

플라즈마 소수성 코팅을 이용한 실리케이트계 황색형광체의 내구성 개선에 관한 연구

장두일 · 조진오 · 고란영 · 이상백 · 목영선[†]

제주대학교 생명화학공학과
690-756 제주도 제주시 제주대학로 102
(2013년 1월 30일 접수, 2013년 2월 26일 채택)

Plasma-mediated Hydrophobic Coating on a Silicate-based Yellow Phosphor for the Enhancement of Durability

Doo Il Jang, Jin Oh Jo, Ranyoung Ko, Sang Baek Lee and Young Sun Mok[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University,
102 Jejudaehakno, Jeju-si, Jeju Special Self-Governing Province 690-756, Korea
(Received 30 January 2013; accepted 26 February 2013)

요 약

본 연구에서는 실리케이트계 황색 형광체($\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$)의 신뢰성 향상을 위하여 대기압 유전체장벽방전 플라즈마를 이용하여 hexamethyldisiloxane (HMDSO, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$)을 형광체 분말에 코팅하였다. 플라즈마 코팅 후의 형광체 분말 특성은 주사전자현미경(scanning electron microscope), 투과전자현미경(transmission electron microscope), 형광분광광도계(fluorescence spectrophotometer) 및 접촉각측정기(contact angle analyzer)를 이용하여 조사되었다. 형광체 분말의 플라즈마 코팅 후 접촉각이 133.0° (물)와 140.5° (글리세롤)로 증가하여 표면이 소수성으로 변화되었음을 확인하였으며, 광발광(photoluminescence)은 최대 7.8%의 향상을 나타냄을 알 수 있었다. 플라즈마 코팅 후 형광체 표면의 주사전자현미경 및 투과전자현미경 사진을 통해 난알형상의 표면조직이 박막 코팅 층으로 덮여 있고, 코팅 층은 31~46 nm 가량의 두께로 형성되어 있음을 확인하였다. 발광다이오드(3528 1 칩 LED)에 형광체를 실장한 후 85°C 와 85% 상대습도에서 1,000시간 동안 신뢰성 테스트(85-85 Test)를 수행한 결과 코팅이 되지 않은 경우와 비교하여 코팅후의 형광체가 광도 저하율에서도 개선 효과를 보이는 것으로 나타났다. 본 연구의 유전체장벽방전 플라즈마 코팅 방법은 불규칙한 입자 형태의 형광체 분말 표면을 입체적으로 코팅하여 제품의 신뢰성을 향상시킬 수 있는 방법으로 판단된다.

Hydrophobic coating on a silicate-based yellow phosphor ($\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$) was carried out by using hexamethyldisiloxane (HMDSO) precursor in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma reactor, eventually to improve the long-term stability and reliability of the phosphor. The phosphor powder samples were characterized by a scanning electron microscope (SEM), a transmission electron microscope (TEM), a fluorescence spectrophotometer and a contact angle analyzer. After the coating was prepared, the contact angle of the phosphor powder increased to 133.0° for water and to 140.5° for glycerol, indicating that a hydrophobic layer was formed on its surface. 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 plasma-mediated method proposed in this work may be applicable to the formation of 3-dimensional coating layer on irregular-shaped phosphor powder, thereby improving the reliability.

Key words: Hydrophobic Coating, Silicate Phosphor, Dielectric Barrier Discharge, Hexamethyldisiloxane

1. 서 론

유리품-활성화 스트론튬 오토실리케이트($\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$)는 고효율의 황색 발광 형광체로서 가장 일반적으로 사용되고 있는 상용

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+}) 형광체를 대체할 수 있는 유망한 후보군의 하나이다. $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 넓은 파장 범위의 스펙트럼과 우수한 광전송 특성 등의 장점이 있으며, 발광다이오드(light emitting diode, LED) 제작에 널리 사용될 수 있다. 최근 LED의 응용 영역이 확장됨에 따라 소수성(발수성) 코팅을 통한 내구성 향상에 많은 관심이 일고 있다. 형광체의 소수성 코팅은 안정적인 빛의 방출, 발수성 개선,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: smokie@jejunu.ac.kr

장시간 안정성 등 많은 이점들이 있으며, 현재 화학기상증착(chemical vapor deposition), 솔젤법(sol-gel process), 원자층 증착(atomic layer deposition), 플라즈마 공정(plasma process) 등 많은 방법들이 소수성 코팅에 이용되고 있다. 이중 플라즈마 공정은 벌크 성질은 변화시키지 않으면서 다양한 물질에 소수성 층을 생성시킬 수 있는 방법으로[1-3], 발수성, 광학 특성, 층의 두께와 같은 특정 성질들이 전구 기체 종류나 플라즈마 변수 등에 의해 쉽게 조절될 수 있는 장점이 있다.

