

## PDP 보호막용 MgO 박막의 저전압 특성에 미치는 알칼리토금속산화물 첨가 효과

조진희 · 김락환 · 김정열\* · 이유기\* · 김희재\*\* · 박종완

한양대학교 금속공학과  
\* 위덕대학교 반도체공학과  
\*\* 한국육군과학대학교

### Effect of Alkaline Earth Metal Oxides addition on the Low-voltage Characteristics of MgO Films as a Protective layer for AC PDPs

Jinhui Cho, Rakhwan Kim, Jung-Yeul Kim\*, You-Kee Lee\*, Hee-Jae Kim\*\* and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

\*Dept. of Semiconductor Engineering, Uiduk University, Kyungju

\*\*Dept. of Ordnance Engineering, Korea Military Academy, Seoul

(1998년 11월 3일 받음, 1999년 1월 11일 최종수정본 받음)

**초 록** 플라즈마화상표시기 (Plasma Display Panel; PDP)의 동작전압을 낮추기 위하여 알칼리토금속산화물 MgO에 첨가한 새로운 보호막이 전자선증착법에 의하여 제조되었다. BaO를 첨가하는 경우는 BaO의 높은 활성화 에너지 때문에 방전전압이 오히려 상승하였으나 SrO와 CaO를 첨가한 MgO를 보호막으로 적용한 패널은 방전전압이 순수한 MgO에 비하여 우수하였다.  $Mg_{1-x-y}Sr_xCa_yO$  박막의 경우 최적의 조성은 방전전압만을 고려했을 때 출발물질의 MgO : SrO : CaO가 6 : 2 : 2일 때로 이것은 기존의 MgO 박막에 비하여 20V 정도 작은 방전개시전압으로 제작된 박막중 가장 낮은 값을 가졌다. 증착된 모든 박막의 가시광선 영역에서의 투과도는 81% 이상으로 매우 우수하였다.

**Abstract** Alkaline earth metal oxides were added to the conventional MgO films as a protective layer for dielectric materials to have lower firing voltage ( $V_f$ ) of the plasma display panel (PDP). Panels with various protective layers of MgO-alkaline earth metal oxides were prepared on glass by using e-beam evaporation and its effect on firing voltage characteristics were investigated. (Ba-Mg)O films had poor voltage characteristics because of higher activation energy of BaO. But, (Sr-Mg)O, (Ca-Mg)O and (Ca-Sr-Mg)O had better voltage characteristics than the conventional MgO. A mixture film of (Mg-Ca-Sr)O show the lowest firing voltage which is less than that of MgO by 20 V. The chemical composition to have lowest firing voltage is MgO:SrO:CaO ratio of 6:2:2. The mixture of MgO-Alkaline earth metal oxides films showed good transmittance properties within the visual range.

### 1. 서 론

플라즈마화상표시기 (Plasma Display Panel; PDP)는 액정디스플레이 (Liquid Crystal Display; LCD)에 비해 후막 인쇄기술을 이용한 대형화의 용이성과 넓은 시야각 및 평면 박형화 등의 장점을 가지고 있어 50인치 이상의 대형 디스플레이 부분에서 기존 브라운관에 비하여 우위를 점할 것으로 예상된다.<sup>1)</sup> 현재 PDP는 일본등에서 시제품 제작등 제품화단계에 이르고 있으나 기존의 음극선관 (Cathode Ray Tube; CRT)에 비하여 낮은 휘도, 내구성 및 수명 등의 저품질과, 고전압방전, 구동회로의 복잡성, 제조수율 등 고제조비용 등의 문제점이 해결되지 못하고 있는 실정이다. 이러한 문제들을 해결하기 위한 기본요건인 소자의 저소비 전력화 및 장수명화를 확보하기 위해서 보호막 물질의 특성 향상이 요구되고 있다.

