

とうもろこし澱粉基板と、環境影響の少ない材料を用いた BD用追記型ディスクの開発

Development of BD-Type Write-Once Disk with Corn Starch Substrate and
Pollutant-Free Materials

細田 康雄，樋口 隆信，志田 宜義，今井 哲也

Yasuo Hosoda, Takanobu Higuchi, Noriyoshi Shida, Tetsuya Imai

飯田 哲哉，栗山 和己，横川 文彦

Tetsuya Iida, Kazumi Kuriyama, Fumihiko Yokogawa

要旨 我々はBlu-ray Discフォーマットに準拠した無機追記型光ディスクにおいて、全ての構成材料から環境への影響の少ない材料として、Pollutant Release and Transfer Register (PRTR)制度を規定した法律(特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律)で指定されている材料を排除することに成功した。さらに、とうもろこし由来の澱粉を原材料とする澱粉樹脂基板を開発した。澱粉樹脂基板を用いた追記型光ディスクにおいて、容量25.0GB相当の記録密度時のボトムジッタ6.0%を達成した。

Summary We realized an inorganic write-once disk for an optical recording system of the Blu-ray disk format. In this disk, we achieved complete exclusion of toxic substances specified in the pollutant release and transfer register (PRTR) law. In addition, we developed a corn-starch substrate, which was made of a natural polymer derived from corn-starch. On the write-once disk using the corn-starch substrate, the bottom jitter value was 6.0% at the user capacity of 25.0 GB.

キーワード : ブルーレイディスク, 追記型, リミットイコライザ,
とうもろこし澱粉基板,

KeyWord : Blu-ray Disc, write-once, limit-equalizer, corn-starch substrate

1. まえがき

青紫色レーザを用いた次世代大容量光ディスクとして、Blu-ray Discシステムが規格化されている。Blu-ray Discシステムは、波長405nmの青紫色レーザと高NA0.85の対物レンズを用いるシステムである。現在書換型のBD-

REに続いて再生専用型や追記型についても規格化が進められていて、間もなく市場に投入されることが期待されている。

追記型ディスクは、一度記録したところには再書込みできないので、書換型ディスクと比較して大量に消費されることが予想される。我々

はかねてより、環境保護の観点から追記型ディスクは廃棄時の環境への影響についても考慮することが必要だと考え、無機記録膜材料に Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) 制度を規定した法律(特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律)で指定されていない、Ge と Bi の合金の窒化物を選択した追記型ディスクを開発し、発表してきた^(1,2)。

今回我々は、その考えをさらに進め、ディスク全体から全ての PRTR 指定物質を排除した追記型ディスクの開発に成功したので、ここに報告する。

2. 新規材料開発

2.1 反射膜材料

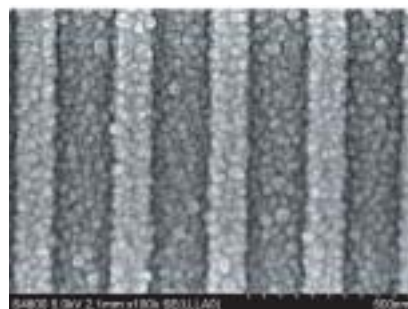
青紫色レーザーを用いる光ディスクにおいて、反射膜には従来は銀合金が多く使われてきた。何故なら銀合金反射膜を用いることで、CD や DVD でそれまで用いられてきた Al-Ti や Al-Cr といったアルミ合金反射膜よりも良好な特性が得られていたからである。図1に反射膜のみを100nmの厚さに基板上に成膜した銀合金反射膜と Al-Ti 合金反射膜の SEM 観察画像を示す。画像を見て分かるように、Al-Ti 反射膜は膜の粒形が相対的に大きくなっている。この粒形は、スポットサイズの大きい赤色レーザーでは問題とならないレベルであったが、青紫色レーザーではこれがノイズとなって信号に悪影響を与える。

ここで銀は PRTR に指定されている材料であるため、我々は銀を使わずに済ますために青紫色レーザー用に新規のアルミ合金反射膜を開発した。図2に新規開発のアルミ合金の SEM 観察画像を示す。画像から十分に小さい粒形が確認できる。図3は100nm厚の反射膜のみでディスク化した場合の規格化されたディスクノイズである。このように我々は新規のアルミ合金を用いることで規格化ディスクノイズを約5dB低減することに成功した。これは銀合金のディスクノイズとほぼ同等になっている。この新規アルミ

