

Te-Se 칼코게나이드박막의 열화에 관한 연구

A Study on the Degradation of Te-Se Chalcogenide Thin Films

정홍배* · 이영종* · 김영호** · 이중기*** · 송준석****
(Hong-Bay Chung · Young-Jong Lee · Young-Ho Kim ·
Jung-Ki Lee · Joon-Sock Song)

ABSTRACT

Te-thin films were highly proper material for optical recording media, but has the demerit of short archival life time due to the unstability to humidity.

In order to restrain the degradation, $Te_{100-x}Se_x$ alloys adding Se stable for the humidity were fabricated.

Primarily, to measure the degradation rate with varing the composition of Se to $x=5, 10, 14, 25$ at. % at $Te_{100-x}Se_x$, the change of light transmittance was used in various temperature-humidity environments.

As the results, it was showed that $Se_{86}Te_{14}$ thin film was the most proper composition for the improvement of degradation restraint.

1. 서 론

최근 전자산업의 급속한 발전으로 광기억 소자의 폭넓은 개발이 시도되고 있다. 이중 레이저 조사에 의한 비정질과 결정질의 가역구조 변화,¹⁾ 혹은 미세구멍형성(hole formation) 등의 광학특성 변화를 이용한 광기억 소자(optical memory devices)에의 응용²⁾은 흥미있는 분야로 대두되어 왔다.

광기억 소자의 일반적인 요건은 많은 양의 정보

를 높은 밀도로 광기록할 수 있어야 하고, 기록 및 재생시 레이저에 대한 감도가 좋아야 하며, 신호 대잡음비(S/N) 비가 커야 한다. 또한 비트효율(bit error rate:BER)이 작아야 하며, 수명이 길어야 한다.^{3,4)}

일반적으로 Te 박막은 낮은 용점과 낮은 열확산도를 갖고 다이오드레이저 파장부근에서 높은 흡수계수($4.9 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ at 830 nm)를 가지며 기록감도 및 재생감도가 우수하다.⁵⁾ 그러나 습기에서의 열화(degradation)문제로 인해 수명이 짧다는 단점을 가지고 있다. 그러므로 본 연구에서는 열화문제를 해결하기 위해 우수한 기록감도를 가지는 Te에 습기에 강한 특성을 보이는 Se를 첨가하여 광학 특성의 개선 및 습기에서도 안정한 박막을 얻으려 한다.

* 광운대학교 공과대학 전자재료공학과
** 수원대학 전자재료공학과
*** 한국전자통신연구소 광소자연구실
**** 금성전선연구소

따라서 Te 박막이 안정된 특성을 얻기에 필요한 Se의 원자량비를 찾아내고, 증착속도, 박막두께, 기판등의 영향을 고찰하므로써 Te을 기본으로 한 칼코게나이드 박막에서의 열화 억제에 대해 연구 하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 시료는 $Te_{100-x}Se_x$ ($x=5, 10, 14, 25$ at. %)이며, 시료제작은 각 원자량비에 해당하는 Te, Se을 정확히 평량하여 석영관에 넣은 후, 진공장치 (Maruyama, CP300)를 사용하여 4×10^{-6} torr 정도에서 진공 봉입하였다. 이 석영용기 (ampoule)를 전기로에 넣어 $500^\circ C$ 에서 25시간동안 가열시킨 후에 열음물 속에서 급냉시켰다.

제조된 시료를 전자빔 증착기 (Electron-Beam Evaporator: VE-43N Anelva Co.)를 사용하여 1×10^{-6} torr 정도의 진공도에서 $0.2 \text{ \AA}/\text{sec}$, $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 증착속도로 유리, PMMA (Polymethyl methacrylate), teflon 등의 기판위에 박막을 형성하였다.

