

열처리 조건에 따른 Ag-In-Sb-Te 상변화 기록 박막의 미세 조직과 반사도의 관계 Dependence of Microstructure and Optical Properties of Ag-In-Sb-Te Phase-Change Recording Thin Films on Annealing Heat-Treatments

서 훈*, 박정우, 최우석, 김명룡
LG 전자기술원, 137-140 서울특별시 서초구우면동 16 번지

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

Abstract

The dependence of microstructural and optical properties of Ag-In-Sb-Te thin films on annealing heat-treatments was studied. It was found from the present work that the increase of reflectance after annealing heat-treatment is related with phase change of Ag-In-Sb-Te thin film from amorphous state to crystalline phases which involve Sb crystalline phase and AgInTe₂ stoichiometric phase. On the other hand, the reflectance is decreased after high temperature annealing (above 450 °C), due to the morphology change of film surface. For the purpose of practical application(erasable optical disk), we fabricated quadrilayered Ag-In-Sb-Te alloy disk, and annealed it with continuous laser beam. As result of this laser-annealing treatment, we found that the increment of reflectance is 9.3% at 780nm wavelength. It might be considered that Ag-In-Sb-Te alloy optical disk is the big promising candidate for the erasable optical memory medium.

KEYWORDS: phase change, optical disk, erasable optical disk, Ag-In-Sb-Te, CD-E, reflectance, X-ray diffraction, laser-annealing, amorphous, refractive index

1. 서론

현재 폭넓게 보급되어 사용되는 CD-ROM 과 하위 호환성(backward compatibility)이 있는 소거 가능 compact disk (CD-Erasable, CD-E)는 각종 computer data backup 은 물론 audio/video image 를 저장하는 기록 매체로 큰 관심을 모으고 있다. CD 규격에서 디스크로부터 재생 신호에 대한 명확한 규정을 두고 있는데, 이에 따르면 미기록 영역의 반사도가 70% 혹은 그 이상, CD-player 에서의 높은 변조도(60%이상)를 요구한다⁽¹⁾. 그러나, 반복기록이 가능하면서 하위호환성을 부여하기 위해 이들 요구 조건을 만족시키는 CD-E 매체의 연구는 지난 10년간 수행되어 왔음에도 불구하고 기록층 재료의 문제점으로 인해 어려움을 겪어 왔다. 최근 Philips 사를 주축으로 한 몇

몇 회사들은 기존 CD-ROM player 에 automatic gain control 기능이 장착되는 것에 착안하여 새로운 CD-E 규격을 제안하였다⁽²⁾. 이에 따르면 매체의 최고 반사도가 기존의 70%에서 15 ~ 25%에 들어가게 함으로써 CD-E 매체의 실용화에 큰 가능성을 보여 주었다. CD 는 pulse width modulation 방법을 사용하므로 CD-E 에서는 기록된 mark 의 길이와 edge 의 형상을 매우 정교하게 제어할 필요가 있다. 이같은 요구 조건을 만족시키는 기록 물질로 최근 활발히 연구 되기 시작한 합금계가 AgInSbTe system 이다^(3,4,5).

본 연구에서는 CD-E 용 기록막 재료로 사용하기 위한 가능성 타진을 위한 Ag-In-Sb-Te 재료의 기본물성을 확보하기 위한 것으로서 열처리에 따른 기록막의 반사도와 상변화의 관계를 조사

