



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

碩士學位論文

저온 플라즈마 방전 하에서의  
 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 합성

濟州大學校 大學院

에너지化學工學 專攻

高 爛 榮

2013年 2月

저온 플라즈마 방전 하에서의  
 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 합성

指導教授 睦 英 善

高 爛 榮

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2013年 2月

高爛榮의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ (印)

委 員 \_\_\_\_\_ (印)

委 員 \_\_\_\_\_ (印)

濟州大學校 大學院

2013年 2月

# Synthesis of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors with Nonthermal Plasma Discharge

Ranyoung Ko

(Supervised by professor Young Sun Mok)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement  
for the degree of Master of Engineering

2013. 2.

This thesis has been examined and approved.

.....  
Thesis director, Young Sun Mok, Prof. of Energy & Chemical Engineering

.....  
Date

Major of Energy & Chemical Engineering  
FACULTY OF APPLIED ENERGY SYSTEM  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

## SUMMARY

A blue LED chip and  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (YAG:Ce) phosphor are currently used for the White LED manufacturing. YAG:Ce phosphor is synthesized in a difficult way but have high photoluminescence intensity and good stability. However, this phosphor is protected by the patent of Nichia (Japan). Silicate-based phosphors are being developed to replace YAG:Ce phosphor. It has lower luminescent intensity, reliability than YAG:Ce, while is easily manufacture. Also, it can be implemented in a variety of colors because controlling the emission spectra can be possible with simple changes of the composition in materials.

The synthesis of  $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$  phosphor and surface treatments discussed in this research.  $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$  phosphors are conventionally synthesized at high temperature which necessarily requires the intensive energy use, leading to high operational cost. As well, treatment time of the conventional method is rather long, which decreases productivity. An attempt has been made to apply nonthermal plasma discharge to the preparation of  $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$  phosphor. Some variables such as sintering temperature, treatment time and discharge voltage were changed to investigate their effects of plasma discharge on the properties of the phosphor synthesized. The surface morphology was observed by a field emission scanning electron microscope and the crystalline structures of the synthesized phosphor were investigated with X-ray diffraction analyzer. The luminous characteristics of the materials were analyzed by a fluorescence spectrophotometer. As a result, synthesized phosphor with applying discharge in the equal condition have higher photoluminescence than the phosphor without applying voltage. Also, this research way can decrease the temperature and the treatment time in the conventional synthesis method.

In order to cope with the low reliability to the temperature and humidity of the phosphor, the hydrophobic treatments on the surface of the phosphor were carried out in the high temperature and humidity condition. The hydrophobicity of the phosphor was measured using contact angle analyzer, the changes on the surface was analyzed using FTIR and the emission spectra were taken to analyze the alternations in the luminescence characteristics. Also the morphology of the surface was observed with a transmission electron microscope and a FE-SEM. And the phosphor-loaded LED chips were maintained for some time with high temperature and high humidity condition (85°C and 85 RH%). Consequently, the hydrophobic film with a size of about 50 nm was formed on the surface of the particle. The overall treated phosphor had high photoluminescence in the high temperature and high humidity condition, and did not show the sharp decline of the luminescence.

# 목 차

SUMMARY .....	i
목 차 .....	iii
LIST OF TABLES .....	vi
LIST OF FIGURES .....	vii
I. 서론 .....	1
II. 이론적 배경 및 선행연구 .....	3
1. 형광체 .....	3
1) 형광체의 개요 .....	3
2) 형광체의 구성요소 .....	5
(1) 모체 (Host lattice) .....	5
(2) 활성화제 (Activator) .....	5
(3) 증감제 (Sensitizer) .....	6
3) 형광체의 발광 원리 .....	7
4) 형광체의 합성법 .....	11
(1) 고상합성법 .....	11
(2) 액상합성법 .....	11
(3) 기상합성법 .....	12
(4) 연소합성법 .....	12
2. 플라즈마 .....	13

1) 플라즈마의 종류 .....	14
(1) 코로나 방전 (Corona discharge) .....	14
(2) 유전체 장벽 플라즈마 (Dielectric-barrier discharge plasma) .....	14
(3) 아크 방전 (Arc discharge) .....	14
2) 플라즈마의 응용 .....	15
3) 플라즈마 코팅 .....	15
3. 분석 장비 .....	17
1) 주사 전자 현미경 (Field emission scanning electron microscopy) ...	17
2) 엑스선 회절기 (X-ray diffraction analyzer) .....	17
3) 형광 분광 광도계(Fluorescence spectrophotometer) .....	17
4) 접촉각 측정기 (Contact angle analyzer) .....	18
5) Fourier 변환 적외선 분광기 (FTIR) .....	18
6) 투사 전자 현미경 (Transmission electron microscopy) .....	18
III. 연구 방법 .....	19
1. 형광체의 준비 .....	19
2. 실험 방법 .....	19
1) DBD 방전을 이용한 형광체의 합성 .....	20
2) 아크 방전을 이용한 형광체의 합성 .....	23
3) DBD 방전을 이용한 형광체의 소수성 코팅 .....	27
IV. 연구 결과 .....	29
1. DBD 방전을 이용한 형광체의 특성 .....	29
1) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 SEM 이미지 .....	29
2) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 XRD 측정 데이터 .....	32



3) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 Photoluminescence 스펙트럼 .....	34
2. 아크 방전을 이용한 형광체의 특성 .....	33
1) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 SEM 이미지 .....	36
2) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 XRD 측정 데이터 .....	37
3) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 Photoluminescence 스펙트럼 .....	38
3. DBD 방전을 이용하여 표면처리된 형광체의 특성 .....	40
1) 표면처리된 형광체의 접촉각 측정 .....	40
2) 표면처리된 형광체의 FTIR 스펙트럼 .....	41
3) 표면처리된 형광체의 TEM 이미지 .....	42
4) 표면처리된 형광체의 SEM 이미지 .....	42
5) 표면처리된 형광체의 Photoluminescence 스펙트럼 .....	45
6) 85-85 Test를 통한 형광체의 신뢰도 검사 .....	46
 V. 결 론 .....	 48
 참고문헌 .....	 50
 연구활동 .....	 53

## LIST OF TABLES

Table 1. 에너지원에 따른 발광 종류 .....	4
Table 2. 플라즈마의 응용 분야 .....	16

## LIST OF FIGURES

Fig. 1. 형광체의 에너지 전달 과정 .....	7
Fig. 2. 여러 가지 활성제의 발광 스펙트럼 중심 위치 .....	10
Fig. 3. DBD 플라즈마 반응기 모식도 .....	21
Fig. 4. 20 W에 적응시킨 인가 전압의 변화 .....	22
Fig. 5. 아크 방전 반응기 모식도 .....	24
Fig. 6. 시간과 온도에 따른 반응 공정도 .....	25
Fig. 7. 아크 반응기에 인가되는 전압의 Waveform .....	26
Fig. 8. DBD 플라즈마 코팅 반응기의 모식도 .....	28
Fig. 9. DBD 방전 하에서 합성된 형광체의 SEM 이미지 .....	30
Fig. 10. $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ (#39-1256), $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ (#38-0271) 결정의 JCPDS 파일 .....	32
Fig. 11. DBD 방전 하에서 합성된 형광체의 XRD 패턴 .....	33
DBD 방전 하에서 합성된 형광체의 발광 스펙트럼 :	
Fig. 12. (a) 기존의 방법으로 합성된 형광체, (b)-(d) 플라즈마 방전 하에서 35 1275°C로 합성된 형광체(0-2 h) .....	35
DBD 방전 하에서 합성된 형광체의 발광 스펙트럼 :	
Fig. 13. (a) 기존의 방법으로 합성된 형광체, (b)-(d) 플라즈마 방전 하에서 35 1325°C로 합성된(0-2 h) .....	35
Fig. 14. 아크 방전 하 800°C, 2시간 동안 합성된 형광체의 SEM 이미지 ..	36
Fig. 15. 아크 방전 하에서 합성된 형광체의 XRD 패턴 .....	37
Fig. 16. 아크 방전 하에서 합성된 형광체의 여기, 발광 스펙트럼 .....	39
Fig. 17. 물 표면과 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 표면의 접촉각 측정 .....	40
Fig. 18. HMDSO 표면처리된 형광체의 FTIR 스펙트럼 .....	41
Fig. 19. 표면처리된 형광체의 TEM 이미지 .....	43
Fig. 20. 표면처리된 형광체의 SEM 이미지 .....	44
Fig. 21. HMDSO 표면처리된 형광체의 발광 스펙트럼 .....	45
Fig. 22. 85-85 신뢰도 검사를 통한 형광체의 발광세기 변화 .....	47

## I. 서 론

LED는 Light Emitting Diode의 약자로서, 화합물 반도체 단자에 전류를 흘려서 P-N 접합 부근이나 활성층에서 전자와 홀의 결합에 의해 빛을 발하는 반도체 소자를 말한다. 저전압에서 구동할 수 있기 때문에 다른 발광체에 비해서 수명이 길고 소비전력이 낮으며, 응답속도가 빠르고 내충격성이 우수하다는 장점이 있다. 또한 소형 경량화가 가능하므로 표시 용도를 중심으로 응용이 확대되고 있으며, LED의 고휘도에 따라 실내에서 옥외 표시기로 이용이 증가하고 있다. LED는 전광판용으로 활용되는 표시장치 분야, 저소비전력과 긴 수명을 활용하는 신호등, 자동차 분야, 휴대폰용으로 활용되는 정보통신 분야 등에 적용되고 있다. 또한 높은 에너지 효율을 나타내므로 조명을 필요로 하는 가전기기, 건축, 의료기기 등 산업 전반에 걸쳐 응용되고 있다. 또한 고휘도의 LED가 기존의 전구, 형광등 등의 조명기구를 대체한다면 전력소모량 감소, 교체비용 감소, 오염물질 감소 등의 효과를 나타낼 것으로 예상된다. LED는 반도체의 종류와 구성 물질에 따라 다른 파장의 빛을 나타내기 때문에 기본적으로는 한 칩에서 한 파장의 빛을 발하는 단색광원이지만, 삼원색의 조합으로써 백색 LED의 제조가 가능하다.

백색 LED는 LED와 형광체를 일체화한 구조로 저전력, 장수명, 저부하 등의 장점을 가지고 있어 차세대 조명광원의 유력한 후보로서 기대되고 있다. 백색 LED를 구현하는 방법으로는 적, 녹, 청색 LED 칩을 하나의 패키지로 제작하는 방법, GaN계 청색 LED 칩에 황색 형광체를 도포하는 방법, 그리고 UV LED 칩에 적, 녹, 청색 형광체를 조합하는 방법이 있다. 빛의 삼원색인 적, 녹, 청색(RGB) 3개의 칩을 조합하여 제작하는 방법은 발광효율이 우수하고 Full color 구현이 가능하다. 그러나 각각 칩마다 동작 전압이 불균일하여 전원 회로가 복잡해지고, 3개의 칩을 사용하기 때문에 다른 방식에 비해 고가인 점, 주변 온도에 따라 각 칩의 출력이 변하여 색 좌표가 달라지는 현상 등의 문제점을 가진다. GaN계 청색 LED 칩에 황색 형광체를 도포하는 방식은 청색 LED 칩에서 나온 청색 빛의 일

부를 황색 형광체에서 흡수하여 황색빛으로 방출되고, 나머지는 형광체에 흡수되지 않은 채 청색 빛 그대로 방출되고, 이렇게 방출된 청색과 황색이 서로 합성되어 백색을 구현하게 된다. 현재 대부분의 백색 LED는 이 방식을 통해 제조되고 있다. 이 방법은 단일 칩을 사용하기 때문에 전원회로가 간단하게 구성되고 비용이 적다는 장점이 있지만, 적색의 표현이 부자연스럽고 발광효율이 낮다는 단점이 있다. UV LED 칩에 적색, 녹색, 청색 형광체를 조합하는 방법은 적색, 녹색, 청색 형광체가 UV LED에서 방출된 자외선을 흡수하여 각각의 빛을 방출하고, 각각의 빛이 합성되어 백색을 구현한다. 이 방식으로 제조된 백색 LED는 발광효율이 높고 색의 표현이 우수하다는 장점이 있다. 반면에 현재의 UV LED가 청색 LED에 비해 발광효율이 낮고, 3개의 형광체를 도포하기 때문에 발생하는 패키징의 어려움이 있다.

본 연구는 보편적인 형광체의 합성법인 고상 합성법에 플라즈마 방전을 추가한 공정으로써, 형광체를 제조하는 온도와 고온 유지 시간, 전압 인가 시간 등을 변수로 형광체의 특성에 관하여 다루고 있다. 통상적으로 형광체가 합성되는 제조법에서의 처리 온도를 본 연구에서 낮춤으로써 나타나는 휘도 향상을 기대하였다. 처리 온도를 감소시킴으로써 형광체의 합성 시간과 소비 에너지의 절감 효과를 기대하였다.

또한 플라즈마 공정을 이용하여 상온, 상압에서 형광체 표면에 HMDSO (Hexamethyldisiloxane) 소수성 코팅을 수행하였다. HMDSO의 농도를 일정하게 하고 처리 시간을 변수로 하여 형광체의 표면 변화를 관찰하였다. 처리 시간에 따라 표면의 코팅 두께가 두꺼워지다가 어느 정도 진행되면 표면의 변화가 없을 것으로 기대하였다.

## II. 이론적 배경 및 선행연구

### 1. 형광체

#### 1) 형광체의 개요

형광체 (Phosphor)란 물질 내부에 있는 어떤 전자 상태가 외부로부터 에너지를 받아서 여기 상태가 되고, 에너지를 받는 동안 여기 에너지가 빛을 내는 물질을 일컫는다. 형광체는 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 물질 자체가 가지는 고유한 에너지 차이에 의해 가시광선의 에너지로 전환시키는 물질로써, 유기물과 무기물 형광체가 있다. 형광체의 발광에 사용되는 에너지는 여러 가지가 있으며, 이를 Table 1에 나타내었다. 빛 발광은 금속의 전도대에 있는 전자가 낮은 에너지 준위로 떨어질 때 내놓는 광 발산 (photonic radiation)을 말한다. 전자를 높은 에너지 상태로 들뜨게 하기 위하여 사용하는 에너지원에 따라 광 발광 (photoluminescence), 전기 발광 (electroluminescence), 음극선 발광 (cathodluminescence), 화학 발광 (chemiluminescence), 열 발광 (thermoluminescence)으로 분류된다. 이러한 방법에 따라 형광체가 내놓는 발광 스펙트럼은 열 방사에 의하여 나오는 넓은 영역의 스펙트럼과는 달리 매우 좁은 띠나 선과 같은 스펙트럼으로 나타난다 [1].

