

고주파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착한 PDP용 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 보호막의 전기광학적 특성연구

정은영 · 이상걸 · 이도경 · 이교중 · 손상호

경북대학교 물리학과

Electro-optical Properties of $Mg_{1-x}Zn_xO$ Thin Films Grown by a RF Magnetron Sputtering Method as a Protective Layer for AC PDPs

Eun-Young Jung, Sang-Geul Lee, Do-Kyung Lee, Gyo-Jung Lee and Sang-Ho Sohn

Department of Physics, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(2000년 7월 10일 받음, 2001년 1월 22일 최종수정본 받음)

초 록 교류구동형 플라즈마 표시소자의 보호막으로 사용되는 MgO의 특성향상을 위하여 기존의 MgO에 양이온이 등전적으로 치환될 수 있는 ZnO를 소량 첨가하여 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막을 성장시키고 박막의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. ZnO농도가 0.5 at%, 1at%인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막을 보호막으로 갖는 PDP 테스트 패널을 제작하고 ZnO의 첨가가 소자의 방전전압과 메모리 이득에 미치는 영향을 살펴보았다. ZnO농도가 0at%, 0.5 at%, 1at%인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 광투과율은 ZnO 첨가에 따라 변화를 보이지 않으나 유전상수는 다소 증가하는 경향을 보였다. ZnO의 농도가 0.5 at%인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막을 보호막으로 갖는 PDP 소자의 방전개시전압과 방전유지 전압이 MgO 박막을 보호막으로 갖는 소자에 비해 20V까지 낮아졌고, 결과적으로 메모리계수는 다소 증가하였다. ZnO농도가 0.5 at%, 1at%인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막을 보호막으로 갖는 소자에서 ZnO의 첨가에 비례하여 방전세기(플라즈마 밀도)가 증가하였다.

Abstract $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin films with various composition x of ZnO were fabricated by a RF magnetron sputtering method, which is expected to improve the electro-optical properties of the conventional MgO protective layer for AC-PDP. Test panels with the $Mg_{1-x}Zn_xO$ protective layer have been fabricated in order to investigate the effects of ZnO doping on the electrical characteristics of devices such as the discharge voltages and the memory gain. Experimental results revealed that test panels with the $Mg_{1-x}Zn_xO$ ($x=0.5at%$) protective layer show lower firing and sustain voltages than those seen in panels with MgO protective layer by 20V, resulting in an increasement of the memory coefficient. In addition, it was found that test panels with the $Mg_{1-x}Zn_xO$ protective layer show higher discharge intensity, i. e., higher plasma density, compared with panels with MgO protective layer.

Key words : protective layer, PDP, $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin film

1. 서 론

표시화질이 선명하고 대형화가 쉽기 때문에 차세대 벽걸이형 TV로써 교류구동형 플라즈마 표시소자(AC Plasma Display Panel; AC PDP)가 주목을 받고 있다. AC PDP는 저기압 가스방전에서 발생하는 자외선으로써 형광체를 여기, 발광시켜 화상을 구현하고 있으나 아직 소자의 휘도, 수명, 구동전압 등에 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 형광체, 유전체, 보호막에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 플라즈마에 의하여 유전층이 부식되는 것을 방지하고, 높은 2차전자 방출계수로 인한 방전전압을 낮추는 역할을 하는 보호막 재료에 대한 관심은 날로 증가하고 있다. 보호막은 플라즈마 부식률이 작고, 높은 2차전자 방출계수, 높은 가시광선 투과도, 충분한 벽전하 축적 등이 요구되므로¹⁾ 주로 새로운 재료의 개발에 연구가 이루어져 왔다. 보호막으로 사용되고 있는 MgO를 대체할 물질

로 La_2O_3 , CeO_2 ²⁾, CaO와 SrO 혼합체³⁾, $MgO:Ni^{3+}$, 알칼리리튬 산화물을 첨가한 $MgO^{4-6)}$ 등이 보고되었다.

