

스퍼터 증착시킨 AgInSbTe 박막에서 Ag 의 계면편석

The Interfacial Segregation of Elemental Ag in the Sputter-Deposited AgInSbTe Thin Films

최우석*, 김명룡, 서 훈, 박정우

LG 전자기술원, 137-140 서울특별시 서초구 우면동 16 번지

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

The elemental segregation in the sputter-deposited AgInSbTe recording thin films was studied by means of Auger electron spectroscopy and ESCA for the specimens of as-deposited and as heat-treated conditions. Auger electron spectroscopy and ESCA revealed an extremely thin layer of elemental inhomogeneity, especially for the silver, even in as-deposited condition. The chemical analysis results obtained in this alloy system are discussed in terms of process parameters and target microstructure.

1. 서 론

반복기록이 가능한 멀티미디어 정보저장 매체로 유망한 상변화형 광디스크는 기록물질의 두 상태, 즉 비정질과 결정질의 반사도 차이를 정보의 기록과 재생에 이용한다. 최근 AgInSbTe 계 상변화 물질은 기록감도와 반복특성이 우수하여 CD와 호환성을 갖는 상변화형 광디스크의 기록물질로 주목받고 있다.^{1~3)} 광디스크의 제반특성은 각 층을 구성하는 재료의 조성과 이들 각 층의 두께에 의해 결정된 디스크 구조와 밀접한 관계를 가지고 있어, 정보가 기록되는 기록층의 조성 및 막의 균일성 확보가 광디스크 성능에 큰 영향을 미친다. 특히 AgInSbTe 계 상변화 물질은 기존에 많이 연구되어온 GeSbTe 합금계^{4,5)}에 비하여 열역학적으로 안정하게 존재할 수 있는 상이 많아 타겟에서 박막으로 transfer 되는 yield나 변태거동에도 큰 차이가 있을 것이 예상된다. 이에 관한 연구는 아주 부족한 상태이다. 따라서, 이들 합금계에서 박막의 미세조직이 스퍼터링 가스 압력이나 스퍼터링 power를 포함한 성막시의 공정조건에 따라 어떤 의존성을 보이는지를 조사할 필요가 있다. 본 연구는 AgInSbTe 합금을 스퍼터 성막하여 공정조건과 열처리 그리고 underlayer에 따른 막의 두께방향으로의 조성

적 균일성에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

Ag₆In₇Sb₆₁Te₂₆ 조성의 AgInSbTe 소결 타겟을 이용하여 Si-웨이퍼 위에 DC 마그네트론 스퍼터링시켜 성막하였다. 이때, 스퍼터링 압력은 5 mTorr, 스퍼터링 power는 100에서 300 watt로 변화시켜 1000 Å 두께의 박막을 제조하였다. 제조된 막의 조성 및 미세조직과 타겟의 미세조직간의 상호 관련성을 조사하기 위하여 타겟을 취성파괴시켜 파단면을 scanning electron microscopy (SEM)으로 관찰하고, phase의 분포에 따른 조성변화를 energy dispersive spectroscopy (EDS)로 조사하였다. 제조된 막의 두께방향으로의 조성적 균일성을 조사하기 위하여 as-deposited 상태와 이들을 열처리하여 얻은 시편을 electron spectroscopy of chemical analysis (ESCA)로 분석하였다. 이때의 열처리는 250 °C에서 10분 동안 공기중에서 행하였다. 또한 주(main)스퍼터링 공정에 앞서 행하는 예비(pre)스퍼터링 조건을 100 ~ 300 watt로 달리 하여 그 의존성을 조사하였다. 성막된 AgInSbTe 박막의 두께방향으로의 조성변화는 Auger electron spectroscopy (AES)를 이용하여 조사하였다. 또

한 원소분석의 underlayer 의존성을 조사하고자 Si-웨이퍼 기판위에 귀금속의 Au-층을 스퍼터 증착시킨 후 AgInSbTe를 증착시켜 AES 분석을 행함으로써 기판의 영향에 따른 조성적 균일성도 조사하였다.

