몰리브덴 팁 전계 방출 표시 소자의 프릿 실링에 있어서 분위기 기체가 전계 방출 성능에 미치는 영향

論 文
48C-7-5

Influence of Ambient Gases on Field Emission Performance in the Frit-sealing Process of Mo-tip Field Emission Display

朱 炳 權* · 金 勳* · 鄭 載 勳** · 金 峯 澈** · 鄭 成 在** · 李 南 良** · 李 允 熙* · 吳 明 煥*
(Byeong-Kwon Ju · Hoon Kim · Jae-Hoon Jung · Bong-Chul Kim · Sung-Jae Jung · Nam-Yang Lee · Yun-Hi Lee · Myung-Hwan Oh)

Abstract -The influence of ambient gases on field emission performance of Mo-tip field emitter array(FEA) in the frit-sealing step of field emission display(FED) packaging process was investigated. Mo-tip FEA was mounted on the glass substrate having a surrounded frit(Ferro FX11-137) and fired at 415℃ in the ambient gases of air, N_2 and Ar. The Ar gas was proved to be most proper ambient among the used gases through evaluating the turn-on voltage and field emission current of the fired Mo-tip FEA devices. It was confirmed that the Mo surface fired in Ar ambient was less oxidized when compared with another ones annealed in air and Ar ambients by the AFM, XPS, AES and SIMS analysis. Finally, the 3.5 inch-sized Mo-tip FED, which was packaged using frit-sealing process in the Ar ambient, was proposed.

Key Words : FED(field emission display), Mo-tip FEA(field emitter array), vacuum annealing, annealing ambient

1. 서 론

전계 방출 표시 소자(Field Emission Display: FED)에 응용되는 몰리브덴 팁 전계 방출 소자(Mo-tip Field Emitter Array: Mo-tip FEA)를 진공 실장하고 이를 동작시키는 과정에 있어서 몰리브덴 팁은 300~500C의 온도에서 열처리를 경험하는 단계들을 거친다. 예를 들면, 팁의 초기 동작을 위해 표면 처리를 할 경우에도 500C 이하의 온도에서 열처리가 필요하게 되며[1], 표면 처리된 소자가 올려져 있는 유리 기판을 양극 기판과 밀봉 시키기 위해 기판 가장자리에 둘려진 유리 프릿을 경화, 소성 시키는 과정에서도 사용된 유리 프릿의 종류에 따라 400~500C의 열처리가 필요하게 된다. 이러한 열처리 과정에서 문제가 되는 것은 팁의 오염이나 파괴, 팁 표면에 대한 화학적 흡착이나 반응에 따른 일함수의 변화, 그리고 이외 구성 재료들의 응력이나 용융 등에 의한 손상 등이며, 이러한 손상 메카니즘을 규명하기 위해 분위기 기체를 변화 시키면서 전계 방출 소자의 동작 특성을 평가하거나[1,2], 진공 내에서 동작되는 몰리브덴 팁의 표면 화학을 분석하고[3], 혹은 서로 다른 종류의 재료들로 tip을 제조하여 산소 분위기 내에서의 동작 특성을 평가하는 등[4]의 여러 연구가 수행되고 있다.

본 연구에서는 실리콘 기판위에 형성된 몰리브덴 팁 전계 방출 소자와 몰리브덴 박막을 가장자리 밀봉용 유리 프릿이 둘려져 경화되어 있는 유리 기판상에 올려 놓은 뒤, 프릿 소성 온도에서 기체 분위기 변화시키면서 열처리를 하였다. 열처리 분위기 기체로는 FED의 생산성을 고려하여 대기, 질소, 아르곤을 사용하였으며, 열처리된 소자 및 박막을 이용하여 전계 방출 특성과 팁의 재료적 특성을 분석하였다. 아울러 얻어진 결과를 토대로 하여 3.5 인치급 풀 컬러 전계 방출 표시 소자를 실장하고 이의 동작을 구현하였다.

