

교류형 PDP 보호막용 MgO-CaO 박막의 광학적 특성과 전기적 특성

조진회 · 김락환 · 박종완
한양대학교 금속공학과

Optical and Electrical Properties of MgO-CaO thin Films as a Protective Layer for AC PDPs

Jinhui Cho Rakhwan Kim and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(1998년 11월 9일 받음, 1999년 1월 11일 최종수정본 받음)

초 특 플라즈마 화상표시기(PDP)의 보호막 물질로 사용중인 MgO의 특성을 개선하기 위하여 본 연구에서는 MgO-CaO 박막을 전자선 증착법으로 제조하여 CaO의 첨가비에 따른 MgO 보호막의 광학적 특성과 전기적 특성을 고찰하였다. 출발물질의 $[CaO/(CaO+MgO)]$ 가 0.1일 때 방전개시전압은 176V, 메모리마진은 0.5으로 가장 우수한 전기적 특성을 보였다. $[CaO/(CaO+MgO)]$ 가 0, 0.1, 0.2일 때 메모리마진은 0.39, 0.5, 0.41 표면거칠기는 27.7Å, 21.1Å, 40.3Å로 그 변화양상이 반대의 관계를 보였다. 굴절율을 측정하여 계산한 박막의 밀도는 MgO의 경우 3.214g/cm³이었으며, 첨가비가 0.1일 경우 3.632g/cm³이었다. 증착된 박막은 가시광선영역에서 88% 이상의 투과도를 가지고 있었다.

Abstract Optical and electrical properties of MgO-CaO films as a protective layer for AC plasma display panel were studied. When the $[(CaO)/(MgO+CaO)]$ ratio of evaporation starting materials was optimum composition, 0.1, firing voltage and memory margin of the film were 176V and 0.5, respectively. When $[CaO/(CaO+MgO)]$ was 0, 0.1 and 0.2, memory margin was 0.39, 0.5 and 0.41, respectively, and surface roughness of films was 27.7Å, 21.1Å and 40.3Å, respectively. It was thought that memory margin had a reverse-relation with surface roughness. The density of film was calculated by measuring the refractive index of film. The density of MgO film was 3.214g/cm³ and the density of film, when $[CaO/(CaO+MgO)]$ was 0.1, was 3.632g/cm³. The mixture of MgO-CaO films showed a good transmittance property in the visual range.

1. 서 론

플라즈마 화상표시기(Plasma Display Panel; PDP)는 머지않아 50인치 이상의 대형 디스플레이 부분에서 기존 브라운관에 비하여 우위를 점할 것으로 예상된다.¹⁾ 그러나 현재까지는 기존의 음극선관(Cathode Ray Tube; CRT)에 비하여 성능이 낮고 제조 비용이 높기 때문에 양산에 어려움을 겪고 있다. PDP의 양산 비용을 낮추기 위해서 여러 가지 방안이 연구되고 있으며, 특히 구동회로 부품의 가격을 낮추어 양산 비용을 낮추려는 시도가 활발히 이루어지고 있다. 저가격의 구동회로부품을 사용하기 위해서는 소자의 소비전력을 낮추어야 하며 이를 위하여 저전압에서 구동이 가능한 보호막 물질의 개발이 요구되고 있다. 현재 양산에 사용중인 보호막 재료는 T. Urade 등²⁾이 MgO, La₂O₃, CeO₂ 등을 실제 패널에 적용한 후 MgO가 가장 방전특성이 좋다고 보고한 이후, MgO가 가장 유력한 보호막 재료로 사용되고 있다. MgO이외의 대체 물질에 관한 연구로는 T. Shinoda 등³⁾이 CaO와 SrO 등의 혼합체를 보호막으로 적용한 경우가 MgO에 비하여 방전전압이 낮음을 보고하였고, 최근에 +1가의 알칼리 금속을 +2가

의 Mg 대신 치환하여 보호막 표면에 약한 전하를 띠게 하여 방전전압을 낮춘 결과를 S.I. Ahn 등⁴⁾이 발표한 바 있다. 그러나 MgO를 대체할 만한 획기적인 재료는 아직까지 대두되지 못하고 있는 실정이다.

