

정전기 분무 열분해법에 의한 MgO 박막 증착과 AC-PDP로의 용용에 대한 연구

Deposition of MgO Thin Films by Electrostatic Spray Pyrolysis (ESP) method and Application to AC-PDP

김수길*, 은재환*, 김형준*, 김영기**, 박정후**

Soo Gil Kim, Jae Hwan Eun, Hyeong Joon Kim, Young-Kee Kim, and Chung-Hoo Park

Abstract

MgO thin films were deposited using $Mg(tmhd)_2$ as a precursor dissolved in a solvent by electrostatic spray pyrolysis. When a pure tetra hydro furan was used as a solvent, a large number of particles appeared on the MgO thin film surface due to homogeneous nucleation. However, by adding 1-butyl alcohol or 1-octyl alcohol to THF, homogeneous nucleation was restricted and the number density of the large particles was also drastically reduced. X-ray diffraction analysis showed that the MgO films had a (100) preferred orientation regardless of the type of solvents used. Characterization using Fourier Transformed-Infrared and spectroscopic photometer revealed that the crystallized MgO thin films on the glass substrate had a high optical transmittance (> 85 %) in the visible range. Discharge characteristics of MgO thin films deposited by ESP method on an alternating-current plasma display panel were compared with a MgO thin film prepared by reactive radio-frequency planar magnetron sputtering.

Key words(중요용어) : Magnesium oxide(산화마그네슘), Electrostatic spray pyrolysis(정전기 분무 열분해), Alternating current Plasma display panel(교류형 플라즈마 디스플레이),

1. 서론

MgO 박막은 주로 고온 초전도체 박막과 페로브스카이트 구조의 강유전 박막의 완충층으로 사용된다^{1,2}. 최근에 들어 교류형 플라즈마 디스플레이(AC-PDP)의 유전체 보호막으로 사용되어 방전특성과 패널의 수명을 개선시키는 역할을 하고 있다³.

현재 MgO 보호막은 전자빔 진공 증발법⁴과 스퍼터링⁵ 등의 진공증착법에 의해 주로 증착되고 있다. 그러나 이 증착법들은 제조단가가 높고 대면적 증착

에 적합하지 못한 단점을 가지고 있다. 따라서 위 방법들의 적용 한계를 극복 할 수 있는 새로운 증착법 개발이 요구되는 실정이다. 본 연구에서는 그 중 하나로 정전기 분무 열분해법을 제안한다. 정전기 분무 열분해법은 상대적으로 낮은 제조단가, 박막 조성 조절 및 대면적 증착의 용이성, 그리고 높은 증착 속도 등의 많은 장점을 가지고 있다. 이러한 장점을 가지고 있어 최근들어 ZnO^6 , $LiCoO_2^7$, 그리고 $SrBi_2Ta_2O_9^8$ 등의 산화물 박막 증착에 사용되고 있다. 하지만, 이들 박막의 특성들은 증착기의 형상 및 배치, 전구물질과 용매의 종류 등 서로 다른 증착 변수들에 따라 변화되는 양상을 보여주고 있다. 따라서, 시스템 설계 및 전구물질의 선택이 본 증착법에서 가장 중요한 요소라 할 수 있다.

본 연구에서는 정전기 분무 열분해법에 처음으로 추출 접지전극을 도입하였으며, 용매 물질에 첨가물을 첨가하여 MgO 박막의 특성을 향상시키고자 하

* : 서울대학교 재료공학부

(관악구 신림동 산 56-1, FAX: 02-878-9044

E-mail : hjkim@plaza.snu.ac.kr)

** : 부산대학교 전기공학과

디스플레이 광소자분야

였다. 마지막으로, 본 방법으로 플라즈마 디스플레이 테스트 패널에 MgO 박막을 증착하여 방전특성을 측정하여 교류형 플라즈마 디스플레이로의 응용 가능성에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

(1) MgO 박막 증착 및 특성 분석

그림 1에 정전기 분무 열분해 장치의 개략도를 나타내었다. 용액이 분사되는 노즐과 기판 사이에 원형의 추출 접지전극을 설치하여 노즐에 공급되는 용액에 인가되는 전기장의 세기를 증가시켰다. 전기장의 세기가 증가하면, 노즐에서 더 작은 크기의 액적이 형성됨으로써⁹ 기판에 큰 액적의 도달을 억제하여 결과적으로 균일하고 치밀한 구조의 MgO 박막을 증착할 수 있다. 기판-노즐 거리와 노즐-추출 접지전극의 거리는 각각 150 mm와 55 mm로 고정하였다.

