

ZrO₂ 첨가에 따른 AC PDP 보호막용 MgO 박막의 광학적 전기적 특성

김창일 · 정영훈 · 이영진 · 백종후[†] · 최은하* · 정 석** · 김정석**

요업(세라믹)기술연구원,
*광운대학교 전자물리학과, ** (주)씨앤켄 기술연구소

Effects of ZrO₂ Addition on Optical and Electrical Properties of MgO Films as a Protective Layer for AC PDPs

Chang-Il Kim, Young-Hun Jung, Young-Jin Lee, Jong-Hoo Paik[†], Eun-Ha Choi*,
Seok Jung** and Jeong-Seok Kim**

Electronic Components & Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
Seoul 153-801, Korea

* Department of Electrophysics, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

**R&D Department, Ceramics & Chemicals Technology Inc., Ulsan 689-892, Korea

(2008년 7월 29일 접수 : 2008년 8월 7일 최종수정 : 2008년 8월 8일 채택)

Abstract The effects of an addition of ZrO₂ on the microstructure and electrical properties of MgO films as a protective layer for AC plasma display panels were investigated. MgO + a 200 ppm ZrO₂ protective layer prepared by e-beam evaporation exhibited a secondary electron emission coefficient (γ) that was improved by 21% compared to that of a pure MgO protective layer. The relative density and Vickers hardness increased with a further addition of ZrO₂. These results suggest that the discharge properties and optical properties of MgO protective layers are closely related to the relative density and Vickers hardness. The good optical and electrical properties of γ , at 0.080, a grain size of 19 μm and an optical transmittance of 91.93 % were obtained for the MgO + 200 ppm ZrO₂ protective layer sintered at 1700°C for 5 hrs.

Key words PDP, protective layer, MgO, doping.

1. 서 론

PDP (Plasma Display Panel)는 구조가 비교적 간단하고 형광체, 유전체, 보호막, 격벽, 전극 등의 주요 구성 재료를 인쇄 공정과 같은 후막 제작 공정을 이용하여 소자를 제작할 수 있기 때문에 박막 제작 공정이 필수 불가결한 TFT LCD (Thin Film Transistor Liquid Crystal Display), ELD (Electro Luminescent Display), FED (Field Emission Display)등과 같은 소자와 비교하여 제작 공정이 단순하여 저가격으로 대형화면을 제작할 수 있다.¹⁾

PDP 대중화를 위해서는 가격경쟁력과 품질 향상을 위한 기술 개발이 이루어져야한다. 전극이 방전가스에 직접 노출되어 방전을 되풀이되면 전극 자체가 스퍼터링을 일으켜 금속이 증발해 버리는 현상이 발생된다. 이를 방지하기 위해 전극을 유전체층으로 코팅하여 보호막을 만

든다. 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.²⁾ 구동회로의 소비전력을 낮추기 위해서 저전압에서 구동이 가능한 보호막 물질의 개발이 요구되고 있으며 화학적, 열적으로 안정한 MgO가 보호막 물질로 가장 적합한 재료로 알려져 있으며,^{3,4)} 이러한 MgO에 희토류 원소(Gd₂O₃)⁵⁾나 알카리토 금속화합물 SrO, CaO, BaO, 그리고 그들의 화합물 등의 다른 물질을 첨가하여 특성을 높이려는 연구가 진행되었다.⁶⁾

MgO 박막의 제작방법은 스퍼터링,^{7,8)} 전자선증착,^{9,10)} 이온플레이팅,⁸⁾ 화학기상증착¹¹⁾의 방법이 있으며 본 실험에서는 전자선 증착방법으로 MgO 박막을 제작하였다.¹²⁾

이에 본 연구에서는 방전전압을 낮추기위해 이차전자 방출계수를 높이고 또한 불밀링 공정시 지르코니아 불의 미량의 파손에 의해 함유되었을때 특성과의 관계를 알아보기 위해 ZrO₂를 0, 50, 100, 200 ppm 첨가하여 소결체의 특성 및 박막의 광학적 전기적 특성을 관찰하였다.

