

Oxygen Ion Beam Assisted Deposition법에 의해 형성된 AC PDP용 MgO 보호막의 특성 연구

Study of a MgO Protective Layer Deposited with Oxygen Ion Beam Assisted Deposition in an AC PDP

권상직^{1,a}, 이조휘¹
(Sang-Jik Kwon^{1,a} and Zhao-Hui Li¹)

Abstract

MgO layer plays an important role for plasma display panels (PDPs). In this experiment, ion beam assisted deposition (IBAD) method was used to deposit a MgO thin film and the assisting oxygen ion beam energy was varied from 100 eV to 500 eV. In order to investigate the relationship between the secondary electron emission and the defect levels of the MgO layer, we measured the cathodoluminescence (CL) spectra of the MgO thin films, and we analyzed the CL peak intensity and peak transition. The results showed that the assisting ion beam energy played an important role in the peak intensity and the peak transition of the CL spectrum. The properties of MgO thin film were also analyzed using XRD and SEM, these results showed the assisting ion beam energy had direct effect on characteristics of MgO thin film.

Key Words : Plasma display panel (PDP), MgO, Ion beam assisted deposition (IBAD),
Secondary electron emission coefficient, F/F⁺ center

1. 서 론

AC PDP는 유전체 보호막인 MgO 표면에서 형성되는 표면방전에서 방사된 자외선이 형광체를 여기 하여 얻어지는 가시광을 이용하는 디스플레이이다. MgO 보호막은 Penning 방전가스와 직접 접촉하고 있으며 AC PDP의 방전 특성 및 수명에 직접 영향을 미치게 된다. MgO는 강한 이온성 결합을 하고 있으며 암염형 결정구조를 가지는 물질로 낮은 표준 자유 에너지(standard free energy), 유전 상수(dielectric constant: ~9.8), 스퍼터링률(sputtering yield), 일함수(work function) 값과 매우 큰 밴드갭 에너지(band gap energy: ~7.8 eV)

값을 가지고 있어 화학적, 열적으로 안정한 물질로 알려져 있다[1]. AC PDP에서 표면 보호막으로 사용 되었을 때 MgO가 가지는 낮은 스퍼터링률 값과 일함수 값은 각각 훌륭한 플라즈마 내부 식성과 높은 이차전자 방출계수(secondary electron emission coefficient) 값을 보장하며, 높은 밴드갭 에너지는 보호막의 우수한 투명성을 부여할 수 있게 한다[2].

MgO 표면에는 여러 가지 point defect가 있다. 특히 V center로 표시 되는 cation vacancy와 F center(혹은 color center)로 불리는 oxygen vacancy이다. 보다 넓은 개념에서는 F center가 anion vacancy에 잡혀있는 전자로 정의 된다. 두 개의 전자를 포함하는 vacancy는 F center라고 불리며, 한 개의 전자를 갖는 것은 F⁺ center라고 불린다[3]. F center와 F⁺ center의 루미네선스(luminescence)는 각각 530 nm와 390 nm이며 아래와 같은 천이를 통하여 얻어진다.

1. 경원대학교 전자공학과

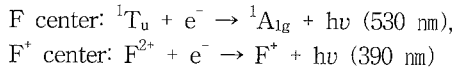
(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)

a. Corresponding Author : sjkwon@kyungwon.ac.kr

접수일자 : 2007. 5. 10

1차 심사 : 2007. 5. 29

심사완료 : 2007. 6. 12



여기서, 1T_u 는 F center의 여기 상태이고 ${}^1A_{1g}$ 는 F center의 ground 상태이며 F^{2+} 는 F⁺ center의 여기 상태이다[4,5].

