

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360303

研究課題名(和文) ナノ熔融領域の光学・熱力学計測手法の開発とストレージ技術への応用

研究課題名(英文) Development of optical and thermodynamics measurement technique for nano melting size and its application for storage technology

研究代表者

桑原 正史 (KUWAHARA MASASHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：60356954

研究成果の概要(和文)：

光ディスクや相変化メモリは、レーザー光や電気抵抗により、カルコゲナイドと呼ばれる記録材料を熔融、急冷し記録を行っている。カルコゲナイドの物性はデバイス設計や現象の解明に必要であるが、高温熔融状態での物性に関しては十分な研究がされていなかった。本研究では、カルコゲナイドの高温熔融時の物性(屈折率、電気伝導率、熱伝導率)測定に必要な方法や装置開発を中心に手進めた。また光ディスクや相変化メモリの結晶構造その場観察装置の開発、カルコゲナイドを用いた超低消費電力型光スイッチ素子の開発も行ったので報告する。

研究成果の概要(英文)：

In recording process of optical disks and phase change memory(PCM) devices, chalcogenide material was molten and quenched at recording process by a laser light or Jule heating. The solid state properties at molting phase is needed in order to clarification of the recording process, however, it has not been enough to study the properties at the molting states. In this project, the techniques and equipments for the measurements of refractive indices, electric resistivity and thermal conductivity in melting state were developed, then the development of equipments for the in-situ observation of crystallinity optical disks and PCM and the development of ultra low electric power consumption optical switch element produced by chalcogenide material are also reported.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2009年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：光ディスク、高温熔融、屈折率、電気伝導率、熱伝導率、

1. 研究開始当初の背景

カルコゲナイドは、光記録や相変化メモリに不可欠な記録材料である。また、次世代の

超高密度光ディスクでは、カルコゲナイドを機能材料として用い、その光学的な特性を生かして回折限界以下の小さな記録マークの

再生（超解像再生）を行う。光ディスクや相変化メモリでは、カルコゲナイドをレーザー光やジュール加熱により熔融し、その後急冷することによりアモルファス部分を生成する。これが記録であり、このアモルファス部分の光学的、電気的な特性を読み出して記録の再生を行っている。光ディスクの超解像再生は、カルコゲナイドを記録材料ではなく、機能層として用いる。既に光ディスク基板上に作り込まれた記録ピットの上にカルコゲナイドの膜を作製する。このディスクを回転させ、通常の再生レーザー出力より数倍強いレーザー光を照射する。するとスポットの中心のカルコゲナイドが熔融し、この部分が窓として働き、その下にあるピットを読み出すのである。レーザースポットは、波長と開口数で決定されるが、この窓はそれより遥かに小さいと考えられているため、小さなピットを再生することが可能なのである。従って、超解像再生では、熔融状態での光学特性が切望されていた。以上のようにカルコゲナイドの熔融状態の物性を解明することは、光ディスクや相変化メモリの設計する上でも大変重要なことである。構造や動作をシミュレートするために値が必要だからである。

実際の光ディスクや相変化メモリ内で起きているカルコゲナイドの振る舞いをその場で観察したいという要望は古くから存在した。しかしながら、両方において現象はミクロン以下の領域で起きていること、光ディスクは回転しておりその状態での観測手段がないことなどからその場観察を行う方法や装置が存在しなかった。その場観察方法を確立することは、光ディスクの開発者から切望されていた。

2. 研究の目的

以上の背景より、本研究の目的を(i)「高温時における材料の諸物性測定方法の確立」および(ii)「ラマン散乱法によるナノ熔融領域熱現象の研究」とした。また(ii)の応用として近接場光を用いた相変化メモリの結晶構造解析もあわせて行うこととした。(ii)に関しては、引き続き東工大との共同研究を進め、研究分担者と協力して、熔融カルコゲン材料の相転移に伴う光学・熱的な物性の研究を行う。光学的な測定では、東工大の装置を研究分担者と協力して改造し、また、試料の蒸散等を抑えるための特殊セルを用い、融点(600°C程度)以上での安定した屈折率測定を狙うものである。分光エリプソメトリーを民間企業(ジェーエーウーラム社)と協力して行い、可視-赤外領域に渡り、屈折率を求める。熱伝導率や電気伝導率測定に関しては、やはり蒸散や酸化を抑えた試料が必要であるが、屈折率測定での試料準備が適用できる。ここで求めた物性値は、光ディスクやメモリー