[†]Corresponding author

E-Mail : jhpaik@kicet.re.kr (J. H. Paik)

2. 실험 방법

MgO 박막제작은 Fig. 1과 같은 순서로 진행하였다. 조성식 MgO + x ppm ZrO₂로 시료는 정제된 순수 MgO (99.96%)에 ZrO₂(99.9%, Aldrich)를 ppm 단위로 첨가량 (x = 0, 50, 100, 200)을 달리하여 혼합한 후, 압축하여 disk 형태로 제작하여 pallet을 만들었다.

성형한 pellet을 1700°C에서 5시간 소결하여 소결체를 얻었다. 소결체의 표면 형상을 관찰하기 위해 SEM (Scanning Electronic Microscope, Topcon sm-300)을 이용하였고, 미세구조를 관찰하기 위해 XRD (X-Ray Diffraction, MAC Science Co. Ltd)을 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 증

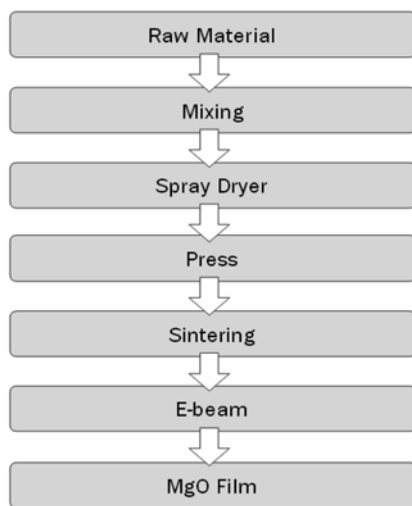


Fig. 1. Flow chart for fabrication.

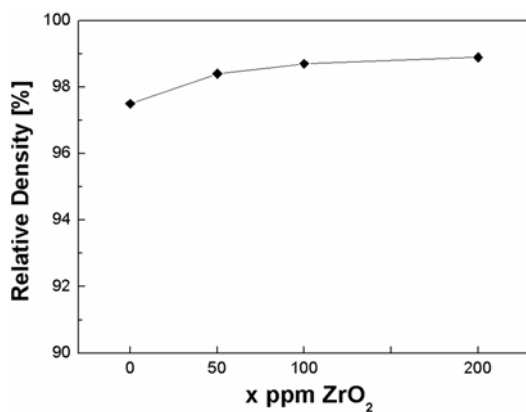


Fig. 2. Relative density of MgO + x ppm ZrO₂ as a function of ZrO₂ content.

착기(E-beam evaporator, Kwangwoon University PDP Research Center)를 사용하여 MgO 박막을 제작하였으며, 이때 사용한 기판은 glass (PD-200)를 사용하였다. 증착 조건은 증착속도 0.5 nm/sec 로 약 100 nm의 ITO 위에 MgO를 약 350 nm 두께로 증착하였다.

MgO 박막의 가속전압에 따른 이차전자 방출계수는 γ -FIB System (Gamma-Focused Ion Beam System, Kwangwoon University PDP Research Center)¹³⁻¹⁵로 측정하였고 증착된 MgO 박막의 형상과 두께를 관찰하기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-6700F)을 이용하였다. 가시광선영역에서의 투과율을 보기위해 자외선/가시광선 분광광도계(UV/VIS Spectrophotometer, Mecasys Co. Ltd)를 사용하였다. 각 MgO pellet과 MgO 박막은 수분과의 반응을 최소화하기 위해 진공포장하여 시료를 보관하였다.

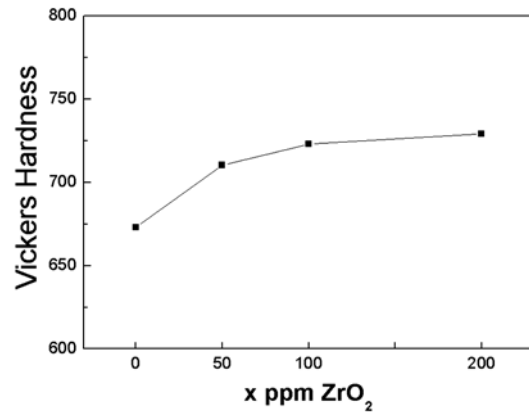


Fig. 3. Vickers hardness of the MgO + x ppm ZrO₂ as a function of ZrO₂ content.

