



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

博士學位論文

대기압에서 교류고전압 유전체
장벽방전 플라즈마를 이용한
형광체 분말의 소수성 향상

濟州大學校 大學院

에너지化學工學 專攻

張 斗 一

2013年 8月

대기압에서 교류고전압 유전체
장벽방전 플라즈마를 이용한
형광체 분말의 소수성 향상

指導教授 睦 英 善

張 斗 一

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함
2013年 6月

張斗一의 工學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ (印)

委 員 _____ (印)

委 員 _____ (印)

委 員 _____ (印)

委 員 _____ (印)

濟州大學校 大學院

2013年 8月

Hydrophobicity Improvement of Phosphor Powder Using Alternating Current Dielectric Barrier Discharge Plasma at Atmospheric Pressure

Doo Il Jang
(Supervised by professor Young Sun Mok)

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

2013. 8.

This thesis has been examined and approved.

.....
Thesis director, Sang Baek Lee, Prof. of Energy & Chemical Engineering

.....
.....
.....
.....

.....
Date

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

목 차

List of Figures	iii
List of Tables	vii
Abstract	viii
I. 서론	1
II. 이론적 배경 및 선행연구	5
2. 1. 일반적인 코팅	5
2. 2. 형광체에서의 코팅	6
2. 3. 소수성 코팅	9
2. 4. 표면에너지	11
2. 5. 접촉각	13
2. 6. 유전체 장벽 방전 플라즈마 (Dielectric-barrier discharge plasma) ...	18
III. 연구 방법	20
3. 1. 실험재료	20
3. 2. 소수성 피막 코팅 공정을 위한 DBD 반응기 설계	24
3. 3. 소수성 피막 증착을 위한 실험 설계	27
3. 4. 코팅 실험 방법	31
3. 5. LED에서 형광체의 도포 방법	34

IV. 결과 및 고찰	36
4. 1. DBD 플라즈마 코팅 공정의 전기적 특성	36
4. 2. 형광체의 광특성 변화	42
4. 3. 형광체의 구조 변화	48
4. 4. 형광체 분말의 표면 외형 변화	50
4. 5. 형광체 발수성 및 표면에너지	60
4. 6. 형광체 표면 작용기의 변화	70
4. 7. KBr 디스크를 이용한 표면 작용기 확인	75
4. 8. 형광체 표면에서의 결합에너지 변화	80
4. 9. 형광체 코팅층의 두께	92
4. 10. 형광체의 신뢰성 평가 (85-85 test)	98
V. 결론	101
참고문헌	104

List of Figures

Fig. 1.	Fabrication methods of white LEDs.	7
Fig. 2.	Contact angle measurement using a contact angle goniometer.	14
Fig. 3.	Ideal solid space surface described by Young's equation.	16
Fig. 4.	Planar DBD electrode arrangements.	19
Fig. 5.	Cylindrical DBD electrode arrangements.	19
Fig. 6.	Particle size distribution of the phosphor investigated.	21
Fig. 8.	Front view (a) and top view (b) of the plasma reactor.	25
Fig. 9.	Photograph of the reactor setup.	26
Fig. 10.	Schematic of the experimental apparatus.	28
Fig. 11.	Phosphor mounted on 3528 PKG 1 chip of CTL LED.	30
Fig. 12.	3-dimensional view of the DBD plasma reactor.	33
Fig. 13.	Packaging procedure for LED making.	35
Fig. 14.	Voltage and charge waveforms at different precursors (a) and the corresponding Lissajous curves (b). (input power: 37 20 W).	

	Voltage and charge waveforms at different input powers (a)	
Fig. 15.	and the corresponding Lissajous curves (b). (HMDSO content: 3.29%).	38
Fig. 16.	Optical emission spectra of the precursors and the carrier gas.	40
Fig. 17.	Typical photoluminescence spectra of YAG and silicate phosphor (a) and energy level diagram (b).	43
Fig. 18.	PL spectra of Sr ₂ SiO ₄ :Eu phosphor	45
Fig. 19.	XRD patterns of α-Sr ₂ SiO ₄ (JCPDS #39-1256), and β-Sr ₂ SiO ₄ (JCPDS #38-0271).	49
Fig. 20.	XRD data of the coated phosphors. (coating time: 20 min)	49
Fig. 21.	SEM images of the phosphors after 20 min coating under different conditions. (10,000 times magnification). (a) HMDSO 3.29%; 15 W, (b) HMDSO 3.29%; 20 W, (c) HMDSO 3.29%; 25 W, (d) HMDSO 4.3%; 20 W, (e) HMDSO 1.65%; Toluene 1.09%; 20 W, (f) reference(PA565F1)	51
Fig. 22.	SEM images of the phosphor before (a) and after 20 min coating (b). (50,000 times magnification)	55
Fig. 23.	EDS elemental analyses of the coating layers prepared at different input powers.	57
Fig. 24.	EDS elemental analyses of the coating layers prepared with different precursor compositions. (input power: 20 W)	59
Fig. 25.	Water contact angle images of the HMDSO-coated phosphors (HMDSO content: 4.3%). (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min	61
Fig. 26.	Glycerol contact angle images of the HMDSO-coated phosphors (HMDSO content: 4.3%). (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min	61
Fig. 27.	Variations of water contact angle as a function of plasma treatment time at different precursor compositions. H refers to HMDSO and T refers to Toluene.	63
Fig. 28.	Variations of glycerol contact angle as a function of plasma treatment time at different precursor compositions. H refers to HMDSO and T refers to Toluene.	63
Fig. 29.	Variations of water contact angle as a function of plasma treatment time (a) and delivered energy (b) at different input powers. (HMDSO content: 3.29%)	64

	Variations of glycerol contact angle as a function of plasma treatment time (a) and delivered energy (b) at different input powers. (HMDSO content: 3.29%)	65
Fig. 30.	Comparison of the wettability for un-coated (left) and HMDSO-coated phosphor powder (right). (HMDSO content: 4.3%; coating time: 20 min; input power: 20 W)	67
Fig. 31.	Surface free energy a function of plasma treatment time. (HMDSO content: 3.29%; input power: 20 W)	68
Fig. 32.	FTIR spectra of the un-coated (reference) and HMDSO-coated phosphors taken at different treatment times.	71
Fig. 33.	FTIR spectra of the phosphors before (PA565F1-reference) and after the hydrophobic coating.	73
Fig. 34.	FTIR spectra of the KBr discs coated with 3.29% HMDSO (a), 4.3% HMDSO (b) and HMDSO/toluene mixture (c).	76
Fig. 35.	Mass spectrum of HMDSO plasma (a) and secondary ion mass spectrum (SIMS)(b) of HMDSO.	79
Fig. 36.	XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the coated phosphor. (HMDSO content: 3.29%; input power: 15 W; treatment time: 20 min)	81
Fig. 37.	XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the coated phosphor. (HMDSO content: 3.29%; input power: 20 W; treatment time: 20 min)	82
Fig. 38.	XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the coated phosphor. (HMDSO content: 3.29%; input power: 25 W; treatment time: 20 min)	83
Fig. 39.	XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the coated phosphor. (HMDSO content: 1.65%; toluene content: 1.09%; input power: 20 W; treatment time: 20 min)	84
Fig. 40.	XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the coated phosphor. (HMDSO content: 4.3%; input power: 20 W; treatment time: 20 min)	85
Fig. 41.	XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the uncoated phosphor.	86
Fig. 42.		

Fig. 43.	High-resolution core-level Si 2p spectra of the phosphors coated under different conditions. (treatment time: 20 min) ...	88
Fig. 44.	High-resolution core-level C 1s spectra of the phosphors coated under different conditions. (treatment time: 20 min) ...	89
Fig. 45.	High-resolution core-level C 1s and Si 2p spectra of the un-coated phosphor (a) and HMDSO-coated phosphors. (treatment time: 10 min (b); 20 min (c))	91
Fig. 46.	TEM images of the coating layers prepared under different conditions at the magnification of 5,000. (coating time: 20 min; precursor: HMDSO and toluene)	93
Fig. 47.	TEM images of the coating layers prepared under different conditions at the magnification of 50,000. (coating time: 20 min; precursor: HMDSO and toluene)	94
Fig. 48.	TEM images of the coating layers prepared under different conditions at the magnification of 100,000. (coating time: 20 min; precursor: HMDSO and toluene)	95
Fig. 49.	TEM image of the coating layer. (coating time: 10 min; precursor: HMDSO 4.3%; input power: 20 W)	97
Fig. 50.	Color coordinate variations of the un-coated and HMDSO-coated phosphor. (a) X-coordinates; (b) Y-coordinates. (HMDSO content: 4.3%; input power: 20 W) ..	99
Fig. 51.	Color coordinate of HMDSO-coated phosphor mounted on LED chip for 85-85 test.	100
Fig. 52.	Reliability tests conducted on the HMDSO-coated phosphor powders. (HMDSO content: 4.3%; input power: 20 W)	100

List of Tables

Table 1.	Physical properties of HMDSO	22
Table 2.	Physical properties of toluene	23
Table 3.	Changes in the color coordinate	46
Table 4.	EDS data for phosphors when the coating was performed at different input powers	56
Table 5.	EDS data of phosphors when the coating was performed at different precursor compositions	58
Table 6.	Observed peaks in the FTIR spectra for the coated phosphors and the assignments of functional groups	74
Table 7.	XPS atomic% data for the phosphors when the coating was performed under various conditions	80

Abstract

The functionalization of phosphor surfaces using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma with hexamethyldisiloxane (HMDSO) and HMDSO/toluene mixtures as precursors and argon as a carrier gas was investigated for the preparation of hydrophobic coating of silicate yellow phosphor powder in the form of divalent europium-activated strontium orthosilicate ($\text{Sr}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Eu}^{2+}$). After the plasma treatment, the lattice structure of the orthosilicate was not altered as conformed by an X-ray diffractometer (XRD). Optimal conditions for the plasma treatment were determined on the basis of the data obtained from scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), fluorescence spectrophotometry (FL) and contact angle analysis (CAA). The CAA showed that the water contact angle increased from 21.3° to 139.5° (max 148.7°) and the glycerol contact angle from 55.5° to 143.5° (max 145.3°) as a result of the hydrophobic coating, which indicated that a hydrophobic layer was successfully formed on its surface. Further surface characterizations were carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS), which also showed the formation of hydrophobic coating layer. The phosphor coated with HMDSO exhibited photoluminescence enhancement up to 7.8%. The SEM and TEM images of the phosphor powder revealed that the plasma coating led to a morphological change from grain-like structure to smooth surface with 31~46 nm thick hydrophobic layer. The light emitting diode (3528 1 chip LED) fabricated with the coated phosphor showed a substantial enhancement in the reliability under a special test condition at 85°C and 85% relative humidity for 1,000 h (85/85 testing). The results suggest that the DBD plasma treatment for the preparation of hydrophobic coating can be a viable method to improve the reliability of commercial phosphor.

I. 서 론

반도체 광원은 기존의 광원 소자에서 이용되던 유리전구, 필라멘트, 수은, 카드뮴등을 사용하지 않아 친환경적인 광원일 뿐만 아니라 견고하고 저전압에서 구동할 수 있는 발광소자이다. 또한 다른 발광체에 비하여 수명이 길며, 소비전력이 낮고, 응답속도가 빠르며, 내충격성이 우수하고, 소형경량화가 가능한 장점이 있다. 이러한 반도체 광원을 LED (light emitting diode) 라고 하며, 이름 그대로 반도체로 된 다이오드의 일종이다. 일반 전구와 달리 재료 (반도체) 종류와 구성 물질에 따라 단색 파장의 빛으로 나타난다. 즉, LED는 발광스펙트럼이 좁은 특징을 가지며, 기본적으로 하나의 LED로는 단색광 밖에는 낼 수 없다. 1990년대 후반 청색 LED의 상용화로 이를 여기광원으로 이용하는 백색 LED가 개발되었다. 현재, 간단하면서 저렴한 보편적인 방법으로서 청색 LED Chip에 황색형광체로 YAG ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) 나 silicate ($Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$) 형광체를 사용하는 방법을 주로 이용하고 있다. LED의 성능향상에 있어서 형광체의 광학적 특성이 매우 중요하기 때문에 형광체의 색도, 효율성, 안정성, 내구성 등 형광체의 효율과 수명을 개선하는 연구등이 요구되고 있다. 형광체는 LED뿐만 아니라, 대화면 평판표시장치, 백라이트 유닛 (back light unit; BLU)에도 사용되며 형광체 시장을 일본이 지금처럼 세계시장을 주도하고 있는 것은 소재부분에서의 기술이 뛰어나기 때문이다. 일본이나 미국의 업체에 대한 의존도가 높은 지금, 국가 산업 및 경제 발전에 큰 영향을 미칠것으로 예상되는 LED 소재 연구 가운데 고성능의 형광체 개발은 매우 중요하며, 장기적인 기술 개발과 실제 적용 및 상용 가능한 연구를 필요로 한다. LED의 시장이 급성장하고 있는 현시점에서 발광형 소자에서 고효율, 고효율, 장수명의 형광체는 국가경쟁력 재고를 위하여 반드시 필요하다. 한국은 제조와 설계기술이 뛰어나지만, 결국 소재기술을 극복하지 못한다면 세계의 LED 시장 흐름을 따라갈 수 없을 것이다. 따라서 LED의 핵심소재 중 형광체는 장시간을 두고 개발하고, 특성을 향상시키는것이 큰 과제로 남아있다(손, 2010). 그 중에서도 제품의 종류와 성능을 좌우하는 신뢰성은 제품으로써의 완성도를

갖게하는 중요 특성이며 신뢰성은 어느 한 부분에 한정된 것이 아니라 모든 공정, 모든 기술에 포함되어 있기에 최종적으로는 제품의 성능을 제어하게 된다. 이 중에서 형광체는 무기화합물로 주변 환경에 민감하여 패키징 된 반도체 소자의 신뢰성을 결정짓게 되는 핵심 구성 요소이다. 반도체 소자의 내구성을 강화하기 위해서는 패키징 환경에서 상대적으로 신뢰성은 낮지만 경제성이 우수한 실리콘계 형광체의 신뢰성 확보가 상업적으로 중요하다. 이를 위하여 현재 사용되는 형광체는 효율이나 수명등의 특성에 한계가 있으므로 ① 새로운 용도에 맞는 형광체를 조합화학을 이용하여 탐색, 제조해내는 전형적인 방법에서는 Eu, Ce를 대체하는 희토류나 희토류를 사용하지 않는 새로운 재료를 개발하려는 방안이 모색되고 있으며, 이를 위해 구조물의 변형을 탐색하는 응력발광용으로 응용을 모색하고 있다(허, 2012). ② 제조/합성분야에서는 기존의 형광체 제조법인 고상반응법을 탈피하여 분무열분해법과 같은 신공정으로 구형인 형광체 분말을 개발하여 공정에 의한 형광체의 특성을 개선하고자 하는 방법을 이용하는데 형광체의 분말이 구형이면 빛이 나오기 쉬우며 또 흡수되지 않고 반사된 빛은 별도의 형광체 입자에서 이용할 수도 있기 때문이다. 이와 더불어 용매열법(solvothermal)을 이용하면 나노크기의 형광물질을 합성할 수 있으며 이 나노물질을 이용하면 발광효율을 대폭 개선할 수 있는 장점은 있으나 나노입자의 응집성이나 활성 때문에 안정성이 떨어지는 문제가 있다(서 등, 2012). 형광체의 크기를 작게할 경우, 양자크기효과에 기인한 효과로서 양자제한효과(quantum confinement effect)에 의해 여기된 전자-정공 쌍의 거리를 줄여 발광에 의한 재결합도를 증가시킴으로서 효율향상을 도모할 수 있고, 모체와 활성제의 파동함수 겹침이 증가하여 발광완화시간에 영향을 줌으로써 양자효율을 끌어올릴 수 있을 것으로 기대하여 나노형광체를 합성하고 있다. ③ 형광체의 표면개질분야에서는 초기에 평판디스플레이의 선두주자라고 할 수 있는 LCD 와 PDP의 광학적 특성 개선에 관심이 집중되었으며 blue 형광체인 BAM ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$)은 열화시 휘도발광 특성이 감소하는 문제점과 여기원인 진공상태의 자외선 노출시 휘도특성 감소현상이 보고되었다(Kim 등, 2006). 이러한 휘도 특성의 감소현상을 보완하기 위하여 부동태화(passivation) 역할로 형광체 표면에 산화층을 코팅하여 보호하려는 연구가 진행되었으나 코팅막 조절이 어려울 뿐 만 아니라 과도하게 증착된

산화막으로 인해 형광체에서 발광하는 빛을 흡수하여 휘도특성을 감소시키는 현상을 초래하였다. 따라서 형광체 표면에 코팅되는 산화막의 적당한 두께와 균일성이 중요한 과제가 되었다. 이처럼 형광체가 분말 제품으로 생산된 이후에 후속 공정으로 표면의 특성을 변화시킬 수 있는 기술은 졸겔법 (sol-gel process), 화학기상증착 (chemical vapor deposition), 원자층 증착 (atomic layer deposition), 플라즈마 공정 (plasma process) 등 많은 소수성 코팅 방법들이 알려져 있다. 졸-겔법을 이용하여 ZnS:Cu,Cl 형광체 위에 SiO₂(Bredol 과 Dieckhoff, 2010; Do 등, 2001; Han 등, 2007; Yuan 등, 2007; Yuan 등, 2008), TiO₂(Han 등, 2005; Kim 등, 2008; Yuan 등, 2007; Yang 등, 2008), In₂O₃(Kominami 등, 1997) 등을 코팅하는 연구가 진행되었고, BAM 형광체 위에는 MgO(Kim 등, 2011), Y₂SiO₅(Teng 등, 2006)를 코팅한 연구가 보고되었다. 이러한 연구결과도 우수한 보호막으로서의 역할은 하지만 코팅의 균일성이 떨어지거나 과도하게 산화막이 증착되어 휘도 특성의 감소를 초래하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 산화막의 두께를 조절하는 증착방법인 원자층 증착 (Atomic Layer Deposition; ALD)법이 이용되나 이 또한 cycle 당 2 Å 수준의 낮은 증착속도로 인하여 산업적 응용이 힘들다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 유기용매를 사용한 화학적 코팅과 다양한 가스를 이용한 플라즈마 코팅은 표면의 특성을 향상시키기 위하여 많이 사용되는 방법이다. 이중 플라즈마 처리는 표면에 양질의 코팅을 만드는 데 사용되는 보다 환경친화적인 안전한 공정으로 인식되며, 저온 플라즈마는 에칭, 부식, 증착 등 표면 개질에 널리 사용되는 기술이다. 또한 플라즈마 공정은 벌크 성질은 변화시키지 않으면서 다양한 물질에 소수성 층을 생성시킬 수 있는 방법으로서(Jo 등, 2008; Lee 등, 2008; Topala 등, 2009; Wolter 등, 2009), 전구기체 종류나 플라즈마 변수 등에 의해 발수성, 광학 특성, 층의 두께와 같은 특정 성질들이 쉽게 조절될 수 있는 장점이 있다(Rauscher 등, 2010). 플라즈마는 이온, 자유 라디칼과 같은 반응 활성종에 의해 기존의 방법에 비해 훨씬 낮은 온도의 표면에서 반응을 일으킬 수 있으며, 이러한 반응과 반응성은 플라즈마 상태에서의 고유한 반응이다. 사용되는 대부분의 플라즈마 공정은 라디칼과 방전된 입자들 사이에 상호적인 작용에 의한 표면 활성화를 수반하기 때문에 깨끗한 기술이며 경제적인 기술로써 여겨지고 있다. 최근 낮은 독성의 유기

실리콘 화합물 액체 (eq. HMDSO; hexamethyldisiloxane)를 통해 인공적으로 소수성 및 초소수성 표면의 다양한 표면코팅에 대한 연구(Cho 등, 2007; Gandhiraman 등, 2010; Jo 등, 2008)가 보고되었으나 지금까지 보고된 연구는 웨이퍼, 필름면, 섬유면등 평면에 적용되는 기술이었다(Rauscher 등, 2010).

대표적인 플라즈마 코팅방식인 PECVD (plasma-enhanced chemical vapor depositon) 공정은 낮은 온도에서도 높은 질의 코팅막을 형성할 수 있어 저압에서의 소수성 코팅 증착에 편리한 방법이지만 진공 장비를 설치하는 것은 설치/운전 비용이 상대적으로 더 필요하기 때문에 상압 플라즈마 기술을 이용한 처리방법이 보다 유리하다. 상압 플라즈마 기술 중에서도 PECVD 공정을 연구하는 연구자들은 상압에서의 저온 플라즈마를 사용하여 다양한 연구가 진행되었다(지, 2009; Bour 등, 2008; Kakiuchi 등, 2012; Kim 등, 2008; Petit-Etienne 등, 2007). 대기압 플라즈마는 진공플라즈마에서 요구되는 진공장비가 필요 없기 때문에 장비값이 상대적으로 싸고, 작동(운전)비용도 저렴하다. 따라서 최근에는 이러한 대기압 플라즈마에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 본 연구는 플라즈마를 이용한 불규칙한 형태의 입자 표면처리 기술에 관한 것으로서 상용화된 형광체 분말의 신뢰성을 후속공정을 통하여 향상시키고자 하였다. 소수성 코팅에는 유전체 장벽 방전 플라즈마가 이용되었다.

II. 이론적 배경 및 선행연구

2.1. 일반적인 코팅

일반적으로 입자 코팅 방법은 습식법과 건식법으로 구분하며, 습식법에는 졸-겔공정, 에멀션화법, 용매증발법 등이 있고, 건식법에는 물리증착, 화학증착, 플라즈마 처리 등이 있다. 이 중 에멀션화법에서는 유기용매, 전단력 (shear force), 온도, pH, 그리고 오일상과 물상 간의 계면 등 많은 조건들이 제조되는 물질의 구조에 영향을 줄 수 있다. 더욱이 에멀션화법이나 용매증발법은 완제품에 남아 있는 잔류 유기용매, 휘발성 유기물질의 방출, 많은 후속 공정 등의 심각한 문제점을 가지고 있다. 또한 용매증발법에 의한 마이크로 코팅은 후속 건조공정에서 공극 (voids)의 발생을 초래하게되고 이러한 공극은 성능을 저하시키는 요인이 된다. 유기용매를 사용하지 않고 코팅물질을 고온 용융 (hot-melt)시켜 코팅하는 방법도 있으나, 이 방법은 열에 민감한 물질에 대한 마이크로 코팅 방법으로는 적합하지 않다. 또 다른 마이크로 코팅 방법으로는 spray chilling 법, 유동층 코팅법 (fluidized bed coating), 원심 압출 성형법 (centrifugal extrusion), 액적 형성법 (coacervation), 공결정화법 (co-crystallization) 등이 있는데, 이 공정들은 박막을 오염시키거나 붕괴시킬 수 있기 때문에 계면활성제의 사용을 피해야 하고, 열적으로 민감한 화합물의 사용을 피해야 한다. 최근에는 마이크로 코팅 방법으로 초임계유체 공침법도 이용되는데 초임계유체 기술은 무용매 입자 코팅 공정으로서 가압단계 - 코팅물질을 초임계 CO₂에 용해시키는 단계 - 감압 단계 - 용기로부터 CO₂를 배출시키고 코팅된 입자들을 회수하는 네 가지 단계로 수행된다. 결국 CO₂가 초임계 상태에서부터 기체상태로 변화될 때 발생하는 코팅물질의 용해도 변화는 이 유체에 분산되어 있는 입자들을 코팅하는 방법을 제공하는데, 초임계 상태에서 온도 및 압력조건에 따른 팽창을 반드시 고려해야 한다(오, 2012).

2.2. 형광체에서의 코팅

현재 사용되고 있는 형광체는 소자에서 요구되는 특성에 따라 효율, 안정성, 색순도, 공정 등의 측면에서 최적화되어 사용되고 있으며 적용분야에 따라 2~15 μm 크기의 결정 분말이 사용된다. 백색 LED는 향후 여러가지 형태로 개발, 사용될 것으로 예상되지만 현재는 단일 칩 형태로 청색 LED와 황색 형광체의 조합에 의한 백색 LED가 주를 이루고 있다. 현재 이용되는 백색 LED 구현 방법을 Figure 1과 같이 나타내었다. 단일칩 형태의 방법으로 청색 LED 칩위에 형광 물질을 도포하여 백색을 얻는 방법과 UV LED 칩에 세 개의 형광체를 이용하는 방법, 세 개의 LED 칩을 서로 조합하여 백색을 얻는 네 가지 방법으로 대표적으로 구분할 수 있다(Figure 1).

형광체의 발광과정은 에너지 흡수와 전달 그리고 방출이라는 단순한 과정에 의해 일어나게 되고, 형광체의 효율은 형광체에서 나오는 발광 양자수와 형광체에 흡수되는 여기광의 양자수의 비로 나타내는 양자효율과 여기광의 에너지와 발광광의 에너지비로 나타내는 에너지 효율로 표현되며 통상적으로 형광체는 열화, 색좌표 이동, 휘도에 관한 개선이 필요한 것으로 알려져 있다. 형광체가 FED, PDP, LED와 같은 디스플레이 등 발광소자로서 양호한 특성을 갖기 위해서는 여러가지 형광체 표면 처리법이 사용된다(허, 2012). 형광체에 표면처리를 하는 이유는 ① 형광체 표면 보호를 통한 발광 안정성 유지, ② 발광 효율 향상을 위한 표면 처리, ③ 제품으로 LED 등에 실장하거나 형광막으로 제조시 분산성과 도포성 향상, ④ contrast 향상을 위한 안료 부착 등을 목적으로 한다. 따라서 형광체의 표면 처리 기술은 향상하려는 목적과 형광체의 응용 영역에 따라 부착물의 종류와 부착방법이 달라진다. 예를 들어 황화물계 형광체는 수분과 반응하여 황(S)이 해리되는 현상이 있어서 쉽게 광특성을 잃게되기에 다른 형광체보다 수명이 짧다. 수분에 접촉이 많았던 표면 부분이 하얗게 변색이 되며 딱딱하게 고형화된다. 코팅이 되지 않은 형광체의 경우 황이 물에 의해 해리되는 현상, 즉 $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ 에 의한 CaO의 생성은 형광체의 발광특성을

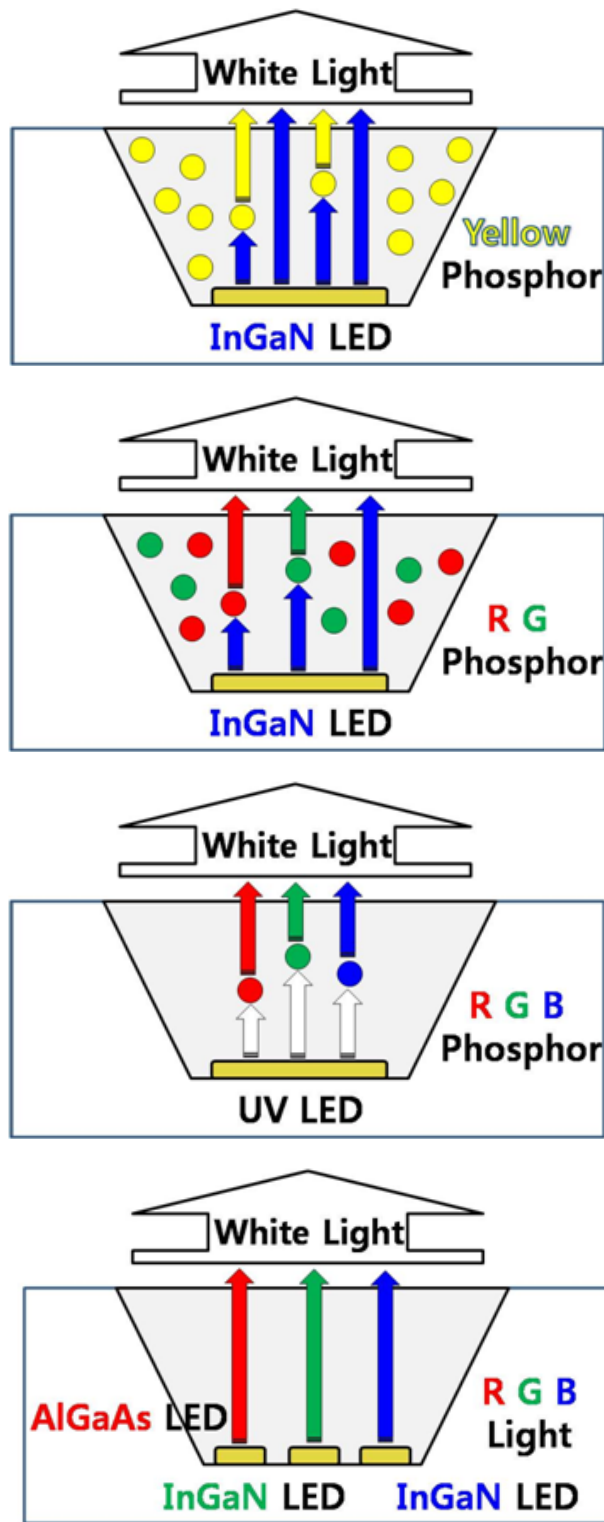


Figure 1. Fabrication methods of white LEDs.

줄이는 무발광층을 형성하고 황화수소 (H_2S)는 LED 칩에 형광체를 적용하였을 때, 빛을 반사하는 반사기 부분과 형광체의 고착을 위해 넣어지는 수지나 실리콘을 손상시키고 결과적으로 칩을 손상하게 된다. 본 연구에 이용되어진 실리케이트계 형광체 $(Ba,Sr)SiO_4:Eu^{2+}$ 는 화학적 안전성과 고온에서 열안정성이 좋지않은 문제점이 있다(허, 2012). 이러한 문제점을 해결하기 위하여 실제 LED 용 형광체에 대하여 다각도의 연구가 이루어지고 있으며, 표면처리에 이용되어지는 물질은 ① 화학적 변화에 대하여 형광체를 보호 할 수 있어야 하고 ② 가시광선 영역의 투과도가 높아야 하며 ③ 여기원에 대한 투과도가 높아야 하고 ④ 강한 부착력을 가져야 하는 등의 특성이 요구된다(손, 2010).

2.3. 소수성 코팅

소수성은 물분자와 쉽게 결합되지 못하는 성질을 의미하며 일반적으로 극성을 띠지 않으면 소수성을 띤다. 소수성 표면을 가진 물질은 물과 섞이지 않으며 그 물질 위에서는 표면장력에 의해 물방울이 동그랗게 생긴다. 다양한 표면에 대한 소수성 표면 처리는 부식 방지 및 방빙(防水; anti-icing)방지 등의 다양한 분야에 적용되면서 많은 관심이 보여지고 있다(Chandler, 2005; Nakajima 등, 1999; IUPAC, 1997). 또한 이러한 특징은 디스플레이, 태양 전지, 위성 접시안테나, 지붕 및 건물의 유리, 옷감 등에 일반적으로 초발수 특성이 부여될 경우, 코팅면에 먼지가 묻지 않는 대전방지 기능 및 자가세정능력으로 유용한 방법이다(Bhushan 과 Jung, 2011; Ganesh 등, 2011; Wisdom 등, 2013). 소수성 표면을 만들기 위해서는 연잎효과라고 불리는 고체 표면의 기하학적 구조와 표면 에너지에 의존하게 되는데 이를 이용하여 소수성 표면 (접촉각 $> 90^\circ$)과 초소수성 표면 (접촉각 $> 120^\circ$) 및 초발수성(접촉각 $> 150^\circ$) 표면을 만든다.

실리콘과 플루오르화 폴리머 계열이 소수성 코팅 재료로 많은 관심을 받고 있으며 이외에도 다양한 유기재료가 이용된다. 습식화학반응은 표면에 산 또는 염기용액을 통해 화학적 식각을 하는 방법이지만 간단하고 효과적인 방법이며 수열반응은 다양한 무기물을 낮은 표면에너지 물질로 코팅하는 것이다. 졸겔법과 중합반응, 전기방사법 외에도 하향식 (top-down)의 리소그래피 기술(Capella 와 Bonaccorso, 2007; Furstner 등, 2005; Martines 등, 2005; Shiu 등, 2004), 사진식각공정(photolithography) (Barbieri, L 등, 2007; Furstner 등, 2005; Luo 등, 2010; Zhu 등, 2005), 표면 에칭기술 (etching) (Martiness 등, 2005; Qian 과 Shen, 2005; Xu 등, 2005; Xiu 등, 2008) 등이 알려져있다. 하지만 리소그래피 기술과 사진식각공정은 넓은 표면에 적용 가능하지만 과정 자체가 느리며 가격이 높다는 단점을 가지고 있으며, 표면 에칭기술은 공정은 빠르지만 화학적 오염이 발생할 수 있고 정확도를 높이기 힘들다는 단점을 가지고 있다(Bhushan 과 Jung, 2011). 상향식 (bottom-up)으로는 화학적 박막성장법 (chemical vapor deposition; CVD) (Asatekin 과 Gleason, 2004; Ma 등, 2005; Reddy 등, 2007)

고분자 전해질을 이용한 적층법 (layer-by-layer) (Bushman 등, 2008; Bushan 등, 2009; Yoon 등, 2011)과 실리카 나노/마이크로 입자 또는 콜로이드의 자가 조립 (colloidal selfassembly) (Ellinas 등, 2011; Horiuchi 등, 2011; Liu 등, 2007) 등을 들 수 있다. 화학적 박막성장법은 다루기 쉽고 가격도 저렴하지만 높은 온도가 요구되며, 표면의 형태를 조절하기 힘들다는 단점을 가지고 있으며, 적층법과 콜로이드의 자가조립은 다루기 쉽고 다양한 표면에 적용가능하지만 공정과정이 느리며 복잡한 공정을 필요로 한다는 단점을 가지고 있다(Bhushan 과 Jung, 2011). 기타 surface texturing (Wang 등, 2009), electrospraying (Burkarter 등, 2007; Jaworek 등, 2008), sandblasting(Guo 등, 2007)등이 표면의 소수성 처리에 사용된다.

