

논문 22-9-10

Fe₂O₃ 첨가에 따른 AC PDP 보호막용 MgO 박막의 광학적 · 전기적 특성

Effects of Fe₂O₃ Addition on Optical and Electrical Properties of MgO Films as a Protective Layer for AC PDPs

김창일^{1,2}, 정영훈¹, 이영진¹, 백종후^{1,a}, 최은하³, 정 석⁴, 김정석⁴
(Chang-Il Kim^{1,2}, Young-Hun Jeong¹, Young-Jin Lee¹, Jong-Hoo Paik^{1,a}, Eun-Ha Choi³,
Seok Jung⁴, and Jeong-Seok Kim⁴)

Abstract

The effects of Fe₂O₃ addition 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 γ (secondary electron emission coefficient) than pure MgO protective layer. Roughness increased with amount of Fe₂O₃ 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 roughness. Good optical and electrical properties of γ of 0.120, surface roughness of 14.1 nm and optical transmittance of 94.55% were obtained for the MgO + 100 ppm Fe₂O₃ protective layer sintered at 1700°C for 5 hrs.

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

1. 서 론

PDP (Plasma Display Panel)는 구조가 비교적 간단하고 형광체, 유전체, 보호막, 격벽, 전극 등의 주요 구성재료를 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 방전

가스에 직접 노출되어 방전을 되풀이되면 전극 자체가 스퍼터링을 일으켜 금속이 증발해 버리는 현상이 발생된다. 이를 방지하기 위해 전극을 유전체층으로 코팅하여 보호막을 만든다. 이러한 보호막의 역할을 수행할 수 있기 위한 보호막 재료로서의 요구 조건은 장시간 구동시 안정성, 낮은 구동전압, 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]. 또한 불밀링 공정시 지르코니아 불의 파손에 의해 ZrO₂가 미량 함유 되었을 때 특성과의 관계를 알아보기 위한 ZrO₂ 첨가에 따른 특성변화에 대한 연구가 진행되었다[7]. MgO 박막의 제작방법은 스퍼터링

1. 한국세라믹기술원 광·전자세라믹본부 전자부품팀
(서울시 금천구 패션단지길 103)
2. 고려대학교 신소재공학과
3. 광운대학교 전자물리학과
4. (주)씨앤켈 기술연구소
a. Corresponding Author : jhpaik@kicet.re.kr
접수일자 : 2009. 7. 10
심사완료 : 2009. 8. 12

[8,9], 전자선증착[10,11], 이온플레이팅[9], 화학기상 증착[12]의 방법이 있으며 본 실험에서는 전자선 증착방법으로 MgO 박막을 제작하였다. 이에 본 연구에서는 방전전압을 낮추기 위해 이차전자 방출 계수를 높이기 위해 Fe₂O₃를 0, 50, 100, 200 ppm 첨가하여 소결체의 특성과 소결체를 타겟으로 만든 박막의 광학적 전기적 특성을 관찰하였다.

2. 실험

MgO 박막제작은 그림 1과 같은 순서로 진행하였다. 조성식 MgO + x ppm Fe₂O₃으로 시료는 정제한 순수 MgO (99.96 %, (주)씨엔켄)에 Fe₂O₃ (99.9 %, Aldrich)를 ppm 단위로 첨가량(x=0, 50, 100, 200)을 달리하여 혼합한 후, 압축하여 disk 형태로 제작하여 pellet을 만들었다.

성형한 pellet을 1700℃에서 5시간 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 이용하였다. 경도측정을 위해 미소 경도측정기(Hardness Testing Machine HM-124, Akashi)를 이용하였으며 소결체의 밀도측정은 아르키메데스 방법을 사용하여 측정(Density Kit, Toledo)하였다.

