

PDP용 CuN/Cu/CuN 전극재료의 개발에 관한 연구 Development of the CuN/Cu/CuN type Electrode Material for the PDP

-성열문*, 정신수, 류재하[&], 김재성[&], 조정수^o, 박정후^o-
부산대학교 공과대학 전기공학과
&: LG 전자 VDP 연구소

-Y.M. Sung*, S.S. Jeong, J.H. Ryu[&], J.S. Kim[&], J.S. Cho^o, C.H. Park^o-
Dept. of Electrical Engineering, Pusan National University
&: LG VDP Research Lab.

* 부산대학교 전기공학과 박사과정, 석사과정
& LG 전자 VDP 연구소 선임연구원, 연구원
o 부산대학교 전기공학과 교수

Abstract- A new type $Cu_xN/Cu/Cu_xN$ thin film electrode material with high adhesion to glass was developed by the dc reactive planar magnetron sputtering system for the PDP(Plasma Display Panel). The adhesive force of the Cu_xN thin film was in the range of 20~40(N) under the conditions of the N_2 partial pressure of 15%, discharge current of 70mA, discharge voltage of 450V and substrate bias voltage of -100V. The adhesive force was depended on the N_2 partial pressure, discharge current and substrate bias voltage.

1. 서론

박막전극형성 및 line-patterning 분야에 있어서 전극재료의 저저항화는 고집적화에 따른 선저항 증가 등의 문제점들을 해결하기 위한 필연적인 과제이며, 기존의 Al, Au전극 대신에 최근에는 전도성이 우수한 Cu를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그런데 Cu는 공기중에서 쉽게 산화되며, SiO_2 와의 확산문제, 그리고 Glass와 같은 대부분의 절연체와 계면결합력이 매우 나쁘기 때문에 전극재료로 사용되기 위해서는 Cu 표면의 비활성화와 고부착력의 기계적 특성강화 등이 선결과제이다.^{1,2,3)}

최근 TFT-LCD 등과 함께 활발하게 개발 연구되고 있는 PDP(Plasma Display Panel)는^{4, 5)}

미소방전을 이용한 벽걸이용 대형 표시소자로서 제작공정상 대면적의 평판형 Glass에 배선 혹은 방전전극을 수 십 ~ 수 백 μm 크기로 직접 형성하게 되는데, 현재 AC PDP방식에서도 값이 저렴하고 전도성이 우수한 Cu를 배선 및 전극재료로서 이용하고 있다. 그러나 Cu 자체만으로는 Glass와의 계면 결합력이 매우 약하므로 현재에는 비교적 결합력이 양호한 Cr을 계면 결합용 재료로 사용하는 Cr/Cu/Cr의 다층박막 형태의 전극방식을 채택하여 기존의 저부착력, 고가인 Au 전극을 대신하고 있으며, 그 외에 Cr/Au/Cr 방식도 채택하고 있다. 그러나 Cr 역시 금속이므로 Glass와의 결합력에는 한계가 있으며 특히, 500~600 $^{\circ}C$ 정도의 PDP 열처리 공정시 이러한 다층박막 형태의 금속전극에서는 재료마다 상이한 팽창율로 인한 계면 분리(박리), 계면 크랙(crack) 및 기포가 발생할 확률이 커서 방전 불안정 등으로 인한 디스플레이의 수명 단축에 영향을 주며, 이중의 금속전극을 다층으로 형성해야 하므로 공정 또한 복잡하다.

본 연구에서는 Cu를 PDP용 박막전극 및 배선재료로서 사용할때 기존의 Cr/Cu/Cr이나 Au전극 방식에서 나타나는 Glass와의 부착력 특성, 고가, 공정의 복잡성 등을 개선하는 새로운 방안으로서 PDP용 대면적 박막제작에 적합한 DC 평판형 마그네트론 스파터링 방식에 의해 $Cu_xN/Cu/Cu_xN$ 박막 전극을 제작하여 Glass기판과의 부착력 특성 및 Cu_xN 박막의 물성을 제작조건과의

