

교류형 플라즈마 디스플레이용 MgO 박막의 조성변화에 따른 방전전압특성의 영향

손충용 · 조진희 · 김락환 · 김정열* · 박종완

한양대학교 금속공학과, *위덕대학교 반도체공학과
(1999년 1월 29일 접수)

Stoichiometry dependency of the firing and sustain voltage properties of MgO thin films for AC plasma display panels

Choongyong Son, Jinhui Cho, Rakhwan Kim, Jung-Yeul Kim,* and Jong-Wan Park

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

**Dept. of Semiconductor Engineering, Uiduk University, Kyungju*

(Received January 29, 1999)

요 약 - AC-PDP용 표면 보호막 물질인 MgO 박막을 rf magnetron sputtering법으로 제작하고 박막의 조성비 변화가 PDP소자의 방전전압특성에 미치는 영향을 조사하였다. 증착시 산소함량비[O₂/(Ar+O₂)]가 0에서 0.1까지 증가함에 따라 MgO 박막은 (111)방향에서 (200)방향으로 그 우선성장 결정방향이 변화하였다. [O₂/(Ar+O₂)]가 0.1에서 조성비가 잘 일치하는 박막을 얻을 수 있었고, 입자 크기가 증가하였으며 수산화기(hydroxyl groups)의 오염도가 최소화 되었다. 조성비가 잘 일치할 경우 PDP 소자에서 표면 보호막으로 사용되었을 때 소자의 구동전압이 최소화 되었다.

Abstract - MgO thin films were deposited on soda lime glass substrates by rf magnetron sputtering using a MgO target at various oxygen flow ratios in order to probe the relationship between MgO film properties and discharge characteristics. MgO films have a tendency to form microstructures with a preferred growth orientation of (200) with increasing oxygen flow ratio up to 0.1 O₂/(Ar+O₂). MgO film obtained at 0.1 [O₂/(Ar+O₂)] was found to be fully stoichiometric. The stoichiometric MgO film was observed to have relatively very clean surface and grains of large size and contain almost no hydroxyl group. The AC PDP with fully stoichiometric MgO film showed lower firing and sustain voltages than those with magnesium-rich or oxygen-rich MgO films, being largely attributed to the larger grain size and the minimized hydroxyl group.

1. 서 론

정보화 시대를 맞아 가장 직접적이며 효율적인 정보 전달의 수단으로서 영상 디스플레이의 중요성이 날로 커지고 있다. 그 중에서도 평면박형화 및 대형화에 가장 유리한 플라즈마 디스플레이(plasma display panel : PDP)는 차세대 고선명 벽걸이 TV와 멀티미디어용 표시장치로 채택되기에 가장 유력한 방식의 평판형 전자 디스플레이이다. 그러나 그 성능 개선을 위해 반드시 극복해야 하는 과제가 아직 많이 남아 있다. 특히 소자의 수명향상과 전압특성의 안정화 및 구동전압의 감

소 등의 문제점이 개선되어야 한다. 교류형 플라즈마 디스플레이(AC-PDP)는 일리노이대학의 Bitzer와 Slotow [1]에 의해 개발되어 DC-PDP의 단점으로 부각된 모든 cell에 전류 제한용 고 저항을 부가해야 하는 점과 전극이 플라즈마의 스퍼터링(sputtering)에 의해 깎여 수명이 단축되는 단점을 방전용 금속전극 상부에 유전체와 보호층을 균일하게 도포함으로써 개선할 수 있다는 점 때문에 PDP의 주력 방식으로 채택되었다. 이러한 AC-PDP에서 필수적인 것이 유전체 위를 보호하고 있는 보호막 물질인데 이 보호막 물질은 플라즈마에 노출된 유전체를 이온의 충격으로부터 보호하여 소

자의 장수명화를 이루기 위해 낮은 플라즈마 부식률(plasma erosion rate)을 가져야 하며, 소자의 저 전압 구동을 위해 입사이온의 충격에 의하여 발생하는 이차 전자를 priming 전자로 이용할 수 있도록 높은 이차전자 방출계수(secondary electron emission coefficient)를 가져야 하는 요구특성을 지니고 있다 [2-4]. 여러 가지 물질 중에서 T. Urade 등은 MgO, La₂O₃, CeO₂가 가장 적합하다고 하였으며 [5], T. Shinoda 등은 CaO와 SrO 등의 혼합체를 보호막으로 제시하기도 하였으나 [6], 다양한 연구자들의 실험결과 MgO가 가장 적합한 물질로 알려져 있다.

