

DC Magnetron Sputtering법에 의한 AC Plasma Display Panel의 Cr/Cu/Cr 금속전극 제조

DC Magnetron Sputtering of Cr/Cu/Cr Metal Electrodes for AC Plasma Display Panel

남대현 · 이경우 · 박종완

(Dae-Hyun Nam, Kyoung-Woo Lee and Jong-Wan Park)

Abstract

Metal electrode materials for plasma display panel should have low electrical resistivity in order to maintain stable gas discharge and have fast response time. They should also have good film uniformity, adhesion and thermal stability. In this study, Cr/Cu/Cr metal electrode structure is formed by DC magnetron sputtering. Cr and Cu films were deposited on ITO coated glasses with various DC power density and main pressures as the major parameters. After metal electrodes were formed, a heat treatment was followed at 550°C for 20 min in a vacuum furnace. The intrinsic stress of the sputtered Cr film passed a tensile stress maximum, decreased and then became compressive with further increasing DC power density. Also with increasing the main pressure, stress turned from compression to tension. After heat the treatment, the electrical resistivity of the sputtered Cu film of 2 μm in thickness prepared at 1 mtorr with the applied power density of 3.70 W/cm² was 2.68 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. With increasing the main pressure, the DC magnetron sputtered Cu film became more open structure. The heat treatment decreased the surface roughness of the sputtered Cr/Cu/Cr metal electrodes.

Key Words(중요용어) : AC PDP, electrode, Cr/Cu/Cr, DC magnetron sputtering

1. 서론

차세대 벽걸이형 고화질(high definition) TV로 가장 유망한 교류형 플라즈마표시화상기(plasma display panels)는 일본과 우리 나라 등에서 이미

제품화 단계에 이르고 있으나, 기존의 음극선관(CRT)에 비하여 낮은 휘도, 내구성 및 저수명의 단점과 고전압방전, 구동회로의 복잡성, 낮은 제조수율 등이 상용화에 문제점으로 지적되고 있으며, 이를 향상시키기 위해 전극, 유전막(dielectric ayer), 보호막(protecting layer), 격벽(barrier rib) 및 형광체(phosphor) 등의 각 구성요소에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻²⁾ 이중 방전유전전극은 투명전극(transparent electrode)과 금속전극(metal-bus electrode)으로 구성되며, 특히 금속전극의 경우 투명전극으로 사용되고 있는

* 한양대학교 재료공학부
(서울시 성동구 행당동 17 한양대학교,
Fax : 02-2298-2850
E-mail : jwpark@email.hanyang.ac.kr
2000년 4월 28일 접수, 2000년 8월 9일 심사완료

ITO(indium tin oxide)박막의 전기저항을 낮춰줌으로서 ITO 투명전극의 저항에 의한 전압강하를 방지하기 위해 투명전극의 일부로 형성시키고 있다. 따라서 플라즈마 방전의 안정성을 유지하고 빠른 응답속도를 실현시키기 위해서는 전기저항이 낮은 금속전극을 형성해야 하며, 다층의 금속 박막구조로 형성되므로 균질한 막질을 형성하고, 응력 제어를 통한 상하층간의 우수한 부착력 및 공정상의 열처리과정에서의 안정성을 유지하여야 한다⁵⁾. 또한, 상용화된 screen printing 방법에 의한 전극 형성보다 더 세밀한 line resolution을 가지는 sputtering 증착법을 이용해 전극을 형성함으로써 실질 발광 면적을 넓혀 휘도, 효율 향상을 꾀할 수 있다. 본 연구에서는 증착압력과 인가전력밀도를 주요 증착변수로 DC magnetron sputtering법에 의하여 Cr/Cu/Cr 다층 금속전극구조를 제조하고 그 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 장비는 DC magnetron sputtering 장치이며 사용한 기판은 투명전도성 ITO가 입혀진 유리였으며 증착이전에 기판의 오염 물질을 제거하기 위하여 10% 아세톤용액으로 10분간 초음파세척하고 IPA 세정과 DI water rinsing을 거쳐 N₂ blowing을 실시하여 시편홀더에 장입하였다. 타겟으로는 99.95% Cr과 Cu 금속타겟을, 스파터링 가스로는 Ar을 사용하였다. 초기진공

