

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	相変化型光ディスク媒体に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	千葉玲一
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3441号, 授与年月日:2000年5月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3441号, Conferred date:2000/5/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

相変化型光ディスク媒体に関する研究

千葉 玲一

目 次

第1章 序 論	1
1.1 はじめに	1
1.1.1 大容量、高密度ファイル記憶の必要性	1
1.1.2 光ディスクの位置づけ	1
1.1.3 光ディスクの記録方式	3
1.1.4 相変化型光ディスクの原理と構成	4
1.1.5 相変化型光ディスクの研究開発経緯	6
1.1.6 相変化型光ディスクの研究課題	7
1.2 本研究論文の目的	9
1.3 本研究論文の概要と構成	9
参考文献	13
 第2章 真空蒸着による Te 系合金薄膜の形成法	17
2.1 はじめに	17
2.2 実験方法	20
2.2.1 蒸着膜の作製	20
2.2.2 X線光電子分光法（ESCA）による組成分析	21
2.3 結果と考察	23
2.3.1 組成プロファイルの蒸着速度依存性	23
2.3.2 蒸着ソースの組成と膜の組成の相関	24
2.3.3 組成プロファイルの蒸着ソースの重量及び蒸着速度依存性 ..	25
2.3.4 フラットプロファイルが生じるメカニズム	26
2.4 まとめ	30
参考文献	31
 第3章 Te 系合金薄膜のアモルファス安定性およびその評価法	33
3.1 はじめに	33
3.1.1 アモルファス安定性と結晶化速度	35

3.1.2	添加物によるアモルファスの安定化	36
3.2	実験方法	36
3.2.1	合金記録層の作製	36
3.2.2	示差走査熱分析によるアモルファスの結晶化過程の解析	37
3.2.3	エックス線回折法による結晶状態の解析	38
3.3	結果と考察	38
3.3.1	結晶状態	38
3.3.2	結晶化温度	38
3.3.3	キッシンジャープロット (Kissinger plots)	42
3.3.4	アレニウスプロット (Arrhenius plots)	43
3.3.5	アモルファス安定性と結晶化について	46
3.4	まとめ	48
	参考文献	49
第 4 章	相変化型光ディスクの消去過程のシミュレーション	53
4.1	はじめに	53
4.2	有限要素法による消去過程のシミュレーションの条件	54
4.2.1	計算方法及び手順	54
4.2.2	計算の条件	57
4.3	計算結果と考察	60
4.3.1	ディスクの径方向の温度プロファイル	60
4.3.2	ディスクの多層膜断面における温度プロファイルと熱の流れ	61
4.3.3	断面の温度プロファイルの線速度依存性	63
4.3.4	プラスチック基板内の温度プロファイルの線速度依存性	66
4.3.5	記録層における温度変化の線速度依存性	67
4.3.6	消去実験結果を用いた保護層の熱定数の決定	68
4.3.7	結晶化時間 τ_{50} の熱伝導率及び線速度依存性	70
4.3.8	結晶化時間 τ_{50} 、感度 ΔT_{peak} のレーザースポット径依存性	72
4.4	まとめ	74
	参考文献	75
第 5 章	相変化型光ディスクにおける 高速消去	77
5.1	はじめに	77

5.2 実験方法	77
5.2.1 製膜条件	77
5.2.2 ディスク試験機による特性評価法	78
5.2.3 透過電子顕微鏡用試料の作製	80
5.3 結果と考察	80
5.3.1 高線速度消去特性	80
5.3.1.1 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ディスク	80
5.3.1.2 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ ディスク	84
5.3.2 透過電子顕微鏡による消去過程の検討	85
5.3.3 インダクションタイムの算出	87
5.4 まとめ	89
参考文献	90
 第6章 書込み消去繰返し性と透明保護層との関連	 91
.....	91
6.1 はじめに	91
6.2 実験方法	93
6.2.1 ディスクの作製	93
6.2.2 保護層の残留応力	94
6.2.3 走査型トンネル顕微鏡による保護層の表面あらさ評価	95
6.2.4 ディスク試験機による繰返し特性の評価	96
6.3 結果と考察	97
6.3.1 残留応力のスパッタ条件依存性	97
6.3.2 保護層表面形状のスパッタ条件依存性	97
6.3.3 繰返し特性と膜物性の関連	100
6.3.4 繰返しによる劣化の原因について	103
6.4 まとめ	106
参考文献	107
 第7章 二波長互換ディスクの光学設計	 109
7.1 はじめに	109
7.1.1 短波長化による高密度記録	109
7.1.2 波長互換の必要性	110

7.1.3	二波長互換ディスクの課題とその解決のための方策	110
7.2	実験及び計算条件	111
7.2.1	製膜条件	111
7.2.2	二波長互換光ディスクの必要条件	112
7.2.3	マトリックス法による多層膜の光学特性の計算	112
7.2.3.1	多重反射の補正	112
7.2.3.2	マトリックス法における各層の電場強度の関係	114
7.2.4	各層の光学定数の決定	116
7.3	ディスクの光学特性計算結果	118
7.3.1	3タイプのディスクの特長	118
7.3.2	タイプAディスクの光学特性の保護層厚依存性	120
7.3.3	タイプBディスクの光学特性の保護層厚依存性	120
7.3.4	タイプCディスクの光学特性の保護層厚依存性	120
7.3.5	ディスクタイプA、B、Cの光学特性の計算結果と実測値	124
7.4	ディスクの記録密度と再生特性	127
7.4.1	ディスク試験条件	127
7.4.2	ディスクの再生信号のマークピッチ依存性	128
7.4.3	ディスクの消去率のマークピッチ依存性	128
7.4.4	消え残りの原因	130
7.4.5	ディスクの結晶化分率と反射率	132
7.4.6	ディスクの結晶化分率と消え残り	132
7.5	まとめ	135
	参考文献	136
第8章	結 論	139
8.1	各章のまとめと総括	139
8.2	今後の課題	143
付 録		145
付録 - A	Kissinger's equation の導出	145
付録 - B	有限要素法による熱拡散シミュレーションにおいて使用した マトリックス方程式の導出	147
付録 - C	相変化型光ディスクの過熱過程におけるルート則について	151

付録 - D	残留応力評価式の導出	153
付録 - E	行列法による多層膜の反射、透過率の計算	155
謝	辞	159
研 究 業 績 リ ス ト		163

第1章 序 論

1.1 はじめに

1.1.1 大容量、高密度ファイル記憶の必要性

コンピュータの性能の向上に伴い、周辺記憶装置においても大量のデータの高速処理が求められている。Fig. 1-1 は近年におけるインターネットホスト数の変遷を示したものである。この図に見る様に、急激なインターネットの発展やマルチメディア化の進行に伴い、文字情報の他、音声や画像情報など、非常に容量の大きなデータを取り扱う必要が生じている^[1]。光記録方式は、記録面良度が非常に高いため大量のデータの記録に適し、近年の急速な普及とともに、更なる高性能化が求められている^[1-5]。

1.1.2 光ディスクの位置づけ

現在実用化されているコンピュータ用各種記憶装置の特性比較を Fig. 1-2 に示す。横軸に記憶装置のアクセス時間、縦軸に記憶容量を示している。これらの記憶装置は、速度と記憶容量により用途が分かれる。MOS-RAM に代表される半導体メモリは記憶容量は小さいが、高速でランダムアクセスが可能であるため、コンピュータのメインメモリなどに使用されている。一方、光ディスク、磁気ディスクおよび磁気テープは大容量記憶が可能であること

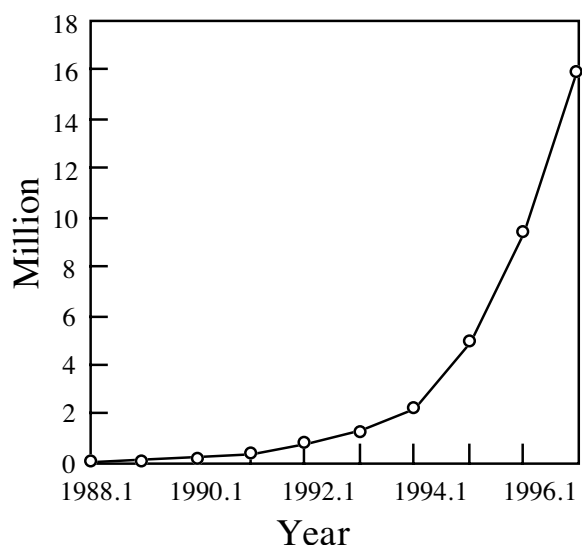


Fig. 1-1. Number of Internet hosts.

第1章 序 論

からファイル記憶装置として使用されている。このうち磁気テープは、シーケンシャル処理に適しているので、磁気ディスクなどのバックアップ用に用いられている。磁気ディスクはファイル記憶装置のなかではアクセス速度が最も速く、ランダムアクセスが可能であるため大型計算機からパーソナルコンピュータに至るまで幅広く使用されている^[1-4]。本研究で対象とする光ディスクは磁気

ディスクと同等またはそれ以上の高い面密度の記憶が可能であることから大型のファイル記憶装置として期待されている。また光ディスクは記録密度が高いほかに、記録媒体であるディスクが交換可能である特長を持っている。光ディスクの記録層は外部から封止されているため、記録層上に直接ほこりなどが付着しない。そして、書き込み、消去、そして読み出しなどを透明基板側から行うため、基板上に細かいほこりなどが付着しても、書き込みや読み出しなどは、ほとんど影響を受けない。これは、以下の理由による。すなわち、基板表面が焦点面である記録層から十分に離れているため、基板上レーザービームの面積は記録層上のその 10^6 倍以上の面積となり、ミクロな基板表面上のほこりに起因する光信号の擾乱は平均化されてしまいエラーを生じるレベルに達しないためである。記

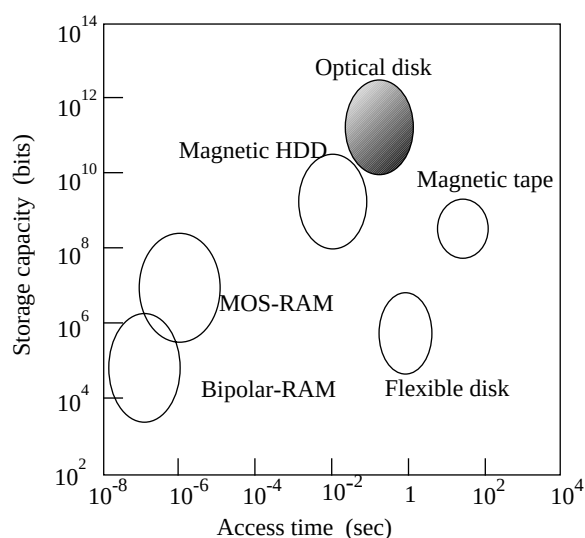


Fig. 1-2. Comparison of storage devices by capacity and access time.

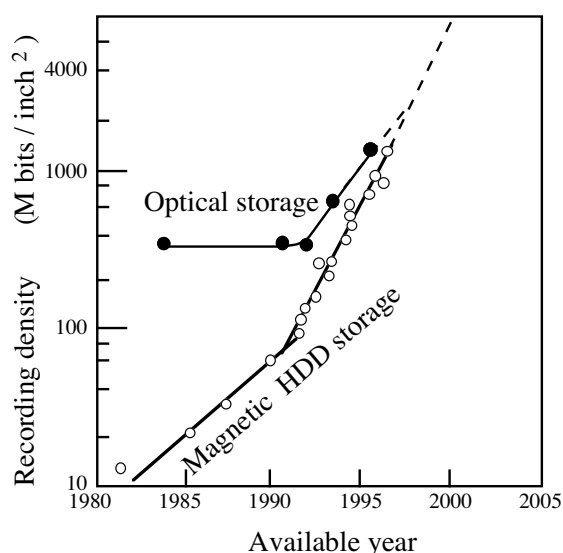


Fig. 1-3. Areal density perspective for optical disks and magnetic HDD.

録媒体が可換であるため、ディスクチェンジャーを用いることでさらにシステムの記憶容量を高めることが可能である。

Fig. 1-3 に示す様に光ディスクシステムのディスクそのものにおいても、さらなる高密度化が検討されている。光ディスクシステムでは、使用する光源の波長を短くすることで、記録の最小単位であるビットに対応するマークを小さくすることが可能である。これにより高密度化が可能である。

ところで、光ディスクは磁気ディスクに比べヘッドの重量が重く、回転速度もまだ低いため、アクセス速度が不十分であるなどが課題である。これらの課題は、ヘッド重量の低減や、高速度ディスク材料の開発による高速回転化などで解決が可能である。

1.1.3 光ディスクの記録方式

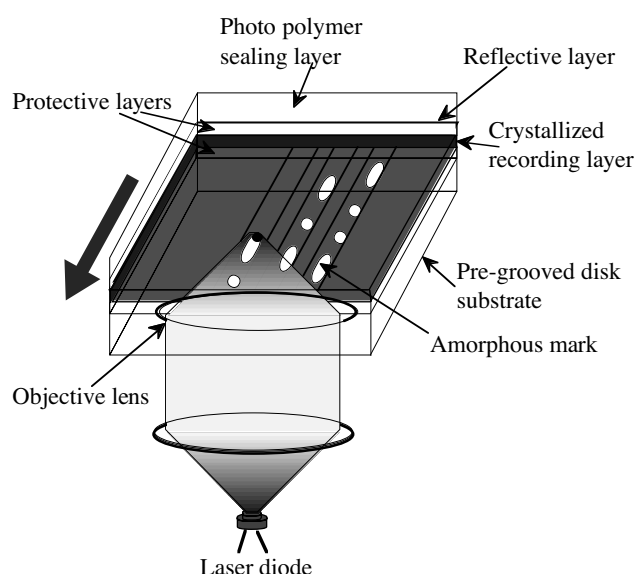
光記録方式には、読み込み専用の CD-ROM が既に広く普及している。書き込み消去が可能なものとしては、カー効果を利用した光磁気方式、および結晶とアモルファスとの間の相変化を利用した相変化方式がある^[1-3,5-8]。

光磁気方式は希土類金属の合金を記録層に持ち外部からレーザーによる加熱と磁場により記録層内に磁気記録を行い、この磁気パターンを光で読み込む。このため光ヘッドの部品には偏向子などが必要であり、また磁場を発生させなければならないことなどにより構造が複雑となる^[9]。また、磁気光学効果による光信号変化が小さいため、記録マークを小さくしなければならない高密度化には技術的な困難さが伴う^[5,9]。

これに対して、相変化型光記録方式は、Fig. 1-4 に示す様にレーザー光の加熱により記録膜の一部を溶融後、急冷してアモルファスの微少なマークを形成することで記録を行う。これをレーザー光の反射強度変化の信号として読み出す。消去もレーザー光の加熱による結晶化に対応している。このため、ワンビームオーバーライトが可能で、高速の書き込み消去が可能である。さらに光ヘッド部がシ

ンプルな構造であるため高速アクセスに適しており、装置の低コスト化が容易である。さらに CD-ROM との互換性も高い^[6]。記録、消去のメカニズムとして熱的な過程のみを用いているので、記録層の特性が光の波長に殆ど依存せず吸収係数が充分であれば短波長化によって記録密度の向上が容易である^[5-7]。相変化型光ディスクでは記録層に Te 系の合金を用いているが、この材料は、光磁気ディスクの記録膜に用いている希土類系の合金に比べ耐候性の点で遙かに優れている^[10]。

Fig. 1-4. Recording on phase change optical disk consisting of recording layer, protective layers, reflective layer and sealing layer on pre-grooved disk.



1.1.4 相変化型光ディスクの原理と構成

相変化型光記録方式では結晶状態の記録層に、これと光学定数が異なるアモルファスのマーク列を形成して記録を行う。データの読み出しは、これらマーク列をレーザービームで走査し、マークと他の部分との反射率違いにより生じる光学的な変化を信号として読み出すことにより行う。記録信号であるアモルファスマーク列は、波長限界付近まで絞り込まれたレーザービームのパルスで記録層に照射し、記録層を局所的に融点以上に加熱後、急冷することにより形成される。消去は結晶化が起こるのに充分でかつ記録層が溶融しないパワーのレーザー光をアモルファス相のマーク列に照射することにより行う。この時、消去信号に書き込み信号を重畳させれば、ワンビームオーバーライトを行うことができる^[8]。こ

れらを Fig. 1-5 に模式的に示す。

以上の様にして書き込まれたアモルファス相のマーク列は安定に存在し記録を保存する^[3,5]。相変化型光ディスクは Fig. 1-6 に示す様に、プラスチックまたはガラスの透明基板上に設けられた多層膜とこの上に塗布された封止層により構成されている。多層膜は、記録層とこれを挟む透明な下部保護層、上部保護層、そして金属反射層からなる。記録層には、Te 化合物、保護層には、 Si_3N_4 や ZnS など、レーザー光に対して透明で、耐熱性の高い材料が、反射層には反射率の高い Au や Al が用いられる^[3,5,8,9]。保護層は、記録層の変形を抑止する働きがある他、光学的に重要な役割を持っている。保護層を適切な構成とすることでレーザー光の反射率を低く抑えて記録感度を向上させ、また、アモルファス状態と結晶状態との反射率変化を大きくし十分な信号強度を得ることができる。金属反射層は、透過光を無くして、ディスクの感度の向上に寄与している。以上の理由から光ヘッド側から見た場合、無反射条件に近い構成の多層膜となる。

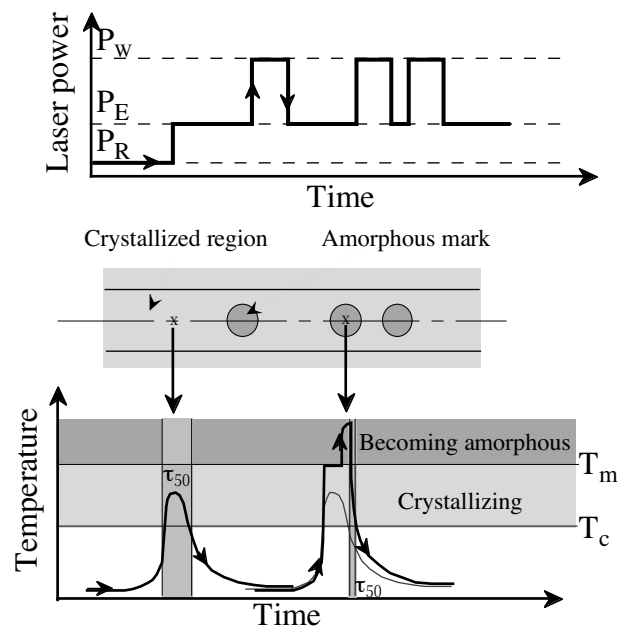


Fig. 1-5. Writing and erasing mechanisms of phase change optical disk using one-beam over-write pulse. τ_{50} is crystallization time.

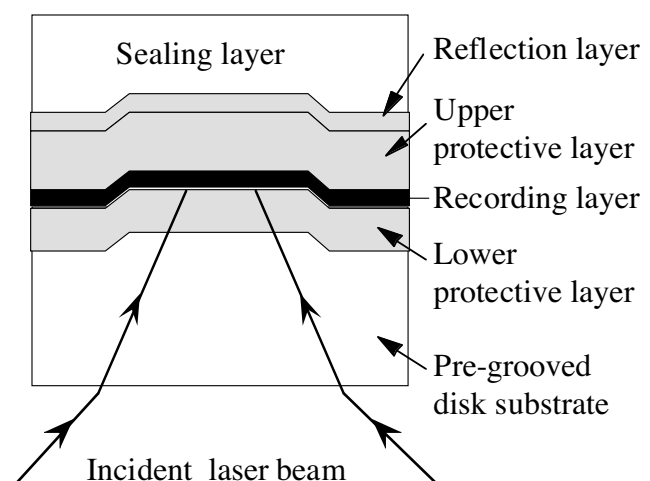


Fig. 1-6. Cross-section of optical disk.

1.1.5 相変化型光ディスクの研究開発経緯

相変化型光ディスクの研究開発経緯を以下に述べる。

1971年にOvshinskyは、集光されたレーザー光を用いてTe系の記録膜をアモルファスと結晶状態間を可逆的に転移させることに成功した^[11]。これが相変化型光ディスクの原点とされている。Te系記録膜は、近赤外の半導体レーザー光を吸収し易いとともに、容易に昇華する。このためレーザー光によりTe系記録膜に穴をあけるなどの不可逆的な変化を起こして記録を行う追記型ディスク用としての検討が、この後、盛んに行われた^[10,12-15]。この追記型ディスクでは、Te化合物組成であるSe-Te、CS₂Te、Te-C、TeO₂などが検討され、商品化された^[10,14,15]。

このなかでTeO₂はアモルファスから結晶質への不可逆的な相変化を利用している^[15]。A. E. Bellらは、SiO₂保護層に挟まれたTe薄膜からなる多層膜をディスク上に作製し、アモルファスと結晶状態間の可逆的な転移を利用した相変化型光ディスクを作製した。ディスク状の記録媒体において可逆的な記録消去を行い、画像信号を記録、再生、消去できることを示した^[16]。その後、Teに他の元素を添加したTe系多元系合金が盛んに検討された^[17-22]。この合金系はアモルファスマークの安定性の向上が期待できるためである。そして消去速度とアモルファス安定性を両立させるため、結晶化の活性化エネルギーの高い材料を求めてTe合金系材料における幅広い探索がおこなわれ、Se-Te-Cu、Se-Te-Sn、As-Ge-Te、などが提案された^[17-22]。これら合金系の記録膜は、安定性などの点では優れていたが、繰り返し特性に問題があり、1000回程度の繰り返し回数に留まっていた。この合金系の結晶化では、析出する相が母相であるアモルファス相の組成と大きく異なるために、相変化を繰り返すと、より安定な他の相が析出する。そして、この相が母相から分離するなど不可逆的な変化をおこし、アモルファス化が困難になるためである。

その後、Bartonらにより記録膜にSe₃Sb₂、GeTeなどの化合物組成組成を用いると、10⁵以上の繰り返し書き込み消去を行っても、これらTe記録膜は相分離等を起こさないことが示された^[23-25]。また、化合物組成では相転移に伴う原子の拡

散距離が非常に短いため、本質的に高速の結晶化が可能となる^[26]。結局、記録膜は、繰り返し特性、消去特性、アモルファス安定性、全てにおいて優れている3元合金の化合物組成（Ge-Sb-Te系およびIn-Sb-Te系）に絞られ^[26-44]、Ge-Sb-Te系において5インチで650MBのディスクが1995年に商品化された^[30]。その後、光学ヘッドの改良、光源の短波長化そしてディスクの案内溝の改良等によりディスク径120 mm、両面記録で5GBを上回る記録が可能となった^[41-43]。

1.1.6 相変化型光ディスクの研究課題

相変化型光ディスクの研究課題として以下に示す様に、高密度化、高速化による性能の向上、記録寿命、繰り返し性の改善による信頼性の向上、及びプロセスの低コスト化がある。

(1) 高密度化

さらに記憶容量を高めるためにはレーザー光の短波長化による面密度の向上が必要である^[39,44,45]。記録層を含む多層構造は干渉を利用しているので強い波長依存性を有し、レーザー光の波長を変えた場合、これに伴い多層構造の設計変更を行わなければならないが、異なる波長用のディスク間である程度の互換性を保つ必要もある。どの程度の互換性が確保できるかを明らかにすることは、今後のディスクの設計する上で重要である。また光源の波長を短くした場合、結晶粒の粒径の影響を受けることが懸念されるので、粒界の影響を明らかにすることも必要となる。

(2) 高速化

記録メディアの大容量化に比例して、データ転送速度も向上しなければならない。ディスクの高速回転または大型化により転送速度の向上が可能である。ここでアモルファスのマークは一回のレーザー光の照射で消去できなければならないため、高速化の結果、照射時間が短くなり、結晶化速度の速い記録材料が必要となる^[26-28]。また、加熱冷却過程は、多層膜の構造に強く依存するので、高速化

に伴う多層構造の最適化も必要となる。

Ge-Sb-Te 合金系記録膜は線速度 10 m/s 以上でも実用上十分な消去速度を有していると考えられているが^[26-27,33]、この材料の消去速度の限界を見極めておくことも必要である。これにより、消去速度の上限を決定している要因を明らかにすることができると考えられる。そして、さらなる高速化を行うための知見が得られると考えられる。

(3) 記録寿命

光ディスクがより広い市場まで浸透するには、より厳しい環境に耐える様にディスク特性を向上されなければならない。記録状態はアモルファス状態であり、この状態が室温において充分安定でなければならない。アモルファス状態の安定化と高速結晶化とは互いにトレードオフの関係にあるので、これを加味しつつ記録寿命の改善を行うことが必要である^[17,18,25]。そして、アモルファス状態の安定性の向上には、結晶化過程の詳しい評価、解析が不可欠である。

(4) 繰り返し性

書き込み消去を行うと、記録層周辺が、急加熱急冷されこれが繰り返されることで、多層膜が徐々に変形し劣化する。保護層の材料および構造を最適化することで、繰り返し特性に書き込み消去可能な回数を更に高める必要がある^[12,31,32]。繰り返しによる劣化は一種の破壊であるため、多くの要因が影響する複雑な過程である。繰り返し特性の向上には、劣化のメカニズムを明らかにし、繰り返し特性に大きな影響を及ぼす要因を特定することが重要である。

(5) 作製法

光ディスクの普及にはコストの低減が不可欠である。光ディスクはプラスチックなど比較的安価な透明基板上に設けられた多層で構成されているが、この多層膜の製造コストをできるだけ低減することが求められる^[46]。

1.2 本研究論文の目的

本研究論文は、高密度、高速でかつ高信頼性の相変化型光ディスクを実現するために、この光ディスクの主要な部分である記録層および保護層を含む多層膜の作製技術及びその評価技術の確立を目的とする。

1.3 本研究論文の概要と構成

本論文は8章からなるが、大きく分けて、相変化型光ディスクの記録層に関する基本的な検討、ディスク特性の検討、そして、短波長化と多層構成との関係についての検討で構成されている。 Fig. 1-7 は本論文の構成、および各章の対応を示したものである。 相変化型光ディスク媒体は、Te系の記録層、これを挟む透明保護層、および反射層とからなる多層膜、そして基板とからなるが、この中で記録層が最も重要な役割を演ずる。本研究では、第2章および第3章において記録層に関する基本的な検討を行う。すなわち、第2章では記録層として最も検討されている

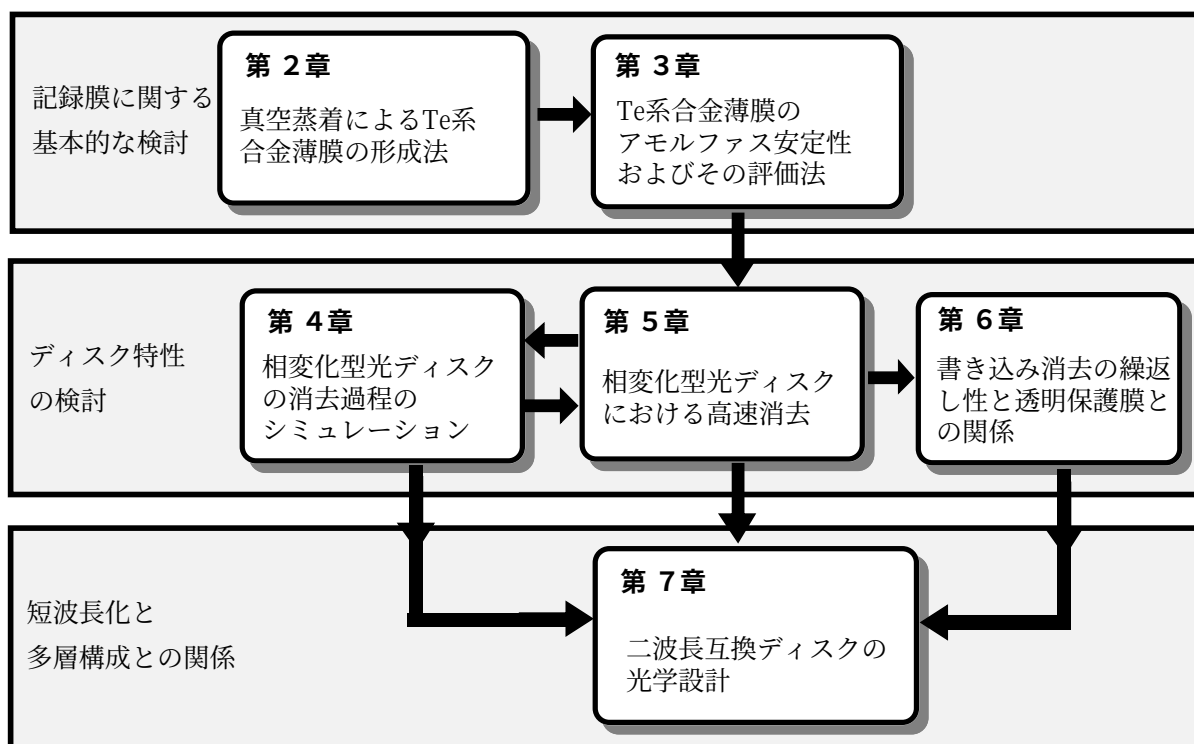


Fig. 1-7. Composition of this study.

Te系合金膜の作製法について検討し、第3章ではTe系合金膜のアモルファス安定性について検討する。

高速での消去特性や書き込み消去の繰り返し特性などは、実際にディスクを作製して評価を行わなければならない。ディスク特性については、第4章、第5章そして第6章の中で検討を行う。まず、第4章では、コンピュータシミュレーションを用いて、実際のディスクに用いられる多層膜について消去時の加熱冷却過程を検討し、保護膜の熱伝導率などが過熱冷却糧に与える影響を定量化する。第5章では、アモルファスマークの高線速度での消去実験を通して高速化の限界に関する検討を行う。第6章では保護層の作製条件と膜質、そして書き込み消去の繰り返し特性について検討する。

相変化型光ディスクは、レーザー光源を短波長化することで記録密度、転送速度などの向上が可能であるが、短波長化と多層構成との関係に関しては、第7章において検討を行う。ここでは異なるレーザー光源波長を使用した場合に、記録密度や消去特性が多層構成にどの様に依存するかを検討する。

以下に第各章の概要を説明する。

第2章「真空蒸着によるTe系合金薄膜の形成法」では、低コストな製膜に適した合金蒸着源を使用した蒸着法について検討する。すなわちSe-Te合金の蒸着源を使用し、均一な組成プロファイルを持つ合金膜を堆積できる条件について検討する。

まず、X線光電子分光法(ESCA)による組成分布測定のために、Se-Te合金を標準試料に用いた検量線を作成する。そして、Se-Te合金蒸着源を用い、蒸着速度、蒸着源の組成等を変化させてSe-Te合金を蒸着法させる。これらの蒸着膜の組成プロファイルをESCAにより測定し、蒸着条件と組成プロファイルとの関係を明らかにする。最後に、均一なプロファイルができる条件とその理由について議論する。

第3章「Te系合金薄膜のアモルファス安定性およびその評価法」では、CuとSeを添加したTe系アモルファス合金膜を取り上げ、その組成とアモルファス安定性および結晶化速度との関係について解析を行う。これを通してアモルファス寿命および、結晶化速度の評価方法を確立する。種々の組成のCu-Se-Teアモルファス合金膜を作製し、示差走査熱分析装置 (Differential Scanning Calorimeter) を用いてCu-Se-Te系アモルファス合金膜の結晶化温度の組成依存性 (Cu, Se添加量依存性) を検討する。これらの結果をJohnson, Mehl and Avramiの式、およびKissingerの式を基に解析し、結晶化過程の重要なパラメータである活性化エネルギー及び頻度因子を求める。そしてJohnson, Mehl and Avramiの式によりアモルファス寿命および消去速度に関する光ディスクの要求条件との関係を議論する。

第4章「相変化型光ディスクの消去過程のシミュレーション」では、有限要素法を用いた相変化型光ディスクの消去に伴う加熱冷却過程のシミュレーションにより、ディスク感度および消去時間に対して線速度と透明保護層の熱伝導率が及ぼす影響の関係を明らかにする。また、レーザーの波長を変化させた場合の加熱冷却過程への影響についても検討する。これらを通して、消去時の加熱冷却過程のモデルを確立する。

第5章「相変化型光ディスクにおける高速消去」ではGe-Sb-Te合金記録層を有するディスクを用いて、消去特性および消去メカニズムの線速度依存性について検討する。高速消去実験用の大型のディスクを作製し、10-60 m/sの高速消去の実験を行う。完全消去または部分消去されたアモルファスマークを透過電子顕微鏡を用いて観察し、消去線速度と結晶化メカニズムとの関係を解析する。さらに、第4章で得られた線速度と消去時間との関係を適用してGe-Sb-Te記録材料の高速消去の限界について議論する。

第6章「書き込み消去繰返し性と透明保護層との関連」では、透明保護層の膜質を制御し、書き込み消去の繰返し回数との関係を検討する。製膜条件を変化させることで Si_3N_4 透明保護層の膜質を制御する。膜質として残留応力、表面のミクロな凹凸状態などに着目し、それぞれについて、基板に膜を堆積させ、その量から応力を求めるバルーン法、走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope) により評価する。そして、保護膜の膜質が繰返し特性にどのように影響するかを議論する。

第7章「二波長互換ディスクの光学設計」では、二つの波長において互換性のある相変化型ディスクについて検討を行う。まず、行列法を用いて多層膜における層構造と反射率、透過率との関係を定式化し、Ge-Sb-Te 合金膜、 ZnS-SiO_2 透明保護層の光学特性を計算結果と照合することで、これらの光学定数の決定法やディスクの光学設計法を確立する。互換の条件として830 nmで書き込み消去が可能で830 nm および670 nm 両波長で読み込み可能なディスクとし、記録層の厚みの異なる3種類のディスクについて最適構成を求める。これらの最適構成の3種類のディスクを作製し、実際の信号強度、消去特性について830 nm と670 nm の二つの波長に対応した光ヘッドを備えたディスク試験機を用いて測定し、比較を行う。さらに読み出し波長のみを短くすることで高密度化が可能であることを実証する。また、多層膜構成に起因するとみられる短波長化に伴う消去特性の低下、についても議論する。

第8章は各章の総括を行い、本研究で得られた結論を述べると共に、今後の課題についても言及する。

参考文献

1. Y. Mitsuhashi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, Pt.1, No. 4B, 2079, (1998).
2. 武田邦夫、工業材料、Vol. 46, No.5, 5, (1998).
3. 牧野 滋、OPTRONICS, No.4,130, (1998).
4. 越本泰弘、テレビジョン学会誌、Vol.39, No.4, 346, (1985).
5. D. P. Birnie III, Ultrastructure Processing of Advanced Materials, Vol.1, 475, (1992).
6. H. Iwasaki, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., Vol.3109, 12, (1997).
7. 島 顕洋、レーザー研究、Vol.25, No.8, 566,(1997).
8. M. Terao, T. Nishida, Y. Miyauch, S. Horigome, T. Kaku, , N. Ohta, SPIE-Int. Symp. Opt. Eng., Vol.695 , 105, (1986).
9. K. Balasubramanian , SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., Vol.1782, 521, (1992).
10. J. Feinleib, J. Dneufville, S. C. Moss, S. R. Ovshinsky, Appl. Phys.Lett., Vol.18, Pt.1, No. 6, 2168, (1971).
11. Y. Asano, H. Yamazaki , A. Morinaka, Jpn., J. Appl. Phys. Vol.22, 480, (1983).
12. M. Terao, K. Shigematsu, M. Ojima, Y. Taniguchi, S. Horigome, S. Yonezawa, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.50, No. 11, 6881, (1979).
13. M. Chen, V. Marrello, U. G. Gerber, Appl. Phys. Lett., Vol.41, No. 9, 894, (1980).
14. L. Vriens, B.A. J. Jacobs, Philips Tech Rew., Vo41, No.11/12, 313, (1983/84).
15. M. Takenaga, N. Yamada, K. Nishiuchi, N. Akahira, T. Ohta, S. Nakamura, T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.54, No. 9, 5376, (1983).
16. A. E. Bell, F. W. Spong, Appl. Phys. Lett., Vol38, No. 11, 920, (1981).
17. R. Chiba , N. Funakoshi, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.105, 149, (1988).
18. P. C. Clemens, Applied. Optics., Vol.22, No. 20, 3165, (1983).
19. R. J. von. Gutfeld, P. Chaudhari, J. Applied. Phys., Vol.43, No. 11, 4688, (1972).

20. 寺尾元康, 第5回応用物理学会予稿集、13p-E-2-3, 54, (1984).
21. C. J. van der Poel, J. Mater. Res., Vol.2, No. 1, 3165, (1988).
22. T. Matsushita, A. Suzuki, M. Okuda, J. C. Rhee, H. Naito, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.24, 504, (1985).
23. M. Chen, K. A. Rubin, R. W. Barton, Appl. Phys. Lett., Vol.49, No. 9, 502, (1986).
24. R. Barton, C. R. Davis, K. A. Rubin, G. Lim, Appl. Phys. Lett., Vol.49, No. 9, 502, (1986).
25. S. Fujimori, S. Yagi, H. Yamazaki, N. Funakoshi, J. Appl. Phys., Vol.64, No.3, 1000, (1988).
26. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, No.2, 834, (1993).
27. N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, M. Takao, J. Appl. Phys. Vol.65, No.5, 2849, (1991).
28. Y. Maeda, H. Ando, I. Ikuta, M. Nagai, Y. Katoh, H. Minemura, N. Tsuboi, Y. Satoh, Appl. Phys. Lett., Vol.54, No. 10, 6, (1989).
29. Y. Maeda, H. Minemura, M. Nagai, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.28, No. 28-3, 147, (1989).
30. C. Schonenberger, S. F. Alvarado, J. Appl. Phys. Vol.66, 4258, (1989).
31. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Yagi, S. Fujimori, Appl. Phys. Lett. Vol.56 No.24, 11, (1990).
32. 杉山泰之、山崎裕基、藤森進、千葉玲一、光メモリーシンポジウム '90、p.71.
33. Ohta, K. Yoshioka, H. Isomura, T. Akiyama, R. Imanaka, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., Vol.2514, 302, (1995).
34. R. Ailun, J. Deyin, L. Yanwu, Z. Zhonglin, S. Luqing, W. Rui, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., Vol.2890, 74, (1996).
35. 寺尾 元康、レーザー研究、Vol.25, No.8, 2562, (1997).

-
36. N. Yamada, M. Ootoba, K. Kawahara, N. Miyagawa, H. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, Pt.1, No. 4B, 2104, (1998).
 37. J. M. Bruneau, B. Bechevet, C. Germain, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, Pt.1, No. 4B, 2168, (1998).
 38. K. Nishiuchi, H. Kitaura, N. Yamada, N. Akahira, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, Pt.1, No. 4B, 2163, (1998).
 39. T. Ohta, K. Nagata, I. Satoh, R. Imanaka, IEEE Trans. Mag. , Vol.34, No.2, 426, (1998).
 40. M. Terao, A. Hirotsune, Y. Miyauchi, M. Miyamoto, T. Nishida, K. Ando, N. Tokusyuku, S. Fukui, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., Vol.3109, 60, (1997).
 41. T. Ishida, M. Shoji, Y. Miyatabe, Y. Shibata, E. Ohno, SPIE-Int. Symp., No.2338 , 121, (1994).
 42. N. Miyanaga, Y. Gotoh, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, Jpn. J. Appl. Phys. , Vol.32, 5324, (1993).
 43. T. Iwanaga, H. Honma, M. Nakano, E. Katayama, Y. Yamanaka, M. Okada, S. Shimonou, Conference Digest of ODS ' 97(1997).
 44. R. Chiba, H. Yamazaki, M. Miyagi , I. Hatakeyama, Applied Optics, Vol.34, No.32, 7588, (1995).
 45. M. Miyagi, H. Yamazaki, R. Chiba , I. Hatakeyama, レーザー研究、 Vol.20, No.7, 41, (1992).
 46. R. Chiba , N. Funakoshi, Thin solid Films, Vol.157, 307 (1988).

第2章 真空蒸着による Te 系合金薄膜の形成法

2.1 はじめに

相変化型光ディスクは Fig. 2-1 に示す様に、ガラスまたはプラスチック基板上に記録層のほか、上部透明保護層、下部透明保護層、及び金属反射層を薄膜形成した多層構造を有している。Te および Te 合金はアモルファス相と結晶相の両相間を転移し易く、吸収端が近赤外付近と一般的な半導体レーザー光源の波長 (830 nm) に近いいため、記録材料として検討されている^[1-14]。また透明保護層にはレーザーの加熱に耐え、かつレーザー光に対して透明で屈折率が高い ZnS、 Si_3N_4 、 PbF_2 などのセラミック材料が検討されている^[15-17]。

このような多層構造は一般に真空薄膜形成法により作製することができる。真空薄膜形成法の中でも真空蒸着法は堆積速度が速くかつ大面積の膜の形成に適している^[18]。ここで真空排気やリーク時に真空容器内に付着している

ダストが舞いあげられて、基板や形成された膜表面に付着することがある。このダストは異物として多層膜に混入して膜の欠陥となり、データエラーの原因となる。

従って、できる限り真空を破らずに、これらの多層膜を堆積させることが必要となる。これには金

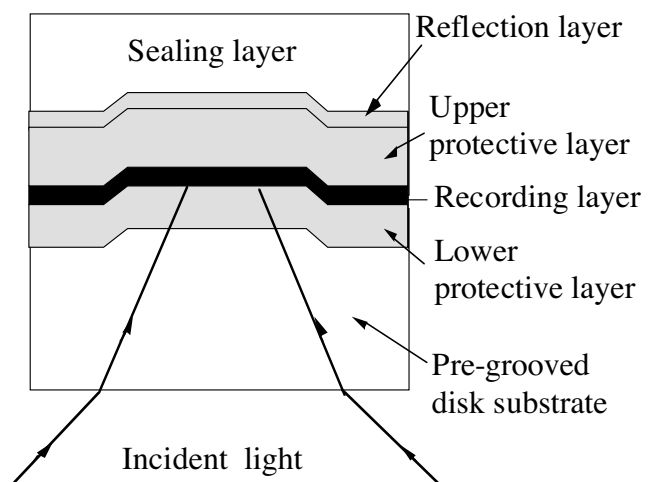


Fig. 2-1. Cross-section of optical disk.

第2章 真空蒸着によるTe系合金薄膜の形成法

属やセラミックの多種類の蒸着源を同一真空装置内に備えなければならない。多元系の合金を記録層として使用する場合、一般的な多元蒸着法を用いるとさらに多くの蒸着源を必要とする。

Teは近赤外の半導体レーザー光を良く吸収するので光ディスク用記録層に適しているが、相変化型光ディスクに用いるには、そのアモルファス安定性が不十分である。TeにSeなどを10 at%程度添加することによりアモルファス安定性を改善することができる^[1-14]。

ここで合金の蒸着源を使用して合金膜を直接形成できれば、装置内の蒸着源の数を最小限に抑えることができるので、大きなメリットとなる。この場合、各々の試料間のばらつきが少なく均一な組成の合金膜を得なければならない。均一な合金膜の堆積には、各金属元素の蒸発速度が製膜中に大きく変化しないことが必要である。特に蒸着源の一回の供給に対して多数回の製膜を行う場合、この条件が重要になる。

単一元素を蒸着元とした真空蒸着の場合、単位時間あたりに蒸着される分子数、 dn_i/dt は、基板からの再蒸発が無く、真空容器内が十分に高い真空度が保たれている条件では($P \ll P_i \ll 1 \text{ atm}$)、(2-1)式の様に、蒸着源の蒸気圧 P_i に比例する^[18,19]。

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{P_i \pm P}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}} \approx \frac{P_i}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}} \quad (2-1)$$

ここで、 n_i 、 P_i 、 m_i 、 P 、 k_B 、 T はそれぞれ元素 i の蒸着された分子数、蒸気圧、蒸着元素の分子量、真空容器内の真空度、ボルツマン定数、そして温度である。

合金を蒸着源として使用する場合、(2-2)式の様に各元素の蒸気圧に合金の構成元素 i の固有の蒸気圧 P_i^* に組成比 x_i と活量係数 f_i をかけた値となる。

$$P_i = a_i P_i^* = f_i x_i P_i^* \quad (2-2)$$

式(2-2)を式(2-1)に代入すると蒸着速度は式(2-3)となる。

$$\therefore \frac{d n_i}{d t} = \frac{f_i x_i P_i^*}{\sqrt{2 p m_i k_B T}} \quad (2-3)$$

Te-Se合金を蒸着源とした場合、式(2-3)より、ある時刻の蒸着膜の組成比は(2-4)式になる。

$$\therefore \frac{d n_{Se}}{d n_{Te}} = \sqrt{\frac{m_{Te}}{m_{Se}}} \frac{f_{Se} x_{Se} P_{Se}^*}{f_{Te} x_{Te} P_{Te}^*} \quad (2-4)$$

従って、蒸気圧が異なれば、蒸着膜の組成は蒸気圧の高いSeリッチ側へずれてしまい、さらに、蒸発する分子の組成比も逐次変化するため、蒸着膜の厚み方向に組成分布が生じてしまう。この様な選択的な蒸発は蒸着源の表面の組成をTeリッチ側へ変化させる。これによりTeの蒸発速度が上がりSeとTeの蒸発速度がバランスすることもある。この様な表面付近の局所的な組成勾配が生じている状態を実現できれば、蒸発源の元の組成とほぼ同じ蒸着膜が得られる。しかし、蒸発源の表面組成変化は蒸着源合金内へのSeやTeの相互拡散により均一化される。一方、蒸着源の表面も蒸発に伴い後退していくので拡散による均一化作用をうち消す効果も期待できる。この様に合金蒸着源を用いた蒸着における膜組成は、合金蒸着源内部の組成勾配などが影響するため、蒸着条件や蒸発源の組成に依存した複雑な過程である。

TeにSeを10-20 at%程度添加するとレーザー光に対する吸収率をあまり損なわずにアモルファス安定性を向上させることが可能である^[1-14]。そこで、本検討では、Te-Se合金を蒸着源として取り上げ、Te濃度の高い組成について合金膜組成の厚み方向の組成プロファイルが蒸着条件でどの様に変化するかを検討した。特に組成プロファイルの蒸着速度、蒸着源組成依存性について詳しく検討を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 蒸着膜の作製

蒸着源には、Se-Te合金を用いた。この合金はFig. 2-2に示す手順で準備した。まず、純度99.9995%のTe及びSeを秤量し、石英管内に真空封入した。これを電気炉内で約500°Cで溶融、混合した後、石英管ごと水に入れて急冷した。これにより均一な合金が得られた。Seが5, 10, 20, 30, 40そして50 at%の合金を作製した。得られた合金を2-3 mm角に碎き、蒸発源とした。

使用した真空蒸着装置の模式図をFig. 2-3に示す。真空容器内は、N₂トラップ付きの油拡散ポンプで 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、抵抗加熱法を用いて蒸着を行った。用いたボートは、穴のあるふた付のMo製のボート（Vacum社製）で、このボート内に前述の蒸発源を均一に装填した。膜厚確認用のガラス基板と組成分析用のSi基板を基板ホルダに、それぞれ8枚を配置した。基板ホルダは堆積

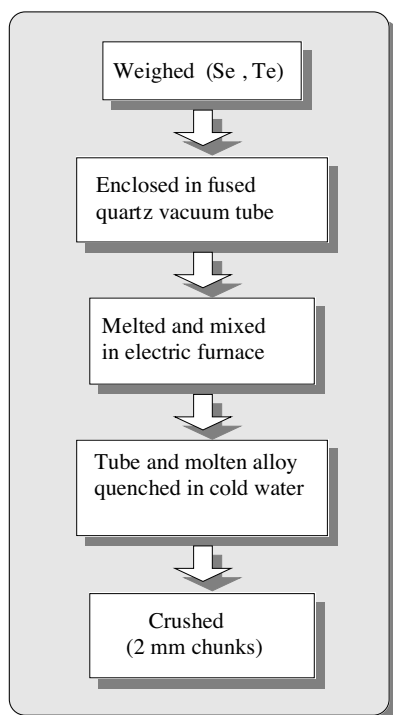


Fig. 2-2. Preparation of Se-Te alloy evaporation sources.

