

레이저 조사시킨 GeSbTe 금속간 화합물의 미세조직
Microstructural Features of Laser Radiated GeSbTe Intermetallic Compounds

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

Jeong Woo Park* and Myong Ryeong Kim
LG Electronics Research Center, Devices & Materials Research Lab.,
16 Woomyon-Dong, Seocho-Ku, Seoul 137-140 KOREA

Abstract

Microstructural features of laser irradiated bulk target which consists of GeSbTe intermetallic compounds were examined by analytical microscopy. It was found that in addition to vaporization, a liquid expulsion due to laser-material interaction is the main contribution of materials' removal in the sintered GeSbTe targets. The morphological change is qualitatively discussed in the present article.

Keywords: Laser irradiation, Vaporization, Liquid expulsion, Material removal, Sintered intermetallic compounds, Thermal effects

1. 서론

높은 에너지를 갖는 집속빔과 물질의 상호작용은 가공이나 재료분석에서 매우 중요한 분야 중 하나이다. 특히, 고에너지 빔으로서 레이저를 사용하는 재료 가공방법이 폭 넓게 사용되고 있는 요즘, 이 현상에 대한 보다 정확한 이해가 강조되고 있다. 레이저와 타겟간의 상호작용은 사용된 레이저 파워와 조사(照射)시간, 타겟의 열전도도, 잠열(latent heat), 비열 및 흡수계수 등에 의존하는데^[1], 이 분야의 연구는 주로 주조해서 제작한 연속체에 대해 많은 연구가 되어왔다. 그러나, 전기와 전자소자분야, 특히 광기록매체에서 많이 활용되는 소결

시켜 제작한 타겟과 레이저와의 상호작용시 발생하는 현상에 대해서는 연구된 바가 거의 없다. 이들 재료가 주조해서 만든 완전연속체와 다른점은 소결 타겟의 경우 미세조직이 기공을 포함하고 있다는 점이다. 특히, 재료 측면에서는 고용체 합금의 경우와 금속간화합물의 소결체 타겟에 대해 생각해 볼 수 있는데, 반복기록이 가능한 광디스크의 기록층 재료인 GeSbTe 화합물에 관한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 소결시켜 제작한 GeSbTe 금속간 화합물 타겟과 레이저빔과의 상호작용시 일어나는 현상을 정성적으로 연구하였다.

2. 실험방법

소결시켜 제작한 두께 5mm의 GeSbTe 타겟에 Coherent사의 Ar-레이저를 power와 시간을 달리하며 조사(照射)할 때 일어나는 빔과 물질의 상호작용을 연구했다. Power는 10 ~ 15 Watt를 사용하였으며, 레이저 빔에 노출한 시간은 1~20 초로 가변실험하였고, 측정된 빔의 크기는 1.5mm 정도였다. 이렇게 조사된 시편을 광학현미경, 주사전자현미경(SEM; JEOL 820), Confocal optical microscopy (독일 UBM사 제품)로 미세조직의 변화를 관찰했다. X-ray diffractometer (XRD; Rigaku 3Kw, Cu-K α)를 사용해 2 θ 를 기준으로 20 ~ 80°까지 0.008° 단위로 step scan 하여 bulk 타겟에 존재하는 상을 규명하였다. 또한 Instruments사의 XRF (X-ray fluorescence)를 이용해 bulk 시편의 성분을 분석하였으며, XRF 분석시 Ge-standard 일 때 tube 전압과 전류가 각각 20kV, 0.05mA였고 Sb₂Te₅-standard 일 때는 50kV, 0.03mA였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에 사용된 GeSbTe 타겟을 XRF로 분석한 결과를 표 1에서 보여 준다. 대략 Ge, Sb, Te가 2:2:5의 비로 존재함을 알 수 있다. 그림 1. (a)는 실제 타겟으로부터 얻은 XRD 분석결과이고, (b)는 Cerius² software를 사용해 simulation한 Ge₂Sb₂Te₅상의 spectra이다. Simulation시 사용한 Ge₂Sb₂Te₅의 unit cell을 그림 1(c)에 나타내었으며, 결정학적 상수값으로는 a = b = 4.2Å, c = 16.96Å, $\gamma = 120^\circ$ 이다^[2]. 시뮬레이션한 XRD spectra와 실험적으로 얻은 XRD spectra를 분석한 결과, Ge₂Sb₂Te₅ intermetallic 상 외에도 γ -Sb₂Te₃, β -Sb₂Te₃, GeTe가 섞여서 공존함이 확인되었다. 이는 타겟의 제작 과정에서 1차 용해후 이를 crushing시켜 소결했기 때문으로 생각된다. 연마한 면의 etching하기 전후

