

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760016
 研究課題名（和文）断面 TEM による相変化光ディスク記録マーク部の直接観察とナノ構造解析
 研究課題名（英文）Direct observations of recording marks in the phase-change disk
 研究代表者
 内藤 宗幸 (NAITO MUNYUKI)
 甲南大学・理工学部・講師
 研究者番号：10397721

研究成果の概要（和文）：透過電子顕微鏡法を用いて、相変化光ディスク内における記録材料の局所構造を調べた。その結果、記録時に記録材料中に形成される記録マーク部は、完全にアモルファス化していることが確認され、そのアモルファス構造は記録材料のアモルファス薄膜とほぼ等しいものの若干の差異が存在することが明らかとなった。これは、記録マーク部ではアモルファス薄膜に比べ構造緩和が進行しており、結晶相の構造を反映した原子配列がより発達しているためであると考えられる。

研究成果の概要（英文）： Atomistic structures of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin film in the real phase-change disk have been investigated using transmission electron microscopy (TEM). As-deposited amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films were laser-irradiated for initialization (crystallization) and recording. Cross-sectional TEM observations revealed that the recording mark was fully amorphized by laser irradiation. A slight difference between the as-deposited and the laser-irradiation-induced amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ was observed in the intensity profile of nano-beam electron diffraction patterns and atomic pair distribution functions. This difference was attributed to structural relaxation of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, which gives rise to the alteration of chemical order.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：電子線構造解析

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：相変化記録、アモルファス、透過電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

結晶とアモルファスの光学特性の差異を利用した相変化光記録は、DVD-RAM や DVD-RW などの光ディスクに応用され、我々の身近なところでも広く用いられている。材料の結晶相-アモルファス相変化に伴う物性値の変化を情報記録技術に応用する試みは、1968年にOvshinskyによるカルコゲンガラス膜の電気的スイッチング現象の発見に端を発し、以来、実用的な使用に耐える記録材料探索は30年に及んだ。現在ではGeTe-Sb₂Te₃擬二元系化合物や、Sb₇Te₃にAg、In、Ge等を添加した化合物が実用化に至っている。これらの記録材料は数10nsecという短時間のレーザー照射により、可逆的な結晶相-アモルファス相変化を呈し、数千回以上の記録書き換えにも耐える。

このような相変化光記録材料の高速結晶化のメカニズムを明らかにするため、記録材料の詳細な構造解析が2000年前後から日本国内を中心に行われていた。特に結晶相に関しては、中性子回折法や放射光を利用した高エネルギーX線による高精度の解析例が報告されていた。中性子回折法等の手法では高精度の構造解析が可能である反面、比較的多量の試料が必要である。このため、相変化光記録材料の構造研究においても、バルク試料やスパッタ法により作製した厚膜試料が用いられていたが、実際の相変化光ディスクは記録層のほかに反射層や保護層からなる多層膜により構成され、記録層の膜厚は10-15nmの薄膜であった。また、相変化光記録材料のアモルファス相に関しては、構造解析例が少なく不明な点が多かった。研究代表者らは、実際の光ディスク内部における記録材料の構造解析、特にアモルファス相の解析が重要と考え、2003年-2004年に光ディスク(CD-RWタイプ)の多層構造を模した試料中のGe₅Sb₇₀Te₂₅アモルファス薄膜の局所構造解析を行った。その結果、アモルファス薄膜内には約2nmサイズの結晶性クラスターが存在すること、それらのクラスターが熱処理時間の増大に伴い成長していくこと、さらに、クラスターの構造がGe₅Sb₇₀Te₂₅結晶の構造に類似したものであることなどを明らかにした。

記録材料の構造解析が進展したこともあり、擬二元型化合物であるGe₂Sb₂Te₅の高速結晶化メカニズムに関してはいくつかのモデルが提案されていた。産業技術総合研究所のKolobovらは、記録前後の光学特性の変化は材料のアモルファス化に起因するのでは

なく結晶内での特定原子の変位に起因するとしてモデル(umbrella flip model)を提案した。一方、高輝度光科学研究センターのKoharaらは、Ge₂Sb₂Te₅のアモルファス相において結晶相の原子配列を再現しやすいリング構造が形成されるため、高速な結晶化が可能となっているとしてモデルを提案していた。しかしながら、実際の相変化光ディスク内における記録材料の構造変化の実態に関しては不明な点が多く、例えば、実用相変化光ディスクにおいて記録部が実際にアモルファス化しているのかも明確にされていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、透過電子顕微鏡法を用いて相変化光ディスクであるDVD-RAM内部における記録材料(Ge₂Sb₂Te₅)の局所構造を明らかにすることを目的とする。特に、成膜時に形成される記録材料のアモルファス薄膜と、記録材料を完全に結晶化させた後、記録時に記録材料内に形成される記録マーク部の構造および両者の構造的な差異に注目する。

