

전자빔 증착법으로 증착한 MgO-CaO 박막의 교류형 PDP 보호막 적용을 위한 저전압 특성 연구

조진희 · 김락환 · 이경우 · 김정열* · 김희재** · 박종완

한양대학교 금속공학과, *위덕대학교 반도체공학과, **육군사관학교 무기공학과
(1998년 10월 7일 접수)

Low-voltage characteristics of E-beam evaporated MgO-CaO films as a protective layer for AC PDPs

Jinhui Cho, Rackhwan Kim, Kyoung-Woo Lee, Jung-Yeul Kim*,
Hee-Jae Kim** and Jong-Wan Park

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

*Dept. of Semiconductor Engineering, Uiduk University, Kyungju

**Dept. of Ordnance Engineering, Korea Military Academy, Seoul

(Received October 7, 1998)

요 약 - Plasma Display Panel(PDP)에서 보호막 물질로 사용중인 MgO의 특성을 개선하기 위하여 본 연구에서는 MgO-CaO 박막을 전자빔 증착법으로 제조하였다. MgO의 최대 증착속도는 1025 Å/min이었으며 CaO 첨가비가 증가함에 따라 증착속도는 감소하였고, XRD 패턴은 전체적으로 낮은 2θ각 방향으로 이동하였다. MgO에 대한 CaO의 최대 고용도는 0.13이다. 최적저전압특성을 나타낸 조성은 Mg 47.1 at%, Ca 1.3 at%, O 51.6 at%이었으며 이때 방전개시전압은 176 V, 메모리마진은 0.5였으며 증착속도는 515 Å/min이었다.

Abstract - MgO-CaO protective layers with various composition were prepared by electron beam evaporation to improve the characteristics of conventional pure MgO thin films as a protective layer for AC-PDP. The maximum deposition rate of pure MgO was 1025 Å/min and decreased with increasing [(CaO)/(MgO + CaO)] ratio of evaporation starting materials. From XRD analyses, a trend of peak shift to the lower 2θ angle side was shown as CaO content increased and it stopped when the concentration of CaO was 0.13, which corresponds to the maximum solubility of CaO in MgO. The optimum composition of the protective thin films was Mg 47.1 at%, Ca 1.3 at%, O 51.6 at%, and firing voltage, memory margin and deposition rate of the film with this composition was 176 V, 0.5 and 515 Å/min, respectively.

1. 서 론

현재 대형화가 쉽고, 제조비용이 적게 들며, 박형화가 용이한 장점들 때문에 차세대 벽걸이형 고화질TV로 교류형 플라즈마 화상표시기(Plasma Display Panel; PDP)가 주목받고 있다. PDP의 경우, 일본과 우리나라등에서 이미 제품화단계에 이르고 있으나 기존의 음극선관(Cathode Ray Tube; CRT)에 비하여 낮은 휘도, 내구성 및 저수명문제 등 저품질과 고전압방전, 구동회로의 복

잡성, 제조수율등 고제조비용으로 상용화에 장애가 되고 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위한 기본요건으로 소자의 저소비전력화 및 장수명화가 필요하며 이것을 확보하기 위하여 핵심적으로 확보해야 할 요소기술이 보호막 물질의 특성향상이다. PDP의 경우, 방전 공간을 구성하고 있는 여러 소자중에서 전극을 덮고 있는 유전체를 플라즈마로부터 보호하는 보호막의 특성에 따라 방전전압과 수명 등 소자의 특성이 결정된다. 일반적으로 2차전자 방출계수가 높은 물질을 보호막으로 적용한

경우가 플라즈마 방전전압이 낮은 것으로 알려져 있으며[1] 이러한 2차전자 방출계수는 물질의 일함수와 연관이 있어서 일함수가 작은 물질이 2차전자 방출계수가 크다. 또한 플라즈마 부식률은 물질의 결합에너지에 의해 결정되며 일반적으로 결합에너지가 큰 물질이 부식률이 작아서 유리하다. 지금까지 PDP용 보호막에 관한 많은 연구가 진행되었다. 여러 가지 물질중에서 T. Urade[1] 등은 MgO, La₂O₃, CeO₂가 적합하다고 하였으며, T. Shinoda[2] 등은 CaO와 SrO 등의 혼합체를 보호막으로 제시하기도 하였으나, 다양한 연구자들의 실험결과 MgO가 가장 적합한 물질로 알려져 있다. MgO의 경우 밴드갭에너지가 7.8 eV로 다른 산화물들에 비해 매우 크고, 안정적인 NaCl 구조를 가져 화학적으로 매우 안정하며 굴절률도 가시광선 영역에서 1.736으로 상당히 낮은 값을 가지고 있으며[3] 입사이온에 대한 우수한 내부식성과 높은 이차전자 방출계수를 갖는 특성으로 인하여 현재 대부분의 상용제품에서 보호막 물질로 사용하고 있다. 그러나 현재까지의 연구결과는 MgO 단일 산화물로는 여러 제반 요구 조건을 충분히 충족시키지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는 대부분의 상용제품에서 채택하고 있는 MgO 보호막의 특성향상을 위하여 MgO-CaO 박막을 보호막으로 가지는 패널을 제조한 후 CaO의 첨가에 따른 MgO 박막의 전기적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

