

대기압 유전체배리어방전 플라즈마를 이용한 형광체 분말 코팅

장두일 · 임태헌 · 쿠앙 흥 트린 · 조진오 · 목영선[†] · 이상백 · 헨리 J. 라모스*

제주대학교 생명화학공학과, *필리핀국립대학교 (딜리만 캠퍼스) 국립물리연구소 플라즈마물리연구실
(2014년 1월 27일 접수, 2014년 8월 26일 심사, 2014년 9월 10일 채택)

Surface Coating Treatment of Phosphor Powder Using Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma

Doo Il Jang, Tae Heon Ihm, Quang Hung Trinh, Jin Oh Jo, Young Sun Mok[†], Sang Baek Lee, and Henry J. Ramos*

Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University,
102 Jejudaehakno, Jeju-si, Jeju Province 690-756, Korea

*Plasma Physics Laboratory, National Institute of Physics, University of the Philippines Diliman, Quezon City 1101, Philippines
(Received January 27, 2014; Revised August 26, 2014; Accepted September 10, 2014)

초 록

유리폼-활성화 스트론튬 오쏘실리케이트($\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$) 황색 형광체 분말의 소수성 코팅을 위하여 상압 유전체배리어 방전 플라즈마가 사용되었다. 전구물질은 헥사메틸다이실록세인(HMDSO), 톨루엔 및 n-헥세인이었으며, 운반기체는 아르곤이었다. 엑스선 회절분석 결과 플라즈마 코팅 처리 후에도 오쏘실리케이트의 격자구조는 변화가 없는 것으로 나타났다. 플라즈마 코팅된 형광체 분말의 특성은 주사전자현미경, 형광분광광도계, 접촉각 분석을 통해 조사되었다. HMDSO를 사용한 형광체 분말의 소수성 코팅시 물 접촉각은 21.3° (코팅 전)에서 139.5° (최대 148.7°)로 증가되었고, 글리세롤 접촉각은 55° (코팅 전)에서 143.5° (최대 145.3°)로 증가되었는데, 이 결과는 형광체 분말 표면에 소수성 박막 층이 잘 형성되었음을 나타낸다. 푸리에변환적외선분광기 및 엑스선광전자분광기를 이용한 표면분석을 통해서도 형광체 분말에 소수성 박막 층이 잘 형성되어 있음을 알 수 있었다. HMDSO를 사용한 소수성 코팅 후 형광체의 광발광 효율이 증가하는 것으로 나타났으나, 톨루엔과 n-헥세인을 전구물질로 사용했을 때는 광발광 효율이 다소 저하되었다. 본 연구의 결과는 유전체배리어방전 플라즈마가 분말 형태인 형광체의 코팅에 이용될 수 있는 실용적인 방법임을 나타낸다.

Abstract

This work investigated the hydrophobic coating of silicate yellow phosphor powder in the form of divalent europium-activated strontium orthosilicate ($\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$) by using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge (DBD) plasma with argon as a carrier and hexamethyldisiloxane (HMDSO), toluene and n-hexane as precursors. After the plasma treatment of the phosphor powder, the lattice structure of orthosilicate was not altered, as confirmed by an X-ray diffractometer. The coated phosphor powder was characterized by scanning electron microscopy, fluorescence spectrophotometry and contact angle analysis (CAA). The CAA of the phosphor powder coated with the HMDSO precursor revealed that the water contact angle increased from 21.3° to 139.5° (max. 148.7°) and the glycerol contact angle from 55° to 143.5° (max. 145.3°) as a result of the hydrophobic coating, which indicated that hydrophobic layers were successfully formed on the phosphor powder surfaces. Further surface characterizations were performed by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectrometry, which also evidenced the formation of hydrophobic coating layers. The phosphor coated with HMDSO exhibited a photoluminescence (PL) enhancement, but the use of toluene or n-hexane somewhat decreased the PL intensity. The results of this work suggest that the DBD plasma may be a viable method for the preparation of hydrophobic coating layer on phosphor powder.

Keywords: dielectric barrier discharge, plasma, phosphor powder, hydrophobic coating

1. 서 론

형광체는 발광다이오드(light emitting diode, LED) 기반 고체조명기술의 핵심 소재 중 하나로써, LED의 성능을 결정하는 데 있어서 중요한 역할을 한다. 실리케이트(silicate)계 형광체는 기존에 널리 사용되어 온 yttrium aluminum garnet (YAG)계 형광체를 대체할 수 있는 유망한 소재로 알려져 있으며, 광전달 특성이 우수하고 방출 파장 범위

[†] Corresponding Author: Jeju National University,
Department of Chemical and Biological Engineering, 102 Jejudaehakno, Jeju-si,
Jeju Province 690-756, Korea
Tel: +82-64-754-3682 e-mail: smokie@jejunu.ac.kr

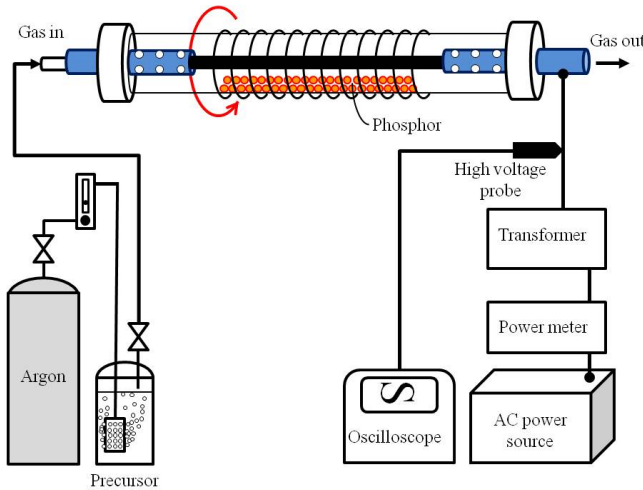


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

가 넓은 장점이 있으나[1], 형광체를 구성하는 극성 공유결합으로 인한 친수성이 문제점으로 지적되고 있다. 최근 들어, 소수성 코팅을 통해 형광체 소재의 내구성을 개선하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있는데, 형광체 표면에 소수성 박막 층을 형성할 경우 내구성뿐 아니라 광방출 특성도 개선되는 효과가 있다. 고체 표면의 코팅에 이용될 수 있는 기술에는 화학기상증착, 솔젤법, 건식입자코팅, 원자층증착, 플라즈마 공정 등이 알려져 있다.