이 박막을 항온 항습 분위기, 7.6×10^{-2} Torr 정도의 진공 분위기, 그리고 60 W 텅스텐 램프를 사용하여 박막표면 온도를 약 $80^\circ C$ 로 유지시킨 분위기에서 0 ~ 15일 동안 보관한 후 자외선-가시광선 분광광도계 (UV-visible spectrophotometer; UV-240, SHIMADZU Co.)로 실제 응용에서 기억된 신호를 읽을때 필요한 다이오드 레이저 파장 부근인 830nm에서 투과도를 측정하므로써, 박막의 열화 정도를 조사하였고, 광학현미경 (Nikon HFX-II)으로 박막표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $Te_{100-x}Se_x$ 박막의 변화

Te 박막은 공기중에서 쉽게 TeO_x 산화막을 형

성하며, 이중 대부분은 안정된 형태인 TeO_2 의 조성을 갖는다. 그리고 이 TeO_2 박막은 습기에 쉽게 용해되어 $TeO(OH_2)$ 와 같이 비교적 휘발성 있는 물질을 형성함으로써 Te 박막의 질량손실 (Weight loss) 등과 같은 열화의 원인이 된다.⁶⁾ 이를 개선하기 위해 제조된 $Te_{100-x}Se_x$ ($x=5, 10, 14, 25$ at. %) 시료를 유리기판 위에 $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 증착속도로 두께 600 \AA 의 박막을 제작하여 80% RH/ $66^\circ C$ 인 항온 항습 분위기에서 0 ~ 15일 동안 보관한 후, 다이오드 레이저 파장범위인 830 nm에서 투과도를 측정하여 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 관찰된 바와 같이 Se의 첨가량이 5 at. %, 10 at. %인 경우에는 시간이 경과함에 따라 열화를 ($\Delta T / \Delta t$)이 크게 나타났지만, 14 at. % 25 at. %인 경우에는 열화율의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 따라서, 상대습도 80%인 분위기에서 Se의 첨가량이 5 at. %, 10 at. %인 경우에는 Te 산화층이 물에 용해되어 $TeO(OH_2)$ 의 휘발성 물질로 변화되지만, 14 at. %와 25 at. %

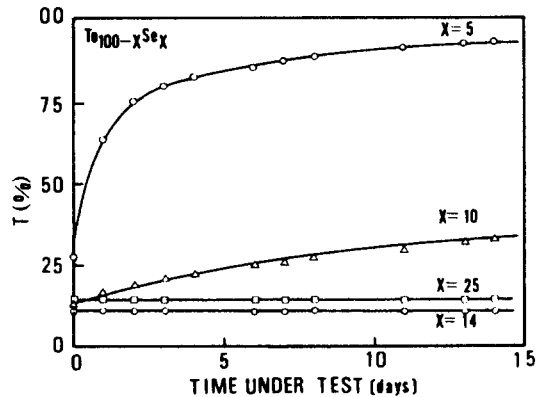


그림 1. 80% RH/ $66^\circ C$ 분위기에서 측정된 $600 \text{ \AA}/\text{glass}$ ($5 \text{ \AA}/\text{sec}$) 두께의 $Te_{100-x}Se_x$ 박막의 투과도.

Fig.1. Light transmission as a function of test time in a 80% RH/ $66^\circ C$ chamber for 600 \AA thick $Te_{100-x}Se_x$ films deposited on glass at $5 \text{ \AA}/\text{sec}$.

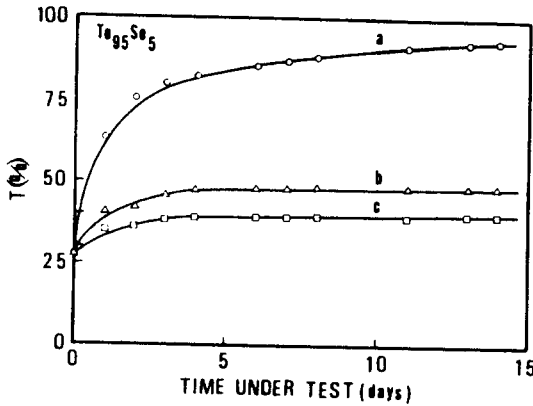


그림 2. $Te_{95}Se_5$ 박막 ($600 \text{ \AA}/\text{glass}$, $5 \text{ \AA}/\text{sec}$) 의 (a) 80%RH/66°C (b) 60w 텅스텐램프 조사, (c) 7.6×10^{-2} torr 등의 분위기에서 측정된 투과도.

