

Vacuum Ultra Violet Spectroscopic Ellipsometry 를 이용한 BaSm₂Ti₄O₁₂ 의 광 특성 연구

황순용^a · 윤재진^a · 정용우^a · 변준석^a · *김영동^a · 정영훈^b · 남 산^c

^a경희대학교 물리학과 및 나노광물성연구실, 서울 130-701

^b한국요업기술원 전자부품 및 소재본부, 서울 153-801

^c고려대학교 신소재공학과 및 전자재료연구실, 서울 136-701

(2008년 12월 22일 받음, 2009년 1월 20일 수정, 2009년 1월 20일 확정)

본 연구에서는 분광타원분석법을 이용하여 최근 주목 받고 있는 microwave dielectric materials 인 BaSm₂Ti₄O₁₂ 박막의 광 특성을 0.92 ~ 8.6 eV 에너지 영역에서 분석하였다. 광역 에너지영역에서 측정이 가능한 Vacuum Ultra Violet spectroscopic ellipsometer 를 사용하여 시료의 광 스펙트럼을 측정 하였으며, 측정된 스펙트럼으로부터 BaSm₂Ti₄O₁₂ 박막의 광 특성을 얻기 위하여 Tauc-Lorentz 분산 함수를 이용하였고, 고 에너지 영역대의 새로운 피크구조 (structure) 를 최초로 발견하였다.

주제어 : 타원편광분석법(Ellipsometry), 유전함수, BaSm₂Ti₄O₁₂, Tauc-Lorentz 분산 모델

I. 서 론

Metal-insulator-metal (MIM) capacitor 분야에서는 기존에 절연체로 사용되어졌던 물질의 한계를 극복함으로써 반도체 소자의 고집적화를 이루기 위해 최근 microwave dielectric materials 의 연구에 주목하고 있다 [1]. BaSm₂Ti₄O₁₂ (BST) 박막은 microwave dielectric materials 중에서도 좋은 microwave dielectric 특성을 가지고 있고, 이러한 BST 박막의 전기적 특성은 몇몇의 연구자들에 의해서 보고된 바 있지만 [2,3] 광 특성에 대한 연구는 거의 보고 되지 않았으며, 최근 본 연구실에서 처음으로 분광타원편광 분석법 (ellipsometry) 을 이용하여 보고한 바 있다 [4,5]. 타원편광분석법은 반도체 박막들의 광 특성과 두께 등을 Kramers-Kronig 관계식 없이도 정확하게 측정할 수 있는 기술이다 [6]. 기존에 보고된 BST 박막의 광 특성은 1.5 ~ 6.5 eV 의 에너지 영역으로 제한되어 있었기에, 본 연구에서는 Vacuum Ultra Violet spectroscopic ellipsometer (VUV-SE) 를 이용하여 보다 확장된 에너지 영역 (0.92 ~ 8.6 eV) 에서의 BST 박막의 광 특성을 처음으로 연구하였다. 측정된 광 스펙트럼으로부터 BST 박막의 굴절률 함수 ($N = n + ik$) 를 얻기 위하여 Tauc-Lorentz (TL) 분산 모델을

[7] 이용하였다. 그 결과 기존의 보고되었던 굴절률 함수에 서는 [4,5] 확인하지 못하였던 고 에너지 영역대의 새로운 구조 (structure 또는 peak) 를 발견하였다.

II. 실험방법

Fig. 1 은 준비한 BST 시료의 구조도이다. BST 박막은 지름 3 인치 BST target 이 장착된 rf-magnetron sputter 로 Pt/Ti/SiO₂/c-Si (100) 기판 위에 conventional solid state method 로 증착 온도와 annealing 조건을 다르게 하여 6 개의 박막을 준비 하였다. Table 1 은 세부적인 박막의 성장 조건을 보여준다. BST 박막들은 8 mTorr 의 압력의 산소와 아르곤 혼합기체 (O₂:Ar = 1:4) 분위기속에서 120 W 의 sputtering power 로 각각 실온, 300° C, 700° C 에서 증착 한 후에 rapid thermal annealing (RTA) 기법을 이용하여 900° C 에서 annealing 하였다. 준비된 BST 박막의 광 특성 분석을 위해 VUV-SE 를 이용하여 0.92 ~ 8.6 eV 의 에너지 영역에서 60, 65, 70° 의 입사각으로 BST 박막의 유전함수 스펙트럼을 측정 하였다. VUV-SE 는 nitrogen purged chamber 를 사용함으로써 대기 중에서 흡수되어

