる。

表 4-6 は、試作した TP が $0.34 \mu\text{m}$ の片面二層媒体、すなわち 40 GB の容量の媒体の膜構成の例である。我々は、1.3.で述べたように相変化記録膜として擬二元系の線上組成の GeSbTe (GST) 合金を選択した。この GST の Sb の一部 Bi で置換した GeSbTeBi (GSTB)、より高速書き換え媒体向けには Sb を完全に Bi で置換した GeBiTe (GBT) などが必要になる。また、我々がターゲットとしている光記録媒体には青紫色 LD を光源として用いるので、媒体の光学的なコントラストを高めるために GeTe リッチの組成を用いた。ここで、GeTe リッチ組成とは Ge の濃度がおおよそ 30 at.%以上の組成を指す。幸いにも結晶化温度 T_{cry} が 180°C 以上の相変化膜として GeTe リッチ組成の GST は好適であった。スパッタ装置によって、得られる膜の組成が同じでも結晶化温度 T_{cry} が異なる場合がある。また、用いる膜厚によっても結晶化温度 T_{cry} が異なるので、用いる膜厚、そして用いるスパッタ装置や条件によっては、組成を Ge の濃度が 30 at.%くらいから 45 at.%程度までの間で調整する必要があると考えられる。また、In は結晶化温度 T_{cry} を上げる添加元素の一つとして知られているので、これを添加しても良い。重要なことは、これも次章で述べるように用いる記録膜の結晶化を促進する誘電体層である界面層材料との組み合わせである。

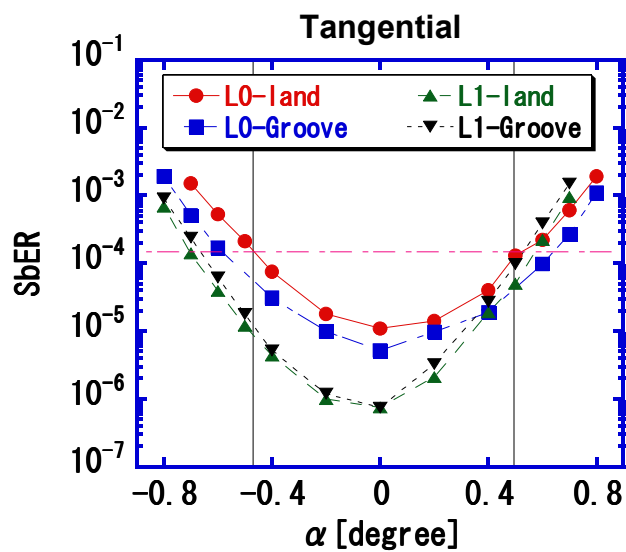
表 4-6 試作した TP $0.34 \mu\text{m}$ の片面二層媒体の膜構成 (40 GB)

積層材料(L0)	膜厚[nm]	積層材料 (L1)	膜厚[nm]
ZS (光入射側)	37	ZS (光入射側)	60
ZrO ₂ 系	2	GeN 系	2
GST	9	GST	10
ZrO ₂ 系	2	GeN 系	2
ZS	17	ZS	17
ANC	10	ANC	100
ZS	23	---	---

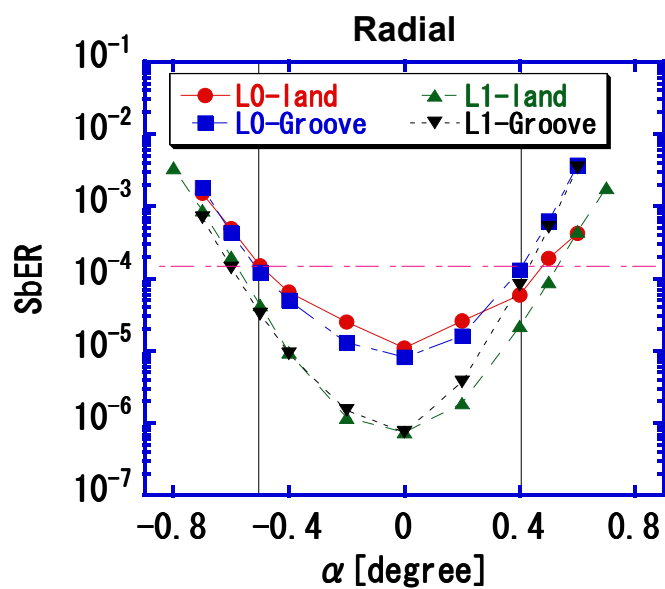
表 4-7 試作した片面二層 40 GB 媒体の書き込み特性

媒体	Groove		Land	
	SbER	PRSNR	SbER	PRSNR
L0	5.6×10^{-6}	19.3	1.5×10^{-5}	18.5
L1	2.5×10^{-6}	19.1	1.1×10^{-6}	20.9
目標値	5.0×10^{-5} 以下	15.0 以上	5.0×10^{-5} 以下	15.0 以上

これらのディスク特性を評価した結果が、表 4-7 である。L0、L1 のランド、グルーブのいずれも規格である目標値で超える特性を得ていることが分かる。この媒体の記録パワーの最大値は 13 mW であった。この値は用いる LD のパワーとしても十分に低く抑えられたと言える。最後に媒体の実用性を示すために媒体のディスク特性のチルト・マージンを図 4-11 に示す。光記録媒体は、光ディスク・ドライブの中で回転している。また、基板には PC 基板を用いているため、その中で変形する。その結果として理想的な状態から傾いく場合がある。チルト・マージンとは、そのような状態でもデータの読み出し、記録、消去が可能であるかを示す指標の一つである。チルト・マージンを測定する場合、媒体を傾けて測定する。この時のデータの読み出しに用いるレーザー光と媒体の傾きの関係は、図 4-12 のように定義される。また、チルト・マージンは媒体の半径方向とトラックに沿った方向の両方で測定した。エラー・レートの指標である SbER が 1.5×10^{-4} 以下であれば、エラー訂正可能なノベルである。図 4-11 によるとチルト・マージンは半径方向がおおよそ 1 度、トラック方向が 1 度強であることが分かる。この値は、十分に実用的なレベルであり、媒体を高密度化させることが実際の”物”として可能であることを意味する。



(a) 半径方向



(b) トラック方向

図 4-11 試作した片面二層 40 GB の媒体のディスク特性のチルト・マージン

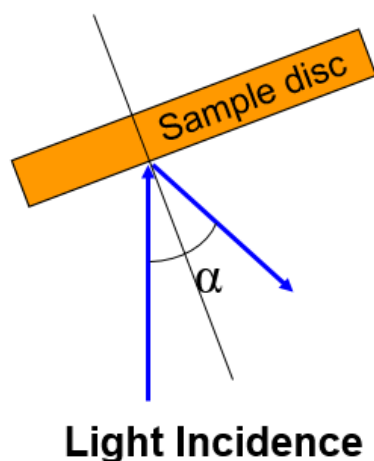


図 4-12 チルト・マージンを測定する場合の光の入射角と媒体の傾きの定義

4.5. まとめ

第 3 章で明らかとなった薄膜の熱物性値と薄膜と薄膜の間の界面熱抵抗が媒体の熱解析や熱設計に与える影響について検討した。界面熱抵抗の影響を考慮した媒体の熱設計を行うことにより、媒体を更に高密度化をすること検討した。具体的には、界面熱抵抗の有無によって、媒体中の熱の伝わり方やその結果としての温度分布等がどのように影響を受けるのかどうかを比較、解析した。その結果、界面熱抵抗を考慮する必要があることが明らかとなった。片面二層媒体の熱解析を行い、36 GB より更に高密度化を狙えないのか検討した。これらの検討の結果、更なる高密度化の可能性が示唆された。そこで、片面二層 40 GB の容量媒体を試作し、ディスク特性を評価した。結果は良好であり、40 GB の片面二層媒体の可能であることを示すことができた。

第 4 章の参考文献

- 4-1) K. Yusu, S. Ashida, N. Nakamura, N. Oomachi, N. Morishita, A. Ogawa and K. Ichihara, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) p. 858.
- 4-2) 例えば、S. Tatsuta, M. Hirono, N. Oomachi, S. Ashida, K. Yusu and H. Kobori, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) p. 832.

第5章 相変化および界面層材料と高速書き換え媒体の開発

5.1. 緒言

この章では、高速書き換え媒体用に検討した相変化膜材料と界面層材料、そしてこれらを適用した高速書き換え媒体について述べる。第2章と第4章では、それぞれ Low-to-High 極性を有する片面単層 20 GB の媒体、High-to-Low 極性の片面二層媒の 40 GB の媒体についてそれぞれ述べた。これらには製品規格に基づき、記録や再生速度などが設定されている。これらは本章で議論する記録速度の速い媒体の基準となるため、1 倍速、もしくは 1X などとも呼ばれる。第1章の 1.2. で述べたように光ディスクでは、一つレーザーを用いてデータを記録、消去、再生する方式を採用している。そのため、データを記録、もしくは書き換える時間は、記録するデータ量に比例する。よって、記録するデータ容量が大きくなれば、その分、記録する時間が長くなることになる。この時間を短くできれば、システムとしての利便性が上がるため、元々の規格の 2、3 倍 (2X、3X などと呼ばれる)、もしくはそれ以上の速さでデータを記録できる媒体、高速書き換え型の媒体が常に求められる。なお、記録や再生速度を含めてデータ転送レート、もしくは単に転送レートと呼ぶ。

ここで、少し光ディスク・ドライブの事情について触れる。ディスクの回転の制御方法には、その名の通り各半径での線速を一定にする CLV (Constant Liner Velocity: 線速一定、半径位置により回転数が異なる) 記録と角速度を一定にする CAV Constant Angular Velocity: 角速度一定、回転数一定) 記録がある。CLV 記録では、各半径での線速を一定にするためディスクの内周から外周にかけて回転数としては異なることになる。一方、CAV 記録ではディスクの回転数を一定にする方式なので、ディスクの内周から外周にかけて線速、すなわち記録速度が異なることになる。そのため、ドライブ側の動作と言う視点に立って CAV 記録と CLV 記録を比較すると、CAV 記録の方がデータを記録する半径位置によってディスクの回転数を制御する必要が無いので、シンプルであると言える。一方、CAV 記録を行うためには、12 cm の基板を用いた場合には 1X から 2.4X までの転送レートにおいて良好な特性を得る必要がある。以下では、この 2.4X までの場合を議論する。

相変化型の光記録媒体において、高速にデータを書き換えるためには、高速で消去できる必要がある。第1章の 1.2. で説明した通りデータを消去するということは、記録されているアモルファス・マークを結晶化させることである。この結晶化のプロセスは、比較的弱く、パルス幅が長いレーザーを照射し、記録膜が結晶化温度を超える程度まで加熱、徐冷させるによって達成される。高速書き換え型の媒体では、この結晶化プロセスが速い材料が必要になる。我々は、GeSbTe (GST) から GeSbTeBi (GSTB) へ組成を変更することにより消去率が上がること、すなわち結晶化速度が速くなることに着目し、GST の Sb を Bi で完全に置換した、GeBiTe (GBT) を中心に検討した。我々は、片面単層、および片面二層媒体の両者について高速書き換え媒体の検討を行った。以下では、片面二層媒体に対する検討結果を述べる。

第1章の1.3.で述べたように青紫色LDの波長帯では、GeTeリッチ組成が光学的なコントラストを得易い。これはGST、GBTにおいても同様であった。次の第6章では、XRDを用いた構造解析、エリプソメーターを用いた光学特性の解析などを行い、GeTeリッチ組成のGSTとGeTeとの比較を行った。この章と次の章で相変化記録膜と界面層に関する分析・解析を行い、その特徴を明確にした。これらの知見を活かして、高速書き換え型媒体を開発した。更に第7、8章では大型放射光施設を利用した界面層効果の起源について検討した実験についても述べる。

5.2. 界面層材料について

界面層材料として良いものはどのような材料なのか、良く分かっているとは言えない。そのため、新たな界面層材料を見つけるためには、実際に光記録媒体を試作して、ディスク特性、特に消去率を評価することによって判断する必要がある。また、界面層の効果、すなわち相変化記録膜の結晶化を促進して、消去率を向上させる効果は、記録膜の組成やその膜厚などとも関連がある。恐らくは、第3章で述べた薄膜の熱物性とも関連があると予想される。これまで界面層材料として記録膜の結晶化の促進に寄与する、すなわち媒体の消去率が向上すると効果が報告されている材料系は、GeN⁵⁻¹⁾、GeCrN、Cr₂O₃、Ta₂O₅、Ta₂O₅+SiC⁵⁻²⁾ (以下、TSと略記)、HfO₂などの窒化物、もしくは酸化物系材料が知られている。いずれも電気的には絶縁体で、光学的には誘電体に分類される。

GeNはGSTの225組成と共に良く知られた界面層材料の一つで、その効果も安定している。ただ、赤色LDの波長帯ではそれほど吸収係数が大きくないが、青紫色LDの波長帯では光の吸収係数が比較的大きく媒体の光学設計に制約が出る。⁵⁻³⁾ 例えば、片面二層媒体の場合、L1であれば、十分に大きな光学的コントラストを示すように媒体の光学設計が可能であるが、L0の場合は透過率との両立をしなければならないこともあり、かなり困難になる。GeCrN、Cr₂O₃やTSも同様に青紫色の波長帯では吸収係数がやや大きい。⁵⁻⁴⁾ よって、これらの材料系は片面単層媒体や片面二層媒体のL1に対しては候補になる。例えば、第4章の表4-5のL1ではGeNを用いた例を示した。一方、L0に対しては、例えばGeNでは全ての要求を満たすことが出来ず、これから説明するZrO₂を用いている。

このようにL0用の界面層材料としては、新たに青紫色の波長帯でも光の吸収係数が小さい材料系で、十分に記録膜の結晶化を促進するものが望まれていた。これまで知られていた材料系で青紫色の波長帯で透明なものはHfO₂だけだった。そこで、我々はHfO₂系⁵⁻⁴⁾とそれからその同族のZrO₂系⁵⁻³⁾などの酸化物系の青紫色の波長帯で透明な材料系を中心に検討した。探索方針としては、記録膜の結晶化を促進することは当然として、青紫色の波長帯における光の吸収係数がゼロ、もしくはゼロと等しい程度小さい憔悴係数であること。媒体のコントラストを上げ易くするため、屈折率がZnS+SiO₂程度、できるだけ高いことの2点である。L0で効果のある材料系は、L1や片面単層媒体においても有効であるので、量産を意識するのであれば、用いる材料を減らせるというメリットも期待される。

5.3. 試料および実験方法

5.3.1. 界面層材料と成膜条件

界面層材料として HfO_2 系と ZrO_2 系で良好特性を得たので、これらの実験の成膜条件について述べる。 HfO_2 系の界面層材料としては、TSのように HfO_2 に添加物を加えた系と N_2 をスパッタガスに添加した酸窒化物系の両者で良好な特性を得た。⁵⁻⁴⁾ このHfの酸窒化物(HfO_xN_y 、 x 、 y は実数、以下ではHON膜と呼ぶ)は、 HfO_2 ターゲットを用いて、Arと N_2 の混合ガスを用いてスパッタした。 HfO_2 系は、以下ではHON膜のみについて述べる。HON膜は、第2章などで用いた量産機仕様の装置でも同様な結果を得ているが、実験機であるバッチ式のスパッタ装置SYSTEM-51A (芝浦メカトロニクス(株)製、以下では単に51Aと呼ぶ)を用いた例を中心に述べる。51Aは、サイドスパッタ方式の成膜装置で、1つのトレーに3枚の基板をセットでき、基板が自公転するタイプの成膜装置である。

もう一方の ZrO_2 について述べる。 ZrO_2 には高温相と低温相が存在し、それぞれの熱膨張係数が異なることが知られている。そのため、温度履歴に弱いと言う欠点があり、通常はこれを回避するために安定化する材料を添加する。代表的な安定化材料とし、 Y_2O_3 があり、これを添加した ZrO_2 を安定化ジルコニアと呼ぶ。本研究でもこの安定化ジルコニアのスパッタリング・ターゲットを用いて成膜した。ここでは、単に ZrO_2 とだけ記す。今回用いた安定化ジルコニア中の Y_2O_3 の量は ~ 5 mol.%である。 ZrO_2 系も HfO_2 系と同様に酸窒化物系でも良好な特性を示したが、 ZrO_2 のみでも効果があったので、ここでは ZrO_2 の場合について述べる。 ZrO_2 の実験は、量産機仕様であるOCTAVA-II (芝浦メカトロニクス(株)製、以下ではオクタバ)を用いた結果を中心に述べる。オクタバは、基板が自転のみするタイプで、各ターゲットが1つのプロセス・チャンバーに配置され、それぞれの膜を独立に成膜する、いわゆる枚葉式のスパッタ装置である。

試作媒体の作成もHON膜を用いたものについては51Aを、 ZrO_2 を用いたものについてはオクタバをそれぞれ用いた。表5-1に検討した成膜条件を示す。

表 5-1 検討した HON 膜、 ZrO_2 膜の成膜条件

No.	流量[sccm]	サンプルの名称	備考	装置
1	Ar=50	HfO_x	HfO_2	51A
2	Ar/ N_2 =50/1	HON-1	HON-最適条件	
3	Ar/ N_2 =50/2	HON-2	N_2 過剰条件 1	
4	Ar/ N_2 =50/3	HON-3	N_2 過剰条件 2	
5	Ar/ O_2 =50/1	HfO_x の O リッチ	HfO_2 、 O_2 過剰条件	
6	Ar=100	ZrO_2	ZrO_2	オクタバ

放電電力は、51A とオクタバではターゲットサイズ等の違いもあるので、51A が RF500 W、オクタバは RF1 kW を選択した。

5.3.2. HON 界面層の組成分析と光学的評価 (エリプソメーター)

HfO₂ 系の界面層材料である HON 膜については、N₂ を添加しているので、その成分分析および光学特性を評価した。主成分分析には、RBS (ラザフォード後方散乱分光法) を用い、微量な窒素量については XPS (X 線光電子分光法) を用いた。なお、この RBS の結果を用いて XPS にて組成を定量的に分析する場合の感度補正も実施した。XPS では、この補正係数を用いて膜の深さ方向の組成分析を行うと共に元素間の結合形態を含めた膜組織の検討を実施した。RBS の分析条件を、表 5-2 に XPS の分析条件を表 5-3 にそれぞれ示す。

表 5-2 RBS の分析条件等

項目	条件
装置	NEC3S-R10
入射イオン	He ⁺⁺ (2.4MeV)、1 測定当たり 60 μC
入射角度	試料法線に対して 70 度 (Fixed Position)
散乱角度	入射方向に対して 160 度

表 5-3 XPS の分析条件等 (薄膜)

項目	条件
装置	PHI Quantum-2000
励起 X 線源	モノクロ Al-Kα 線 (1486.6 eV)
光電子検出角度	表面から 45 度
分析領域	約 200 μm φ
帯電中和	使用 (低速電子線+低速 Ar イオン照射)

※ XPS の定量分析において、試料 No.1 の RBS 分析結果を元に補正した感度係数を用いた。

表 5-1 に記した条件にて成膜した界面層材料の光学特性は、分光エリプソメーター (J. A. Woollam Co. Inc.) を用いた。測定に用いた試料は、CZ の Si 基板上に ~60 nm 以上を目標に成膜したものをを用いた。なお、Si 基板上には自然酸化膜が形成されているので、別途 Si 基板のみの測定を行い、解析モデル中に自然酸化膜の寄与を考慮した。

5.3.3. 試作媒体の膜構成

図 5-1 に片面二層媒体の構成例を示す。基本構成は第 4 章などで説明した構成と同様である。記録膜および界面層に改良を加え、合わせて膜構成の最適化を実施した。L0 は 7 層の薄膜より構成される。記録膜を界面層でサンドイッチし、これ更に保護膜である ZnS+SiO₂ (以下、ZS と略記) ではさみ、極薄の反射膜を放熱層として用いた。また、L0 では更に上に ZS 層を極薄の金属放熱層では足りない冷却能力を補助するため、および透過率をエンハンスする目的で設けた。この ZS の屈折率が高くなるほど透過率を高め易い。⁵⁻⁵⁾ L1 は 6 層の薄膜より構成され、L0 と同様に記録膜を界面層でサンドイッチし、これ更に保護膜である ZS 層ではさみ、厚い反射膜が用いられる。いずれの層の媒体も結晶とアモルファイス状態の反射率の極性は、High-to-Low の極性を有する。

記録膜には、GeTe-Bi₂Te₃ 擬二元系記録膜の記録膜材料、GeBiTe (GBT と略記) 合金、および従来から使用して来た GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系記録膜の Sb の一部を Bi 置換した記録膜材料、GeSbTeBi (GSTB と略記) 合金を比較した。ここでは、表 5-4 に示すようにそれぞれ二つずつの組成について検討した。

表 5-4 検討した記録膜材料の組成 (スパッタリング・ターゲットの組成)

化合物系	ターゲット組成	サンプル ID
GeBiTe	Ge ₄₀ Bi ₈ Te ₅₂	G40BT
	Ge ₄₅ Bi ₄ Te ₅₁	G45BT
GeSbTeBi	Ge _{30.8} Sb _{13.4} Te _{53.8} Bi ₂	G31STB
	Ge ₄₀ Sb ₄ Te ₅₂ Bi ₄	G40STB

保護膜には、ZnS+SiO₂ (20mol.%) (ZSと略記)、反射膜には、Ag合金を用いた。なお、以後簡単のためにL0、L1共、3層、または2層あるZS層を光入射側から、それぞれ1ZS、2ZS、3ZSと略記する。

基板は、L0、L1共に0.6 mmtのPC基板を用いた。特性の評価は、L0とL1それぞれ独立に行った。各基板に成膜後、L1はL1単板のまま初期化を行い、何も成膜していない、いわゆるブランク・ディスクと貼り合わせた。L0は、ブランク・ディスク貼り合わせ後に初期化を行った。初期化装置には日立コンピューター(株)のバルクイニシャライザーを用い、貼り合わせ装置には芝浦メカトロニクス(株)製、Ciello-RBを用いた。貼り合わせ用の接着剤には、紫外線 (UV) 硬化樹脂を用い、スピンコート法により塗布し、UV照射により硬化させた。

最終的に特性を比較した媒体の膜構成を以下の表 5-5 に示す。なお、表に示した膜厚は、成膜レートから試算した値であり、実際の膜厚と異なる場合がある。51A とオクタバでは各膜の特性が微妙に異なることもあり、若干異なる膜構成になっている。

表 5-5 (a) 検討した媒体の膜構成 : L0

サンプル ID	膜材料 / 膜厚 [nm]						
G40BT	ZS	HON	G40BT	HON	HON	Ag 合金	ZS
	37	2	9	2	17	10	23
G45BT	ZS	HON	G45BT	HON	HON	Ag 合金	ZS
	37	2	8	2	17	10	23
G31STB	ZS	HON	G31STB	HON	ZS	Ag 合金	ZS
	35	2	8	2	17	9	23
G40STB	ZS	HON	G40STB	HON	HON	Ag 合金	ZS
	37	2	9	2	17	10	23
G40BT (オクタバ)	ZS	ZrO ₂	G40BT	ZrO ₂	ZS	Ag 合金	ZS
	39	2	7	2	14	9	27

※左が PC 側 (L0 の光入射側)

表 5-5 (b) 検討した媒体の膜構成 : L1

サンプル ID	膜材料 / 膜厚 [nm]						
G40BT	ZS	Ag 合金	ZS	HON	G40BT	HON	ZS
	30	100	17	2	10	2	60
G45BT	ZS	Ag 合金	ZS	HON	G45BT	HON	ZS
	30	100	17	2	10	2	60
G31STB	ZS	Ag 合金	ZS	HON	G31STB	HON	ZS
	30	100	17	2	10	2	60
G40STB	ZS	Ag 合金	ZS	HON	G40STB	HON	ZS
	30	100	17	2	10	2	60
G40BT (オクタバ)	ZS	Ag 合金	ZS	ZrO ₂	G40BT	ZrO ₂	ZS
	30	100	15	2	9	2	60

※左が PC 側 (L1 の光入射側は右側)

5.3.4. 記録膜材料について

上記のように記録膜には GBT、GSTB など 3 元、または 4 元系の化合物を用いた。多元素の化合物における元素同士の組み合わせは、現実的に無数とも思えるほどであるが、実

際に相変化光ディスクに使用できる化合物系はそうは多くない。これらの系では上記のように擬二元系と呼ばれる組成系か、もしくは共晶系⁵⁻⁶⁾などが用いられる。図 5-2 (a)、5-3 (a) に Ge-Bi-Te 系、または Ge-Sb-Te 系の 3 元系の状態図に我々が検討した擬二元系の化合物の組成帯を図示する。この擬二元系化合物の部分を二元系の熱平衡状態図に示したものが図 5-2 (b)、5-3 (b)である。一見して Ge-Sb-Te 系と Ge-Bi-Te 系の状態図がほとんど同じであることが分かると思う。また、両者とも融点の異なるいくつかの化合物を有する。今回、我々が検討した組成系は、GBT、GSTB 共に従来の DVD-RAM 系で主に用いられてきた擬二元系、いわゆる線上組成の中のものである。組成は、高速の相変化特性を得るためにはきわめて重要なファクターであり、これら線上組成からわずか 1at.%ずれただけでも、特性が大きく変わってしまうことは良く経験することである。

5.3.5. ディスク特性の評価方法

ディスク特性の評価には、Pulstec社製の評価装置、DDU-1000 ($\lambda=405$ nm、NA0.65)を用いて、9T-CNR、DC消去率 (ER) をそれぞれ測定した。なお、9T-CNRは、一回だけ9T信号を記録した後のものと、ランダム信号を10記録した後9T信号を記録した後のものを測定し、それぞれCNR1、CNR2と定義した。更にXE込みのCNR (CNR3と呼ぶ) として、被測定トラックにランダム信号を10回記録後、9T信号を記録し、更に両隣接トラックにランダム信号を10回記録した後、被測定トラックの9T信号のCNRを測定した。DC消去率は、ランダム信号を10回記録後に、9T信号を記録し、その信号をDC消去する前後での9T信号のキャリアレベル差とした。リードパワーはL0のみディスクの場合には、Pr=0.9 mW、L1のみのディスクの場合には、Pr=0.5 mWとした。表5-6に評価条件を示す。

表5-6 評価条件

ユーザー容量	32 GB (16 GB per layer)
データ転送レート	36、72、86.4、108 Mbps (1X、 2X、 2.4X、 3X)
レーザー波長	405 nm
ピックアップの NA	0.65
基板の厚さ	0.6 mm
トラック・ピッチ (land & groove)	0.37 μ m
ビット・ピッチ	0.149 μ m/bit
チャンネル・クロック	64.8、129.6、155.52、194.4 MHz (1X、 2X、 2.4X、 3X)
変調コード	RLL (1,7)
データ検出法	PR (1, 2, 2, 2, 1) ML
フォーマット効率	83 %
線速	6.4、12.8、15.4、19.2 m/sec (1X、 2X、 2.4X、 3X)

※等倍：1X、2 倍速：2X、2.4 倍速：2.4X、3 倍速：3X

また、CNR2、ER についてライト・パワー依存性と消去パワー依存性も測定した。更に上記の転送レートだけでなく、5 m/sec～12 m/sec までの範囲における CNR1、CNR2、ER の線速依存性も合わせて評価した。この場合、チャンネル・クロックは、1X の 64.8 MHz で固定とした。

なお、各 L0、L1 のそれぞれのサンプルについて、L0、L1 各層の結晶状態とアモルファス状態の光学特性、すなわち反射率および透過率を測定した。測定は、ミノルタ(株)社製 SPECTROPHOTOMETER CM-3610D を用い、 $\lambda=410$ nm において実施した。

5.3.6. 記録膜材料の構造解析

記録膜単膜についてX線回折 (XRD) を行い、結晶構造を解析し、格子定数を求めた。XRD は通常バルクサンプルについて行われる粉末法を用いて結晶の配向性が無いことを確認した後、薄膜サンプルに適用される薄膜法を用いて実施した。基板には、ランドおよびグルーブ等の溝が形成されていない、いわゆるミラー基板を用いた。これらの基板の上に～100 nm の膜厚のサンプルを成膜し、通常の初期化工程と同様にレーザー光を用いて結晶化させたものと、as depo.のままのもの、すなわちアモルファスのサンプルについて分析を行った。この評価は、表 5-4 に示した組成だけでなく、広く組成を振って評価を行った。

加えて一部の組成については、Bi の置換量による格子定数の変化および結晶化温度 T_{cry} の変化も測定した。表 5-7 に XRD の測定条件を示す。

表 5-7 X 線回折法 (XRD) の測定条件

装置		ATX-G (Rigaku 製)
X 線	X 線源	$\text{CuK}\alpha$
	印加電圧・電流	50 kV-300 mA
配置	配置	スリットコリメーション (多層膜ミラー利用)
		S1:1 (V) x10 (H) mm, S2:0.2 (V) x5 (H) mm、 ソーラスリット 0.45°
薄膜法	フィルター	薄膜法測定時 Ni filter
	試料	試料角度固定 検出器 2 θ スキャン
	角度	$\omega=0.5, 1.0$ deg.
	その他	2 θ/θ : 10~90°, 0.1°ステップ、走査速度 2°/min.

5.4. 結果および考察

5.4.1. HON 界面層の組成と光学特性

HON 膜の組成分析および光学特性の評価結果について述べる。表 5-8 に RBS による定量結果、表 5-9 に XPS による分析結果を示す。RBS スペクトル、および XPS 深さ方向プロファイルおよび深さ方向の XPS スペクトルの変化の図は、この章の付録とした。

表 5-8 RBS 定量結果

No.	Samples	原子濃度[at.%]				原子比	Thickness [nm]
		Hf	O	N	Ar	O / Hf	
1	HfO _x	32	67	N/D	1.5	2.1	165
2	HON-1	33	66	N/D	1.0	2.0	147
3	HON-2	30	56	13	1.1	1.9	107

* 組成値は最下位の桁に RBS 解析上の誤差を含んでいるが、特に HON-2 については N のピークが小さく解析が困難なため、他の試料よりも大きな誤差が含まれると推察される (ただし、O/Hf 比は、この影響は受けていない)。

* 膜厚については HON 膜の正確な密度が不明のため、参考値として表示した。

N/D : 検出されずの意味。

表 5-9 XPS の分析結果

No.	Samples	Hf	O	N	Sputt. Depth[min]
1	HfO _x	1.0	2.0	(0.04)*	52 (1.4)
2	HON-1	1.0	1.8	0.16	47 (1.3)
3	HON-2	1.0	1.8	0.19	37 (1.0)

*1 原子数比は、分析時のスパッタ時間 10～30 分における組成プロファイルの平均値から求めた。

*2 深さ方向の分析結果からスパッタによる HfO₂ の還元が認められるため、本来よりも O が少なく検出されている可能性があるが、今回の測定では還元による O の減少率が試料間で同じと仮定している。

*3 スパッタ深さ（膜厚）については、Hf プロファイルの強度が 50%になるまでの時間で表している（カッコ内は相対値）。

※Hf のロスピークに由来するバックグラウンドによるものであり、他の試料についても同程度の量がバックグラウンドとして加算されていると考えられる。

これらの表から分かるように RBS による分析の結果、No.1 の HfO_xにおける O/Hf 比は 2 対 1 で、O の定量精度を考慮すると、化学量論比通りの組成を持つ HfO₂膜と判断される。N（窒素）は No.3 の HON-2 でのみ確認されたが、ピーク強度が小さいため定量値には大きな誤差が含まれる。Ar ガスを用いてスパッタしているため、いずれの試料にも微量（1at.% 程度）の Ar が取り込まれていた。

XPS による分析の結果、No.2 の HON-1 および No.3 の HON-2 共に N が検出され、予想通り N₂ 流量の多い HON-2 の方がより多く N を含んでいた。N₂ 流量の多い試料ほど膜厚が小さい、すなわち成膜レートが小さいことも確認された（HfO₂は HON-2 の約 1.4 倍）。これは通常実施している触診式の膜厚測定による評価とほぼ一致した。注目の N の結合状態は、HON-1、HON-2 ともに Hf-N と推定される。また、深さ方向プロファイルにおいて顕著な組成の変化は認められなかった。

N を含まない HfO_xの組成は HfO₂であり、酸素欠損が存在したとしても数%以下と考えられる。一方、HON-1 および HON-2 については N₂ 流量が多いほど N が多く含まれており、その結合状態は Hf-N と考えられる。なお、いずれの試料についても、顕著な深さ方向の組成変化は認められず、～100 nm に渡って、均一な組織を形成していた。反応性スパッタでは、成膜時の安定性が懸念されるケースもあるが、この結果から量産時のように成膜枚数が多くなっても安定した界面層が形成されるものと期待される（付録の図 a-5-2～a-5-4 参照）。

次に HON 膜の光学定数の測定結果について述べる。図 5-4 に各 HON、HfO₂の光学定数の波長依存性（いずれの試料も減衰係数 k が 0 だったので、屈折率 n のみ表示）を、表 5-10 に λ ～ 405 nm の値を抽出した結果をそれぞれ示す。

表 5-10 HON 単膜の光学定数 (at $\lambda \sim 405$ nm)

No.	膜組成	成膜条件	屈折率 n	減衰係数 k
1	HfO ₂	Ar=50	2.1458	0
2	HON-1	Ar/N ₂ =50/1	2.2029	0
3	HON-2	Ar/N ₂ =50/2	2.2473	0
4	HON-3	Ar/N ₂ =50/3	2.2627	0

これらの図もしくは表から分かるようにいずれの試料も減衰係数 k は、ゼロである。また、HON 膜は、HfO₂ 膜と比較して屈折率 n がやや高く、 $n \sim 2.2$ 以上であり、ほぼ ZS の特性と同じであった (ZS は $n \sim 2.22$ at $\lambda \sim 405$ nm)。以下で述べるようにディスク特性も良好なので、屈折率が高く、透明、かつ結晶化促進機能を有する界面層材料、HON 膜を開発することができたと言える。

5.4.2. ディスク特性 (光学特性、記録・消去特性)

試作した媒体の光学特性および記録、消去特性について述べる。各媒体の光学特性を表 5-11 に示す。

表 5-11 各媒体の光学特性

記録膜組成	状態	L0		L1
		反射率[%]	透過率[%]	反射率[%]
G40BT	結晶状態	4.8	43.6	16.6
	アモルファス状態	1.4	45.2	2.7
G45BT	結晶状態	5.1	49.2	18.1
	アモルファス状態	1.9	51.0	5.1
G31STB	結晶状態	4.4	49.7	18.3
	アモルファス状態	1.6	49.8	3.6
G40STB	結晶状態	5.6	49.8	19.9
	アモルファス状態	1.9	50.6	5.3
G40BT (オクタバ)	結晶状態	7.0	50.9	22.4
	アモルファス状態	2.3	48.4	4.7

51A を用いた GBT 系、特に G40BT は、L0 の反射率が目標に肉薄しているものの L0 の透過率と L1 の反射率が目標より若干低かった。これらの点は 3ZS をより屈折率の高い材料

に置き換えれば、目標をクリアーできるレベルにあるものと思われる。一方、オクタバを用いて試作した $\text{Ge}_{40}\text{BT}+\text{ZrO}_2$ は高い反射率と比較的高い透過率の両立に成功した。

次に 1X の転送レートで評価した各媒体の CNR (CNR1、CNR2、CNR3) および ER の結果をまとめた表を表 5-12 に示す。

表 5-12 (a) 1X の転送レートにおける各媒体の CNR および ER のまとめ : L0

媒体	Groove						Land					
L0	Pw	Pe	CNR1	CNR2	ER	CNR3	Pw	Pe	CNR1	CNR2	ER	CNR3
G40BT	7	3.7	56.4	52.8	27.3	52.3	7.4	3.6	54.4	51.2	28.2	50.8
G45BT	記録マークが良好に形成できず、測定に値するものが作製できず中止											
G31STB	8	3.7	56.7	53.9	29.6	54.0	7.8	3.7	54.9	53.3	29.2	52.8
G40STB	7.8	3.6	55.9	54.1	28.9	53.7	8.2	3.9	53.0	52.5	29.9	52.1
G40BT (オクタバ)	8.6	4.6	52.9	51.7	28.4	51.2	9.2	4.4	53.0	51.7	28.8	51.8

表 5-12 (b) 1X の転送レートにおける各媒体の CNR および ER のまとめ : L0

媒体	Groove						Land					
L1	Pw	Pe	CNR1	CNR2	ER	CNR3	Pw	Pe	CNR1	CNR2	ER	CNR3
G40BT	6	3	53.0	51.2	32.1	51.3	6.2	3	51.3	50.5	30.3	50.2
G45BT	記録マークが良好に形成できず、測定に値するものが作製できず中止											
G31STB	5.7	2.6	58.1	54.0	32.9	53.9	6.1	2.7	57.4	55.6	33.1	55.7
G40STB	5.8	3	57.2	53.8	28.6	53.0	6.2	3	57.6	55.7	32.1	55.7
G40BT (オクタバ)	6.2	3.4	50.9	50.6	35.5	49.9	6	3.4	47.8	48.0	30.6	47.6

ライトパワーPw、消去パワーPe の単位は mW、CNR1～3、ER の単位は dB。

このように G45BT のみが等倍 (1X) においても特性が良好でなかったが、他の組成については良好な CNR と ER が得られた。なお、HON 界面層を用いた場合、ディスク特性は $\text{Ar}/\text{N}_2=50/1$ の条件が最も良い結果であった。

次に G45BT を除いた各サンプルについて CNR1、CNR2、ER の線速依存性の結果について述べる。これらの結果を図 5-5～5-7 に示す。まず初めに消去特性について述べる。L0 では G40BT ($\text{Ge}_{40}\text{Bi}_8\text{Te}_{52}$) は低線速では、ER～25 dB 強と実用可能なレベルにあるものの若干低めであった。これらは、線速が増加するに従い徐々に増加し、2X 相当の線速 $v=12$

m/sec では～30 dB 強と十分な特性を示すことが分かる。また、L1 でも低線速では、ER～30 dB 程度とやはりと実用可能なレベルにあるものの L1 の中ではやや低めであった。これらも線速が増加するに従い徐々に増加し、2X 相当の線速 $v=12$ m/sec では～35 dB 程度と GSTB と 1X の条件と同程度の良好な消去特性を示すことが分かる。

他方、2 種類の組成の GSTB では、L0、L1 共に線速が増加するに従い単調に ER が減少した。CNR2 も ER と同様に L0、L1 共に線速が増加するに従い緩やかに単調に減少した。一方、CNR1 はほとんどの媒体において線速が増加するに従い微増した。これは線速が増加すると冷却がより効くため、記録マークが形成され易いためと考えられる。

これらの結果から記録膜に G40BT と HON 界面層を用いれば、2X 程度の転送レートでも高い消去特性が得られることが分かった。そこで、G40BT を用いた媒体について 1X～3X の各転送レートでの評価を行った。表 5-14 は、G40BT と HON 界面層を用いた媒体の CNR と ER の結果である。図 5-8 には、これらの CNR2 と ER を図示した。

表 5-14 (a) 各の転送レートにおける記録消去特性：G40BT+HON (L0)

転送 レート	Groove						Land					
	Pw	Pe	CNR1	CNR2	ER	CNR3	Pw	Pe	CNR1	CNR2	ER	CNR3
1X	7.6	4.2	55.0	50.5	27.3	50.2	8.2	4.0	53.7	50.4	26.6	49.7
2X	8.4	4.7	58.5	52.9	30.0	52.3	8.4	4.5	55.7	51.6	29.2	51.5
3X	8.8	4.9	57.3	52.5	24.4	52.1	9.2	4.7	---	53.3	24.3	52.6

表 5-14 (b) 各の転送レートにおける記録消去特性：G40BT+HON (L1)

転送 レート	Groove						Land					
	Pw	Pe	CNR1	CNR2	ER	CNR3	Pw	Pe	CNR1	CNR2	ER	CNR3
1X	5.4	3.0	50.1	48.1	33.8	48.2	5.4	2.8	48.7	47.3	33.2	46.9
2X	6.6	3.2	57.5	53.1	41.0	51.6	7.0	3.4	59.1	55.2	38.0	54.6
2.4X	6.8	3.1	57.3	51.6	27.8	51.4	7.2	3.3	57.0	52.3	34.1	52.2
3X	7.4	3.2	53.0	47.7	13.5	---	7.4	3.5	52.5	46.4	23.2	---

ライトパワーPw、消去パワーPe の単位は mW、CNR1～3、ER の単位は dB。

これらの表から分かるように L0 は、1X～3X まで CNR が 50～52 dB と、消去率 ER は、1X、2X で 27～30 dB とそれぞれ良好な消去特性を示した。ただし、3X の消去率は目標の 25 dB を若干下回るものの、目標が実現可能と思われる～24 dB が得られた。この媒体に関しては、2.4X を測定していないが、この結果から L0 は 1X～2.4X までは良好な記録、消去

特性が得られ、3X に関してもほぼ目標に迫る CNR と ER が得られたと考えて良いと思われる。もう一方の L1 は 1X と 3X の CNR が 46~48 dB と目標値を大きく下回った。消去率は、1X から 2.4X までは 28 dB 以上と良好であったが、3X では 13~23 dB と大幅に低下した。

図5-9はこれらの媒体におけるCNR2およびERのライト・パワー依存、および消去パワー依存性である。これらの図から分かるようにL0、L1共にCNRの立ち上がりおよびCNRが最大となるパワーは、線速が速くなるほど、高パワーへシフトした。L1の3XのCNRが全く上らず、3Xを実現するためには大幅な改良が必要であることが分かる。消去パワーに関しても線速が速くなるほど、ピークは高パワー側にシフトした。全体的に、線速が高いほどパワーマージンが小さくなっていることが分かる。次に図5-10にCNR、ERが最大となるライト/消去パワーの転送レート依存性として整理した図を参考までに示す。線速が高くなるとライト・パワー、消去パワー共に増加しているが、実験前の予想よりは、緩やかな増加であった。

ここまで述べたように 51A を用いて検討した G40BT 記録膜+HON 界面層では、L0 は、1X~2.4X まで、L1 は、2X~2.4X までそれぞれ目標の CNR が 50 dB 以上、消去率が 25 dB 以上を得た。L0 の 3X もほぼ目標を達成しているが消去率と L1 の 1X の CNR がそれぞれ更に改良が必要である。

同様に表 5-15 および図 5-11 には、オクタバを用いた媒体、G40BT と ZrO₂ 界面層を用いた媒体の CNR と ER の結果である。これらの表から分かるように L0 は、1X~2.4X まで CNR が 51 dB 以上、ER が 26 dB 以上と良好な記録消去特性を示した。3X に関しては CNR が~48 dB、ER が 21~22 dB 程度ともう一歩であった。一方、L1 は 1X のランドの CNR と 2.4X のグループの ER が目標値を若干下回っているものの、ほぼ 1X~2.4X まで CNR が 50 dB 以上、ER が 30 dB 程度と良好な記録消去特性を示した。1X のランドの CNR と 2.4X のグループの ER は、膜構成や用いる材料、プロセス、または基板の最適化を行えば、更に向上するものと考えている。L1 の 3X の消去率は、15~18 dB と低く、この点がネックとなって CNR1 が 55~56 dB と比較的高いにも関わらず、10 回ランダム信号をオーバーライト (OW) 後の CNR、すなわち CNR2 が 47~48 dB と低下していると考えられる。

表 5-15 (a) 各の転送レートにおける記録消去特性 : G40BT+ZrO₂ (L0)

転送 レート	Groove						Land					
	P _w	P _e	CNR1	CNR2	ER	CNR3	P _w	P _e	CNR1	CNR2	ER	CNR3
1X	8.6	4.6	52.9	51.7	28.4	51.2	9.2	4.4	53.0	51.7	28.8	51.8
2X	10.6	5.0	56.4	52.6	30.4	52.8	10.6	4.4	56.0	53.1	28.8	52.3
2.4X	11.0	4.6	56.3	51.9	28.0	51.5	11.0	4.4	55.8	52.3	26.4	52.0
3X	11.8	5.2	52.4	47.9	21.9	---	11.4	5.4	51.7	48.3	20.9	---

表 5-15 (b) 各の転送レートにおける記録消去特性 : G40BT+ZrO₂ (L1)

転送 レート	Groove						Land					
	P _w	P _e	CNR1	CNR2	ER	CNR3	P _w	P _e	CNR1	CNR2	ER	CNR3
1X	6.2	3.4	50.9	50.6	35.5	49.9	6	3.4	47.8	48.0	30.6	47.6
2X	7.2	3.2	58.0	52.9	31.7	52.8	7.8	3.2	58.7	54.7	32.8	54.2
2.4X	7.8	3.2	58.9	51.0	23.0	50.8	7.8	3.2	58.0	52.4	29.8	52.3
3X	7.6	3.6	55.1	46.6	14.6	---	8.0	3.4	56.0	48.1	18.2	---

ライトパワーP_w、消去パワーP_e の単位は mW、CNR1～3、ER の単位は dB。

図 5-12 に 51A で作製した媒体と同様に CNR2 および ER が最大となるライト/消去パワーの転送レート依存性を参考までに示す。線速が高くなるとライト・パワー、消去パワー共に増加している。51A で作製したサンプルと比較すると、線速に対するライト・パワーの増加量は大きい。媒体の膜構成が異なるので一概には言えないが、記録膜の結晶化温度がオクタバで作製した媒体の方が約 10 °C 高いことも影響しているものと推測している。

オクタバを用いて検討した G40BT 記録膜+ZrO₂ 界面層では、L0、L1 共に、1X～2.4X まで目標の CNR が 50 dB 以上、消去率が 25 dB 以上を得た。よって、G40BT 記録膜を用いれば、いずれの界面層を用いても 1X～2.4X の転送レートの可能性を示すことができたと考ええる。

5.4.3. GeBiTe 系 (GBT) 記録膜材料

次に XRD の結果について述べる。図 5-13 に XRD の回折パターンを示す。結晶状態について、これらを解析すると GST、GSTB、および GBT のいずれも NaCl 型の fcc 構造（立方晶 Fm3m）であることが分かった。この結晶状態は、GST などと同様に準安定の結晶相であるものと考えられる。⁵⁻⁷⁾

GBT のサンプルについてリートベルト解析を試みた。その結果、GBT は GST の結果⁵⁻⁷⁾

の類推から NaCl 構造の Na サイトに Ge、Bi を均等配置（空孔有り）、Cl サイトに Te を配置として、原子座標等は固定して計算したところ、実験結果のプロファイルと非常に良い一致が見られた。また、GSTB も同様な回折プロファイルを示すことから Na サイトに Ge、Sb、Bi を均等配置（空孔有り）しているものと考えられる。

表 5-16 に各 XRD のプロファイルから各サンプルの格子定数を求めた結果を示す。

表 5-16 各サンプルの格子定数

サンプル ID	格子定数[nm]
G40BT	6.014
G45BT	5.954
G31STB	5.982
G40STB	5.972

また、図 5-14 に G31STB および Ge40STB において Bi の置換量を変化させたときの格子定数の挙動を示す。なお、Bi が 0at.%のサンプルは GST で、Bi/(Sb+Bi) が 1 のサンプルが GBT である。この図から分かるように二つの組成共に Bi 量が増加するに従い、格子定数が増加する傾向が読み取れる。これは Bi の原子半径が Sb と比較して大きいことが寄与しているものと考えられる。図 5-15 には、Bi の置換量を変化させたときの G31STB および Ge40STB それぞれの結晶化温度の依存性を示す。両組成共に Bi の置換量が増加すると結晶化温度が低下傾向にあった。

最後に GeTe-Bi₂Te₃ の線上組成の何点かの組成を選び、レーザー光で結晶化させた結晶相の結晶構造を同定した結果を図 5-16 に示す。Ge 濃度が 30 at. %の前後を境に高濃度側が NaCl 構造、すなわち立方晶、低濃度側が菱面体構造を示すことが分かった。菱面体構造を示す組成では、準安定の結晶相は形成されていない可能性がある。厳密な濃度は条件によって異なると考えられるが、GBT の場合、Ge 濃度が低い条件では準安定の結晶相が形成されず、良好な書き換え特性が得られない可能性があると考えられる。幸い光学的な特性からも Ge の濃度が比較的高い、いわゆる GeTe リッチ組成が好適であるので、Ge が低い組成を積極的に検討することは無い。今後、他のデバイス等に応用する場合などは参考になると考えられる。

5.3. まとめ

本研究では、より高速記録、消去可能な片面二層媒体の実現性を示すこと目的とし、CAV 記録が可能となる転送レート、1X から 2.4X の線速まで記録、消去可能な記録膜材料および界面層材料を探索することを目的とした。その結果、GeBiTe 系記録膜と HON 界面層も

しくは ZrO_2 界面層を用いることでも高速消去可能かつ、1X から 2.4X まで同一の媒体で記録の可能性あることを示すことができた。

加えて GBT は、GST、GSTB と同様に準安定結晶相を有し、NaCl 型の fcc 構造（立方晶 $\text{Fm}3\text{m}$ ）であることが示された。

第 5 章の参考文献

- 5-1) N. Yamada, M. Otaba, K. Kawahara, N. Miyagawa, H. Ohta, N. Akahira, and T. Matsunaga, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) p.2104.
- 5-2) 稲生俊雄, 向後雅則, 内田雅人, 飯草仁志, TOSOH Research & Technology Review **Vol.46** (2002) p.17.
- 5-3) R. Kojima, T. Nishihara, K. Narumi, and N. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) p. 612.
- 5-4) T. Nakai, T. Tsukamoto, S. Ashida, K. Yusu, N. Yoshida, K. Umezawa, N. Ohmachi, N. Morishita, N. Nakamura and K. Ichihara, Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) p.4987.
- 5-5) T. Nishihara, R. Kojima, N. Miyagawa, and N. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) p.3037.
- 5-6) 例えば、H. Iwasaki, Y. Ide, M. Harigaya, Y. Kageyama and I. Fujimura, Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) p.461.
- 5-7) T. Nonaka, G. Ohbayashi, Y. Toriumi, Y. Mori and H. Hashimoto, Thin Solid Films, **370** (2000) p.258.

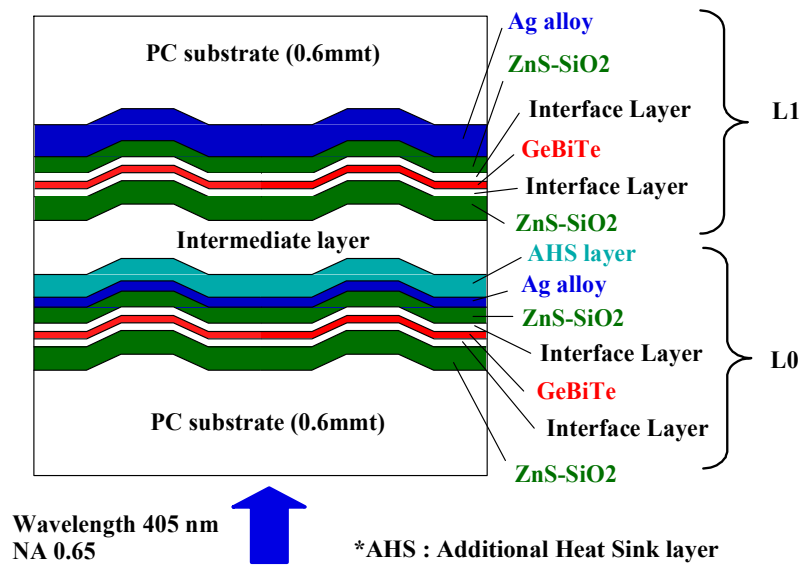


図 5-1 片面二層媒体の構成

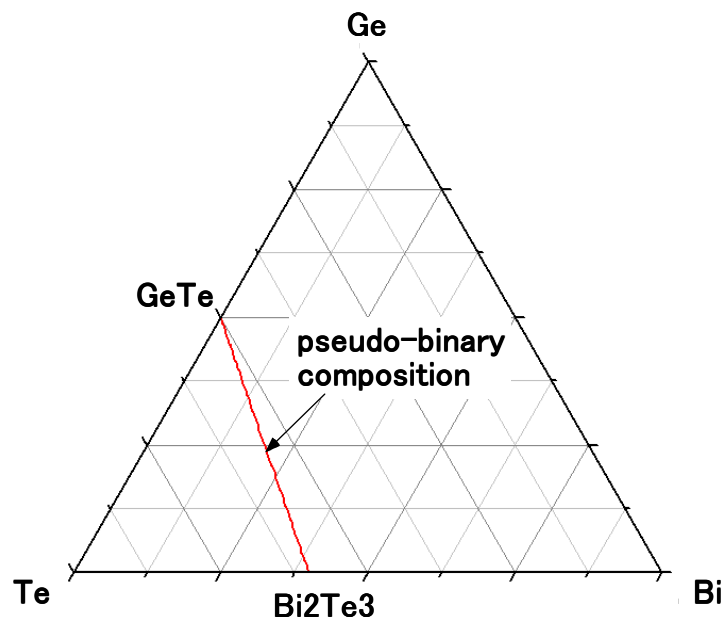


図 5-2 (a) Ge-Bi-Te 三元系の状態図 (擬二元系化合物を図示)

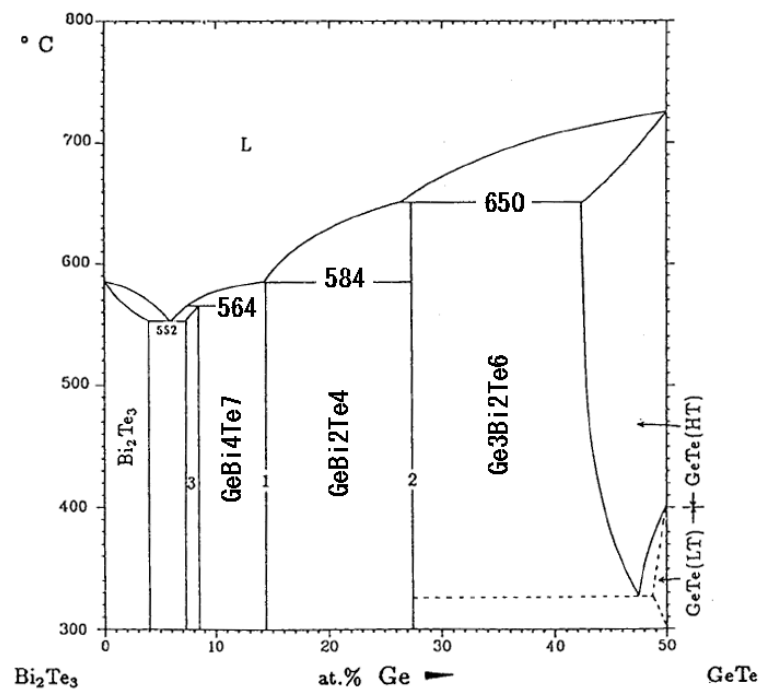


図 5-2 (b) GeTe-Bi₂Te₃ 擬二元系化合物の状態図

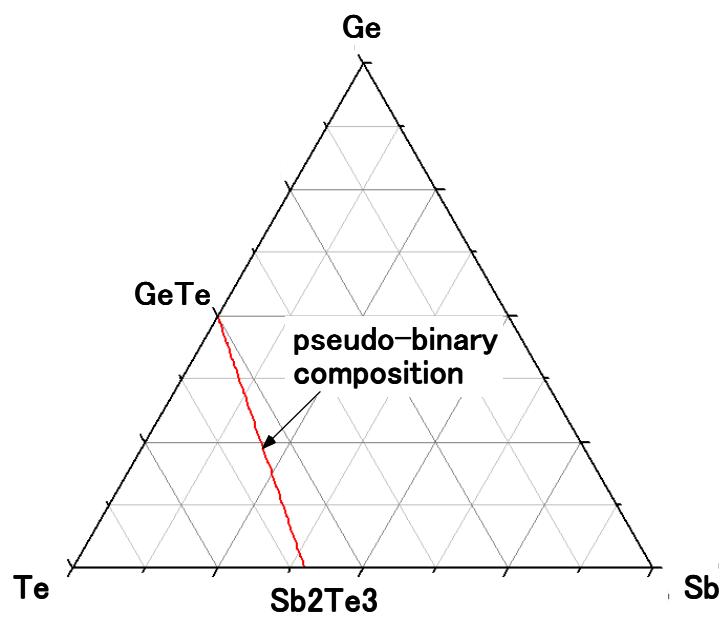


図 5-3 (a) Ge-Sb-Te 三元系の状態図 (擬二元系化合物を図示)

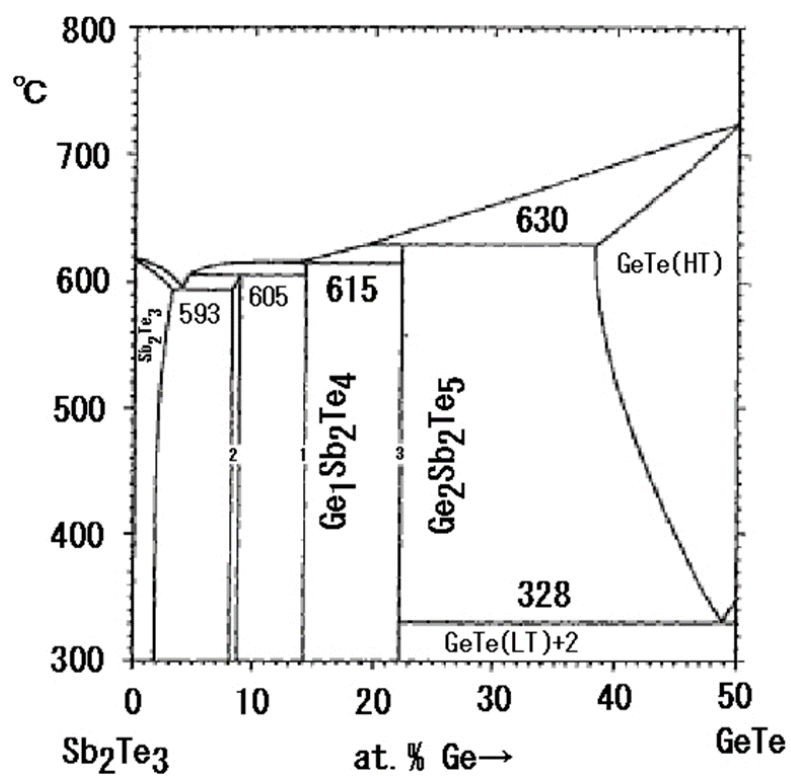


図 5-3 (b) GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系化合物の状態図

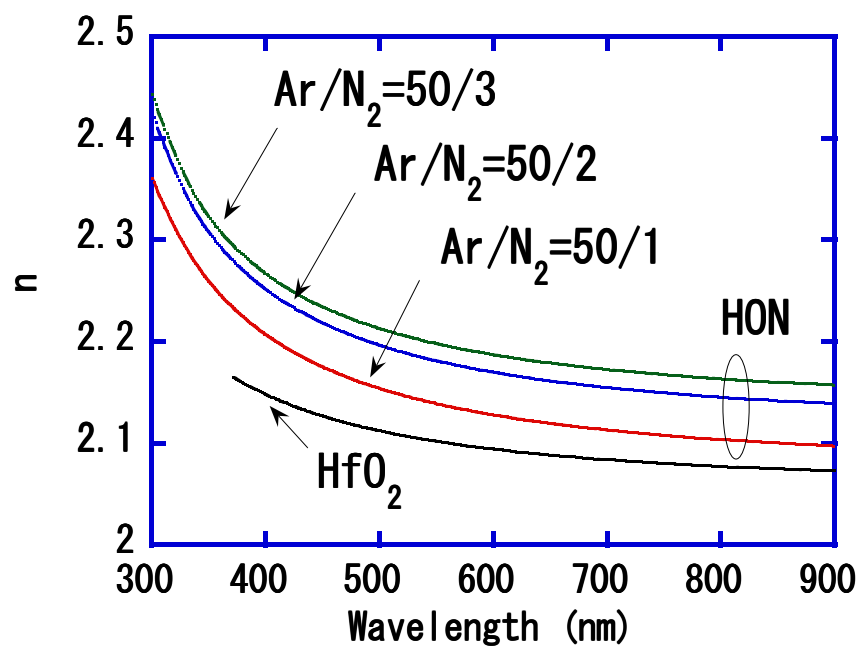
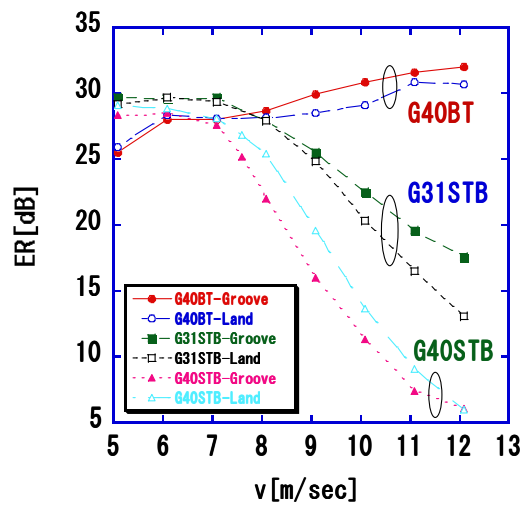
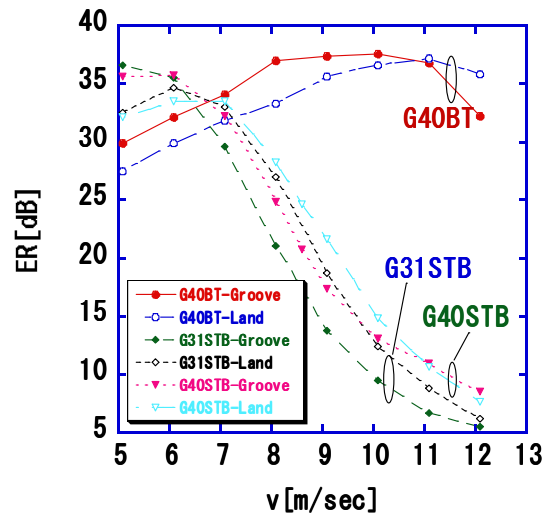


図 5-4 HON 界面層の光学定数の波長依存性（プロセス依存および HfO₂ との比較）

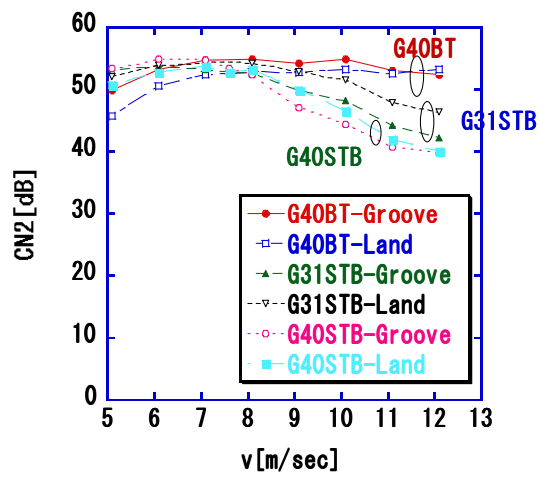


(a) L0

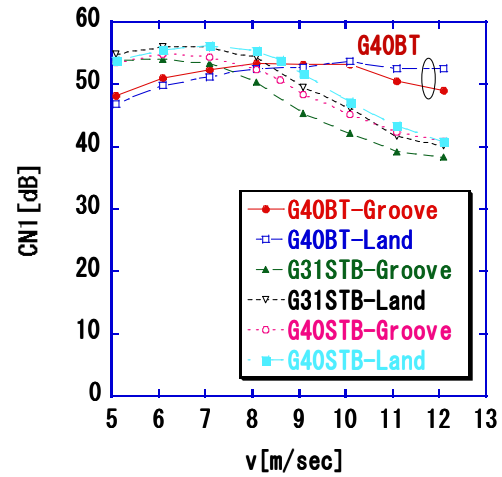


(b) L1

図 5-5 DC-消去率 (ER) の線速依存性

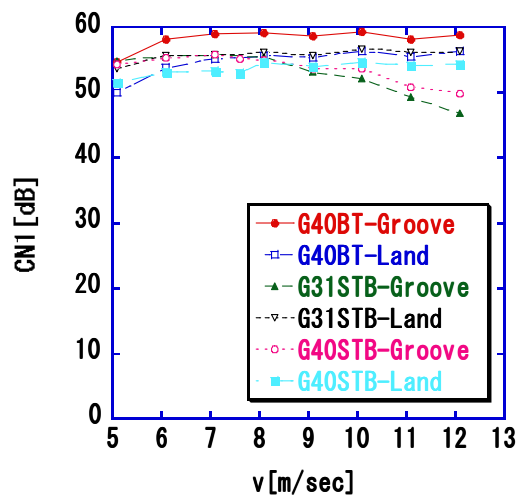


(a) L0

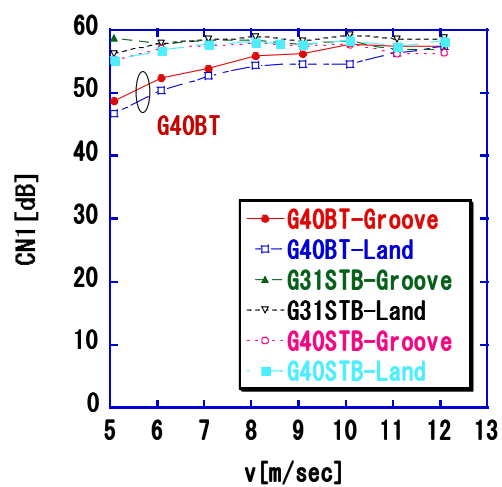


(b) L1

図 5-6 CNR2 の線速依存性

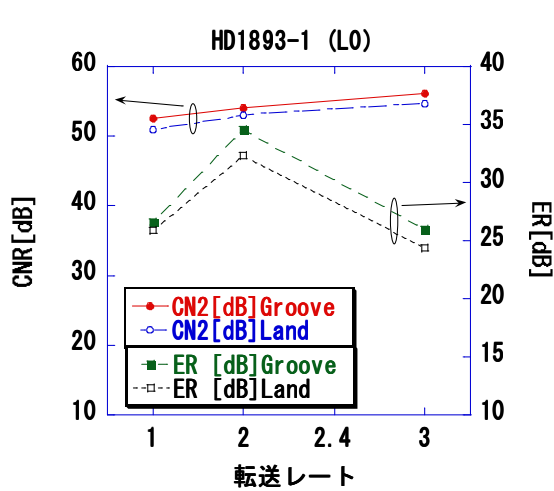


(a) L0

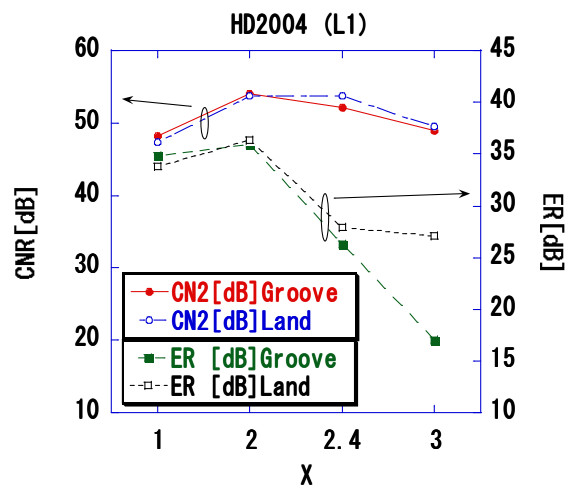


(b) L1

図 5-7 CNR1 の線速依存性

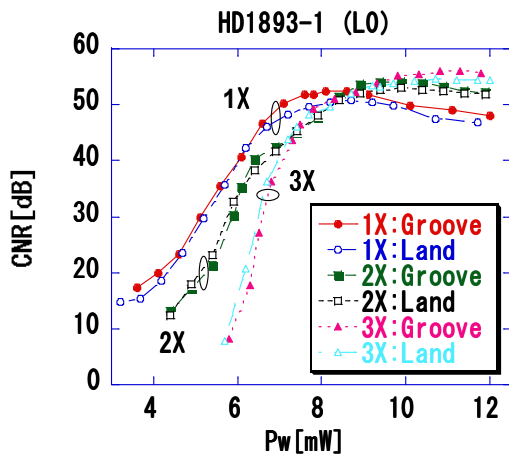


(a)L0

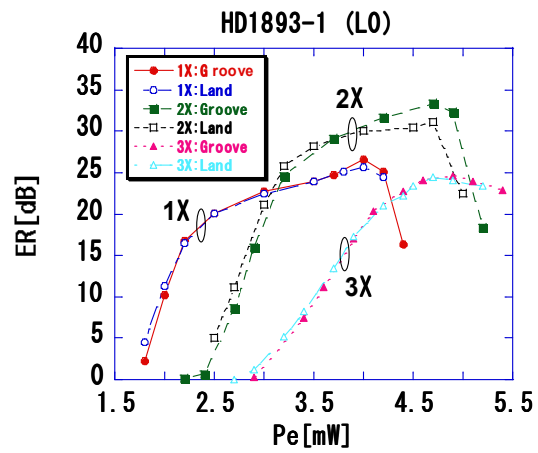


(b)L1

図5-8 GeBiTe記録膜+HON界面層を用いた媒体のCNR、ERの転送レート依存性

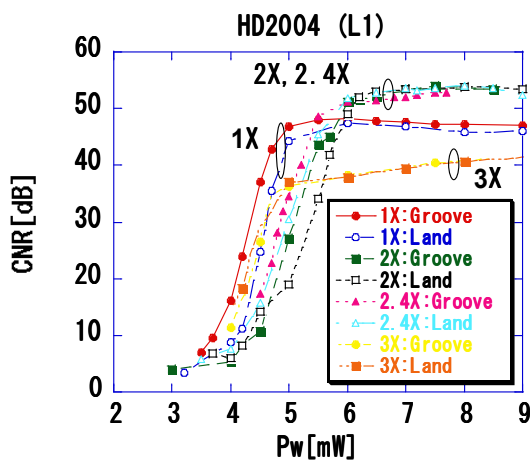


(a)CNR

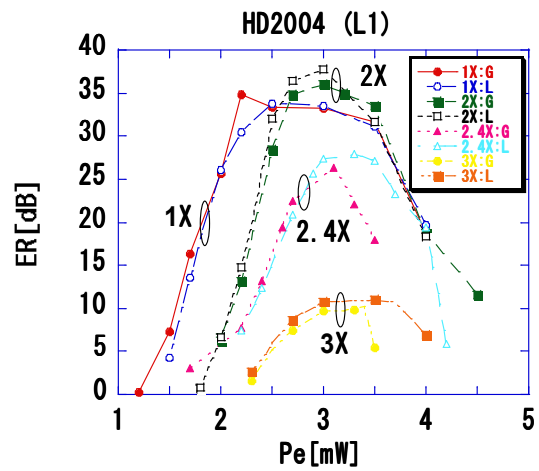


(b)ER

図 5-9 (a) CNR のライトパワー依存性、ER の消去パワー依存性 : L0



(a) CNR



(b) ER

図 5-9(b) CNR のライトパワー依存性、ER の消去パワー依存性: L1

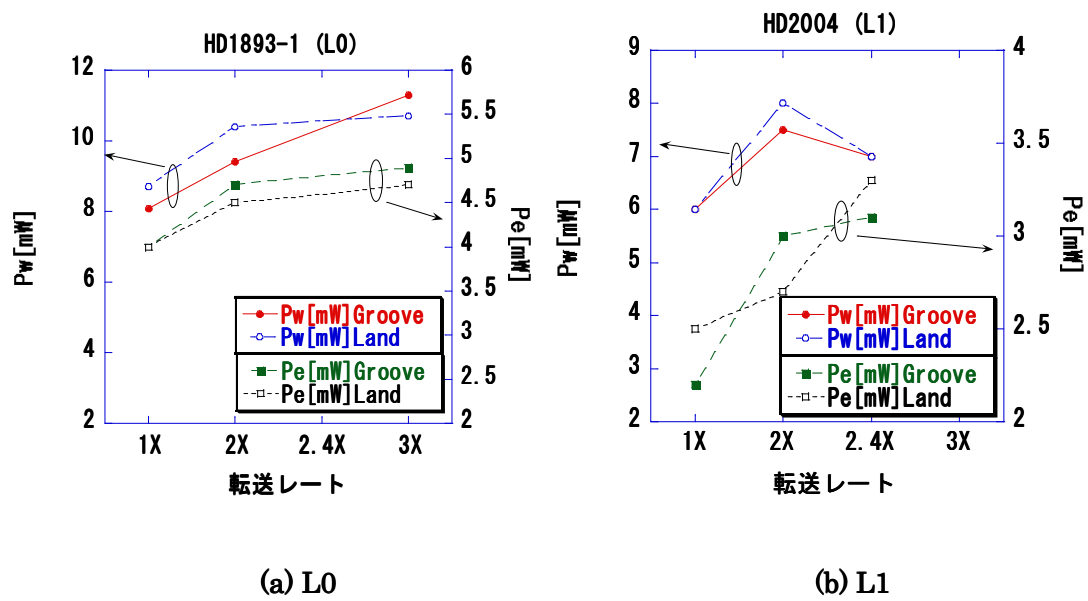


図 5-10 最適パワーの転送レート依存性

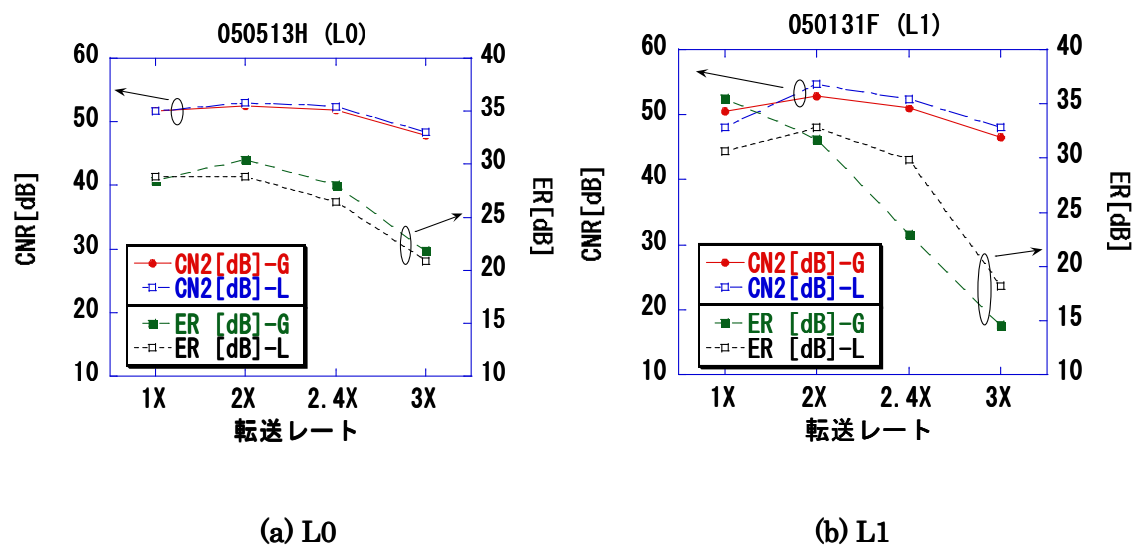
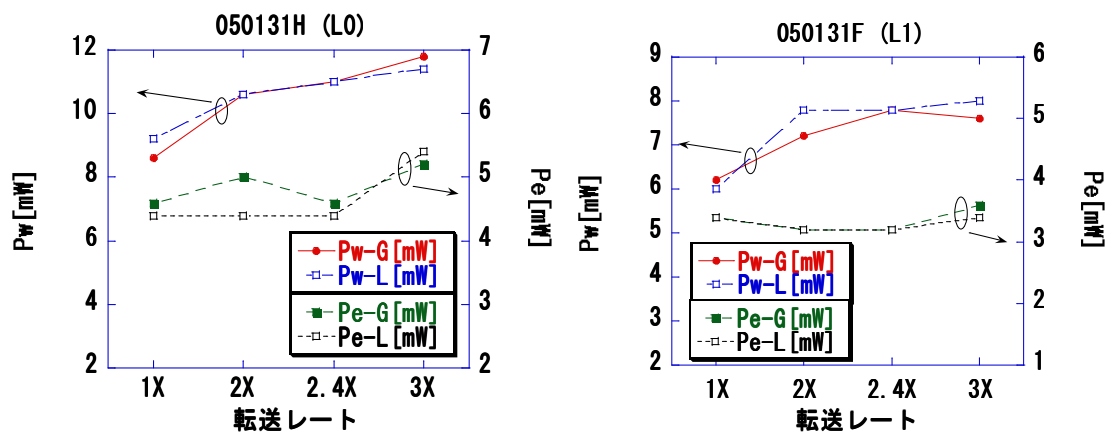