2.4. 표면에너지

분자들은 분자간 상호작용(인력)에 의해 표면을 최소화 하고자 하는데 이 힘을 표면장력이라 하며, 표면이 가지는 에너지를 표면에너지라고 한다. 서로 다른 시약을 이용한 접촉각 측정을 통해 얻어진 데이터를 기초로 표면에너지를 계산하고, 시약(probe liquid)의 데이터를 통하여 표면의 극성과 비극성항의 기여도를 계산할 수 있으며 절대값으로 환산하여 표면 에너지 스펙트럼을 통한 표면의 화학적인 분포를 예측할 수 있다.

① 표면장력 : 서로 혼합될 수 없는 두 유체의 경계면에는 분자력에 의해 표면적을 최소로 수축하고자 하는 힘이 존재하는데 이 힘을 표면장력이라 한다. 단위길 이당 힘으로 표시하거나 자유 표면 에너지 (free surface energy)처럼 단위 면적 당의 크기로도 나타낸다.

$$dW_\gamma = \gamma dA \quad (1)$$

표면장력 (surface tension) γ 는 표면을 단위면적만큼 증가시키는데 필요한 일 W_γ 이다.

② 자유 표면 에너지 (free surface energy) : 액체 내부에 있는 분자들은 서로 인력이 작용하여 분자간에 힘의 평형을 이룬다. 그러나 자유표면상에 있는 액체 분자들은 한 쪽에서만 분자인력을 받으므로 힘의 불균형이 생긴다. 이 불평형력을 이겨서 액체 분자들을 자유표면까지 가져오는데 한 일을 자유 표면 에너지라 한다.

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \mu dn \quad (2)$$

식(2)에서 표면에너지는 단일상에서 가지는 계(system)의 총 자유에너지 G 이며, γ 는 표면에너지, A 는 area, μ 는 화학 퍼텐셜이다.

일정한 온도와 압력에서 표면적을 증가시키려면 가역적 일을 해주어야 하며, 그

에 따라서 계의 자유에너지가 증가한다. 이같이 더해진 자유에너지를 보통 “자유 표면 에너지”, 즉 표면장력이라고 하는 것이다. 즉 T, P, n=const 일 때, 다음 식처럼 나타낼 수 있다.

$$dG = \gamma dA \quad (3)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P, T, n} \quad (4)$$

2.5. 접촉각

제작된 다양한 표면의 형상, 초친수성/초소수성의 젖음성 특성들을 분석하기 위해서는 다양한 분석 방법이 필요하며 대표적 분석 방법인 접촉각 측정은 친수성/소수성 표면의 특성을 판단하는 데 가장 기본적인 측정방법으로서 광학적으로 미소 물방울을 표면에 떨어뜨린 후 (sessile drop method) 광학적으로 표면과 물방울이 이루는 각도, 미끄럼 (sliding) 각도 등을 측정하여 표면의 정적/동적 젖음성 특성을 확인할 수 있다. 접촉각이란 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때의 각도를 의미하며, 고체 표면의 젖음성 (wettability)을 나타내는 척도로서 고착 (sessile)된 물방울에 의해 측정된다(Figure 2). 고체와 액체 사이에서 이루는 접촉각의 측정은 접착, 표면처리 그리고 폴리머 표면분석과 같이 많은 분야에 잘 알려진 분석기술로 수 Å단위의 단일층 변화에도 민감한 표면 분석 기술이다.

2.5.1. 정접촉각 (static method) - Sessile drop

정접촉각은 일반적으로 젖음성 측정을 위해 사용되어지고, 주로 세실 드롭 (sessile drop) 방법을 이용하여 측정되며 이 방법은 고체 표면에너지나 액체의 표면에너지의 특성을 측정하는데 사용되는 방법이다. 이론의 주요 전제는 잘 알려진 표면에너지, 방울모양, 특정한 접촉각 및 액체의 표면에너지를 계산하는 파라미터가 있으며, 이를 이용하여 고체 시료의 표면에너지를 계산하는데 이용할 수 있다는 것이다. 고체와 액체의 모든 표면에너지는 전통적으로 단순한 고려 요소의 합으로 간주된다. 예를 들어 분산 상호작용과 극성상호 작용의 기여에 의한 표면에너지를 설명하는 방정식은 다음과 같다.

$$\sigma_S = \sigma_S^D + \sigma_S^P \quad (5)$$

$$\sigma_L = \sigma_L^D + \sigma_L^P \quad (6)$$

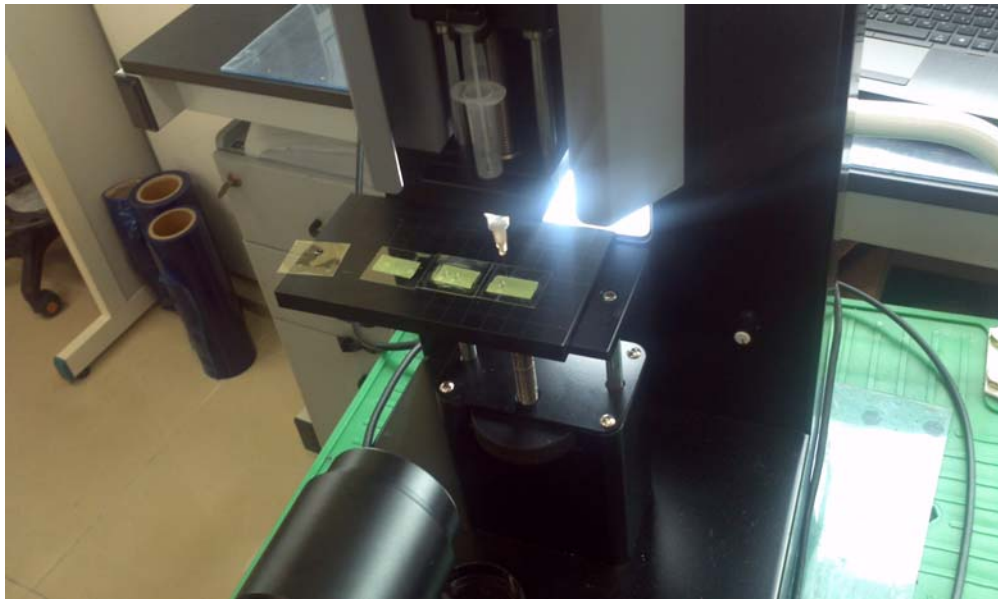


Figure 2. Contact angle measurement using a contact angle goniometer.

σ_S 는 고체의 총 표면 에너지이고, σ_S^D 와 σ_S^P 는 각각 고체의 표면에너지의 분산 및 극성 구성요소이며 σ_L 은 액체의 전체 표면장력/표면에너지이고, σ_L^D 와 σ_L^P 는 표면장력의 분산 및 극성 구성요소이다.

작용하는 힘은 각각 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 상호간의 크기와 방향을 가지는 벡터로 계면에너지를 나타내게 되는데 이러한 관계를 성립하게 하는 방정식이 Young의 방정식이며 Young의 방정식은 평탄(smooth)하고 균질하며 변형되지 않는 이상적인 표면에서 유도된 식으로, 하나의 안정된 접촉각을 갖는다(Figure 3). 그러나 실제 표면에서는 표면 거칠기(surface roughness), 팽윤(swelling) 현상, 고체표면의 화학적 불균질성 때문에 하나 이상의 접촉각을 나타내게 되며 똑같은 물방울을 가지고도 측정각도나 측정방법에 따라 약간의 오차($\pm 2^\circ$)가 생긴다.

2.5.2. Young's equation

고체표면의 젖음은 표면의 화학적 성질 및 표면상태의 화학적 균일성과 기화학적 표면의 요철구조에 의해 결정되며 이 때 표면의 화학적 성질은 표면을 형성하는 물질이 나타내는 본래의 젖음성을 뜻한다. 따라서 화학적 균일성과 기화학적 표면의 요인을 배제하고 평활하고 화학적으로 균일한 연속적인 표면 (이상 고체 표면)에서의 표면상에 놓인 작은 액적이 평형상태에 도달했을때, 기체, 액체, 고체의 3상의 경계선에 있어서 식 (7)의 관계 (Young's equation)가 성립된다 (Figure 3).

$$\gamma_{LS} + \gamma_{LG} \cos\theta - \gamma_S = 0 \quad (7)$$

여기서 θ 는 측정을 통해 얻는 접촉각, γ_{LS} 는 기체-고체 계면간 에너지, γ_{LG} 는 이미 알고 있는 액체의 표면 에너지, γ_S 는 측정하고자 하는 시편 표면의 표면에너지이다.

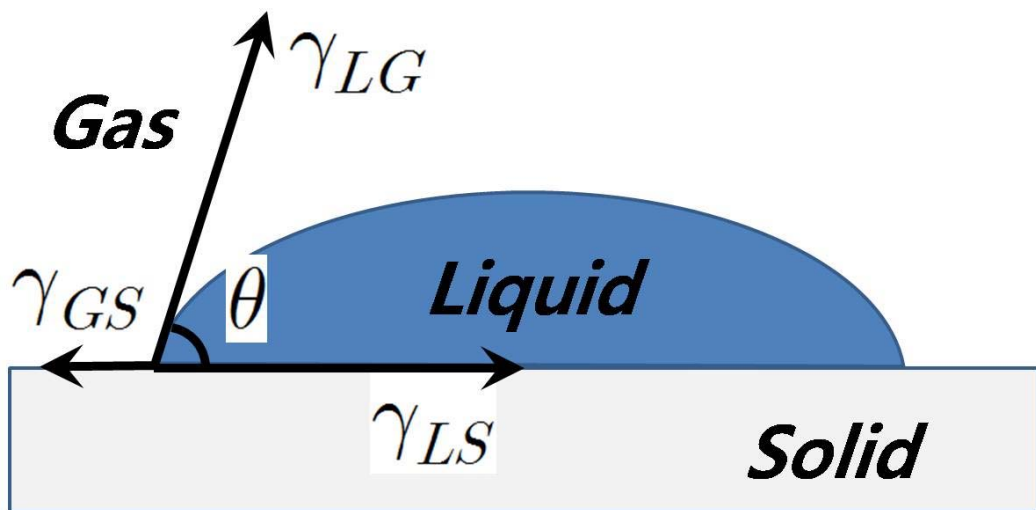


Figure 3. Ideal solid space surface described by Young's equation.

2.5.3. Owens-Wendt Surface Energy Calculation

Owens-Wendt 식은 접촉각 측정에서 표면 자유 에너지를 추정하는 여러 방법들 중의 하나이다.

Owens-Wendt의 실험식인 $\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LG} - 2\sqrt{(\gamma_S^D \gamma_{LG}^D)} + 2\sqrt{(\gamma_S^P \gamma_{LG}^P)}$ 에 Young의 방정식 $\gamma_{LS} + \gamma_{LG} \cos\theta - \gamma_S = 0$ (식(7))을 대입하면,

$$(1 + \cos(\theta))\gamma_{LG} = 2\sqrt{(\gamma_S^D \gamma_{LV}^D)} + 2\sqrt{(\gamma_S^P \gamma_{LG}^P)} \quad (8)$$

을 얻을 수 있다. D는 고체와 액체 사이의 쌍극자-쌍극자, 쌍극자-유도쌍극자, 수소결합 등의 분산 (비극성)성분 P는 극성 성분과의 관계를 나타낸다. 즉, γ_S^D 는 표면에너지의 분산 항 (Lifshitz-Van der Walls), γ_S^P 는 표면에너지의 극성 항 (Lewis acid-base)이며 $\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$ 이다.

Owens-Wendt 이론은 표면에너지를 분산 상호작용에 의한 표면에너지와 극성의 상호작용에 의한 표면에너지로 구분한다. 이 이론은 고체와 액체의 표면에너지에 의한 접촉각과 계면간의 관계에 대한 Young 이론과, 표면에너지의 구성요소인 극성과 분산성에 관한 Good 이론(식 9, 10)과 관련있다. 또한 젖음성의 정도는 표면의 접촉각에 따라 구분할 수 있는데, 90° 이하는 친수성, 90° 이상은 소수성 그리고 150° 이상을 초소수성으로 정의하고 있다. 표면의 젖음성과 표면에너지의 관계는 Zisman의 공식 $\cos\theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_{lv})$ 을 통해 알 수 있다(Shafirin 과 Zisman, 1960). γ_c , γ_{lv} 는 각각 접촉표면(substrate)의 임계 표면에너지와 액체의 표면에너지를 나타내며 b는 실험상수이다. Good Van Oss model은 다음과 같다.

$$\gamma_s = \gamma_s^D + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (9)$$

$$(1 + \cos(\theta))\gamma_L = 2(\sqrt{(\gamma_S^D \gamma_L^D)} + \sqrt{(\gamma_S^+ \gamma_L^-)} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-}) \quad (10)$$

여기서는 극성 요소를 세분화하여 표면에너지 중 산성의 상호작용 γ^+ 와 염기성의 상호작용 γ^- 으로 나타내었으며 측정을 위해서는 최소 세 종류의 시약(probe liquid)을 필요로 한다.

2.6. 유전체 장벽 방전 플라즈마 (Dielectric-barrier discharge plasma)

유전체 장벽 방전은 대기압에서 강한 열역학적 비평형 플라즈마에 낮은 가스 온도를 가지며 AC 방전을 이용하는 형태로 주로 이용된다. 이는 한 쌍의 도체 전극 사이에 유전체(dielectric materials; 절연체)를 끼워 놓은 구조인데, 두개의 전극 사이에 하나 또는 그 이상의 절연층의 존재는 비평형 대기압 방전을 만드는 가장 간단한 방법중 하나이다. 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. 일반적으로 1~100 kV, ~수 MHz 정도를 DBD에 이용한다. 고전압 및 고주파 전기방전에 의한 이온화를 통해 다양한 작동매체에서 DBD 비열플라즈마를 생성할 수 있다. DBD 방전은 안정된 방전 상태를 형성할 수 있기 때문에 산업적 이용이 가능하며 비평형 (non-equilibrium), 준연속 (quasi-continuous) 동작 이라는 DBD의 독특한 조합은 다양한 응용 범위와 기초연구에 이용되어진다. 방전을 위해 평면 또는 동축으로 이용 가능하며, DBD 의 전형적인 배치는 다음 그림(Figures 4 and 5)과 같다.

DBD는 두가지 출력모드(Kogelschatz, 2002)로 사용할 수 있으며 전형적인 방전방식은 무작위로 전극 표면에서 분사되는 많은 마이크로 방전으로 구성되는 필라멘트 모드 (filamentary mode)라고 불리는 출력모드이고, 두번째 출력모드로는 직류 글로우 방전과 유사하며 대기압 글로우 방전모드 (atmospheric pressure glow discharge mode)라고도 알려져 있는 균일한 글로우방전 모드 (homogenous glow discharge mode)이다. 이러한 DBD 기술은 놀라운 잠재력을 가지고 널리 이용되고 있으며(El Dakrouri, 2002; Kogelschatz, 1987; Kogelschatz, 1990; Kogelschatz 등, 1999; Wagner 등, 2003; Xu, 2001), 다른 방전에 비해 DBD 방전의 장점은 대기압에서 비열플라즈마를 비교적 간단하게 큰 치수로 스케일업 작업을 할 수 있는 실용적 가능성을 가지고 있는데 있다(Nehra 등, 2010).

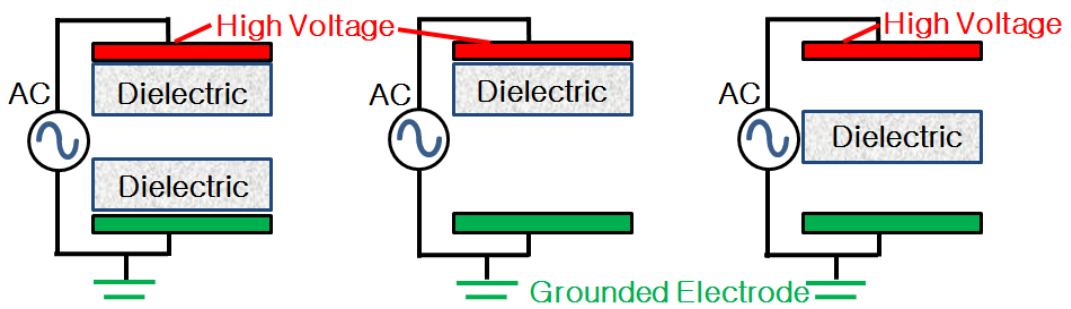


Figure 4. Planar DBD electrode arrangements.

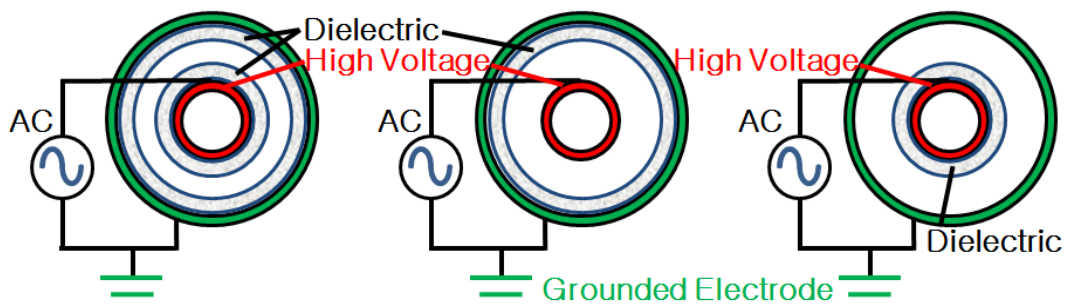


Figure 5. Cylindrical DBD electrode arrangements.

Ⅲ. 연구 방법

3.1. 실험재료

본 연구에 이용된 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 는 (주)포스포 (Force4)에서 생산되고 있는 상용 제품(제품번호: PA565F1)이다. 입도분석기 (Particle Size Analyzer; S3500, Microtrac Inc.)로 분석한 결과 (Figure 7) 4.24~37.55 μm 의 입도분포를 보이며, 4.88~14.81 μm 의 입자가 80% 이상을 차지하고 있는 제품이다. 소수성 코팅을 위한 전구물질은 필름 코팅분야에서 널리 사용되고 있는 hexamethyldisiloxane (HMDSO; $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$; molar mass 162.38 g/mol) 과 toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; molar mass 92.14 g/mol)로서 Sigma-Aldrich 사 제품을 사용하였다. HMDSO 와 toluene 는 액상물질로서 운반기체인 아르곤에 포화시켜 플라즈마 반응기로 주입 되었다.

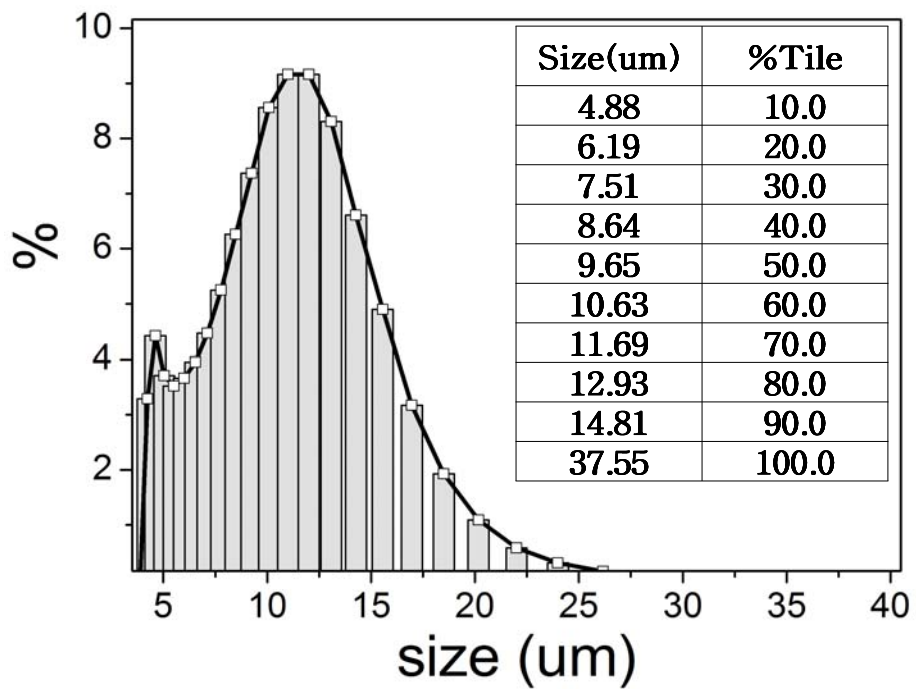


Figure 6. Particle size distribution of the phosphor investigated.

Table 1. Physical properties of HMDSO

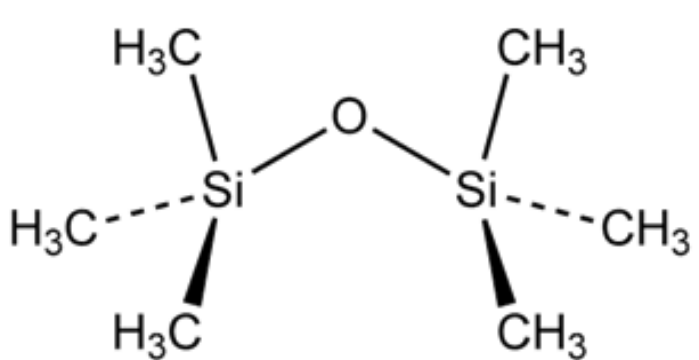
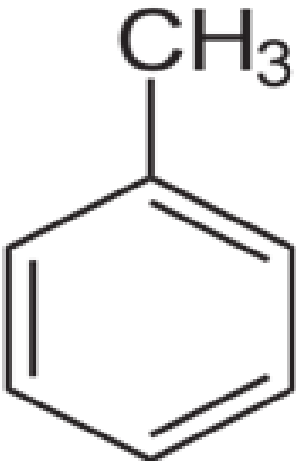
HMDSO (hexmamethyldisiloxane)	
vapor density	>1 (vs air)
grade	puriss.
assay	≥98.5% (GC)
refractive index	$n_{20/D}$ 1.377 (lit.)
bp	101 °C (lit.)
mp	-59 °C (lit.)
density	0.764 g/mL at 20 °C (lit.)
	

Table 2. Physical properties of toluene

Toluene	
grade	anhydrous
vapor density	3.2 (vs air)
vapor pressure	22 mmHg (20 °C)
	26 mmHg (25 °C)
assay	99.8%
autoignition temp.	997 °F
expl. lim.	7 %
impurities	<0.001% water
	<0.005% water (100 mL pkg)
evapn. residue	<0.0005%
refractive index	<i>n</i> /D 1.496 (lit.)
bp	110–111 °C (lit.)
mp	–93 °C (lit.)
density	0.865 g/mL at 25 °C (lit.)
	

3.2. 소수성 피막 코팅 공정을 위한 DBD 반응기 설계

DBD 반응기의 장점 중 하나인 간단한 구조의 공정을 설계에 반영하였으며, 밀폐형으로 제작하기 위하여 CAD 작업(Figure 8)을 거쳐 각 파트별로 적절한 재료(PTFE; polytera fluorothylene; Teflon, PE; polyethylene, MC; mono cast nylon, bakelite 등)를 선정하여 DBD 반응기 설치용 기본 골격 및 스페이서(spacer), 캡(cap), 스프로킷 휠(sprocket wheel) 등을 정밀 가공하였으며, 30 mm×30 mm 알루미늄 프로파일(profile)을 가공하여 반응기 실험용 거치대를 용도에 맞게 자체 제작하고, 외부를 10 mm 두께의 아크릴판으로 모든면을 마감처리 하였다. 전구체로 이용되어지는 HMDSO/toluene 등은 산소 혼입시, 폭발의 위험이 있기에 외부를 2 mm 두께(t)의 와이어 메쉬로 마감하였다(Figure 9). 기타 유전체용으로 사용된 석영관, 지르코니아 재질의 세라믹 베어링, 실링용 부속, 플라스틱 체인 및 모터, Slide-AC (정격용량: 2 kVA, 정격2차 전류: 8.3 A, 대광 슬라이더스) 와 네온트랜스 (DKKD-18, 18,000 V 용량, 2차전류: 20 mA, 용량: 150 VA, D. K. 전기)등은 용도에 맞추어 주문, 구입하였다.

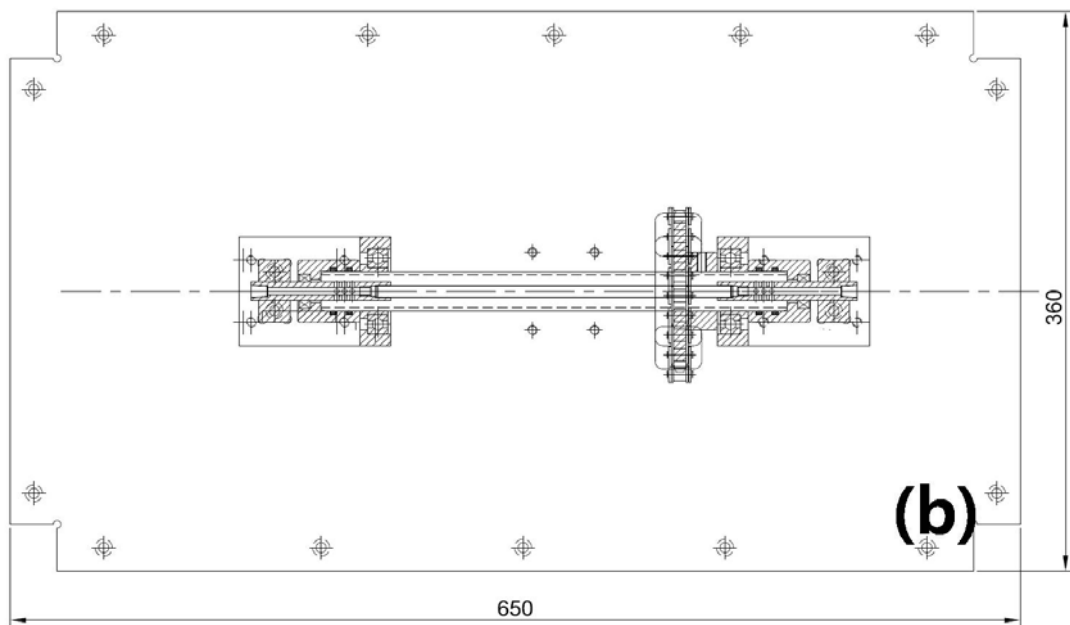
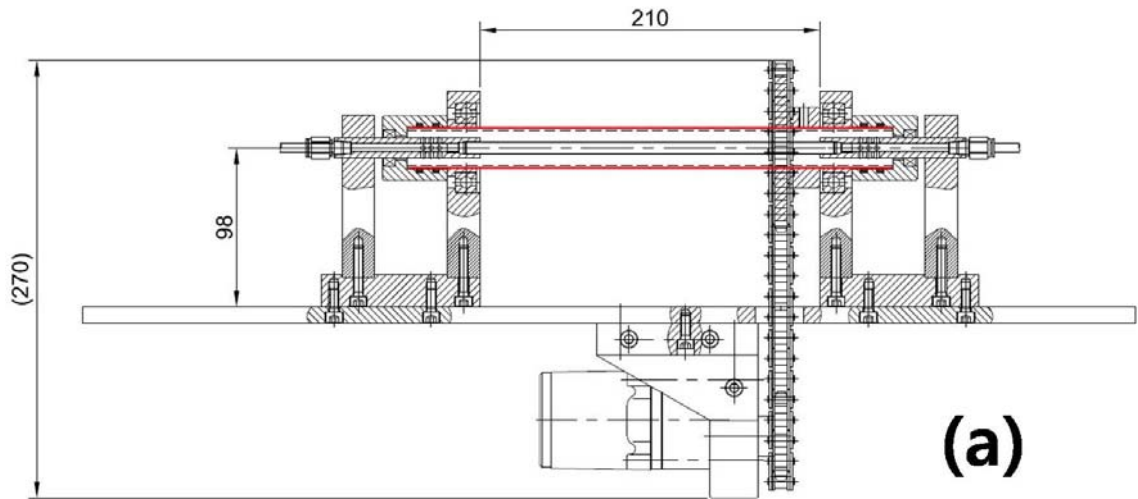


Figure 8. Front view (a) and top view (b) of the plasma reactor.



Figure 9. Photograph of the reactor setup.

3.3. 소수성 피막 증착을 위한 실험 설계

DBD 플라즈마 반응기를 포함한 형광체 코팅 실험장치의 구성은 Figure 10과 같다. 전체적으로 밀폐된 구조의 DBD 반응기는 일정량의 형광체 분말 (10g)이 놓여 있으며, 아르곤을 $2.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 의 유량으로 MFC (mass flow controller)를 이용하여 조절하며 캐리어 가스로서 이용하였고, HMDSO 및 톨루엔은 액상으로 유리용기에 담겨져 있으며, 유리용기는 일정한 증기압을 유지하기 위해 항온수조(DTRC-620, JEIO TECH, Korea) 내에 설치하였다. 유리용기의 바닥에 담겨져 있는 산기관(diffuser)을 통하여 미세기포 형태로 아르곤(캐리어 가스)이 상승하며 HMDSO로 포화되도록 하였고, 20°C , 15°C 등 포화증기압을 이용하여 계산되어진 HMDSO의 함량은 4.3% (v/v), 3.29% (v/v) 이다. 이와 더불어 HMDSO/톨루엔의 혼합 포화기체는 각각 $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 으로 분기된 아르곤 공급관을 이용하여 15°C 에서 각각 포화시켜 혼합하였으며 포화증기압을 이용하여 계산되어진 혼합 (total $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) 포화기체 중 HMDSO의 함량은 1.65% (v/v), 톨루엔의 함량 (toluene vapor pressure = $\log_{10} \text{ PmmHg} = 6.95464 - (1344.8/(T(^{\circ}\text{C})+219.482))$; Dean, 1999)은 1.09% (v/v)로 공급하는 방식을 이용하였다. 즉, 전체적으로 HMDSO에 대하여 3가지 코팅가스 조건을 변수로 이용하였고 이와 더불어 전압을 조정하여 15 W, 20 W, 25 W를 변수로 이용하였으며, 이를 10 min의 간격으로 시간의 흐름에 따라 실험결과를 확인하였다.

형광체의 실험중 변화를 확인하기 위하여 형광체 분말의 입자크기 분포는 입도분석기 (particle size analyzer, S3500, Microtrac Inc.)를 이용하여 분석하였다. 형광체의 광발광 (photoluminescence, PL) 특성은 형광분광광도계 (fluorescence spectrophotometer, F-4500 및 F-7000, Hitachi)를 이용하여 500~700 nm 영역에서 조사되었고, 여기 광원의 파장은 청색(blue) 영역인 450 nm였다. 코팅 전후 형광체의 표면 구조 변화를 살펴보기 위하여 전계방출형 주사전자 현미경 (field emission scanning electron microscope, JSM-6701F, JEOL)을 이용하였으며, 표면 성분 분석에는 에너지 분산형 X-선 분광기 (energy dispersive X-ray spectrophotometer, EDS, X-MAX, Oxford instrument)가 이용되었다.

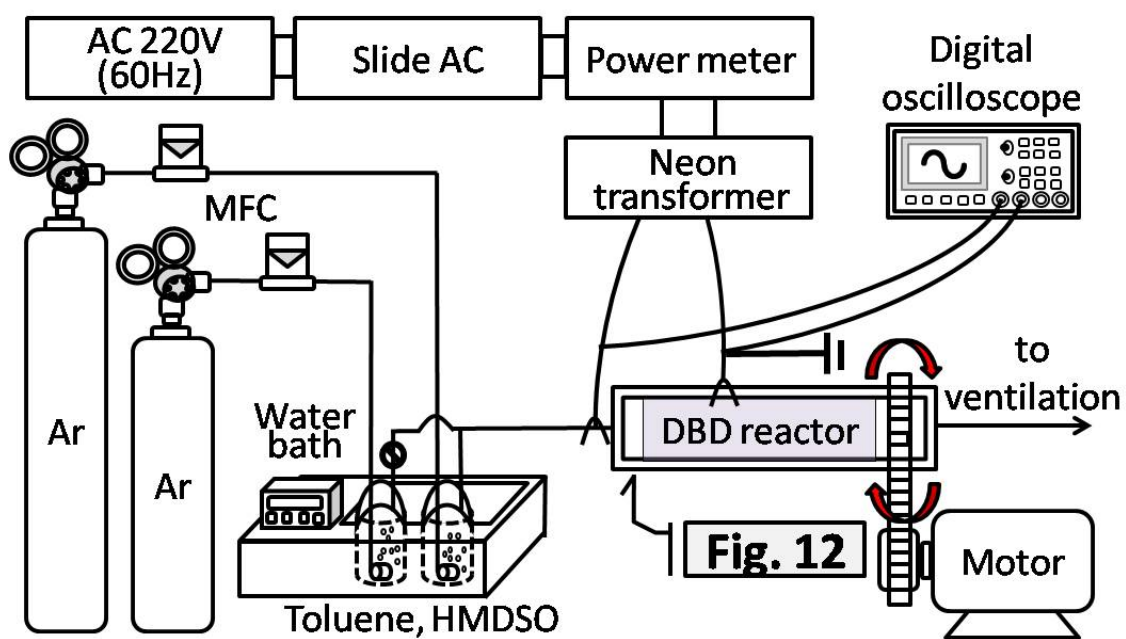


Figure 10. Schematic of the experimental apparatus.