MgO 증착의 금속원료 물질로는 bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) magnesium (II) ($Mg(tmhd)_2$, $Mg(C_{11}H_{19}O_2)_2$, 순도 99.9%)를 선택하였다. $Mg(tmhd)_2$ 는 녹는점이 135°C이고, 150°C에서의 증기압이 0.05 Torr를 갖는 β -diketonate 계열의 유기금속화합물로, CVD 방법에 주로 사용되는 원료 물질 중의 하나이다¹⁰. MgO 박막 특성에 알코올 첨가물이 미치는 영향을 연구하기 위해 0.01 M의 $Mg(tmhd)_2$ 를 아래와 같은 서로 다른 세 가지의 용매에 용해하였다.

(1) 100 vol % tetra hydro furan (THF, C_4H_8O , 순

도 99.99%)

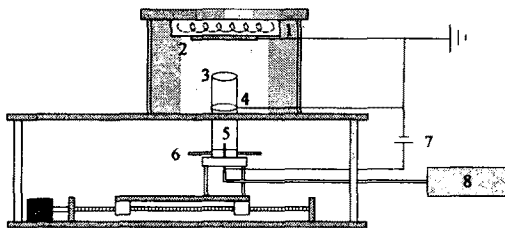
(2) 50 vol % THF + 50 vol % 1-butyl alcohol (BA, C_4H_9OH , 순도 99.99%)

(3) 85 vol % THF + 15 vol % 1-octyl alcohol (OA, $C_8H_{17}OH$, 순도 98%)

MgO 박막의 여러 물성들을 평가하기 위하여 기판으로는 열산화 SiO_2 가 50 nm 증착된 Si (100) 기판과 corning 7059 glass 기판을 사용하였다. 기판온도는 400°C로 유지하였으며, 증착 동안 안정적인 액적 분사를 위하여 노즐과 추출 접지전극 사이에 14.5 kV를 인가하였다. 본 연구에 사용된 실험 변수를 표 1에 정리하였다.

(2) 방전 특성 평가

AC-PDP 내에서의 방전 특성을 평가하기 위해서 90 mm × 35 mm 크기의 두께가 3 mm인 soda-lime glass에 전극과 유전체가 증착되어 있는 AC-PDP 테스트 패널 상판에 MgO 박막을 증착하였다. 기판온도는 350°C와 400°C의 두 온도 조건에서 500 nm 두께의 MgO 박막을 증착하였다. 테스트 패널 상에서의 특성 측정을 위해서는 70 mm × 30 mm 면적의 MgO 박막이 증착되어야 하므로 기판은 고정시킨 채, 증착 장치 중 액적 분사부를 한 축 방향으로 주사하여 대면적의 MgO 박막을 증착하였다. 또한, 정전기 분무 열분해법으로 증착된 MgO 박막의 특성과 비교하기 위하여 마그네트론 스퍼터링 방법으로 동일한 두께의 MgO 박막을 증착하여 방전



1. Substrate heater
2. Substrate
3. Pyrex guide
4. Extraction electrode
5. Nozzle
6. Gas inlet
7. D.C power supply
8. Syringe & syringe pump

Fig. 1 ESP system for the deposition of MgO thin films.

Table 1. Deposition parameters of MgO thin films by the ESP method.

Condition	value
Substrate	50 nm SiO_2/Si (100), corning 7059 glass
Substrate temperature	350°C, 400°C
Solution feeding rate	16 ml/hr
Gas flow rate	O_2 1.5 l/min + N_2 4.5 l/min
Applied voltage	14.5 kV
Nozzle-extraction electrode distance	55 mm
Substrate-nozzle distance	150 mm
MgO thickness	400 ~ 500 nm

특성을 측정하였다. 제작된 상판과 하판을 방전 테스트 챔버 내에서 접합하고, 방전특성이 안정화 될 때까지 방전시키는 aging 처리를 하였다. Aging 처리가 끝난 후에 방전전압, 휘도, 그리고 효율 등을 측정하였다. 방전특성 측정에 사용된 테스트 패널의 사양 및 측정조건을 표 2에 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) MgO 박막 증착 및 특성 분석