* [전자우편] ydkim@khu.ac.kr

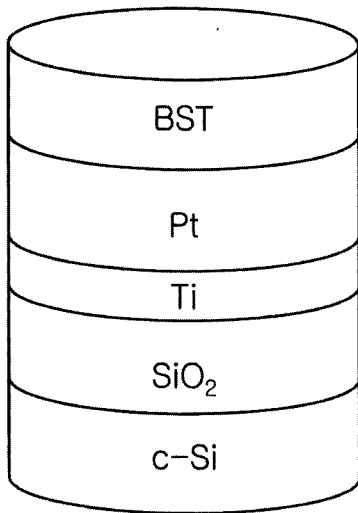


Figure 1. Sample structure of the BST films.

통과 하지 못하는 자외선 영역의 파장 빛 까지도 사용할 수 있어서 보다 넓은 분광 에너지 영역을 갖는다 [8,9]. 또한 auto retarder, rotating analyzer, Xenon lamp 와 Deuterium lamp 를 사용하며 photomultiplier tube 와 solidstate detector 등의 광 검출 부품으로 구성되어있다. Fig. 2 는 VUV-SE 의 개략적인 모식도이다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 3 은 VUV-SE 로 측정된 BST 시료의 Ψ 와 Δ 스펙트럼이다. 스펙트럼의 변화를 간단하게 보여주기 위해 입사각 60° 의 데이터만 나타내었으며 Ψ 와 Δ 스펙트럼을 각각 맨 아래의 스펙트럼에 대해 각각 30, 100 씩을 더하였다. 측정된 스펙트럼으로부터 BST 박막 자체만의 광 특성 분석해 내기 위하여 Fig. 1 과 같이 5-layer 다층 구조 모델을 세웠다. 여기서 BST 박막은 Fig. 1 의 Pt/Ti/SiO₂/c-Si 구조로 적층된 기판위에 성장 시켰는데 적층된 기판 최상층의 Pt 층의 두께가 70 nm 이고, 우리가 측정된 에너

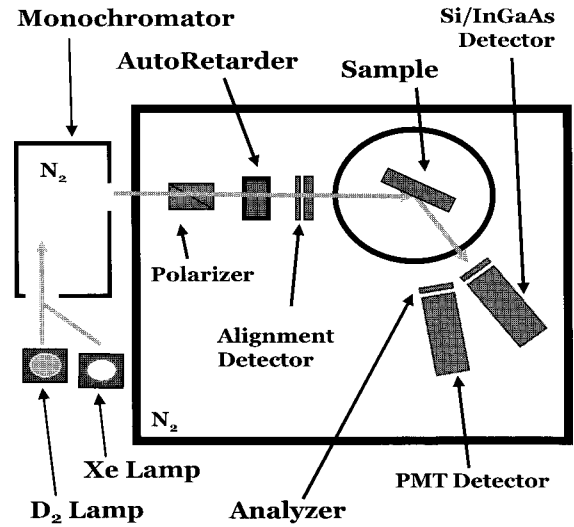


Figure 2. Schematic diagram of the VUV-SE.

지 구간 (0.92 ~ 8.6 eV) 에서는 Pt 의 광 침투 깊이 (skin depth) 가 15 nm 정도이기 때문에 광원이 Pt 층 하부에는 도달하지 못하므로 Ti, SiO₂, c-Si 층들의 효과는 측정 데이터에 포함되지 않았다고 판단된다. 실제로 분석 모델의 5 개의 층을 사용한 경우와 기판이 Pt 만으로 이루어져 있다고 가정한 경우, 다층구조 계산의 결과는 동일하였다.

