

유도결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터링에 의한 MgO 박막의 특성 연구

김선호, 주정훈*

군산대학교 공과대학 재료*화학공학부

A Study of MgO Thin Film's Properties Fabricated by ICP Magnetron Sputtering Method

Sun-Ho Kim, Junghoon Joo*

Kunsan National University, Department of Materials Science & Engineering, Kunsan 573-701, Korea

(Received 7 June 2004 ; accepted 23 June 2004)

Abstract

MgO thin films were reactively deposited using an internal inductively coupled plasma assisted sputtering method varying reactive gas ratio to get stoichiometric film composition, and bipolar dc substrate bias to suppress micro arcs. The minimum frequency required for arc suppression was about 10 kHz depending on ICP power. Their crystallinity was analyzed using X-ray diffraction and surface morphology using AFM. The surface was very smooth with rms roughness less than 0.42 nm. The preferred orientation of the films were changing from (200) to bulk-like characteristics as Ar : O₂ ratio was controlled to 10 : 2. Optical emission spectroscopy revealed that there were two distinct discharge modes : a blue one and a green one, where enhanced emission from Ar and Mg were observed. This cannot simply be understood by metallic or oxide mode of reactive sputtering due to ICP coupled to magnetron discharge.

Keywords : Plasma display panel, MgO, Inductively coupled plasma, Sputtering

1. 서 론

최근 대면적 디스플레이 산업은 규모가 커지고 빠른 속도로 각 가정에 보급되기 시작하였다. 플라즈마 디스플레이(Plasma Display)는 일반적인 CRT(Cathode Ray Tube)와 비교했을 때 얇고 가볍게 만들 수 있으며 또한 LCD(Liquid Crystal Display)와 비교했을 때 더 밝게 만들 수 있는 장점이 있다^{1,2)}. 플라즈마 디스플레이(Plasma Display)는 기체 방전 시에 발생하는 플라즈마로부터 나오는 빛에 의해 문자 또는 그래픽을 나타내는 표시소자이다. 플라즈마 디스플레이는 플라즈마 상태로 만들기 위해 외부에서 가해주는 전압인가를 위해 사용되는 전극이 플라즈마에 직접 노출되어 전도전류가 전극을 통해 직접 흐르는 직류(DC)형과 전극이 유전체로

덮여 있는 교류(AC)형으로 크게 구분되어 있다. 전극이 플라즈마에 직접 노출되어 있는 DC PDP의 경우 스퍼터링에 의한 음극손상이 일어나 패널의 수명이 단축되는 단점이 있으나 AC PDP의 경우는 유전체가 전극 위에 도포 되어 전극과 플라즈마가 절연되어 있으며 유전체 위에 스퍼터링에 강한 산화물 계열의 보호막을 입힘으로써 오랜 시간 동안 안정적인 방전 특성을 유지하는 패널을 얻을 수 있다. AC PDP의 전극 보호막으로 사용되고 있는 산화막은 방전 시 내구성이 우수하여 장시간 안정된 동작을 하며 방전 시 2차 전자를 많이 방출함으로써 방전전압을 낮추는 기능을 가지고 있어야 하며 이 기능을 만족시키는 재료로 7.3 eV의 큰 밴드 갭 에너지와 격자상수 4.21 Å의 안정적인 NaCl 구조로 낮은 스퍼터링 산출량(Sputtering Yield)을 갖고 상대적으로 높은 2차 전자 방출 계수를 갖는 MgO (Magnesium Oxide)가 널리 사용된다. 본 연구에서