合金を我々の追記型光ディスクの反射膜として採用した。



(a) Al-Ti alloy



(b) Ag alloy

図1 SEM 観察画像 : (a) Al-Ti 合金反射膜ディスク, (b) 銀合金反射膜ディスク (膜厚はどちらも100nm)

Fig.1 SEM images of (a) Al-Ti alloy reflective layer disk, and (b) Ag alloy reflective layer disk. The thickness of these layers were both 100 nm.

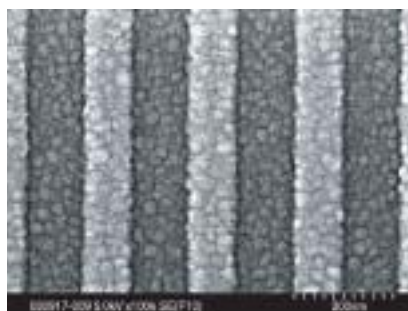


図2 新規開発アルミ合金反射膜ディスクの SEM 観察画像 (膜厚100nm)

Fig.2 SEM image of developed new Al alloy disk. The thickness of the layer was 100 nm.

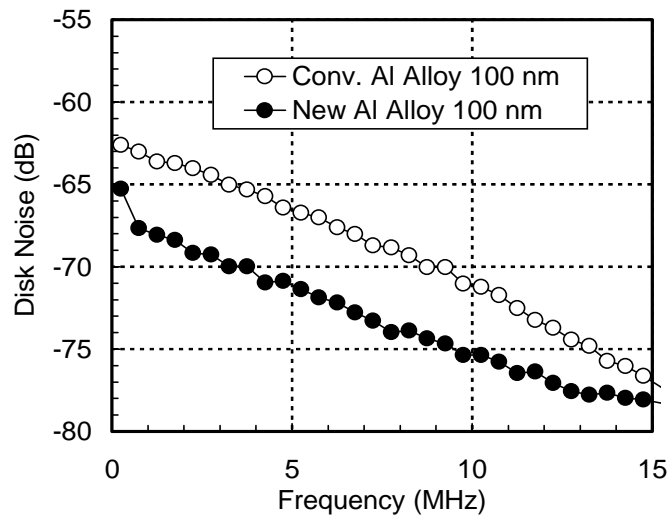


図3 従来のアルミ合金 (Al-Ti) と新規アルミ合金との規格化ディスクノイズの比較

Fig.3 Standardized disk-noise level of reflective layer disks with conventional Al alloy (Al-Ti) layer and new Al alloy layer.

2.2 誘電体材料

従来誘電体として多く使われてきたのは ZnS-SiO₂ であるが、Zn は PRTR に該当している。そこで我々は Zn を除外するべく、新規の Nb 混合物誘電体膜をデプト社と協力の上で開発した。これは Nb 混合物の窒化酸化膜となっている。表1に新規誘電体と ZnS-SiO₂ の光学定数の比較を示した。新規誘電体は屈折率 (n) が僅かに小さいがほぼ同等で、消衰係数 (k) は十分に小さく、誘電体保護層として必要な透明性を備えている。このように、従来の誘電体材料である ZnS-SiO₂ とほぼ同等に取り扱うことが可能である。この新規 Nb 混合物誘電体膜を我々の追記型光ディスクの誘電体保護層として採用している。

これらの反射膜・誘電体膜材料の開発によって、追記型ディスクを構成する全ての材料から PRTR 指定物質を除外することが達成できた。

3. ディスク構造

図4に検証に使用した追記型ディスクの記録膜構造の断面を示す。トラックピッチ 320nm、溝深さ約 25nm の Amorphous Poly-Olefin (APO) 樹脂からなるグループ記録用基板の上に、新規 Al 合金反射膜、新規 Nb 化合物誘電体保護層、窒化 Bi-Ge 合金記録層、新規 Nb 化合物誘電体保護層、の順に各層をスパッタ法によって積層した。誘電体保護層および窒化物記録層は窒化していないターゲットを使ってアルゴンと窒素の混合雰囲気中で反応スパッタによって成膜して

表1 誘電体膜の光学定数

Table1 Optical constants of dielectric layers.