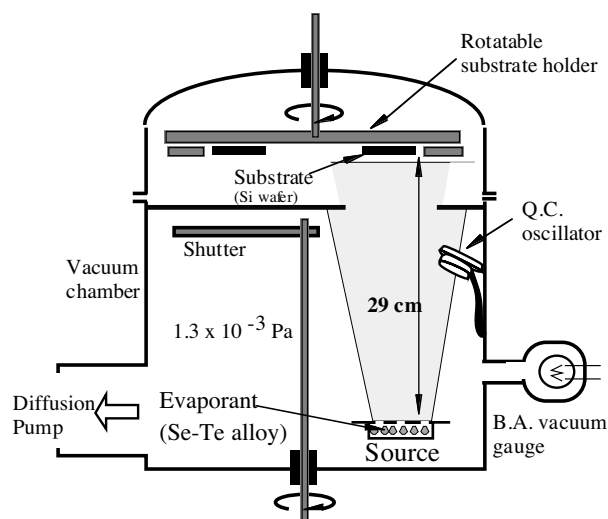


Fig. 2-3. Vacuum system for evaporation of Se-Te alloy. A resistance heated Mo boat was used as the vapor source.

中に外部から回転できる構造になっており、それぞれの基板を蒸着ボート上に次々に移動させて堆積させて一つの蒸着過程を8分割した。蒸着速度は水晶振動子式の膜厚モニタで監視し、蒸着速度が一定になる様に加熱電流を制御した。

2.2.2 X線光電子分光法 (ESCA) による組成分析

8つの試料の表面組成を分析することで、蒸着膜の組成プロファイルを求めた。膜の組成はESCAのSeとTeの3dピーク（それぞれ50-65 eVおよび566-582 eV）のピーク面積比に関連づけられる^[20]。ESCAによる測定では、極表面の組成だけが測定に関係する。これは、特性エックス線により励起された電子を検出しているのであるが、その脱出深さが数nmと極めて浅いためである。ESCAでは表面の組成を高感度で測定できる一方、表面の汚れや酸化皮膜等の影響を受け易い。金属の蒸着膜は、蒸着後、真空装置から取り出すと表面が酸化され皮膜ができることがある。そこで各試料の表面を Ar^+ によるスパッタエッチ

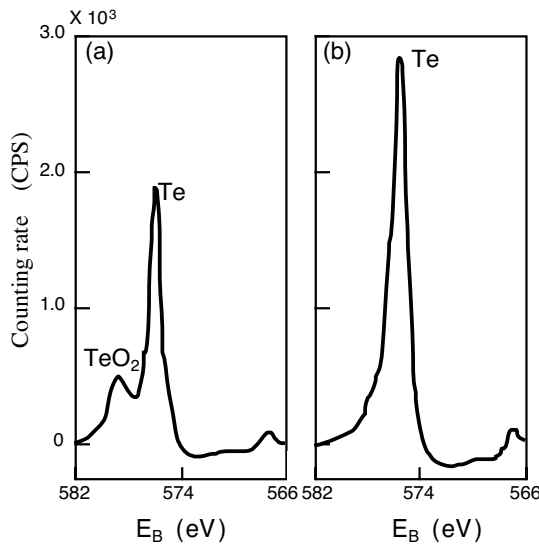


Fig. 2-4. Te $3d_{5/2}$ and TeO_2 $3d_{5/2}$ ESCA peaks measured (a) before etching and (b) after Ar^+ ion etching for 1 min (deposition conditions : deposited at 2.0 nm/s; source: $\text{Se}_{30}\text{Te}_{70}$).

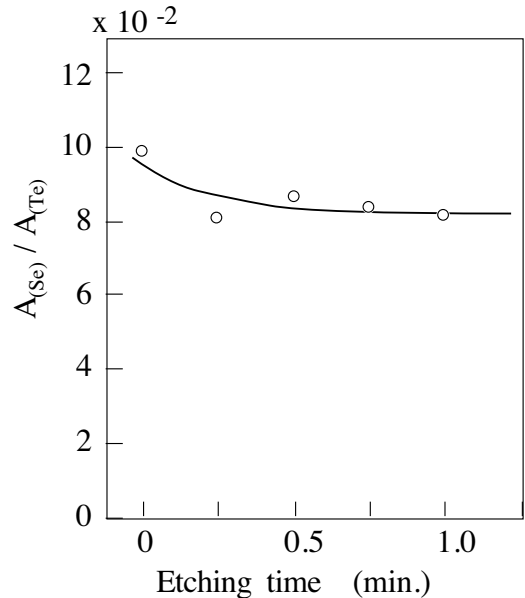


Fig. 2-5. Relation between peak area ratio and etching time (filament current: 16 mA, back pressure (Ar): 1.3×10^{-3} Pa).

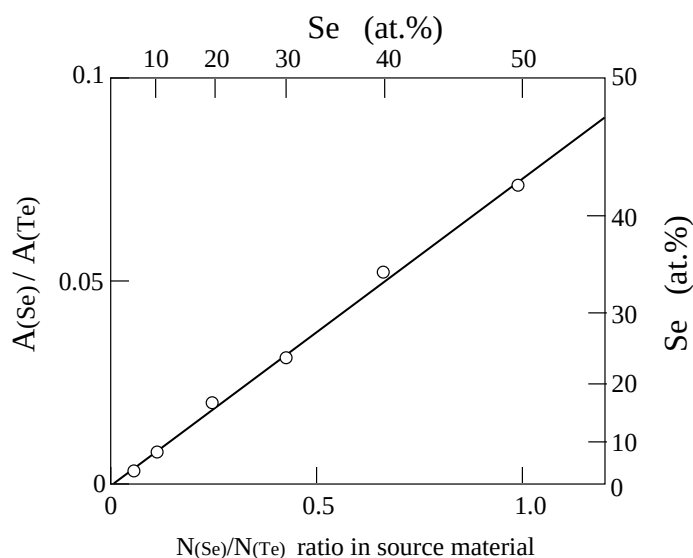


Fig. 2-6. Calibration line for ESCA measurement (Se 3d peak (50-65 eV; Te 3d_{5/2} peak (566-582 eV)). N(Se)/N(Te) is the atomic concentration ratio of selenium to tellurium in powdered bulk alloys of known compositions. A(Se)/A(Te) is the peak area ratio based on ESCA peak measurements.

ングを施し、この後に測定を行った。スパッタエッチングと測定は、測定装置内で真空を破らずに行った。Fig. 2-4 において(a)はエッチング前のTeの3dピークである。Teの他TeO₂のピークが高エネルギー側に現れている。(b)は1分間のスパッタエッチングの後に行った測定結果で、ほぼTeのピークのみが現れている。Fig. 2-5 に、SeとTeの3dピークのピーク面積比をエッチング時間に対してプロットした。1分のエッチング時間で面積比がほぼ一定値に達しているため、1分のエッチング時間は空気中で形成された表面の酸化皮膜を取り除くのに充分であることが分かる。そこで、本研究におけるESCAの測定は、全て1分間のエッチングを行った後に行うこととした。

Fig. 2-6 は、組成の明らかな粉末試料について、SeとTeのピーク面積比を組成比についてプロットしたものである。ピーク面積比は、組成比に比例している。そこで、Fig. 2-6 の検量線を用いて蒸着膜の組成比を求めた。

2.3 結果と考察

2.3.1 組成プロファイルの蒸着速度依存性

蒸着速度を変化させて製膜し、その組成プロファイルを測定した。この結果を Fig. 2-7 に示す。ここで蒸発源の組成および装填量はそれぞれ、Se 濃度が 20 at% および 1.0 g に固定した。蒸着速度が 2.0 nm/s では、ほぼ一定の傾きとなり Se が先に蒸着されたが、蒸着速度を 1.0 nm/s と下げると、組成プロファイルの中央部分にほぼ平坦なフラット部が現れた。そして蒸着速度を 0.5 nm/s の時はそのフラット部分が殆どの部分を占めるようになった。この様に、蒸着速度により組成プロファイルが大きく変化することが分かった。そして、蒸着速度が遅いほどフラット部分が現れやすい傾向にある。

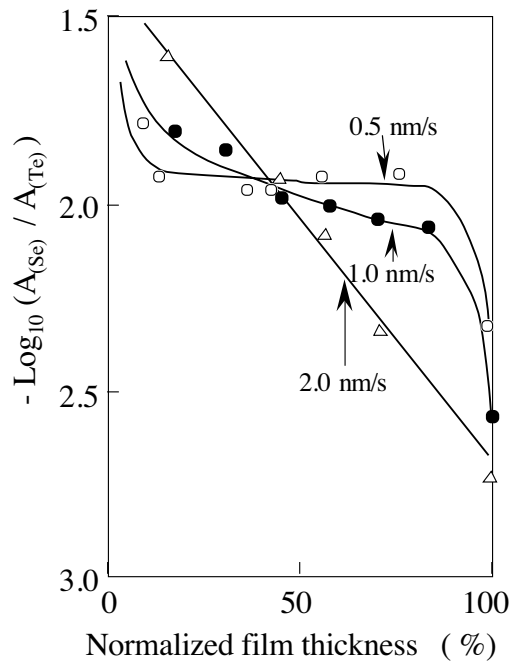


Fig. 2-7. Dependence of composition profile on deposition rate (source, $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$): 0.5 nm/s 1.0 nm/s; 2.0 nm/s. The normalized film thickness is film thickness normalized by total film thickness. The evaporation was not interrupted until all the source had evaporated.

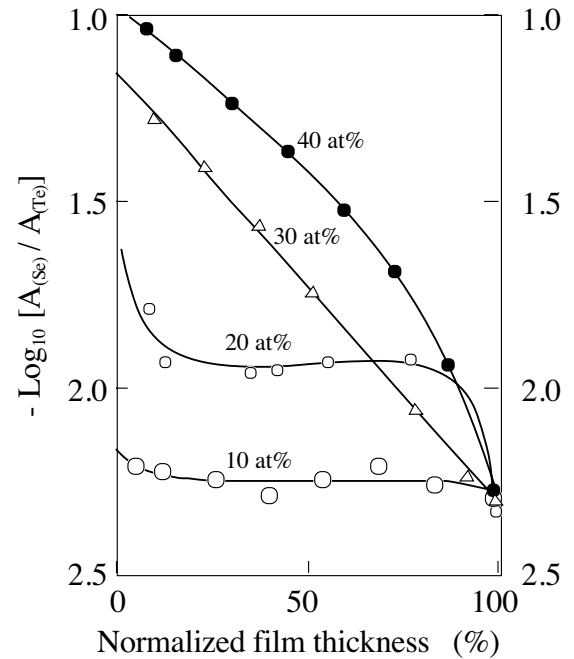
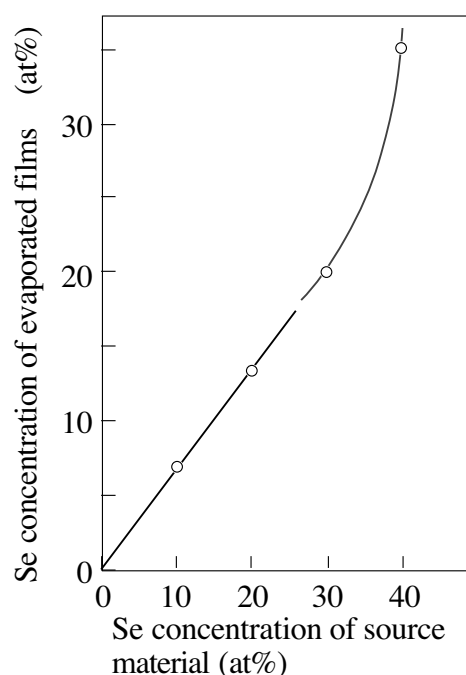


Fig. 2-8. Dependence of composition profile on source composition of Se (deposition rate, 0.5 nm/s. source material mass, 1 g).

2.3.2 蒸着ソースの組成と膜の組成の相関

次に、蒸着速度を 0.5 nm/s に固定し、蒸発源の組成を変化させて製膜した。この結果を Fig. 2-8 に示す。ここで装填量は 1.0 g に固定した。蒸発源が Se 濃度 10 at% 及び 20 at% では中央部分にフラット部が現れたが、30 at% では、フラット部が消失し、ほぼ一定の傾きを持っている。そして 40 at% ではやはりフラット部が生じないが、30 at% に比べ、初期の傾きが緩やかになっている。この様にフラット部は Se 濃度が低いほど現れやすいことがわかった。Fig. 2-9 に蒸着源の組成と蒸着膜の組成との関係をプロットした。ここで、膜の組成は、蒸着膜の midpoint、即ち規格化された膜厚が 50% の組成である。蒸着源と蒸着膜の組成は、蒸着源の組成が Se 30 at% 以下ではほぼ直線関係となっている。また膜の Se 濃度は蒸着源のそれに比べやや低下している。これ以上の Se 濃度では、この関係から Se 濃度の高い方へ外れている。一回の蒸着プロセスの中間付近では、蒸着膜の組成と蒸着源組成がかなり良い相関を示しており、フラットプロファイルが現れる条件では、蒸着源の組成により蒸着膜の組成を制御できることが分かった。

Fig. 2-9. Relation between deposited film compositions and alloy source compositions. The composition of the deposited film is the mid-point value of each profile in Fig. 2-8.



2.3.3 組成プロファイルの蒸着ソースの重量及び蒸着速度依存性

蒸着速度が速く、ボート内の蒸発源が溶融する場合、組成プロファイルにフラット部が出来ない。しかし、この場合も組成プロファイルが蒸発源の装填量にある程度依存するのではないかと考えられる。そこで、装填重量を変化させて組成プロファイルを調べた。Fig.2-10 に、この結果を示す。ここで、蒸着源の合金組成は、Se が 20 at% で、蒸着速度は、2.0 nm/s とした。

装填量を 1g、2g、4g と変化させたが、何れもフラット部は現れず、ボート内の蒸発源が溶融していることがわかる。装填量を大きくすることで、組成プロファイルの傾きが更に急になった。蒸着速度を変えずに装填量を多くすると、蒸着が完了するまでに要する時間は充填量にほぼ比例して長くなる。溶融が起こった場合は、Se と Te の蒸気圧の違いにより分留が起こるが、ゆっくりと蒸発させた方が対流や拡散により組成の均一化が起こり、分留が進む。このため装填量の多いほど組成プロファイルが急になっ

たと考えられる。合金の融点をちょうど超えた条件において最も組成プロファイルが急となりるが、さらに温度を上げていくと、逆にプロファイルが緩くなる。この傾向は Fig. 2-7 において Se 濃度が 40 at% のプロファイルは、Se 濃度が 30 at% に比べ蒸着の初期の段階、及び中期の段階の傾きが小さいこととも対応している。同じ温度で比較すると Se の蒸気圧が Te の蒸気圧よりも高い。しかし、Se の融点が Te に比べ低く、融点で比較するとむしろ Te の蒸気

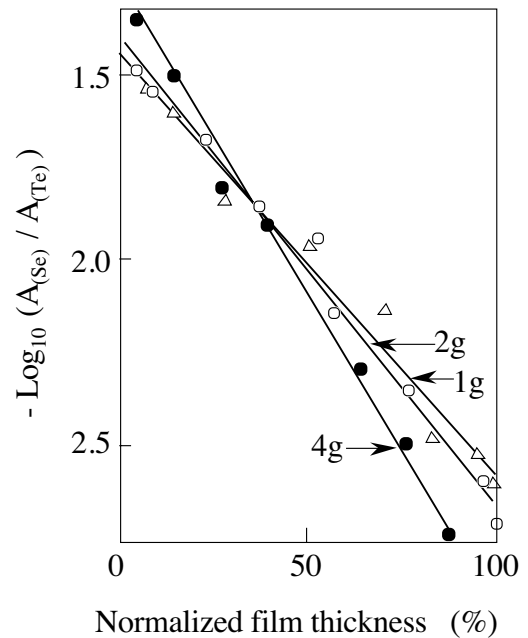


Fig. 2-10. Dependence of composition profile on source material mass (deposition rate, 2.0 nm/s; source, Se₂₀Te₈₀; 1 g; 2 g; 4 g).

第2章 真空蒸着によるTe系合金薄膜の形成法

圧がSeよりも二桁ほど高い^[18]、このため同じ蒸着速度で比較した場合、Se濃度が高いほど合金の融点を基準にしたボート内の温度は高くなっている。以上の様に蒸発源が溶融する場合は、むしろ少量の蒸発源を急速に蒸発させることで組成の分布が比較的小さな膜を形成することができると考えられる。ただし、このような蒸着方法の場合絶えずボートに蒸発源を供給しなければならない。

Fig. 2-11 に蒸着条件と組成プロファイルとの関係についてまとめた。曲線の内側が組成プロファイルのフラット部が現れた条件である。蒸着の初期と最後の非定常的な部分を除いて、◎が完全なフラット、○がやや傾いたフラットそして×がフラット部無しを示してしている。フラット部を生じさせるにはSeの濃度が20 at% 以下でかつ蒸着速度が1.0 nm/s 以下でなければならない。

2.3.4 フラットプロファイルが生じるメカニズム

以上の様に、Se-Te 合金蒸着源を使用した場合、特定の条件でフラットなプロファイルが現れるが、この原因について以下で議論を行う。

Se濃度が低く、蒸着速度が低い条件においてフラットなプロファイルが現れ

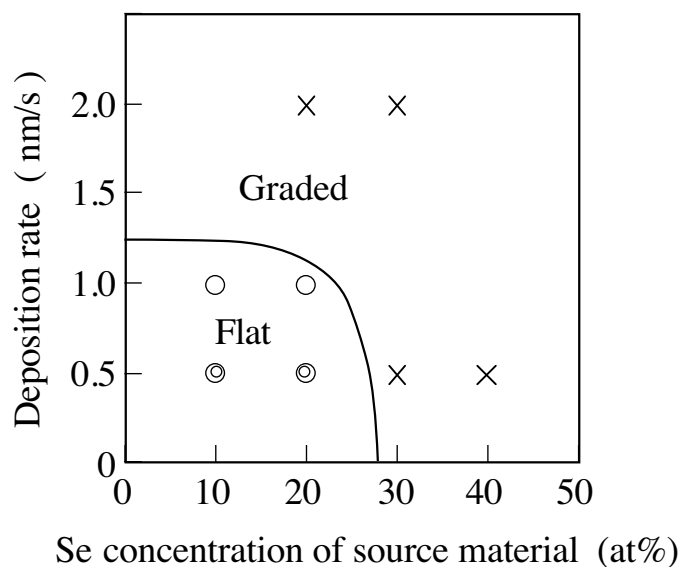


Fig. 2-11. Dependence of film composition profile on deposition rate and source composition. ○ and ◎ indicate flat and completely flat profile conditions. × indicates graded profile conditions.

ている。同じ蒸気圧を生じるには、Te は Se に比べて融点から遠くなくてはならない。このため Se 濃度の低い合金ではボート内の温度が融点から遠ざかり、蒸着源である Se-Te 合金内の拡散速度が比較的遅いと考えられる。蒸着速度を低めた場合は、さらに合金内部の拡散速度が低いと考えられる。フラットなプロファイルが現れるのは蒸着源の合金内部での Se、Te の相互拡散速度が遅い条件と結論づけられる。ここで、蒸気圧の差による選択的な蒸発の結果、蒸着源の Se-Te 合金表面組成は、蒸気圧の低い Te リッチ側へずれ、蒸着源の表面付近に局所的な組成勾配が生じると考えられる。これを Fig. 2-12 に模式的に示した。合金内での Se、Te の相互拡散速度が蒸発による表面の後退速度に比べ遅い条件では、表面付近に局在した組成分布が保たれ、Se と Te の蒸発がバランスした状態が保たれると考えられる。

Fig. 2-12 の様な表面付近における局所的な組成勾配を実現できれば、蒸発源の元の組成とほぼ同じ蒸着膜が得られる。局所的な組成勾配は、拡散により組成勾配が内部に移動していく速度と表面の後退する速度が釣り合うことで実現されると

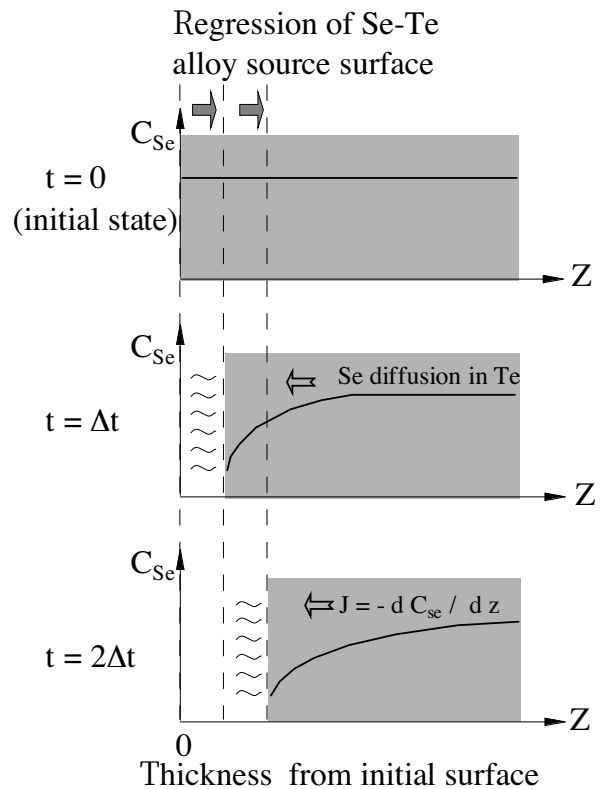


Fig. 2-12. Se-Te evaporation process. It is accompanied by a regression of the alloy source surface and the formation of a Se concentration gradient in the alloy.

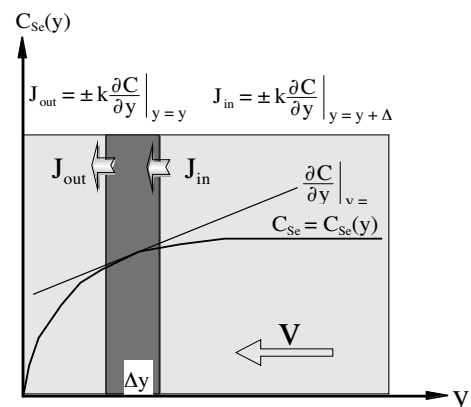


Fig. 2-13. Se concentration gradient in alloy on y-axis.

第2章 真空蒸着によるTe系合金薄膜の形成法

考えられる。そこで、この状態が実現できるのか、一次元の拡散モデルで考察する。蒸着源のSe-Te合金内のSe濃度 C_{Se} は、式(2-5)の拡散方程式を満たさなければならない。

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{\text{Se}}(z, t) = D \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_{\text{Se}}(z, t) \quad (2-5)$$

ここで、濃度勾配はボートに近い面の表面に沿って一次元的に生じるので、一次元の拡散を仮定した。Fig. 2-12に示す様に、初期の合金表面（ボートの底に近い面）を原点にとり内部に z 軸をとった。ここで、時間を t 、Seの合金内の拡散定数を D と置き、蒸着速度を一定に取ったので蒸着源表面は一定の v 速度で後退する。Se-Teの合金の密度は組成に依存するので、蒸着速度が一定でも厳密には表面付近の勾配が定常状態に達するまでは、表面の後退する速度は一定ではない。ここでは定常状態に達した場合のみを考え、後退速度は一定とする。蒸着膜の組成プロファイルにフラット部が生じるためには、蒸着源の表面付近の組成勾配が一定に保たなければならない。このことは、表面と共に一定速度で後退する座標から見て組成勾配の変化が無い状態に対応している。^[1, 2, 21, 22] この解は、速度 v で移動する Z -座標に変換すると時間に無関係な定常状態に見える。すなわち、 $y = z - v \cdot t$ と座標変換すると拡散方程式は式(2-6)になる。

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{\text{Se}}(y, t) = D \frac{\partial^2}{\partial y^2} C_{\text{Se}}(y, t) + v \frac{\partial}{\partial y} C_{\text{Se}}(y, t), \quad y = z \pm v \cdot t \quad (2-6)$$

これは、Fig. 2-13に示す様に微少体積 dx における dt 時間でのSe濃度の変化は濃度勾配の空間微分と座標が拡散媒体に対して速度 v で動く（または、媒体が座標に対して動く）ことにより濃度が増加する項の和となっている。

表面と共に動く座標 y ではSe濃度が一定なので、方程式は以下の様になる((2-7)式)。

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{\text{Se}}(y, t) = 0, \quad \therefore D \frac{\partial^2}{\partial y^2} C_{\text{Se}}(y, t) + v \frac{\partial}{\partial y} C_{\text{Se}}(y, t) = 0 \quad (2-7)$$

これは、以下の様に積分を実行すると最終的な濃度勾配の式(2-8)が得られる。

$$\therefore A_1 = D \frac{\partial}{\partial y} C_{\text{Se}}(y, t) + v C_{\text{Se}}(y, t)$$

$$\therefore (v/D) \int dy = \int \frac{dC_{\text{Se}}(y, t)}{A_1/D \pm C_{\text{Se}}(y, t)}$$

$$\therefore C_{\text{Se}}(y, t) = C_{\text{Se}}(\infty, t) \pm A_3 \exp \left[\frac{\pm y}{(D/v)} \right] \quad (2-8)$$

また、式(2-8)を z 座標に戻した解を(2-5)式の拡散方程式に代入すると、これを満たしていることが分かる。この濃度分布式における減衰定数は D/v となる。すなわち拡散速度 D に比べて表面の後退速度 v が速い場合は短い距離で減衰が起こる急な組成分布となる。Se-Te系の蒸着膜の組成プロファイルにおいてフラット部が生じる蒸着条件では、この現象が起きていると考えられる。

一般に、拡散係数 D および蒸着速度（従って表面の後退速度 v ）は共に活性化タイプの温度依存性を持つ。Se-Te系では拡散係数の活性化エネルギーが高いために、 D が温度の影響を受けやすくなり温度の低い条件で v/D が大きくなったと考えられる。最初 Se 濃

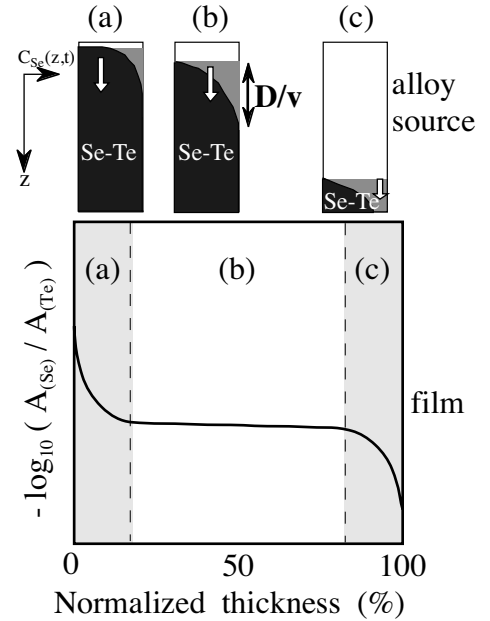


Fig. 2-14. Se concentration gradient in alloy and composition in evaporated film. (a) initial state, (b) middle state (flat profile) and (c) final state.

第2章 真空蒸着によるTe系合金薄膜の形成法

度が高い領域があるが、これは蒸着源内の組成分布が定常状態に達するまでの過渡的な期間に対応する。ここで、蒸着ソース内（表面付近）に Fig. 2-14 で示す様な濃度勾配が生じているとすると、蒸着の最終局面でこの部分だけが残し、Te リッチな蒸着が行われるはずである。実際、Fig. 2-8 で示される様に、蒸着の最後において Te 濃度の高い領域が存在する。このことから、以上のモデルが妥当であることが示された。ところで、組成分布の生じている合金内での厚みは D/v 程度であり、組成変化の大きな最初の部分に対応する蒸着合金ソース内での厚みも、Fig. 2-8 などから D/v 程度と見られる。従って定常状態に達するまでの過渡時間はこの厚みを後退速度 v で割った量となり、 D/v^2 程度と見積もられる。

2.4 まとめ

本章では Se-Te 合金蒸発源を用いて、均一な組成の Se-Te 二元系合金膜の作製を試みたところ以下の知見が得られた。

1. 合金蒸発源の組成において Se 濃度が 20 at% 以下でかつ、蒸着速度が 1.0 nm/s 以下の条件で厚み方向に均一なフラットプロファイル部を持つ合金膜が得られる。
2. この均一組成膜が得られる条件において、蒸着源と合金膜組成とは、良い相関があり、蒸着膜の組成を蒸着源組成により制御できる。
3. ボートに接する蒸発源表面の組成が Te リッチ側にずれることで Se と Te の蒸発速度が合金組成に近づき、Se と Te の蒸発速度が釣り合うため、均一組成膜が得られる。
4. Se-Te 合金蒸着源表面付近に生じる厚み(Z 軸)方向の組成分布は、 $C_{Se}(z) = C_{Se}(z) - A \exp[-Z/(D/v)]$ の形をとり、拡散係数 D と蒸着による表面の後退速度 v に依存する。蒸着条件を変化させると v に比べ D の方が大きく変化し、

蒸着膜の厚み方向の組成プロファイルを決定している。

以上の様に単一の Se-Te 合金蒸発源からでも均一な組成の合金膜が得られることがわかった。この手法は複雑な合金組成の膜を単一の蒸発源のみを用いて作製できるもので Te 系合金膜を使用する相変化型光ディスクの記録層の形成に応用できる。

参考文献

1. L. Vriens , B. A. J. Jacobs, Philips Tech. Rev., Vol.41, 313(1983-1984).
2. R. Chiba , N. Funakoshi, Thin solid Films, Vol.157, 307 (1988).
3. Y. Asano, H. Yamazaki , A. Morinaka, Jpn. J. Appl. Phys. , Vol.22, No.3, 480, (1983).
4. M. Chen, K. A. Rubin , R. W. Barton, Appl. Phys. Lett. Vol. 49, No.9, 502, (1983).
5. R. Chiba , N. Funakoshi, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.105, 149, (1988).
6. M. Chen, V. Marrello, U. G. Gerber, Appl. Phys. Lett., Vol.41, No. 9, 894, (1980).
7. M. Takenaga, N. Yamada, K. Nishiuchi, N. Akahira, T. Ohta, S. Nakamura, T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.54, No. 9, 5376, (1983).
8. A. E. Bell, F. W. Spong, Appl. Phys. Lett., Vol38, No. 11, 920, (1981).
9. R. Chiba, H. Yamazaki, M. Miyagi , I. Hatakeyama, Applied Optics, Vol.34, No.32, 7588, (1995).
10. P. C. Clemens, Applied. Optics., Vol.22, No. 20, 3165, (1983).
11. R. J. von. Gutfeld, P. Chaudhari J. Applied. Phys., Vol.43, No. 11, 4688, (1972).
12. 寺尾元康他, 第 5 回応用物理学会予稿集、13p-E-2-3, p54, (1984).
13. C. J. van der Poel, J. Mater. Res., Vo2, No. 1, 3165, (1988).
14. T. Matsushita, A. Suzuki, M. Okuda, J. C. Rhee , H. Naito, Jpn. J. Appl. Phys. , Vol.24, 504, (1985).

第2章 真空蒸着によるTe系合金薄膜の形成法

15. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Yagi, S. Fujimori, Appl. Phys. Lett. Vol.56 No.24, 11, (1990).
16. 杉山泰之、山崎裕基、藤森進、千葉玲一、光メモリーシンポジウム '90、p.71.
17. M. Terao, T. Nishida, Y. Miyauchi, proceeding of SPIE Optical Mass Data Storage II, Vol. 695, p.105, (1986).
18. L. I. Maissel, R. Glang, Handbook of Thin Film Tehnology, McGraw-Hill, New York, 1970.
19. P. Huijjer, W.T. Langendam, J.A. Lely, Vaccum deposition of resistors, Philips Tech, Rev., Vol. 24, 144, (1962).
20. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Manrin, G. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland, Amsterdam, 1971.
21. C. T. Lynch, Handbook of Materials Science, Vol. III, CRC Press, West Palm Beach, FL, 1975, P.126.
22. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958, pp1188-1189.

第3章 Te系合金薄膜のアモルファス安定性およびその評価法

3.1 はじめに

相変化型光記録では、アモルファスと結晶の間の光学定数の変化を利用して記録を行う^[1-3, 5]。このため、記録に用いる波長のレーザー光を効率よく吸収すると共に、相変化に伴い光学定数が大きく変化する材料でなければならない。また、アモルファス状態と結晶状態間を容易に転移させることができ、かつ、それぞれの状態が室温で安定でなければならない。Te系材料は、この様な条件を満たしているため、これまで多くの検討がなされてきた^[1-17]。

記録は結晶状態の記録層に波長程度まで絞ったレーザービームのパルス照射することで、約 $1\ \mu\text{m}$ 径の微小部分を急加熱し溶融する。この加熱過程は、100 ns以下ときわめて短時間であるためレーザービームの照射された部分以外は加熱されないため、パルス照射後は急激に冷却される。この急冷により、溶融部分がアモルファス状態になり、デジタル記録の1ビットに対応する。レーザービーム

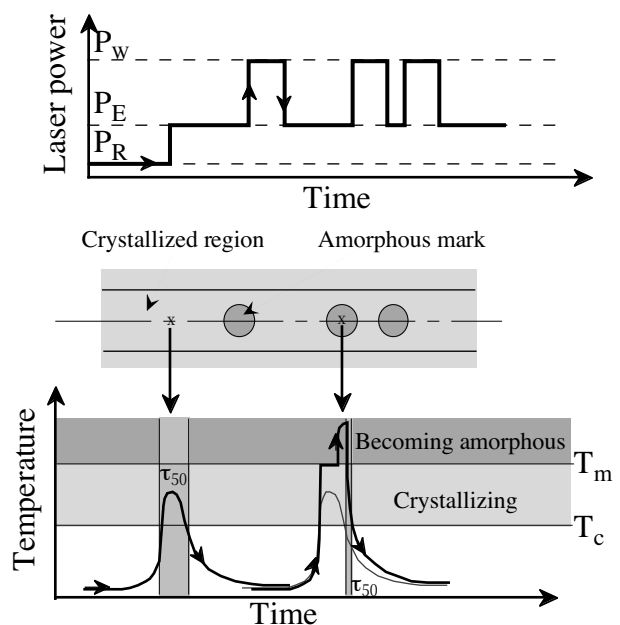


Fig. 3-1. Writing and erasing mechanisms of phase change optical disk with one-beam overwrite pulse.

の出力と記録層の温度上昇の時間変化、そして、その波形に対応するアモルファスマークについて Fig. 3-1 の模式図に示した。ここでは、書き込みと消去を同時に行うワンビームオーバーライト波形の場合である。

この記録状態に当たるアモルファスマークが室温において充分安定でなければならない。アーカイバルファイル (archival file) の記録を目的とすると、データ寿命の目標値として、10 年程度の保証が必要があるので、ここでは室温でのアモルファス寿命は10 年間とした。

一方、アモルファスのマークをレーザー光を照射し消去できなければならない。すなわち高温では、レーザービームが通過する程度の短時間のうちにアモルファスマークは結晶化されなければならない。レーザービームがアモルファスマークを通過するのに要する時間は線速度に強く依存し、線速度を約 10m/s、記録層上におけるレーザーのスポット径を $1\ \mu\text{m}$ とすると結晶化に寄与するアニール時間は約 100 ns 程度となる。また線速度を 100 m/s とすると 10 ns 程度の時間で結晶化が完了しなければならない。これらの関係を Fig. 3-2 に示す。

この様に記録層のアモルファスの安定性に対して求められる条件は一見、相反するが、結晶化速度が高温で非常に速く、低温動作では非常に遅ければ良い。

この様な温度特性を持っていれば、これらの要件を満たすことができる。一般に結晶化の速度は活性化タイプのアレニウスの式に従うので活性化エネルギーを大きくできれば、結晶化速度の温度依存性を大きくすることができる。本章では最も良く検討されている Te 系材料に着目し、Se および

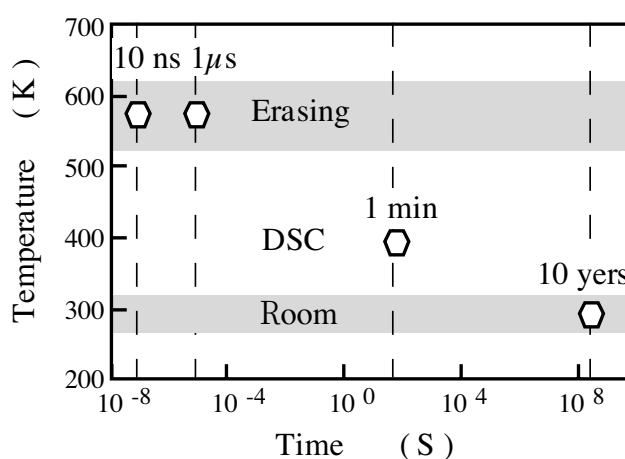


Fig. 3-2. Temperature vs. time for crystallization of amorphous marks of phase change optical disks.

Cu を添加してアモルファス安定性の向上ならびに、結晶化特性の改善を試みた。

本章における検討では、多元系の合金膜の組成制御が容易な多元蒸着法を用いた。各蒸発源の蒸着速度を制御することで、添加物の量を変化させた記録層を作製した。アモルファス安定性および結晶化特性の評価は示差走査熱分析装置を用いて行い、相変化型光ディスク記録層の要求条件と比較を行った。

3.1.1 アモルファス安定性と結晶化速度

一般に結晶化過程は、下式に示す Johnson, Mehl & Avrami の式で表すことができる^[18-21]。

$$V = V_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k_B T} \right] \quad (3-1)$$

$$X_c(t) = 1 - \exp [- (V \cdot t)^k] \quad (3-2)$$

ここで、 V 、 V_0 、 k_B 、 T 、 E_a 、 t 、 k そして X_c は、それぞれ結晶化の反応速度、反応速度定数、ボルツマン定数、温度、活性化エネルギー、時間、結晶化の次元に対応する定数、そして結晶化分率である。活性化エネルギー E_a が大きいと、微少な温度変化により結晶化速度を大きく変化させることができる。これは室温での長いアモルファス寿命とレーザーアニール温度での短時間の結晶化を同時に満足させうることを意味する。従って、大きな活性化エネルギーを有する材料は相変化型光ディスクの記録材料として適しているといえる。ここで、(3-1)式において、単に活性化エネルギーだけが大きくなると反応速度が低くなる。従って、反応速度定数 V_0 も活性化エネルギーと共に大きな値を取ることが望ましい。(3-2)式のなかの定数 k は結晶の成長の次元に対応しており、結晶粒の形状や粒径にも影響を及ぼす^[5]。

3.1.2 添加物によるアモルファスの安定化

SeはTeに比べアモルファス化（ガラス化）しやすい性質を持っており、Seの添加によりアモルファス寿命の向上が期待できる。ここでSeはTeと同じカルコゲナイド金属であり全率固溶するため、多量に添加することができる^[22]。さらにTeに比べSeは近赤外域の半導体レーザ光に対する吸収係数が低いため、Seの添加により、吸収係数を制御することが可能である^[5]。ところで、Te及びSeは、共有結合的であり、一次元の鎖状の形態をとっていると考えられている。これに、AsやGeなど別の共有結合性の元素を添加すると、粘度が上がりアモルファス安定性が増すことが知られている^[2-5]。遷移金属もまた結合方向に異方性があるため同様の効果が期待できる。そこで、本研究では遷移金属のうち蒸着が容易なCuを第二添加元素に用い、アモルファス安定性の向上を試みた。Cuは、金属であるため近赤外における吸収係数が高い。このため、SeとCuの添加量を制御することで吸収係数を適度に保つ効果も期待できる。

3.2 実験方法

3.2.1 合金記録層の作製

Cu-Se-Te 三元合金膜の作製には、蒸着組成を自由に変化させることが可能な、多元蒸着装置を用いた。これに用いた真空装置の模式図を Fig. 3-3 に示す。Te、Se、そしてCuそれぞれの蒸着源をMoボートに入れ、これらボート上に直径30 cmのガラ

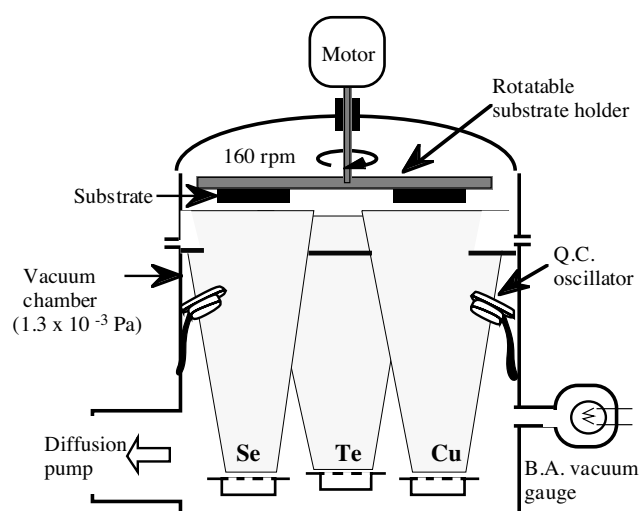


Fig. 3-3. Vacuum system for three source evaporation of Cu-Se-Te alloy films.

ス基板を貼り付けた基板ホルダを
 設け、このホルダを回転させなが
 ら蒸着を行った。ホルダの回転を
 160 rpm と十分に速くすることで、
 3つの元素が均一に混じりあった
 合金膜を作製することができる。
 それぞれのポートへの電流を制御
 することで蒸着速度を制御した。
 ここで蒸着速度は、それぞれの蒸
 着源上に取り付けた水晶振動子式
 膜厚モニタにより測定した。膜組
 成は、X線光電子分光法（ESCA）

Table 3-1. The conditions for three source evaporation.

Conditions	Value
Back pressure	1.3×10^{-3} Pa
Source-substrate distance	29 cm
Holder rotation speed	160 rpm
Deposition rate	0.2 - 3.0 nm/sec
Total film thickness	100 nm
Evaporation source	Cu metal
	Se metal
	Te metal

により確認を行ったところ、膜厚モニタで得られた蒸着速度に対応した組成であり、水晶振動子のデータをそのまま使用して組成を求めることができることを確認した。Table 3-1 に蒸着条件をまとめた。

3.2.2 示差走査熱分析によるアモルファスの結晶化過程の解析

真空蒸着された膜は、それぞれの元素が原子レベルで混じりあい、かつ基板上に堆積されるときに急冷されるため、アモルファス化し易い。Te 系合金は先に述べたようにアモルファス化が容易であり、今回作製した Cu-Se-Te 三元合金膜はすべてアモルファス状態であった。

アモルファスが結晶化する時に一般に発熱を伴うが、この発熱量は結晶化分率に比例する。この発熱量の時間変化は、示差走査熱分析装置 DSC (Differential Scanning Calory meter)、を用いて精密に測定することができる。本検討において、一定昇温による測定ではリガク電機の Thermo-flex を、一定温度加熱測定では Perkin-Elmer 社の DSC-2 を用いた。ここで、一定昇温測定における昇温速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ まで変化させた。一定温度測定では、測定温度まで、 $320^{\circ}\text{C}/$

minで急速昇温した後、測定を行った。一定温度の測定については、加熱開始から、約1分以内に定常状態に入り測定を行うことができた。これらの測定に用いたサンプルは、ガラス基板に蒸着した膜をそぎ落とし、測定用のAlパンに詰めたものを用いた。それぞれの一回の測定に用いたサンプルの重さは、一定昇温測定では約3 mg、そして一定温度測定では15-20 mgとした。

3.2.3 エックス線回折法による結晶状態の解析

蒸着膜の結晶状態を理学電機社のエックス線ディフラクトメータを用いて検討した。スライドガラスに蒸着した膜について、Cuターゲットを用い、30 kV、100 mA、2°/minの条件で測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 結晶状態

エックス線回折法による測定結果を Fig. 3-4 に示す。蒸着直後の膜は全てアモルファス状態で、160°C、120分の熱処理により結晶化した。析出した結晶相は六方晶のTe相(JCPDS:36-1452)に対応していた。Se濃度の差による析出する結晶相の違いは見られなかった。しかし、Se濃度の高い試料では101に比べ100ピークが強く現れており、膜の配向性が異なっていることがわかった。

3.3.2 結晶化温度

DSCを用いて、一定昇温の測定を行うと、結晶化に伴う単位時間当たりの発熱量がある温度でピークをとる。この結晶化ピーク温度は昇温速度に依存しているが、昇温速度が等しい場合にはアモルファスとしての安定性の指標となる。すなわち、結晶化のピーク温度が高いとアモルファスとして安定である。

Fig. 3-4. Crystal structure analysis of $\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{0.70}$ and $\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.08}\text{Te}_{0.92})_{0.70}$ evaporated films with X-ray diffractometer.

Two films were crystallized completely by annealing at 160°C for 120 min. The peaks are indexed as the hexagonal phase of Te (JCPDS:36-1453).

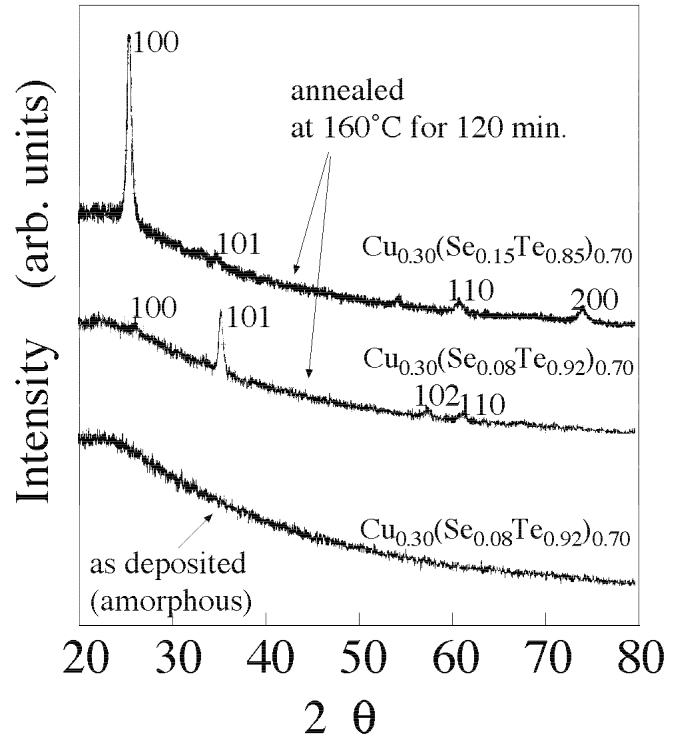
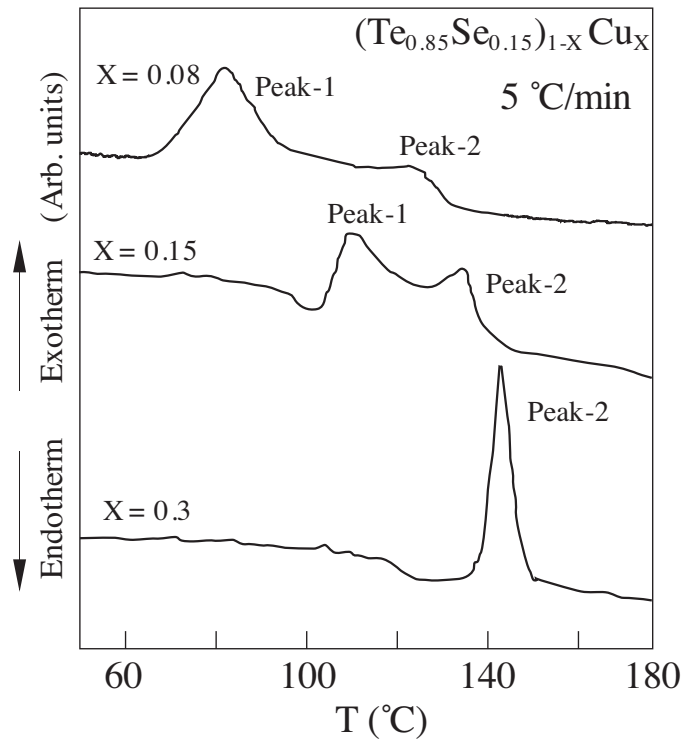


Fig. 3-5. Exothermal crystallization peaks measured by DSC. As the Cu concentration increases the two peaks integrate. $\text{Se}/(\text{Se}+\text{Te}) = 15 \text{ at\%}$; $\text{Cu} = 8 \text{ at\%}$, $15 \text{ at\%}$, $30 \text{ at\%}$.