플라즈마 공정은 소재 자체의 특성을 그대로 유지시키면서 다양한 재료에 소수성 박막 층을 형성시킬 수 있는 기술이며[2-4], 전구물질과 공정 운전변수를 조절하여 소수성 정도, 광학적 성질, 박막 두께 등과 같은 특성을 쉽게 변화시킬 수 있다. 플라즈마 기술을 이용한 소수성 코팅은 대부분 진공에서 이루어지고 있으나, 진공설비 투자비, 설치 공간, 운전비 등 경제성을 고려하면 상압 기반 플라즈마의 사용이 바람직하다[4,5]. 특히, 본 연구에서 사용한 유전체배리어방전(dielectric barrier discharge, DBD) 플라즈마 공정은 진공 플라즈마 공정 대비 낮은 투자비 및 운전비뿐만 아니라 운전조작이 용이하고 상압에서 운영되므로 코팅 공정 자체를 생산설비와 통합시킬 수 있는 장점이 있다[6,7]. DBD 플라즈마는 오존 제조, 대기오염제어, 살균 및 멸균, 폐수처리 등 다양한 분야에 응용되어 왔으며[8,9], 재료 가공 분야에서는 표면처리예의 적용 가능성에 주목하고 있다.

플라즈마를 이용한 표면 코팅은 전구물질이 증합되어 증착되는 과정으로 설명될 수 있으며, 이러한 과정을 통해 형성된 박막 층은 대개 비결정성이며 가교 결합되어 있고 열이나 부식에 대한 저항성이 크다[10]. 상압 플라즈마를 표면 코팅에 사용한 몇몇 사례들이 최근 문헌에 보고되어 있는데, DBD 플라즈마를 사용하여 유리 및 실리콘 기질에 소수성 폴리스타이렌(polystyrene) 막을 안정적으로 증착시킨 사례[3], 불화탄소의 증합 코팅에 상압 플라즈마 제트를 사용한 사례[11] 등이다. 형광체와 같은 분말 형상 물질의 소수성 코팅에 진공 플라즈마의 일종인 글로우 방전을 이용한 연구는 문헌에 일부 보고되어 있으나[12], 대기압 플라즈마를 이용한 사례는 잘 알려져 있지 않다[4,13]. 한편, 코팅 전구물질로 널리 사용되고 있는 헥사메틸다이실록세인(hexamethyldisiloxane, HMDSO)은 우수한 열 안정성 및 화학물질 저항성, 굴절률 및 기계적 성질의 조절 가능성 그리고 우수한 광안정성을 가지고 있다[14]. 또한 실록세인 기반의 고분자는 자외선, 가시광선 및 특정 파장의 적외선을 잘 투과시키고[15], 코팅 과정 중

에 유해물질을 발생시키지 않는다.

본 연구에서는 상압 DBD 플라즈마 기술과 HMDSO를 전구물질로 사용하여 형광체 분말에 유기 실리콘 기반의 소수성 박막 층을 형성시켰다. 비교를 위하여 톨루엔(toluene)과 n-헥세인(n-hexane)도 코팅 전구물질로 사용되었다. 선행 연구에서는 모든 실험 조건을 고정된 상태에서 플라즈마 처리 시간을 변수로 코팅 층의 소수성과 광학 특성을 살펴보았으나[4], 적절한 운전 조건 도출을 위해서는 처리 시간 이외에도 투입 전력(또는 전압), 전구물질 종류 등의 영향이 종합적으로 검토되어야 한다. 불규칙한 입자들로 구성된 형광체 분말의 표면에 균일한 코팅 박막 층을 생성시키기 위하여 회전형 DBD 플라즈마 반응기가 이용되었다. 코팅된 형광체의 소수성 특성 파악을 위하여 증류수 및 글리세롤 접촉각이 측정되었고, 형광분광광도계, 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM), 엑스선회절분석기(X-ray diffractometer, XRD), 엑스선광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 이용한 분석이 수행되었다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 시약

유러퓴(europium)이 도핑된 스트론튬 오쏘실리케이트(strontium orthosilicate, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$) 상용 황색 형광체 분말은 포스포(주)에서 구입하였다(제품번호: PA565F1). 형광체 분말은 4.2~33.9 μm 의 입도 분포를 보이며, 9.2~20.9 μm 범위의 입자가 90% 이상을 차지한다[4]. 본 형광체 분말의 소수성 코팅을 위한 전구물질로는 HMDSO ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$; Sigma-Aldrich), 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; Sigma-Aldrich) 그리고 n-헥세인($\text{n-C}_6\text{H}_{14}$; DC Chemical)이 사용되었다. HMDSO, 톨루엔, n-헥세인은 모두 액상으로서 운반기체인 아르곤에 포화시켜 회전형 DBD 플라즈마 반응기에 주입하였다. HMDSO, 톨루엔, n-헥세인은 15 $^\circ\text{C}$ 에서 각각 3.3, 2.2, 13.3 kPa의 증기압을 나타낸다.

2.2. 실험방법

형광체 분말의 플라즈마 코팅을 위한 실험장치는 Figure 1에 제시되어 있다. 회전형 DBD 플라즈마 반응기(이하, 플라즈마 반응기)는 내경과 외경이 각각 21 mm와 25 mm인 석영관, 직경 4 mm인 스테인레스 스틸 볼트, 석영관 외면에 나선형으로 감겨진 구리선으로 구성되어 있다. 스테인레스 스틸 볼트 양단은 금속관으로 고정되었고, 전구물질과 운반기체 혼합물은 금속관에 만들어진 구멍들을 통해 유입 및 유출되었다. 전구물질의 누출 방지 및 플라즈마 반응기 본체와 주변설비와의 전기적 절연을 위하여 금속관을 밀폐형 세라믹 베어링 내에 삽입시킨 후 테플론 관에 연결하였다. 스테인레스 스틸 볼트는 방전전극의 역할을 하며, Y-형 커플링을 통해 교류 고전압(주파수 : 60 Hz)에 연결되었다(Figure 2). 마찬가지로 나선형 구리선도 Y-형 커플링을 통해 접지전극에 연결되었다. 플라즈마 반응기의 유효길이는 약 105 mm였다. 형광체 분말에 균일하게 코팅 층을 형성시키기 위해서 저속 교류 모터와 풀리를 사용하여 플라즈마 반응기를 2 rev s^{-1} 의 속도로 서서히 회전시켰다.