図 5-11 GeBiTe 記録膜+ZrO₂ 界面層を用いた媒体の CNR、ER の転送レート依存性



(a) L0

(b) L1

図 5-12 最適パワーの転送レート依存性

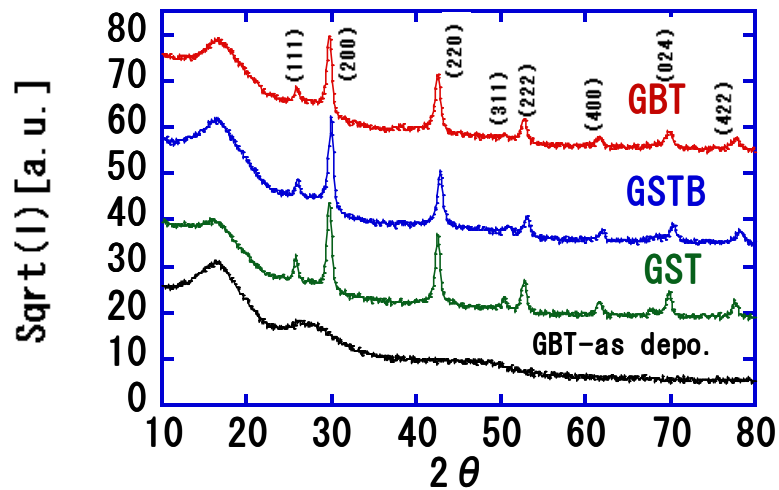


図 5-13 (a) レーザー光を用いて結晶化された GBT、GSTB および GST 薄膜、
as deposited GBT 薄膜の XRD パターン

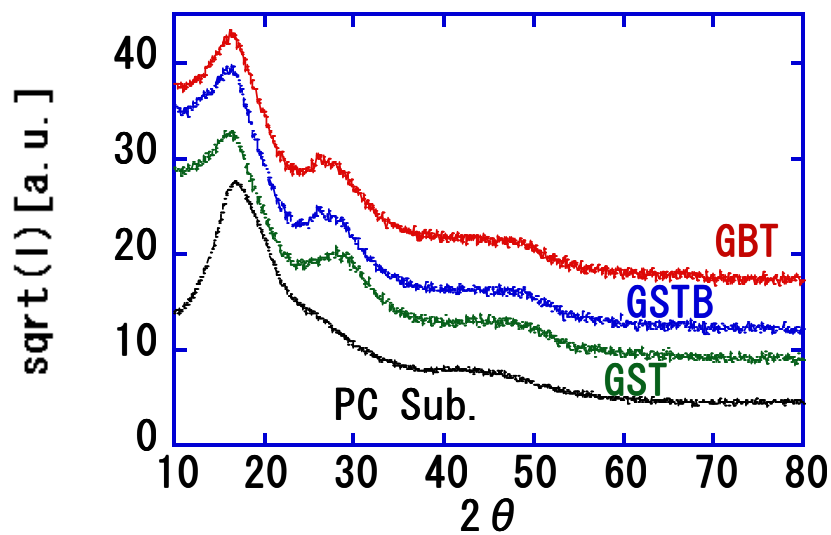


図 5-13 (b) as deposited GBT、GSTB および GST 薄膜、PC 基板の XRD パターン

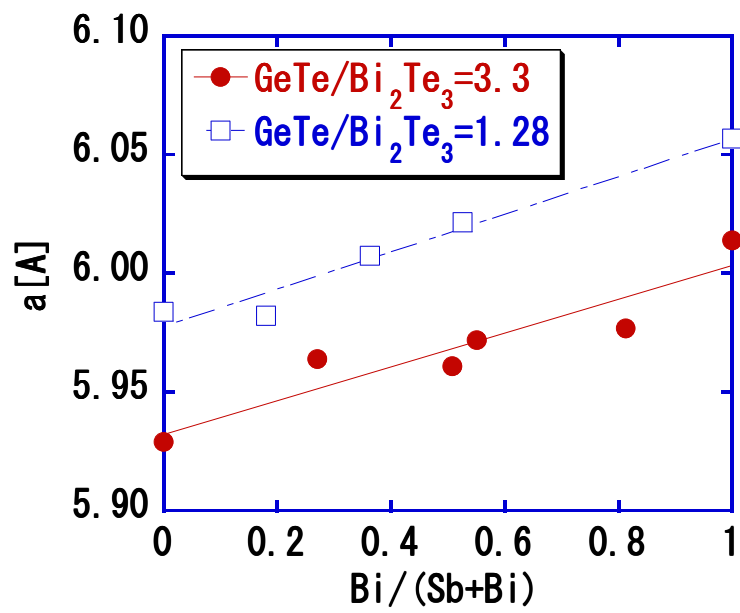


図 5-14 GST、GSTB、GBT と格子定数と Bi 濃度の関係

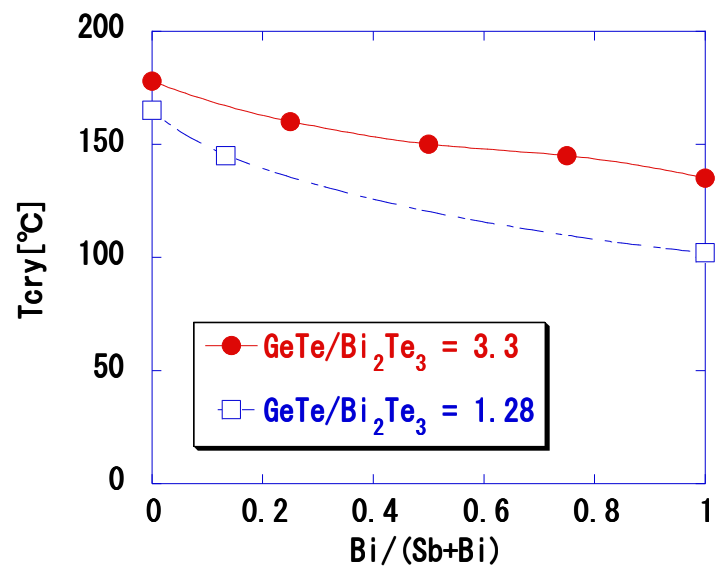


図 5-15 GST、GSTB、GBT と結晶化温度と Bi 濃度の関係

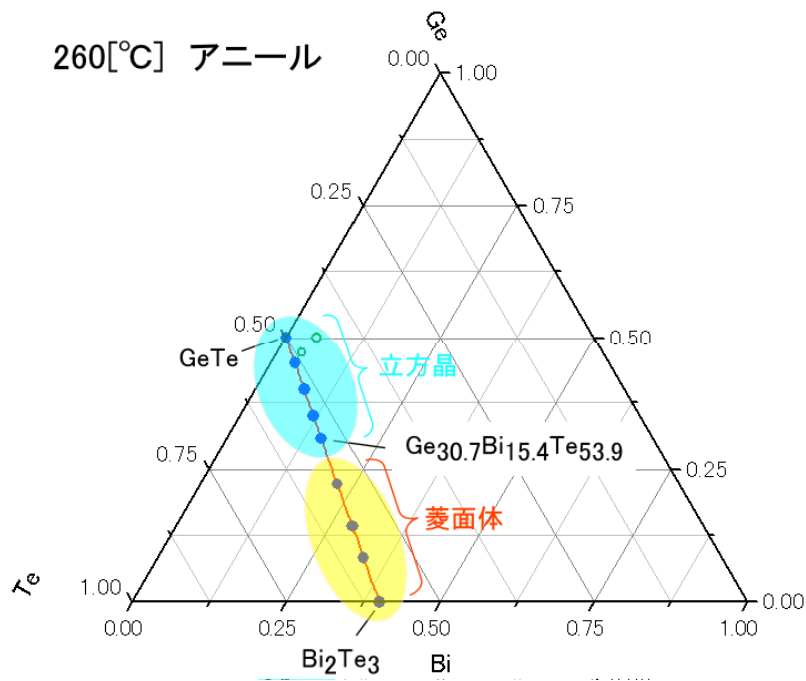


図 5-16 (a) GeBiTe 系合金の三元系熱平衡状態図と結晶系

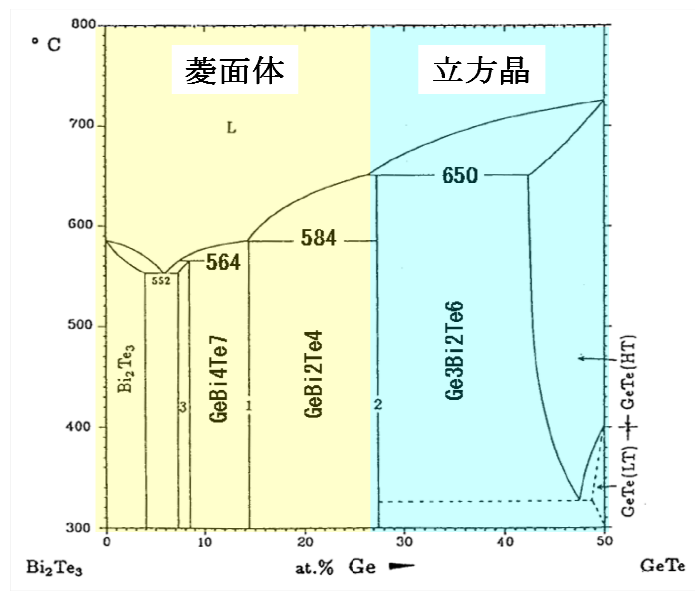


図 5-16 (b) GeTe-Bi₂Te₃ の擬二元系状態図と結晶系

第 6 章 GeTe リッチ組成と GeTe

6.1. 緒言

熱平衡状態で GeTe は、NaCl 型の結晶構造を示す高温相とこれを少し歪ませた菱面体構造（六方晶）を示し、強誘電性を発現する低温相の存在が知られている。その転移温度は、720 K、もしくは 625 ± 100 K であると報告されている。⁶⁻¹⁾ GeTe を含むカルコゲナイト系の材料は、比較的安定なアモルファス状態を作り易く、結晶化も容易である。そのため、GeTe などを相変化記録膜に用いる検討は古くからなされていた。⁶⁻²⁾ その結晶構造⁶⁻³⁾ や各種物性、また、前章まで述べてきたように書き換え型光ディスク (DVD-RAM, BD-RE 等) や不揮発性半導体メモリー (PCRAM もしくは単に PRAM) などのデバイスへの適用例⁶⁻⁴⁾、更には電子状態の解析⁶⁻⁵⁾ など多くの報告がなされている。最近では、PCRAM の発展形として GeTe と Sb_2Te_3 とを超格子ライクに積層したものを相変化記録膜に用いた界面相変化型の相変化記録膜 (iPCM) への適用例が報告されたこともあり⁶⁻⁶⁾、改めて検討がなされている。相変化記録膜の代表的な化合物の一つである $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (いわゆる 225 組成) は、GeTe- Sb_2Te_3 の擬二元系化合物に分類される。⁶⁻⁷⁾ GeTe はその要素化合物の一つでもある。GeTe 単体で用いられない理由は、書き換え耐久性が十分でないことが大きい。

応用例の一つである書き換え型の光ディスク媒体を作成する場合は、スパッタ法が主に用いられる。そのため、ほとんどの場合、as depo. の状態ではアモルファス状態を示す。これにレーザー光を照射することによって非常に高速に結晶化させる。その結晶状態は、225 組成と同様に室温で NaCl 構造を示すことが知られ、準安定の結晶相と解釈された。⁶⁻⁸⁾ GeTe はオーバーライト特性が良くないこともあり、NaCl 構を有する GeTe は、良く知られていないこともあり、実際に書き換え型光記録媒体の相変化記録膜に適用した例はない。一方で、XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) を用いた局所構造解析も行われており⁶⁻⁹⁻⁶⁻¹³⁾、より精密な相変化のメカニズムの提案がなされている。

第 1 章で述べて用に DVD では、赤色レーザーを用いた検討が中心であったため、擬二元系化合物の検討は、225 組成が中心であった。近年、青紫色レーザー ($\lambda = 405$ nm) が実用化され、高密度の光記録媒体が検討されると、青紫色の波長領域で 225 組成より光学的なコントラストが取り易い GeTe リッチ組成の GeSbTe (以下、GST) が検討されるようになった。^{6-14,6-15)} また、近年では片面 2 層 50 GB、片面 3 層 100 GB の容量を持つ書き換え型の媒体も商品化されている。⁶⁻⁴⁾

色々な制約があるため、光ディスクの記録/再生特性などデバイス特性と光学特性、結晶構造もしくは局所構造などの解析は、それぞれ独立に検討されているケースが多い。⁶⁻¹⁶⁾ その場合、実デバイスと分析用のサンプルで基板や膜厚、結晶化の条件などが微妙に異なることが多い。相変化に関わる特性は特に組成や局所構造に非常に敏感であるため、それらの間の相関は必ずしも明確になっているとまでは言えない。⁶⁻¹⁷⁾

6.2. 目的

本章では、準安定相の結晶相である NaCl 型の GeTe を記録膜に用いた書き換え型の光ディスク媒体を試作し、そのディスク特性を評価する。その結果を 225 組成および GeTe リッチ組成の GST を用いた媒体と比較する。アニール条件を変えて GeTe 膜の結晶構造を確認すると共に、実際の光ディスク媒体の場合との比較も行う。加えて結晶状態およびアモルファス状態の複素屈折率を評価し、光学的バンドギャップを見積もる。最後に XAFS を用いた局所構造解析を実施することによって、実メディア特性との関係を論ずると共に GeTe と GST との類似性と異なる点を明確にすることを目的とした。

6.3. 媒体の膜構成と記録/再生特性の評価

試作したディスクの膜構成と記録/再生特性の評価について述べる。図 6-1 は、第 4、5 章で述べてきた片面二層媒体の断面構造の概念図である。媒体は、0.6 mm のポリカーボネイト基板 (PC Sub.)、情報を記録する相変化記録膜を含む多層膜、および透明な UV 硬化型の貼合わせ樹脂などから構成される。ここでは、光入射側の情報記録層を L0、もう一方のこれより遠い層を L1 と呼ぶ。本研究では、L0 および L1 それぞれ単独の媒体を試作し、媒体の記録・消去・再生特性を評価した。各薄膜は、マグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。相変化記録膜 (Phase-Change Materials : PCM) には、GeTe、Ge₂Sb₂Te₅、および Ge₄₀Sb₈Te₅₂ を用い、比較した。Ge₄₀Sb₈Te₅₂ は、GeTe リッチ組成の GST の例で、GeTe-Sb₂Te₃ の擬二元系化合物の、いわゆる線上組成上に位置する。成膜後の相変化記録膜の膜組成は IPC (Inductively Coupled Plasma) 法を用いて分析した。その結果を表 6-1 に示す。各膜の組成はほぼターゲット組成通りの組成が得られており、よって GeTe に関しては Ge と Te がほぼ 1:1 となっている。

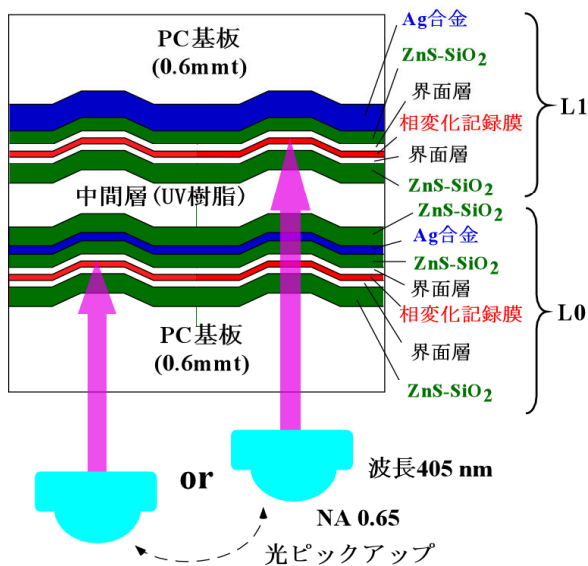
第 1 章の付録 A.1.3. で説明した光の透過率の変化を利用して測定された、これら相変化膜の結晶化温度 T_{cry} を表 6-2 に示す。なお、相変化膜の結晶化温度は、膜厚や接する材料、成膜方法等によって若干異なることが知られている。⁶⁻¹⁸⁾ 本検討において測定に用いたサンプルの構造は、第 1 章で説明した次の構造で、用いたレーザーの波長は 650 nm である。

ZS(20 nm)/PCM(100 nm)/ZS(20 nm)/glass Sub.

各薄膜を基板に成膜後、UV 硬化樹脂を用いて、もう一方の基板と貼り合わせ、初期化装置を用いて、初期化、すなわちレーザー光を照射することによって相変化記録膜を結晶化させた。ここで、媒体試作に用いた装置リストを表 6-3 にまとめる。

第 5 章で説明した通り高密度、高速記録媒体には、記録膜の上下に記録膜の結晶化を促進する界面層が必須である。GeTe を記録膜に用いる場合、この界面層には GeN が好適であった。GeN は、GST においても良好な記録消去特性を示すことが知られている。⁶⁻¹⁹⁾ そ

ここで、比較する GST を用いた媒体にも同様に GeN を界面層に用いた。



ZnS-SiO₂ の SiO₂ の含有量は 20 mol.%

PC : Polycarbonate

図 6-1 片面二層媒体の断面構造

表 6-1 相変化記録膜の膜組成

at. %

記録膜	Ge	Sb	Te
GeTe	50.8	---	49.2
Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂	40.3	8.06	51.7
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	22.6	22.1	55.3

表 6-2 各膜の結晶化温度 T_{cry}

記録膜	T _{cry} [°C]
GeTe	182
Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂	178
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	164

表 6-3 媒体試作用の装置

装置	型番(メーカー)
成膜装置 (スパッタ)	SYSTEM 51A (芝浦メカトロニクス(株))
貼合わせ	Cielo (芝浦メカトロニクス(株))
初期化	バルクイニシャライザー POP120-8H (日立コンピューター機器(株))

表 6-4 各媒体の膜構成

L0		L1	
材料	膜厚 [nm]	材料	膜厚 [nm]
PC Sub. (L0)	---	PC Sub. (L0)	---
ZS	35	UV Resin	20～30[μ m]
GeN	2	ZS	60
PCM	8	GeN	2
GeN	2	PCM	10
ZS	17	GeN	2
Ag alloy	9	ZS	14～17
ZS	23～32	Ag alloy	100
UV Resin	20～30[μ m]	PC Sub. (L1)	---
PC Sub. (L1)	---		

ZS : ZnS-SiO₂、PCM : 相変化記録膜

GeN は青紫色の波長において光の吸収がやや大きいため、⁶⁻²⁰⁾ 媒体としての光学的コントラストがやや劣る。このコントラストを上げるためには他の誘電体膜の誘電率を上げる、膜厚を更に最適化するなどしてコントラストを更に上げる設計が必要になる。表 6-5～7 に試作した媒体の膜構成と媒体の記録特性の評価条件などを示す。表にも示した通り媒体に

は、ランド/グループ記録方式を用いた。そのため、基板の溝の深さは、 $\lambda/6n$ が好適である。
⁶⁻²¹⁾ すなわち、溝深さは 40～50 nm に調整し、また溝幅はランドとグループの特性ができるだけ偏らないように調整した。後述するように今点については更に改善の余地がある。
 ここで、 λ は、光の波長、 n は PC 基板の屈折率である。

表 6-5 媒体の仕様および情報の記録/再生条件

User capacity	32, 40 GB (16, 20 GB/layer)
User transfer rate	36.55 Mbps (1X)
Laser wavelength	405 nm
NA of objective lens	0.65
Thickness of substrate	0.6 mm
Track pitch	0.37, 0.34 μm (Land & Groove)
Data bit length	0.13 $\mu\text{m/bit}$
Minimum mark length	0.198, 0.173 μm
Channel clock frequency	64.8 MHz
Modulation code	ETM & RLL (1,10)
Data detection method	PR (1,2,2,2,1) ML
Format efficiency	83 %

表 6-6 試作媒体の容量

記録膜	容量 [GB/layer]
GeTe	16
Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂	16, 20
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	20

試作した媒体は、媒体の反射率、透過率、およびディスクの記録特性である CNR、ER (消去率) を中心に比較した。GeTe を記録膜に用いた媒体については、CNR、ER のオーバーライト (OW) 特性および SbER、PRSNR も評価した。⁶⁻²²⁾ 試作した媒体の反射率、および透過率の測定には、ミノルタ(株)社製 SPECTROPHOTOMETER CM-3610D を用い、 $\lambda=410\text{ nm}$ において実施した。表 6-7 に今回試作した媒体の反射率、および透過率を示した。

CNR 等のディスク特性の評価には、パルステックス社製 DDU-1000 ($\lambda=405\text{ nm}$ 、NA0.65)、スペクトルアナライザー、任意波形発生器、オシロスコープ等を用いた。リード

パワーPr は、L0 が Pr=0.9 mW、L1 が Pr=0.5 mW とした。CNR は、測定するトラックにまずランダム信号を 10 回オーバーライトし、その上に 9T 信号を上書きし、測定した。消去率は、更にその上に DC 光を照射し、9T 信号の減衰量として評価した。SbER および PRSNR は測定トラックの両側、および更にその外側の 5 トラックにランダム信号を 10 回オーバーライトし、測定された。よって、SbER、PRSR は両隣接トラックからクロスイレース (XE)、およびクロストーク (XT) の影響が含まれている。

表 6-7 試作した媒体の反射率、および透過率

記録膜	State	L0		L1
		R [%]	T [%]	R [%]
GeTe	Cry.	2.6	49.0	14.2
	Amo.	1.6	46.2	2.2
Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂	Cry.	3.2	47.2	13.7
	Amo.	1.7	47.2	0.6
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	Cry.	5.3	42.8	13.5
	Amo.	1.7	42.9	3.4

CNR : Carrier-to-Noise Ratio、ER : Erase Ratio、SbER : Simulated bit Error Rate)、PRSNR : Partial-Response Signal-to-Noise Ratio

6.4. 構造解析と複素屈折率の測定

6.4.1. XRD を用いた構造解析

次に記録膜の X 線回折 (XRD) を用いた構造解析について述べる。XRD は、アニール条件の影響を調査するための検討と 3.で述べたディスク特性を評価するサンプル、すなわち実メディアについての評価を行った。サンプルとした実メディアは、L1 の各サンプル、すなわち GeTe、225 組成、GeTe リッチの GST について、In-plane 法を用いて実施した。よって、実メディアのサンプルから求められる格子定数は基板表面に垂直な方向についてである。アニール条件の影響を調査したサンプルは、媒体と同様な条件で作成したサンプルで、表 6-8 に示すサンプルである。ここで、ZS の膜厚は、いずれも 20 nm とした。なお、実メディアのサンプルと区別するためにアニール条件の影響を調べたサンプルを薄膜サンプルとも呼ぶ。これらの薄膜サンプルには、Out-of-plane 法を用いた。すなわち、薄膜サンプルから求められる格子定数は基板表面に水平な方向のものである。レーザーアニールとは、光ディスクの初期化装置を用いて、通常のディスクの初期化工程と同様にレーザーを照射して、結晶化されたサンプルである。ヒーターアニールは、真空管状炉を用いて、ヒータ

一の過熱により Ar ガス中で結晶化させた。昇温レートは、10 °C/min.、ピーク温度の保持時間を 10 min.とした。ヒーターアニール温度は、GeTe の結晶化温度よりやや高い温度として 260 °C、高温相の転移温度以上である 500 °Cを選択した。薄膜サンプルについては、GeTe と GeTe リッチの GST を比較する。表 6-9 に In-plane 法および Out-of-plane 法の両者の XRD の測定条件を示す。

表 6-8 XRD 用サンプル (アニール条件の影響)

条件	サンプルの膜構成
as depo.	PCM(100 nm)/PC Sub. および ZS/PCM(100 nm)/ZS/glass Sub.
Laser	PCM(100 nm)/PC Sub.
260 °C	ZS/PCM(100 nm)/ZS/glass Sub.
500 °C	ZS/PCM(100 nm)/ZS/glass Sub.

6.4.2. EXAFS を用いた局所構造解析

次に EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) を用いた GeTe の局所構造の解析について述べる。ここでは、GeTe の (i) as depo.のアモルファス状態 (Amo.)、(ii) レーザーアニールにより結晶化した結晶状態 (Cry.) の 2 つの状態について、それぞれ 2 ピースづつのサンプルを測定し、比較した。実験は、SPring-8 の BL14B2 にて実施した。Te k 吸収端について、蛍光収量法を用いて測定した。19 素子の半導体検出器 (SDD) を用いた。PC 基板を用いた場合、散乱 X 線等が比較的大きい。そのため散乱 X 線等を押さえ、検出器のダイナミック・レンジを有効に利用するため、100 μ mt の Sn 泊をフィルターとして用いた。得られたデータは、Athena および Artemis を用いて解析された。⁶⁻²³⁾

表 6-9 XRD の測定条件

Equipment	ATX-G (Rigaku Corporation)
X-ray source	Cu K α 50 kV-300 mA, Rotating anode X-ray generators
Configuration of X-ray optical system	Slit collimation (Multilayer film mirror use) S1: 1 (V) x 10 (H) mm, S2: 1 (V) x 5 (H) mm Solar slit 0.45 °
Detection method	Measurement conditions
In-plane	2 θ _X /Φ scan
	incident angle : ω =0.31, 0.35 °
	2 θ _X : 10~90 °
	0.02 ° step
	sweep velocity : 0.1 °/min.
Out-of-plane	Fixed incident angle, 2 θ scanning of detector
	incident angle : ω =0.5 °
	2 θ : 10-90 °
	0.1 ° step
	sweep velocity : 2 °/min.

6.4.3. 複素屈折率の評価

次に複素屈折率の評価について述べる。ガラス基板上に下記のような順に成膜したものをサンプルとした。

ZS(28 nm)/PCM(20 nm)/ZS(28 nm)

これらをエリプソメーター (J. A. Woollam Co. Inc.) を用いて、相変化膜の室温における複素屈折率の分光特性を評価した。測定した波長 λ は、250~1700 nm、フォトンエネルギーに換算すると 0.7~5.0 eV となる。反射モードの測定では、入射角、50、60、70° の 3 条件について Ψ と Δ を測定してフィッティングを行い、透過率の測定は入射角 0° のみでフィッティングを行った。測定は、GeTe と GeTe リッチの GST の (i) as depo. のアモルファス状態 (Amo.)、(ii) レーザーアニールにより結晶化した結晶状態 (Cry.) の 2 つの状態を

それぞれ比較した。得られた消衰係数の分光特性から Tauc らの方法⁶⁻²⁴⁻⁶⁻²⁶⁾に従って記録膜の光の吸収率を算出し、光学的なバンドギャップを試算した。なお、基板であるガラス、保護膜である ZS は特に光学的なバンドギャップを試算するエネルギー領域では消衰係数がほぼゼロで、これらにおける光の吸収は無視できる。

6.5. 結果および考察

6.5.1. 記録/再生特性の評価

試作した媒体の記録特性について述べる。表 6-10 に L0、L1 それぞれの媒体に対する CNR、ER 等を示す。これらの表から分かるように、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を記録膜に用いた L0 の Groove において、CNR が 50 dB に僅かに届かなかったが、他は 50 dB 以上、ER も 30 dB 以上と良好な特性を示した。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を記録膜に用いた L0 についても Land については CNR が 52 dB 以上を示しているので、基板の特性を調整することで、改善できるものと期待される。なお、225 組成の Pw および Pe は他の相変化膜のそれより全体的に低い。これは主に相変化膜の結晶化温度の差によるものと推察される。すなわち、表 2 に示した通り 225 組成の結晶化温度は 160 °C 強であるが、GeTe および GeTe リッチの GST はおよそ 180 °C 程度であり、有意な差がある。これに加えて複素屈折率の項で述べる通り GeTe に Sb を添加することによって光の吸収率が上昇する。これらの効果によって、225 組成の Pw および Pe が他の相変化膜のそれより全体的に低いものと解釈できる。

図 6-2 に GeTe を記録膜に用いた媒体の CNR および ER の OW 特性を示す。これらの図から分かるように L0、L1 媒体共に 100 回までの OW では CNR が 50 dB 以上、ER が 25 ~ 30 dB 以上を示しており、共に劣化は見られない。これが OW 数 100 回以上になると CNR、ER 共に大きく低下することが分かる。GST や GBT を用いた媒体では、1000 ~ 10000 回以上は安定している。⁶⁻²⁷⁾ よって、OW 特性は GeTe の課題の一つと考えられる。

表 6-11 に記録膜に GeTe を用いた媒体の SbER、PRSNR を示す。製品の規格にもよるが実用化するためには、SbER は 5×10^{-5} 以下、PRSNR は 15 以上が一つの目安となる。L0 の Land の特性だけこれらの目標に対して未達であるが、Groove は十分に良い特性を示していること、CNR および ER がいずれもそれぞれ 50 dB および 30 dB 以上を示していることなどから L0 の基板の Land と Groove の特性を調整すれば、目標を凌駕することが十分に可能であると期待される。

表 6-10 各媒体の記録、消去、再生特性

L0

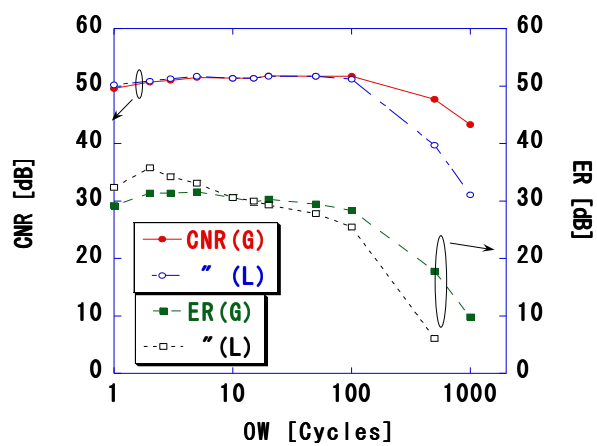
記録膜	track	P _w / P _e [mW]	CNR[dB]	ER[dB]
GeTe (16 GB)	G	7.4 / 3.9	53.1	29.3
	L	7.6 / 3.9	51.3	30.9
Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ (16 GB)	G	7.2 / 3.6	52.7	32.6
	L	7.8 / 3.4	50.1	32.4
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ (20 GB)	G	5.6 / 2.8	49.7	31.5
	L	6.0 / 2.8	52.6	31.6
Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ (20 GB)	G	7.2 / 4.0	50.1	32.9
	L	8.0 / 4.0	50.5	33.1

L1

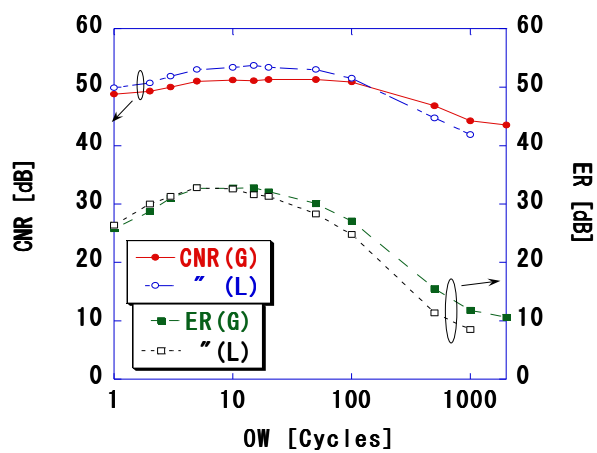
記録膜	track	P _w / P _e [mW]	CNR[dB]	ER[dB]
GeTe (16 GB)	G	5.0 / 3.0	51.5	32.6
	L	5.0 / 3.0	54.1	31.8
Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ (16 GB)	G	5.6 / 2.7	55.2	35.9
	L	5.8 / 2.9	54.6	36
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ (20 GB)	G	4.6 / 2.4	51.4	36.8
	L	4.8 / 2.6	51.8	33.5
Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂ (20 GB)	G	7.0 / 3.4	55.1	37
	L	6.8 / 3.8	52.5	39.3

※G : Groove、L : Land、

P_w : Write Power、P_e : Erase Power



(i) L0



(ii) L1

図 6-2 GeTe を用いた媒体の OW 特性

表 6-11 GeTe 媒体の SbER、PRSNR

L0

track	SbER	PRSNR
Groove	1.20×10^{-6}	19.4
Land	1.20×10^{-4}	13

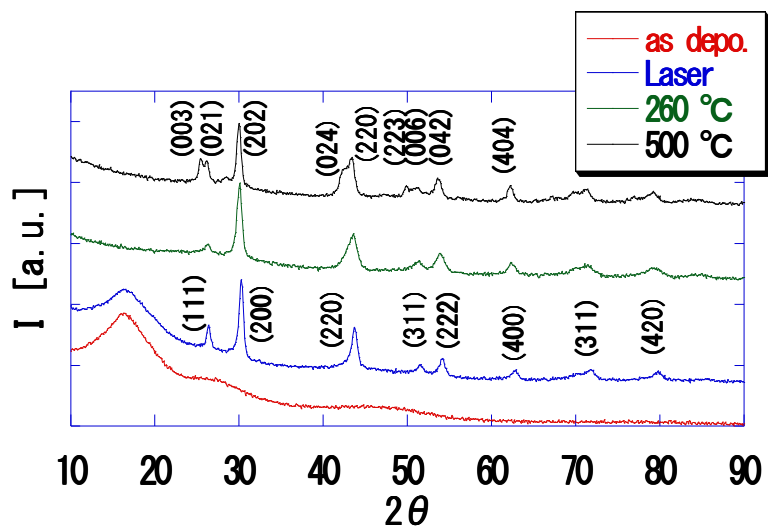
L1

track	SbER	PRSNR
Groove	3.40×10^{-6}	15.7
Land	3.70×10^{-8}	28

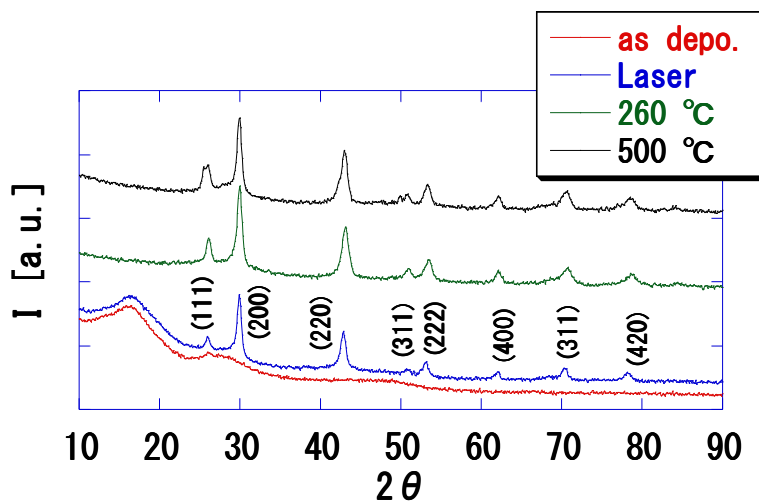
6.5.2. XRD を用いた構造解析

次に XRD の結果について述べる。図 6-3 が薄膜サンプルにおいて、GeTe および GeTe リッチ組成の GST を用いた各サンプルのアニール条件の影響を比較した回折パターンである。表 6-12 は、これらの XRD パターンの同定結果である。

これらの図および表から分かるようにいずれも as depo. の状態ではアモルファス状態を示した。GeTe は、レーザーアニールと 260 °C のヒーターアニールが NaCl 構造を示した。500 °C のヒーターアニールでは菱面体構造を示すことが分かる。それぞれのピーク強度や回折の半値幅を比較すると 260 °C のヒーターアニールのサンプルよりレーザーアニールのサンプルの方が、結晶性が若干良いと考えられる。GeTe リッチ組成の GST においては、レーザーアニールと 260 °C のヒーターアニールは GeTe と同様に NaCl 構造を示した。500 °C のヒーターアニールでは斜方晶系、もしくは他の状態との混晶と同定されたが、ほとんどの回折がレーザー、もしくは 260 °C アニールのそれらと一致している。よって、これは主に GST の上下に配置している ZS との反応によるものと解釈される。従って、GeTe はレーザーアニールと 260 °C のヒーターアニールで、NaCl 構造を示すことから準安定相の結晶相、500 °C のヒーターアニールで熱平衡の結晶相であることが分かる。GeTe リッチ組成の GST はレーザーアニール、260 °C、500 °C のヒーターアニールのいずれも NaCl 構造を示すことから準安定の結晶相であることが分かる。よって、GST より GeTe の方が、結晶相が準安定相からより安定な相に転移し易いと考えられる。すなわち、GeTe は結晶相内で相転移し易いと推測される。これが、OW 特性が比較的早く劣化する要因の可能性の一つと考えられる。



(i) GeTe



(ii) GeTe リッチ GST

図 6-3 XRD の回折パターン (Out-of-plane 法)

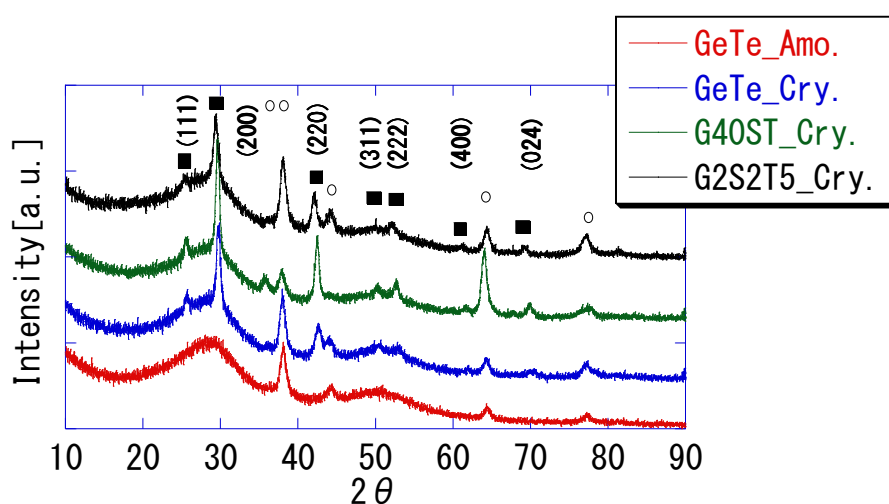
表 6-12 XRD の同定結果 (Out-of-plane 法)

(I) GeTe

条件	結晶構造	格子定数
as depo.	非晶質	---
Laser	Fm3m 構造 (NaCl 型)	$a=5.875 \text{ \AA}$
260 °C	Fm3m 構造 (NaCl 型)	$a=5.896 \text{ \AA}$
500 °C	R3m 構造 (GeTe 型)	$a=8.322 \text{ \AA}$, $c=10.56 \text{ \AA}$

(II) GeTe リッチの GST

条件	結晶構造	格子定数
as depo.	非晶質	---
Laser	Fm3m 構造 (NaCl 型)	$a=5.929 \text{ \AA}$
260 °C	Fm3m 構造 (NaCl 型)	$a=5.941 \text{ \AA}$
500 °C	混合層	---



■が PCM からの回折、○が反射膜である Ag 合金からの回折。

図 6-4 XRD の回折パターン (In-plane 法)

表 6-13 XRD の同定結果 (In-plane 法)

記録膜組成	結晶構造	格子定数
GeTe	Fm3m 構造 (NaCl 型)	a=6.001 Å
Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂		a=6.004 Å
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅		a=6.064 Å

図 6-4 は、実メディアの各 L1 サンプルを用いたときの回折パターンで、表 6-13 はその同定結果である。一部図示していないものもあるが、as depo.の状態ではいずれの組成もアモルファス状態を、レーザーによる結晶化後は NaCl 構造を示した。表 6-12 と 13 を比較すると分かるように格子定数は薄膜サンプルよりいずれも 0.1 Å 程度大きくかった。よって、基板に垂直な方向より、それに水平な方向の方が 0.1 Å 程度格子間隔が広がっていることを示している。これは基板の材料、サンプルとした多層膜の膜構成によって、膜内に生じる応力が異なること、基板の剛性の違いなどによるものと考えられる。一つ可能性として、薄膜サンプルは ZS のみでサンドイッチしているのに対して、実メディアでは記録膜と ZS の間に GeN が界面層として挿入されていることが寄与していることが考えられる。なお、基板に垂直な方向より、それに水平な方向の方が、結晶格子が広がっているということは、実メディアでは基板に水平な方向に引っ張り応力が発生していると推察される。このような応力は、相変化特性に影響を与えている可能性がある。

6.5.3. EXAFS を用いた局所構造解析

次に EXAFS による GeTe の局所構造解析の結果について述べる。図 6-5 がアモルファスおよび結晶状態の X 線吸収スペクトルである。図 6-6 は、それぞれアモルファスおよび結晶状態の $k^3\chi(k)$ の結果である。これらの図から分かるようにアモルファス状態と結晶状態に明瞭な EXAFS 振動パターンの差が認められた。サンプル間の差異はアモルファス状態ではほとんどなく、結晶状態はわずかに認められた。これらの結果からフーリエ変換により求めた動径分布関数 (EXAFS-RDF) を図 6-7 に示す。なお、この EXAFS-RDF は $\chi(k)$ の位相因子を考慮していないため、後で計算される原子の結合距離とは若干異なる距離にピークが来る場合がある。一般的には 0.2~0.3 Å 小さく評価される可能性が指摘されている。図 6-7 からはアモルファス状態では、2 Å 強に最近接原子があることが分かる。これに対して結晶状態では 2.5 Å 程度に最近接原子、3.5~4 Å に第二近接原子、~6 Å 弱に第三近接原子があると推定される。また、アモルファスの振動振幅は、結晶のそれより大きかった。

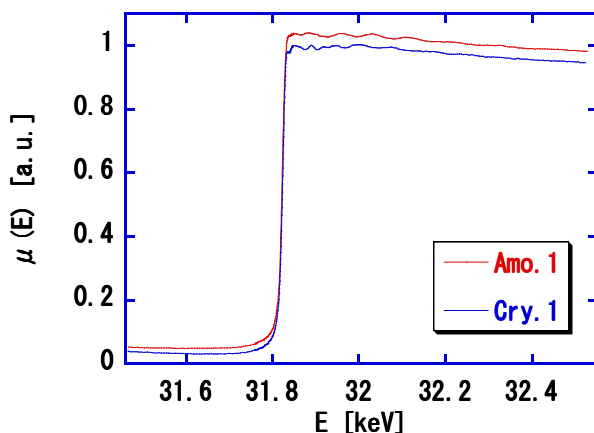
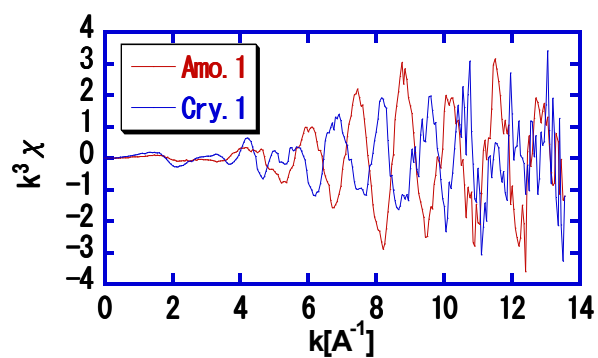


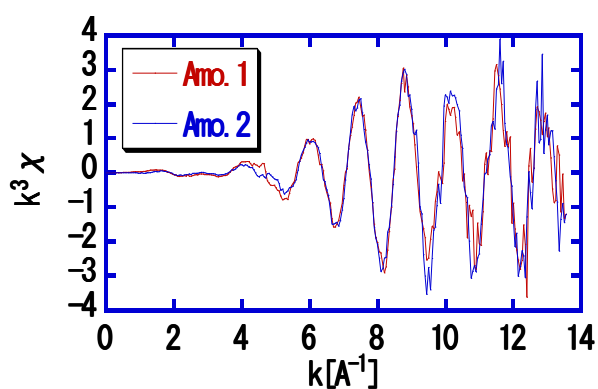
図 6-5 アモルファスおよび結晶状態の GeTe の Te K 吸収端を用いた XAFS スペクトル

これらの結晶状態に対しては第一、二近接原子、アモルファス状態については第一近接原子のそれぞれについて、XRD から同定された NaCl 構造を出発モデルに用いて解析を行った。結晶状態については、NaCl 構造で良く再現できた。すなわち、結晶状態では Te の最近接原子は Ge として、第二近接原子は Te として矛盾がなかった。アモルファス状態の場合も Te の最近接原子は Ge と推定される。⁶⁻⁹⁻⁶⁻¹¹⁾ 表 6-15 がその解析結果をまとめたものである。なお、Debye-Waller 因子 σ は、第一近接原子については、Maeda らの Ge K 端で用いられた室温の値を用いた。すなわち、GeTe が結晶状態の場合には $\sigma_{\text{Te-Ge}} = 0.078 \text{ \AA}$ 、アモルファス状態の場合には $\sigma_{\text{Te-Ge}} = 0.083 \text{ \AA}$ をそれぞれ用いた。⁶⁻¹³⁾ 第二近接原子については、参照可能な報告がなかったので、フィッティングにより求めた。第二近接原子の Debye-Waller 因子 σ は、Cry.1 では $\sigma_{\text{Te-Te}} = 0.0835$ 、Cry.2 では $\sigma_{\text{Te-Te}} = 0.1274$ とやや大きかった。なお、原子間距離の導出においてパラメータの一つである $S0^2$ は 1 を仮定した。

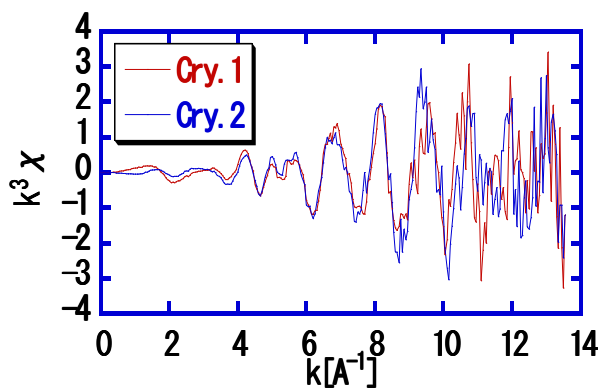
この表から分かるようにアモルファスの第一近接の原子間距離は、 $\sim 2.78 \text{ \AA}$ 、配位数は ~ 3 、結晶状態の第一近接原子間距離は、 $2.9 \sim 3 \text{ \AA}$ 、配位数は ~ 2 程度、第二近接原子間距離は、 $\sim 4.1 \text{ \AA}$ 、配位数は $2 \sim 3$ 程度であることが分かる。アモルファス状態は 2 つのサンプル間での差は認められないが、結晶の場合はサンプル間の差が認められた。これは準安定相であることやレーザーを用いて瞬時に結晶化させていることと関係がある可能性が考えられる。また、第二近接原子の配位数が $2 \sim 3$ と比較的小さいことから準安定の結晶相では長距離秩序は比較的小さい可能性が示唆される。



(a) アモルファス状態と結晶状態の比較

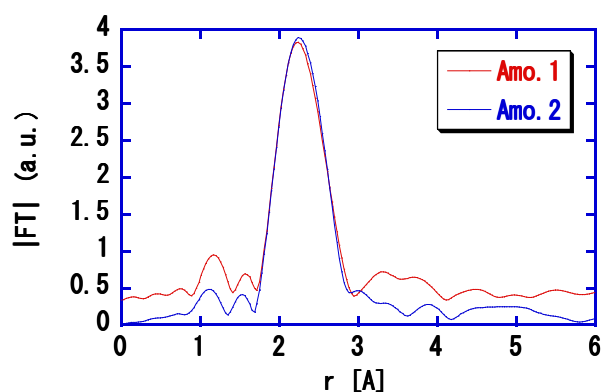


(b) アモルファス状態

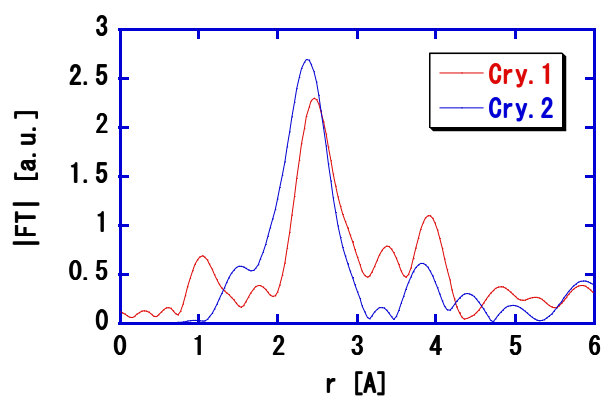


(c) 結晶状態

図 6-6 アモルファスおよび結晶状態の GeTe の Te K 吸収端を用いた $k^3 \chi(k)$ スペクトル



(a) アモルファス状態



(b) 結晶状態

図 6-7 フーリエ変換を用いて求めたアモルファスおよび結晶状態の GeTe の動径分布関数

表 6-15 GeTe の Te から見た近接原子間距離

状態	No.	近接原子	r_j [Å]	N
Amo.	1	1st	2.7862	2.847
	2		2.7856	3.1248
Cry.	1	1st	2.9969	1.8319
	2		2.9285	2.058
	1	2nd	4.134	2.066
	2		4.068	3.536

なお、結晶状態の最近接原子間距離が 2.9~3 Å、第二近接原子間距離が~4 Åであるとの結果は、XRD の結果と一致する。微妙な差ではあるが、実メディアの結果の方が、一致が良かった。アモルファス状態の最近接原子間距離は、Kolobov らの結果より若干長かったが、基板やサンプル構造、アニール条件などによる違いの可能性があると考えられる。

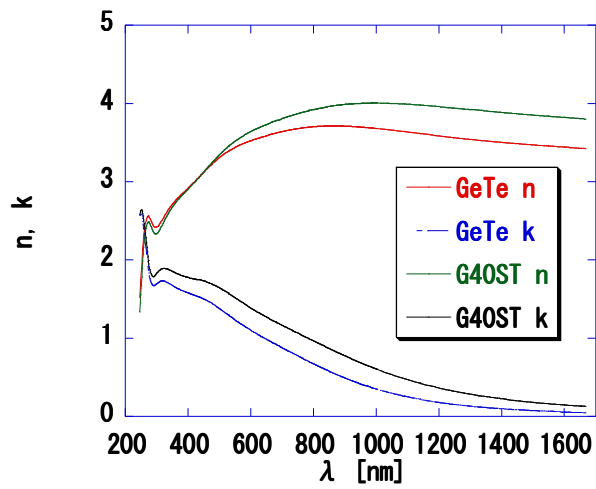
6.5.4. 複素屈折率と光学的バンドギャップ

次に複素屈折率の測定結果について述べる。図 6-8 に GeTe および GeTe リッチ組成の GST のアモルファスおよび結晶状態のときの複素屈折率の分光特性をそれぞれ示す。いずれも波長領域によっては傾向が逆転することがある。アモルファス状態においては、おおむね波長が 500 nm 以上では屈折率 n および k は、GST より GeTe の方が小さかった。これに対して結晶状態の時は、短波長領域では屈折率 n 、消衰係数 k 共に GST より GeTe の方が大きく、長波長領域では屈折率 n 、消衰係数 k 共に GST より GeTe の方が小さくなった。後に述べる光学バンドギャップには、長波長領域の特性が影響する。一方、光ディスクの特性には波長 405 nm の特性が寄与する。

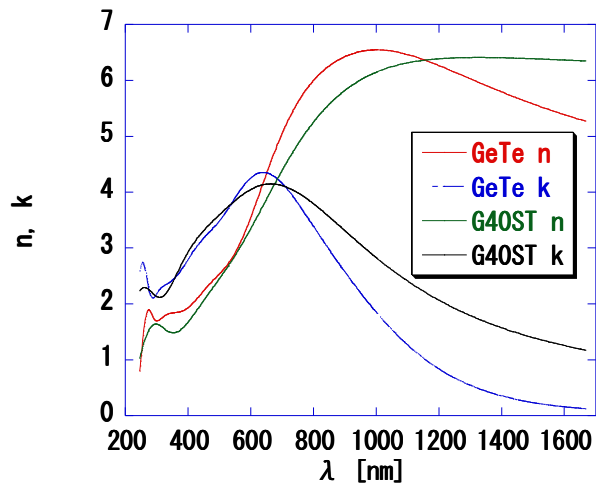
図 6-9 は、アモルファスおよび結晶状態のときの波長 405 nm における屈折率 n 、消衰係数 k をプロットした図である。屈折率 n 、消衰係数 k の差が大きい方が、媒体の光学的コントラストが大きくなる。⁶⁻¹⁵⁾ よって、GeTe より GeTe リッチ組成の GST の方が、媒体の光学的コントラストが大きくなるはずで、試作した媒体の光学特性の結果、表 7 と矛盾しない。

図 6-10 は、図 6-9 の消衰係数から $\alpha = 4\pi k/\lambda$ の関係から吸収係数 α を算出し、プロットした図である。これらから Tauc らの方法によって光学的バンドギャップ $E_{g^{opt}}$ を見積もった。表 6-14 は、見積もられた光学的バンドギャップ $E_{g^{opt}}$ の比較である。ここで、いずれのサンプルにおいても光学的バンドギャップを求める領域で、吸収係数 α は Tauc らが例示した $10^4/\text{cm}$ 以上であった。なお、GeTe および GST の電子構造については計算の仮定によって、直接遷移型、間接遷移型と異なる報告がされているが、⁶⁻²⁸⁾ ここではいずれも間接遷移型のバンドギャップを持つと仮定した。

GeTe のアモルファス状態の光学的バンドギャップは、J. W. Park らも測定している。これは、ほぼ 0.8 eV で、彼らの結果と一致した。⁶⁻²⁶⁾ 結晶状態については、彼らは高温相のみの測定で 0.61 eV と報告している。我々は準安定相のみだが、アモルファス状態のそれと非常に近く 0.78 eV であった。GeTe の光学的バンドギャップは、結晶とアモルファス共に GeTe リッチ組成の GST の光学的バンドギャップのそれらより大きかった。また、GeTe の光学的バンドギャップは、前述ように結晶とアモルファスの差がほとんどなかった。GeTe リッチ組成の GST の光学的バンドギャップは、結晶とアモルファスの差が 0.14 eV と GeTe のそれより大きかった。これは Sb が添加されることによって、全体的に吸収係数が高くなり、結晶とアモルファスの差が大きくなるためと推察される。なお、組成は異なるが、J. W. Park らは GST はアモルファス状態が 0.7~0.8 eV、準安定相の結晶相が 0.51~0.55 eV と報告している。我々の結果より全体的に高め目の結果であった。



(i) アモルファス



(ii) 結晶

図 6-8 GeTe 膜の分光エリプソメトリー

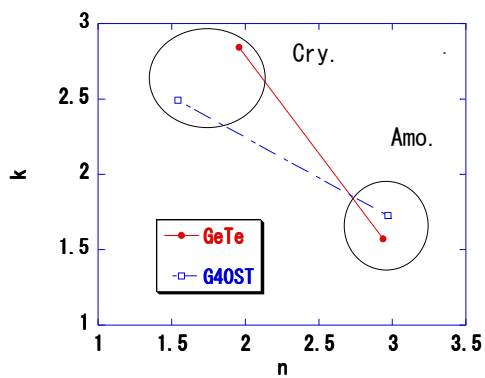
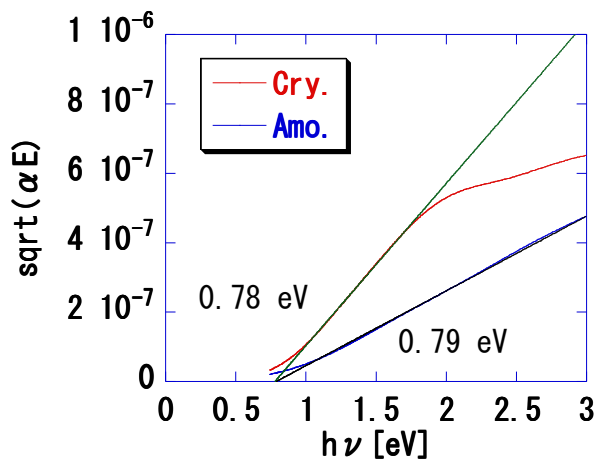
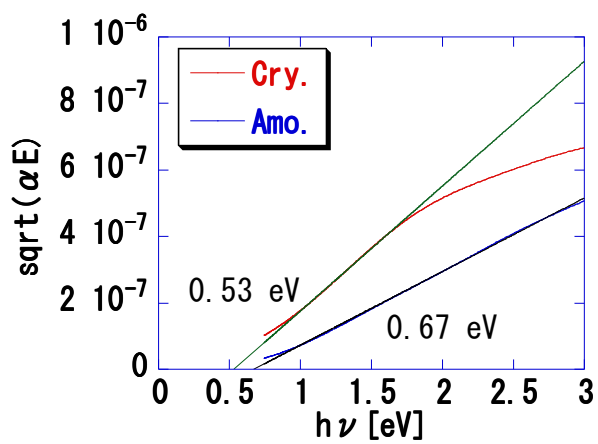


図 6-9 波長 405 nm における屈折率 n 、消衰係数 k の比較



(a) GeTe



(b) GeTe リッチ GST

図 6-10 吸収係数から光学的バンドギャップ E_g^{opt} の試算

表 6-14 試算された光学的バンドギャップ E_g^{opt}

記録膜	E_g^{opt} [eV]		ΔE_g^{opt} [eV]
	Cry.	Amo.	
GeTe	0.78	0.79	0.01
Ge ₄₀ Sb ₈ Te ₅₂	0.53	0.67	0.14

6.6. まとめ

本研究では、NaCl 型を示す GeTe を記録膜に用いた書き換え型の光ディスク媒体を試作、

ディスク特性を評価し、その結果を 225 組成および GeTe リッチ組成の GST と比較した。NaCl 型を示す GeTe 膜の結晶構造の確認を行い、その結晶状態およびアモルファス状態の複素屈折率の評価から光学的バンドギャップを試算し、XAFS を用いた局所構造解析を実施した。

これらの検討の結果、GeTe を記録膜に用いた書き換え型の光ディスク媒体は、GST を用いた媒体と同等な特性を示すものの、OW 特性に課題があることが明確になった。GeTe の光学的バンドギャップは、結晶状態とアモルファス状態でほとんど差がなかった。これは GST のそれらとは対照的であった。GeTe の局所構造解析の結果からも結晶状態は NaCl 構造を仮定することで矛盾はないが、レーザーによる高速な結晶化過程は結晶状態に若干の揺らぎを生じさせる可能性が示唆された。

第 6 章の参考文献

- 6-1) R. Shaltaf, E. Durgun, J.-Y. Raty, Ph. Ghosez, and X. Gonze, *Phys. Rev. B* **78**, (2008) p.205203-1,
K. M. Rabe and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **36** (1987) p.6631,
K. L. Chopra and S. K. Bahl, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) p.4171,
S. K. Bahl and K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) p.4940,
S. K. Bahl and K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) p.2196.
- 6-2) J. Goldak, C. S. Barrett, D. Innes and W. Youdelis, *Chem. Phys.* **44** (1966) p.3323.
- 6-3) 例えば, R. Tsu, W. E. Howard, and L. Esaki, *Phys. Rev.* **172** (1968) p.779.
- 6-4) 例えば, N. Yamada, *Phys. Stat. Sol. B* **249** (2012) p.1837.
- 6-5) 例えば, G. S. Do, Kim, S. H. Jhi, C. H. Park, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **82** (2010) p.054121.
- 6-6) R. E. Shimon, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbal, T. Yagi and J. Tominaga, *Nature Nanotechnology* **6** (2011) p.501.
- 6-7) N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata and M. Takao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** Suppl. 26-4(1987) p.61.
- 6-8) T. Nonaka, G. Ohbayashi, Y. Toriumi, Y. Mori and H. Hashimoto, *Thin Solid Films*, **370** (2000) p.258.
- 6-9) A. V. Kolobov and J. Tominaga, *Appl. Phys.* **82** (2003) p.382.
- 6-10) A. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga and T. Uruga, *Nature Materials*, **3** (2004) p.703.
- 6-11) A. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. L. Ankudinov, S.N. Yannopoulos and K. S. Andrikopoulos, *J. Phys. : Condens. Matter.* **16** (2004) S5103.
- 6-12) K. Hirota, K. Nagino and G. Ohbayashi, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) p.65.
- 6-13) Y. Maeda and M. Wakagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) p.101.
- 6-14) T. Nishihara, A. Tsuchino, Y. Tomekawa, H. Kusada, R. Kojima and N. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) p.062503.
- 6-15) K. Yusu, S. Ashida, N. Nakamura, N. Oomachi, N. Morishita, A. Ogawa and K. Ichihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) p.858.
- 6-16) 例えば, T. Nakai, M. Yoshiki and N. Ohmachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) p.3968.

- 6-17) T. Nakai, M. Yoshiki, Y. Satoh and S. Ashida, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) p.5770.
- 6-18) K. Nishiuchi, N. Yamada, K. Kawahara and R. Kojima, Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) p.7421.
- 6-19) N. Yamada, M. Ootoba, K. Kawahara, N. Miyagawa, H. Ohta, N. Akahira and T. Matsunaga, Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) p.2104.
- 6-20) R. Kojima, T. Nishihara, K. Narumi and N. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) p.612.
- 6-21) N. Miyagawa, Y. Gotoh, E. Ohno, K. Nishiuchi and N. Akahira, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) p.5324.
- 6-22) HD DVD Book Ver.1.0, DVD Forum, 2004.
- 6-23) M. Newville, J. Sync. Rad., **8** (2001) p.322.
- 6-24) J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Phys. Stat. Sol. **15** (1966) p.627.
- 6-25) B. S. Lee, J. R. Abelson, S. G. Bishop, D. H. Kang, B.K. Cheong and K. B. Kim., J. Appl. Phys. **97** (2005)p.093509.
- 6-26) J. W. Park, S. H. Eom, H. Lee, J. L. F. Da Silva, Y. S. Kang, T. Y. Lee, and Y. H. Khang, Phys. Rev. B **80** (2009) p.115209.
- 6-27) 例えば, N. Ohmachi, N. Morishita, K. Yusu, N. Nakamura, T. Nakai and S. Ashida, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) p.1210.
- 6-28) D. J. Singh, J. Appl. Phys. **113** (2013) p.203101.

