

산화마그네슘 보호막의 이차전자방출과 방전특성에 미치는 산화티타늄첨가의 효과

Effect of TiO₂ Addition on the Secondary Electron Emission and Discharge Properties of MgO Protective Layer

김영현, 김락환, 김희재, 박종완

Younghyun Kim, Rakhwan Kim, Hee Jae Kim and Jong-Wan Park

ABSTRACT

Mg_{2-2x}Ti_xO₂ films were prepared by e-beam evaporation method to be used as possible substitutes for the conventional MgO protective layer. The oxygen content in the films and in turn, the ratio of metal to oxygen gradually increased with increasing the TiO₂ content in the starting materials. The pure MgO films exhibited the crystallinity with strong (111) orientation. The Mg_{2-2x}Ti_xO₂ films, however, had the crystallinity with (311) preferred orientation. When the [TiO₂/(MgO+TiO₂)] ratios of 0.1 and 0.15 were used, the deposited films exhibited the secondary electron emission yields improved by 50% compared to that of the conventional MgO protective layer, which resulted in reduction in discharge voltage by 12%.

Key words: AC PDP, Protective layer, MgO-TiO₂ film, Secondary electron emission yield

1. 서론

차세대 벽걸이형 고화질(high definition) TV로 가장 유망한 교류형 플라즈마표시화상기(plasma display panels)는 일본과 우리나라 등에서 이미 제품화 단계에 이르고 있으나, 기존의 음극선관(CRT)에 비하여 낮은 휘도, 내구성 및 저수명의 단점과 고전압방전, 구동회로의 복잡성, 낮은 제조수율 등이 상용화에 문제점으로 지적되고 있다.1) 따라서 전체적인 PDP 구동을 향상시키기 위해서 방전전압을 낮출수 있고 집적회로에 적합한 새로운 보호막 재료를 개발해야 한다.2) 교류형 플라즈마 표시 화상기의 경우 방전가스 조성, 전극간격, 전극넓이, 격벽높이 등의 다른 변수가 일정하다면, 작동전압은 유전체를 보호하기 위한 보호막에서 방출되는 이차전자와 상당히 밀접한 관계를 가진다.3) 이차전자방출은 보호막의 전자친화도, 일함수 한양대학교 재료공학과 (서울시 성동구 행당동 17 한양대학교, Fax : 02-2298-2850, E-mail : rainyhkim@hanmail.net)

, 밴드갭 에너지 등의 에너지 밴드 구조에 영향을 받는다.4)

본 연구에서는 Mg_{2-2x}Ti_xO₂ 보호막을 제조하여 방전전압을 낮추는데 주력을 두어 실험을 진행하였다. 제조된 박막의 방전특성과 함께 박막의 응력, 표면형상 등의 물리적 특성을 관찰함으로써 TiO₂ 첨가에 따른 물성변화와 전기적 특성간의 상관관계를 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

전자선 증착을 위한 출발물질의 제조는 일반적인 고체상 반응법을 사용하였다.5) MgO 분말과 TiO₂분말(미국 cerac사 제조, 99.95%)을 충분히 혼합되도록 분쇄하여 섞은 후, 상온 일방향 가압하여 직경 12 mm의 원판형으로 제조한 후 200 °C에서 30분간 건조시키며, 출발물질의 조밀화를 위하여 진공분위기에서 1000 °C의 온도로 3시간동안 소결하였다. 증착을 위한 기판으로는 일반적인 슬라이드 유리를 사용하였고 전기적 특성 분석을 위한

방전전압의 측정을 위하여 시험용 패널을 제작하여 증착 하였다. 시험용 패널의 제작은 슬라이드 유리 위에 방전전극으로 사용하기 위하여 Ag paste를 전극폭 200 μm , 전극간격 100 μm , 높이 7 μm 로 6개조를 스크린 프린팅법으로 형성하여 전기로에서 소성한 다음, 전극 위에 30 μm 두께의 유전체를 역시 스크린프린팅법으로 형성하여 580 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성시켜 사용하였다.6) 특히 전기적 특성 평가시 하나의 패널에 형성된 6개조의 line에 각각 다른 조성의 보호막을 형성시켜 조성 외적인 변수를 제어하고 보호막의 조성에 의한 방전전압의 변화만을 보고자 하였다.

전자빔 증착시 출발물질인 MgO에 첨가되는 TiO₂ 함량을 변수로 하여 산소가스의 유입없이 상온에서 증착하였고, 제작된 박막의 조성 분석과 결정성을 살펴보기 위해 EDS(Energy dispersive spectrometry)와 XRD(X-ray diffractometer)를 이용하였다. FE-SEM(field emission - scanning electron microscopy)으로 표면형상을 살펴보았으며, 막응력측정기(Tencor사, FLX-2980)를 이용하여 막응력을 측정하였다.