Table 1. The chemical composition of the bulk target used for the study

| Elements | Weight % | Atomic % |
|-------------|----------|----------|
| Ge (72.59) | 13.607 | 21.3573 |
| Sb (121.75) | 24.874 | 23.2776 |
| Te (126.60) | 61.519 | 55.3651 |

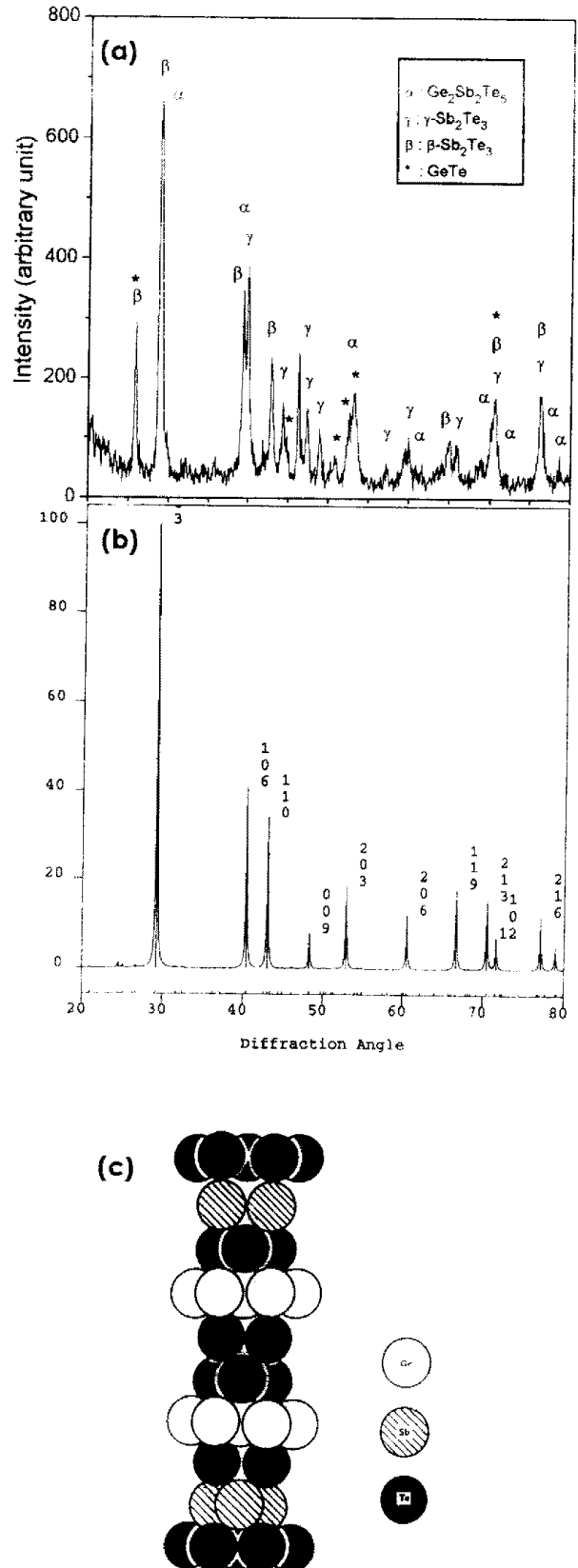


FIG 1. (a) XRD spectra from the sample, (b) simulated XRD spectra, and (c) an unit cell structure of Ge₂Sb₂Te₅

광학현미경 사진을 그림 2. (a)와 (b)에서 보여 준다. 그림에서 알 수 있듯이 크게 3가지의 상으로 구별된다. 그림 2. (a)의 A는 연마가 되지 않아서 돌출된 부분이고 B는 pore 부분이다. 사진에서 검은 pore 부분은 타겟 소결시 생성된 것으로 추측되며, (b)의 A'은 (a)에서 본 돌출된 부분이고, B'는 etching 이 잘 안되는 부분, C'는 etching 이 비교적 심하게 된 부분이다. 그림 3은 주사전자현미경으로 찍은 타겟의 파단면으로서 벽개파괴(cleavage fracture)가 보이는 부분이 그림 2의 (a)와 (b)에서 보이는 돌출된 부분이다. 그림 4는 power와 노출시간(duration)을 달리하며 레이저를 조사(照射)했을 때의 광학현미경 사진이다. 그림에서 보듯이 10W 이상의 power를 가했을 때만 타겟물질이 증발(evapor-