플라즈마 반응기에서 처리한 형광체 분말의 양은 10 g이었다. 모든 실험은 상온과 대기압 조건에서 수행하였으며, 플라즈마 처리시간은 10 min 단위로 60 min까지 변화되었다. HMDSO, 톨루엔, n-헥세인은 항온조 내에 설치된 유리 용기에 담겨 있으며, 이들 전구물질을 각각 세라믹 산기관을 통해 아르곤(유량 : 1 L min^{-1})에 포화시켜 플라즈마 반응기로 공급하였다. 이 실험 조건에서 과잉의 전구물질이 플라즈마

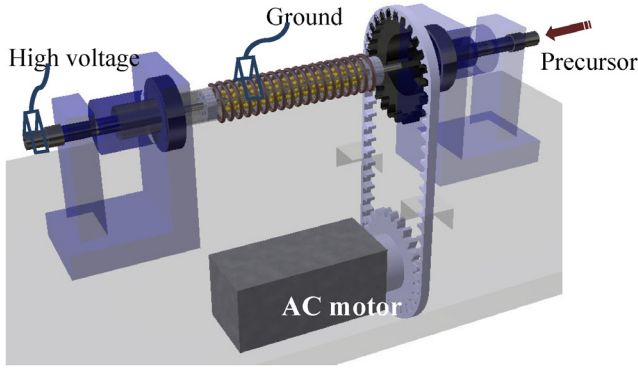


Figure 2. Rotary dielectric barrier discharge plasma reactor.

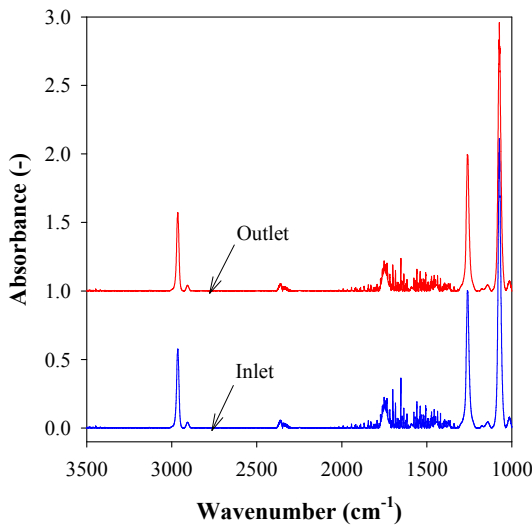


Figure 3. FTIR spectra taken at the inlet and outlet of the plasma reactor (precursor: HMDSO; voltage: 20 kV).

반응기에 공급되었는데, 과잉의 전구물질이 공급됨에 따라 실제 플라즈마 반응기에서 분해되어 코팅 반응에 참여한 전구물질의 양은 5% 이하로 나타났고, 플라즈마 반응기 전체적으로 전구물질 농도가 거의 일정하게 유지되므로 반응기 길이에 관계없이 코팅이 균일해졌다. 한 예로 HMDSO를 전구물질로 사용했을 때의 플라즈마 반응기 입구 및 출구 기체의 적외선 스펙트럼은 Figure 3과 같다. 반응기에 공급된 전압은 20 kV였으며, 적외선 스펙트럼 측정에는 퓨리에변환적외선분광기(FTIR, IFS 66/S, Bruker)가 이용되었다. Beer의 법칙에 따르면 흡광도와 농도는 비례 관계에 있다. Figure 3에서 파수 1261 및 2964 cm^{-1} 에서 흡광도가 약 1% 정도 감소되었는데, 이를 통해 반응기 전체적으로 HMDSO 농도변화가 거의 없다고 결론지을 수 있고, 또한 반응기를 통과한 후에도 HMDSO 고유 특성 피크(1017, 1261, 2964 cm^{-1}) 이외에 새로운 피크가 생성되지 않은 것으로 보아 플라즈마에 의해 분해된 HMDSO가 또 다른 기체상 물질을 생성하지 않고 모두 코팅 반응에 참여했음을 알 수 있다.

플라즈마 반응기에 인가된 전압은 17~22 kV 범위로 가변되었으며, 전압은 1000:1 고전압 프로브(PHV4-2934, LeCroy)와 디지털 오실로스코프(Wavejet 354A, Lecroy)를 이용하여 측정하였다. 플라즈마 반응기에서 실제 소모된 전력은 Lissajous 전압-전하선도를 이용하여 측정하였다[16]. 전하의 측정을 위해 플라즈마 반응기에 실제 축전기

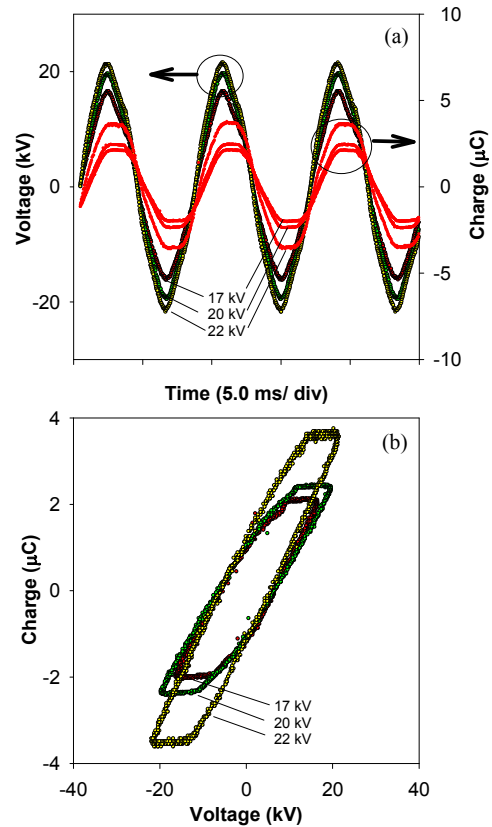


Figure 4. Voltage and charge waveforms at different applied voltages (a), and the corresponding Lissajous curves (b).

(1.0 μF)를 직렬로 연결 후 축전기 양단의 전압을 측정하였다. 전기적으로 플라즈마 반응기는 일종의 축전기로 취급될 수 있는데, 원리적으로 직렬 연결된 두 축전기의 전하량은 동일하다.