코팅에 이용될 수 있는 플라즈마 공정은 크게 저압 플라즈마와 대기압 플라즈마로 구분할 수 있는데, 저압 플라즈마 공정의 경우는 진공장비의 설치비 및 유지비 그리고 공간상의 제약 등 경제성 측면에서 여러 문제가 있으므로, 유전체 방전(dielectric barrier discharge, DBD)이나 마이크로웨이브 방전(microwave discharge)과 같은 대기압 플라즈마의 사용이 바람직하다[4]. 대기압 플라즈마 공정은 사용이 간편하고 효과적이며 상대적으로 저비용의 공정으로서 재료의 표면 처리에 있어서 이 기술에 대한 관심이 증가하고 있다[5]. Topala 등[3]은 DBD 플라즈마를 사용하여 유리 및 실리콘 기질에 소수성 폴리스타이렌 필름을 안정적으로 증착시킨 사례를 보고하였으며, Vogelsang 등[6]은 대기압 플라즈마 제트를 이용하여 불화탄소를 중합시켜 코팅하였다. 현재 플라즈마를 유리, 목재, 실리콘, 직물과 같은 다양한 기질의 소수성 코팅에 적용한 사례는 다수 보고되어 있으나, 형광체의 코팅에 적용한 사례, 특히 대기압 플라즈마를 이용한 사례는 보고되어 있지 않다. Lee 등[1]은 1 Torr의 저압에서 글로우 방전 플라즈마를 사용하여 $Y_2O_3:Eu$ 형광체의 소수성 코팅을 수행한 바 있으며, 플라즈마 처리에 의해 형광체의 발수성이 크게 향상되었다고 보고하였다. 그러나 위에 언급한 바와 같이 저압 플라즈마 공정의 경우는 진공 시스템의 필요성이 주요 단점이다. 이에 반해 대기압 플라즈마는 상대적으로 저렴하고 단순한 장치들을 사용하며, 여러 종류의 전구 기체를 사용하여 쉽게 소수성 코팅을 할 수 있는 방법을 제공한다. 대기압 플라즈마 공정은 불규칙적인 입자의 표면 전체를 입체적으로 코팅할 수 있게 해주며, 투입 전력, 전구기체의 유량, 처리 시간과 같은 운전 변수들을 서로 독립적으로 조절할 수 있으므로 다양한 처리조건하에서 기질의 표면 특성을 쉽게 최적화시킬 수 있다.

본 연구의 목적은 대기압 및 상온 조건에서 플라즈마를 이용하여 유러븀-활성화 스트론튬 오쏘실리케이트 형광체 분말 표면에 안정적인 소수성 코팅 층을 형성하는 것이다. 본 연구에서는 플라즈마 생성을 위하여 실린더 형상의 DBD 반응기를 이용하였다. 플라즈마 소수성 코팅을 위한 전구물질은 hexamethyldisiloxane였으며, 운반기체(carrier gas)는 아르곤이었다. 플라즈마에 의해 처리된 형광체 분말 시료는 접촉각(contact angle) 측정, 표면 자유에너지 계산, 주사전자현미경, 투과전자현미경, 광발광, X-선 광전자 분광 등의 방법으로 분석되었으며, 발광다이오드에 형광체를 실장한 후 85 °C와 85% 상대습도 조건에서 1,000시간 동안 신뢰성 테스트(85-85 Test)를 통해 장시간 안정성을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 물질 준비

본 연구에 이용된 유러븀(europium)이 도핑된 스트론튬 오쏘실리케이트($Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$)는 (주)포스포에서 생산되고 있는 상용 제품(제

품번호: PA565F1)이다. 본 형광체 시료의 결정구조는 X-선 회절 장치(XRD-6000, Shimadzu)를 사용하여 산란각 10~80° 영역에서 조사되었으며, 예비 실험을 통해 결정구조가 코팅 이후에도 변화가 없음을 확인하였다. 입도분석기(particle size analyzer S3500, Microtrac Inc.)로 분석한 결과 형광체 분말은 4.2~33.9 μm 의 입도 분포를 보이며, 9.2~20.9 μm 의 입자가 90% 이상을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 소수성 코팅을 위한 전구물질은 필름 코팅 분야에서 널리 사용되고 있는 저독성의 hexamethyldisiloxane (HMDSO; $C_6H_{18}OSi_2$; 화학식량: 162.38 g/mol)로서 Sigma-Aldrich사 제품을 사용하였다. HMDSO는 액상물질로서 운반기체인 아르곤에 포화시켜 플라즈마 반응기로 주입되었다.