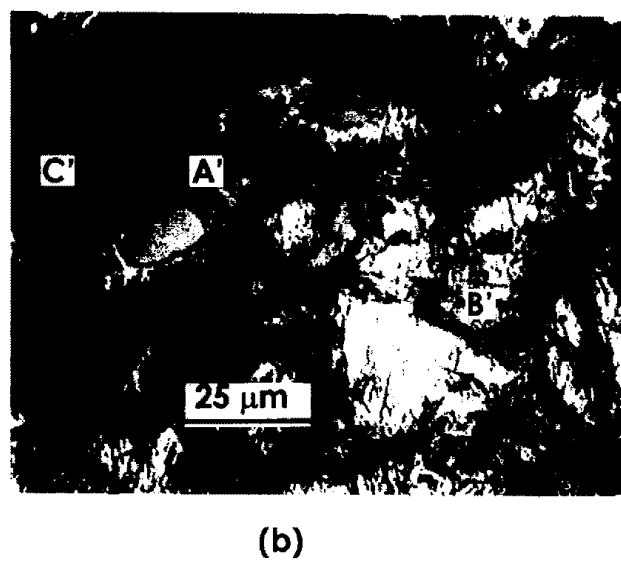
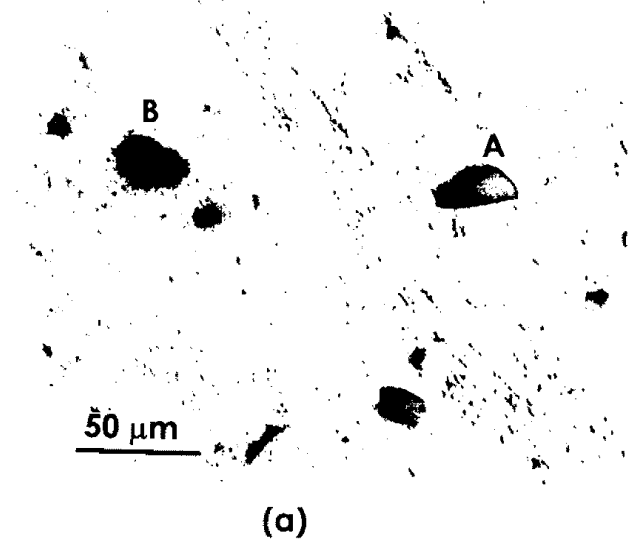


FIG 2. Optical micrographs of as-polished target (a) and as-etched target surface (b)

ation)하기 시작했으며, 전체적으로 동심원 형태이고, (c)의 경우 중심부에서 큰 조적이 빠져 나갔음을 알 수 있었다. 또한 그림 4. (b)와 (c)에서는 상호작용시 생긴 미세한 균열(crack)이 존재함이 확인되었다. 그림 5는 15W의 레이저를 15초간 조사(照射)했을 때의 주사전자현미경 사진으로 (a)는 전체형상을, (b)는 가장중심부, (c)는 가장자리, (d)는 맨 바깥 부위의 사진이다. (a)를 보면 광학현미경에서보다 균열이 더 선명히 보이고, charge-up되는 부분도 있음을 알 수 있다. (b)를 보면 타겟이 국부적으로 용융후 굳으면서 상당히 porous한 조적이 형성되었고, 그림 (c)에서는 타겟에서 특정한 조적이 떨어져 나간 흔적을 뚜렷이 보여준다. (d)에서는 둥근입자 모양의 특이한 모습이 관찰되는데 중심부에 가까울수록 큰 구형의 비산입자가 많이 존재하는 것을 볼 수 있으며, 그 크기는 수 μm 정도였다. 그림 6은 15W의 레이저를 5초간 조사(照射)했을 때의 COM (confocal optical microscopy)으로 표면형상을 scanning한 profile이다. 레이저가 조사(照射)된 부분이 전체적으로 융기한 반면에, 중심부가 움푹 들어간 모습을 보여 준다. 이상에서 보인 그림 4, 5, 6으로부터 레이저와 물질간의 상호작용시 일어나는 미세조적의 변화는 아래에 기술하는 몇 가지 단계로 일어남을 알 수 있다. 즉, 고에너지의 레이저가 타겟에 조사되면 흡수된 에너지로 인해 표면이 녹는점까지 가열되고, 이어서 기화점까지 승온된다. 또 타겟표면은 기화시의 잠열(latent heat)로 인해

