

学位論文 博士（工学）

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の研究

平成 25 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

新谷 俊通



## 目次

第1章 序論	5
1.1 相変化記録技術とは	5
1.2 結晶化過程の物理	7
1.2.1 Arrhenius の法則	7
1.2.2 Johnson-Mehl-Avrami の式	9
1.2.3 均質核生成と結晶成長の熱力学	12
1.2.4 不均質核生成	14
1.3 相変化材料	18
1.3.1 擬二元系材料	18
1.3.2 共晶材料	20
1.3.3 擬二元系材料と共晶系材料の結晶化特性の違い	21
1.3.4 相変化材料の成膜方法	23
1.4 相変化記録メディアにおける界面層 —膜剥離と結晶化速度—	24
1.5 本論文の目的と構成	26
1.5.1 光ディスクの研究の目的	27
1.5.2 相変化メモリの研究の目的	28
第2章 光ディスクの基礎	33
2.1 光ディスクの用途と特長	33
2.2 光ディスクの構成	36
2.3 光ディスクの分類	38
2.4 回折限界	41
2.5 光ディスクの膜構造とディスク設計方法	45
2.6 光ディスクにおけるマーク変調	48
2.7 光ディスクの信号評価指標	51
2.8 本研究の目的と位置付け	53

第3章	相変化材料を用いた多層超解像光ディスクの研究	57
3.1	はじめに	57
3.2	酸化コバルトを用いた単層超解像ディスクの研究	58
3.2.1	従来のフォトン超解像技術と新超解像材料の提案	58
3.2.2	Co ガラスの光学的性質	60
3.2.3	加熱分光器による屈折率の温度依存性の測定	66
3.2.4	Co ガラスの ROM ディスクへの応用	70
3.2.5	Co ガラスの相変化ディスクへの応用	73
3.2.6	考察	78
3.3	相変化ピットを用いた多層超解像ディスクの研究	80
3.3.1	相変化エッチング	81
3.3.1.1	相変化エッチングの研究の背景	81
3.3.1.2	相変化エッチングによるパターン形成	84
3.3.1.3	相変化エッチングの特性とメカニズムの考察	89
3.3.2	多層超解像の設計と理論解析	90
3.3.2.1	相変化ピットカプセルによる超解像の原理	90
3.3.2.2	相変化ピットカプセルディスクの設計条件	92
3.3.2.3	単層ディスクの設計	94
3.3.2.4	多層ディスクの設計	95
3.3.2.5	相変化ピットカプセルディスクの記録容量の見積もり	97
3.3.3	単層ディスクの原理実証	99
3.3.3.1	実験条件	99
3.3.3.2	原理動作の確認	101
3.3.3.3	考察	105
3.3.4	多層ディスクの原理実証	108
3.3.4.1	実験条件	108
3.3.4.2	微小マーク記録	111
3.3.4.3	再生信号	112
3.3.5	トラック密度向上の検討	115

3.3.5.1	実験方法	116
3.3.5.2	実験結果	117
3.3.5.3	トラックエラー信号の計算	120
3.3.6	今後の展開	123
第4章	相変化メモリの基礎	132
4.1	はじめに	132
4.2	従来材料を用いた相変化メモリの特性	133
4.2.1	デバイス構造と電気特性	133
4.2.2	GST デバイスの再生抵抗の温度依存性	137
4.2.3	相変化メモリのシミュレーション	138
4.2.3.1	電気シミュレーション	138
4.2.3.2	熱シミュレーション	140
4.2.4	相変化メモリの利点と課題	143
第5章	超格子相変化メモリの研究	149
5.1	超格子相変化材料の基礎	149
5.2	超格子相変化デバイスの作製と電気特性測定	151
5.2.1	超格子相変化材料の成膜方法	151
5.2.2	超格子相変化デバイスの初期化	154
5.2.3	超格子相変化材料の電気特性	156
5.2.4	超格子デバイスの再生抵抗の温度依存性	158
5.2.5	短パルスに対する応答	159
5.3	フェムト秒レーザによる超格子相変化材料のスイッチング	163
5.3.1	Z 偏光素子	163
5.3.2	実験手法	166
5.3.3	フェムト秒レーザによる光学スイッチング	170
5.3.4	Z 偏光素子を用いた光学スイッチング	172
5.4	考察	175

5.5	フェムト秒レーザ入射時の相変化膜の温度の見積もり	177
5.5.1	2 温度モデル	177
5.5.2	2 温度モデルにおける定数の決定	178
5.5.3	2 温度モデルの計算結果	180
5.6	超格子相変化材料の今後の展開	183
第 6 章	結論	190
付録	2 層光ディスクにおける層間クロストーク	194
A.1	はじめに	194
A.2	2 層光ディスクの信号要因分析	195
A.3	層間クロストーク率の測定	199
A.3.1	2 層相変化ディスクの構造	199
A.3.2	スペーサ層厚と層間漏れ込み率の関係の測定	201
A.3.3	2 層ディスクの反射率・透過率の測定方法	202
A.3.4	2 層相変化ディスクへの記録	204
A.4	理論解析	205
A.4.1	2 層ディスクの反射率・透過率の測定方法	206
A.4.1.1	層間クロストーク	206
A.4.1.2	光スポットの球面収差	210
A.4.2	解析的な見積もり方法	212
A.4.2.1	DC 層間クロストーク	212
A.4.2.2	球面収差による信号劣化	215
A.5	考察	217
謝辞		222
筆者研究業績一覧		224

## 第1章 序論

第1章では、相変化材料の基礎と本研究の位置付けについて述べる。相変化材料や相変化記録技術の基礎に関しては、膨大な研究報告や資料が存在し、その全てをここに記載することは不可能であるため、本論文にて用いる基礎知識や知見のみを簡単に纏める。特にここでは、相変化記録の原理、結晶化メカニズム、材料の基礎を中心に述べる。ただしここでは、大まかな基礎事項の記述に留め、光ディスク、相変化メモリといった各々のデバイスに特化した事項については、第2章及び第4章に記載することとする。

### 1.1 相変化記録技術とは

相変化記録技術とは、ストレージやメモリの記録媒体において、その記録材料の状態が結晶かアモルファスかで「0」「1」のデジタル記録を行う技術であり、その基本概念は、1968年に Energy Conversion Devices 社を創立した S. R. Ovshinsky によって提案された<sup>1-1)</sup>。

Ovshinsky がこのような提案を行った背景には、当時の固体物理学にてアモルファス半導体の研究が盛んに進められていたことがある<sup>1-2)</sup>。当時ソ連であったレニングラードの Ioffe 研究所の B. T. Kolomiets がフォトダイオード向けの材料として  $Tl_2S$ 、 $Tl_2Se$ 、 $Sb_2S_3$ 、 $Sb_2Se$  などのアモルファス半導体材料を研究したことに端を発し、その後、Spear、Mott、Anderson らがその物理を詳細に研究した。その中で、太陽電池を開発していた Ovshinsky は、結晶とアモルファスをデータとしたメモリである相変化メモリを提案した。この相変化メモリは多くの研究者の注目を集めることとなるが、その後の開発はあまり進まず、相変化メモリの実用化は韓国 Samsung がサンプル出荷を開始する 2009 年まで待たねばならなかった。しかしその前に、主に日本の電機メーカーによって相変化光ディスクが製品化された。1990 年には松下電器から世界初の相変化光ディスク（即ち、世界初の相変化記録技術）が製品化され、その後、記録型 DVD として相変化光ディスクが採用された。この相変化光ディスクの成功を受けて、再度盛り上がったという経緯を持つ。

図 1.1 に相変化記録の方法の概念図を示す。

まず、記録材料は、融点と、それよりも低い結晶化温度を有する。結晶化温度とは、温度

がその範囲内にある場合に結晶化が進む温度である。この温度はある程度の範囲を有するので、「結晶化温度範囲」と記す。結晶化が進む速度（結晶化速度）は温度に依存するが、この点は後述する。

ここで、何らかの方法で記録材料を融点まで上昇させ、その後、冷却したとする。この場合、記録材料の温度は、図 1.1 の左側のような時間変化をする。ここでもしも結晶化温度範囲に保持される時間が、その材料の結晶化保持時間よりも短ければ、融解後、結晶化が進まず、アモルファスの状態で固化する。即ち、記録材料を融解した後、急冷することによって、アモルファス状態を形成することができる。

上記の方法で、結晶化温度範囲に保持される時間が結晶化保持時間よりも長ければ、記録材料の最高到達温度に依存せず、記録材料は結晶化される（図 1.1 の真ん中と右側の状態）。即ち、記録材料の温度変化において、結晶化温度範囲に保持される時間を何らかの方法で制御することができれば、記録材料の結晶・アモルファス状態を制御することができ、即

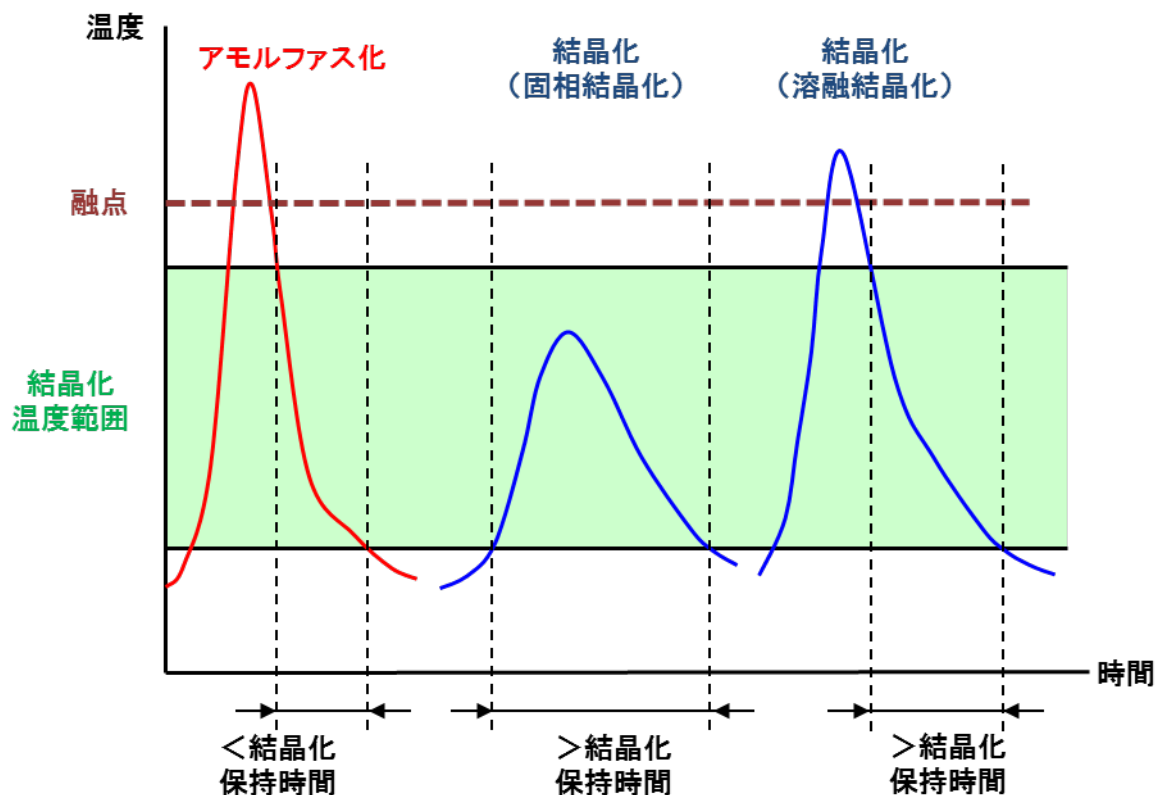


図 1.1 相変化記録方法の概念図。



ち、相変化記録を実現することができる。

## 1.2 結晶化過程の物理

ここでは、アモルファス材料を結晶化する際の物理について述べる。アモルファスが結晶化する過程では、まず小さな結晶核が作られ、その結晶核の原子配列に従うように周囲の原子が配列していく結晶成長が起こる。即ち、結晶化の速さを表す結晶化速度は、結晶核が生成される確率を示す核生成確率と、結晶成長速度の2つに分けられる。

本節では、まずは現象論的な理論である Arrhenius の法則と Johnson-Mehl-Avrami の式について述べた後、核生成と結晶成長を熱力学的に扱う。その次に、相変化材料が他の材料に隣接している場合である不均質核生成の理論について述べる。この不均質核生成の理論、及び、その中で述べる界面エネルギーは、実用上極めて重要な観点であり、本論文において何度か現れる概念であるので、少し詳細に論ずる。

### 1.2.1 Arrhenius の法則

最も基礎的な理論は、化学反応における Arrhenius の法則である。今、温度  $T$  にてある化学反応が起こると仮定し、その反応が進行した率を  $x$  とし、この  $x$  は時間  $t$  に依存して変化する。即ち、 $x$  の初期値は 0 以上の実数であり、 $t \rightarrow \infty$  で  $x \rightarrow 1$  とする。この時、

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-E_a/k_B T} \quad (\text{式1-1})$$

と書ける。ここで、 $A$  は頻度因子と呼ばれる定数、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $n$  は反応速度を決める次数である。(式 1-1) 内の  $E_a$  を活性化エネルギー (activation energy) と呼ぶ。この理論は、上記の  $x$  を材料内の結晶の割合 (結晶化率) と読み直すと、結晶化にも適用できる。以下、結晶化現象をイメージして議論を続けることとする。

この式の物理的な意味は、以下の通りである。まず、結晶化速度  $dx/dt$  は、まだ結晶化されていないアモルファスの比率  $1-x$  (の何乗か) に比例する。このことは、 $x$  が 1 に近づいた場合、即ち、 $1-x$  がゼロに近づいた場合、結晶化が進まなくなり、 $dx/dt$  はゼロに近づくことを考えれば妥当である。活性化エネルギー  $E_a$  の物理的意味を図 1.2 に示す。この図では、

横軸を原子配列に関する何らかのパラメータとし、縦軸を材料の内部エネルギーとしている。一般的に、アモルファス状態よりも結晶状態の方が安定であるため、内部エネルギーは低い。しかしながら、図 1.1 に示した方法でアモルファス状態を安定に形成できることから、アモルファス状態は図 1.2 に示したような準安定状態であると考えられる。ここでアモルファス状態を結晶化の際、まず①のように材料のエネルギーを高めなければならない。このエネルギーが活性化エネルギーである。この活性化エネルギーを超えると、②のように、材料は自動的に安定である結晶状態に向かう。

通常、アモルファス状態の物体を結晶化するには、物体を加熱する（アニーリング）。この時、物体の温度は与えられた熱量にほぼ比例して温度が上昇するが、結晶化温度で温度上昇が停止する。これが潜熱（latent heat）である。この潜熱は、原子の結合を切り、原子が動けるようになるのに必要なエネルギーであるが、これが活性化エネルギーである。このように、結晶化は潜熱を伴う現象であるので、1次相転移である。

上記のように考えると、活性化エネルギー $E_a$ はアモルファスの安定性を示すパラメータであると言える。(式 1-1) は、結晶化速度が、温度  $T$  と  $E_a$  に依存し、 $T$  が高く、 $E_a$  が低い場合に結晶化速度が速いことを示している。更に、その結晶化は活性化エネルギーを超えな

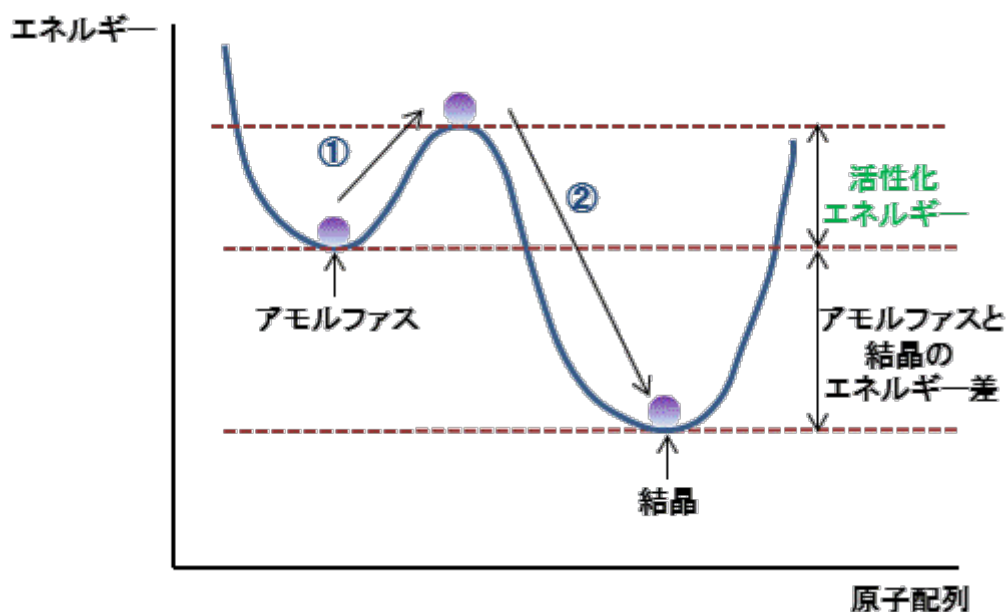


図 1.2 活性化エネルギーの概念図。

ければ起こらないことが図 1.2 からわかる。即ち、 $E_a$ が高い材料ほど、アモルファスが安定して存在する材料であることがわかる。

ここで、材料を加熱する速度と結晶化について考察する。例えばバルクのアモルファス材料を結晶化する場合、アニーリングなどを行うが、アニーリングではある程度の時間をかけて昇温する。この時間スケールは、装置によって異なるが、例えば数秒から数時間の時間スケールであることが一般的である。しかしながら、後に述べるように、相変化光ディスクや相変化メモリにおいて使用されるパルスの時間スケールは、ナノ秒からサブマイクロ秒の範囲である。ここで時間スケールの違いが及ぼす影響を考えるために、Kissinger の理論について述べる。Kissinger は、昇温レート  $\phi$  と化学反応温度  $T_m$  の関係を、簡単な数式変換によって導いた<sup>1-5)</sup>。(式 1-1) と同様に、化学反応を結晶化と読み直して議論を進める。Kissinger は、結晶化が最も速く進む温度  $T_m$  においては、結晶化速度の時間微分に相当する  $d^2x/dt^2$  がゼロとなることに注目し、(式 1-1) の両辺を時間で微分することによって、

$$\ln\left(\frac{\phi}{k_B T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{k_B} T_m + \ln\left(\frac{A}{E_a}\right) \quad (\text{式1-2})$$

という関係を導いた。ここでは簡単のために、(式 1-1) において  $n=1$  とした。このように、昇温レート  $\phi$  によって、結晶化速度が最も速くなる温度  $T_m$  が異なることがわかる。この Kissinger の方法は、相変化メモリのデータ保存寿命 (retention) を評価する際にしばしば用いられる。

## 1.2.2 Johnson-Mehl-Avrami の式

1.2.1 では、結晶化過程をマクロな視点から議論した。しかし実際の結晶化過程は、多くの場合、結晶核が生成され、その核を中心に結晶成長が進む。よって、本節以降はこの観点での議論を進める。

まずは、核生成と結晶成長を現象論的に論ずる。最も一般的に議論される結晶化の理論は、次に述べるような、主に Avrami によって展開された理論であり、Avrami の式、或いは、Johnson-Mehl-Avrami (JMA) の式、又は Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) の式などと呼ばれる<sup>1-6)1-7)1-8)</sup>。ここではそのエッセンスのみを述べることとする。

まず、一定温度  $T$  の環境にアモルファス物質が置かれており、その物質中の結晶核密度を

$N$ と書く。また、この結晶核から時刻  $t=0$  に結晶成長が開始され、その成長速度を  $dg/dt (=g')$  とする。ここでの最終ゴールは、任意の時刻  $t$  における結晶の体積  $V_c$  を導くことである。そのために、 $0 < \tau < t$  なる時刻  $\tau$  における状況を考える。今、時刻  $\tau$  と  $\tau+d\tau$  の間に現れる結晶核の総数  $N_{tot}$  は、総体積を  $V$  とすると

$$N_{tot} = V \frac{dN}{dt} d\tau \quad (\text{式1-3})$$

と書ける。ここで、“extended volume”  $V_c^e$  を以下のように定義する：物質がまだ結晶化していなかった場合に結晶化されるはずである体積。この概念は、以下のように説明される。今、単独の結晶に注目する。 $t=0$  において結晶の体積はゼロであり、 $t>0$  において  $g'$  の速度で一様に増大する。この場合、等方的に成長するとすると、時刻  $t$  における体積は、半径  $g't$  の球の体積となる。が、これを逆に、時刻  $t$  から時刻  $\tau$  を見たとすると、時刻  $\tau$  における extended volume は、半径  $g'(t-\tau)$  の球の体積と同等になる。即ち、

$$dV_c^e = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{dg}{dt}\right)^3 (t-\tau)^3 V \frac{dN}{dt} d\tau \quad (\text{式1-4})$$

が成り立つ。この式を  $\tau$  に関して  $0 < \tau < t$  の範囲で積分することにより、

$$V_c^e = \frac{\pi}{3} \left(\frac{dg}{dt}\right)^3 V \frac{dN}{dt} t^4 \quad (\text{式1-5})$$

が得られる。

ここで、理論を進める前に、extended volume の概念を再考しておく。このような概念を導入した理由は、以下の通りであると推測される。結晶化の過程は複雑であり、時刻が進む方向で考えると、成長している結晶同士がぶつかり合って成長が止まったりすることも考慮せねばならない。現代ではコンピュータの発展と共にシミュレーション技術が進み、このような問題は例えば Monte Carlo 法などを用いることによって解くことができるが、Avrami が理論を展開した当時は、Monte Carlo 法も存在しなかった。この問題は避けるために、Avrami は時間を逆行して考え、「今、半径が  $g't$  の球があるとしたら、時刻  $t-\tau$  にはどのような状況であったか」と問題を書き換えた。更に、この状況が球であるとは限らないが、結

晶は、他の結晶と出会わない限りは等方的に成長すると仮定し、球であるとした。

(式 1-5) で  $V_c^e$  が求められたが、この物理量そのものは仮想的な量であり、実際の結晶化体積  $V_c$  との関係は、

$$dV_c = (1 - V_c/V) dV_c^e \quad (\text{式1-6})$$

と書ける。即ち、結晶の体積の変化分は、extended volume の変化分と、まだ結晶化していない体積との積である。このことは、extended volume の定義から明らかである。この式を積分し、(式 1-5) を代入し、

$$\frac{V_c}{V} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{式1-7})$$

$$k = \frac{\pi}{3} \left( \frac{dg}{dt} \right)^3 V \frac{dN}{dt} \quad (\text{式1-8})$$

が得られる。(式 1-7) が、一般的に Avrami の式などと呼ばれる式である。

ここで、これまでの式からすると、(式 1-7) における  $n$  は 4 であるが、 $n \neq 4$  が最も良く合致する実験報告も見られるため、一般的に  $n$  と書かれる。このことは、以下のように解釈されている<sup>1-9)</sup>。

$n=1$  : 結晶核の数一定、1次元成長

$n=2$  : 結晶核の数一定、2次元成長

一定の結晶核成長、1次元成長

$n=3$  : 結晶核の数一定、3次元成長

一定の結晶核成長、2次元成長

$n=4$  : 結晶核の数一定、3次元成長

即ち、結晶核成長を 1次元と捕え、結晶成長を最大 3次元と捉えた合計 4次元のうち、どの程度の次元が寄与しているかを示している。この  $n$  は Avrami 指数と呼ばれる。

尚、(式 1-1) の Arrhenius の式において、 $n=1$  として両辺を積分すると、

$$x = 1 - \exp(-Ae^{-E_a/k_B T} t) \quad (\text{式1-9})$$

となることから、(式 1-7) の  $n=1$  の場合と同じ時間依存性であることがわかる。

### 1.2.3 均質核生成と結晶成長の熱力学

次に、核生成と結晶成長を熱力学的に議論することとする。本節では、物質が無限に大きく、界面などがない等方的な場合を考える。しかし本論文で扱うストレージデバイスでは、多くの場合、記録材料は薄膜であるため、界面の影響を考える必要がある。この界面の影響は、特に核生成において顕著に現れる。界面を考えない核生成を均質核生成 (homogeneous nucleation)、界面を考慮した核生成を不均質核生成 (heterogeneous nucleation) と呼ぶ。不均質核生成については、次節にて議論する。

核生成や結晶成長に関する理論的アプローチに関しては様々なモデルが提唱されている。ここでは、一つ一つのモデルに関しては議論せず、大まかな理解をすることを目的とする。詳細に関しては、例えば文献 1-9)~1-11)などに記載がある。

今、アモルファス相の中で結晶核が生成される過程を考える。今、原子の個数の体積密度を  $N_0$ 、平衡状態の核の数を  $N_c$  と書くと、

$$N_c = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right) \quad (\text{式1-10})$$

が成り立つ。ここで  $\Delta G_c$  は核生成によって変化する自由エネルギーであり、

$$\Delta G_c = -\Delta g_{a-c} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + \gamma \cdot 4\pi r^2 \quad (\text{式1-11})$$

と書ける。ここで、 $\Delta g_{a-c}$  はアモルファス相と結晶相の体積当たりの自由エネルギー差、 $\gamma$  はアモルファス相と結晶相の界面での表面張力、 $r$  は核の半径である。この式は、以下のように解釈される。一般的に、アモルファス相よりも結晶相の方がエネルギー的に安定である。第一項目はこのことを記している。しかしながら、結晶核ができると、界面エネルギーが有限値を持ち、この分が全体のエネルギーを高める。これが第 2 項である。

核生成が安定化するのには、 $\partial \Delta G_c / \partial r = 0$  の時であるから、

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta g_{a-c}} \quad (\text{式1-12})$$

となったところで核生成は安定化する。この状態を臨界核と呼ぶ。この時の  $\Delta G_c \equiv \Delta G_{c0}$  は、

$$\Delta G_{c0} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta g_{a-c})^2} \quad (\text{式1-13})$$

と書ける。

上記のような考察から核生成確率  $I$  を導くモデルは幾つかあるが、多くの場合、

$$I \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_{c0}}{k_B T}\right) \quad (\text{式1-14})$$

の形で書かれる<sup>1-10</sup>。モデルによって比例定数が異なり、この比例定数が温度依存性を持つモデルも存在する。また、他には

$$I = A \exp\left[-\left\{\frac{a}{k_B T (T_m - T)^2} + \frac{E}{k_B T}\right\}\right] \quad (\text{式1-15})$$

と書かれるモデルも存在する<sup>1-9</sup>。 $T_m$  は物質の融点である。どの式も基本として、核がアモルファス相から原子を取り込む際、あるエネルギー障壁 ( $\Delta G_{c0}$ 、 $E$ ) を超えて取り込む確率を考慮している。(式 1-15) の  $\exp$  内の第 1 項目は、融点  $T_m$  に近い温度では、原子の運動エネルギーが大きすぎるために核生成が促進されなくなることを示している。

結晶成長は、生成された核の界面で原子の再配列が行われる過程であると解釈できる。これを **interface-controlled growth** と呼ぶ。実際には、拡散や原子同士の衝突によって起こる結晶成長もあるが、界面のみを扱ったモデルでは、結晶成長速度  $u$  は

$$u \propto 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{a-c,atom}}{k_B T}\right) \quad (\text{式1-16})$$

と書ける。 $\Delta G_{a-c,atom}$  はアモルファス相と結晶相の 1 原子当たりの自由エネルギーの違いである。

#### 1.2.4 不均質核生成

前記のように、相変化光ディスクや相変化メモリにおいては、相変化記録膜は一般的に 6 nm から数 10 nm の膜厚の薄膜であり、隣接する材料によって結晶化特性が異なる。このことは 1.4 において再度議論するが、特に核生成が隣接材料の影響を受けやすい。その理由は、(式 1-14) の  $\Delta G_c$  が、隣接材料との界面エネルギーに依存するからである。本節では、界面における自由エネルギーを考察することによって、不均質核生成を議論する。

まず、隣接材料との界面エネルギーを考察する。界面エネルギーを議論する際、よく用いられるのは、その 2 つの物質の濡れ性であり、図 1.3 に示すような接触角 (contact angle、又は濡れ角 wetting angle)  $\theta_c$  で定量化される。今、大気中に置かれた固体物質 1 と液体物質 3 が接しており、この液体物質 3 から固体物質 1 の表面に結晶核 2 が生成される過程を考える (液体物質 3 は、アモルファス物質と置き換えてもよい)。ここで結晶核 2 は、接触角  $\theta_c$  で定義される円の一部分の形状を有すると考えられる。この接触角は、物質 1、2、3 の間の界面エネルギーに依存する。このことは、次のように考えると簡単に理解できる。例えば大気中に置かれた親水性の固体があるとする。その表面に水を滴下した場合、固体の表面エネルギーは大気と接触するよりも水と接触した方が低くなるため、その接触面積を大きくするように働く。その結果、接触角  $\theta_c$  は小さくなる。逆に、固体表面に油性の液体を滴下した場合、界面エネルギーが大きくなるため、その接触面積を小さくするように働き、接触角は大きくなる。

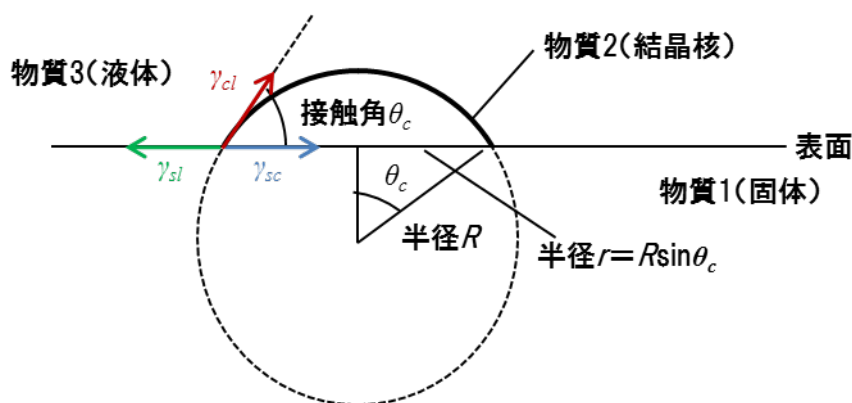


図 1.3 異なる材料の界面における接触角の概念図。



このことを熱力学的に議論する。図のように3種類の表面張力  $\gamma$  を定義する。

$\gamma_{sc}$  ; 物質1 (固体) と物質2 (結晶核) の間の表面張力

$\gamma_{sl}$  ; 物質1 (固体) と物質3 (液体) の間の表面張力

$\gamma_{cl}$  ; 物質2 (結晶核) と物質3 (液体) の間の表面張力

ここで力のつり合いから

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sc} + \gamma_{cl} \cos \theta_c \quad (\text{式1-17})$$

が成り立つ。これを Young の式と呼ぶ。

ここで一点、注意を要する。表面 (界面) 張力の定義は、単位面積当たりの表面 (界面) 自由エネルギーであるが、(式 1-17) では表面張力を力として扱っている。しかしながら、このイメージは正しい。このことは、以下のように考えればよい。今、図 1.3 において  $r$  を微小に変化させる。この時の表面張力 (エネルギー) の変化分は、 $\partial\gamma/\partial r$  と書ける。重要なのは  $r$  がベクトル量であり、即ち、数学的な gradient を計算していることになる。今、物質1 と結晶核2 の接触面は等方的な円となるため、 $r$  はその円の中心に向かう (或いは離れる) 方向である。この時、 $\gamma_{cl}$  に関しては  $\cos \theta_c$  がかかる。今、図 1.3 は安定点であるため、この  $r$  の微小変化  $dr$  に対する仕事はゼロである (仮想仕事の原理)。よって (式 1-17) が成り立つ。結果的に、表面張力を力と考えることができる。表面張力の単位は  $\text{J/m}^2$  であるが、これは  $\text{N/m}$  と書けるため、単位としては、(1次元方向の) 単位長さ当たりの力と同等となる。

本節の目的は、(式 1-17) を用いて、界面を考慮した核生成の自由エネルギー  $\Delta G_{hetero}$  を求め、これを (式 1-14) などに代入して核生成確率を求めることである。そのためには、図 1.3 の状態で (式 1-17) に相当する式を  $R$  の関数で導けばよい。そうすれば安定点での  $R \equiv R_c$  を求めることができる。

まず、核生成前と核生成後の自由エネルギー差  $\Delta G_{hetero}$  は、表面部分と体積部分に分けられる。まず表面部分を考える。表面張力は単位面積当たりの自由エネルギーであるから、図 1.3 において面積  $A$  を定義すると、界面の自由エネルギー  $G_{interface}$  は以下のように書ける。

$$G_{interface} = A_{cl}\gamma_{cl} + A_{cs}\gamma_{cs} + (A_{total} - A_{cs})\gamma_{sl} \quad (\text{式1-18})$$

ここで  $A_{total} \gamma_{sl}$  は、核が生成されていない場合の表面エネルギーであるから、このエネルギーレベルをゼロとすると、核生成によって生じた界面自由エネルギーの変化分  $\Delta G_{interface}$  は

$$\Delta G_{interface} = A_{cl} \gamma_{cl} + A_{cs} \gamma_{cs} - A_{cs} \gamma_{sl} \quad (\text{式1-19})$$

となる。 $A_{cs}$  は  $\pi R^2 \sin^2 \theta_c$  であることと (式 1-17) から、

$$\Delta G_{interface} = (A_{cl} - \pi R^2 \sin^2 \theta_c \cos \theta_c) \gamma_{sl} \quad (\text{式1-20})$$

となる。 $A_{cl}$  は簡単な積分を用いて幾何学的に

$$A_{cl} = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta_c) \quad (\text{式1-21})$$

と求まるので、

$$\Delta G_{interface} = \pi R^2 (2 - 3 \cos \theta_c + \cos^3 \theta_c) \gamma_{sl} \quad (\text{式1-22})$$

となる。

体積部分  $\Delta G_{volume}$  は、(式 1-11) で用いた核の体積当たりの自由エネルギー  $\Delta g_{a-c}$  と核の体積  $V_c$  との積であるが、幾何学的に

$$V_c = \pi R^3 \cdot \frac{2 - 3 \cos \theta_c + \cos^3 \theta_c}{3} \quad (\text{式1-23})$$

と求まる。ここで、(式 1-22) と (式 1-23) に共通な部分が現れていることに注意し、

$$f(\theta) \equiv \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (\text{式1-24})$$

なる関数  $f(\theta)$  を導入すると、

$$\Delta G_{hetero} = \left( -\Delta g_{a-c} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 + \gamma_{sl} \cdot 4\pi R^2 \right) f(\theta_c) = \Delta G_{homo} f(\theta_c) \quad (\text{式1-25})$$

のように、(式 1-11) の形に  $f(\theta)$  を乗じただけの簡単な式になる。ここで、均質核生成と不均質核生成の違いをわかりやすくするために、(式 1-11) の  $\Delta G_c$  を  $\Delta G_{homo}$  と記した。

$\theta_c$  は与えられた量であることに注意して、(式 1-25) から臨界核のサイズとその時の自由エネルギーを求めると、

$$R_c = \frac{2\gamma_{sl}}{\Delta g_{a-c}} \quad (\text{式1-26})$$

$$\Delta G_{homo,0} = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3(\Delta g_{a-c})^2} f(\theta_c) \quad (\text{式1-27})$$

となる。このことから、臨界角のサイズは、均質核生成の場合と同じであり、自由エネルギーは  $f(\theta_c)$  分だけ異なることがわかる。

これまでの結果を用いて核生成確率を考察する。均質核生成確率  $I_{homo}$  は (式 1-14) で与えられているので、これと (式 1-25) より、

$$\frac{I_{hetero}}{I_{homo}} = \varepsilon \exp \left[ \frac{\Delta G_{homo}}{k_B T} (1 - f(\theta_c)) \right] \quad (\text{式1-28})$$

と書ける。ここで  $\varepsilon$  は比例定数であるが、核の周りに存在する原子の個数などを反映する。均質核生成と不均質核生成では、核に取り込まれる原子の数が異なり、不均質核生成の場合の方がその数は少ない。よって一般に  $\varepsilon < 1$  と考えてよい。 $\varepsilon$  の値はその状況によって異なるが、文献 1-10)、1-12) では例として  $\varepsilon = 10^{-6}$  としている。

(式 1-28) をグラフにしたのが図 1.4 である。このことから、不均質核生成確率は均質核生成確率よりも大きいことと、接触角が大きくなると核生成確率が低減することがわかる。このことは実用上、極めて重要な観点であり、1.4 において再議論する。

### 1.3 相変化材料

相変化光ディスクや相変化メモリといった相変化記録メディアに用いられる記録膜には様々なものがある。相変化記録を提唱した Ovshinsky は、デモンストレーションとして  $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$  を記録材料として用いた<sup>1-1)</sup>。その後、幾つかの材料が提唱されたが、多くの材料は記録材料として必要な基本特性を満たすことができなかった。記録材料に要求される特性とは、例えば、記録に要する時間、記録パワー、データ保存寿命などである<sup>1-4)</sup>。更に、一回のみ記録する追記型 (write once) ではなく、書換え可能型 (rewritable) の場合には、書換え回数も要求される。

その後、実用に耐え得る材料が幾つか開発されたが、それらは大別して、擬二元系 (pseudo-binary) 材料と共晶 (eutectic) 材料の2つに分けられる。ここでは、これらの特性について簡単に述べる。

#### 1.3.1 擬二元系材料

相変化記録材料の中で最も基本とされるものは、Yamada らによって提唱された  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

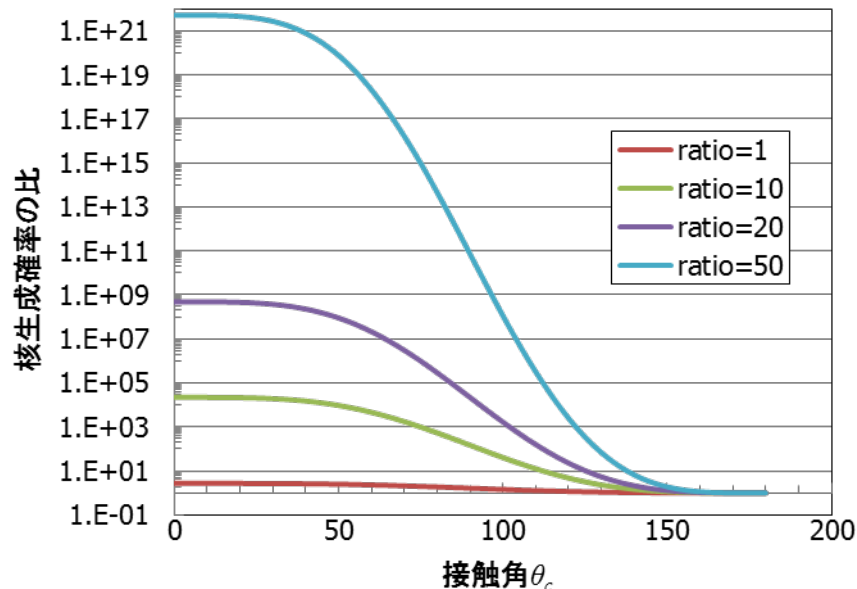


図 1.4 均質核生成確率  $I_{homo}$  と不均質核生成確率  $I_{hetero}$  の比  $I_{hetero}/I_{homo}$  の接触角依存性の計算結果。ratio は  $\Delta G_{homo}/k_B T$ 。ここでは  $\varepsilon=1$  とした。

である<sup>1-3)</sup>。Yamada らは、 $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  ( $m, n$  は整数) という組成を有する材料において、上記の要求を満たすことを発見した ( $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  は  $m=2, n=1$  に対応する)。即ち、GeTe を原子 A、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を原子 B と見立てた場合、 $A_mB_n$  という 2 元系材料に似ている。しかしながら実際には 2 元系ではないので、「擬」(pseudo) 二元系と称する。尚、 $m, n$  は整数であるので、GeTe と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の化学量論組成 (stoichiometry) と言うこともできる。

この概念図を図 1.5 に記す。Ge、Sb、Te の三角形において、GeTe と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を結ぶ線上の材料が良い特性を示す。この線を tie line と呼ぶ。

擬二元系において tie line 上のどの点を選択するかは、要求される特性に依存する。結晶化速度は、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  rich の方向で速くなり<sup>1-3)</sup>、結晶化温度及び融点は GeTe rich の方向で高くなる。特に温度特性としては、表 1.1 に挙げた GeTe と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  各々の温度特性を見るとわかりやすい。図 1.1 で述べたように、結晶化温度はある程度の温度範囲を有し、結晶化速度は温度に依存するが、表 1.1 における結晶化温度は、アニールなどの加熱実験で結晶化が数秒～1 分程度の時間帯で確認される温度を示している。表 1.1 から、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の結晶化温度や融点は、GeTe と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の間の値であり、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  に近いことがわかる。ストレージデバイスとしては、データ保存寿命を長くする、即ち、結晶化温度を高くするのが望ましいので、その目的としては GeTe rich な材料が望ましい。しかしながら、その場合は結晶化速度が遅いため、高速記録が困難となる。このトレードオフの関係の中で、デバイスに対する要求仕様を満たす点を探すことが重要となる。

表 1.1 GeTe と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の温度特性。

	結晶化温度	融点
GeTe	230°C	723°C
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	140°C	622°C
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	150°C	630°C

GeSbTe 以外の擬二元系材料も提案されている。その一つは、GeBiTe である<sup>1-13)</sup>。これは

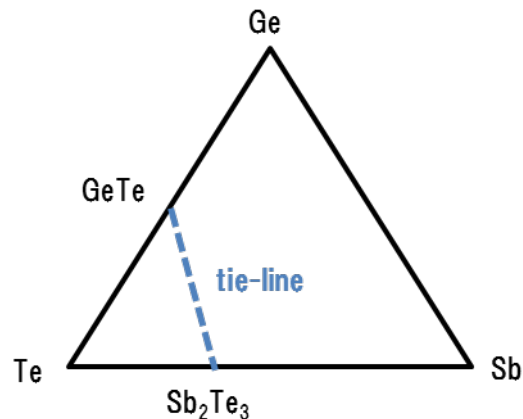


図 1.5 GeSbTe における tie line の概念図。

GeTe と  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の擬二元系として捉えられ、GeSbTe よりも高速な結晶化速度を持ちながら、GeSbTe とほぼ同等の結晶化温度を有する。即ち、GeSbTe よりも高速記録が可能であり、同等なデータ保存寿命を確保することが可能となる。

また、GeSbTe に原子を添加した例が多く報告されている。例えば、窒素<sup>1-14)1-15)</sup>、酸素<sup>1-16)</sup>、Ag<sup>1-17)</sup>、Sn<sup>1-18)</sup>などである。これらの多くは、結晶化速度、結晶化温度、光学定数の調整などを目的としている。ただし、これら添加物の添加量は多くの場合は数%であり、GeSbTe の特性を基本とした微調整のための添加である。

### 1.3.2 共晶材料

もう一つの材料系は、SbTe の共晶組成である  $\text{Sb}_7\text{Te}_3$  に近い SbTe 組成に、Ag、In、Geなどを添加した材料である。共晶組成とは、多元系材料において融点が最も低くなる組成のことを意味する。 $\text{Sb}_7\text{Te}_3$  の融点は  $545^\circ\text{C}$  である。この材料の典型的な例は、DVD-RW に用いられた AgInSbTe や、BD-RE の一部に用いられた Sb が支配的な GeSbTe などである。この材料は Sb-rich 材料とも呼ばれ、組成比のうち、半数以上が Sb である。この材料は高速な結晶成長速度を有し、Sb の含有量が多いほど、結晶成長速度は速くなり、結晶化温度は低くなる（純 Sb は室温で結晶）。よって、Sb の含有量でデバイスの記録速度を調整することができるが、高速記録を目的として Sb 量を多くすると、結晶化温度が低くなるために、データ保存寿命の確保が困難となる。DVD-RW に用いられた AgInSbTe の組成比は、DVD 記録の倍速によって異なるが、典型的には Ag と In は数%、Sb が 55% 前後である。BD-RE に

用いられた GeSbTe では、Sb が 70%以上で、Ge が 5~10%程度を占める。

共晶材料に関する詳細は、例えば文献 1-19)に記載がある。

### 1.3.3 擬二元系材料と共晶系材料の結晶化特性の違い

擬二元系材料と共晶系材料は、結晶化特性が大きく異なる。一言で言うと、擬二元系材料は核生成支配 (nucleation-dominant) の材料であり、共晶系材料は結晶成長支配 (growth-dominant) の材料である。共晶系材料では、核生成確率が極めて低く、アモルファスの結晶化は、周囲の結晶の結晶面にアモルファス中の原子が取り込まれることによって行われる。

両者の違いは、アモルファスマークの記録・消去過程に大きな差をもたらす。この差をわかりやすく可視化したシミュレーション結果が文献 1-20)に報告されている。

まずアモルファスマークの記録過程について述べる。わかりやすくするために、光ディスクにおける例を考える。光ディスクでは、全面結晶化した相変化材料中にアモルファスマークを記録する。通常、光ディスクの薄膜はスパッタによって成膜され、スパッタ後の相変化材料はアモルファス状態であるが、これをレーザ初期化機などで結晶化する。アモルファスマークは、相変化材料を局所的に融解し、急冷することによって記録されるが、マーク中心から離れた場所では、融解しても徐冷されるため、結晶化が起こる。このことを再結晶化 (recrystallization) と呼ぶ。この再結晶化は、擬二元系材料・共晶系材料の両方で起こるが、共晶系材料は結晶成長速度が極めて速いため、周囲の結晶からの結晶成長のため、より大きな面積が再結晶化される。このため、共晶系材料を用いた場合、より大きな面積を融解する必要がある。ただし、共晶系材料では、レーザパルス形状によって再結晶化を制御することができるという利点がある。具体的には、記録レーザ照射後に照射する消去パワーによって、マークの後端部の一部を消去することができる。このことにより、短マークを記録することができる<sup>1-20)</sup>。このことが、表 1.2 に挙げた記録型 DVD の規格の数値に反映されている。即ち、共晶系材料は融解面積が大きいいため、トラック幅が狭いと、隣接トラックのマークを消去してしまう。このため、トラックピッチは大きく確保してある。その一方、共晶系材料では短マーク記録が可能であるため、1 ビット当たりの長さ (ビット長) を小さくすることができる。

書換可能型の媒体では、既に記録してあるマークを消去することが必要である。この消去過程も、擬二元系材料と共晶系材料で異なる。図 1.1 で 2 通りの結晶化過程を記したが、擬二元系材料では、レーザ照射によって相変化記録膜の温度を上昇させ、アモルファスマ

ーク内で核生成させ、その核からの結晶成長を利用してマークを消去する。一方、共晶系材料では、相変化材料を融解し、固化する過程で周囲の結晶面からの結晶成長を利用してアモルファスマークを消去する。共晶系材料で固相結晶化をしようとする、核生成が殆ど起こらないため、所謂「消し残り」が発生する。しかし、熔融消去を行うと、結晶成長速度が極めて速いため、消去を容易に行うことができる。擬二元系材料でも熔融消去は可能であるが、擬二元系材料では熔融した後の結晶成長速度が共晶系材料よりも遅いため、消し残りが発生することがある。一般的に擬二元系材料では、核生成確率が最大になる温度よりも結晶成長速度が最大になる温度の方が高いので<sup>1-20)</sup>、熔融するために温度を上昇する過程で形成された核は、融点を超えて解消され、その後、温度が下がって核が生成される温度では、既に結晶成長速度が遅くなっているため、熔融結晶化では結晶化があまり進まない。このため、擬二元系材料では、固相結晶化の方が消去性能が高い。また、熔融消去を行うと、相変化記録膜及び周辺の膜にかかる熱ダメージが大きくなるため、擬二元系材料で敢えて熔融消去する積極的な理由はない。

共晶系材料では、核生成確率が低く、結晶成長速度が速いため、結晶粒径が大きいのが特徴である<sup>1-19)</sup>。

表 1.2 擬二元系材料と共晶系材料の特性の比較。

	擬二元系	共晶系
核生成確率	大	小
結晶成長速度	中	大
結晶化過程	固相結晶化	熔融結晶化
再結晶化	小	大
結晶粒径	数 10 nm	数 100 nm
用途	DVD-RAM、 BD-RE	DVD±RW、 BD-RE
記録型 DVD の規格 (容量 4.7 GB)	トラックピッチ : 615 nm 1 ビット長さ : 410 nm	トラックピッチ : 740 nm 1 ビット長さ : 267 nm



共晶系材料において核生成確率が低いことを利用した例を述べる<sup>1-21)</sup>。相変化メモリにおいて、20 nm 以下の微小サイズのセルを作製し、そのセルを共晶系 GeSbTe で埋める。この GeSbTe を記録膜とする。ここで重要なことは、アモルファス化する際に、セル全体をアモルファスにすることである。このことにより、アモルファスマークの耐熱性（データ保存の長寿命性）が向上する。その理由は、セル全体がアモルファスである場合、核生成確率が低いため、結晶成長のきっかけがないため、アモルファスは結晶化されないからである。セル全体をアモルファス化することは、微小セルでなければ極めて困難である。この例は、相変化メモリのサイズ効果と材料特性をうまく利用した例である。

#### 1.3.4 相変化材料の成膜方法

相変化光ディスクや相変化メモリでは、数 nm から数 10 nm の膜厚の相変化薄膜を記録膜として用いる。このような薄膜の成膜方法について述べる。

一般的に用いられる成膜方法は、蒸着、スパッタ、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition; CVD) などである。これら各々の成膜法と相変化薄膜の成膜について述べる。

蒸着とは、真空中に母材と成膜する基板を取り付け、母材の温度を上昇させたり、母材に電子線を照射することによって母材の原子や分子を蒸発させて、その原子・分子を基板に堆積させる方法である。相変化記録技術が Ovshinsky によって提案された当初は、蒸着法による相変化薄膜成膜が検討されたが、この方法は困難であった。その理由は、例えば GeSbTe 薄膜を成膜する場合、Ge、Sb、Te の蒸気圧が大きく異なることである。特に Te の蒸気圧は高く、母材の温度を上昇させると、殆ど Te のみが蒸発する。このため、GeSbTe の組成比の制御が困難となる。

最も一般的に用いられる方法は、スパッタ法である。スパッタ法とは、母材と基板の間にプラズマを発生させ、そのプラズマによって母材から原子・分子を離脱させて基板に堆積させる方法である。プラズマを発生させるために、真空中に気体を少量（例えば 1Pa 以下の圧力）流入させる。この場合、離脱した原子・分子と気体が反応してしまうことがあるので、一般的には Ar などの希ガスを利用する。酸化・窒化薄膜を成膜したい場合には、Ar に酸素や窒素を混入させることもある。後述する CVD との対比から、スパッタ法を PVD (Physical Vapor Deposition ; 物理気相成長) と呼ぶこともある。

スパッタ法は簡便であり、また、膜厚の制御も容易であるので、広く用いられる。GeSbTe

の成膜の場合も、蒸着のような蒸気圧の問題がなく、母材とほぼ同等な組成比の薄膜が得られるので、膜の物性も制御しやすい。本論文で述べる相変化媒体も、全てスパッタ法で成膜した。

新技術として現れたのが、CVD である。この方法は、例えば Ge を成膜したい場合、Ge を含む有機分子（プリカーサーと呼ぶ）を蒸発させ、基板上でプリカーサーを反応させることにより Ge のみを解離させる方法である。GeSbTe を成膜する場合には、Ge、Sb、Te の其々を含むプリカーサーを合成し、それらを同時に蒸発させる。基板上でプリカーサーを解離させる方法としては、例えば、基板温度を上昇させる（熱 CVD）、光を照射する（光 CVD）、プラズマを発生させる（プラズマ CVD）などの方法があるが、いずれも、基板表面で化学反応を誘起する。

CVD は、既に Si 半導体や化合物半導体では製品技術として確立している。スパッタではなく CVD を用いる理由は、CVD は小さなホール（孔）を膜で埋めることができるからである。半導体デバイスの高性能化によって微細化が進み、微細ホールを膜材料で埋める必然性が出てきた。スパッタではプラズマを用いるが、微細ホール内にプラズマが発生しないため、ある程度以下のサイズ（典型的には 50~100 nm 以下）のホール内には原子・分子が到達しない。CVD では、ホールサイズがプリカーサーの 1 分子サイズ以上であれば、ホール内にプリカーサーが入り込み、そこで化学反応を起こすことによって、ホールを埋めることが可能となる。CVD は、現代の半導体デバイス製造には不可欠な技術である。

CVD による相変化薄膜成膜の技術は大きく進歩してきている。当初は平坦性に課題があったが、その課題も解決されつつあり、良好なデバイス特性が得られるようになってきている<sup>1-21)1-22)</sup>。

#### 1.4 相変化記録メディアにおける界面層 —膜剥離と結晶化速度—

相変化光ディスクや相変化メモリでは、相変化記録膜が異種材料と隣接している。それらのデバイス構造を決定する設計指針は、それぞれのデバイスについて述べる章において記述する。ここでは、上記 1.2、1.3 にて述べた事柄に関する設計指針、即ち、膜剥離と結晶化速度の観点について述べる。

膜剥離の抑制は、記録デバイスの信頼性の観点から、非常に重要な技術事項である。膜剥

離の原因は幾つか考えられる。その一つは薄膜の応力であり、隣接材料の応力が大きい場合は、界面で剥離しやすくなる。他の要因として考えられるのが、1.2.4 で議論した界面エネルギー（表面張力、界面張力）である。隣接材料との界面のエネルギーが大きく、剥離した状態の方がエネルギーが低いならば、剥離は起こりやすい。このことを、1.2.4 で論じた界面エネルギーを続けて論じることで考察し、その後、膜剥離と核生成確率を一緒に論ずることとする。

まず、図 1.3 の状態で、液滴が基板に吸着するエネルギー  $W_A$  を考える。これを吸着仕事 (work of adhesion) と呼ぶ。この  $W_A$  について、

$$\gamma_{sc} = \gamma_{sl} + \gamma_{cl} - W_A \quad (\text{式1-29})$$

が成り立つ。これを Dupre の式と呼ぶ。この式は、液滴が吸着する前後の自由エネルギーの差を示している。これと Young の式 (式 1-17) から、

$$\gamma_{cl} (1 + \cos \theta_c) = W_A \quad (\text{式1-30})$$

が成り立つ。この式を Young-Dupre の式と呼ぶ<sup>1-23)</sup>。この式から、濡れやすい (濡れにくい)、即ち  $\theta_c$  が小さい (大きい) 材料同士の界面では、吸着の仕事が大きい (小さい) ことがわかる。吸着の仕事が大きいというのは、吸着しやすいことを意味し、剥離しにくい。即ち、剥離を抑制するためには、濡れ性の良い界面を作ることが重要である。

論理的には、 $\gamma_{cl}$  と  $\theta_c$  がわかれば (式 1-30) から吸着仕事  $W_A$  が算出でき、剥離性を定量的に予測することができるが、未知の材料の  $\gamma_{cl}$  と  $\theta_c$  を単純な実験で求めるのは容易ではない。しかし、簡単な考察で定性的な議論が可能となる。その方法の一つは、各材料の表面における純水の接触角を調べることである。例えば、2つの材料があるとして、それらの純水との濡れ性が、一方は良く、一方は悪い場合には、その 2 つの材料の間の界面エネルギーは高くなると考えてよい。何故ならば、それらの材料は其々、親水性、疎水性であるからである。

このことを、光ディスクに使われる材料で考察する。相変化光ディスクの開発当初、相変化薄膜の上下に成膜する保護膜としては  $\text{SiO}_2$  が用いられていた。しかしながら、 $\text{SiO}_2$  保護

膜には、以下の問題点があった：①スパッタレートが遅い（スパッタに時間がかかる）、②結晶化速度が遅い（データの上書きの際の消し残りが発生する）、③膜剥離が起こる。表 1.3 に挙げた純水との接触角によると、GeSbTe はやや疎水性に近いのに対し、SiO<sub>2</sub> は極めて親水性が高い（SiO<sub>2</sub>の清浄面は高い親水性を有する典型例である）。このことから、GeSbTe と SiO<sub>2</sub>の界面エネルギーは高いと予想される。このことから、1.2.4 で述べたように核生成確率が低下すると共に、膜剥離が起こりやすいことが想像される。

現在、光ディスクの保護膜として典型的に用いられる材料は、ZnS と SiO<sub>2</sub> の混合物である ZnS-SiO<sub>2</sub>である<sup>1-24</sup>。この材料の純水との接触角は 25° 程度であり、GeSbTe との差が小さくなっている。このことが原因となり、核生成確率が高まり、かつ膜剥離も抑制されるため、多数回書換えが可能となる。かつ、ZnS-SiO<sub>2</sub>は、スパッタレートの高い ZnS の混入により、スパッタレートが SiO<sub>2</sub> に比べて高まるため、ディスク生産におけるスパッタ時間が短縮されるという利点も有する。

表 1.3 相変化光ディスクに用いられる材料の純水との接触角。

材料	接触角
GeSbTe	50°~60°
SiO <sub>2</sub>	<5°
ZnS-SiO <sub>2</sub>	~25°

膜剥離は、応力などが原因でも起こるが、界面エネルギーを用いた考察は、膜剥離や結晶化速度の調整・改良に重要な観点を与える。

## 1.5 本論文の目的と構成

本論文では、本章で述べた相変化材料を用いた記録デバイスの研究について述べる。ここで言う記録デバイスは、光ディスクと相変化メモリである。光ディスクや相変化メモリの利点と本研究で解決する課題の詳細や定量的議論はそれぞれ第 2 章と第 4 章に記すことと

し、ここでは概要を述べる。

現在、情報大爆発時代に突入したと言われており、世界中で蓄積されるデジタルデータの量は指数関数的に増大している。そのような状況で、ストレージデバイスに対して、低消費電力化、格納データの大容量化、データ転送レートの高速化が要求されている。これらの課題を解決する方法を光ディスク、相変化メモリに対して提案し、その方法の詳細を調べるのが本研究の目的である。

### 1.5.1 光ディスクの研究の目的

光ディスクでは、DVD、Blu-ray Disc (BD) といった、民生用途の技術開発が一段落し、今後はデータセンタなどにおけるアーカイブ用途への展開が考えられている。第 2 章に示すように、媒体可換性とランダムアクセス性の両方を兼ね備えたストレージデバイスは光ディスクのみであり、ここに光ディスクの利点を見出せる。しかしながら、光ディスクは他のストレージデバイスに比較して容量・速度が圧倒的に低い。大容量化を狙うには、幾つかの方法が考えられるが、複数の記録層をディスク面に垂直方向（縦方向）に積み上げる多層化が有力であろうと思われる。

しかしながら、ここに一つの課題が生ずる。それは、高速化の課題が解決されないことである。光ディスクでは、ディスク回転速度を 10,000 rpm 以下にすべきであるという不文律が存在する。この理由は、10,000 rpm を超えると、ディスクが割れる確率が高くなるからである。光ディスクでは、媒体を取り換える際に、媒体を回転軸であるハブに脱着する。この際に、ポリカーボネートで作られているディスクのセンターホール付近に傷が生じることがある。回転速度が 10,000 rpm を超えると、この傷から亀裂が生じ、ディスクが割れる危険性が高まるのである。

よって多層技術は、大容量化のニーズには応えることができるが、高速化を図ることができない。ディスク回転速度の上限が存在する中で高速化を図るには、同じ回転速度において単位時間当たりに読み出すデータ量を向上することが必要となるので、1 枚のディスクに対して複数のヘッドを設けるマルチヘッド方式か、データ線密度（光スポットが進行する方向におけるデータ記録密度）を向上するしかない。マルチヘッド方式は非常に有効な手段であるが、コスト向上を伴うため、大量のヘッドを設けることが難しい。よって、データ線密度を向上させることを考えることが必要である。

上記の議論を併せると、大容量化と高速化の両方を実現するには、多層技術とデータ線密度向上技術の組合せが必須となる。第 2 章で議論するように、データ線密度を向上させる方法は幾つか考えられるが、考えられる方策の一つは、媒体技術によって光スポットの実効サイズを縮小させる超解像技術を採用し、多層技術と組み合わせた多層超解像方式である。第 3 章において述べるように、この方法では、再生時に再生光パワー入射によって媒体内に生じる熱で相変化材料の一部を融解し、融解部分の光学特性を変調させることによって、光の回折限界よりも小さなサイズのデータを読み出す。超解像方式はデータ記録密度を向上させるため、この超解像方式と多層技術を組み合わせれば、他のストレージデバイスと比較して遜色ないデータ容量が可能になる。しかしながら、超解像方式では超解像材料が光を吸収する必要があるため、記録層の光透過率が低減することから、多層技術への展開がなされていなかった。本研究では、新たに開発した相変化エッチング技術を用いて相変化ピットを作製し、この相変化ピットを超解像材料として用いることを提案する。このことにより、光を吸収する超解像材料、即ち相変化ピットが不連続に設けられるため、記録層の光透過率を向上させることが可能となり、多層超解像方式の実現が可能となる。

この技術では、他の材料ではあまり見られない、以下のような相変化材料に特有な特性を用いる；①結晶・アモルファス・融解の状態を比較的低い光パワーで形成することができること、②状態間の光学特性が大きく異なること、③アモルファス状態が比較的安定であること。これらは、相変化光ディスクを製品化として実現するのに必要であった性能であり、超解像技術においてもこれらの性能を利用する。

### 1.5.2 相変化メモリの研究の目的

1990 年代に、不揮発性半導体メモリであるフラッシュメモリが出現し、その勢力はハードディスク (HDD) を置き換えるに至っている。ノートパソコンのストレージデバイスとしては、既にフラッシュメモリを用いた固体メモリ (SSD; Solid-State Disk) が多く用いられており、データセンタなどのストレージデバイスも SSD に置き換える動きが出て来ている。このようなパラダイムシフトの出現を表す言葉として、大容量ストレージに用いる半導体メモリを指す「ストレージクラスメモリ」(SCM; Storage Class Memory) などといった用語も用いられるようになってきている。

上記のように、フラッシュメモリはメモリやストレージの世界にパラダイムシフトを起こ

したが、今後の大容量化や信頼性について危惧されている。大容量化に関しては、チップ面積が限られている中で格納データの大容量化を図るには、セルを微細化し、データ記録密度（セル密度）を向上させる必要があるが、セルが微細化することにより、蓄積電荷量が少なくなること、蓄積した電荷が漏洩する可能性などが挙げられている。また信頼性については、フラッシュメモリにおける記録では、電子を絶縁膜内にトンネリングさせることによってセルに蓄積するが、多数回データを書き換えると、この絶縁膜が破壊され、電荷を蓄積できなくなる問題が指摘されている。このような背景から、新原理の次世代半導体メモリに対する期待が高まっている。相変化メモリはその有力候補の一つである。

相変化メモリは、その書換特性やスケラビリティが良好であることから、その将来性が期待されているが、大きな課題を有する。それは消費電力が高いことである。アモルファス化の際に、記録材料の一部の温度を融点以上にするために大きな Joule 熱が必要であることがその原因である。

このことは、既に述べた低消費電力化の要求に対する課題であるが、それと同時に、大容量化の要求に対しても課題となる。その理由は、セルの微細化が難しくなることである。あるセルでデータを書き換えた場合、データ書き換え時に発生した熱が隣接セルへ伝達し、その熱が隣接セルのデータを消去してしまう問題が発生する。この問題は、熱ディスタバンスと呼ばれる。この熱ディスタバンスの問題は、セルサイズが小さくなるに従って深刻になる。よって、消費電力の問題は、大容量化に対しても阻害要因となる。

これらの課題を解決するために、本研究では、低電力動作を実現する超格子相変化材料の研究に取り組んだ。超格子相変化材料は、これまでの擬二元系  $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  の材料を改良し、 $\text{GeTe}$  と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を別々に積層した材料である。この材料は、従来の相変化材料  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  に比べて約 1/10 の消費電力で抵抗変化を示すことが知られており、相変化メモリの将来性を高める重要な技術である。しかしながら、超格子相変化材料の動作メカニズムの詳細が不明であった。本研究では、この超格子相変化材料の動作メカニズムを解明する。

本論文では、第 4 章において相変化メモリの基礎について述べ、そこで、上記の熱ディスタバンスの問題を半定量的に議論する。次いで第 5 章において超格子相変化材料の基礎、成膜条件、低電力動作のデモンストレーションについて述べた後、低電力動作のメカニズムを解明した電気、光学実験について述べる。これらの実験の結果、超格子相変化材料の低電力動作の原因は、その相転移が熱駆動ではなく電場駆動で起こることにあることを明

らかとしたことについて述べ、その後、電場駆動メカニズムの利点とその将来性について議論する。

## 第1章の参考文献

- 1-1) S. R. Ovshinsky, "Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures", *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1450 (1968).
- 1-2) 田中一宣, "アモルファス半導体の基礎"第1章、菊池誠監修、田中一宣編、オーム社 (1982).
- 1-3) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao, "Rapid-phase transition of GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory", *J. Appl. Phys.* **69**, 2849 (1991).
- 1-4) N. Yamada, "Development of Materials for Third Generation Optical Storage Media", pp. 199-226 in "Phase Change Materials: Science and Applications", ed. by S. Raoux and M. Wuttig, Springer (2009).
- 1-5) H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
- 1-6) M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory", *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).
- 1-7) M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformations-Time Relations for Random Distribution of Nuclei", *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940).
- 1-8) M. Avrami, "Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III", *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941).
- 1-9) 寺尾元康, "光メモリの基礎" pp.70-89、寺尾、太田、堀籠、尾島編、コロナ社 (1990).
- 1-10) J. A. Kalb, "Crystallization Kinetics", pp. 125-148 in "Phase Change Materials: Science and Applications", ed. by S. Raoux and M. Wuttig, Springer (2009).
- 1-11) 西永編, "結晶成長の基礎", 培風館 (1997).
- 1-12) D. M. Herlach, "Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts", *Materials Science and Engineering* **R12**, 177 (1994).
- 1-13) 西原、槌野、秋山、児島、宮川、山田, "書換形2倍速2層BDディスクの開発", *Panasonic*



*Tech. J.* 54, 21 (2008).

- 1-14) R. Kojima, S. Okabayashi, T. Kashihara, K. Horai, T. Matsunaga, E. Ohno, N. Yamada and T. Ohta, “Nitrogen Doping Effect on Phase Change Optical Disks”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2098 (1998).
- 1-15) S. Y. Kim, S. J. Kim, H. Seo and M. R. Kim, “Complex Refractive Indices of GeSbTe-Alloy Thin Films: Effect of Nitrogen Doping and Wavelength Dependence”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1713 (1999).
- 1-16) T. H. Jeong, H. Seo, K. L. Lee, S. M. Choi, S. J. Kim and S. Y. Kim, “Study of Oxygen-Doped GeSbTe Film and Its Effect as an Interface Layer on the Recording Properties in the Blue Wavelength”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1609 (2001).
- 1-17) A. Hirotsune, M. Terao, Y. Miyauchi, M. Miyamoto, N. Tokushuku, and R. Tamura, “Optimization of Crystallization Characteristics for Phase-Change Optical Disk with Ag-Ge-Sb-Te Recording Film”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 6652 (2007).
- 1-18) R. Kojima and N. Yamada, “Acceleration of Crystallization Speed by Sn Addition to Ge-Sb-Te Phase-Change Recording Material”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5930 (2001).
- 1-19) M. Horie, T. Ohno, N. Nobukuni, K. Kiyono, T. Hashizume, M. Mizuno, “Material characterization and application of eutectic SbTe-based phase-change optical recording media”, *Proc. SPIE* **4342**, 76 (2002).
- 1-20) Y. Nishi, H. Kando and M. Terao, “Simulation of Recrystallization in Phase-Change Recording Materials”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 631 (2002).
- 1-21) D. H. Ahn, S. L. Cho, H. Horii, D. H. Im, I. -S. Kim, G. H. Oh, S. O. Park, M. S. Kang, S. W. Nam and C. H. Chung, “PRAM Technology: from Non Volatility to High Performances”, *E\*PCOS2010*, E01 (2010).
- 1-22) J. F. Zheng, J. Reed, C. Schell, W. Czubytyj, R. Sandoval, J. Fournier, W. Hunks, W. Li, P. Chen, C. Dennison, S. Hudgens, and T. Lowrey, “MOCVD GST for High Performance Phase Change Memory Devices”, *E\*PCOS2010*, PA15 (2010).
- 1-23) 中島章、”固体表面の濡れ制御”、第3章、内田老鶴圃 (2007)。
- 1-24) T. Ohta, M. Uchida, K. Yoshioka, K. Inoue, T. Akahira, S. Furukawa, K. Kotera and S. Nakamura, “Million Cycle Overwritable Phase Change Optical Disk Media”, *Proc. SPIE*

1078, 27 (1989).

