

스퍼터 증착시킨 **AgInSbTe** 박막에서 미세기공의 형성과 그 거동
Formation of Microporosities in Sputter-Deposited AgInSbTe Thin Films and Their Behavior

김명룡*, 서훈, 박정우, 최우석,
LG 전자기술원 소재재료연구부, 137-140 서울특별시 서초구 우면동 16 번지

Myong R. Kim*, H. Seo, J. W. Park and W. S. Choi
Devices & Materials Lab., LG Electronics Research Center
16, Woomyon-Dong, Seocho-Ku, Seoul, 137-140 KOREA

The nucleation and growth of microporosities was observed during the course of annealing treatment of sputter-deposited AgInSbTe thin films. There was a close correlation between the density of microporosity and the sputtering gas pressure in annealed thin films. The void density for a given composition decreased with sputtering gas pressure. It was shown from the present study that the number of porosities decreased while the average porosity size increased as the annealing temperature and holding time increased. The mechanism of porosity formation in the sputter-deposited AgInSbTe thin films containing Ar-impurity trapped from the Ar-plasma is discussed in the present article.

Keywords: Phase-change optical media, active recording layer, sputter-deposition, AgInSbTe, microporosity, sputtering gas pressure,

1. 서 론

상변화형 광디스크는 집속된 레이저 빔을 기록층의 국부적인 영역에 조사하여 승온/용융시키고 열확산 속도를 빠르게한 디스크 구조를 이용해 급냉시켜 비정질 마크를 결정질 기지(matrix)에 만들어 줌으로써 정보를 기록하고, 이를 다시 기록시 보다 낮은 power로 가열해 비정질 마크 부위를 결정질로 만들어 줌으로써 기록된 정보를 소거시킨다. 결정과 비정질 사이의 가역적변태를 이용해 정보를 기록하는 방식이 선보인 이래, 출력이 크고 잡음이 적은 반도체 레이저 (laser diode)의 개발과 결정화 속도가 빠른 Ge-Sb-Te 계로 대표되는 3원계 합금의 금속간 화합물이 발견됨으로써 상변화형 광디스크의 실용화가 실현되었다. 그러나, 상변화형 광디스크는 정보의 기록과 소거과정을 되풀이 함에 따라 기록층과 유전체 보호층을 비롯한 구성층 재료의 열화가 생기는 기술적 문제점이 제기되어 왔다.¹⁾ 특히 고밀도 기록을 실현하기 위해 마크 모서리 기록방식 (pulse width modulation, PWM)을 채택할 경우, 기록층의 유동에 의한 열화가 발생하는 것으로 알려져 있다.

한편, 위에서 언급한 GeSbTe 계를 근간으로 하는 chalcogenide 화합물은 비정질과 결정질의 반사도

차이는 크지만 흡수도가 크게 달라 덮어쓰기 (overwrite)를 할 경우, jitter 발생이 큰 것으로 알려져 있다. 최근 이같은 문제점이 다소 적은 Ag-In-Sb-Te 계 상변화 재료가 소개되었으며, 이들 합금은 기록강도가 좋고 소거특성도 우수한 것으로 보고되었다.^{2,3)} 그 결과, 고밀도화에 긴요한 PWM 기록을 효과적 실현할 수 있어 반복기록이 가능한 상변화형 광기록 매체(예: CD-Erasable)로 유망한 합금계이다.⁴⁾

상변화형 광디스크를 개발하는데 무엇보다도 중요한 연구주제 중의 하나는 디스크의 최종적인 특성을 결정짓는 각 구성층 재료의 합금설계와 이들 각 층의 열적/광학적/기계적성질의 평가를 통해 각 구성층 재료의 raw data를 도출하고 이들을 디스크 구조 simulation software 에 넣어 디스크의 구조 최적화를 도모하는 일이다. 이같이 얻어진 합금조성과 구조를 성막시 공정변수의 조합에 의해 미세조직을 제어하고, 이것이 디스크의 최종성능을 결정하므로 초기단계에서 매체의 열화인자를 파악해 문제를 극소화시키는 것은 광기록 매체의 특성을 향상시키는데 매우 중요한 의미를 갖는다. 따라서 저자들은 상변화형 광기록 매체에서 매체의 수명이 기록층이 반복 열 사

