

位相變化型 디스크에서 DVD 光디스크로의 전개 ①

한국광학기기협회는 7월 26일, 27일 일본 광학 전문가를 초청해 '한·일 광학산업 기술협력 세미나'를 개최했다. 세미나에 참여하지 못한 독자들을 위해서 太田威夫 박사(松下電器産業株式會社 光디스크開發센터)의 '光메모리' 강의 내용을 다음 호까지 2회에 걸쳐서 소개한다.

1. 光메모리 매체의 역할

情報記錄 媒體에는 크게 나누어 磁氣메모리와 光메모리가 있다. 지금까지는 비디오 테이프, 플로피 디스크(FD)와 하드디스크(HDD) 등 磁氣메모리가 주역 자리를 점하고 있었다. 磁氣메모리는 光메모리(광 디스크)가 1982년 등장한 후에도 기록밀도가 연 60%의 비율로 증대하여 최근 10년간 약 100배나 되도록 성장을 계속하고 있다. 磁氣메모리는 光메모리(레이저)에 의한 기록밀도 향상의 도전을 받아 더 한층 발전해왔다고 할 수 있다. 한편으로 광 메모리는 磁氣메모리에는 없는 특징을 가지고 있다. 이것은 재생전용의 콘텐츠 광 디스크(CD, CD-ROM 등) 및 기록, 재생, 소거가 가능한 光디스크가 존재한다는 점이다. 이런 光디스크는 가지고 다닐 수 있는, 다시 말해서 운반이 용이한 특징을 지녀, 퍼스널 컴퓨터의 소프트 용량의 증대와 더불어 소프트 반포(頒布)는 플로피 디스크에서 CD-ROM으로 대체되고 있다. 더욱이 콘텐츠 光디스크는 스탬핑 成形으로 싼값에 제공할 수 있다는 특징을 지닌다. 光디스크는 VLP(Video Long Play)와 CD(Compact Disk) 등, 영화, 음악을 시작으로,

비디오, 카 네비게이션 등의 콘텐츠 미디어로서 普及되고 있다. 또한, 사용자가 기록 가능한 光디스크가 기록용 CD(CD-R)나 再記錄型 光디스크PD, CD-RW 형태로 등장했다. 이러한 기록 가능한 광 디스크는 퍼스널 컴퓨터의 外部 메모리를 위시하여 방송 미디어와 인터넷 등의 配信미디어에 대항하는 메모리 미디어로서 시장이 확대돼가고 있다.

Fig. 1에 磁氣테이프, 하드디스크, 位相變化 光디스크, 光磁氣디스크, 그리고 IC 메모리 등 각종 기억 미디어용량의 성장 비교를 보여준다. 기록용량은 磁氣 테이프의 경우 1985년에서 1999년 사이에 100MB에서 100GB로 增大되고 있다. 한편, 再記錄用 光디스크 기술에는 位相 변화 光디스크와 光磁氣디스크가 있다. 位相變化 光디스크 기술은 최근 10년간 光磁氣디스크 기술과 경쟁하며 진전을 거듭해 왔다. 光磁氣Kerr 효과는 1877년 J. Kerr에 의해 발견되어 磁氣메모리의 역사와 같이 100년 이상이나 되는 과학적 배경을 지니고 있다. 이에 비해서, 位相變化의 메모리 효과는 1968년 S. R. Ovshinsky에 의해 발견되어 아직 30세밖에 안된 젊은 기술인 것이다.

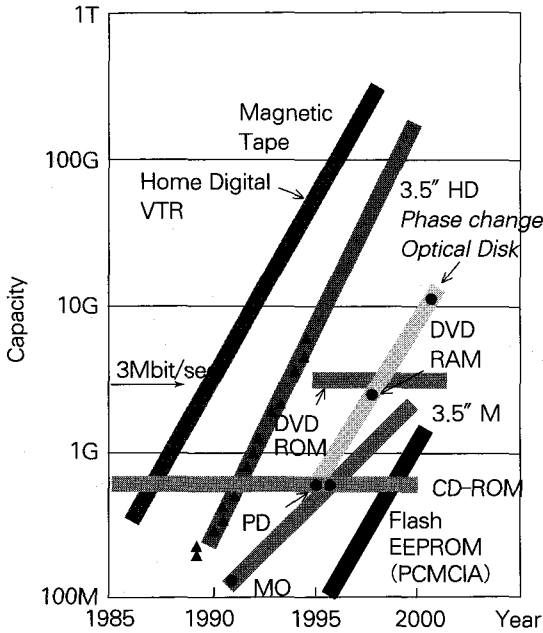


Fig. 1 磁氣테이프, 하드디스크, 광디스크 및 IC 메모리의 용량 성장 비교
(T. OHTA, 위상변화 데이터, 노무라 연구소)

이번에 서술하는 位相變化型 광디스크는 칼코게나이드(Chalcogenide)재료, 다시 말해서 원소의 週期律表의 第6族 元素(S, Te, Se)와 결합한 화합물 재료의 位相變化現象을 광메모리로서 응용한 것이다. 이런 재료들이 광메모리 효과를 보인다는 것은 S. R. Ovshinsky 等으로부터 1971년 제창되었다. 그러나 位相變化 광디스크의 실용화에는 再記錄사이클, 소거성능 등 많은 과제를 극복할 필요가 있었다. 그리고 약 4반세기에 걸친 研究開發의 박차가 콘텐츠미디어와 再記錄型 미디어를 통합하여 磁氣메모리에서는 실현할 수 없는 특징을 가진 멀티미디어 位相變化 광디스크PD시스템을 1995년에 실현시켰던 것이다. 게다가 位相變化 광디스크의 高密度, 大容量化 技術開發 가운데 필자 등은 디스크 基板에 CD와는 다른 薄型基板(CD基板 t=1.2mm에 비해 薄型基板 t=0.6mm) 기술을 세계최초로 제안 실

