

논문 20-7-10

## Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 AC PDP 보호막용 MgO 박막의 광학적 · 전기적 특성

### Effects of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on Optical and Electrical Properties of MgO Films as a Protective Layer for AC PDPs

김창일<sup>1</sup>, 임은경<sup>1</sup>, 박용준<sup>1</sup>, 이영진<sup>1</sup>, 백종후<sup>1,a</sup>, 최은하<sup>2</sup>, 정 석<sup>3</sup>, 김정석<sup>3</sup>  
(Chang-Il Kim<sup>1</sup>, Eun-Kyeong Lim<sup>1</sup>, Young-Jun Park<sup>1</sup>, Young-Jin Lee<sup>1</sup>, Jong-Hoo Paik<sup>1,a</sup>, Eun-Ha Choi<sup>2</sup>, Seok Jung<sup>3</sup>, and Jeong-Seok Kim<sup>3</sup>)

#### Abstract

The effects of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition and sintering condition on optical and electrical properties of MgO films as a protective layer for AC plasma display panels were investigated. Doped MgO films prepared by the e-beam evaporation have a higher  $\gamma$  (secondary electron emission coefficient) than pure MgO protective layer. Relative density and grain size increased with amount of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> up to 100 ppm and then decreased further addition. These results showed that discharge properties and optical properties of MgO protective layers seemed to be closely related with microstructure factors such as relative density and grain size. Good optical and electrical properties of  $\gamma$  of 0.138, surface roughness of 5.77 nm and optical transmittance of 95.76 % were obtained for the MgO + 100 ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective layer sintered at 1700 °C for 5 hrs.

**Key Words** : PDP, Protective layer, MgO, Doping

#### 1. 서 론

PDP(Plasma Display Panel)는 Xe, Ne 등의 불활성 가스로 채워진 밀폐 공간에 외부에서 높은 전압을 인가하여 글로우 방전(glow discharge)을 유도하면 고밀도의 플라즈마가 생성되고 이때 플라즈마에서 방출되어 나오는 진공 자외선(VUV : Vacuum Ultra Violet Ray)을 내는데, 이 빛을 형광체가 흡수한 다음 가시광으로 바꾸어 내는 것을 이용한다. 이러한 특성을 갖는 PDP의 대중화를 위해서는 가격경쟁력과 품질 향상을 위한 기술 개발이 이루어져야한다. 전극이 방전가스에 직접 노출

되어 방전을 되풀이 하게되면 전극 자체가 스퍼터링을 일으키어 급속이 증발해 버리는 현상이 발생된다. 이를 방지하기 위한 보호막으로 전극을 유전체층으로 코팅한다. 이러한 보호막의 역할을 수행할 수 있기 위한 보호막 재료로서의 요구 조건은 장시간 구동시 안정성, 낮은 구동 전압, 빠른 방전 응답성, 높은 전기절연 특성, 빠른 증착속도를 갖는 저가의 증착방법, 높은 광투과율 및 낮은 굴절율이다[1]. 구동회로의 소비전력을 낮추기 위해서 저전압에서 구동이 가능한 보호막 물질의 개발이 요구되고 있으며 화학적 열적으로 안정한 MgO가 보호막 물질로 가장 적합한 재료로 알려져 있으며 [2,3], 이러한 MgO에 희토류 원소나 알칼리토 금속화합물 SrO, CaO, BaO, 그리고 그들의 화합물 등의 다른 물질을 첨가하여 특성을 높이려는 연구가 진행되었고[4], 단일 MgO 보호막의 특성을 개선하기 위하여 이중층보호막을 적용하기도 하였다 [5]. 또한 진공 인라인 실장에서의 MgO 보호막 영향에 대한 연구가 진행되었다[6].

1. 요업기술원 전자부품소재본부 전자부품팀  
(서울 금천구 가산동 233-5)

2. 광운대학교 전자물리학과

3. (주)씨앤켐 기술연구소

a. Corresponding Author : jhpaik@kicet.re.kr

접수일자 : 2007. 5. 29

1차 심사 : 2007. 6. 14

심사완료 : 2007. 6. 21

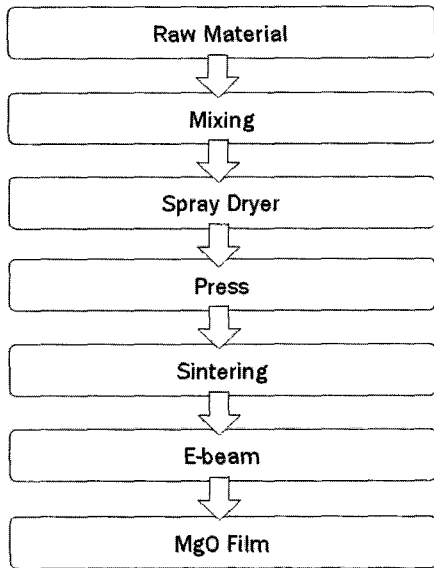


그림 1. 실험순서도.  
Fig. 1. Flow chart for fabrication.