Ar 가스의 압력을 1 mtorr에서 50 mtorr, 인가전력밀도를 1.23 W/cm²에서 4.93 W/cm²까지 변화시키면서 Cr과 Cu를 증착시켜 PDP 전면유리기판에 형성되는 Cr/Cu/Cr/ITO/glass의 전극구조를 제조하였다. 또한 형성된 금속전극의 열처리에 의한 특성 변화를 살펴보기 위하여 PDP의 공정중 패이스트를 소성하는 온도인 550℃에서 20분간 2×10⁻⁶ torr의 진공분위에서 열처리를 실시하였다⁶⁾. 본 실험의 중요한 조건들은 Table 1에 나타내었다.

DC magnetron sputtering법에 의하여 형성된 Cr과 Cu의 성장속도는 α-step과 SEM을 통하여 확인하였으며, 4-point probe를 이용하여 면저항을 측정하였다. 증착된 Cr막과 기판과의 응력을 측정

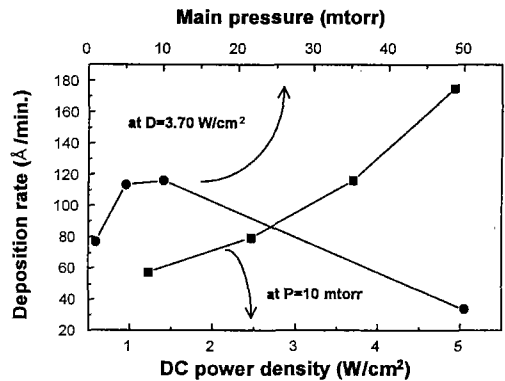


Fig. 1 Deposition rate of sputtered Cr films as functions of DC power density and main pressure

Target material	Cr and Cu metal targets
Substrate	ITO coated glass
Substrate temperature	Ambient temperature
Target to substrate distance, D	12.5 cm
DC power density	1.23~4.93 W/cm ²
Main pressure	1~50 mtorr
Heat treatment	550℃ for 20 min. in vacuum furnace)

Table 1. Deposition and heat treatment conditions for Cr and Cu films

도는 2×10⁻⁶ torr였으며, 타겟 표면의 오염물질을 제거하기 위하여 15분간 presputtering을 하였다. 증착시 기판의 온도는 A.T.(ambient temperature), 타겟과 기판사이의 거리는 12.5 cm로 고정시키고,

하기 위하여 FLX-2908 stress measurement system을 사용하였고, XRD(X-ray diffractometer, X-ray source : Cu Kα)를 이용하여 형성된 금속막의 결정성을 분석하였으며, SEM(JSM-6300)을 통하여 표면의 형상을 관찰하였다. 또한 형성된 금속막 표면의 거칠기를 살펴보기 위하여 AFM(Autoprobe-CP)을 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 DC magnetron sputtering법에 의해 형성된 Cr과 Cu의 증착속도를 인가전력밀도와 증착압력에 따라 나타낸 것이다. 이때의 기판과 타겟과의 거리는 12.5 cm, 기판 온도는 A.T.(ambient temperature)를 유지하면서 실험하였다. 증착압력을 10 mtorr로 고정시키고 인가전력밀도를 증가시키에 따라 Cr과 Cu의 증착속

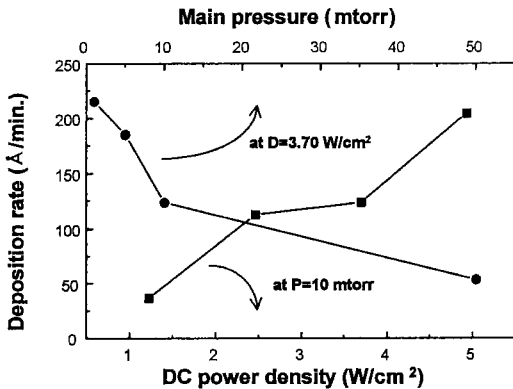


Fig. 2 Deposition rate of sputtered Cu films as functions of DC power density and main pressure

