

光ディスクの高速書き換え原理の解明

DVD-RAM、DVD ± RW 等書き換え型光ディスクの構造変化と高速書き換え原理の解明

市販されている DVD-RAM や CD-RW 等の書き換え型光ディスクは、カルコゲンと呼ばれる材料で原子が結晶-アモルファス間を移動する物理現象を応用している。これを相変化記録消去方式と呼ぶ。しかし、発案から 40 年が経った今、やっとその原理がわかってきた。アモルファスと呼ばれてきた相にはリング状の構造があった！

はじめに

1982年にコンパクトディスク(CD)が発売されてすでに20年が経過し、今では書き換え可能なCDや、音楽ばかりではなく映画を丸ごと2時間以上録画可能なデイ・ブイ・デイ(DVD+/-RWまたはDVD-RAM)が広く普及するようになった。その中で、ミニディスク(MD)を除く記録消去可能な光ディスクのほとんどは、テルリウムまたはアンチモンを主成分とするカルコゲンと呼ばれる化合物を材料とした20ナノメートル(1ナノメートルは10億分の1メートル)程度の薄膜に、パルス状のレーザービームを照射し、その結晶相とアモルファス相間に生じる大きな屈折率差を反射率差に変換するという、「相変化光記録消去」と呼ばれる方式により信号の記録・再生を行っている。カルコゲン材料の光学的なスイッチング特性は、1960年代に米国のオブシンスキーによって発見され、日本では大手民間企業が中心となって光ディスクへの応用研究が

進んできた。1990年代にはDVDの商品化とともに記録消去可能なDVDの開発も並行して行われ、DVD-RAMやDVD+/-RWといった光ディスクが商品化された。現在ではハードディスクと光ディスクが一体となったDVDレコーダーが爆発的にヒットし、現代の三種の神器の一つとなっている。

光ディスクの開発と並行して、材料の光スイッチング現象や構造解析に関連した基礎的研究も行われてきたが、アモルファスの構造そのものが未解明のまま実験的な材料開発が先行し、今では100万回以上の記録消去回数に優れかつ化学的にも非常に安定な記録材料であるゲルマニウム・アンチモン・テルリウムからなる三元化合物(GeSbTe系材料)と銀・インジウム・アンチモン・テルリウムからなる四元化合物(AgInSbTe系材料)が実用化されている。しかし不思議なことにその詳細な構造相変化や大きな光学定数(屈折率や透過率)変化に関する物理は、20年もの間、全く未解明のままであった。