*Corresponding author. E-mail : jhjoo@kunsan.ac.kr

는 PDP 셀내에서 방전 전압을 결정하는 중요한 요소가 되며 PDP패널 자체의 수명과 직결되는 MgO 박막에 대한 제작과 제작된 MgO박막의 물성을 연구하였다. 현재 MgO보호막 증착은 전자빔 증착법(Electron Beam Evaporation Method)에 의해 가장 많이 제작되나 본 연구에서는 막의 조직이 치밀하고 결정성이 크며 현재의 디스플레이 산업에 부응하는 대면적화가 가능한 Ionized Magnetron Sputtering방법을 이용하여 MgO박막을 제작하고 증착한 박막의 물성을 XRD(X-Ray Diffraction)에 의한 결정성, AFM(Atomic Force Microscopy)에 의한 표면 거칠기, SEM-EDS(Scanning Electron Microscopy with X-Ray Microanalysis)를 이용하여 막의 성분분석과 OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 플라즈마 진단에 사용하였다. AC PDP의 보호막은 방전 시 2차 전자를 많이 방출함으로써 패널의 전압 특성을 결정하고 수명을 크게 좌우하며 또 방전전극을 이온충격으로부터 보호하고 벽전하에 의한 메모리 기능을 갖도록 한다. 이 기능들을 만족시키는 재료로서 MgO가 가장 널리 쓰이고 있다. 따라서 MgO박막은 현재 AC PDP패널의 개발에 있어 매우 중요한 부분이 되었다³⁾. 표 1에 보호막으로서의 MgO 박막의 특성과 패널 관련특성을 요약하였다.

MgO막의 형성방법으로써 전자빔 증착법, 이온플레이팅법, 스퍼터링법, 후막인쇄법등이 있다^{4,7)}.

Table 1. Required properties and characteristics of MgO

MgO요구 특성	패널 관련 특성
내구성(내 sputter성)이 높을 것	수명(Life time)을 길게 함
2차 전자 방출 특성이 우수할 것	방전전압 및 소모 전력감소에 기여
응답 속도가 빠를 것	화질 및 휘도 향상
절연 특성이 좋을 것	안정된 동작을 하는 전압범위가 커짐
Sealing 전/후 투과도가 높고 균일할 것	휘도 향상

1.1 전자빔 증착법

전자빔 증착법은 Filament로부터 전자빔을 증발 재료에 조사하여 증발시켜 대향 방향에 설치한 기판에 증착시켜 성막하는 방식이다. 현대계에서는 PDP의 양산에 이용되는 유일한 방법이다. 통상 증착은 고진공 중이 아니라 산소 분위기 중에서 이루어진다. 진공중에서 증착하면 Mg원자에 비해 O원자가 부족하기 때문이다. 일반적인 증착조건은 기판온도 200°C, 전후막 두께 5000~7000 Å이다. 전자빔법에서 증착한 MgO막의 투과율은 거의 100%에 가깝다.

1.2 이온플레이팅법

이온플레이팅법은 진공 챔버서 발생시킨 플라즈마를 증발 재료에 조사하여 증발 입자를 이온화해서 증착하는 방법이다. 이온화율과 증착율이 1500 Å/min으로 높고 공정 조건에 의해 (111), (200), (220)의 각 결정 배향면에서의 단일 Peak를 가지는 막이 형성되어 있어 막의 결정 배향면 제어가 가능하다. 또한 막의 치밀성이나 결정입 크기등을 변화시키는 것도 가능하다. 그러나 장치 구조가 복잡하다는 것이 단점이다.

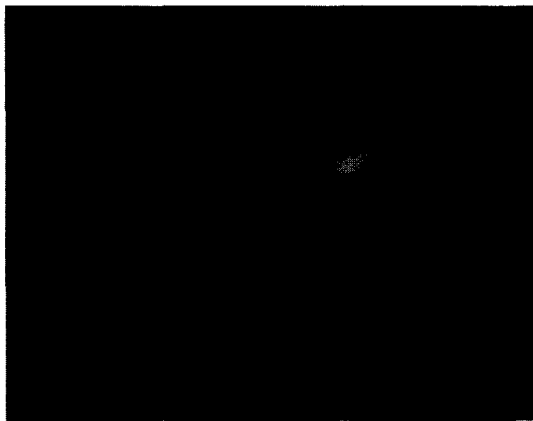
1.3 마그네트론 스퍼터링법

산화물 타겟을 사용한 고주파 스퍼터링법 법으로 얻어진 막의 특성은 내 스퍼터성이 높다는 특징이 있지만 다른 방법에 비해 압도적으로 증착 속도가 늦다. 그러나 최근 MgO대신에 Mg를 Target으로 이용한 반응성 스퍼터링 방식이 제안 되어 증착 속도를 대폭 개선 할 수 있다는데 주목을 받고 있으며 기판을 세워서 할 수 있기 때문에 60인치 이상의 대형기판에서도 휨이 발생하지 않는다는 장점이 있다.