방전전압과 이차전자 방출계수는 서울대에서 측정하였다. 이차전자방출계수 측정장비는 ion gun과 이차전자 측정부 그리고 진공계로 이루어진다.7) 측정방법은 이미 발표되어진 바 있다.8) 이차전자방출은 이온종의 종류와 운동에너지에 의존하므로, 본연구에서는 He 이온이 사용되었고, 200eV로 고정되었다.9) 방전개시전압과 방전유지전압은 99.999%의 순도 He 가스를 방전가스로 사용하였으며 이 때 챔버내의 압력은 300 Torr로 유지하였다. 방전전압 측정전에 모든 조건의 막에 대해서 30분씩 시효처리를 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Table 1은 막의 조성 및 증착속도를 나타낸다. 출발물질의 [TiO₂/(MgO+TiO₂)] 비율이 0에서 0.3으로 증가함에 따라, 막내의 [Ti/(Mg+Ti)]비율이 0에서 0.117까지 증가하였다. 출발물질에서의 원래 Ti 양과 비교해서 증착된 박막에는 Ti양이 다소 감소했음을 볼 수 있다. 이는 혼합물의 증착시 MgO와 TiO₂의 용점이 서로 다르며 용점에서의 TiO₂와 MgO의 증기압 차이 때문이다.10)

MgO에 TiO₂를 첨가함에 따라 Mg-Ti-O 박막

Table 1 . Composition of Mg_{2-x}Ti_xO_{2x} films using energy dispersive spectrometry

TiO ₂ / (MgO+TiO ₂)	Ti / (Mg+Ti)	(Mg+Ti) : O	Deposition Rate (nm/min)
0	0	1 : 1.02	159
0.05	0.026	1 : 1.16	120
0.1	0.054	1 : 1.19	105
0.15	0.069	1 : 1.19	96
0.2	0.092	1 : 1.20	63
0.3	0.117	1 : 1.23	45

에 생기는 구조적 변화를 살펴보기 위해 XRD 분석을 하였다. 그림 1은 소다라임 유리 기판 위에 5000±500 Å 두께로 증착된 MgO-TiO₂박막의 XRD패턴이다. 순수한 MgO 박막은 강한(111) 결정성을 보이는 반면, TiO₂를 첨가함에 따라 71.4° 부근에서 새로운 피크가 나타난다.

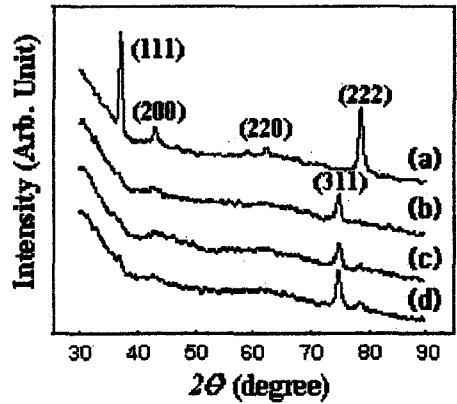


Fig. 1 XRD patterns of MgO-TiO₂ films as a function of 2θ for different [TiO₂/(MgO+TiO₂)] ratio in sources for evaporation; (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2 and (d) 0.3

그림 2는 FESEM 으로 분석한 두께 5000Å의 Mg_{2-2x}Ti_xO₂박막의 표면형상을 나타내고 있다. x가 0.1인 경우는(그림 2b) 순수한 MgO 박막(그림 2a)와 비교해서 상당히 표면이 부드러워진 것을 볼 수 있다. 이처럼 출발물질이 적절한 조성을 가질 때 전자빔 증착법에 의해 매우 균질한 박막이

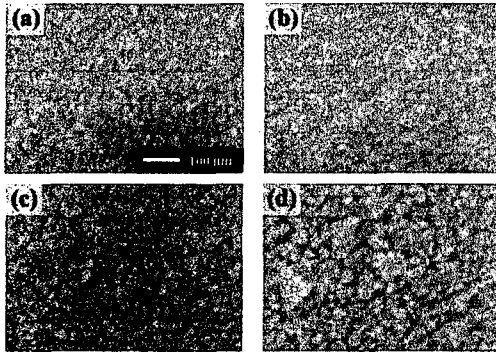


Figure 2 FESEM images of $Mg_{2-x}Ti_xO_2$ thin films as a function of $[TiO_2/(MgO+TiO_2)]$ ratio in the starting materials; (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2 and (d) 0.3

언어점을 알 수 있고, 이것은 PDP의 장시간 구동에 있어서 패널의 전압안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 여겨진다. 그러나, 출발물질내의 $[TiO_2/(MgO+TiO_2)]$ 비율이 0.2나 0.3이 되면 그림 2c와 2d에서 보듯이 표면이 거칠어지고, 전체적인 결정 크기와 크랙 크기가 증가하게 된다.