본 연구에서는 새로운 보호막을 개발하기 위해 기존의 MgO에 양이온이 등전적으로 치환될 수 있는 ZnO를 소량 첨가하여 고주파(RF) 마그네트론 스퍼터링 방법으로 ZnO 농도가 0.5 at%, 1at%인 타겟을 사용하여 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막을 성장시키고 박막의 전기광학적 특성을 조사하였다. 또한 ZnO의 첨가가 소자의 방전전압과 메모리 이득에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

$Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막을 성장시키는데 사용한 고주파 마그네트론 스퍼터링(RF-MSP)장치는 증착실과 가스공급계 및 RF 전원 공급장치로 구성되는 일반적인 RF-MSP장치를 사용하였다. 방전가스와 반응가스로서 각각 Ar과 O_2 가스를 사용하였으며 이들 가스유량은 니들밸브와 마이크로밸

Table 1. Fabrication condition of $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin films

타겟 ZnO 농도 (x at%)	Ar압력 (mTorr)	O ₂ 압력 (mTorr)	타겟과 기판과의 거리 (cm)	RF-power density (W/cm ²)	기판온도 (°C)
0~1at%	16 mTorr	2~8	5cm	1.26 W/cm ²	350~500°C

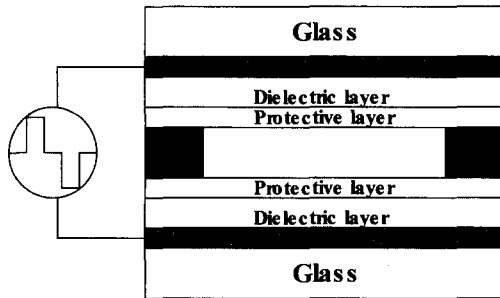


Fig. 1. Structure of test panels.

브로 일정하게 조절하였다. 전원 공급장치는 13.56 MHz의 최대출력 600 W의 전원공급장치를 사용하였다. 타겟으로는 순도 99.99%의 MgO 분말과 순도 99.999%의 ZnO 분말을 농도별 (0at%, 0.5at%, 1at%)로 혼합하여 전기로에서 800°C를 유지하면서 2시간 동안 열처리시켜 제작한 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 분말타겟을 사용하였다. 따라서 본 실험에서 언급하는 ZnO의 첨가량은 증착된 박막에서가 아니라 타겟에서의 ZnO의 농도를 의미한다. 실험에서 기판은 굴절율이 1.53인 유리(Corning 7059)와 산화인듐주석(ITO)이 증착된 유리를 사용하였다. 표 1은 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 증착조건을 나타낸다.

증착된 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 결정구조와 결정성은 Cu-K α (1.54 Å) X선을 사용하는 XRD (PHILIPS, X'PERT)로 분석하였고 박막의 두께는 α -step로 측정하였다. $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 표면과 단면은 FE-SEM (HITACHI, S-4200)을 이용하여 관찰하였다. 전기적 특성인 유전상수는 Al/ $Mg_{1-x}Zn_xO$ /ITO의 축전기를 제작하여 RCL meter (FLUKE PM 6304)로 정전 용량을 측정하여 구하였다. 박막의 투과율은 자외선-가시광선-근적외선 분광광도계 (Varian, CARY5G)를 사용하여 250~2500nm 범위의 파장에서 측정하였다. 소자의 방전특성은 그림 1과 같이 두 장의 ITO/BaTiO₃/ $Mg_{1-x}Zn_xO$ 시편을 서로 마주 보게 하여 제작한 테스트 판넬에서 조사하였다. 테스트 판넬의 유전체층은 RF-MSP 방법으로 실온에서 4000Å 두께로 성장시킨 BaTiO₃ 박막을 사용하였다. 증착된 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막은 400°C 2시간 동안 3×10^{-3} Torr 진공상태에서 열처리하였으며 이는 열처리를 함으로써 박막의 입자(grain)가 커지고, 입자(grain)에서 과잉산소가 제거됨으로써 2차전자 방출계수가 커져서 방전개시전압을 낮출 수 있는 효과를 기대한 것이다.⁷⁾ 격벽으로는 두께 150 μ m의 cover glass (Corning사)를 잘라 사용하였으며 소자의 방전특성은 그림 2와 같은 방전특성 평가용 챔버에 Ne가스를 주입하여 100~360 Torr의 압력에서 10kHz 펄스 구동으로 수행하였다. 소자의 방전개시전압 Vf는 Ne 방전에 의해 측정용

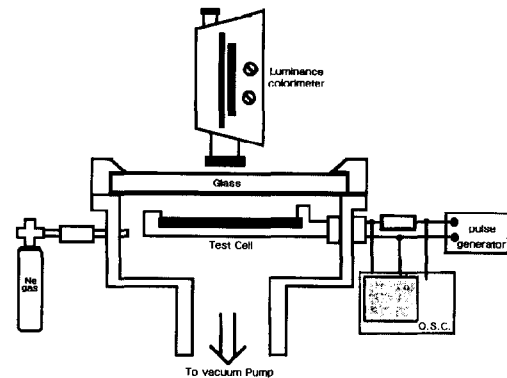


Fig. 2. The schematic diagram of the discharge test chamber.

