

산소 플라즈마 처리후의 이차전자방출계수(γ)를 이용한 MgO 보호막의 일함수(Φ_w) 변화

Work Function Changes on MgO Protective Layer after O₂-plasma Treatment from Ion-induced Secondary Electron Emission Coefficient

정재천¹, 유세기², 조재원^{1,a}
(Jae-Cheon Jeong¹, SeGi Yu², and Jaewon Cho^{1,a})

Abstract

The changes in secondary electron emission coefficient(γ) and work function(Φ_w) have been studied on the surface of MgO protective layer after plasma(Ar, O₂) treatment using γ -focused ion beam (γ -FIB) system. The values of γ varied as follows: O₂-treated MgO > Ar-treated MgO > Non-treated MgO, and the work functions varied in the reverse order. The result indicates that both the physical etching and the chemical reaction of O₂-plasma removed the contaminating materials from the surface of MgO.

Key Words : MgO protective layer, Plasma treatment, Secondary electron emission coefficient(γ), Work function(Φ_w), γ -focused ion beam(γ -FIB)

1. 서 론

MgO 박막은 AC plasma display panel (AC-PDP)의 유전체 보호막으로 사용되고 있다. 전면부 panel의 구조는 PbO 성분의 유전층 위에 MgO 박막이 형성된 형태이다. 이런 MgO 박막은 높은 녹는점(~2800 °C)을 가지고 있기 때문에 글로우 방전으로 형성되는 이온들의 충돌로부터 유전층을 효과적으로 보호할 수 있다[1]. 그 결과 패널의 수명을 증가 시킬 수 있다[2]. 또한 높은 이차전자방출 계수(γ)로 인해 방전 전압이 낮추어 짐에 따라 소비전력이 감소되는 효과를 기대할 수 있다.

MgO는 Mg와 O 원자가 NaCl의 결정구조를 이루고 있다[1]. 이상적인 구조에서는 각 원자들이 서로 다른 6원자들과 결합을 하고 있지만 표면이나 계면에서는 이보다 낮은 배위수를 가지고 있어서 에너지 상태가 불안정하다. 이러한 화학적 불안정성 때문에 대기 중의 H₂O나 CO₂ 분자들이 MgO 박막 표면에 Mg(OH)₂나 MgCO₃의 형태로 흡착되어 질 수 있으며, 이러한 표면 불순물로 인해 이차전자방출이 감소하고 방전전압이 상승하게 된다[3-8].

본 연구에서는 MgO 표면 불순물을 제거하기 위한 하나의 방법으로 플라즈마 표면처리를 이용하였다. 플라즈마 처리는 물리적 식각 작용뿐만 아니라 화학적 반응도 일어나게 되는데 불활성 기체인 아르곤은 물리적 식각만 일어나는 반면 산소의 경우에는 물리적 식각과 더불어 화학적 반응을 기대할 수 있었다. 이러한 플라즈마 표면처리 방법은 MgO 이외에도 TiO₂, ITO등의 표면처리에도 응용되어지고 있다[9,10]. 플라즈마 처리 전후를 통한

1. 광운대학교 전자물리학과
(서울시 월계동 447-1)
2. 한국외국어대학교 전자물리학과
a. Corresponding Author : surface@daisy.kw.ac.kr
접수일자 : 2005. 1. 4
1차 심사 : 2005. 1. 28
심사완료 : 2005. 2. 15

MgO 박막 표면의 물리적 특성 조사는 γ -focused ion beam (γ -FIB)장비를 사용하여 이루어졌다 [10,11].

2. 실험 방법

이번 실험에서 사용된 MgO 박막은 유리 기판 위에 E-beam(electron beam) 증착기를 사용하여 성장시켰다. 박막의 두께는 4000~5000 Å이었으며, 성장 온도는 200 °C, 성장 후에 200 °C에서 30 분 동안 가열 하였다. MgO 성장 전의 기판 유리는 초음파를 이용한 화학적 세척 방식으로 유리 표면위의 유기물들을 제거하였다. 그 구체적인 처리 과정은 다음과 같다: (i)TCE(trichloroethylene) 15분, (ii)Acetone-15분, (iii)Methanol-15분, (iv) DI Water(deionized water)-15분, (v)린스 후 N₂ 가스로 건조. 증착된 MgO 박막은 RF(13.56 MHz) 플라즈마 처리 되었는데 그 조건은 표 1과 같다.