2.3. 특성분석

형광체의 광발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼은 형광분광광도계(fluorescence spectrometer, Model F-7000, Hitach)를 이용하여 450 nm의 여기 파장에서 조사되었다. 코팅 전후 형광체의 표면은 주사전자현미경(Model JSM-6701F, JEOL)을 이용하여 관찰하였다. 코팅 박막층에서 소수성을 나타내는 화학결합들을 확인하기 위해 FTIR (IR Prestige-21, Shimadzu) 및 엑스선광전자분광기(ESCALAB 250, Thermo Fisher Scientific)를 이용한 분석이 실시되었다. 코팅 전후 형광체의 소수성 변화를 살펴보기 위해 자동 접촉각 측정기(goniometer, Phoenix 300, SEO Co., Ltd.)에서 물과 글리세롤을 이용한 접촉각 측정을 실시하였다. 플라즈마 처리에 따른 형광체의 결정구조 변화 여부는 엑스선회절분석기(D/MAX 2200H, Bede 200, Rigaku Instruments)를 이용하여 조사되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 방전 특성

Figure 4(a)는 플라즈마 반응기에 인가된 전압을 변화시켰을 때의 전압과 전하의 파형이다. 전극 양단의 교류 고전압이 플라즈마 개시 전압에 도달하게 되면, 반응기 내에는 스트리머(streamer)라고 불리는

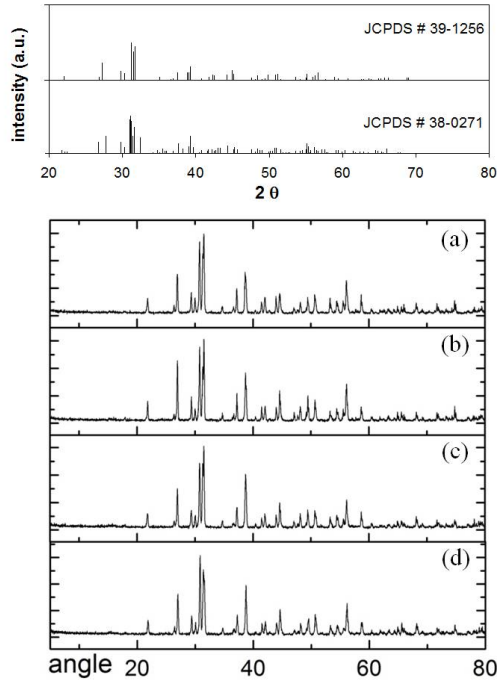


Figure 5. XRD patterns of the phosphors after the preparation of the coating at 17 kV (a), 20 kV (b) and 22 kV (c), and before the preparation of the coating (d).

수많은 미세 방전이 일어나며 기체의 절연이 부분적으로 파괴된다. Lissajous 선도는 전하를 전압에 대해 도시하여 구할 수 있는데[16], 그 결과가 Figure 4(b)에 제시되어 있다. 원리적으로 교류 한 주기당 소모된 평균 전기에너지는 평행사변형으로 나타나는 Lissajous 선도의 면적과 같고, 평균 방전전력은 이 면적에 교류주파수를 곱하여 구할 수 있다[16]. 소수성 코팅에 미치는 전압의 영향을 살펴보기 위하여 17~22 kV 범위에서 실험이 이루어졌으며, 평균 방전전력은 세 전압 17, 20, 22 kV에 대해 각각 2.7, 3.7, 4.8 W로 계산되었다. 방전전력이 달라지면 코팅 전구물질의 분해속도가 변화되므로 코팅 층의 형성에 영향을 주게 된다. 소수성 코팅에 미치는 전압의 영향은 뒤에 논의되어 있다.

3.2. 형광체의 구조 및 발광특성

형광체의 소수성이 향상되더라도 플라즈마 처리에 따른 구조자체의 변화는 실용화 측면에서 바람직하지 않다. 본 연구에 사용된 상용 스트론튬 오폴실리케이트 형광체의 엑스선회절 패턴은 JCPDS No. 39-1256 (α - Sr_2SiO_4)와 No. 38-0271 (β - Sr_2SiO_4)를 결합한 것과 동일하며, α - Sr_2SiO_4 와 β - Sr_2SiO_4 상이 혼재되어 있음을 알 수 있다. Figure 5는 코팅 전의 형광체와 여러 조건에서 코팅된 형광체의 엑스선회절 분석결과이다. 이 그림에서 기준 형광체(reference)는 코팅되지 않은 상태를 나타낸다. Figure 5에서 알 수 있듯이 소수성 코팅을 실시해도 엑스선회절 패턴에 변화가 없는 것으로 보아 플라즈마 처리가 형광체의 구조에는 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

본 연구에 사용된 상용 실리케이트 형광체는 자외선 영역의 넓은 여기 파장을 나타낸다. 바닥상태의 Eu^{2+} 이온이 에너지를 흡수하여 더 높은 전자상태로 들뜨게 되는데, 넓은 여기 파장은 실리케이트 형광체가 다양한 광원에 의해 여기될 수 있음을 나타낸다[17]. Figure 6에

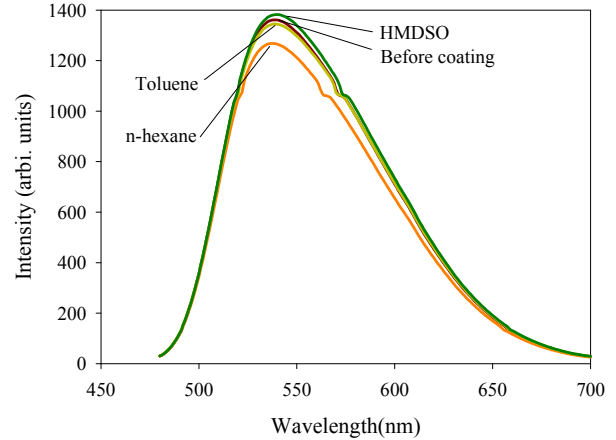


Figure 6. Photoluminescence spectra of the phosphors coated with several precursors.

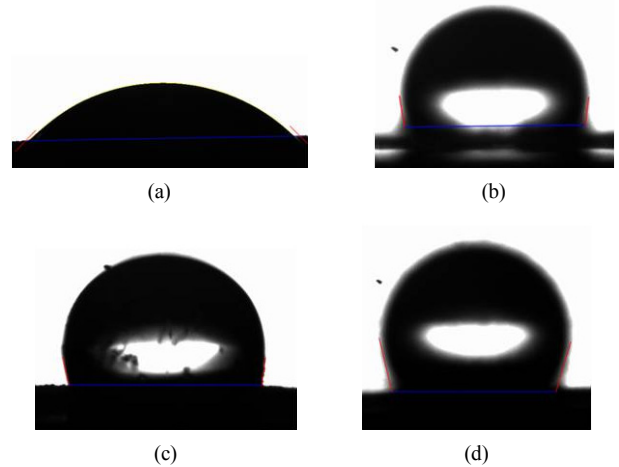


Figure 7. Dependence of water contact angle on the type of precursor ((a) before coating, (b) n-hexane, (c) toluene and (d) HMDSO) (voltage: 20 kV; coating time: 10 min).