상관관계를 통해 고찰하고자 하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

그림 1은 실험장치의 개략도를 나타내고 있다. 실험장치는 진공배기 시스템, 외부 자계코일 그리고 전원장치 등으로 구성되어 있다. 진공 시스템은 플라즈마로 인한 가열방지를 위해 2중 수냉벽으로 제작하였으며, 로타리 및 디퓨전 펌프에 의해 10^{-6} Torr 이상 초기 배기한 후 MFC에 의해 동작가스의 유량을 조절하여 박막제작에 적합한 적정압력을 일정하게 유지할 수 있도록 하고 있다. 자계는 타겟내부에 영구자석을 설치하여 타겟 앞면에 약 250Gauss의 자계가 형성되도록 하였다. 본 연구에서 사용된 평판형 마그네트론 스파트링 장치는 타겟의 면적을 수 m 까지 크게 만들 수 있고, 균일한 코팅이 가능하므로 PDP용 대면적 박막제작에 적합한 방식으로서, 본 실험에서는 Cu를 음극타겟 재료로 하고 평판직경을 70mm로 하였다. 타겟 내부의 가열방지를 위해 냉각수를 도입하였으며, 기판은 부의 bias 전압을 인가하여 bias 효과에 의해 Cu_xN 코팅막의 부착성을 향상시키고자 하였다. 더우기, 부착특성이 우수한 양질의 Cu_xN 막을 형성하기 위한 플라즈마의 최적조건을 구하기 위하여 본 실험에서는 Double Probe를 이용하여 플라즈마 진단을 행하였다. 사용한 Double probe의 팁재질은 직경 0.25mm의 텅스텐선으로 하였고, Probe 팁의 간격은 약 2mm정도로 유지하였다. Probe의 I-V 특성곡선은 X-Y Plotter에 연결하여 처리하였다. 그리고 형성된 Cu_xN 박막의 특성평가로서 밀착성, 우선방향 결정성장, 표면 morphology 등을 각각 XRD, SCRATCH 테스트, EPMA, XPS, SEM 등에 의해 측정 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

일반적으로 반응성 스파트링에 의한 질화물 혹은 산화물 박막을 형성할 경우 박막의 반응성은 2가지 요인 즉, 반응가스의 비율과 스파터 속도에 크게 좌우되며, 반응가스의 비율이 높고 스파터 속도가 낮을수록 얻어지는 박막의 반응성은 증가한다. 그리고 박막의 부착력은 기판의 표면상태, 전위 등 많은 요인들에 의해 영향을 받는다. Cu의 경우 스파터율은 2.85로서 다른 금속에 비해 매우 높은 반면, 질소와는 화학적으로 강한 결합을 하기 어렵고, Glass기판과의 부착력이 매우 낮기 때문에 본 연구에서 얻고자 하는 부착력이 우수한 Cu/ Cu_xN 박막의 제작을 위해서는 반응성 및 부착특성과 밀접한 상관관계가 있는 방전전류-전압 특성과 플라즈마 파라메타 특성 등에 대한 체계적이고 상세한 고찰이 수행되어야 한다.

그림 2는 일정압력 10 mTorr에서 평판형 마그네트론 스파트링 시스템의 질소분압에 대한 방전전류-전압특성 곡선을 나타낸다. 질소분압이 증가할수록 일정 방전전류에 대한 방전전압이 증가하였고 이는 질소와 Ar의 충돌단면적 차와 관계가 있는 것으로 생각된다.

그림 3은 Double Probe로서 측정된 DC 평판형 마그네트론 스파트링 시스템의 방전전류와 압력에 따른 전자온도, 밀도 값을 나타낸다. 방전전류가 증가할수록 전자온도, 밀도는 증가하였으며 동작압력이 증가하면 밀도는 증가하는 반면 전자온도는 감소하는 경향을 나타내었다. 전자온도는 3~4 eV범위였으며, 밀도의 경우 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 범위의 값이 얻어졌다. 그림 2, 3의 방전-플라즈마 특성에 대하여 이때 얻어진 박막특성을 분석한 결과, 대체로 Cu_xN 의 질화도가 증가할수록 Glass 기판과의 부착강도가 증가함을 알 수 있었다. 본 실험에서는 질소분압비 15% 이상, 방전전류 100mA 이하, 방전전압 450V 이하에서 양호한 특성의 Cu_xN 박막을 얻을 수 있으며, 이때 측정된 전자온도는 Cu의 표면결합 에너지(3.5eV)보다 낮은 3 eV정도의 저온 고밀도 플라즈마 조건임을 알 수 있었다.