第 7 章 硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) による相変化型光記録媒体および界面層効果の解析

7.1. 放射光を用いた界面層効果の解析の可能性の検討

7.1.1. 緒言

前章まで述べてきたように相変化型光記録媒体で良好なディスク特性を得るためには、相変化記録膜と共に、その結晶化を促進する機能を有する極薄の誘電体材料、“界面層”の開発が重要である。特に高速書き換えタイプの媒体においては、益々重要なテーマとなっている。しかしながら、界面層の存在が記録膜の結晶化をアシストしていることは、消去率の測定から明らかであるが、何が寄与しているのか、明確になっていなかった。一方で最近、相変化膜の微細構造の解析、電子状態の解析などが進み、新たな相変化のメカニズムの提案があるなど、相変化膜の理解が進んでいる。⁷⁻¹⁾ よって、界面層および界面層と相変化記録膜との相互作用についても、より詳細な物理現象の理解が必要である。特に記録膜と界面層材料との組み合わせに関しては、何が重要なファクターなのか明らかにする必要があった。

記録膜と界面層材料との組み合わせに関して理解するためには、記録膜および界面層材料の化学状態、記録膜層と界面層材料間の反応の有無、またはそれらの結合状態などの分析を行うことが考えられる。ただし、これらの分析・解析は、必ず記録膜と界面層材料の積層膜であること、可能な限り実際の媒体と同じ構造である必要である。通常、これら进行分析する手段としては、光電子分光法 (XPS、ESCA または UPS)、オージェ電子分光法 (AES)、二次イオン質量分析法 (SIMS) などを用いた深さ方向分析などがある。⁷⁻²⁾ 実験室レベルの XPS 以下、ラボ XPS と呼ぶ) では、励起 X 線のエネルギーが高くないため検出深度が浅く、実構造に近いサンプルでの分析が困難であり、エッチングを行いながら分析を進める必要である。ところが場合によっては、このエッチングにより実際の化学状態を壊してしまったり、微量な成分があったとしても検出可能な信号が得られない恐れなどがある。このようにラボ XPS は、表面状態に非常に敏感であり、その他にも多くの有用な情報が得られるものの、我々の目的を完全には満たすことが出来ていなかった。AES や SIMS などは深さ方向の元素の変化などを検出することが可能であり、場合によっては実構造に近いサンプルでも分析が可能となる。しかしながら、これらの方法では構成元素間の結合や化学状態に関する情報を得ることが出来ない。この点から考えると XPS 等の光電子分光法がこの中では有利と考えられる。

我々の目的を達成するためには、光電子分光法を用いて実構造に近いサンプルの状態での分析が可能であり、かつ非破壊にて分析が可能であることが必要と考えられる。そのためには検出深度が深いことが必要であり、そのためには励起 X 線のエネルギーが実験室レベルの装置と比較して格段に高いことが要求される。この目的を達成するための一つの手段として、(財)高輝度光科学研究センター (以下、SPring-8、または SP-8 と略記)などで実施

可能な硬X線光電子分光法 (Hard X-ray PhotoElectron Spectroscopy : HX-PES、もしくは HAXPES) がある。この節では、HAXPES を用いて相変化方式の書き換え型光記録媒体において界面層の効果を解析することが可能かどうかを初めて試みた結果について述べる。すなわち、7.1.2.において本研究の目的を、7.1.3.において実験方法、試料と分析に用いた条件について、7.1.4.において得られた結果とその考察を述べ、最後に 7.1.5.においてまとめを行う。

なお、本文には述べていないが、予備実験として試料構造の妥当性などに関しても検討を加えている。これらに関しては付録として最後に列挙した。

7.1.2. 目的

本研究では、相変化方式を用いた書き換え型光記録媒体において、記録膜および界面層材料の化学状態、記録膜層と界面層材料間の反応、または結合状態などを、HAXPES を用いて分析すること、またこれらの結果から高速記録、消去メカニズムに好適な記録膜等の化学状態、材料探索などに関する検討指針、もしくは知見を得ることを目的とした。

なお、本研究は文部科学省 2005B ナノテク支援 Pj 課題として SPring-8 において採択、実施されたものである。

7.1.3. 実験方法

7.1.3.1. 試料

本節では、実験に用いた試料構造および実験条件について述べる。図 7-1 に書き換え型光記録媒体の膜構成例として我々が開発を進めているものを一例として示す。分析サンプルとしては、これら媒体にはほぼ共通する「保護膜/界面層/記録膜/界面層/保護膜/反射膜」の部分に着目した。SP-8 において分析する意義は、上部保護膜越しに上部保護膜層をエッチングすることなく界面層および記録膜層に関する情報を得られることにある。しかしながら、上部保護膜層の膜厚は、取得できるデータの SN 比と分析時間などから制約を受けることになる。実際の媒体では、上部保護膜の厚さは、40~60 nm 程度であるが、本研究では上記のような事情から上部保護膜層の膜厚を 10 nm とした。分析前は、このように非常に薄い保護膜のみではサンプルが劣化するのではと言う懸念があった。測定を行う前に数週間程度クリーンルームまたは実験室に保管した範囲では、目視観察で劣化は確認できなかった。そのため、本研究においては十分に保護膜の役割は果たしているものと解釈している。なお、上部保護膜を少し厚くした場合の状況については、付録に示した。また、基板には通常 DVD 等に用いられる 0.6 mm のポリカーボネート (PC : Polycarbonate) 基板を用いた。ただし、ランド、グルーブが形成されている基板では、その微細な凹凸のため分析に適当でない。そのため、ランド、グルーブを形成していない、いわゆるミラー基板を用いた。PC 基板で良いのかどうかの吟味もやはり付録で述べている。

記録膜の膜厚は、各膜間に反応層などが形成している場合、それらからの信号を検出し易くする 5 nm とした。反射膜の厚さは、単層媒体や片面二層媒体の L1 に用いている 100 nm とした。なお、これは照射した励起 X 線によるサンプルの温度上昇、その影響による基板変形、そしてサンプルの帯電を少しでも緩和できるよう配慮して選択している。表 7-1 にサンプルの膜構成をより具体的に示す。

表 7-1 サンプルの膜構成

基板	反射膜	保護膜	界面層 (結晶化促進層)	記録膜	界面層 (結晶化促進層)	保護膜 (上部)	
PC	Ag 合金 (ANC)	ZnS-SiO ₂	(a) 無し (b) ZrO ₂ (c) Cr ₂ O ₃	GBT	(a) 無し (b) ZrO ₂ (c) Cr ₂ O ₃	ZnS-SiO ₂	←ビーム入射側

※GBT : Ge₄₀Bi₈Te₅₂、または Ge₄₅Bi₄Te₅₁ (2 種類の記録膜組成を検討)

スパッタリング・ターゲットの組成、それぞれ G40BT、 G45BT と略記

ZrO₂ : 厳密には安定化ジルコニア ZrO₂ + Y₂O₃ (5mol.%)

ANC : AgNd_{0.8}Cu_{0.9}

PC : Polycarbonate 基板 (0.6 mm のランド、グルーブ等を形成していないミラー基板)
本報告では、界面層の有る、無しに関しては、(a) 界面層がない場合、(b) ZrO₂ 界面層、または (c) Cr₂O₃ 界面層を用いた場合の 3 通り、それぞれについて記録膜組成の異なる媒体の合計 6 通りの構成について比較検討を行った。PC 基板上に作製したサンプルの一部は、通常我々が初期化に用いている装置、すなわち初期化装置を用いて結晶化させた。従って、上記の 6 通りの組み合わせにプラスして記録膜がアモルファスの状態の結晶の状態についても検討した。従って、比較検討を行ったサンプルは、全部で 12 種類である。

サンプルの成膜には、媒体の作製と同様に量産機仕様の OCTAVA-II (芝浦メカトロニクス(株)製、以下ではオクタバと表記する) を、初期化装置には日立コンピューター(株)のバルクイニシャライザー、PCR DISC INITIALIZER をそれぞれ用いた。なお、照射した励起 X 線による劣化の心配がほとんど無い基板として Si 基板を用いたサンプルについても一部確認のため分析を実施した。これについても、付録で述べる。

7.1.3.2. 実験条件

図 7-2 に SP-8 における HAXPES の装置の概念図を示す。⁷⁻³⁾ 図に示したように蓄積リング (電子線を加速して高輝度放射光を生成する巨大な装置、直径約 450 m、1 週 1436 m) から導かれた励起 X 線を二結晶分光器や高次光カットや縦集光のためのミラーを通った後、試料に照射され、試料から放出される光電子が分析される。⁷⁻²⁾

表 7-2 に用いた分析装置および条件を示す。

表 7-2 分析装置および条件

項目	条件
励起 X 線源	SPring-8 BL47XU ビームライン $h\nu = 7936.68 \text{ eV}$ (Au4f _{7/2} ピークで較正)
電子分光器	Gamma-data Scienta R-4000 Pass Energy = 200 eV, Slit : curved 0.5 mm $\Delta E \sim 0.3 \text{ eV}$ (Au フェルミ端から算出)
励起 X 線の入射角度	試料表面に対して 10 度
検出角度 (TOA)	試料表面に対して 80 度 (一部 30 度)
サンプル・サイズ	約 2×4×5～10 mm
分析領域	約 0.1×2.5 mm (サンプルのほぼ中央部)
帯電補正	測定後に S _{1s} =2469.5 eV として補正 (記録膜を構成する元素 Ge、Bi、Te は除く)

図 7-3 に分析時のサンプルに対するビームの入射方向などの概念図を示す。上部保護膜側から励起 X 線を試料表面に対して 10 度の角度で照射し、放出される光電子を所定の角度 (TOA: Take-off-Angle) にて検出する。測定は、定性分析の後、各元素の着目ピーク近傍の詳細分析、記録膜である GeBiTe の価電子帯の状態密度 (valence) を測定した。

7.1.4. 結果および考察

7.1.4.1. 定性分析

まずはじめに定性分析結果について述べる。図 7-4、5 に定性分析の一例として記録膜に Ge₄₀Bi₈Te₅₂ を、界面層に ZrO₂ を用いた媒体、および界面層無しの媒体の結果を示す。記録膜の状態はいずれもアモルファス状態である。これらの図から分かるように両者のサンプルから保護膜の構成元素である Zn、S、Si、O と共に記録膜の構成元素である Ge、Bi、Te のピークも確認できた。また、ZrO₂ 界面層を用いた媒体からは、Zr のピークが確認できた。図示していないが、Cr₂O₃ 界面層を用いた媒体からは Cr のピークが Te のピークの一つと重なり確認できなかった。加えて Te のピークの一つには、反射膜層である Ag のピークも重なっていることが分かった。このように HAXPES は、表面に出ていない、いわゆる“埋もれた界面”からの情報が得られることが分かる。

このような結果は、半導体関連の分析結果^{5, 6)}から期待できたことではあったが、相変化光記録媒体において実際に確認できたことは初めてであり、また結果の他の項で述べるように極薄の酸化膜層の存在も確認することができるなど新たな方向性へのヒントも得るこ

とができた。界面層、記録膜層の化学（結合）状態を保護膜越しに、しかも非破壊で分析するという手法を実際に我々の手にできた意義は大変大きいと考えられる。

7.1.4.2. 記録膜組成と界面層材料の有無の効果

前述のように、今回、記録膜には GeBiTe 系の二つの組成について分析を実施した。図 7-6 に $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ の擬二元系の状態図と分析した組成系について示した。 $\text{Ge}_{42}\sim\text{Ge}_{43}$ 組成の境界組成を挟んで、それぞれ領域から $\text{Ge}_{40}\text{Bi}_8\text{Te}_{52}$ と $\text{Ge}_{45}\text{Bi}_4\text{Te}_{51}$ を選択した。前述のように両記録膜について、(a) 界面層が無い場合、(b) ZrO_2 界面層、および (c) Cr_2O_3 界面層を用いたサンプルについて分析した。図 7-7～9 に各媒体の特徴的な結果として、記録膜が結晶状態とアモルファス状態の時の Ge 、 Bi 、 Te のピークを示す。これらの図から分かるようにいずれのサンプルにおいても記録膜がアモルファス状態の時より結晶状態の時の方がピークの半値幅が小さくなっていることが分かる。これは、アモルファス状態の時より結晶状態の時の方が元素間の結合の均一性が高いことを示している。この中で ZrO_2 界面層を用いたサンプルは、記録膜がアモルファス状態の時と結晶状態の時の差が小さく、アモルファス状態の時から元素間の結合の均一性が高いと考えられる。

アモルファス状態とは、結晶状態とは異なりロング・レンジの規則性が失われている状態であるが、ショート・レンジの規則性は失われている訳ではなく、例えば、第一近接の結合がほぼ結晶状態と同じ、または第二近接のまでの規則性がある場合、更には結晶状態と呼ぶには結晶粒のサイズが小さい（ $\sim 100\text{ nm}$ 以下）場合などがあり、一口にアモルファス状態、もしくは非結晶状態と言ってもいくつかのバリエーションがある。今回の場合がいずれに相当するのか、更に分析を進める必要があるが、TEM 観察でもはっきりと分類できることは多くない。その意味で今回の結果は、非常に有益な情報を得ることができたと考えられる。

これらのことを念頭において、 ZrO_2 界面層を用いたサンプルのアモルファス状態を想像すると、第一近接、または第二近接程度までの規則性は、保持されており、比較的結晶状態に近いものと考えている。そのため、アモルファス状態と結晶状態で元素間の結合状態の差は、小さいと考えられ、高速結晶化に有利であったと期待している。このようなメカニズムは、高速結晶化のための有力な機構と考えられるので、今後の検討の参考にしたい。なお、保護膜である ZS からのピークは、界面層の有無、界面層の種類による依存性、および記録膜が結晶であるか、アモルファスであるかのいずれにおいても変化は見られなかった。

7.1.4.3. 記録膜の価電子帯の状態密度

次に記録膜である GeBiTe の価電子帯の状態密度 (valence) の測定結果について述べる。図 7-10 に (a) 界面層が無い場合、(b) ZrO_2 界面層、および (c) Cr_2O_3 界面層を用いたサンプルの GeBiTe の価電子帯の状態密度の測定結果を示す。これらの図から分かるように (a) が

無い場合には、記録膜である GeBiTe が結晶状態にある場合とアモルファス状態にある場合とでは価電子帯のトップの状態密度に差が認められ、結晶状態にある場合よりアモルファス状態にある場合の方が、状態密度が小さかった。すなわち、結晶状態にある場合よりアモルファス状態にある場合の方が電気の伝導に寄与する電子（または正孔）の数が少ないと考えられる。これは結晶状態の電気抵抗率がアモルファス状態の電気抵抗率より小さいことと合致する。

一方、界面層に(b) ZrO_2 、および(c) Cr_2O_3 を用いたサンプルの場合には、GeBiTe が結晶状態にある場合とアモルファス状態にある場合とで、価電子帯のトップの状態密度に差がほとんど認められなかった。これは結晶状態の電気抵抗率がアモルファス状態の電気抵抗率より大きいことと合致せず、また光学特性に差があることに一見矛盾するような結果である。ただ、今回の結果によると界面層を用いたサンプルでは GeBiTe が結晶状態にある場合とアモルファス状態にある場合とで少なくとも価電子帯の状態密度に関してはほとんど違いが無いことを示している。すなわち、少なくとも電子状態的には結晶状態にある場合とアモルファス状態ではほとんど違いが無い、もしくは差があっても非常に小さいのであるから、我々はこれが高速結晶化を発現する一つの要因なのではないかと推測している。結晶状態の電気抵抗率がアモルファス状態の電気抵抗率より小さいことや光学特性に差があることなどは、例えばアモルファス状態では伝導帯と価電子帯が分かれ、バンド・ギャップを有する半導体、または半金属ライクの電子状態になっているのではないかと想像している。と言うのも GeBiTe 記録膜の価電子帯の状態密度を含む電子構造に関する研究は、今までに全く無く、本研究により新たな視点を持ち込むことができると期待している。

ここで、各サンプルの記録膜において結晶状態とアモルファス状態の価電子帯のトップの状態密度の差を定量的に比較する。そのために、価電子帯トップから低エネルギー側に 0.5 eV の位置（図 7-10 の Binding Energy の 0.5 eV の位置）における結晶状態とアモルファス状態の状態密度の比（結晶状態の状態密度/アモルファス状態の状態密度：C/A）を比較した。0.5 eV エネルギー側で比較する理由は、図から差が比較的大きいと判断したからである。これらの結果を表 7-3 に示す。

表 7-3 価電子帯トップから低エネルギー側に 0.5 eV の位置における結晶状態の状態密度とアモルファス状態の状態密度の比

記録膜材料	界面層材料	C/A
Ge40BT	ZrO ₂	1.09
Ge45BT	ZrO ₂	1.33
Ge45BT	Cr ₂ O ₃	1.75
Ge40BT	Cr ₂ O ₃	1.77
Ge45BT	無し	2.02
Ge40BT	無し	6.41

このように ZrO₂ 界面層を用いたサンプルは、いずれの記録膜組成でも C/A が 1 にほぼ近く、結晶状態とアモルファス状態の状態密度がそれぞれほぼ同程度であることが分かる。一方、界面層無しのサンプルは、いずれも C/A が 2 以上、特に Ge40BT のサンプルでは 6 以上と非常に大きくなり、結晶状態とアモルファス状態の状態密度に大きな違いがあることが読み取れる。Cr₂O₃ 界面層を用いたサンプルは、いずれも ZrO₂ 界面層を用いた場合と界面層無しの結果の中間に位置した。必ずしも高速結晶化特性と完全に一致している訳ではないが、C/A が高速結晶化材料探索のヒントになる指標ではないかと筆者等は考えている。

7.1.4.4. 記録膜と界面層間に存在する極薄の酸化膜層

上記の結果のうち一例として ZS(10)/G40BT-a(10)/ZS(14)/ANC/PC 基板のサンプルについて Ge_{2p3/2}、Bi_{3d5/2}、Te_{3d3/2} のピークを詳細に解析した結果について述べる。

※ZS : ZnS-SiO₂ (20mol.%), ANC : AgNd_{0.8}Cu_{0.9}, G40BT-a : Ge₄₀Bi₈Te₅₂ (アモルファス状態)

0内の数字は、膜厚を示す。単位は、nm である。

解析は、Ge、Bi、Te 等の各 metal と各元素の oxide のピーク幅を同じと仮定してそれぞれフィッティングを行った。解析結果を図 7-11 に示す。解析の結果、GeO_x、BiO_x に比べて TeO_x の割合は少なかった。すなわち、Te は酸化され難い、もしくは Ge、Bi は界面に多く酸化され易いと考えられる。

図は示していないが、界面層を有するサンプルに関しても同様な解析を試みた。それらの結果は、概ね ZrO₂ 界面層を用いたサンプルは、GeO_x が多く、Cr₂O₃ 界面層を用いたサンプルは、BiO_x が多いと言う結果であった。界面層材料の違いによりできる極薄酸化膜層の種類が異なると言うことは大変興味深い。これら二つの界面層をそれぞれ用いた媒体の高速消去特性が異なることから、極薄酸化膜層の種類も高速結晶化現象に関連がある可能性

があると考えられる。

7.1.4.5. 検出角度依存性

HAXPES では検出角度を変えることにより、検出できる深さを変えることができる。検出角度が小さい場合、よりサンプルの表面近傍の情報が得られ、逆に検出角度が大きいとサンプルのより奥側の層の情報が得られる。検出角度の比較に用いたサンプルは、励起 X 線の入射側から

ZS(10)/ZrO₂(2)/G45BT-Amo(5)/ZrO₂(2)/ZS(14)/ANC(100)/PC 基板

である。図 7-12 にこのサンプルの定性分析の結果に関して、検出角 TOA を 80 度および 30 度を比較した結果を示す。ここで、TOA30 度の検出深さは、TOA80 度の検出深さの 1/2 である。少々分かり難いと思うが、図 7-4、5 とも比較すると分かり易いと思う。結果は、TOA30 度の測定では、界面層や記録膜層からピークが TOA80 度の場合より小さくなった。すなわち、TOA80 度の場合は、記録膜+界面層部分が検出領域に入っていたが、TOA30 度の場合は、より表面に近い上部保護膜からの信号が中心になっていることが分かる。記録膜部のピーク強度比を求めると図 7-13 のようになる。ここで、比較のため保護膜である ZnS-SiO₂ についても同様に求めた組成比も列挙した。これらの図から分かるように保護膜である ZnS-SiO₂ の構成元素の組成比は検出角度、すなわち膜厚方向に依存しないが、記録膜である GeBiTe は、Ge、Te が Bi に対して表面側に多い（特に Te）と考えられる。我々は、ラボ XPS でも膜厚方向で組成比が異なっている結果も得ている。今回の結果はラボ XPS の結果を支持するものであるが、7.1.4.4.の結果とは矛盾してしまう。どちらが正しいのか、他に良い解釈があるのか、またはこの描像が GeBiTe の特徴であるのかどうかなどを確認する必要がある。

7.1.4.6. 実験結果全体の考察と高速結晶化モデルの提案

これまでの結果を総括すると次のようになる。

- ・相変化方式の書き換え型光ディスクにおいて、今回、初めて記録膜層、界面層の化学、状態、もしくは元素間の結合状態を保護膜越しに分析できた。

その結果、

- ・二つの組成間（G40BT vs. G45BT）で大きな違いは認められなかった。
- ・アモルファスから結晶へ相変化すると元素間の結合の均一性が高まると推定される。
- ・ZrO₂ 界面層を用いた場合には、アモルファス状態の時も元素間の結合の均一性が高いと推定され、アモルファス状態と結晶状態との差が非常に小さい。これは高速結晶

化に有利と推定される。

- ・記録膜の価電子帯の状態密度は、界面層が無いサンプルでは結晶状態とアモルファス状態の間で差が大きい、界面層を用いたサンプルではそれらの差が小さかった。
- ・界面に Ge、Bi が多く、また極薄の酸化膜を形成している、もしくは Ge、Bi は酸化され易いが、Te は酸化され難い。
- ・界面層の種類により優先的に形成される極薄酸化膜の種類は異なる (GeO_x は Cr_2O_3 界面層を用いたサンプルで、 BiO_x は ZrO_2 界面層を用いたサンプルでそれぞれ顕著)。

これらの結果から高速結晶化に有効な構成として以下の 3 つのモデルが考えられる。

(i) 偏析モデル：

界面層と記録膜層との界面(今回の分析では、光入射側)に Ge、Bi が多い。

(ii) 一部酸化モデル：

Ge、Bi は Te と比較して酸化され易い、もしくは Te が酸化され難い。

(iii) 極薄の酸化膜モデル：

界面層と記録膜層との界面(今回の分析では、光入射側)に極薄の酸化膜が存在。

図 7-14 に上記のモデルの概念図を示す。それぞれのモデルで推定しているメカニズムは、以下の通りである。(i) では、膜中の元素 (Ge、Bi) に偏析があるために、Ge や Bi が多い部分と少ない部分、または Te の少ない部分と多い部分が結晶化のための核となり、偏析の無い記録膜と比較して核が多く、高速結晶化に寄与する。(ii) では、Ge、Bi が Te と比較して部分的に酸化され、その部分、もしくは酸化されていない Te が結晶化のための核となり、やはり従来の記録膜と比較して核が多く、高速結晶化に寄与する。(iii) では、記録膜と界面層間に極薄の酸化膜 (GeO_x 、 BiO_x) が形成され、極薄酸化膜は均一な膜とは成り得ず、島状となっていると推定される。この島状の極薄酸化膜が結晶化のための核となり、同様に従来の記録膜と比較して核が多く、高速結晶化に寄与する。いずれのモデルが正しいか、他に寄与するファクターがあるのか、もしくはいつかの要因の複合効果なのか、などの検証も含めて今後更に検討を進めたい。

7.1.5. まとめ

まとめると本研究では、相変化方式を用いた書き換え型光記録媒体において、記録膜および界面層材料の化学状態、記録膜層と界面層材料間の反応、または結合状態などを、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES : SPring-8) を用いて分析し、これらの結果から高速記録、消去メカニズムに好適な記録膜等の化学状態、材料探索などに関する知見を得ることを目的とした。

相変化方式の書き換え型光ディスクにおいて、今回、初めて記録膜層、界面層の化学、

状態、もしくは元素間の結合状態を保護膜越しに分析できた。その結果、アモルファスから結晶へ相変化すると元素間の結合の均一性が高まると推定される。今回分析したサンプルの中では ZrO_2 界面層を用いた場合が、アモルファス状態の時も元素間の結合の均一性が高いと推定され、アモルファス状態と結晶状態との差が小さく、高速結晶化に有利と推定される。これらの結果から高速結晶化に有効と考えられるモデルを提案した。

7.2. 界面層の配置の影響

7.2.1. 緒言

前節の 7.1 で述べたように SPring-8 ((財)高輝度光科学研究センター、以下 SPring-8、または SP-8 と略記) を用いた成果で相変化記録膜への界面層の今までに知られていなかった、もしくは予測すらされていなかった効果を発見することができた^{4, 5)}。

我々の目的は、実際のメディアとほとんど同じ構造を有するサンプル（以下、実構造サンプル）を非破壊で分析するために検出深度が深い硬 X 線光電子分光法（Hard X-ray PhotoElectron Spectroscopy : HX-PES、もしくは HAXPES）を用いて記録膜、界面層、およびそれらの相互作用を分析し、高速結晶化のメカニズムや記録膜、界面層の特徴を把握することである。先の第一報では、高速書き換え型媒体に好適な GeBiTe 系記録膜に関して、界面層を用いた場合と用いない場合の特徴に関して報告し、高速結晶化メカニズムに関してモデルを提案した。

7.2.2. 目的

本研究では、相変化方式を用いた書き換え型の光記録媒体において、記録膜および界面層材料の化学状態、記録膜層と界面層材料間の反応、または結合状態などを、HAXPES を用いて分析すること、またこれらの結果から高速記録、消去メカニズムに好適な記録膜等の化学状態、材料探索などに関する検討指針、もしくは知見を得ることを目的とした。本報告では、具体的には以下の 4 つの内容について検討した。

- (1) 種々の界面層、記録膜組成の組み合わせを用いた場合の記録膜の価電子帯の状態密度 (DOS) の比較、これらのサンプルにおける各元素のピーク解析、特にピーク幅の比較、これらの応用例として以下の三点についても検討した。
- (2) 界面層の配置の効果、具体的には片側界面層の効果、
- (3) 記録膜が厚い場合にどのような挙動になるのか、
- (4) 界面層に SiO_2 を用いた場合は、耐環境性が非常に悪いがその原因の一つを推定、

実施した。界面層材料は、我々が用いている結晶化促進機能を有するものを 3 系統、記録膜材料については、高速書き換え材料として有望な GeBiTe 系以外に、従来から用いてきた

GeSbTe 系、GeSbTeBi 系についても検討した。

おな、本研究は文部科学省 2005B、2006A ナノテク支援 Pj 課題として SPring-8 において採択、実施されたものである。

7.2.3. 実験方法

7.2.3.1. 試料

本項では、実験に用いた試料構造および実験条件について述べる。基本的な部分は 7.1.3.1. と同様である。重複する部分もあるが、再度記す。7.1.3.1. で述べたように図 7-1 が、書き換え型光記録媒体の膜構成例の例である。分析サンプルとしては、これら媒体にほぼ共通する「保護膜/界面層/記録膜/界面層/保護膜/反射膜」の部分に着目した。SP-8 において分析する意義は、上部保護膜越しに上部保護膜層をエッチングすることなく界面層および記録膜層に関する情報を得られることにある。しかしながら、上部保護膜層の膜厚は、取得できるデータの SN 比と分析時間などから制約を受けることになる。実際の媒体では、上部保護膜の厚さは、40~60 nm 程度であるが、本研究では上記のような事情から上部保護膜層の膜厚を 10 nm とした。分析前は、このように非常に薄い保護膜のみではサンプルが劣化するのではと言う懸念があったが、数週間程度クリーンルームまたは実験室に保管した範囲では、目視観察で劣化は確認できなかった。そのため、本研究においては十分に保護膜の役割は果たしているものと解釈している。また、基板には通常 DVD 等に用いられる 0.6 mm のポリカーボネート (PC: Polycarbonate) 基板を用いた。ランド、グルーブを形成していない、いわゆるミラー基板を用いた。

記録膜の膜厚は記録膜と界面層間、もしくは記録膜と保護膜間に形成される可能性がある界面の反応層からの信号をより検出し易くするために記録膜厚依存性を見る目的以外では 5 nm とした。なお、通常の媒体に用いている記録膜厚は、片面二層の L0 で~6 nm 以上、L1 媒体で~10 nm、単層媒体で~13 nm 程度であり、L0 媒体と同程度に薄い条件を選択した。反射膜は単層媒体や片面二層媒体の L1 に用いている 100 nm とした。なお、これは照射した励起 X 線によるサンプルの温度上昇、その影響による基板変形、そしてサンプルの帯電を少しでも緩和できるよう配慮して選択している。表 7-4 にサンプルの膜構成の概念図を示す。

表 7-4 サンプルの膜構成の概念図

基板	反射膜	保護膜	界面層 (結晶化促進層)	記録膜	界面層 (結晶化促進層)	保護膜 (上部)	
PC	Ag 合金 (ANC)	ZnS-SiO ₂	無し ZrO ₂ Cr ₂ O ₃ GeN etc.	GBT GSTB GST etc.	無し ZrO ₂ Cr ₂ O ₃ GeN etc.	ZnS-SiO ₂	←ビーム入射側

※GBT : Ge₄₀Bi₈Te₅₂、または Ge₄₅Bi₄Te₅₁ (2 種類の記録膜組成を検討)

GST : Ge₄₀Sb₈Te₅₂

GSTB : Ge₄₀Sb₄Te₅₂Bi₄

スパッタリング・ターゲットの組成、それぞれ G40BT、 G45BT、 GST、 GSTB
と略記

ZrO₂ : 厳密には安定化ジルコニア ZrO₂ + Y₂O₃ (5mol.%)

GeN : Ge ターゲットを用いて Ar/N₂ の混合ガスを用いて反応性スパッタにより作成

ANC : AgNd_{0.8}Cu_{0.9}

PC : Polycarbonate 基板 (0.6mm のランド、グループ等を形成していないミラー基板)
実験は、各記録膜と界面層の組み合わせ、界面層が無い場合、そしていくつかの系に関しては、片側界面層や上下異なる界面層を用いた系に関しても測定を行った。PC 基板上に作製したサンプルの一部は、通常我々が媒体の初期化 (レーザーを照射して行う結晶化) に用いている装置、すなわち初期化装置を用いて結晶化させて、as depo. のアモルファス状態 (Amo.) と結晶状態 (Cry.) の両者を準備した。サンプルの構成の具体例は、表 7-5 のようになる。

表 7-5 サンプルの膜構成詳細

(a)成膜装置：オクタバ

記録膜	界面層	備考
G40BT	無し	
	ZrO ₂	
	Cr ₂ O ₃	
	GeN	
	SiO ₂	耐環境性劣化モード分析サンプル
	ZrO ₂ /Cr ₂ O ₃ ※	上下異なる界面層
	光入射側 ZrO ₂ (O-ZrO ₂)	片側界面層
	光入射側 GeN (O-GeN)	
	光入射側 Cr ₂ O ₃ (O-Cr ₂ O ₃)	
	反射膜側 ZrO ₂ (R-ZrO ₂)	
	反射膜側 GeN (R-GeN)	
G40BT(厚膜)	Cr ₂ O ₃	厚い記録膜(60 nmt)
G45BT	無し	
	ZrO ₂	
	Cr ₂ O ₃	
	GeN	
	GeN/Cr ₂ O ₃ ※	上下異なる界面層
	Cr ₂ O ₃ /GeN※	
	ZrO ₂ /Cr ₂ O ₃ ※	

※ZrO₂/Cr₂O₃：光り入射側に ZrO₂、反射膜側に Cr₂O₃ をそれぞれ界面層として用いた。

GeN/Cr₂O₃：光り入射側に GeN、反射膜側に Cr₂O₃ をそれぞれ界面層として用いた。

Cr₂O₃/GeN：光り入射側に Cr₂O₃、反射膜側に GeN をそれぞれ界面層として用いた。

(b) 成膜装置 : オクタバ

(c) 成膜装置 : 51A

記録膜	界面層
GST	無し
	ZrO ₂
	Cr ₂ O ₃
	GeN
GSTB	無し
	ZrO ₂
	Cr ₂ O ₃
	ZrO ₂ +Cr ₂ O ₃

記録膜	界面層	備考
G40BT	無し	Amo.のみ
	ZrO ₂	
GBTI	無し	
	ZrO ₂	
GSTI	無し	
	GeN	

ZrO₂+Cr₂O₃ : 両側に ZrO₂+Cr₂O₃ (50mol.%)を界面層として用いた。

GBTI : Ge₄₀Bi₅Te₅₂In₃、GSTI : Ge₄₀Sb₅Te₅₂In₃

サンプルの成膜には、媒体の作製と同様に量産機仕様の OCTAVA-II (芝浦メカトロニクス(株)製、以下ではオクタバと表記する) をメインに、一部については実験機である SYSTEM-51A (芝浦メカトロニクス(株)製、以下では単に 51A と記す) も比較のために用いた。初期化装置には日立コンピューター(株)のバルクイニシャライザー、PCR DISC INITIALIZER を用いた。

7.2.3.2. 実験条件

実験条件については、前節の 7.1.と同様で表 7-2 の条件を用いた。今回の実験では、検出角度 (TOA) は試料表面に対して 80 度に固定した。

7.2.4. 結果および考察

本節では、(1) 種々の界面層、記録膜組成の組み合わせを用いた場合の記録膜の価電子帯トップのスペクトル (ここでは、単に状態密度 (DOS) と呼ぶ) の比較、これらのサンプルにおける各元素のピーク解析、特にピーク幅の比較、

これらの応用例として以下の三点についても検討した。

(2) 界面層の配置の効果、具体的には片側界面層の効果、

(3) 記録膜が厚い場合にどのような挙動になるのか、

(4) 界面層に SiO₂ を用いた場合は、耐環境性が非常に悪いがその原因の一つを推定、を実施した。

7.2.4.1. 記録膜の価電子帯トップのスペクトルの比較

前報で述べたように、界面層の新たな働きとして記録膜の価電子帯トップのスペクトル(状態密度(DOS))を可変させることが分かった。前節では、GBT系記録膜といくつかの界面層材料の組み合わせの結果を議論した。今回は、記録膜材料の違いがあるかどうか調査するために、GBT以外の記録膜としてGST、GSTBとの組み合わせに関しても分析を行った。一つの指標で表現するのは難しいが、ここでは図7-15に示すように相変化記録膜の価電子帯トップから0.5 eVのエネルギー・レベルにおける状態密度(DOS)の結晶状態とアモルファス状態の比を一つの指標とした。以下では、このファクターを状態密度比、またはDOS比と呼ぶ。DOS比には、以下の二つの定義を取ることができる。① Cry./Amo.の比を指標とする場合(C/Aと表記)と② Amo./Cry.の比を指標とする場合(A/Cと表記)である。C/Aを用いるならば、Amo.のDOSとCry.のDOSが大きく違う場合にはC/Aは大きな値になり、Amo.のDOSとCry.のDOSが近づくとC/Aは1に近づく。逆にA/CならばAmo.のDOSとCry.のDOSが大きく違う場合にはA/Cは小さな値になり、Amo.のDOSとCry.のDOSが近づくとA/Cは1に近づく。以下では、A/Cを主に用いる。

各記録膜の結果を図7-16、および表7-6(a)~(d)に示す。G40BTに関しては、一部前節と重複するデータもあるが、全体を概観するため、再録した。

表 7-6 記録膜と界面層の各組み合わせのDOS比

(a) G40BT

	無し	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	GeN	Z/C	O-ZrO ₂	O-Cr ₂ O ₃	O-GeN	R-ZrO ₂	R-GeN
C/A	6.41	1.77	1.09	1.43	1.47	2.65	2.09	1.76	1.93	2.66
A/C	0.16	0.56	0.91	0.70	0.68	0.38	0.48	0.57	0.52	0.38

Z/C：光入射側 ZrO₂、反射膜側 Cr₂O₃

(b) G45BT

	無し	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	GeN	Z/C	G/C	C/G
C/A	2.02	1.75	1.33	2.10	1.54	1.54	1.81
A/C	0.49	0.57	0.75	0.48	0.65	0.65	0.55

G/C：光入射側 GeN、反射膜側 Cr₂O₃、C/G：光入射側 Cr₂O₃、反射膜側 GeN

(c) GSTB

	無し	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	ZC
C/A	2.68	1.66	1.39	1.26
A/C	0.37	0.60	0.72	0.80

ZC : ZrO₂+Cr₂O₃

(d) GST

	無し	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	GeN
C/A	2.32	1.73	1.30	2.53
A/C	0.43	0.58	0.77	0.40

これらの図および表から分かるように記録膜と界面層の組み合わせにより DOS 比は大きく分布することが分かる。DOS 比のみが結晶化のし易さを決めている訳ではないが、媒体を試作、評価している感触と傾向としては多くの点で酷似している。

7.2.4.2. 構成元素のピーク解析

前節で述べたように記録膜材料以外の元素からのピークは、記録膜の状態、すなわち記録膜が結晶状態 (Cry.) にあるか、アモルファス状態 (Amo.) にあるかによって、ピーク幅等は変化しない。一方、記録膜を構成する元素は、記録膜が、Amo.かCry.であるかの状態によって、ピーク幅が変化する。図7-17に界面層を用いた場合、と用いなかった場合において、記録膜がAmo.の時とCry.の時の各ケースについて、構成元素であるGeおよびTeのピークを比較した図を示す。なお、いずれの組成もGeTeリッチの組成を用いている。すなわち、Biは量的に少ないため、十分にSNの良いデータが得られていない。そのため、ここでは割愛した。また、これらの結果からピークの半値幅 (FWHM、もしくはNormalized Peak Width) をフィッティングにより求めて比較した図を図7-18に示す。これらの図から分かるように、Amo.とCry.を比較するとCry.の方が記録膜を構成する元素のピーク幅が小さい。界面層を用いた場合と用いない場合を比較すると界面層を用いた場合の方が、Amo.とCry.も記録膜を構成する元素のピーク幅が小さく、かつ界面層を用いた場合の方がAmo.がCry.に近づくことも分かった。

光電子ピークの幅は、主に電子放出後の正孔寿命 (Si2pのように結合状態にも依存する) と、結合角や結合距離などの均一性に影響を受ける。この場合、光電子ピーク幅の変化は構成元素間の結合状態の均一性を反映しており、ピーク幅が狭いほど結合距離や結合角度が揃っている、すなわち結晶性が高いと考えることができる。付録に各記録膜の主成分に対して整理した結果を示す。なお、ピークの半値幅 (FWHM) フィッティングにより図7-19のように実施している。

7.2.4.3. 界面層の配置の効果

次に 7.2.4.1、7.2.4.2 で述べた結果の中で界面層の配置に着目して整理する。図 7-20 が比較したサンプルの概念図である。図 7-21、22 に横軸に界面層の配置、縦軸に DOS 比 (A/C) と Ge、Te、Bi の FWHM 比 (Amo./Cry.) を取った図を示す。なお、Bi はピークがブロードなため、詳細な議論が出来るレベルにはないが参考まで示した。これらの図から分かるように界面層に ZrO_2 と GeN を用いた場合では若干差異があるが、界面層を片側に配置するだけでも、アモルファスの DOS は、結晶の DOS に近づくことが分かる。一方、Ge、Te のピークの FWHM については、片側に配置するのみでは、界面層が無い場合とほとんど変わらないが、両側に配置すると結晶状態のピークがよりシャープになり、結果として膜の均一性が向上し、FWHM 比が小さくなった。これらの結果から界面層の効果として、アモルファス状態の電子状態を結晶状態のそれに近づけると共に結晶化した場合の膜の均一性を向上させていると推定され、これらが高速結晶化に寄与していると考えられる。なお、GeN の両側界面層のみが FWHM 比が他より小さくなっているが、これは Ge のピークの FWHM を求める際に界面層である GeN 中の Ge 成分の影響が大きいため、ピーク分離が難しく FWHM が正確に求められていないためと考えられる。図 7-23 は、各元素の FWHM 比を 2 乗して和を取った FWHM 比を total の FWHM 比と定義した時の total の FWHM 比と界面層の配置を示した図である。各成分の図と同様に GeN の両側界面層のみが他より FWHM 比が小さくなっている。原因は上記のような理由による。これを除くと ZrO_2 と GeN の効果はほぼ同様と考えられる。

7.2.4.3. 厚い記録膜の場合

我々の一連の実験においては、記録膜と界面層の間の相互作用をより際立たせるために、すなわち、より記録膜と界面層間の信号をディテクトし易くするために記録膜は通常より若干薄くしている。媒体開発の中では、媒体のディスク特性は、特に記録膜厚に敏感であるが、これが媒体中の放熱特性の変化なのか、記録膜の熱伝導率等の物理的な特性の変化なのか、必ずしも明らかになっていなかった。これまでに報告の通り HAXPES を用いた分析により非常に薄い薄膜に対しても非破壊で分析が可能となった。そこで、この技術を用いて記録膜厚と特に価電子帯トップのスペクトルに着目して比較した。分析を行うサンプルとしては、以下の構成のもので、記録膜厚のみ異なるサンプルを作成して比較した。

PC 基板 / Ag alloy / ZnS-SiO_2 / Cr_2O_3 / $\text{Ge}_{40}\text{Bi}_8\text{Te}_{52}$ / Cr_2O_3 / ZnS-SiO_2 ← ビーム照射

記録膜厚は、5 nm と 60 nm の 2 水準を比較した。図 7-24、25 にそれぞれの DOS を比較して示す。これらの図から分かるように記録膜厚の違いにより、DOS のシフト量に差が明瞭にあるとまでは言えないが、記録膜が厚いサンプルで若干 DOS の結晶とアモルファスの差が大きくなっていた。加えて、記録膜を厚くすることで、価電子帯のバンドトップの

DOS 形状が異なることが確認できた。すなわち、記録膜が厚くなると価電子帯のトップの DOS の立ち上がりにより急峻になり、より深い準位になるとフラットに近づいた。一方、記録膜が薄い場合にはトップの DOS の立ち上がりは、比較的緩やかに立ち上がり、より深い準位になっても DOS の増加傾向が続いていた。記録膜の薄いサンプルでは、前述のように記録膜と界面層との”界面”からの情報がより大きいと考えられるため、上記の違いが記録膜そのものの変化と言えるかどうかについて、更に検討が必要と考える。

表 7-7 に記録膜を構成する元素、すなわち Ge、Te、Bi のピークの FWHM を比較した結果を示す。これらの表から分かるようにアモルファス状態における各元素のピークは、記録膜厚による影響を受けていないが、結晶状態になると記録膜厚が厚い方がいずれの元素のピークも急峻になった。これはやはり膜厚が厚い方が、結晶性が高いことを示している。アモルファス状態に対しては、膜厚が厚い方が均一性が高く、結果として結晶になり易い、すなわち逆に膜厚が薄い方が結晶化し難いことの表れと考えられる。従って、界面層の存在と共に記録膜厚の厚さは結晶化のし易さに関連があることが、媒体の消去率を測定するという間接的な方法以外で始めて確認された。表 7-8 に DOS 比を示す。

表 7-7 Ge、Te、Bi のピークの FWHM の比較

G40BT	State	FWHM		
		Ge2p3	Te3d3	Bi3d5
記録膜 5 nm-Cr2O3	Amo.	1.21	0.96	2.91
	Cry.	1.42	0.90	2.93
記録膜 60 nm-Cr2O3	Amo.	1.21	0.92	2.45
	Cry.	0.97	0.78	2.54

表 7-8 DOS 比の比較(膜厚依存性)

G40BT	Cry./Amo.		
	Ge	Te	Bi
記録膜 5 nm-Cr2O3	1.18	0.94	1.01
記録膜 60 nm-Cr2O3	0.81	0.84	1.04

7.2.4.4. 耐環境性劣化の劣化モードの分析

光記録媒体の耐環境試験は、85 ℃、85 %Rh、数百時間と言う条件で実施される。環境試験後の劣化のモードは、いくつかあることが報告されているが、界面層材料と記録膜の組み合わせが悪いこと、例えば界面層材料と記録膜の密着性が悪い場合、界面層材料と記録膜が反応する場合などが報告されている。密着性が低い原因は多々あるが、着目する材

料間で生成される化合物や合金等が脆い場合などがある。この場合には界面で生成している反応を分析する必要があるが、光記録媒体で用いられている界面層のように僅か数 nm の、かつそれらの”界面”を非破壊で分析することは、従来の方法では非常に難しく、そのため同定をすることは全く望めなかった。目視や顕微鏡で分るほどの現象もある中で、その原因に関する確証を得るのは難しかった。HAXPES は、非破壊で光記録媒体を分析可能な手法であるので、そのパフォーマンスの一例を示すために、耐環境試験後の化学結合の状態を見ることを試みた。この実験においては、記録膜との組み合わせとして、非常に劣化し易い材料の一つである SiO_2 を界面層に用いた。サンプルは、目視で劣化が確認できたサンプルと劣化していないサンプルを用意した。ただし、劣化は結晶部分に限られたため、以下の 3 つのサンプルを比較した。

- ① アモルファス部分 (Amo.)、
- ② 結晶部において目視で劣化が確認できたサンプル (Cry.-Def.)、
- ③ 結晶部において劣化が確認できないサンプル (Cry.-Nor.)

Ge、Bi、Te の各波形を図 7-25～29 に示す。これらの図から分るように分析の結果、記録膜を構成する元素のうち、Bi3p3 軌道の波形に差異が表れた。すなわち、結晶部において目視で劣化が確認できたサンプル (Cry.-Def.) の波形の 4735 eV 近傍に微小ながら他には無いピークが認められた。すなわち、これら図から分かるように Bi3p3 軌道以外からの波形には劣化の有無による波形の違いは認められなかった。なお、これらの比較においては帯電補正をしていないため、アモルファスの波形の一部のピークがずれている。この点については帯電補正をすることで結晶のそれとほぼ一致することは確認している。また、Bi3p3 のピーク近傍に新たに出現したピークが何によるものかと言う点については、今後更検討を進める予定である。いずれにしても従来の分析方法では見出せなかったものなので、HAXPES のパフォーマンスの一端を示すことが出来たと考えている。

7.2.4.5. 成膜装置間の差異

光ディスクに限らず、成膜装置が異なると得られる膜の特性が異なることは良く経験する。オクタバと 51A 間でも少なからず、このような装置間の差異は存在する。我々は、この差を把握してオクタバと 51A とでほぼ同様な特性が得られる条件を用いて運用している。それでも反射率などに若干の差異は残っている。このような差異が記録膜の化学状態によるものであるか否か確認するため、一部のサンプルを 51A でも作成し、比較した。これまでの検討の結果、Cry.より Amo.に差が出易い傾向にあるので、主に Amo.を中心に分析した。分析結果は、付録に他の結果と比較できるようにまとめて示した。全てを比較していないが、これらの表とこれまでに示してきた結果からオクタバと 51A と記録膜の化学状態に優位差は無く、両装置間で形成される記録膜はほぼ同様であると考えられる。ディスク

特性が同様な条件を用いても我々が経験する反射率等の差異は、記録膜や ZS 等の誘電体膜等の微少な組成差による光学特性の差や膜厚差によるものと推察される。

7.2.5. まとめ

本研究では、相変化方式を用いた書き換え型光記録媒体において、記録膜および界面層材料の化学状態、記録膜層と界面層材料間の反応、または結合状態などを、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES: SPring-8) を用いて分析し、これらの結果から高速記録、消去メカニズムに好適な記録膜等の化学状態、材料探索などに関する知見を得ることを目的とした。

以下のように多くの知見を得ることができた。各実験の結果を整理すると以下のようなになる。(i) 記録膜の価電子帯トップのスペクトル (状態密度 (DOS)) を比較すると記録膜と界面層の組み合わせにより DOS 比は大きく分布することが分かった。(ii) 構成元素のピーク解析から Amo. と Cry. を比較すると Cry. の方が記録膜を構成する元素のピーク幅が小さい。界面層を用いた場合と用いない場合では、界面層を用いた場合の方が、アモルファス状態 (Amo.) と結晶状態 (Cry.) も記録膜を構成する元素のピーク幅が小さく、かつ界面層を用いた場合の方が Amo. が Cry. に近づくことも分かった。(iii) 界面層の配置の効果は、界面層を片側に配置するだけでも、Amo. の DOS は、結晶の DOS に近づくことが分かる。一方、Ge、Te のピークの FWHM については、片側に配置するのみでは、界面層が無い場合とほとんど変わらないが、両側に配置すると結晶状態のピークがよりシャープになり、結果として膜の均一性が向上し、FWHM 比が小さくなった。(i)~(iii) までの結果から界面層の効果としては、Amo. の電子状態を Cry. のそれに近づけると共に結晶化した場合の膜の均一性を向上させていると推定され、これらが高速結晶化に寄与していると考えられる。一方、(iv) 厚い記録膜の場合は、若干 DOS の Cry. と Amo. の差が大きくなっていた。加えて、記録膜を厚くすることで、価電子帯のバンドトップのスペクトル形状が異なることが確認できた。(v) 耐環境性劣化の劣化モードの分析では、SiO₂ を界面層に用いた場合を検討したが、Bi3p3 軌道の波形に差異が表れた。これは従来の分析方法では見出せないと考えられるので、他への応用が期待される。(vi) 成膜装置間の差異を見る実験では、大きな差は無く、我々が経験している反射率差は記録膜や ZS 等の誘電体膜等の微少な組成差等による光学特性の差や膜厚差によるものと推察された。

第 7 章の参考文献

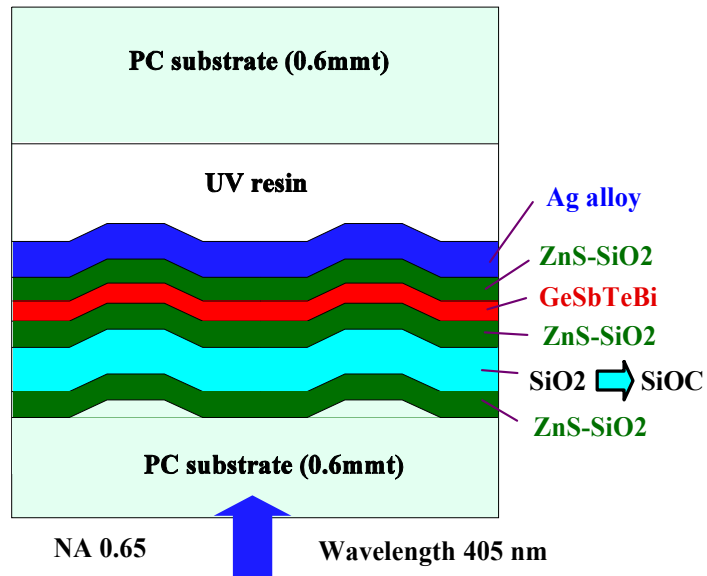
- 7-1) 例えば、A. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga and T. Uruga, *Nature materials*, **3** (2004) p.703,
Y. Maeda and M. Wakagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) p.101,
A. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. L. Ankudinov, S. N. Yannopoulos

and K. S. Andrikopoulos, J. Phys., Condens. Matter, **16** (2004) S5103.

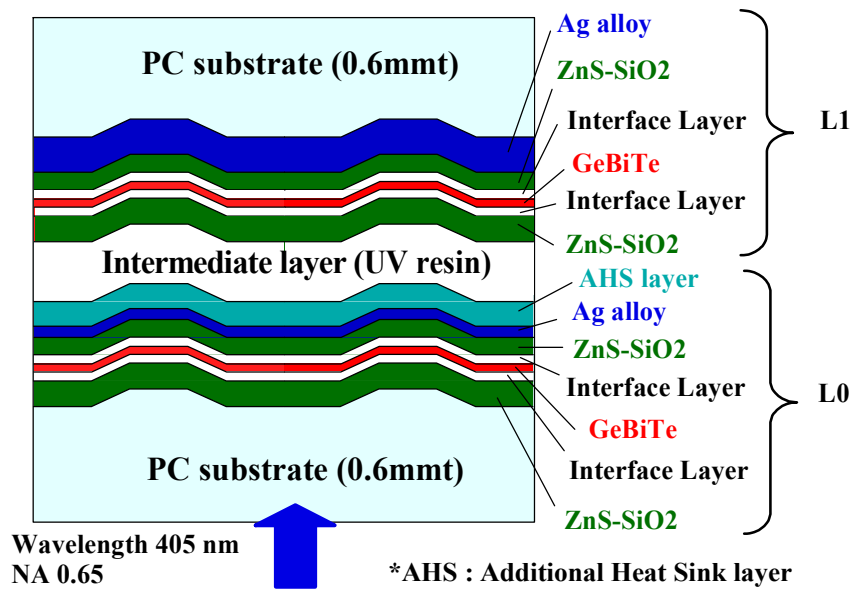
7-2) 例えば、日本表面科学会(編)、“X 線光電子分光法”、丸善(1998)、
高橋隆著、“光電子固体物性”、朝倉書店(2011)。

7-2) 例えば、

https://www.researchgate.net/figure/229781112_fig6_Figure-10-Schematic-diagram-of-the-experimental-configuration-of-HX-PES-at-BL47XU-in.



(a) Low-to-High 片面単層 20GB の光記録媒体の膜構成例 (1X)



(b) High-to-Low 片面二層の光記録媒体の膜構成例 (高速書き換え媒体)

図 7-1 書き換え型光記録媒体の膜構成例

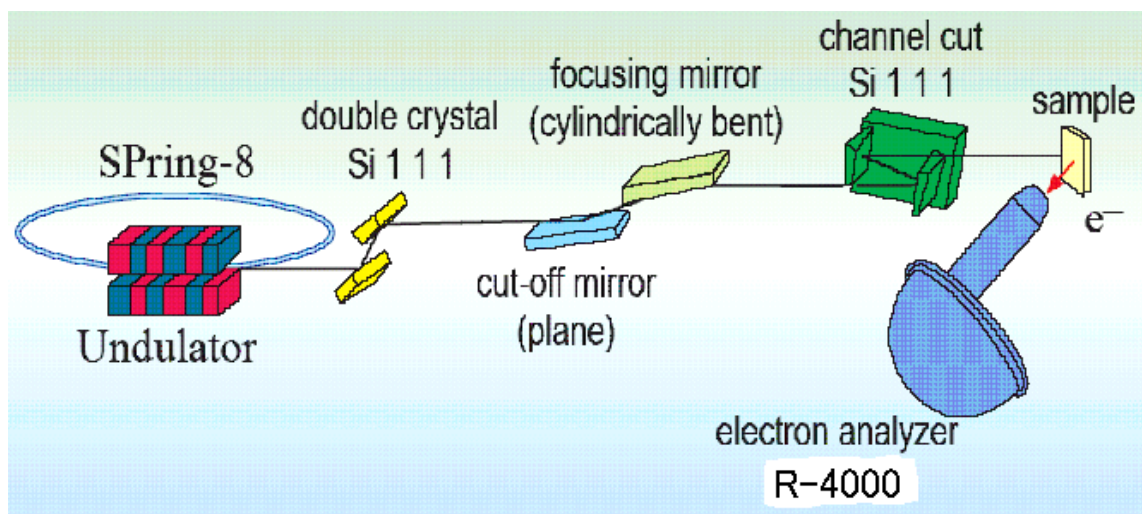


図 7-2 SPring-8 における HX-PES の測定系

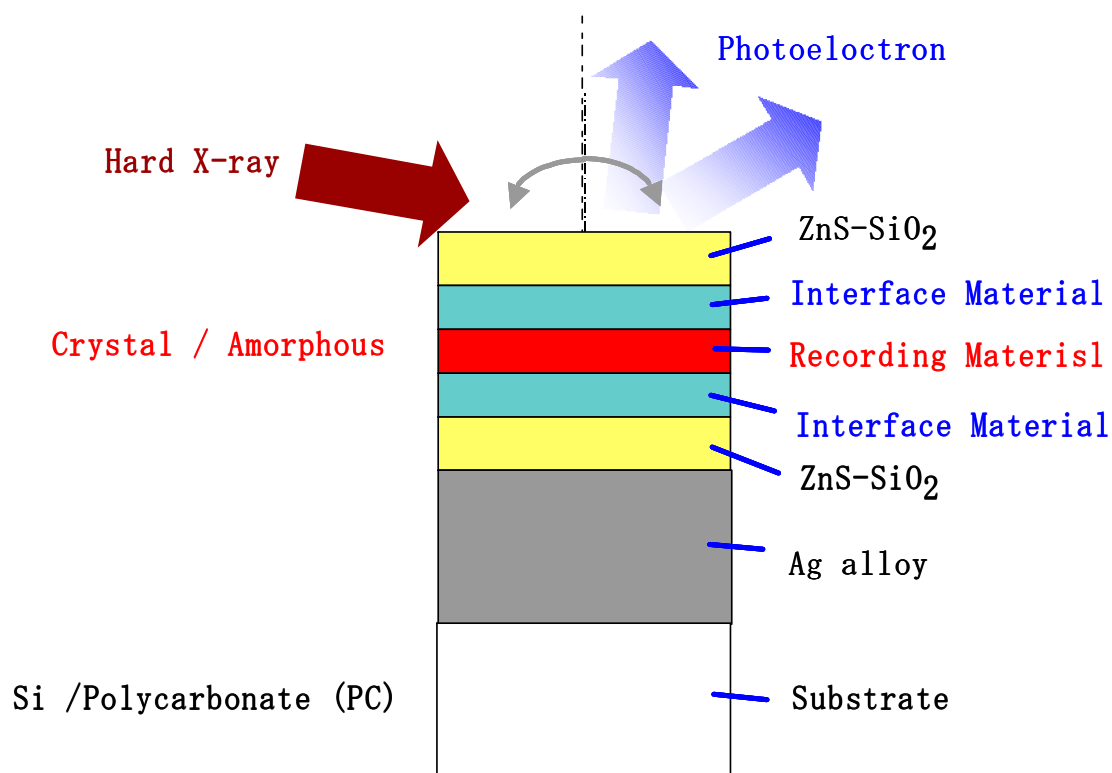
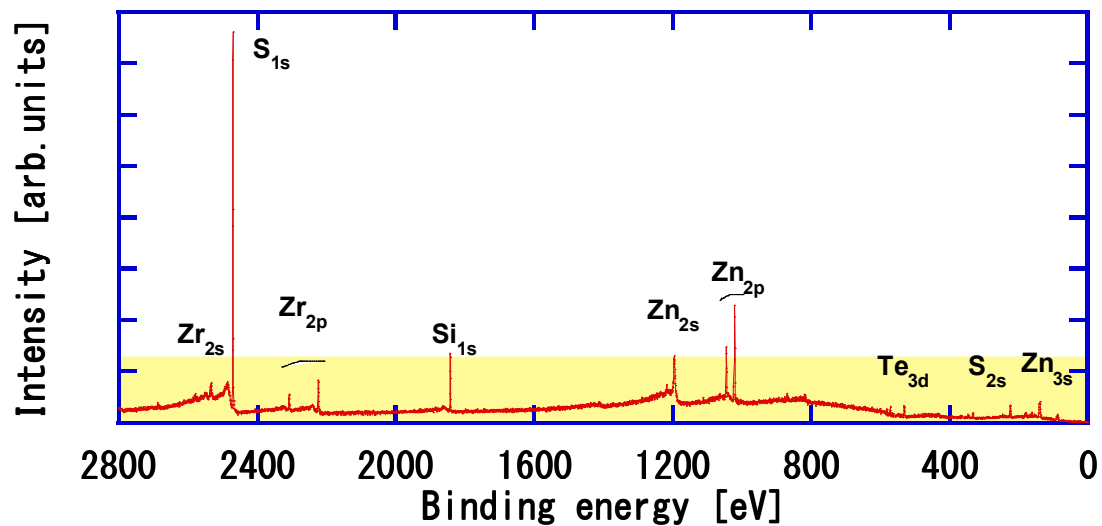
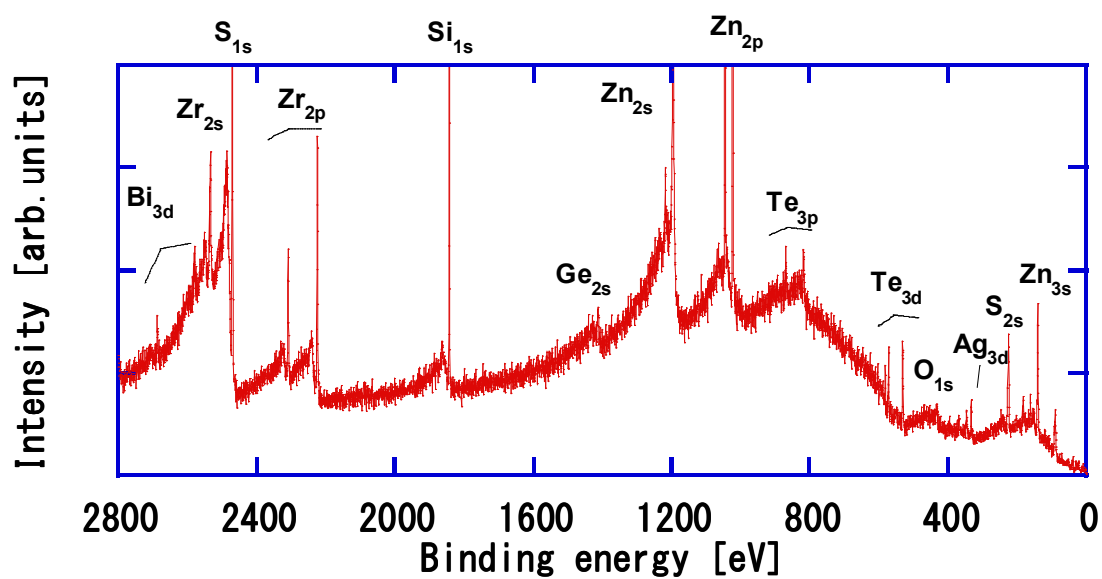


図 7-3 分析時のサンプルに対するビームの入射方向などの概念図

ZrO₂ 界面層/G40BT(5nm)



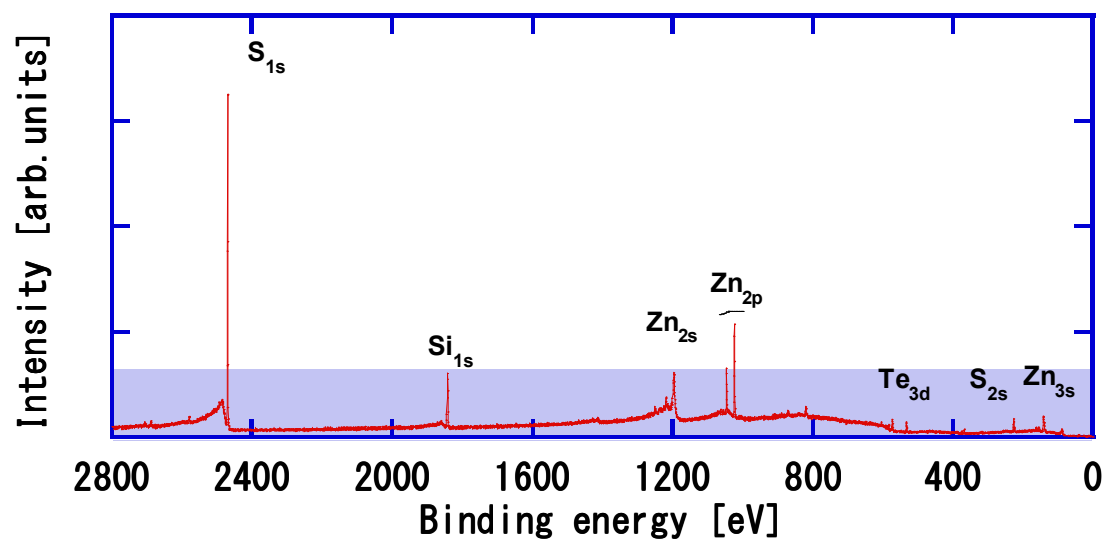
(a) 全体図



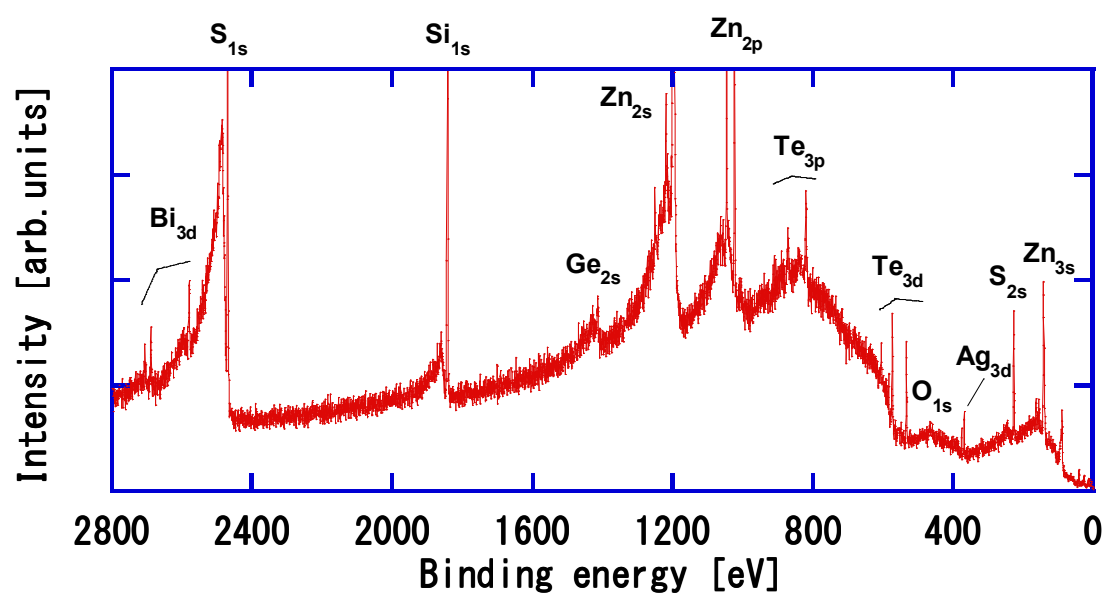
(b) 弱いピーク部を拡大した図

図 7-4 定性分析の一例 (ZrO₂ 界面層/G40BT(5nm))

界面層無し/G40BT(5nm)

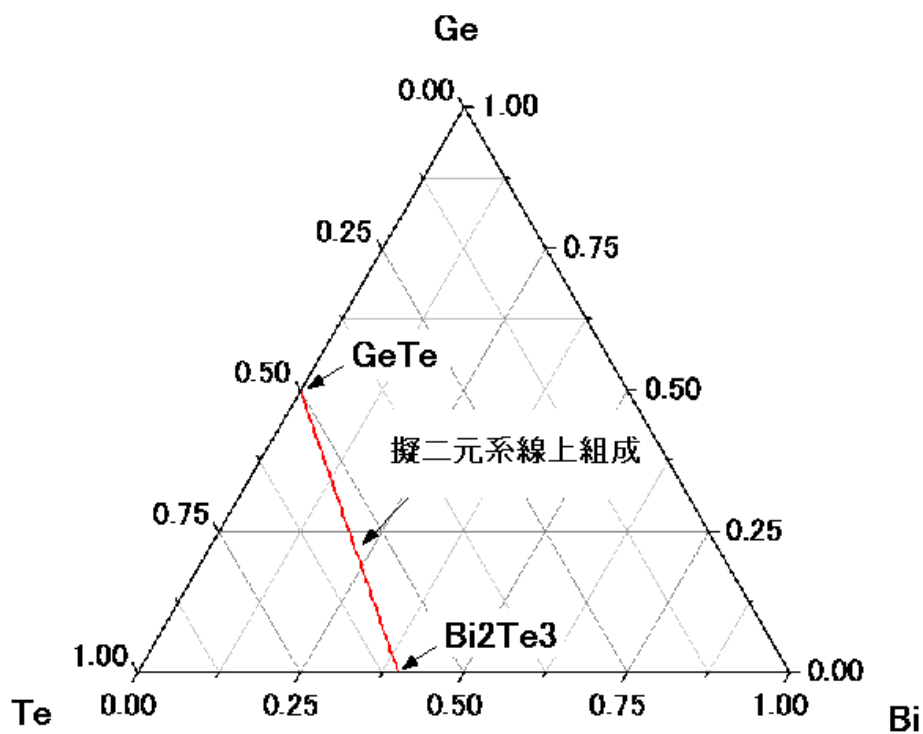


(a) 全体図

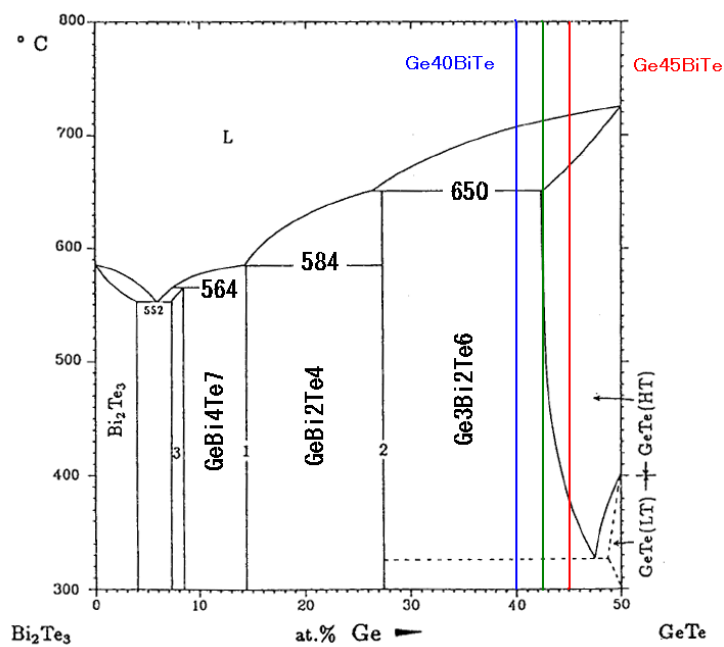


(b) 弱いピーク部を拡大した図

図 7-5 定性分析の一例 (界面層無し/G40BT(5nm))



(a) Ge-Bi-Te 系の状態図 (GeTe-Bi₂Te₃ の擬二元系線上組成を図示)