MgO 박막은 강한 이온성 결합을 하고 있으며 암염형(NaCl type) 결정구조를 가지는 물질로 낮은 표준자유에너지(standard free energy: -609.268 kJ/mol at 298.15 K), 유전상수(dielectric constant: ~9.8), 스퍼터 일드(sputtering yield: 0.36 for bombarding argon ion of 600 eV), 일함수(work function: 3.1~4.4 eV)값과 매우 큰 밴드갭 에너지(band gap energy: ~7.8 eV) 값을 가지고 있어 화학적·열적으로 안정한 물질로 알려져 있다 [7]. AC-PDP에서 표면보호막으로 사용되었을 때 MgO가 가지는 낮은 스퍼터 일드값과 일함수 값은 각각 훌륭한 플라즈마 내부식성과 높은 이차전자 방출계수값을 가질 수 있게 하며, 큰 밴드갭 에너지는 보호막이 우수한 투명성을 가질 수 있게 해 준다. MgO 보호막은 플라즈마에 대한 우수한 내 부식특성에 기인하여 PDP cell내에서 네온이온(Ne⁺)의 충격에 의한 sputtering현상에 대하여 유전막과 전극 물질이 손상되는 것을 막아 소자의 장수명화를 보장해 주는 역할을 한다. 또한, MgO의 높은 이차전자 방출특성은 플라즈마에 대한 방전 개시전압(firing voltage)과 유지전압(sustain voltage)을 낮추어 주어 소자의 구동전압 감소 및 안정화에 결정적인 역할을 한다 [5].

특히, 구동전압 감소에 의한 효과는 PDP소자의 소비 전력을 감소시켜 줄 수 있을 뿐 아니라 저렴한 구동회로 제작을 가능하게 해 주므로 MgO 보호막의 증착방법이나 열처리효과 [8]에 따른 박막의 재료물성과 방전 전압의 변화에 따른 연구가 활발히 이루어져 왔다. MgO 보호막의 형성방법은 sputtering [5,9], e-beam evaporation [10,11], ion plating [9] 등의 박막증착법과 후막인쇄법(screen printing) [10-12] 등이 있는데 보호막의 오염을 막고 보다 치밀한 막을 얻기 위해서 대부분의 PDP공정에서는 박막증착법을 채택하고 있다. 기존

의 연구에서 증착방법에 따른 보호막의 방전전압특성변화 [13] 등이 보고되고 있는데 이러한 보고에서는 각 증착방법에 따라 박막의 충실성, 입자크기, 결정성 등이 다르며 복합적 변수의 작용으로 인한 증착기구(deposition mechanism)의 차이로 박막의 조성비가 변하고 있기 때문에 MgO 박막의 방전전압특성변화의 정확한 이해와 분석에 어려움이 있었다. 따라서 한가지 증착 방법을 선택하여 MgO 박막의 조성비만을 변수로 보호막의 방전특성을 체계적으로 조사분석할 필요가 있다.