3. 研究の方法

(1) 相変化光ディスクの断面TEM試料作製

相変化光ディスク(DVD-RAMタイプ)は、図1に示すように基板等を含め10層以上から成る多層構造を有しており、記録材料単独の構造情報を取得するには、断面方向からのTEM観察が有効である。しかし、一般にTEM用の断面試料作製は高度な技術が要求され、さらに本試料は無機・有機材料、および金属材料から構成されており、溶媒の制限などのため試料作製の難易度は高い。そこで、化学研磨、機械研磨、イオン研磨等の電子顕微鏡試料作製技術を併用し、それぞれの最適条件を

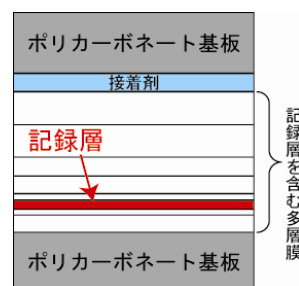


図1. 光ディスクの層構造

見出すことで相変化光ディスクの断面試料作製技術を確立する。また、イオン研磨は断面TEM試料作製に必要な不可欠であるが、イオン研磨時に試料

温度が上昇する。現有装置 PIPS(Gatan 社製)の場合、ビーム加速電圧 2kV、ビーム電流 10 μ A といった比較的緩やかな条件でイオン研磨が可能であるが、その場合でも 80 $^{\circ}$ C 以上まで昇温することを確認している。Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜の結晶化温度は比較的低温 (~150 $^{\circ}$ C) であり、記録マーク部はさらに低温で結晶化する可能性がある。そこで、イオン研磨時の温度上昇による構造緩和、結晶化などの構造変化を避けるため、液体窒素を用いた冷却ステージを使用する。さらに、イオン研磨によるダメージを軽減するため、1kV 以下の低加速電圧で安定したイオンビームが得られるイオンガンを利用する。

(2) 相変化光ディスクにおけるアモルファス記録マークの観察

高分解能電子顕微鏡法およびナノビーム電子回折法を併用することにより、膜厚 10–15nm 程度の記録層領域より、選択的に構造情報を取得する。この時、ビーム径が微小であるほど、電子ビームの平行性が保たれず、結果として電子回折図形がぼやけてしまう。このような場合、デコンボリューションなどの数学的補正が有効であることが知られている。ビーム径を小さくしていった場合、どの程度の補正が必要なのかを標準試料 (SiO₂ アモルファス薄膜など) を用いて確認する。

(3) 相変化光ディスクにおける記録マーク部の構造解析

高分解能電子顕微鏡法およびナノビーム電子回折法により、相変化光ディスクにおける記録マーク部の局所構造解析を行い、レーザー照射により記録マーク部がアモルファス化しているのかを確認する。アモルファス化していた場合、膜厚以下のプローブ径を有するナノビームを用いて電子回折図形を得る。得られた電子回折図形をイメージングプレートに記録し、デジタルデータとして読み込むことで高精度の定量解析を行う。高分解能像、電子回折強度解析により得られる動径布関数から、記録マーク部の局所構造を明らかにする。また、記録マーク部がアモルファス化していなかった (結晶であった) 場合、やはりナノビーム電子回折法により電子回折図形を得ることで、記録前の結晶構造との差異を明らかにする。

