

기술 특 집

# MgO 박막의 전자 방출 특성에 미치는 재료적 특성

박경현, 김용석 (홍익대학교 신소재공학과)

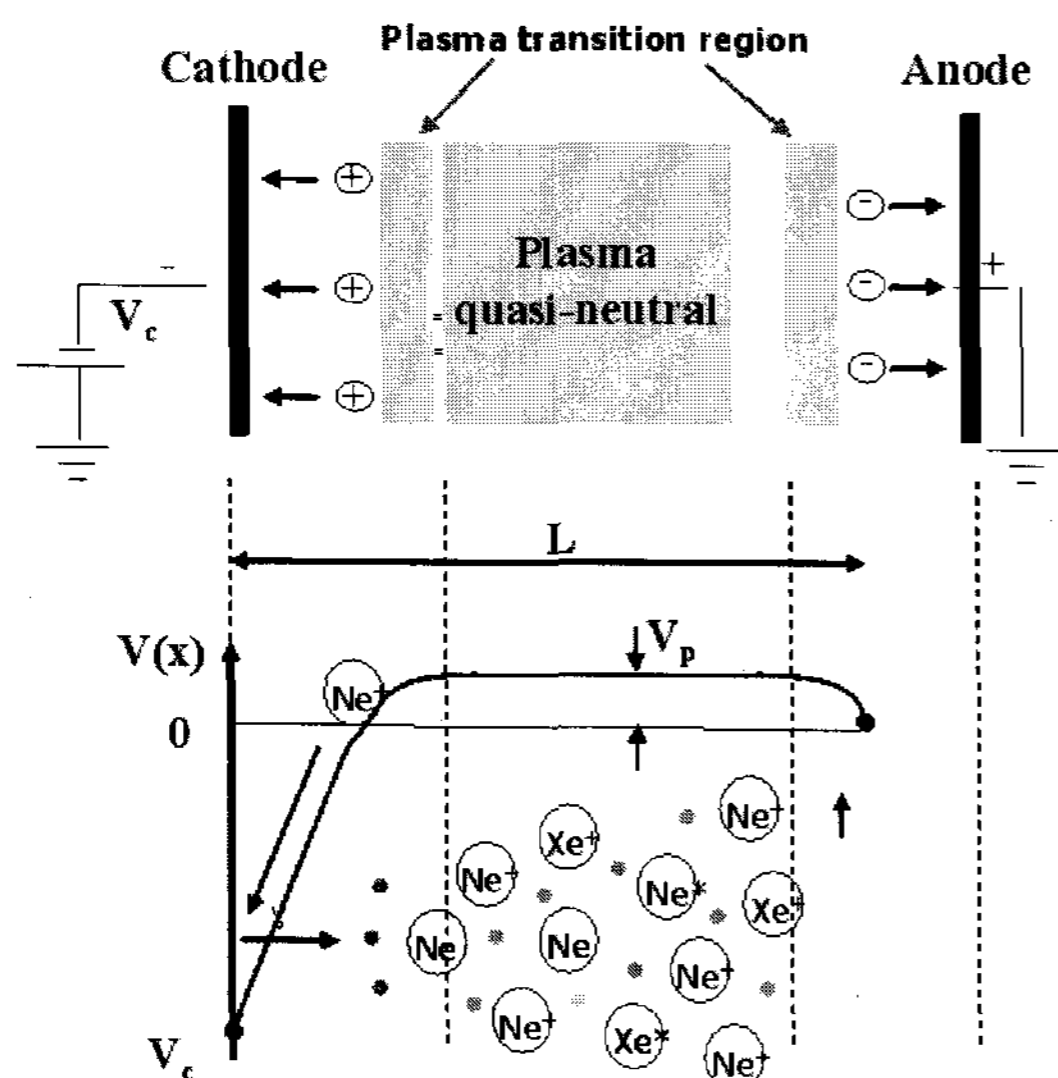
## I. 서 론

AC-PDP의 방전 개시 전압을 감소시키고, 방전 효율을 향상시키기 위해서는 유전체 표면에 코팅되어 있는 전자 방출/보호막 재료의 2차 전자 방출 계수를 높여야 한다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. [그림 1](a)은 대항방전형 유전 장벽 discharge가 발생하는 방전 공간에서 전위의 분포를 모식적으로 나타낸 것이다. 그림에서 보면 cathode drop 부위에서 대부분의 전압 강하가 발생하는 것을 알 수 있는데, 이것은 방전 공간내의 양이온의 이동도가 전자의 이동도의 약  $10^{-3}$ 배 정도로 느리기 때문에 발생하는 현상이다. 이러한 조건에서 음극 표면에 입사되는 양이온의 2차 전자 발생 계수를  $\gamma$ 라 하면, 글로우 방전에 공급되는 전기 에너지 중에서 전자에 전달되는 에너지는 다음의 식과 같이 주어진다.<sup>[1]</sup>

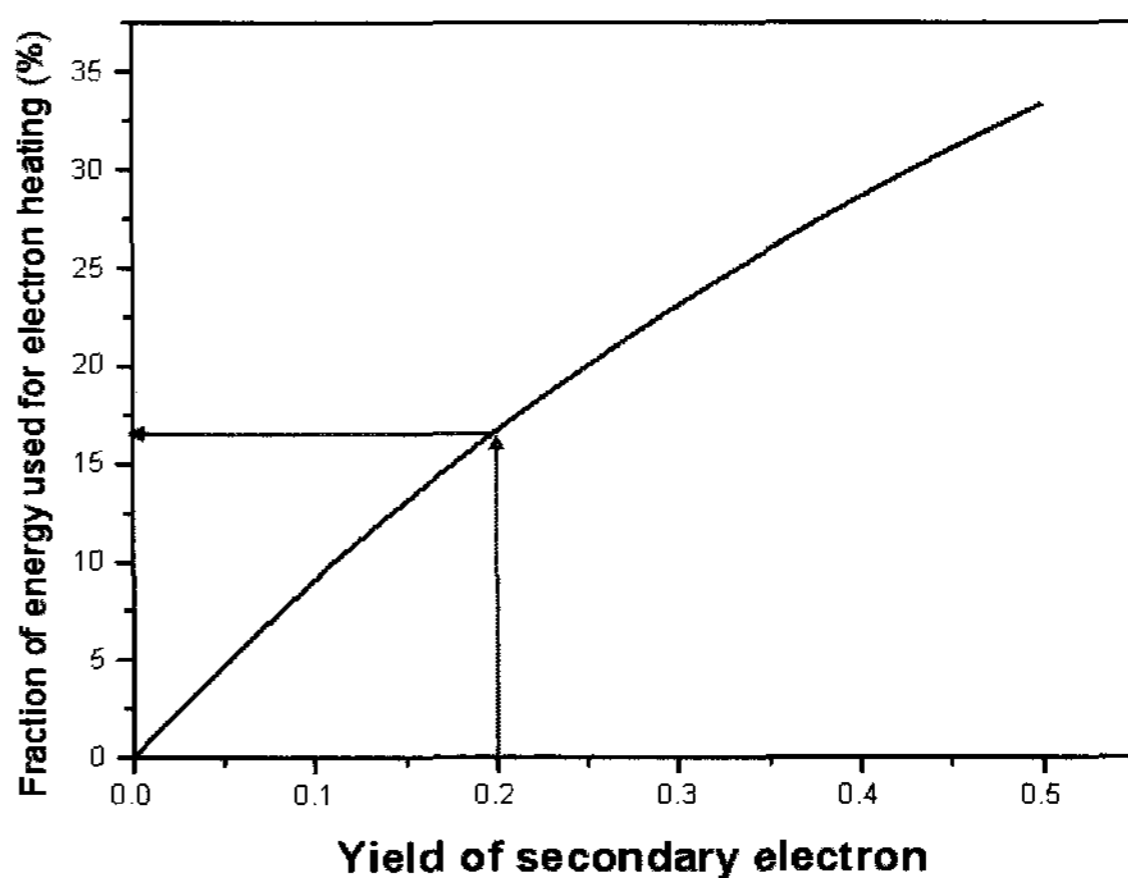
$$\frac{P_{elec.heating}}{P_{total\ input}} = \frac{J_e \times V_{sheath}}{J_{total} \times V_{sheath}} = \frac{\gamma}{1 + \gamma} \quad (1)$$

상기 식을 그래프로 나타내면 [그림 1](b)와 같은데, 2차 전자 방출 계수가 증가함에 따라 방전 cell에 인가된 에너지 중에서 전자를 가열하는데 사용되는 에너지의 비율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이에 따라 2차 전자 방출 계수가 증가함에 따라 가열된 전자에 의하여 Xe 이온을 여기시키는 확률이 증가하기 때문에 발광 효율이 증가하는 것이다. 즉 PDP에서 발광 효율을 향상시키기 위해서는 2차 전자 방출 계수가 높은 재료의 개발이 필수적이다.

MgO는 우수한 2차 전자 방출 계수 및 내 sputtering 특성을 동시에 갖고 있기 때문에 AC-PDP의 개발 초기부터 유전체 표면에 코팅되어 전자 방출층 겸 유전체 보호막으로 사용되어 왔다. 그러나 최근 PDP의 해상도가 증가하고, 표시 면적이 증가함에 따라 발광 효율을 획기적으로 향상시켜 소비 전력을 더욱 감소시켜야 할 필요성이 요구되고 있다. 또한, 최근 방전 delay를 감소시켜 single scan driving을 구현하기 위한 전자 방출 재료의 개발 필요성이 요구되고 있다. 따라서 본 review에서는 MgO의 2차 전자 방출 계수



(a)



(b)

[그림 1] 글로우 방전 공간의 전위 분포(a) 및 이차 전자 방출 계수에 따른 전자 가열 효율(b).

에 영향을 미치는 재료적인 인자에 대하여 살펴보기로 하고, 이를 배경으로 향후 발전 전망을 조망하기로 한다.