2-2. 실험장치 및 방법

DBD 플라즈마 반응기를 포함한 형광체 코팅 실험장치의 구성은 Fig. 1과 같다. 전체적으로 밀폐된 구조의 DBD 반응기 내부에는 일정량의 형광체 분말(10 g)이 놓여 있으며, 아르곤과 HMDSO 혼합기체가 반응기로 유입된다. 아르곤의 유량은 유량계에 의해 $1.0 L min^{-1}$ 로 조절되었다. HMDSO는 액상으로서 유리용기에 담겨져 있으며, 유리용기는 일정한 증기압을 위해 20 °C를 유지하고 있는 항온수조 내에 설치되었다. 유리용기에는 산기관(diffuser)이 잠겨 있는데, 아르곤이 산기관을 통해 미세 기포 형태로 상승하며 HMDSO로 포화된다. 이 온도에서 아르곤에 포함된 HMDSO의 함량은 증기압에 의해 약 4.3%(v/v)인 것으로 계산되었다. Fig. 2는 실린더 형상의 DBD 플라즈마 반응기를 나타낸다. 이 반응기는 4.0 mm 두께의 스테인레스 스틸 볼트와 석영관(내경: 21 mm; 외경: 25 mm; 길이: 300 mm)으로 제작되었다. 스테인레스 스틸 볼트는 고전압이 인가되는 방전 전극이며, 양쪽 끝이 타공된 스테인레스 스틸 관에 접합되어 있다. 아르곤과 HMDSO 혼합기체는 테플론 관을 거쳐 스테인레스 스틸

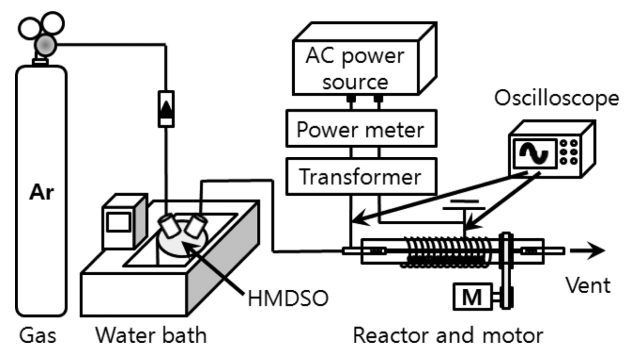


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup.

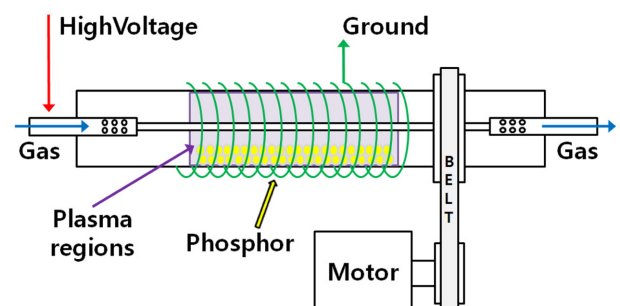


Fig. 2. Schematic diagram of the dielectric barrier discharge reactor.

관의 구멍들을 통해 유입 및 유출된다. 석영관의 외부 표면에는 구리선이 감겨져 있으며, Y-자 형 집지 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 19.2 kV(첨두치)의 교류 고전압(주파수: 60 Hz)이 인가되었다. 형광체 분말을 균일하게 소수성 코팅하기 위하여 DBD 반응기를 교류 모터와 벨트를 이용하여 저속으로(2 rev s^{-1}) 회전시켰다. DBD 반응기의 밀폐를 위하여 타공 스테인레스 스틸 관을 밀폐형 세라믹 베이킹에 체결하여 테플론 관에 연결하였다.

DBD 반응기에 인가된 전압은 1000:1 고전압 프로브(PHV4-2934, LeCroy)와 디지털 오실로스코프(Wavejet 354A, Lecroy)를 이용하여 측정하였다. 입력 전력은 디지털 전력측정기(Power manager, Dawon DNS Co.)를 이용하여 측정하였으며, 20 W로 고정되었다. 플라즈마 코팅 시간은 5, 10, 15, 20 min 이었다. DBD 반응기에서 소모된 방전전력은 Lissajous 전압-전하 선도를 이용하여 측정하였다[7]. Lissajous 전압-전하 선도에 의한 방전전력 측정 방법은 DBD 반응기에 대용량의 캐패시터를 직렬로 연결하면 각각의 캐패시터에 충전되는 전하량은 동일하다는 원리를 이용하는 방법이다. DBD 반응기에 직렬로 연결된 대용량 캐패시터($1.0 \mu\text{F}$) 양단의 전압을 10:1 전압 프로브(HP9060)를 사용하여 측정함으로써 전하량을 측정하였다.