3. 실험결과 및 검토

AgInSbTe 박막을 스퍼터링 압력 5mTorr, 예비 스퍼터링 power 300 watt, 주 스퍼터링 power 100 watt의 조건에서 1000 Å 두께로 성막시킨 후, 두께방향의 조성 분포를 ESCA로 분석한 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Si-웨이퍼와 성막시킨 AgInSbTe 박막의 경우, In, Sb, Te 원소는 비교적 균일한 조성분포를 보이는 반면, Si-계면에 근접할 수록 원소 Ag의 편석이 현저해 짐을 알 수 있다. 이는 GeSbTe와 같이 조성비율이 확정된 금속간 화합물의 경우에는 거의 나타나지 않는 현상으로, 이같은 편석은 실제 디스크의 제작 후 정보의 기록과 소거시, 특성저하를 가져올 것이 예상된다. In의 경우는 막의 자유표면과 계면에서 약간의 농도 증가를 보이고 있는데 이는 표면 및 계면에서의 native oxide와 관련이 있는 것으로 생각되며, 작은 영역에서의 조성적 불균일이므로 기록막의 특성에 그다지 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

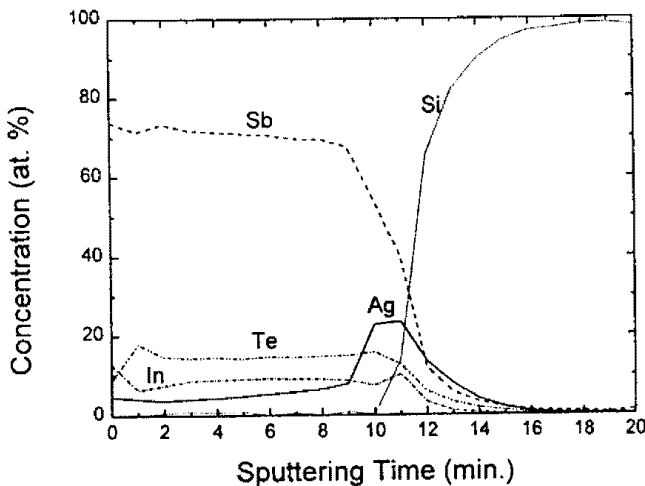


Fig. 1. Depth profile of as sputter-deposited AgInSbTe film by ESCA

한편, Ag의 계면분석과 타겟의 미세조직과의 상호 관련성을 조사하기 위하여 타겟을 취성파괴시켜 파단면을 SEM으로 관찰한 것이 그림 2이

다. 그림에서 보듯이 타겟의 파단면은 ①로 표시된 cleavage fracture 영역과 ②로 표시된 보이지 않는 두 부분이 혼합되어 존재함을 알 수 있으며 fracture된 부분(①)의 크기가 50 μm 이상의 크기로 조성에 있어 부위마다 차이가 존재함을 예상할 수 있다. 따라서 타겟의 미세조직에서 phase의 종류 및 분포에 따른 조성변화를 확인하기 위하여 EDS로 성분 분석을 행하였다. 부위 ①에서는 타겟 전체 평균에 비해 Sb가 다른 3원소보다 많은데 비하여, 부위 ②에서는 그 반대로 나타나 타겟 표면에 조성을 달리하는 상이 존재함을 알았다. AgInSbTe 계와 같이 정확한 stoichiometry를 갖지 않거나, 두 상 이상이 혼합되어 존재할 경우, 타겟에서 박막으로의 yield 조절이 상대적으로 어렵고 이것이 제조된 박막의 조성 불균일을 야기시킬 가능성이 있기 때문에 소결 타겟 제조시에 사용되는 분말의 크기를 가능한 한 감소시켜 phase에 따른 조성변화의 양을 줄일 필요가 있을 것으로 사료된다. 그러나 소결전의 입자크기를 지나치게 작게 하면 오염의 문제가 제기될 수 있으므로 타겟의 제조시에 이에 대한 세심한 배려가 있어야 하겠다.

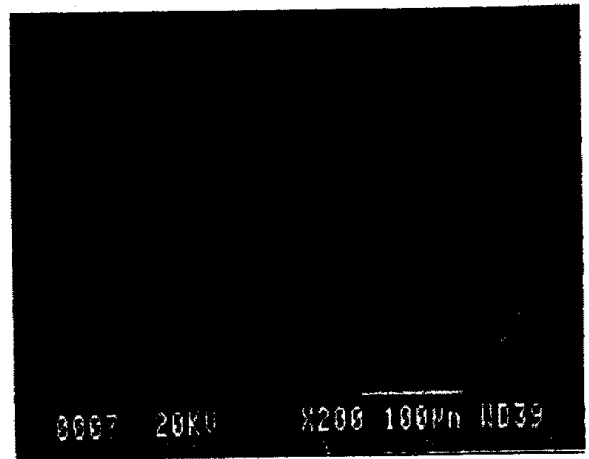


Fig. 2. SEM micrograph of brittle fractured target surface showing the microstructure inhomogeneity