BST 박막의 광 특성을 표현하기 위하여 TL 분산 모델을 사용하였고, 각각의 fitting 변수들을 조절하여 광 특성을 분석하였다. TL 분산 모델은 기존의 Lorentz 모델이 에너지 갭 보다 작은 에너지 영역에서 소광계수 k 가 0 으로 수렴하는 현상을 기술할 수 없었던 문제점을 보완하기 위해 Tauc-joint density of state 개념을 추가하여 제시된 모델이다 [7]. TL 분산 모델의 자세한 설명은 Ref. 7 에 기술되어 있는데, 여기서 간략하게 설명 하자면, TL 분산 모델에서 기술되는 유전함수의 허수부는 식 1 과 같다.

$$\begin{aligned} \epsilon_2 &= \frac{AE_0C(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2} \frac{1}{E} & E > E_g, \\ &= 0 & E \leq E_g \end{aligned} \tag{1}$$

여기서 E_0 는 peak transition energy, C 는 broadening, E_g 는 optical band edge, A 는 transition 확률에 비례하는 값 (amplitude) 을 각각 의미한다. 식 1 과 같이 표현된 유전함수의 허수부에 대해, 실수부는 numerical integration 으로 얻어 낼 수 있으며, 이를 통해 BST 박막들에 대한 분석을

Table 1. Various conditions for BST films preparation

Sample	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Deposition temperature	Room temp.	300°C	700°C	Room temp.	300°C	700°C
Annealing temperature	×	×	×	900°C	900°C	900°C

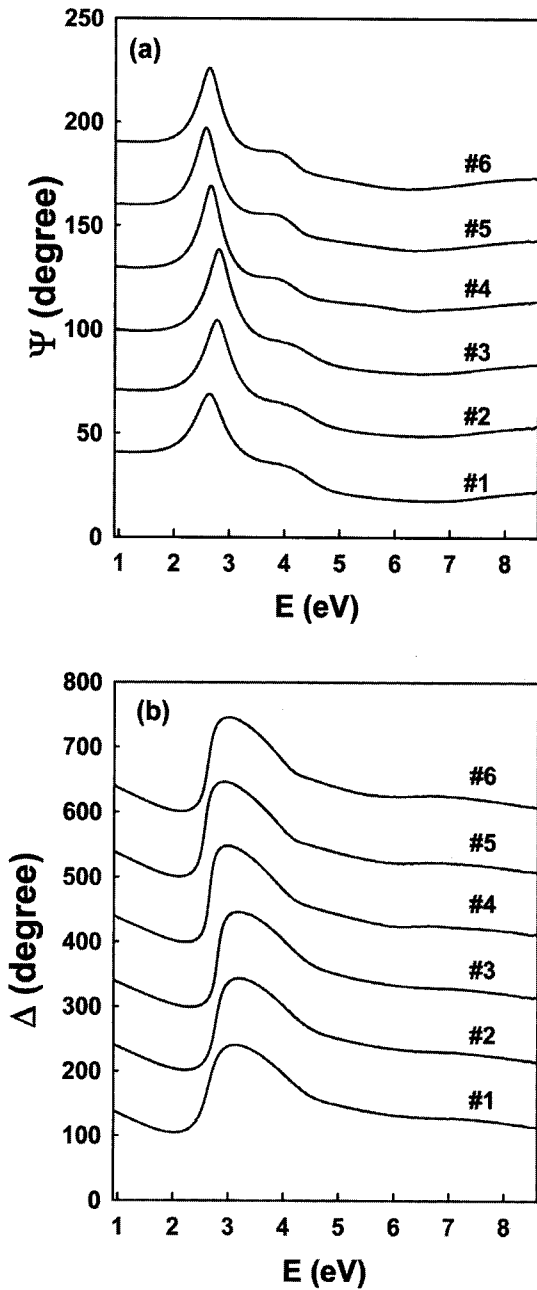


Figure 3. (a) Ψ and (b) Δ spectra of the all BST samples at 60° incident angle. Spectra (a) and (b) are offset from the bottom spectrum by 30 and 100, respectively.

