

HCD 이온 플레이팅법에 의해 증착된 MgO박막의 특성에 관한 연구

정우준⁰, 정희심, 황기웅
서울대학교 전기공학과

A Study on the Characteristics of the MgO Thin Film Deposited by the Hollow Cathode Discharge Ion Plating Method

Woo-Joon Chung, Heui-Seob Jeong, Ki-Woong Whang
Dep. of Electrical Engineering, Seoul National University

Abstract

MgO film was deposited on the glass substrate by the hollow cathode discharge ion plating method and the characteristics of the MgO thin film such as deposition rate, crystalline orientation, surface morphology and secondary electron coefficient were investigated. The deposition rate of MgO thin films were 430~1270Å/min at various temperatures and biases. The crystalline orientation of the MgO thin film changed from (200) to (220) upon increasing the HCD current from 100A to 200A. These results indicated that the crystalline orientation of the MgO thin film was determined by the super-saturation ratio. The (200) peak decreased and the (220) peak increased as the substrate bias increased, while both peaks increased as the substrate temperature increased. The grain size increased as the substrate bias increased and the secondary electron emission coefficient increased as the substrate bias increased.

1. 서론

교류 플라즈마 표시기(AC Plasma display panel)의 개발에서 가장 중요한 것 중의 하나가 오랜 시간 동안 안정적인 특성이 유지되는 패널을 만드는 것이다[1]. 교류 플라즈마 표시기의 경우 플라즈마에 직접 노출되는 것은 전극 위에 도포되어 있는 유전체인데 이는 플라즈마에 의해 쉽게 스퍼터링되어 손상되므로 패널의 수명을 단축시키는 중요한 요인이 된다. 따라서 유전체를 보호하기 위한 보호막이 필요한데 유전체 보호막으로는 결합에너지가 크고 균일한 막을 안정적으로 얻을 수 있는 산화물 계열의 막이 주류를 이룬다.

플라즈마 표시기는 전극 내의 반응기에 전압을 인가하여 하전입자를 가속시켜 충돌을 통해 반응입자를 이온화시키고, 이때 생성된 전자가 다시 전계에 의해 가속되어 반응기체의 이온화를 촉진시키는 메커니즘을 가지고 있다. 또한 가속된 이온들이 음극면에 충돌할 때 음극면에서 방출되는 2차 전자도 기체 내부에서 생성된 전자들과 같은 메커니즘으로 방전을 촉진시킨다. 이와 같이 방전의 형성에 영향을 주는 요소는 크게 방전에 사용되는 방전 가스와 방전에 접하는 전극의 특성이다. 교류 플라즈마 표시기의 경우 방전에 접하는 물질은 유전체의 보호막이므로 보호막의 2차 전자 방출계수는 방전 특성에 많은 영향을 미치게 된다.

마그네슘 옥사이드(Magnesium Oxide, MgO)는 밴드갭에

너지가 7.3eV로 다른 산화물들에 비해 매우 크고, 안정적인 NaCl 구조에 격자 상수가 4.21Å으로 화학적으로도 매우 안정해 낮은 스퍼터링 일드(Sputtering yield)를 갖는다. 또한 2차 전자 방출계수도 높아 낮은 방전 전압을 얻을 수 있어 유전체의 보호막으로써 연구의 초점이 되고 있다.

본 논문에서는 HCD 이온 플레이팅법(Hollow Cathode Discharge Ion Plating Method)을 이용해 MgO막을 증착하였다. 이온 플레이팅법은 높은 throwing power로 인해 밀착성이 우수한 대면적의 막을 높은 증착속도로 얻을 수 있는 장점을 갖고 있으며, 높은 이온화로 인해 막증착시 이온의 역할이 큰 증착방법이다.