챔버의 상단에 설치한 휘도계 (Minolta, LS-100)의 눈금이 1 cd/m²를 나타낼 때의 구동펄스 전압으로 삼았고 이 전압은 오실로스코프로 읽어냈다. Vf 이상에서의 방전특성은 방전전압을 증가시키면서 Ne방전세기 I₀를 휘도계로 측정하여 살펴보고 이후 방전전압을 낮추면서 휘도계의 눈금이 1 cd/m²로 줄어들 때의 구동전압을 방전유지전압 V₀로 삼고 역시 오실로스코프로 읽어냈다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 산소분압을 8 mTorr로 유지하고 기판온도를 350°C에서 450°C까지 변화시키면서 성장시킨 MgO 박막의 X-선 회절 양상이다. 기판온도 증가에 따라서 (200)면의 봉우리강도가 조금씩 증가하다가, 500°C에서는 감소하였다. 따라서 450°C일 때 (200)면의 결정성이 좋을 수 있다. (220)면은 기판온도에 따른 봉우리변화가 거의 없음을 알 수 있다. 그림 4는 산소분압을 6 mTorr로 유지하고 기판온도를 350°C에서 450°C까지 변화시키면서 성장시킨 ZnO가 0.5 at%, 1 at%인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 X-선 회절 양상이다. MgO의 경우와 마찬가지로 450°C일 때 (200)면의 결정성이 좋고 (220)면은 기판온도에 따른 결정성의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이처럼 MgO 박막과 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 성장은 기판온도에 크게 의존하며 이것은 기판온도에 따른 활성화에너지의 변화에 기인한다고 볼 수 있다.^{6,9)} 한편, ZnO농도가 0 at%, 0.5 at%, 1 at%인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 산소분압 (2~8 mTorr)에 따른 XRD 회절 양상에서는 변화가 거의 나타나지 않았다.

그림 5는 ZnO 농도에 따른 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 X선 회절 양상이다. 이때 기판온도는 450°C이다. ZnO 농도의 증가에 따라 (200)면과 (220)면의 peak 위치가 약간 높은 쪽으로 이동하였다. 이 결과로 보아 Mg²⁺ 이온반경이 0.078 nm, Zn²⁺ 이온반경이 0.082 nm으로 Zn²⁺ 이온반경이 Mg²⁺ 이온반경 보다 크기 때문에 격자상수에 변화가 일

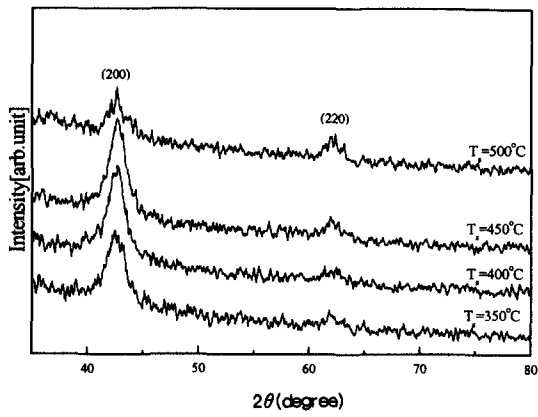


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of MgO thin films grown at different substrate temperatures.

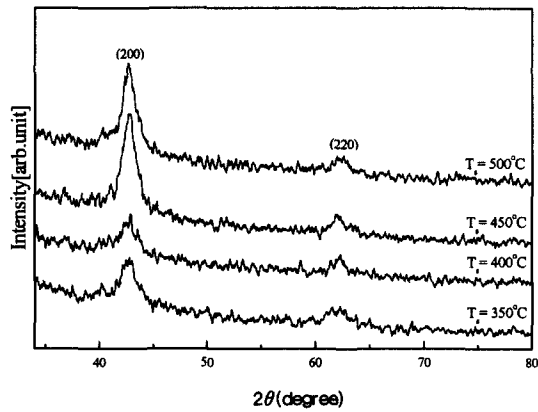


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin films grown at different substrate temperatures.

