

진공아크 증착법과 다른 공정에 의해 증착된 MgO 박막 특성 비교

이은성[†] · 김종국 · 이성훈 · 이건환

한국기계연구원(KIMM) 표면연구부 기능박막그룹
(논문접수일 : 2003년 6월 2일)

Comparison of characteristics of MgO films deposited by vacuum arc method with other methods.

Eun-Sung Lee,[†] Jong-Kuk Kim, Sung-Hun Lee, and Gun-Hwan Lee

Advanced Thin Film Group, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM)

(Received Jun 2, 2003)

요 약

MgO 박막은 PDP(plasma display panels)분야에서 널리 사용되어 왔다. 본 연구에서는, 기존에 사용되고 있는 e-beam evaporation, reactive magnetron sputtering법과 arc deposition법으로 MgO 보호막을 증착하여 구조적·광학적 특성을 비교하였다. 반응 가스인 산소 가스의 유입량을 변화시켜 Mg metal target을 이용하여 vacuum arc deposition equipment에 의해 유리 기판 위에 증착하였다. Ellipsometer를 이용하여 치밀도를 측정하고, MgO 보호막의 마모율(erosion rate)를 측정하기 위해 가속 실험 방법을 도입, Ar⁺ 이온빔에 의한 erosion test를 시행하여 내마모성을 알아보았다. 또한, XPS와 UV test를 사용하여 MgO 보호막의 광투과도에 미치는 수분의 영향을 조사한 결과, arc evaporation 법이 광투과도 90%이상을 유지하여 수분의 영향에 둔감한 것을 알 수 있었다. 한편, XRD와 AFM을 이용하여 MgO 박막의 구조와 표면 형상에 대해 조사하였다.

주제어 : MgO, 아크 증착법, 치밀도, 수분 영향

Abstract

MgO films is widely used in plasma display panel (PDP) technology. In this work, structural and optical properties of the MgO films deposited by e-beam evaporation, reactive magnetron sputtering, which are commercially used, and arc deposition were compared. MgO thin films were deposited on glass substrates by vacuum arc deposition equipment using a magnesium metal target at various oxygen gas flows. In order to investigate the packing density by ellipsometer, to measure reasonable erosion-rates of the MgO protective layers, we introduced an acceleration test method, namely, Ar⁺ ion beam induced erosion test. Also, XPS and UV test were adopted to examine the effect of the moisture on the optical transmittance of the MgO protective layers, which showed that these of MgO films by arc deposition method sustained more 90% and were insensitive to effect of the moisture. XRD and AFM have been also used to study behaviors of the structure and surface morphology.

Key Words : MgO, arc deposition, packing density, moisture effect

[†] E-mail : les9288@kmail.kimm.re.kr

1. 서 론

MgO 박막은 AC plasma display panels(AC PDP)의 보호막으로써 널리 사용되고 있다. MgO 박막은 PDP 패널의 전면부 glass에 증착된 유전체막을 보호하고, 강력한 plasma 입자의 충돌에 대해 좋은 내식각성을 지니고 있어서 PDP 방전 특성을 좋게 할 뿐만 아니라 lifetime을 길게 하는 역할을 한다. 따라서 보호막층은 높은 치밀도와 이차 전자 방출 계수를 가져야 한다 [1-3].

일반적으로 기존의 MgO 보호막은 e-beam 또는 magnetron sputtering법에 의해 증착되어 왔으나 e-beam법의 경우 높은 식각성, magnetron sputtering법의 경우 낮은 성장률 등 아직 많은 문제점들을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 도입된 방법이 arc ion plating법이다. 이 방법은 많은 이온화된 particle과 높은 ion energy를 가지고 있으므로 높은 deposition rate 및 우수한 막질을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 arc ion plating 법으로 유리기판에 Mg metal target을 이용하여 MgO 박막을 성장시킨 후 deposition rate, roughness, XRD, packing density, erosion test, UV test, XPS 등 다양한 분석을 통하여 그 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

MgO 박막은 glass 기판 위에 arc cathode vacuum 기술로 증착되었다. 300 mm(w)×90 mm(h)×10 mm(t)의 Mg(99.99%)를 cathode target으로 사용하였다. 증착에 앞서 3.5×10^{-5} torr 이하의 진공을 유지시켰다. MgO 박막 코팅은 산소 유입량 변화에 따른 구조적·광학적 특성을 조사하기 위해 산소 유입량을 30, 40, 50 sccm으로 변화시켜 주입하였다. 공정 진공도는 1.5×10^{-3} torr로 고정하였다.

