

PDP용 CuN/Cu/CuN 전극재료의 개발에 관한 연구 A Study on Development of CuN/Cu/CuN Electrode Material for PDP

조정수, 박정후, 성열문^o, 정신수, 석복렬, 류주연, 김준호

J. S. Cho, C. H. Park, Y. M. Sung, S. S. Jeong, B. Y. Seok, J. Y. Ryu, J. H. J. H. Kim

부산대학교 공과대학 전기공학과
Pusan National University Engineering Dept.

Abstract- A new type Cu_xN/Cu/Cu_xN thin film electrode material with high adhesion to glass was developed by the dc reactive planar magnetron sputtering system for the PDP(Plasma Display Panel). The adhesive force of the Cu_xN thin film was in the range of 20~40(N) under the conditions of the N₂ partial pressure of 15%, discharge current of 70mA, discharge voltage of 450V and substrate bias voltage of -100V. The adhesive force was depended on the N₂ partial pressure, discharge current and substrate bias voltage.

1. 서론

현재 박막 전극 형성 및 line-patterning 분야에 있어서 전극 재료의 저저항화는 고집적화에 따른 선저항 증가에 의해 야기되는 제반 문제점들을 해결하기 위한 필연적인 연구 과제이며, 최근에는 이러한 연구의 일환으로 기존의 Al, Au 전극방식의 한계를 극복하기 위해 전도성이 매우 우수한 Cu를 전극재료로 사용하는 전극형성 기술(Copper processing technology)이 활발히 연구되고 있다.^{1, 2, 3)}

그런데 Cu는 공기중에서 저온에서 쉽게 산화될 수 있으며, SiO₂와의 확산문제, 그리고 Glass와 같은 대부분의 절연체와 부착 강도가 매우 약하기 때문에 전극재료로 사용되기 위해서는 Cu 표면의 비활성화와 고부착력과 같은 기계적 특성강화 등이 선결과제이다.^{1, 2, 3)}

최근 TFT-LCD 등과 함께 활발하게 연구 개발되고 있는 PDP(Plasma Display Panel)는^{4, 5)} 미소 방전을 이용한 벽걸이용 대형 표시소자로서 제작공정상 방전전극이나 배선전극으로 수십 ~ 수 백 μ m 크기의 전극재료를 대면적의 평판형 Glass에 직접 형성하게 된다. 현재 DC PDP 뿐만 아니라, AC PDP방식에서도 값이 저렴하고 전도성이 우수한 Cu를 배선재료와 전극재료로서 이용하고 있으나, Cu 자체만으로는 Glass와의 부착강도

등, 전극재료로서의 제반 요구조건을 만족하지 못하기 때문에 현재에는 Cr을 이용한 Cr/Cu/Cr의 다층박막 형태의 전극방식을 채택하여 저부착력, 고가의 기존의 Au 전극방식을 대신하고 있으며, 그 외에 Cr/Au/Cr 방식도 사용하고 있다. 그러나 Cr 역시 금속이므로 절연체인 Glass와의 결합력에는 한계가 있으며 특히, 500~600℃ 정도의 PDP 열처리 공정시 이러한 다층박막 형태의 금속전극에서는 재료마다 상이한 팽창률로 인한 계면 분리(박리), 계면 크랙(crack) 및 기포가 발생할 확률이 커서 방전 불안정 등으로 인한 디스플레이의 수명 단축에 영향을 주며, 이종의 금속전극을 다층으로 형성해야 하므로 공정 또한 복잡한 문제점이 있다.