그림 4는 방전전류에 따른 Glass와 Cu/ Cu_xN 박막의 부착력 특성을 나타낸다. 부착력은 스크래치 테스터에 의해 측정하였으며 본 실험에서는 특히, 기판에 bias 전압을 인가하여 부착력을 향상시키고자 하였다. 측정된 시료들은 bias효과가 가장 잘 나타났던 -100V의 bias전압을 인가했을 경우이며 박막 두께는 거의 $1\mu\text{m}$ 로서 동일하다. 그림에서 알 수 있듯이 방전전류가 증가하면 스파터율은 증가하는 반면, Cu_xN 박막의 질화도가 감소하게 되어 오히려 부착력은 감소하였으며, 순수한 Cu의 부착력이 대개 5N 이하로 매우 낮은데 비해 Cu_xN 박막의 경우 30~40N 범위의 우수한 부착특성을 얻을 수 있었다. 그리고 Cu박막의 경우 bias효과는 나타나지 않고, 오히려 bias전압이 증가할수록 부착력이 감소하는 경향이 나타났다.

그림 5는 Cu와 Cu_xN 박막의 Scratch channel을 나타낸다. 제작조건은 동작압력 10 mTorr, 질소분압 15%, 방전전류 70mA, 방전전압 450V, 그리고 -100V의 기판 bias 전압으로 일정하게 하였다. 사진에서 잘 나타나듯이 Cu를 질화시킴으로서 Glass와 40N이상의 높은 부착력을 얻을 수 있으며, Cu의 경우 약 3N의 하중에서부터 표면에 크랙이 발생하며, 20N 이상의 하중이 가해지면 Glass로부터 완전히 벗겨짐을 관찰할 수 있다.

그림 6은 Cu_xN 박막의 XPS 결과를 나타낸다. 제작조건은 그림 5와 동일하며 측정결과 박막표면의 대기누출에 의한 미량의 O와 C성분이 검출되었으며 이는 XPS의 높은 표면 분석력을 나타내며, 그림은 Ar 이온빔으로 시료표면을 약 60Å 정도 스파터하여 표면의 O와 C성분을 제거한 후 얻어진 결과이다. Cu_{2p} 와 N_{1s} 의 광전자 peak가 각각 Binding Energy 935eV, 404eV 영역에서 나타났으며 Cu와 N의 비율은 대략 7:3정도인 것으로 나타났다. 그러나 Cu와 N이 화학적으로 강한 결합을 이루고 있지 않아서 대부분의 Cu_xN 박막에서 N성분의 검출이 매우 어려웠으며 향후 이에 대한 자세한 고찰이 요구된다.

그림 7은 Cu와 Cu_xN 박막의 SEM 단면사진을 나타내며, 박막 형성조건은 앞과 동일하다. Cu박막의 단면사진에서는 결정립의 성장이 잘 나타나지 않는 데 비해, Cu_xN 박막의 경우 주상형으로 결정립의 성장을 확인할 수 있다. 이는 박막의 부착력과 밀접한 상관관계가 있음을 알 수 있다.

그림 8은 Cu와 Cu_xN 박막의 SEM 표면사진을 나타낸다. 박막 형성시 -100V의 bias 전압을 인가한 결과, Cu박막에서 미세한 크랙이 발생하였음을 확인할 수 있으며, 이는 bias 전압에 의한 이온 충격의 영향인 것으로 생각되며, Cu박막의 경우에는 기판 bias 전압으로 인해 오히려 박막의 기계적 특성이 저하될 수 있음을 의미한다. Cu에 비해 Cu_xN 박막에서 비교적 큰 표면 결정립의 성장을 확인할 수 있다.