PDP의 일반적인 동작원리를 보면, 교류형의 경우 방전을 일으키는 전극을 유전층이 덮고 있으며 이러한 방전 전극에 전압을 인가하게 되면, 인가된 전압이 패널내의 Xe등

의 방전가스를 여기 시켜 유전층 표면에서 면방전방식의 가스방전을 일으키게 된다. 이때 여기된 Xe이 안정한 상태로 유지되면서 방출되는 147nm 파장의 진공자외선 (Vacuum Ultraviolet Ray; VUV)이 형광체를 여기시키게 된다.

이러한 동작원리 때문에 플라즈마에 의하여 유전층이 부식되는 현상이 발생하게 되는데 이것을 방지하고자 플라즈마에 의한 부식률이 작은 물질로 유전층위에 보호막을 적용하게 되었다. 따라서 보호막의 주요 역할은 유전체를 플라즈마로부터 보호하는 것이며, 부가적인 역할로 플라즈마내의 이온들이 보호막에 충돌함으로써 발생하는 2차전자가 낮은 전압에서 방전이 가능하도록 하여 방전개시전압과 방전유지전압을 낮추는 효과가 있다. 따라서 PDP용 보호막 재료로 적용하기 위해서는 플라즈마 부식률이 작아야 하며 2차전자 방출계수가 커야 한다. 또한 휘도 및 효율 개선을 위한 높은 가시광선 투과도 그리고 충분한 벽전하 축적과 넓은 동작마진 확보를 위한 고내압 절연성 등이 요구된다. 이러한 요구사항들 중에서 보호막 연구에서 가장 중시되는 것은 패널의 저가격화를 실현하기 위하여 보호막이 높은 2

차전자 방출계수를 가지도록 하는 것이다. 이는 방전전압을 낮추어 저가격의 회로를 구성하기 위해서이다.

T. Urade<sup>2)</sup> 등이 MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> 등을 실제 패널에 적용한 후 MgO가 가장 방전특성이 좋다고 보고한 이후, MgO가 가장 유력한 보호막 재료로 사용되고 있다. MgO의 경우 밴드갭에너지가 7.8eV로 다른 산화물들에 비해 매우 크고, 안정적인 NaCl구조를 가져 화학적으로 매우 안정하며 굴절율도 가시광선 영역에서 1.73으로 상당히 낮은 값을 가지고 있다.<sup>3)</sup> 또한 입사이온에 대한 우수한 내부식성과 높은 이차전자 방출계수를 갖는 특성으로 인하여 방전전압을 낮출 수 있다는 장점 때문에 보호막물질로 적합하다.

MgO 이외의 대체 물질에 관한 연구로는 T. Shinoda<sup>4)</sup> 등이 CaO와 SrO 등의 혼합체를 보호막으로 적용한 경우가 MgO에 비하여 방전전압이 낮음을 보고하였고, M. O. Aboelfotoh<sup>5)</sup>는 MgO에 Ni등을 첨가한 경우가 방전전압의 안정성에 기여한다는 보고를 한 바 있다. 최근에 S. I. Ahn<sup>6)</sup> 등이 알카리 금속을 첨가한 MgO paste의 특성에 대한 연구 결과를 발표한 바 있다.

현재 보호막에 관한 국내외의 연구 방향은 두가지로 요약할 수 있다.

첫째, MgO를 대체할 신물질의 개발이다. 일반적으로 보호막으로 사용하기 위해서는 이온 충격에 강한 재료를 사용해야 하는데, 이온 충격에 강한 재료는 대부분 자외선을 흡수하는 성질을 가지고 있다. MgO의 경우도 147nm 파장을 가지는 진공자외선을 흡수하여 형광체의 여기효율을 떨어뜨려 소자의 발광효율을 저하시키는 치명적인 약점이 있다. 반면에 자외선을 흡수하지 않고 잘 투과하는 재료는 이온 충격에 약하며 이차전자방출계수가 작기 때문에 소자의 수명을 단축시키고 구동전압을 높이는 경향을 보인다.<sup>7)</sup> 따라서 이온충격에 강하고 자외선을 흡수하지 않아 발광효율을 증대시키면서, 이차전자방출계수가 높아 구동전압을 낮출 수 있는 신보호막 재료의 개발이 필요하다.