증하여 차세대 CD의 문을 열었다. 이것에 의해 1996년부터는 CD를 능가하는 콘텐츠미디어 DVD(Digital Versatile Disk)가 등장하며, 이것은 CD의 7배 이상의 대용량인 4.7GB(기가바이트)를 實現하여, 音樂에서부터 高品質의 映畵를 取捨하는 미디어로서 진화되어 왔다. 이 DVD에 대하여 1995년에 位相變化 광디스크技術의 채용이 결정되었다. 이것이 再記錄型(Rewritable) 광디스크 DVD-RAM이며 이것은 DVD규정에 명기되어 있다. 1998년부터는 片面2.6GB, 兩面5.2GB인 位相變化 광디스크 DVD-RAM의 상품화가 행해지고 금년 1999년 5월에는 제2세대 片面4.7GB인 再記錄用(Rewritable) DVD-RAM 시스템의 개발기술이 松下(마쯔시다)電器에서 발표되었다.

더우기 位相變化 광디스크 기술은, 記錄速度, 데이터 電送速度의 향상 및 短波長 靑色 레이저에 의한 고밀도화며, 다층(2층) 대용량화 기술 등, 기가에서 썬브테라바이트로 대용량화하는 광메모리 기술로서 전개되고 있다.

2. 광디스크 드라이브 시스템의 구성

기본구성은 광픽업, 디스크 회전모터·移送機構部, 레이저 驅動 및 信號變調·復調回路 등이 다.

Fig. 2에 한 예로 DVD-RAM 드라이브의 단일렌즈(DVD, CD 互換) 광픽업 시스템의 개요 구성을 보인다.

광픽업은 레이저스포트의 微小化作用을 가지며, 이것은 빔 팩터 $BF=NA/\lambda$ 가支配한다. 여기서 NA는 렌즈의 開口數值이며, λ 는 레이저波長이다. CD광디스크에서는 $NA=0.45$, 레이저波長 $\lambda=780nm$ 이다. DVD 광디스크에서는 $NA=0.6$, 레이저 波長은 赤色 650nm이다. 광픽업에 관해서는 各種 써보機能의 작용이 있다. 디스크 記錄面에의 레이저 스포트의 포커스 써보

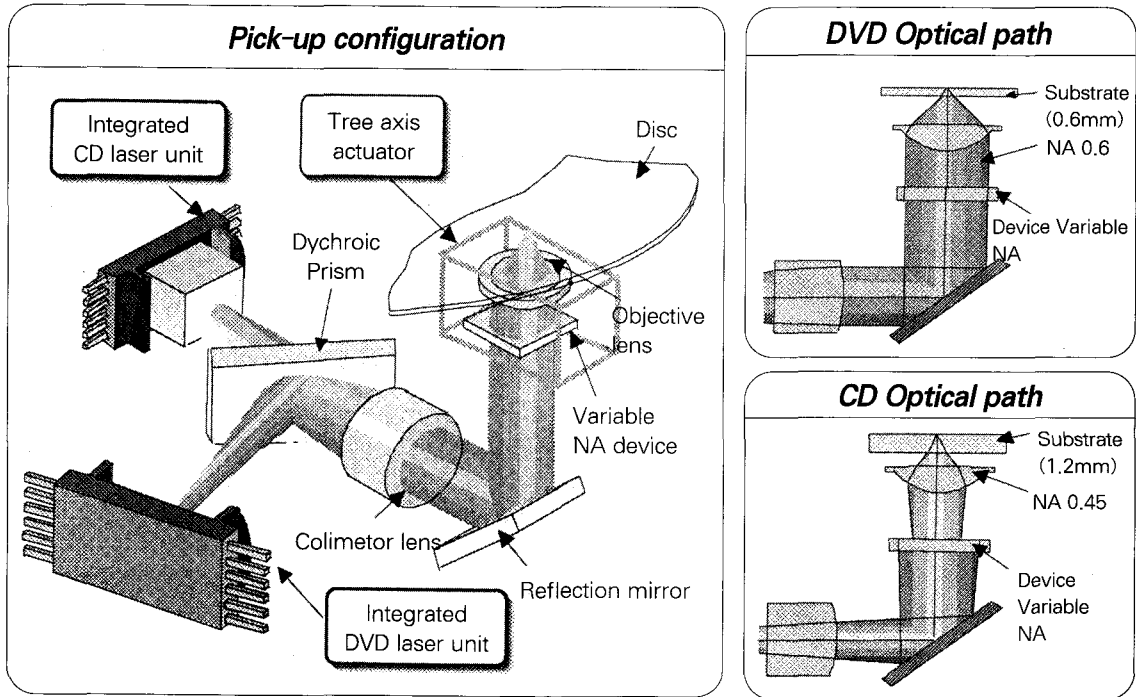


Fig. 2 DVD, CD互換 再記錄型 DVD-RAM 光픽업 시스템

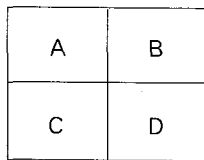
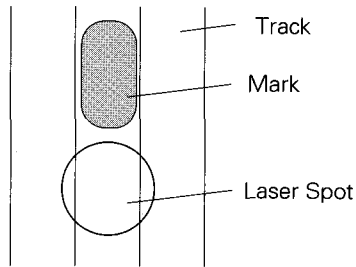


