

## In situ 타원법을 사용한 광기록매체용 Ge-Sb-Te 박막의 최적성장조건 연구

김상열<sup>†</sup> · 이학철

아주대학교 분자과학기술학과

Ⓣ 442-749 경기도 수원시 팔달구 원천동 산5번지

(2002년 11월 28일 받음, 2003년 2월 7일 수정본 받음)

타원법(ellipsometry)을 사용하여 광기록 매체용 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>(GST) 박막의 성장과정에 따른 타원상수  $\Psi$ 와  $\Delta$ 를 측정하여, GST 박막의 최적성장조건을 연구하였다. 아르곤기체압력과 DC 출력 그리고 기판의 온도를 변화시키면서 GST 박막을 성장시켰다. 제작된 시료들의 분광타원 데이터를 모델링 분석하여 GST 박막의 밀도분포를 구하고 한편으로는 GST 박막이 성장하는 동안 측정된 in situ 타원 성장곡선을 분석하여 박막의 밀도분포의 변화를 추적하였다. 아르곤기체압력이 7 mTorr 일 때 박막의 상대적인 밀도분포가 고르게 되었고 DC 출력이 증가함에 따라 그리고 기판의 온도가 증가함에 따라 GST 박막의 밀도 균일성은 크게 향상되었다. 주사형전자현미경(SEM)을 사용하여 최적 밀도 균일성을 가지는 성장조건(7 mTorr, 45 W, 150 °C)에서 제작된 GST 시료가 가장 균일한 구조를 보여줌을 확인하였다. 균일한 밀도 분포를 가지는 GST 박막의 성장조건 확립을 통하여 여러번 기록/재생할 때 광기록 박막의 안정성을 유지하는데 크게 기여할 것이다.

주제어 : ellipsometry, phase change, optical recording media, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin film.

### I. 서 론

20세기 말부터 컴퓨터의 발달 및 정보산업의 발전과 더불어 인류는 많은 양의 정보를 취급하고 저장하게 되었다. 막대한 양의 정보를 저장하거나 전송함에 따라 사용되는 보조 기록매체의 기억용량도 함께 고용량, 고집적화되고 있으나 보조 기록매체로 많이 사용되는 자기 방식의 플로피 디스크(Floppy Disk)의 용량은 현재 수 메가에서 수백 메가 정도이며 외부의 자기장에 쉽게 노출되어 저장된 자료를 잃어버릴 소지가 높다. 이에 반하여 최근 큰 주목을 받고 있는 광을 이용한 보조 기록매체는 수 기가 이상의 기억용량을 가지며<sup>[1]</sup> 외부 자기장에 영향을 받지 않을 뿐 아니라 광을 이용하는 편의성 등으로 인하여 사용이 급격히 증가하고 있다. 현재 많이 사용되고 있는 광기록매체로는 CD(Compact Disk)형태로 미리 저장된 정보를 단순히 읽을 수만 있는 CD-R(Read-Only)과 한번만 기록할 수 있는 CD-W(Write-Once)가 있다. 그러나 이들은 사용자가 정보를 기록하는데 제약이 있으므로 사용자가 정보를 임의로 기록하고 소거할 수 있는 광기록매체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>[2]</sup>

CD의 규격을 따르며 사용자가 정보를 임의로 기록하고 소거할 수 있는 기록매체인 CD-RW(Rewritable)는 자기기록, 광재생 방식을 사용하는 광자기(Magneto-Optic) 디스크와 광기록, 광재생 방식을 사용하는 상변화(Phase-Change) 디스크의 두 가지로 나뉜다. 그 중에 상변화 디스크는 Te 계열의 상변화 물질을 이용하여 물질의 상태변화, 즉 결정상과 비정질상의 반사율의 차이를 이용하여 정보를 기록하거나 읽게 된다.<sup>[1,3]</sup> 현재의 플로피 디스크와 CD-R, CD-W를 대체할 기록매체라는

점과 차세대 고밀도 광기록 매체로의 사용 가능성을 고려할 때 다수기록재생용 상변화 물질에 대한 연구는 극히 중요하다고 하겠다.

CD-RW 또는 차세대 DVD-RW 광기록매체로 주목 받고 있는 물질로 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>(GST)가 있다. GST는 대표적인 상변화 물질로서, 열처리 조건에 따라 비정질상과 결정상으로 가역적으로 변화하며, 비정질상과 결정상간의 반사율의 차이가 약 20% 이상으로 크다.<sup>[4,5]</sup> 상변화 광기록에서는 이 반사율의 차이를 이용하여 정보를 저장하고 재생하게 된다.

스퍼터링방법은 다른 성장방법에 비해 막질의 균일도, 막의 치밀도 등에서 유리한 점을 가지고 있기 때문에 금속합금인 GST 박막은 스퍼터링방법으로 제작한다. 그럼에도 불구하고 일반적으로 박막은 성장단계별로 박막의 구조 또는 물성이 달라질 수 있고 이는 이러한 박막을 사용하는 소자의 특성을 악화시키는 하나의 중요한 요인으로 작용하기도 한다. 따라서 균일한 박막성장을 원하는 구조 및 특성을 가지는 소자제작을 위해 긴요하다. 광학적인 방법은 제작된 박막을 분석하는 많은 기법들 중에서 가장 널리 사용되는 방법중의 하나이다. 광학적인 방법을 사용하여 금속 박막을 분석할 때에는 반사율 측정방법을 많이 사용한다. 반사율 측정방법은 비교적 간단한 실험장치를 사용하여 금속 박막의 광학적 특성을 관찰할 수 있지만 박막의 복소굴절률 결정에서는 한계를 가지고 있다. 투과율 측정을 병행하여 복소굴절률 결정에서의 한계를 극복할 수 있지만 이 경우 성장과정연구에는 적용할 수 없는 단점이 따른다. In situ 타원계를 사용하면 복소굴절률 결정에 관한 이러한 한계를 극복할 수 있고, 동시에 박막성장의 측정에서 광학적인 측정방법이 가지는 장점인 비파괴적, 비간섭적인 특징을 살릴 수 있다. 본 연구에서는 상변화 광기록 매체로 사용되는 GST 박막을 증착조건을 변화시키면서 마그네트론 스

<sup>†</sup>E-mail: sykim@ajou.ac.kr

퍼터링 방법으로 제작하였다. 증착도중 in situ 타원계를 사용하여 타원상수 성장곡선을 얻고 한편으로는 제작된 GST 박막에 대한 타원상수 스펙트럼을 모델링 분석한 결과를 토대로 하여 in situ 성장곡선에 맞춤함으로써 성장도중 GST 박막의 밀도분포의 변화를 추적하였다. DC 출력, 아르곤기체압력 그리고 기층의 온도 등의 변수에 따른 GST 박막의 밀도분포 변화를 비교하여 가장 균일한 밀도분포를 가지는 최적 성장조건을 찾자 하였다. 균일한 밀도분포를 가지는 GST 광기록 박막의 증착은 여러 번 반복기록 및 소거에 따르는 지터(jitter) 증가와 같은 광기록 매체의 특성 악화를 방지시키는데 크게 기여할 것이다.

## II. 실험기기

### 2.1. 스퍼터링 챔버

시료 제작에 사용한 마그네트론 스퍼터링 챔버((주)우신크라이오백)에는 동시에 서로 다른 시료를 증착시킬 수 있는 세 개의 스퍼터링건이 부착되어 있고 기층의 온도를 상온에서 800°C까지 조절할 수 있으며 로터리 펌프와 터보펌프를 사용하여 고진공 상태를 유지시킨다. 온도를 측정하기 위해서 사용된 열전쌍 온도센서는 기관과 히터 사이에 위치시켰다. 기관과 온도센서가 일정한 거리만큼 떨어져 있기 때문에 기관의 표면온도와 센서가 지시하는 온도 사이에는 기관온도에 따라 약 0°C~60°C의 차이가 존재한다. 본 실험에서는 센서온도를 사용하였다. 스퍼터링건의 전원공급장치는 RF와 DC를 선택적으로 사용할 수 있는데 본 연구에서 사용된 GST 타겟은 금속합금이기 때문에 DC 전원을 사용하였다. 또한 실시간으로 박막의 성장과정을 모니터링할 수 있도록 in situ 타원계를 시료 장착대 기준으로 각각 70°가 되도록 챔버 양쪽에 설계된 관측통로(view port)에 장착하였다.