둘째, 증착방법의 개발이다. 현재 일반적으로 사용하고 있는 전자빔에 의한 증착의 경우 대면적 적용과 증착속도의 면에서 큰 문제는 없으나, 생산비용의 절감과 고성능의 막질 제작을 위하여 기존의 전자빔 증착법이나 스퍼터링법과는 다른 새로운 개념의 고속증착속도를 가지는 방법의 개발이 요구되고 있다.

본 연구에서는 두가지 연구방향 중에서 새로운 보호막 개발에 중점을 두어서 실험을 진행하였으며 증착방안으로는 전자선 증착법을 채택하였다. 이는 물질마다 최적의 증착방법과 증착조건이 다르다는 점을 고려할 때, 보호막 재료를 최적화 한 이후에 최적화 한 보호막 재료에 맞추어 신개념의 보호막 증착방안을 마련하는 것이 순서이고, 현재 양산에 사용중인 전자빔 증착방법의 경우 많은 연구가 되어 있기 때문에 전자빔 증착법을 통하여 신물질을 개발할 경우 바로 생산에 연결할 수 있는 장점이 있기 때문이다.

## 2. 실험 및 분석방법

현재 본 실험에서 사용하고자 하는 혼합 물질의 상용화된

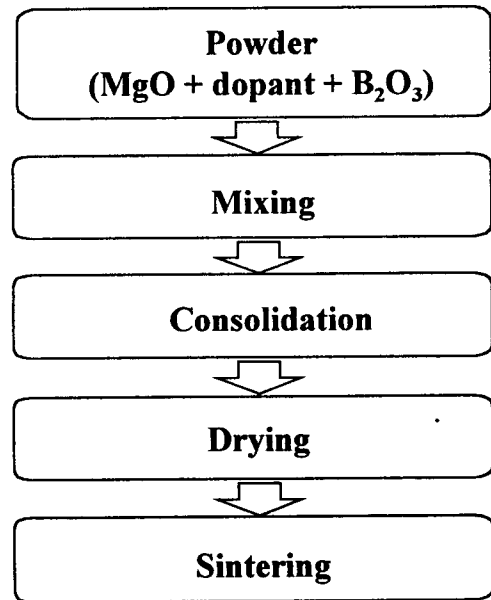


Fig. 1. Flow chart for fabrication of start material.

전자빔 증착용 출발물질이 없는 상태이며, 다만 MgO, SrO, CaO 등의 단일 산화물의 출발물질만 상용화되어 있다. 따라서 본 실험을 위해서 자체적으로 출발물질을 실험실에서 자체 제작하여 사용하였다.

전자빔 증착을 위한 출발물질의 제조과정은 그림 1과 같다. MgO분말과 첨가물질 (SrO, CaO, BaO 분말, 미국 cerac사 제조, 99.95%)의 종류와 양을 변화시키면서 원하는 조성으로 조제한 후에 혼합한 후, 상온에서 2000 Pa의 압력으로 압축하여 disk 형태로 제작하였다. 성형된 출발물질 표면의 수분을 제거하기 위하여 전기오븐에서 200°C, 30분간 건조시켰고, 건조된 출발물질이 소결과정에서 CaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub> 같은 2차적인 저융점산화물로 산화되는 것을 억제하기 위하여 진공분위기를 유지하여 소결하였으며, 이때 소결온도는 1000°C, 소결유지시간은 3시간이었다.