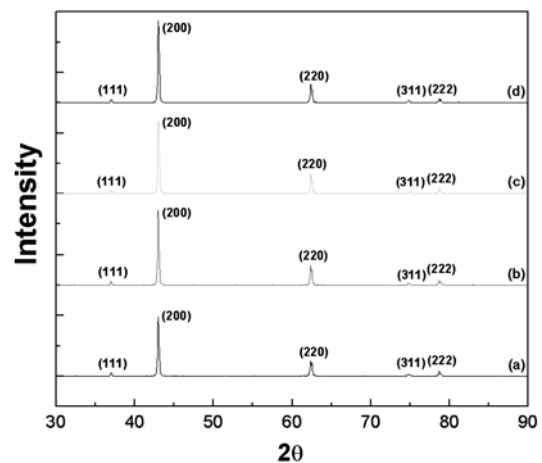


Fig. 4. XRD patterns of MgO + x ppm ZrO₂ protective layers with (a) x = 0, (b) x = 50, (c) x = 100 and (d) x = 200 sintered at 1700°C for 5 hrs

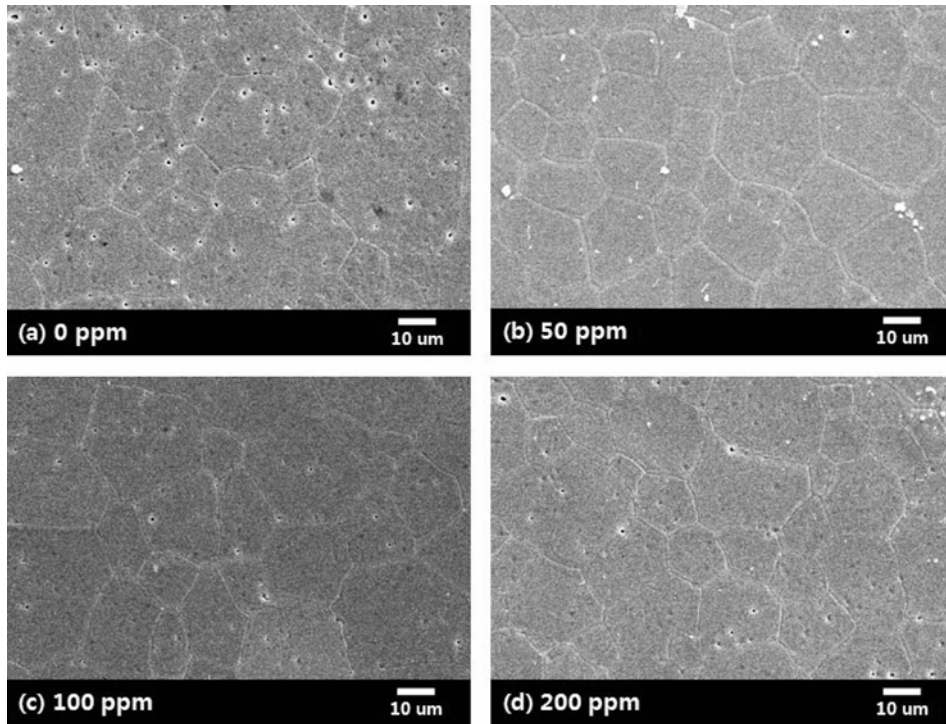


Fig. 5. Surface SEM images of MgO + x ppm ZrO₂ protective layers with (a) x = 0, (b) x = 50, (c) x = 100 and (d) x = 200 sintered at 1700°C for 5 hrs.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 1700°C에서 5시간 소결한 MgO + x ppm ZrO₂ (x = 0, 50, 100, 200 ppm) 조성에서의 ZrO₂ 첨가량에 따른 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결체의 밀도측정은 아르키메데스 방법(Density Kit, Toledo)을 사용하여 소결체를 3시간동안 증류수에 끓인 뒤 포수 수중무게와 24시간 건조 후 건조 무게 값으로 비중을 구한 뒤 이론 밀도 3.58 g/cm³을 적용시켜 상대밀도를 얻었다. ZrO₂ 이 첨가량이 증가함에 따라 상대밀도도 증가하였다.