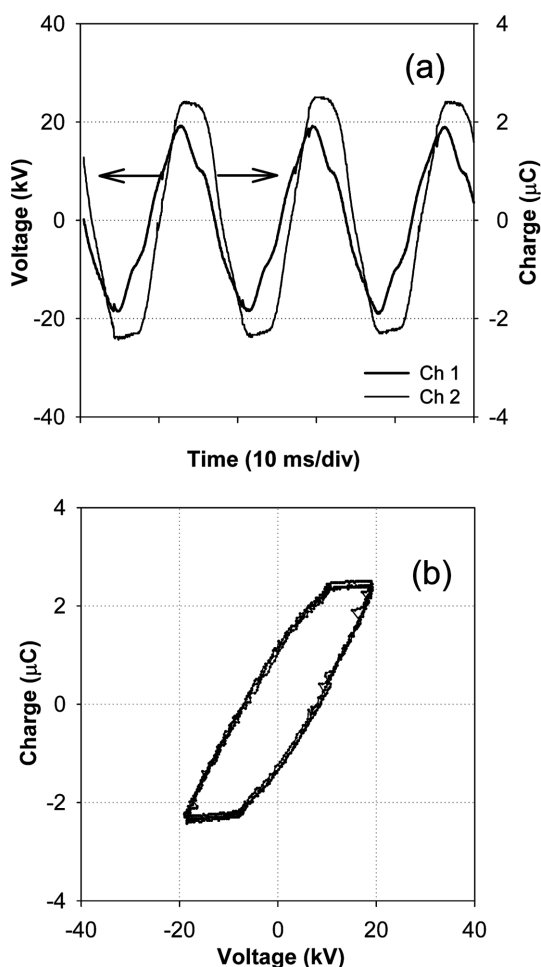


Fig. 3. Voltage-current waveform (a) and the corresponding Lissajous plot (b).

Fig. 3(a)는 전압 파형과 전하 파형을 나타내며, Fig. 3(b)는 Lissajous 전압-전하 선도를 나타낸다. Fig. 3(b)에서 평행사변형 면적은 교류 1주기 당 DBD 반응기에서 소모된 에너지를 나타내며, 이 면적에 주파수(60 Hz)를 곱하면 방전전력이 얻어지는데, 이 경우는 방전전력이 4.1 W인 것으로 계산되었다.

2-3. 분석

형광체 분말의 입자크기 분포는 입도분석기(Particle Size Analyzer, S3500, Microtrac Inc.)를 이용하여 분석하였다. 형광체의 광발광(photoluminescence, PL) 특성은 형광분광광도계(fluorescence spectrophotometer, F-7000, Hitachi)를 이용하여 500~700 nm 영역에서 조사되었다. 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 이용하였다. 코팅 후 형광체 표면 성분 분석에는 에너지 분산형 X-선 분광기(energy dispersive X-ray spectrophotometer, EDS, X-MAX, Oxford instrument)가 이용되었다. 코팅 층의 표면에너지 및 발수성은 접촉각측정기(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 이용하였다. 코팅 층의 두께 측정에는 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM, JEM-2000 FX-II, JEOL)을 이용하였다.

소수성 코팅된 형광체 분말의 내구성 및 신뢰성 향상 정도를 파악하기 위하여 CTL사의 3528 패키지($3.5 \text{ mm} \times 2.8 \text{ mm} \times 1.9 \text{ mm}$; 발광 대역: $452.5 \text{ nm} \pm 2.5 \text{ nm}$) 1 칩(chip)에 형광체를 실장하여 LED (20 mA, 3 V)를 제작하였다. 실리콘 봉지재료는 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 검사를 실시하였다. 85 °C와 85% 상대습도 조건에서의 테스트는 시판되는 형광체의 신뢰성 평가에 적용되는 방법의 일종이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 형광체 분말의 광발광 특성

Fig. 4는 코팅 시간을 5~20 min으로 변화시키며 처리한 형광체의 광발광(PL) 및 여기(excitation) 스펙트럼이며, reference는 코팅이 안된 형광체를 나타낸다. 본 연구에서 사용한 실리케이트 형광체는 380 nm 주변의 넓은 여기 밴드(band)를 나타내고 있는데, 이결과는 이 형광체가 근자외선에 의해 효과적으로 여기됨을 의미한다. 바닥상태의 Eu^{2+} 이온은 에너지를 흡수하여 더 높은 전자상태로 여기되는데, 그 결과 같이 Eu^{2+} 이온의 5d-4f 전이에 의해서 최대 PL이 570 nm에서 나타났다. 480~700 nm 범위의 넓은 발광 밴드는 Eu^{2+} 이온이 Sr_2SiO_4 모체와 강한 결합 상호작용(coupling interaction)을 하기 때문이다[8]. 코팅되지 않은 형광체와 비교했을 때, Fig. 4에 삽입된 그림과 같이 플라즈마로 소수성 코팅된 형광체는 코팅 시간에 따라 1.7~7.8%의 PL 향상효과를 나타내었다. 코팅 시간별로 PL이 일정한 경향을 보이지는 않았으나, 플라즈마 코팅에 의해 PL이 향상된다는