Fig.2. Light transmission as a function of test time in a (a) 80%RH/66°C, (b) 60W tungsten lamp irradiation and (c) 7.6×10^{-2} Torr atmosphere for 600 \AA thick $Te_{95}Se_5$ films deposited on glass at $5 \text{ \AA}/\text{sec}$.

인 경우에는 Te 산화층이 물에 용해되지 않는 것으로 생각된다.

그림 2는 증착속도 $5 \text{ \AA}/\text{sec}$, 두께 600 \AA 의 $Te_{95}Se_5$ 박막을 유리기판 위에 증착한 후, 80% RH/66°C 항온 항습 분위기와 표면온도 80°C 분위기 및 7.6×10^{-2} torr의 진공중에서 각각 0~15일간 박막을 보관하면서 측정된 투과도이다. 진공중에서 보관한 경우, 열화율은 매우 적게 나타났다. 온도를 가해준 경우에는 이보다 1.8 배 80% RH/66°C인 경우에는 5 배 정도 열화율이 크게 나타났다. 따라서, $Te_{95}Se_5$ 는 습도의 영향을 크게 받는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 온도만 가해졌을 경우에도 그림 3과 같이 조성에 따라 열화율이 다르게 나타났다. 즉, Se의 원자량비가 14 at.%인 (b)의 경우에는 15일간 아무런 변화가 없었으나 5 at.%인 (a)의 경우에는 4~5일까지 열화가 일어난 후 포화되었다. 이와같은 특

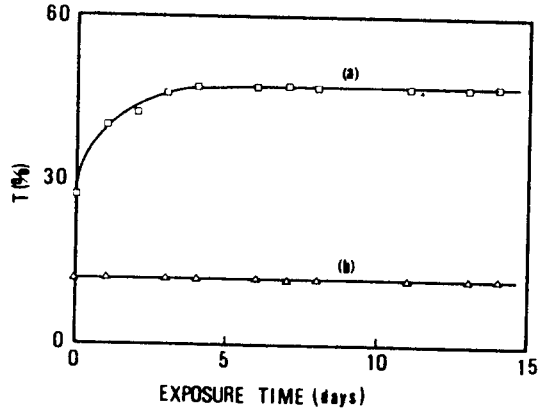


그림 3. 60W 텅스텐램프를 조사하여 박막표면 온도를 80°C로 유지하면서 측정된 $600 \text{ \AA}/\text{glass}$ ($5 \text{ \AA}/\text{sec}$) 두께의 (a) $Te_{95}Se_5$, (b) $Te_{86}Se_{14}$ 박막의 투과도.

Fig.3. Light transmission as a function of exposure time under a 60W tungsten lamp irradiation, with makes film surface temperature maintained 80°C, for 600 \AA thick (a) $Te_{95}Se_5$, (b) $Te_{86}Se_{14}$ films deposited on glass at $5 \text{ \AA}/\text{sec}$.

성은 비교적 고온임에도 불구하고 낮은 상대습도 (평균 40% RH) 분위기 때문에 Te 산화층이 보호막을 형성하여 더 이상의 열화를 막는 것으로 생각된다.

이상의 실험결과를 직접 박막의 표면으로부터 관찰하기 위해 유리기판 위에 증착속도 $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 두께 600 \AA 으로 제작한 각 조성비에 따른 소자들을 80% RH/66°C의 항온 항습 분위기에서 15일이 경과한 후 관찰한 표면사진을 사진 1에 나타내었다. 사진 1의 (a)와 (b)는 습기등에 의해 박막이 심하게 열화된 모습을 나타내며, Se의 첨가량이 14at.%인 사진 1의 (c) 경우에는 투과도 측정에서 관찰된 바와 같이 아무런 변화를 발견할 수 없었다. 따라서 이와 같은 결과들은 투과도 측정으로부터 관찰된 그림 1의 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 그리고 Se의 첨가량비가 14 at.%인 경우와 25 at.%인 경우 그림 1에서는 모