### 2.2. In situ 타원계 및 분광타원계

본 연구에서 사용된 타원계는 Hauge<sup>[6]</sup>에 의해 제안되고 Aspnæs<sup>[6]</sup> 등에 의해 분광화가 이루어진 회전검광자 방식으로 광원-편광자-시료-검광자-광검출기로 구성된 가장 대표적인 구조를 가지고 있다((주)엘립소테크놀러지, Elli-633-C). He-Ne 레이저(파장은 632.8 nm)를 광원으로 사용하고 있고, 편광자의 방위각을 대개 45도로 고정시킨 상태에서 검광자를 정속회전시킨다. 평판형 검광자를 사용하여 광축에 편광판을 수직으로 장착하여 검광자의 회전축에 따르는 투과광의 광축주위 회전반경을 최소화하였다. 편광자의 방위각은 스텝모터를 사용하여 0.009도의 정밀도로 제어하였다.

편광자-시료-검광자의 능동편광소자들로 구성된 타원계에서 편광상태의 변화를 Jones 행렬을 사용하여 나타내고 검출되는 빛의 세기를 구하면 아래와 같다.

$$I = |E|^2 = I_0(1 + \alpha \cos 2A + \beta \sin 2A) \quad (1)$$

여기서 **A**는 회전검광자의 방위각이다. 식 (1)의 푸리에 계수인  $\alpha$ 와  $\beta$  그리고 편광자의 방위각 **P**를 사용하여 타원상수

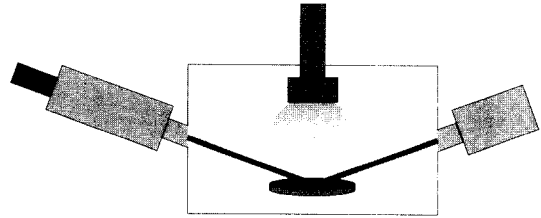


그림 1. In situ 타원계가 장착된 스퍼터링 챔버의 개략 구조. 632.8 nm의 He-Ne 레이저는 편광자를 통과한 후 선편광 상태로 시료면에 반사하여 타원편광상태가 된다. 검광자를 통과한 빛을 검광자의 회전각에 따른 세기로 측정하여 실시간으로 그 편광상태를 구하게 된다.

$\tan \Psi$ 와  $\cos \Delta$ 를 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\tan \Psi = \tan P \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \quad (2)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}}$$

제작된 시료의 광학상수 및 두께 등을 결정하기 위하여 사용된 분광타원계(Jovin-Yvon UVISEL)의 입사각은 70°로 고정하였고. 분광측정의 범위는 0.74 eV~4.3 eV으로 하였다.

### 2.3. 시료 제작

#### 2.3.1. 시료 제작조건

박막의 구조와 물성은 성장환경과 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에, 실험 환경변수(DC 출력, 아르곤기체압력, 기관온도)를 바르게 선택하는 것이 균일한 박막의 성장에 대단히 중요하다. 본 연구에서는 스퍼터링건의 출력(DC Power)과 아르곤 기체의 압력을 변화시키며 박막이 증착되는 최적조건을 찾은 후 최적출력 및 최적 아르곤기체압력에서 기관온도 의존성을 탐구하였다. 출력이 각각 15 W, 30 W, 45 W일 때, 아르곤기체의 압력과 증착 비율과의 관계를 나타낸 그림 2에서 볼

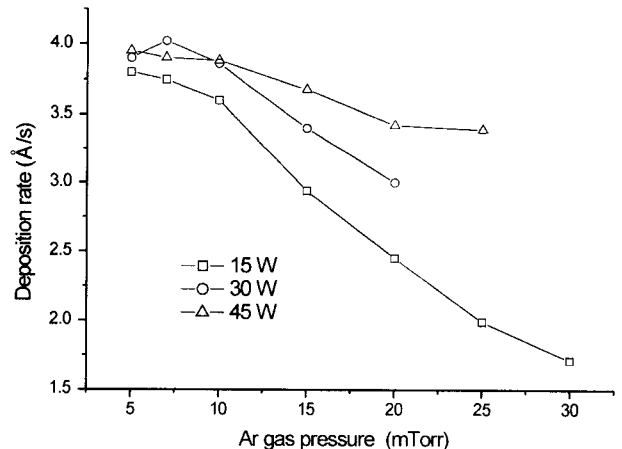


그림 2. DC 출력이 15 W, 30 W 그리고 45 W일 때 아르곤기체압력에 따라 감소하는 GST 박막의 증착율.

수 있듯이 아르곤기체의 압력이 증가함에 따라 10 mTorr 이상의 영역에서 박막의 증착율이 감소하고 있다. 이것은 아르곤 입자가 많아질수록 타겟에서 방출된 GST 입자가 아르곤 입자와 충돌확률이 높아지기 때문인 것으로 해석된다. 그리고 아르곤기체압력이 15 mTorr 보다 클 때에는 플라즈마가 구형태가 되어 Si 기층과 플라즈마 사이에 어느 정도 이상의 거리가 유지된다. 압력이 5 mTorr 보다 작을 때는 플라즈마가 형성되기 어려워지며 플라즈마가 만들어지더라도 그 상태가 불안정하게 된다. 따라서 본 실험에서는 5 mTorr, 7 mTorr, 그리고 10 mTorr의 아르곤기체압력에 대해서만 아르곤기체압력의 변화가 GST 박막 성장에 미치는 영향을 검토하였다. DC 출력은 높은 출력에서의 GST 타겟의 손상을 방지하기 위하여 15 W, 30 W, 45 W을 선택하였다. 기판의 온도는 60°C 부터 180°C 까지 30°C 간격으로 증가시켰다.

2.3.2. GST 박막시료 제작

GST 시료는 DC 스퍼터링 방법으로 제작하였다. 단결정 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하고 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>를 타겟으로 사용하였다. 본 실험에서 초기 진공도는 1.5×10<sup>-6</sup> Torr 보다 작으며, 아르곤기체압력은 각각 5 mTorr, 7 mTorr, 10 mTorr, DC 출력은 각각 15 W, 30 W, 45 W으로 하였다. 제작된 시료는

표 1. DC 스퍼터링 방법으로 제작한 일련의 GST 시료들의 제작 조건

이름	DC 출력 (W)	Ar 가스압력 (mTorr)	시간 (sec)	예상두께 (Å)	기층 온도 (°C)
GST14	18	5	30	160	room temp
GST25		5	150	716	
GST25-1		5	300	1430	
GST26	15	7	150	578	room temp
GST26-1		7	300	1234	
GST27		10	150	642	
GST27-1		10	300	1342	
GST28		5	90	651	
GST28-1		5	120	953	
GST29	30	7	90	642	room temp
GST29-1		7	120	975	
GST30		10	90	599	
GST30-1		10	120	946	
GST47		5	60	734	
GST47-1		5	140	1624	
GST48	45	7	60	630	room temp
GST48-1		7	140	1657	
GST49		10	60	632	
GST49-1		10	140	1649	
GST58				1074	60
GST59				1050	90
GST60	30	7	90	1043	120
GST61				959	150
GST62				1006	180
GST63				1048	60
GST64				981	90
GST65	45	7	90	1005	120
GST66				1005	150
GST67				969	180

박막의 성장곡선의 수렴점을 비교하기 위한 시료들(GST25-1~GST49-1)과 박막의 성장과정을 분석하기 위한 시료들(GST25~GST49)을 각각 동일한 실험환경에서 성장시간만을 달리하여 제작하였다. 제작된 시료의 제작조건을 표 1에서 정리하였다. GST14는 아르곤 기체압력을 5 mTorr, DC 출력은 18 W로 하여 제작한 기준 시료이다.

III. 결과분석 및 검토

3.1. 분광타원 데이터 분석

GST14 시료의 분광타원 데이터로부터 다음과 같이 복소굴절률 기준 데이터를 구하였다. 기존의 GST의 굴절율을 이용하여 대략의 두께를 구한 뒤 그 두께에 대한 수치해석적 역방계산을 통하여 얻은 복소굴절율의 기준데이터는 그림 3에서와 같다.<sup>15)</sup> 이와 같이 구한 GST의 복소굴절율을 기준데이터로 사용하여 표 1에서와 같이 DC 출력, 아르곤기체압력 그리고 기층의 온도와 스퍼터링 시간 등을 달리하며 제작한 시료들을 모델링분석하였다.