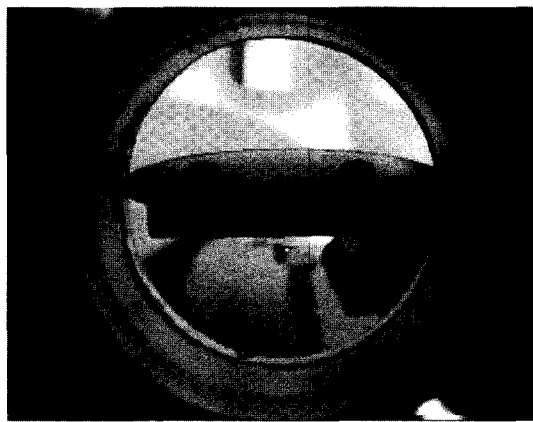
2. 실험장치 및 방법

2.1 실험 장치

대면적 플라즈마원은 기판 크기가 커짐에 따라 반도체 산업과 평판 디스플레이제조 기술의 중요한 부분이 되었다. 유도 결합 플라즈마(ICP, Inductively Coupled Plasma)는 구조가 간단하고 대면적화가 용이하다는 장점이 있으며 전형적인 구조는 스퍼터원으로 작용하는 마그네트론 방전과 2차 플라즈마원으로 ICP가 작용한다. 그러나 석영창 등과 같이 금속의 증착에 의해서 RF Power를 전달하는 장치는 ECR(Electron Cyclotron Resonance)의 경우와 같이 금속의 증착에 의해서 곧 전력의 전달이 중단되어 사용할 수 없게 되므로 ICP 코일을 직접 챔버의 내부에 삽입한 형태를 취해야 한다⁸⁾. 그림 1은 마그네트론 스퍼터와 내부 삽입형 유도 결합 플라즈마 마그네트론 스퍼터의 방전상태를 보여주고 있다. 본 연구에서는 내부 삽입형 유도 결합 플라즈마를 이온화원으로 채택하였다. 그림 2는 본 연구에 사용한 MgO박막 증착에 사용한 System의 개략도이다. 챔버는 지름 380 mm의 스테인리스강으로 만들어졌으며 지름 50 mm의 마그네트론 음극이 있고, 유도 결합형 플라즈마를 발생시키는 코일은 지름 250 mm로 4턴을 사용하였으며 각각 펄스 직류 전원 공급기(ENI, RPG-100, 10KW)와 가변주파수형 RF발생기(ENI, GMW-2500, 2MHz, 2500W)를



(a) Magnetron discharge only



(b) Magnetron + ICP

Fig. 1. Discharge photos of magnetron only and ICP assisted magnetron case.

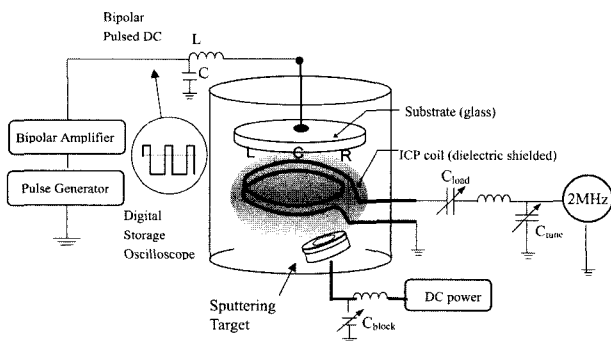


Fig. 2. System schematic of ICP assisted magnetron sputtering machine.

연결하였다. MgO 박막을 증착시키기 위한 타겟으로는 순도 99.95%의 Mg를 사용하였다.