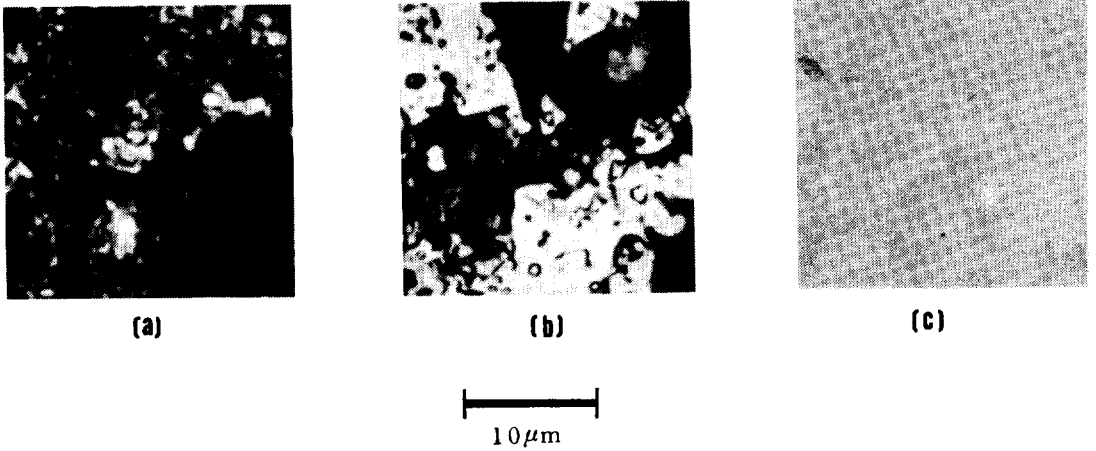


사진 1. 600Å/glass (5Å/sec) 두께의 (a) $Te_{95}Se_5$, (b) $Te_{90}Se_{10}$, (c) $Te_{86}Se_{14}$ 박막을 80 %RH/66°C에 15일간 보관한 후의 표면사진.

Photo.1. Surface photograph of 600Å thick (a) $Te_{95}Se_5$, (b) $Te_{90}Se_{10}$, (c) $Te_{86}Se_{14}$ films, which were kept in 80%RH/66°C chamber for 15 days, deposited on glass at 5Å/sec.

두 습기에 대해 안정한 특성을 나타내었다. 그러나 고온인 경우에는 박막표면의 관찰로부터 Se의 첨가량이 25 at.%인 경우 표면에 부분적인 결정화가 나타나는 것을 관찰하였다. 따라서 Se의 첨가량이 14 at.%일 때 박막표면이 가장 안정된 것을 알 수 있었다.

3.2 증착속도와 박막두께 및 기판의 영향

전절에서 관찰된 조성비에 따른 투과도 변화는 박막증착속도, 박막두께, 그리고 기판에 대해서도 영향을 받는것을 관찰하였다.

그림 4에는 200Å 두께의 $Te_{95}Se_5$ 박막을 (a) 0.2Å/sec 와 (b) 5Å/sec로 각각 증착하여, 80 %RH/66°C의 항온 항습 분위기에서 0~15일 동안 보관한 후 관찰한 투과도 변화를 나타내었다. 초기 투과도는 0.2Å/sec인 경우가 5Å/sec의 경우보다 1.67배 정도 크게 나타났으나, 열화율은 5Å/sec의 경우가 약간 크게 나타났다. 그리고 박막두께가 600Å인 경우에는 그림 5와 같이 초기 투과도가 증착속도 5Å/sec인 경우가 크게 나타났으며 열화율도 1.88배 정도 크게 나타났다. 일반적으로 Te 박막에서는 증착속도가 빠를수

록 습도에 의한 영향은 적다.⁶⁾ 그러나 그림 5에서와 같이 600Å 두께의 $Te_{95}Se_5$ 의 경우에는 반대의 특성이 나타나는 것은 Se 첨가에 의한 영