도가 모두 증가하고 있다. 인가전력밀도가 증가하면 Ar 가스의 이온화속도가 증가할 뿐 아니라 타겟과의 전위차가 커지면서 Ar⁺의 이동속도가 증가하여 증착속도를 높인다. 또한, 인가전력밀도를 3.70 W/cm²으로 고정시키고 증착압력을 변화시키면 Cr의 경우, 10 mtorr까지 증착속도가 증가하다가 그 이상에서 다시 감소하는 경향을 보였다. 낮

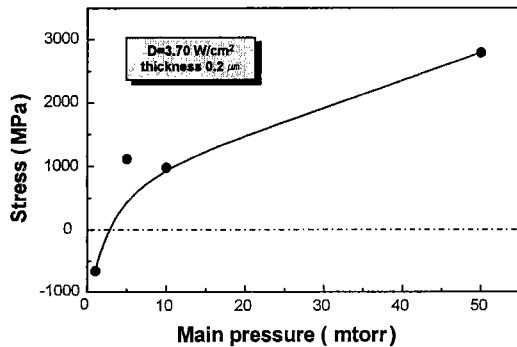


Fig. 3 Stress of sputtered Cr films as a function of main pressure

은 증착압력의 경우 sputtering을 위한 충분한 수의 Ar⁺을 만들지 못하기 때문에 증착속도가 낮고, 너무 높은 증착압력에서는 sputtering된 Cr 입자의 밀도가 높아져 입자간의 scattering이 발생하여 기판에 도달하기 전에 에너지를 잃게 되므로 증착속도가 낮아진다. Cu의 경우 Cr과 다른 경향을 보이는데 이는 Cu가 Cr보다 sputtering yield가 높아보다 낮은 증착압력에서도 증착속도가 높기 때문

이라고 생각되며, 1 mtorr 이하의 증착압력에서는 증착속도의 감소가 있을 것으로 예상된다.

Fig. 3은 온도 A.T., 인가전력밀도를 3.70 W/cm²으로 고정하고 증착압력을 변화시켜 0.2 μm의 Cr막을 증착한 후 응력을 측정된 것이다. 증착압력이 감소함에 따라 높은 인장응력에서 압축응력으로 바뀌는 경향을 보이는데 이것은 막의 고밀도와 관련이 있다. 막의 밀도가 증가함에 따라 막의 응력은 인장에서 압축으로 변하며, 증착압력이 낮은 경우 높은 Ar⁺에너지에 의한 높은 에너지의 Cr 입자가 증착되므로 막의 밀도가 높아져 압축응력을 보인다고 생각되어 진다.

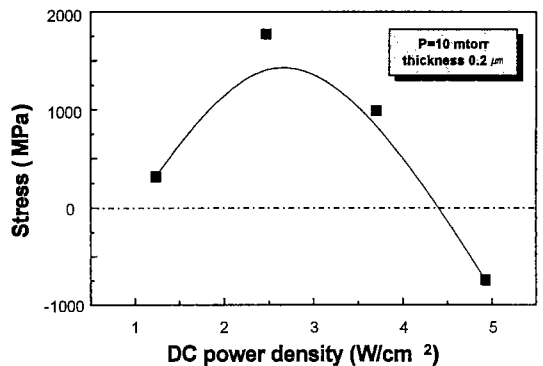
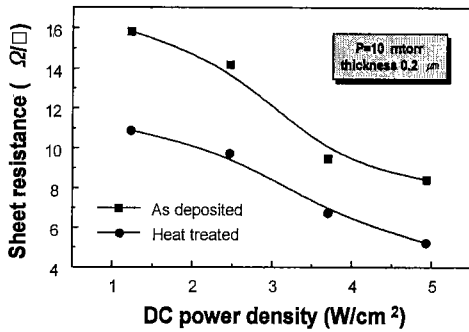