구분	에너지원	발광 원리
광 발광 (Photoluminescence)	빛	방사선이 모체에 의해 흡수되어 전자, 정공 쌍을 만들고 이들의 재결합에 의해 가시광을 방출
전기 발광 (Electroluminescence)	전기에너지	전기장을 걸어줌으로써 빛이 발생
음극선 발광 (Cathodoluminescence)	음극선	가속된 전자가 모체에 의해 흡수되어 열 이온화 과정을 거쳐 전자, 정공 쌍이 형성되고 이들의 재결합에 의해 가시광을 방출
화학 발광 (Chemiluminescence)	산화반응에너지	화학적인 산화반응에너지에 의한 화학 발광
열 발광 (Thermoluminescence)	열에너지	열에너지에 의한 열 발광

Table 1. 에너지원에 따른 발광 종류

## 2) 형광체의 구성요소

형광체는 크게 모체, 활성제, 증감제로 구성되며, 이러한 활성제들의 바리 발광 과정에 기여하는 에너지 준위를 결정하게 된다. 각각 그 역할이 다르기 때문에 구체적으로 분석하여, 각각의 역할을 최대한 발휘하도록 하는 것이 형광체 연구의 핵심이라 할 수 있다 [2].

### (1) 모체 (Host lattice)

모체는 활성제 이온을 수용하는 공간을 제공하고, 활성제 또는 감광제와 상호 작용하여 형광체의 색도, 휘도, 효율을 결정하는 역할을 한다. 그리고 모체의 밴드갭은 가시광에 상당하는 energy gap 이상으로 넓어야 하고, 전자선 조사나 도포 과정에 의해서도 화학적으로 변화가 없는 안정한 물질이어야 하며, 치밀하게 결합된 결정구조를 가져야한다. 또한 결정 속에서 높은 주파수로 진동하는 화학 결합이 있으면, 발광이 되어야하는 에너지가 진동을 일으켜 소비되어 버리기 때문에 이러한 화학결합(O-H, C-H 결합)이 없어야 한다. 한편, 모체를 선택할 때에는 그 특성을 최대화하기 위하여 다음과 같은 사항을 고려해야 한다. 활성제는 주로 양이온이며, 모체의 양이온 자리에 치환되어 존재해야 발광특성을 나타내기 때문에 활성제와 비슷한 크기, 비슷한 원자가 상태를 가져야 한다. 왜냐하면, 크기 차이가 클 경우 활성제가 grain 내부에 석출되거나 interface에 존재하게 되어, Energy resonance 현상에 의해 발광 특성이 급격히 저하되기 때문이다. 또한 모체는 주로 단일상을 형성해야 하며, 혼합상을 이루거나 이차상이 쉽게 형성되는 물질은 광특성을 제어하기가 어렵다. 활성제가 첨가되었을 때, 외부로부터의 에너지 흡수는 주로 모체에 의한 경우가 대부분이기 때문에 적당한 영역의 흡수 밴드를 가져야 한다. CL용 형광체의 경우 에너지를 전달한 전자가 쉽게 물질을 통해 퍼져 나갈 수 있을 정도의 전도성을 가져야 하고, FED용 형광체의 경우 고진공 하에서 작동하므로, 고진공 하에서도 안정한 산화물계의 모체를 사용해야 한다. LED용 형광체의 경우 고온, 고습에 안정한 화합물의 모체를 사용해야 한다.

### (2) 활성제 (Activator)

활성제는 주로 양이온이며 실제로 빛을 내는 이온으로써, 발광스펙트럼을 결정



하게 된다. 주로 모체의 양이온 자리에 치환되어 존재하여 발광특성을 나타낸다. 활성제 이온의 기저 준위(Ground State)와 여기 준위(Excitation State) 사이의 전이에 의해 에너지를 흡수 또는 방출하게 되는데, 방출하는 에너지의 형태는 전자기파 형태의 방사 전이 (Radiation Transition)와 열형태의 비방사 전이 (Non-Radiation Transition)로 나누어진다. 활성제 선택 시 고려해야 할 사항은 다음과 같다. 우선, 결정격자 내에서 모체의 원소와 치환되어 존재하기 때문에 전하의 균형이 있어야 하고 모체 결정의 원소와 잘 치환될 수 있는 적절한 원자 크기를 가져야 한다. 활성제는 가시광선 영역에 해당하는 에너지 전이 준위를 가지고 있어야 하며, 모체에 첨가되었을 때, 활성제의 기저 준위와 여기 준위 간의 충분한 에너지 차이가 존재해야 한다. 또한, 활성제의 최외각 전자배치가 광학적 효율이 가장 큰 형태를 취해야 하고, 전자 배치가 가장 안정한 상태로 존재해야 하며, 비방사 전이를 일으키는 격자 결함을 최소화하기 위하여 높은 결정성을 가져야 한다. 위의 조건들을 만족하는 전자 배치가 가장 안정한 상태로 존재하는 희토류 원소여야만 한다.

### (3) 증감제 (Sensitizer)

증감제 자체로는 빛을 흡수하거나 방출하기 않고, 활성제의 광효율은 증가시키는 역할을 한다. 현재까지 증감제의 정확한 영향은 밝혀지지 않았으나, 주로 charge compensation, 모체의 band gap 내부에 trap level을 형성시켜 모체의 전도도를 향상시키고 모체의 결정성을 증가시키며 활성제의 도핑 효율을 증가시킨다고 알려져 있다. 또한 열처리 중 상 합성을 촉진시키는 역할을 할 수도 있다고 알려져 있다. 그러나 증감제가 모체 내에 치환되어 들어가지 않고 금속 형태로 존재할 경우 luminescence killer로 작용할 수 있으므로 첨가되는 양은 dopant 수준이어야 한다. 또한 형광 물질별로 적정 농도는 다르게 나타난다. 선정된 모체와 활성제에 대해서는 전하보상 등을 위해 증감제를 첨가하는 경우도 많으나, 불순물이 결정 구조 내에 혼입되면, 에너지 소광원으로 작용하여 효율을 현저히 떨어뜨릴 수 있다.

### 3) 형광체의 발광 원리

어떤 형태의 에너지가 입자 내부로 입사될 때 입자 안에서 어떤 작용으로 인한 가시광의 빛을 만들어 내는 것으로 이 과정을 발광이라고 한다. 형광체의 발광원리를 Figure 1에 간단히 나타내었다.

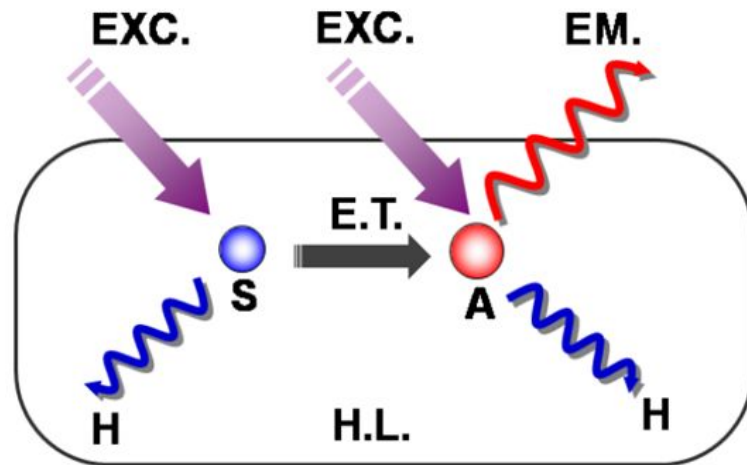


Figure 1. 형광체의 에너지 전달 과정

(1) 외부의 투사하는 에너지가 발광체에 입사하여 발광 중심원자에 있는 valence band의 최외각 전자가 에너지를 흡수하여 Conduction band로 올려주는 여기과정

(2) 에너지를 흡수하여 전도대로 여기된 전자가 안정된 상태로의 전환을 위한 Relaxtion 과정

(3) 전도대에서 원가자대(valence band)로 돌아오는 과정에서 생기는 빛 발산 과정 (emission)

이 과정을 순차적으로 거치게 되는 형광물질에 따라 조금씩 다른 양상을 내기도 한다. 그리고 발광 시스템에 의해서도 분류할 수 있는데, 첫 번째로 같은 중심에서 에너지의 흡수와 발광이 일어나는 것이고, 두 번째로 전하의 이동이 없이 다른 중심에서 흡수와 발광이 일어나는 것이고, 세 번째로 전하 수송자의 이동

후에 발광이 일어나는 것이다. 형광체의 발광원리를 살펴보면 형광체가 에너지를 받으면 자유전자와 홀이 형성되어 높은 준위의 에너지 상태로 변하고, 이것이 안정된 상태로 돌아가면서 그 에너지가 가시광선으로 방출되는 것이다. 형광체는 모체 물질 자체로 발광하는 경우도 있지만 대부분 모체 내에 치환된 소량의 활성제의 치환, 또는 oxygen vacancy와 같은 격자결함에 의해서도 발광하게 된다. 형광체 중에는 모체 자체가 활성제를 포함하고 있어서 외부로부터의 이온 첨가 없이도 발광을 하는 형광체도 있고, 활성제를 첨가해야만 발광을 하는 형광체도 있다. 또한 활성제가 효율적으로 흡수된 에너지를 전달하기 위하여 증감제를 따로 첨가해야 하는 경우도 있다. 이때 모체는 단순히 활성제를 격자 내에 고정시켜주는 역할을 하기도 하지만, 많은 경우 들뜸 에너지를 흡수하여 활성제에 전이하는 역할을 한다. 모체는 활성제 주위의 결정장 대칭과 배열 등에 영향을 미쳐 발광 밴드의 모양과 위치를 결정하는데 중요한 요소이기도 하다. 즉, 동일한 활성제가 각각 다른 모체에 혼입되어 다른 발광 밴드를 형성할 수 있다. 모체가 자체발광을 하는 경우에도 활성제를 첨가하여 발광특성을 조절할 수 있다. 활성제의 역할은 발광강도의 증가 또는 발광밴드의 이동과 모체의 기존 발광밴드 대신 새로운 발광밴드를 형성시키는 것이다. 높은 발광 효율의 형광체를 제작하기 위해서는 활성제가 광학적으로 활성을 가져야 하고, 들뜸 상태와 바닥 상태의 에너지 간격이 커야 하고, 모체에서 이온이 안정해야 한다. 활성제가 여기 에너지를 흡수하는 자리를 만들고 이것이 가시광선으로 전환되어 발광을 하게 된다. 반면, 활성제가 발광에 필요한 충분한 여기 에너지를 흡수하지 못할 때 발광하지 않기 때문에, 증감제를 첨가하여 여기 에너지를 증감제에 흡수시켜 이 에너지가 활성제로 전달되어 발광을 일으키도록 한다.

지금까지 개발된 활성제를 발광 중심 과장으로 요약하면 Figure 2와 같이 나타낼 수 있다. 주로 전이금속과 란타나이드 금속이온이 활성제로 사용되고 있다. 이러한 활성제 중에서 LED용 형광체에 연구되고 있는 활성제로는 Cerium, Europium, Maganese 등이 있다. Ce 이온은 산화물에서는 청색광, 황화물에서는 황적색을 내며, YAG에서는 녹색광을 방출한다. 또한 Eu 이온은 다양한 색의 광을 낸다. 활성제의 에너지 상태는 모체의 결정화 에너지의 크기 차이에 따라서 나타나게 된다. 이는 f 궤도의 전자가 d 궤도로 여기될 경우, f 궤도에 있을 때는

외부의 s, p 궤도에 의해 차폐되어 외부 리간드에 영향을 거의 받지 않지만, d 궤도로 여기되면 이 궤도는 바로 외부 리간드의 영향을 크게 받게 되어 에너지 안정화가 일어나게 된다 [2].

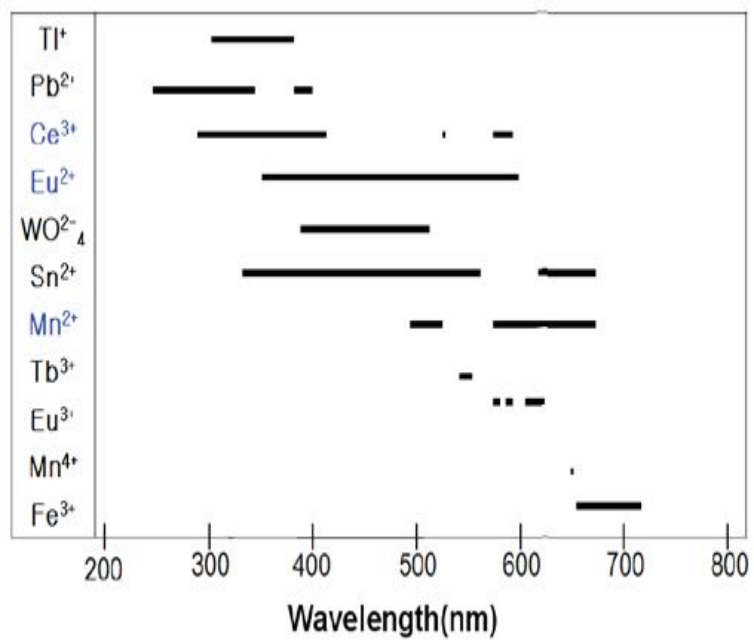


Figure 2. 여러 가지 활성제의 발광 스펙트럼 중심 위치

#### 4) 형광체의 합성법

형광체의 특성은 입도, 입자형상, 결정성의 균일성 등에 매우 민감하기 때문에 이를 효율적으로 제어할 수 있는 합성기술의 뒷받침 없이는 형광물질을 제조하고 궁극적으로는 이를 산업화로 연결시키는 것이 어렵다. 일반적으로 형광물질의 합성방법은 고상법, 액상법, 기상법 및 연소합성법으로 구분할 수 있다.

##### (1) 고상합성법

일반적으로 형광체는 고상법에 의해 분말 형태로 합성되는데, 이 방법은 최종 열처리 과정에 고온이 적용되기 때문에 형광체 입자들의 응집을 초래하게 된다. 따라서 고상법에서 반드시 포함되는 분쇄공정 중에 형광체의 표면에 손상을 입히게 되고 불순물이 혼입되어 결과적으로 발광특성에 손실을 가져오게 된다. 고상법 중 용제를 첨가한 경우를 용제법이라고 한다. 이러한 이유로 고상법을 대체할 수 있는 다른 합성법들이 형광체 개발에 적용되고 있다. 그러나 형광체를 이루는 이온에 대한 물이나 다른 용매에 대한 용해도가 너무 작을 경우에는 액상법이나 기상법의 이용이 쉽지 않기 때문에 고상법이 상업적으로 이용되고 있는 실정이다. 또한 공정이 간단하고 대량생산이 쉽기 때문에 현재 상업적으로는 널리 이용되고 있으나, 입자간의 확산거리가 크므로 균일한 조성의 화합물을 만들기 위해서는 높은 반응 온도와 장시간의 열처리 과정이 필요하다는 단점이 있다.