Photo-Detector

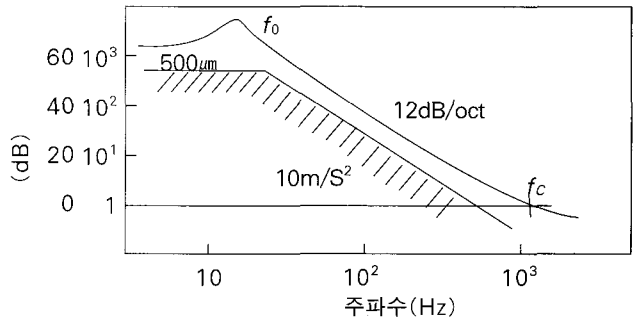


Fig. 4 CD 의 포커스 써보應答特性例

Fig. 3 光디스크 信號檢出 4分割 포토디텍터와 光디스크 트랙

는 일반적으로 반도체 레이저의 디스크 기록면의 焦点 追隨(뒤쫓아 따름)를 행하며, 그 방법으로서는 非点收差法(Asigmatism method) 등이

있다.

트래킹(tracking) 써보는 레이저스포트를 데이터 기록 트랙(track)에 追隨를 하는 것으로, 그 방법으로는, DPD(Differential Phase Detection, 位相差檢出法), PPD(Push Pull Detection, 푸쉬풀檢出法) 등이 있다. Fig. 3에 光檢出系(Phpto Detector, A, B, C, D) 및 디스

크 트랙의 배치를 보인다.

焦点檢出法은 $(A+D)-(B+C)$ 의 조합으로 행해지고, 트랙킹 檢出에 있어서, DPD에서는 位相 $(A+D)$ -位相 $(C+D)$ 의 조합으로, PPD에서는 $(A+C)-(B+D)$ 의 조합으로 행한다. 記錄信號의 檢出은 和信號 $(A+B)+(C+D)$ 의 檢出로 행한다.

答特性的의 일례를 Fig. 4에 보인다.

디스크 트랙에 記錄된 마크를 規則 바르게 記錄再生하기 위한 制御技術은 光픽업의 액츄에이터(Actuator)技術이며, 포커스 써보, 트랙킹 써보로서 써브미크론의 追隨性能을 必要로 한다. CD의 경우에서 포커스 精度 $0.35\mu\text{m}$, 트랙킹 精度 $0.03\mu\text{m}$ 를 실현하고 있다. Fig. 4에 액츄에이터의 達特性(答gain의 주파수 特性) 및, CD의 면떨림의 周波數 特性을 나타낸다. 高密度 DVD에서는 그위에 2~3배의 精度를 실현하고 있다.

광디스크의 高密度化에는 光픽업의 스포트徑($d = \lambda/NA$)가 중요하며, 레이저광의 短波長化와 이런 波長들에 대한 렌즈의 屈折率의 波長分散이 작은 렌즈 재질(硝材)이 중요하다.

광디스크의 기록마크의 檢出原理에는 大別해서 세 種類가 있다.

첫 번째 方法은 CD 등의 再生專用 光디스크로서, 이는 STAMPER에 의해 成形된 신호 마크의 요철(凹凸)을 光學的으로 檢出하는 것으로, 凹凸 깊이($\lambda/4n$)의 윗면과 아랫면의 反射光의 位相差에 의해, 反射光이 回折하여 光檢出 素子에 도달하는 光量이 變化하여 檢出信號가 된다. 단, 여기서 n 이란 基板의 屈折率이다. 色素에 의한 記錄層을 이용한 記錄可能 CD-R(CD-Recordable)도 記錄時에 레이저광의 가열에 의해 色素層이 變形하여 凹凸를 形成하고, CD와 마찬가지로 反射光量變化로서의 信號가 檢出된다.

두 번째 方法은 再記錄用 光磁氣디스크로서, 이는 Tb-Fe-Co 등의 光磁氣材料薄膜을 利用하고 있다. 外部磁界가 걸린 상태에서 레이저스포

트에 의해 薄膜을 加熱하여 薄膜의 保磁力이 低下하고, 冷却과 동시에 磁化方向이 外部磁界方向으로 反轉하여 情報마크가 記錄된다. 여기에 直線 偏光한 判讀레이저를 照射하면, 反射光은 磁化方向의 反轉에 의해 偏波面이 約 0.3 度 回轉한다. 이 반사광을 檢光子를 통해서 檢出하여 信號를 再生한다.

세 번째 方法은, 再記錄 가능한 位相變化 光디스크로서, 이것은 예를 들면 Ge-Sb-Te 등의 位相變化材料薄膜을 利用하고 있다. 結晶상태의 位相變化材料薄膜에 레이저스포트를 照射하여 그 부분이 加熱 熔融하고($T_m=600\text{ C}$), 레이저光이 그 부분을 통과하면 急冷하여, 非晶質(amorphous)상태에서 位相變化한다. 이 때에 薄膜의 光學定數(屈折率)가 크게 變化하고 位相變化膜의 反射率이 變化하여 情報의 記錄再生이 이루어진다.