본 연구에서는 Cu를 PDP용 박막전극 및 배선재료로서 사용할때 기존의 Cr/Cu/Cr이나 Au전극 방식에서 나타나는 Glass와의 부착력 특성, 고가, 공정의 복잡성 등을 개선하는 새로운 방안으로서 PDP용 대면적 박막제작에 적합한 DC 평판형 마그네트론 스파터링 방식에 의해 Cu_xN/Cu/Cu_xN 박막 전극을 제작하여 Glass기판과의 부착력 특성 및 Cu_xN박막의 물성을 제작조건과의 상관관계를 통해 고찰하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

그림 1은 실험장치의 개략도를 나타내고 있다. 실험장치는 진공배기 시스템, 외부자계코일 그리고 전원장치 등으로 구성되어 있다. 진공 시스템은 플라즈마로 인한 가열방지를 위해 2중 수냉벽으로 제작하였으며, 로타리 및 디퓨전 펌프에 의해 10⁻⁶ Torr 이상 초기 배기한 후 MFC에 의해 동작가스의 유량을 조절하여 박막제작에 적합한 적정압력을 일정하게 유지할 수 있도록 하고 있다. 자계는 타겟내부에 영구자석을 설치하여 타겟 앞면에 약 250Gauss의 자계가 형성되도록 하였다. 본 연구에서 사용된 평판형 마그네트론 스파터링 장치는 타겟의 면적을 수 m까지

크게 만들 수 있고, 균일한 코팅이 가능하므로 PDP용 대면적 박막제작에 적합한 방식으로, 본 실험에서는 Cu를 음극타겟 재료로 하고 평판직경을 70mm로 하였다. 타겟 내부의 가열방지를 위해 냉각수를 도입하였으며, 기판은 부의 bias 전압을 인가하여 bias 효과에 의해 Cu_xN 코팅막의 부착성을 향상시키고자 하였다. 더욱이, 부착특성이 우수한 양질의 Cu_xN막을 형성하기 위한 플라즈마의 최적조건을 구하기 위하여 본 실험에서는 Double probe를 이용하여 플라즈마 진단을 행하였다. 사용한 Double probe의 팁 재질은 직경 0.25mm의 텅스텐선으로 하였고, Probe 팁의 간격은 약 2mm정도로 유지하였다. Probe의 I-V 특성곡선은 X-Y Plotter에 연결하여 처리하였다. 그리고 형성된 Cu_xN 박막의 특성평가로서 밀착성, 우선방향 결정성장, 표면 morphology 등을 각각 XRD, SCRATCH 테스트, XPS, SEM 등에 의해 측정 분석하였다. 특히, 양호한 부착력을 얻기위해 박막형성 전에 Glass 기판표면을 초음파 세정을 이용하여 청결하게 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

일반적으로 반응성 스파트링에 의한 질화물 혹은 산화물 박막을 형성할 경우 박막의 반응성은 2가지 주요인 즉, 반응가스의 비율과 스파터 속도에 의해 크게 작우되며, 반응가스의 비율이 높고 스파터 속도가 낮을수록 얻어지는 박막의 반응성은 증가한다.^{6, 7} 그리고 박막의 부착력은 기판의 표면상태, 전위 등의 많은 인자들에 의해 영향을 받는데, 본 연구에서는 Glass와 Cu의 계면결합층으로서 Cu의 질화물인 Cu_xN이 부착력을 향상시키는 인자로서 작용할 것으로 기대된다.

그림 2는 일정압력 10 mTorr에서 평판형 마그네트론 스파트링 시스템의 질소분압에 대한 방전전류-전압특성 곡선을 나타낸다. 질소분압 비율이 증가할수록 일정 방전전류에 대한 방전전압이 상승하였는데, 질소가 Ar에 비해 충돌단면적이 1/3배 작기 때문에 나타나는 결과인 것으로 생각된다.

그림 2의 방전-플라즈마 특성에 대하여 이때 얻어진 박막특성을 분석한 결과, 대체로 Cu_xN의 질화도가 증가할수록 Glass 기판과의 부착강도가 증가함을 알 수 있었다. 본 실험에서는 질소분압비 15% 이상, 방전전류 100mA 이하, 방전전압 450V 이하에서 양호한 특성의 Cu_xN 박막을 얻을 수 있으며, 이때 측정된 전자온도의 경우 Cu의 표면결합 에너지(3.5eV)보다 낮은 3 eV정도의 저온 고밀도 플라즈마 조건 하에서 양호한 Cu_xN박막이 얻어짐을 알 수 있었다.