기판에는 펄스신호 발생기(PG-1000, 0-10V)에서 나온 펄스 신호를 양극성 증폭기(Bipolar Operational Amplifier, KEPCO, BOP100-1M, -100V~+100V, 18KHz maximum)를 거쳐서 ICP에서 전파되는 고주파를 걸러낼 목적으로 설치되어 있는 고주파 필터

(LC Filter)를 거쳐서 기판 지지대에 연결이 되어 있으며 기판은 저항 가열식에 의해 400°C까지 조절이 가능하며 균일한 막을 입히기 위해 회전도 시킬 수 있게 되어있다. 공정가스(고순도 99.999%)인 Ar 가스와 O₂는 챔버 상부에 작은 구멍(0.8 mm)들이 있는 가스 주입 Ring을 통해 챔버안으로 주입된다. 챔버의 진공은 로터리 펌프(BOC EDWARDS, E2M40, 840 l/min)와 터보 분자 펌프(Alcatel, 5400CP, 400 l/s)를 사용하였으며 진공도의 측정은 10⁻⁴ Torr이하에서는 Ion gauge(GRANVILLE - PHILLIPS, 274002)를 이용하였고 공정압력 측정은 BARATRON gauge(MKS, 127AA, 0.1 Torr)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

일반적으로 사용되는 Soda Lime 유리(25 mm×75 mm)를 Mg타겟으로부터 120 mm위에 위치한 기판에 설치한 후 터보 분자 펌프를 이용하여 3.0×10⁻⁶Torr의 기본진공도를 얻었으며, 기판온도는 300°C로 유지하였다. MgO증착 공정 전에 기판에 양극 펄스 바이어스(+20V~-40V)를 인가하고 ICP를 이용하여 5 min동안 Ar방전 Cleaning을 하였으며 증착 공정 중에도 기판에 동일한 바이어스를 인가하였다. MgO박막의 물성에 영향을 줄 수 있는 ICP 코일에 인가되는 RF Power, 스퍼터 Power, Ar가스와 O₂가스의 혼합비 그리고 기판온도에 변화를 주었다. 증착된 막의 결정성 측정은 XRD(X-Ray Diffraction, Bruker analytical, RA-5005A, 18KW rotating anode, CuKα)를 사용하였고, 표면 거칠기는 AFM(Atomic Force Microscopy)를 사용하였으며, SEM-EDS(Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 MgO가 증착된 유리와 증착 전 유리를 비교하였다. 실시간 플라즈마 진단으로 OES(Optical Emission Spectroscopy, Ocean Optics, SQ-2000)를 이용하여 실제로 플라즈마 공간 및 기판에 입사하는 입자들 중 이온의 분율을 조사 하였다.

3. 결과 및 고찰

MgO증착에 영향을 주는 플라즈마는 조건에 따라 플라즈마 상태가 두가지 경향을 보였다. 플라즈마 방전 색을 관찰하였을 때 타겟위의 녹색 방전이 형성된 경우와 챔버 내부에 전체적으로 짙은 녹색의 방전(Green Discharge)형성된 경우가 관찰되었다. 이 두 가지 상태는 타겟에 인가하는 방전전압(V_{dc})의 값이 큰 차이를 보이며 증착된 MgO막의 결정성에도 큰 차이를 보이고 있다.

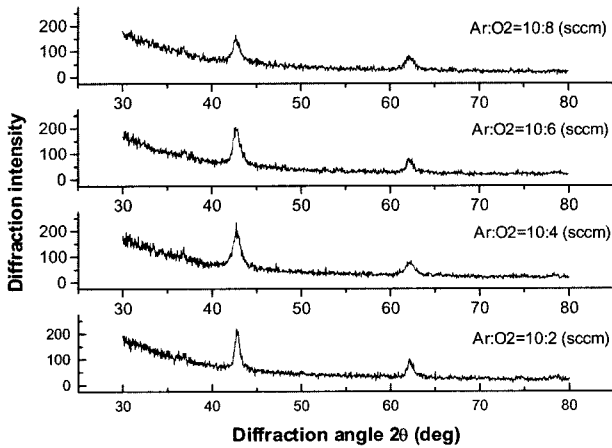


Fig. 3. X-ray diffraction results with increasing oxygen flow ratio (ICP : 400 W, Bipolar pulsed dc sputtering power : 300 W).