##### (2) 액상합성법

고상법의 단점을 극복하기 위해서 최근 여러 연구에서는 액상법으로 형광체 입자를 제조하려는 시도가 이루어졌다. 액상법은 원료 물질을 고상법보다 균일한 혼합이 가능하기 때문에 보다 낮은 온도에서 원하는 결정의 형광체 분말의 제조가 가능하며, 또한 도핑 물질의 균일한 분산이 가능하고 순수한 결정을 가지는 분말의 제조가 가능하기 때문에 발광 효율이 우수한 형광체의 제조가 가능한 장점을 가지고 있다. 하지만 액상법은 일부 형광체의 경우를 제외하고는 분말의 크기 및 형태 조절이 어려운 단점을 가지고 있다. 액상법에는 공침법, 다단 침전법, 수열합성법 등이 있다. 공침법은 여러 가지 서로 다른 이온들을 수용액이나 비수용액에 동시에 침전시키는 방법으로 균일한 크기의 형광체를 제조하는 방법으로 제시되고 있지만, 다성분계의 화합물일 경우 상분리가 일어나는 문제점과 합성과정의 복잡하다는 단점이 있다. 다단 침전법에 의해 제조된 분말은 균일한 형태

및 크기 분포를 가지며, 수열합성법은 균질한 수용액이나 전구체 현탁액을 승온, 승압하여 처리하는 방법으로 전구체 용액과 실험 조건을 조절하여 균일한 크기의 구형입자를 제조할 수 있는 장점이 있지만 입자의 응집을 조절하는데 어려움을 가지고 있다.

### (3) 기상합성법

최근에는 기상법으로 희토류 원소가 도핑된 산화물계 형광체를 제조하려는 연구도 많이 진행되고 있다. 일반적으로 기상법에 의해 합성되는 입자들은 입자 크기가 작고 구형의 형상을 가진다. 기상법에는 크게 반응원료의 기화와 응축 공정에 의해 분말을 제조하는 기상 응축법과 용액을 미세한 액적으로 분무시켜 하나의 액적으로부터 하나의 분말을 제조하는 분무열해법이 있다. 기상 응축법에는 원료를 기화시키는 에너지원 등에 따라 gas condensation, laser ablation, CVD, sputtering 등의 다양한 방법이 존재한다. 기상응축 공정에서는 각각의 원료들의 기화 특성, 응축 특성이 서로 다르기 때문에 다성분계 분말의 제조에 적합하지 않다. 따라서 디스플레이에 적용되는 형광체 분말들은 대부분이 2성분계 이상의 다성분계를 가지기 때문에 기상 응축법에 의해서는 균일한 조성의 형광체 분말의 제조가 어렵다는 단점이 있으며 대량 생산에 있어서도 문제점을 가지고 있다.

### (4) 연소합성법

연소합성법은 산화물 세라믹 재료의 나노 크기 합성을 위해 발표된 방법으로 연료 자체의 연소에 의한 열을 이용하여 고온에서의 반응을 유지하면서 합성하는 방법이다. 연료 물질이라고 불리는 glycine, carbonyldiurea, urea, oxylydihydrazide와 같은 유기물이 형광체 전구물질에 일정량 첨가되어 nitrate 이온과 발열반응을 일으킴으로써 외부의 추가적인 열원없이 비교적 낮은 온도와 짧은 시간으로 간단하게 형광체를 합성하는 방법이다. 연소 반응법은 self-sustaining synthesis라고도 하는데 이는 반응 초기에 필요한 에너지 이상의 에너지를 외부에서 가했을 때 반응이 시작되고 그 후에는 자신의 반응열을 이용해서 외부의 추가적 에너지 유입 없이 지속적으로 자발적인 반응이 유지되기 때문이다. 연소 반응에 영향을 주는 변수로는 연료의 종류, 연료와 산화제의 비, 초과 산화제의 양, 점화온도 그리고 출발물질을 용해하는데 사용되는 물의 함량 등을 들 수 있다. 연소합성법은 매우 높은 온도의 열처리 공정과 기계적인 분쇄 기

술 없이도 훌륭한 결정성과 나노 크기의 입자를 제조할 수 있다는 이점이 있으며, 또한 형광체를 제조하는데 요구되는 시간이 훨씬 짧다.

## 2. 플라즈마

플라즈마는 분자, 원자, 전자, 이온, 라디칼이 혼재되어 이온화된 가스 상태이다. 플라즈마 상태는 물질이 가지고 있는 에너지 단계에서 고체, 액체, 기체 다음으로 이어지는 상태이기 때문에 물질의 제 4의 상태라고도 한다. 다만 고체, 액체, 기체간의 상전이는 압력과 온도에 의해 비교적 명확하게 구분되지만 기체에서 플라즈마로의 상전이는 경계가 명확하지 않다는 특징이 있다. 우주의 항성이나 우주공간을 채우고 있는 수소 기체를 포함해 우주의 99%는 플라즈마 상태인 것으로 추정되고 있다.

플라즈마는 크게 두 가지로 핵융합 발전연구에 활용되는 고온 플라즈마 (Thermal plasma)와 산업용으로 활용되고 있는 저온 플라즈마 (Nonthermal plasma)로 분류된다. 고온 플라즈마는 전자, 이온, 중성입자로 구성된 기체가 1,000~20,000°C, 100~2,000 m/s의 고속 제트 불꽃 형태를 이루고 있다. 이온화 정도가 높고 활성종들이 열역학적으로 평형상태에 있기 때문에 전자의 온도는 거의 기체 온도와 같아서 LTE 플라즈마 (Local thermal equilibrium)라고도 불린다. 저온 플라즈마는 전자 에너지의 세기가 이온, 중성입자 등의 에너지보다 높게 유지되어, 전자와 무거운 입자 사이에 열역학적인 평형이 국부적으로 이루어지지 않기 때문에 Non-LTE 플라즈마 (Non-Local thermal equilibrium)라고도 한다. 전체적인 플라즈마의 온도는 상온~1,000K인 반면에, 전자의 온도는 10,000~100,000K로 유지되기 때문에 저온 플라즈마라고 불린다. 또한 저온 플라즈마는 낮은 기체의 온도조건에서도 화학적 활성종을 발생시킬 수 있으며, 이는 마치 화학반응에 필요한 활성온도를 낮추는 촉매의 역할과 유사하기 때문에 일부 연구자들은 저온 플라즈마 공정을 플라즈마로 유도된 촉매 공정이라고 부르기도 한다 [3].



## 1) 플라즈마의 종류

### (1) 코로나 방전 (Corona discharge)

전압이 가해진 물질에 뾰족한 침두부가 존재할 경우 다른 부위에 비해 해당 부위로 전하가 집중하게 되며 정전기력이 급격히 증가하게 된다. 이때 그 주변의 중성 기체 분자들은 큰 정전기력에 의해 이온화되면서 발광하는 상태로 존재하여 형성되는 선행 방전의 한 형태를 코로나 방전이라 한다. 또한 전극 주변에 보이는 발광 부위를 코로나라고 한다. 코로나 방전은 potential 분포와 영역에 따라 Townsend 방전 또는 negative glow 방전이라고도 불린다 [4]. 코로나 방전은 고밀도의 반응성 원자와 활성종을 상압 상태에서 가스를 가열하지 않고 생성할 수 있기 때문에 일반 가스 상태에서는 얻을 수 없는 여러 유용한 성질을 가질 수 있으며, 표면 처리나 가스 및 액체 분출 세정 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 반면에 처리할 수 있는 면적의 크기가 작다는 단점이 있다.

### (2) 유전체 장벽 플라즈마 (Dielectric-barrier discharge plasma)

한 쌍의 금속 전극 사이에 유전체(dielectric materials, 절연체)를 끼워 놓은 구조인데, 이때 유전체는 과도한 전류가 흐르게 되는 아크 방전을 방지함과 동시에 교류전원을 공급받아 전기적인 충전 및 방전을 반복적으로 수행하게 하는 역할을 한다. 일반적으로 유전체에 인가할 수 있는 전기장의 세기는 재료의 내구성과 관련하여 제한을 받기 때문에 반응기를 제작할 때 유전체의 두께, 공급전압, 전극의 간격 및 주파수에 주의가 필요하다. DBD 방전은 고방전 전력에서 가스의 범위에 따라 안정한 방전 상태를 형성할 수 있기 때문에 다양한 산업적 응용에 적용된다.

### (3) 아크 방전 (Arc discharge)

아크 방전은 가스가 흐를 수 있는 두 개의 칼 모양의 전극으로 구성된다. 유입 가스를 흘리면서 전압을 천천히 상승시키면서 인가하면 주변 전극의 가장 가까운 부분에서 아크 방전이 발생한다. 방전이 형성되면 가스의 흐름에 의해 전극을 타고 전극의 위쪽 부분으로 이동하고, 전극 꼭대기에 도달했을 때 상부로 이동한 플라즈마는 전극의 마지막 부분에서 소화되게 된다. 아크 방전은 방전 전력과 가스 유속의 영향을 받게 된다. 아크 방전은 탄소 또는 텅스텐 등 비점이 높은 전극을 사용한 금속의 발광 분석, 금속의 용접 등에 적용된다.

## 2) 형광체 합성의 플라즈마 응용

최근, 형광체 분말을 준비 할 때 플라즈마 처리를 이용한 합성 방법이 많이 연구되고 있다. Shi 등은 PAS 공정 (Plasma activated sintering)을 이용하여 높은 품질의  $\text{Eu}^{2+}$  과 Si이 co-doping된 알루미늄나이트라이드 형광체를 제조하였고, PAS 공정이 고품질의 형광체를 합성하는데 걸리는 시간과 비용, 소비되는 에너지 등을 절감할 수 있는 효과적인 방법이라고 하였다 [5]. Choi 등은 SPS 공정 (Spark plasma sintering)을 통해  $\text{Yb}^{2+}$ -doped  $\alpha$ -SiAlON 형광체의 상당한 photoluminescence 향상을 관찰하였다 [6]. 또한 Kim은 박사논문에서 글로우, 아크 방전 기술을 이용하여 적은 시간으로 높은 photoluminescence의 zincsulfide 형광체를 합성했다고 하였다 [7].

## 3) 플라즈마 코팅

다양한 표면에 대한 소수성 표면 처리는 부식 방지 및 방빙 방지 등의 다양한 분야에 적용되면서 최근 많은 관심이 보여지고 있다 [8]. 유기용매를 사용한 화학적 etching과 다양한 가스를 이용한 플라즈마 etching 등은 표면의 거칠기를 향상시키기 위하여 많이 사용되고 있는 방법이다. 진공 장비를 설치하는 것은 비용이 많이 들기 때문에 상압 플라즈마 기술을 이용한 처리 방법의 발전이 최근 더욱 가속화되었다. 상압 플라즈마 기술 중에서도 PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition)는 낮은 온도에서도 높은 질의 필름을 형성할 수 있는 저압에서의 소수성 코팅 증착에 편리한 방법이다. PECVD 공정을 연구하는 연구자들은 상압에서의 저온 플라즈마를 사용하여 다양한 연구를 진행하고 있다 [9-12]. 플라즈마 공정은 라디칼과 방전된 입자들 사이에 상호적인 작용에 의한 표면 활성화를 수반하기 때문에 깨끗한 기술이며 경제적인 기술로써 여겨지고 있다 [13-14].

<p style="text-align: center;"><b>고온 플라즈마 (Thermal Plasma)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>·소결 : 탄소결성의 세라믹 등을 단시간에 치밀화</li> <li>·야금 : 플라즈마의 고온, 고활성을 이용하여 금속을 제련, 정련</li> <li>·초미립자 제조 : 고온, 고활성을 이용하여 기상반응 등으로 합성된 입자를 급냉시켜 초미립자로 합성</li> <li>·플라즈마 용접, 절단 : 플라즈마의 고온을 이용한 재료의 가공</li> <li>·환경기술 : 폐기물을 분해 및 유리화</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>저온 플라즈마 (Nonthermal Plasma)</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>·표면개질 : 활성화된 이온, 전자들에 의해 고분자 표면을 화학적으로 개질</li> <li>·CVD : 기상합성으로 기능성 막을 생성시키는 방법</li> <li>·Sputtering : 이온 등을 전계로 가속시켜 대상물질에 입사시키면, 대상물질에서 이온 등의 입자가 방출되어 기판에 코팅시킴</li> <li>·중합 : 플라즈마에 모노머를 주입시켜 polymerization을 통해 기판에 고분자막을 생성시킴</li> </ul>

Table 2. 플라즈마의 응용 분야

### 3. 분석 장비

1) 주사 전자 현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)  
SEM은 수백 Å의 미소 전자살 선속을 고체 시료 표면 위에 주사하여, 그 표면에서 발생하는 2차 전자를 검출하여 음극선관 위에 휘도를 변조함으로써 시료의 확대상을 얻는 분석법이다. 형광체 입자의 특성인 크기와 크기 분포, 형태를 관찰하기 위하여 JEOL (미국) 사의 JSM-6701F 주사 현미경으로 관찰하였다.

2) 엑스선 회절기 (X-ray diffraction analyzer, XRD)  
물질에 X선을 입사하면 전자석 장의 영향으로 결정구조 내 전자들이 진동하면서 각각의 원자로부터 산란파가 서로 간섭 현상을 일으켜 특정 방향으로만 회절파 (X선 회절)가 발생된다. 물질의 구성하는 원자의 종류와 배열 상태에 따라 회절의 강도와 진행 방향이 달라지므로, 이를 이용하여 X선을 조사함으로써 물질의 미세 구조를 알 수 있게 된다. 형광체 입자에 있어서 입자의 결정성은 형광체의 휘도를 결정하는 중요한 요인이다. 제조된 형광체의 결정상과 결정성을 조사하기 위하여 방사원은 Cu-K $\alpha$ 으로 생성하여 Scinco (한국) 사의 SPD-2000 장비로 가속 전압 5.0 kV 하에서 관찰하였다.

3) 형광 분광 광도계 (Fluorescence spectrophotometer)  
Photoluminescence (PL)은 광자 상태의 에너지를 흡수하여 가시광을 방출하는 현상을 말하며, 이 발광과정을 통해 물질의 에너지 구조나 불순물의 전자상태 등을 알 수 있다. 또한 PL로써 형광체의 여기 파장과 방출 파장의 크기와 유형을 분석할 수 있다. 형광체를 laser, Xe-lamp 등을 이용하여 여기시키면, 기저 상태에 있던 전자들이 여기 상태로 되었다가 광자를 잃어버리면서 형광을 나타내게 된다. 산란된 빛은 볼록렌즈로 모여서 평행광을 생성하고 또다른 볼록렌즈로 다시 모아 단색화장치에 초점을 맞춘다. 이 신호는 증폭기를 통해 증폭되고 컴퓨터에 입력되게 된다. 본 연구에서의 측정은 Hitachi (일본) 사의 F-4500 형광 분광 광도계를 이용하여 450 nm의 여기 광원을 이용하여 이루어졌다.

#### 4) 접촉각 측정기 (Contact angle analyzer)

접촉각은 서로 섞이지 않는 물질과 접할 때 형성되는 경계면의 각을 의미한다. 특히 기체나 진공상태에서 액체와 고체 간의 접촉각은 기체·액체·고체 간의 표면 에너지의 열역학적 평형을 이루게 된다. 접촉각의 측정방법은 Goniometer에 의한 직접 측정, Wesburn 방법, 모세관 이용법 등 여러 종류가 있으며 [15], 본 연구에서는 SEO (한국) 사의 Phoenix 300 측정기를 이용한 직접 측정 방법이 이용되었다.