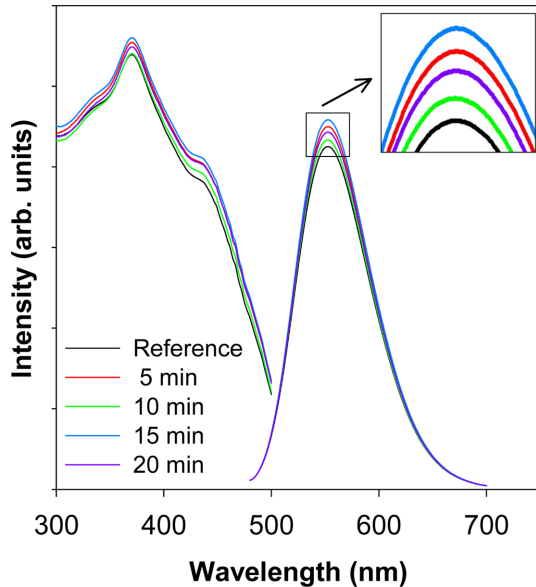


Fig. 4. Photoluminescence spectra of the HMDSO-coated phosphors taken at different treatment times.

Table 1. Color coordinate variations of the un-coated and HMDSO-coated phosphors taken at different treatment times in the CIE 1931 color space

time	CIE _x	Δ _x	CIE _y	Δ _y
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

것은 분명하다. 후처리 공정을 통하여 표면특성이 개선되어진 형광체에 있어서 발광파장이 바뀌는 파장변이가 일어나는 것은 실용화 측면에서 바람직하지 않다. Fig. 4와 같이 본 연구에서 사용한 코팅방법은 파장변이를 일으키지 않았다. 한편, 발광파장의 반치폭 (full width at half maximum)이 좁아진다는 것은 1931 색좌표계 (CIE 1931 color coordinator)에서 색의 순도가 높아짐을 의미한다. Fig. 4에서 발광파장의 반치폭이 67.2에서 66.5까지 조금씩 감소함을 알 수 있었는데, 이 결과는 코팅에 의해 색의 순도가 향상되었음을 나타낸다.

Table 1은 코팅 시간에 따른 형광체의 색좌표 변화를 나타낸다. 플라즈마 코팅 후의 형광체 분말을 LEOS (OPI-100, 광전자정밀)로 측정한 결과 색좌표 변화는 CIE_x의 경우 최대 0.0129, CIE_y의 경우는 최대 0.022로 코팅이 형광체의 광특성에는 특별한 영향을 주지 않았음을 알 수 있다. 결론적으로 HMDSO를 이용한 코팅은 형광체의 성능향상에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 파악되었다.

3-2. 형광체 분말의 표면 특성 변화

Fig. 5는 플라즈마 코팅 전후 형광체 표면의 주사전자현미경 사진이다. 플라즈마 처리과정에서 자유전자나 여기된 아르곤 분자와 같은 활성성분과의 충돌에 의해 HMDSO 전구체의 분해가 일어나며, 분해된 분자조각들이 형광체 표면에 증착되어 얇은 소수성 층을 형성하게 된다. 플라즈마 코팅 전의 형광체에서는 난알형상의 표면조직

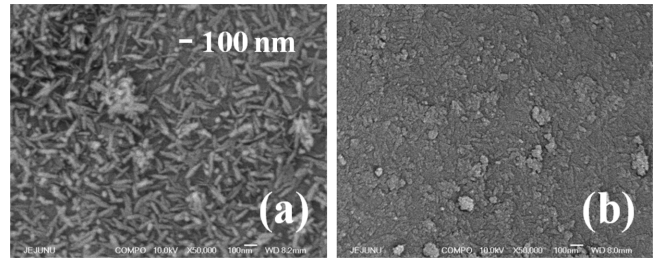


Fig. 5. SEM images of un-coated (a) and HMDSO-coated phosphors (treatment time: 10 min) (b).