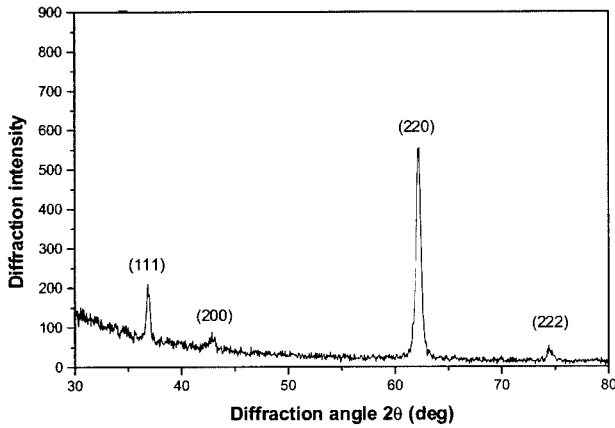


Fig. 4. X-ray diffraction result (ICP Magnetron Sputter deposited MgO, strong (220) preferred orientation).

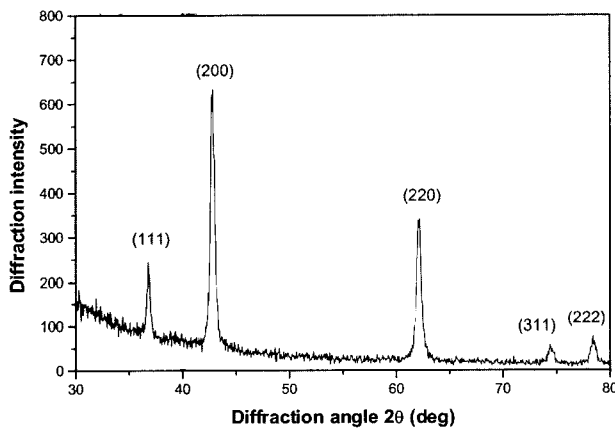


Fig. 5. X-ray diffraction result (ICP Magnetron Sputter deposited MgO, bulk-like pattern, Ar : O₂ = 10:2 sccm, GMW : 300 W, RPG : 500 W).

3.1 결정성(Crystallinity)

증착된 MgO박막의 결정성은 XRD(X-Ray Diffraction)를 이용하여 분석하였다. MgO는 FCC(Faced-Centered Cubic)를 기저로 갖는 NaCl구조로 격자상

Table 2. X-ray diffraction intensities (MgO Powder and ICP sputter deposited MgO)

MgO		Relative intensity (MgO powder)	Relative intensity (ICP sputter deposited MgO)
2θ	(hkl)		
36.9°	111	4	26
42.9°	200	100	100
62.3°	222	39	69
74.6°	311	5	4
78.6°	222	10	11

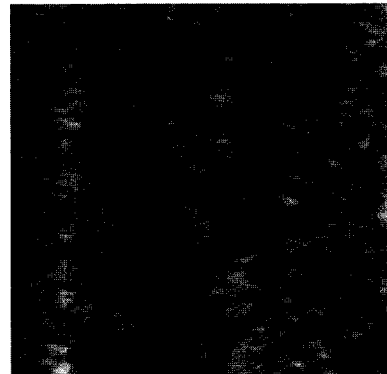
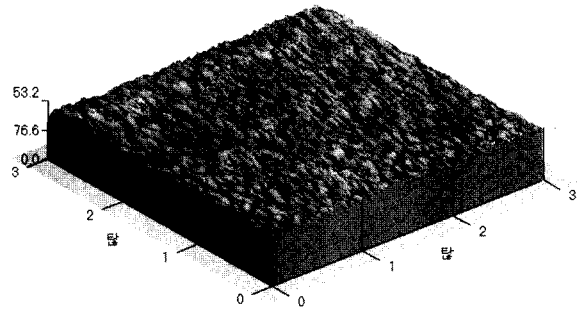


Fig. 6. Surface morphology measured by AFM (ICP magnetron sputter deposited MgO).

수가 4.21 Å이고 XRD peak는 36.9°, 42.9°, 62.3°, 74.6°, 78.6°의 2θ 값에서 각각 (111), (200), (220), (311), (222) 방향의 결정성을 나타낸다. 그림 4는 공정 가스인 Ar가스와 O₂가스의 혼합에 따라 증착된 MgO박막의 결정성을 보여준다. 그림 4, 5는 챔버 내부에 전체적으로 녹색의 플라즈마가 형성되었을 때의 결정면을 나타낸다. 그림 4는 (200)면으로 강한 결정성을 보여주었고 그림 5는 MgO의 표준 분말과 유사한 결정성을 보여주고 있다. 표 2는 Powder와 그림 5에서 측정된 XRD의 Intensity를 비교한 것이다. 휘도(Luminance)와 발광능률(Luminous Efficiency)은 (220), (200), (111)결정면 순으로 우수하고 MgO단결정에서 (111), (200), (220)결정면 순으로 이차 전자 방출 계수(Secondary electron emission coefficient, γ)가 우수한 것으로 알려져 있으며, 본