이들을 경험하는 동안 정보 기록층에서 재료의 열화가 미세기공의 형성 및 이들의 거동과 밀접한 관계를 갖고 있을 것이라는 점에 착안하여 AgInSbTe 합금계에 대해 열처리시 이들의 거동을 조사하였다. 또한 얻어진 결과가 기존에 보고된 물질유동과 어떤 관련성이 있는지를 상관지어 해석코자 시도하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 기록막은 소결시켜 제조한 AgInSbTe 합금타겟을 이용해 DC magnetron sputter-deposition 시켰으며, 이같이 제조된 박막의 조성을 ICP (inductively coupled plasma spectroscopy)를 이용해 분석하였다. AgInSbTe 합금계에서 미세기공의 형성이 성막시의 공정조건 특히 Ar-gas의 압력변화에 따라 어떤 의존성을 보이는지를 조사하고자 Ar-압력을 변화시켜 성막한 후, 상관관계를 도출하였다. 또한, 주어진 공정조건에서 동일 기록막이 기판의 종류에 따른 미세기공의 발생정도를 평가코자 underlayer를 Si-wafer 외에 귀금속인 Au를 사용하여 그 차이를 조사하였다.

통상의 상변화형 광기록 매체는 polycarbonate 기판 위에 하부유전체 보호층, 정보 기록층, 상부 유전체 보호층, 반사 방열층 및 환경보호막 (UV curing resin) 순으로 구성되는 것이 통례이나, 본 연구에서는 일차적으로 기록층 자체에서 미세기공의 형성과 그 거동을 규명하고자 실리콘 단결정 wafer와 Corning glass (No.7059) 위에 성막하여, as-deposited는 물론, thermal cycle에 따른 기공형성 및 그 거동을 조사코자 열처리 방법과 온도를 달리하여 annealing 하였다. 이때, 급속 열처리 (rapid thermal processing, RTP) unit와 질소 (flow rate: 3 liter/min) 분위기의 노(furnace)에서 열처리하여 그 거동을 광학현미경, 주사 전자현미경 (SEM/EPMA) 및 2 μ m ultra-lever tip을 장착한 atomic force microscope (AFM: PSI XL2)를 이용해 tapping mode에서 surface topography를 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

AgInSbTe 합금계에서 미세기공의 형성과 그 거동의 연구를 위해 5Ag-7In-27Te-61Sb (all in at.%) 조성의 기록막을 사용하였으며, 이는 소결시켜 만든 합금타겟을 이용해 DC sputter 증착시켜 성막하였다. AgInSbTe 단층기록막을 (100)방위를 갖는 Si-wafer 단결정 위에 성막한 as-deposited 상태 (amorphous)의 박막조직을 SEM으로 관찰한 결과, 성막된 상태의

박막표면은 아주 smooth하고, 미세기공을 포함하고 있지 않다는 것을 알았다. 또한 이 시편을 AFM으로 표면을 scanning하여 얻은 표면 image에서도 같은 결과를 얻어 성막상태의 박막은 미세기공을 포함하고 있지 않음을 알 수 있었다. 그러나, 박막내의 미세기공이 성막상태에서는 생기지않는다 하더라도 sputter-deposition시, atomic peening effect에 의해 원자상태의 trap된 gas (주로 Ar)는 존재할 것으로 예상되어, 이들 박막을 결정화온도 ($T_c \approx 183^\circ\text{C}$) 이상에서 annealing하여 미세기공의 형성여부를 관찰하였다.