현재까지 알려진 MgO 박막을 형성하는 방법에는 일반적으로 E-beam 증착법과 이온 플레이팅(ion plating) 방법 등이 있다. E-beam 증착법으로 MgO 박막을 형성하였을 때, MgO가 먼저 Mg 원자와 O 원자를 나눠서 기판에 도달하고 다시 MgO로 형성된다[6]. 본 연구에서는 E-beam 증착 시 산소 ion beam assisted deposition (IBAD) 방법을 추가하여 형성하는 MgO 보호막의 특성과 AC PDP의 방전 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 기판은 PD-200 glass였으며 주 방광 영역이 35(W)×35(H) mm 인 2 인치 테스트 패널을 제작하였다. MgO 박막은 IBAD 방법으로 증착하였다. IBAD 시스템의 구조를 그림 1에서 나타냈다. 이 IBAD 시스템이 주요 이온 소스, 전자 빔 소스 등을 구성한다. 본 시험에서는 MgO 타겟은 99.99 %의 순도를 가지는 직경 10 mm, 두께 5 mm 의 MgO 타겟을 사용하였다. 증착전 초기 진공도는 1.0×10^{-6} Torr였고 E-beam을 이용하여 MgO를 증착하면서 RF 이온 소스 내로 산소를 주입하여 RF 이온 소스에서 산소 이온이 발생시켰다. 이온 소스 그리드(grid)에 전압을 가하고 산소 이온만 나와서 보조 증착된다. 이때 산소 가스 주입량은 10 sccm이고 산소 이온 빔의 파워는 200 Watt. 증착 때 진공도는 1.6×10^{-4} Torr였다. 이온 소스에서 나오는 산소 이온의 에너지를 100 eV 부터 500 eV까지 변환 시켰다. 또 한 샘플(No IBAD)은 산소 이온 빔을 이용하지 않고 E-beam만 이용하고 증착되었다. 증착하였을 때 기판 온도는 300 °C이며 증착율은 5 Å/s이고 박막의 두께는 5,000 Å이었다.

준비된 상·하판을 진공 챔버(vacuum chamber) 안에 장착하고 1×10^{-6} Torr까지 배기(evacuation)시켰다. 그 후에 Ne + Xe (4 %) 혼합가스를 400 Torr까지 주입하고, 발광 테스트하기 전에 annealing 및 aging하였다. 그런 다음, 상판의 X-Y 전극에 50 kHz 주파수 펄스를 인가하여 구동 및 발광특성을 조사하였다.

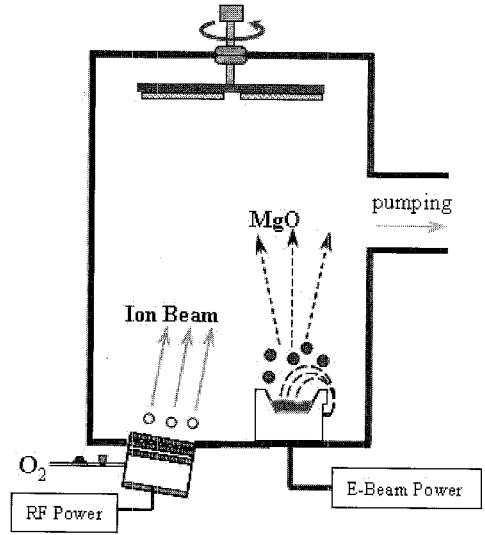


그림 1. IBAD 시스템 개념도.

Fig. 1. Schematic diagram of IBAD system.

오실로스코프 (Oscilloscope, TDS-540C)와 전류 프로브(Current Probe, TCPA300)를 이용하여 방전 개시 전압 (V_f)과 방전 유지 전압 (V_s)을 측정하였다. 산소 IBAD법에 의해 증착된 MgO 박막의 결정성, 내부 결합성 및 표면 형성의 분석을 위하여 XRD, CL와 SEM을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

MgO 표면에 있는 defect들이 MgO 표면에서 방출하는 이차전자에 큰 영향을 미치게 된다. AC PDP 방전시 cell 내부 이온 운동에너지가 10 eV부터 20 eV까지이고, 최대의 경우는 100 eV이다. Hagstrum 이론에 의하면 이와 같은 낮은 운동에너지 이온에 의해 이차전자가 방출되기란 매우 어렵다. 따라서 MgO 표면으로부터의 이차전자 방출은 대부분이 이온의 potential energy에 의해 결정되는 Auger process에 의해 방출 되는 것이다. 보통 Auger process는 아래와 같이 크게 두 가지로 나눈다[7,8].