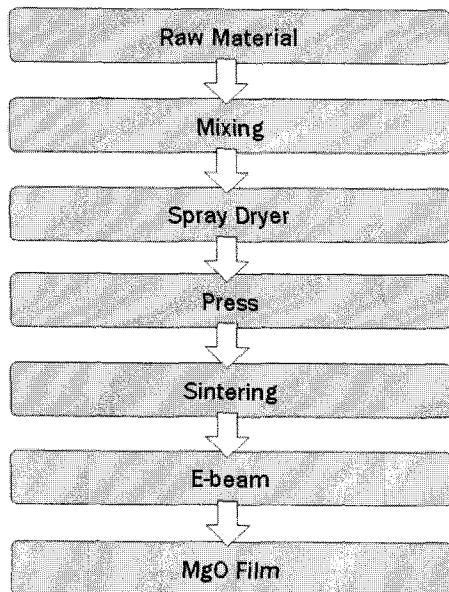


그림 1. 실험순서도.
Fig. 1. Flow chart for fabrication.

1700℃에서 5시간 소결한 MgO 소결체를 전자선 증착기(E-beam evaporator, Kwangwoon University PDP Research Center)를 사용하여 MgO 박막을 제작하였다. 이때 사용한 기판은 glass(PD-200)를 사용하였으며 증착속도 0.5 nm/sec 로 약 426 nm 증착하였다.

MgO 박막의 가속전압에 따른 이차전자 방출계수는 γ-FIB System (Gamma-Focused Ion Beam System, Kwangwoon University PDP Research Center)[13,14]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 사용하였다. 각 MgO pellet과 MgO 박막은 수분과의 반응을 최소화하기위해 진공포장하여 시료를 보관하였다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 MgO + x ppm Fe₂O₃ (x=0, 50, 100, 200 ppm)조성으로 소결온도 1700℃에서 소결시간 변화에 따른 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결체의 상대밀도는 아르키메데스 방법으로 소결체를 3시간동안 증류수에 끓인 뒤 포수 수중무게와 24시간 건조 후 건조 무게 값으로 비중을 구한 뒤 이론밀도 3.58 g/cm³을 적용시켜 얻었다. 상대밀도는 전체적으로 98% 이상으로 높게 나타났다.

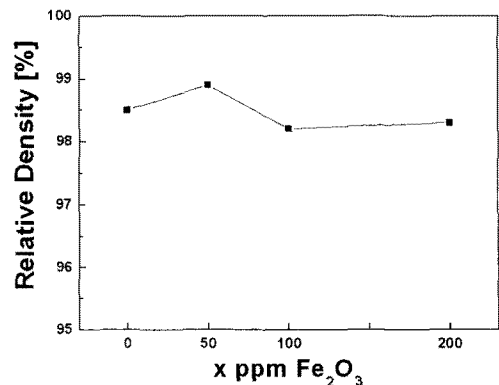


그림 2. Fe₂O₃ 첨가량에 따른 상대밀도.
Fig. 2. Relative density of MgO + x ppm Fe₂O₃ as a function of Fe₂O₃ content.

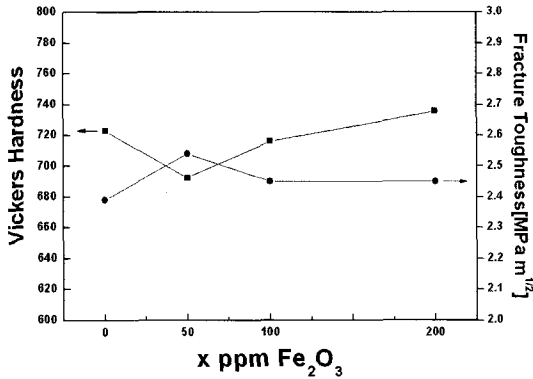


그림 3. 첨가량 변화에 따른 소결체의 비커스 경도값.

Fig. 3. Vickers hardness and fracture toughness of the MgO + x ppm Fe₂O₃ as a function of Fe₂O₃ content.

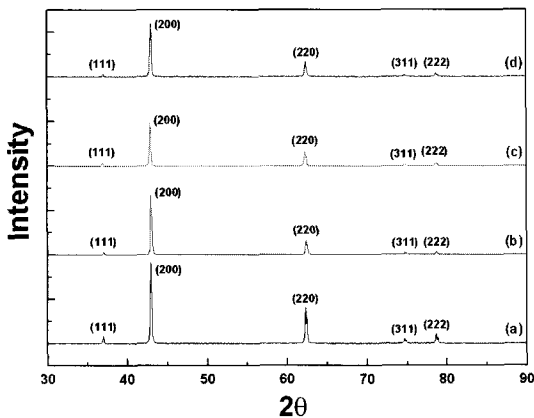


그림 4. 1700°C에서 5시간 소결한 보호막의 Fe₂O₃ 첨가량 변화(x =0, 50, 100, 200)에 따른 X선 회절 패턴.

