

# 書き換え型光メモリー

大久保 修一

## Technology Related to Rewritable Optical Memory

Shuichi OKUBO

Overview of technology used in phase change optical media has been described, especially on technology to improve media performance in terms of data-transfer-rate and recording capacity (multi-layer). The requirement for the phase change active film has been to solve the discrepancy of fast crystallization from amorphous state and archival stability of the amorphous state. The remaining issues such as further shortening of crystallization time and fast crystallization in the very thin film of less than 5 nm needs a big breakthrough. The recent progress in the understanding of the structure of the phase change film will accelerate the future development.

**Key words:** phase change, data-transfer-rate, multi-layer, crystallization, archival stability

本稿では大容量光メモリーを実現するための要素技術として媒体技術を取り上げ、書き換え型光メモリーで活用されている媒体技術に関して、最近の開発動向や今後の技術課題を紹介する。なお、タイトルは「書き換え型光メモリー」であるが、現在の書き換え型光ディスク市場において中心となっている相変化光ディスクについてのみ記述している。

### 1. 相変化光ディスクの記録再生原理

相変化光ディスクではSbやTeなどのカルコゲナイド系の材料を含む記録膜（これ以降相変化膜とよぶ）が用いられている。相変化膜は温度履歴を制御することにより、結晶-非晶質の二状態間を可逆的に変化させることができ、二状態間で光学定数が大きく変化するという特徴を有している。温度履歴の制御は照射するレーザーパワーを変調することによって実現でき、また、光学定数変化は単純な和信号（反射率）の変化として検出することができる。その結果、ROMと同様の単純な構成の光ヘッドで記録・再生を行うことができるという大きなメリットを享受できたことが、今日の相変化光ディスク市場を実現する大きな要因

となっている。この点は、記録時に磁場が必要であり、再生には差動信号検出が必要となる光磁気ディスクとは対照的である。

相変化光ディスクの記録容量はDVDフォーマットで4.7GB、HD DVDフォーマットで単層20GB/2層40GB<sup>1)</sup>、BD (Blu-ray Disc) フォーマットで単層25GB/2層50GB<sup>2)</sup>容量が実現されているが、外部記憶媒体の宿命として絶えざる高速化・大容量化の要求に応えるための開発が今後も必要とされていくと考えられる。次章以降では高速化および大容量化（多層化）を実現するための主要技術や今後の技術課題について述べる。

### 2. 高 速 化

サーボ帯域やレーザーパワーなどシステム的な問題を別として、純粋に相変化膜の性能の観点からみた場合、高速化を実現するための最も大きな課題は消去動作である。前述したように記録は相変化膜を溶融後急冷し、非晶質化することで行われており、線速が速くなるほど溶融後の温度低下が急峻となるので非晶質化（記録動作）は容易となる。したがって、記録動作に関してはそれほど大きな課題

がないといってよい。一方、消去は相変化膜を結晶化温度以上融点以下に一定時間（結晶化時間）以上保持し、結晶化させることで行われている。線速が速くなるほど相変化膜が結晶化温度以上に保持される時間が減少するため、結晶化が完了しない、すなわち、消去が不完全となってしまうオーバーライト時に信号品質が劣化するという問題が生じる。したがって、高速化を実現するには結晶化時間の短い（結晶化速度の速い）材料が必要となる。ただし、単に非晶質から結晶への相変化を容易にただけでは、記録された非晶質マークの保存安定性を損なう（室温でも結晶化が進行してしまう）可能性が高いので、結晶化温度が高い、あるいは結晶化の活性化エネルギーが高く、かつ結晶化速度の速い相変化膜が必要である。