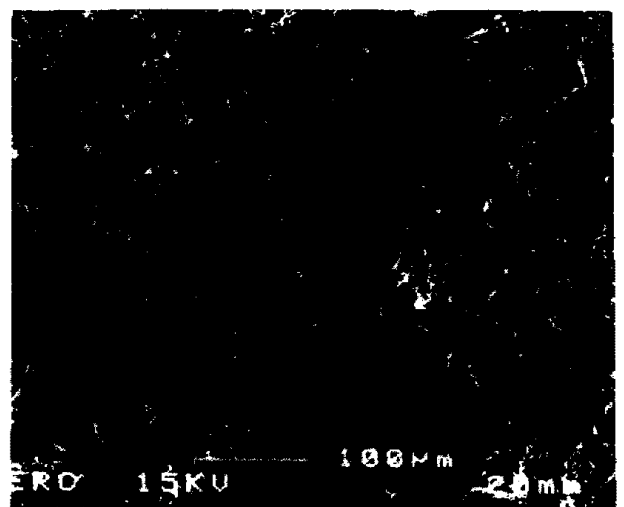
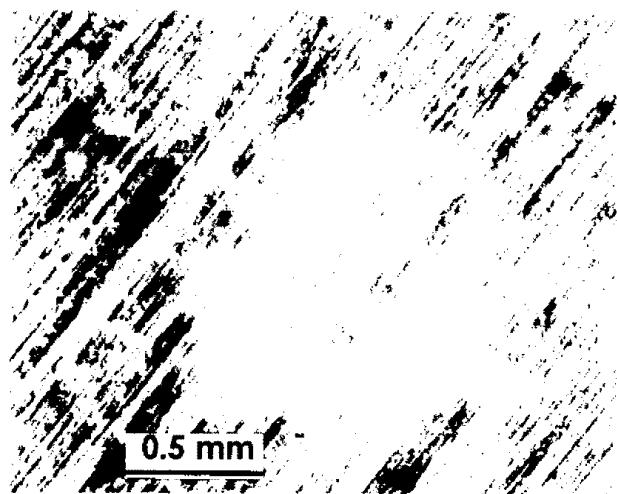
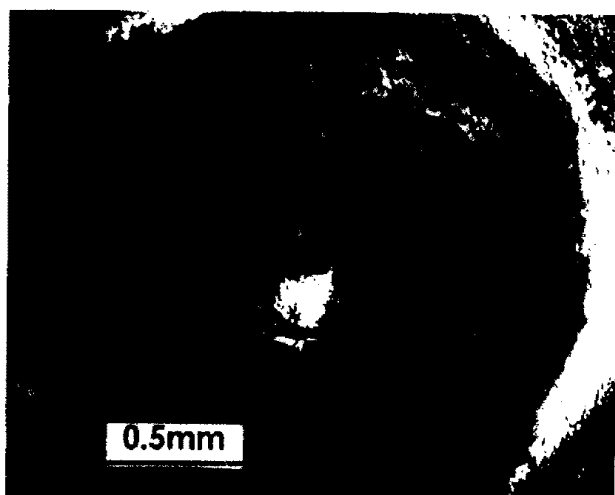


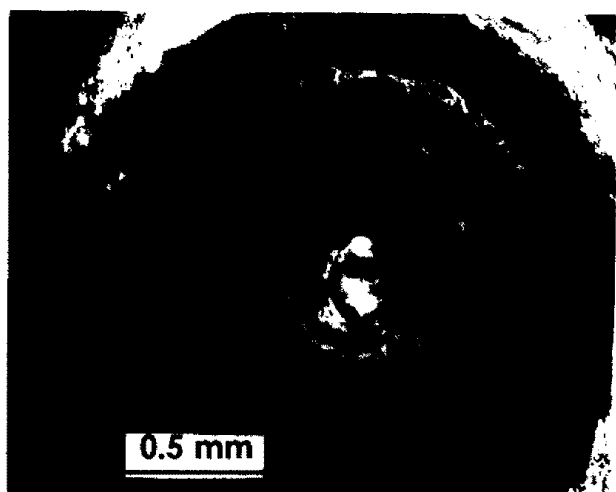
FIG 3. SEM micograph of fracture surface of the target