그림 3은 Cu박막의 스크래치 시험에 의한 음향 방출 신호와 광학 현미경에 의해 관찰한 스크래치 표면사진을 나타낸다. 제작조건은 동작압력 10 mTorr, 방전전류 70mA, 방전전압 450V, 제작시간 20분, 그리고 기판 bias

전압은 -100V로 일정하게 유지하였다. 일반적으로 Cu박막의 스크래치 결과에서는 약 2~3N의 하중에서부터 표면에 소성 및 탄성변형에 의한 크랙이 발생하고 음향신호가 발생되기 시작하며, 20N 이상의 하중이 가해지면 Glass로부터 완전히 벗겨짐을 표면사진에서 관찰할 수 있었다.

그림 4는 Cu를 반응성 스파트링에 의해 질화시킨 Cu_xN 박막을 계면결합층하여 제작한 Cu/Cu_xN박막의 스크래치 시험결과이다. 제작조건은 먼저 반응성 스파트링에 의해 Ar(N₂-15%)하에서 Cu_xN박막을 10분간 형성시키고, 그 위에 Cu를 그림4와 동일하게 형성시켰다. Cu/Cu_xN박막의 경우 임계하중은 30~40N범위로서 Cu에 비해 약 10배이상의 큰 부착강도를 얻을 수 있었으며, 표면사진에 의하면 약 40N근방에서 스크래치에 의해 박막표면에서 약간의 변형이 발생하였음을 관찰할 수 있다. 이와같이 반응성에 의해 Cu를 질화시킴으로써 유리면과의 높은 계면 결합력을 얻을 수 있으며, 이것은 실제 PDP 공정에서 전극재료로 사용할 때, 복합공정에 의해 Cr, Ti와 같은 이중의 금속을 계면결합층으로 사용하지 않고서도 단순공정으로 고부착력의 Cu전극을 형성할 수 있음을 의미한다.

그림 5은 질소분압에 대한 Glass와 Cu/Cu_xN 박막의 부착력 특성을 나타낸다. Cu_xN의 반응성은 질소분압이 증가할수록 향상되었으며 박막의 부착력 또한 질소분압에 따라 대체로 증가하였으나, 그림에서 알 수 있듯이 질소분압 15%이상에서는 포화하는 경향을 나타내었다. 질소과잉의 경우 상대적으로 스파터율이 감소될 뿐 아니라, 적정비율(본 실험에서는 15%)이상의 질소함량은 Cu_xN박막의 형성에 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다.

그림 6은 기판 Bias 전압에 대한 Glass와 Cu/Cu_xN 박막의 부착력 특성을 나타낸다. 박막형성시 기판에 Bias전압을 인가함으로써 이온 충격 효과에 의해 박막의 치밀성이나 부착특성을 향상시킬 수 있으며,^{8, 9} 본 실험에서는 기판에 DC전압을 인가하여 Cu와 Cu_xN박막의 부착력을 향상시키고자 하였다. Cu_xN박막은, Bias전압 -100V에서 부착력이 최대가 되었으며, Cu박막의 경우에는 오히려 bias전압이 증가할수록 부착력이 감소하는 경향이 나타났다. Cu박막은 표면 결합 에너지가 3.5 eV로서 매우 낮기 때문에 Bias전압에 의한 고에너지 이온의 충격으로 Cu입자 상호간의 결합을 약화시켜 표면에 크랙 등의 결함이 발생하기 때문인 것으로 생각된다.

그림 7은 Cu, Cu_xN, Cu/Cu_xN 박막의 SEM 단면사진을 나타낸다. Cu박막의 경우 기판인 Glass면을 따라 파단면이 형성되지 않고 일부 불규칙한 파단형태로 인해 결정립의 성장을 관찰하기 어려웠으며, Cu_xN박막의 파단면에서는 주상형으로 치밀한 결정립의 성장

관찰할 수 있다. 한편, Cu/Cu_xN 박막의 파단면 사진에서는 Cu와 Cu_xN의 경계면이 잘 나타나지 않았으나, Cu_xN위에 형성된 Cu 박막은 그림의 Cu만의 사진과는 달리, 비교적 치밀하고 주상형의 결정립의 성장을 관찰할 수 있었다.