하였다. 또한 4 층막 구조의 디스크를 제작하여 성막 상태 (as deposited) 및 laser 빔에 의한 열처리상태 (초기화)에 대하여 입사광의 파장에 따른 반사도를 측정하였다. 이들의 결과를 simulation 에 의한 반사도 예측치와 비교하여 향후 상변화 기술을 이용한 CD-E 디스크의 구조/재료설계에 활용될 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 기록막 재료인 AgInSbTe 박막은 소결시켜 제조한 합금 target 을 이용하여 DC-magnetron sputtering 방법으로 제조하였다. 이때 sputtering power와 argon gas의 압력은 각각 100Watt, 5 mTorr으로 하였다. 이같이 제조된 박막의 조성을 inductively coupled plasma spectroscopy (ICP)를 이용해 분석하였다. 각 조성은 Ag 5, In 7, Te 27, Sb 61 (at.%)으로 나타났다. 또한 급속열처리기 (RTP: rapid thermal processor)를 이용해 AgInSbTe 박막의 반사도 및 표면상태에 미치는 열처리효과를 조사하기 위해 N₂ gas 2~3 liter/min 분위기에서 상온에서부터 700 °C 까지의 열처리 영향을 조사하였다. 기판은 (100)방위의 silicon 단결정을 이용하였다. 이 단층 기록막의 열처리 전후의 표면상태는 광학현미경, 주사전자현미경(SEM) 및 atomic force microscope (AFM: PSI model XL2)를 이용하여 관찰하였다. 또한 이 단층박막의 열처리 온도에 따른 반사도 변화는 spectrophotometer (Hitachi U-4001)를 이용하여 550nm 에서 850nm 파장대역에서 측정하였다. 열처리에 의한 박막의 상변화 거동은 X-ray 회절장치(XRD: Rigaku)를 이용하여 2 θ -scan mode (thin film attachment)에서 행했다.

본 연구에서는 또한 실용화 측면을 고려하여 laser 빔에 의한 bit 기록과정에서 냉각속도가 빠른 기판/하부 유전체막/기록막/상부유전체막/반사 방열층의 4 층막 구조의 디스크를 제작하여 광특성을 평가 하였다. 유전체막은 ZnS-SiO₂ 막을, 반사 방열층으로는 Au 박막을 이용하였다. Fig.1 은 제작된 디스크의 구조를 모식도로 보여준다. 각층의 두께는 D3 X-ray reflectivity (Direct Drive Diffractometer: Bede Scientific Inc.) 방법을 이용

Au	800 Å	Reflective Layer
ZnS-SiO ₂	300 Å	Dielectric Layer 2
Ag-In-Sb-Te	250 Å	Recording Layer
ZnS-SiO ₂	800 Å	Dielectric Layer 1
Polycarbonate		Substrate

Fig.1 Schematic cross-sectional view of the disk sample.

하여 평가하였다. 각층의 광학상수는 분광탄원분석기(spectroscopic ellipsometer, Rudolph/ S2000)를 이용하여 구하였다. 이들 광학상수를 바탕으로 각층의 두께는 computer simulation 을 통하여 파장 780nm 에서 적절한 반사도를 가지는 것으로 예상되는 범위로 조정하였다. 디스크의 열처리는 집속된 laser 빔을 박막에 연속 조사시켜 상변화를 일으킬 수 있는 디스크 초기화 장치(initializer)를 이용하여 laser power 6mW, 선속도 2 m/sec의 조건으로 행하였다. 또한 단층 기록막의 비정질과 결정질상 간의 반사도를 simulation 하여 이를 실제 측정된 값과 비교하여 검토 하였다. simulation 은 다층막의 반사도 계산식을 이용하였다⁽⁶⁾.

3. 실험결과 및 검토

Fig.2 는 AgInSbTe 단층 박막의 반사도를 열처리 온도별로 나타낸 것으로 as-depo.상태인 경우 파장 780nm 에서 47%의 반사도를 나타내는데 반해, 열처리 온도가 200 °C에 이르면 반사도가 58%로 약 11%의 증가를 보인다. 이는 amorphous 에서 crystalline phase 로의 상변화에 의해 반사도가 증가한 것으로 나타났다. 열처리 온도가 400 °C인 경우도 비슷한 경향이 지속되나, 450 °C에 이르면 반사도가 27%로 급격히 감소하였다. 또한 700 °C까지 열처리 온도를 증가 시켜도 반사도는 비슷하게 지속되고 있음을 알 수 있다.