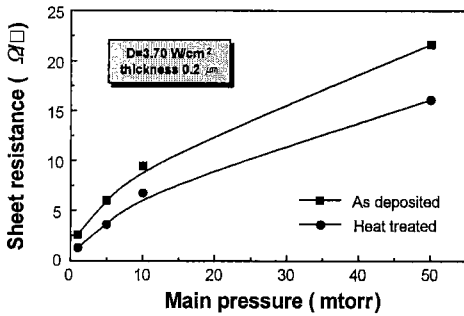
Fig. 4 Stress of sputtered Cr films as a function of DC power density

Fig. 4는 온도 A.T., 증착압력을 10 mtorr로 고정하고 0.2 μm의 Cr막을 인가전력밀도를 변화시켜 증착한 후 응력을 측정된 것으로, 인가전력밀도가 증가함에 따라 최대 인장응력을 가지다가 더 높은 인가전력밀도에서는 압축응력을가지게 됨을 보여 준다. 이것은 기판에 증착되는 adatom의 에너지와 증착속도와 관련이 있다. 즉, 초반 낮은 인가전력 밀도에서의 인장응력의 증가는 전력밀도 증가에 의한 adatom의 mobility 증가량보다 증착속도의 증가량이 더 커서 막은 점점 더 저밀도화가 되며, 변곡점 이후의 압축응력로의 변환은 전력밀도 증가에 의한 증착속도의 증가량보다 adatom의 mobility 증가량이 더 큼으로서 ledge 등의 preferred position에 이동할 수 있으므로 막의 고밀도화가 이루어지고 압축응력을 나타낸다⁷⁾.

Fig. 5의 (a)와 (b)는 기판에 증착된 Cr의 열처리 전후의 면저항을 각각 인가전력밀도와 증착압력에 따라 나타낸 것이며, 막의 두께는 0.2 μm로



(a)



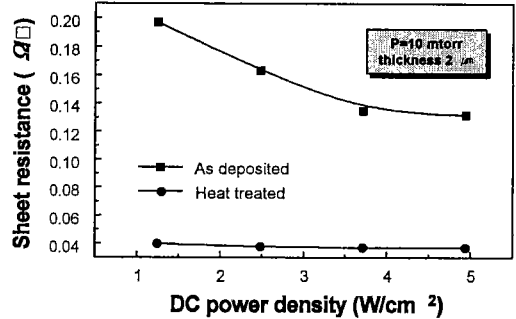
(b)

Fig. 5 Effect of heat treatment on the sheet resistance of sputtered Cr films as functions of (a) DC power density and (b) main pressure

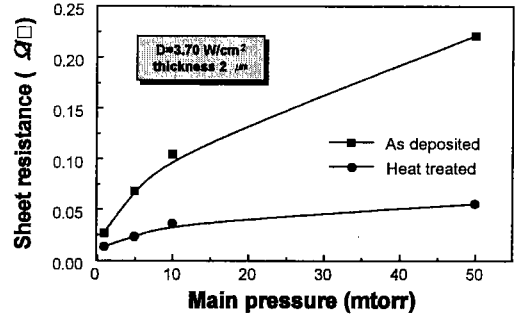
고정시켰다. 인가전력밀도가 증가할수록, 증착압력이 낮을수록 낮은 면저항값을 나타내었다. 이는 막의 밀도가 증가함에 따라 낮은 면저항값을 나타내는 것으로 설명할 수 있으며 응력측정의 결과와 잘 일치하고 있음을 보여준다. Fig. 6의 (a)와 (b)는 Cr이 증착된 기판위에 증착된 Cu의 열처리 전 면저항을 각각 인가전력밀도와 증착압력으로 나타낸 것이다. 막의 두께는 2 μm였으며 Cr과 마찬가지로 인가전력밀도가 증가할수록, 증착압력이 낮을수록 낮은 면저항값을 나타내었다. 인가전력밀도 3.70 W/cm², 증착압력 1 mtorr에서 증착한 Cu의 열처리 전 비저항값은 5.36 μΩ · cm였다. Cr/Cu/Cr 다층구조의 전체 면저항을 Cu막이 지배하는 것은 다음의 식에서 알 수 있다⁸⁾.

$$\frac{1}{R_{tot}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (R : \text{sheet resistance})$$