4. 결 론

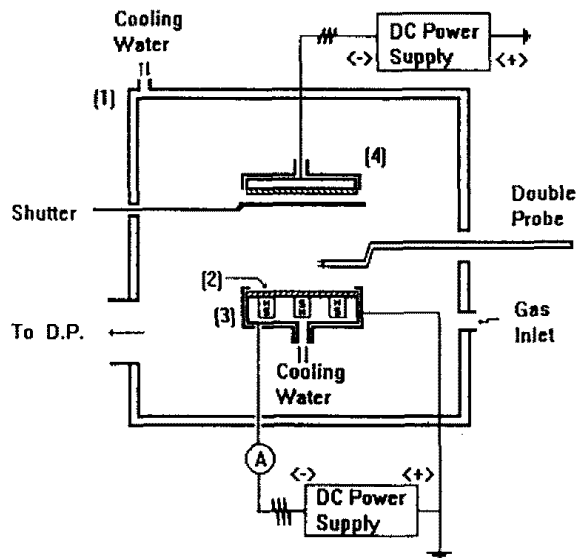
PDP용 배선 및 전극재료로서 DC 평판형 마그네트론 스파터링 방식에 의해 $Cu_xN/Cu/Cu_xN$ 박막전극을 제작하여 Glass기판과의 부착력 특성 및 Cu_xN 박막의 물성특성에 대한 이상의 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1 Cu는 Glass기판과 5N 정도의 부착력을 가지나 Cu_xN 박막의 경우 30~40N 범위의 강력한 부착강도를 가진다.
- 2 방전전류 및 방전전압이 낮을수록 그리고 N_2 가스 비율이 클수록 부착력이 우수한 Cu_xN 박막이 형성되며 본 실험에서는 방전전압은 450V 이하, 방전전류 100mA 이하, N_2 의 비율 15% 이상, 기판 bias -100V의 조건 하에서 양호한 Cu_xN 박막을 얻을 수 있었다.
- 3 PDP용 전극으로 $Cu_xN/Cu/Cu_xN$ 전극재료를 도입하기 위해서는 Glass와의 부착특성 외에도

열처리 공정에서 요구되는 온도에 따른 Cu표면의 비활성화 문제 등의 해결도 병행되어야 하며, 향후 이에 대한 연구를 계속 진행할 예정이다.

Reference

- 1) Yosi et al, Thin Solid films 262, pp 93-103, 1995
- 2) S. W. Russel et al, Thin Solid films 262, pp 1423-153, 1995
- 3) G. Raghavan et al, Thin Solid films 262, pp 168-176, 1995
- 4) H. Uchiike et al, SID 90 Digest, pp 481-484, 1990
- 5) H. Uchiike et al, Display Device 95, pp 32-37, 1995