플라즈마에 사용된 가스는 아르곤과 산소이며, 각 가스는 서로 비교의 대상이 된다. 플라즈마 처리 후에 두께 변화와 MgO 표면의 균일성은 spectra thick 2000-Deluxe(K-MAC Corp.)로 관측 하였다. 이 장비는 광-간섭 두께 측정기로 입사광과 반사광의 간섭에 의한 파장별 상쇄 및 보강을 측정하여 두께 값과 표면의 균일성을 구해내는 장치이다. 측정방식은 20 mm×20 mm의 MgO 박막위에 10개의 점을 임의로 관측하여 평균값과 균일성을 알아보았다.

이차전자방출계수(γ)와 일함수(Φ_w)는 γ FIB를 이용하여 측정하였으며, Φ_w 는 MgO의 경우 편이상 정의되어진 일함수 즉, 진공 표준(vacuum level)과 원자가 띠 최고(valence band maximum) 간의 에너지 차를 의미한다. 텅스텐 필라멘트의 열전자가 방출되면 양극에 전압을 가해 열전자를 가속시키고 가속된 열전자는 불활성기체(He, Ne, Ar)원자와 충돌하면 양이온이 형성된다. 가속전압을 80~200 Volt로 순차적으로 인가하며, 직경 500 μ m의 불리브텐 구멍에 의해 1차 집속된다. 1차 집속된 양이온 빔은 Einzel lens에 의해 2차 집속되고 직경 80 μ m 집속된 빔은 MgO 표면에서 이차전자방출을 발생시킨다. MgO 시료는 직경 10 mm의 구멍이 뚫려있는 구리 패드로 썬어져 있는데 MgO 표면의 전하 밀집(charging) 현상을 제거하고 전자의 공급원으로 사용된다. 이차전자방출에 대한 메

표 1. 플라즈마 처리 조건.

Table 1. Plasma treatment conditions.

실 험 치	값
기저압력	6.0×10 ⁻⁶ (Torr)
공정압력	110 (mTorr)
기판온도	실온 (300 °K)
RF Power	50 W
처리시간	10 분
흘려준 가스의 양 : Ar	10 (sccm)
O ₂	20 (sccm)

카니즘은 Auger 중화 이론으로 설명할 수 있는데, 이 이론에 따르면 이차전자의 운동에너지(E_k^{max})는 다음과 같이 주어진다: $E_k^{max} - E_i - 2\Phi_w$ [12]. 여기서 E_i 는 이온화 에너지를 의미하며, Φ_w 는 앞서 이야기한바와 같이 편이상 정의되어진 일함수 즉, 진공 표준(vacuum level)과 원자가 띠 최고(valence band maximum)간의 에너지 차를 의미한다. 이차전자의 방출이 없을 때 즉, $\gamma=0$ 또는 $E_k^{max}=0$ 일 때, 위의 관계식으로부터 일함수는 $\Phi_w = E_i/2$ 된다. 여기서 E_i 는 $\gamma=0$ 또는 $E_k^{max}=0$ 일 때의 이온화 에너지이며, Φ_w 는 불활성기체(He, Ne, Ar)의 이온화 에너지(E_i)와 이차전자방출계수(γ)사이의 관계에서 추정할 수 있었다[11].

3. 실험 결과

각 가스(Ar, O₂)별로 플라즈마 처리한 후에 두께 변화와 MgO 표면의 균일성을 spectra thick 2000 Deluxe로 얻어낸 결과는 표 2와 같았다. MgO 시료 표면(20 mm×20 mm) 10곳을 임의로 선택하여 플라즈마 처리 전후의 변화를 관측하였다. 측정하는 빔의 직경이 최대 ~20 μ m이므로 MgO 시료의 전체적인 표면 균일성에 대한 변화를 쉽게 찾아볼 수 있었다. 두께 측정의 평균값으로 이루어 보아 O₂ 플라즈마 처리와 Ar-플라즈마 처리가 MgO 표면에 물리적 식각 작용이 거의 비슷하게 일어났다. 그러나 플라즈마 처리 전후의 균일성을 비교해 보면 Ar-플라즈마 처리보다 O₂-플라즈마 처리의 변화 폭이 크게 나타났다. 이러한 결과는 산소 플라즈마의 MgO 표면에 대한 화학적 작용과 깊은 관련이 있으리라 생각한다.

