

In situ HVEM을 이용한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 미세구조 연구 A study on microstructure of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films using in situ HVEM

김은태, 박유진, 선창우, 이정용
한국과학기술원 신소재공학과 전자현미경연구실

1. 서론

IT 기술이 post PC 시대로 진입함에 따라 대용량의 정보를 무선으로 처리하는 휴대 정보통신 시스템 및 기기의 개발에 적합한 초고속, 대용량, 저 소비전력 특성의 차세대 메모리의 필요성이 대두되었다. 현재 상용되고 있는 DRAM 이나 Flash 메모리 등은 이러한 조건들의 일부만을 만족시키고 있다. DRAM 은 높은 비트 당 가격 및 성능 우수에도 불구하고 기억되는 정보가 빨리 소멸되는 휘발성이라는 단점을 가지고 있다. 이로 인해 매우 짧은 주기로 동일한 정보를 다시 기억시켜야 하며, 결과적으로 많은 전력을 소모해야 한다. 이러한 DRAM 의 휘발성에 의한 전력 소모 때문에 비휘발성의 특성을 충족시키는 Flash 메모리의 수요가 증가하는 추세에 있다. 그러나 Flash 메모리는 다소 느린 동작 속도라는 단점을 가지고 있기 때문에 DRAM 이나 Flash 메모리를 대체할 수 있는 새로운 메모리가 필요하게 되었다. 즉, DRAM 의 높은 비트 당 가격 우수성, Flash 메모리의 비휘발성과 낮은 전력 소모 등을 충족시키는 차세대 메모리 기술의 개발이 진행되고 있으며 위의 조건을 충족시키는 FRAM (Ferroelectric RAM), MRAM (Magnetic RAM), PRAM (Phase-change RAM) 등의 대안이 제시되고 있다.

이들 중 PRAM (상변화 메모리)은 재료의 결정상과 비결정상의 물리적인 특성 차이를 이용하여 정보를 저장하는 메모리를 말한다. 상변화 메모리는 DRAM 과 거의 유사한 속도가 가능하고, 디바이스 구조에 있어서 DRAM 과 큰 차이가 없으므로 향후 DRAM 수준 이상의 고집적화가 기대된다. 뿐만 아니라 DRAM 과는 달리 비휘발성이라는 점에서 차세대 메모리로 큰 주목을 받고 있다. 또한 비휘발성 소자이면서도 현재 비휘발성 메모리의 주류인 NAND Flash 에서는 불가능한 bit 단위의 random accessing 이 가능하다는 장점도 있다.[1]

상변화 메모리는 칼코게나이드 (Chalcogenide) 계열 물질의 상변화를 이용한 전기적 스위칭을 이용하는데 최근 주로 연구되는 물질은 Ge-Sb-Te 의 3원소 계 물질이다. 이들 3 원소 계 물질은 결정화 속도가 빠르고 내산화성이 우수하며 여러 번의 결정화와 비정질화를 거쳐도 안정하다는 장점 때문에 다른 상변화 물질에 비해 메모리에 응용하기가 적합하다. Ge-Sb-Te 계 물질 중 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성이 가장 많이 연구되고 있다.

본 실험에서는 한국기초과학지원연구원(KBSI) 초고전압투과전자현미경(HVEM)의 in

situ 기능을 이용하여 Ge₂Sb₂Te₅ 박막의 준 안정상에서의 미세구조 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

Ge₂Sb₂Te₅ 박막은 RF magnetron sputtering 법으로 증착하였다. Target 물질로는 순도 99.99%, 직경 3 인치의 Ge₂Sb₂Te₅ 단일 target을 사용하였고 기판은 Si 위에 SiO₂ 층을 300nm 올린 thermal oxidation SiO₂ 기판을 사용하였다. TEM 시편 제작은 Tripod 법을 사용하여 milling damage를 최대한 줄였고 gatan duo mill로 최종 마무리 하였다. 완성된 as dep 상태의 단면 시편을 HVEM 내에서 5°C/min 의 속도로 150°C까지 heating 한 후 150°C를 유지하면서 20초 간격으로 HR image를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Ge₂Sb₂Te₅ 는 hexagonal 구조의 안정상(stable phase)과 fcc(NaCl type) 구조의 준 안정상(metastable phase)을 가진다. 150°C의 온도에서는 준 안정상의 NaCl 구조를 가지게 되는데 Te 원자는 4(a), Cl site에 위치하게 되고 Ge, Sb 원자는 4(b), Na site에 random 하게 위치하게 되며 4(b) site의 약 20%는 vacancy로 남게 된다.