서 나타나는 광발광은 Eu^{2+} 이온의 5d-4f 전이에 의해 나타나며, 480~700 nm의 넓은 발광 파장은 Eu^{2+} 이온이 Sr_2SiO_4 격자와 강한 결합 상호작용을 한다는 것으로 의미한다. 전압 20 kV (코팅시간 : 20 min)의 동일한 조건에서 다양한 전구물질을 사용하여 코팅을 실시한 후에도 발광파장의 위치에 있어서 변화가 나타나지 않았다. 한편, HMDSO를 전구물질로 사용했을 때는 기준 형광체(코팅 전)에 비해 PL 세기가 증가하였으나, 톨루엔과 n-헥세인을 사용하여 코팅을 실시했을 때는 PL 세기가 다소 감소하였다. PL 세기는 코팅 층의 두께, 굴절률, 코팅 층에서의 여기 광원의 반사 정도 등 다양한 인자에 의해 영향을 받을 수 있다[18]. 코팅 층 존재 시 여기 광원은 반사, 흡수 또는 투과되는데, 투과되는 빛의 비율이 높을수록 형광체가 더 쉽게 여기되고 발생하는 가시광선이 쉽게 방출되므로 PL을 증가시키게 된다. Figure 6의 결과는 PL을 향상시키기 위해서는 전구물질로 HMDSO를 사용해야 함을 나타낸다.

Figure 7(a)-(d)는 각각 기준 형광체, n-헥세인, 톨루엔, HMDSO를 사용한 소수성 코팅 시의 물 접촉각 측정 결과를 나타낸다. 접촉각 측정을 위해 형광체 분말을 양면 테이프에 고르게 도포시켰다. 전압 20 kV의 조건에서 n-헥세인, 톨루엔, HMDSO를 전구물질로 사용하여 코

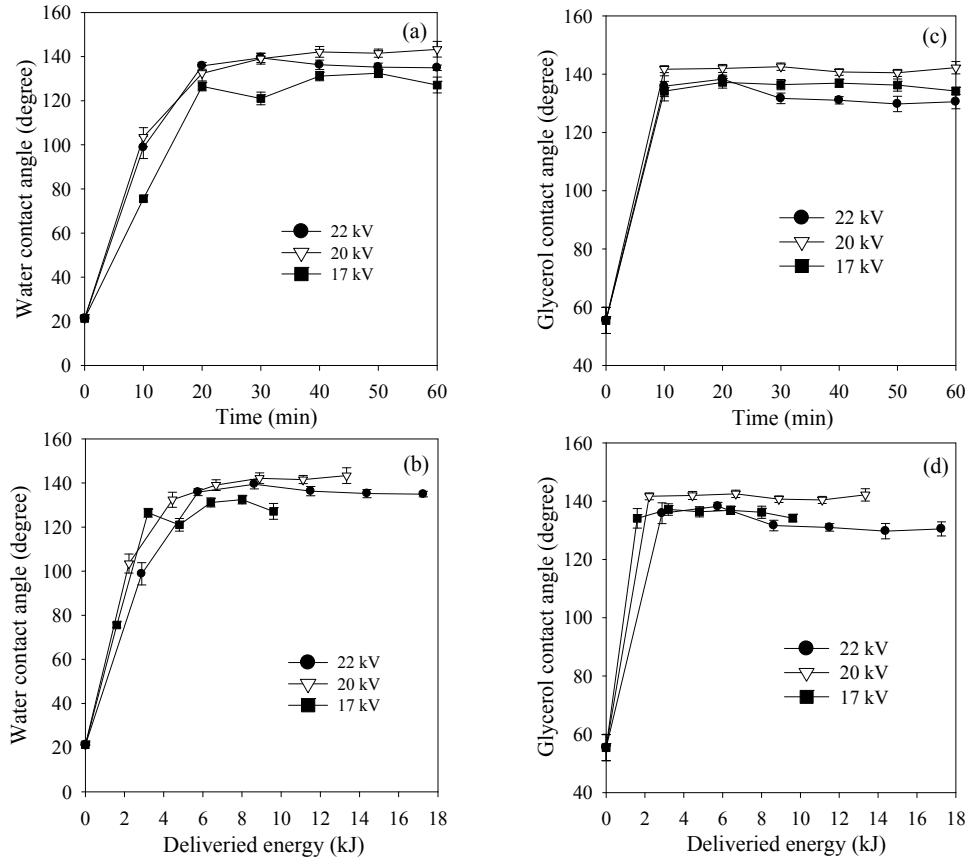


Figure 8. Variations of water contact angle as a function of coating time (a) and delivered energy (b), and variations of glycerol contact angle as a function of coating time (c) and delivered energy (d).

팅했을 때(코팅시간 : 10 min), 물 접촉각이 각각 97.1, 101.4, 105.5°로 나타났는데, 물 접촉각 측정 결과에서도 소수성을 향상시키는데 있어서 HMDSO가 톨루엔이나 n-헥세인에 비해 우수함을 알 수 있었다. 플라즈마 상태에서 생성되는 아르곤 이온, 들뜬 상태의 아르곤, 고에너지 전자 등은 전구물질인 HMDSO, 톨루엔, n-헥세인과 충돌하여 이들 물질들을 분해시키고, 분해되어 생성된 분자조각들이 형광체 표면에 증착되어 소수성 박막 층을 형성한다. 선행연구의 SEM 사진을 살펴보면 플라즈마 코팅 후 거친 표면이 코팅에 의해 채워지며 매끈해지는 것을 관찰할 수 있다[4]. 코팅 후 접촉각이 증가하는 현상은 친수성 성분의 감소 및 소수성 성분의 증가로 인해 표면의 자유에너지가 감소하기 때문이다. 전구물질별로 코팅된 형광체의 접촉각이 달라지는 이유는 코팅 층을 구성하는 성분의 소수성과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 뒤에 설명하겠지만, 전구물질로 톨루엔을 사용했을 때는 톨루엔이 플라즈마에 의해 페닐기와 메틸기로 분해된 후 코팅 층을 형성하는 것으로 보이며, n-헥세인을 사용했을 때는 n-헥세인 분자의 탄소-탄소 결합이 파괴되어 생긴 조각들이 중합을 통해 소수성 피막을 형성하는 것으로 해석된다.

