

PRAM 소자를 위한 GST의 결정화 및 HRTEM 분석

김용태(책임저자)*, 박유진**, 이정용**, 김성일*, 염민수***, 성만영***

*한국과학기술연구원 시스템연구부, **한국과학기술원 신소재공학과, ***고려대학교 전기공학과

초록

고분해능 투과전자현미경을 이용하여 PRAM소자의 상변화물질인 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)의 결정화에 관해 미세구조 분석을 수행하였다. 결정성을 측정하는 일반적인 방법인 XRD법에 비해 고분해능 투과전자현미경을 이용한 미세구조 분석은 XRD에서 분석할 수 없는 결정화 초기 양상을 분석할 수 있을 뿐만 아니라, 소자내부의 국부적인 영역과 같이 특정한 영역에서의 결정구조 및 원자배열에 관한 분석이 가능하였다. 이를 통해 GST박막의 전기적 특성이 결정립 크기에 직접적으로 연관성이 있음을 밝혀내었다. GST의 결정구조 및 원자배열에 관해서는, 제한시야전자회절 기법을 통해 준안정상에서의 GST는 FCC 구조를 가지고 안정상의 GST는 Hexagonal 구조를 가짐을 보여주었으며, 고분해능 이미지 관찰을 통해 원자단위로 GST의 결정성을 규명하였다.

1. 서론

Ge-Sb-Te 삼원계를 기본으로 한 상변화 물질은 비정질과 결정질의 빠른 상변화 과정에서 나타나는 전기적, 광학적 특성의 큰 변화를 이용하여 Optical 상변화 메모리에 사용되어 왔으며, 최근에는 차세대 메모리인 Phase-change Random Access Memory(PRAM)의 핵심 상변화 물질로 연구되고 있다 [1-4]. 삼원계 물질 중 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)가 빠른 결정화 속도 등의 이유로 가장 많이 적용되어 연구되고 있다. 전세계적으로 많이 GST의 상변화 특성에 관해 연구하고 있지만, 소자내에서 아주 국부적인 영역에서 발생하는 미세구조 등의 연구는 아직 미약한 상태이다. 다시 말해, GST 박막내에서 일어나는 국부적인 결정구조의 변화와 원자배열 등의 연구는 아직도 그 수준이 미약한 상태이며, PRAM 소자의 상용화를 위해서는 반드시 해결되어야 하는 문제이기도 하다. 또한 투과전자현미경을 이용한 GST 박막의 미세구조 연구는 GST의 상변화 원리를 가장 정확히 이해하고, 이를 통해 소자의 동작특성을 규명하는데 반드시 필요하다.

GST의 결정구조에 관해서는 X-ray Diffraction(XRD) 실험을 통해서 Yamada 와 Matsunaga 가 준안정상 GST는 Face-centered-cubic(FCC) 구조를 가지고, Petrov *et al.*은 안정상 GST가 Hexagonal 구조를 가진다고 제안하였다 [5-9]. 하지만 이러한 결과는 XRD 분석의 특성상 박막전체의 대략적인 결정구조를 보여줄 뿐, 국부적으로 나타나는 2 차상 및 규칙구조 등의 나노규모의 결정특성은 보여주지 못한다. 따라서 본 연구에서는 기존에 제안된 준안정상과 안정상의 결정구조 및 원자배열을 명확히 밝히기 위해 RF magnetron 스퍼터링 방법으로 증착한

GST 박막을 각 온도 및 시간에 따라 열처리한 후 고분해능 투과전자현미경을 이용하여 원자단위로 미세구조를 분석하였다.

2. 실험 방법

Thermal oxidation 한 Si (001)기판위에 RF magnetron 스퍼터링 방법으로 GST를 300 nm 두께로 증착을 하였으며, GST single target 을 사용하여 RF power 와 gas pressure 를 각각 50 W 와 0.20 Pa 의 조건으로 70 nm/min 의 속도로 증착하였다. 증착된 GST 박막을 이용하여 Rapid Thermal Annealing(RTA)을 통해 N₂ 분위기에서 열처리 하였으며, 열처리 온도 및 시간은 150, 200, 300, 그리고 400°C 에서 10 분간 열처리하였다. 그리고 시간에 따른 결정화 양상을 관찰하기 위해 200°C 에서 2 초, 1, 5, 10, 그리고 30 분간 열처리하였다.