2. 실험 방법

열처리에 사용된 몰리브덴 팁 전계 방출 소자의 규격은 앞서 보고한 바 있으며[5], 팁의 높이는 1.4μm, 게이트 절연막은 1.1μm 두께의 열 산화막, 게이트 전극은 0.3μm 두께의 Cr을 사용하였고, 게이트 홀의 직경은 1.5μm로 하였다. 이러한 몰리브덴 팁 전계 방출 소자들이 실리콘 기판 상에 10μm의 간격을 두고 30×30개가 배치되어 있다. 이와 함께 표면 분석을 위해 1.4m 두께의 몰리브덴 박막을 동일 실리콘 기판 상에 전자선 증착하였다.

유리 기판의 가장자리에 Ferro FX11-137 유리 프릿을 두른 뒤 315℃에서 30분 동안 경화 과정을 거친 뒤 이 위에

*正 會 員 : KIST 情報材料·素子硏究센터 學生硏究員/先任硏究員/責任硏究員
**正 會 員 : 大宇高等技術硏究院 電子材料硏究室 先任硏究員/責任硏究員
接受日子 : 1999年 4月 27日
最終完了 : 1999年 6月 16日

제조된 몰리브덴 팁 전계 방출 소자와 몰리브덴 박막이 형성된 실리콘 기판을 올려 놓고 프릿의 소성 온도에 해당하는 415℃에서 열처리 하였다. 이때 열처리 분위기로는 대기, 질소, 그리고 아르곤을 이용하였으며, 유량은 20sccm으로 조절하였다.

열처리 후에 전계 방출 소자에 대해서는 전계 방출 특성을 평가하였으며, 몰리브덴 박막에 대해서는 표면 및 깊이 방향에 따라 그 조성 변화를 분석하였다. 전계 방출 특성은 4×10^{-8} Torr의 진공도에서 평가되었고, 팁과 양극간의 거리는 500μm, 양극 전압은 300V로 고정하였다. 박막의 표면 및 조성 분석을 위하여 AFM, XPS, AES, 그리고 SIMS 등을 이용하였다.

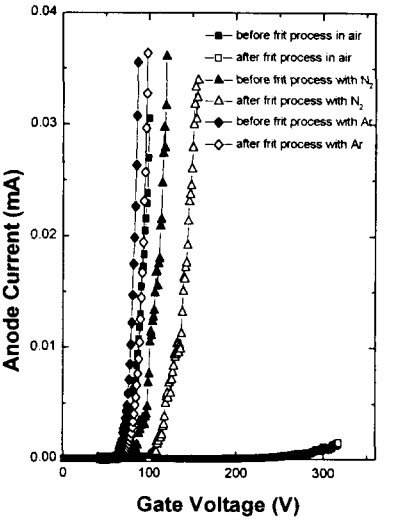
3. 특성 평가

3-1. 전계 방출 특성

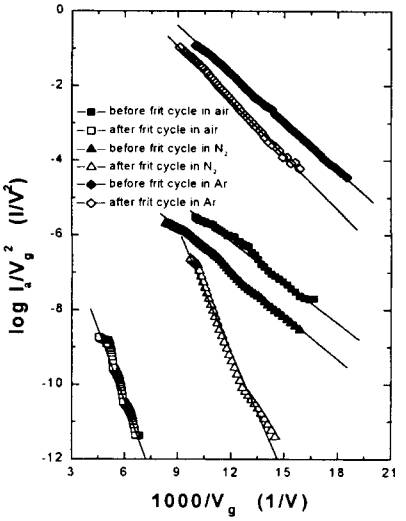
그림 1의 (a)는 몰리브덴 팁 전계 방출 소자에 대하여 열처리 이전과 이후의 전기적인 특성 변화를 열처리 분위기에 따라 나타낸 것이다. 대기 중에서 열처리를 한 경우 열처리 이전에 비해, 동작 개시 전압이 158%나 증가하였으며, 방출 전류는 무시될 정도로 감소하였다. 질소 분위기의 경우, 열처리 후에 동작 개시 전압이 15% 정도 증가하였으며 120V의 게이트 전압에 대해 방출 전류가 47%정도 감소하였다. 아르곤 분위기의 경우 동작 개시 전압의 증가율이 21%이고, 110V의 게이트 전압에 대한 방출 전류 감소율이 10%로 나타났다.