## II. MgO의 물리적 특성과 2차 전자 방출 기구

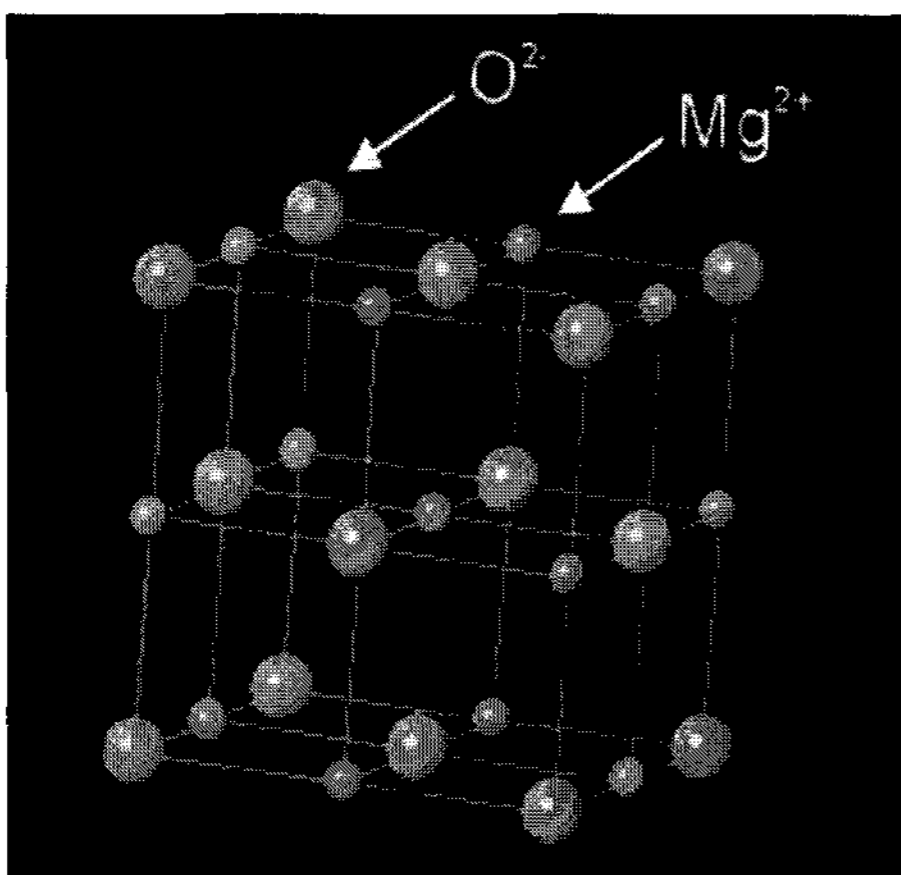
### 1. MgO의 물리적 특성

MgO는 전형적인 이온 결합성 화합물로서  $Mg^{2+}$  이온과  $O^{2-}$  이온이 정전기적인 인력에 의하여 결합되어 [그림 2]와 같이 면심 입방 결정 구조를 가진 산화물이다. MgO는 융점이  $2800^{\circ}C$ 로 높고, 밀도가  $3.58g/cm^3$ , 비유전 상수가 9.7이며, 열팽창 계수는  $8.0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 이다.

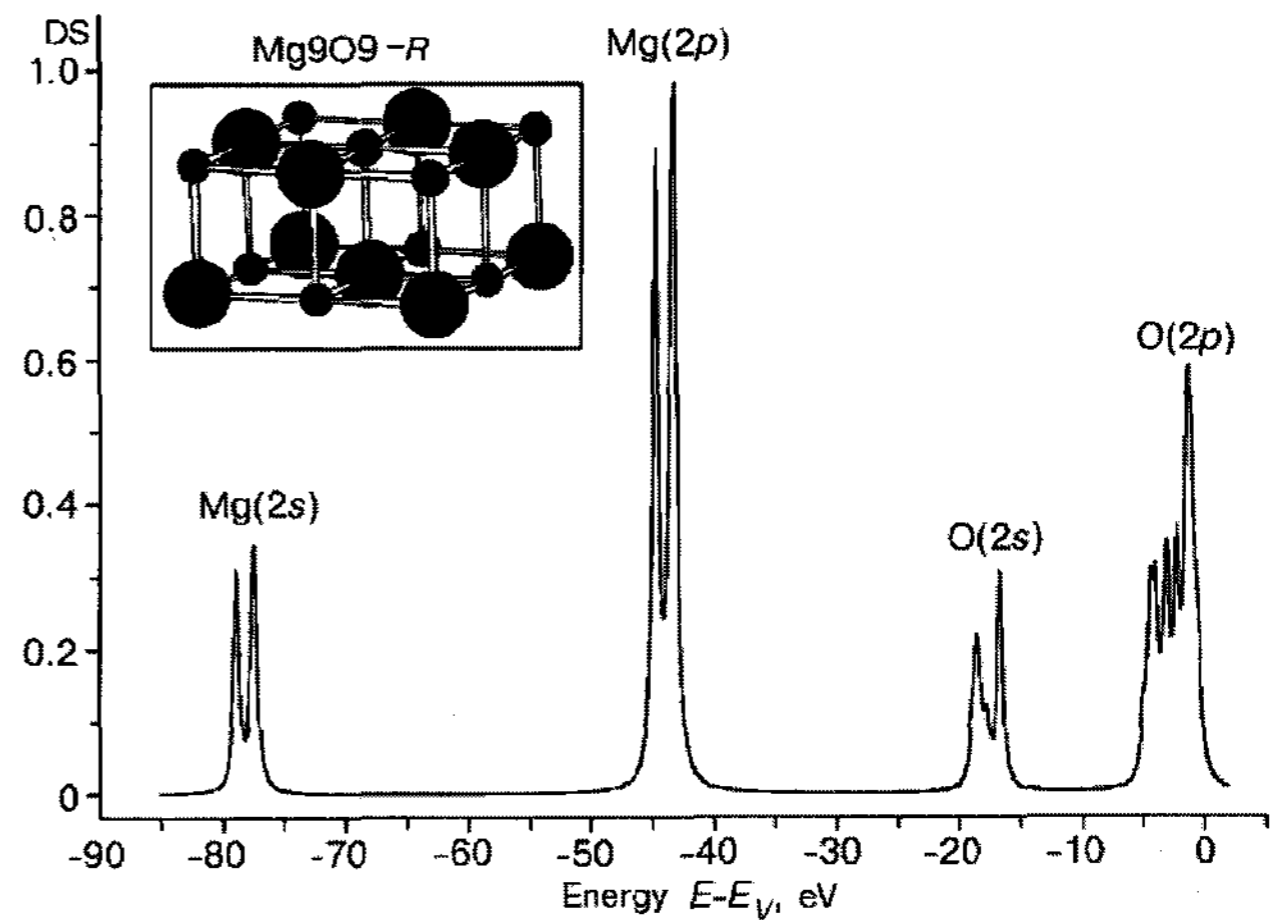
MgO의 전자 방출 특성에서 가장 중요한 영향을 미치는 물리적 특성은 MgO의 energy band 구조이다. MgO 결정 구조내의 density of state(DOS)를 density functional theory(DFT)를 이용하여 이론적으로 계산한 결과를 [그림 3]에 나타내었다.<sup>[2]</sup> 그림에서 보면, Mg(2s) 및 Mg(2p)의 DOS가 40-80eV에 분포하고 있고, O(2s) 및 O(2p) 원자가 밴드가 0-20eV의 에너지 범위에 존재하는 것을 볼 수 있다. 이들 계산 결과를 보면, O(2p) 원자가 전자(valence band electron)가 약 5eV 정도의 밴드 폭을 갖고 가장 높은 에너지 준위에 위치하고 있기 때문에, 이들 밴드에 위치한 전자들이 외부 에너지에 의하여 쉽게 방출될 것임을 알 수 있다.

이러한 밴드 구조와 더불어 MgO로부터 전자 방출에 영향을 미치는 또 하나의 물리적 특성은 band gap과 electron affinity이다. MgO의 band gap energy는 약 7.8eV로 측정되거나 이론적으로 예측되고 있다.<sup>[3]</sup> 그러나 이 band gap energy는 측정하는 방법에 따라 서로 다른 값이 보고되고 있을 뿐만 아니라, 상기 수치는 bulk MgO에 관한 것으로, MgO 재료의 표면에서는 그 값이 1eV 이상 감소하는 것으로 알려져 있다.<sup>[4]</sup>

MgO와 같은 산화물은 대부분 금속 재료에 비하여 electron affinity가 작은 것이 일반적으로 알려져 있으나, 이들 산화물 부도체의 electron affinity를 정확하게 측정하는 것



[그림 2] MgO의 결정 구조의 모식도



[그림 3] DFT 모델을 이용하여 계산한 MgO의 density of state(DOS).

이 곤란한 문제점이 있다. 따라서 MgO의 경우에도 electronic affinity가 정확하게 보고되지 않고 있는데, 대부분의 경우 약 0.3~0.85eV 정도의 값을 가지는 것으로 보고되고 있으나,<sup>[5]</sup> 일부 연구자<sup>[6]</sup>는 negative electron affinity값을 가진다고 주장하고 있다.

### 2. 유전체로부터 2차 전자 방출 기구

열역학적으로 재료 내 전자 에너지 준위와 진공내의 전자 에너지 준위차이에 해당하는 임계 에너지 이상의 에너지를 재료 내 전자에 공급하면, 전자는 재료 밖 진공으로 방출된다. 따라서 AC-PDP 글로우 방전 과정에서 발생하는 다양한 에너지원이 MgO 내의 전자에 임계 에너지 이상의 에너지를 공급하면, MgO 내의 전자가 방전 공간 내로 방출될 수 있게 되는 것이다. 글로우 방전 과정에서 MgO 내의 전자에 공급될 수 있는 에너지 원의 종류는 이온의 중화 반응 에너지, 이온 및 여기종의 운동에너지, 광자 에너지, 전계, 열 에너지 등 다양한 종류가 있는데, 이들 에너지원이 모두 MgO로부터 전자 방출을 유도하게 된다. 이들 에너지 원에 따라 유도되는 2차 전자 방출 현상에 대하여 간단하게 살펴보기로 한다.