연구에서 가장 안정한 상태인 분말상의 결정성 뿐만 아니라 적절한 조건의 변화로 유도 결합 플라즈마 스퍼터링을 이용하여 휘도, 발광능력, 그리고 이차 전자 방출 계수가 우수한 결정면의 성장이 가능할 것으로 사료된다.

3.2 표면 형상

AFM을 이용하여 표면 거칠기를 측정하였다. 두 가지 MgO박막에 대한 AFM 측정 결과를 그림 7, 8에 나타내었다. 두 박막의 표면은 서로 유사한 것처럼 보이나 표면의 거친 정도를 나타내는 RMS roughness값을 DC Magnetron Sputtering방식에 ICP를 같이 사용한 것과 사용하지 않은 것이 각각 0.42 nm와 0.628 nm의 값을 가지고 또한 ICP를 같이 사

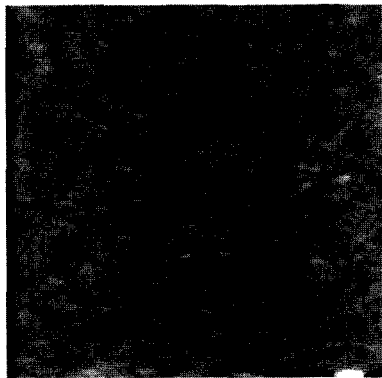
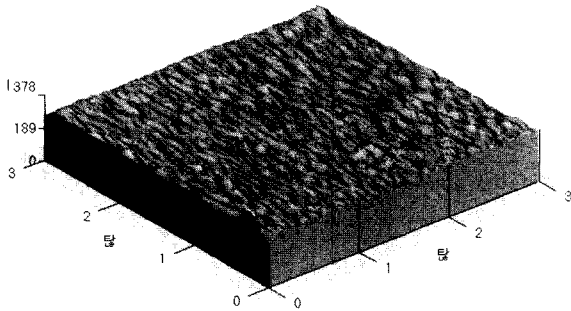


Fig. 7. Surface morphology measured by AFM (pulsed dc magnetron sputtered MgO).

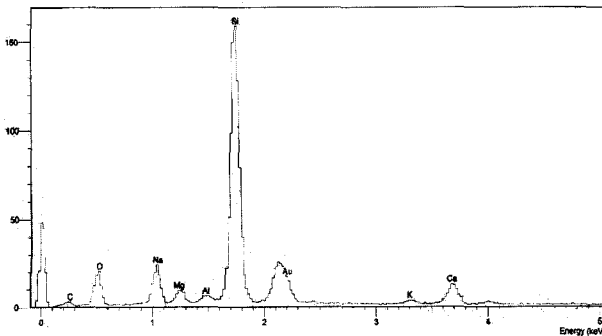


Fig. 8. SEM-EDS of soda Lime glass substrate.

용한 박막이 전자빔으로 제작된 MgO막과 유사한 표면 거칠기를 가지고 있는 것이 확인되었으며 이는 ICP에 의한 Mg의 높은 이온 분율과 적절한 에너지로 표면의 입자들이 낮은 기판온도에서도 높은 이동도를 갖게 되어서 얻어진 결과라고 생각된다.

3.3 SEM-EDS

SEM-EDS의 분석 결과를 그림 8과 그림 9에 나타내었다. 소다라임유리를 표준 시료로 측정할 경우, 유리의 주성분인 Si를 비롯해 Na, K, Ca, O, Al과 소량의 Mg가 측정되었다. Au는 SEM-EDS 측정을 위해 시료 표면에 증착된 막이다. 이 측정에서 유도 결합 플라즈마를 발생시키기 위해 챔버 내부로 삽입된 코일자체의 스퍼터링에 의해 생긴 오염물질은 찾을 수 없었다는 것이다. 그러나 보다 정확한 표면분석을 위해서는 XPS를 이용하여 분석을 할 필요가 있다.