の温度シミュレーターに導入し、シミュレーターを現実の系に合致したものにし、またその妥当性を検証していく。(ii)であるが、研究期間内で、最初に光ディスク内薄膜のラマン散乱測定装置を構築する。これは光記録で用いられている光ディスク検査装置とラマン散乱測定装置の複合化により実現する。当初の一年は、装置構築が主になるが、構築後は、超解像光ディスクに対して、入射レーザー光強度とラマン散乱ピーク形状(結晶性が、内部応力が関与)の関係を明らかにする。また、それと同時に、ラマン散乱のストークスとアンチストークの強度比を求め、この比から光ディスク内の温度算出を試みる。光ディスク検査装置が組み込まれていることから、レーザー入射強度、光ディスクの信号強度、光ディスク内部の結晶性、温度の関係が明確に関係づけられ、超解像再生の現象解明が進むものと考えられる。また、ラマン散乱法と近接場光技術を組み合わせ、更なる位置分解能向上を目指す。これは主に研究分担者の装置を改造し、協力して研究を進める。現在は全反射法で生じた近接場光を利用しているが、これをプローブ型や探針増強型の改良も視野に入れ研究を進める。半導体メモリや相変化メモリのナノ領域での結晶性評価、温度測定が可能になると考えられ、そこから動作時のナノ領域温度分布、電流パスの決定、結晶性の関係などを明らかにする。

3. 研究の方法

(i)「高温時における材料の諸物性測定方法の確立」においては、測定装置の開発と試料準備法の開発を念頭に研究を進めた。東工大と共同で研究を進めた。(ii)「ラマン散乱法によるナノ熔融領域熱現象の研究」においては、光ディスク評価装置とラマン散乱測定装置を複合化した新しい装置の開発を主に研究を進めた。相変化メモリの近接場光によるナノ素ケースでの結晶性評価では、物材機構の研究分担者とまず相変化メモリーの作製から手がけ、動作を確認した後、近接場光での評価を行う予定であった。

4. 研究成果

(i) 高温時における材料の諸物性測定方法の確立」において、東京工業大学の研究分担者と研究を進めた。まず当初は安定した高温熔融状態のカルコゲナイドを以下に実現するかである。反応性が高く、大気中では酸化や蒸散が起こるため、そのまま加熱したのでは、測定はできないからである。我々は、カルコゲナイドを石英の容器に真空封入することにより、これらの問題を解決することに成功した。電気伝導率の測定

では、カルコゲナイドの代表的な材料である Sb_2Te_3 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を用いて実験を行った。測定方法と結果を図1に示す。測定は四端子法で行い、プローブはタングステン

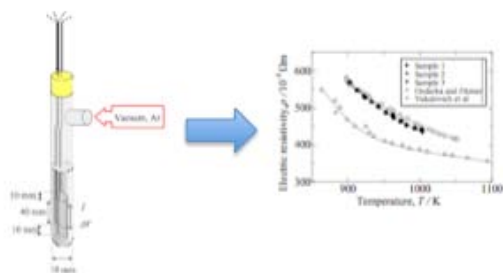


図1 電気伝導測定(左)と測定結果(右)

でその周りをアルミナでコーティングしている実験結果は、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ のものであり、熔融後からの電気抵抗を示している。これによると熔融後は、温度上昇に伴い抵抗が低下すると言う半導体的な性質を持つことがわかる。今後は、ホール係数の測定等によりこの温度依存性の解明を進めていきたいと考えている。