이 관찰되었으나(a), 코팅 후에는 피막의 형성으로 인해 표면이 매끈해졌다(b). EDS를 이용한 분석결과 코팅 전후 표면의 성분은 오차범위 이내로 유사함을 확인하였다.

접촉각에 변화가 일어나는 현상은 계면의 자유에너지 변화에 기인하며, 친수성이 양호한 물질에서는 각이 작아지고 소수성이 강한 물질에서는 각이 커지게 된다[9]. 계면의 자유에너지는 접촉각 측정을 통한 간접적인 방법으로 계산될 수 있다. 접촉각을 이용하여 표면에너지를 구하는 Owens-Wendit 모델은 물과 글리세롤 두 개의 측정용액을 필요로 하며[2], 이 모델과 측정된 접촉각을 이용하여 표면에너지를 계산한 결과 플라즈마 코팅에 의해 표면 자유에너지가 77.04 mJ/m²에서 3.71 mJ/m²으로 감소하였음을 확인하였다[2,9]. Fig. 6(a)와 같이 플라즈마 코팅 전의 형광체 분말은 물에 가라앉으나, 20 min 동안 플라즈마 코팅 후에는 표면의 소수성 증가로 인해 분말이 전부 물에 뜨게 된다. 플라즈마 코팅 후의 접촉각은 133.01°(물)와 140.51°(글리세롤)였다. HMDSO에 의한 박막 층의 형성은 표면 결함을 줄여주어 표면 자유에너지를 감소시키고, 이에 따라 Fig. 4에서와 같이 PL이 향상된다[10]. 그밖에 소수성 코팅에 의한 화학퍼텐셜과 전기퍼텐셜의 변화는 전자-정공 재결합 속도를 증가시킬 수 있는데, 이 또한 PL 향상을 부분적으로 설명할 수 있다[11,12].

Fig. 7은 형광체의 FTIR 스펙트럼을 코팅 시간별로 나타낸 것이다. 코팅시간에 따라 Si-CH₃ symmertric bond bending (1,250 cm⁻¹)이 증가하였고, CH₂ symmetric stertching (2,852 cm⁻¹)과 CH₃ antisymmetric stretching 진동(2,922 cm⁻¹)은 감소하였으며, 2,957 cm⁻¹ 자리에서 CH 피크가 점차 증가됨을 알 수 있었다. 문헌의 결과에서 관찰되는 peak (Si-C: 851 cm⁻¹; Si-O-Si: 444.44 cm⁻¹, 805.56 cm⁻¹, 1111.11 cm⁻¹; Si-OH: 944.44 cm⁻¹; Si(CH₃)_x: 861.12 cm⁻¹, 1277.77 cm⁻¹; Si-(CH₃)₂: 790 cm⁻¹; Si-CH₃: 1,246 cm⁻¹ bending, 924 cm⁻¹ rocking or wagging)중 일부는 형광체의 주요 peak에 묻혀서 확인되지 않았다[4,13,14]. Fig. 8은 플라즈마 코팅 전후의 성분 변화에 대한 XPS

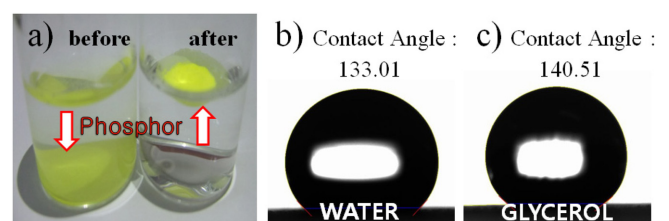


Fig. 6. Comparison of the wettability for the un-coated (left) and HMDSO-coated phosphor powders (right) (a), water contact angle (b) and glycerol contact angle (c).