일반적으로 알려진 바와 같이 이차전자 방출계수가 높은 물질이 방전전압이 낮기 때문에⁵⁾ 본 연구그룹은 이차전자 방출계수를 높이기 위하여 기존의 보호막 재료인 MgO에 MgO보다 일함수가 낮은 알칼리 토금속산화물을 첨가하여 방전전압을 낮추려는 연구를 진행중이며, 첨가된 여러 알칼리 토금속산화물 중에서 CaO를 첨가한 경우가 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었음을 보고한 바 있다.⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 CaO의 첨가비에 따른 MgO 보호막의 광학적 특성과 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 Mg_{1-x}Ca_xO 박막의 증착은 3kW의 최대전력을 가지는 전자선 증착기에서 행하였으며, 전자선 증착 시 인가전력과 기판온도는 많은 반복적인 실험을 통하여 최적조건에서 고정하여 사용하였다. 그때의 인가전압은 7kV, 인가전류는 20mA 이었고 기판은 가열하지 않았다.

증착을 위한 출발물질은 MgO 분말에 첨가되는 CaO 분말의 양을 변수로 하여 본 실험실에서 직접 제조하여 사용하였다. 증착시 일반적인 슬라이드유리를 사용하였고 전기적 특성 평가를 위하여 시험용 패널을 제작하였다. 출발물질의 제조 방법, 시험용 패널의 구조와 제조 방법, 그리고 전기적 특성평가를 위한 방전조건 등에 관한 사항은 지난 번 보고⁷⁾와 같다.

증착 된 박막의 표면거칠기를 측정하기 위하여 원자력 탐침현미경 (Atomic Force Microscopy ; AFM) 가 사용되었고, 표면형상을 관찰하기 위하여 전계방출주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electronic Microscopy ; FESEM) 을 이용하였다. 또한 Elipsometry를 이용하여 박막의 굴절율을 측정하였으며, 측정된 굴절율로부터 박막의 밀도를 계산하였다. 박막에 인가된 응력은 Tencor사의 FLX-2908 막응력 측정기를 이용하여 증착전의 기판의 곡률과 증착된 박막의 곡률을 측정하여 계산하였다. 보호막 적용을 위한 전기적 특성평가는 후판을 접착하지 않은 상태로 시험용 패널에 보호막을 증착하여 진공 챔버내에서 헬륨 (He) 가스를 사용하여 300 Torr의 압력에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 출발물질의 $[CaO/(MgO+CaO)]$ 에 따른 방전개시전압과 방전마진 (Memory coefficient)을 나타낸 것이다. 보호막은 출발물질의 조성의 다른 변수를 제거하기 위하여 전자선 증착 후 후처리를 행하지 않은 상태이며 방전시간에 따른 방전전압의 변화를 배제하기 위하여 모든 조성의 막에 대하여 동일하게 10분간 각각 시효를 행한 후 5분 간격으로 3회씩 반복 측정하여 신뢰성을 확보하였다. CaO를 첨가하지 않은 MgO박막의 경우 184V의 방전개시

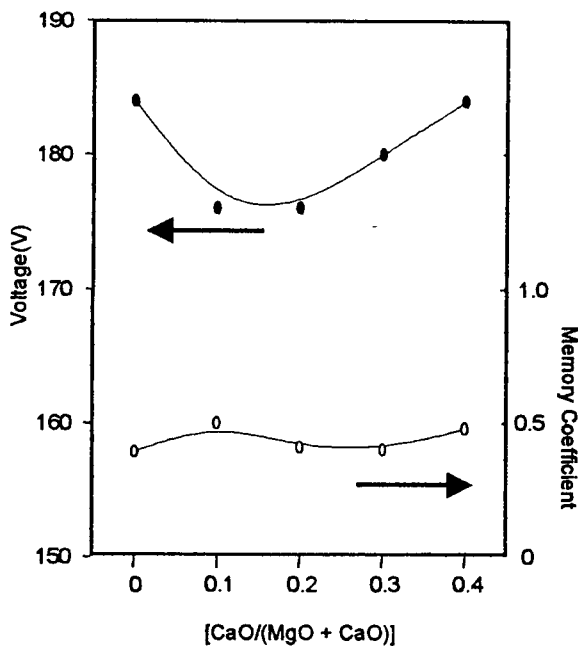


Fig. 1. Firing voltage and memory margin of mixtures of MgO film as a function of $[CaO/(MgO + CaO)]$ in start materials.