次に屈折率測定について記す。図2は、開発した測定装置の写真である。加熱は赤外線で行い、測定には分光エリプソメーターを用いた。測定の特長は、石英容器に真

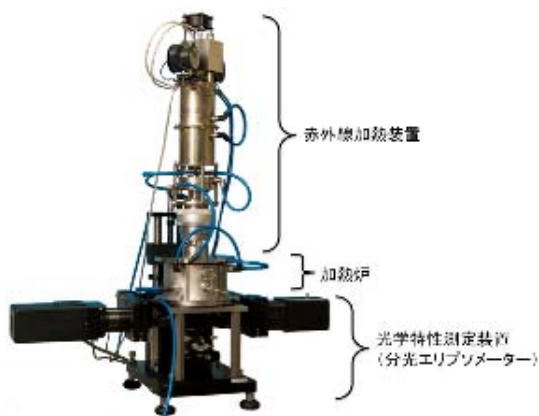


図2 開発した屈折率測定装置

空封入したカルコゲナイドの底面を観察することである。底面は測定に必要な平坦な面が重力により容易に実現でき、また残存酸化物は軽いので浮くので、底面は比較的清浄であるということからこの配置とした。図3は測定された屈折率の結果である。試料は Sb_2Te_3 で、熔融状態と固化状態の屈折率 (n, k) を表している。この結果からわかることは、熔融状態の k が固化状態の k より大きく低下していることである。これは熔融した Sb_2Te_3 が透明化していることを示唆しており、超解像再生で熔融部分が窓として働くという機構を支持するものである。今までは、推測にすぎなかった機

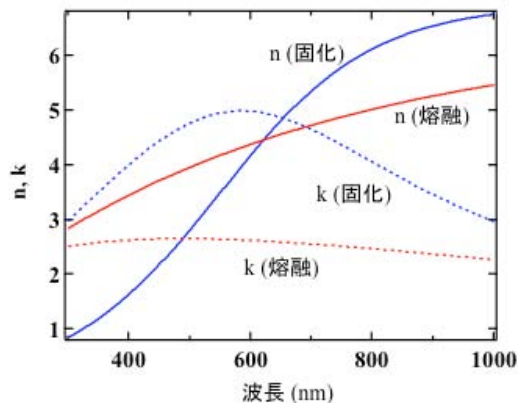


図3 熔融(赤)と固化(青)状態での屈折率 実線が n 、破線が k

構が本研究において実験的に裏付けられたことになる。また吸収係数と光子エネルギーの関係から、固化状態では間接遷移型半導体 ($E_g=0.5\text{eV}$) であるのに対し、熔融状態での Sb_2Te_3 は、直接遷移型半導体 ($E_g=1.1\text{eV}$) となることもわかった。高温熔融材料の電子物性が屈折率測定から解明可能であることは大きな意義を持つ。例えば相変化メモリは、熔融時にも電流が流れるが、間接型の解析から直接型の解析を行わなければならないことがわかる。

(ii) 「ラマン散乱法によるナノ熔融領域熱現象の研究」の成果について記す。超解像再生は回転している光ディスクで生じ、かつその領域はミクロン以下と非常に小さい。このような条件では既存の装置では測定が不可能であり、新規装置の開発が望まれていた。我々は、ラマン散乱を基本とした装

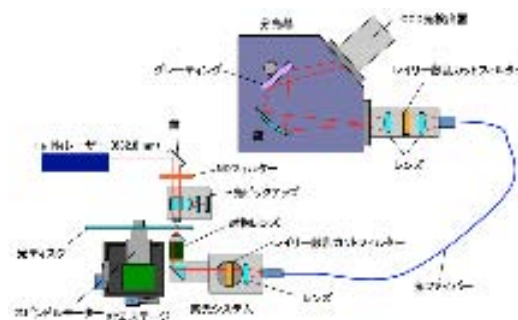


図4 光ディスクその場観察用ラマン散乱測定装置の上面図

置の開発により、結晶構造の解析を行い、また温度測定の可能性を探ることを行った。開発する装置は、光ディスクの通常の評価と同時にラマン散乱測定が可能でなければならない。図4は、開発した装置の模式図である。光ディスクの評価装置は、通常半導体レーザーを用いるが、輝線の幅が広す