코팅 층의 표면에너지 및 발수성은 접촉각 측정기 (contact angle analyzer, Phoenix 300, SEO)에 의해 분석되었다. 분말의 코팅을 통하여 이루어진 작용기 변화를 확인하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광광도계 (Fourier transform infrared spectrophotometer, FTIR, IR Prestige-21, Shimadzu) 및 X-선 광전자 분광기 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS, ESCALAB 250 XPS System, Thermo Fisher Scientific)를 이용하였고 코팅 층의 두께 측정에는 투과전자현미경 (transmission electron microscope, TEM, JEM-2000 FX-II, JEOL)을 이용하였다. 소수성으로 코팅된 형광체 분말의 내구성 및 신뢰성 향상 정도를 파악하기 위하여 소위 ‘packaging’ 이라 불리는 방법으로, CTL사의 3528 패키지 (3.5 mm×2.8 mm×1.9 mm; 발광대역: 452.5 nm ±2.5 nm) 1 칩 (chip)에 형광체를 실장하여 LED (20 mA, 3 V)를 제작한 후 그 특성을 LEOS (OPI-100, WITHLIGHT Co., Korea)에 의하여 측정하였다(Figure 17). LEOS 는 일반적으로 양자효율을 측정하는데 이용되며, Quantum efficiency (η) 다음 식(11)로 구할 수 있다.

$$\eta = \frac{\int \lambda P(\lambda) d\lambda}{\int \lambda \{E(\lambda) - R(\lambda)\} d(\lambda)} \quad (11)$$

$P(\lambda)$ 가 방출 스펙트럼이고, $E(\lambda)$ 는 여기 스펙트럼이며, $R(\lambda)$ 은 반사율 스펙트럼이다.

실리콘 봉지재로는 DOW CORNING사의 OE-6630 (A:B=1:4; 굴절율: 1.53)을 이용하였으며, 형광체 첨가비율은 11.1 wt% (형광체/OE-6630 비율: 1/8)였고, 85°C와 85% 상대습도 환경에서 100 h 별로 최대 1,000 h 동안 검사 (85-85 test) 를 실시하였다. 85°C 와 85% 상대습도(RH) 조건에서의 테스트 (85-85 test) 는 시판되는 형광체의 신뢰성 평가에 적용되는 방법 중의 하나이다.

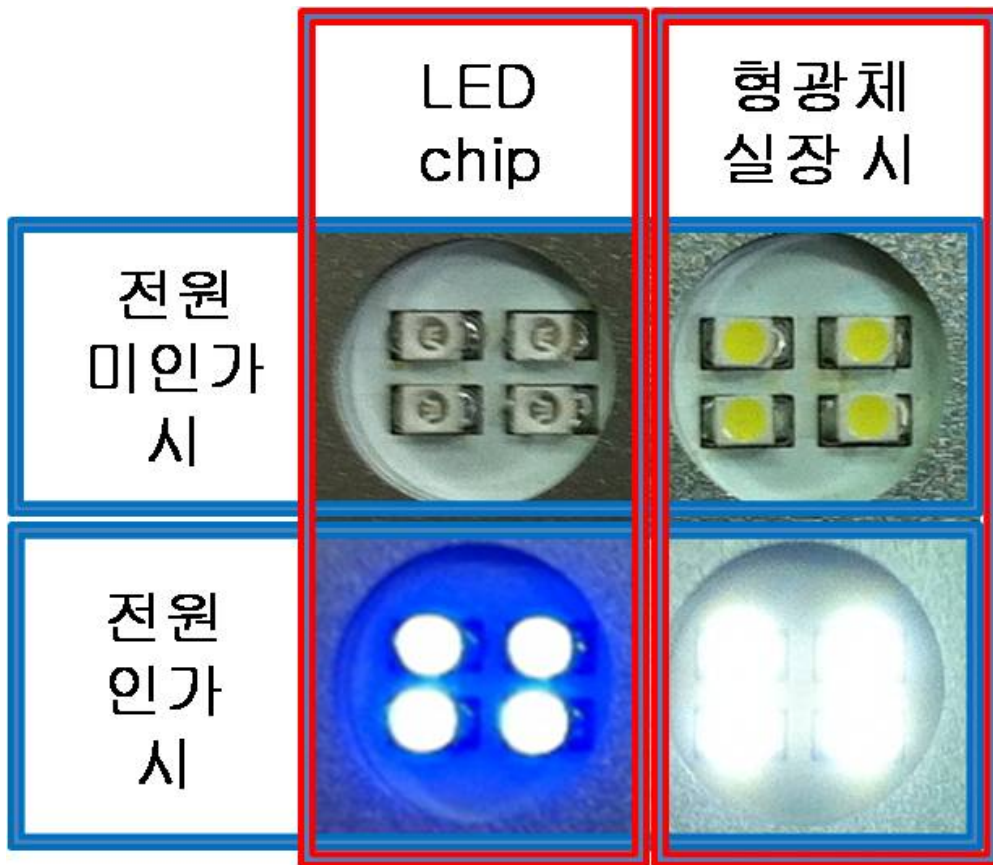


Figure 11. Phosphor mounted on 3528 PKG 1 chip of CTL LED.

3.4. 코팅 실험 방법

Figure 12는 실린더 형상의 DBD 플라즈마 반응기를 나타낸다. 이 반응기는 4.0 mm 두께의 스테인레스 스틸 볼트와 석영관 (내경; I.D.: 21 mm, 외경; O.D.: 25 mm, 길이; length: 300 mm) 으로 제작되었다. 스테인레스 스틸볼트는 고전압이 인가되는 방전전극이며, 양쪽 끝이 타공된 스테인레스 스틸관에 접합되어 있다. 아르곤과 코팅 전구물질 혼합기체는 테플론관을 거쳐 스테인레스 스틸관의 구멍들을 통해 유입 및 유출된다. 테플론으로 만들어진 구멍이 있는 복도체(spacer)는 동축의 스테인리스강 전극을 석영관의 가운데 놓이게 하기 위한 장소로 만듦과 동시에 석영관 속에서 형광체를 플라즈마 영역 안에 위치하도록 고정범위를 만드는 역할을한다. 석영관의 외부 표면에는 구리선이 감겨져 있으며, Y-자 형 접지 전극과 접촉하고 있다. DBD 반응기의 유효길이 (구리선이 감겨져 있는 플라즈마가 생성되는 부분)는 약 105 mm이다. DBD 반응기의 방전전극도 Y-자 형 커플링에 의해 고전압과 접촉하고 있으며, 방전전극에는 16.5~21.5 kV (peak value; 첨두치)의 교류고전압 (주파수: 60 Hz)이 인가되었다. 불균형 입자형태의 형광체 분말을 균일하게 소수성 코팅하기 위하여 DBD 반응기를 교류모터와 벨트를 이용하여 저속으로 (2 rev s⁻¹) 회전시켰고, DBD 반응기의 밀폐를 위하여 타공 스테인레스 스틸관을 밀폐형 세라믹 베어링에 체결하여 테플론 관에 연결하였다. 상용교류전원은 고전압증폭기 (high voltage amplifier)로서 상용네온트랜스를 이용하여 교류고전압으로 전환하였으며, DBD 반응기에 인가된 고전압은 1000:1 고전압 프로브 (probe; PHV4-2934, LeCroy)와 디지털 oscilloscope (Wavejet 354A, LeCroy)를 이용하여 측정하였고, DBD 플라즈마 소스에 인가되는 입력전력 측정은 디지털 전력측정기 (digital wattmeter; Power manager, Dawon DNS Co.)를 이용하였다. DBD 플라즈마 파워소스에 인가하는 전력을 Slide-AC를 이용하여 15 W, 20 W, 25 W로 변경하는 것으로 AC 고전압 (작동 주파수 60 Hz)은 16.5 kV에서 21.5 kV까지 변화되었다. 플라즈마를 이용한 코팅 시간은 10 min 단위로 1시간까지 진행하였다. 일반적으로 전압과 전류의 곱인 전력으로 투입에너지(겉보기 값)를 계산하나, 실제 방전에 소모되는 전류는 시간

에 따라 적분한 전하량(실제 값)을 통해 플라즈마 방전에 소요된 전력을 구한다. 방전회로에서 DBD 반응기를 하나의 캐패시터로 간주하고, 또 다른 대용량의 캐패시터를 DBD 반응기에 직렬로 연결하면 각각의 캐패시터($i(t) = C \times dv(t) / dt$)에 충전되는 전하량은 동일하다는 전기적 이론을 이용하여 DBD 반응기에 소모된 방전전력은 Lissajous 전압-전하 선도를 이용하여 측정하였다(목 등, 2002; 장 등, 2012). 앞의 이론을 이용하여 DBD 반응기에 직렬로 연결된 대용량의 캐패시터 (1.0 μ F; PMB 1200V H6, icel, Italy) 양단의 전압을 10:1 전압 프로브 (HP 9060)를 사용하여 측정함으로써 전하량을 측정하였다. 방전 개시 전압 또한 오실로스코프를 이용하여 확인할 수 있다.

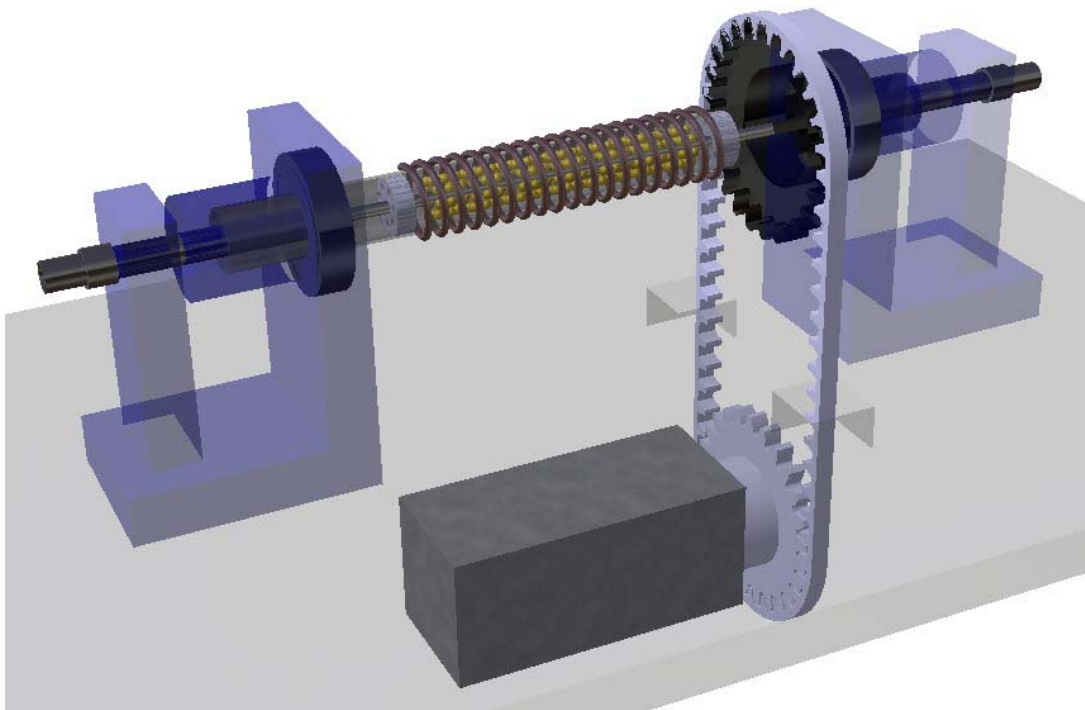
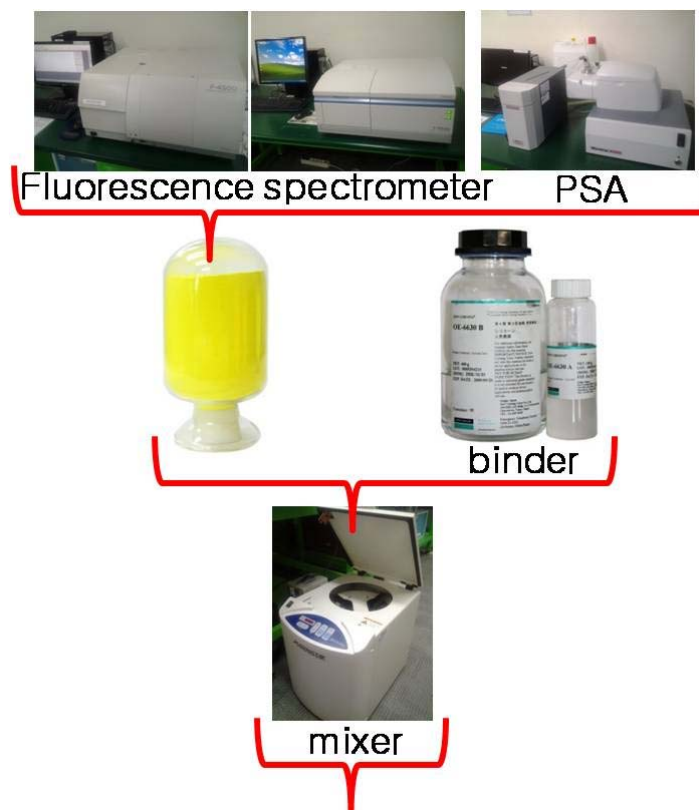


Figure 12. 3-dimensional view of the DBD plasma reactor.

3.5. LED에서 형광체의 도포 방법

형광체를 이용하여 LED 광소자로 제조하는 공정은 다음 그림(Figure 13)과 같다(본 연구에서의 패키징 공정흐름도; (주)포스포).

1. 형광체 제조 및 생산 - 제품 Lot별 QC (quality control)검사
 2. 형광체를 봉지재(binder)와 일정한 비율로 혼합하고 탈포하는 단계
(본 연구에서는 형광체와 봉지재(OE-6630)의 비율을 1:8 로 실험; 85-85 test)
 3. 형광체 슬러리를 주사기에 담고 형광체 침전을 방지하면서 디스펜서를 이용하여 칩이 부착된 패키지에 도포하는 단계
 4. 형광체가 도포된 패키지를 오븐에 넣고 경화하는 단계
 5. 경화된 광소자의 광특성 검사 (LEOS)
- 하는 순서로 진행하였다. (코팅된 형광체는 LED 로 제작 후 85-85 test를 실시)



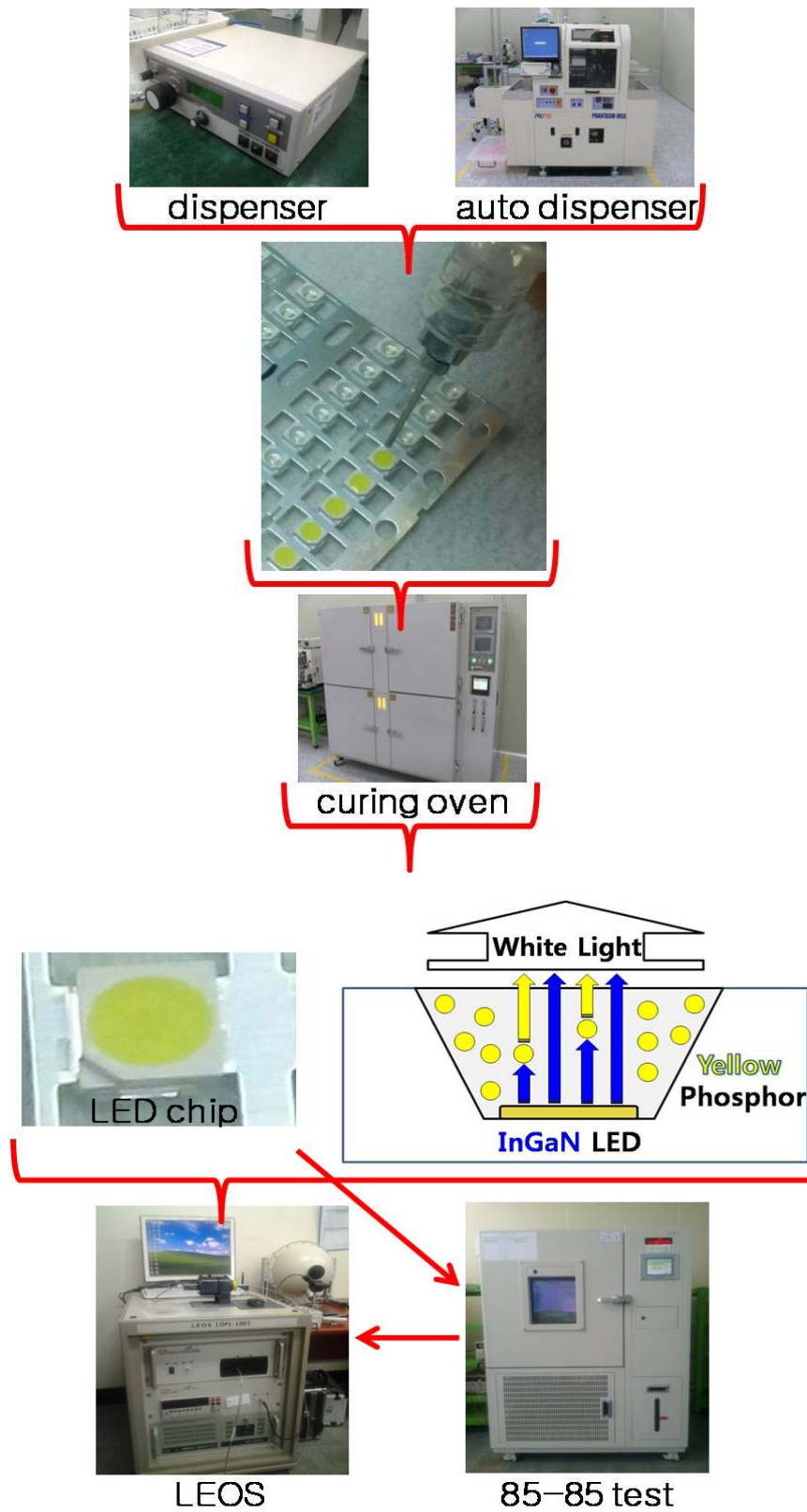


Figure 13. Packaging procedure for LED making.

IV. 결 과 및 고 찰

4.1. DBD 플라즈마 코팅 공정의 전기적 특성

DBD 플라즈마를 이용한 코팅 공정의 전기적 특성을 오실로스코프를 이용하여 조사하였고, 투입되는 전구체의 특성은 분광스펙트럼으로 확인할 수 있었다. 결과기 입력값인 20 W에서 실제 방전에 사용된 에너지를 구하기 위하여 Figures 14 and 15에서 a) 그래프는 전압 파형과 전류 파형을 시간에 따라서 waveform으로 나타내었으며, Figures 14 and 15에서 b) 그래프는 Lissajous 라고 불리는 전압-전하 선도로서 나타내었다. Figures 14 and 15의 b) 그래프에서 평행사변형의 면적은 교류 1주기당 DBD 반응기에서 소모된 에너지를 나타내며, 이 면적에 주파수 (60 Hz)를 곱하면 방전전력이 얻어진다. 본 실험 조건에서의 플라즈마에 의한 방전전력은 2.67 W 에서 4.79 W 까지 범위에서 변화되었다.

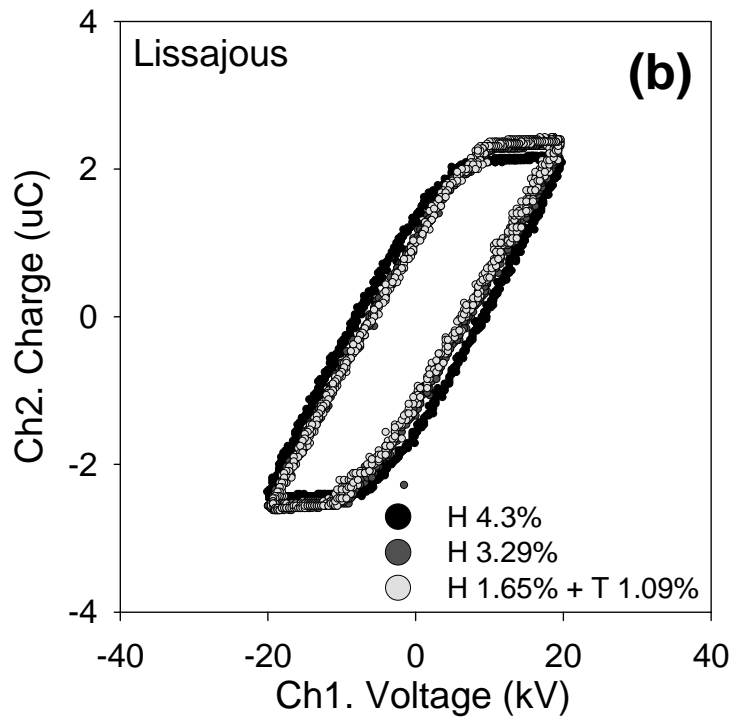
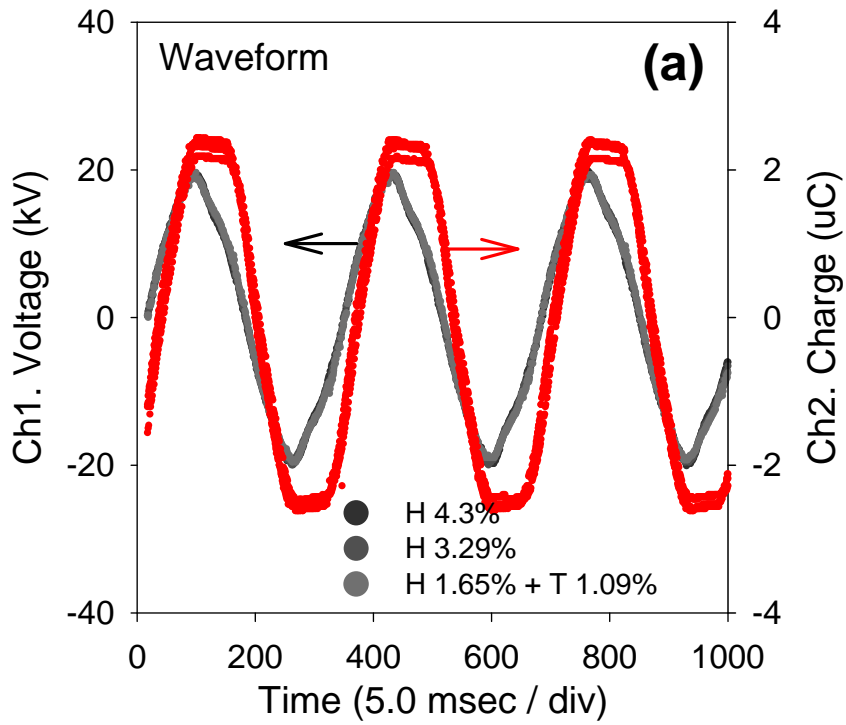


Figure 14. Voltage and charge waveforms at different precursors (a), and the corresponding Lissajous curves (b). (input power: 20W)

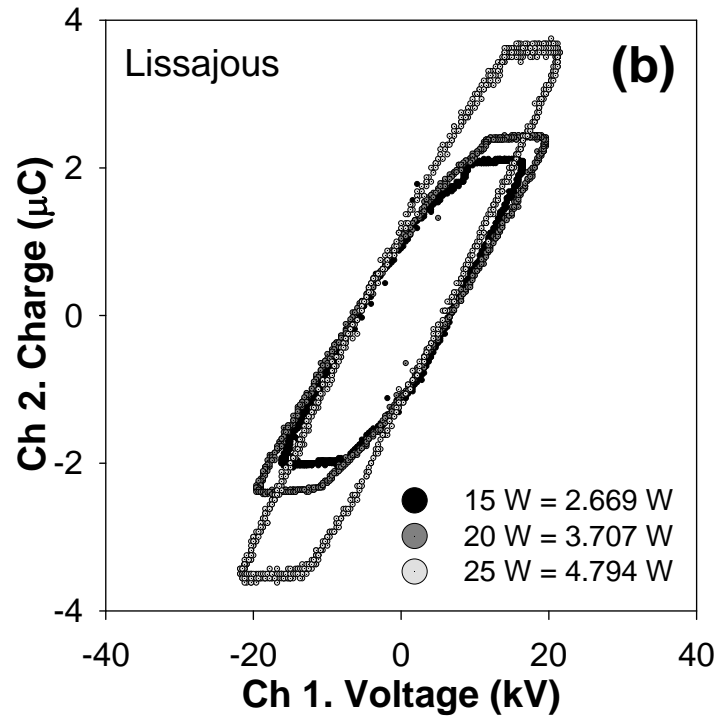
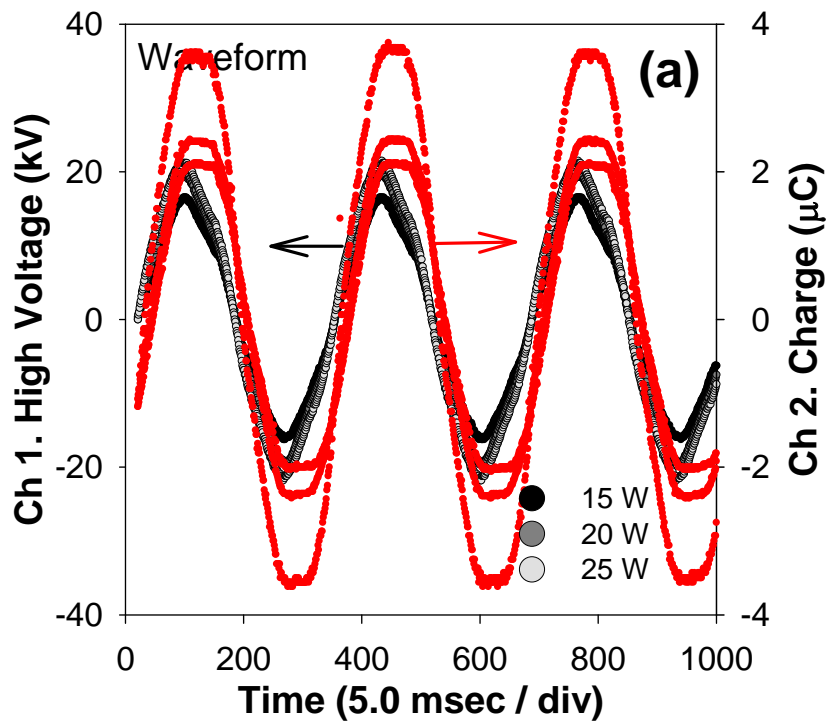


Figure 15. Voltage and charge waveforms at different input powers (a), and the corresponding Lissajous curves (b). (HMDSO content: 3.29%).

Figure 14 (a와 b)에서 방전 전력 그래프(Figure 14 b)에 20 W에서 각 가스별 유형에 따라 표시하였으며 Figure 15 (a와 b)에서는 방전 전력 (Figure 15 b)을 15 W, 20 W 및 25 W 로 각각의 입력 전원에 따라서 도시하였다. 리사주 그래프 변화는 가스 조성의 변화 (Figure 14)에서는 다른 점이 특별히 관찰되지 않았으며, 입력 전력별 차트 (Figure 15)에서는 기울기에서 약간의 변화가 관찰되었다. 기본적으로 이러한 기울기의 변화는 방전 특성이 미묘하게 변했음을 보여주는 것이다.

플라즈마 방전시 방출되는 빛의 광학적 방출 분광(Figure 16)을 관찰하기 위해 UV-Vis 분광계 (Maya 2000, Ocean Optics)가 사용되었다. 분광광도계 그래프에서 분광 강도가 중요한 것이 아니라 데이터로서는 피크의 위치가 중요하며 실험에 이용된 전구체 가스 각각의 조건에 따른 스펙트럼을 캐리어 가스인 아르곤만을 사용하여 관찰된 스펙트럼과 비교하였다. Figure 16에서 볼 수 있듯이 320에서 380 nm에 몇 개의 피크가 파장내에 표시되었으며, 피크 강도에 대해서는 상대적인 차이가 있었다. 또한, 방향족 화합물 (톨루엔)의 피크는 270 nm~320 nm의 넓은 영역에서 뚜렷하게 나타났다(Schulz 등, 2007; NIST : toluene; UV-Vis - 253, 259, 261, 268 nm, IR - 3028, 1605, 1496, 729 cm^{-1}).

아르곤의 이온화와 더불어 아르곤 원자와 이온의 들뜸에 의해 복사전이 방출되는데 이는 다음과 같은 과정들의 충돌-복사 모델로 설명할 수 있다(이 등, 1999).

- ① 전자 충돌 들뜸-이완 과정 : $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^* + e^-$
- ② 전자 충돌 이온화 및 3자간 재결합과정 : $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$
- ③ 자발 유도 방출 : $\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + h\nu_1$ $\text{Ar} + h\nu_1 \rightarrow \text{Ar}^*$
- ④ 방사 재결합 과정 : $\text{Ar}^+ + e^- \rightarrow \text{Ar} + h\nu_c$

네 번째 과정은 아르곤 이온이 전자와 재결합하여 원자로 돌아오는 과정을 나타낸 것으로, 방출되는 연속광은 스펙트럼의 바탕이 된다. 이 연속광 방출과 아울러, 약하지만 다음과 같은 세가지 과정에 의해서도 연속광이 방출된다.

즉, 제동복사 : $\text{Ar}^+ + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + e^- + h\nu_c$

Bremsstrahlung : $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar} + e^- + h\nu_c$

전자 부착 : $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + h\nu_c$

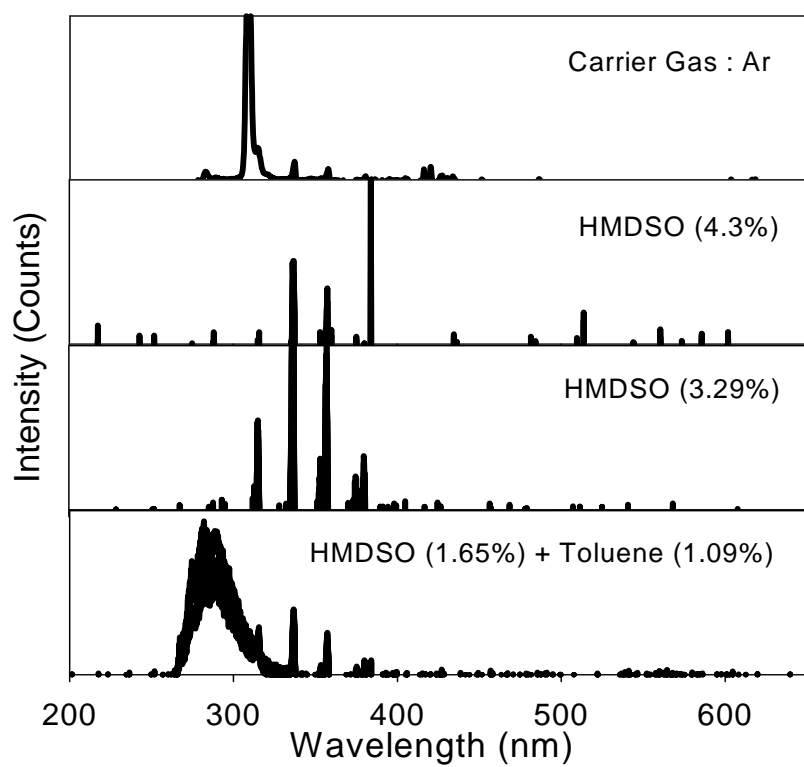
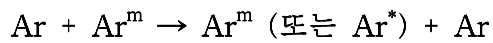
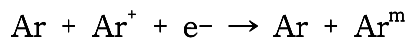
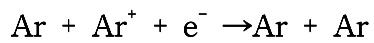
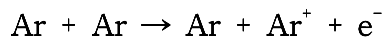
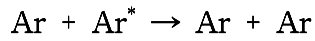
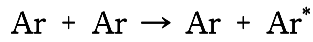


Figure 16. Optical emission spectra of the precursors and the carrier gas.

플라즈마 상태를 결정하는데 있어서 ①~④의 각 반응과정이 중요하지만 플라즈마 반응은 복잡하고, 다음과 같은 다양한 반응도 일어나고 있는 것으로 알려져있다. 그러나 이들 과정은 플라즈마 중 아르곤 상태를 규정하는데 기여가 적을 것으로 여겨진다(이 등, 1999).



4.2. 형광체의 광특성 변화

본 연구에서의 'reference' 및 'PA565F1'은 코팅전의 상용 형광체 (Yellow phosphor; PA565F1, Force4. Co., Korea)를 나타내며, 그래프에는 코팅 조건으로 구분하여 표시하였다. 사용된 실리케이트 형광체는 380 nm 주변에서 넓은 여기 밴드 (EM band)를 나타내며, Figure 17의 (a)는 blue chip에 특화되어 있는 YAG 형광체와 비교하여 silicate계 형광체는 폭넓은 여기 밴드를 보여주고 있다. 바닥상태의 Eu^{2+} 이온은 에너지를 흡수하여 더 높은 전자상태로 여기되는데 이는 실리케이트계 형광체가 다양한 여기원에 의해 효과적으로 여기 될 수 있음을 의미한다. Figure 17 (b)는 Eu^{2+} 의 결정장 속에서의 에너지 준위를 나타낸다. Eu^{2+} 이온을 사용하는 형광체의 발광 스펙트럼(EX)은 바닥 상태인 $4f^7$ 와 여기상태인 $4f^65d^1$ 사이의 에너지 전이에 의해서 나타나며 $4f^7$ 와 $4f^65d^1$ 에너지 갭에 따라 발광 중심 파장 및 발광 특성이 달라진다(김 등, 2005; 김 등, 2006). 본 연구에 이용되어진 실리케이트계 형광체의 경우, Eu^{2+} 이온의 $5d-4f$ 전이에 의해서 최대 PL이 570 nm에서 나타났으며 480~700 nm 범위의 넓은 발광 밴드는 Eu^{2+} 이온이 Sr_2SiO_4 모체와 강한 결합 상호작용 (coupling interaction)을 하기 때문이다. 코팅되지 않은 형광체와 비교했을 때, 코팅 조건을 변화시키며 처리한 후 FL로 측정 되어진 형광체의 광발광 (PL: emission; EM) 및 여기 (excitation; EX) 스펙트럼의 위치에는 변화가 없었다. 코팅 시간별로 PL에서는 일정한 경향을 보이지는 않았다. Figure 18에서는 HMDSO 4.3%의 조건에서 시간에 따른 PL의 변화를 나타내었다.