#### 5) Fourier 변환 적외선 분광기 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)

FTIR 분광계는 시료에 적외선을 흡수시키거나 투과시켜서 정성분석과 정량분석을 수행하는 분석장비이다. 스펙트럼의 x축은 wavenumber를 나타내고, y축은 투광도를 나타내게 된다. 적외선을 시료에 조사하면 시료에 존재하는 각각의 결합구조에서 특정 영역의 적외선을 흡수하여, 흡수된 정도에 따라 peak를 나타낸다. 이 peak를 database와 비교하여 결합구조를 확인할 수 있다. 본 연구에서는 Shimadzu (일본) 사의 IR Prestige-21 분광기를 이용하여 스펙트럼을 분석하였다.

#### 6) 투사 전자 현미경 (Transmission electron microscopy, TEM)

TEM은 전자선을 고속으로 가속화시키고, 이 가속된 전자선을 시료에 투과시켜 일련의 전기장기장 또는 정전기장을 거쳐 형광판이나 필름에 초점을 맞춰 투사를 하여 분석을 진행하게 된다. 시편의 미세구조를 직접 보는 것이 가능하고 일반적인 결정의 결합구조를 관찰하는데 유용하다. 고분자와 금속재료의 미세구조를 관찰하고 결정성 화합물의 결정구조 및 결정의 결합, 회절 패턴을 관찰하는데 응용된다. 본 연구에서는 JEOL (미국) 사의 JEM-2000 FX-11 TEM을 이용하여 표면을 관찰하였다.

### Ⅲ. 연구 방법

#### 1. 형광체의 준비

$\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체를 합성하기 위한 전구 물질로는  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich, 99.9%),  $\text{SiO}_2$  (Aldrich, 99.995%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99.99%),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Aldrich, 99.998%)을 사용하였다. 소량의  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은 형광체의 광학 특성을 향상시키고 반응 속도를 높여주는 용제 (flux)로써 사용되었다. 전구 물질은  $(2-x)$ 의  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $(x/2)$   $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 의 비율로 완전히 혼합된다. 혼합된 슬러리는 24시간 동안 건식 ball milling 과정을 거쳐 다시 혼합되어, 1시간 동안  $100^\circ\text{C}$ 에서 건조된다. 준비된 혼합 물질은 펠렛타이저를 통해 지름 10mm, 높이 5mm의 펠렛으로 준비된다. Sintering 공정을 통해  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  형광체에  $\text{Eu}^{3+}$  이온이 도핑되며, 환원 분위기에서  $\text{Eu}^{3+}$  이온은  $\text{Eu}^{2+}$  이온으로 전이되고  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  결정 lattice의  $\text{Sr}^{2+}$  이온의 합성 자리에 치환되어  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체가 합성된다.

#### 2. 실험 방법

Europium이 도핑된 실리케이트계 형광체는 자외선과 가시광선을 흡수하여 강한 가시광선 영역의 빛을 발산한다. 고상합성법, 액상합성법, 솔겔법 등을 포함한 몇 가지 방법들이  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 합성이 연구되었다. 통상적으로  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체는  $1375^\circ\text{C}$ 에서 2시간의 고온 유지 시간을 가지는 소성과정 (고상합성반응법)을 통해 합성된다. 이 방법은 높은 온도와 긴 처리 시간을 요구하므로 비용이 많이 든다는 문제점이 있다. 처리 시간과 온도를 단축시킬 뿐만 아니라  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 발광 세기를 향상시키기 위해, 공침법, 플라즈마 처리 등 다양한 합성 방법들이 시도되었다 [5, 6, 16].

### 1) DBD 방전을 이용한 형광체의 합성

Figure 3에서 보이는 것처럼 반응기는 3 mm 두께의 알루미늄 플레이트와 두 개의 관형 몰리브덴 전극 (100 mm X 30 mm)으로 이루어져 있다. 이 반응기는 직경 60 mm, 길이 1000 mm의 튜브 퍼니스 (Myungsung Engineering Inc., MSTF 1500, 한국) 내부에 들어가게 된다. 두 알루미늄 플레이트 사이에 탑재된 몰리브덴 전극 사이의 거리는 8 mm이다. 상부의 몰리브덴 전극은 AC 고전압으로 연결되어 있고, 하부의 몰리브덴 전극은 접지 전극으로 연결된다.

온도에 대한 형광체의 특성에 대해 조사하기 위해 합성 온도는 1275 ~ 1375°C 범위에서 실험이 이루어졌으며, 이외에도 고온 유지 시간에 대해 고찰하기 위해 0 ~ 2 시간을 두고 합성이 이루어졌다. 아르곤 가스는 플라즈마를 안정화시키기 위해서 사용하였고, Europium 이온의 환원 과정을 위해 수소를 환원제로 사용하였다. 아르곤과 수소의 유량은 각각 400, 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> 이었다. 전력은 인가되는 전압을 조절하는 것으로써 20 W로 유지하였다. 또한 전압은 초기에 600°C에 도달하는 시점부터 고온에 도달하여 다시 온도가 하강할 때 600°C에 도달하는 시점까지 인가되었다. Figure 4에 다양한 온도에서 20 W로 적용시킨 전압을 나타내었다. 이 그림에서 보면, 온도가 상승함에 따라 전압은 점차 하강함을 알 수 있다. 내부에 반응기가 놓여있는 퍼니스는 고온 (1275 ~ 1375°C)에 도달하기까지 1분에 5°C의 속도로 가열되었다.

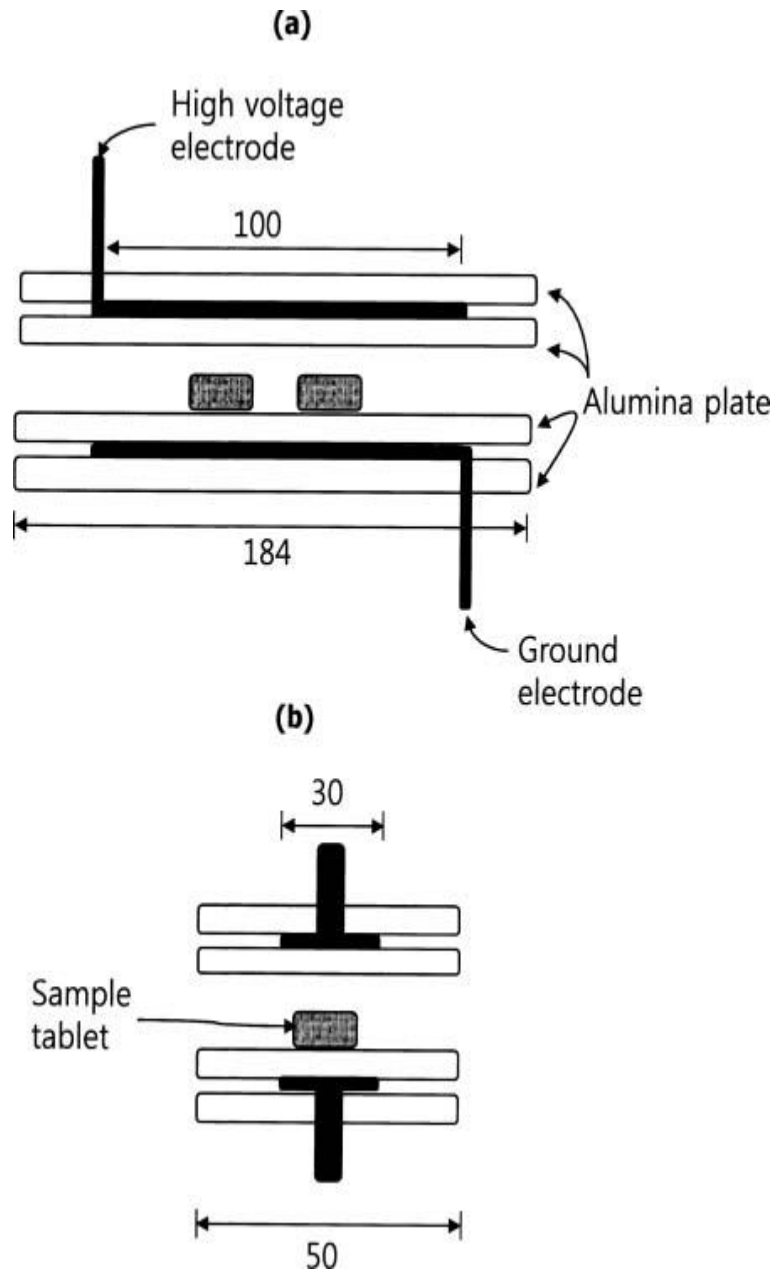


Figure 3. DBD 플라즈마 반응기 모식도 (a) 정면, (b) 측면



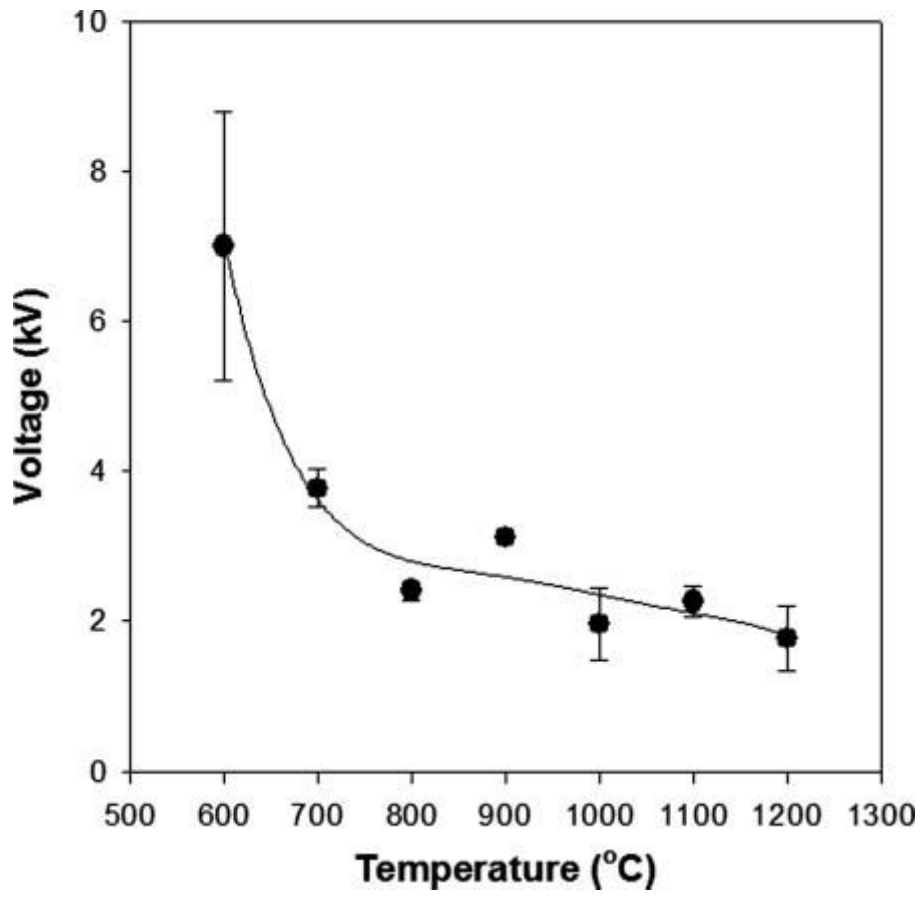


Figure 4. 20 W에 적응시킨 인가 전압의 변화

## 2) 아크 방전을 이용한 형광체의 합성

Figure 5에서처럼 반응기는 20 mm 두께의 두 개의 몰리브덴 막대형 전극과 내경 약 20 mm의 알루미나 튜브로 이루어진다. 전극은 알루미나 튜브 안으로 삽입된다. 반응기는 튜브 피니스 안에 설치되어 온도가 제어된다. 혼합된 전구 물질은 전극 사이의 30 mm 정도의 빈 공간에 놓여지고, 전극은 AC 고전압 (작동 주파수 : 60 Hz)으로 인가된다. 반응기는 1분에 5 °C의 속도로 800 °C까지 가열되며, 800 °C에서 1 ~ 2시간 동안 유지된다. 시간에 따른 반응기의 온도 공정이 Figure 6에 나와있다. 반응기에 플라즈마를 생성하기 위해 AC 고전압은 반응기의 온도가 600 °C에 도달하는 순간 인가되고, 이는 온도가 하강하여 다시 600 °C에 인가를 중지하게 된다. 플라즈마를 안정되게 생성하기 위해서 아르곤 가스를 사용하였고, 환원제로써 수소 가스를 사용하였다. 아르곤과 수소 가스의 유량은 각각 400, 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>이었다. 전압의 세기를 제어하여 반응기에 인가되는 전력은 40 W로 유지되었다. 반응기에 인가되는 전압의 Waveform 형태를 Figure 7에 나타내었고, 40 W 전력에 대한 인가 전압의 peak value는 약 1.5 kV로 나타났다.