그림 2와 3에 각각 서로 다른 용매를 사용해 기판 온도 400°C에서 corning 7059 glass 기판에 증착된 MgO 박막 표면의 주사전자현미경 사진과 박막 표면에 존재하는 큰 입자들의 단위면적당 밀도를 나타내었다. 전체적으로 평활한 표면 형상을 보여주고 있지만, 순수한 THF 만을 용매로 사용한 그림 2(a)와 (b)에서 보는바와 같이 박막 표면에 상당히 많은 수의 0.1 ~ 0.5 μm 크기를 갖는 구형의 큰 입자들이 존재하고 있다. THF의 끓는점은 67°C로 낮기 때문에 노즐에서 분사된 액적이 기판으로 이동하는 동안 빠르게 액적 내의 THF가 기화된다. 용매가 빠르게 기화되었기 때문에 MgO 원료물질인 Mg(tmhd)₂가 기화되고 분해되기에 충분한 시간 동안 열에너지를 제공받아 기판에 도달되기 전에 동중 핵생성 반응으로 많은 수의 입자들이 형성되고 기판 표면 또는 박막 표면에 부착된 것으로 판단된다.

BA가 첨가된 용매로 증착된 MgO 박막의 경우에

Table 2. Discharge test conditions and test panel spec.

Experimental variable		value
Working gas		He+Xe (2%)
Pressure		300 Torr
Voltage frequency		300 kHz
Number of testing cell		300 ea
Front panel	Electrode width	300 μm
	Electrode gap	70 μm
	Dielectric thickness	20 μm
Rear panel	Address width	100 μm
	White back thickness	15 μm
	Barrier rib height	120 μm
	Barrier rib width	50 μm
Barrier rib gap		250 μm

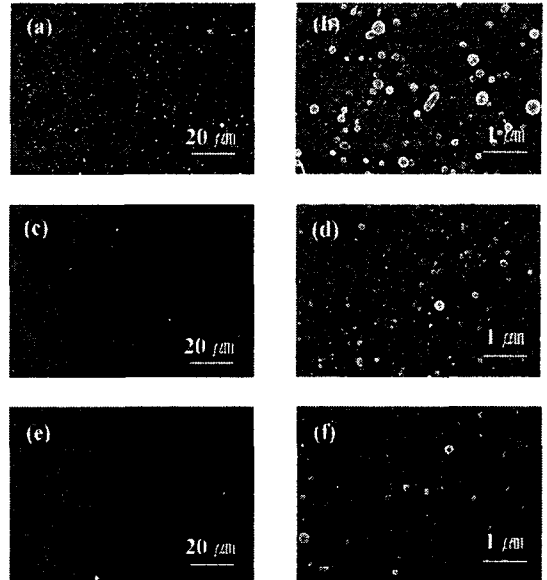


Fig. 2 SEM micrographs of MgO thin films deposited by using, (a), (b) 100 % THF, (c), (d) 50 vol % THF + 50 vol % 1-butyl alcohol, and (e), (f) 85 vol % THF + 15 vol % 1-octyl alcohol.

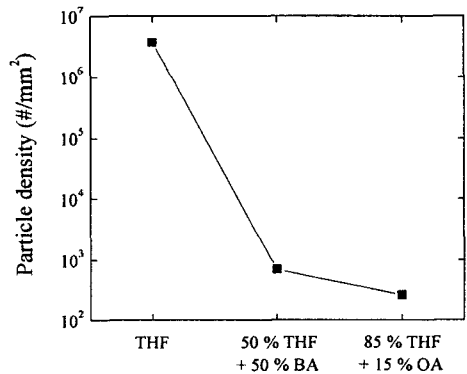


Fig. 3 Particle density on MgO thin films deposited by using three different solvents.

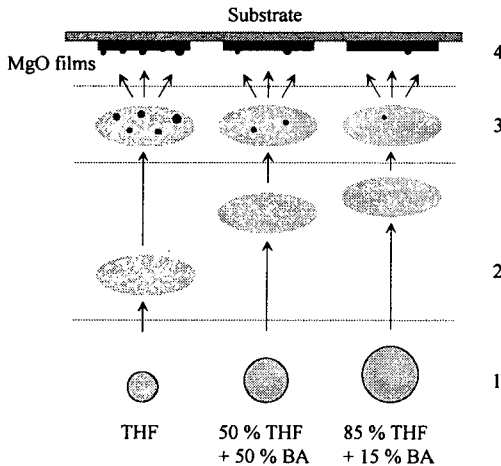
는 표면에 존재하는 입자크기가 0.1 ~ 0.2 μm로 감소하였고, 입자 밀도 또한 감소하였다(그림 2(c), (d)). 이러한 원인으로는 BA의 끓는점(117.2°C)이 THF의 끓는점보다 높고, THF 내에 BA가 첨가되면 용액의 점도 및 표면장력이 증가하여 노즐에서 보다

디스플레이 광소자분야

큰 액적이 분사되어 액적의 기화 속도가 느려져 원료물질인 $Mg(tmhd)_2$ 의 분해속도를 감소시키고, 결과적으로 기상 내에서의 동종 핵생성을 억제하였기 때문이다.