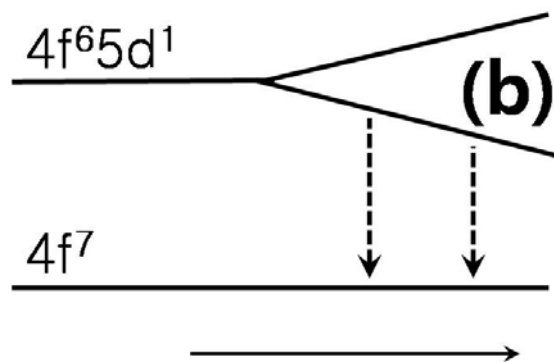
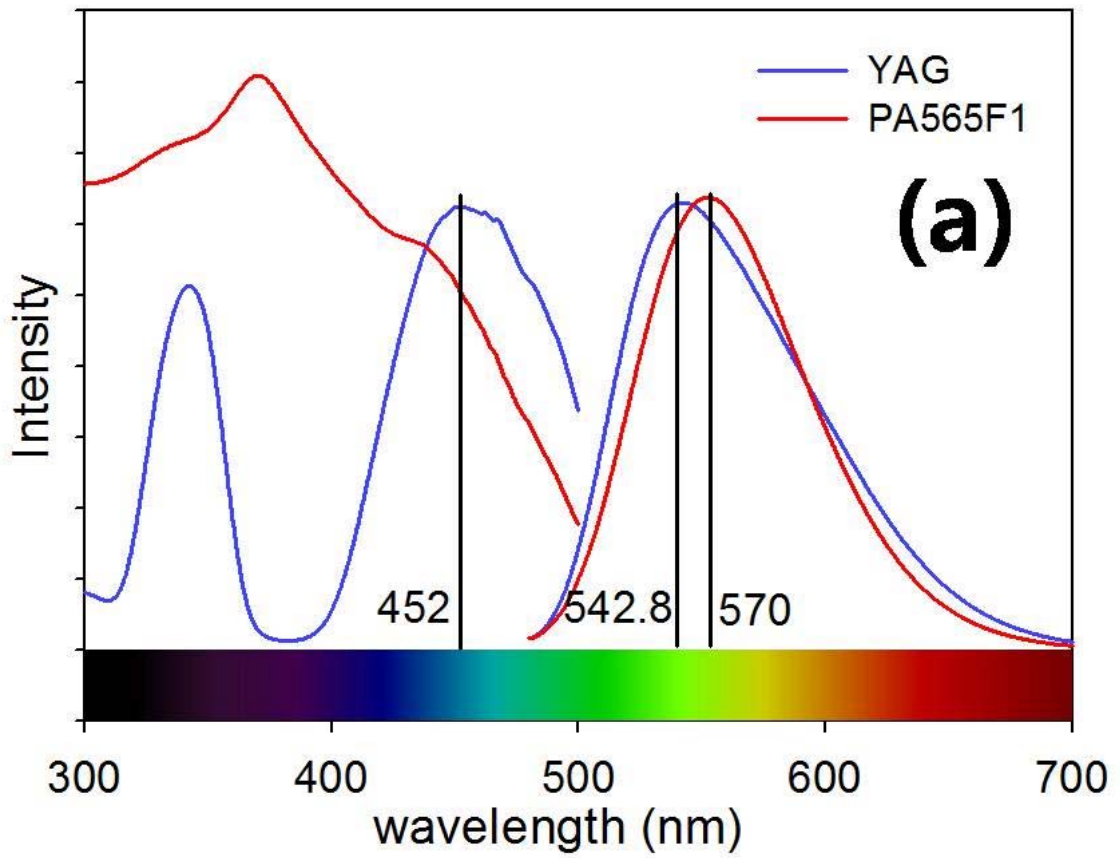


Figure 17. Typical photoluminescence (PL; EX/EM) spectra of YAG and silicat phosphors (a) and energy level diagram (b).

Figure 18에서 보여지는 것과 같이 코팅 전의 형광체보다 1.725%~7.843% 광도가 향상되었다. 이와 더불어 반치폭이 좁아질수록 1931 색좌표계(CIE 1931 color coordinator)에서 색의 순도 (color purity)는 보다 더 높아지는것을 뜻하는데, 본 실험에서의 PL 결과는 발광파장의 반치폭 (full width at half maximum, FWHM)이 67.223 에서 66.465까지 조금씩 줄어들음을 확인할 수 있었고 이로서 본 코팅의 결과 색의 순도도 향상되었음을 알 수 있다. 한편, 기존 상용형광체에 있어서 후속공정으로 표면 특성을 개선할 수 있다 하더라도 색좌표가 바뀌는 변화가 일어나는 것은 실용화가 어렵다. 이를 확인하기 위하여 플라즈마 코팅 후의 형광체 분말을 FL 및 LEOS (OPI-100, 광전자정밀)를 이용하여 1931 색좌표계 (CIE 1931 color coordinator)에서 색좌표의 변화를 측정하였으며, 후에 LED 칩에 실장하여 다시 색좌표의 변화를 85-85 test를 통하여 확인하였다. 색이란 빛의 스펙트럼과 인간의 눈에 의해 지각되어 나타나는 특성이기 때문에 개인에 따라 다르게 나타날 수 있으며 이와 같은 임의성으로 인해 색을 평가하기 위한 표준모델이 개발되었으며 CIE (International Commission on Illumination) 색좌표계를 이용하여 값을 제시한다. HMDSO 4.3%의 전구체로 코팅한 형광체를 측정 한 결과(Table 3), 분말상태의 형광체에서 코팅을 통한 색좌표의 변화율이 CIEx의 경우 최대 0.0129, CIEy의 경우는 최대 0.022로 나타났다.

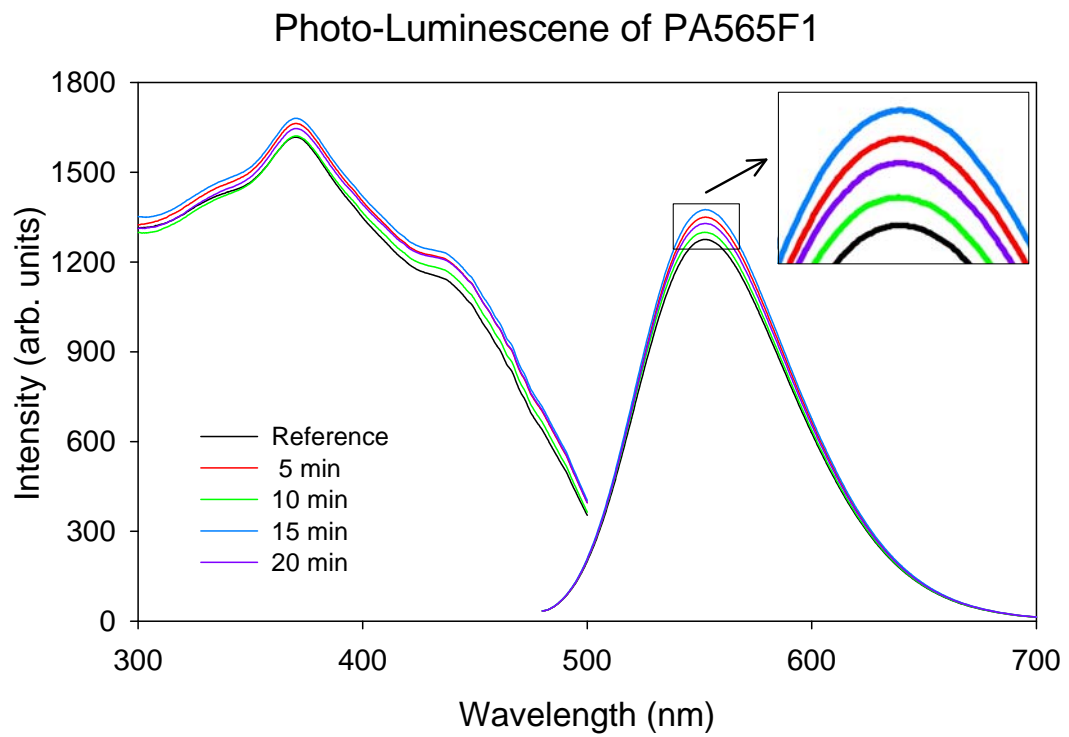


Figure 18. PL(EM/EX) spectra of Sr₂SiO₄:Eu phosphor.

Table 3. Changes in the color coordinate (HMDSO 4.3%, 20 W)

time	CIEx	Δx	CIEy	Δy
0 min	0.2899	0	0.266	0
5 min	0.301	0.0111	0.2842	0.0182
10 min	0.2996	0.0097	0.2834	0.0174
15 min	0.2904	0.0005	0.2652	-0.0008
20 min	0.3028	0.0129	0.288	0.022

앞서 얘기했듯이 표면특성을 개선할 수 있는 후속공정을 통하여 비록 코팅전의 형광체보다 1.725%~7.843% 광도가 향상되는 결과(Figure 18)가 나왔다 하더라도 코팅후에 LED 칩 제작 후 열화등의 이유로 색좌표가 바뀌는 변화가 일어나는 것은 실제 공정에 적용하기가 어려운 반면, LED 칩에 실장전 형광체 분말 상태에서의 색좌표 변화는 다른 색의 형광체로 발광특성에 변화가 일어났음을 의미할 뿐이다. 코팅을 실시한 후 분말상태의 형광체에서 본 코팅공정을 통한 변화율이 1931 색좌표계 (CIE 1931 color coordinator)에서 측정 색좌표의 변화는 CIE_x 좌표의 경우 최대 0.0129, CIE_y 좌표의 경우에는 최대 0.022로 나타났다는 것은 플라즈마 코팅 후의 형광체 분말은 색좌표에 영향을 주지는 않으며 광도의 개선이 이루어졌음을 의미한다. 표면 개질에 의한 특성 변화의 원인은 ① 코팅으로 계면에 국부적인 화학 포텐셜 (chemical potential) 과 전기적 포텐셜 (electrical potential)의 형성으로 전자의 이동속도가 증가되어 이에 따라 전자-정공쌍의 재결합 속도가 높아져서 형광체의 발광 효율이 증가된다고 추정되거나, ② 코팅층이 존재할 경우 형광체와 진공 사이에서 굴절률의 차이를 감소시켜 코팅층이 없는 경우의 투과율보다 더 좋아져 효과적인 가시광의 투과가 일어났을 것이라는 해석, 혹은 ③ 코팅층에 의한 광자의 양자역학적인 터널링이 기여할 개연성도 있다고 보고되었다(손, 2010 ; Im 등, 2009). 하지만 확실한 원인에 대해서는 밝혀지지 않고 있다.

4.3. 형광체의 구조 변화

후처리 공정을 통하여 표면특성의 개선을 위해서는 기존 상용형광체에 있어 구조가 바뀌는 변화가 일어나는 것은 실용화 측면에서 바람직하지 않다. 유로피움 활성화 스트론튬 실리케이트 (divalent europium-activated strontium orthosilicate; $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$) 형광체는 결정의 구조가 Figure 19와 같이 JCPDS # 39-1256 ($\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$) 및 # 38-0271 ($\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$)의 혼합으로 나타난다고 알려져 있다. 이 실험을 통해서 상용 형광체의 구조를 X-ray diffractometer (XRD)를 통하여 확인하였다. Bragg 방정식 $2d \sin\theta = \lambda$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.540598^\circ$) 을 이용하면, XRD 데이터 상의 주 피크의 위치를 이용하여 각각의 격자상수도 계산할 수 있다.

본 실험에 이용되어진 (주)포스포(Force4)에서 제공해준 코팅 전의 상용 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 황색 형광체의 XRD 데이터 및 각 조건별로 20 min 간 코팅을 한 후의 형광체의 결정구조에 대한 XRD 데이터는 다음과 같다. Figure 20과 같이 본 연구에서 사용한 코팅방법은 XRD 확인 결과, 형광체 자체의 구조변화를 일으키지 않았으며 앞서 FL을 이용한 PL 측정에서도 발광파장의 변이가 관찰되지 않았다. 이러한 결과들로부터 본 코팅은 형광체의 발광특성 및 구조에서는 특별한 영향을 주지 않음이 확인되었다. 결론적으로 DBD 플라즈마를 이용한 코팅은 형광체의 구조 및 발광특성에는 별다른 영향을 주지 않으면서 목적하는 바에 따라 표면 특성을 변화시킬 수 있는 긍정적인 방법으로 파악되었다.

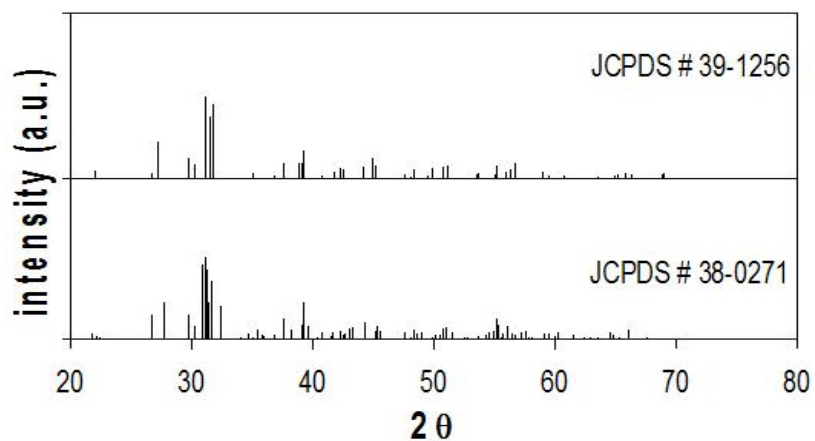


Figure 19. XRD patterns of α - Sr_2SiO_4 (JCPDS #39-1256), and β - Sr_2SiO_4 (JCPDS #38-0271).

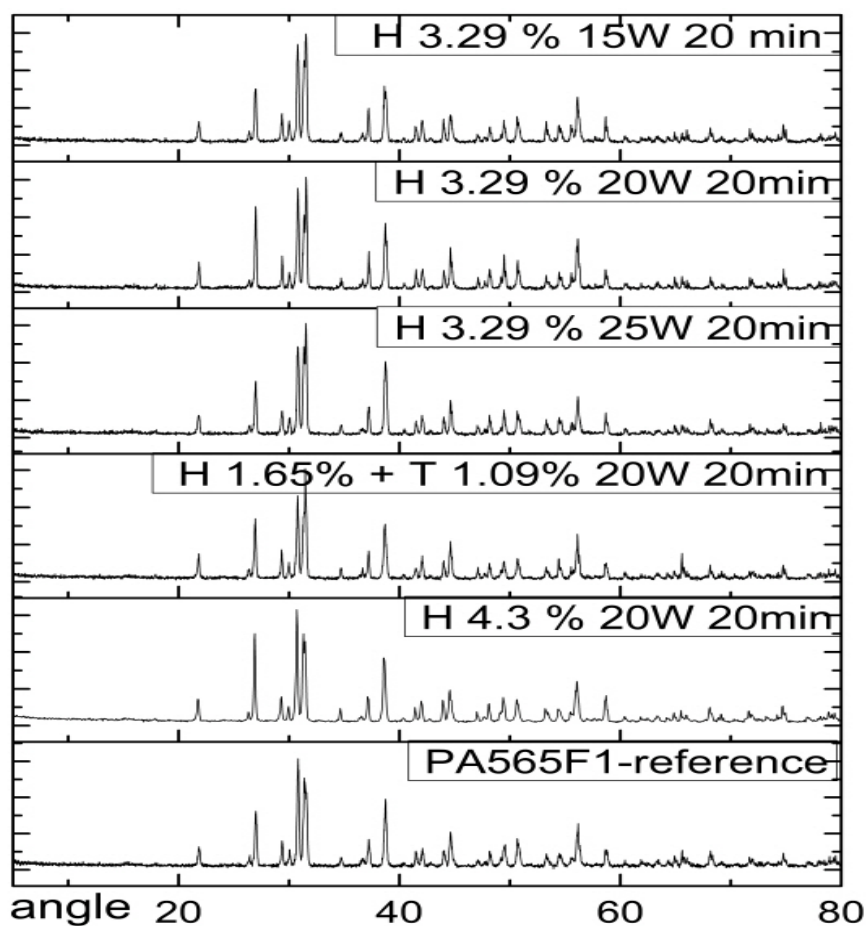


Figure 20. XRD data of the coated phosphors. (coating time: 20 min)

4.4. 형광체 분말의 표면 외형 변화

플라즈마 처리과정에서 자유전자나 여기된 아르곤 분자와 같은 활성 성분과의 충돌에 의해 코팅 전구체인 HMDSO와 톨루엔의 분해가 일어난다. 분해된 분자 조각들은 형광체 표면에 증착되어 얇은 소수성 층을 형성하게 된다. 형광체 입자의 형상 및 표면의 모양(PA565F1-reference)과 표면에 코팅된 소수성층(각 코팅 조건별, 20 min)의 형태, 즉 표면의 morphology를 확인하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)을 이용하여 표면을 관찰하였다 (Figure 21).

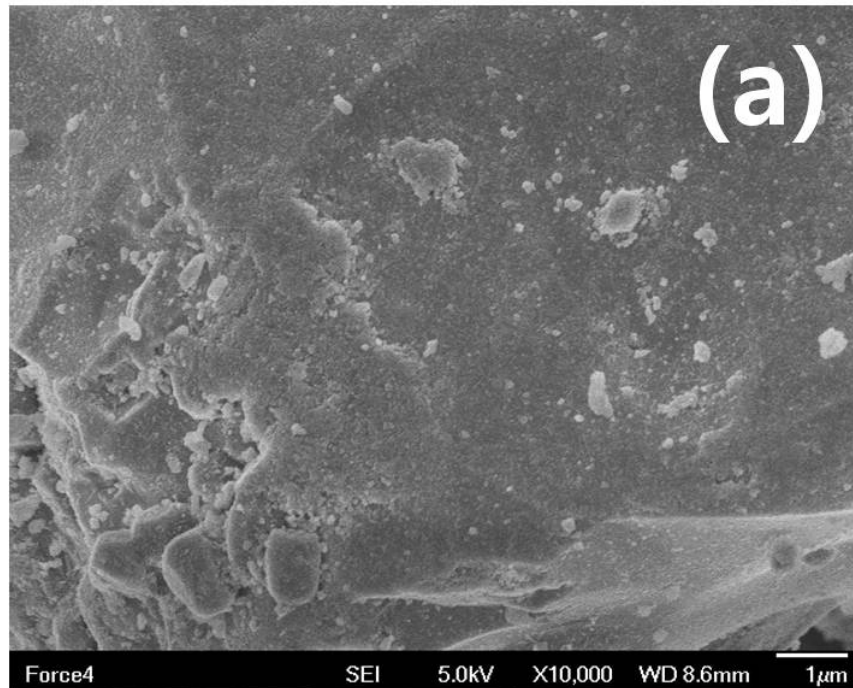


Figure 21. SEM image of the phosphor after 20 min coating under different conditions. (10,000 times magnification) (a) HMDSO 3.29%; 15W.

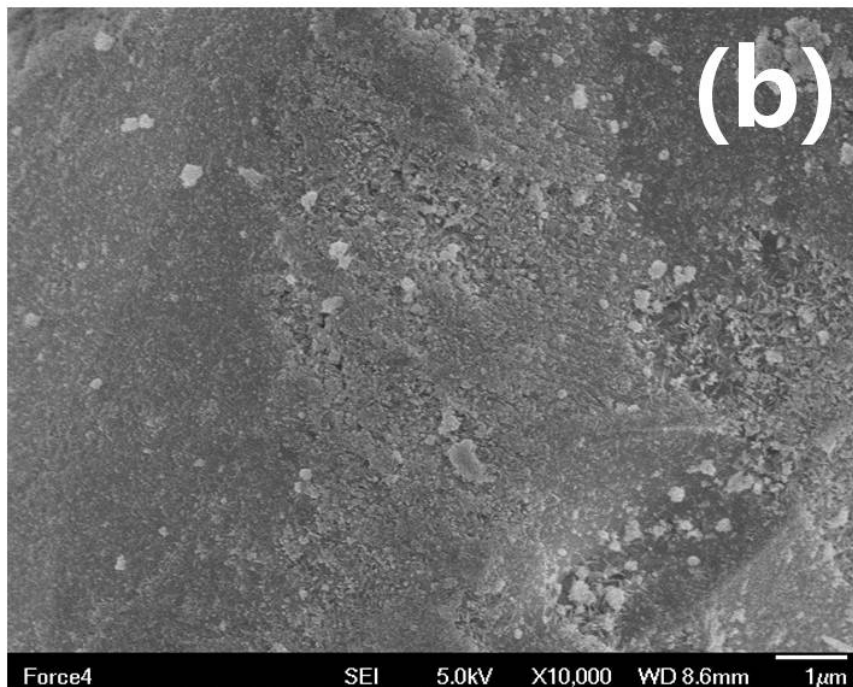


Figure 21. (b) HMDSO 3.29%; 20W.

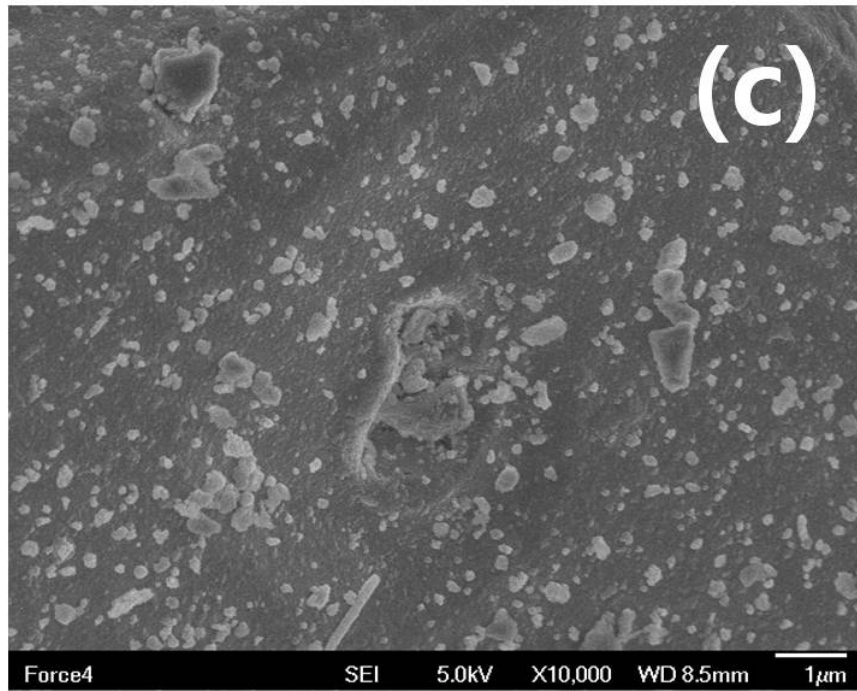


Figure 21. (c) HMDSO 3.29%; 25W.

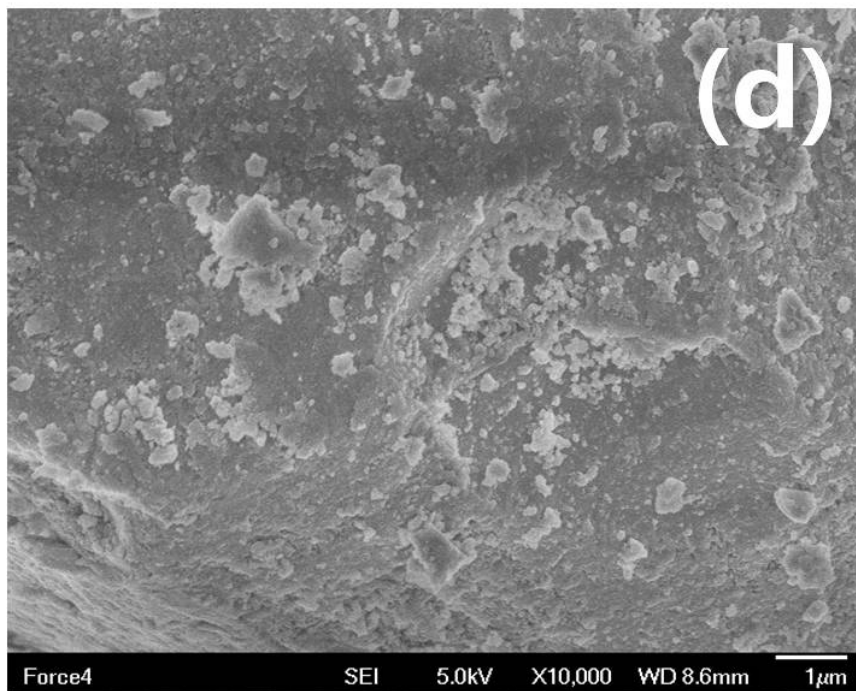


Figure 21. (d) HMDSO 4.3%; 20W.



Figure 21. (e) HMDSO 1.65%; Toluene 1.09%; 20W.

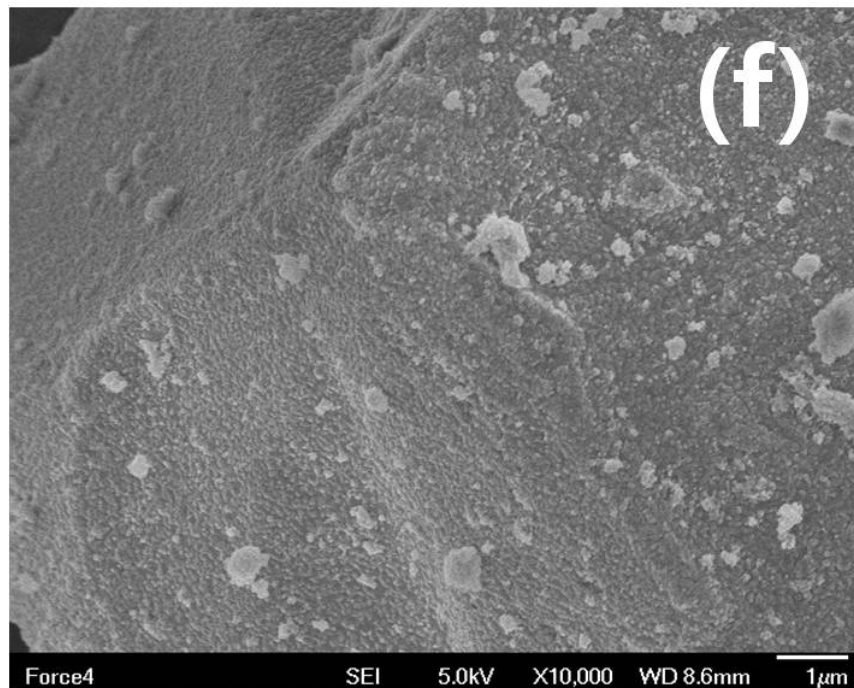


Figure 21. SEM image of the phosphor after 20 min coating under different conditions. (10,000 times magnification) (f) reference(PA565F1).

Figure 21(a~f)은 플라즈마 코팅 전후 형광체 표면의 주사전자현미경(SEM)의 10,000 배 SEI 모드 사진이며 표면 변화의 개연성을 파악하기는 힘들었다. 보다 자세한 관찰을 위하여 HMDSO 4.3%, 20 W의 조건에서 20 min 간 코팅을 한 형광체의 표면을 50,000 배 이미지 (Figure 22)를 이용하여 COMPO 모드로 관찰하였다. 플라즈마 코팅전의 형광체 (PA565F1-reference)에서는 낱알형상의 표면 조직이 관찰되었으나, 코팅 후 (기타 SEM 사진)에는 피막의 형성으로 인해 표면이 보다 매끈해졌다. 또한 형광체 표면에 붙어 있는 코팅된 표면의 성분을 확인하기 위하여 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)를 이용한 원소 분석을 실시하였다. 하지만 EDS 데이터로는 코팅 전후 표면의 성분변화를 형광체내의 성분과 코팅한 물질의 성분인지 정확히 구별하여 파악할 수 없었다.

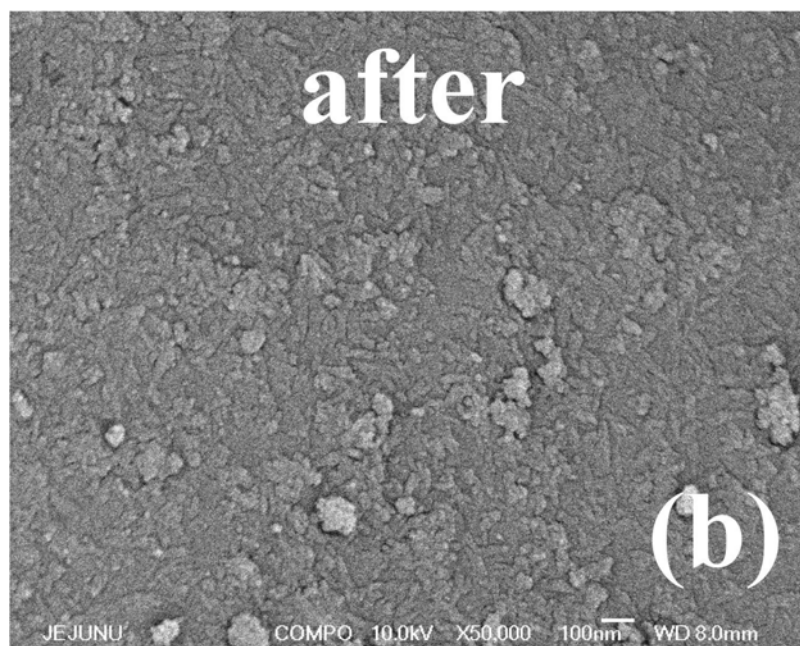
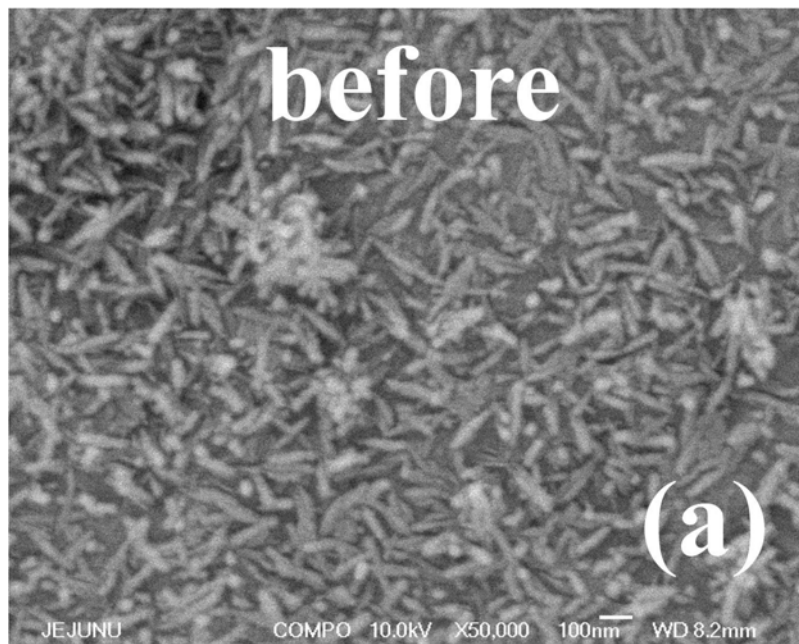
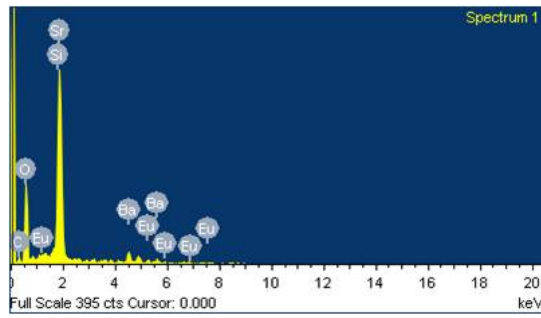


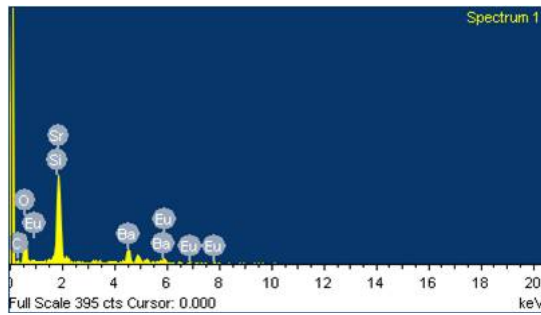
Figure 22. SEM images of the phosphor before (a), and after 20 min coating (b). (50,000 times magnification)

Table 4. EDS data for phosphors when the coating was performed at different input powers

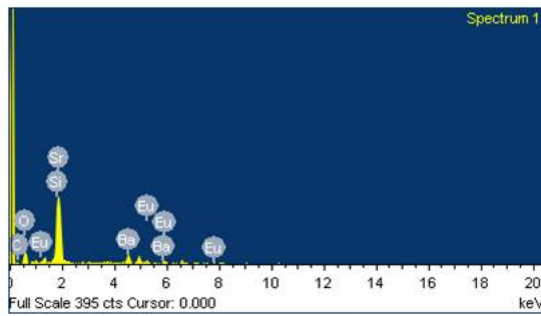
atomic%	PA565F1	H 3.29%, 15 W	H 3.29%, 20 W	H 3.29%, 25 W
C	22.67	31.56	42.71	34.65
O	51.99	35.65	23.69	35.25
Si	8.34	10.45	12.22	11.27
Sr	14.35	14.84	15.92	15.65
Ba	2.37	5.49	4.28	2.66
Eu	0.28	2	1.19	0.52



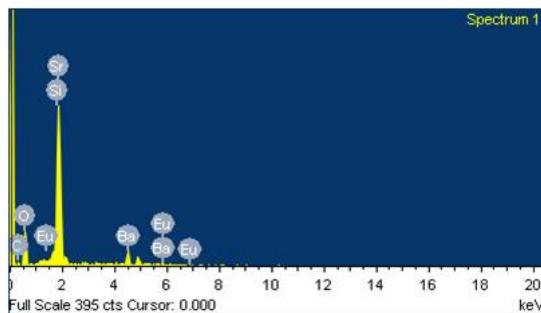
PA565F1



H 3.29%, 15W



H 3.29%, 20W

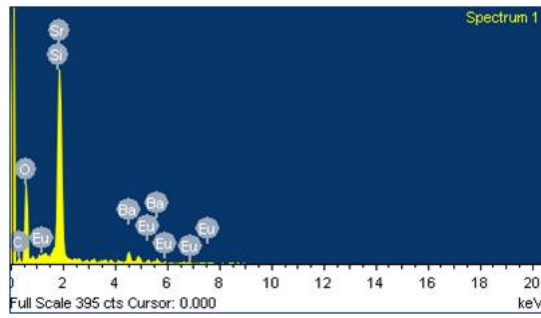


H 3.29%, 25W

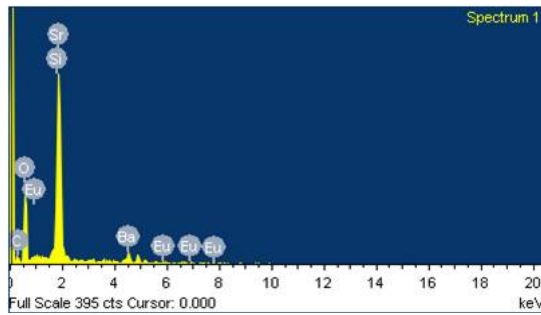
Figure 23. EDS elemental analyses of the coating layers prepared at different input powers.