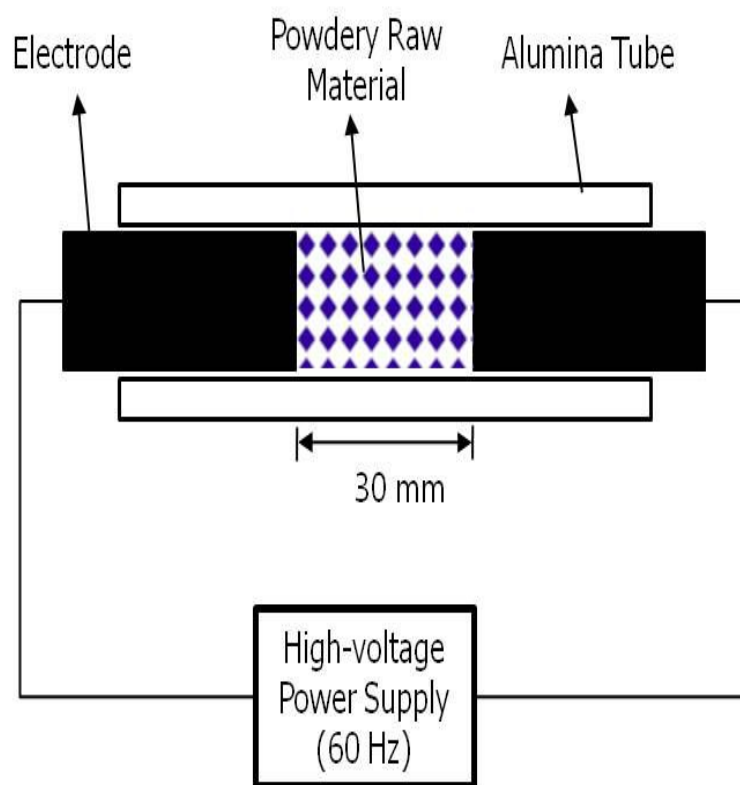


Figure 5. 아크 방전 반응기 모식도

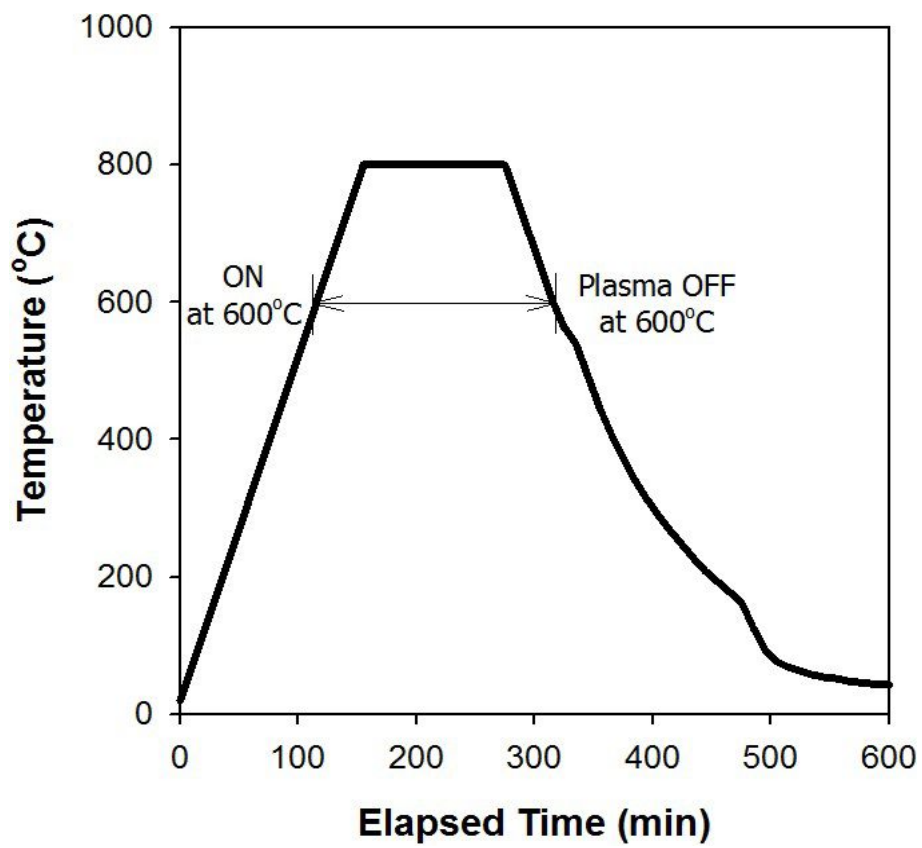


Figure 6. 시간과 온도에 따른 반응 공정도

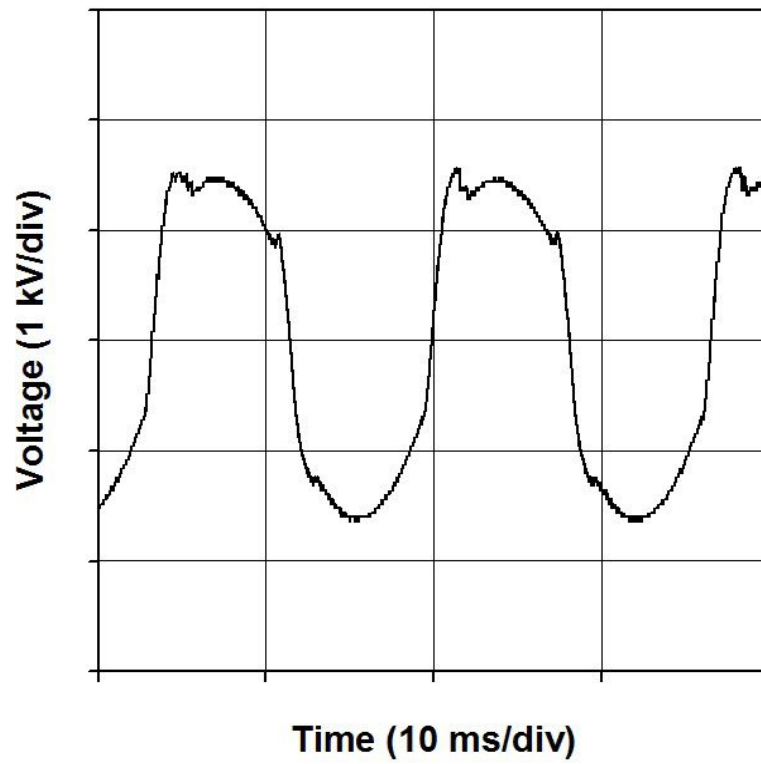


Figure 7. 아크 반응기에 인가되는 전압의 Waveform

### 3) DBD 방전을 이용한 형광체의 소수성 코팅

형광체의 소수성 코팅을 위한 플라즈마 반응기가 Figure 8에 나타났다. 소수성 코팅을 위한 형광체로는 (주)FORCE4 (광주광역시, 한국) 사에서 제조된 실리콘이트계 녹색 형광체가 사용되었다. 직경 21mm, 길이 20mm의 석영관에 형광체 시료를 넣고, 이 석영관은 모터로 연결되어 1분당 100회 회전하였다. 석영관 중앙은 고전압 전극으로 연결되고, 표면을 구리 호일로 덮어 접지 전극으로 사용하였다. Argon을 carrier gas로 사용하였고 유량은 1L/min이었다. HMDSO (Sigma-Aldrich, 98.5%)의 증기압은 20°C에서 44 hPa로써, monomer로 사용되어 Argon 혼합 기체 중 약 4.34% 차지했다. 반응기는 20 W의 전력으로 5, 10, 15, 20분 동안 전압이 인가되었으며, 이에 사용된 DC 전원은 약 18 kV로 측정되었다. 형광체의 표면 특성을 관찰하기 위해 접촉각, FTIR 스펙트럼, TEM 이미지 및 SEM 이미지를 관찰하였다. 또한 형광체의 내구성을 확인하기 위해, 형광체를 LED blup chip (35 X 28 mm, 450 nm 영역에서 여기)에 도포하여 85°C의 고온 및 85% RH의 다습의 조건에서 100 ~ 1000 시간 동안 유지하였다. 표면처리를 하지 않은 형광체와 표면처리한 형광체의 광도 변화를 비교하였다.

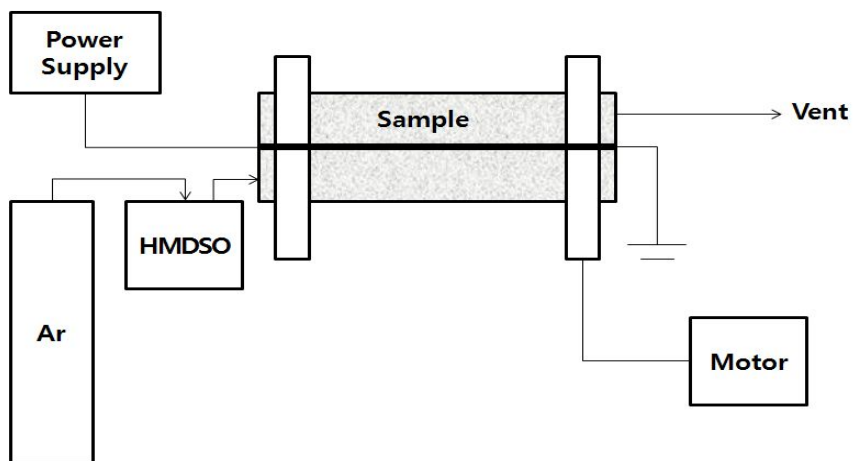


Figure 8. DBD 플라즈마 코팅 반응기의 모식도

## IV. 연구 결과

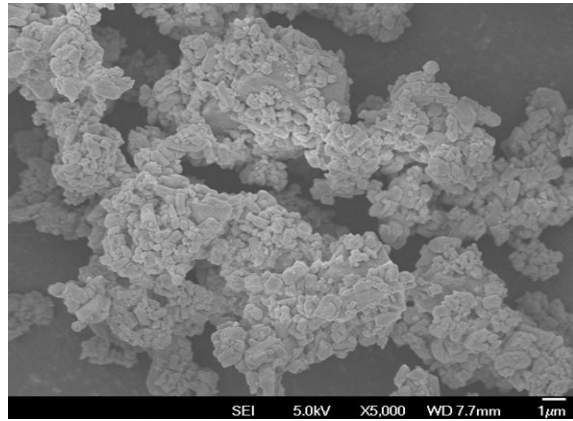
### 1. DBD 방전을 이용한 형광체의 특성

#### 1) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 SEM 이미지

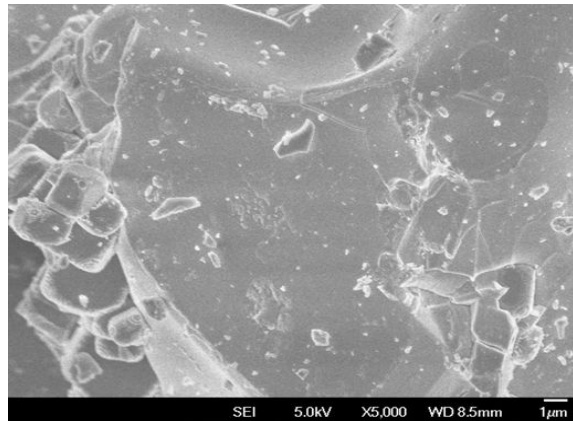
Figure 9에 합성된 형광체의 SEM 이미지(5,000배 배율)가 나와있다. (a)는 형광체의 전구 물질, (b)는 통상적인 고상합성반응법으로 1375°C에서 2시간 동안 합성한 형광체, (c)-(e)는 고상합성반응법에 플라즈마 방전을 첨가한 공정으로 각각 1275, 1325, 1375°C에서 1시간 동안 합성한 형광체를 나타내고 있다. (a)를 보면 형광체를 합성하기 전의 전구 물질 상태이기 때문에 agglomerate된 입자들이 표면에 많이 보인다. 플라즈마 처리된 샘플의 경우(c) 입자들이 비교적 작고 잘 분산된 것처럼 보여, 명확하게 각각의 결정이 구분되고 있다. 깨끗하고 크기가 큰 형광체 파우더가 표면 결함이 적기 때문에 높은 photoluminescence를 나타낸다고 알려져 있다 [17]. 통상적인 고상법으로 합성된 형광체는 (b)에서 크기가 큰 입자들을 보이고 있다. 1325°C 이상으로 온도가 상승하면 플라즈마 처리된 형광체의 입자는 sintering 효과에 의해 2차 입자들을 생성하기 때문에 빠르게 성장하여 agglomerate 된다. (e)에서 보면 몇몇 표면이 매끈하고, melted down되어 있는 것으로 보인다. 1275°C에서의 플라즈마 처리는 형광체가 우수한 분산성과 상대적으로 규칙적인 형태를 나타냈다.



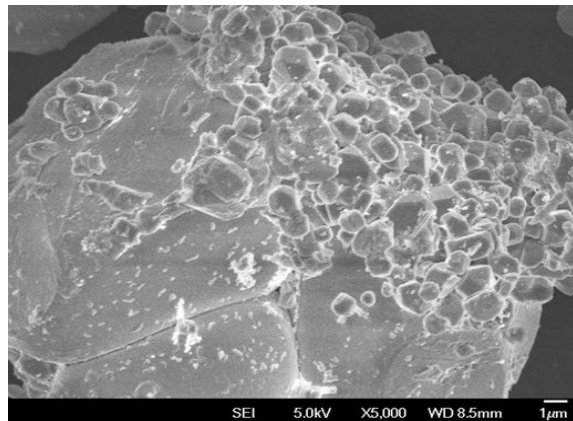
(a)



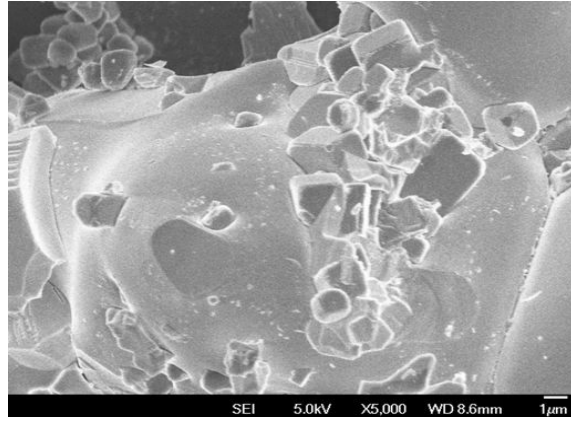
(b)



(c)



(d)



(e)

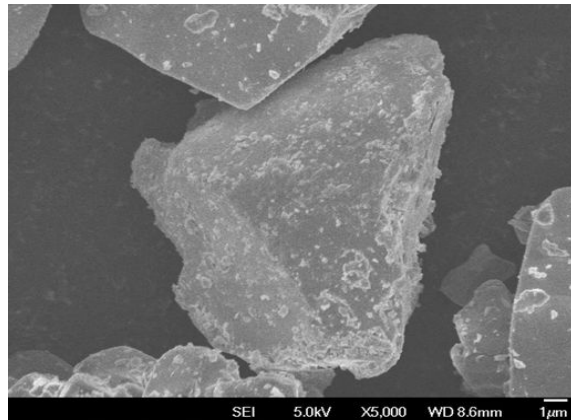


Figure 9. DBD 방전 하에서 합성된 형광체의 SEM 이미지 : (a) 전구 물질, (b) 1375°C, 2시간, (c) 1275°C, 1시간, (d) 1325°C, 1시간, (e) 1375°C, 1시간 (c-e는 플라즈마 방전 하에서 합성)

2)  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 XRD 측정 데이터

Figure 10은 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에 나와있는  $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 의 X-ray diffraction 패턴이다.

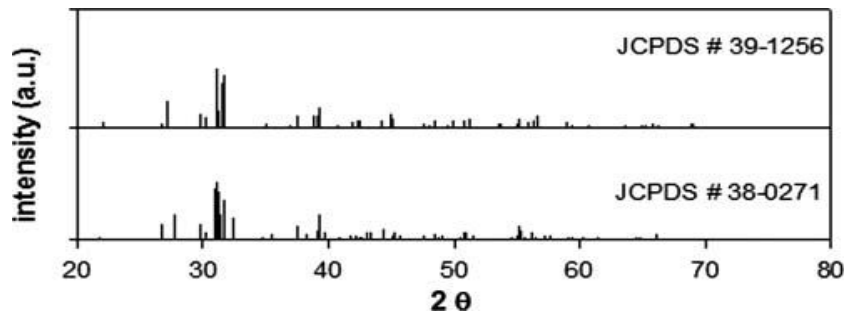


Figure 10.  $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (#39-1256),  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (#38-0271) 결정의 JCPDS 파일

Figure 11은 다양한 온도(1275~1375°C)와 다양한 처리 시간(0~2시간)에서 플라즈마 방전 하에서 합성된 형광체의 패턴을 나타내고 있다. 패턴들을 비교해보면 시료의 거의 모든 peak들이 JCPDS의 표준 패턴과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 합성된 형광체는  $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 가 혼재되어 있는 다상을 보이고 있으며,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 의 두 결정상은 결정 구조의 재배열로 인해 비슷한 peaks를 가진다. 다양한 처리 시간 동안 합성된 형광체는 구조에 특별히 다른 영향을 나타내지 않았다. 플라즈마 처리된 시료들은  $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 의 상으로 구성되어 있고,  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 의 상이 더 우세했다. 처리 시간을 증가했을 때,  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 의 diffraction peak 세기가 점차 증가했고, 온도의 상승에 따라서는 감소했다. Xiaoyuan 등은  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 농도 증가는  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 에서  $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 로의 형광체의 상 변이를 이끈다고 하였다 [18].