## 2.1 結晶化速度向上

速い結晶化速度と高い保存安定性を両立できる相変化膜としては、(1)  $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$  擬二元系において Sb の一部あるいはすべてを Bi で置換したもの<sup>3)</sup>、(2)  $\text{Sb}_x\text{Te}_{1-x}$  の組成において  $x$  を 0.75 程度とした組成を基本としたもの<sup>4,5)</sup>、(3) (2) の組成にさらに Tb を添加したもの<sup>6)</sup>、が知られている。(1) の組成を有する相変化膜において結晶化速度が速いのは、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  では原子位置の熱ゆらぎが低温でも非常に大きく原子の移動が容易に生じることに起因していると考えられる<sup>7)</sup>。なお、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は熱電変換材料としても用いられているが、バンドギャップが 0.2 eV 程度と小さく、スパッターで作成しても as-depo. の状態から結晶となる。したがって、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  組成が過剰な場合には非晶質マークの保存安定性が劣化してしまう。保存安定性を考慮した場合の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  組成上限は  $n:m=4:1$  である。(2) は非晶質化に必要な臨界冷却速度が大きい Sb を主成分とする SbTe 系に保存安定性向上のために Ge を添加したもの、(Ge)AgInTe を添加したものが一般的である。臨界冷却速度は、ガラス転移温度  $T_g$  と融点  $T_m$  の比  $T_g/T_m$  が小さいものほど大きくなることが知られている<sup>8)</sup>。(3) の組成では、10% 程度添加された Tb 元素により結晶化速度が向上するのみならず結晶化温度も 50 度程度増加するので、保存安定性の向上が図られる。

記録再生に用いられるビーム径を  $0.4 \mu\text{m}$  (波長 405 nm,  $NA=0.85$  の光ヘッドに相当) とし、線速の上限を 60 m/s (スピンドル上限回転数 10000 rpm,  $r=57 \text{ mm}$ ) とすると、トラック上のある 1 点をビームが通過するのに要する時間は約 7 ns となるので、この程度の保持時間で結晶化が完了する相変化膜が必要となる。さらに、薄型の光ディスクでは回転数を 15000 rpm, 外周条件で 90 m/s まで増加させることが可能であり、この場合の保持時間の

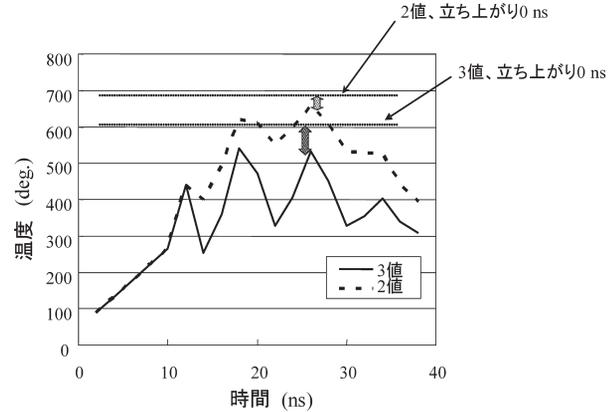


図1 レーザーの立ち上がり時間が媒体温度上昇に及ぼす影響。

目安はわずか 5 ns 程度となる。これに対し、学会で報告されている線速の上限は波長 405 nm 光源に対して 32 m/s 程度<sup>6)</sup> であるので、装置構成限界に達するにはこれまでの 2 倍以上の高速結晶化材料の開発が必要である。

## 2.2 結晶化過程と狭トラック化

相変化膜の結晶化過程は結晶核生成→結晶成長の 2 段階で進行することが知られており、結晶化速度を速めるには、核生成頻度を高めるか、成長速度を高めるか、のいずれかが必要となる。前述した Sb を主成分とする記録膜は高速化を比較的容易に実現できる膜として知られており、核生成頻度が低く、成長速度が特に速い材料である。結晶成長速度は融点直下でピークとなるため、成長速度の速い記録膜に対しては熔融後十分に速い冷却過程を確保する必要がある。これは高速化・大容量化にとっては不利な点もある。記録ストラテジーによって冷却速度を大きくするには、(a) 記録パワーの増加、(b) 記録パルス照射後にレーザーパワーをほぼ 0 (クーリング) にすること、の 2 通りが考えられる。しかしながら、いずれの手法も記録パワーの増加そのものを招く点で望ましくない。図 1 に、レーザーパワーを三値（記録、消去、クーリング）で変調した場合と二値（記録、消去）で変調した場合の相変化膜の温度変化を示す。この熱計算では、現実的なレーザーの立ち上がり時間として 0.5 ns を仮定している。三値変調記録の場合には二値変調記録に比べて温度上昇が 30% 程度減少、すなわち、記録パワーが 30% 増加することがわかる。これは、三値レベル適用による平均エネルギーの低下 15% (立ち上がり時間 0 ns の比較) と、有限の立ち上がり時間の影響による温度上昇の低下 15% に起因している。記録パワーの増加は狭トラック化した際に隣接トラックのマークを消去してしまうクロス消去という問題を生じるので、狭トラック化のためには、図 2 に示すように核生成頻度の