그림 1의 (b)는 전류-전압 특성을 Fowler -Nordheim plot으로 나타낸 것으로, 이의 기울기를 살펴보면 열처리 이전에 비하여 열처리 이후에 기울기가 증가함을 알 수 있는데 이는 일함수가 증가하거나 팁의 끝이 무디어지는 현상 등이 일어났음을 의미한다[1]. Fowler-Nordheim plot으로부터 열처리 후의 유효 일함수의 변화를 얻을 수 있는데, 열처리 이전의 값에 해당하는 4.5eV로부터 질소 열처리를 한 경우 7.8eV로 73%의 증가를 보였고, 아르곤 열처리의 경우에는 5.4eV로 20%가 증가하였다.

열처리 후에 전계 방출 성능이 저하되는 이유로는 팁이 분위기 기체와 반응하거나 기체 원자가 흡착됨으로써 일함수가 변화되거나, 혹은 기체 원자들이 이온화되어 팁과 충돌함으로써 팁의 형상이 변형되는 점 등을 고려할 수 있다[2-4]. 전계 방출 소자가 일정 분위기 내에서 동작할 경우에는 기체 유입 전과 후의 특성 변화가 가역적인 점으로 미루어 기체의 흡-탈착에 따른 일함수 변화가 주요 원인으로 고려된 바 있다[2]. 또한 몰리브덴 팁에 있어서는 여러 주변 기체들 중에서 특히 산소에 의한 영향이 크며, 이는 심지어 불활성 기체 분위기 내에서도 문제가 된다는 점을 제시한 바도 있다[4]. 프릿 실링의 경우와 같이 400C 이상의 온도에서 열처리를 할 경우 산소의 흡착 뿐만 아니라 표면 부근에서의 반응도 활발해져 몰리브덴 산화막이 형성될 가능성이 매우 높다고 판단된다. 몰리브덴 산화막(MoO_x~MoO_3)의 경우 몰리브덴에 비해 일함수가 높고 이로 인해 동작 전압이 증가하고 방출 전류가 감소하게 된다[3].



(a)



(b)

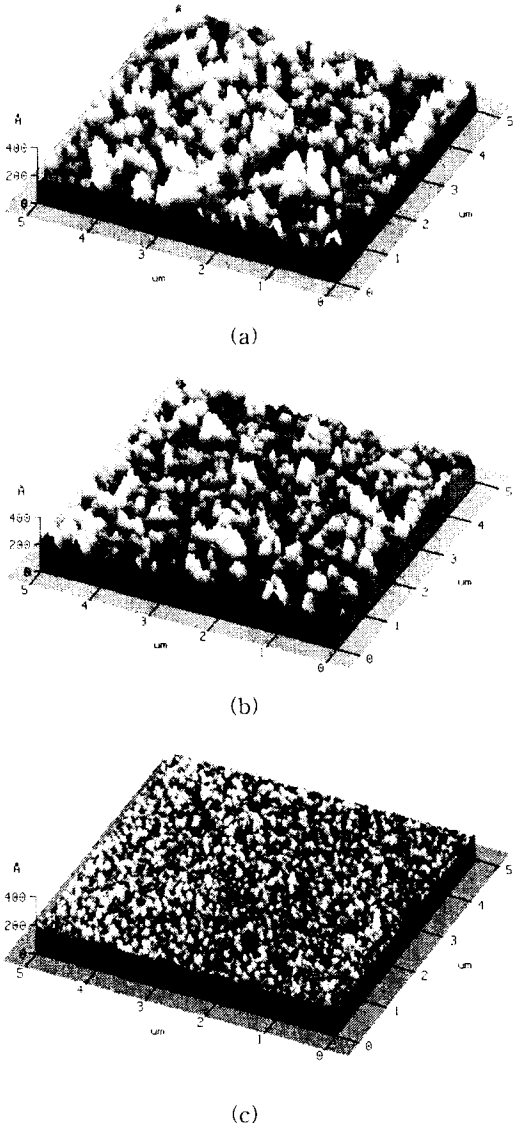
그림 1. 열처리 전후의 몰리브덴 팁 전계 방출 소자의 전류-전압 특성(a)과 Fowler-Nordheim plot(b)