MgO 박막의 제작방법은 스퍼터링[7], 전자선증착[8], 이온플레이팅[9], 화학기상증착[10]의 방법이 있으며 본 실험에서는 전자선 증착방법으로 MgO 박막을 제작하였다.

이에 본 연구에서는 방전전압을 낮추고 이차전자 방출계수를 높이기 위해 MgO에 잘 알려져 있지 않은 희토류 원소인 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 0, 100, 200, 400 ppm 첨가하여 소결체의 특성 및 박막의 광학적 전기적 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험

MgO 박막제작은 그림 1과 같은 순서로 진행하였다. 조성식 MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 시료는 정제한 순수 MgO (99.96 %)에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9 %, Aldrich)를 ppm단위로 첨가량(x=0, 100, 200, 400)을 달리하여 혼합한 후, 압축하여 disk 형태로 제작하여 pallet을 만들었다.

성형한 pellet은 소결시간을 1, 2.5, 5, 10시간으로 달리하여 1700 °C에서 소결하여 소결체를 얻었다. 소결체의 파단면 형상을 관찰하기 위해 SEM (Scanning Electronic Microscope, Topcon sm-300)을 이용하였고, 미세구조를 관찰하기 위해 XRD(X-Ray Diffraction, MAC Science Co.Ltd)을

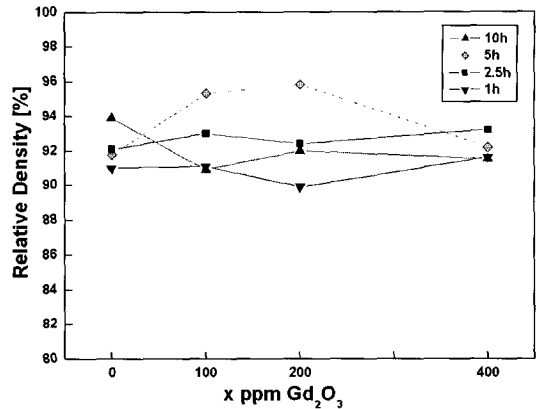


그림 2. Dopant 첨가량과 소결시간에 대한 상대 밀도.  
Fig. 2. Relative density of MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content and sintering time(1, 2.5, 5, 10 hrs).

이용하였다. 경도측정을 위해 미소 경도측정기 (Hardness Testing Machine HM-124, Akashi)를 이용하였으며 소결체의 밀도측정은 아르키메데스 방법(Density Kit, Toledo)을 사용하여 측정하였다.

1700 °C에서 5시간 소결한 MgO 소결체를 전자선 증착기(E-beam evaporator, Kwangwoon University PDP Research Center)를 사용하여 MgO 박막을 제작하였으며, 이때 사용한 기판은 glass(PD-200)를 이용하였다. 증착조건은 증착속도 0.5 nm/sec로 약 370 nm 증착하였다.

MgO 박막의 가속전압에 따른 이차전자 방출계수는 γ-FIB System (Gamma-Focused Ion Beam System, Kwangwoon University PDP Research Center)[11]로 측정하였고 증착된 MgO 박막의 형상과 두께를 관찰하기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-6700F)을 이용하였다. 표면거칠기는 AFM (Atomic Force Microscopy ; JSPM-5200)으로 측정하였으며, 가시광선영역에서의 투과율을 보기위해 자외선/가시광선 분광광도계(UV / VIS Spectrophotometer, Mecasys Co. Ltd)를 이용하였다. 각 MgO pellet과 MgO 박막은 수분과의 반응을 최소화하기위해 진공 포장하여 시료를 보관하였다.