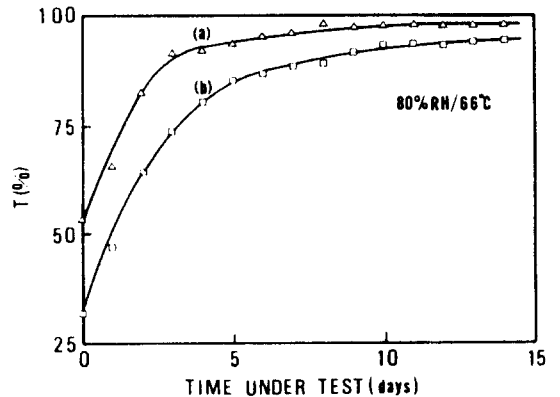


그림 4. 200Å/glass 두께의 $Te_{95}Se_5$ 박막을 (a) 0.2Å/sec, (b) 5Å/sec 등으로 증착한 후 80 %RH/66°C에서 측정된 투과도.

Fig.4. Light transmission as a function of test time in a 80%RH/66°C chamber for 200Å thick $Te_{95}Se_5$ films deposited on glass at (a) 0.2Å/sec and (b) 5Å/sec.

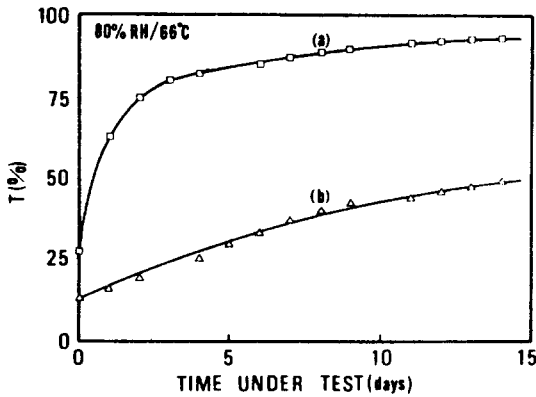


그림 5. 600 Å/glass 두께의 $Te_{95}Se_5$ 박막을 (a) 5 Å/sec, (b) 0.2 Å/sec 등으로 증착한 후 80%RH/66°C에서 측정된 투과도.

Fig.5. Light transmission as a function of test time in a 80%RH/66°C chamber for 600 Å thick $Te_{95}Se_5$ films deposited on glass at (a) 5 Å/sec and (b) 0.2 Å/sec.

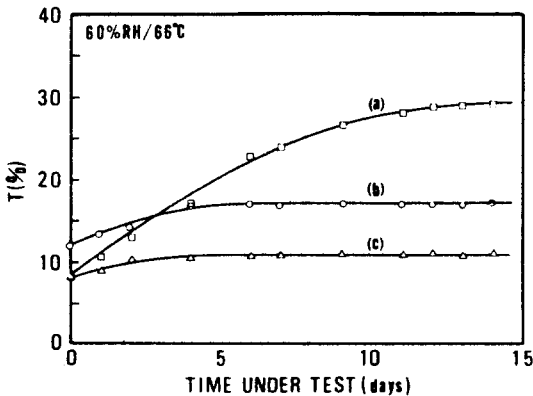


그림 6. 700 Å (5 Å/sec) 두께의 $Te_{95}Se_5$ 박막을 (a) glass, (b) teflon, (c) PMMA 기판위에 증착한 다음 60%RH/66°C에서 측정된 투과도.

Fig.6. Light transmission as a function of test time in a 60%RH/66°C chamber for 700 Å thick $Te_{95}Se_5$ films deposited on (a) glass, (b) Teflon and (c) PMMA at 5 Å/sec.

향으로 생각된다.