Fig. 4. XRD patterns of MgO + x ppm Fe₂O₃ protective layers with (a) x=0, (b) x=50, (c) x=100, (d) x=200 sintered at 1700°C for 5 hrs.

그림 3은 1700°C에서 5시간 소결한 MgO + x ppm Fe₂O₃ (x=0, 50, 100, 200 ppm) 조성에서의 Fe₂O₃ 첨가량 변화에 따른 비커스경도 값과 파괴인성 값이다. Fe₂O₃ 첨가에 따라 비커스 경도값은 증가하였으며, x=0, 50, 100, 200 일때 각각 723, 692, 716, 736의 비커스 경도값을 얻었다. 파괴인성 값은 x=0, 50, 100, 200 일때 각각 2.39, 2.54, 2.45, 2.45를 얻었다.

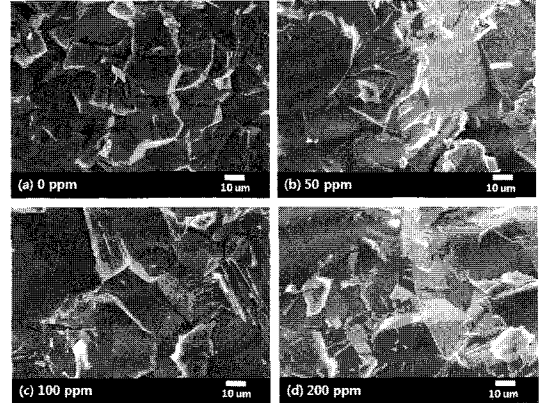


그림 5. 1700°C에서 5시간 소결한 보호막의 Fe₂O₃ 첨가량 변화(x =0, 50, 100, 200)에 따른 파단면의 SEM 사진.

Fig. 5. Cross-section SEM images of MgO + x ppm Fe₂O₃ protective layers with (a) x=0, (b) x=50, (c) x=100, (d) x=200 sintered at 1700°C for 5 hrs.

그림 4는 1700°C에서 5시간 소결한 MgO + x ppm Fe₂O₃ (x=0, 50, 100, 200 ppm) 조성에서의 Fe₂O₃ 첨가량 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. x=0 ppm인 pure MgO XRD pattern (그림 4(a))과 50, 100, 150, 200 ppm Fe₂O₃ 가 첨가된 소결체의 XRD pattern을 비교했을 때 전체적으로 MgO 이외의 새로운 피크나 상(phase)은 나타나지 않았으며, 전체적으로 잘 합성되었음을 알 수 있었다.

그림 5는 1700°C에서 5시간 소결한 MgO + x ppm Fe₂O₃ (x=0, 50, 100, 200 ppm) 조성에서의 Fe₂O₃ 첨가량 변화에 따른 파단면 SEM 사진이다. 그림 5에서 보는바와 같이 첨가량에 따라 평균 grain size가 변하는 것을 알 수 있으며, Fe₂O₃를 첨가하지 않은 0 ppm의 경우, grain size가 15~20 μm 정도였으나, 50, 100, 200 ppm Fe₂O₃를 첨가한 경우 평균 grain size가 30~35 μm 정도로 커짐을 알 수 있었다.