ぎるためラマン散乱測定には使えない。そこで He-Ne レーザーの 632.8nm を用い、これを光源とした。オートフォーカス機構やトラッキング機構は通常の評価装置と同様であるため、問題なく光ディスクの評価は可能である。光ディスクからのラマン散乱光は、顕微鏡の対物レンズを主とした集光システムで集められ、レイリーカットフィルターを通して、分光器へと導かれる。その後、CCD によって検出される。

図5は、本装置で評価した超解像光ディスクの信号強度とレーザー出力との関係および書く出力でのラマン散乱スペクトルを表している。個々での光ディスク試料として、機能沿う材料に Sb を用いている。光信号は低出力では検出されないが、出力をあげると信号が検出される。だいたい 3mW がそのしきい値と言える。これが超解像再生の特長である。Sb のラマン散乱スペクトルは、この測定範囲であると A_{1g} と E_g の2つのモードが存在する。このうちレイリー公に近い E_g モードはフィルターの影響を受けるため、解析できないので、 A_{1g} モードに注目してもらいたい。図中の A_{1g} モード

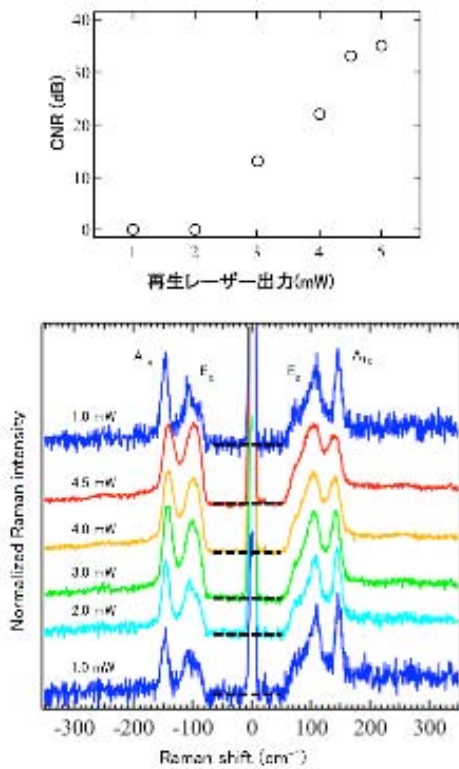


図5 レーザー出力と光ディスクからの信号強度の関係(上)とそのときに同時に測定したラマン散乱(下)

によるラマン散乱ピークは、3mW を越えたあたりからブロードとなっていることがわかる。最後に 1mW の出力に戻すと、強度、幅ともに初期の値に戻る。これからわかることは、試料がレーザー光で破壊され

てブロードニングしていないこと、従ってブロードニングは、温度上昇によるものか、結晶性の低下によるものか、どちらかであることがわかった。これを明らかにするために、ストークス、アンチストークスの積分強度とレーザー出力の関係を調べた。その結果を図6に示す。強度は単位レーザー出力当たりにしており、出力増加に伴う強

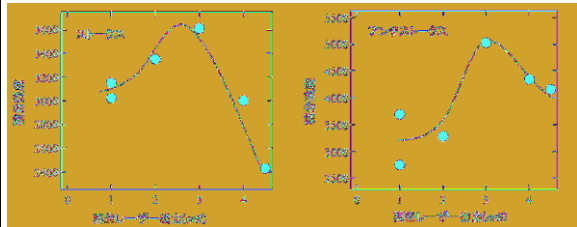


図6 ストークス、アンチストークスの積分強度とレーザー出力との関係

度変化は補正してある。これによるとストークスとアンチストークスの強度は、3mW を境に急激に低下していることがわかる。ストークスの結果だけだと、温度の影響(ストークスの強度は温度が高くなると低下する)との推測が可能であるが、アンチストークスも同時に低下していることから、これは Sb の結晶性の低下であると断言できる。結晶性の低下、これはすなわち Sb が熔融していることに他ならない。このようにして超解像再生が、熔融により発生していることが世界で初めて実験的に明らかとなった。