그림 6에는 유리, teflon, PMMA 등의 기판 위에 5 Å/sec의 속도로 각각 700 Å 두께의 $Te_{95}Se_5$ 박막을 증착하여, 60%RH/66°C의 높은 습도 분위기에서 0~15일 동안 보관한 후 측정된 투과도 변화를 나타내었다. 그림 6에서 PMMA 기판위의 박막이 가장 안정된 특성을 나타내었으며, 유리기판인 경우에는 PMMA 기판인 경우보다 열화율이 4배 정도 크게 나타났다. 그리고 부착력 실험에서 PMMA 기판이 유리기판보다 박막에 대한 부착력이 우수한 것으로 나타났다. 즉, 박막과 기판사이에 TeO_2 가 생성되면 부착력이 증가하게 된다. 따라서 PMMA가 유리보다 산소등의 투과 정도가 우수하며 TeO_2 형성이 용이하므로 부착력이 우수한 것으로 생각된다.⁷⁾

3.3 산화층의 영향과 형성

Te은 일반적으로 쉽게 산화층을 형성하며, 이러한 산화층이 형성되므로서 그림 1과 2에서와 같이 열화율을 감소시킨다. 그러나 높은 습도 분위기에서는 산화층의 용해로 $TeO(OH)_2$ 와 같은 휘발성 생성물이 생겨 Te 박막의 질량 손실의 원인이 된다.⁶⁾ 따라서 산화층 구조와 종류에 따라 온도와 습도에서의 열화율도 영향을 받게 될 것이다. 그림 7에는 600 Å 두께를 5 Å/sec로 증착시킨 $Te_{90}Se_{10}$ 박막을 40일간 대기중에 방치한 다음 10% HCl 용액으로 20초동안 에칭시킨 후 60%RH/66°C의 높은 습도 분위기에서 0~15일 동안 측정된 투과도 변화(a)와 40일 방치한 다음 에칭하지 않은 박막을 66%RH/66°C의 높은 습도 분위기에서 0~15일 동안 측정된 투과도 변화(b)를 나타내었다. 그림 7에서 에칭시킨 경우가 열화율이 크게 나타났으며, 이와 같은 특성은 Te 산화층이 HCl 용액에서 잘 용해되므로 박막 표면의 산화층이 제거되어 열화율이 가속된 것이다 따라서 열처리 등의 방법으로 산화층의 질이 개선되면 열화율이 감소할 것으로 예상된다.

그림 8은 $Te_{75}Se_{25}$ 박막을 이용하여 그림 7

의 경우와 동일한 실험을 행한 결과이다. 그림 8에서 (b)의 경우보다 (a)인 경우에 투과도가 높게 나타나는 것은 제거된 산화층에 의해서 초기 투과도만이 변화된 것이며, 전체적으로 열화율이 거의 나타나지 않는것을 알 수 있다. 따라서 그림 1에서 관찰된 바와 같이 Se의 원자량 비가 14at.% 25at.%인 경우에는 형성된 산화층이 습기등의 영향을 받지 않는것을 확인할 수 있다. 이와같은 특성은 첨가된 Se에 대하여 표면근처에 존재하는 Te 원자들은 산화과정에서 이온화되어 Se 원자들을 남겨둔채 표면으로 이동하므로서 Te 산화층 밑에 비교적 높은 밀도의 Se층이 생성되며, 이 Se층이 더 이상의 Te 이온들의 이동을 막음으로서 안정된 Te 산화층이 형성된다고 생각된다.⁸⁾

이러한 가설을 확인하기 위하여 가장 안정된 $Te_{86}Se_{14}$ 박막을 이용한 C-V 측정을 행하여 그

림 9에 나타내었다. 이 때 $Te_{86}Se_{14}$ 박막의 두께는 600 \AA , 증착 속도는 $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 로 하였으며, sweep rate는 $6V/\text{sec}$, 여기신호 (excitation signal)는 $100 \text{ KH}_2(0.5 V_{PP})$, 그리고 전압은 $-15V \sim 15V$ 의 범위로 하였다. 그리고, 이미 Al 전극이 유리기판위에 형성된 상태에서 그 위에 $Te_{86}Se_{14}$ 박막을 형성한 후 즉시 Al 게이트 전극을 형성시킨 시간을 $t=0$ 로 하였다. 따라서 그림 9의 (a)와 같이 산화층이 존재하는 것으로 나타난 것이다. 그리고 (b) $t=5\text{hr}$, (c) $t=13\text{hr}$, (d) $t=23\text{hr}$, $t=92\text{hr}$ 등은 $Te_{86}Se_{14}$ 박막 형성직후, 80%RH/66°C 분위기 상태에서 보관한 시간이다. 그림 9에서 시간이 경과함에 따라 산화층의 두께가 증가하였으며 $t=23\text{hr}$ 과 $t=92\text{hr}$ 인 경우 동일한 특성을 나타내었다. 따라서 일정 시간 경과 후에는 Te 산화층의 형성이 제한됨과