組成が $\text{Cu}_x(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{1-x}$ ($x = 0.08, 0.15, 0.30$) の試料について $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の一定昇温を行った場合の測定結果を Fig. 3-5 に示す。ここで横軸は温度、縦軸は、発熱量を取っている。Cu の添加量が 8 at% と低い場合は結晶化に伴う発熱ピークが二つ観察された。これから、異なる二つの結晶化過程が存在していると考えられる。Cu の添加量を増やすとそれぞれの結晶化ピーク温度が上昇し、Cu を 30 at% 添加した時、一つのピークになった。

ここで昇温速度が $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の場合のピーク温度を結晶化温度とする。Fig. 3-6 に結晶化温度を Cu 添加量に対してプロットした。ここでは、Se/(Se+Te) が 8 at% および 15 at% の場合について示してある。Se の添加量にかかわらず Cu 添加量が 30 at% 以上で結晶化ピーク温度が一つになった。

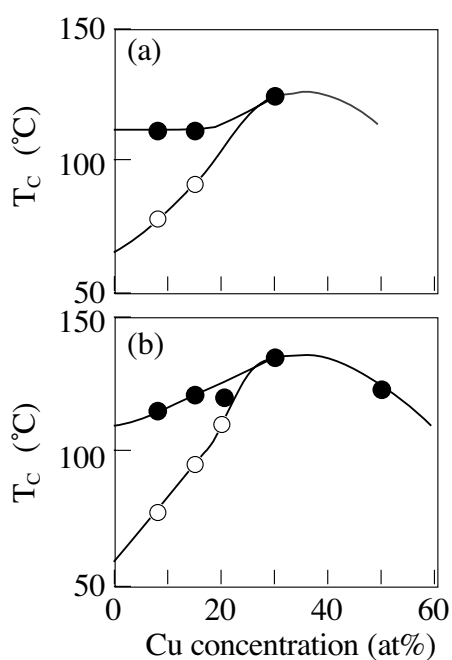


Fig. 3-6. Crystallization temperatures corresponding to each peak vs. Cu concentration in two different alloy systems. (a) Se/(Se+Te): 15 at%; (b) Se/(Se+Te): 8 at%. ○ and ● indicate peak-1 and peak-2 in Fig. 3-5, respectively.

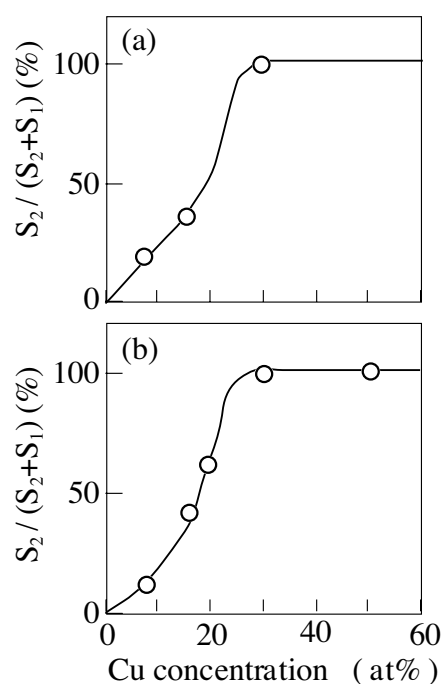


Fig. 3-7. Peak area ratios vs. Cu concentration in alloy films. S_1 and S_2 are the areas of peak-1 and peak-2 in Fig. 3-5. (a) Se/(Se+Te): 15 at%; (b) Se/(Se+Te): 8 at%.

Fig. 3-5 の結晶化ピークのピーク 1 とピーク 2 の面積比 $S_2/(S_1+S_2)$ を求め、これを同様に Cu の添加量に対してプロットした。これを Fig. 3-7 に示す。Cu の添加量が増えるに従い、結晶化ピーク 1 の面積 S_1 が減少し、面積 S_2 が増加している。そして、30 at% 以上ではピーク 2 のみとなった。これは、Se が 8 at% および 15 at% いずれの場合も同じ結果であった。以上から以下のことが結論される。すなわち、Cu の添加量が 30 at% 未満と低い場合は、二つの結晶化過程が存在する。Cu の添加量を増やすに従い、低温のピークに対する結晶化過程の割合が減少し高温のピークに対する結晶化過程が支配的になる。Cu が 30 at% 以上添加されると高温のピークに対応する結晶化過程のみとなる。また、Cu の添加量を増やしていくといずれのピークの結晶化温度も上昇する。この様に Cu の添加によりアモルファスとしての安定性が向上することが分かった。ただし、Fig. 3-6 に見る様に、Cu の添加量が 30 at% を超えると結晶化温度が低下し始める。この系におけるアモルファス安定性は、Cu が 30 at% の時に最も高く、従って最もアモルファスとして安定な組成と考えられる。

Fig. 3-8 は結晶化温度を Se 及び Cu の添加量に対してプロットしたものであ

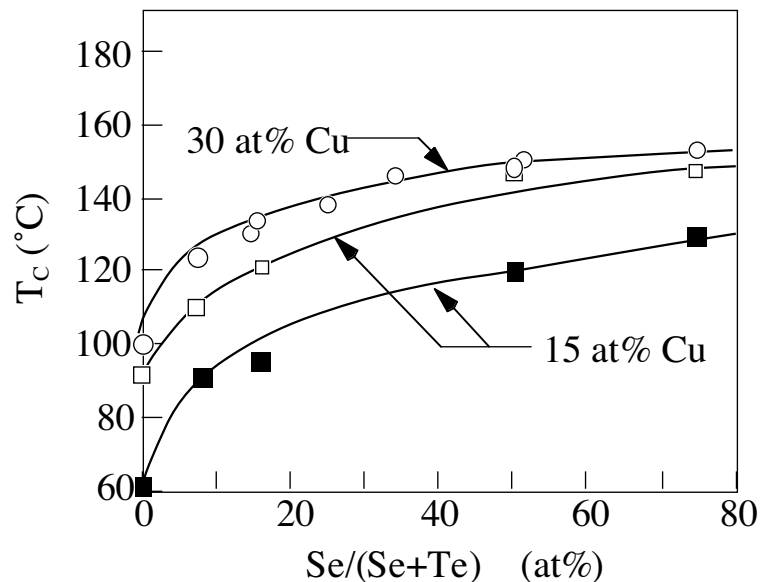


Fig. 3-8. Crystallization temperature vs. Se concentration of alloy films. The Cu concentration is used as a parameter.

る。Seの添加量を増やしていくと結晶化温度が急激に上昇するがその後緩やかな上昇に変わる。この傾向は、Cuの添加量が30 at%、15 at%いずれの場合も同じであり、Cuの添加量に対して独立である。また、Cuの添加量が15 at%の場合、Seの添加量によらず常にほぼ同じ温度差で二つのピークが現れている。Seの添加量はCu添加量に見られる様な結晶化過程そのものを変化させるものではないことがわかった。

3.3.3 キッシンジャープロット(Kissinger plots)

結晶化過程を表す(3-1)式において活性がエネルギーは重要なパラメータである。一定昇温の測定結果から Kissinger の方法を用いれば活性化エネルギー E_a を求めることができる^[22-25]。以下に Kissinger の式を示す。

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_0^2}\right) = \pm \frac{mE}{k_B T_0} + c \quad (3-3)$$

ここで、 k_B は、ボルツマン定数、 α は昇温速度、 T_0 は、その昇温速度における結晶化のピーク温度、 E_a は活性化エネルギー、 c は定数、 n 及び m は結晶化のモードに依存する定数である。式(3-3)についての詳細は付録-Aの「Kissinger's equationの導出」に記載した。これらの定数と結晶成長の次元との関係を Table 3-2 に示す。結晶化の次元を決定すれば定数 m および n を決定することができ、活性化エネルギーを求めることができる。この様にキッシンジャーの方法（一定昇温法による解析法）は次元に依存する定数を別に決定しておくことが必要であるが、少量の試料で、正確な測定が可能な利点を持っている。結晶化の次元は次節で述べる一定温度における結晶化過程から求めることができる。

3.3.4 アレニウスプロット (Arrhenius plots)

一定温度における結晶化は、式(3-2)の Johnson, Mehl & Avrami の式で解析することができる^[5,18-21]。式(3-1)、(3-2)から結晶化速度 V を消去すると結晶化分率 X_c は経過時間 t と以下の関係になる。

$$\ln[- \ln(1-X_c(t))] = k \ln V_0 - \frac{k E_a}{k_B T} + k \ln(t) \quad (3-4)$$

従って、 $\ln[- \ln(1-X_c(t))]$ を $\ln[t]$ に対してプロットし、この傾きから定数 k すなわち結晶化の次元を求めることができる^[20]。

$$\frac{d \ln[- \ln(1-X_c(t))]}{d \ln(t)} = k \quad (3-5)$$

Fig. 3-9 にこのプロットを示す。プロットは各温度において直線上に乗って

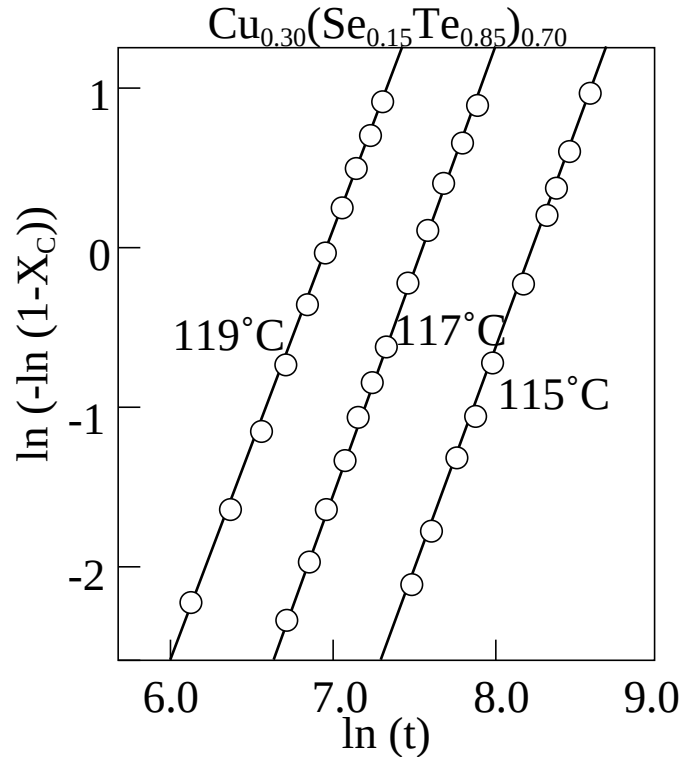


Fig. 3-9. $\ln(-\ln(1-X_c))$ vs. $\ln(t)$ for $\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{0.70}$. The samples were isothermally crystallized at 115°, 117° and 119°C. The Se concentration is 15at%. The slope, $d[\ln(-\ln(1-X_c))] / d[\ln(t)]$, corresponds to k .

第3章 Te系合金薄膜のアモルファス安定性およびその評価法

おり、この式が良くあてはまっている。また、それぞれの温度における傾き即ち k の値が一致しており結晶化過程が温度に依存していないことが分かる。この直線の傾きから k の値として 2.5 が得られた。これは、Table 3-3 によれば 3 次元で板状の成長過程に対応している。この場合、Table 3-2 により Kissinger の式の定数 m, n はそれぞれ、3 と 4 である。これにより、Kissinger plots から活性化エネルギーを求めることができる。Fig. 3-10 に組成が $\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{0.70}$ についての Kissinger plots を示す。一方、Se の添加量は、結晶化過程の数に影響を及ぼさず、単に結晶化温度を押し上げるだけであった。そこで、一定温度の測定から得られる定数 m, n を Se 濃度が異なる組成に対する Kissinger plots についても適用した。これらの結果を Fig. 3-11 に示した。これは、活性化エネルギーを Se 濃度について

Table 3-2. Values of n, m in Kissinger equation for various crystallization mechanisms.

Crystallization	n	m
Three-dimensional growth	4	3
Two-dimensional growth	3	2
One-dimensional growth	2	1

Table 3-3. Values of k in Johnson-Mehl equation for various crystallization mechanisms.

Crystallization	k
One-dimensional growth	0.5
Two-dimensional growth	1.0
Three-dimensional growth	
Shapes of spheres	1.5
rods	2.0
plates	2.5

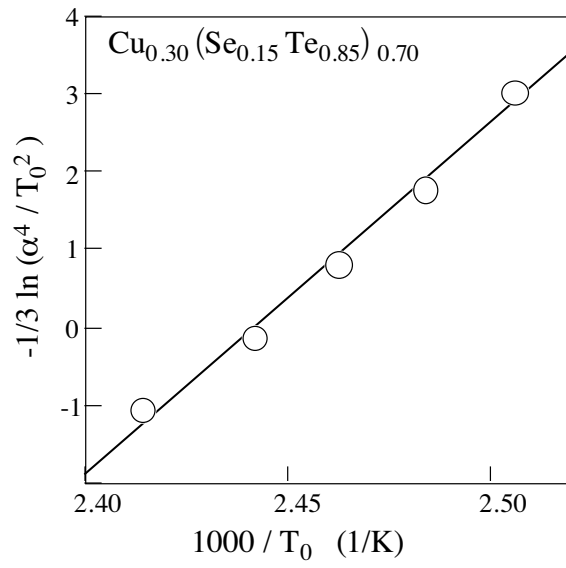


Fig. 3-10. Kissinger's plots for the $\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{0.70}$ sample. $-1/3 \ln(\alpha^4 / T_0^2)$ is plotted against $1000/T_0$. Where, α and T_0 are constant heating rate and peak temperature.

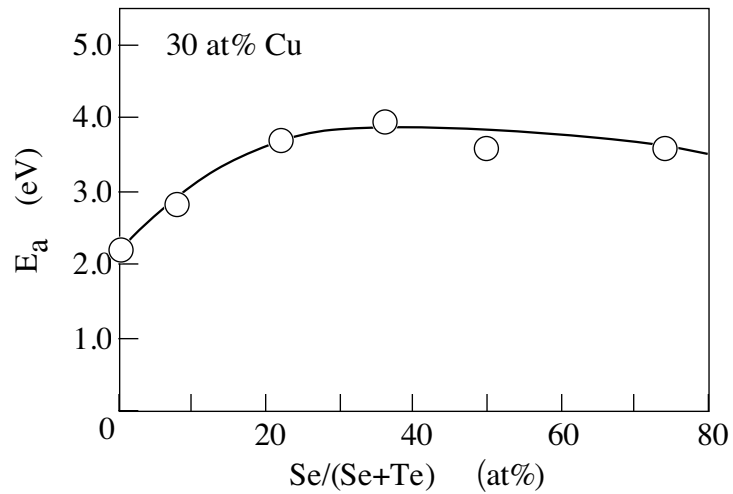


Fig. 3-11. Dependence of activation energy (E_a) on Se concentration. The Cu concentration is constant (30 at%).

プロットしたものである。Se濃度が30 at%以下ではSe濃度と共に活性化エネルギーの上昇が見られた。Se/(Se+Te)が38 at%で最大値の3.8 eVをとり、これ以上で、僅かな低下が見られた。

一定温度の結晶化において、結晶化分率が $1-1/e$ 、(アモルファスの分率が $1/e$)となるまでの時間について Arrhenius plots を行い、これを Fig. 3-12 に示した。このプロットの傾きから求めた活性化エネルギーは4.0 eVで Kissinger plots から得られた値 (3.8 eV)に近い値であった。以上の様に Arrhenius plots と Kissinger plots から得られた結果は互いに整合した。また、(3-1)式内の速度定数 V_0 を $\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{0.70}$ について Arrhenius plots の切片から求めたところ 10^{49} s^{-1} が得られた。速度定数と活性化エネルギーの関係については次の項で議論する。

3.3.5 アモルファス安定性と結晶化について

アモルファス安定性と結晶化速度を同時に満足させるには、活性化エネルギーと反応速度定数 V_0 が共に高くなければならない。今回得られた活性化エネルギーと反応速度定数及び光ディスクの必要条件を Fig. 3-13 に示した。変形した Johnson, Mehl & Avrami の式を以下に示す。

$$\log_{10} V_0 = \frac{1}{k} \log_{10} [\pm \ln (1 \pm X_c)] \pm \log_{10} t + \frac{\log_{10} e}{k_B T} E_a \quad (3-6)$$

結晶化率 X_c とそれに要した時間 t 、そして結晶化を進めた温度 T を決定すると反応速度定数の対数 $\log_{10} V_0$ と活性化エネルギー E_a が一次関数の関係となる。Fig. 3-13 に示された直線はそれぞれ、光ディスクに対する結晶化速度の条件、またはアモルファス寿命の条件にそれぞれに対応した反応速度定数と活性化エネルギーをあらわしたものである。ここでは記録寿命として、10年間で結晶化が1%進んだ状態 ($X_c = 0.01$) とした。アモルファス寿命に最も影響のある要因は温度であるが、図には室温付近の値として、20°Cおよび35°Cを示してあり、それぞれ直線(a), (b)である。結晶化では、結晶化温度を300°Cとし、最も影響の大きいディスクの

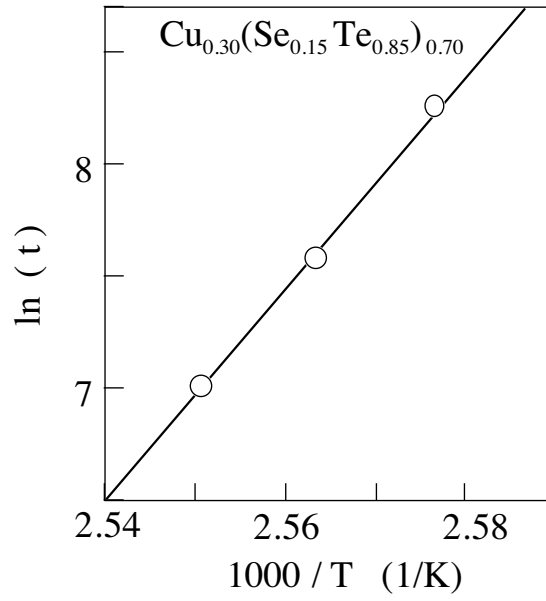


Fig. 3-12. $\ln(t)$ vs. $1000/T$. t is the time needed for the amorphous fraction to reduce to $1/e$ of the initial state, which corresponds to the zero cross point of each line in Fig. 3-9.

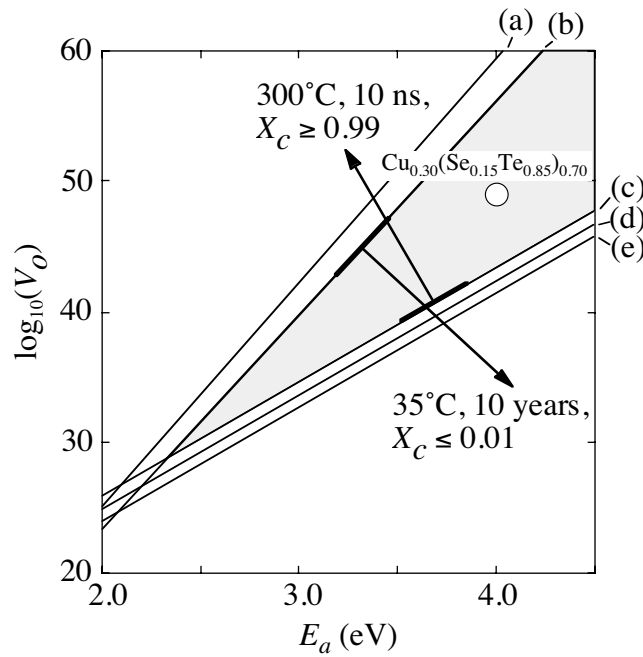


Fig. 3-13. Conditions required for recording media in terms of E_a and V_o . The lines correspond to the conditions for (a) 20°C, 10 y, $X_c = 0.01$; (b) 35°C, 10 y, $X_c = 0.01$; (c) 300°C, 10 ns, $X_c = 0.99$; (d) 300°C, 100 ns, $X_c = 0.99$; and (e) 300°C, 1 μ s, $X_c = 0.99$. The plot is for $\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{0.70}$.

線速度を変化させた。記録層上でのビーム径を $1\ \mu\text{m}$ とし、線速度が $1\ \text{m/s}$ 、 $10\ \text{m/s}$ 、 $100\ \text{m/s}$ に対応した場合の大まかな結晶化時間として、(c) $1000\ \text{ns}$ 、(d) $100\ \text{ns}$ 、そして(e) $10\ \text{ns}$ の条件に対応する直線を示した。この図の斜線部分はアモルファス寿命として 35°C で 10 年間保存、および $10\ \text{ns}$ で消去（線速度約 $100\ \text{m/s}$ ）を同時に満足させる領域に対応している。 $\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{0.70}$ は、この領域に入っており、この組成は、相変化型光ディスクの記録層の基本的な条件を満足している。この図から活性化エネルギーが小さいとアモルファス寿命と結晶化速度の条件を同時に満足することが難しく、逆に活性化エネルギーが大きい場合は条件に対する物性のマージンが増加することがわかる。従って相変化型光ディスク用の記録膜には、結晶化の活性化エネルギーの値が大きな材料が適しているといえる。

3.4 まとめ

本章では、多元蒸着装置を用いて Te-Se-Cu 三元合金アモルファス薄膜を製作し、熱分析装置によりそのアモルファス安定性及び結晶化過程について検討を行い以下の知見が得られた。

1. $\text{Cu}_x(\text{Se}_y\text{Te}_{1-y})_{1-x}$ ($y = 8\ \text{at}\%$, $15\ \text{at}\%$)系に対し Cu の添加量、 x が $30\ \text{at}\%$ 未満では、結晶化過程が二つ存在する。Cu の添加量を $0\ \text{at}\%$ から $30\ \text{at}\%$ まで増やすに従い、低温側の過程が減少し、また二つの結晶化ピーク温度が近づいて、 $30\ \text{at}\%$ 以上で一つの結晶化過程となった。Cu の添加量としては、 $30\ \text{at}\%$ が最適である。
2. $\text{Cu}_x(\text{Se}_y\text{Te}_{1-y})_{1-x}$ ($x = 8\ \text{at}\%$, $15\ \text{at}\%$)系に対し、Se 添加量、 y を $0\ \text{at}\%$ 付近から増やすと、結晶化温度は急激に上昇する。しかし $20\ \text{at}\%$ 付近から上昇率が低下し、これ以上では僅かな上昇にとどまった。Se の添加量としては、 $20\ \text{at}\%$ 前後が適している。

-
3. 熱分析の結果を元に Johnson, Mehl & Avrami を用いて $\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{0.70}$ における結晶成長を検討したところ、三次元で板状の成長過程であることが分かった。この場合、Kissinger plots における活性化エネルギーは 3.8 eV となり、Johnson, Mehl & Avrami 式からの値である 4.0 eV に近い値となった。
 4. Johnson, Mehl & Avrami の式から求めた活性化エネルギーと反応速度定数から $\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{0.70}$ のアモルファスの結晶化特性を評価すると、10 年以上のアモルファス安定性と 10 ns 以下の結晶化速度(線速度 100 m/s)を共に満足するポテンシャルがある。

以上、Te に Se および Cu を添加することで、アモルファス安定性が向上し相変化型光ディスクの記録寿命および、消去速度の条件を満足できることがわかった。そして、ここで用いた DSC による熱分析及びその Johnson, Mehl & Avrami 式、及び Kissinger 式による解析により、相変化型光ディスク用記録材料の基本的な性質であるアモルファス安定性および結晶化速度の評価方法を確立することができた。

参考文献

1. A. E. Bell, F. W. Spong, Appl. Phys. Lett., Vol.38, No.11, 920, (1981).
2. P. C. Clemens, Applied. Optics., Vol.22, No.20, 3165, (1983).
3. R. J. von. Gutfeld, P. Chaudhari J. Appl. Phys., Vol.43, No.11, 4688, (1972).
4. M. Takenaga, N. Yamada, K. Nishiuchi, N. Akahira, T. Ohta, S. Nakamura, T. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.54, No.9, 5376, (1983).
5. R. Chiba, N. Funakoshi, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.105, 149, (1988).
6. 寺尾元康他, 第 5 回応用物理学会予稿集、13p-E-2-3, p54, (1984).
7. C. J. van der Poel, J. Mater. Res., Vol.2, No.1, 3165, (1988).

8. T. Matsushita, A. Suzuki, M. Okuda, J. C. Rhee , H. Naito, Jpn. J. Appl. Phys. , Vol.24, 504, (1985).
9. Terao, S. Horigome , K. Shigematsu, Proc. of SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. , Vol.382, 276, (1983).
10. R. Chiba , N. Funakoshi, J. Non-Cry. Sol., Vol.105, 149, (1988).
11. Y. Sugiyama, R. Chiba, S. Fujimori , N. Funakoshi, J. of Non-Cryst. Solids, Vol.122, 83, (1990).
12. M. Terao, T. Nishida, Y. Miyauch, S. Horigome, T. Kaku, , N. Ohta, SPIE-Int. Symp. Opt. Eng., Vol.695 , 105, (1986).
13. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, No.2, 834, (1993).
14. M. Chen, K. A. Rubin , R. W. Barton, Appl. Phys. Lett. Vol.49, No.9, 502, (1986).
15. R. Barton, C. R. Davis, K. A. Rubin, G. Lim , Appl. Phys. Lett., Vol.49, No.9, 502, (1986).
16. S. Fujimori, S. Yagi, H. Yamazaki , N. Funakoshi, J. Appl. Phys. , Vol.64, 1000 (1988).
17. C. J. van der Pole, D. J. Gravesteijn, W. G.V. M. Rippens, H.T.L.P. Stocks , C.M.J. van Uijen, J. Appl. Phys. Vol.59, 1819, (1986).
18. N. Funakoshi, T. Kanamori, T. Manabe , H. Tomishima, Jpn J. Appl. Phys. Vol.18, 1885, (1979).
19. R. Ueda , J.B Mullin, Crystal Growth and Characterization, American Elsevier Publishing Company Inc. , New York, (1975), 23.
22. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958), 1188-1189.
20. F. Seitz , D. Turnbull, Solid State Physics, Vol.3, Academic Press, New York, (1956), 252-289.
21. J. W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon

Press, Oxford, (1966), 402.

22. H. E. Kissinger, J. Res Nat. Bur. Stand. Vol.57, 217, (1956).
23. K. Matusita, S. Sakka, J. Non-Crystalline Solids, 38/39, 741, (1980).
24. K. Matusita, S. Sakka, Y. Matsui, J. Mat. Sci., Vol.10, 961, (1975).
25. K. Matusita, S. Sakka, Physics and Chemistry of Glasses, Vol.20, No.4, 81, (1979).

第4章 相変化型光ディスクの消去過程のシミュレーション

4.1 はじめに

本章では、有限要素法を用いた相変化型光ディスクの消去に伴う加熱冷却過程のシミュレーションを行うことで、ディスク感度および消去時間に対して線速度と透明保護層の熱伝導率が及ぼす影響を明らかにする。また、レーザーの波長を変化させた場合の加熱冷却過程への影響についても検討する。

ディスクの大容量化、高密度化には、ディスクの回転数の増加などにより線速度を高める、または短波長の光源を使用することで記録層上に照射されるレーザー光のスポット径を縮小するなどが考えられる。線速度の増加やレーザースポットの縮小により各記録マーク上を通過する時間、即ち加熱時間は短くなる。相変化型光ディスク記録層の場合、加熱時間の減少による消去率の低下が最も大きな問題となる。消去は、アモルファスマークの結晶化に対応しており、この結晶化過程は拡散を伴う一種の緩和過程であるため、完了には一定の時間が必要となる。

ところで、加熱時間と温度上昇は、線速度やレーザースポット径の他、ディスクを構成する多層膜の材質や厚みなどの構造にも依存している。本章では Fig. 4-1 に示す構造を持つディスクについて

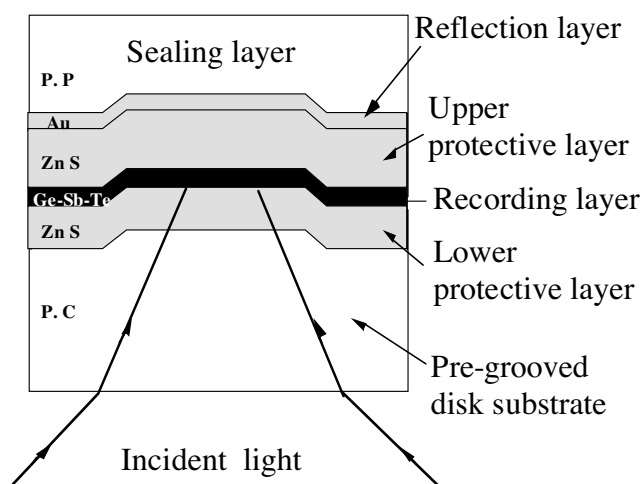


Fig. 4-1. Cross-section of optical disk.

て検討するが、レーザー光は主に記録層内で吸収され、記録層だけが急激に加熱される。この後、レーザー光が遮断、またはレーザースポットの通過により加熱が終了する。これ以降、記録層内の熱は保護層を通して反射層または、基盤内に拡散していく。このため、加熱冷却過程の時定数は、保護層や反射層を構成している材料の熱伝導率や、各層の厚みなどに強く依存している^[1-7]。線速度や記録密度を変更する場合、ディスクの構造を最適化する必要がある^[1,2]。また、熱伝導率の低い保護層を用いることにより加熱時間を増加させることも可能である。

本章ではコンピュータシミュレーションを用いて、保護層の熱伝導率や線速度、そしてレーザースポット径などの各種パラメータが加熱冷却過程に及ぼす効果について検討を行った。

4.2 有限要素法による消去過程のシミュレーションの条件

4.2.1 計算方法及び手順

ここでは、一定のレーザーパワーを照射して結晶化し消去を行う、いわゆるDC消去について検討した。このDC消去時における加熱冷却過程を、3次元の有限要素法を用いてシミュレートした。

ここで用いた有限要素法では(4-1)式に示した三次元の拡散方程式

$$\kappa \nabla \cdot \nabla T + Q = C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4-1)$$

を解く代わりに、これと等価な、(4-2)式に示す汎関数Sの最小化によりシミュレーションを行っている^[8,9]。ここで、 κ , T , $\dot{T}$, Q , C , ρ はそれぞれ熱伝導率、温度、温度の時間微分、加熱量、熱容量、そして密度である。

$$S \equiv \int \left(\frac{\kappa}{C_p \rho} \dot{T} \Delta T + \frac{1}{C_p \rho} \dot{T} Q \pm \frac{1}{2} \dot{T}^2 \right) dv \Rightarrow \min. \quad (4-2)$$

なお、(4-2)式の積分は全空間について行う。(4-2)式と(4-1)式は付録-Bに示す様に互いに等価である。そして、考えている空間について Table 4-1 に示す様に直方体の要素に分割し、(4-2)式の積分を下式の様に各要素内の積分 $\int_{\text{element}} dv$ と要素 i についての和 $\sum_{i=1}^N$ に置き換える。

$$S = \sum_{i=1}^N \int_{\text{element}} \left(\frac{\kappa}{C_p \rho} \vec{\nabla} \dot{T} \cdot \vec{\nabla} T + \frac{1}{C_p \rho} Q \pm \dot{T} \right) dv \quad (4-3)$$

そして、Table 4-1 に示したアイソパラメトリックな内挿関数を導入して^[8,9]、要素内についての積分を実行する。最後に汎関数 S の最小化の条件 $\delta S = 0$ から、要素に含まれる全ての接点の温度の時間微分 $\dot{T}_\gamma^i$ についての微係数をゼロと置くことができる。ここで γ は全ての要素に含まれる接点に付けた添え字で全部で M 個存在する。

$$\frac{\partial S}{\partial \dot{T}_\gamma^i} \equiv 0 \quad (\gamma = 1, 2, 3, \dots, M) \quad (4-4)$$

これにより、 M 個の連立方程式が得られ、大きさが $M \times M$ の行列方程式が導かれる。この行列には初期温度 T_α^i やレーザーによる加熱 q_α^i などが含まれており、この連立方程式を温度の時間微分である $\dot{T}_\gamma^i$ について解くことができる。そして Δt 秒後の接点 γ の温度 $T_\alpha^i(t_0 + \Delta t)$ を

$$T_\alpha^i(t_0 + \Delta t) = T_\alpha^i(t_0) + \dot{T}_\gamma^i \Delta t \quad (4-5)$$

によって求める。 $2\Delta t$ 秒以降についても逐次 $T_\alpha^i(t_0 + 2\Delta t) = T_\alpha^i(t_0 + \Delta t) + \dot{T}_\gamma^i \Delta t$ と

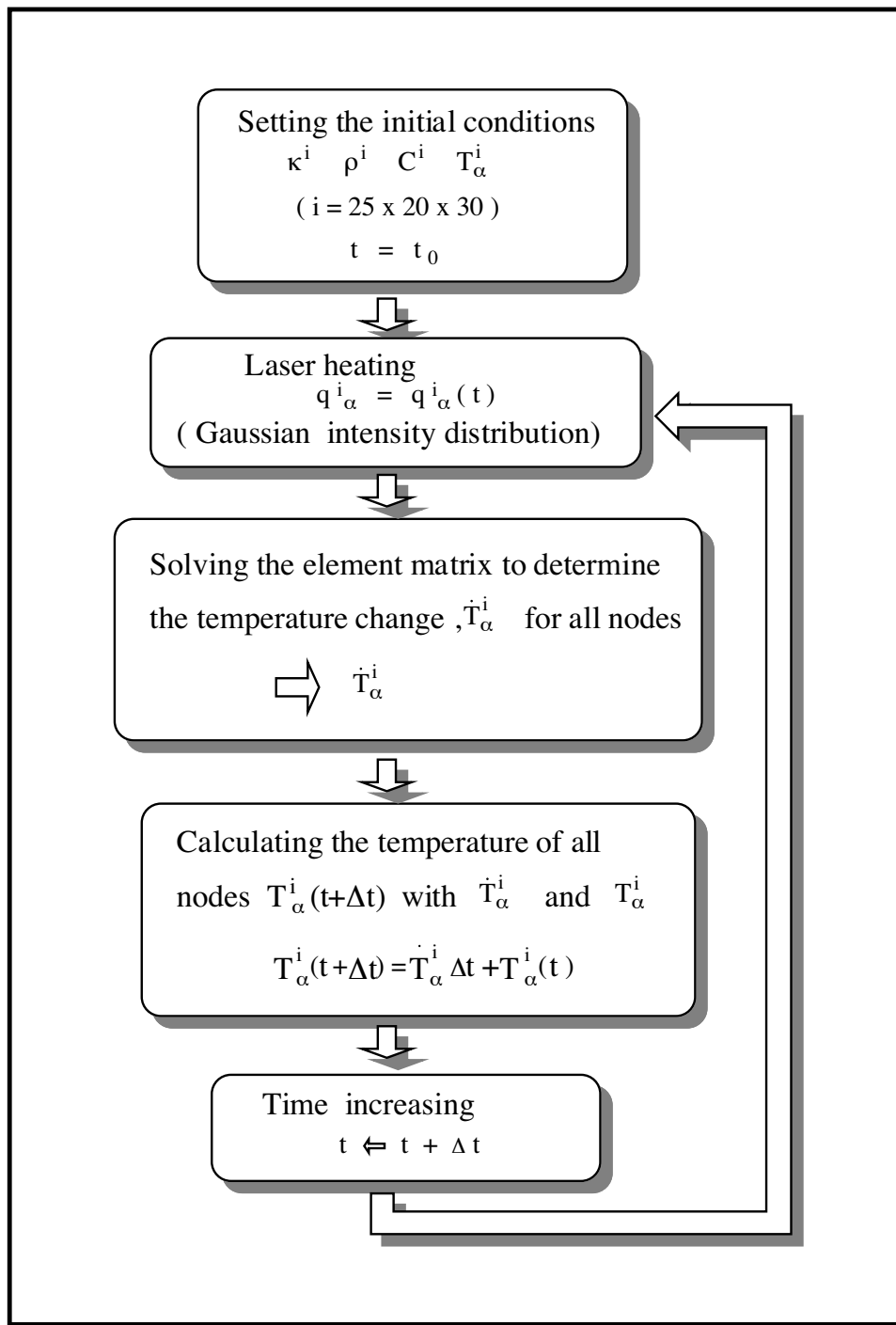


Fig. 4-2. Flow chart for simulation of erasing process of phase-change optical disks.

求めることができる。以上については付録-Bを参照。これらの計算手順の概要を Fig. 4-2 のフローチャートに示す。

4.2.2 計算の条件

計算には充分大きな領域をとり、消去過程において、境界までの熱の到達が無視できる様にした。このため、計算領域からの熱量の逃げは無いとした。計算機のメモリが有限であるため、エレメントの数を制限しなければならないが、正確なシミュレーションを行うには計算領域をなるべく大きく取らなければならない^[2,8,9]。そこで、以下の様に計算領域を設定した。これを Fig. 4-3 に示す。

まず、トラック中心に対して局所的には、ディスクおよびビームプロファイル共に左右対称なので、温度プロファイルも常に左右対称になるはずである。そこで、計算領域を右半分、即ち、Y が正の領域だけとした。この対称性から、トラック中心を通る境界面 X-Z を介する熱の移動はないが、これは上で述べた境界

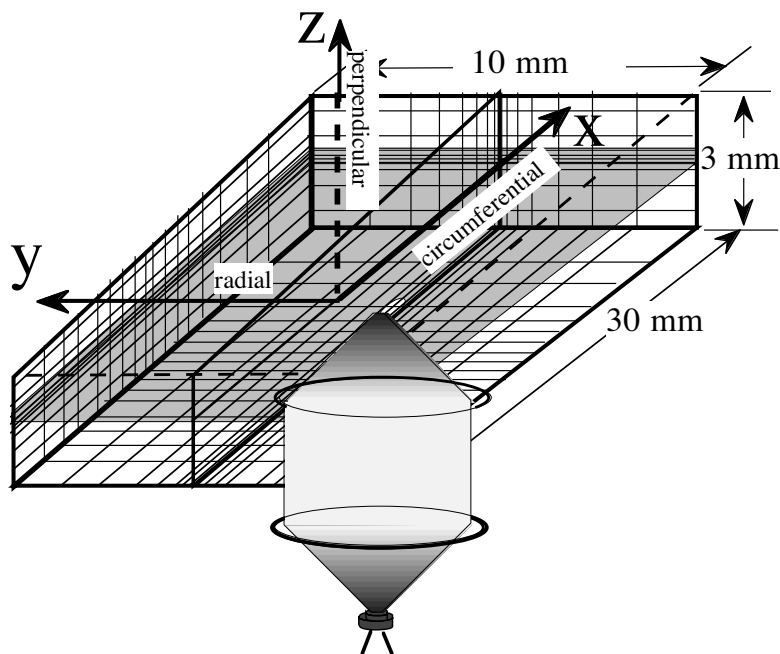


Fig. 4-3. Simulated portion was 30 mm x 10 mm x 3 mm rectangular parallelepipeds and divided into 25 x 20 x 30 elements. The dividing condition is illustrated.

第4章 相変化型光ディスクの消去過程のシミュレーション

条件により満たされている。これにより、要素の実効的な数が $25 \times 20 \times 30$ と実際に用いたエレメント数である $25 \times 10 \times 30$ の2倍にできる。Table 4-1 に示す様に X および Y 方向のノードの位置をエレメントの番号に対し三次関数とすることで、ビームが当たるため温度勾配が急になる中心付近の分割を細かくし、周辺部での分割を荒くした。多層膜の厚み方向は特に温度勾配が急になる傾向を持つので、分割を細かくしてある。特に記録層付近の分割を細かくした。この他に以下の仮定を設けた。

1. レーザー光の吸収は、記録層内で膜厚方向については均一に吸収される。
記録層内の熱伝導率はそれを挟んでいる透明保護層に比べ高く、また記録層は非常に薄いために、光吸収の分布のために記録層内にできる温度分布は直ぐに消失すると考えられる。面内方向についてはレーザー光がガウス分布となるため、吸収されるエネルギーもガウス分布とする。
2. アモルファスマークが結晶化して行くに従い光の吸収率が変化するが、計算を単純化するために、アモルファスマークと結晶化された部分の光吸収率は同じとし、アモルファスと結晶状態の反射率の平均値を用いた。
3. 熱物性定数は、基本的にバルクの 300°C における文献値を用いた^[10-12]。
ただし、保護層の熱伝導率は、計算結果と実際の消去実験とが整合する様に定めた。これは誘電体薄膜の熱物性値はバルクのそれと異なることがあり、また保護層の熱伝導が加熱冷却過程の時定数に大きな影響を及ぼすと考えられるからである。
4. 5章で述べる実験にはフォトレジストによって案内溝を施したガラス基板を使用しているが、本章における計算では基板の熱定数には、ポリカーボネイトの値で代用した。 10 m/s における書き込み消去に必要なパワーは、フォトレジスト案内溝付きガラス基板とポリカーボネイト基板を用いた場合とで、ほぼ一致したためである。 10 m/s よりも高速の実験では、書き込み消去過程がさらに断熱的に行われるため、両者の差は更に小さくなり、

Table 4-1. Conditions for the finite element method.

Fundamental equation	$\kappa \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T + Q = C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t}$ T : temperature, t : time, ρ : density, C_p : heat capacity, κ : thermal conductivity , Q : absorbed laser beam energy
Volume for the calculation	x_0 (circumferential direction) : 30.0 μm y_0 (radial direction) : 10.0 μm z_0 (cross layer direction) : 3.0 μm
Element shape	Rectangular parallelepipeds
Number of elements	$(N_X, N_Y, N_Z) = (25, 20, 30)$
Position of the center of each element	$X = A_x (I_x - I_{x0})^3 + B_x (I_x - I_{x0}) ,$ $(1 \leq I_x \leq N_x , 1 \leq I_y \leq N_y , I_{x0} = 13)$ $Y = A_y (I_y - 1)^3 + B_y (I_y - 1) ,$ $(1 \leq I_y \leq N_y , 0 \leq Y)$ $Z = I_z , (\text{manually assigned})$
Interpolating function	Temperatures in the cells were interpolated by an isoparametric function
Boundary condition	Adiabatic boundary (The volume for the calculation was sufficiently large)
Initial state	30°C in all elements
Laser beam profile	1.4 $\mu\text{m}\phi$ Gaussian $(P = P_0 \exp[-2 (r/r_0)^2] ,$ $r = \text{distance from beam center, } r_0 = 0.7 \mu\text{m},$ $P_0: \text{beam center intensity , } P: \text{beam intensity})$
Erasing conditions	Laser power : 10 mW DC on media Linear velocity : 10 - 40 m/sec
Beam absorbing condition	58% of incident laser power is absorbed. Laser beam energy is absorbed equally in the recording layer.
Thermal properties of layers	Independent of temperature
Configuration of multi-layer film	Recording layer : 40 nm (GeSbTe) Upper protective layer : 160 nm (ZnS) Lower protective layer : 80 nm (ZnS) Reflection layer : 40 nm (Au)

第4章 相変化型光ディスクの消去過程のシミュレーション

違いはほとんど無いと考えられる。以上の理由からシミュレーションにおいて、フォトレジスト案内溝付きガラス基板の値をポリカーボネイトの値で代用できる。

以上の条件を Table 4-1 および Table 4-2 にまとめた。

4.3 計算結果と考察

4.3.1 ディスクの径方向の温度プロファイル

Fig. 4-4 は、記録層の中心部分におけるディスク径方向の温度プロファイルをプロットしたものである。ここでは、線速度 20 m/s における冷却過程について、8 ns 間隔のプロファイルが示されている。温度プロファイルは、ほぼディスク上のレーザー光の強度分布を反映したガウス分布となっている。このため中心から 1.2 μm の隣のトラックの端において、中心部分が 500°C まで加熱される場合、30 °C 程度の温度上昇が見られた。この記録材料の結晶化は 300°C 前後から始まるの

Table 4-2. Coefficients used for the simulation.

	κ (cal. $\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$)	C_p (cal $\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	ρ (kg m^{-3})
Poly-carbonate substrate	5.1×10^{-2}	2.80×10^2	1.20×10^3
ZnS upper and lower protective layer ^{a)}	6.2×10^{-1}	1.21×10^2	4.09×10^3
Ge-Te-Sb recording layer	1.1×10^1	5.50×10^1	6.42×10^3
Au reflective layer	7.3×10^1	3.36×10^1	1.93×10^4
Photo polymer sealing layer	5.1×10^{-2}	2.80×10^2	1.20×10^3

a) Bulk value

で、この温度付近での加熱でも、加熱時間そのものが $1 \mu s$ 以下と考えられるため、少なくとも 10^6 回以上の消去が行われても隣接しトラックへの影響は無いと考えられる。

4.3.2 ディスクの多層膜断面における温度プロファイルと熱の流れ

Fig. 4-5 は、トラック中心部分の厚み方向の温度プロファイルのプロットしたものである。ここでは、線速度 20 m/s における冷却過程について、 8 ns 間隔のプロファイルが示されている。温度プロファイルにおいて、記録層に対する左右の非対称性が強い。すなわち、上部保護層内の温度勾配が下部保護層内のそれに比べかなり大きい。これは反射層の熱伝導率が非常に高いことから、反射層に流入した熱は速やかにこの層を通して周辺部に拡散したためと見られる。従って記録層に蓄積された熱量は、結局、上部保護層を介して反射層に流入する。このため上部保護層の熱伝導率が記録感度や冷却速度に大きな影響を与える。また、基板側への熱の流出が遅いため、熱が下部保護層内に長い間蓄積される傾向にある。このため基板が比較的長い時間熱せられるので、この部分は書き込み消去によりダメージを受けやすいものと考えられる。

Fig. 4-4. Calculated temperature profile change of recording layer in radial direction. Only the cooling process after the maximum temperature rise is shown. The lines show the temperature profile change at intervals of 8 ns .

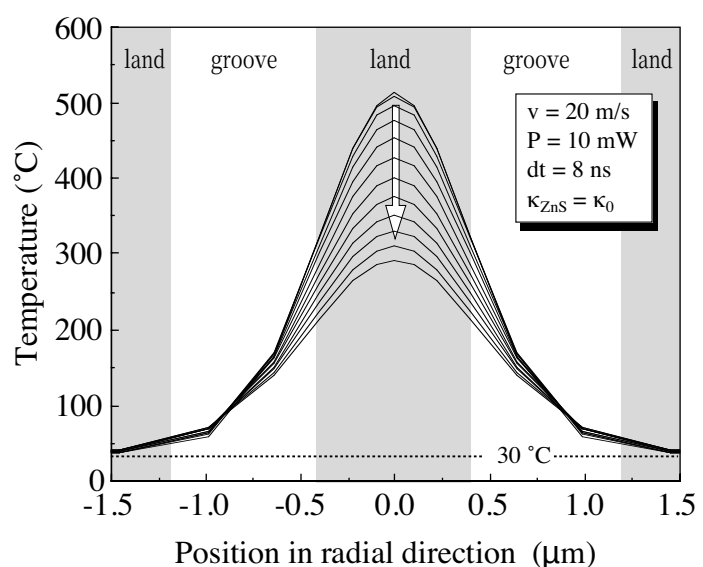


Fig. 4-5. Calculated change in cross-sectional temperature profile at track center. Only the cooling process after the maximum temperature rise is shown. The lines show the temperature profile change the intervals of 8 ns.