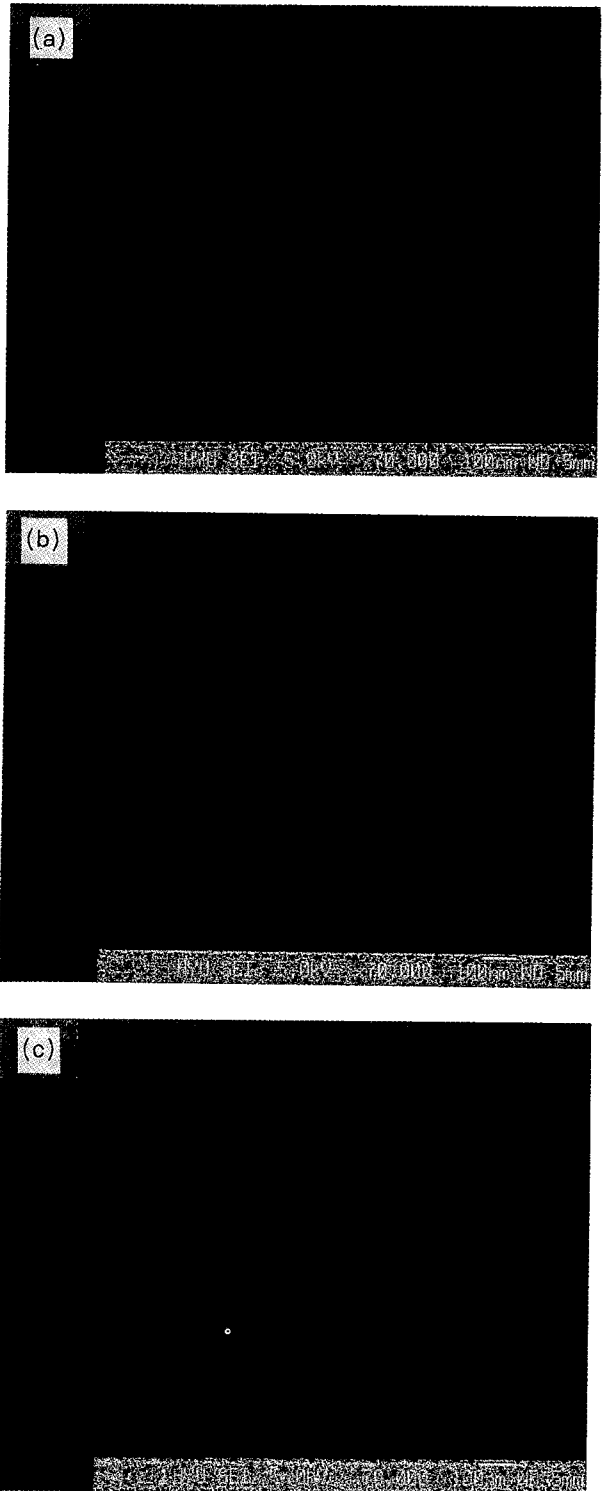


Fig. 2. FESEM images of mixtures of MgO film as a function of $[CaO/(MgO + CaO)]$ in start materials ; (a)0, (b)0.1 and (c)0.2

전압과 0.39의 방전 마진을 보였으며 CaO의 혼합비가 0.1, 0.2인 경우에서 CaO를 첨가하지 않은 경우보다 8V가 낮은 176V의 방전개시전압을 보였다. 그러나 방전 마진의 경우는 0.1인 경우에 가장 높은 값을 나타내어 기존의 MgO 보다 우수한 전압특성을 보였다. 한편 CaO의 첨가비가 0.2일 경우 메모리 마진이 오히려 감소하는 경향을 보였다.

CaO를 첨가함에 따른 MgO 표면형상의 변화를 알기 위

하여 FESEM을 이용하여 출발물질의 $[CaO/(MgO + CaO)]$ 의 비가 0, 0.1, 0.2일 때의 표면형상을 관찰하였다. 그림 2의 (a)는 CaO를 첨가하지 않은 순수한 MgO 박막의 표면이다. 그림에서 보이는 것과 같이 미세한 균열 등 특별한 결함은 발견되지 않았다. CaO를 첨가하지 않은 순수한 MgO에 비하여 첨가비가 0.1인 (b)의 표면 상태가 더 균일하였다. 반면에 첨가비가 0.2의 경우에는 표면입자들끼리 뭉치는 현상과 크랙들이 생긴 것을 볼 수 있다. 그림 2로부터 조성에 따라서 표면의 형태가 달라지는 것을 볼 수 있었다. 이러한 표면 형태의 변화가 표면저칠기에 어떤 변화를 주는지 알기 위하여 AFM을 이용하여 표면저칠기를 측정하였다. 측정은 각 시편당 $2.5\mu m \times 2.5\mu m$ 의 면적에서 행해졌으며 동일 조성의 다른 시편을 5회씩 측정하였으나 그 편차가 심하지 않아 RMS의 평균값만을 표시하였다.