Fig. 3은 1700°C에서 5시간 소결한 MgO + x ppm ZrO₂ (x = 0, 50, 100, 200 ppm) 조성에서의 ZrO₂ 첨가량 변화에 따른 비커스경도 값이다. ZrO₂ 첨가량이 증가함에 따라 비커스 경도값은 증가하는 경향을 나타내고 있으며, x = 0, 50, 100, 200 일때 각각 673, 710, 723, 729의 비커스 경도값을 얻었다. 비커스 경도의 증가는 ZrO₂ 첨가량 증가에 따른 상대밀도 증가에 기인한 것으로 보여진다.

Fig. 4는 1700°C에서 5시간 소결한 MgO + x ppm ZrO₂ (x = 0, 50, 100, 200 ppm) 조성에서의 ZrO₂ 첨가량 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. x = 0 ppm인 pure MgO XRD pattern (Fig. 4 (a))과 x = 50, 100, 200 ppm ZrO₂ 가 첨가된 소결체의 XRD pattern을 비교했을 때 전체적으로 MgO 이외의 새로운 피크나 상(phase)은 나

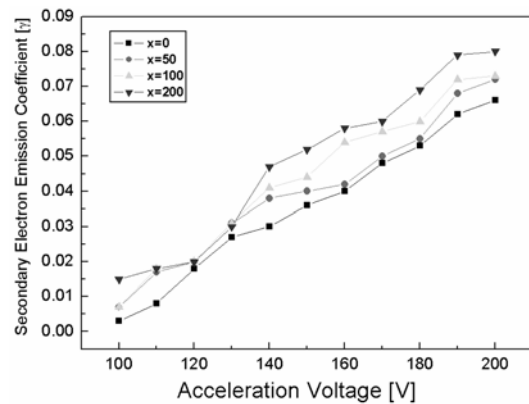


Fig. 6. The secondary electron emission coefficient of MgO + x ZrO₂ films as a function of ZrO₂ content.

타나지 않았으며, 합성이 잘 되었음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 1700°C에서 5시간 소결한 MgO + x ppm ZrO₂ (x = 0, 50, 100, 200 ppm) 조성에서의 ZrO₂ 첨가량 변화에 따른 소결체의 표면 SEM 사진이다. 평균 grain size를 일정직선안에 몇 개의 grain이 있는지를 세어서 구하였다. 평균 grain size는 x = 0 일때 26 μm, x = 50 일때 24 μm, x = 100 일때 22 μm, x = 200 일때 19 μm이었다. Fig. 5에서 보는바와 같이 ZrO₂가 첨가되지 않은 x = 0 일때 grain size가 가장 컸으며 porous한 기공이 다수 확인되었다. 이것은 x = 0 일때 상대밀도가 낮은 것과 일