- 1) Auger neutralization, 및
- 2) Resonance neutralization+Auger de-excitation

그림 2는 Auger process의 원리를 설명하는 것으로서, 그림 2(a)에서 일정한 이온화 에너지를 가

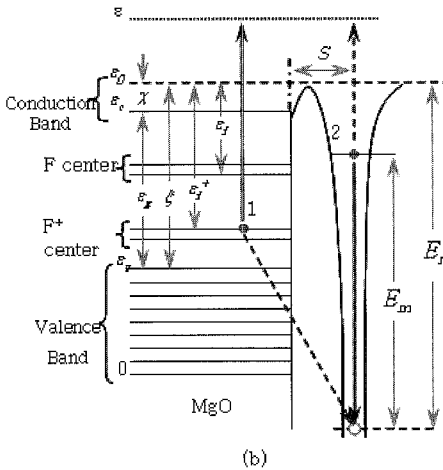
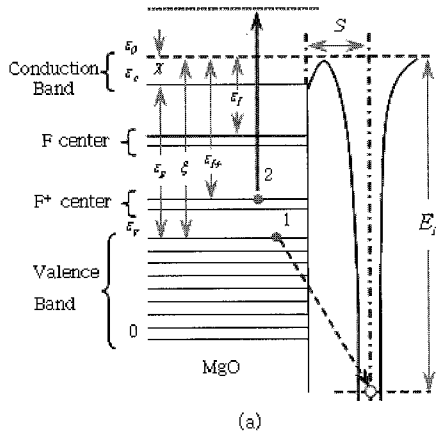


그림 2. Auger process의 개념도 (a) Auger neutralization, (b) Auger de-excitation.
 Fig. 2. Schematic diagram of Auger process (a) Auger neutralization, (b) Auger de-excitation.

지는 이온이 MgO 표면에 접근하면 가스의 이온화 에너지에 대응하여 충만대(valence band)의 전자(1)가 이온으로 전이하면서 가스를 중성화시키고 이때, 가스의 중성화 후 여분의 에너지가 F center에 있는 전자가 진공 중으로 방출되는데 필요한 에너지 보다 크면 보호막 표면으로부터 이차전자가 방출된다(전자 2). 이러한 이차전자 방출과정을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = E_i - 2(\epsilon_g + \chi)$$

이 식에서 MgO 표면으로부터 이차전자가 방출되기 위해서는 $G > 0$ 가 된다.

그림 2(b)는 이온이 F/F⁺ center를 포함하는 MgO 표면에 접근할 때 Auger de-excitation process를

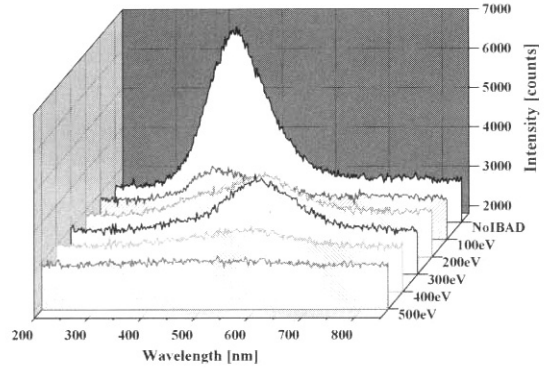


그림 3. MgO 박막의 CL 스펙트럼.
 Fig. 3. CL spectra of MgO thin films.

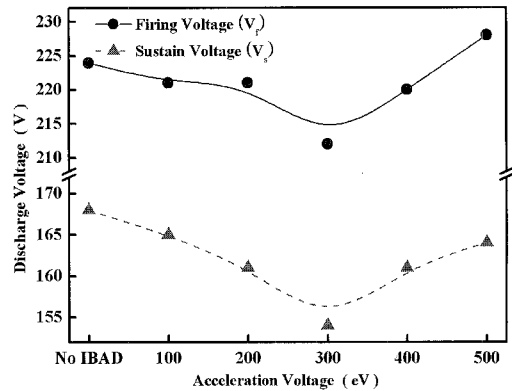


그림 4. 산소 이온 빔 에너지에 따라서 방전개시 전압과 방전유지전압.
 Fig. 4. Firing voltage and sustain voltage as a function of the oxygen ion beam energy.

나타내는 것이다. 이온이 MgO 표면에 접근하여 resonance neutralization을 통하여 여기 상태가 되게 된다. F⁺ center의 전자(1)가 이온으로 전이하면서 가스를 중성화 시키고, 가스의 중성화 후 여분의 에너지가 가스 여기 상태의 전자(2) 에너지가 진공 중으로 방출되는데 필요한 에너지보다 크면 이차전자로 방출한다. 또한 여기 상태의 전자(2)가 ground 상태로 전이하여 방출한 에너지가 F⁺ center에 있는 전자(1)를 진공 중으로 방출시 필요한 에너지보다 크면 이차전자로 방출한다. 이러한 이차전자 방출과정을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$H = E_m - (\epsilon_g + \chi)$$

이 식에서 MgO 표면으로부터 이차전자가 방출되기 위해서는 $H > 0$ 가 된다[9,10].