Fig.3 은 RTP 를 이용한 열처리시 온도-시간 profile 을 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 3 초 정도의 짧은 시간에 원하는 열처리 온도까지 승

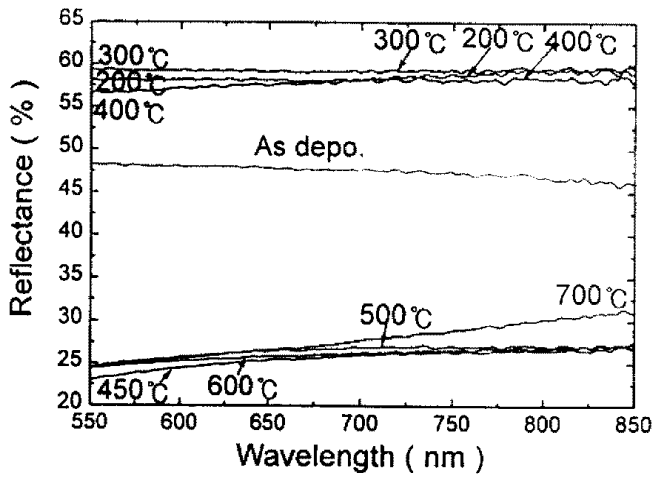


Fig.2 The dependence of optical reflectance of single-layered Ag-In-Sb-Te alloy film on annealing temperatures. Here, substrate is Si(100) and thickness of film is fixed at 1000 Å

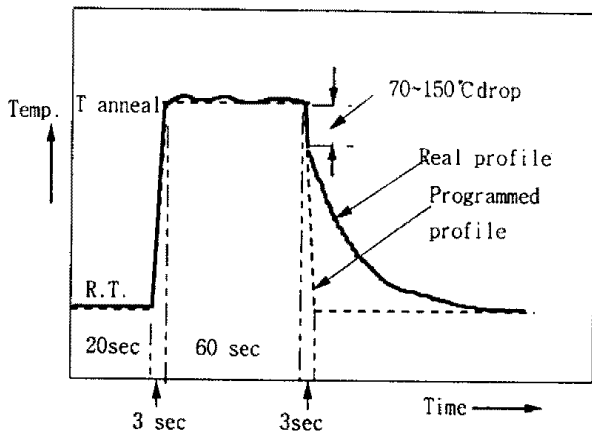


Fig.3 Annealing time-temperature profile using rapid thermal processor(RTP). The atmosphere of annealing is nitrogen gas flow with flow rate 2~3 liter/min.

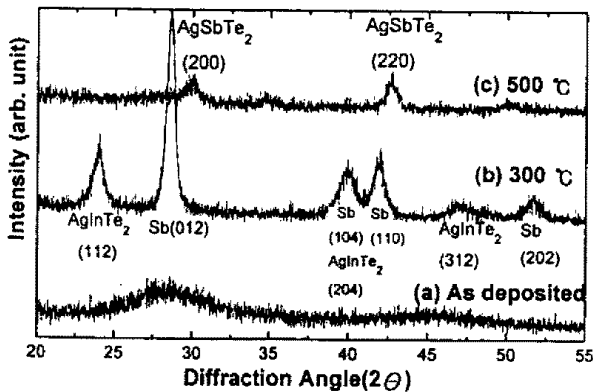


Fig.4 X-ray diffraction patterns of (a) single-layered Ag-In-Sb-Te film as deposited, (b) after annealing at 300 °C and (c) after annealing at 500 °C.

온되어 1분 열처리한 후 다시 3초간에 N₂ purge에 의해 실온까지 온도가 떨어지도록 된 programmed profile과는 달리 N₂ purge 초기 0.5초 동안 열처리 온도에 따라 70~150 °C정도 급강하한 뒤 부터는 실온까지 서서히 감소하고 있는 것을 알 수 있다.

반사도의 변화를 규명하고자 대표적 열처리 온도인 as-deposited, 300 °C, 500 °C에서의 XRD pattern을 Fig.4에 나타내었다. As-depo.의 경우, 완만한 peak으로 나타나 거의 amorphous phase임을 알 수 있고, 300 °C의 경우는 Sb 및 AgInTe₂ 결정상이 출현하고 있다. 500 °C에 이르면 이들 Sb 및 AgInTe₂ 결정상이 사라지고 AgSbTe₂ 결정상이 나타나고 있는데, 회절 peak의 형태로 보아 그 크기가 매우 작은 결정상태로 생각된다.