전자빔 증착시 증착속도와 표면 거칠기등을 고려하여 7kV, 20mA, 그리고 상온의 기판온도를 사용하였으며 박막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 시험용 패널을 제작하였다. 실험의 용이성을 위하여 시험용 패널을 전판만 제작하여, 봉합과정 없이 진공챔버내에서 방전실험을 행하였다. 표 1은 본 실험에서 사용된 방전조건이다. 패널제작에 사용된 유리는 두께가 3mm인 일반적인 창유리이며, 그 위에는 paste를 사용하여 폭 200µm, 전극사이의 간격 100µm, 두께 7µm의 전극을 스크린 프린터로 형성하였다. 소성과정을 거친 전극 위에 두께 30µm의 유전체를 스크린 프린터로 형성하였고, 최적 조건에서 소성과정을 거쳤다. 그림 2는 본 연구에서 제작된 시험용 패널의 구조도이다. 본 연구에서는 유전체나 전극상태에 따른 차이등 패널 상태에 따라서 생길 수 있는 오차를 줄이기 위하여 같은 패널에 같은 규격을 가지는 6조의 전극을 형성한 후, 여러 조성에 따른 보호막을 각각 증착하여 상대적인 비교를 행하였다.

방전실험시 순도 99.999%의 He gas를 사용하였으며,

Table 1 Discharge conditions for test panel.

Gas	pure He
Pressure	300 Torr
Electrode gap	100 $\mu$ m
Electrode width	200 $\mu$ m
Frequency	30kHz
Aging time	10min

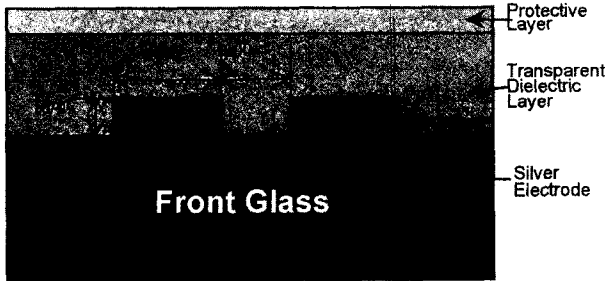


Fig. 2. Structure of test panel.

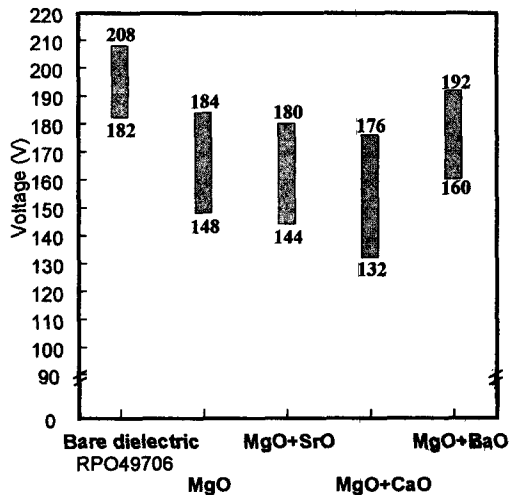


Fig. 3. V<sub>f</sub> and V<sub>s</sub> of mixtures of MgO with various alkaline earth metal oxides.

이는 현재 PDP에서 사용중인 최적화된 Ne+Xe의 혼합가스에 비하여 상대적으로 특성이 떨어지는 것으로 보고되고 있으나, 본 실험에서는 보호막의 상태에 따른 상대적인 특성분석이 목적이므로 가스의 종류에 따른 문제는 크게 중요하지 않으리라 생각되나 향후 연구에서 이를 보완할 계획이다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 MgO 분말에 10 at.%의 알칼리토금속산화물을 각각 혼합한 후, 소결하여 제조된 출발물질을 전자빔으로 증착한 3원계 혼합 박막의 방전개시전압과 방전유지전압을 나타낸 것이다. 보호막은 출발물질의 조성 이외의 다른 변수를 제거하기 위하여 전자빔 증착 후 후처리를 행하지 않은 상태이며 시효에 의한 영향을 배제하기 위하여 모든 조성의 막에 대하여 동일하게 10분간 시효를 행한 후 측정하였다. 그림에서 보호막을 적용하지 않은 경우, 방전전압