앞서 제작한 AgInSbTe 박막에서 원소 Ag의 계면분석에 대한 열처리 효과를 규명하기 위하여 250 °C에서 10분간 열처리 (공기중)하여 ESCA로 분석한 결과를 그림 3에 나타내었다. In의 경우는 박막표면에서의 산화반응으로 인하여 as-deposited 상태보다 약간의 조성증가가 보이지만, 원소 Ag의 계면분석은 열처리를 통해 편석된

Ag가 막의 표면쪽으로 확산되어 농도구배를 줄임으로써 어느정도 감소됨을 알 수 있다. 그러나 상변화형 광디스크의 경우에는 비정질과 결정질의 반사도차를 이용하여 정보를 기록하기 때문에 결정화온도 이상에서의 열처리는 불가능하므로 성막상태에서 원소의 편석을 최소화하는 방안을 강구해야만 할 것이다.

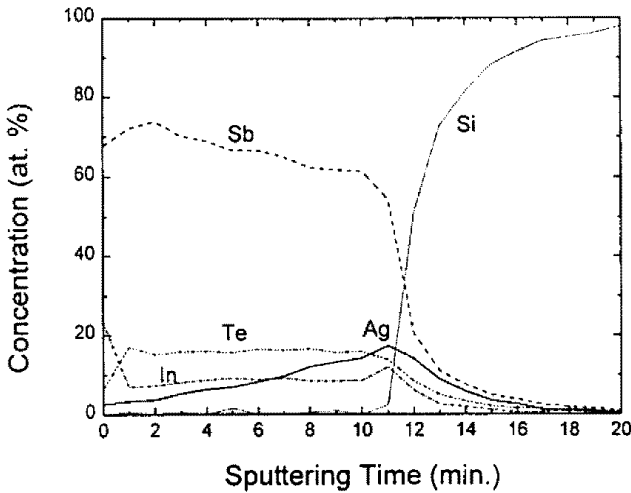


Fig. 3. Depth profile of the annealed AgInSbTe film by ESCA (@ 250 °C for 10 min. in air)

Ag의 계면편석을 해결하기 위하여 주 스퍼터링 공정에 앞서 행하는 예비 스퍼터링 조건을 100 ~ 300 watt로 달리 하여 그 의존성을 조사하였다. 그림 4에 예비 스퍼터링 조건을 100 watt로 하여 제작한 AgInSbTe 박막의 AES 분석을 행한 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 앞서의 시편(그림 1)과는 달리, 계면에서의 Ag 편석이 줄어들었음을 알 수 있다. 이는 스퍼터링 초기에 스퍼터 yield가 큰 Ag가 빨리 기판에 도달하지만 소위 "altered region"이라 하는 평형상태⁶⁾가 타겟 표면에 곧 형성되어 Ag의 소모속도를 보상할 정도로 Ag의 양이 평형상태에 도달해 궁극적으로는 타겟의 조성과 유사한 조성을 가진 박막을 얻을 수 있는 것으로 사료된다. 따라서 예비 스퍼터링 조건(주로 power)을 주 스퍼터링과 같게 하여 타겟의 표면을 평형상태로 유지하면 Ag의 계면편석을 어느정도 줄일 수 있음을 본 연구는 암시하고 있다.

또한, 원소편석의 underlayer 의존성을 조사하고자, Si-웨이퍼 기판위에 귀금속의 Au-층을 스퍼터 증착시킨 후, AgInSbTe를 증착시켜 AES

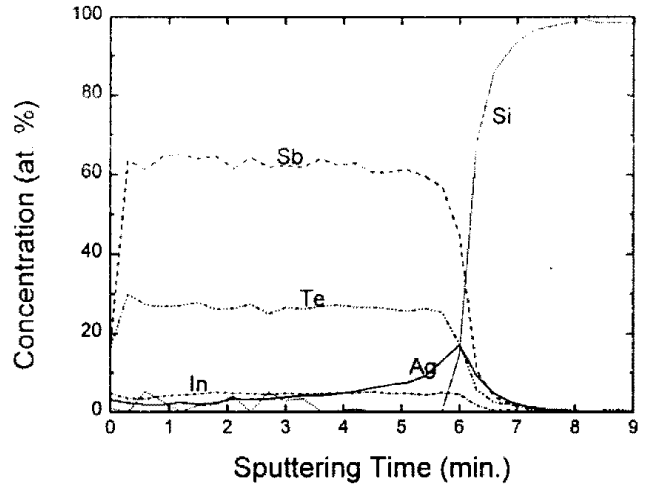


Fig. 4. Depth profile of as sputter-deposited AgInSbTe film on Si-substrate by AES