전자빔 증착을 위한 출발물질의 제조는 일반적인 고상반응법을 사용하였으며 제조공정은 다음과 같다. MgO 분말과 CaO 분말(미국 cerac사 제조, 99.95%)을 충분히 혼합되도록 분쇄하여 섞은 후, 상온 일방향 가압하여 disk 형태로 제작하였다. 제조된 disk 형태의 출발물질 표면의 수분을 제거하기 위하여 200°C에서 30분간 전기오븐에서 건조하였다. 건조된 시편은 CaO₂ 등 이차적인 저융점 산화물로의 산화를 억제하기 위하여 진공 분위기에서 1000°C의 온도로 2시간 동안 소결하였다. 증착을 위한 기판으로는 일반적인 슬라이드 유리를 사용하였으며 AES 등의 분석 용이성을 위하여 특별한 경우에 한해(100)방향의 Si wafer를 사용하였고 PDP의 구동전압특성 분석을 위하여 시험용 패널을 제작하여 패널 위에 증착을 행하였다. 시험용 패널의 제작방법은 다음과 같다. 슬라이드 유리위에 방전전극으로 사용하기



Fig. 1. Schematic diagram of fabricated panel structure.

위하여 Ag paste를 이용하여 폭 200 μm , 높이 10 μm 의 전극을 100 μm 간격으로 스크린 프린팅법으로 형성하여 전기로에서 소성하였으며, 전극 위에 30 μm 두께의 유전체를 역시 스크린 프린팅법으로 형성시킨 후 최적 조건에서 소성하여 시험용 패널을 제작하였다. 실험에 사용한 시험용 패널의 구조는 Fig. 1과 같다.

전자빔 증착시 인가전력과 기판온도는 많은 반복적인 실험을 통하여 최적조건에서 고정하여 사용하였으며 그때의 인가전압은 7 kV, 인가전류는 20 mA이었고 기판은 가열하지 않은 상태에서 실험하였다. 출발물질의 MgO 분말에 첨가되는 CaO 분말의 양을 변수로 하여 전자빔으로 증착하였으며 증착된 박막은 오제이 전자분광계(Auger Electron Spectroscopy; AES), 에너지 분산분광계(Energy Dispersive Spectroscopy; EDS), X선 회절기(X-Ray Diffractometer; XRD) 등의 분석을 통하여 기본적인 박막특성 분석을 행하였으며, 전기적 특성평가는 후판을 접착하지 않은 상태로 진공 챔버내에서 행하였다. 방전실험시 99.999%의 순도를 가지는 헬륨 가스를 방전가스로 사용하였으며 챔버의 압력은 300 Torr로 유지하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 출발물질의[CaO/(MgO+CaO)]의 비와 증착속도와의 관계를 나타낸 것이다. CaO의 첨가량이 증가함에 따라 증착속도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 단일물질의 증착보다는 혼합물의 증착 시 상호간의 방해 때문에 증착속도가 감소하는 경향과 일치하며, MgO의 증기압이 12,900 Pa로 CaO의 1,730 Pa보다 약 7.5배 높기 때문에 증기압이 낮은 CaO가 첨가됨에 따라서 증착속도가 감소하는 것이며[4] 이것은 출발물질의 [CaO/(MgO+CaO)]의 비와 실제 박막의 조성을 비교한 Table 1을 통해서 확인할 수 있다. 이때 실제 박막내의 각 원소의 조성분석은 EDS를 이용하여 행하였다. 출발

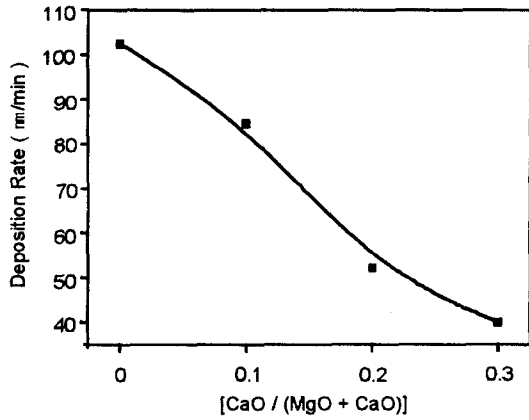


Fig. 2. Deposition rate of $Mg_{1-x}Ca_xO$ thin films.