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링법(rf-magnetron sputtering)을 이용하여 고정된 한 가지의 동일한 공정조건에서 MgO 박막을 증착하였고 증착시 O₂와 Ar 가스의 혼합을 통하여 박막의 조성비를 변화시켜 조성변화에 따른 박막의 물질변화를 조사하였으며 MgO 보호막의 조성변화가 PDP소자의 방전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 기판은 soda lime glass였으며 방전전압 측정을 위하여 제작된 test panel위에도 증착하였다. 시편의 세척은 유기물과 기름 등의 제거를 위해 순서대로 acetone, methanol, IPA(isopropanol) 내에서 초음파세척과정을 거치고 N₂ 가스로 불어서 건조시킨 후 즉시 chamber에 장착하였다. 타겟은 99.95%의 순도를 가지는 직경 2 inch, 두께 1/4 inch의 MgO 타겟을 사용하였다. 증착전 초기 진공도를 5×10⁻⁶ Torr 이하로 유지시킨 후 Ar과 O₂의 혼합가스를 주입하여 박막 증착을 진행하였다. O₂/(Ar+O₂)의 혼합비율을 0~0.2까지 변화 시키며 증착하였고 증착된 MgO 박막의 물질변화와 그에 따른 PDP cell내에서의 방전전압의 변화를 관찰하였다. O₂/(Ar+O₂)의 혼합비율을 제외한 다른 공정조건은 고정시켰다. 주 공정압력과 rf 전력밀도는 각각 5 mTorr, 9.9 W/cm²였으며 타겟과 기판거리는 30 mm였고 상온에서 증착하였다. 증착시간을 조절하여 모든 박막의 두께는 약 500 nm가 되도록 시편을 제작하였다. 제작된 박막의 결정성과 표면형상의 분석을 위해 XRD(X-ray diffractometer)와 FE-SEM(field emission-scanning electron microscopy)을 이용하였다. 박막의 화학분석은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 하였고 광투과도를 측정하기 위해서 UV/VIS spectrophotometer를 사용하였다.

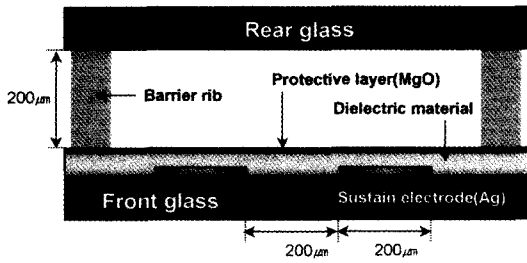


그림 1. Cross-sectional schematic model of test panel.

본 실험에서는 MgO박막의 특성과 PDP 보호막으로서의 방전특성을 분석하기 위해서 시험패널을 제작하였는데 그림 1에 그 단면 개략도를 나타내었다. 시험패널은 유리기판위에 Ag paste를 전극으로 사용하였으며 전극과 유전체는 screen printing공정을 거친 후 소성하여 제작하였다. 전극간격과 격벽의 높이는 각각 200 μm로 제작하였으며 방전전압 측정은 전압이 안정화될 때까지 400 Torr의 He 가스, 10 kHz의 주파수에서 2시간 aging을 시키고 난 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 9.9 W/cm²의 rf 전력밀도의 조건에서 공전압력을 5 mTorr로 일정하게 유지시키면서 산소함량 [O₂/(Ar+O₂)]의 변화에 따른 증착속도를 나타낸 것이다. O₂/(Ar+O₂)의 혼합비가 0에서 0.2로 증가함에 따라 MgO 박막의 증착속도가 급격히 감소하였다. 이러한 증착속도의 급격한 감소의 이유를 명확히 설명하기는 어

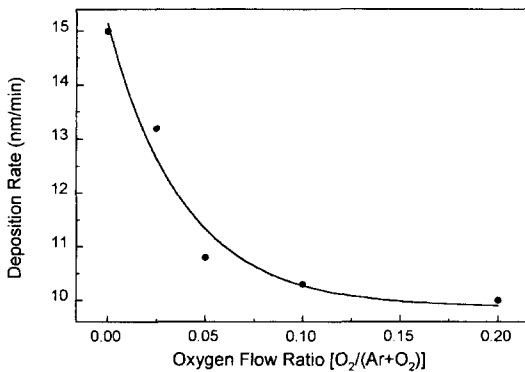


그림 2. Variation of deposition rate of MgO films with substrate temperature (Pressure; 5 mTorr, rf power density; 9.9 W/cm²).

려우나 타겟을 sputtering시키는 주 공정 중으로 작용하고 있는 Ar종의 sputtering 기여도가 O₂ 개스의 공급에 의하여 줄어들어 따라 sputtering 되는 타겟원자량이 줄어들기 때문이다. 또한, 순수Ar일때는 타겟원자의 기판표면으로의 flux 양이 많기 때문에 adatom 이 ledge 등의 알맞은 위치에 도달하기 전에 다른 타겟원자에 의해 방해받을 확률이 커져 박막은 덜 치밀하게 형성되며, 결과적으로 매우 높은 증착속도를 보이는 것으로 생각된다. 산소함량의 변화에 의한 박막의 결정성 변화를 분석하기 위하여 관찰한 XRD 결과를 그림 3에 나타내었다. 산소함량이 0에서 0.1까지 증가함에 따라 (200) peak의 회절강도가 크게 증가하고 있고 순수한 Ar gas의 조건에서 증착된 경우에는 (111)/(222) peak가 우세하게 생성되었음을 알 수 있다.