이 매우 높았으며 MgO를 MgO에 CaO를 첨가한 경우가 단일 MgO에 비해서 방전전압이 낮은 뿐만 아니라 SrO나 BaO를 첨가하는 경우보다 방전전압이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이때 특이한 점은 BaO를 첨가한 경우에 순수한 MgO박막을 증착한 경우보다 오히려 방전전압이 높아진다는 것이다. 이것은 BaO의 일함수값이 MgO나 다른 여타의 알칼리토금속산화물보다 월등히 낮고, 또한 여러 가지 전자 방출시스템의 필라멘트 물질로 적용되고 있는 점에서 의외의 결과이다. 이러한 결과를 야기한 이유는 두가지로 생각할 수 있다. 첫 번째 이유로 BaO가 다른 알칼리토금속산화물들에 비해 강한 수분 흡습성을 들 수 있다. 그러므로 출발물질을 제조하는 과정이나 증착 도중 진공챔버로부터, 또는 증착 후 패널에서 방전실험을 하는 도중에 계속적으로 수분에 의한 오염이 발생할 가능성이 있다. 이러한 수분에 의한 오염 때문에 MgO에 BaO를 첨가한 박막이 다른 산화물을 첨가했을 때와 비교하여 높은 방전개시전압을 가지는 것으로 추정이 된다. 따라서 본 연구실에서는 수분오염을 방지하고자 일차적으로 각 실험단계별로 가능한 수분오염 모두에 대하여 최대한 오염을 차단하였다. 그러나 BaO를 첨가한 박막의 방전전압은 일정하게 높은 상태를 유지하였으며 FT-IR 등을 이용한 분석 결과에서도 수분오염을 확인하지 못하였다. 그러므로 BaO가 수분에 매우 민감하기는 하지만 다른 문제가 더 큰 영향을 주고 있다고 여겨진다. 수분 오염 이외의 다른 원인은 문헌<sup>8)</sup>상에 제시되고 있는 것처럼 BaO의 높은 활성화에너지를 들 수 있다. 그러나 이러한 원인을 해결하기 위하여 전자빔 증착과정에서 BaO를 첨가한 박막에 다른 산화물을 첨가한 박막보다 더 높은 에너지를 인가하는 것은 전자빔의 증착원리 등을 고려할 때, 매우 힘든 일이다. 결국 BaO를 첨가한 박막을 활성화시키기 위해서는 증착 후, 1000 $^{\circ}$ C 이상의 열처리등의 후처리 공정이 필요할 것으로 예상되며, 후처리공정을 하지 않은 상태에서 BaO의 첨가는 오히려 방전전압을 상승시키는 역효과를 초래한다.

그림 4는 출발물질의 [SrO/(MgO+SrO)] 비에 따른 방전개시전압과 방전유지 전압을 나타낸 것이다. [SrO/(MgO+SrO)] 비가 0.1일 때 가장 낮은 방전개시전압을 나타내었으며 SrO의 첨가량이 0.1보다 크게 되면 순수한 MgO에 비하여 방전개시전압과 방전유지전압이 오히려 증가하는 것을 볼 수 있다. MgO에 SrO를 첨가하는 경우, 순수한 MgO에 비하여 방전개시전압과 방전유지전압은 감소하였으나 큰 특성향상은 없었다.

그림 5는 출발물질의 [CaO/(MgO+CaO)] 에 따른 방전개시전압과 방전유지전압을 나타낸 것이다. CaO를 첨가하지 않은 MgO박막의 경우 184V의 방전개시전압과 152V의 방전유지전압을 보였으며 CaO의 혼합비가 0.1, 0.2인 경우에는 CaO를 첨가하지 않은 경우보다 8V가 낮은 176V의 방전개시전압을 보였고 방전유지전압의 경우는 0.1인 경우에 가장 낮은 값을 나타내어 기존의 MgO 보다 우수한 전압특성을 보였다. CaO의 첨가비가 0.2일 경우 방전유지전압이 오히려 증가하는 경향을 보였다.