#### 1) 이온 중화 에너지에 의한 2차 전자 방출- potential emission

본 전자 방출 메커니즘은 MgO 표면에서 이온화된 가스 원자가 전자와 중화 반응이 발생하고, 이 때 발생된 중화 반응 에너지가 재료내의 전자에 공급되어 전자를 방출시키는 과정이다. [그림 4] (a)에 나타낸 바와 같이 글로우 방전을 통하여 형성된  $Ne^+$  또는  $Xe^+$  이온들이 MgO의 표면에 근접할 때, MgO 내의 O(2p) 원자가 밴드내에 있는 전자가 tunneling 과정에 의하여  $Ne^+$  또는  $Xe^+$  이온등과 중화 반응을 일으키고(화살표 1), 이때 발생한 중화에너지가 원자가 밴드 내에 있는 다른 전자에 전달되어, 전자가 방출되는 과정인 것이다(화살표 2). 이러한 과정을 Auger Neutrali-

zation(AN) 반응이라 하는데, MgO로부터 이차 전자 방출의 주요 기구로 인식되고 있다.

[그림 4](b)는 이론적으로 계산된 MgO의 O(2p) 원자가 밴드(valence band)와 Ne<sup>+</sup> 및 Xe<sup>+</sup> 이온의 실제 이온화 에너지를 도입하여 나타낸 에너지 준위의 그림이다. 그림에서 보면, Xe<sup>+</sup> 이온의 에너지 준위는 O(2p) 원자가 에너지 밴드 범위 내에 존재하는 것을 볼 수 있고, Ne<sup>+</sup> 이온은 O(2p) 원자가 밴드 아래 대비 7.92eV가량 아래에 존재하는 것을 알 수 있다.

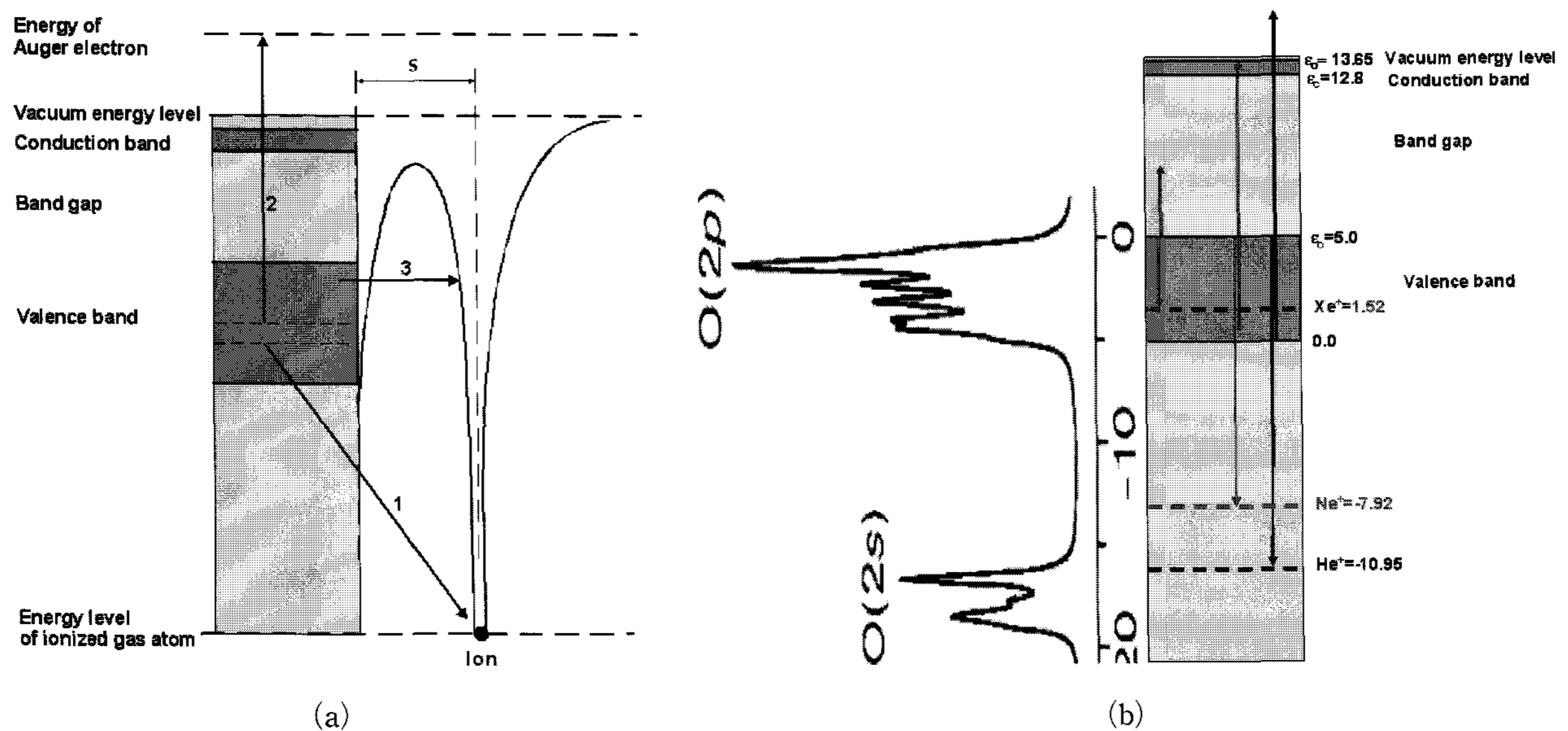
Ne<sup>+</sup> 이온이 MgO 표면에 접근하여 원자가 전자와의 반응에 의하여 중화 반응이 발생하면, 전자 에너지 준위와 Ne<sup>+</sup> 이온의 에너지 준위 차이에 해당하는 에너지가 발생하고, 이때 발생한 에너지가 O(2p) 원자가 밴드내의 다른 전자에 공급되어 방전 공간 내로 전자를 방출하게 될 것이다. 그림에서는 O(2p) 원자가 전자 밴드의 최상부의 전자가 중화 반응을 일으키는 경우를 나타내었는데(하향 화살표), 이 경우 원자가 밴드내의 대부분의 전자가 이때 발생한 중화 반응 에너지를 받아서 밴드 갭과 electron affinity 에너지 갭을 극복하고 방출되는 것이 가능할 것임을 알 수 있다. 그러나 원자가 밴드 내에서 하부 준위에 존재하는 전자가 중화 반응을 일으키는 경우에는 중화 에너지가 상기의 에너지 갭을 극복할 만큼 크지 못하기 때문에, 원자가 밴드내의 상당 분률의 전자를 2차 전자로 방출하지 못한다. 즉 중화 반응이 발생하는 전자의 에너지 준위에 따라, 중화 반응 에너지에 의하여 방출될 수 있는 density of state가 크게 변화하게 되기 때문에, Ne<sup>+</sup> 이온의 경우 O(2p) 원자가 전자의 모든 전자가 AN 반응에 참여하는 것이 아니라 일부만이 참여하고 있다. 이에 비하여 He<sup>+</sup> 이온은 중화 반응에너지가 더욱 크기 때문에, O(2p) 원자가 밴드 내에 존재하는 대부분의 전자를 AN 반응에 의하여 방출시키는 것이 가능하다.

Ne<sup>+</sup> 이온에 비하여 Xe<sup>+</sup> 이온은 이온화 에너지가 상대적으로 작기 때문에([표 1] 참조), Xe<sup>+</sup> 이온의 에너지 준위는

[그림 4](b)에 나타낸 바와 같이 O(2p) 원자가 밴드 범위 내에 위치하게 된다. ac-PDP의 방전 효율 및 수명 개선에 대한 요구가 최근 더욱 증가함에 따라, 방전 개스 내의 Xe 함량이 지속적으로 증가하고 있고, 이에 따라 Xe<sup>+</sup> 이온에 의한 2차 전자 방출 특성이 매우 중요한 이슈로 부각되고 있다. Xe 함량이 증가되면, 방전 개스 내의 Ne<sup>+</sup> 이온에 대한 Xe<sup>+</sup> 이온의 상대적 분률이 성분비 이상으로 급격하게 증가한다.<sup>16)</sup> 즉 대부분의 방전 개스 내의 이온이 Xe<sup>+</sup> 이온으로 이루어지게 되고, 이에 따라 Xe<sup>+</sup> 이온에 의한 2차 전자 방출 계수가 방전 개시 전압을 결정하게 되는 것이다.

Xe<sup>+</sup> 이온이 MgO 표면에서 중화 반응이 발생하는 경우를 살펴보기로 한다. 만약 O(2p) 원자가 밴드 내에서 가장 높은 에너지 준위를 가진 전자가 Xe<sup>+</sup> 이온과 중화 반응을 일으키는 경우(하향 화살표), 이때 발생하는 에너지는 1.52 eV가 된다. 즉 중화 반응에서 발생할 수 있는 최대 에너지가 1.52eV인 것이다. 이 중화 반응에너지가 가장 높은 에너지 준위에 위치해 있는 전자에 공급되어도, 전자는 band gap내의 forbidden 에너지 준위에 위치하게 된다. 따라서 Xe<sup>+</sup> 이온은 상기의 AN 반응에 의하여 전자를 방출하는 것이 불가능하게 되고, Xe의 함량이 증가함에 따라 방전 전압이 증가하게 되는 것이다.

한편 이온화 에너지가 낮은 Xe<sup>+</sup> 이온은 MgO 표면에서 상기의 AN 반응 대신 전자 한 개가 반응에 참여하는 resonance neutralization(RN) 반응으로 중화되는 것이 가능하다. 즉 [그림 4](a)의 화살표 '3'에 나타낸 바와 같이 이온과 같이 동일한 에너지 준위에 있는 원자가 전자는 터널링 반응에 의하여 이온과 결합하여 중화되는 RN중화 반응이 발생하게 된다. 이 RN 반응을 통하여 Xe<sup>+</sup> 이온은 중화되며, MgO 재료 내에 정공(hole)이 하나 생성되고, 2차 전자는 방출되지 않는다. 이에 비하여 AN 반응의 경우에는 MgO 내에 정공이 1+ $\gamma$ 개 만큼 생성된다( $\gamma$ : 이차 전자 발생 계수). 따라서 Xe<sup>+</sup> 이온의 함량이 높은 경우, 재료 내 정



[그림 4] Auger neutralization 반응에 의한 전자 방출 기구(a) 및 MgO 재료에서 AN 반응 시 각종 이온의 상대적 에너지 준위(b).

