방전 플라즈마 소결에 의한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 스퍼터링 타겟 제조 및 특성

방창욱^a · 김기범^b · 이진규*

공주대학교 신소재공학부, ^a연세대학교 신소재공학과, ^b세종대학교 나노신소재공학과

Synthesis and Properties of a $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Sputtering for Use as a Target by Spark Plasma Sintering

C. W. Bang^a, K. B. Kim^b, and J. K. Lee*

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan 331-717, Korea

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

^bDepartment of Nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received April 13, 2014; Revised April 17, 2014; Accepted April 18, 2014)

Abstract In this study, we report the sintering behavior and properties of a $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ alloy powders for use as a sputtering target by spark plasma sintering. The effect of various sintering parameters, such as pressure, temperature and time, on the density and hardness of the target has been investigated in detail. Structural characterization was performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Hardness and thermal properties were measured by differential scanning calorimetry and micro-vickers hardness tester. The density and hardness of the sintered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ materials were $5.8976\sim 6.3687 \text{ g/cm}^3$ and $32\sim 75 \text{ Hv}$, respectively.

Keywords: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Spark Plasma Sintering, Powder, Sputtering target

1. 서 론

최근의 IT 전자-정보통신 사업의 추세는 디지털 컨버전스와 모바일화의 키워드로 요약될 수 있으며, 이를 위해서는 더 많은 정보를 더욱 빠른 속도로 처리할 수 있는 차세대 메모리 기술의 개발이 요구되고 있다. 차세대 반도체 메모리 소자들 중에서 상변화 메모리(Phase-change Random Access Memory, PRAM)는 비정질상과 결정상의 가역적 상변화를 인위적으로 제어하여 정보처리가 가능한 비휘발성 메모리 기술로, 고속의 정보저장 속도 및 나노 스케일에 의한 고집적화를 실현할 수 있는 차세대 반도체 메모리 기술로 주목받고 있다. 이러한 상변화 메모리 기술의 핵심에는 가역적인 상변화가 가능한 상변화 소재가 있으며, 기존의 광학메모리용 기록소재인 Chalcogenide계 물질 중 GeSbTe 계가 주로 적용되고 있다. GeSbTe 계는 빠른 상

변화 특성(<70 ns)과 상변화에 따른 100배 이상의 큰 저항의 차이를 나타내는 조성으로 알려져 있다[1-2]. 이 중 현재 가장 많이 연구되고 있는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성은 이미 CD-RW, DVD-RW, Blu-ray 등의 광메모리에서 사용되고 있는 조성이다[3-4]. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성은 상변화 과정중의 상안정성과 빠른 상변화 특성으로 상변화메모리의 기록막 소재로 연구가 활발히 진행 중이다[5-6].

PRAM 구조내의 기록막은 대상소재를 타겟으로 제조한 후 이를 스퍼터링 공정을이용하여 박막 형태로 제조하는 것이 일반적이며, 기록막의 박막 특성은 박막을 형성하는 공정 변수 외에 스퍼터링 타겟의 특성에 크게 의존한다. 스퍼터링 타겟 제조의 핵심 기술에는 고순도 합금의 원소재 제조기술, 고기능성 미세조직 제어기술, 접합기술 및 평가기술 등이 있다. 스퍼터링 타겟 제조기술은 제조방법에 따라 크게 용해 주조법과 분말야금법으로 구분이 가능

*Corresponding Author : Jin Kyu Lee, TEL: +82-41-521-9388, FAX: +82-41-568-5776, E-mail: jklee71@kongju.ac.kr