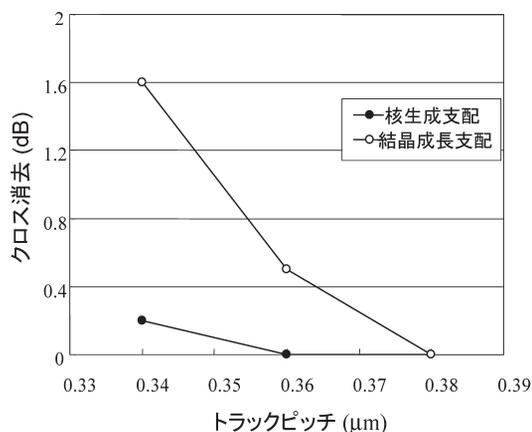


図2 トラックピッチとクロス消去の関係。

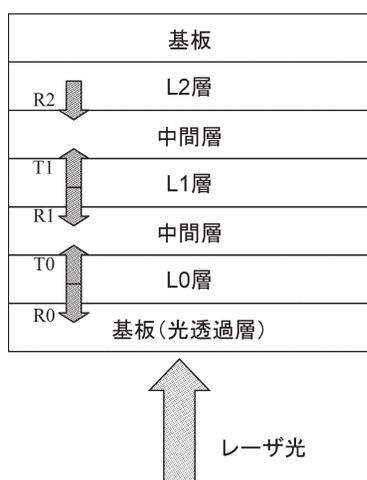


図3 多層(3層)メディアにおける光学特性。

高い材料が好適である。核生成頻度の高い材料系で5 ns程度の結晶化時間を実現することが、高速・大容量化の観点から望まれる。

### 3. 多層化

光ディスクの容量を増加させる手法として、集光ビームの狭小化(光源の短波長化, 対物レンズの高NA化)や信号処理を活用した線密度・トラックピッチの向上などがあるが、多層化は最もシンプルでかつ効果の大きな手法である。本章では、相変化膜を多層化に適用するための課題について述べる。

#### 3.1 記録膜厚と結晶化速度

追記型媒体については学会レベルでは6層が実現可能<sup>9)</sup>との報告があるが、書き換え型媒体については、学会レベルであっても層数の上限は2層にとどまっている。3層以上の多層化実現の最も大きな課題となっているのが、透過率の確保と結晶化速度の両立である。図3に3層(各層を

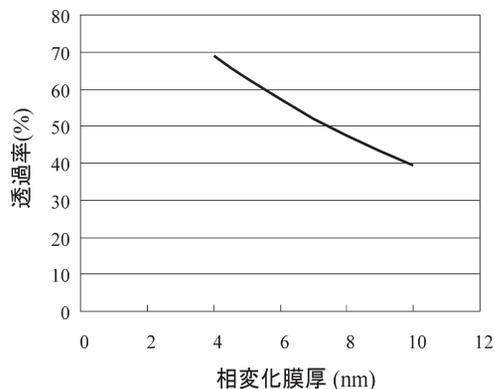


図4 相変化膜厚と透過率の関係。

L0, L1, L2で識別)の場合の反射率や透過率の例を示しているが、例えば、L2層再生時の実効反射率 $R$ はL0層とL1層を往復で2度透過することになるので、 $R=R_2 \times T_0^2 \times T_1^2$ となる(ここで、 $R_2$ はL2層単体での反射率、 $T_0$ はL0層単体の透過率、 $T_1$ はL1層単体の透過率を表している)。相変化光ディスクの反射率の上限はおよそ30%程度であるので、4%程度の実効反射率を確保するためには、単純に $T_0=T_1$ とすると、透過率として60%を実現しなければならないことになる。相変化膜のバンドギャップはおよそ0.7 eV程度であり、遠赤外光に対してはほぼ透明に近いが、高密度化に最適な波長405 nmの光に対しては、比較的大きな消衰係数を有しており、透過率を高めるには相変化膜の膜厚を薄くするしかない。図4に相変化膜厚と透過率の関係を示す。この計算において、波長は405 nmにおける相変化膜の消衰係数 $k$ を3とした。図4からわかるように、60%以上の透過率を確保するためには、相変化膜厚を5 nm程度まで薄くしなければならない。ちなみに4層を実現するには、各層の透過率を一定と仮定した場合、必要な透過率は70%程度となり、4 nm程度までの薄膜化が必要となる。