또한, MgO 박막의 성질을 비교하기 위해 E-beam 법과 RF magnetron sputtering 법을 이용하여 시편을 제조하였다. 표 1에는 MgO 박막의 각 증착 방법에 따른 조건을 나타내었다. 증착된 MgO 박막의 두께는 500 nm가 되도록 하였다.

표 1. 각 증착별 공정 조건.

Deposition method	Process conditions
Vacuum arc deposition	material : Mg solid Ar flow rate : 10 sccm O ₂ flow rate : 30, 40, 50 sccm working pressure : 1.5×10^{-3} torr working temperature : 120 °C Arc discharge current : 30 A
E-beam evaporation	MgO single crystal granule working pressure : 1×10^{-4} torr working temperature : 150 °C
RF magnetron sputtering	material : MgO solid 3" Ar flow rate : 60 sccm working pressure : 2.5×10^{-3} torr RF power : 250 W

X-ray diffraction(D/Max2200 ; RZGAKV)와 AFM(Nanoscope III ; Digital Instruments)을 이용하여 MgO 박막의 구조적 특성을 조사하였다. 내식각성을 조사하기 위해 ellipsome-ter(SE-MF-1000 ; Nano view)와 TEM의 시편 제작으로 사용되는 ion-miller (600 - CDIF ; Gatan)를 사용하였다. 또한 광학적 특성을 알아보기 위해 UV spectrophotometer (Cary 100 ; Varian)와 XPS를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 MgO 박막의 deposition rate를 나타낸 것이다. 박막의 두께는 500 nm 정도로 하였으며 arc deposition, E-beam evaporation, RF magnetron sputtering 법으로 각각 13분, 10분, 250분 코팅하였다. Deposition rate는 E-beam 코팅법이 56 nm/min로 가장 높은 것으로 나타났으며 arc 코팅법은 산소 유입량이 30 sccm에서 50 sccm으로 높아짐에 따라 43 nm/min에서 40 nm/min로 저하되었지만 여전히 높은 증착률을 나타내었다. RF magnetron sputtering 법은 2 nm/min로 가장 낮은 증착속도를 보였다.

그림 2는 각 공정별로 코팅된 MgO 박막의 roughness를 나타낸 것이다. Arc 코팅법은 산소 유입량이 높아짐에 따라 낮은 roughness값을 보이며 최고 산소

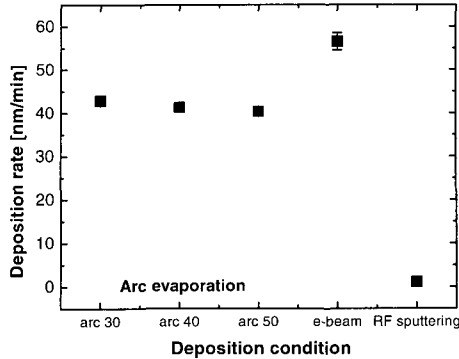


그림 1. Deposition rate of MgO films with various deposition condition.

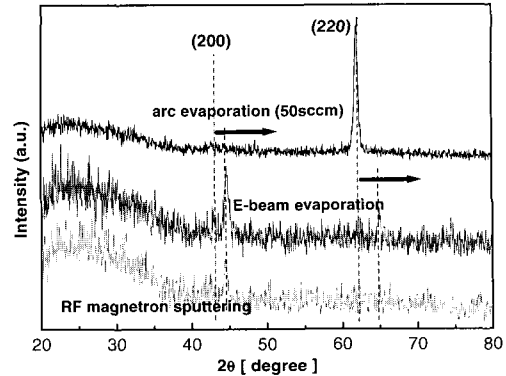


그림 3. XRD patterns obtained from MgO films deposited at different coating methods.

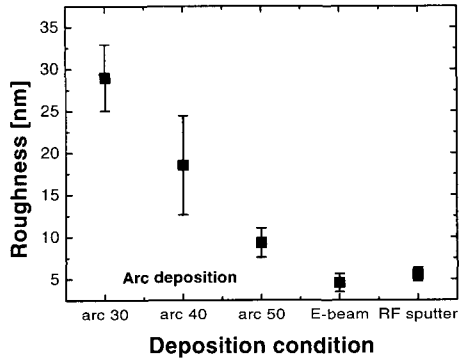


그림 2. Roughness of MgO films with various deposition conditions.