## 3. 결과 및 검토

그림 2는 1700 °C에서 소결한 MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 100, 200, 300, 400 ppm)조성에서의

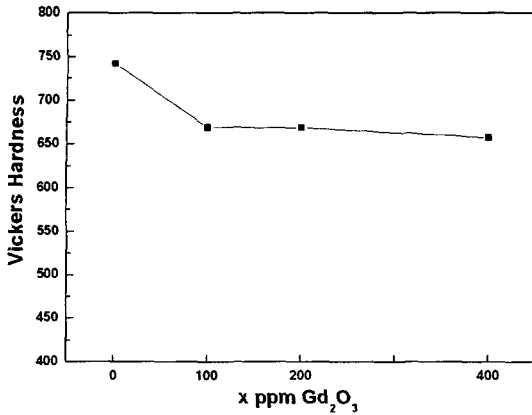


그림 3. 첨가량 변화에 따른 소결체의 비커스 경도값.

Fig. 3. Vickers hardness of the MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량과 소결시간에 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결체의 밀도측정은 아르키메데스 방법(Density Kit, Toledo)을 사용하여 소결체를 3시간동안 증류수에 끓인 뒤 포수 수중무게와 24시간 건조 후 건조무게 값으로 비중을 구한 뒤 이론밀도 3.8 g/cm<sup>3</sup>을 적용시켜 상대밀도를 얻었다. 소결시간이 증가함에 따라 상대밀도가 증가하다가 10시간 소결한 소결체의 상대밀도는 다시 낮아짐을 볼 수 있었다. 전체적으로 5시간 소결한 소결체에서 가장 높은 상대밀도를 나타내었으며, 200 ppm 첨가한 경우 96 %의 상대밀도를 나타내었다. 가장 높은 상대밀도를 나타낸 5시간 소결한 소결체로 e-beam 증착을 위한 타겟으로 선정하여 MgO 박막을 제작하였다[12,13].

그림 3은 1700 °C에서 5시간 소결한 MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 100, 200, 300, 400 ppm)조성에서의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 비커스경도 값이다. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 비커스 경도값은 감소하는 경향을 나타내고 있으며, x=0, 100, 200, 400 일때 각각 742, 669, 668, 657의 비커스 경도값을 얻었다.

그림 4는 1700 °C에서 5시간 소결한 MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 100, 200, 300, 400 ppm)조성에서의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. x=0 ppm인 pure MgO XRD pattern (그림4(a))과 100, 200, 300, 400 ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 첨가된 소결체의 XRD pattern을 비교했을 때 전체적으로 MgO 이외의 새로운 피크나 상(phase)은 나타나지 않았으며, 전체적으로 잘 합성되었음을 알 수 있었다.

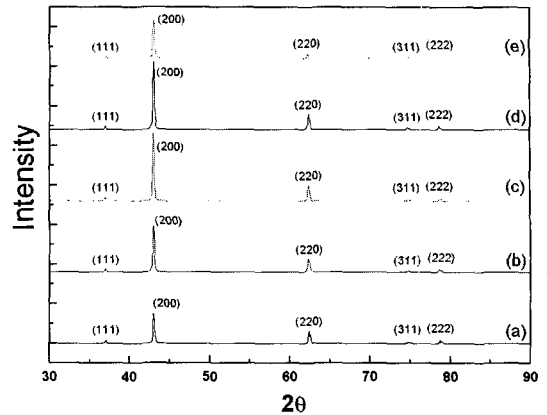


그림 4. 1700 °C에서 5시간 소결한 보호막의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화(x = 0, 100, 200, 300, 400)에 따른 X선 회절 패턴.

Fig. 4. XRD patterns of MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective layers with (a) x=0, (b) x=100, (c) x=200, (d) x=300, (e) x=400 sintered at 1700 °C for 5 hrs.

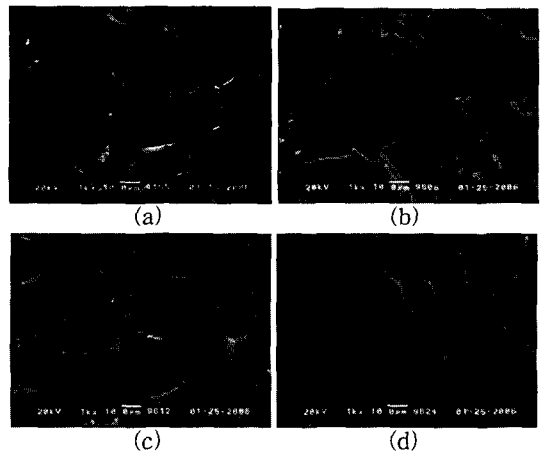


그림 5. 1700 °C에서 5시간 소결한 보호막의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화(x = 0, 100, 200, 400)에 따른 파단면의 SEM 사진.