透過率確保の観点からは相変化膜厚の減少が望まれるが、一般に相変化膜の結晶化速度は膜厚の減少とともに低下する。これは膜厚の低下にともなって結晶核生成頻度が低下すること、膜厚が薄い場合には三次元的な結晶成長がすぐに収束してしまい、結晶成長モードとして成長速度の遅い面内の二次元的な成長が支配的になってしまうことに起因していると考えられる。Raouxらは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜の結晶化温度と結晶構造の膜厚依存を報告している<sup>10)</sup>。一般的に数十nm程度の膜厚の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は、非晶質→fcc→hcpへと結晶化が進行することが知られている。これに対し、Raouxらの実験では、膜厚の減少とともにfcc相の形成が困難となり、2 nmの膜厚では非晶質から直接hcp

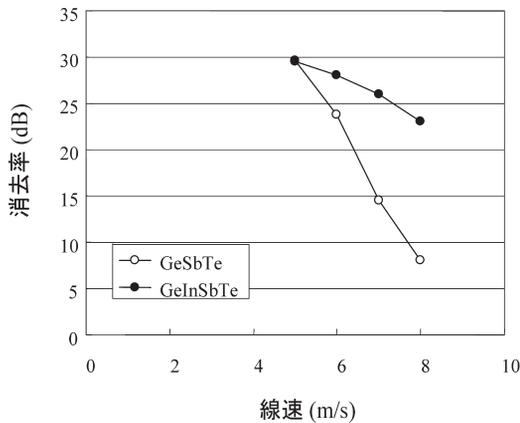


図5 消去率の線速依存。

に結晶化することが確認されている。この結果は、膜厚の減少とともに核生成頻度が減少し、高温領域で結晶化が進行し hcp 相が形成されたものと考えられる。

膜厚減少にともなう結晶化速度の低下への対策としては、(1) 結晶核生成頻度を上げる、(2) 結晶成長速度を上げる、の2通りが考えられる。(2)については2章で述べた高速化を実現する手法と同様であるので、ここでは、(1)の手法について説明する。結晶核生成頻度を上げる代表的な手法としては、(a) 母相と似た結晶構造を有し結晶化温度の低い材料を添加する、(b) 共有半径の大きい材料を添加する、の2つがある。(a)については、(GeTe)-(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)系の相変化膜に対して、結晶構造が類似していて結晶化温度が低い SnTe を添加することで膜厚 6 nm 程度まで結晶化速度の低下の抑制が可能となり、高い消去率を得られることが知られている<sup>11)</sup>。(b)については、共有半径が比較的大きな In を添加することで結晶化速度の低下が抑制できることを、筆者らが確かめている<sup>12)</sup>。図5に、膜厚 6 nm の相変化膜を用いた相変化光ディスクの消去率の線速依存を示す。In を添加した場合には高線速まで高い消去率が得られており、結晶化速度が向上していることがわかる。なお、In を添加した組成では、低線速であっても矩形パルス記録に対して変調度の低下がみられなかったことから、結晶成長速度の向上ではなく、核生成頻度が増加し結晶化速度が改善されたと考えられる。

このように、6 nm までの膜厚に対しては結晶化速度向上のさまざまな手法が効果を上げており、十分な記録再生性能が得られているが、5 nm 以下の相変化膜を用いて高い消去率を実現した例はないのが現状である。先に述べたように、3層以上を実現するには5 nm 以下の相変化膜を用いることが不可欠であり、これまででない性能を有する相変化膜の開発が待たれる状況となっている。