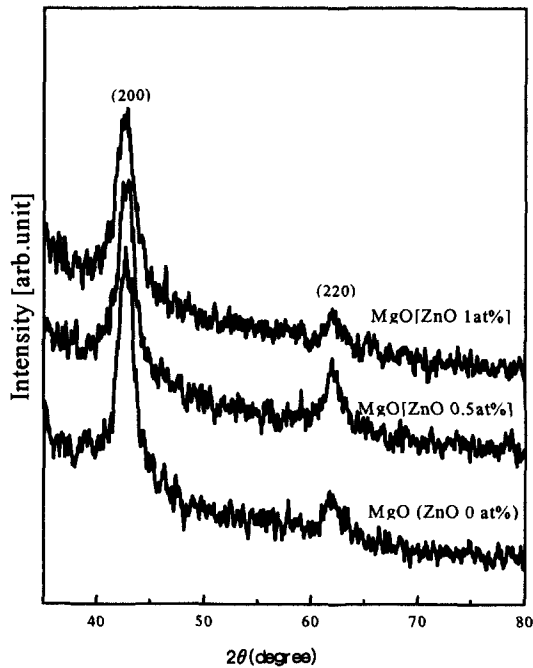


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin films as a function of ZnO concentrations.

어나는 것으로 보이나 Mg^{2+} 자리를 Zn^{2+} 이 치환하는지는 분명하지 않다. 그림 6은 ZnO 농도에 따른 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박

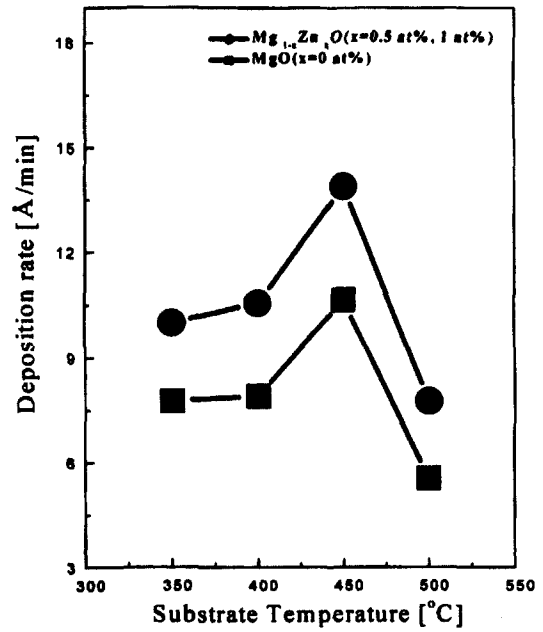


Fig. 6. Deposition rate of $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin films (x=0 at%, 0.5 at%, 1 at%) as a function of substrate temperatures.

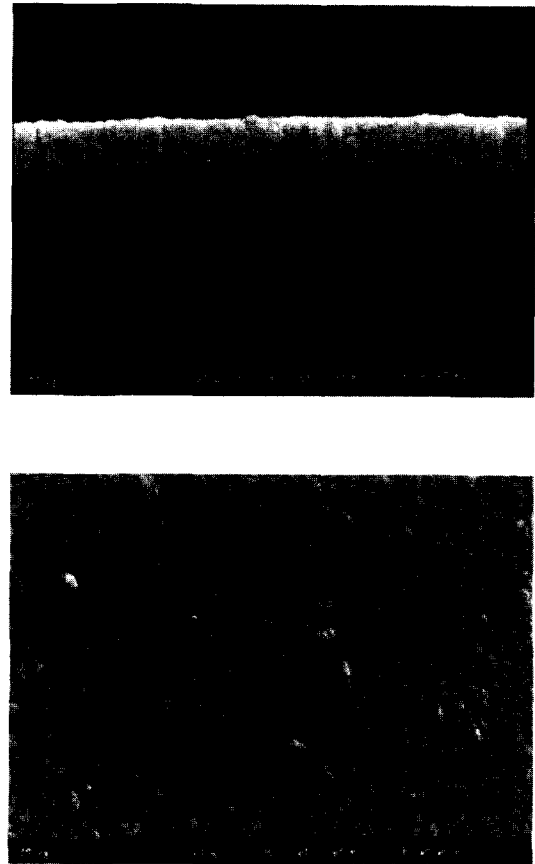


Fig. 7. SEM images of MgO thin films.