D. N. Lee [14] 등은 박막의 증착속도와 연관된 기판표면에 도달하는 원자 혹은 이온의 농도와 결정표면 에너지의 관계를 보고하였다. 많은 원자 또는 이온의 유량을 갖는 조건에서는 증착이 진행됨에 따라 표면에너지가 큰 쪽의 결정이 우세하게 증착 되고 적은 원자 또는 이온의 유량을 갖는 조건에서는 작은 표면에너지 쪽으로 점차 우세하게 진행된다고 알려져 있다. MgO는 NaCl형의 결정구조를 가지는 물질로써 표면에너지의 크기순은 (111)>(110)>(100)과 같다. 그림 3의 XRD결과에서 순수한 Ar 가스에 의해 증착된 경우 높은 증착속도를 나타내었고 이는 기판표면에서의 원자농도가 크므로 높은 표면에너지를 가지는 (111)/(222) 방향으로 증착 되었다고 할 수 있다. 또한 O₂/(Ar+O₂)가 0.1까지 증가됨에 따라 낮은 증착속도를 보였으며 낮은 표면에너지를 가진 (200)의 방향으로 박막의 결정성이 나타났음을 알 수 있다.

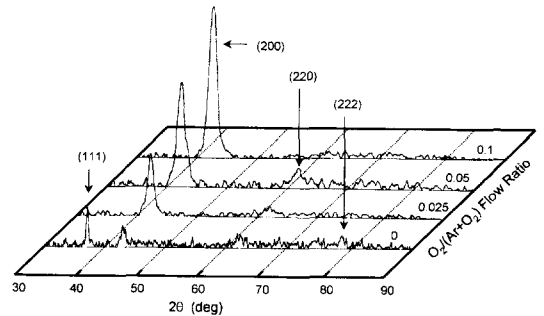


그림 3. X-ray diffraction patterns of MgO films deposited at room temperature, 5 mTorr and 9.9 W/cm² rf power density with various oxygen flow ratios.

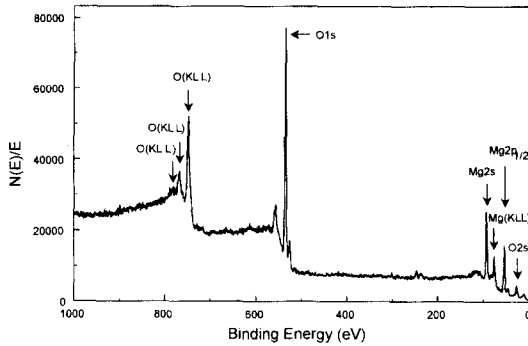


그림 4. XPS spectrum of the fully stoichiometric MgO film deposited with the oxygen flow ratio of 0.1[O₂/(Ar+O₂)].

산소함량의 변화에 따른 MgO 박막의 조성변화를 관찰하기 위해 XPS를 통한 조성분석을 하였으며 화학적 정량분석은 Mg 2s peak와 O 1s peak를 이용하여 면적비로 Mg/O의 값을 산출하였다. 그 결과 O₂/(Ar+O₂)비가 0, 0.05, 0.1 그리고 0.2에서 각각 1.39, 1.08, 1.00 그리고 0.95로 조성비가 나타났다. 산소함량이 0에서 0.05까지는 마그네슘이 과잉된 박막으로 증착되었으며 반면에 산소함량이 0.2일 때는 산소가 과잉된 박막이 생성되었다. 산소함량 0.1에서 완전히 조성비가 일치하는 박막을 얻을 수 있었다. 이러한 결과가 나타난 이유는 우선 타겟의 장기간 사용으로 MgO 타겟 표면의 산소원자가 다소 결핍된 상태로 되었기 때문이며 또한 Mg와 O 원자가 각각 sputtering된 후 기판에 증착될 때 주어진 공정온도에서 고체상태로 존재하는 Mg에 비해 기체상태로 존재하는 O 원자가 기판에 증착되지 못하고 다시 탈착될 가능성이 많기 때문으로 생각된다. 그림 4에서 조성비가 일치하는 O₂/(Ar+O₂) 0.1인 조건에서 증착된 MgO 박막의 wide-scan XPS spectrum을 0에서 1000 eV까지 범위로 나타내었는데 이를 통해서 불순물이 없는 양질의 MgO 박막으로 형성되었음을 알 수 있다.