공 발생에 의한 wall charge(정공이 wall charge를 발생시킨다는 사실은 다음 절 참조)가 상대적으로 작고, 이에 따라 방전의 안정성도 떨어지는 문제점을 유발한다.

2) 운동 에너지에 의한 2차 전자 방출-kinetic emission

재료 표면에 입사되는 입자의 운동에너지가 재료 내의 전자에 인가되어, 전자를 방전 공간 내로 방출하는 현상이다. [그림 5]는 He<sup>+</sup> 이온을 MgO 표면에 100에서 3,000eV의 가속 에너지로 충돌시켰을 때, 얻어지는 2차 전자방출 계수를 측정하여 나타낸 것이다.<sup>[4]</sup> 그림에서 보면, 이온 에너지가 증가함에 따라 전자 방출 계수가 증가하고, He<sup>+</sup> 이온의 경우에는 2차 전자 방출 계수가 1 이상으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 He<sup>+</sup> 이온이 MgO 내부로 침투하면서 다중 충돌에 의한 에너지 전달이 효과적으로 발생하기 때문이다. 금속 재료의 경우에는 kinetic emission에 의하여 발생할 수 있는 이온의 운동에너지가 수 KeV정도이나, MgO와 같이 유전체의 경우에는 [그림 5]에서 나타낸 바와 같이 100eV이하까지도 kinetic emission이 지속적으로 발생하는 것으로 알려져 있다. 만약 앞 절의 AN 기구에 의한 potential emission에 의하여 전자가 방출되는 경우, 2차 전자 방출계수가 이온의 운동에너지와는 상관없이 일정한 값을 가져야 할 것이다.

AC-PDP 방전 cell 내에서 kinetic emission에 의한 전자 방출을 유도할 수 있는 것은 cathode drop내에서 가속된 Ne<sup>+</sup> 또는 Xe<sup>+</sup> 이온을 포함하여, 방전 공간 내에 생성된 다양한 여기종 등이 있다. 대부분의 이온은 글로우 방전 공간에서 낮은 운동 에너지를 갖고 있기 때문에, 이온에 의한 kinetic emission의 발생 가능성은 작다. 이에 비하여 여기종들은 상당히 높은 에너지를 갖고 있다. [표 1]에 나타낸 바와 같이 Xe 여기종을 제외한 방전 가스의 여기종 에너지가 O(2p) 원자가 전자 밴드 내에서 전자를 방출하는데 필

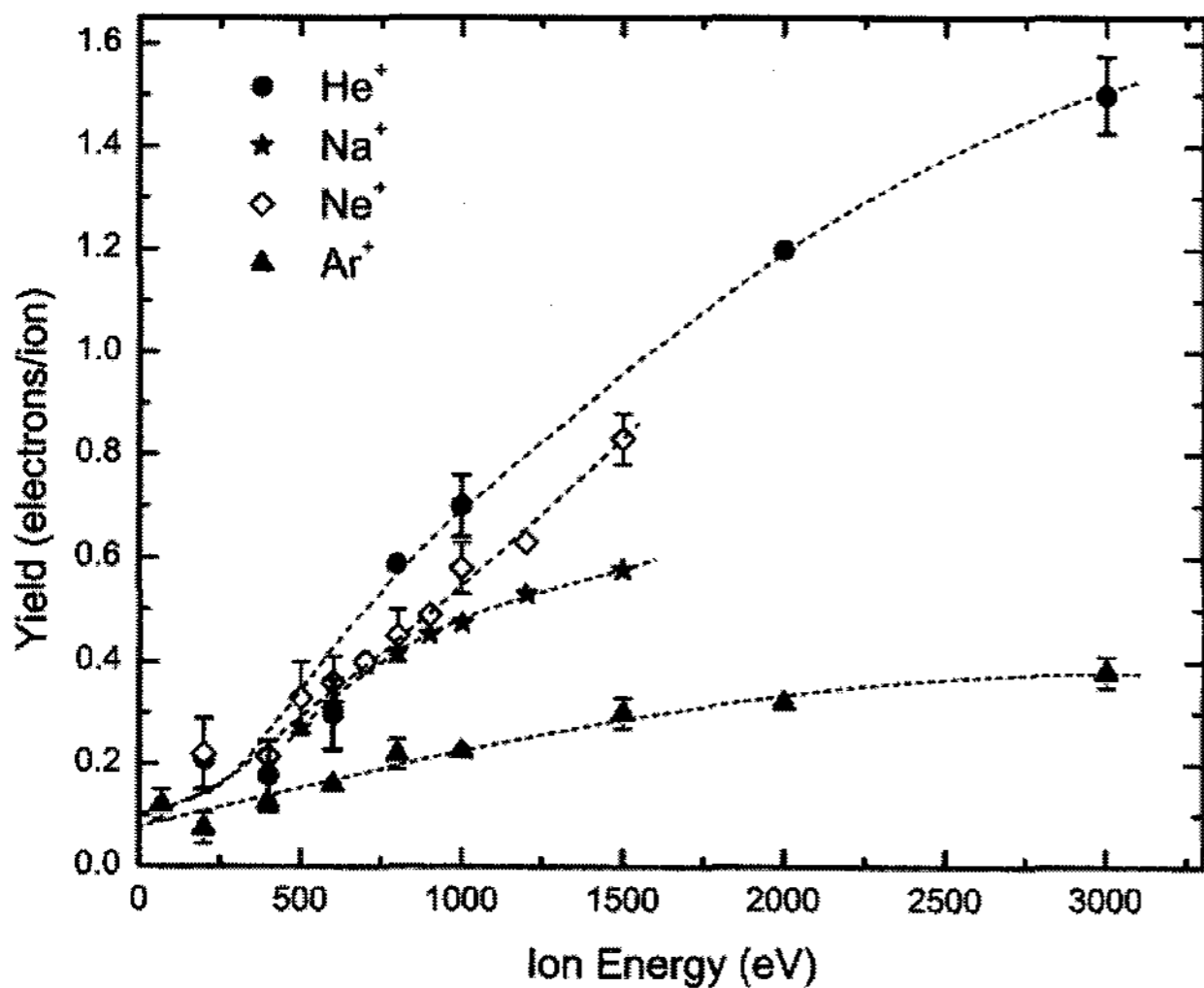
[표 1] 방전 가스의 이온화 에너지 및 여기종의 에너지

Gas	Ionization Energy	Resonance Energy	Meta-stable Energy
He	24.6 eV	21.2 eV	19.8 eV
Ne	21.6 eV	16.6 eV	16.6 eV
Ar	15.8 eV	11.6 eV	11.5 eV
Kr	14.0 eV	10.0 eV	9.9 eV
Xe	12.1 eV	8.4 eV	8.3 eV

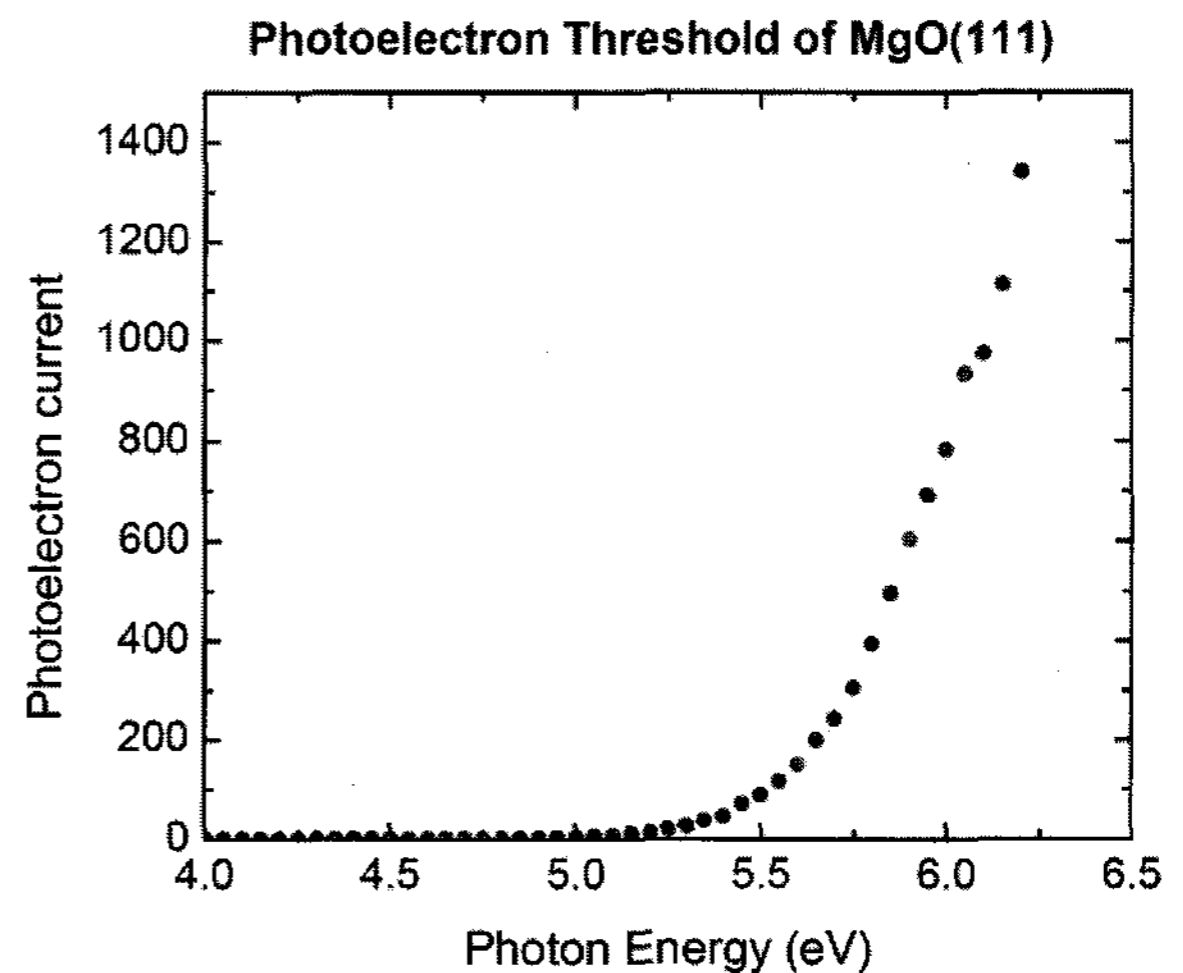
요한 에너지 (band-gap energy + electron affinity = 7.8 + 0.8 = 8.6eV)보다 큰 것을 알 수 있다. 예를 들면 Ne 여기종은 16.6eV 에너지를 갖고 있기 때문에, 이들 에너지가 충돌에 의하여 재료내의 전자에 공급될 경우 2차 전자 방출에 기여할 수 있게 될 것이다.