3. 位相變化 光오버라이트 메모리의 原理

위상변화 광메모리는 原字配列이 規則的인 結晶相과 不規則인 非晶質相(amorphous相) 사이의 位相轉移現象을 可視的 光메모리에 應用하는 기술이다. Fig. 5는 位相變化薄膜(GeTe-Sb₂Te₃-Sb계)의 가열, 位相변화에 따른 透過率 變化를 측정 한 것이다. 加熱速度는 100 C/min 이라는 低速度이며, 初期 非晶質상태는 온도 170 C 에서 結晶化轉移하여 光學濃도가 增大(黑化)하는 模樣을 보이고 있다. 位相變化記錄薄膜은 結晶相과 amorphous相 사이에 複素屈折率 $N=n+ixk$ (n 은 屈折率, k 는 消衰係數)가 다르고 이로 인해 막의 反射率이 變化한다. 예를 들면 Ge-Sb-Te로 이루어진 位相變化膜에서는, amorphous상태에서 波長이 780nm 에서 $n=4.47$, $k=1.40$ 이며, 結晶상태에서는 $n=5.07$, $k=3.42$ 로 각각 증대하는 성질을 보인다. 이 方式은 CD 등의 凹凸피트에 의한 反射率

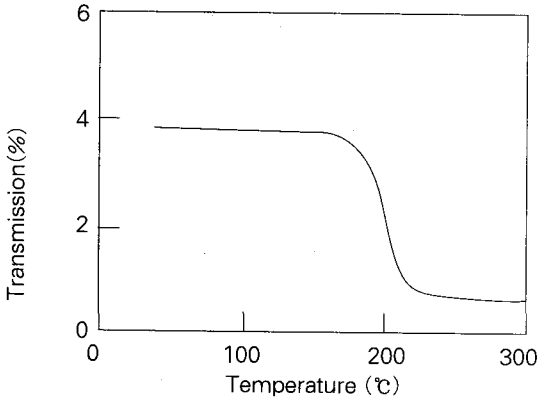


Fig. 5 位相變化記錄薄膜 GeTe-Sb₂Te₃-Sb (g=2.0, b=0.5)의 加熱에 의한 結晶化 轉移透率變化(波長 633nm). 加熱速度 : 100° C/min

變化和 마찬가지로 光學的으로 反射光量 變化를 檢出해서 情報를 記錄再生할 수 있는 機能을 지니고, 드라이브의 光學系는 共通이다. 이에 비해서, 光磁氣디스크에서는, Kerr效果에 의한 레이저光의 偏波面의 回轉을 檢出하는 방식이며, 光學系에 檢光子를 필요로 한다.

Fig. 6에 結晶相과 非晶質相(amorphous相)의 位相變化메모리의 모델을 보인다. 高과워 레이저光을 位相變化記錄薄膜의 結晶相 a에 照射하면 薄膜은 온도가 올라가서 融點T_m의 b에서 액상 c로 변화하여 d에 이른다. 레이저光을 off로 하면 液相은 냉각되고, 그 冷却速度가 臨界冷却速度 이상의 急冷條件(3.6K/ns)이 되면 非晶質相 f가 되어 記錄마크를 形成한다. 다음에 低과워 레이저光을 非晶質 마크 f에 照射하면 마크부가 昇溫하고 유리 轉移點T_g 이상에서 結晶化하고 마크는 消去한다.

이러한 室溫에서의 安定된 結晶相과 非晶質相(amorphous相)의 可逆한 位相變化現象이 메모리 效果를 附與한다. 이 位相變化記錄膜을 形成한 光디스크에 작게 오무린 레이저스포트를 照射해서 情報를 記錄·再生·消去한다. 레이저光의 디스크에의 照射시간은, 回傳하는 光디스크 위에

서는 100ns 以下가 되어, 冷却速度는 容易하게 急冷條件을 滿足시키므로, 記錄과 消去는 레이저光에 의한 加熱到達溫度 즉, 照射레이저 파워의 強弱만으로 制御가 可能하여 強한 파워로 記錄하고, 弱한 파워로 消去할 수 있다. 따라서 位相變化 光디스크는 레이저의 變調만으로 낚은 데이터의 소거와 새 데이터의 기록이 동시에 이루어질 수 있는 오버라이트(overwrite)가 可能하게 된다.

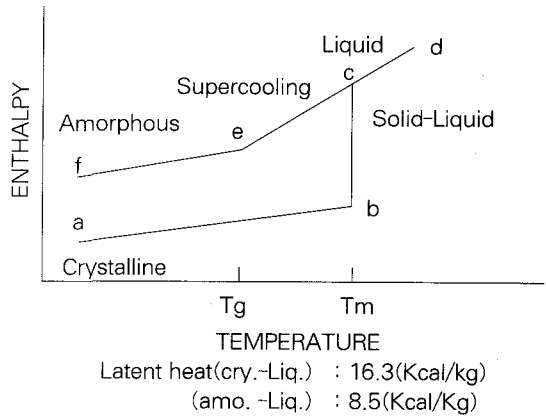


Fig. 6 結晶化와 amorphous化的 位相變化메모리의 모델 및 Ge-Sb-Te 系 位相變化材料의 固相-液層間 潛熱 (Latent Heat)

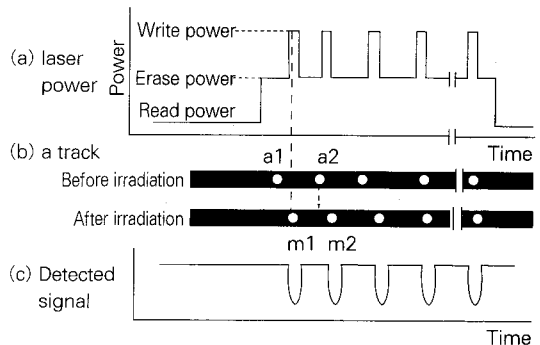


Fig. 7 位相變化 光디스크에의 레이저光 變調오버라이트
(a) 오버라이트 信號에서 變調된 레이저 波形
(b) 오버라이트 前의 트랙과 記錄마크(before) 오버라이트 後의 트랙과 記錄마크(after)
(c) amorphous 마크부 反射率檢出 再生信號