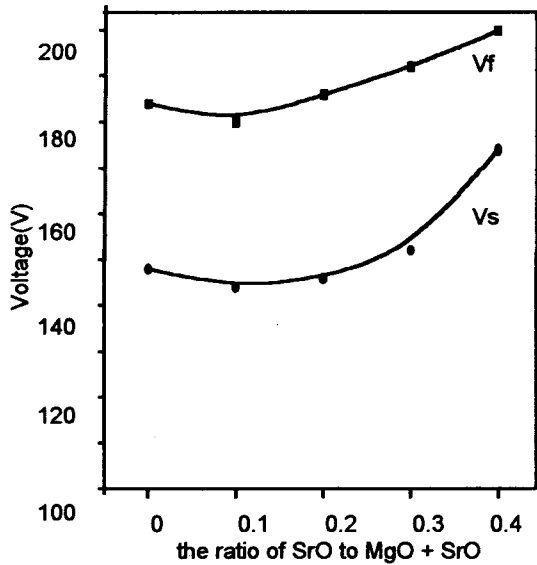


Fig. 4. The Vf & Vs as a function of [SrO/(MgO+SrO)] in starting materials.

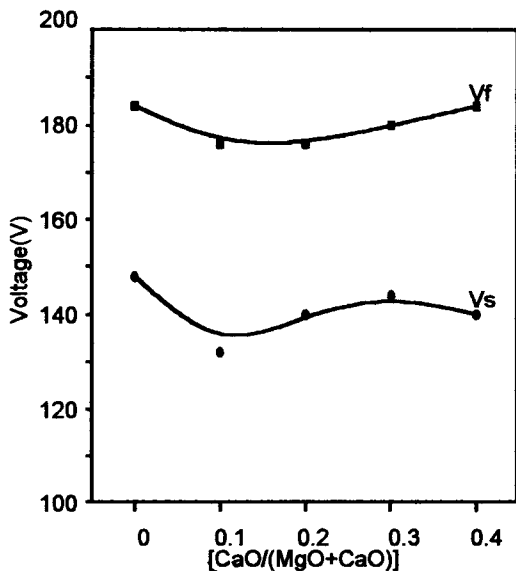


Fig. 5. The Vf & Vs as a function of [CaO/(MgO+CaO)] in starting materials.

위의 결과를 통하여 전자빔 증착법에 의하여 SrO나 CaO를 MgO에 첨가할 경우 전기적 특성이 기존의 MgO에 비하여 우수한 보호막을 제조할 수 있었으나, SrO나 CaO 등 단일 산화물의 첨가만으로는 전기적 특성향상이 미흡하였다. 따라서 SrO, CaO가 함께 첨가되는 MgO 기반의 4원계 산화물박막을 설계하였다.

그림 6은  $Mg_{1-x}Sr_xCa_yO$  4원계 박막의 조성에 따른 방전개시전압을 삼각도표로 나타낸 것이다. 도표에서 보이는 것처럼 전자빔을 위한 출발물질 제조시 출발물질의 조성비가 MgO : SrO : CaO = 7 : 2 : 1 또는 6 : 2 : 2일 때 방전전압이 164V로 가장 낮게 나타났으며 이는 MgO의 방전개시전압이 184V인 것과 비교하면 그것보다 20V 더 낮은 전압하에서 구동되는 박막임을 알 수 있다.

Mg<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>O 박막의 2원계, 3원계, 4원계의 여러 조

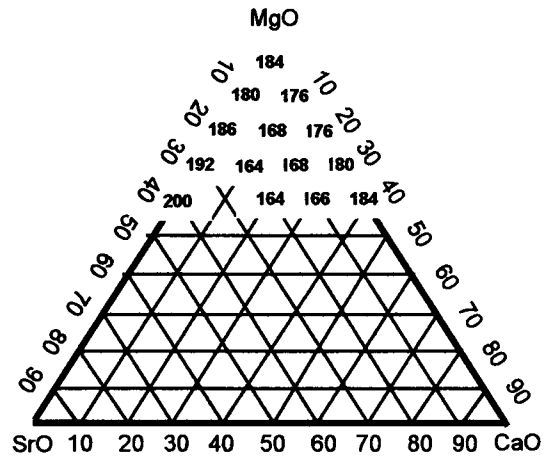


Fig. 6. The triangle for Vf as a function of the composition of MgO-SrO-CaO system.