3) 광자 에너지에 의한 2차 전자 방출-photoelectron emission

재료의 표면에 입사되는 광자의 에너지가 재료의 전자에 인가되어, 재료 밖으로 전자를 방출시키는 현상은 photoelectron emission 현상으로 잘 알려져 있는 것이다. 즉 광자 에너지가 MgO내 전자가 방출되는데 필요한 임계 에너지 (band gap 에너지 + electron affinity = 8.6eV) 이상이 되면, 전자가 방출되는 것이다. [그림 6]은 MgO 표면에 입사되는 광자에너지에 따른 방출되는 광전자 숫자를 나타내고 있다. 그림에서 보면, 전자 방출이 일반적으로 알려져 있는 방출에 필요한 임계 에너지보다 작은 값인 약 5.5eV 정도의 광자 에너지에서 전자가 방출되기 시작하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 MgO 표면에서 band gap이 감소되는 현상, 실제 band gap 에너지의 측정 에러, 재료내의 결함 존재등에 의하여 설명되고 있으나 분명하지는 않다. 그러나 [그림 6]에서 볼 수 있는 것은 AC-PDP 글로우 방전시에 발생하는 VUV 및 UV에 의하여 2차 전자가 용이하게 발생할 수 있는 것을 보여주고 있다.



[그림 5] MgO 표면으로 가속되어 충돌한 이온에 의하여 발생된 2차 전자 방출 계수



[그림 6] 광자에너지에 따른 MgO에서의 전자 방출.<sup>[4]</sup>



#### 4) 기타 에너지에 의한 2차 전자 방출

상기의 에너지 이외에 MgO 표면으로부터 전자를 방출시키는데 기여할 수 있는 에너지로서는 열에너지 및 전기장이 있다. 글로우 방전시 재료가 가열되는 현상에 의하여 가열된 전자가 탈출에 임계 에너지를 극복하여 방출되는 현상이다. 재료 내 결함 밀도가 낮은 단결정 MgO에 있어서는 이들 기구에 의한 전자의 방출이 무시할 수 있으나, ac-PDP에서 사용되는 MgO 박막의 경우에는 재료의 온도 변화가 2차 전자 방출 특히 delayed emission에 기여하게 된다. 이 부분에 대해서는 다음 절에서 좀 더 자세히 토의하기로 한다.

AC-PDP에서 전기장은 인가된 전기장 및 wall charge에 의하여 유도될 수 있는데, 이러한 전기장은 전도대에 있는 전자와 같이 mobile한 전하를 재료 내에서 가속시키게 되고, 이 과정에서 얻어진 에너지가 electron affinity보다 커지게 되면 전자가 방출되게 된다.<sup>[7]</sup> 이러한 방출의 경우에도 재료 내 결함 밀도가 낮은 단결정 MgO에 있어서는 이들 기구에 의한 전자의 방출이 무시할 수 있으나, AC-PDP의 MgO 박막의 경우에는 전기장이 2차 전자 방출 특히 delayed emission에 기여하게 된다.

### III. MgO의 결함이 2차 전자 방출 특성에 미치는 영향

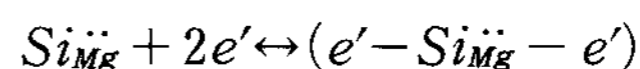
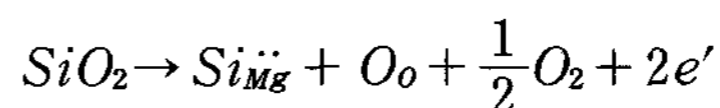
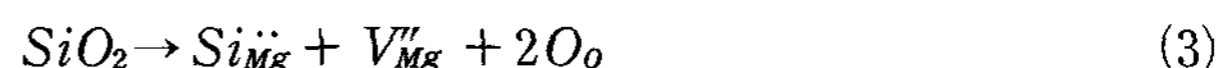
#### 1. MgO내 결함의 종류

지금까지는 MgO의 물리적 특성이 전자 방출 특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 그러나 AC-PDP에서 전자 방출막으로 사용되는 MgO는 다양한 결함을 포함하고 있고, 이들 결함이 앞의 [그림 3]에 나타낸 MgO내 전자의 density of state(DOS)에 영향을 미치게 되기 때문에 이들 결함이 전자 방출 특성을 좌우하게 된다. MgO내의 결함은 크게 점결함, 선결함, 면결함, 불륨 결함이 존재하고, 점 결함은 intrinsic 결함과 extrinsic 결함으로 분류된다. 이들 결함에 대해서는 일반적인 세라믹 관련 서적을 살펴보면 좀 더 자세히 설명되어 있다.<sup>[8]</sup> 이들 결함들 중에서 MgO의 전자 방출 특성에 중요한 영향을 미치는 점 결함에 대하여 간단하게 살펴보기로 한다.

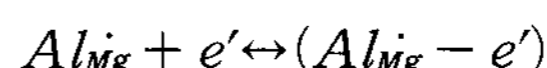
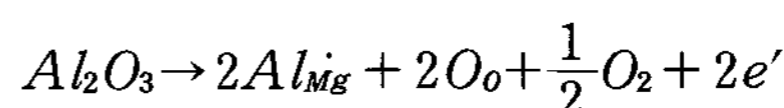
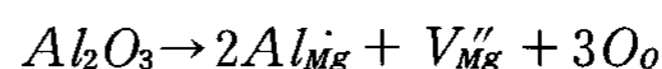
MgO내의 intrinsic 점 결함은 격자 결함인 Schottky 결함과 electronic 결함이 있는데, 이들 결함을 Kroeger-Vink notation을 이용하여 나타내면 다음의 식 (2)와 같다. 즉 Mg 자리와 산소 이온 자리가 동시에 비워지는 Schottky 결함과 재료내의 전자가 전도대로 이동하여 자유 전자가 생성되고, 전자가 빠져나간 자리에는 정공이 형성되는 electronic 결함이 형성되는 것이다. 이들 결함의 형성 에너지는 7.7eV 및 7.8eV이기 때문에 상온에서 이들 intrinsic 결함 농도는  $10^{-6}$ ppm 이하로 계산된다. 이것은 통상적으로 판매되고 있는 MgO 내에 포함되어 있는 불순물의 양보다 무시할 만큼 작다.

$$\begin{aligned} null &= V_{Mg}'' + V_{O}^{\bullet\bullet} & \Delta H_f \text{ Schottky} &= 7.7\text{eV} \\ null &= e' + h^{\bullet} & \Delta H_f \text{ electronic} &= 7.8\text{eV} \end{aligned} \quad (2)$$

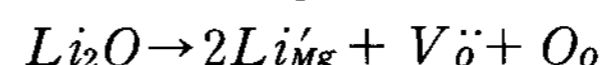
한편 MgO와 같은 이온성 결합 화합물에 불순물이 첨가되면, 재료의 전기 중성도를 만족시키기 위해서 아래의 식 (3)과 같은 결함을 발생시키는데 이러한 결함을 외인성 결함(extrinsic defect)라고 한다.