## 第1章の図表

- 図1.1. 相変化記録方法の概念図。
- 図1.2. 活性化エネルギーの概念図。
- 図1.3. 異なる材料の界面における接触角の概念図。
- 図1.4. 均質核生成確率  $I_{homo}$  と不均質核生成確率  $I_{hetero}$  の比  $I_{hetero}/I_{homo}$  の接触角依存性の計算結果。ratio は  $\Delta G_{homo}/k_B T$ 。ここでは  $\varepsilon=1$  とした。
- 図1.5. GeSbTe における tie line の概念図。
- 表1.1 GeTe と  $Sb_2Te_3$  の温度特性。
- 表1.2 擬二元系材料と共晶系材料の特性の比較。
- 表1.3 相変化光ディスクに用いられる材料の純水との接触角。

## 第2章 光ディスクの基礎

本章では、第3章に記述する多層超解像光ディスク技術の技術的内容及びその意義を明らかにするために、光ディスク技術の基礎事項について述べ、更に、光ディスクの利点及び課題について議論する。

### 2.1 光ディスクの用途と特長

コンピュータ等の情報記憶デバイス、即ちメモリは、大きく以下の2つに分けられる：①プロセッサと直結して情報の処理や加工をするメインメモリ、②大量の情報を蓄積しておく外部記憶装置。メインメモリは高速性が要求されるが、小容量でかつ電源をOFFした後にはデータが消去されてもよい（揮発性メモリ）。これに対し、外部記憶装置における記録情報は半永久的に情報を保存する能力（不揮発性メモリ）が必要となる。この外部記憶装置はしばしば、ストレージデバイスと呼ばれる。

省エネルギー化の観点から、上記のメインメモリにも不揮発性が求められている。現在用いられているメインメモリはDRAMやSRAMなどであるが、それらはキャパシタに電荷を蓄積することによってデータを記録する。このキャパシタ内の電荷は、キャパシタに電圧を印加しないと拡散して失われるため、定期的に電荷を蓄積する。このことが電力を消費する。メインメモリを不揮発性メモリとすれば、この電力が不要になるため、省エネルギー化が可能になる。このようなコンピュータは一般に、ノーマリオフコンピュータなどと呼ばれる。ここでは上記②のストレージデバイスについて述べる。

ストレージデバイスは、磁気テープ、ハードディスク、フラッシュメモリ等の半導体メモリ、光ディスクに分類される。これら不揮発性メモリの特徴を表2.1にまとめる。

表中の媒体可換性とは、ユーザが媒体（データが物理的に記録されている部分）をドライブ（記録再生回路）にから切り離しが可能であることを意味する。

データ転送レートは単位時間あたりに記録・再生するデータビット数のことであり、その単位である「bps」は「bit per second」、即ち1秒間あたりの転送データビット数である。

表 2.1 ストレージデバイスの特徴の比較（値は 2014 年時点での典型例）。

	磁気 テープ	ハード ディスク	半導体メモリ (SSD)	光ディスク
情報蓄積容量	2.5 TB	5 TB	1 TB	100 GB
データ転送レート	3 Gbps	6 Gbps	4 Gbps	432 Mbps
ランダムアクセス性	×	○	○	○
媒体可換性	○	×	×	○

ランダムアクセス性とは、データを記録再生する際に、記録再生ヘッドが媒体上をランダムに動くことのできる性能のことである。表中、磁気テープ以外はランダムアクセス性があり、例えば再生したいデータを選ぶと、瞬時にそのデータの格納場所へヘッドが移動し、再生することができる。また、ランダムアクセス性があると、媒体上の不要なデータを消去したり、媒体上の空きスペースに自由にデータを記録していくこともできる。これに対し、磁気テープのような、初めから順々にデータを記録再生するものを「ストリーム記録」と呼ぶ。磁気テープは、例えば再生したいデータがある場合には、テープをそのデータの格納場所まで移動させる必要があり、それは一般的にはランダムアクセスメモリの場合に比べて時間を要する。

磁気テープは、記録容量が極めて大きく、かつ高速データ転送レートも可能であるので、大容量情報記録には適している。しかしストリーム記録であるため、媒体上の所望の場所にアクセスしたい場合には時間がかかる。よって、コンピュータサーバ等の大容量データを扱うシステムのデータのバックアップ等、一度記録して保存しておく用途に多く用いられる。

現在ストレージシステムで最も多く用いられているハードディスクは、容量、データ転送レート、ランダムアクセス性に優れた記憶装置である。しかしハードディスクは媒体可換性に乏しい。この主な理由は以下の通りである。ハードディスクでは、記録再生を行うヘッドと媒体表面の距離を 1 nm 程度に保つ必要があり、媒体回転時の空気圧或いは媒体上に塗布された潤滑油によって浮上するスライダ上にヘッドを搭載している。このため、媒体表面の埃等は厳禁であることや、スライダと媒体との位置精度が要求されるため、媒体可換にすることは事実上不可能である。そのため、また、上記のように媒体とヘッドの距離

が近いこと、ヘッドが媒体と衝突する可能性もあり、バックアップ用途にはあまり用いられず、データの一時保存やアプリケーションソフトの格納に用いられる。

フラッシュメモリ等の半導体メモリはデータ転送レートが高速であることや小型であること等、多くの優れた点を有するが、現在はビットコストが高い。しかしそのビットコストは年々安くなってきており、データセンタなどに使用する大容量ストレージシステムなどにフラッシュメモリを応用したシステムなどが出現してきている。

これらと比較して、光ディスクは安価なビットコスト、媒体可換性、ランダムアクセス性等の特長を有するため、コンピュータソフトのインストール用ディスク、コンピュータ情報の持ち運びや、それ以外に、コンピュータのデータのバックアップの他、デジタルオーディオディスク、デジタルビデオディスク等の音楽・映像の記録媒体等、長期間データを保存しておく場合に多く用いられる。また、媒体表面に多少の傷がついても、データ読出しが可能であることから、雑誌の画像データ付きの付録の配布媒体などにも用いられている。しかしながら、表 2.1 からわかるように、他のストレージデバイスと比較して、光ディスクは記録容量とデータ転送レートが劣る。記録容量に関しては、光の集光スポットのサイズを小さくすれば記録密度を向上させることができるが、そのサイズはある程度までしか小さくすることができない。この限界を回折限界と呼ぶ。またデータ転送レートが低いのは、ディスクの回転速度の限界に因る。後述するように、光ディスクの基板はポリカーボネートで作製されるが、ディスクの回転数が大きくなると、ディスクが回転中に破壊される可能性が高くなる。この回転数は、凡そ 10000 rpm と言われている。ディスクが破壊する理由は、ディスクの出し入れ時に、ディスクの中心部分の穴（センターホール）に傷が付き、その傷の亀裂がディスク回転によってディスク全体に走るからである。

光ディスクは、上記のように、媒体可換性とランダムアクセス性が両立することから、ストレージシステムのバックアップとして高いパフォーマンスを発揮する可能性を秘めている。しかしながら、記録容量とデータ転送レートが圧倒的に不足している。本研究では、この記録容量と転送レートを向上させるために、多層技術と超解像技術を組み合わせた、多層超解像方式について検討した結果について述べる。この 2 つの技術の組合せで、どのようにこれらの課題が解決されるか、という点については、光ディスク技術の基礎を述べた後に議論する。

## 2.2 光ディスクの構成

図 2.1 に、光ディスクの構造の一例を示す。図の構造は、後述する DVD-RAM において用いられている構造の一部である。光ディスクの基板には図のようなトラック溝が作製されており、その上に記録膜などが製膜されている。図の例では、溝の凹凸部両方にデータに対応するマークが記録されており、凹凸部を「ランド」「グループ」と呼ぶ。この光ディスクに基板側から光を入射し、記録面上に焦点を作る。光ディスクは回転しているが、その際、光スポットが溝からはずれないようにトラッキングサーボを行う。このようにして記録マークの記録／再生を行う。再生は、通常は反射光を検出することによって行う。

図中、トラック間距離をトラックピッチと呼ぶ。図 2.1 で言えば、隣り合うランドとグループの距離である。図では DVD-RAM の場合を示してあるが、例えば DVD-RW などでは、グループのみに記録を行う。この場合は、グループとグループの距離をトラックピッチと呼ぶ。

基板を構成する材料はポリカーボネートや PMMA 等の高分子樹脂材料であるが、殆どの光ディスク基板はポリカーボネートで作製されている。基板材料として高分子樹脂を用い

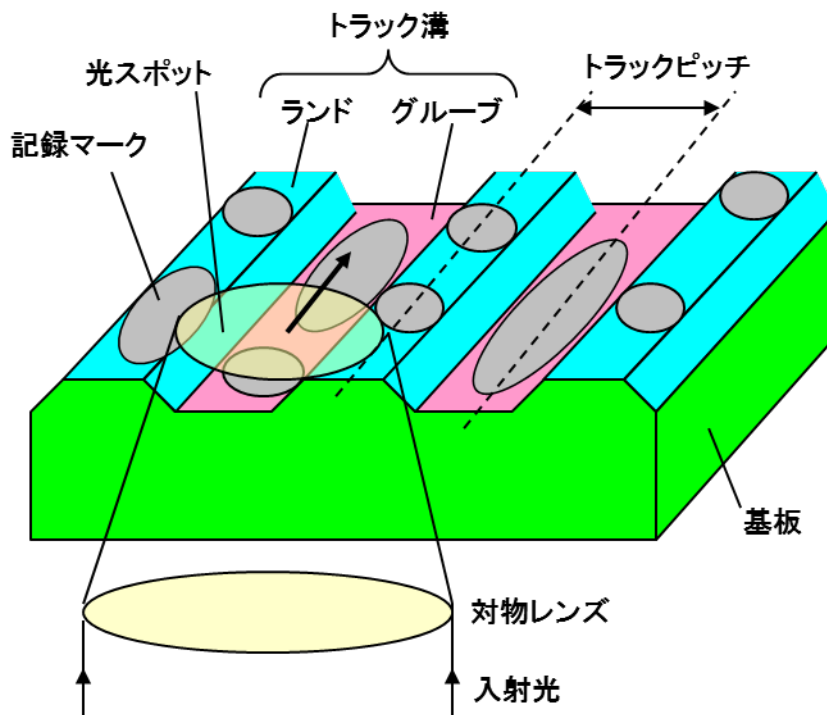


図 2.1 光ディスクの構造の一例。

理由は、ランド・グループ構造のような凹凸構造を高速に作製するためである。即ち、凹凸構造を有する金型に溶解した樹脂を流し込み、固化させて基板を作製するためである。ポリカーボネートは強度も強く、かつ、光ディスクに使う光源の波長帯で透明であるため、基板材料として非常に適している。

図 2.2 に、典型的な光ディスク装置の概念図を示す。

半導体レーザ (Laser Diode; LD) から出射された直線偏光レーザ光はコリメートレンズによって平行光となり、 $\lambda/4$  板で円偏光となる。その光は対物レンズによって光ディスク上に焦点を結び、光ディスクから反射され、再び  $\lambda/4$  板へ戻り、直線偏光となる。しかし入射時の直線偏光とは偏光面の方向が  $90^\circ$  異なる。このことにより、反射光は偏光ビームスプリッタによって光路を  $90^\circ$  曲げられ、検出器へ向かう。検出系は、再生信号系、トラッキング信号系、オートフォーカス信号系の 3 つに分けられる。そのうち、再生信号系とトラッキン

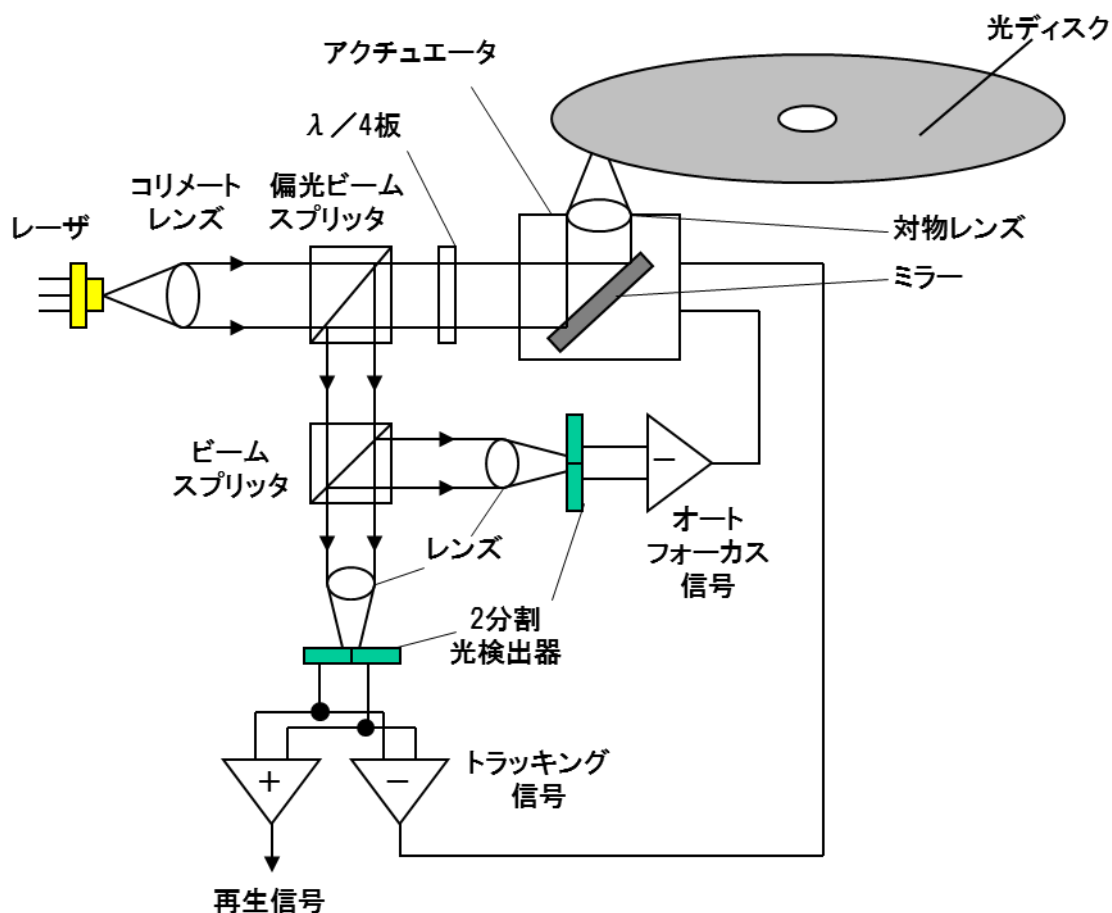


図 2.2 光ディスク装置の構造の一例。

グ信号系は同一の光検出器 (Photo Detector; PD) を用いる。再生信号は、4 分割 PD の和信号であり、一方トラッキングサーボとしては、トラック溝の左右の淵において発生する回折光の強度を等しくするようにアクチュエータの位置を制御するので、PD の差信号を検出する。またオートフォーカスサーボは別の PD で検出し、やはりアクチュエータへ信号を送り、光スポットがディスク上に焦点を結ぶようにする。オートフォーカスサーボ方式については数種類の方法があり、それは本論文には特に関係しないので詳細は述べないが、文献 2-1)~2-3)などに詳細な解説がある。また、光磁気記録用の装置は、これに偏光面回転検出のための検光子が加わる。

表 2.2 記録原理による光ディスクの分類。

種類	記録原理	再生原理	実用例
読み出し専用 (Read Only)	凹凸ピット	反射光量変化	CD-ROM* <sup>1</sup> 、 DVD-ROM、BD-ROM
一回書き込み可能 (Write Once)	色素、無機材料 の不可逆変化	反射光量変化 反射率変化	CD-R* <sup>2</sup> 、DVD±R、BD-R
書換 可能	相変化 (Phase Change)	結晶状態	CD-RW* <sup>3</sup> 、 DVD-RAM* <sup>4</sup> 、 DVD±RW、BD-RE
	光磁気 (Magneto-Optical)	磁化の方向	偏光面回転

\*1 ROM ; Read Only Memory, \*2 R ; Recordable, \*3 RW ; ReWritable

\*4 RAM ; Random Access Memory

### 2.3 光ディスクの分類

光ディスクは、光でデータを記録再生する円盤型のメモリである。後述のような形態のデータが、円周に沿って螺旋状に記録されている。

光ディスクは、原理、及び容量によって分類することができる。まず原理によって分類し



たものを表 2.2 に示す。

表中、CD は「Compact Disc」の略で、現在最も広く用いられている光ディスクであり、その容量は直径 120 mm のディスクで 650MB である (700MB のものもある)。また DVD は「Digital Video Disc」又は「Digital Versatile Disc」の略で、直径 120 mm のディスクで 4.7 GB の容量を有する (DVD-RAM にはかつては 2.6 GB 容量のものがあった)。DVD-ROM は 2 層ディスクも存在する。BD は「Blu-ray Disc」の略で、規格によって 25GB 容量と 33 GB 容量がある。BD には 3 層ディスクも存在する。

各方式における記録・再生方法を簡単に述べる。記録再生方法の簡単な原理図を図 2.3 に示す。

ROM の記録再生方法を図 2.3(a)に記した。ROM ディスクを作製する際には、感光レジストを塗布した基板に記録データマークに対応するレーザパルスを入射し、レジストを現像することによってデータマークとなる凹凸 (ピット) を作製する。このピットを有する基板から金型を作製する。これを原盤と呼ぶ。この原盤に融解したポリカーボネート樹脂を流し込み、冷却・固化することによって ROM ディスク基板を作製する。通常 ROM ディスクは、図のように基板に反射膜としての金属薄膜をスパッタなどで成膜し、その反射膜を保護するためにダミー基板を貼り合わせて作製する。ROM はディスク面に一様に反射膜が成膜されているため、全ての場所において反射率は同じである。ところがピットがあると、凹凸部分で反射光の干渉が起こり、反射光量はディスクの反射率で決まる量よりも小さくなる。ピットの深さが  $1/4\lambda$  の時、干渉による打消しが最も大きくなり、反射光量は 0 となる。よって、反射光量を検出することにより、データを再生することができる。

CD-R や DVD-R 等の一回書き込み可能な媒体は、追記型、Write Once (WO)、或いは Write Once Read Mostly (WORM) と呼ばれる。これには、①記録膜を光照射によって爆発させたりする等して穴をあける方法、②色素分子を光照射によって化学変化させることによる方法、③相変化を用いる方法、等がある。即ち、記録膜に光を照射することにより、何らかの化学的或いは物理的变化を起こさせて記録する方法である。現在製品で用いられている WO 媒体には、熱によって変化する色素が用いられている。即ち、照射した光を吸収し、それによって発生した熱で色素分子が変化し、色が変わる現象を用いている。熱を用いる理由は、光子 (フォトン) そのものによって変化する色素を用いると、媒体をドライブから取り出し、自然光が照射されると、記録膜全面が感光され、データが再生できなくなる可能

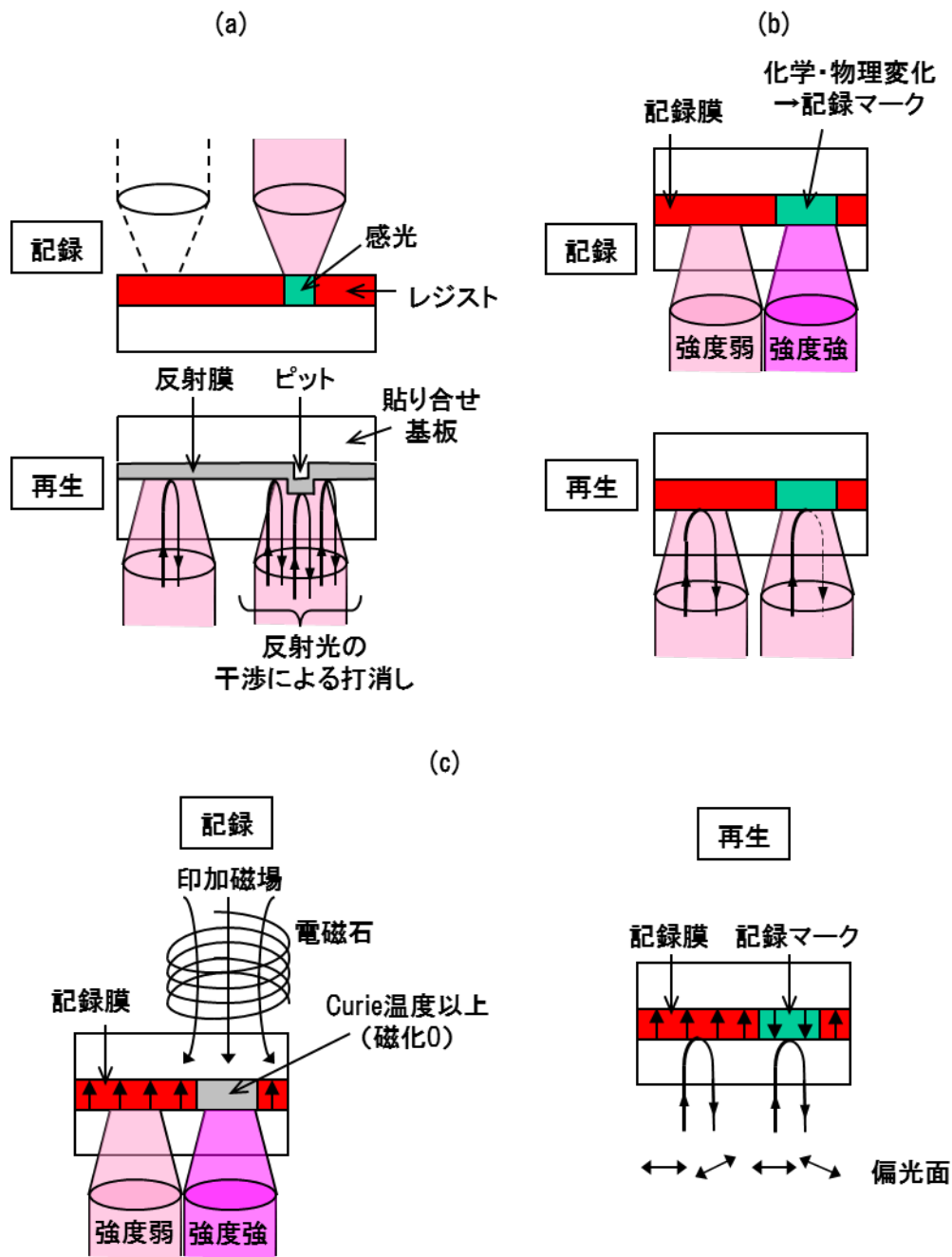


図 2.3 光ディスクの各方式における記録再生方式。(a) ROM、(b) WO 及び相変化、(c) MO。

性があるからである。熱による変化を用いると、変化する温度に閾値が存在するので、データが消去される可能性が極めて低くなる。再生方法は、穴あけ型に関しては ROM と同様であり、色素を用いた場合には、図 2.3(b)のように、変化が起こった部分と起こらない部分

の反射率の差を用いる。

多数書換え可能な媒体の中で現在市販されているものは、相変化ディスクと光磁気ディスクである。

相変化ディスクでは、記録膜の状態がアモルファスか、或いは結晶であるかによってデータを記録する。本論文においては、この相変化記録を主に扱うため、相変化記録の原理については別途、詳細を後述する。再生は色素型 WO 媒体と同様、アモルファスと結晶の反射率の差を用いる。色素型 WO 及び相変化ディスクでは、この反射率差が大きくなるように媒体を設計する。即ち、光学干渉を用いて反射率差が大きくなるように、保護膜の膜厚等を調整する。

これまで述べた光ディスクの再生原理では、メカニズムは様々であったが、全て反射光量の差を用いていた。光磁気 (MO) ディスクにおいては、磁化による入射光の偏光面の回転を用いる。

MO ディスクにおける記録方法は以下の通りである。まず磁性体である記録膜を初期化し、磁化を全て同じ方向に向ける。光を照射し、発生する熱で、磁化を失う Curie 温度以上に温度を上昇させる。そこで外部磁場を、記録膜の初期化状態の磁化の方向と逆の方向に印加すると、冷却過程においてその場所の磁化は外部磁場と同じ方向を向く、即ち周辺とは反対向きの磁化となり、図 2.3(c)に示したような磁化の向きの違いによるマークが記録される。再生は、磁化の存在する場所に偏光を入射すると、その反射光の偏光面が回転する現象 (Kerr 効果と呼ばれる) を用いる。この偏光面の回転角は磁化の大きさに比例し、かつ磁化の方向が逆であると、偏光面回転方向も逆になる。この偏光面の回転方向を検出することにより、記録マークを検出することができる。

## 2.4 回折限界

一般に、光を集光して作った焦点の大きさ、即ちスポットサイズは、無限に小さくならず、有限の大きさを持つ。この概念図を図 2.4 に示す。図 2.4 には、光ディスクを例にとって記してある。波長  $\lambda$  の入射光が、屈折率  $n$  の基板を通して入射され、記録面上で焦点を結ぶ。この焦点の付近を拡大すると、図 2.4 の左の図のようになる。即ち焦点は、ディスク面内の方向に  $\lambda/NA$ 、進行方向に  $\lambda/NA^2$  程度の大きさを持つ。ここで  $NA$  とは対物レンズの開

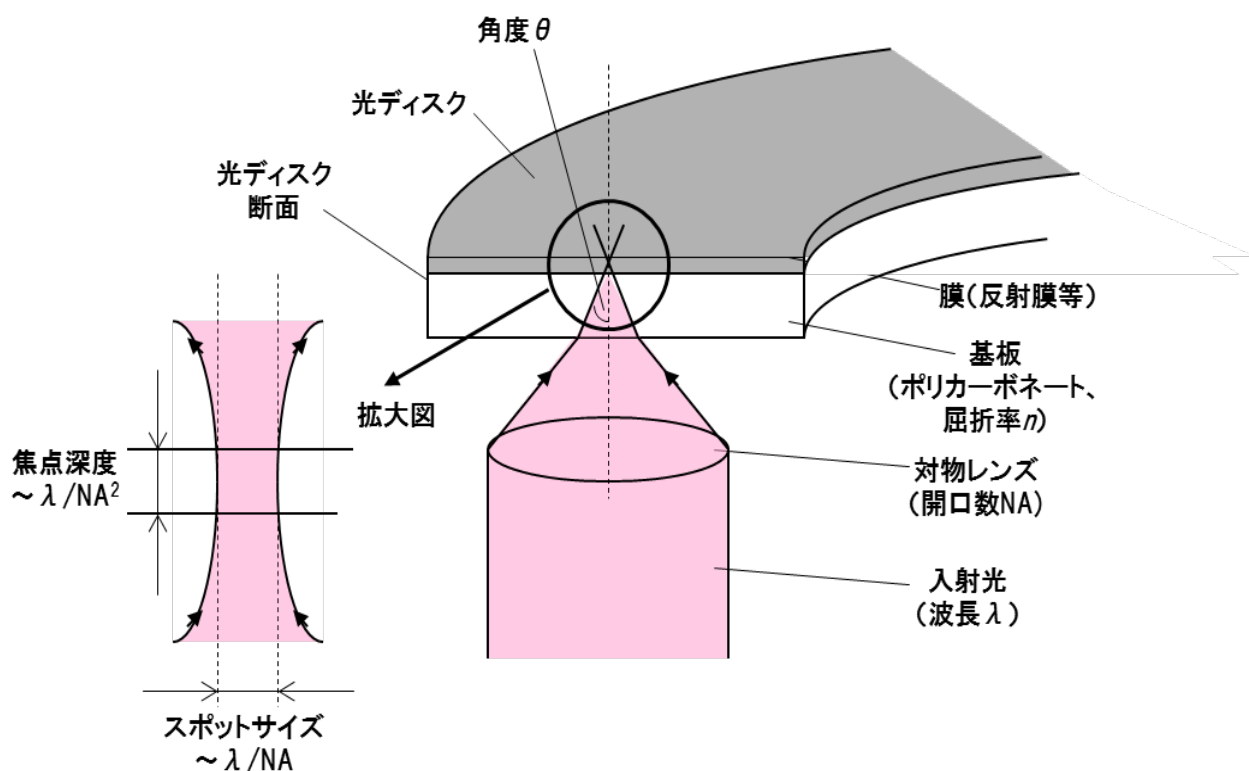


図 2.4 光ディスクにおける入射光とディスクの拡大図。

口数 (Numerical Aperture) であり、基板の屈折率  $n$  と入射角  $\theta$  を用いて  $n \sin \theta$  と書ける。一般に、ディスク面方向の大きさをスポットサイズ或いはスポット径、進行方向の大きさを焦点深度と呼ぶ。

スポットサイズが有限の大きさを有することは、回折限界と呼ばれる。回折限界が存在する理由は、Huygens の原理によって理解することが出来る。Huygens の原理は、「光は、その波面上の各点が光源である球面波の和であるかのように伝搬する」というものである。このことを図 2.5 に簡単に示す。(a)のように、波面上の各点から球面波が出射され、その球面波の和が新たな波面 (点線) を作る。このことをレンズ系に応用すると、(b)のように、レンズ面から球面波が出射される。この球面波は、焦点を原点とする球である。その球面波上の点から球面波が出射され、それは焦点面上のあらゆる点に伝搬する。焦点面上の任意の点の光強度は、レンズ面上の全ての点から出射された球面波の和、即ち干渉によって決定される。この光強度は、ある程度の大きさを有するため、光スポットを無限に小さくすることができなくなる。

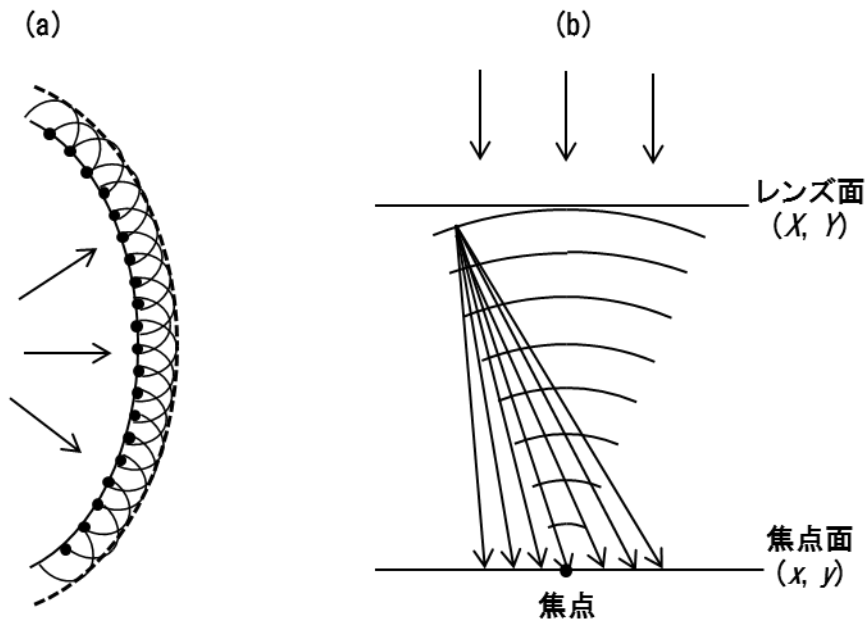


図 2.5 Huygens の原理概念図。(a) 光の波面の進行、(b) レンズ系。

上記のことは、数学的に、

$$E_{plane}(x, y) = \iint E_{lens}(X, Y) \frac{e^{ikr}}{r} dXdY \quad (\text{式2-1})$$

と書ける。ここで、 $X$ 、 $Y$ 、 $E_{lens}(X, Y)$ はレンズ面の座標及びレンズ面上の電場強度、 $r$ は  $(X, Y)$  と  $(x, y)$  の距離、 $k$ はレンズから焦点面に向かう波の波数、 $x$ 、 $y$ 、 $E_{plane}(x, y)$ は、焦点面の座標及び焦点面上の電場強度である。(式 2-1) の意味は以下の通りである。レンズ面上の電場  $E_{lens}(X, Y)$ は、球面波  $e^{ikr}/r$  となって焦点面  $(x, y)$  へ向かう。この状態を  $X$ 、 $Y$ で積分すれば、球面波上の全ての点が  $(x, y)$  に与える全ての電場成分を求めることができる。(式 2-1) を用いて焦点面上の光スポットの強度分布を計算した例を図 2.6 に示す。この結果から、焦点面での強度分布は波状になることがわかる。即ち、中心から強度が低下し、一度ゼロになってから、再び大きくなる。このようなプロファイルはエアリーパターン (Airy pattern) と呼ばれ、強度が強い中心部分はエアリーディスク (Airy disc) と呼ばれる。或いは、エアリーディスクをメインスポット、その外側の輪帯をサイドローブと呼ぶこともある。エアリーパターンが現れる理由は、レンズ面上の各点からの電場の干渉であることを考えれば理解できる。即ち、干渉実験において観測される干渉縞と同じ現象である。

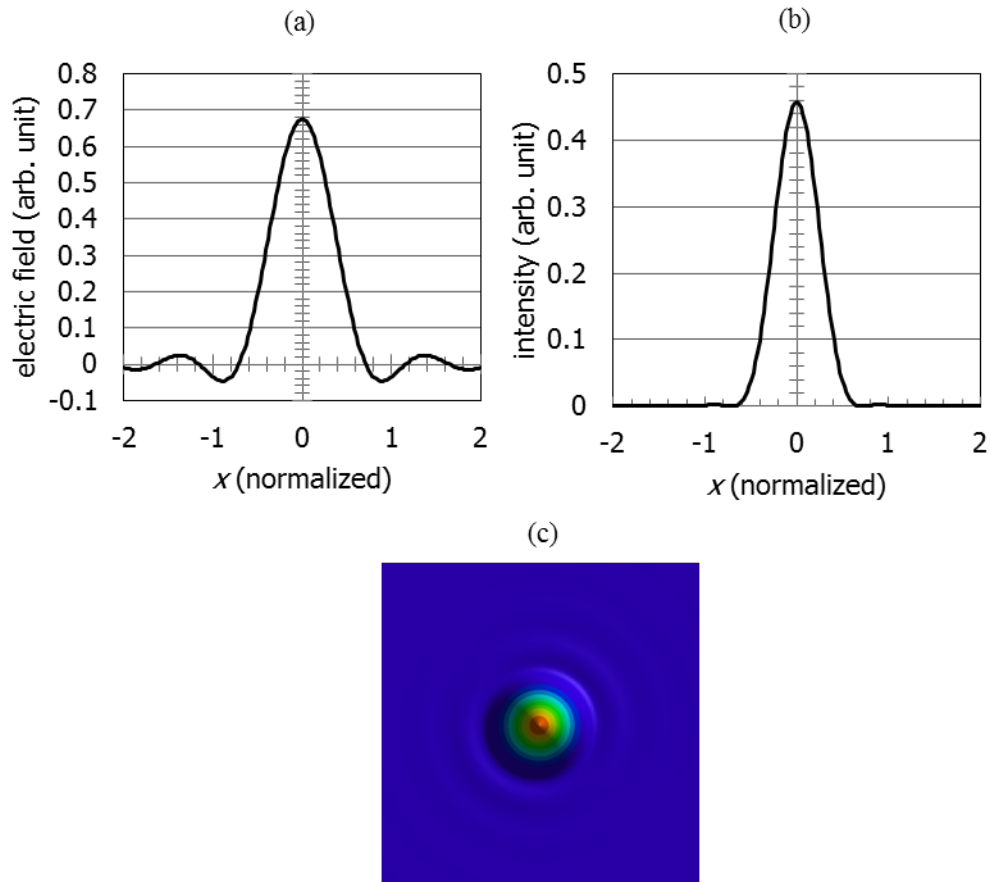


図 2.6 (式 2-1) を用いて計算した焦点面上の光スポット。(a) 電場の実部の分布、(b) 強度分布、(c) (b) をカラー表示した結果。(a)(b) は、スポット中心を通る垂直面上の分布であり、横軸は中心からの距離を  $\lambda/NA$  で規格化した値。

回折限界は、簡単には量子力学における不確定性原理を用いても説明できる<sup>2-4)</sup>。図 2.4 において、入射光の光子は、入射角  $0 \sim \theta$  の間で入射する。入射角  $\theta$  で入射した光子の、ディスク面内の運動量は、基板内では波長が  $\lambda/n$  となることから、 $(nh/\lambda) \sin \theta$  と書ける。 $h$  は Planck 定数である。ところで、焦点上における光子は、この間の様々な入射角の光子が存在する。よって、焦点上における光子のディスク面内の運動量は、この入射角  $0 \sim \theta$  の分だけ不確定となる。即ち、ディスク面内の運動量の不確定性  $\Delta p_x$  は  $(nh/\lambda) \sin \theta$  に等しい。よって、位置の不確定性  $\Delta x$  との関係は、不確定性原理により、

$$\Delta p_x \Delta x = h$$

$$\therefore \Delta x = \lambda / n \sin \theta = \lambda / NA \quad (\text{式2-2})$$

となる。この不確定分がスポットサイズである。

図 2.6 の結果は、様々な状況に依存する。例えば、レンズに入射するコリメート光の直径とレンズ径の大きさの比は、スポットサイズに影響を及ぼす。例えば、コリメート光に対してレンズ径が十分に大きいと、レンズ端における光強度が弱いため、焦点面上での干渉に与える寄与が小さい。即ち、レンズの NA が小さい場合と同じ状況となる。このため、レンズ端における光強度は、光学系の性能を議論する上で重要なパラメータとなる。ガウシアン分布を有するコリメート光の強度プロファイルにおいて、レンズ中心部分とレンズ端の強度の比を、リム強度と呼ぶ。図 2.6 の計算では、リム強度を 0.1 とした。

上記のように、光スポットのサイズを規定するには、様々な状況を考慮しなければならない。しかしながら、通常は簡単のため、 $\lambda/NA$  で議論するケースが多い。この場合は、光スポットにおける光強度分布をガウシアン分布であると仮定し、中心からの距離  $r$  における光強度  $I(r)$  を

$$I(r) = \frac{2P_0}{\pi w_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) \quad (\text{式2-3})$$

と書くことが多い。ここで、 $P_0$  は入射光パワー、 $w_0$  はガウシアン分布の  $1/e^2$  の強度になる  $r$  の値である。即ち、 $w_0$  は電場強度で  $1/e$  になる  $r$  であり、 $2w_0$  をスポット径と呼ぶことが多い。本論文でも、特に断らない限り、この慣習に従うこととする。

## 2.5 光ディスクの膜構造とディスク設計方法

図 2.7 に典型的な相変化光ディスクの構造を示す。また図 2.7 の各層の役割、物性及び材料を表 2.3 にまとめる。

図 2.7 には最も簡単な相変化ディスクの構造の例を示したが、ディスクに対する様々な要求を満たすために、図 2.7 に記した以外の層を設けることもある。例えば、記録データをディスク上の同一部分において多数回書換えると、保護膜の原子が記録膜に徐々に溶け込み、反射率の変化による信号劣化、結晶化速度の変化による記録特性の劣化、或いは記録膜と保護膜の剥離等が生ずることがある。これを防ぐために、保護膜と記録膜の間に、記録膜との接着性が良く、多数回書換えに対して安定性が高い界面層を設けることがある。また、反射膜への熱の拡散を制御するために、反射膜を 2 層にしたり、信号を大きくするために、

下部保護層を多層膜にすることもある。

表 2.3 相変化ディスクにおける各層の役割、必要な物性、及び典型的な材料例。

	役割	必要な物性	材料例
基板	<ul style="list-style-type: none"> <li>膜の保持</li> <li>トラックやピット等のパターン形成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>透明性</li> <li>成形の容易性</li> </ul>	ポリカーボネート
下部保護層	<ul style="list-style-type: none"> <li>記録膜で発生する熱による基板の変形を防止（ポリカーボネート基板は150°C程度で変形する）</li> <li>光学干渉による信号振幅の増大</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>透明性</li> <li>適切な熱伝導率</li> <li>高スパッタレート（厚く製膜することがあるため）</li> </ul>	$(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$
記録膜	相変化マークによる記録情報保持	<ul style="list-style-type: none"> <li>適切な結晶化速度</li> <li>繰り返し記録に対する安定性</li> <li>結晶とアモルファスの屈折率差</li> </ul>	GeSbTe AgInSbTe
上部保護層	記録膜で発生した熱が反射膜に拡散する速度の調節	<ul style="list-style-type: none"> <li>透明性</li> <li>適切な熱伝導率</li> <li>高スパッタレート（厚く製膜することが多いため）</li> </ul>	$(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$
反射膜	<ul style="list-style-type: none"> <li>光を効率良く反射して信号振幅を増大させる</li> <li>記録膜で発生した熱を拡散する</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>高反射率</li> <li>適切な熱伝導率</li> </ul>	Al 合金 Ag 合金
貼り合せ基板	<ul style="list-style-type: none"> <li>柔らかいポリカーボネート基板の補強</li> <li>ディスク厚さ補正（合計 1.2 mm）</li> </ul>	適切な硬度	ポリカーボネート

図 2.7 の構造において、膜の材料や膜厚を決定する方法について述べる。設計指針として考慮すべきことは、相変化の記録特性とディスク全体の光学特性である。

記録特性とは、望ましい相変化マークを記録できるようにすることである。そのために考慮すべきことは、相変化膜の膜厚、上部保護層の膜厚、反射膜の材質と膜厚である。通常、相変化光ディスクでは、ディスク全体を結晶化しておき（初期化）、結晶の中にアモルファスマークを記録する。アモルファスは急冷しないと形成されないため、相変化膜と上部保



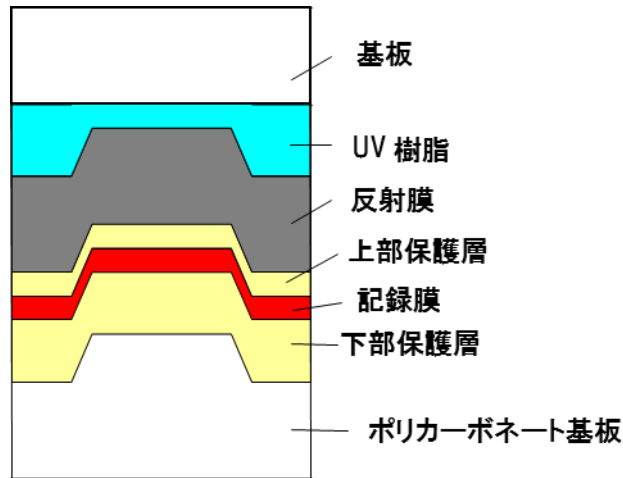


図 2.7 典型的な相変化ディスクの構造例。

護層をある程度以下の膜厚にすること、反射膜をある程度以上の膜厚にすること、及び、反射膜の熱伝導率を高めることが重要である。ただし、熱拡散速度が速すぎると、記録の際の光パワー（記録パワー）が高くなるため、そのバランスを調整することが必要である。

光学特性では、再生信号の SNR を高くするために、相変化膜の結晶とアモルファスの反射率差  $R_c - R_a$  をなるべく大きくすることが重要となる。また、一般的には、アモルファスの反射率をなるべくゼロに近づける設計を行う（アモルファスの反射率を結晶反射率よりも高くする設計指針もあるが、ここではそのことには触れない）。この理由は、アモルファスと結晶の反射率の平均  $(R_c + R_a)/2$  は媒体ノイズ成分となるからである。

このような設計を行う際には、特性行列法<sup>2-5)</sup>を用いる。図 2.7 の構造は多層膜であるため、光が入射した際の反射率を求めるには、各膜における反射・透過を求めなければならない。しかも、その反射光・透過光は、また別の層の中での反射・透過に影響を及ぼす。この現象は非常に複雑であるが、特性行列法を使うと、非常に簡単に計算することができる。

ここでは、簡単のために、光が垂直入射した場合のみを考える。また、比透磁率は全て 1 であるとする。今、 $(N-2)$ 層の薄膜から成る多層膜があり、 $i$ 層目の屈折率、厚さを其々  $n_i$ 、 $d_i$  とする。ここで、屈折率  $n$  は、光を吸収する場合に使用される複素屈折率でもよい。また、 $i=1$  を光入射側の基板（或いは空気）、 $i=N$  を光透過側の基板（或いは空気）とする。この時、 $i$ 層目の特性行列  $\mathbf{M}_i$  を

$$\mathbf{M}_i = \begin{pmatrix} \cos(k_0 n_i d_i) & -\frac{i}{n_i} \sin(k_0 n_i d_i) \\ -i n_i \sin(k_0 n_i d_i) & \cos(k_0 n_i d_i) \end{pmatrix} \quad (\text{式2-4})$$

と書く。ここで、 $k_0$ は入射光の真空中の波数ベクトルであり、 $2\pi/\lambda$ に等しい。ここで、

$$\mathbf{M} = \prod_{i=1}^N \mathbf{M}_i \equiv \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{式2-5})$$

とすると、複素反射率  $r$  と複素透過率  $t$  は

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12} n_N) n_1 - (m_{21} + m_{22} n_N)}{(m_{11} + m_{12} n_N) n_1 + (m_{21} + m_{22} n_N)} \quad (\text{式2-6})$$

$$t = \frac{2n_1}{(m_{11} + m_{12} n_N) n_1 + (m_{21} + m_{22} n_N)} \quad (\text{式2-7})$$

と書ける。これらの式から、エネルギー反射率  $R$  とエネルギー透過率  $T$  は、

$$R = |r|^2, \quad T = \frac{n_N}{n_1} |t|^2 \quad (\text{式2-8})$$

と算出できる。

ディスクの膜積層の設計は、これらの式を使って行う。各膜の屈折率は既知であるとし、それぞれの膜の膜厚で許容できる最小値  $d_{\min}$  と最大値  $d_{\max}$  を決定する。全ての許容範囲内の膜厚に対する反射率を全て計算し、その中で、望ましい反射率値を実現する膜厚から、最も望ましい構造を選び出せばよい。

## 2.6 光ディスクにおけるマーク変調

光ディスクには、記録するデジタルデータに対応した長さのマーク列が形成される。その長さは、クロック時間  $T_w$  (time window) の整数倍である。例えば、 $T_w$  の  $n$  倍の長さのマークは、 $nT_w$  マーク、或いは簡単に  $nT$  マークと呼ばれる。

マークとマークの間をスペースと呼ぶ。デジタルデータは、マーク長とスペース長の変調

によって記述される。

データ変調の例を図 2.8 に示す。まず、記録データを変調データに変換する。この変調データでは、0 と 1 の連続出現数を制限されている。これをランレングス制限 (Run Length Limited; RLL) と呼ぶ。RLL に関しては、後に詳しく述べる。

次に、この変調データを NRZI (Non-Return-to-Zero Inverted) データに変換する。この NRZI データでは、変調データにおいて 1 が出現するところで 0 と 1 を反転させる。即ち、変調データにおいて、例えば「010」となっている部分において、NRZI データでは 1 の後に 0 に戻らず、1 のままで留まる。これが、NRZI の名前の由来である。このようにすることにより、ディスクに記録される最短マークを比較的長くすることができ、光学分解能が限られている系においても、効率良くデータを記録することができ、記録データの高密度化を図ることが可能となる。

変調データである RLL について簡単に詳細を述べる。記録データを変調する理由は、再生信号が DC フリーとなること、同じデータが長く続くことによる信号の乱れを回避すること、クロック調整などのためである。この理由を簡単に述べる。再生信号検出系では、再生信号の低周波数域ノイズを除去するために、信号をハイパスフィルターに通す。この際、再生信号は AC 信号となるが、もしも信号において 0 と 1 の出現確率が等しくない場合、AC 信号の中心がゼロレベルに等しくなくなる。このことは、データの再生において検出エラーの原因となる。また、信号をハイパスフィルターに通すため、長いマーク、即ち低周波数信号が出現した場合、その再生信号の形状が乱される。このことは検出エラーの原因

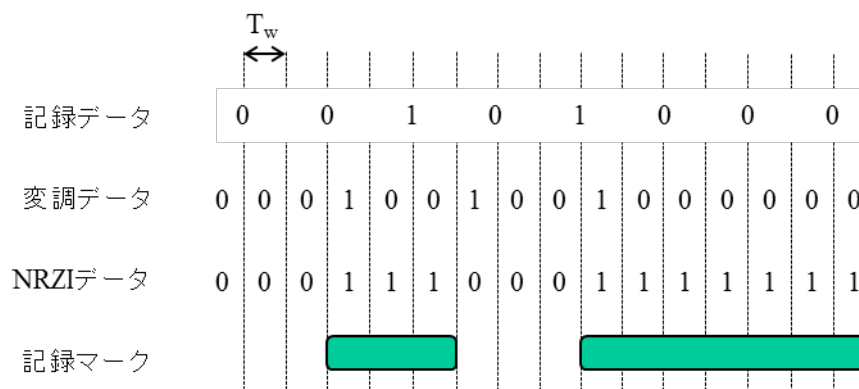


図 2.8 光ディスクにおけるデータ変調と記録マークの例。

となる。またディスクシステムには、ディスク回転の揺らぎなどに起因するクロックずれを補正するために、マークエッジを基準としたクロック補正のためのフィードバック制御機構（位相同期回路、Phase Locked Loop; PLL）が設けられている。長いマークやスペースが出現すると、マークエッジが出現するまでに時間を要するため、PLL 動作に不都合が生じる。これらの理由から、マーク・スペース長を制限する必要がある。

変調データへの変換方法は様々あり、扱うデータ、ディスク、システムの特徴などを総合的に考慮して決定する。例えば DVD では 8/16 変調、Blu-ray Disc (BD) では 1-7PP 変調と呼ばれる方法が採用されている。8/16 変調では、最短マーク長が 3T、最長マーク長が 11T である。1-7PP 変調では、最短マーク長が 2T、最長マーク長が 8T である。

1-7PP 変調で記録されたマークの再生信号の例を図 2.9 に示す。この信号では、オシロスコープにおいて、再生信号の振幅中心にトリガーを設定して得られる。信号は振幅中心で交差し、その交差点は  $T_w$  の間隔を有する。最短マークは光スポットサイズよりも小さいため、長いマークよりも振幅が小さくなる。図 2.9 の信号の形は、動物の目の形に似ているため、この信号をアイパターン (eye pattern) と呼ぶ。(a) の信号は比較的 SNR が高く、(b) の信号は SNR が低い。図 2.8 からわかるように、データを検出するにはマークエッジのタイミングが重要であり、よってデータの交差点での信号の揺らぎが小さいことが重要である。このデータ交差点の揺らぎの統計偏差  $\sigma$  と  $T_w$  の比  $\sigma/T_w$  をジッター (jitter) と呼び、再生信号品質を評価する重要なパラメータの一つである。

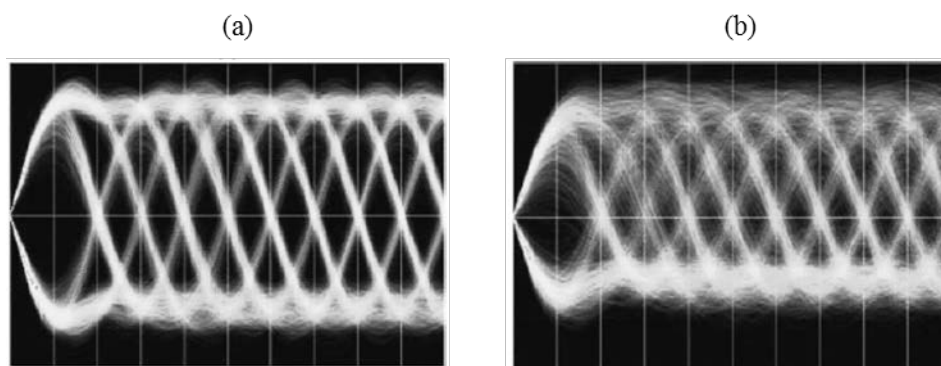


図 2.9 光ディスクの再生信号 (アイパターン)。(a) 良好なアイパターン、(b) SNR が低い場合のアイパターン。

## 2.7 光ディスクの信号評価指標

本論文では、主に超解像光ディスクの信号を測定する。その際に用いる指標の概念について述べる。

光ディスクに限らず、ストレージデバイスの信号を評価する最も重要なパラメータはビットエラー率（或いはバイトエラー率）である。或いは光ディスクの場合は、前節で述べたジッターもよく用いられる。しかしながら、ビットエラー率やジッターは様々なパラメータに依存するため、ディスクそのものの性能を評価しにくい。そのため、特に超解像光ディスクを評価する際によく用いられるパラメータは、キャリア対ノイズ比（carrier-to-noise ratio; CNR）である。

通常、電気工学や電子工学でよく用いられる信号評価指標は信号対ノイズ比（signal-to-noise ratio; SNR）である。これを光ディスクに適用した例の説明図を図 2.10(a)に示す。このグラフは、横軸を周波数、縦軸を信号振幅とし、単一のマーク長とスペース長の繰り返しパターンを再生した信号を示している。ノイズレベルが図のような周波数依存性を示す理由は、光スポットの分解能により、高周波成分の振幅が低減するからである。このグラフの信号は、例えばスペクトラムアナライザを用いて測定される。ここで SNR とは、図中の信号パワー  $S$  と、それ以外のノイズパワーの総和  $N_{sum}$  の比である。ここで、マーク長とスペース長をディスク内に出現する最短の長さにした場合、信号パワー  $S$  が最小となるため、その場合の SNR がそのディスクの性能を最も良く示す指標となる。

これに対し、CNR の説明図を図 2.10(b)に示す。CNR では、信号パワーに関しては SNR と同じであるが、ノイズとしては、繰り返しパターンの周波数におけるノイズを測定し、その信号パワーとノイズパワーの比を算出する。超解像ディスクにおいてこの指標を用いる理由は、光学分解能の向上効果がわかりやすいからである。即ち、例えば超解像効果によって、ある特定の周波数における信号パワーが大きく向上し、かつ、その周波数におけるノイズの向上が小さかった場合、その周波数のマークパターンを再生する性能が向上したと判断できるからである。

CNR と SNR の対応関係について述べる。通常、光ディスクでは、振幅の小さい信号をブーストするために、信号回路に等化回路（イコライザ）を搭載する。この等化回路は、光スポットの応答する周波数特性の逆の特性を有する。即ち、図 2.10(a)(b)に示した周波数特性の信号を等化回路に通すと、図 2.10(c)のように、ノイズが周波数に依存しないようにな

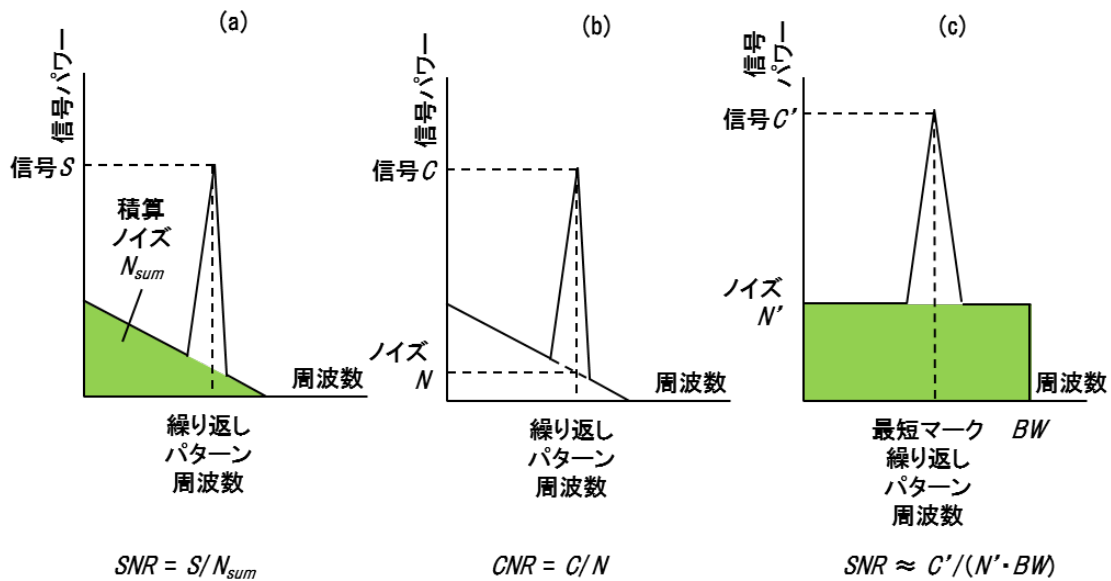


図 2.10 光ディスクの信号評価パラメータの例。(a) SNR、(b) CNR、(c) 等化回路とローパスフィルターを通した後の信号の周波数特性。

る。しかしながらそのままでは、信号に不要な高周波ノイズが残るため、ローパスフィルターを通す。このようにすると、SNR の信号振幅は実測のキャリアレベルとブースト量で決まり、ノイズレベルは CNR のノイズとブースト量、及びローパスフィルターで通す周波数帯域  $BW$  で決まる。即ち、信号とノイズの比を取ると、ブースト量はキャンセルされるため、CNR と周波数帯域  $BW$  で SNR を見積もることができる。よって、CNR は簡単に測定できる非常に有用な指標であると言える。

CNR や SNR の単位は、通常、dB を用いる。即ち、信号或いはキャリアレベルとノイズのパワーの比を、底が 10 の対数で表示する。また、キャリアレベルを dB 表示する場合がある。この場合、dBm という単位を用いる。この単位は、キャリア信号のパワーを mW で表した値を、底が 10 の対数で表示したものである。即ち、キャリア信号パワーを 1 mW で規格化することによって無次元化する、という考え方である。

本論文では、殆どの場合において、ここで述べた CNR 或いはキャリアレベルで光ディスクの信号を評価する。しかしながら前述の通り、ディスクシステムとしては、あくまでもビットエラー率が最も重要な指標であり、CNR はあくまでもディスクの性能を示す目安であることに注意する必要がある。

## 2.8 本研究の目的と位置付け

表 2.4 に、直径 120 mm のサイズの CD-ROM、DVD-ROM 及び次世代光ディスクの容量に関する仕様を纏めた。ここで記録密度とは、単位面積当りの記録容量であり、慣例的に 1 平方インチ当りの容量で示される。BD に関しては、25 GB 容量と 33 GB 容量の 2 種類があるため、両方記載した。

表 2.4 CD-ROM、DVD-ROM、Blu-ray Disc (BD)の容量に関する仕様。

種類	記録容量	記録密度	最小 マーク長	トラック ピッチ	光源 波長 $\lambda$	NA	$\lambda/NA$
CD	650 MB	0.37 Gbit/in <sup>2</sup>	0.83 $\mu\text{m}$	1.60 $\mu\text{m}$	780 nm	0.45	1.73 $\mu\text{m}$
DVD	4.7 GB	2.7 Gbit/in <sup>2</sup>	0.40 $\mu\text{m}$	0.74 $\mu\text{m}$	650 nm	0.6	1.08 $\mu\text{m}$
BD	25 GB (33 GB)	14.4 Gbit/in <sup>2</sup> (19 Gbit/in <sup>2</sup> )	0.149 $\mu\text{m}$ (0.112 $\mu\text{m}$ )	0.32 $\mu\text{m}$	405 nm	0.85	0.47 $\mu\text{m}$

CD、DVD、BD の大きな違いは、光源波長  $\lambda$  と対物レンズの NA によって光スポット径を小さくし、大容量化（高密度化）を実現したことにある。因みに、記録容量と  $(\lambda/NA)^2$  が比例していない理由は、データを「0」「1」のデジタルデータに変換する方式（変調コード）や、記録再生に対するマージンの量が異なることによる。

このように、光ディスクの大容量化が進められてきたが、2.1 で述べたように、光ディスクは他のストレージデバイスに比較して、記録容量とデータ転送レートの性能が劣る。このため、将来の光ディスク技術の発展のためには、更なる大容量化と高速化が必要となる。しかしながら、これまでのような光スポットの縮小化は、今後は困難となる。その理由について以下に述べる。

光源波長の短波長化については、大きく 2 つの困難が生ずる。1 つは、半導体レーザ光源の確保の困難である。GaN の採用により、青紫色半導体レーザが入手され、BD の実現が可能になったが、それ以上の短波長の半導体レーザは、開発例はあるものの、室温で長時間動作するに至っていない。また、例えば光源が入手できても、光ディスク基板が光を吸収してしまう。これが 2 つ目の困難である。光ディスクは、ディスク表面の埃や傷などの対策

のために、必ず両面を基板材で覆う。この基板材は通常、ポリカーボネートなどの有機材料を使用するが、これらの有機材料は波長 400 nm 以下の光を吸収してしまう。よって、記録再生のための光が物理記録層に到達しない。基板材を使用せず、物理記録層をむき出しにする方法も技術的には採用できるが、その場合、埃や傷などの対策として、ディスクを大気に晒さないなどの工夫が必要となる。しかしそれでは、HDD などと同様のことになり、光ディスクの利点である媒体可換性が失われることとなる。基板材を、光を吸収しない無機材料にする方法も考えられるが、通常、基板材は厚くする。基板材の典型的な厚さは、CD では 1.2 mm、DVD では 0.6 mm、BD では 0.1 mm である。このような厚さの無機材料を成膜するのは時間を要するため、量産に要求される短時間での生産が不可能となる。

これらのことから、記録容量の向上（以後、「大容量化」）とデータ転送レートの向上（以後、「高速化」）を図る方法を議論する。

大容量化を図る方向としては、以下の 3 つの方向が考えられる：①体積記録、②光スポット縮小、③多値。①の体積記録は、光が進行波であることを利用した多層技術と、光の回折性を利用したホログラムが挙げられる。②は、ディスクが再生光を吸収することによって発生する熱を利用して実効的な光スポット形状を制御する超解像技術や、近接場光技術が挙げられる。③の多値は、1 つの記録マークに複数の情報を含ませる方法であり、マークの面積を制御する面積変調型などが挙げられる。どれも大容量化には効果を示すが、表 2.1 からわかるように、他のストレージデバイスとの競合を図るには、光ディスクの容量を現在の少なくとも 10 倍程度かそれ以上に向上させる必要がある。光スポット縮小技術や多値技術のみで 10 倍以上の大容量化を達成することは困難であると思われる。よって、体積記録は必須であると考えられる。

体積記録の一つであるホログラムは、原理的には一括記録・一括再生が可能であり、大容量・高速の両方を満たす可能性を秘めている。しかしながら、ホログラムは、一般に制御の難しい位相記録を行うことと、大規模・精密な光学系が必要となることから、マージン確保に苦しんでいる状況である。一方、多層技術では、例えば 20 層などの超多層ディスクを比較的簡便に作製する方法の提案<sup>2-6)</sup>や、超多層に適したフォーマットの提案<sup>2-7)</sup>などが提出されており、これまでのビット・バイ・ビット方式の延長、即ち、可能な限り従来の技術を転用できる技術を目指す方向で進められている。

上記の理由から、ここでは、体積記録として、従来のビット・バイ・ビット方式（一つの



光スポットで1つ1つのビットを記録再生する方式)を踏襲した、既に実績のある多層技術を例にとって議論する。多層技術は、記録面を  $n$  層にすれば記録容量が  $n$  倍になるが、高速化を図ることができない。何故ならば、前述の通り、ディスクの回転速度に上限が存在するため、単位時間あたりに記録再生できるデータ量は、従来の光ディスクと同じように制限されるからである。同じディスク回転数で高速化を図るには、ドライブに複数の光ヘッドを搭載するマルチヘッド方式か、データの記録線密度(光スポット方向の記録データ密度)を向上させる方法しかない。

このような背景から、本研究では、多層技術とデータ線密度向上技術の組合せを検討した。ここでは、線密度向上技術として、超解像技術を採用した。従来技術では、多層技術と超解像技術は其々個別に提案・開発されてきたが、両者の組合せについて検討した例は報告例がなかった。その理由は、超解像技術では超解像材料が光を吸収するため、記録層の光透過率が低減し、多層にした場合、奥の記録層まで入射光が到達しないからである。本研究ではこの課題を、新たに開発した相変化エッチングを用いて不連続な相変化ピットを製作し、この相変化ピットを超解像材料として用いることによって解決する。この検討結果を第3章において述べる。

## 第2章の参考文献

- 2-1) 角田義人監修、“光ディスクストレージの基礎と応用”、電気情報通信学会編、コロナ社 (1995).
- 2-2) 寺尾元康、大田憲雄、堀籠信吉、尾島正啓、“光メモリの基礎”、コロナ社 (1990).
- 2-3) 村山、小出、山田、國兼、“光ディスク技術”(尾上編)、ラジオ技術社 (1990).
- 2-4) 小出昭一郎、“量子力学 (I) ”、掌華房、p.23 (1969).
- 2-5) M. Born and E. Wolf, “Principles of Optics” 6<sup>th</sup> edition, Chap. 1.6, Pergamon Press (1980).
- 2-6) T. Mikami, H. Mochizuki, T. Sasaki, T. Kitahara, H. Tsuyama, K. Inoue, and M. Ito, “Twenty-Layer Optical Disc Fabricated by Web Coating and Lamination”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 09LC01 (2013).
- 2-7) A. Ogawa, T. Usui, H. Okano, K. Yusu, and K. Watanabe, “New Wobble-Address Format for an Optical Disc with a Separated Guide Layer”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 09LC02 (2013).

## 第2章の図表

- 図2.1 光ディスクの構造の一例。
- 図2.2 光ディスク装置の構造の一例。
- 図2.3 光ディスクの各方式における記録再生方式。(a) ROM、(b) WO 及び相変化、(c) MO。
- 図2.4 光ディスクにおける入射光とディスクの拡大図。
- 図2.5 Huygens の原理概念図。(a) 光の波面の進行、(b) レンズ系。
- 図2.6 (式 2-1) を用いて計算した焦点面上の光スポット。(a) 電場の実部の分布、(b) 強度分布、(c) (b)をカラー表示した結果。(a)(b)は、スポット中心を通る垂直面上の分布であり、横軸は中心からの距離を  $\lambda/NA$  で規格化した値。
- 図2.7 典型的な相変化ディスクの構造例。
- 図2.8 光ディスクにおけるデータ変調と記録マークの例。
- 図2.9 光ディスクの再生信号 (アイパターン)。(a) 良好なアイパターン、(b) SNR が低い場合のアイパターン。
- 図2.10 光ディスクの信号評価パラメータの例。(a) SNR、(b) CNR、(c) 等化回路とローパスフィルターを通した後の信号の周波数特性。
- 表2.1 ストレージデバイスの特徴の比較 (値は 2014 年時点での典型例)。
- 表2.2 記録原理による光ディスクの分類。
- 表2.3 相変化ディスクにおける各層の役割、必要な物性、及び典型的な材料例。
- 表2.4 CD-ROM、DVD-ROM、Blu-ray Disc (BD)の容量に関する仕様。

### 第3章 相変化材料を用いた多層超解像光ディスクの研究

本章では、大容量化と高速化の両方を実現する多層超解像技術について記述する。まずは、超解像技術の概念について説明した後、従来の単層ディスク向けの超解像技術として、酸化コバルトを超解像材料として用いた場合の実験結果について述べた後、この方法の課題を克服するために、相変化ピットを用いた超解像技術を提案し、その技術を多層ディスクに展開した方式について議論する。

#### 3.1 はじめに

第2章で述べた通り、光スポットサイズは、光源の波長 $\lambda$ と対物レンズのNAの比 $\lambda/NA$ で決定される。超解像とは一言で言えば、何らかの工夫をして $\lambda/NA$ よりも小さなサイズの光スポットを作る技術である。超解像の中には、光学系を工夫して小さな光スポットを作る方法もあるが、ここではディスクに工夫をする超解像（媒体超解像）に限定して議論する。

当初、超解像再生方式は光磁気ディスクの高密度化を図るために考案された（磁気超解像、Magnetic Super Resolution ; MSR）。その後、再生専用の光ディスクの超解像再生の研究も進められた。その方法は以下のように大別される：①相変化材料を融解させたときの屈折率・減衰係数の変化を利用する方法<sup>3-1)3-2)</sup>、②非線形光学材料（主に有機材料）を光によって励起状態にしたときの屈折率・減衰係数の変化を利用する方法（主に有機材料）<sup>3-3)3-4)</sup>。このような超解像を、ここではフォトン超解像（Photon Super Resolution ; PSR）と呼ぶことにする。上記①②の方法では、再生光の実効的スポット径が縮小していることが実験的に確かめられているが、これらの方法には以下のような問題点が存在する：1) 多数回再生によってPSR膜が劣化する（再生可能回数が約10,000回以下）、2) データ記録ができず、再生専用機のみにはしか使えない（記録パワーで膜が破壊されるため）。

本章では、上記の問題を解決するために、酸化コバルト $Co_3O_4$ と相変化ピットを超解像材料として用いた超解像技術の研究について述べる。まず初めに、 $Co_3O_4$ を用いた超解像ディスクの研究について述べた後、その技術を多層ディスクへ展開することが困難な点を議論し、その課題を克服するために、相変化ピットを用いた多層超解像ディスクを提案し、そのフィージビリティ検討結果について述べる。

### 3.2 酸化コバルトを用いた単層超解像ディスクの研究

#### 3.2.1 従来のフォトン超解像技術と新超解像材料の提案

図 3.1 に、従来のフォトン超解像技術の原理図を、ROM ディスクと相変化ディスクに応用した場合に分けて記した。いずれも原理としては同じで、Gauss 分布を有する光が照射され、超解像膜において、Gauss 分布の強度が大きい部分 (= フォトン密度が大きい部分) の状態が変化し、その部分のみで記録データを再生する。表 3.1 に、従来の方法における特徴を纏めた。

表 3.1 従来のフォトン超解像の特徴。

超解像材料	ROM、 相変化	超解像メカニズム	文献	備考
有機材料	ROM	フォトン照射による有機分子の電子状態の変化	3-3) 3-4)	
相変化材料	ROM	相変化超解像膜の融解	3-1)	融解によって透明となり、反射膜によって反射光が増大
相変化材料	相変化	相変化超解像膜の融解	3-2)	記録膜よりも融点の低い相変化材料を選択

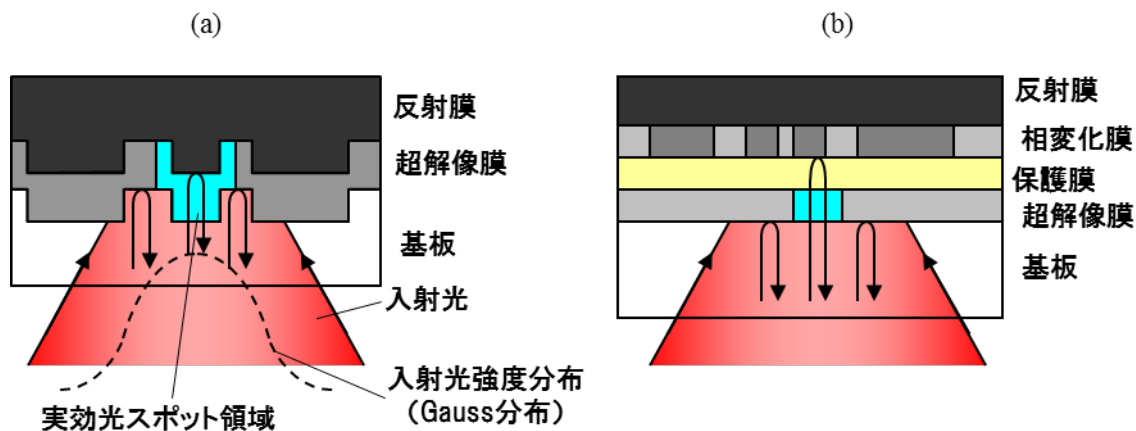


図 3.1 フォトン超解像の例。(a) ROM ディスク、(b) 相変化ディスク。

3.1 に記したように、これらの方法はいずれも再生回数に上限がある。有機材料は一般に熱に弱い。フォトン超解像は超解像膜が光を吸収することによって起こる現象なので、熱モードではなくフォトンモードのメカニズムであったとしても、超解像再生をする度に超解像膜内には熱が発生する。その熱で分子が破壊される。同じ理由で、記録型には応用できず、ROMのみとなる。

相変化膜を超解像膜として用いた方法では、超解像再生の度に超解像膜が融解する。これは通常の相変化記録において多数回記録を行っていることに等しい。相変化光ディスクにおいて多数回融解をすると、以下のような変化が起こり、書換えができなくなる；①保護膜の原子の相変化膜への溶け込み、②相変化膜の保護膜との剥離、③相変化膜が融解した際に膜の流動が起こり、そのまま固化することによる膜の変形。現在、相変化ディスクにおける書換え回数は10万回以上となっており、同じ技術を用いれば、相変化フォトン超解像における再生回数も10万回程度が可能となる。しかし再生回数に制限があるのは、実用上問題となる。通常、ユーザデータ領域を10万回以上記録再生することは殆どないが、光ディスクにおいては、ディスクの種類やディスク内の情報を管理する領域が、ディスクの最内周と最外周に設けられている（Lead-in 領域と Lead-out 領域）。その領域は、ディスクをドライブに挿入する度、またドライブで記録再生している最中にヘッドがアクセスする。よって、この Lead-in 領域と Lead-out 領域は、10万回以上再生する可能性がある。Lead-in 領域と Lead-out 領域はディスク全体の情報に関する非常に重要なデータを格納しているので、この部分の再生が不可能となると、ディスク全体の記録再生が不可能となる。

上述したように、書換え型ディスクにおいては勿論、ROM ディスクにおいても、光照射に対する耐性が高い超解像膜を開発することは、超解像技術を実用化するためには不可欠な課題である。そのために本研究では、以下のことに注目して材料を選択した；①無機物であること、②相変化膜のような構造変化を伴わずに屈折率変化等の超解像効果を示す材料であること。

これらの条件を満たす材料として、ここでは  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を青板ガラスに混合させた材料を検討した。以下に示すように、この材料は光学非線形性を示すことがわかった。

$\text{Co}_3\text{O}_4$  は  $900^\circ\text{C}$  付近で  $\text{CoO}$  と酸素に分解するが、 $900^\circ\text{C}$  以下では安定である。通常相変化ディスクに用いる相変化膜の融点は、 $550\sim 650^\circ\text{C}$  程度であるので、 $900^\circ\text{C}$  付近まで熱的に安定であれば、相変化ディスクに応用できると考えられる。

本研究では、以下の点に注目して Co ガラスの性質を調べた。

- ①光学非線形性を示すか？ するとすれば、それはどの程度か？ そのメカニズムは？
- ②光ディスクに応用して、超解像効果を示すか？
- ③耐性は十分か？

これらの事柄について、以下に述べる。

### 3.2.2 Co ガラスの光学的性質

本研究で用いる Co ガラスは、3.2.1 で述べたように、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  と青板ガラスの混合物である。青板ガラスは、Si、Ca、Na、Mg 等の酸化物からなる。本研究では、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  : 青板ガラス = 90 : 10 の混合比の材料について述べる。その理由は、混合比が 80 : 20 や 60 : 40 の材料についても調べたが、これらの混合比の中では、90 : 10 において最も大きな光学非線形性が確認されたからである。

本研究では、これらの成分を焼結して作製したバルク混合物をスパッタした薄膜を用いた。その薄膜の TEM 像より、薄膜は約 10 nm 程度の粒径からなる多結晶であることがわかる<sup>3-5)</sup>。Co ガラスをガラス基板上にスパッタした約 50 nm の膜厚の薄膜の吸収スペクトルを図 3.2

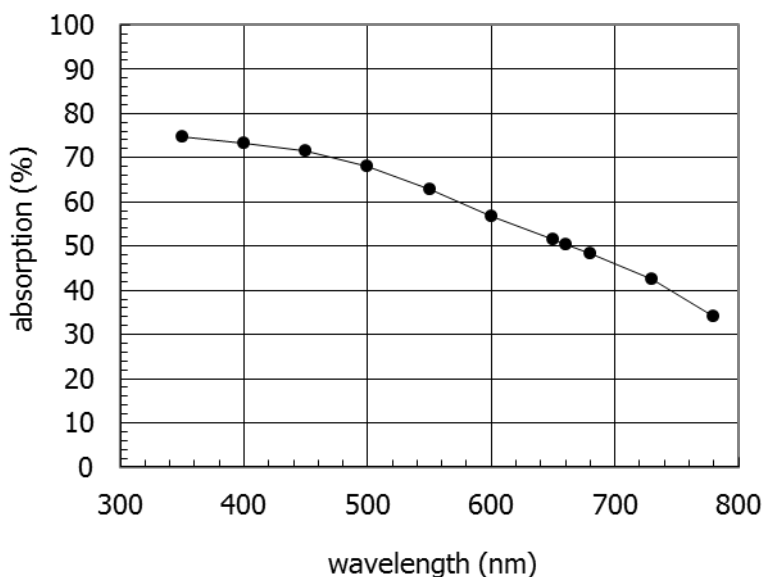


図 3.2 Co ガラス薄膜の吸収スペクトル。

に示す。このスペクトルでは、長波長になるにつれて徐々に吸収が減少する。この膜は半透明であるため、このスペクトルは膜内での光学干渉を含んだ結果となっているが、異なる膜厚の試料でも同様の振る舞いを示す。

Co ガラスを含むディスクに再生光を照射した場合の反射光量を、ディスク線速と再生パワー $P_r$ を変化させて調べた。線速と再生パワーを変えることは、Co ガラスが吸収するフォトン数を変えることに等しい。線速と再生パワーの変化に対して反射率や屈折率が変化したとしたら、何らかの非線形光学効果が起こったと考えることができる。この実験において用

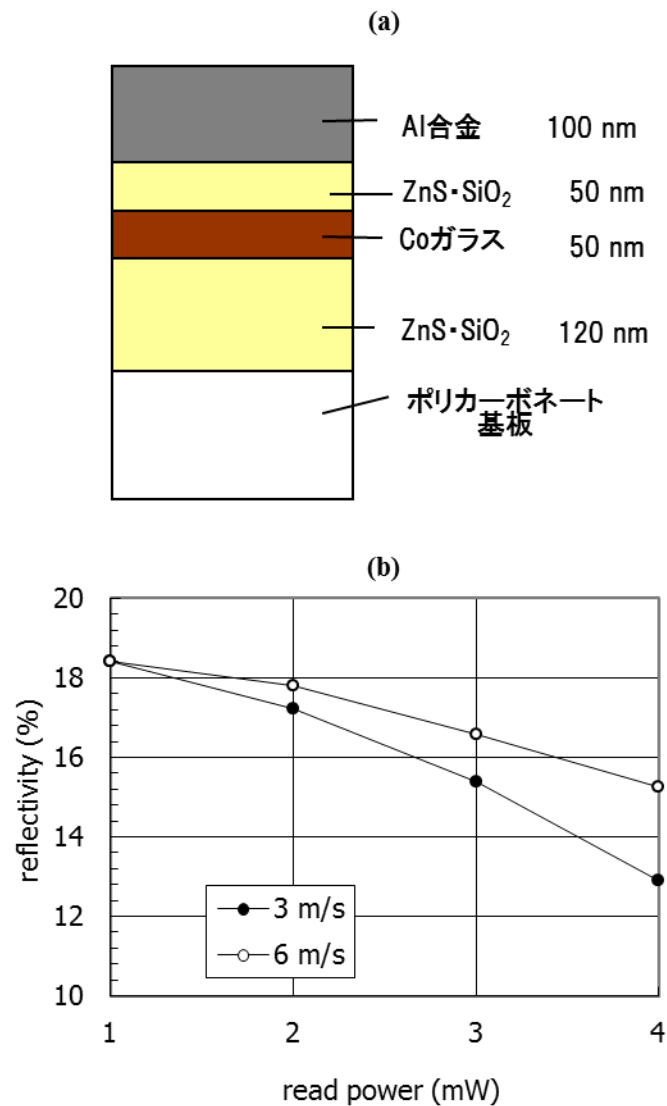


図 3.3 ディスク評価機で反射率を測定した際の、(a) 試料の構造、(b) 測定結果。

いたディスク構造と、得られた線速・再生パワーとディスク反射率の関係の結果を図 3.3 に示す。本研究で使用したディスク評価機は Pulstec 製 DDU-1000 であり、光源波長 660 nm、対物レンズの NA は 0.6 である。ディスク線速は 3 m/s と 6 m/s で実験した。この結果より、線速が遅いほど、かつ再生パワーが高いほど反射率は低くなることがわかる。この振る舞いは、非線形光学材料等で見られるものと似ている。このディスクに用いられている材料の中で、Co ガラス以外のものについてはこのような振る舞いは示さない。よってこの結果は Co ガラスに起因していることがわかる。この非線形性は可逆現象であり、再生光パワーを大きくして非線形性が起こった後に再生光パワーを低下させると、再生光パワーを大きくする前の反射率が得られた。

試料内で起こっている現象を、概念として図 3.4 に示す。図は実際に光ディスクに応用した、記録マークが存在している場合について描かれている。Co ガラスは光を照射しない場合、或いは弱い光を照射した場合には、屈折率  $n$  及び消衰係数  $k$  を持っているとする。これが光子密度の高い部分において  $n'k'$  を持つ。ここでは前者を OFF 領域、後者を ON 領域と呼ぶことにする。

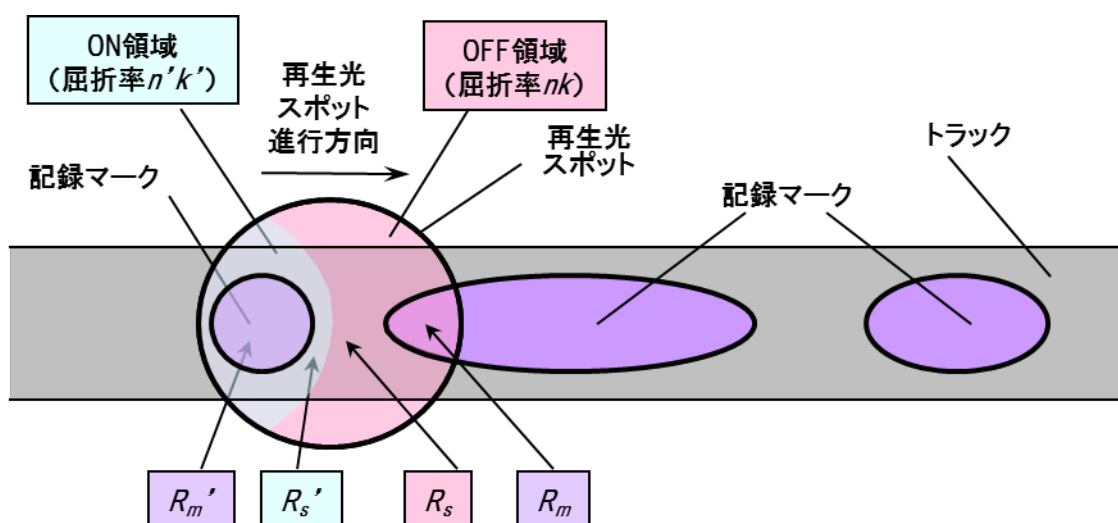


図 3.4 超解像の概念図。



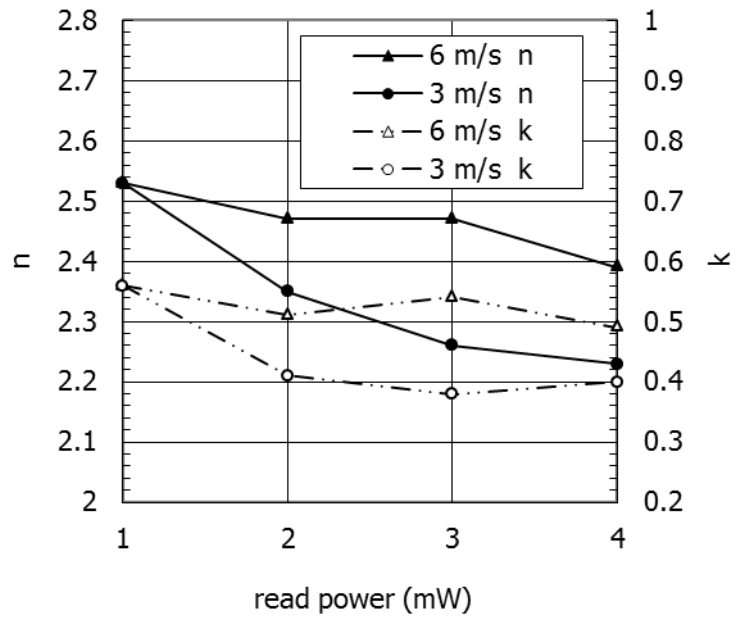


図 3.5 反射率から計算した Co ガラスの屈折率及び消衰係数。

図 3.3(b)の各線速、各再生光パワーでの屈折率を、次の手順で求めてみる；1) 下部保護層（基板に接している保護層）である  $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$  の膜厚の異なる 3 枚のディスクを作製し、ディスク評価機でこれらのディスクの反射率を測定する、2) Co ガラスの屈折率に対して様々な  $(n,k)$  のセットについて反射率を計算し、その中で最も測定値と誤差が小さい  $(n,k)$  を選ぶ。その結果を図 3.5 に示す。線速が 3 m/s の時は、 $nk(4 \text{ mW}) - nk(1 \text{ mW}) = 0.30 + 0.16i$  となり、これまで知られている非線形光学効果に比較すると非常に大きい。ここで注意を要するのは、ここで求めた  $n'k'$  は、再生光スポット内の全ての領域が  $n'k'$  となっていると仮定していることである。しかし図 3.3(b)にも見られるように、この現象は光吸収量が大いほど起こるので、実際には図 3.4 のように、再生光スポット内に屈折率の異なる領域が分布していると思われる。よってここで求めた  $n'k'$  と図 3.4 内の  $n'k'$  は異なる。

Co ガラスにおける屈折率変化のメカニズムについて考える。可能性のあるメカニズムとして考えられるのは、例えば以下の 4 つである：①レーザ照射によって Co ガラスが融解や変質等の変化を起こしたこと、②熱膨張による膜厚変化、③フォトン吸収による電子状態の変化（純粋なフォトンモード過程）、④光吸収によって発生する熱による物性変化。

上記①は可能性が非常に低い。3.2.1において述べたように、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ が $\text{CoO}$ と酸素に分解した可能性は考えられる。しかし上記のようにこの非線形性は可逆現象であった。 $\text{Co}_3\text{O}_4$ が $\text{CoO}$ となった後は、自然に $\text{Co}_3\text{O}_4$ には戻らない。融解も可能性が非常に低い。何故ならば、 $\text{Co}$ ガラスの融点は明らかではないが、 $\text{CoO}$ の融点は少なくとも $1000^\circ\text{C}$ 以上である。このディスクの $\text{Co}$ ガラスの光吸収率を上記の屈折率から計算によって求めると、基底状態（非線形性を起こしていない、低フォトン吸収の状態）において、約67%と算出される。比較のために相変化ディスクを考える。相変化ディスクにおける相変化膜の吸収率はディスク構造に依存するが、典型的には60~90%である。そのような相変化ディスクの記録膜は、図3.3に示す線速度と再生パワーの範囲では殆ど融解しない。記録膜の融点は $550\sim 650^\circ\text{C}$ 程度であるので、記録膜の温度は、大きく見積もっても $600\sim 700^\circ\text{C}$ 程度であると考えられる。この議論を $\text{Co}$ ガラスに応用すると、光を投入した場合の温度は、膜の熱容量や熱伝導率に依存するが、相変化膜も $\text{Co}_3\text{O}_4$ も半導体であることを考慮すると、物性値は大きくは異ならないと考えられるので、図3.3の実験における $\text{Co}$ ガラスの温度は $1000^\circ\text{C}$ 以下であると考えられる。よって、融解が起こった可能性は低い。

②の膜厚変化も考えにくい。何故ならば、図3.3(b)のような反射率変化を起こすには、極めて大きな熱膨張率が必要となるからである。③のフォトン過程は、いわゆる通常の非線形光学効果か或いはそれに類似した現象であり、この可能性は否定できないが、通常の非線形光学ではこのような大きな屈折率変化（屈折率の非線形項）は起こらない。④の熱が最もあり得るメカニズムと考えられる。

熱の効果について調べるために、上部保護層の $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$ の膜厚を変えたディスクを作製し、それについて上記と同様の手順で屈折率変化量を求めた。そのディスク構造と結果を図3.6に示す。図中(a)の構造は、図3.3(a)の構造と上部保護層が異なるだけである。上部保護層を薄くすることにより、 $\text{Co}$ ガラス中で発生した熱が $\text{Al}$ 合金へ逃げる速度が速くなり、 $\text{Co}$ ガラス中の温度上昇は低くなる。よって、このディスクについても図3.5と同程度の屈折率変化が認められれば、この現象には熱が殆ど関与していないと考えられる。しかしながら、図3.6(b)のデータでは屈折率変化が極めて小さく、線速が $3\text{ m/s}$ の時に、 $nk(4\text{ mW}) - nk(1\text{ mW}) = 0.03 + 0.02i$ であった。ディスク構造が異なると、 $\text{Co}$ ガラスにおける光吸収率が異なるので、その差も考慮する必要がある。そこで図3.3(a)と図3.6(a)の構造の、 $\text{Co}$ ガラスが基底状態である時の $\text{Co}$ ガラスの光吸収率を計算すると、夫々67.0%、88.4%と算出され、むしろ

図 3.6(a)の構造のディスクの Co ガラスの吸収率の方が高い。即ち、Co ガラスの屈折率変化が光子過程に起因するものとする、図 3.6 のディスクの方が大きな屈折率変化を示すはずであるが、これは実験結果に反する。この結果により、Co ガラスの光学非線形性は熱に起因する、即ち、屈折率が温度に依存性することがわかる。

ここでは、上部保護層の膜厚を変えて Co ガラスの熱的効果を調べた。同様のことは、Co ガラスの膜厚を変えても起こることも実験的に確認した。しかしながら、Co ガラスの膜厚

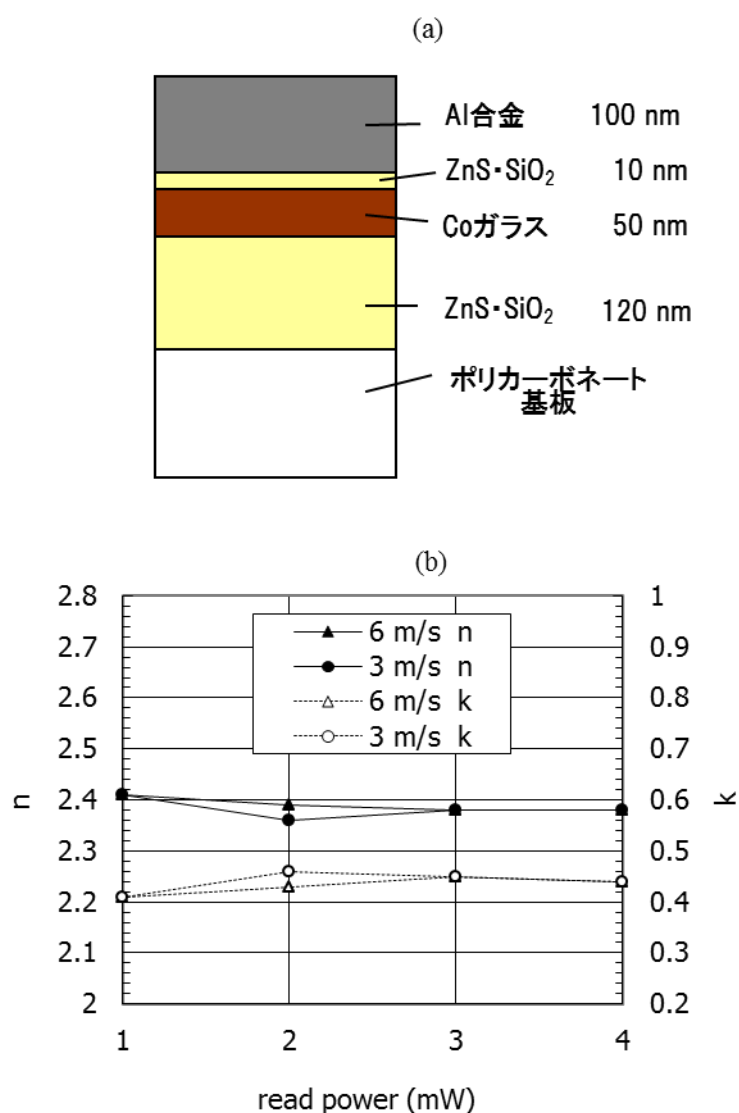


図 3.6 Co ガラスの屈折率変化のメカニズムを調べる実験の、(a)ディスク構造、(b)屈折率変化。

を変えると、Co ガラス内の膜厚方向の光吸収率プロファイルも変わり、光学的効果と熱的効果の双方によってディスク特性が決まる。ディスク特性の Co ガラス膜厚依存性を考察するためには、その双方の効果を考慮したモデルが必要であり、このモデル構築は今後の課題の一つである。