3.3. 플라즈마 코팅에 미치는 전압의 영향

Figure 8(a)는 전압의 변화에 따른 물 접촉각의 변화를 플라즈마 처리시간의 함수로 나타낸 그림이며, Figure 8(b)는 전달된 에너지의 함수로 나타낸 그림이다. 여기서 전달된 에너지는 Lissajous 전압-전하 선도에 의해 얻어지는 방전 전력과 플라즈마 처리시간의 곱으로 계산

된다[16]. Figure 8(a)와 같이 플라즈마 코팅 전의 형광체는 물 접촉각이 21.3°로써 높은 친수성을 보임을 알 수 있다. 코팅 시간이 증가함에 따라 20 min까지는 물 접촉각이 급격히 증가하여 형광체의 소수성이 크게 높아졌음을 알 수 있고, 그 이후에는 물 접촉각의 변화가 거의 나타나지 않는 것으로 보아 더 이상의 처리는 소수성 향상에 도움을 주지 못하였음을 알 수 있다. 전압을 17 kV에서 20 kV로 증가시켰을 때 물 접촉각이 증가하는 것은 전구물질의 분해속도와 관련된다. 즉, 전압이 높으면 방전전력도 증가하며 더 많은 활성성분이 생성되고, 결국 빠른 속도로 전구물질을 분해시킨다. 그러나 전압을 22 kV로 더 증가시켰을 때는 오히려 물 접촉각이 조금 감소하는 것으로 나타났는데, 이 결과는 20 kV 전후의 전압이 코팅에 적절하다는 것으로 의미한다. 20 min 후의 물 접촉각은 인가된 전압에 따라 126.48°~135.86° 범위였다(Figure 8(a)). Figure 8(c)는 전압의 변화에 따른 글리세롤 접촉각의 변화를 플라즈마 처리시간의 함수로 나타낸 그림이며, Figure 8(d)는 전달된 에너지의 함수로 나타낸 그림이다. 글리세롤 접촉각은 물 접촉각에 비해 더 빨리 포화되는 현상을 보였으며, 10 min 이후에는 접촉각이 더 이상의 변화를 나타내지 않았다. 글리세롤 접촉각에 미치는 전압의 영향은 물 접촉각과 비슷한 경향을 보였으며, 인가된 전압에 따라 137.18°~141.97° 범위였다.

표면의 자유에너지는 Owens-Wendt식과 두 액체(물, 글리세롤)를 이용하여 측정된 접촉각에 의해 직접 계산된다[13,19]. 전압 20 kV 조건하에서 측정된 물 접촉각과 글리세롤 접촉각으로부터 계산된 표면 자유에너지는 코팅 전 108.97 mJ m⁻²에서 20 min 코팅 후 4.27 mJ m⁻²

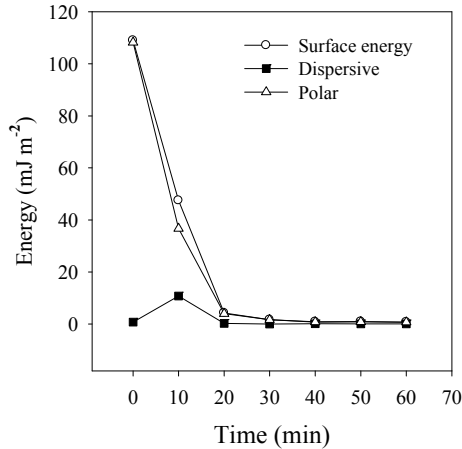


Figure 9. Surface free energy as a function of coating time (voltage : 20 kV).

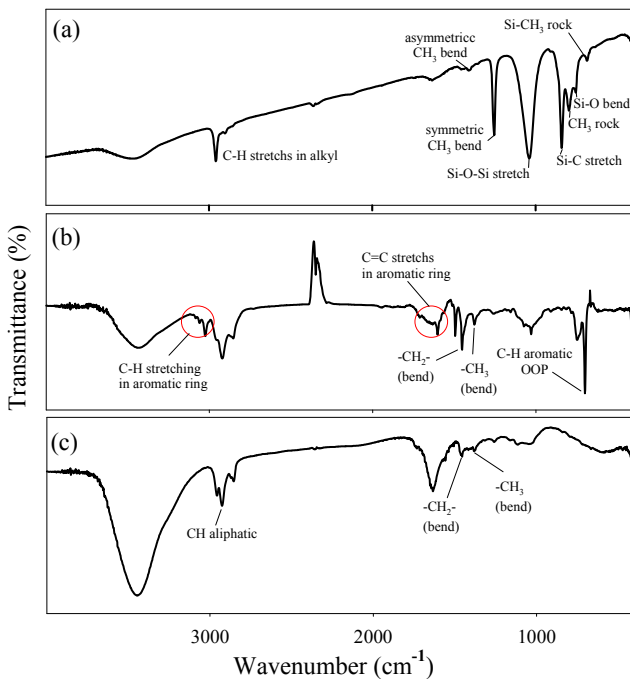


Figure 10. FTIR spectra of the KBr discs coated with HMDSO (a), toluene (b), and n-hexane (c) (voltage: 20 kV; coating time: 20 min).

로, 60 min 코팅 후 0.766 mJ m^{-2} 로 크게 낮아졌다(Figure 9). 표면의 자유에너지는 극성 성분(polar component)과 분산 성분(dispersive component)으로 이루어져 있다. Figure 9와 같이 분산 성분은 10 min 후 조금 증가하였다가, 그 이후에는 지속적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 그럼과 같이 표면의 자유에너지는 극성 성분이 대부분을 차지하며 코팅 시간에 따라 빠르게 감소하였고, 이 결과로부터 형광체의 표면이 소수성으로 바뀌었음을 확인할 수 있다.