열처리된 GST 박막시편의 미세구조를 분석하기 위해 단면 투과전자현미경시편을 제작하였다. Tripod 연마와 같은 기계연마를 주로 하였으며 시편최종 완성 단계인 이온빔 연마 과정에서는 이온빔 연마에 의한 결정화를 방지하기 위해 액체질소로 냉각하는 cooled-stage 를 사용하여 Ar 이온 연마를 수행하였다. 각각의 투과전자현미경 시편에 대해 가속전압 200 KeV 로 작동하는 JEOL JEM-2000EX 를 이용하여 Bright Field image(명시야상, BF image), Selected Area Electron Diffraction(제한시야 회절상, SAED), 그리고 High-resolution Transmission Electron Microscopy image(고분해능 투과전자현미경상, HRTEM image)을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1 에 각 온도별로 10 분간 열처리한 GST 박막의 단면 명시야상과 제한시야 전자회절상을 나타내었다. 그림에서 보듯이 GST 박막은 FCC 상으로 방향성 없이 결정화되어 30~50 nm 까지 성장하고, Hexagonal 로 상변화 한 후에는 100~300 nm 크기로 성장함을 알 수 있다. 이는 기존에 알려진 GST 의 온도에 따른 전기적 특성의 변화가 결정화를 보다는 결정립 크기에 직접적인 영향을 받음을 의미한다.

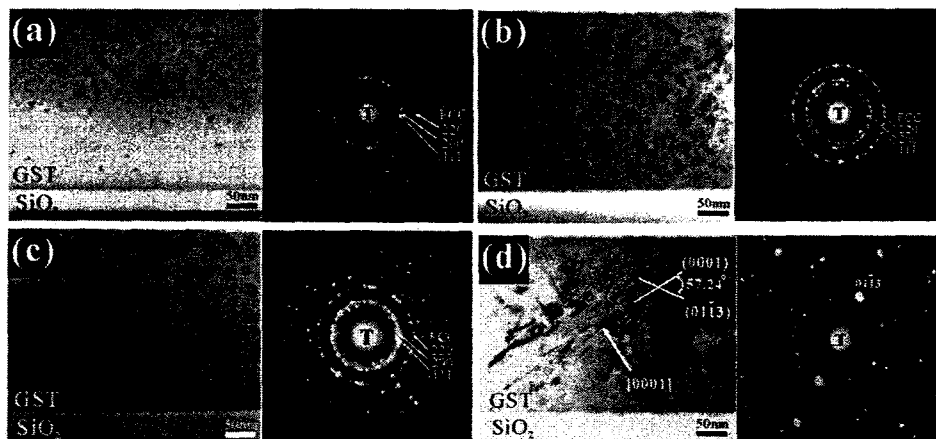


그림 1. 온도에 따라 10 분간 열처리한 GST 박막의 명시야상과 제한시야 전자회절상. FCC 상으로 방향성 없이 5-10 nm 크기로 생성되어 30~50 nm 까지 성장하고, Hexagonal 로 상변화 한 후에는 (0001)에 평행하게 100~300 nm 크기로 성장한다. (a) 150° C (b) 200° C (c) 300° C (d) 400° C

그림 2 에서는 200° C 에서 시간에 따라 열처리한 GST 박막의 단면 명시야상과 제한시야 전자회절상을 나타내었다. 증착 후 비정질인 GST 박막은 FCC 상의 5-10 nm 규모로 생성되어 특정한 방향성 없이 30 nm 크기까지 성장함을 알 수 있다. 실제로 XRD 분석을 통해 나온 결과를 살펴보면 2 초, 1 분 열처리 된 시편이 FCC peak 이 관찰되지 않는다. 따라서 투과전자현미경을 이용한 분석연구는 이처럼 결정화 초기의 양상을 자세히 관찰할 수 있다. 생성된 GST 의 결정립들의 구조를 정확히 규명하기 위해 200° C 에서 1 분간 열처리한 GST 박막의 GST 박막의 고분해능 이미지를 관찰하였으며, 그림 3 에 나타내었다.