Optical constant (at 405 nm)	Conventional material	New material
	ZnS-SiO ₂	Nb-compound-O-N
Index of refraction (n)	2.28	2.11
Extinction coefficient (k)	0.00	0.08

いる。その後、紫外線硬化樹脂をスピンコート法で塗布して硬化させて厚さ0.1mmの光透過層を作成した。なお、グルーブ記録用基板を射出成形するために用いるスタンプ型のグルーブ溝の形成には、電子ビーム描画装置とリアクティブイオンエッチングプロセスを併用する技術⁽³⁾を用いている。

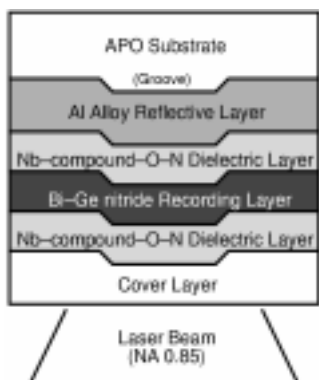


図4 ディスク記録膜構造断面図

Fig.4 Cross-sectional view of experimental disk.

4. 記録再生条件

表2に記録評価条件を示す。我々はディスクの記録再生実験において、レーザ波長が405nm、対物レンズの光学開口率(NA)が0.85の評価システムを使用した。記録には、図5に示す2値のマルチパルスパターンを用いた。総容量が

25.0GBに相当する線密度である111.8nm/bitで、1倍速記録時のユーザーレートは36Mbps、(1,7)変調のランダム信号を記録して再生を行った。再生信号をリミット・イコライザ⁽⁴⁾で等化してData to Clockでジッタを測定し、ディスクの評価を行った。全ての測定はクロストークを含む値である。同時に我々は2倍速の記録実験も行った。この時のユーザーレートは72Mbpsになる。再生は1倍速で行っている。

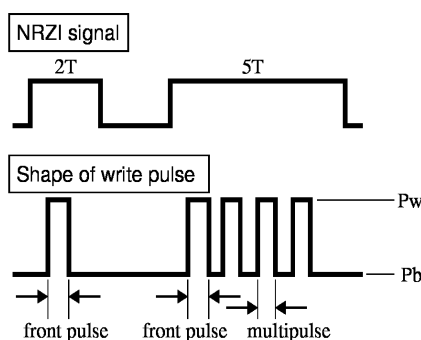


図5 記録時のマルチパルスパターン

: Pw 記録パワー, Pb バイアスパワー (0.1mW 固定)

Fig.5 Write strategy; Pw is the write power, Pb is the bias power, which is fixed at 0.1 mW.

5. 実験結果

図6に総容量25.0GB相当の線密度時の1倍速および2倍速記録時の記録パワー依存特性を

表2 記録再生評価条件

Table2 Signal evaluation conditions.

Wavelength of LD	405 nm
NA of objective lens	0.85
Disk diameter	120 mm
Cover layer thickness	0.1 mm
Track pitch	320 nm
Groove depth	25 nm
Channel clock	66 MHz (1X)
T (Channel clock interval time)	15.15 ns
Equalizer	Limit Equalizer
Signal modulation code	(1, 7) RLL

示す。1倍速，2倍速のどちらの記録時においても25.0GB相当線密度でクロストーク有りジッタ6%以下を達成した。図7に総容量25.0GBの時の再生信号のリミット・イコライザで等化後のアイパターンを示す。1倍速記録時のジッタは5.7%，2倍速記録時のジッタは5.8%で，どちらの記録速度でもほぼ同じ性能が得られている。図8には再生時のチルトマーヅンを示す。タンジェンシャル方向，ラジアル方向共に十分なチルトマーヅンが確認された。このように，我々は完全にPRTR対象物質を排除したBlu-ray用無機追記型ディスクの実現可能性を検証することができた。