Table 5. EDS data of phosphors when the coating was performed of different precursor compositions

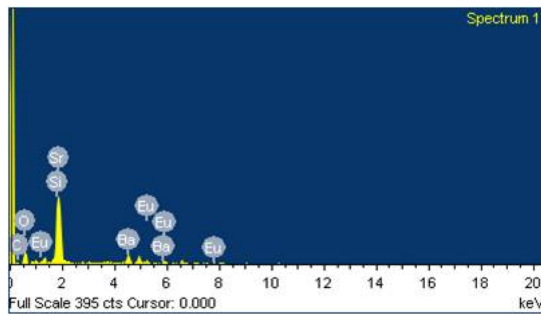
atomic%	PA565F1	H 4.3% 20 W	H 3.29% 20 W	H1.65%+T1.09% 20 W
C	22.67	15.64	42.71	31.12
O	51.99	56.99	23.69	46.69
Si	8.34	8.76	12.22	7.25
Sr	14.35	15.94	15.92	12.07
Ba	2.37	2.24	4.28	2.38
Eu	0.28	0.43	1.19	0.48



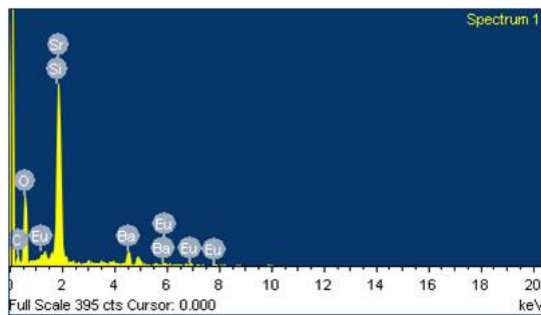
PA565F1



H 4.3%, 20W



H 3.29%, 20W



H 1.65% +T 1.09%, 20W

Figure 24. EDS elemental analyses of the coating layers prepared with different precursor compositions. (input power: 20 W)

4.5. 형광체 발수성 및 표면에너지

HMDSO 4.3%로 표면처리된 형광체와 물 표면의 접촉각이 Figure 25에 나와 있으며, a), b), c)는 각각 0, 10, 20 min 동안 플라즈마 처리된 형광체의 접촉각 측정 사진이다. 형광체 시료를 측정 판에 도포하여 물과 글리세롤을 약 8 μ l 크기로 한 방울 떨어뜨리고, 열 번 이상의 측정을 통해 접촉각의 평균값을 나타냈다. 형광체 표면의 접촉각 측정을 위하여 sessil drop 방식을 이용하였으며, 이렇게 측정된 접촉각을 이용하여 표면에너지를 확인하였다. 도포된 형광체 시료 표면에 물방울을 떨어뜨렸을 때의 접촉각은 HMDSO 4.3% 조건에서, 0, 10, 20 min 동안 코팅 처리된 시료의 경우 각각 21.3°, 83.4°, 131.7°로 측정되었다. 또한, 마찬가지로 글리세롤을 떨어뜨려 접촉각을 측정한 경우 (Figure 26) 각각 55.5°, 133.4°, 139.6°로 측정되었다. 처리 시간이 길어질수록 물 및 글리세롤과 형광체의 접촉각은 증가되었으며, 물방울과 글리세롤 방울의 모양 및 접촉각 측정값으로부터 친수성에서 소수성으로 변화되는 경향이 관찰되었다.

접촉각에 변화가 일어나는 현상은 계면의 자유에너지 변화에 기인하며, 친수성이 양호한 물질에서는 각이 작아지고 소수성이 강한 물질에서는 각이 커지게 된다(Garbassi 등, 1994). 본 연구에서처럼 표면에 기능성 코팅을 시행할 경우, 코팅물질과 시료가 유사한 성분(Si)이 함유 되어 있을 경우 분석을 통하여 코팅물질을 구분해 내기가 힘들다. 따라서 다음과 같이 접촉각 측정을 통하여 코팅된 형광체의 소수성 특성을 정량화하여 접촉각의 변화를 시간에 따라 도시하였다. 전구체로 이용된 가스 성분, 조성별 그래프의 경우에는 투입전력을 20 W로 고정하였는데, 이 경우에는 방전전력 또한 유사하였으며 전달된 에너지에 따른 그래프는 시간에 따른 그래프와 비슷하기에 생략하였다. 투입전력을 변경하면서 행한 HMDSO 3.29% 전구체를 이용한 실험의 경우에는 방전전력에 따른 소모에너지에 따른 변화를 도시하여, 코팅 전/후의 성능 변화 정도를 정량화시키고 그에 따른 변화를 예측하고자 하였다(Figures 29 and 30). 이렇게 소수성 부여를 위하여 플라즈마를 이용한 유기물 박막 코팅의 경우 그 변화를 알아내기 힘들며, 이러한 미세한 박막 코팅에서도 접촉각 측정은 민감하게 반응하는 것으로 알려져 있다.

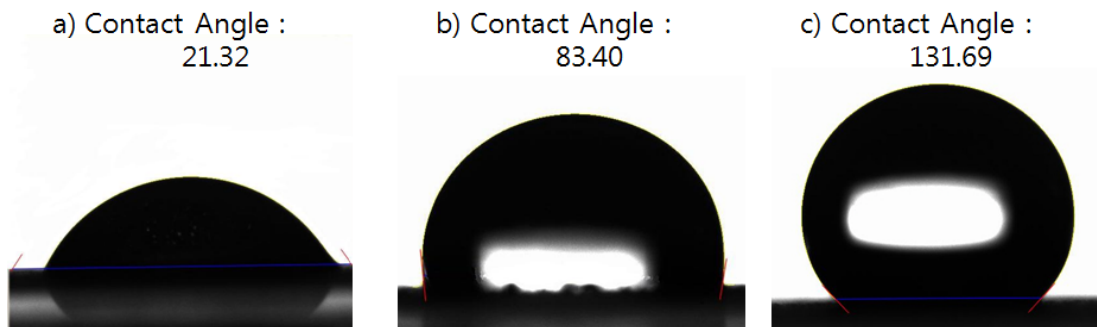


Figure 25. Water contact angle images of the HMDSO-coated phosphors (HMDSO content: 4.3%). (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min

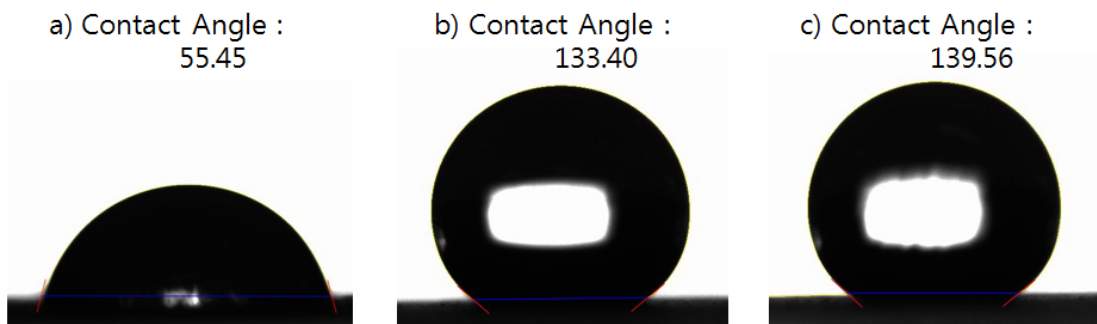


Figure 26. Glycerol contact angle images of the HMDSO-coated phosphors (HMDSO content: 4.3%). (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min

Figure 27~Figure 30은 시료 표면 접촉각 측정기술중 정접촉각 방법을 이용하여 고체표면과 액적 사이의 계면 에너지 평형을 측정하는 CAA에 의해 접촉각 대 플라즈마 처리시간에 대한 플롯을 보여준다. Figure 29와 Figure 30은 입력 전력과 표준 sessile drop test (Young's method)에 의한 접촉각(y 축)의 관계를 코팅시간((a)의 x축)과 전달된 에너지((b)의 x축)를 이용하여 도시한 것이다. 20분 간의 플라즈마 코팅 후의 접촉각은, 전력조절 조건에서는 126.48° ~ 135.86° (물; Figure 27)와 137.18° ~ 141.97° (글리세롤; Figure 28)였고, 전구체 조절 조건에서는 128.26° ~ 132.41° (물; Figure 29) 와 137.80° ~ 141.98° (글리세롤; Figure 30)였다. Figure 27과 Figure 29에서 플라즈마 처리전 물의 접촉각이 20° 라는 의미는 접촉각 측정을 위하여 물을 떨어뜨렸을 때 물이 완전히 젖어듦을 의미한다. 즉 플라즈마 코팅전의 상용 실리콘 분말은 젖음성으로 인하여 전부 물에 가라앉는다. 플라즈마 코팅 처리 후에는 표면의 소수성 (접촉각)이 증가한다. 이로 인해 20 min 간의 처리 후에는 분말이 전부 물에 뜨게 되었다.

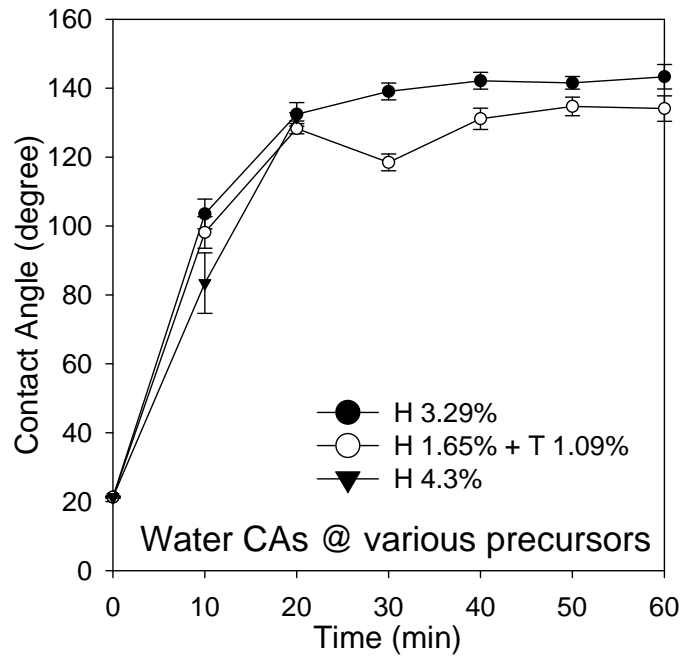


Figure 27. Variations of water contact angle as a function of plasma treatment time at different precursor compositions. **H** refers to HMDSO and **T** refers to Toluene.

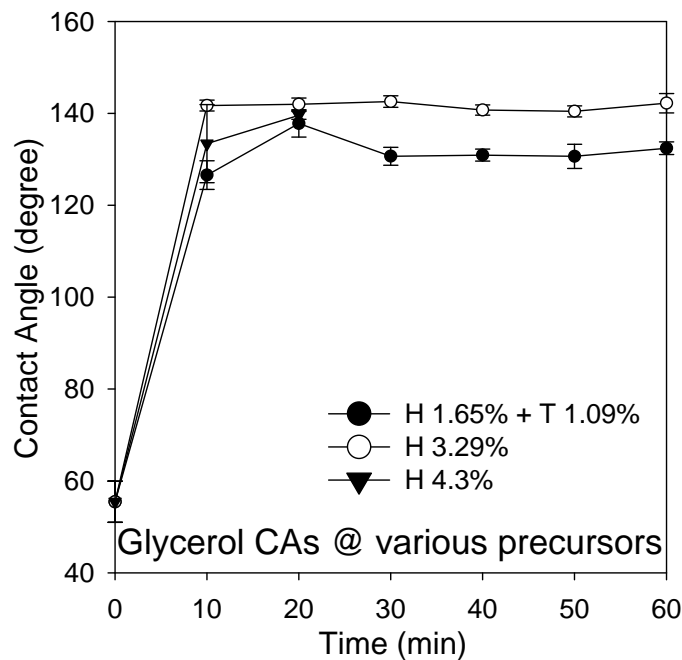


Figure 28. Variations of glycerol contact angle as a function of plasma treatment time at different precursor compositions. **H** refers to HMDSO and **T** refers to Toluene.

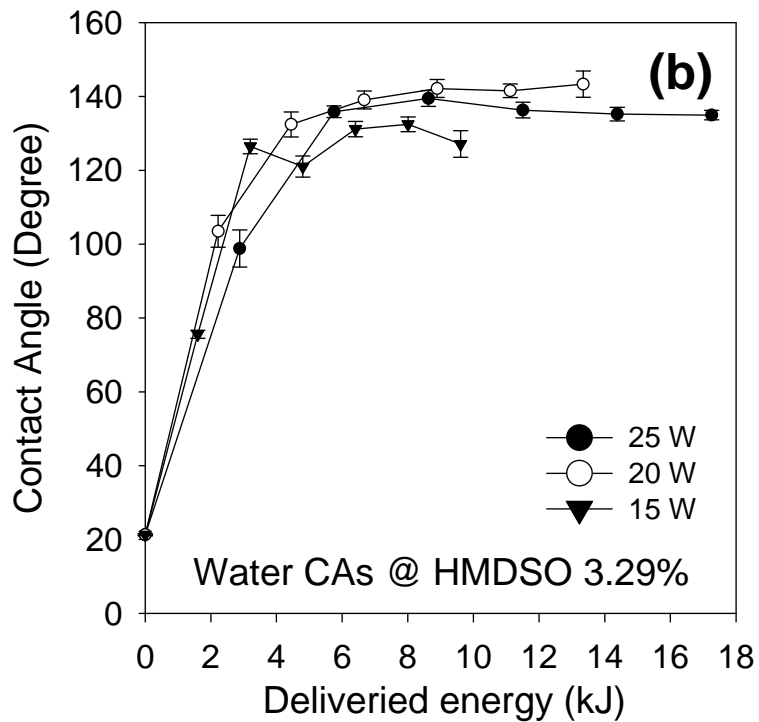
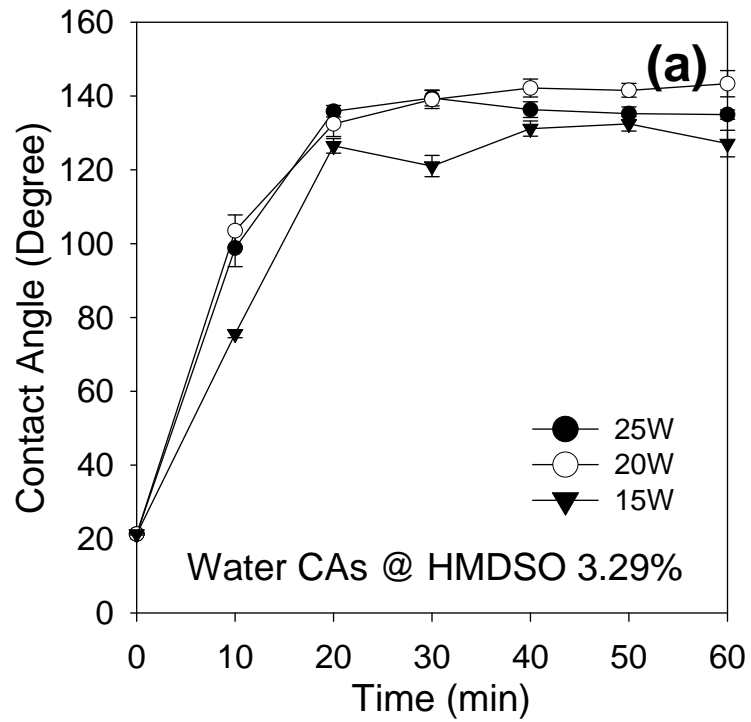


Figure 29. Variations of water contact angle as a function of plasma treatment time (a) and delivered energy (b) at different input powers. (HMDSO content: 3.29%)

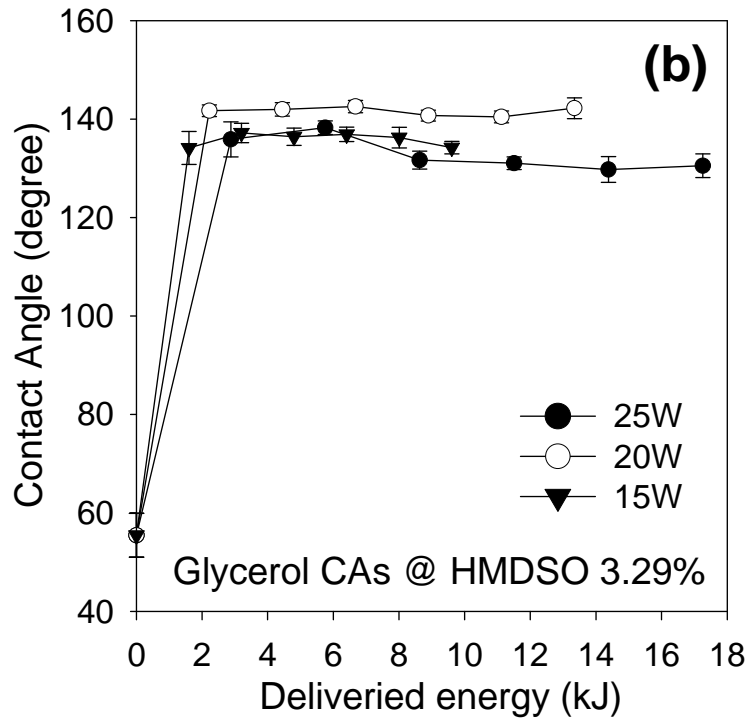
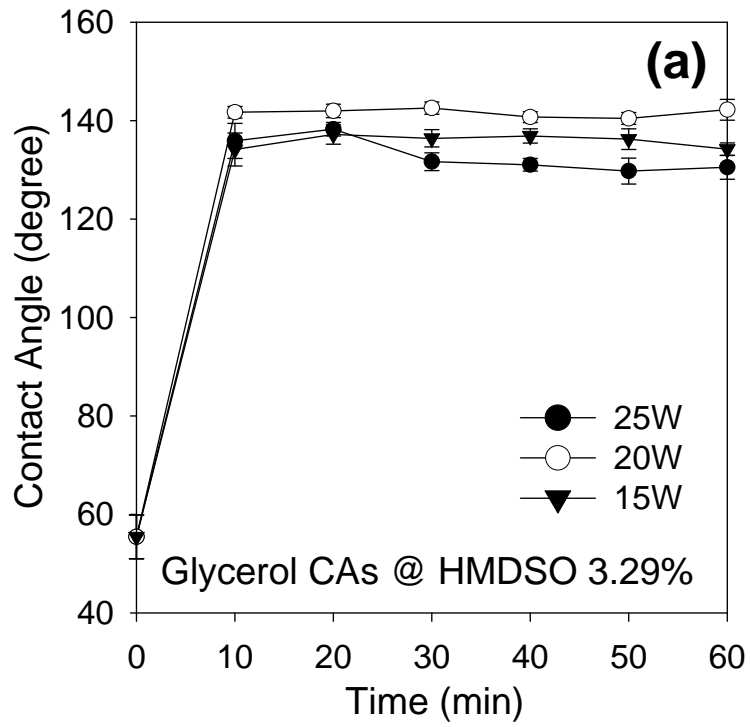


Figure 30. Variations of glycerol contact angle as a function of plasma treatment time (a) and delivered energy (b) at different input powers. (HMDSO content: 3.29%)

다음의 Figure 31은 코팅 실험 전후의 젖음성을 비교할 수 있는 대표적인 사진이다. 접촉각 측정을 통하여 예상한대로 좌측의 코팅 전의 형광체는 전부 물에 가라앉았고, 우측에 보이는 것처럼 코팅 후의 형광체는 전부 물에 뜨는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 플라즈마 코팅공정을 통하여 HMDSO/톨루엔 (전구체)에서 소수성 물질들이 생성되어 형광체의 표면에 코팅막이 형성되었음을 의미한다.

계면의 자유에너지는 접촉각 측정을 통한 간접적인 방법으로 계산될 수 있으며 접촉각은 마이크로 시린지를 이용하여 액체 방울(8 μL)을 떨어뜨림으로서 측정할 수 있었다. 접촉각을 이용하여 표면에너지를 구하는 Owens-Wendt 모델은 물과 글리세롤 두 개의 측정용액을 필요로 한다(Owens 와 Wendt, 1969). HMDSO 3.29%, 20 W 코팅 조건에서 측정된 접촉각을 이용하여 Owens-Wendt 모델로 표면에너지를 계산해 보았다(Good, 1979; Kwok 등, 2000; Owens 와 Wendt, 1969; van Oss, 1987). 계산 결과 플라즈마 코팅에 의하여 표면 자유에너지가 108.97 mJ/m^2 에서 20 min 후에는 4.27 mJ/m^2 으로 감소하였고, 60 min 후에는 최대 0.766 mJ/m^2 까지 감소하였음을 확인하였다(Figure 32).



Figure 31. Comparison of the wettability for un-coated (left) and HMDSO-coated phosphor powder (right). (HMDSO content: 4.3%; coating time: 20 min; input power: 20 W)

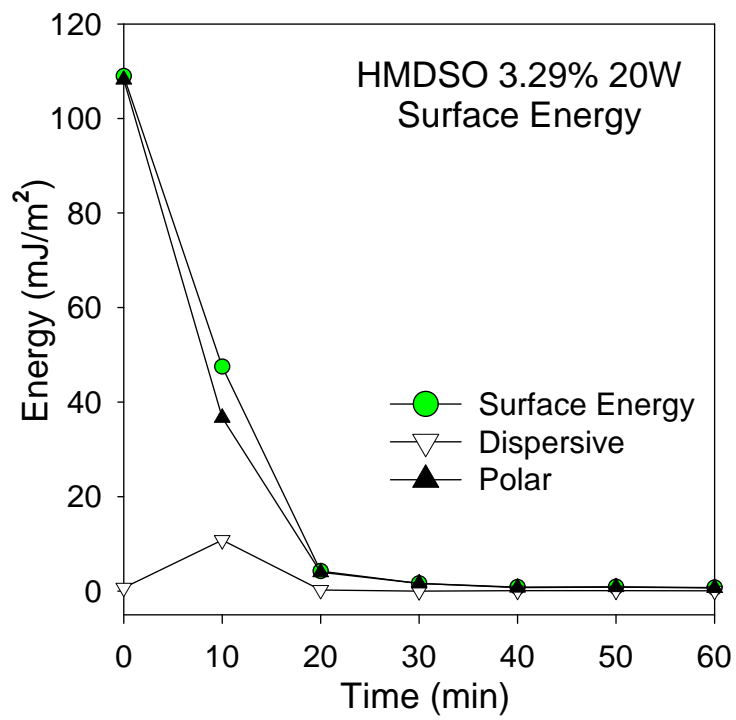


Figure 32. Surface free energy a function of plasma treatment time. (HMDSO content: 3.29%; input power: 20 W)

플라즈마 코팅에 의한 박막 층의 형성은 전구체에 의하여 소수성 특징을 만들어냄과 동시에 표면 결합을 감소시켜 표면 자유에너지를 줄일 수 있었다. 이에 따라 다양한 형태의 입자에 3차원적 소수성 코팅방법으로 DBD 플라즈마를 이용할 수 있음이 입증되었다. 이 외에도 앞의 결과와 같이 운전 조건에 따라 PL도 향상되는 결과(1.725%~7.843%)도 얻었기에 목적하던 실리케이트계 형광체에 대한 소수성을 부여하는 본 실험은 성공적이라고 표현할 수 있다.

4.6. 형광체 표면 작용기의 변화

처리 전후 형광체 표면의 화학적 조성(작용기)을 파악하기 위하여 우선 FTIR 분광기 분석을 통해 특징을 확인하였으며 Figure 33에 플라즈마 공정을 통해 HMDSO 4.3%, 20 W로 표면처리된 형광체의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 검정색 스펙트럼은 표면처리되지 않은 형광체, 빨간색 및 초록색, 파란색, 보라색 스펙트럼은 각각 5, 10, 15, 20 min 동안 표면처리된 형광체의 스펙트럼이다. 피크를 살펴보면 1250 cm^{-1} 에서 Si-CH₃(그림 좌측), symmetric bond bending이 증가하였고, 2852 cm^{-1} 에 CH₂, 그리고 2922 cm^{-1} 에 CH₃의 결합구조가 관찰되었다. 처리 시간이 길어질수록 CH₂ symmetric stretching과 CH₃ antisymmetric stretching 진동이 감쇠하는 것(Figure 33 그림 우측)이 관찰되었으며 $2,957\text{ cm}^{-1}$ 자리에서 CH 피크는 증가한 것이 눈에 띄었다. 하지만, Si의 결합의 경우에는, Sr₂SiO₄:Eu²⁺ 형광체 자체가 Si bond를 포함하고 있기 때문에 HMDSO 전구체로부터 코팅된 물질에 의해 관찰되어지는 것인지, 형광체 내부의 조성으로 인하여 관찰되어지는 Si bond인지 분명하지 않다.

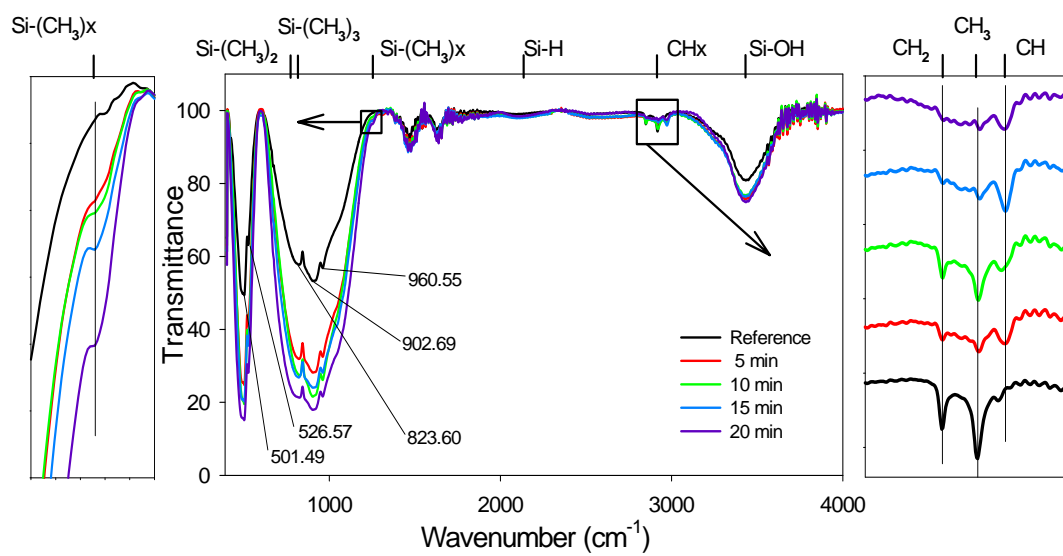


Figure 33. FTIR spectra of the un-coated (reference) and HMDSO-coated phosphors taken at different treatment times.

Figure 34는 형광체의 FTIR 스펙트럼을 코팅 조건별로 나타낸 것이다. 플라즈마 공정을 통해 HMDSO 및 톨루엔으로 표면 처리된 형광체의 FTIR 스펙트럼이며, 검정색 스펙트럼은 표면처리되지 않은 형광체, 컬러 스펙트럼은 각 조건별로 20 min 동안 표면 처리된 형광체의 스펙트럼이다.

앞에서의 코팅 시간별 FTIR 그래프(Figure 33)와 마찬가지로 정확한 표면의 작용기를 파악하는 것은 힘들었으며 형광체의 주요 피크들과 서로 겹침으로서 본 코팅 실험을 통하여 변화되어지는것을 파악하기 힘들었다. Table 11에 관찰되어지는 피크를 wavelength에 따라 표시하였으나, 형광체 분말에서의 FTIR 측정(Figures 33 and 34)으로는 표면 코팅된 성분의 작용기(Si 관련)를 파악하는 것이 힘들었다.

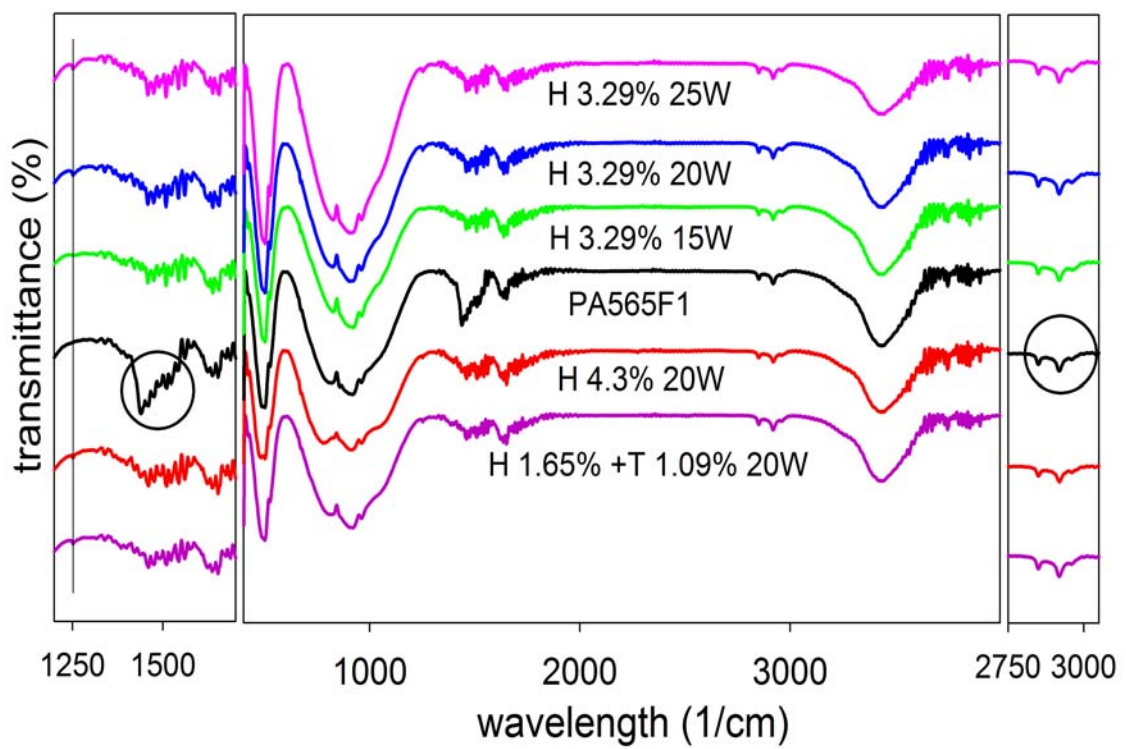


Figure 34. FTIR spectra of the phosphors before (PA565F1-reference) and after the hydrophobic coating.

Table 11. Observed peaks in the FTIR spectra for the coated phosphors and the assignments of functional groups

	H 3.29%			H 1.65% + T 1.09%	H 4.3%	PA565F1
	15 W	20 W	25 W	20 W	20 W	
	501.49	493.78	501.49	501.49	482.20	499.56
	526.57	526.57	526.57	526.57	524.64	526.57
	825.53	823.60	825.53	817.82	781.17	817.82
	904.61	904.61	902.69	906.54		858.32
	921.97	918.12	918.12	920.05	918.12	918.12
	960.55	960.55	960.55	960.55	960.55	960.55
CH ₂ , CH ₃ deformation						1438.90
CH ₂ stretching	2850.79	2850.79	2850.79	2850.79	2850.79	2850.79
CH ₃ stretching	2918.30	2918.30	2918.30	2918.30	2920.23	2918.30
CH	2962.66	2960.73	2960.73	2958.80	2960.73	2960.73
OH	3444.87	3444.87	3446.79	3442.94	3446.79	3433.29

4.7. KBr 디스크를 이용한 표면 작용기의 변화

앞서 살펴본 FTIR 그래프(Figures 33 and 34)에서는 형광체내의 물질에 의한 간섭이 심하여 코팅되어진 작용기들을 확인하는데는 어려움이 있었다. 따라서 후속 실험으로 처리 전후 표면의 작용기 변화를 정확히 파악하기 위하여 KBr 디스크를 제작하여 이에 대한 코팅실험을 같은 조건에서 재 실시하여 FTIR 분광기 분석을 하였다.