분석을 행한 결과를 그림 5에 나타내었다. 귀금속의 Au-층은 Si-웨이퍼에 비해 성분원소의 산화에 의한 계면효과를 없앨 수 있어 원소편석의 기저 의존성을 용이하게 평가할 수 있을 것으로 판단되어, 이를 조사한 결과, AgInSbTe 막을 성막시킨 시편(그림 1)과 동일하게 Ag의 편석이 관찰되고 있어 박막의 조성적 균일성에 대한 underlayer 의존성은 없는 것으로 생각된다. 이는 Ag의 경우 스퍼터 yield가 다른 원소들에 비해 가장 크기 때문에 계면에 상관없이 우선적으로 기판에 도달하여 계면편석이 발생하는 것으로 해석된다.

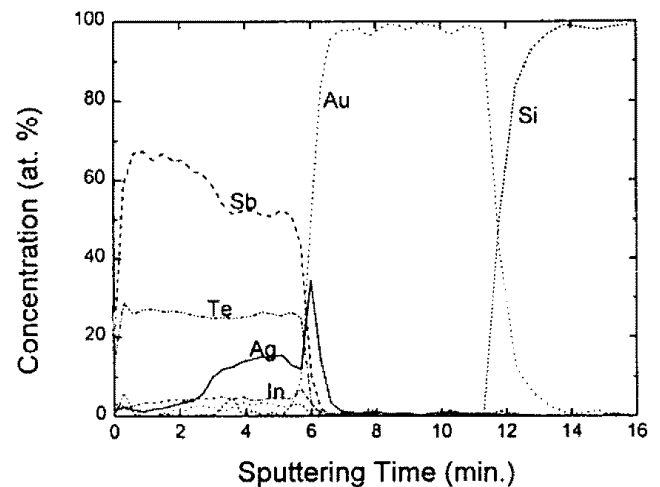


Fig. 5. Depth profile of as sputter-deposited AgInSbTe film on Au-underlayer / Si-substrate by AES

4. 결 론

상변화형 광디스크의 기록물질인 AgInSbTe 박막을 제조하여 조성적 균일성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. 제조된 AgInSbTe 박막은 성분원소 중, 특히 원소 Ag의 계면편석이 관찰되었고 이것은 계면의 종류에 관계없이 일어나며 열처리를 통해 편석된 Ag를 확산시킴으로써 Ag의 농도구배를 줄일 수 있었다. 또한 AgInSbTe 계와 같이 정확한 stoichiometry를 갖지 않거나, 두 상 이상이 혼합되어 존재할 경우 타겟에서 박막으로의 yield 조절이 상대적으로 어렵기 때문에 타겟의 미세구조나 공정조건의 세심한 고려가 요구되는 것으로 나타났다. 가령 주스퍼터링 및 예비 스퍼터링 증착조건을 최적화하여 타겟의 상분포가 균일하지 않은 경우에도 원소의 편석을 효과적으로 줄일 수 있음이 본 연구 결과 밝혀졌다.

5. 참고문헌

- 1) T. Handa, J. Tominaga, S. Haratani and S. Takayama : Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) p.5227
- 2) H. Iwasaki, M. Harigaya, O. Nonoyama, Y. Kageyama, M. Takahashi, K. Yamada, H. Deguchi and Y. Ide : Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) p.5241
- 3) Y. Kageyama, H. Iwasaki, M. Harigaya and Y. Ide : Proc. 7th Symp. Phase-Change Recording (Japan Society of Applied Physics Tokyo), Shizuoka (1995) p.41
- 4) N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata and M. Takao : Proc. Int. Symp. Optical Memory, 1987, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 26, Suppl. 26-4 (1987) p.61
- 5) E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Yamada and N. Akahira : Proc. SPIE Vol.1499 (1991) p.171
- 6) Leon I. Maissel and Reinhard Glang : "Handbook of Thin Film Technology", Chap. 4, McGraw-Hill Book Company (1970)