2. 실험 장치 및 방법

실험에 사용된 이온 플레이팅 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 진공조는 직경 800mm, 길이 800mm의 원통형 구조로 SUS-304로 만들어졌으며 Rotary, Roots, Diffusion 펌프가 장착되어 10⁻⁶ mbar까지 배기가 가능하다. MgO의 증발을 위한 열원으로 HCD gun을 사용하였다. HCD gun은 외경 8mm, 내경 6mm, 길이 65mm의 탄탈륨(Ta) Tube를 사용했고, Hearth는 구리(Cu)로 제작했으며 이들은 수냉되면서 동작한다. HCD gun과 Hearth 사이에 대전류 플라즈마 빔을 발생시키기 위한 전원장치는 SCR 방식의 DC 정전류를 사용했고 최고 300A까지 공급이 가능하다. 기판 가열을 위해 할로겐 램프 히터(Halogen Lamp Heater)를 사용했으며 400℃까지 가열할 수 있다. 기판에 Bias를 인가하기 위해 13.56MHz RF 전원을 사용하였다.

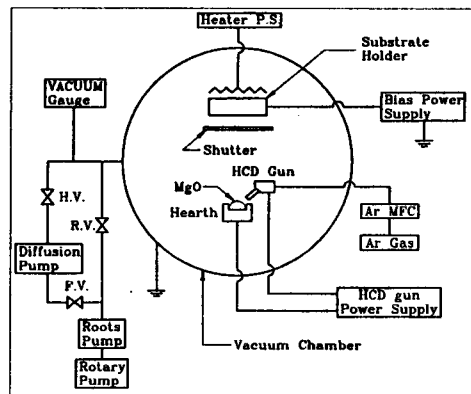


그림 1. HCD 이온 플레이팅 장비의 개략도

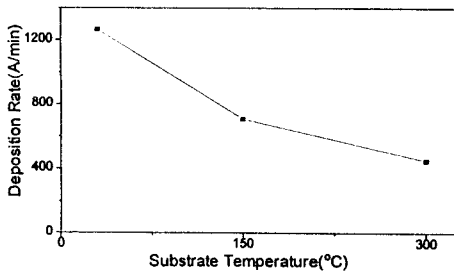
타겟은 순도 99.95%의 MgO를 사용하였다. MgO 증착을 위한 기판으로는 9cm×6cm 크기의 코닝 글래스를 사용하였으며 장착 전에 증성세제로 세정하고 아세톤에 넣어 초음파 세척을 한 후 다시 메탄올에 넣어 초음파 세척을 했고, 장착 후엔 20분간 프리스퍼터링(Pre-sputtering)을 하였다. 플라즈마 빔을 유지하기 위한 가스로 아르곤(Ar)을 사용했으며 MFC(Mass Flow Controller)로 그 유량을 조절하였다. 초기 진공도는 10^{-5} mbar 정도이고 기판은 증착 전 실험온도로 1시간 정도 가열하였다.

기판 온도와 기판에 가하는 바이어스(Bias)를 막 증착시의 공정 변수로 잡았으며, Ar 유량 400sccm, HCD 전류 100A, 공정 압력 9.0×10^{-2} mbar, 증착 시간 6분 등이 고정된 공정 조건들이다.

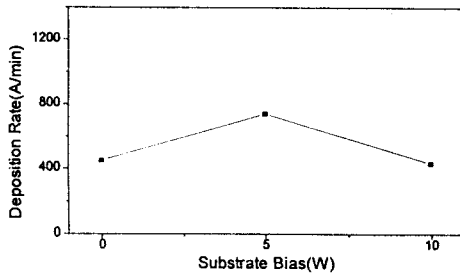
3. 실험 결과 및 토론

1) 증착 속도(Deposition Rate)