직렬연결된 물질 1과 2의 면저항 R₁과 R₂의 차이



(a)



(b)

Fig. 6 Effect of heat treatment on the sheet resistance of sputtered Cu films as functions of (a) DC power density and (b) main pressure

가 클 때 전체면저항(R_{tot})은 면저항값이 낮은 것과의 같은 면저항값을 가짐을 알 수 있다. 또한 진공분위기에서 550 °C, 20분간 열처리를 통하여 면저항값이 현저히 낮아짐을 알 수 있었으며, 인가전력밀도 3.70 W/cm², 증착압력 1 mtorr에서 증착한 Cu의 비저항값은 열처리 후 2.68 μΩ · cm로 낮아졌다.

Fig. 7과 Fig. 8은 온도 A.T., 인가전력밀도 3.70 W/cm²의 조건에서 증착압력을 변화시켜 증착한 Cu막의 열처리 전후의 XRD data이다. (111)면의 우선성장이 일어나며 50 mtorr에서 1 mtorr로 증착압력이 낮아짐에 따라서 주 peak인 (111)면의 강도가 증가하고 있다. 열처리를 통하여 XRD data를 살펴본 결과 (111)면의 peak 강도는 증가하고 peak 넓이는 좁아지는 경향을 보이고 있다. 또한 열처리를 통하여 (200) 및 (220)면으로의 성장도 진행되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9은 Cu막의 증착압력에 따른 표면형상을

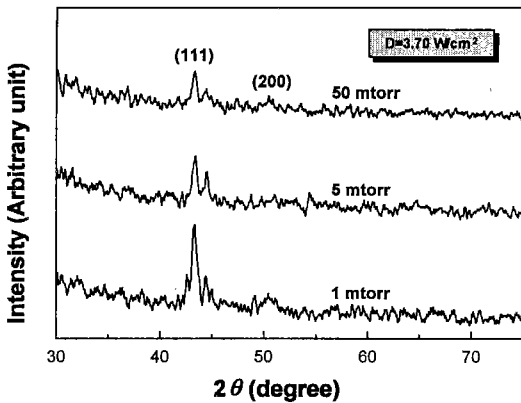


Fig. 7 XRD patterns of as-deposited Cu films with different main pressures

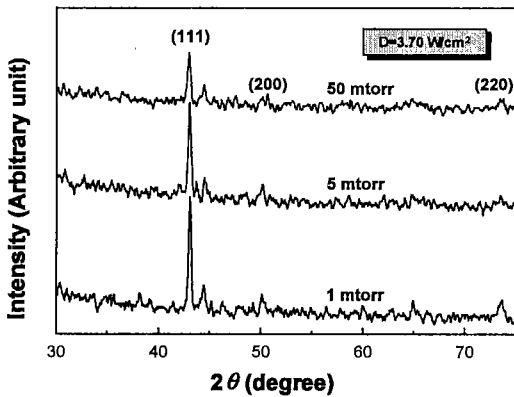


Fig. 8 XRD patterns of Cu films with different main pressures after heat treatment at 550°C for 20 min

보여주는 SEM 사진이다. 인가전력밀도는 3.70 W/cm², 온도는 A.T.로 고정하여 실험하였다. (a)는 50 mtorr, (c)는 5 mtorr, (e)는 1 mtorr로 증착압력을 변화시켜 증착한 Cu막의 열처리 전 표면사진이다. 증착압력이 증가함에 따라 미세균열이 발달함을 알 수 있는데, 이것은 증착압력이 증가할수록 증착되는 Cu 원자와 Ar 가스의 충돌에 의한 scattering이 증가하여 그림자 효과가 발생하고, 기판 표면으로의 Ar 입자의 흡착이 많아져 Cu 원자의 표면확산이 제한되기 때문이다⁹⁾. (b)는 50 mtorr, (d)는 5 mtorr, (f)는 1 mtorr의 증착압력으로 증착된 Cu막을 열처리한 경우의 표면사진이다. (b)와 (d)의 경우 열처리를 통하여 미세균열의 수