막의 기판온도에 따른 증착율을 나타낸 것이다. MgO 박막에 비해 ZnO가 첨가된 박막의 증착률이 상대적으로 높게 나타났으며 두 경우 모두 450°C에서 증착율이 가장 좋을

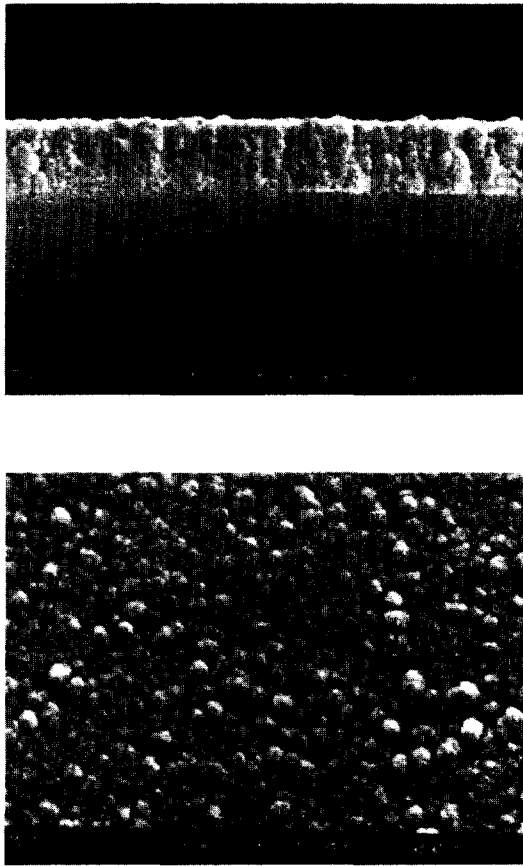


Fig. 8. SEM images of $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin films ($x=0.5$ at%).

알 수 있다. 450°C 이하의 온도범위에서 나타나는 증착물 증가현상은 기판유리와 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 열동역학적인 거동⁸⁾과 관련이 있으며 500°C에서 보이는 증착물 감소는 고온에서의 막의 재증발에 기인하는 것으로 보인다. ZnO가 첨가된 박막의 증착율이 증가하는 것은 Zn의 스퍼터링 수율이 Mg 보다 크고¹⁰⁾ 또한 Zn-O 결합 에너지나 Gibb 자유에너지가 Mg-O 결합 에너지나 Gibb 자유에너지보다 작아^{11,12)} 쉽게 막을 형성하는데 원인이 있는 것으로 보인다.

그림 7, 8, 9는 ZnO 농도가 0 at%, 0.5 at%, 1 at% 인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 단면과 표면에 대한 SEM 사진을 나타낸다. ZnO 농도가 0 at% 인 MgO 박막의 경우 기판온도는 450°C이며, 산소분압은 8 mTorr 이다. 또한 ZnO 농도가 0.5 at%, 1 at% 인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 경우 기판온도는 450°C이며, 산소분압은 6 mTorr이다. ZnO를 첨가하였을 경우에 박막이 기둥형태의 모양으로 더 잘 성장되었음을 볼 수 있고 표면사진에서 보이듯이 박막의 결정 입자 (grain)가 다소 커지는 것을 알 수 있다.

그림 10은 ZnO 농도가 0 at%, 0.5 at%, 1 at% 인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 광투과율을 250~2500 nm 범위의 파장에서 측정된 결과를 나타낸다. ZnO 첨가에 관계없이 대체로 가시광 영역에서 80% 이상의 투과율을 보여주고 있다. 실험에 사용된 기판은 굴절율이 1.53인 corning 7059 glass를 사용하였고, 박막의 두께는 MgO 인 경우 1300 Å, $Mg_{1-x}Zn_xO$ 인 경우 2000 Å 이다.

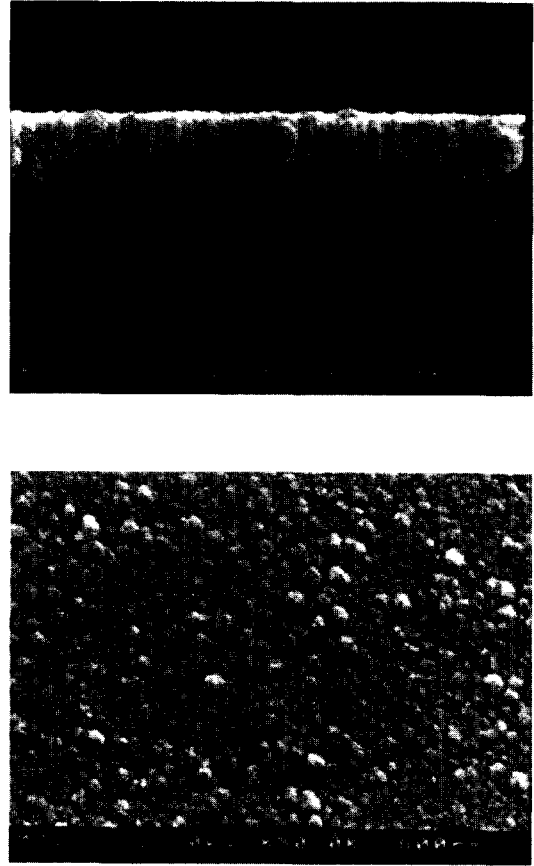


Fig. 9. SEM images of the $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin films ($x=1$ at%)