유입량인 50 sccm에서 가장 좋은 값을 나타냈다. E-beam 법과 RF 법이 각각 RRMS ≃ 5 nm와 6 nm로 비슷한 값을 보였으며, arc 법(=50 sccm)은 다소 높은 9 nm를 나타내었다. Arc 법이 다른 공정보다 roughness가 크게 나오는 이유는 높은 에너지를 가진 이온의 충돌로 인한 sputtering 현상과 거대입자 때문이다.

그림 3은 각 공정에 의해 증착된 MgO 박막의 XRD pattern이다. MgO 박막 XRD 특성 peak는 (111), (200), (220)인 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 arc deposition에 의해 증착된 MgO 박막은 (220) peak를 나타냈으며, E-beam evaporation법과 RF magnetron sputtering 법에 의해 증착된 MgO 박막은 (200) peak에서 약간 shift 되어 나타났다.

그림 4는 ellipsometer로 측정한 것으로 각 공정별로 증착한 MgO 박막의 packing density를 나타낸 것이다. 박막의 packing density는 박막의 refractive index로 직접 계산하여 얻은 것이다. 박막의 packing density와 refractive index 의 상호 계산식은 Bragg-Pippard formula로

$$p = \frac{(n_0^2 + n^2)(n_0^2 - n_f^2)}{(n_0^2 - n^2)(n_0^2 + n_f^2)} \quad (1)$$

이다 [4,5]. 여기서 p는 박막의 packing density, nf 는 박막의 refractive index 측정값, n₀은 void의 refractive index, n은 equivalent refractive index(n=1.737) 이다.

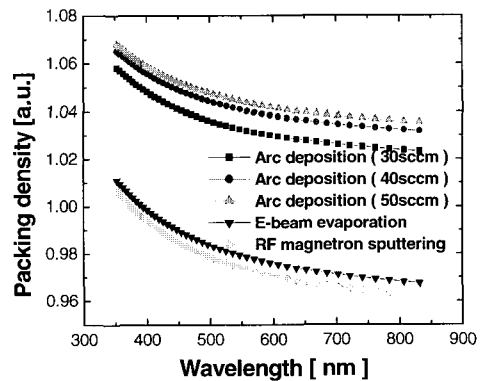


그림 4. Packing density of MgO films with various deposition conditions.

진공아크 증착법과 다른 공정에 의해 증착된 MgO 박막 특성 비교

E-beam법이 RF sputtering법보다는 다소 높은 값을 보였지만 두 공정에 의해 증착된 MgO 박막 모두 1.0(wavelength=550 nm 기준)을 넘지 못했다. 그러나 arc 법에 의해 증착된 MgO 박막은 1이상의 값을 보여 높은 치밀도를 나타냄을 알 수 있었다.

MgO 박막의 density(ρ) 값은 Lorentz- Lorenz 식을 이용하여 구하였다. Density(ρ) 값은 $\rho_{arc}=3.89 \text{ g/cm}^3$ (O₂=50sccm), $\rho_{e-beam}=3.57 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{RF}=3.55 \text{ g/cm}^3$ 로 나타났다. Arc 코팅법으로 증착한 MgO 박막의 density는 bulk MgO 박막의 density 값($\rho_{bulk}=3.65 \text{ g/cm}^3$)보다 더 높음을 알 수 있었다 [6,7]. 이는 다른 공정보다 arc 법이 이온 에너지와 이온화율이 높기 때문에 얻어진 결과이며 산소 유량이 증가함에 따라, 더 많은 Mg 원자와 결합이 유도되어 packing density를 증가시킨 것으로 생각된다.

MgO 박막의 내식각성을 알아보기 위한 ion miller를 이용한 가속 실험에서의 sputtering 조건은 이온 전압 3 kV에 이온 전류 1 mA의 ion gun 가동 조건에서 각 시편 당 10분, 20분, 60분, 90분씩 실시하였다. 그림 5는 Ar 이온을 이용하여 ion에 의해 식각된 정도를 본 것이다. E-beam evaporation의 경우 33.33 nm/min였으며, RF sputtering은 27.78 nm/min를 나타냈다. Arc 코팅법은 산소량이 증가함에 따라 14.17 nm/min에서 10 nm/min로 감소하였다. 즉, 치밀도가 높은 arc 법은 ion에 의한 식각이 크게 일어나지 않는 반면, E-beam과 RF sputtering 법은 식각이 잘 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 MgO 박막