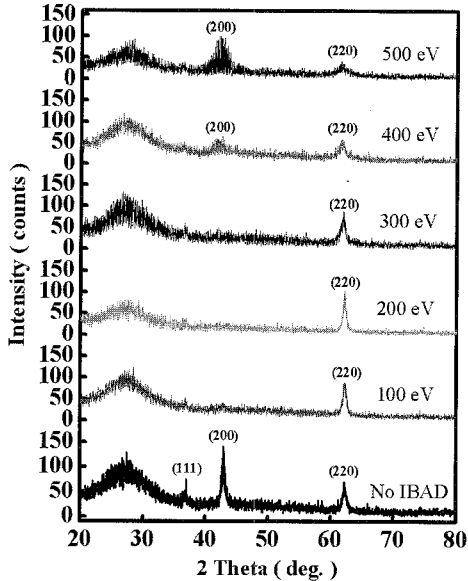


그림 5. MgO의 X 선 회절 패턴.
Fig. 5. X-ray diffraction pattern of MgO.

IBAD 방법으로 형성된 AC PDP의 MgO 보호막의 물리적 특성을 알아보기 위해 Cathodoluminescence (CL) 측정을 하였으며 그 결과들이 그림 3에 나타나 있다. IBAD 방법으로 형성된 MgO 박막의 CL의 피크는 No IBAD의 것보다 낮게 나왔다. 산소 이온 빔의 에너지가 증가할수록 CL 피크가 낮아진다. F center와 F⁺ center는 CL 스펙트럼에서 분리할 수 없지만 F center와 F⁺ center의 피크와 전이를 분명하게 볼 수 있다. No IBAD와 IBAD 100 eV의 CL 스펙트럼 피크가 거의 400 nm 근처에 나왔다. 산소 이온 빔 에너지가 400 eV까지 증가하면 CL 스펙트럼 피크가 530 nm로 전이하였다. 산소 이온 빔 에너지가 200 eV부터 300 eV까지는 CL 스펙트럼 피크가 증가하지만 300 eV부터 400 eV까지는 CL 스펙트럼 피크가 줄어들었음을 볼 수 있다. 결국 500 eV로 IBAD한 MgO의 경우는 CL 스펙트럼 피크가 거의 없어졌다. 결론적으로 산소 이온 빔의 에너지가 MgO의 F/F⁺ center에 큰 영향을 미치는 것을 보인다.

그림 4는 측정된 방전개시전압(V_f)과 방전유지전압(V_s)을 IBAD시 산소이온의 가속 에너지에 따라 나타낸 결과이다. 산소 이온 빔 에너지가 100 eV부터 300 eV까지는 V_f 가 No IBAD의 것보다 낮게 나왔고 산소 이온 빔 에너지가 증가할수록 V_f 가 낮게 됨을 볼 수 있다. 하지만 산소 이온 빔 에너지가 400 eV를 넘으면 V_f 가 다시 증가하였다. V_s 의 측정결과도 유사한 결과가 나왔다. 결과적으로

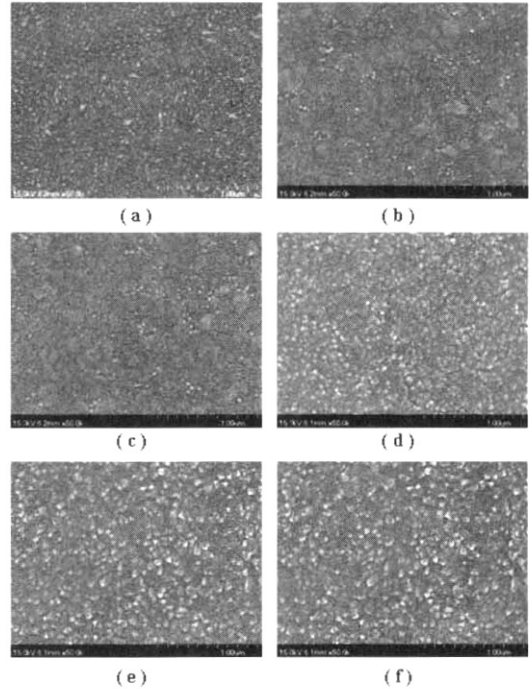


그림 6. MgO표면 SEM 사진(a) No IBAD, (b) 100 eV, (c) 200 eV, (d) 300 eV, (e) 400 eV, (f) 500 eV.

Fig. 6. SEM surface images of MgO thin films (a) No IBAD, (b) 100 eV, (c) 200 eV, (d) 300 eV, (e) 400 eV, (f) 500 eV.

산소 이온 빔 에너지가 300 eV일 때 최소 V_f 와 최소 V_s 를 얻었다.