Fig. 7(a)에 位相變化 光디스크에의 오버라이트 레이저 變調波形을 보인다. 레이저光을 높은 피크파워(기록 파워)와, 낮은 바이어스파워(소거 파워)로 變調해서 이미 마크가 기록된 트랙 Fig. 7(b)의 before irradiation 트랙을 照射한다. 기록파워가 照射된 部位는 融點 600°C 이상으로 加熱되어 새로운 非晶質마크가 형성되고, 消去파워가 照射된 部位에서는 400°C 이상으로 加熱되어, 낡은 amorphous마크가 結晶化되어 消去되고, 반사율은 30%정도로 증대하여, 이 트랙은 아래의 after irradiation 狀態가 된다. 再生信號는 Fig. 7(c)에서 보이는 바와 같이 amorphous 마크부에서는 반사율이 10% 이하로 저하하고, 이 차이로부터 信號檢出이 이루어질 수 있다. 이와 같이 디스크 上에의 1회의 레이저光 照射로 낡은 信號를 消去하고, 新規 信號가 同時에 記錄 可能한 重複 오버라이트 機能이 位相變化 光디스크의 特徵이다.

Fig. 8에 位相變化 光디스크에 오버라이트한 트랙과 amorphous 마크(a) 및 消去結晶化한 부분(b)의 透過電子顯微鏡(TEM)像과 각각의 電子線 回折패턴을 보인다. 트랙의 폭은 약 0.75μm이다. 結晶化 消去部에서는 結晶性的 回折링

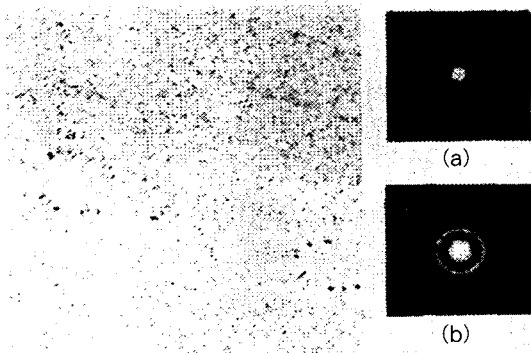


Fig. 8 오버라이트한 位相變化 光디스크의 트랙透過型 電子顯微鏡像(TEM)과 電子線回折像
(a) 오버라이트 amorphous마크와 廻折像(트랙폭 0.75μm)

패턴이 發生하고 있다.

4. 位相變化材料

4.1 位相變化現象

位相變化 光디스크에는 amorphous材料的 位相變化現象, 즉 結晶化와 熔融, 급냉 amorphous化와의 可逆變化가 應用된다. 原子配列이 亂담인 狀態는 일반적으로 amorphous狀態라 불려진다. 단, 加熱過程에서 유리 轉移溫度Tg를 나타내는 재료는 유리재료이다. 유리 轉移溫度에서는 固 狀態의 線膨脹係數가 急激히 增大하는 현상을 보인다. 이 유리재료와 amorphous材料는 化學組成을 連續的으로 또 大幅的으로 바꿀 수 있는 特徵을 지니고 있다. 結晶 혹은 세라믹에서는 原子配列이 規則的이므로, 組成範圍가 限定된다.

〈유리의 形成과 유리상태〉

유리의 定義로서, 熔融物의 過冷却法으로 얻어진다는 것, 더구나 粘度가 漸增하는 固體의 性質을 지닌다는 것, 그리고 액체에서 유리상태로의 移行過程이 가시적이라는 것을 나타내는 amorphous 材料를 유리라고 부른다. 따라서 過冷却 過程에서 結晶의 析出이 발생하지 않는 것이 유리의 조건이다. 過冷却液의 結晶에의 이행, 다시 말해서, 結晶化에는 먼저 結晶核의 生成이 있고, 이어서 核으로부터의 結晶成長이 일어남이 필요하다. 이 核 生成速度 I는 식(1)에서 주어진다. 또 結晶 成長速度 U는 식(4)에서 주어진다. 位相變化 光디스크로서 應用하는 경우, 이런 過程은 熔融急冷amorphous化 記錄過程, 固相에서부터의 結晶化 消去過程으로서 重要한 것이다. 이런 核 生成速度和 結晶 成長速度의 特性에 의해 各種의 位相變化 光디스크 材料가 얻어질 수 있다.

$$I = k_1 / \eta x \exp(-\Delta G^* / kT) \quad (1)$$

k_1 定數, η 은 過冷却液의 점도, k 는 Boltzmann 定數, T 는 溫度(K), ΔG^* 는 結晶核 生成의 活性化 에너지이다.

$$\Delta G^* = 16\pi\gamma^3 / 3(\Delta G_V)^2 \quad (2)$$

γ 는 液體와 結晶의 界面에너지..

여기에서 單位體積의 過冷却液體와 結晶의 自由에너지를 각각 G_L , G_S 로 하고 이것들의 差를 ΔG_V 라 둔다. 溶解溫度를 T_m 이라 하고 過冷却度를 ΔT 로 둔다.

$$-\Delta G_V = (G_L - G_S), \Delta T = (T_m - T)$$

$$-\Delta G_V = \Delta H_f \Delta T / T_m \quad (3)$$

H_f 는 結晶의 熔解熱.