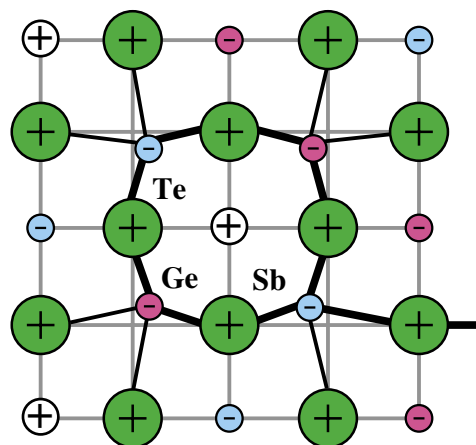


図1 ゲルマニウム・アンチモン・テルリウム相変化化合物結晶構造の基本ブロック

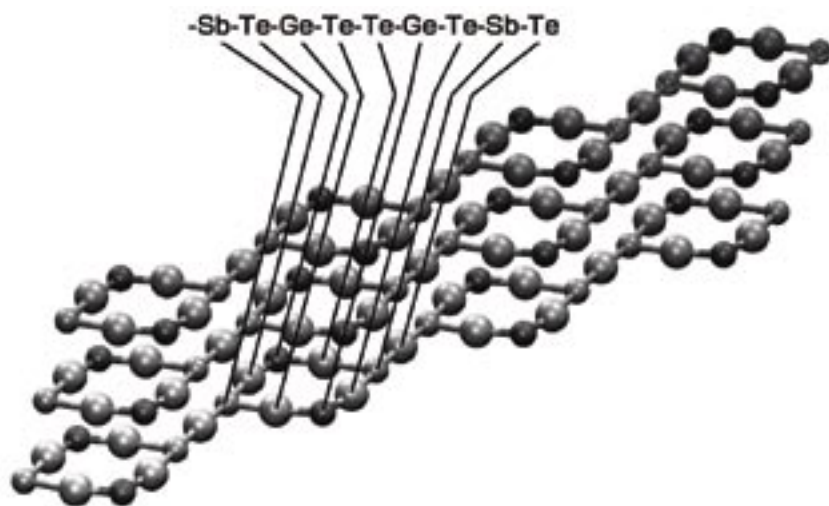


図2 ユニット骨格からなる2次元集合体

研究の内容

近接場光応用工学研究センターでは、産総研で培われてきたX線超微細構造解析技術を産業界が抱える諸問題に適応すべく、光ディスク材料の詳細な構造解析とその高速相変化機構の解明を目的として、財団法人 高輝度光科学研究センター、米国Yeshiva大学、Washington大学と国際研究チームを組織し、茨城県つくばにあるフォトンファクトリーと兵庫県播磨にあるスプリング8と呼ばれる高輝度軌道放射光装置を利用して解析を行ってきた。

実験に使用したサンプルは、実際に市販されているDVD-RAMと同じ材料(ゲルマニウム・アンチモン・テルリウム、2-2-5系)を用い、同じ構造でディスクを作製した。このディスクを一旦レーザービームを照射して初期化と呼ばれる結晶化過程を経た後、パルスレーザーを用いてアモルファス相を得た。このサンプルディスクから上部の誘電体層と反射膜を剥離して得られた相変化材料表面をフォトンファクトリー(BL12Cライン)およびスプリング8(BL01B1ライン)と呼ばれる高輝度軌道放射光装置を用いてXAFSおよびXANESとよばれる解析を行った。

ゲルマニウム、アンチモン、テルリウムそれぞれの原子が持つK-edgeと呼ばれる特性X線解析から、テルリウム・ゲルマニウムの原子間距離は2.83オングストローム(1オングストロームは10分の1ナノメートル)、テルリウム・アンチモン間は2.91オングストロームで、アンチモン・ゲルマニウム結合は存在しないことが確認された。実験誤差は±0.01オングストロームであった。また、第二近接状態にあるテルリウム・テ

ルリウム間は4.26オングストロームであることから、これまで通常のX線解析によって知られていた6配位をもつ岩塩構造とは言い難く、4配位の構造からなることがわかった。

従来のX線による構造解析での各原子の格子点からの平均ゆらぎが0.04平方オングストロームであり、XAFSによる偏差は非常に小さいので、ゲルマニウムとアンチモンはランダムに岩塩構造の格子点を占めるのではなく、強誘電体特性をもつゲルマニウム・テルリウム二元系材料と同様に、テルリウムと強い相関をもった歪んだ岩塩構造を形成していることが明らかとなった。さらにゲルマニウムおよびアンチモンの原子半径と結合数を考慮すると、均一な結合長をもつのではなく、強い結合と弱い結合からなる図1に示されたような構造をとり、この構成ブロックが二次元的に結合した構造によって歪んだ岩塩構造が出来上がるという結果が得られたのである。

つまり、ゲルマニウム・アンチモン・テルリウム、2-2-5系結晶は、Te間にランダムにアンチモン、ゲルマニウム、空孔(20%)が存在しているのではなく、図1のように中心にプラスに帯電した空孔をもちリング状に共有結合したゲルマニウム・テルリウム・アンチモン・テルリウム・ゲルマニウム・テルリウム・アンチモン・テルリウム・からなる二次元ブロックを基本としたユニット骨格から形成されているのである。この二次元配置は図2のようになっており、この結果は従来のX線構造解析で得られたものとピタリと一致した。