표 2. RF 플라즈마 처리 전후의 두께측정의 평균값과 표면 균일성 비교(단위:Å).

$$\{ \text{균일성} = \frac{\text{max} - \text{min}}{\text{max} + \text{min}} \times 100(\%) \}$$

Table 2. Comparisons of thickness average and surface uniformity between before and after RF plasma treatment(units:Å).

$$\{ \text{Uniformity} = \frac{\text{max} - \text{min}}{\text{max} + \text{min}} \times 100(\%) \}$$

Sample	전				후			
	min.	max.	평균	균일성	min.	max.	평균	균일성
산소 플라즈마 처리	4471.74	5045.37	4854.75	6.03	4658.57	5025.89	4793.86	3.79
수소 플라즈마 처리	4622.91	5042.50	4855.58	4.34	4670.43	4993.53	4801.06	3.34

그림 1은 이온빔의 소스로 Ne를 사용하였을 때의 가속전압(V)과 이차전자방출계수(γ)의 관계를 나타낸 그래프이다. O₂-플라즈마 처리가 이루어졌을 때 γ 값이 제일 컸으며, 다음으로 Ar 플라즈마 처리, 플라즈마 처리하지 않은 MgO 순으로 γ 값이 나왔다. 가속 전압이 80~200 (V)사이에서 O₂-플라즈마 처리의 γ 값이 0.048~0.09, Ar-플라즈마 처리의 γ 값이 0.043~0.088, 그리고 플라즈마 처리하지 않은 MgO의 γ 값이 0.038~0.078이었다. 플라즈마로 처리한 경우의 γ 값이 플라즈마 처리하지 않은 MgO의 γ 값보다 높게 나온 것이다. 이것은 Ar 플라즈마 처리로 인해 MgO 표면에 있는 Mg(OH)₂와 MgCO₃같은 불순물들이 물리적 식각 작용으로 제거되었다고 여겨진다. 또한, O₂-플라즈마 처리에서는 물리적 식각과 더불어 화학적 반응이 불순물을 제거하였다고 생각한다.

그림 2는 Aboelfotoh와 Lorenzen의 실험에서 MgO박막 표면의 Auger 중화이론을 도식으로 나타낸 것이다[14]. MgO의 일함수는 앞에서 언급한 바와 같이 원자가 띠 최고(valence band maximum)와 진공 표준(vacuum level)간의 에너지 차로 정의되어지므로 운동에너지(E_k^{max})는 $E_k^{\text{max}} = E_i - 2\Phi_w$ 이다.

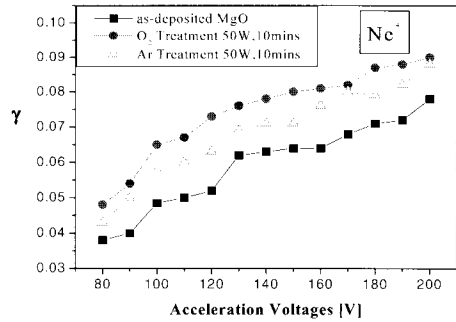


그림 1. MgO 박막의 가스별(Ar, O₂) 플라즈마 처리 후에 Ne⁺이온에 의한 이차전자방출계수(γ).

Fig. 1. Secondary electron emission coefficient (γ) by Ne⁺ ion after MgO plasma treatment using Ar and O₂.

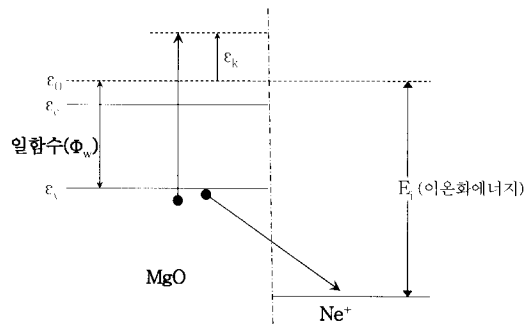
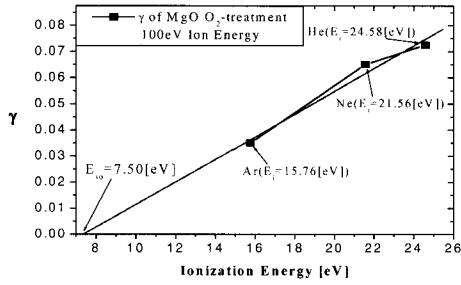


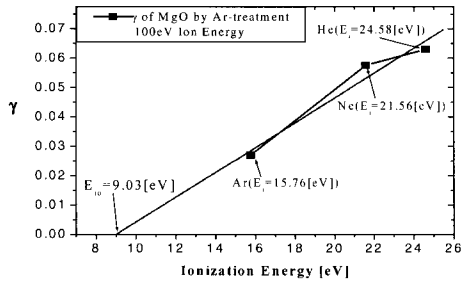
그림 2. MgO 박막에서 Auger 중화이론에 의한 이차전자방출의 개략도(1977년, Aboelfotoh and Lorenzen Experiment).