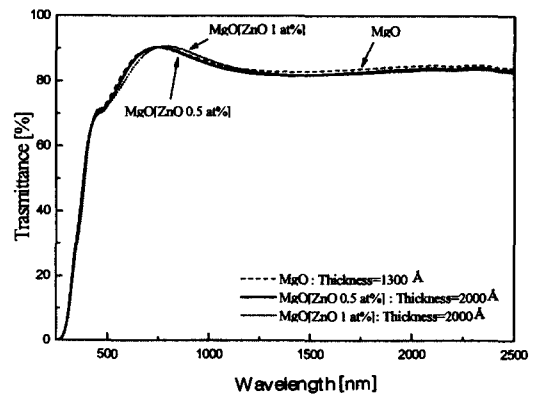


Fig. 10. The optical transmittances of $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin films

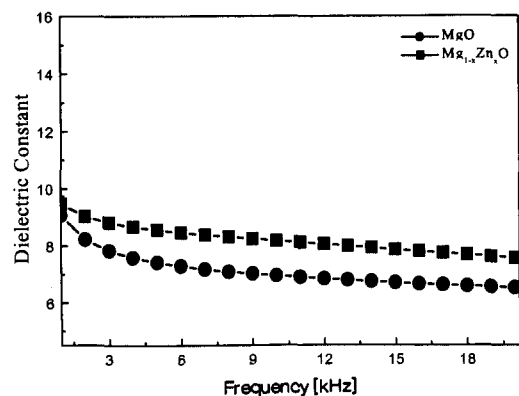


Fig. 11. Dielectric constants of a $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin films.

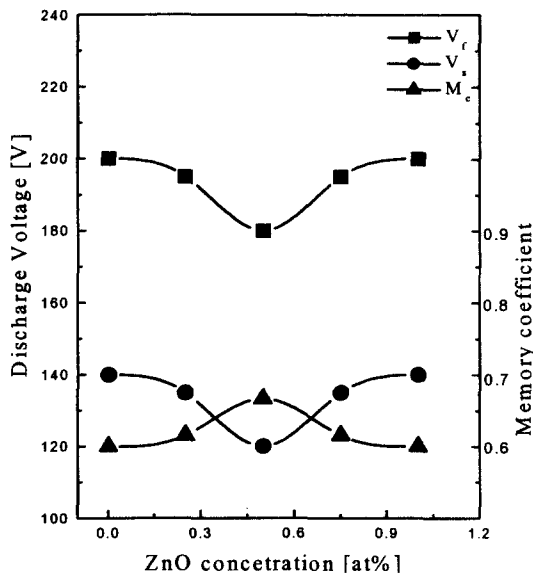


Fig. 12. Discharge voltages(firing voltages V_f , sustain voltages V_s , and memory coefficient M_c of test panels with $Mg_{1-x}Zn_xO$ protective layer.

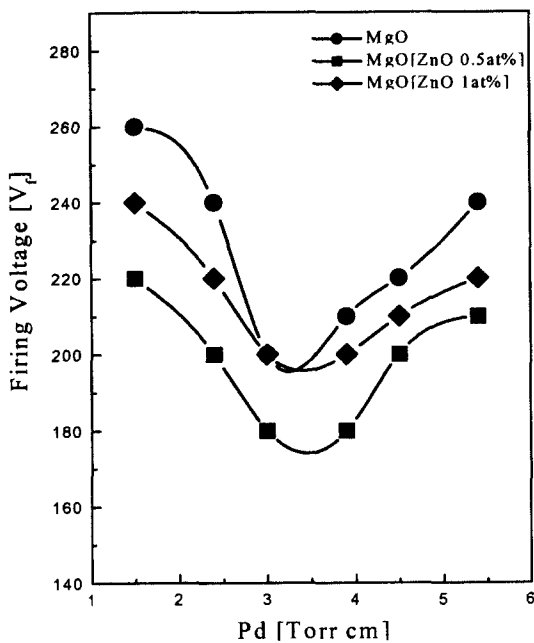


Fig. 13. Firing voltage of $Mg_{1-x}Zn_xO$ thin films as a function of pressures.