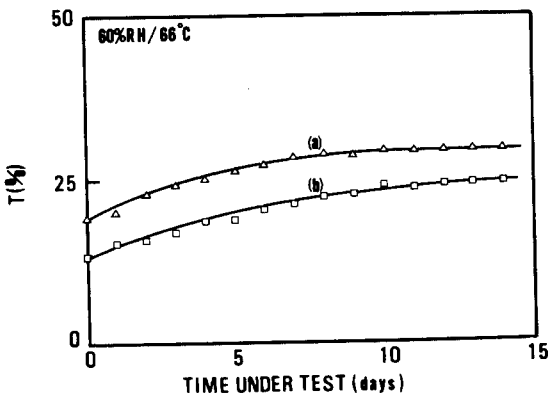


그림 7. $600 \text{ \AA}(5 \text{ \AA}/\text{sec})/\text{glass}$ 두께의 $Te_{90}Se_{10}$ 박막을 대기중에서 40일간 방치한 후 (a) 10% HCl 용액에서 20 초 에칭 후 (b) 에칭하지 않은 상태에서 각각 60%RH/66°C 분위기에서 넣어 측정한 투과도.

Fig.7. Light transmission as a function of test time in a 60%RH/66°C chamber for 600 \AA thick $Te_{90}Se_{10}$ films deposited on glass at $5 \text{ \AA}/\text{sec}$: (a) etching in a 10% HCl solution for 20 sec and (b) aged in air for 40 days.

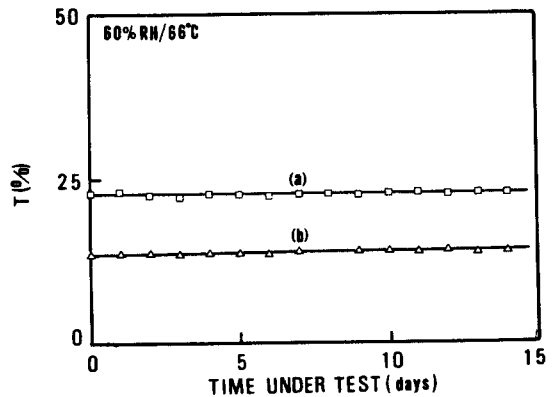


그림 8. $600 \text{ \AA}(5 \text{ \AA}/\text{sec})/\text{glass}$ 두께의 $Te_{75}Se_{25}$ 박막을 대기중에서 40일간 방치한 후 (a) 10% HCl 용액에서 20 초 에칭 후, (b) 에칭하지 않은 상태에서 각각 60%RH/66°C 분위기에 넣어 측정한 투과도.

Fig.8. Light transmission as a function of test time in a 60%RH/66°C chamber for 600 \AA thick $Te_{75}Se_{25}$ films deposited on glass at $5 \text{ \AA}/\text{sec}$: (a) rinsed in a 10% HCl solution for 20 sec and (b) aged in air for 40 days.

동시에 더 이상의 열화, 즉, 물에 의한 Te 산화층의 용해와 Te 원자의 이온화가 일어나지 않음을 알 수 있다. 결과적으로 $Te_{86}Se_{14}$ 의 경우 형성된 산화층이 안정하고, 어느 두께 이상으로는 성장되지 않으며, 이에 따라 산화층 아래의 반도체층도 물리적으로 안정된 상태를 유지할 것이다. 이것은 산화층과 Se이온에 의한 결과로 생각된다.⁸⁾