Fig. 1. Current-voltage curves(a) and Fowler-Nordheim plot(b) of the Mo-tip FEA before and after annealing

3-2. 표면 거칠기 및 표면 저항 분석

실리콘 기판 위에 증착된 1.4m 두께의 몰리브덴 박막을 전계 방출 소자와 함께 열처리 한 후 이의 표면 거칠기를 AFM으로 측정하였다. 열처리 이전의 평균 거칠기는 1.39 Å로 나타났으며, 열처리를 거친 후에는 분위기에 따라 거칠기의 변화 정도가 심하게 나타났다. 그 결과를 그림 2에 보였는데, 대기 분위기의 경우 39.32Å로 표면이 가장 거칠었으며, 질소의 경우에도 36.10Å으로 큰 차이가 없었다. 반면에 아르곤 분위기 기체를 이용한 경우에는 9.71Å로 표면 거칠기의 심화가 가장 덜한 것으로 측정되었다.

아울러 열처리된 박막들의 면저항을 측정한 결과 열처리 이전에는 1.388Ω/□의 값을 가졌으며, 대기 분위기 열처리의 경우 1.854Ω/□, 질소 및 아르곤의 경우 각각 1.739Ω/□와 1.600Ω/□로 나타났다. 이상을 살펴볼 때 프릿 실링을 위한 열처리 과정에서 몰리브덴 재료의 표면 거칠기와 표면 저항이 변화하는 것으로 확인되었으며, 이는 전술한 전계 방출 성능의 변화와도 관계가 있다. 즉, 표면 거칠기와 표면 저항값들은 열처리 분위기 기체를 아르곤, 질소, 대기로 변화함에 따라 더욱 증가하였으며, 이에 관계하여 전계 방출 성능의 저하 정도도 심해지는 것으로 나타났다. 이로부터 각각의 분위기 기체에 따라 몰리브덴 팁의 표면 형상이 변화하고 팁 표면 상에 산화막을 비롯한 반응성 막이 형성될 가능성을 유추할 수 있다.



(a)

(b)

(c)

그림 2. 대기(a), 질소(b), 그리고 아르곤(b) 분위기 내에서 열처리된 몰리브덴 박막의 표면 거칠기

Fig. 2. Surface roughness of Mo thin films annealed in air(a), N_2(b), and Ar(c)

3-3. 표면 및 깊이 조성 분석

열처리된 몰리브덴 박막의 표면과 깊이에 따른 조성 변화를 알아보기 위하여 XPS, AES, 그리고 SIMS 분석을 하였다. 그림 3은 열처리 분위기에 따른 몰리브덴 박막의 XPS 분석 결과로 순수한 몰리브덴의 경우에 나타나는 $Mo3d_{5/2}$(228eV)와 $Mo3d_{3/2}$(231eV) 피크가 열처리 분위기가 아르곤, 질소, 그리고 대기로 변화하면서 MoO_3(235eV)를 중심으로 한 몰리브덴 산화막 쪽으로 이동함을 알 수 있다.

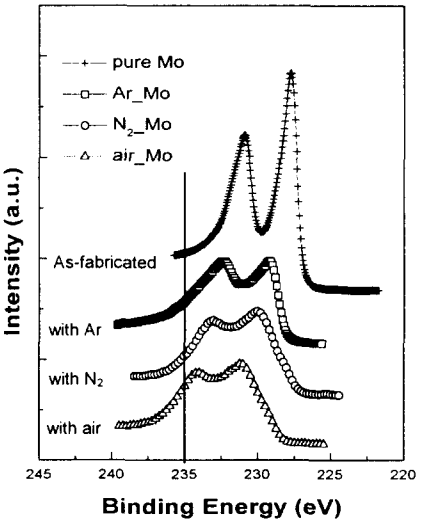
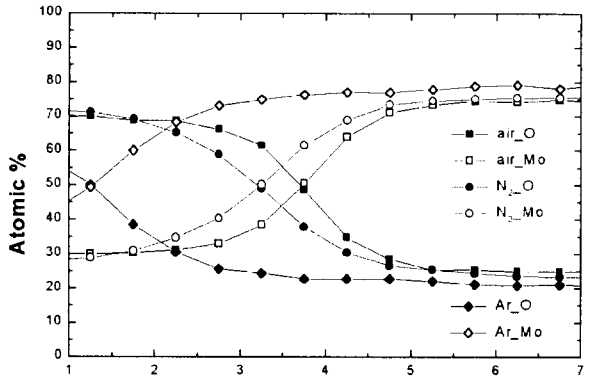