용매 내에 OA가 첨가된 경우에는 BA가 첨가된 경우보다 표면에 존재하는 입자밀도가 더욱 감소하였다. 본 연구에 사용된 용매 중 가장 높은 끓는점 (194.4°C), 점도, 그리고 표면장력을 갖기 때문에 위에서 언급한 효과가 더욱 크게 나타나는 것으로 판단된다.

세 가지 서로 다른 용매에서 액적의 기화, 열분해, 그리고 박막 형성 모델을 그림 4에 제시하였다. 이 모델에서 액적이 용액 형태로 기판에 도달되기 전에 완전히 기화되며, 원료물질인 $Mg(tmhd)_2$ 는 완전히 열분해된다고 가정하였다. 첨가된 알코올의 끓는점, 점도, 그리고 표면장력이 증가할수록 액적을 구성하는 용매의 기화시간이 증가하여 원료물질의 동종 핵생성 반응 가능성이 감소된다. 그러므로, 높은 끓는점, 점도, 그리고 표면장력을 갖는 알코올을 첨가함으로써 동종 핵생성으로 형성되어 박막 표면에 존재



1. Droplets of solution of $Mg(tmhd)_2$
2. Solvent evaporation and $Mg(tmhd)_2$ decomposition
3. $Mg(tmhd)_2$ decomposition & MgO homogeneous nucleation
4. MgO thin film formation

Fig. 4 Schematic diagram of a thermal decomposition of liquid droplets and the formation of MgO thin films during ESP process.

하는 큰 입자밀도를 최소화 할 수 있는 것이다.

그림 5에 기판온도 400°C에서 corning 7059 glass 기판에 증착된 MgO 박막의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 이 결과를 통해 MgO 박막은 (100) 우선 배향성의 결정화된 상태임을 알 수 있으며, 또한 증착에 사용된 용매의 종류에는 무관함을 볼 수 있다. 격자상수는 0.42 nm로 문헌에 보고된 순수한 MgO의 격자상수, 0.421 nm¹¹에 근접했다. 비록 본 연구의 기판온도는 400°C로 낮지만, (100) 우선 배향성의 정도 및 결정성은 다른 화학증착법에 의해 증착된 MgO 박막과 비교할 만한 값을 나타내고 있다¹⁰. 따라서 정전기 분무 열분해법으로 400°C 내외의 저온에서도 높은 결정성을 갖는 MgO 박막을 증착할 수 있어 AC-PDP에 적용할 수 있는 증착법임을 확인하였다.

그림 6은 기판온도 400°C에서 SiO_2/Si 기판에 증착된 MgO 박막의 FT-IR 분석 결과를 보여준다. 우선 388 cm⁻¹와 720 cm⁻¹에서 나타나는 크고 날카로운 피크들은 Mg-O 결합에서 longitudinal optical phonon mode에 해당된다. 1350 cm⁻¹와 1800 cm⁻¹에서 나타나는 넓고 미세한 피크들은 각각 H₂O의 deformation 결합과 C-O stretching 결합이다^{12,13}. 그리고, 3550 cm⁻¹과 3900 cm⁻¹에서 나타나는 미세한 피크들은 각각 수소로 결합된 OH와 Mg-OH 결합이다¹⁴. 이들 불순물은 유기물인 원료물질과 용매에서 발생한 C, H 등의 박막 내부 유입, 또는 증착 후 대기 노출에 의한 것으로 판단된다. 그중 MgO

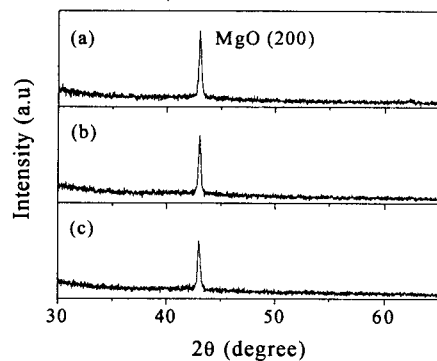


Fig. 5 XRD patterns of MgO thin films deposited on corning 7059 glass substrates by using (a) 100 % THF, (b) 50 vol % THF + 50 vol % 1-butyl alcohol, and (c) 85 vol % THF + 15 vol % 1-octyl alcohol.