그림 3은 출발물질의 조성 변화에 따른 표면저칠기의 양상으로 MgO의 경우 RMS값이 27.7\AA 를 나타내었으며 $[CaO/(MgO + CaO)]$ 의 비가 0.1에서는 표면저칠기가 감소하였으나 0.2에서는 40.3\AA 으로 크게 증가하였다. 0.1에서의 표면저칠기의 감소는 이차전자의 방출면적을 줄이기는 하지만 표면에서 산란되는 이차전자의 양을 줄이기 때문에 방전전압을 낮추는 데 기여할 것으로 보이며, 특히 거친 표면의 경우 국부적으로 전류의 집중현상이 생길 수 있는데 비하여 표면저칠기가 적은 편평한 면에서는 이러한 문제가 발생할 가능성이 적어 방전 전압의 안정에 기여할 것으로 기대된다. 한편 0.2에서 표면저칠기가 급격하게 증가하는 것은 그림 2에서 보았던 것처럼 미세한 크랙들 때문이다. 이러한 불균질한 입자들이 방전전압의 안정성을 상당히 해칠 것으로 예상된다. 특히 0.1을 기준으로 표면저칠기가 증가하는 것은 그림 1의 방전마진과는 정반대의 양상으로 표면저칠기가 작은 0.1의 경우는 방전마진이 크고 그 값이 큰 MgO나 0.2의 경우는 방전마진이 오히려 작은 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 표면저칠기 정도와 방전마진의 크기 사이에 정반대의 관계가 있음을 알 수 있다.

그림 4는 CaO 첨가비를 달리하여 증착한 박막의 막응력 결과이다. 증착에 사용한 기판은 측정의 정확성을 위하여 (001) 방향의 P형 Si 웨이퍼를 사용하였으며, 증착 중 기판

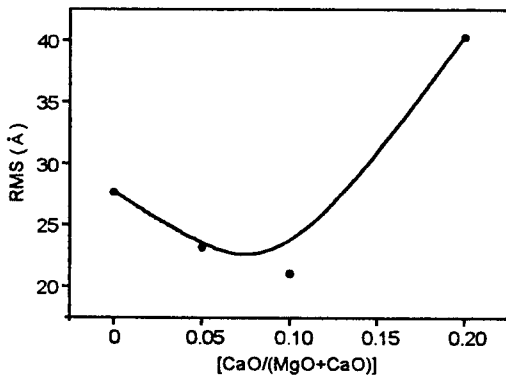


Fig. 3. Surface roughness of mixtures of MgO film as a function of $[CaO/(MgO + CaO)]$ in start materials.

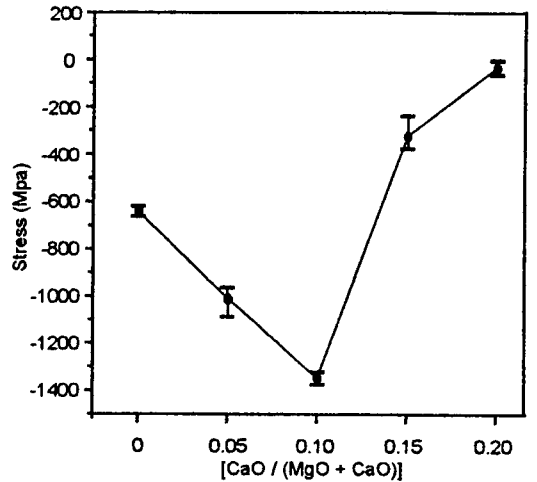


Fig. 4. Residual stress of mixtures of MgO film as a function of $[CaO/(MgO + CaO)]$ in start materials.