4. 研究成果

図 2(a)に未記録試料の断面明視野像を示す。主に散乱コントラストの違いから、Ge₂Sb₂Te₅ 記録層を含む積層膜が明瞭に観察されてお

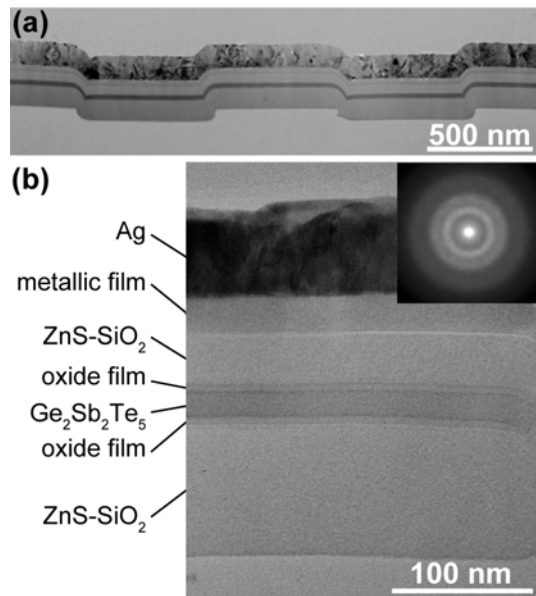


図 2. (a) 未記録試料の断面明視野像および (b) 記録層近傍の拡大像と記録層より得られた電磁回折図形。

り、試料厚さが極めて薄い良好な断面 TEM 試料が得られていることが確認できる。図 2 (b) は記録層近傍の TEM 像および記録層より得られたナノビーム電子回折図形である。このとき、電子線のプローブ径はおおよそ 10

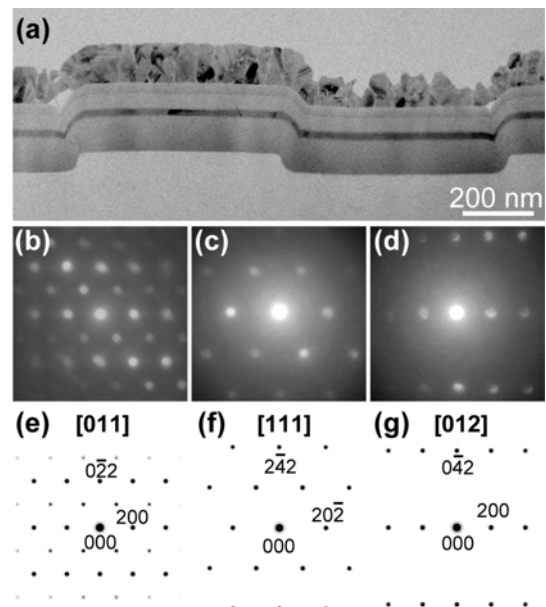


図 3. (a) 記録後試料の断面明視野像. (b-d) 記録層より得られた電磁回折図形と (e-f) 対応するシミュレーション像

nm である。電子回折図形はハローパターンを示していることから、記録層はアモルファス層であることが確認された。

記録後試料の断面明視野像を図 3(a)に示す。記録層には回折コントラストが観察されており、レーザー照射によりアモルファス記録層が結晶化したことが確認できる。また、図 3(b)-3(d)は記録層より得られたナノビーム電子回折図形である。Bragg 反射による回折斑点が観察されており、このことから記録層の結晶化が確認できる。シミュレーションの結果から (図 3(e)-5(g))、これらの電子回折図形は NaCl 型構造を有する $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 準安定相の [001]、[111]、[012] 入射と良い一致を示すことが明らかとなった。

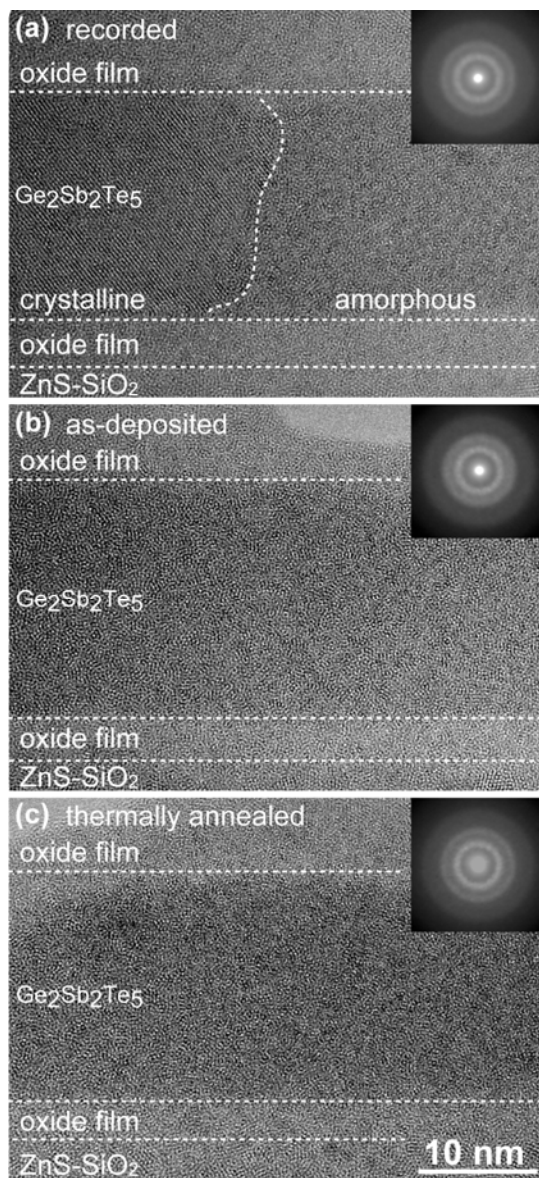


図 4. (a) 記録後試料および(b) 記録前試料の高分解能 TEM 像. (c) 記録前試料を 100°C、30 分熱処理した試料の高分解能 TEM 像.