본 연구 결과의 해석에 있어 저자들은 위에서 언급한 열처리에 따른 상변화 외에도 열처리 도중, 박막의 표면상태가 반사도에 영향을 미칠 수 있음을 고려하여 표면 상태를 조사하였다. Fig.5는 RTP 열처리 온도에 따른 단층의 AgInSbTe 박막의 표면상태를 광학 현미경에 의해 관찰한 것을 보여준다. As-deposited 상태의 경우 표면이 평탄한 상태이지만, 300 °C에 이르면 검은 점들이 출현하고 있고 400 °C에서는 이러한

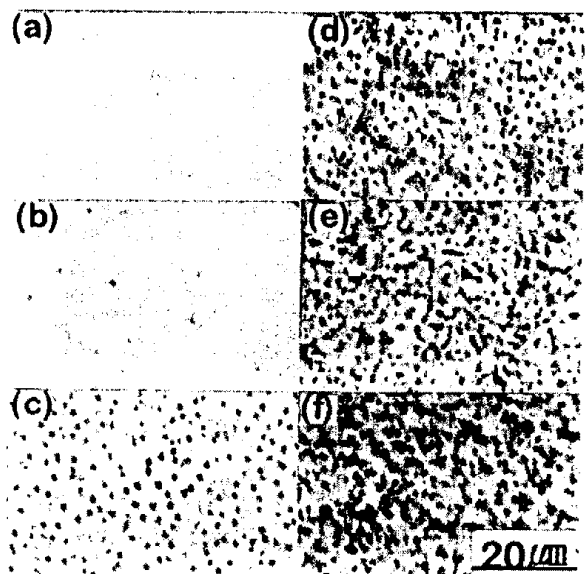


Fig.5 Optical micrographs of the single-layered Ag-In-Sb-Te film showing morphological change of surface with respect to annealing temperatures in 1minute. (a) as-deposited, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 450 °C, (e) 500 °C, (f) 700 °C

겉은 점들의 수가 증가하면서 표면의 거칠기가 다소 증가하고, 500 °C, 700 °C에서는 표면의 거칠기가 더욱 커지고 있음을 알 수 있다. 이는 400 °C~500 °C에서 부터 박막이 일부 용융 및 응고되어 나타나는 현상으로 생각되어 이를 규명하고자 SEM 및 AFM(atomic force microscopy)으로 표면형상을 mapping 하여. Fig.6 , 7 에 나타내었다. 이들 그림에서도 알 수 있듯이 400 °C에서 표면의 거칠기가 증가되고 있고 500 °C부터는 박막이 용융/응고 되었다는 것이 명확하였으며, 광학현미경 하에서의 겉은 점들은 미세한 기포임을 알 수 있다.

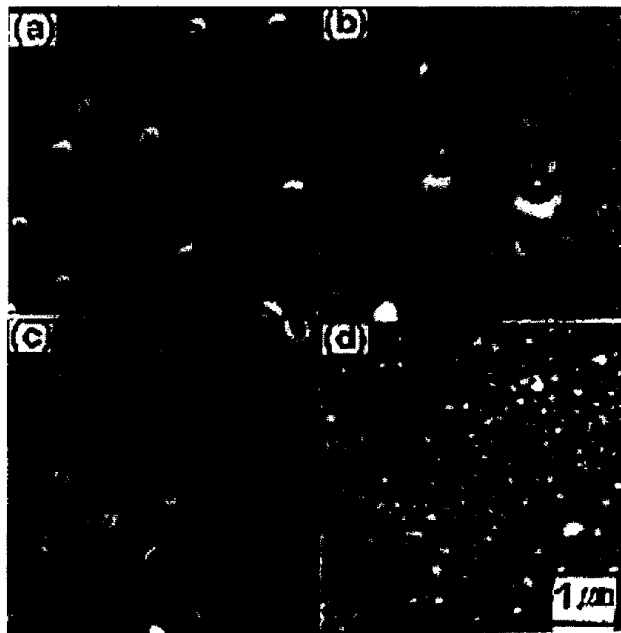


Fig.6 SEM micrographs of the single-layered Ag-In-Sb-Te film with respect to annealing temperatures at 1minute. (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C (d) 700 °C

열처리 온도에 따른 표면거칠기(RMS)와 780nm 에서의 반사도 변화양상을 Fig.8 에 나타내었다. 여기서 보듯이 표면조도의 변화(증가)가 반사도 감소의 주 원인으로 생각할 수 있다. Fig.9 는 단층 AgInSbTe 박막의 반사도에 미치는 열처리 온도 효과를 종합한 것이다.