次に相変化メモリの近接場光によるナノ素ケースでの結晶性評価について記す。結論から言えば、この測定には成功していない。図7で示したような対抗した電極を作製し、頂点の間でメモリ動作を行おうと計

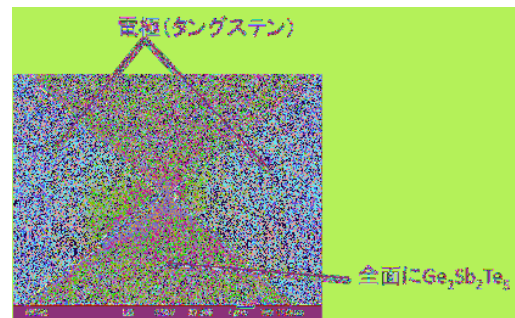


図7 作製した横型相変化メモリの電子顕微鏡写真

画した。電子線描画、エッチング過程、電極作製過程を何度も見直しながら、設計値と近い抵抗を示すデバイスを完成させた。しかしながら、パルスを入力して、結晶

アモルファスの相転移がうまく行かず、全て破壊してしまうという結果に終わった。現在は、電極材や電極形状の見直し、パルス印可の際の制限抵抗の見直し等で引き続き研究を遂行している。

最後となるが、カルコゲナイドを用いた光スイッチ素子の開発について記す。提案時にはなかったテーマであるが、カルコゲナイドの応用として本プロジェクトで遂行した。現状の光スイッチ素子は、その状態を保持するために常時電力を消費する。一方、カルコゲナイドを用いた光スイッチ素子は、カルコゲナイドの結晶性を利用するので、スイッチの切替後は一切電力を必要としない。超低消費電力の光スイッチが可能なのではということで研究を始めた。

色々な形状を検討したがL&Sが300nmのグレーティングを作製し、結晶⇔アモルファスを制御することにより光路を変換することが可能であることが計算によってわかった。結晶のときには、光は通常の鏡のように反射をするが、アモルファスの場合、入射方向に光が反射するのである。これを示したのが図8となり、左から入射62.2°で入った光はそのまま62.2°の方向に反射される。これを実験的に示したいのだが、現時点ではアモルファスの場合でしか結果が得られていない。現在結晶についての実験を実行中であり、近々、完了する予定で

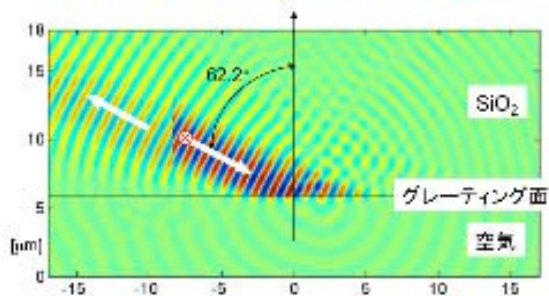


図7 グレーティング型相変化光スイッチ素子の計算結果一例、アモルファス時。

ある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件) 全て査読有り

- ① R. Lan, R. Endo, M. Kuwahara, Y. Kobayashi, and M. Susa, "Thermal Conductivity Measurements of Solid Sb_2Te_3 by Hot-Strip Method", Jpn. J. Appl. Phys., **49**, 078003(2pages), (2010).
- ② R. Endo, S. Maeda, Y. Jinnai, R. Lan,

M. Kuwahara, Y. Kobayashi, and M. Susa, "Electric Resistivity Measurements of Sb_2Te_3 and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Melts Using Four-Terminal Method", Jpn. J. Appl. Phys., **49**, 065802(7pages), (2010).