: defect association

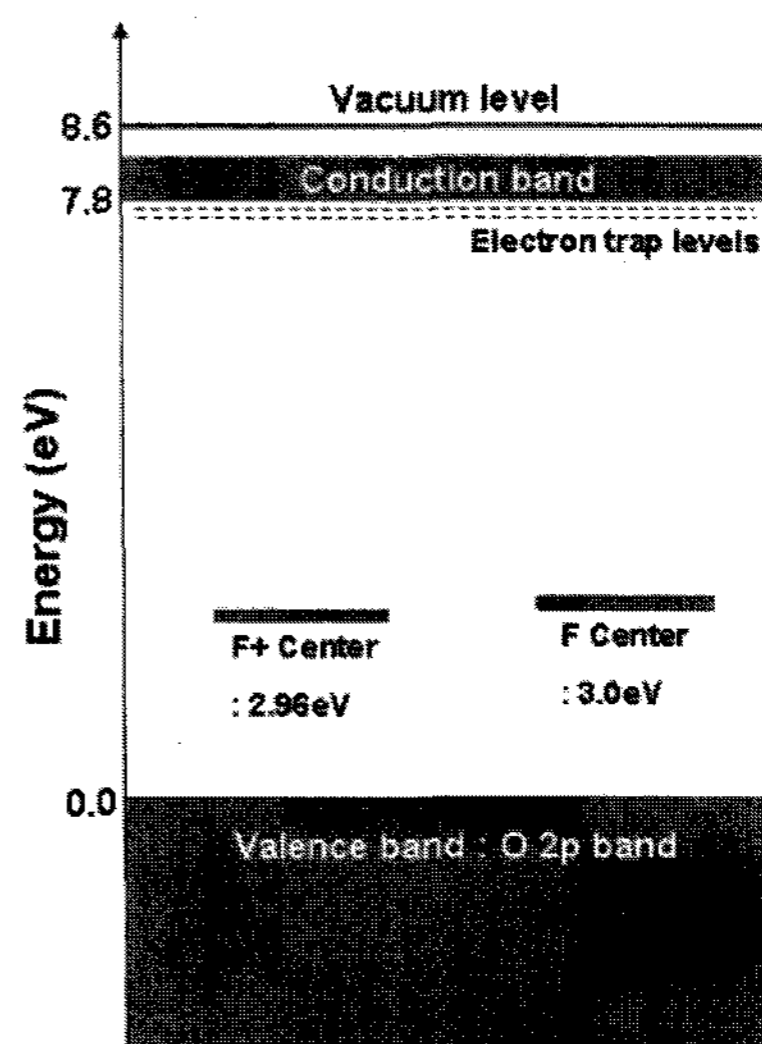


: defect association

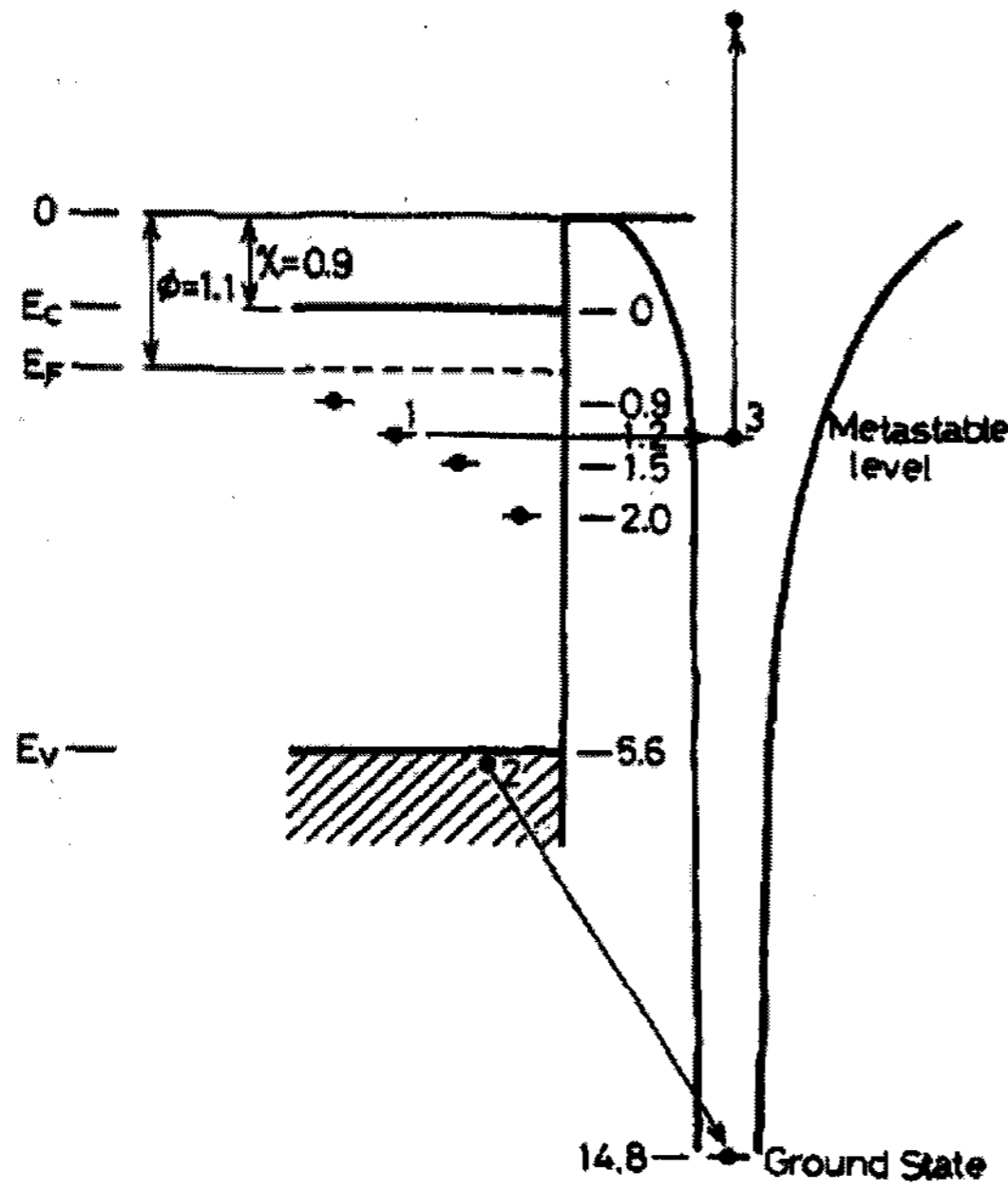


상기의 식에서 보면, 2가 이상의 금속 원소를 포함하는 산화물이 MgO내에 첨가되는 경우에는 Mg 격자 자리에 공공(vacancy)이 생성되거나, 자유 전자가 생성되는 반응을 일으키는 것을 알 수 있다. 이러한 자유 전자는 Mg 자리에 치환된 원소와 결합을 하여, 전기 중성도를 만족시키기도 한다. 이에 비하여 1가 원소를 포함한 산화물의 경우에는 산소 자리에 공공이 생성된다. 이와 같은 산화물은 의도적으로 첨가된 doping 원소일 경우도 있고, MgO를 제조하는 과정에서 혼입되는 불순물일 수도 있다. 대부분의 불순물 또는 도핑 원소의 함량이 수백 ppm이상 이기 때문에, MgO에서 관찰되는 결함은 외인성 결함인 것을 알 수 있다. Non-stoichiometry에 의한 이러한 점 결함이 발생할 수 있으나 본 고에서는 생략하기로 한다.

한편 이와 같은 MgO의 점 결함은 주위의 전자와 결합하여 color center(F center)를 만드는데, 이들의 특성에 대하여 간단하게 살펴보기로 한다. 상기 식에서 나타낸  $V_{O}^{\bullet\bullet}$ 는



[그림 7] F-type center의 에너지 준위



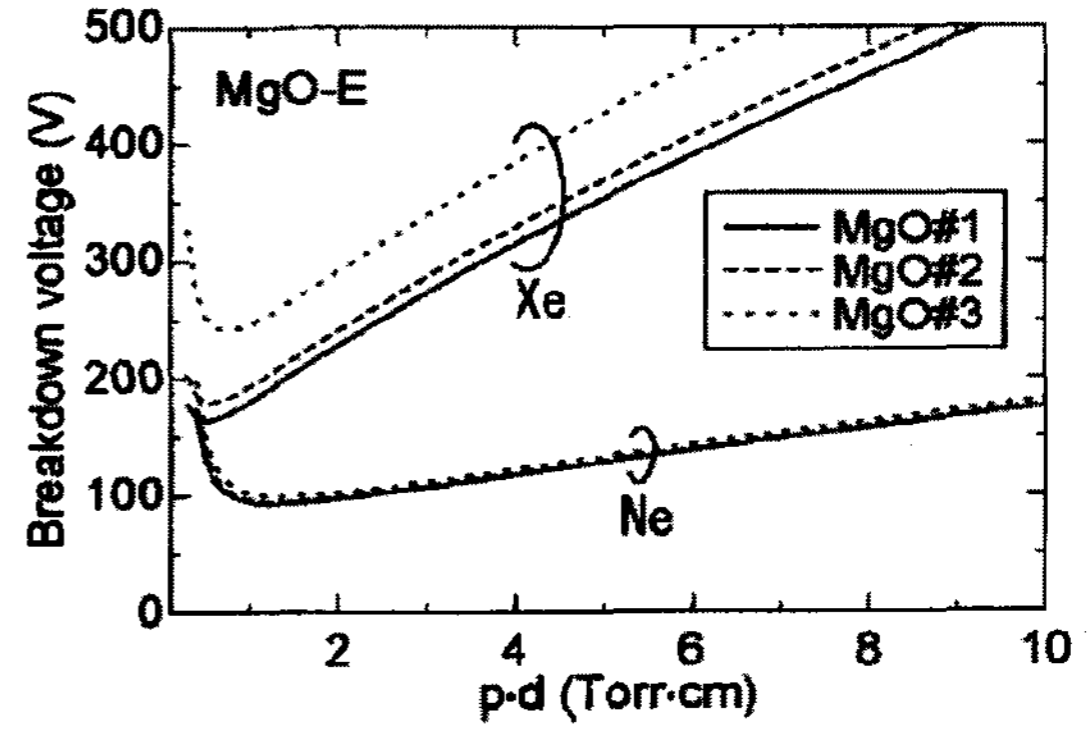
[그림 8] Band gap내의 결함 에너지 준위들이 2차 전자 방출에 미치는 영향의 모식도<sup>[11]</sup>

산소 이온(O<sup>2-</sup>)이 제거되어 산소 격자 자리가 비워 있는 상태로 주위의 산소 격자 자리에 비하여 전자가 2개가 없는 상태이다. 따라서 이들 빈 자리에 전자가 채워지는 것이 열역학적으로 안정한 상태가 되는데, 전자가 하나가 채워져 있는 것을 F<sup>+</sup> center, 전자가 2개 다 채워져 있는 상태를 F center라 한다. 이들 결함의 에너지 상태를 [그림 7]에 나타내었다.<sup>[9]</sup> 그림에서 보면, F<sup>+</sup> center 및 F center가 band gap내에 결함 에너지 준위를 형성하고 있는 것을 알 수 있고, 이들은 O(2p) 원자가 밴드의 상단에서 약 3eV 정도에 위치하여 있는 것을 알 수 있다.