그림 5는 5 mTorr의 공정압력에서 산소함량비[O₂/(Ar+O₂)]를 0, 0.05 그리고 0.1로 변화시켜 박막의 조성비가 일치됨에 따른 박막의 표면형상 변화를 FE-SEM 사진을 통해 분석하여 그 결과를 나타내었다. 박막의 조성비가 일치됨에 따라 결정립 크기가 증가하고 표면이 거칠어 지고있다. 그림 6은 MgO 박막의 조성비에 따른 XPS O 1s spectra의 shoulder peak를 통해 진공 chamber에 잔류하는 수분이 증착시 MgO 박막에

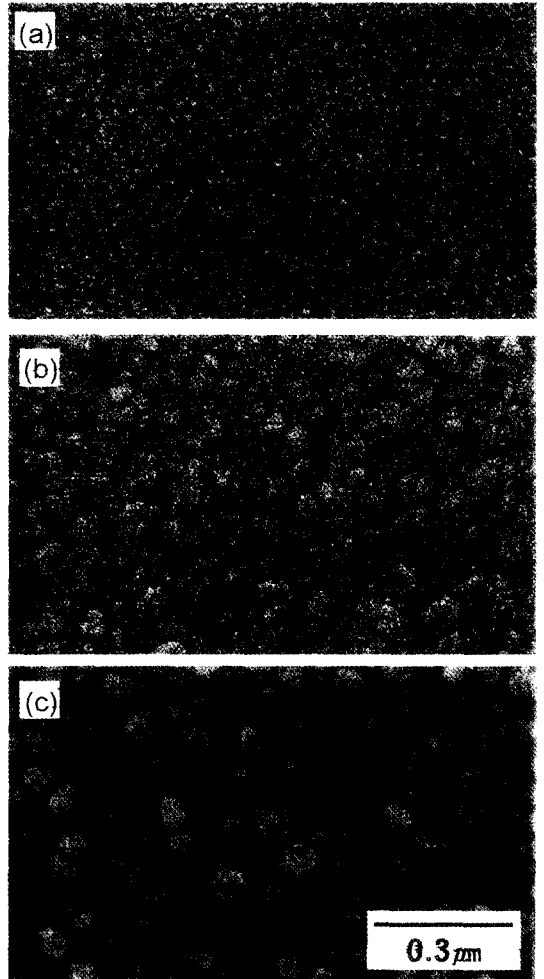


그림 5. SEM micrographs of MgO films at various oxygen flow ratios: (a) 0, (b) 0.05 and (c) 0.1.

흡착되어 박막 내부에 존재하게 되는 OH기(hydroxyl groups)를 관찰한 것이다. MgO 박막의 XPS spectrum에서 OH기의 결합여부가 O 1s의 shoulder peak로 나타남은 알려진 사실이며 [10,11], 이러한 OH기의 존재는 AC-PDP의 구동전압의 감소 및 안정화에 부정적인 영향을 초래한다. OH기는 그림과 같이 조성비가 다소 불일치하여 마그네슘이 과잉으로 존재할 경우 가장 많이 결합되어 있었고 조성비가 일치해 감에 따라 점차 감소되었다. 마그네슘 산화물에서 OH기는 아직 결합하고 있지 않는 마그네슘의 dangling bond에 결합되는 것으로 생각된다. 증착시 충실하지 못한 박막으로 형성되었을 경우나 박막내부에 이온결합에 의한 산화물이