### 3.2.3 加熱分光器による屈折率の温度依存性の測定

図 3.5 と図 3.6 (b)に示した屈折率は、3.2.2 で記した通り、光スポット内の屈折率が一定であると仮定して算出したものであった。しかし Co ガラスの屈折率は温度に依存すると推測され、かつ光スポット内の温度は一定ではないので、これらの屈折率はあくまでも目安である。ここでは Co ガラスの屈折率を直接的に、加熱しながら Co ガラスの光学特性を測定することによって算出することを試みる。

加熱には、図 3.7 (a)に記すような光学顕微鏡用加熱ステージを用いた。このステージは試料を 300°Cまで加熱することができる。この加熱ステージに試料を入れ、ステージごと分光器内に設置した。分光器から出射される光を、ステージの蓋のガラス窓を通して試料に入射することにより、試料を加熱しながら反射率を測定した。反射率測定における、ガラス窓とヒーターによる反射光の影響は、予め除去した。

測定した試料の構造を図 3.7(b)に示す。ガラス基板上に Co ガラス 50 nm をスパッタし、その上に加熱による酸化還元を防止するために SiO<sub>2</sub> をスパッタによって製膜した。Co ガラスの膜厚を 50 nm に固定した理由は、Co ガラスの結晶状態や結晶粒径が膜厚に依存し、か

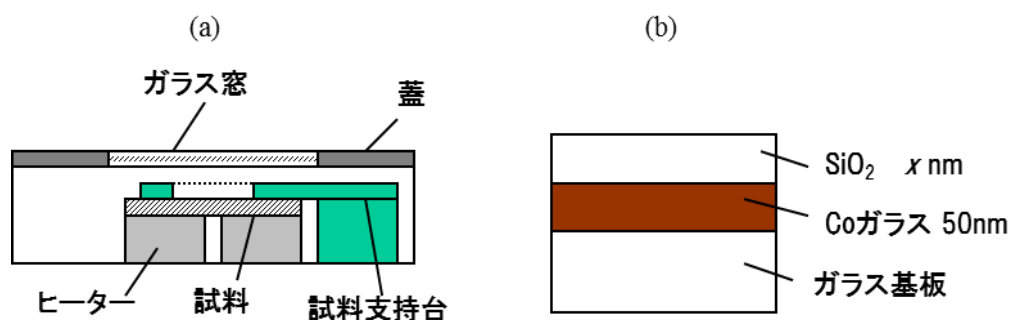


図 3.7 Co ガラスの屈折率を算出する実験の説明図。(a) 加熱ステージの説明図、(b) 試料の構造。

つその差異が Co ガラスの熱的性質と相関を持つ可能性を考慮したからである。ここで SiO<sub>2</sub> の膜厚が 50 nm と 100 nm の 2 つの試料を作製し、それぞれの試料の反射率を測定した。これらのデータから、各波長で実験データとの誤差が最小となる複素屈折率  $nk$  を算出した。測定に用いた光源の波長は、800 nm、650 nm、400 nm である。

ガラス基板の屈折率の温度依存性を考慮するために、ガラス基板単体を加熱した際の反射率を測定し、各温度でのガラス基板の屈折率を計算した。

分光器で反射率や透過率を測定する場合、基板の影響を考慮する必要がある。基板から光を入射して反射率を測定する場合の光路の概念図を図 3.8 に示した。空気から基板へ光を入射した場合の反射率を  $r$ 、膜の反射率を  $R$  とする。すると、図のように空気と基板の界面において反射が起こるため、基板内の反射光の光学干渉を無視すると、実測される反射率  $R_s$  は、 $rR_s < 1$  であることを利用して、

$$R_s = r + (1-r)^2 R \sum_{k=0}^{\infty} (rR)^k = \frac{r + R - 2rR}{1 - rR} \quad (\text{式3-1})$$

と書ける。この式から、

$$R = \frac{R_s - r}{1 - 2r + rR_s} \quad (\text{式3-2})$$

として、空気と基板の間の反射を差し引いた反射率を算出することができる。ここでは上

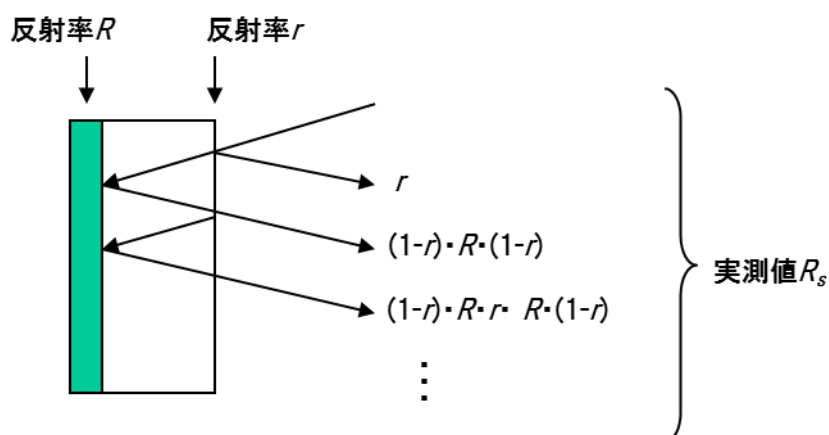


図 3.8 分光器における反射率の実測値と基板の影響の説明図。

述の通り、基板内の反射光の光学干渉を無視したが、通常、この種の実験に用いられるガラス基板の厚さは 0.3mm 程度であり、レーザのコヒーレント長よりも長いため、光学干渉を考慮する必要はない。

更に、上記の基板の屈折率を算出するには、(式 3-1) で  $R=r$  とすればよく、よって、

$$R_s = \frac{2r}{1+r} \quad (\text{式3-3})$$

となり、かつ、基板の屈折率を  $n$  として、基板が光を全く吸収しないと仮定すると、

$$r = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (\text{式3-4})$$

と書けることから、基板の屈折率  $n$  を算出することができる。実際、ガラス基板は可視光の領域では光を殆ど吸収しないので、上式で屈折率を算出することができる。

このようにして算出した基板の屈折率の温度依存性を図 3.9 に示す。測定の際の試料の温度は、まず室温で反射率を測定し、それから温度を上昇させて反射率を測定し、280℃で反

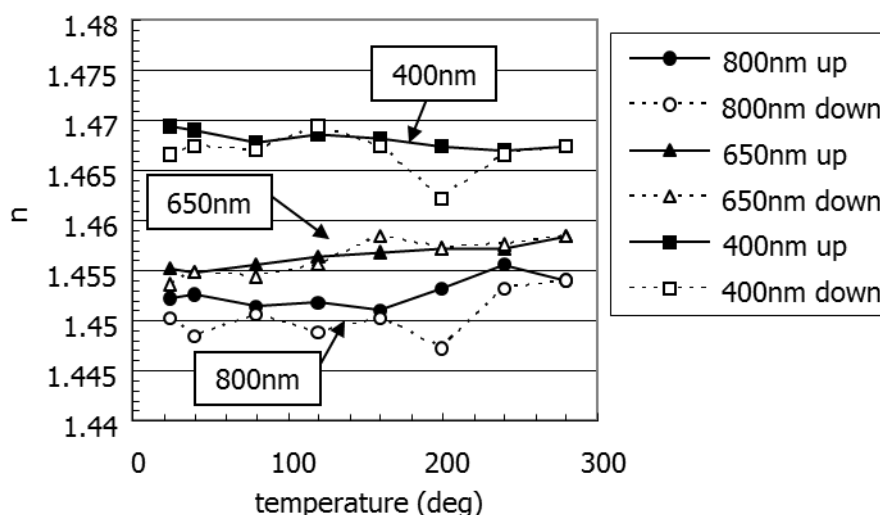


図 3.9 ガラス基板の屈折率の温度依存性。

射率を測定した後、更に試料を自然冷却させながら再び室温まで反射率を測定した。図中、「up」「down」はそれぞれ温度上昇時、下降時のデータから算出した屈折率を示す。図 3.9 の結果では、ガラス基板の屈折率の温度依存性は最大で $\pm 0.04$ 程度であり、実験誤差範囲内で一定と見なすことができる。

図 3.10 に図 3.7 (b)の構造の試料の反射率の実測値を示す。更に図 3.21 に、図 3.10 から算出した Co ガラスの複素屈折率  $n$ 、 $k$  を示す。図 3.11 に示した結果は、屈折率の温度依存性

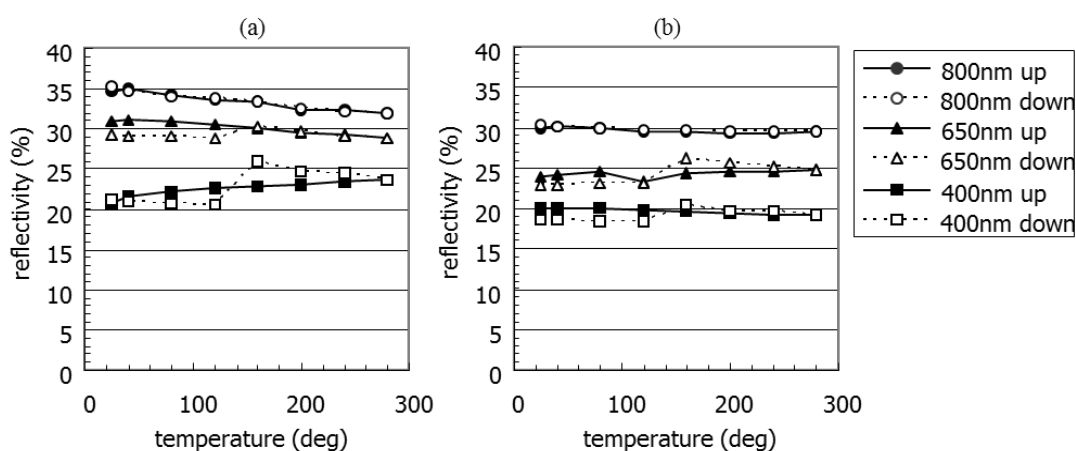


図 3.10 図 3.7 (b)の試料の反射率の温度依存性。(a)  $x=50$  nm、(b)  $x=100$  nm。

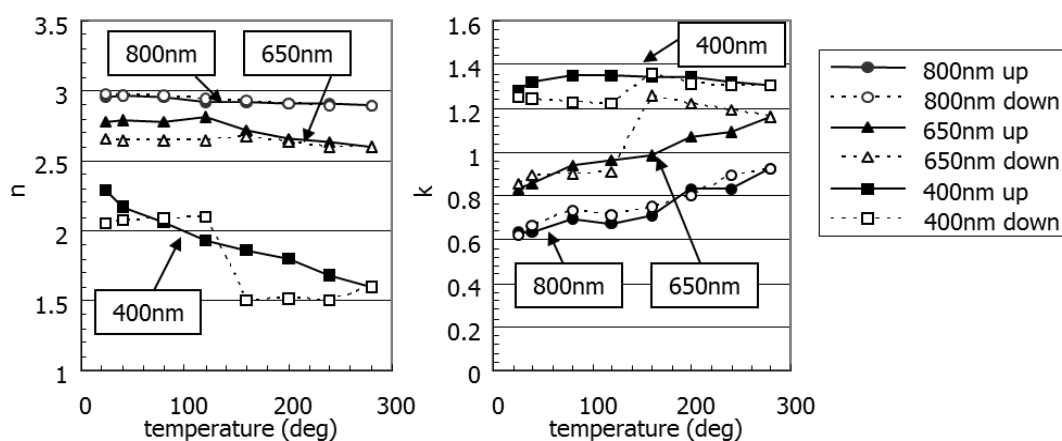


図 3.11 図 3.10 の結果から算出した Co ガラスの複素屈折率。 $n$  が実数部、 $k$  が虚数部。

に次の特徴を有する：①800 nm と 650 nm では  $k$  が 0.3~0.4 変化して  $n$  は殆ど変化しないが、400 nm では逆に  $n$  が約 0.7 変化し、 $k$  は殆ど変化しない、②650 nm と 400 nm は、温度下降時にヒステリシスを示す。これらの理由を明確にするには、Co ガラスの屈折率変化のメカニズムの解明が必要である。今後の研究が必要であるが、3.2.6 でメカニズムについて考察する。

図 3.11 では 400 nm で  $n$  の比較的大きな変化が見られたが、3.2.2 で述べたものと同じ実験を波長 405 nm、NA0.65 のディスクテストで、線速 1~12 m/s、パワー 0.5~4 mW で行ったところ、殆ど反射率変化は見られなかった。媒体の光の吸収率や媒体の一点に与えられるエネルギーを考慮すると、媒体内の Co ガラスの温度は 3.2.2 で述べた実験と同じ程度まで上昇していると推測される。即ち、分光器とディスクテストの実験は、Co ガラスの温度の時間変化などの条件が大きく異なっているために、異なる現象を観察している可能性がある。このことは、今後の Co ガラスの応用に大きな影響を与えるため、注意を要する。

#### 3.2.4 Co ガラスの ROM ディスクへの応用

Co ガラスを ROM ディスクに応用した場合の測定結果について述べる。高密度 ROM ディスクを  $\text{Ar}^+$  レーザによる光リソグラフィ技術によって作製した。レジストをガラス基板上に塗布し、 $\text{Ar}^+$  レーザから出射された光を音響光学素子 (Acousto-optic Modulator; AOM) によってパルス光に変換し、このガラス基板に入射し、レジストを露光することにより、マークを記録した。レジストの露光された部分を現像することにより除去し、これをディスクの原盤とした。この原盤を、他の UV レジストを塗布したガラス基板に押し付け、UV レジストを UV 硬化させることにより、ディスク基板を作製した。このディスク基板にスパッタで製膜した。各トラックは、単一マーク長かつデューティー 50% の繰り返しマークからなる。通常の ROM は様々な長さのマークがランダムに並ぶが、ここではキャリアレベルの評価ができるように、単一長さのマークを記録した。最長マーク長は 0.49  $\mu\text{m}$ 、最短マーク長は 0.21  $\mu\text{m}$ 、トラックピッチは 0.75  $\mu\text{m}$  である。作製したディスクの膜構造は、次の通りである：ガラス基板 /  $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$  (120 nm) / Co ガラス (50 nm) /  $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$  (30 nm) / Al 合金 (100 nm)。

上記の ROM ディスクについて、線速 3 m/s で測定したキャリアレベルと CNR の再生光パワー依存性のデータを図 3.12 に示す。図より、再生光パワーが大きくなると短マークでのキャリアレベル及び CNR が向上し、分解能が高くなっているように見えることがわかる。



特にマーク長が  $0.28 \mu\text{m}$  以下で、それより長いマーク長とは違った振る舞いを示している。

図 3.13 に、線速が  $6 \text{ m/s}$ 、 $12 \text{ m/s}$  の時のキャリアレベルを示す。分解能は、線速が速くなると悪くなっているように見える。このことは、Co ガラスにおける光吸収量が減少し、屈折率変化或いは屈折率変化領域 (ON 領域) が小さくなっていることが原因と思われる。上記のデータを、マーク長が  $0.28 \mu\text{m}$  及び  $0.21 \mu\text{m}$  のものに関して、横軸を線速、縦軸をキャ

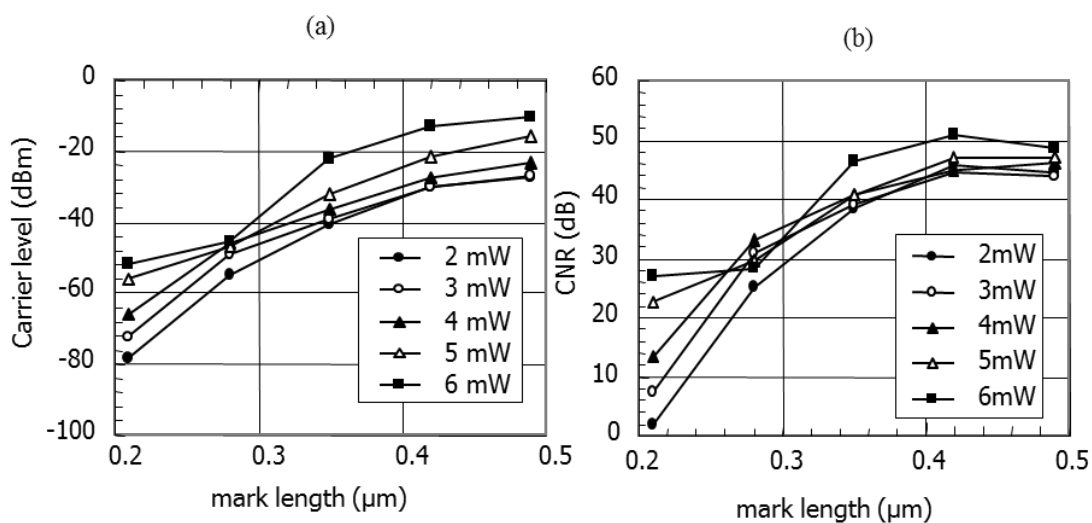


図 3.12 Co ガラスを用いた ROM ディスクを線速  $3 \text{ m/s}$  で再生した場合の、(a) キャリアレベル、(b) CNR。

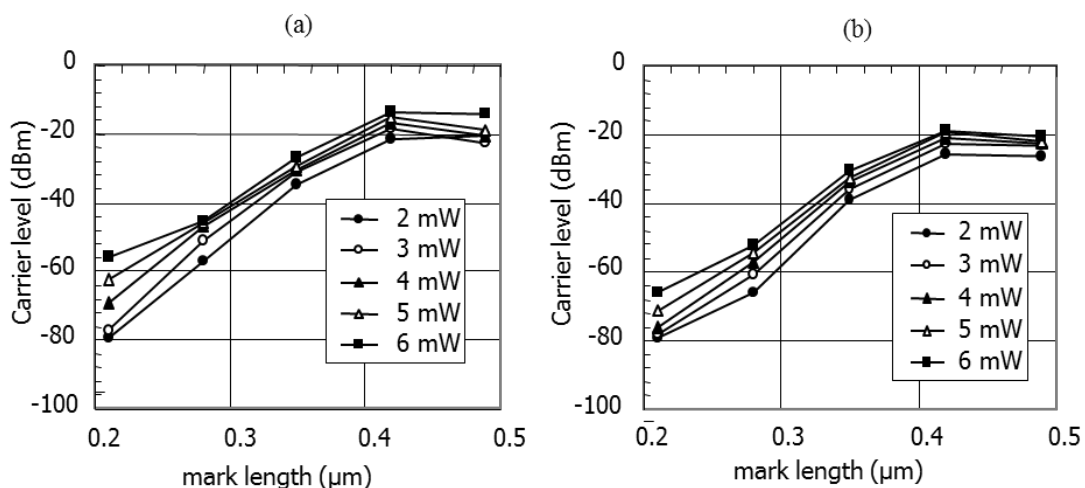


図 3.13 Co ガラスを用いた ROM を再生した場合のキャリアレベル。(a)  $6 \text{ m/s}$ 、(b)  $12 \text{ m/s}$ 。

リアレベルに書き直したものを図 3.14 に示す。このデータより、再生光パワーが 4 mW 以上の場合、マーク長が 0.28  $\mu\text{m}$  (図 3.14(a))でキャリアレベルの向上が線速に対して飽和していることがわかる。このことは、実効光スポットサイズが 0.28  $\mu\text{m}$  以下であることに起因している可能性がある。

再生光耐性を調べるために、連続繰り返し再生をした場合のキャリアレベル、CNR を、0.21  $\mu\text{m}$  のマークに対して測定した。その結果を図 3.15 に示す。この実験における再生光パワーは 5 mW、線速は 6 m/s である。キャリアレベル、ノイズ、及び CNR は再生回数が 100,000 回までで殆ど変化がない。再生したマーク長は十分に小さいので、この実験結果は、再生光スポットの実効スポットサイズが殆ど変化がないことを示しており、即ち、Co ガラスの機能が連続再生によって失われていないことを意味する。しかしながら、異なった線速  $v$  及び再生光パワー  $P_r$  の組でこの実験を行ったところ、 $(v, P_r) = (3 \text{ m/s}, 6 \text{ mW}), (3 \text{ m/s}, 5 \text{ mW}), (6 \text{ m/s}, 6 \text{ mW})$  では、連続再生回数が数千回後に CNR が劣化し始めた。しかしこの場合も、一度光スポットを他のトラックに短時間移動させて、再び再生したところ、CNR は元の値に戻った。この理由は不明であるが、少なくとも不連続多数回再生に対して、Co ガラスは耐性を有することがわかる。また、実際のディスクの再生において、同一トラックを数千回も連続再生することは殆どないので、この再生劣化は特に実用上問題ないと思われる。しかし、

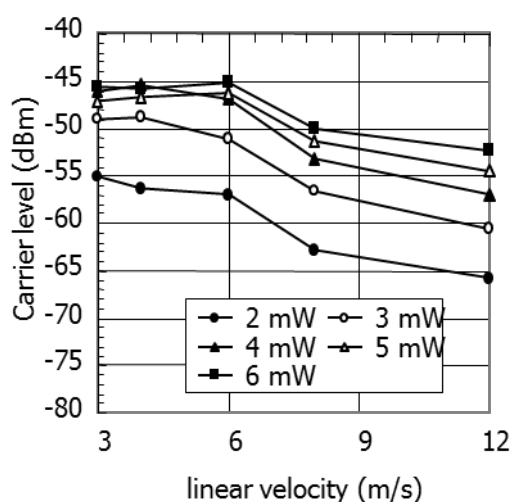


図 3.14 ROM ディスクの再生実験における結果を、横軸を線速、縦軸を信号レベルとして描いたグラフ。

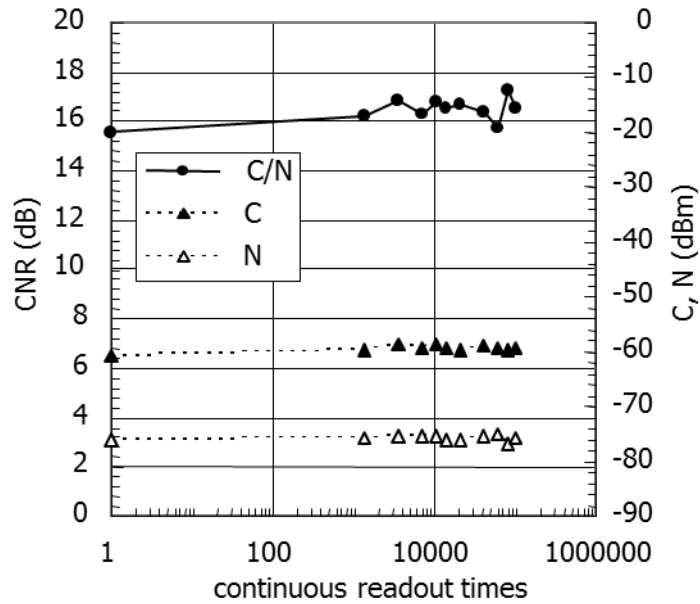


図 3.15 Co ガラスを用いた ROM ディスクの連続繰り返し再生におけるキャリアレベル、ノイズ、CNR。

再生劣化が実際に存在することは事実なので、この解決は今後の課題である。

### 3.2.5 Co ガラスの相変化ディスクへの応用

次に、Co ガラスを相変化ディスクに応用した場合について述べる。

まず、Co ガラスを相変化ディスクに応用する場合のディスク設計方法について述べる。

従来の PSR では、不透明な膜がレーザ照射によって透明になる性質を用いるものが多かった。しかしながら、Co ガラスはレーザ照射前後両方で半透明である。よって、従来の PSR とは異なったディスク設計方法を用いる。ここでは Co ガラスを相変化ディスクに応用した場合について述べる。

ここでは、図 3.4 に記した 4 種類の反射率に注目する：OFF 領域のマーク、スペースの反射率  $R_m$ 、 $R_s$ 、及び ON 領域のマーク、スペースの反射率  $R_m'$ 、 $R_s'$  である。ここで  $R_m = R_s$  となるようにディスク構造を決定すると、図 3.16 (a) のように OFF 領域ではマークが検出されないため、ON 領域でのみマークが検出され、その信号振幅は、 $|R_m' - R_s'|$  に比例する。即ち、マークは光スポットの前方のみで検出されるため、実効的な光スポット径は縮小されたことになる。光スポットの前方でマークを検出する方法を、RAD (Rear Aperture Detection)

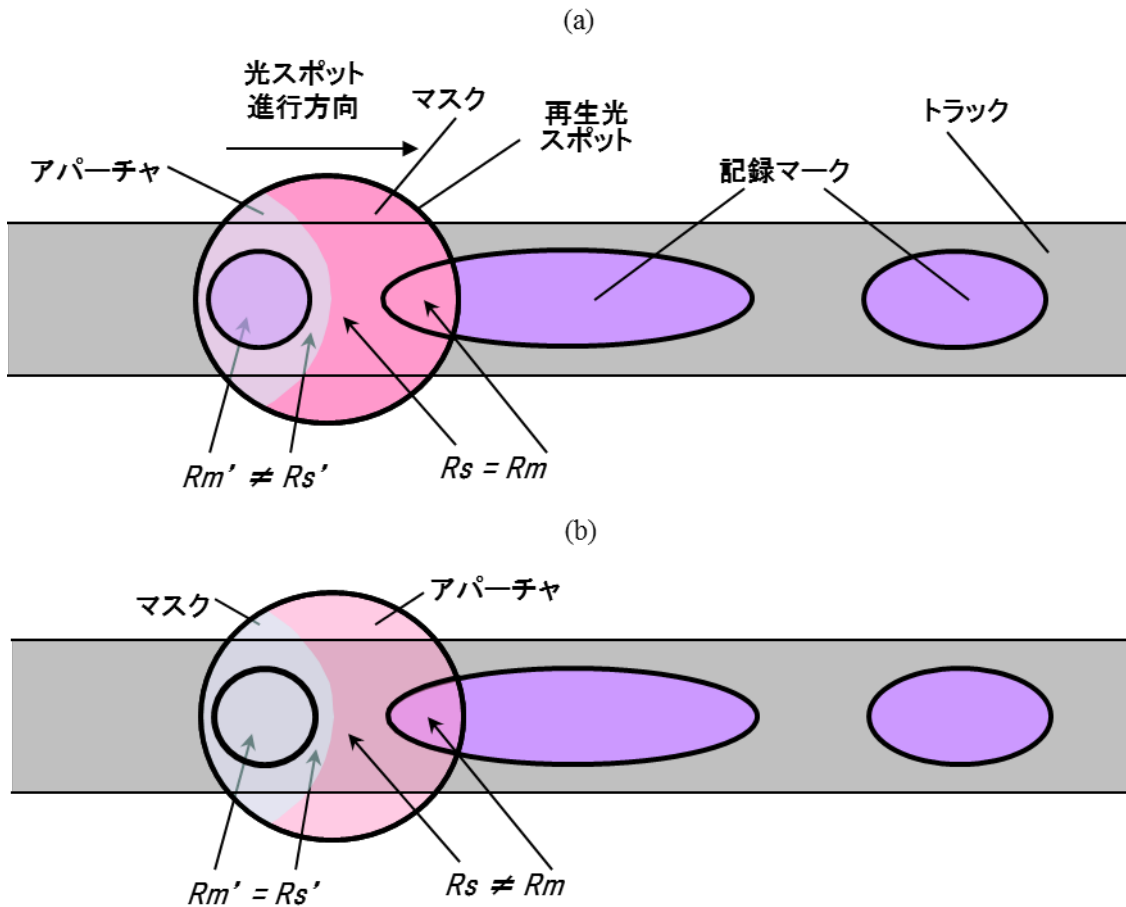


図 3.16 RAD と FAD の概念図。(a) RAD、(b) FAD。

と呼ぶ。また RAD の場合、OFF 領域と ON 領域を、それぞれ“マスク”と“アパーチャ”と呼ぶことができる。これと同様に、 $Rm'=Rs'$ となるようにディスクを設計すれば、図 3.16(b)のように、光スポットの後方のみでマークを検出する FAD (Front Aperture Detection) も可能である。

上記の  $Rm=Rs$ 、或いは  $Rm'=Rs'$ を実現するには、例えば保護層の膜厚を調整するなどの光学干渉を用いればよい。図 3.17 に、本研究で用いた Co ガラス PSR 相変化ディスクの構造を示す。ここで保護層の厚さを  $z$  nm としてある。この  $z$  の値を、上記のようにマスク領域ができるように決める。 $z$  の値と図 3.17 ディスクの反射率の関係の計算結果を図 3.18 に示す。図中の“amorphous”はマーク (アモルファス) の反射率、“crystal”はスペース (結晶) の反射率を示す。これによると、 $z=50$  nm では超解像が OFF 領域でマークとスペースの反射率が等しくなり、ON 領域のみで信号が得られるので RAD、 $z=70$  nm では逆の理由で FAD

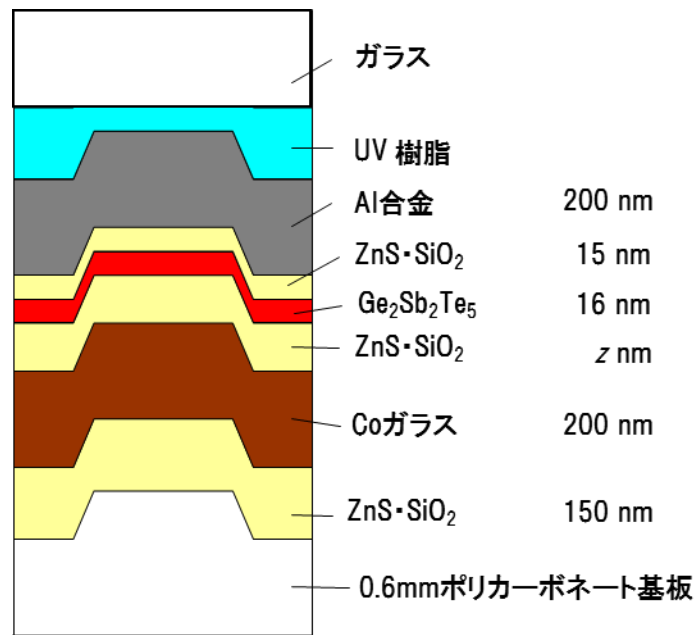


図 3.17 本研究で検討した PSR 相変化ディスクの構造。

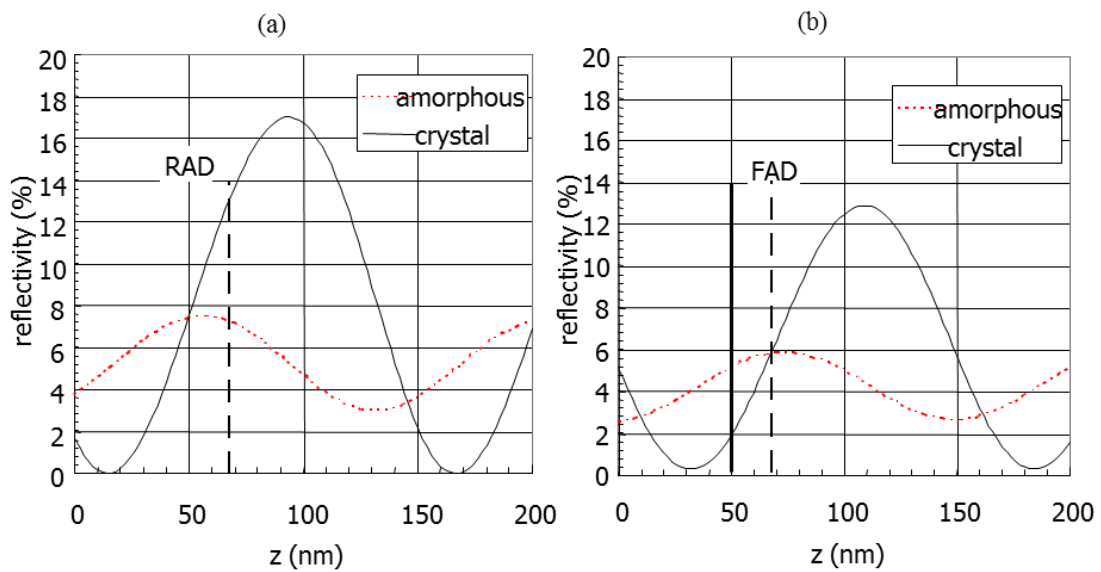


図 3.18 図 3.17 のディスク構造の反射率の保護層膜厚  $z$  依存性。Co ガラスの屈折率として 2 種類の値について計算した。(a) 超解像が OFF の領域 ( $nk$ )、(b) 超解像が ON の領域 ( $n'k'$ )。(a) で反射率が等しくなった部分で RAD、(b) で反射率が等しくなった部分で FAD となる。

となる。実験では  $z=70$  nm でディスクを作製した。

上記の構造のディスクを作製して、超解像効果を調べた。

成膜は全てスパッタによって行った。また基板はガラス製であり、トラック幅は  $0.75 \mu\text{m}$  である。用いたディスク評価機の光源波長は  $680 \text{ nm}$ 、NA は  $0.6$  である。記録パルスは、パワー  $16 \text{ mW}/0.5 \text{ mW}$  のデューティ  $50\%$  の矩形波パルス、記録時のディスク線速度は  $1 \text{ m/s}$  である。マークの書き込みの前には、ディスク線速度  $1 \text{ m/s}$ 、 $12 \text{ mW}$  の DC 照射による初期化を行った。

超解像効果を確認するために、記録したマークの CNR のマーク長依存性を測定した結果を図 3.19 に示す。再生光パワー  $3 \text{ mW}$  及び  $4 \text{ mW}$  では、短いマーク長でも CNR が大きく出ており、これは超解像効果によって実効光スポット径が小さくなっているためと思われる。

ここで超解像技術によって記録容量がどの程度向上する可能性があるかを議論する。実際は超解像再生向けシステムまで考慮したビットエラー率で評価すべきであるが、ここでは超解像ディスクとしての性能を簡単に評価するために、以下のようなクライテリアを採用する。図 3.19 のような CNR 或いはキャリアレベルの評価結果において、低パワーでの再生において DVD の最短マークと同じ CNR 或いはキャリアレベルが得られるマーク長が高パワー再

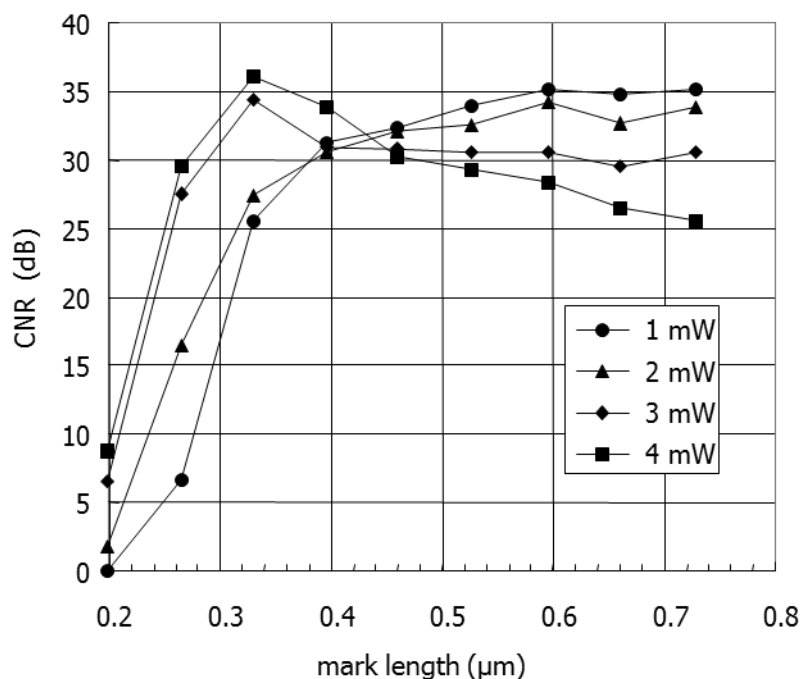


図 3.19 Co ガラスを用いた相変化ディスクに記録した相変化マークの再生における CNR のマーク長依存性。

生において得られるマーク長を、超解像再生によって実現される最短マーク長とする。このクライテリアを採用すると、再生光パワー1 mW、DVD-ROM の最短マーク長である  $0.40 \mu\text{m}$  において得られる CNR は 32 dB であり、再生光パワー4 mW で CNR が 32 dB になるマーク長は  $0.28 \mu\text{m}$  であるため、この超解像効果で読み出し可能な線密度が約 1.4 倍に向上していることがわかる。前章で述べた原理からすると、低パワーではマークは全く見えないはずだが、実際には信号が得られている。この理由は、屈折率や膜厚が設計値とずれているからと思われる。

CNR のディスク線速度依存性の測定結果を図 3.20 に示す。測定したマーク長は  $0.27 \mu\text{m}$  である。この結果より、3 mW では  $2.5 \text{ m/s} \sim 3 \text{ m/s}$ 、4 mW では  $3 \text{ m/s} \sim 4 \text{ m/s}$  で CNR の向上が飽和していることがわかる。これは ROM ディスクの時に見られた傾向と同じであり、屈折率変化領域の大きさ及び屈折率変化の大きさが飽和していることによると考えられる。

次に、マークの書き換えの可能性を調べた。マーク長  $0.62 \mu\text{m}$  のマークを 12 mW の DC 光で消去し、再度記録した時の CNR の変化の測定結果を表 3.2 に示す。この結果より、相

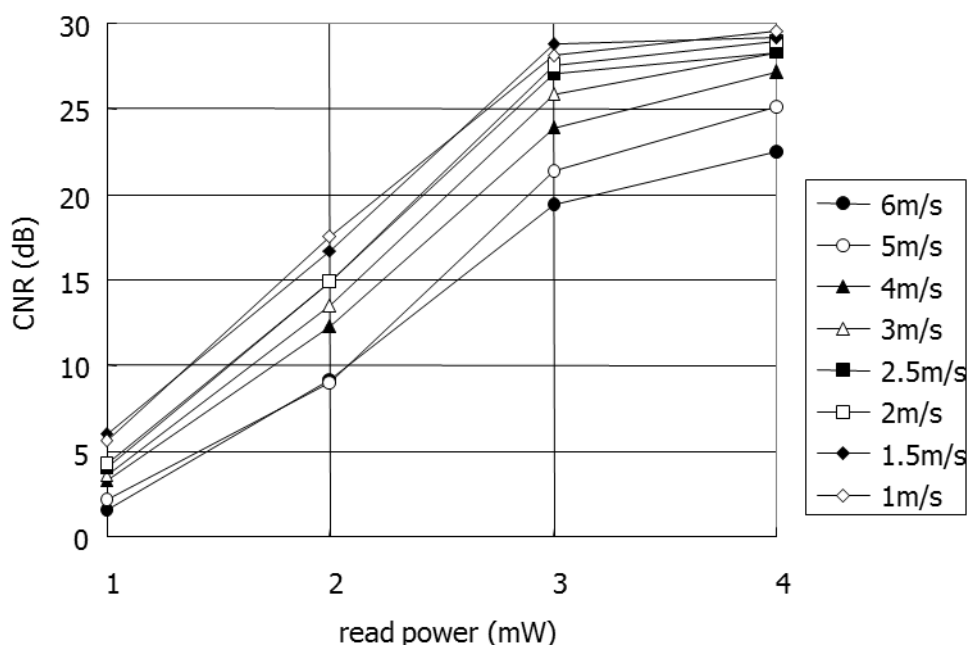


図 3.20 Co ガラスを用いた相変化ディスクにおける記録マーク再生の CNR の線速度依存性。マーク長は  $0.27 \mu\text{m}$ 。

変化マークが消去・再記録されており、この Co ガラスが書換え型光ディスクに応用できることがわかる。

表 3.2 Co ガラスを用いた相変化ディスクにおける記録マークの消去及び再記録特性。

	CNR (dB)
12 mW DC 照射後、記録	33.3
12 mW DC 消去 1 回	16.3
3 回	13.0
同トラックに記録 1 回	35.5
12 mW DC 消去 1 回	14.4
10 回	7.5
同トラックに記録 1 回	28.0

### 3.2.6 考察

Co ガラスを用いた超解像技術でどの程度の高密度記録が可能かを見積もる。この方法における再生光スポットサイズは直接的な方法で測定していない。しかし 3.2.4 において述べたように、実効的なスポットサイズは  $0.3 \mu\text{m}$  以下になっていると思われる。また、ROM 及び相変化ディスクの再生実験におけるキャリアレベル及び CNR の変化に閾値が存在しない。このことは、図 3.5 に示したように、屈折率の変化に閾値がなく、連続的に変化していること、或いは、屈折率変化領域の大きさが連続的に変化していることに起因していると思われる。本技術を製品化した際の最短マーク長が  $0.28 \mu\text{m}$  であると仮定すると、DVD-ROM の最短マーク長は  $0.40 \mu\text{m}$  であるから、DVD-ROM と同じフォーマットを用いたと仮定すると、記録マークの線密度は約 1.4 倍となる。更に、ディスクの半径方向にも同じだけ高密度化が可能であると仮定すると、 $1.4^2 \approx 2$  倍の高密度化が可能となる。この議論が正しいとすると、この超解像技術を用いれば、4.7 GB の DVD とほぼ同じ仕様のドライブで、10 GB の記録容量が可能となる。

しかしながら、この技術には、例えば次に挙げるような課題が多く残されている：①低レーザパワー、高線速での大きな屈折率変化を示す材料の開発、②CNR の絶対値の向上、



③多層への展開が困難であること。

上記①に関して議論する。上記の実験では、例えば再生光パワー6 mW、線速3 m/sを用いているが、これらの値は製品化には不適切である。例えば DVD-RAM における再生光パワーは典型的には1 mWである。高いレーザーパワーはレーザーの短寿命化、高消費電力を招き、望ましくない。また低線速はデータ転送レートの低下を招く。例えば4.7 GB DVD-RAM における線速は、典型的には8.6 m/sであり、これにより DVD の2倍速である22 Mbpsのデータ転送レートが可能となる。本超解像技術で、上記のように最短マーク長0.28  $\mu\text{m}$ 、再生線速3 m/sを用いたとすると、DVD-RAMと同じフォーマットを用いたとすれば、約11.5 Mbpsのデータ転送レートとなる。これは DVD の1倍速にほぼ等しく、データ転送レートのみ注目すると現製品に劣っており、望ましくない。低レーザーパワー、高線速で大きな屈折率を示す材料の開発が必要である。更に、屈折率変化に閾値が存在すると、ON 領域と OFF 領域の境界が明確になり、記録マークをマスク領域で完全にマスクするディスク構造を作製することが可能となり、更なる効果の増大が期待できる。

上記②に関しては、ROM 及び相変化ディスクにおいて超解像効果が見られた短マークでの CNR の値は30~35 dB程度である。CNR が低いことは、SNR が低いことを意味する。製品化に必要な CNR の値は、再生方法に大きく依存するが、特別な信号処理を施さない場合は、50~52 dBであろう。本実験の CNR はその値に不足している。もっと大きな屈折率変化を示す材料を開発するか、或いは、システム全体まで考察し、本技術に適した再生方法等のシステムの最適化を図る必要がある。

Co ガラスの屈折率変化のメカニズムは不明であるが、似た性質を示す材料として、VO<sub>2</sub>が挙げられる。VO<sub>2</sub>の電気的性質は、約67°C以下では半導体であり、それ以上では金属的である<sup>3-6)</sup>。これは半導体-金属転移と呼ばれる。半導体-金属転移を示す物質は幾つかあり、その中には異なるメカニズムが存在するが、VO<sub>2</sub>の場合は、低温では結晶がゆがむためにd電子のバンドが分裂し、バンドギャップが形成されるが、高温では対称的な結晶となり、dバンドが重なるため、金属的となると解釈されている。この半導体-金属転移はヒステリシスを示す。VO<sub>2</sub>の光学的性質の温度依存性を調べた結果では、波長が約1  $\mu\text{m}$ 以上では半導体-金属転移の効果として、例えばkが1から4に変化するが、それよりも短い波長では殆ど変化を示さない<sup>3-7)</sup>。この原因として考えられるのは、金属的になった場合のdバンドが狭く、短波長の光が照射されても電子がバンド内遷移を起こさないため、光をあまり吸収

しないことである。元々d電子の波動関数の重なりは小さく、そのためdバンドは狭いが、この場合は酸化物であるために、波動関数の重なりは通常の遷移金属の結晶のそれに比べて小さくなる。そのため、dバンドが極めて狭いと予想される。

$\text{Co}_3\text{O}_4$ の屈折率変化のメカニズムが $\text{VO}_2$ のそれと同じであると仮定すると、本研究で得られた結果、即ち、ヒステリシスを示すこと、青色レーザーに対しては超解像効果が得られなかったことを解釈することができる。赤色レーザーで効果が現れたのは、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の場合は $\text{VO}_2$ に比べてdバンドの幅が広がったからであると考えられる。このことは、CoはVよりもd電子の数が多いことに起因しているかもしれない。このことが正しいとするならば、図3.11で示した屈折率変化が短波長側でも現れたことは、別の要因であると考えられる。波長が400 nmの場合には $k$ の変化があまり現れておらず、 $n$ の変化が支配的である。この原因は現在のところ不明である。

もし上記のメカニズムが正しいならば、青色レーザー光源に対して超解像効果を得るためには、 $n$ の変化を利用すればよい。この $n$ の変化のメカニズムを解明し、その変化量と変化速度を光ディスクに使用するに必要な条件に適合できるような材料探索が必要である。

③に述べた、多層への展開について議論する。多層ディスクでは、記録層を複数設けるため、光入射側から見て奥の層に記録再生する場合には、手前側の記録層を光が透過する必要がある。しかしながら超解像技術では、記録膜のみならず、超解像膜が光を吸収する必要があるため、1層当たりの光透過率を低減することが困難となる。光透過率を向上させるようなディスク設計をすると、超解像膜内での発熱量が小さくなり、十分な超解像効果を得ることができなくなる。第2章で述べたように、記録容量を現在の約10倍に向上させるには、多層ディスクへの展開が必要であり、この点で、Coガラスを用いた超解像ディスクは大きな課題を有することになる。

多層技術と超解像技術の組み合わせを検討するために、相変化ピットを用いた超解像技術について以下に述べる。

### 3.3 相変化ピットを用いた多層超解像ディスクの研究

ここでは、多層技術と超解像技術を組み合わせた方法について議論する。この方法は、報告者らが世界で初めて成功した、アモルファスと結晶が混在する相変化薄膜内の結晶領域の

みをエッチングによって除去する、相変化エッチング法によって作製する相変化ピットを用いる。3.3.1において相変化エッチングについて述べ、3.3.2で多層超解像技術のコンセプトと実験データについて述べる。ここまでは、光スポットの進行方向の記録密度、即ち線密度の向上効果であるが、3.3.5において、狭トラック化によるトラック密度の可能性について議論する。3.3.6において、本技術の将来性について述べる。

### 3.3.1 相変化エッチング

本技術は、研究開始当初では、ROM ディスクの原盤を作製するためのリソグラフィ技術への応用を目指している中で発見された現象であった。そのような背景から、本節では、リソグラフィ技術を意識した記述をする。

#### 3.3.1.1 相変化エッチングの研究の背景

ROM ディスクを製造する際には、予め ROM のデータピットが作製されている金型に、融解したポリカーボネートを流し込み、冷却することによって、ポリカーボネートに ROM データを転写する。その金型は、光リソグラフィによって作製する。即ち、ガラス基板にレジスト樹脂を塗布し、レーザ光を照射してデータパターンを作製する。光ディスクの分野では、この工程をマスタリングと呼ぶ。また、マスタリングで用いる露光装置を、Laser Beam Recorder (LBR) と呼ぶ。

レジスト樹脂への記録はフォトンモード記録であるため、記録される最短マークの大きさは、光源波長 $\lambda$ と対物レンズの NA の比  $\lambda/NA$  でほぼ決まる。熱モード記録では  $\lambda/NA$  よりも小さなマークを記録することができるが、フォトンモード記録では、 $\lambda/NA$  よりも小さなマークの記録は難しい。その理由は以下のように説明できる。熱記録では、記録膜が熱に対する閾値を持っていれば、光スポットのある一部のみで記録膜の状態を変化させることができる。また、不要な熱は拡散してしまうので、光スポットの裾で吸収されたフォトンの影響は、ある程度の時間が経てば、キャンセルされてしまう。これに対し、フォトンモード記録では、光スポットの裾のフォトンもレジストが吸収してしまい、吸収されたフォトンはレジスト分子を反応させる。即ち、光スポットの裾で吸収されたフォトンの影響はキャンセルされず、蓄積されてしまう。

このため、LBR の波長は、ドライブの光源波長よりも短いものを使用する。例えば、CD

ドライブの光源波長は 780 nm だが、LBR 光源は Ar レーザの 488 nm を使い、DVD ドライブの光源は 650 nm だが、LBR では Ar レーザの 351 nm を用いた。しかしながら、Blu-ray Disc (BD) では、最短マーク長が、第一製品で 160 nm、現在では 110 nm となっている。このマーク長を実現することは、少なくとも Ar レーザでは困難である。

青紫色レーザを用いた、いわゆるポスト DVD の光ディスク開発が始まった当初は、LBR の短波長化の開発が進められた<sup>3-8)3-9)</sup>。これらの技術では、光源波長が 260 nm 程度の、いわゆる Deep UV 光を用いる。このような波長の光源は、例えば YAG レーザの 4 倍波などを利用すれば入手できる。しかしながら、この波長で 110 nm のマーク長を作製することは困難である。

このような背景から、熱モード記録を用いたマスタリング技術が提案された<sup>3-10)</sup>。即ち、熱モード記録で微小な領域を化学反応させ、化学反応が起こった部分のみ（あるいはそれ以外の部分のみ）をエッチングで除去し、データピットを作製する方法である。この方法を用いれば、ドライブと同じ光源で微小データピットを有する ROM 原盤を作製することができる。文献 3-10)では、その記録膜の材料を無機レジストとしか公開していないが、例えばレジストに露光することによって生じる熱で、レジストを酸化・窒化、或いは還元することにより、ある種の液体や気体に対する、露光部分と非露光部分の反応性の差を作り出すことができる。

この技術の他の利点の一つは、LBR が安価になることである。Ar レーザや短波長レーザ光源を用いる場合、レーザを ON/OFF するための音響光学変調器 (Acousto-Optic Modulator; AOM) や電気光学変調器 (Electro-Optic Modulator) が必要となるが、熱モードマスタリングの LBR では、ドライブと同じように、半導体レーザを用い、その半導体レーザを電気回路で制御すればよい。BD ドライブとの違いは、ドライブよりも高 NA の対物レンズを用いること (NA=0.9 程度) と、トラッキング制御ができないため、原盤と光学系の位置を検出・制御するレーザ干渉計などを付加するのみである。他の部分は、殆ど BD ドライブの技術を転用できるため、安価な LBR を作製することが可能となる。現在の BD-ROM 向け原盤は、この熱モード記録を用いたマスタリングによって作製するのが主流である。

文献 3-10)では、記録膜の酸化や還元を用いる、光ディスク分野で Write-Once (WO) と呼ばれる記録膜を用いる。しかしながら、微小なマークを記録するには、WO 記録膜よりも相変化記録膜を用いた方が利点がある。このことをシミュレーションによって示した結果を図

3.21 に示す。図 3.21 のシミュレーションでは、相変化光ディスクに光を入射してアモルファスマークを記録する場合を想定し、媒体内の温度の経時変化を計算することにより、相変化膜の融解や結晶化の状態を計算した。そこで、入射光のパワー（記録パワー）と形成されるマーク長との関係をプロットした。即ち、記録パワーの変化に対してマーク長の変化が大きい場合は、記録パワーに対するマージンが低いということになり、微小マーク記録が困難なることを意味する。図 3.21 のシミュレーションの条件を表 3.3 に記す。これらのパラメータは、25 GB 容量の 1 倍速 BD-RE のパラメータに近い値に設定した。シミュレーション方法は、文献 3-11)の方法と同じである。ここで、結晶化速度として、3 種類の値を設定した。結晶化速度がゼロの場合というのは、再結晶化がゼロであるということであるので、WO 記録膜と同じである。比較的遅い結晶化速度である  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  と、結晶成長速度が速い Sb-rich な  $\text{GeSbTe}$  である、BD-RE に使われる記録膜に近い  $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  を想定した。図 3.21 の結果から、結晶化速度が速い方が記録パワーマージンを確保できることがわかる。この理由は、第 1 章に記載した通り、再結晶化が有効に働くからである。記録膜が融解した後、冷却する

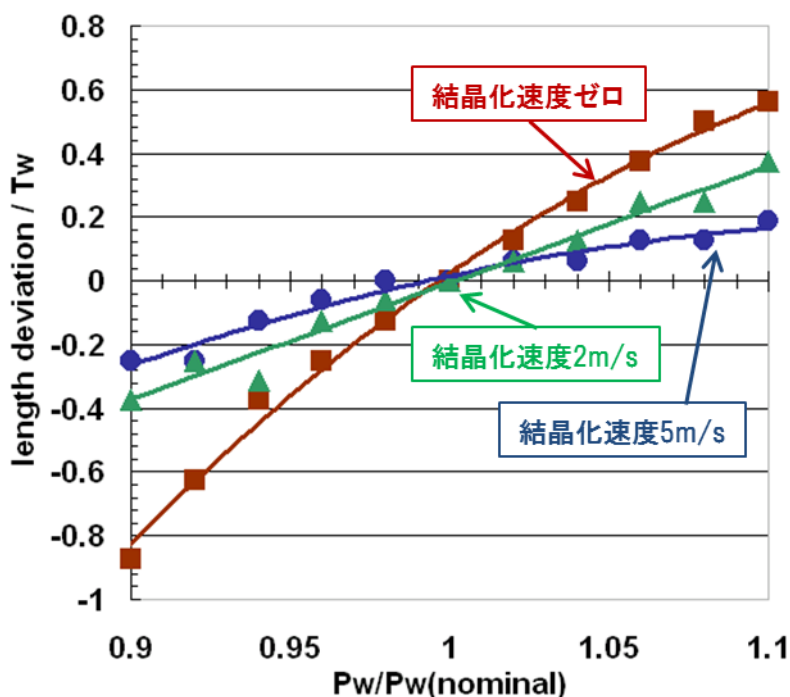


図 3.21 様々な結晶化速度の材料に対する、記録パワーと記録マーク長に関するコンピュータシミュレーション結果。

際に、消去パワーによってマーク後端の一部を再結晶化によって削ることができる。このメカニズムが短マーク記録の高制御性を可能とする。ただし、あまり結晶化速度が速すぎると、当然アモルファスマークが形成しにくくなるので、結晶化速度を高めればよいわけではなく、ディスク構造やシステムに依存する最適値がある。

表 3.3 図 3.21 のシミュレーションの条件。

光源波長	405 nm
対物レンズ NA	0.85
スポット走査速度	5 m/s
記録マーク長	150 nm
結晶化速度	①0 m/s (WO) ②2 m/s ( $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) ③5 m/s ( $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$ )

図 3.21 からわかることは、微小なパターンを作製するには、相変化膜をレジストとして用いることが望ましい。しかしながら、相変化膜では、マーク部分もスペース部分も同じ組成であるので、エッチング選択性はないと思われてきた。しかしながら、相変化膜のアモルファスと結晶でエッチング選択性があることを、筆者のグループが世界で初めて実証した。その「相変化エッチング (Phase Change Etching)」について述べる。

### 3.3.1.2 相変化エッチングによるパターン形成

図 3.22 に、相変化エッチングの効果を確認するまでの工程を簡単に示す。 $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  記録膜を用いたディスクを作製した。記録膜の厚さは約 30 nm とした。ポリカーボネート基板には、トラッキング制御のための溝が予め形成されている。トラックピッチは 0.72  $\mu\text{m}$  とした。記録膜の as-depo 状態はアモルファスであるので、これをディスク初期化機によって結晶化した。ディスク初期化機は、波長 830 nm の半導体レーザを光源とし、NA0.5 の対物レンズを通してディスクにレーザ光を照射する。初期化を高速に行うために、レーザスポットは、スポット進行方向には  $\lambda/\text{NA}$  のサイズであるが、トラック方向には約 50  $\mu\text{m}$  と長い、

いわゆるシートビーム形状である。初期化したディスクに、波長 405 nm、NA0.65 のディスクテスタを用いてアモルファスマークを記録した。ここでは、まずは 3.3.1.1 で述べた消去パワーの効果を除くために、消去パワーを再生パワーである 1 mW とした。このパワーでは、マーク後端を再結晶化するには不足である。記録後にディスクを剥離することによって、記録膜を表面に出し、NaOH 溶液に浸した。この状態を SEM と AFM で観察した結果を図 3.23 に示す。図より、結晶領域が除去され、相変化材料のピットが形成されていることがわかる。更に AFM 像から、ピットの高さが約 28 nm であり、ディスクの記録膜厚の 30 nm とほぼ同等であることから、結晶領域の残留はなく、ほぼ完全にエッチングされていることがわかる。

ここで、ディスク設計に関して一点工夫をした。図 3.22 において、下部保護層を ZnS-SiO<sub>2</sub> とし、上部保護層を SiO<sub>2</sub> とした点である。第 1 章で述べた通り、相変化膜と SiO<sub>2</sub> の接着性

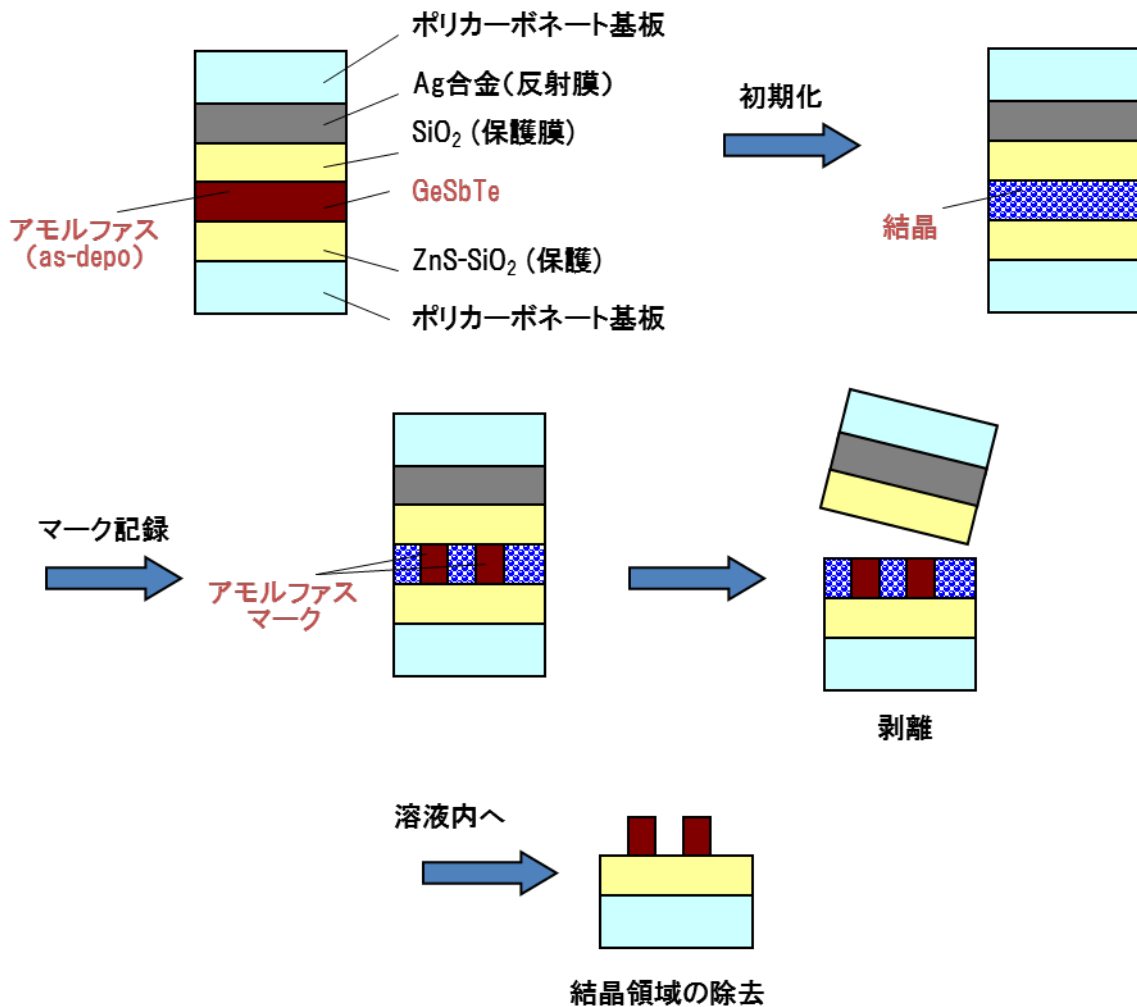


図 3.22 相変化エッチングによる相変化ピットの観察までの工程。

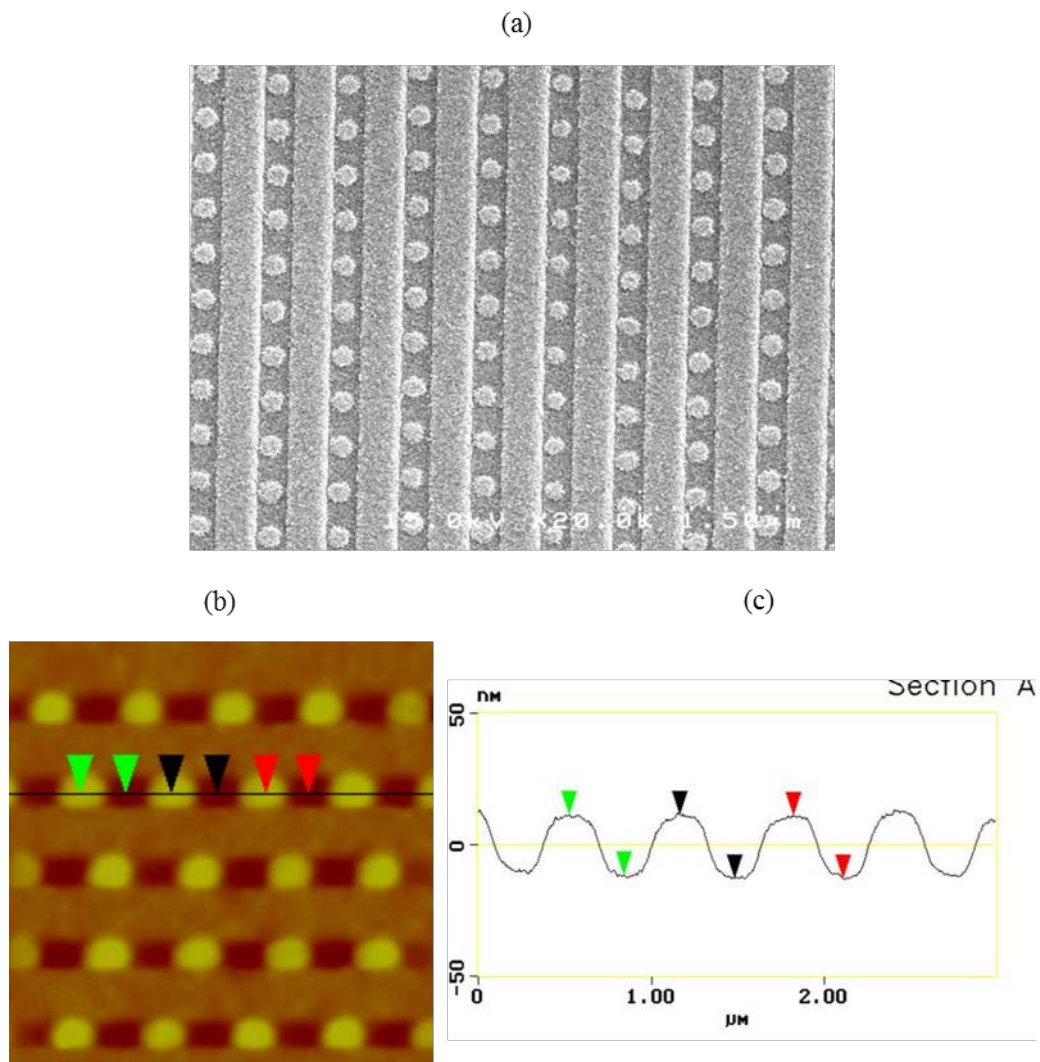


図 3.23 相変化エッチングによって形成した  $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  のピットの(a) SEM 像、(b) AFM 像、(c) (b)の像の実線部分のプロファイル。

は低く、相変化膜と  $\text{ZnS-SiO}_2$  の接着性は高い。よって、ディスクを剥離する際に、上下のポリカーボネート基板の間にナイフなどを少し入れて亀裂を作り、そこをきっかけとして剥離すると、相変化膜と  $\text{SiO}_2$  の間で剥離し、相変化膜の表面を得ることができる。通常、例えば DVD-RW などでは相変化膜の上下を  $\text{ZnS-SiO}_2$  としているが、ここで用いたディスクの積層構造がそれとは異なることが記録特性、特に結晶化特性に影響を及ぼす可能性が懸念されるかもしれないが、その可能性は低い。何故ならば、第 1 章で述べたように、このような状態の結晶化は不均質核生成の状態であるが、 $\text{Sb-rich}$  組成の相変化膜では核生成確



率が非常に低いため、相変化膜の上下の薄膜材質が結晶化特性に与える影響は小さい。

次に、この相変化エッチング技術を用いて、市販の DVD-RW に記録したマークを SEM で観察した結果を図 3.24 に示す。文献 3-11)にあるような、Sb-rich 相変化膜におけるアモルファスマークに見られる、いわゆるシェブロンマークが確認できる。かつ、(b)の拡大図では、マークの両端が波打っているのが確認できる。これは、記録時に入射した光のマルチパルストレインの影響である。このように、相変化エッチングが非常に高分解に、アモルファスマーク形状に忠実に進むことがわかる。

図 3.24 の結果から、相変化エッチングが観察技術としても使えることがわかる。マーク形状を観察する際によく用いられるのは TEM である。しかしながら、TEM はサンプル作製に制限が大きいことや、大掛かりな観察である。それに反し、相変化エッチングを用いた観察では、サンプル作製が容易であり、かつ、よく用いられる SEM での観察が可能である点に利点がある。ただし、相変化エッチングは、TEM で得られるような、結晶粒や結晶配向の情報を得ることができないのが欠点である。しかし、ディスク開発においては、とりあえずマーク形状を、簡単かつ短期間に観察する必要性が出てくるのがよくあり、そのような用途には非常に適した技術である。

次に、微小パターンが形成できることを確かめた結果を図 3.25 に示す。ここでは、BD-RE

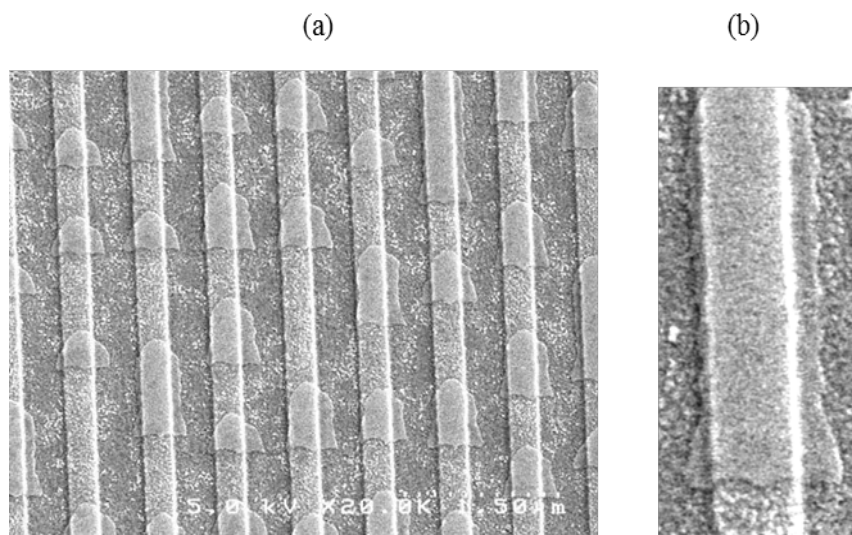


図 3.24 市販の DVD-RW 媒体に相変化エッチングを施した試料の SEM 像。(b)は(a)における長マークの拡大図。

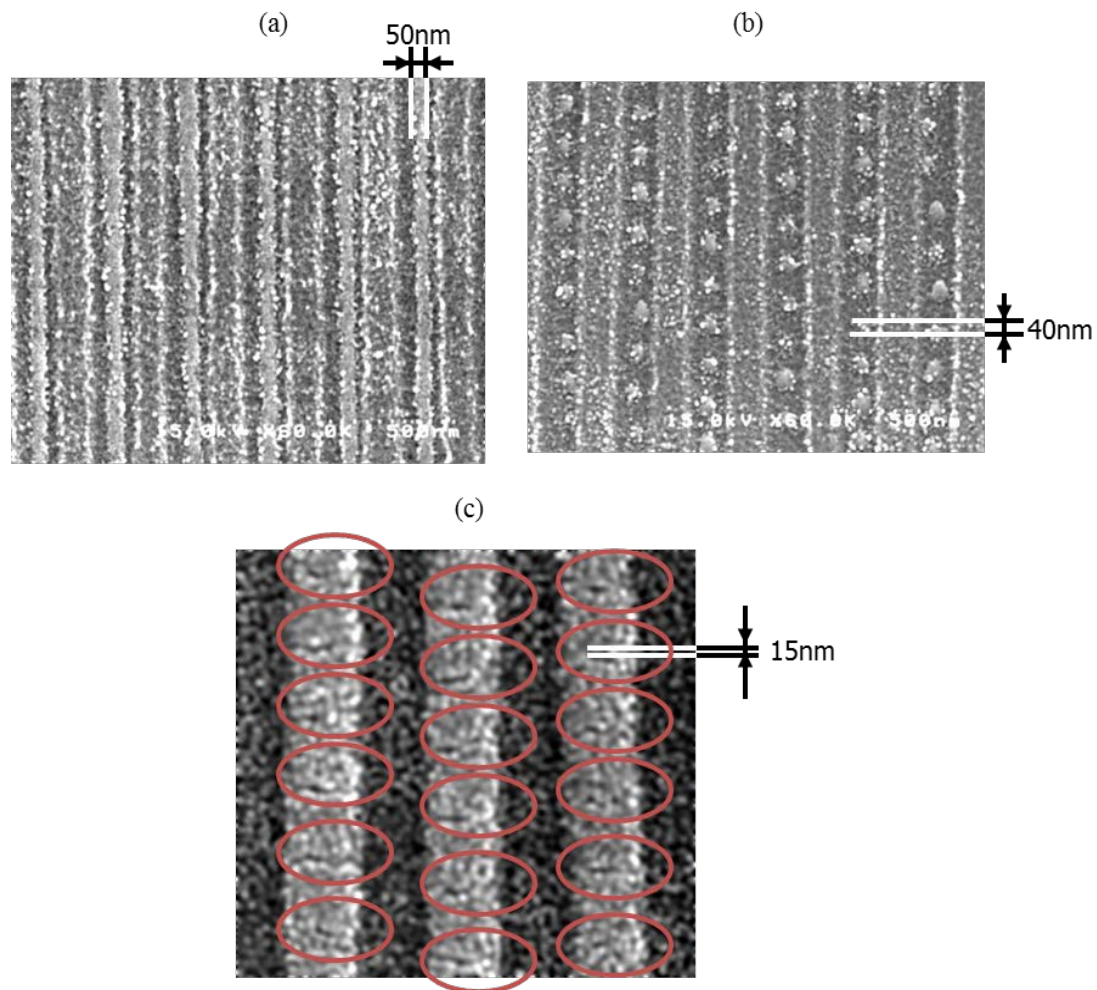


図 3.25 BD-RE 構造の光ディスクに記録したパターンの相変化エッチング後の SEM 像。(a) ラインパターン、(b) 微小マーク、(c) 超微小マーク。

の構造のディスクを作製し、波長 405 nm、NA0.85 の BD 用光学系を用いてパターンを記録した。(a)では、DC レーザ光を照射してアモルファスラインを記録した例である。幅が約 50 nm のラインパターンが形成されていることがわかる。(b)は、約 40 nm の微小マークを記録した例である。(c)では、再結晶化の効果を使い、約 15 nm のパターンを形成した。パターンが小さく、わずかにしか見えていないが、図中の丸印内にパターンが見える。光学系の  $\lambda/NA$  は 476 nm であるので、 $\lambda/NA$  の 1/10~1/30 のサイズのパターンを作製できることがわかる。このことから、熱モードマスタリングや、特に相変化記録を利用したマスタリングの利点が見える。

しかしながら、特に図 3.25 において、パターンのラフネスが大きな課題となることがわ

かる。ラフネスの原因は、パターン形状の揺らぎと、結晶領域における残留物である。パターン形状の揺らぎとして考えられるのは、記録時のマーク形状の揺らぎと、相変化エッチング時の揺らぎである。マーク形状の揺らぎは、記録マークの揺らぎや、或いは、記録時にレーザ光を照射した場所の結晶粒の状態の違いなどが考えられる。相変化エッチングの揺らぎとしては、アモルファスマークに混ざっている結晶粒や結晶核の影響や、或いは、NaOH溶液の状態の局所的な揺らぎがあるかもしれない。これらのことはまだ解析が進んでいないが、今後の課題として残る。残留物に関しては、下部保護層を  $\text{ZnS-SiO}_2$  としていることが一因と考えられる。 $\text{ZnS-SiO}_2$  と相変化膜は接着性がよく、かつ、初期化時や記録時に相変化膜内に熱が発生すると、その熱により、 $\text{ZnS-SiO}_2$  内の硫黄原子が相変化膜内にマイグレートする。このことが相変化光ディスクの書換回数の上限を決める主要因である。初期化時にこのようなことが起こると、 $\text{ZnS-SiO}_2$  と相変化膜の界面で局所的に両者の混合物が生成され、それが残留物として残ることが考えられる。このことを避けるには、下部保護層を  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの安定した酸化物などを用いればよい。ここで  $\text{ZnS-SiO}_2$  を用いたのは、前述のように、上部保護層に  $\text{SiO}_2$  を用いて、記録後に剥離するためである。この工程を不要とし、例えば相変化膜を表面とした試料に記録できるような光学系と工程を用いれば、下部保護層を  $\text{SiO}_2$  とすることができるため、残留物を低減することが可能となると思われる。

### 3.3.1.3 相変化エッチングの特性とメカニズムの考察

3.3.1.2 では Sb-rich な GeSbTe である  $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  についての結果について記したが、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  でも、NaOH 溶液に対するアモルファスと結晶のエッチング選択性を確認した。その結果  $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  の方が高い選択性が得られた<sup>3-12)</sup>。また、NaOH 溶液内に As-depo の GeSbTe 薄膜試料を浸したままで膜厚の経時変化を調べたところ、初めにエッチング耐性がある時間帯があり、その後、時間に対してほぼ比例して膜厚が薄くなること、更に、試料の薄膜を成膜してから NaOH 溶液に浸すまでの時間が長いほど、その耐性時間が短いことが明らかとなった<sup>3-13)</sup>。このことから、以下のことがわかる；①GeSbTe のアモルファス薄膜の表面はエッチング耐性が比較的高い、②表面がエッチングされると、エッチングレートが高まる、③成膜して時間が経つと徐々に結晶核などが形成されるが、そのことによって表面のエッチング耐性が低下する。GeSbTe 薄膜表面では、大気中で酸化が起こる。このことから、表面の酸化被膜がエッチング耐性を有している可能性を考えることができる。

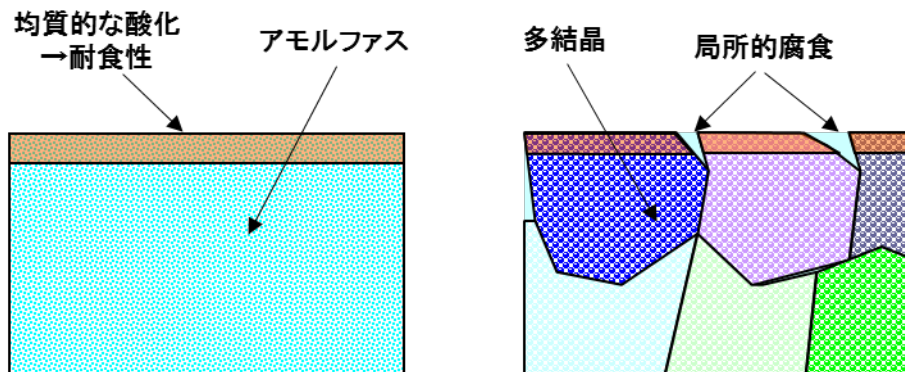


図 3.26 アモルファスと結晶の表面酸化と腐食のイメージ図。

一般的に、アモルファス金属は腐食に強いことが報告されており、そのメカニズムは表面に酸化被膜などの不動態が形成されるからであると考えられている<sup>3-14)</sup>。不動態はアモルファスでも結晶でも形成されるが、図 3.26 のように、アモルファスは均質的であるため表面酸化膜も均質的に形成されるのに対し、結晶は多結晶であるため、結晶粒界での不連続点がトリガーとなり、腐食が進行する。これと同じことが、GeSbTe でも起こるものと仮定すると、上記の実験事実が説明できる。実際に、詳細分析の結果は、表面に形成された Te 酸化物 TeO がエッチング耐性の原因であり、Sb が NaOH に対して最も溶解性が高い可能性を示唆している<sup>3-12)</sup>。即ち、結晶における結晶粒界中の Sb が溶解することによって結晶粒が溶媒中に拡散すると考えられる。この仮説が正しいとすると、GeSbTe、AgInSbTe のエッチングレートを測定すると、Sb の組成比が大きいほどエッチング選択性が向上する実験事実も説明できる。

### 3.3.2 多層超解像の設計と理論解析

3.3.1 では、熱モードマスタリングを目的とした相変化エッチングについて述べたが、本節では、相変化エッチング技術を用いた多層超解像ディスクを提案し、その設計について述べる。

#### 3.3.2.1 相変化ピットカプセルによる超解像の原理

提案する方式の説明図を図 3.27 に示す。この方法では、記録ピットを相変化記録膜で作製する。相変化材料から成る記録ピットは互いに孤立しており、ピット間は断熱材で分断さ

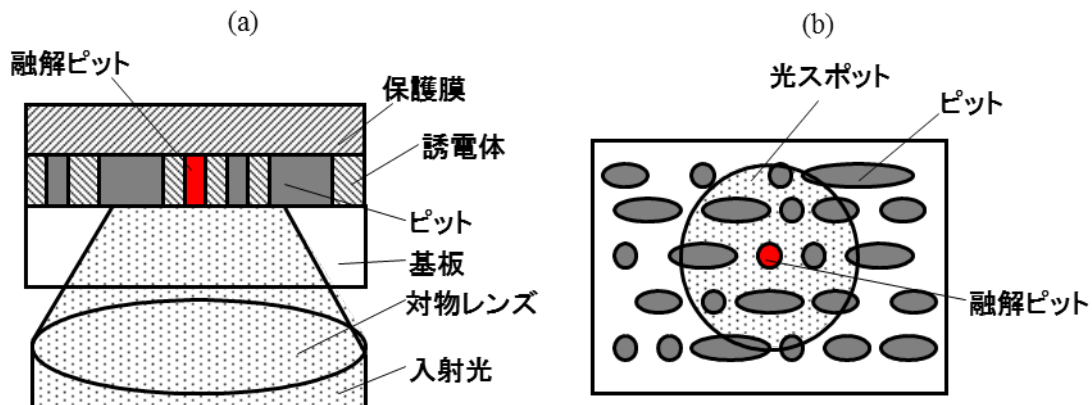


図 3.27 提案する相変化ピットカプセル法概念図。(a) ディスクの断面図、(b) 上面図。

れている。図 3.27 (b)のように、最小の記録ピットは光スポットサイズよりも十分に小さいとする。光スポット内に多くのピットが存在するために、通常の再生方式では、高品質な信号を得ることができない。しかし再生の際、図のように 1 つのピットのみを融解させると、融解したピットは他のピットとは異なる光学特性を有するため、融解したピットのみを光学的に判別することができる。