図 4(a)は、記録後試料の記録層近傍の高分解能像であり、像中央の厚さ約 20nm の領域が記録層に対応する。記録層には、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶粒に加えて、アモルファス特有の "salt and pepper" コントラストを示す領域が観察され、それらの領域から得られた電子回折図形は図 4(a)の右上に示すように、ハローパターンを示した。これらのことから、この領域はアモルファス相であり、記録マークに対応すると考えられる。図 4(b)は、未記録試料の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス薄膜の高分解能 TEM 像およびナノビーム電子回折図形である。両者とも、記録マーク部から得られたものと明瞭な差異は見られず、記録マーク部では成膜時の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス薄膜におけるアモルファス構造がほぼ再現されていることが明らかとなった。しかしながら、従来の研究において $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス薄膜と記録マークでは、結晶化速度等が異なることが

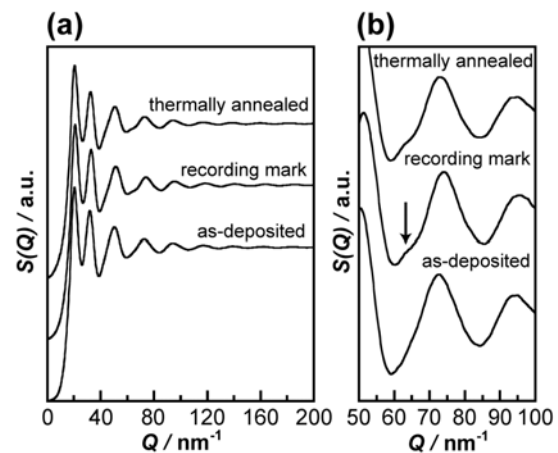


図 5. (a) 記録層より得られた還元干渉関数と(b) 第 4 ピーク近傍の拡大図.

指摘されており、両者のアモルファス構造には差異があると考えられる。そこでこれらのアモルファス構造をより詳細に検討するために、電子回折プロファイルの精密強度解析を行った。図 5(a)は、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス薄膜および記録マーク部から得られた干渉関数であり、図 5(b)は、第 4 ピーク近傍の拡大図である。両者は、ピーク位置、ピーク強度ともほぼ等しいが、記録マーク部より得られた干渉関数では、散乱ベクトル $Q = 65 \text{ nm}^{-1}$ 付近に特有のピークが観察された。なお、このピークは、膜厚が数ミクロン程度の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス膜から得られた干渉関数においても観察される。厚膜試料や溶融急冷により形成される記録マーク部では、薄膜に比べて形成時の冷却速度が遅いと考えられるため、ピークの出現はアモルファス相中での構造緩和に起因することが予想される。実際、図 5 に示すように、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス薄膜を結晶化温度以下で熱処理す

ることにより、構造緩和を進行させた試料から得られた干渉関数にも同様のピークが観察された。また、電子線動径分布解析の結果、記録マーク部より得られた2体分布関数には、原子間距離 $r = 0.32 \text{ nm}$ 付近に特有のショルダーが観察された。この値は、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 準安定相における $\text{Ge}(\text{Sb})\text{-Te}$ の原子間距離とほぼ等しいことから、アモルファス薄膜に比べ記録マーク部では結晶相の構造を反映した原子配列がより発達していると考えられる。このような化学的短範囲規則性の発達が結晶化速度に影響を及ぼすと考えられる。

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1件)

① Muneyuki Naito, Manabu Ishimaru, Yoshihiko Hirotsu, Rie Kojima, and Noboru Yamada, Direct observations of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ recording marks in the phase-change disk, *J. Appl. Phys.* 査読有, Vol. 107, 2010, pp.103507(1)-103507(5).

[学会発表] (計1件)

① 内藤宗幸, 相変化光ディスクにおける記録マーク部の直接観察, 顕微鏡学会, 2008年5月21日, 国立京都国際会館.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 宗幸 (NAITO MUNYUKI)

甲南大学工学部機能分子化学科・講師

研究者番号: 10397721