그림 6은 MgO + x ppm Fe₂O₃ (x=0, 50, 100, 200 ppm) 조성에서의 Fe₂O₃ 첨가량 변화에 따른 이차전자 방출계수(γ)이다. 이차전자 방출계수는 1700°C에서 5시간 소결한 pellet을 E-beam 으로 증착하여 만든 MgO 박막시료를 Ne 분위기에서 가속전압에 따라 측정하였다. 가속전압 200 V에서 x=0 일 때 γ=0.096, x=50 일 때 γ=0.116, x=100 일 때

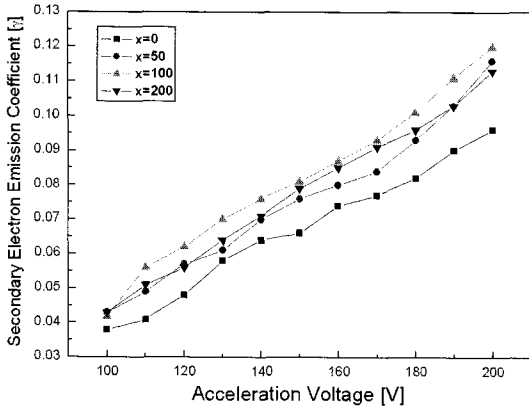


그림 6. 첨가량 변화에 따른 2차전자방출계수.
 Fig. 6. The secondary electron emission coefficient of MgO + x Fe₂O₃ films as a function of Fe₂O₃ content.

$\gamma=0.120$, $x=200$ 일때 $\gamma=0.113$ 이었다. 가장 높은 이차전자 방출계수는 Fe₂O₃를 100 ppm 첨가된 MgO 박막이었고 순수 MgO인 $x=0$ 의 이차전자 방출계수보다 25% 향상된 값이다. 순수 MgO의 이차전자 방출계수보다 Fe₂O₃를 첨가한 박막의 이차전자 방출계수가 모두 높게 나타남으로 Fe₂O₃가 MgO에 첨가되어 이차전자방출계수를 높이는 물질임을 확인할 수 있었다.

그림 7은 Fe₂O₃의 첨가량에 따른 MgO 박막의 표면형태상을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. Glass 기판 위에 증착된 MgO 박막의 두께는 $x=0$ 일때 445 nm, $x=50$ 일때 420 nm, $x=100$ 일때 432 nm, $x=200$ 일때 408 nm 이었으며, 전체적으로 상당히 균일하고 고른 박막면이 형성되었음을 알 수 있었다. 그림 8과 9는 Fe₂O₃의 첨가량에 따른 MgO 박막의 표면거칠기를 측정된 AFM 사진과 결과값으로, 각 시편당 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 의 면적에서 측정하였다. Fe₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 표면거칠기가 점진적으로 증가하다가 200 ppm 첨가되었을 때 급격히 감소하는 것을 볼 수 있으며, 첨가량에 따라 각각 45.7, 73.8, 141.0, 28.3 Å의 표면거칠기를 나타내었다. 표면거칠기와 2차전자방출계수를 비교해보면 Fe₂O₃가 100 ppm 첨가된 박막의 표면거칠기가 가장 컸으며, 2차전자방출계수도 100 ppm 첨가된 박막이 가장 크게 나타났다. MgO를 패터닝하여 박막을 입힌 것과 일반적인 방법으로 만든 박막의 2차전자방출계수를 비교한 연구결과 [15]를 보면 패터닝하여 표면거칠기를 크게 증가시킨 박막의 이차전자방출계수가 일반적인 방법보다 더

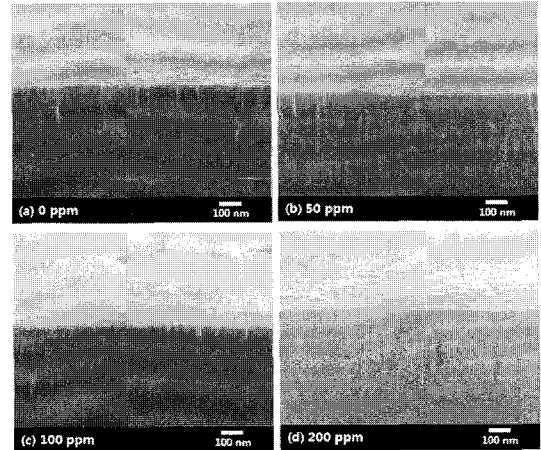


그림 7. Fe₂O₃ 첨가량에 따른 MgO 박막의 FE-SEM 사진.
 Fig. 7. FE-SEM images of MgO + x ppm Fe₂O₃ films as a function of Fe₂O₃ content. (a) $x=0$, (b) $x=50$, (c) $x=100$, (d) $x=200$

높게 나타났으며 이는 표면거칠기 증가에 따른 work function(일함수)의 감소에 의해 2차전자방출계수가 증가하는 것으로 설명하였다. 본 실험결과에서도 표면거칠기가 큰 박막에서 2차전자방출계수가 크게 나타났으며 이는 표면거칠기 증가에 따른 work function의 감소가 2차전자방출계수를 증가시키는 것으로 판단된다.