3.4 OES를 이용한 플라즈마 진단

실시간 플라즈마 진단으로 OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하였다. 그림 10에서 공정 가스인 Ar가스에 O₂를 첨가하는 혼합비가 점차 증가

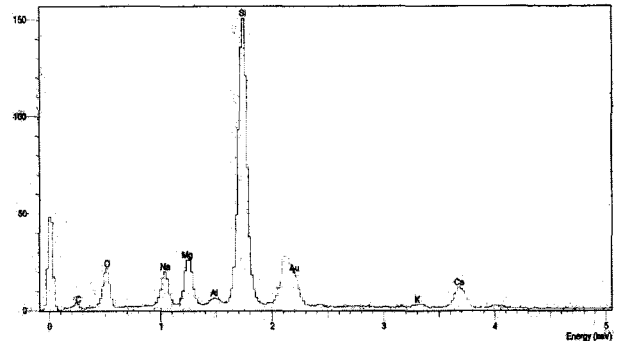


Fig. 9. SEM-EDS result of ICP MgO film (no discernable peak from coil shield material).

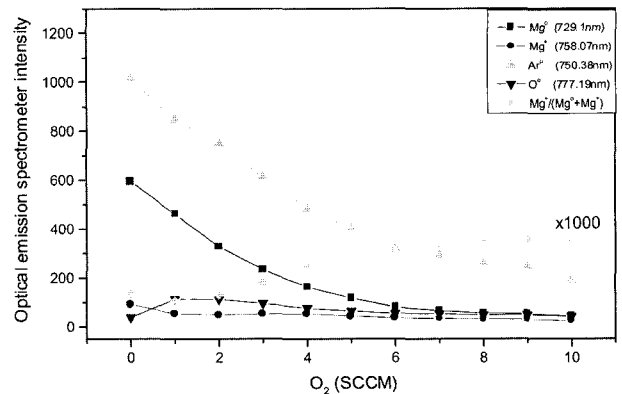


Fig. 10. OES measurement shows increasing ionization of Mg as more oxygen flows in (Ar : 10 sccm, RPG : 0 W, ICP : 300 W, Bias : +20V~-40V).

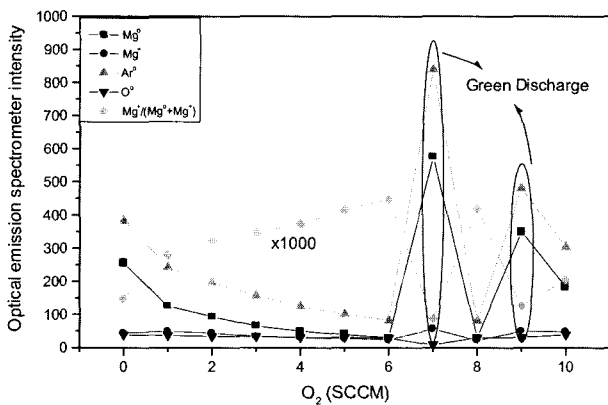


Fig. 11. OES measurement showing green mode discharge (Ar : 10 sccm, RPG : 300 W, ICP : 300 W, Bias : +20V~-40V).

함에 따라 Ar을 비롯한 전체적인 발광 강도가 감소하였으나, Mg의 이온화율은 점차적으로 증가한 것으로 나타났다. 이는 상대적으로 Mg^0 가 큰폭의 감소한 영향으로 보이며 Ar가스와 O_2 가스 비율이 10:8이상에서 포화되는 경향이 관찰되었다. 이는 산소 첨가에 의해 플라즈마 밀도가 감소하고 전자 온도는 증가하여 일어난 현상으로 생각된다. 그림 11과 같은 녹색 방전일 경우와 그렇지 않을 경우 모두 기판에 바이어스를 인가 하였을 때 Ar가스와 O_2 가스 비율이 10:2일 경우 Mg^+ 의 Intensity가 높았으며 공정 가스 혼합비에 따라 증착된 MgO박막의 XRD측정에서도 확인할 수 있었다. 기판에 바이어스를 인가할 경우, OES를 측정하는 위치가 챔버 내부에 삽입된 ICP 코일의 하단부를 측정하기 때문에 Mg이 ICP 코일을 통과하면서 이루어지는 이온화 과정에서 생긴 Mg^+ 가 기판에 인가 되는 바이어스에 의해 기판 쪽으로 빠르게 이동하게 되므로 코일 하단부에서 Ar가스와 O_2 가스 비율이 10:2에서도 Mg^+ 의 강도가 낮게 측정된 것으로 사료된다.