GST 박막은 성장조건에 따라 박막의 조밀도 분포가 다르게 된다. 예를 들어 박막의 두께를 600 Å 정도까지 비교적 두껍게 증착시킨 GST49 시료를 보면 균일한 박막이 기층과 매질 사이에 있는 광학모델 즉 3상계모델을 사용할 때에는 그림 4(a)에서와 같이 계산된 결과가 측정값과 큰 차이가 남을 확인할 수 있다. 이는 예상했던 바와 같이 성장에 따르는 박막굴절율의 불균일성에서 기인하며 이러한 박막굴절율의 불균일성은 성장에 따른 박막밀도의 변화에 비롯한 것으로 추정되었다. 박막 성장에 따른 밀도변화는 3박막 모델(밀도변화를 개략적으로 반영하기 위하여 박막을 3개의 균일층으로 대체시킨 광학모델)을 통하여 반영시키고 모델링 분석을 사용하여 박막상수들을 결정하였다. 3박막 모델에 따라 나누어진 각 박막의 조밀도를 박막내의 미소 빈공간(micro-void)의 분율로 반영시켰다. 미소 빈공간의 분율이 클수록 박막의 조밀도는 감소하는 것으로 예를 들어 20%의 미소 빈공간은 80%의 박막조밀도에 해당한다. 3개 층으로 나뉜 각 박막의 두께와 미소 빈공간의 분율은 최

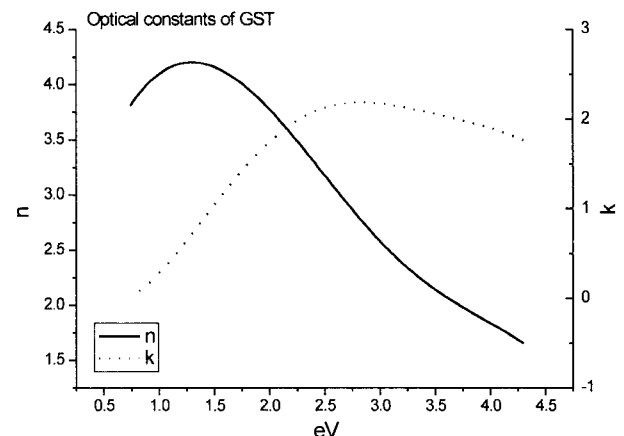


그림 3. GST14 시료의 분광타원 데이터를 역방계산하여 구한 복소굴절률 n, k의 기준데이터.

적합춤 모델링 방법을 통해 결정하였다. 이 평균밀도 분포의 타당성은 GST49 시료의 경우와 같이 단층으로 모델을 설정했을 때에 비해 월등히 우수하게 맞추어지는 분광타원곡선으로써 확인할 수 있다(그림 4(b)). 이상과 같은 분석의 결과 본 연구에서 제작된 모든 GST 박막은 어느 정도의 차이는 있지만 밀도가 높은 초기층 위에 밀도가 낮은 중간층이 성장하며 최상층은 중간층의 밀도를 가지는 것으로 밝혀졌다. 첫번째 층의 미소 빈공간 분율은 음(-)의 부호를 가지고 있는데 이는

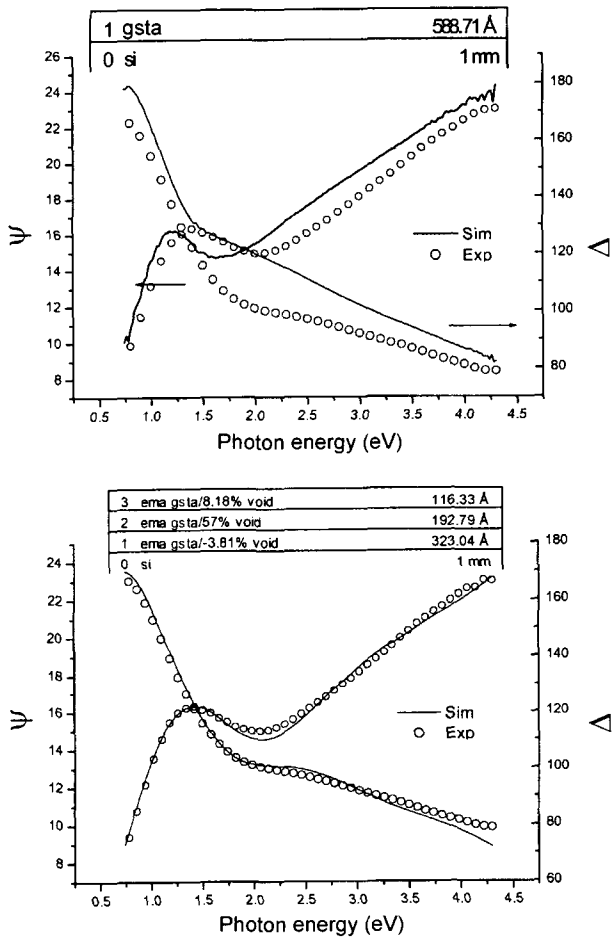


그림 4. GST14의 기준데이터를 사용해서 GST49를 단층박막으로 모델을 설정하고 최적맞춤한 결과(a)와 3박막 모델을 설정하고 최적맞춤한 결과(b). (O)은 실험데이터이며 (-)은 최적맞춤한 결과이다. 박막의 밀도 변화를 반영한 3박막 모델이 실험데이터와 잘 일치함을 알 수 있다.

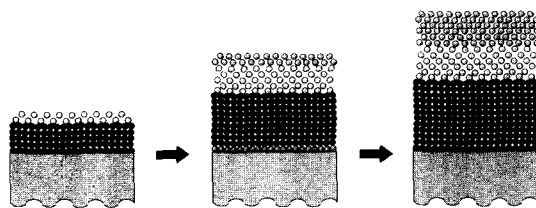


그림 5. 성장에 따른 GST 박막의 밀도변화 과정. 두께 변화에 따라 GST 박막의 밀도가 밀-소-중으로 변화되는 과정을 보여주고 있다.

기준으로 하고 있는 GST14 박막보다 밀도가 높다는 것을 의미한다. 그림 5에는 박막이 밀-소-중으로 성장하는 모양을 개략적으로 보였다.

### 3.2. 성장곡선 분석

#### 3.2.1. DC 출력과 아르곤기체압력 영향

성장에 따른 밀도변화를 고려하여 GST 박막의 두께를 제어하는 것은 선행연구를 통해 밝혀진 바 있다.<sup>17)</sup> 본 연구에서는 GST 박막성장의 최적조건을 찾는데 주력하였다.

DC 출력을 15 W로 고정하고, 아르곤기체압력을 각각 5 mTorr(GST25-1), 7 mTorr(GST26-1), 10 mTorr(GST27-1)로 변화시키면서, 300초 동안 GST 박막을 성장시키면서 측정된 푸리에 계수  $\alpha, \beta$ 의 성장곡선을 균일한 박막모형에 따라 전산시능한 성장곡선(별표)과 비교한 그림 6에서 다음과 같은 사실들을 확인할 수 있다. 우선 성장곡선의 최종값은 각각 다른 어떤 점에 수렴하게 된다. 이것은 박막의 두께가 측정과장의 광투과깊이 보다 커지게 되면 GST 박막은 덩어리 상태<sup>18,9,10)</sup>로 측정되기 때문이며 한편으로는 덩어리 상태의 GST 박막물성과 표면미시거칠기 또한 제작조건에 따라 달라지기 때문이다. GST25-1 시료의 경우 박막의 두께가 250 Å 정도가 될 때까지는 계산된 성장곡선과 측정된 성장곡선이 서로 일치하지만 그 이후의 성장곡선은 서로 많은 차이를 보여주며 아르곤기체압력을 달리하여 GST 박막을 성장시키며 측정된 GST26-1, GST27-1 등과도 상당히 다른 모양을 보여주는데 이것은 박막의 두께에 따라 그리고 성장환경에 따라 GST의 굴절률이 다르게 변하는 것을 반영하고 있다. 그림 7에서는 분광타원 데이터를 분석하여 얻은 3박막 구조를 바탕으로(각각 층의 밀도분포를 고정하고) 두께만을 바꾸며 전산시능한 성장곡선을 in situ 타원계에서 실시간으로 측정된 성장곡선과 비교하였다. GST25, GST26, GST27는 각각 GST25-1, GST26-1 그리고 GST27-1과 같은 조건에서 150초 동안 성장시킨 시