파장에 따른 4 층막 디스크 각층의 광학상수를 측정 한 결과를 Fig.10 에 나타내었다. 먼저 AgInSbTe 단층 기록막에 있어서의 반사도

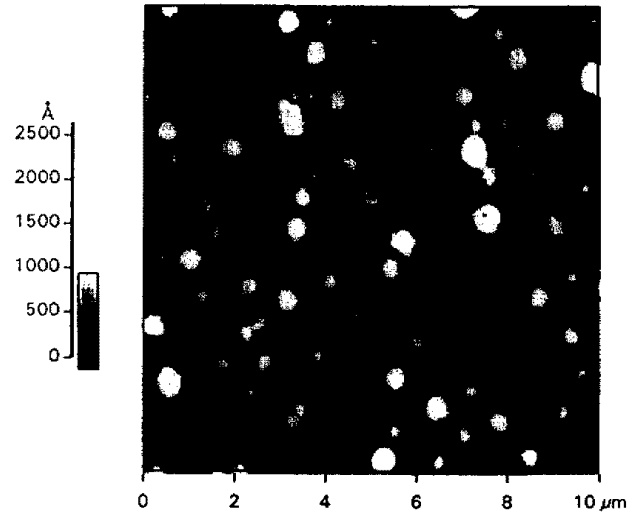


Fig.7 AFM topography of the single-layered Ag-In-Sb-Te film after annealing 1 minute at 500 °C. It shows that the irregular surface morphology corresponds to melting and solidification during RTP process.

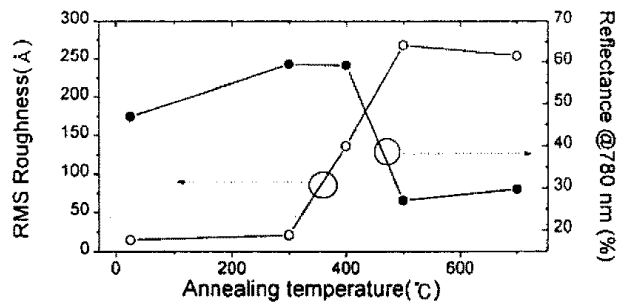


Fig.8 Annealing temperature dependence of reflectance and RMS roughness of AgInSbTe single-layered alloy film deposited on the Si(100) substrate.

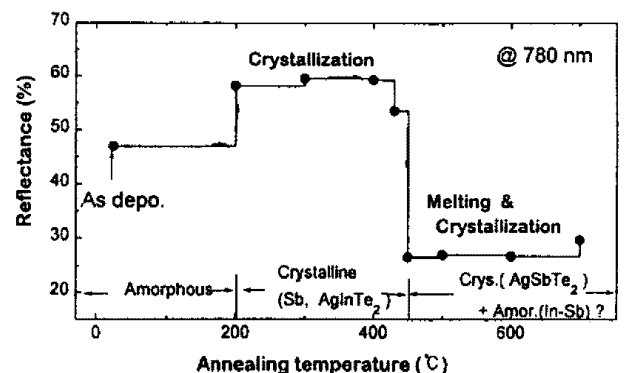


Fig.9 Summary of annealing effects on the reflectance change and phase change of AgInSbTe single-layered alloy film deposited on the Si(100) substrate.