3.4. 표면 특성

위에서 살펴본 바와 같이(Figure 6), 형광체의 소수성 코팅에 따라 광발광(PL)이 증가되는 현상을 보이는데, 표면의 화학적 특성 변화를 살펴보기 위하여 FTIR 및 XPS 분석을 실시하였다. Figure 10 (a)-(c)

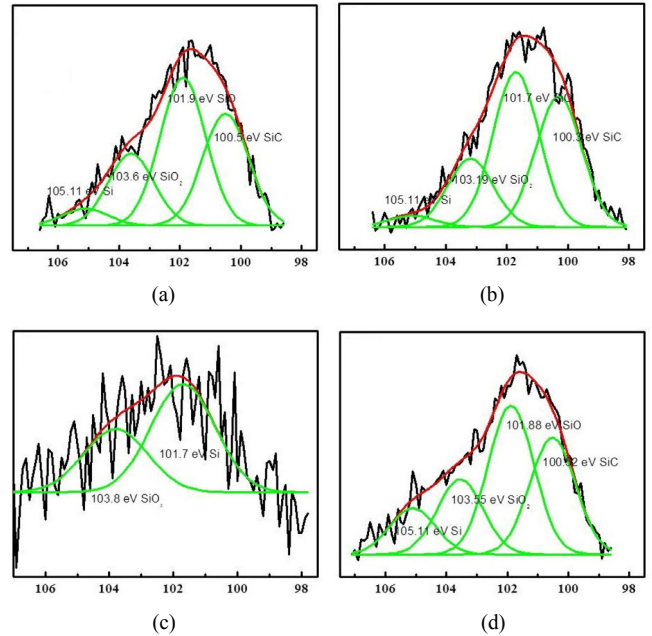


Figure 11. High-resolution core-level Si 2p spectra of the reference phosphor (a) and those coated at 17 kV (b), 20 kV (c) and 22 kV (d) (coating time : 20 min).

는 각각 HMDSO, 톨루엔, n-헥세인을 이용하여 KBr 디스크에 코팅을 실시했을 때의 FTIR 스펙트럼이다. 코팅 시간은 20 min, 방전 전압은 20 kV였으며, 형광체 분말에 대한 코팅 조건과 동일한 조건에서 KBr에 코팅을 하였다. 코팅된 형광체 분말을 FTIR 분석에 직접 사용하지 않고 적외선에 투명한 KBr 디스크에 코팅을 실시한 이유는 형광체 자체와 코팅 박막 층의 적외선 흡수 영역이 서로 중첩되어 코팅 박막 층의 고유 피크들을 확인하기 어렵기 때문이다. Figure 10(a)에서 HMDSO를 전구물질로 사용했을 때 나타나는 1038 cm^{-1} 에서의 피크는 Si-O-Si의 존재를 알려준다. 코팅 표면의 소수성을 높이는 데 주요한 역할을 하는 $-\text{CH}_3$ 기는 2958 cm^{-1} 의 비대칭 신축 락에 의해 확인될 수 있다. 파수 1412 와 1254 cm^{-1} 은 $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ 의 비대칭 $-\text{CH}_3$ 변형과 대칭 $-\text{CH}_3$ 변형을 의미하고 있다. Si-CH₃에서 Si-C 신축진동은 파수 841 cm^{-1} 에서 나타나며, 795 cm^{-1} 에서의 피크는 비대칭 $-\text{CH}_3$ 흔들을 나타낸다. 전구물질로 HMDSO를 사용했을 때 나타나는 피크들은 문헌의 결과와 잘 일치한다[10,13,20,21]. 전구물질로 톨루엔을 사용했을 때는 Figure 10(b)와 같이 방향족 화합물에서의 C-H 신축진동 ($3084, 3060, 3025 \text{ cm}^{-1}$), 1602 cm^{-1} 에서의 방향족 C=C 신축진동 등 방향족에 의한 피크들이 나타났으며, 그밖에 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ 를 나타내는 고유 피크들이 관찰되었는데[13,22], 이 결과로부터 톨루엔이 플라즈마에 의해 페닐기와 메틸기로 분해된 후 코팅 층을 형성한다는 것을 알 수 있다. Figure 10(c)에서 알 수 있듯이 전구물질로 n-헥세인을 사용했을 때는 C-H 신축진동 락들($2964, 2925, 2854 \text{ cm}^{-1}$)과 파수 1458 cm^{-1} 에서의 $-\text{CH}_3$ 휨 진동, 1384 cm^{-1} 에서의 $-\text{CH}_2-$ 휨 진동 등이 관찰되었으며[23], n-헥세인 분자의 탄소-탄소 결합이 파괴되어 생긴 조각들이 중합을 통해 소수성 피막을 형성한 것으로 판단할 수 있다.

Figure 11은 코팅 전 형광체와 전구물질로 HMDSO를 사용하고 전압을 17~22 kV로 변화시키며 코팅 처리한 형광체의 XPS 스펙트럼으로써, 코팅을 통해 표면의 성분들이 변화되었음을 나타낸다. 가우시안 근사법(Gaussian approximation)을 이용한 분석으로부터 Si 2p 피

크의 뚜렷한 변화를 확인할 수 있었는데, 코팅 전 형광체에서는 SiC 피크가 관찰되지 않았으나, 코팅 후에는 SiC 피크가 나타났다. Figure 10(a)의 FTIR 스펙트럼에서 Si-O-Si 및 Si-CH₃의 존재가 확인되었고 이 결과와 Figure 11의 XPS 결과를 종합해보면 HMDSO를 전구물질로 사용하여 얻어진 코팅 박막 층은 SiO_xC_yH_z 형태로 이루어져 있다고 판단할 수 있다. 코팅 박막 층의 형성은 플라즈마에 의해 전구물질이 분해되어 형광체 표면에 증착되는 과정으로 설명될 수 있다[24]. 선행연구에서 형광체 분말을 HMDSO로 코팅 처리 시 박막 층의 두께가 31~45.5 nm인 것으로 나타났으며[4], LED 칩에 형광체를 실장 후 실시한 85-85 테스트(온도 85 °C와 상대습도 85%인 가혹 조건에서의 시험)를 통해 소수성 코팅된 형광체가 코팅되지 않은 형광체보다 더 안정성이 높음을 확인하였다.