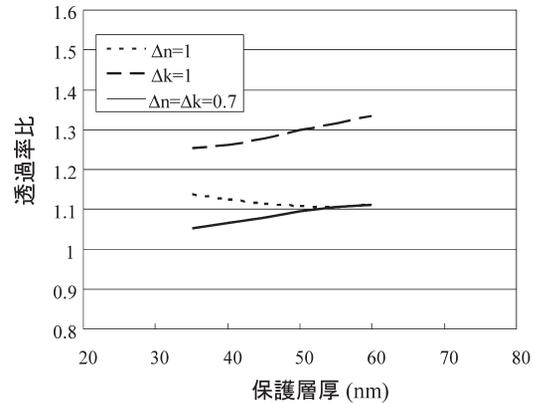


図6 L0層における記録状態と未記録状態の透過率比の保護層厚依存。

### 3.2 透過率制御

光ディスクには種々の用途があるが、パソコン用途として用いる場合には多層の書き換え型ディスクであっても記録順序の制約なしにランダムな記録が実現できることが望ましい。「記録順序の制約なしに」というのは、例えば2層の場合には、L0層の記録状態にかかわらずL1層に記録できることを意味している。相変化光ディスクでは記録により反射率が変化するので、単純に吸収率を一定と考えると、記録状態と未記録状態ではディスクの透過率が変化してしまうことになる。L0層の透過率がL0層の記録状態によって変化してしまう場合には、L0層の状態に依存してL1層に照射されるレーザーパワーが変化してしまい、記録条件(記録パワー)を調整することが不可欠となる。追記型記録のようにシーケンシャルに記録を行う場合にはL0層の状態を調べたうえで記録条件の調整を行うことは可能ではあるが、L0層にランダム記録が行われる場合にはL1層の記録条件調整は実質的に不可能である。したがって、2層メディアでランダム記録を実現するためには、L0層の透過率が記録/未記録の状態によらず一定であることが必須である。相変化光ディスクでは記録にともなって反射率だけでなく吸収率も変化するので、相変化膜の光学定数次第では、記録状態と未記録状態での透過率をほぼ等しくすることが可能となる。

波長 405 nm における非晶質状態(記録状態)の典型的な光学定数( $n, k$ )を(3, 2)とし、結晶状態(未記録状態)の光学定数をそれぞれ、(a)  $n$ のみ変化、(b)  $k$ のみ変化、(c)  $n$ と $k$ の両方が変化、と仮定した場合に記録状態と未記録状態の透過率の比がどうなるかについて計算した例を図6に示す。(a)の場合には、保護層厚をどう選んでも透過率比は理想的な値である1から大きく乖離してしまう。(b)の場合はいくらか透過率の比は改善され、(c)の場合

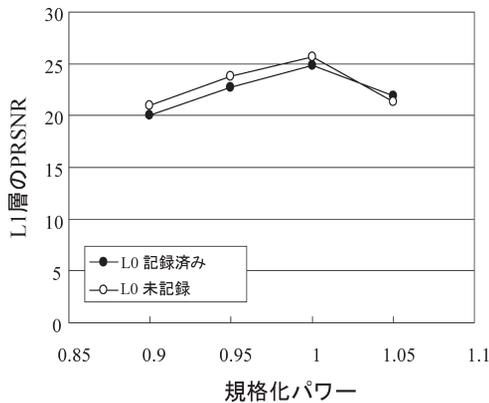


図7 L0層の記録状態の変化によるL1層の記録感度比較。

に最も透過率の比を1に近づけることが可能となる。参考にした図6では透過率の比は完全には1にはなっていないが、(c)のタイプの変化を示す適当な材料を選択し、媒体構成を最適化することで透過率の比を1とすることが可能である。筆者らが開発した2層相変化光ディスクの特性を図7に示す。L0層が記録状態であっても、未記録状態であっても信号品質の記録パワー依存はほぼ一定となっており、透過率の比がほぼ1となっていることが確認できる。

高速・大容量な相変化光ディスクを実現するための技術や、今後の開発課題について述べた。最近の学会では、相変化光ディスクに関する発表が以前に比べてやや低調となってきたが、これはさらなる高速・大容量化に向けて残された課題が容易に解決できないものが多くなってきたととらえることもできる。現状よりもさらなる高速結晶化と保存安定性の両立、5 nm以下の極薄膜での結晶化速度の向上等ハードルは高いが、相変化膜に対するさまざまな構造解析を通じて高速結晶化メカニズムへの理解が進んできており<sup>7,13,14</sup>、これらの知見に基づいて新たな材料開発が進展する可能性も高いものと期待される。