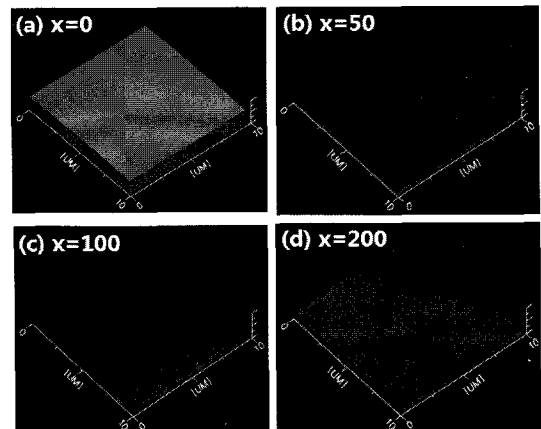


그림 8. Fe₂O₃ 첨가량 변화에 따른 MgO 박막의 AFM사진.
 Fig. 8. AFM images of MgO + x ppm Fe₂O₃ films as a function of Fe₂O₃ content. (a) $x=0$, (b) $x=50$, (c) $x=100$, (d) $x=200$

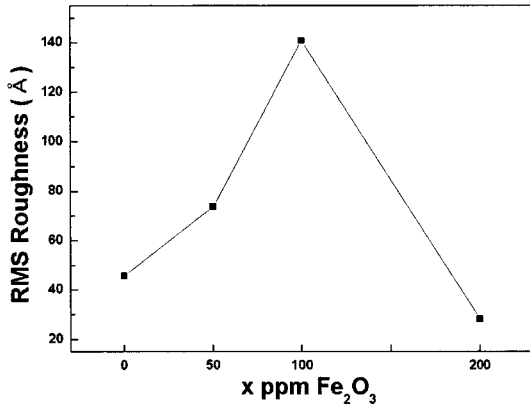


그림 9. 첨가량 변화에 따른 MgO 박막의 표면거칠기.

Fig. 9. Roughness of the MgO + x ppm Fe₂O₃ thin films prepared with varying dopant rates.

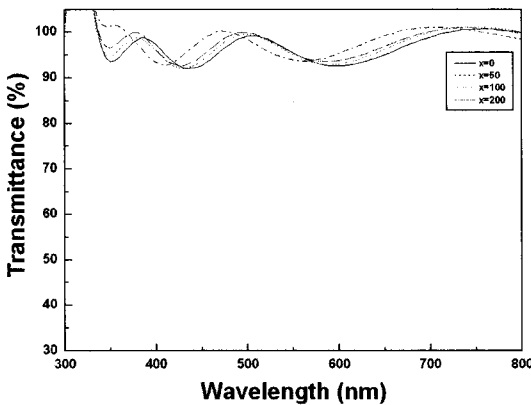


그림 10. 첨가량 변화에 따른 MgO 박막의 가시광영역에서의 투과율.

Fig. 10. Transmittances spectra of the MgO + x ppm Fe₂O₃ thin films as a function of Fe₂O₃ content.

그림 10은 Fe₂O₃의 첨가량에 따른 MgO 박막의 투과율을 UV-Vis 분광기를 이용하여 측정된 것으로 전체 조성에서 90% 이상의 우수한 투과율을 가지고 있었다.

표 1은 550 nm 파장에서의 투과율을 나타낸 것으로, Fe₂O₃의 첨가량이 200 ppm일때 93,73%의 최소값을 나타내었으며 가시광선 영역에서 90% 이상의 투과도를 보였으며 Fe₂O₃를 첨가하여 AC-PDP의 보호막으로 사용할 경우 가시광선 영역의 투과도에 문제가 없음을 확인하였다.