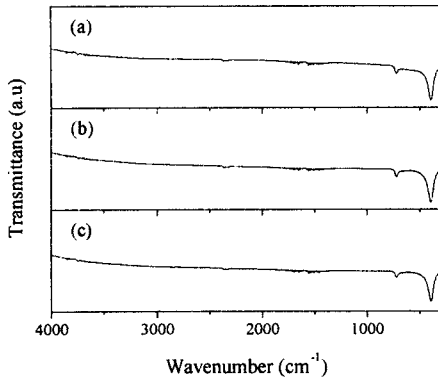


Fig. 6 FT-IR transmission spectra of MgO thin films deposited on SiO₂/Si(100) substrates by using (a) 100 % THF, (b) 50 vol % THF + 50 vol % 1-butyl alcohol, and (c) 85 vol % THF + 15 vol % 1-octyl alcohol.

표면이 대기 중에 노출되면 H₂O와 CO₂ 분자가 상당히 쉽게 MgO 표면에 화학 흡착하여 MgO 표면의 변형을 초래하는 것은 잘 알려져 있다¹⁵. 따라서 위에서 언급한 여러 불순물 피크들은 증착 후 대기 중 노출에 의해 발생된 것으로 판단하는 것이 타당하다.

기판온도 400°C에서 coming 7059 glass 기판에 증착된 MgO 박막의 광투과율 분석 결과를 그림 7에 나타내었다. 본 분석 결과는 기판의 영향이 포함된 것이며, 370 nm 이하에서 나타나는 광흡수는 기판의 광흡수에 의한 것이다. 그림 2에서 본 바와 같이 THF 만을 용매로 사용한 경우에는 박막 표면에 많은 수의 큰 입자들이 존재하여 낮은 광투과율을 나타내었다. 그러나, THF에 알코올이 첨가된 경우에는 박막의 표면 상태가 개선되어 370 ~ 900 nm 영역에서 85 % 이상의 높은 광투과율을 나타내었다.

(2) 방전 특성 평가

앞 절에서 언급한 바와 같이 용매인 THF에 알코올, 특히 OA를 첨가한 경우에는 높은 결정성 및 광투과율 특성을 보여주고 있음을 확인하였다. 따라서, 본 절에서는 THF에 OA를 첨가하여 기판온도 350°C와 400°C의 두 증착조건에서 테스트 패널 상에 MgO 박막을 증착하고 방전특성을 평가하였다.

표 3은 위 방법을 사용하여 측정된 방전특성 결과

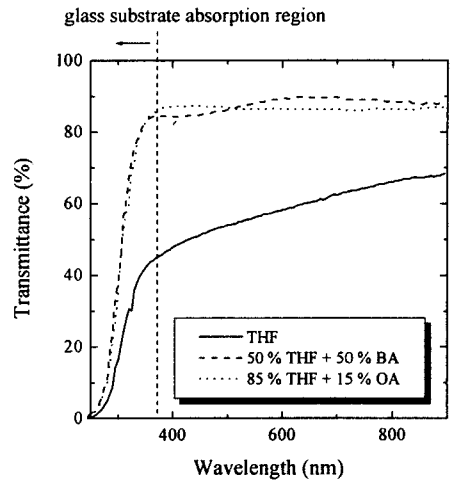


Fig. 7 Optical transmission spectra of MgO thin films deposited on coming 7059 glass substrates.

이다. 400°C에서 증착된 MgO 박막의 경우에는 높은 방전개시전압 및 방전유지전압 결과를 보여주고 있다. 이러한 원인으로서는 MgO 박막 증착 후 냉각하는 동안 발생된 MgO 박막 내의 균열에 의한 것이며 이러한 균열은 눈으로 볼 수 있을 만큼 넓은 폭으로 존재하였다. MgO 박막에 균열이 발생될 경우 플라즈마에 유전체가 드러나 불안정한 방전 특성을 나타내며, 또한 균열의 침단에 전장이 집중되어 특성 악화를 가져오기 때문이다.