그림 5는 이온 빔 보조 증착된 MgO 박막의 XRD 스펙트럼 결과이다. E-beam만으로 증착된 MgO 즉, No IBAD의 경우는 (111), (200)과 (220) 피크가 보인다. 이온 보조 빔 에너지가 400 eV 보다 높을 때는 (200) 피크가 나타나고 에너지가 높을수록 (200) 피크는 높아지지만, 200 eV부터 500 eV까지는 이온 보조 빔 에너지가 높을수록 (220) 피크가 낮아진다. 결정 방향이 (220)부터 (200)으로 이동하여 보다 안정된 성장 방향이 생기는 것이 보인다. 결과적으로 이온빔 보조 증착시 빔 에너지가 MgO 박막의 성장 방향에 큰 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 하지만 본 실험에서 MgO 박막의 결과와 PDP의 방전 특성의 관계가 정확하지 않았다.

MgO 박막의 표면에 관한 전자현미경(SEM) 사진이 그림 6에 보여져 있다. No IBAD의 경우는 MgO grain이 균일하지 않음을 볼 수 있다. 산소

이온 빔 에너지가 100 eV, 200 eV일때 grain이 크고 원형 모양으로 나오게 된다. 그러다가, 300 eV보다 높게 되면 MgO grain의 크기가 다시 작아지고, 삼각형 모양이 된다. 따라서 이온빔 보조 증착시 빔 에너지가 MgO 표면 grain에도 영향을 주는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전자선 증착법으로 MgO 박막 증착시 산소 이온 빔을 보조적으로 적용한 결과에 대해 연구하였다. 실험 결과 산소 이온 보조 빔의 에너지가 AC PDP용 MgO 보호막의 물성과 발광 특성에 큰 영향을 미치는 것이 보인다. 산소 이온 보조 빔이 에너지가 300 eV 때 최소 방전 개시 전압을 얻었다. 이것은 결과적으로 MgO의 F/F⁺ center, MgO 결정 방향 및 MgO 표면상태에 큰 영향을 주기 때문인 것으로 분석되었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 지역대학우수과학자지원사업 (KRF-2006-521-D00332)과 경기도지역협력연구센터사업인 "GRRC" 과제에 의해 지원되었습니다.

참고 문헌

[1] M. Wintersgill, J. Fontanella, C. Andeen, and D. Schuelc, "The temperature variation of the dielectric constant of 'Pure'CaF₂, SrF₂, BaF₂, and MgO", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 12, p. 8259, 1979.
 [2] T. Urade, T. Iemori, M. Osawa, N. Nakayama, and I. Morita, "A protecting layer for the dielectric in AC plasma panels", IEEE Trans. Elec. Dev., Vol. 23, No. 3, p. 313, 1976.

[3] R. I. Eglitis, M. M. Kuklja, E. A. Kotomin, A. Stashans, and A. I. Popov, "Semi-empirical simulations of the electron centers in MgO crystal", Comp. Mate. Sci., Vol. 5, No. 4, p. 298, 1996.
 [4] G. P. Summers, T. M. Wilson, B. T. Jeffries, H. T. Toher, Y. Chen, and M. M. Abraham, "Luminescence from oxygen vacancies in MgO crystals thermochemically reduced at high temperatures", Phys. Rev. B, Vol. 27, No. 2, p. 1283, 1983.
 [5] G. H. Rosenblatt, M. W. Rowe, G. P. Williams, Jr., R. T. Williams, and Y. Chen, "Luminescence of F and F⁺ centers in magnesium oxide", Phys. Rev. B, Vol. 39, No. 14, p. 10309, 1989.
 [6] T. Hirakawa, S. Goto, and K. Uchiike, "Effect of evaporation conditions on the properties of MgO thin films as protecting material", SID'03 Proceeding, p. 896, 2003.
 [7] H. D. Hagstrom, "Theory of Auger ejection of electrons from metal by ions", Phys. Rev., Vol. 96, No. 2, p. 336, 1954.
 [8] H. D. Hagstrom, "Theory of Auger neutralization of ions at the surface of a diamond-type semiconductor", Phys. Rev., Vol. 122, No. 1, p. 83, 1960.
 [9] Y. Motoyama and F. Sato, "Calculation of secondary electron emission yield (gamma) from MgO surface", IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 34, No. 2, p. 336, 2006.
 [10] M. A. Cazalilla, N. Lorente, R. Díez. Muiño, J.-P. Gauyacp, D. Teillet-Billy, and P. M. Echenique, "Theory of Auger neutralization and de-excitation of slow ions at metal surfaces", Phys. Rev. B, Vol. 58, No. 20, p. 13911, 1998.