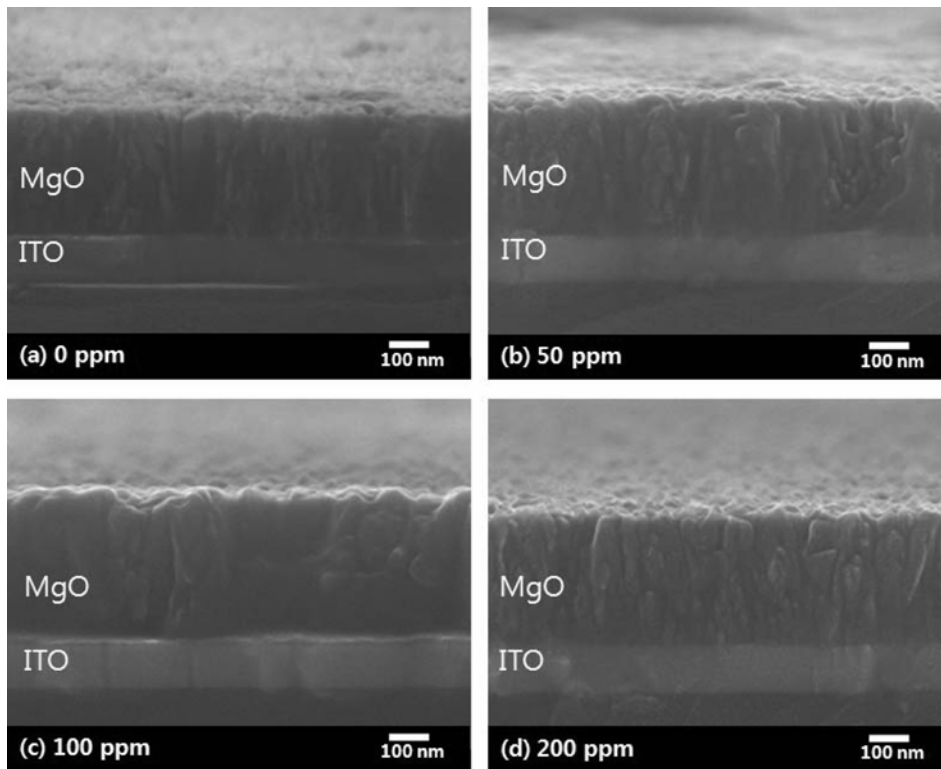


Fig. 7. FE-SEM images of MgO + x ppm ZrO₂ films as a function of ZrO₂ content. (a) x = 0, (b) x = 50, (c) x = 100 and (d) x = 200.

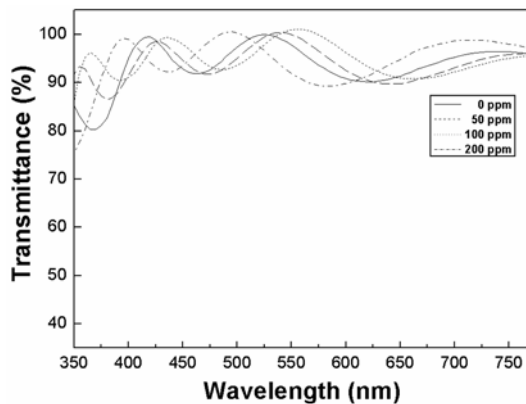


Fig. 8. Transmittance spectra of the MgO + x ppm ZrO₂ thin films as a function of ZrO₂ content.

치하는 결과이다. ZrO₂가 첨가됨에 따라 평균 grain size가 차차 증가하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 MgO + x ppm ZrO₂ (x = 0, 50, 100, 200 ppm) 조성에서의 ZrO₂ 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 $\gamma = 0.066$, x = 50 일때 $\gamma = 0.072$, x = 100 일때 $\gamma = 0.073$, x = 200 일때 $\gamma = 0.080$ 이었다. 가장 높은 이차전자 방출계수를 지닌 박막은 200 ppm 첨

Table 1. Optical transmittances of the MgO + x ppm ZrO₂ thin films as a function of ZrO₂ content.

Wavelength (nm)	Transmittances (%)			
	x = 0	x = 50	x = 100	x = 200
550	97.77	99.96	99.97	91.93

가되었던 박막이었으며 순수 MgO인 x = 0의 이차전자 방출계수보다 21% 향상된 값이다. 순수 MgO의 이차전자 방출계수보다 ZrO₂를 첨가한 박막의 이차전자방출계수가 모두 높게 나타남으로 ZrO₂가 MgO에 첨가되어 이차전자방출계수를 높이는 물질임을 확인할 수 있었다. Fig. 2와 5에서 언급한 바와 같이 ZrO₂ 첨가량이 200 ppm 일때 밀도가 가장 컸으며 평균입경(grain size)은 가장 작았다.