실시하였다. TL 분산모델로 fitting 하여 분석된 변수들의 값은 Table 2 에 나타내었다. 이전에 보고되었던 결과에서는 에너지 영역이 제한됨에 따라 1 개의 TL oscillator 만을 사용하여 분석이 시행 되었지만 본 연구에서는 보다 확장된 에너지 영역에서 2 개의 TL oscillator 로 분석이 이루어졌다. Fitting 을 하는 과정에서는 3 개의 입사각에서 측정된

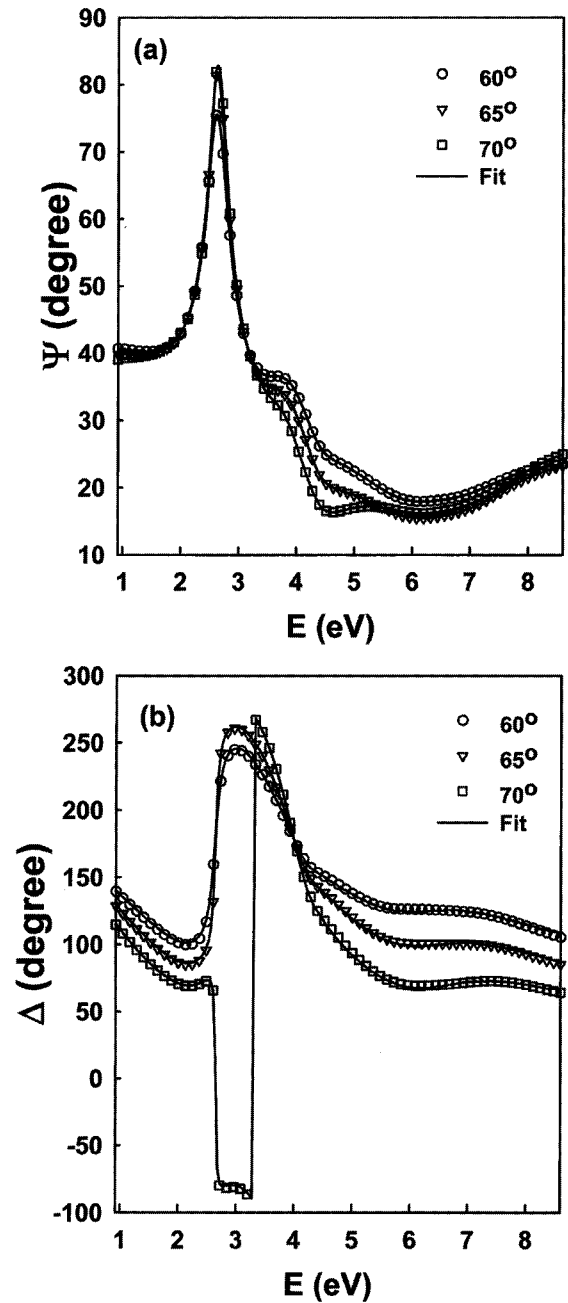


Figure 4. Best fit curves of the measured (a) Ψ and (b) Δ spectra of the #6 BST sample.

스펙트럼들을 모두 함께 실시하였다. Fig. 4 는 하나의 예로써 보여주는데, symbol 들과 실선은 각각 #6 시료의 측정된 Ψ 와 Δ 값과 TL 분산 모델링을 통한 fitting 곡선이며, 다른 모든 시료들도 똑같은 수준의 fitting 결과를 보여주었다. 이를 통해 측정 데이터와 분석 결과가 정확하게 일치함을 볼 수 있다.

TL 분산 모델 fitting 을 통하여 BST 박막의 정확한 굴절율 (n) 과 소광계수 (k) 를 얻어 낼 수 있었으며 그 결과

Table 2. Fit results of TL oscillator parameters. Names of the parameter are taken from Ref. 5

Sample	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Parameters of the 1st TL oscillator						
<i>A</i>	74,555	114,790	139,660	155,480	183,310	192,270
<i>E</i> ₀	4,957*	4,798*	4,754*	4,580*	4,480*	4,460*
<i>C</i>	2,240	1,782	1,574	1,658	1,348	1,222
<i>E</i> _g	3,470*	3,641*	3,719*	3,430*	3,559*	3,610*
Parameters of the 2nd TL oscillator						
<i>A</i>	35,190	39,734	40,539	54,995	59,676	63,963
<i>E</i> ₀	7,804	7,739	7,658	7,698	7,627	7,470
<i>C</i>	3,231	3,019	2,905	2,889	2,864	2,638
<i>E</i> _g	3,550	3,710	3,900	4,470	4,573	4,671