この方法ではピットがカプセル状になっており、かつそのピットが相変化材料から成るため、この方法をここでは「相変化ピットカプセル (phase-change pit capsule; PCPC) 法」と呼ぶことにする。

この方法を達成するためのディスク作製プロセスを図 3.28 に示す。(a)通常の相変化ディスクを用意する、(b)通常の相変化記録によって、最終的にピットカプセルとなるマークを記録する、(c)反射膜と上部保護層を剥離する、(d)相変化エッチングによって、結晶部分のみを除去する、(e)上部保護層をスパッタする、(f)短時間エッチングすることによって、相変化膜の表面がエッチングされ、相変化膜上の保護膜がリフトオフされる、(g)反射膜をスパッタしてディスクを作製する。

PCPC 法の利点を以下に述べる。

- ①通常の超解像技術では、結晶粒や欠陥などによる超解像領域の空間的及び時間的な揺らぎに起因するノイズやエラーが存在したが、PCPC 法ではピットが分断されており、超解像領域の揺らぎがない。

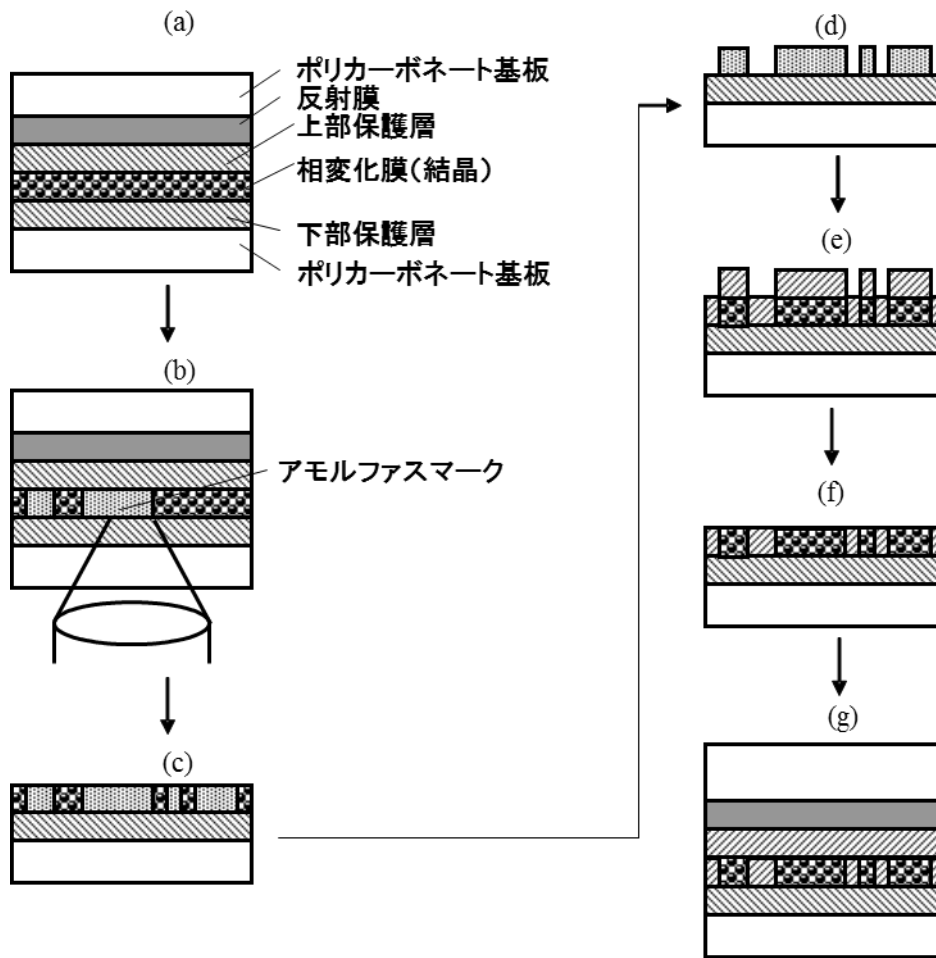


図 3.28 PCPC ディスクを作製するプロセス図。(a) 通常の相変化ディスクを作製、(b) アモルファスマークの記録、(c) 剥離、(d) 相変化エッチングによる結晶領域の除去、(e) 上部保護層のスパッタ成膜、(f) 短時間の相変化エッチングによる上部保護層の部分的除去、(g) 上部の膜を成膜。

- ② 相変化記録は、その固有な記録メカニズムにより、微小マーク記録に適しているため、大容量化が可能となる。
- ③ 多層ディスクに適している (後述)。

### 3.3.2.2 相変化ピットカプセルディスクの設計条件

ディスク設計の際には、図 3.29(a)に示す 3 つの領域の反射率、即ちスペース部分の反射率 ( $R_{space}$ )、融解していないピットの反射率 ( $R_{pit}$ )、及び融解しているピットの反射率 ( $R_{melt}$ )

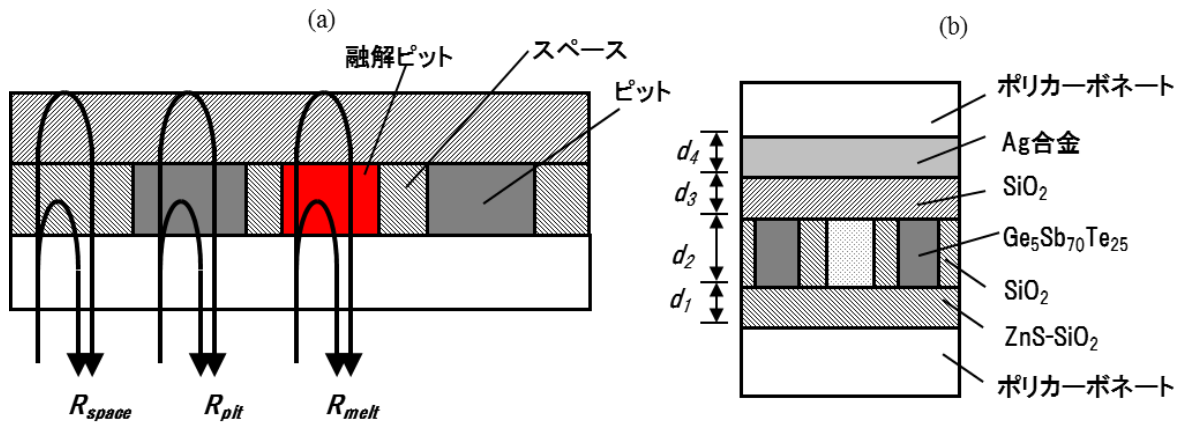


図 3.29 (a) ディスクの各領域の反射率の定義、(b) ディスク設計に用いたディスク構造。

を考慮した。多層ディスクの設計では、更にスペース部分とピット部分の透過率  $T_{space}$ 、 $T_{pit}$  も考慮した。ディスクの膜厚を変化させた場合のそれぞれの反射率や透過率を計算し、制限条件を満たす結果が得られる膜厚を選出した。制限条件については、単層ディスクと多層ディスクでは異なるため、各論において述べる。

ディスクの設計には、図 3.29(b)に示す構造のディスクを仮定した。この構造では、ピットカプセルを有する層が保護膜に挟まれており、更に反射膜を有する。保護膜には  $\text{SiO}_2$  と、光ディスクの保護膜としてよく使われる  $\text{ZnS-SiO}_2$  を仮定した。 $\text{SiO}_2$  は熱伝導率が低く、断熱性に優れているので、ピット間の断熱材は  $\text{SiO}_2$  とした。これらの保護膜材料は全て透明であり、後述するように、このことは多層ディスクを検討する際に重要となる。反射膜を設けた理由は、透明な保護膜から成るスペース部分に光吸収を持たせ、光吸収の大きい相変化材料のピット部分との反射率や透過率を調整するためである。相変化材料には、書換え型 BD の 1 倍速に適している  $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  を仮定した。

光源波長は 405 nm とした。融解していないピットは結晶状態の光学特性を有すると仮定した。融解ピットはアモルファス状態の光学特性を有すると仮定した。融解状態は原子や分子が緩い束縛の中で運動しており、その状態はアモルファスに近いと思われるためである。

### 3.3.2.3 単層ディスクの設計

PCPC 法で高品質な信号を得るためには、融解ピット部分とスペース部分の反射率差 $|R_{melt} - R_{space}|$  を大きくすると同時に、ピット部分とスペース部分の反射率差  $|R_{pit} - R_{space}|$  を小さくすることが望ましい。後者は、再生するピット以外のピットからの信号を除去するために必須である。このことから、信号評価関数  $F$  を

$$F = \left| \frac{R_{space} - R_{melt}}{R_{space} - R_{pit}} \right| \quad (\text{式3-5})$$

と定義し、この  $F$  を大きく確保するディスク構造を決定することが望ましいと言える。

図 3.29 (b)のディスク構造で、 $d_1=55 \text{ nm}$ 、 $d_3=30 \text{ nm}$ 、 $d_4=20 \text{ nm}$  と仮定し、ピットカプセルが存在する層の厚さ  $d_2$  を変数とした場合の計算結果を図 3.30 に示す。この図より、 $d_2$  が 20 nm 付近で  $R_{space} \approx R_{pit}$  となり、 $F$  が非常に大きな値となる。更に  $F$  の分子である  $|R_{space} - R_{melt}|$  は約 15% である。通常の相変化光ディスクでのマーク部分とスペース部分の反射率差は 15~20% 程度であるので、それと同等の反射率差が得られることがわかる。

ここで  $d_2$  以外の他の層の膜厚を上記の値にした理由は、上記の計算に先立って、全ての膜厚をパラメータとして  $F$  が最大になる構造を計算した結果、上記の値が得られたからで

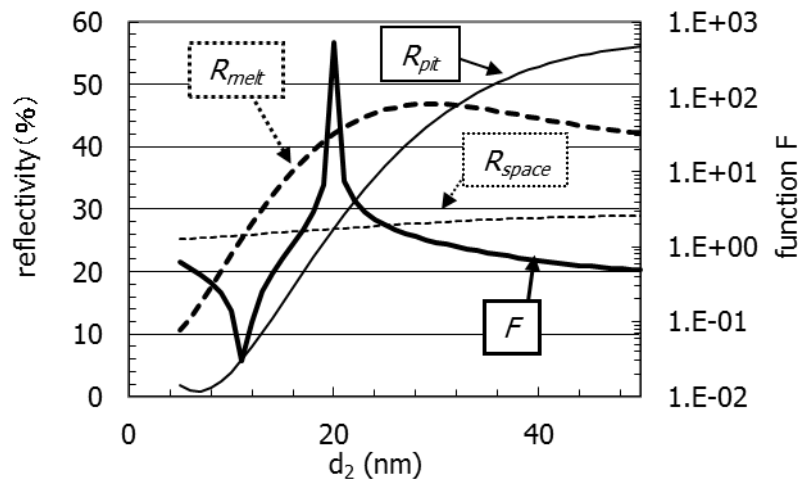


図 3.30 単層 PCPC ディスクの設計計算結果。関数  $F$  は、 $F = |(R_{space} - R_{melt}) / (R_{space} - R_{pit})|$  と定義した。計算に用いた光源波長は 405 nm である。図 3.29(b)の構造における  $d_2$  以外の膜厚は、以下のように仮定した； $d_1 = 55 \text{ nm}$ 、 $d_3 = 30 \text{ nm}$ 、 $d_4 = 20 \text{ nm}$ 。



ある。ここではディスク構造と  $F$  の関係を見やすくするために、 $d_2$  を変数としたデータを示した。図 3.29(b)とは異なる材料やディスク構造を用いるなどすれば、もっと大きな  $F$  を実現するディスク構造が得られる可能性があるが、それは今後の課題である。

上記の構造のディスクを作製する過程における、相変化記録用のディスク構造、即ち図 3.28(a)の構造について述べる。図 3.28(a)と図 3.29(a)のディスクで共通する部分は、下部保護層材料とその膜厚、及び記録膜材料とその膜厚である。よって、図 3.28(a)の下部保護層を ZnS-SiO<sub>2</sub> 55 nm、記録膜を Ge<sub>5</sub>Sb<sub>70</sub>Te<sub>25</sub> 20 nm とすればよい。上部保護層と反射膜は、例えばそれぞれ、SiO<sub>2</sub> 10 nm、Ag 合金 250 nm にするなどすればよい。この構造は、通常の BD-RE ディスクの構造とは大きくは異ならないので、良好な記録特性が得られると期待できる。

### 3.3.2.4 多層ディスクの設計

PCPC 法が多層化に適している理由は 2 つある。

第一に、通常のディスクを多層化する場合、反射率と透過率の両方を高めることが不可能であるため、設計が困難であり、多層ディスクの層数に制限があったが、PCPC 法の場合、ピットカプセル間の断熱材に透明な材料を使用すれば、ディスクの透過率が高くなるため、光入射側から遠い層まで光が到達するからである。

第二に、再生層以外の層のデータは光学的な影響を与えないので、隣接層からのクロストーク（層間クロストーク）がなくなり、層間距離を短縮することができる（付録参照）。更に、スポットが集光した場合にのみ、光パワー密度が大きくなってピットが融解するので、スポットの垂直方向の動きによって再生層を選択することができる。

PCPC 法で実現し得る層数を以下に見積もる。今、層数が  $n$  層の多層ディスクがあり、光入射側から第 1 層、第 2 層、・・・、第  $i$  層、・・・、第  $n$  層と呼び、各層の単層での透過率及び反射率を  $T_i$  及び  $R_i$  とし、ドライブにおいて第  $i$  層目を再生する際に検出される反射率（ドライブ反射率）を  $R_i^{drive}$  とすると、

$$R_i^{drive} = R_i \cdot \prod_{j=1}^{i-1} T_j^2 \quad (\text{式3-6})$$

と書ける。 $R_i$  は  $i$  層目の  $R_{space}$ 、 $R_{pit}$ 、 $R_{melt}$  のそれぞれに対応する。 $T_j$  を 2 乗するのは、反射

光量を検出してデータを再生する場合は、同じ層を 2 回通過するからである。ディスクの設計の際には、各層の反射率及び透過率に制限を与え、その制限に見合うディスク構造を (式 3-5) を用いて探索すればよい。

ここで与えた制限は、全ての  $i$  に対して、

$$\left| R_{spacedrive} - R_{meltdrive} \right| \equiv dR_{drive} > 4\% \quad (\text{式3-7})$$

$$\left| R_{space} - R_{pit} \right| < 0.5\% \quad (\text{式3-8})$$

とした。 $dR_{drive}$  に対する条件は、参考文献 3-15) に従った。(式 3-6) の  $T_j$  は、ピットが記録面上に占める面積を 1/3 と仮定し、平均透過率  $(2T_{space} + T_{pit})/3$  とした。図 3.29(b) の  $d_1 \sim d_4$  の全てを変数とし、上記の制限条件を満たし、かつ最大の  $F$  を得るディスク構造を探索した結果を表 3.4 に示す。 $dR_{drive}$  はドライブ反射率差であり、ドライブで得られるスペースと融解ピットの反射率の差で定義した。この結果より、8 層ディスクが可能であることがわかる。全ての層で 4.3%~6.2% のドライブ反射率差が得られるので、良好な再生信号が得られると思われる。この設計指針では、9 層目での解が得られなかったが、異なるディスク構造

表 3.4 PCPC 法を用いた多層ディスクの設計結果。 $i$  は記録層の番号、 $R^{drive}$  はスペース部と融解ピット部のドライブ反射率の差。

$i$	film thickness (nm)				Reflectivity (%)			Transmittance (%)			$dR^{drive}$ (%)
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$R_{space}$	$R_{pit}$	$R_{melt}$	$T_{space}$	$T_{pit}$	ave.	
1	25	4	20	5	2.4	2.4	8.6	95.3	75.3	88.6	6.2
2	25	4	20	5	2.4	2.4	8.6	95.3	75.3	88.6	5.5
3	25	4	20	5	2.4	2.4	8.6	95.3	75.3	88.6	4.9
4	25	4	20	5	2.4	2.4	8.6	95.3	75.3	88.6	4.3
5	50	4	20	5	3.2	3.5	10.6	94.5	74.4	87.8	4.6
6	10	6	25	5	5.5	5.8	15.8	92.3	68.2	84.3	5.6
7	45	8	25	10	6.3	6.6	19.2	89.3	53.9	77.5	5.9
8	5	10	40	10	20	20	34.2	76.2	54.6	69.0	5.0

を用いることにより、8層以上の多層化が実現される可能性もある。

### 3.3.2.5 相変化ピットカプセルディスクの記録容量の見積もり

3.3.2.3 より、再生時には、融解ピット以外のピットの影響を殆ど除去できることがわかった。スペース部分とピット部分の反射率が完全に等しい場合に得られる信号振幅は、孤立ピットを光スポットで読み出す場合の信号振幅に等しくなる。このことから、孤立マークのマークサイズと再生信号振幅の関係を計算し、PCPC法で実現し得る記録容量を見積もることを試みた。

計算に使用したマーク形状と配置を図 3.31 に示す。(a)は通常の ROM ディスクの最短マークと同じような円形マークである。(b)は、DVD-RW や BD-RE などの媒体で得られるシェブロンマークを長方形でモデル化した形状である。 $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  の相変化記録膜でもシェブロンマークを得ることができる。(b)でマーク幅を 120 nm としたのは、トラックピッチを、当グループで検討してきた 50 GB/面のディスクのトラックピッチである 240 nm と仮定し、マーク幅はその半分であると仮定したからである。(c)は現行の 25 GB 容量 BD で得られる信号と比較するために計算した。

計算結果を図 3.32 に示す。計算には、回折シミュレータを用いた。光源波長及び対物レンズの NA はそれぞれ 405 nm、0.85 とした。ディスクの光学特性の条件を一般化するために、全ての場合において、スペース反射率を 1、マーク反射率を 0、マークとスペースの位相差は 0 とし、幅 120 nm、長さ 1  $\mu\text{m}$  のマークを再生した際に得られる信号振幅で規格化した。この結果から、25 GB 容量 BD の最短マークである 2T マーク-2T スペース繰り返しパターン (2T 繰り返しパターン) と同じ振幅が得られるマーク長は、円形マークの場合は 60 nm、長方形マークの場合は 20 nm であることがわかる。

トラックピッチを 240 nm、ディスクサイズを 120 mm、及びデータ利用効率を BD と同じと仮定すると、達成し得る記録容量は、円形マークの場合で約 83 GB、長方形マークで約 250 GB が可能となる。

幅 120 nm、長さ 20 nm のシェブロンマークの記録は、非常にアスペクト比が高いため、このような形状のマークを形成することは現在のところ非常に困難であると考えられる。ただし、長さ 45 nm、幅 170 nm のシェブロンマークを再現性良く記録した例が報告されている<sup>3-16)</sup>。この方法を用いれば、例えば長さ 30 nm、幅 120 nm のシェブロンマークの記録

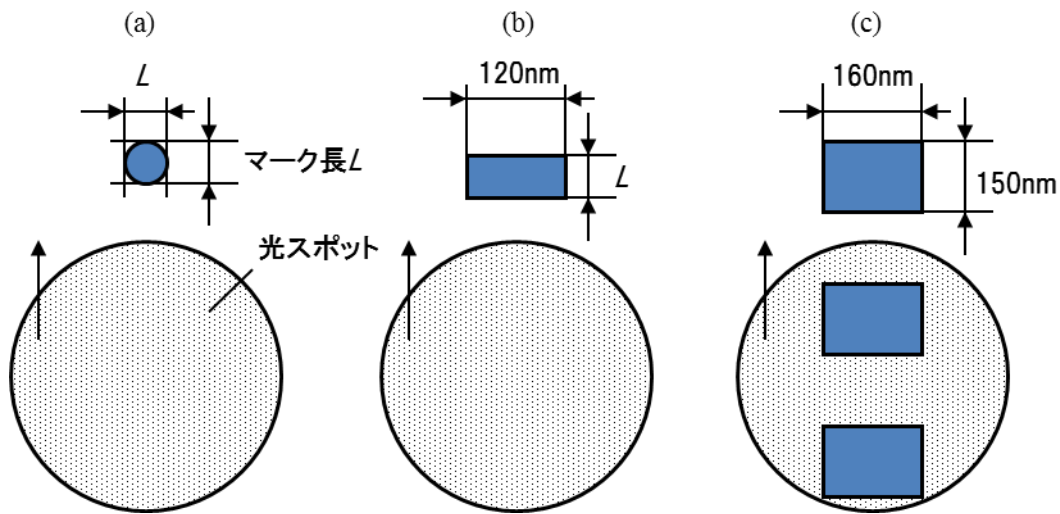


図 3.31 光学シミュレーションに用いた配置図。(a) 円形孤立マーク、(b) 長方形孤立マーク、(c) 25 GB 容量 BD の 2T 繰り返しパターン。

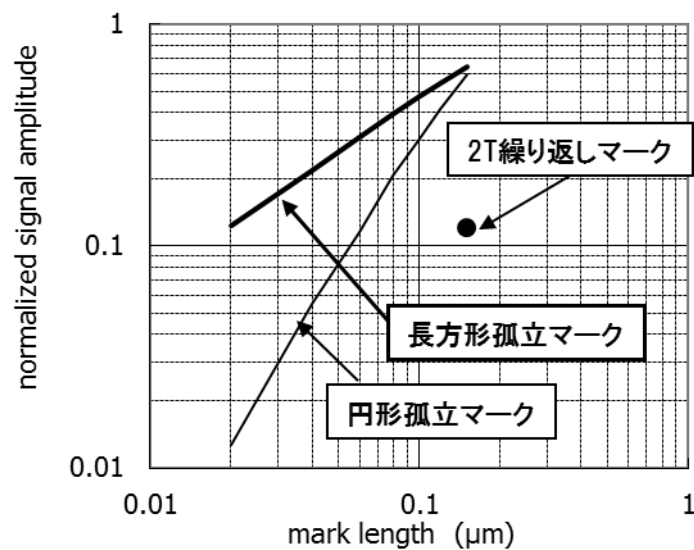


図 3.32 PCPC法で得られる信号とマーク長の関係の計算結果。縦軸の信号振幅は、幅 120 nm、長さ 1 μm のマークの再生信号振幅で規格化した。比較のために、25 GB 容量 BD の 2T 繰り返しパターンの信号振幅をプロットした。

を実現できる可能性がある。図 3.32 より、長さ 30 nm のシェブロンマークで得られる信号振幅は 25 GB 容量 BD の 2T 繰り返しパターンの信号振幅よりも大きい。このことから、記録技術を確立すれば、約 160 GB/面の記録容量を実現する可能性がある。

1層の記録容量を150 GBと仮定すると、8層ディスクで1.2 TBの記録容量が可能となる。即ち、PCPC法は100 GBから1 TB容量を実現する可能性を有する方式として位置づけることができる。

### 3.3.3 単層ディスクの原理実証

#### 3.3.3.1 実験条件

3.3.2で述べたディスク設計指針とディスク作製方法を用いてPCPC法の効果を検証した。

まず最初に単層ディスクについて実験を行った。基板はグルーブ溝が形成されている0.6 mm厚ポリカーボネート基板を用いた。グルーブ溝の幅は320 nm、ピッチは640 nm、溝深さは約45 nmである。このディスクの相変化膜を初期化機によって結晶化した(図3.28 (a))。結晶状態の相変化膜中に、ディスクテストを用いてアモルファスマークを記録した(図3.28 (b))。記録条件は後述する。(b)で形成したディスクを、相変化膜と上部保護層1の間で剥離した(図3.28 (c))。(c)のディスクをNaOH溶液に浸すことにより、相変化膜の結晶部分を溶解し、アモルファスマークをピットとした(図3.28 (d))。(d)のディスク上にスパッタによって上部保護層2を製膜し、その上にUV樹脂によってポリカーボネート基板を貼り合わせ、PCPCディスクを形成した(図3.28 (e))。(e)のPCPCディスクをディスクテストで評価した。

PCPCディスクでは図3.27に示すように、スペース領域、固体ピット領域、融解ピット領域の3種類の反射率( $R_{space}$ 、 $R_{pit}$ 、 $R_{melt}$ )を考慮する必要があるが、 $|R_{space} - R_{pit}|$ をなるべく小さくし、 $|R_{melt} - R_{pit}|$ を大きくするように、ディスクの膜構造を決定した。

下部保護層には $\text{SiO}_2$ 或いは $\text{ZnS-SiO}_2$ を用いた。また、下部保護層と相変化膜の間に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を設けた。この理由は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と相変化膜の接着性が高いため、図3.28 (c)で剥離する場合に下部保護層と相変化膜の間で剥離することを防ぐことができるためである。

用いた相変化膜は、 $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$ である。この材料は、BD-REの1倍速用媒体に用いられる記録膜とほぼ同様の結晶化特性を有する。

図3.28 (a)の上部保護層1及び反射膜には、 $\text{SiO}_2$ 及び $\text{AgPdCu}$ を用いた。 $\text{SiO}_2$ を用いた理由は、 $\text{SiO}_2$ と相変化膜の接着性が低く、図3.28 (c)で $\text{SiO}_2$ と相変化膜の間で容易に剥離され

るからである。SiO<sub>2</sub>の膜厚を10~15 nm、AgPdCuの膜厚を300 nmとした。

図 3.28 (e)の PCPC ディスクの上部保護層 2 には、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnS-SiO<sub>2</sub>、AgPdCu の少なくとも一種類を用いた。上部保護層 2 の材料と膜厚を決定する際に重要なことは、上記の光学条件の他に、相変化ピットにおける熱拡散速度を適度に緩やかにすることである。PCPC ディスクの動作には、ピットが融解した後、そのピットが結晶化されることが望ましい。ピットからの熱拡散が速いと、ピットが融解後にアモルファス化し、融解ピットと固体ピットの反射率差  $|R_{melt} - R_{pit}|$  を大きくすることができない。そのためには、AgPdCu を用いないか、或いは用いる場合にはピットと AgPdCu の距離をある程度以上確保することが必要である。

アモルファスマーク記録、及び PCPC ディスクの評価には、光源波長 405 nm、対物レンズの NA0.65 のディスクテスタを用いた。

以下の2つのパターンのアモルファスマークを記録した；①長さの等しいマークとスペースの繰り返しパターン（単一周波数パターン）、②マーク間距離が光スポットサイズよりも十分に大きいパターン（孤立パターン）。単一周波数パターンは、マークの carrier-to-noise 比（CNR）を測定する目的で作製し、孤立パターンは個々のマークの挙動をより明確にするために作製した。

記録時には、図 3.33 に示すような、通常の相変化記録に用いられる記録波形を用いた。300 nm よりも長いマーク長を記録する際には、図 3.33 (a)のマルチパルスを用い、300 nm 以下のマークの記録には、図 3.33 (b)の波形を用いた。ディスク線速度を 5 m/s とし、長さ 300 nm 以上のマークの記録では  $1T_w$  を 30 ns とし、それよりも短いマークの記録ではマーク長に応じて  $1T_w$  を短くした。マーク長 300 nm 以上のマーク記録では、 $t_{pw}=3/8 T_w$ 、 $t_{pb}=5/8 T_w$ 、 $t_{pc}=9/8 T_w$ 、 $P_b=0.1$  mW とした。300 nm 以下のマーク記録では、単一周波数パターン記録後の再生信号レベルが長マークの中心レベルとほぼ等しくなるように  $P_w$ 、 $P_e$ 、 $t_{pw}$ 、 $t_{pc}$  を設定した。

ディスク評価時には、線速度を 2 m/s とし、ディスクに DC 光を照射した。線速度を 2 m/s としたのは、ディスクテスタのアンプ性能が 40 MHz 以上の周波数で減衰するからである。例えばマーク長 60 nm の単一周波数パターンの信号のキャリア周波数は、5 m/s では約 83 MHz であるが、2 m/s では約 33 MHz であるので、アンプの減衰は問題にならない。

低線速度で再生した場合、高線速度と比較してキャリア周波数における媒体ノイズが高く

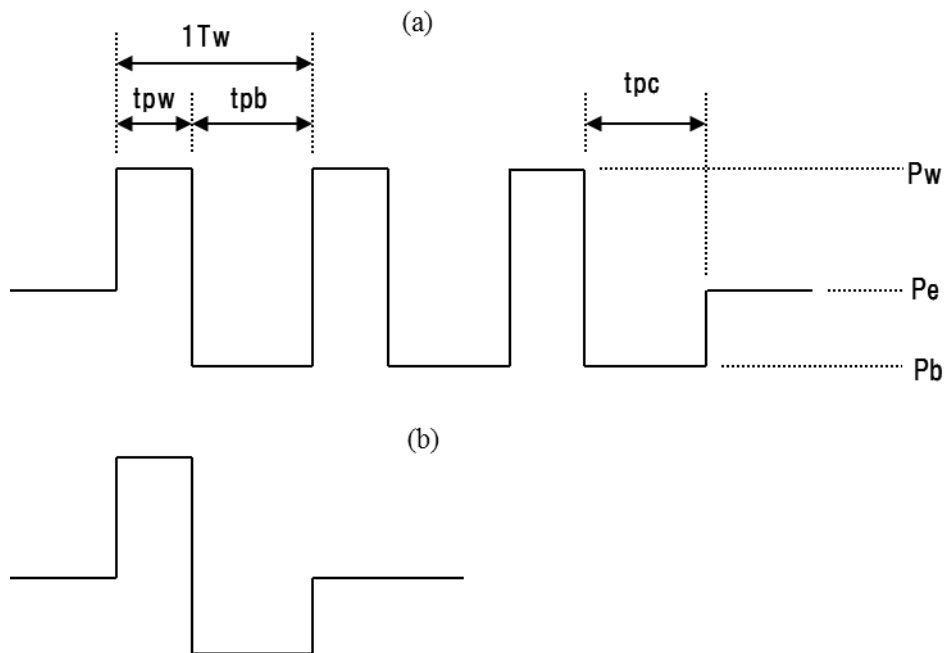


図 3.33 アモルファスマーク記録に用いたレーザパルスパターン。(a) 300 nm よりも長いマーク、(b) 300 nm 以下の長さのマーク。 $P_w, P_e, P_b$ はそれぞれ記録パワー、消去パワー、ボトムパワー。 $t_{pw}, t_{pb}, t_{pc}$ はそれぞれ、記録パルス、ボトムパルス、冷却パルスの長さ。

なる。CNR を測定する場合、通常 resolution バンド幅を 30 kHz とするが、ここでは媒体ノイズを考慮して 10 kHz とした。

作製したディスクには、図 3.28 (c)で生じる剥離ムラに起因する膜厚ムラが存在するため、信号評価の際には、ディスク一周のうちの限定された領域での信号を評価した。

### 3.3.3.2 原理動作の確認

PCPC 方式が作動するためには、ピットが融解することと、ピットが融解した後、結晶化することが必要であるので、この動作を確認する実験を行った。

この実験のために作製したディスク構造は、以下の通りである；ポリカーボネート基板 / ZnS-SiO<sub>2</sub> (60 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 nm) / Ge<sub>5</sub>Sb<sub>70</sub>Te<sub>25</sub> (25 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 nm) / ZnS-SiO<sub>2</sub> (75 nm) / AgPdCu (20 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 nm)。

ピットの初期状態はアモルファスである。この場合のピット部分の再生信号レベルを  $V_{amo}$  と記す。このディスクに線速度 5 m/s で 2 mW の DC 光を入射したところ、10 回程度の入射

である信号レベル  $V_{cry}$  に達した。この状態はピットが結晶化した状態と推測される。この状態に 3 mW のパワーを入射すると、再び  $V_{amo}$  のレベルに変わるが、やはり 2 mW の DC 光を 10 回程度入射しないと  $V_{cry}$  のレベルにはならなかった。この傾向は、例えばディスク線速度を 0.5 m/s まで低減しても変わらなかった。

上記のことから、ピットの結晶化速度が著しく低下していることが推測される。その理由として、以下のことが考えられる；①図 3.28(d)のエッチングの際に、 $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  の組成が変化したこと、②エッチングの際に、Na などのエッチング液の成分がピット内に残った、③結晶核がないために結晶化しない。

理由①②を確かめるために、エッチング液に浸した相変化膜の組成分析を行った。その結果、エッチング後のアモルファス中の Sb 量が半減していること、及び Na は存在しないことがわかった。一般に  $\text{GeSbTe}$  の Sb 量が多いと、結晶化速度が速くなる。このことから、相変化ピットの Sb 量が減少したことによって結晶化速度が低下した可能性が考えられる。

理由③は、 $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  の結晶化メカニズムに起因する。 $\text{GeTe}$  と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の化合物である相変化膜が結晶化する際には、比較的低い温度で結晶核が形成され、その核から結晶が成長するのに対し、Sb-rich な相変化膜は、結晶核の形成確率が非常に低く、結晶成長速度が速い。この後者の結晶成長が支配的である相変化膜では、結晶成長を開始するきっかけがない場合、結晶化が非常に困難である。

以上のことから、理由①の Sb 量、理由③の結晶核の 2 つが、結晶化速度が遅くなる原因と考えられる。このどちらが支配的であるかは現時点では不明であるが、理由①だけでは上記の結果は説明できないと思われる。何故ならば、Sb 量は減っているが、Te と同じ程度の量は残っているので、例えば 0.5 m/s のような遅い線速度では十分に結晶化すると考えられる。

上記の実験結果を鑑み、以下の構造のディスクを作製した；ポリカーボネート基板 /  $\text{ZnS-SiO}_2$  (120 nm) /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (5 nm) /  $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  (15 nm) / Sb (7.5 nm) /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (5 nm) /  $\text{SiO}_2$  (20 nm) /  $\text{ZnS-SiO}_2$  (70 nm) / AgPdCu (200 nm)。大きな変更は、図 3.28(d)で相変化エッチングをした後、Sb 膜を加えたことである。この Sb 膜は上記の 2 つの理由を解決すると考えられる。第一に、エッチングで減量した Sb を補うことができる。 $\text{GeSbTe}$  と Sb の融点はそれぞれ 550 ~600°C 及び 630°C であり、両者が非常に近いことから、ピットが融解した際、Sb も融解し、Sb がピットの中に混ざる。更に、Sb は室温で結晶であるので、スペース部分の Sb が  $\text{GeSbTe}$



の結晶化のきっかけとなる。

このディスクの孤立パターンを再生した信号を図 3.34 に示す。再生したパターンのマーク長とスペース長は、それぞれ 160 nm 及び 960 nm である。図 3.34 (a)は作製直後のディスクを再生光パワー ( $P_r$ ) 0.5 mW で再生した信号であり、ピットはアモルファス状態である。この状態に 2.6 mW の DC 光を一回照射した後に  $P_r=0.5$  mW として得られた信号が(b)である。この結果より、ピットは結晶化されたと推測される。この状態を  $P_r=2.4$  mW として再生した信号が(c)である。その後、 $P_r=0.5$  mW として再生した信号が (d) である。

図 3.34 で(b)と(d)の信号がほぼ等しいことから、ピットが(c)で融解した後、(d)で結晶化していることがわかる。図 3.34 に示した実験を、線速度 2~12 m/s、入射パワー1~12 mW の範囲で行ったところ、定性的に図 3.27 と同じ動作をした。即ち、ピットを融解することができ、かつピットは融解後、結晶化した。線速度が相変材料の結晶化速度と熱拡散速度

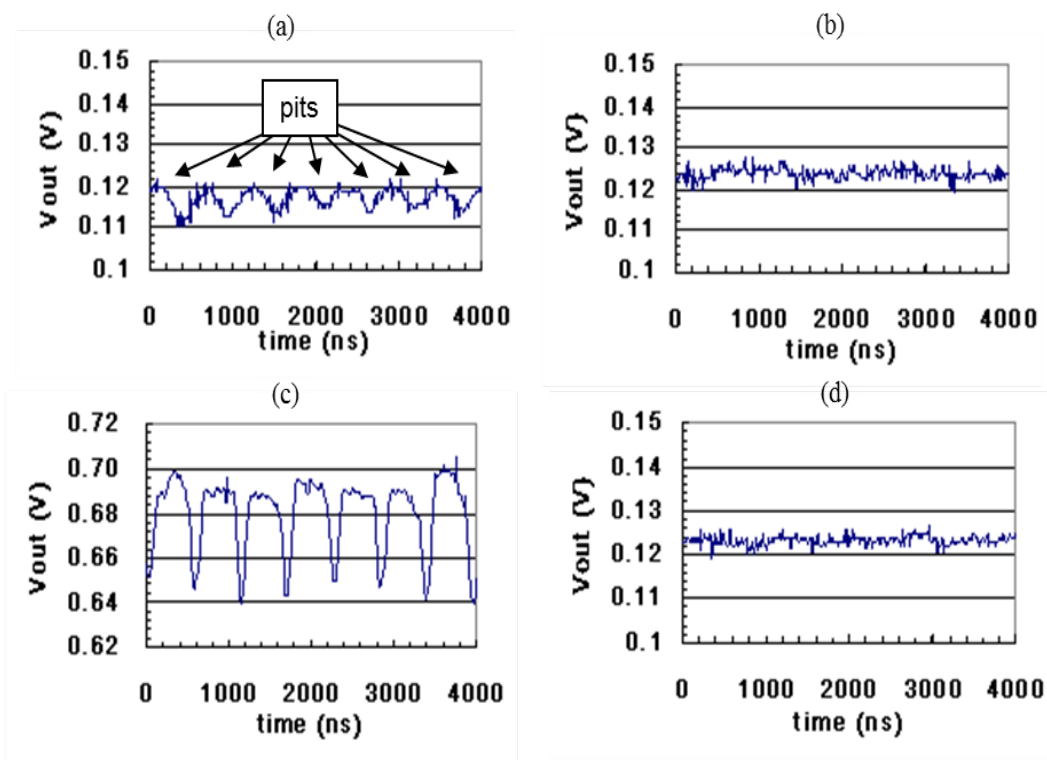


図 3.34 PCPC ディスクにおける孤立ピットパターンの再生信号。マーク長は 160 nm、マーク間距離は 960 nm。(a) ディスク作製直後 (アモルファスピット)、(b) ピット結晶化後、(c) 2.4 mW の DC レーザパワー入射時、(d) (c)の後。(a)(b)(d)の再生パワーは 0.5 mW。

よりも速ければ、ピットはアモルファス化するが、相変化材料に Sb を加えたピットの結晶化速度が十分に速いことと、上部保護層が十分に厚く、ピットからの熱拡散が抑制されているために、上記の実験範囲内ではピットはアモルファス化されなかったと推測される。

ディスクの単一周波数パターン部分のキャリアレベル及び CNR の測定結果を図 3.35 に示す。再生パワー $P_r$ は 0.5 mW 及び 2.4 mW とした。図 3.35 (b)のキャリアレベルは、容易に比較できるように  $P_r$  で規格化した。

$P_r=0.5$  mW の場合、CNR は 160 nm でゼロとなる。これは、通常の光学分解能の限界である  $\lambda/4NA \approx 156$  nm にほぼ等しい。それに対して  $P_r=2.4$  mW の場合、400 nm 或いは 350 nm よりも長いマーク長では  $P_r=0.5$  mW の場合とほぼ同じ振る舞いを示すが、それよりも短いマーク長で光学分解能が延びているように見える。これは、融解ピットが固体ピットとは異なる光学特性を有することによる超解像効果に起因すると推測される。

$P_r=2.4$  mW でどの程度分解能が向上しているかを見積もる。図 3.35 (b)のキャリアレベルは  $P_r$  で規格化した値であり、かつ長マークでのキャリアレベルは、 $P_r=0.5$  mW と  $P_r=2.4$  mW で殆ど同じであるので、図 3.35 (b)のデータを中心に議論する。

ここで、PCPC 法によって実現される可能性のある記録容量を見積もる。ここでは、3.2.4 で採用したクライテリアと同じように、低パワーで HD DVD 或いは BD の最短マークを再

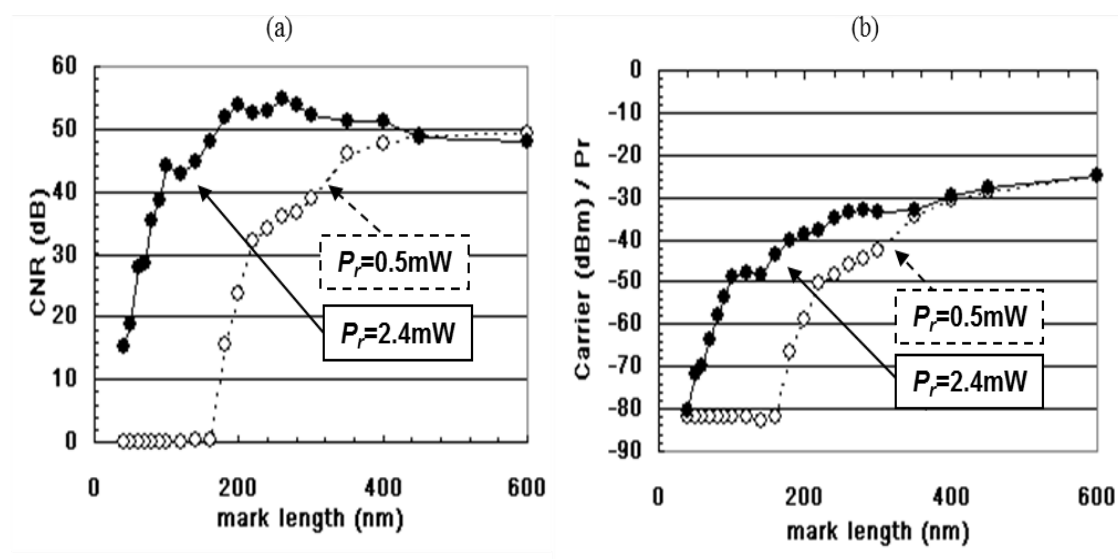


図 3.35 マーク長と信号振幅の関係。(a) CNR、(b) 再生信号  $P_r$  で規格化したキャリアレベル。  $P_r$  は 0.5 mW と 2.4 mW。

生じた際のキャリアレベルと同じキャリアレベルが、高パワー再生で得られるマーク長を最短マーク長とする。容量 25 GB の BD では、2T マーク長が 149 nm であり、これは NA0.65 では約 195 nm に相当する。図 3.35 (b)で、 $P_r=0.5$  mW の場合のマーク長 195 nm でのキャリアレベルは約 -60 dBm である。このキャリアレベルが、 $P_r=2.4$  mW では 100 nm で得られている。このことから、PCPC 法によって、データ線密度を約 2 倍に向上できる可能性があることがわかる。

更に図 3.35 (b)で、通常の  $P_r=0.5$  mW で、理論的光学分解能に近いマーク長 160 nm で得られているキャリアレベルが、 $P_r=2.4$  mW では 40 nm で得られている。更に、このマーク長で CNR が 0 ではなく、よって  $P_r=2.4$  mW での光学分解能は 40 nm 或いはそれ以下と考えることもできる。

図 3.35 の  $P_r=2.4$  mW のデータでは、マーク長が 100 nm 以下では CNR、キャリアレベル共に急激に低下する。この理由を調べるために、このディスクと同じ構造及び同じ条件で記録した試料のエッチング直後の表面を SEM によって観察した。その結果を図 3.36 に示す。この図より、マーク長 160 nm では分離したシェブロンマークが形成されていることがわかるが、マーク長 100 nm 以下の単一周波数パターンでは、マークが分離していないことがわかる。即ち、パターンはその外側が波型の形状を有する線状であり、キャリアレベルはその波型の形状によって得られたと解釈できる。

### 3.3.3.3 考察

図 3.33 に示した記録波形を用いる相変化記録では、 $P_w$  レベルで記録膜を融解し、その後の  $P_b$  レベルで急激に冷却することにより融解部分をアモルファス化するが、その後の  $P_e$  レベルがマーク後端を結晶化する。このメカニズムによって形成されるマーク形状は相変化材料の結晶化特性に依存し、本研究で用いたような相変化材料ではシェブロンマークが形成される。この記録メカニズムでは、アモルファスが形成されるほど急激に温度が降下することと、その後、所望のサイズが再結晶化されることの両方が必要である。図 3.36 より、本研究での記録では再結晶化が不足していたことが明らかであり、その原因は、 $P_w$  レベルのパルスの照射後の冷却が十分でなかったことであると推測される。そのために、 $P_e$  レベルのパルスの照射中のディスク温度が結晶化温度よりも高くなっていたと考えられる。データは示さないが、記録線速度を 5 m/s とし、図 3.33 (b)の記録波形で  $t_{pw}$  を  $3/8 T_w$ 、 $6/8 T_w$ 、

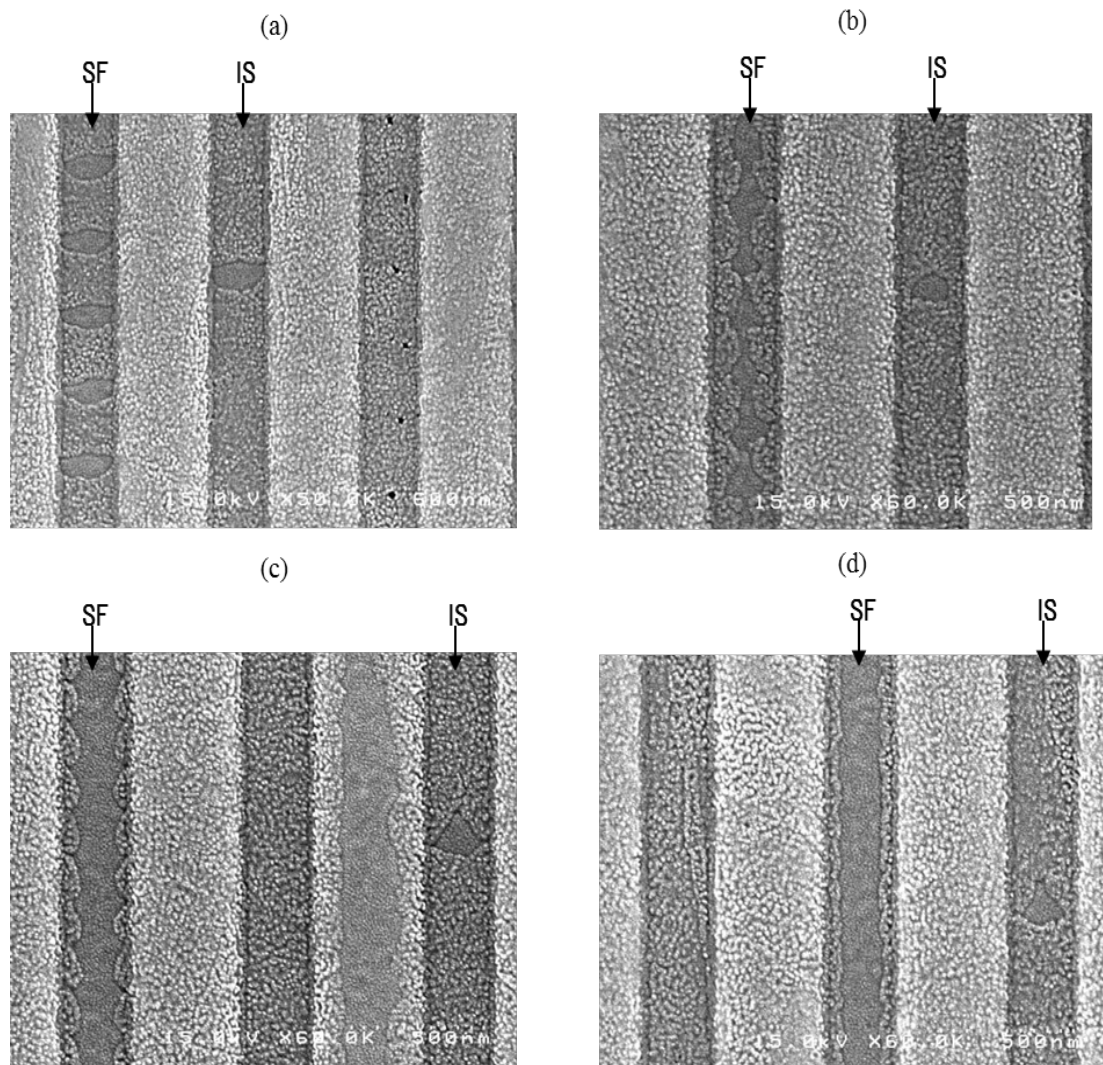


図 3.36 作製したピットの SEM 像。マーク長は、(a) 160 nm、(b) 100 nm、(c) 80 nm、(d) 60 nm。SF、IS はそれぞれ、単一周波数パターンと孤立ピットパターン。

9/8  $T_w$ 、12/8  $T_w$  とした場合のマーク形状を観察したが、やはりマーク長が 100 nm 以下の単一周波数パターンではマークが分離されていなかった。

上記のことを考慮し、この問題を解決するためには、記録線速度や結晶化速度の調節や、異なる種類の記録波形などが必要であると考えられる。更に、ランダムデータを記録する場合、熱干渉が重要な課題となることが予想される。微小マーク記録技術を確立することが急務である。しかしながら、図 3.25 に示したように、スポット径の 1/10 程度のマークの

記録が可能であることがわかっているため、記録波形やディスク構造を改善することによって微小マーク記録技術を確立することができる。

高速化の可能性について述べる。ここでは、BDと同じフォーマットを用い、2Tマーク長を50 nmと仮定する。この場合、線速度5 m/sで再生すると、データ転送レートは約109 Mbpsとなり、BDの3倍速に相当する。3.3.3.2において述べたように、線速度12 m/sでもピットの原理動作が確認されたので、原理的にはBDの約7.3倍速に相当する約260 Mbpsのデータ転送レートが可能となる。ピットの結晶化速度を速くし、かつ熱拡散を抑制すれば、ピットはPCPC法の原理の動作を示すと考えられるので、原理的に更なる高速化は可能であると思われる。

しかし、高速化した場合の信号雑音比(SNR)を向上する必要がある。上記のフォーマットを用いた場合、8Tマークは200 nmとなるが、そのCNRが現在約54 dBである。十分なSNRを確保するためには、これを60 dB程度に高める必要があると思われる。図3.34(c)の信号では、スペースにおける信号レベルが約690 mVであるのに対し、信号振幅が約40 mVと非常に低い。このことはディスク設計に起因しており、融解ピットとスペースの反射率差を大きく確保するディスク構造を選択する必要がある。そのためには、基本的な積層構造の検討、適切な屈折率を有する材料の選択、ピット化に伴うピットとスペースの位相差の算出などを行う必要がある。材料の選択には、図3.28のプロセスから要求される接着性や化学的性質、及びPCPCディスクの再生光耐力なども考慮する必要がある。

この問題に解決には、核生成型の結晶化メカニズムを有する相変化材料でピットを作製することが望ましい。本研究で用いた相変化材料は、アモルファス領域外に存在する結晶をきっかけとして結晶成長するが、核生成型はアモルファス内に結晶核を生成し、その核から結晶が成長するので、本研究のSbのような結晶化促進膜が不必要となる。データは示さないが、核生成型のGeSbTeにBi添加した記録膜にシェブロンマークを記録することが可能であることは確認済みであるので、このような記録膜を用いてディスクを作製し、超解像動作させることが可能である。

ディスク作製について述べる。作製したディスクには、剥離ムラに起因する膜厚ムラが存在する。信号のムラが剥離に起因することは、図3.28(c)でディスクを剥離した際に、ディスク表面で反射率ムラが肉眼で確認され、そのムラのパターンがPCPCディスクのムラとほぼ一致することからわかる。ディスクの剥離は欠陥を生じやすいので、本方式を製品化する

る場合には、ディスク剥離を必要としないプロセスの確立が必要である。

また、本方式は ROM であるが、本研究では、ピットの元となるアモルファスマークをビットバイビットで記録している。これには一枚の ROM ディスクを作製するのに時間がかかる。一枚のディスクにアモルファス或いは結晶のマークを、数秒程度でパターンニングする方法を考案・確立する必要である。これについては後述する。

### 3.3.4 多層ディスクの原理実証

#### 3.3.4.1 実験条件

本研究の実験は、マーク記録、再生の両方とも、波長 405 nm、NA0.65 のテストを用いた。ディスク基板は 0.6 mm 厚のポリカーボネートであり、Land と Groove の距離が 0.36  $\mu\text{m}$  であるパターンが作製されている。

ディスク作製プロセスを図 3.37 に示す。相変化材料には、 $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  (GS70T) を用いた。尚、本報告では、図 3.37 (f) に示すように、2 層のうち、光入射側に近い層を L1、奥側の層を L0 と定義する。

超解像効果を確認するために、様々なマーク長の単一周波数パターンでの CNR を測定した。トラック間のクロストークの影響を除去して考察するために、Groove のみにデータを記録した。ここでは、まず L0、L1 各層と同じ構造を有する単層ディスク、及びそれらを貼り合わせて 2 層にしたディスクの測定を行った。ただし 2 層ディスクでは、L0 を再生する際の L1 上のピットによる透過率低下などの他層の影響を考慮するために、再生しない層には Land と Groove にランダムパターンを記録した。ランダムパターンは、2T マーク長を 300 nm とした 1-7PP 変調を用いた。

3.3.3 において述べた、微小マーク記録の課題を解決することを目的とし、微小マーク記録の条件として、記録波形と記録速度の 2 点に注目した。

記録波形は、図 3.38 に示す 2 つを検討した。一つは通常用いられる波形である、1 つの記録パワー  $P_w$ 、クーリングパルス  $P_{cl}$  と消去レベル  $P_e$  から成る波形 (波形 A、WF-A)、他方は、 $P_w = P_e$  で記録膜を融解し、 $P_{cl}$  で記録膜を急冷することによってアモルファスマークを形成する波形 (波形 B、WF-B) である。波形 B は多値記録に用いられた記録波形であり<sup>3-16)</sup>、共晶系記録膜への微小マーク記録に適している。ここでは、記録するマークの長さを  $2 T_w$  と定義する。

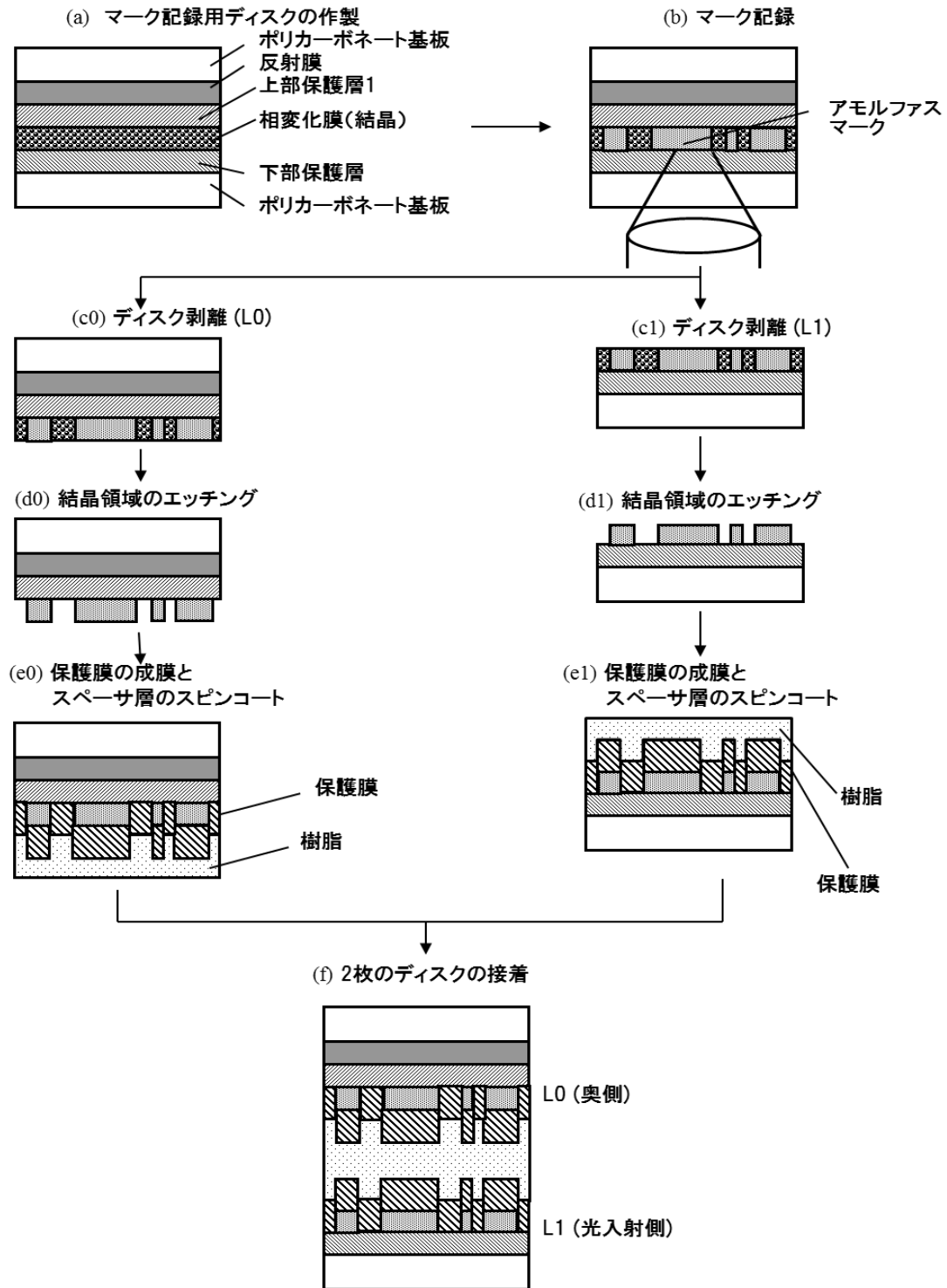


図 3.37 2層ディスクの作製プロセス

上記2つの記録波形を、以下の2点から検討した：

- ・線速度  $v$  を 5 m/s に固定し、マーク長に応じて  $T_w$  を変える方法、

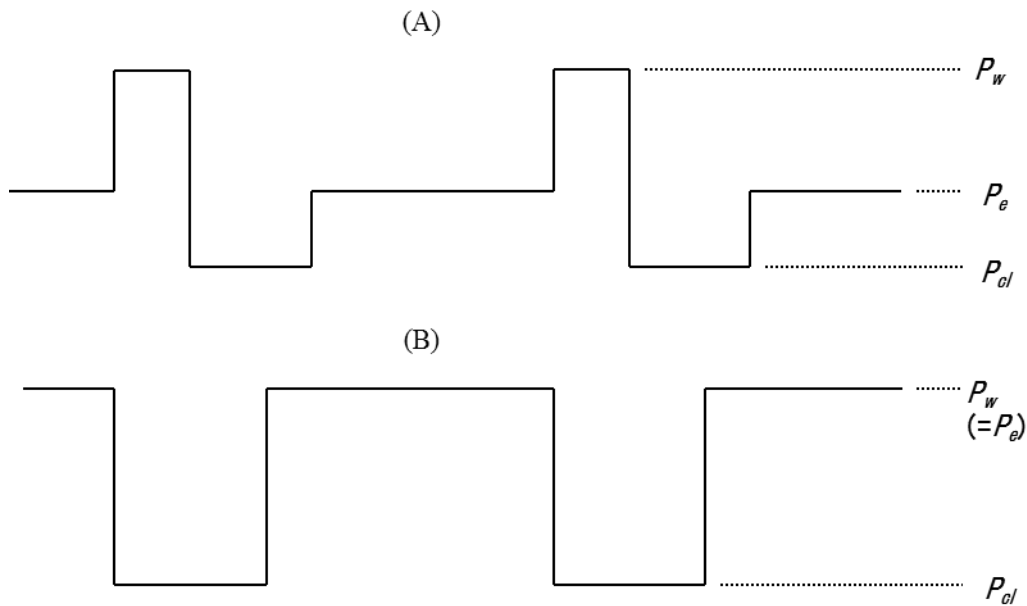


図 3.38 アモルファスマークを記録するためのレーザーパルスパターン。 $P_w$ ,  $P_e$ ,  $P_{cl}$  はそれぞれ記録パワー、消去パワー、冷却パワー。

・  $T_w$  を 30 ns と固定し、マーク長に応じて線速度  $v$  を変える方法。

上記の条件で、様々なマーク長を有する単一周波数パターンを記録した。ただし、光学分解能以下の微小マーク長では、再生信号振幅を得ることができないため、単一周波数記録後の再生信号が、十分に長いマークを記録した場合に得られる信号の平均  $(V_h - V_l)/2$  付近になるように記録波形の記録パルス及びクーリングパルスの長さを調整した。

これらの条件で記録したマークを、サンプルをエッチングした後に SEM で観察することによって評価した。

2層ディスクの設計には、L1層の透過率と両層の平均反射率のバランスを取ること、及び両層でなるべく大きな信号が得られるようにすることを条件とした。両層のバランスを取るために、L1層の透過率を 50~60% となるように設計した。ここで、ランダムマークを記録した領域のマークとスペースの面積比を 1:2 と仮定した。またオートフォーカスサーボを考慮して、ドライブから見たディスクの反射率 (ドライブ反射率  $R_{drive}$ ) は 5% 以上となるようにした。



### 3.3.4.2 微小マーク記録

図 3.39 に、図 3.38 の記録条件で記録したサンプルをエッチングして、マークをピットにした状態の SEM 写真を示す。それぞれの記録条件を下に記す。

(a) : 線速度  $v$  を 5 m/s に固定、 $T_w$  をマーク長に応じて可変、記録波形 A

(b) : 線速度  $v$  をマーク長に応じて可変、 $T_w$  を 30 ns に固定、記録波形 A

(c) : 線速度  $v$  を 5 m/s に固定、 $T_w$  をマーク長に応じて可変、記録波形 B

(d) : 線速度  $v$  をマーク長に応じて可変、 $T_w$  を 30 ns に固定、記録波形 B

図には、マーク長 80 nm の場合の写真を示した。このマークを記録したディスクの構造は

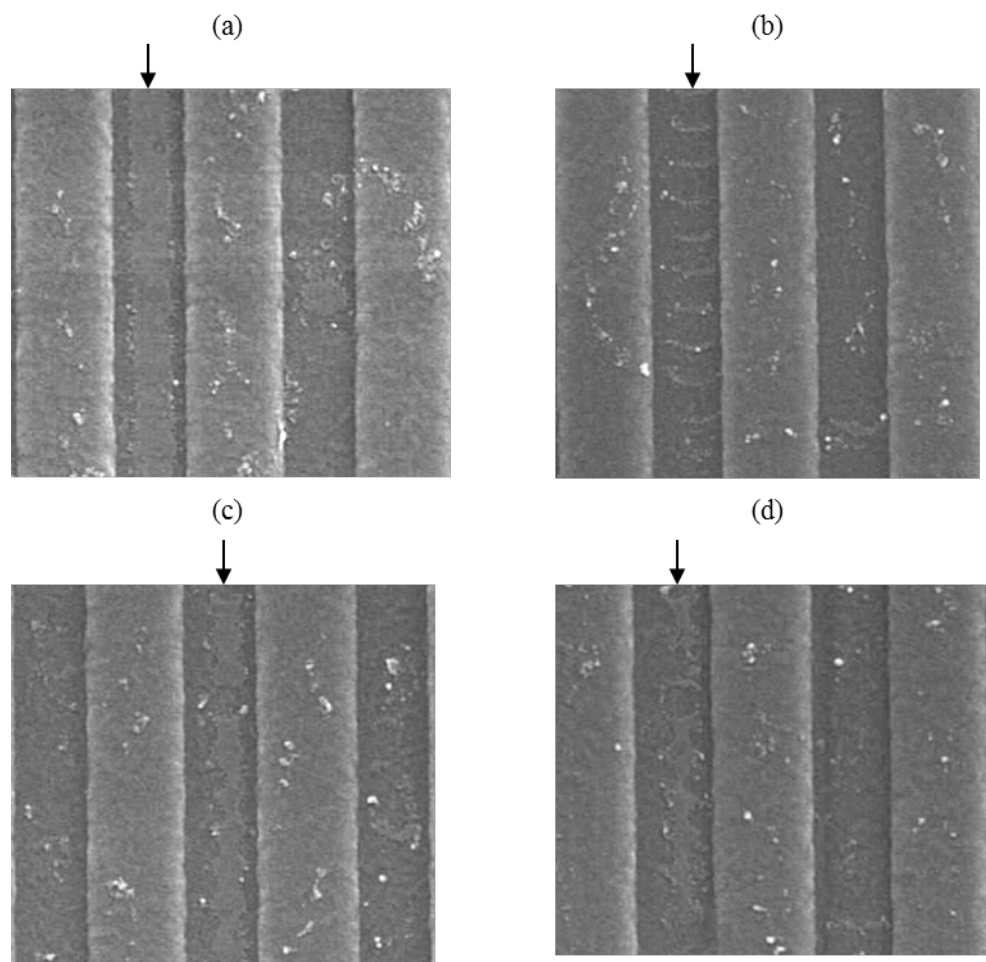


図 3.39 様々な記録条件で記録し、形成したピットの SEM 像。マーク長さは 80 nm。記録条件( $v$ ,  $T_w$ , 記録波形)は、(a) (5 m/s, 可変, WF-A), (b) (可変, 30 ns, WF-A), (c) (5 m/s, 可変, WF-B), (d) (可変, 30 ns, WF-B)。

以下の通りである。

基板 / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 nm) / ZnS-SiO<sub>2</sub> (40 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 nm) / GS70T (11 nm) / SiO<sub>2</sub> (10 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 nm) / AgPdCu (200 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 nm) / 樹脂 / 基板

これらの写真より、図 3.39(b) の (v, Tw, 波形) = (可変、30 ns、WF-A) 以外はマーク同士がつながっており、この記録波形が微小マーク記録には最適であることがわかった。実験では、単一周波数記録後の再生信号が  $(V_h - V_l)/2$  から離れる場合についても観察したが、その場合は、マーク同士がつながっているか、マークが殆ど形成されていないかのどちらかであった。

この結果は、マークを記録してから次のマークを記録するまでの時間がある程度以上確保される必要があることを示唆する。即ち、マークを記録する際に、直前のマークの一部が再結晶化により削られて微小マークが形成されるが、マーク間の時間が短すぎると記録膜が十分に冷却されていないために、過度に再結晶化が起こり、マークサイズが小さくなる。或いは、通常の相変化記録で長マークを記録するためにマルチパルスを投入した場合に、それぞれのパルス照射でマークが分割されずにつながるように、冷却時間が十分でない場合にはスペース部分が形成されない。

文献 3-16)では、波形 Bの方が微小マーク記録に適していたが、文献 3-16)の多値記録ではマーク間距離が一定のセルを有し、そのセル中のマーク面積を変える波形として考案された。文献 3-16)でのマーク間距離が、青色レーザ光源、NA0.85 に対して 240 nm であったのに対し、本研究のそれは 100 nm 以下をターゲットとしており、このサイズでは十分な冷却時間が必要であったため、波形 B よりも、十分な冷却時間を確保することができる波形 A が適していたと推測される。

#### 3.3.4.3 再生信号

L1、L0 の各層のディスク構造は、以下の通りにした。

L1 ; 基板 / ZnS-SiO<sub>2</sub> (90 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4 nm) / GS70T (10 nm) / Sb (4 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6 nm) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 nm) / AgPdCu (8 nm) / スペーサ層用樹脂

L0 ; スペーサ層用樹脂 / ZnS-SiO<sub>2</sub> (40 nm) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 nm) / Sb (6 nm) / GS70T (12 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 nm) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 nm) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 nm) / AgPdCu (200 nm) / 基板

上記の構造で Sb 層を設けている理由は、相変化ピットが融解後に結晶化するための結晶

化トリガーの役割が必要となるからである。また、保護膜として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた理由は、熱伝導率が高いため、ピットが融解した後に早く結晶化し、かつマーク記録時の再結晶化を抑制することができるからである。

2層ディスクを作製する前に、L1層で Land と Groove の両方にランダムマークを記録した部分の光透過率を分光器で測定した。測定値を基板からの反射光の影響を補正した値は 56.8%であった。

L1層における再生パワー  $P_r$  とキャリアレベル及び CNR の関係を、マーク長 100 nm で測定した結果を図 3.40 に示す。この結果より、キャリアレベル及び CNR がある  $P_r$  で急激に増大していることがわかる。その  $P_r$  でピットが融解し始め、超解像効果が得られたと思われる。

両層における CNR のマーク長依存性の測定結果を図 3.41 に示す。グラフ中の縦の破線は、理論的な光学的分解能である  $\lambda/4\text{NA}=156\text{ nm}$  を示している。両層とも、 $P_r=1.0\text{ mW}$  の場合は光学的分解能付近で CNR が 0 であるが、 $P_r$  が高い場合には CNR が短マーク長まで高い値を保っていることがわかる。

ここで、L0層での最適な  $P_r$  は 11 mW であったが、同じ構造の単層ディスクでの最適  $P_r$  は 5~5.5 mW であり、L1層のランダムパターン記録部分の透過率が 56.8% であることから、

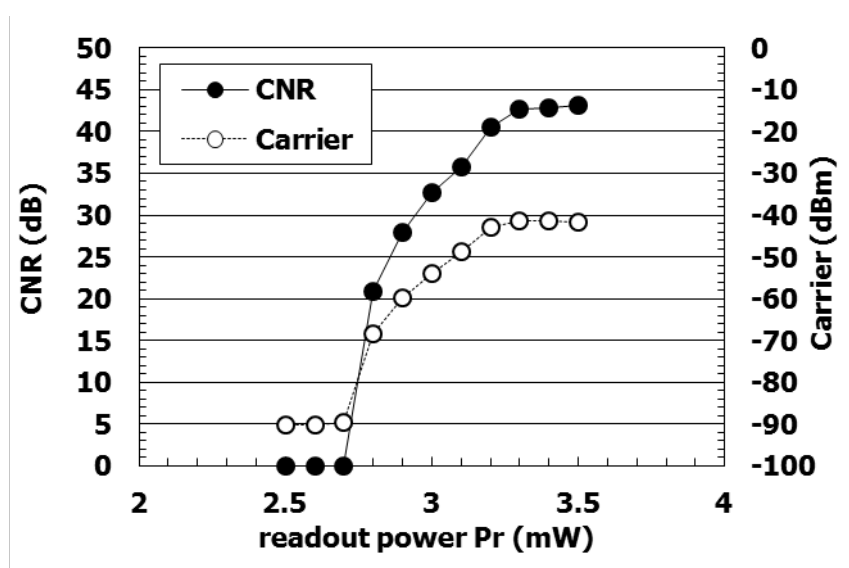


図 3.40 L1 構造におけるマークの再生パワー  $P_r$  とキャリアレベル或いは CNR の関係。マーク長は 100 nm。

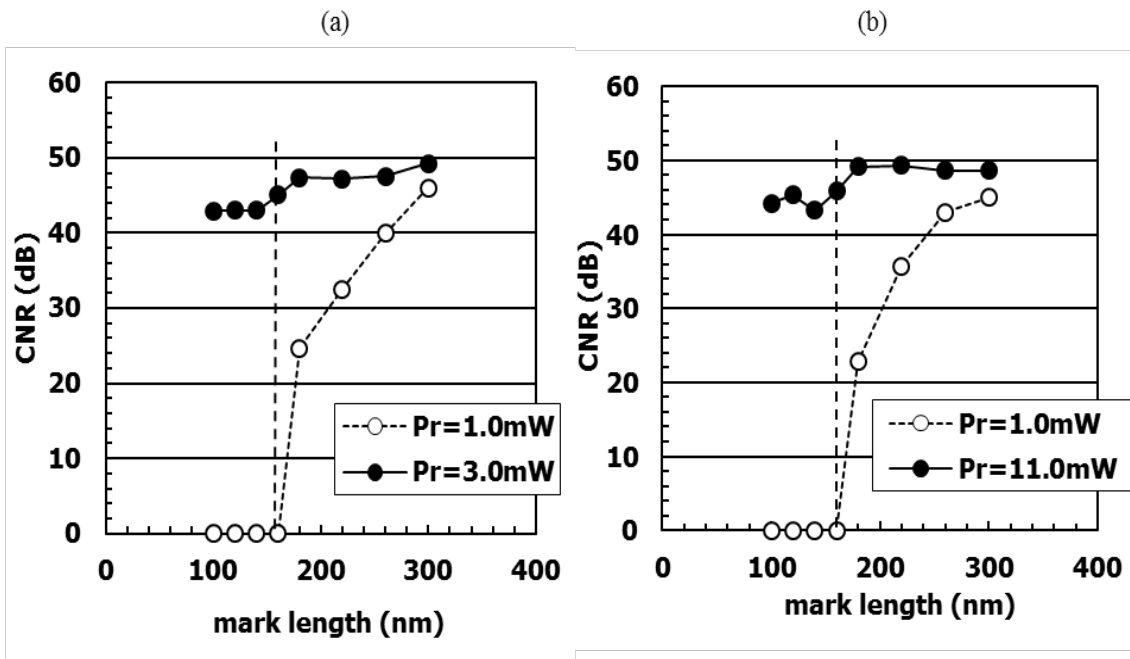


図 3.41 2層ディスクのキャリアレベルや CNR。(a) L1 (光入射側)、(b) L0 (奥側)。縦破線は光学分解能限界。

凡そ合理的な結果が得られていることがわかる。 $P_r$  がこれ程高い理由は、ディスクの熱的性質に起因している。L0 の上部保護層 (記録膜と反射膜の間の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の膜厚が 50 nm であるため、ピットからの熱拡散速度が比較的速く、ピットを融解するには高いパワーが必要となるからである。再生パワーを低減するには、もっと徐冷の構造にすればよいが、そうするとマーク記録時に再結晶化が激しく起こり、適切なサイズのマークを記録することができなくなる。即ち、ピット作製のための記録特性と、超解像効果を得るための再生特性を両立させることが必要であるため、上部保護層を 50 nm とした。この構造を決める前に、上部保護層膜厚を 30~70 nm として検討した結果、50 nm よりも薄い場合は単層の  $P_r$  が 6 mW 以上となること、及び 50 nm よりも膜厚が厚くなると、マークが記録できなくなることがわかったため、上部保護層を 50 nm とした経緯がある。この課題の解決方法については、後に議論する。

L1 層におけるマーク長 100 nm の単一周波数記録トラックを連続再生した際のキャリア及びノイズレベルの変化を図 3.42 に示す。再生回数約 30000 回程度までは劣化が見られないが、40000 回を超えるとキャリアレベルが低下し、ノイズレベルが上昇する。オシログラフで見た信号では、大きな欠陥などは見られず、信号全体にノイズが発生しているように見

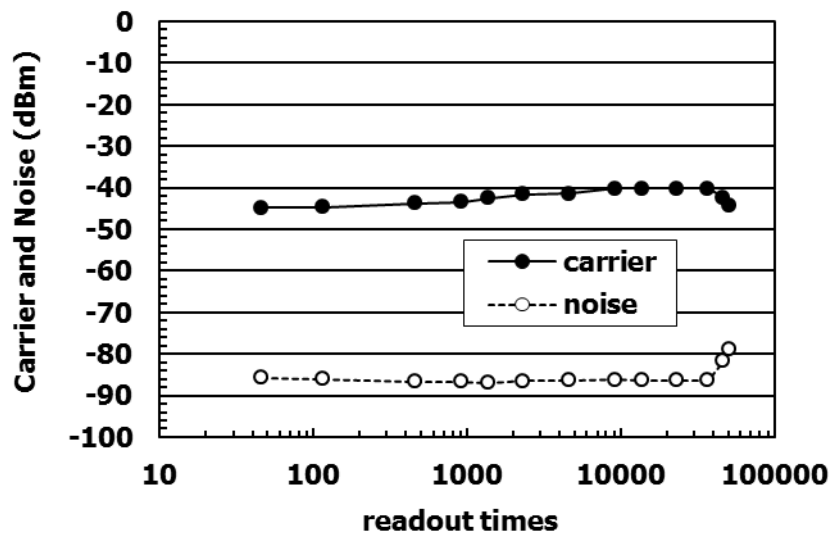


図 3.42 超解像再生の回数と再生信号の測定結果。

えた。この傾向は、相変化ディスクを 10000 回以上書き換えした場合に、保護膜などから元素が溶け込み、結晶化速度の低下、光学特性の変化によって書換え特性が劣化した際に見られる現象に似ている。このことは、ピットに接している界面層の材料を検討するなどして解決する必要がある。

図 3.42 では、初めの数千回程度で、キャリアレベルが僅かに上昇し、ノイズレベルが低減する傾向が見られる。この理由は明らかではないが、例えば形成されたピットが物理的或いは化学的に不安定で、それが多数回の融解によって安定化され、結晶化特性或いは光学特性が改善した可能性がある。これは、実用化には、例えばディスク出荷前に相変化ディスク初期化機などでピットに熱を与えておくなどすれば、初回から良好な特性を得ることができることを示唆している。ただし、このことは再生回数を低減させる可能性もあるので、注意を要する。

### 3.3.5 トラック密度向上の検討

ここまで議論してきた超解像技術は、線密度を向上する技術であった。しかしながら、実効再生スポットサイズが縮小されるのならば、トラックピッチを小さくし、トラック密度を向上させることも可能であるかもしれない。このことを検討した結果について述べる。

### 3.3.5.1 実験方法

本検討では、様々なトラックピッチでデータピットを作製すること、或いは、作製されたデータピットから任意の量だけオフトラックした場合の信号を評価するため、以下に述べる特殊なディスクテストを開発した。テストは（株）シバソクが作製した。

本ディスクテストは、BDと同様に3ビームを有する。その3ビームの配置を図3.43に示す。このテストの特徴は、2つあるサイドビームのうち、1つだけでトラッキングサーボをかけること、及び、トラッキングサーボをかけながら、3ビームを形成するための回折格子を回転することによって、メインビームの位置を $\pm 10 \mu\text{m}$ の範囲内で任意に変えることができることである。このことにより、トラッキングサーボ用サイドビームをグループに配置しながら、メインビームをディスク上のミラー面に配置することができるため、ミラー面上にピットを形成すること、及びミラー面上のデータピットを読み出すことができる。シバソクは、メインビームを $\pm 10 \mu\text{m}$ 可動とするために、特殊な形状の光検出器を作製した。

上記のテストの光ヘッドは、BDのそれとほぼ同じであり、波長405 nm、対物レンズの開口数0.85である。

以下、ディスク作製及び評価は、全て上記のディスクテストを用いた。また、評価用ディ

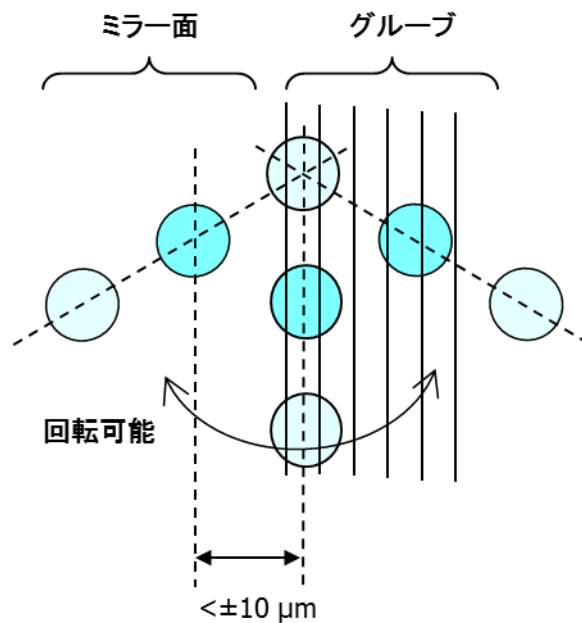


図 3.43 作製したディスクテストにおける3ビームの配置図。

スクは、本章で述べてきた、相変化エッチングによって作製した PCPC ディスクを用いた。

本研究のために、ミラー面が多く設けられているポリカーボネート基板を作製した。この基板は、200  $\mu\text{m}$  のグループ溝領域と 100  $\mu\text{m}$  のミラー面の繰り返しから成る。1 ビームでトラックサーボが可能とするために、グループ溝の幅、トラックピッチ、深さはそれぞれ 380 nm、760 nm、45 nm とした。この基板を使い、図 3.28 のプロセス手順によってディスクを作製した。ただし、アモルファスマークは、ミラー面に記録した。