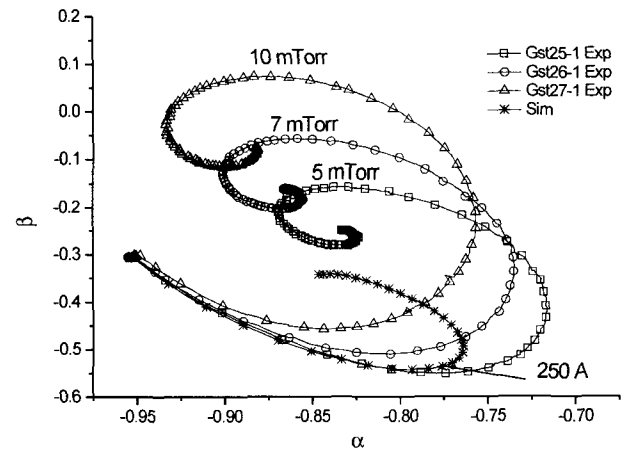


그림 6. DC 출력을 15 W로 고정하고, 아르곤기체압력을 각각 5 mTorr(GST25-1, □), 7 mTorr(GST26-1, ○), 그리고 10 mTorr(GST27-1, △)로 변화시키면서 300초 동안 성장시키며 측정된 푸리에 계수  $\alpha, \beta$ 의 성장곡선과 균일한 박막성장 모형에 따라 전산시능으로 계산한 성장곡선(\*).

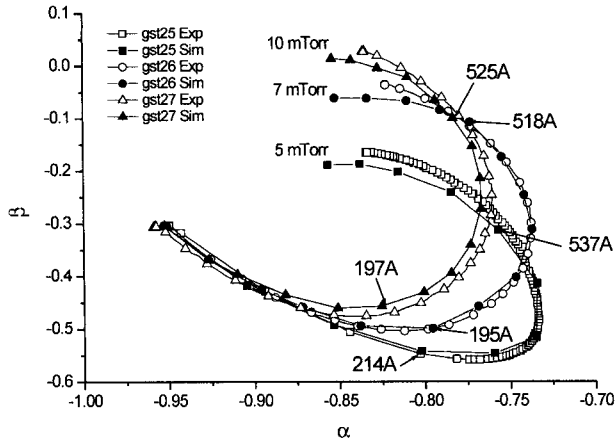


그림 7. In-situ 타원계를 사용하여 실시간으로 측정된 성장곡선(속이 빈 표시)과 분광타원 모델링으로부터 구한 3박막 구조를 가지고 전산시뮬한 성장곡선(속이 찬 표시)의 비교. 그림 6에 보여진 균일한 박막 모형에 의한 성장곡선보다 훨씬 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 증착 조건은 DC 출력을 15 W로 하여, 150초 동안 성장시켰으며, 아르곤기체압력은 5 mTorr(GST25, □), 7 mTorr(GST26, ○), 그리고 10 mTorr(GST27, △) 이다.

료들이다. 3박막 모형에 기초한  $\alpha$ 와  $\beta$ 의 전산시뮬 성장곡선들이 측정된 성장곡선들과 비교적 잘 일치하여 이 성장곡선 분석으로부터 GST 박막이 성장하는 동안 in situ 타원계를 사용하여 밀도분포의 변화를 다음과 같이 모니터링할 수 있다.

GST25 시료의 경우 박막의 두께가 200 Å 정도가 될 때 부키 3박막 모델의 두번째층(소)과 세번째층이 자라기 시작한다. 이에 비해 GST26 시료의 경우 초기성장단계부터 두번째층이 비교적 빠르게 성장하며 세번째 층은 300 Å 이후부터 자라기 시작하다가 550 Å에 이르면 급격히 자라는 것을 볼 수 있었다. GST27 시료의 경우에는 200 Å 전후에서 두번째층의 성장속도가 첫번째 층의 성장속도를 능가하기 시작하여 400 Å에 이르면 두번째 층의 두께가 첫번째 층의 두께를 능가한다(그림 8). 전체적으로는 아르곤기체압력이 증가하면 두번째층의 성장이 촉진되어 박막의 불균일성이 증가하고 평균 밀도도 감소하게 된다. 성장과정을 분석하기 위해 GST25 시료를 비롯하여 표 1에서와 같이 시료를 준비한 다음 성장단계별 밀도분포를 3박막 모형을 사용하여 분석하였다.

DC 출력을 30 W로 하여 아르곤기체압력을 각각 5 mTorr, 7 mTorr, 그리고 10 mTorr로 변화시키면서 150초 동안 성장시킨 GST 박막들의 성장곡선과 DC 출력을 45 W로 하여 마찬가지로 성장시킨 GST 박막들의 성장곡선도 동일한 방법으로 분석하였다. DC 출력이 30 W일 때에도 아르곤기체압력이 5 mTorr 인 GST28-1 시료의 경우 박막의 두께가 250 Å 정도가 될 때까지는 계산된 성장곡선과 in situ 측정된 성장곡선이 서로 일치하지만 그 이후의 성장곡선은 서로 많은 차이를 보여주고 있으며 마찬가지로 3박막 구조를 바탕으로 비교해 본  $\alpha$ 와  $\beta$ 의 전산시뮬 성장곡선이 측정된 곡선과 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있었다. DC 출력이 30 W일 때 각 층의 성장과정을 보여주는 그림 9에서 200 Å 전후에서 두번째층이

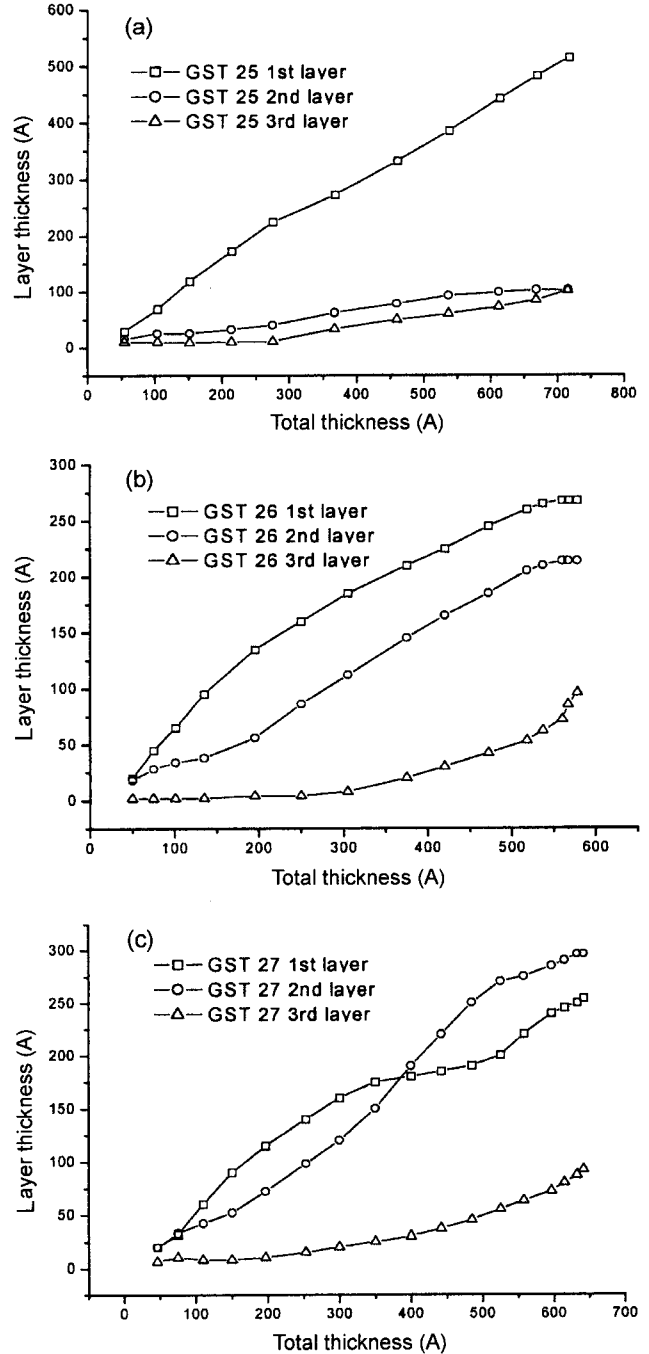


그림 8. DC 출력이 15 W, 증착시간이 150초, 아르곤기체압력이 각각 (a) 5 mTorr, (b) 7 mTorr, (c) 10 mTorr 인 경우, 3박막 모델의 첫번째층(밀), 두번째층(소), 그리고 세번째층(중)의 두께 변화.