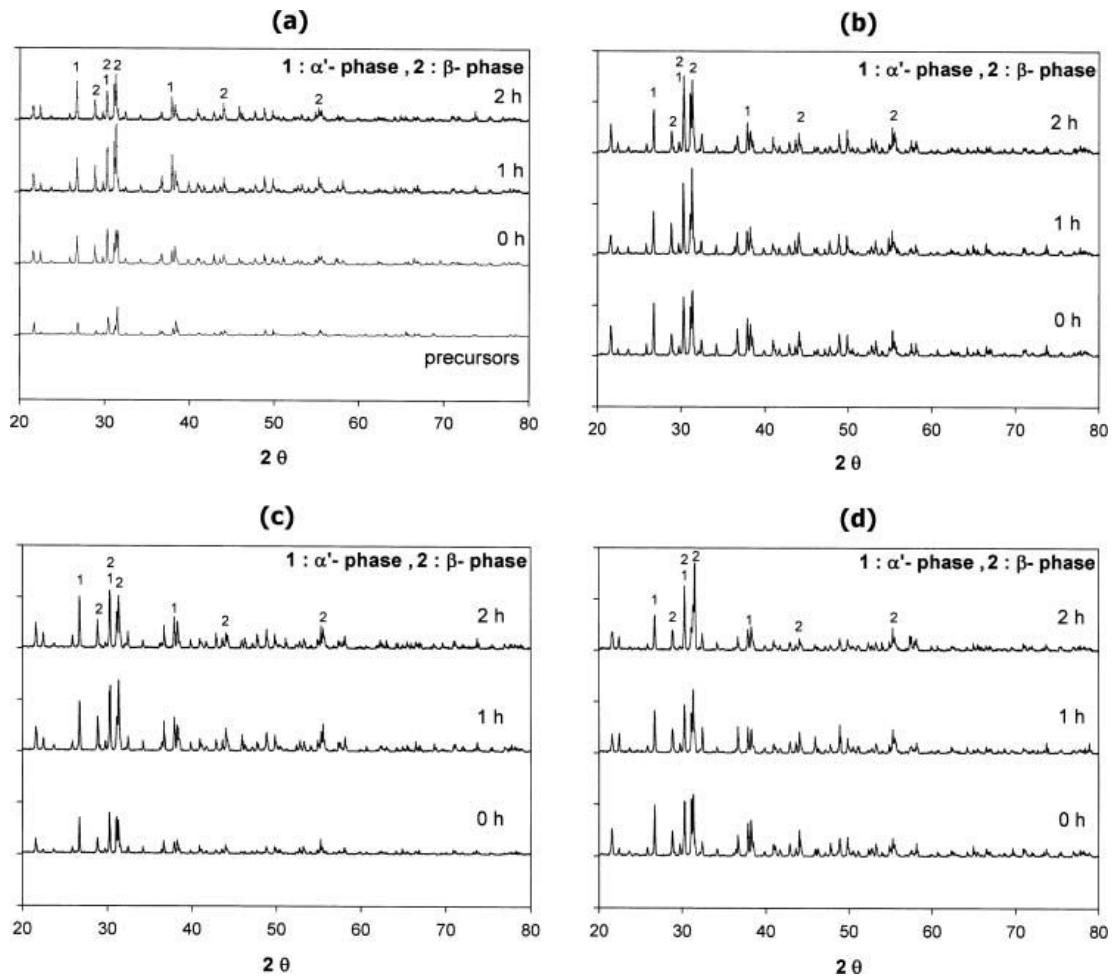


Figure 11. DBD 방전 하에서 합성된 형광체의 XRD 패턴 :  
 (a) 전구물질과 1375°C로 합성된 형광체,  
 (b)-(d) 플라즈마 방전 하에서 합성된 형광체(1275-1325°C)

### 3) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 photoluminescence 스펙트럼

합성된 형광체의 photoluminescence 발광 스펙트럼이 Figure 12, 13에 나와있다. Figure 12, 13의 (a)는 전구물질과 기존의 고상합성법 ( $1375^\circ\text{C}$ , 2 h)으로 합성된 형광체를 나타내고, Figure 12, 13의 (b)-(d)는 플라즈마 방전이 첨가된 공정으로 각각  $1275^\circ\text{C}$ ,  $1325^\circ\text{C}$ 에서 합성된 형광체의 발광스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 480에서 680 nm의 넓은 발광 영역을 나타내고 있으며, 이들은 450 nm 영역의 에너지원으로 여기되어 측정되었다. 그러므로 합성된 형광체는 자외선에 적용되어 녹색의 발광 다이오드로 응용할 수 있다.  $1275^\circ\text{C}$ 에서 0 시간 동안 합성된 형광체는 기존의 고상합성법에서 합성된 형광체와 비슷한 휘도를 나타내고 있는데, 이는 보다 플라즈마 처리를 통해 더 낮은 온도에서 합성되었기 때문에 에너지 소비량이 저감될 수 있다. 또한  $1275^\circ\text{C}$ 의 온도에서 합성된 형광체들을 처리 시간이 길어질수록 세기가 향상되었다. Figure 13을 보면 가장 높은 발광 세기를 나타낸 형광체의 스펙트럼이 관찰되었다.  $1325^\circ\text{C}$ 에서 1, 2시간 동안 합성된 형광체의 경우 517 nm 영역 부근에서 기존의 방법으로 합성된 형광체의 세기보다 각각 약 1.2, 1.01%의 향상이 있음이 관찰되었다. 그러나 온도와 처리 시간을 더 증가시킬수록 세기는 감소하였고, 더 높은 온도에서 처리될 때 sintering 효과로 인해 형광체 입자의 fluctuation이 있었다. Yu 등은  $\text{Eu}^{3+}$  이온이 쉽게  $\text{Eu}^{2+}$  이온으로 환원되어, 환원분위기의 높은 온도에서  $\text{Eu}^{2+}$  이온이  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 의 양이온 자리에 치환되기 때문에 보다 안정된  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 발광 중심을 형성하여 더 높은 휘도를 나타낼 수 있게 된다고 하였다 [19].

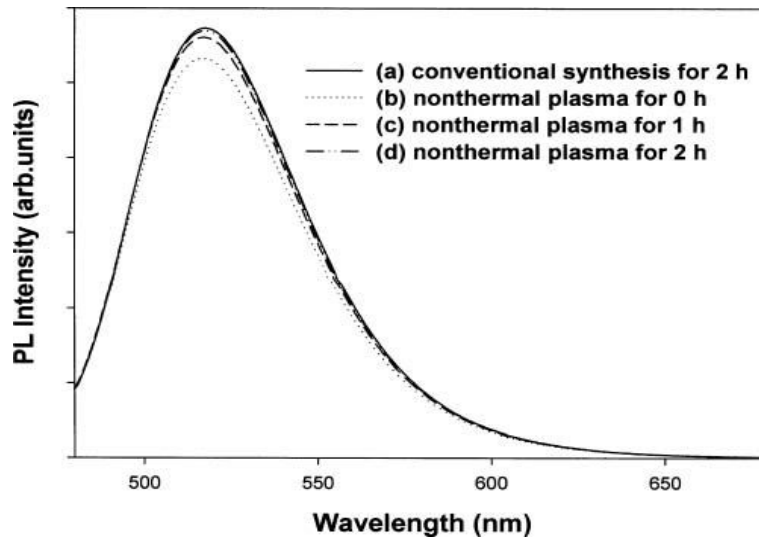


Figure 12. DBD 방전 하에서 합성된 형광체의 발광 스펙트럼 : (a) 기존의 방법으로 합성된 형광체, (b)-(d) 플라즈마 방전 하에서 1275°C로 합성된 형광체(0-2 h)

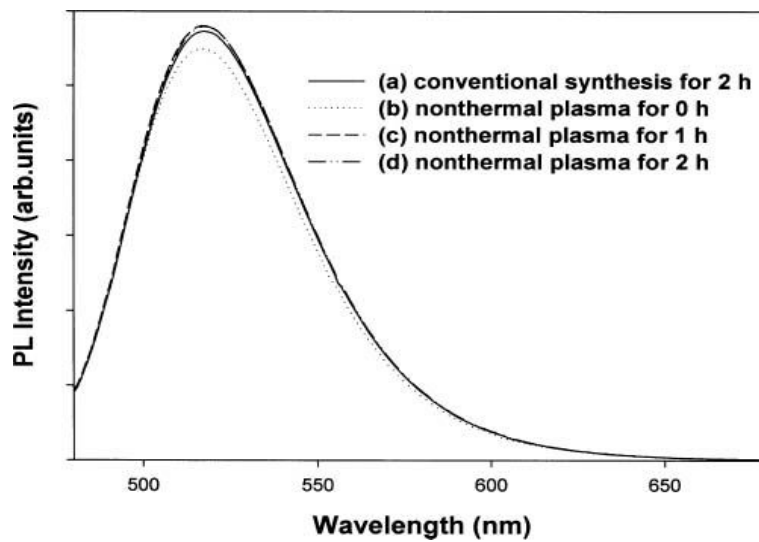


Figure 13. DBD 방전 하에서 합성된 형광체의 발광 스펙트럼 : (a) 기존의 방법으로 합성된 형광체, (b)-(d) 플라즈마 방전 하에서 1325°C로 합성된 형광체(0-2 h)

## 2. 아크 방전을 이용한 형광체의 특성

### 1) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 SEM 이미지

아크 방전에서 합성된 형광체의 SEM 이미지(5,000배 배율)가 Figure 14에 나와 있다. 응집된 상에 있는 입자들이 각기 다른 크기의 타원 형태를 지니고 있다. 이밖에도 형광체의 입자 표면이 매끈하게 보이는 반면, 전구 물질 입자의 표면은 매끈해 보이지 않는 것으로써, 합성된 형광체에는 minor 상으로 전구 물질을 포함하고 있지 않음을 알 수 있다.

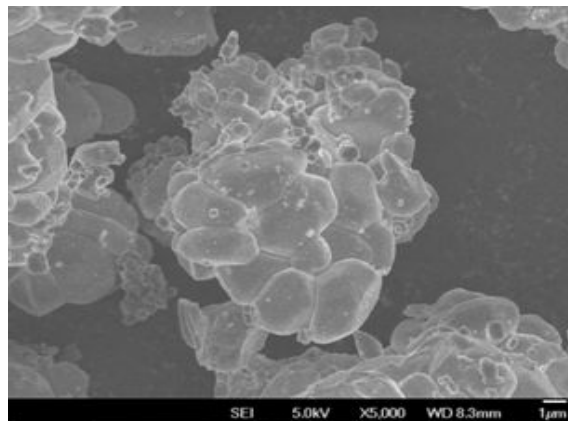


Figure 14. 아크 방전 하 800°C, 2시간 동안 합성된 형광체의 SEM 이미지

## 2) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 XRD 측정 데이터

Figure 15는 고온 합성법에 아크 방전을 추가한 공정의 800°C에서 1~2 시간 동안 합성된 형광체의 XRD 패턴을 나타낸다. Figure 9에 나온  $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 의 표준 패턴과 비교하면  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  상은  $\text{SrCO}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ 의 직접적인 반응에 따른 것임을 알 수 있다 [20]. 합성된 형광체는  $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 가 혼재되어 있으며, 처리 시간의 측면에서 보면 1, 2시간 동안 처리된 형광체는 비슷한 패턴을 보이고 있다. 이는 이 시간 동안 전구 물질이 잘 소성되었음을 가리킨다. 또한 보통의 형광체 합성 온도보다 낮은 온도에서도 플라즈마 처리가 추가된 공정에서는  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체가 성공적으로 합성됨을 알 수 있다. Otorbaev 등은 플라즈마의 응용은 반응기에 추가적인 열을 공급할 뿐만 아니라, 형광체(특히, 활성 이온)의 환원 반응과 수소 분자의 여기를 도모한다고 하였다 [21].

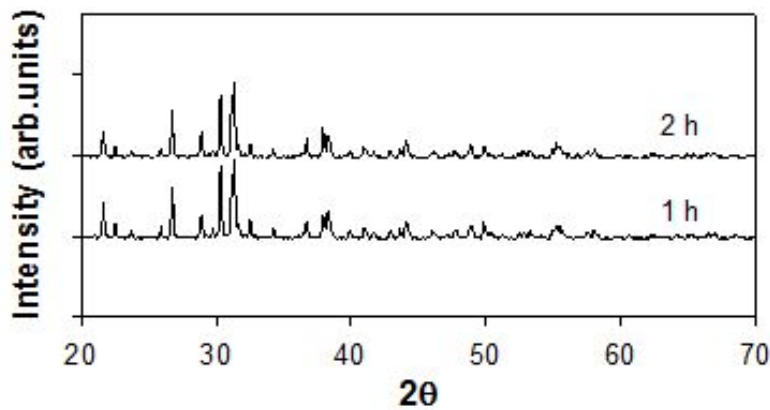


Figure 15. 아크 방전 하에서 합성된 형광체의 XRD 패턴



### 3) $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 photoluminescence 스펙트럼

Figure 16은 아크 방전 하  $800^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 합성된 형광체의 여기, 발광 스펙트럼이다. 기저 상태에서  $\text{Eu}^{2+}$  이온은 여기원의 에너지를 흡수함으로써 높은 전자 상태로 여기하는데, 이를 Stokes shift라 한다. 형광체는 430 nm 부근에 넓은 여기 밴드를 보이고, 480 ~ 680 nm의 넓은 발광 스펙트럼을 나타내며, 518 nm에서 최고의 발광 세기를 보인다. 넓은 여기 밴드는 이 형광체가 근자외선에 의해 잘 여기되는 것을 암시한다. 또한 넓은 발광 스펙트럼은  $\text{Eu}^{2+}$  이온과  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  모체 사이에 강한 coupling interaction을 의미한다 [22].  $\text{Eu}^{3+}$  이온은 플라즈마 방전 하에서 쉽게  $\text{Eu}^{2+}$  이온으로 환원되고, 환원 분위기에서  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 의 양이온 자리에  $\text{Eu}^{2+}$  이온으로 치환되기 때문에 안정한 발광 중심을 형성한다.

같은 온도, 처리 시간 조건에서 전압 인가의 유무를 비교하면, 518 nm 영역 부근에서 플라즈마 방전 하에 합성된 형광체의 휘도가 그렇지 않은 경우보다 약 11.57% 향상된 것으로 보인다.