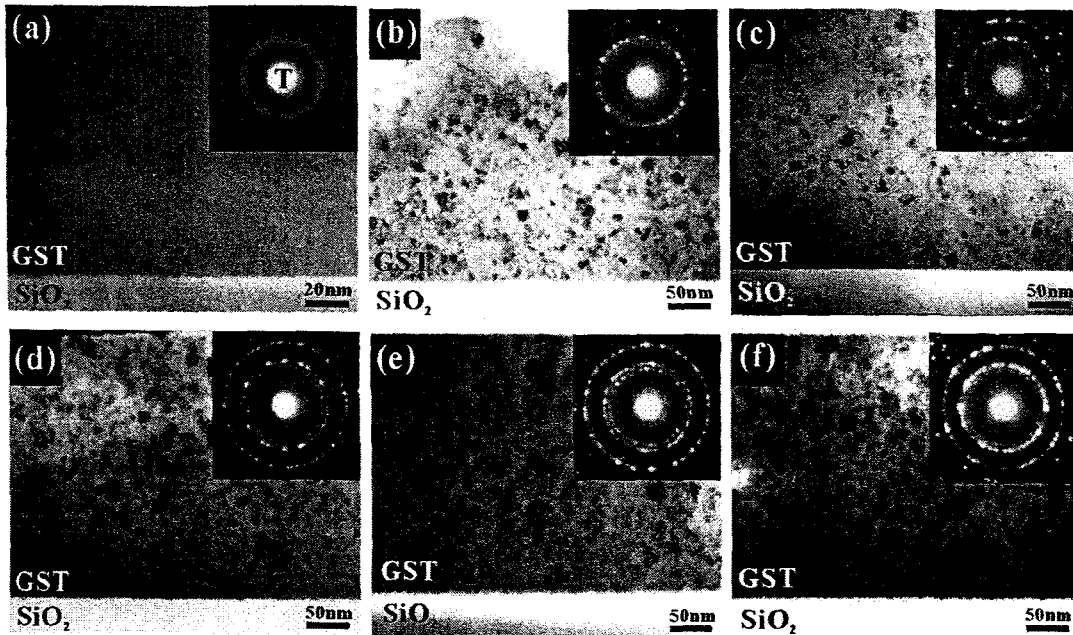


그림 2. GST 박막을 200° C 에서 시간에 따라 열처리 한 시편의 단면 명시야상과 제한시야 전자 회절상. 증착 후 비정질인 GST 박막은 FCC 상의 5-10 nm 규모로 생성되어 특정한 방향성 없이 30 nm 크기까지 성장함을 알 수 있다. (a) as dep. (b) 2 sec. (c) 1 min. (d) 5 min. (e) 10 min. (f) 30 min.