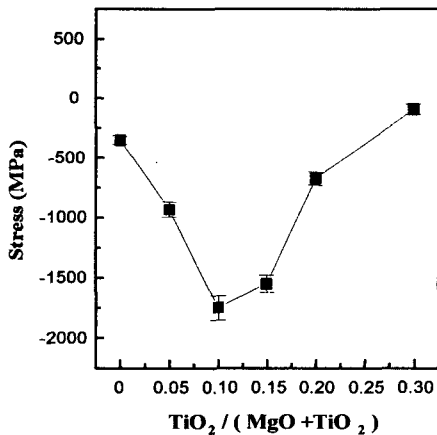


Fig. 3 Residual stress of $Mg_{2-x}Ti_xO_2$ thin films as a function of $[TiO_2/(MgO+TiO_2)]$ ratio in the starting materials

출발물질의 TiO_2 함량이 증가함에 따라 증착된 박막내에 함유되는 산소의 양이 증가되는 것을 볼 수 있다. 이러한 산소량의 증가는 Ti가 두 개의 산소이온과 결합하려는 성질이 강하기 때문이다.

따라서, 박막내에서의 Ti, Mg과 같은 금속 대 산소 사이의 조성비가 변하게 되며 MgO의 기본구조인 NaCl(암염형) 구조에 영향을 줄 것으로 보인다.

그림 3은 응력측정기를 이용하여 기관의 곡률과 증착후 곡률을 측정하여 계산한 막응력의 결과이다. 증착 중 기관을 가열하지 않았기 때문에 열에 의한 응력은 배제하였다. MgO의 경우, -325 MPa의 압축응력을 나타내었고 $[TiO_2/(MgO+TiO_2)]$ 비가 0.1일 때, -1,800 MPa로 증가하여 최대의 압축응력을 나타내었다. 그러나, 출발물질의 TiO_2 함량이 0.1 이상 증가하면 압축응력의 완화현상이 발생하였다. TiO_2 가 첨가되면서 생기는 압축응력의 완화현상은 Mg보다 이온반경이 큰 Ti원자가 Mg 자리를 치환함에 따라 생기는 것이며 출발물질의 TiO_2 함량이 0.1 이상으로 첨가될 경우 발생하는 응력의 완화현상은 과도한 Ti와 O의 첨가에 의해 박막에 생기는 크랙과 연관된 것으로 사료된다.

방전개시전압은 이차전자 방출계수와 밀접한 관계가 있으며, 저전압 구동을 위해서는 이차전자 방출계수를 증대시켜야 한다.11) 그림 4는 각각의 막에 대해 측정된 이차전자 방출계수를 나타낸다. 박막내 Ti 양이온 함량이 비록 0에서 0.092까지 미량

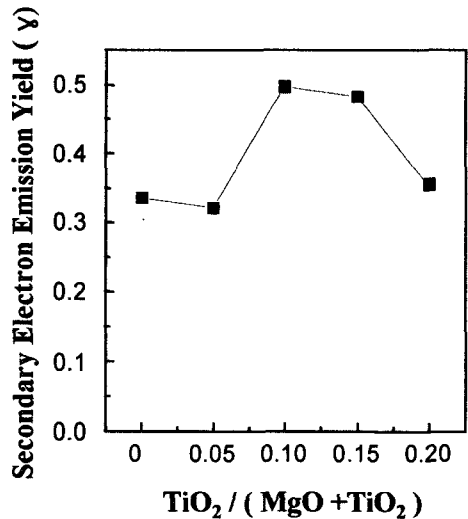


Fig. 4 Secondary electron emission yields of $Mg_{2-x}Ti_xO_2$ films as a function of $[TiO_2/(MgO+TiO_2)]$ ratio in the starting materials

의 변화밖에 보이지 않음에도, 이에 상응하는 이차전자방출계수의 변화는 아주 큰 것으로 나타났다. 순수한 MgO 박막의 이차전자방출계수는 0.33인

과 0.15 일 때는 (각각 0.054, 0.069의 양이온 비율) 이차전자방출계수가 각각 0.495와 0.482를 나타내었다. 그러나, $[\text{TiO}_2/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)]$ 비율이 0.2일때는 0.349로 감소했다. 한편, 비율이 0.3일때는 이차전자방출계수를 측정할 수 없었다. 이것은 그림 2d에서 보이던 불균일한 크랙과 관련된 것으로 사료된다.