(a)



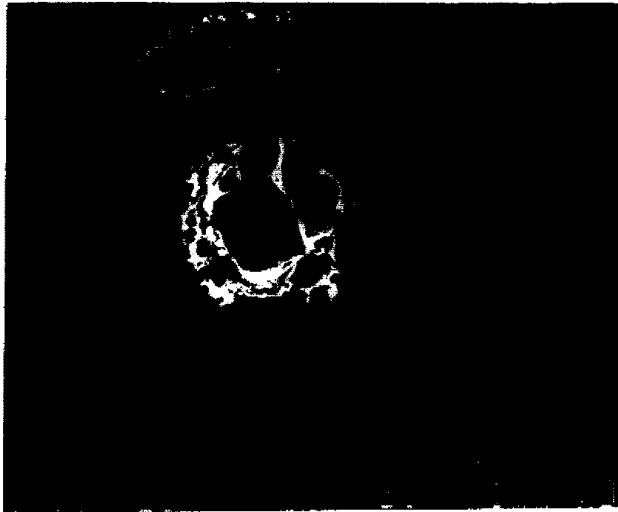
(b)



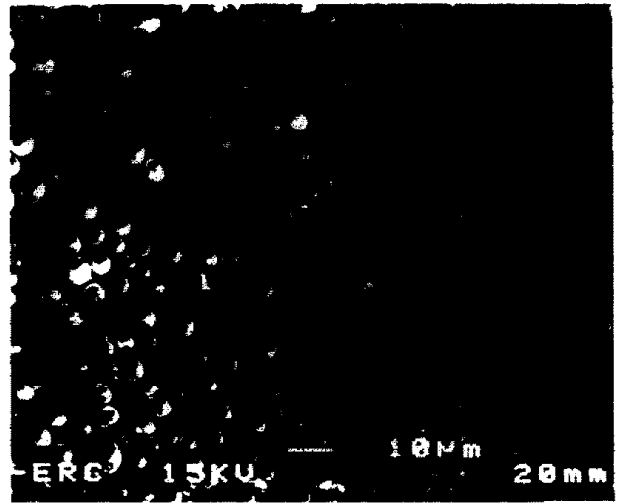
(c)

FIG 4. Optical micrographs of laser irradiated surface at (a) 10W -20 sec., (b) 15W -15 sec., and (c) 15W-20 sec.