(b) GeTe-Bi₂Te₃ の擬二元系化合物の状態図と分析に用いた記録膜の組成

図 7-6 GeBiTe 系の状態図

分析結果（記録膜元素の比較）

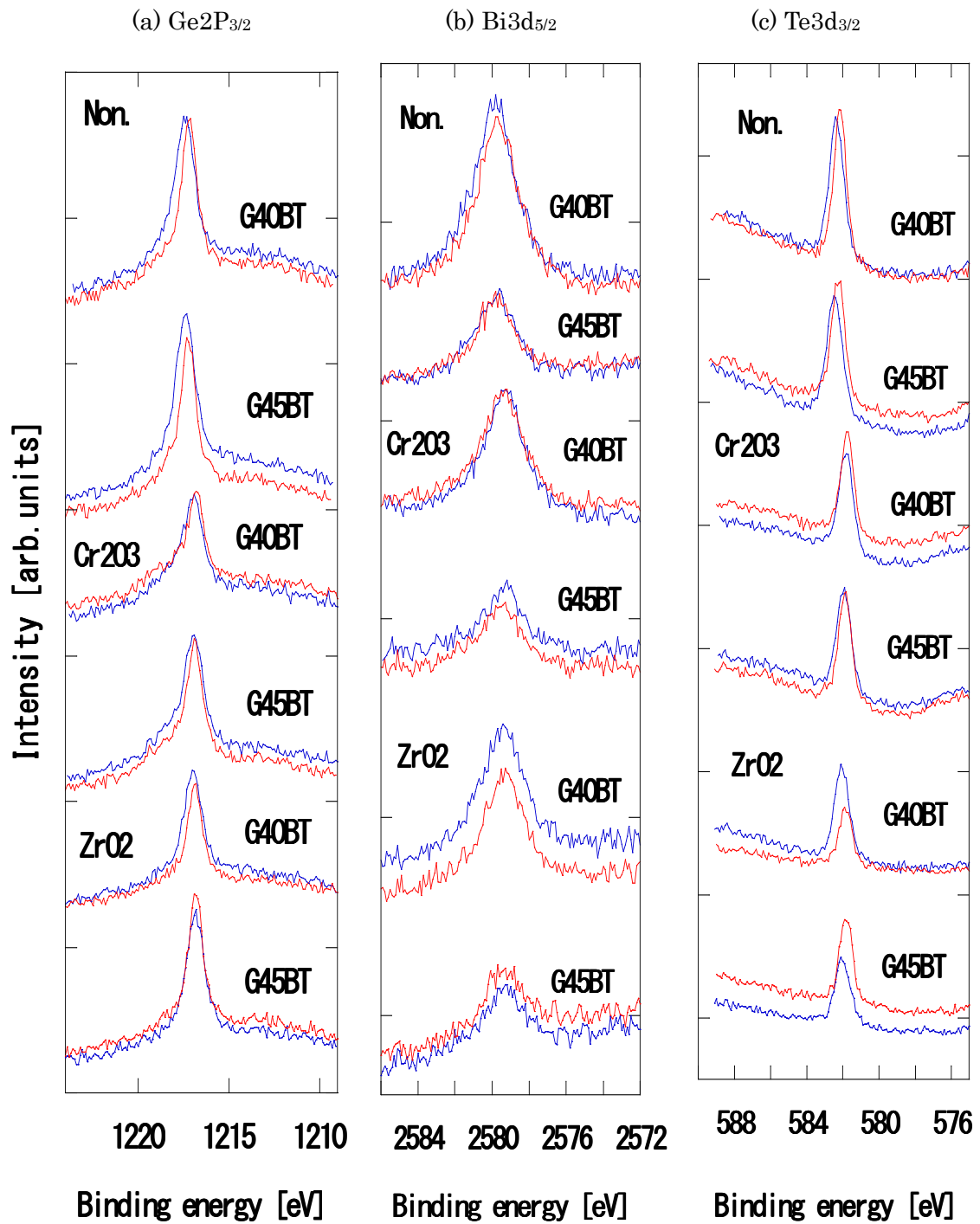
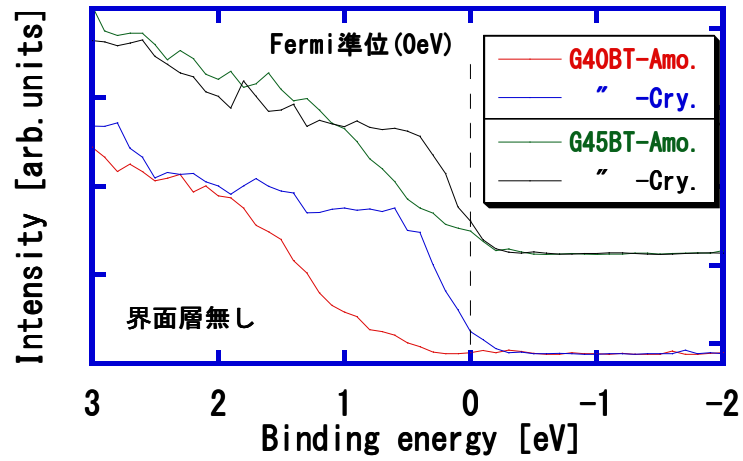
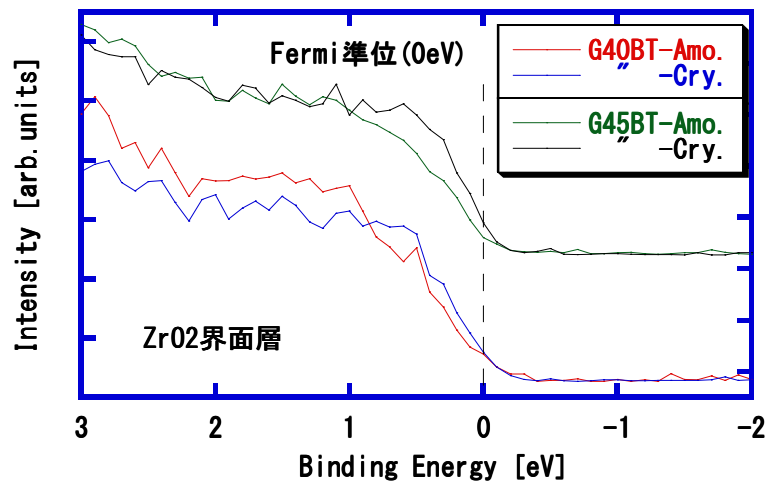


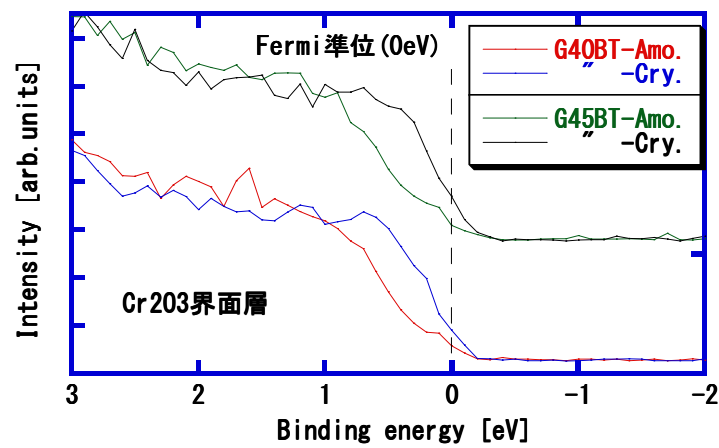
図 7-7 記録膜組成、界面層材料と Ge、Bi、Te のピーク



(a) 界面層が無い場合

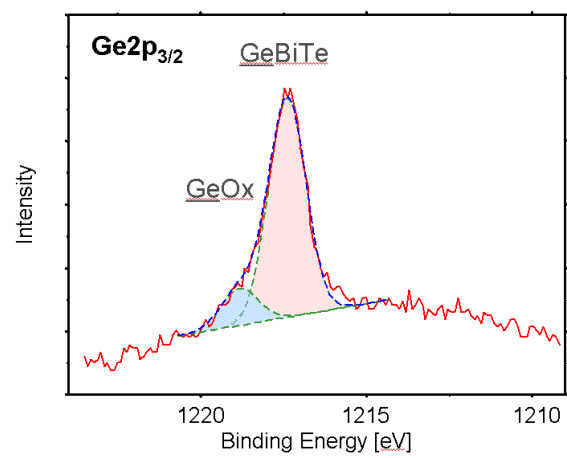


(b) ZrO₂ 界面層を用いた場合

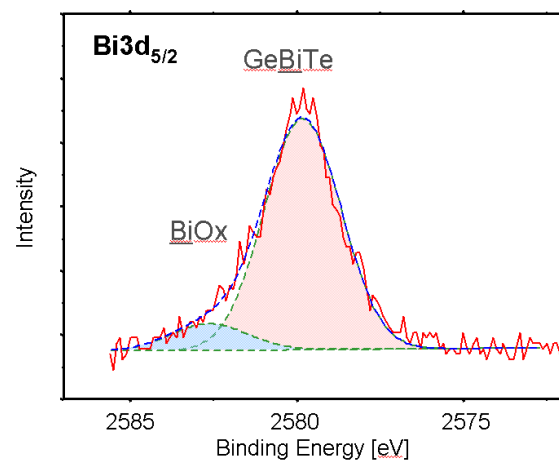


(c) Cr₂O₃ 界面層を用いた場合

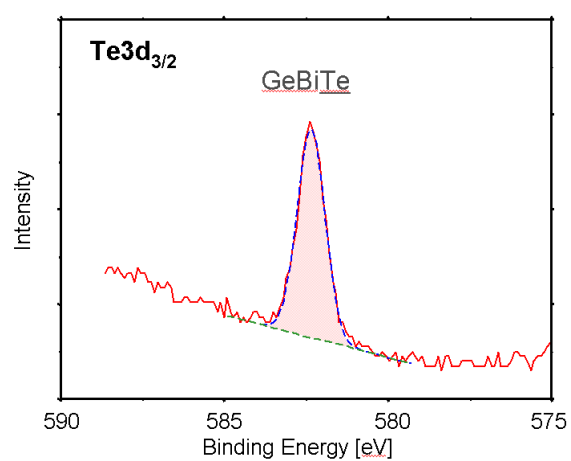
図 7-10 記録膜である GeBiTe の価電子帯の状態密度 (valence) の測定結果



(a) Ge2p_{3/2}



(b) Bi3d_{5/2}



(c) Te3d_{3/2}

図 7-11 Ge、Bi、Te のピークに対するフィッティング例

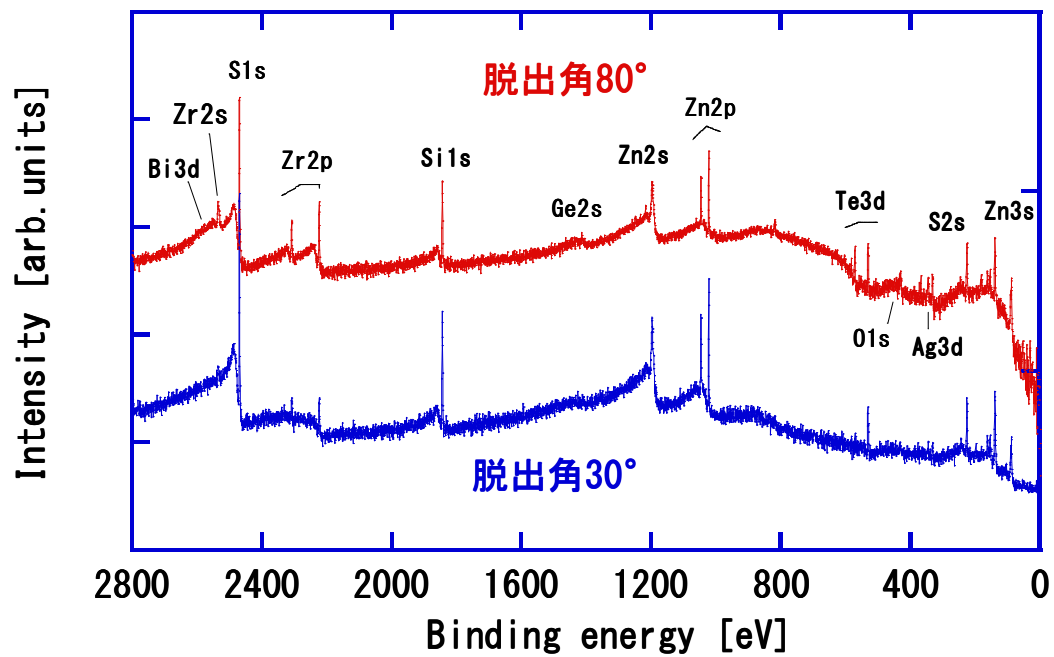
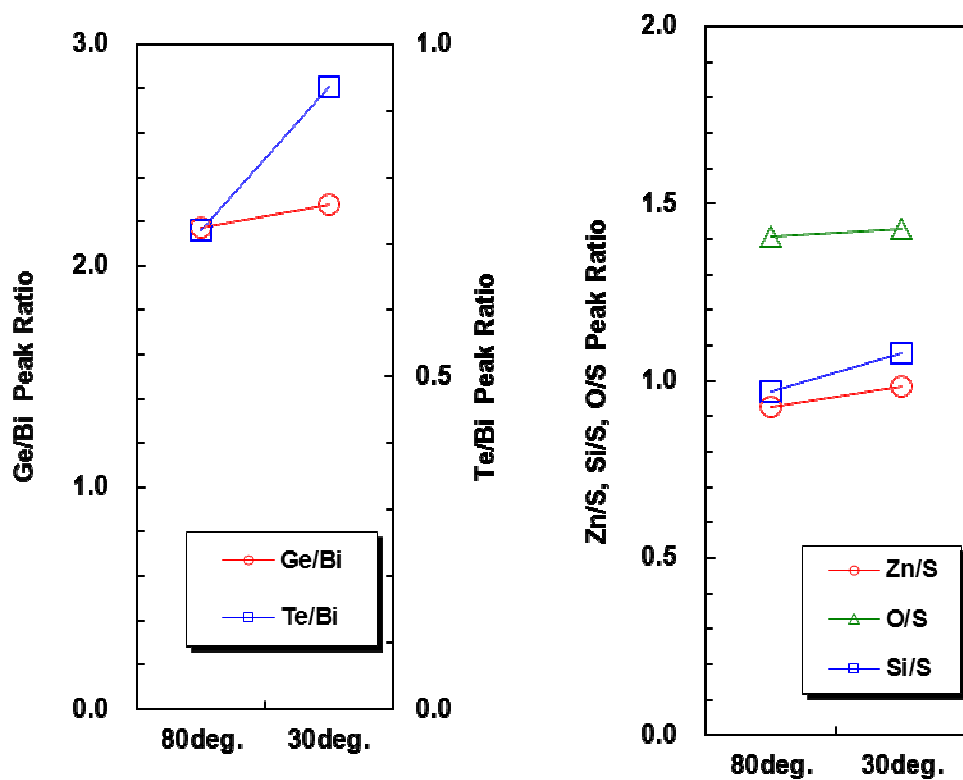


図 7-12 検出角度依存性 (定性分析)

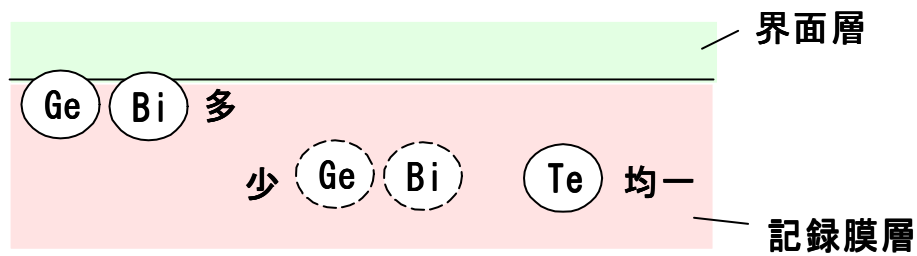


(a) 記録膜 GeBiTe

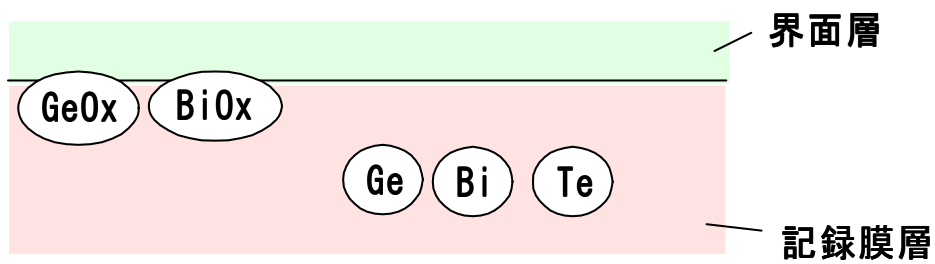
(b) 保護膜 (ZnS-SiO₂)

図 7-13 ピーク波長の検出角度依存性

(i) 偏析モデル



(ii) 一部酸化モデル



(iii) 極薄の酸化膜モデル

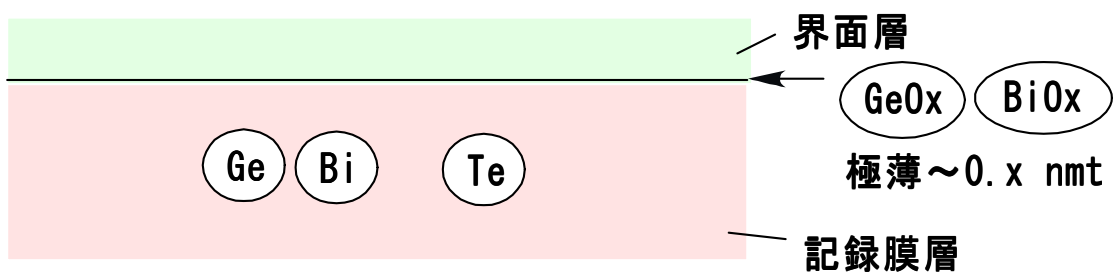


図 7-14 高速結晶化に有効な構成モデルの概念図

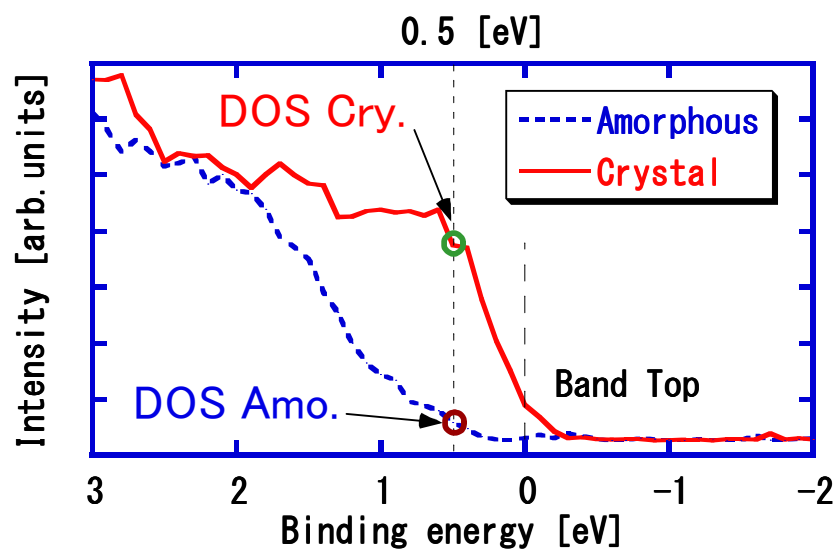


図 7-15 指標とした相変化記録膜の価電子帯トップから 0.5[eV]のエネルギー・レベルにおける状態密度の結晶状態とアモルファス状態の比の定義

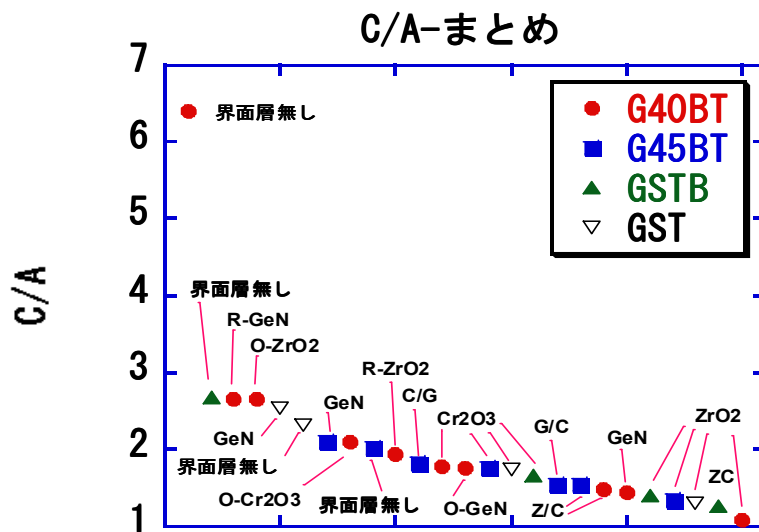


図 7-16 各記録膜と界面層材料の組み合わせの DOS の Cry./Amo.比

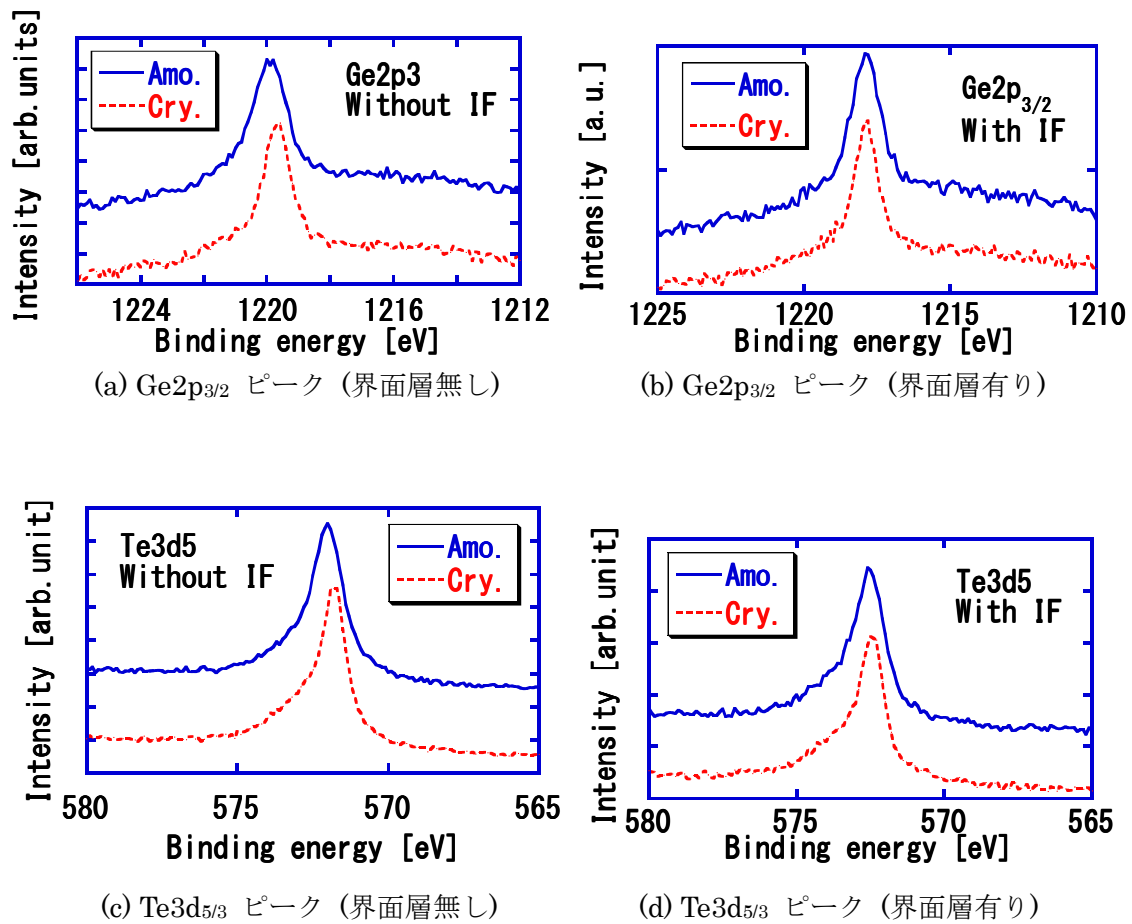


図 7-17 界面層を用いた場合と用いなかった場合における記録膜 (Ge、Te) のピーク比較

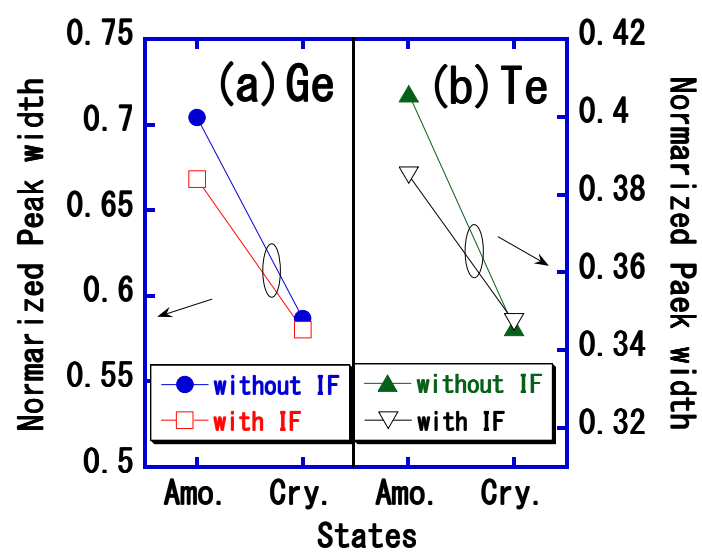


図 7-18 記録膜 (Ge、Te) のピークの半値幅 (FWHM) の比較

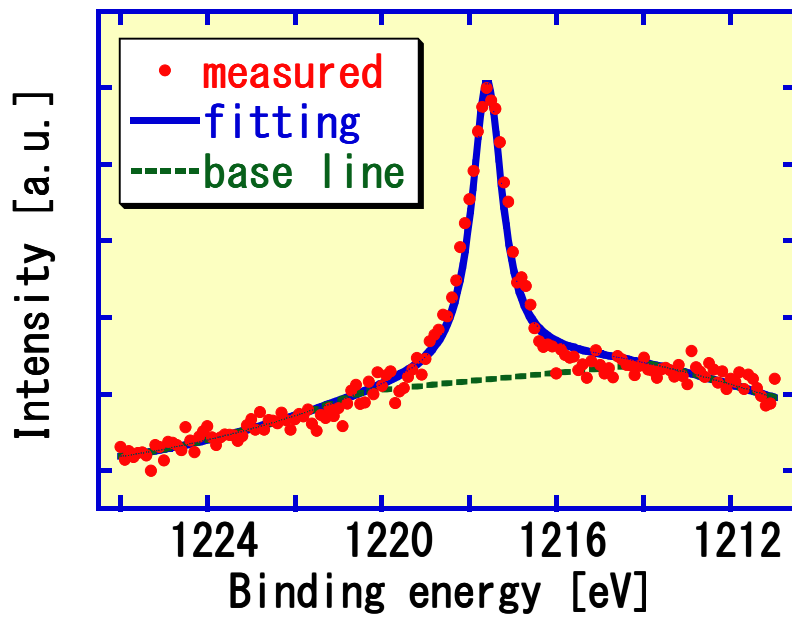


図 7-19 ピークの半値幅 (FWHM) をフィッティングの例

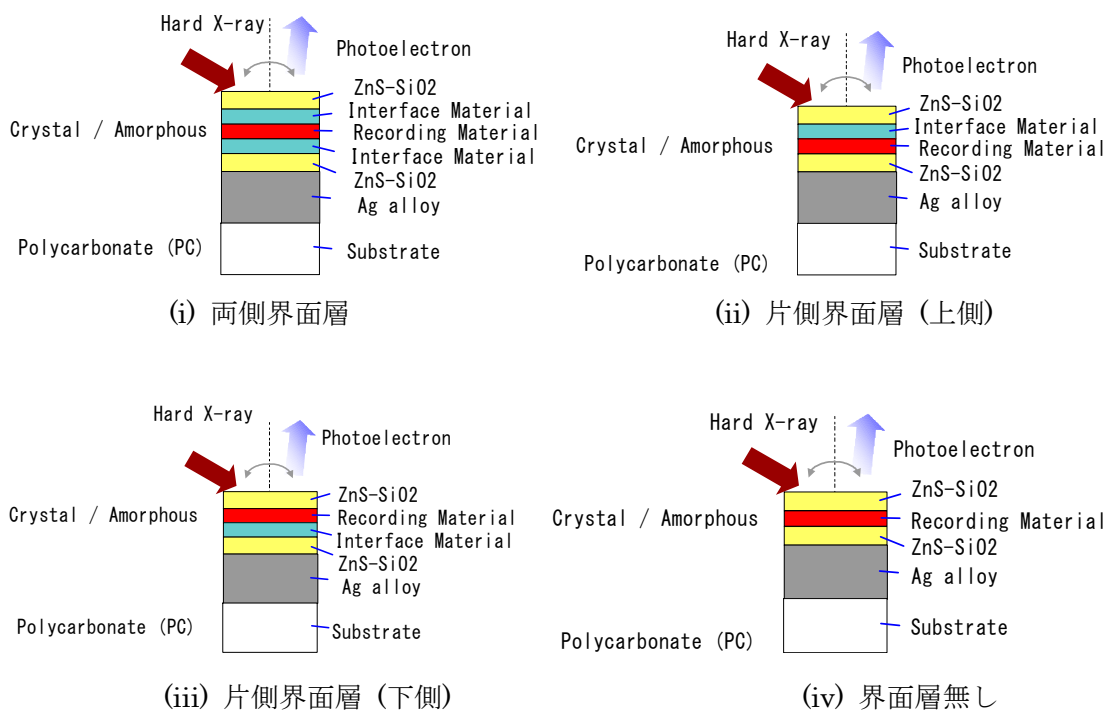
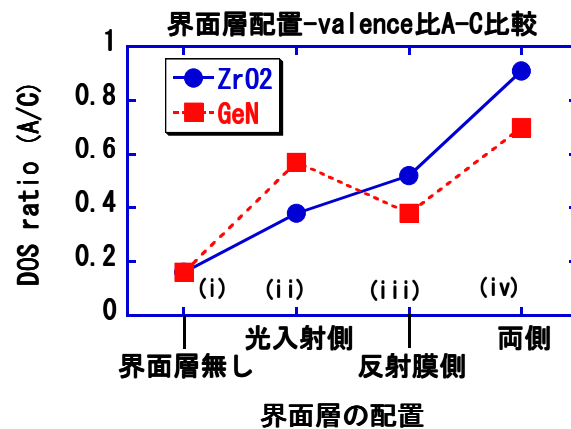


図 7-20 比較したサンプルの概念図



- (i) 界面層無し : without IF (Interface layer)
- (ii) 光入射側 : with IF light-incidence-side only
- (iii) 反射膜側 : with IF reflection-film-side only
- (iv) 両側 : with IF both side

図 7-21 DOS 比の界面層の配置比較

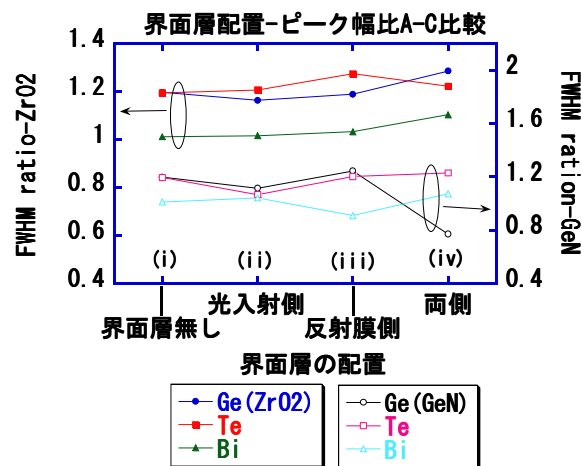


図 7-22 各ピーク幅比の界面層の配置比較

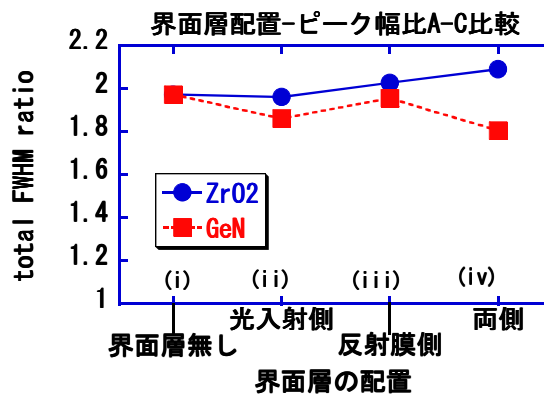


図 7-23 全ピーク幅比の界面層の配置比較

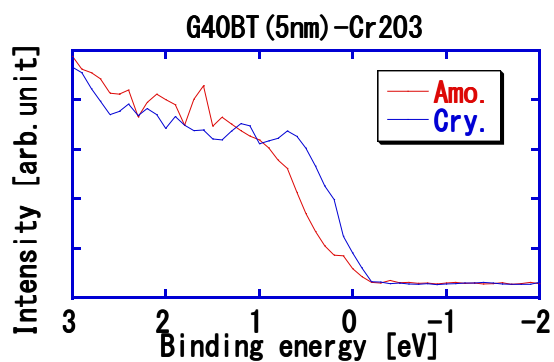


図 7-24 記録膜 5nm の DOS

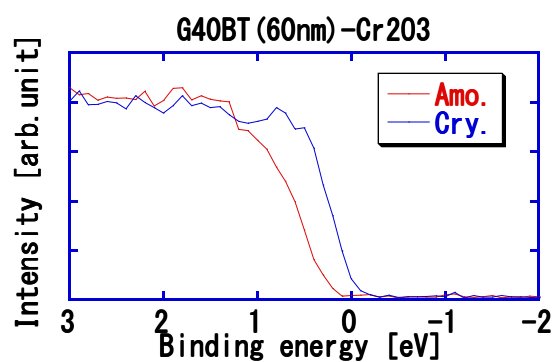


図 7-25 記録膜 60nm の DOS

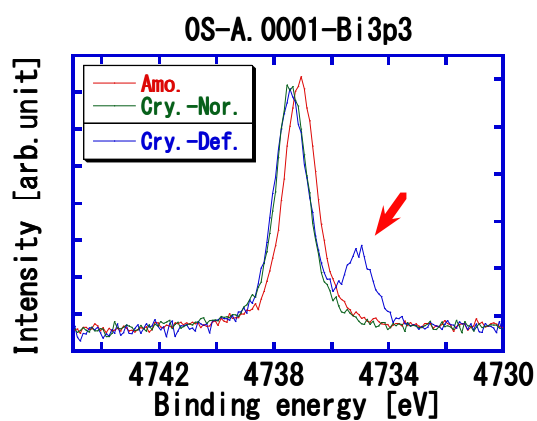


図 7-26 SiO₂ 界面層、Bi3p₃

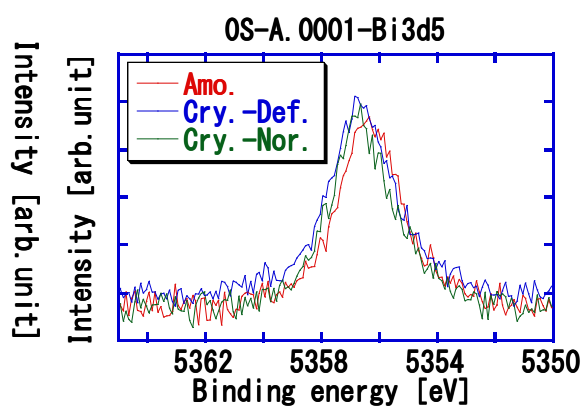


図 7-27 SiO₂ 界面層、Bi3d₅

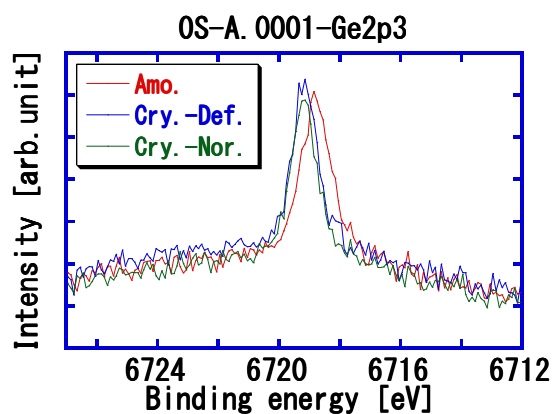


図 7-28 SiO₂ 界面層、Ge2p₃

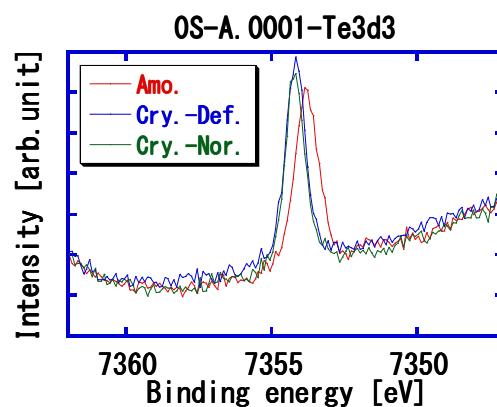


図 7-29 SiO₂ 界面層、Te3d₃

第8章 相変化型光記録媒体の記録膜の局所構造解析 (EXAFS)

8.1. 局所構造解析の実験と本章の構成

第5章や前章で述べたように高速書き換え可能な相変化記録膜材料の一つとして、擬二元系の GeBiTe (GBT) 系化合物を見出し、実際に書き換え型の光記録媒体に適用、その実用化の可能性を検討した。本章ではその GBT の局所構造と界面層の影響を明らかにするために、GBT の構成元素である Ge、Bi、Te それぞれについて解析を行った結果について述べる。次の節では、本研究の着目点について述べ、後に述べる Ge、Bi、Te それぞれの解析結果を元に全体を考察した結果を議論する。その後の節では、各 Ge、Bi、Te それぞれの解析について述べる。本研究の最終的な目的は、GBT の局所構造とそれらへの界面層の影響を明らかにし、前章で述べた硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray PhotoElectron Spectroscopy : HX-PES、もしくは HAXPES) で見出した価電子帯の状態密度 (DOS) への起源を明らかにすることである。これから検討するためには、実際の光記録媒体、もしくはそれとほぼ同じ構造のサンプルを用いる必要である。これまで述べたように、実際の光記録媒体に用いられている相変化記録膜の膜厚が 10 nm 程度もしくはそれより薄いこと、加えて本文でも述べるが基板である PC 基板からの散乱 X 線が大きいことなどにより、実用的な時間で、十分な SN 比を得ることは容易ではない。また、これらはそれぞれの元素によっても影響が異なるため、各元素ごとに精査しながら実験を進める必要があった。本章では初めに全体のまとめを述べ、続いて各実験結果について議論する。

8.1.1. 本研究の背景と着目点

前章において HAXPES により記録膜や界面層材料を構成する元素の化学状態、電子状態に着目して解析結果について述べた。これにより界面層の新たな働きを発見するに至った。一方で相変化記録では、アモルファス状態と結晶状態とを”行き来きする”ため、それぞれの状態を理解することも高速結晶化メカニズムの理解に非常に有益である。この点については、SP-8 や筑波にある放射光施設 (フォトン・ファクトリー : PF) を用いた XAFS (X-ray Absorption Fine Structure : X線吸収端微細構造) による $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜 (GST₂₂₅ 組成) のアモルファスおよび結晶状態の原子配列等の局所構造に関する検討が A. Kolobov らによってなされている。⁸⁻¹⁾ 彼らは、GST 中の Ge の配置や動きに特徴のある”アンブレラ・フリップ・フロップ”と言うモデルを提案した。この研究では、記録膜厚は 20 nm、結晶化部とアモルファス・マークを記録した部分の分析が実施されている。なお、付録に記したがこの研究では、XAFS の分析を実施するために、ダミーの PC (ポリカーボネート) 基板、および反射膜、保護膜等を剥離して除去している。また、界面層の影響については検討されていない

一方、結晶状態については、やはり SP-8 を用いた高精度の XRD (X-Ray Diffraction) を用いた GST 膜等に対する結晶状態の詳細な構造解析が T. Matsunaga らによってなされて

いる（膜厚～100 nm）。⁸⁻²⁾ これらの研究は、非常に有益かつ重要であるが、比較的厚い薄膜について、かつ積層膜で無い単膜についての検討であり、実際の光記録媒体、メディア（以下、実メディア）そのものにおける理解にはもう一步ハードルがあると考えられる。

他の章でも述べたように DVD-RAM 等の書き換え型の光記録媒体では、GeSbTe (GST) の擬二元系の相変化記録膜が用いられている。これらの媒体において結晶状態は、準安定相の結晶相であり、その結晶構造は NaCl 構造（岩塩構造）を示す。⁸⁻³⁾ A. Kolobov らの研究によると GST₂₂₅ 組成の結晶状態はこの NaCl 構造が僅かに歪んでいることを示唆した。また従来はアモルファス状態とは、原子がランダムに配置する構造をイメージしていたが、彼らは少なくとも何らかユニット・セルがあると結論づけた。⁸⁻¹⁾ 結晶状態とアモルファス状態の最も大きな違いは、Ge の配置にあり、これらが相変化時に動くと言うのがアンブレラ・フリップ・フロップ・モデルの特徴である。A. Kolobov らの研究については付録に簡単にまとめたが、上記以外に以下の点などが指摘されている。前述の Ge の件も含めて列挙すると次のようになる。

- (a) 従来、結晶状態とアモルファス状態の相変化と考え来たが、これはアモルファス状態がランダムな原子配置ではなく、何らかユニット・セルを持っていると言う意味で、ある結晶状態から別の結晶 (?) 状態への相変化である。
- (b) この相変化は、Ge の配位によって特徴づけられる。
- (c) Ge 以外の Sb と Te は、相変化時にほとんど動かず、何らかユニット・セルを保持する。

このモデルでは、従来アモルファス状態と思っていた状態が何らかのユニット・セルがあるとの結論であったが、彼らの実験や第 5 章、6 章などに示した XRD では回折は認められない。⁸⁻⁴⁾ そのため、以後もこの状態をアモルファス状態と呼ぶ。

8.1.2. GeBiTe (GBT) の相変化モデル

次の節以降で詳細を述べる解析結果から GeTe リッチ組成の GeBiTe (GBT) の相変化モデルを A. Kolobov らのモデルと比較して考察する。Ge については、BL14B2 と BL16B2 の両者で実験を行ったが、特に相違は無かったので、BL14B2 の結果を中心に考察する。よって、Ge、Bi、Te いずれも BL14B2 の結果である。

アモルファス状態の Ge、Bi、Te の各原子の第一配位は、Ge と Bi が Ge および Te で、Ge が最近接原子であった。Te の第一配位は Ge のみであった。結晶状態のそれらは、Ge と Bi は Te のみ、Te のそれは Ge のみであり、これらは NaCl 構造の配置と矛盾は無かった。これら第一配位の原子間距離を表 8-1 に、配位数を表 8-2 にそれぞれ整理する。

表 8-1 第一配位の原子間距離

(a) 界面層無し

界面層無し	散乱原子			
	Amo.		Cry.	
吸収原子	Ge	Te	Ge	Te
Ge	2.48	2.66	---	2.75
Bi	2.51	2.73	---	3.00
Te	2.61	---	2.91	---

(b) 界面層あり

界面層あり	散乱原子			
	Amo.		Cry.	
吸収原子	Ge	Te	Ge	Te
Ge	2.53	2.66	---	2.72
Bi	2.49	2.73	---	3.02
Te	2.60	---	2.91	---

表 8-2 第一配位の配位数

(a) 界面層無し

界面層無し	散乱原子			
	Amo.		Cry.	
吸収原子	Ge	Te	Ge	Te
Ge	0.61	1.37	---	0.97
Bi	0.28	1.10	---	4.15
Te	1.66	---	0.59	---

(b) 界面層あり

界面層あり	散乱原子			
	Amo.		Cry.	
吸収原子	Ge	Te	Ge	Te
Ge	0.44	1.80	---	1.00
Bi	0.22	1.13	---	4.09
Te	1.54	---	0.67	---

これらの表から分かる通り、界面層のある場合と無い場合の差は大きくなかった。以下、結晶状態とアモルファス状態の、Ge、Bi、Teそれぞれの結果の概要について述べる。

まずは結晶状態について記す。結晶状態のGe近傍の第一配位はTeであり、配位数は～1であった。NaCl構造であれば配位数は6なので、これが保持されていると仮定するとGeは6つのTeのいずれかに近づいていると考えられる。このGe-Te間の原子間距離は～2.7 Åであった。これはXRDから見積もられる～3.0 Åより若干小さい。これらを元にイメージ図にすると図8-1のようになる。これは、A. KolobovらがGSTに対して示した図とほぼ同じである。

結晶状態のBi近傍の第一配位もTeであり、配位数は～4であった。BiはGeと同じサイトに配置するので、やはりNaCl構造であれば配位数は6である。よって、6つのTeのうち2つが少し離れていると考えられる。このイメージ図を図8-2に示す。Bi-Teの原子間距離は～3.0 Åであり、XRDの結果～3.0 Åと同じであった。図8-2のイメージで説明するとBiと同一平面内のTeとの距離はXRDと同様に～3.0 Å、上下の2つのTeとの距離はそれより大きいと推測される。

結晶状態のTe近傍の第一配位は、Geであり配位数は1弱であった。GeのサイトにはBiとベーカンシーが配置されていると考えられるので、そのためGeから見たときより配位数が小さくなっていると考えられる。その原子間距離は～2.9 Åであり、XRDから見積もられる～3.0 Åよりわずかに小さいが、これはGeが6配位のいずれかのTeに近づいているためと考えられる。

次にアモルファス状態について記す。アモルファス状態のGe近傍の第一近接原子は、TeではなくGSTと同様にGeであった。それよりわずかの距離にTeが配置した。最近接のGeの配位数は1を下回っており、2つのGeのうち、1つくらいの割合でGeが最近接になっていると推測される。第二近接のTeは結晶の時の原子間距離より近くなっている、結晶の時よりGeはTeに近づいている。一方、その配位数は若干上昇している、一つのTeのみに近づいているのではなく、別のTeにも近づいたと考えられる。この描像は、GSTと同様であった。

アモルファス状態のBi近傍の第一近接原子は、GSTのSbとは異なりGe近傍と同様にGeだった。それよりわずかに離れてTeが配置した。Ge-Ge間距離とBi-Ge間距離はほぼ同じであること、Bi近傍の場合、最近接のGeの配位数は非常に小さいことから、どちらかと言うと第一近接のGeはGeの方に近づいていると考えられる。ただし、これはBiの量が少ないためそのように見える、もしくは後に述べるようにBiも相変化時に動くためなどが影響している可能性もある。このBiも相変化時に動くと考えられる理由は、Bi-Te間距離が結晶状態よりアモルファス状態の方が小さくなっているためである。A. Kolobovらの研究によるとGSTでは、相変化時にはGST中のSbは動かない。GBTのBiではそれとは異なり、相変化時にBiは動いていると考えられる。アモルファス状態のGe-Te間距離とBi-Te間距離を比較すると前者より後者的の方が大きいことから、Biの動きはGeのそれと比

較すると小さいと推測される。ただ、この実験のみから Bi が Ge のように動いていないとまで、断定はできないと思われる。また、アモルファス状態の Bi 近傍の Te の配位数は～1 程度になっている。結晶状態の時は 4 つの Te のほぼ中心に位置していた Bi がおそらくは、結晶状態の Ge 近傍の原子配置と同様に、それらのいずれか 1 つの Te に近づいていると考えられる。

アモルファス状態の Te 近傍の第一配位は、Ge であった。その原子間距離が Ge 近傍から見た Ge-Te 間距離とほぼ同じことから、この Ge が観測されているものと考えられ、矛盾は無かった。

このように GeTe リッチ組成の GBT の局所構造と GST₂₂₅ 組成のそれとは、Bi と Sb の挙動に違いがあることが明らかになった。GBT が GST より結晶化速度が早い理由にはやはりこの Bi が寄与しており、その局所構造の違いが影響していると推定される。また、最初に述べたように界面層が GBT の局所構造に与える影響は、大きくないので、価電子帯の DOS に与えた影響は、界面層積層することによる何らかの電氣的な作用と予想される。次の節以降で、Ge、Bi、Te の各元素のそれぞれの測定および解析結果の詳細について述べる。

8.2. Ge k 吸収端

8.2.1. 緒言

前節で述べたように A. Kolobov らのモデルでは GST は、Ge 近傍の局所構造と相変化時の Ge の配置に特徴がある。⁸⁻¹⁾ そこで、GBT においても記録膜中の Ge 近傍の局所構造に着目した XAFS 分析を行った。これらの解析によって界面層は記録膜の化学、電子状態に影響はあるのか、Ge 近傍の局所構造には影響があるのかを検討する。

8.2.2. 目的

これまで述べたように従来も相変化光記録媒体に対して、アモルファス状態の原子配列等の特徴についての知見を得るため XAFS 等を用いた局所構造解析に関する研究がなされている。我々が同様に XAFS に取り組む目的は、以下の五点である。

- ①我々が用いている組成系、特に GeTe リッチ組成の GeBiTe 系に Ge₂Sb₂Te₅ (GST₂₂₅ 組成)と異なる特徴があるかどうかを調査すること、
- ②界面層を用いる場合と用いない場合でどのような差異があるのか調査すること、
- ③as depo.のアモルファスとレーザーを照射することによって形成されたアモルファス・マークにどのような差があるのか調査すること、
- ④HAXPES から得られている知見と総合して、高速相変化のメカニズムや界面層の効果に対する知見を深め、媒体開発に応用すること、
- ⑤これらの検討を実メディアそのものについて非破壊で実施すること

にある。④に関しては、前節で結論を述べた。この節では、①～③、⑤について議論する。特に⑤の実メディアそのものを非破壊で分析することは、従来は難易度が高く検討すら実施されていなかった。そのため、この技術を確立することができれば、媒体そのもので分析できることになる。そうなれば、我々の研究に有用なツールを得ることが出来るので、その意義は大きい。後に述べるように Te については、SN 比や測定時間の兼ね合いから実メディアと同じ構造のサンプル、前章の HAXPES と同様に実構造サンプルについての検討を行った。本研究では、我々が開発した書き換え型光記録媒体の片面二層媒体を用い、その記録膜について XAFS を用いた局所構造解析を行った。本節は、Ge の k 吸収端を用いて検討した結果について述べる。前述のように A. Kolobov らの GST や GeTe に対する検討によると Ge の配置や動きに特徴があることが示唆されていたため、^{8-1,8-5,8-6)} Ge を最初に着目した。

8.2.3. 実験方法

本項では、実験に用いた試料構造および実験条件について述べる。前述のように我々の大きな目的の一つに実メディアそのものについて、非破壊で XAFS を実施することにある。

8.2.3.1. 試料

試料としたメディアは、我々が開発した書き換え型光記録媒体媒体の片面二層媒体である。第 1 章などで述べたように片面二層媒体の構成は、光入射側の半透明媒体である L0 と全反射媒体である L1 の二層からなる。分析を行う上では記録膜の膜厚がより薄い L0 の方が得られる信号の S/N が悪いと予想される。よって、L0 で分析可能であれば、L1 や単層媒体でも当然可能と考えられるので、L0 の媒体をサンプルとして検討を行った。なお、L0 の媒体とは、PC 基板上に L0 の媒体を構成する薄膜を形成して、もう一方には薄膜を積層していない、いわゆるダミー基板を貼り合せたものを指す。

次にサンプルとした媒体の膜構成と製造プロセスについて述べる。片面二層媒体は、L0、L1 共に High-to-Low の信号極性を有する。図 8-3 に L0 の媒体の構成例を示す。基本構成は従来の High-to-Low の媒体と同様である。表 8-3 に分析を実施した媒体の膜構成を示す。

記録膜は、GeTe-Bi₂Te₃ 擬二元系合金 (GeBiTe 系合金) の中で 1X-2X、または 2X-4X 相当の線速で書き換えが可能であった Ge₄₀Bi₈Te₅₂、および Ge₄₅Bi₄Te₅₁ (スパッタリング・ターゲットの組成、G40BT、G45BT、もしくはひとまとめにして GBT と略記) を検討した。比較用としては、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系合金 (GeSbTe 系合金) で Ge₄₀Sb₈Te₅₂ (スパッタリング・ターゲットの組成、G40ST、もしくは GST と略記) を検討した。この記録膜は、第 5 章などで述のように 1X 相当の線速で書き換えが可能であるが、2X 以上では消去率が不足する。

表 8-3 分析を実施した媒体の膜構成

基板	保護膜	反射膜	保護膜	界面層	記録膜	界面層	保護膜	基板	←ビーム入射側 (光入射側)
PC	3ZS	Ag 合金 (ANC)	2ZS	(a) 無し (b) ZrO_2	(i) G40BT (ii) G40ST (iii) G45BT	(a) 無し (b) ZrO_2	1ZS	PC	
0.6mmt	27nm	9nm	14nm	2nm	8nm	2nm	39nm	0.6mmt	

※G40BT : $\text{Ge}_{40}\text{Bi}_8\text{Te}_{52}$ 、 G40ST : $\text{Ge}_{40}\text{Sb}_8\text{Te}_{52}$ 、 G45BT : $\text{Ge}_{45}\text{Bi}_4\text{Te}_{51}$

スパッタリング・ターゲットの組成

ZS : $\text{ZnS}+\text{SiO}_2$ (20 mol.%)

ZrO_2 : 厳密には安定化ジルコニア $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (5 mol.%)

ANC : $\text{AgNd}_{0.8}\text{Cu}_{0.9}$

PC : Polycarbonate 基板

界面層無しの場合は ZS の膜厚に 2 nm 界面層分の膜厚がプラスされる。

XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure : X 線近吸収端構造) は、G40BT と G40ST との比較を中心に、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure : 広域 X 線吸収端微細構造) では GBT の組成を 2 種類比較し、組成間の違いに関する情報が把握できるかどうか合わせて検討した。この 2 種類の組成を選択した理由は、以下の通りである。図 8-4 に $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ 擬二元系合金の状態図を示す。図から分かるように G45BT は、高温で GeTe の高温相が固溶するタイプであり、他方 G40BT より GeTe プアー組成では高温でも GeTe の高温相が固溶しない組成で、単一の化合物組成を有する。用いる界面層によっても状況は異なるが、種々媒体試作の結果からも G40BT と G45BT は、最大結晶化速度が異なることが示唆されている。よって、両者を比較することは高速結晶化メカニズムの解明に有益と考えた。また、前述のように GST、GBT 等は、レーザーを用いて、もしくは 250 °C 程度以下の温度でアニールして結晶化させた状態は、準安定相の結晶状態であり、NaCl 構造を示すことが XRD の結果から示されている。我々の XRD の解析から GBT の準安定相の結晶状態は、GST のそれと同様に NaCl 構造を有し、Ge と Bi が 4a サイトを占有し、一部ベークンシー (空孔) があり、Te が 4b サイトを占有していると推定される。図 8-5 に GBT の NaCl 構造への各元素の配置の概念図とユニット・セルを示す。これらの図から分かるように 4a サイトとは、体心立方格子 (bcc) の中心原子の周りに更に 4 つのサイトがあり、4b サイトとは面心立方格子 (fcc) のサイトである。図 8-6 は、ユニット・セルのある一断面を切り出した概念図である。Ge と Te がほぼ交互に配置し、我々の GeTe リッチ組成では Ge のサイトのほんの一部が Bi、もしくは空孔に置き換わっていると推定される。

なお、XANES 領域に現れる微細構造は、吸収原子から非占有軌道への電子遷移によって

作られる形状であり、物質の構造に由来する電子状態からの情報を含んでいる。XANES 領域からは定性的に価数変化等の情報が容易に得られる反面、詳細に理解をするためには量子力学的な詳細な計算をする必要がある。そのため、詳細な解析は中々難しい。一方、EXAFS 領域からは目的原子の周りの局所構造（原子間距離、配位数、モデル構造、振動因子等）に関する情報が得られる。こちらでも簡単な計算ではないが、ツールが発達しており、かつ入手容易なので、これらに習熟すれば、より多くの情報が得られ易い。我々も XAFS の解析には、その解析ツールである Athena および Artemis を用いた。⁸⁻⁷⁾

表 8-2 に示したが、記録膜の上下に界面層を用いる場合には、 ZrO_2 を用いた（正確には安定化ジルコニア： $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (5 mol.%)）。界面層の影響を見るために、界面層を用いない媒体のサンプルも作成した。保護膜には、 $\text{ZnS}+\text{SiO}_2$ （以下、ZS と略記）、反射膜には Ag 合金（ターゲット組成、 $\text{AgNd}_{1.0}\text{Cu}_{1.0}$ at.%（以下、ANC と略記））を用いた。3 層ある ZS 層を光入射側から、それぞれ 1ZS、2ZS、3ZS または単に ZS と略記した。基板には、0.6 mm の PC 基板を用い、トラック・ピッチ (TP) は、 $0.34 \mu\text{m}$ である。0.6 mm の 2 つの基板の貼り合わせには、紫外線 (UV) 硬化樹脂を用いた。成膜は、量産機仕様である OCTAVA-II（芝浦メカトロニクス㈱製）を用いた。初期化装置には、日立コンピューター(株)のバルクイニシャライザー、PCR DISC INITIALIZER を用いた。媒体への記録には、ディスクの評価装置である、Pulstec 社製の評価装置、DDU-1000 ($\lambda=405 \text{ nm}$ 、NA0.65) を用いた。

XANES を分析する試料の状態としては、一つの媒体に対して以下の 3 つ状態を分析した。すなわち、

- (i) as depo. のアモルファス状態 : (アモルファス状態)、
- (ii) 初期化装置を用いて結晶化された部分 : (結晶状態)、
- (iii) 初期化を実施した部分に 9T の単一のアモルファス・マークを記録した部分 : (アモルファス・マーク列+結晶状態)、

である。(iii)については、もちろん単一の状態ではなく、結晶状態とアモルファス・マーク列のアモルファス状態とが混在している状態である。アモルファス・マーク記録時のレーザの印加時のデュウティー比は、5 割である。アモルファス・マークの面積は、FE-SEM で観察した結果、おおよそ全体の 5 割弱であった。図 8-7 に(iii)の部分を FE-SEM を用いて観察した例を示す。なお、これらアモルファス・マークの記録線速は、GBT については、 11.2 m/sec で 20 GB 条件の 2X 相当の線速で、GST については 5.6 m/sec で同 1X 相当の線速でそれぞれ記録した。(iii)の記録は、我々が通常行っている CNR1 の記録に近いものである。今回は、隣接トラックについても記録を行っている点が異なる。これらの CNR を測定した結果、いずれも 50~58 dB と比較的高い値を示した。そのため、いずれのサンプルについてもほぼトラック一杯にアモルファス・マークが形成されているものと考えられる。ただし、後で述べるように(iii)のアモルファス・マーク列を形成したサンプルは、アモルファス部が約 5 割存在するが、期待に反して結晶状態と同様に EXAFS 振動は非常に小さかった。そのため、主にスペクトルの比較のみを行った。

EXAFS 解析は、as depo.のアモルファス状態を中心に実施した。結晶状態のキャラクタライズについては XRD が有用な手段であることが知られているので、これを併用して考察した。

8.2.3.2. 実験装置および分析条件

最初に述べたように Ge については、二つのビームラインで測定を行った。ここでは、いわゆるサンビーム (BL16B2) で行った結果について述べる。Ge も Bi や Te を測定した BL14B2 においても測定を行ったが、前述のように結果は同様であった。

図 8-8 に SP-8 の産業界の 13 社が共同で運営しているビームライン、いわゆるサンビームの概念図を示す。⁸⁾⁸⁾ サンビームには、BL16XU と BL16B2 の 2 つ実験ハッチがある。今回の実験では、BL16B2 を用いた。図に示したように蓄積リング (電子線を加速して高輝度放射光を生成する巨大な装置、直径約 450 m、1 周約 1500 m) から導かれた励起 X 線が図 8-9 に示すような光学系を通った後、試料に照射される。これらの光学系の仕様は、表 8-4 に示すような能力を有する。

表 8-4 BL16B2 の光学系の仕様

エネルギー範囲	4.5 ~ 113 keV
エネルギー分解能	$\Delta E/E$ $10^{-3} \sim 10^{-4}$
光子数	$\sim 10^{10}$ ph/s
ビームサイズ	~ 0.1 mm (縦) $\times 0.1$ mm (横) 集光ミラー使用時
	~ 2 mm (縦) $\times 40$ mm (横) 集光ミラー不使用時

本研究では、分析する対象が薄膜であることから蛍光収量法を用いた。検出器には 7 素子の半導体検出器 (SDD) を用いた。図 8-10 に示すように試料を配置し、サンプルと SDD 素子の間の距離 d は、15 mm とした。サンプルと SDD 素子の間に 6 μ m の Ga_2O_3 のフィルターを配置した。試料への X 線の入射角 θ は、 30° とした。図 8-11 にサンプル近傍の概観写真を示す。検出した吸収端は、いずれの試料にも共通し、かつ他の元素の吸収端と重ならない Ge-K の吸収端を用いた。入射 X 線のビーム径は、4.0 mm (幅) $\times$ 4.0 mm (高さ) にセットした。実際のビーム形状をモニターした様子を付録の図 a-8-4 に示す。

先に述べて用に XAFS は、吸収端近傍のスペクトルに着目する XANES と吸収端から広いエネルギー範囲に渡って吸収の微細構造を解析する EXAFS に大きく分けられる。⁸⁾⁹⁾ 前者は「物質の指紋」として用いられることが多い。後者は比較的複雑な解析を必要とするが原子の局所構造についての知見が得られる。その結果として、アモルファス状態をより定量的に解析できる方法の一つとして知られている。次節の前半では、記録膜中の Ge 原子周辺の局所構造について、XANES の結果を議論した。後半では EXAFS の解析結果について

て述べる。

8.2.4. 結果および考察

次に測定および解析結果について述べる。まずは XANES 領域に着目した議論を行う。その後に EXAFS の解析結果を示す。

XAENS 領域 (Ge k 吸収端)

8.2.4.1. GBT 系と GST 系の差異は?

図 8-12、13 にいずれも界面層無しの媒体で、記録膜に G40BT および G40ST を用いたそれぞれの媒体の XANES スペクトルを示す。図 8-14 は、A. Kolobov らが実施した $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の Ge-K 吸収端の XANES の結果である。⁸⁾¹⁾ この図のアモルファスは、我々のアモルファス・マークと同様に結晶化した部分にアモルファス・マークを書き込んだ部分が測定されている。これらの図から分かるように、最も基本的なアモルファスと結晶の XAFS スペクトルの変化は確認できた。これは実メディアを非破壊で分析することが可能であることを示している。ただし、アモルファス・マークを書き込んだ部分は、A. Kolobov らの結果とは異なり、結晶のみの状態に近かった。これらの結果が記録膜の組成や膜厚の違いによるものなのか、アモルファス・マークの記録方法や密度等によるものなのかは良く分からない。GBT の結果と GST の結果とを比較すると両者には大きな違いが無いことが分かった。従って、記録膜中の Ge 周辺の微細構造は、GBT 系と GST 系で類似点が多い状態にあると推定される。

なお、図 8-15~17 は、図 8-12、13 から抜粋してアモルファス、結晶、アモルファス・マークのそれぞれについて GBT と GST を比較した図である。GBT における Ge-K 吸収端が 11.103~11.104 keV、GST のそれが 11.104~11.105 keV で、Ge 単体の 11.109 keV よりいずれも低エネルギー側にシフトしていた。そのシフト量は、GBT の方が大きかった。これらの挙動は、HAXPES の結果から確認されている Fermi レベル付近の状態密度 (DOS) の違いに起因している可能性がある。

8.2.4.2. 界面層の記録膜の局所構造への影響

図 8-18、19 に記録膜に G40BT を用いた媒体の界面層がある場合と無い媒体の両者について比較した図を示す。これらの図から分かるようにアモルファス状態も結晶状態も界面層を用いた場合と用いない場合で差がほとんど無かった。違いがあるとするならば、界面層が無い場合のアモルファス状態においては、GBT における Ge-K 吸収端の低エネルギー側へのシフト量が大きいことが指摘される。従って、界面層は、アモルファスの原子配列や結晶の状態にほとんど影響を与えていないと考えられる。

8.2.4.3. XANES 領域の結果の総括

これまでの XANES 領域の結果をまとめると、以下ようになる。

- (a) 実メディアを非破壊で XAFS を用いた相変化記録膜の局所構造解析が可能である。
- (b) 結晶およびアモルファス状態の原子配列の局所構造は、界面層の有る、無しにほとんど依存しない。
- (c) GBT と GST とは、ほぼ同じスペクトル、すなわち原子配列の局所構造を取る。
- (d) アモルファス・マークを書いた部分より周りの結晶状態からの寄与が強いため、アモルファス・マークの情報が見えていないと考えられる。

これらの結果を HAXPES の結果と合わせると、“原子配置の局所構造は、界面層の有る、無しで、ほとんど変わらないが、電子状態のみ可変させている”ことが示唆される。

EXAFS の解析 (Ge k 吸収端)

8.2.4.4. EXAFS スペクトルと界面層の影響

次に EXAFS 振動も含めた広いエネルギー範囲の XAFS スペクトルについて解析した結果について述べる。図 8-20～23 に①G40BT の界面層無し、②G40BT+ZrO₂ 界面層、③G45BT の界面層無し、④G45BT+ZrO₂ 界面層の各サンプルの XAFS スペクトルを示す。微小な振動なので、見難いが各サンプルのアモルファス状態については、EXAFS 振動が確認できた。一方で、結晶状態のサンプルにおいては Ge 原子周辺の対称性が低いためか、EXAFS 振動がほとんど認められなかった。また、一部行ったアモルファス・マークを形成したサンプルは、結晶状態のサンプルとほぼ同様なスペクトルであり、アモルファス・マークからの特別な情報は今のところ得られていない。

図 8-24、25 は、図 8-20～23 の結果を記録膜組成のサンプルについて、界面層の有り、無しを比較できるように整理し直した図である。これらの図からも分かるようにアモルファス状態と結晶状態のそれぞれのスペクトルは、界面層の有る、無しにほとんど影響されていないことが分る。G40BT と G45BT の組成間の差も大きくは見えなかった。

8.2.4.5. 記録膜の局所構造への界面層の影響

次に各記録膜組成のサンプルについて、EXAFS 解析を実施した結果について述べる。なお、EXAFS 解析は比較的複雑な計算が必要である。そのため、XAFS の簡単な原理と解析の手順等については別途付録に記し、ここでは得られた結果についてのみ述べる。まず始めに図 8-26、27 に Ge40BT と G45BT のそれぞれの記録膜を用いたサンプルにおいて、界面層を用いない場合と ZrO₂ 界面層を用いた場合のそれぞれについて、記録膜がアモルファス状態の時の動径分布関数 (EXAFS-RDF) を比較した結果を示す。なお、ここで求められる EXAFS-RDF は、付録に手順を示している通り EXAFS 振動のデータからフーリエ変換により求められる。この計算では $\chi(k)$ の位相因子を考慮していないため、後で計算される原子の結合距離とは若干異なる距離にピークが来る場合がある (0.2～0.3 Å 小さく評価さ

れる)。⁸⁻⁹⁾ 図 8-26 および 27 を見ると $r=2\sim3\text{ \AA}$ の付近に非常に大きなピークがある。これは、今、我々が着目している Ge の原子の周りに存在する第一配位の原子が分布している距離を示している。従って、いずれの組成についても Ge の原子の周り $2\sim3\text{ \AA}$ の付近に第一配位の原子が存在することを示している。また、図 8-26、すなわち G40BT においては、 $r\sim3\text{ \AA}$ 以上においても非常に弱いながらピークらしきものが認められる。これらは、第 2、または第 3 配位以上の原子の存在を示している。一方、図 8-27、すなわち G45BT については $r\sim3\text{ \AA}$ 以上においてピークらしきものは全く認められなかった。これらの結果から G40BT と G45BT の間には、第 2 配位以上の原子配列の規則性に違いがあると推察される。すなわち、Ge40BT は G45BT よりアモルファス状態にある時の第 2 配位以上の原子配列の規則性が残っていることが示唆される。この結果は G40BT が G45BT より結晶化速度が速いことに対応している。

また、G40BT の界面層無しと ZrO_2 界面層を用いたサンプル間では、若干 ZrO_2 界面層を用いたサンプルの方が第 2 配位以上の原子からのピークが強いように見える。非常に弱いデータであるので、より精密に測定し、判断する必要があるが、界面層の存在によって第 2 配位以上の原子配列の規則性を高めている可能性が考えられる。もし界面層が存在することで第 2 配位以上の原子からのピークの強度が強まる、すなわち、第 2 配位以上の原子配列の規則性が強まるということであれば、我々の HAXPES の結果^{8-10), 8-4)}とも符合する。なお、 $r\sim1\text{ \AA}$ 近傍にも小さなピークが見えるが、これはデータを解析するときが発生しているノイズによるものである。すなわち、Ge、Te、Bi の原子半径およびイオン半径は、それぞれ (1.23、1.37、1.55) および (0.68、2.07、0.86) $\text{\AA}$ であり、 $r\sim1\text{ \AA}$ 近傍の原子間距離は物理的に有り得ない。また、EXAFS 振動においては非常に長い周期の変動成分に対応するので、複雑な解析の過程で発生した誤差、もしくは測定時の種々変動成分が乗ったものと判断するのが妥当である。

図 8-28～31 には、各サンプルのアモルファス状態と結晶状態の動径分布を比較した図を示した。これらに加えて G40BT サンプルについて EXAFS 解析した結果を表 8-5～8 に整理して示す。

表 8-5 EXAFS 解析結果まとめ(G40BT 記録膜-界面層無し：BL16B2)

結晶状態	Amo.		Cry.
散乱元素	Ge	Te	Te
N: 配位数	0.68	1.53	2.04
R: 結合距離	2.45	2.66	2.78

表 8-6 EXAFS 解析結果まとめ (G40BT 記録膜-ZrO₂ 界面層: BL16B2)

結晶状態	Amo.		Cry.
散乱元素	Ge	Te	Te
N: 配位数	0.75	1.43	0.88
R: 結合距離	2.45	2.66	2.68

表 8-7 EXAFS 解析結果まとめ (G40BT 記録膜-界面層無し : BL14B2)

結晶状態	Amo.		Cry.
散乱元素	Ge	Te	Te
N: 配位数	0.61	1.37	0.97
R: 結合距離	2.48	2.66	2.75

表 8-8 EXAFS 解析結果まとめ (G40BT 記録膜-ZrO₂ 界面層 : BL14B2)

結晶状態	Amo.		Cry.
散乱元素	Ge	Te	Te
N: 配位数	0.44	1.80	1.00
R: 結合距離	2.53	2.66	2.72

※N：配位数、R：原子間距離[Å]、DW：Debye-Waller (デバイ・ワラー) 因子

本モデルの解析においては、以下の本文にも記すように、各散乱元素としてGeの周りにGeとTeの両者が存在すると推定された。そのため、配位数N、結合距離Rは、着目している吸収原子Geと各散乱元素に対応から、Ge (吸収原子) の周りのGe (散乱原子) のN、R、およびGe (吸収原子) のまわりのTe (散乱原子) のN、Rがそれぞれ存在する。

なお、Debye-Waller (デバイ・ワラー) 因子 (DW) は、GeTe における Ge-Te ボンド、および Ge-Ge ボンドの室温の値をそれぞれ用いた。⁸⁻¹¹⁾ 結晶状態については、いずれのサンプルも EXAFS 振動が非常に弱かったため、解析結果もピーク強度が弱く、誤差成分との区別が難しい。XRD の解析結果から推察するに $r=2\sim3$ Å の付近のピークが第一配位の原子からのピークと推察され、表 8-5～8 においてはこれらのピークを解析した結果を示した。よって、結晶状態の解析精度は、アモルファス状態のそれより劣っている可能性がある。

表 8-5～8 の EXAFS 解析では、GeTe の厚膜における結果を参考にして^{8-5,8-6)}、アモルフ

アスおよび結晶状態の両者において我々が着目している Ge (吸収原子) の周りの第一配位の原子として Te (散乱原子) と Ge (散乱原子) の両者が存在するモデルを用いて解析した。我々は GeTe リッチ組成を用いているので、Bi は量的に少ないので、ここでは無視した。アモルファス状態の場合は、Ge の周りには Ge と Te がほぼ等距離に存在し、僅かに Ge の方が近く、Ge-Ge の結合距離は、2.44~2.46 Å、Ge-Te の結合距離は~2.65 Å であった。