Table 2. Profiles of selected 5 samples.

	A	B	C	D	E
Composition	x : 0	x : 0.1	x : 0	x : 0.2	x : 0.2
(Mg <sub>1-x</sub> ,Sr <sub>x</sub> Ca <sub>y</sub> O)	y : 0	y : 0	y : 0.1	y : 0.1	y : 0.2
Deposition rate(A/min)	1025	876	515	735	539
Firing Voltage(V)	184	180	176	164	164
Sustain Voltage(V)	148	144	132	128	130

성중에서 다양한 분석을 통해 얻은 여러 가지 물성들을 고려하여 우수한 특성을 보였던 다섯 개의 샘플을 선택하였다. 표 2는 선택된 샘플들의 방전개시전압, 방전유지전압, 증착속도를 나타낸 것이다. 샘플 D와 E는 순수한 MgO에 비하여 증착속도가 약간 느리지만 우수한 방전특성을 가지고 있다. 순수한 MgO에 비하여 SrO와 CaO를 첨가할 경우 MgO에 비하여 SrO와 CaO의 증기압이 낮고, 전자빔을 출발물질에 조사시 상호간에 방해작용이 일어나기 때문에 증착속도가 저하되는 것으로 생각된다.

그림 7은 선택된 5개의 샘플들의 AFM 이미지이다. SrO와 CaO를 첨가한 경우 순수한 MgO에 비하여 표면의 거칠기가 작아지고 있는 것을 볼 수 있고, 표면거칠기를 줄이는데는 CaO보다는 SrO를 첨가하는 쪽이 더 효과가 있었는데 이는 분자들의 크기와 질량 차이 때문으로 생각된다. 방전개시전압이 낮은 쪽의 표면거칠기가 그렇지 않은 쪽보다 더 낮은 것으로 보아 표면거칠기와 방전개시전압 사이에 밀접한 관련이 있을 것으로 추측된다. 또한 표면거칠기가 작은 샘플의 경우, 방전전후의 표면거칠기 차이가 적을 것으로 예상되며 이것은 전압의 안정성과 관련이 있을 것으로 생각된다. 표면거칠기는 MgO : SrO : CaO = 6 : 2 : 2인 경우가 순수한 MgO에 비하여 약 1/3의 값을 보였다. 또한 이러한 AFM 이미지를 통하여 전자빔으로 증착된 박막들이 매우 균질하게 증착되었음을 볼 수 있다.

그림 8은 Mg<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>O 박막의 가시광선 투과도를 UV/VIS 분광기로 400~800 nm까지의 파장범위에서 측

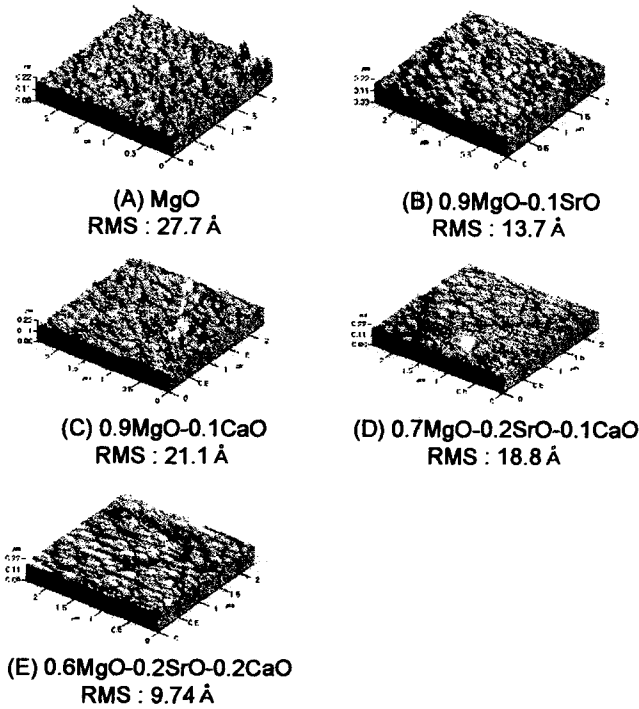


Fig. 7. The AFM images of the selected 5 samples.