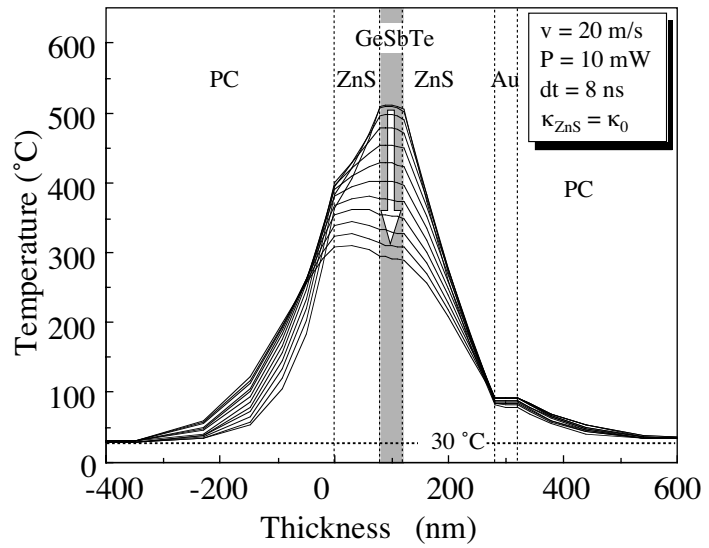
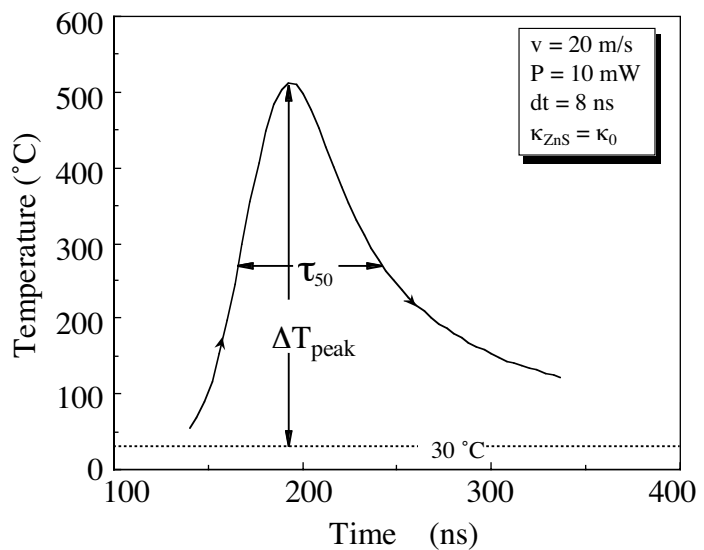


Fig. 4-6 は、加熱、冷却過程において、記録層中心のトラック中心部分の温度の時間変化である。ピーク温度までは、急激に温度の上昇が見られるが、冷却過程は長く尾を引いている。Fig. 4-5 で示された様に、この冷却過程は反射層への熱の拡散過程によって支配されていると見られる。従って、冷却過程の時定数は主に熱の通り道に当たる上部保護層の熱伝導度などに依存していると考えられる。ところで温度が記録層の融点を超えると、アモルファス化してしまう。このため、消去時における記録層のピーク温度は、融点である 630°C 以下でなければならない。一方、結晶化が始まる温度は、330°C と見積もられる。この結晶化が始まる温

Fig. 4-6. Calculated temperature change the recording layer at track center. ΔT_{peak} is the maximum temperature rise. The room temperature is set at 30°C.



度は以下の様にして求めた。5章に示される消去特性（Fig. 5-2, Fig. 5-4）にフラットな部分があるが、この部分の右端のパワー P_m ではトラックの中心部分のピーク温度が丁度融点に達すると考えられる。そして、ほぼ $P_c = 1/2 P_m$ の関係があることから、結晶化が始まる温度は、記録層の融点（630℃）と室温（30℃）の中点である 330℃となる。従って Ge-Sb-Te 系記録層における結晶化が進行するのは、この 330℃を超えた時間と考えられる。また、ピーク温度が融点に達するパワーの場合この温度変化曲線の半値幅がこの時間に対応することから、結晶化に寄与するこの時間を、結晶化時間 τ_{50} と定義する。

4.3.3 断面の温度プロファイルの線速度依存性

Fig. 4-7-1, 4-7-2, 4-7-3, 4-7-4 は、多層膜断面における、(a)加熱過程、及び、(b)冷却過程における温度プロファイルを示したもので、5 m/s から 40 m/s まで線速度を変化させた場合である。40 m/s での加熱過程（Fig. 4-7-4 (a)）では、主に記録層の温度が上昇しており、隣接する透明保護層内には強い温度勾配ができています。これは、保護層が記録層等 비해熱伝導率が低いためである。このため記録層を中心にほぼ左右対称なプロファイルとなっている。一方、冷却過程では温度プロファイルの左右の非対称性が生じている。これは、加熱過程に比べ冷却過程の時間が長く、熱がヒートシンクである反射層に到達したため、構造の非対称性が温度プロファイルに反映されたことによる。5 m/s の低線速度では、加熱、冷却過程において共に、温度プロファイルの左右非対称性が強い。低線速度では、加熱、冷却過程ともに、反射層へ多量の熱が拡散して行くので、構造の非対称性が温度プロファイルに強く反映されたと見られる。

ところで、5 m/s の低線速度では、基板側も深く温度が上昇している。これに対し、40 m/s の高線速度では、加熱される部分は記録層周辺だけにとどまっている。このことから、書き込み消去時の線速度が低いほど、基板は長時間加熱され、熱的なダメージを受けやすいと考えられる。

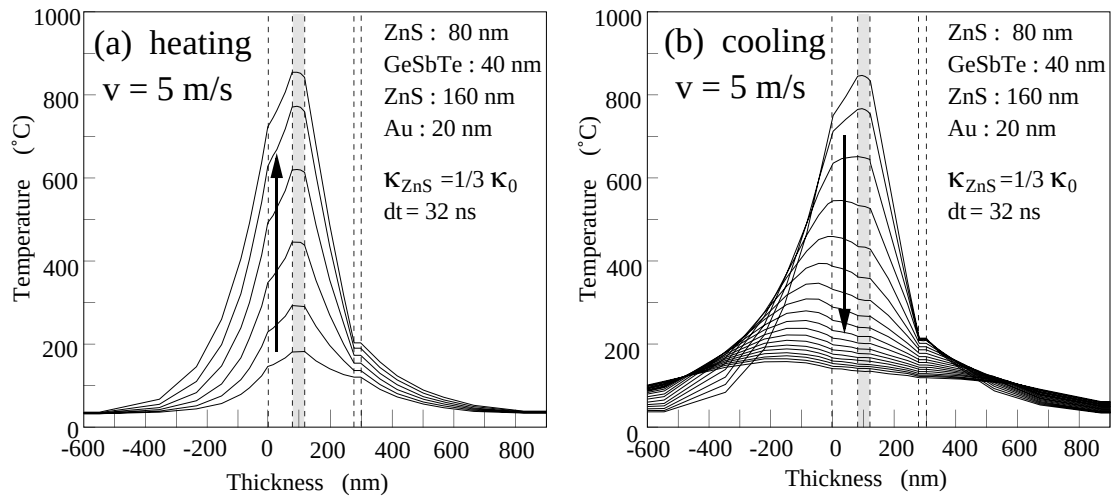


Fig. 4-7-1. Calculated change in cross-sectional temperature profile at track center the recording layer. (a) heating and (b) cooling processes are shown. The linear velocity is 5 m/sec. The lines show the temperature profile change at intervals of 32 ns.

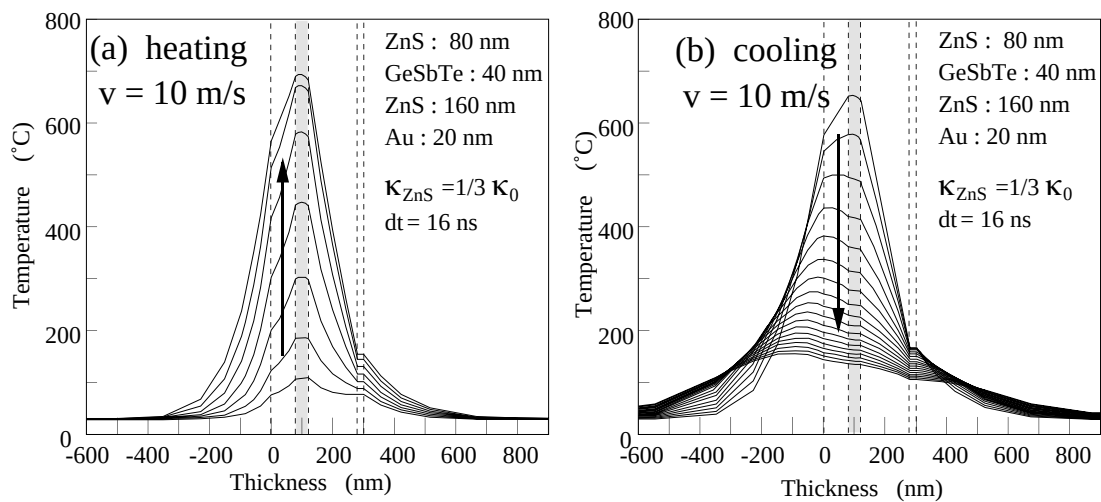


Fig. 4-7-2. Calculated change in cross-sectional temperature profile at track center the recording layer. (a) heating and (b) cooling processes are shown. The linear velocity is 10 m/sec. The lines show the temperature profile change at intervals of 16 ns.

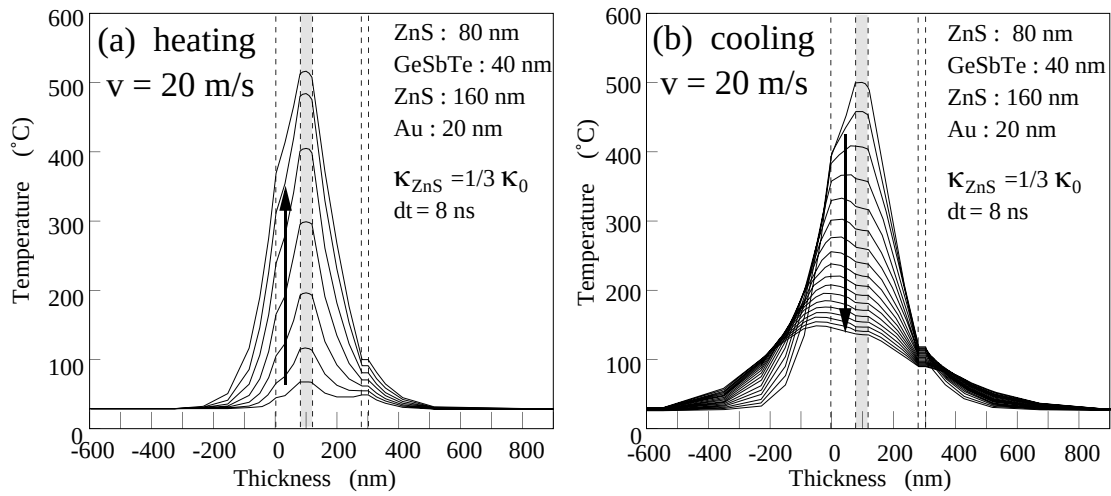


Fig. 4-7-3. Calculated change in cross-sectional temperature profile at track center the recording layer. (a) heating and (b) cooling processes are shown. The linear velocity is 20 m/sec. The lines show the temperature profile change at intervals of 8 ns.

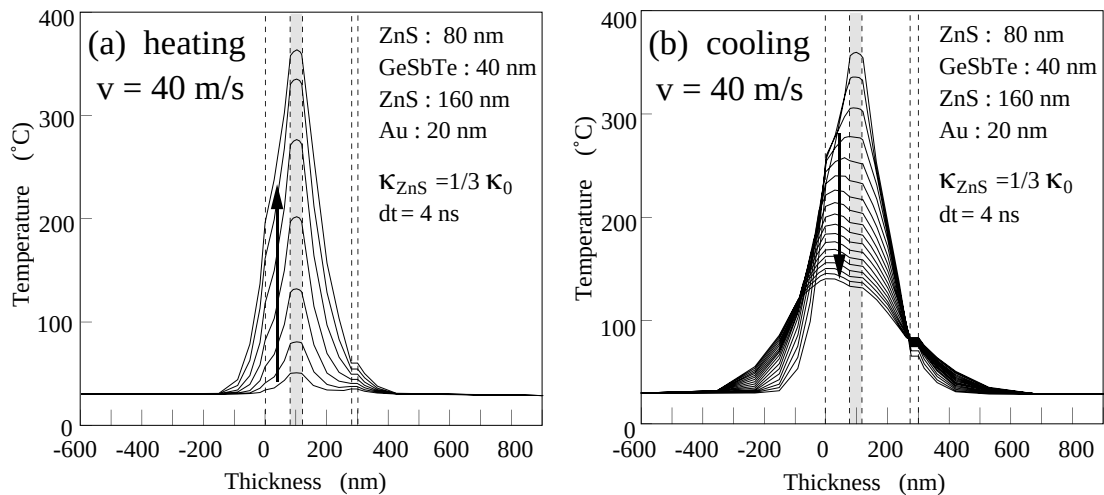


Fig. 4-7-4. Calculated change in cross-sectional temperature profile at track center the recording layer. (a) heating and (b) cooling processes are shown. The linear velocity is 40 m/sec. The lines show the temperature profile change at intervals of 4 ns.

4.3.4 プラスチック基板内の温度プロファイルの線速度依存性

Fig. 4-8 は、プラスチック基板内の温度上昇状況の線速度依存性を示す。図において(Au), (Te), (P0), (P3), (P6)は、それぞれ Au 反射層の中心、記録層の中心、基板表面、表面から 30 nm の深さ、表面から 60 nm の深さの地点での温度である。プラスチック基板の表面は、記録層とほぼ同じ温度にまで上昇している。このような予想外に大きな温度上昇は、ここで検討した全ての線速度で生じていた。基板の内部へ入るほど、線速度依存性が大きく現れている。すなわち、高線速度ほど基板の深部への影響が少ない。図には、Au 反射層における値もプロットされている。この場合、線速度依存性はあまりないが、10 m/s 以下の低線速度領域において線速度依存性が増加している。以上の様にプラスチック基板のごく表面の部分はかなりの高温に曝されており、条件によっては熱的なダメージを受ける可能性があることが分かった。

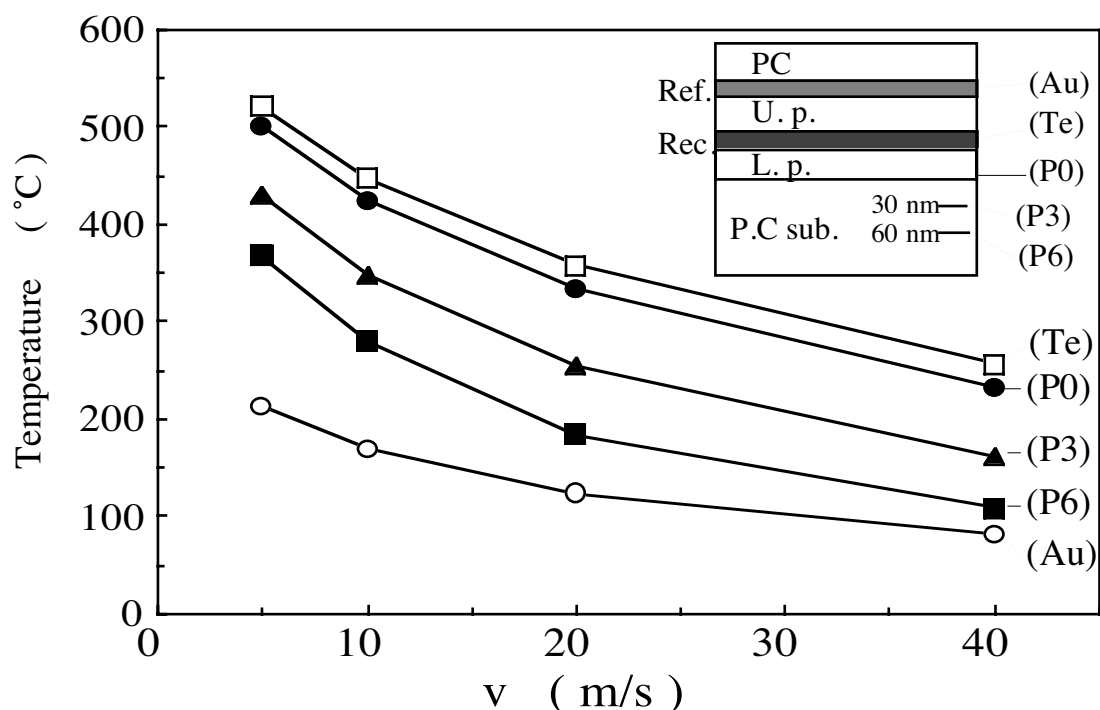


Fig. 4-8. Linear velocity dependence of peak temperature of surface and in PC substrate. κ_0 is used for κ_{ZnS} .

4.3.5 記録層における温度変化の線速度依存性

Fig. 4-9 は記録層中心部分でかつ、トラックの中心及び、中心から 0.4 mm の部分における温度の時間変化を示している。線速度を 5 m/s から 40 m/s まで変化させている。レーザー出力は 10 mW に固定しているので、線速度の遅い場合ほどピーク温度が高くなっている。トラック中心及び、中心から 0.4 mm の部分での初期値からの温度上昇 ΔT_{peak} は線速度に対して、いわゆるルート則 $\Delta T_{\text{peak}} = (1/v)^{1/2}$ に近い関係を持っていることがわかる（付録 - C 参照）。ここで、 ΔT_{peak} はディスクの多層構造によって変化するので、ディスクの感度を表すと考えられる。

40 m/s の高線速度では、加熱過程が急激であるのに対して冷却過程は比較的緩やかで、加熱冷却過程の非対称性が強い。すなわち加熱と冷却時の温度変化の時定数が明らかに異なっている。これは、高線速度になるほど、加熱過程はより断熱的となり多層膜の構造の影響を受けにくくなるが、冷却過程は多層構造の影

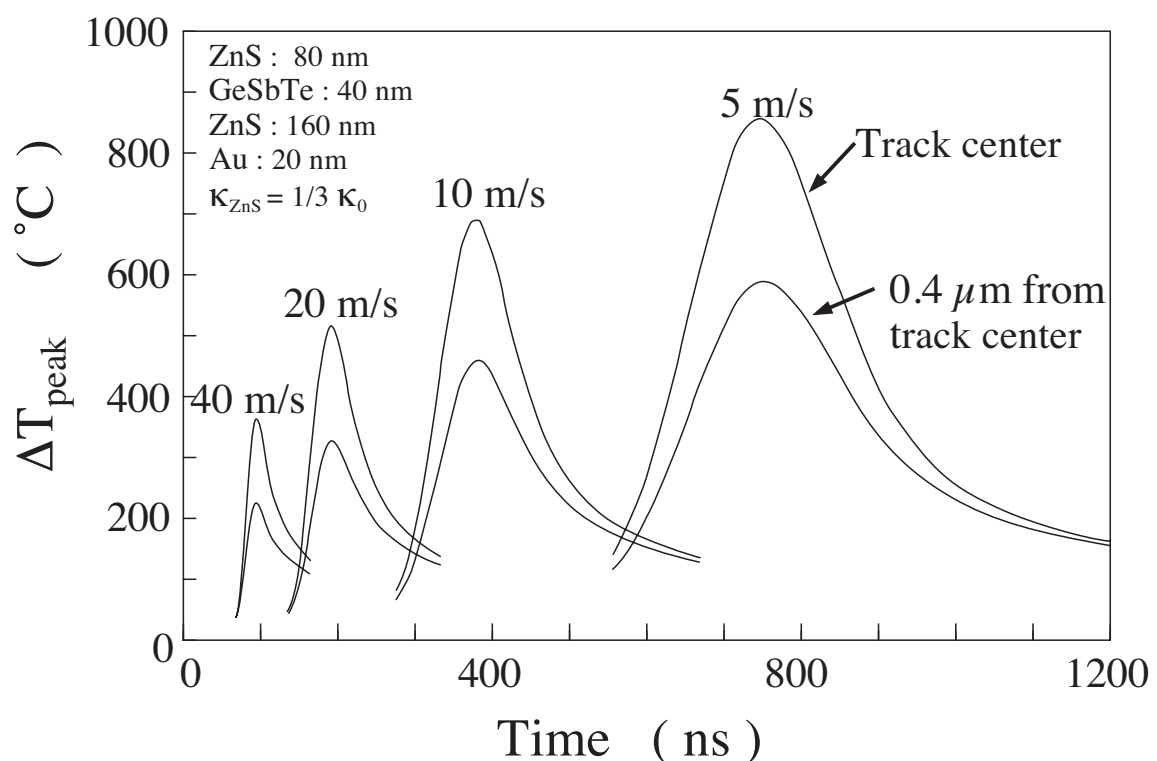


Fig. 4-9. Linear velocity dependence of temperature change of recording layer at track center and 0.4 μm away from track center.

響から逃れられないために、非対称性が強くなるためと考えられる。一方、5 m/s の低線速度では、加熱、冷却共にゆっくりとした時間変化を示しており、対称的である。これは、加熱過程、冷却過程が共に非断熱的となり、多層構造の影響を等しく受けるためと考えられる。以上の様に、高線速度では冷却過程に要する時間が τ_{50} の主な要因となり、低線速度では加熱、冷却過程の時間が共に τ_{50} に影響することが分かった。また、この結果、加熱過程に比べ冷却過程は線速度依存性が小さいことが分かった。

4.3.6 消去実験結果を用いた保護層の熱定数の決定

消去時の加熱冷却過程は、記録層を挟む保護層の熱伝導率に強く依存していることが明らかになった。ここで保護層にはZnSスパッタ膜を使用している。この様な誘電体のスパッタ膜は、そのモルフォロジーが、スパッタ条件により大きく変化し、このため膜の熱伝導率もスパッタ条件に大きく依存することが知られている。このためバルクの熱伝導率から大きくかけ離れている可能性があり、シミュレーションに使用する熱伝導率の値は文献値をそのまま使用するのではなく、何らかの方法で、膜自体の値を求める必要がある。ここでは、膜の熱伝導率を他の方法で直接測定する代わりに、全ての消去実験結果にうまく整合する様な値を採用することにした。

線速度と保護層の熱伝導率を変化させて、 ΔT_{peak} の計算を行ったが、この結果をFig. 4-10に示す。ここで折れ線はある熱伝導率に固定した場合の線速度依存性の計算結果を示したものである。ここで、5章で行った高速実験で用いたディスクの吸収係数は、75%であったので、この図では、この吸収係数を用いた場合を示した（これまでの計算では吸収係数は58%）。各線の傾きが-1/2に近く、ルート則に近いが、低速度特に、熱伝導率が高い場合では、傾きが-1/2よりもなだらかになる傾向にある。これは線速度が速い場合は透明保護層から反射層への1次元的な熱の拡散が支配要因であるのに対し、線速度が遅くなるにしたがい、多層

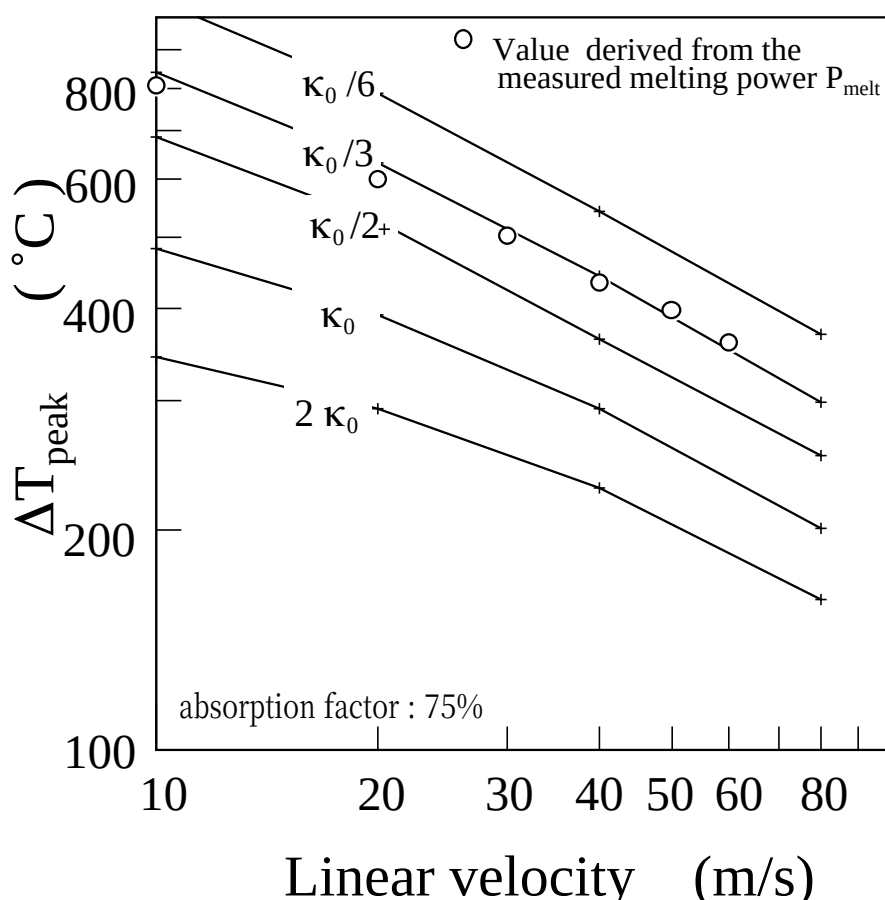


Fig. 4-10. ΔT_{peak} dependence on linear velocity. The thermal conductivity of the ZnS protective layers, κ_{ZnS} , is used as a parameter. κ_0 is the bulk value for ZnS. Erasing power is 10 mW DC. In this figure, the calculated ΔT_{peak} values are scaled to suit for the disks whose absorption factor is 75% .

膜の面内方向の2次元的な拡散も無視できなくなるため ΔT_{peak} が頭打ちになったと考えられる。プロットは、実際のディスク特性から求めた ΔT_{peak} の値である。これについては、5章の Fig. 5-2 および Fig. 5-4 に示した。熱伝導率 $\kappa_{\text{ZnS}} = \kappa_0/3$ 、（ κ_0 : バルクの文献値）の場合に計算結果が実測値に良く一致している。保護層の熱伝導率に自由度を持たせた場合、ある一つの線速度について計算結果を一致させることは可能である。しかし、本結果では全ての線速度において実験値と計算値が良く一致しており、計算結果は実際の消去過程を良く反映していると考えられる。以上の結果から、全ての線速度において計算結果が実測値に良く一致している熱伝導率 $\kappa_{\text{ZnS}} = \kappa_0/3$ を保護膜の熱伝導率として採用することにした。

4.3.7 結晶化時間 τ_{50} の熱伝導率及び線速度依存性

4.3.2 で定義した τ_{50} について熱伝導率および線速度依存性について計算した。これを Fig. 4-11 に示す。線速度が速くなると、ある地点のビームの照射時間は、線速度に反比例して短くなる。このため、 τ_{50} は線速度に反比例するはずである。しかし、Fig. 4-11 の結果では、傾きは 1.0 よりも若干小さく、 τ_{50} と線速度が反比例の関係から少し外れていることが分かる。この図に示した直線の傾きから見積もとると、 τ_{50} は線速度 v に対し下式に示すように線速度 v の -0.8 乗に比例していることがわかった。

$$\tau_{50} = C_0 v^{-n} \quad (n = 0.8) \quad (4-7)$$

このような反比例関係からのずれは、Fig. 4-9 の加熱冷却曲線から説明することができる。即ち、Fig. 4-9 において、5 m/s の低線速度では加熱冷却過程の曲線が、ピークに対し対称に近いのに対し、40 m/s の高線速度では、ピークに対して冷却過程側がテールを引き、非対称性が増している。即ち、線速度が速くなると加熱が素早く起こるが、冷却はそれほど速くは起こらない。このため、加熱、冷却両過程を含む τ_{50} は線速度 v に対し(4-7)式に示す様に線速度 v の -0.8 乗に比例する。今回検討したほとんどの場合については、これとほぼ同じ傾向である。ただし熱伝導率が $2\kappa_0$ 以上でかつ線速度が 20 m/s 以下の場合には、異なる結果が得られた。Fig. 4-11 において、線速度が 20 m/s 以下で上記の傾向とは逆に熱伝導率が高い方が τ_{50} が長くなっている。これは、以下のように解釈される。記録層にレーザー光により注入された熱エネルギーには、二つの伝導パスがある。一つは上部保護層を通して反射膜へ一次元的に流れるもので、もう一つは保護層内を面内方向に流れるものである。線速度が速く保護層の熱伝導率が低い場合は、反射層への流れが支配的となる。この場合は結晶化時間 τ_{50} は保護層の熱伝導率が低いほど長くなる。しかし、保護層は他の膜と比べ非常に厚いため、保護層の熱伝導率が高く線

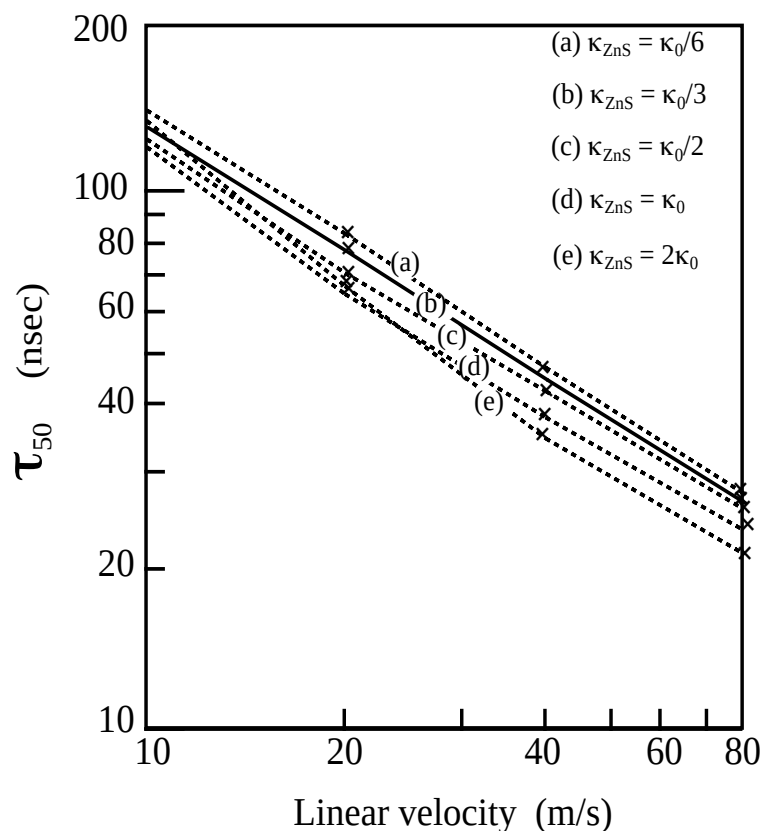


Fig. 4-11. Annealing time (τ_{50}) dependence on linear velocity. The thermal conductivity of the ZnS protective layer, κ_{ZnS} , is used as a parameter, and κ_0 is the bulk value for ZnS. Erasing power is 10 mW DC.

速度が遅い場合は保護層を通した面内の流れが無視できなくなる。この場合、保護層および反射層を通して起こる熱の面内拡散の速度がレーザースポットが走査する速度よりも速くなる。この結果レーザースポットが来る前からその場所が加熱される傾向が強く、またレーザースポットが通過した後も熱の流入があるため、徐熱、徐冷される。これはレーザースポットの径が大きくなった様なものである。低線速度において熱伝導率が高いディスクの方が徐熱、徐冷効果のため τ_{50} が長くなり、この様な逆転現象が起きたと考えられる。

4.3.8 結晶化時間 τ_{50} 、感度 ΔT_{peak} のレーザースポット径依存性

これまでレーザービームの波長を $1.4 \mu\text{m}$ として計算を行ってきた。レーザービームの波長を短くした場合、記録密度を向上させることができる。相変化型光記録方式は、可視領域の波長に対して吸収係数を持つため、レーザー光の短波長化に対して記録層および保護層の材料自体は変更せずにレーザー光源の短波長化が可能である。記録層上のレーザースポット径をこれまで検討してきた $1.4 \mu\text{m}$ から $0.7 \mu\text{m}$ とした場合を考える。この場合、多層構造を光学的に再調整する必要があるが、比較しやすいため、同じ多層構造とした。この結果を Fig. 4-12 に示す。レーザースポット径が半分になると単位面積当たりのパワーは4倍となる。しかし今回検討した条件においては ΔT_{peak} は約2倍になった。これは、消去パワー密度は4倍になるが、照射時間は半分になるためである。 ΔT_{peak} の線速度依存性については、どちらの波長の場合もほぼ線速度に対して、 $-1/2$ 乗に比例しており、いわゆるルート則に従っている。

結晶化時間 τ_{50} は、何れの波長でも線速度依存性は(4-7)式で示される様に線速度 V の -0.8 乗に比例している。一方、スポット径依存性では、径が半分の $0.7 \mu\text{m}$ の場合もとの $1.4 \mu\text{m}$ に比べ τ_{50} が丁度 $1/2$ 倍になった。 τ_{50} については消去ビームがアモルファスマーク上を通過する時間に直接関係するためレーザースポット径すなわち波長に比例した結果が得られたと考えられる。

スポット径、すなわちレーザー光源の波長を半分にした場合、Fig. 4-12 における $\Delta T_{\text{peak}} - V$ プロットは平行となった。しかし、絶対値では、 ΔT_{peak} は2倍、 τ_{50} は半分となった。すなわち、線速度が同じ場合、波長を短くすると感度は波長に反比例して向上する一方、消去到有効な時間は比例して短くなり、消去マージンが狭くなる。

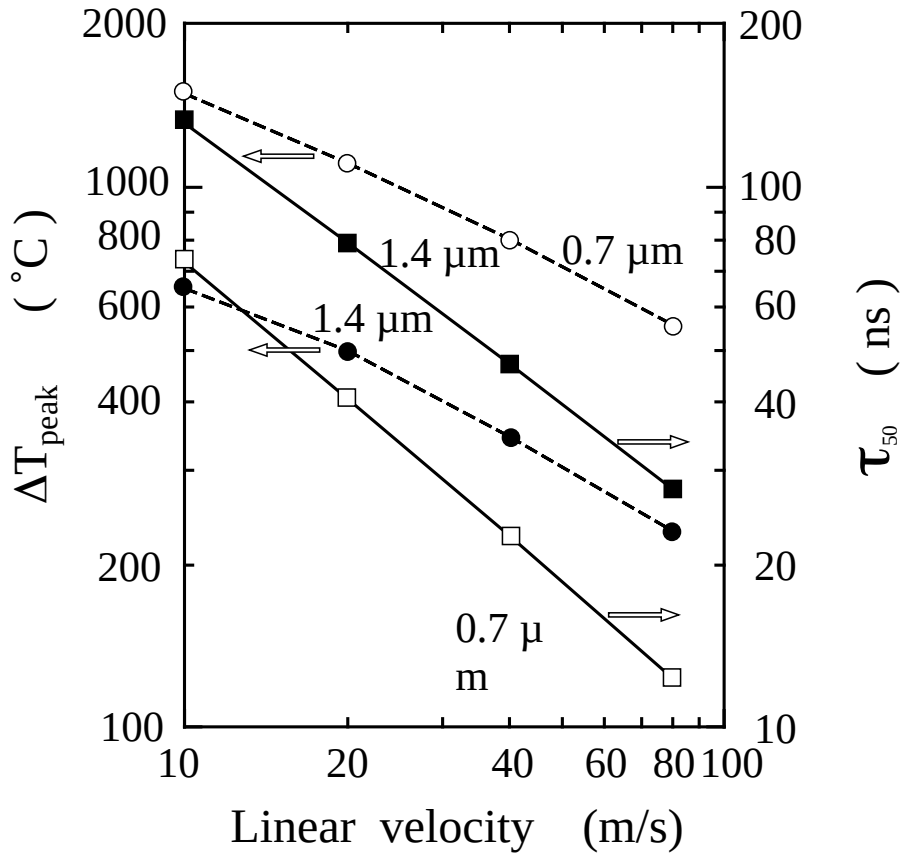


Fig. 4-12. Linear velocity dependence of ΔT_{peak} and τ_{50} .
The spot diameter of the laser beam is used as a parameter.

4.4 まとめ

本章では、コンピュータシミュレーションにより、相変化型光ディスクの消去時の加熱冷却過程について検討を行い、以下の知見が得られた。

1. 金属反射層内の熱拡散が極めて速いため、この層内の温度上昇はほとんどない。このため記録層に蓄積された熱量は、結局、上部保護層を介して反射層に流入する。冷却過程の時定数は上部保護層の熱伝導率と層の厚みに強く依存する。従って、上部保護層の厚みと熱伝導率が記録感度や冷却速度に大きな影響を与える。
2. 保護層の熱伝導率がバルクの文献値の約 1/3 のすることで、全ての線速度において計算結果が実測値を良く再現することができた。
3. 感度(ΔT_{peak})は、線速度の -1/2 乗（ルート）則に従った挙動を示す。しかし低線速度でかつ熱伝導率が高い場合は、線速度依存性が小さくなる。これは線速度が遅くなるにしたがい、面内方向の 2 次元的な拡散も無視できなくなり、予熱効果が生じるためと解釈される。
4. 線速度が 20 m/s 結晶化時間 τ_{50} は線速度の -0.8 乗に比例する。しかし、保護層の熱伝導率が文献値の 2 倍以上でかつ線速度が 20 m/s 以下の場合には、熱伝導率がより高い保護膜を有するディスクの方が結晶化時間が長くなる、いわゆる逆転現象が現れた。これは熱の面内方向の拡散速度が線速度に対して無視できなくなったためと考えられる。
5. レーザースポット径を半分にした場合、 ΔT_{peak} は 2 倍になり、 τ_{50} は半分になった。線速度依存性については、スポット径を短くしたことによる変化は見られなかった。すなわち、何れのスポット径においても τ_{50} は線速度 - 0.8 乗に、 ΔT_{peak} は線速度の -1/2 乗に比例した。
6. プラスチック基板の表面は線速度によらず、記録膜の中心温度に近い温度まで加熱される。反射膜側は、ヒートシンク効果により昇温は非常に低く抑えられる。

以上の様に、光ディスクの消去時における加熱、冷却過程をシミュレートできるモデルを確立することができた。線速度、保護膜の熱伝導率、使用する波長等が、ディスク感度および結晶化時間に及ぼす影響を予測できる様になった。

参考文献

1. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Yagi, S. Fujimori, Appl. Phys. Lett. ,Vol.56, No.24, 11, (1990).
2. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, No.2, 834, (1993).
3. S. Ohkubo, T. Ide, M. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. ,Vol.34, Part1, No.8A, 4062, (1995).
4. L. Chou, C. Jen, C. Chieng, IEEE Trans. Mag. , Vol.34, No.2, 414, (1998).
5. L. Chou, C. Jen, C. Chieng, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, 1614, (1999).
6. N. Kikitsu, N. Morishita, K. Suzuki, K. Yusu, S. Ashida, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, 1711, (1999).
7. T. Ohta, K. Inoue, M. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.28, Supplement 28-3, 123, (1989).
8. K. H. Huebner, The Finite Element Method for Engineers, Kagaku-Gijutsu Publishing Co. Inc. , (1978).
9. 矢川元基、宮崎則幸 著、有限要素法による熱応力・クリープ・熱伝導解析、p.145、サイエンス社(1986).
10. 工藤恵栄、分光学的性質を主とした基礎物性図表, 共立出版社 , (1972).
11. Y. S. Touloukian , E. H. Buyco, Specific Heat-Nonmetallic Solids , Thermophysical properties of matter The TPRC Data Series , IFI/PLENUM New York-Washington, Vol.5, (1970).

12. Y. S. Touloukian , E. H. Buyco, Thermal Conductivity-Nonmetallic Solids ,
Thermophysical properties of matter The TPRC Data Series , IFI/PLENUM New
York-Washington, Vol.2, (1970).

第5章 相変化型光ディスクにおける 高速消去

5.1 はじめに

一般に、金属間化合物組成の付近では、析出結晶相の組成がもとのアモルファスの組成に近い場合、結晶の析出に伴う物質移動（拡散）が殆ど起こらない。このため、繰り返し特性に優れており、極めて高速な結晶化が起きると言われている^[1-5]。Ge-Sb-Te 合金系において、金属間化合物組成である GeTe、及び Sb_2Te_3 で高速な結晶化、従って高速な消去が期待できる^[4-8]。特に、これら金属間化合物組成系を組み合わせた (GeTe)-(Sb_2Te_3) 擬二元系において、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 組成はこの擬二元系の金属間化合物組成であるため、さらに速い結晶化が期待できる^[9]。この結晶化が最も高速であると考えられる組成において、結晶化速度の上限値、そして結晶化速度を制限している要因を知ることは極めて重要である。

本章では、20 cm 径の大判のディスクを高速回転させて高線速度での消去実験を行い、この材料の高速消去性の限界について検討した。さらに、アモルファスマークの消去に伴う結晶化プロセスを透過電子顕微鏡を用いて観察した。

5.2 実験方法

5.2.1 製膜条件

ディスク試料の多層膜は全て、r.f スパッタ法により製膜した。Table 5-1 に示す三種類のターゲット上に 20 cm 径のフォトレジスト案内溝付きガラス基板を配

第5章 相変化型光ディスクにおける高速消去

し、30rpm で回転させながら、各層の堆積を行った。これにより、溝方向の膜厚分布をほとんどなくすることができる。各層の厚みはスパッタ時間により制御した。ターゲットへのr.f パワーを切り替えながら各層を次々に堆積させた。各層の堆積開始前に行うプリスパッタは15分とした。このディスクの多層膜構造をFig. 5-1に示す。

Table 5-1. Sputtering conditions.

condition	Recording layer	Protective layer	Reflective layer
Target	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ Ge ₁₉ Sb ₂₅ Te ₅₆	ZnS	Au
Power	25 W	100 W	100 W
Sputtering rate	4.0 nm/min	2.5 nm/min	2.0 nm/min
Ar gas pressure	5 x 10 ⁻¹ P a		
Back pressure of vacuum	5 x 10 ⁻⁵ P a		
Substrate	20 cm φ	pregrooved	glass-resist substrate

5.2.2 ディスク試験機による特性評価法

ディスクの消去特性の検討は、Fig. 5-1 に示す様な、半導体レーザーを光源とする光ヘッドを備えたディスク試験機を用いて行った。ディスクの回転数はモーターへの電圧をコントローラで制御することで行った。レーザーダイオードからの光はビームスプリッタを経てトラッキング、フォーカシングサーボを行っている対物レンズにより記録膜に集光される。ここで光ヘッドの対物レンズは、開口数 (Numerical Aperture) が0.55で、半導体レーザーの波長は830 nmである。反射光は、ビームスプリッタで反射されディテクタに集められる。この信号波形をオシロスコープで観察すると共に、スペクトラムアナライザにより基本波信号強度、ノイズレベル、消去率を測定した。

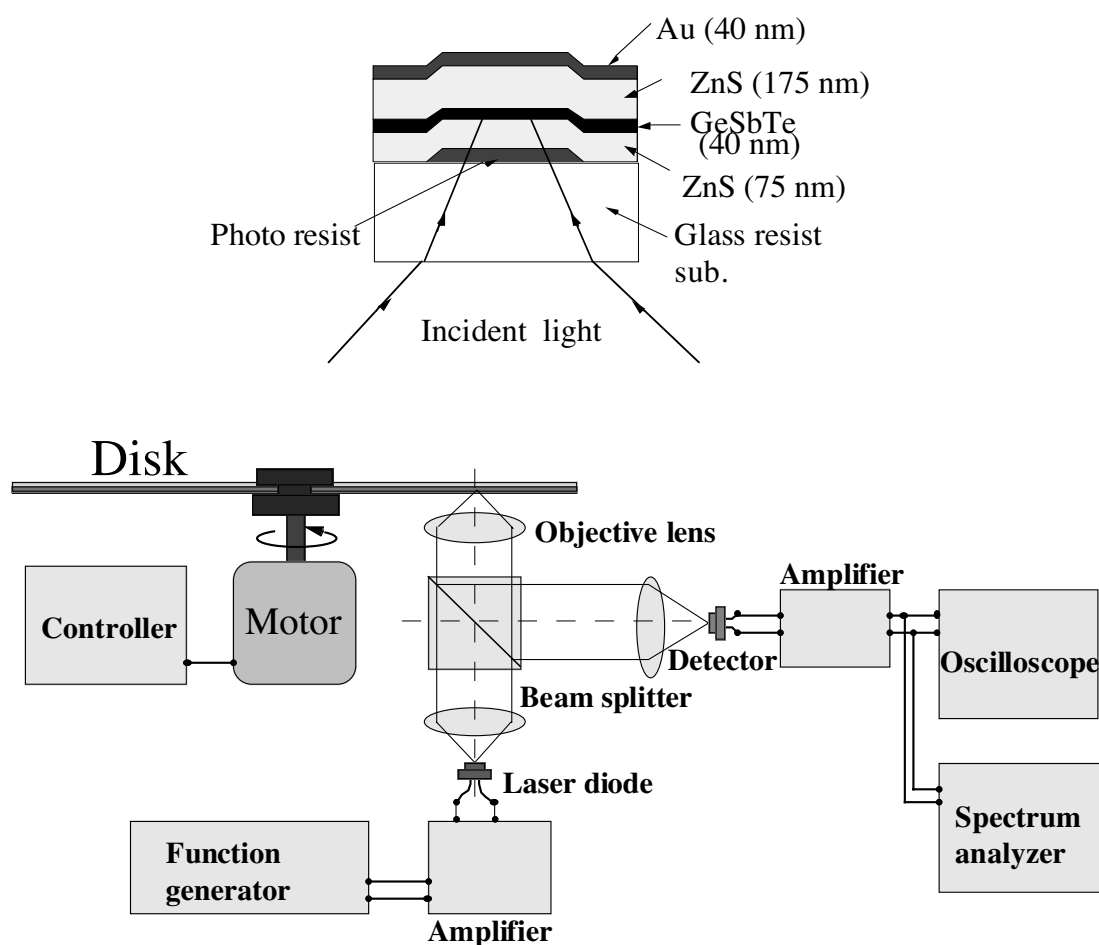


Fig. 5-1. Diagram of disk structure and tester.

溝付き基板を断面から見た場合、へこんだ部分をグループ（溝）、上に出っ張った部分をランドと言い、通常はどちらか一方をトラックとして使用し記録を行う。本研究におけるアモルファスマークの書き込みには、ランド部を用いた。これはランド部分では、断熱性の良いフォトレジストでガラス基板から熱的にシールドされているため、ここへの記録は高感度となり、高線速度の記録消去実験に適しているからである。高速の消去実験を行うことから、直径20cmのディスクの外周に近い直径約19cmのトラックを使用した。書き込み消去実験の前に、使用するトラックについてオーバーライト操作を線速度10 m/sで100回行い、最後にDC消去を行い初期化した。アモルファスマークの書き込み条件は、40 m/sにおけるオーバーライトとした。オーバーライトの波形は10 mWのDCパルスに

第5章 相変化型光ディスクにおける高速消去

23 mW 20 ns の書き込みパルスを重ねさせたもので、記録ピッチ $2.0\ \mu\text{m}$ のマークを書き込んだ。これらのトラックを線速度 40 m/s で再生したところ、57 dB の C/N（基本波信号強度対ノイズ信号強度比）が得られた。ここで、記録、消去前後の信号強度は、スペクトルアナライザによってトラック一周の平均値として求めたものである。消去率は書き込まれた信号の中で基本波の信号強度について、消去前と後の比とした。

5.2.3 透過電子顕微鏡用試料の作製

ディスクの消去実験を行ったトラックについて透過電子顕微鏡により観察を行ったが、以下に述べる方法で試料を作製した。まずテープを用いて Au 反射層を上部保護層から剥がした。これを希硫酸水溶液に浸して、上部および下部保護層を溶かすことで記録膜を基板から遊離した。この記録膜の断片を観察用のメッシュにすくい取り、水洗後、乾燥させて試料とした。

5.3 結果と考察

5.3.1 高線速度消去特性

5.3.1.1 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ディスク

Fig. 5-2 に記録層組成が $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ のディスクの消去特性を示す。ここでは消去線速度をパラメータにとっている。各線速度において、消去パワーの増加に伴い消去率が急に立ち上がり、29 dB で飽和している。この飽和値は、下がり始めるパワーまで一定である。そして、この 29 dB の飽和消去率は、繰り返し消去操作を行っても変化しない。これは、一回の消去操作により、アモルファスマークが完全に結晶化していることを意味している。各線速における消去特性は台形をしているが、この特性についての解釈を以下に示す。消去率が急に上昇する条件

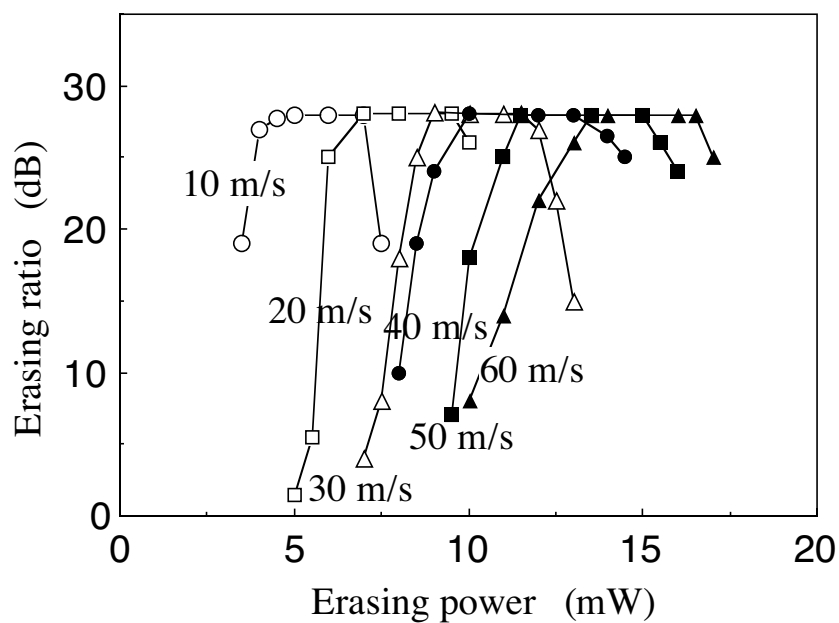


Fig. 5-2. Erasing characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ disk at various linear velocities.