Fig. 5. Cross-section SEM images of MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective layers with (a) x=0, (b) x=100, (c) x=200, (d) x=400 sintered at 1700 °C for 5 hrs.

그림 5는 1700 °C에서 5시간 소결한 MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 100, 200, 300, 400 ppm)조성에서의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 파단면 SEM 사진이다. 그림에서 보는바와 같이 첨가량에 따라 평균

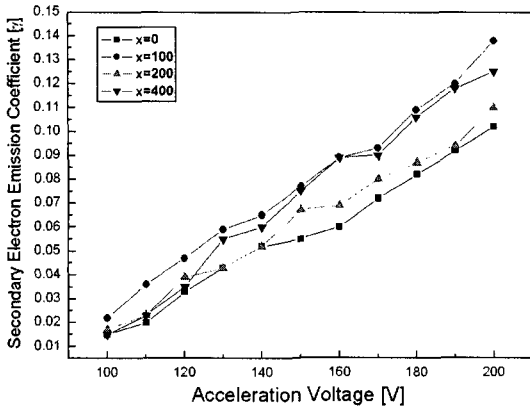


그림 6. 첨가량 변화에 따른 2차전자방출계수.  
**Fig. 6.** The secondary electron emission coefficient of MgO + x Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as a function of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

grain size가 변하는 것을 알 수 있으며, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 0 ppm의 경우, 평균 grain size가 15 μm 정도였으나, 100 ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우 평균 grain size가 30 μm 정도로 급격히 커짐을 알 수 있었다. 그러나 그 이상 첨가한 경우는 다시 작아지는 경향을 보였으며, 첨가량이 100 ppm 일때 가장 큰 grain size를 나타냈으며, 이는 그림 2의 상대밀도의 경향과 비슷함을 알 수 있었다. 또한 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 0 ppm의 경우, 입자의 형태가 고르지 못하고 균열이 일부 확인되었으며, 이러한 균열은 PDP의 수명에 악영향을 미칠 것으로 예상되며, 이차전자방출계수에도 나쁜 영향을 줄 것으로 사료된다[6].

그림 6은 MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 100, 200, 300, 400 ppm) 조성에서의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 이차전자 방출계수(γ)이다. 이차전자 방출계수는 1700 °C에서 5시간 소결한 pallet을 E-beam 으로 증착하여 만든 MgO 박막시료를 Ne 분위기에서 가속전압에 따라 측정하였다. 가속전압 200 V에서 x=0 일때 γ=0.102, x=100 일때 γ=0.138, x=200 일때 γ=0.110, x=400 일때 γ=0.125 이었다. 가장 높은 이차전자 방출계수는 x=100 이었고 순수 MgO인 x=0 의 이차전자 방출계수보다 35 % 향상된 값이다. 순수 MgO의 이차전자방출계수보다 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 박막의 이차전자방출계수가 모두 높게 나타남으로 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 MgO에 첨가되어 이차전자방출계수를 높이는 물질임을 확인할 수 있었다. 그림 5에서 언급한 바와 같이 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량

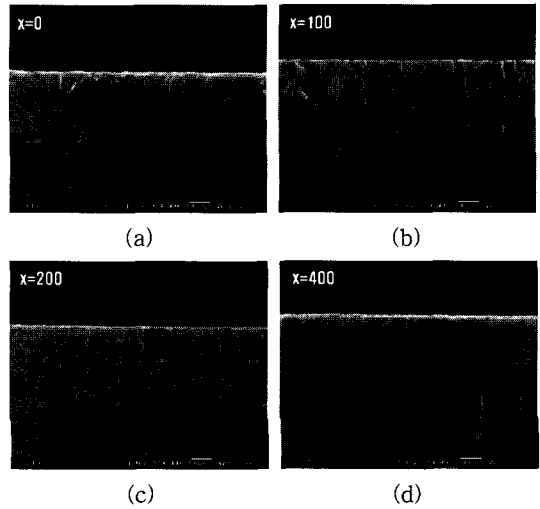


그림 7. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 MgO 박막의 FE-SEM 사진.