6. とうもろこし澱粉樹脂基板

また同時に，我々はさらなる環境への配慮を考へて，植物を原料にした澱粉樹脂を用いた基板を開発した。樹脂の原材料にはとうもろこしを使用している。この澱粉樹脂は日昭無線株式会社，紫峰(天津)国際貿易有限公司から供給されたもので，樹脂への添加剤に全て食品添加物として認可されたものを用いている。その結果，このとうもろこし澱粉樹脂は食べることも可能である。この他にも，澱粉樹脂は燃やしても有害物質を放散することはなく，原材料が植物であることによって，地球温暖化の主要因となるCO₂を光合成で澱粉に固定するCO₂の自然

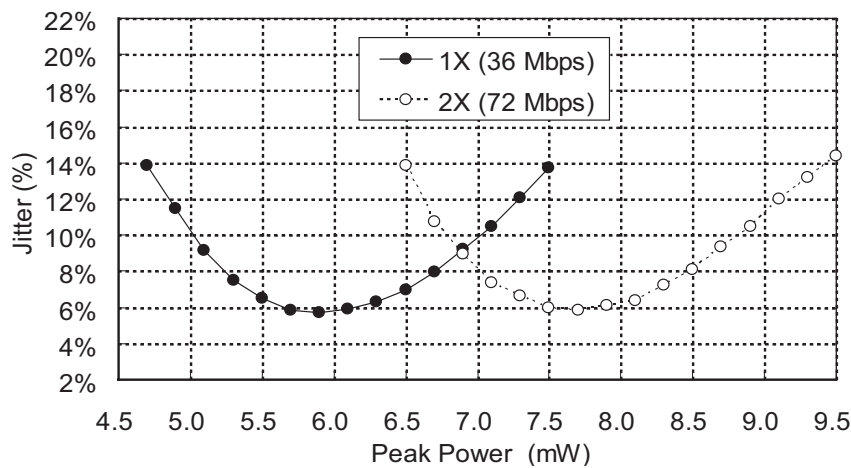
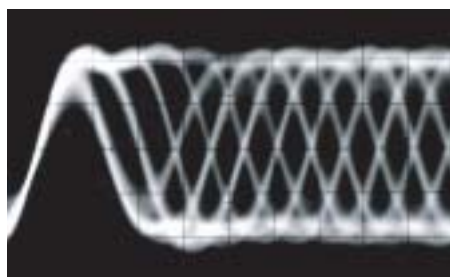
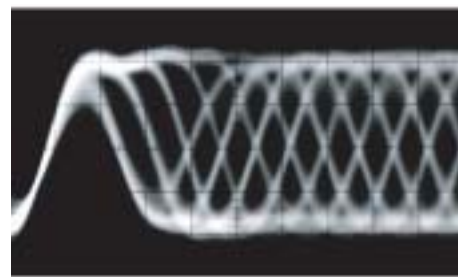


図6 総容量25.0GB相当線密度における，1倍速および2倍速記録時のジッタ値の記録パワー依存特性

Fig.6 Write power dependence with crosstalk using limit equalizer for 111.8 nm/bit recording, at 36 Mbps (1X) and 72 Mbps (2X) data recording rates.



(a)1X:jitter=5.7%



(b)2X:jitter=5.8%

図7 再生アイパターン：(a)1倍速記録(36Mbps)，(b)2倍速記録(72Mbps)(記録密度111.8nm/bit，リミットイコライザ使用，クロストーク有り)

Fig.7 Eye patterns of 111.8 nm/bit recorded disk with crosstalk after equalizing using limit equalizer, at (a) 36 Mbps (1X) and (b) 72 Mbps (2X) data recording rates.