그림1은 Si-wafer 위에 ZnS-SiO₂ 유전체 보호막과 AgInSbTe-기록막을 sandwich로 적층 (800Å ZnS-

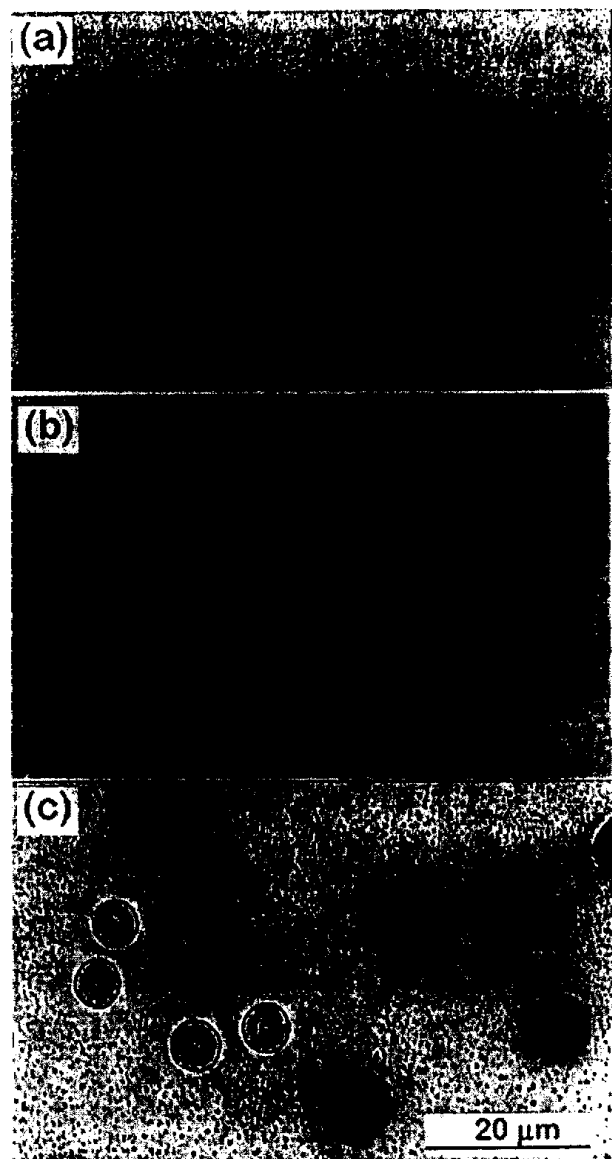


Figure 1. Optical micrographs showing the evolution of porosities with heat treating of as-sputter-deposited AgInSbTe thin films. a) 300 °C, b) 500 °C, and c) 700 °C

SiO₂/250Å AgInSbTe/500Å ZnS-SiO₂ on Si-wafer) 하여 성막(조건: 5mTorr, 100 watts) 한 3층막을 300, 500, 700°C에서 각각 1분간 RTP unit으로 annealing 하여 그 표면을 관찰한 광학현미경 사진이다. 이들 그림에서 보여 주듯이 유지시간을 1분으로 고정한 상태에서 annealing 온도가 상승함에 따라 미세기공이 현저히 형성됨을 알 수 있다. 이들 기공의 크기 및 분포를 광학현미경과 AFM으로 관찰한 결과, 이들 미세기공은 두께가 상대적으로 얇은 상부유전체(800Å) 쪽으로 inflate된 것임을 알 수 있었고, 700°C에서 열처리한 박막시편에서는 일부의 큰 기공이 파괴된 것도 관찰되었다.

그림2는 annealing 온도에 따른 기공의 크기변화를 plot한 것으로, 유지온도가 높아짐에 따라 급속한 미세기공의 성장이 발생했음을 알 수 있다. 이는 고온에서 유지시 박막내부에 trap되어 있던 중성상태의 원자 혹은 가스들이 박막내에서 diffusion 하여 그림3(단층박막 시편)에 보인 바와 같이 인접한 가스분자와 합쳐져 (void coalescence) 생긴 것으로 해석된다. 이같은 설명은 유지시간이 증가함에 따라 기공의 크기는 증가한 반면, 기공의 수는 감소한 결과와도 잘 일치하였다. 이들 미세기공은 디스크에 반복기록을 행함에 따라 박막내에 혼입되어 존재하던 Ar-불순물에 의한 누적된 미세조직의 변화효과와 유사하여 박막의 열화에 큰 요인으로 작용할 것이 예상된다.