그러나, 350°C에서 증착된 MgO 박막의 경우에는 스퍼터링 방법으로 증착된 MgO 박막의 방전특성의 유사한 값들을 보여주고 있다. 비록 350°C에서 증착된 MgO 박막의 기초 물성 분석은 수행되지 못했지만, 스퍼터링 방법으로 증착된 MgO 박막의 방전특성 결과와 비교한 결과, 350°C에서 증착된 MgO 박막도 400°C에서 증착된 MgO 박막의 특성에 근접하는 물성들을 가지고 있어 방전특성도 우수한 것으로 판단된다.

4. 결론

정전기 분무 열분해법으로 AC-PDP 유전체 보호막용 MgO 박막을 증착하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) THF 용매 내에 THF보다 높은 끓는점, 점도, 그

디스플레이 광소자분야

Table 3. Comparison of discharge characteristics of ESP MgO with sputtered MgO.

sample Parameter	ESP MgO (400°C)	ESP MgO (350°C)	sputtered MgO
V_{fmin} (V)	208.3	183.5 ±3.3	186.6 ±5.2
V_{Smax} (V)	200.8	164.4 ±0.7	165.1 ±1.4
Voltage margin (V)	7.5	19.1 ±2.6	21.5 ±3.8
Operating voltage	204.5	179	178
Luminescence (cd/m^2)	408	246.3 ±0.3	328.4 ±186.1
Discharge current (nA)	43.6	35.5 ±8.3	44.8 ±15.8
Efficiency (lm/W)	0.6	0.54 ±0.15	0.53 ±0.12

리고 표면장력을 갖는 알코올을 첨가하여 액적의 기화 속도를 조절함으로써 박막의 표면 형상을 개선시킬 수 있었다.

- (2) 알코올을 첨가하여 증착된 MgO 박막은 높은 결정성과 광투과율 등과 같은 양질의 물성을 갖고 있었다.
- (3) 테스트 패널 상에서 수행된 방전특성을 측정하고, 스퍼터링 방법으로 증착된 MgO 박막과 비교한 결과, 정전기 분무 열분해법으로 증착된 MgO 박막은 우수한 방전 특성 수치를 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

따라서, 본 연구에서는 저가의 공정 및 대면적 증착의 장점을 갖는 정전기 분무 열분해법으로 증착된 MgO 박막을 증착하고 수행한 물성 분석과, 테스트 패널 상에서의 방전 특성 평가를 통해 정전기 분무 열분해법을 AC-PDP 유전체 보호막 증착에 적용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

감사의 글

본 연구는 선도기술개발사업 중 차세대 평판표시 장치 개발 사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에

감사드립니다.

참고문헌

- [1] D. K. Fork, F. A. Ponce, J. C. Tramontana, and T. H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 2994, 1991.
- [2] A. Masuda, Y. Yamanaka, M. Tazoe, T. Nakamura, A. Morimoto, and T. Shimizu, *J. Cryst. Growth*, 158, 84, 1996.
- [3] T. Urade, T. Iemori, M. Osawa, and N. Nakayama, *IEEE Trans. Electron Devices*, 23, 313, 1976.
- [4] K. Yoshida, H. Uchiike, S. Zhang, M. Sawa, H. Hashimoto, and K. Watanabe, *Proceeding of 1997 International Display Workshop*, 559, 1997.
- [5] C. H. Park, W. G. Lee, D. H. Kim, H. J. Ha, and J. Y. Ryu, *Surface and Coatings Tech.*, 110(3), 128, 1998.
- [5] W. J. DeSisto and R. L. Henry, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 2522, 1990.
- [6] C. K. Ryu and K. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 3337, 1995.
- [7] C. Chen, E. M. Kelder, P. J. J. M. van der Put, and J. Schoonman, *J. Mater. Chem.*, 6, 765, 1996.
- [8] J-P. Han, J. Gu, and T. P. Ma, *Integrated Ferroelectrics*, 14, 229, 1997.
- [9] K. S. Robinson, R. J. Turnbull, and K. Kim, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 16, 308, 1980.
- [10] B. S. Kwak, E. P. Boyd, K. Zhang, A. Erbil, and B. Wilkins, *Appl. Phys. Lett.*, 54, 2542, 1989.
- [11] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 30-794.
- [12] R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic, New York, 1971.
- [13] T. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1954.
- [14] M. O. Aboelfotoh, K. C. Park, and W. A. Parkin, *J. Appl. Phys.*, 48(7), 2910, 1977.
- [15] C. A. Scamehorn, N. M. Harrison, and M. I. McCarthy, *J. Chem. Phys.*, 101, 1547, 1994.