8.2.4.6. 高速結晶化モデルのブラッシュアップ

HAXPES および XANES の結果から、界面層の働きとして相変化記録膜の原子配列の微細構造にはほとんど影響を与えないが、アモルファスと結晶状態の電子構造を近づけることにより、高速に結晶化される一つの要因であるとのモデルが提案された。上記のように EXAFS 解析の結果から XANES では違いがほとんど見分けられなかった記録膜の原子配列の微細構造に関する知見が得られた。2 種類の組成の GBT 記録膜と 1 種類の界面層、ZrO₂ のみに関する知見のみなので、まだ一般化はできないが、記録膜の原子配列の微細構造への界面層の効果として、第二配位の原子の規則性の向上させる、および第一配位の原子である Te と Ge の存在比率を可変させ、結晶化を促進させている可能性が示唆された。記録膜の電子構造の変化は、この記録膜における原子配列の微細構造の変化の結果として、起っているものと推察される。いずれの効果も精密な分析と解析を用いなければ、検出できないレベルの現象であることもより明確になった。これらに関する知見がより深まれば、高速結晶化のメカニズムが明らかになると期待される。

8.2.5. まとめ

本研究では、我々が開発した書き換え型光記録媒体の片面二層媒体について、その記録膜の局所構造を XANES の比較および EXAFS 解析を行った。EXAFS 解析の結果から XANES では違いがほとんど見分けられなかった記録膜の原子配列の微細構造に関する知見が得られた。記録膜の原子配列の微細構造への界面層の効果として、最近接原子の分布および第二配位の以上の原子の規則性に影響を与えていると推測される。記録膜の電子構造の変化は、この記録膜における原子配列の微細構造の変化の結果として、起っているものと推察される。これらに関する知見がより深まれば、高速結晶化のメカニズムが明らかになると期待される。

8.3. Bi L 吸収端

8.3.1. 緒言

前節で述べたように A. Kolobov ら GST に対する検討結果から記録膜中の Ge 近傍の局所構造に着目した XAFS 解析を行った。これらの解析から界面層は記録膜の化学、電子状態に影響はあるが、Ge 近傍の原子配列の局所構造には大きな影響が無いことが示された。⁸⁻⁴⁾

それでは、「どうして記録膜の化学状態や電子状態が変化しているのでしょうか?」、これが次の課題となる。

前述のように GBT は GST より高速に結晶化するため、高線速対応の光記録媒体の記録膜として GBT を検討している。青紫色の波長帯に対しては GeTe リッチ組成が好適なため、Bi の量は非常に少なく、例えば、 $\text{Ge}_{40}\text{Bi}_8\text{Te}_{52}$ の場合には Bi の量は僅か 8 at.% である。Ge と比較しても、Bi 量は 1/5 であり微量元素とも言える程度である。Bi は、このように微量であるにも関わらず Sb と置き換わることにより、結晶化速度を速める効果があり、媒体の特徴としては消去率を向上させる働きをする。ただし、「何故 GBT が GST より高速に結晶化するのか?」、「何故、微量な Bi が効くのか?」という疑問には答えることができていない。これらの課題は非常に大きなテーマなので、直ぐには答えを出すことはできないかも知れない。その第一歩としてこの点を明らかにするためには記録膜中の Ge のみならず、Bi や Te 近傍の局所構造を明らかにする必要がある。GBT が高速に結晶化するメカニズムを明らかにすることができれば、更に好適な材料を探索する指針にもなるので、波及効果も大きいと考えられる。

8.3.2. 目的

そこで、本研究ではまずは Bi 近傍の局所構造を明らかにすることを目的とした。また、アモルファス状態の記録膜の局所構造へ与える界面層の影響を検討することも試みた。

おな、本研究は 2007 年 B 期に重点産業利用課題として SPring-8 において採択、実施されたものである。

8.3.3. 実験方法

本項では、実験に用いた試料構造および実験条件について述べる。

8.3.3.1. 試料

試料としたメディアは、Ge の時と同様に我々が開発した書き換え型光記録媒体の片面二層媒体としたが、0.6 mmt のポリカーボネート (PC) 基板を貼り合せていない、L1 媒体とした。これまで繰り返し述べて来たように片面二層媒体の構成は、光入射側の半透明媒体である L0 と全反射媒体である L1 の二層からなる。種々検討の結果、Bi が微量であることから、PC 基板越しに測定するには、測定時間がかかり過ぎることが分かった。測定としてできないとまでは言えないが、現実的とは言い難い。そこで、光入射側の L0、もしくはいわゆるダミー基板を貼り合わせる前の PC 基板に成膜後の L1 そのものを用いることとした。実際に検討は行っていないが、逆に L1、もしくはダミー基板を貼り合わせる前の L0 も同様に分析可能と考えている。L1 を選択した理由は、特に新たな工夫をせずに通常の媒体作成の手順の途中で XAFS 用のサンプルができるためである。

次にサンプルとした媒体の膜構成と製造プロセスについて述べる。片面二層媒体は、L0、L1 共に High-to-Low の信号極性を有する。図 8-32 に測定に用いた L1 の媒体の構成例を、表 8-9 に実際に分析を実施した媒体の膜構成を示す。

表 8-9 分析を実施した媒体の膜構成

基板	保護膜	反射膜	保護膜	界面層	記録膜	界面層	保護膜	追加保護膜	←ビーム入射側 (光入射側)
PC	3ZS	Ag 合金 (ANC)	2ZS	(a) 無し (b) ZrO ₂ (c) GeN	G40BT	(a) 無し (b) ZrO ₂ (c) GeN	1ZS	SiO ₂	
0.6mmt	30nm	100nm	14nm	2nm	10nm	2nm	60nm	60nm	

※G40BT : Ge₄₀Bi₈Te₅₂ スパッタリング・ターゲットの組成

ZS : ZnS+SiO₂ (20 mol.%)

ZrO₂ : 厳密には安定化ジルコニア ZrO₂ + Y₂O₃ (5 mol.%)

GeN : Ge ターゲットを用いて Ar/N₂ の混合ガスを用いて反応性スパッタにより作成

ANC : AgNd_{0.8}Cu_{0.9}

PC : Polycarbonate 基板

界面層無しの場合の 2 nm は、ZS が 2 nm 保護膜の膜厚がプラスされる。

Ge₄₀Bi₈Te₅₂ (スパッタリング・ターゲットの組成、G40BT、もしくは単に GBT と略記) 記録膜は、GeTe-Bi₂Te₃ 擬二元系合金 (GeBiTe 系合金) の中で 1X-2X、または 2X-4X 相当の線速で書き換えが可能であった組成である。表 8-9 に示したように記録膜の上下の界面層としては、ZrO₂ (正確には安定化ジルコニア : ZrO₂ + Y₂O₃ (5 mol.%)) および GeN を用いた。GeN は良く知られた界面層材料の一つである。前節の Ge の吸収端を用いる場合には、記録膜中の Ge と GeN 界面層中の Ge との区別が難しいため、検討できなかった。今回着目している Bi の場合には、界面層や保護膜等の中に同じ元素やピークに近い元素が無いため、検討することができた。なお、比較としては前節と同様に界面層を用いない媒体のサンプルも作成した。そのため、分析した媒体は合計 6 種類である。保護膜には、ZnS+SiO₂ (以下、ZS と略記)、反射膜には Ag 合金(ターゲット組成、AgNd_{1.0}Cu_{1.0} at.% (ANC)を用いた。3 層ある ZS 層を光入射側から、それぞれ 1ZS、2ZS、3ZS または単に ZS と略記した。基板には、0.6 mmt の PC 基板を用いた。この基板は High-to-Low 極性を有する L1 (20 GB) 用に最適化された基板で、トラック・ピッチ (TP) は、0.34 μm である。成膜は、量産機仕様である OCTAVA-II (芝浦メカトロニクス(株)製) を用いた。記録膜を結晶化させるときには通常の媒体試作と同様に初期化装置を用いた (日立コンピューター(株)バルクイニシャライザー、PCR DISC INITIALIZER)。すなわち、測定したサンプルの記録膜は、以下の 2

つの状態である。

- (i) as depo.のアモルファス状態 : (アモルファス状態 : Amo.)、
- (ii) 初期化装置を用いて結晶化された部分 : (結晶状態 : Cry.)、

サンプルを改めて具体的に示すと以下のようになる。

- ① G40BT 記録膜+界面層無し、
- ② G40BT 記録膜+ZrO₂ 界面層、
- ③ G40BT 記録膜+GeN 界面層

これらの記録膜の状態は、結晶 (Cry.) およびアモルファス (Amo.)の両者である。

8.3.3.2. 実験装置および分析条件

この XAFS の実験は、SPring-8 の BL14B2 において実施した。BL14B2 の光学系は、基本的には前節の Ge の分析で用いたサンビーム (BL16B2) と同様に、偏向電磁石 (BM) を備えたビームラインである。⁸⁻¹²⁾ BL14B2 のより詳細な特徴については付録 (A.8.2.) に抜粋したが、簡単に BL14B2 の特徴を述べると以下のようになる。本ビームラインの最大の特徴は、産業利用に特化したビームラインであり、従来より手厚く種々のサポートが受けられることである。また、検出器に 19 素子を有する Ge 半導体検出器 (Solid State Detector : SSD)を用いることができるため、1 素子では十分な SN 比を得られない場合でも多くの素子で同時に測定が可能であるため、SN 比を向上させ易い点などが挙げられる。

本研究では、分析する対象が同様に薄膜であること、また前述のように界面層の影響をも把握するため、蛍光法を用いた。サンプルと SSD 素子の間には、散乱 X 線による検出器の飽和を防ぎ、より SN 比の良いデータを得るために 6 μ mt の Ge 箔のフィルターを配置した。試料への X 線の入射角 θ は、8° とした (斜入射)。8.3.3.2.の試料の項で説明したサンプル、すなわち L1 媒体への X 線の入射方向と発生した蛍光 X 線の検出方向を示した概念図を図 8-33 に示す。サンプル-ディテクター間距離は、45 mm にセットした。これはソーラー・スリットの設計から決定される。検出した吸収端は、いずれの試料にも共通し、かつ他の元素の吸収端と重ならない Bi-L_{III} の吸収端を用いた。本節では GBT 記録膜中の Bi 原子周辺の局所構造について、Bi-L_{III} 端の EXAFS の解析結果について議論する。

8.3.4. 結果および考察

8.3.4.1. GBT の Bi の XAFS スペクトルの特徴

図8-34～36に各サンプルのXAFSスペクトルを結晶状態 (Cry.) とアモルファス状態 (Amo.) を比較して示す。図8-34には、(a) の測定データに加えて、(b) のXANES領域と

EXAFS領域を例示した図も示した。これらの図から分かるようにCry.には吸収端近傍に強い振動があるが、Amo.ではそれらが比較的小さかった。上記の図では分かり難いが、後に示すようにAmo.ではEXAFS振動が強いが、Cry.ではそれらが小さくなっていた。結論を出すには詳細な解析が必要であるが、これらの挙動は界面層の有る・無し、界面層材料間 (ZrO₂ と GeN) で極端な違いは特に認められない。

上記の図のIntensity (強度) は、サンプルのX線吸収係数 $\mu(E)$ に比例する。バックグラウンド成分を差し引いて、振動成分 $\chi(k)$ を抽出すると図8-37のようになる。ここでは、界面層無しのサンプルを例として示した。図8-37には図8-34と同様に (a) の測定データに加えて、(b) のXANES領域とEXAFS領域を例示した図を示した。これらの図からAmo.ではEXAFS振動が強いが、Cry.ではそれらが小さいことが良く分かる。界面層の有る無しについても同様である。また、Cry.の吸収端近傍に強い吸収と振動があり、Amo.では吸収端近傍の強い吸収は無いことが分かる。

次に上記のデータを界面層の有る・無しで比較する。図 8-38、39 に結晶状態 (Cry.) アモルファス状態 (Amo.) のそれぞれで、界面層の有る・無しを比較した図を示す。なお、GeN 界面層のスペクトルは、ZrO₂ のそれと同様なので省略した。これらの図から分かるように XAFS のスペクトルには、界面層の有る・無しで極端な違いが無いことが分かる。

次に図 8-38、39 の結果から動径分布 (EXAFS-RDF) を比較した結果を図 8-40～42 に示す。なお、この導出では前述のように $\chi(k)$ の位相因子を考慮していないため、後で計算される原子の結合距離とは若干異なる距離にピークが来る場合がある (0.2～0.3 Å 小さく評価される)。^{8,8)} 従って、厳密な意味では、動径分布ではないことに注意されたい。これらの図から $r \sim 3$ Å 弱の付近に非常に大きなピークがあることが分かる。これらは、今、我々が着目している Bi 原子の周りに存在する第一配位の原子が分布している距離を示している。従って、試料についても Bi 原子の周り ~ 3 Å 弱の付近に第一配位の原子が存在することが示唆されている。なお、Ge の解析の場合には、EXAFS 振動がほとんど得られなかったため、Cry.の状態から EXAFS 振動の抽出に懸念があった。そのため、Cry.に関してはXRDからの情報を参照しながら考察した。これらに対して Bi の場合には、比較的 SN 比の高い情報を得ることができた。ただし、それでも Cry.の状態から得られた EXAFS 振動は非常に弱いので、全く懸念が無いレベルとまでは言えないと考えられる。

8.3.4.2. EXAFS 解析と Bi 近傍の原子配置の特徴

次に第一配位のピークについて解析した結果について述べる。解析モデルとしては、結晶状態の原子配置、すなわち NaCl 構造と Ge の EXAFS 解析の結果などをベースとして検討した。第一配位の元素としては、Amo.については、(a) Te のみ、または (b) Te と Ge を仮定した。(b) のモデルは Ge 近傍と同じ構成となる。Cry.については (c) Te のみを仮定して解析を進めた。種々解析の結果、Amo.については、(b) の Te と Ge を、Cry.については (c) Te のみを仮定することにより、良好なフィッティング結果を得た。表 8-10～12 に各サ

サンプルについて EXAFS 解析の結果を整理して示す。また、数値の羅列だけでは一見しただけでは特長が掴み難いので、これらの結果を図 8-43、44 にも図示した。ここで、DW は GeTe における Ge-Te ボンド、および Ge-Ge ボンドの室温の値をそれぞれ Bi-Te ボンド、および Bi-Ge ボンドのそれらに代用した。⁸⁻¹¹⁾

表 8-10 EXAFS 解析結果まとめ (G40BT 記録膜・界面層無し)

結晶状態	Amo.		Cry.
散乱元素	Ge	Te	Te
N: 配位数	0.28	1.10	4.15
R: 結合距離	2.51	2.73	3.00

※N: 配位数、R: 原子間距離[Å]、DW: Debye-Waller (デバイ・ワラー) 因子

表 8-11 EXAFS 解析結果まとめ (G40BT 記録膜-ZrO₂ 界面層)

結晶状態	Amo.		Cry.
散乱元素	Ge	Te	Te
N: 配位数	0.22	1.13	4.09
R: 結合距離	2.49	2.73	3.02

表 8-12 EXAFS 解析結果まとめ (G40BT 記録膜-GeN 界面層)

結晶状態	Amo.		Cry.
散乱元素	Ge	Te	Te
N: 配位数	0.19	1.06	3.40
R: 結合距離	2.54	2.73	3.01

これらの表および図から分かるように Amo.の最近接原子は、Ge であり、原子間距離は～2.5 Å程度で、それより僅かに離れて Te が存在することが分かる。Amo.のこの第一近接の Bi-Ge 間距離は、Ge 解析時の第一近接 Ge-Ge 距離とほぼ同程度であり、Ge スイッチしている様子を伺わせる。第二近接の Bi-Te 間距離は、ほぼ～3 Åであり、XRD から求められた格子定数から導出されている値と一致する。配位数が Amo.と Cry.で大きく変化していることから Bi も相変化時に動いている可能性がある。また、更にこれらの結果から分かるように Amo.と Cry.の相変化時の挙動において、界面層の有り・無し、および界面層が ZrO₂ か GeN かによる影響がほとんど無いことが分かる。

8.3.5. まとめ

本研究では、GBT 中の Bi 近傍の局所構造を明らかにすること目的に XAFS 測定と EXAFS 解析を行うことを試みた。また、合わせてアモルファス状態の記録膜の局所構造へ与える界面層の影響を検討した。その結果、実メディア、ただし光入射側の PC 基板を用いない構成の L1 サンプルで、GBT 中の Bi の XAFS 測定に成功した。XANES 領域のスペクトルには、Amo.と Cry.差が明瞭であった。また、Bi の特徴としては相変化の過程で Bi も動いている可能性が指摘された。一方で Bi 近傍の局所構造に対しては、界面層の影響はほとんど認められなかった。

8.4. Te k 吸収端

8.4.1. 緒言

前節まで GeBiTe の Ge と Bi の解析結果を述べた。最後に Te について述べる。A. Kolobov らによると GST₂₂₅ 組成では、相変化時に Te はほとんど動かないと報告されている。GBT ではどうなるのかが興味深い。

8.4.2. 目的

そこで、本研究ではまずは Te 近傍の局所構造を明らかにすることを目的とした。また、アモルファス状態の記録膜の局所構造へ与える界面層の影響を検討することも試みた。

おな、本研究は 2007 年 B 期に重点産業利用課題として SPring-8 において採択、実施されたものである。

8.4.3. 実験方法

次に実験に用いた試料構造および実験条件について述べる。

8.4.3.1. 試料

理由については後に述べるが、試料には実メディアと同じ構造を持つ積層膜を用いた。サンプルの膜の構成としては、Bi の時と同様に L1 サンプルの構成とした。用いた基板は、ガラス基板と Si 基板を比較して、Si 基板を選択した。図 8-45 に測定に用いたサンプルの概念図を、表 8-13 に実際に分析を実施した媒体の膜構成を示す。

表 8-13 分析を実施したサンプルの膜構成

基板	保護膜	反射膜	保護膜	界面層	記録膜	界面層	保護膜	←ビーム入射側 (光入射側)
Si	3ZS	Ag 合金 (ANC)	2ZS	(a) 無し (b) ZrO_2	G40BT	(a) 無し (b) ZrO_2	1ZS	
0.3mmt	30nm	100nm	14nm	2nm	10nm	2nm	60nm	

※G40BT : $\text{Ge}_{40}\text{Bi}_8\text{Te}_{52}$ スパッタリング・ターゲットの組成、ZS : $\text{ZnS}+\text{SiO}_2$ (20 mol.%)、 ZrO_2 : 厳密には安定化ジルコニア $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (5 mol.%)、ANC : $\text{AgNd}_{0.8}\text{Cu}_{0.9}$
 界面層無しの場合の 2 nm は、ZS が 2 nm 保護膜の膜厚がプラスされる。

記録膜等は、Ge や Bi のサンプルと同様である。成膜には、量産機仕様である OCTAVA-II (芝浦メカトロニクス㈱製) を用いた。測定したサンプルの記録膜は、以下の 2 つの状態である。

- (i) as depo. のアモルファス状態 : (アモルファス状態 : Amo.)、
- (ii) 準安定の結晶相 : (結晶状態 : Cry.)、

サンプルを改めて具体的に示すと以下のようになる。

- ① G40BT 記録膜+界面層無し、
- ② G40BT 記録膜+ ZrO_2 界面層、

これらの記録膜の状態が、結晶 (Cry.) およびアモルファス (Amo.) の状態にあるものである。

8.4.3.2. 実験装置および分析条件

この XAFS の実験も SPring-8 の BL14B2 において実施した。Te k 吸収端、および蛍光法を用いた。サンプルと SSD 素子の間には、散乱 X 線による検出器の飽和を防ぎ、より SN 比の良いデータを得るために 100 μmt の Sn 箔のフィルターを配置した。試料への X 線は斜入射とし、入射角 θ はおよそ 3° とした。Ge や Bi の項で述べてきたように我々は、XAFS の実験では実メディアそのものをサンプルとしていた。すなわち、サンプルの基板としては、PC 基板を用いた。Te k 吸収端近傍、 $\sim 32 \text{ keV}$ 近傍では PC 基板からの、非弾性散乱 (コンプトン散乱等) が非常に大きい、検出される信号のバック・グラウンド成分が非常に大きくなる。そのため、実用的な時間ではサンプルからの信号成分の抽出することは難しくしかった。上記の非弾性散乱成分は、上記のエネルギー帯では主に基板から発生することが経験的に知られている。特に PC 基板はその発生量が非常に大きい。ガラス基

板 (Glass Sub.)、もしくは Si 基板 (Si Sub.) は、比較的非弾性散乱成分が小さいと推定される。これらのいずれかが好適なのか検討された例は無かった。そのため、GST 等の薄膜の Te k 吸収端に対して、蛍光法で検討された例はほとんど無かったのでは推察する。上記のように本研究では、PC 基板ではないものの、特性的には等価と考えられる実構造サンプルにおいて、蛍光法で測定に初めて成功した。次に述べるようにサンプルの比較としては、Si 基板を用いた。

8.4.4. 結果および考察

8.4.4.1. 基板の選択

具体的な解析結果を述べる前に基板の効果について述べる。図 8-46 は、界面層が無い膜構成で、記録膜がアモルファス状態の時の XAFS スペクトルを Si とガラス基板を比較したものである。Si 基板を用いた場合には Si 基板からの回折線の影響を避けるため、基板を回転させた。図から分かるようにスペクトル上で両者の基板間に大きな差は認められなかった。これらのスペクトルを解析した結果を比較すると、若干ではあるが Si 基板を用いた方が、SN 比が良かった。そのため、各サンプル間を比較する基板としては Si 基板を選択した。Si 基板を用いるデメリットとしては、Si 基板からの回折を回避するためサンプルを回転させて測定する必要がある。その結果として、測定時間が PC 基板などを用いた場合と比較すると若干長くなったことが挙げられる。また、ガラス基板が不適当ということではない。

8.4.4.2. Te 近傍の EXAFS 解析

次に測定結果について述べる。図 8-47、48 には、アモルファス状態および結晶状態のそれぞれに対して、界面層がある場合と無い場合の XAFS スペクトルを比較した図である。これらの図から分かるように Te の XAFS スペクトルは、Ge や Bi と比べると特徴が少なく、特に EXAFS 振動が小さいことが分かる。図 8-47、48 をフーリエ変換することにより求めた動径分布関数が図 8-49、50 である。結晶状態は Ge や Bi と同様にノイズが大きい、3 Å 近傍のピークが第一配位と思われる。アモルファス状態は 2 Å 強に強いピークが認められる。これが第一配位と思われる。これらは、解析の結果、いずれも Ge であることが分かった。解析して得られた結果を表 8-14、15 に示す。

表 8-14 Te k-edge の EXAFS 解析結果まとめ (G40BT 記録膜-界面層無し)

結晶状態	Amo.	Cry.
散乱元素	Ge	Ge
N: 配位数	1.66	0.59
R: 結合距離	2.61	2.91

表 8-14 Te k-edge の EXAFS 解析結果まとめ (G40BT 記録膜-ZrO₂ 界面層)

結晶状態	Amo.	Cry.
散乱元素	Ge	Ge
N: 配位数	1.54	0.67
R: 結合距離	2.60	2.91

これらの表から分かるように原子間距離、配位数共に界面層による影響は大きくなかった。アモルファスの時の原子間距離は~2.6 Å と Ge からの解析結果と一致する。結晶状態については原子間距離が~2.9 Å であり、XRD の結果とほぼ一致した。ただし、その配位数が非常に小さいので、理想的な NaCl 構造のサイトから揺らいでいる、もしくは歪んでいるなどの可能性が考えられる。

8.4.5. まとめ

本研究では、GBT 中の Te 近傍の局所構造を明らかにすること、およびアモルファス状態の記録膜の局所構造へ与える界面層の影響を、XAFS を用いて検討した。実メディアそのものを用いることは現実的とは言えなかったが、これと等価な実構造サンプルでは分析可能であった。Ge からの解析結果とは矛盾の無い結果を得た。結晶状態については、理想的な NaCl 構造で無く、格子が歪んでいるなどの可能性が考えられる。界面層の Te 近傍の局所構造への影響はやはり大きくなかった。

第 8 章の参考文献

- 8-1) 例えば、A. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga and T. Uruga, Nature materials, **3** (2004) p.703,
http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20040929/pr20040929.html.
- 8-2) 例えば、T. Matsunaga and N. Yamada, Phys. Rev. **B69** (2004) p.104111-1.
- 8-3) T. Nonaka, G. Ohbayashi, Y. Toriumi, Y. Mori and H. Hashimoto, Thin Solid Films, **370** (2000) p.258.
- 8-4) T. Nakai, M. Yoshiki, Y. Satoh and S. Ashida, Jpn. J. Appl. Phys., **47** (2008) p.5770.
- 8-5) A. V. Kolobov and J. Tominaga, J. Appl. Phys. **82** (2003) p.382.
- 8-6) A. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. L. Ankudinov, S.N. Yannopoulos and K. S. Andrikopoulos, J. Phys. : Condens. Matter. **16** (2004) S5103.
- 8-7) M. Newville, J. Sync. Rad., **8** (2001) p.322.
- 8-8) http://www.spring8.or.jp/wkg/BL16B2/instrument/lang/INS-0000000454/instrument_summary_view.
- 8-9) 例えば、宇田川康夫著、”X 線吸収微細構造—XAFS の測定と解析 “、学会出版センター(1993),

- 石井忠男著、” EXAFS の基礎—広域 X 線吸収微細構造”、裳華房(1994),
太田 俊明編、” X 線吸収分光法—XAFS とその応用”、アイピーシー(2002).
- 8-10) T. Nakai, M. Yoshiki and N. Ohmachi, Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) p.3968.
8-11) Y. Maeda and M. Wakagi, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) p.101.
8-12) http://www.spring8.or.jp/wkg/BL14B2/instrument/lang/INS-0000001468/instrument_summary_view.

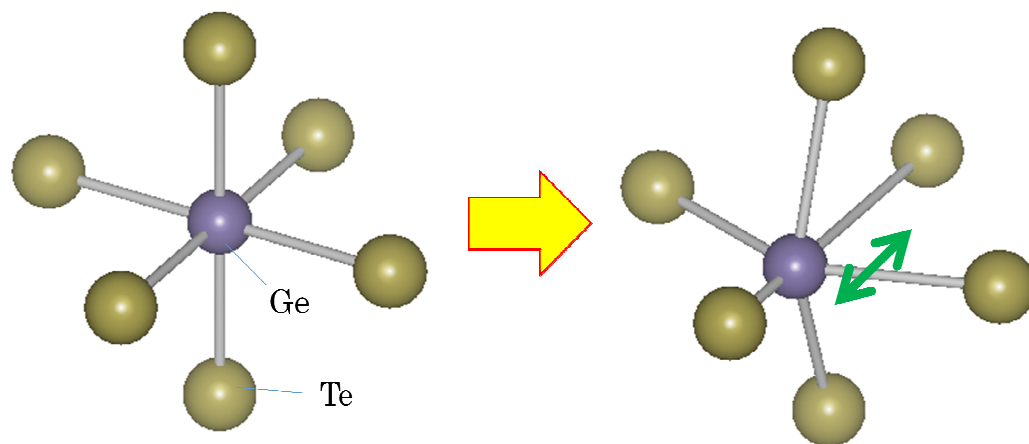


図 8-1 結晶状態の Ge 近傍の原子配置のイメージ図

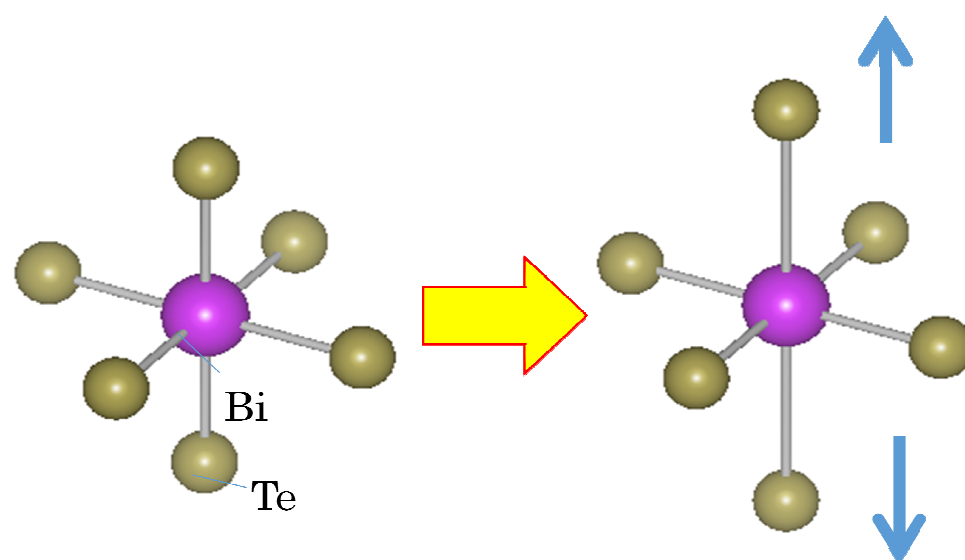
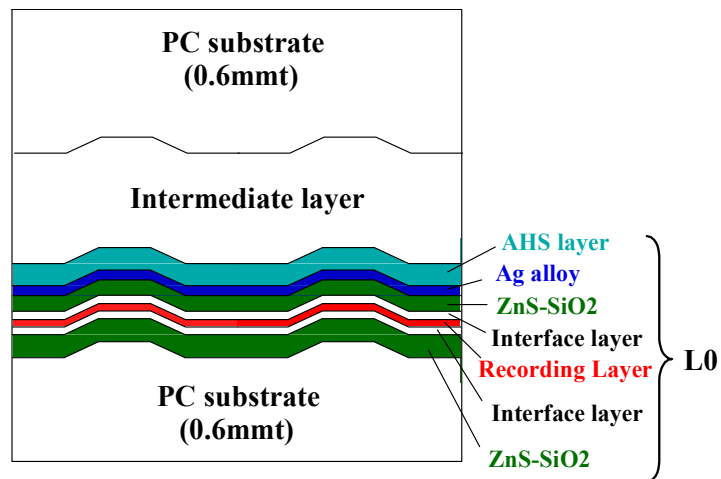


図 8-2 結晶状態の Bi 近傍の原子配置のイメージ図



Recording layer : GeBiTe alloy

Interface layer : ZrO₂

AHS layer : Additional Heat Sink 層

図 8-3 媒体の構成例 (L0)

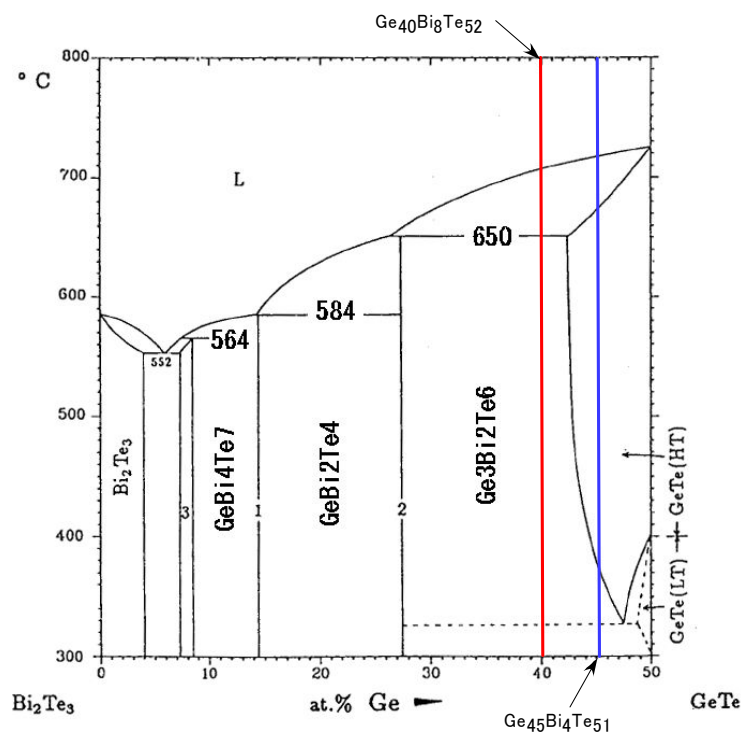
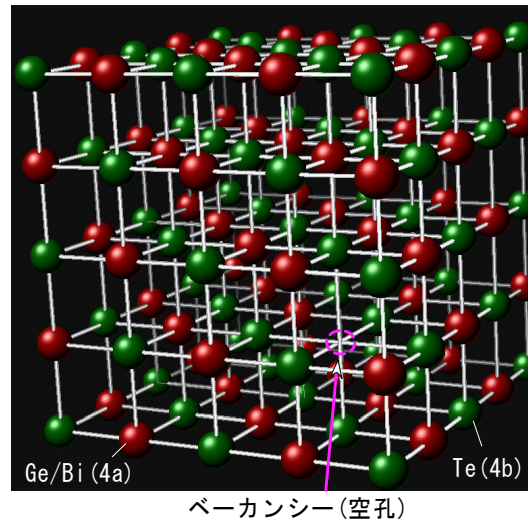


図 8-4 GeTe-Bi₂Te₃ の擬二元系の平衡状態図

(a) 原子配置の概念図



(b) ユニット・セル

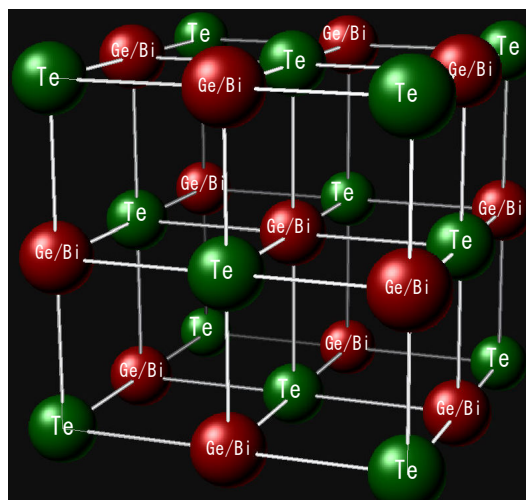
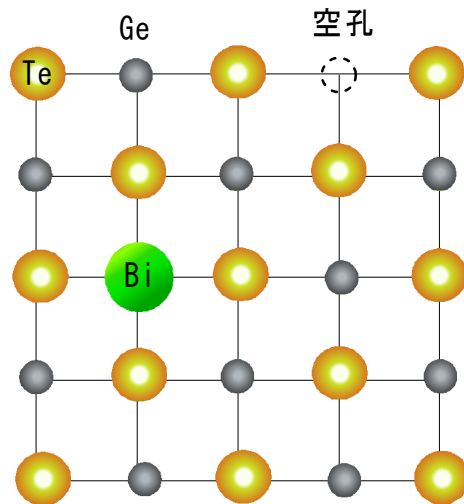


図 8-5 GBT 相変化記録膜の準安定結晶相 (NaCl) の結晶構造図

(a)最小単位のイメージ



(b)広い領域

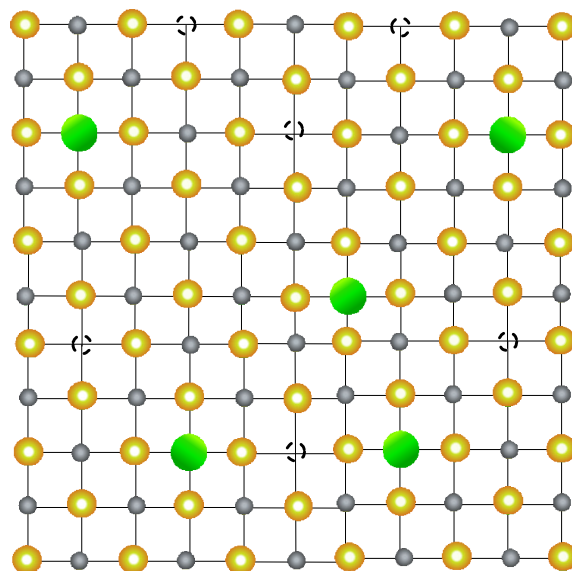


図 8-6 GBT 相変化記録膜の準安定結晶相 (NaCl) の原子配置の概念図 (一断面の例)

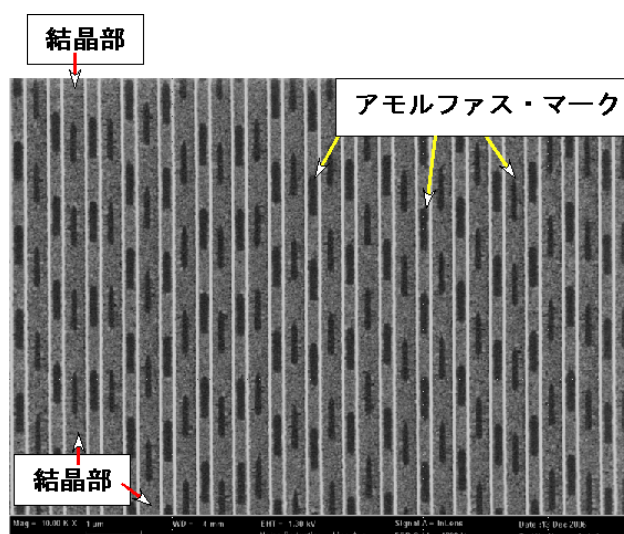


図 8-7 結晶部に 9T のアモルファス・マーク列を記録した部分の SEM 写真

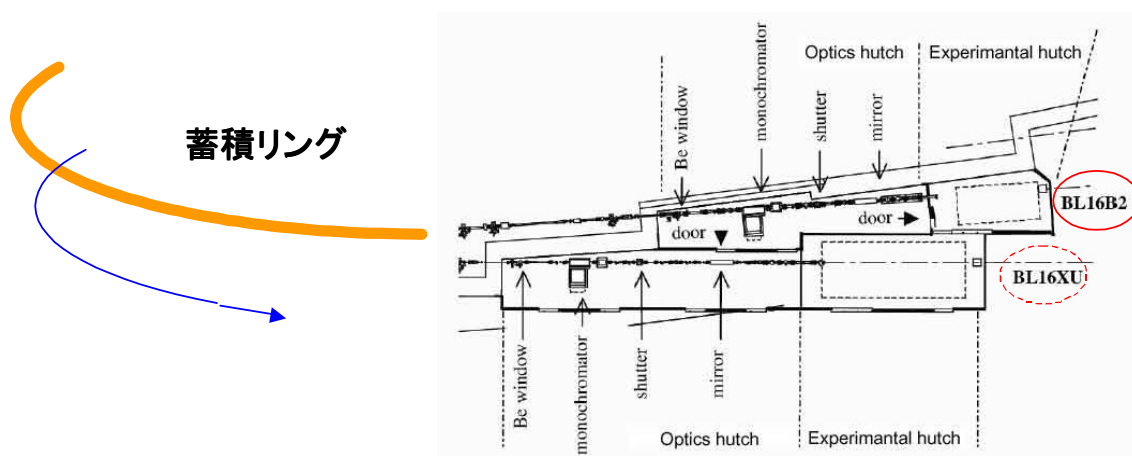


図 8-8 SP-8 におけるサンビームの概念図

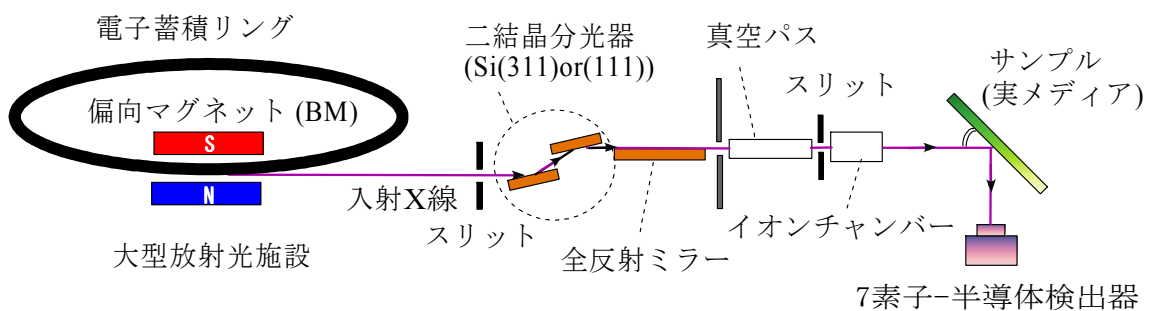


図 8-9 SP-8 におけるサンビーム (BL16B2) の光学系の概念図

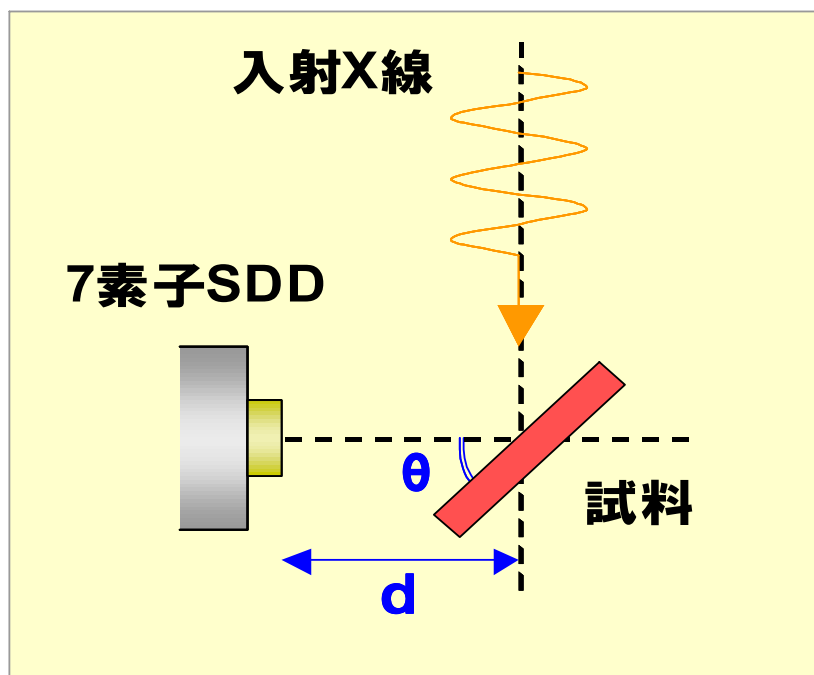


図 8-10 蛍光収量法 XAFS のサンプルの配置

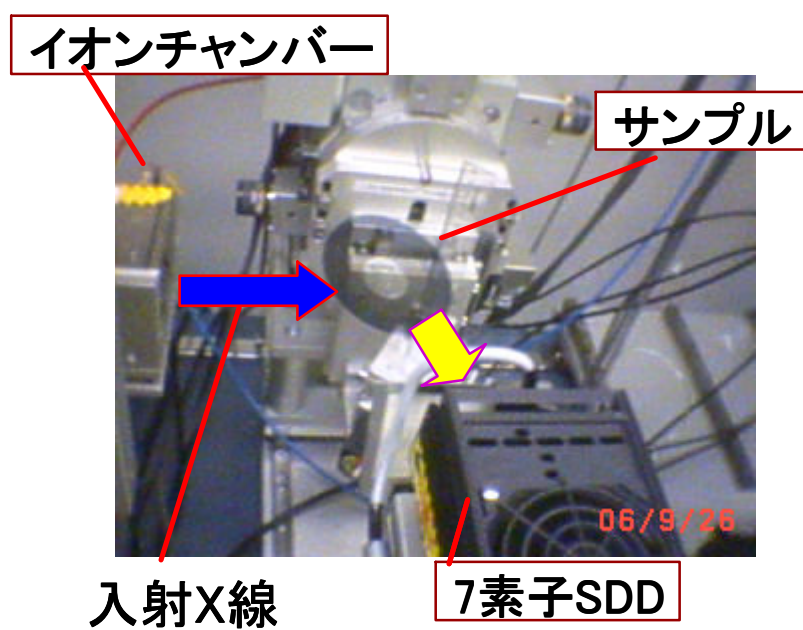


図 8-11 蛍光収量法 XAFS のサンプルの配置の概観図

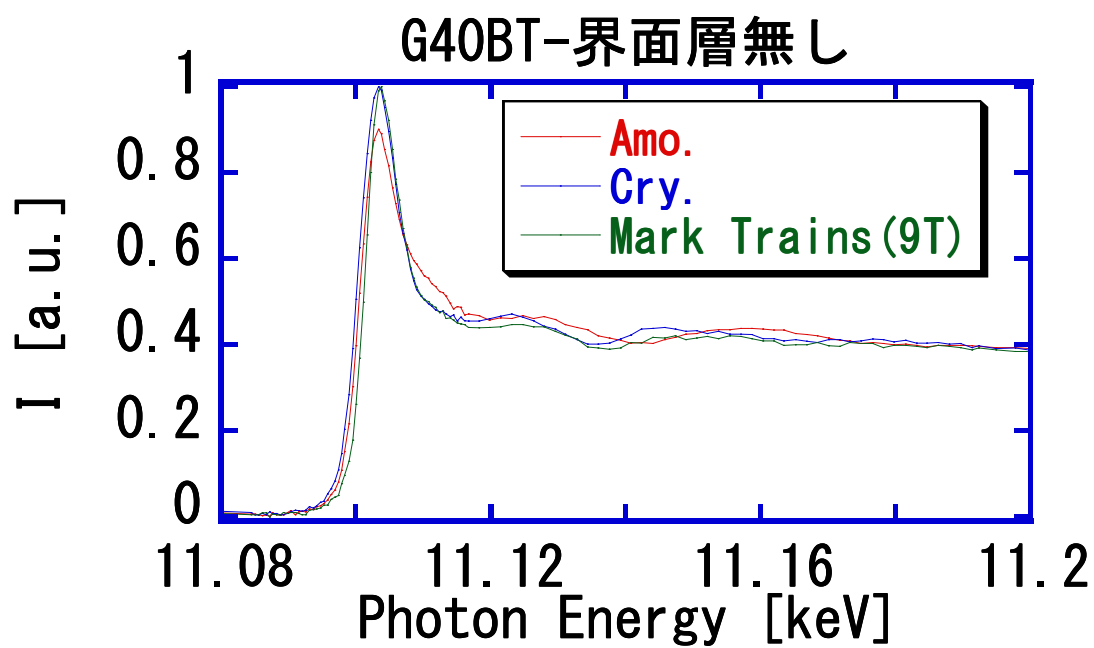


図 8-12 G40BT の XANES スペクトル

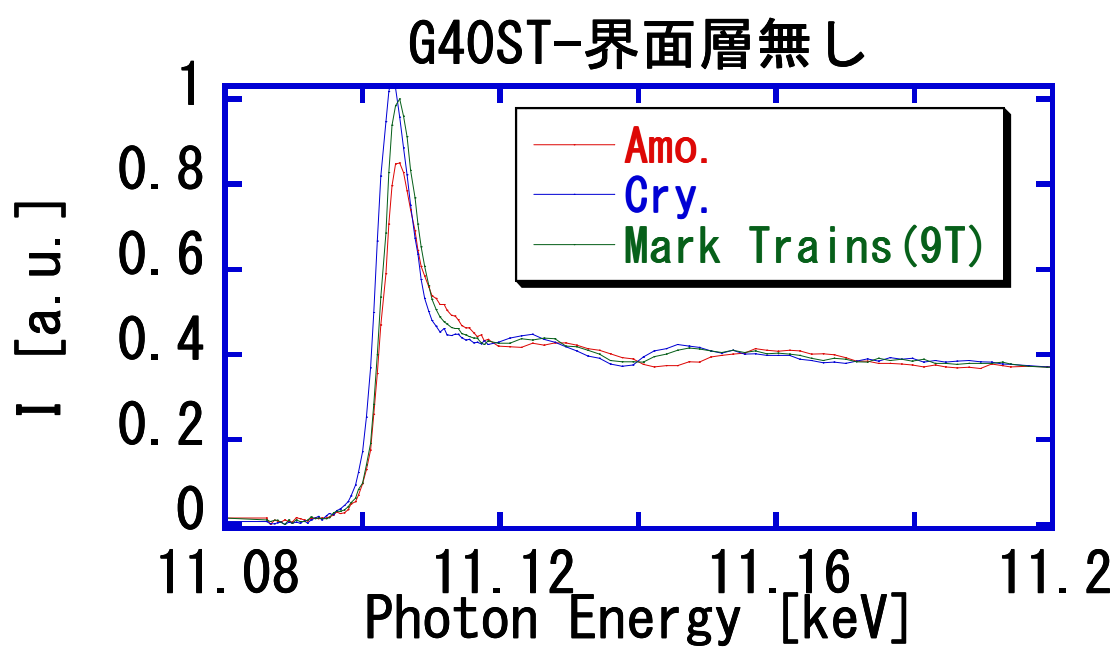


図 8-13 G40ST の XANES スペクトル

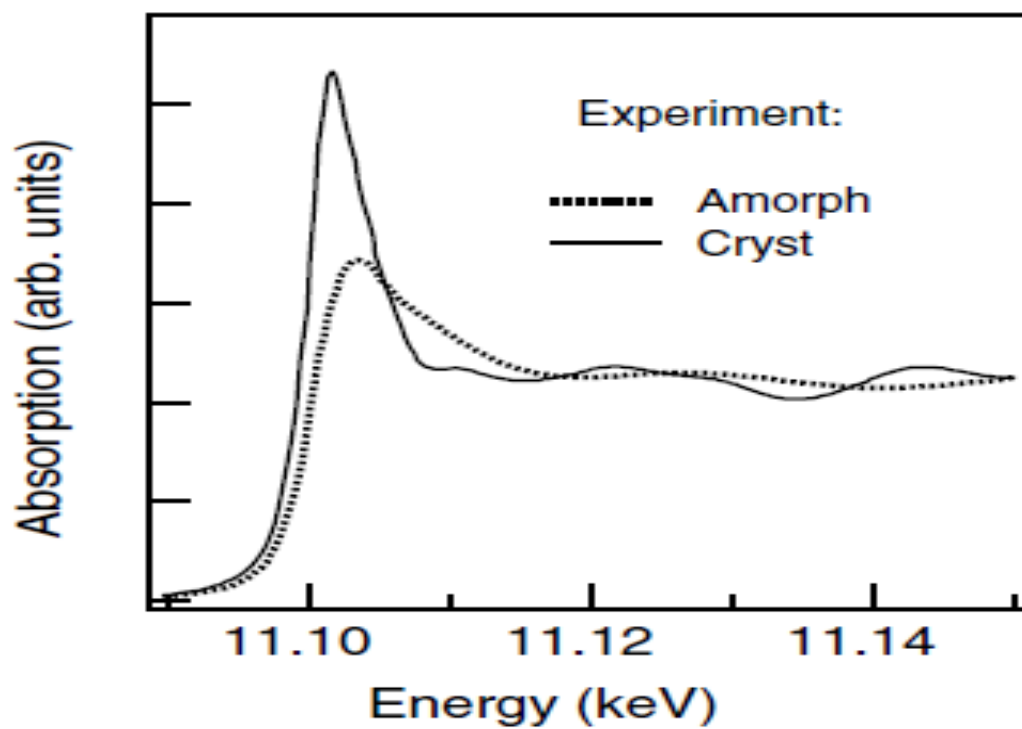


図 8-14 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の XANES スペクトル 8-1)

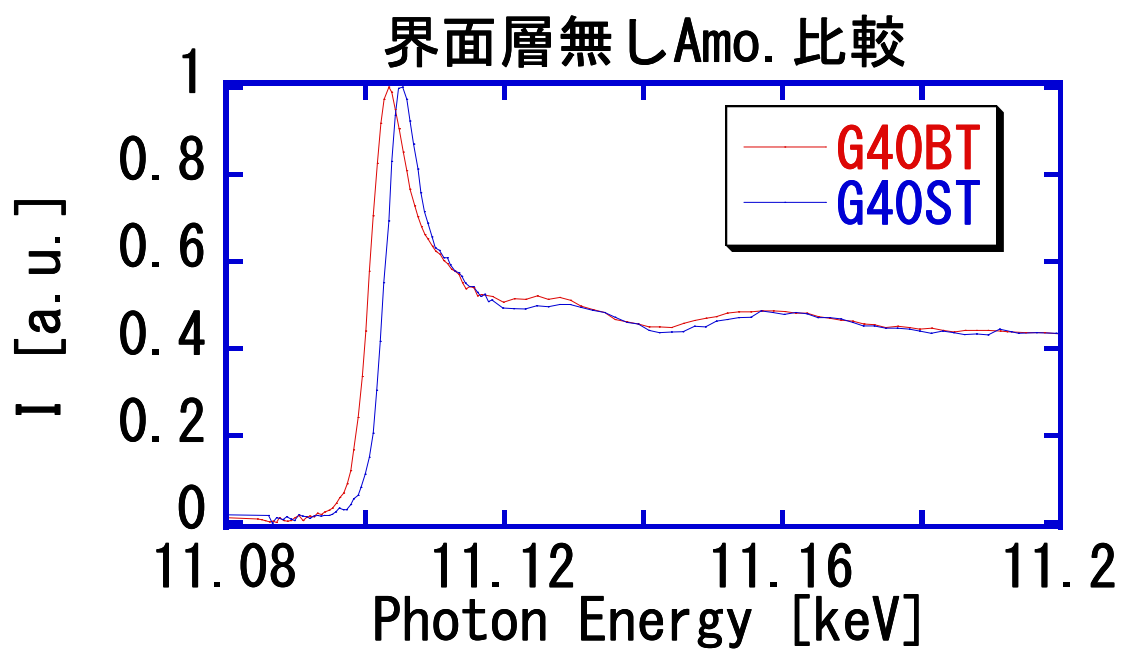


図 8-15 G40BT と G40ST の XANES スペクトル比較 (Amo.)

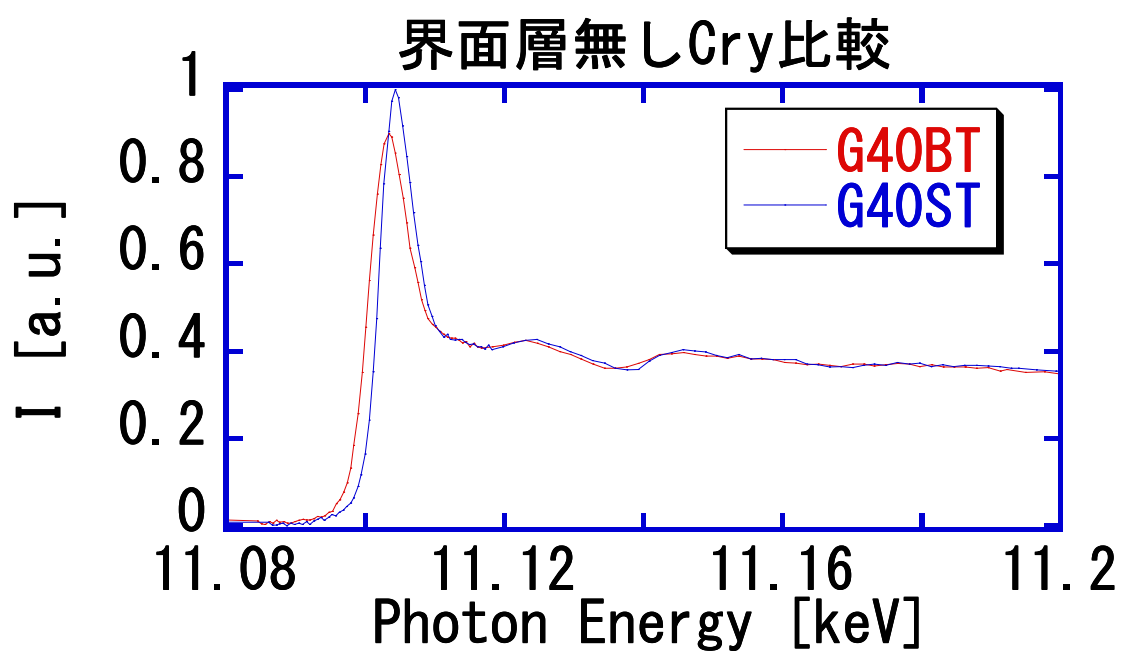


図 8-16 G40BT と G40ST の XANES スペクトル比較 (Cry.)

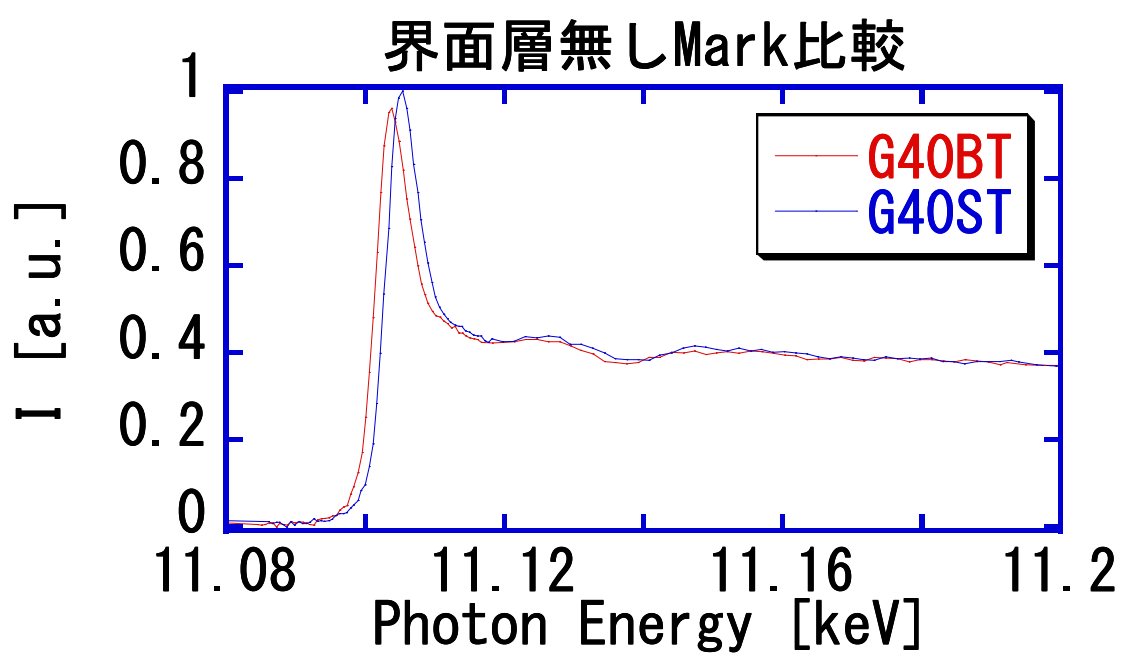


図 8-17 G40BT と G40ST の XANES スペクトル比較 (Mark 列 (9T))

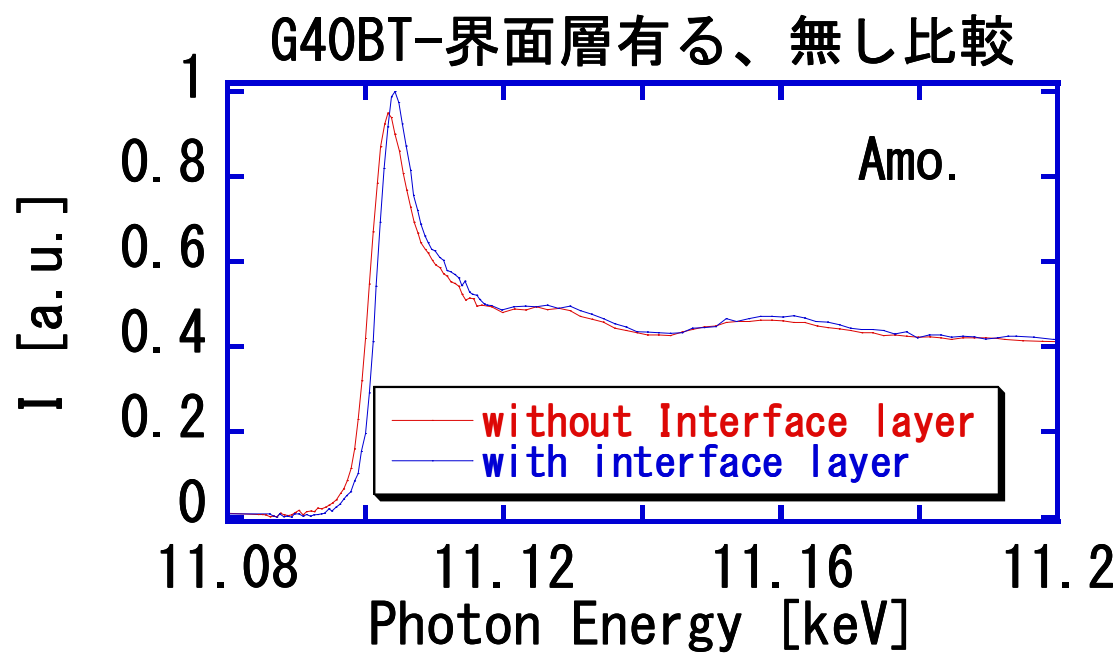


図 8-18 G40BT の界面層を用いた場合と用いない場合の XANES スペクトル比較 (Amo.)

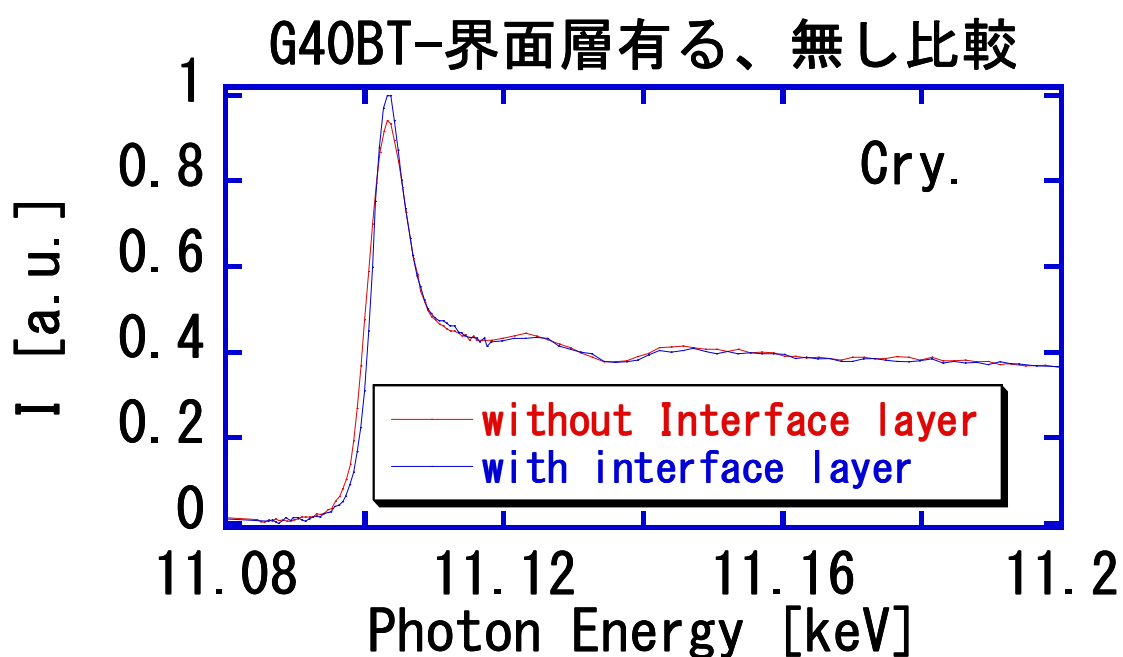


図 8-19 G40BT の界面層を用いた場合と用いない場合の XANES スペクトル比較 (Cry.)