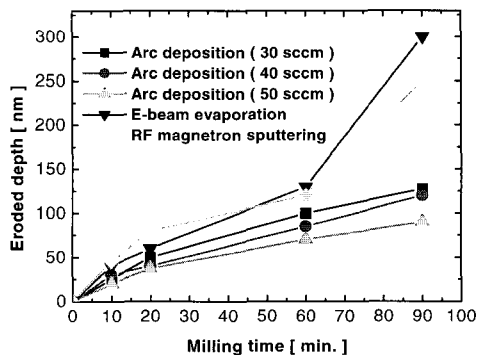
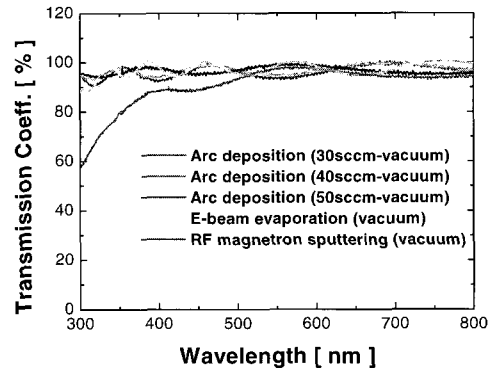
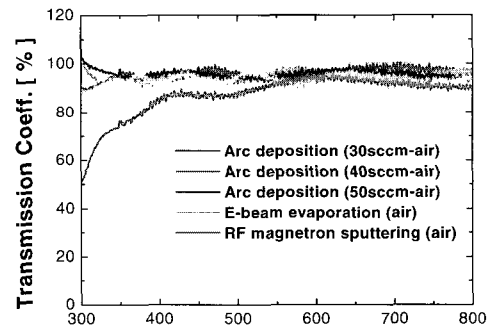


그림 5. Erosion test data of MgO films with various deposition conditions.

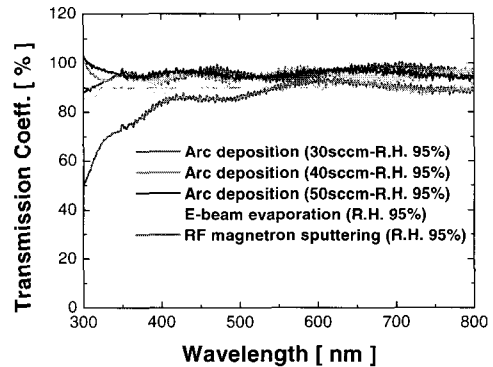
의 치밀도 측정의 결과와 일치된 것으로 packing density가 큰 박막일수록 플라즈마에 의한 내식각성이 크다는 것을 보여준다.



(a)



(b)



(c)

그림 6. Optical transmittance of MgO films with respect to the various deposition conditions. (a) in vacuum (b) in air (c) in humid condition (R.H. 95%)

PDP의 보호막으로 사용되는 MgO 박막의 사용상 큰 문제점 중 하나는 증착된 박막을 대기상에 노출시켰을 때, 대기상의 수분과 MgO 박막의 반응에 의한, MgO 박막의 수화문제이다. 그림 6은 MgO 박막의 수분 영향을 알아보기 위해 진공속, 대기중과 상대 습도 95%에서 5일간 노출시킨 후 광투과도를 측정한 결과이다. RF sputtering 법에 의한 MgO 박막은 광투과도가 낮아지면서 수분과 반응하여 표면이 뿌옇게 변했다. 큰 차이를 보이지는 않지만 arc 법에 의해 코팅된 MgO 박막이 다른 공정의 MgO 박막보다 습도 변화에 덜 민감하여 90%이상의 광투과도를 유지하는 것을 알 수 있었다.

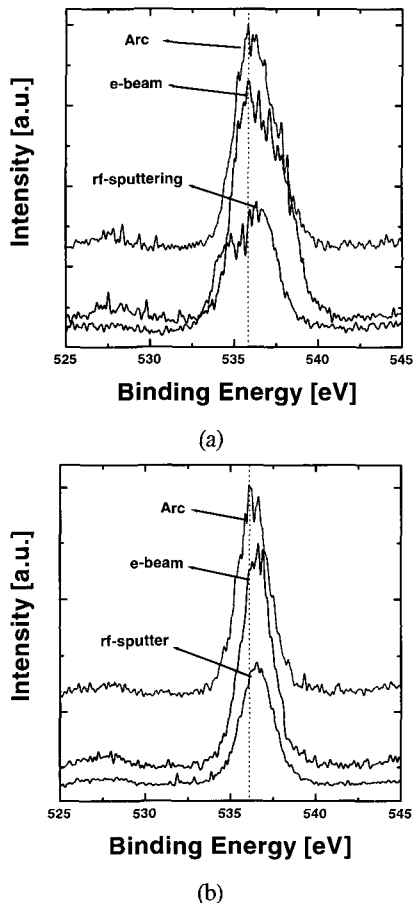


그림 7. XPS spectra of O1s electron of the MgO films deposited at different coating methods. (a) reference (b) hydrated for 5 days (R.H. 95%)