박막에 형성된 미세기공은 이들을 AFM으로 mapping 한 그림 4에서 보듯이 대체로 반구형이 많이 관찰되었으며, Si-기판에 약 1000 Å 두께의

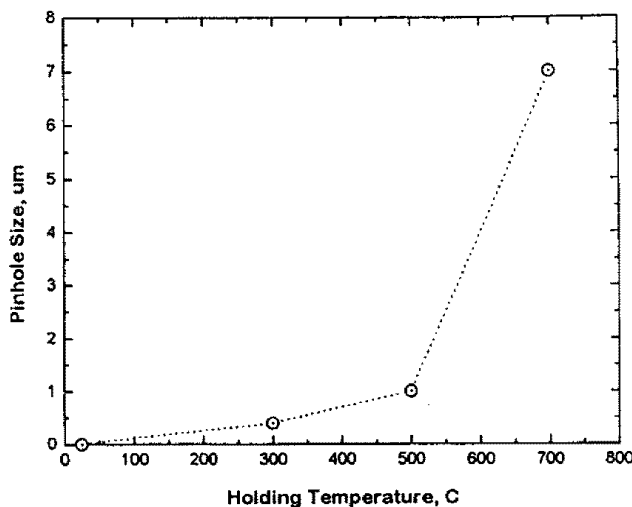


Figure 2. The average porosity size as a function of holding temperature for a given time (1 min.)

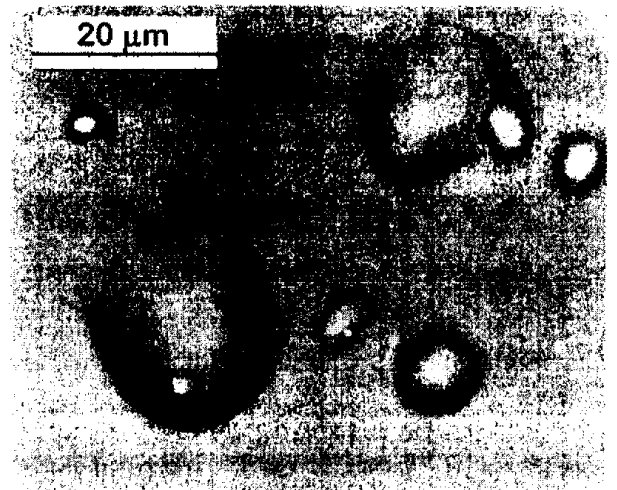


Figure 3. Typical example of optical micrograph showing the coalescence of microporosities with heat treating.

AgInSbTe 박막을 스퍼터 증착하여 300 °C에서 10 분간 열처리한 시편을 취성파괴 시켜 SEM으로 그 단면을 관찰한 것이 그림 5이다. 그림에서 부위 B는 Si-wafer, A는 기공의 형성으로 기록막과 Si-underlayer 사이에 생긴 cavity이며, 화살표는 inflate된 박막의 위치를 표시한다. 그림 4에서 보인 미세기공의 경우, 그 크기는 radius of curvature가 79 um인 반구형으로 기공의 내부에는 주로 Ar-gas가 존재하는 것으로 분석되었다. 또한 annealing 방법에 따른 미세기공의 형성 거동을 보고자 급속 열처리(RTP) unit와 질소(flow rate: 3 liter/min) 분위기의 노(furnace)에서 열처리하여 비교하였다. 얻어진 결과를 정성적으로 기술하면 가열 및 냉각속도가 빨라짐에

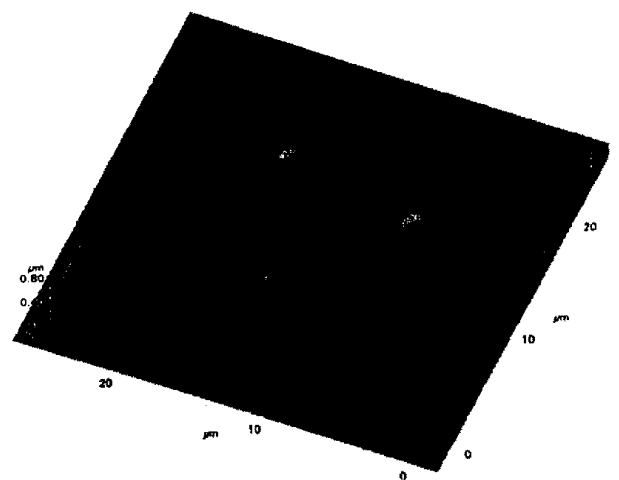


Figure 4. AFM image showing the morphology of microporosities formed in the heat treated AgInSbTe thin films.