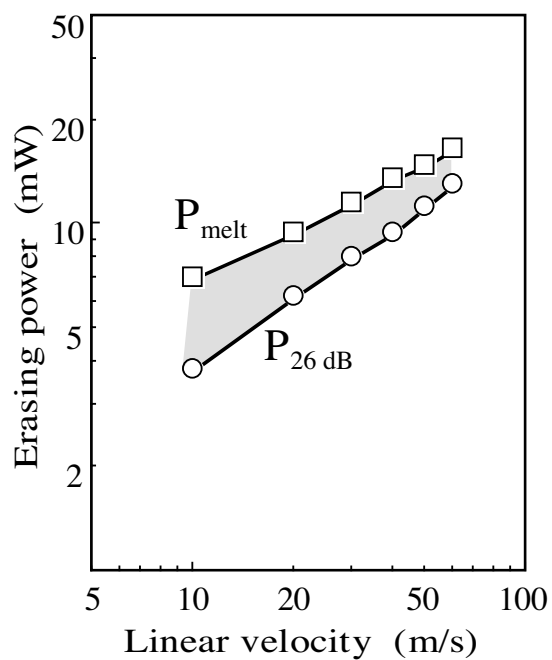


Fig. 5-3. Relation between linear velocity and optimum erasing power range. Recording layer : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

第5章 相変化型光ディスクにおける高速消去

では、消去パワーが十分に高くないため、記録層のトラック中心付近のみが結晶化温度以上に昇温される。このためアモルファスマークのトラック中心部分のみが帯状に結晶化している。消去パワーの上昇に伴いこの帯状の範囲が広がりマーク全体が完全に結晶化され、消去率が飽和する。消去率が変化しないフラット部では、消去パワーが充分高く、アモルファスマーク全体が結晶化が進むのに十分な温度になっており、かつトラックの中心の温度が記録層の融点である 630°C を越えない条件である。

消去パワーがある点を越えると、トラック中心が融点を越えるため、この部分が再びアモルファス化する。このためトラック中心に沿ってアモルファス部分が残ると考えられる。信号を読み出すためにアモルファスマークと結晶部分の反射率は異なっていなければならない。結晶部分は、アモルファスマークに比べ、光の吸収率が低い。このため結晶部分の温度が上がり難く溶融しにくい。このためレーザーのパワーが溶融が始まるパワー P_m よりも少し高い場合、トラック中心が連続した帯状にアモルファスとして残ることはなく、アモルファスマーク内のトラック中心部分のみ帯状にアモルファスとして残る。この結果、消去パワーと共に消去率が急激に低下する。記録層の融点は線速度などには依存せず不変であるため、溶融が始まるパワー P_m からレーザーパワーと温度を関連づけることができる。4章のシミュレーションにおいて、保護膜の熱伝導率 κ_{ZnS} の決定に、この関係を用いた。すなわち、Fig. 5-2 の消去率が低下し始める（溶融が始まる）パワー P_m において、記録膜が融点（ 630°C ）に達する。従って、この時の室温からの最大温度上昇、またはピーク温度における温度上昇値 ΔT_{peak} は、 $\Delta T_{\text{peak}} = 630^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C} = 600^{\circ}\text{C}$ となる。各線速度について、 P_m と ΔT_{peak} とを求め、これを Fig. 4-10 にプロットした。4章では、保護膜の熱伝導率 κ_{ZnS} が文献値 κ_0 の $1/3$ の場合を用いている。この値を用いることで、特定の線速度だけでなく全線速度において実験結果とシミュレーションとの良い一致が見られた。

消去特性カーブは、線速度が 10 m/s から 60 m/s まで、この台形の形を保って

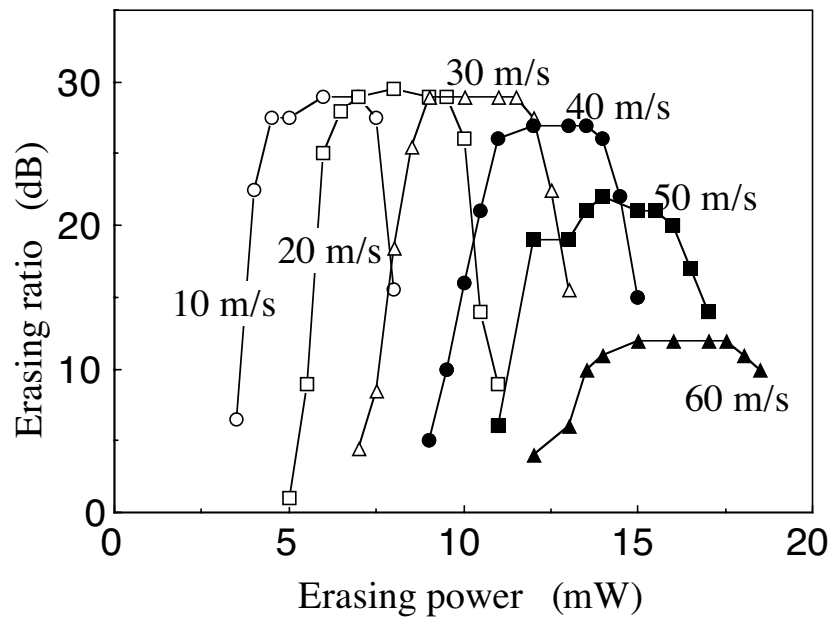


Fig. 5-4. Erasing characteristics of $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ disk at various linear velocities.

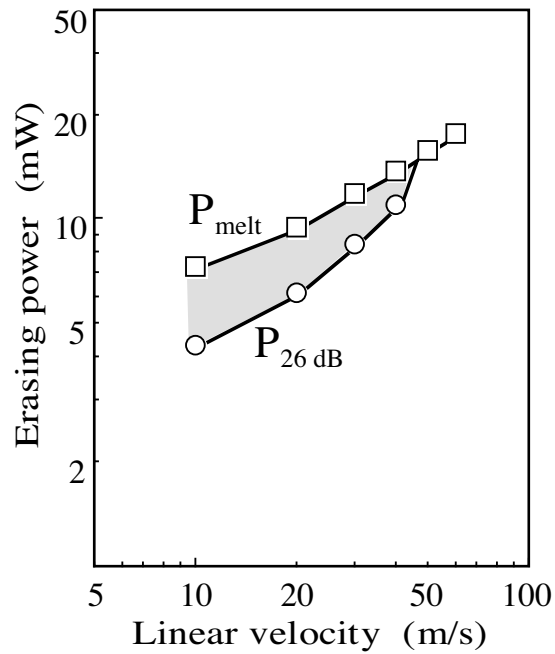


Fig. 5-5. Relation between linear velocity and optimum erasing power range. Recording layer : $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$.

第5章 相変化型光ディスクにおける高速消去

いる。従って、上述の消去メカニズムはこの線速度の範囲で変化していないと考えられる。線速度 60 m/s においても、完全にマークが消去されている。結晶化速度があまりにも速いため、このディスクの消去線速度の上限に達することはできなかった。

Fig. 5-3 に $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ のディスクの消去可能条件を示す。ここで、消去可能条件は、消去率が 26 dB に達するパワー $P_{26\text{dB}}$ と消去率の低下が始まるパワー、即ちトラック中心が溶融し始めるパワー P_m との間とした。ここで消去率 26 dB は、実際の使用に対して充分高い値である。最大消去率(29 dB)は、実験を行った範囲で全く変化が見られなかったが、Fig. 5-3 に見られる様に、消去可能なパワーの条件は、線速度に伴い狭くなっている。これらの結果を高線速度領域に外挿すると、消去可能領域は 100 m/s 当たりで消滅する。この図において、 $P_{26\text{dB}}$ の線の傾きは P_m の線の傾きに比べ急であるが、これは以下の理由によると考えられる。記録層の溶融は常に 630°C で起こるのに対し、線速度を上げると、記録層が加熱されている時間が短くなるため、26 dB の消去率に必要な結晶化には、より高い温度が必要になるからである。

5.3.1.2 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ ディスク

Fig. 5-4 に記録層組成が $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ のディスクの消去特性を示す。線速度が 30 m/s 以下では $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と同じ台形の消去特性を示し、フラット部にあたる最高到達消去率も 29 dB と同一の値が得られた。一方、線速度が 40 m/s 以上では最高到達消去率が低下した。最高到達消去率が低下した 40 m/s 以上の線速度の場合でも、フラット部分が依然残っている。この様な高線速度では、温度をいくら上げても結晶化速度が向上しないことを意味する。

Fig. 5-5 に $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ のディスクの消去可能条件を示す。 P_m の線は Fig. 5-3 の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ディスクとほぼ同じ値を取っているが $P_{26\text{dB}}$ は、40 m/s 以上で急に変化し、ここから消去可能なパワー領域が急に狭くしている。これは、アレニウスの式における反応速度定数がこの付近で小さくなったことに対応していると考えら

れる。そしてこれは、結晶核の発生の減少に対応していると考えられる。

5.3.2 透過電子顕微鏡による消去過程の検討

高い線速度において不完全に消去されたアモルファスマークを調べることは重要である。なぜなら消去速度の上限を決定する要因が隠されているからである。

本検討では、透過電子顕微鏡を用い記録層組成が $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ のディスクを使用

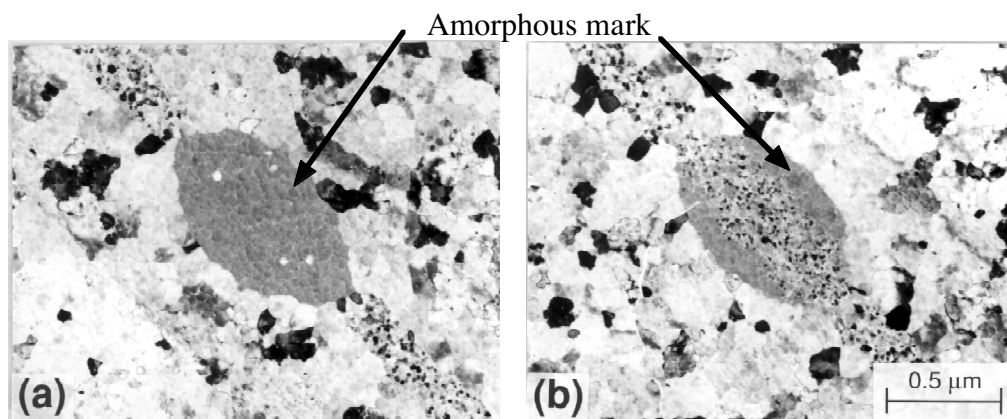


Fig. 5-6. TEM images of (a) amorphous mark, (b) imperfectly erased mark written and erased at 10 m/s on $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ disk. (The erasing ratio is 6 dB.)

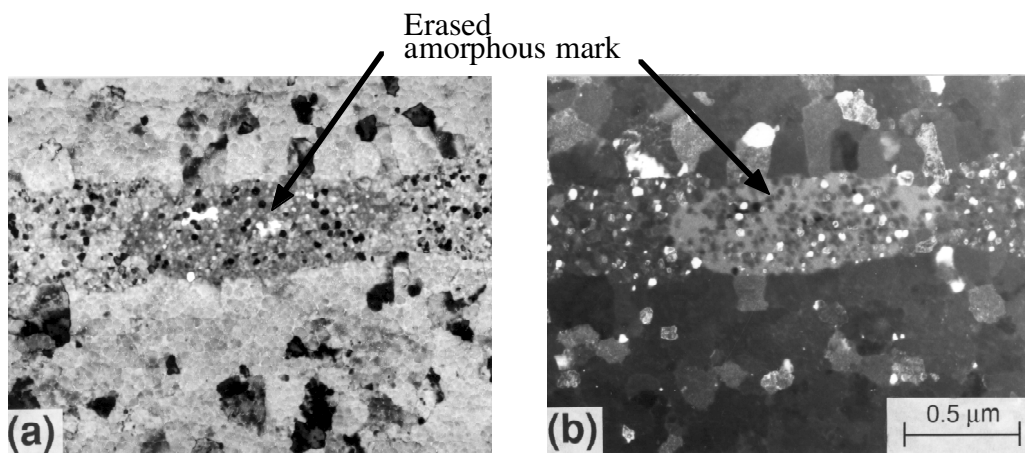


Fig. 5-7. Bright-field (a) and dark-field (b) TEM images of imperfectly erased amorphous mark written at 40 m/s and erased at 60 m/s on $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ disk. (The erasing ratio is 12 dB.)

第5章 相変化型光ディスクにおける高速消去

してアモルファスマークおよびその消去された状態を観察した。まず初めに、比較的線速度の低い 10 m/s の条件におけるマークの観察結果を示す。

Fig. 5-6 は、10 m/s で書き込んだマークを同じ線速度で消去したものを透過電子顕微鏡で観察したものである。ここで、(a) は消去前のアモルファスマーク、(b) は消去率が 6 dB になるようにパワーを抑えて消去したマークである。(a) におけるアモルファスマークの外では、各結晶粒の結晶方位に応じ、特定の方向に電子線が回折されるため、結晶粒間に高いコントラストが生じている。一方、アモルファスマーク内は一様に見え、結晶粒が存在していないことが分かる。(b) では、マークの中心部分だけに帯状に微細な結晶粒が見られる。記録層上に焦点を結んだレーザービームは、ガウス関数に近い光強度分布を持つため、トラックの中心付近が最も高くトラック端に行くに従い低くなる温度プロファイルが形成される。この様な理由から、中心部分だけが、結晶化を引き起こすために必要な結晶化温度を超え、帯状に結晶化されたと見られる^[3, 10, 11]。ここで、帯状の領域以外には結晶粒が見あらず、結晶化領域は明瞭な輪郭を持っている。これは、結晶化温度を超えると結晶化が爆発的に進むことを意味している。トラックの中心が結晶化温度を超え始めるレーザー出力は、トラック中心が融け始めるレーザー出力の約半分である。記録層の融点は約 630°C、室温は、30°C であるため、結晶化温度は、これらの中間の約 330°C と見積もられる。

前項で論じた様に、アモルファスマーク内は完全に結晶化が進んでいる。このため、消し残りは、消去されたマーク内に原因を求めることはできないと考えられる。Fig. 5-6 (b) においてマーク内とマーク外の結晶粒径には大きな差異が認められる。マークの周囲にある結晶粒は結晶粒径がこの様に細かい場合は、光学定数が粒の大きな部分と少し異なっている。消し残り自体は、-27 dB と非常に小さな値であるため、光学定数の僅かな違いにより生じた消し残りが観察されたものと考えられる。

Fig. 5-7 は、60 m/s で書き込み、その後に 60 m/s、16 mW の条件で DC 消去を

行ったマークの(a)明視野像と(b)暗視野像である。消去は不完全に行われており、消去率は12 dBである。この時の消去条件は、Fig. 5-7 (a) の線速度 60 m/s 消去におけるフラット部の中央部に対応する。マーク内に生じた結晶粒の粒径は、Fig. 5-6 の 10 m/s で消去されたマーク内の結晶とほぼ同じ大きさであるが、結晶粒の分布はかなり異なっている。結晶粒がマークの中に均一に分布しておりかつ、それらは、まばらに分散している。このディスクの 60 m/s における最高到達消去率が 12 dB と低下した理由は、マーク内の結晶粒の数が、この様に少ないためである。このマークの消去条件は、フラット部の部分に当たり、これ以上消去パワーを上げても、結晶化が進まない。即ち、この線速度では温度をこれ以上上げても、結晶粒の数は増えないことを意味する。これは、 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ のディスクの場合、線速度 60 m/s では、核生成が充分に行われておらず、十分な数の結晶粒が析出しなかったためと考えられる。

5.3.3 インダクションタイムの算出

結晶成長が始まるまでの時間、又は核生成に要する時間はインダクションタイムと呼ばれている^[12]。結晶化には、このインダクションタイムに比べ十分に長い時間の加熱が必要である。インダクションタイムは記録層に固有の値である。一方、加熱時間は、ディスクの構造、(即ち多層膜を構成する材料の熱伝導率や厚さ)、ビームプロファイル、そして線速度に強く依存している。

ディスクの各線速度における結晶化に有効な時間 τ_{50} を前章で求めたが、これに対して $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ ディスクと $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ディスクの最高到達消去率を Fig. 5-8 にプロットした。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ディスクは、測定した全域にわたり 29 dB の値を保った。一方、 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ ディスクは、55 ns 以上では同じ値を示したが、50 ns から最高到達消去率が低下し始め、33 ns では、12 dB になった。この曲線を外挿したところ 30 ns で 0 dB になった。

$\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ ディスクでは、30 ns 以下の加熱時間では、結晶化が全く進まな

第5章 相変化型光ディスクにおける高速消去

いことを意味する。ディスクの構造を決定するにあたり、記録層に固有な値であるインダクションタイムに比べ、 τ_{50} を十分に長く取ることが必要である。

今回、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ディスクについては、結晶化が終了するまでの時間が極めて短いため、インダクションタイムを見積もることができなかった。これは、短時間で結晶核が形成されることを意味する。この組成が、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元系の特異点（三元金属間化合物組成）であるため、拡散をほとんど伴わずに、核の形成が行われることによると考えられる。

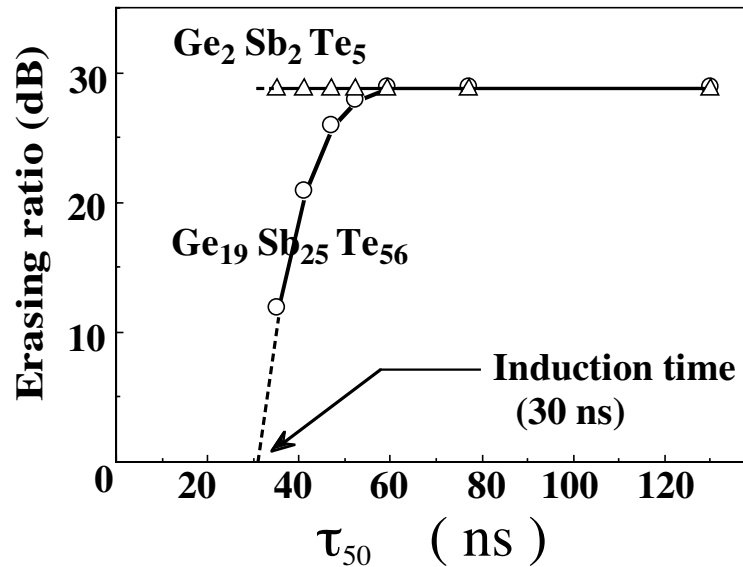


Fig. 5-8. Relationship between maximum erasing ratio and τ_{50} .

5.4 まとめ

本章では、直径 20 cm の大判のディスクを用いて合金記録層の高速消去性について検討し、以下の知見が得られた。

1. $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ 記録層を用いたディスクでは、40 m/s から消去率の低下が見られた。これに対し、金属間化合物組成である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 記録層を用いたディスクでは、本章で行った実験における最高速である線速度 60 m/s まで 29 dB と高い消去率を示した。線速度と記録パワーマージンの関係を用いて外挿したところ 100 m/s までこの消去率を保持できると考えられ、極めて高速度の消去が可能であることがわかった。これから、化合物組成において非常に高速な消去が可能であることが分かった。
2. 透過電子顕微鏡により $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ 記録層を用いたディスク上の部分消去（または不完全消去）を行ったアモルファスマークを観察した。10 m/s の低線速度ではアモルファスマーク内のトラック中心の部分に結晶化された帯が生じており、トラック中心部分だけが結晶化温度を超えたために部分結晶化が生じたことがわかった。一方、60 m/s の高線速度で部分消去された場合、アモルファスマーク全体にまばらに結晶粒が観察され、結晶核を発生させる時間の不足が不完全な消去につながった。結晶核の発生過程が高線速度での消去を律速する重要な要因であることが分かった。
3. ディスクの消去実験結果と 4 章のコンピュータシミュレーションの結果を用いて結晶核の発生に必要なインダクションタイムを算出したところ、 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ ディスクでは 30 ns の値が得られた。

以上の様に、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 系の高速化の限界値、及び高速化を制限するメカニズムと要因を明らかにした。

参考文献

1. R. Barton, C. R. Davis, K. Rubin, G. Lim, Appl. Phys. Lett. Vol.48, No.19, 1255, (1986).
2. Y. Sugiyama, R. Chiba, S. Fujimori, N. Funakoshi, J. of Non-Cryst. Solids, Vol.122, 83, (1990).
3. M. Chen, K. A. Rubin, R. W. Barton, Appl. Phys. Lett. Vol.49, No.9, 502, (1986).
4. N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, M. Takao, J. Appl. Phys. Vol.65, No.5, 2849, (1991).
5. S. Fujimori, S. Yagi, H. Yamazaki, N. Funakoshi, J. Appl. Phys., Vol.64, No.3, 1000, (1988).
6. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, No.2, 834, (1993).
7. Y. Maeda, H. Ando, I. Ikuta, M. Nagai, Y. Katoh, H. Minemura, N. Tsuboi, Y. Satoh, Appl. Phys. Lett., Vol.54, No.10, 6, (1989).
8. Y. Maeda, H. Minemura, M. Nagai, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.28, No. 28-3, 147, (1989).
9. N. Kh. Abricosov, G. T. Danilova-Dovryakova, Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R. Neorg. Nat. Vol.1, 204, (1965).
10. F. Seitz, D. Turnbull, in Solid State Physics, Vol.3, Academic Press, New York, 252-289, (1956).
11. J. W. Christian, The Theory of Transformations in Metals, Alloys, Pergamon Press, Oxford, 402, (1966).
12. N. Funakoshi, T. Kanamori, T. Manabe, H. Tomishima, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.18, 1885, (1979).

第6章 書込み消去繰返し性と透明保護層との関連

6.1 はじめに

透明保護層は、レーザービームに対して透明であり、かつ適当な光学定数を持つことで、多層膜の光吸収率が高くまた信号強度が十分にとれる様な光学的な条件を満足しなければならない。このほか、記録層を外気の水分等から遮断し、酸化や経時劣化から守る役目がある^[1-3]。酸化物または窒化物などいわゆるセラミック系の材料は、安定でかつ高い屈折率を持つことから透明保護層の材料に適している。相変化型光ディスクではデータの書き込みはレーザー光による微少部分の急加熱、急冷によるアモルファス化によって行う。このため室温と融点（Te の場合では 450°C、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の場合は 630°C）の間で急激な加熱冷却が行われる。また消去時にも急激な昇降温を伴い、瞬間的な熱応力が局所的に生じると考えられる^[4]。従って可逆的な書き込み消去を行うためには、機械強度に優れたセラミック系の薄膜の透明保護層で Te 合金記録層を挟むことが必要となる。そして、この透明保護層の機械特性は書き込み消去の繰返し回数に大きな影響を及ぼす^[5,6]。

透明保護層の作製には、密着性や緻密性に優れた膜を作製できるスパッタ法を用いた。スパッタ法において、製膜条件により膜の残留応力や、緻密性、膜の表面あらさなどが大きく変化する事が知られている^[7-9]。例えば、スパッタガス圧を変化させると、真空容器内の平均自由行程が変化し、堆積物の入射エネルギーが大きく変化する。酸化物や窒化物は、製膜時に O 元素や N 元素が欠損し易い

が、スパッタガスの Ar に O_2 や N_2 ガスを混合する事で欠損量を抑制できる^[5,9]。本章における検討では、透明保護膜には屈折率が約 2.1 と光学設計上、保護層として十分に大きな屈折率を有し、スパッタ条件により膜物性が制御し易い Si_3N_4 を用いた。また、 Si_3N_4 は外部の湿気のシール性に優れている^[1-3,9]。このためプラスチック基板や外気から入ってくる水分から記録膜を保護することができ、ディスクの耐候性を高める事ができる。そして、透明保護層作製時におけるスパッタガス圧や酸素分圧などの製膜条件を変化させることで、保護膜の膜質を制御した。

膜質については、残留応力、膜表面の表面あらさに着目した。スパッタ膜の表面形態には膜のモルフォロジーが反映され、これは機械特性と密接な関係にあると考えられる^[5,7]。このため、トンネル走査顕微鏡を用いて表面の形態をミクロなスケールで調べ、膜のモルフォロジーを観測した。スパッタ法で作製した保護層は、高いエネルギーを持ったクラスタ状分子団として基板に衝突し堆積していくため、一般に、応力が膜に残留する^[5-8]。このような応力は、ミクロなスケールでのクラックやはがれを生じる原因となる。このため、この保護層を持つ相変化型光ディスクに書き込み消去を多数回行くと、昇降温を繰り返すうちに、ミクロな破壊が起こりディスク特性の劣化を引き起こす可能性がある^[5-6]。基板に膜を堆積させ、そのそり量から残留応力を求めるバルーン法を用いて、残留応力の測定を行った。

以上の様に、スパッタ条件を制御することで、保護膜の膜質だけを変化させたディスクを作製した。これらについて、ディスク試験機を用いて書き込み消去の繰返し回数と保護膜の膜質との関係を調べた。

6.2 実験方法

6.2.1 ディスクの作製

ディスク試料の多層膜は全て、r.f スパッタ法により製膜した。Table 6-1 に示す三種類のターゲットを用いて、13 cm 径の案内溝付きポリカーボネイト基板上に、30 rpm で回転させながら、各層の堆積を行った。また、ターゲットと基板と

Table 6-1 Film deposition conditions.

Table 3-1 Film deposition conditions.				
Conditions			Value	
Layer	Protective layers	upper	Si ₃ N ₄	(190 nm)
		lower	Si ₃ N ₄	(90 nm)
	Recording layer		Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	(40 nm)
	Reflective layer		Au	(40 nm)
Sputter gas			Ar,	Ar + O ₂
Sputter gas pressure			0.2 - 1.0	Pa
Power			50 - 100	W
Substrate	Film stress measurement		Si wafer	
	Disk performance measurement		13 cmφ	pre-grooved disk

の間に修正板を置くことで溝方向の膜厚分布をほぼなくす事ができた。各層の厚みは、スパッタ時間により制御した。ターゲットへの r.f パワーを切り替えながら各層を次々に堆積させたが、保護膜に用いたは、スパッタガス中に酸素が残っていると一部酸化された Si_3N_4 - SiO_2 混合膜となる^[5,8]。特にスパッタ初期には真空室内壁に吸着された水や酸素が放出され易く、この様な混合膜となる傾向にある。そこで、保護層の堆積開始前に行うプリスパッタ時間を、30 分と十分に長くとり

ことで膜質の再現性を保った。スパッタガスの混合比とスパッタガス圧とを変化させ、保護層の膜質制御を行った。スパッタガスとして、Ar または Ar と N_2 の混合ガスを用いた。 Si_3N_4 膜は N が欠損し易いが、Ar と N_2 の混合ガスをスパッタガスに用いることで、不定比性を制御できる。Ar と N_2 を混合し真空装置内に導入したが、この混合比の制御にはマスフローメータを用いた。

最後に Au 反射層を堆積した後、紫外線硬化樹脂を用いてこの上から封止した。

6.2.2 保護層の残留応力

保護層の残留応力は以下に示す手法で測定した。即ち、シリコン基板上に保護層を同じ条件で堆積させ、基板のたわみ量の変化 ($h - h_0$) から膜の残留応力を求めた。ここで製膜前後のたわみ量の変化から残留応力を算出しているのは、シリコン基板は初めからある程度湾曲しているためである。シリコン基板の機械特性は明らかなので、このたわみ量を精密に測定すれば、(6-1)式を用いて膜の残留応力 σ_f を測定する事ができる^[5,10-14]。(6-1)式の導出については、付録 - D に詳しく示した。製膜前後の基板のたわみ量は、Fig. 6-1 に示す様にレーザー平面度計により測定した^[5]。

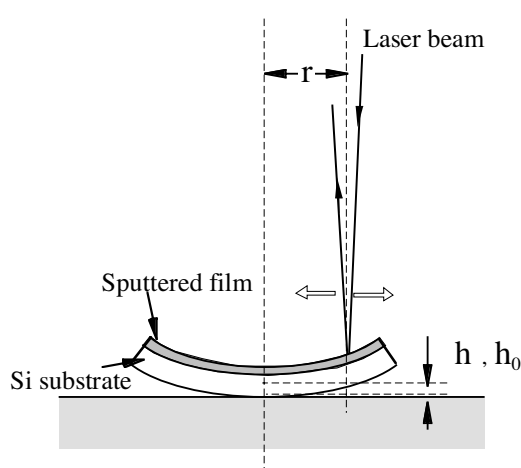


Fig.6-1. Curvature measurement with flatness meter.

Table 6-2. Mechanical properties of the Si substrates used to evaluate the residual stress in the sputtered Si_3N_4 films.

Constants	Values
E_s	$1.32 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$
ν_s	0.28
d_s	$250 \mu\text{m}$
d_f	200 nm
r	2.5 cm
Surface	(111)

$$\sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{3(1-\nu_s)t_f r^2} (h_0 - h) \quad (6-1)$$

ここで、 r は中心からの距離、 h_0 は半径 r の地点のシリコン基板の初期のたわみ量、 h は半径 r の地点の製膜後のシリコン基板のたわみ量、 d_s は基板の厚み、 t_f は膜厚、 E_s は基板のヤング率、 ν_s は基板のポアッソン比である。測定に用いた Si 基板の機械特性を Table 6-2 に示す。

6.2.3 走査型トンネル顕微鏡による保護層の表面あらさ評価

記録層は、書き込み時に融解し、また、局所的に急激な温度変化を伴う。この為、記録層、保護層の均一性、および保護層の表面あらさは、くり返し特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。保護層のモルフォロジーは保護層の表面あらさに反映される。走査型トンネル顕微鏡を用いれば表面の表面あらさを原子オーダーで測定できるため、保護層のモルフォロジーを詳しく検討する事が可能である^[15,16]。スパッタ条件を変えて膜質の異なる膜厚約 200 nm の Si_3N_4 薄膜試料を

Table 6-3. Conditions for disk performance test.

Conditions	Value
Linear velocity	10 m/s
Over-write pulse form	8 mW DC+ 8 mW pulse (50 ns, 5 MHz)
Signal level	-12 dB
Initial noise level	-63 dB
Initial C/N value	51 dB
Initial erase ratio	30 dB
Diffinition of over-write repeatability	Over-write number when the noise level increases 3 dB from initial value.
Disk media sensitivity	Melting power

表面研磨を施したシリコン基板上に堆積させ、これらのモルフォロジーを走査型トンネル顕微鏡を用いて評価した。トンネル走査顕微鏡には、Digital instrument社のNanoscope-IIを用いた。ここで検討した Si_3N_4 スパッタ膜は絶縁体であるためスパッタ法により約5 nmのAuを試料表面にコートし、電氣的な導通を取った。

6.2.4 ディスク試験機による繰返し特性の評価

繰返し性の評価には、Fig. 5-1と同型のものを用いた。

測定条件は、線速度10 m/sで先のディスクの外側から1/4ほど内周に入った部分のトラックを用いて行った。同一のトラックをオーバーライトを繰返し、ノイズレベルが3 dB上昇した回数を繰返し回数の限界とした。これら測定条件についてTable 6-3にまとめた。

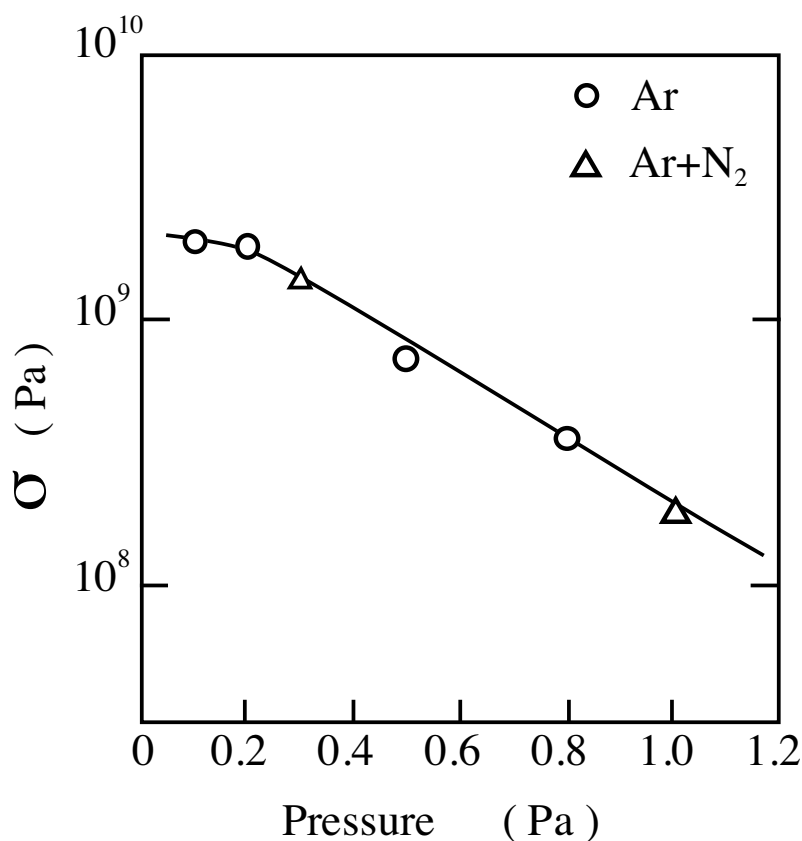


Fig.6-2.Sputter gas pressure vs.residual stress of Si_3N_4 protective layers.

6.3 結果と考察

6.3.1 残留応力のスパッタ条件依存性

Fig. 6-2 に残留応力をスパッタ時のガス圧についてプロットした。全ての試料において、圧縮応力が観察された。スパッタガス圧が 1.0 Pa と高い場合は、 10^8 Pa と比較的低い値を示すが、ガス圧の減少と共に、残留応力が単調に上昇していく。これは、ガス圧の減少により、スパッタされた分子の平均自由行程が長くなり、これらの分子のエネルギーロスが少なくなり、堆積時の入射エネルギーが増大した為と考えられる。誘電体膜は、融点が高いため堆積中に応力緩和が起き難く、入射エネルギーが高いほど、打ち込み効果により圧縮性の残留応力が高くなることが知られている^[8]。ここで、Ar ガスに窒素を混合した場合でも、プロットは、同じカーブ上に乗っている。即ち、残留応力はスパッタガス圧（全圧）にのみ依存し、化学的不定比性にはあまり依存しない。

6.3.2 保護層表面形状のスパッタ条件依存性

Fig. 6-3 に作製条件の異なる 3 種類の Si_3N_4 スパッタ膜の表面の形状の測定結果を示す。ここでは、スパッタガスとして純 Ar を使用しているが、この Ar ガス圧をパラメータにとっている。Ar ガス圧が 1.0 Pa と高い場合、表面の凹凸の振幅、及び面内方向の周期が非常に大きい事が分かる。Ar ガス圧を 0.5 Pa、0.2 Pa と下げるに従い凹凸の振幅が小さくなると共に面内方向の周期も小さくなっている。ガス圧が低いほど、表面のあらさが改善される事が明らかになった。Ar ガス圧を下げると振幅と周期が共に小さくなったので、膜内のクラスタ径が小さくなり、緻密な膜となったと考えられる。Fig. 6-4 に表面あらさ ΔZ （ここでは、STM で観測した視野内における最大ふれ幅をとった）をスパッタガス圧に対してプロットした。表面あらさを示す指標である ΔZ はガス圧の低下と共に小さくなっている。打ち込み効果により緻密な膜が出来たためと考えられる。ここで、ス

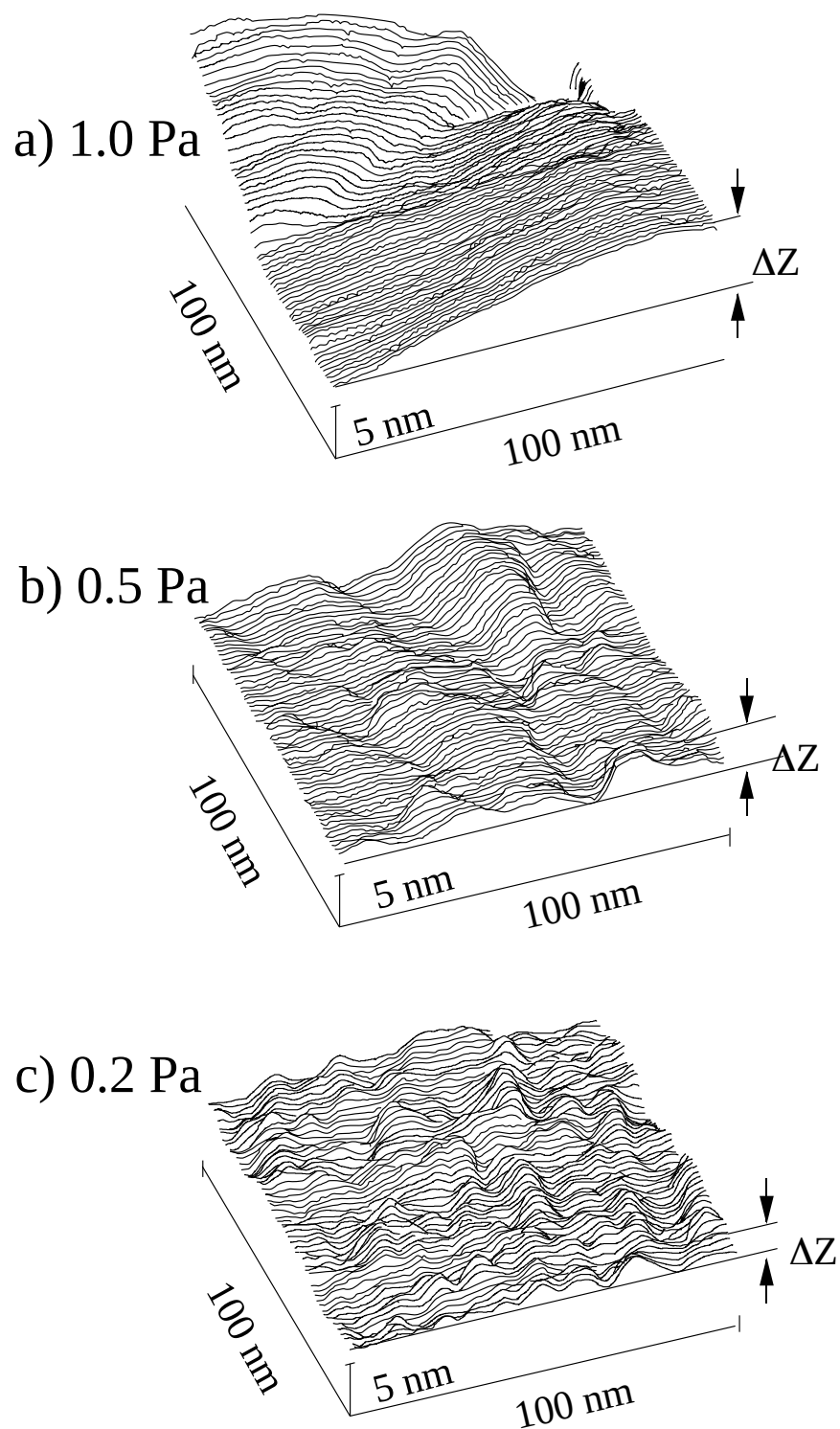


Fig. 6-3. Topographic STM views of surfaces of protective layers, prepared on Si wafer substrates at different sputter gas pressures. Here only Ar was used as sputtering gas. ΔZ : surface roughness.

パッタガスを Ar と N_2 の混合ガスとする事で表面あらしが更に改善されている。 Si_3N_4 は、スパッタ時に N 原子が抜けて $Si_3N_{4-\delta}$ ($\delta > 0$) となる傾向にあるが、 N_2 ガスを混合したスパッタガスを使用する事でこの様な窒素原子の減少を補い化学量論組成に近い膜組成となっていると考えられる。この様に、残留応力とは異なり表面あらしは、ガス圧と共に N_2 ガス分圧にも依存することが分かった。

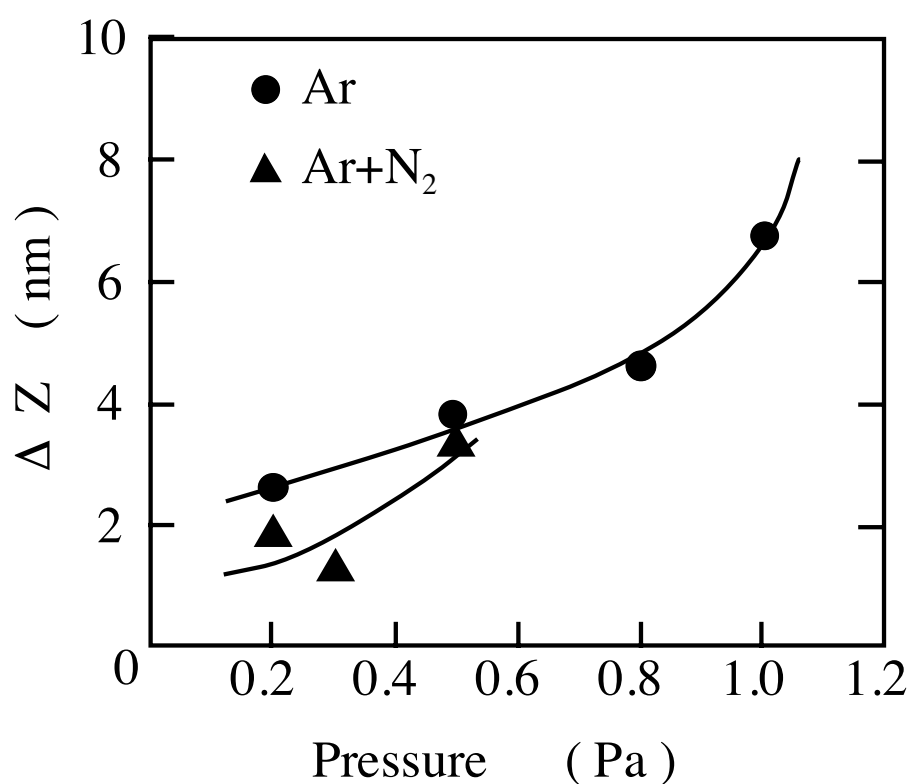


Fig.6-4.Sputtergaspressurevs.surface roughnessofSi
tectivlayers.

$_3N_4$ pro-

6.3.3 繰返し特性と膜物性の関連

Fig. 6-5 に書き込み消去特性を示す。ここでは、Table 6-3 に示す条件で、オーバーライトによる書き込み、消去を繰返し、書き込まれた信号強度、消し残り強度、そしてノイズレベルを測定した。この結果も Table 6-3 にまとめた。ここで示したディスクの記録感度は記録層の溶融が始まるレーザー出力とした。ただし、レーザー出力は、ディスク上の値である。消去特性のカーブは Fig. 6-5 に示す様に台形に近い形を取るが、フラットな部分の最後の消去率が低下し始める部分が、溶融開始出力である。この時、最も高温になるトラックの中心部分が溶融し、アモルファス化する。アモルファスマークの吸収率は周囲に比べ高い為（これは反射率が周囲に比べ低い事による）、この部分が選択的に再アモルファス化し、消去率が低下する。この様に記録層の融点は、約 630℃と既知であり、条件によらず一定であるため、重要な指標となる。

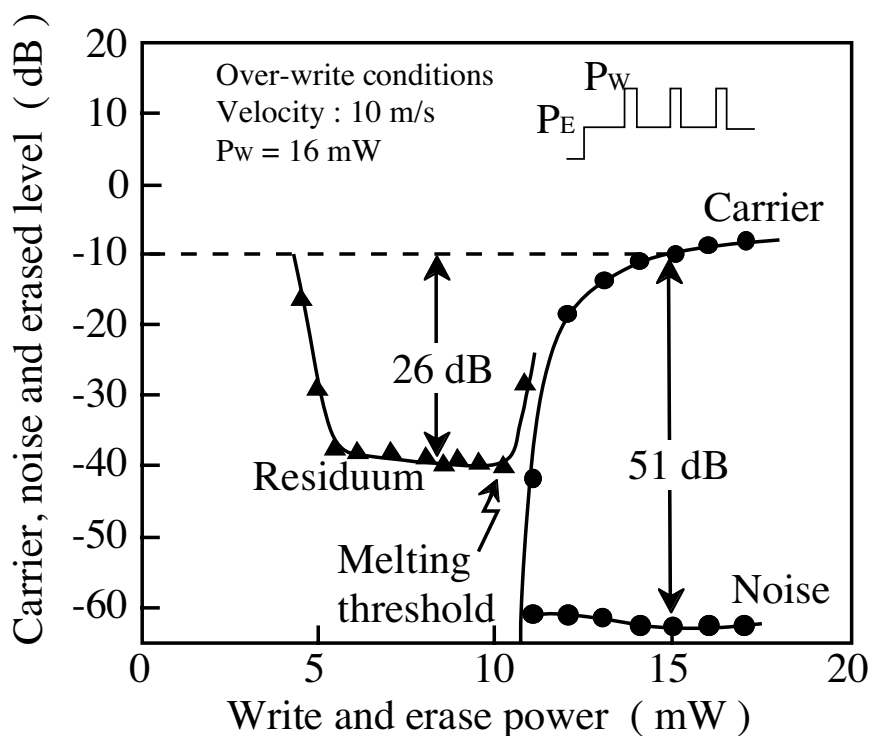


Fig.6-5. Write/erase characteristics.

このディスク感度はスパッタガス圧を下げると低下したが、保護層の内部組織が緻密になり熱伝導率が上昇した為と考えられる。このことはスパッタガス圧の低下にともない、保護層の表面あらさやクラスタの粒径が減少した結果とも一致する。

Fig. 6-6 にディスクの繰り返し特性の Ar ガス圧依存性を示す。ガス圧が 1.0 Pa のディスクは 10^1 回付近でノイズレベルの上昇と信号強度の減少が見られる。ノイズレベルの上昇や信号強度の低下は、記録層を含む多層構造に何らかの変形が生じた事に起因していると考えられる。ここでは、ノイズレベルの上昇が 3 dB に達したところを繰り返し回数の限界とした。ガス圧を 0.8 Pa, そして 0.2 Pa と下げるに従い、この繰り返し回数が向上した。また、ノイズや信号レベルの劣化と共に消去率の低下も同時に起こっている。繰り返しによる変形の結果、多層構造

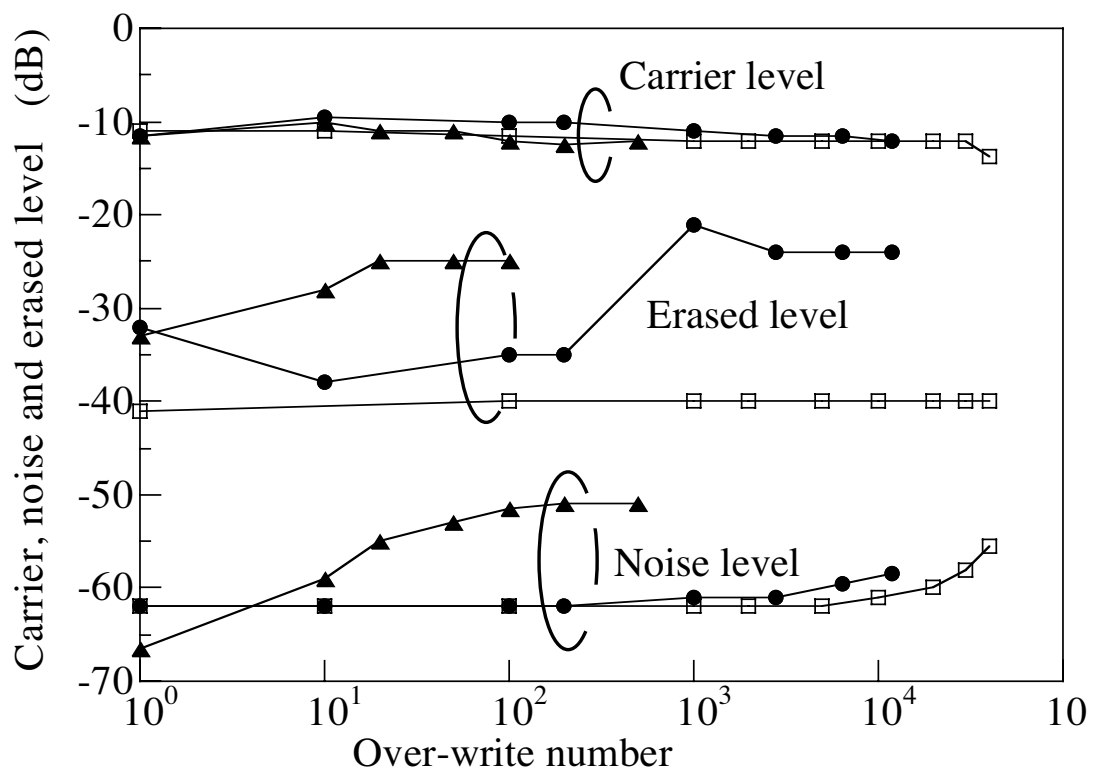


Fig. 6-6. Repeatability of disks with Si_3N_4 protective layers.
The layers were deposited at $\blacktriangle$; 1.0 Pa, $\bullet$; 0.8 Pa , and $\square$; 0.2 Pa Ar.