- ③ M. Kuwahara, T. Shima, P. Fons, and J. Tominaga, "In situ Raman scattering spectroscopy for super resolution optical disk during readout", Appl. Phys. Exp., **2**, 082402(3pages), (2009).
- ④ Y. Uehara, S. Katano, M. Kuwahara, and S. Ushioda, "Scanning tunneling microscope light emission spectra of polycrystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ and Sb_2Te_3 ", Solid State. Commun., **149**, 1902-1904 (2009).
- ⑤ M. Kuwahara, O. Suzuki, K. Tsutsumi, T. Yagi, N. Taketoshi, H. Kato, R. Simpson, M. Suzuki, J. Tominaga, and T. Baba, "Measurement of refractive index, specific heat capacity, and thermal conductivity for Ag-In-Sb-Te at high temperature", Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 05EC02 (2009).
- ⑥ X. Wang, M. Kuwahara, K. Awazu, P. Fons, J. Tominaga, and Y. Ohki, "Proposal of a Grating-Based Optical Reflection Switch using Phase Change Materials", Opt. Exp., **17**, 16947-16956 (2009).

[学会発表] (計9件)

- ① "高温熔融状態のカルコゲナイド光学定数測定装置の開発", 桑原 正史、遠藤理恵、堤 浩一、森笠 福好、深谷 俊夫、須佐 匡裕、鈴木 道夫、遠藤 智義、田所利康, 2011年春季 第58回 応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学、2011/03/25.
- ② "Electric resistivity for molten Sb-Te and Sb_2Te_3 -GeTe system", 遠藤理恵、前田晋平、桑原 正史、小林義直、須佐 匡裕, The Symposium on Phase Change Optical Information Storage2010, 熱海ニューフジヤホテル、2010/11/26.
- ③ "熔融 Sb_2Te_3 -GeTe 系の電気抵抗率とその温度依存性", 遠藤理恵、前田 晋平、小林義直、須佐 匡裕、桑原 正史, 日本鉄鋼協会 第159回春季講演大会, 筑波大学、2010/03/30
- ④ "Thermal Conductivity Measurements of Solid Sb_2Te_3 by Hot-Strip Method", ランルイ、遠藤理恵、桑原 正史、小林義直、須佐 匡裕, The Symposium on Phase Change Optical Information Storage(PCOS), 熱海ニューフジヤホテル、2010/11/26

- ⑤ “In-situ Raman Scattering Spectroscopy for Super Resolution Effect”, M. Kuwahara, T. Shima, P. Fons, J. Tominaga, 2010 MRS Spring meeting, San Francisco, 2010/04/06
- ⑥ “Fabrication of a grating with phase change material and its static optical switching performance”, X. Wang, M. Kuwahara, M. Fujimaki, S. Kawashima, H. Tsuda, and Y. Ohki”, Micro and Nano Engineering (MNE) 2010, Italy, Genoa, 2010/09/22.
- ⑦ “Electric resistivity of Sb₂Te₃-GeTe pseudo binary system in liquid state”, R. Endo, M. Kuwahara, Y. Kobayashi, M. Susa, European Symposium Phase Change and Ovonic Science (E*PCOS), イタリア、ミラノ、2010/09/06
- ⑧ “Electric resistivities of liquid Sb₂Te₃ and Ge₂Sb₂Te₅”, R. Endo, S. Maeda, Y. Jinnai, M. Kuwahara, Y. Kobayashi, M. Susa, European Symposium Phase Change and Ovonic Science (E*PCOS), ドイツ アーヘン、2009/09/07
- ⑨ “超解像光ディスクのその場ラマン散乱測定”, 桑原 正史、島 隆之、富永 淳二, 2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会, 富山大学、2009/09/09.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑原 正史 (KUWAHARA MASASHI)

独立行政法人独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員
研究者番号：60356954

(2) 研究分担者

島 隆之 (SHIMA TAKAYUKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：10371048

遠藤 理恵 (ENDO RIE)

東京工業大学・大学院理工学研究科・材料工学専攻

研究者番号：00372459

鶴岡 徹 (TSURUOKA TOHRU)

物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク

トニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：20271992