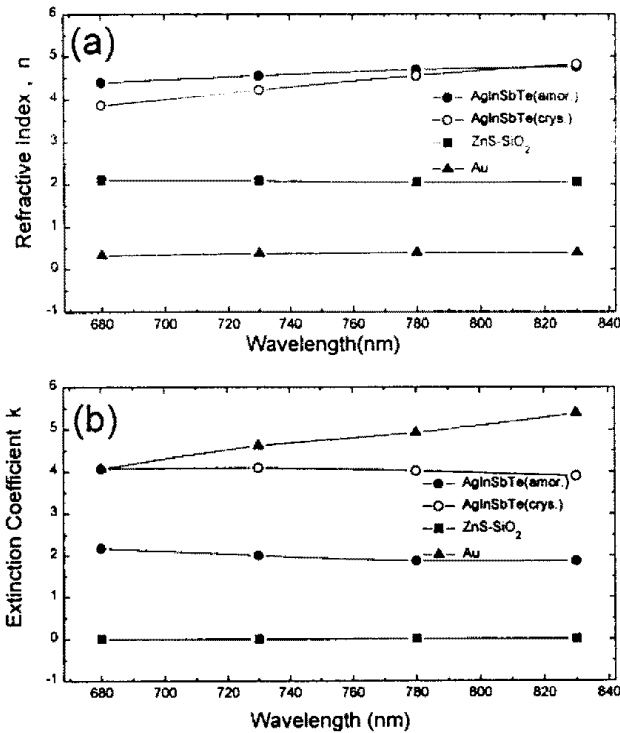


Fig.10 The measured optical constants of each layer composing the quadrilayered disk.
(a) refractive indices n , (b) extinction coefficient k

simulation을 행한 결과, 측정치와 상당히 가깝게 나타나 정확도 측면에서 신뢰성이 있는 것으로 나타났는데 실측치와 비교한 것이 Fig.11이다.

다음으로 4층막 구조에 있어서 초기 증착 상태와 laser 빔에 의한 결정화(initialization)상태의 반사도를 구하기 위해 먼저 기록막을 250 Å, 반사막을 800 Å으로 고정하고 상부유전체 및 하부유전체 각각의 두께변화에 대하여 파장에 따른 simulation을 하였다.. 최근 제정되고 있는 CD-E의 spec.의 경우, 최대반사도가 15 ~ 25% 범위에 있어야 하므로 이 범위내에 들어가면서 반사율이 유전체층의 두께변화에 둔감하도록, 상부 및 하부 유전체막의 두께를 정하였는데 본 실험에서는 이 simulation 결과를 바탕으로 상부 유전체층을 300 Å, 하부 유전체층을 800 Å으로 정하였다.

Fig.12는 실제 제작된 4층막 디스크의 성막 상태와 laser에 의해 초기화시킨 상태간의 파장에 따른 반사도 측정치 및 simulation 결과를 plot한 것으로서 측정치는 780nm에서 결정상, 비정질상의 반사도 및 반사도차 ΔR 이 각각 20.3%, 11.0%, 9.3%로 나타났다. 반면, simulation

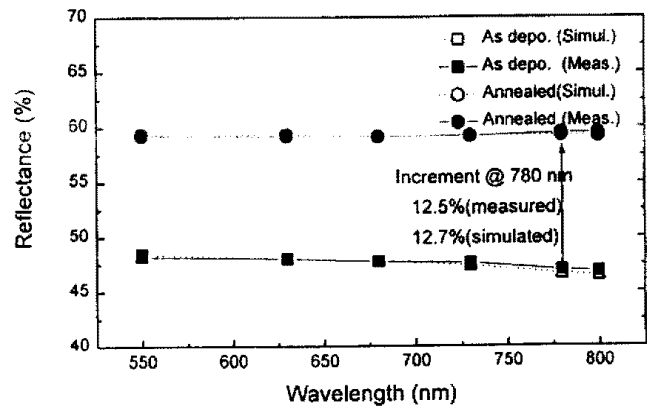


Fig.11 Simulation results and measured values of reflectance in single-layered Ag-In-Sb-Te alloy film deposited on the Si(100) substrate. Here, we fixed the thickness of film at 1000 Å.