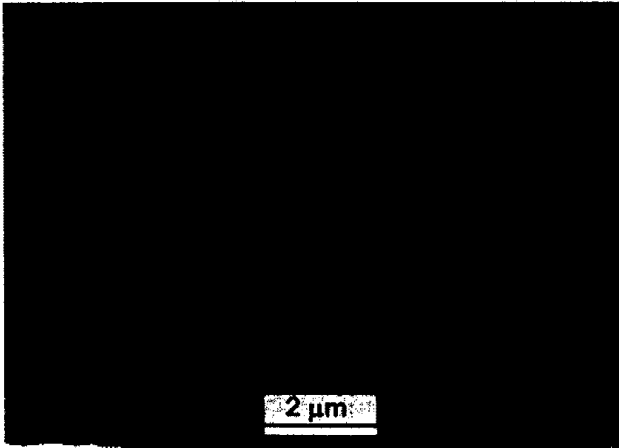


Figure 5. Cross-sectional view of SEM micrograph showing the inflated-porosity in brittle fractured thin film annealed at 300 °C for 10 min. (1000 Å thick AgInSbTe).

따라 미세기공 발생이 현저히 감소하였다. 또한 동일 온도에서 열처리시 유지시간을 30 초에서 30 분 까지 변화시켜 조사해 본 결과, 그림 6 과 같이 기공의 크기는 증가한 반면, 갯수는 오히려 감소한 것으로 나타났다.

한편, 고온(예: 700 °C)에서 annealing한 3층막 시편에서는 일부의 큰 기공이 파괴된 예가 관찰되었는데, 그 대표적인 예의 plane-view image를 그림 7에서 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 박막이 파괴된 후, 잔류한 박막의 잔재가 미세기공의 모서리부에 남아 있는 것을 알 수 있다. 이는 박막내에 trap된 가스의 확산경로와 구성층의 기계적성질을 관련지어 해석될 수 있다. 즉, 박막내에 trap된 가스의 확산은 크게 박

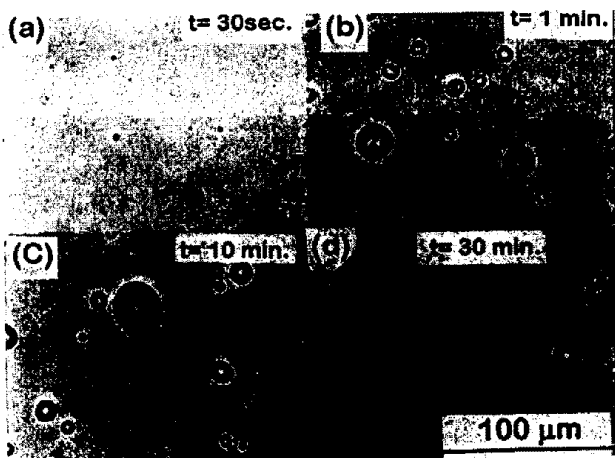


Figure 6. Formation of porosities and their distribution as a function of holding time in as-sputter-deposited AgInSbTe thin film.

막 내에서의 이동과 유전체/기록막 계면으로의 확산 및 상부 유전체의 자유표면 (free surface)으로의 확산을 고려할 수 있다. 이들 중, 특히 자유표면으로의 확산은 비교적 인성이 적은 유전체층 (ZnS-SiO₂)의 표면에 미세적 크기의 불연속점 (surface discontinuity)을 만들어 notch 효과에 의한 국부적 응력집중을 생기게 할 것으로 판단된다. 그 결과, 계면으로 확산해 온 가스 분자들의 부피가 증가하고 이들이 그 온도에서 팽창함으로써 박막의 탄성한계를 지나 소성변형이 생길 것이다. 이때 박막에 작용하는 압력은 박막면에 수직하게 작용하겠으나, 박막 자체는 인장응력 하에 놓이게 되고, 이 경우 위에서 언급한 국부적인 응력집중이 생긴 위치를 중심으로 파괴가 되었을 것으로 사료된다.