## 文 献

- 1) Y. Satoh, T. Nakai and S. Ashida: "Development of 40 GB dual-layer rewritable HD DVD media," *Optical Data Storage 2007 Technical Digest (ODS '07)* (Portland, 2007) WC2.
- 2) T. Nishiura, H. Kitaura, R. Kojima, N. Miyagawa, T. Akiyama, K. Nishiuchi and N. Yamada: "Rewritable 2X-speed dual-layer Blu-ray Disc," *International Symposium on*

*Optical Memory Technical Digest (ISOM '03)* (2003) pp. 8-9.

- 3) K. Yusu, S. Ashida, N. Nakamura, N. Oomachi, N. Morishita, A. Ogawa and K. Ichihara: "Advanced phase change medium of over 30 GB capacity for blue laser and high-NA objective lens," *Optical Data Storage 2002 Technical Digest (ODS '02)* (2002) pp. 413-415.
- 4) M. Horie, N. Nobukuni, K. Kiyono and T. Ohno: "High speed rewritable DVD up to 20 m/s with nucleation-free eutectic phase-change material of Ge(Sb<sub>70</sub>Te<sub>30</sub>) + Sb," *Proc. SPIE*, **4090** (2000) 135-143.
- 5) M. Shinotsuka, H. Iwasa, R. Furukawa, S. Murata, K. Kotaka, M. Abe, Y. Kageura and M. Umehara: "High-speed blue-laser recording on the double-decker phase change disk with high-reliability," *Optical Data Storage 2002 Technical Digest (ODS '02)* (2002) pp. 234-236.
- 6) H. Shingai, T. Kato, H. Inoue, H. Hirata, H. Utsunomiya, H. Chihara and Y. Tanaka: "The phase change optical disc with the data-recording rate of 216 Mbps," *Optical Data Storage 2003 Technical Digest (ODS '03)* (2003) pp. 85-87.
- 7) T. Matsunaga and N. Yamada: "Bi in GeTe-(Sb, Bi)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> contributes to high-speed phase change," *International Symposium on Optical Memory Technical Digest (ISOM '03)* (2003) pp. 28-29.
- 8) 姜 復松, 奥田昌宏: "カルコゲナイド膜の結晶化機構に及ぼす添加元素効果", 光メモリシンポジウム'90 (1990) pp. 69-70.
- 9) K. Mishima, D. Yoshitoku, H. Itoh, T. Kikukawa, S. Yamatsu, H. Inoue, T. Komaki, K. Tanaka and T. Aoi: "150 GB, 6-layer write once disc for Blu-ray Disc system," *Proc. SPIE*, **6282** (2006) 62820I-1-11.
- 10) S. Raoux, C. T. Rettner, J. L. Sweet, V. R. Deline, J. B. Philipp and H. L. Lung: "Scaling properties of phase change nanostructures and thin films," *Proceedings of European Phase Change Optical Information Storage (EPCOS) '06* (2006) pp.127-134.
- 11) N. Yamada, R. Kojima, M. Uno, T. Akiyama, H. Kitaura, K. Narumi and K. Nishiuchi: "Phase change material for use in rewritable dual-layer optical disk utilizing a blue-violet laser," *Optical Data Storage 2001 Technical Digest (ODS '01)* (2001) pp. 22-24.
- 12) S. Ohkubo, E. Kariyada and T. Ide: "Phase change media for high-speed and high-density recording," *Proceedings of European Phase Change Optical Information Storage (EPCOS) '06* (2006) pp. 49-56.
- 13) A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga and T. Uruga: "Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media," *Nat. Mater.*, **3** (2004) 703-708.
- 14) S. Kohara, K. Kato, K. Suzuya, T. Utsuki, Y. Morimoto, S. Kimura, H. Tanaka, N. Yasuda, Y. Fukuyama, H. Murayama, J. Kim, Y. Tanaka, H. Tanaka, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada and M. Tanaka: "Atomic structure of fast phase-change materials," *Proceedings of Phase Change Optical Information Storage (PCOS) '07* (2007) pp. 11-14.

(2007年12月7日受理)