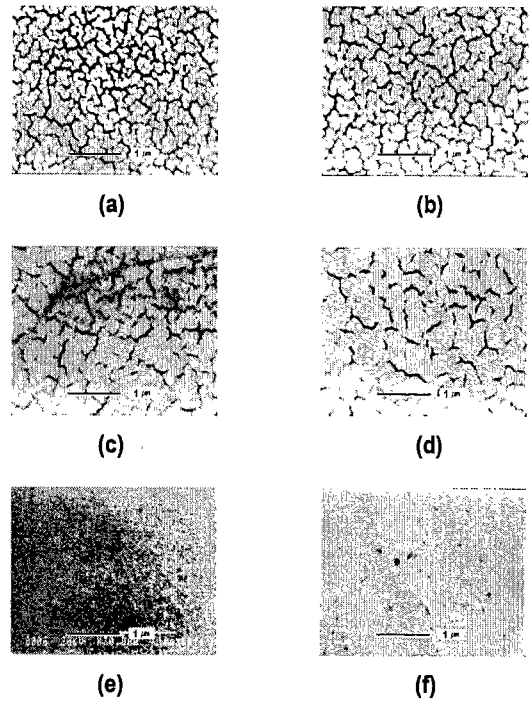


Fig. 9 SEM micrographs of sputtered Cu films on Cr film with different main pressures at $D = 3.70 \text{ W/cm}^2$, (a) 50 mtorr, as-deposited, (b) 50 mtorr, heat treated, (c) 5 mtorr, as-deposited, (d) 5 mtorr, heat treated, (e) 1 mtorr, as-deposited, and (f) 1 mtorr, heat treated

는 줄어들었지만 부분적으로 균열의 크기가 증가하고 있는데 이것은 열처리 전의 Cu막이 가지고 있던 표면에너지 줄이기 위해 균열의 응집화 현상이 일어난 것으로 생각된다. 1 mtorr의 낮은 증착압력인 경우 균열이 발견되지 않았으며 열처리 후의 표면형상의 변화도 관찰되지 않았다. SEM 사진을 통한 표면형상의 관찰은 면저항의 결과를 설명할 수 있으며, 높은 증착압력에서 생성된 미세균열은 전자이동의 장애물로 작용하며 이것으로 인해 Cu막의 전기저항이 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 10은 증착된 금속막의 표면 거칠기를 측정 한 AFM data이다. 3.70 W/cm², 1 mtorr, 온도 A.T.에서 증착된 Cr 형성된 Cu막의 열처리 전후의 RMS값은 각각 121 Å와 116 Å이었다. 또한 다층의 Cr/Cu/Cr 금속막의 열처리 전후의 RMS값은 각각 46.1 Å과 42.2 Å이었다. 열처리에 의한 표면 거칠기의 감소는 재결정에 의한 결정립의 조대화

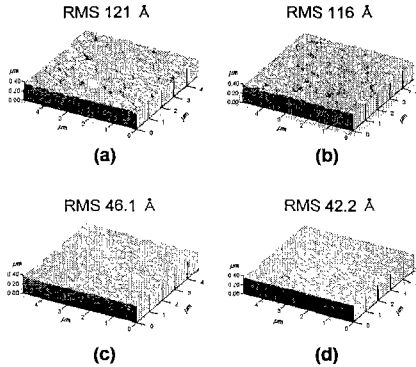


Fig. 10 Surface topologies of sputtered metal films with main pressure of 1 mTorr and DC power density of 3.70 W/cm^2 , (a) sputtered Cu/Cr, as-deposited, (b) sputtered Cu/Cr, heat treated, (c) sputtered Cr/Cu/Cr, as-deposited, and (d) sputtered Cr/Cu/Cr, heat treated

및 평탄화에 기인하며, Cu/Cr의 2층 금속막 보다 Cr/Cu/Cr의 3층 금속막의 표면 거칠기가 낮은 것은 증착되는 Cr의 입자가 Cu의 입자보다 작기 때문에 보다 거친 Cu막을 평탄화시키면서 막을 성장시키기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결론

인가전력밀도와 증착압력을 주요 증착변수로 하여 DC magnetron sputtering법에 의해서 Cr/Cu/Cr 금속전극을 제조하는 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cr막과 Cu막의 증착속도는 인가전력밀도가 증가할수록 높았으며, 증착압력이 증가할수록 감소하였다.