また、アモルファス相と呼ばれる状態は、この二次元ブロックを維持しており、この隣接リングとの間で

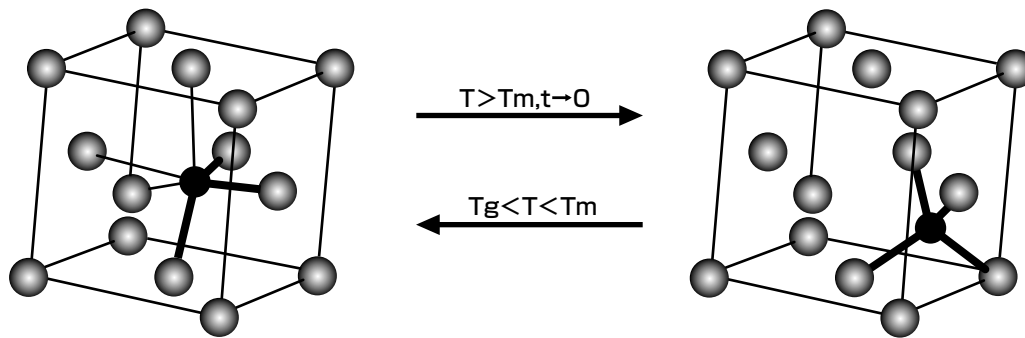


図3 ゲルマニウム・アンチモン・テルリウム化合物の結晶-アモルファス転移のモデル

中心にある Ge 原子が Te の格子内で移動する。T は温度、Tm は従来考えられてきた融点、Tg はそのガラス点移転を示す。

ゲルマニウムとテルリウムの弱い共有結合(図1で細く示した線)が切れることで「アモルファス」構造を呈するのである。このとき、アンチモン-テルリウム間の弱い結合は切れない。これは即ち立体的にはユニット格子内のゲルマニウムのみがテルリウムとの弱い八面体構造(結晶状態)から図3のように強い四面体構造を取ることで格子が歪み、アモルファス相らしく見えているに過ぎないという非常に興味深い結果が得られた。

この実験解析結果は、これまで謎とされてきた「アモルファス相でのテルリウム-ゲルマニウム間距離が収縮する一方で、結晶相の体積が減少する」という矛盾した特徴をよく再現できる。

このように、ゲルマニウム・アンチモン・テルリウム相変化材料は、特殊な結晶-アモルファス相転移を行う。隣接するリング構造間の弱いゲルマニウム-テルリウム結合が切れるのみでの相転移であることから、アモルファス相への転移(あるいは逆に結晶相への転移)時に必要となる活性化エネルギーは、これまで測定されてきた2エレクトロンボルトより遥かに小さく、また、潜熱も弱い結合を切るだけでよく、アモルファス化に時間とエネルギーを浪費する必要はない。したがってフェムト秒(10^{-15} 秒)程度の短時間でもアモルファス化が可能なのだと思う。また、図3に示すように基本的にはテルリウムの面心立方格子内の中心に位置したゲルマニウム原子が四つの強い結合と二つの弱い結合からなる状態から「アンブレラ・フリップ・フロップ」転移によって四つの強い結合のみとなるためゲルマニウムの原子位置がシフトする。これは中心電荷の対称性を崩すが、この事実から強誘電特性をもつことが予想できる。このユニット格子内でのゲルマニウム単一原子の位置のずれをメモリーとし

てとらえれば、将来は単一原子メモリーデバイスとして応用が可能と考えられる。

今回解析したゲルマニウム・アンチモン・テルリウム相変化材料は、このように従来の光記録への応用のみならず、各国で研究開発が進んでいるオーボニックメモリーの材料としても期待されており、1平方インチサイズで10テラビットを超える究極の記憶デバイスの実現を可能にする夢の材料であるということが再認識されたものといえる。

終わりに

今回の成果を踏まえ、他の相変化材料である銀-インジウム-アンチモン-テルリウム材料等を、引き続き国際研究チームを組織しながら解析し、今後のデバイス材料への可能性を含めて基盤研究を推進していく予定である。

なお、本研究成果は、Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical mediaのタイトルでNature Materials 10月号 703-708ページに掲載された。

●問い合わせ

独立行政法人 産業技術総合研究所
近接場光応用工学研究センター
近接場光基礎研究チーム 主任研究員 Kolobov Alexander
近接場光基礎研究チーム 主任研究員 Fons Paul
研究センター長 富永淳二

E-mail : j-tominaga@aist.go.jp
〒305-8562
茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 4