증착 속도는 profilometer(*a*-step)를 이용하여 측정하였다. 그림 2의 (a)는 기판 바이어스를 0W로 고정시키고 기판 온도를 상온, 150°C, 300°C로 변화시키며 측정된 증착 속도의 그림이다. 기판 온도가 증가함에 따라 증착율은 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 기판 온도가 상승함에 따라 표면에서의 확산이 활발해지고 따라서 재증발되는 입자가 많아지기 때문으로 사료된다. 그림 2의 (b)는 기판 온도를 300°C로 고정시키고 기판 바이어스를 0W, 5W, 10W로 증가시키며 측정된 증착 속도의 그림이다. 기판에 가해주는 바이어스를 올림에 따라 증착 속도는 증가하다가 감소함을 보인다. 이는 바이어스의 크기가 작을 때는 입사하는 이온의 양이 많아져서 증착 속도가 증가하다가, 더 높은 바이어스를 걸게 되면 오히려 가속된 이온에 의한 재 스퍼터링 효과가 커져서 증착 속도가 감소되는 것으로 사료된다.



(a) 기판 온도에 따른 증착 속도의 변화
(기판 바이어스 : 0W)

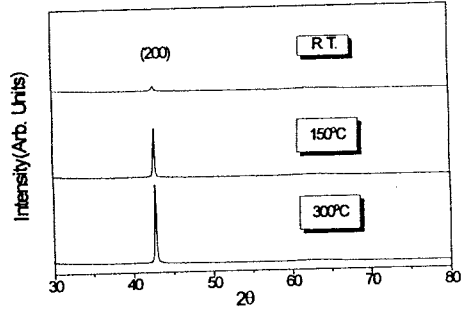


(b) 기판 바이어스에 따른 증착 속도의 변화
(기판 온도 : 300°C)

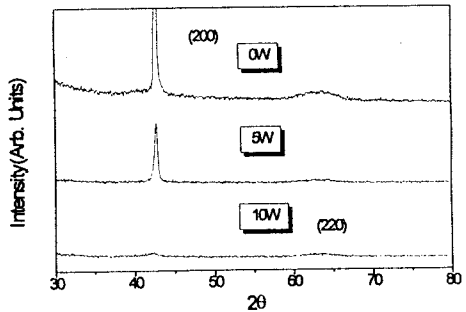
그림 2. MgO 박막의 증착 속도

2) 결정성 분석

증착된 MgO막의 결정성은 니켈 필터와 Cu K α 발광을 사용하는 XRD(X-Ray Diffraction)를 사용해서 분석하였다. 기판은 결정성이 전혀 없는 coming glass이므로 분석결과에 의해 나타난 모든 peak는 MgO박막의 결정방향을 의미한다. 그림 3의 (a), (b)는 HCD 전류를 100A로 고정하고 각각 바이어스 인가 없이 기판 온도만 상온, 150°C, 300°C로 하여 만들어진 MgO막의 XRD 분석 결과와 기판 온도를 300°C로 하고 기판 바이어스를 0W, 5W, 10W로 했을 때의 XRD 분석 결과이다.



(a) 기판 온도에 따른 XRD Spectrum
(기판 bias 0W, HCD 전류 100A)



(b) 기판 바이어스에 따른 XRD Spectrum
(기판 온도 300°C, HCD 전류 100A)