성장하여 300 Å 이후부터 세번째층의 성장하다가 550 Å에 이르면 급격히 자라는 것을 볼 수 있다. 대체적으로 아르곤기체압력이 증가하면 두번째층의 성장속도가 증가한다.

DC 출력이 45 W 일 때 아르곤기체압력의 변화에 따라 보여주는 변화도 DC 출력이 15 W 또는 30 W 일 때와 비슷하다. 즉 아르곤기체압력이 5 mTorr 인 GST47-1 시료의 경우 박

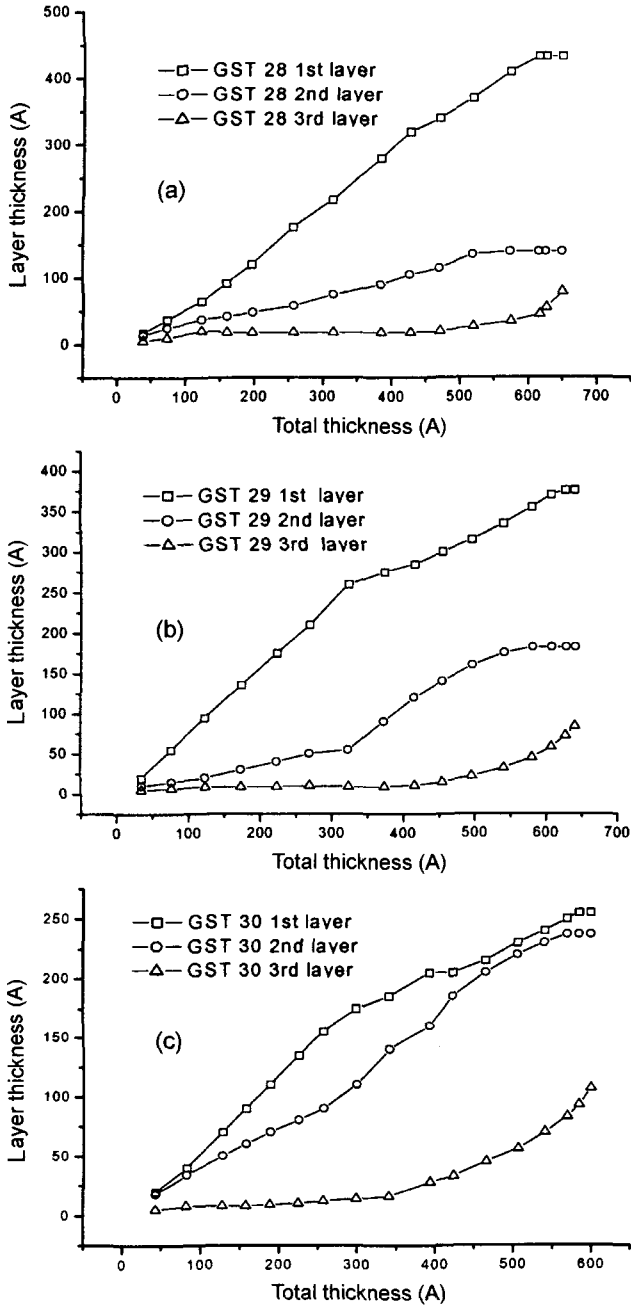


그림 9. DC 출력이 30 W, 증착시간이 90초, 아르곤기체압력이 각각 (a) 5 mTorr, (b) 7 mTorr, (c) 10 mTorr 인 경우, 박막의 총두께에 대한 첫번째 층(밀), 두번째층(소), 그리고 세번째층(중)의 두께 변화.

막의 두께가 250 Å 정도가 될 때까지는 계산된 성장곡선과 in situ 측정된 성장곡선이 서로 일치하지만 그 이후의 성장곡선은 서로 많은 차이를 보여주며 GST48-1, GST49-1과도 상당히 다른 성장곡선을 보여주어 박막의 두께와 성장환경의 변화에 따라 GST의 굴절율이 변하는 것을 반영하고 있다. 마찬가지로 3박막 구조를 바탕으로 전산시뮬한 곡선들이 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있다. 각 층의 성장은 다음과 같이 분석되었다. 그림 10에서 GST47의 경우는 250 Å 이후에서 두

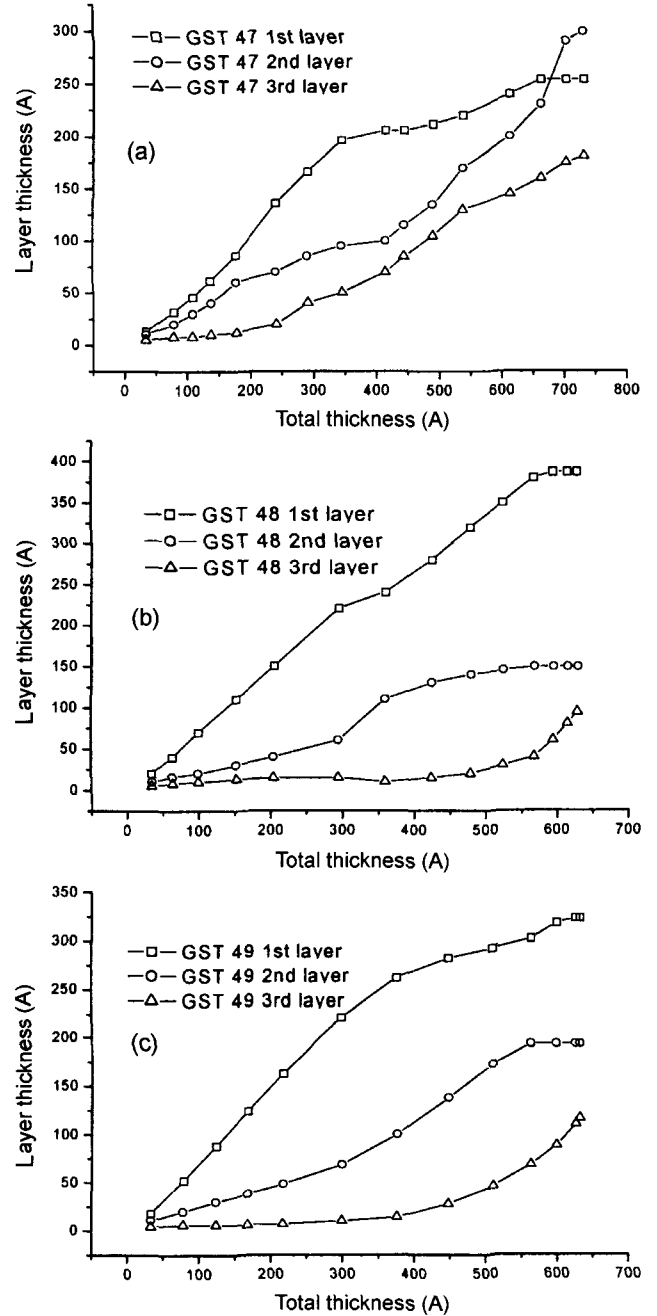


그림 10. DC 출력이 45 W, 증착시간이 60초, 아르곤기체압력이 각각 (a) 5 mTorr, (b) 7 mTorr, (c) 10 mTorr 인 경우, 박막의 총 두께에 대한 첫번째 층(밀), 두번째층(소), 그리고 세번째층(중)의 두께 변화.