그림 11은 LCR meter로 측정된 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 정전용량을 평행판 축전기의 정전용량을 나타내는 $C = \epsilon_0 \epsilon_r A / d$ 공식으로부터 계산하여 얻은 유전상수 (ϵ_r)를 나타낸다. 막의 유전상수는 주파수가 증가함에 따라 완만하게 감소하는 일반적인 경향을 보이고 있으며 MgO에 비해 ZnO 농도가 0.5 at%, 1 at%인 타겟으로 증착된 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 유전상수가 상대적으로 높게 나타났고 1 kHz에서는 MgO 박막의 경우 9, $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 경우 9.5를 보였다.

그림 12는 테스트 패널에서 측정된 방전개시전압 V_f 과 방전유지전압 V_s 와 이들로부터 계산한 메모리계수 $M_c (=2$

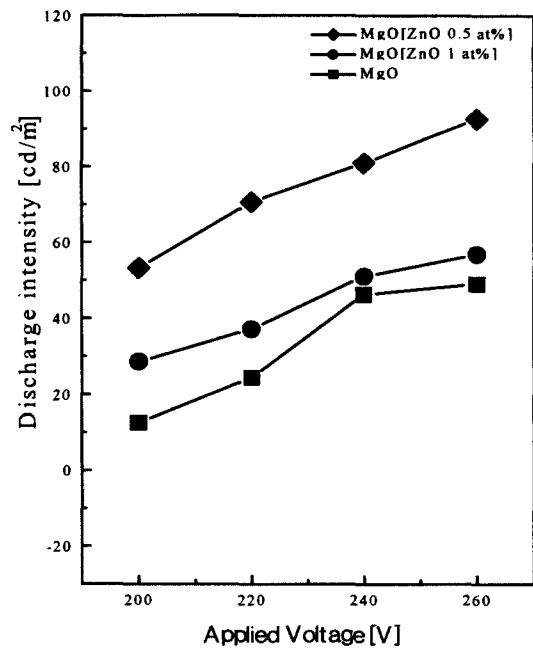


Fig. 14. Discharge intensity as a function of applied voltages under 200 Torr of Ne gas.

($V_f - V_s$)/ V_f)를 나타낸다.²⁾ ZnO를 첨가하지 않은 MgO 박막의 경우 200V의 방전개시전압과 140V의 방전유지 전압을 보여 메모리 계수가 0.6으로 나타났으나 ZnO 농도가 0.5 at%인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 경우에는 180 V의 방전개시전압과 120 V의 방전유지전압을 보였고, 따라서 메모리 계수도 0.67로 증가하였다. 그림 13은 방전가스의 압력변화에 따른 방전개시전압을 나타낸 것이다. 모든 박막에 대해 파센곡선을 따름을 알 수 있고, ZnO 농도가 0.5 at%인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막의 경우에는 파센곡선에 따라 200 Torr에서 가장 낮은 방전개시전압이 나타났다. 그림 14는 방전가스 압력을 200 Torr로 유지시켰을 때 인가전압에 대한 Ne 방전세기를 나타낸다. 인가전압이 증가함에 따라 네온방전 세기가 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 인가전압이 증가함에 따라 방전셀 내의 전기장이 커짐으로써 플라즈마의 밀도가 증가하기 때문이다. 또한 동일한 전압에서 MgO 박막에 비해 ZnO 농도가 0.5 at%인 증착된 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막에서 방전의 세기 즉 플라즈마 밀도가 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있다. 이와 같이 동일한 전기장과 동일한 압력에서 플라즈마의 밀도가 증가한 것은 비록 이 실험이 저에너지 전자 회절(LEED) 광학과 같은 2차전자 방출에 대한 직접적인 증거¹³⁾는 아니라 하더라도 실험 결과는 ZnO 농도가 0.5 at%인 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막에서 보다 많은 2차전자가 방출됨을 시사하고 있다. 일함수적인 측면만으로는 ZnO 농도가 0.5 at%, 1 at%인 타겟으로 증착된 $Mg_{1-x}Zn_xO$ 박막에서 관측되는 많은 2차전자의 방출을 설명할 수 없을 것이다. 왜냐하면 일함수가 3.66 eV인 Mg^{2+} 자리를 일함수가 4.33eV인 Zn^{2+} 이 치환되어서는 효과적인 2차전자 방출을 기대할 수 없기 때문이다.¹⁴⁾ MgO 표면에서 2차전자 방출에 대한 방출기구가 Auger 증성화