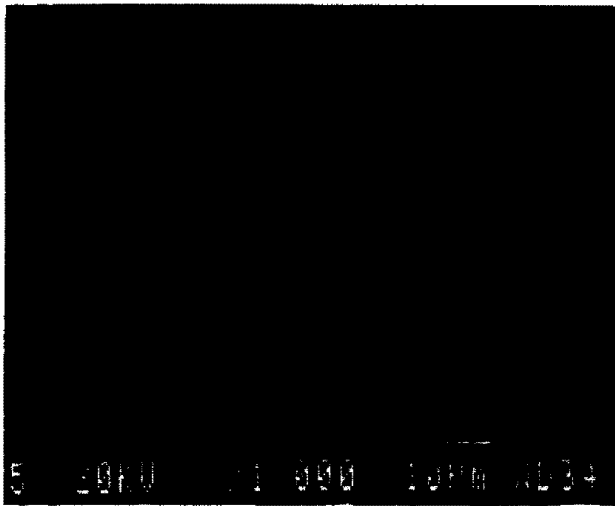
기화온도 이상으로 가열되지 않고, 그 바로 아래부분(sub-surface)이 기화온도 이상으로 가열되어 superheating 된다. Superheating 은 subsurface 에 gas 상을 형성시키고 이 gas 상이 급속히 팽창하여 미세폭발(micro-explosion)을 일으키면서 타겟에서 액상을 제거한다 (liquid-expulsion). 즉, 타겟에서 물질이 제거되는 형태는 기화(evaporation)와 미세폭발에 의한 액상제거의 두 가지 형태로 이루어지는 것을 알 수 있다.^[13] 그림 7 에 레이저의 power 와 두 기구(mechanism)간의 관계를 나타내었다. 레이저의 power 가 높을 때는 기화기구가 우세하고 power 가 낮을 경우에는 액상제거 기구가 우세함을 알 수 있다. 또 power 가 낮을 수록 타겟에서 제거되는 물질의 양이 감소함을 알 수 있다. 본 실험이 파워가 낮은 경우에 해당되므로 대부분이 액상제거 기구에 의해 물질이 제거되고 그 양도 작다는 것을 알 수 있다. 그림 5 의 (c)에서 특정 부위가 떨어져 나간 것은 그림 2 의 (a)의 A 상(phase)이 미세폭발시 생기는 충격파(shock wave)^[11]에 의해 이탈되었기 때문으로 사료된다. 또 레이저 조사(照射)된 영역에 전반적으로 미세균열이 생긴 것도 조사시 시편과 레이저 빔의 상호작용에서 생긴 충격파의 영향이 크게 작용했음을 암시한다. 그림 6 에서 중심부위가 파인 것은 앞에서 설명한 액상제거 기구에 의해 물질이 제거됐기 때문인데, 빔(beam)직경에 비해 파인 부위가 좁은 것은 빔의 강도분포가 고르지 않고 중심부위의 강도가 가장자리보다 크기 때문이다. 이는 Bhattacharya^[3]등이 행한 $YBa_2Cu_3O_7$ 초전도체 타겟을 펄스 형태의 레이저로 evaporation (PLE) 시킨 실험결과를 보면, PLE 로 입힌 박막의 표면에 작은 입자들이 보이고, 이것들이 앞서 설명한 미세폭발에 의한 것과 일치한다. 그림 5 의 (d)에 보이는 관찰되는 구형 입자들도 미세폭발에 의해 중심부에서 제거된 액상이 굳어서 생성된 것으로, 크기는 대략 수 μm 정도이다. 그런데 이렇게 입자가 크고 비교적 근거리에서 낙하해 존재하는 것은 다음의 해석이 가능하다. 그림 8 은 $YBa_2Cu_3O_7$ 초전도체의 열전도도에 따른 온도 분포도이다. 여기서 보면 열전도도와 흡수계수가 클 수록 super-heating 정도가 작아지는데 본 실험에 사용된 타겟의 경우, 초전도체에 비해 열전도도가 좋으므로 (표 2) superheating 이 작아서 미세폭발력이 작기 때문에 근거리에서 액상이 비산



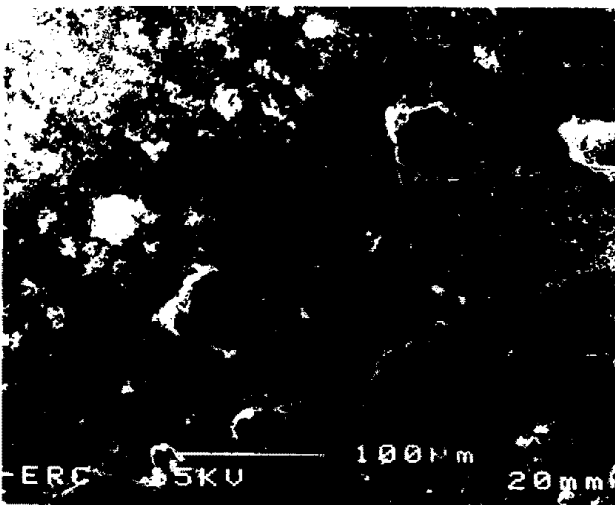
(a)



(d)



(b)



(c)

FIG 5. SEM micrographs of a laser-irradiated spot at 15W for 15 sec obtained from (a) the whole spot, (b) center, (c) outer area, and (d) droplets in the marginal area