**Fig. 7.** FE-SEM images of MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as a function of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. (a) x=0, (b) x=100, (c) x=200, (d) x=400

이 100 ppm 일때 밀도와 평균입경(grain size)은 증가하였으나, 그 이상 첨가시 감소하는 경향을 나타냈으며, 이는 소결체의 밀도와 grain size가 큰 것이 이차전자방출계수의 값을 높이는 효과가 있는 것으로 사료된다.

그림 7은 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 첨가량에 따른 MgO 박막의 파단면형상을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. Glass 기판 위에 증착된 MgO 박막의 두께는 x=0 일때 340 nm, x=100 일때 413 nm, x=200 일때 340 nm, x=400 일때 344 nm 이었으며, 전체적으로 상당히 균일하고 고른 박막면이 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 순수한 MgO 박막이 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 것과 비교하면 파단면에서 나타나는 세로의 크랙들이 적음을 알 수 있었다.

그림 8과 9는 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 첨가량에 따른 MgO 박막의 표면거칠기를 측정한 AFM 사진과 결과값으로, 각 시편당 50 μm × 50 μm의 면적에서 측정하였다. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 첨가량이 증가함에 따라 표면거칠기가 점진적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며, 첨가량에 따라 각각 55.5, 57.7, 73.3, 108.0 nm의 표면거칠기를 나타내었다[4].

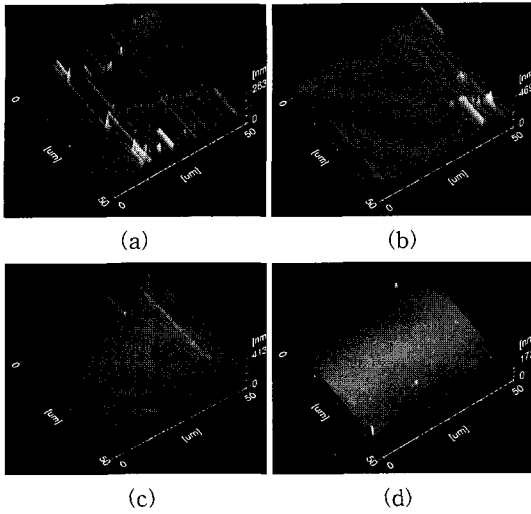


그림 8. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 MgO 박막의 AFM사진.

Fig. 8. AFM images of MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as a function of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (a) x=0, (b) x=100, (c) x=200, (d) x=400.

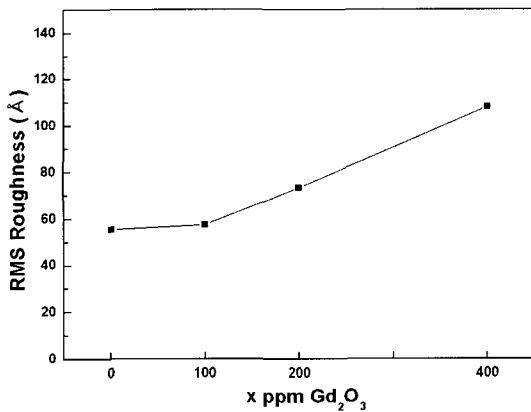


그림 9. 첨가량 변화에 따른 MgO 박막의 표면거칠기.

Fig. 9. Roughness of the MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared with varying dopant rates.

그림 10은 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 MgO 박막의 투과율을 UV-Vis 분광기를 이용하여 측정한 것으로 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 100 ppm일때 95.76 %의 최소값을 나타내었으며, 그 이상의 첨가에서는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 전체 조성에서 95

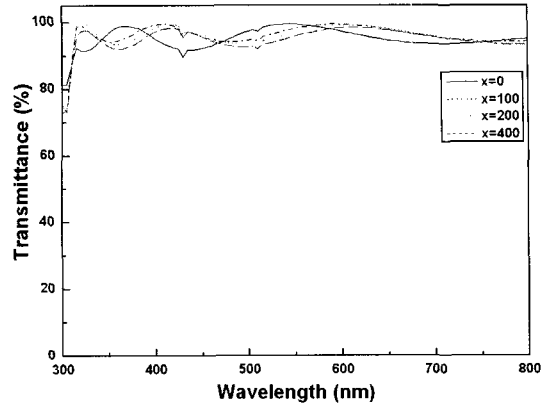


그림 10. 첨가량 변화에 따른 MgO 박막의 가시광영역에서의 투과율.

Fig. 10. Transmittances spectra of the MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films as a function of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

표 1. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 변화에 따른 550 nm 파장에서 MgO 박막의 투과율.