표 1. Fe₂O₃ 첨가량 변화에 따른 550 nm 파장에서 MgO 박막의 투과율.

Table 1. Optical transmittances of the MgO + x ppm Fe₂O₃ thin films as a function of Fe₂O₃ content.

Wavelength (nm)	Transmittances (%)			
	x=0	x=50	x=100	x=200
550	94.94	94.93	94.55	93.73

4. 결론

본 연구에서 MgO + x ppm Fe₂O₃ 조성에서 Fe₂O₃ 첨가량(x)에 따른 소결체의 특성과 MgO 박막의 광학적, 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fe₂O₃를 50, 100, 200 ppm 첨가하여 1700°C에서 5시간 소결한 소결체로 e-beam 증착하여 제작한 MgO 박막의 이차전자 방출계수는 Fe₂O₃를 첨가하지 않은 순수 MgO에 비해 모두 높게 측정되었으며 이로써 Fe₂O₃ 첨가에 의해 이차전자방출계수를 높일 수 있었다.

2. 특히 Fe₂O₃가 100 ppm 첨가된 조성에서 1700°C에서 5시간 소결한 소결체로 e-beam 증착하여 제작한 MgO 박막의 이차전자 방출계수는 가속전압 200 V에서 순수 MgO 박막보다 25% 높은 0.120 이었다.

3. MgO에 Fe₂O₃를 100 ppm 첨가하여 얻은 소결체로 입힌 MgO 박막은 다른 첨가량의 박막에 비해 표면거칠기가 가장 높았으며 단면적의 크기가 증가함에 의해 높은 이차전자방출계수값을 얻을 수 있었다.

4. 증착된 모든 박막의 가시광선 영역에서의 투과도는 90% 이상으로 우수한 특성을 나타내었다.

참고 문헌

[1] 노봉규, 김경현, 김광수, 김우영, 김희돈, 권순범, 배병성, 송영권, 양병관, 여재구, 이득수, 이승희, 이신석, 이종천, 유진태, 정윤철, 조성익, 한정인, "LCD Engineering", 성안당닷컴, p. 333, 2000.

- [2] 김형준, 김수길, "AC-PDP 유전체 보호막의 연구 동향", 전기전자재료학회논문지, 13권, 8호, p. 1226, 2000.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 김창일, 임은경, 박용준, 이영진, 백종후, 최은하, 정석, 김정석, "Gd₂O₃ 첨가에 따른 AC PDP 보호막용 MgO 박막의 광학적·전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 20권, 7호, p. 620, 2007.
- [6] 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 Research*, Vol. 9, No. 5, p. 441, 1999.
- [7] 김창일, 정영훈, 이영진, 백종후, 최은하, 정석, 김정석, "ZrO₂ 첨가에 따른 AC PDP 보호막용 MgO 박막의 광학적 전기적 특성", *한국재료학회지*, 18권, 8호, p. 422, 2008.
- [8] M. Wintersgill and J. Fomtanella, "The temperature variation of the dielectric constant of "Pure" CaF₂, SrF₂ and MgO", *J. Appl. Phys.*, Vol. 50, p. 8259, 1979.
- [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. Machida, H. Uchiike, and H. Sasaki, "MgO Films Deposited by Chemical Vapour Deposition", *Society for Information Display*, p. 531, 1992.
- [11] H. Uchiike and S. Harada, "Annealing Process of Evaporated MgO Films in AC Plasma Displays", *Society for Information Display*, p. 444, 1991.
- [12] K. Kamata, Y. Shibata, and T. Kishi, "MgO films deposited by chemical vapour deposition", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 3, p. 423, 1984.
- [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, "Measurement of secondary electron emission coefficient(γ) of MgO protective layer with various crystallinities", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, p. 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, "Secondary electron emission coefficient of a MgO single crystal", *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, p. 6525, 1999.
- [15] J. S. Oh and E. H. Choi, "Ion-induced secondary electron emission coefficient (γ) from MgO protective layer with microscopic surface structures in alternating current plasma display panels", *J. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 9, p. 1154, 2004.