Figure 35는 플라즈마 공정을 통해 HMDSO 및 HMDSO/톨루엔으로 표면 코팅처리된 KBr 디스크의 FTIR 스펙트럼이며, 표면처리되지 않은 KBr 디스크와 각 실험조건에서 20 min 간 코팅 처리한 표면처리된 KBr 디스크의 스펙트럼을 도시하였다. 형광체에 코팅했을 때와는 확연히 구분되게 피크가 나타남으로서 코팅을 통하여 생성되는 작용기의 피크를 보다 정확히 관찰할 수 있었다.

NIST의 자료에 의하면 톨루엔의 IR 스펙트럼은 729 cm^{-1} , 1496 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 3028 cm^{-1} 에서 나타난다고 보고되어있다. HMDSO/톨루엔 전구체로 코팅된 KBR 디스크의 경우, 피크가 상당히 많으며 결합물질이 복잡하게 관찰되나 주요 피크의 대부분 HMDSO로 부터 비롯된 피크로 판단되며 aromatic ring과 관련된 피크는 많은 피크들 중 작은 부분만 차지하고 있음을 확인할 수 있다. 하지만 톨루엔이 방향족 고리화합물과 CH_3^+ 로 분리되면서 발생하는 CH_3^+ 는 다시 분해되며 양이온인 H^+ 를 생산하여 표면 코팅반응을 전구체로 HMDSO만을 사용했을 때와는 달리 다양한 방향으로 이끌었을 것으로 판단된다.

Figure 35에서 HMDSO 3.29%에서의 투입전력별 FTIR 결과 그래프와 HMDSO 4.3%에서의 FTIR 데이터를 살펴보면 HMDSO 및 톨루엔 혼합 전구체에 비하여 상당히 단조로움을 확인할 수 있다. 또한 HMDSO 전구체에 의하여 생성될 것으로 판단되는 단량체 조각들과 FTIR 분석에서 보여진 작용기(결합)들로서 판단한다면, 대부분의 코팅물질은 기존의 여러 문헌을 통하여 보고되었던 필름면에서의 플라즈마 코팅에서와 같이 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 이며, C와 H의 주요결합은 CH_x 로 판단된다. 따라서 평면형 목적물에서만 사용되던 기존의 플라즈마 코팅방법이 본 실험을 통하여 입체면 목적물에서도 구현 가능함을 확인하였다.

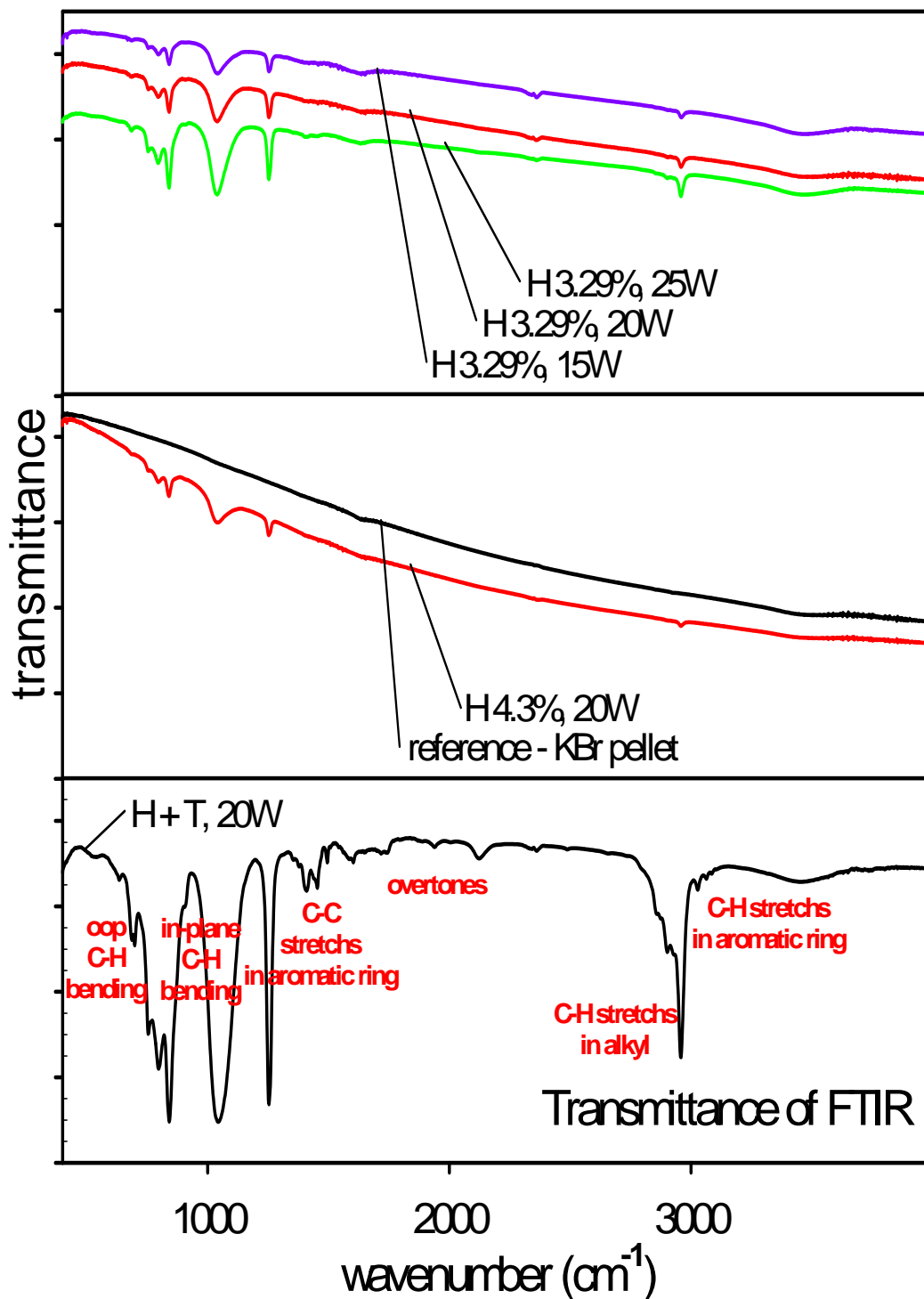


Figure 35. FTIR spectra of the KBr discs coated with 3.29% HMDSO (a), 4.3% HMDSO (b) and HMDSO/toluene mixture (c).

424 cm^{-1} 와 1045 cm^{-1} 에서 Si-O-Si backbone의 rocking 및 bending, O-Si-C H₃ 및 $\delta_s(\text{Si-CH}_3)$ 의 $\nu(\text{Si-C})$ peak 들은 798 cm^{-1} , 841 cm^{-1} (Si-(CH₃) stretching)과 1253 cm^{-1} 에서 보여졌다. 1045 cm^{-1} 의 Si-O stretching, 1253 cm^{-1} 의 Si-CH₃가 관찰되었으며 HMDSO와 같이 유사 폴리머 구조에서는 문헌에서와 같이 CH_x, Si-(CH_x)_y, Si-O-Si/C 결합이 관찰되었다. C 와 H의 주요결합은 CH_x이다. 2902 cm^{-1} 와 2958 cm^{-1} 에서 Si-CH₃의 CH symmetric 과 asymmetric stretching vibrations이 나타났다(Gandhiraman 등, 2005; Gandhiraman 등, 2010; Schulz 등, 2007; Theil 등, 1994; Yoshinari 등, 2006). 필름면 증착에 관한 다른 문헌상에서도 HMDSO 플라즈마에서 관찰되는 SiO vibrations과 methyl silyl 피크가 함께 관찰되었으며, 고분자구조 형태를 띄고 있는 이러한 코팅물질은 SiO_xC_yH_z 라고 보고 되어있다. 또한 톨루엔이 전구체로 투입된 경우, 방향족 화합물의 =C-H stretch가 3,000~3,100 cm^{-1} 에서 알칸의 -C-H보다 더 높은 주파수인 피크가 관찰되었다. 또한 방향족 탄소화합물의 경우 1585~1600 cm^{-1} 의 피크 (C-C stretch (in ring))를 가지며, Aromatic 링의 탄소-탄소 결합에 의한 1400~1500 cm^{-1} 에서의 피크 (C-C stretch (in ring))를 가진다고 알려져있다. 대부분의 방향족 화합물에서 관찰하기에 힘들지만 C-H의 면내(in-plane)의 bending에 의하여 1,000~1,250 cm^{-1} 에서의 약한 피크도 보인다고 알려져있다. 더불어 3,000 cm^{-1} 이상에서의 C-H stretch 피크외에 1665~2000 cm^{-1} (weak bands; ‘overtones’) 와 675~900 cm^{-1} (out-of-plane; ‘oop’ bands)의 피크에 의하여 방향족 고리가 없는 다른 유기화합물과 구별된다. overtones의 경우에는 아로마틱 링의 대체 패턴을 반영하고, oop 패턴은 방향족 치환 패턴의 특징을 나타낸다고 알려져 있다(<http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/aromaticsir.html>).

플라즈마 프로세스의 전자들에 의해 생성되는 단량체 조각은 Goujon 등(2004)에 의하여 제안되었는데 Si-O 결합 (8.3 eV)은 고 에너지 전자 충돌에 의해 결합이 깨지며 Si-C (4.5 eV)와 C-H (3.5 eV) 결합은 낮은 에너지의 전자에 의해 결합이 깨지게 된다. 형광체 표면에 플라즈마에 의해 생성 되는 라디칼 그룹들은 HMDSO, HMDSO/톨루엔의 활성 종들과 결합하게 된다. 앞서 보여진 FTIR 분석에서 보여진 작용기(결합)들과 HMDSO 및 HMDSO/톨루엔에 의하여 생성될 것으로 판단되는 단량체 조각들의 결합에너지를 고려하면서, HMDSO를 이용한

플라즈마 코팅에 관한 Gandhiraman 등(2010)의 연구에서 mass spectrum 데이터와 secondary ion mass spectrum (SIMS) 데이터의 측정결과(Figure 36)를 참고한다면, 플라즈마에 의해 유도되는 전구체 (HMDSO, HMDSO/톨루엔)의 분해 메커니즘 및 형광체 표면과 HMDSO, HMDSO/톨루엔 사이의 반응 메커니즘을 가정할 수 있다.

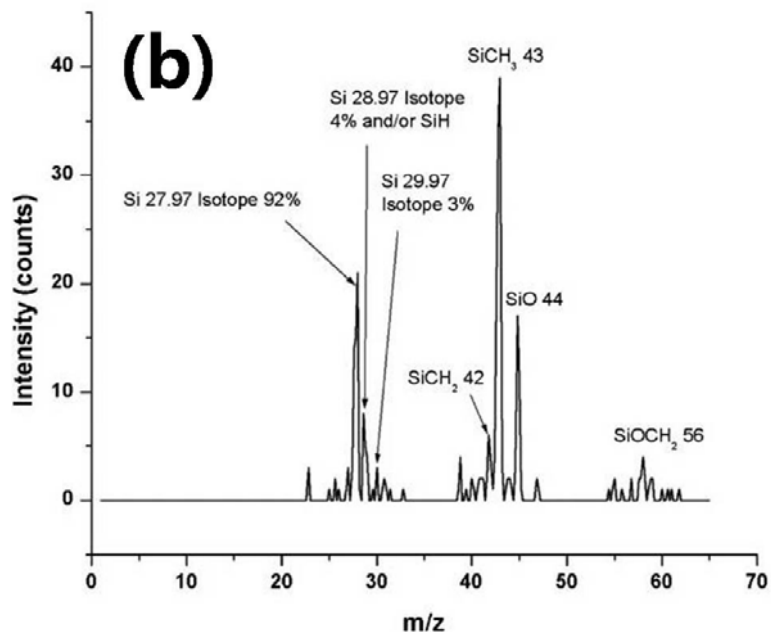
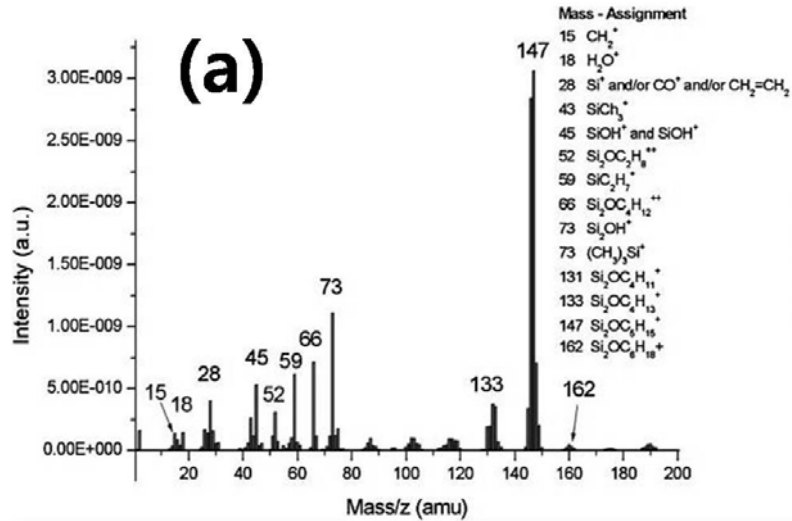


Figure 36. Mass spectrum of HMDSO plasma (a) and secondary ion mass spectrum (SIMS) (b) of HMDSO. (Gandhiraman 등, 2010)

4.8. 형광체 표면에서의 결합에너지의 변화

XPS 분석은 시료표면으로부터 100 Å 정도 내의 깊이에 관한 정보를 얻을 수 있는 표면 민감성 분석이다. 따라서 형광체 전체를 바꾸는 것이 아니라 표면특성을 바꾸는 본 실험에서 EDS와는 달리 표면에 민감한 데이터를 얻을 수 있기에 보다 적합하다고 할 수 있다. 형광체내에 Si 성분이 포함되어 있기에 역시 분석에 애로 사항이 있으나, 앞서 KBr 디스크를 이용한 FTIR의 결과와 연관하여 추정할 수 있었다.

우선, 전체적인 XPS의 결과 데이터를 각 조건별로 살펴보면 다음과 같다(Table 7 and Figures 37~42).

Table 7. XPS atomic% data for phosphors when the coating was performed with various conditions

Name	H 3.29% 15 W	H 3.29% 20 W	H 3.29% 25 W	H + T 20 W	H 4.3% 20 W	PA565F1 reference
Ba 3d5	1.86%	2.25%	1.85%	2.2%	2.85%	3.14%
C 1s	26.68%	21.69%	27.85%	24.79%	21.84%	32.14%
Eu 3d5	0.63%	1.24%	0.7%	0.54%	0.46%	0.08%
O 1s	45.47%	46.21%	42.13%	47.96%	50.36%	44.9%
Si 2p	16.23%	17.81%	19.63%	14.66%	11.08%	6.07%
Sr 3d	9.13%	10.8%	7.84%	9.85%	13.42%	13.66%

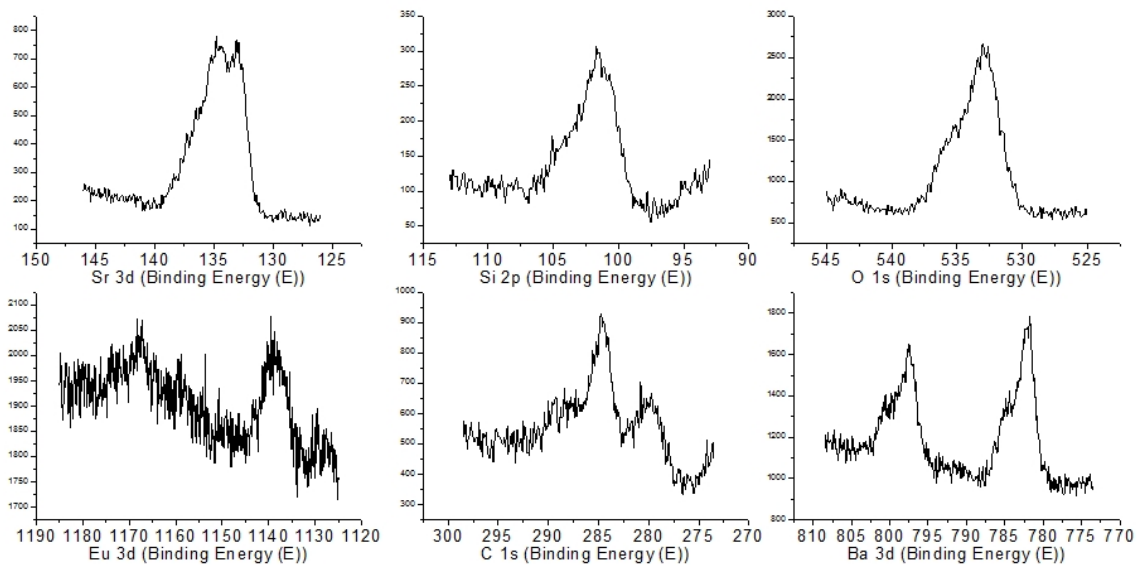
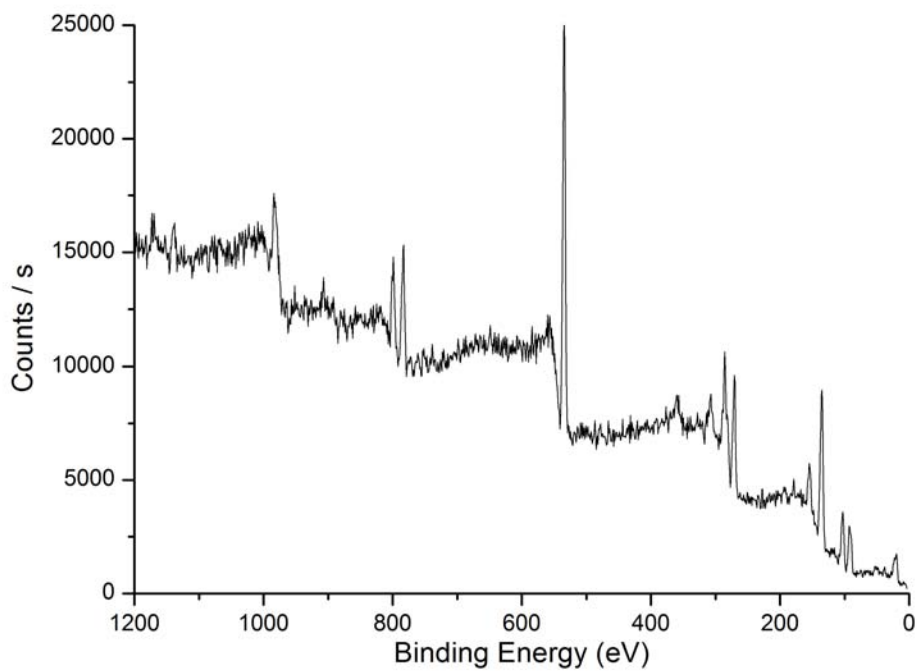


Figure 37. XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the coated phosphor. (HMDSO content: 3.29%; input power: 15 W; treatment time: 20 min)

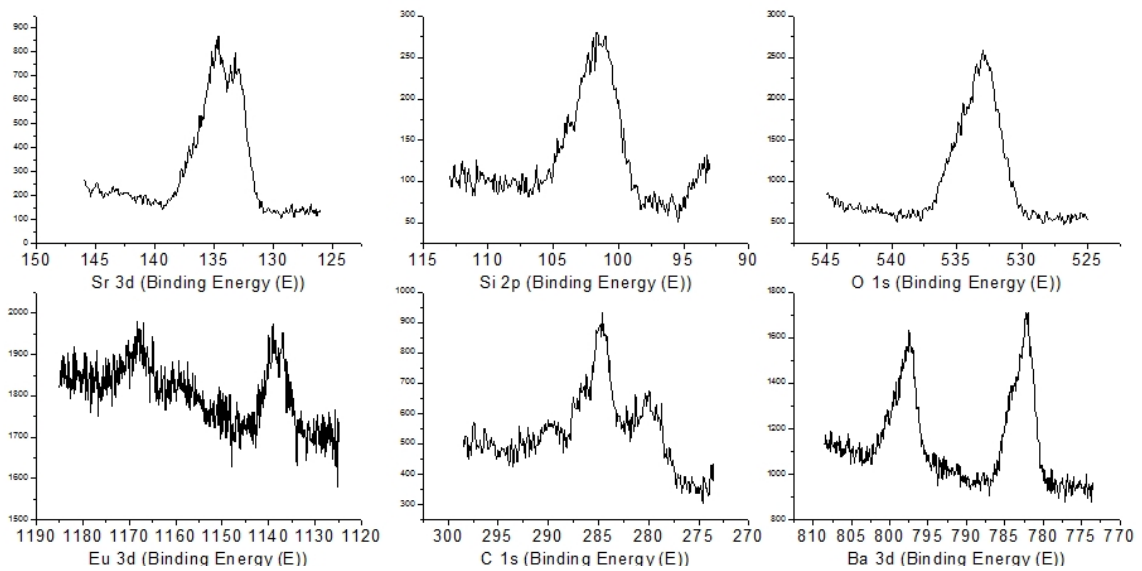
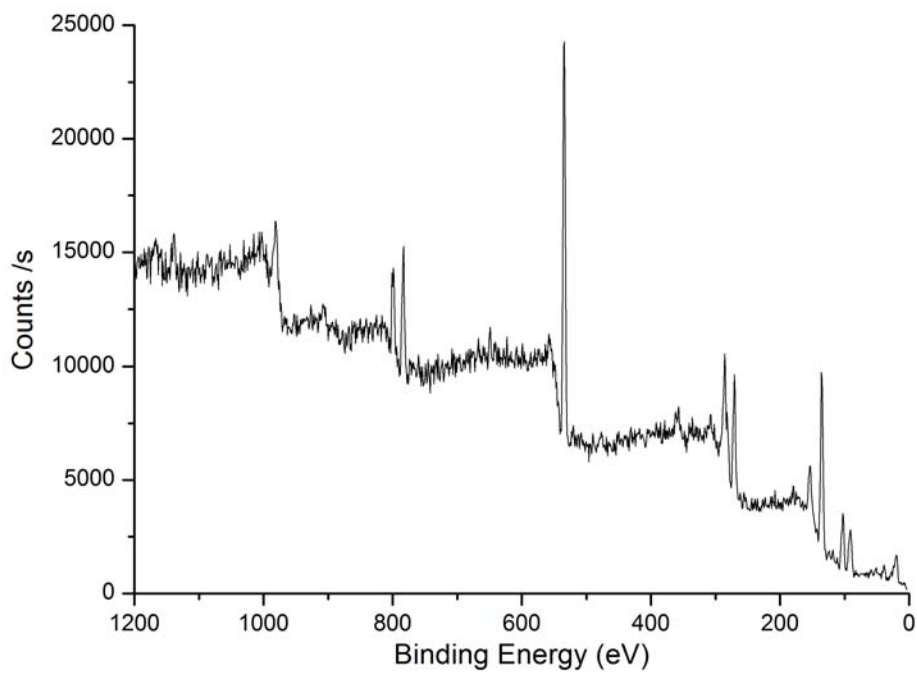


Figure 38. XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the coated phosphor. (HMDSO content: 3.29%; input power: 20 W; treatment time: 20 min)

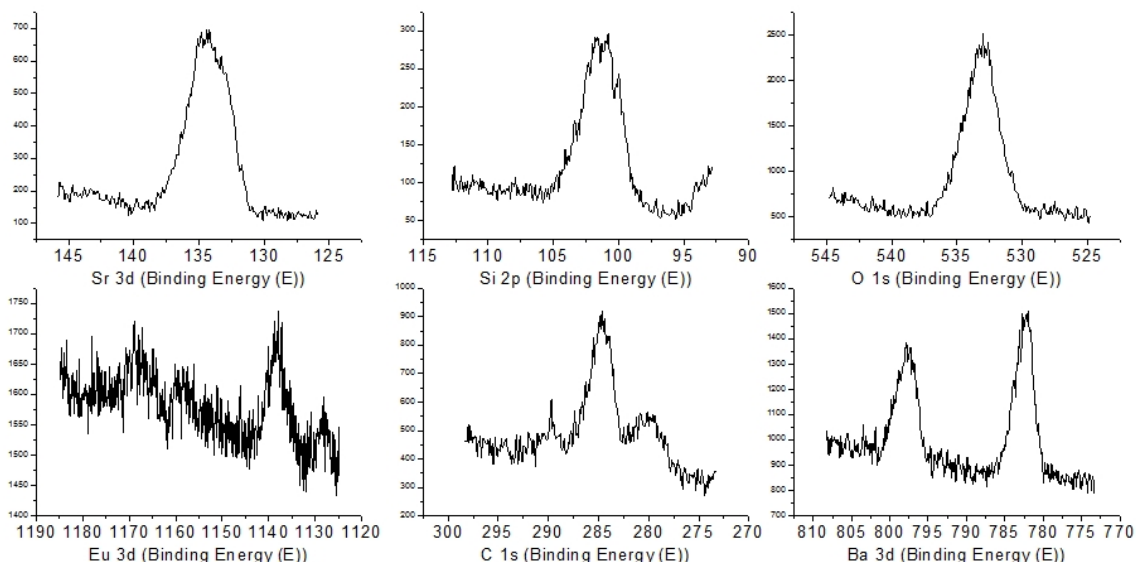
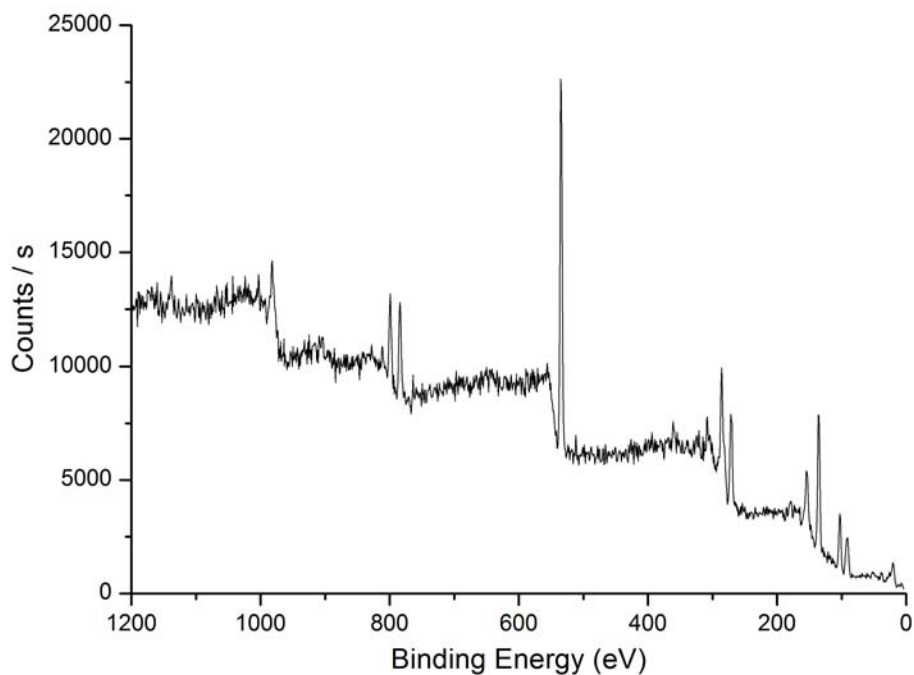


Figure 39. XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the coated phosphor. (HMDSO content: 3.29%; input power: 25 W; treatment time: 20 min)

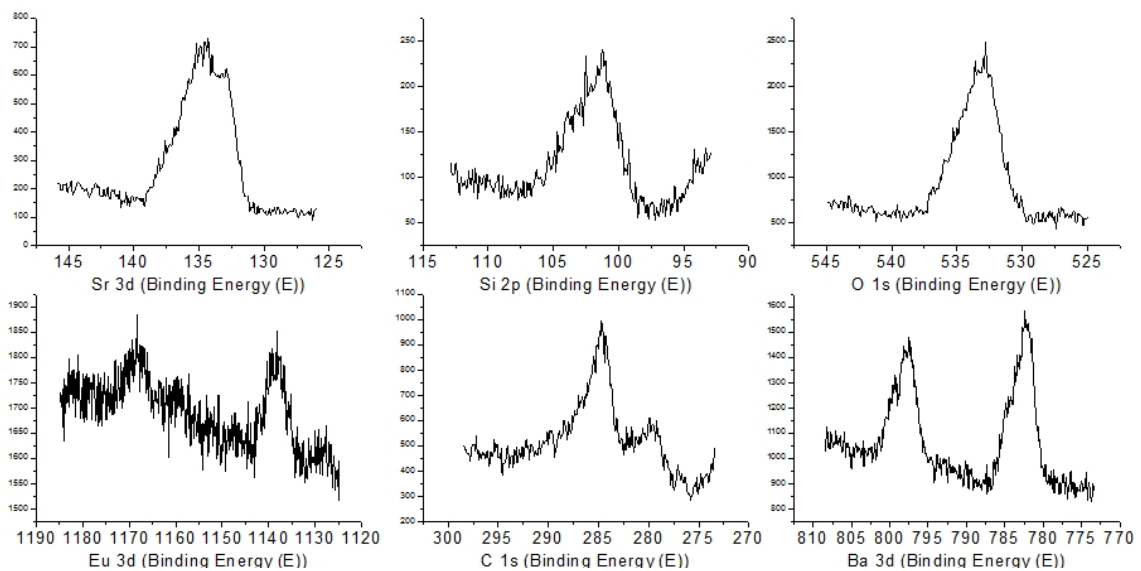
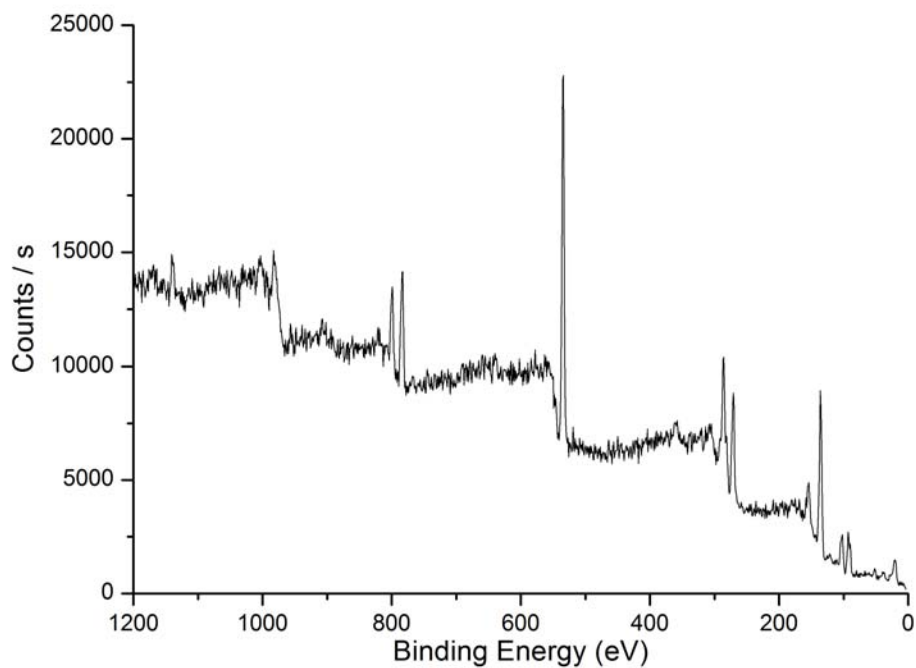


Figure 40. XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the coated phosphor. (HMDSO content: 1.65%; toluene content: 1.09%; input power: 20 W; treatment time: 20 min)

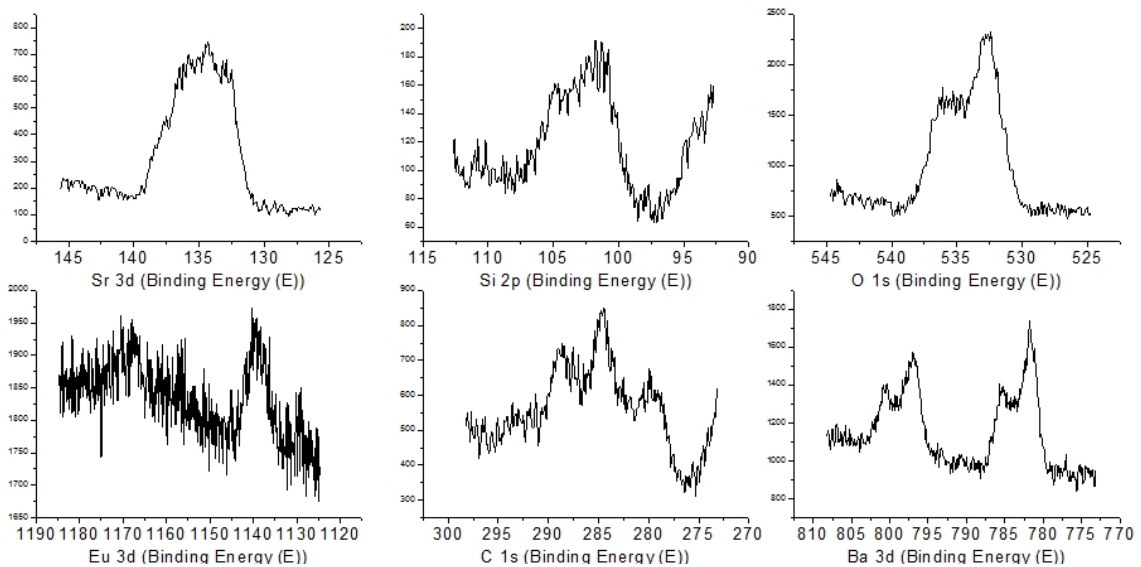
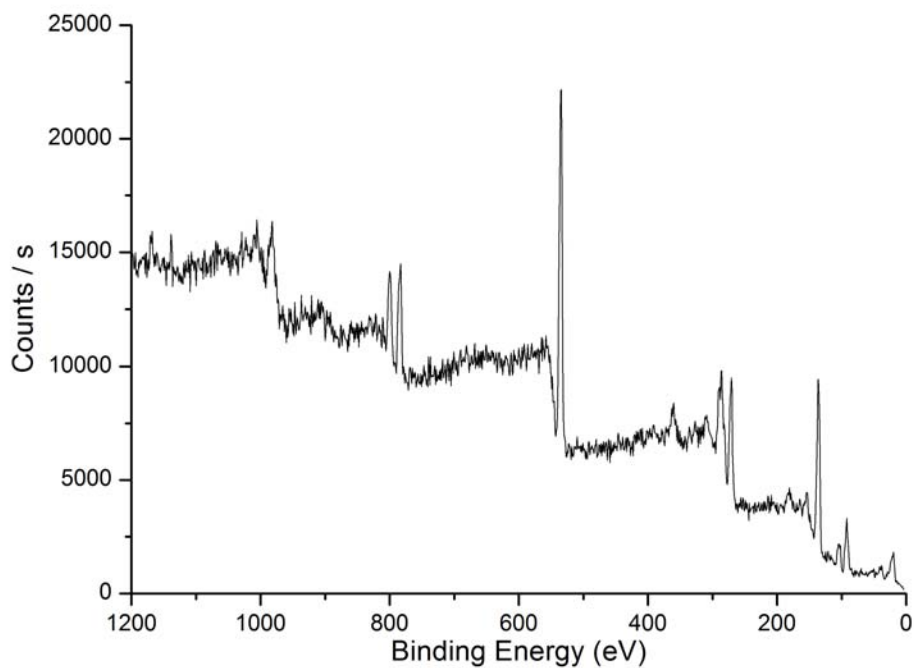