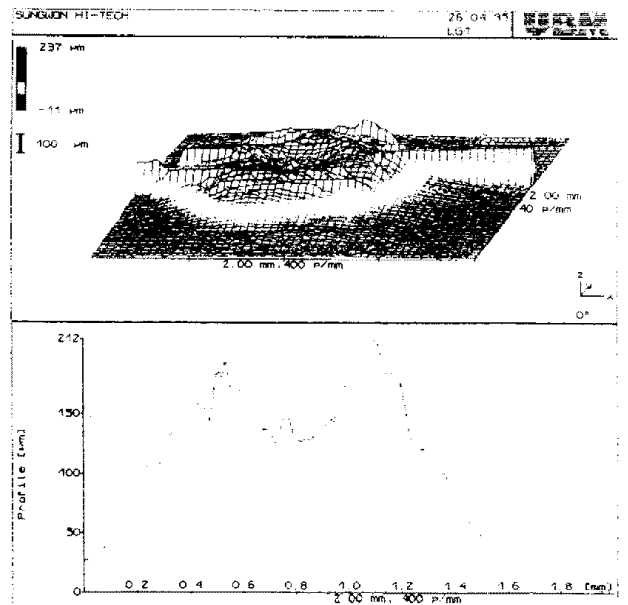


FIG 6. Laser confocal microscopy showing the profile of laser-irradiated spots under the 15W-5 sec condition

(飛散)된 것으로 해석된다. 그림 9는 power 에 따른 액상의 두께를 보여 준다. 파워가 낮을수록 액상의 두께가 두껍고 또 용점과 기화점이 가장 낮은 물질의 액상이 두껍게 형성됨을 알 수 있다. 본 실험의 경우, 레이저 파워와 화합물의 용점이 모두 낮아 상당량의 액상이 형성되었을 것으로 예상된다. 그림 6에서 보인 레이저 조사(照射) 부위의 높이가 200 µm

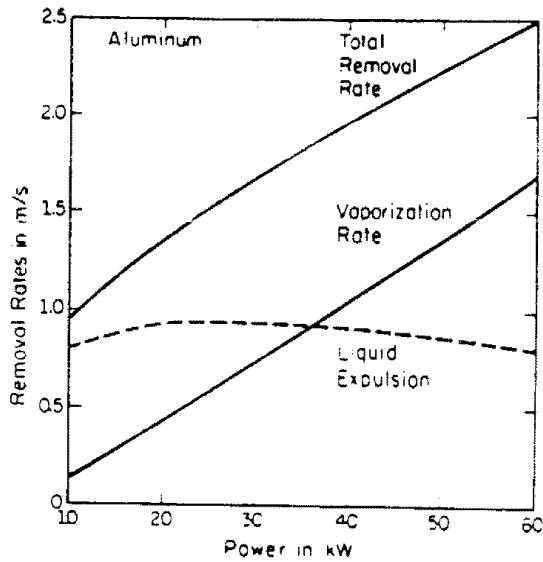


FIG 7. Beam power dependence of evaporation, liquid expulsion, and total removal rates

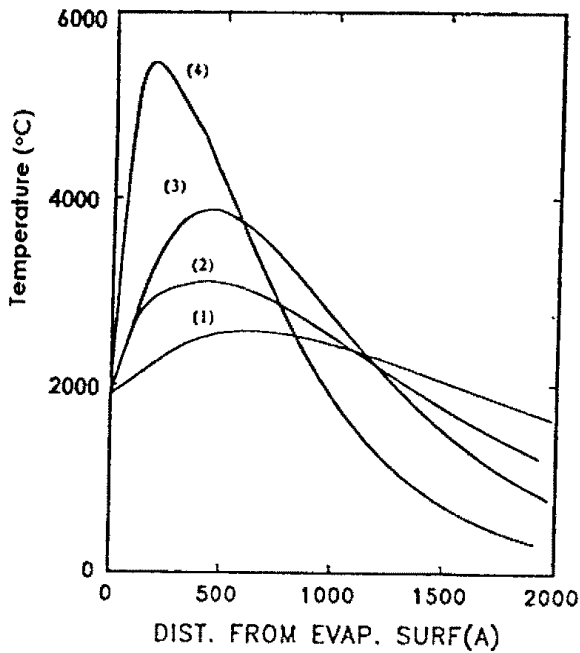


FIG 8. Calculated near-surface temperature profiles induced in $YBa_2Cu_3O_7$ targets having different thermal conductivities: 1) 0.1, 2) 0.05, 3) 0.025, and 4) 0.01 in W, cm^{-1}, K^{-1} after irradiation with 25-ns $1-J/cm^2$ laser pulse.