그림 3. 열처리된 몰리브덴 박막의 XPS 분석 결과

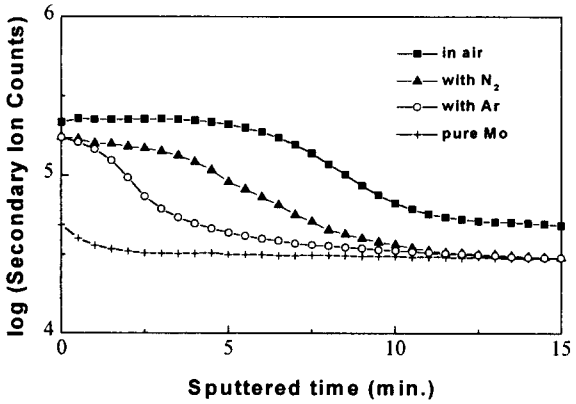
Fig. 3. Narrow-scanned XPS spectra of the annealed Mo thin films

또한 그림 4의 (a)는 몰리브덴 박막에 대한 AES 결과이며, (b)는 산소의 변화를 관찰한 SIMS 결과이다. 대기 중에서 열처리를 한 경우 산소가 가장 깊이 존재하며 몰리브덴이 표면으로부터 내부로 밀려 들어간 것으로 보아 몰리브덴 산화막의 형성이 가장 활발한 것으로 볼 수 있으며, 반면에 아르곤을 이용한 경우 몰리브덴이 산화되는 정도가 가장 약한 것을 알 수 있다.

이상의 분석 결과를 요약해 볼 때 열처리 과정을 거친 몰리브덴 팁 전계 방출 소자에 대해 그 성능이 저하되는 이유는 열처리에 의해 팁의 형상이 변화하고 팁의 표면 상에 산화막이 형성되어, 이로 인해 전계 증배 계수가 증가하고 일함수가 감소하는 것으로 볼 수 있다. 아울러, 분위기 기체로서 대기나 질소 에 비하여 아르곤을 사용하였을 경우에 이와 같은 현상을 가능한 줄일 수 있는 것으로 나타났다.



(a)



(b)

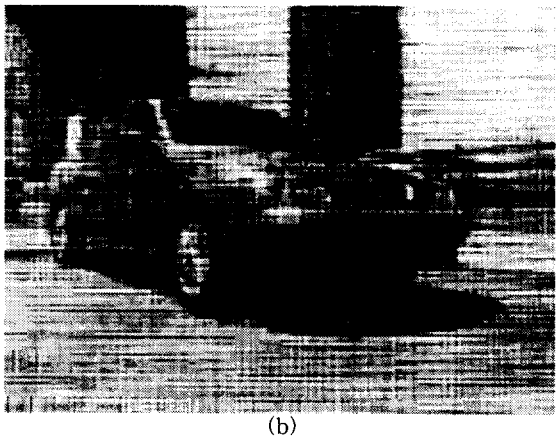
그림 4. 열처리된 몰리브덴 박막의 AES(a) 및 SIMS(b) 분석 결과

Fig. 4. AES(a) and SIMS(b) spectra for the annealed Mo thin films

3-4. 전계 방출 표시 소자에의 적용

아르곤 분위기 내에서 프릿 실링 후 열처리를 함으로써 전계 방출 성능이 개선되는 것으로 확인되었으며, 이러한 열처리 공정이 전계 방출 소자는 물론 형광체를 비롯한 기타 전계 방출 표시 소자의 구성 요소들에게 영향을 끼치지 않는 것으로 나타났다.

(a)



(b)

그림 5. 3.5인치급 칼라 전계 방출표시기(고등기술연구원-오리온전기)

Fig. 5. 3.5 inch-sized color FED (IAE-Orion Electric Co.)