을 가열하지 않았기 때문에 열에 의한 응력은 배제하였다. 그림에서 보이는 것과 같이 CaO를 첨가하지 않은 MgO 박막의 경우 -600MPa 정도의 비교적 큰 압축응력을 보였다. $[CaO/(MgO + CaO)]$ 비가 0.1까지 증가함에 따라서 $Mg_{1-x}Ca_xO$ 박막의 응력은 $-1,400\text{MPa}$ 까지 증가하게 되며 0.15에서는 -300MPa 정도로 압축응력의 완화현상이 발생하게 되고 0.2에서는 거의 응력이 인가되지 않았다. 이러한 응력의 변화는 CaO의 첨가비와 관련이 있다. 즉 CaO의 첨가비가 0.1까지 박막에 인가되는 압축 응력이 증가하는 이유는 Mg보다 원자크기가 큰 Ca를 첨가함에 따라 Ca가 Mg 자리를 치환하는 과정에서 격자에 생기는 변형 때문이다. 또한 0.1 이후에 응력이 감소하는 이유는 과도한 응력의 인가함에 따라 박막내부의 미세한 크랙의 생성과 관련된 응력완화 현상이 발생하였기 때문으로 여겨진다.

제조된 박막의 밀도는 670nm 단파장의 Ellipsometry를 이용하여 굴절율을 측정하여 간접적으로 측정하였다. 그리고 측정된 굴절율(n)을 식 (1)의 Lozentz-Lorentz⁸⁾ 식에 대입하여 박막의 밀도(ρ)를 구하였다. 이때 밀도계산을 위한 상수 K는 벌크 상태 MgO의 굴절율을 1.737, 밀도를 3.65g/cm^3 를 적용하여 9.078이었다.

$$\rho = K(n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (1)$$

측정한 박막의 굴절율과 식 (1)로부터 구한 박막의 밀도를 그림 5에 나타내었다. 증착된 순수한 MgO의 굴절율은 1.634, 계산된 박막의 밀도는 3.214g/cm^3 이었다. 이는 벌크 MgO 밀도의 약 88%에 해당한다. CaO의 첨가량이 증가를 첨가할 경우 박막의 굴절율은 계속해서 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 Ca가 Mg에 비하여 질량이 더 크기 때문에 무거운 Ca의 고용에 따라서 박막의 밀도가 증가하기 때문이다. 전기적 특성이 가장 좋았던 출발물질의 $[CaO/(MgO + CaO)]$ 이 0.1인 경우의 굴절율은 bulk MgO의 굴절율인 1.737과 비슷한 1.742였고 계산에 의하여 얻어진 밀도는 3.632g/cm^3 이다.

면방전 방식의 일반적인 교류형 PDP의 보호막으로 사용

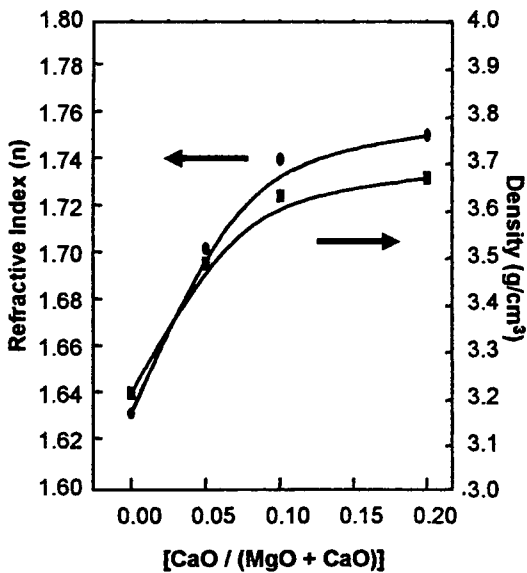


Fig. 5. Refractive index and density of mixtures of MgO film as a function of $[CaO/(MgO+CaO)]$ in start materials.

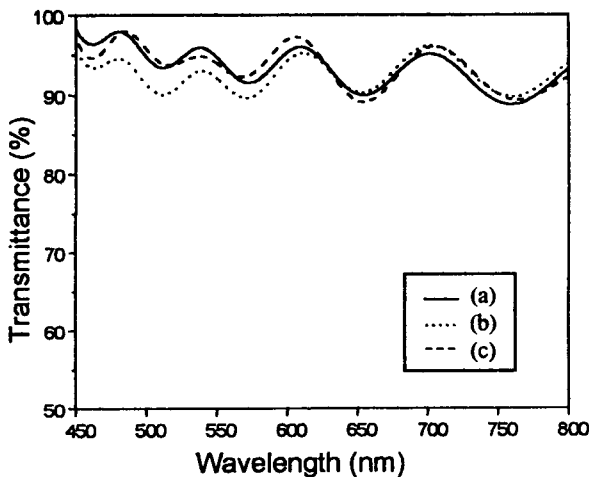


Fig. 6. Transmittance spectra of mixtures of MgO-CaO film; (a)MgO, (b)Mg_{0.9}Ca_{0.1}O and (c)CaO.