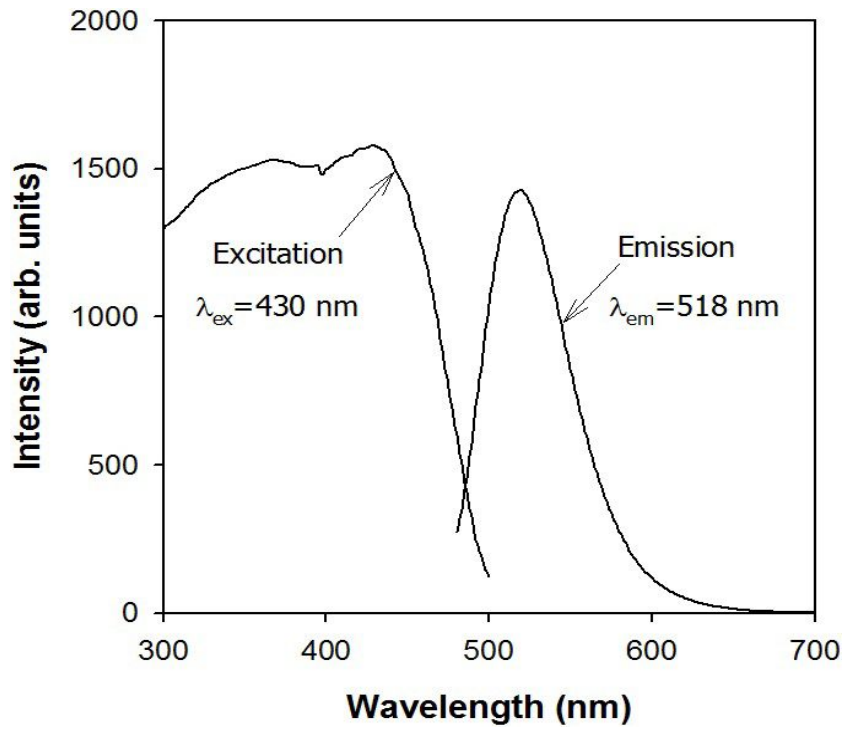


Figure 16. 아크 방전 하에서 합성된 형광체의 여기(왼쪽), 발광(오른쪽) 스펙트럼

### 3. DBD 방전을 이용하여 표면처리된 형광체의 특성

#### 1) 표면처리된 형광체의 접촉각 측정

HMDSO로 표면처리된 형광체와 물 표면의 접촉각이 Figure 17에 나와있으며, (a), (b), (c)는 각각 0, 10, 20분 동안 플라즈마 처리된 형광체의 표면이다. 형광체 시료를 측정 판에 도포하여 물과 글리세롤을 약 8 $\mu$ l 크기로 한 방울 떨어뜨리고, 세 번 이상의 측정을 통해 접촉각의 평균값을 나타냈다. 형광체 표면에 물방울을 떨어뜨렸을 때의 접촉각은 0, 10, 20분 동안 처리된 시료의 경우 각각 54.0, 113.7, 136.6 $^{\circ}$ 로 측정되었다. 또한, 도포된 형광체에 글리세롤을 떨어뜨린 경우 각각 51.3, 132.5, 142.7 $^{\circ}$ 로 측정되었다. 처리 시간이 길어질수록 물 및 글리세롤과 형광체의 접촉각은 증가되었으며, 물방울과 글리세롤 방울의 모양은 친수성으로부터 소수성으로의 경향을 관찰되었다.

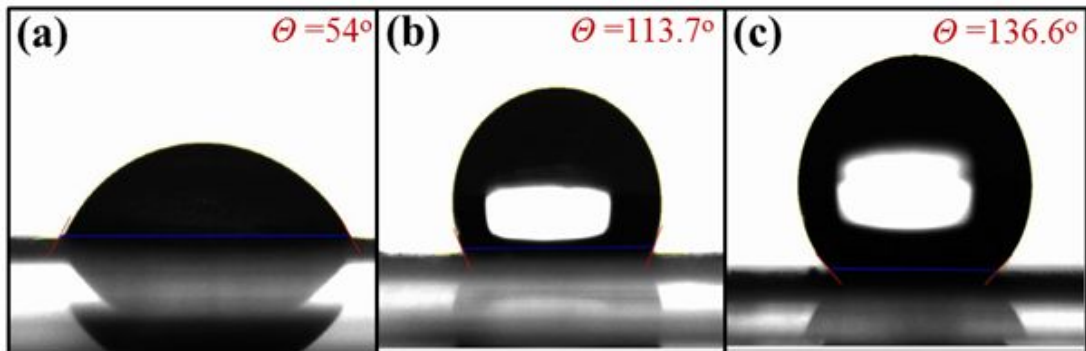


Figure 17. 물 표면과  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체 표면의 접촉각 측정 : (a)0분, (b)10분, (c)20분 동안 표면처리된 형광체의 표면

2) 표면처리된 형광체의 FTIR 스펙트럼

Figure 18에 플라즈마 공정을 통해 HMDSO로 표면처리된 형광체의 FTIR 스펙트럼이 나와있다. 검정색 스펙트럼은 표면처리되지 않은 형광체, 빨간색 및 초록색, 파란색, 보라색 스펙트럼은 각각 5, 10, 15, 20분 동안 표면처리된 형광체의 스펙트럼이다. peak를 관찰해보면  $1246\text{ cm}^{-1}$ 에 Si-CH<sub>3</sub>,  $2852\text{ cm}^{-1}$ 에 CH<sub>2</sub>, 그리고  $2928\text{ cm}^{-1}$ 에 CH<sub>3</sub>의 결합구조가 나타났다. 처리 시간이 길어질수록 CH<sub>2</sub> symmetric stretching과 CH<sub>3</sub> antisymmetric stretching 진동이 감소한 것이 관찰되었다. 하지만, Si-CH<sub>3</sub> symmetric bond bending peak는 처리 시간이 길어짐에 따라 급격히 감소하였다. 하지만, Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체 자체가 Si bond를 포함하기 때문에, SiO<sub>2</sub> 산화물로 코팅된 물질의 것인지 형광체 내부의 조성으로 인한 Si bond인지 분명하지 않다.

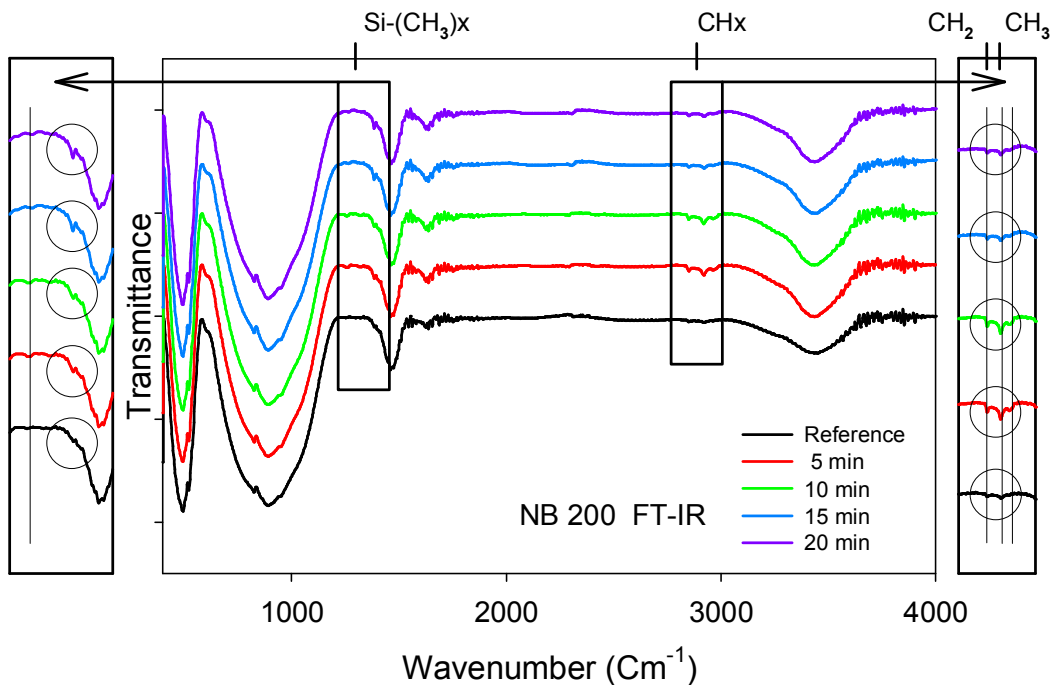


Figure 18. HMDSO 표면처리된 형광체의 FTIR 스펙트럼

### 3) 표면처리된 형광체의 TEM 이미지

Figure 19에서 소수성 코팅으로 처리한 형광체의 표면을 관찰하기 위해 투사 전자 현미경을 이용하여 처리된 형광체의 표면을 관찰하였다. 형광체 표면의 경계 부분에서 전자가 투과된 부분과 투과되지 않은 부분 (형광체 입자) 사이의 중첩된 영역을 100,000배로 확대하여 관찰하였다. SEM 이미지 (Figure 29)로 이루어 보았을 때, 형광체 표면에 코팅 필름이 형성된 것으로 간주된다. 코팅 필름의 두께는 약 37.13~53.31 nm로 측정되었다.

### 4) 표면처리된 형광체의 SEM 이미지

HMDSO로 표면처리된 형광체 입자의 SEM 이미지가 Figure 20에 나와있다. (a), (b), (c)는 각각 0, 10, 20분 동안 처리된 형광체 샘플의 SEM 이미지이며, 30,000배로 확대하여 관찰하였다. (a)에서 보면 형광체 표면 위에 작고 얇은 입자들이 명백하게 보이는 반면, (b), (c)에서는 크고 두꺼운 입자들이 표면 위에 보이지만 선명하게 보이지는 않는다. 또한 (a)에서 형광체 입자 표면은 매끄럽게 보여서 매끄러운 표면에 입자들이 놓인 것으로 보이지만, (b), (c)를 관찰해보면 입자들이 거친 표면에 입자들이 덮인 것으로 보인다. 이러한 거친 표면은 표면 결함으로 인해 빛의 흡수량이 감소될 수 있으나, 표면의 산화물 코팅으로써 결함이 보완될 수 있다고 하였다. Sohn 등은 그러므로 표면의 코팅 처리로 luminescence가 증가될 수 있다고 보고했다 [23].

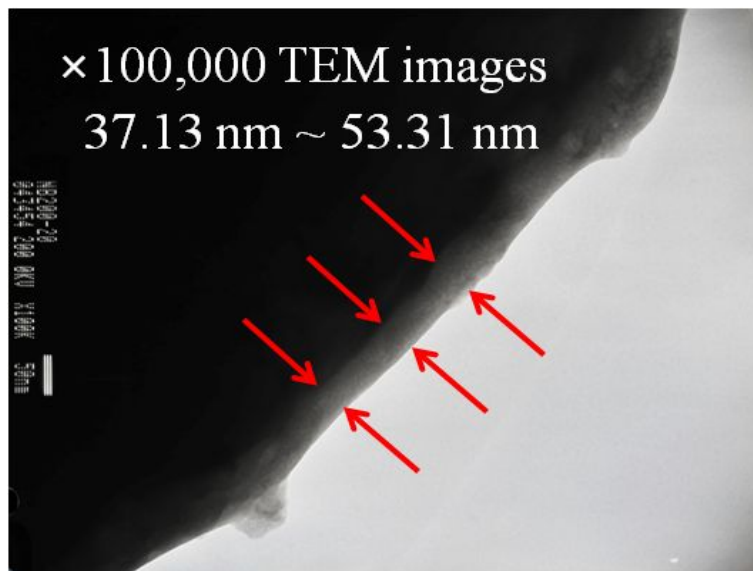
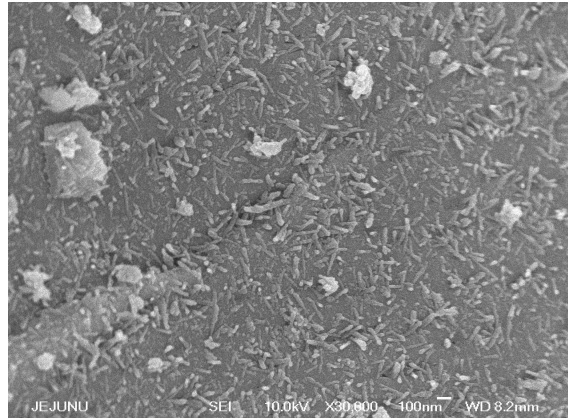
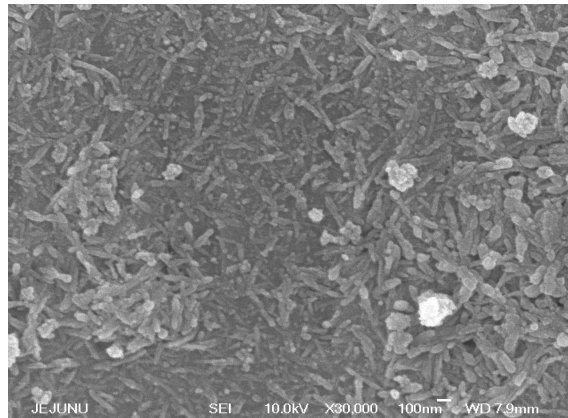


Figure 19. 표면처리된 형광체의 TEM 이미지

(a)



(b)



(c)

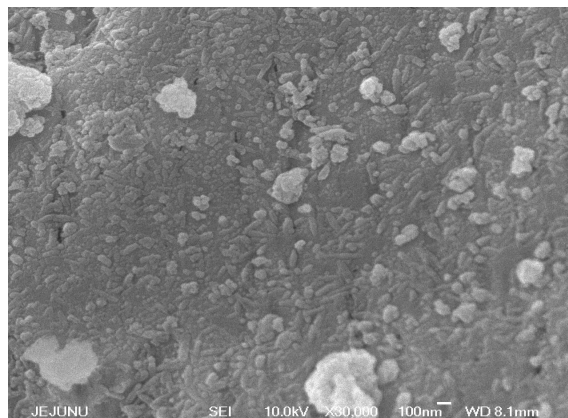


Figure 20. 표면처리된 형광체의 SEM 이미지 : (a) 0분, (b) 10분, (c) 20분

##### 5) 표면처리된 형광체의 발광 스펙트럼

Figure 21에는 HMDSO로 플라즈마 처리된 형광체의 발광 스펙트럼이 480~700 nm 영역에 대해 나와있다. 여기원으로 450 nm의 LED blue chip이 사용되었다.  $\text{Eu}^{2+}$  이온의 5d-4f 전이로 인한 중심피크가 517 nm에서 관찰되었다. 발광 세기는 코팅된 산화물의 농도에 따라 다르게 나타났으며, 표면처리하지 않은 시료(0 분)와 비교했을 때, 10분 동안 처리된 형광체의 휘도는 증가하였다. 하지만 15, 20분의 경우에는 오히려 플라즈마 처리하지 않은 경우보다 발광 세기가 감소했다.