結晶核 生成의 活性化 에너지는 (3)식부터 融點 T_m 에서부터의 溫度의 低下와 함께 ΔT 가 增大하고, $(-\Delta G_V)$ 가 커지고 (2)식으로부터 活性化 에너지 $-\Delta G^*$ 가 減少한다. 이것에 의해 (1)식에서부터 核 生成速度 I 는 增大된다.

한편 더욱 溫度가 내려가면 粘度 η 은 溫度의 低下와 함께 增大하고, (1)식의 I 를 감소시키려는 듯이 움직인다. 따라서 過冷却度가 적을 동안에는 溫度의 低下와 함께 核 生成速度 I 가 增大하여 最大值에 달하며 그후 減少한다.

한편 核으로부터의 結晶 成長速度 U 의 溫度依賴性은 (4)식으로 얻어진다.

$$U = k_2 T / \eta \exp(-\Delta S \cdot \Delta T / RT) \quad (4)$$

단, 定數 k_2 는 定數, 여기서 $\Delta S \cdot \Delta T = |\Delta G|$ 는 結晶化에 隨伴하는 1모르當의 自由에너지 變化이다. 결국, $-\Delta G = V \cdot (-\Delta G_V)$ 로 된다. V 는 모르容積이다. 融點近傍에서는 $\Delta S \cdot \Delta T$ RT 이며, 結晶化 速度 U 는 (5)식이 된다.

$$U = k_2 T / \eta \exp(-\Delta S \cdot \Delta T / RT) \quad (5)$$

過冷却度の 작은 融點 부근의 溫度에서는 $1/\eta$ 보다도 ΔT 쪽이 結晶化速度 U 에 크게 寄與하여 U 는 增大한다.

이에 비해서, 더욱 低溫이 되면 $\Delta S \cdot \Delta T / RT$ 가 되고 結晶化速度는 다음과 같이 近接할 수 있다.

$$U = k_2 T / \eta \quad (6)$$

過냉각이 進行된 低溫에서는 結晶化速度가 $1/\eta$ 의 影響을 크게 받아, U 가 最大值를 나타낸 後에 溫度의 低下와 함께 減少한다.

따라서 結晶化核 生成速度 I (1)식과 結晶 成長速度 U (4)식, 이 두 개의 速度關係로, 過冷却 過程에서 유리(glass)化하기 쉬운 것과, 結晶化가 進行되기 쉬운 것이 나타난다. Fig. 9에 核 形成이 저온에서 최대가 되는 (a)유리化 되기 쉬운

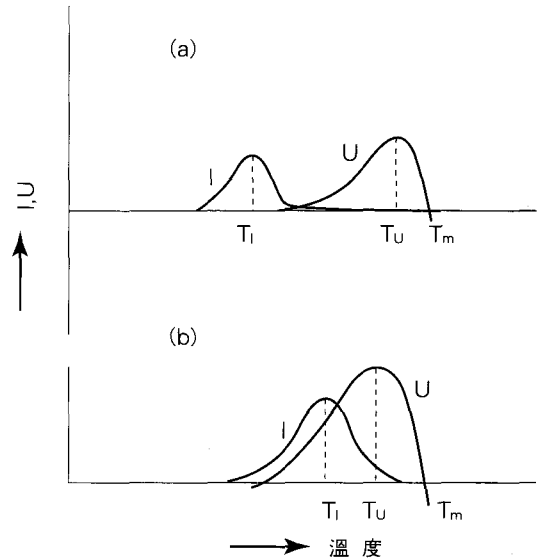


Fig. 9 核生成速度 I 와 結晶成長速度 U 의 溫度依存性.
(a) 유리化하기 쉬운 材料의 U, I 速度特性
(b) 結晶이 되기 쉬운 재료의 U, I 速度特性

재료의 예와 핵 생성과 결정 성장이 같이 큰(b) 결정화되기 쉬운 재료의 예를 보인다.

4.2 칼코게나이드 位相變化材料

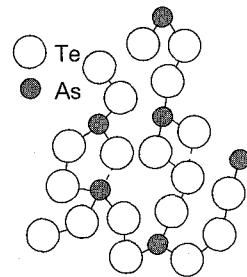
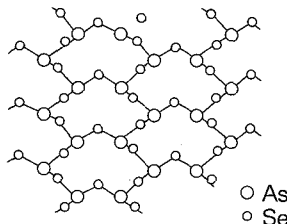
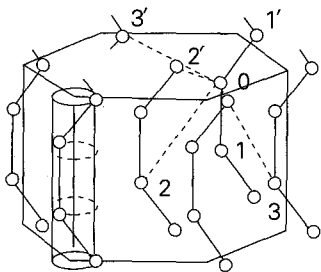
〈칼코젠화 재료의 結合種類〉

칼코젠화物는 結晶과 amorphous의 位相變化가 일어나기 쉽다. 예를 들면, 單 Te, Se, S 등이다. 이런 週期律表에서 第6族 元素는 칼코젠(Chalcogen)이다. 이런 原子들은 Fig. 10(a)에서 보이는 바와 같이 結晶狀態에서 스파이럴 鎖狀(Spiral chain)의 結合이며 강한 共有結合이 기도하다. 한편 이런 사슬과 사슬 사이의 結合은 弱한 van der Waals 結合이 되어 있다. 結晶構造는 六方晶形(hexagonal)이다. 이런 強弱인 2種類의 結合이 介在하여 過冷却 過程에서 位相變化가 發生한다. 칼코젠 原子에 Sb 와 As를 더하면 ring 環狀의 結合이 나타나 네트웍 構造를 形成한다. Fig. 10에 (a)單 結晶의 鎖狀結合, (b)Sb, As 添加에 依한 結晶의 環狀結合, $As_{25}Te_{75}$ 인 amorphous상태를 各各 나타낸다.