하다. 기록막 소재로 사용되는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성은 용해 주조법에 의해 제조시 미세한 기공이 다량 함유된 취성이 높은 주조재가 형성되어 후 조직제어 및 특성 제어가 어려운 문제점이 있어 최근에는 주로 분말야금법에 의해 제조되고 있다. 분말야금법을 이용하는 경우 균질한 상분포와 미세한 결정립을 가지는 고밀도의 건전한 타겟을 제조할 수 있는 장점이 있어 최근 용해 주조법의 대체 공정으로 활발히 적용되고 있다. 현재 분말야금법으로 제조되고 있는 상변화 스퍼터링 타겟은 주로 hot pressing 공정을 통해 소결 및 치밀화가 이루어지고 있으나 소결 후 결정립의 크기가 조대하고 상대밀도가 낮아 스퍼터링 공정시 micro-arc가 발생하고 pin-hole과 같은 결함을 유발한다. 이러한 micro-arc와 pin-hole은 증착된 박막의 균질성을 저하시키는 요인으로 작용한다. 따라서 우수한 PRAM 기록막 형성을 위해 높은 밀도를 형성할 수 있는 소결 공정기술의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 이러한 문제점들을 최소화하기 위해서 타 소결 공정에 비해서 상대적으로 낮은 온도와 상대적으로 짧은 시간에 소결이 가능한 방전플라즈마 소결법을 적용하여 상변화 스퍼터링용 타겟을 제조하고자 하였다. 방전플라즈마 소결법은 기존의 고온가압 성형법에 비해서 소결시간이 짧고, 전류를 직접 분말에 가해 분말 자체에서 발생하는 열로 소결과정이 진행되기 때문에 소결 후 냉각 속도가 빠르며, 장시간 소결시 발생하는 불필요한 용질원자의 석출이나 미세 석출물, 결정립 성장을 억제할 수 있는 장점이 있으므로 최근에 치밀화가 어려운 난성형 분말의 소결에 많이 활용되고 있다[7-10]. 본 연구에서는 방전플라즈마 소결법을 이용하여 스퍼터링 타겟용 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 소결체를 제조하고, 소결 공정에 따른 치밀화 거동 및 기계적 특성 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 제조된 타겟을 이용하여 스퍼터링 공정을 수행하고, 스퍼터링에 의해 제조된 박막의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 일본 고순도화학의 상용 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (순도 99.99%) 분말을 사용하였으며, 초기 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 분말은 주조된 잉곳을 분쇄하는 방법으로 제조되었으므로 그림 1에서 보여주는 것처럼 다각형의 형태를 가지고 있다. 분말의 열적 특성은 열분석(Differential Thermal Analysis, DTA)를 사용하여 상온에서 800°C까지 20°C/min의 승온 속도로 가열하면서 분석하였다. 분석결과 그림 2에서 보여주는 것처럼 약 545°C에서 용융이 시작되는 것으로 확인되었으며, 이로부터 분말의 소결온도를 결정하였다. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 합금 분말을 성형하기 위하여 방전플라즈마 장치를 이용하였고, 내경 50 mm의 흑연 몰드를 사용하였으며, 공정조

Fig. 1. SEM image of the as-received $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ powders.

Fig. 2. Typical DTA trace of the as-received $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ powders during continuous heating.

Table 1. Spark plasma sintering process conditions of a $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ alloy powders

Specimen	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	Sintering time (min)
P30T450-01	30	450	1
P30T450-10			10
P30T450-20			20
P30T500-01		500	1
P30T500-10			10
P30T500-20			20
P50T450-01	50	450	1
P50T450-10			10
P50T450-20			20
P50T500-01		500	1
P50T500-10			10
P50T500-20			20

건은 표 1에 나타내었다. 승온 공정은 빠른 승온속도로 인해 발생할 수 있는 과전압 및 과전류로 인해 분말이 용융

되는 것을 방지하기 위해서, 소결온도로부터 100°C 이전까지는 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하였고, 그 이후부터 소결온도까지는 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하였다. 소결체의 미세조직은 광학현미경을 이용하여 분석하였으며, 상분석은 X-선회절(XRD)을 이용하여 분석하였다. 제조된 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 비중계를 사용하여 측정하여 평균값을 나타내었으며, 시편의 기계적 특성 분석을 위하여 마이크로 비커스 경도계를 사용하여 경도를 측정하였고, 경도측정은 10번을 측정하여 평균값을 구하였다. 스퍼터링 공정은 RF magnetron 스퍼터를 이용하였으며, 인가 전력은 50W, 초기 압력은 3.9×10^{-6} torr, 공정 압력은 3.7×10^{-3} torr, Ar 가스의 유량은 20 SCCM, 기판의 회전속도는 14 rpm의 공정 조건에서 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 3은 방전 플라즈마 소결을 이용하여 제조된 직경 50 mm, 두께 12 mm의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 소결체의 형상을 보여주고 있다.