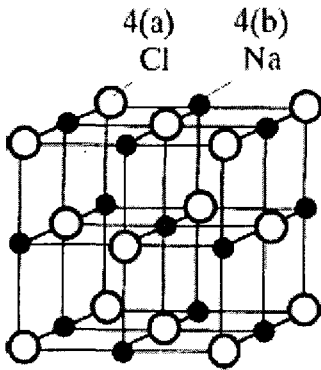


그림 1부터 6까지는 150°C에서 20초 간격으로 관찰한 HR image 이다. 빨간 사각형 부분의 DP를 그림 상단 오른쪽에 나타내었다. 그림 1~6 까지의 HR image를 통해서 관찰되는 상은 Ge₂Sb₂Te₅의 준안정상인 NaCl 구조와 비정질 상인 amorphous 이다. 준안정상에서 각각의 grain 들은 계속적으로 성장하는 것이 아니라 성장과 소멸을 반복하는 것으로 관찰 되었다. 이것은 HVEM 전자빔의 강한 에너지에 의해서 박막이 결정화 된 상태로 남아있지 못하고 결정질과 비정질을 반복하면서 변화되는 것으로

생각된다. 특이한 것은 Ge₂Sb₂Te₅ grain이 성장할 때 strongly faceted 하게 성장될 수 있다는 것이다.[2] 이러한 현상은 grain의 표면이 끊어진 결합이 최소가 되는 조밀면으로 구성되어 안정한 상태를 유지하려는 성질 때문에 나타나게 된다. DP 분석 결과에서도 facet 면은 조밀면인 {111} 면으로 나타났다. 또한 faceted 하게 성장한 grain 내부에서의 원자 배열도 시간이 지남에 따라서 달라지는 것을 관찰 할 수 있었다. DP를 보면 grain 생성 후반부로 갈수록 200 spot 사이에 또 다른 spot이 선명해 지는 것을 볼 수 있다. DP 분석결과 Ge₂Sb₂Te₅ 의 안정상인 hexagonal lattice 의 layered structure 는 아닌 것으로 생각된다. 이런 현상은 원자들의 ordering에 의한 초격자(super lattice)

가 형성되는 것으로 설명할 수 있다. (200)면에서의 ordering 현상이 일어나기 위해서는 Te 원자가 4(a) site 뿐만 아니라 4(b) site 에도 위치해야 한다. 이렇게 Te 원자가 4(b) site 에 위치할 가능성 또는 Ge, Sb 원자가 4(a) site 에 위치할 가능성에 대해서는 몇몇 논문에서 언급이 되었지만[3] 그 양이 매우 적고 현재까지의 방법으로는 명확한 검증이 이루어지지 않았기 때문에 image simulation 등의 다양한 방법을 통하여 더 많은 연구가 진행 되어야 하겠다.

References

- [1] Stefan Lai(Intel), Tyler Lower(Ovonyx), IEEE IEDM Tech. Dig : 803, 2001.
- [2] B. J. Koot, W. M. G. Groot, J. Th. M. De Hosson, J Appl Phys 95 : 924-932, 2004.
- [3] Noboru Yamada, Toshiyuki Matsunaga, J Appl Phys 88 : 7020-7028, 2000.

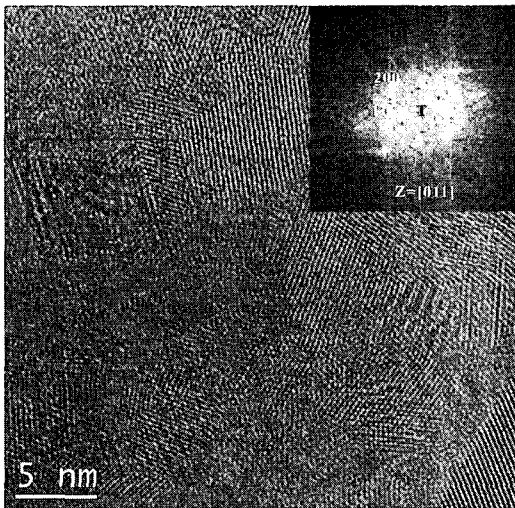


Fig. 1.