그림 8은 Cu와 Cu_xN 박막의 XPS 결과를 나타낸다. 제작조건은 그림 5와 동일하며 측정결과 박막표면의 대기누출에 의한 미량의 O와 C성분이 검출되었으며 이는 XPS의 높은 표면 분석력을 나타내며, 그림은 Ar 이온빔으로 시료표면을 약 60Å 정도 스퍼터하여 표면의 O와 C성분을 제거한 후 얻어진 결과이다. Cu2p와 N1s의 광전자 peak가 각각 Binding Energy 935eV, 404eV 영역에서 나타났으며 Cu와 N의 비율은 대략 7:3 정도인 것으로 나타났다. 그러나 Cu와 N이 화학적으로 강한 결합을 이루고 있지 않아서 대부분의 Cu_xN 박막에서 N성분의 검출이 매우 어려웠으며 향후 이에 대한 보다 정밀한 고찰이 요구된다.

4. 결 론

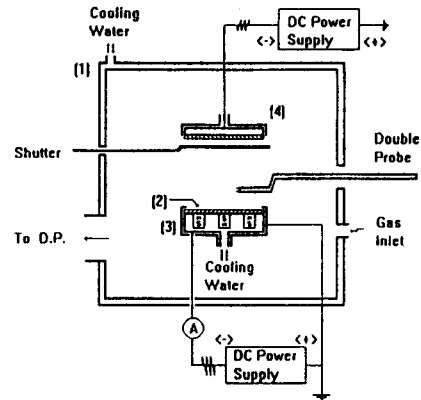
PDP용 배선 및 전극재료로서 DC 평판형 마그네트론 스퍼터링 방식에 의해 Cu_xN/Cu/Cu_xN 박막 전극을 제작하여 Glass기판과의 부착력 특성 및 Cu_xN 박막의 물성특성에 대한 이상의 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1 Cu는 Glass기판과 5N 정도의 부착력을 가지나 Cu_xN 박막의 경우 30~40N 범위의 강력한 부착강도를 가진다.
- 2 방전전류 및 방전전압이 낮을수록 그리고 N₂가스 비율이 클수록 부착력이 우수한 Cu_xN 박막이 형성되며 본 실험에서는 방전전압은 450V 이하, 방전전류 100mA 이하, N₂의 비율 15% 이상, 기판 bias -100V의 조건하에서 양호한 Cu_xN 박막을 얻을 수 있었다.
- 3 PDP용 전극으로 Cu_xN/Cu/Cu_xN 전극재료를 도입하기 위해서는 Glass와의 부착특성 외에도 ITO와의 부착특성 그리고 열처리 공정에서 요구되는 온도에 따른 Cu표면의 비활성화 문제 등의 해결도 병행되어야 하며, 향후 이에 대한 연구를 계속 진행할 예정이다.

Reference

- 1) Yosi et al, Thin Solid films 262, pp 93-103, 1995
- 2) S. W. Russel et al, Thin Solid films 262, pp 1423-153, 1995
- 3) G. Raghavan et al, Thin Solid films 262, pp 168-176, 1995
- 4) H. Uchiike et al, SID 90 Digest, pp 481-484, 1990
- 5) H. Uchiike et al, Display Device 95, pp 32-37, 1995

- 6) 박정후, 조정수 외, 대한 전기학회 논문지, 40(12), pp. 246-255, 1991.
- 7) 박정후, 조정수 외, 대한 전기학회 논문지, 42(8), pp. 239-245, 1993.
- 8) John L. Vossen et al, "Thin Film Process II," Academic Press Inc., 1978.
- 9) R. Behrisch et al, "Sputtering by Particle Bombardment III," Applied Physics Volume 64, 1991.