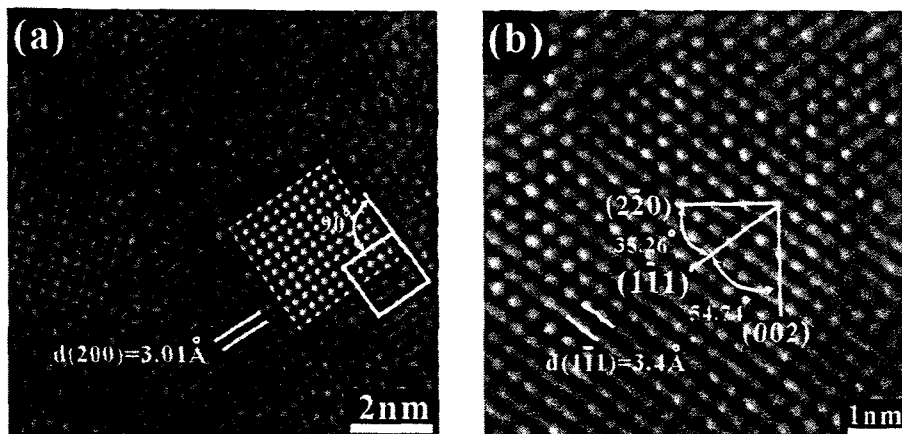


그림 3. 200° C 에서 1 min. 열처리 한 GST 의 고분해능 이미지. FCC 상의 격자상수 $a=0.6012$ nm 에 대한 (200)면간거리 0.30 nm, (111)면간거리 0.34 nm 규모로 FCC 상의 결정구조를 명확히 규명하였다. (a) <001> 방향에서 바라본 FCC 상의 고분해능 이미지. (b) <011> 방향에서 바라본 FCC 상의 고분해능 이미지.

그림 3(a)의 <001> 방향에서 바라본 고분해능 이미지를 분석하면, 생성된 결정립은 정확히 FCC 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 (200)면간의 각도와 면간거리를 통해 3.01Å (0.30nm) FCC 구조를 명확히 규명한 결과이다. 그림 3(b)는 <011> 방향에서 바라본 고분해능 이미지이며, 관찰된 면간의 각도 및 (111)면간거리 3.4Å (0.34nm) 규모로 FCC 상의 결정구조를 규명하였다. 그림 4 에서는 온도에 따른 결정구조 및 원자배열의 변화를 보기 위해 *in-situ* TEM 을 통해 얻은 고분해능 이미지이다. 그림에서와 같이 130° C 에서 5-10 nm 크기로 결정화되나 일부 비정질상이 존재하고, 150° C 에서 비정질상은 거의 소멸, 그리고 200° C 이후에는 FCC 상과 Hexagonal 상이 공존하게 되고, 300° C 부터는 Hexagonal 상이 10 nm 이상으로 성장하기 시작하는 결과를 보여준다. 이 과정에서 Hexagonal 상에서는 쌍정(Twin)이 형성되었고, (0001)면에 평행하게 성장하는 것을 알 수 있다. 이처럼 국부적인 영역에서 나타나는 현상들은 기존의 XRD 와 같은 분석으로는 나타나지 않고, 반드시 고분해능 투과전자현미경 연구를 통해서만 얻어질 수 있는 결과라고 할 수 있다. 그리고, 그림 4 의 고분해능 이미지에 포함되어 있는 Fast-Fourier Transform (고속푸리에변환, FFT) 이미지 역시 고분해능 투과전자현미경의 이미지 분석에 아주 효과적인 분석 방법이다. FFT image 는 관찰을 통해서 얻은 HRTEM image 를 푸리에 변환을 통해서 역공간으로 변환하여 얻은 이미지로써 결정립 단위의 결정구조를 분석할 수 있는 기술이다. 이를 통해 SAED 를 통해 얻을 수 없는 나노수준 영역의 회절이미지도 얻을 수 있다.