Table 1. Composition of $Mg_{1-x}Ca_xO$ thin films obtained by Energy Dispersive Spectroscopy

[CaO/(MgO+CaO)] of starting Materials	Concentration of Elements (at %)		
	Mg	Ca	O
0	49.4	0	50.6
0.1	47.1	1.3	51.6
0.2	42.44	6.55	51.01
0.3	42.24	7.6	50.16

물질의 Ca의 함량이 0, 5, 10, 15로 변하는 데 비해서 실제 박막내의 Ca의 함량은 0, 1.3, 6.55, 7.6으로 Ca의 조성이 출발물질에 비해서 감소하고 있다. 이는 앞에서 설명한 것처럼 출발물질에 함유되는 CaO의 비가 증가함에 따라서 증착속도가 감소하는 경향과 같다.

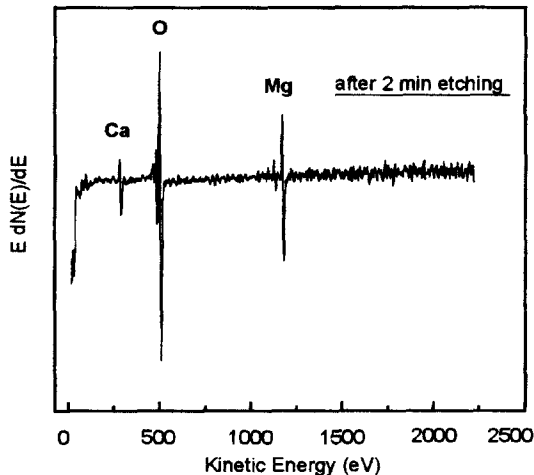


Fig. 3. AES spectrum of MgO-10%CaO thin film.

Fig. 3은 출발물질 제조 시 MgO에 CaO를 10 at.% 첨가하여 증착한 박막을 AES를 이용하여 측정된 분광스펙트럼이다. AES 스펙트럼 측정은 증착한 박막의 표면 불순물을 제거하기 위하여 Ar 이온을 이용하여 표면을 2분간 식각한 후에 실시하였다. Mg, Ca, O의 원소외의 특별한 불순물은 검출되지 않았으며 이를 통하여 MgO와 CaO 분말을 합성하여 제조된 출발물질로부터 증착된 박막이 Mg, Ca, O로만 이루어진 박막임을 알 수 있다. MgO에 CaO가 첨가됨에 따라 나타나는 구조적 변화를 관찰하기 위하여 XRD를 이용하여 구조분석을 행하였다. Fig. 4는 출발물질의 $[CaO/(MgO+CaO)]$ 에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 4의 (a)는 MgO 박막만을 증착한 경우로 (111) 방향으로 우선 성장하였다. 이러한 (111) 방향으로의 우선 성장은 다른 방향으로 우선 성장한 박막에 비하여 전기적 특성이 우수하고[5], 플라즈마에 의한 부식특성 또한 우수한 것으로 보고되고 있다. 또한 CaO의 첨가량을 증가시킴에 따라서 XRD 패턴은 두가지 양상을 보인다. 즉 MgO 박막의 경우에는 보이지 않던 (200), (220) 방향의 peak들이 나타나기 시작하였으며, 전체적으로 peak들이 왼쪽으로 이동하는 경향이 나타났다. 이때 CaO가 첨가됨에 따라 MgO의 (200)와 (220) 방향의 peak가 나타나는 이유는 각 방향의 표면에너지가 다르기 때문이다[6]. MgO의 경우, 표면에너지가 가장 낮은 안정한 면은 (200)이며 (220), (111) 순으로 표면에너지가 증가하는데, CaO가 MgO에