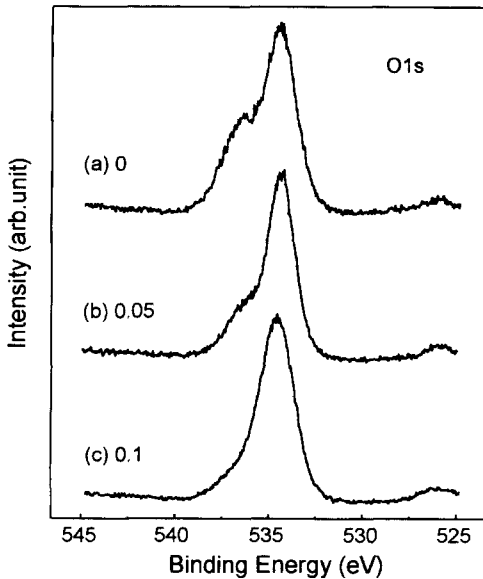


그림 6. XPS O 1s spectra of MgO films with different oxygen flow ratios; (a) 0, (b) 0.05 and (c) 0.1.

형성되지 않고 과잉의 마그네슘 원자가 다량 존재할 경우 마그네슘의 dangling bonds 수가 많아지므로 OH기에 오염될 가능성이 많아질 것이다. 이러한 이유로 마그네슘 원자가 과잉된 박막의 경우 상대적으로 OH기의 오염에 약하게 되며, 반대로 조성비가 잘 일치하여 이온결합에 의한 산화물 형성이 충실할 경우에는 OH기의 결합이 적어지는 것으로 생각된다.

그림 7은 제작된 시험패널(그림 1)의 유전체 위에 산소함량비 [O₂/(Ar+O₂)]를 각각 0, 0.05, 0.1 그리고 0.2로 변화시켜 가며 증착한 박막의 방전개시전압과 방전

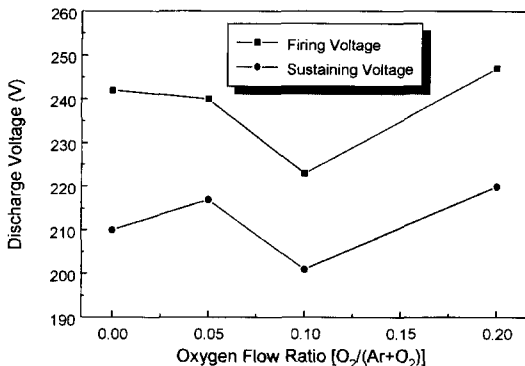


그림 7. Firing and sustaining voltages as a function of oxygen flow ratio.

유지전압을 측정된 결과이다. MgO 박막의 조성비가 일치할 경우 패널의 방전전압이 최소가 되는 것으로 나타났다. 과잉의 마그네슘이 함유된 박막의 경우나 과잉의 산소가 함유된 경우 방전전압의 값이 상승되는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 조성비가 잘 일치할수록 박막내부에 존재하는 OH기의 오염이 적기 때문에 MgO 박막의 표면에서 방출되는 이차전자의 수가 많아져서 보다 쉽게 방전이 일어날 수 있도록 도와 주기 때문이며, 과잉의 마그네슘을 함유하고 있는 박막의 경우 산소 원자와 결합하지 못하고 독립적으로 존재하고 있는 마그네슘 원자들 때문에 박막표면에 마그네슘의 dangling bond의 수가 많아지고 이러한 dangling bond에 OH기가 결합되어 결과적으로 박막 표면에서의 이차전자방출을 방해하고 있기 때문인 것으로 추측된다. 조성비가 잘 일치된 박막에 비해 과잉의 마그네슘이나 산소 원자가 존재하는 박막의 경우에 방전전압이 상승되는 이유는 일반적으로 마그네슘이 산화물을 형성하지 않고 금속상태로 존재할 때와 과잉의 산소와 결합하여 MgO₂ 등을 형성하게 될 경우 MgO 상태로 존재할 경우에 비해 물질의 일함수값이 훨씬 더 커지기 때문에 박막의 표면에서 이차전자가 방출되기 어려워진 결과라고 생각된다.