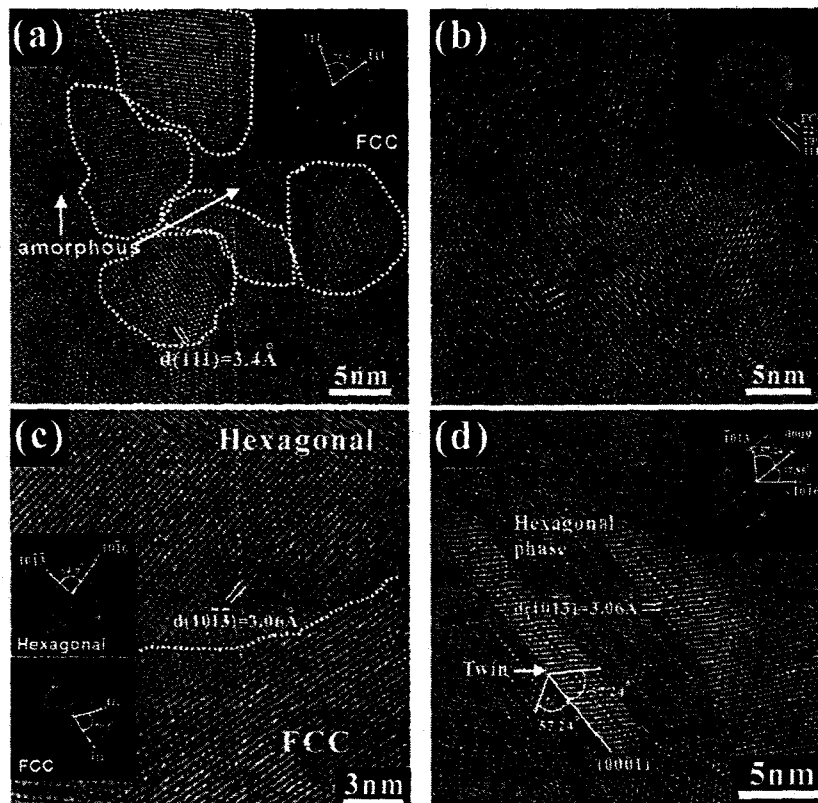


그림 4. GST 박막의 *in situ* TEM 이미지. 130° C 에서는 5-10 nm 크기로 결정화되나 일부 비정질상이 존재하고, 150° C 에서 비정질상은 거의 소멸. 200° C 이후 FCC 상과 Hexagonal 상이 공존하게 되고, 300° C 부터는 Hexagonal 상이 10 nm 이상으로 성장하기 시작한다.

(a) 130° C, 10 min. (b) 150° C, 10 min. (c) 200° C, 10 min. (d) 300° C, 10 min.

4. 결론

고분해능 투과전자현미경을 이용하여 PRAM 소자의 핵심 상변화 물질인 GST 의 결정화에 관해 원자단위로 분석하였다. 기존의 XRD 결과에서 발견되지 않았던 결정화 초기 양상을 투과전자현미경 연구를 통해 명확히 밝혀 내었으며, 준안정상에서의 고분해능 이미지 분석을 통해 원자단위로 FCC 구조를 규명하였으며, 상변화 과정에서 FCC 구조와 Hexagonal 구조의 공존양상을 명확하게 밝혀내었다. 따라서 고분해능 투과전자현미경을 이용한 미세구조 분석은 PRAM 소자의 핵심기술 개발에 반드시 수행되어야 될 연구이다.

후기

본 연구는 2005 년도 산업자원부가 주관한 0.1 Terabit PRAM 개발 사업의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, J. Appl. Phys. 69, pp. 2849, 1991.
- [2] T. H. Jeong, M. R. Kim, H. Seo, S. J. Kim, and S. Y. Kim, J. Appl. Phys. 86, pp. 774, 1999.
- [3] S. Privitera, C. Bongiorno, E. Rimini, and R. Zonca, Appl. Phys. Lett. 84, pp. 4448, 2004.
- [4] B. J. Kooi, W. M. G. Groot, and J. Th. M. De Hosson, J. Appl. Phys. 95, pp. 924, 2004.
- [5] N. Yamada and T. Matsunaga, J. Appl. Phys. 88, pp. 7020, 2000.
- [6] Y. J. Park, J. Y. Lee, M. S. Youm, Y. T. Kim, and H. S. Lee, J. Appl. Phys. 97, pp. 093506, 2005
- [7] I. I. Petrov, R. M. Imamov, and Z. G. Pinsker, Sov. Phys. Crystallogr. 13, pp. 339, 1968.
- [8] B. J. Kooi and J. Th. M. De Hosson, J. Appl. Phys. 92, pp. 3584, 2002.
- [9] T. Matsunaga, N. Yamada, and Y. Kubota, Acta Cryst. B60, pp. 685, 2004.