この基板に保護膜と相変化膜をスパッタによって製膜した。このディスクの相変化膜を初期化機で結晶化した後、ミラー面上にアモルファスマークを記録した。記録したパターンは、マーク長とスペース長が等しい単一周波数パターンである。以下、評価ではキャリア周波数での振幅（キャリアレベル）を測定した。また、クロストークの測定のために、トラック毎にマーク長を 10 nm ずつ変えたパターンを形成した。このことにより、メイントラック信号とクロストーク信号は、異なる周波数で現れる。

その後、相変化エッチングによって、相変化膜の結晶部分を溶解し、アモルファスの部分だけ残すことにより相変化ピットを作製した。保護膜をスパッタした後、0.1 mm 厚のポリカーボネートシートを貼り付けた。最終的に作製されたディスクの構造は、以下の通りである。

ポリカーボネート基板 /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (5 nm) / AgPdCu (80 nm) /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (5 nm) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (110 nm) /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (5 nm) /  $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  (15 nm) / Sb (5 nm) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 nm) / 0.1 mm カバーシート

このディスクの相変化ピットからの信号を、同じディスクテストで測定した。

### 3.3.5.2 実験結果

図 3.44 に、マーク長 150 nm のパターンで測定した再生光パワー  $P_r$  とキャリアレベルの関係を示す。この結果より、3.2 mW 以上でピットが溶解することにより超解像が起こっていると推測される。3.6 mW では振幅の低下が見られる。3.6 mW での測定後、3.2 mW にパワーを戻すと、このデータが再現することから、3.6 mW では、2 つ以上のピットが溶解することによって信号が低下していると思われる。4 mW 以上のパワーを入射すると、振幅が時間と共に低下し、その後、例えば 3.2 mW のパワーを入射しても、図 3.44 のデータが再現されなかったことから、4 mW ではピットの劣化が起こったと推測される。この劣化の原因は明らかではないが、例えばピットの変形や、ピット周囲の膜からの剥離、或いは周囲の材

料の溶け込みなどが考えられる。この劣化の原因究明及び改善は、再生耐力向上のための今後の課題である。

図 3.45 に、マーク長とキャリアレベルの関係の測定結果を示す。再生光パワーは、常解像の場合の 0.5 mW と、超解像の場合の 3.2 mW である。このデータから、超解像では約 25 dB の信号振幅向上効果が得られていることがわかる。

図 3.46 に、マーク長 150 nm のパターンで、メインビームをマーク列の中心からずらした場合のキャリアレベルの劣化（デトラック特性）の測定結果を示す。常解像(b)のマーク長 150 nm において、常解像時と超解像時の差が顕著に見られる。このことは、超解像が熱を利用した非線形再生であることに起因すると考えられる。即ち、常解像信号は、マーク形状と光スポットの重ね合わせでほぼ決定されるのに対し、超解像信号は、光スポットによって形成される媒体内の温度分布で決定される。ここで用いたディスクでは、相変化ピットにおいて光が主に吸収されるが、デトラックによって光吸収量が低減し、超解像効果が低減したことによって信号振幅が低下したと考えられる。

このことは、超解像においては狭トラック化が可能であることを示唆している。何故なら、狭トラックにおいても、隣接トラックからの信号が低減できるからである。

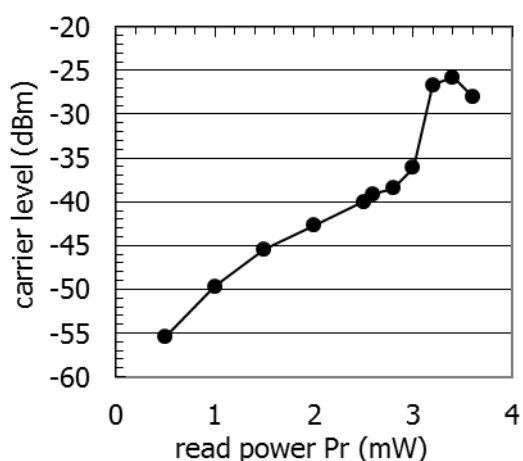


図 3.44 150 nm マーク長のパターンにおける再生パワーとキャリアレベルの測定結果

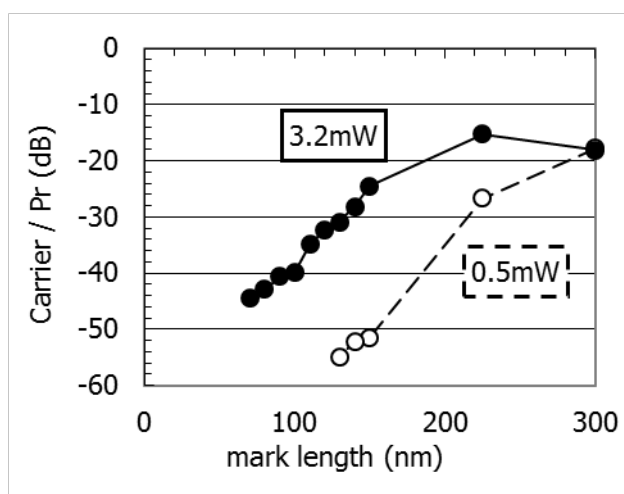


図 3.45 マーク長とキャリアレベルの関係。キャリアレベルは再生パワーで規格化した。



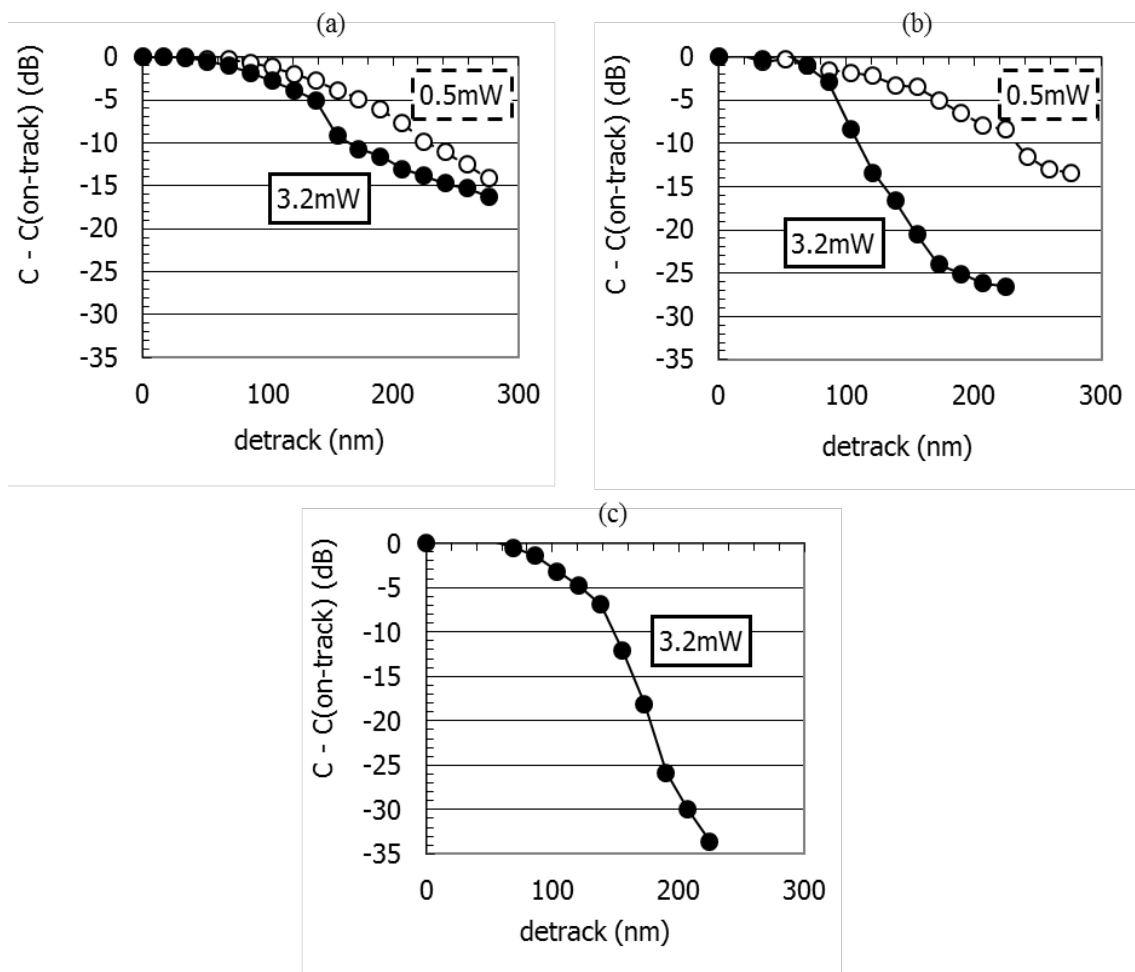


図 3.46 デトラック量とキャリアレベルの劣化の測定結果。マーク長は、(a) 300 nm、(b) 150 nm、(c) 120 nm。

図 3.46 (a)において、常解像と超解像の差が (b) ほど顕著に見られない理由として考えられるのは、①マークが幅広に形成されている、②超解像信号に常解像信号が含まれている、の2点である。マークが幅 160 nm の長方形であると仮定して計算すると、マーク長 300 nm、150 nm 共に、200 nm のデトラック時の振幅は、オントラック時（光スポットの中心がマーク列の中心上を捜査する場合）から約 8.7 dB 低下することがわかる。図 3.46 (a)(b)の常解像信号は、この計算とほぼ一致するため、上記①は否定される。よって、主な原因は上記②であると思われる。このことは、図 3.45 において、300 nm の超解像時と常解像時の ( $P_r$  で規格化された) 振幅がほぼ等しいことからわかる。このことから、光スポットの回折限

界よりも長いマークを含むパターンで狭トラック化するには、常解像キャンセルが不可欠であることがわかる。このことから、後述する常解像キャンセル方式は、高密度化には非常に重要なアプローチであることがわかる。

PCPC 法によってどの程度のトラック密度の向上が可能かを見積もる。今、常解像信号は完全にキャンセルされていると仮定すると、図 3.46(c) のデトラック信号のみに注目すればよい。どの程度のクロストーク量が許容されるかは、再生システムなどに依存するが、従来の経験上から、メイントラックの最短マークから得られる信号振幅の $-25$  dB 程度が許容されると仮定すると、約  $180$  nm のトラックピッチが可能であることがわかる。

### 3.3.5.3 トラックエラー信号の計算

3.3.5.2 では、トラックピッチの縮小に伴う再生信号のクロストーク量のみ注目したが、トラックピッチを縮小した場合のもう一つの課題は、トラックエラー信号の低下である。記録型光ディスクにおいて通常使われるトラッキングサーボ方式である push-pull 法では、トラック溝の両端からの回折光の光量を左右で独立に検出し、その差を算出することによって得られる信号を、光スポットのトラック中心からのずれを示す信号として用いる。この信号はトラックエラー信号、或いは push-pull 信号と呼ばれる。図 3.47(a) のように、スポットがトラック中心から右にずれた場合、右の回折光量が増大し、左の回折光量が減少し、push-pull 信号が増大する。この場合、スポット位置を左にすれば、光スポットをトラック中心に近づけることができる。このように、push-pull 信号をゼロにするように光スポット位置を調整することによって、光スポットをトラック溝の中心に保つことが可能となる。しかしながら、トラックピッチが小さくなった場合、この回折光の光量が低減し、トラックエラー信号が低下する。即ち、トラッキングサーボが困難となる。

そこで、ここでは、トラックピッチと push-pull 信号の関係を FDTD 計算によって見積もり、実際にはどの程度のトラック密度の向上が可能なのかを議論する。

超解像再生の場合のトラック溝における回折光の概念図を図 3.47(b) に示す。3.3.2.2 で述べたように、常解像信号がキャンセルされるようなディスク設計をした場合、隣接トラックからの回折光が抑制されるため、中心の単一トラックのみからの回折光を考えればよい。

以下、次のような方針で計算と議論を進める：①図 3.47(a)の状態では BD の push-pull 信号を計算する、②図 3.47(b)の状態では超解像スポットサイズとトラック幅をパラメータとして

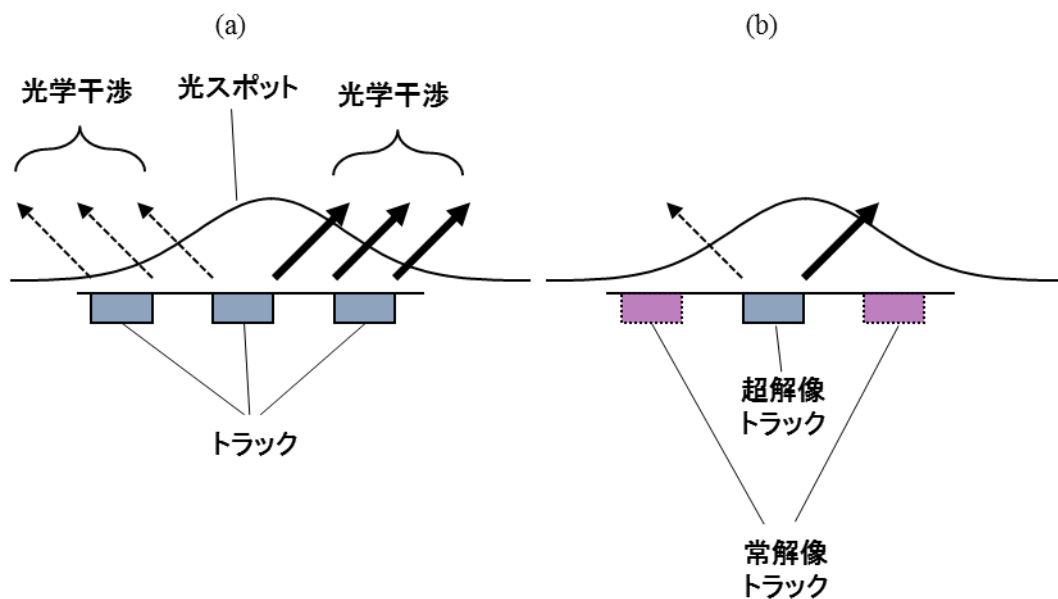


図 3.47 デトラックした際のトラックからの回折光の概念図。(a) 通常の常解像再生の場合、(b) 常解像クロストークキャンセルされている超解像再生の場合。

push-pull 信号を計算する、③上記①②で得られた push-pull 信号振幅を比較する。

計算では、メッシュを一辺 10 nm の立方体とし、トラック溝は矩形とし、溝深さを 40 nm とした。図 3.47(b)の超解像再生の場合には、超解像スポット内にのみ最短マークがある場合を計算した。トラック幅は、トラックピッチの半分とした。FDTD 計算結果を図 3.48 に示す。この図の●と▲から、トラックピッチが 240 nm になると常解像再生では push-pull 信号が殆どゼロになることがわかる。それに反し、超解像スポットサイズが 280 nm である場合には、通常の BD と同等の push-pull 信号振幅が得られることがわかる。即ち、再生信号とトラックエラー信号の両面から、少なくともトラックピッチは 240 nm まで縮小させることが可能である。

トラックピッチと超解像スポットサイズをパラメータとして push-pull 信号振幅  $I_{pp}$  を計算した結果を図 3.49 に示す。この結果から、どの程度のトラックピッチが可能かを議論する。まず、図 3.45 に示したマーク長とキャリアレベルの関係の測定結果において、超解像再生では、マーク長 120 nm 以上ではキャリアレベルがほぼ等しいことから、 $\lambda/2NA$  が 120 nm、即ち、超解像スポットサイズは 240 nm 程度であると考えてよい。この場合、トラックピッチを約 220 nm とすることが可能であることがわかる。BD の  $\lambda/NA$  は約 476.4 nm であるか

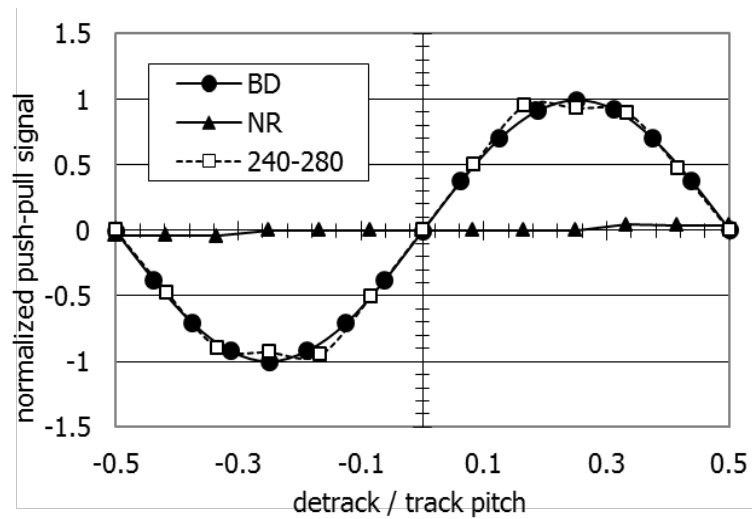


図 3.48 push-pull 信号の FDTD 計算結果。●と▲は常解像再生の場合で、トラックピッチは●が 320 nm、▲は 240 nm。□は超解像再生の場合で、トラックピッチが 240 nm、超解像スポットサイズ 280 nm。縦軸は、通常の BD (●) の push-pull 信号振幅で規格化した。

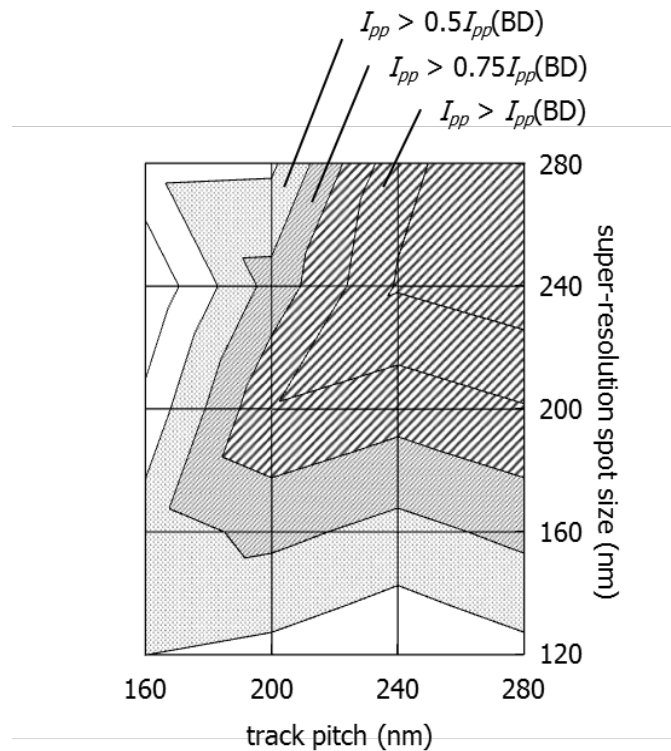


図 3.49 トラックピッチと超解像スポットサイズをパラメータとした、push-pull 信号振幅 ( $I_{pp}$ ) の FDTD 計算結果。太線で影を付けた部分、影部分、及びドット部分はそれぞれ、 $I_{pp} > I_{pp}(\text{BD})$ 、 $I_{pp} > 0.75 I_{pp}(\text{BD})$ 、及び、 $I_{pp} > 0.5 I_{pp}(\text{BD})$  の領域。push-pull 信号振幅の値は、 $I_{pp}(\text{BD})$  の値で規格化した。

ら、線密度は約 2 倍、トラック密度は約 1.45 倍で、トータルとして BD の 2.88 倍の綿密度、即ち、約 72 GB/面の記録容量を実現できる可能性がある。また、最近は信号処理技術により、33 GB/面の容量を有する BD が製品化されており、このアナロジーを用いれば、95 GB/面の記録容量が可能となる。

### 3.3.6 今後の展開

本研究では、これまでに報告例のなかった、多層技術と超解像技術を組み合わせた多層超解像光ディスクについて検討した。そこでは、世界で初めて成功した相変化材料における結晶とアモルファスの選択性エッチング特性を利用した相変化エッチングを用い、超解像材料としての相変化ピットを作製し、記録層 1 層の光透過率を向上させることによって 2 層超解像光ディスクを作製し、世界で初めて 2 層両層での超解像効果を実証した。この方法により、データ記録密度を線方向とトラック方向で向上させ、BD 光学系で 95 GB/層の記録密度が可能であること、原理的に 8 層ディスクの設計が可能であり、よってディスク 1 枚当たり 760 GB の記録容量を実現できる可能性があることがわかった。1 TB 容量にはまだ達しないが、図 3.32 の回折計算で述べたように、ディスクを設計通りに作製することができ、かつ、理想的に単一ピットのみを溶解することができれば、最短マーク長を 20 nm にすることができる可能性がある。よって本技術は、1 TB/枚の記録容量を実現するポテンシャルを有する。また、データ線密度が向上したことにより、データ転送レートの向上も図ることが可能となる。本方式で高速化した場合、相変化ピットの高速動作を実現する必要があるが、この高速動作を実現した場合、データ線密度が 2 倍とすることができるので、データ転送レートも 2 倍になる。現在製品化されている BD の最高データ転送レートは 432 Mbps であるので、本方式によって 864 Mbps のデータ転送レートが可能になる。また、微小記録マーク形成が可能とした場合、更にデータ線密度が向上するため、1 Gbps を実現することも不可能ではない。上記のことにより本方式は、光ディスクの課題であったデータ容量とデータ転送レートを他のストレージデバイスと比較して遜色ない程度にまで向上させることを可能とする。

多層超解像技術は、他の利点も有する。多層ディスクでは、付録に述べるように、層間クロストークと球面収差の課題がある。層間クロストークとは、指定された層を読み出す際に、他の層の情報が再生信号に漏れ込む現象である。球面収差とは、ディスクの表面から

再生層までの距離が再清掃に依存することによって生じる、光スポットの集光特性の劣化である。層間クロストークを低減するには、層間距離を大きくすることが望ましいが、そのことは球面収差を大きくしてしまう。即ち、層間クロストークと球面収差はトレードオフの関係にある。付録では、この 2 つの物理量を近似的解析式で記述し、両者を満たす条件を探索する研究について紹介しているが、通常、球面収差補正機構などの対策が必要となる。しかしながら、多層超解像ディスクでは、ディスク面内の超解像効果のみならず、ディスクに垂直な方向（縦方向）の超解像効果を期待することができる。即ち、層間距離を小さくしても、縦方向の超解像効果により、層間クロストークを抑制することが可能となる。このことにより、球面収差の問題が解決される。この予想される効果については、まだ実験的に証明されておらず、今後の課題の一つである。

以下、本技術の更なる発展した形式として、信号処理技術、ディスク製造方法、記録型への展開について述べる。

信号処理技術について述べる。1 TB、或いはそれ以上の記録容量を実現するには、光スポットのうち、超解像スポット以外の部分から得られる信号（常解像信号；Normal Resolution Signal）を除去する必要がある。それが 3.3.2.2 で述べた設計指針であり、これを常解像クロストークキャンセル（Normal Resolution Crosstalk Cancel; NRCTC）と呼ぶ。ただし、相変化ピットを用いて設計通りに NRCTC を実現することは、大量生産ラインに耐え得るディスク製造マージンの確保をすることを考えると、実際には非常に難しい。何故ならば、相変化ピットが不連続に存在するために膜に凹凸が生じており、散乱光が生じてしまうからである。しかしながら、常解像信号を信号処理技術で除去することは可能である。その考え方の概要は、常解像スポットと超解像スポットのスポットサイズと位置の違いを考慮し、そのレスポンスの差を考慮した信号処理を施すことである<sup>3-18)</sup>。具体的には以下の通りである。再生信号は時間  $t$  の関数であるため、それを  $I_R(t)$  と記す。この信号には、常解像と超解像の信号が混ざっている。ここでこの信号を 2 つに分け、一方をローパスフィルターに通すことにより、超解像信号を除去することができる。これが常解像のみの信号となる。常解像と超解像の信号は、その振幅が異なるため、これにゲイン  $\alpha$  を掛ければよい。もう一点重要なことは、常解像スポットと超解像スポットの中心は異なり、一般的には超解像スポットの方が後方にあるため、超解像信号には時間遅れがある。これらのことを考慮すると、超解像信号  $I_{SR}(t)$  は、再生信号  $I_R(t)$  と、それをローパスフィルターに通した常解像信号  $I_{NR}(t)$

とを用いて、

$$I_{SR}(t) = I_R(t) - \alpha I_{NR}(t + \Delta t) \quad (\text{式3-9})$$

と書ける。ここで  $\alpha$  と  $\Delta t$  は、例えば、既知のデータ配列をドライブで読み取り、その再生信号のビットエラーレートを最小にするように決定することができる。この方法によってビットエラーレートを十分に低減できることがシミュレーションによって示されている<sup>3-18)</sup>。

ディスク製造方法について述べる。相変化ピットを使用する方法では、アモルファスマークを記録し、結晶領域をエッチングすることによって作製した。しかし大量生産ラインで1枚1枚のディスクに記録することは不可能である。その課題を解決するために、予めデータピットが作製された基板に相変化膜を成膜し、その予ディスクに化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing; CMP) を施すことによって凹部分のみに相変化膜を埋め込むダマシンディスク技術が開発された<sup>3-19)</sup>。また、ダマシンディスクでの超解像効果、及びディスク設計によって NRCTC を実現できることが実験的に示されている<sup>3-20)</sup>。1枚のディスクを CMP する時間は必要であるが、例えばこの時間を10秒程度にすることは、今後の技術開発によって可能かもしれない。

記録型への展開について述べる。本章でこれまで述べてきた PCPC 法は、ROM ディスクにしか応用できない。大型システムなどのデータのバックアップシステムに用いるためには、少なくとも write once 型である必要がある。そのために考案されたのが、ディスクリートトラックディスクである<sup>3-21)</sup>。この方法では、通常の記録型ディスク用のグルーブトラック付きディスク基板に記録膜、超解像膜としての GeSbTe、保護膜を成膜し、CMP 処理をすることにより、グルーブ内のみに膜を残す。このことにより、ランド部分には光を吸収する材料がないため、1層の透過率が向上し、記録型多層超解像ディスクの実現が可能となる。このディスクリートトラックディスクでの超解像効果が実験的に確認されており、多層ディスクへの展開も、計算のみではあるが5層が可能であることが示されている。PCPC法の8層と比べて層数が少ない理由は、ディスクリートトラックディスクではグルーブ全体に光を吸収する GeSbTe があるため、記録層の透過率が低減するからである。

2層ディスクで超解像効果が得られた例はこれまでになく、本研究は、回折限界を超える

技術と体積記録の融合の可能性を初めて示した研究である。しかしながら、5層や8層などの実験的な実証は未完であり、これからの進展が必要である。

### 第3章の参考文献

- 3-1) K. Yasuda, M. Ono, K. Aratani, A. Fukumoto and M. Kaneko, “Premastered Optical Disk by Superresolution”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 5210 (1993).
- 3-2) J. -R. Liu, Y. -S. Lu, C. -H. Tien, N. -Y. Tang and H. -P D. Shieh, “Effects of Aperture Wall on the Readout Signal of Erasable Thermal Phase Change Super Resolution (EPSR) Disks”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1661 (1999).
- 3-3) 浅井、鬼島、”有機色素を用いた光モード超解像再生”、電子情報通信学会技術研究報告.EID, 電子ディスプレイ **95(567)**, 23 (1996).
- 3-4) T. Tsujioka, M. Kume, Y. Horikawa, A. Ishikawa and M. Irie, “Super-Resolution Disk with a Photochromic Mask Layer”, *Jpn. J Appl. Phys.*, **35**, 4353 (1996).
- 3-5) H. Yamamoto, T. Naito, M. Terao, T. Shintani, “Nano structure analysis of sputtered thin films consisting of cobalt oxide and soda-lime glass composite”, *Thin Solid Films*, **411**, 289 (2002).
- 3-6) D. Adler, “Mechanisms for Metal-Nonmetal Transitions in Transition-Metal Oxides and Sulfides”, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 714 (1968).
- 3-7) H. W. Verleur, A. S. Barker, Jr., and C. N. Berglund, “Optical Properties of VO<sub>2</sub> between 0.25 and 5 eV”, *Phys. Rev.* **172**, 788 (1968).
- 3-8) T. Andou, H. Nakamoto, M. Yanagi, and N. Kimura, “257-mm optical disk cutting-machine”, *Technical Digest of International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage Topical Meeting 2002*, 30 (2002).
- 3-9) T. Kondo, E. Nakagawa, T. Tsurukubo, T. Ohgo, T. Onizawa, T. Saito, Y. Hasegawa, and M. Kai, “High-density read-only-memory disc mastering using direct-focus laser beam recorder”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 5061 (2004).
- 3-10) A. Kouchiyama, K. Aratani, Y. Takemoto, T. Kanao, S. Kai, K. Osato, and K. Nakagawa, “High-resolution blue-laser mastering using an inorganic photoresist”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**,



769 (2003).

- 3-11) Y. Nishi, H. Kando, and M. Terao, "Simulation of Recrystallization in Phase-Change Recording Materials", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 631 (2002).
- 3-12) Y. Anzai, T. Shintani, H. Minemura, H. Miyamoto and J. Ushiyama, "Study on Etching Characteristics of Phase Change Films and Mechanism by Chemical Analyses", *Proceedings of the 17th Symposium on Phase Change Optical Information Storage*, p. 34 (2005).
- 3-13) Y. Anzai, T. Shintani, H. Minemura, H. Miyamoto, and J. Ushiyama, "Macroscopic study on etching characteristics of phase-change recording films", *European Phase Change and Ovonic Science Symposium 2004* (2004).
- 3-14) M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto, "Effect of metalloidal elements on corrosion resistance of amorphous iron-chromium alloys", *J. Non-Cryst. Solids* **28**, 403 (1978).
- 3-15) K. Mishima, H. Inoue, M. Aoshima, T. Komaki, H. Hirata and H. Utsunomiya, "Inorganic write-once disc with quadruple recording layers for Blu-ray Disc system", *Proc. SPIE* **5069**, 90 (2003).
- 3-16) K. Hanaoka, H. Yuzurihara, K. Shibata, Y. Kaneko, "Phase Change Media for Multi-Level Optical Recording Using a Blue Laser", *Proceedings of 15th Symposium on Phase Change Optical Information Storage*, 90 (2003).
- 3-17) J. Kim, I. Hwang, J. Bae, J. Lee, H. Park, I. Park, T. Kikukawa, N. Fukuzawa, T. Kobayashi, J. Tominaga, "bER Characteristics of Super-RENS WORM Disk", ISOM/ODS '05, ThC2 (2005).
- 3-18) H. Minemura, Y. Anzai, S. Eto, J. Ushiyama, and T. Shintani, "Novel Signal Processing Method for Super-Resolution Discs", *Optical Data Storage 2007*, TuC3 (2007).
- 3-19) Y. Anzai, J. Ushiyama, H. Minemura, and T. Shintani, "Fabrication of discs for three-dimensional pit selection using damascene process", *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 3917 (2007).
- 3-20) S. Eto, H. Minemura, Y. Anzai, and T. Shintani, "Disc Design for Reduction of Random Data Bit Error Rate in Super-Resolution", *Optical Data Storage 2007*, WDPDP5 (2007).
- 3-21) S. Eto, H. Minemura, Y. Anzai, and T. Shintani, "Recordable Multilayer Super-Resolution Optical Disc Realized Using Discrete-Track Three-Dimensional Pit Selection", *Jpn. J. Appl.*

### 第3章の図表

- 図3.1 フォトン超解像の例。(a) ROM ディスク、(b) 相変化ディスク。
- 図3.2 Co ガラス薄膜の吸収スペクトル。
- 図3.3 ディスク評価機で反射率を測定した際の、(a) 試料の構造、(b) 測定結果。
- 図3.4 超解像の概念図。
- 図3.5 反射率から計算した Co ガラスの屈折率及び消衰係数。
- 図3.6 Co ガラスの屈折率変化のメカニズムを調べる実験の、(a) ディスク構造、(b) 屈折率変化。
- 図3.7 Co ガラスの屈折率を算出する実験の説明図。(a) 加熱ステージの説明図、(b) 試料の構造。
- 図3.8 分光器における反射率の実測値と基板の影響の説明図。
- 図3.9 ガラス基板の屈折率の温度依存性。
- 図3.10 図 3.7 (b) の試料の反射率の温度依存性。(a)  $x=50$  nm、(b)  $x=100$  nm。
- 図3.11 図 3.10 の結果から算出した Co ガラスの複素屈折率。 $n$  が実数部、 $k$  が虚数部。
- 図3.12 Co ガラスを用いた ROM ディスクを線速 3 m/s で再生した場合の、(a) キャリアレベル、(b) CNR。
- 図3.13 Co ガラスを用いた ROM を再生した場合のキャリアレベル。(a) 6 m/s、(b) 12 m/s。
- 図3.14 ROM ディスクの再生実験における結果を、横軸を線速、縦軸を信号レベルとして描いたグラフ。
- 図3.15 Co ガラスを用いた ROM ディスクの連続繰り返し再生におけるキャリアレベル、ノイズ、CNR。
- 図3.16 RAD と FAD の概念図。(a) RAD、(b) FAD。
- 図3.17 本研究で検討した PSR 相変化ディスクの構造。
- 図3.18 図 3.17 のディスク構造の反射率の保護層膜厚  $z$  依存性。Co ガラスの屈折率として 2 種類の値について計算した。(a) 超解像が OFF の領域 ( $nk$ )、(b) 超解像が ON の領域 ( $n'k'$ )。 (a) で反射率が等しくなった部分で RAD、(b) で反射率が等しくなっ

た部分で FAD となる。

- 図3.19 Co ガラスを用いた相変化ディスクに記録した相変化マークの再生における CNR のマーク長依存性。
- 図3.20 Co ガラスを用いた相変化ディスクにおける記録マーク再生の CNR の線速依存性。マーク長は 0.27  $\mu\text{m}$ 。
- 図3.21 様々な結晶化速度の材料に対する、記録パワーと記録マーク長の関係に関するコンピュータシミュレーション結果。
- 図3.22 相変化エッチングによる相変化ピットの観察までの工程。
- 図3.23 相変化エッチングによって形成した  $\text{Ge}_5\text{Sb}_{70}\text{Te}_{25}$  のピットの (a) SEM 像、(b) AFM 像、(c) (b)の像の実線部分のプロファイル。
- 図3.24 市販の DVD-RW 媒体に相変化エッチングを施した試料の SEM 像。(b)は(a)における長マークの拡大図。
- 図3.25 BD-RE 構造の光ディスクに記録したパターン of 相変化エッチング後の SEM 像。(a) ラインパターン、(b) 微小マーク、(c) 超微小マーク。
- 図3.26 アモルファスと結晶の表面酸化と腐食のイメージ図。
- 図3.27 提案する相変化ピットカプセル法の概念図。(a) ディスクの断面図、(b) 上面図。
- 図3.28 PCPC ディスクを作製するプロセス図。(a) 通常の相変化ディスクを作製、(b) アモルファスマークの記録、(c) 剥離、(d) 相変化エッチングによる結晶領域の除去、(e) 上部保護層のスパッタ成膜、(f) 短時間の相変化エッチングによる上部保護層の部分的除去、(g) 上部の膜を成膜。
- 図3.29 (a) ディスクの各領域の反射率の定義、(b) ディスク設計に用いたディスク構造。
- 図3.30 単層 PCPC ディスクの設計計算結果。関数  $F$  は、 $F = |(R_{space} - R_{melt}) / (R_{space} - R_{pit})|$  と定義した。計算に用いた光源波長は 405 nm である。図 3.29(b)の構造における  $d_2$  以外の膜厚は、以下のように仮定した ;  $d_1 = 55 \text{ nm}$ ,  $d_3 = 30 \text{ nm}$ ,  $d_4 = 20 \text{ nm}$ 。
- 図3.31 光学シミュレーションに用いた配置図。(a) 円形孤立マーク、(b) 長方形孤立マーク、(c) 25 GB 容量 BD の 2T 繰り返しパターン。
- 図3.32 PCPC 法で得られる信号とマーク長の関係の計算結果。縦軸の信号振幅は、幅 120 nm、長さ 1  $\mu\text{m}$  のマークの再生信号振幅で規格化した。比較のために、25 GB 容量 BD の 2T 繰り返しパターンの信号振幅をプロットした。

- 図3.33 アモルファスマーク記録に用いたレーザパルスパターン。(a) 300 nm よりも長いマーク、(b) 300 nm 以下の長さのマーク。 $P_w, P_e, P_b$  はそれぞれ記録パワー、消去パワー、ボトムパワー。 $t_{pw}, t_{pb}, t_{pc}$  はそれぞれ、記録パルス、ボトムパルス、冷却パルスの長さ。
- 図3.34 PCPC ディスクにおける孤立ピットパターンの再生信号。マーク長は 160 nm、マーク間距離は 960 nm。(a) ディスク作製直後 (アモルファスピット)、(b) ピット結晶化後、(c) 2.4 mW の DC レーザパワー入射時、(d) (c) の後。(a)(b)(d) の再生パワーは 0.5 mW。
- 図3.35 マーク長と信号振幅の関係。(a) CNR、(b) 再生信号  $P_r$  で規格化したキャリアレベル。 $P_r$  は 0.5 mW と 2.4 mW。
- 図3.36 作製したピットの SEM 像。マーク長は、(a) 160 nm、(b) 100 nm、(c) 80 nm、(d) 60 nm。SF、IS はそれぞれ、単一周波数パターンと孤立ピットパターン。
- 図3.37 2層ディスクの作製プロセス。
- 図3.38 アモルファスマークを記録するためのレーザパルスパターン。 $P_w, P_e, P_{cl}$  はそれぞれ記録パワー、消去パワー、冷却パワー。
- 図3.39 様々な記録条件で記録し、形成したピットの SEM 像。マーク長さは 80 nm。記録条件(v, Tw, 記録波形)は、(a) (5 m/s, 可変, WF-A), (b) (可変, 30 ns, WF-A), (c) (5 m/s, 可変, WF-B), (d) (可変, 30 ns, WF-B)。
- 図3.40 L1 構造におけるマークの再生パワー  $P_r$  とキャリアレベル或いは CNR の関係。マーク長は 100 nm。
- 図3.41 2層ディスクのキャリアレベルや CNR。(a) L1 (光入射側)、(b) L0 (奥側)。縦破線は光学分解能限界。
- 図3.42 超解像再生の回数と再生信号の測定結果。
- 図3.43 作製したディスクテストにおける 3 ビームの配置図。
- 図3.44 150 nm マーク長のパターンにおける再生パワーとキャリアレベルの測定結果。
- 図3.45 マーク長とキャリアレベルの関係。キャリアレベルは再生パワーで規格化した。
- 図3.46 デトラック量とキャリアレベルの劣化の測定結果。マーク長は、(a) 300 nm、(b) 150 nm、(c) 120 nm。
- 図3.47 デトラックした際のトラックからの回折光の概念図。(a) 通常の常解像再生の場合、(b) 常解像クロストークキャンセルされている超解像再生の場合。
- 図3.48 push-pull 信号の FDTD 計算結果。●と▲は常解像再生の場合で、トラックピッチは

●が 320 nm、▲は 240 nm。□は超解像再生の場合で、トラックピッチが 240 nm、超解像スポットサイズ 280 nm。縦軸は、通常の BD (●) の push-pull 信号振幅で規格化した。

図3.49 トラックピッチと超解像スポットサイズをパラメータとした、push-pull 信号振幅 ( $I_{pp}$ ) の FDTD 計算結果。太線で影を付けた部分、影部分、及びドット部分はそれぞれ、 $I_{pp} > I_{pp}(\text{BD})$ 、 $I_{pp} > 0.75I_{pp}(\text{BD})$ 、及び、 $I_{pp} > 0.5I_{pp}(\text{BD})$ の領域。push-pull 信号振幅の値は、 $I_{pp}(\text{BD})$ の値で規格化した。

表3.1 従来のフォトン超解像の特徴。

表3.2 Co ガラスを用いた相変化ディスクにおける記録マークの消去及び再記録特性。

表3.3 図 3.21 のシミュレーションの条件。

表3.4 PCPC 法を用いた多層ディスクの設計結果。 $i$  は記録層の番号、 $R^{drive}$  はスペース部と融解ピット部のドライブ反射率の差。

## 第4章 相変化メモリの基礎

### 4.1 はじめに

本章では、相変化メモリの基礎について述べる。相変化メモリは、相変化膜に電流を流した際に発生する Joule 熱でアモルファスマークを記録・消去する不揮発性半導体メモリである。不揮発性半導体メモリは、フラッシュメモリが主流であり、フラッシュメモリの出現により、主にモバイル機器のストレージデバイスの全てがフラッシュメモリに置き換わった。パソコン対応のストレージも、HDD から、フラッシュメモリを用いた、いわゆる SSD (solid state device 又は solid state disk) に置き換わりつつある。そのみならず、データセンタなどの大容量ストレージも、フラッシュメモリを用いたシステム構築が進みつつある。これを、DRAM などのメモリと区別するために、ストレージクラスメモリ (storage class memory; SCM) と呼ぶ。フラッシュメモリは HDD に比べると、まだビットコストが高いが、HDD の記録密度の進歩が鈍化していることや、消費電力が非常に低いことなどから、SCM が注目を浴びている。

一方、フラッシュメモリを代替する、次世代不揮発メモリの研究開発が進められている。抵抗変化型メモリ (Resistive Random Access Memory; ReRAM or RRAM)、磁気メモリ (Magnetic Random Access Memory; MRAM)、相変化メモリ (Phase Change Memory; PCM) などである。これらのメモリが開発される背景には、フラッシュメモリの性能が将来的に危ぶまれていることが挙げられる<sup>4)</sup>。その一部として挙げられるのは書換回数 (endurance) と記録時間である。多数回書換えによって絶縁膜が破壊され、電荷が蓄積できなくなってしまう。また、フラッシュメモリでは1ビット記録に1ms程度の時間を要する。その理由は、絶縁膜を通して電荷を蓄積するのに、あまり急激に電荷を注入すると、絶縁膜が破壊されてしまうからである。

ただし、フラッシュメモリの利点は、記録時の電流値を非常に小さくできることである。フラッシュメモリでは、絶縁膜内を電荷がトンネルするために、約18Vという高い記録電圧が必要となるが、電流は、セルに蓄積する電荷のみを流せばよいので、1セル当たりの電流量は1nA以下となる。このことが、低消費電力化を可能とする。また、電流値が低いために、MB級の並列記録が可能となる。そのため、1セルあたりの記録時間が1msかかった

としても、トータルで見ると、比較的高速な記録が可能となる。しかしながら、enduranceの課題の解決は困難である。

このような背景から、次世代不揮発メモリが注目を浴びている。

本章では、従来の相変化メモリの特性について述べた後、その消費電力の低減を可能とする超格子相変化材料の研究について述べる。

## 4.2 従来材料を用いた相変化メモリの特性

本節では、従来材料である  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  を用いた相変化メモリの電気特性について述べ、その後、デバイスを理論解析する電気・熱計算の方法と結果について述べる。この理論解析の結果から、相変化メモリの課題について議論する。

### 4.2.1 デバイス構造と電気特性

試作したデバイスの断面図を図 4.1 に示す。Si 基板上に、下部電極である W 膜（膜厚 50 nm）があり、それと接触し、かつ  $\text{SiO}_2$  に囲まれている複数個の円形 W プラグが予め作製されている。プラグの高さと直径はそれぞれ 150 nm、150 nm である。この基板に、記録膜である  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ （以後「GST」）、上部電極である W をスパッタした。膜厚は両方とも 50 nm とした。その後、プラグ間を分断するために、基板上的 GST と W を光リソグラフィーでパターニングした。パターニングサイズは約  $200\ \mu\text{m}$  とした。このサイズは、実際のメモリチ

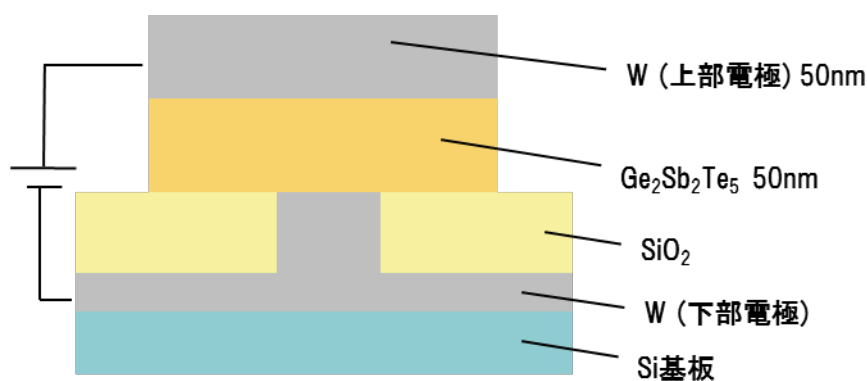


図 4.1 デバイスの断面図。

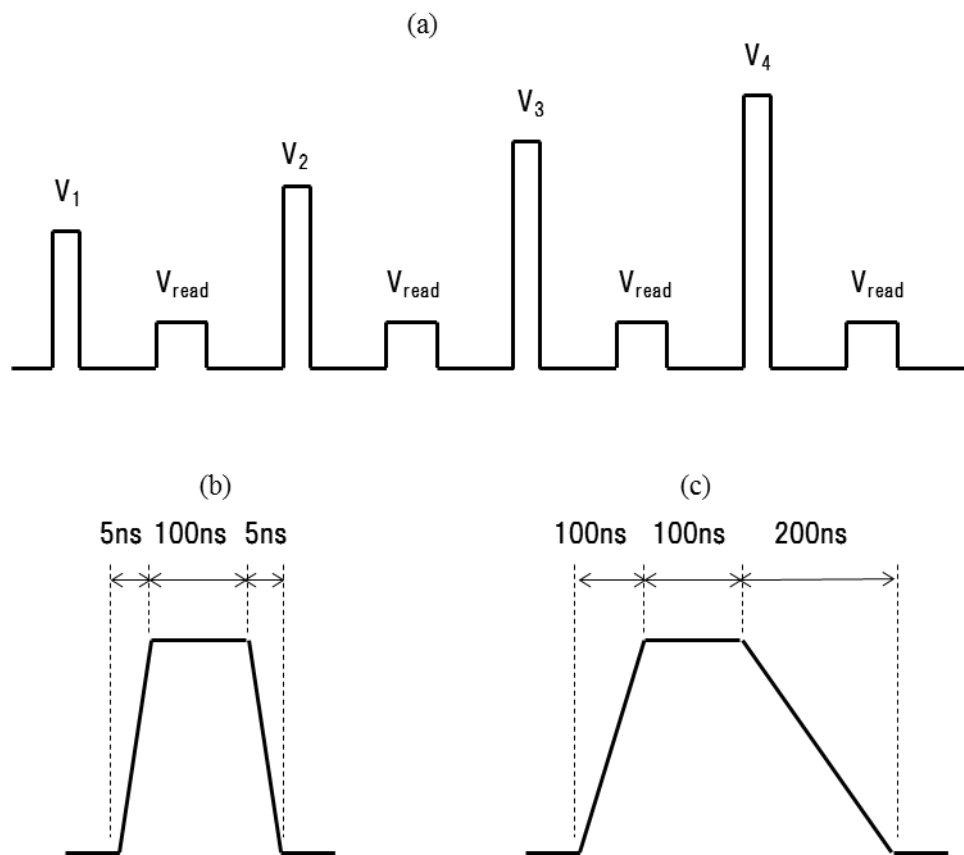


図 4.2 デバイスに印加する電圧パルスの説明図。(a) パルスのシーケンス、(b) RESET パルス形状、(c) SET パルス形状。

ップにおけるセルサイズに比べると 3~4 桁大きい、このデバイスの電気特性はほぼ W プラグ径で決定されるため、特に問題はない。

以後、特に断らない限り、デバイス構造は図 4.1 と同じであるとする。

このデバイスの上部電極と下部電極のそれぞれに、電気特性測定用プローバのプローブを当て、プローブ間に電圧を印加することで電気特性を測定した。そのパルスの説明図を図 4.2 に示す。(a)はパルスのシーケンスの説明図である。電圧  $V_1$  のパルスを印加し、その後のデバイスの抵抗を測定するための再生パルス  $V_{read}$  を印加する。その後、 $V_1$  よりも高い電圧  $V_2$  のパルスを印加し、また  $V_{read}$  を印加する。これを繰り返す。電圧  $V_1, V_2 \dots$  のパルス形状を(b)(c)に示す。RESET (高抵抗化) パルス、即ちアモルファス化のパルスでは、急冷が必要となるため、立下り時間 (fall time;  $t_f$ ) を 5 ns と短くした。SET (低抵抗化) パ



ルス、即ち結晶化パルスは、徐冷が望ましいため、 $t_f$ を 200 ns と長くした。パルスの平坦部分の時間 (write time;  $t_w$ ) は両方とも 100 ns とした。立上がり時間 (rise time;  $t_r$ ) は、装置の制約から  $t_f$  と近くする必要があったため、図のように設定した。再生パルスの電圧は、デバイスの抵抗を変えない程度に低く設定する必要があるため、0.1 V とした。また、再生パルスの長さは 5 ms と長めに設定した。この理由は、特に抵抗が高くなった場合、電流値が揺らぐため、十分に長い時間での平均値を得るためである。また、RESET パルス、SET パルスの印加中に流れる電流値 (ダイナミック電流) も測定した。また、電圧に関しては、パルスジェネレータの設定値とデバイスに実際に印加される電圧が異なることが考えられるため、デバイスに印加される電圧を FET プローブにて測定した。

以後、特に断らない限り、図 4.2 のパルス条件をノミナルとする。

このパルス条件で測定した結果を図 4.3 に示す。横軸の電圧は、(a)(b)はパルスジェネレータで設定した電圧値  $V_{pulser}$  であり、(c)(d)は FET で測定した、デバイスそのものに印加されている値である  $V_{device}$  である。また、(a)(b)には、再生抵抗と共に、パルス印加中の抵抗値であるダイナミック抵抗値も示した。(a)では、約 2 V の電圧で低抵抗化 (SET) している。SET が急激に起こる理由は、この電圧で急激に電流が流れるようになるからである。このことは、再生抵抗の低下と共に、ダイナミック抵抗が低下していることからわかる。即ち、 $V_{set}$  以下では電流が流れず、Joule 熱が発生しないため、セルは結晶化されない。(c)において、 $V_{set}$  で  $V_{device}$  が低下していることが見られる。これは、 $V_{set}$  においてデバイスのダイナミック抵抗が低下し、外部抵抗値に近づくため、デバイスに印加される電圧が低下することに起因する。また、(b)において、RESET の際にも、電圧値の上昇に伴って、ダイナミック抵抗が低くなっていることがわかる。このことは、電流が流れることによって Joule 熱がセル内に発生し、GST の抵抗が低減したことに起因すると考えられる。

このように、相変化膜は、ある電場を超えると急激にパルス印加中の抵抗 (ダイナミック抵抗) が低下することが知られている。これを閾電場 (threshold field) と呼ぶ。GST のない部分で測定した上部電極と下部電極の間の抵抗は、50~70  $\Omega$  であった。この抵抗は、電極抵抗以外に、プローブ、コンタクト抵抗、及び測定器の 50  $\Omega$  終端の抵抗を含む。図中の (c)の  $V_{set}$  におけるダイナミック抵抗は 190  $\Omega$  であるため、デバイスの抵抗は 120~140  $\Omega$  であることがわかる。即ち、閾電場以下の電圧パルス印加時は、デバイス抵抗が高抵抗であったため、印加した電圧の殆どがデバイスに印加されていたが、閾電場を超えた後は、デ

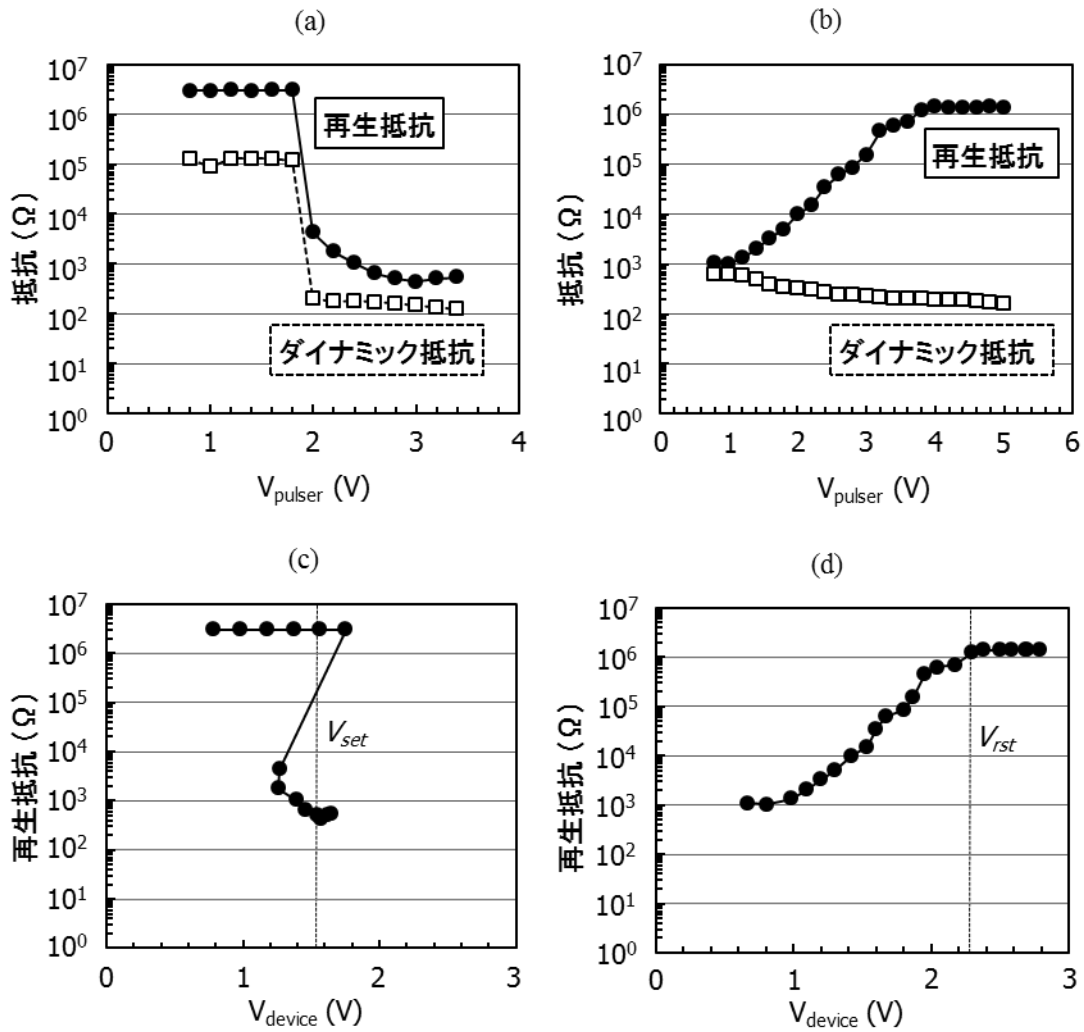


図 4.3 GST デバイスの電気特性。(a)(c) SET、(b)(d) RESET。横軸の電圧は、(a)(b) はパルスジェネレータの設定値 ( $V_{pulsar}$ )、(c)(d) は FET プローブで測定した、デバイスに印加されている電圧値 ( $V_{device}$ )。 (c)(d) の縦点線は、SET 電圧  $V_{set}$ 、RESET 電圧  $V_{rst}$  を定義する電圧を示す。

デバイスに印加される電圧は全体の 2/3 程度に低下する。(c)において、電圧が急激に低下しているのは、このことが原因である。GST の閾電場は  $56 \text{ V}/\mu\text{m}$  と報告されている<sup>42)</sup>。測定したデバイスにおける GST の膜厚は  $50 \text{ nm}$  なので、この報告値から算出される閾電圧は約  $1.12 \text{ V}$  である。この値は、(c)で電圧が低下した部分の印加電圧と良く一致する。

図 4.3(b)の RESET 動作では、抵抗が緩やかに上昇している。この理由は、アモルファス部分の体積が異なるからであると考えられる。電圧が高いほど、大きな体積が融解し、形

成されるアモルファス部分の体積は大きくなる。また、この図において、パルス電圧が高いほどダイナミック抵抗が下がることがわかる。この理由は、パルス印加によって生じた Joule 熱で相変化膜が高温になり、キャリアが伝導帯へ励起することによる。

#### 4.2.2 GST デバイスの再生抵抗の温度依存性

4.2.1 で扱ったデバイスを電気パルスで RESET した状態で、デバイスに温度負荷をかけた際の再生抵抗の測定結果を図 4.4 に示す。室温から温度を上昇させた場合が青線、200°C まで上昇させた後、温度を下げた場合が赤線である。温度上昇レートは約 5°C/分であり、冷却は自然放熱とした。

デバイス温度を室温から上昇させると、抵抗が低下する。その低下量は、100°C で約 1 桁である。この急激な抵抗低下は、アモルファスが結晶になっているのではない。何故ならば、ここではデータを示さないが、例えば 70°C まで上昇した後、デバイスを室温まで冷却すると、元の抵抗値に戻るからである。この温度依存性は、Poole-Frenkel 型の伝導と良く合うとの報告がある<sup>43)</sup>。即ち、熱や電場によって、キャリアがバンド間遷移やトラップサイトから伝導帯に励起され、電流が流れるというメカニズムである。4.2.1 で述べた閾電場も、この理論によって説明されている。

デバイス温度が 150°C 付近に到達すると、抵抗が急激に低下する。これが結晶化過程であ

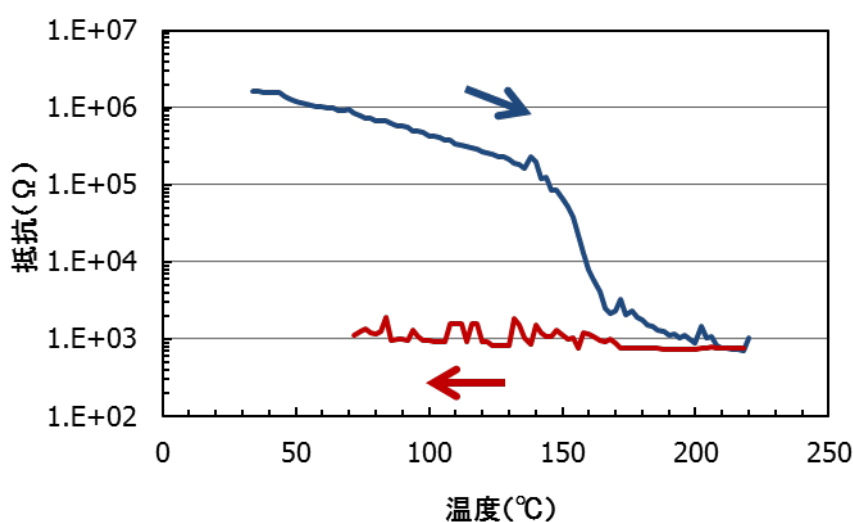


図 4.4 GST デバイスの再生抵抗の温度依存性の測定結果。

る。その後、抵抗は徐々に低下する。冷却過程に入ると、抵抗の温度依存性は非常に小さくなるが、低温ではやや高めの抵抗になる。この原因は、結晶状態も半導体であるため、熱によって伝導帯に励起されるキャリア成分が存在するからである。図 4.3(b)において、電圧値の上昇と共にダイナミック抵抗が低下しているのも、これと同じ理由であり、電圧値の上昇により、セル内に発生する Joule 熱量が増大するからであると解釈できる。

#### 4.2.3 相変化メモリのシミュレーション

ここでは、本研究で作成した、相変化メモリ向け電気・熱シミュレータについて述べる<sup>44)</sup>。計算に用いるデバイス構造は、特に断らない限り、図 4.1 のものとする。ただし、計算を高速にする目的から 2 次元の計算とするため、プラグ中心を通る垂線を回転軸とした、円柱座標として計算する。また、断らない限り、下部電極 W、GST、上部電極 W の膜厚は 50 nm、プラグ高さは 150 nm とした。これは、実際に実験で用いたデバイスと同じ値である。

##### 4.2.3.1. 電気シミュレーション

上部電極と下部電極の間に電圧を印加した際の、デバイス内の電場分布のシミュレーション方法について述べる。

シミュレーションには、以下の式を用いる。

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = \nabla \cdot (\sigma \mathbf{E}) = \nabla \sigma \cdot \mathbf{E} + \sigma \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (\text{式4-1})$$

ここで、 $\mathbf{j}$  は電流密度ベクトル、 $\sigma$  は導電率、 $\mathbf{E}$  は電場ベクトルである。電場と電圧の関係は、

$$\mathbf{E} = \nabla V \quad (\text{式4-2})$$

である。(式 4-1) は、ある一点での電流の流入量と流出量は等しい、という Kirchhoff の第一法則と同等である。厳密に言えば、(式 4-1) は、電荷保存則である

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (\text{式4-3})$$

の近似である。ここで、 $\rho$  は電荷密度、 $t$  は時間である。即ち、ある一点での電流の出入りの収支は、その点での電荷密度の変化に等しい。しかしながら、図 4.1 の構造で、電荷が蓄積される点はない。パルス印加が開始された直後は、デバイス内に電荷の偏りが生ずることがあり得るが、この電荷の偏りは、非常に短時間で解消されるはずである。これらのことから、電荷密度の時間変化の項は無視して構わない。

本研究では、シミュレーション時間を短縮するために、円柱座標を用いた。即ち、図 4.1 のプラグ中心軸を対称軸とした回転対称系で計算した。この場合、変数をプラグ中心からの距離  $r$  と縦方向  $z$  の 2 つを変数とすればよいので、2次元計算にすることが可能となる。

境界条件について述べる。今、上部電極に電圧  $V_u$ 、下部電極に  $V_d$  の電圧を印加した場合を考える。上部保護層と下部保護層は、十分に抵抗率が低いため、その全体を印加電圧としてよい。円柱座標の回転軸における境界条件は、対称性から、電流密度で書けば、 $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}(-\mathbf{r})$  とすればよい。問題は、デバイスの外周における境界条件である。ここでは、 $V_u - V_d$  の電圧が、全て  $\text{SiO}_2$  膜にかかっていると近似してよい。何故ならば、 $\text{W}$ 、 $\text{GST}$  の導電率は、 $\text{SiO}_2$  の導電率に比べて極端に高いため、電圧の殆ど全てが  $\text{SiO}_2$  に印加されるためである。

電圧分布及び電場分布の計算結果を図 4.5 に示す。ここでは、上部電極を 1 V、下部電極を 0 V とし、プラグ半径を 50 nm とした。また、各材料の導電率に関しては、 $\text{W}$  を  $1.89 \times 10^7$  S/m、 $\text{GST}$  を  $3.34 \times 10^3$  S/m、 $\text{SiO}_2$  は極端に低くするために、便宜上、 $1.0 \times 10^{-10}$  S/m とした。各点での電圧及び電場強度は、上部電極と下部電極の電圧の差に比例する。このことは、(式 4-1) 及び (式 4-2) が線形斉次方程式であることから明らかである。

図 4.5(a)において、電圧分布はプラグから上部電極にかけて、半径方向に広がることがわかる。この理由は、プラグである  $\text{W}$  と  $\text{GST}$  の導電率が異なるため、両者の界面における  $\partial\sigma/\partial z$  が有限の値を持ち、それをキャンセルするために、(式 4-1) において  $\partial E_r / \partial r$  が有限の値を持つためである。また電場強度は、プラグ端付近において非常に強くなっていることがわかる。この理由は、(a)において、等電位面の密度がプラグ端で大きくなっているからである。このことから、アモルファス状態に電圧を印加して結晶化する際には、プラグ端において閾電場を超えて電流が流れ、その Joule 熱でセル全体の温度が上昇し、結晶化が促進されることがわかる。

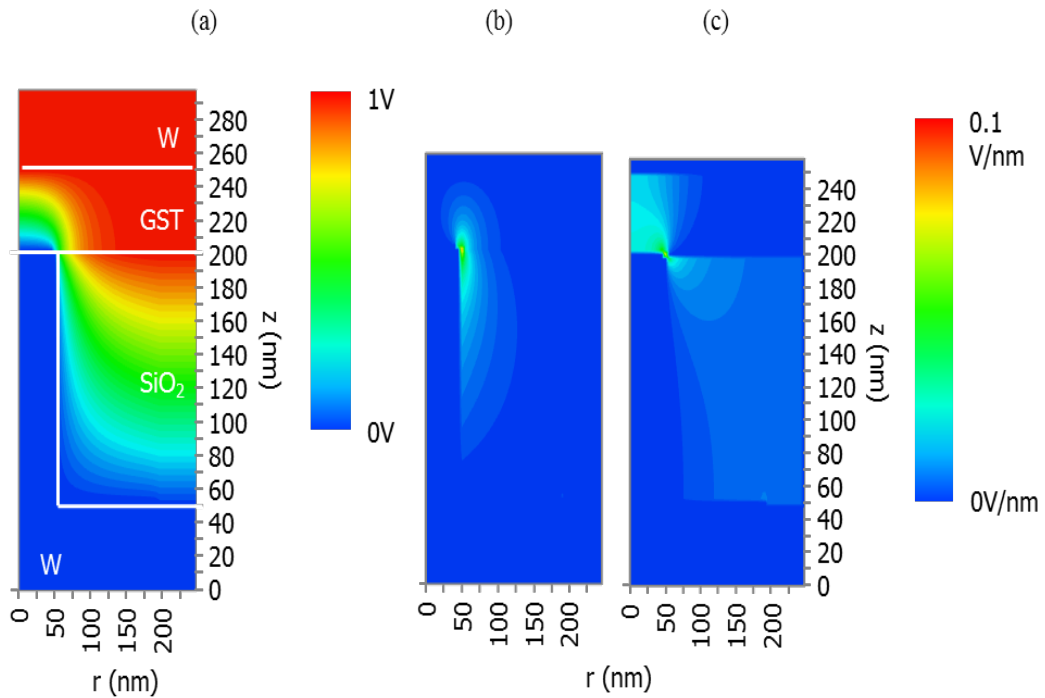


図 4.5 電圧及び電場分布の計算結果。(a) 電圧分布、(b)  $r$  方向の電場  $E_r$ 、(c)  $Z$  方向の電場  $E_z$ 。

#### 4.2.3.2. 熱シミュレーション

4.2.3.1 で計算した結果を用いて、セル内の温度を熱シミュレーションによって計算する。

熱シミュレーションでは、以下の熱伝導方程式を解く。

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \frac{j^2}{\sigma} \quad (\text{式4-4})$$

ここで、 $C$  は体積比熱、 $\kappa$  は熱伝導率、 $T$  は温度である。 $C$  は多くの場合、例えば J/kg などの単位が用いられるが、ここでは  $\text{J/m}^3$  であることに注意を要する。(式 4-4) は、Fourier の法則

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_q &\propto \nabla T \\ (\mathbf{j}_q &= -\kappa \nabla T) \end{aligned} \quad (\text{式4-5})$$

から導かれる。ここで、 $\mathbf{j}_q$  は熱流である。即ち Fourier は、熱流は (熱エネルギー勾配では

なく) 温度勾配に比例することに注目し、その比例定数を  $\kappa$  と定義した。第 2 式の左辺に負の符号がつくのは、熱流は温度が高い方から低い方へ流れることを意味する。ここで、熱エネルギー保存則から、

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_q = 0 \quad (\text{式4-6})$$

が成り立つ。ここで  $Q$  は熱エネルギーである。(式 4-6) と (式 4-5) を組み合わせ、熱源を考慮することにより、(式 4-4) が導かれる。

(式 4-4) を、電気シミュレーションと同様、円柱座標系で解いた結果を図 4.6 に示す。この図は、電圧パルスは矩形波であり、振幅は 1 V とした場合の、パルス印加開始後 5 ns の時刻における温度分布を示している。この図から、高温部分がプラグを覆うように形成されていることがわかる。パルス印加停止後、高温部分が急冷することにより、アモルフ

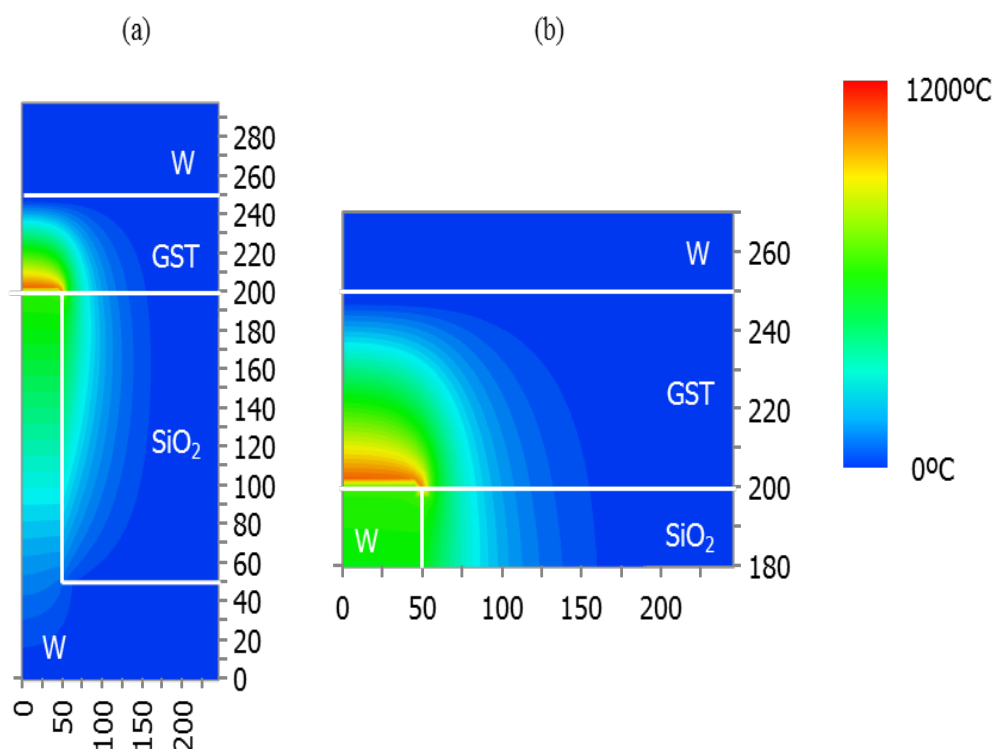


図 4.6 熱シミュレーションによる温度分布の計算結果。(b)は(a)のプラグ上での拡大図。

アスがプラグを覆うように形成され、プラグと上部電極の間は高抵抗となる。このようなアモルファス領域はドーム状の形状をしているため、しばしばアモルファスドームと呼ばれる。

図 4.7 に、円柱座標の回転軸上 ( $r=0$ ) における温度の経時変化を示す。ここで  $dz$  は、プラグ表面からの距離を示す。即ち、例えば  $dz=30\text{ nm}$  は、プラグ中心から真上に  $30\text{ nm}$  の点における温度の経時変化を示す。このグラフでは、どの点においても、時間  $1\sim 2\text{ ns}$  で温度上昇がほぼ飽和し、熱平衡に達していることがわかる。この高速な飽和は、GST の直上・直下に高熱伝導率を有する W があるからである。図 4.1 の構造の場合、W での発熱は殆どないため、GST 内部での発熱が相変化を誘起するが、GST で発生した熱はすぐに W によって拡散されるため、温度変化の飽和が非常に速くなる。このことから、任意の点での最高到達温度は、 $V \times I$  にほぼ比例すると考えてよい。実際は、 $V \times I \times t$  に依存するが、このような高速熱拡散の系では、ある一定時間以降では時間のファクターが殆ど効かなくなる。また、4.2.3.1 において述べたように、電圧分布の値は、印加電圧に比例するため、熱源が  $V^2$  に比例することになり、任意の温度は  $V^2$ 、即ち  $V \times I$  に比例する。この性質は、後の議論において利用する

尚、このシミュレーションを含めて、本論文における熱シミュレーションでは全て、熱伝

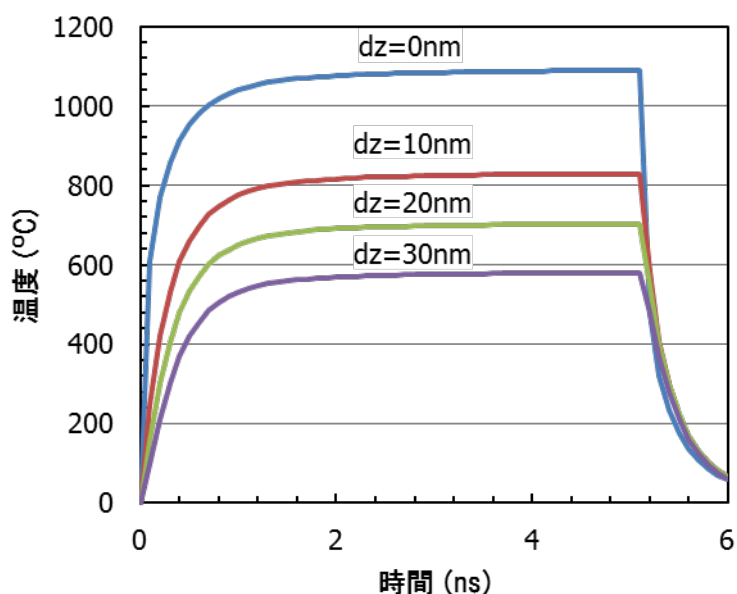


図 4.7  $r=0$  における温度の時間変化。  $dz$  はプラグ表面からの距離。



導率などの物性値の膜厚依存性や温度依存性を考慮していない。実際には、物性値は膜厚依存性や温度依存性を有し、特に熱伝導率に関しては、異種材料との界面における界面熱抵抗などの存在が知られており、厳密にはこれらの性質を考慮する必要がある。しかしながら、物性値の膜厚依存性などを考慮しないシミュレーションでも、実験値とほぼ合致する計算結果が得られている<sup>1-20)</sup>。また、温度依存性を考慮したシミュレーション結果の報告もあるが、その計算結果では、温度依存性を考慮した場合とそうでない場合の差は10%以下であった<sup>4-5)</sup>。本研究での熱計算結果は、大まかな見積もりをすることを目的としているため、10%以下の誤差は議論しないこととする。この程度の精度の見積もりでも、文献1-20)のように実験結果をほぼ説明することが可能である。

#### 4.2.4 相変化メモリの利点と課題

前述の通り、相変化メモリは次世代不揮発性半導体メモリの有力候補である。この主な理由は、抵抗の高速スイッチングと優れたスケールリング特性である。

前述のように、フラッシュメモリでは、1ビットを記録するのにミリ秒のオーダーの時間を要する。高速に電荷を注入するためには、高電圧を印加すればよいが、その高電圧が絶縁膜を破壊する。それに反し、相変化メモリでは1ビットを数100 nsで記録することが可能である。

また、フラッシュメモリでは、電荷を蓄積するためのセルサイズをあまり小さくすることができない。セルサイズが小さくなると、電荷の漏洩が起これ、データ保存が困難となる。相変化メモリは、原子配列によってデータを記録するが、原子配列は、大まかには隣接原子の状態、即ち局所的な状態で決定されるため、セルサイズ依存性が小さい。実際に、結晶の中に安定して存在できるアモルファス球のサイズは、理論的には5 nmと言われ、実験的には10 nmのアモルファスが確認されている<sup>46)</sup>。このことにより、セルの微細化によって高密度・大容量メモリの実現が可能となる。また、相変化メモリはユニポーラーで動作させることが可能なため、各々のセルにトランジスタを設ける必要がないため、セルの微細化が可能となる。

しかしながら、相変化メモリには大きな課題がある。それは、消費電力が高いことである。これまで見てきたように、セルをRESET（高抵抗化、アモルファス化）するためには、プログラム上を局所的に融解させる必要がある。このことは、デバイス全体の消費電力を高め、

省エネルギー化の必要性が叫ばれている昨今では問題となるが、省エネルギーの課題の他に、高速・高密度デバイスの実現が困難になるという課題が生じる。このことを下記にて論ずる。

前述のように、フラッシュメモリでは1ビットを記録するのにミリ秒のオーダーを必要とするが、フラッシュメモリの記録速度がユーザにとってあまり気にならない理由は、超並列記録をしているからである。フラッシュメモリでは、セルに蓄積する電荷だけを回路に流せばよいから、記録の際に回路を流れる電流が非常に低く、そのことが超並列記録を可能にする。実際に MB 級のデータを並列記録しており、デバイス全体として記録速度が非常に高速になっている。それに反し、相変化メモリでは1ビット記録に要する電流量が高いため、超並列記録が困難である。トータルとしてどの程度の並列記録が可能になるかは、デバイス設計にも依存するが、フラッシュメモリ以上の高速記録を実現することは困難と思われる。

また、相変化メモリは熱で記録するため、あるセルを RESET する際に生じた熱が隣接セルに伝導する。隣接セルが RESET 状態（アモルファス状態）であった場合、その熱が隣接セルを結晶化し、SET されてしまうことが起こる。これを熱ディスタージャンプ（thermal disturbance）と呼ぶ。このために、セル間の距離をあまり小さくすることができなくなる。

このことを簡単に見積もった結果を図 4.8 に示す。この計算では、図 4.5、図 4.6 と同様、図の(a)にある配置で計算を行った。この計算では、セルが2次元に配列している状況を計算すること目的としているが、その場合、3次元計算が必要となるため、敢えて図の(a)の配置にした。計算では、図の(a)に示した2点の温度をモニターした。セルサイズを  $d$  とし、セル間の距離も  $d$  とする。即ち、 $d$  はリソグラフィの分野でノードと呼ばれる、最小リソグラフィのサイズを表す。 $T_1$  は当該セルのプラグの外周における温度、 $T_2$  は隣接セルのプラグ外周の温度である。ここで、 $T_1$  は少なくとも GST の融点以上である必要がある。よってこの計算では、様々なセルサイズ  $d$  に対する  $T_1$  と  $T_2$  を計算し、 $T_1$  を GST の融点である  $630^\circ\text{C}$  とした。その結果が(b)である。この  $T_2$  が GST を結晶化させる温度  $T_{cry}$  である場合、熱ディスタージャンプが問題となる。ここでは、 $T_{cry}$  を  $180^\circ\text{C}$  とした。この理由は以下の通りである。GST が結晶化するかどうかは、温度と保持時間に依存する。そこで保持時間を以下のように仮定した。RESET パルス幅を  $100\text{ ns}$  とし、当該セルを  $10^6$  回書き換えるとした。即ち、 $100\text{ ms}$  の保持時間で結晶化する温度を求める必要がある。第1章で述べた Kisinger

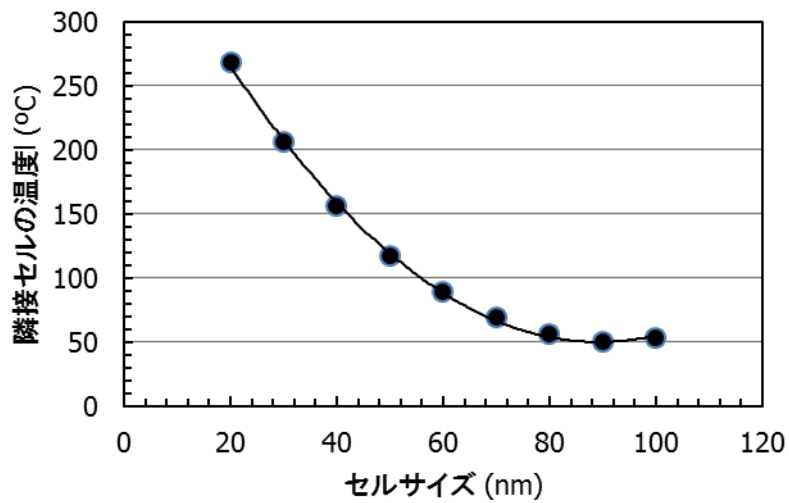
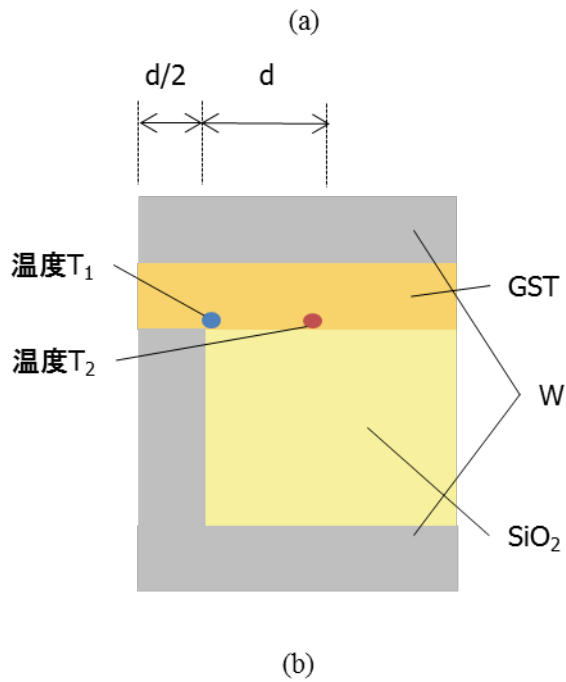


図 4.8 熱ディスタージョンの見積りに関する熱計算結果。(a) 計算に用いた配置、(b) 隣接セルの温度の計算結果。

法を用いた実験により、Arrhenius の式において  $A$ 、 $E_a$  が GST に対しては  $A=1.49 \times 10^{21}$ 、 $E_a=1.95$  eV と求められた。かつ、Arrhenius の式で、3次元のパーコレーションである  $x=0.3$  となった時点セルが低抵抗化する状態であると仮定した。上記の条件を満たす温度は  $180^\circ\text{C}$  と算出される。GST は約  $150^\circ\text{C}$  において数秒で結晶化するため、 $100$  ms で  $180^\circ\text{C}$  というのは妥当であると思われる。

上記の条件を満たすセルサイズは、図 4.8(b)の結果から、 $d \geq 34.8 \text{ nm}$  であることがわかった。即ち、45 nm ノードまでは熱ディスタースはあまり問題にならないが、32 nm ノードでは問題になることがわかる。

この見積もりでは多くの仮定を入れている。熱伝導はセル形状や使用する材料などの設計に強く依存するし、保持時間に関しても、 $10^6$  回の書換えをする前にセルをチェックする回路技術を開発することも可能である。よって、この見積もりはあくまでも一例にすぎない。しかしながら、図 4.8(b)の計算結果は隣接セルの温度を低く見積もっている可能性も考えられる。例えば、隣接セルへの熱拡散を抑制するために、セル間を埋める材料の熱伝導率を低くしたとしたら、電極へ拡散する熱量が増大し、その熱の一部はプラグを通して隣接セルへ到達する。電極やプラグは一般的に高導電率を有する金属や TiN が使われ、これらの材料の熱伝導率は極めて高い。よって、電極を通して伝導する熱量は大きい。一方、図 4.8 の計算では隣接セルのプラグを考慮していないため、プラグを通して伝導する熱量が含まれていない。このことを考えると、少なくとも 32 nm 以下のノードで製造する相変化メモリでは、設計の段階で熱ディスタースに注意する必要がある。

このように、相変化メモリの高速度・大容量化のために、低消費電力化や低電流化が要求されている。その要求に応えるために、様々な技術が提案されている。例えば、プラグの熱伝導率を低減させて相変化膜内に熱を閉じ込める方法<sup>47)</sup>、抵抗の高い材料をプラグ(ヒーター)として用いる方法<sup>48)</sup>、セルの形状を工夫して相変化膜の部分の抵抗を増大させる方法<sup>49)</sup>などである。これらの方法の中には、例えば消費電力を 1/10 程度に低減することに成功している例もある。

しかしながらこれらの方法では、セルの中で発生する熱の拡散を抑制するセル構造にすることによって熱の利用効率を高めているのであり、相変化膜内の最高到達温度を低減しているわけではない。即ち、熱ディスタースの問題が根本的に解決されているとはいえない。熱ディスタースの問題を解決するためには、セル内の最高到達温度を低減することが重要であり、そのためには、低温で動作する相変化材料を開発することが重要となる。この課題を解決するために、次章では超格子相変化材料について検討した結果について述べる。

#### 第4章の参考文献

- 4-1) G. W. Burr, M. J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L. A. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux, R. S. Shenoy, “Phase change memory technology”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, 223 (2010).
- 4-2) D. Krebs, S. Raoux, C. T. Rettner, G. W. Burr, M. Salinga, and M. Wuttig, “Threshold field of phase change memory materials measured using phase change bridge devices”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 082101 (2009).
- 4-3) D. K. Reinhard, F. O. Arntz, and D. Adler, “Field-dependent conductivity of chalcogenide glasses”, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 521 (1973).
- 4-4) K. Johguchi, T. Shintani, T. Morikawa, K. Yoshioka, K. Takeuchi, “X10 Fast write, 80% energy saving temperature controlling set method for multi-level cell phase change memories to solve the scaling blockade”, *Solid-State Electron.* **81**, 78 (2013).
- 4-5) M. Kuwahara, O. Suzuki, N. Taketoshi, Y. Yamakawa, T. Yagi, P. Fons, K. Tsutsumi, M. Suzuki, T. Fukaya, J. Tominaga and T. Baba, “Measurements of Temperature Dependence of Optical and Thermal Properties of Optical Disk Materials”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 1419 (2006).
- 4-6) K. Tanaka, “Smallest (~10 nm) phase-change marks in amorphous and crystalline Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films”, *J. Non-Crystal. Solids*, **353**, 1899 (2007).
- 4-7) J. Y. Wu, M. Breitwisch, S. Kim, T. H. Hsu, R. Cheek, P. Y. Du, J. Li, E. K. Lai, Y. Zhu, T. Y. Wang, H. Y. Cheng, A. Schrott, E. A. Joseph, R. Dasaka, S. Raoux, M. H. Lee, H. L. Lung, and C. Lam, “A low power phase change memory using thermally confined TaN/TiN bottom electrode”, *International Electron Devices Meeting 2011*, 3.2 (2011).
- 4-8) Y. Yin, T. Noguchi, K. Ota, N. Higano, H. Sone and S. Hosaka, “Reactively sputtered Ti-S-N films for application as heating layers for low-current phase-change memory”, *J. Phys.* **152**, 012026 (2009).
- 4-9) Y. Yin and S. Hosaka, “Low-Reset-Current Ring-Confined-Chalcogenide Phase Change Memory”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 104202 (2012).