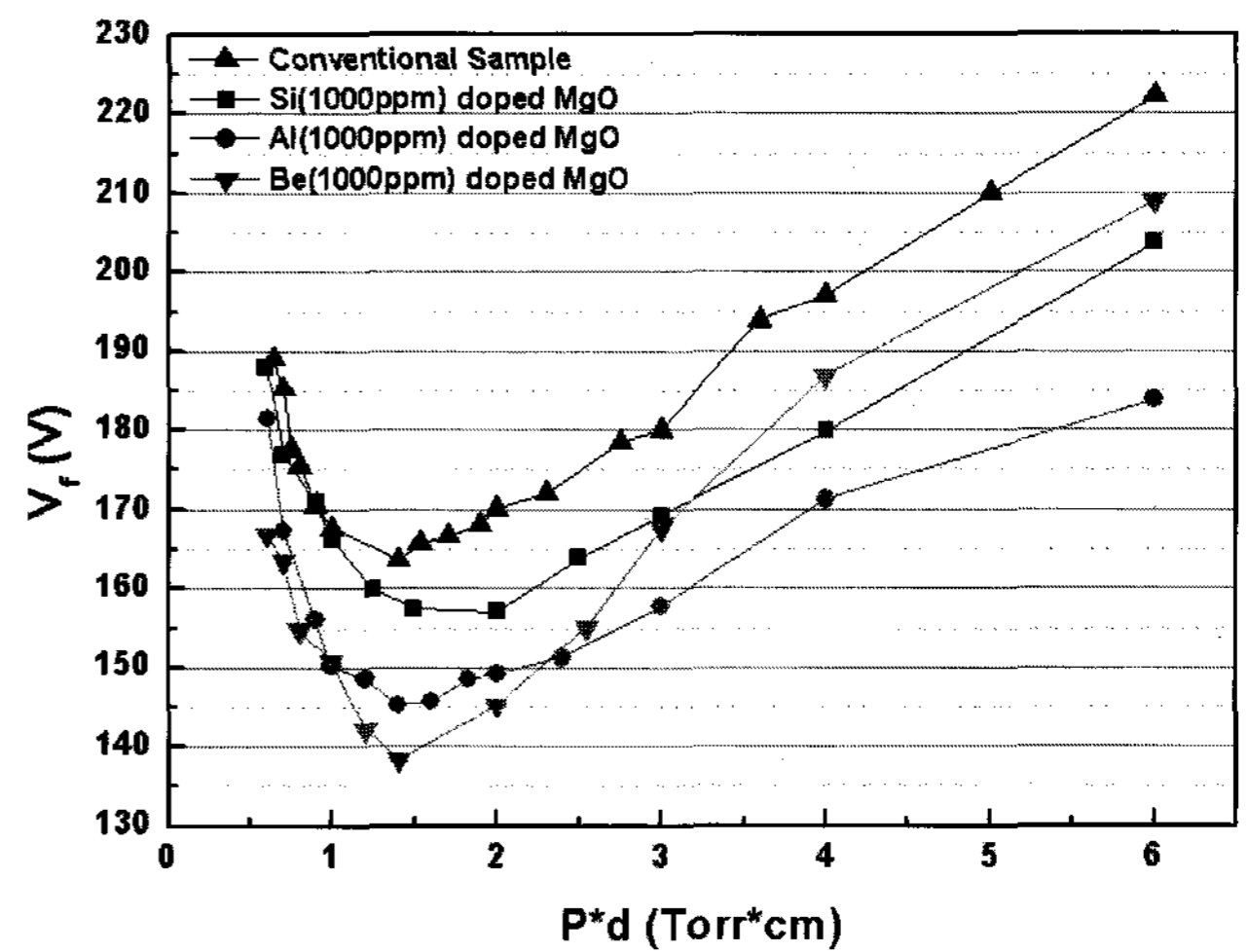
한편 이와 같은 MgO 점 결함에 의한 밴드갭 내의 에너지 준위의 형성은 낮은 이온화 에너지를 가진 원소가 AN 반응에 의하여 2차 전자를 방출할 수 있도록 하는 장점이 있다. [그림 8]에 모식적으로 나타낸 것과 같이, Auger neutralization 반응에 의한 중화에너지가 작은 Xe 이온과 같은 경우, 생성된 에너지가 band gap내의 결함 에너지 준위에 존재하는 전자를 여기시켜 재료 밖으로 방출하는 것이 가능한 것이다.

## 2. MgO내 결함의 농도가 2차 전자 방출 특성에 미치는 영향

MgO내의 외인성(extrinsic) 결함 농도는 수백 ppm 정도가 대부분이기 때문에, 이들 결함에 포함되어 있는 전자의 DOS는 lattice O(2p) 원자가 전자 band의 DOS대비 1/100~1/1000 정도의 수준이다. 따라서 Ne<sup>+</sup> 이온과 같이 O(2p) 원자가 전자와의 AN 반응에 의하여 2차 전자를 방출하는 글로우 방전에서는 이들 결함이 방전 개시 전압에 영향을 미치지 않을 것이 분명하다. 그러나 방전 가스에 Xe의



[그림 9] F-type center의 농도가 조절된 MgO 박막의 방전 가스에 따른 방전 개시 전압.



[그림 10] MgO 내의 도핑 원소가 방전 개시 전압에 미치는 영향

함량이 높은 경우에는 이들의 영향이 상당히 미치게 될 것이다. 즉 이온화 에너지가 낮은 Xe<sup>+</sup> 이온이 중화되면서 발생하는 에너지가 [그림 8]과 같이 높은 에너지 상태의 결함에너지 준위에 있는 전자를 여기시켜 방출시키는 것이 가능하게 되기 때문이다. [그림 9]는 MgO 막을 형성하는 과정에서 산소 분압을 조절하여 F-type center의 농도를 조절한 박막의 방전 개시 전압을 Ne 방전 가스 또는 Xe 방전 가스를 이용하여 측정한 결과를 나타내고 있다.<sup>[10]</sup> 그림에서 볼 수 있듯이 F-type center의 농도가 변화함에 따라서 Ne 방전 가스에서는 방전 개시 전압의 변화가 없으나, Xe 가스에서는 현저하게 그의 영향이 나타나는 것을 알 수 있다.

유사하게 MgO 내에 doping을 하여 extrinsic 결함을 의도적으로 유도하고, 이를 과정을 통하여 생성된 결함 역시 방전 전압에 동일하게 영향을 미친다. [그림 10]은 doping 원소에 따른 Paschen curve 를 보여주고 있다. 그림에서 보면 doping이 실시된 시료의 방전 전압이 doping 되지 않은 원소에 비하여 낮은 것을 알 수 있고, 원소에 따라서 방전 전압이 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 doping 원소의 종류에 따라서 생성되는 결함의 종류 및 에너지 준위가 영향을 받기 때문이다.

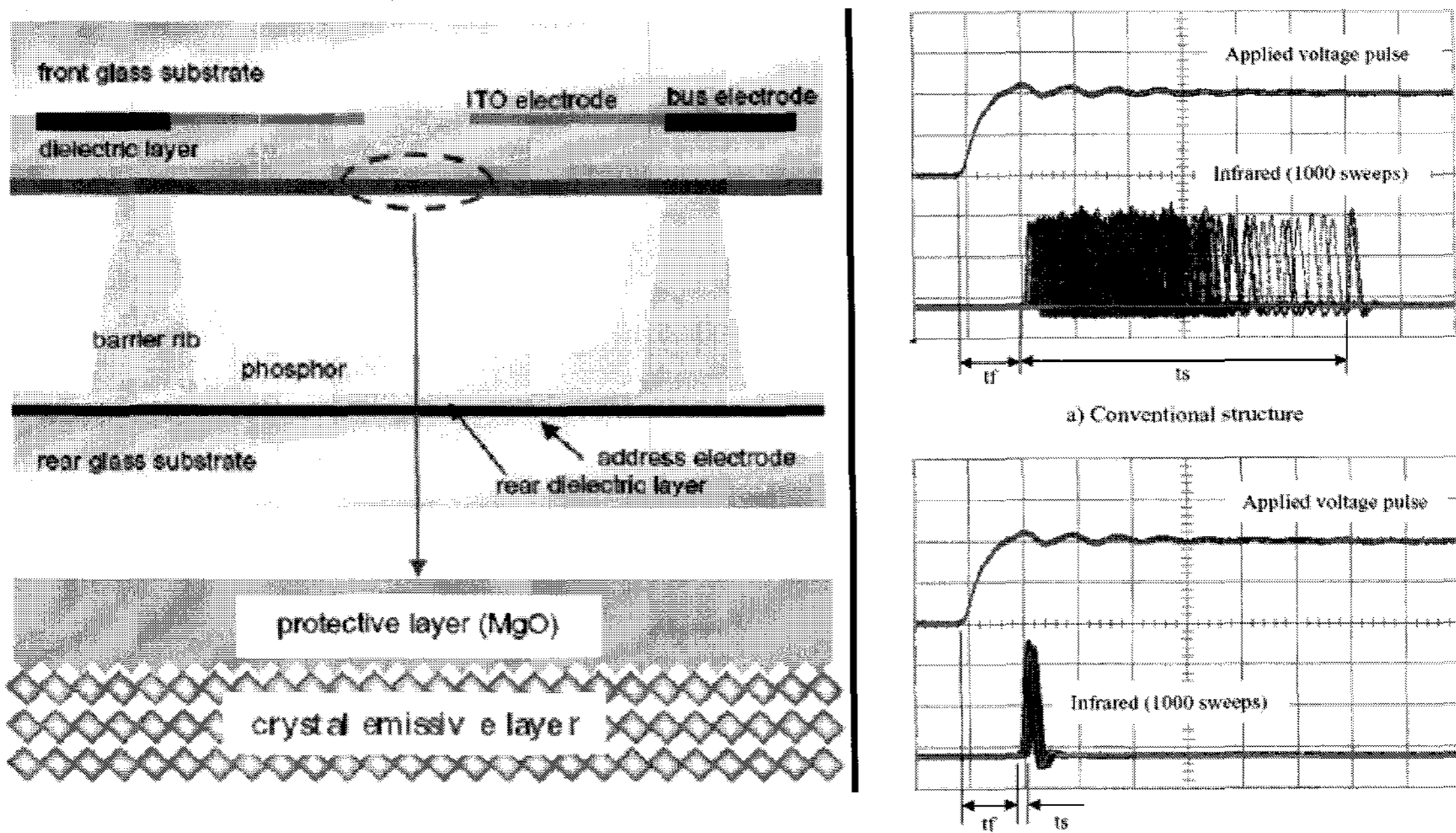
### IV. MgO에서 delayed electron emission

한편 MgO 내의 전자는 방전이 종료되고 난 후에도 지속적으로 방출되는 경우가 관찰되는데, 이러한 현상을 delayed electron emission 또는 exo-emission(exothermic emission)라고 한다. 이와 같은 전자 방출 특성은 방전이 개시될 때 필요한 방전 공간에 씨앗 전자(seed electron)를 제공한다는 점에서 매우 중요한 현상이다. AC-PDP에서 전극간에 인가된 방전 전압은 방전 공간의 가스 원자를 이온화시킬 만큼 크지 않기 때문에 방전 공간 내에