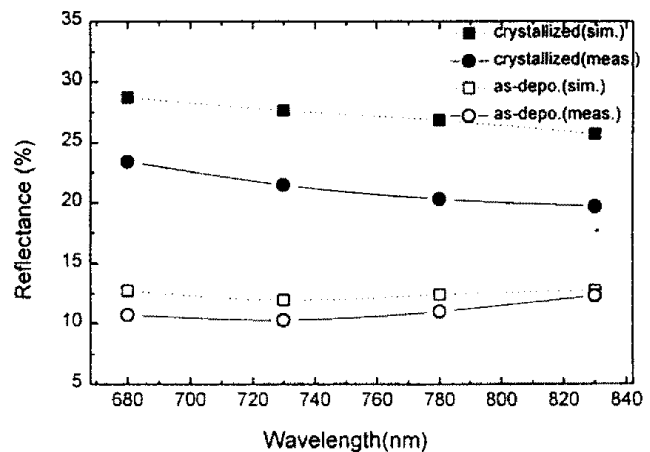


Fig.12 Simulation results and measured values of reflectance in the quadrilayered Ag-In-Sb-Te alloy disk having film structure of PC substrate / 800 Å ZnS-SiO₂ / 250 Å AgInSbTe / 300 Å ZnS-SiO₂ / 800 Å Au.

결과를 보면 결정상, 비정질상의 반사도 및, ΔR 이 각각 26.8%, 12.4%, 14.4%로 나타났다. 여기서 비정질에 있어서 실험치와 계산치는 상당히 근접된 반면 결정화된 상태에 있어서는 다소 차이가 나타났다. 이의 원인으로서는 여러가지가 있겠지만 기록층의 광학상수 오차에 주로 기인된다고 판단되는데, 그 이유로는 simulation할 때 이용된 기록층의 광학상수 (n , k)중 결정상의 값은 200 °C에서 급속 열처리된 박막의 측정치인데 반해, 실제 4층막 디스크를 결정화 시키기 위해서는 laser 빔을 이용하여 annealing하게 되므로

출현되는 결정상의 종류의 차이가 있을 것으로 판단되며, 이는 결정화된 기록층의 광학상수의 변화를 초래 할 것으로 추측된다.

4. 결론

Ag₅In₇Sb₆₁Te₂₇ 단층박막의 경우, 성막초기 47%의 반사도에서 RTP 열처리 온도에 따라 200 °C 정도에 도달하면 반사도가 58%로 변하여 11%의 증가를 보였다. 이는 Sb 및 AgInTe₂ 결정상 출현에 기인한 것으로, 이 상태는 400 °C 정도까지는 동일 반사도로 유지되나 450 °C 전후를 지나면서 반사도가 27%수준으로 급격히 감소하였다. 이는 박막의 부분적인 용융/응고 현상에 의해 표면 거칠기의 증대로 인한 광의 산란에 기인한 것으로 판단된다..

Ag₅In₇Sb₆₁Te₂₇ 박막을 이용한 4 층막 광디스크를 제작하기 위해 1 차로 computer simulation 을 통해 도출한 박막구조는 PC 기판/ZnS-SiO₂ 800 Å / AgInSbTe 250 Å / ZnS-SiO₂ 300 Å / Au 800 Å으로 이의 반사도 계산치는 결정상태, 비정질상태, ΔR 이 각각 26.8%,12.4%,14.4%이였으며, 실제로 제작된 디스크에 있어서의 반사도 측정치는 각각 20.3%,11.0%,9.3%으로서 계산치

와 다소 차이가 있는 반면, AgInSbTe 단층박막의 경우에는 측정치와 계산치가 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

References

- 1) H.Combs et al., SPIE of Optical Data Storage'94,vol2338 (1994) p94
- 2) Recordable Compact Disc System, partIII, System Description of CD-E vol 0.8 , Sony and Philips.
- 3) H.Iwasaki et al., Jpn.J. Appl. Phys. 31 (1992) p461.
- 4) Y.Kageyama et al., Supplement of optical MemorySymposium (1992) p.31
- 5) J. Tominaga et al., Jpn.J. Appl. Phys. 32 (1993) p1980
- 6) R.M.A. Azzam et al., Ellipsometry and Polarized Light(NH PL,1987),Ch4.3