2. Cr막의 응력은 증착압력이 증가함에 따라 압축에서 인장으로 변하였고, 인가전력밀도가 증가함에 따라 2.47 W/cm^2 에서 최대 인장을 나타낸 후 4.93 W/cm^2 에서는 압축을 나타내었다.

3. 인가전력밀도 3.70 W/cm^2 , 증착압력 1 mtorr에서 증착된 Cu막의 550°C 열처리 전후의 비저항 값은 각각 $5.36 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 와 $2.68 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 였다.

4. 3.70 W/cm^2 의 인가전력밀도에서 증착압력을 변화시켜 증착된 Cu막의 경우, (111)면의 우선성장이 일어나며 증착압력이 낮아짐에 따라 peak 강도가 증가하였다. 550°C 열처리를 통하여 (111)면의

peak 강도가 증가하고 (200) 및 (220)면의 peak이 나타났다.

5. 3.70 W/cm^2 의 인가전력밀도에서 증착압력을 변화시켜 증착된 Cu막의 표면형상은 1 mtorr에서는 열처리 전후 미세균열이 발견되지 않았으나 증착압력이 증가함에 따라 미세균열이 발달하였다. 550°C 열처리를 통하여 미세균열의 수는 감소하였으나 부분적으로 미세균열의 크기가 증가하였다.

6. Cu/Cr 2층 금속막의 열처리 전후 RMS roughness값은 각각 121 Å, 116 Å였으며, Cr/Cu/Cr 3층 금속막의 열처리 전후의 RMS roughness값은 각각 46.1 Å과 42.2 Å이었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 학술진흥재단 자유공모분야 학술연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Rauf. Shahid, Ku Shner and Mark J. "Operation of a coplanar-electrode plasma display panel cell", IEEE Transactions on Plasma Science, vol.27, pp. 10-11, 1999.
- [2] T. Urade, T. Iemori, M. Osawa and N. Nakayama, "A Protecting Layer for the Dielectric in AC Plasma Panels", IEEE Transactions on Plasma Devices, vol.23, no.3, pp.313-318, 1976.
- [3] Jinhui Cho, Rakhwan Kim, Kyoung-Woo Lee, Geun-Young Yeom, Jung-Yeul Kim and Jong-Wan Park, "Effect of CaO addition on the firing voltage of MgO films in AC plasma display panels", Thin Soild Films, vol.350, pp.173-177, 1999.
- [4] J. Mckittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalsiki and E.J. Bosze, "The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combuston synthesis", Displays, vol.19, issue 4, pp.169-172, 1999.
- [5] Teong-Soo Lee, Hyun-Ja Kwon, Young-Woo Jeong, Hyun-Ha Kim and Cha-Yeom Kim, "Microstructures and electrical resistivities of the RuO_2 electrode on SiO_2/Si anneals in the oxygen ambient", vol.11, issue

11, pp.2681-2684, 1996.

- [6] T.K. Williams and A.S. Shaikh, "Thick Film Materials System for Plasma Display", ASIA DISPLAY '95, pp.835-838, 1995.
- [7] Karl-Heinz Muller, "Stress and microstructure of sputter-deposited thin films Molecular dynamics investigations", J. Appl. Phys., vol.62, no.5, pp.1796, 1987.
- [8] D.-Y. Shih, C.-A. Chang, J. Paraszczak, S. Nunes, and J. Cataldo, "Thin -film interdiffusions in Cu/Pd, Cu/Pt, Cu/Ni, Cu/NiB, Cu/Co, Cu/Cr, Cu/Ti and Cu/TiN bilayer films : Correlations of sheet resistance with Rutherford backscattering spectrometries", J. Appl. Phys., vol.70, no.6, pp.3052-3060, 1991.
- [9] P.Bai and J.F. McDonald, "Effect of substrate surface roughness on the columnar growth of Cu films", J. Vac. Sci. Technol., A4, pp.2113-2117, 1991.