그림 4는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 분말을 방전 플라즈마 소결의 공정 조건에 따라 소결한 후 측정한 소결체의 밀도 변화를 보여주고 있다. 소결 압력과 소결 온도가 동일한 경우 소결 시간이 1분에서 20분으로 증가함에 따라서 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 소결 압력이 증가하였을 때에도 소결체의 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 소결 온도가 증가하였을 때에도 소결체의 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. 그림 4에서 보여주는 것처럼 P30T450 공정 조건에서 소결된 소결체의 경우 5.9~6.0 g/

Fig. 3. External appearance of the sintered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sample (P30T450-01) obtained by spark plasma sintering.

Fig. 4. Density of the sintered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ samples with different sintering conditions.

Fig. 5. Surface microstructure of the sintered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ samples with different sintering conditions.

cm^3 사이의 밀도를 가지며 다른 조건에서 소결된 소결체에 비해서 상대적으로 낮은 밀도 값을 가지는 것을 알 수 있다. P30T500 공정 조건에서 소결된 소결체와 P50T450 공정 조건에서 소결된 소결체의 밀도를 동일한 소결시간의 경우 비교해보게 되면 P30T500 공정 조건에서 소결된 소결체의 밀도가 더 높은 것을 알 수 있다. 이로부터 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 분말을 소결하는 경우 소결 압력보다 소결 온도가 소결체의 밀도 증가에 더 큰 영향을 미치는 공정 인자로 판단된다. P50T500-20 공정조건에서 소결된 소결체의 경우 6.3687 g/cm^3 의 가장 높은 밀도를 나타내었다.

그림 5는 소결 공정에 따른 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 소결체의 표면 미세조직을 보여주고 있다. 온도 및 압력 그리고 소결 시간이 증가함에 따라 소결체의 치밀화가 촉진되면서, 미세조직상에서 관찰되는 기공의 분율 및 기공의 크기가 감소되는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 그림 4의 소결체의 밀도 측정 결과와 동일한 결과를 보여주고 있다.

소결 공정 조건에 따른 기계적 특성의 변화를 알아보기 위하여 마이크로 비커스 경도 시험기를 사용하여 경도를 측정하였다. 그림 6은 방전 플라즈마 소결의 공정 조건에 따른 소결체의 경도 변화를 보여주고 있다. P30T450 공정 조건에서 소결된 소결체의 경우 32~41 Hv의 낮은 경도 값을 나타내었으며, P50T500-10 공정 조건에서 소결된 소결체의 경우 가장 높은 75 Hv의 경도 값을 나타내었다. 그림 6의 결과로부터 소결온도가 증가함에 따라 소결체의 경도 값도 증가하는 것을 확인할 수가 있다. 또한 소결 압력이 증가할 때에도 경도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 이러한 소결 조건에 따른 경도 값의 변화는 밀도와 유사한 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 소결 온도가 450°C 의 경우에는 소결 시간이 증가함에 따라 경도 값이 증가하는

Fig. 6. Micro-hardness of the sintered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ samples with different sintering conditions.

Fig. 7. Typical XRD patterns of the as-received $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ powders and sintered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ samples with different sintering conditions.

경향을 보여주고 있으나, 소결 온도가 500°C 인 경우에는 소결 시간이 10분까지는 경도가 증가하지만, 소결 시간이 20분인 경우에는 오히려 경도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이렇게 500°C 의 온도에서 20분 동안 소결하였을 때 경도 값이 감소하는 것은 소결 온도와 소결 시간이 어느 범위를 넘어서게 되면서 결정립간의 확산이 활성화되어 결정립 성장이 발생하게 되고, 이러한 결정립의 성장이 경도 값을 감소시키는 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 밀도와 경도가 최대값을 가지는 최적의 소결 조건은 50 MPa의 소결 압력 하에서 500°C 에서 10분간 유지하였을 경우임을 알 수 있다.

그림 7은 소결에 사용한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 분말과 방전 플라즈마 소결 공정에 따라 제조된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 소결체의 X-선 회절 실험 결과를 보여주고 있다. X-선 회절 분석 결과 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 분말과 소결체의 경우 모두 동일한 육방정계 (Hexagonal)의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 상을 가지고 있음을 알 수 있고, 이 결과로부터 방전 플라즈마 소결 공정 동안에 다른 상으로의 상변화가 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

방전 플라즈마 소결 공정에 의해 50 MPa의 소결 압력 하에서 500°C 에서 10분간 유지하여 제조된 직경 50 mm $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 소결체를 스퍼터링 타겟으로 이용하여 RF magnetron 스퍼터링을 실시한 후 제조된 스퍼터링 박막의 특성을 평가하였다. 그림 8은 P50T500-10과 P50T500-20 소결체로부터 얻어진 as-sputtered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 X-선 회절 분석 결과를 보여주고 있으며, 전형적인 비정질상의 브로드한 피크를 보여주고 있다. 이상의 결과로부터 스퍼터링에 의해 형성된 박막은 비정질상임을 알 수 있다. 스퍼터링에 의해 형성된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 상변화 거동을 관찰하기 위하여 시차열분석(Differential Scanning Calorimetry,

Fig. 8. Typical XRD patterns of the as-sputtered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films.