[1] 진공 Chamber [2] Copper Target(음극) [3] Anode [4] 기판

그림 1. 실험장치의 개략도

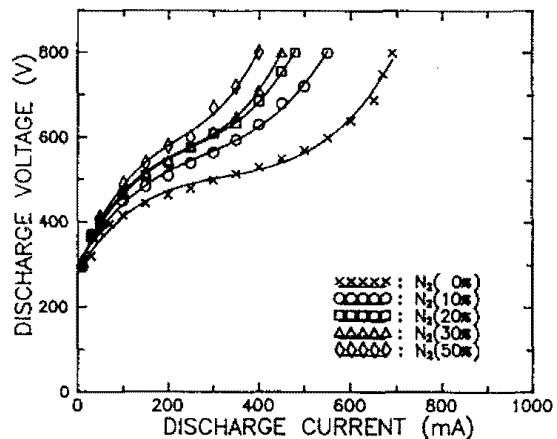


그림 2. DC 평판형 마그네트론 스파터링 장치의 질소분압에 대한 방전전류-전압특성

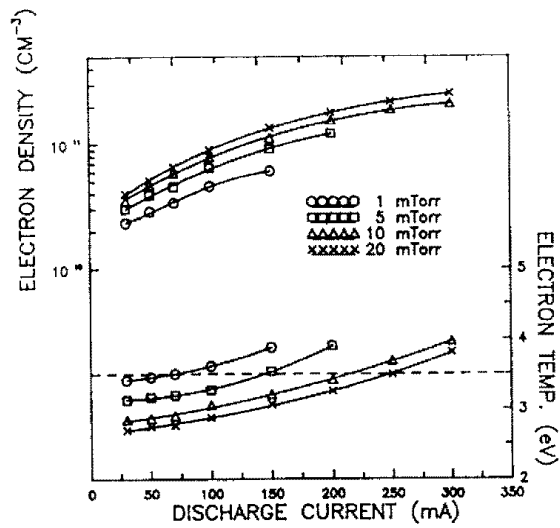


그림 3. DC 평판형 마그네트론 스파터링 장치의 전자온도 및 밀도 특성

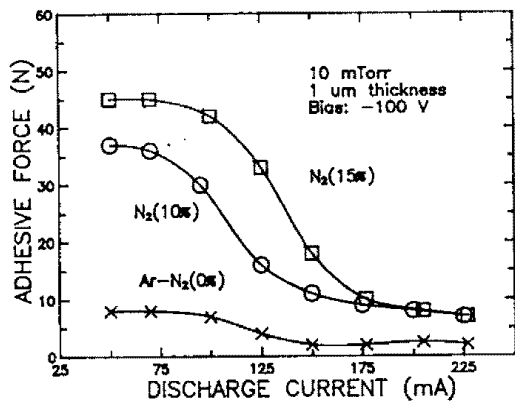


그림 4. 방전전류에 따른 Glass와 Cu/Cu_xN 박막의 부착력 특성

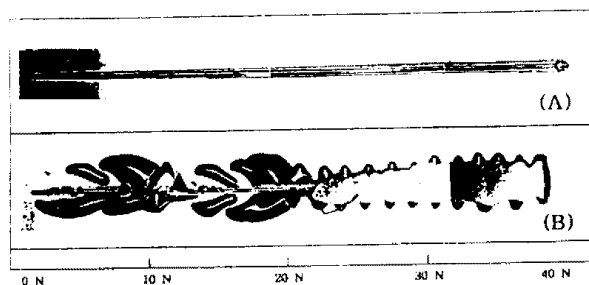


그림 5. Cu와 Cu_xN 박막의 Scratch channel 사진 (a: Cu_xN 박막 b: Cu 박막)

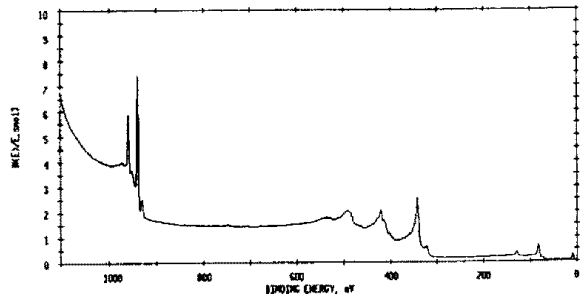
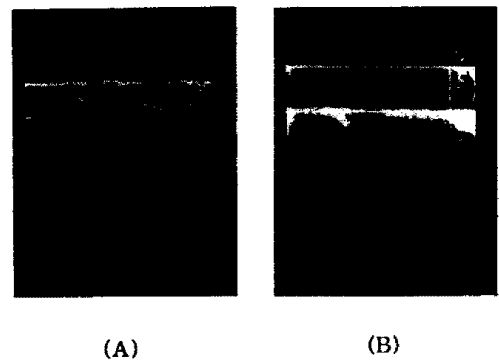
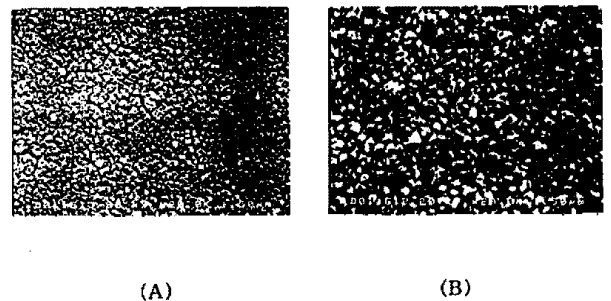


그림 6. Cu_xN 박막의 XPS 측정 결과



(a: Cu 박막 b: Cu_xN 박막)
그림 7. Cu와 Cu_xN 박막의 SEM 단면 사진



(a: Cu 박막 b: Cu_xN 박막)
그림 8. Cu와 Cu_xN 박막의 SEM 표면 사진