그림 8은 산소함량비가 0에서 0.2로 변화됨에 따라 증착된 MgO 박막의 가시광선 투과도를 UV/VIS spectrophotometer로 340 nm에서 900 nm까지의 파장범위에서 측정된 것이다. 박막의 조성비와 연관해서 마그네슘 함량이 많은 경우 가시광선의 투과도가 적었으며

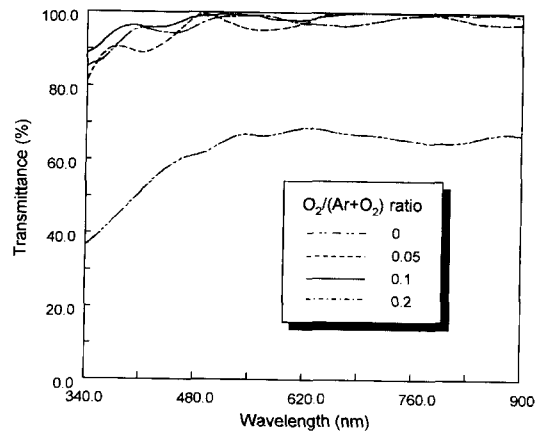


그림 8. Transmittance spectra of MgO films as a function of oxygen flow ratio [O₂/(Ar+O₂)].

조성비가 잘 일치할 경우에 최대의 투과도 값을 나타내었다. 또한 산소 함량이 초과된 경우 다소의 투과도 감소 경향이 나타남을 볼 수 있다.

4. 결 론

AC-PDP의 표면 보호막 적용을 위한 MgO 박막을 산소함량비 $[O_2/(Ar+O_2)]$ 의 변화에 따라 rf magnetron sputtering법으로 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다. MgO 박막은 산소함량비가 0.1까지 증가됨에 따라 (111)방향으로부터 (200)방향으로 그 우선결정방향이 변하였다. 순수한 Ar 가스에 의해 증착된 경우에는 마그네슘이 다소 과잉된 상태의 박막으로 형성되었고 $[O_2/(Ar+O_2)]$ 가 0.1인 조건에서 증착된 경우에 조성비가 잘 일치하는 박막을 얻을 수 있었다. MgO 박막의 조성비가 잘 일치되었을 때 수산화기의 오염이 최소화 되었고 입자크기도 최대화 되었으며, 가장 우수한 가시광선 투과도를 얻을 수 있었다. 이러한 특성에 기인하여 AC-PDP의 표면 보호막으로 사용되었을 때 MgO 박막의 조성비가 잘 일치될 경우 방전전압이 최소화 될 수 있음을 알 수 있었고 조성비가 불일치 됨에 따라 방전전압의 상승현상이 일어남을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 과학기술부에서 시행하는 선

도기술개발사업(G7)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] H. G. Slottow, IEEE Trans. Elec. Dev., **23**(7), 760 (1976).
- [2] S. Andoh, K. Murase, and S. Umeda, IEEE Trans. Elec. Dev., **23**(3), 319 (1976).
- [3] S. Sato, H. Yamamoto, Y. Shirouchi, T. Iemori, N. Nakayama, and I. Morita, IEEE Trans. Elec. Dev., **23**(3), 328 (1976).
- [4] W. Bernard and J. Byrum, IEEE Trans. Elec. Dev., **22**(9), 319 (1975).
- [5] T. Urade, T. Iemori, M. Osawa, N. Nakayama, I. Morita, IEEE Trans. Elec. Dev., **23**(3), 313 (1976).
- [6] T. Shinoda, H. Uchiike, and S. Andoh, IEEE Trans. Elec. Dev, **26**, 1163 (1979).
- [7] M. Wintersgill and J. Fontanella, J. Appl. Phys., **50**, 8259 (1979).
- [8] M. O. Aboelfotoh and O. Sahni, Proceeding of the SID, **22**, 199 (1981).
- [9] C. K. Yoon, J. K. Kim, Y. W. Chung, S. H. Ahn, J.-H. Yang, and K.-W. Whang, SID 97 Digest, p. 611 (1997).
- [10] K. Machida, H. Uchiike, and H. Sasaki, SID 92 Digest, p. 531 (1992).
- [11] H. Uchiike, S. Harada, SID 92 Digest, p. 444 (1992).
- [12] K. Amano, H. Uchiike, K. Baba, M. Tokura, and M. Kamiya, SID 94 Digest, p. 323 (1994).
- [13] Y. Ushio and T. Banno, Thin Solid Films, **167**, 299 (1988).
- [14] D. N. Lee, J. Mat. Sci., **24**, 4375 (1989).