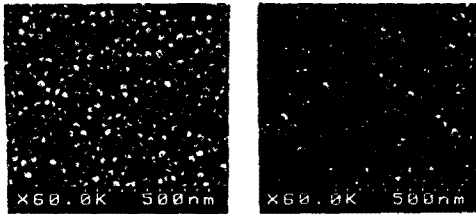
그림 3. MgO박막의 XRD Spectrum

그림 3의 (a)에서 보여지듯이 기판에 바이어스를 인가하지 않으면 (200) 방향으로의 성장이 강하게 나타나고 그외의 성장은 (200)방향에 비해 매우 낮아 그림에 보이지 않는다. 기판 온도가 증가함에 따라 peak의 크기가 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 계면의 온도가 상승함에 따라 표면 확산이 활발해져서 증착 입자들의 재배열이 쉽게 일어나 결정방향성이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 그림 3의 (b)를 보면 기판에 바이어스를 인가함에 따라 (200) 방향으로의 성장이 약화되는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 HCD 전류를 100A로 했을 경우에는 (200) peak만이 관찰되고 (200) peak는 기판 온도가 올라갈수록, 기판 바이어스가 감소할수록 증가하게 된다. 그러나 이전에 같은 HCD 이온 플레어링 장비에서 HCD 전류를 200A로 고정하고 실험을 한 논문에서는 (220) peak만이 관찰되었고 기판 온도가 올라갈수록, 기판 바이어스가 증가할수록 (220) peak의 크기가 증가하였다[2]. HCD 전류의 증가는 타겟의 증발량을 증가시켜 기판에 입사하는 입자의 수를 증가시키게 되는데, 이는 기판에 흡착되는 입자의 수와 기판에서 재증발되는 입자수의 비(super-saturation)를 크게 하는 것이고, 이 비는 막의 결정성에 중요한 영향을 미치는 nucleation rate과 growth 단계에

결정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[4]. 이와같이 막의 결정성은 타겟물질의 증발량에 의해 결정되고 기판 바이어스나 기판 온도는 막의 결정성을 바꾸지 못함을 알 수 있다. 다만, 기판 바이어스는 (200)방향으로의 성장은 억제하고 (220)방향으로의 성장은 강화시켜 증발량을 높인 것과 비슷한 경향을 보이는 반면, 기판 온도는 증발량에 의해 결정되는 모든 결정방향성을 강화시키는 경향을 보인다. 근래에 발표된 논문에서는 기판에 도달하는 Mg/O의 비가 커지면 MgO막의 결정성이 (200)에서 (220)으로 바뀌는 것이 관찰되었다[5]. NaCl 구조의 결정에 있어서는 (100) 평면이 가장 조밀한 평면이고 surface free energy를 최소화 시키는 것으로 알려져 있다.

3) 표면 Morphology

MgO막의 표면을 FE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 표면 형태를 6만배 확대하여 관찰하였다. 그림 5는 바이어스 인가 없이 기판 온도가 150°C와 300°C일 때의 MgO막 표면 사진이다.



(a) 기판 온도 150°C (b) 기판 온도 300°C

그림 5. 기판 온도에 따른 MgO막의 표면 Morphology

기판의 온도가 올라 갈수록 결정립의 크기가 커지는데 이는 기판 온도가 올라갈수록 흡착된 입자들의 표면 확산이 활발해 지기 때문으로 사료된다.

4) 2차 전자 방출 계수

MgO막의 2차 전자 방출계수는 PDP의 방전특성에 많은 영향을 준다. 음극의 표면에서 전자를 방출시키는 반응은 직접적인 이온의 충돌과 여기종(metastables)에 의한 것, 광자(photons)에 의한 것 등 세가지를 꼽을 수 있고, 이중 이온의 충돌이 가장 중요하다. 이온화 에너지가 21.6eV인 네온(Ne) 이온이 MgO 유전체 표면에 입사하면 자신은 밸런스 밴드(valence band)에 있는 1개의 전자와 결합해 중화(Auger neutralization)되고, 여분의 에너지는 다른 1개의 밸런스 밴드에 있는 전자를 표면으로 방출하게 된다. 이때 방출되는 전자의 에너지는 네온의 이온화 에너지에서 MgO의 밴드갭(bandgap) 에너지와 표면 일함수(surface work-function energy)를 빼면 구해진다. MgO막의 2차 전자 방출 계수와 PDP의 방전특성과의 연계 설명은 일본 히로시마 대학의 H. Uchiike에 의해서 연구되고 있다[6]. 그림 6는 기판 바이어스에 따른 MgO막의 2차 전자 방출 계수를 히로시마 대학에서 측정된 결과이다. 이온원의 가스는 100% 네온을 사용했고 가속전압은 500V로 하였다. 신호를 안정화 시키기 위해 시편을 강화 후 고진공 상태에서 360°C로 6시간 소성하여 표면을 처리하였다. 2차 전자 방출 계수의 계산은 아래의 식을 이용했다.