Fig. 7은 ZrO₂의 첨가량에 따른 MgO 박막의 파단면 형상을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. Glass 기판 위에 ITO를 증착하고 그 위에 MgO 박막의 두께는 x = 0 일때 340 nm, x = 50 일때 347 nm, x = 100 일때 376 nm, x = 200 일때 337 nm이었으며, 전체적으로 상당히 균일하고 고른 박막면이 형성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 ZrO₂의 첨가량에 따른 MgO 박막의 투과율을 UV-Vis 분광기를 이용하여 측정한 것으로 전체 조성에서 대체적으로 90% 이상의 투과율을 가지고 있었으며 ZrO₂ 첨가 MgO 보호막 소재가 PDP의 새로운 보호막 소재로 적용가능함을 확인하였다.

Table 1은 550 nm 파장에서 투과율을 나타낸 것으로, 가시광선 영역에서 90% 이상의 투과도를 보였으며 ZrO_2 를 첨가하여 AC-PDP의 보호막으로 사용할 경우 가시광선 영역의 투과도에 문제가 없음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서 $MgO + x \text{ ppm } ZrO_2$ 조성에서 ZrO_2 첨가량(x)에 따른 소결체의 특성과 MgO 박막의 광학적 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ZrO_2 가 200 ppm 첨가된 조성을 1700°C에서 5시간 소결한 소결체로 e-beam 증착하여 제작한 MgO 박막의 이차전자 방출계수는 가속전압 200 V에서 0.080으로 순수 MgO 박막보다 21% 높게 나타났다.

2. ZrO_2 를 첨가함에 따라 소결체의 상대밀도와 비커스 경도 및 이차전자방출계수가 선형적으로 증가하였으며 이는 상대밀도와 비커스 경도가 이차전자방출계수의 향상에 영향을 준 것으로 판단된다.

3. ZrO_2 를 첨가함에 따라 이차전자방출계수가 순수 MgO 박막에 비해 모두 높게 나타나는 것으로 보아 MgO의 불밀링시 지르코니아 불의 파쇄로 인한 첨가로 특성의 저해를 가져오지 않고 오히려 특성향상에 도움이 되었음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. G. Rho, LCD Engineering, pp.333-344, Sungandang, (in Korea) (2000).
2. H. J. Kim and S. K. Kim, Kor. IEEME, **13**(8), 1226 (2000).
3. T. Urade, T. Iemori, M. Oswa, and N. Nakayama, IEEE Trans. Electron Devices, **23**(3), 313 (1976).
4. M. O. Aboelfotoh and J. A. Lorenzen, J. Appl. Phys., **48**, 4754 (1977).
5. C. I. Kim, E. K. Lim, Y. J. Park, Y. J. Lee, J. H. Paik, E. H. Choi, S. Jung and J. S. Kim, Kor. IEEME, **20**(7), 620 (2007).
6. J. H. Cho, R.W Kim, J.Y Kim, Y.K Lee, H.J. Kim and J.W. Park, Kor. J. Mater. Res., **9**(5), 441 (1999).
7. M. Wintersgill and J. Fontanella, J. Appl. Phys., **50**, 8259 (1979).
8. C. K. Yoon, J. K. Kim, Y. W. Chung, S. H. Ahn, J. H. Yang and K. W. Whang, J. Soc. Info. Display, **6**(11) (1997).
9. K. Machida, H. Uchiike and H. Sasaki, J. Soc. Info. Display, 531 (1992).
10. H. Uchiike and S. Harada, J. Soc. Info. Display, 444 (1991).
11. K. Kamata, Y. Shibata and T. Kishi, J. Mater. Sci. Lett., **3**, 423 (1984).
12. T. J. Vink, A. R. Balkenende, R. G. F. A. Verbeek, H. A. M. van Hal and S. T. de Zwart, Appl. Phys. Lett., **80**, 2216 (2002).
13. 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, Jpn. J. Appl. Phys., **37**, 7015 (1998).
14. E. H. Choi, J. Y. Lim, Y. G. Kim, J. J. Ko, D. I. Kim, C. W. Lee and G. S. Cho, J. Appl. Phys., **86**, 6525 (1999).
15. D. I. Kim, J. Y. Lim, Y. G. Kim, J. J. Ko, C. W. Lee, G. S. Cho and E. H. Choi, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 1890 (2000).