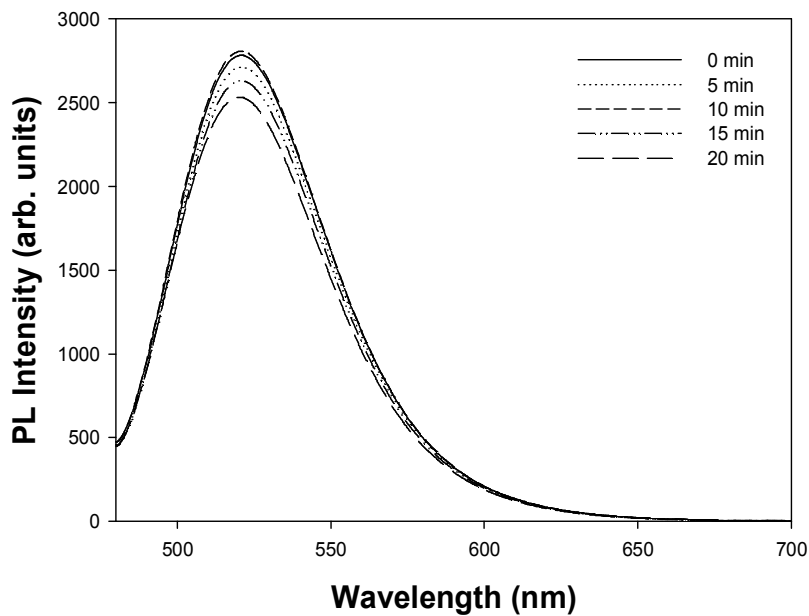


Figure 21. HMDSO 표면처리된 형광체의 발광 스펙트럼



#### 6) 85-85 Test를 통한 형광체의 신뢰도 검사

형광체의 내구성 확인을 위한 85-85 Test의 결과가 Figure 22에 나와있다. 0시간부터 1,000시간까지 각각의 시간을 유지하면서 변화되는 LED의 발광 세기를 관찰하고자 하였다. Blue LED chip과 형광체를 탑재한 LED chip은 85 RH%, 85°C에서 유지되었고, 표면처리하지 않은 시료를 reference로 하여 5~20분 동안 처리한 형광체를 비교하였다. 5~15분 동안 처리된 형광체는 각각 빨간색, 초록색, 파란색, 보라색의 선을 의미한다. 또한 reference은 0을 기준으로 나타내었다. reference와 비교했을 때, 20분 동안 처리된 형광체를 도포한 LED chip을 제외하고는 다른 모든 샘플들은 전 시간에 걸쳐 높은 발광 세기를 유지했다. 300시간 영역에서 10, 15, 20분 동안 처리한 형광체는 급격한 휘도의 감소 부분을 보였지만, 5분 동안 처리한 형광체의 경우 약간의 감소를 보였다. 특히 10분 동안 처리된 경우 (초록색)는 모든 시간 동안 가장 높은 발광 효율을 보임이 관찰되었다. 신뢰도 검사로써, 플라즈마 처리한 형광체를 탑재한 LED chip은 실리콘이트계 형광체의 단점인 고온 다습에 취약한 점을 효과적으로 보완할 수 있는 방법이라 기대된다.

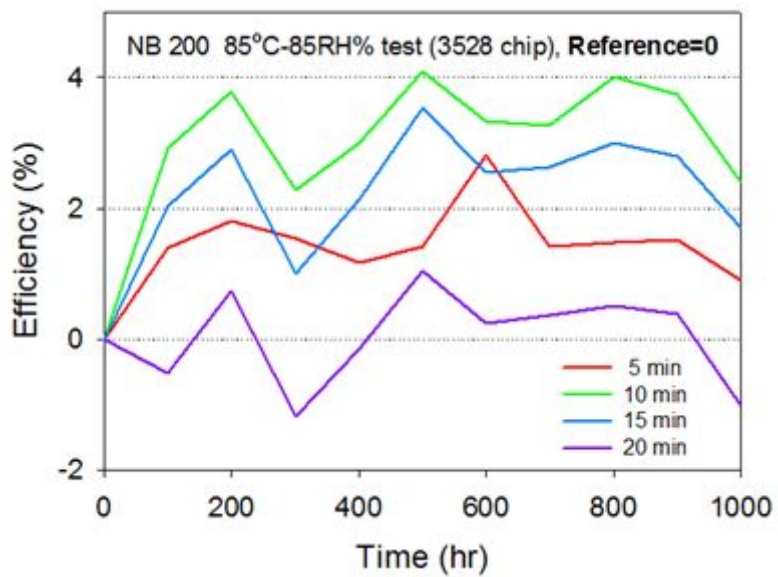


Figure 22. 85-85 신뢰도 검사를 통한 형광체의 발광세기 변화

## V. 결 론

본 연구에서는 첫 번째로, 기존의 고상반응합성법에서 합성된 형광체와 고상반응법에 플라즈마 방전(DBD 방전, 아크 방전)을 추가한 공정에서 합성된 형광체의 특성을 관찰하였다.

### - DBD 방전의 경우

처리 온도를 같게 하여, 고온 유지 시간은 0 시간으로 했을 때 플라즈마 전압이 인가되어 합성된 형광체의 휘도는 그렇지 않은 경우보다 8.6%가 향상되었다. 또한 고온 유지 시간을 1시간으로 했을 때는 1.2%의 휘도 향상이 나타났다.

통상적으로 형광체가 합성되는 조건(1375°C, 2시간의 고온 유지)에서는 높은 휘도를 지니는 형광체를 얻을 수 있지만, 합성에 필요한 온도와 시간 유지를 위해서는 많은 양의 에너지가 소비된다. 이러한 조건에서 온도를 약간 낮추어 소비되는 에너지의 양을 절감하고자 하였는데, 50°C 낮은 조건(1325°C)에서 합성된 형광체는 1시간, 2시간 고온 유지 시간의 경우 각각 1.2, 1.01%의 휘도 향상을 나타냈다. 이러한 온도 조건을 조금 더 낮추어 100°C 낮아진 온도 조건(1275°C)에서 0시간 동안 처리된 형광체는 유사한 휘도를 나타냈다.

### - 아크 방전의 경우

처리 온도 조건(800°C)과 고온 유지 시간(2시간)을 같게 하여 플라즈마 전압의 인가 여부에 따라서는, 소성 공정을 통한 형광체와 비교하여 아크 방전되어 합성된 형광체의 휘도는 11.57% 향상되었다.

합성된 형광체는 결정 내에  $\alpha'$ -Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 상과  $\beta$ -Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 상이 혼재된 상태로 나타났고, 전압을 방전한 경우 매끄러운 입자의 표면이 관찰되었다. 처리 온도가 비슷할 경우에는 약 1%의 휘도 향상 또는 유사한 휘도를 나타냈다. 하지만 처리 온도를 더 낮출수록 플라즈마의 인가 여부에 따라서 휘도 향상 정도가 점차 증가했다. 또한 고온 유지 시간이 짧아짐에 따라 휘도가 향상되는 경향을

보였다.

두 번째로, 플라즈마 방전을 통해 표면 처리된 형광체의 특성을 관찰하였다. HMDSO의 증기압을 이용하여  $\text{SiO}_x$ 의 표면 코팅을 시도하였고, 형광체 입자 표면에 약 37.13~53.31 nm의 필름이 형성된 것으로 관찰되었다. 하지만  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  형광체 자체가 Si를 포함하기 때문에 분석 자료 상에 나타난 데이터가 Si 또는  $\text{SiO}_x$  등으로 표면 처리된 것인지 형광체 내부에 존재하는 원소에 의한 것인지는 명백하지 않다. 열과 습기에 취약하다는 단점을 갖는 실리케이트계 형광체의 신뢰성 검사(85°C, 85 RH%)에서는 표면 처리된 형광체가 도포된 LED chip의 경우 처리 시간(0~1,000시간) 동안 대체적으로 reference 보다 높은 효율을 보였다. 즉, 플라즈마로 표면 처리한 형광체는 고온 다습의 조건에서도 장시간 동안 발광 세기가 크게 감소되지 않았다.

플라즈마 방전은 형광체 합성에 있어서는 Heating 효과, 강한 활성으로 인한 활성이온에 대한 이온화, 그리고 활성이온의 모체 활성 자리 치환 등의 이유로 가혹하지 않은 조건에서 높은 효율의 형광체 제조에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 형광체의 표면 처리에 있어서는 silicon으로 코팅된 것인지는 단언할 수 없으나 실리케이트계 형광체의 문제점을 해결하는 방법으로서의 적용이 기대된다.

## 참고문헌

1. L. Ozawa, "Application of cathodluminescence to Display Device", Kondansha, Tokyo (1994)
2. S. Shionoya and W. M. Yen, "Phosphor Handbook", CRC press (1998)
3. 송영훈, "저온 플라즈마 이용 대기환경설비기술", J. Korean Ind. Eng. Chem., 17, 1, 1-11 (2006)
4. R. S. Sigmond and M. Goldman, "Corona discharge physics and application" in Electrical Breakdown and Discharges in Gases, E. E. Kunhardt and L. H. Luessen, Eds. New York: Plenum, 1, (1983)
5. Z. Shi, W. Yang, S. Bai, G. Qiao, Z. Jin, "Preparation of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped AlN phosphors by plasma activated sintering", Ceram. Inter., 37, 2051-2054 (2011)
6. S. W. Choi, Y. J. Kim, S. H. Hong, "Green-emitting  $\text{Yb}^{2+}$ -doped  $\alpha$ -SiAlON phosphors prepared by spark plasma sintering", Opt. Mater., 33, 1700-1703 (2011)
7. 김종우, "Synthesis and characterization of inorganic phosphors using glow-and arc-discharge", 성균관대학교, 석사 논문 (2011)
8. A. Nakajima, A. Fujishuma, K. Hashimoto, T. Wanabe, "Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminum Acetylacetonate", Adv. Mater. 11, 1365-1368 (1999)
9. C. Petit-Etienne, M. Tatoulian, I. Mabile, E. M. M. Sutter, F. Arefi-Khosari, "Deposition of  $\text{SiO}_x$ -Like Thin Films from a Mixture of HMDSO and Oxygen by Low Pressure and DBD Discharges to Improve the Corrosion Behaviour of Steel", Plasma Proc. Polym. 4, S562-S567 (2007)

10. Bour J, Bardon J, Aubriet H, Del Frari D, Verheyde B, Dams R, Vangeneugden D, Ruch D, “Different ways to plasma-polymerize HMDSO in DBD configuration at atmospheric pressure for corrosion protection”, *Plasma Proc. Polym.* 5, 788-796 (2008)
11. H. Kakiuchi, H. Ohmi, T. Yamada, K. Yokoyama, K. Okamura, 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)
12. S. S. Kim, H. H. Choe, N. S. Yoon, “Theoretical Investigation of Inductively Coupled CF<sub>4</sub> Discharges”, *J. Korean Phys. Soc.* 52, 300-307 (2008)
13. 지영연, “상압 플라즈마 중합에 의한 유리 표면과 PET 섬유에의 소수성 향상 : Hydrophobicity improvement of glass surface and PET fiber by atmospheric-pressure plasma polymerization”, 아주대학교, 박사 논문 (2009)
14. S. C. Cho, Y. C. Hong, H. S. Uhm, “Hydrophobic coating of carbon nanotubes by CH<sub>4</sub> glow plasma at low pressure, and their resulting wettability”, *J. Mater. Chem.* 17, 232-237 (2007)
15. 김영호, “Contact Angle & Surface Energy”, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 8, 3, 82-93 (2005)
16. Q. Luo, X. Qiao, S. Fan, “Luminescence Properties of Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> Codoped 50SiO<sub>2</sub>-17Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-23MgF<sub>2</sub>-10NaF Glasses and Glass-Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 6, 1670-1674 (2011)
17. S. H. Lee, H. Y. Koo, Y. C. Kang, “Characteristics of α'- and β-Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor powders prepared by spray pyrolysis”, *Ceram. Int.*, 36, 4, 1233-1238 (2010)
18. S. Xiaoyuan, Z. Jiahua, Z. Xia, L. Yongshi, W. Xiaojun, “A green-yellow emitting β-Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor for near ultraviolet chip white-light-emitting diode”, *J. Rare Earth* 26, 3, 421-424 (2008)

19. S. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng, S. Yang, "The influence of some processing conditions on luminescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  nanoparticles produced by combustion method", *Mater. Lett.*, 58, 6, 1087-1091 (2004)
20. C. H. Lu and P. C. Wu, "Reaction mechanism and kinetic analysis of the formation of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  via solid-state reaction", *J. Alloys Compd.*, 466, 457-462 (2008)
21. D. K. Otorbaev, M. C. M. van de Sanden, and D. C. Scharam, "Heterogeneous and homogeneous hydrogen kinetics in plasma chemistry", *Plasma Sources Sci. Technol.* 4, 2 293-301 (1995)
22. Y. Qiao, X. Zhang, X. Ye, Y. Chen, and H. Guo, "Photoluminescent properties of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphor prepared by solid-state reaction method", *J. Rare Earths* 27, 2, 323-326 (2009)
23. S. H. Sohn, J. J. Lee, S. M. Lee, "Effects of the surface coating of  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  phosphor with  $\text{SiO}_2$  nanoparticles", *J. Luminesc.* 129, 5, 478-481 (2009)

## 연구 활동

논문 제목	학술지명	발행기관	발행 연월	역할	비고
Disinfection of Potable Water by Using Plasma	한국화학공학회 춘계 학술대회	한국화학공학회	2011. 04	공동 저자	
Water Treatment by using a Dielectric Barrier Discharge Nonthermal Plasma reactor	한국공업화학회 춘계 학술대회	한국공업화학회	2011. 05	주저자	
니켈/알루미나 촉매상에서 CO의 플라즈마 촉매 메탄화 반응에 미치는 니켈 함량의 영향	한국공업화학회 춘계 학술대회	한국공업화학회	2011. 05	공동 저자	
Water Treatment by Using Dielectric Barrier Discharge Nonthermal Plasma Reactor	5th International Congress of Chemistry and Environment	ICCE, Malaysia	2011. 06	공동 저자	
Characteristics of Green Phosphors Synthesized in the Presence of Nonthermal Plasma Discharge	The 15th International Symposium On Advanced Display Materials and Devices	The Society of Polymer Science, Japan	2011. 06	주저자	
Water Treatment by Using Dielectric Barrier Discharge Nonthermal Plasma Reactor	Research Journal of Chemistry and Environment	International Congress of Chemistry and Environment, India	2011. 08	공동 저자	
저온 플라즈마 방전 하에서의 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 형광체 합성	한국공업화학회 추계 학술대회	한국공업화학회	2011. 11	주저자	우수 논문상
Comparison of Underwater Electrical Discharge Processes for Degradation of Synthetic	GIWEH-ICWRE 2011	ICWRE, Morocco	2011. 11	공동 저자	



Dyeing Wastewater

Effects of Nonthermal Plasma Discharge on Structural and Luminescent Properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Green Phosphors	The 7th International Conference on Advanced Materials and Devices	한국물리학회	2011.12	주저자
Synthesis in the presence of Nonthermal Plasma Discharge and Luminescence Properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Green Phosphors	Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices 2012	PRE'12, Japan	2012.03	주저자
Characteristics of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Green Phosphor Synthesized in the Presence of Nonthermal Plasma Discharge	Molecular Crystals and Liquid Crystals	Taylor & Francis	2012.08	주저자
Effects of a Nonthermal Plasma Discharge on the Structural and the Luminescent Properties of a $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Green Phosphor	Journal of the Korean Physical Society	Korean Physical Society, 한국	2012.11	주저자
실리케이트계 황색 형광체의 성능 개선에 관한 연구	한국화학공학회 추계 학술대회	한국화학공학회	2012.11	공동저자
플라즈마 반응을 이용한 적황색 실리케이트계 형광체의 표면개질	한국공업화학회 추계 학술대회	한국공업화학회	2012.11	공동저자