Figure 41. XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the coated phosphor. (HMDSO content: 4.3%; input power: 20 W; treatment time: 20 min)

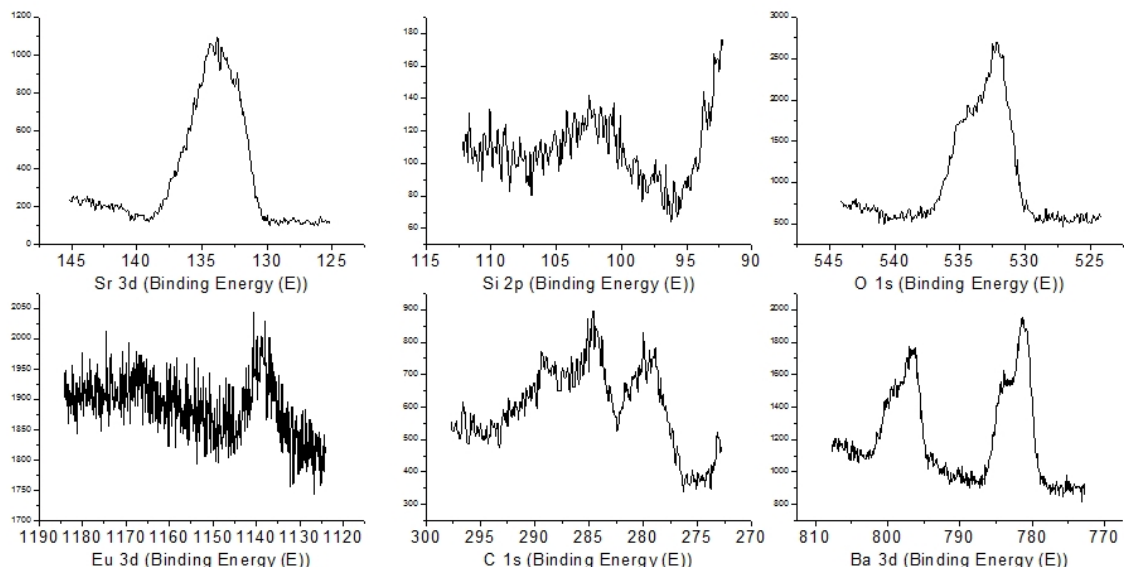
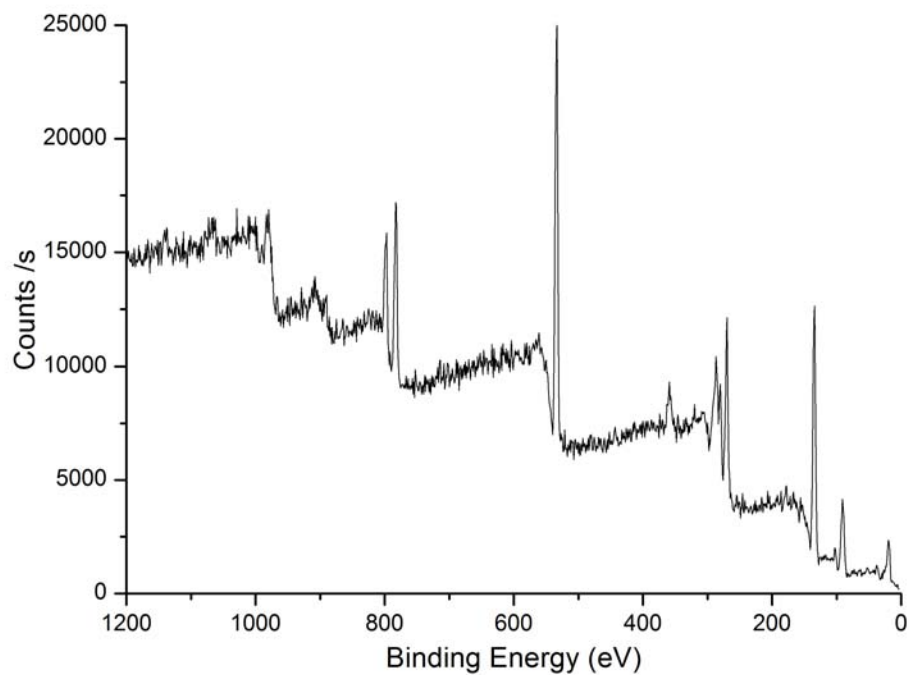


Figure 42. XPS survey spectrum and high-resolution core-level spectra of the uncoated phosphor.

Figure 37~Figure 42는 플라즈마 코팅 전후의 표면에 존재하는 성분들의 결합에너지 변화에 대하여 $h\nu=1486.6$ eV 의 단색광을 광원으로 400 μm 의 spot size를 15 kV, 150 W의 X-ray 에너지로 분석한 XPS의 분석결과이다. XPS의 전체 데이터 (Figure 37~Figure 42)에서, XPS 데이터를 가우시안 (Gaussian) 근사화 분석을 이용하여 변화가 가장 잘 관찰되는 C 1s 피크와 Si 2p 피크에 대하여 분석하였다. C 1s 와 Si 2p를 분석함으로써, 형광체 표면에 코팅되어 있는 물질에서의 결합상태를 확인하기 위하여 결합에너지 97 eV~107 eV 구간의 Si 2p의 피크 (Figure 43)는 반치폭 1.5의 세부 피크로 분석하였고, 결합에너지 278 eV~292 eV 구간의 C1s의 피크 (Figure 44)를 반치폭 1.5의 세부 피크로 분석하였다.

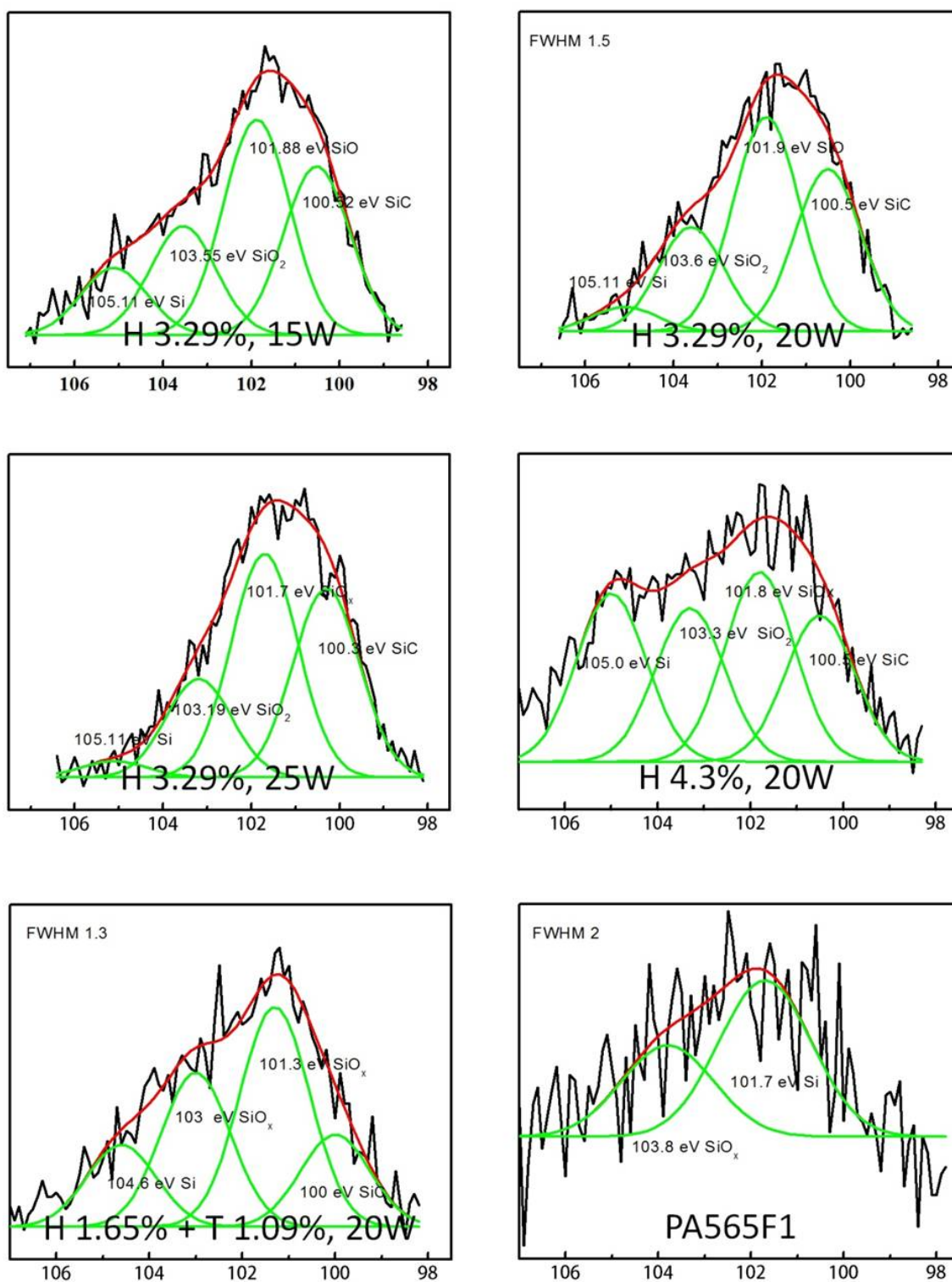


Figure 43. High-resolution core-level Si 2p spectra of the phosphors coated under different conditions. (treatment time: 20 min)

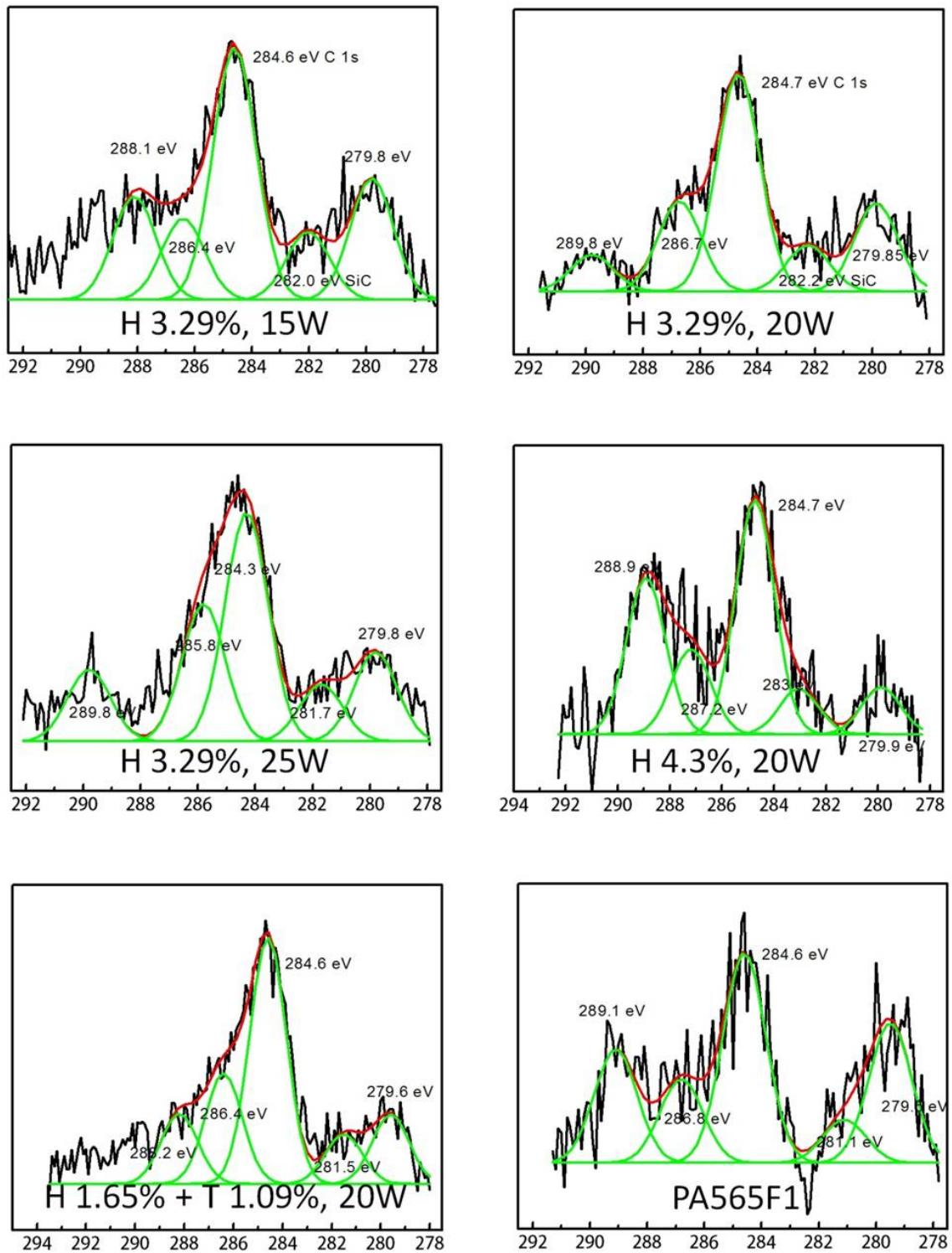


Figure 44. High-resolution core-level C 1s spectra of the phosphors coated under different conditions. (treatment time: 20 min)

Figure 45에서는 코팅 시간이 경과함에 따라 변화되는것을 관찰하기 위하여 반응조건 HMDSO 4.3%, 20 W에서의 시간별 XPS 그래프를 가우시안 (Gaussian) 근사화 분석을 이용하여 C 1s 피크와 Si 2p를 관찰하였다. C 1s 와 Si 2p를 관찰함으로써, HMDSO 모노머가 코팅을 통하여 어떻게 작용을 하였는지 확인되었다. 결합에너지 282 eV~287 eV 구간의 C1s의 피크를 반치폭 1.3의 세부 피크로 분석하였으며, 또한 결합에너지 97 eV~107 eV 구간의 Si 2p의 피크는 반치폭 1.2의 세부 피크로 분석하였다. Figure 45에서와 같이 코팅 전의 상용 형광체 a)에서는 발견되지 않던 SiC 피크가 플라즈마 코팅에 의해 생성되었음이 확인되었다 (b-c)(<http://srdata.nist.gov/xps/selEnergyType.aspx>).

앞의 FTIR 스펙트럼 및 XPS 분석결과로 부터 HMDSO가 SiO_xCyHz 형태로 코팅되었으며, 소수성 표면은 SiC 및 CH_x에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

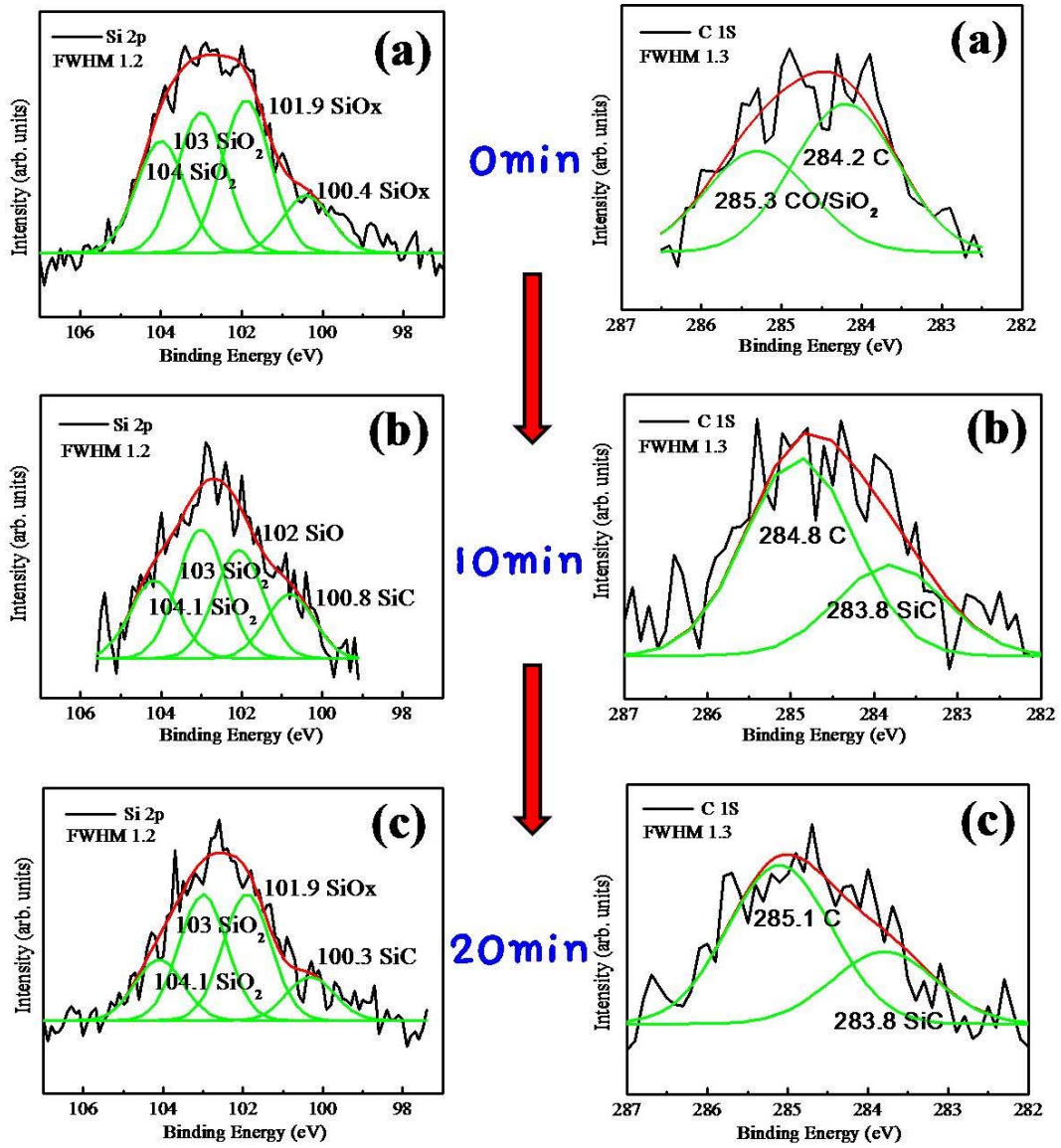


Figure 45. High-resolution core-level C 1s and Si 2p spectra of the un-coated phosphor (a) and HMDSO-coated phosphors (treatment time: 10min (b) ; 20min (c)).

4.9. 형광체 코팅층의 두께

코팅된 형광체 분말의 코팅층의 두께를 관찰하기 위한 투과전자현미경(TEM) 사진이 Figure 46~Figure 48에 제시되어 있다. 일반 대기중에서는 반응 활성화 에너지가 없기에 HMDSO 모노머가 형광체와 반응하여 증착되지않고 대부분 기체상태로 지나가버린다. 플라즈마 영역안에서는 분해되면서, 활성화된 형광체 표면에 달라붙을 것으로 기대하였다. 본 실험 결과 물리화학적 결합을 통하여 형광체에 안정적으로 피막을 형성하는 것으로 판단된다. 따라서 TEM 사진을 통하여 형성되어진 피막의 두께를 관찰하고자 5,000, 50,000, 100,000 배율로 촬영하였다.



Figure 46. TEM images of the coating layers prepared under different conditions at the magnification of 5,000. (coating time: 20min; precursor: HMDSO and toluene)

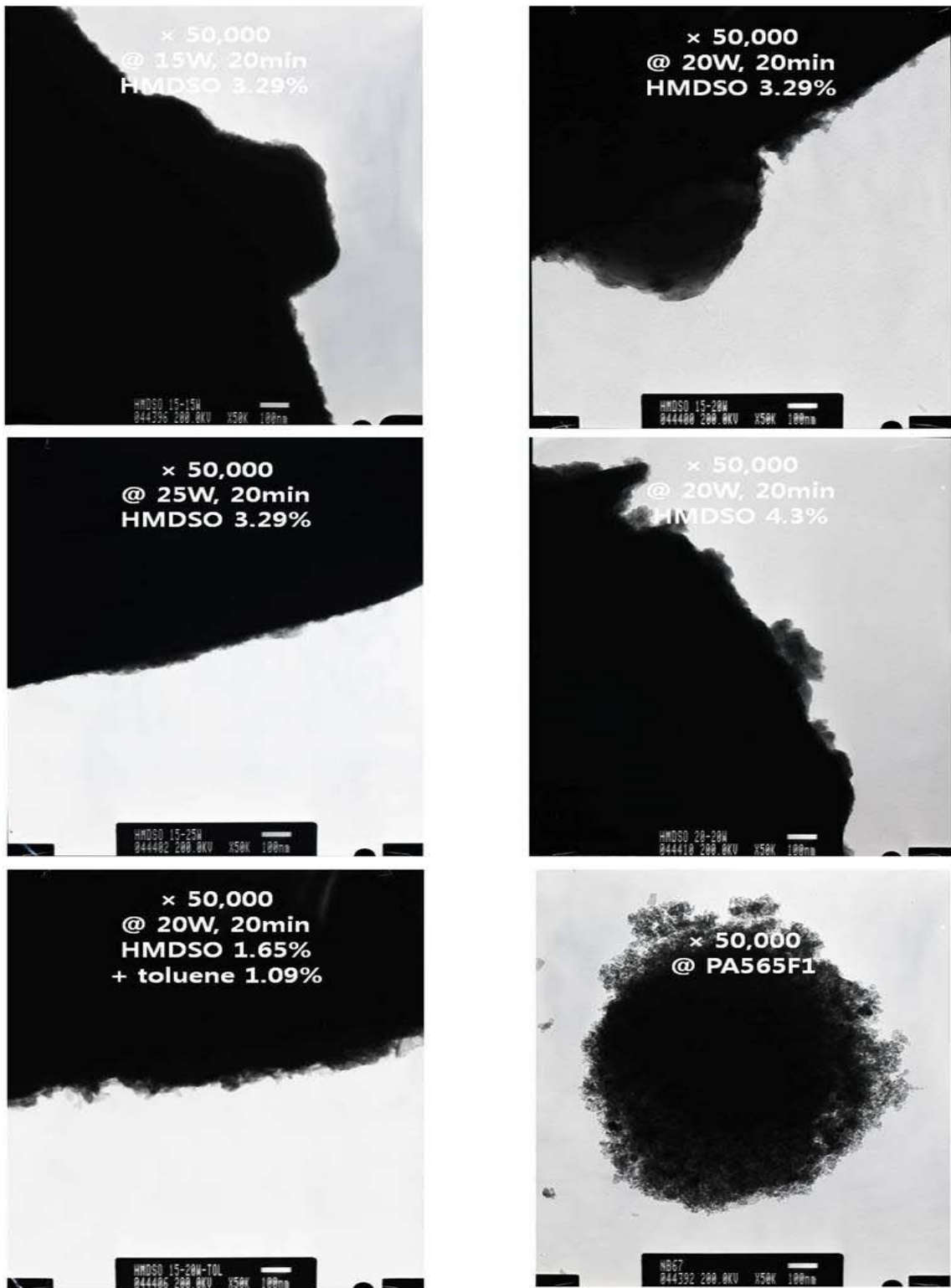


Figure 47. TEM images of the coating layers prepared under different conditions at the magnification of 50,000. (coating time: 20min; precursor: HMDSO and toluene)

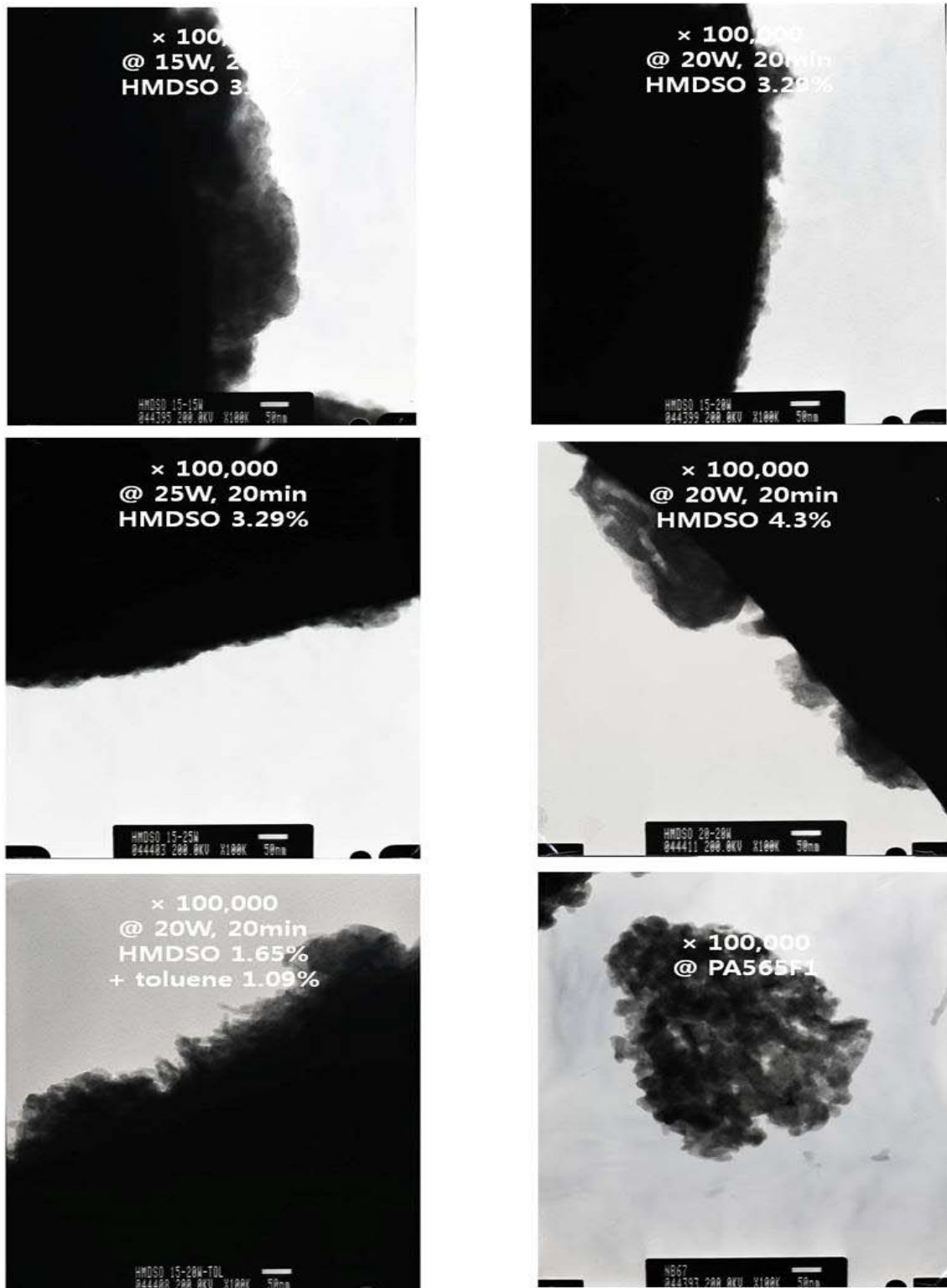


Figure 48. TEM images of the coating layers prepared under different conditions at the magnification of 100,000. (coating time: 20min; precursor: HMDSO and toluene)

Figure 49는 HMDSO 4.3 %, 20W 코팅 조건에서, 10분간의 코팅을 거친 형광체의 TEM 사진이다. 형광체 표면과의 경계선 부분을 관찰해보면, 전자가 투과되는 부분과 투과되지 못하는 부분 (형광체)에 대하여 코팅박막 (접촉되는 영역)이 관찰될 것으로 추정되었다. Figure 49 내의 확대그림에서 실선의 형태로 보여지는 것이 형광체 표면에 형성된 피막으로 판단된다. TEM 이미지를 이용하여 측정된 결과 31 nm~45.5 nm 였으며, 20분간의 코팅 과정을 거치는 경우 59.6 nm~78.18 nm 였다.

이로서 DBD 플라즈마 소수성 코팅을 통하여 무엇이, 어느정도, 표면에 코팅이 되었는지 코팅처리되어진 표면의 작용기를 KBr 디스크를 이용한 실험을 통하여 FTIR로 살펴보고, XPS를 통하여 결합에너지를 분석하여 무엇으로 코팅이 되었는지 파악하였으며, SEM을 이용하여 표면의 외형적 변화를 앞서 살펴본 것과 더불어 TEM을 이용하여 코팅 되어진 두께도 확인함으로써 형광체 분말 상태에서의 코팅 과정에서의 변화가 파악되었다.

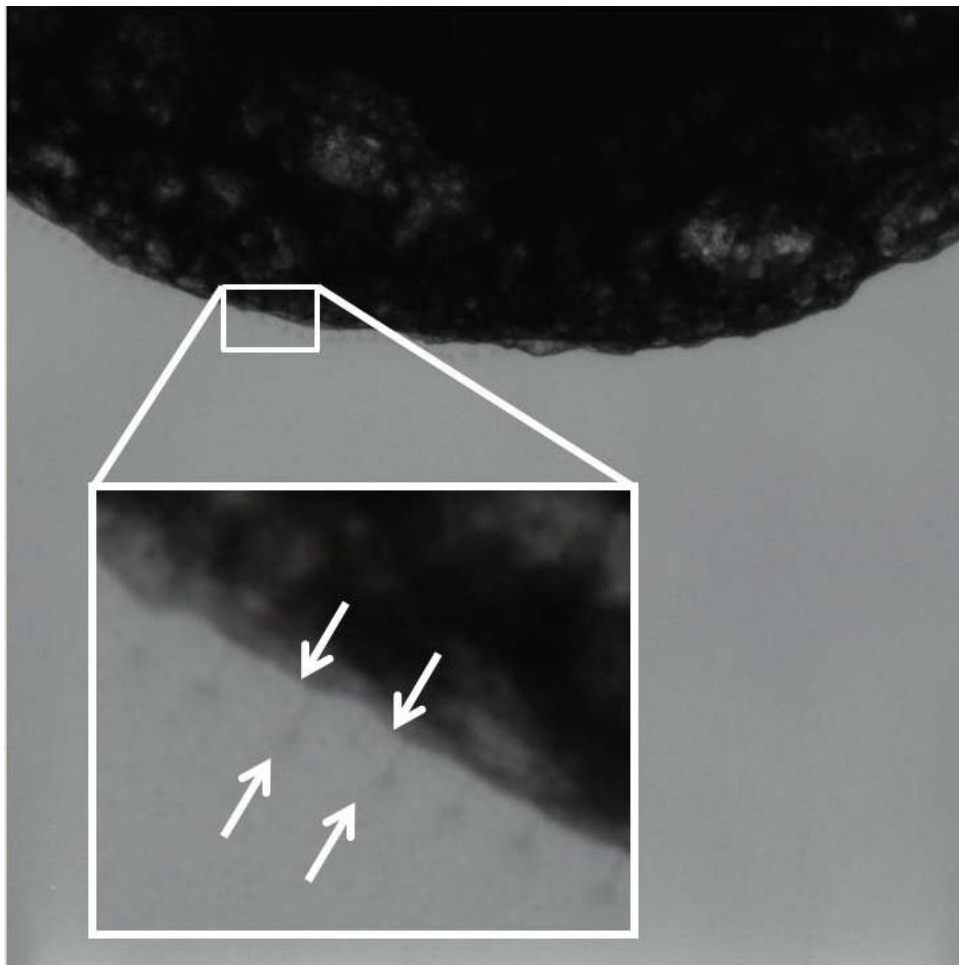


Figure 49. TEM image of the coating layer. (coating time: 10min; precursor: HMDSO 4.3%; input power: 20W)

4.10. 형광체의 신뢰성 평가 (85-85 test) ;

3528 패키지(package; PKG) 1 chip에 실장한 결과

분말상태의 형광체는 색좌표 변화가 문제시 되지 않으나, LED 칩에 실장 후 LEOS 측정(Figure 50)에 의한 색좌표 변화는 그 변화의 폭이 색좌표에서 $x=0.01$, $y=0.01$ 미만이어야 상용화 할 수 있는 형광체로서의 신뢰성을 보여준다고 할 수 있다. 고온 다습 조건 (85-85 test)용으로 HMDSO 4.3%, 20 W 조건으로 코팅을 한 형광체를 1:8 비율로 실리콘 봉지재와 섞어 CTL사의 3528 패키지 1 chip에 형광체를 실장하여 LEOS를 이용하여 측정하였기에 CIE 색좌표 상에 색좌표 값(Figure 51)을 확인할 수 있으며, 이를 가지고 고온 다습 조건 (85°C 및 85% 상대습도)에서 1,000 시간 동안 신뢰성 평가(85-85 test)를 통하여 광도 저하율 시험을 수행하였다.