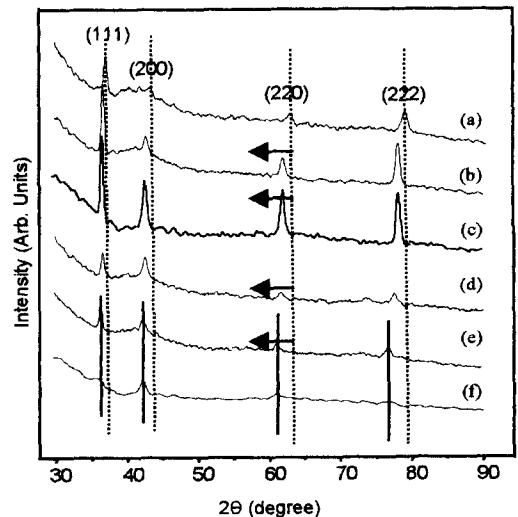


Fig. 4. XRD patterns of $Mg_{1-x}Ca_xO$ thin films; $[CaO/(MgO+CaO)]$ is (a) 0, (b) 0.05, (c) 0.1, (d) 0.15, (e) 0.2 and (f) 0.3.

고용될 경우 표면 에너지가 낮은 (200)방향으로 고용되는 경향이 있기 때문에 MgO의 (200)방향의 면들이 생성되는 것으로 보고되고 있다[7]. 또한 MgO가 (111)방향으로 우선 성장한 경우는 높은 증착속도 등의 원인 때문에 분자들이 높은 에너지 상태를 유지하면서 확산이 멈추어진 상태의 불안정한 중간상태로 볼 수 있으며, CaO의 첨가량이 증가함에 따라 증착속도 등이 감소하여 표면에너지가 낮으며 안정한 다른 peak들이 생성되었을 가능성도 배제할 수 없다. 또한 CaO를 첨가함에 따라 전체적인 peak들이 왼쪽으로 낮은 2θ 각 쪽으로 이동하는 경향은 Mg 이온에 비하여 Ca 이온의 크기가 크기 때문에 격자 상수가 증가하면서 생기는 현상이다. 이때 CaO를 0.2이상 첨가할 경우(Fig. 4(e))에는 peak의 이동이 정지하는 것을 볼 수 있다. 이를 통하여 0.2이상 CaO를 첨가하여도 더 이상 박막의 격자상수에는 변화가 없음을 알 수 있으며 이는 'Vegard 법칙'[8]에 의하여 MgO에 대한 CaO의 고용도가 0.2 이상으로 증가하지 못함을 의미한다. 이때 MgO에 대한 CaO의 고용도는 Table 1에서 보인 바와 같이 출발물질의 $[\text{CaO}/(\text{MgO} + \text{CaO})]$ 의 값이 0.2일 때의 Ca의 값이 0.065임을 고려하면 CaO의 두배인 약 0.13정도로 추정된다.

Fig. 5는 출발물질의 $[\text{CaO}/(\text{MgO} + \text{CaO})]$ 에 따른 방전개시전압과 메모리계수(Memory Coefficient)를 나타낸 것이다. 방전특성 측정시 보호막의 상태는 전자빔 증착

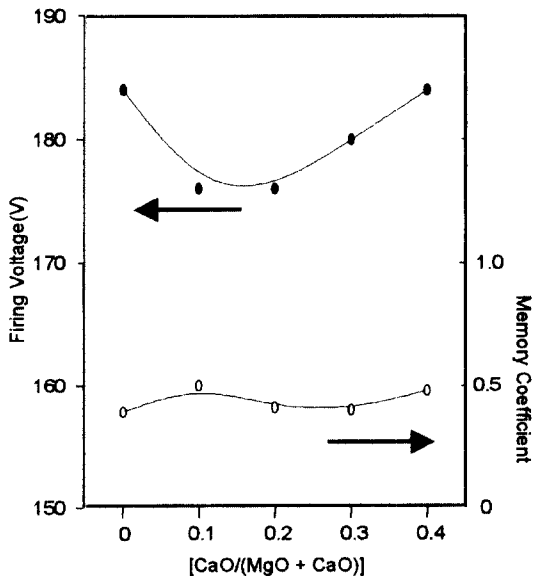


Fig. 5. V_f and Memory coefficient of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ thin films.