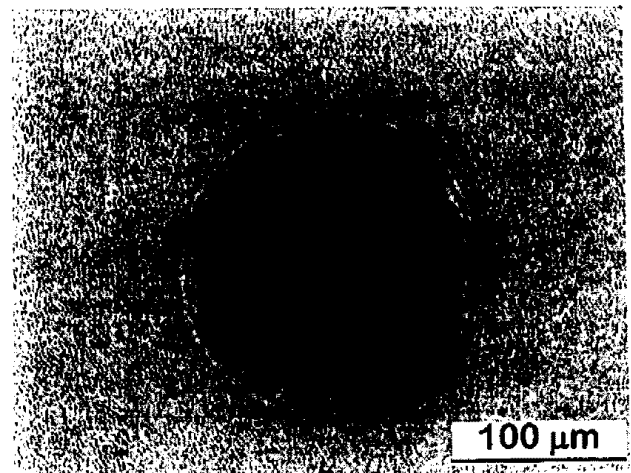


Figure 7. Plane-view optical image showing the residual film fragments along the edge of a porosity in three layer specimen. (annealed @ 700 °C for 1min.)

한편, AgInSbTe 합금계에서 미세기공의 형성이 성막시의 공정조건 특히 Ar-gas 압력변화에 따라 어떤 의존성을 보이는지를 조사하고자 Ar-압력을 변화시켜 300 °C에서 10 분간 열처리 (N₂ flowing @ 3 liter/min.)하였다. 그림 8 은 스퍼터링시 Ar-압력에 따른 단위면적당 발생한 미세기공의 수를 조사한 결과로, Ar-압력이 증가함에 따라 발생한 미세기공의 수는 감소하였다. 한편, Nobukuni 등의 최근 연구결과에 따르면 스퍼터링 압력이 낮아짐에 따라 성막된 필름의 밀도는 증가하고, 이같은 원인은 박막내의 Ar-불순물의 농도와 밀접한 관계가 있다는 결론을 얻었다.^[5] 또한, 상변화형 광기록매체의 반복기록 수명은 위에서 언급한 미세기공의 형성에 의해 크게 저하될

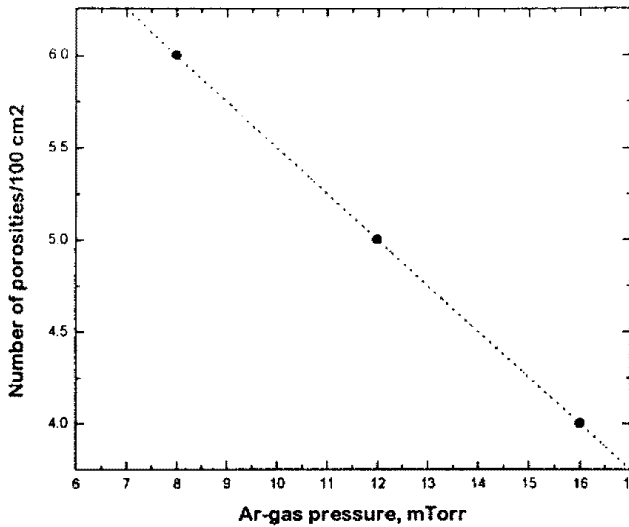


Figure 8. The dependence of porosity density as a function of Ar-gas pressure.

수 있으므로, 성막조건을 최적화하는데 있어 단순한 광학적인 특성과 기계적인 성질의 고려는 물론, 미세기공 발생의 극소화 측면까지 반드시 고려해 주어야 함을 의미한다.

주어진 공정조건에서 동일 기록막이 underlayer의 종류에 따른 미세기공의 발생정도를 평가코자 underlayer로 Si-wafer 외에 귀금속인 Au를 사용하여 그 차이를 조사한 결과, 두 경우 공히 300 °C에서 10분 열처리에 의해 미세기공이 발생함이 확인되었다. 그러나, Au-기지에 비해 Si-기지의 경우, 미세기공의 수와 크기가 다소 많이 발생했으나, 그 차이는 크지 않았다. 이는 귀금속 Au는 수십 Å의 natural oxide로 표면이 덮혀 있는 Si에 비해 동일 열처리 조건하

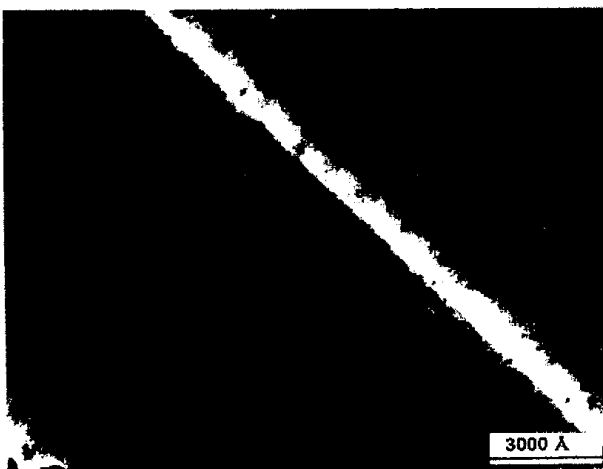


Figure 9. Plane-view TEM micrograph showing the microporosities observed within a written amorphous mark. Note microporosities indicated by arrows.