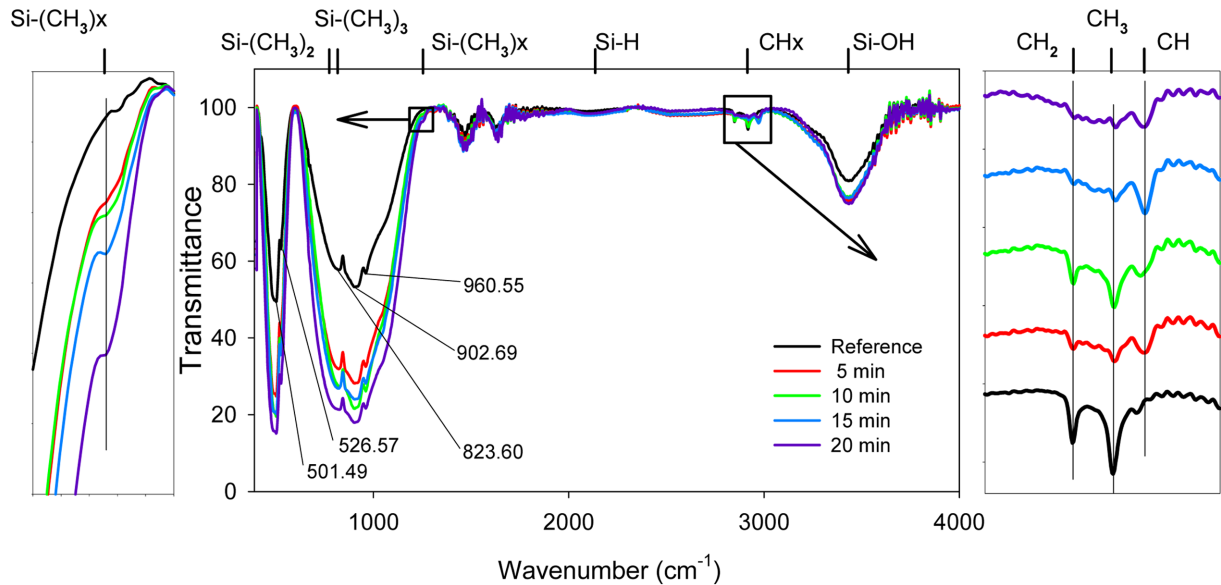


Fig. 7. FTIR spectra of the un-coated (reference) and HMDSO-coated phosphors taken at different treatment times.

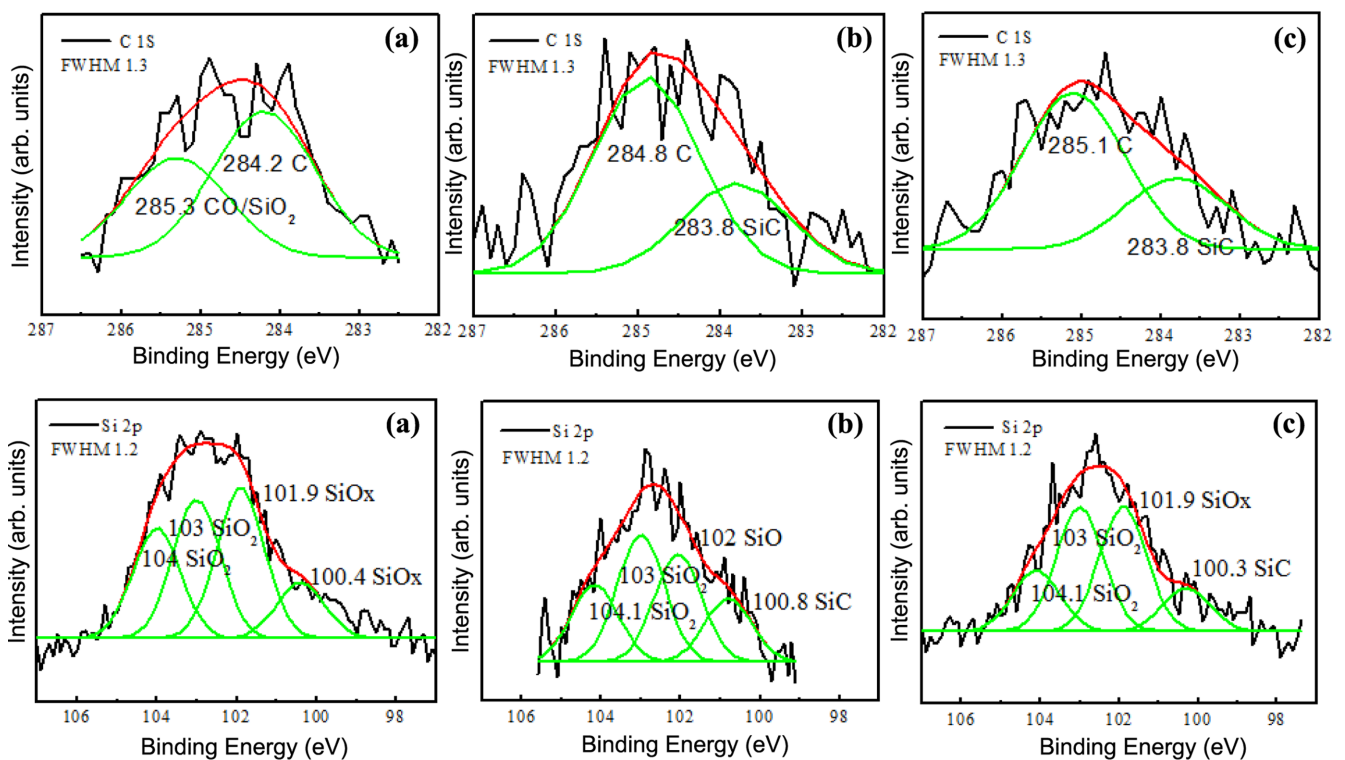


Fig. 8. High-resolution core-level C 1s and Si 2p spectra of the un-coated (a) and HMDSO-coated phosphors (treatment time: 10 min (b); 20 min (c)).