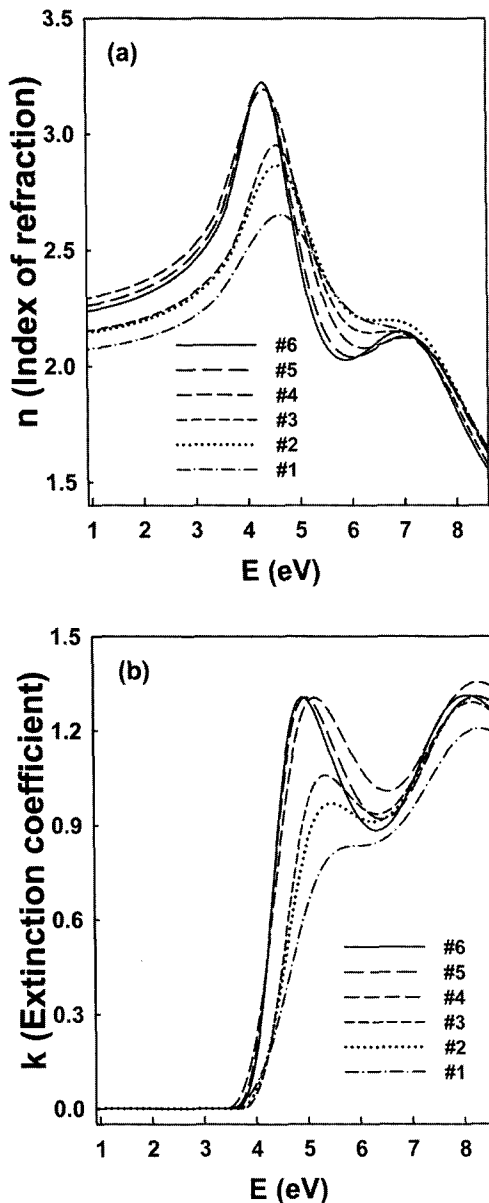


Figure 5. (a) Index of refraction and (b) Extinction coefficient line shapes of the BST films.

를 Fig. 5 에 나타내었다. Fig. 5 에서는, 기존에 보고된 1.5 ~ 6.5 eV 의 에너지 구간에서의 *n*, *k* 스펙트럼의 경향성과 정확히 일치하는 것을 확인하였고 [5], 그 이상의 고에너지 영역에서의 정보 또한 얻어 낼 수 있었다. 이를 통해 6.5 ~ 8.6 eV 의 구간에서 새로운 피크의 존재를 처음으로 발견하였다. Table 2 에서 각각의 TL oscillator 들의 변수를 살펴보면 첫 번째 TL oscillator 와 두 번째 TL oscillator 모두 *A* 는 증가하고 *C* 는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 비정질 물질이 결정화 되면서 *k* 스펙트럼이 밴드갭 이하에서는 0 값을 갖다가 밴드갭 이후에서 급격하게 증가하는 기존 연구들과 [10,11] 정확하게 일치하고 있는데, 이는 BST 박막이 성장 조건과 열처리에 따라 결정화가 진행되고 있다는 것으로 해석할 수 있다. 분석결과를 통해 증착 온도가 높을수록 시료의 결정화 경향이 증가 하고 thermal annealing 의 과정을 거친 4 번, 5 번, 6 번의 시료가 1 번, 2 번, 3 번의 시료보다 결정화와 동시에 굴절률과 소광계수가 급격하게 변화하는 것을 보았을 때에, BST 박막의 결정화 과정에는 thermal annealing 과정이 증착 온도 보다 더 큰 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 따라서 본 연구의 결과는 기존의 분석과 부합하고 있으며 [5], 또한 확장된 에너지 스펙트럼 영역에 대한 결과까지 포함하고 있으므로 현재까지 가장 정확한 BST 박막의 광 특성을 정의하고 있다고 할 수 있다.