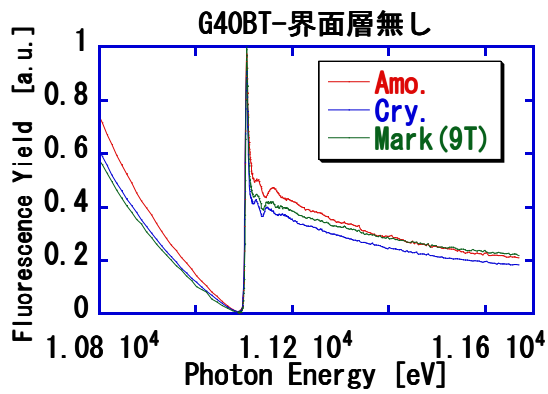


図 8-20 ①の測定結果

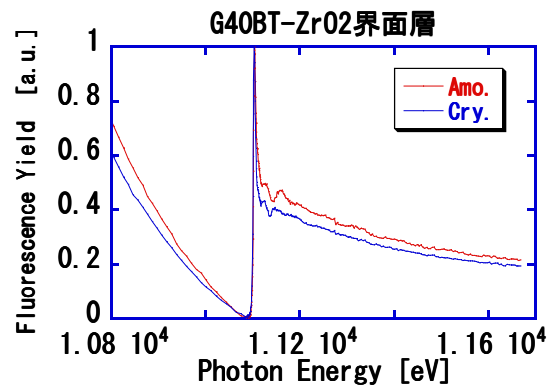


図 8-21 ②の測定結果

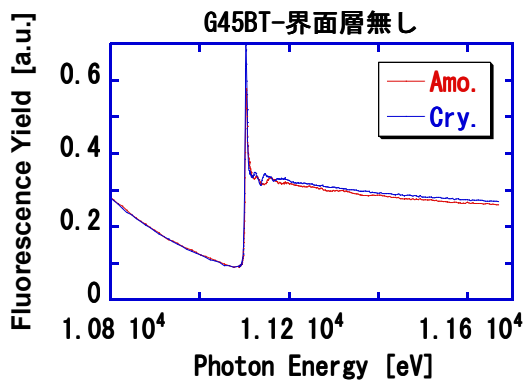


図 8-22 ③の測定結果

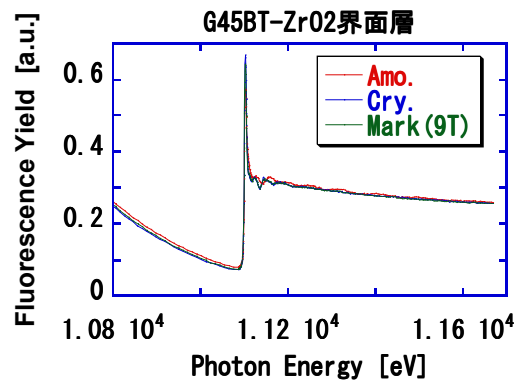


図 8-23 ④の測定結果

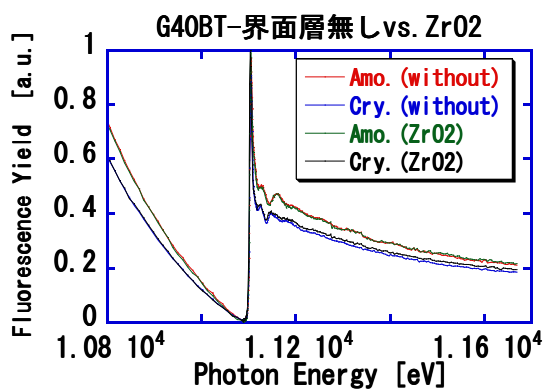


図 8-24 G40BT 界面層有る無し比較

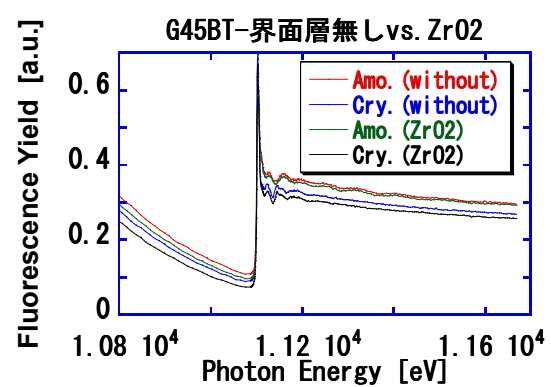
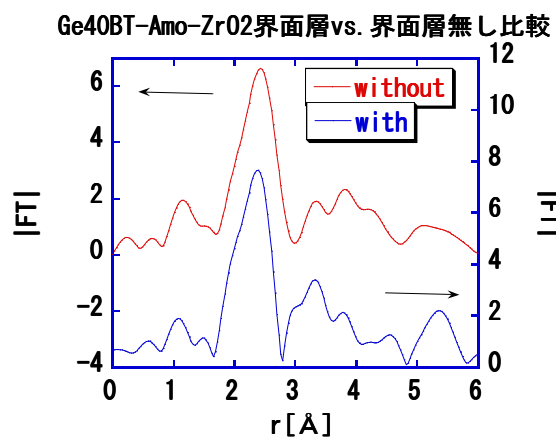
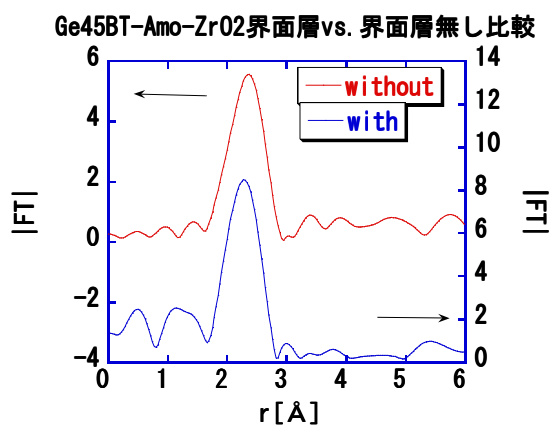


図 8-25 G45BT 界面層有る無し比較

※with：界面層有り、without：界面層無し



※with: 界面層有り、without: 界面層無し
図 8-26 Amo.の G40BT の動径分布比較



|FT|は Fourier 変換強度の絶対値を表す。
図 8-27 Amo.の G45BT の動径分布比較

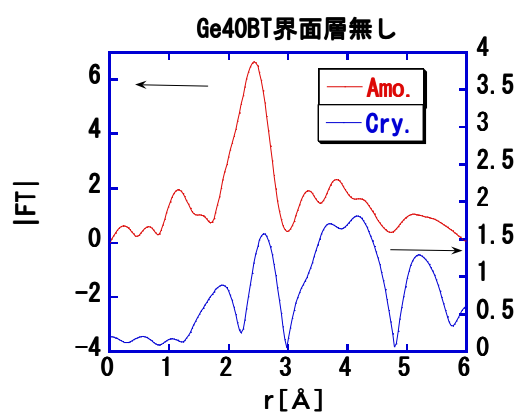


図 8-28 G40BT 界面層無しの動径分布
の Amo.と Cry.の比較

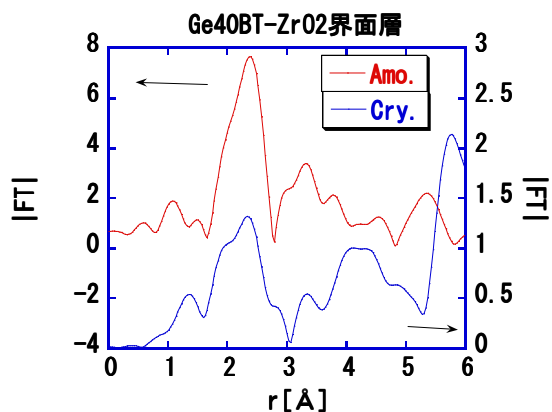


図 8-29 G40BT-ZrO₂ 界面層の動径分布
の Amo.と Cry.の比較

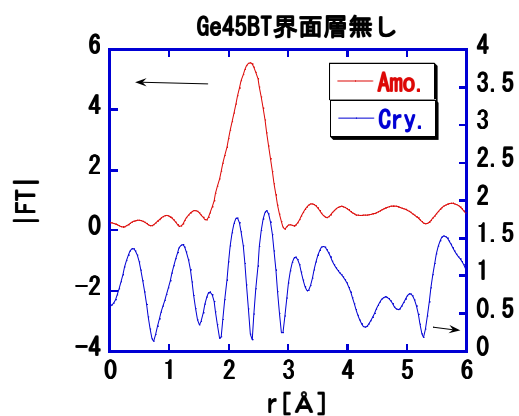


図 8-30 G45BT 界面層無しの動径分布
の Amo.と Cry.の比較

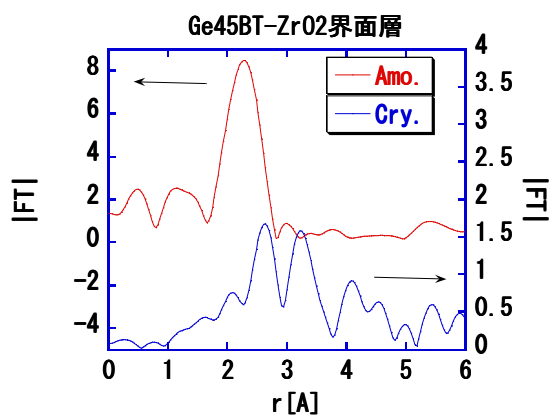
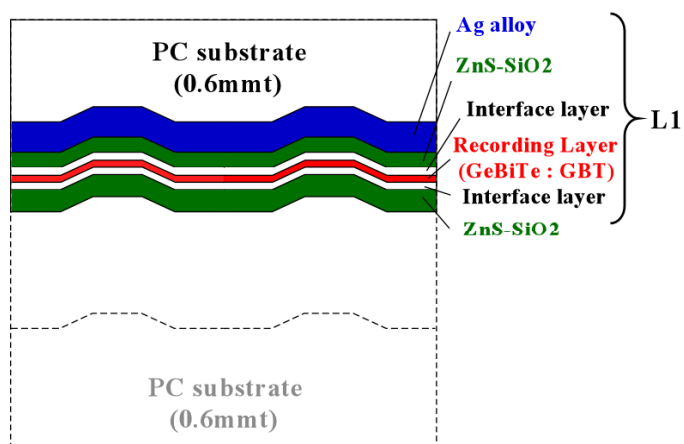


図 8-31 G45BT-ZrO₂ 界面層の動径分布
の Amo.と Cry.の比較



Recording layer : GeBiTe alloy、Interface layer : ZrO₂、GeN

図 8-32 サンプル媒体の構成例(L1)

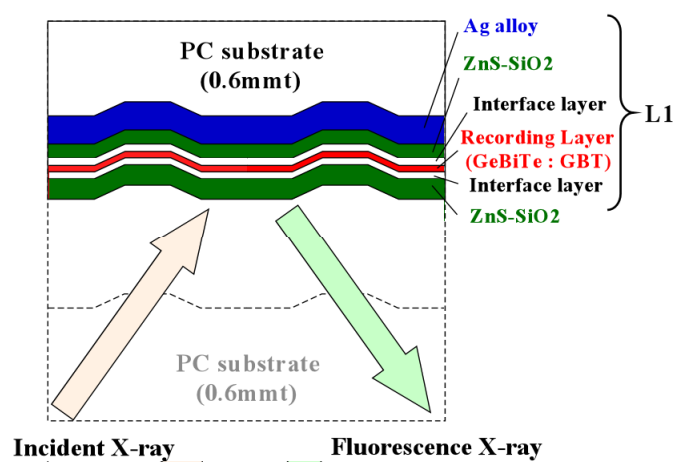


図 8-33 L1 媒体への X 線の入射方向と発生した蛍光 X 線の検出方向を示した概念図

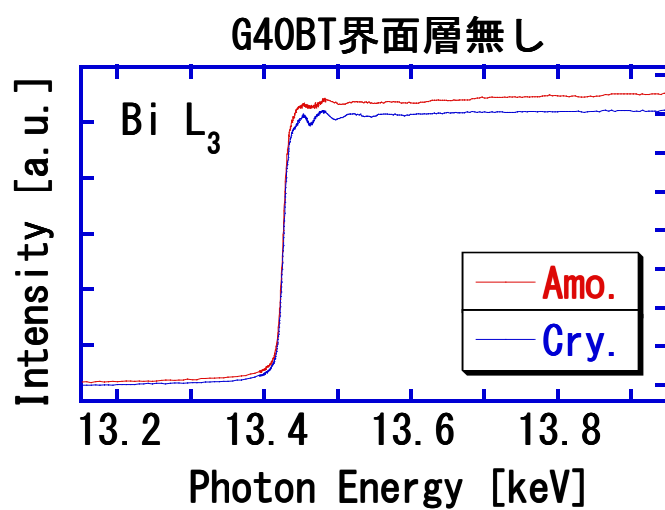


図 8-34(a) ①の測定結果

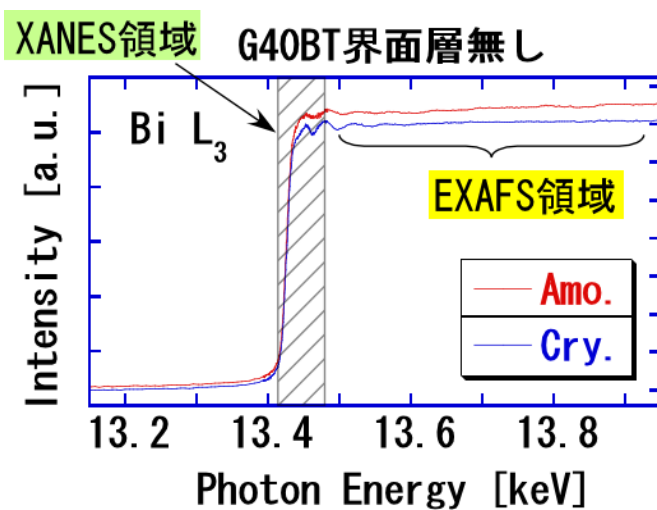


図 8-34(b) ①の測定結果の説明図

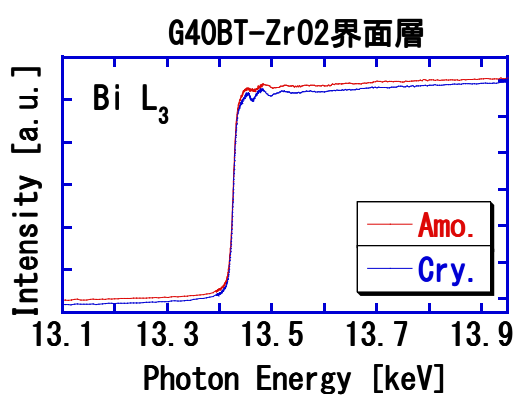


図 8-35 ②の測定結果

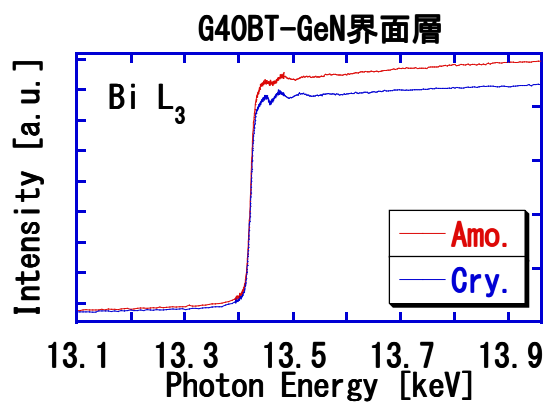


図 8-36 ③の測定結果

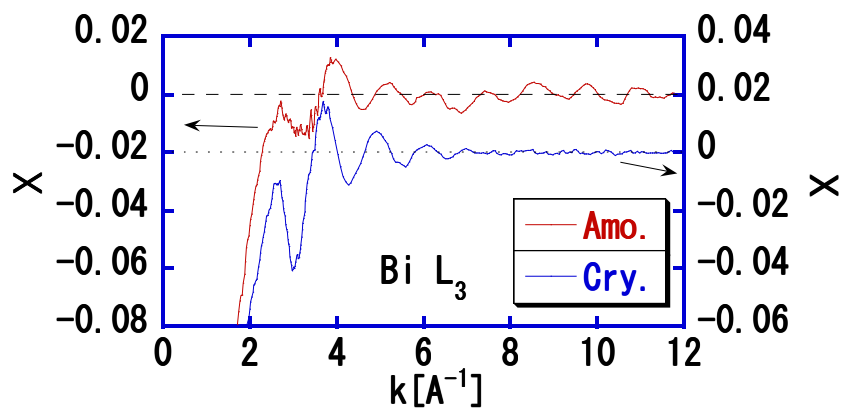


図 8-37(a) ①の $\chi(k)$

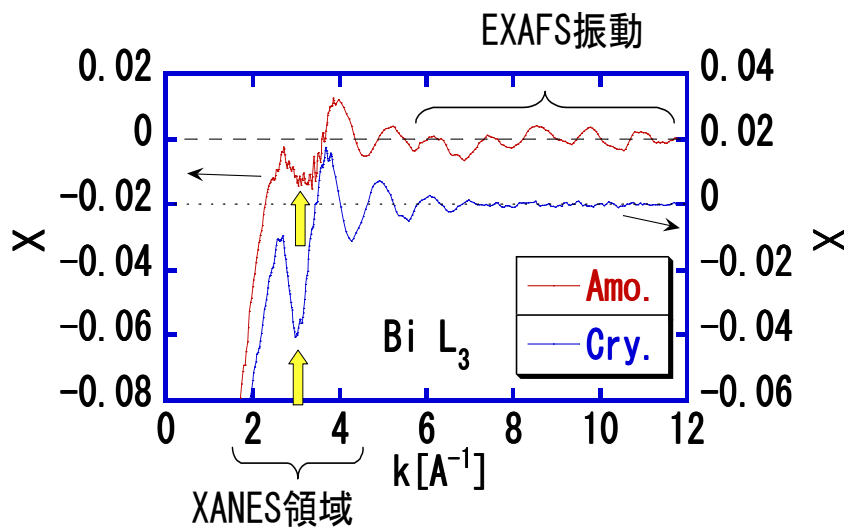
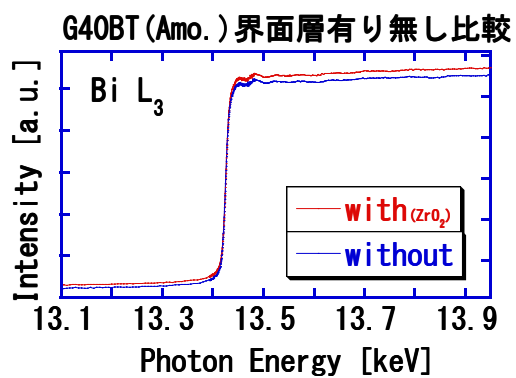


図 8-37(b) ①の $\chi(k)$ の説明図



※with：界面層有り、without：界面層無し

図 8-38 界面層有る無し比較(Amo.)

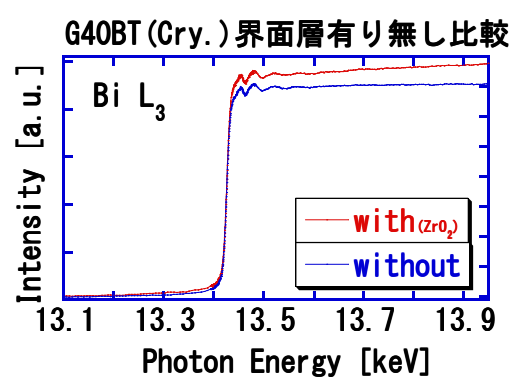
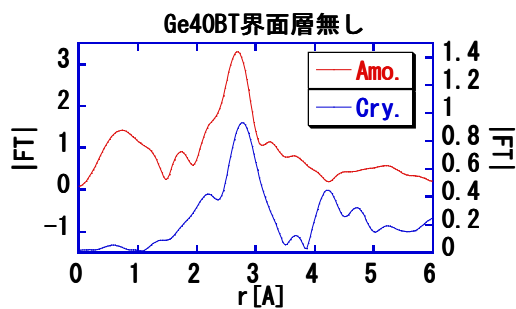


図 8-39 界面層有る無し比較(Cry.)



※|FT|は Fourier 変換強度の絶対値を表す。

図 8-40 G40BT 界面層無しの動径分布

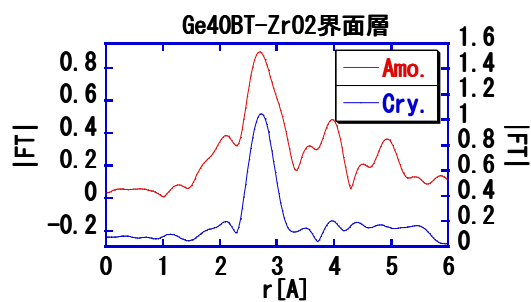


図 8-41 G40BT-ZrO₂ 界面層の動径分布

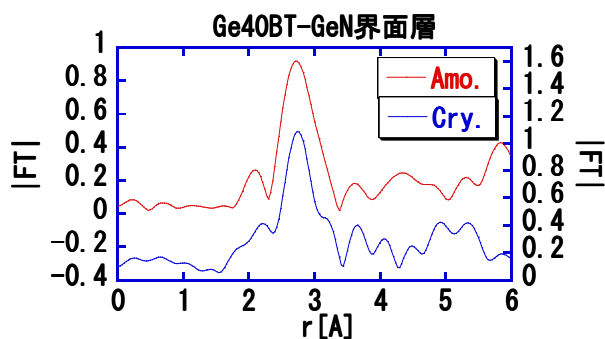


図 8-42 G40BT-GeN 界面層の動径分布

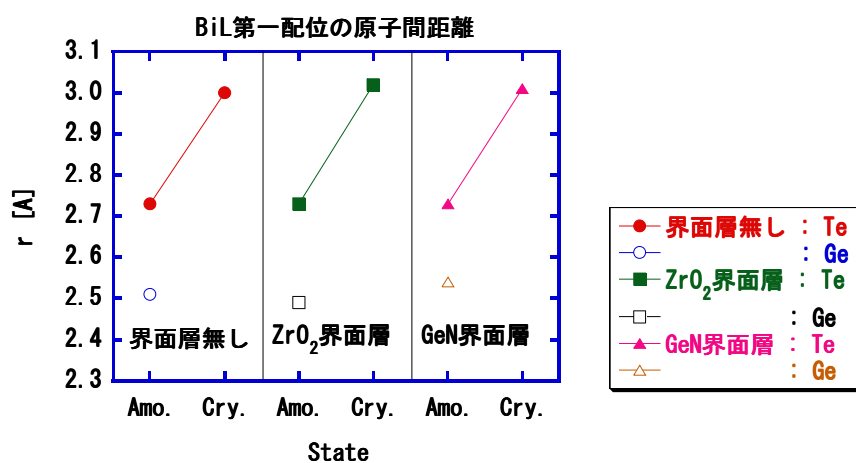


図 8-43 最近原子間距離

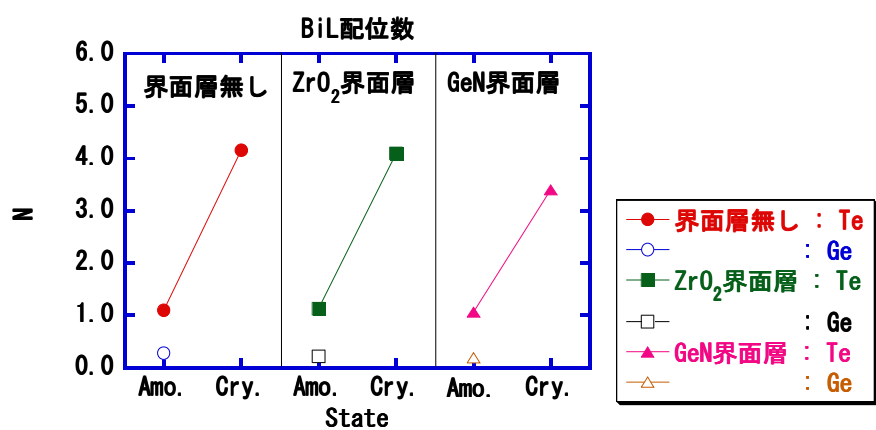


図 8-44 最近原子の配位数

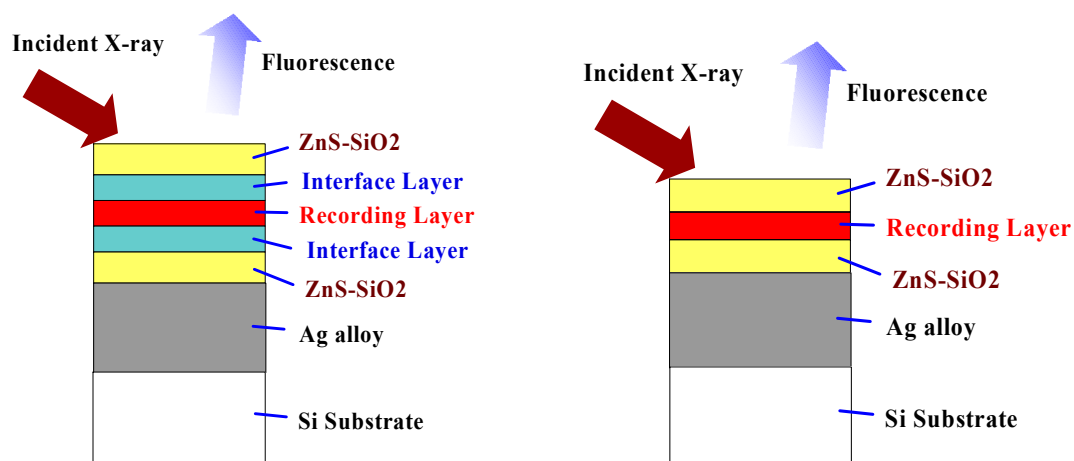


図 8-45 実構造サンプルの断面図(Te k-edge)

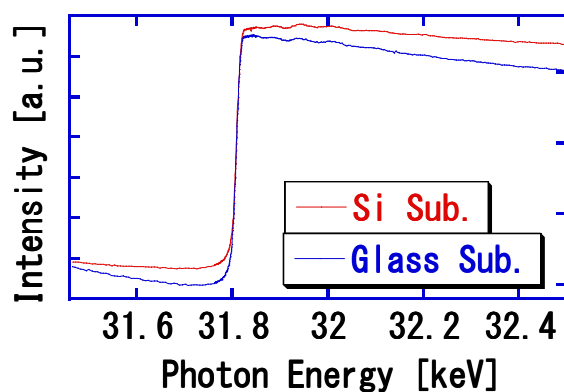


図 8-46 XAFS スペクトルの比較 (ガラス基板と Si 基板)

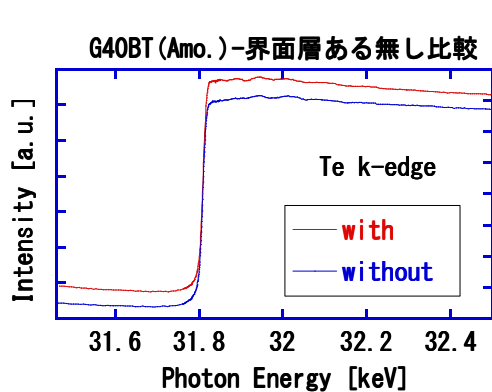


図 8-47 界面層有る無し比較 (Amo.)

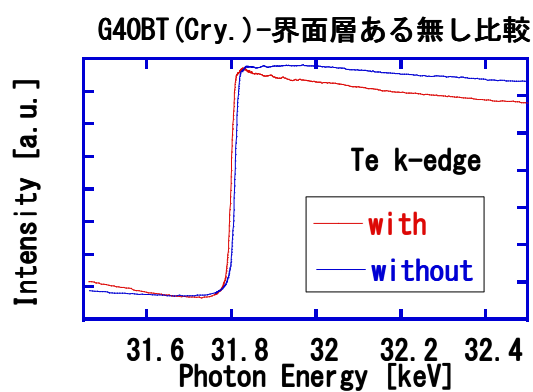
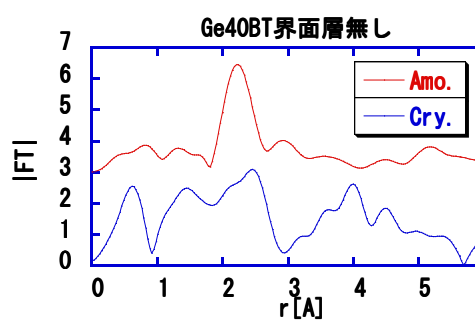


図 8-48 界面層有る無し比較 (Cry.)



※|FT|は Fourier 変換強度の絶対値を表す。

図 8-49 界面層無しの動径分布

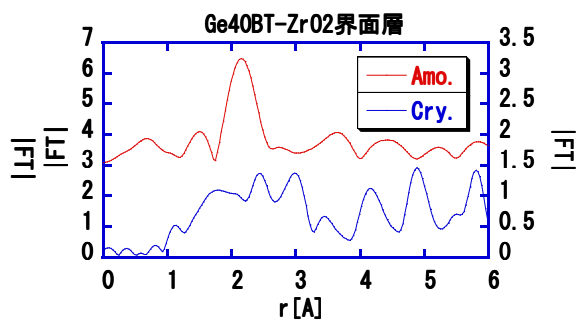


図 8-50 ZrO₂ 界面層の動径分布

第9章 総括

9.1. 本研究の成果と工学的意義について

この章では、全体を総括し、結論を述べる。また、第2章から第8章まで述べた成果の工学的意義を整理する。

第1章の序論では、本研究の背景、関連する技術の概要と我々の課題について述べた。これらを基に、本研究の目的と位置づけを明確にした。本研究の目的は、青紫色レーザーを用い、光入射側の基板厚が0.6 mmの光記録媒体において、次の4点を示すことである。(1)単層媒体の量産性を示すため、 SiO_2 またはそれと同等の低屈折率膜を高速で成膜する技術を開発する。(2)片面二層媒体において、40 GBの容量の媒体を実証する。(3)高転送レートの実証する。(4)相変化記録膜の結晶化を促進する誘電体層(界面層)とは、どのようなファクターが寄与するのかを明らかにする。

第2章の SiO_2 と同等の低屈折率膜(SiOC 膜)の高速成膜技術の開発では、 SiC 系ターゲットを用いた反応性スパッタ法により、 SiO_2 と同等の光学特性、かつ高い成膜レートが得られる SiOC 膜を開発した。これを単層媒体に適用、 SiO_2 と同等のディスク特性を示した。 SiOC 膜を適用すれば、我々の媒体は書き換え型DVDと同等の量産性が得られると期待される。その結果として、Low-to-High極性を有する媒体において、これまでの書き換え型DVDと同様に実現できると期待される。光記録媒体は、ハードディスクや不揮発性の半導体メモリなどと比較して低コストであることや取り扱いが容易であることなどが大きな特徴の一つである。 SiOC 膜の高速成膜技術は、その期待を裏切らない技術の一つと思われる。また、ホログラム・メモリや他の電子デバイスにおいて反射防止膜や機械的な保護膜として SiO_2 のような低屈折率膜を高速で成膜したと言うニーズも多く、他への応用も期待される。

第3章の薄膜の熱物性と界面熱抵抗の測定では、光記録媒体を構成する各薄膜間の界面熱抵抗の測定に世の中に先駆けて成功した。薄膜の熱物性を正しく評価するということに止まらず、界面熱抵抗が大きく寄与していることを明らかにした。これは熱が関連し、積層膜を有するデバイスにおいて共通の問題であると考えられる。相変化技術は、半導体にも適用されようとしているので、同様な手法を用いることが有効であると確信する。

第4章の相変化型光記録媒体の熱解析・熱設計と媒体の高密度化では、第3章の成果の成果を受けて、相変化型光記録媒体の熱解析・熱設計について再吟味し、媒体の高密度化の提案を行った。第3章の成果からより精度良く媒体の熱設計を行うためには、界面熱抵抗を考慮した媒体の熱解析が必要であることが明らかとなった。我々はこれを片面二層媒体に適用し、媒体のデータ容量を36 GBから40 GBへ向上させ、更に大容量化させることができた。従来のレーザーのビーム径の見積もりなどだけでは、更に媒体の高密度化を狙おうと思ってもどのような方針を取ったら良いのか、具体的な指針がなかった。その意味で、第3、4章の検討結果は大きな助けになり、有用なツールを得ることが出来たと考える。

第 5 章の相変化および界面層材料と高速書き換え媒体の開発では、ストレージ・デバイスには、データを高速で記録したい、書き換えたいという強いニーズがある。そこで、片面二層媒体において、高速書き換え可能な相変化記録膜 GeBiTe を用い、また遷移金属酸化物および酸窒化物が界面層として好適であることを見出した。更にその理由については、第 7、8 章でも検討された。

第 6 章の GeTe リッチ組成と GeTe では、 GeTe リッチ組成の GeSbTe と GeTe の違いを改めて調査し、その違いについて論じた。 GeTe リッチ組成と GeTe では、 GeTe リッチ組成と GeTe の違いを検討することによって、 GeTe リッチ組成ではどちらかと言うと微量元素になる Sb の寄与を明確にし、前章の第 5 章と共に次の第 7、8 章の検討の土台の一つとなった。

第 7 章の硬 X 線光電子分光法による相変化型光記録媒体および界面層効果の解析では、硬 X 線光電子分光法による解析により界面層の新たな効果として、相変化記録膜の価電子帯のトップの状態密度 (DOS) に影響を与えることを見出した。

第 8 章の相変化型光記録媒体の記録膜の局所構造解析によると界面層は、相変化記録膜の局所構造にはほとんど影響を与えていないことが分かった。第 7、8 章の結果から、相変化記録膜の結晶化を促進する界面層の働きは、それらによる記録膜層への電気的な効果であると推定される。当初、相変化型光記録媒体の結合状態などが界面層による違いが見えるのでは、と予想していた。相変化記録膜の価電子帯の DOS へ大きく影響を与えると言う現象を発見したことによって、実は謎が更に深まったと言う印象を持ったこともあった。これに第 8 章の相変化記録膜の局所構造解析が加わることによって、従来にはない視点を提供できたと考えられる。また、 GeSbTe より高速に書き換えが可能な GeBiTe の局所構造の特徴を明らかにした。

最後にこの第 9 章の総括では、各章を総括し、結論を述べた。これら結論から本研究で得られた成果の工学的意義を明確にした。

謝辞

本論文をまとめるにあたりご指導、激励をいただきました大阪大学大学院教授 藤原康文博士に感謝いたします。また、本論文の副査を担当していただき本論文の完成までご指導頂きました大阪大学大学院教授 掛下知行博士、山下弘巳博士に感謝の意を表します。

本論文の主要な部分は、筆者が在籍している株式会社東芝においてなされたものです。多くの方々のご支援、ご指導、また励ましを頂きました。大変大勢の方々にご協力いただきましたので、全員のお名前を上げることはできず、ほんの一部の方々のみになってしまいますが、記して感謝申し上げたいと思います。筆者が、株式会社東芝 研究開発センターにおいて、本研究を進めるにあたり、特に日々ご指導、ご支援頂きました故・市原勝太郎氏、芦田純生博士、柚須圭一郎氏、立田真一氏に感謝いたします。特に吉木昌彦氏には、放射光を用いた実験を行うきっかけを頂き、加えてその全般においてご協力、ご指導を頂きました。本当にありがとうございます。また、一緒に光記録媒体の開発をさせていただいた株式会社東芝の光ディスク開発部の大間知範氏、中村直正氏らにも日々ご指導、ご支援をいただきました。感謝申し上げます。また、本論文をまとめることに関してご理解いただき、ご支援を頂きました株式会社東芝 ストレージ&デバイスソリューション社 半導体研究開発センターの関係各位に感謝いたします。

本研究の中で薄膜の熱物性測定、界面熱抵抗測定については、産業技術総合研究所との共同研究によるものです。その測定および解析について、議論およびご指導いただきました馬場哲夫博士、竹歳尚之博士、八木貴志博士らに感謝いたします。

本研究の中で大型放射光施設(高輝度光科学研究センター : Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) 、通称 SPring-8)を用いた実験は、文部科学省によるナノテクノロジー総合支援プロジェクト、重点産業利用課題などの支援を受けて実施しました(Proposal No.2005B0232 / BL47XU, No.2006A1641 / BL47XU, 2006B1599 / L47XU, 2007A1908 / BL47XU, No.2007B1840 / BL14B2, No.2007B1933 / BL14B2)。

最後に、筆者を生み育ててくれた両親と筆者の研究および、学位取得に関して理解し、支援をしてくれた妻・和泉に感謝いたします。

第 1 章の付録

A.1. 共通する評価および実験

この節では、以下の章を理解する上で助けとなるように、共通して出て来る、もしくは繰り返し出て来る物理量などについて、まとめて記す。いくつかの化学分析、物理分析も共通する部分も多いがそれらは本文中で記すこととした。また、重複は多くなってしまうが、読み易さを重視して、各章や節においても装置や条件などの情報はその都度記載した。

A. 1.1. 光記録媒体の反射率、透過率の測定

試作された光記録媒体は、分光光度計 (CM-3610D: ミノルタ(株)) を用いて反射率、透過率を測定した。用いた波長は装置の出力の都合上 410 nm とした。単層媒体および L1 媒体については、その構成から媒体の反射率のみを、L0 媒体については反射率および透過率の両者を測定した。試作された媒体の相変化膜は、ほとんどの場合、as depo. の状態でアモルファス状態を示す。これを初期化と呼ぶ、レーザー光を媒体全面に照射することによって結晶化させる。そのため、初期化の前と後、それぞれを測定することにより媒体のアモルファス、および結晶状態の反射率、もしくは透過率を測定することができる。これらの測定によって、媒体が設計通りできているのかなどを確認することができる。なお、初期化は専用の装置、初期化装置、バルクイニシャライザー (PCR DISC INITIALIZER, POP120-8H, 日立コンピューター(株)) を用いて実施した。

通常の媒体に用いる PC 基板には、前述のように溝が形成されているが、溝が形成されていない領域も存在する。反射率、透過率の測定は主にこの領域において実施した。必要であれば、溝を形成していない基板を用いて測定した。ただし、実験の都合上、場合によっては、溝が形成されている部分にしか測定できないケースもあった。この場合、厳密な意味では、測定された反射率や透過率は必ずしも正しい値とは限らない。厳密な解析との比較の結果、そのような測定で得られる値は最大でも数%以下のずれであった。この程度であれば、媒体が設計通りできているのかどうかを素早く確認する目安として用いて支障はない。

A. 1.2. 薄膜の光学定数 (屈折率 n 、消光係数 k) の測定

相変化膜や各種誘電体膜、反射膜の光学定数 (屈折率 n 、消光係数 k) の測定には、分光エリプソメーターを用いた (J. A. Woollam Co. Inc.)。測定サンプルには、通常の媒体と同様な円盤状のガラス基板、もしくは Si 基板を用いた。相変化膜を測定する場合は、そのガラス基板上に下部の保護膜として $\text{ZnS}+\text{SiO}_2$ (SiO_2 は、通常は 20 mol.%、そのため、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ などと記す場合もある)、測定する相変化膜、上部の保護膜として再度 $\text{ZnS}+\text{SiO}_2$ を成膜したものをを用いた。相変化膜の膜厚は、通常は 20 nm、 $\text{ZnS}+\text{SiO}_2$ の膜厚は 28 nm 程度とした。測定波長は、サンプルにもよるが概ね 250~1700 nm の範囲を用いた。反射と

透過モードの両者の測定を行い、それらの結果を解析した。典型的なケースとしては、反射測定の入射角は概ね 3 水準で記録膜では、50、60 および 70 度、酸化膜などでは 70、75 および 80 度などとし、透過測定の入射角は 0 度とした。

A. 1.3. 相変化記録膜の結晶化温度 T_{cry} の測定

相変化記録膜の結晶化温度 T_{cry} は、相変化膜の透過率が結晶のそれとアモルファスのそれでは異なることを利用して測定される。相変化膜は、次章以降の本文で述べるようにスパッタリング法を用いて成膜される。光記録媒体で使用可能な相変化膜は、アモルファスになり易く、またその状態が安定であることが必要である。そのため、ほとんどの場合、相変化膜は as depo. の状態では、アモルファス状態を示す。これを加熱すれば、結晶化温度 T_{cry} にて透過率が急激に変化するので、透過率が大きく変化した温度をモニターすることによって、相変化膜の結晶化温度 T_{cry} を測定することができる。この方法を昇温透過率測定と呼ぶ。この測定系のブロック・ダイアグラムを図 a-1-1 に示す。この図から分かるように測定系は、光源となる LD ($\lambda=650\text{ nm}$) とそれを受光するフォトディテクターの上にサンプルが配置され、サンプルを加熱でき、かつその温度が測定できるような構成である。なお、透過率の他に反射率でも同様に測定が可能であり、そのような方法を用いることもできる。むしろ反射率を用いて測定する方法が先に用いられた。¹⁻¹⁹⁾ この方法は、**Dynamic Reflectivity Spectroscopy (DRS)** と呼ばれる。なお、昇温透過率測定も併せて DRS と呼ぶ場合がある。

測定サンプル用の基板には、カバーガラスを用い、その上に典型的には下部の保護膜として $\text{ZnS}+\text{SiO}_2$ 、測定する相変化膜、上部の保護膜として再度 $\text{ZnS}+\text{SiO}_2$ を成膜したものをを用いた。相変化膜の膜厚は、通常は 100 nm 程度、 $\text{ZnS}+\text{SiO}_2$ の膜厚は 20 nm 程度とした。昇温レートは、10 °C/min. 程度とし、サンプルの結晶化温度にもよるが、室温から 200～250 °C 程度まで加熱して、測定した。 T_{e} は蒸気圧が比較的高いため、特に減圧下では昇華し易い。そのため、このような測定では不活性ガスフロー中で測定することが最も良いと考えられる。我々の検討では、200 °C 以下程度の結晶化温度 T_{cry} のサンプルの場合、測定雰囲気は大気中の測定でも大きな問題は無かった。

相変化膜の結晶化温度 T_{cry} は、その組成はもちろん、その膜厚、成膜条件、接する材料などによって変わることが知られている。¹⁻²⁰⁾ 図 a-1-2 に一例として、記録膜に GeSbTeBi (GSTB) を用いたい場合を示す。

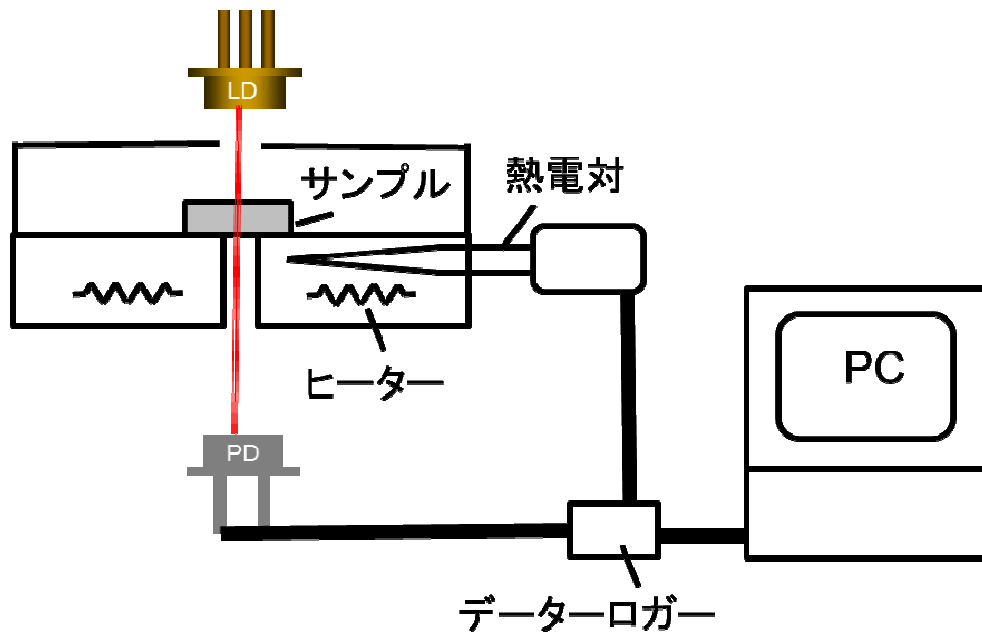


図 a-1-1 昇温透過率測定のプロック・ダイアグラム

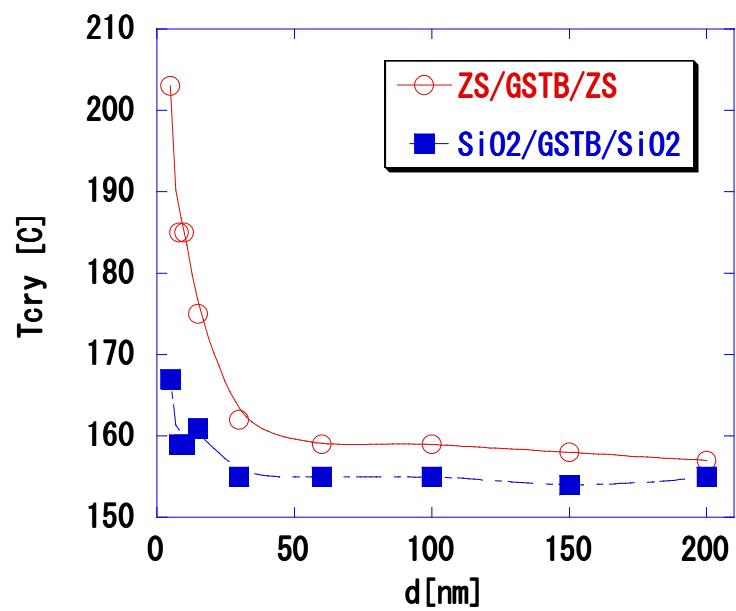


図 a-1-2 相変化膜材料 (GeSbTeBi) の結晶化温度 T_{cry} の膜厚依存性の例

A. 1.4. 光記録媒体のディスク特性の評価

光記録媒体のディスク特性の評価には、ディスク特性の評価装置 (DDU-1000、 $\lambda=405$ nm、NA0.65 : Pulstec社) を用いた。主に測定したディスク特性は、以下の4種類である。その他にシステム領域の再生特性を調べたりもする。

- (a) 書き込んだデータの信号対ノイズ比 (Signal-to-Noise Ratio : SNR、もしくはSN比) に相当する指標として、キャリア対ノイズ比 (Carrier-to-Noise Ratio : CNR)。
- (b) それらのデータを消去する場合の指標として消去率 (DC消去率(ER))。
- (c) 従来のビット・エラー・レート (bER) に替わる新たなエラー・レートの指標として、シミュレーテッド・ビット・エラー・レート (SbER)。¹⁻²¹⁾ いわゆる、再生信号のビット・エラー・レート (bER) と同等のものである。
- (d) 信号処理方法にはPRML (Partial Response Maximum Likelihood) 方式を使用するが、このPRML復調上の指標としてPRSNR。¹⁻²¹⁾ これもPRML方式を用いる場合の再生信号の信号対ノイズ比 (SNR) である。

CNR の測定は、書き込むデータの長さなどにその値が影響を受ける。¹⁻²²⁾ 我々の評価では、主に 9T 信号を主に用いた。なお、9T の T はチャネル・クロックの周期である。よって、基準の信号の長さ表し、前の数字が小さければ短い長さの信号、数字が大きければ長い長さの信号を意味する。どの信号を用いたかを明確するためには、例えば 9T-CNR とか 3T-CNR などと記す場合がある。また、CNR などのディスク特性は、その評価前に何も記録されていないのか、それとも何かが記録されているのかによっても影響を受ける。そのため、例えば、CNR の測定では一回だけ 9T 信号を記録した後のものと、ランダム信号を 10 回オーバーライトした後に 9T 信号を記録した後のものをそれぞれ測定した。これらをそれぞれ CN1、CN2 と定義した。更にクロスイレース (Cross-Erase : XE) 込みの CNR として、被測定トラックにランダム信号を 10 回記録後、9T 信号を記録し、更に両隣接トラックにランダム信号を 10 回記録した後、被測定トラックの 9T 信号の CNR を測定した。これを CNR3 と定義した。DC 消去率は、ランダム信号を 10 回記録後に、9T 信号を記録し、その信号を DC 消去する前後での 9T 信号のキャリアレベル差とした。これら CNR 等はアナログ特性とも呼ばれる。SbER、PRSNR は共に一つのトラック (Tr) 、または被測定トラックの両側まで含む 5Tr にランダム信号を書き込み測定する。SbER、PRSNR などのディスク特性を測定する主な評価条件をまとめて表 a-1-1 に示す。

表a-1-1 ディスク特性の主な評価条件 (1Xの場合)

ユーザーデータ容量	20 GB
データ転送レート	36.55 (1X) Mbps
レーザーの波長	405 nm
対物レンズの NA	0.65
基板厚	0.6 mm
トラック・ピッチ (ランド & グループ)	0.34 μm
データ・ビット・ピッチ	0.130 $\mu\text{m/bit}$
チャンネル・クロックの周波数	64.8 MHz
変調コード	MTF & RLL (1,7)
データ検出法	PR (1, 2, 2, 2, 1) ML
フォーマット効率	83 %

1X、2X、2.4X、3X、4X は、それぞれ等倍速、2 倍速、2.4 倍速、3 倍速、4 倍速などと呼ばれ、1X を基準にした時のデータ転送レートの倍数を示す。具体的なデータ転送レートは、それぞれ 36.55、73.1、87.72、109.64、146.2 Mbps。チャンネル・クロックは、それぞれ 64.8、129.6、155.52、194.4、259.2 MHz。媒体の回転数に比例する線速も同様で、例えば 1X の線速が 5.6 m/sec の場合、2X、2.4X、3X、4X では、それぞれ 11.2、13.44、16.8、22.4 m/sec となる。

A. 2. Low-to-High 20 GB 単層媒体の膜設計から(低屈折率膜の役割)

1.4.でも少し触れた第 2 章で述べる Low-to-High (もしくは、簡略化して L-to-H タイプ) の信号極性を有する単層媒体の膜設計における低屈折率膜の役割について述べる。図 a-1-3 に従来から用いられて来た High-to-Low (もしくは、簡略化して H-to-L タイプ) 媒体の膜構成例と Low-to-High 媒体の膜構成例を示す。High-to-Low 媒体では、第 1 章の本文でも述べたように $R_a < R_c$ (R_c = 結晶部の反射率、 R_a = アモルファス部の反射率) であり、Low-to-High 媒体では、逆に $R_c < R_a$ となる。これらの反射率変化を模式的に示した図を図 a-1-4 に示す。我々の単層 20 GB の光記録媒体の基本設計は、前述のように基板側から「高屈折率膜/低屈折率膜/高屈折率膜」の誘電体 3 層膜を有する構造であり、これによって急冷構成と、クロス-イレース (XE) 低減およびオーバーライト消去率向上に効果的な、いわゆる Low-to-High 構造を実現している。高屈折率膜には、相変化型の光記録媒体の保護膜として実績のある ZnS+SiO₂ 膜が十分高い屈折率 ($n \sim 2.2$) を示すため、同膜のプロセスをそのまま適用できる。一方、次に述べるように低屈折率膜は、屈折率が低いほど好ましく、特性の観点から最も現実的な既存の膜材料は SiO₂ であった。この SiO₂ 膜を SiO₂ ターゲットの RF スパッタ法にて成膜される。スパッタ・ガスは Ar のみである。しかし、SiO₂ の成膜レートが、ZnS+SiO₂ の 1/3 と非常に低く、課題であった。印加電力を上げて成膜レ

ートを稼ぐと、 SiO_2 膜の表面粗さが増大し、媒体のノイズの原因になる。加えて成膜時に基板温度の上昇が非常に大きく、基板へのダメージを及ぼす可能性が高い。成膜レート向上させるだけで良いのであれば、このようなダメージが発生しない程度に成膜したのち、冷却過程を通して再度成膜する方法、基板を冷却しながら成膜する方法も考えられる。前者はスパッタ装置の成膜室以外に冷却室を設置する必要があり、後者はスパッタ装置地震の構成が複雑になる。いずれにしても媒体のコスト・アップにつながるが大いに懸念される。

図 a-1-5 に基板側に配置した「高屈折率膜/低屈折率膜/高屈折率膜」の誘電体層の各膜厚を一定として、その低屈折率層の屈折率を可変させた場合の媒体のコントラスト $((R_a - R_c)/R_a)$ を示す。この図から分かるように低屈折率層の屈折率は、低ければ低いほど媒体のコントラストは上昇する。また、主な低屈折率材料の屈折率と成膜レートの関係を示したものが図 a-1-6 である。これらの図から分かるように一般に低屈折率材料、もしくは多くの酸化物系の成膜レートが低いことが分かる。これらの検討結果から低屈折率層の基本となる材料は、身近なところでは SiO_2 か Al_2O_3 などに絞られると言える。

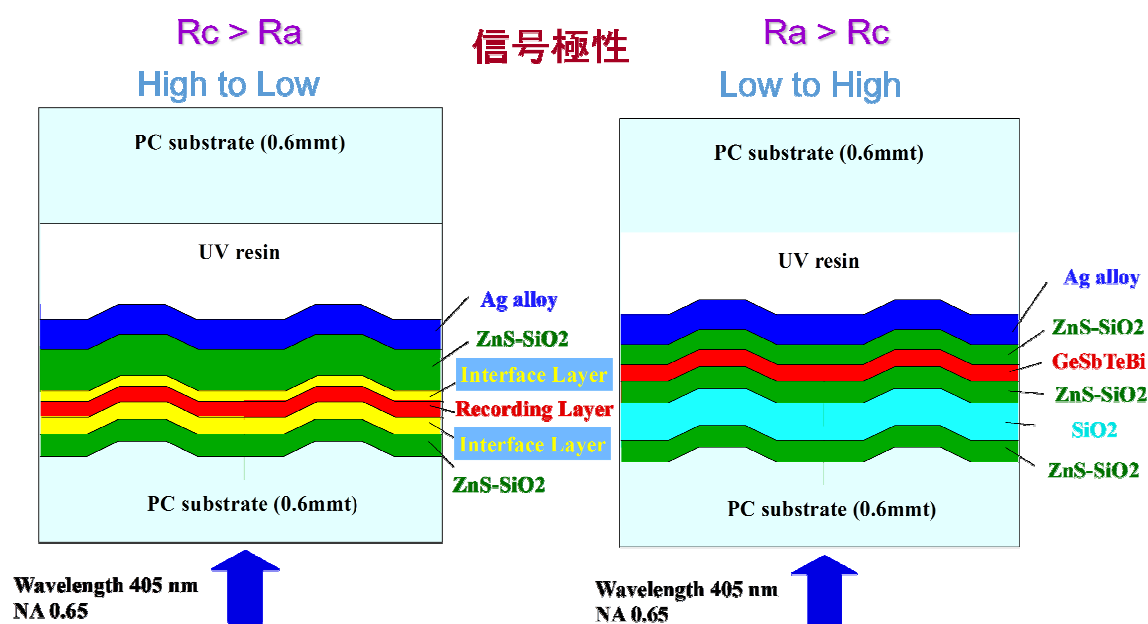


図 a-1-3 光記録媒体の信号極性による膜構成例の比較例

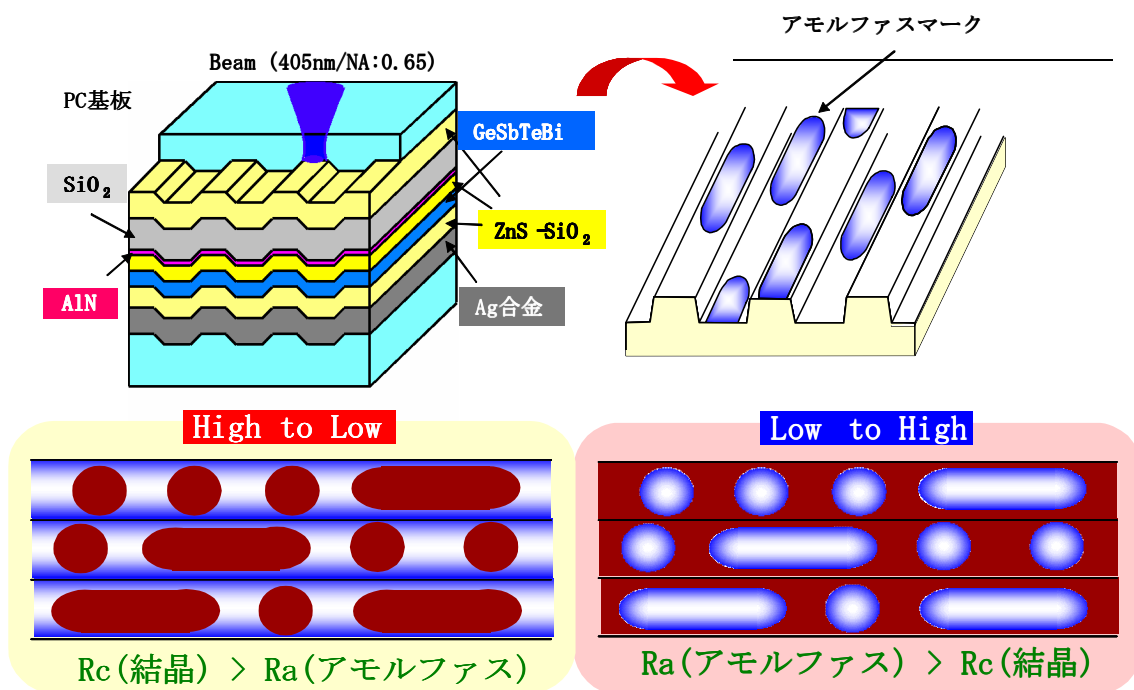


図 a-1-4 High-to-Low 媒体と Low-to-High 媒体の反射率変化を模式的示した図

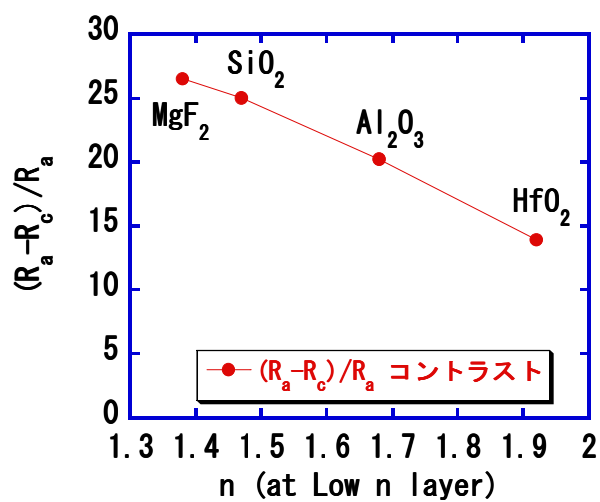


図 a-1-5 Low-to-High 媒体において、低屈折率層の屈折率を可変させた場合の媒体のコントラストの試算

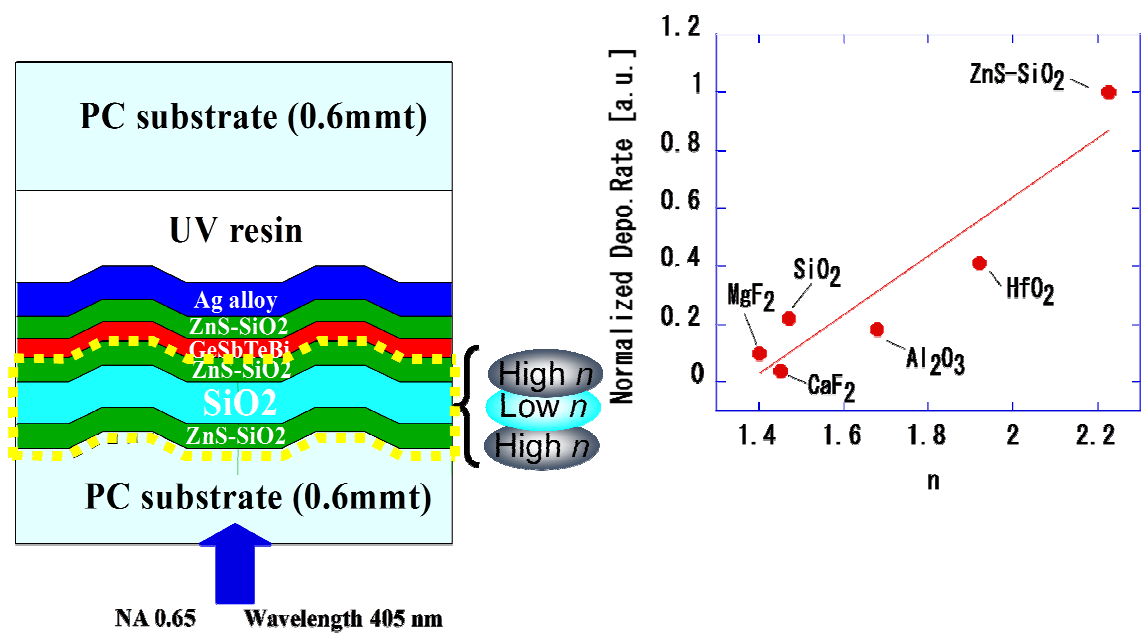


図 a-1-6 主な低屈折率材料の屈折率と成膜レートの関係

第 2 章の付録

サンプルの外観



図 a-2-1 SC ターゲットを用いてガラス基板上に成膜したときの外観写真



図 a-2-2 SiC ターゲットを用いてガラス基板上に成膜したときの外観写真

*RBS 分析チャート

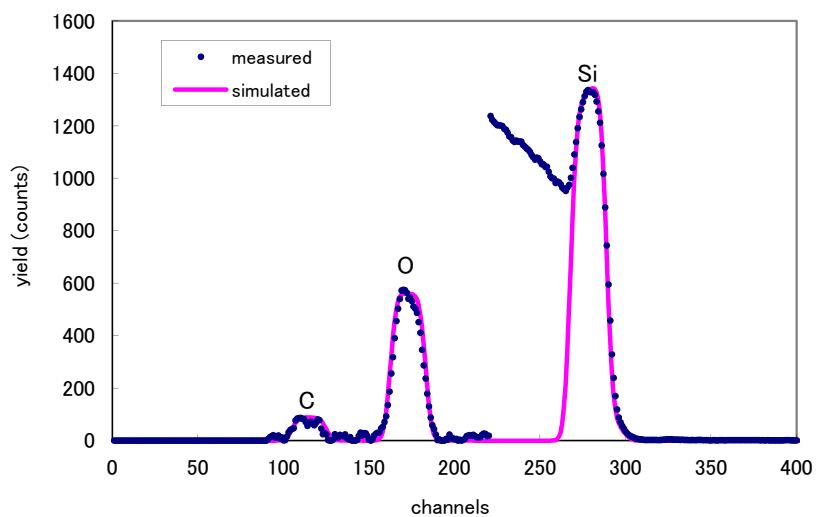


図 a-2-3-a RBS のチャート(SC-1)

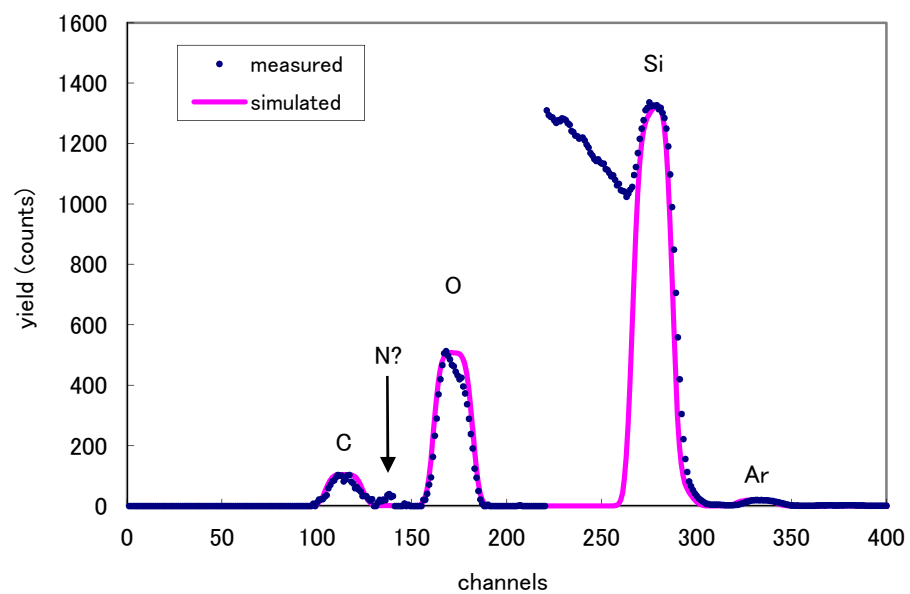


図 a-2-3-b RBS のチャート(SC-2)

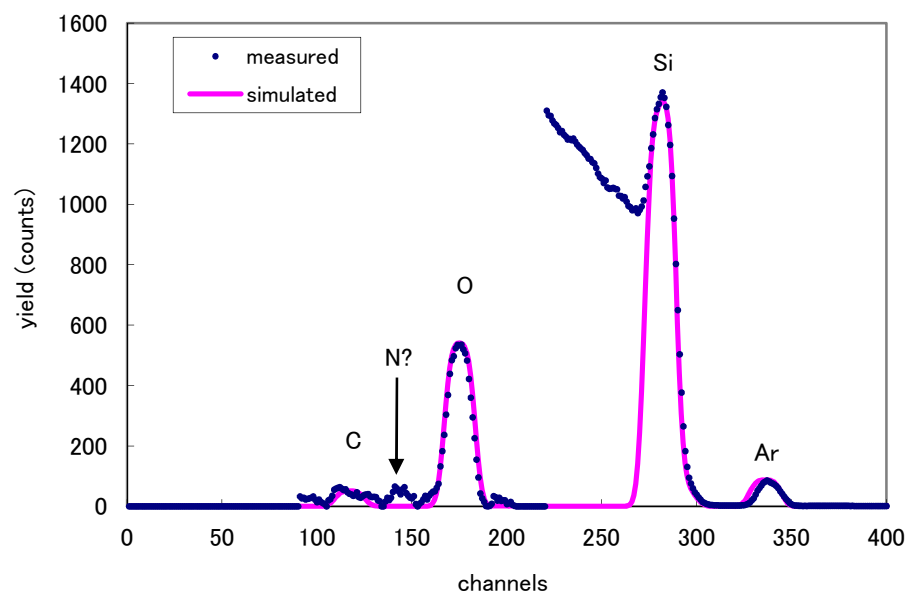


図 a-2-3-c RBS のチャート(SC-3)

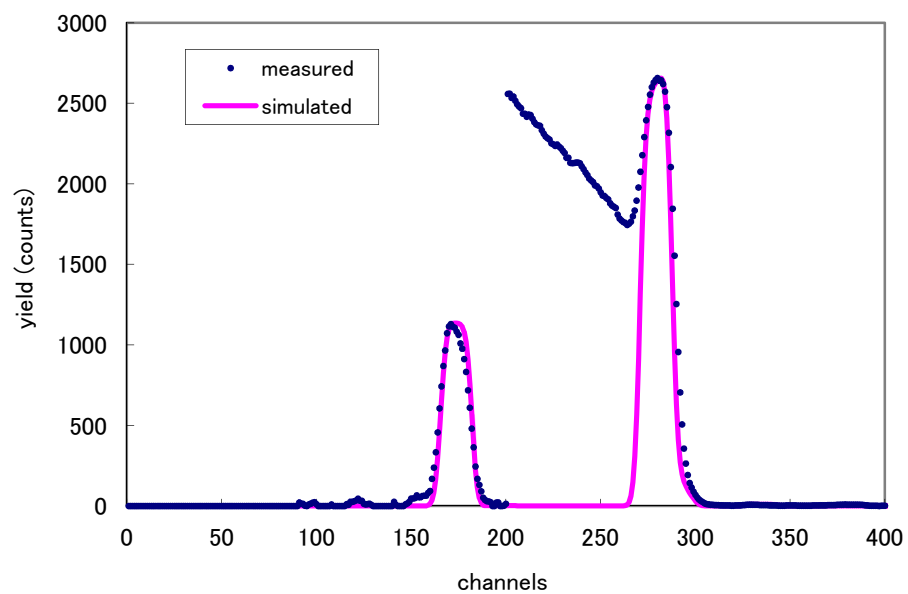


図 a-2-3-d RBS のチャート(SiC-1)

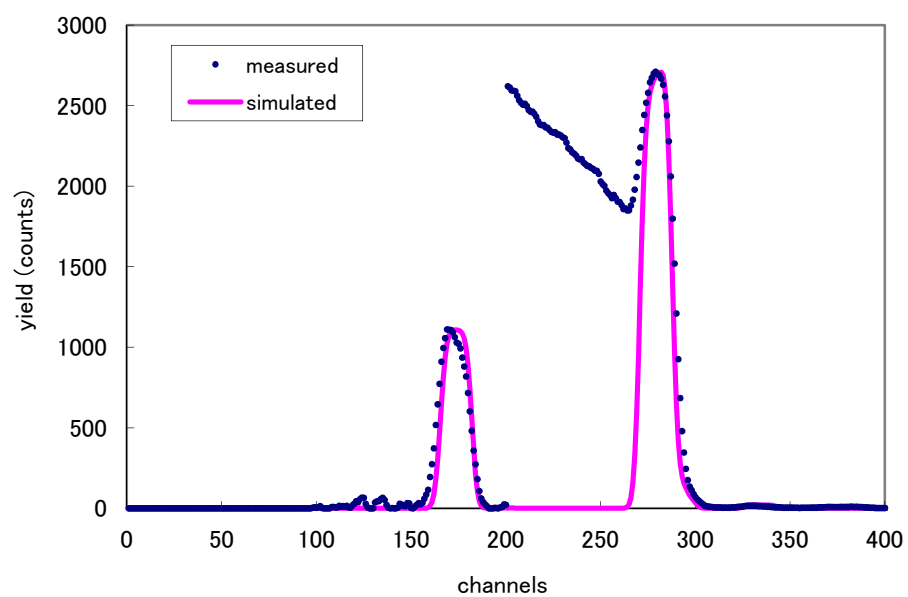


図 a-2-3-e RBS のチャート(SiC-2)

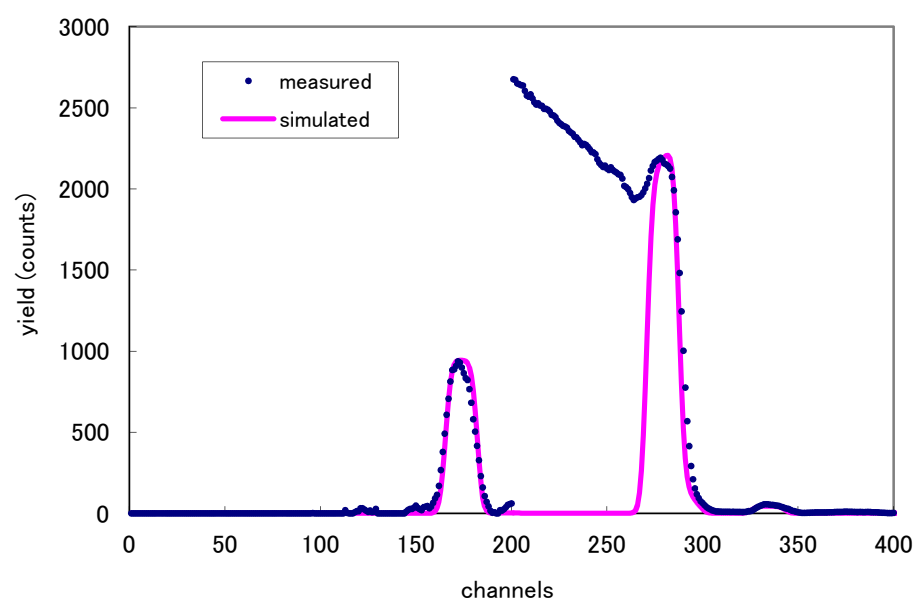


図 a-2-3-f RBS のチャート(SiC-3)

*SIMS 分析チャート

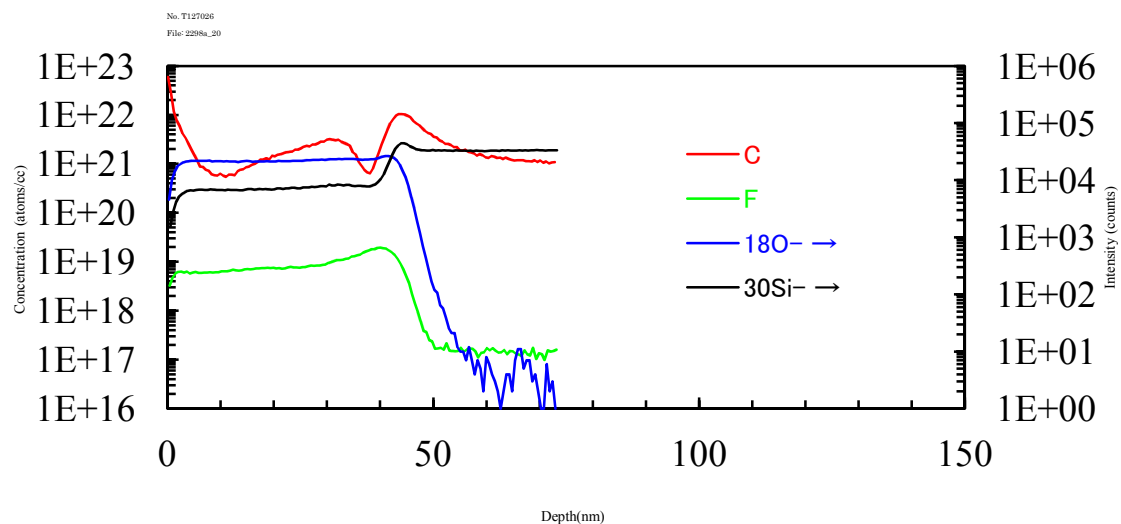


図 a-2-4-a SIMS のチャート (SiC-1)

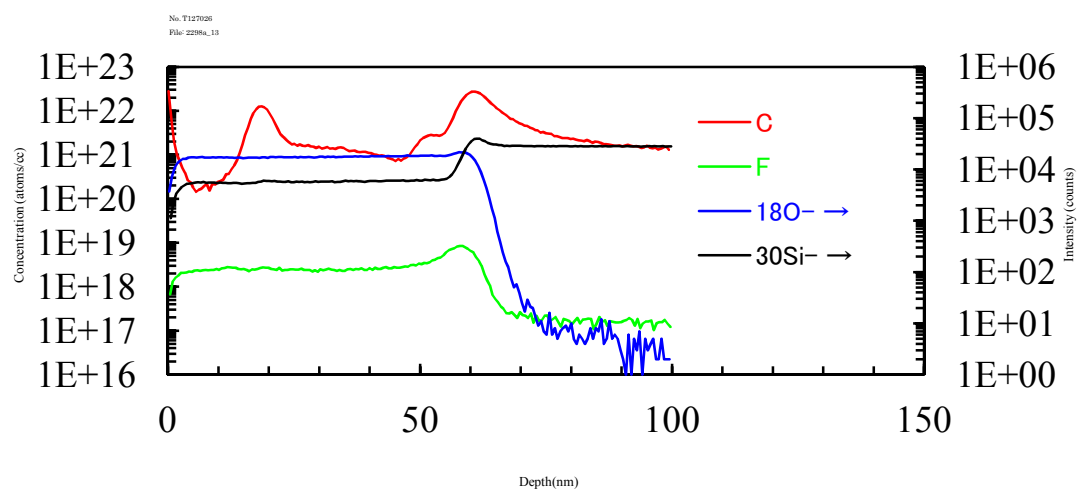


図 a-2-4-b SIMS のチャート (SiC-2)

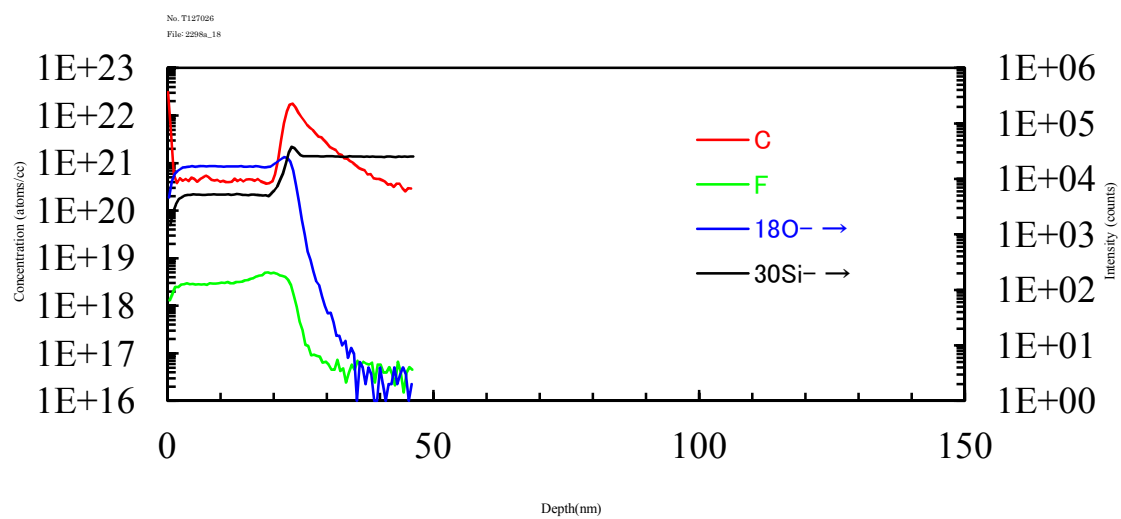


図 a-2-4-c SIMS のチャート (SiC-3)