Fig. 2. Schematic diagram of secondary electron emission coefficient(γ) of MgO thin films via Auger Neutralization(Aboelfotoh and Lorenzen Experiment, 1977).

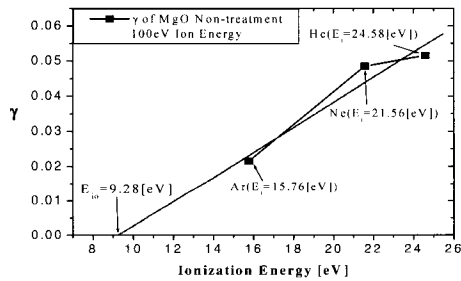
그림 3은 He⁺, Ne⁺, Ar⁺의 천천히 접근하는 양이온에 의한 이차전자방출계수(γ)와 이온화 에너지(eV)사이의 관계를 최소제곱법(least squared-fitting method)와 바깥 늘림 방식으로 $\gamma=0$ 인 E₀를 그래프로 나타내었다[11]. 일함수와 이온화 에너지의 관계식($\Phi_w = E_{i0}/2$)으로부터 각 경우의 일함수 값을 비교해 보았다. O₂-플라즈마 처리가 가장 작은



(a) 산소 플라즈마 처리



(b) 아르곤 플라즈마 처리



(c) 미처리

그림 3. 이차전자방출계수 (γ) vs. 이온화 에너지 (E_i)의 관계 (a)산소, (b)아르곤, (c)미처리.
 Fig. 3. Secondary electron emission coefficient (γ) vs ionization energy(E_i), (a)O₂-treatment, (b)Ar-treatment, (c)non-treatment.

일함수 값 ($\Phi_w=3.75$ eV)을 가지며, Ar-플라즈마 처리에서는 4.52 eV, 그리고 플라즈마 처리하지 않은 MgO의 경우에는 그 값이 4.64 eV으로 나타났다. 이런 일함수의 변화는 사용된 가스에 영향이 있었는데 O₂-플라즈마 처리가 제일 좋은 영향을

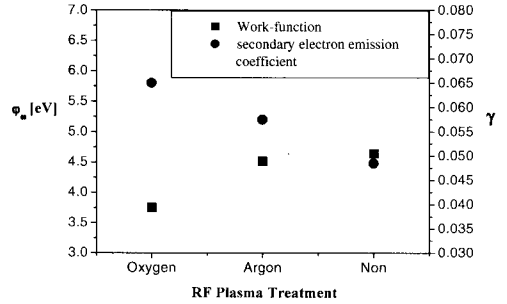


그림 4. 플라즈마 처리한 가스별(Ar, O₂) MgO 박막의 일함수와 이차전자방출계수 (γ)의 관계.

Fig. 4. Relations between work function(Φ_w) and secondary electron emission coefficient(γ) after plasma treatment (Ar, O₂).

나타낸 것은 MgO 표면에 형성되는 불순물 (Mg(OH)₂, MgCO₃)을 물리적 식각과 함께 화학적 반응으로 제거했기 때문이라고 생각한다[15,16].

다음으로 플라즈마 처리에 따른 일함수와 이차전자방출계수(γ)를 그림 4에 그래프로 표현하였다. 이차전자방출계수 (γ)가 제일 높은 O₂-플라즈마 처리의 경우에서 일함수는 매우 작게 나타났다. 결과적으로 일함수와 이차전자방출계수 (γ)사이에는 서로 반비례하는 관계를 보여주고 있다.