4. 결 론

회전형 대기압 DBD 플라즈마를 이용하여 불규칙한 형상의 실리케이트 계 상용 형광체 분말을 효과적으로 소수성 코팅처리할 수 있었으며, 엑스레이회절분석과 PL 스펙트럼 분석을 통해 코팅을 실시한 후에도 형광체 구조 자체에는 변화가 없고, 발광파장의 위치에 있어서도 변화가 나타나지 않음을 알 수 있었다. HMDSO를 전구물질로 사용하여 형광체 분말 표면에 소수성 코팅 층을 생성하면 광발광 세기가 증가하는 효과도 있는 것으로 나타났다. 플라즈마 코팅 후 표면 자유에너지가 크게 감소하며, HMDSO 전구물질의 경우 형광체의 물 접촉각은 최대 135.86° 그리고 글리세롤 접촉각은 최대 141.98°까지 증가되어 소수성이 크게 향상됨을 알 수 있었다. 플라즈마 코팅 후 형성된 박막의 FTIR 분석과 XPS 분석을 실시한 결과 코팅 박막 층이 SiO_xC_yH_z로 이루어진 것으로 나타났다. 본 연구의 소수성 코팅 방법은 불균일한 입자상의 물질을 입체적으로 균일하게 코팅할 수 있는 방법으로써 형광체 생산공정에 통합시켜 제조된 형광체 분말을 직접 코팅할 수 있는 방법으로 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 논문은 교육부의 지원으로 수행된 산학협력선도대학(LINC) 육성사업의 연구결과이며, 연구비지원에 감사드립니다.

References

1. J. H. Lee and Y. J. Kim, A correlation between a phase transition and luminescent properties of Sr₂SiO₄: Eu²⁺ prepared by a flux method, *J. Ceram. Proc. Res.*, **10**, 81-84 (2009).
2. S. Y. Jo, S. C. Cho, K. H. Lee, and H. S. Uhm, Hydrophobic coating of multi-walled carbon nanotubes by using a HMDSO glow plasma under low pressure, *J. Korean Phys. Soc.*, **53**, 641-645 (2008).
3. I. Topala, M. Asandulesa, D. Spridon, and N. Dumitrascu, Hydrophobic coating obtained in atmospheric plasma, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **37**, 946-950 (2009).
4. D. I. Jang, J. O. Jo, R. Ko, S. B. Lee, and Y. S. Mok, Plasma-mediated hydrophobic coating on a silicate-based yellow phosphor for the enhancement of durability, *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 214-220 (2013).
5. H. Kakiuchi, H. Ohmi, T. Yamada, K. Yokoyama, K. Okamura, and K. Yasutake, Silicon oxide coatings with very high rates (>10 nm/s) by hexamethyldisiloxane-oxygen fed atmospheric-pressure VHF plasma: film-forming behavior using cylindrical rotary electrode, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **32**, 533-545 (2012).
6. Z. Fang, Y. Qiu, and E. Kuffel, Formation of hydrophobic coating on glass surface using atmospheric pressure non-thermal plasma in ambient air, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 2261-2266 (2004).
7. A. David, Y. Puydt, L. Dupuy, S. Descours, F. Sommer, M. D. Tran, and J. Viard, Surface analysis for plasma treatment characterization. In: H. Rauscher, M. Perucca, and G. Buyle (eds.). *Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces*, 91-132, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2010).
8. A. Fridman, *Plasma Chemistry*, 1st ed., 755-912, Cambridge University Press, NY, USA (2008).
9. S. Yao, K. Madokoro, C. Fushimi, and Y. Fujioka, Experimental investigation on diesel PM removal using uneven DBD reactors, *AIChE J.*, **53**, 1891-1897 (2007).
10. R. Morent, N. Geyter, S. Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, and E. Schacht, Organic-inorganic behavior of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 1366-1372 (2009).
11. A. Vogelsang, A. Ohl, R. Foest, K. Schröder, and K.-D. Weltmann, Hydrophobic coatings deposited with an atmospheric pressure microplasma jet, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 485201-485223 (2010).
12. K. H. Lee, S. C. Cho, S. Y. Jo, H. S. Uhm, C. U. Bang, and D. K. Lee, Hydrophobic coating of Y₂O₃:Eu phosphors by using HMDSO/toluene plasma at low pressure and their wettability, *J. Korean Phys. Soc.*, **53**, 631-635 (2008).
13. Q. H. Trinh, S. B. Lee, and Y. S. Mok, Hydrophobic coating of silicate phosphor powder using atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *AIChE J.*, **60**, 829-838 (2014).
14. K. Su, J. V. DeGroot, Jr., A. W. Norris, and P. Y. Lo, Siloxane materials for optical applications, *Proc. SPIE*, **6029**, 60291C (2006).
15. J. V. DeGroot, Jr., A. Norris, S. O. Glover, and T. V. Clapp, Highly transparent silicone materials, *Proc. SPIE*, **5517**, 116-123 (2004).
16. K. G. Kostov, R. Y. Honda, L.M.S. Alves, and M.E. Kayama, Characteristics of dielectric barrier discharge reactor for material treatment, *Brazilian J. Phys.*, **39**, 322-325 (2009).
17. Y. Qiao, X. Zhang, X. Ye, Y. Chen, and H. Guo, Photoluminescent properties of Sr₂SiO₄:Eu³⁺ and Sr₂SiO₄:Eu²⁺ phosphors prepared by solid-state reaction method, *J. Rare Earths*, **27**, 323-326 (2009).
18. Q. H. Trinh, S. B. Lee, and Y. S. Mok, Hydrophobic coating of silicate phosphor powder using atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *AIChE J.*, **60**, 829-838 (2014).
19. D. K. Owens and R. C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741-1747 (1969).
20. R. Morent, N. D. Geyter, S. V. Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, L. Gengembre, E. Schacht, and E. Payen, Deposition of HMDSO based coatings on PET substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge, *Prog. Org. Coat.*, **64**, 304-310 (2009).
21. R. Lamendola, R. d'Agostino, and F. Fracassi, Thin film deposition from Hexamethyldisiloxane fed glow discharges, *Plasma Polym.*, **2**, 147-164 (1997).
22. Y. J. Yu, J. G. Kim, S. H. Cho, and J. H. Boo, Plasma poly-

- merized toluene films for corrosion inhibition in microelectronic devices, *Surf. Coat. Technol.*, **162**, 161-166 (2003).
23. A. Kondyurin, O. Polonskyi, N. Nosworthy, J. Matousek, P. Hlidek, H. Biederman, and M. M. M. Bilek, Covalent attachment and bioactivity of horseradish peroxidase on plasma polymerized hexane coatings, *Plasma Proc. Polym.*, **5**, 727-736 (2008).
24. M. Goujon, T. Belmonte, and G. Henrion, OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma, *Surf. Coat. Technol.*, 188-189, 756-761 (2004).