が最適条件からはずれてくることで消去率にも影響が出たと考えられる。Fig. 6-7に、この繰返し回数の限界と Si_3N_4 保護層の表面あらさを示す ΔZ の関係をプロットした。保護膜の ΔZ が小さくなると、急激に繰返し特性が向上している。同じガス圧で比較すると、Ar ガスのみを用いた場合よりも Ar ガスに N_2 ガスを混入したスパッタガスを用いて作製したディスクの方が ΔZ が小さく、従って良好な繰返し性を示した。0.2 Pa で製膜したものが最も良く、ノイズレベルが 3 dB だけ上昇する限界値までに約 5×10^5 回の繰返し回数を示した。Fig. 6-8 に繰返し書き込み消去に伴う基本波レベル、ノイズレベル、そして基本波対ノイズレベル比の変化を示す。どの値も 3×10^5 回まではほぼ一定である。この値を超えてから劣化が徐々に生じ始め、 5×10^5 回付近で劣化が加速的に進んでいる。

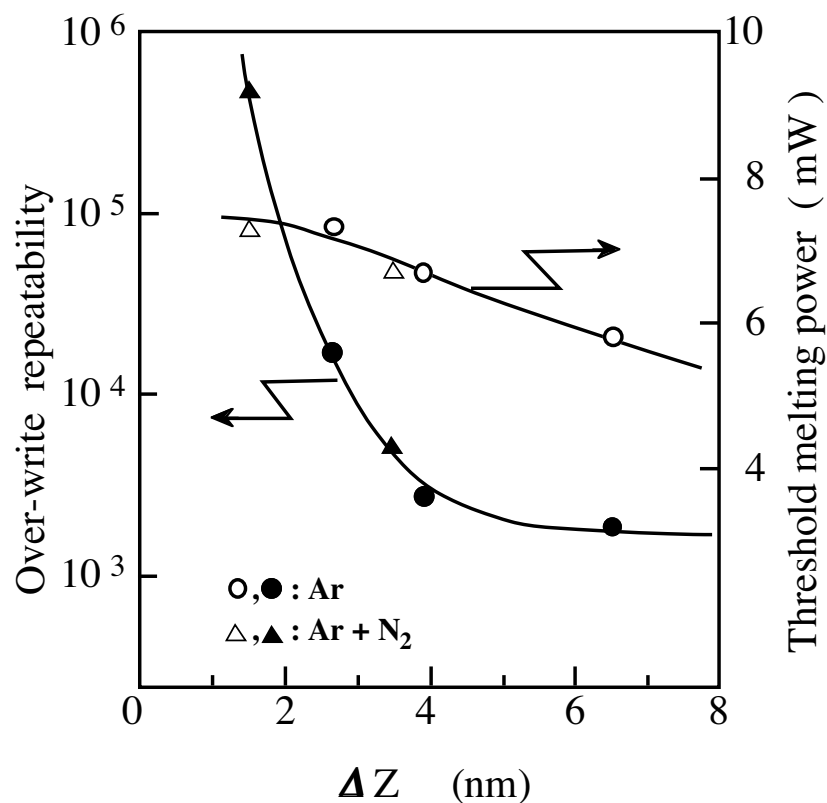


Fig. 6-7. Over-write repeatability and threshold melting power of disks plotted against surface roughness ΔZ of Si_3N_4 protective layers. Ar or mixture of Ar and N_2 gases were used for the sputtering.

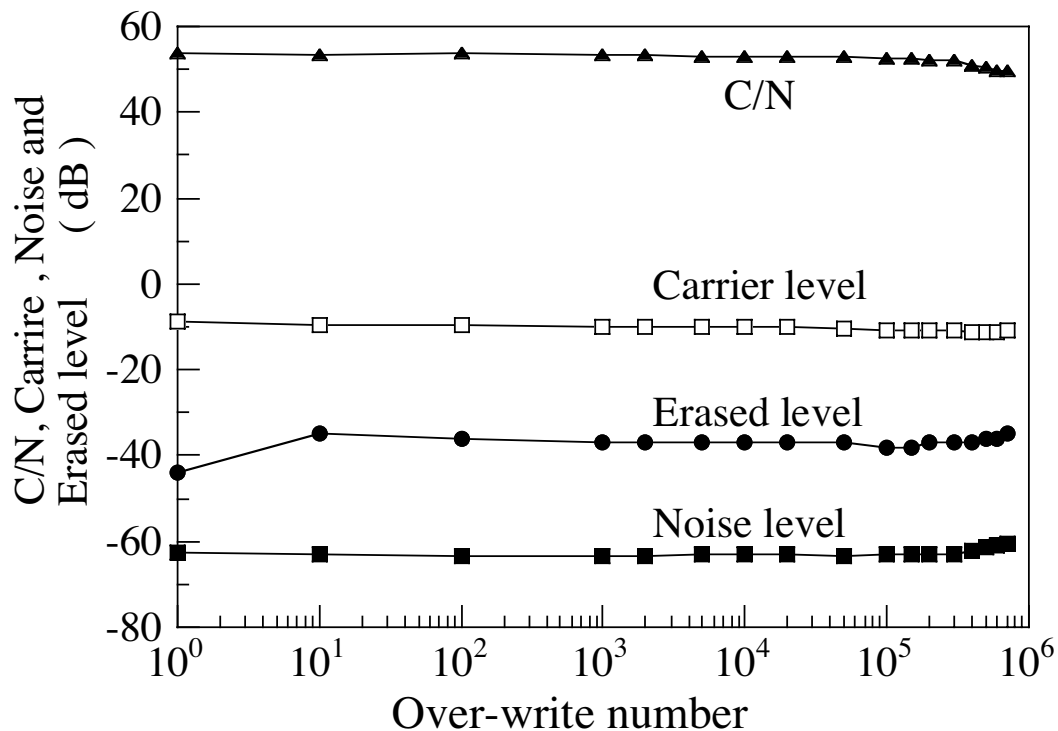


Fig.6-8.Repeatability of disk with Si_3N_4 protective layers sputtered with mixture of Ar and N_2 gases.

6.3.4 繰り返しによる劣化の原因について

繰り返し特性は、 Si_3N_4 保護層の作製条件を制御することで大きく改善する事が分かった。作製条件を変化させると、保護膜の表面あらさ、残留応力など各種の物性が変化する。これらの物性がどのように繰り返し特性に寄与するのかを、ここで議論する。

繰り返し書き込み消去による劣化は、すべての場合、信号レベルの低下、およびノイズレベルの上昇として現れてくる。多層構造は、光学的な干渉を用いて、記録層の光学定数の変化に敏感に変化する様に設計されている。このため、記録層、保護層そして反射層などに何らかの変形が起これば信号レベルの低下やノイズレベルの上昇が生じることが予想される。

本研究において、繰返し性は、表面あらさの改善に伴い大きく改善された。これは、Fig. 6-9 に示すモデルで説明することができる。記録層は下部保護層の上に堆積される。この場合、保護層の凹凸に沿って記録層が堆積するが、これは記録層の厚みに不均一性を与える。保護層の表面あらさが記録層厚のオーダーに近い値になる場合は、記録層層厚のディスク面内方向の不均一を生じ、繰返し特性に大きな影響を与えと考えられる。すなわち、記録再生の際の溶融、凝固に伴い、記録層の不均一が少しずつ蓄積し、増幅されてノイズレベルの上昇などにつながったと考えられる。

この他の場合として、保護層の表面あらさの減少が記録層の平坦化に寄与したのではなく、保護層自体の膜質の向上が繰返し特性の向上につながった可能性が考えられる。すなわち保護層の表面あらさの改善は保護層内のクラスタの粒径が小さくなり、緻密な層になる事に対応している。加熱、冷却過程で記録層の熱は保護層を通して反射層に流れることから、記録層内、特に上部保護層内の温度分布に起因して局所的な応力が生じると考えられる。この様な応力によりクラスタ間の界面におけるずれなどが生じ、多層構造の変形を起こす可能性がある。この様な破壊はクラスタが大きくアモルファスマークに近いオーダーになるほど生じやすいと考えられる。従って、保護層自体のクラスタの大きさ、またはモルフォロジーが書き込み消去の繰返し特性に大きな影響を及ぼす原因の一つと考えられる。

この他にも保護層の残留応力、熱伝導度そして、窒素不定比性などが繰返し特性と関連する可能性がある。圧縮性の残留応力は基板からの剥がれ等を引き起こす原因となるため、繰返し特性に対して悪い影響が及ぼすと考えられる。保護層の残留応力はスパッタガス圧の減少と共にむしろ上昇する。従って、圧縮性の残留応力と繰返し特性との相関はあまりないと考えられる。

スパッタガス圧を低下させるとディスク感度も影響を受け低下している。これはスパッタガスの低下にともない保護層の熱伝導率が高くなったためと考えられる。保護層の熱伝導率が高くなることで、温度勾配がやわらげられ、書き込み

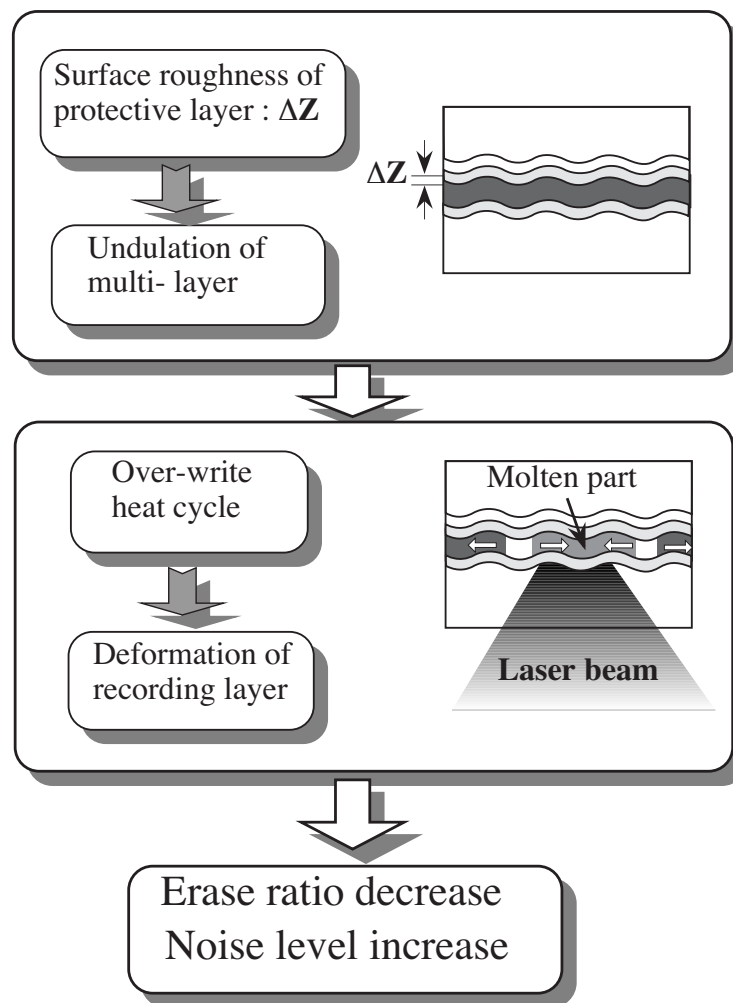


Fig.6-9.Deteriorationmechanisminoverwriterepetition.

消去時の熱応力が緩和される事から、繰り返し性の向上に寄与したとも解釈できる。しかし、スパッタガスに Ar と N_2 の混合ガスを用いた場合には、ディスク感度に大きな変化が見られないにもかかわらず、繰り返し性は大幅に向上している。従って、保護層の熱伝導率は繰り返し性にあまり大きな影響を与える要因ではないと考えられる。

6.4 まとめ

スパッタガス圧を変化させて保護層を作製し、その膜の表面あらさを走査トンネル顕微鏡を用いて評価し、相変化型光ディスクの書き込み消去繰り返し回数との関係を検討し、以下の知見を得た。

1. スパッタガス圧を下げるほど、 Si_3N_4 保護層の緻密性および表面あらさが改善され、繰り返し性が向上する。そして Ar、 N_2 混合ガスを用い 0.2 Pa で製膜したものが繰り返し性に最も優れ、約 5×10^5 回の繰り返し回数を示した。
これは保護層の表面あらさ及び緻密性が改善されたためである。
2. 保護層の表面あらさの改善が繰り返し特性の向上に寄与する原因として、(a)保護層平坦化することにより記録層の厚みの均一性が増して繰り返し特性が向上する、(b)保護層の平坦化は保護層自体のクラスタの大きさが小さくなるなどして、機械強度が増す、の2つが考えられる。
3. スパッタガス圧を下げるほど、書き込み感度が低下する。これは保護層の緻密性が増したために、熱伝導率が増加し、記録層の熱が反射層に逃げやすくなったためである。保護膜の熱伝導率それ自体の繰り返し特性への影響は小さい。
4. スパッタガス圧を下げるほど、圧縮性の残留応力が増加するが、繰り返し特性への影響は小さい。

以上の様にディスクの書き込み消去の繰り返し特性は透明保護層の表面あらさや緻密性などの膜質に強く依存し、これらはスパッタ条件により制御できることが分かった。

参考文献

1. K. Nakagawa, A. Itoh, K. Shimazaki, N. Ohta, IEEE Trans. Magn., Vol.33, No.5, 3235, (1997).
2. R. Carey, D. M. Newman, J. P. SNelling, B. W. J. Thomas, J. Appl. Phys., Vol.75, No.10, 7087, (1994).
3. S. Sumi, Y. Teragaki, Y. Kusumoto, K. Torazawa, S. Tsunashima, S. Uchiyama, J. Magn. Magn. Mater., Vol.126 No.1-3, 590, (1993).
4. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, No.2, 834, (1993).
5. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Yagi, S. Fujimori: Appl. Phys. Lett. Vol.56 No.24, 11, (1990).
6. 杉山泰之、山崎裕基、藤森進、千葉玲一、光メモリシンポジウム '90, p.71.
7. T. Serikawa, A. Okamoto: J. Electrochem. Soc. Vol.131, No.12, 2928, (1984).
8. 金原 繁、スパッタリング現象、東京大学出版会、p.195, (1984).
9. S. Katsuda, Y. Kawanishi, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, Vol.100, 100, (1992).
10. R. J. Jaccodine, W.A. Schlegel, J. Appl. Phys. Vol.37, 2429, (1966).
11. R. Glang, R. A. Holmwood, R. L. Rosenfeld, The Rev. Sci. Inst., Vol.36, No.1, 7, (1965).
12. J. D. Finegan, R. W. Hoffman, J. Appl. Phys., Vol.30, No.1, 597, (1959).
13. P. J. Magill, T. Young, J. Vacuum Sci. Technol., Vol.1, No.1, 47, (1967)
14. 平 修三、現代材料力学、オーム社、p.221, (1973).
15. C. Schonenberger, S. F. Alvarado, J. Appl. Phys. Vol.66, 4258, (1989).
16. G. Binning H. Rohrer, Ch. Gerber E. Weibel, Phys. Rev. Lett., Vol.49, No.1, 57, (1982).

第7章 二波長互換ディスクの光学設計

7.1 はじめに

7.1.1 短波長化による高密度記録

光記録方式では、焦点面における集束ビーム径は、波長に比例する。このため記録光を短波長化することにより、より小さなアモルファスマークを安定に書き込むことができ、また、この様なマーク列を十分な分解能で読み出すことができる^[1-9]。また、同じ線速度でも、線記録密度が向上すれば記録密度や、転送速度を向上させることが可能である^[1,8-10]。

相変化型記録方式は、記録にアモルファスマークを使用しているので、マークのアモルファス部分とその他の結晶部分に極めて明瞭な境界が存在する。これは、アモルファス化された部分とその他の部分が融点を超えて溶融したか否かの明確な違いがあるためである^[10-14]。これにより、書き込みに使用する集光ビームがガウス関数状に広がっていても、明確な境界により分けられたマークを形成でき、波長限界以上に高密度なマークを記録することができる。しかし、実際は読み込みのビームがガウス関数状に広がっているため、この様に波長限界を超えたマークピッチで書き込まれたマーク列を読み出すことができない。すなわち、読み出し時の分解能が記録密度の限界を決定している。言い換えれば読み出し波長さえ短波長化すれば高密度記録が可能となる^[10]。本研究では、830 nmで書き込んだマークを830 nmと670 nmの両波長で読み込み、短波長化による記録密度の向上について検討した。

7.1.2 波長互換の必要性

短波長化は記録密度の向上に極めて有効である。しかし、より短波長の記録光を用いたシステムを開発していく場合、これ以前のシステムとの間でのディスクの互換性が求められる。少なくとも以前のディスクでも読み出しが可能であることが重要である^[10]。実際、十分な特性で読み出しと書き込みの両方を、二つの別な波長で行うことは難しいので、短波長の光源を用いた場合でも十分な信号強度と消去率が得られることを互換性の条件とした。

7.1.3 二波長互換ディスクの課題とその解決のための方策

本章では二つの波長において互換性のある相変化型光ディスクについて検討を行った。すなわち、830 nmにおいて記録、消去が可能で、670 nmにおいて読み出し可能であることを条件とした。

信号強度のほかに、各波長に対する消去率も共に満足なものでなければならない。光源の短波長化により記録層の結晶粒径がレーザースポット径に対して無視できなくなり、C/N比や消去率の低下を引き起こす可能性がある^[14]。記録層の結晶部分は、基板に対して結晶軸がランダムに向いた多結晶で構成されている。光学定数が結晶方向で異なっていたり、粒界部分の光学定数が粒内のそれと異なっている場合は、読み出し信号のノイズの要因となる。読み出し用のスポット径が粒径に近づけばこれらの影響は増大すると考えられる。ところで、6章で示した様に、アモルファスマークの周辺には比較的粒径の大きな結晶のリングが形成される。これは、消去率を悪化させる要因の一つと考えられる。短波長化によりこの様なリングの大きさがスポット径に比べて相対的に大きくなる。このため、短波長化により消去率の悪化が懸念される。消去率は記録層の特性の他、多層構造の影響も受ける。これは、多層構造により、記録層の光学的変化を干渉条件を利用して強調する構造となっているためである。従って、短波長化により、この様な干渉条件が変化するため、たとえ記録層の結晶粒径が理想的に細かいとしても、消去率が影響を受ける可能性がある。

以上に述べた様に、複数の条件に適合する様なディスクの光学設計を行う必要があることから、まずディスクを構成する多層膜の層厚を変えて数値計算を行い、保護層厚依存性を調べると共に最適な構成を決定した。そして互換条件に適合することが予想される3タイプのディスクを実際に作製し、830 nm と 670 nm の二つの波長に対応した光ヘッドを備えたディスク試験機を用いて、その記録、再生、消去特性について、マークピッチをパラメータにとり検討を行った。ここでは、読み出し光の短波長化による高密度記録の可能性について、短波長化による消去特性への影響などを中心に検討した。また、検討したディスクの中で一つのタイプでは消去率が読み出し波長によって変化することが明らかになったので、その原因についても詳しく議論した。

7.2 実験及び計算条件

7.2.1 製膜条件

ディスク試料及び、屈折率測定用の試料は、全て、厚みの制御が容易な全自動r.f スパッタ装置により作製した。スパッタガスには高純度Ar ガスを用いた。ターゲット組成及びスパッタ条件をTable 7-1 にまとめた。記録層の組成について

Table 7-1. Sputtering conditions.

Layer	Recording layer	Protective layer	Reflective layer
Target	$\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{32}\text{Te}_{49}$	$(\text{ZnS})_{0.8}(\text{SiO}_2)_{0.2}$	Au
Power	25 W	100 W	100 W
Sputtering rate	4.0 nm /min	2.5 nm/min	2.0 nm/min
Ar gas pressure		5×10^{-1} Pa	
Back pressure of vacuum		5×10^{-5} Pa	
Substrate	13 cm ϕ	pre-grooved	polycarbonate disk

ては、ターゲット組成に一致していることを化学分析(Induced Couple Plasma 分光法)により確認した。ディスクにおいて、膜厚の円周方向の均一性を得るためにターゲット上に配置した基板ホルダを回転させて膜の堆積を行った。また、溝付きPC ディスクにおいて半径方向に対する膜厚変化が最も少ないトラックの中心部分のみを使用して、測定を行った。

7.2.2 二波長互換光ディスクの必要条件

通常の光ディスクでは単一の波長を用いて記録消去そして読み出しを行うため、十分な記録感度や、C/N を得られるよう、この波長だけにディスクの光学特性を整合させている^[15,16]。前述の二波長に互換なディスクでは、830 nm に対し十分な光吸収特性、そして 830 nm と 670 nm に対し充分大きな反射率変化が必要である。具体的には、830 nm における結晶状態（消去状態）の部分の反射率 R_c が 10% 以下、830 nm と 670 nm において、アモルファスと結晶状態の反射率差 $\Delta R = R_c - R_a$ を結晶状態の反射率 R_c で規格化した値、 $\Delta R/R_c$ が 830 nm と 670 nm において 20% 以上でなければならない。

7.2.3 マトリックス法による多層膜の光学特性の計算

反射率、吸収率などの光ディスクの光学特性は、Fig. 4-1 に模式図を示した多層構造によって決定される。これらの値は、特に記録層を挟む透明保護層の厚みに強く依存している。本研究では、多層構造の最適化を行うためにマトリックス法による光学計算を行った^[17-20]。

7.2.3.1 多重反射の補正

ディスクのPC 基板と空気、及び樹脂封止層と空気の界面における反射を考慮に入れる必要がある^[19]。これらの比較的厚い層における反射では、多重反射として取り込むことが一般的である。ディスクの場合、開口数の大きな ($NA=0.5$)

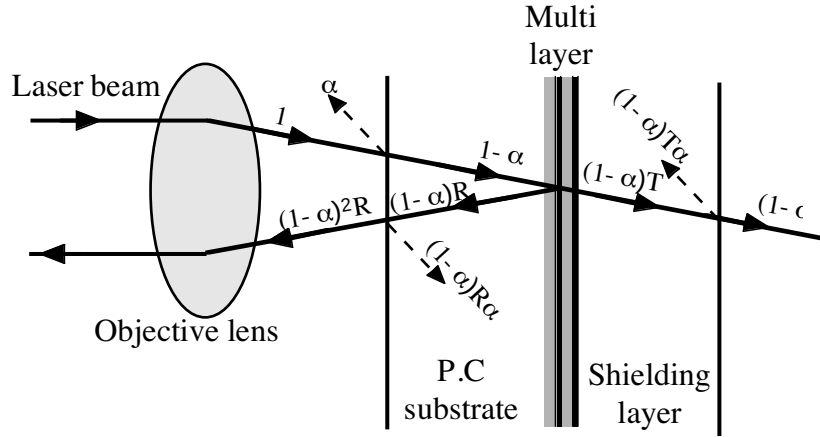


Fig. 7-1. Multi-reflection effect for laser beam from the optical head.

光ヘッドの対物レンズから出た光は記録層を含む多層体の上に焦点を結ぶが、焦点深度（10 μm 程度）から外れた部分からの反射は、再び光りヘッドに戻ることは無い。このため、多重反射を考慮する必要は無く、以下の簡単な補正を行うだけで充分である^[10]。ここでは多層膜から基板側への反射率、 R_{disk} はディスクの光ヘッドに戻ってくる光の割合、 α は基板と空気の境界での反射率で、基板と空気の屈折率、 n_0, n_{air} により決定される。この関係を Fig. 7-1 に示す。

$$R_{\text{disk}} = (1 - \alpha)^2 R \quad (7-1)$$

$$\alpha = |n_0 - n_{\text{air}}|^2 / |n_0 + n_{\text{air}}|^2. \quad (7-2)$$

一方、光学定数を求めるために、記録層の反射率等を分光高度系により測定したが、この場合には、以下の様に多重反射を考慮する必要がある^[19]。ここでは多重反射補正後の、基板側への反射率 R_s' 、フィルム側への反射率 R_f' 、そして透過率 T' は以下の式となる。

$$\begin{aligned} R_s' &= \alpha + (1 - \alpha) R_s (1 - \alpha) + (1 - \alpha) (R_s)^2 \alpha (1 - \alpha) + \dots \\ &= \alpha + R_s (1 - \alpha)^2 / (1 - \alpha R_s), \end{aligned} \quad (7-3)$$

第7章 二波長互換ディスクの光学設計

$$\begin{aligned} R_f' &= R_f + (T \alpha T) + (T \alpha R_s \alpha T) + \dots \\ &= R_f + (T \alpha T) / (1 - \alpha R_s), \end{aligned} \quad (7-4)$$

$$\begin{aligned} T' &= (1 - \alpha) T + (1 - \alpha) R_s \alpha T + (1 - \alpha) (R_s \alpha)^2 T + \dots \\ &= (1 - \alpha) T / (1 - \alpha R_s). \end{aligned} \quad (7-5)$$

R_s, R_f, T は、それぞれ基板側への反射率、フィルム側への反射率、そして透過率である。

7.2.3.2 マトリックス法における各層の電場強度の関係

反射率 R と透過率 T は下式に示すごとく入射波と反射波の電場の振幅の二乗から求めることができる^[19,20]。

$$T = (n_s / n_0) |E_s^+ / E_0^+|^2, \quad R = (n_0 / n_0) |E_0^- / E_0^+|^2. \quad (7-6)$$

各層における電場の関係を Fig. 7-2 に示す。ここで各層の電場は入射波と反射波の和である。0 番目と 5 番目は、それぞれ PC 基板と紫外線硬化樹脂による封止層とした。ある層と、これに隣接する層における電場は(7-8) 式で関連づけられる^[19,20]。

$$E_j = E_j^+ + E_j^-, \quad H_j = H_j^+ + H_j^- \quad (7-7)$$

電場 E_j と磁場 H_j の連続性により、各層の境界において隣接する層の電場と磁場は連続であり、さらに、各層内における進行波の電場と磁場ベクトルは光学定数によって記述できる。この結果、隣接する層の互いに対応する境界における電場と磁場とは(7-8) 式で結ばれている。((7-8) 式では、 $j-1$ 層と j 層の境界の電場と磁場が j 層と $j+1$ 層の境界の電場と磁場で記述されている。)

$$\begin{pmatrix} E_{j-1} \\ H_{j-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos g_j & (i/n_j) \sin g_j \\ i n_j \cos g_j & \cos g_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j \\ H_j \end{pmatrix} \quad (7-8)$$

ここで、 g_j は j 層内を光が往復して $j-1$ 層と j 層との境界に戻った事により生じた位相ずれに対応する係数である。この行列をつなぎ合わせて、両端の電場と磁場の関係が得られる。この関係と(7-6)式から透過率と反射率を求めることができる^[19,20]。これらの式の導出等の詳細は付録-E に示した。

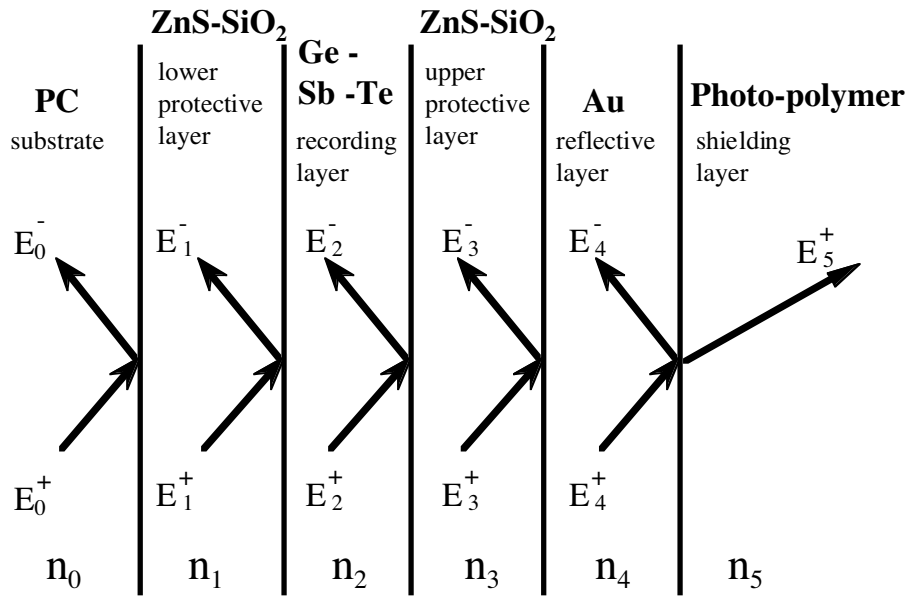


Fig. 7-2. Electric field amplitude relations in matrix method.

7.2.4 各層の光学定数の決定

ディスクの光学設計には、各層の屈折率が必要である。ここでは、Ge-Sb-Te記録層とZnS-SiO₂保護層の光学定数は以下に示す様に実験的に求め、その他の値は文献値を使用した^[21]。これらの値をTable 7-2 に示す。記録層の結晶状態とアモルファス状態の屈折率は以下の方法で求めた。まず、厚みを変えた記録層をガラス基板上に作製し、as deposited の膜（アモルファス膜）と熱処理後の膜（結晶膜）を用意し、これらの膜の830 nmと670 nmにおける反射率（基板側、膜側の反射）と透過率を分光光度計により測定した。これら実測値を元にしてマトリックス法により屈折率求めた。保護層の屈折率についても同様の方法を用いて求めた。この時、基板による多重反射の効果を(7-6)、(7-7)、(7-8) 式により考慮した。これらの結果をFig. 7-3 に示す。プロットが実験結果で、実線がこれらのプロットにフィットさせた計算結果で、この時の記録層の屈折率がTable 7-2 に示してある。

Table 7-2. Optical indices used for optical calculations.

Layer		830 nm	670 nm
Protective layer			
(ZnS) _{0.8} (SiO ₂) _{0.2}		2.07	2.15
Recording layer	crystal	4.80 - i 2.62	3.75 - i 3.85
	amorphous	4.66 - i 1.30	4.41 - i 1.88
Ge ₁₉ Sb ₃₂ Te ₄₉			
Reflective layer (Au)		0.165 - i 5.07	0.180 - i 3.74
¹ Substrate I		1.52	1.52
² Substrate II		1.60	1.60

¹ Pyrex glass substrates for mono-layer films used for spectrophotometer measurements.

² Pre-grooved polycarbonate disks.

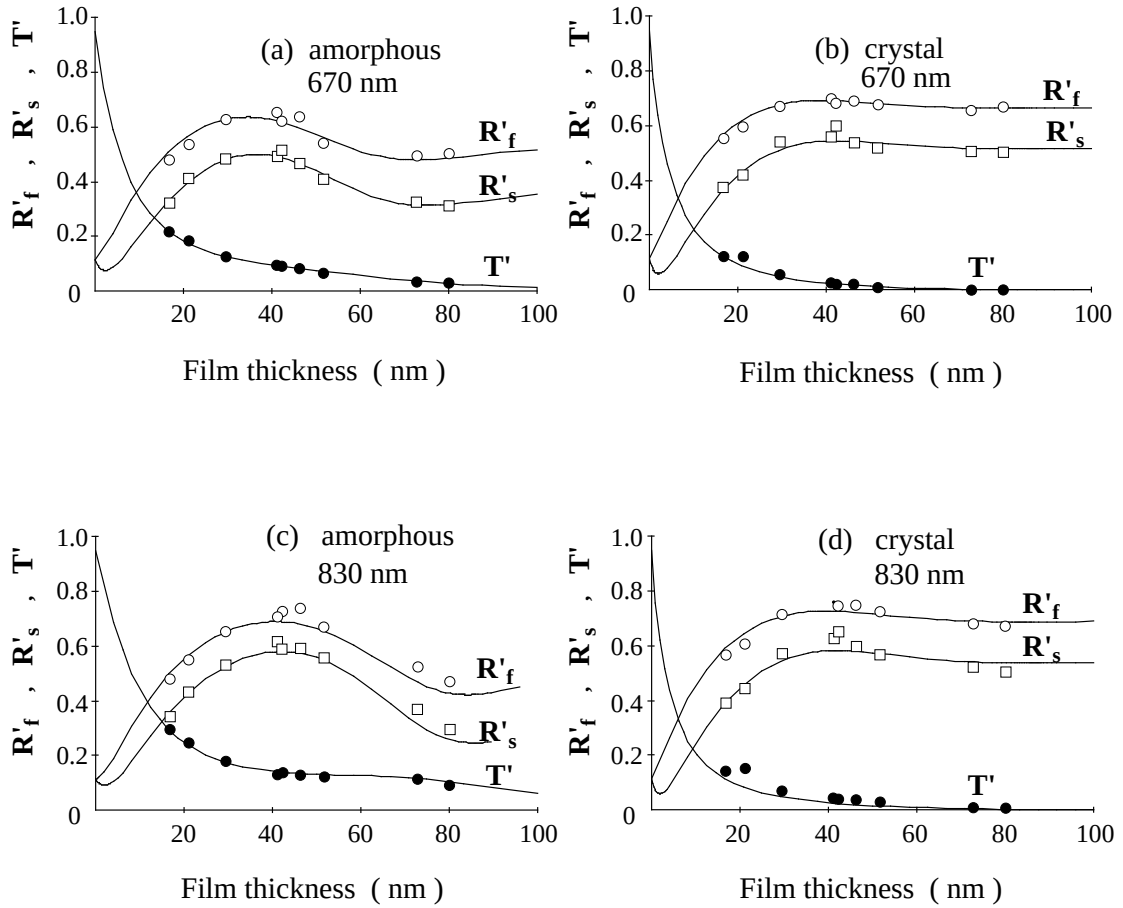


Fig.7-3. Fitting of optical indices of recording layer at 830 and 670 nm. The optical index for each layer was determined so that the film thickness dependence of reflectivity, R'_s , R'_f and transmissivity, T' of each monolayer best fits the experimental results. Where, R'_s , R'_f indicate reflectivity on the substrate side and film side, respectively. The experimentally obtained values are plotted. The curves show the calculated results with best fitting optical indices. Here, R'_s , R'_f indicate reflectivity on the substrate side and film side, respectively.

7.3 ディスクの光学特性計算結果

7.3.1 3タイプのディスクの特長

ここでは、タイプ A、タイプ B、そして、タイプ C の 3 種類の多層膜構成について検討した。これらの層構成の模式図を Fig. 7-4 に示す。

まずタイプ A であるが、このタイプは最も一般的な構成で、下部保護層の厚みは $3\lambda/4$ の無反射条件に近い厚み、上部保護層は $\lambda/2$ である。この構成において、一つの波長に対して十分な書き込み感度と十分な信号強度が得られる。ところが、二つの異なる波長に対して、上記の干渉条件を上部保護層と下部保護層において同時に最適化することは難しい。特に上部保護層の厚みに対して、記録感度、信号強度が敏感である。言い換えれば、タイプ A は上部保護層の影響で、短波長化により光学特性が大きく変化する。

そこで、上部保護層の光路長の変化による影響をあまり受けない多層膜構成を検討した。すなわち、タイプ B の様に、記録層を十分に厚くすることで結晶状態における上部保護層の影響を取り除く方法、そして、タイプ C の様に上部保護層の厚みを非常に薄くして上部保護層の波長依存性を取り除く方法、の

Photo-polymer shielding
Reflective layer
Upper Pr. $d \sim (\lambda/2)$
Recording layer (40 nm)
Lower Pr. $d \sim (\lambda/2 + \lambda/4)$
P. C Sub.

Type A

Photo-polymer shielding
Reflective layer
Upper Pr. $d \sim (\lambda/4)$
Recording layer (80 nm)
Lower Pr. $d \sim (\lambda/2 + \lambda/4)$
P. C Sub.

Type B

Photo-polymer shielding
Reflective layer
Upper Pr. $d \sim 0$ nm
Recording layer (26 nm)
Lower Pr. $d \sim (\lambda/4)$
P. C Sub.

Type C

Fig. 7-4. Multiple layer structure of disk types A, B and C.

二つのタイプを検討した。光学設計上の観点から、タイプCの記録層の厚みは26 nm付近がもっとも好ましくなる。これら三つのタイプは記録層の厚みでも特徴付けられる。すなわちタイプA、タイプB、そしてタイプCの記録層の厚さは、それぞれ40 nm、80 nmそして26 nmである。ディスクとして、光学的な観点以外にも考慮しなければならない条件があるが、これらを以下に示す。

書き込み消去のたびに、記録層周辺の過熱冷却が繰り返される。十分な繰り返し性を確保するために、下部保護層の厚みを100 nm以上とした。また、十分な記録消去感度を得るために、上部保護層の厚みを20 nm以上とした。これは、記録層が昇温、冷却される過程における熱エネルギーのほとんどは、反射層に流れ込み、この中を高速で拡散して行くためである。

ここで検討した3タイプのディスクは、いずれも金属反射層を持っているため、ディスクに入射した光は、ディスク内部で吸収されるか、またはヘッド側に反射され、ほとんど透過しない。従って、反射率、 R_c から書き込み感度が求まる。一方、記録された信号を読み出すときに重要な指標である信号の変調度 $(V_c - V_a) / V_c$ は、 $(R_c - R_a) / R_c = \Delta R / R_c$ に比例する。ここで、 R_c 、 R_a は、それぞれ記録層の結晶部、アモルファスマーク部の反射率、 V_c 、 V_a は、各々、記録層の結晶状態部、アモルファスマーク部の反射から得られる信号である。従って R_c と $\Delta R / R_c$ がディスクの光学特性において重要なパラメータである。ここでは、830 nmでの書き込みと、670 nmと830 nmでの読み出しを考えているので、830 nmに対する R_c 、そして670 nmと830 nmに対する $\Delta R / R_c$ が重要となる。

以下にタイプA、タイプBそしてタイプCのディスクにおいて、830 nmに対する R_c 、そして670 nmと830 nmに対する $\Delta R / R_c$ の、上部保護層と下部保護層の厚み依存性を計算した。

7.3.2 タイプAディスクの光学特性の保護層厚依存性

タイプAディスクの計算結果を Fig. 7-5 に示す。このタイプは、基本的に高速消去性の検討の章で使用したタイプで、これの下部保護層の厚みを $1/2$ 波長だけ厚くしたものである。830 nmでは $\Delta R/R_c$ と R_c が上部保護層厚に強く依存しており、かつ、これらの厚み依存性が異なることから、二つの特性を同時に最適化することができる。しかし、830 nmでの最適条件の近くでは、更に 670 nmでの $\Delta R/R_c$ を同時に最適化することはできない。しかし、これらの特性をある程度満足させられる妥協点が存在する。この条件は、下部保護層及び上部保護層厚が 185 nm、265 nmである。

7.3.3 タイプBディスクの光学特性の保護層厚依存性

このタイプは、記録層が非常に厚いことが特徴である。記録層および保護層が厚いので、書き込み消去時の冷却速度が遅いため徐冷構造と呼ぶ。このタイプの計算結果を Fig. 7-6 に示す。830 nmでは $\Delta R/R_c$ が上部保護層厚に依存し、 R_c が下部保護層厚に強く依存している。このため、二つの特性を同時に最適化することができる。このタイプは、記録層が厚いため結晶状態の場合、記録層を透過する光が少なく、上部保護層の影響をほとんど受けず、下部保護層のみに依存する。これが、830 nmにおいて R_c の上部保護層厚依存性が見られない理由である。一方、アモルファスの記録層は、光を通すため、 R_c に強い上部保護層厚依存性が生じ、タイプAと似た特性となる。この結果、 $\Delta R/R_c$ が上部保護層厚に依存する。このタイプの最適膜厚条件は、下部保護層及び上部保護層厚が 185 nm、265 nmである。

7.3.4 タイプCディスクの光学特性の保護層厚依存性

このタイプは、非常に薄い上部保護層により特徴付けられる。上部保護層が薄いためヒートシンクである反射層への熱の流れが非常に良く、加熱後の冷却速

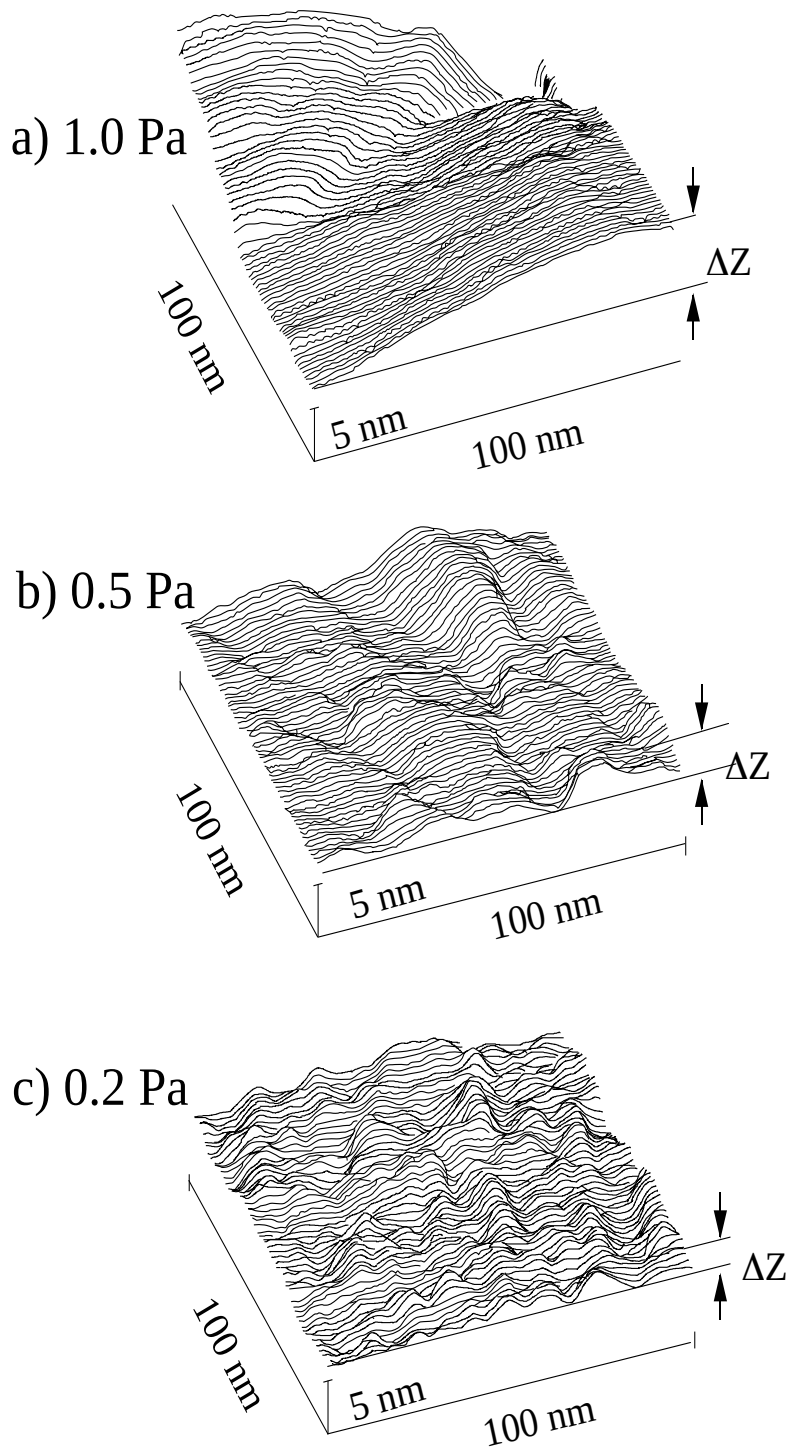


Fig. 7-5. Dependence of optical characteristics on thickness of upper and lower protective layers in disk type A, (a) $\Delta R/R_c$, (b) R_c at 830 nm and (c) $\Delta R/R_c$ at 670 nm. Upper and lower protective layers are varied in thickness from 150 to 200 nm and from 200 to 300 nm, respectively.

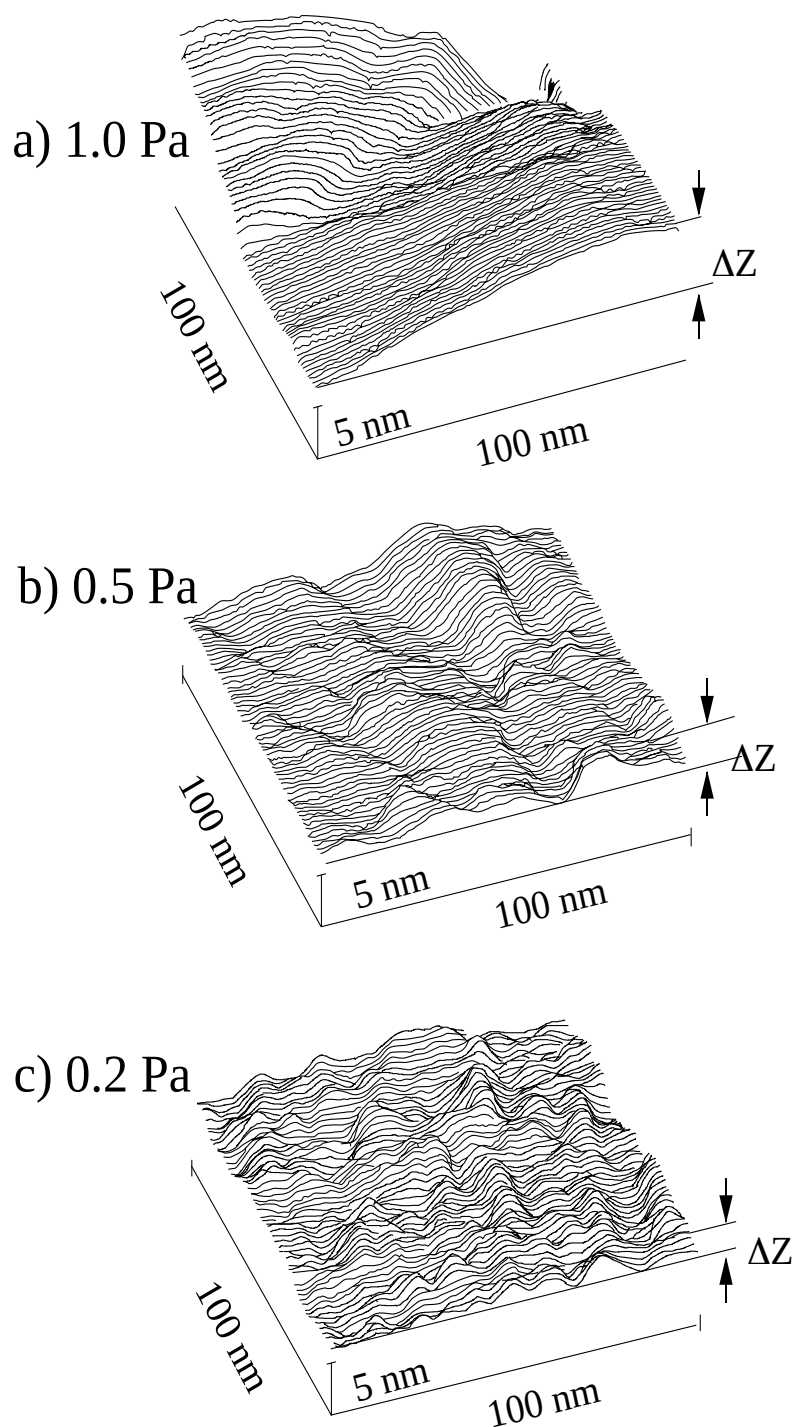


Fig. 7-6. Dependence of optical characteristics on thickness of upper and lower protective layers in disk type B, (a) $\Delta R/R_c$, (b) R_c at 830 nm and (c) $\Delta R/R_c$ at 670 nm. Upper and lower protective layers are varied in thickness from 70 to 120 nm and from 250 to 350 nm, respectively.