## 第4章の図表

- 図4.1 デバイスの断面図。
- 図4.2 デバイスに印加する電圧パルスの説明図。(a) パルスのシーケンス、(b) RESET パルス形状、(c) SET パルス形状。
- 図4.3 GST デバイスの電気特性。(a)(c) SET、(b)(d) RESET。横軸の電圧は、(a)(b)はパルスジェネレータの設定値 ( $V_{pulser}$ )、(c)(d)は FET プローブで測定した、デバイスに印加されている電圧値 ( $V_{device}$ )。 (c)(d)の縦点線は、SET 電圧  $V_{set}$ 、RESET 電圧  $V_{rst}$  を定義する電圧を示す。
- 図4.4 GST デバイスの再生抵抗の温度依存性の測定結果。
- 図4.5 電圧及び電場分布の計算結果。(a) 電圧分布、(b)  $r$  方向の電場  $E_r$ 、(c)  $Z$  方向の電場  $E_z$ 。
- 図4.6 熱シミュレーションによる温度分布の計算結果。(b)は(a)のプラグ上での拡大図。
- 図4.7  $r=0$  における温度の時間変化。 $dz$  はプラグ表面からの距離。
- 図4.8 熱ディスタージャンプの見積もりに関する熱計算結果。(a) 計算に用いた配置、(b) 隣接セルの温度の計算結果。

## 第5章 超格子相変化メモリの研究

### 5.1 超格子相変化材料の基礎

前章で述べた低消費電力技術は、セルの構造や相変化膜上下の膜の積層を工夫するものであり、相変化材料そのものについてはあまり対策されていなかった。ところが、超格子相変化材料が Tominaga らのグループによって提唱された<sup>5-1)5-2)</sup>。この材料は、第1章で述べた擬二元系である $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$  の GeTe と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を別々に積層したものである。Tominaga らは、GeTe を例えば 1 nm 程度の超薄膜とした。彼らの狙いは、GeTe と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の界面において、Ge 原子のみを移動させることによって抵抗変化をもたらすことであった。この考えは、GeSbTe において Ge 原子のみが動くという Kolobov モデルに基づいている<sup>5-3)</sup>。Ge 原子のみをうまく動かすことができれば、原子移動に要するエネルギーは少なくて済むため、低消費電力化を図ることができる。Tominaga らは、この考えに基づいた相変化メモリを作製し、従来の  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の約 1/10 の消費電力化に成功した。

GeTe と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を別々に繰り返し積層する方法は、元々、しばしばカルコゲナイドが使われる熱電変換素子において p 型と n 型のカルコゲナイドを量子井戸構造に積層することによって熱電変換効率を大きく向上させる方法として提案され<sup>5-4)5-5)</sup>、その後、光ディスクの分野において、高速記録を実現するために提案された<sup>5-6)</sup>。このような構造は、superlattice-like (SLL) な相変化材料と呼ばれ、文献 5-6)では、この構造により、光学特性や熱伝導を制御できるとしており、高速記録を実験的に実証した。また、SLL で相変化メモリを作製・評価し、RESET 電流値を GST の 1/3 程度にすることに成功している<sup>5-7)</sup>。文献 5-7)では、この電流値低減の原因を、SLL 構造にすることによる熱伝導率の低減と、GeTe 膜の融点の低下と論じている。しかしながら、これだけの効果とは考えにくい。この理由は 2 つある。一つは、超格子材料によっては、更なる低電力化が可能となるからである（以降、Tominaga らによって提唱された材料を、簡単に「超格子」と呼ぶ）。例えば、文献 5-2)における RESET 電流値は 0.9 mA 程度であるが、文献 5-8)の RESET 電流値は 0.1 mA 程度である。また、GeTe/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  超格子に替わる材料として提案されている  $\text{Sn}_x\text{Te}_{100-x}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  超格子では、 $x$  に依存して消費電力が低減し、 $x=10$  において GST の 1/1000 以下の消費電力を示すことが実証されている<sup>5-9)</sup>。 $\text{Sn}_{10}\text{Te}_{90}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  超格子における RESET 時のデバイス温度は室温から数度程

度しか上がっていないことから、このような超低消費電力は、熱伝導率や融点の低減効果では説明できない。もう一方の理由は、超格子材料では実際には熱伝導率が上がることが確かめられているからである。文献 5-10)では、コヒーレントフォノンを用いた実験により、超格子材料の熱伝導率は、結晶状態の GST の熱伝導率よりもやや高い値が算出されている。

超格子材料と SLL との差は、主に、GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 中の GeTe 層の結晶配向に起因すると思われる。超格子材料では GeTe を 1 nm 程度とし、基板を加熱した状態でスパッタすることにより、結晶化しながら成膜するが、SLL では 3.5 nm などに設定し、室温スパッタ後、初期化する<sup>5-7)</sup>。この結果、GeTe の結晶構造が異なる。SLL では、様々な配向の fcc 結晶構造が確認されているが<sup>5-6)</sup>、超格子では、GeTe に関しては (111)配向しか確認されない<sup>5-11)</sup>。Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の (001)配向の格子定数に合わせるために GeTe が(111)配向したと思われる。Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の (001)配向の a 軸の格子定数は 4.264Å である。一方、fcc 構造の GeTe の格子定数は 5.982 Å であるが、これを(111)配向させた場合の a, b 軸の長さは、 $5.982 \text{ Å} \div \sqrt{2} \approx 4.230 \text{ Å}$  であり、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> との格子のミスマッチは約 0.8%程度であり、格子整合していると考えてよい。更に Tominaga らは、超格子中の GeTe は、z 軸方向に、Ge-Te-Te-Ge と配向しており、かつ、Te-Te 間に仮想 vacancy が存在するモデルを提唱している<sup>5-1)</sup>。このことは、XRD データの解析により、vacancy が存在するモデルが最も XRD データと良く合うことによって確認されている<sup>5-11)</sup>。この vacancy の存在によって、Ge 原子が動きやすくなり、低消費電力化が実現される。即ち、vacancy を含む GeTe は、GeTe を加熱スパッタによって、薄く成膜することによって実現される。

通常、超格子という言葉は、例えば下地層を利用して格子定数の制御することにより、新たな物性を発現させる技術を表す。よって、ここで述べる超格子相変化材料が厳密に超格子であるか、という疑問があろうかと思われるが、上記のように、GeTe の配向性を制御し、かつ vacancy を作り出すことにより、これまでにない物性を実現するという意味で、超格子という言葉は適切であると思われる。

超格子相変化材料は低電力動作を可能とすることは知られていたが、そのメカニズムの詳細は明らかではなかった。本研究では、超格子相変化材料の成膜方法について検討し、デバイスの低電力動作を確認した後、電氣的及び光学的実験によって、超格子相変化材料の動作メカニズムを解明する。



## 5.2 超格子相変化デバイスの作製と電気特性測定

本節では、超格子相変化デバイスの電気特性を測定するためのデバイス作製方法と電気特性について述べる。

### 5.2.1 超格子相変化材料の成膜方法

超格子相変化材料で良好な電気特性を得るためには、配向性の高い膜を作製する必要がある。例えば表面ラフネスが大きい状態で成膜すると、局所的に膜が抜けたり、或いは GeSbTe のような合金が形成され、良好な電気特性が得られなくなる。ここでの目標は、図 4.1 に示した基板の上に配向性の高い超格子薄膜を作製することである。最終的な膜の積層構造を以下のように設定した； $\text{Sb}_2\text{Te}_3(10 \text{ nm}) / [\text{GeTe}(1 \text{ nm}) / \text{Sb}_2\text{Te}_3(4 \text{ nm})]_8 / \text{TiN}$ 。初めの  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  は、上記のように GeTe を (111) 配向させるための、配向性を定義するための層である。そのため、10 nm と比較的厚く成膜する。次に、GeTe を 1 nm、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を 4 nm とし、その組を 8 組積層する。最後の TiN は上部電極である。

図 4.1 の基板の表面は W と  $\text{SiO}_2$  から成る。よって、W と  $\text{SiO}_2$  上に  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を加熱スパッタし、表面ラフネスが小さいことが条件である。

図 5.1 に  $\text{SiO}_2$  上及び W 上に、基板温度  $240^\circ\text{C}$  でスパッタした  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  膜の SEM 像を示す<sup>5-12)</sup>。この図から、 $\text{SiO}_2$  上の膜の表面ラフネスが非常に大きいことがわかる。このラフネスは、配向の異なる結晶粒が出現していることに起因するものと思われる。この結果から、図 4.1 の基板に  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を加熱スパッタしたら、プラグ上は平坦に成膜されるが、プラグを囲む  $\text{SiO}_2$

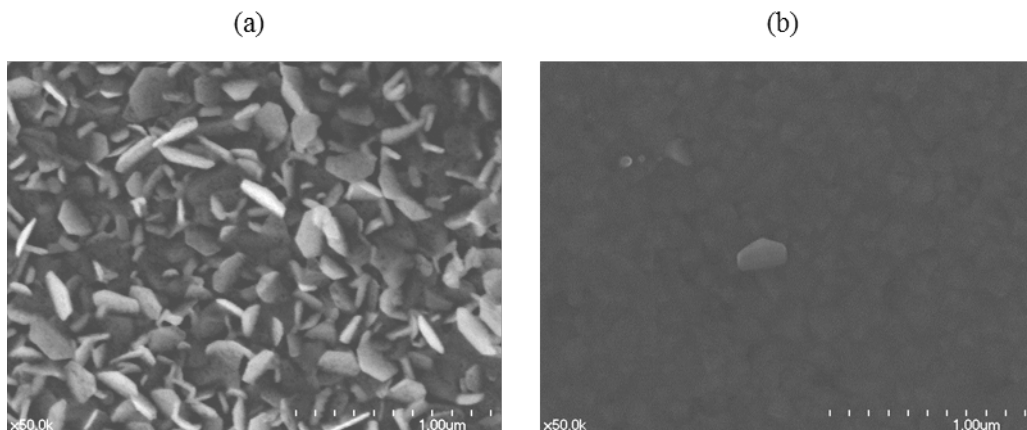


図 5.1  $\text{SiO}_2$  及び W 上の  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  スパッタ膜の SEM 像。(a)  $\text{SiO}_2$  上、(b) W 上。

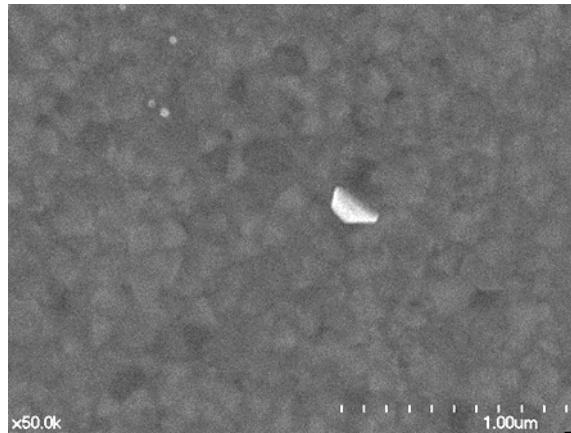


図 5.2 TiN 上の  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  スパッタ膜の SEM 像。

上で超格子構造が壊れることが予想される。図 4.5 に示した通り、この基板に電圧を印加した場合、プラグ直上以外にも電場が広がるため、 $\text{SiO}_2$  上でも高配向性の超格子構造が成膜されている必要がある。そこで、TiN 膜上に  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を加熱スパッタした。その膜の SEM 像を図 5.2 に示す。この図より、TiN 上では表面ラフネスが低減されていることがわかる。

そこで、膜厚 1 nm の TiN 下地膜を設けたデバイスと、TiN 下地膜なしのデバイスを作製した。この両方のデバイスで RESET 状態としたデバイスの断面 TEM 像を図 5.3 に示す。TiN 下地膜なしの(a)では、アモルファスマークが見られ、かつ、プラグから離れた部分での拡

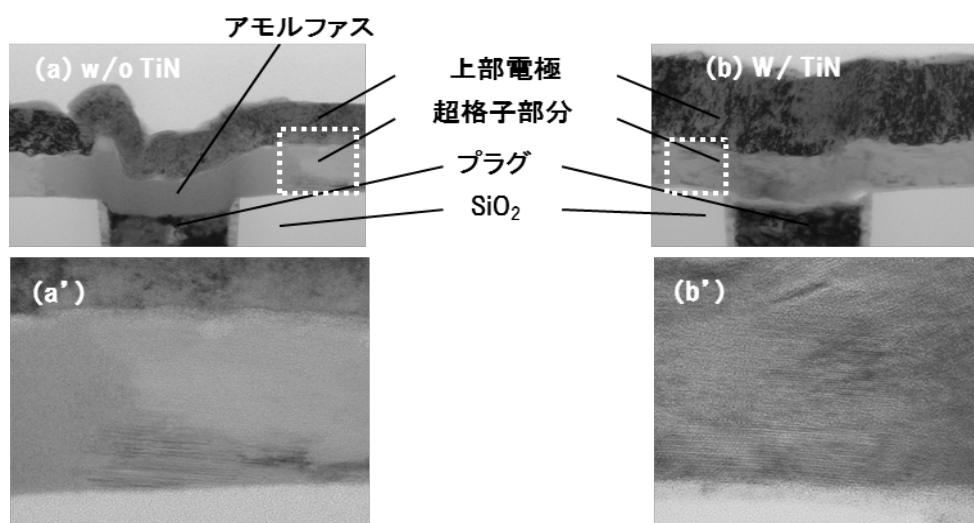


図 5.3 RESET 状態のデバイスの断面 TEM 像。(a) TiN 下地膜なし、(a') (a)の拡大図、(b) TiN 下地膜あり、(b') (b)の拡大図。

大図(a') では、部分的に超格子構造が見られるが、断続的である。それに対し、TiN 下地膜を設けた(b) 及び(b') では、RESET 状態にも関わらず、プラグ上にもプラグから離れた部分にも超格子構造が見られる。このことから、超格子相変化デバイスの抵抗変化のメカニズムは、従来の相変化メモリデバイスとは異なり、膜の結晶-アモルファス転移ではないことが予想される。ここで、TiN 下地膜あり・なしの両方のデバイスにおいて SET・RESET 動作をしたが、TiN 下地膜なしのデバイスの電気特性は、多くのセルにおいて抵抗変化が起こる前に 1 GΩ 以上の高抵抗になり、その後全く抵抗変化を示さなかったが、抵抗変化を示す数少ないセルにおいても、図 4.3 に示した GST デバイスの特性とほぼ同じであった。1 GΩ 以上の高抵抗は、恐らく、膜の融解などに伴う応力による膜剥離であると予想される。また、GST デバイスと同等の特性である理由は、超格子構造が高配向に形成されないことによって、GST 様の合金が形成されていたと想像される。それに対し、TiN 下地膜ありのデバイスでは低電力動作が確認された。この低電力動作に関しては、5.2.3 において述べる。

TiN 下地膜が表面ラフネスを低減するメカニズムを考察する。ここでは、下地層と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の間の界面エネルギーに注目する。上記のように、超格子相変化材料は加熱スパッタにより結晶化しながら成膜するが、その際に考慮すべきことは、第 1 章において述べた不均質核生成である。この観点に立った仮説の概念図を図 5.4 に示す。前述のように、 $\text{SiO}_2$  とカルコゲナイドの純水に対する接触角は大きく異なり、よって、 $\text{SiO}_2$  上で  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を結晶化させた場合、結晶核の数が比較的少なくなる。その少ない結晶核から結晶成長が開始されると、結晶粒径が大きくなり、よって表面に結晶配向を反映したラフネスが現れる。TiN 上の純水の接触角を測定したところ、約  $30^\circ$  であり、カルコゲナイド上の純水の接触角  $50\sim 60^\circ$  に近い。即ち、TiN と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の界面エネルギーは比較的小さく、結晶核が多数形成され、結晶粒径は小さくなる。よって、表面ラフネスが低減され、高配向の超格子構造を形成することができる。

この観点に立てば、下地層は TiN である必要はなく、カルコゲナイドとの界面エネルギーを低減する材料であればよい。しかしながら、 $\text{SiO}_2$  との接着性や電気特性への影響も考慮すると、純水の接触角が  $20\sim 30^\circ$  であり、導電性を有する材料が望ましいと思われる。この点で、TiN は適切な材料の一つである。また、ここでは  $\text{SiO}_2$  の基板を用いたが、この  $\text{SiO}_2$  部分を、窒化物などの、純水との接触角が  $20\sim 30^\circ$  程度の材料にすることも可能であると思われる。

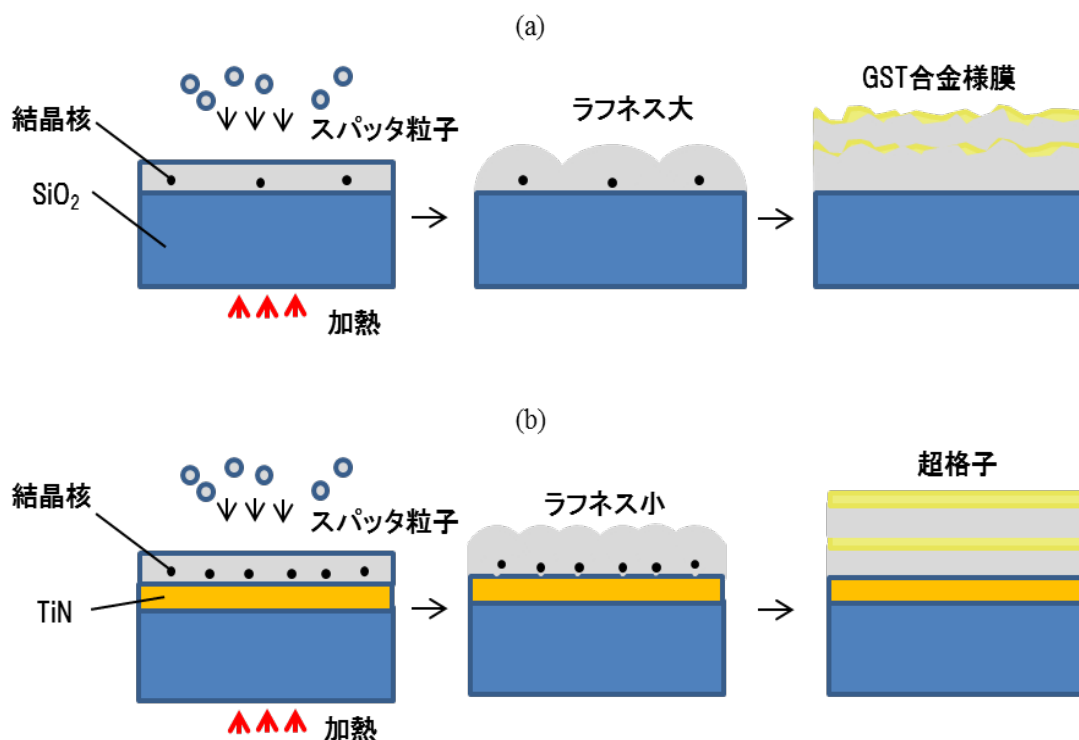


図 5.4 TiN 下地層の効果に関するメカニズムの概念図。(a) SiO<sub>2</sub> 上への加熱スパッタ、(b) TiN 膜上への加熱スパッタ。

基板の仕様の変更が困難であったため、ここでは上記のように TiN を基板上にスパッタにて成膜する方法をノミナルとした。その膜厚は、電気特性と熱拡散に大きな影響を与えないように、1 nm と薄膜にした。以後で述べるデバイスは、全て TiN 下地膜付きのデバイスである。

## 5.2.2 超格子相変化デバイスの初期化

5.2.1 で述べた TiN 下地膜付きのデバイスの電気特性を測定した。以後、このデバイスを GeTeSL デバイスと呼ぶこととする (SL は SuperLattice の意味)。デバイスは全て結晶で作製したにも関わらず、as-depo は高抵抗であった。その抵抗は、典型的には 10 MΩ 以上である。しかし、as-depo の状態で膜は全て結晶化されていることを確認しており、その結晶配向は、GeTe が fcc(111)、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> が hcp(001)であり、若干、GeSbTe の結晶が見られる<sup>5-11)</sup>。即ち、高配向結晶膜が形成されていると考えてよい。

この as-depo のデバイスに、図 4.3 のように電圧パルスを送り出した場合のパルス電圧と再

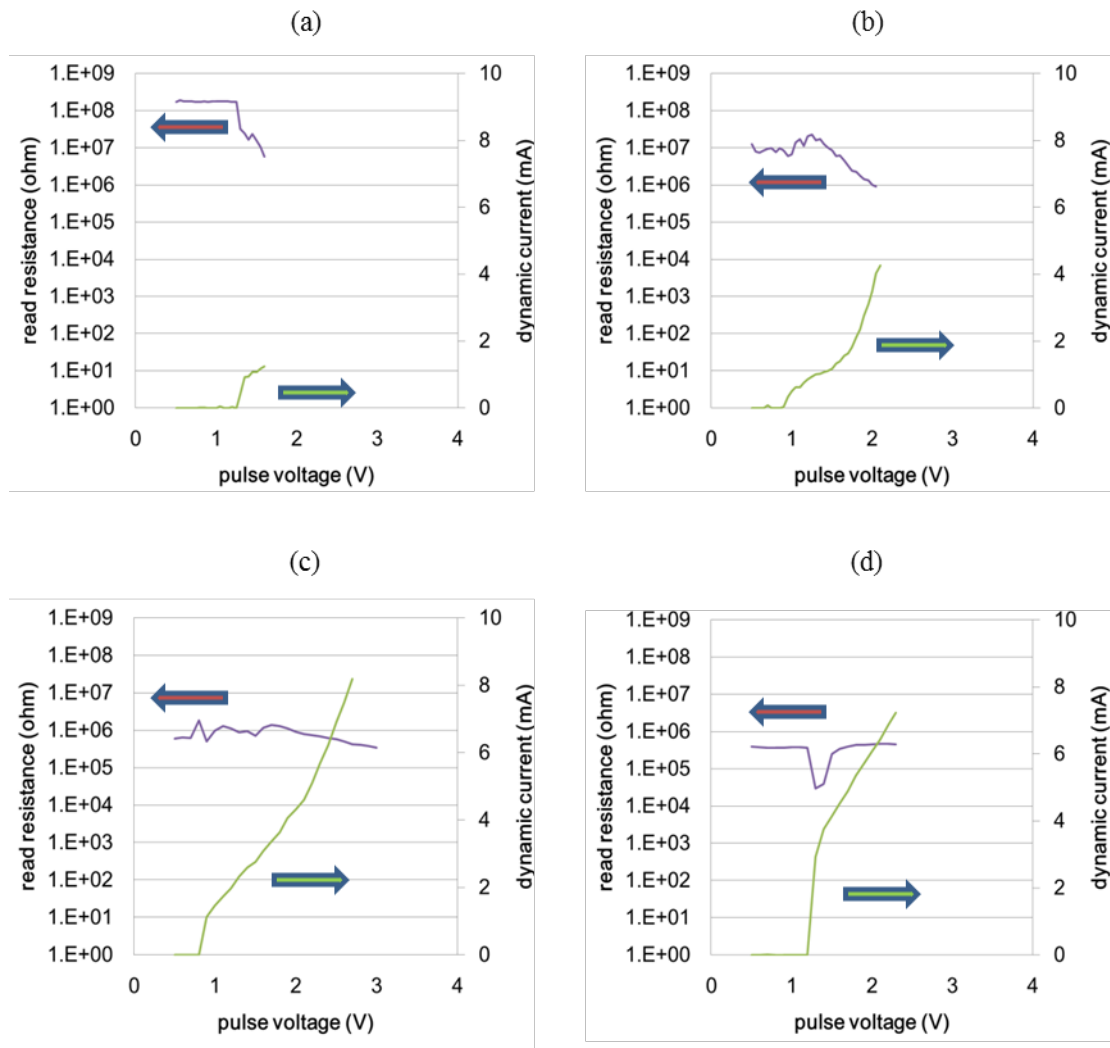


図 5.5 as-depo 超格子デバイスへのパルス掃引時のパルス電圧と再生抵抗、ダイナミック電流値の測定結果。(a) 1 回目、(b) 2 回目、(c) 3 回目、(d) 4 回目の掃引。

生抵抗及びダイナミック電流の測定値を図 5.5 に示す。ここで、パルス形状は全て図 4.2(b) のような、RESET パルス形状とした。

図 5.5 において、初期抵抗は  $100 \text{ M}\Omega$  であった。ここで 1 回目のパルス掃引において、パルス電圧を上昇させると、 $1.2 \text{ V}$  程度で再生抵抗が低減するが、同時にダイナミック電流が上昇する。この原因は、 $1.2 \text{ V}$  付近で、例えば基板の W プラグ上に形成されていた酸化膜が破れ、電流が流れるようになったと推測される。2 回目のパルス掃引では、 $0.9 \text{ V}$  付近でダイナミック電流が流れ始める。この理由は、閾電圧が  $0.9 \text{ V}$  であるからであると推測される。(c) の 3 回目の掃引も、 $0.9 \text{ V}$  付近でダイナミック電流が流れ始めることから、この推測は

正しいものと思われる。しかし、3回目のパルス掃引でも大きな抵抗変化が見られず、徐々に再生抵抗が低下していくことのみが見られる。しかしながら4回目のパルス掃引では、約1 VでSETされ、約1.2 Vで再びRESETされる。5回目以降のパルス掃引では、(d)の4回目と同じ特性が繰り返される。

ここで疑問であるのは、3回目までは2~3 Vまでの電圧を印加したにも関わらず、(d)のような抵抗変化を示さなかったのに、4回目で初めてSET、RESET動作を示すことである。この原因として、例えば酸化膜などの高抵抗要因が考えられるかもしれないが、上記のようにダイナミック電流は流れているので、この仮説は成立しない。何らかの理由で、as-depoの状態では超格子内の原子が動かず、ある程度の外部擾乱を与えることにより、原子が動き始めるものと思われる。

このことに同様なことは、例えば、相変化光ディスクにおいても見られる。ディスクの初期化後に記録を行うと、初めの10回程度のオーバーライトでは、マーク形状揺らぎに起因する再生ノイズの上昇が見られるが、それ以降のオーバーライトでは再生ノイズが低減され、安定した記録再生特性を得ることができる。この理由も明らかになっていないが、ディスク初期化によって形成された結晶と、光ディスクドライブにおいて形成された結晶が何かしらの違いを有しているものと思われる。実際、光ディスク初期化機における結晶化時の温度履歴と光ディスクドライブにおけるそれとは大きく異なり、光ディスク初期化機の方が長時間、高温状態に保たれる<sup>5-13)</sup>。この温度履歴の差が、結晶の局所的状態などに関する何かしらの差を生み出すものと思われる。

これと同じことが、超格子相変化材料でも起こっていると想像することができる。加熱スパッタ時には、膜はゆっくりと結晶化されるが、電気パルス印加時には、サブマイクロ秒の変化であり、何かしらの違いが生じているものと思われる。

### 5.2.3 超格子相変化材料の電気特性

5.2.2で述べた初期化過程後に図4.3と同様にSETパルス、RESETパルスを掃引した結果を図5.6に示す。この結果は、幾つかの点で図4.3の結果と異なる。大きな差は3点ある。

一点目は、図4.3のGSTデバイスでは、 $V_{device}=1.3$  VでSET、 $V_{device}=2.1$  VでRESETしていたが、このGeTeSLデバイスでは、 $V_{device}=0.5$  VでSET、 $V_{device}=0.56$  VでRESETしていることである。特にRESET動作でその低消費電力化が大きく、RESET時のダイナミック抵

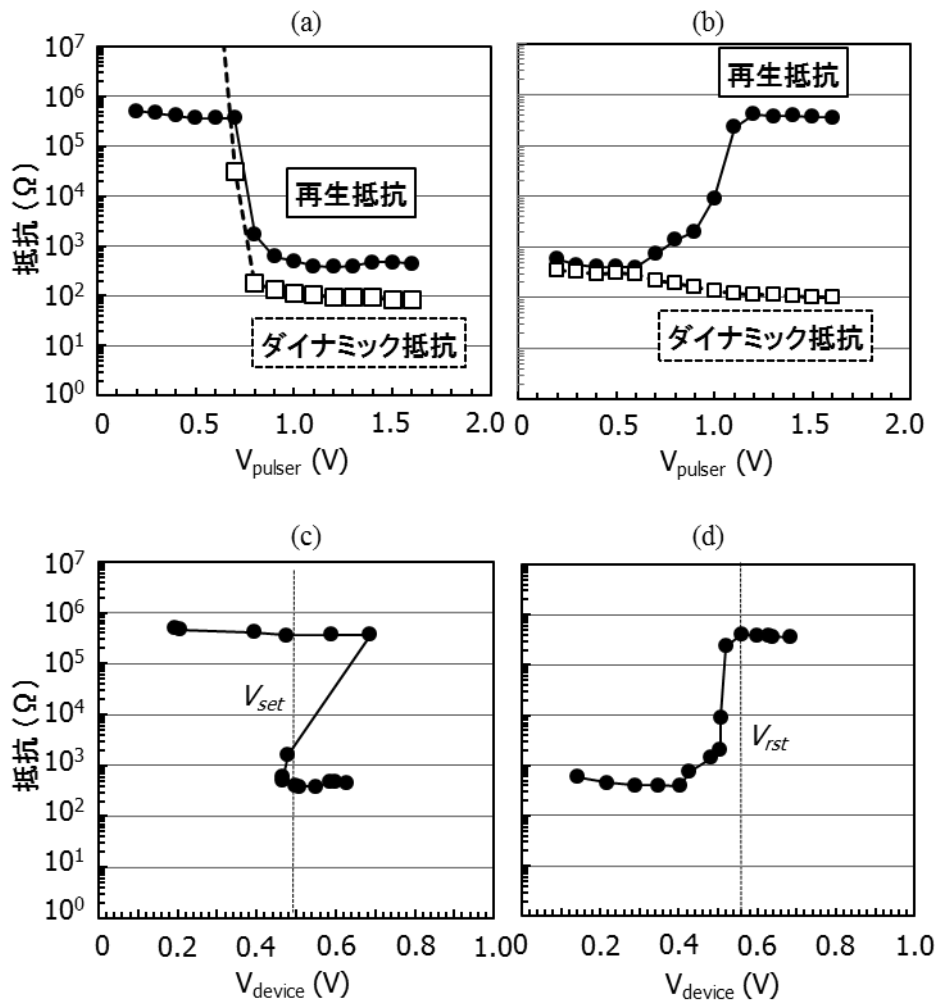


図 5.6 GeTeSL デバイスの電気特性。(a)(c) SET 動作、(b)(d) RESET 動作。(a)(b)の横軸はパルサー設定電圧、(c)(d)の横軸はデバイスに印加されている電圧。

抗が約  $130 \Omega$  であることから、GeTeSL デバイスの RESET 電力は、GST デバイスの RESET 電力の約  $1/11$  であり、低消費電力効果を確認することができた。

二点目に、GeTeSL デバイスでは、SET 電圧と RESET 電圧が極めて近いことである。図 5.5(d)において、SET 抵抗が比較的高いが、この理由は、SET 電圧と RESET 電圧がほぼ等しいため、セルが SET された直後に RESET 動作が開始されるからである。この性質については後に再度議論する。

三点目に、GeTeSL デバイスにおける RESET 動作では、抵抗が上昇し始めて RESET が終

了するまでの電圧マージンが非常に狭いことである。GST デバイスでは、アモルファスの体積が徐々に大きくなることによって、電圧に対して徐々に抵抗が大きくなるものと解釈されるが、GeTeSL デバイスではこのようなイメージではなく、ある電圧で一斉に抵抗が大きくなるような現象が見られる。

このように、GeTeSL デバイスは、GST デバイスとは異なる点が見られ、それらの違いは、これまでの相変化メモリに関するモデルでは必ずしも説明できない。本論文では主に、この違いについて議論する。

#### 5.2.4 超格子デバイスの再生抵抗の温度依存性

図 4.4 に GST デバイスにおける再生抵抗の温度依存性を調べた結果を示したが、これと同じ測定を GeTeSL デバイスについて行った結果を図 5.7 に示す。この図から、RESET 状態は約 165°C で SET 状態に転移することがわかる。即ち、熱的には SET 状態の方が安定である。この 165°C という温度は、GST の 150°C よりも若干高い温度であるが、GeTe の結晶化温度である 230°C に比べると低い。即ち、超格子デバイスの抵抗変化のメカニズムは、GeTe の結晶-アモルファス転移ではないことがわかる。しかしながら、図 4.3 と図 5.6 に示した GST デバイスと GeTeSL デバイスの電気特性のデータからもわかるように、SET の動作電力は GeTeSL デバイスの方が低い。それにも関わらず、デバイスの加熱実験では、SET される温

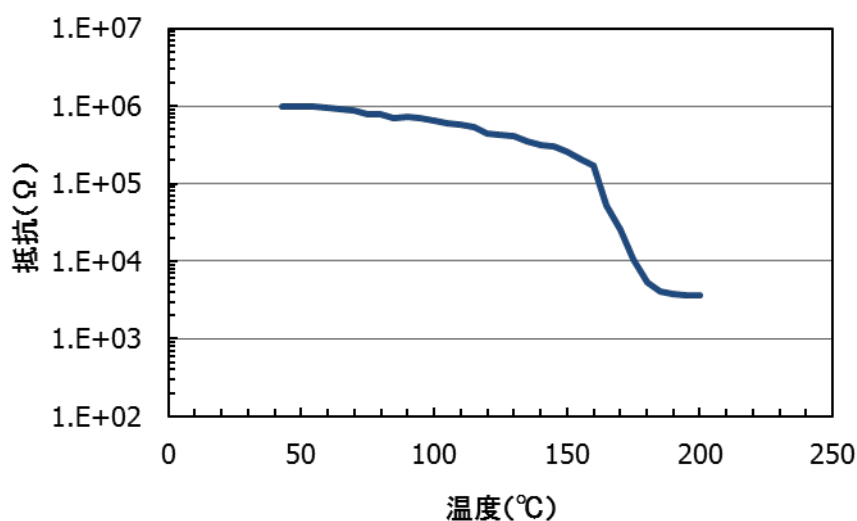


図 5.7 GeTeSL デバイスの再生抵抗の温度依存性の測定結果。



度が GeTeSL デバイスの方が高いという結果は、電気特性の測定における SET のメカニズムが必ずしも熱的には決定されていないことを意味する。このことは、後述する RESET のメカニズムの考察と共に再び議論する。

#### 5.2.5 短パルスに対する応答

次に、GST デバイスと GeTeSL デバイスの両方について、RESET パルスを短くした場合に、RESET 電圧、RESET 電流がどのようになるかを調べた。この測定を行った意図を述べる。パルス長 100 ns とパルス長 5 ns の電圧パルスを GST デバイスに印加した場合の、デバイスにかかる電圧とデバイス内を流れる電流の経時変化を図 5.8 に示す。ここでパルス形状は図 4.2(b) に示した RESET パルスとし、パルス長とは、その RESET パルスの平坦な部分の時間長さを示し、その値はパルサーにて指定した値である。rise time 及び fall time は全て 5 ns に固定した。また、電圧値はどちらも 5 V に設定した。図 5.8(a) では、多少のオーバーシュート、アンダーシュートが見られるものの、ほぼ 100 ns の矩形波に近いパルスが形成されている。一方、(b) では、矩形波が形成されていないことがわかる。この理由は、デバイスの寄生抵抗や寄生容量により、パルスのカットオフ周波数が低くなっているからである。(b) において、電圧の最高値はパルサー設定値の 5 V に達しているが、電流値は 100 ns パルス印加時に比べて約半分に低下している。このように、パルス形状が低品質になることは、実際のデバイスでは不可避である。ここでは、高速記録の可能性を検討するために、デバイスを抵抗変化させるには、どの程度のパルス形状の低品質化が許容されるかを調べるのが目的である。

パルス長と RESET 電圧及び RESET 電流の関係の測定結果を図 5.9 に示す。ここで電圧値は、パルサー電圧  $V_{pulser}$  とデバイス電圧  $V_{device}$  の両方を示した。

(a) の GST デバイスでは、デバイス電圧と電流がパルス長に殆ど依存していない。このことは、GST の記録メカニズムが Joule 熱であることを考えると当然の結果である。4.2.3.2 で述べたように、デバイス内の温度は、矩形波のパルスの長さが 2 ns 以上である場合にはほぼ  $V \times I$  で決まるので、 $V_{device} \times I$  の値を一定に保つように RESET 電圧と RESET 電流が決まる。ただし、短パルス領域ではパルスが鈍るため、それを補償するために、パルサー電圧を高くする必要がある。そのため、パルス長 20 ns 以下では、パルサー電圧  $V_{pulser}$  が上昇している。パルス長 5 ns での RESET を試みたが、使用したテスターの最高電圧値である 10 V 以

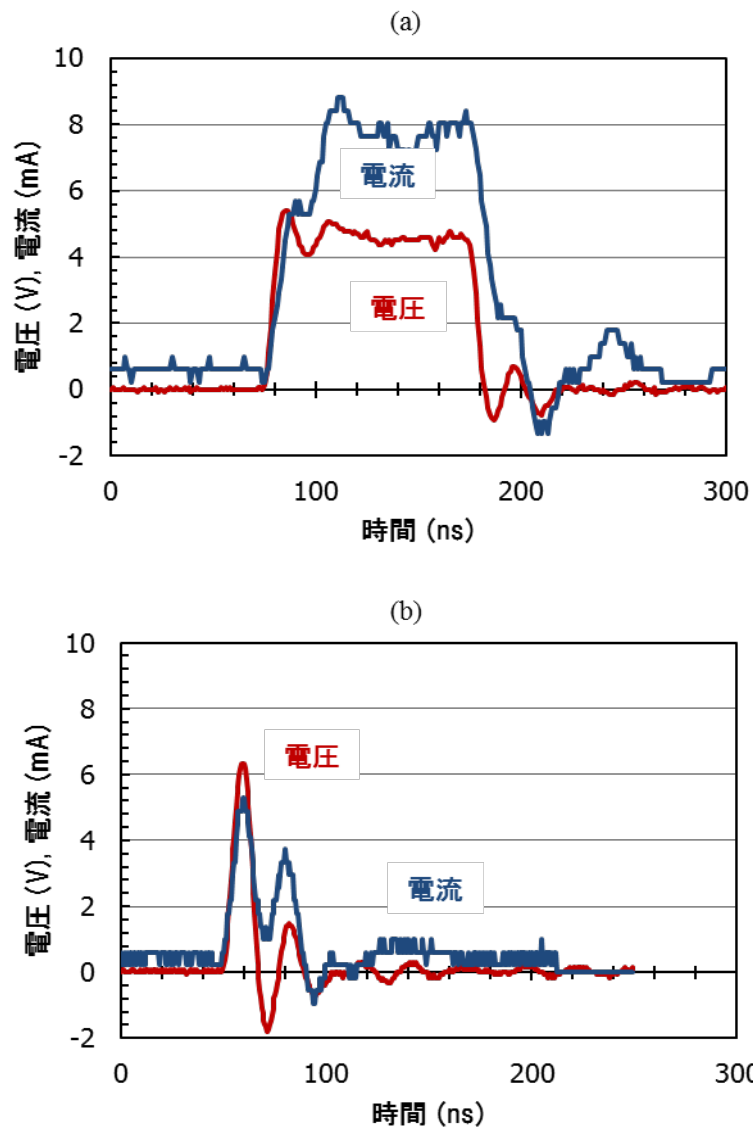


図 5.8 GST デバイスに電圧パルスを印加した場合の、デバイスにかかる電圧とデバイス内を流れる電流の経時変化。(a) パルス長 100 ns、(b) パルス長 10 ns。

下では、再生抵抗が  $1 \text{ M}\Omega$  以上となる点を見出すことができなかった。

一方、(b) の GeTeSL デバイスでは、パルサー電圧がパルス長依存性を示さず、電流がパルス長 40 ns 以下で急激に低減している。かつ、デバイス電圧もパルス長 15 ns まではほぼ一定であり、パルス長 10 ns 以下では上昇する。これらの点は、(a) の GST デバイスとは全く異なる。

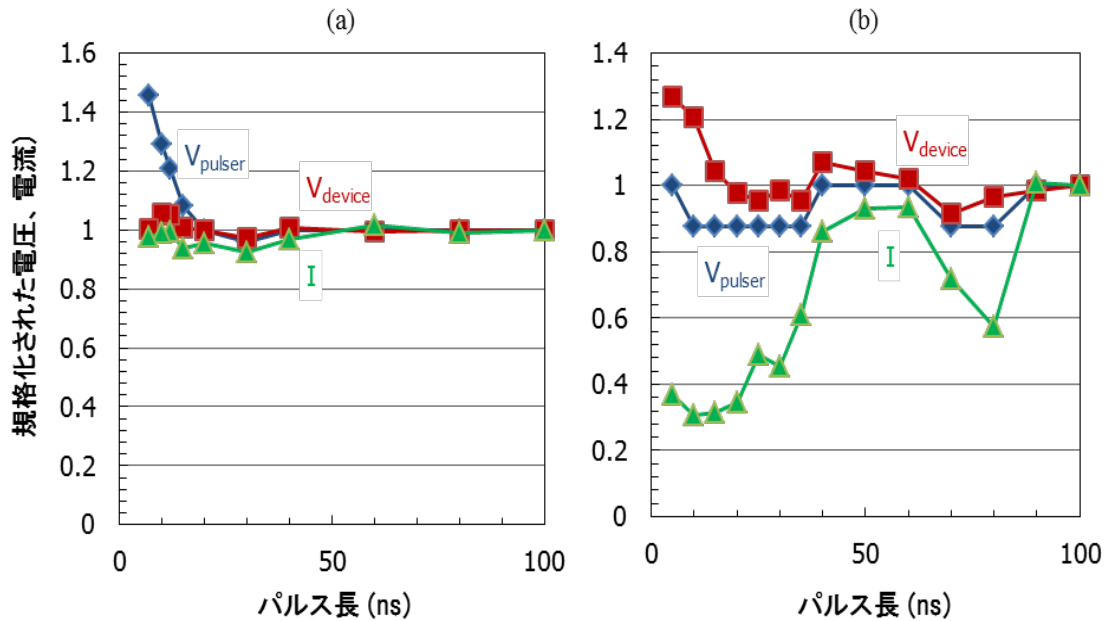


図 5.9 RESET パルス長と RESET 電圧  $V_{rst}$ 、RESET 電流  $I_{rst}$  の測定結果。(a) GST デバイス、(b) GeTeSL デバイス。縦軸は、パルス長 100 ns の測定結果で

まず、パルス長が 15 ns から 60 ns の領域を考察する。この領域において、電圧がほぼ一定で、電流が低減するという事は、RESET が  $V \times I$  の Joule 熱では決まっていないうことを意味する。GST デバイスでは、 $V_{device} \times I$  が一定値であったが、ここでは電圧値が一定となっている。このことから、GeTeSL デバイスでは、RESET 動作が電圧或いは電場で決まっている可能性を考察することが出来る。これについては、5.3 において再び議論する。

パルス長 10 ns 以下では、デバイス電圧の上昇が見られる。しかしながら、電流が大きく上昇しない。即ち、ダイナミック抵抗の上昇が見られている。それにも関わらず、パルサー電圧が上昇しない理由は、ダイナミック抵抗と外部抵抗に対する電圧の配分が変化したからである。図 5.6 に示したように、ダイナミック抵抗はセル内の温度に依存する。ここでは、パルス長 15 ns 以上ではセル内温度がある程度上昇し、そのことによってダイナミック抵抗が低下し、パルサー電圧をセルと外部抵抗で配分していたが、パルス長 10 ns 以下ではセル内の温度上昇が抑制され、ダイナミック抵抗が上昇しないため、パルサー電圧の殆どがデバイスに印加されたものと解釈できる。

(a)と(b)で大きく異なるもう一点は、(b)のパルス長 60 ns から 80 ns の領域において、電流

が大きく低下することである。この理由は定かではないが、デバイス内のどのセルにおいても必ず再現することから、GeTeSL デバイス特有の現象であると思われる。図 5.8 に示したようなパルス波形を観察すると、パルスはほぼ矩形であることから、パルスの鈍りによるものではない。この現象の要因分析は、今後の課題である。

図 5.9 には、電圧と電流のパルスの値を示したが、鈍ったパルスの値を特定することは、パルス値の定義に大きく依存する。例えば図 5.8(a)のような矩形パルスの場合、パルスの最大値とパルスの時間平均はほぼ等しくなるが、(b)のようなパルスでは、パルスの最大値と時間平均値は大きく異なり、また、時間平均も平均化する時間領域に依存して異なる値となる。ここではパルス波形から、以下の 3 つの値を調べた；パルス最大値、パルス最大値を中心としてパルス時間全体の時間平均、パルス最大値を中心としてパルス時間の±20%の時間平均。これらの定義で算出した、GeTeSL デバイスにおける RESET 電力 ( $V \times I$ ) のパルス長依存性を図 5.10 に示す。多少の値の違いはあるが、定性的には全て同じ傾向を示している。GST デバイスにおいても同じ傾向が得られた。このことから、図 5.9 の結果は、

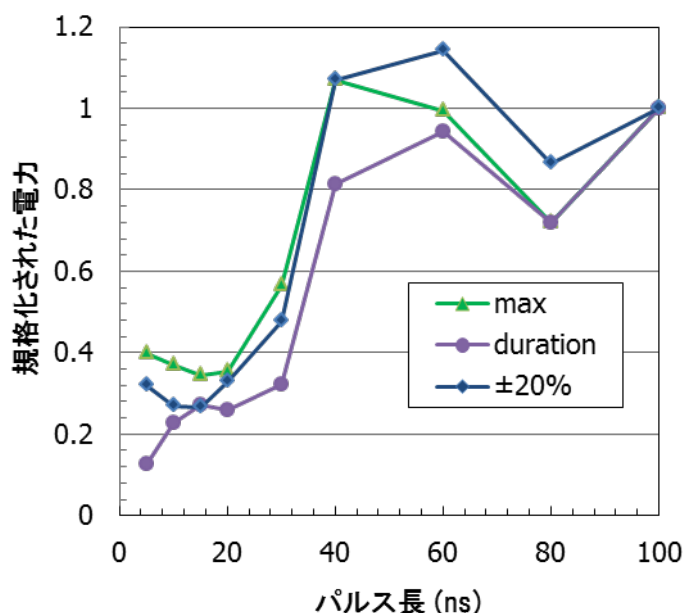


図 5.10 異なった定義のパルス値で算出した、GeTeSL デバイスにおけるパルス長と RESET 電力の関係。max；パルス最大値、duration；パルス最大値を中心としてパルス時間全体の時間平均、±20%；パルス最大値を中心としてパルス時間の±20%の時間平均。縦軸は全て、パルス長 100 ns の値で規格化した。

パルス値の定義に依存する結果ではなく、本質的なデバイスの性質を捉えていると判断してよい。

### 5.3 フェムト秒レーザーによる超格子相変化材料のスイッチング

5.2.5 では、GeTeSL デバイスの RESET 動作が Joule 熱では決まっていない可能性について述べた。その仮説を検証するために、フェムト秒レーザーを用いた実験を行った。フェムト秒レーザーを用いた理由は、フェムト秒レーザーによる相変化では熱的過程とは異なる結果が得られており<sup>5-14)5-15)5-16)</sup>、熱的要因をなるべく排除することを意図したからである。更に、電場の影響を観察するために、Z 偏光素子を用い、膜面内の偏光 (XY 偏光) と膜に垂直な偏光 (z 偏光) を入射して、相変化膜を光学的にスイッチングすることを観察することを試みた。

#### 5.3.1 Z 偏光素子

実験方法について述べる前に、実験に用いた Z 偏光素子について述べる。

Z 偏光素子とは、光の進行方向の向きに偏光を作り出す素子である。光は電場振動方向に垂直に進むため、通常は z 偏光を作り出すことは不可能のように思えるが、集光スポット内のみで z 偏光を作り出すことができる。

z 偏光素子の概念図を図 5.11 に示す。(a)において、入射光は x 偏光しており、z 偏光素子に入射するものとする。z 偏光素子は、透過容易軸を放射状になるように並べた 1/2 波長板を組み合わせたものから成る。すると、z 偏光素子を通じた光は、図のようにラジアル偏光に変換される。このことは、以下のようにすれば理解できる。1/2 波長板は、屈折率の異方性を持ち、高速軸 (屈折率が小さい軸) と低速軸 (屈折率が大きい軸) を有する。このことにより、例えば高速軸と入射偏光方向の角度が  $\theta$  であった場合、偏光方向は  $2\theta$  回転する。よって、1/2 波長板を図のように構成すれば、ラジアル偏光を作り出すことができる。

ラジアル偏光を対物レンズで集光すると、集光スポットにおいて z 偏光が形成される。このことを (b)(c) を使って述べる。z 偏光素子がない場合は、対物レンズの入射光の偏光方向は揃っている。この光が対物レンズを通過した後の対物レンズとスポットの間における電場  $E_{in}$  は、(b) のように XY 平面方向の電場  $E_{in,xy}$  と Z 方向の電場  $E_{in,z}$  に分けられる。集光スポット

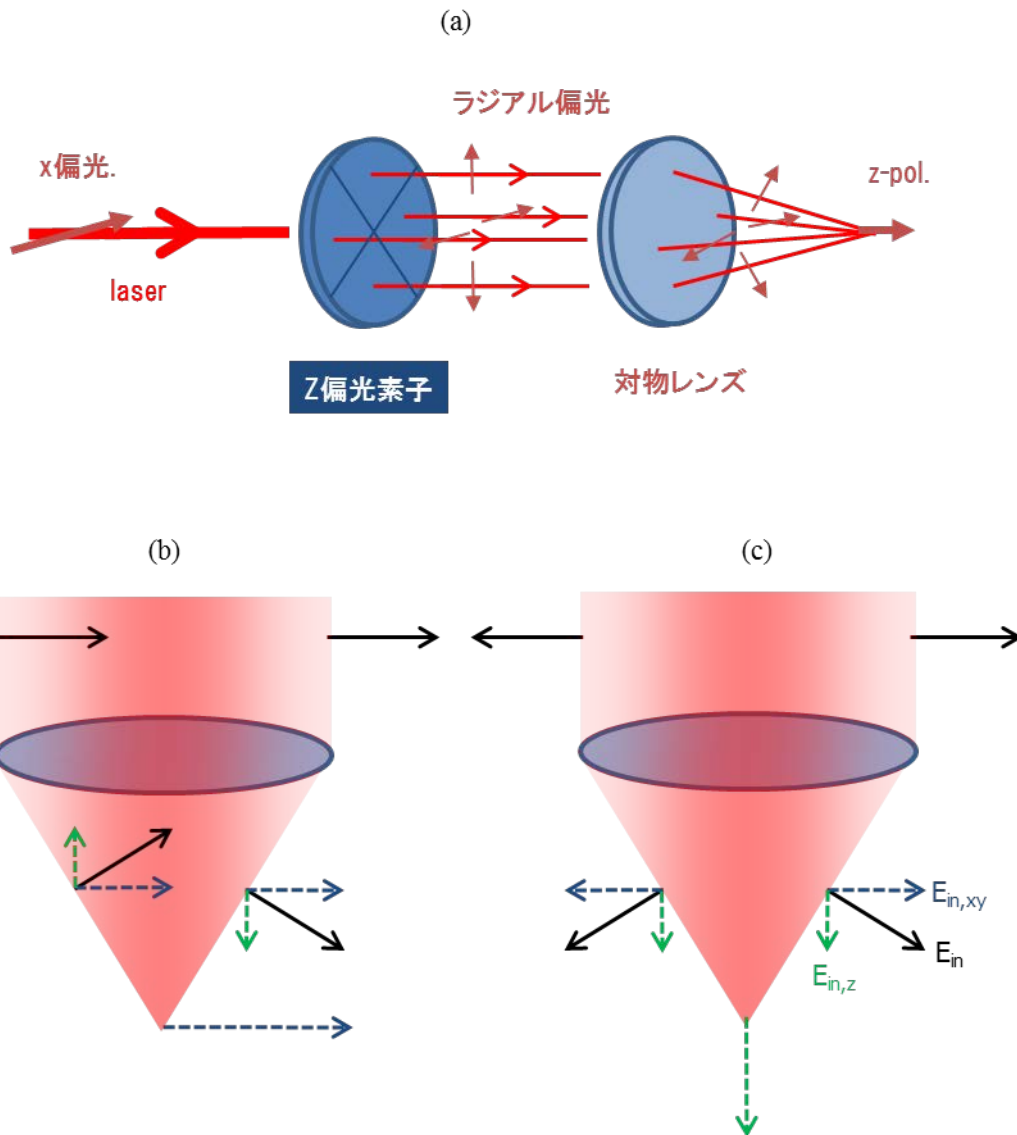


図 5.11 Z 偏光素子の概念図。(a)は Z 偏光素子、対物レンズ、偏光の向きの変化。(b)(c)は光が Z 偏光素子を通過した後の対物レンズ前後の偏光の概念図であり、(b)は Z 偏光素子なしの場合、(c)は Z 偏光素子ありの場合。

トにおいては、電場が合成されるが、図のように Z 電場は対面する位置で逆方向を向いているためにキャンセルされ、XY 偏光のみが残る。Z 偏光素子がある場合は、(c)のように、対面する位置での電場が(b)とは逆になるため、XY 偏光がキャンセルされ、Z 偏光成分のみが残る。

図 5.11 の概念図は、あくまでも集光スポットの中心のみに適用される。実際には第 2 章で

述べたように、光は回折するため、スポット内の全ての点で、どちらかの偏光成分が完全にキャンセルされているわけではない。このことを調べるために、図 5.11(b)(c)の場合について回折計算を行った。ただし、通常の回折計算では、電場はスカラー量として扱い、偏光方向については考慮されない。しかしながらここでは、XY 電場と Z 電場を独立に計算することを試みた。即ち、図 5.11(b)(c)における  $E_{in,xy}$  と  $E_{in,z}$  それぞれに対して、独立な回折の式

$$E_{spot,xy}(x, y) = \iint E_{in,xy}(X, Y) \frac{e^{ikr}}{r} dXdY \quad (\text{式5-1})$$

$$E_{spot,z}(x, y) = \iint E_{in,z}(X, Y) \frac{e^{ikr}}{r} dXdY \quad (\text{式5-2})$$

を解く。このような計算は、XY 偏光と Z 偏光が変換されることがない場合においてのみ可能である。即ち、例えば試料に凹凸やパターンがあり、散乱光などが発生する状況では、偏光成分の変換が起こるため、FDTD などのベクトル計算が必要となる。しかしながら、本研究で用いたサンプルは、後述するようにパターンを持たないため、成分を独立に扱うスカラー回折計算を行うことが可能となる。

回折計算の結果を図 5.12 に示す。縦軸は強度  $I=|E|^2$  を示す。計算条件は、本研究の実験条件である波長 800 nm、対物レンズの NA0.6 とした。また、対物レンズの淵における入射光の強度（リム強度）を 0.1 と仮定した。この結果から、確かに(b)の Z 偏光素子ありの場合ではスポット中心に Z 偏光成分が形成されていることがわかる。しかしながら、XY 偏光成分は、スポット周辺に依然として残っており、その最大強度は z 偏光の最大強度とほぼ等しく、積分強度は約 2 倍である。

平坦なサンプルに、Z 偏光素子あり・なしの条件で光を集光し、その反射光を CCD カメラで観察した結果を図 5.13 に示す。定性的に図 5.12 と同じ強度プロファイルが得られていることがわかる。

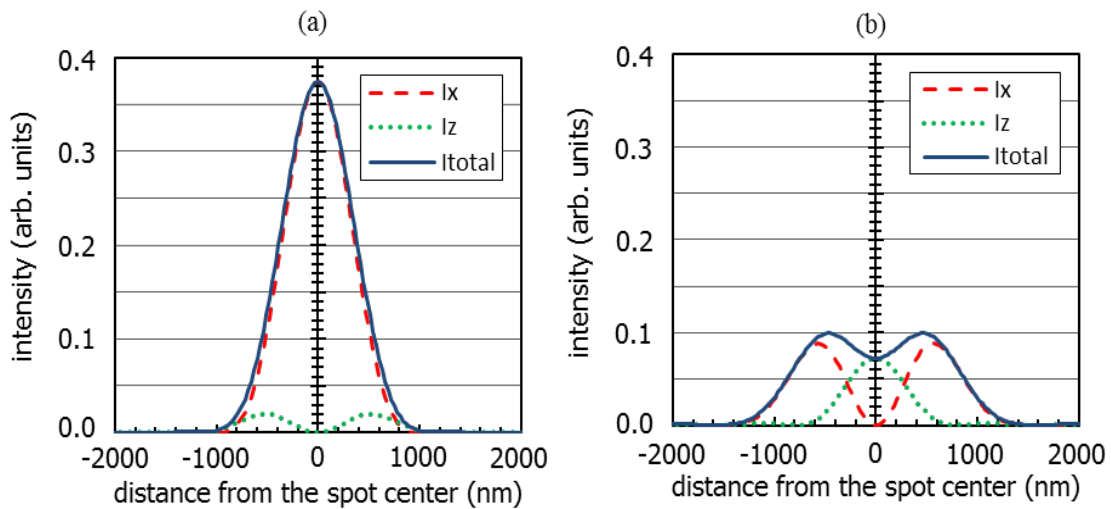


図 5.12 Z 偏光素子がある場合とない場合の回折計算の結果。(a) Z 偏光素子なし、(b) Z 偏光素子あり。縦軸は強度。 $\lambda=800$  nm、 $NA=0.6$ 、リム強度は 0.1 とした。

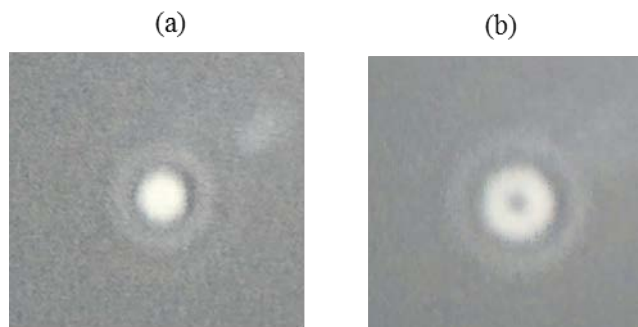


図 5.13 集光スポットの CCD 像。(a) Z 偏光素子なし、(b) Z 偏光素子あり。

### 5.3.2 実験手法

本研究で用いた光学系の概念図を図 5.14 に示す。この光学系について、光路順に説明する。光源は、Ti サファイアモードロックレーザを用いた。中心波長は 800 nm であり、約 200 fs のパルスが 82 MHz で発振している。このレーザから出射される直線偏光の光は Pockels セルに入射される。Pockels セルは電気光学変調器とも呼ばれるもので、偏光に対する透過容易軸を有し、電圧パルスを印加すると、その透過容易軸が回転する素子である。電圧パルス印加によって、セル内の結晶の屈折率がパルス印加方向に変調されることによる屈折率の異方性を利用する。ここで、Pockels セルに電気パルスを印加しない状態で Pockels セルを



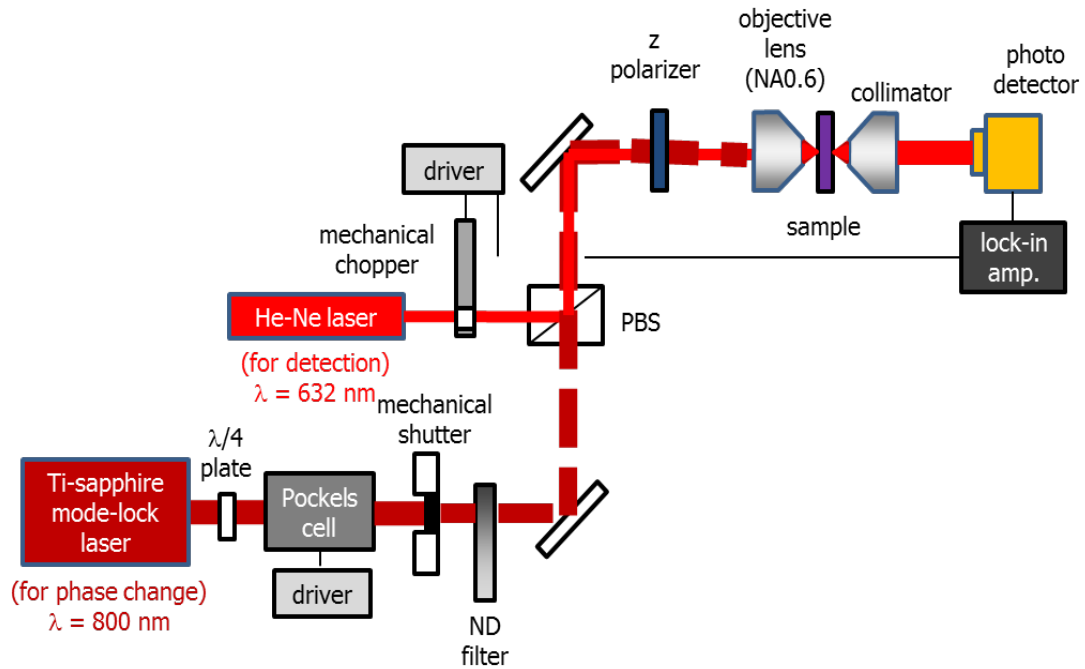


図 5.14 光学スイッチング実験に用いた光学系の概念図

光が透過しないように 1/4 波長板を設定しておけば、Pockels セルに電気パルスを印加した時のみに、光が透過するようにすることができる。このことにより、レーザ光源から 82 MHz で発振している光を、Pockels セルに印加する電圧パルスの周波数で取り出すことができる。

Pockels セルを通過した光は、レーザ光を ON・OFF するためのメカニカルシャッターを通った後、試料に照射するレーザパワーを調整するための回転式 ND フィルターを通る。その後、偏光ビームスプリッター (PBS)、Z 偏光素子、NA0.6 の対物レンズを通過して試料表面に集光される。ここで PBS は、フェムト秒レーザを透過させるために、フェムト秒レーザが p 偏光入射になるように設置する。

試料の光学変化は、波長 632 nm の He-Ne レーザを用いて検出した。He-Ne レーザから放射された光は、メカニカルチョッパーを通り、PBS で s 偏光成分のみを直角に曲げて取り出し、試料表面に集光される。試料からの透過光量を光検出器で受光し、メカニカルチョッパーの周波数に合わせてロックインアンプで信号を取り出す。

ここで用いた Z 偏光素子は、8 枚の 1/2 波長板から成る。Z 偏光素子には、液晶を用いる場合があるが、ここでは高パワーのフェムト秒レーザによって液晶分子が破壊される可能性を考慮し、無機薄膜から成る素子を用いた。具体的には、光を透過する基板上にライン

&スペースのパターンを作製し、その上に無機積層薄膜を高配向で作製することにより、800 nm の波長に対して十分な屈折率異方性が形成されている。その仕様は、垂直入射に対する光透過率は波長 735～835 nm で 95%以上、1/2 波長板の高速軸と低速軸の位相差が波長 785 nm に対して  $180^\circ \pm 9^\circ$ 、パターン有効径 7 mm であり、裏面 AR コートが施されている。この Z 偏光素子は、上記のように無機薄膜から成るため、レーザ照射による変質の可能性は低い。ライン&スペースパターンを形成するレジスト材料の変質の恐れがあったため、無機薄膜成膜前に、基板のみにフェムト秒レーザを 1 時間連続で照射するテストを行った。その結果、連続照射前後での光透過率の変化は確認されなかった。

光学スイッチング実験に用いた試料の構造を図 5.15 に示す。石英ガラス基板の上に、スパッタによって、TiN 2 nm、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 5 nm、超格子部分、保護膜としての SiO<sub>2</sub> 50 nm とした。超格子部分は、GeTe 1 nm、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 4 nm を 4 層とした。スパッタ時には、基板を約 250°C に加熱した。ここで、カルコゲナイドの膜厚を、電気特性測定用試料の約半分とした。この理由は、透過率変化測定用の He-Ne レーザを十分に透過させるためである。このサンプルを GeTeSL サンプルと呼ぶ。比較のために、GST を 25 nm 積層した試料も作製した。ただし、GST 積層時には加熱スパッタではなく、室温でスパッタした。このサンプルを GST サンプルと呼ぶ。

実験の前に、フェムト秒レーザに対する GST サンプルと GeTeSL サンプルの反射率、透過

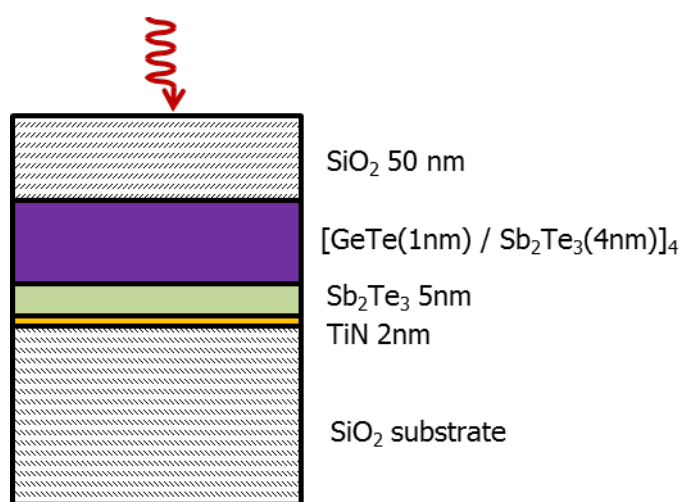


図 5.15 光学スイッチング実験に用いた試料構造

率を測定することにより、光吸収率を測定した。その結果、Z 偏光素子有りの場合も無しの場合も殆ど等しく、どのサンプルに対しても光吸収率は 41%~46%であった。

本実験では、フェムト秒レーザの照射モードとして、図 5.16 の 3 種類を試みた。(a) は単一パルス照射であり、Pockels セルに印加する電圧パルスの周波数とメカニカルシャッターにおける露光時間を調節することによって可能である。例えば、電圧パルスを 1 Hz、シャッター露光時間を 1 秒とすれば、単一パルスを試料に照射することができる。(b) は不連続パルス照射であり、例えば、電圧パルスを 10 Hz、シャッター露光時間を 1 秒とすれば、100 ms 間隔のパルスを 10 発照射することが出来る。(c) は連続照射であり、Pockels セルに入射する光の偏光方向を、(a)(b)の場合から 90°回転させることによって可能である。この場合、例えば電圧パルスを 10 Hz としたとすると、100 ms に一回のみ、レーザパルスが間引かれる。しかしながら、12 ns の間隔で常時レーザパルスが照射されているため、この間引きの影響は無視することができる。

図 5.16 には、それぞれの照射モードの場合の試料内温度の概念図を示した。(a) の単一パルスでは、一時的に試料内温度が上昇する。この場合、温度上昇は極めて短時間のみで起こるため、非熱的記録モードを実現しやすい。しかしながら、熱の発生は必ず起こるので、熱的記録モードも起こることがある。(b) の不連続パルス照射時も、電圧パルスの周波数を十分に低く設定すれば、パルス間に試料内の熱は十分に拡散するため、非熱的記録モードを実現する可能性がある。(c) の連続パルス照射では、試料内の熱の蓄積が不可避であるた

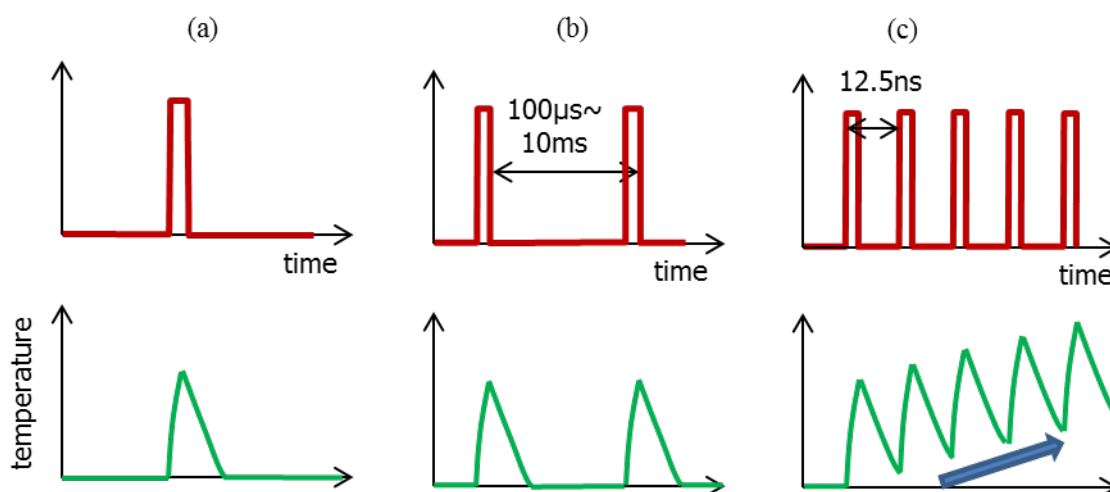


図 5.16 フェムト秒レーザの照射パルスモード。(a) 単一パルス、(b) 不連続パルス、(c) 連続パルス。

め、熱的記録モードが支配的であると考えるよい。

### 5.3.3 フェムト秒レーザーによる光学スイッチング

まず初めに、Z 偏光素子を用いずに、試料の透過率をフェムト秒レーザーでスイッチング可能であることを確かめた。

as-depo の GeTeSL サンプルに単一パルス、及び連続パルスを照射した場合のレーザーフルエンスと透過率変化率  $T/T_0$  の関係の測定結果を図 5.17 に示す。ここで、 $T_0$  はレーザー照射前の透過光量である。連続パルスは 160,000 発のパルスを照射した。単一パルスでは透過率の低下が起こらずに約  $20 \text{ mJ/cm}^2$  のフルエンスで透過率が上昇しているが、連続パルスでは連続的に透過率が低下した後、約  $13 \text{ mJ/cm}^2$  のフルエンスで透過率の上昇が始まる。この透過率の低下は、5.2.2 で述べた初期化過程に対応するものと思われる。電気特性の測定では、GeTeSL デバイスは初期化が必要であり、その初期化過程は、高抵抗状態を低抵抗状態にすることであった。高抵抗状態はキャリアが少なく、低抵抗状態はキャリアが多い状態であると思われる。キャリアが多い場合、一般的に光透過率は小さくなる。このアナロジーから、図 5.17 の透過率低下の過程は、キャリア数が増えている過程、即ち、初期化過程であると解釈できる。

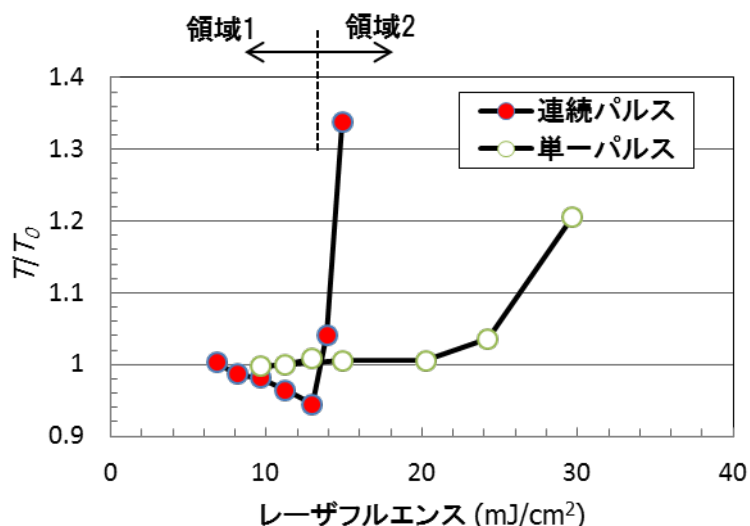


図 5.17 as-depo GeTeSL サンプルに単一レーザーパルス、連続レーザーパルスを照射した場合のフルエンスと透過率変化率  $T/T_0$  の測定結果。

図 5.17 の連続パルス実験の結果において、以下の 2 つの領域に分けて考える；透過率が低下する領域 1、透過率が上昇する領域 2。領域 1 及び 2 のそれぞれの状態にレーザを入射した際の透過率変化を図 5.18 に示す。(a) は、領域 1 において透過率が上昇する前に連続パルス照射を止め、 $30 \text{ mJ/cm}^2$  の単一パルスと  $12.5 \text{ mJ/cm}^2$  の連続パルスを照射した後の透過率変化率、(b) は、領域 2 において  $40 \text{ mJ/cm}^2$  の単一パルスと  $12.5 \text{ mJ/cm}^2$  の連続パルスを照射した後の透過率変化率である。この結果から、それぞれの領域内で繰り返しスイッチングが得られていることがわかる。

しかしながら、領域 2 の状態が形成された後、レーザパルスを照射しても領域 1 へ戻ることができなかつた。これらのことから考えると、仮説として、領域 2 では超格子構造が膜の融解などによって壊れ、GST 様の合金が形成されている可能性を考えることができる。即ち、領域 1 は超格子モードであり、領域 2 は合金モードである。

この仮説に立って考えると、図 5.17 では、単一パルスでは初期化をする前に合金が形成されてしまったと考えられる。即ち、単一パルスでは初期化をすることができなかつた。こ