후 후처리를 행하지 않은 상태이며 이는 출발물질의 조성 이외의 다른 변수를 제거하기 위해서이다. 또한 시간에 의한 방전특성의 변화 영향을 배제하기 위하여 모든 조성의 막에 대하여 동일하게 10분간 예비방전을 실시한 후에 방전 전압을 측정하였다. CaO를 첨가하지 않은 MgO박막의 경우 184 V의 방전개시전압과 152 V의 방전유지전압을 보였으며 CaO의 혼합비가 0.1, 0.2인 경우에는 CaO를 첨가하지 않은 MgO의 경우보다 8 V가 낮은 176 V의 방전개시전압을 보였다. 이는 처음 예상했던 것과 같이 MgO(3.1~4.4 eV)보다 일함수가 낮은 CaO(1.76 eV)를 첨가함에 따라서 CaO가 첨가된 박막의 경우 MgO보다 일함수가 낮아졌기 때문인 것으로 생각되며[4], 이를 입증하기 위하여 향후 실험에서는 실제 박막의 일함수를 측정할 계획이다. 일반적으로 메모리계수는 측정된 방전유지전압과 방전개시전압을 이용하여 식 (1)에 의하여 계산되며, 메모리계수가 클수록 소자가 오동작 할 가능성이 적어진다.

$$MC = \frac{2(V_f - V_s)}{V_f} \quad (1)$$

식 (1)에서 MC는 메모리계수, V_s 는 방전개시전압, V_f 는 방전유지전압이다. Fig. 5에서와 같이 출발물질의 MgO에 대한 CaO의 첨가비가 0.1일 경우 가장 큰 메모리계수를 가지고 있었다. 이것은 0.1의 경우 0.2와 같은 방전개시전압을 가지고 있으나 0.2의 경우보다 방전유지전압이 낮기 때문에 생기는 현상이다. 이는 Fig. 4의 XRD 분석결과로부터 0.2의 경우에 MgO에 고용될 수 있는 고용도 이상의 CaO가 첨가되었기 때문인 것으로 추정된다. 따라서 방전개시전압과 메모리 마진을 고려해 볼 때, 보호막적용을 위한 출발물질의 $[\text{CaO}/(\text{MgO} + \text{CaO})]$ 는 0.1일 경우가 가장 좋은 특성을 나타내었으며 이때 EDS로 측정된 박막의 실제 조성은 Table 1로부터 Mg 47.1 at%, Ca 1.3 at%, O 51.6 at%임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MgO의 경우 최대 증착속도는 $1025 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었으며 MgO에 CaO를 첨가하여 제조한 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 박막의 경우 Ca 첨가비가 증가함에 따라 증착속도가 감소하였다.
2. 출발물질의 Ca의 함량이 0, 5, 10, 15로 변하는 데 비해서 실제 박막내의 Ca의 함량은 0, 1.3, 6.55, 7.6%

로 Ca의 조성이 출발물질에 비해서 감소하였다. 이는 출발물질에 함유되는 CaO의 비가 증가함에 따라서 증착속도가 감소하는 경향과 같다.

3. $Mg_{1-x}Ca_xO$ 박막에서 CaO의 첨가비가 증가함에 따라 격자상수의 증가로 XRD 패턴이 왼쪽으로 이동하였고 Vegard 법칙에 의해서 MgO에 대한 CaO의 최대 고용도는 출발 물질의 $[CaO/(MgO+CaO)]$ 가 0.2일때인 0.13이다.

4. 가장 우수한 방전특성을 나타낸 조성은 출발물질의 $[CaO/(MgO+CaO)]$ 가 0.1일 때였으며, EDS로 측정된 증착된 박막의 조성은 Mg 47.1 at%, Ca 1.3 at%, O 51.6 at%이었다. 이때 방전개시전압은 176 V, 메모리마진은 0.5였으며 증착속도는 515 Å/min이었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 과학기술부에서 시행하는 선도기술개발사업(G7)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다. 아울러 전기적 특성분석에 많은 도움을

주신 부산대학교 전기공학과의 박정후 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. T. Urade, IEEE Trans. Electron Devices **ED-23**, 313 (1976).
2. T. Shinoda, H. Uchiike, S. Andoh, IEEE Trans. Electron Devices **ED-26**, 1163 (1979).
3. 황기웅, 전자디스플레이 제2권 12호 p. 2, (1996).
4. G. V. Samsonov *et al.*, The Oxide Handbook, IFI/Plenum Data Corporation, p. 206 (1982).
5. Y. C. Kang, J. B. Baik, MRS Symp. Proc. 1997 **471**, 87 (1997).
6. R. Souda, Y. Ichizawa, J. Vac. Sci. Tech. **A8**, 3218 (1990).
7. 이영준, 백성기, J. of the Kor. Cer. Soc. **31**, 643 (1994).
8. B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction 2nd edition, p. 39 (1978).