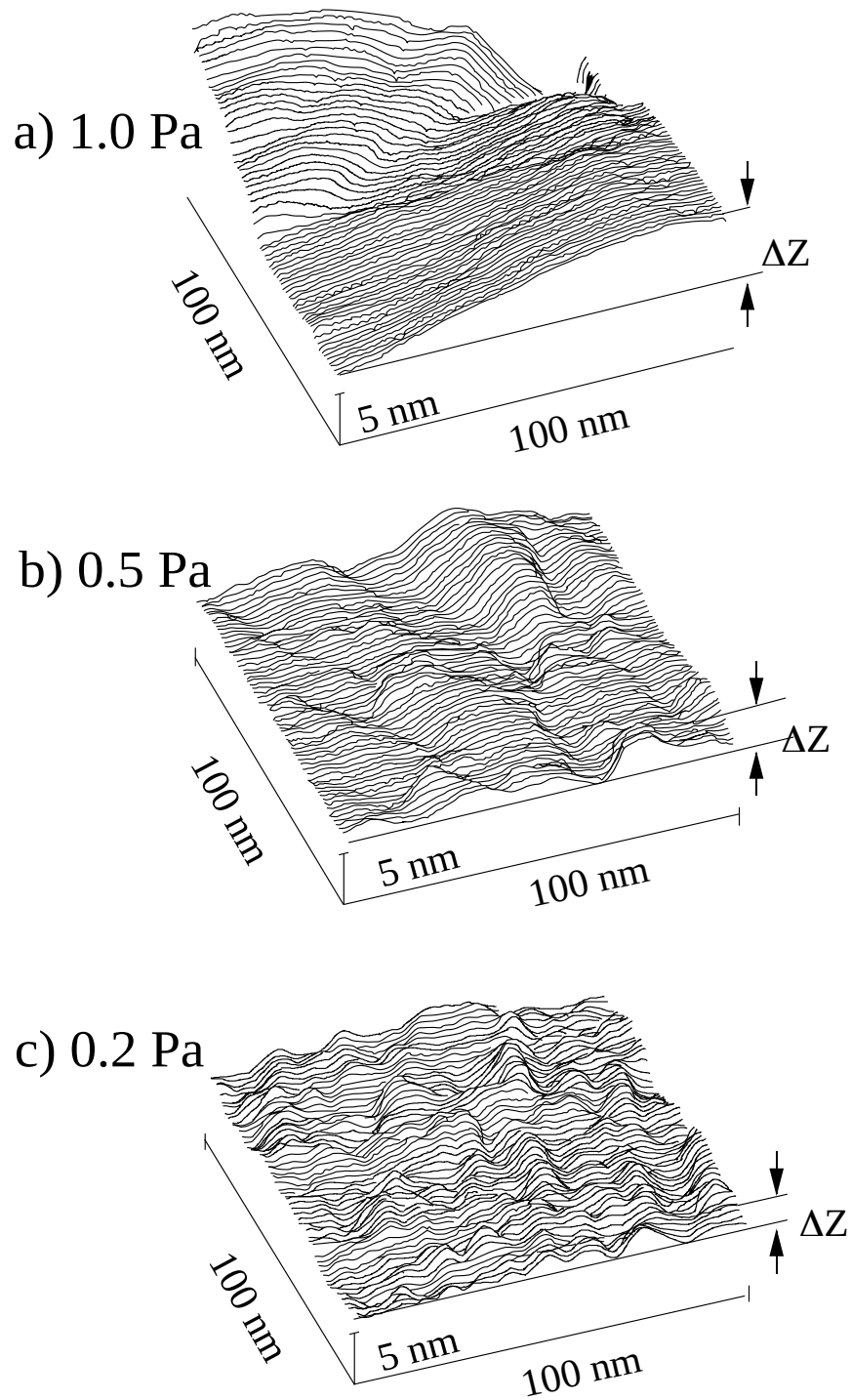


Fig. 7-7. Dependence of optical characteristics on thickness of upper and lower protective layers in disk type C, (a) $\Delta R/R_c$, (b) R_c at 830 nm and (c) $\Delta R/R_c$ at 670 nm. Upper and lower protective layers are varied in thickness from 0 to 50 nm and from 80 to 180 nm, respectively.

度が速い。そして R_c が下部保護層厚に依存し、 $\Delta R/R_c$ が上部保護層厚に依存している。このため、 R_c と $\Delta R/R_c$ を同時に最適化することができる。このタイプの計算結果を Fig. 7-7 に示す。特に、上部保護層の厚みが 20 nm 以下の場合、高いコントラストが得られる。しかし、上部保護層の厚みを 20 nm 以下にすると記録層から反射層への熱の逃げが大きくなり感度の低下につながる。このため、タイプ C における最適値は、下部保護層、上部保護層、それぞれ 110 nm、20 nm である。

7.3.5 ディスクタイプ A、B、C の光学特性の計算結果と実測値

先に計算で求めた最適構成条件を Table 7-3 に示す。実際にディスクをこれらの条件で作製し、これの反射率、 R_c 、及びコントラスト、 $\Delta R/R_c$ 、を回転系試験器を用いて評価した。これらの実測値と前述の計算結果を Table 7-4 にまとめた。ここで回転評価系による実測値は、案内溝による散乱損失を補正するために、1.4 倍してある。これはディスク外周におけるミラー部分とその直近の案内溝部分との反射率の比が 1.4 であることによる。実測値と計算値は、若干のズレが見られる場合もあるが、タイプ A、タイプ B そしてタイプ C いずれにおいても、おおむね良く一致している。光学特性が保護層厚に敏感であるため、保護層厚が若干設計値からずれたことにより生じたと考えられる。これらの三タイプのディスクにおける最適構成条件は、いずれも二波長に対して互換なディスクの条件を満たしている。このため、830 nm および 670 nm の読み出しにおける十分な S/N 比、そして 830 nm における書き込みに対する十分な感度が期待できる。実際のディス

Table 7-3. Optimum conditions for three types of disk media.

Thickness	Type A	Type B	Type C
Upper layer	185 nm	100 nm	20 nm
Recording layer	40 nm	80 nm	26 nm
Lower layer	260 nm	290 nm	110 nm

Table 7-4. Calculated and measured reflectivity of disk media with amorphous or crystallized recording layers.

Type A

	λ	Calculated	² Measured
Ra (amorphous)	830 nm	2 %	4 %
	670	27	24
Rc (crystallized)	830	21	20
	670	34	30
¹ ΔR (Rc-Ra)	830	19	16
	670	7	6
$\Delta R/Rc$	830	91	80
	670	21	20

Type B

	λ	Calculated	² Measured
Ra (amorphous)	830 nm	3 %	6 %
	670	23	25
Rc (crystallized)	830	21	23
	670	41	36
¹ ΔR (Rc-Ra)	830	18	17
	670	18	11
$\Delta R/Rc$	830	86	74
	670	45	31

Type C

	λ	Calculated	² Measured
Ra (amorphous)	830 nm	3 %	4 %
	670	19	18
Rc (crystallized)	830	20	21
	670	33	30
¹ ΔR (Rc-Ra)	830	17	17
	670	14	12
$\Delta R/Rc$	830	83	81
	670	43	40

¹ ΔR indicates reflectivity difference between amorphous and crystal portions.

² Measured values were reflectivity of amorphous (before hot treatment in oven) and crystallized portions on the pregrooved disks. Reflectivities of pregrooved portions were converted (multiplied by 1.4) into those of mirror portions to compare them with calculated values.

第7章 二波長互換ディスクの光学設計

クの試験から得られた特性について Table 7-5 にまとめた。全てのタイプのディスクにおいて 53 dB の C/N 値を得ている。この値は、光ディスクの実用に十分な値である。

Table 7-5. Testing conditions and performance of the three types of disk.

		Type A	Type B	Type C
Writing	Power	11.0 mW	13.0 mW	15.0 mW
Erasing	Power	5.5 mW	6.5 mW	7.5 mW
¹ C/N	830 (nm)	53 dB	54 dB	60 dB
	670 (nm)	53 dB	56 dB	60 dB
² Erasing ratio	830 (nm)	-26 dB	-31 dB	-26 dB
	670 (nm)	-22 dB	-32 dB	-26 dB

¹Values of marks with 1.2 μm mark pitch.

²Values of marks with 2.0 μm mark pitch.

7.4 ディスクの記録密度と再生特性

7.4.1 ディスク試験条件

開口数が0.55の対物レンズと830 nmのレーザーダイオードを持つ光ヘッドを備えたディスク試験機を用いて、書き込み消去、そして読み出しを行った。この他に、読み出し用に開口数が0.55の対物レンズと670 nmのレーザーダイオードを持つ光ヘッドを備えている。光ヘッドが二つある以外は、第5章のFig. 5-1に示したダイアグラムと同じ測定系である。全ての実験において線速度10 m/sとした。ここで使用したディスクのトラックは、特性の評価を行う前に100回のオーバーライトサイクルを施した。この初期化操作は、それ以降の安定した書き込み消去、および読み出しを行うためのものである。初期化の後、オーバーライトパルスによりアモルファスマークを記録した。ここでオーバーライトパルスは一定出力の消去パルスと50 nsの書き込みパルスの重ね合わせとした。これをFig. 7-8に模式的に示した。マークピッチ依存性を検討するために、まずマークピッチを変えながら書き込みを行い、そして、これらのトラックを830 nm及び670 nmで読み出した。一定出力の消去パルスにより消去し（DC消去）、消去率の測定を行った。

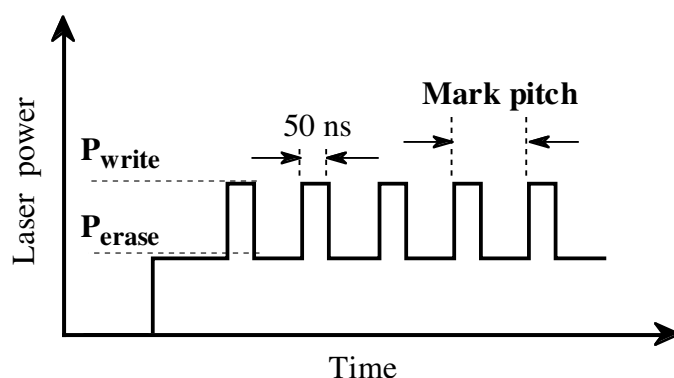


Fig. 7-8. The Overwrite pulse waveform and the definition of the mark pitch.

7.4.2 ディスクの再生信号のマークピッチ依存性

Fig. 7-9、Fig. 7-10、Fig. 7-11 にディスクタイプ A、B、C の再生信号のマークピッチ依存性を示した。ここで信号出力はマークピッチが $2.5\ \mu\text{m}$ と十分に間の開いた孤立波の信号の値で規格化した。そして、最大記録密度を規格化信号値が 0.5 になるマークピッチと定義した。ここで、孤立波の条件ではマーク間が十分に離れているので、読み出し時にマーク間の干渉が無く最も良好な信号が得られる。そして、マークピッチを詰めていくと、マーク間の干渉が起こり信号強度が低下する。孤立波条件での信号強度は、各のディスクに固有の値であり、この信号強度を各ディスクの信号値の基準とした。

最大記録密度は、三つのタイプにおいて、いずれも $830\ \text{nm}$ で $1.5\ \mu\text{m}$ 、 $670\ \text{nm}$ で $1.2\ \mu\text{m}$ であった。これは記録密度が約 25% 向上したことを意味する。ビーム径は(7-1)式で示される様に波長に比例する。 $670\ \text{nm}$ のビームは $830\ \text{nm}$ に比べビーム径が 25% 小さいので、記録密度の向上はこのビーム径の違いにより生じたと考えられる。再生特性における記録密度は、再生波長には、強く依存するが、ディスクのタイプには、ほとんど依存しないことが分かった。

7.4.3 ディスクの消去率のマークピッチ依存性

ディスクタイプ A の消去率のマークピッチ依存性 Fig. 7-12 を示す。消去は、 $830\ \text{nm}$ において DC 消去したものである。消去後同じトラックを $830\ \text{nm}$ と $670\ \text{nm}$ で読み出した。タイプ B, C では、Fig. 7-13、Fig. 7-14 最大記録密度において、22 dB 以上の消去率が得られた。これは、実用上十分な値である。これら二つのタイプでは、 $830\ \text{nm}$ と $670\ \text{nm}$ のマークピッチ特性がほぼ等しかった。一方タイプ A では、 $670\ \text{nm}$ の消去率が $830\ \text{nm}$ での消去率に比べ 6 dB ほど低かった。

この様に同一のトラックに書かれ、消去されたアモルファスマークを読む場合、読み出し光が $670\ \text{nm}$ か $830\ \text{nm}$ により消去率が異なることは興味深い。アモルファスマークを消去した場合、完全には結晶化できないため屈折率が戻りきら

Fig. 7-9. Normalized readout signal amplitude dependence on mark pitch of disk type A. The marks were recorded at 10 m/s with an 830 nm overwriting pulse and read at 830 and 670 nm.

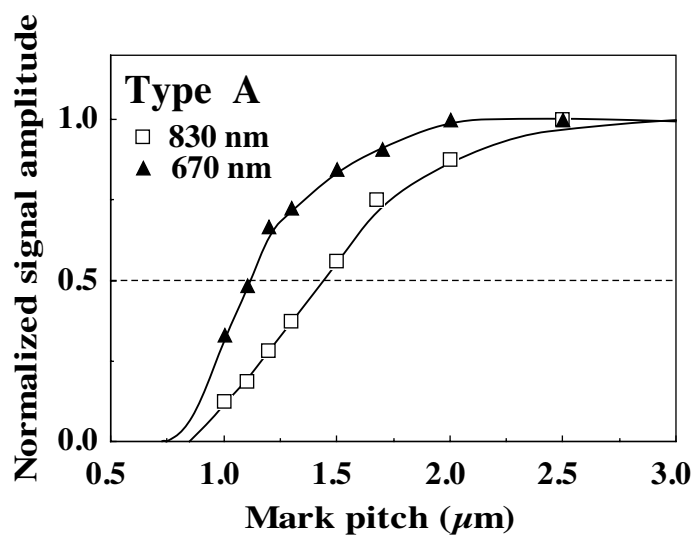


Fig. 7-10. Normalized readout signal amplitude dependence on mark pitch of disk type B. The marks were recorded at 10 m/s with an 830 nm overwriting pulse and read at 830 and 670 nm.

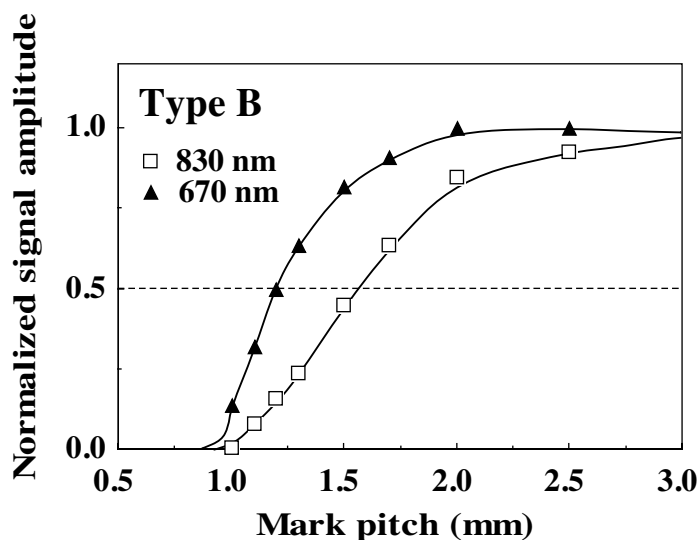
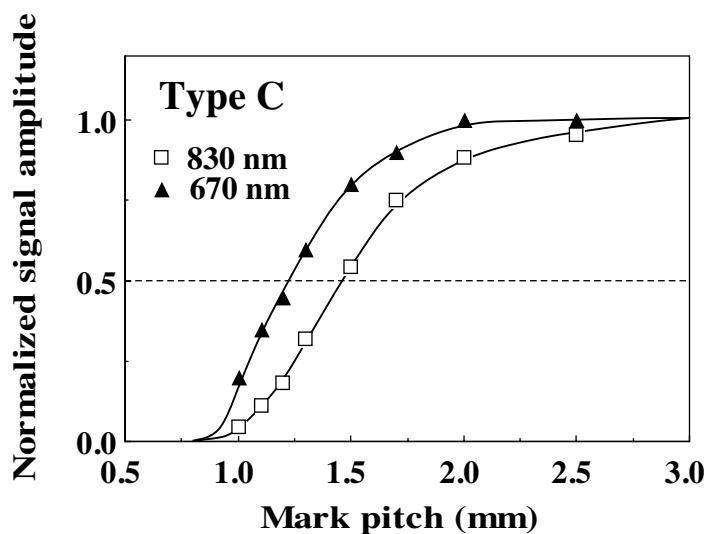


Fig. 7-11. Normalized readout signal amplitude dependence on mark pitch of disk type C. The marks were recorded at 10 m/s with an 830 nm overwriting pulse and read at 830 and 670 nm.



ず、その屈折率差 δn が原因となって消し残りとして現れると考えられる。この屈折率に $\delta n = \delta n(\lambda)$ の様に波長依存性があれば 670 nm と 830 nm では違った消し残りとなる。しかし、この場合は全てのタイプのディスクに現れるべきである。実際はディスクタイプ A にのみ、読み出し光の波長による違いが現れる。このため、波長による消去率の違いは、ディスクの多層膜の構造に起因すると考えられる。これは光学的な計算により確かめることができる。

7.4.4 消え残りの原因

第5章の Fig. 5-6 (a)のアモルファスマークの透過電子顕微鏡像において、消去されたアモルファスマークの内部と外部における結晶粒の大きさは同じである。これに対しアモルファスマークを取り囲んでいる部分は比較的大きな結晶粒からなるリングを形作っている。このリングは、書き込み光により溶かされ部分が急冷される時にできたと見られる。溶融部の外周は結晶と接しているので、結晶核を形成する必要が無い場合、溶融部の内部に結晶が向けて成長し易い。この粗大結晶粒から構成されているリング部分と微細結晶粒からなる消去部分との光学定数に違いがあれば、消し残りの原因となる。一般に多結晶体の光学定数は、その結晶の粒径、結晶の形状、配向性に依存している。Fig. 5-6 (a)から見積もられる、リング部分の結晶粒径は約 80 nm である。これはディスクタイプ A および B の記録層の厚みと比較した場合は、2 倍に達し、記録層厚の厚いタイプ B でも、記録層厚に匹敵する値である。このため、これらの結晶は平板状で、記録層に平行配置を取っている。一方、消去されたアモルファスマーク部分の結晶は、粒径が非常に小さくかつ特別な配向性は持っていない。このようなモルフォロジーの違いが、光学定数に僅かながら違いを引き起こしていると考えられる^[22]。そして、光学定数の僅かな違いがディスクの多層膜の構造により強調された場合、消去特性が波長や多層膜構造によって大きく変化する可能性がある^[10,23,24]。

Fig. 7-12. Erase ratio dependence on mark pitch of type A disk. The marks were recorded at 10 m/s with an 830 nm overwriting pulse then erased with an 830 nm continuous erasing pulse. The erased tracks were read at 830 and 670 nm.

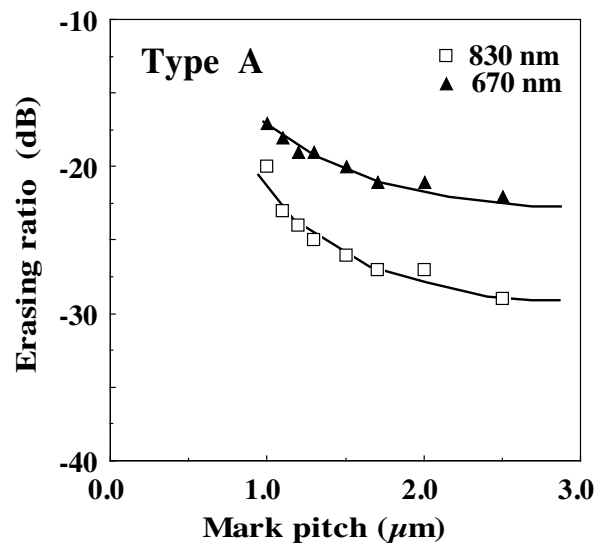


Fig. 7-13. Erase ratio dependence on mark pitch of type B disk. The marks were recorded at 10 m/s with an 830 nm overwriting pulse then erased with an 830 nm continuous erasing pulse. The erased tracks were read at 830 and 670 nm.

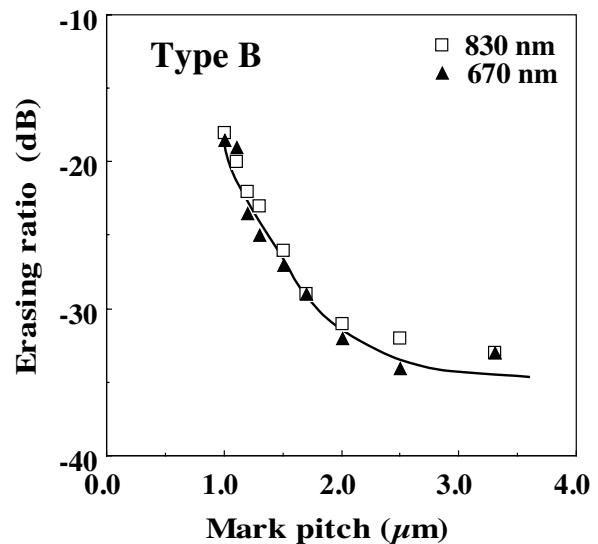
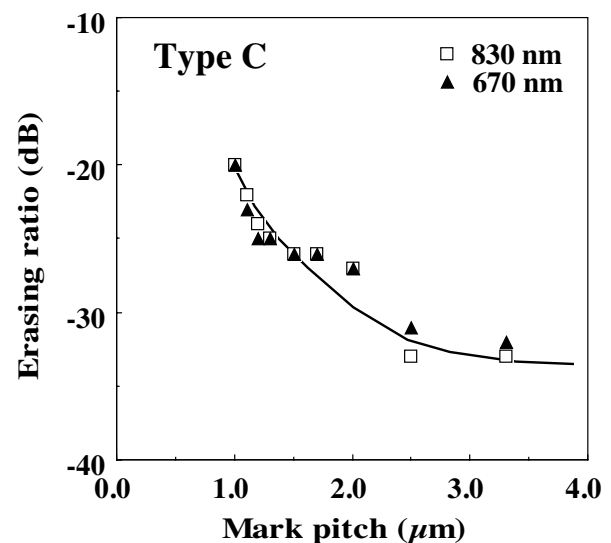


Fig. 7-14. Erase ratio dependence on mark pitch of type C disk. The marks were recorded at 10 m/s with an 830 nm overwriting pulse then erased with an 830 nm continuous erasing pulse. The erased tracks were read at 830 and 670 nm.



7.4.5 ディスクの結晶化分率と反射率

ディスクの多層構造が及ぼす影響について、マトリックス法による光学計算で検討した。ここでは、記録層の光学定数 ($n - ik$) をアモルファス状態に対応する ($n_a - i k_a$) から結晶状態に対応する ($n_c - i k_c$) まで連続的に変化させることで消去過程を模し、この時の反射率変化を 830 nm、670 nm について計算した。ここで、 n と k は光学定数の実部と虚部で、この二つは結晶化過程において同じ様に变化すると仮定した。この場合、下式で示されるように記録層の光学定数 ($n - ik$) は結晶化分率 X_c のみの関数となる。

$$n - ik = (1 - X_c)(n_a - i k_a) + X_c(n_c - i k_c), \quad 0 \leq X_c \leq 1 \quad (7-9)$$

アモルファスマークの結晶化分率 X_c と反射率 R の関係を Fig. 7-15 に示す。ここで、 $X_c = 0$ がアモルファス状態、 $X_c = 1$ が完全に結晶化された状態。そして、これらの状態に対応する反射率をそれぞれ R_a 、 R_c とした。また、 $X_c = 1 - \delta X_c$ が微細粒の結晶化状態、そして $X_c = 1$ が粗大粒の結晶状態に対応している。反射率は、必ずしも屈折率変化には比例していない。このため微細粒と粗大粒の屈折率の違い δX_c により生じる反射率の変化 δR は多層構造により変わってくる。ここで $\delta R = R_{X_c=1.0} - R_{X_c=1.0-\delta X_c}$ とした。信号強度、および消し残り信号強度は、それぞれ ΔR と δR に比例している。従って、消し残り率は $\delta R / \Delta R$ に比例する。Fig. 7-15 における $X_c = 1.0$ の傾きは、 $\delta R / \delta X_c$ であるので、消し残り率は、右端の傾きに比例する。

7.4.6 ディスクの結晶化分率と消え残り

反射率をアモルファス状態で 0.0、完全結晶化状態で 1.0 となる様に信号強度 ΔR で規格化すると、反射率の異なるディスク間でも消去挙動を直接比較することができる。そこでディスクタイプ A、B そして C の規格化された反射率を結晶化分率の関数として 830 nm と 670 nm について計算した。これらを Fig. 7-16 に示す。

縦軸に規格化された反射率 $(R(X_c) - R_a)/\Delta R$ をとっている。ディスクタイプ A における 670 nm の場合を除いて、反射率は結晶化分率の増加と共に単調に増加している。 $X_c = 1.0$ 付近における曲線の傾きは、

$$\delta\{(R(X_c) - R_a)/\Delta R\} / \delta X_c = (\delta R/\Delta R)/\delta X_c \quad (7-10)$$

と表すことができる。従って、右端における傾きは消し残り率 $\delta R/\Delta R$ に比例する。タイプ B とタイプ C において、670 nm と 830 nm の曲線が非常に似ている。従ってタイプ B とタイプ C における 670 nm と 830 nm での消去率が非常に近い値であることが予想される。実測でも、Fig. 7-13、 Fig. 7-14 に示す様に、孤立波によるアモルファスマークの消去率は、670 nm と 830 nm とではほぼ同じ値となっている。一方、ディスクタイプ A の計算結果では、670 nm の場合一旦反射率が低下した後上昇に転じており、かなり異なった挙動を示す。反射率が一端低下したため、 $X_c = 1.0$ 付近における曲線の傾きがタイプ A の 830 nm に比べ倍近い値となっている。傾きが 2 倍であるため、消し残りも 2 倍の強さとなる。この計算結

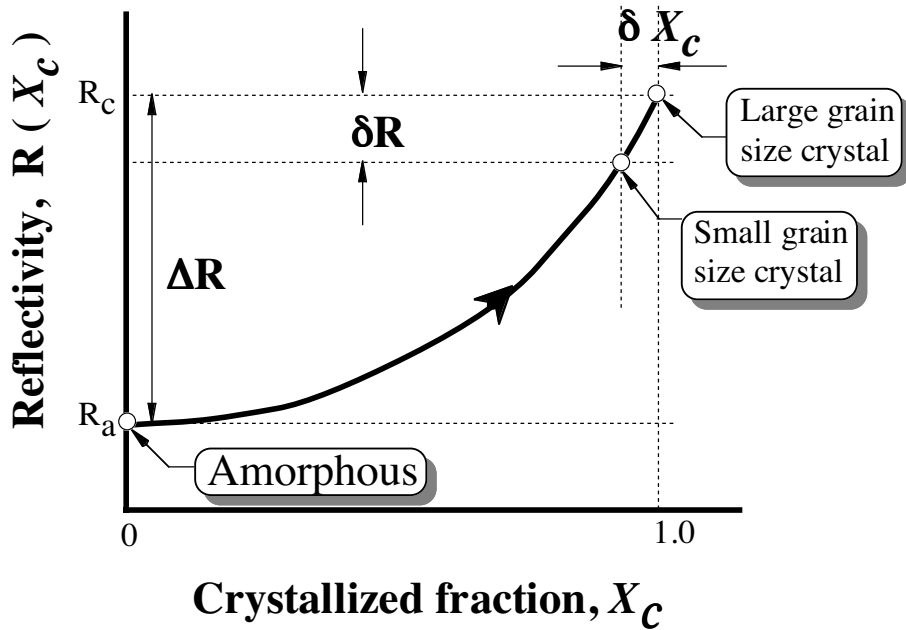


Fig. 7-15. Disk reflectivity, $R(X_c)$ and crystallized fraction, X_c .

果は実測値においてタイプ A の実際の消去率が同タイプの 830 nm に比べ約 6 dB 少ないという結果と良く一致している。

以上の様に、タイプ A における消去率の読み出し光波長に強く依存することを、このモデルで良く説明することができる。従って、同一の（消去された）アモルファスマークが読み出し波長により異なって見えるの原因は、多層構造の反射率特性が記録層の結晶化過程において非線形的に変化することが原因と結論づけられる。

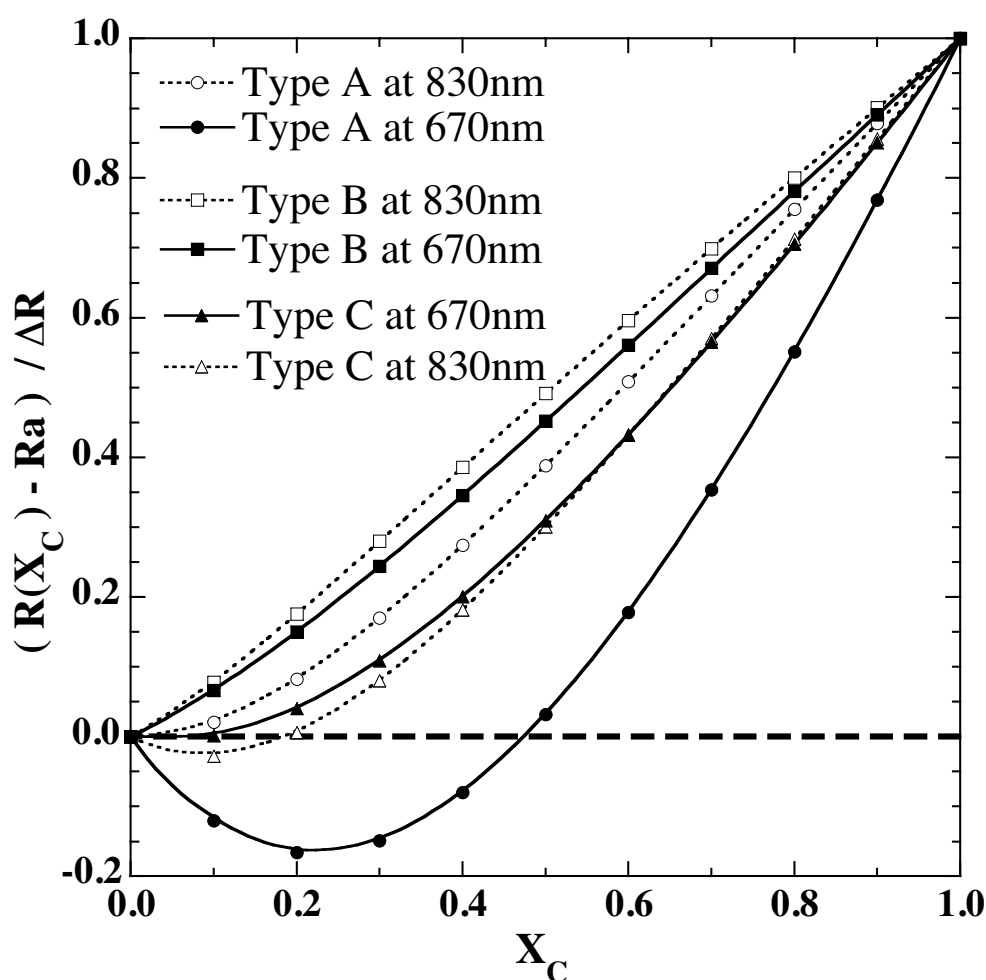


Fig. 7-16. Normalized reflectivity, $(R(X_C) - R_a) / \Delta R$ vs. crystallized fraction, X_C for three types of disk.

7.5 まとめ

本章では、一般的なタイプ A の他に、二波長互換性に優れていると考えられるタイプ B およびタイプ C の構造について、マトリックス法を用いた光学計算を行い、波長互換性の観点から検討を行った。光学特性に最も影響の大きい、上部保護層および下部保護層の厚みをパラメータにとり、計算を行った。互換条件として、830 nm において書き込み、消去、読み出しができること、かつ、670 nm において、十分な読み出し信号を取り出すことができることとした。

1. タイプ B は記録層を厚くして上部保護層の波長依存性を低減した構造、タイプ C は、上部保護層を非常に薄くして上部保護層の波長依存性を低減した構造である。これら両タイプは、830 nm、670 nm の両波長に対して、二波長互換の条件を満たす様に上部保護層と下部保護層について独立に最適化できることが明らかになった。これにより両タイプは、本質的に二波長互換性を有した構造であると結論付けられる。一方、タイプ A では、両波長に対して、二波長互換の条件を満たす様に上部保護層と下部保護層について独立に最適化することはできなかった。しかし当初の要求条件を満足する構造は見いだすことができた。
2. これら三タイプにおける最適構成のディスクを実際に作製し、ディスク試験機を用いて光学特性を測定したところ、計算から予想される結果と良く一致し、この計算手法が有効であることが実証できた。
3. この三タイプの構造のディスクについて、830 nm で記録を行い、このトラックを短波長光源（670 nm）で読み出しを行ったところ、記録線密度（マークピッチ）が約 25% 向上した。この値はちょうど短波長化により波長分解能が向上した値と一致した。これにより、相変化型記録方式におい

て、光源を短波長化することで、読み出しの分解能が向上して、記録密度がそれに応じて向上することが実証された。

4. タイプBとタイプCについては、830 nm、670 nmの両波長に対して、ほぼ同じ消去率特性を示し、消去率も -22 dB と十分な値が得られた。一方、タイプAでは670 nmで再生した場合830 nmに比べ消去率が6 dBほど低かった。三タイプのディスクについて、記録層の光学定数を変化させて、アモルファスマークの結晶化に伴う反射率変化を再現することで、消去率の構造依存性について検討した。この結果、タイプAにおける消去率の違いは、構造に起因するもので、タイプAでは記録層の結晶化に伴う屈折率変化に対して非線形的に変化することが原因であることが分かった。

以上の様に、二つのタイプの波長互換な相変化型光ディスクが得られ、波長に反比例して線記録密度を向上させうることを実証した。短波長化による消去特性の劣化は認められなかった。しかし、最適化されていない多層構造を有するディスクでは短波長化により消去特性の低下が見られた。また、これらを通して相変化型光ディスクの光学設計手法を確立することができた。

参考文献

1. 牧野 滋、OPTRONICS, No.4,130, (1998).
2. Y. Mitsuhashi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, Pt.1, No. 4B, 2079, (1998).
3. 島 顕洋、レーザー研究、Vol.25, No.8, 566,(1997).
4. R. Ailung, J. Deyin, L. Yanwu, Z. Zhonglin, S. Luqing , W. Rui, SPIE-Int. Soc. pt. Eng., Vol.2890, 74,(1996).
5. D. P. Birnie III, Ultrastructure Processing of Advanced Materials, Vol.1, 475,(1992).
6. K. Balasubramanian , SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., Vol.1782, 521, (1992).

-
8. T. Ohta, K. Nagata, I. Satoh, R. Imanaka, IEEE Trans. Mag. , Vol.34, No.2, 426, (1998).
 9. T. Iwanaga, H. Honma, M. Nakano, E. Katayama, Y. Yamanaka, M. Okada, S. Shimonou Conference Digest of ODS ' 97(1997)PD1.
 10. R. Chiba, H. Yamazaki, M. Miyagi , I. Hatakeyama, Applied Optics, Vol.34, No.32, 7588, (1995).
 11. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, No.2, 834, (1993).
 12. N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, , M. Takao: J. Appl. Phys. Vol.65, No.5, 2849, (1991).
 13. Y. Maeda, H. Ando, I. Ikuta, M. Nagai, Y. Katoh, H. Minemura, N. Tsuboi, Y. Satoh, Appl. Phys. Lett., Vol.54, No. 10, 6, (1989).
 14. M. Chen, K. A. Rubin, R. W. Barton, Appl. Phys. Lett., Vol.49, No. 9, 502, (1986).
 15. Y. Maeda, H. Minemura, M. Nagai, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.28, No. 28-3, 147, (1989).
 16. J. M. Bruneau, B. Bechevet, C. Germain, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, Pt.1, No. 4B, 2168, (1998).
 17. M.H.Francombe, R.W.Hoffman: Physics of Thin Film, Academic Press Inc., New York, (1971), 6, p.199.
 18. Leo Levi: Applied Optics, John Wiley & Sons Inc., New York, Vol.2, 67 (1980).
 19. E. Wolf, Progress in Optics, North-Holland Publishing comp. Amsterdam, Vol. VII, 75, (1969).
 20. 池田英生、光学における計算技術、応用物理学会 第8回 冬季講習会テキスト、p.145, (1974).
 21. 工藤恵栄、分光学的性質を主とした基礎物性図表, 共立出版社, (1972).
 22. G. Hass, M. H. Francombe, R.W.Hoffman: Physics of Thin Films, Academic Press Inc., New York, Vol.8, 57, (1975).

23. M. Miyagi, H. Yamazaki, R. Chiba , I. Hatakeyama, レーザー研究、 Vol.20, No.7, 41, (1992).
24. M. Miyagi, H. Yamazaki, R. Chiba , I. Hatakeyama, Applied Optics、 Vol.33, No.14, 3094, (1994).

第8章 結 論

8.1 各章のまとめと総括

インターネットの発展やマルチメディア化の進行に伴い、大容量の記憶媒体の開発が求められている。相変化型光ディスクはその有力な候補と考えられている。そして今後さらに記憶密度およびデータ転送レートの向上、製造コストの低減、そして信頼性の向上などが克服すべき重要な問題となっている。

本論文では、相変化型光ディスクのこれらの課題に応えるために、相変化型光ディスクを構成する Te 系記録層および透明保護層の設計技術および作製技術について述べた。

以下に研究で得られた主要な結果を列記する。

第2章 真空蒸着による Te系合金膜の形成法

Se-Te 合金蒸発源を用いて、均一な組成の Se-Te 二元系合金膜の作製を試み、以下のことを明らかにした。

合金蒸発源の組成において Se 濃度が 20 at% 以下でかつ、蒸着速度が 1.0 nm/s 以下の条件で厚み方向に均一な合金膜が得られる。この均一組成膜が得られる条件において、蒸着源と合金膜組成とは、ほぼ同じ組成にある。均一組成膜が得られる条件では、ボート内の蒸発源は溶融しておらず、ボートに接する蒸発源表面の組成が Te リッチ側にずれることで、Se と Te の蒸発速度が合金組成に近づく。これにより蒸発源と組成が一致した蒸着膜が得られる。Se-Te 合金蒸着源表面付近に生じる厚み(Z 軸)方向の組成分布は $C_{Se}(z) = C_{Se}(z) - A \exp[-Z/(D/v)]$ の形をとり、拡散係数 D と蒸着による表面の後退速度 v に依存する。蒸着条件を変化させると表面の後退速度 v に比べ拡散係数 D の方が大きく変化し、蒸着膜の厚み方向の組

成プロファイルを決定している。

以上の様に単一の Se-Te 合金蒸発源からでも均一な組成の合金膜が得られることがわかった。この手法を用いると複雑な合金組成の膜を単一の蒸発源のみを用いて作製できるため、Te 系合金膜を使用する相変化型光ディスクの記録層を簡易かつ安価に形成することができる。

第3章 Te系合金記録膜のアモルファス安定性及びその評価法

多元蒸着装置を用いて三元合金膜を作製し、そのアモルファス安定性及び、結晶化挙動を示差走査熱分析装置により検討し、以下のことを明らかにした。

$\text{Cu}_x(\text{Se}_y\text{Te}_{1-y})_{1-x}$ ($y = 8 \text{ at\%}, 15 \text{ at\%}$) 系に対し Cu の添加量、 x が 30 at% 未満では、結晶化過程が二つ存在する。Cu の添加量を 0 at% から 30 at% まで増やすに従い、低温側の過程が減少し、また二つの結晶化ピーク温度が近づいて、30at% 以上で一つの結晶化過程となった。Arrhenius plots から求めた活性化エネルギーと反応速度定数からのアモルファス寿命を評価すると、最も活性化エネルギーの高い組成 ($\text{Cu}_{0.30}(\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{0.85})_{0.70}$) において、10 年以上のアモルファス安定性と 10 ns 以下の結晶化速度を共に満足することが分かった。

また、DSC による熱分析及びその Johnson, Mehl & Avrami 式、及び Kissinger 式による解析により、相変化型光ディスク用記録材料の基本的な性質である、アモルファス安定性および結晶化速度の評価方法を確立することができた。

第4章 相変化型光ディスクの消去過程のシミュレーション

有限要素法を用いて相変化型ディスクの消去過程をシミュレートし、ディスクの保護層の熱伝導率、ビームスポット径、線速度などのパラメータと加熱冷却過程について検討し、以下のことを明らかにした。

記録層に蓄積された熱量は、上部保護層を介して反射層に流入するため、上部保護層の厚みと熱伝導率が記録感度や冷却速度に大きな影響を与える。シミュ

レーション結果と高速の消去実験の結果の比較により、保護層の熱伝導率が、バルクの文献値の約 1/3 であることが分かった。レーザースポット径を変化させた場合（レーザ光源の波長を変化させた場合に対応）、最大温度上昇値 ΔT_{peak} 、結晶化に有効な時間 τ_{50} 共にスポット径に反比例する。 ΔT_{peak} 、 τ_{50} の線速度依存性は、スポット径を変えても変化せず、それぞれ、線速度の -0.5 乗および -0.8 乗に比例する。プラスチック基板の表面は、線速度によらず記録膜の中心温度に近い温度まで加熱される。反射膜側は、ヒートシンク効果により昇温は非常に低く抑えられる。

以上の様に、ディスクの消去時における加熱、冷却過程をシミュレートできるモデルを確立することができた。これにより線速度、保護膜の熱伝導率、使用する波長等が、ディスク感度および結晶化に寄与する τ_{50} に及ぼす影響を予測できた。

第5章 相変化型光ディスクにおける高速消去

直径 20 cm の大判のディスクを用いて $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 疑 2 元合金記録層の高速消去性について検討し、以下のことを明らかにした。

化合物組成からずれた組成である $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ 記録層を用いたディスクでは、40 m/s から消去率の低下が見られた。これに対し、金属間化合物組成である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 記録層を用いたディスクでは、100 m/s まで 29 dB と高い消去率を保持できた。化合物組成において非常に高速な消去が可能であることが分かった。透過電子顕微鏡により、部分消去されたアモルファスマークを観察したところ、10 m/s の低線速度で部分消去されたアモルファスマークはトラックの端の部分にアモルファス部分が残っている。一方、60 m/s の高線速度で部分消去された場合、アモルファスマーク全体に結晶粒とアモルファス部分が混在して残っていた。低線速度での消去の不完全さはマーク全体が十分に昇温されていないためであり、高線速度における不完全な消去の原因は結晶核生成が不十分なためであった。これら

か、結晶核の発生過程が高線速度での消去を律速する重要な要因であることが分かった。また、ディスクの消去実験結果とコンピュータシミュレーションの結果を用いて結晶核の発生に必要なインダクションタイムを算出したところ、 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{56}$ ディスクでは 30 ns の値が得られた。

第6章 書き込み消去繰り返し性と透明保護層との関連

スパッタ法で作製した Si_3N_4 透明保護層の作製条件とディスクの書き込み消去繰り返し回数との関係を検討し、以下のことを明らかにした。

スパッタガス圧を下げるほど、 Si_3N_4 保護層の緻密性および表面あらさが改善され、繰り返し性が向上する。そして Ar、 N_2 混合ガスを用い 0.2 Pa で製膜したものが繰り返し性に最も優れ、約 5×10^5 回の繰り返し回数を示した。これは保護層の表面あらさおよび緻密性が改善されたためである。保護膜の熱伝導率や残留応力もスパッタ条件により変化するが、これらの要因の繰り返し特性への影響は小さいことが分かった。

第7章 二波長互換ディスクの光学設計

三種類の構造について、二波長に対する互換性の観点から光学計算を行い、この結果と実際のディスク特性とを比較し、以下のことを明らかにした。

三種類全てのディスクにおいて、読み出しレーザー光の短波長化により記録線密度（マークピッチ）が約 25% 向上した。この中で、記録層が 8 nm と厚いタイプ B と記録層が 2.6 nm と最も薄い C の二種類の構造については、830 nm、670 nm の両波長に対して最適な構造が存在する。また、この二種類のディスクは、830 nm、670 nm の両波長に対して同様の消去率特性を示し、消去率も -22 dB と十分な値が得られた。一方、残る一種類のディスク（ここで通常タイプとしている記録層が 4 nm のタイプ A）では、多層構造の違いから 670 nm で再生した場合 830 nm に比べ消去率が 6 dB ほど低かったが、これは、このタイプのディスク

は、記録膜の結晶化に伴う光学定数の変化に対して、反射率が非線形的に変化することが原因と判明した。

これらの検討を通して、相変化型光ディスクの光学設計手法を確立した。

以上述べた様に、相変化型光ディスクは、高データ転送に対応でき、レーザーの光源を短波長化することで高密度化も可能である。光源の短波長化を行っても、本研究で検討された、2つの波長に対抗できるディスク構造とすることで、波長互換性を保つことができる。そして、保護層の作製条件および、記録層の組成の最適化により、繰り返し性やデータ寿命を向上させることが可能であることを明らかにした。さらに、真空蒸着法により、製造過程を簡素化できることを示した。相変化型光ディスクは、ここで明らかにした要素技術の適用と今後更なる研究の進展により、デジタル記録用媒体の重要な地位を占めて行くと考えられる。

8.2 今後の課題

すでに Ge-Sb-Te 系合金記録層を用いた光ディスクが DVD-RAM の記録媒体として、商品化されているが、これらはディスクのランドとグルーブの両方に記録するほか、光源も 650 nm と短い波長を使用することなどにより、5 インチディスク片面で 2.6GB と非常に高密度な記録が可能となっており、マルチメディア化に伴う大容量記録の要求に応えるものである。

今後、相変化型光ディスクは、レーザー光源の短波長化に伴い、さらに高密度化が進められていくと考えられる。本研究では、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 組成の記録膜を用いた場合、100 m/s と極めて速い線速度においても消去可能であることが、実験的に示された。また、消去感度および消去に寄与する時間の線速度依存性および光源波長依存性についてシミュレーションにより定量化した。これらの結果によれ

ば、光源波長を紫外域まで短くしたとしても、20m/s 程度の線速度を保ったままでも、記録密度を向上させる事が可能と見られる。これに伴う、ディスク構成の最適化には、本研究の中で示された熱的、光学的な設計手法を用いることができる。

以上の様な面記録密度を向上させる方法とは別に、複数の記録層を設けることで、厚み方向に多重化を行い、ディスク一枚当たりの記録密度を向上させることも可能である。この場合、各記録層間の干渉が問題となるが、記録層をレーザー光のビームウエスト長（830nm で約 $7\mu\text{m}$ ）以上に離すことにより、録層間の干渉を抑制できる。この場合、多層膜の厚みが基板の厚み程度になる 100 層程度まで多重化が可能と考えられる。この様な多重化においても、本研究で検討された評価技術ならびに設計技術が有効である。

以上の様に、相変化型光ディスクは本研究で検討された技術をもとに、今後さらに改良が加えられ発展していくものと考えられる。

付 録

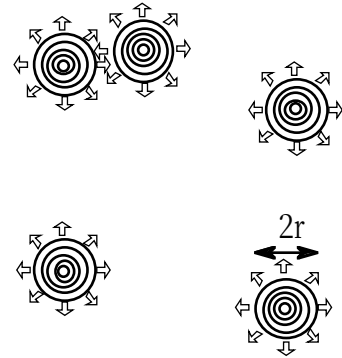
付録-A Kissinger's equation の導出

ここでは、一定昇温時の結晶化における結晶化温度と昇温速度、そして結晶化の活性化エネルギーの関係について示す。

ここでは、結晶核が発生し、この後に結晶成長が起こるとした。拡散律速の結晶化過程は、これに該当する。すなわち、結晶核の発生が速いため、結晶核の発生が終了したあとに、拡散に律速された成長がゆっくりと起こる。一定の昇温速度 α 、温度の関数となる核