번째층과 세번째층이 자라기 시작하다가 400 Å에 이르면 급격히 자라는 것을 볼 수 있다. 600 Å 전후는 두번째층의 성장속도가 첫번째층의 성장속도를 능가하였다. GST48, GST49의 경우는 두번째층이 처음부터 완만하게 자라기 시작하다가 박막의 두께가 300 Å에 이르면 비교적 급격히 자라며 대략 500 Å 부터 세번째층이 자라는 것을 볼 수 있다.

그림 8, 9, 10에서 보면 전체적으로 첫번째층(밀)과 두번째층(소)은 박막의 총두께가 증가하면서 같이 증가한다. 총두께

표 2. DC 출력과 아르곤기체압력을 달리하며 제작한 GST 박막들을 분광타원계를 이용하여 측정된 후 3박막 모델에 따라 분석한 각층의 두께 및 밀도분포표

Ar gas pressure (nTorr)	DC power (W)	1st layer			2nd layer			3rd layer		
		Thickness (Å)	Void (%)	Mass thickness (Å)	Thickness (Å)	Void (%)	Mass thickness (Å)	Thickness (Å)	Void (%)	Mass thickness (Å)
5	15	514	-11.5	573	102	57.5	43	101	4.4	96
	30	433	-10.8	479	139	56.1	61	79	5.8	74
	45	254	-5.5	268	299	54.3	137	181	5.2	172
7	15	268	-7.6	288	214	65.4	74	96	0.2	95
	30	376	-7.8	405	182	42.1	105	84	0.7	83
	45	387	-9.3	423	149	41.0	88	94	2.4	92
10	15	254	0.2	253	296	75.7	72	92	-0.3	92
	30	255	-5.5	268	237	62.2	90	107	5.2	101
	45	323	-3.8	335	193	53.2	90	116	8.2	106

가 500 Å 일 때, 이 두 층의 성장은 대체적으로 완료되며, 세 번째층(중)이 빠르게 성장하는 것을 볼 수 있다.

성장곡선 분석에서 도출된 성장환경변화에 따르는 GST 박막의 밀도 변화를 3박막 구조를 이루는 각 층의 두께변화 값으로 그림 8, 그림 9, 그리고 그림 10에 나타내었지만, GST 박막의 성장이 끝난 후 측정된 분광타원 데이터를 3박막 모델에 따라 분석하고 그 결과를 표 2에 정리하여 이와 비교할 수 있도록 하였다. 이 표에 의하면 DC 출력이 15 W 일 때 박막의 첫 번째층(밀)과 두 번째층(소)의 밀도차이가 약 70%로 매우 크기 때문에 성장조건이 바람직하지 못하다. 마찬가지로 아르곤기체압력이 5 mTorr와 10 mTorr 일 때 역시 조밀도의 차이가 큰 결과를 보여준다. DC 출력이 30 W 일 때와 45 W 일 때, 그리고 아르곤기체압력이 7 mTorr 일 때 박막의 밀도 균일성이 상대적으로 양호하지만, 첫 번째층(밀)과 두 번째층(소)의 밀도 차이가 약 50% 정도로 아직도 비교적 크게 나타난다. 이 결과를 그대로 void 함량변화로써 그림 11에 나타내었다.

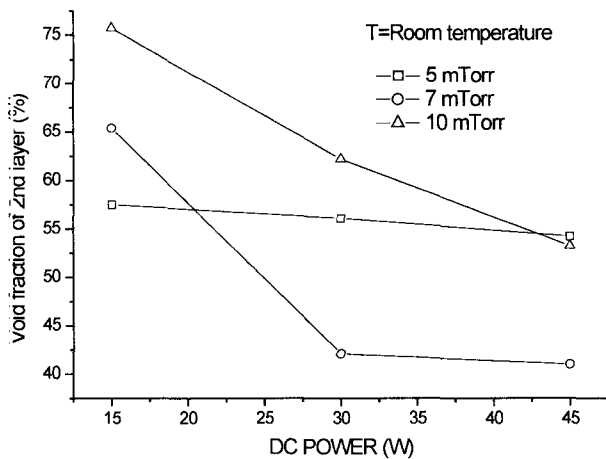


그림 11. DC 출력을 증가시키면서 상온에서 증착한 GST 시료들의 두 번째층(소)의 void 함량 변화를 보여주는 그래프. 아르곤기체압력에 무관하게 DC 출력의 증가에 따라 void 함량이 단조감소(박막의 조밀도가 단조증가)하는 경향을 보인다.

이 그림에서 DC 출력이 증가하면 두 번째층의 void 함량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이같이 스퍼터링 방법으로 성장시킨 박막의 균일도가 DC 출력과 관계가 있으며<sup>[9]</sup> 상온에서 성장시킨 GST 박막의 경우 비교적 높은 DC 출력인 30 W와 45 W 일 때 밀한층인 첫 번째층과 소한층인 두 번째층의 void 함량 차이가 최소가 되는 것을 관찰하였다.

### 3.2.2. 기층온도 영향

상온 환경에서 제작된 GST 박막시료들의 균일도를 비교해 보면 DC 출력이 30 W, 45 W 그리고 아르곤기체압력이 7 mTorr 일 때 상대적으로 균일한 박막이 형성되었지만 밀한 부분과 소한 부분의 조밀도 차이는 50%에 이르고 있다. 이는 스퍼터링에 관여하는 Ar<sup>+</sup>의 에너지분포와 밀도 그리고 기층의 온도들의 실험조건을 최적화시키면 향상될 것으로 본 연구의 마지막 단계에서는 기층의 온도에 의한 영향을 알아보고자 하였다.

Ar<sup>+</sup> 입자가 GST 타겟과 부딪힐 때 GST 입자는 2~30 eV 정도의 에너지를 가지고 튀어나온다.<sup>[11]</sup> 튀어나온 GST 입자들이 서로 부딪히면서 기층에 도달할 때에는 충돌로 인하여 에너지를 어느 정도 손실하며 기층에 부딪히면서 나머지 운동 에너지의 대부분을 잃어버리게 된다. 기층표면에서 GST 입자들의 Si 기층 위에서의 활성화에너지<sup>[11]</sup>에 따라 박막의 성장속도나 모양, 조밀도 등이 달라질 수 있다. 본 연구에서는 DC 출력을 각각 30 W, 45 W로 고정하고, 성장시간은 90초로 하며, 기층의 온도는 60°C부터 180°C까지 30°C 간격으로 증가시켰다. 기층의 온도가 60°C, 90°C, 120°C, 150°C, 그리고 180°C 일 때 푸리에 계수  $\alpha$ ,  $\beta$ 의 성장곡선을 그림 12(DC 출력이 30 W)와 그림 13(DC 출력이 45 W)에 각각 나타내었다. 이 그림에서, 이미 논의한 바와 같이, 박막 성장시간에 따라서 박막의 두께가 빛의 투과깊이보다 커지며 덩어리 상태에 가까워지기 때문에 성장곡선이 한 점으로 모이는 것을 볼 수 있다. 표 3에는 각각의 성장조건에 따라 제작된 GST 박막들을 3박막 모델을 사용하여 분석한 두께와 밀도분포결과를 정리하였다. 이 표에 의하면 온도가 증가하면 각층의 밀도는 증가하는 경향을 보이며 상대적 밀도의 차이는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 가장 밀도가 낮은 두 번째층의 void 변화를 기층의 온

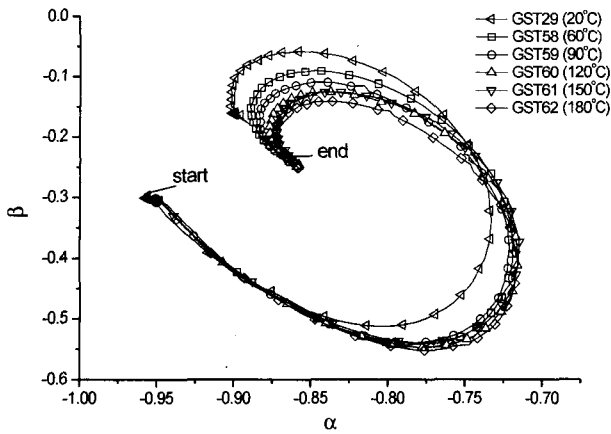


그림 12. DC 출력은 30 W, 아르곤기체압력은 7 mTorr, 박막 성장 시간은 90초로 고정하고, 기판의 온도를 60°C(GST58), 90°C(GST59), 120°C(GST60), 150°C(GST61), 그리고 180°C(GST62)로 증가시키면서 측정된 타원상수  $\alpha$ ,  $\beta$ 의 성장 곡선들을 상온(GST29)에서의 성장곡선과 비교한 그래프.