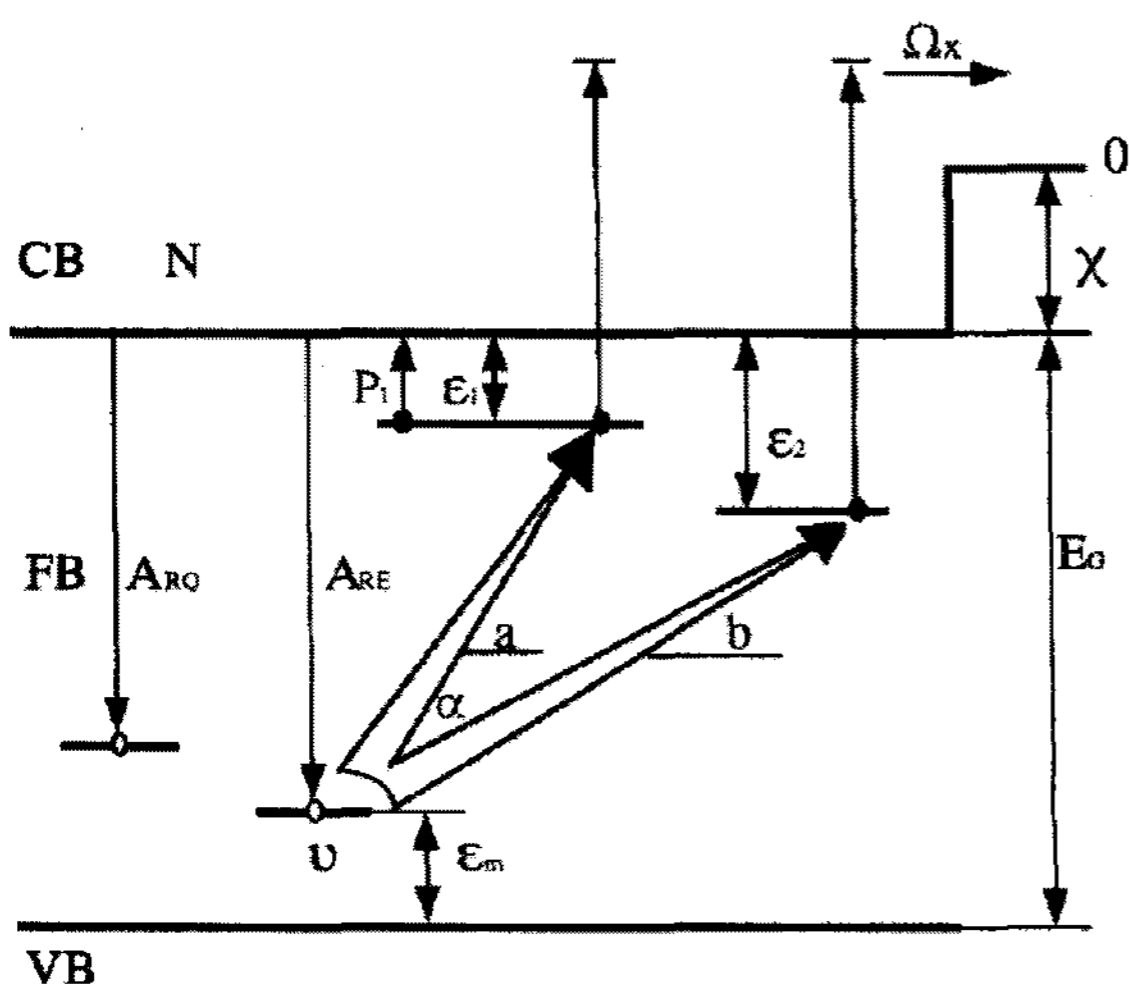
씨앗 전자가 존재하여야 방전이 개시된다. 따라서 방전 지연 시간의 산포는 이들 씨앗 전자가 cosmic ray 등의 고 에너지 입자와의 충돌에 의하여 생성 여부에 의하여 좌우되기 때문에 확률적인 분포를 하게 된다.

최근 Pioneer사에서는 MgO 박막 표면에 MgO 나노 입자를 산포시켜 이들로부터 방전 후 씨앗 전자를 방전 공간 내로 방출하도록 하여 방전 지연 시간을 획기적으로 단축시킨 결과를 보고하고 있다.<sup>[11]</sup> [그림 11]은 이들의 결과를 보여주고 있는데, 방전의 statistical delay가 기존의 패널에 비하여 1/80 정도 감소하였고, 이를 이용하여 single scan full HD 구동을 한 것을 보고하고 있다.

이와 같은 delayed electron emission 현상의 경우도



[그림 11] Pioneer 사의 CEL 구조에 의한 방전 지연시간의 감축 결과



[그림 12] Delayed electron emission 기구의 모식도

MgO 내의 전자에 외부에서 에너지가 공급되어 전자를 외부로 방출하는 기구이다. 단지 이 경우에는 2차 전자 방출시 주요 에너지원이었던 이온 중화에너지, 여기종의 에너지, 광자 에너지 등이 존재하지 않는다. 따라서 다른 형태의 에너지가 delayed electron emission에 의한 씨앗 전자를 제공하기 위해서 필요한데, 이러한 가능성으로 제시되고 있는 것이 재료 내 결함간의 recombination energy이다. 즉 [그림 12]에 나타낸 바와 같이 전도대로 여기된 전자 또는 여기 에너지 준위까지 여기된 전자가 기저 상태로 천이하거나, 밴드 갭내의 정공과 recombination 반응을 일으키면서 발생된 에너지가 결함 에너지 준위에 있는 전자를 여기시켜 재료의 외부로 방출시키는 과정이다. Pioneer사에서는 이러한 recombination 반응의 증거로서 cathodoluminescence를 측정하여 230nm 피크를 가진 spectra를 제시하고 있다.<sup>[11]</sup>

## V. 결 론

AC-PDP의 전자 방출층으로 사용되는 MgO로부터 전자 방출 현상에 대한 기초적인 현상에 대하여 개괄적으로 review하였다. 향후 MgO의 전자 방출 특성을 더욱 향상시키기 위해서는 전자 방출 특성에 미치는 각종 물리적 특성에 대한 정략적인 평가 및 이론적인 분석이 필수적인데, 이들 연구는 국내에서 거의 진행되고 있지 않다. 따라서 기초 원천 기술에 근거한 향후 MgO의 발전을 기대한다.

## VI. 감사의 글

NRL research program과 21C Frontier Research Program을 통하여 재정적인 지원을 해주신 대한민국 정부와 각 사업단 분들께 감사의 말씀을 전합니다.

### 참 고 문 헌

- [1] R. Ganter, Th. Callegari, L. C. Pitchford, and J. P. Boeuf, *Applied Surface Science*, 192, pp.299-308 (2002).
- [2] A.I. Avdeev and G.M. Zhidomirov, *J. of Structural Chemistry*, 44(6), pp.918-926(2003).
- [3] R.C. Whited, C.J. Flaten, and W. C. Walker, *Solid State Commun.*, 13(11), pp.1903-1905(1973).
- [4] P. Riccardi, M. Ishimoto, P. Barone, and R. A. Baragiola, *Surface Science*, 571, pp.L305-L310 (2004).
- [5] W. S. Khokley and K. M. van Vliet, *Physical Review*, 128(3), pp.1123-1128(1962).

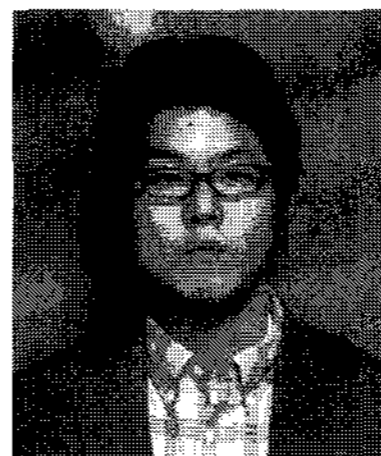
- [6] J. P. Boeuf et al., *IDRC*, pp.209-220(1998).
- [7] H. D. Hagstrum, *Physical Review*, 122(1), pp.83-113(1961).
- [8] Y.M. Chiang, et al., *Physical Ceramics*, MIT Press, 1987.
- [9] R.I. Eglitis, A.I. Popov et al., *Computational Materials Science*, 5, pp.298-306(1996).
- [10] Y. Motoyama et al, *J. Appl. Phys.*, 95(12), pp. 8419-8424(2004).
- [11] M. Amatsuchi, A. Hirota, H. Lin, T. Naoi, E. Otani, H. Taniguchi, and K. Amemiya, *IDW 05 digest*, pp.435-438(2005).

## 저 자 소 개



김 용 석

1980년 2월 서울대학교 금속공학과 졸업(학사), 1982년 2월 KAIST 재료공학과 졸업(석사), 1989년 6월 MIT 재료공학과 졸업(박사), 1989년 2월~1991년 2월: University of Florida. Post Doctor, 1991년 3월~현재: 홍익대학교 신소재공학부 교수



박 경 현

2005년 홍익대학교 신소재공학과 졸업, 동 대학원 입학, 연구 분야는 Plasma Display Panel의 MgO Protective Layer와 Panel의 방전 특성 측정 및 평가에 관련하여 연구를 수행하고 있음.