発生頻度 $I(T)$ を仮定しているので、結晶核の数 N は昇温速度 α に反比例する。

$$V = N (4\pi/3) r^3 \quad N = 4$$



$$N = \int_{t_1}^t I(T) dt = \int_{T_r}^T I(T) \frac{dt}{dT} dT = \frac{1}{\alpha} \int_{T_r}^T I(T) dT = \frac{N_0}{\alpha}, \quad \left(\alpha = \frac{dT}{dt} \right) \quad (A-1)$$

ここで、時刻 t_1 から t までに、 T_r から T まで昇温したとした。

各結晶の界面は一定の速度 $u_0(T)$ で成長し、その速度は活性化過程とすると結晶粒径 r は下式のように成長速度を温度について積分することで求められる。

$$r = \frac{1}{\alpha} \int_{T_r}^T u_0 \exp(\pm E/k_B T) dT \approx \frac{r_0}{\alpha} \exp(\pm E/k_B T) \quad (A-2)$$

全体の結晶化率を x と置くと、全体の結晶化速度 dx/dt は結晶核の数 N と各結晶粒の体積増加率 dV/dt に比例する。そして、成長界面が互いにぶつかり合うため実際の結晶化速度が低下する効果は、 $(1-x)$ をかけることで取り入れる。すなわち、アモルファス分率に比例する。

$$\frac{dx}{dt} = (1 \pm x)N \frac{dV}{dt} = 4\pi N r^2 (1 \pm x) \frac{dr}{dt}, \quad (dV = 4\pi r^2 dr) \quad (A-3)$$

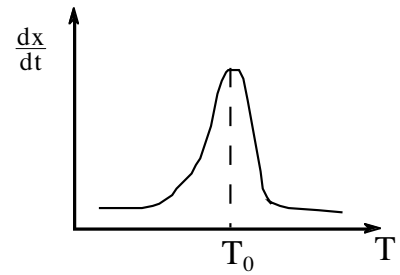
3次元的な（球状の）成長を仮定し、昇温速度が一定の時の結晶化速度と温度依存性の式(A-4) が得られる。

$$\begin{aligned} \therefore \frac{dx}{dt} &\approx 4\pi N \frac{r_0^2}{\alpha^2} \exp(\pm 2E/k_B T) (1 \pm x) u_0 \exp(\pm E/k_B T) \\ &= 4\pi \frac{N_0 r_0^2}{\alpha^3} (1 \pm x) u_0 \exp(\pm 3E/k_B T) \end{aligned} \quad (A-4)$$

他の次元も含めて一般的に書くと以下の様になる。mは成長の次元である。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{A}{\alpha^{n+1}} (1 \pm x) \exp(\pm mE/k_B T) \quad (m = 1, 2, 3) \quad (n = 2, 3, 4) \quad (A-5)$$

mおよびn と結晶成長モードとの関係については、本文参照の Table 3-2 に示した。DSCを用いた一定昇温測定時におけるピーク温度 T_0 では結晶化速度 dx/dt が最大値となる。



$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{T=T_0} = 0$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = (1 \pm x) \left(\frac{mE}{k_B T_0^2} \right) \alpha \quad (A-6)$$

(A-5) 式と(A-6) 式から dx/dt を消去して、整理すると (A-7) 式が得られる。

$$\ln \left(\frac{\alpha^n}{T_0^2} \right) = \pm \frac{mE}{k_B T_0} + c, \quad \left(c \equiv \pm \ln \left(\frac{mE}{A k_B} \right) \right) \quad (A-7)$$

(A-7) 式の $\ln(\alpha^n/T_0^2)$ と $1/T_0$ とは直線関係にあるので、 $\ln(\alpha^n/T_0^2)$ を $1/T_0$ に対してプロットし、その傾きから活性化エネルギー E を求めることができる。

付録 - B 有限要素法による熱拡散シミュレーションにおいて使用したマトリックス方程式の導出

以下の拡散方程式を基礎方程式とした。

$$\kappa \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T + Q = C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{B-1})$$

この拡散方程式は、下に示す汎関数 S を作り、 T を既知量として T の時間微分である $\dot{T}$ についての変分 $\delta \dot{T}$ に対して停留値をとることと等価である。

$$S = \int \left(\frac{\kappa}{C_p \rho} \dot{T} \Delta T + \frac{1}{C_p \rho} \dot{T} Q \pm \frac{1}{2} \dot{T}^2 \right) dv, \quad \delta S = 0 \quad (\text{B-2})$$

S の積分内の第一項は、グリーンの公式から下式の様に変形でき、

$$\int \frac{\kappa}{C_p \rho} \dot{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T dv = \int \frac{\kappa}{C_p \rho} \dot{T} \vec{\nabla} T \cdot d\vec{s} \pm \int \frac{\kappa}{C_p \rho} \vec{\nabla} \dot{T} \cdot \vec{\nabla} T dv \quad (\text{B-3})$$

十分大きな計算領域を考えているので外部との境界 A から外部への熱の逃げを無視できるので、

$$\int_A \frac{\kappa}{C_p \rho} \dot{T} \vec{\nabla} T \cdot d\vec{s} = 0$$

結局、汎関数 S は以下の形となる。

$$\therefore S = \pm \int \left(\frac{\kappa}{C_p \rho} \vec{\nabla} \dot{T} \cdot \vec{\nabla} T + \frac{1}{C_p \rho} Q \pm \dot{T} \right) dv \quad (\text{B-4})$$

次に、計算領域を N 個の直方体の要素に分割したので全積分を各要素内について

の積分 $\int dv$ と要素番号 i についての和に分ける。

$$S = \sum_{i=1}^N \int_{\text{element}} \left(\frac{\kappa}{C_p \rho} \vec{\nabla} T \cdot \vec{\nabla} T + \frac{1}{C_p \rho} Q \pm \dot{T} \right) dv \quad (\text{B-5})$$

さらに、以下の様に、内挿関数を導入し、要素内の温度などをすべて要素の頂点である8つの接点の値を使って近似させる。すなわち "要素 i " 内における温度を直方体要素の頂点である接点を用いて内挿する。

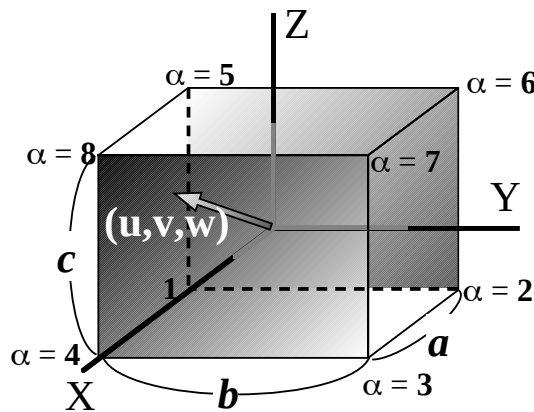
内挿関数 $F_{\alpha}^i = F_{\alpha}^i(u, v, w)$, ($\alpha = 1, 2, \dots, 8$) を下式の様にアイソパラメトリックにとると、

$$\begin{aligned} F_{\alpha}^i(u, v, w) = \frac{1}{8} [& (1 \pm u')(1 \pm v')(1 \pm w') T_1^i + (1 \pm u')(1 \pm v')(1 \pm w') T_2^i \\ & + (1 \pm u')(1 \pm v')(1 \pm w') T_3^i + (1 \pm u')(1 \pm v')(1 \pm w') T_4^i \\ & + (1 \pm u')(1 \pm v')(1 \pm w') T_5^i + (1 \pm u')(1 \pm v')(1 \pm w') T_6^i \\ & + (1 \pm u')(1 \pm v')(1 \pm w') T_7^i + (1 \pm u')(1 \pm v')(1 \pm w') T_8^i] \end{aligned} \quad (\text{B-6})$$

ただし、 u', v', w' は要素 i の重心を原点として表される無次元座標

温度、熱量、温度変化などは下式の様に "要素番号 i " と要素内座標 (u, v, w)

$$u' = u/a^i, \quad v' = v/b^i, \quad w' = w/c^i, \quad (\text{B-7})$$



内挿関数 $F_{\alpha}^i = F_{\alpha}^i(u, v, w)$, ($\alpha = 1, 2, \dots, 8$) は無次元化された座標 (u, v, w) の関数である。

で表される。

$$\begin{aligned}
T(x,y,z) &= F_{\alpha}^i(u,v,w) T_{\alpha}^i, \\
\dot{T}(x,y,z) &= F_{\alpha}^i(u,v,w) \dot{T}_{\alpha}^i, \\
Q(x,y,z) &= F_{\alpha}^i(u,v,w) q_{\alpha}^i
\end{aligned} \tag{B-8}$$

一方、熱伝導率 κ 、熱容量 C_p 、密度 ρ は要素内で一定として、上式を代入すると下式が得られる。

$$\begin{aligned}
S = \sum_{i=1}^N \int_{\text{element}} dv \left\{ \pm \sum_{\alpha,\beta=1}^8 \left(\frac{\partial F_{\alpha}^i}{\partial x} \frac{\partial F_{\beta}^i}{\partial x} + \frac{\partial F_{\alpha}^i}{\partial y} \frac{\partial F_{\beta}^i}{\partial y} + \frac{\partial F_{\alpha}^i}{\partial z} \frac{\partial F_{\beta}^i}{\partial z} \right) \dot{T}_{\alpha}^i T_{\beta}^i \frac{\kappa^i}{C_p^i \rho^i} \right. \\
\left. + \frac{1}{C_p^i \rho^i} \sum_{\alpha,\beta=1}^8 F_{\alpha}^i F_{\beta}^i q_{\alpha}^i \dot{T}_{\beta}^i \pm \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^8 F_{\alpha}^i F_{\beta}^i \dot{T}_{\alpha}^i \dot{T}_{\beta}^i \right\}
\end{aligned}$$

ここで、内挿関数は、全ての要素に共通であるから、要素内の積分を先に実行できる。そして、各積分項を以下の様に置き換えると下式が得られる。

$$S = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^8 \left\{ \frac{\kappa^i}{C_p^i \rho^i} D_{\alpha,\beta}^i \dot{T}_{\alpha}^i T_{\beta}^i + \frac{\kappa^i}{C_p^i \rho^i} N_{\alpha,\beta}^i q_{\alpha}^i \dot{T}_{\beta}^i \pm \frac{1}{2} N_{\alpha,\beta}^i \dot{T}_{\alpha}^i \dot{T}_{\beta}^i \right\} \tag{B-9}$$

ただし、 $D_{\alpha,\beta}^i$ 、 $N_{\alpha,\beta}^i$ 、 q_{α}^i は、以下に定義されている。

$$\begin{aligned}
D_{\alpha,\beta}^i &= \int_{\text{element}} dv \left(\frac{\partial F_{\alpha}^i}{\partial x} \frac{\partial F_{\beta}^i}{\partial x} + \frac{\partial F_{\alpha}^i}{\partial y} \frac{\partial F_{\beta}^i}{\partial y} + \frac{\partial F_{\alpha}^i}{\partial z} \frac{\partial F_{\beta}^i}{\partial z} \right), \\
N_{\alpha,\beta}^i &= \int_{\text{element}} F_{\alpha}^i F_{\beta}^i dv, \quad q_{\alpha}^i = \int_{\text{element}} Q dv
\end{aligned}$$

この式では、 S が $\dot{T}_{\gamma}^i$ の関数となっており、 S 停留値を取る様に $\dot{T}_{\gamma}^i$ を定めるので、

$$\frac{\partial S}{\partial \dot{T}_{\gamma}^i} = 0$$

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha, \beta=1}^8 \left\{ \frac{\kappa^i}{C_p^i \rho^i} D_{\gamma, \beta}^i T_{\beta}^i + \frac{\kappa^i}{C_p^i \rho^i} N_{\alpha, \gamma}^i q_{\alpha}^i \pm \frac{1}{2} N_{\gamma, \beta}^i \dot{T}_{\gamma}^i \pm \frac{1}{2} N_{\alpha, \gamma}^i \dot{T}_{\gamma}^i \right\} = 0 \quad (\text{B-10})$$

$N_{\alpha, \gamma}^i = N_{\gamma, \alpha}^i$ であるから、上式は、簡素化され、(B-11) 式が得られる。

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^8 \left\{ \frac{\kappa^i}{C_p^i \rho^i} D_{\gamma, \alpha}^i T_{\alpha}^i + \frac{\kappa^i}{C_p^i \rho^i} N_{\gamma, \alpha}^i q_{\alpha}^i \pm N_{\alpha, \gamma}^i \dot{T}_{\gamma}^i \right\} = 0 \quad (\text{B-11})$$

ここで、 $\dot{T}_{\gamma}^i$ 以外は、 T_{γ}^i や Q_{α}^i などは全て既知である。この方程式は接点数 ($\gamma = 1, 2, 3, \dots, M$) だけ存在するので、これらを連立させて各接点の温度の時間微分 $\dot{T}_{\gamma}^i$ を全て求めることができる。(t 秒から $t + \Delta t$ までの Δt 秒間は温度

$$\dot{\mathbf{T}} = \mathbf{N}_2^{\pm 1} \cdot (\mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{T} + \mathbf{N}_1 \cdot \mathbf{q}) \quad (\text{B-12})$$

$$\mathbf{D}_0 \equiv \left(\frac{\kappa^i}{C_p^i \rho^i} D_{\gamma, \alpha}^i \right), \quad \mathbf{N}_1 \equiv \left(\frac{\kappa^i}{C_p^i \rho^i} N_{\gamma, \alpha}^i \right)$$

$$\mathbf{N}_2 \equiv (N_{\alpha, \gamma}^i), \quad \mathbf{Q} \equiv (q_{\alpha}^i), \quad \mathbf{T} \equiv (T_{\alpha}^i)$$

変化が一定としている。) (B-12) 式は、この連立方程式を行列表現化したものである。

ただし、 $\mathbf{N}_1, \mathbf{N}_2, \mathbf{D}_0, \mathbf{Q}, \mathbf{T}$ は、以下に示す行列である。

この様に、まず $\dot{T}_{\alpha}^i(t_0)$ を求め、次に $T_{\alpha}^i(t_0 + \Delta t) = \dot{T}_{\alpha}^i(t_0) \Delta t + T_{\alpha}^i(t_0)$ により Δt 秒後の温度 $T_{\alpha}^i(t_0 + \Delta t)$ を求める。これ以降も、同じ手順で、この時の温度変化率 $\dot{T}_{\alpha}^i(t_0 + \Delta t)$ を求めて $2\Delta t$ 秒後の温度 $T_{\alpha}^i(t_0 + 2\Delta t)$ を求める。この手順を繰り返して、各セルの温度の時間変化を求めた。

付録 - C 相変化型光ディスクの過熱過程におけるルート則について

(C-1) 式の無次元化された一次元の拡散方程式に従う系について考える。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (\pm\infty < x < +\infty, t > 0) \quad (C-1)$$

境界条件、初期条件を以下の様に仮定する。ここでの初期条件は、以下に示すガウス関数の温度分布とする。

$$|x| \rightarrow \infty; T \rightarrow 0, \quad T(x, 0) = \exp(\pm x^2)$$

この時の解は、以下の様になる。

$$T(x, t) = \frac{1}{\sqrt{1+4t}} \exp\left[\frac{\pm x^2}{1+4t}\right] \quad (C-2)$$

この解は、初期条件として、ガウス分布曲線の温度分布が、一次元無限空間内で拡散方程式に従って、変化する様子を記述したものである。この関数を用いれば、常に一定量のガウス関数状に分布した熱を供給され続けている一次元無限空間内での温度の時間変化を求めることができる。すなわち、 C_p を熱容量、 ρ を密度とし、 $Q(x, t) / (\rho C_p) = T(x, t)$ の熱量をもらい続けることは、線形性を仮定すると、熱量に比例した温度上昇があり、以下の積分により求めることができる。

$$T(0, \Delta t) = \int_0^{\Delta t} T(0, t) dt = \int_0^{\Delta t} \frac{dt}{\sqrt{1+4t}} = \frac{1}{2}(\sqrt{1+4\Delta t} \pm 1) \quad (C-3)$$

ここでは、簡単のために、ガウス分布の熱量をもらう中心点の温度変化を求めた。

結局、一次元において、一定量の熱量（ここではガウス分布に従った熱をも

らっている。) をもらい続ける場合は、ほぼ時間のルートに従った温度上昇が生じる。

$$T(\Delta t) \approx \sqrt{\Delta t} \quad (\Delta t \gg 0) \quad (C-4)$$

相変化光ディスクの消去、または書き込み時の加熱仮定において熱の拡散が一次元的である場合は、その温度または最高到達温度などが、加熱時間のルートに従うと考えられる。従って、最大過熱幅 ΔT_{peak} は、過熱時間 Δt の 0.5 乗に比例する、従って線速度 v の -0.5 乗に比例すると考えられる。

付録 - D 残留応力評価式の導出

まず、Fig. D-1 の様な、円板の等方的な曲げを考える。等方性よりモーメント M と基板の曲率半径 ρ は、 x 軸、 y 軸が同じ形になり、その関係は下式 (D-1) の様になる。

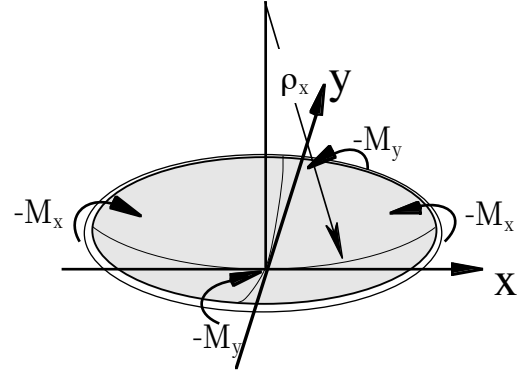


Fig. D-1. 円板の曲げ.

$$M_x = M_y = M$$

$$\frac{1}{\rho_x} = \frac{1}{\rho_y} = \frac{1}{\rho} = \pm \frac{M}{D(1+\nu)}, \quad D = \frac{E d^3}{12(1 \pm \nu^2)} \quad (D-1)$$

ここで、 ν はポアッソン比、 E はヤング率である。基板の曲げモーメント M_s は下式の薄膜の曲げモーメント M_f と釣り合う。

$$M_s = M_f = (t_s / 2) \sigma_f t_f \quad (D-2)$$

ここで、薄膜の応力、厚み、基板の厚みを、 σ_f 、 t_f 、 t_s とした。膜は極めて薄いことから膜の厚み方向の応力分布は無いとした。

(D-1) 式に (D-2) 式を代入して次式が得られる。

$$\sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{6(1 - \nu_s) t_f} \frac{1}{\rho} \quad (D-3)$$

ここで、 E_s 、 ν_s は基板のヤング率、ポアッソン比とした。

基板は、あらかじめ曲率半径 ρ_0 で曲がっているとすると、薄膜の堆積後に残留応力により曲率半径 ρ まで変化する。この場合の薄膜の応力は (D-4) 式となる。

$$\sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{6(1 - \nu_s) t_f} \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (D-4)$$

付 録

曲率半径は、基板の z 方向の変位が曲率半径に比べて十分小さければ、下の様に、基板の変形の高さ h とその部分までの中心からの距離 r を測定することで求められる。

$$\rho^2 = (\rho \pm h)^2 + r^2 = \rho^2 \pm 2h\rho + h^2 + r^2 \approx \rho^2 \pm 2h\rho + r^2$$

$$\therefore \rho \approx \frac{r^2}{2h}$$

ここでは、基板の等方性を仮定している。実際に使用する Si ウエハは、結晶方位に依存した異方性を持っているが、ここで行った測定の範囲では、その異方性は観測できなかった。従って、等方的な扱いで充分である。最終的な薄膜の残留応力の評価式は(D-5)式となる。

$$\therefore \sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{3(1 - \nu_s) t_f r^2} (h_0 \pm h) \quad (D-5)$$

結局、残留応力は、製膜前後の z 方向の変位量に比例する。

変位は、レーザー平面度測定器により測定した。

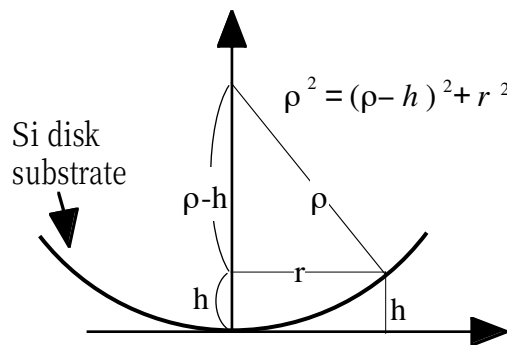


Fig. D-2. 曲率半径 ρ と z 方向の変位 h との関係.

付録 - E 行列法による多層膜の反射、透過率の計算

Fig. E-1 の様な多層膜に、左側から光が入射角 φ で入射した場合を考える。まず光は最初の第1層で一部反射されるが、内部に透過していく。そして最後の第 l 層から $l+1$ 層（反無限層）に出ていく。各層は屈折率 n_j と層厚 h_j で特徴づけられる。

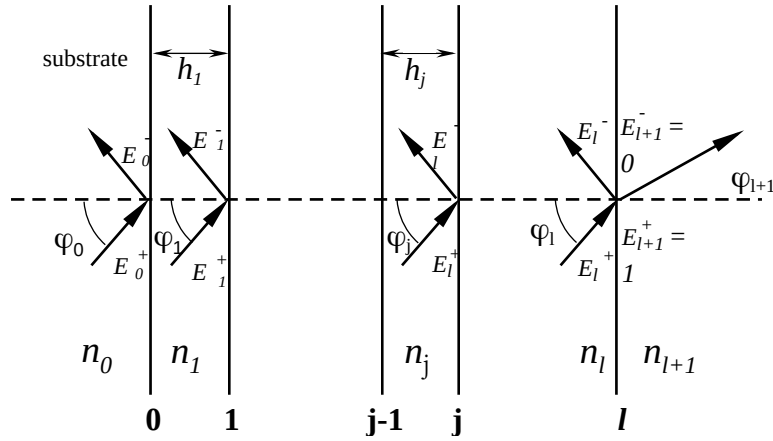


Fig. E-1. 多層膜内における透過と反射.

次に、第 j 層において生じる光路差について検討する。(Fig. E-2.) j 層の両境界における2つの反射波の光路長の差 Δ_j は以下の様になる。

$$\begin{aligned}\Delta_j &= [AB] + [BC] - [AD] \\ &= 2n_j h_j \sec \varphi - 2n_j h_j \tan \varphi \sin \varphi \\ &= 2n_j h_j \cos \varphi\end{aligned}\quad (E-1)$$

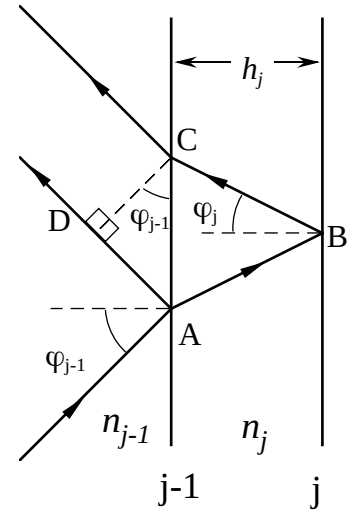


Fig. E-2. j 層での光路.

従って光路長の差による位相の遅れは $2g_j$ は下式となる

$$\begin{aligned}2g_{j+1} &= 2\pi \Delta_j / \lambda \\ &= 4(\pi / \lambda) n_j h_j \cos \varphi \quad (j = 1, 2, 3, \dots, l)\end{aligned}\quad (E-2)$$

付 録

ただし、 $g_{l+1} = 0$

各界面において電場と磁場が連続である条件を適用し、境界面 $j-1$ と境界面 j とを関連づけることができ、以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} E_{j-1}^+ + E_{j-1}^- &= E_j^+ \exp(i g_j) + E_j^- \exp(-i g_j) \\ H_{j-1}^+ + H_{j-1}^- &= H_j^+ \exp(i g_j) + H_j^- \exp(-i g_j) \end{aligned} \quad (\text{E-3})$$

そして、 $\exp(-i x) = \cos x + i \sin x$ を用いてマトリックスで書くと下式が得られる。

$$\begin{pmatrix} E_{j\pm 1}^+ + E_{j\pm 1}^- \\ H_{j\pm 1}^+ + H_{j\pm 1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos g_j & (i/u_j) \sin g_j \\ i u_j \sin g_j & \cos g_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} \quad (\text{E-4})$$

ただし、 u_j は以下に定義した。

$$u_j \begin{cases} = n_j \cos \varphi_j & (TE \text{ wave}) \\ = n_j \sec \varphi_j & (TM \text{ wave}) \end{cases} \quad (\text{E-5})$$

次に電場と磁場について、 z 軸のプラス方向とマイナス方向に進む光の値の和を下式の様に定義し、これを使って(E-4) 式を書き直すと(E-7) 式が得られる。

$$\begin{aligned} E_j &= E_j^+ + E_j^- , \quad H_j^+ = u_j E_j^+ , \quad H_j^- = -u_j E_j^- \\ H_j &= H_j^+ + H_j^- = u_j (E_j^+ - E_j^-) \end{aligned} \quad (\text{E-6})$$

$$\therefore \begin{pmatrix} E_{j\pm 1} \\ H_{j\pm 1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos g_j & (i/n_j) \sin g_j \\ i n_j \cos g_j & \cos g_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j \\ H_j \end{pmatrix} \quad (\text{E-7})$$

この漸化式を使い、両端の界面である界面 0 と境界面 1 とを関係付けることができる。ところで、多層膜における透過光側での反射は存在しない。

このため、 $E_{l+1}^- = 0$, $E_{l+1}^+ = 1$, $g_{l+1} = 0$ 、従って、 $E_{l+1} = 1$, $H_{l+1} = u_{l+1}$ となる。(E-7) 式に、これらを代入して(E-8) 式が得られる。

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ H_0 \end{pmatrix} = M_1 \cdot M_2 \cdots \cdot M_l \begin{pmatrix} 1 \\ u_{l+1} \end{pmatrix}, \quad M_j = \begin{pmatrix} \cos g_j & (i/u_j) \sin g_j \\ i u_j \cos g_j & \cos g_j \end{pmatrix} \quad (\text{E-8})$$

ここで、 M_j , u_{l+1} などとは全て既知であり、 E_0^+ , E_0^- , H_0^+ , H_0^- , H_{l+1}^+ を求めることができる。

多層膜の情報は M_l および u_l に入っており、これから E_0 、 H_0 と $E_{l+1} = E_{l+1}^+ + E_{l+1}^- = 1$ との比を求めている。そして、以下の関係から透過率 T 、反射率 R を求めることができる。

$$R = |\Re|^2 = \left| E_0^\pm / E_0^+ \right|^2 = \left| (E_0 \pm u_0^{\pm 1} H_0) / (E_0 + u_0^{\pm 1} H_0) \right|^2 \quad (\text{E-9})$$

$$\begin{aligned} T &= u_{l+1} u_0^{-1} |\Im|^2 = u_{l+1} u_0^{-1} \left| E_{l+1}^+ / E_0^+ \right|^2 \\ &= 4 u_{l+1} u_0^{\pm 1} / \left| E_0 + u_0^{\pm 1} H_0 \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{E-10})$$

特に、垂直入射の時 ($\varphi = 0$) は、 $u_j = n_j$ となり反射率、透過率は以下の式となる。

$$R = \left| (E_0 \pm n_0^{\pm 1} H_0) / (E_0 + n_0^{\pm 1} H_0) \right|^2 \quad (\text{E-11})$$

$$T = 4 n_{l+1} n_0^{\pm 1} / \left| E_0 + n_0^{\pm 1} H_0 \right|^2 \quad (\text{E-12})$$

謝 辞

本論文をまとめるに当たり、東京工業大学 大学院 理工学研究科 機械物理専攻 山路昭彦教授に懇切なるご指導をいただきました。深く感謝いたします。

また、有益なご助言と御教示をいただきました東京工業大学 大学院 理工学研究科 機械物理専攻 加藤和典教授、同大学院 機械制御システム専攻 小野京右教授、同大学院機械物理専攻 足立忠晴助教授、そして、同大学院 物質科学専攻 柴田修一助教授に感謝いたします。

本研究は日本電信電話株式会社（NTT）電気通信研究所において行ったものである。本研究の機会を与えて頂き、ご指導ご鞭撻いただきました、NTTエレクトロニクスの稲垣信夫氏（元NTT電子応用研究所長）、NTT-A Tの高田久夫氏（元NTT研究技術開発本部 副本部長）、NTTインテリジェントテクノロジーの戸島知之氏（元NTT境界領域研究所長）、NTTアフティの平井正孝氏（元NTT境界領域研究所長）、東京大学の板生清教授（元NTT電子応用研究所 記憶部長）、NTT-A Tの石井芳一氏（元NTT境界領域研究所 新規事業研究推進室長）、住友大阪セメント(株)の久保寺憲一氏（元NTT境界領域研究所機材部長）、NTT生活環境研究所の山田一郎所長、NTT通信エネルギー研究所の武谷健所長、エネルギーシステム研究部の小松一彦部長に深く感謝いたします。

また、研究全般に渡りご指導をいただきましたNTT-A Tの舩越宣博氏（元NTT電子応用研究所）、茨城工業高等専門学校の畠山巖教授（元NTT境界領域研究所）、NTTサービス運営部技術協力所の渡部昭憲氏（元NTT入出力研究所企画部長）、青森大学の宇津木靖教授（元基礎研究所）に深く感謝いたします。

本研究を進めるに当たりご指導とご協力をいただくと共にご討論いただきました、住ベテクノリサーチ(株)の福西修三氏（元NTT電子応用研究所）、NTT

ーA Tの浅野義曠氏（元N T T電子応用研究所）、同社の藤森進氏（元N T T境界領域研究所）、N T Tエレクトロニクスの山崎裕基氏（元N T T境界領域研究所）、N T Tサイバー入出力研究所の山本学氏に深く感謝いたします。

光ディスクの作製および評価にご協力いただくと共に御討論いただきました、N T TーA Tの岩沢晃氏（元N T T境界領域研究所）、同社の竹島幹夫氏（元N T T境界領域研究所）、同社の宮城雅美氏（元N T T境界領域研究所）、N T Tエレクトロニクスの森中彰氏（元N T Tフォトンクス研究所）、N T Tフォトンクス研究所の吉田卓史氏、八木生剛氏、小野道雄氏、N T T生活環境研究所の杉山泰之氏に深く感謝いたします。

光ディスクの評価にご協力をいただきました、N T Tエレクトロニクスの前田安氏（元N T Tフォトンクス研究所）、星野光利氏（元N T Tフォトンクス研究所）、山形大学の石井修教授（元N T T電子応用研究所）、福岡工業大学の飯島哲生教授（元N T T通信エネルギー研究所）、N T Tアフティの廣野滋氏（元N T T生活環境研究所）、サイバースペース研究所の野中耕太郎氏、大谷佳光氏、古屋彰教氏、N T T知財センタの木町良弘氏、N T Tフォトンクス研究所の加藤かおる女史、そして、堀内香澄女史（元N T Tフォトンクス研究所）、杉山明美女史（元N T TーA T）、荒井早苗女史（元N T TーA T）に深く感謝いたします。

本論文をまとめるに当たり、ご指導とご協力をいただきました京都大学の鈴木実教授（元N T T境界領域研究所）、九州大学の山木準一教授（元N T T境界領域研究所）、田中貴金属工業(株)の青木武氏（元N T T技術協力センタ）、そして、N T T通信エネルギー研究所の櫻井庸司氏に深く感謝いたします。

また、本論文をまとめるに当たりご協力いただいた、N T T東日本の岩田恒和氏（元N T T境界領域研究所）、N T Tフォトンクス研究所の石井隆生氏、九州大学の岡田重人助教授（元通信エネルギー研究所）、N T T通信エネルギー研究所の鳶島真一氏、阿久戸敬治氏、大塚秀昭氏、武井弘次氏、吉村文一氏、高橋雅也氏、荒井創氏、斉藤景一氏、林克也氏、根本康恵女史、朝倉薫女史、津田昌幸氏、林政彦氏、N T T先端技術総合研究所企画部の正代尊久氏、N T Tフォトンクス

研究所の今井欽之氏、NTTアフティの柴田昌司氏、NTT-BTIの小松和則氏、NTT-ATの来栖紀子女史、西尾隆一氏、そして中須賀寛子女史（元NTT-AT）に深く感謝いたします。

学生時代の恩師（当時 九州大学 理学部 物理学科 助教授）の元 大阪大学工学部 青木亮三教授に深く感謝いたします。

最後に、これまで暖かく見守ってくれた筆者の父 博、および母 房、そして、日々の支えとなってくれた妻 知雅子、長男 悠介、長女 布季子に心より感謝いたします。

2000年 7月

研 究 業 績 リ ス ト

< 論 文 >

1. R. Chiba and N. Funakoshi, Thin solid Films, vol.157, 307 (1988).
2. R. Chiba and N. Funakoshi, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.105, 149, (1988).
3. Y. Sugiyama, R. Chiba, S. Fujimori and N. Funakoshi, J. of Non-Cryst. Solids, Vol.122, 83, (1990).
4. M. Miyagi, H. Yamazaki, R. Chiba and I. Hatakeyama, J. Appl. Phys., Vol.20, No.7, (1992).
5. 山崎裕基, 杉山泰之, 八木生剛, 藤森進, 千葉玲一; 相変化光ディスク媒体の開発; 日本金属学会会報, Vol.31, No. 5, 461, (1992).
6. R.Chiba, H.Yamazaki, S.Fujimori, Jpn.J. Appl. Phys., Vol.32, No.2, 834, (1993).
7. M. Miyagi, H. Yamazaki, R. Chiba and I. Hatakeyama, Applied Optics, Vol.33, No.14, 3094, (1994).
8. R. Chiba, H. Yamazaki, M. Miyagi and I. Hatakeyama, Applied Optics, Vol.34, No.32, 7588, (1995).

< レター >

R. Chiba, H. Yamazaki, S. Yagi, and S. Fujimori: Appl. Phys. Lett. Vol.56 No.24, 11, (1990).

< 口頭発表 >

1. 千葉玲一, 舩越憲博; Te-Se 合金の直接蒸着による均一祖製膜の形成; 第 46 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 4a-S-8, p251, (1985).
2. 千葉玲一, 舩越憲博; Te-Se-Cu 合金膜の非晶質安定性; 第 47 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 27p-ZC-12, p240, (1986).
3. 千葉玲一, 舩越憲博; Au-In-Te 合金非晶質薄膜の結晶化; 第 34 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 28a-ZL-6, p719, (1987).
4. 千葉玲一, 八木生剛, 森田香澄, 舩越憲博; 相変化型光記録媒体の結晶化 (I) Bi-Te について; 第 49 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 5a-ZD-9, p868, (1988).
5. 八木生剛, 千葉玲一, 森田香澄, 藤森進, 山崎裕基, 舩越憲博, 相変化型光記録媒体の結晶化 (II) -Bi-Te と Sb-Te の比較-; 第 49 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 5a-ZD-10, p868, (1988).
6. 千葉玲一, 森田香澄, 八木生剛, 舩越憲博; Te_3Bi_2 媒体の溶融結晶化; 第 36 回応用物理学会学術連合講演会 講演予稿集, 1p-ZB-15, p885, (1989).
7. 杉山泰之, 千葉玲一, 藤森進, 舩越憲博; In-Te 系光記録膜の結晶化挙動; 第

- 36 回応用物理学会学関連連合講演会 講演予稿集, 1p-ZB-16, p885, (1989).
8. 千葉玲一, 山崎裕基, 八木生剛, 藤森進, 杉山泰之; 相変化光ディスクの検討 (II)- 消去過程の検討 -; 第 50 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 29p-PB-31, p942, (1989).
9. 森田香澄, 八木生剛, 千葉玲一, 藤森進, 山崎裕基; 相変化光ディスクの検討 (III)- 繰返し特性 -; 第 50 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 29p-PB-32, p942, (1989).
10. 千葉玲一, 八木生剛, 山崎裕基, 藤森進; 相変化媒体における繰返し性と感度の保護膜依存性; 第 37 回応用物理学会学関連連合講演会 講演予稿集, 28p-G-8, p901, (1990).
11. 千葉玲一, 山崎裕基, 藤森進; GeSbT 相変化膜の高速消去の限界; 第 51 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 27p-M-3, p1198, (1990).
12. 杉山泰之, 山崎裕基, 藤森進, 千葉玲一; ECR プラズマ CVD 保護膜を用いた高感度相変化光ディスクの検討; 光メモリーシンポジウム Vol.1990, p.71.
13. 千葉玲一, 山崎裕基, 畠山巖; 相変化媒体における二波長光源を用いた高密度記録の検討; 第 38 回応用物理学会学関連連合講演会 講演予稿集, 30a-C-10, p988, (1991).
14. 宮城雅美, 山崎裕基, 千葉玲一, 畠山巖; 2 波長記録再生用相変化光ディス

ク媒体；第3回相変化記録研究会 シンポジウム講演予稿集；p45, (1991).

< 国際会議 >

R. Chiba, H. Yatakeyama, S. Yagi, S. Fujimori; Repeatability dependence of phase-change optical disks on the morphology of protective layers; Proc. of Conference on Lasers and Electro-optics '90, CMI4, p38, (1990).

< 技術紙 >

1. 藤森進, 杉山泰之, 八木生剛, 千葉玲一, 山崎裕基, 船越宣博; Sb-Te 系相変化記録媒体の検討；電子情報通信学会技術研究報告, Vol.88, No.338, 31, (1988).
2. 山崎裕基, 千葉玲一, 杉山泰之, 八木生剛, 藤森進, 畠山巖; 高速相変化光ディスクの研究；電子情報通信学会技術研究報告, Vol.90, No.169, 31, (1990).
3. 藤森進, 杉山泰之, 千葉玲一, 山崎裕基, 畠山巖; ECR プラズマ CVD 技術の光ディスクへの応用；月刊 Semiconductor World; Vol.9, No.14, 112, (1990).

< その他の論文 >

1. T. Ishii and R. Chiba; SOFC using cubic stabilized zirconia in a $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system as an electrolyte; Proc. of SOFC-IV, p295, (1995).
2. R. Chiba, T. Ishii and T. Ishii; $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ cathode material for SOFC operationg at a reduced temperature; Proc. of SOFC-IV, p482, (1995).
3. R. Chiba, T. Ishii, F. Yoshimura; Temperature dependence of ionic conductivity in $(1-x)\text{ZrO}_2\text{-(x-y)Sc}_2\text{O}_3\text{-yYb}_2\text{O}_3$ electrolyte material; Solid State Ionics, Vol.91, 249,

(1996).

4. R. Chiba, F. Yoshimura, J. Yamaki, T. Ishii T. Yonezawa and K. Endou; Ionic conductivity and morphology in Sc_2O_3 and Al_2O_3 doped ZrO_2 films prepared by the sol-gel method; Solid State Ionics, Vol.104, 259, (1997).
5. R. Chiba, F. Yoshimura, J. Yamaki; A composite electrolyte for an SOFC consisting of a ceria sheedt and a zerconia film deposited by the sol-gel method; Proc. of Mat. Res. Soc. Syp. Vol.496, 185, (1998).
6. R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai; An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells; Solid State Ionics, Vol.124, 281, (1999).
7. R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai; $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ cathode material for SOFC operationg at a reduced temperature; Proc. of SOFC-VI, p453, (1999).

< その他の口頭発表（国内会議） >

1. 千葉玲一, 青木武, 竹中久貴, 岡本浜夫; 温泉地における通信機器構成部品の硫化腐食特性; 電子情報通信学会秋季大会, SC-3-6, 5-168, (1992).
2. 千葉玲一, 石井隆生, 田嶋幸道, 太田聡; コバルト系空気極材料の低温動作時の電極特性; 第 20 回固体イオニクス討論会 予稿集, 2A3, p113, (1994).
3. 千葉玲一, 石井隆生, 吉村文一; $(1-x-y)\text{ZrO}_2-x(\text{Sc}_2\text{O}_3)-y(\text{Yb}_2\text{O}_3)$, における酸素イオン空孔のオーダリング; 第 21 回固体イオニクス討論会 予稿集, 1B08, p53, (1995).

4. 千葉玲一, 吉村文一; コバルト-マンガン固溶体型カソード材と電解質界面の劣化; 第36回電池討論会 予稿集, 3C02, p287, (1995).
5. 吉村文一, 千葉玲一; スパッタ法により作製した Sc_2O_3 添加 ZrO_2 イオン伝導性薄膜; 1996年 電気化学秋季大会 講演予稿集, 2B19, p43, (1996).
6. 千葉玲一, 吉村文一, 山木準一; $(1-x-y)\text{ZrO}_2-x(\text{Sc}_2\text{O}_3)-y(\text{Al}_2\text{O}_3)$, における粒界抵抗の温度依存性; 第22回固体イオニクス討論会 予稿集, 2A13, p113, (1996).
7. 千葉玲一, 吉村文一, 石井隆生, 米沢政, 遠藤恵子; ゼルゲル法によって作製された $0.850\text{ZrO}_2-0.100\text{Sc}_2\text{O}_3-0.05\text{Al}_2\text{O}_3$; 電解質薄膜のイオン伝導度および膜内のモルホロジー; 第37回電池討論会 予稿集, 3B09, p325, (1996).
8. 千葉玲一, 吉村文一, 櫻井庸司, 山木準一, 米沢政, 遠藤恵子; ゼルゲル法によるジルコニア膜/セリアシート 複合電解質の作製とそのセル特性; 1997年 電気化学秋季大会 講演予稿集, 2H17, p148, (1997).
9. 千葉玲一, 吉村文一, 櫻井庸司; $\text{La}(\text{Ni-M})\text{O}_3$, ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}$) 空気極材料の検討; 第23回固体イオニクス討論会 予稿集, 2A06, p91, (1997).
10. 吉村文一, 千葉玲一, 櫻井庸司; YSZ と $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 複合電極の過電圧特性; 第38回電池討論会 予稿集, 3D05, p421, (1997).
11. 千葉玲一, 吉村文一, 櫻井庸司; Y_2O_3 系固体電解質材料の検討; 第24回固体イオニクス討論会 予稿集, 1A07, p13, (1998).

12. 千葉玲一, 吉村文一, 櫻井庸司; $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, 空気極材料の検討; 第 39 回電池討論会 予稿集, 1B09, p105, (1998).
13. 吉村文一, 千葉玲一, 櫻井庸司; $\text{NiO-SASZ}(\text{Sc}, \text{Al 添加 } \text{ZrO}_2)$ アノードの電極特性; 第 39 回電池討論会 予稿集, 1B08, p103, (1998).
14. 千葉玲一, 吉村文一, 櫻井庸司; 低温動作用 $\text{La}(\text{Ni-Fe})\text{O}_3$ 空気極材料; 第 40 回電池討論会 予稿集, 3B13, p211, (1999).
15. 吉村文一, 千葉玲一, 櫻井庸司; スパッタ法で作製した SOFC 用 Ni-YSZ 燃料極; 第 40 回電池討論会 予稿集, 3B08, p203, (1999).

< その他の口頭発表(国際会議) >

1. T. Ishii and R. Chiba; SOFC using cubic stabilized zirconia in a $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system as an electrolyte; Proc. of SOFC-IV, p295, (1995).
2. R. Chiba and T. Ishii; $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ cathode material for SOFC operationg at a reduced temperature; Proc. of SOFC-IV, p482, (1995).
3. R. Chiba, T. Ishii and F. Yoshimura; Ionic conductivity and morphology in $0.890\text{ZrO}_2\text{-}0.105\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-}0.005\text{Al}_2\text{O}_3$ films prepared by a sol-gel method; Abst. of 190th Eelectrochemical Soc. Meeting, No.623, 764, (1996).
4. R. Chiba, F. Yoshimura and J. Yamaki; A composite electrolyte for an SOFC consisting of a ceria sheedt and a zerconia film deposited by the sol-gel method; Abst. of Mat. Res. Soc. Syp. Y4.2, 511, (1997).

5. R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai; $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ cathode material for SOFC operationg at a reduced temperature; Proc. of SOFC-VI, p453, (1999).

＜ その他の技術紙 ＞

千葉玲一, 石井隆生, 吉村文一, 山木準一; 低温動作可能な固体電解質型燃料電池用材料; NTT R&D Vol.46, No.4, 341, (1997).

＜ 特許 ＞

1. 特願平 10-333262, 千葉玲一, 吉村文一, 櫻井庸司.
2. 特願平 9-074473, 千葉玲一, 吉村文一, 山木準一.
3. 特願平 8-271657, 千葉玲一, 吉村文一, 山木準一, 平井敏郎, 米沢政, 遠藤恵子.
4. 特願平 8-227209, 千葉玲一, 吉村文一.
5. 特願平 7-263603, 千葉玲一, 吉村文一.
6. 特願平 7-239009, 千葉玲一, 吉村文一.
7. 特願平 7-215203, 松島敏雄, 池田大介, 金川姫子, 千葉玲一.
8. 特願平 6-37909, 千葉玲一, 石井隆生, 田嶋幸道.
9. 特願平 6-37908, 千葉玲一, 石井隆生, 田嶋幸道.
10. 特願平 5-339969, 千葉玲一, 石井隆生, 田嶋幸道.
11. 特願平 5-289876, 千葉玲一, 田嶋幸道, 石井隆生.
12. 特願平 5-280242, 田嶋幸道, 石井隆生, 千葉玲一, 岩田恒克.
13. 特願平 5-219452, 石井隆生, 千葉玲一, 田嶋幸道.
14. 特願平 5-253746, 千葉玲一, 田嶋幸道, 石井隆生,
15. 特願平 4-265614, 竹中久貴, 千葉玲一, 服部政次, 篠塚正浩.
16. 特願平 2-164295, 藤森進, 千葉玲一, 杉山泰之.

17. 特願平 1-146894, 杉山泰之, 藤森進, 山崎裕基, 千葉玲一.
18. 特願平 1-065667, 藤森進, 千葉玲一, 杉山泰之.
19. 特願平 1-065666, 藤森進, 千葉玲一, 杉山泰之.
20. 特願昭 63-051258, 千葉玲一, 船越憲博, 藤森進, 杉山泰之.
21. 特願昭 63-025729, 千葉玲一, 船越憲博, 山崎裕基, 八木生剛.
22. 特願昭 62-287410, 千葉玲一, 船越憲博, 藤森進, 杉山泰之.
23. 特願昭 62-320541, 杉山泰之, 船越憲博, 藤森進, 千葉玲一.
24. 特願昭 62-247791, 千葉玲一, 船越憲博, 藤森進, 杉山泰之.
25. 特願昭 62-236015, 藤森進, 山崎裕基, 千葉玲一, 船越憲博.
26. 特願昭 62-141213, 藤森進, 船越憲博, 千葉玲一.
27. 特願昭 62-171284, 藤森進, 船越憲博, 千葉玲一, 杉山泰之.
28. 特願昭 62-166509, 千葉玲一, 船越憲博, 藤森進, 杉山泰之.
29. 特願昭 62-166508, 杉山泰之, 船越憲博, 藤森進, 千葉玲一.
30. 特願昭 62-103767, 藤森進, 船越憲博, 千葉玲一.
31. 特願昭 61-64496, 藤森進, 船越憲博, 千葉玲一, 八木生剛.
32. 特願昭 61-64497, 藤森進, 船越憲博, 千葉玲一, 八木生剛.
33. 特願昭 61-219421, 千葉玲一, 船越憲博, 藤森進.
34. 特願昭 61-50117, 千葉玲一, 船越憲博, 藤森進.
35. 特願昭 61-50116, 千葉玲一, 船越憲博, 藤森進.
36. 特願昭 61-43082, 千葉玲一, 船越憲博, 藤森進.
37. 特願昭 60-214735, 藤森進, 千葉玲一, 船越憲博.
38. 特願昭 60-214734, 藤森進, 千葉玲一, 船越憲博.
39. 特願昭 60-241090, 藤森進, 千葉玲一, 山崎裕基.
40. 特願昭 60-103570, 千葉玲一.
41. 特願昭 59-188920, 千葉玲一, 浅野義博, 藤森進, 山崎裕基.
42. 特願昭 59-167033, 浅野義博, 山崎裕基, 藤森進, 千葉玲一.

43. 特願昭 59-167034, 浅野義博, 山崎裕基, 藤森進, 千葉玲一.

44. 特願昭 59-167035, 浅野義博, 山崎裕基, 藤森進, 千葉玲一.