Table 2. Thermal conductivities of several materials^[4]

| Materials | Thermal conductivity (W/cm/°C at 25°C) |
|---|--|
| Ge* | 0.667 |
| Sb* | 0.244 |
| Te* | 0.0338 |
| Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ | 0.56 |
| Al | 3.65 |
| ZnS-SiO ₂ | 0.066 |

* Elements from Ref.5

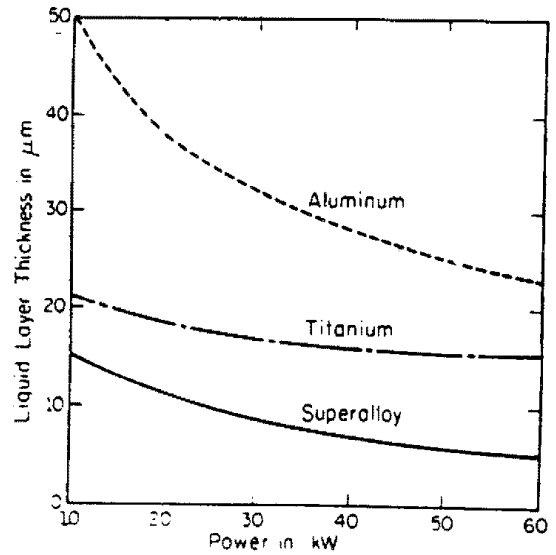


FIG 9. Liquid-layer thickness vs beam power for three different materials

정도 솟아오른 이유는 본 실험의 경우 형성된 액상의 양이 많고, 또 소결한 타겟이라서 기공(pore)들이 밖으로 빠져 나오면서 응고시 체적증가가 생겼기 때문으로 해석된다.

4. 결론

상변화용 광디스크 제작에 사용되는 GeSbTe 소결타겟의 화학조성과 존재하는 상을 각각 XRF와 XRD로 분석해 본 결과, 전체적인 화학조성비는 대략 2:2:5 이나 $Ge_2Sb_2Te_5$ 단일상이 아니라 여러상이 섞여 공존함이 밝혀졌다. 소결해서 제작한 $Ge_2Sb_2Te_5$ 타겟에 고에너지 레이저를 조사(照射)했을 때 일어나는 상호작용을 고찰한 결과, 레이저

와 물질의 상호작용시 일어나는 기화와 액상제거(expulsion)의 두 가지 물질제거기구중에서 super-heating 에 의한 미세폭발(micro-explosion)에 의해 생기는 액상제거 기구가 주된 기구임을 알 수 있었다. 그 원인으로는 본 연구에 사용된 타겟의 기화점이 낮고, 사용된 레이저의 power 가 작기 때문이다. 또 레이저 조사된 부위가 전체적으로 부피가 증가 heating 에 의한 미세폭발(micro-explosion)에 의해 생기는 액상제거 기구가 주된 기구임을 알 수 있었다. 그 원인으로는 본 연구에 사용된 타겟의 기화점이 낮고, 사용된 레이저의 power 가 작기 때문이다. 또 레이저 조사된 부위가 전체적으로 부피가 증가했음을 관찰했는데 이는 소결시 생긴 pore 들이 두꺼운 액상막(layer)을 통과하면서 응고되었기 때문으로 사료된다. 이같이 소결타겟에서 레이저 빔과 물질의 상호작용을 완전연속체에서 열원에 비교적 장시간 노출된 경우 (예. submerged-arc 용접,

SAW)와 비교해 포함된 미세기공때문에 열전도가 용이치 않아 열영향부(heat affected-zone, HAZ)도 점차적인 미세조직의 변화를 보이지 않는다는 사실이 밝혀졌다.

5.참고문헌

1. C.L.Chan and J.Mazumder: J. Appl. Phys. 62 (11), 1987 p.4579
2. I.I.Petrov, R.M.Imamov, Z.G.Pinsker: Soviet Phys.-Crystal. 13 (3) 1968 p.339
3. D.Bhattacharya, R.K.Singh, P.H.Holloway: J. Appl. Phys. 70 (10) 1991 p.5433
4. T.Ota, K.Inoue, S.Furukawa, T.Akiyama, M.Uchida, S.Nakamura: Tech. Rep. Inst.Electron., Info. & Commun.Eng., Vol.89, No.347 (1989) p.41
5. Ruben, Samuel: Handbook of the Elements. OPENCOURT