〈Ge-Te의 位相〉

最初로 提案이 있었던 位相變化 光메모리材料는 $Te_{81}Ge_{15}Sb_2S_2$ 인 칼코젠화材料이다. 이 材料

는 Fig. 11에 보이는 바와 같이, Ge-Te의 位相에 있어서, $Te_{85}Ge_{15}$ 의 共晶點組成, 다시말해서 GeTe와 Te의 位相이 微細하게 變換아 나타나는 組成點을 利用하고 있다. 共晶點組成에서는 融點이 低下하여 $375^{\circ}C$ 를 나타내고 있다. 이것은 兩方의 位相인 GeTe相의 融點인 $T_m=725^{\circ}C$ 및 Te의 融點 $T_m=452^{\circ}C$ 보다도 低下하고 있다. 이 結果, 共晶點에서는 融點부근의 粘度가 높고, 結晶化 核의 形成速度 및 結晶 成長速度가 低下하여 過冷却 過程에서 유리化가 容易하게 되어 amorphous狀態를 實現하기 쉽다. 位相變化 光메모리 材料探索의 初期 指針은 유리化, amorphous化하기 쉬운 共晶點組成에 着眼하는 것이었다. 本點組成 $Te_{85}Ge_{15}$ 에 2Sb, 2S를 添加해서 $Te_{81}Ge_{15}Sb_2S_2$ 재료가 제안되었다. 그러나 이 共晶點組成은 位相變化 光메모리材料로서의 實用化에는 적합하지 않고 位相變化可逆現象의 觀察用 샘플로서의 價値가 있었다. 그 理由는 amorphous化가 容易하기는하나, 한편으로 結晶化 速度가 늦어 應答速度에 課題가 發生했기 때문이다. 즉, amorphous化 記錄은 容易하지만, 結晶化 消去에 時間이 걸린다는 이유로서 實用化에는 이르지 못했다. 結晶化 速度가 빠른 位相變



(a) Hexagonal chain structure of Te and Se (b) Ring structure of As_2Se_3 (c) Amorphous Structure of $As_{25}Te_{75}$

Fig. 10 칼코젠화 재료의 結合構造와 結晶 및 amorphous상태

- (a) 單 Te, Se의 結晶(六方晶系)의 結合
- (b) 第5族 元素(As, Sb)의 칼코젠화 材料結晶의 結合
- (c) 第5族 元素(As, Sb)의 칼코젠화 材料의 amorphous狀態의 結合

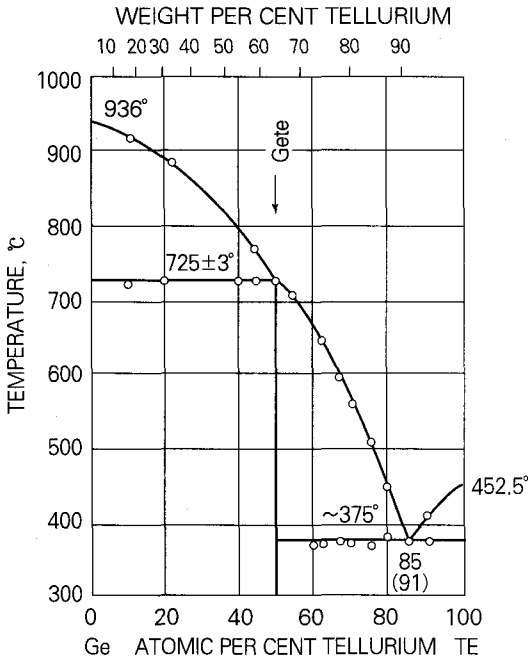


Fig. 11 Te-Ge의 2元組成系の位相 (Ge₁₅Te₈₅ 共同組成)

化材料的의 등장으로, 처음으로 위상변화 광메모리의 實用化 可能性이 나타나게 되었다.

4.3 各種 칼코게나이드 位相變化 光디스크 材料

現在, 提案 내지는 商品化가 이루어지고 있는 位相變化材料는 다음에 記述하는 세 種類가 있다. 이것들은 In-Sb-Te, Ge-Te-Sb, 및 Ag-In-Sb-Te 等이다. Fig. 12(a),(b),(c)에 各各 In-Sb-Te의 位相, GeTe-Sb₂Te₃-(Sb)의 位相 및 Ag-In-Sb-Te의 膜 構造의 觀察結果를 보인다. 이런 材料들은 各各 다른 結晶化 過程의 性質을 가진다. 이들 構成 元素의 融點은 In(Tm=114° C), Te(Tm=452° C), Sb(Tm=620° C)이다.