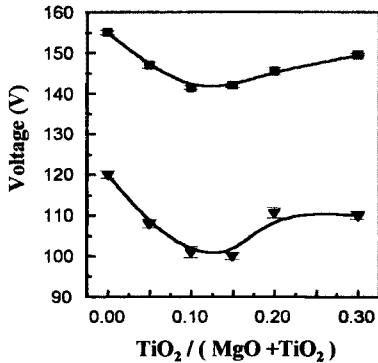


Fig. 5 Firing voltage and sustaining voltage of panels with $\text{Mg}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ protective layers as a function of $[\text{TiO}_2/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)]$ ratio in the starting materials

출발물질내의 $[\text{TiO}_2/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)]$ 비율에 따른 방전개시전압과 방전유지전압을 그림 5에 나타내었다. 본 실험에서는 패널의 전압특성에 미칠 수 있는 다른 변수들을 고정시켰으므로, 측정되는 방전전압의 변화는 보호막의 조성차이에만 의존한다. 순수 MgO 보호막의 경우 최소 방전개시전압과 최소 방전유지전압은 각각 155V와 120V이었다. TiO_2 를 첨가함에 따라 방전전압은 상당히 낮아진걸 볼 수 있었다. $[\text{TiO}_2/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)]$ 비율이 0.1일 때 순수 MgO 보다 13V 낮은 방전개시전압을 나타냈고, 출발물질내에 $[\text{TiO}_2/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)]$ 비율이 0.15일 때 19V 낮은 방전유지전압을 나타내었다.

4. 결론

AC-PDP의 표면 보호막 적용을 위한 $\text{Mg}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 박막을 전자빔증착법으로 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 출발물질내의 $[\text{TiO}_2/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)]$ 비율이 0.3으로 증가함에 따라 박막내 양이온의 비율이 0에서 0.117로 증가했고,

박막내 산소함량 또한 점차 증가했다. TiO_2 가 순수 MgO에 첨가됨에 따라 박막은 (111)방향으로부터 (311)방향으로 그 우선결정방향이 변하였다. $[\text{TiO}_2/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)]$ 비율이 0.1일 때 가장 균일하고, 양질의 박막을 얻을 수 있었다. 그러나, TiO_2 의 과다한 첨가는 보호막 표면에 크랙을 유발시킨다. 출발물질내의 $[\text{TiO}_2/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)]$ 비율이 0.1일 때, 순수 MgO 보다 약 50% 향상된 이차전자방출계수를 얻었다. 이 비율에서 방전개시전압 또한 순수 MgO보다 13V 낮은 값을 보였으며, $[\text{TiO}_2/(\text{MgO}+\text{TiO}_2)]$ 비율이 0.15 일 때 가장 낮은 방전유지전압을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 과학기술부에서 시행하는 선도기술개발사업(G7)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Tsutae Shinoda, Proceedings of Asia Display 98, p.1065
- (2) T. Shinoda, H. Uchiike and S. Andoh, IEEE Trans. Electron Devices, 26, p.1163, 1979
- (3) H. Uchiike, K. Miura, N. Nakayama, T. Shinoda, Y. Fukushima, IEEE Trans. Electron Devices, 23, p.1211, 1976
- (4) M. O. Aboelfotoh, Omesh Sahni, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. ED-28, No. 6, p.645, 1981
- (5) J. Cho, R. Kim, K-. W. Lee, G. Y. Yeom, J. Y. Kim, J. W. Park, Thin Solid Films, Vol. 350, p.173, 1999
- (6) Jinhui Cho, Rakhwan Kim, Jong-Wan Park, J. Kor. Vac. Soc., Vol. 8, No. 1, p.77, 1999
- (7) H. Lin, Y. Harano and H. Uchiike, ASID Technical Digest, p.70, 1995
- (8) K. S. Moon, J. W. Cho, J. Lee, K. W. Whang, Proceedings of The 18th IDRC/ISSN-0098-966X, p.401, 1998
- (9) A. Shiokawa, Y. Takada, R. Murai and H. Tanaka, Proceedings of The 18th IDRC/ISSN-0098-966X, p.519, 1998
- (10) G. V. Samsonov, in The Oxide Handbook 2nd edition (IFI/Plenum Data Corporation, New York,1982) p.206
- (11) A.Shiokawa, Y. Takada, R. Murai and H. Tanaka, in the Proceedings of International Display Workshops 98, p.519, 1998