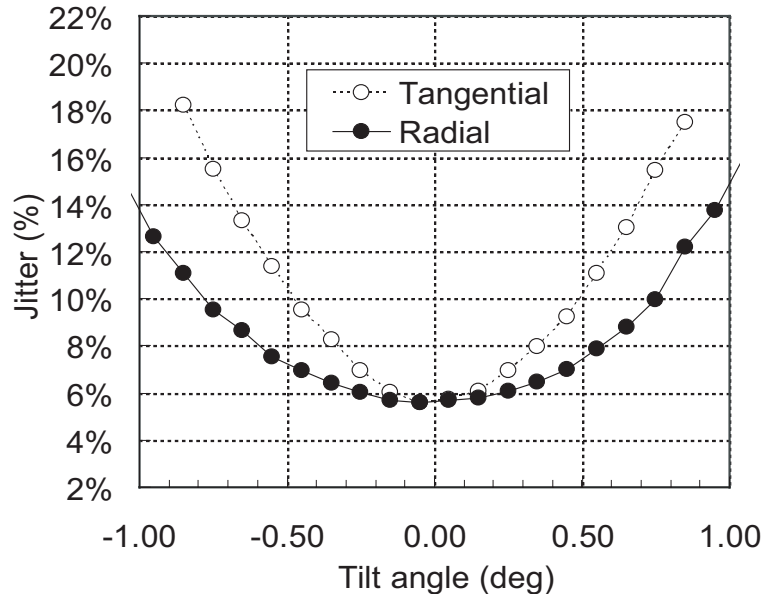


図 8 再生チルトマージン(111.8nm/bit, リミットイコライザ使用, クロストーク有り)

Fig.8 Playback tilt margin characteristics of 111.8 nm/bit recorded disk with crosstalk using limit equalizer.

循環サイクルの一端を担うと共に、石油の使用を削減することもできる。

別の研究では植物由来のポリ乳酸樹脂をCDやDVDの基板として使用することが紹介されている⁽⁵⁾が、ポリ乳酸は植物を発酵させて生じた乳酸を重合して作られるのに対し、澱粉樹脂は、主材料が化学合成プロセスを経ないシンプルな工程によって製造できるという特長がある。

図9にとうもろこし澱粉樹脂基板の作製プロ

セスの概略を示す。まず厚さ1.0mmのとうもろこし澱粉樹脂のフラットな円板を射出成形によって製造し、次にそのフラットな円板の上に透明スタンプを紫外線硬化樹脂で貼り合わせ、紫外線ランプで硬化させた後、透明スタンプを剥がす。こうすることでトラック溝が形成されたグループ記録用のとうもろこし澱粉樹脂基板が完成する。

図10にとうもろこし澱粉樹脂基板を用いた

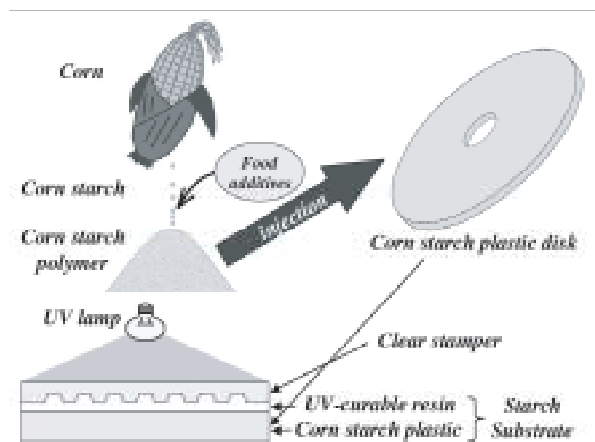


図9 とうもろこし澱粉樹脂基板の作製プロセス

Fig.9 Process for fabricating corn-starch substrate.

追記型ディスクの記録膜構造の断面を示す。基板以外の構造はAPO樹脂基板のときと同じである。完成した追記型ディスクの全重量の87%を澱粉樹脂が占めている。

とうもろこし澱粉樹脂基板を用いた追記型ディスクに記録再生を行ったところ、25.0GB相当線密度においてボトムジッタ6.0%が得られた。図11に再生信号のリミット・イコライザで等化後のアイパターンを示す。

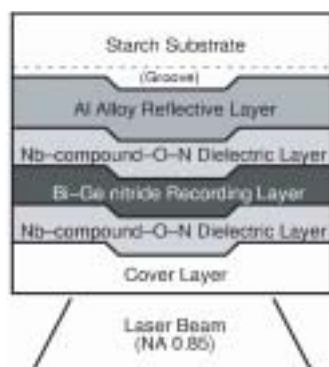


図10 とうもろこし澱粉樹脂基板ディスクの記録膜構造断面

Fig.10 Cross-sectional view of the corn-starch substrate write-once disk.