〈In-Sb-Te〉

이 材料에서는 結晶化의 過程이 結晶化의 성장 속도U가 核 形成 I에 우선적으로 기능하는 양태

를 보여, Fig. 9의 (a)의 움직임을 보인다. 核의 數가 적음에도 불구하고, 結晶化 速度가 빠르기 때문에 良好한 全面 結晶化 消去가 可能하게 된다. 化合物 組成은 InTe(Tm=690° C), In₂Te₃(Tm=660° C), Sb₂Te₃(Tm=622° C), In₃SbTe₂ InSb(Tm=530° C) 등이다. 결정화 速度가 빠른 組成점은 In₂₂Sb₂₅Te₄₃이다

〈GeTe-Sb₂Te₃-Sb〉

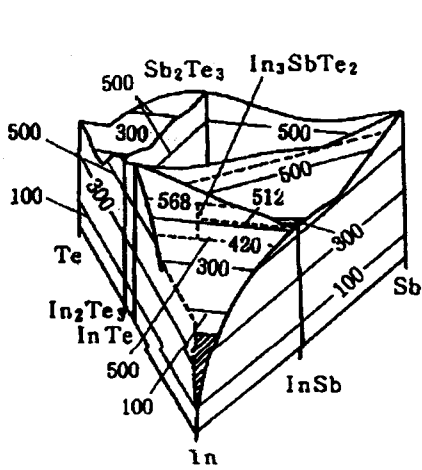
이 재료에서의 結晶化 速度는, 核 形成이 優先하는 性質을 보이며, Fig. 9의 (b)의 樣態를 보인다.

우선 最初의 段階에서 多數의 核이 生成하고 다음 段階에서 結晶化 成長이 시작되고 全面 結晶化로 進行한다. 이 組成系의 특징은, 化合物 組成은 Sb₂Te₃(Tm=622° C), GeTe(Tm=725° C)의 사이에 GeSb₄Te₇(GeTe : Sb₂Te₃ = 1 : 2 組成), GeSb₂Te₄(1 : 1 組成), Ge₂Sb₂Te₅(2 : 1 組成)가 存在하는 것이다. 融點은 各各 Tm=650° C, Tm=615° C, Tm=630° C이다. Ge-Te-Sb의 3元系에서, g=GeTe/Sb₂Te₃, b=+Sb/Sb₂Te₃라는 파라미터를 導出함에 의해, 처음으로 材料組成과 그 材料의 特性을 制御할 수 있게 되었다. 다만, 여기서 +Sb는 過剩된 Sb成分으로, 結晶粒徑, 結晶化 速度를 制御하는 役割을 지낸다. 게다가, 太田(오오타)씨 等으로부터 1991년에 記錄膜에의 添加材料로서 窒素 N의 제안이 있었고, 位相變化 光디스크의 感度, 싸이클特性이 飛躍的으로 向上되고 있다.

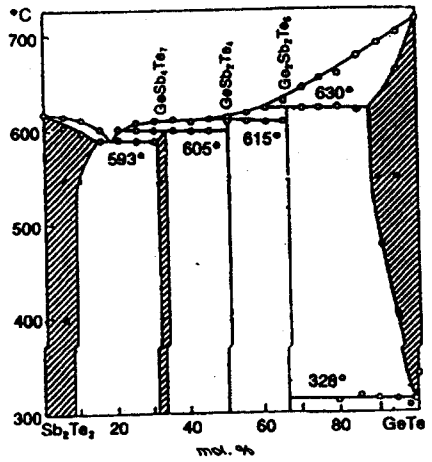
〈Ag-In-Sb-Te〉

이 系列의 薄膜의 透過型 電子顯微鏡像에서는, amorphous狀態 (Disordered State)에서 amorphous AgSbTe₂, amorphous In-Sb, 그 외의 amorphous相이 된다. 結晶狀態 (Ordered State)에서는 crystalline AgSbTe₂와 amorphous In-Sb로 이루어진다.

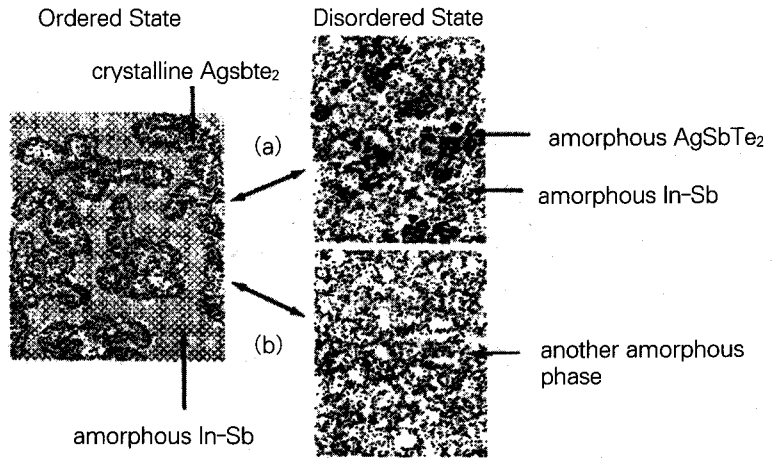
따라서 이 組成系의 結晶化는 AgSbTe₂化合物



(a) In-Sb-Te ternary alloy



(b) GeTe-Sb₂Te₃-(Sb) system



Phase change model for Ag-In-Sb-Te system

Fig. 12 商品化 혹은 提案이 이루어지고 있는 位相變化材料의 位相, 그리고 構造의 透過電子顯微鏡像
 (a) In-Sb-Te의 3元組成系의 位相
 (b) GeTe-Sb₂Te₃系의 位相
 (c) Ag-In-Sb-Te系의 결정상태 amorphous狀態의 透過電子顯微鏡像

이 amorphous의 In-Sb와 그 외의 amorphous의 行列안에서의 狀態變化이다. 岩崎(이와자끼)氏 등으로부터 提案되었던 이 Ag-In-Sb-Te系材

料는 消去應答特性이 뛰어난 特徵을 가진다. (11월호에 계속)