Fig. 9. Typical DSC trace of the as-sputtered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin film during continuous heating.

DSC)을 실시하였다. 그림 9는 P50T500-10 소결체로부터 얻어진 as-sputtered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 시차열분석 결과를 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라 두 개의 발열 반응을 보여주고 있으며, 첫 번째 발열 반응의 피크 온도는 약 152°C, 두 번째 발열 반응의 피크 온도는 약 223°C로 측정되었다. 결정화 엔탈피(Heat of crystallization, ΔH)는 첫 번째 발열반응의 경우 8.7 J/g, 두 번째 발열 반응 경우는 9.7 J/g으로 측정되었다. 기존의 연구에 의하면 화학양론적 조성이 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 인 박막은 비정질 상태에서 가열하는 경우 약 150°C에서 비정질 상태와 원자 위치가 가장 유사한 NaCl의 면심입방정계(Face Centered Cubic, FCC) 구조로 상변화를 하고, 면심입방정계 구조는 약 230°C에서 육방정계 구조로 변화하는 특성을 가지고 있는 것으로 보고되었다[1]. 그러므로 시차열분석 결과의 첫 번째 발열 반응은 비정질상으로부터 면심입방정계 구조로의 상전이에

해당되며, 두 번째 발열 반응은 면심입방정계에서 육방정계 구조로의 상전이에 해당하는 것으로 판단된다.

이상의 실험 결과로부터 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 스퍼터링 타겟으로부터 제조된 박막은 비정질 구조를 가지고 있으며, 열분석 결과로부터 기존의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성의 박막의 경우와 동일한 상전이 결과를 보여주고 있으며, 이로부터 방전 플라즈마 소결공정에 의해 스퍼터링용 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 타겟이 성공적으로 소결되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 분말을 방전 플라즈마 소결 공정을 이용하여 성공적으로 스퍼터링 타겟용 소결체를 제조하였다. 방전 플라즈마 소결 공정시 소결 온도, 소결 압력 및 소결 시간이 증가함에 따라 밀도는 증가하였다. 밀도와 경도를 고려한 최적 소결 공정 조건은 50 MPa의 소결 압력 하에서 500°C에서 10분간 유지하는 경우였으며, 제조된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 스퍼터링 타겟용 소결체의 밀도는 6.3492 g/cm³, 경도는 75 Hv의 값을 나타내었다. 소결된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 스퍼터링 타겟으로부터 제조된 박막은 비정질 구조를 가지고 있었으며, 기존의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성의 박막의 경우와 동일한 상전이 거동을 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 공주대학교 신입교수 정착연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira and M. Takao: J. Appl. Phys., **69** (1991) 2849.
- [2] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz and M. Wuttig: J. Appl. Phys., **87** (2000) 4130.
- [3] N. Yamada and T. Matsunaga: J. Appl. Phys., **88** (2000) 7020.
- [4] C. Peng, L. Cheng and M. Mansuripur: J. Appl. Phys., **82** (1997) 4183.
- [5] M. Wuttig: Nat. Mater., **4** (2005) 265.
- [6] F. Rao, K. Ren, Y. Gu, Z. Song, L. Wu, X. Zhou, B. Liu, S. Feng and B. Chen: Thin Solid Films, **519** (2011) 5684.
- [7] B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Y. J. Park and Y. Sakka: Scripta Mater., **80** (2014) 29.
- [8] R. Ohser-Wiedemann, U. Martin, A. Mller and G. Schreiber: J. Alloys Compds., **560** (2013) 27.
- [9] J. K. Lee, H. J. Kim, T. S. Kim, S. Y. Shin, Y. C. Kim and J. C. Bae: J. Mater. Proc. Tech., **187-188** (2007) 801.
- [10] D. W. Kim, Y. H. Kim, J. H. Kim, D. G. Kim, J. H. Lee, K. B. Choi and H. T. Son: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 264.