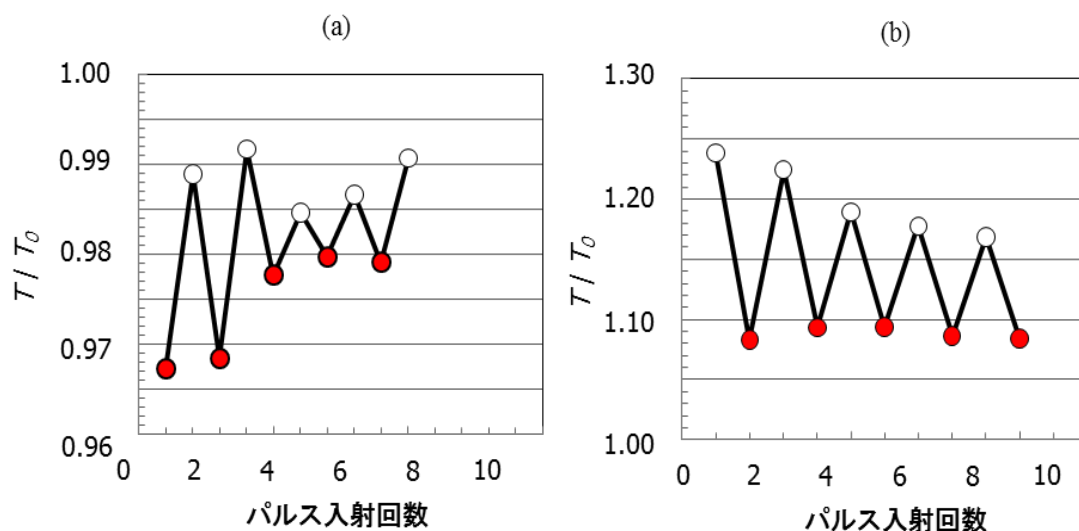


図 5.18 図 5.17 の領域 1、領域 2 のそれぞれの領域における光学スイッチングの繰り返し特性。(a) 領域 1 における、 $30 \text{ mJ/cm}^2$  の単一パルス（白丸、高透過率）と  $12.5 \text{ mJ/cm}^2$  の連続パルス（赤丸、低透過率）、(b) 領域 2 における、 $40 \text{ mJ/cm}^2$  の単一パルス（白丸、高透過率）と  $12.5 \text{ mJ/cm}^2$  の連続パルス（赤丸、低透過率）。

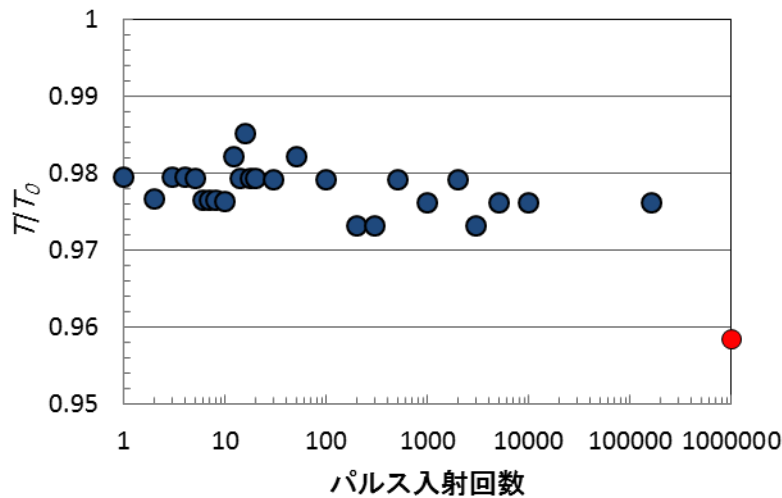


図 5.19 as-depo GeTeSL サンプルに不連続パルス照射した際の透過率変化率の測定結果。青丸は不連続パルス照射の結果、赤丸は、不連続パルスを 160,000 発照射した後、連続パルスを 160,000 発照射した結果。

の理由として考えられるのは、初期化過程は熱モードが支配的であることである。図 5.16 に示した通り、連続パルス照射ではサンプル内で熱が蓄積するため、熱モード記録が起こりやすい。このことを更に確かめるために、不連続パルスを 160,000 発照射した。その結果を図 5.19 に示す。青丸は不連続パルス照射の結果、赤丸は、その不連続パルス照射後に 160,000 発の連続パルスを照射した場合の結果である。連続パルス照射と同じパルス数の不連続パルスを照射しても、初期化することができなかった。しかしながら、その後に連続パルスを照射すると、確かに初期化することができる。このことから、連続パルスで初期化できた理由は、そのパルス数にあるのではなく、熱の蓄積が効いていると考えることができる。

また、初期化だけではなく、図 5.18 において、高透過率化した状態を低透過率化するには、連続パルスが必要であることがわかった。このことから、低透過率化、即ち SET 動作は熱モードが支配的である可能性がある。このことは、図 5.7 に示した、GeTeSL デバイスを加熱すると RESET 状態が SET 状態に転移する結果とも合致する。

### 5.3.4 Z 偏光素子を用いた光学スイッチング

次に、Z 偏光素子を用いて試料を光学的にスイッチングすることを試みた。

最初に、GeTeSL サンプルと GST サンプルの初期化特性の、Z 偏光素子の有無による違いを観察した。その結果を図 5.20 に示す。レーザ照射モードは連続パルスとした。初期化に必要なフルエンスは、GST サンプル、GeTeSL サンプルの両方で、Z 偏光素子有りの場合は、無しの場合のよりも高いフルエンスが必要であることがわかる。このことは、図 5.12 で示した、集光スポットにおける光強度分布の Z 偏光素子の有無依存性に起因していると思われる。そこで、Z 偏光素子の有無の場合の熱計算を行った。その結果を図 5.21 に示す。ここで、光の強度分布は図 5.12 の結果をそのまま使い、光吸収による発熱は光パワーに比例すると仮定した。この仮定は、通常のナノ秒レーザなどを照射した場合には成立するが、フェムト秒レーザなどの、超短・高パワーパルス照射した場合には必ずしも成立しない。この主な理由は、フェムト秒レーザなどを照射した場合には、まず初めに電子温度が上昇し、その電子温度が格子に伝達することによって格子温度が上昇する過程を考慮する必要があるからである。この熱伝達過程は、電子温度と格子温度が平衡に達するまで続く。しかしここでは、十分に長い時間、連続パルス照射しているため、ある程度の時間が経過した後は、電子温度と格子温度が平衡に達している状態に対してパルス照射することになるので、通常熱計算方法を用いることは、それ程悪い仮定ではないと思われる。

図 5.21 の結果では、最高到達温度に約 3 倍の違いがあることがわかる。計算結果でも、Z

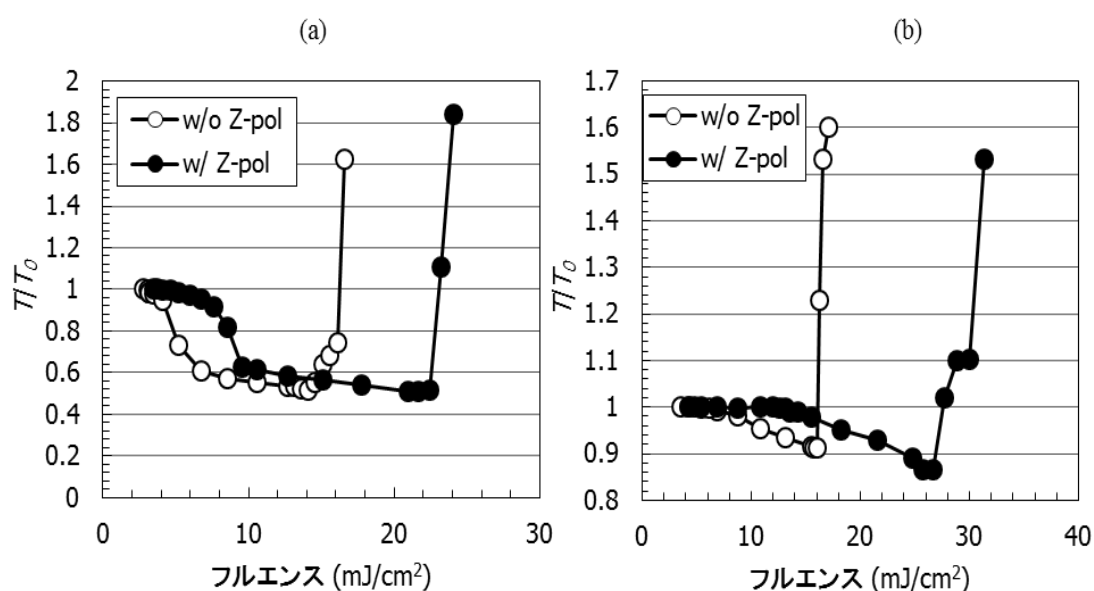


図 5.20 試料の初期化特性の Z 偏光素子の有無依存性。(a) GST サンプル、(b) GeTeSL サンプル。"w/o Z-pol""w/ Z-pol"はそれぞれ、Z 偏光素子無しの場合と有

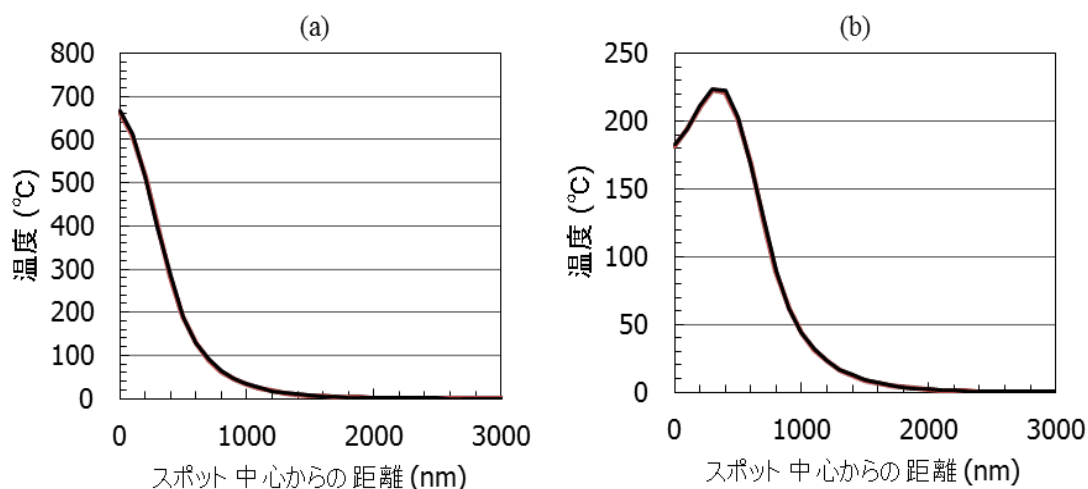


図 5.21 Z 偏光素子の有無の場合の熱計算結果。(a) Z 偏光素子無し、(b) Z 偏光素子有り。

偏光素子無しの場合の方がフルエンスが低いため、定性的には図 5.20 の結果と合うが、その違いは図 5.21 の計算結果の方が大きい。この不一致に関しては、5.4 の考察において議論する。

図 5.20 に見られる GST サンプルと GeTeSL サンプルの特性の違いは、その光学変化量と初期化に必要なフルエンスである。初期化前後の透過率変化率の差は、GST サンプルでは約 0.5 であるが、GeTeSL サンプルでは約 0.1 である。このことは、GeTeSL サンプルでは GeTe のみが光学変化を示すことに起因すると思われる。GeTeSL サンプルにおいて、厚さ 25 nm の膜のうち、GeTe が占める総膜厚は 4 nm であるので、光学変化を示すのは 16%程度ということになる。GST サンプルでは膜厚方向に全体的に結晶化が進んだと仮定すると、GeTeSL サンプルにおける光学変化量は、GST サンプルの 20%程度である結果を説明することができる。逆に言えば、この結果は、GeTeSL サンプルにおいて GeTe のみが動作するという証拠にもなる。

図 5.22 に、初期化した GST サンプル、GeTeSL サンプルそれぞれに単一パルスを照射した際のフルエンスと透過率変化率の関係の測定結果を示す。これまでは縦軸を as-depo の状態の透過率で規格化してきたが、この図では初期化状態の透過率  $T_{init}$  で規格化した。この結果において、透過率変化率が上昇し始めるフルエンス  $F_{on}$  に注目する。何故ならば、透過率変化率の絶対値は、上記のように GST サンプルと GeTeSL サンプルとで異なるが、 $F_{on}$  は膜の



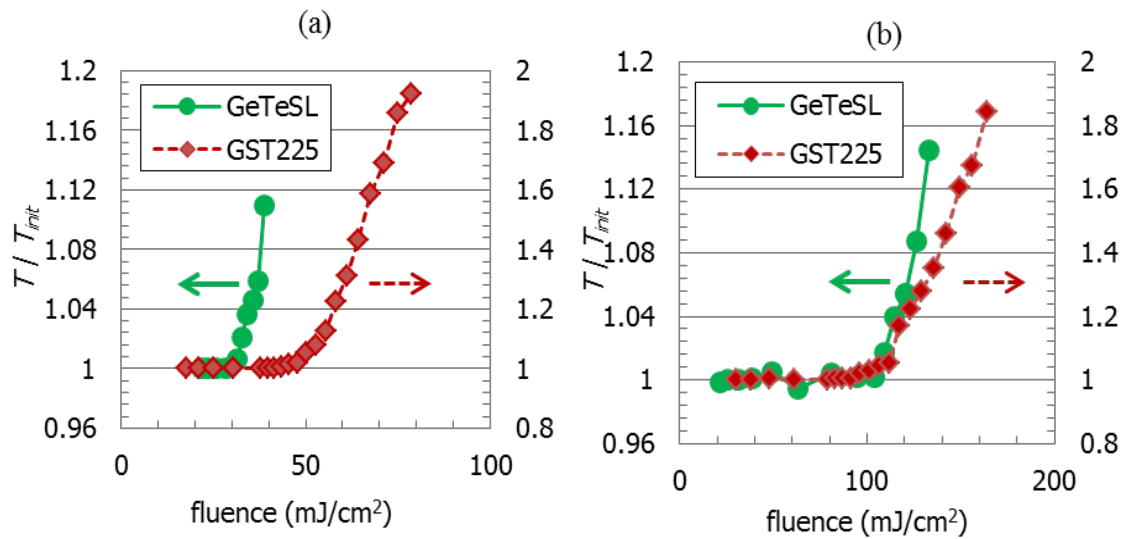


図 5.22 初期化した試料に単一パルスを照射した場合のレーザフルエンスと透過率変化率の関係の測定結果。(a) Z 偏光素子無し、(b) Z 偏光素子有り。

中のどこかで転移が始まる点であるので、 $F_{on}$  で議論をすれば、透過率変化率の絶対値の違いを考慮する必要がない。Z 偏光素子有りの場合の  $F_{on}$  は、GST サンプルと GeTeSL サンプルではほぼ同じであるが、Z 偏光素子無しの場合には、GeTeSL サンプルの  $F_{on}$  は GST サンプルの約 0.65 倍である。この結果は、XY 偏光が GeTeSL のスイッチングパワーを低減することを意味する。この結果の意味については、5.4 において議論する。

#### 5.4 考察

ここでは、これまで得られた実験結果について総合的に考え、超格子相変化材料の動作メカニズムを議論する。

5.2.5 と 5.3.4 で述べた、超格子相変化材料の電気特性及び光学スイッチングの実験結果から、超格子相変化材料の RESET 電力の低減効果は、面内電場によってもたらされるという仮説を導くことができる。このような振る舞いを説明するメカニズムとして考えられるのは、材料内のある特定の化学結合が切断され、ある特性の原子が自由に動けるようになる、というモデルである。この仮説は、文献 5-3)や 5-17)に提唱されている、GST においてある特定の化学結合が切断されて Ge が動くというモデルと良く合致すると思われる。面内電場

がある特定の結合電子を励起し、その結合を切断して相転移を誘起するというモデルは、本研究の実験結果を説明することができる。このメカニズムでは、スイッチングには必ずしも熱は必要ではない非熱的記録モードであり、電場が直接、原子をスイッチングすることができる。そのため、 $V \times I$  が必ずしも必要ではなく、低消費電力化が可能となる。

GST デバイスでも非熱的記録が可能であるという結果が報告されている。電気パルス実験において、セルサイズが 100 nm 以下の場合<sup>5-18)</sup>や、パルス長を 0.8 ns 以下にした場合<sup>5-19)</sup>に、GST の融点よりも低いパワーで RESET するということである。しかしながら、本研究で用いたセルサイズは 150 nm であり、かつ、パルス長も 5 ns が最短である。これらの報告と本研究との違いの原因としては、以下の 2 点が考えられる。1 点目は、超格子相変化材料は Z 方向に高配向に配列していることである。図 5.3 の TEM 像からもわかるように、超格子相変化材料は多結晶から成るため、XY 方向には様々な方向に結晶が成長しているが、Z 方向には整然と配列されている。この異方性が、電場などのベクトル量が関与しやすくしていると思われる。もう 1 点は、膜内に発生している Joule 熱である。例えば、電場が原子を移動させて相転移が起こったとしても、Joule 熱がその状態を元に戻す（再結晶化）ことが考えられる。短パルスや微小セルを用いれば、Joule 熱の発生量を抑制したり、セル内の残留熱を高速に拡散させることが可能である。しかしながら、GeTeSL デバイスにおける RESET 電力は GST デバイスの 10% 以下であり、発生する Joule 熱も少ないため、再結晶化（再 SET 化）される確率を低減することが出来る。

超格子相変化材料に偏光のフェムト秒レーザを入射して  $A_1$  フォノンモードを観察した例が報告されている<sup>5-20)</sup>。この報告では、フォノン周波数を偏移させるには p 偏光が効果的であったとのことである。このことから、コヒーレントフォノンを発生させるには Z 電場が有効であるが、原子移動には XY 電場が有効であると考えることが出来る。実際に、原子移動に熱が必要ないのであれば、このようなモデルは矛盾を生じない。

ここまでは RESET 動作に注目して議論を進めてきた。図 5.7 に示した GeTeSL デバイスの加熱実験結果からは、SET 動作は熱モードが支配的であると考えられる。このことは、図 5.18 や図 5.19 に示したように、フェムト秒レーザを連続パルス照射した場合のみ初期化が可能であったこととも合致する。しかしながら、図 5.7 の加熱実験では、GeTeSL は GST よりもやや高い温度で SET 状態に転移するにも関わらず、図 5.6 の電気特性では、GeTeSL の SET 電力は GST の SET 電力に比べて低い。これらの事実を鑑みると、SET 動作

も必ずしも熱モードのみではない可能性も考えられる。図 5.21 に示した Z 偏光素子の有無の場合の熱計算結果と図 5.20 の初期化実験の定量的不一致も、熱以外の要因も関与していると考えたと説明できる。ただし、本研究の中では、電気実験でも光学実験でも、SET 動作に関して電場駆動のメカニズムの証拠を得ることができなかった。例えば電気実験では、ある程度以上の長さのパルスでなければ RESET 状態を SET 状態にスイッチすることができなかった。また光学実験に関しても、図 5.17 と図 5.19 で示したように、連続パルス照射以外の条件で低透過率化することができなかった。これらのことから、SET 動作は熱モードが支配的であると結論づけたのだが、熱以外の要因が関与しないと結論づけることは尚早である可能性もある。このことの解明は今後の課題である。

最後に、Ge、Sb、Te の組成比について議論する。本研究では全て、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST225) を標準材料としてきた。一方、GeTeSL としては、 $[\text{GeTe}(1 \text{ nm}) / \text{Sb}_2\text{Te}_3(4 \text{ nm})]_8$  としてきた。この2つの材料の比較が妥当であるか否かを議論する。GeTe は fcc の(111)配向であるため、1 nm の中には 3 分子が含まれており、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  4 nm には 4 分子が含まれている。よってこの GeTeSL は、GeSbTe の組成比に換算すると、 $(\text{GeTe})_3(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4$  であり、 $\text{Ge}_3\text{Sb}_8\text{Te}_{15}$  に相当する。この組成比は  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  (GST124) に近い。GST124 と GST225 の結晶化特性や融点などの物理的特性は若干の違いはあるが、大きくは異ならない。例えば、GST124 と GST225 の結晶化温度はそれぞれ、 $131^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  と  $150^\circ\text{C}$  以上、融点はそれぞれ  $614^\circ\text{C}$  と  $630^\circ\text{C}$  である<sup>5-21)</sup>。また、相変化メモリにおいて最も標準的な GST225 と性能を比較することは、GeTeSL 材料の性能を最も客観的に評価する方法であると思われる。

## 5.5 フェムト秒レーザー入射時の相変化膜の温度の見積もり

本節では、相変化材料にフェムト秒レーザーを入射した際の温度を定量的に見積もることを試みた過程について述べる。結果的には実験と合致する結果を得ることができなかったが、フェムト秒レーザー入射時の温度計算は今後の相変化材料の研究に対して重要な意味を有すると思われるため、ここでは計算の概要を述べ、今後の課題を議論したい。

### 5.5.1 2 温度モデル

フェムト秒レーザーなどの極短パルス光を入射した場合の物質の温度を見積もる方法とし

て一般的に用いられるのが2温度モデル (two-temperature model) である<sup>5-22)5-23)</sup>。このモデルでは、温度を電子温度と格子温度に分け、光吸収によって電子温度が上昇し、その熱エネルギーが格子に伝わるとする。数式としては、

$$C_e(T_e)\frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_e(T_e)\nabla T_e) + Q - g(T_e - T_l) \quad (\text{式5-3})$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_l(T_l)\nabla T_l) + g(T_e - T_l) \quad (\text{式5-4})$$

と表される。ここで、添字の  $e$  ( $l$ ) は電子温度 (格子温度) に対するパラメータを示す。 $Q$  は熱源である。電子温度から格子温度への熱の伝達は両者の差に比例するとして、その結合定数を  $g$  としている。この  $g$  は electron-phonon coupling constant と呼ばれる。

更に2温度モデルでは、 $C_e$  と  $\kappa_e$  に関して、以下のように仮定する。

$$C_e(T_e) = A_e T_e \quad (\text{式5-5})$$

$$\kappa_e(T_e) = \kappa_{e0} \times T_e / T_l \quad (\text{式5-6})$$

(式5-5)の意味は、電子比熱は電子温度に比例するということである。この理由は、電子が熱によって励起されるからである<sup>5-24)</sup>。(式5-6)の意味は、電子による熱伝導は、(式5-5)のように電子の熱励起によって熱を伝搬するキャリアが増大する効果と、そのキャリアが格子振動によって散乱される効果の両方を線形近似として表している。

### 5.5.2 2温度モデルにおける定数の決定

ここで、 $A_e$ 、 $\kappa_{e0}$ 、 $g$  を求める必要がある。 $C_l$  と  $\kappa_l$  は、(式4-4) で用いた値でよい。

まず  $A_e$  を求めるために、第一原理計算を行った。ここで簡単のために、相変化材料を  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  (GST124) とした。方針としては、格子温度を 300K に固定し、様々な電子温度に対して状態密度を計算し、

$$U(T_e) = \sum_{E>E_F} D(E)f(E)E\Delta E \quad (\text{式5-7})$$

から内部エネルギーを計算した。その結果を、

$$U(T_e) = \frac{1}{2} A_e T_e^2 \quad (\text{式5-8})$$

でフィッティングすることにより、 $A_e$ を求めた。用いた計算ソフトは ABINIT である。

電子温度と内部エネルギーの計算結果を図 5.23 に示す。グラフ内の点線は、電子温度の 2 乗でのフィッティングカーブである。10000K 付近の高温領域でフィッティングカーブから若干はずれているが、近似的には正しいと思われる。この結果から、 $A_e = 49.0 \text{ (J/m}^3\text{K}^2)$  と求められた。文献 5-22)には、Au に対する  $A_e$  として  $67.96 \text{ J/m}^3\text{K}^2$  となっており、大きくは異なる。

次に  $\kappa_{e0}$  を求める。一般的に熱伝導率は、電子熱伝導率と格子熱伝導率の和で表される。更に、アモルファスの GeSbTe の熱伝導率は、分子動力学と線形応答理論を用いて、 $0.2 \text{ W/mK}$  と算出されている<sup>5-25)</sup>。また、結晶の GeSbTe の熱伝導率に対しては  $1.6 \text{ W/mK}$  という値が知られている。これらのことから、アモルファス GeSbTe での電子による熱伝導をゼロと仮定し、 $\kappa_l = 0.2 \text{ (W/mK)}$ 、 $\kappa_{e0} = 1.4 \text{ (W/mK)}$  とした。大雑把な求め方ではあるが、アモルファ

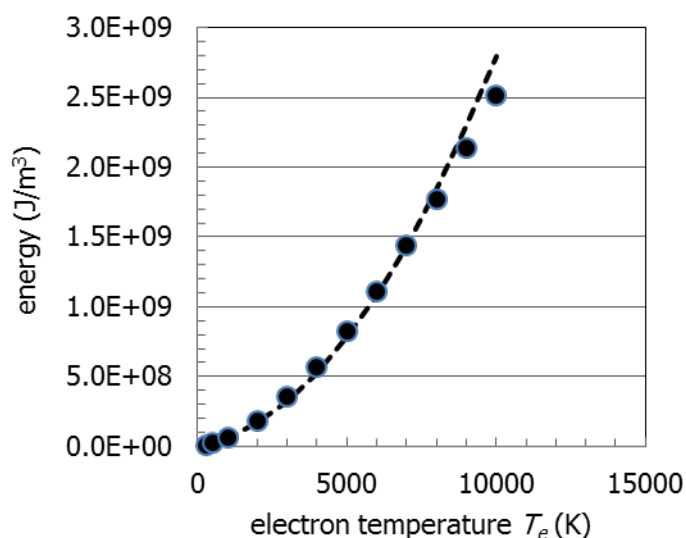


図 5.23 GST124 における電子温度と内部エネルギーの計算結果

スと結晶の電気抵抗率は 3 桁以上異なることから、アモルファスと結晶のキャリア数は桁で異なっているため、アモルファスにおいて電子熱伝導を無視する仮定は大きくは間違っていないと思われる。

次に  $g$  を求める。 $g$  の求め方は、文献 5-22) に従った。即ち、ポンププローブ光測定において、フェムト秒レーザを入射した直後にサンプルの反射率・透過率に変調されるが、これらの値は数 ps のうちに元の値に戻る。この過程を、以下のように考える。初めの数 ps では、熱伝導は殆ど起こらない。このことは、熱伝導方程式を細かい時間刻みで解けば明らかである。よって、格子温度に対する (式 5-4) は無視できる。かつ、膜厚方向での電子温度はほぼ一定であると仮定する。即ち、(式 5-3) における  $z$  微分の項を無視できる。これらのことから、電子温度が上昇した後、電子温度は時間に対して線形に減衰すると仮定でき、

$$T_e = T_{e,max} - \frac{g}{A_e} \frac{T_{e,max} - T_{room}}{T_{e,max}} t \quad (\text{式5-9})$$

とすることができる。ここで  $T_{e,max}$  は電子の最高到達温度であり、ポンププローブ光測定における反射率・透過率の最大変調点である。この式から、ポンププローブ光測定において測定された、反射率・透過率が元の値に戻るまでの時間  $t_0$  は  $A_e T_{e,max}/g$  となる。 $A_e$  は既に算出されており、 $T_{e,max}$  は格子への熱伝達を無視して算出することができる。 $t_0$  は文献 5-15) の結果から 6 ps とした。これらのことにより、 $g$  は  $1.22 \times 10^{17} \text{ W/m}^3\text{K}$  と算出された。因みに、文献 5-22) にある  $A_u$  の値は  $2.0 \times 10^{16} \text{ W/m}^3\text{K}$  であり、ほぼ 1 桁異なる。

### 5.5.3 2 温度モデルの計算結果

図 5.24 に、上記のモデルを用いて計算した結果を示す。条件は文献 5-15) に倣い、GST の膜厚 20 nm、フェムト秒レーザのフルエンスを  $12.8 \text{ mJ/cm}^2$ 、対物レンズの NA を 0.35 とした。ここでは、様々な  $A_e$  の値に対して計算した。この結果から、どの  $A_e$  の値に対しても、格子温度は GST225 の融点  $630^\circ\text{C}$  よりも遥かに高い温度に達していることがわかる。データは示さないが、様々な  $g$ 、 $\kappa_e$  に対しても様々な値について計算したが、結果は同様であった。

しかしながら、実験結果を見る限りでは、このフルエンスのフェムト秒レーザ照射によって GST が融解しているとは考えにくい。その理由は大きく 2 つある。一つは、文献 5-15)

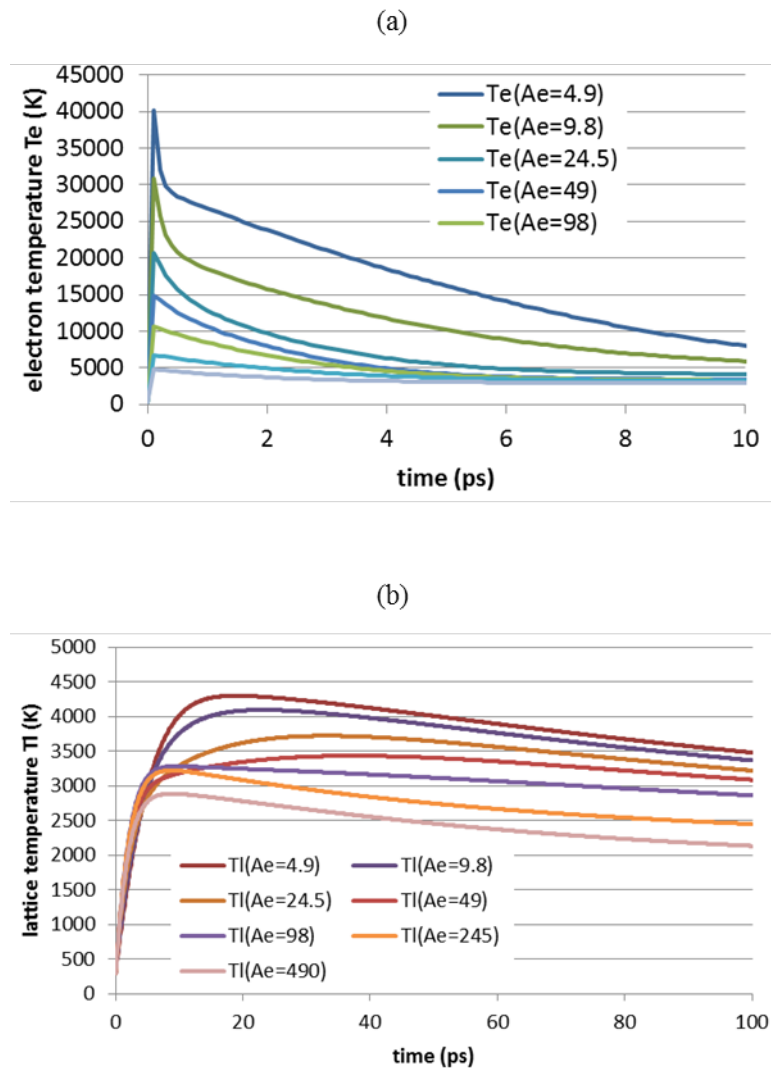


図 5.24 2 温度モデルを用いた、(a) 電子温度と(b) 格子温度の計算結果

における実験では、GST の上にカバー層を設けていないが、このようなサンプルで融解が起こった場合、膜の変形や激しいアブレーションが観測されるはずであるが、そのような痕跡は見られていない。もう一つは、結晶 - アモルファス転移と思われる、透過率の繰り返しスイッチが見られることである。この実験結果を図 5.25 に示す。この結果から、結晶化と思われる透過率低下は、複数パルスの入射によって徐々に起こっていることがわかる。しかしながら、この結晶化パルスのフルエンスに対するサンプルの温度を上記の 2 温度モデルで計算すると、やはり融点よりも遥かに高い温度となる。第 1 章で述べたように、相

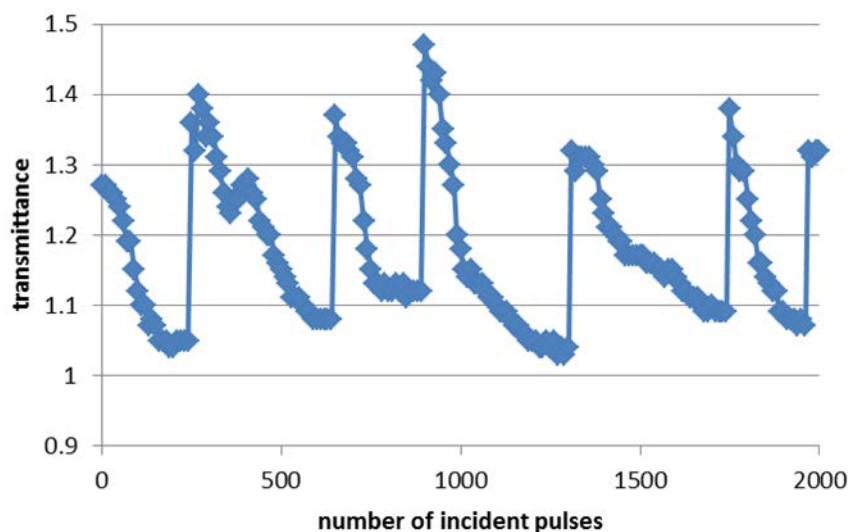


図 5.25 GST225 へフェムト秒レーザーを入射した場合の透過率変化の測定結果。横軸はパルス入射回数、縦軸は規格化した透過率。

変化材料では融解結晶化も可能であるが、融解結晶化の場合、複数パルスで徐々に結晶化が進むことはあり得ない。何故ならば、1発目のパルス入射後、微小面積が結晶化したとしても、次のパルスがその結晶を融解し、前回のパルスによって形成された結晶はキャンセルされてしまうからである。よってこの結晶化は、恐らく核生成型、即ち、融点以下の熱的過程による結晶化であると思われる。

これらのことを鑑みるに、図 5.24 の計算結果は誤りであると結論せざるを得ない。しかも、恐らくは、格子温度を 1 桁程度高く見積もっている可能性がある。この原因は不明であるが、2 温度モデルそのものが大きく誤っているとは考えにくく、恐らくは 5.5.2 で述べた定数の決定方法に誤りがあるのではないかと推測される。例えば、電子比熱を熱のみで算出したが、フェムト秒レーザー入射時には、熱ではない電子励起が起こっている可能性が高い。この場合、電子の最高到達温度は図 5.24 の計算結果よりも低くなる。この理由は以下の通りである。図 5.24 から、電子温度はレーザー入射直後に急激に上昇することがわかる。この理由は、励起電子（キャリア）が少ないため、電子比熱が低いからである。その後、電子温度の上昇と共にキャリア数が増大し、それに伴い電子比熱が大きくなることによって、電子温度の上昇が抑制される。しかしながら、レーザーの光子によってキャリアが励起されれば、電子比熱、即ち  $A_e$  は 5.5.2 で算出した値よりも実効的に大きくなるはずである。



このことを見積もるには、例えば、第一原理計算において励起状態の計算を可能とする TDDFT (time-dependent density functional theory) などによる計算が必要かもしれない。ただし TDDFT の計算ソフトはまだ発展途上であり、現在のところ、原子・分子・クラスターなどの有限系でしか計算できない<sup>5-26)</sup>。励起状態を扱う、何らかの理論が必要と思われる。

相変化材料のフェムト秒レーザーに対する応答に関しては、非常に興味深い結果が報告され始めている。これらの現象を理解する上でも、温度計算の方法を確立することは重要であると思われる。今後の理論の発展が求められる。

## 5.6 超格子相変化材料の今後の展開

本研究では、低電力動作が確認されてきた超格子相変化材料の動作メカニズムを電氣的及び光学的実験によって明らかにした。

4.1 に述べたように、相変化メモリは次世代不揮発性半導体メモリの有力候補の一つである。そのための大きな課題であった消費電力の問題を解決するために、本研究では超格子相変化材料の研究に取り組んだ。この超格子相変化材料の低電力動作のメカニズムの詳細が不明であったが、本研究では電氣的及び光学的実験によって、従来の相変化のような熱駆動ではなく、電場駆動であることを明らかにした。以下に、電場駆動メカニズムが相変化メモリに齎す利点と将来性、及び今後の課題について議論する。

まず、当初の課題であった消費電力の低減が可能となる。電場駆動メカニズムでは、ある程度以上の電圧を印加する必要があるが、電流が不必要となるため、何らかの方法でダイナミック抵抗を高くすることができれば、消費電力を低減することができる。その方法としては、例えば、超格子材料の組成の調整や、超格子の薄膜化などが報告されている<sup>5-27)</sup>。

本研究で述べた GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超格子の代替材料として提案されている SnTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超格子において、SnTe の組成 Sn<sub>x</sub>Te<sub>100-x</sub> の  $x$  をパラメータとしたところ、以下のことがわかった；①  $x$  が低減すると消費電力も低減する、②  $x$  が低減すると、動作電圧が低減するが、それ以上にダイナミック抵抗が低減する。例えば、Sn<sub>x</sub>Te<sub>100-x</sub> において、 $x=50$ 、即ち Sn<sub>1</sub>Te<sub>1</sub> である場合には、その RESET 電力は GST の 1/15 程度であるが、 $x=10$  での RESET 電力は GST の約 1/1500 程度まで低減する。 $x=10$  の場合の RESET 電圧とダイナミック抵抗は、GST に比べてそれぞれ、1/5 と 90 倍である。 $x$  が低減するとダイナミック抵抗が高くなる理由は不明で

あるが、この結果は、少なくとも熱駆動では説明できない。何故ならば、このような低電力では、デバイス内の温度は室温から数度程度しか上昇しないからである。

また、 $\text{SnTe/Sb}_2\text{Te}_3$  超格子の積層数を減らすと、RESET 電流が大幅に低減し、超格子を 1 層とした場合には、GST の約  $1/10000$  の電力で RESET できることが確認されている。このことは、層数を減らすと、ダイナミック抵抗が低減する閾電圧  $V_{th}$  よりも低い電圧で RESET できることにより、RESET 電流値が大幅に低減されていることに起因していることも明らかにされている。このことから、超格子材料のスイッチングには電流が不要であり、そのことによって電力低減が可能になっていることがわかる。

このように、電場駆動メカニズムでは、電流値を大幅に低減できるため、低消費電力動作が可能となる。更に、第 4 章において述べたように、低電力化によって記録の並列度を高めることができるため、高速化が可能となる。本研究で確認した  $\text{GeTe/Sb}_2\text{Te}_3$  超格子材料の RESET 電流は GST の  $1/3$  程度であったが、上記のような材料や積層構造を用いることにより、RESET 電流を  $1/100 \sim 1/1000$  程度にまで低減することが可能となる。並列度は電流値に単純に比例するわけではなく、データのインプット・アウトプットの回路などに依存するが、少なくとも大幅に電流値を低減することができれば、回路技術の設計尤度が高まり、データ転送レートを向上させることが可能となる。例えば現在の USB3.1 においては、5 Gbps のデータ転送レートが可能となっているため、その程度の転送レートは相変化メモリにおいて実現される可能性が高い。

また、4.2.4 で述べた熱ディスタージャンプの問題が、超格子相変化材料によって解決される。例えば、消費電力が  $1/10$  になったと仮定する。その場合、デバイス内の各点の温度も約  $1/10$  に低減する。何故ならば、熱伝導方程式 (式 4-4) の解は、右辺の第 2 項目である熱源に比例するからである。この場合、図 4.8 に示した隣接セルにおける温度も、図の縦軸の縮尺を  $1/10$  にした結果となるので、例えばセル間距離が 20 nm であったとしても、隣接セルにおける最高到達温度は  $25^\circ\text{C}$  以下となる。図 5.7 に示した通り、 $\text{GeTeSL}$  デバイスが低抵抗化する温度は約  $160^\circ\text{C}$  であるので、熱ディスタージャンプの問題は起こらない。このことが、超格子相変化材料の大きな利点の一つである。相変化メモリにおける消費電力を低減するために、例えば熱拡散を低減させるセル構造を採用することは可能であるが、この場合、隣接セルから伝導した熱も拡散しにくくなり、熱ディスタージャンプの問題を増大させる可能性がある。超格子相変化材料では、SET 動作が熱駆動であるのに対し、RESET 動作が電場駆

動であるという、SETとRESETで異なるメカニズムが働いていることにより、熱ディスタージャンプの問題を解決できるのである。第4章において述べたように、熱ディスタージャンプの問題が解決されれば、セル間距離を小さくすることができるため、セルの高密度化、即ち大容量化が可能となる。

このように、超格子相変化材料は、消費電力、大容量化、高速化の問題を解決する可能性を有した、優れた技術であると言える。

しかしながら、まだ信頼性の問題などの検証・解決が残されている。特にデータセンタなど、高信頼性が要求されるアプリケーションに対しては、厳しい信頼性試験を通過する必要がある。このためには、信頼性を評価すると共に、課題を抽出し、それらの課題を材料・デバイス・回路技術といった、多方面からの解決アプローチが必要となる。その意味では、本研究は、まだ材料が動作することを確認したに留まっている。本当に超格子相変化材料が実用化に耐え得るか否かは、これからの開発にかかっている。

だが、これ程の低消費電力を可能とする材料は他に存在しないことから、超格子相変化材料は非常に有望な、今後の進展が期待される材料である。

## 第5章の参考文献

- 5-1) J. Tominaga, R. Simpson, P. Fons, and A. Kolobov, "Phase Change Meta-material and Device", *Proc. European Phase Change and Ovonic Science 2010*, 54 (2010).
- 5-2) R. E. Simpson, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbal, T. Yagi, and J. Tominaga, "Interfacial phase-change memory", *Nat. Nanotechnol.* **6**, 501 (2011).
- 5-3) 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**, 703 (2004).
- 5-4) L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit", *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
- 5-5) L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, M. S. Dresselhaus, "Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit", *Phys. Rev. B* **53**, R10493 (1996).

- 5-6) T. C. Chong, L. P. Shi, X. S. Miao, P. K. Tan, R. Zhao, and Z. P. Cai, "Study of the superlattice-like phase change optical recording disks", *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 737 (2000).
- 5-7) R. Zhao, L. P. Shi, C. C. Tan, H. K. Lee, H. X. Yang, L. T. Law, and T. C. Chong, "Configuration effects of superlattice-like phase change material structure", *Phys. Status Solidi B* **249**, 1925 (2012).
- 5-8) J. Tominaga, R. E. Simpson, P. Fons, and A. V. Kolobov, "Electrical-field induced giant magnetoresistivity in (non-magnetic) phase change films", *Appl. Phys. Lett.* **99**, 152105 (2011).
- 5-9) S. Soeya, T. Shintani, T. Odaka, R. Kondou, and J. Tominaga, "Ultra-low switching power, crystallographic analysis, and switching mechanism for  $\text{Sn}_x\text{Te}_{100-x}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  dilute superlattice system", *Appl. Phys. Lett.* **103**, 053103 (2013).
- 5-10) M. Hase and J. Tominaga, "Thermal conductivity of  $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  superlattices measured by coherent phonon spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **99**, 031902 (2011).
- 5-11) S. Soeya and T. Shintani, "Crystalline structure of GeTe layer in  $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  superlattice for phase change memory", *J. Appl. Phys.* **112**, 034301 (2012).
- 5-12) T. Shintani, T. Morikawa, T. Odaka and J. Tominaga, "Properties of Low-Power Phase-Change Device with  $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Superlattice Material", *Proc. of European Symposium on Phase Change and Ovonic Science 2011*, 110 (2011).
- 5-13) T. Shintani, H. Minemura, Y. Ogino, N. Ishikawa and E. Sahota, "Theoretical and Experimental Study on Evaluation of the Initialization Conditions of Phase-Change Optical Discs: Proposal of Pulse Initialization", *Proc. 16<sup>th</sup> Symposium on Phase Change Optocal Information Storage 2004*, p. 39 (2004).
- 5-14) J. Solis and C. N. Afonso, "Ultrashort-laser-pulse-driven rewritable phase-change optical recording in Sb-based films", *Appl. Phys. A* **76**, 331 (2003).
- 5-15) M. Konishi, H. Santo, Y. Hongo, K. Tajima, M. Hosio, and T. Saiki, "Ultrafast amorphization in  $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$  thin film induced by single femtosecond laser pulse", *Appl. Opt.* **49**, 3470 (2010).
- 5-16) N. Kitamura, Y. Katsumata, T. Morita, T. Hira, and T. Saiki, "Optical anisotropy in amorphous GeSbTe thin films induced by nonthermal phase change with femtosecond pulse excitation",

*European Symposium on Phase Change and Ovonic Science 2012* (2012).

- 5-17) B. Huang and J. Roertson, “Bonding origin of optical contrast in phase-change memory materials”, *Phys. Rev. B* **81**, 081204 (2010).
- 5-18) W. J. Wang, L. P. Shi, R. Zhao, K. G. Lim, H. K. Lee, T. C. Chong, and Y. H. Wu, “Fast phase transitions induced by picosecond electrical pulses on phase change memory cells”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 043121 (2008).
- 5-19) D. Q. Huang, X. S. Miao, Z. Li, J. J. Sheng, J. J. Sun, J. H. Peng, J. H. Wang, Y. Chen, and X. M. Long, “Nonthermal phase transition in phase change memory cells induced by picosecond electric pulse”, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 242106 (2011).
- 5-20) M. Hase, Y. Miyamoto, and J. Tominaga, “Ultrafast dephasing of coherent optical phonons in atomically controlled GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattices”, *Phys. Rev. B* **79**, 174112 (2009).
- 5-21) F. Rao, Z. Song, L. Wu, M. Zhong, S. Feng, B. Chen, “Phase change memory cell with an upper amorphous nitride silicon germanium heating layer”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 073505 (2007).
- 5-22) J. Hohlfield, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, E. Matthias, “Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals”, *Chem. Rev.* **251**, 237 (2000).
- 5-23) J. K. Chen, D. Y. Tzou, J. E. Beraun, “A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating”, *Int. J. Heat. Mass Transfer* **49**, 307 (2006).
- 5-24) キッテル、 “固体物理学入門” 第8版、 p.151 (2005).
- 5-25) H. Tong and X. S. Miao, “Thermal Conductivity of Phase Change Material with Superlattice Structure”, *Proc. European Phase Change and Ovonic Science 2010*, 160 (2010).
- 5-26) [http://www.abinit.org/documentation/helpfiles/for-v5.7/tutorial/lesson\\_tddft.html](http://www.abinit.org/documentation/helpfiles/for-v5.7/tutorial/lesson_tddft.html)
- 5-27) 新谷俊通、添谷進、小高貴浩、 “電力 1/100 に向けた材料開発”、2013 年度「グリーン・ナノエレクトロニクスのコア技術」最終成果報告会資料集 (2013).

## 第 5 章の図表

図5.1 SiO<sub>2</sub> 及び W 上の Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> スパッタ膜の SEM 像。(a) SiO<sub>2</sub> 上、(b) W 上。

図5.2 TiN 上の Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> スパッタ膜の SEM 像。

- 図5.3 RESET 状態のデバイスの断面 TEM 像。(a) TiN 下地膜なし、(a') (a)の拡大図、(b) TiN 下地膜あり、(b') (b)の拡大図。
- 図5.4 TiN 下地層の効果に関するメカニズムの概念図。(a) SiO<sub>2</sub> 上への加熱スパッタ、(b) TiN 膜上への加熱スパッタ。
- 図5.5 as-depo 超格子デバイスへのパルス掃引時のパルス電圧と再生抵抗、ダイナミック電流値の測定結果。(a) 1 回目、(b) 2 回目、(c) 3 回目、(d) 4 回目の掃引。
- 図5.6 GeTeSL デバイスの電気特性。(a)(c) SET 動作、(b)(d) RESET 動作。(a)(b)の横軸はパルサー設定電圧、(c)(d)の横軸はデバイスに印加されている電圧。
- 図5.7 GeTeSL デバイスの再生抵抗の温度依存性の測定結果。
- 図5.8 GST デバイスに電圧パルスを印加した場合の、デバイスにかかる電圧とデバイス内を流れる電流の経時変化。(a) パルス長 100 ns、(b) パルス長 10 ns。
- 図5.9 RESET パルス長と RESET 電圧  $V_{rst}$ 、RESET 電流  $I_{rst}$  の測定結果。(a) GST デバイス、(b) GeTeSL デバイス。縦軸は、パルス長 100 ns の測定結果で規格化した。
- 図5.10 異なった定義のパルス値で算出した、GeTeSL デバイスにおけるパルス長と RESET 電力の関係。max ; パルス最大値、duration ; パルス最大値を中心としてパルス時間全体の時間平均、±20% ; パルス最大値を中心としてパルス時間の±20%の時間平均。縦軸は全て、パルス長 100 ns の値で規格化した。
- 図5.11 Z 偏光素子の概念図。(a)は Z 偏光素子、対物レンズ、偏光の向きの変化。(b)(c)は光が Z 偏光素子を通じた後の対物レンズ前後の偏光の概念図であり、(b)は Z 偏光素子なしの場合、(c)は Z 偏光素子ありの場合。
- 図5.12 Z 偏光素子がある場合とない場合の回折計算の結果。(a) Z 偏光素子なし、(b) Z 偏光素子あり。縦軸は強度。 $\lambda=800$  nm、NA=0.6、リム強度は 0.1 とした。
- 図5.13 集光スポットの CCD 像。(a) Z 偏光素子なし、(b) Z 偏光素子あり。
- 図5.14 光学スイッチング実験に用いた光学系の概念図。
- 図5.15 光学スイッチング実験に用いた試料構造。
- 図5.16 フェムト秒レーザの照射パルスモード。(a) 単一パルス、(b) 不連続パルス、(c) 連続パルス。
- 図5.17 as-depo GeTeSL サンプルに単一レーザパルス、連続レーザパルスを照射した場合のフルエンスと透過率変化率  $T/T_0$  の測定結果。

- 図5.18 図 5.17 の領域 1、領域 2 のそれぞれの領域における光学スイッチングの繰り返し特性。(a) 領域 1 における、 $30 \text{ mJ/cm}^2$  の単一パルス (白丸、高透過率) と  $12.5 \text{ mJ/cm}^2$  の連続パルス (赤丸、低透過率)、(b) 領域 2 における、 $40 \text{ mJ/cm}^2$  の単一パルス (白丸、高透過率) と  $12.5 \text{ mJ/cm}^2$  の連続パルス (赤丸、低透過率)。
- 図5.19 as-depo GeTeSL サンプルに不連続パルスを照射した際の透過率変化率の測定結果。青丸は不連続パルス照射の結果、赤丸は、不連続パルスを 160,000 発照射した後、連続パルスを 160,000 発照射した結果。
- 図5.20 試料の初期化特性の Z 偏光素子の有無依存性。(a) GST サンプル、(b) GeTeSL サンプル。"w/o Z-pol""w/ Z-pol"はそれぞれ、Z 偏光素子無しの場合と有りの場合。
- 図5.21 Z 偏光素子の有無の場合の熱計算結果。(a) Z 偏光素子無し、(b) Z 偏光素子有り。
- 図5.22 初期化した試料に単一パルスを照射した場合のレーザフルエンスと透過率変化率の関係の測定結果。(a) Z 偏光素子無し、(b) Z 偏光素子有り。
- 図5.23 GST124 における電子温度と内部エネルギーの計算結果。
- 図5.24 2 温度モデルを用いた、(a) 電子温度と(b) 格子温度の計算結果。
- 図5.25 GST225 ヘフemt秒レーザを入射した場合の透過率変化の測定結果。横軸はパルス入射回数、縦軸は規格化した透過率。

## 第6章 結論

本論文では、主に相変化材料を用いた光ディスクと不揮発性半導体メモリ（相変化メモリ）についての研究結果について述べた。

第1章では、本論文に共通する相変化記録技術の基礎について、相変化現象の物理を主軸に述べた。そこでは、結晶化過程の物理、不均質核生成、薄膜の剥離性、及び界面エネルギーなどについて纏めた。これらの基礎事項は、例えば第3章の多層超解像光ディスクの作製工程においては、ディスクを所望の場所で剥離するためのディスク構造設計や、相変化材料を所望の特性で動作させるための材料設計などに利用した。また第5章の超格子相変化材料を用いた相変化メモリにおいては、相変化メモリの課題である熱ディスタージの問題を定量的に論じるための材料定数の算出や、超格子材料を高精度で積層するためのデバイス構造設計などに利用した。第1章で述べたことは、相変化材料の基礎の極一部であるが、上記のように汎用性のある、デバイス設計や材料設計に有用な性質である。

第2章と第3章では、光ディスク技術について論じた。第2章では光ディスク技術の基礎について述べ、他のストレージデバイスとの性能比較を行い、光ディスクは、ランダムアクセス性と媒体可換性の両方を有することが特長であるストレージデバイスだが、格納データの容量とデータ転送レートが他のストレージデバイスに比べて低いことが課題であることを述べた。更に、データの大容量化を図る方法として有力な方法の一つは記録面の多層化であるが、光ディスクでは、ディスクの破壊を防ぐために、ディスク回転速度を 10,000 rpm 以下にしなければならないという制限から、多層化のみではデータ転送レートの高速化を図ることができないことを論じた。

第3章では、この問題を解決するために、光の回折限界を超えた分解能を得るための超解像技術と多層技術を組合せた多層超解像技術を提案し、その効果を実証した。この方法では、多層化による大容量化と図ると共に、光スポットの進行方向に対する記録データ密度（データ線密度）を向上させる超解像技術によってデータ転送レートを向上させる効果をターゲットとした。従来は多層技術、超解像技術は個別に開発されてきたが、この両者を



組み合わせた方式の検討報告は例がなかった。その理由は、超解像技術では超解像材料が光を吸収する必要があるが、そのために光透過率が低減し、多層ディスクに展開した場合、奥の記録層まで光が到達しないという問題があったからである。本研究では、相変化材料の結晶部分のみを溶解し、アモルファス部分を残す相変化エッチング技術を開発し、その方法を用いて相変化材料から成るデータピット（相変化ピット）を作製し、データ再生時に、ディスクに入射する再生光を吸収することによって相変化ピットを1つだけ融解することによって、光の回折限界よりも小さなデータピットを読み出すことに成功した。更に、相変化ピットから成るディスクは、超解像を示す相変化ピットが不連続に設けられていることによって高い光透過率を確保することが可能になることに注目し、この超解像技術を多層技術へ展開し、2層超解像ディスクを作製し、その効果の実証に成功した。設計ベースでは8層までが可能であり、1枚のディスクで700 GB以上の容量、及び1 Gbpsのデータ転送レートを実現する可能性を示した。また、マーク記録を改善すれば、1枚のディスクで1.2 TBの容量を達成できる可能性も示した。

第4章と第5章では、フラッシュメモリの代替技術としての次世代不揮発性メモリの有力候補の一つである相変化メモリの研究について述べた。

第4章では相変化メモリの基礎について述べ、相変化メモリは、高速記録、大容量の可能性などの特長を有するが、記録時、特に高抵抗化（RESET）の動作時に記録膜の一部を融解する必要があるため、消費電力が高いという課題があることを述べた。また、この課題は、記録時の発生した熱が隣接セルへ伝導し、隣接セルのデータを消去してしまうという熱ディスタバンスと呼ばれる問題を引き起こすため、セル間距離を小さくできない、即ち、大容量化が困難であるという課題があることを述べ、簡単なモデルを用いて、この熱ディスタバンスの問題を定量的に論じた。

第5章では、上記のような問題を解決するために、消費電力を大幅に低減できることが報告されている超格子相変化材料について行った研究について述べた。この材料は、これまで相変化光ディスクや相変化メモリで用いられてきた  $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  ( $m, n$  は整数) を別々に繰り返し積層した材料である。この材料は低電力動作を示すことが報告されてきたが、そのメカニズムの詳細は明らかではなかった。本研究では、超格子相変化材料の成膜条件を検討し、低電力動作を確認すると同時に、電気的実験と光学的実験によって、その

動作メカニズムを明らかにすることを目的とした。

成膜条件としては、超格子材料の下地膜である  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  を成膜する前に、 $\text{TiN}$  薄膜を成膜すると低電力動作を示す超格子材料が得られることを明らかとした。このメカニズムとして、不均質核生成の理論を基にした仮説を構築した。この材料の電気特性を測定し、従来材料である  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST) の 1/10 以下の消費電力であることを確認したが、電気パルス幅を短くすると、RESET 電圧はパルス幅に依存しないが、RESET 電流はパルス幅が短くなると低減することを明らかとした。このことから、超格子相変化材料の動作メカニズムは、電圧と電流の積で決まる熱ではなく、電圧起因である可能性を見出した。この仮説を深耕するために、フェムト秒レーザパルスでの光学スイッチングを試みた。そこでは、相変化膜に対して膜面に平行な偏光（面内偏光）と膜面に垂直な偏光（Z 偏光）を入射し、光学変化を誘発するのに必要なレーザフルエンス  $F_{on}$  を測定した。その結果、Z 偏光の場合は GST と超格子相変化材料の  $F_{on}$  はほぼ等しかったが、面内偏光の場合は超格子材料で低い  $F_{on}$  が観測された。これらの実験結果から、超格子相変化材料の動作メカニズムは面内電場駆動であるという仮説を得た。電場で動作するため、電流値を低減することが可能となり、低消費電力動作が実現されると考えられる。

電場駆動メカニズムは、熱ディスタバンスの問題を解決するために非常に重要である。超格子相変化材料は低電力で動作するが、高抵抗状態が低抵抗状態に転移する温度は、GST と同等である  $165^\circ\text{C}$  である。即ち、従来材料に比べて電力は約 1/10 まで低減しているが、熱特性は同等であると言える。このことから、隣接セルのデータ消去の問題が解消され、記録容量の大容量化に関して原理的な課題が解決される。よって、超格子相変化材料は、ストレージデバイスとしての消費電力低減効果のみならず、大容量化を可能とする、今後の相変化メモリにとって重要な技術である。

本論文で論じたように、相変化記録技術はまた発展の余地のある、将来有望な技術である。相変化材料は、相転移の容易性と室温などでの安定性という、一見矛盾する 2 つの特性を兼ね備えている稀有な材料であり、その相変化材料を制御するシステム技術もまだ進展の余地が残されている。相変化記録が提唱されてから約 45 年が経過したが、本研究において新たに発見した相変化エッチングや電場駆動相転移などの現象に加え、相変化材料におけるトポロジカル絶縁性や、フェムト秒レーザに対する非線形応答など、まだ新規な現象が

発見される分野である。これらの新たな発見の深耕には基礎研究が必要であり、かつ、これらの発見を使いこなす応用研究も必要である。この意味で、相変化技術はこれからも研究の意義が高い、極めて重要な分野であると思われる。

## 付録 2層光ディスクにおける層間クロストーク

### A.1 はじめに

ここでは、2層光ディスクについて考察した研究を紹介する。2層ディスクでは、主として以下のような技術的課題が考えられる：①第1記録面の透過率と各層の反射率との関係、②各層の熱的性質、③層間クロストークとディスク及び光学系の設計指針。

①について述べる。第2層(L1)を記録再生している時、光は第1層(L0)を通過する。L0の透過率を $T_0$ と書くと、L1の記録パワーは、単層の記録パワーに比べて $T_0$ 倍となり、反射パワーは単層の時の $T_0^2$ 倍となる( $T_0 < 1$ )。L0の信号が大きくなるようにディスク構造を決定するならば、 $T_0$ は小さい方がよいが、そうするとL1の信号が小さくなる。逆にL1の信号を大きくすると、L0の信号が小さくなる。このことはL0とL1で信号(反射率)を分けていることに起因しており、通常の記録再生方式を用いる限りは避けられないことである。ディスク設計の際にはL0のアモルファスと結晶の反射率 $R_{0a}$ 、 $R_{0c}$ 、L0のアモルファスと結晶の透過率 $T_{0a}$ 、 $T_{0c}$ 、L1のアモルファスと結晶の反射率 $R_{1a}$ 、 $R_{1c}$ の6つの量のバランスを考慮する必要がある。

上記の技術的課題の①は光学的側面のみの要求であるが、相変化記録や色素記録などの熱記録を行うには各層の熱的な性質を考慮する必要がある。即ち、①で述べたバランスを考慮しながら、各層での記録特性を最適化する必要がある。第1章において述べたように、通常の相変化ディスクには数10～数100nmの厚さの金属反射膜が設けられており、記録時に記録膜において生じた熱を反射膜に拡散させることによって、ディスクの熱的性質を制御する。このことは、色素記録においても同様である。しかし上記のように $T_0$ をある程度の大ききで確保しなければならぬため、L0の厚膜の金属反射層を用いることができない。何らかの方法で熱的性質を最適化する必要がある。

更に、L0(L1)再生時にはL1(L0)からの反射光が含まれる、即ち層間でのクロストーク(Layer Cross Talk; 以後LCT)が生ずるが、このLCTを考慮して光学系や媒体の設計を行う必要がある。

上記のうち、ここではLCTに注目して議論を進める。これまで2層ディスクにおけるROMの再生<sup>A-1)</sup>や相変化記録<sup>A-2)</sup>についての研究結果は報告されているが、LCTについて十分に

考察した報告はなかった。A.2 では2層ディスクの信号及びノイズの要因を分析し、2層光ディスクを設計する際に注目すべき点についてまとめる。A.3 では実験方法及び結果について述べる。A.4 ではLCTと光スポットの収差による信号劣化について理論的に解析する。A.4の前半では、回折計算によって解析し、後半においては、LCT及び光スポットの劣化を解析的に見積もる方法について述べ、A.3の実験結果及び回折計算と比較して、その方法の有効性を確認する。A.5では、それまで述べた実験及び計算結果から、青色光源対応の2層光ディスクの問題点、及びそれを解決するための媒体及びドライブの設計指針について議論する。尚、実験はNA=0.65の装置で行ったが、Blu-ray Disc (BD)では青紫色レーザとNA=0.85の対物レンズを用いるため<sup>A-2)</sup>、理論解析においてはNA=0.85についても検討した。

## A.2 2層光ディスクの信号要因分析

本節では、2層光ディスクの再生信号の信号雑音比(SNR)を決める要因について考察し、2層ディスク及びそのドライブを設計する際に注目すべき点を考える。

まず、2層光ディスクにおける信号とノイズの要因分析を行う。図A.1に、光スポットがL1に焦点を結んでいる場合の要因を纏める。L0に焦点を結んでいる場合は、「L0」「L1」を「L1」「L0」と読み替えれば、同じ議論が可能である。ただし、L1の透過率は通常ゼロに近くなるようにディスク構造を設計するため、信号には関与しない。

SNRの信号成分は、ディスクのL1反射率、L0透過率、マークのサイズ及びその形状、そして光ヘッドの設計に依存することは明らかである。しかし2層光ディスクの場合、光スポットの品質低下、即ち収差による信号劣化を考慮する必要がある。2層ディスクはスペーサ層と呼ぶ透明な層を隔てた2つの記録層を有する。このスペーサ層の存在は、光ディスクの基板厚さが、光ヘッドが最適設計されている基板厚さからずれていることと同等である。

このことを、図A.2によって説明する。図A.2には、以下の2つの例が記されている；①光スポットがスペーサ層の中心にある場合が最適であるように光ヘッドが設計されている場合であり、基板厚さずれ $\Delta d_{sub}$ とスペーサ層厚さ $d_{sp}$ の関係が $\Delta d_{sub}=d_{sp}/2$ (図A.2(a))、②光スポットが2層のうち、一方にある場合が最適である場合で、 $\Delta d_{sub}=d_{sp}$ (図A.2(b))。基板厚さずれに起因する主な収差は、球面収差であり<sup>A-3)</sup>、これをA.4にて理論的に解析する。

上記のように、 $\Delta d_{sub}$  と  $d_{sp}$  の関係は光ヘッドの設計に依存するので、議論を一般化するために、理論解析では  $d_{sp}$  ではなく  $\Delta d_{sub}$  をパラメータとして議論する。

A.1 において述べたように、信号成分は、L1 反射率と L0 透過率に依存する。しかしノイズは多くの要因に依存する。例えば、一般に、ノイズは大別して、アンプノイズ、レーザノイズ、ディスクノイズの3つに分けられるが、レーザノイズの大きさはディスクからの反射光量に比例する。LCT によって反射光量が増大するが、その増大分は信号に寄与せず、レ

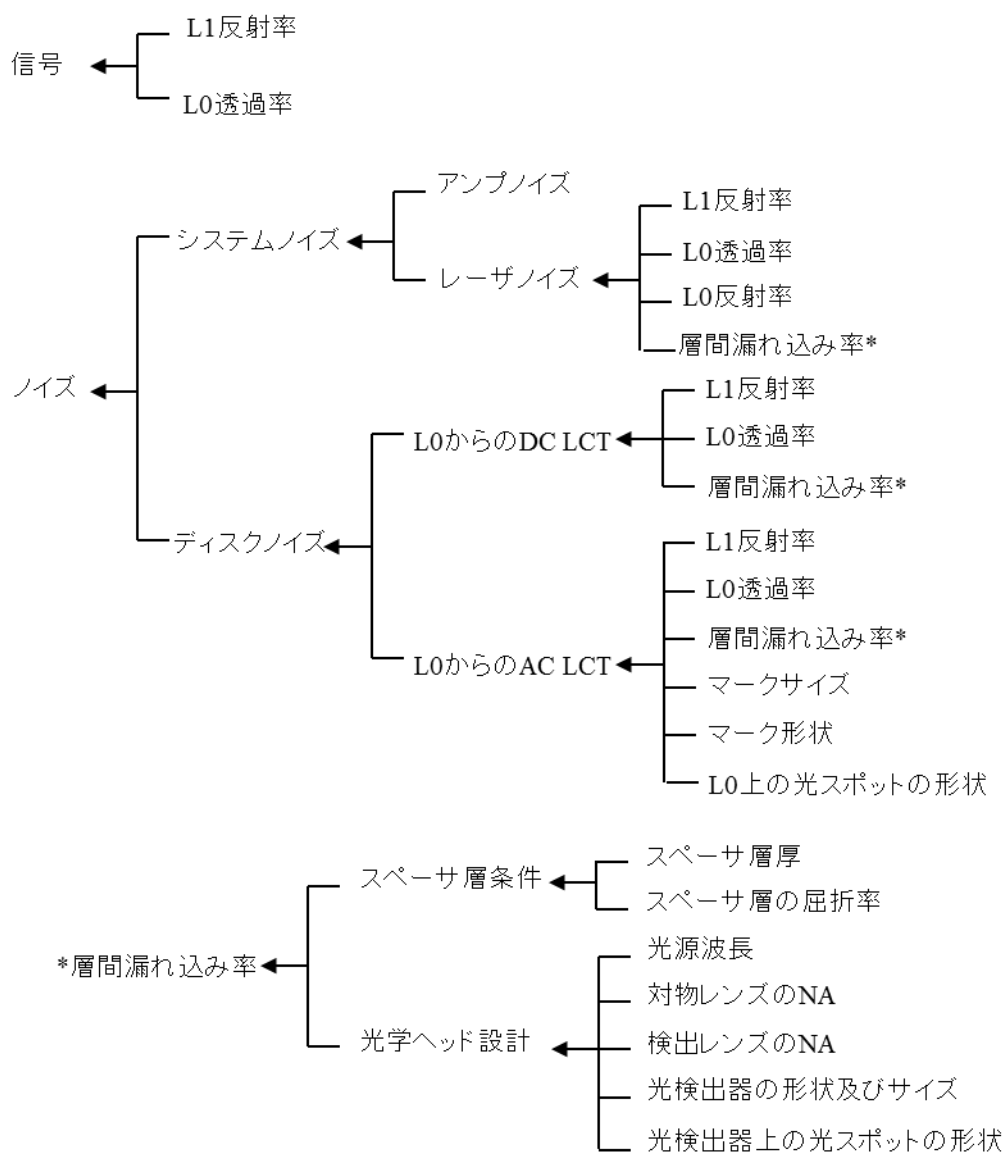


図 A.1 2層光ディスクにおける信号とノイズの要因分析のまとめ。図は、光スポットが L1 に焦点を結んだ場合について記載してある。

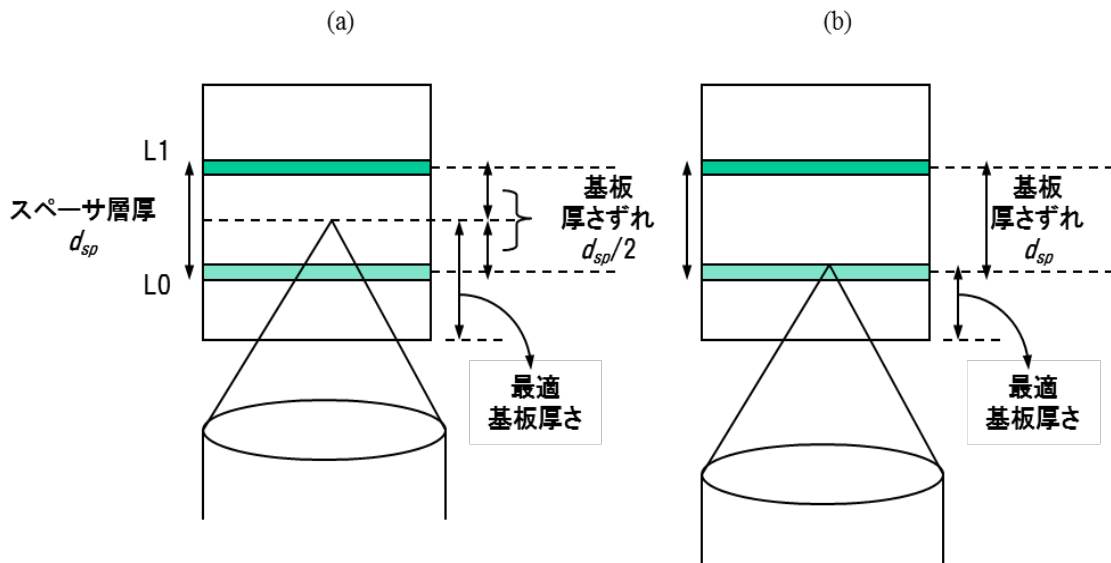


図 A.2 スペーサ層厚さと光ヘッドの最適基板厚さとの関係。光ヘッドの最適基板厚さが、(a)基板表面と スペーサ層の中心との距離である場合、(b)基板表面から どちらかの層までの距離である場合。

ーザノイズなどを反映したノイズ成分となる。よって2層ディスクのノイズを定量的に議論するためには、反射光量を定量化することが必要であり、そのためにはLCTを定量化しなければならない。

LCTはDC成分とAC成分に分けることができる。図A.3に説明図を記す。図には、光スポットが焦点を結んでいる記録再生層（この場合、L1）の隣の層（L0）に、光スポットがデフォーカスしている様子が描かれている。AC成分は(a)のように、隣の層に記録されたマーク列の信号が漏れ込むことに起因する成分である。DC成分はマーク列よりも大きな領域に起因するものであり、主に以下の2つの原因が考えられる；①隣の層のミラー面（ランド・グループの溝やマークの存在しない鏡面部分）を光スポットが横切る場合(b)、②隣の層が部分的に記録されており、記録領域と未記録領域の境界を横切る場合(c)。光スポットは記録再生層のトラック上をトラッキングサーボ制御によって運動し、かつL0とL1は幾許かの偏芯を有するので、デフォーカスした層における光スポットは、トラックに対してジグザグに進行する。よって図中(c)の場合、記録領域と未記録領域の境界は、デフォーカスした光スポットの中心付近を横切る。その場合、デフォーカスした光スポットにおいて反射される光量は揺らぎ、これがLCTの原因となる。DC成分は、ディスクの光学的性質及びLCT

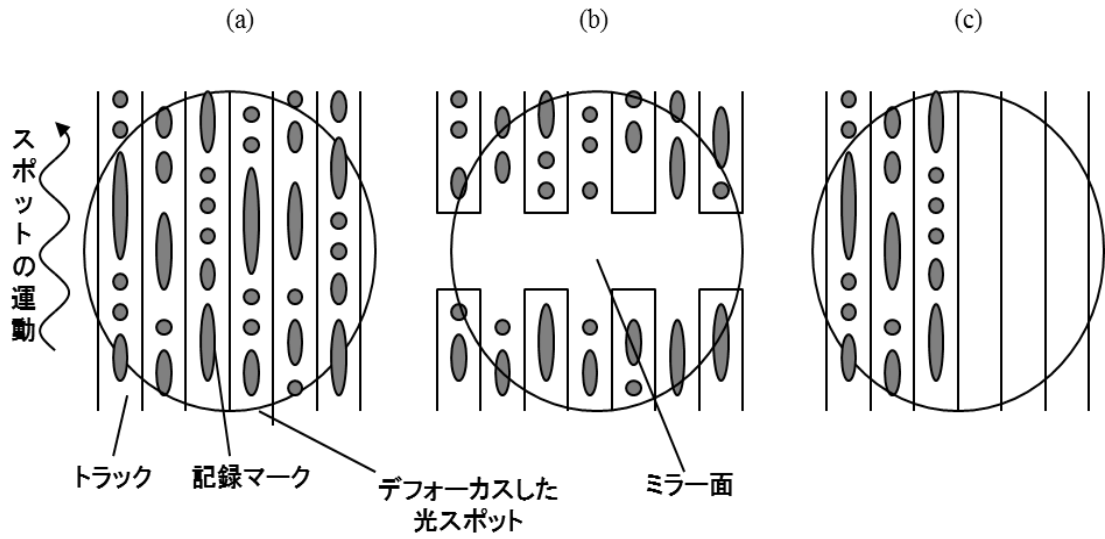


図 A.3 層間クロストークの分類の説明図。図には、焦点を結んでいない層（記録再生層の隣の層）が描かれている。(a) 記録マークによる AC 成分、(b) ミラー面に起因する DC 成分、(c) 記録領域と未記録領域の境界をスポットが運動することによって起因する DC 成分。

率に依存するが、AC 成分は更に、記録マークのサイズ、トラックピッチ、及び隣の層での光スポットの形状に依存する。この研究では、図 A.3 の全ての場合について検討したが、ここではこのうち、主に(c)の DC クロストーク成分のみについて述べる。

LCT 率  $\alpha$  を次のように定義する。L0 (L1) と同じ構造を有する単層ディスクをドライブで再生した場合に得られる再生信号強度を  $V_{0s}$  ( $V_{1s}$ )、2 層ディスクにおいて L0 (L1) から得られる再生信号強度を  $V_{0d}$  ( $V_{1d}$ )、L0 の透過率を  $T_0$  と記述すると、 $V_{0d}$  と  $V_{1d}$  は  $\alpha$  を用いて次のように書くことができると推測される。

$$V_{0d} = V_{0s} + \alpha T_0^2 V_{1s} \quad (\text{式A-1})$$

$$V_{1d} = \alpha V_{0s} + T_0^2 V_{1s} \quad (\text{式A-2})$$

ここで、L0 層における LCT 率と L1 層における LCT 率を両方とも同じ  $\alpha$  としたが、このことは、A.4 で扱うモデルから明らかとなる。そのモデルでは、 $\alpha$  は、非再生層におけるデフォーカススポットからの反射光が光検出器上に形成するデフォーカススポットのスポットサイズと光検出器サイズの比のみで決まる。L0 層上のデフォーカススポットと L1 層上のデ



フォーカススポットが光検出器上に形成するスポットサイズは同じであるから、L0層とL1層のLCT率は等しくなる。このことは後程再び議論する。

(式 A-1) (式 A-2) を用いれば、LCT率はL0、L1の膜構造には依存せず、スペーサ層と光ヘッドの条件のみで決定される。A.3及びA.4において、LCT率を実験的及び理論的に考察する。

上記の通り、信号及びノイズにおける、単層ディスクと2層ディスクの大きな違いは、LCTと球面収差である。以下、特に理論解析では、これら2点に注目して議論を進める。

### A.3 層間クロストーク率の測定

#### A.3.1 2層相変化ディスクの構造

図 A.4 に本研究で用いたディスクの構造を示す<sup>A4)</sup>。このディスクの記録/再生を行う光スポットは、基板0 (図の下側) から入射される。2層DVDでは、入射光側の第1層をL0、第2層をL1と呼ぶので、ここでもその慣例に従う。このディスクの作製にあたっては、ポリカーボネート基板0上にL0の膜を、基板1上にL1の膜をスパッタによって製膜し、その2つをUV樹脂によって貼り付けた。このUV樹脂の層をスペーサ層と呼ぶ。この層の厚さは25 μmとした。ディスク構造は青色光源に対して最適になるように設計した。

L0の膜は、L0用基板0に、図 A.4 の下から矢印の方向に、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \dots \rightarrow \text{Ag}$  合金  $\rightarrow (\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$  の順で積層した。L1は、L1用基板1に、図 A.4 の上から矢印の方向に、 $\text{Ag}$  合金  $\rightarrow (\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20} \rightarrow \dots \rightarrow (\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$  の順に積層した。L0の積層順序は、通常のCDやDVDのそれと同じであり、これを「順積層」と呼ぶ。L1は反射膜から積層しており、L0と逆なので、「逆積層」と呼ぶ。

反射膜にはAg合金を用いた。通常CDやDVDにおける反射膜には、Al合金が多く用いられるが、ここでは、①青色での反射率を高める、②ノイズを低減させる、という目的でAg合金を用いた。Alを製膜すると、その表面に大きな結晶面が現れる。走査型電子顕微鏡でその表面を観察すると、数10 nmの大きさのピラミッド型をした結晶面が見られる。順積層でAl反射膜を厚く製膜した場合は、膜の表面に光が達しないので、その結晶面は再生信号には影響しないが、逆積層の場合は結晶面が見えるため、ノイズが10 dB程度或いはそれ以上増大する。Agは結晶粒が小さいため、逆積層の場合でもノイズが増大しない。この

理由から、ここでは Ag 合金を用いた。

L0 は透過率を確保しなければならないため、Ag 合金は薄くした。Ag は熱伝導率が Al よりも高いため、薄くても熱を拡散する能力は Al よりも期待できる。

Ge<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>8</sub> は相変化記録膜であり、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は界面層である。界面層は以下のような役割を担っている：①Ge<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>8</sub> の結晶化を促進する、②記録膜へ(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub> の成分が溶け込むのを防ぐ、③多数回記録による膜の剥離を防ぐ。

ディスクの設計に当たっては、L0 単層のアモルファス、結晶の反射率  $R_{0a}$ 、 $R_{0c}$ 、L0 の透過率  $T_{0a}$ 、 $T_{0c}$ 、L1 単層の反射率  $R_{1a}$ 、 $R_{1c}$  の 6 つの量を、以下のように考慮した。尚、ここで例えば「単層の反射率」とは、図 A.4 のような 2 層構造ではなく、UV 樹脂で貼り合わせる前の単層の状態の反射率のことを意味する。