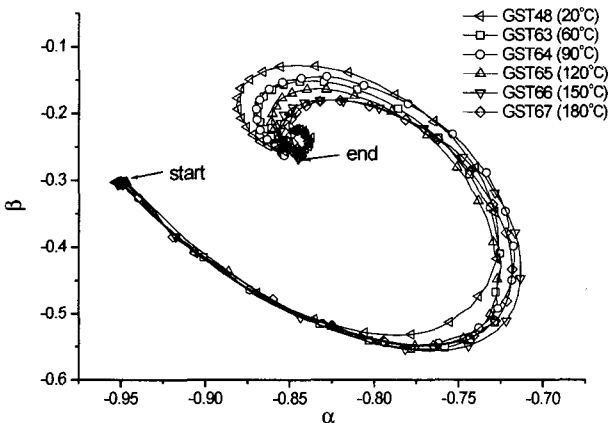


그림 13. DC 출력은 45 W, 아르곤기체압력은 7 mTorr, 박막 성장시간은 90초로 고정하고, 기판의 온도를 60°C(GST63), 90°C(GST64), 120°C(GST65), 150°C(GST66), 그리고 180°C(GST67)로 증가시키면서 측정된 타원상수  $\alpha$ ,  $\beta$ 의 성장곡선들을 상온(GST29)에서의 성장곡선과 비교한 그래프.

도의 함수로 그린 그림 14에서 기층의 온도가 증가하면 void는 감소하며 온도가 150°C 때 void 함량이 최소임을 알 수 있다. 기층의 온도가 더 이상 증가하면 void 함량은 다시 증가한다. 온도변화가 박막의 성장에 미치는 영향은 많이 연구되고 있다.<sup>[12,13]</sup> 온도가 낮을 경우에는 박막은 구성 입자와 빈 구멍들(holes)이 원기둥(columns)형태로 성장하는 것으로 보고되고 있다.<sup>[14,15,16]</sup> 그리고 원기둥형태의 박막구성 입자들이 축적되는 박막의 표면은 거칠어진다.<sup>[13,16,17]</sup> 그러나 기층의 온도를 증가시키면 빈 구멍들이 만드는 공간 안에 박막을 구성하는 입자가 충분히 들어가게 되어 대칭적인 원기둥 구조를 관찰할 수 없다.<sup>[15]</sup> 온도증가에 따르는 원기둥 구조의 소멸이 GST 박막에서도 일어나는 것을 주사형전자현미경(SEM)을 사용하여 확인하였다. 그림 15에서 DC 출력을 45 W, 기판 온도를 각각 60°C, 120°C, 그리고 150°C로 한 경우의 SEM 사진을 보면 온도가 60°C 일 때에는 원기둥 모양의 박막성장이 뚜렷하게 관찰되었으며 온도가 150°C 일 때에는 이러한 원기둥 모양의 박막성장 없이 균일한 박막성장이 관찰되었으며 이는 SE의 분석결과를 나타낸 그림 14에서 보여진 두번째층 밀도의

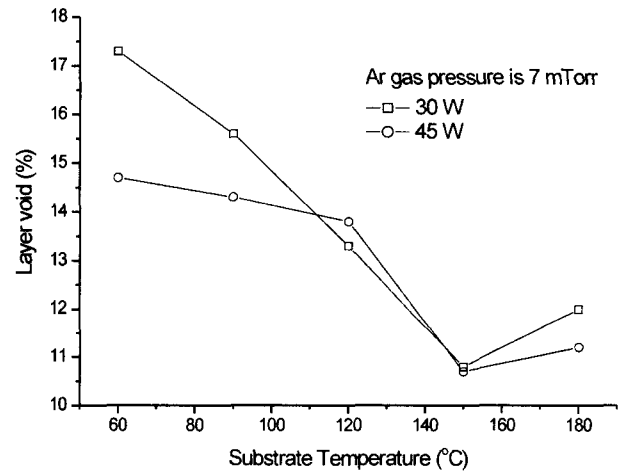


그림 14. DC 출력은 30 W 또는 45 W, 아르곤기체압력을 7 mTorr으로 하였을 때 표 3의 두 번째층의 void 함량 변화를 기층의 온도의 함수로 그린 그래프. 기층의 온도가 150°C 일 때 가장 조밀도가 높음을 알 수 있다.

표 3. 3박막 모델을 사용하여 분석한 GST 박막의 각층의 두께 및 밀도분포표. 증착조건은 DC 출력은 30 W 또는 45 W, 증착시간은 90 초, 그리고 아르곤기체압력은 7 mTorr으로 고정하였으며 기판의 온도는 60°C, 90°C, 120°C, 150°C, 180°C으로 변화시켰다

Samples	DC Power (W)	Temp (°C)	1st layer		2nd layer		3rd layer	
			Thickness(Å)	Void (%)	Thickness(Å)	Void (%)	Thickness(Å)	Void (%)
GST58	30	60	603	0.2	454	17.3	18	-1.2
GST59		90	619	-0.7	417	15.6	16	1.5
GST60		120	624	-3.2	405	13.3	15	-2.5
GST61		150	591	-3.3	355	10.8	13	4.8
GST62		180	602	-4.7	379	12.0	25	-3.8
GST63		45	60	613	-6.8	423	14.7	13
GST64	90		597	-4.7	415	14.3	13	3.9
GST65	120		615	-6.6	365	13.8	25	4.2
GST66	150		611	-8.1	384	10.7	10	7.5
GST67	180		613	-8.1	319	11.2	37	5.8



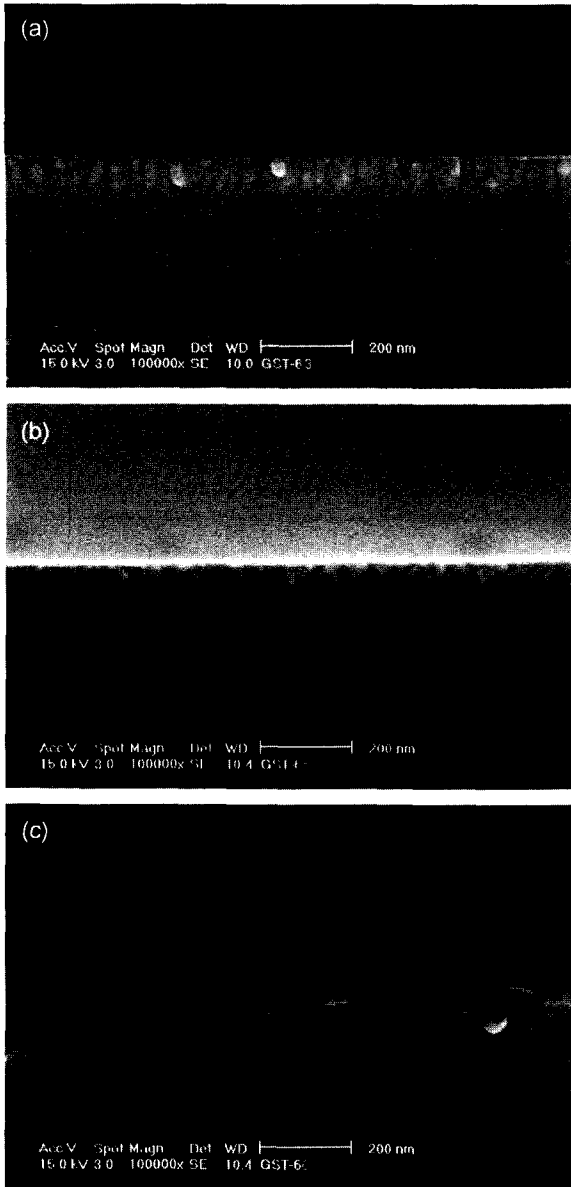


그림 15. DC 출력은 45 W로 고정하여 제작한 시료의 주사형전자현미경(SEM) 사진. (a)는 기판의 온도를 60°C로 하여 제작한 GST63, (b)는 기판의 온도를 120°C로 하여 제작한 GST65 그리고 (c)는 기판의 온도를 150°C로 하여 제작한 GST66 시료의 단면사진이다.