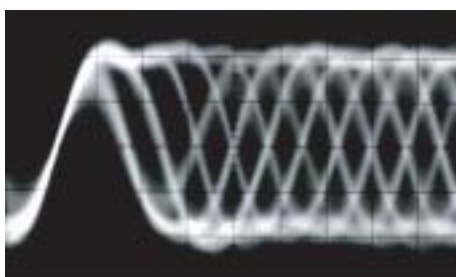


図11 とうもろこし澱粉樹脂基板を用いた追記型記録ディスクの再生アイパターン(記録密度 111.8nm/bit, リミットイコライザ使用, クロストーク有り)

Fig.11 Eye pattern of 111.8 nm/bit recorded corn-starch substrate write-once disk with crosstalk after equalizing using limit equalizer.

7. まとめ

我々は、Blu-ray Disc フォーマットに準拠した無機追記型記録ディスクにおいて、ディスク中から全てのPRTRに該当する物質を排除することに成功した。総容量25.0GB相当の記録線密度において、1倍速、2倍速どちらの記録レートでもジッタ6.0%以下を達成し、1X-2Xコンパチ記録ディスクとしても対応可能であることを確認した。

さらに、とうもろこし由来の澱粉を原材料とする澱粉樹脂基板を開発した。この基板を用いることで、追記型ディスクの全重量の87%を澱粉樹脂とすることができる。とうもろこし澱粉樹脂基板を用いた追記型光ディスクにおいて、容量25.0GB相当の記録密度のときにボトムジッタ6.0%を達成した。とうもろこし澱粉樹脂基板の製造プロセスはまだ十分には最適化されていないことから、最適化を進めれば記録特性はさらに改善することが期待できる。

8. 謝辞

本検討を進めるにあたり、誘電体材料の共同開発にご尽力を頂いたデプト株式会社の関係各位、とうもろこし澱粉樹脂を供給して頂いた日昭無線株式会社、紫峰(天津)国際貿易有限公司の関係各位に、紙面をお借りして深く感謝いたします。

参考文献

- (1) Y. Hosoda, T. Izumi, A. Mitsumori, F. Yokogawa, S. Jinno and H. Kudo: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) 1040-1041.
- (2) Y. Hosoda, A. Mitsumori, M. Sato and M. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 43 (2004) 4997-5000.
- (3) M. Katsumura, H. Nishiwaki, T. Mitsuhashi, M. Okano, T. Iida, A. Kouchiyama and H. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) 1698-1703.
- (4) S. Miyabe, H. Kuribayashi and K. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) 1715-1719.

(5)K.Tsujita,T.Onizawa, S.Teradate and
N.Kawai:Tech.Dig.Optical Data Stor-
age 2004,(2004),73-75

筆者紹介

細田 康雄 (ほそだ やすお)

技術開発本部 総合研究所 ナノプロセス研究部。フルカラープリンタ開発,大容量相変化型光ディスクの開発を経て,ブルーレーザ対応追記型光ディスク,電子線を用いた微細加工に関するプロセスの研究開発に従事。

樋口 隆信 (ひぐち たかのぶ)

技術開発本部 総合研究所 ナノプロセス研究部。相変化型光ディスクの研究開発,高密度マスタリングプロセス技術の研究開発,ブルーレーザ対応追記型・再生専用型光ディスクの研究開発,多層光メモリの研究開発に従事。

志田 宜義 (しだ のりよし)

技術開発本部 総合研究所 高機能デバイス研究部。システムオーディオの新製品開発に従事。その後,高密度ディスクの研究開発に従事。

今井 哲也 (いまい てつや)

技術開発本部 総合研究所 ナノプロセス研究部。光ディスク基板生産技術および開発,大容量光ディスクレプリケーション技術の研究に従事。

飯田 哲哉 (いいだ てつや)

技術開発本部 総合研究所 ナノプロセス研究部。光ディスクマスタリング技術の開発,記録型光ディスクの開発を経て,現在,電子線描画装置,電子線プロセス,微細加工技術,大容量ストレージメディアの開発に従事。

栗山 和己 (くりやま かずみ)

技術開発本部 総合研究所 次長。レーザーディスク開発のオリジナルメンバー以来光ディスクの開発に携わる。ディスク開発で培った技術ノウハウを元に小型マスタリング装置"フェニックス",PFAとの協業でEBRなどの外販事業に参加。

横川 文彦 (よこがわ ふみひこ)

技術開発本部 総合研究所 次長。IC回路開発の後CDから光ディスクシステムの開発を担当。DVD,BDでは規格策定に携わる。