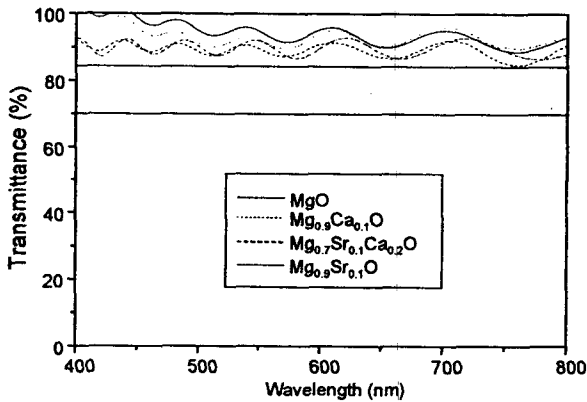


Fig. 8. Transmittance of visible ray range of selected 4 samples.

정한 것이다. MgO, SrO, CaO 모두 박막상태에서 높은 투과도를 지닌 물질들이기 때문에 조성에 따라서 투과도의 변화는 크게 나타나지 않았으며 증착된 박막 모두 81% 이상의 투과도를 보였으며, 이것을 통하여 SrO와 CaO를 첨가할 경우 투과도 측면에서는 문제가 없음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) MgO에 알칼리토금속을 첨가할 경우, SrO와 CaO를 첨가했을 때는 방전전압이 순수한 MgO에 비하여 우수하였으나 BaO를 첨가하는 경우는 오히려 상승하였는데, 이는 BaO의 높은 활성화 에너지 때문이다.
- 2) MgO에 SrO를 첨가한 경우 방전 전압특성이 가장 우수한 조건은 출발물질의  $[SrO/(MgO+SrO)]$ 가 0.1일 때이다. 이때 방전개시전압은 180V, 방전유지전압은 144V이며 증착속도는 876 Å/min이었다.
- 3) 보호막 증착을 위해 MgO에 첨가되는 CaO의 출발물질의 최적  $[CaO/(MgO+CaO)]$ 는 방전개시전압과 방전유지전압과 그에 따른 메모리마진 등을 고려할 때 0.1이다. 이때 방전개시전압은 176V, 방전유지전압은 132V이며 증착속도는 515 Å/min이었다.
- 4)  $Mg_{1-x}Sr_xCa_yO$  박막의 경우 최적의 조성은 방전전압만을 고려했을 때 출발물질의 MgO : SrO : CaO가 6 : 2 : 2일 때이었으나 보다 많은 실험이 필요하다.
- 5) 증착된 모든 박막의 가시광선 영역에서의 투과도는 81% 이상으로 매우 우수하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부와 과학기술부에서 시행하는 선도 기술개발사업 (G7) 의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. 박명호, 전자공학회지 24권 12호 p.1451, 1997년 12월.
2. T. Urade, IEEE Trans. Electron Devices, ED-23, 313 (1976).
3. 황기웅, 전자디스플레이 제2권 12호 p.2, (1996).
4. T. Shinoda, H. Uchiike, S. Andoh, IEEE Trans. Electron Devices, ED-26, 1163 (1979).
5. M. O. Aboelfotoh, IEEE Trans. Electron Devices, 29, 247 (1982).
6. S. I. Ahn, K. Yoshida, M. Sawa, H. Uchiike, W. T. Park, J. M. Kim; Proceeding of Asia Display 98 p. 397.
7. 月刊 電子部品, 96년 11월호 p.47 (1996).
8. Shigeo Mikoshiba SID 1993 Seminar F-2.