온도의존성과도 일치한다. 이상의 결과를 종합해 보면 DC 출력이 45 W, 아르곤기체압력이 7 mTorr, 그리고 기층의 온도가 150°C 인 경우 GST 박막이 가장 균일하게 성장하였으며 밀한층과 소한층의 조밀도 차이는 15%(DC 출력이 30 W) ~19%(DC 출력이 45 W) 정도로 나타났다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) 박막을 마그네트론 스퍼터링으로 제작하고 in situ 타원계와 분광타원계를 사용하여 실

험환경변화에 따른 박막의 성장과정과 밀도변화를 연구하여 균일한 박막성장을 위한 최적의 실험조건을 찾고자 하였다.

DC 출력을 15 W, 30 W, 45 W로 설정하고 아르곤기체압력을 5 mTorr, 7 mTorr, 10 mTorr로 변화시키며 GST 박막을 성장시키고 이들의 in situ 타원상수 성장곡선 분석 및 분광타원 데이터 분석을 통하여 박막의 성장에 따르는 밀도분포의 변화를 조사하였다.

제작된 GST 박막의 균일하지 않은 밀도분포는 밀-소-중의 세 개의 층으로 나누어 표현할 수 있었다. 분광타원법을 사용하여 밀, 소, 중으로 나눈 층들의 밀도와 두께를 결정한 후 이 분석결과를 사용하여 in situ 타원계로 측정된 성장곡선을 전산시뮬한 성장곡선과 비교하여 성장단계별로 밀도변화를 각 층의 두께값 변화로 나타내었다. GST 박막은 DC 출력이 30 W, 또는 45 W 그리고 아르곤기체압력이 7 mTorr 일 때 상대적으로 균일하게 성장하였으나 각층의 void 함량은 최대 약 50%의 차이를 보여 주었다. 기판온도가 증가함에 따라 GST 박막의 밀도균일성은 향상되었으며 기판온도가 150°C일 때 박막이 가장 균일하게 성장하는 것으로 나타났다. 이러한 온도 의존성은 주사형전자현미경(SEM)을 사용해서 관찰한 GST 박막의 단면사진을 통하여 확인할 수 있었다.

요약하면 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 GST 박막의 경우, DC 출력이 45 W, 아르곤기체압력이 7 mTorr, 기층온도가 150°C 일 때 가장 균일한 밀도분포를 보여주는 것으로 분석되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비(KRF-2001-DP0201) 지원을 받아 이루어졌습니다.

#### 참고문헌

- [1] M. Shoji, A. Nakamura, H. Miyashita, J.-I. Minamino, S. Furumiyu, T. Ishida, and H. Ishibashi, "High-Density recording on a phase-change rewritable disk using a 405 nm blue laser diode," *J. Appl. Phys.*, vol. 41, pp. 1687, 2002.
- [2] 김수경, 김진홍, 이승엽, 최영진, *정보저장기기의 기초와 응용*, 홍릉과학출판사, 2002.
- [3] N. Akahir and N. M. Yagawa, "High-density recording on phase-change optical disks," *Optical Data Storage Proc. SPIE*, vol. 2514, pp. 294, 1995.
- [4] T. Ide, M. Suzuki, and M. Okada, "Spectroscopic Ellipsometry studies on optical constants of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  use for phase change optical disks," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, L529, 1995.
- [5] 김상준, 김상열, 서훈, 박정우, 정태희, "분광타원해석법을 이용한  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 복소굴절률 결정," *한국광학회지*, 8권, 6호, pp. 394, 1997.
- [6] 김상열, *타원법*, 아주대학교 출판부, 2000.
- [7] 김종혁, 이학철, 김상준, 김상열, 안성혁, 원영희, "In situ ellipsometry를 사용한 광기록매체용 Ge-Sb-Te 다층박막성장의 실시간 제어," *한국광학회지*, 13권, 3호, pp. 215,

- 2002.
- [8] S. Lee, J. Hong, and Soo-ghee Oh, "Real-time ellipsometry studies of gold thin-film growth," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 3662, 1997.
- [9] T. Takahashi, K. Masugata, H. Kawai, S. Kontani, and J. Yamamoto, "Surface morphology of TiN films reactively deposited by bias sputtering," *Vacuum*, vol. 59, pp. 777, 2000.
- [10] X. S. Miao, T. C. Chong, Y. M. Huang, K. G. Lim, P. K. Tan, and L. P. Shi, "Dependence of optical constants on film thickness of phase-change media," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 1638, 1999.
- [11] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films* (Academic Press INC, 1992) chap. 3.
- [12] S. Ghosh, F. Singh, D. Choudhary, D. K. Avasthi, V. Ganesan, P. Shah, and A. Gupta, "Effect of substrate temperature on the physical properties of copper nitride films by r.f. reactive sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, pp. 1034, 2001.
- [13] C. Nunes de Carvalho, A. M. Botelho do Rego, A. Amaral, P. Brogueira, and G. Lavareda, "Effect of substrate temperature on the surface structure, composition and morphology of indium-tin oxide films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 124, pp. 70, 2000.
- [14] Y. Haga and O. Nittono, "Columnar structures in Fe-based metallic multilayers prepared with the facing-target-type DC sputtering method," *Thin Solid Films*, vol. 281-282, pp. 132, 1996.
- [15] T. Miyoshi, Y. Haga, and O. Nittono, "Microstructure and preferred orientation in pure titanium films deposited by two-facing-target-type DC sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 281-282, pp. 128, 1996.
- [16] A. Lobo, S. Gokhale, and S. K. Kulkarni, "Surface morphology and electronic structure of Ge/Si(111)  $7 \times 7$  system," *Applied Surface Science*, vol. 173, pp. 270, 2001.
- [17] Y. Homma, H. Yamaguchi, and Y. Horikoshi, "In situ observation of MEE GaAs growth using scanning electron microscopy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 175/176, pp. 292, 1997.

### Study of optimum growth condition of phase change Ge-Sb-Te thin films as an optical recording medium using in situ ellipsometry

Sang Youl Kim<sup>†</sup> and Xue Zhe Li

*Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, Suwon 442-749, KOREA*

<sup>†</sup>E-mail: sykim@ajou.ac.kr

(Received November 28, 2002, Revised manuscript February 7, 2003)

The spectro-ellipsometric constant  $\Delta$ ,  $\Psi$  and the ellipsometric growth curves at the wavelength of 632.8 nm are collected. These are critically examined to find out the optimum growth condition of phase change  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST) thin films as an optical recording medium. GST films are prepared using DC magnetron sputtering technique, under the selected experimental conditions of Ar gas pressure (5 mTorr, 7 mTorr and 10 mTorr), DC power of sputtering gun (15 W, 30 W and 45 W), and substrate temperature (from room temperature to 180°C). Based on the three film model, the density distribution of deposited GST films are obtained versus Ar gas pressure and DC power by analyzing spectro-ellipsometric data. The calculated evolution curves at the wavelength of 632.8 nm, are fit into the in situ observed ones to get information about the evolution of density distribution during film growth. The density distribution showed different evolution curves depending on deposition conditions. The GST films fabricated at DC power of 30 W or 45 W, and at Ar gas pressure of 7 mTorr turned out to be the most homogeneous one out of those prepared at room temperature, even though the maximum density difference between the dense region and the dilute region of the GST film was still significant (~50%). Finally, in order to find the optimum growth condition of homogeneous GST thin films, the substrate temperature is varied while Ar gas pressure is fixed at 7 mTorr and DC power at 30 W and 45 W respectively. A monotonic decrease of void fraction except for a slight increase at 180°C is observed as the substrate temperature increases. Decrease of void fraction indicates an increase of film density and hence an improvement of film homogeneity. The optimum condition of the most homogeneous GST film growth turned out to be 7 mTorr of Ar gas pressure, 150°C of substrate temperature, and 45 W of DC power. The microscopic images obtained using scanning electron microscope, of the samples prepared at the optimum growth condition, confirmed this conclusion. It is believed that the fabrication of homogeneous GST films will be quite beneficial to provide a reliable optical recording medium compatible with repeated write/erase cycles.

*Classification code:* OM.020.