Figure 50에서와 같이 본 연구방법에 의해 코팅된 형광체는 CIE x 값 0.008 이내(a), CIE y 값은 0.009 이내(b)로 고온 다습 조건(85-85 test)에서 장시간동안 뛰어난 안정성을 보여주었다. 고온 다습 조건에서의 광도 저하율(신뢰도)은 Figure 52와 같이 HMDSO 4.3%, 20W 조건에서, 코팅시간에 따라 기존 상용형 광체 대비 최소 1.14%에서 최대 4.35%로 보다 안정된 변화를 나타내었다.

Figure 52의 결과와 같이 신뢰성이 향상된 것은 플라즈마 코팅시 형성된 소수성 층이 형광체와 봉지재의 반응을 막아주고 외부의 수분이 형광체 내부로 침투되는 것을 막아주었기 때문인 것으로 판단된다.

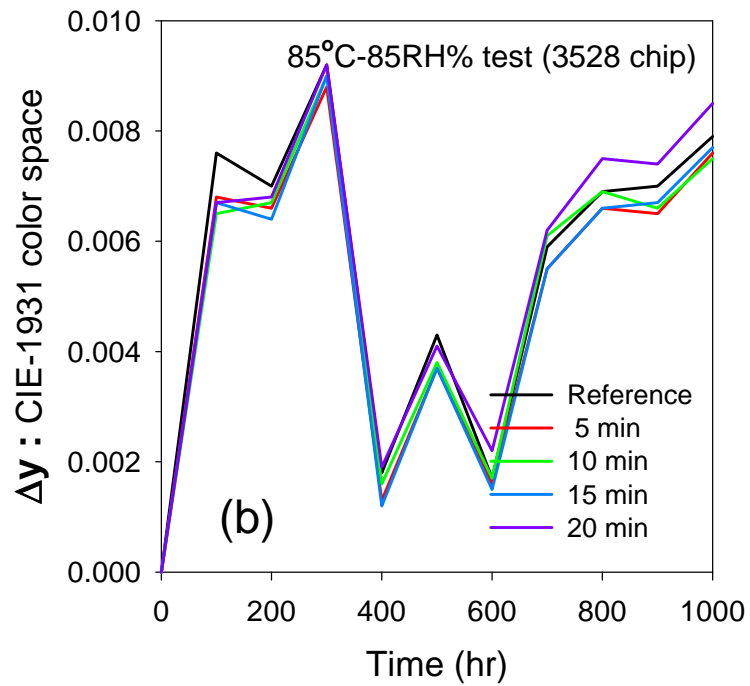
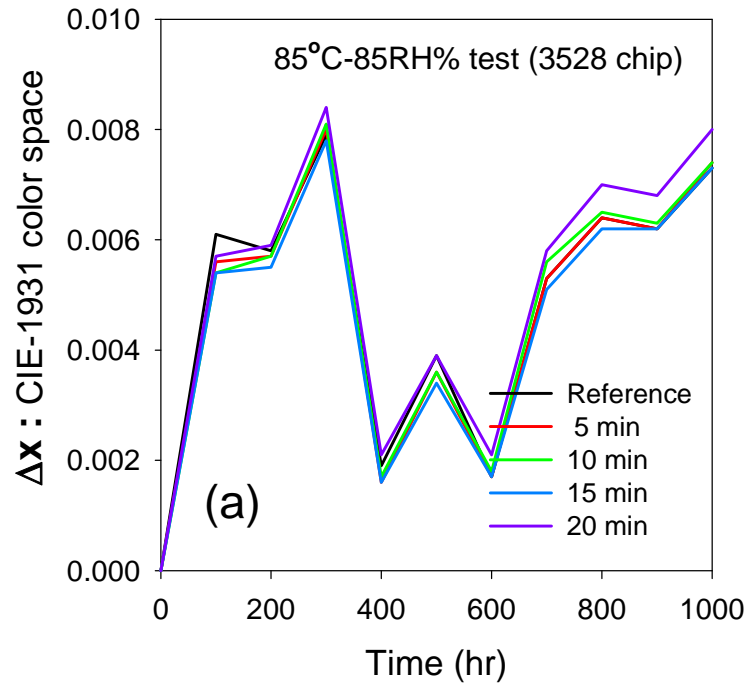


Figure 50. Color coordinate variations of the un-coated and HMDSO-coated phosphor. (a) X-coordinates; (b) Y-coordinates. (HMDSO content: 4.3%; input power: 20W)

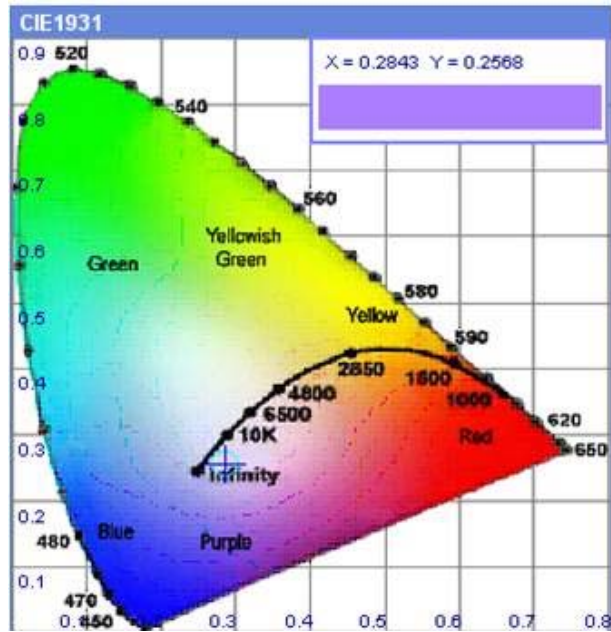


Figure 51. Color coordinator of HMDSO coated phosphor mounted on LED chip for 85-85 test.

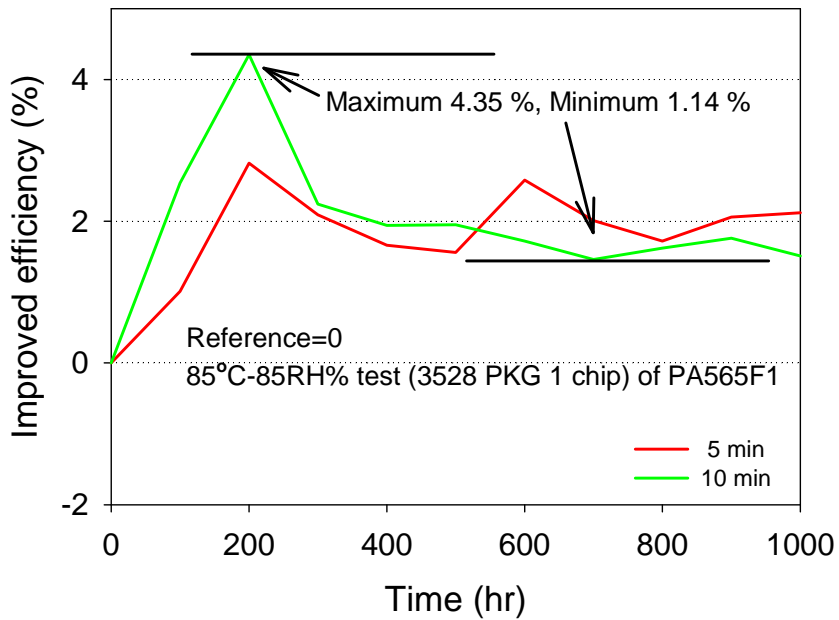


Figure 52. Reliability tests conducted on the HMDSO-coated phosphor powders. (HMDSO content: 4.3%; input power: 20W)

V 결 론

본 연구는 대기압 및 상온 조건에서 유전체장벽방전 플라즈마 코팅 방법을 이용하여 불규칙한 입자 형태의 분말에 대하여 표면에 안정적인 소수성 코팅층을 형성하는 새로운 소수성 코팅방법으로서 제시하며 실리케이트계 형광체의 단점으로 알려져 있는 습기에 취약한 형광체의 표면을 소수성으로 효과적으로 변화시킬 수 있도록 상용 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체에 대하여 다양한 조건에서의 DBD 플라즈마 소수성코팅에 대해 살펴보았다.

본 연구를 통하여 얻어진 주요 결과는 다음과 같다.

1) 코팅 조건을 변화시키며 코팅 처리된 형광체를 FL을 이용하여 측정되어진 PL 및 XRD를 이용하여 결정구조를 살펴본 결과, 분말상태의 형광체에서는 코팅을 통한 색좌표의 변화율이 CIE_x의 경우 최대 0.0129, CIE_y의 경우는 최대 0.022로 색좌표에 영향을 주지 않았으며 스펙트럼의 위치 및 형태에서도 파장변이가 없었다. PL에서는 일정한 경향을 파악하지는 못하였으나 코팅전의 형광체보다 HMDSO 4.3%, 20 W 조건에서 코팅시간별로 1.725%~7.843% 광도가 향상되는 것이 관찰되었다. 또한 XRD 측정 결과에서도 형광체 자체 내부 구조의 변화는 일어나지 않았다. 이로서 본 코팅을 통해서 발광특성이나 구조가 바뀌는 변화는 없었으며 긍정적으로 광도의 개선은 이루어졌음을 의미하지만, 광도 개선의 이유에 대해서는 아직까지 명확한 원인이 밝혀지지 않고 있다.

2) 형광체 분말 표면의 외형적 특성을 관찰하는 SEM에서, 코팅전의 형광체에서는 낱알형상의 표면조직이 관찰되나 코팅 후에는 31~45.5 nm 두께 (TEM)의 피막 (최대 59.6 nm~78.18 nm)을 형성하며 표면이 보다 매끈해짐이 관찰되었다. 목적하는 바에 따라 적절한 코팅 전구체, 방전전력 및 반응시간 등의 처리조건만 선정된다면 안정화된 피막을 형성하기에 다양한 분야에서 목적하는바에 따라 적절한 응용이 가능할 것으로 기대된다.

3) 접촉각을 통한 형광체의 발수성 및 표면에너지 분석에서는 20분 간의 플라즈마 코팅 후의 접촉각은 입력 전력 조절 조건에서는 $126.48^{\circ} \sim 135.86^{\circ}$ (물)와 $137.18^{\circ} \sim 141.97^{\circ}$ (글리세롤)였고, 전구체 조절 조건에서는 $128.26^{\circ} \sim 132.41^{\circ}$ (물)와 $137.80^{\circ} \sim 141.98^{\circ}$ (글리세롤)임을 확인하였고, 코팅 후의 형광체는 DBD 플라즈마 코팅 공정을 통하여 표면에 소수성 물질들의 코팅막이 형성됨으로서 전부 물에 뜨는 것이 확인되었다. 이와 더불어 표면 결함을 감소시켜 표면 자유에너지도 줄어들었음을 확인하였다.

4) 형광체와 주요 피크들이 서로 겹침으로서 FTIR 결과로는 변화되는 것을 파악하기 힘들었기에, 코팅 처리 전후 형광체 표면 작용기의 변화를 파악하기 위하여 KBr 펠렛을 이용한 동일 조건에서의 실험을 통하여 FTIR 분석을 실시하였고, CH_x , $\text{Si}-(\text{CH}_x)_y$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}/\text{C}$ 결합을 확인하였다. 기존의 평면형(필름면) 코팅에 서와 같이 코팅된 물질은 SiO_xCyHz 로 파악되며, C와 H의 주요 결합은 CH_x 로 판단되었다. 따라서 평면형 목적물에서만 사용되던 기존의 플라즈마 코팅 방법이 본 실험을 통하여 입체형 목적물에서도 구현 가능함을 확인하였다.

5) 100 Å 정도까지의 깊이에 대한 표면 결합에너지 정보를 얻을 수 있는 XPS 데이터를 가지고 가우시안 근사화 분석을 실시하여 C 1s와 Si 2p 피크를 관찰한 결과, 코팅전의 상용 형광체에서는 발견되지 않던 SiC peak가 DBD 플라즈마 코팅에 의해 생성되었음이 확인됨으로서 FTIR 결과와 더불어 코팅 전구체인 HMDSO가 SiO_xCyHz 형태로 코팅되었으며, 소수성 표면의 특징은 SiC 및 CH_x 에 의한 것임이 확인되었다.

6) HMDSO 4.3%, 20W 조건에서 소수성으로 플라즈마 코팅된 형광체를 이용하여 LED chip에 실장하여 LED를 제작하였고, 고온 다습 조건(85-85 test)에서 장시간 테스트(1,000 hr) 결과 기존 상용 제품보다 최소 1.14%에서 최대 4.35%로 광도저하율이 개선되어 안정성(내구성/신뢰성)이 향상되었음을 확인하였다. 이는 코팅시 형성된 소수층이 형광체와 봉지재의 반응을 막아주고 외부의 수분이 형

광체 내부로 침투되는 것을 막아주었기 때문에 판단되며, 이때 LEOS 측정에 의한 CIE 색좌표 변화는 $\Delta x=0.008$ 이내, $\Delta y=0.009$ 이내로서 상용형광체에 활용 가능한 기술임을 확인하였다.

본 연구 결과, 불규칙한 입자 형상의 분말 입자에 대하여 소수성 코팅의 방법으로 유전체 장벽 방전 방식도 충분히 활용 가능한 기술임을 본 실험을 통하여 확인하였다. 이는 기존의 다양한 플라즈마 기술들이 평면형(필름 형태) 목적물에 대한 단면 코팅 방법으로서의 활용을 뛰어 넘어, 다양한 형태 목적물(분말 형태 포함)의 입체적인 표면 전체에 대한 표면처리 기술로서 도입할 수 있는 계기가 될 것으로 확신한다. 잘 설계된 플라즈마 공정은 생산단계에서부터 제조 후 후처리 공정까지 자동화 조건을 확보할 수 있는 좋은 기술이 될 것이다.

참 고 문 헌

- 강인구, 원자층 증착법으로 SiO_x 코팅한 LED용 형광체의 발광특성, 금오공과대학교 석사논문, (2012).
- 김재명, 김경남, 박승혁, 박정규, 김창해, 장호겸, 적색 형광체의 합성 및 발광 특성, J. Korea Chem. Soc., **49(2)**, 138-144, (2005).
- 김재명, 박정규, 김경남, 이승재, 김창해, 장호겸, 황색 형광체의 합성 및 발광 특성, J. Korea Chem. Soc., **50(3)**, 237-242, (2006).
- 목영선, 이호원, 현영진, 함성원, 조무현, 남인식, 유전체 플라즈마 방전을 이용한 톨루엔 분해 공정에서 충전물, 인가전압, 가스조성 및 전압극성이 분해효율 및 전력전달에 미치는 영향, 화학공학, **40(1)**, 121-127, (2002).
- 서정현, 최성호, 남산, 정하균, 적색발광 (Y,Al)VO₄:Eu³⁺ 형광체 나노입자의 합성과 발광특성, Korean journal of materials research, **22(2)**, 103-109, (2012)
- 손상호, 산화물 멀티 나노 코팅에 의한 형광체 표면개질, 교육과학기술부 보고서, (2010).
- 오형권, 초임계 유체 공정을 이용한 ROX의 코팅과 HMX의 재결정, 한남대 석사 졸업논문, (2012).
- 이대운, 이원, 김영상, 김택제, 여인형, 기기분석 5판, 대한교과서주식회사, (1999).
- 장두일, 임태현, 이상백, 목영선, 박희만, 유전체 배리어 방전 플라즈마를 이용한 에틸렌의 분해, 공업화학, **23(6)**, 608-613, 2012
- 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 박사논문, (2009).
- 허원도, LED용 형광체의 현황과 과제, 한국과학기술정보연구원 분석보고서, (2012).
- 허원도, 형광체의 현황과 전망, 한국과학기술정보연구원 보고서, (2012).
- Asatekin, A. and Gleason, K. K., Polymer nanopore membranes for small molecule separations buinitiated chemical vapor deposition, Nano Lett., **11**, 677-686, (2011).

- Barbieri, L., Wagner, E. and Hoffman, P., Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles, *Langmuir*, **23**, 1723-1734, (2007).
- Bhushan, B. and Jung, Y. C., Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Progress in Materials Science*, **56(1)**, 1 - 108, (2011).
- Bhushan, B., Jung, Y. C., Niemietz, A. and Koch, K., Lotus-like biomimetic hierarchical structures developed by the self-assembly of tubular plant waxes, *Langmuir*, **25**, 1659-1666, (2009).
- Bhushan, B., Koch, K. and Jung, Y. C., Nanostructures for superhydrophobicity and low adhesion, *Soft Matter*, **4**, 1799-1804, (2008).
- Boulos, M. I., Fauchais P. and Pfender. E., *Thermal plasma: Fundamental and applications*, vol. 1, Plenum Press, New York, (1994).
- Boulos, M. I., Thermal plasma processing, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**, 107-1089, (1991).
- Boulos. M. I., New frontiers in thermal plasma processing. *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1007-1010, (1996).
- Bour J., Bardon J., Aubriet H., Del Frari D., Verheyde B., Dams R., Vangeneugden D. and Ruch D., Different ways to plasma-polymerize HMDSO in DBD configuration at atmospheric pressure for corrosion protection, *Plasma Proc. Polym.* **5**, 788-796 (2008).
- Braithwaite, N. St. J., Introduction to gas discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **9**, 517-527, (2000).
- Bredol, M. and Dieckhoff, H. S., Materials for Powder-Based AC-Electroluminescence, *Materials*, **3**, 1353-1374, (2010).
- Briggs, D., Rance, D. G., Kendall, C. R. and Blythe, A. R., Surface modification of poly(ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment, *Polymer*, **21(8)**, 895 - 900, (1980).
- Burkarter, E., Saul, C. K., Thomazi, F., Cruz, N. C., Roman, L. S. and

- Schreiner, W. H., Superhydrophobic electrosprayed PTFE, *Surface and Coatings Technology*, **202(1)**, 194–198, (2007).
- Capella, B. and Bonaccorso, E., Solvent-assisted nanolithography on polystyrene surfaces by use of the atomic force microscope, *Nanotechnology*, **18**, 155307–155313, (2007).
- Chandler, D., Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly, *Nature* **437**, 640–647, (2005).
- Cho, S. C., Hong, Y. C. and Uhm, H. S., Hydrophobic coating of carbon nanotubes by CH₄ glow plasma at low pressure, and their resulting wettability, *J. Mater. Chem.* **17**, 232–237, (2007).
- Dean, J. A., “Lange’s Handbook of Chemistry” 15th ed., McGRAW-HILL, INC., (1999).
- Do, Y. R., Park, D. H., Yang, H. Park, G., W., Wagner, B. K., Yasuda, K. and Summers, C. J., Uniform Nanoscale SiO₂ Encapsulation of ZnS Phosphors for Improved Aging Properties under Low Voltage Electron Beam Excitation, *Journal of The Electrochemical Society*, **148(10)**, G548–G551, (2001).
- El Dakrouri, Yan, J., Gupta, M. C., Laroussi, M. and Badr, Y., VUV emission from a novel DBD based radiation source. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **35**, L109–L114, (2002).
- Ellinas, K., Tserepi, A. and Gogolides, E., From Superamphiphobic to Amphiphilic Polymeric Surfaces with Ordered Hierarchical Roughness Fabricated with Colloidal Lithography and Plasma Nanotexturing, *Langmuir*, **27(7)**, 3960–3969, (2011).
- Furstner, R., Barthlott, W., Neinhuis, C. and Walzel, P., Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, **21**, 956–961, (2005).
- Gandhiraman, R. P., Daniels, S., Cameron, D. C., McNamara, B. P., Tully, E. and O’Kennedy, R., PECVD of biocompatible coatings on 316L stainless

- steel, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 1031-1035, (2005).
- Gandhiraman, R. P., Muniyappa, M. K., Dudek, M., Coyle, C., Volcke, C., Killard, A. J., Burham, P., Daniels, S., Barron, N., Clynes, M. and Cameron, D. C., Interaction of Plasma Deposited HMDSO-Based Coatings with Fibrinogen and Human Blood Plasma: The Correlation between Bulk Plasma, Surface Characteristics and Biomolecule Interaction, *Plasma Process. Polym.* **7**, 411 - 421, (2010).
- Ganesh, V., Anand Raut and Hemant Kumar Nair, A. Sreekumaran Ramakrishna, Seeram, A review on self-cleaning coatings, *Journal of materials chemistry*, **21(41)**, 16304-16322, (2011).
- Garbassi, F., Morra, M. and Occhiello, E., *Polymer surface from physics to technology*, John Willey & Sons LTD, 301-328, (1994).
- Good, R. J., Contact Angles and the Surface Free Energy of Solids, *Surface and Colloid Science*, **11**, 1-29 (1979).
- Goujona, M., Belmontea, T. and Henrion, G., 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).
- Guo, Z., Liang, J., Fang, J., Guo, B. and Liu, W., A Novel Approach to the Robust Ti6Al4V Based Superhydrophobic Surface with Crater like Structure, *Advanced Engineering Materials*, **9(4)**, 316-321, (2007).
- Gupta, B., Plasma processing: Some basic considerations. In: *Plasma Physics*, Wiley, Eastern Limited, 170-211, (1992).
- H. Schulz, H., Dreizler, A. and Wolfrum, J., *Springer handbook of Experimental Fluid Mechnics, Combustion Diagnostics Chapter*, 1241-1315, (2007).
- Han, S. D., Singh, I., Singh, D., Lee, Y. H., Sharma, G. and Han, C. H., Crystal growth of electroluminescent ZnS:Cu,Cl phosphor and it's TiO₂ coating by sol-gel method for thick-film EL device, *Journal of Luminescence, Amsterdam, NL*, **115(3-4)**, 97-103, (2005).

- Han, Sang-Do, Kim, Jung-Duk, Myung, Kwang-Shik, Lee, You-Hui, Yang, Hua and Singh, K. C., Uniform and continuous SiO₂ coating on ZnS phosphor, *Materials Chemistry & Physics*, **103(1)**, 89-94, (2007).
- Heberlein. J., New approaches in thermal plasma technology. *Pure Appl. Chem.* **74**, 327-335, (2002).
- Horiuchi, Y., Fujiwara, K., Kamegawa, T., Mori, K. and Yamashita, H., An efficient method for the creation of a superhydrophobic surface: ethylene polymerization over self-assembled colloidal silica nanoparticles incorporating single-site Cr-oxide catalysts, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8543-8546, (2011).
- Im, Won Bin, Yoo, Hyoung Sun, Vaidyanathan, Sivakumar, Kwon, Ki Hyuk, Park, Hyung Jun, Kim, Yong-II and Jeon, Duk Young, A novel blue-emitting silica-coated KBaPO₄:Eu²⁺ phosphor under vacuum ultraviolet and ultraviolet excitation, *Materials Chemistry and Physics*, **115**, 161-164 (2009).
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997).
- Jaworek, A., Sobczyk, A. T., Electro spraying route to nanotechnology: An overview, *Journal of Electrostatics*, **66(3 - 4)**, 197 - 219, (2008)]
- Jo, S. Y., Cho, S. C., Lee, H. and Uhm, H. S., "Hydrophobic Coating of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Using a HMDSO Glow Plasma under Low Pressure, *Journal of the Korean Physical Society*, **53(2)**, 641-645, (2008).
- John. P. I., "Plasma sciences and the creation of wealth". McGraw-Hill, (2005).
- Kakiuchi, H., Ohmi, H., Yamada, T., Yokoyama, K., Okamura, K. and Yasutake, K., 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).
- Kim, H. J. , Kim, H. G., Kang, I. G. and Choi, B. H., Atomic Layer Deposition of MgO nano-films on BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Blue Phosphors, *Advances in Physical Chemistry*, vol. 2011, Article ID 275695, 4 pages, 2011. doi:10.1155/2011/275695
- Kim, K. B., Koo, K. W., Cho, T. Y. and Chun, H. G., Effect of heat treatment on photoluminescence behavior of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphors, *Materials Chemistry and Physics*, **80(3)**, 682–689, (2003).
- Kim, M. J., Park, S. M., Lee, T. Y., Park, S. H., Kim, J. Y. and Yoo, J. B., Characterization of Brightness of Electroluminescent Device using Powder Phosphor composite with ZnO or TiO₂, *Advances in Science and Technology*, **55**, 150–153, (2008).
- Kim, S. S., Choe, H. H. and Yoon, N. S., Theoretical Investigation of Inductively Coupled CF₄ Discharges, *J. Korean Phys. Soc.* **52**, 300–307 (2008).
- Kogelschatz, U., Eliasson, B. and Walter, E., From ozone generator to flat television screens: history and future potential of dielectric barrier discharges. *Pure Appl. Chem.*, **71**, 1819–1828, (1999).
- Kogelschatz, U., Filamentary, patterned and diffuse barrier discharges. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **30**, 1401–1407, (2002).
- Kogelschatz, U., Hirth, M. and Eliasson, B., Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 1421–1437, (1987).
- Kogelschatz, U., Silent discharges for the generation of ultraviolet and vacuum ultraviolet excimer radiation. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1667–1674, (1990).
- Kominami, H., Nakamura, T., Sowa, T. K., Nakanishi, Y., Hatanaka, Y. and Shimaoka, G., Low voltage Cathodoluminescent Properties of Phosphors coated with In₂O₃ by sol-gel Method, *Appl. Surf. Sci.*, **113/114**, 519–522, (1997).

- Kwok, D. Y., Ng, H. and Neumann, A., W., Experimental Study on Contact Angle Patterns: Liquid Surface Tensions Less Than Solid Surface Tensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **225(2)**, 323-328, (2000).
- Lee, K. H., Cho, S. C., Jo, S. Y. and Uhm, H. S., Hydrophobic Coating of $Y_2O_3:Eu$ Phosphors by Using HMDSO/Toluene Plasma at Low Pressure and Their Wettability, *J. Korean Phys. Soc.*, **53(2)**, 631-635 (2008).
- Liu, H., Feng, L., Zhai, J., Jiang, L. and Zhu, D., Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity, *Langmuir*, **20**, 5659-5661, (2004).
- Liu, Y., Tang, J., Wang, R., Lu, H., Li, L., Kong, Y., Qi, K. H. and Xin, J. H., Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles, *J. Mater. Chem.* **17**, 1071-1078, (2007).
- Luo, S., Liour, S. S. and Yu, H., Perfluoro-functionalized PEDOT films with controlled morphology as superhydrophobic coatings and biointerfaces with enhanced cell adhesion, *Chem. Commun*, **46**, 4731-4733, (2010).
- Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K. K. and Rutledge, G. C., Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition, *Macromolecules*, **38(23)**, 9742-9748, (2005).
- Martines, E., Seunarine, K., Morgan, H., Gadegaard, N., Wilkinson, C. D. W. and Riehle, M. O., Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns, *nano. Lett.*, **5(10)**, 2097-2103, (2005).
- Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K. and Wanabe, T., Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminum Acetylacetonate, *Adv. Mater.* **11**, 1365-1368 (1999).
- Nehra, V., Kumar, A. and Dwivedi, H. K., Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources, *International Journal of Engineering*, **2(1)**, 53-68, (2010).
- Owens, D. K. and Wendt, R. C., Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 1741-1747, (1969).
- Petit-Etienne, C., Tatoulian, M., Mabilie, I., Sutter, E. M. M. and

- Arefi-Khosari, F., Deposition of 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).
- Pfender. E., Thermal plasma processing in nineties, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 591-606, (1988).
- Pfender. E., Thermal plasma technology: Where do we stand and where are we going, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **19**, 1-31, (1999).
- Qian, B., and Shen, Z., Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates, *Langmuir*, **21**, 9007-9009, (2005).
- Rauscher, H., Perucca, M. and Buyle, G., "Plasma Technology for Hyperfunctional Surface", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2010).
- Reddy, S., Arzt, E. and Campo, A., Bioinspired Surfaces with Switchable Adhesion, *Adv. Mater.*, **19(22)**, 3833-3837, (2007).
- Schulz, H., Dreizler, A. and Wolfrum, J., Springer handbook of Experimental Fluid Mechanics, Combustion Diagnostics Chapter, 1241-1315, (2007).
- Shafirin, E. G. and Zisman, W. A., Constitutive Relations in the Wetting of low Energy Surfaces and the Theory of the Retraction Method of Preparing Monolayers, *J. Phys. Chem.*, **64(5)**, 519-524, (1960).
- Shiu, J. Y., Kuo, C. W., Chen, P. and Mou, C. Y., Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography, *Chem. Mater.*, **16**, 561-564, (2004).
- Teng, X., Zhuang, W., Huang, X., Cui, X. and Zhang, S., Luminescent Properties of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Phosphors Coated with Y₂SiO₅, *Journal of Rare Earths*, **24(2)**, 143-145, (2006).
- Theil, J. A., Brace, J. G. and Knoll, R. W., Carbon content of silicon oxide films deposited by room temperature plasma enhanced chemical vapor

- deposition of hexamethyldisiloxane and oxygen, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **12(4)**, 1365-1370 (1994).
- Topala, I., Asandulesa, M., Spridon, D. and Dumitrascu, N., Hydrophobic Coatings Obtained in Atmospheric Pressure Plasma, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **37(6)**, 946-950 (2009).
- van Oss, C. J., Chaudhury, M. K. and Good, R. J., Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic System, *Chem. Rev.*, **88**, 927-941, (1988).
- van Oss, C. J., Chaudhury, M. K. and Good, R. J., Monopolar surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, **28**, 35 - 64, (1987).
- Venkatramani. N., Industrial plasma torches and applications, *Current Science*, **83**, 254-262, (2002).
- Vogelsang, A., Ohl, A., Forest, R., Schrder, K. and Weltmann, K.-D. Hydrophobic Coatings Deposited with an Atmospheric Pressure Microplasma Jet, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 485201, (2010).
- Wagner, H. E., Brandenburg, R., Kozlov, K. V., Sonnenfeld, A., Michel, P. and Behnke, J. F., The barrier discharge: basic properties and application to surface treatment, *Vacuum*, **71**, 417-436, (2003).
- Wang, F., Song, S. and Zhang, J., Surface texturing of porous silicon with capillary stress and its superhydrophobicity, *Chem. Commun.*, **28**, 4239-4241, (2009).
- Wisdom, K. M., Watson, J. A., Qu, X., Liu, F., Watson, G. S. and Chen, C.-H., Self-cleaning of superhydrophobic surfaces by self-propelled jumping condensate, *PNAS*, **110(20)**, 7992-7997, (2013).
- Wolter, M., Bornholdt, S., Hackel, M. and Kersten, H., Atmospheric pressure plasma jet for treatment of polymers, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **37(2)**, 730-734, (2009).
- Xiu, Y., Zhang, S., Yelundur, V., Rohatgi, A., Hess, D. W. and Wong, C. P., Superhydrobic and low light reflectivity silicon surfaces fabricated by

- hierarchical etching, *Langmuir*, **24**, 10421–10426, (2008).
- Xu, L., Chen, W., Mulchandani, A. and Yan, Y., Reversible conversion of conducting polymer films from superhydrophobic to superhydrophilic, *Angew. Chem. Int. ed.*, **44**, 6009–6012, (2005).
- Xu, X., Dielectric barrier discharge-properties and applications, *Thin Solid Films*, **390**, 237–242, (2001).
- Yang, M., Yuan, J. and Yue, P., Fabrication of titania nanocoatings on ZnS-type phosphors using the titanium diethanolamine as the precursor in an aqueous solution, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **47(2)**, 115 - 118, (2008).
- Yoon, M., Kim, Y. and Cho, J., Multifunctional colloids with optical, magnetic, and superhydrophobic properties derived from nucleophilic substitution-induced layer-by-layer assembly in organic media, *ACS Nano*, **5**, 5417–5426, (2011).
- Young, T., An Essay on the Cohesion of Fluids, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **95**, 65 - 87, (1805).
- Yoshinari, M., Hayakawa, T., Matsuzaka, K., Inoue, T., Oda, Y. Shimono, M., Ide T. and Tanaka, T., Oxygen plasma surface modification enhances immobilization of simvastatin acid, *Biomedical Research*, **27(1)**, 29–36, (2006).
- Yuan, J., Chen, D., Yang, M. and Yue, P., Fabrication of titania nanocoatings on ZnS-type phosphors using titanium precursor modified by glacial acetic acid, *Materials Letters*, **61(30)** . 5265–5267, (2007).
- Yuan, J., Hao, C. and Li, Z., Fabrication and characterization of silica nanocoatings on ZnS phosphors using sodium silicate as the precursor, *Materials Letters*, **62(12/13)**, 1782–1784, (2008).
- Yuan, J., Kajiyoshi, K., Sasaoka, H. and Nishimura, K., Fabrication and characterization of silica nanocoatings on ZnS phosphor particles, *Nanotechnology*, **18(9)**, 095607–095607, (2007).

Zhu, L., Xiu, Y., Xu, J., Tamirisa, P. A., Hess, D. W. and Wong, C.,
Superhydrophobicity on two-tier rough surfaces fabricated by controlled
growth of aligned carbon nanotube arrays coated with fluorocarbon,
Langmuir, **21**(24), 11208-11212, (2005).

<http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/aromaticsir.html>

<http://srdata.nist.gov/xps/selectEnergyType.aspx>