하기 위해서는 가시광선 영역의 투과도가 높아야 한다. 따라서 실제 소자에 적용가능성을 확인하기 위하여 UV/Vis 분광기를 이용하여 MgO, CaO 박막과 방전 특성이 가장 좋았던 출발물질의 $[CaO/(MgO+CaO)]$ 이 0.1인 박막의 가시광선 투과도를 각각 측정하여 그림 6에 나타내었다. 문헌상에 제시된 바와 같이 MgO와 CaO 모두 박막 형태에서는 색깔이 없는 투명한 물질이기 때문에 조성에 따라서 투과도의 변화는 크게 나타나지 않았으며 증착된 박막 모두 88%의 이상의 투과도를 보였다.⁹⁾ 이것을 통하여 CaO를 첨가할 경우에도 가시광선 영역의 투과도는 문제가 없음을 알 수 있다.

4. 결 론

CaO의 첨가비에 따른 MgO 보호막의 광학적 특성과 전기적 특성을 고찰하였다. CaO를 첨가하지 않은 MgO박막의 경우 184V의 방전개시전압과 0.39의 메모리 마진을 보

였으며 CaO의 혼합비가 0.1, 0.2인 경우에서 CaO를 첨가하지 않은 경우보다 8V가 낮은 176V의 방전개시전압을 보였다. 그러나 방전 마진의 경우는 0.1인 경우에 가장 높은 값을 나타내어 기존의 MgO 보다 우수한 전압특성을 보였다. 한편 CaO의 첨가비가 0.2일 경우 메모리 마진이 오히려 감소하는 경향을 보였다. CaO의 첨가량이 달라짐에 따라 표면형상이 크게 변하는 MgO의 경우 RMS값이 27.7 Å를 나타내었으며 $[CaO/(MgO+CaO)]$ 의 비가 0.1에서는 표면거칠기가 감소하였으나 0.2에서는 40.3Å으로 크게 증가하였다. 이러한 표면거칠기의 변화는 방전마진과는 정반대의 양상이다. CaO를 첨가하지 않은 MgO 박막의 경우 -600MPa정도의 비교적 큰 압축응력을 보였다. $[CaO/(MgO+CaO)]$ 비가 0.1까지 증가함에 따라서 Mg_{1-x}Ca_xO 박막의 응력은 -1,400 MPa까지 증가하게 되며 0.15에서는 -300MPa정도로 압축응력의 완화현상이 발생하게 되고 0.2에서는 거의 응력이 인가되지 않았다. 전기적 특성이 가장 좋았던 $[CaO/(MgO+CaO)]$ 이 0.1인 경우의 굴절율은 벌크 MgO의 굴절율인 1.737과 비슷한 1.742였고 계산에 의하여 얻어진 밀도는 3.632g/cm³이다. 증착된 박막 모두 88%의 이상의 투과도를 보였으며, 이것을 통하여 CaO를 첨가할 경우에도 가시광선 영역의 투과도는 문제가 없음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 과학기술부에서 시행하는 선도 기술개발사업(G7)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 박명호, 전자공학회지 24권 12호 p1451, 1997년 12월
2. T. Urade, IEEE Trans. Electron Devices, ED-23, 313 (1976)
3. T. Shinoda, H. Uchiike, S. Andoh, IEEE Trans. Electron Devices, ED-26, 1163 (1979)
4. S.I. Ahn, K. Yoshida, M. Sawa, H. Uchiike, W.T. Park, J.M. Kim; Proceeding of Asia Display 98 p397 (1998)
5. H. Uchiike, K. Miura, N. Nakayma, T. Shinoda, Y. Fukushima, IEEE Trans. Electron Devices, ED-23, 1211 (1976)
6. J. Cho, R. Kim, K.W. Lee, C. Son, H.J. Kim, and J. W. Park, Proceeding of Asia Display 98 p605 (1998)
7. 조진희, 김락환, 박종완, 한국재료학회지 (unpublished)
8. Y.J. Mei, T.C. Chang, S.J. Chang, F.M. Pan, M.S.K. Chen, A. Tuan, S. Chou, C.Y. Chang, Thin Solid Films 308-309, 510 (1997)
9. G.V. Samsonov, in The Oxide Handbook 2nd edition (IFI/Plenum Data Corporation, New York, 1982) p. 206