- ① L0 上にマークが記録されている部分とされていない部分があり、L1 の記録再生時にそれらの部分の境界を横切る可能性を考慮し、

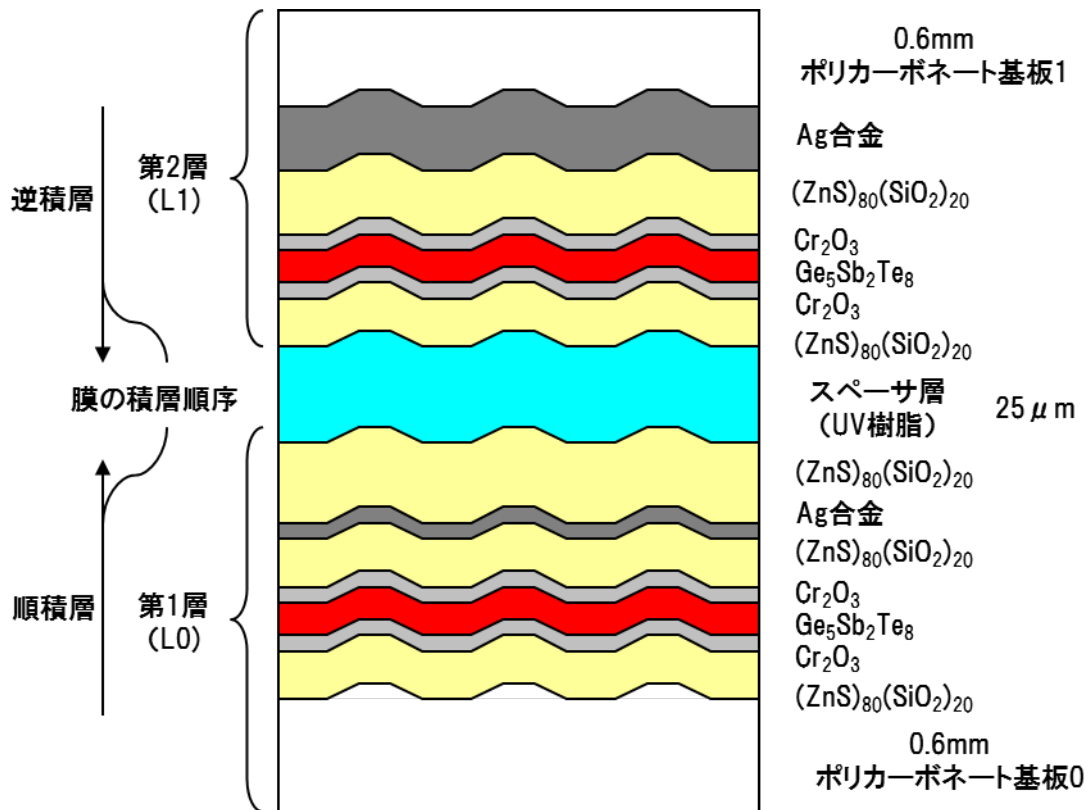


図 A.4 実験で用いたディスクの構造。

$$T_{0a} \approx T_{0c} \quad (\text{式A-3})$$

- ② L1 の再生パワーは、L1 単層の時の再生パワーに L0 の透過率の 2 乗を掛けた値となり、かつ L0 と L1 の再生信号振幅は同程度であることが望ましいので、

$$R_{0c} - R_{0a} \approx T_0^2 (R_{1c} - R_{1a}) \quad (\text{式A-4})$$

上記のことを満たして実際に作製可能な膜を設計し、図 A.4 のような構成とした。尚、(式 A-4) に関しては、正確には隣の層からの信号の漏れ込みが加わる。これに関しては後述する。

ここで用いた基板のトラックピッチは 0.38  $\mu\text{m}$ 、溝深さは約 42 nm である。

図 A.4 のディスクの記録再生特性を、光ディスクテスタ (Pulstec 製 DDU-1000) を用いて調べた。このテスタの構成は、第 2 章で示した光ディスクドライブの構成とほぼ同じである。光源波長は 405 nm、対物レンズの NA は 0.65 である。再生光パワーは断らない限り、常に 1 mW とした。

### A.3.2 スペーサ層厚と層間漏れ込み率の関係の測定

層間漏れ込み率、即ち (式 A-1) (式 A-2) の  $\alpha$  を見積もるために、以下のような手順の実験を行った (図 A.5) ; ①単層ディスクを用い、ディスク評価機のレーザを発光させ、オートフォーカスサーボ (AF) をかけずにディスクを回転させる、②ディスク回転中にスポットが膜面を横切るように、光ヘッドの高さを調節する、③この状態でディスク評価機から得られる再生信号の時間変化を測定する、④同時に、ディスク上の、レーザスポットが照射されている場所の上下振れの時間変化をレーザ測長計で測定する。④で得られた上下振れの量と③で得られる再生信号の関係より、レーザスポットの焦点とディスクの記録面との距離と再生信号の大きさとの関係がわかる。即ち、スペーサ層の層厚と、隣の層から戻ってくる光の量の関係がわかる。例えば (式 A-2) において焦点面の層からの反射率がゼロ、即ち、 $V_{1s}=0$  とした場合と等しいため、再生信号は、 $V_{1d}=\alpha V_{0s}$  と記述でき、再生信号を  $V_{0s}$  で規格化した値が  $\alpha$  となる。

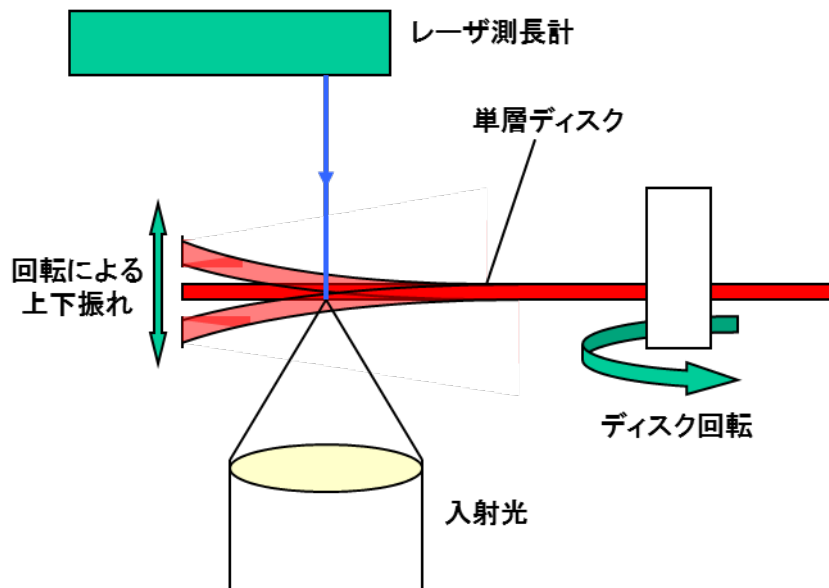


図 A.5 層間クロストーク率  $\alpha$  の測定方法。

この測定の結果を図 A.6 に示す。2層媒体の事を考慮して、横軸の距離は2層媒体のスペーサ層内の距離を示してある。即ち、空気中の距離にスペーサ層の屈折率 1.55 を掛けた値である。この結果から、本実験で用いるスペーサ層厚  $25\ \mu\text{m}$  での LCT 率  $\alpha$  は、図 A.6 の横軸  $25\ \mu\text{m}$  の場合の縦軸の値を見ればよいので、 $\alpha$  は 0.155 程度であることがわかる。

### A.3.3 2層ディスクの反射率・透過率の測定方法

ここで2層ディスクから、(式 A-1) (式 A-2) のパラメータを求めることを試みる。

2層媒体の各層のミラー面からの反射光レベルを表 A.1 に示す。表中「as」「cry」は夫々スパッタ後初期化していないアズデポ (as-deposited) 状態と、初期化した結晶状態である。このアズデポ状態はアモルファスに近い状態である。L0 の「mask」は、L0 の製膜の際に L0 上にマスクを施すことによって設けた、膜のない領域である。スペーサ層の屈折率は 1.55、PC 基板の屈折率は 1.62 とほぼ等しいので、このマスク部分の反射光レベルは、L1 単層の反射光レベルとほぼ同じとなる。表 A.1 の結果から求めた反射率を表 A.2 に示す。

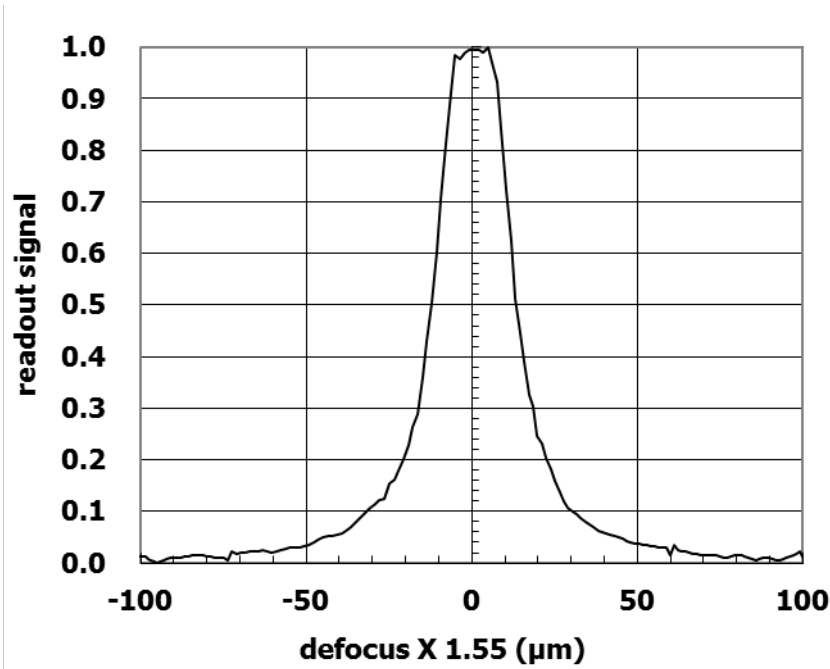


図 A.6 光スポットのデフォーカス量と再生信号強度の関係。横軸はスペーサ層厚に換算するために、スペーサ層の屈折率 1.55 を乗じた。

表 A.2 より、(式 A-3) (式 A-4) の各パラメータを求める。まず層間漏れ込み率  $\alpha$  は A.3 に記したように 0.155 と固定する。他のパラメータについては、(式 A-1) (式 A-2) を用いて最小二乗法によって求めた。その値と L0、L1 の単層ディスクを分光光度計によって測定した反射率・透過率を夫々表 A.3、表 A.4 に示す。これら 2 つの表の値はよく一致しており、この方法で 2 層ディスクの反射率・透過率を測ることができること、及び (式 A-1) (式 A-2) が少なくとも実験誤差の範囲で正しいことがわかった。

表 A.1 2 層ディスクの反射光レベル(mV)。

L0	L1			
	As		Cry	
	L0 focus	L1 focus	L0 focus	L1 focus
mask	-	40	-	239
as	83	29	110	96
cry	142	58	188	110

表 A.2 表 A.1 より求めた反射率(%)。

L0	L1			
	As		Cry	
	L0 focus	L1 focus	L0 focus	L1 focus
mask	-	6.1	-	36.4
as	12.7	4.4	16.8	14.6
cry	21.6	8.8	28.7	16.8

表 A.3 反射光レベルから求めたパラメータ値。

	L0	L1
$R_{as}$	13.5	6.8
$R_c$	24.0	36.3
$T_{as}$	59.1	-
$T_c$	61.7	-
$\alpha$	0.155	

表 A.4 分光光度計で測定した値。

	L0	L1
$R_{as}$	13.4	6.6
$R_c$	26.3	34.6
$T_{as}$	58.0	-
$T_c$	54.0	-

## A.3.4 2層相変化ディスクへの記録

L0、L1 両層に相変化マークを記録した際の、再生信号のキャリア対ノイズ比 (carrier-to-noise ratio; CNR) 及びキャリアレベルの記録パワー依存性を図 A.7 に示す。ここで比較のために、L1 と同じ膜構造を有する単層ディスクの結果についても(c)に示す。ここで記録再生は、全て線速 9m/s で行った。マークは全て duty 50%の単一周波数であり、マーク長は青色光源、NA0.65のシステムを用いたHD-DVDにおける最短マーク長である0.26  $\mu\text{m}$  に設定した。この仕様で4.7 GB DVD-RAMと同様のフォーマットを採用したと仮定すると、直径120 mmのディスク (CDと同じサイズ) で記録容量25 GB、データ転送レート38 Mbpsを達成することができる。再生光パワーは2層ディスクに関しては1 mWとしたが、(c)の単層ディスクにおいてはマークが消去されないように0.5 mWとした。また記録した領域の隣の層は初期化されていないアズデポ状態である。

図中(b)において、記録パワーに対してCNRの振る舞いが完全に飽和していないのは、L0において記録パワーが吸収され、パワーが不足していることが原因と思われる。(c)より、L1と同じ構造を有する単層ディスクでは記録パワーが約6 mWでCNRが飽和している。前述のようにL0の透過率 $T_{as}$ は55~60%であるから、L1では10~11 mW前後で飽和するはずである。(c)はCNRが飽和する直前と思われる振る舞いを示しているので、この見積もりと実測値はほぼ一致している。

図中(b)(c)におけるキャリアレベルは夫々-26.8dBm、-24.2dBmであった。単層ディスクからL1のキャリアレベルを見積もってみると、再生パワーの違いも考慮し、

$$-24.2 \text{ dBm} + 20 \log_{10}(T_0^2) + 20 \log_{10}(P_r(L0) / P_r(\text{single})) = -26.4 \text{ dBm}$$

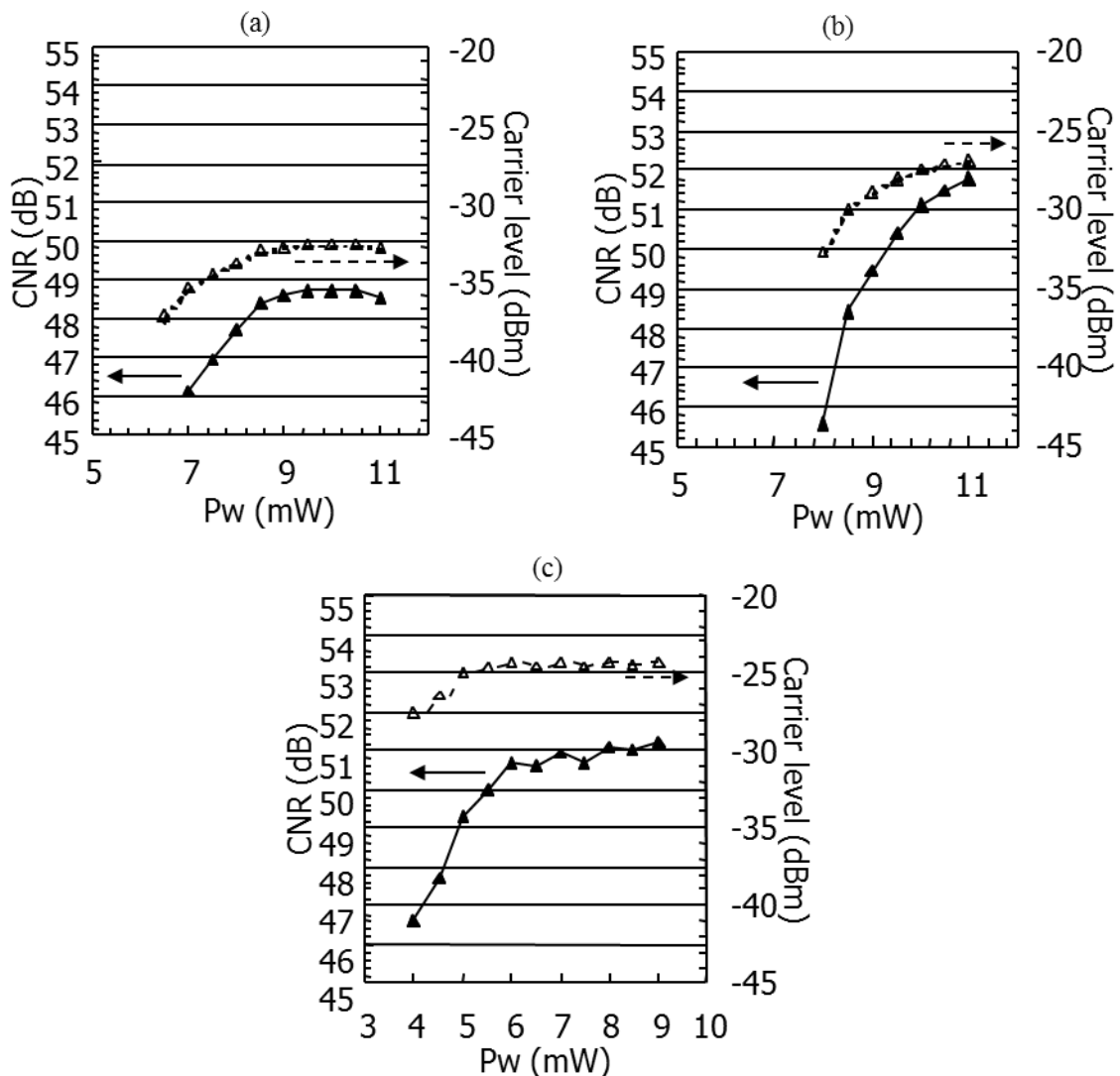


図 A.7 2層相変化ディスクに相変化マークを記録した場合の CNR、キャリアレベルの記録パワー依存性。(a) L0、(b) L1、(c) L1 と同じ構造の単層ディスク。

となり、 $-26.8 \text{ dBm}$  とほぼ等しくなる。

2.3.3 における反射率と透過率の見積もり、上記の記録パワーについての考察、及びこのキャリアレベルに関する考察から、2層ディスク内の光がほぼ推測通りに振舞うことが確認された。

#### A.4 理論解析

2層ディスクの解析のために、本節では層間クロストークと、2層化による光スポットの

品質変化について、理論的に解析する。本節の前半では回折計算による考察を行う。後半では  $\alpha$  と光スポットの球面収差を見積もる簡単な方法について述べる。

#### A.4.1 2層ディスクの反射率・透過率の測定方法

ここでは、回折計算の結果について述べる。特に断らない限り、表 A.5 に示すパラメータを計算において用いた。溝深さについては、DVD-RAM で用いられている  $\lambda/6n_{sub}$  ( $n_{sub}$  ; 基板の屈折率) とした。

表 A.5 回折計算に用いたパラメータ。

光ヘッド		ディスク	
光源波長	400 nm	最短マーク長 (3T マーク)	0.24 $\mu\text{m}$
対物レンズの NA	0.65	11T マーク長	0.88 $\mu\text{m}$
対物レンズの焦点距離	3.05 mm	トラックピッチ	0.32 $\mu\text{m}$
検出レンズの NA	0.1	スペース部の反射率	15%
検出レンズの焦点距離	20 mm	マークの反射率	3%
リム強度	0.56	溝深さ	43 nm
正方形光検出器のサイズ	$150 \times 150 \mu\text{m}^2$		

更に、次に述べる事柄を仮定した ; ①光ヘッドは、最適基板厚が 0.6 mm であるように設計されている、②光検出器は一辺の長さが  $L_d$  の正方形、③光検出器上の光スポットの強度分布は gauss 分布、④光スポットがディスク上で焦点を結んだ場合、光検出器上でも焦点を結ぶ。

##### A.4.1.1. 層間クロストーク

図 A.8 に、スペーサ層厚さ  $d_{sp}$  と検出光量の関係の計算結果を示す。計算は、光スポットが以下の場所にあった場合について行った : ①ミラー面、②未記録トラック、③11T マーク - 11T スペース繰り返しパターン of スペース部 (high) とマーク部 (low)、④3T マーク - 3T スペース繰り返しパターン of スペース部とマーク部。図において、検出光量は、光スポットがジャストフォーカス (焦点を結び、デフォーカスしていない状態) している時のミラー面



の検出光量で規格化されている。ここで、ミラー面のサイズは無限であると仮定した。即ち、光スポット内全体がミラー面であるとした。

図 A.8 から以下のことがわかる。マークとスペースからの検出光量の差 (AC 成分) は  $d_{sp}$  が増大すると減少し、 $d_{sp}$  が  $3 \mu\text{m}$  以上になると検出光量はマークとスペースの検出光量の平均値 (DC 成分) となる。この反面、DC 成分は  $d_{sp}$  が  $10 \mu\text{m}$  以上にならないと減少しない。図 A.6 の実験結果では、検出光量が光スポットの移動距離が  $10 \mu\text{m}$  以下では検出光量が殆ど変化していないが、この結果と計算結果は一致している。このことは、光検出器が有限な大きさを持っていることに起因していると思われる。即ち、光スポットが僅かにデフォーカスすると、光検出器上の光スポットは僅かに大きくなるが、その光スポットの大きさは検出器の大きさよりも十分に小さいため、検出光量は変化しない。更にデフォーカス量が増大すると、検出器上の光スポットの大きさが検出器の大きさよりも大きくなり、検出光量は減少する。この効果については後に詳しく議論する。

このことを、図 A.2 によって説明する。図 A.2 には、以下の 2 つの例が記されている ; ① 光スポットがスペーサ層の中心にある場合が最適であるように光ヘッドが設計されている

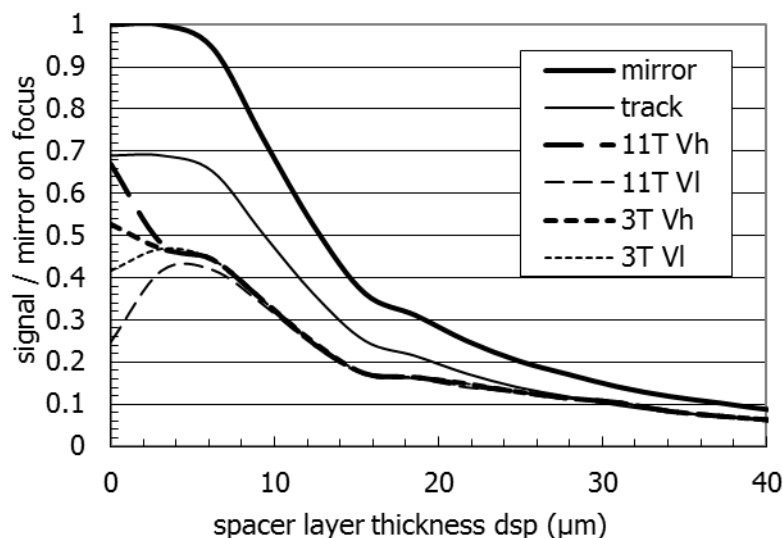


図 A.8 スペーサ層厚さ  $d_{sp}$  と再生信号強度の関係の回折計算結果。縦軸は、スペーサ層厚さが 0 の時のミラー面からの反射光量で規格化されている。mirror ; ミラー面、track ; 未記録トラック、11T (3T) ; 11T (3T)マーク-11T (3T)スペース繰り返しパターン、Vh ; 再生信号の上レベル、Vl ; 再生信号の下レベル。

場合であり、基板厚さずれ  $\Delta d_{sub}$  とスペーサ層厚さ  $d_{sp}$  の関係が  $\Delta d_{sub} = d_{sp}/2$  (図 A.2 (a))、②光スポットが2層のうち、一方にある場合が最適である場合で、 $\Delta d_{sub} = d_{sp}$  (図 A.2 (b))。基板厚さずれに起因する主な収差は、球面収差であり<sup>A-3)</sup>、これを A.4 にて理論的に解析する。

光スポットのデフォーカス量と層間クロストークの関係の計算結果を図 A.9 に示す。ここで LCT を、3T マーク-3T スペース繰り返しパターンを検出信号の振幅で規格化した信号量と定義した。縦軸の単位は dB である。図には以下の2つの場合についての計算結果を示した；①再生光スポットが未記録トラックからミラー面へ走査した場合の検出光量の変化、②11T マーク-11T スペース繰り返しパターンの検出光量。図より、11T マークによる LCT は、 $d_{sp}$  が約 12  $\mu\text{m}$  の時に -25 dB になることがわかる。しかしながら、ミラー面に起因する LCT は、 $d_{sp} = 70 \mu\text{m}$  でも -17 dB 程度にしかならない。

上記の議論より、光検出器のサイズ  $L_d$  を小さくすると層間クロストークを減少させることができると考えられる。このことを確かめるために、 $L_d$  と  $d_{sp}$  を変化させた場合の層間クロストークの変化について計算した。その結果を図 A.10 に示す。この図における層間クロストークの定義は、図 A.9 のそれと同じである。図 A.10 には、光スポットの通過位置につい

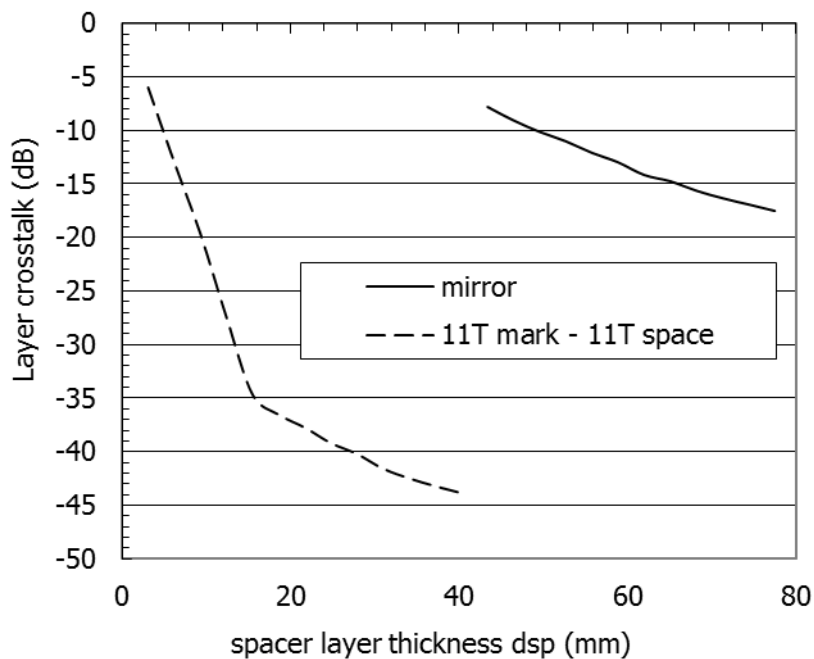


図 A.9 スペーサ層厚さと LCT との関係の回折計算結果。

て次の3つの場合が記されている；①ミラー面から記録トラック（mirror->mark）、②ミラー面から未記録トラック（mirror->track）、③未記録トラックから記録トラック（no mark->mark）。この計算では、次のことが仮定されている；①光検出器上での光強度分布は gauss 分布であり、トラック溝やマークによる乱れはないものとする、②（ディスク上の光スポット

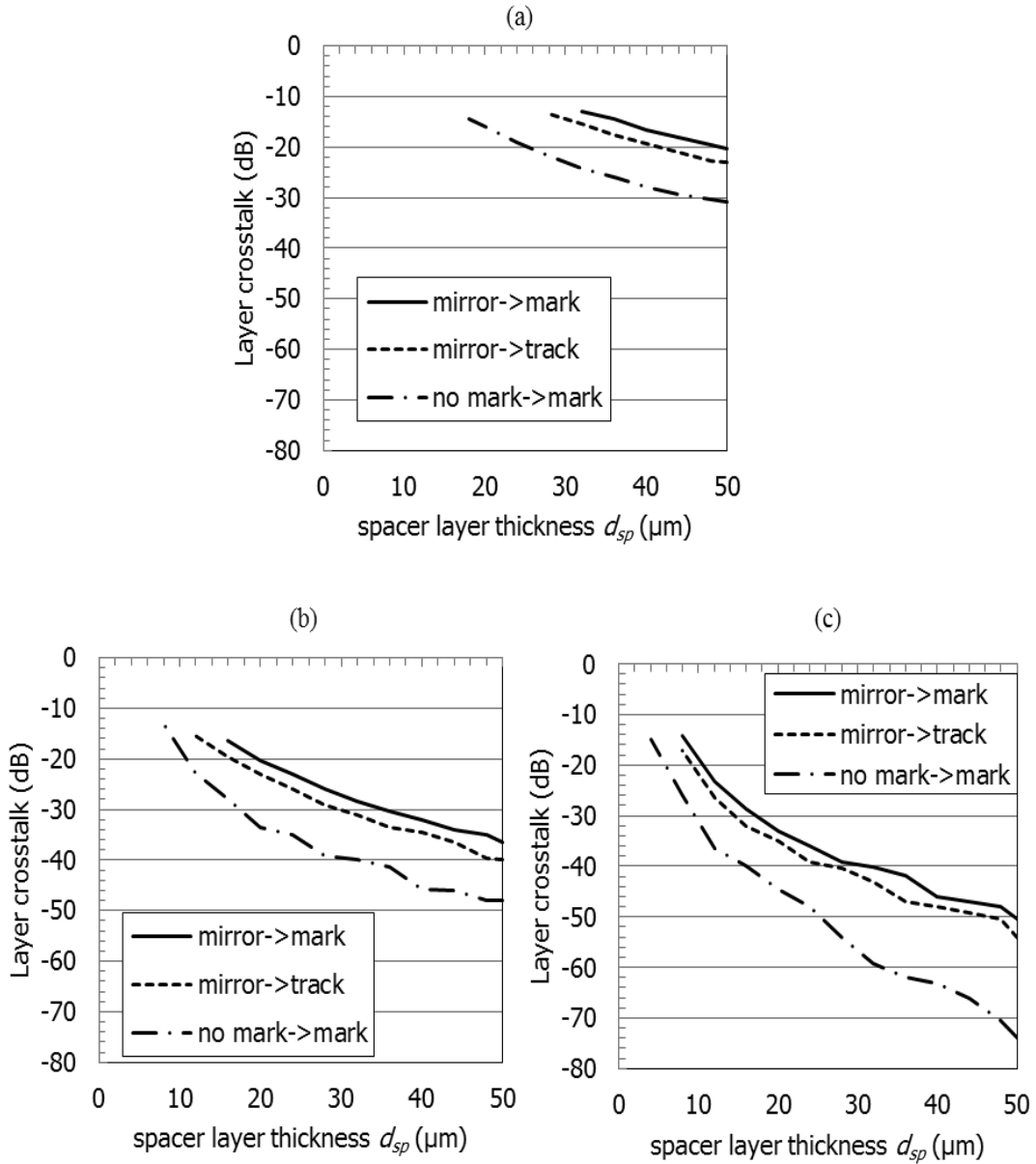


図 A.10 スペーサ層厚さ  $d_{sp}$  と層間クロストーク LCT の関係の光検出器サイズ依存性。正方形光検出器の一辺の長さは、(a) 75  $\mu\text{m}$ 、(b) 30  $\mu\text{m}$ 、(c) 15  $\mu\text{m}$ 。

トサイズ) / (光検出器上の光スポットサイズ) = 縦倍率 =  $NA_{obj} / NA_{det}$  ( $NA_{obj}$ ; 対物レンズの NA、 $NA_{det}$ ; 検出レンズの NA)。層間クロストークの最大許容量はシステム設計等に依存するが、ここでは、クロストラッククロストーク (隣接トラックからの信号漏れ込み) の実用上の許容値が経験的に  $-20 \sim -25$  dB とされているため、そのアナロジーとして  $-25$  dB と仮定して議論を進める。 $-25$  dB とは、図 A.10 では約 0.05 に相当する。図 A.10 より、層間クロストークの最大許容量は、例えば  $L_d$  と  $d_{sp}$  が次の組み合わせの時に満たされることがわかる; ( $L_d, d_{sp}$ ) = (30  $\mu\text{m}$ , 47  $\mu\text{m}$ )、(150  $\mu\text{m}$ , 23  $\mu\text{m}$ )。もしもミラー面がディスク上に存在しないと仮定すると、層間クロストークは記録マーク (基板に存在するピットも含む) のみで起こるので、11T マーク程度の長マークによる影響のみを考慮すればよい。その場合、例えば、次の組み合わせの場合に LCT は許容範囲内に抑制される; ( $L_d, d_{sp}$ ) = (30  $\mu\text{m}$ , 28  $\mu\text{m}$ )、(15  $\mu\text{m}$ , 14  $\mu\text{m}$ )。

#### A.4.1.2. 光スポットの球面収差

スペーサ層厚を厚くすると層間クロストークが低減されることがわかったが、この場合、光スポットの品質が低下することを考慮しなければならない。この場合特に考慮すべきことは、例えば基板厚が最適値の 0.6 mm からずれることによる光スポットの劣化、即ち球面収差である。ここでは、この球面収差による信号劣化について考察する。

回折計算における光スポットが有する球面収差は、以下の式で表されることが知られている<sup>A-5)</sup>。

$$WFE3 = \frac{1}{24\sqrt{5}n_{sub}} \left( 1 - \frac{n_{sub}\sqrt{1-NA^2}}{\sqrt{n_{sub}^2-NA^2}} \right) \frac{NA^2}{\lambda} \Delta d_{sub} \quad (\text{式A-5})$$

ここで、 $WFE3$  は実際の波面の理想的な波面からのずれ量の RMS 値、 $n_{sub}$  は基板の屈折率を示す。(式 A-5) は 3 次の球面収差を考慮しており、それよりも高次の量は無視している。

基板厚さの最適値からのずれ量と、3(11)T マーク-3(11)T スペース繰り返しパターン of 信号振幅の関係の回折計算の結果を図 A.11 に示す。(a)は DVD の条件、(b)は本論文の実験条件、(c)は比較のために、 $NA=0.85$  について計算した結果である。図の縦軸は、基板厚さずれがゼロの算出値で規格化し、dB で表した。(c)の  $NA=0.85$  の場合のみ、最適基板厚は 0.1 mm と仮定した。計算では以下のことを仮定した; ①マーク長とトラック幅は、4.7 GB

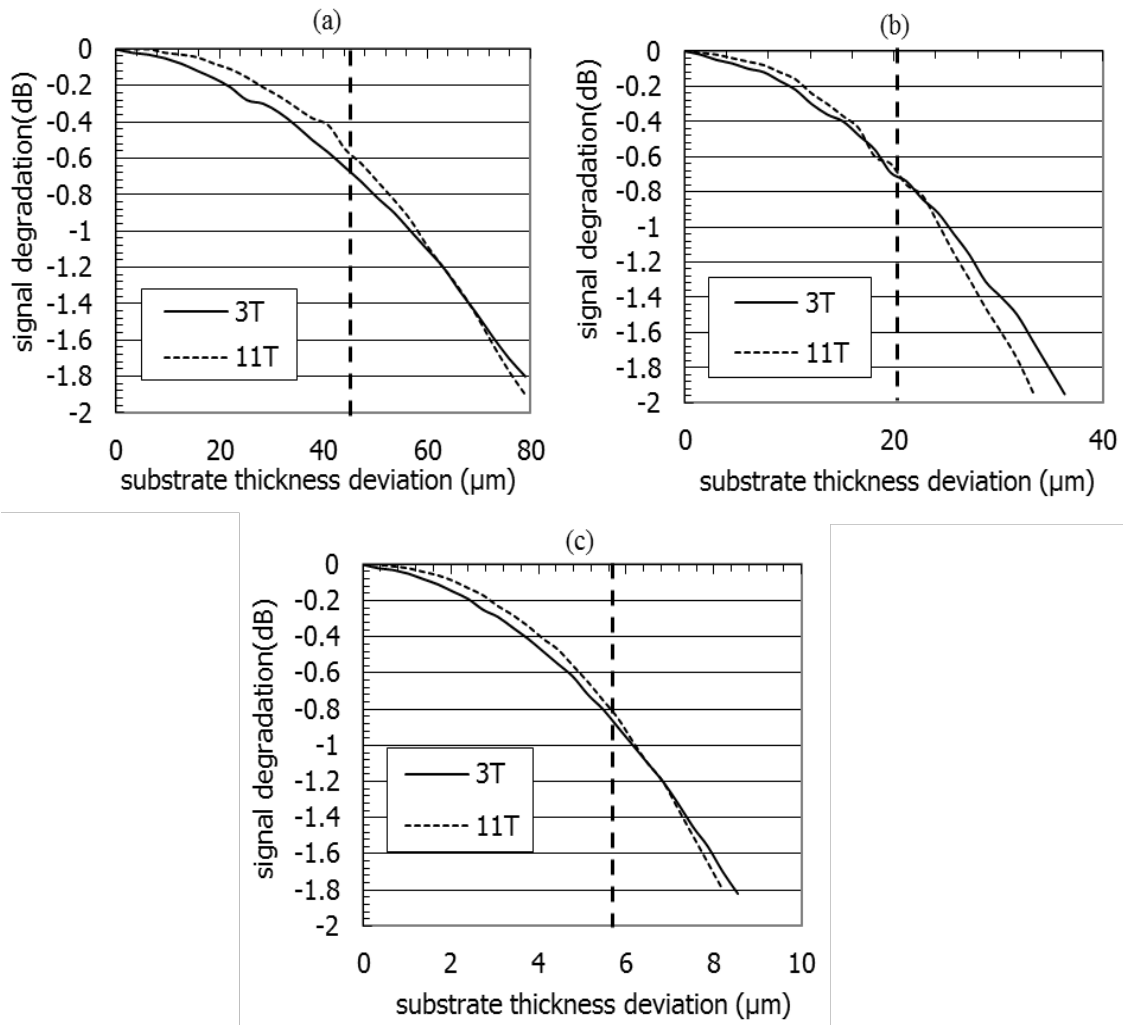


図 A.11 基板厚さずれによる信号劣化量。3(11)T マーク-3(11)T スペース繰り返しパターンについて、基板厚さが最適値の時からの信号劣化量を示した。(a)  $\lambda=660$  nm、NA=0.6 (DVD 条件)、(b)  $\lambda=400$  nm、NA=0.65、(c)  $\lambda=400$  nm、NA=0.85。

DVD-RAM のそれに  $(\lambda/NA)/(\lambda/NA)_{\text{DVD-RAM}}$  を乗じた値を用いた、②マーク反射率/スペース反射率=0.2、③グルーブ深さは  $0.16\lambda$ 。

2層 DVD-ROM の規格では、基板厚さずれに起因する球面収差による信号劣化を鑑み、 $d_{\text{sub}} \geq 0.55$  mm 及び  $d_{\text{sub}} + d_{\text{sp}} \leq 0.64$  mm と規定している。光学系は、最適基板厚を 0.6 mm とし設計されていることを前提としているので、この規定は  $-50 \mu\text{m} \leq \Delta d \leq 40 \mu\text{m}$  ということと同等である。ここで  $\Delta d$  は、L0 に対しては  $\Delta d_{\text{sub}}$ 、L1 に対しては  $\Delta d_{\text{sp}} + \Delta d_{\text{sub}}$  である。

図 A.11(a)中の縦線は、 $\Delta d_{sp}=45 \mu\text{m}$  を示しており、そこでの信号劣化は約 0.6 dB である。この指針を青色レーザ系に応用すると、図 A.11(b)(c)より、基板厚ずれの最大許容値  $\Delta d_{submax}$  は、 $NA=0.65$  で  $19 \mu\text{m}$ 、 $NA=0.85$  で  $5 \mu\text{m}$  であることがわかる。

前述のように、2層相変化ディスクにおけるマークの記録再生の実験において、L1、及び L1 と同じ構造の単層ディスクにおいて得られた信号のキャリアレベルは、夫々  $-26.8 \text{ dBm}$ 、 $-26.4 \text{ dBm}$  であった。実験で用いた基板厚さ及び  $d_{sp}$  は夫々  $0.59 \text{ mm}$  及び  $25 \mu\text{m}$  であった。即ち、L1 にとっての  $\Delta d_{sub}$  は  $15 \mu\text{m}$  であった。図 A.11(b)では、 $\Delta d_{sub}=15 \mu\text{m}$  における信号劣化量は約 0.4 dB となっており、計算結果と実験結果は非常に良く一致する。

#### A.4.2 解析的な見積もり方法

次に、A.4.1 で議論した DC・AC 層間クロストーク、及び球面収差量を解析的に見積もる方法について述べる。解析式は多くの近似を必要とするが、多くの場合に適用可能な解析式を持つことは、非常に便利であり、かつ直感的に理解することができる。ここでは解析式を出し、かつその利用方法について述べ、それによって得られた結果と実験結果或いは回折計算の結果を比較する。

##### A.4.2.1. DC 層間クロストーク

光ヘッドの配置を図 A.12 のようにモデル化する。図には光が L1 に焦点を結んだ場合を示しているが、このモデルは L0 に焦点がある場合でも成り立つ。光検出器は、焦点面からの光の強度  $I_f$  と、デフォーカス面からの光の強度  $I_{def}$  を検出する。 $I_{def}$  が層間クロストークである。本節の目的は、 $I_f$  と  $I_{def}$  を図 A.12 に記されたパラメータで表すことである。

幾何光学的に考え、かつ全ての光スポットは完全に円であると仮定すると、図 A.12 のパラメータは、次の式で表されるような関係を有する。

$$r_{def} = d_{sp} \tan \left[ \sin^{-1} \left( \frac{NA_{obj}}{n_{obj}} \right) \right] \quad (\text{式A-6})$$

$$R_f = \frac{\lambda}{2NA_{det}} \quad (\text{式A-7})$$

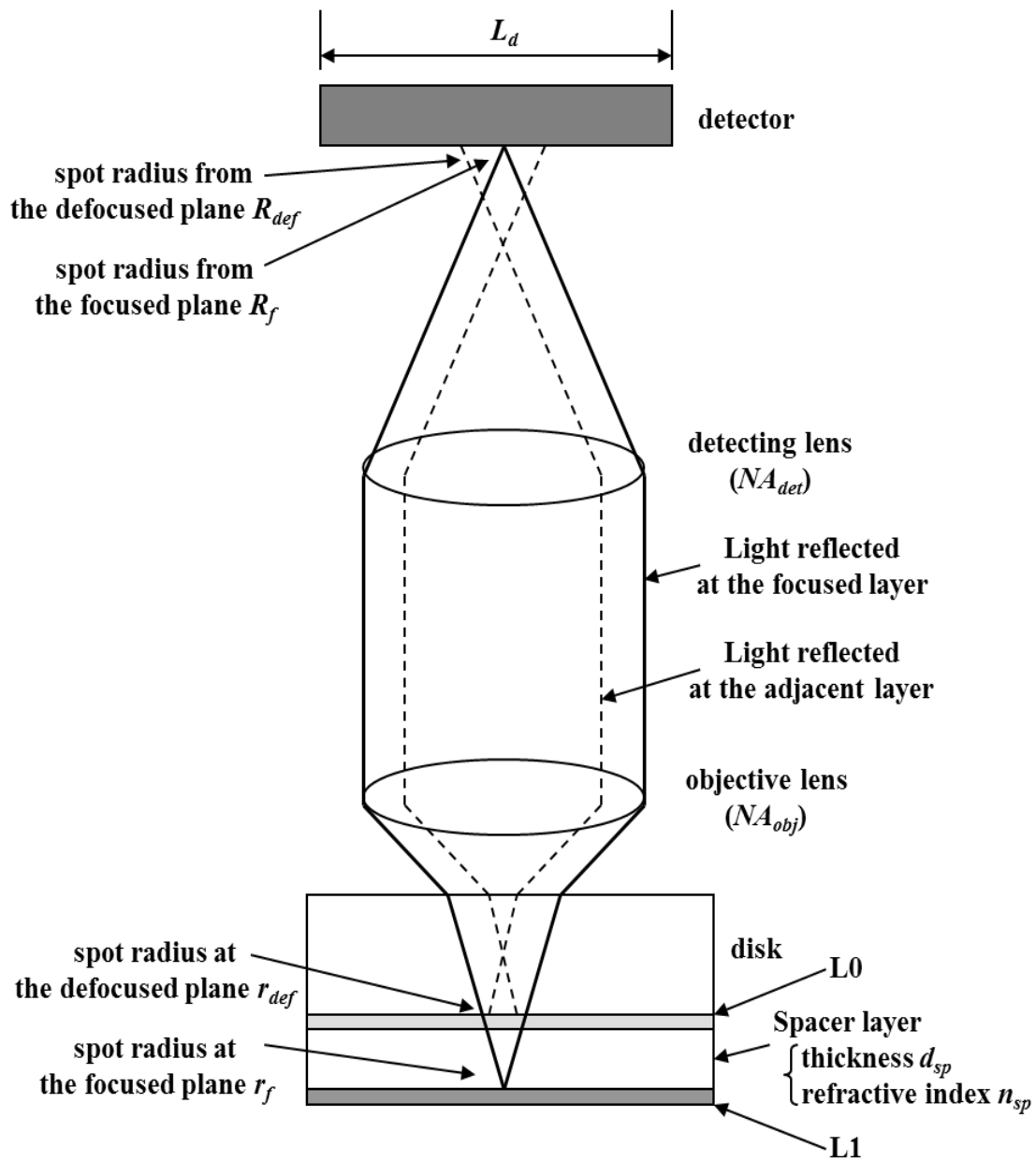


図 A.12 解析的見積もり方法を検討するための、光ヘッドのモデル図。図は L1 に光が焦点を結んでいる場合について記してある。

$$R_{def} = \frac{2d_{sp}}{n_{sp}} \left( \frac{NA_{obj}}{NA_{det}} \right)^2 \tan \left[ \sin^{-1} (NA_{det}) \right] \quad (\text{式A-8})$$

前述のように、 $d_{sp}$  が十分に大きい場合、デフォーカス面からの光が光検出器上に作るスポ

ットサイズが検出器よりも大きくなり、層間クロストークは小さくなる。デフォーカス面からの光が光検出器上に作るスポットの規格化された強度分布を  $I'_{def}(x,y)$  と書くとする、層間漏れ込み率  $\alpha$  は  $I'_{def}(x,y)$  を光検出器上で積分したもの、即ち、

$$\alpha = \iint_{\text{detector}} I'_{def}(x,y) dx dy \quad (\text{式A-9})$$

と書くことができる。ここで「規格化された強度分布」とは、

$$\iint_{\text{infinite}} I'_{def}(x,y) dx dy = 1.$$

を意味する。(式 A-6) ~ (式 A-9) には、 $\alpha$  を決定する全ての因子が入っている。 $I'_{def}(x,y)$  が完全な円で gauss 分布を持ち、かつ光検出器が一边  $L_d$  の正方形であると仮定すると、(式 A-9) は、

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2}{\pi(R_f + R_{def})^2} \int_{-L_d/2}^{L_d/2} dx \int_{-L_d/2}^{L_d/2} dy \exp\left[-2(x^2 + y^2)/(R_f + R_{def})^2\right] \\ &= \frac{2}{\pi(R_f + R_{def})^2} \left\{ 2 \int_0^{L_d/2} \exp(-2x^2/(R_f + R_{def})^2) dx \right\}^2 \\ &= \left\{ \text{Erf} \left[ \frac{L_d}{\sqrt{2}(R_f + R_{def})} \right] \right\}^2 \end{aligned} \quad (\text{式A-10})$$

と書くことができる。ここで  $\text{Erf}$  は

$$\text{Erf}[z] \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt.$$

と書ける誤差関数である。(式 A-10) は簡単に計算することができる。

(式 A-10) から、(式 A-1) (式 A-2) において、L0 層からの LCT 率と L1 層からの LCT 率を等しく  $\alpha$  と記した理由がわかる。(式 A-10) 内のパラメータ値は、L0 層に焦点を結んでいる場合と L1 層に焦点を結んでいる場合とで共通であるため、両者の場合は同じ式で記述されるからである。



厳密には、以下の2つの理由で、 $I_{def}(x,y)$ は gauss 分布からわずかにずれる；①レンズによって集光された光スポットの強度分布は、厳密には Bessel 関数に近い、②ディスク上にトラックや記録マークがある場合、光検出器上の光スポットはこれらによって乱され、理想的な分布からずれる。上記①は、光スポットを gauss 分布と考えても大体正しいことが知られているし、もしより正確さを期するならば、Bessel 関数を(式 A-9)に挿入して積分すればよい。②に関しては、解析的に正確に算出することは困難であり、回折計算などの計算によって算出する必要がある。しかし、 $\alpha$ を大まかに見積もるには、(式 A-10)は近似的に十分であると考えられる。

図 A.13(a)に、(式 A-10)を、 $NA_{obj}=0.65$  及び  $0.85$ 、 $L_d=150 \mu\text{m}$  の場合について計算した結果を示す。計算には、表 A.5 のパラメータを用いた。図 A.13(a)には、図 A.6 の実験結果も比較のために記した。 $NA=0.65$  の計算結果は、実験結果と非常に良く一致している。

図 A.13(b)は、層間クロストーク量を、(式 A-10)を使って光検出器サイズの効果を計算した結果である。ここで計算したのは、光スポットがミラー面から未記録トラックへ走査した場合である。即ち、図 A.10 の「mirror->track」の場合と同じであり、比較のために図 A.10 の回折計算結果も記した。「est」は(式 A-10)の解析式を用いた見積もり値(estimation)、「dif」は回折(diffraction)計算結果である。この結果は、回折計算とほぼ一致し、この方法が見積もり方法として有用であることがわかる。

ここで述べた方法は、ディスクと光検出器の間で起こり得る光エネルギー損失を考慮していないことに注意する必要がある。このエネルギー損失は、光がレンズに入らずに集光されなかった場合などであり、これは光ヘッドの設計に大きく依存する。この場合は十分に注意して計算する必要がある。

#### A.4.2.2. 球面収差による信号劣化

ここでは、(式 A-5)で記述される3次の球面収差量を用いて考察する。A.2で述べたように、2層 DVD-ROM の規格では、L1 に対して  $|\Delta d_{sum}| \leq 45 \mu\text{m}$  が要求されている。ここで、 $\Delta d_{sum} = \Delta d_{sub} + \Delta d_{sp}$  である。この  $\Delta d_{sum}$  の最大許容値  $\Delta d_{summax}$  を(式 A-5)に代入すると、 $WFE3 = 0.0397\lambda$  となる。ここで、この  $WFE3$  が青色レーザのシステムにおいても適用されると仮定すると、 $\lambda = 400 \text{ nm}$  において、 $NA = 0.65$  では  $\Delta d_{summax} = \pm 19 \mu\text{m}$ 、 $NA = 0.85$  では  $\Delta d_{summax} = \pm 5 \mu\text{m}$  となる。これらの値は、A.4で示した、球面収差による

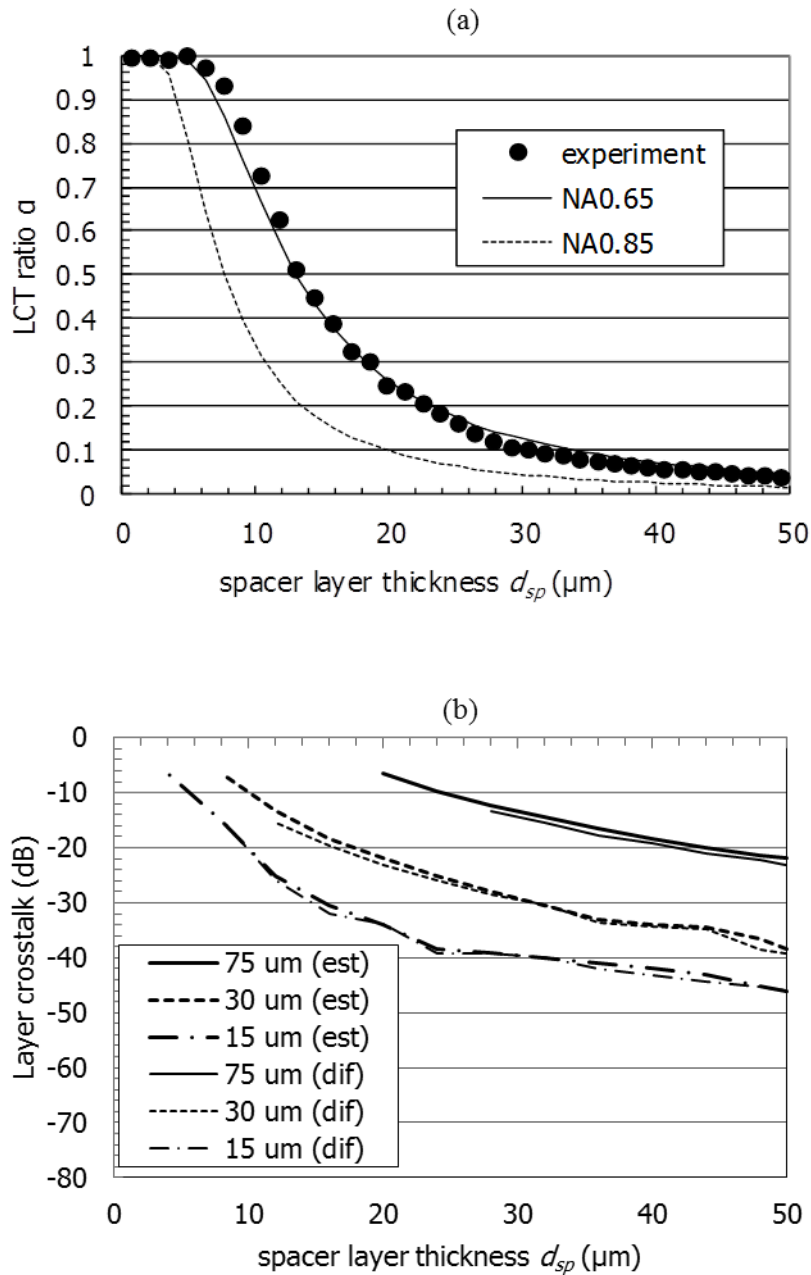


図 A.13 DC 層間クロストークの解析的見積もり方法の計算結果。光検出器サイズ  $L_d = 150 \mu\text{m}$ 。(a) $\alpha$  の計算結果 (NA が 0.65 及び 0.85)と実験結果、(b)層間クロストークとスペーサ層厚さ及び  $L_d$  の関係の計算結果 (est) と回折計算結果 (dif) の比較。  $L_d = 75 \mu\text{m}$ 、  $30 \mu\text{m}$ 、  $15 \mu\text{m}$  とした。

信号劣化の回折計算結果から算出した値とほぼ同じであることがわかる。よって、2 層ディスクにおける球面収差の問題は、(式 A-5) のみを用いて考察することによって議論する

ことができることがわかる。

## A.5 考察

A.4において、層間クロストーク LCT と球面収差を理論的に解析し、その結果が実験結果とよく一致することがわかった。これらの解析結果を基にして、2層相変化ディスク及びドライブの設計に関して議論する。ここで特に断らない限り、ドライブの光学系は $\lambda=400\text{ nm}$ 、 $\text{NA}=0.65$ で、 $\Delta d_{\text{sub}}=d_{\text{sp}}/2$  (図 A.2(a)) であると仮定する。その後、 $\text{NA}=0.85$ の系についても議論する。これら以外の系に関しても、A.4.2において述べた解析方法を用いて議論することができる。

まず前章までの解析で明らかになったことをまとめる。層間クロストークは、図 A.3 に示したように2種類にわけることができる。一方は隣接層に記録されたマークによって起こるもので、これを AC 層間クロストークと呼ぶ。他方は、隣接層上のミラー面やマーク記録領域と未記録領域の境界を光スポットが横切ることなどによって起こる DC 層間クロストークである。これらについて、以下のことが明らかになった；① $d_{\text{sp}}$ が約 $3\mu\text{m}$ 以上の場合には、AC 層間クロストークは無視でき、DC 層間クロストークとして扱うことができる、② $d_{\text{sp}}$ が $60\mu\text{m}$ 以上でも、ミラー面による DC クロストークは問題となる、③DC 層間クロストークは検出器サイズを小さくすることによって減少させることができる、④球面収差の議論では、 $\Delta d_{\text{spmax}}=\pm 38\mu\text{m}$ が要請される。最も深刻な問題は、 $d_{\text{sp}}$ を大きくすれば層間クロストークが抑制することができるが、そうすると球面収差の問題が生ずることである。層間クロストークと球面収差の両方を許容範囲に抑制するような解を見つけることである。

この目的のため、まずミラー面によって生ずる層間クロストークを考える。この場合、層間クロストークは非常に大きくなる。A.4.2.1 で述べたように、 $\alpha$ の許容値が定まれば、 $L_d/d_{\text{spmax}}$ の値が定まる。A.4.2.1 で述べた例と同じ方法を用いると、 $L_d/d_{\text{spmax}}$ は0.53となる。一方、球面収差の議論では $d_{\text{spmax}}=38\mu\text{m}$ であるから、 $L_d\leq 20\mu\text{m}$ となる。現製品では $L_d$ が大体 $100\mu\text{m}$ 程度であり、 $20\mu\text{m}$ というサイズは光学素子のアラインメントが非常に困難であり、生産ラインにおいて十分な歩留まりを確保することが殆ど不可能である。よって、この解は採択することができない。

新しいディスクフォーマットでこの問題を解決することができるかもしれない。例えば

DVD-RAM は、ディスクの半径方向に広いミラー面が存在するフォーマットを採択している。このミラー面はアドレス情報等を含むヘッダー部とデータ部との境界にあり、複数トラックのヘッダー部はディスク上の同じ場所に集中して設置される。よってミラー面は半径方向に大きくなり、これが大きな層間クロストークを生ずる。ここで、以下の2つのどちらかが必要となる；①ミラー面を持たないフォーマット、②広いミラー面を持たないフォーマット。②を実現するには、例えば、ヘッダー部がディスク上の同じ部分にならないように分散させる「分散アドレスフォーマット」等が考えられる。このフォーマットにおけるミラー面の幅は、広くともトラック2~3本分程度とすることができるので、このミラー面による層間クロストークはAC的なものと考えられ、よって $d_{sp}$ が $3\mu\text{m}$ 以上の場合には無視できる。

このフォーマットを採用した場合、DC層間クロストークの主な原因は、マーク記録領域と未記録領域の境界によって生ずるものである。A.4.2.1で述べたように、この場合の $L_d/d_{spmax}$ は0.95程度であるので、 $L_d \leq 36\mu\text{m}$ が要求される。この検出器サイズもまた、生産ラインにおいては現実的ではない。

マーク記録領域と未記録領域の境界が生じないようなディスクフォーマットを開発すれば、この問題は解決されるかもしれない。例えば、ディスクを出荷する前やディスクの初期化の際に、ディスク前面にダミーデータを記録するようにすれば良い。この方法は効果があるだろうが、ディスク生産者やユーザにとって不便である。他の解としては、L0 或いはL1のどちらかを先に記録し、その層の全面が記録されてから他の層へ記録する、という方法も考えられる。しかしこの方法もランダムアクセス性という光ディスクの利便を十分に活かさないし、また、例えば大きな欠陥があった場合、その欠陥セクターにはデータを記録することができないので、未記録領域は生じ、その部分が層間クロストークの原因となる。

球面収差を自動的に検出して最小にする、自動球面収差補正システム<sup>A-6)A-7)</sup>を用いれば、これらの問題は解決される。このシステムは、対物レンズのワーキングディスタンスが許容する範囲の大きさの $d_{sp}$ を許容することができる。よって、層間クロストークが無視できる程度に大きな $d_{sp}$ 、及び現在製品で用いられている程度の $L_d$ に対して、L0、L1両方において球面収差を理論的に0とし、良質な光スポットを得ることが可能となる。更に、このシステムを用いれば、例えば $d_{sp}$ の揺らぎに対するマージンも大きくなるので、ディスク生産におけるマージンも確保される。

ここまでの議論は $\text{NA}=0.65$ の系に対するものであった。ここで、 $\text{NA}=0.85$ の系について

も考察する。前章で述べたように、球面収差から  $\Delta d_{submax}=5\ \mu\text{m}$  が要求される。ミラー面の存在しないフォーマットを採用したとしても、自動球面収差補正システムを用いなければ、 $L_d \doteq 12\ \mu\text{m}$  程度が要求される。

文献 A-6)A-7)に述べられている自動球面収差補正システムでは、液晶位相補正素子を用いて光ビーム内の位相分布を補正することによって球面収差を抑制する。この液晶素子の動作時間は現在のところ、ミリ秒程度である。一方、ディスク 1 周にかかる時間は、ディスクの半径やデータ転送レート等によっても異なるが、例えば数～数十ミリ秒である。よって、ディスク 1 周に存在する  $d_{sp}$  の厚さムラを自動球面収差補正システムで補正することは、場合によっては困難である。即ちディスク生産において、 $d_{sp}$  のムラはディスクの半径方向にはあっても構わないが、ディスク周方向にあると球面収差は完全には補正されない。しかし既に、高再現性で  $d_{sp}$  のムラが  $3\ \mu\text{m}$  以下となるスペーサ層作製プロセスが提案されており<sup>A-8)</sup>、これを用いれば、例えば  $\text{NA}=0.85$  において要求される  $\Delta d_{submax}=5\ \mu\text{m}$  にも十分に対応することができる。

#### 付録の参考文献

- A-1) N. Shida, K. Suga, T. Higuchi and T. Iida, “Super high density optical disc by using multi-layer structure”, *Conference Digest of Optical Data Storage 2000*, 27 (2000).
- A-2) 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”, *Proc. SPIE* **4342**, 55 (2002).
- A-3) 村山、小出、山田、國兼、“光ディスク技術” (尾上編)、p.60、ラジオ技術社 (1990).
- A-4) A. Hirotsune, T. Shintani, K. Andoo, Y. Anzai, T. Ariyoshi, H. Miyamoto, T. Maeda and M. Terao, “Dual-Layer Phase Change Optical Disk using Blue Laser”, *Proceedings of the Satellite International Symposium on Optical Memory 2000*, 120 (2000).
- A-5) W. J. Smith, “*Modern Optical Engineering*” (McGraw-Hill, 1966), Chap. 4.8.
- A-6) T. Shimano, T. Ariyoshi, M. Umeda, T. Maeda, H. Sukeda, T. Nomura and K. Murata, “Measuring spherical aberration for the dynamic compensation of substrate-thickness errors”, *Proc. SPIE* **4342**, 457 (2002).

- A-7) T. Ariyoshi, T. Shimano and K. Murayama, “Aberration-Compensation Methods for 0.85-Numerical-Aperture (NA) Single-Element Objective Lens”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 1842 (2002).
- A-8) T. Shintani, Y. Anzai, T. Maeda and M. Terao, “Estimation of Thickness Variation Tolerance for a Spacer Layer of Dual Layer Phase-Change Optical Disk and Development of New Spacer-Layer Formation Process”, *Proceedings of The 14th Symposium on Phase Change Optical Information Storage (PCOS 2002)*, 75 (2002).

## 付録の図表

- 図A.1 2層光ディスクにおける信号とノイズの要因分析のまとめ。図は、光スポットがL1に焦点を結んだ場合について記載してある。
- 図A.2 スペーサ層厚さと光ヘッドの最適基板厚さとの関係。光ヘッドの最適基板厚さが、(a)基板表面と スペーサ層の中心との距離である場合、(b)基板表面から どちらかの層までの距離である場合。
- 図A.3 層間クロストークの分類の説明図。図には、焦点を結んでいない層（記録再生層の隣の層）が描かれている。(a) 記録マークによる AC 成分、(b) ミラー面に起因する DC 成分、(c) 記録領域と未記録領域の境界をスポットが運動することに起因する DC 成分。
- 図A.4 実験で用いたディスクの構造。
- 図A.5 層間クロストーク率  $\alpha$  の測定方法。
- 図A.6 光スポットのデフォーカス量と再生信号強度の関係。横軸はスペーサ層厚に換算するために、スペーサ層の屈折率 1.55 を乗じた。
- 図A.7 2層相変化ディスクに相変化マークを記録した場合の CNR、キャリアレベルの記録パワー依存性。(a) L0、(b) L1、(c) L1 と同じ構造の単層ディスク。
- 図A.8 スペーサ層厚さ  $d_{sp}$  と再生信号強度の関係の回折計算結果。縦軸は、スペーサ層厚さが 0 の時のミラー面からの反射光量で規格化されている。mirror ; ミラー面、track ; 未記録トラック、11T (3T) ; 11T (3T)マーク-11T (3T)スペース繰り返しパターン、Vh ; 再生信号の上レベル、Vl ; 再生信号の下レベル。

- 図A.9 スペーサ層厚さと LCT との関係の回折計算結果。
- 図A.10 スペーサ層厚さ  $d_{sp}$  と層間クロストーク LCT の関係の光検出器サイズ依存性。正方形光検出器の一辺の長さは、(a) 75  $\mu\text{m}$ 、(b) 30  $\mu\text{m}$ 、(c) 15  $\mu\text{m}$ 。
- 図A.11 基板厚さずれによる信号劣化量。3(11)T マーク-3(11)T スペース繰り返しパターンについて、基板厚さが最適値の時からの信号劣化量を示した。(a)  $\lambda=660\text{ nm}$ 、NA=0.6 (DVD 条件)、(b)  $\lambda=400\text{ nm}$ 、NA=0.65、(c)  $\lambda=400\text{ nm}$ 、NA=0.85。
- 図A.12 解析的見積もり方法を検討するための、光ヘッドのモデル図。図は L1 に光が焦点を結んでいる場合について記してある。
- 図A.13 DC 層間クロストークの解析的見積もり方法の計算結果。光検出器サイズ  $L_d=150\ \mu\text{m}$ 。(a)  $\alpha$  の計算結果 (NA が 0.65 及び 0.85) と実験結果、(b) 層間クロストークとスペーサ層厚さ及び  $L_d$  の関係の計算結果 (est) と回折計算結果 (dif) の比較。  $L_d = 75\ \mu\text{m}$ 、  $30\ \mu\text{m}$ 、  $15\ \mu\text{m}$  とした。
- 表A.1 2層ディスクの反射光レベル(mV)。
- 表A.2 表 A.1 より求めた反射率(%)。
- 表A.3 反射光レベルから求めたパラメータ値。
- 表A.4 分光光度計で測定した値。
- 表A.5 回折計算に用いたパラメータ。

## 謝辞

本研究・本論文をご指導頂き、激励下さった、慶應義塾大学の齋木敏治教授に心から感謝致します。また、本論文の副査をご担当頂き、拙稿に対するご指導を下さった、慶應義塾大学の津田裕之教授、渡邊紳一准教授、田口良広准教授に感謝の意を表します。

齋木研究室にて、筆者の博士論文などについてご指導・ご助言下さった津守伸宏助教に感謝致します。齋木研究室の学生の皆様、特に相変化グループで実験装置などについてご指導下さった、田島和幸氏、北村成章氏、勝又洋介氏、森田貴紀氏に感謝致します。齋木研究室にて、筆者とご議論下さった小西充峻氏、本江裕貴氏、山崎洋人氏、高橋基紀氏、本間貴士氏に感謝致します。

日立製作所にて筆者をご指導・ご支援下さり、公私共に叱咤激励・ご鞭撻下さった、井村亮博士、保坂純男博士、寺尾元康博士、前田武志博士、都築浩一博士、小田原宏明氏、助田裕史氏、神藤英彦氏、島野健博士、峯邑浩行博士、宮本治一博士、山田真治博士、工藤真博士、小林孝博士に心から深謝致します。日立製作所にて筆者と一緒に研究を推進し、筆者に多くの技術内容をご教示下さった中村公夫博士、宮本光秀氏、内藤孝博士、山本浩貴博士、宮本真氏、安藤圭吉氏、安斎由美子氏、廣常朱美博士、牛山純子氏、渡辺康一博士、松本拓也博士、江藤宗一郎氏、安藤綾乃氏、笹子佳孝博士、田井光春博士、森川貴博氏、添谷進氏、小高貴浩氏、秋田憲一氏に感謝致します。

筆者の研究をご支援下さり、また筆者に公私共にご鞭撻下さった、日立コンピュータ機器（現・日立情報通信エンジニアリング）の故・佐保田英司氏に心からの深謝の意を表します。また、同社にてご議論・ご鞭撻下さった、曾我和弘氏、荻野義明氏、石川範幸氏に感謝致します。

筆者の出向先である産業技術総合研究所の上司として研究をご支援下さった横山直樹博士に心から感謝致します。また、筆者が超格子相変化材料の研究に着手する機会を与えて下さり、研究に関するご議論・ご支援、筆者の博士号取得に関して激励下さった富永淳二博士に心から感謝致します。また、産業技術総合研究所にてご議論・ご鞭撻下さった、



Alexander Kolobov 博士、Paul Fons 博士、王曉民博士、Robert Simpson 博士、Jan Richter 博士に感謝致します。また、サンプル試作などについてご支援・ご討論・ご教示下さった近藤礼子氏に感謝致します。

筆者の修士課程においてご指導下さり、筆者の博士号取得に関してもご支援・激励下さった、慶應義塾大学の坂田亮名誉教授、太田英二教授、佐藤徹哉教授に心から深謝致します。

異なる会社・組織のご所属ながら、筆者の研究に関してご助言・ご議論・ご鞭撻下さり、筆者の博士号取得を精神的にご支援下さった、久保高啓博士（元・静岡大学）、太田威夫博士（元・Panasonic）、太田憲雄教授（筑波大学）、山田昇教授（京都大学）、田所利康博士（テクノシナジー）、桑原正史博士（産業技術総合研究所）、遠藤理恵助教（東京工業大学）、故・市原勝太郎氏（東芝）、柚須圭一郎氏（東芝）に心からの感謝をお送りします。

最後に、筆者の研究、及び博士号取得活動に理解を示し、支援してくれた家族に心からの感謝の意を送ります。

## 筆者研究業績一覧

### I. 本論文に関する原著論文

1. T. Shintani, T. Maeda, T. Ariyoshi, H. Miyamoto, A. Hirotsune, K. Andoo, Y. Anzai and M. Terao, “Analyses of Signals from Dual-Layer Phase Change Optical Disks”, *Japanese Journal of Applied Physics* **42**, 5624 (2003).
2. T. Shintani, Y. Anzai, H. Minemura, H. Miyamoto, and J. Ushiyama, “Nanosize fabrication using etching of phase-change recording films”, *Applied Physics Letters* **85**, 639 (2004).
3. T. Shintani, Y. Anzai, J. Ushiyama, H. Kudo, A. Hirotsune, H. Minemura, T. Maeda and H. Miyamoto, “Sub-Terabyte-Data-Capacity Optical Discs Realized by Three-Dimensional Pit Selection”, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, 2593 (2006).
4. T. Shintani and T. Saiki, “Dependence of Switching Characteristics of GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Superlattice Phase Change Materials on Electric Pulse Width and Optical Polarization Direction”, *Applied Physics Express* **6**, 111401 (2013).

### II. その他の原著論文（主筆論文のみ）

1. T. Shintani, K. Nakamura, S. Hosaka, A. Hirotsune, M. Terao, R. Imura, K. Fujita, M. Yoshida, S. Kämmer, “Phase change writing in a GeSbTe film with scanning near-field optical microscope”, *Ultramicroscopy* **61**, 285 (1995).
2. T. Shintani, M. Terao, H. Yamamoto and T. Naito, “A New Super-Resolution Film Applicable to Read-Only and Rewritable Optical Disks”, *Japanese Journal of Applied Physics* **38**, 1656 (1999).
3. T. Shintani, H. Miyamoto, T. Maeda, Y. Anzai, H. Minemura and T. Shimano, “One-Laser-Two-Beam Method for Double Overwrite Speed in Rewritable Phase-Change Optical Discs”, *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, 7091 (2004).

### III. 国際学会発表（主筆のみ）

1. T. Shintani, K. Nakamura, S. Hosaka and R. Imura “Phase change writing in GeSbTe film

- with scanning near-field optical microscope”, *Near Field Optics 3* (1995).
2. T. Shintani, K. Moritani, A. Hirotsune, M. Terao, H. Yamamoto, and T. Naito, “Phase-change rewritable super-resolution disk using an oxide masking layer”, *Joint Magneto-Optical Recording International Symposium and International Symposium on Optical Memory 1997* (1997).
  3. T. Shintani, K. Moritani, A. Hirotsune, M. Terao, H. Yamamoto, and T. Naito, “New Phase-change Masking Layer Applicable to Both Rewritable Phase-Change Disks and ROM Disks”, *Optical Data Storage 1997* (1997).
  4. T. Shintani, M. Terao, H. Yamamoto, and T. Naito, “Phase-change rewritable super-resolution disk with a stabilized masking layer”, *International Symposium on Optical Memory 1998* (Invited) (1998).
  5. T. Shintani, “A Super-Resolution Film Applicable to ROM and Rewritable Optical Disks”, *NAIR / OITDA Workshop on Ultrahigh Density Data Storage* (1999).
  6. T. Shintani, T. Ariyoshi, H. Miyamoto, T. Maeda, A. Hirotsune, K. Andoo, Y. Anzai and M. Terao, “Crosstalk between two layers in dual-layer phase change optical disks”, *International Symposium on Optical Memory 2000* (2000).
  7. T. Shintani, Y. Anzai, T. Maeda and M. Terao, “Estimation of Thickness Variation Tolerance for a Spacer Layer of Dual Layer Phase-Change Optical Disk and Development of New Spacer-Layer Formation Process”, *14th Symposium on Phase Change Optical Information Storage* (2002).
  8. T. Shintani, H. Miyamoto, T. Maeda, Y. Anzai and T. Shimano, “One-laser-two-beam Method for Twice as High Write Speed in Rewritable Phase Change Optical Disks”, *Optical Data Storage 2003* (2003).
  9. T. Shintani, T. Maeda, T. Ariyoshi, H. Miyamoto, A. Hirotsune, Y. Anzai and M. Terao, “Analyses for Design of Drives and Disks for Dual-layer Phase Change Optical Disks”, *Optical Data Storage 2003* (2003).
  10. T. Shintani, Y. Anzai, H. Minemura, H. Miyamoto and J. Ushiyama, “Thermal-mode Mastering using Gold Oxide and Phase Change Recording Films”, *15th Symposium on Phase Change Optical Information Storage* (2003). 【PCOS Best Paper Award 受賞】

11. T. Shintani, Y. Anzai, H. Minemura, H. Miyamoto and J. Ushiyama, "Phase-Change Etching Technique and Its Application", *International Symposium on Optical Memory 2004* (Invited) (2004).
12. T. Shintani, H. Minemura, Y. Ogino, N. Ishikawa, and E. Sahota, "Theoretical and Experimental Study on Evaluation of the Initialization Conditions of Phase-Change Optical Discs: Proposal of Pulse Initialization", *16th Symposium on Phase Change Optical Information Storage* (2004).
13. T. Shintani, Y. Anzai, J. Ushiyama, H. Kudo, A. Hirotsune, H. Minemura, T. Maeda and H. Miyamoto, "Multi-layer High Areal Density Optical Discs with Three-Dimensional Pit Selection", *International Symposium on Optical Memory 2005* (2005).
14. T. Shintani, Y. Anzai, J. Ushiyama, H. Kudo, A. Hirotsune, H. Minemura, T. Maeda and H. Miyamoto, "Sub-tera-byte Optical Discs using Three-dimensional-Pit-Selection and Phase-Change-Pit-Capsule Method", *17<sup>th</sup> Symposium on Phase Change Optical Information Storage* (2005). 【PCOS Best Paper Award 受賞】
15. T. Shintani, Y. Anzai, J. Ushiyama, M. Kondo, H. Minemura, T. Maeda and A. Hirotsune, "Sub-Terabyte Optical Disc Realized by Three-Dimensional Pit Selection", *Optical Data Storage 2006* (Invited) (2006).
16. T. Shintani, "Multilayer Optical Disc for Sub-terabyte Data Capacity and Beyond", *TBOC Workshop* (2006).
17. T. Shintani, Y. Anzai, H. Minemura, S. Eto and J. Ushiyama, "Sub-tera Byte Optical Disc with Three-Dimensional Pit Selection and Fabrication of Embedded Phase-Change Material", *International Workshop on Super-RENS, Plasmons, and Surface Recording Science and Technology* (Invited) (2007).
18. T. Shintani, H. Minemura, Y. Anzai and S. Eto, "Evaluation of Disc with Higher Track Density for Three-Dimensional Pit Selection", *Optical Data Storage 2007* (2007).
19. T. Shintani, S. Eto, H. Minemura, and Y. Anzai, "Perspectives of Normal-Resolution Cross-Talk Cancellation to Reduce Random Data Bit Error Rate in Super-Resolution Readout", *International Symposium on Optical Memory 2007* (2007).
20. T. Shintani, Y. Anzai, H. Minemura and S. Eto, "Approximate Method to Estimate Readout

Signals of Super-Resolution Optical Disks”, *20th Symposium on Phase Change Optical Information Storage* (2008).

21. T. Shinani, “Estimation of Power Consumption in Optical Disk System”, *21st Symposium on Phase Change Optical Information Storage* (2009).
22. T. Shintani, “National Project; Tsukuba Innovation Arena and Green Nanoelectronics”, *22nd Symposium on Phase Change Optical Information Storage* (2010).
23. T. Shintani, T. Morikawa, T. Odaka and J. Tominaga, “Properties of Low-Power Phase-Change Device with GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Superlattice Material”, *European Symposium on Phase Change and Ovonic Science 2011* (2011).
24. T. Shintani, “Development of Processing Technology for Low Power Superlattice Phase-Change Devices”, *International Symposium on Development of Core Technologies for Green Nanoelectronics* (2012).
25. T. Shintani, T. Morikawa and T. Odaka, “Effect of TiN Underlayer for Fabricating Interfacial Phase Change Memories”, *24th Symposium on Phase Change Optical Information Storage* (2012).
26. T. Shintani and T. Saiki, “Electric and Optical Studies on Non-thermal Recording Mechanism of GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Superlattice Phase Change Material”, *European Symposium on Phase Change and Ovonic Science 2013* (2013).

#### IV. 国内学会発表（主筆のみ）

1. 新谷俊通、中村公夫、保坂純男、井村亮、“半導体レーザを用いたSNOMの試作”、第41回応用物理学会関係連合講演会 (1994).
2. 新谷俊通、中村公夫、保坂純男、井村亮、“走査型近視野光学顕微鏡による記録磁区形成”、日本応用磁気学会第18回学術講演会 (1994).
3. 新谷俊通、保坂純男、中村公夫、“近接場光学顕微鏡によるGeSbTe膜への微小相変化マーク形成”、第7回相変化記録研究会シンポジウム (1995).
4. 新谷俊通、保坂純男、寺尾元康、廣常朱美、宮本光秀、中村公夫、井村亮、“近接場光学顕微鏡による微小相変化マーク形成”、電子情報通信学会磁気記録研究会、磁気記録 (1996).

5. 新谷俊通、安斎由美子、峯邑浩行、宮本治一、牛山純子、“相変化エッチング技術を用いたナノ加工の可能性”、相変化ワークショップ (2003).
6. 新谷俊通、安斎由美子、牛山純子、工藤裕美、廣常朱美、峯邑浩行、前田武志、宮本治一、“相変化エッチングとサブテラバイト容量を可能とする 3 次元ピット選択法”、2005 年度第 3 回光ディスク懇談会 (2005).
7. 新谷俊通、“光を利用した大容量ストレージの将来技術の紹介”、電気学会群馬支所講演会 (2005).
8. 新谷俊通、安斎由美子、牛山純子、廣常朱美、峯邑浩行、前田武志、“相変化エッチング法とサブテラバイト容量に向けた 3 次元ピット選択法”、日本化学会第 86 回春季年会 (2006).
9. 新谷俊通、“ODS2006 報告”、2006 年度第 1 回光ディスク懇談会 (2006).
10. 新谷俊通、江藤宗一郎、峯邑浩行、安斎由美子、“超解像光ディスクの再生におけるランダムデータビットエラーレートを低減させる常解像クロストークキャンセル技術の展望”、ISOM 講演会 (2007).
11. 新谷俊通、安斎由美子、“アルカリ溶液による相変化エッチングのメカニズム”、相変化ワークショップ (2010).
12. 新谷俊通、“相変化メモリデバイスの低電力化と SPM 技術への期待”、日本学術振興会第 167 委員会第 63 回研究会 (2011).
13. 新谷俊通、添谷進、小高貴浩、“相変化メモリの低電力化”、2012 年度「グリーン・ナノエレクトロニクスのコア技術開発」成果報告会 (2013).
14. 新谷俊通、添谷進、齋木敏治、“超格子相変化メモリ”、半導体ロードマップ委員会 (STRJ-MRD) (2013).
15. 新谷俊通、添谷進、小高貴浩、“電力 1/100 に向けた材料開発 ～相変化メモリに向けた超格子相変化材料開発～”、「グリーン・ナノエレクトロニクスのコア技術開発」最終成果報告会 (2013).

#### V. 解説等執筆物 (主筆のみ)

1. 新谷俊通、宮本光秀、保坂純男、井村亮、“走査型プローブ顕微鏡を用いた書き換え型超高密度記録の可能性”、日本応用磁気学会誌 **19**, 786 (1995).

2. 新谷俊通、“光記録・加工”、「近接場ナノフォトニクスハンドブック」 (1997).
3. 新谷俊通、“近接場光による高密度光記録”、JASCO REPORT **40**, 11 (1998).
4. 新谷俊通、寺尾元康、“酸化物ガラスを用いた超解像相変化ディスク”、光アライアンス **9**, 10 (1998).
5. 新谷俊通、“超解像 ROM と多層化”、平成 17 年度光技術動向報告書 (2005).
6. 新谷俊通、“超解像 ROM と多層化”、平成 18 年度光技術動向報告書 (2006).
7. 新谷俊通、“超解像 ROM と多層化”、平成 19 年度光技術動向報告書 (2007).
8. 新谷俊通、“超解像 ROM と多層化”、オプトニュース (2008).
9. 新谷俊通、“ストレージ”、光テクノロジーロードマップ報告書 第 4 章 (2009).
10. 新谷俊通、“光ディスクの将来技術”、「知識ベース」8 群 2 編「情報ストレージ」 (2009).
11. 新谷俊通、“ストレージデバイスの消費電力”、光技術ロードマップ「省電力」 (2009).
12. 新谷俊通、“省エネルギー”、光技術動向調査報告書 (2010).