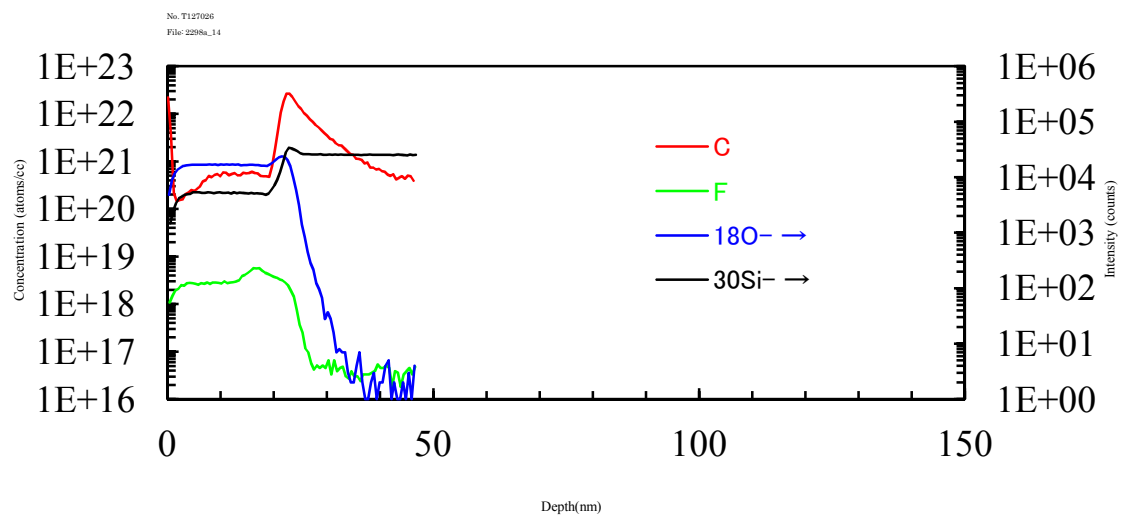


図 a-2-4-d SIMS のチャート (SiC-3、2 回目)

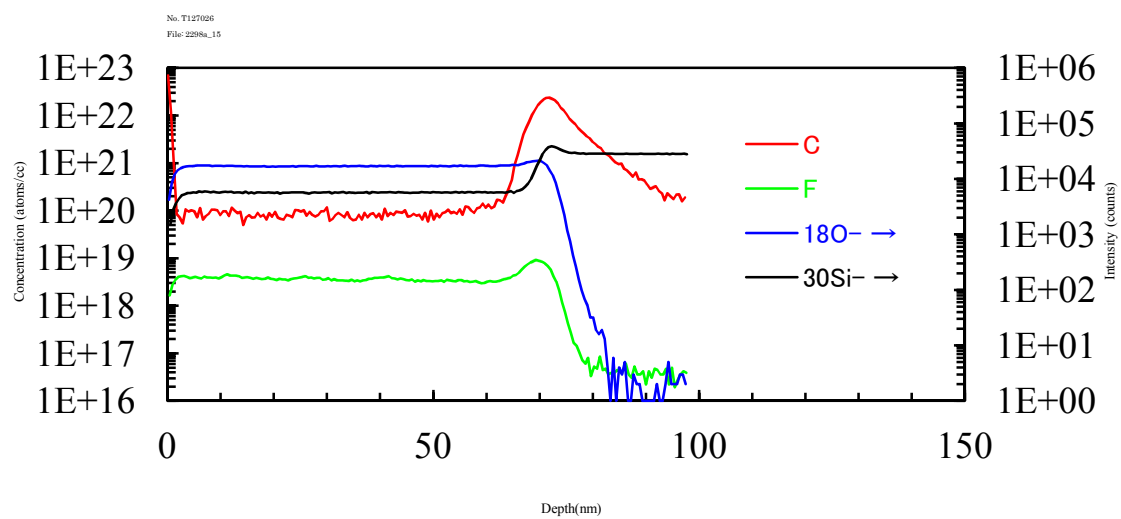


図 a-2-4-e SIMS のチャート (SiO₂)

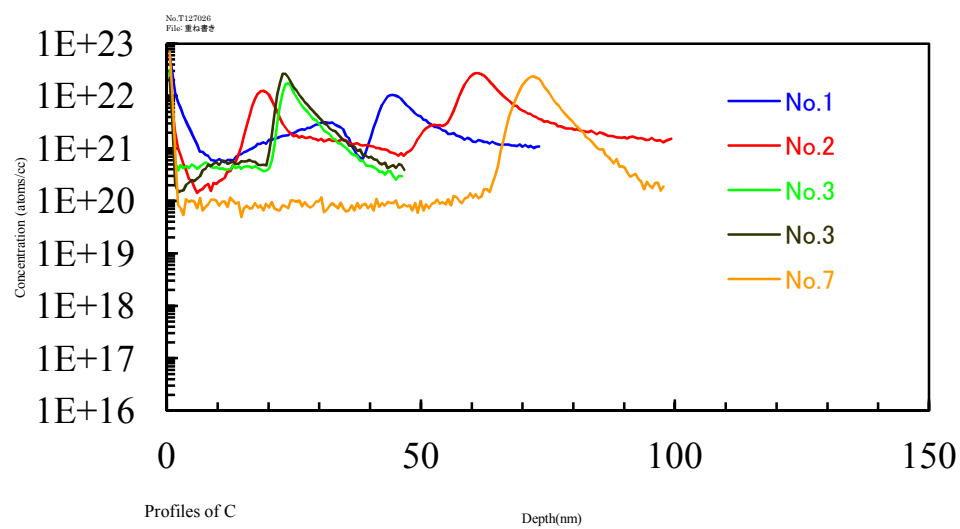


図 a-2-4-f SIMS のチャート (各チャート重ね書き、炭素量比較)

*FT-IR

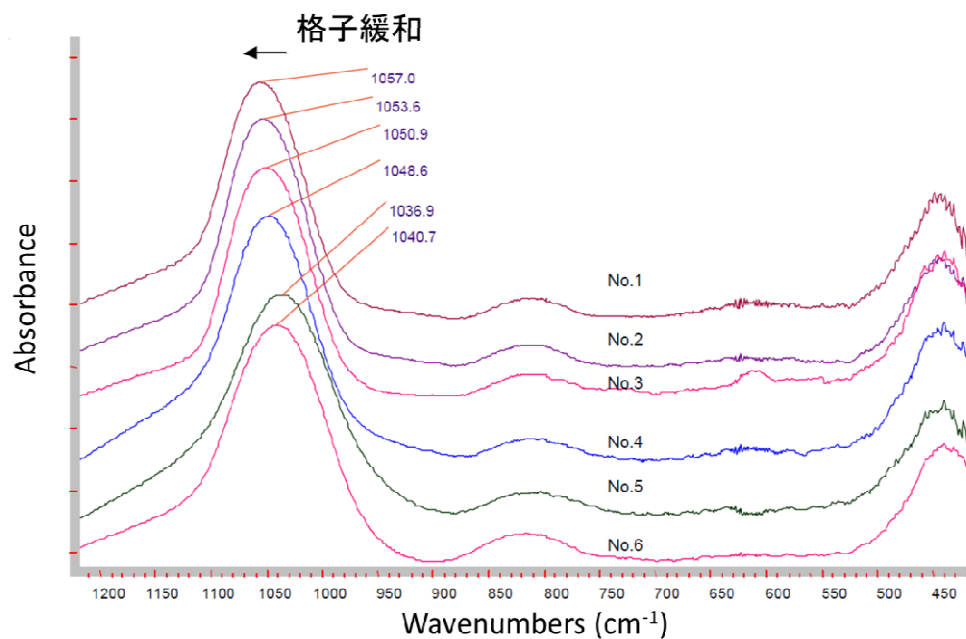


図 a-2-5-a FT-IR のチャート

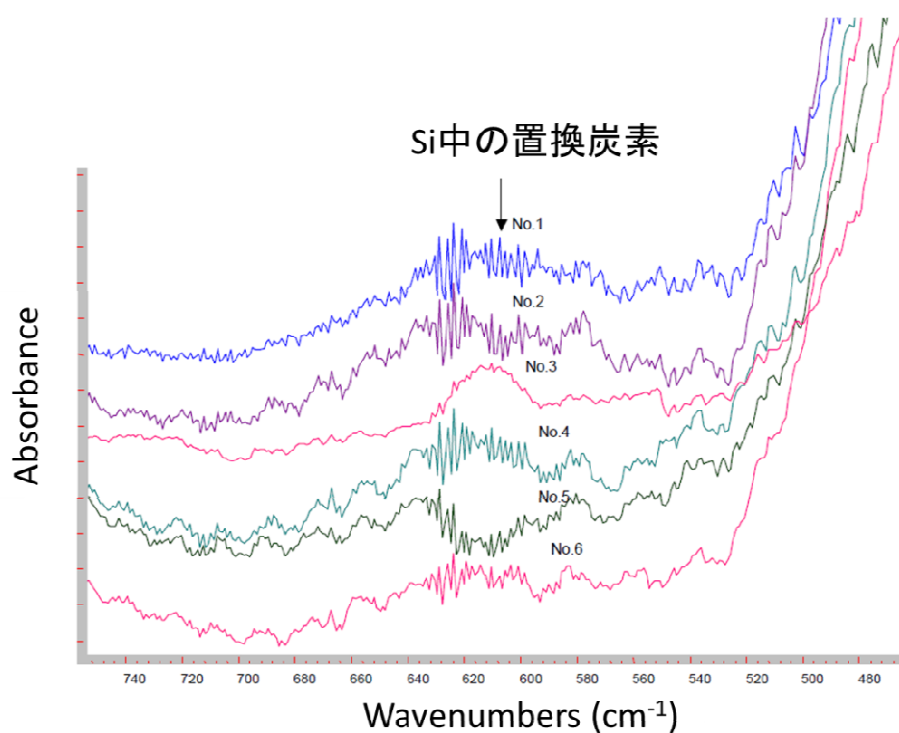


図 a-2-5-b FT-IR のチャート (605 [cm⁻¹]付近拡大)

表 a-2-1 各ディスクの反射率測定結果

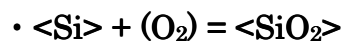
サンプル名	Ra[%]	Rc[%]
030213E-1	20.5	6.7
030213E-2	---	---
030213E-3	21.1	5.8
030217A-1	16.5	4.2
030217A-2	16.5	5.4
030217A-3	10.9	8.31
030217B-1	21	6.4
030217B-2	19.9	7.1
030217B-3	17.8	9.2
030218A-1	19.2	5.7
030218A-2	17.8	6.6
030218B-1	19.2	7
030218B-2	23.2	7.5
030217B-3	19.9	19.8
030217B-4	21.8	8.1
030217B-5	10.9	13.8

・Gibbs の生成自由エネルギーの式

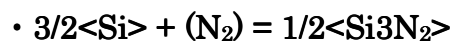
本項では、他の研究で活用するためのヒントとして 2.4.の b.の項において示した Gibbs の生成自由エネルギーの式を以下に具体的に列挙する。²⁻⁴⁾

Gibbsの生成自由エネルギーの具体的な式

Si系：



$$\Delta G(T) = -881150.4 + (-12.552T \log T) + (218.48848T) = 8.314 \times T \ln P_{\text{O}_2}$$

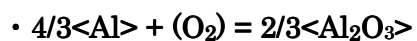


$$\Delta G(T) = -376560 + (168.1968T) = 8.314 \times T \ln P_{\text{N}_2}$$

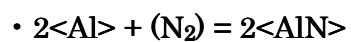


$$\Delta G(T) = -53429.68 + (6.94544T) = 8.314 \times T \ln P_{\text{C}}$$

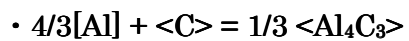
Al 系



$$\begin{aligned}\Delta G(T) &= -1117992.6933333 + (-11.101546666667T \log T) + (244.45717333333T) \\ &= 8.314 \times T \ln P_{\text{O}_2}\end{aligned}$$



$$\Delta G(T) = -644336 + (186.188T) = 8.314 \times T \ln P_{\text{N}_2}$$



$$\Delta G(T) = -61365.333333333 + (0T) = 8.314 \times T \ln P_{\text{C}}$$

◇：固体、○：気体、□：液体

第 3 章の付録

A. 3.1. 面積拡散時間 A の導出方法

解析のベースとなる面積拡散時間 A の導出方法について述べる。図 a-3-1～a-3-4 に面積拡散時間 A の具体的な導出方法を示す。測定では、図 a-3-1 に例として示したような生データが得られる。これをカーブにオフセットが有る場合には、ゼロからの温度応答に差し引き、また断熱薄膜の応答に変換する（図 a-3-2）。データを規格化して、ゼロ点を求める（図 a-3-3）。ここで、ゼロ点は単層薄膜に対する温度応答曲線を用いてカーブ・フィッティングにより求める。ここで、単層薄膜に対する温度応答曲線は以下の式で表される。

$$T(t) = \frac{1}{b\sqrt{t\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(- (2n+1)^2 \frac{\tau}{t}\right) \cdots (a-3-1)$$

ここでは、上式の 6 次の項まで考慮した。これを最大値で規格化する（図 a-3-4）。この結果から図 a-3-5 にベージュ色で示した部分の面積、すなわち面積拡散時間 A を求める。

測定上のポイントは、この面積拡散時間 A の測定にある。面積拡散時間 A を正確に求めるためには上記のゼロ点を正確に求めることが重要となる。上記のフィッティングでは、実験結果と理論曲線が最も差がなくなるように、すなわちフィッティングの残差が一番小さくなるようにゼロ点を選んだ。

解析手順（面積拡散時間 A の求め方）

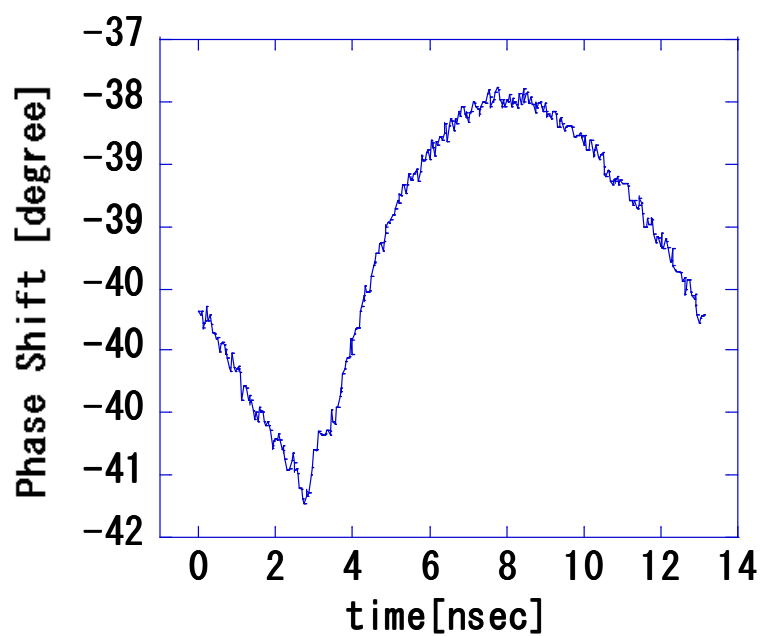


図 a-3-1 生データの例

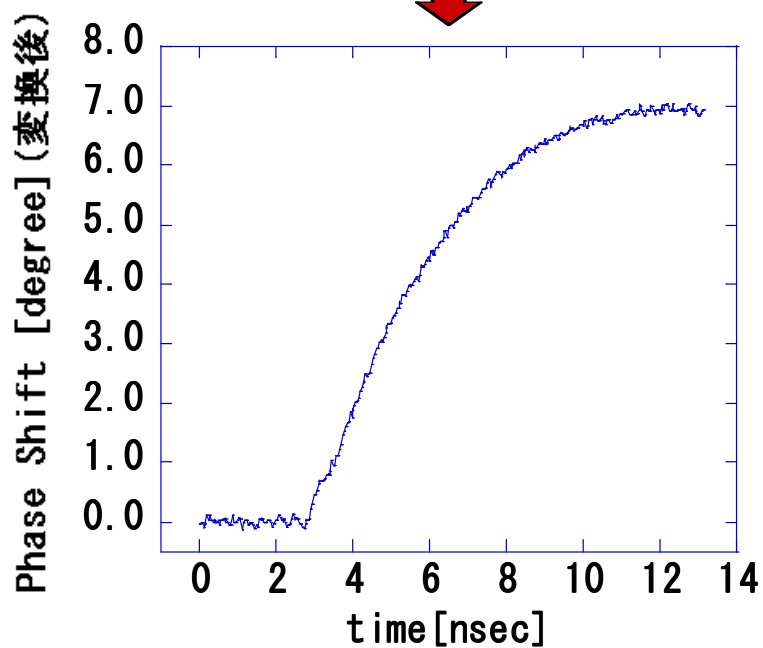


図 a-3-2 オフセットを差し引き、断熱薄膜の応答に変換

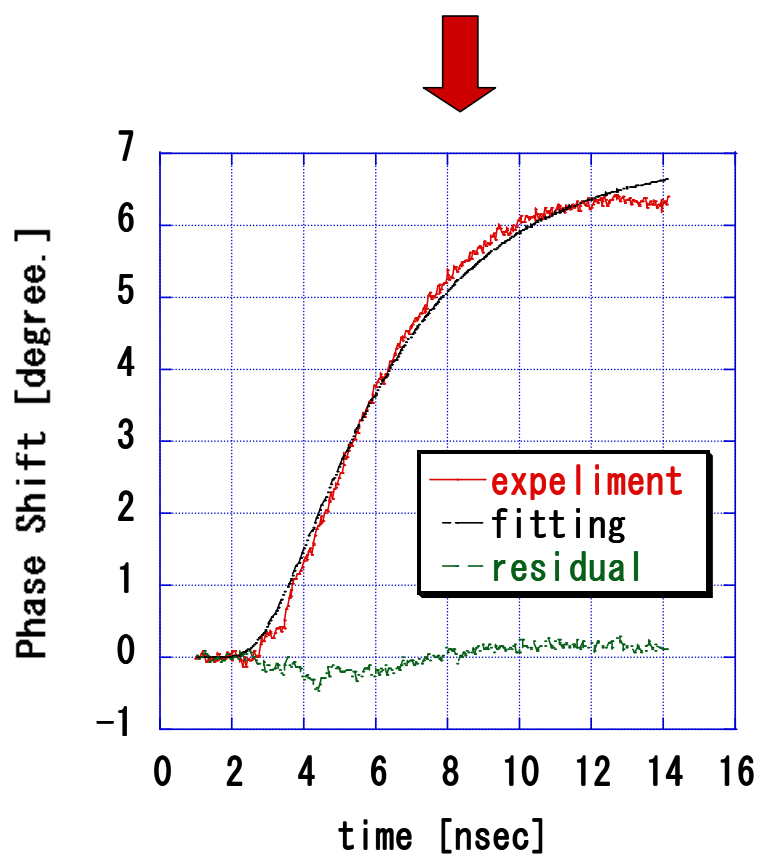


図 a-3-3 ゼロ点算出

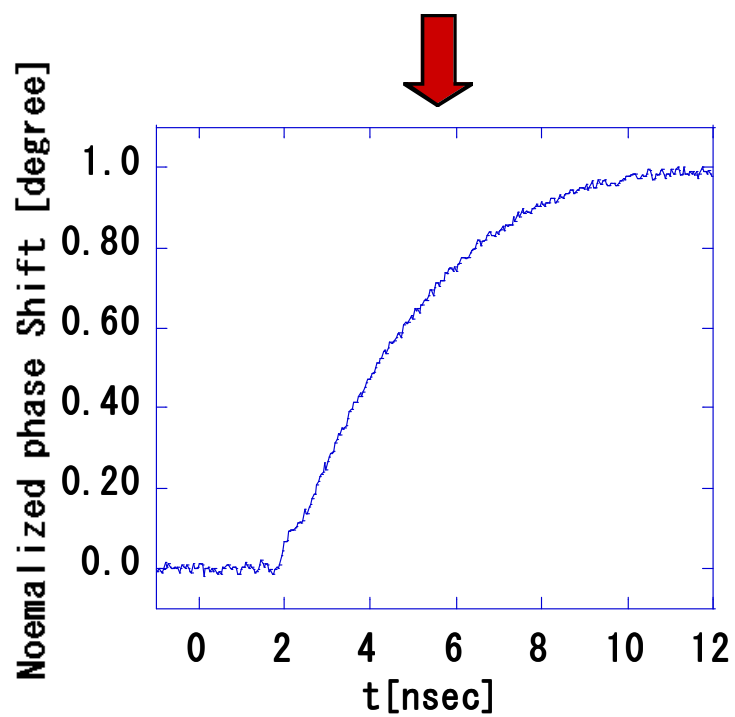


図 a-3-4 規格化

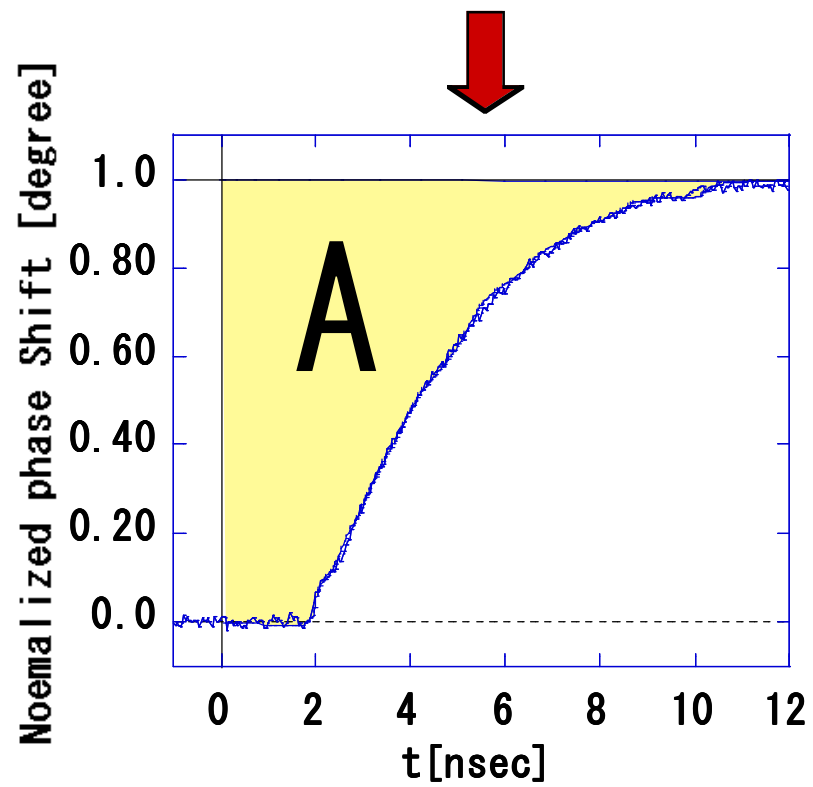


図 a-3-5 面積拡散時間 A を求める

A. 3.2. 3 層試料解析時に界面熱抵抗の寄与を無視した場合

3 層試料解析時に界面熱抵抗の寄与を無視した場合の熱拡散率と熱伝導率を示す。

表 a-3-1 3 層試料解析時に界面熱抵抗の寄与を無視した場合の熱物性値

サンプル	膜厚[nm]	熱拡散率[m ² /sec] (界面熱抵抗は無いと仮定した場合)	λ [W/m・K]
AlN	10	2.45×10^{-7}	0.82
	30	5.33×10^{-7}	1.78
	60	8.67×10^{-7}	2.90
	100	1.18×10^{-6}	3.94
GSTB	10	1.65×10^{-7}	0.21
	30	4.64×10^{-7}	0.60
	60	8.88×10^{-7}	1.14
SiO ₂	10	3.52×10^{-7}	0.54
	30	7.15×10^{-7}	1.09
	60	9.81×10^{-7}	1.49
	100	1.46×10^{-6}	2.23
ZnS+SiO ₂	10	1.58×10^{-7}	0.32
	30	3.76×10^{-7}	0.77
	60	5.42×10^{-7}	1.11
APC	60	5.57×10^{-6}	13.61
	100	6.05×10^{-6}	14.78
	160	9.22×10^{-6}	22.52

表 a-3-1 と本文に記載した表 3-6 を比較すると分かるように界面熱抵抗を考慮しないと熱拡散率を低く見積もられる。この比較からも正確な熱物性値を算出するためには、界面熱抵抗の考慮が必要なことが理解できる。

A.3.3. 3 層試料の断面観察

3 層試料の検討時には、時間の都合で確認できなかったサンプルの断面観察を実施した。サンプルは、ガラス基板上に成膜された膜厚 30 nm の GSTB を Mo でサンドイッチした 3 層構造の試料とした。サンプルは、イオンミリング法により作製した。観察条件を表 a-3-2 に示す。

表 a-3-2 3 層試料断面 TEM の観察条件

項目	内容
装置	透過型電子顕微鏡（日立製 H-900UHR III）
測定条件	加速電圧 300kV
試料の作製	機械研磨+イオンエッチング GATAN 社製 PIPS691 型
試料	ガラス基板上に成膜された 3 層構造の試料

図 a-3-6 に断面 TEM の写真を示す。膜内のいずれの領域からも白黒の回折コントラストが観察されることから、Mo、GSTB 共に結晶性であることが分かる。Mo は直径 20～30 nm 程度の柱状結晶からなり、GSTB は数 10 から 200 nm 程度の結晶部とアモルファス部の混載と推察される。また、双方の膜ともに、膜中に観察される格子縞は、その向きや間隔が様々であることから、顕著な配向は存在しないものと判断される。従って、GSTB に関して測定された膜の熱物性値は、ほぼ結晶のものと考えられる。GSTB の値は、アモルファスの値としては当初予想より大きいと感じた。一方、GSTB が結晶性であるならば、打倒な範囲と考えられる。よって、今回の観察結果とも整合し、矛盾はない。

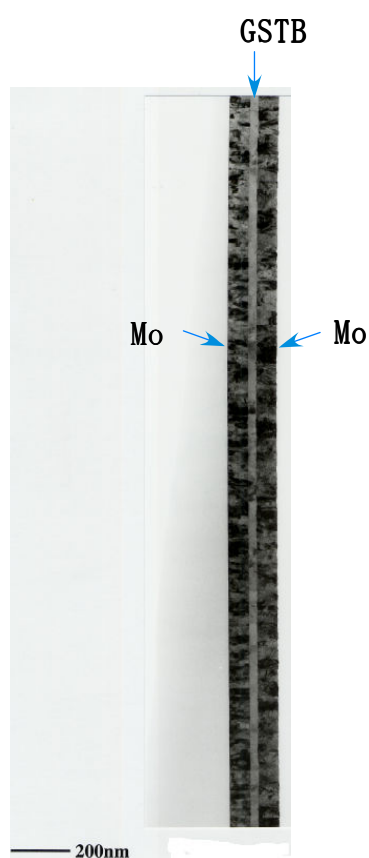


図 a-3-6 (a) 3 層試料 (Mo(70 nm)/GSTB(30 nm)/Mo(70 nm)) の TEM 断面観察

(全体図:×100,000: 明視野像)



図 a-3-6 (b) 3層試料 (Mo(70 nm)/GSTB(30 nm)/Mo(70 nm)) の TEM 断面観察

(拡大図:×500,000:明視野像): 両側が Mo、中心部分が GSTB



図 a-3-6 (c) 3 層試料 (Mo(70 nm)/GSTB(30 nm)/Mo(70 nm)) の TEM 断面観察
(拡大図:×2000,000: 多波干渉像): 両側が Mo、中心部分が GSTB

第 5 章の付録

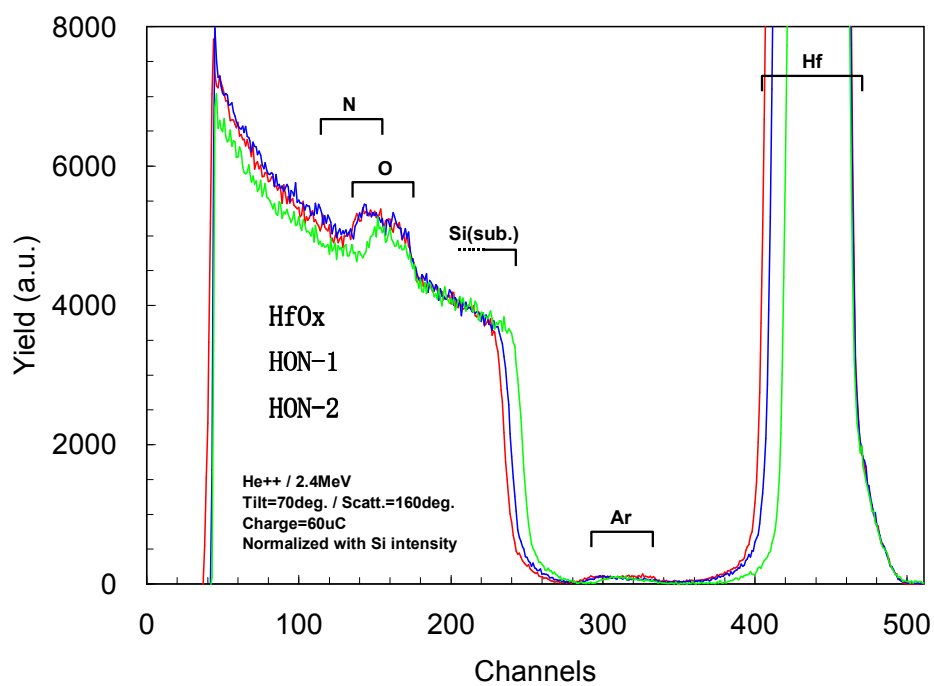
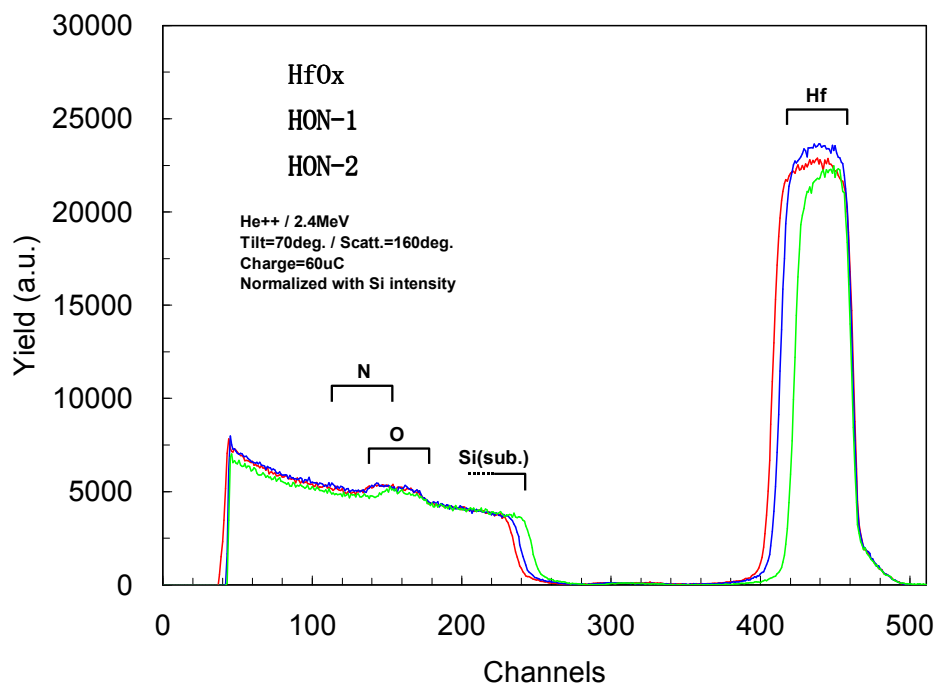


図 a-5-1 各試料の RBS スペクトル

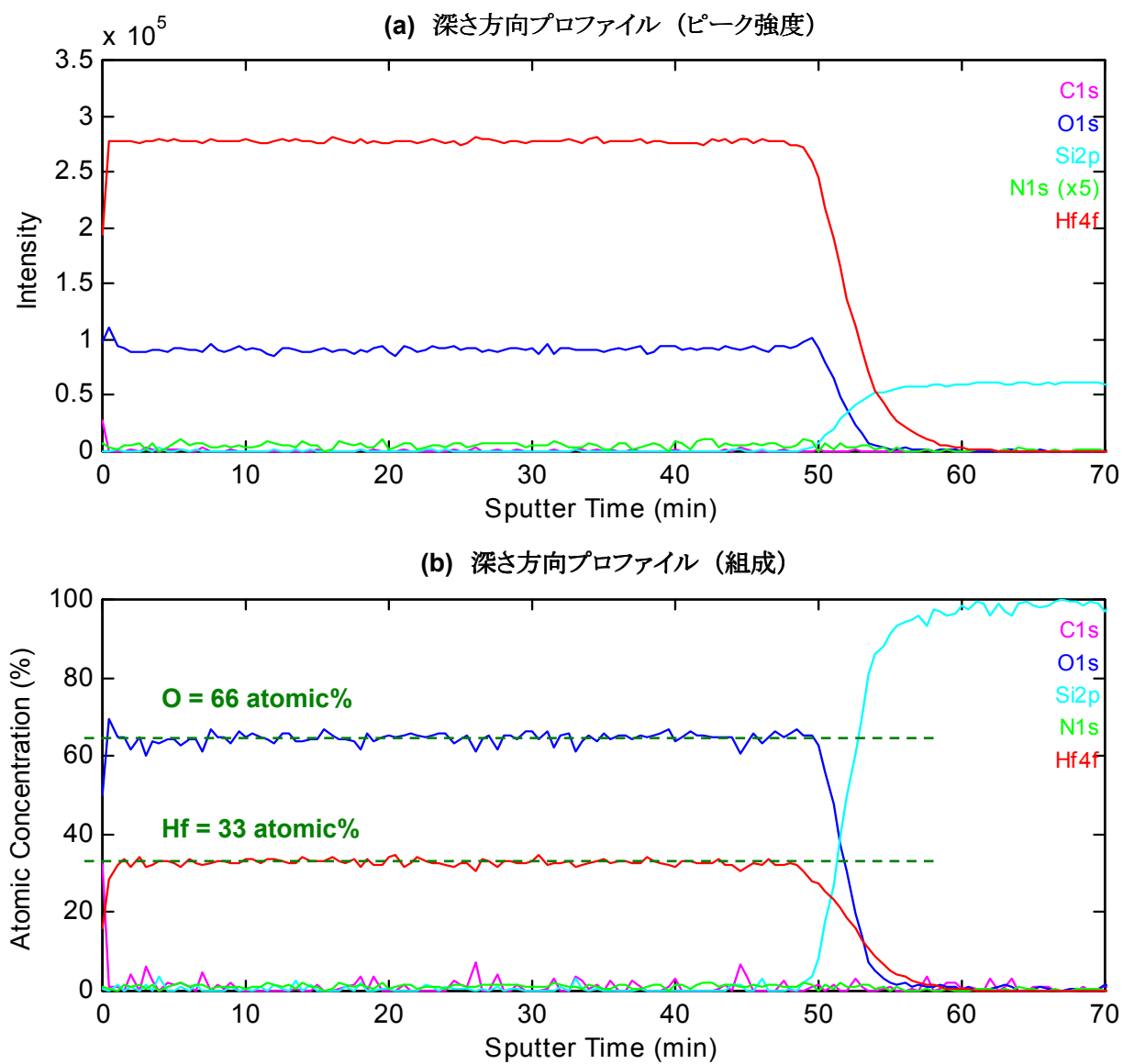
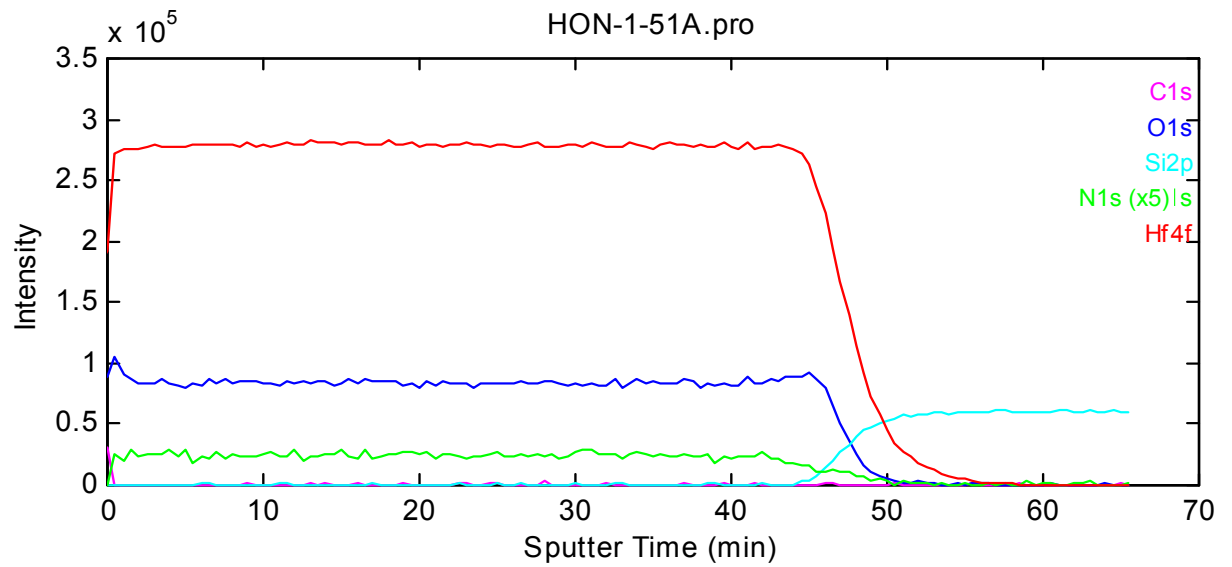


図 a-5-2 HfO_x の XPS 深さ方向プロファイル

RBS の結果から HfO_x は HfO₂ と考えられるため、これを元に XPS における Hf4f ピークの感度係数を補正した (2.91→3.90)。

(a) 深さ方向プロファイル (ピーク強度)



(b) 深さ方向プロファイル (組成)

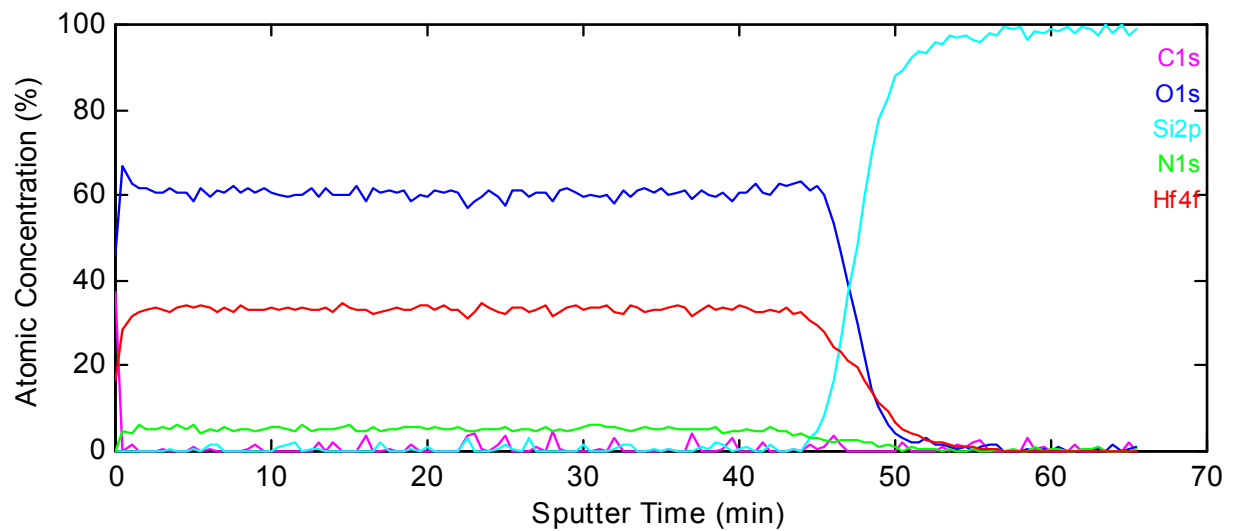


図 a-5-3 HON-1 の XPS 深さ方向プロファイル

N が検出されたほか、HfO_x よりも膜厚が小さくなっている。

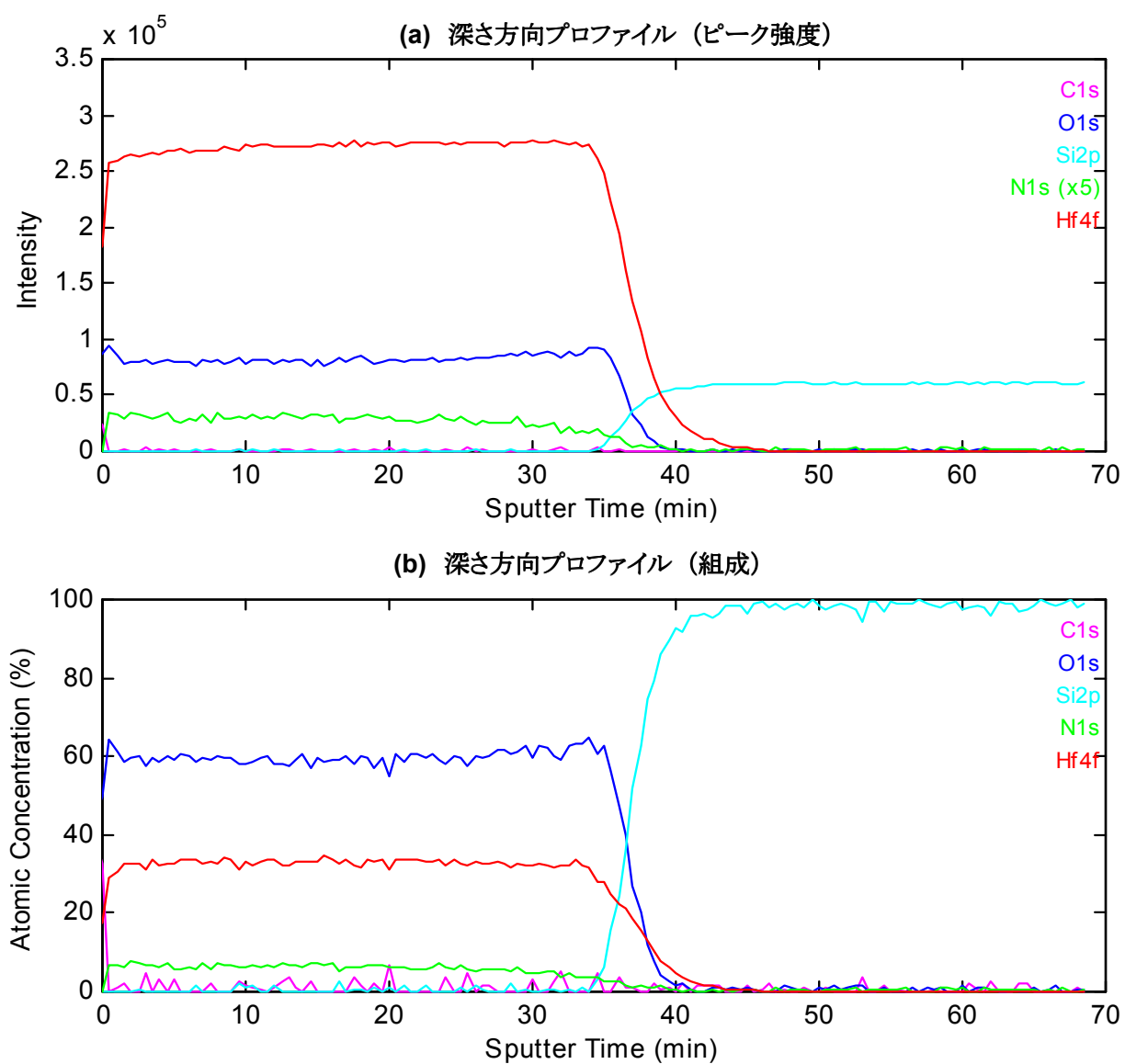


図 a-5-4 HON-2 の XPS 深さ方向プロファイル

HON-1 よりも N が多く、膜厚はさらに小さくなっている。

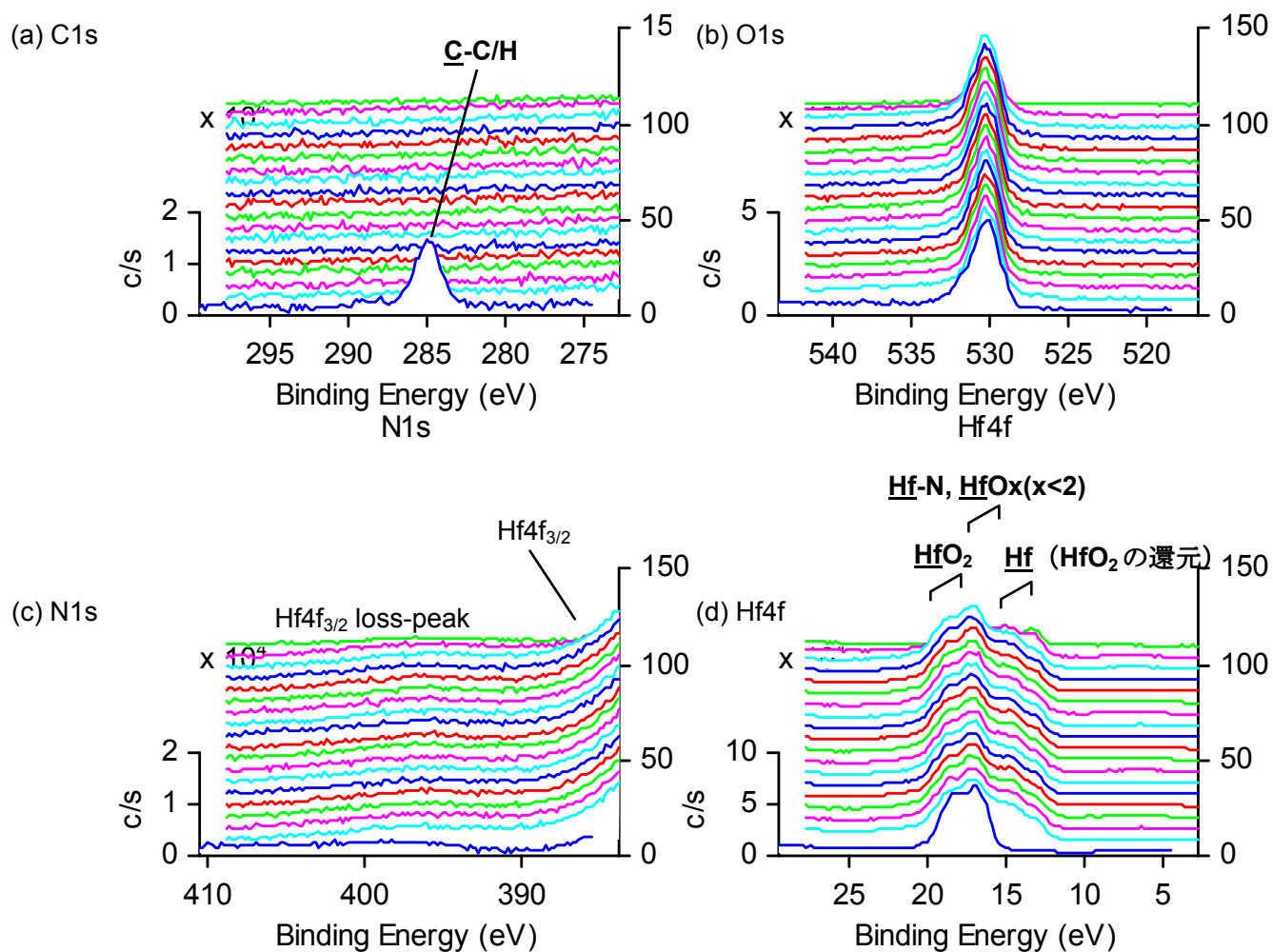


図 a-5-5 HfO_x の深さ方向のスペクトル変化

エネルギー軸は C1s (C-C/C-H) = 284.8 eV として補正してある (以下同様)。なお、RBS の結果から Hf の結合状態はすべて HfO₂ と考えられるが、スパッタエッチングによる還元の影響で、金属 Hf を含む低価数成分に由来するピークが認められる。

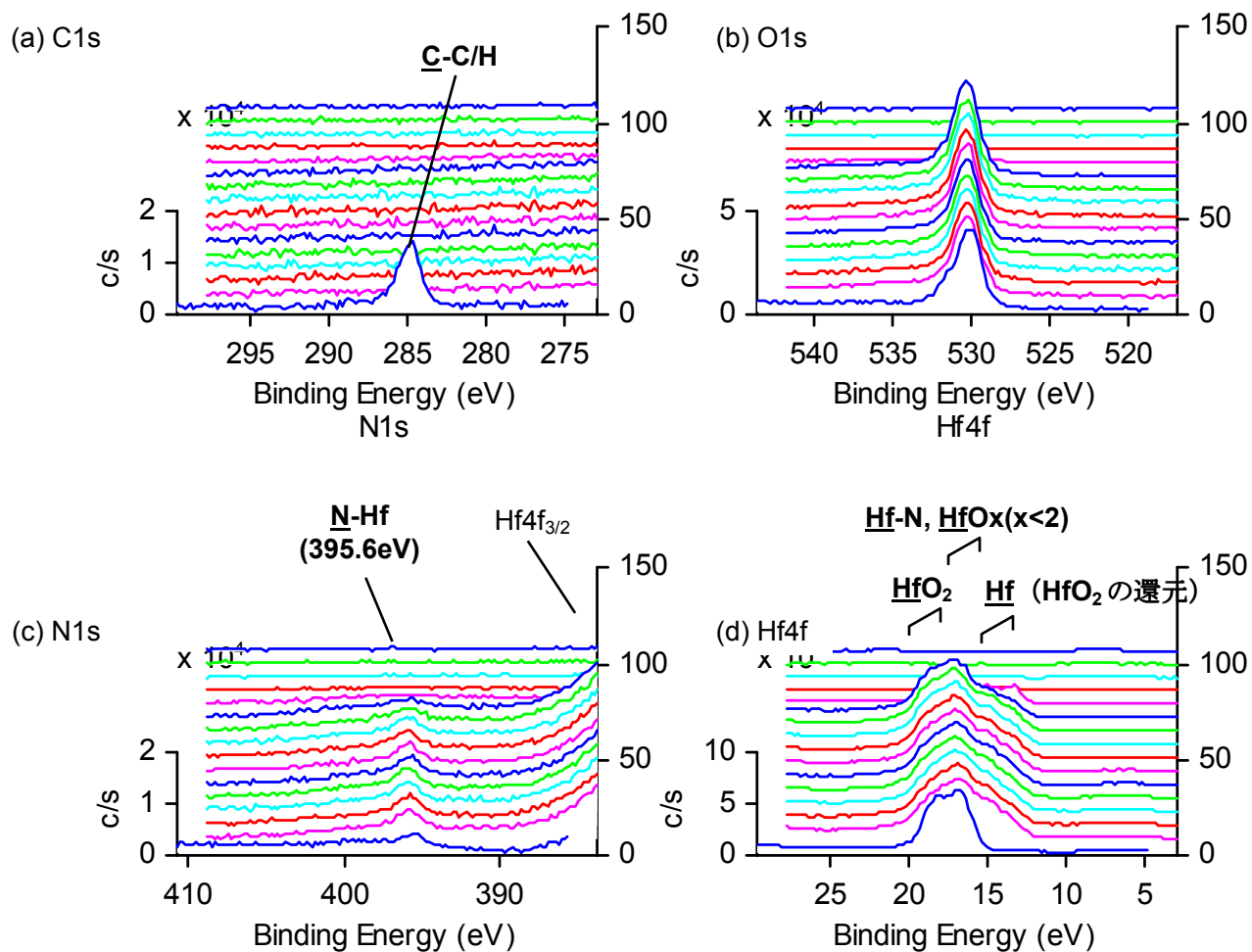


図 a-5-6 HON-1 の深さ方向のスペクトル変化

HfO_x と同様に、スパッタエッチングによる HfO₂ の還元が認められる。

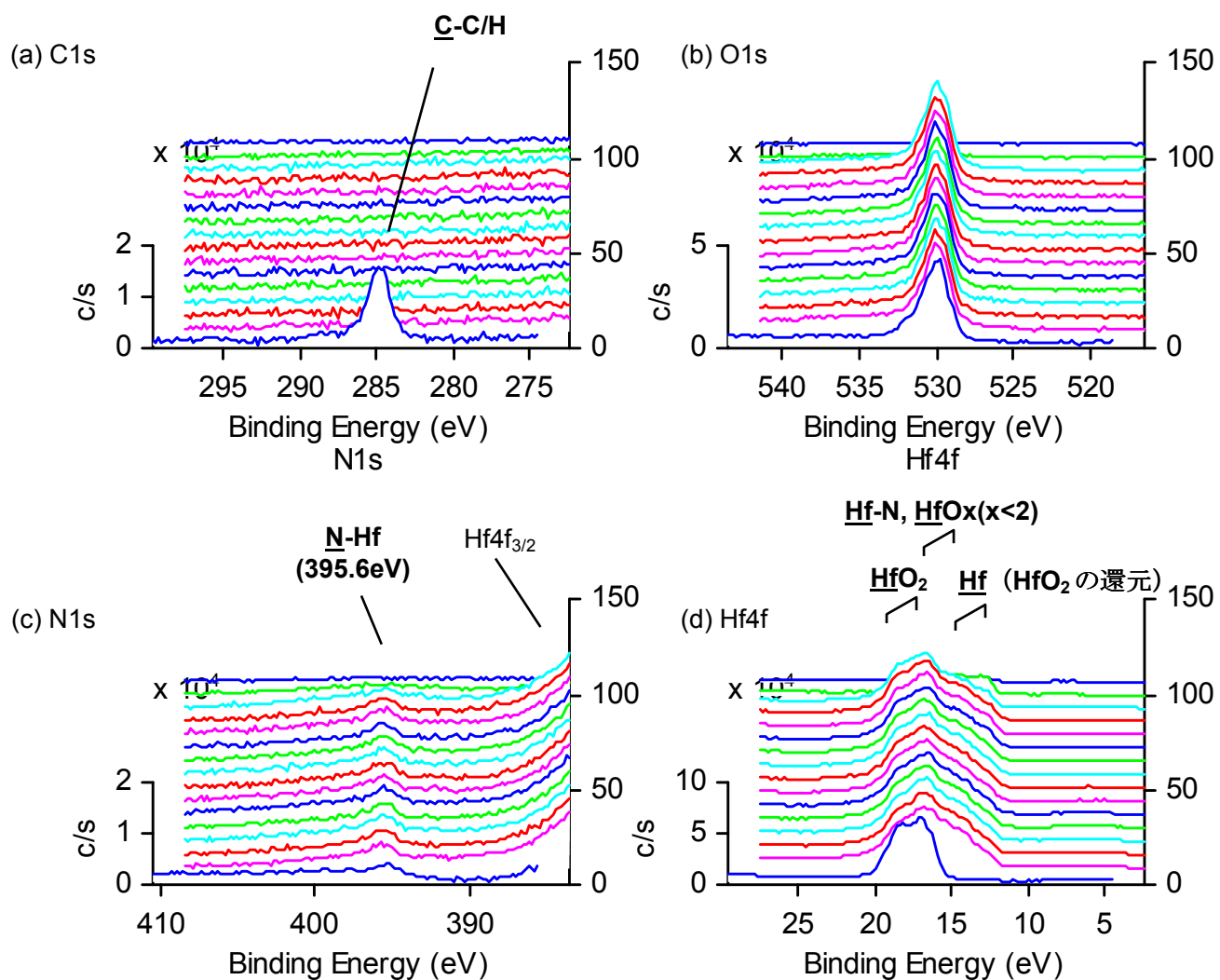


図 a-5-7 HON-2 の深さ方向のスペクトル変化

HfO_x と同様に、スパッタエッチングによる HfO₂ の還元が認められる。

第 7 章の付録

A.7.1. 基板材料の選択

SP-8 において我々の目的の HAXPES 分析を行う場合、1 時間弱から場合によっては 2 時間程度試料の同一部分に高いエネルギーの励起 X 線を照射し続ける必要がある。そのため、この分析を行うサンプルの基板材料として、PC を用いた場合、膜の膨れ、損傷、またはチャージアップなど種々の問題点の発生が実験前には懸念されていた。そのため、PC 基板以外に確実に実験が行える Si 基板のサンプルも用意した。我々は、確認のため一つの同一膜構成のサンプルについて分析を行い、比較を行った。基板材料の比較に用いたサンプルは、励起 X 線の入射側から

ZS(10)/ZrO₂(2)/G40BT-a(10)/ZrO₂(2)/ZS(14)/ANC(100)/Si 基板 or PC 基板である。

※ZS : ZnS-SiO₂(20mol.%)、ANC : AgNd_{0.8}Cu_{0.9}、G40BT-a : Ge₄₀Bi₈Te₅₂ (アモルファス状態)

0内の数字は、膜厚を示す。単位は、nm である。

検出角 TOA は、80 度である。図 a-7-1-1、-2 に定性分析および Zn2p_{3/2}、S1s、Si1s、O1s、Ge2p_{3/2}、Bi2p_{3/2}、Te2p_{3/2}、Zr2p_{3/2}、C1s の各元素のピークの比較結果を示す。このようにいずれの基板を用いても、検出された各元素のプロファイルに差があるとは認められなかった。従って、PC、Si いずれの基板を用いても良いと判断した。

なお、分析後のサンプルを目視にて確認すると、膜表面からは僅かにビーム根がうつすらとスジのようになっていたが、膜の膨れ等の異常は認められなかった。試料が結晶化温度以上になることはなかったようで結晶化によると考えられるサンプルの色、もしくは反射率の変化は認められなかった。結晶化した場合には、明確に色、または反射率が変わることは、レーザー、またはヒーターによるアニールを行って結晶のサンプルを作製しているので確認できている。ただし、試料の裏面、すなわち PC 基板側から確認するとビーム根に対応する基板の変色（茶褐色に変化）が認められた。そこで、膜サンプルを積層していない PC 基板のみのサンプルをセット、分析時と同様に長時間励起 X 線を照射し、取り出して確認したところ、分析後のサンプルと同様にビームを照射した部分に変色（茶褐色に変化）が認められた。従って、長時間の励起 X 線照射により PC 基板は、変質することが分かった。これらの結果から今回の分析時間程度であれば、PC 基板は変色するものの膜への影響は無視できると考えられるが、より長時間必要な場合には、再度確認する必要があるものと考えられる。

A.7.2. 上部保護膜層の膜厚の検討

本文でも述べたように実験開始前は、上部保護膜 (1ZS) の膜厚が 10 nm と非常に薄い状態ではサンプルが劣化するのではという懸念があった。可能であるならば、上部保護膜の膜厚を厚くする方がサンプルの安定性は高いはずである。ただし、上部保護膜の膜厚が厚くなればより深い部分からの信号強度は低下することになり、データの蓄積時間を長くするなどの対応が必要となる。そこで、上部保護膜を若干厚くした場合で、同一の分析時間でどの程度信号強度が低下するのかを確認した。上部保護膜の膜厚の比較に用いたサンプルは、励起 X 線の入射側から

ZS(10 or 30)/ZrO₂(2)/G40BT-a(10)/ZrO₂(2)/ZS(14)/ANC(100)/PC 基板であり、比較サンプルの上部保護膜の膜厚は、30 nm である。検出角 TOA は、80 度のみ実施した。図 a-7-2 に定性分析の比較結果を示す。この図から分かるように上部保護膜の膜厚は、10 nm のサンプルでは、ZrO₂ 界面層の Zr のピークが確認できるものの、上部保護膜の膜厚が 30 nm のサンプルではこれが見えない。蓄積時間を長くすれば検出できると考えられるが、限られた分析時間の中でこれ以上分析時間を長くすることは、難しいと判断した。そのため、上部保護膜の膜厚は 10 nm に統一した。すなわち、上部保護膜の膜厚は検出強度の点から 10 nm が望ましいと判断した。

A.7.3. 記録膜厚の選択

次に記録膜の膜厚について述べる。記録膜の信号強度をより高めるためには、記録膜厚は厚い方がよい。一方、記録膜と結晶化促進機能を有する界面層、または保護膜層との間に反応層等がある場合、これらの層からの信号をより高めるためには記録膜厚は薄い方がよい。また、もう一方で記録膜厚は現実のディスクと同程度であるものを分析することが我々の目的に合致する。我々のこれまでの研究において、単層 20 GB の媒体や片面二層媒体の L1 の記録膜は、10 nm 程度であり、片面二層媒体の L0 の記録膜は、7~8 nm 程度が好適であった。そこで、記録膜厚は、10 nm と 5 nm の比較を行い、記録膜の状態として本質的に違いが無い確認するとともに、記録膜と結晶化促進機能を有する界面層、または保護膜層との間に反応層等があるかどうかを確認した。後者については本文で述べた通りである。

具体的に述べると記録膜厚の比較に用いたサンプルは、励起 X 線の入射側から ZS(10)/ZrO₂(2)/G40BT-a(10 or 5) or G40BT-c(5)/ZrO₂(2)/ZS(14)/ANC(100)/PC 基板の 3 種類である。検出角 TOA は、80 度のみ実施した。図 a-7-3-1、-2 に各構成元素のピークを比較した結果を示す。これらの図から分かるようにいずれの記録膜厚でも測定は可能であった。記録膜厚の差は、記録膜を構成する元素からピーク強度には影響を与え、膜厚が薄くなるほど強度が低下する(記録膜厚 10 nm から 5 nm にした場合、検出強度は約 1/2 になる)。Bi に関しては元々の量が少ないため、SN 比が悪くなった。それ以外の元素では我々の目的には十分な程度のピーク強度が得られた。また、記録膜厚が、10 nm と 5 nm の場合を比較

すると、記録膜の状態として本質的に違いは確認できなかった。そのため、界面層の効果などの検討の目的には、記録膜厚 5 nm で比較検討を行った。

実はここで得られた結果は、大変意外な結果であると考えている。すなわち、片面二層媒体の光入射側の層 L0 を開発する過程で、透過率を上げるために記録膜を薄くした。消去率は、記録膜の膜厚が薄くなるに従い低下すると傾向があったため、記録膜の膜厚が薄くなると結晶化し難くなるのではと考えていた。光の吸収や熱の放熱特性に違いはあると考えられるが、材料的には何も変わらないということを示唆している。我々は、従来からこれらは違うものと解釈し、その仮定を用いたモデルで検討してきた。これらが違わないということをも有言に物語る結果を得たことは、今後の検討のためには誤ったモデルに基づいた検討を避けることができ、より真実に近づけたと考えられ非常に有益と思われる。

A.7.4. 基準サンプル Au4f_{7/2} の測定結果

HAXPES、または通常の XPS では、エネルギーピークの基準として蒸着金薄膜の Au4f_{7/2} が用いられる。通常は、Au4f_{7/2} のピーク・エネルギー値をバルクと同じ 84.0 eV として用いる。⁷⁾ 図 a-7-4 に標準試料である Au 蒸着膜の Au4f のピークと価電子帯の状態密度 (valence) の測定結果を示す。これらの結果から Au4f_{7/2} のピーク・エネルギー値をバルクと同じ 84.0 eV と校正し ($h\nu = 7936.68$ eV)、valence の測定結果から $\Delta E \sim 0.3$ eV と試算される。

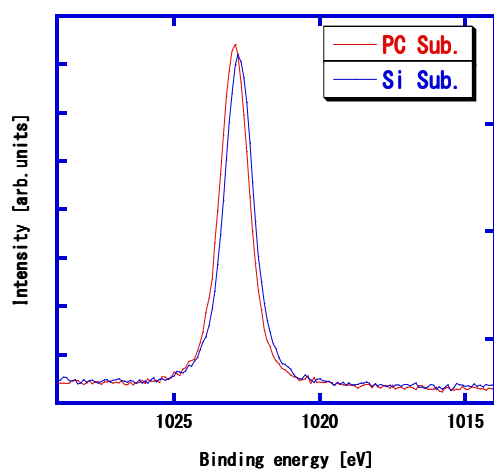
A.7.5. 付録の結果を総合して

最後に付録で述べてきた試料構造の妥当性などに関して検討を加えてきた結果について整理する。

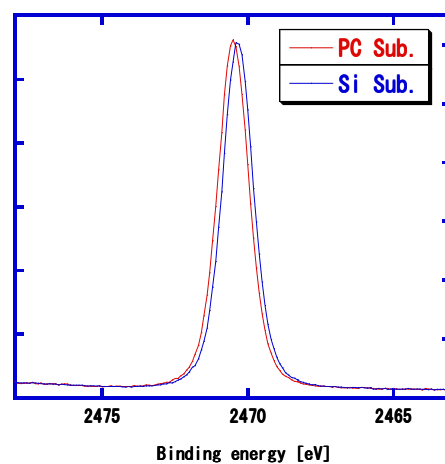
試料構造について

- ・ 上部保護膜 ZS は、検出強度の点から 10 nm が望ましい。
今回の試料では、吸湿や酸化による変色は認められなかった。
- ・ 記録膜は、5 nm でも 10 nm でも測定可能。5 から 10 nm へ記録膜を厚くすると検出強度は約 2 倍になる。界面酸化等の比率が変わる。
- ・ 基板は PC で問題なく、冷却も不要。ただし、X 線照射により基板は変色するが、結合状態は変化しない。

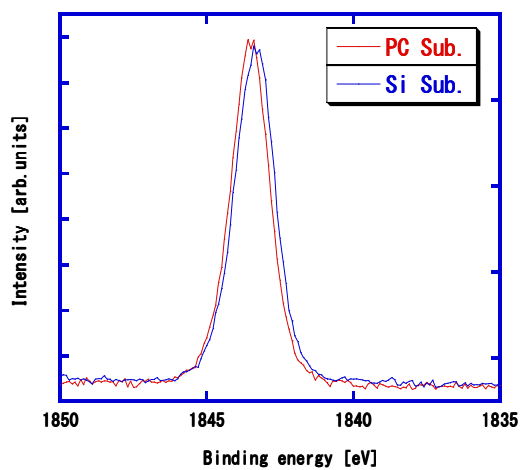
従って、検討に用いた試料構造は妥当であると判断し、これらの結果を踏まえて、本文で述べように検討が加えられた。



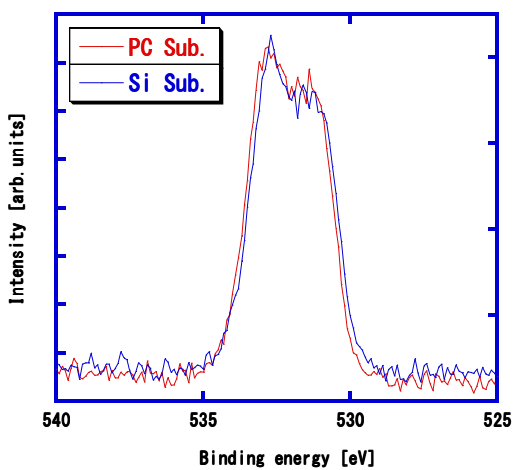
(a) Zn2p_{3/2}



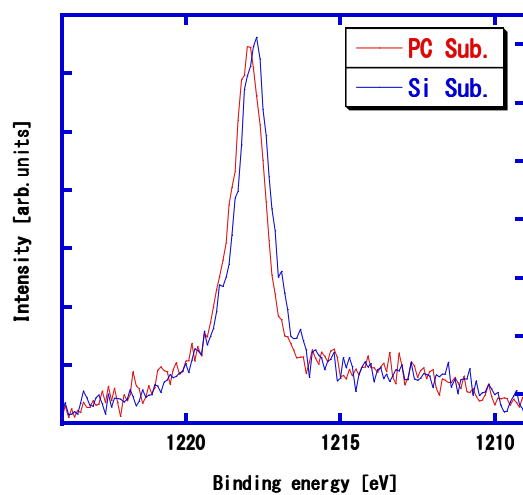
(b) S1s



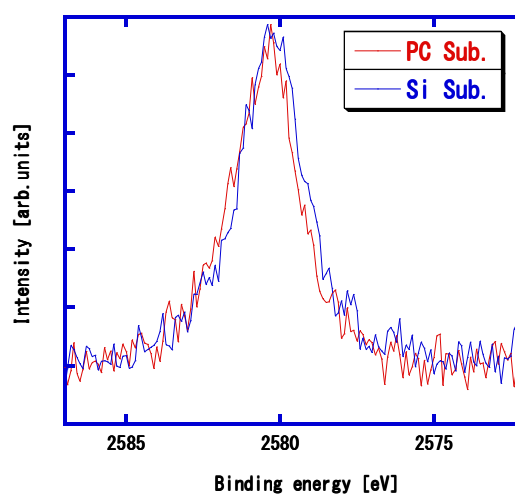
(c) Si1s



(d) O1s

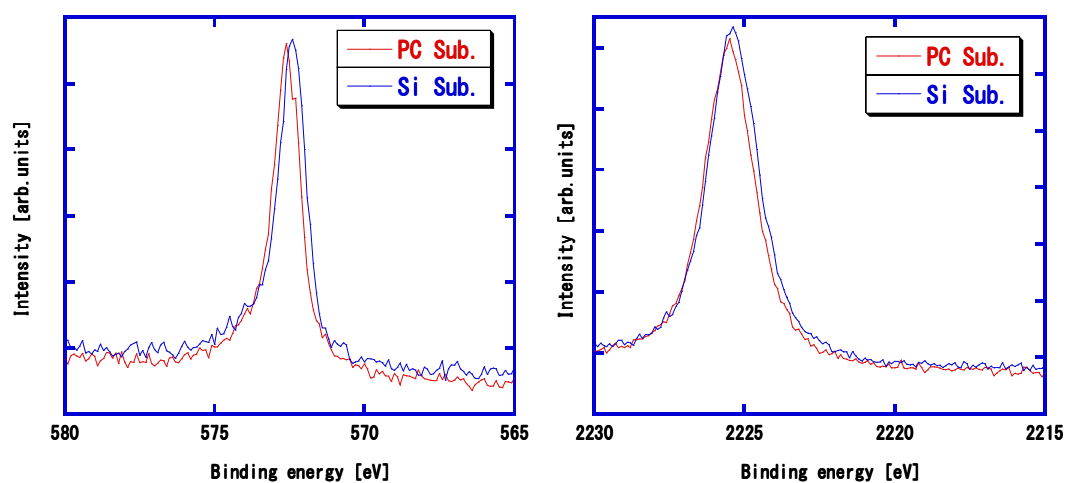


(e) Ge2p_{3/2}



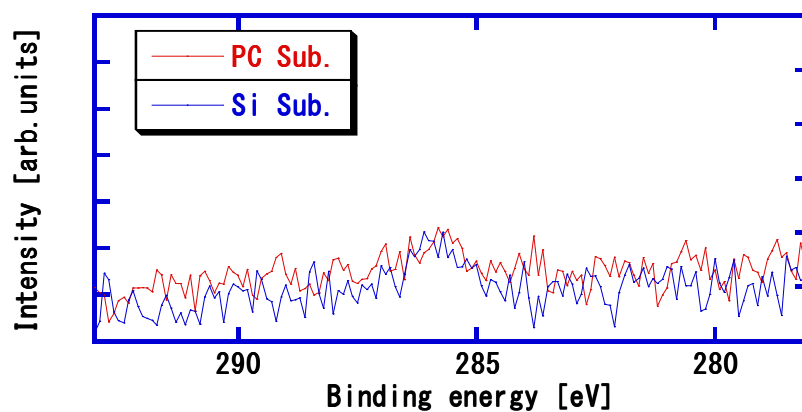
(f) Bi2p_{3/2}

図 a-7-1-1 基板比較と各ピーク



(g) Te_{2p_{3/2}}

(h) Zr_{2p_{3/2}}



(i) C_{1s}

図 a-7-1-2 基板比較(各元素のピーク)