IV. 결 론

Vacuum Ultra Violet spectroscopic ellipsometer (VUV-SE) 를 이용하여 기존에 타원편광분석법으로 보고되었던 BaSm₂Ti₄O₁₂ (BST) 박막의 광 특성 분석을 보다 확장된

고 에너지 영역에서 실시하였다. 증착 조건과 annealing 조건을 달리한 BST 박막들을 0.92 ~ 8.6 eV 에너지 구간에서의 광 스펙트럼을 측정하였고 Tauc-Lorentz (TL) 분산 모델을 이용하여 분석하였다. 분석 결과에서 BST 박막의 증착온도에 따른 결정화 경향성과 thermal annealing 이 BST 박막의 결정화에 많은 영향을 준다는 기존의 연구 결과를 확인함과 동시에, 에너지 영역의 제한으로 이전에는 확인 할 수 없었던 고 에너지 스펙트럼 구간에서의 새로운 피크구조를 처음 발견하였고, 보다 정확한 BST 박막의 광 특성을 정의 할 수 있었다. 타원편광분석법을 통한 BST 박막의 광 특성의 연구는 Microwave dielectric 물질에 대한 데이터 베이스 구축 및 고속 소자의 발전 등에 유용하게 이용될 것이라고 예상된다.

감사의 글

본 연구는 경희대학교 대학원의 2008 학년도 1차 우수연구논문 장학금으로 지원 받아 연구되었음.

참고문헌

[1] P. S. Cheng, C. F. Yang, Y. C. Chen, and W. C. Tzou, *Ceramics International* **26**, 877 (2000).
 [2] Y. H. Jeong, B. J. Kim, B. Y. Jang, J. B. Lim,

S. Nahm, and H. J. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **153**, G755 (2006).
 [3] K. Wada, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *J. European Ceramic Soc.* **23**, 2535 (2003).
 [4] J. J. Yoon, Y. W. Jung, S. Y. Hwang and Y. D. Kim, S. Nahm, and Y. H. Jeong, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 1352 (2008).
 [5] J. J. Yoon, S. Y. Hwang, Y. J. Kang, Y. D. Kim, S. Nahm, and Y. H. Jeong, *Thin Solid Films*, (Accepted).
 [6] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Appl. Opt.* **14**, 220 (1975).
 [7] G. E. Jellison, Jr, and F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 371 (1996).
 [8] 정용우, 공태호, 이선영, 김영동, *한국진공학회지* **16**, 40 (2007).
 [9] T. H. Ghong, T. J. Kim, S. Y. Lee, Y. D. Kim, J. J. Kim, H. Makino, and T. Yao, *Microelectronics Journal* **39**, 541 (2008).
 [10] T. Suzuki and S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4900 (1993).
 [11] S. G. Choi, Y. D. Kim, S. D. Yoo, D. E. Aspnes, I. Miotkowski, and A. K. Ramdas, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 249 (1997).

Optical Study of BaSm₂Ti₄O₁₂ by Vacuum Ultra Violet Spectroscopic Ellipsometry

S. Y. Hwang^a, J. J. Yoon^a, Y. W. Jung^a, J. S. Byun^a, *Y. D. Kim^a,
Y. H. Jeong^b, and S. Nahm^c

^aNano-Optical Property Laboratory and Department of Physics, Kyung Hee University, Seoul 130-701

^bKorea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul, 151-801

^cDepartment of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701

(Received December 22, 2008, Revised January 20, 2009, Accepted January 20, 2009)

We performed a study on optical properties of BaSm₂Ti₄O₁₂ thin films by vacuum ultra violet spectroscopic ellipsometry in the 0.92~8.6 eV energy range. For the analysis of the measured ellipsometric spectra, a 5-layer model was applied where optical property of the BaSm₂Ti₄O₁₂ layer was well represented by a Tauc-Lorentz dispersion function. Our analysis clearly showed new structure in high energy region at about 7.5 eV. Consistent changes of refractive index & extinction coefficient of the BaSm₂Ti₄O₁₂ thin film by the growth and annealing temperatures were also confirmed.

Keywords : Ellipsometry, Dielectric function, BaSm₂Ti₄O₁₂ (BST), Tauc-Lorentz dispersion model

* [E-mail] ydkim@khu.ac.kr