그림 7은 습도 환경에서 5일간 노출시킨 시편의 O1s 값을 XPS로 분석한 결과이다. 그림 7(a)의 경우 습도에 노출시키지 않은 MgO 박막이고, 그림 7(b)는 상대 습도 95%이상에서 5일간 노출시킨 후의 박막 상태이다. 진공 속에 보관한 시편은 MgO와 Mg(OH)₂ 외에 여러 가지 피크로 인해 넓은 반가폭을 형성하였다. 그러나, MgO 박막은 습도 환경하에서 공정에 상관없이 시간이 지남에 따라 박막이 수화가 진행되어 MgO와 Mg(OH)₂의 O1s의 peak만 남아가 스펙트럼의 반가폭이 줄어들을 알 수 있다. 하지만 진공아크에 의해 코팅된 시편은 진공 속에서 보관한 것과 크게 달라진 것이 없으나 E-beam 및 RF-sputtering 법으로 증착한 MgO 박막은 반가폭이 더 많이 감소하였다.

또한 각 공정별 중요한 차이는 수분에 노출시키지 않았을 때의 각 스펙트럼의 최대 피크 위치인 536 eV의 변화이다. 진공아크의 경우에는 거의 피크의 이동이 일어나지 않아 MgO 박막의 피크를 보이는 반면 E-beam 및 RF-sputtering으로 증착된 MgO 박막은 최대 1 eV의 피크 이동이 일어나 Mg(OH)₂의 O1s 피크를 나타냈다 [8-11]. 이것은 E-beam 법 및 RF-sputtering 법으로 증착된 박막의 수화 정도 보다는 진공 arc법으로 증착한 MgO 박막이 더 적게 수화된다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

- E-beam evaporation 법과 RF magnetron sputtering 법에 비교해 볼 때, arc deposition법에 의한 MgO 박막의 증착은 E-beam 증착법과 비슷하게 높은 증착률을 가지지만 높은 에너지를 가진 이온 충돌과 거대 입자에 의해 roughness가 크게 나타난다.
- 치밀도는 다른 공정들보다 훨씬 높은 값을 보여 주었다. 이것은 arc 코팅법이 다른 두 공정들보다 더 높은 이온화율과 이온에너지를 가지기 때문이며 protective layer로서의 내식각성을 높여주는 결과로 나타났다.
- 높은 치밀도는 수분의 OH-가 침투하는 경로를 줄여주는 역할을 하고 그로 인해 수분의 흡착 또한 적게 일어나게 한다. 그 결과 protective layer

로서의 MgO 박막이 가져야 하는 뛰어난 내식각성을 갖추게 되고 90% 이상의 광투과도를 오랜 시간 유지하게 된다.

참 고 문 헌

- [1] B. W. Byrum, Jr., IEEE Trans. Electron Devices **22**, 685 (1975).
- [2] T. Ugrade, T. Iemori, M. Osawa, N. Nakayama and I. Morita, IEEE Trans. Electron Devices **23**, 313 (1976).
- [3] S. J. Rho, S. M. Jeong, H. K. Baik and K. M. Song, Thin Solid Films **355/356**, 55 (1999).
- [4] M. Harris, H. A. Macleod, S. Ogura, E. Pelletier and B. Vidal, Thin Solid Films **57**, 173 (1979).
- [5] R. H. Kim, Y. H. Kim and J. W. Park, Vacuum **61**, 37 (2001).
- [6] D. E. Aspnes, Thin Solid Films **89**, 249 (1982).
- [7] R. H. Kim, Y. H. Kim and J. W. Park, Thin Solid Films **376**, 183 (2000).
- [8] H. Uchiike and S. Harada, SID 91 Digest, 444 (1991).
- [9] K. Machda, H. Uchiike, and H. Sadaki, SID **92** Digest, 531 (1992).
- [10] C. Y. Son, J. H. Cho and J. W. Park, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2619 (1999).
- [11] J. H. Lee, J. H. Eun, S. Y. Park, S. G. Kim, and H. J. Kim, IMID 02 Digest, 228 (2002).