4. 결론

MgO 박막에 산소 플라즈마 처리와 아르곤 플라즈마 처리를 한 후의 이차전자방출계수 (γ)와 일함수 (Φ_w)의 변화를 실험적으로 확인하였다. 앞의 실험 결과로 보아서 Ar-플라즈마 처리는 MgO 표면에 물리적 식각 작용으로 불순물을 제거 하였을 것이라 생각한다. 반면 두개 결과에서 Ar-플라즈마 처리와 O₂-플라즈마 처리가 서로 비슷하게 이루어졌지만 균일성 결과에서는 O₂-플라즈마 처리가 상대적으로 보다 나은 경향을 보였다. 이것은 O₂-플라즈마 처리가 MgO 표면에 물리적 식각과 동시에 화학적 반응으로 불순물들을 제거 하였으며, 그 결과 MgO 보호막의 낮은 일함수와 높은 이차전자방출계수를 야기했을 것이라고 생각한다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 광운대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었습니다. 그리고 본 연구에 조언을 아끼지 않으신 최은하 교수님과 대학원생 박원배 군에게 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] H. Zama, Y. Ishii, H. Yamamoto, and T. Morishita, "Atomically flat MgO single-crystal surface prepared by oxygen thermal annealing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 465, 2001.
- [2] U. Toshinori, I. Toshiaki, O. Mitsuoki, N. Norihiko, and M. Itsuo, "Protecting layer for the dielectric in AC plasma panels", *IEEE trans electron devices.*, Vol. 23, p. 313, 1976.
- [3] Refson, K., Wogelius, R. A., Fraser, D. G., Payne, M. C., Lee, M. H., and Milman, V., "Water chemisorption and reconstruction of the MgO surface", *Physical Review B.*, Vol. 52, p. 10823, 1995.
- [4] J. Colin F, R. Robyn A, R. Ruppert, and S. Robert L, "Surface area and the mechanism of hydroxylation of ionic oxide surfaces", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*, Vol. 80, p. 2609, 1984.
- [5] J. H. Eun, J. H. Lee, S. G. Kim, M. Y. Um, and S. Y. Park, "The protection of MgO film against hydration by using Al₂O₃ capping layer deposited by magnetron sputtering method", *Thin Solid Films*, Vol. 435, p. 199, 2003.
- [6] K. Yasushige, Y. Emiko, A. Hiroyasu, M. Kazuhisa, and M. Tetsuo, "Interaction of water with the surface of magnesium oxide", *J. Chem. Soc. Fraday Trans. 1.*, Vol. 84, p. 2421, 1988.
- [7] J. H. Lee, J. H. Eun, S. Y. Park, S. G. Kim, and H. J. Kim, "Hydration of r.f. magnetron sputtered MgO thin films for a protective layer in AC plasma display panel", *Thin Solid Films*, Vol. 435, p. 95, 2003.
- [8] O. Engkvist and A. J. Stone, "Adsorption of water on the MgO(001) surface", *Surface Science*, Vol. 437, p. 239, 1999.
- [9] Y. Chiba, K. Kashiwagi, and H. Kokai, "Plasma surface treatment effect of TiO₂ thin film", *Vacuum*, Vol. 74, p. 643, 2004.
- [10] G. Y. Kim, J. S. Oh, E. H. Choi, G. S. Cho, S. O. Kang, and J. Cho, "Work function change on O-plasma treated indium-tin-oxide", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 100, p. 275, 2003.
- [11] J. Y. Lim, J. S. Oh, B. D. Ko, J. W. Cho, S. O. Kang, G. S. Cho, H. S. Uhm, and E. H. Choi, "Work function of MgO single crystals from ion-induced secondary electron emission coefficient", *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, p. 764, 2003.
- [12] H. D. Hagstrum, "Theory of auger ejection of electrons from metals by ions", *Phys. Rev.*, Vol. 96, p. 336, 1954.
- [13] J. J. Kim, H. H. Park, and S. H. Hyun, "The evolution of microstructure and surface bonding in SiO₂ aerogel film after plasma treatment using O₂, N₂, and H₂ gases", *Thin Solid Films*, Vol. 384, p. 236, 2001.
- [14] M. O. Aboelfotoh and J. A. Lorenzen, "Influence of secondary-electron emission from MgO surfaces on voltage-breakdown curves in Penning mixtures for insulated-electrode discharges", *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, p. 4754, 1977.
- [15] L. Kantorovich, A. Shluger, J. Günster, J. Stultz, S. Krischok, D. W. Goodman, P. Stracke, and V. Kempter, "Mg clusters on MgO surfaces: characterization by MIES and electronic structure ab initio calculations", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 157, p. 162, 1999.
- [16] L. N. Kantorovich and M. J. Gillan, "Adsorption of atomic and molecular oxygen on the MgO(001) surface", *Surface Science*, Vol. 374, p. 373, 1997.