에서도 gas trap이 용이하여 나타난 것으로 사료된다.

디스크의 기록밀도를 증가시키기 위해 신호길이가 긴 마크(예 11T 신호)를 기록코자 할 경우, 펄스의 파워가 “on” 되어 있는 시간이 길므로 마크위치 기록방식 (pulse position modulation, PPM)에서는 그다지 문제가 되지않던 기록 매체의 유동에 의한 중첩기록 특성이 악화될 것이 기대된다. 이의 원인으로 제안된 기록층의 비정질과 결정질의 광 흡수도의 큰 차이 외에, 위에서 언급한 박막내에 trap된 가스의 확산이나 혹은 비정질 마크의 형성을 위해 기록막이 용융된 상태에서 용해되어 있던 가스원자가 응고되면서 용해도의 감소에 따른 가스의 석출 및 성장, 혹은 기록막 내의 잔류공공 (vacancy)에 의해 기록막의 열화 (Fig.9: 미세기공 형성예)에 의해 bit error rate (BER)가 증가하는 등 기록막의 열화가 가속될 것이 예상된다.

4. 결론

Magnetron sputter 증착시킨 5Ag-7In-27Te-61Sb 조성의 기록막에서 공정조건과 열처리에 따른 미세기공 형성과 그 거동의 조사하여 다음 결론을 도출하였다. AgInSbTe 단층 기록막을 Si-wafer 단결정 위에 성막한 as-deposited 상태의 박막에서는 미세기공이 생기지않았으나, 이들 박막을 열처리 함에따라 sputter-deposition 시, atomic peening effect에 의해 trap된 Ar-impurity가 확산하여 성장함으로써 미세기공을 형성하였다. 열처리 온도를 달리한 3층막의 경우, 유지시간을 1분으로 고정된 상태에서 annealing 온도가 상승함에 따라 미세기공의 형성이 현저하였다. 이는 고온에서 유지시 박막 내부에 trap되어 있던 중성상태의 원자 혹은 가스들이 박막내에서 diffusion하여 인접한 가스분자와 합쳐짐 (void coalescence)으로써 디스크 제작후, 반복기록 상황에서는 이로 인한 누적된 미세조직의 변화로 인해 기록막의 주요한 열화요인으로 작용할 것이 예상된다. 또한 AgInSbTe 합금계에서 미세기공의 형성이 성막시의 공정조건 특히 Ar-gas 압력 의존성이 관찰되었고 Ar-압력이 증가함에 따라 발생한 미세기공의 수는 감소하였다. 따라서, 성막조건을 최적화하는데 있어 단순한 광학적인 특성과 기계적성질의 고려는 물론, 미세기공 발생의 극소화 측면까지 반드시 고려해 주어야 함을 본 연구 결과는 암시하였다.

참고문헌

- 1). Takeo Ohta, et al.: "Million Cycle Overwritable Phase Change Optical Disk Model", Proc.SPIE. Vol 1078, p 27~34 (1989)
- 2) Iwasaki, Y. Ide, M. Harigaya, Y. Kageyama and I. Fujimura : "Completely Erasable Phase Change Optical disk" Jpn. J. Appl. Phys. Vol.31, (1992) pp.461~465
- 3) T. Handa, J. Tomonaka, S. Haratani and S. Takayama: Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32, No.11 (1993) pp.5226~5229
- 4) Iwasaki, M. Harigaya, O. Nonoyama, Y. Kageyama, M. Takahashi, K. Yamada, H. Deguchi and Y. Ide : Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32, No.11B (1993) pp.5241~5247
- 5). N. Nobukuni, M. Takashima, T. Ohno and M. horie: "Microstructural Changes in GeSbTe Film During Repetitious Overwriting in Phase-Change Optical Recording" J. Appl. Phys., Vol.78, No.12 (1995) pp.6980~6988