4. 결 론

AC형 플라즈마 디스플레이 패널의 중요한 요소로 작용하는 유전체 보호막인 MgO박막을 내부 삽입형 ICP Magnetron Sputter방법으로 증착하여 박막의 물성 측정과 플라즈마의 진단에 대한 결론은 다음과 같다.

1. MgO를 증착시키는 조건에 따라 플라즈마 상태가 타겟 위에만 국한된 청색의 방전이 생긴 경우와 챔버 내부에 전체적으로 녹색 방전이 생긴 경우 (Green discharge mode)를 볼 수 있었다. 이 두 가지 상태는 타겟에 인가하는 방전 전압(V_{dc})의 값이 큰 차이를 보였다. 타겟에 인가하는 펄스 DC 전력

500 W에서 방전전압이 130 V와 850 V를 보였다. 전형적인 산화물 반응성 증착의 금속 모드와 산화물 모드라고 판단할 수도 있으나, 2 MHz의 ICP와 100 kHz의 스퍼터링 전력, 10 kHz의 기판 바이어스 전압이 모두 관계된 현상이라고 생각되며 보다 심도 있는 플라즈마 진단이 필요하다고 생각된다.

2. 증착된 MgO 박막은 각각 (200), (220) 그리고 Powder형태의 결정성을 보이는 막을 얻었으며, 이는 PDP의 유전체 보호막으로써 필요로 하는 MgO의 특정 결정성을 지닌 박막의 제작이 가능하다는 것이며, 특히 챔버내부에 전체적으로 녹색 방전이 형성되었을 때 MgO박막은 강한 결정성을 보였다.

3. 증착된 MgO박막의 표면 거칠기(R_{ms})정도는 ICP와 Magnetron Sputter를 같이 사용할 때와 Magnetron Sputter만 사용했을 경우 각각 0.42 nm와 0.628 nm로 ICP를 사용했을 때 더 낮았으며 전자빔법으로 증착한 MgO박막의 표면 거칠기 값과 유사하였다.

4. 내부 삽입형 ICP의 경우 코일에 인가하는 RF Power에 의해 코일 자체의 Self-bias에 의해 코일이 2차 Sputter원으로 작용하여 오염을 유발할 수 있다. 그러나 본 연구에서 증착된 MgO박막을 SEM-EDS 분석 결과 오염에 관한 문제는 없는 것으로 확인되었다.

5. OES를 이용한 플라즈마 진단에서 Ar가스와 O_2 가스의 혼합비가 10:2일 경우 스퍼터링된 Mg가 내부 삽입형 ICP에 의해 많은 Mg^+ 를 형성하였고 이 결과는 가스 혼합비에 따라 증착된 MgO박막의 XRD 측정에서도 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. M. Hashimoto, Y. Onozaki, H. Uchida, Y. Matsumura, Rev. Sci. Instrum., 71 (2000) 999.
2. M. Seki, Y. Takano, T. Takei, S. Ueda, T. Kawai, T. Katoh, T. Yamamoto, T. Kuriyama, J. Koike, H. Murakami, Y. Sasaoka, T. Atsumi, F. Sakamoto, K. Kiriyam, K. Wani, IEEE Trans. Electron Devices, 42 (1996) 1996.
3. A. F. Hebard, A. T. Fiory, S. Nakahara, R. H. Eick, Appl. Phys. Letts, 48 (1986) 520.
4. M. O. Aboelfotoh, Koco Park, W. A. Pliskin, J. Appl. Phys., 48 (1977) 2910.
5. K. C. Park, E. J. Weitzman, IBM J. Res. Develop., 22 (1978) 607.
6. M. O. Aboelfotoh, O. Shani, IEEE trans. Electron Devices, 28 (1981) 645.
7. B. W. Byrum, Jr., IEEE Trans. Electron Devices, 22 (1975) 685.
8. J. H. Joo, J. Vac. Sci. Technol., A18 (2000) 23.