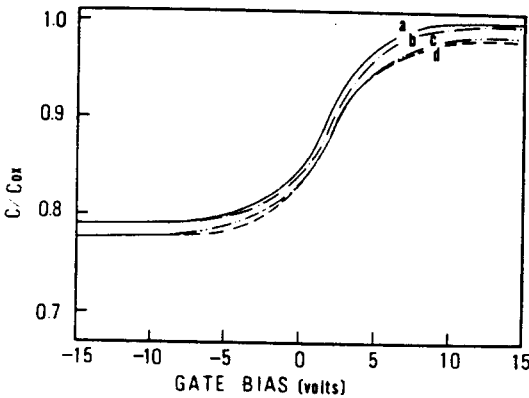


그림 9. $Te_{86}Se_{14}$ 600 Å (5 Å/sec)/Al 을 (a) $t=0$, (b) $t=5$ hr (c) $t=13$ hr, (d) $t=23$ hr, 92 hr 동안 80% RH/66°C 에서 보관한 다음 게이트를 형성하여 측정 한 C-V 곡선.

Fig. 9. C-V curves for 600 Å (5 Å/sec) thick $Te_{86}Se_{14}$ films which were kept for (a) $t=0$, (b) $t=5$ hr, (c) 13 hr, (d) $t=23$ hr and 92 hr in a 80%RH/66°C chamber.

4. 결 론

이상의 실험 결과로부터 다음 결론을 내릴 수 있다.

- 1) Te 박막의 열화가 Se 첨가에 의해 개선되었다.
- 2) 항온 항습 분위기에서 $Te_{100-x}Se_x$ ($x=5$ at.%) 박막의 열화율은 증착속도 및 박막의 두께등에 의존하며, 두께가 200 Å 인 경우에는 증착속도가 빠

른 쪽이 두께가 600 Å 인 경우에는 느린 쪽이 열화율이 느리게 나타났다.

3) Te 을 기본으로 한 박막의 열화는 기판의 영향을 받으며 유리, teflon, PMMA 중 PMMA 가 가장 우수한 특성을 나타내었다.

4) Te 박막은 쉽게 Te 산화층이 형성되나 Se 의 첨가량이 14 at.% 이상인 경우에는 습도 분위기에서 산화층의 용해가 일어나지 않음을 확인하였다.

5) $Te_{86}Se_{14}$ 의 경우, 산화층의 두께가 일정 시간 이후에는 포화되며, 반도체 층이 물리적으로 안정된 특성을 갖는다.

따라서 실제 레이저를 이용한 광기록 소자를 제작할 경우, 결함이 없는 PMMA 를 기판으로 하고, 증착속도를 빠르게 한 (25 Å/sec), 두께가 얇은 (~300 Å) $Te_{86}Se_{14}$ 박막은 우수한 광기록 재료가 될 것으로 사료된다.

본 연구는 한국과학재단 연구비의 지원으로 이루어졌기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) A.W. Smith: "Injection Laser Writing on Chalcogenide Films", *Appl. Opt.*, **13**, 995-798, (1974).
- 2) M. Terao, et al.: "Chalcogenide Thin Films for Laser-Beam Recording by Thermal Creation of Holes", *J. Appl. Phys.*, **50**, 68881-68886, (1979).
- 3) A.E. Bell: "Recording Mechanisms in Antireflection Trilayer Structures", *J. Appl. Phys.*, **53**, 3438-3443, (1982).
- 4) M. Chen, et al.: "Reversibility and Stability of Tellurium Alloys for Optical Data Storage Application", *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 734-736, (1985).

- 5) R.A. Bartolini, et al.: "Optical Disk Systems Energy", *IEEE Spectrum*, 20-28. (1978).
- 6) W.Y. Lee, and R.H. Geisse: "Degradation of Thin Tellurium Films", *J. Appl. Phys.*, 54, 1351-1357, (1983).
- 7) W.Y. Lee: "The Stability of Thin Tellurium and Tellurium Alloy Films for Optical Data Storage; II*", *Thin Solid Films*, 108, 353-363, (1983).
- 8) M. Terao, et al.: "Technical Digest of Topical Meeting on Optical Data Storage", Incline Village, Nevada, TH B2-1-TH B2-4, (1983).