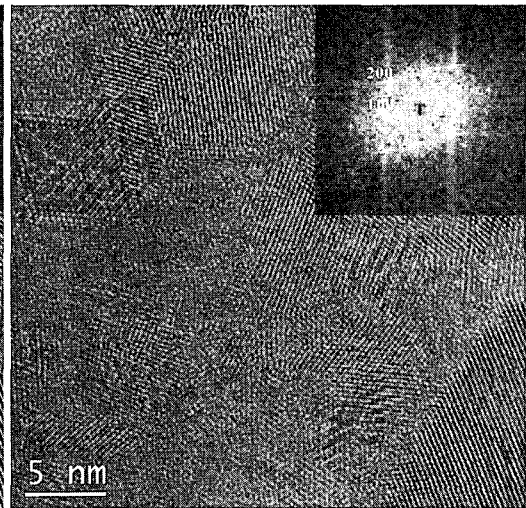


Fig. 2.

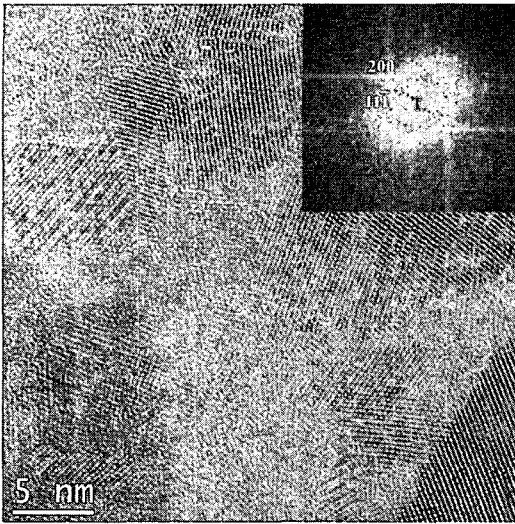


Fig. 3.

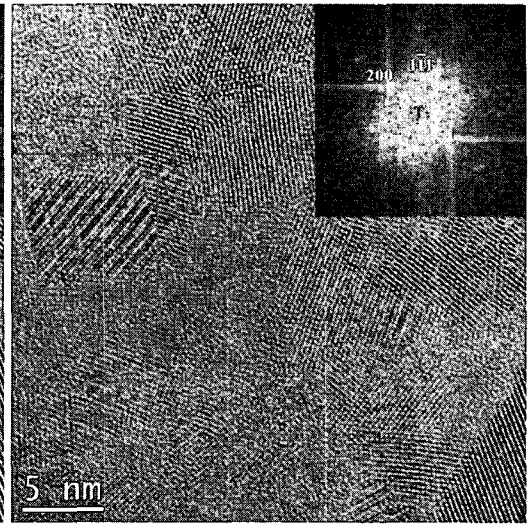


Fig. 4.

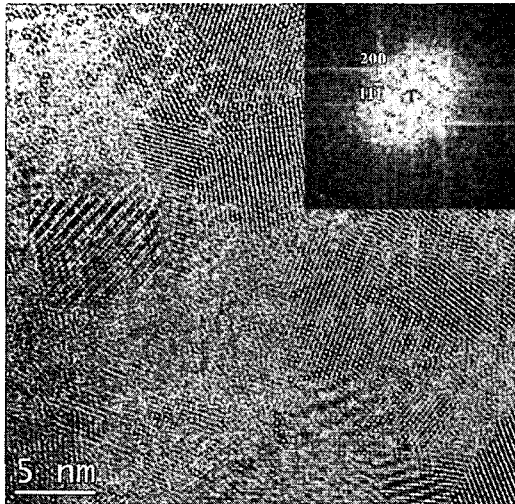


Fig. 5.

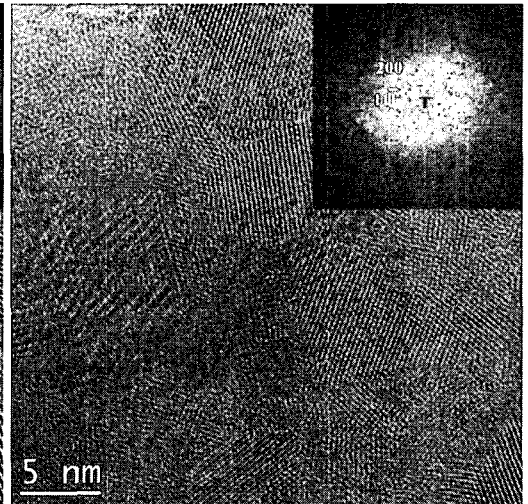


Fig. 6.

Fig. 1. ~ Fig. 6. Cross-sectional TEM high-resolution image of 150 °C annealed Ge₂Sb₂Te₅ thin film observed at 90 s, 110 s, 130 s, 150 s, 170 s, 190 s.