이르곤 분위기 내에서 프릿 실링을 하여 제작된 3.5인치급 칼라 전계 방출 표시 소자의 모양을 그림 5에 보였다. 이는 고등기술연구원-오리온 전기에서 개발된 것으로, 450μm×450μm 크기, (160×3)×120 개의 픽셀을 가지며 300V의 양극전압에서 동작하는 저 전압용이다.

4. 결론

몰리브덴 팁 전계 방출 표시 소자의 패키징 단계 중의 하나인 프릿 실링 과정에 있어서 열처리 분위기(대기, 질소, 산소)가 전계 방출 소자의 성능에 미치는 영향을 살펴 보고 그 이유를 분석해 보았다. 이를 통하여 얻을 수 있는 주요 연구 결과들은 다음과 같다.

1) 열처리 과정을 거침으로써 소자의 성능 저하, 즉 동작 개시 전압의 증가와 방출 전류의 감소가 나타났으며 이의 주요 원인은 팁의 형상 변화에 따른 전계 증배 계수의 감소, 산화막 형성에 따른 일함수의 증가로 규명되었다.

2) 대기, 질소, 아르곤으로 열처리 분위기를 바꾼 뒤 전기 및 재료적 특성을 평가한 결과, 아르곤을 이용할 경우 1)항에 기술한 문제점들을 최소화 할 수 있는 것으로 나타났다.

3) 아르곤 분위기 내에서의 프릿 실링을 거쳐 3.5인치급 칼라 전계 방출 표시 소자를 제작, 구동하였으며 이를 통하여 이의 응용성을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] F.Ito, K.Konuma and A.Okamoto, "Effects of thermal annealing on emission characteristics and emitter surface properties of a Spindt-type field emission cathode", J.Vac.Sci.Technol., vol.B16, no.2, pp.783-786 (1998.3/4)[1]

[2] D.Temple, D. Palmer, J.Mancusi, L.Yadon, D.Vellenga, and G.E.McGuire, "Measured performance of silicon field emitter arrays in gaseous ambients", Porc.IVMC98, Asheville, USA, pp.99-100 (1998.7)

[3] Y.Wei, B.R.Chalamala, B.G.Smith and C.W.Penn, "Surface chemical changes on field emitter arrays due to device aging", J.Vac.Sci.Technol., vol.B17, no.1, pp.233-236 (1999.1/2)
[4] Y. Gotoh, K. Utsumi, M. Nagao, H. Tsuji and J. Ishikawa, "Emission characteristics of Spindt-type field emitter arrays in oxygen ambient", Porc.IVMC98, Asheville, USA, pp.101-102 (1998.7)
[5] 주병권, 정재훈, 김 훈, 이상조, 이윤희, 차균현, 오명환, "몰리브덴 팁 전계 방출 소자의 제조 및 다이아몬드 상 카본의 코팅 효과", 전기전자재료학회 논문지, 제11권, 7호, pp.508-516 (1998.7)

저 자 소 개

주 병 권 (朱 炳 權)
전기학회논문지 제48C권 제1호 참조

김 훈 (金 勳)
전기학회논문지 제48C권 제1호 참조

정 재 훈 (鄭 載 勳)
전기학회논문지 제48C 제1호 참조

김 봉 철 (金 峯 澈)
1956년 1월 1일생.1989년 계명대학교 화학과 졸업. 1997년 경북대 무기재료공학과 졸업(석사). 1989년~현재 오리온 전기(주) 평판연구실 선임연구원. 관심분야 : 디스플레이용 화학재료

정 성 재(鄭 成 在)
1966년 10월 3일생. 1990년 아주대학교 물리학과 졸업 1992년 동 대학원 물리학과 졸업(석사) 1992년~현재 고등기술연구원 평판표시소자센터 선임 연구원. 관심분야:평판표시소자, 진공실장

이 남 양 (李 南 良)
전기학회논문지 제48C권 제1호 참조

이 윤 희 (李 允 熙)
전기학회논문지 제48C권 제1호 참조

오 명 환 (吳 明 煥)
전기학회논문지 제48C권 제1호 참조