[1] 진공 Chamber [2] Copper Target(음극) [3] Anode [4] 기판

그림 1. 실험장치의 개략도

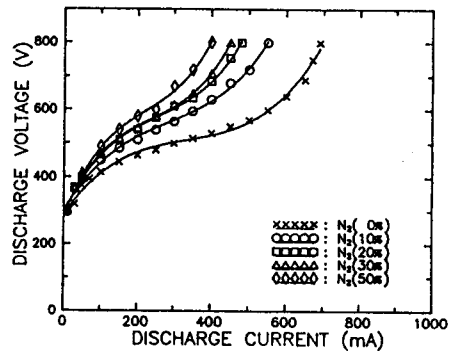


그림 2. DC 평판형 마그네트론 스퍼터링 장치의 질소분압에 대한 방전 전류-전압 특성

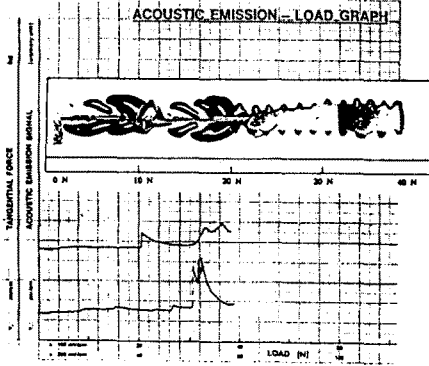


그림 3. Cu박막의 스크래치 음향 신호와 스크래치 표면사진

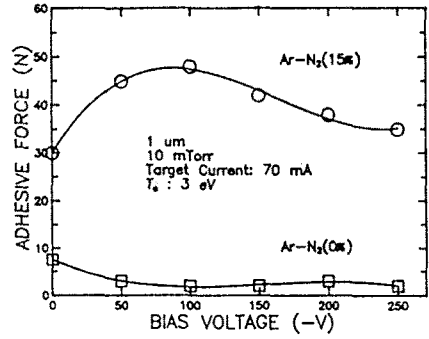


그림 6. 기판 Bias전압에 대한 Glass와 Cu/Cu_xN 박막의 부착력 특성

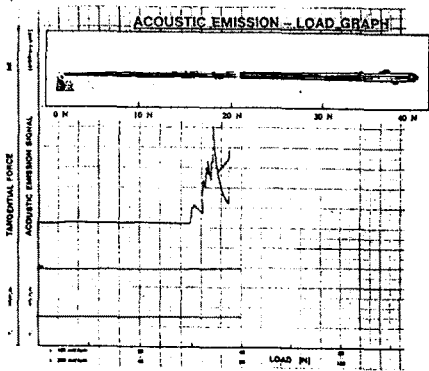
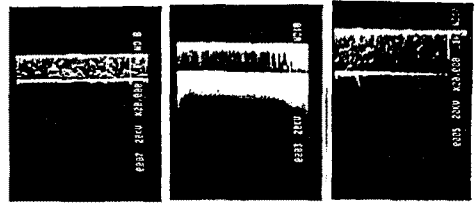


그림 4. Cu/Cu_xN박막의 스크래치 음향 신호와 스크래치 단면 사진



(A) Cu 박막 (B) Cu_xN 박막 (C) Cu/Cu_xN 박막

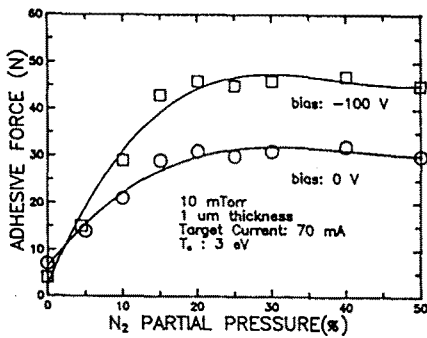


그림 5. 질소분압에 대한 Glass와 Cu/Cu_xN 박막의 부착력 특성

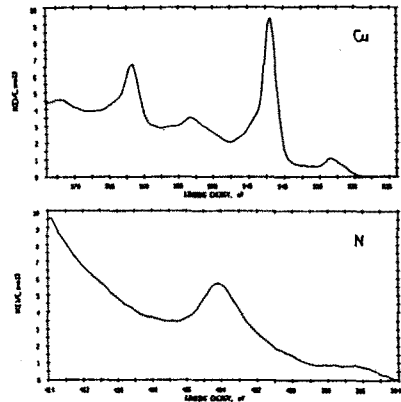


그림 8. Cu와 Cu_xN 박막의 XPS 결과