$$\gamma = \frac{I_{s2}}{I_p} = \frac{I_s}{I_i - I_s}$$

I_{s2} 는 collector로 흐르는 2차 전자에 의한 전류이고, I_p 는 이온원에서 나오는 이온 전류이다. 이온 전류는 타겟에서 흘러나오는 전류 I_s 에서 I_{s2} 를 빼면 구해진다. I_{s2} 를 측정하기 위해 시료가 되는 MgO막은 도체인 스테인레스 기판 위에 증착하였다. 방출된 2차 전자가 모두 검출되기 위해서는 collector 전

위가 이온 가속 전압 부근에서 포화되어야 하므로 포화합수로 근사시킨 곡선의 최대값을 그 경우의 2차 전자 방출 계수로 정의한다. 그러나 스테인레스 기판위에 증착된 MgO막은 유리 위에 증착된 MgO막과는 다른 결정성을 갖는 등 특성이 틀리므로 2차 전자 방출 계수의 값 자체보다는 바이어스의 변화에 따른 2차 전자 방출 계수의 변화 경향만이 의미가 있다. 기판 바이어스가 증가함에 따라 MgO막의 2차 전자 방출 계수가 커지는 것을 볼 수 있다.

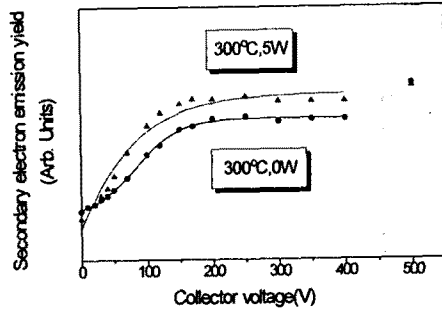


그림 6. 기판 바이어스에 따른 MgO막의 2차 전자 방출 계수의 변화

3. 결론

본 논문에서는 교류 플라즈마 표시기에서 유전체의 보호막으로 쓰이는 MgO막을 HCD 이온 플레이팅법을 이용하여 코닝 글래스 위에 증착하고 그 특성을 분석하였다. 기판의 온도와 기판에 인가하는 바이어스를 변화시키며 증착속도, 결정방향성, 표면 morphology, 이차전자 방출 계수 등을 측정하였다. 증착속도는 430A/min에서 1270A/min까지 일어났다. 기판 온도가 올라감에 따라 (200) 방향의 결정이 우선 성장되는 것이 관찰되었으며, 기판 바이어스 전위의 상승은 (200) 방향의 성장을 억제하는 효과가 있음을 관찰하였다. 기판 온도가 상승함에 따라 결정립의 크기가 커지는 것이 관찰되었고 기판 바이어스가 커짐에 따라 2차 전자 방출 계수가 커지는 것이 관찰되었다.

참고문헌

- [1] Toshinori Urade, Toshiaki Iemori, Mitsuoki Osawa, Norihiko Nakayama, Itsuo Morita, "A Protecting Layer for the Dielectric in AC Plasma Panels," IEEE Transaction on Electron Devices, Vol. 23, No. 3, March 1976
- [2] 정동철, "이온 플레이팅법에 의해 형성된 MgO막의 특성과 AC PDP에의 응용", 공학 석사 학위 논문, 1994
- [3] 서용운, "HCD 플라즈마의 특성과 반응성 이온 플레이팅에의 응용에 관한 연구", 공학 박사 학위 논문, 1992
- [4] "Physics of Thin Films", Ludmila Eckertova, Plenum
- [5] Eiji Fujii, Atsushi Tomozawa, Satoru Fujii, Hideo Torii, Ryoichi Takayama, Takashi Hirao, "Crystallographic Orientations of MgO Films Prepared by Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) pp. 6331~6335
- [6] Hai Lin, Yuichi Harano, Heiju Uchiike, "Secondary Electron Emission Characteristics of Protecting Materials for Plasma Displays by Ion Bombardment"