(Auger neutralization)에 의한 것이라면¹⁵⁾ 동일한 방전 가스이온의 입사에 대해서는 2차전자 방출이 산화물의 에너지 밴드 인자 즉 가전자대와 에너지 띠틈 그리고 표면 상태밀도의 의존하므로 본 실험에서 나타난 ZnO 첨가에 의한 2차전자 방출의 증가는 등전적으로 치환되는 ZnO의 첨가에 의한 MgO의 에너지 구조의 변화에 원인이 있는 것으로 보인다. X선 광전자 분광법(XPS)과 Auger 분광법 등에 의해 Zn²⁺ 첨가에 따른 Mg²⁺ 가전자대의 구속에너지의 변화를 관측하게 되면 2차전자 방출의 증가에 대한 자세한 정보를 얻을 수 있을 것이다.

4. 결 론

MgO에 ZnO를 첨가하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용해서 기판온도와 ZnO 농도 및 산소분압을 증착변수로 ZnO 농도가 0.5 at%, 1 at%인 타겟을 사용해서 Mg_{1-x}Zn_xO 박막을 성장시키고 박막의 전기적 광학적 특성을 조사하였다. 또한 ZnO 농도가 0.5 at%, 1 at%인 Mg_{1-x}Zn_xO 박막을 보호막으로 갖는 PDP 테스트 패널에서 ZnO의 첨가에 따른 소자의 특성변화를 조사하였다. 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) ZnO 농도가 0.5 at%, 1 at%인 Mg_{1-x}Zn_xO 박막의 결정성과 증착율은 산소분압보다 기판온도와 ZnO 첨가량에 크게 의존한다.

2) ZnO 농도가 0.5 at%, 1 at%인 Mg_{1-x}Zn_xO 박막의 가시광 영역에서의 광투과율은 80 % 정도로써 ZnO 첨가에도 큰 변화를 보이지 않으나 유전상수는 다소 증가하는 경향을 보인다.

3) ZnO의 농도가 0.5 at%인 Mg_{1-x}Zn_xO 박막을 보호막으로 갖는 PDP 소자에서 방전개시전압과 방전유지전압이 MgO 박막을 보호막으로 갖는 소자에 비해 20 V까지 낮아졌고, 결과적으로 메모리계수는 다소 증가한다.

4) ZnO 농도가 0.5 at%인 Mg_{1-x}Zn_xO 박막을 보호막으로 갖는 소자에서 ZnO의 첨가에 비례하여 동일전압, 동일압력에서의 방전세기(플라즈마 밀도)가 증가하였고 이것은 2차전자 방출의 증가에 기인한 것으로 보인다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. T. Urade, IEEE Trans. Electron Devices **ED-23**, 313 (1976).
2. T. Shinoda, H. Uchiike and S. Andoh, IEEE Trans. Electron Devices **ED-26**, 1163 (1979).
3. M.O. Aboelfotoh, IEEE Trans. Electron Devices, **ED-29**, 247 (1982).
4. S.I. Ahn, K. Yoshida, M. Sawa, H. Uchiike, W.T. Park, J.M. Kim, Proceeding of Asia Display **98**, 397 (1998).
5. 조진희, 김락환, 김정열, 이유기, 김희재, 박종환, Korean Journal of Materials Research, **9**, 5, 441 (1999).
6. J. Cho, R. Kim, K.W. Lee, G.Y. Yeom, J.Y. Kim, and J.W. Park, Thin Solid Films, **350**, 173 (1999).
7. H. Uchiike and S. Harada, SID 91 Digest, 444 (1991).
8. M. Ohring, in The Materials Science of Thin Films (Academic Press, New York, 1992).
9. 정은희, 손상호, Ungyong Mulli, **12**, 256 (1999).
10. J.L. Vossen and W. Kern, Thin Film Process (Academic Press, New York, 1978).
11. J.A. Dean, in Handbook of Chemistry (McGRAW-HILL, New York, 1973).
12. G.V. Samaonov, in The Oxide Handbook (IFI/PLENUM, New York, 1973).
13. E.N. Sickafus, Phys. Rev. **B16**, 1448 (1977).
14. H.B. Michaelson, J. Appl. Phys., **48**, 4729 (1977).
15. M.O. Aboelfotoh and J.A. Lorenzen, J. Appl. Phys., **48**, 4754 (1977).