Table 1. Optical transmittances of the MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films as a function of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

Wavelength (nm)	Transmittances (%)			
	x=0	x=100	x=200	x=400
550	99.38	95.76	96.97	98.13

% 이상의 우수한 투과율을 가지고 있었다[5].

표 1은 550 nm 파장에서 투과율을 나타낸 것으로, 가시광선 영역에서 95 % 이상의 투과도를 보였으며 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 AC-PDP의 보호막으로 사용할 경우 가시광선 영역의 투과도에 문제가 없음을 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서 MgO + x ppm Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에서 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량(x)에 따른 소결체의 특성과 MgO 박막의 광학적 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 100 ppm 첨가된 조성에서 1700 °C에서 5시간 소결한 소결체로 e-beam 증착하여 제

- 작한 MgO 박막의 이차전자 방출계수는 순수 MgO 박막보다 35 % 높게 나타났다.
2. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 200 ppm 첨가시까지 밀도가 증가하였으나, 그 이상 첨가시 감소하는 경향을 나타냈으며 100 ppm 일때 소결한 pellet의 grain size가 가장 크게 나타났고 이로써 밀도와 입경의 크기가 이차전자방출계수값을 향상시키는 요인으로 판단된다.
  3. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopant가 100 ppm 조성으로 제작한 MgO 박막의 가속전압 200 V에서 이차전자 방출계수는 0.138 이었고 표면거칠기는 5.77 nm 이었으며 투과율은 550 nm 에서 95.76 % 이었다.

### 참고 문헌

- [1] 김형준, 김수길, "AC-PDP 유전체 보호막의 연구 동향", 전기전자재료학회지, 13권, 8호, p. 33, 2000.
- [2] T. Urade, T. Iemori, M. Oswa, and N. Nakayama, "A protecting layer for the dielectric in AC plasma panels", IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 23, No. 3, p. 313, 1976.
- [3] M. O. Aboelfotoh and J. A. Lorenzen, "Influence of secondary-electron emission from MgO surfaces on voltage-breakdown curves in Penning mixtures for insulated-electrode discharges", J. Appl. Phys., Vol. 48, p. 4754, 1977.
- [4] J. H. Cho, R. W. Kim, J. Y. Kim, Y. K. Lee, H. J. Kim, and J. W. Park, "Effect of alkaline earth metal oxides addition on the low-voltage characteristics of MgO films as a protective layer for AC PDPs", Korean Journal of Materials Reserch, Vol. 9, No. 5, p. 441, 1999.
- [5] 정진만, 이현용, 정홍배, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO 이중층막의 특성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 6호, p. 522, 1999.
- [6] 권상직, 장찬규, "고효율 PDP를 위한 진공 인라인 실장에서의 MgO 보호막 영향분석", 전기전자재료학회논문지, 18권, 11호, p. 1019, 2005.
- [7] M. Wintersgill and J. Fomtanella, "The temperature variation of the dielectric constant of "Pure" CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and MgO", J. Appl. Phys., Vol. 50, p. 8259, 1979.
- [8] T. J. Vink, A. R. Balkenende, R. G. F. A. Verbeek, H. A. M. van Hal, and S. T. de Zwart, "Materials with a high secondary-electron yield for use in plasma displays", Appl. Phys. Lett., Vol. 80, p. 2216, 2002.
- [9] C. K. Yoon, J. K. Kim, Y. W. Chung, S. H. Ahn, J. H. Yang, and K. W. Whang, "Dependence of ACPDP Discharge Characteristics on MgO", Society for information Display, p. 611, 1997.
- [10] K. Kamata, Y. Shibata, and T. Kishi, "MgO films deposited by chemical vapour deposition", Journal of Materials Science Letters, Vol. 3, p. 423, 1984.
- [11] E. H. Choi, H. J. Oh, Y. G. Kim, J. J. Ko, J. Y. Lim, J. G. Kim, D. I. Kim, G. Cho, and S. O. Kang, "Measurement of secondary electron emission coefficient of MgO protective layer with various crystallinities", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, p. 7015, 1998.
- [12] K. Machida, H. Uchiike, and H. Sasaki, "Surface analysis comparison of vacuum evaporated and thick-film printed MgO films in ac plasma displays", Society for information Display, p. 531, 1992.
- [13] H. Uchiike and S. Harada, "Annealing process of evaporated MgO films in ac plasma displays", Society for information Display, p. 444, 1991.