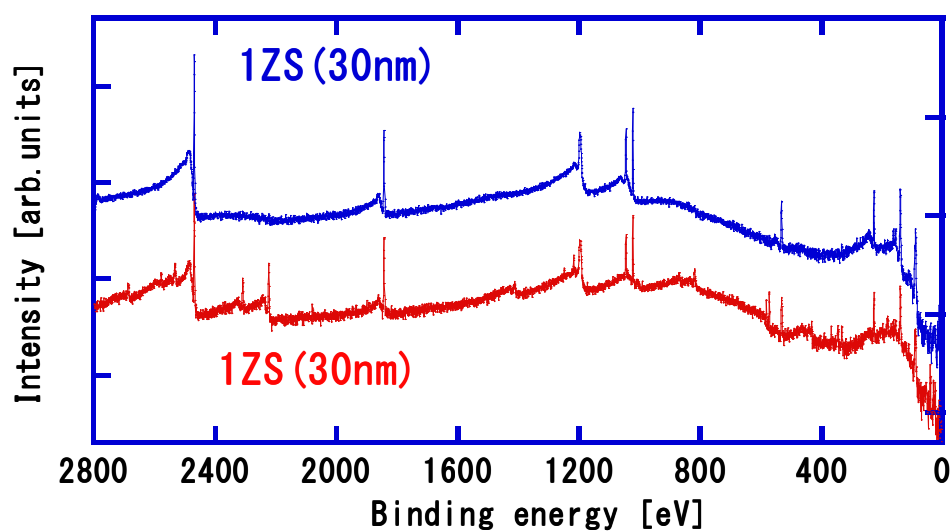
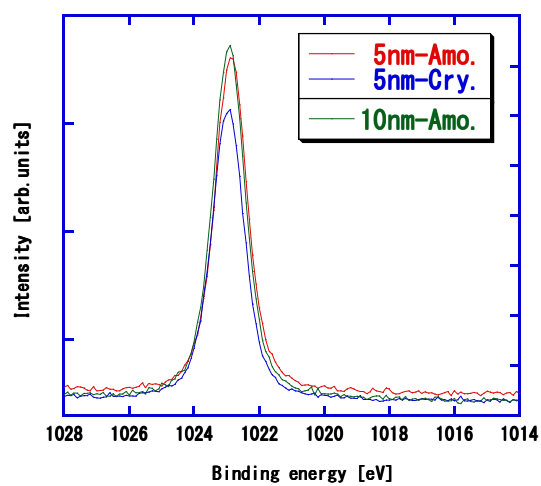
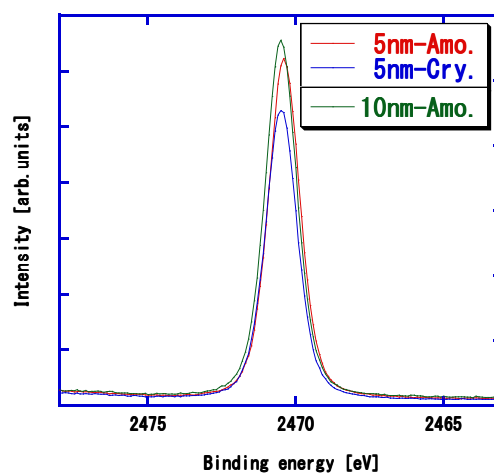


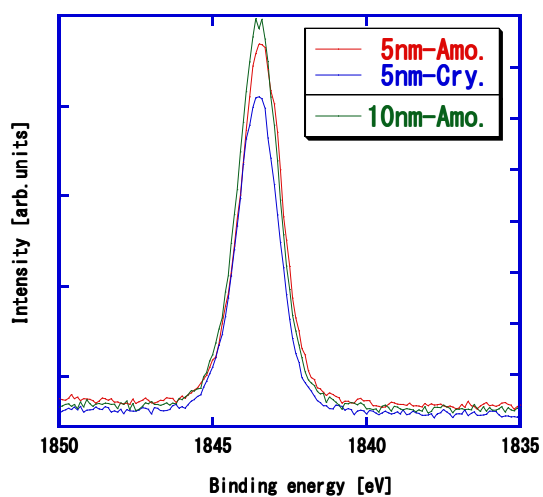
図 a-7-2 上部保護膜(1ZS)の膜厚比較



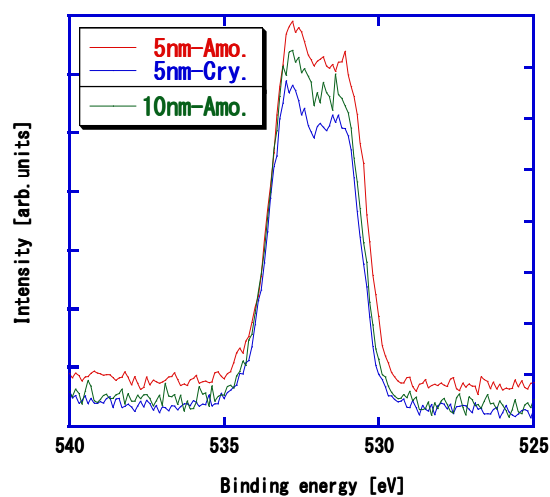
(a) Zn2p_{3/2}



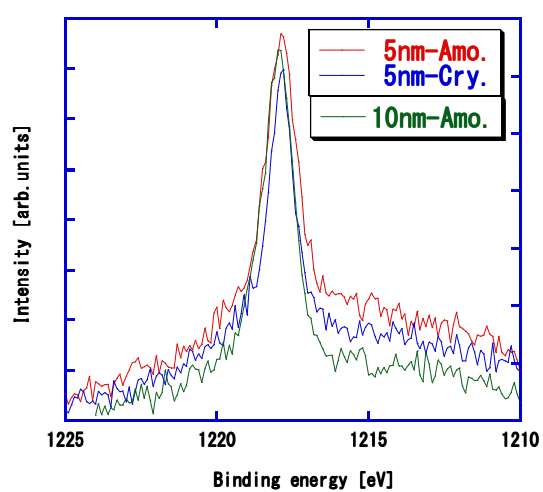
(b) S1s



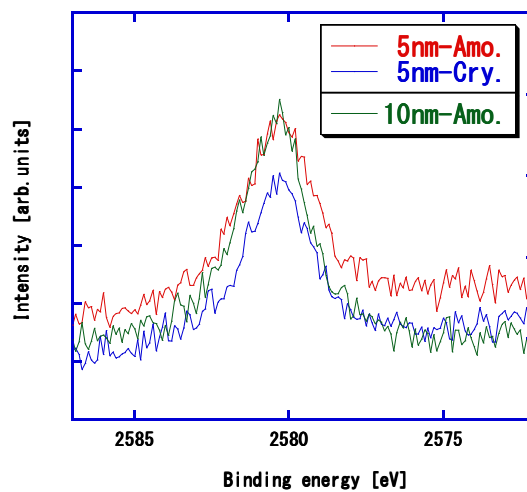
(c) Si1s



(d) O1s

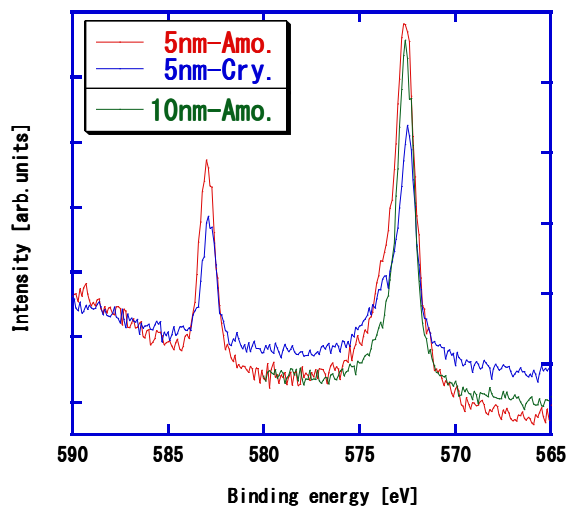


(e) Ge2p_{3/2}

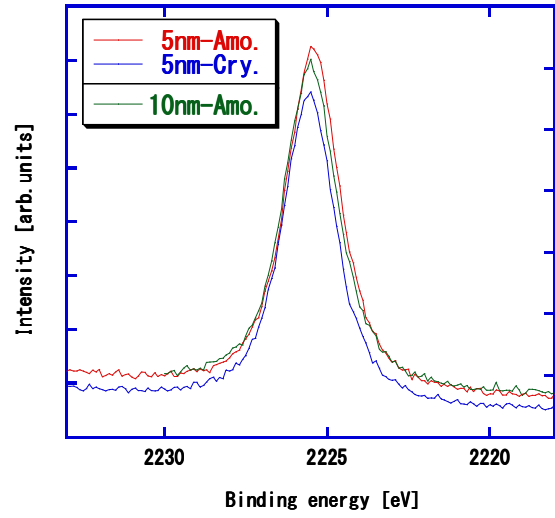


(f) Bi2p_{3/2}

図 a-7-3-1 記録膜厚&結晶状態比較(各元素のピーク)

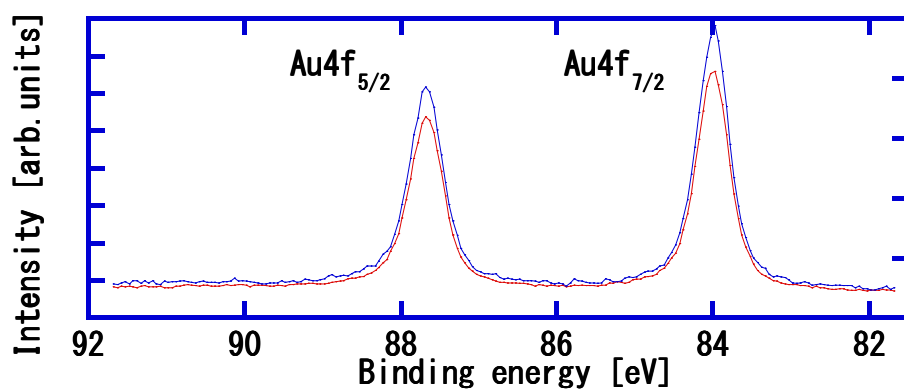


(g) Te2p_{3/2}、Te3d_{5/2}

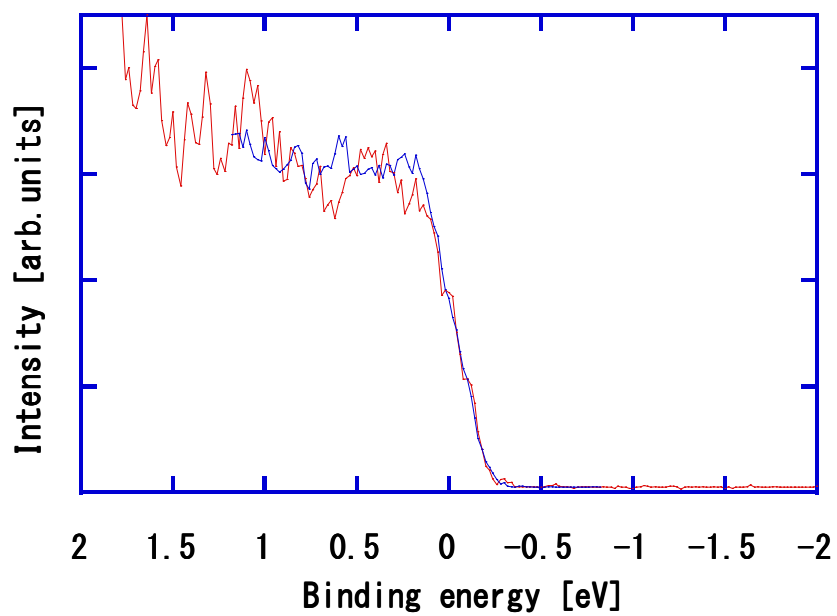


(h) Zr2p_{3/2}

図 a-7-3-2 記録膜厚&結晶状態比較(各元素のピーク)



(1) Au 蒸着膜の Au4f のピーク



(2) Au 蒸着膜の価電子帯の状態密度 (valence) の測定結果

図 a-7-4 Au 蒸着膜の測定結果

第 8 章の付録

A.8.1.サンビーム (BL16B2) の概要と実験装置の概観⁸⁻⁸⁾

本文でも一部述べたが、Ge k-edge の実験では SP-8 のサンビームも用いて実験を行った。本項では、そのサンビームの概要と今回用いた実験設備の概観を整理する。⁸⁻⁸⁾

サンビームは隣接する BL16XU とともに 13 社が共同で産業利用の目的で建設され、2 本のビームラインは一体のハッチ構造をしている。BM (偏向電磁石：ベンディング・マグネット) ビームライン (BL16B2) は、広いエネルギー範囲での X 線吸収分光 (XAFS) および X 線トポグラフィーなどの精密 X 線光学実験を行うことを目的としている。単色器は可変傾斜型であり、反射面を切り替えて、産業界で特に重要なチタンの吸収端エネルギーをカバーした 4.5~113 keV の X 線が利用できる。高周波除去及び集光用に X 線円筒ミラーを配置しており、実験に応じてミラーをビームパスからはずすことができる。標準的な使用においては、4.5~13.5 keV でのエネルギー領域に対して高次 (3 次) 光除去ができる。ミラーの挿入に伴うビームパスの変化に対応し、傾斜架台によってビームパスを上下するようになっている。

大強度で広いエネルギー範囲の X 線を利用して、機能材料などの評価、開発を行う。2005 年度に設置したガス供給装置を用いて任意のガス雰囲気下での in-situ 実験も可能。XAFS 装置では薄膜、微量、装置、精密ゴニオメーター、ミラー、クライオスタット、Ge 半導体検出器 (SSD)、7 素子 Si ドリフト検出器 (SDD)、イオンチェンバー、シンチレーションディテクター、ライトル検出器、イメージングプレート、転換電子収量検出器、CCD カメラ、ガス供給装置などを配備。

実験ハッチ内には、大型定盤が設置され、XAFS、X 線トポグラフィーを含む精密 X 線光学実験、および反射率測定といった多種類の実験が可能な多機能実験装置を配備している。精密ゴニオメーター系と XAFS 光学系を同一定盤上に装備し、実験に応じて架台の上下および水平移動が可能である。検出器は NaI 検出器、SSD、イオンチェンバー (IC)、多素子 SDD、CCD カメラなどを備え、広いエネルギー範囲に対応できるように 8 系統のガス配管を装備している。また、ガス除害装置が設置されている。ビームパスは XAFS および X 線トポグラフィー実験で、同一にも、ずらすことも可能であり、必要に応じてヘリウムを導入できる。反射率測定用ステージなど各種の実験に対応できる試料ステージ/ホルダーを備えており、XAFS 測定用として試料冷却装置も標準で装備されている。機器制御は Labview 上での制御ソフトで行い、XAFS および X 線強度測定 (ロッキングカーブの測定など) が可能。

図 a-8-1~a-8-3 に今回用いた実験設備を概観する。分厚い実験ハッチや各装置の配置の様子が分かるであろう。また、図 a-8-4 には本文で説明した、実際にサンプルに照射した X

線のビーム形状を示す。

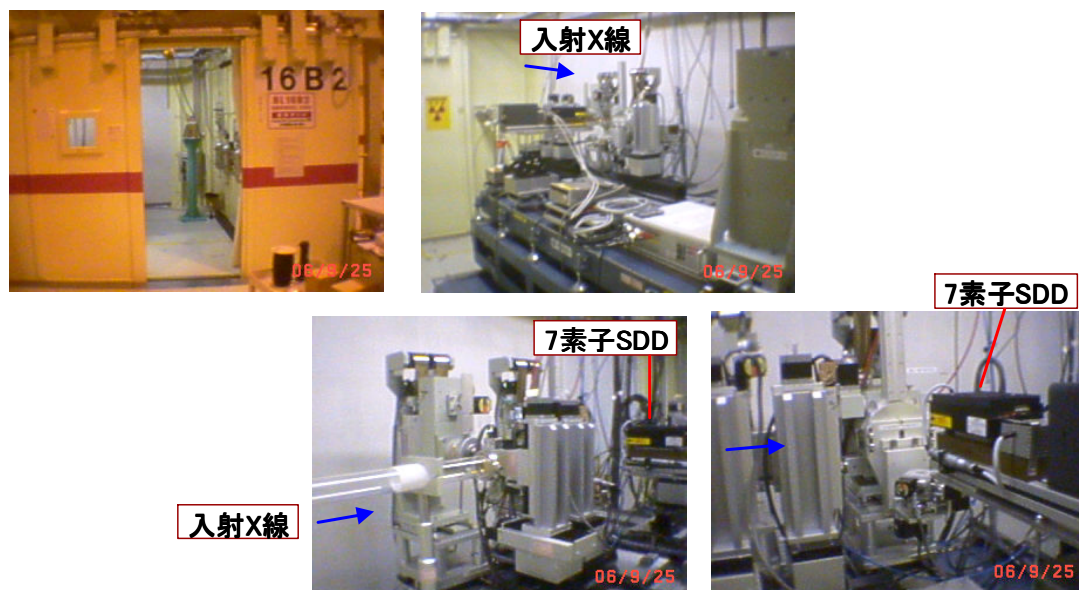


図 a-8-1 今回用いた SP-8、BL16B2 の実験設備の概観-1

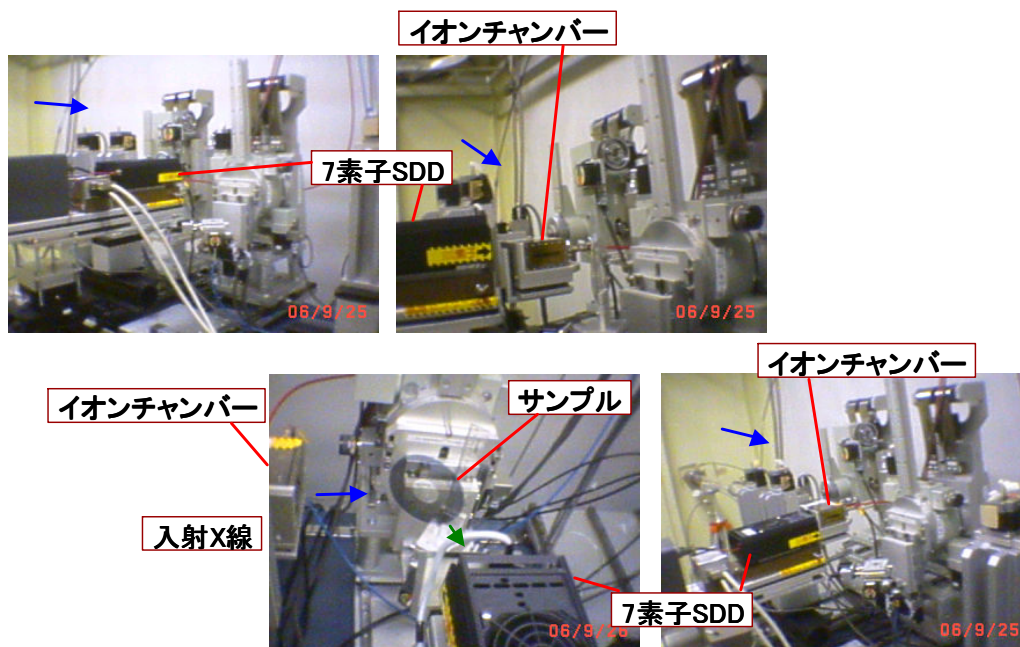


図 a-8-2 今回用いた SP-8、BL16B2 の実験設備の概観-2

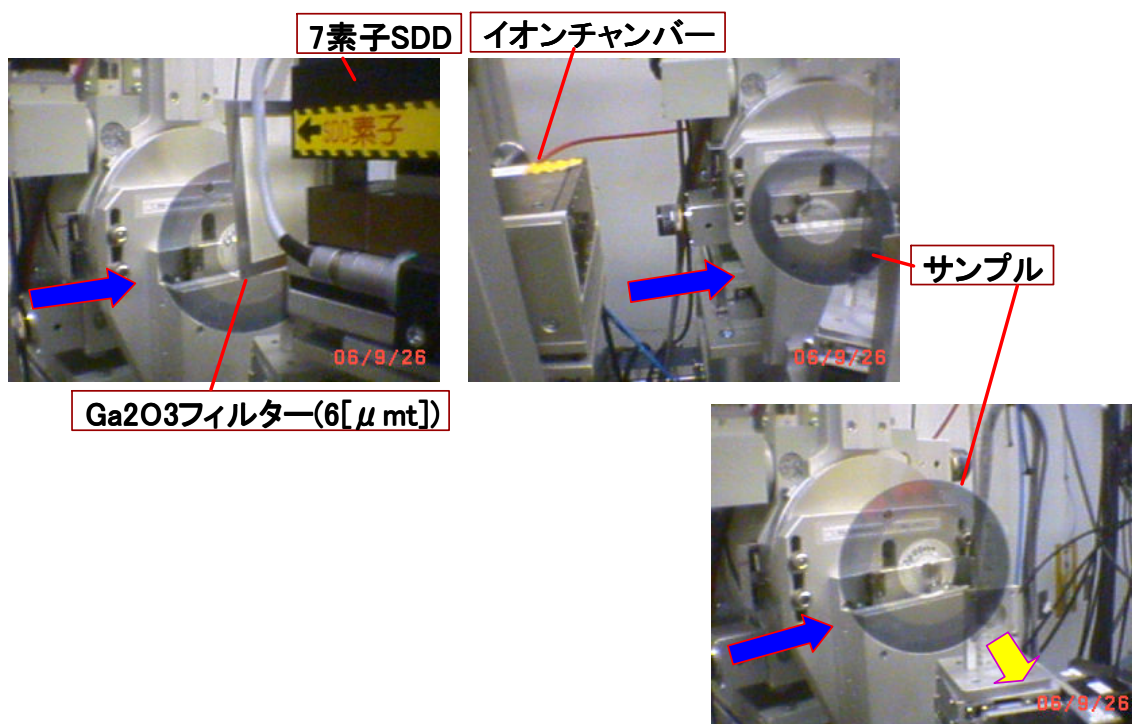


図 a-8-3 今回用いた SP-8、BL16B2 の実験設備の概観-3

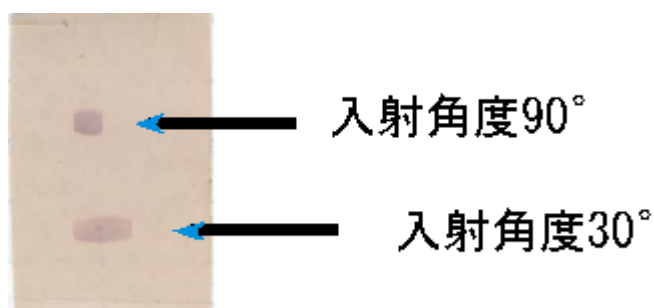


図 a-8-4 試料に照射した X 線のビーム径

A.8.2. BL14B2 の概略⁸⁻¹²⁾

この付録では、BL14B2 の概略とその特徴について SPring-8 のホームページから抜粋して簡単に述べる。このビームラインは広範な産業利用ニーズに応え、効率的な利用によって産業界の利用拡大を主な目的とした汎用的な偏向電磁石 (BM) ビームラインである。本ビームラインの実験ハッチは、図 a-8-5 に示すように光学ハッチから飛び地の格好で下流側に設置されている (産業利用のために無理やり作ったとか?)。実験ハッチは光源から 56 m

下流に位置し、ハッチのサイズは 6 m (ビーム方向) × 3.75 m (W) × 3.3 m (H) である。実験ハッチには XAFS 測定装置が常設設備として設置されている。測定に対応できる分野としては、以下のものが想定されている。

- 広帯域 XAFS 測定 (3.8~72 keV)
- 希薄・薄膜試料の XAFS 測定
- クイックスキャンによる時分割 XAFS (時分割 QXAFS)

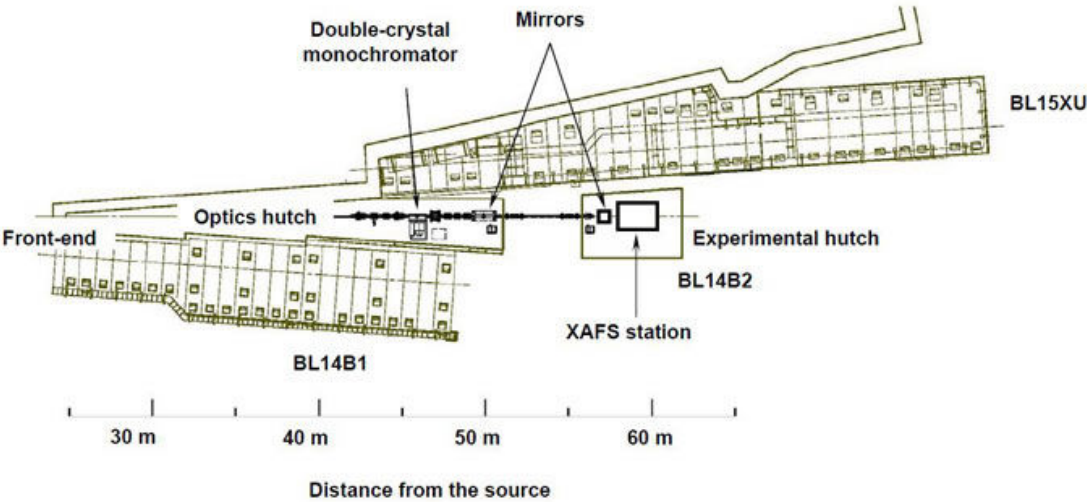


図 a-8-5 光学ハッチの位置の概略図

保有している代表的な装置としては、XAFS 測定装置、クライオスタット、高温炉 (透過用)、イオンチェンバー、19 素子 Ge 半導体検出器、ライトル検出器、転換電子収量検出器、 θ -2 θ 回折計 などがある。試料位置での X 線の仕様は表 a-8-1 の通りである。

表 a-8-1 試料位置での X 線の仕様 (BL14B2)

エネルギー領域	3.8~72 keV
ビームの水平方向の 発散	1.0 mrad
光子量	~ 10 ¹⁰ photons/s
エネルギー分解能	$\Delta E/E \sim 10^{-4}$
高調波除去率	~ 10 ⁻⁴

測定方法は、標準的な透過法と蛍光法が可能である。検出器は、入射 X 線強度モニター用

に 17 cm のイオンチャンバーを設置し、透過 X 線強度測定用のイオンチャンバーは、6.5 cm、17 cm、31 cm のものが用意されている。また、蛍光 XAFS 測定には Lytle 検出器、単素子 Ge 半導体検出器 (SSD)、多素子半導体検出器、Si ドリフト検出器 (SDD) が用意されている。イオンチャンバー等を使用するガスは、ガス混合器によって任意の混合比でヘリウム (He)、窒素 (N₂)、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr) の混合ガスが使用可能である。特に、産業界において電子材料等に使用される薄膜試料に対するニーズが比較的多いので、薄膜試料に対応するために斜入射蛍光 XAFS 測定が可能な試料ステージ (自動 ω , Z, X, ϕ ステージ) が用意されている。試料に対する X 線の入射角度を ω 軸で、入射 X 線に対する試料位置を Z, X 軸で調節する。更に、試料・基板等の回折 X 線による影響を除く目的で ϕ 軸によって試料を回転しながらの測定が可能である。SSD および SDD 検出器は、専用ステージによって試料と検出器間の距離と高さの調整が可能である。ビームラインで用意している標準試料 (K 吸収端測定用) は、現状で金属箔 (Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Pt, Au) がある。測定プログラムは、XAFS 測定ビームライン BL01B1 の担当者である谷田氏により作成され BL01B1 において実績のあるソフトウェアを使用している (BL14B2 が立ち上がる前には、BL01B1、BL19B2 にて XAFS が行われていた)。光軸は架台上 530 mm の位置となるように設計され、各装置はそれに合わせて調整されている。蛍光法では Lytle 検出器がよく利用されるため Lytle 検出器を XZ ステージ上に常設している。透過法から Lytle 検出器による蛍光法への変更は、Lytle 検出器が設置されているステージをレール上で移動することによって容易に行える。

A.8.3. EXAFS の原理⁸⁻⁹⁾

EXAFS という分析手法は、一般に馴染みが薄いため、その簡単な原理を述べる。物質を構成する各元素には、特有のイオン化エネルギーがあり、それより高いエネルギーの X 線を吸収すると内殻電子が光電子として飛び出していく。そのため、X 線吸収スペクトルは、それぞれのイオン化エネルギーに対応するエネルギーで急激に強度の増大する (吸収端)。吸収端には、K 殻、L 殻、M 殻などの各軌道に対応するものがある。この吸収端を測定すると吸収端近傍に微細構造が現れ、これを X 線吸収端微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶ。XAFS の要素プロセスを模式的に表した図が、図 a-8-6 である。

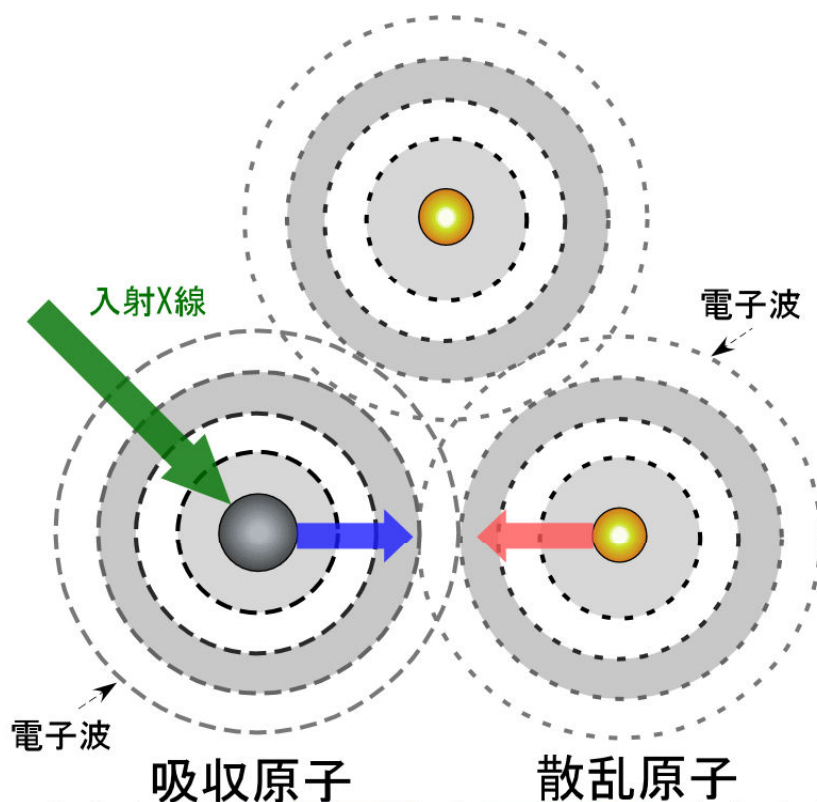


図 a-8-6 XAFS の要素プロセスの模式図

吸収原子から発生した光電子の電子波が、吸収原子近傍に存在する原子（散乱原子）により散乱されて戻って来る。この戻ってきた電子波と発生した原子波との干渉現象により X 線吸収係数に微細構造が発生する。この X 線吸収係数の微細構造を解析することにより、吸収原子近傍に存在する原子に対する情報が得られる。本文でも述べたように結晶状態のように対称性の高い物質については、XRD を用いた構造解析が有用であるが、アモルファスや超微粒子のように長周期的な規則性の低い物質に対しては無力である。XAFS では、アモルファスや超微粒子においても吸収原子近傍に限られるが多くの情報を得ることができる。

A.8.4. EXAFS の解析手順の概略⁸⁻⁹⁾

今では、比較的使い易いツールが入手できるようになったので、EXAFS の解析は、ほぼそれらのソフトの中で完結してしまう。そのため解析がブラックボックス化してしまっている部分もある。以下では解析の概要を示す意味で、解析手順の流れを述べる。例として BL16 で測定した Ge k 吸収端の例を用いた。大まかな手順は、以下の通りである。

- ①測定データ（図 a-8-7）からバック・グラウンド成分（図 a-8-8）を差し引き、

- ②EXAFS 振動の振動成分のみを抽出する (図 a-8-9、a-8-10)。
- ③この振動成分から Fourier 変換により振動の周波数成分、すなわち動径分布関数 (EXAFS-RDF)を抽出する (図 a-8-11)。
- ④抽出された動径分布関数から最近接原子等を選択し、フィッティングにより、隣接原子の配位数や結合距離を得ることができる。
- ⑤求めた隣接原子の配位数や結合距離等のパラメーターを用いて逆 Fourier 変換を行い、EXAFS 振動を再現できるかどうかを確認する (図 a-8-12)。
- ⑥必要ならば、得られたパラメーターをより精密にフィッティングする。

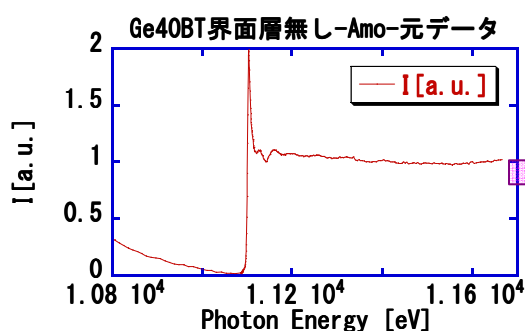


図 a-8-7 測定データの例

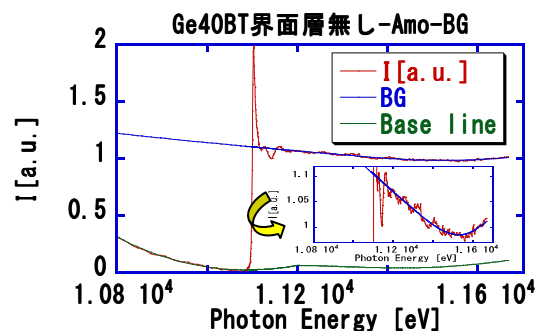


図 a-8-8 バック・グラウンド成分を重ね図

Base line: バック・グラウンド成分、

BG: バック・グラウンド成分を EXAFS 振動スペクトルの振動中心に適用したライン

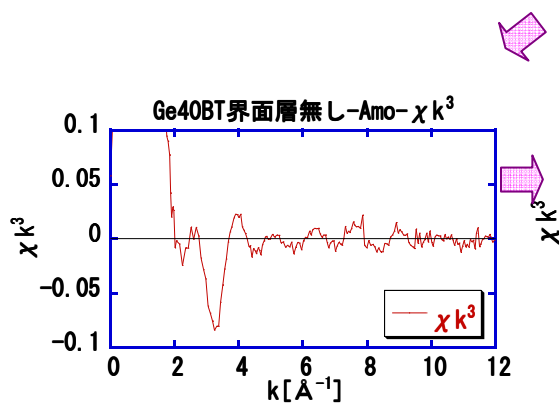


図 a-8-9 バック・グラウンド成分を差し引き、振動成分を抽出した図

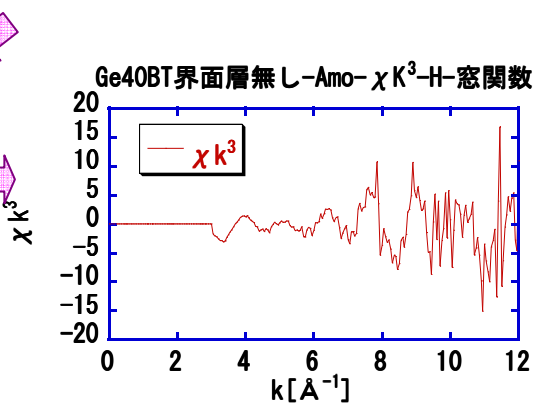
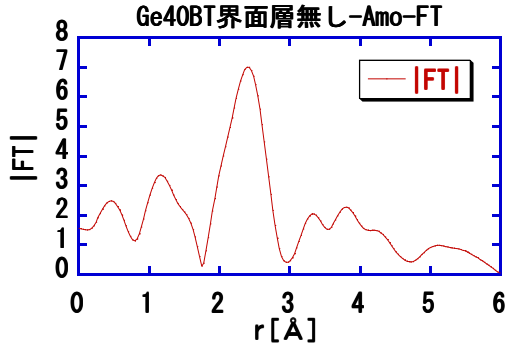


図 a-8-10 左図に Hanning の窓関数を乗じたスペクトル



|FT|は Fourier 変換強度の絶対値を表す。
図 a-8-11 動径分布(近接原子の結合距離
の分布)を抽出した図

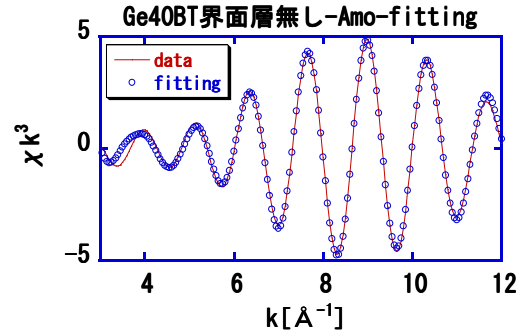


図 a-8-12 最近接原子について
フィッティングした結果

以下に各記号の定義を示す。

$$k = \frac{1}{h} \sqrt{2m(E - E_0)}$$

k : 光電子波数ベクトル、 m : 光電子の質量、
 E : 光電子のエネルギー、 E_0 : 吸収端のエネルギー

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} = -\sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k)| \sin(2kR_j + \phi_j) \cdot \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda(k)}\right)$$

$\mu(k)$: 吸収係数(本研究では蛍光収量法を用いているため、蛍光 X 線の強度)、

$\mu_0(k)$: 原子が孤立しているときに示すはずの、振動構造を持たない吸収係数、

$f_j(k)$: 原子の後方散乱因子、

ϕ_j : 位相シフト、

$\lambda(k)$: 光電子の平均自由工程、

σ_j : j 種の原子の Debye-Waller 因子、

N_j : R_j の距離にある j 種の原子の数(配位数)

前述のように Fourier 変換を行う前に Hanning の窓関数を用いている。

Hanning の窓関数 $w(k)$ は、以下の予定に定義される。

$$w(k) = \begin{cases} \frac{1 - \cos\left\{\pi \frac{k - k_{\min}}{d}\right\}}{2} & \dots k_{\min} < k < k_{\min} + d \\ 1 & \dots k_{\min} + d < k < k_{\max} - d \\ \frac{1 - \cos\left\{\pi \frac{k_{\max} - k}{d}\right\}}{2} & \dots k_{\max} - d < k < k_{\max} \end{cases}$$

d: 窓関数のスロープ幅

通常の EXAFS 解析では、バック・グラウンド成分を以下に示す **Vectroreen** の式を用いて補正することが多い。

$$\text{Vectroreen 式} : (C\lambda^3 - D\lambda^4 + A) \quad \dots (a.8.1)$$

A、C、D は実験から決定される定数、 λ はフォトン・エネルギーである。BL16B2 の実験では、種々検討の結果、バック・グラウンド成分は PC 基板からの散乱 X 線が非常に強いことが分った。そのため、二段階のバック・グラウンド補正が必要な場合もあった。この場合には、第一の補正として PC 基板の散乱 X 線を実測により補正し、第二段階として **Vectroreen** 式を用いて補正する。第一の補正のため、実際の XAFS 測定と同様に PC 基板のみのサンプルを配置して PC 基板のみの測定を実施した。この PC 基板のみのサンプルとしては、実際の媒体と同様に成膜を行っていない、いわゆるブランクの 0.6 mmt の PC 基板を 2 枚用意し、それらをやはり実際の媒体の作成と同様に UV 硬化樹脂を用いて貼り合わせたものを用いた。PC 基板からの散乱 X 線の測定結果は、図 a-8-13 のようになった。なお、この測定結果には、PC 基板等からの蛍光 X 線の成分も微弱ながら含まれている可能性はあると考えられる。この図 a-8-13 から散乱 X 線とフォトン・エネルギーとの関係をフィッティングに求めた。その結果、次式が抽出された。

$$I = 2.8751 - 7.4994 \times 10^{-4} \times \lambda + 6.5233 \times 10^{-8} \times \lambda^2 - 1.8921 \times 10^{-12} \times \lambda^3 \quad \dots (a.8.2)$$

I は、PC 基板等からの散乱 X 線の強度、 λ はフォトン・エネルギーである。上式は、実測データとの相関係数 R は、R=0.99971 であり、実験データを高い精度で再現することができる。測定時のセッティング等の微妙な違いによりバック・グラウンドの絶対値は必ずしも一定にはならない。一方でその傾向は同様と推定される。そこで、(a.8.2) 式の数倍のオーダーをバック・グラウンド成分と仮定した。(a.8.1) 式と(a.8.2) を比較すると両者には

λ^2 と λ^4 の成分のある無しに違いが認められた。

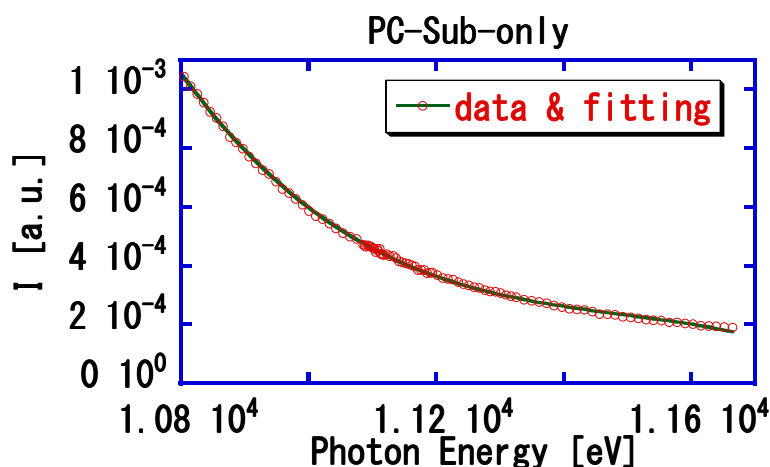
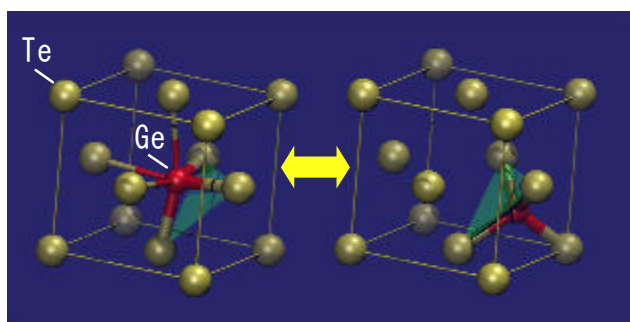


図 a-8-13 PC 基板からの散乱 X 線の測定結果とフィッティング結果

次に実際の解析手順の流れを示す。図 a-8-7 は、測定されたデータの例で、記録膜に G40BT、界面層を用いていないサンプルの例である。基板の散乱 X 線成分は除去して表示した。図 a-8-8 はバック・グラウンド成分を重ねて示した図である。図 a-8-9 はバック・グラウンド成分を差し引き、振動成分を抽出した図である。縦軸は、 χ に k^3 を乗じたい値としている。図 a-8-10 は、図 a-8-9 に Hanning の窓関数を乗じたスペクトルである。図 a-8-11 はこの振動成分から Fourier 変換を用いて周波数成分、すなわち動径分布関数（隣接原子の結合距離の分布）抽出した図である。図 a-8-12 は最近接原子についてフィッティングにより隣接原子の配位数や結合距離を求め、これらを用いて逆 Fourier 変換して元の振動成分と解析結果を比較した図である。

A.8.5. 産総研の Kolobov らが提案したアンブレラ・フリップ・フロップ・モデルの概要

本文で述べたように産総研の A. Kolobov らは、相変化モデルとしてアンブレラ・フリップ・フロップ・モデルと呼ぶモデルを提案した。⁸⁻¹⁾ 論文やプレス・リリース等で示されている図は複雑ではないので、一見、分ったような気になるが、話は以外と単純ではない。本章では本研究との比較のため、このアンブレラ・フリップ・フロップ・モデルを簡単に整理する。図 a-8-14 は、彼らが提案した結晶とアモルファスの状態のユニット・セルを模式的に示したものである。



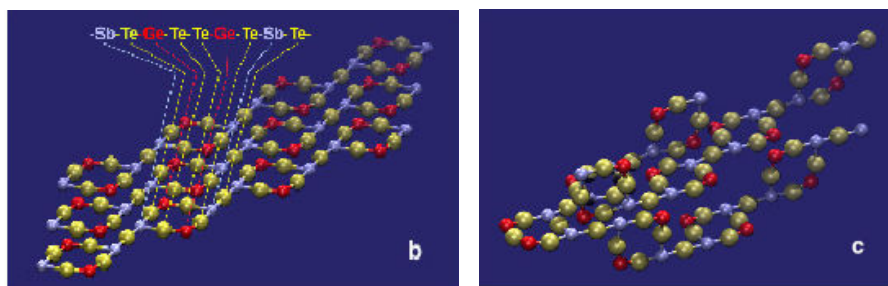
結晶 ⇄ アモルファス

図 a-8-14 GST の結晶・アモルファス転移のモデル 8-1)

(赤色の Ge 原子が緑色の面を境に行き来する)

結晶状態では、Te が fcc のサイトに位置し、Ge がその中心に位置している (図 a-8-14 左)。アモルファスへの相変化時は、Te は動かず、中心の Ge のみが緑色の面を境に行き来する (図 a-8-14 右)。イメージとしては、Ge の位置を変えることにより、相変化する、もしくはスイッチするとも考えても良いと思われる。ただし、Ge と同量の Sb (22 at.%) の位置はどうなるのか、Te は動かないため、Te の格子の長距離秩序は保たれることになるので、これをアモルファスと呼べるのか? などの疑問が生じる。一方、レーザーで結晶化された GST 膜の結晶構造については、当時の松下電器産業(株)の松永・山田らによって NaCl 構造を示すことが報告されていたが、Kolobov らの詳細な解析によると歪んだ NaCl 構造であると報告された。図 a-8-15 に高温の結晶相(六方晶)、もしくは安定な結晶相とこの歪んだ NaCl 構造を示す。

高温結晶相 (六方晶)



レーザー照射により出現する結晶相 (歪んだ NaCl 構造)

図 a-8-15 GST 膜の結晶構造 : 高温の結晶相 (六方晶) と歪んだ NaCl 構造

本文の図 8-5 などと比較すると分かるが、NaCl 構造と言う三次元の秩序より、むしろ二次元的な秩序の方が強い、リング状の結合が支配的とのモデルを提案している。面内の配置の例としては、図 a-8-16 のようになるとしている。

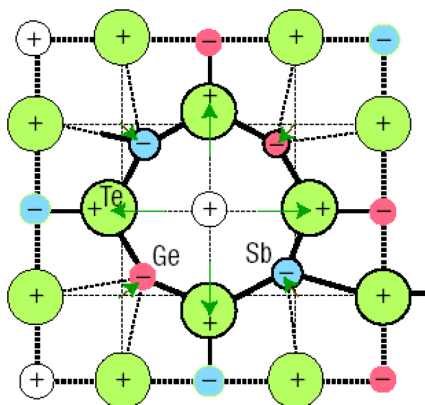


図 a-8-16 歪んだ NaCl 構造 (GST) の基本ブロック

Ge と Sb は同じ「マイナス」電荷を担っており、空孔は見かけ上「プラス」の電荷を担うとしている。Ge と Sb は同じ「マイナス」電荷を担っているにも関わらず、Ge のみがスイッチする理由については述べられていない。なお、参考までに図 a-8-17 に Kolobov らが測定した GST の XAFS のフーリエ変換図を示す (動径分布)。横軸が着目原子からの距離、縦軸が着目原子の周り存在する原子が出現する頻度である。詳細については省略するが、Sb の周りの局所構造は結晶状態とアモルファス状態で変わらないと報告されている。

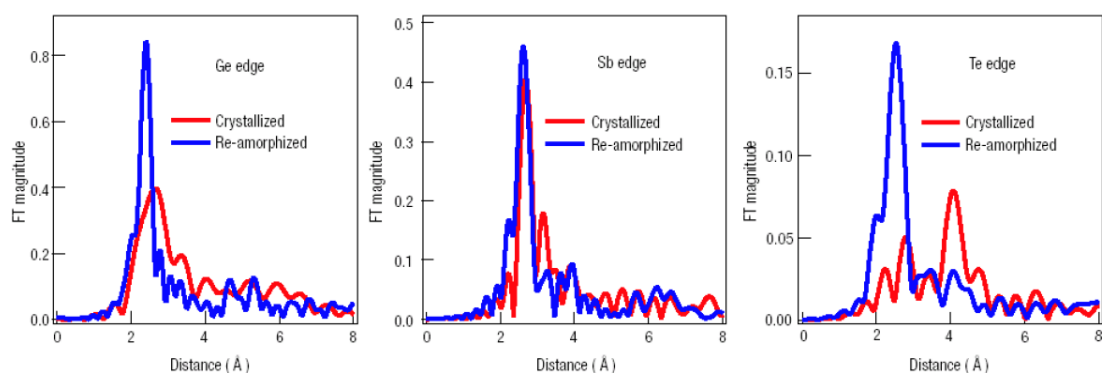


図 a-8-17 GST の XAFS のフーリエ変換図 (動径分布) ⁸⁻¹⁾

アンブレラ・フリップ・フロップ・モデルのポイントを要約すると以下ようになる。

- (i) レーザーで結晶化された GST 膜の結晶構造は、歪んだ NaCl 構造を取り、面内のリング状の結合が支配的、
- (ii) Te が fcc のサイトに位置し、Ge がその中心に位置している、
- (iii) 相変化時に Te は動かず、Ge のみが位置を変える（スイッチする）、
- (iv) Ge と Sb は、「マイナス」電荷を担い、Te と空孔は逆に「プラス」電荷を担う。
- (v) Sb の挙動は不明なれど、Amo. と Cry. の両方で Sb 近傍の局所構造は変わらない。

「Te が相変化時に動かない」という仮定は、筆者も Kolobov らに倣って採用しているが、この点についてはより強力なエビデンスが求められると考えている。

業績リスト (著者研究業績一覧)

原著論文 (第一著者)

- 1) T. Nakai, M. Tanaka, T. Shimoji, K. Nakajima, S. Kohinata, “Thermal Conductivity of Silver-filled Epoxy Adhesive Depending on The Silver Concentration”, High Temperatures - High Pressures, **Vol.27/28** (1995/1996) p.665.
- 2) T. Nakai, T. Tsukamoto, S. Ashida, K. Yusu, N. Yoshida, K. Umezawa, N. Ohmachi, N. Morishita, N. Nakamura and K. Ichihara, “Dual-Layer Rewritable Phase-Change Recording Media for HD DVD System“, Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) p.4987.
- 3) T. Nakai, K. Yusu, Y. Satoh and S. Ashida, “High-Speed Deposition of New Dielectric Film “SiOC” Having the Low Refractive Index for the Rewritable HD DVD Media”, Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) p.1447.
- 4) T. Nakai, M. Yoshiki and N. Ohmachi, “Effect of Interface Layers on Phase-Change Recording Material Analyzed by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Method”, Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) p.3968.
- 5) T. Nakai, M. Yoshiki, Y. Satoh and S. Ashida, “Local Structure Analysis and Interface Layer Effect of Phase-Change Recording Material Using Actual Media”, Jpn. J. Appl. Phys., **47** (2008) p.5770.
- 6) 中居 司、吉木 昌彦、藤原 康文、“GeBiTe相変化膜におけるBi L_{III}吸収端のXAFS解析”、材料、**Vol.66** (2017)「掲載可」.
- 7) T. Nakai, M. Yoshiki, and Y. Fujiwara, “Optical Recording Characteristics, Optical Properties and Local Structure Analysis of NaCl type GeTe Phase-Change Recording Material” submitted to J. Appl. Phys.

原著論文 (第一著者以外)

- a) N. Ohmachi, S. Ashida, K. Yusu, **T. Nakai**, K. Ichihara and N. Nakamura, “Media Technologies of 20 GB Single-Layer Rewritable Phase-Change Disc for HD DVD System”, Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) p.4978.
- b) N. Ohmachi, N. Morishita, K. Yusu, N. Nakamura, **T. Nakai** and S. Ashida, “2.4X Speed Recording Media for HD DVD Rewritable System”, Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) p.1210.
- c) J. Hirota, K. Harada, **T. Nakai**, M. Tamaoki, S. Takeno, H. Akahori, “Carrier Profiling Technology in 10 Nanometers Devices”, Semiconductor Manufacturing, IEEE

国際学会発表 (第一著者)

- 1) T. Nakai, T. Shimoji, M. Tanaka, K. Nakajima, S. Kohinata, "Characterization of Thermally and Electrically Conductive Epoxy Adhesive on its Silver Concentration", Proceeding of the 8th International Microelectronics Conference, p.167 (1994).
- 2) T. Nakai, M. Tanaka, T. Shimoji, K. Nakajima, S. Kohinata, "Thermal Conductivity of Silver-filled Epoxy Adhesive Depending on The Silver Concentration", The 4th Asian Thermophysical Properties Conference, p.593 (1995).
- 3) T. Nakai, T. Tsukamoto, S. Ashida, K. Yusu, N. Yoshida, K. Umezawa, N. Ohmachi, N. Morishita, N. Nakamura and K. Ichihara, "Dual-Layer Phase Change Recording Media For System with NA of 0.65 and Light Incidence on 0.6-mm-thick Substrate", Tech. Dig. Int. Symp. Opt. Memory (ISOM), Tu-B-06(2003).
- 4) T. Nakai, S. Ashida, K. Todor, K. Yusu, K. Ichihara, S. Tatsuta, N. Taketoshi and T. Baba, "The Effect of Boundary Thermal Resistance on HD DVD-ARW Optical Recording Media", Tech. Dig. Optical Data Storage (ODS), WD5 (2004).
- 5) T. Nakai, S. Ashida, K. Todor, K. Yusu, K. Ichihara, S. Tatsuta, N. Taketoshi and T. Baba, "The Effect of Boundary Thermal Resistance on HD DVD-ARW Optical Recording Media", Proc. of SPIE **Vol.5380** (2004) p.464.
- 6) T. Nakai, Y. Satho, K. Yusu and S. Ashida, "High-Speed Deposition of New Dielectric Film having the Low Refractive Index for the Rewritable HD DVD Media", Tech. Dig. Int. Symp. Opt. Memory (ISOM/ODS), ThC5 (2005).
- 7) T. Nakai, M. Yoshiki and N. Ohmachi, "HX-PES study of Rewritable Phase-Change Recording Media", Tech. Dig. Optical Data Storage (ODS), MP29 (2006).
- 8) T. Nakai, M. Yoshiki and N. Ohmachi, "HX-PES study of Rewritable Phase-Change Recording Media", Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng. **Vol.6282**, (2006) p.62822E1.
- 9) T. Nakai, M. Yoshiki and N. Ohmachi, "Effect of Interface Layer to Phase-Change Recording Material Analyzed by HX-PES method", Tech. Dig. Int. Symp. Opt. Memory (ISOM), We-H-03(2006).
- 10) T. Nakai, M. Yoshiki and N. Ohmachi, "Effect of Interface Layer to Phase-Change Recording Material Analyzed by HX-PES method", Proc. 18th Symp. Phase Change Optical Recording (PCOS), (2006) p.52.
- 11) T. Nakai, M. Yoshiki and Y. Satoh, "XAFS study of Phase-Change Recording Material using Actual Media", Tech. Dig. Optical Data Storage (ODS), WC4 (2007).
- 12) T. Nakai, M. Yoshiki and Y. Satoh, "XAFS study of Phase-Change Recording

Material using Actual Media”, Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng. **Vol.6620** (2007) p. 6202C-1.

- 13) T. Nakai, M. Yoshiki, Y. Satoh and S. Ashida, “Media Technologies of 40 GB Dual-Layer Rewritable Phase-Change Recording for HD DVD System”, European Phase Change and Ovonic Symposium (EPCOS), BO2 (2007).

国際学会発表（第一著者以外）

- a) T. Tsukamoto, **T. Nakai**, S. Ashida, K. Yusu, K. Ichihara, N. Ohmachi, N. Morishita, N. Yoshida and N. Nakamura, Tech. Dig. Optical Data Storage (ODS), TuA5 (2003).
- b) T. Tsukamoto, **T. Nakai**, S. Ashida, K. Yusu, K. Ichihara, N. Ohmachi, N. Morishita, N. Yoshida and N. Nakamura, Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng. **Vol.5069** (2003) p.118.
- c) S. Ashida, **T. Nakai**, K. Yusu and K. Ichihara, Proc. 15th Symp. Phase Change Optical Recording (PCOS), (2003) p.62.
- d) S. Ashida, K. Yusu, **T. Nakai**, T. Tsukamoto, K. Ichihara, N. Ohmachi, N. Morishita, A. Ogawa and N. Nakamura, 2003 MRS FALL MEETING HH4.2.
- e) S. Ashida, **T. Nakai**, K. Todor, K. Yusu, K. Ichihara, S. Tatsuta, N. Taketoshi and T. Baba, “The Effect of Boundary Thermal Resistance on HD DVD-ARW Optical Recording Media”, European Phase Change and Ovonic Symposium (EPCOS) (2004).
- f) N. Ohmachi, N. Morishita, K. Yusu, N. Nakamura, **T. Nakai** and S. Ashida, Tech. Dig. Int. Symp. Opt. Memory (ISOM), MP5 (2005).
- g) Y. Satoh, **T. Nakai**, and S. Ashida, “Development of 40 GB Dual-Layer Rewritable HD DVD Media”, YTech. Dig. Optical Data Storage (ODS), WC2 (2007).
- h) J. Hirota, K. Harada, **T. Nakai**, M. Tamaoki, S. Takeno and H. Akahori, “Carrier Profiling Technology in 10 Nanometers Devices”, International Symposium on Semiconductor Manufacturing (ISSM) 2014, **YE-9**.

国内学会、研究会等（第一著者）

- 1) 中居 司、松原 恵子、都竹 卓郎、「B ドープ・パイログラファイトの電子輸送現象」、日本物理学会・秋の分科会(1990-11).
- 2) 中居 司、木村 直、「ダイボンド用 Ag 接着剤の熱伝導率の評価」、第 30 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 Vol.2 (1993) p.655.
- 3) 中居 司、田中 政史、下地 匠、中島 和宏、木村 直、「ダイボンド用 Ag 接着剤の熱伝導率の Ag 濃度依存性」、第 14 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (1993) p.207.

- 4) 中居 司、田中 政史、下地 匠、中島 和宏、小日向 茂、「Ag エポキシ接着剤の熱伝導率の Ag 濃度依存性と Ag 粒子の粒径依存性」、第 15 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (1994) p.313.
 - 5) 中居 司、下地 匠、田中 政史、中島 和宏、小日向 茂、「Ag エポキシ接着剤の熱伝導率の低温における温度依存性」、第 17 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (1996) p.423.
 - 6) 中居 司、塚本 孝之、芦田 純生、柚須 圭一郎、市原 勝太郎、森下 直樹、吉田 展久、大間知 範威、中村 直正、「Dual-Layer Phase Change Recording Media For System with NA of 0.65 and Light Incidence on 0.6-mm-thick Substrate」、第 9 回高速高密度光磁気記録調査専門委員会、(2003).
 - 7) T. Nakai, S. Ashida, K. Yusu, K. Umezawa, N. Ohmachi and N. Nakamura, “High Speed Crystallization Materials For the Rewritable HD DVD”, Proc. 16th Symp. Phase Change Optical Recording (PCOS), (2004) p.73.
 - 8) 中居 司、柚須 圭一郎、都鳥 顕司、立田 真一、芦田 純生、竹歳 尚之、馬場 哲也、「ナノ薄膜熱物性の精密測定と相変化光記録媒体設計への適用」、電子通信情報学会・電子部品研究会 9 月研究会 2004CPM-84(2004).
 - 9) 中居 司、吉木 昌彦、大間知 範威、「硬 X 線光電子分光法による相変化光ディスク記録膜の解析」、電子通信情報学会・電子部品研究会 9 月研究会 2006CPM-81(2006).
 - 10) 中居 司、吉木 昌彦、佐藤 裕広、「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」、2007A 期 SPring-8 重点産業利用課題成果報告会.
 - 11) T. Nakai, “Effect of Interface Layers on Phase-Change Recording Material as Analyzed by HX-PES Method”, Research Frontiers2007.
- その他) SPring-8 関連の報告書.

国内学会、研究会等 (第一著者以外)

- a) 下地 匠、田中 政史、中島 和宏、中居 司、能見 育孝、「ダイボンド用 Ag 接着剤の Ag 濃度と接着強度」日本電子材料技術協会 第 30 回秋期講演大会講演予稿集(1993).
- b) 石川 治男、中居 司、中島 和宏、能見 育孝、「リードフレームの電源板内の電流分布およびインダクタンスの解析」、ANSYS Conference in Japan '94 講演論文集、(1994) p.313.
- c) 石川 治男、中居 司、中島 和宏、能見 育孝、「プラスチックパッケージの電気特性に関する一考察」日本電子材料技術協会 第 31 回秋期講演大会講演予稿集、(1994) p.78.
- d) T. Tsukamoto, T. Nakai, S. Ashida, K. Yusu, K. Ichihara, N. Ohmachi, N. Morishita, N. Yoshida and N. Nakamura, Proc. 15th Symp. Phase Change Optical Recording (PCOS), (2003) p.86.

- e) K. Ichihara, **T. Nakai**, S. Ashida, K. Todor, K. Yusu, S. Tatsuta, N. Taketoshi and T. Baba, “Application of Thermo-Reflectance Analysis for Thermal Design of Next Generation ReWritable DVD Media.”, SMAM-1(ナノテクノロジーに関する第1回標準物質・計測技術国際会議)、(2004).
- f) 大間知 範威、梅澤 和代、中村 直正、**中居 司**、芦田 純生、柚須 圭一郎、
「HD DVD 2 層書き換え型光記録媒体の開発」、社団法人映像情報メディア学会技術報告 (2004)8 月.
- g) 芦田 純生、**中居 司**、柚須 圭一郎、都鳥 顕司、立田 真一、竹歳 尚之、馬場 哲也、「ピコ秒サーモリフレクタンス法による薄膜の熱定数測定と次世代 DVD 設計への展開」、第 25 回熱物性シンポジウム B112 (2004).
- h) 佐藤 裕広、**中居 司**、柚須 圭一郎、芦田 純生、「書き換え型 HD DVD 量産に適した SiOC 低屈折率膜」、電子通信情報学会・電子部品研究会 9 月研究会 2005CPM-146(2005).
- i) Y. Satho, **T. Nakai** and S. Ashida, Proc. 19th Symp. Phase Change Optical Recording (PCOS), (2007) p.35.
- j) 原田 一範、広田 潤、片岡 淳司、薮原 秀彦、**中居 司**、
第 61 回応用物理学会 春季学術講演会(2014)19a-D5-6.
- k) 原田 一範、広田 潤、**中居 司**、薮原 秀彦、
第 62 回応用物理学会 春季学術講演会(2015)12a-D9-4.

登録特許 (国内)

特許番号	発明の名称	発明者
5793525	不揮発性半導体記憶装置	徳平、 <u>中居</u> 、他
5826779	不揮発性半導体記憶装置	中居、他
5651630	不揮発性半導体記憶装置	中居、他
5677347	磁気抵抗素子及び磁気メモリの書き込み方法	中居、他
5462027	不揮発性半導体記憶装置	中居、他
4913190	不揮発性記憶装置およびその製造方法	福水、 <u>中居</u> 、他
4673864	光記録媒体	早瀬、 <u>中居</u> 、他
4542995	相変化記録媒体	中居、他
4478100	半導体記録素子	中居、他
4533815	スパッタリングターゲット、それを用いた光学薄膜とその製造方法、および光記録媒体	佐藤、 <u>中居</u> 、他
4357454	光記録媒体およびこの媒体を用いる情報記録再生装置と情報記録再生方法	中居、他
4575211	記憶媒体、再生方法及び記録方法	中居、他
4227091	相変化光記録媒体	中居、他
4327691	光記録媒体	柚須、 <u>中居</u> 、他
4271116	相変化光記録媒体および光記録再生装置	中居、他
4113163	追記型光記録媒体および多層追記型光記録媒体	柚須、 <u>中居</u> 、他
4113096	相変化光記録媒体	中居、他
4064905	相変化光記録媒体	中居、他
3940709	相変化光記録媒体	中居、他
3908698	光記録媒体の初期化装置	塚本、 <u>中居</u> 、他
5337234	情報記録再生装置	平井、 <u>中居</u> 、他
5306363	情報記録再生装置	青木、 <u>中居</u> 、他
5318107	情報記録再生装置	塚本、 <u>中居</u> 、他
4792125	情報記録再生装置	鎌田、 <u>中居</u> 、他
5225372	情報記録再生装置	塚本、 <u>中居</u> 、他
5216847	情報記録再生装置	久保、 <u>中居</u> 、他
5351144	情報記録再生装置	久保、 <u>中居</u> 、他

USP (米国登録特許)-1

PAT. NO.	Title	Inventor
9450026	Semiconductor device	H. Tajima, <u>T. Nakai</u> , et al.
9379164	Integrated circuit device	T. Nakai, et al.
9287499	Integrated circuit device	H. Tajima, <u>T. Nakai</u> , et al.
9142771	Superlattice phase change memory device	A. Hidaka, <u>T. Nakai</u> , et al.
9136468	Nonvolatile semiconductor memory device	T. Nakai, et al.
9076685	Semiconductor memory device and method for manufacturing the same	N. Kuge, <u>T. Nakai</u> , et al.
9030881	Nonvolatile semiconductor memory device	H. Tokuhira, <u>T. Nakai</u> , et al.
9019777	Nonvolatile semiconductor memory device and operating method of the same	T. Nakai, et al.
9018682	Semiconductor memory device	T. Izumida, <u>T. Nakai</u> , et al.
8964459	Magnetoresistive element and writing method of magnetic memory	T. Nakai, et al.
8809931	Nonvolatile semiconductor memory device	T. Nakai, et al.
8735859	Nonvolatile semiconductor memory device	N. Kuboi, <u>T. Nakai</u> , et al.
8581424	Information recording/reproducing device	T. Hirai, <u>T. Nakai</u> , et al.
8487345	Information recording and reproducing device	T. Tsukamoto, <u>T. Nakai</u> , et al.
8431920	Information recording and reproducing device for high-recording density	C. Kamata, <u>T. Nakai</u> , et al.
8416606	Information recording and reproducing device	T. Tsukamoto, <u>T. Nakai</u> , et al.

USP (米国登録特許)-2

PAT. NO.	Title	Inventor
8395138	Nonvolatile semiconductor memory having buffer layer containing nitrogen and containing carbon as main component	K. Yamamoto, <u>T. Nakai</u> , et al.
8378331	Nonvolatile semiconductor memory device	Y. Satoh, <u>T. Nakai</u> , et al.
8339834	Non-volatile semiconductor memory device including a variable resistance element	T. Nakai, et al.
8334525	Nonvolatile semiconductor memory device including a variable resistance layer including carbon	T. Nakai, et al.
8305797	Information recording/reproducing device	S. Aoki, <u>T. Nakai</u> , et al.
8269205	Information recording and reproducing device	K. Kubo, <u>T. Nakai</u> , et al.
8264866	Nonvolatile memory device and method for manufacturing same	K. Fukumizu, <u>T. Nakai</u> , et al.
8232042	Storage medium, reproducing method, and recording method	T. Nakai, et al.
8207518	Information recording and reproducing device	K. Kubo, <u>T. Nakai</u> , et al.
8089796	Information recording and reproducing device	T. Tsukamoto, <u>T. Nakai</u> , et al.
7858166	Phase change recording medium	T. Nakai, et al.
7767285	Phase-change optical recording medium	T. Nakai, et al.
7736715	Optical recording medium, and information recording/playback apparatus and method using the medium	T. Nakai, et al.

USP (米国登録特許)-3

PAT. NO.	Title	Inventor
7643397	Phase-change optical recording media and optical recording-reproducing apparatus	T. Nakai, et al.
7542404	Optical recording media	K. Kubo, <u>T. Nakai</u> , et al.
7510990	Sputtering target, optical thin film and manufacturing method thereof using the sputtering target, and optical recording medium	Y. Satoh, <u>T. Nakai</u> , et al.
7510753	Phase-change optical recording media	T. Nakai, et al.
7357969	Phase-change optical recording medium	T. Nakai, et al.
7294382	Phase-change optical recording medium	T. Nakai, et al.
7291375	Phase-change optical recording medium	T. Nakai, et al.
7214416	Phase-change optical recording medium	T. Nakai, et al.
7132147	Phase-change optical recording medium	T. Nakai, et al.

以上