분석결과이다. Fig. 8과 같이 코팅전의 상용 형광체 (a)에서는 발견되지 않던 SiC peak가 플라즈마 코팅에 의해 생성되었다(b-c)[14]. 위의 FTIR 스펙트럼 및 XPS 분석결과로부터 HMDSO가 Si-(CH₃)_y 형태로 코팅되었음을 알 수 있다. 코팅된 형광체 분말의 투과전자현미경 사진이 Fig. 9에 제시되어 있다. 형광체 표면의 경계선 부분을 자세히 관찰해보면 Fig. 9 내의 삽입 그림과 같이 코팅 층의 두께는 31~45.5 nm이다.

3-3. 3528 패키지(package; PKG) 1 chip에 실장한 결과(85-85 test 결과)

CTL사의 3528패키지 1칩에 형광체를 실장하여 고온 다습 조건(85 °C 및 85% 상대습도)에서 1,000시간 동안 신뢰성 평가를 수행하였다. 분말상태의 형광체는 색차표 변화가 문제되지 않으나, 실장 후 LEOS 측정에 의한 색차표 변화는 그 변화의 폭이 색차표에서 $x=0.01$, $y=0.01$ 미만이어야 신뢰성을 보여준다고 할 수 있다. Fig. 10

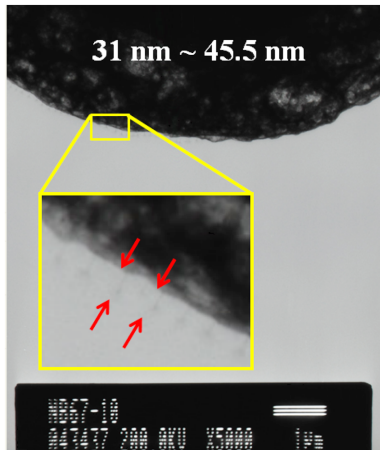


Fig. 9. TEM Image of HMDSO-coated phosphor powder, coating thickness given in the inset (treatment time: 10 min).

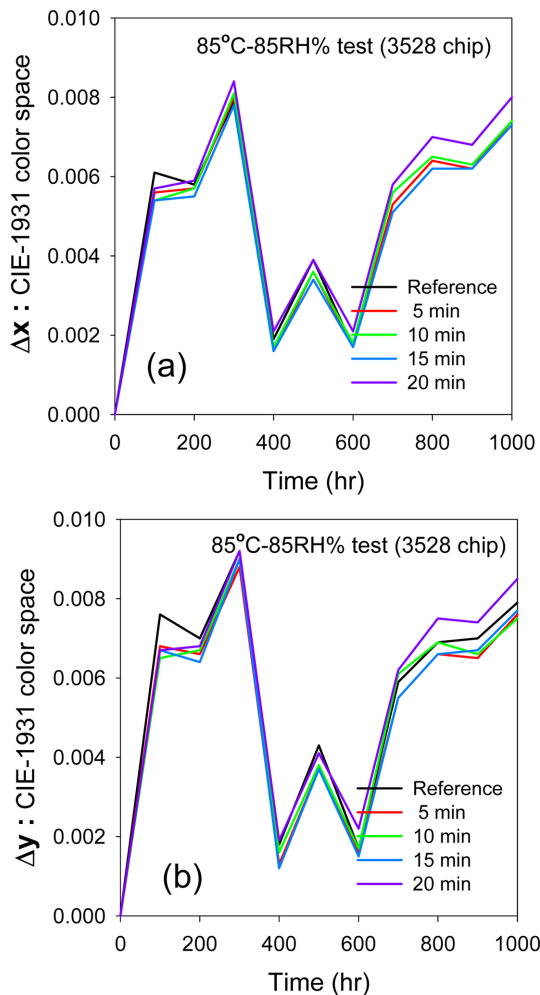


Fig. 10. Color coordinate variations of the un-coated and HMDSO-coated phosphor. (a) X-coordinates; (b) Y-coordinates.

과 같이 본 연구방법에 의해 코팅된 형광체는 CIE_x 값 0.008 이내 (a), CIE_y 값은 0.009 이내(b)로 고온 다습 조건에서 장시간동안 뛰어난 안정성을 보여주었다. 고온 다습 조건에서의 광도 저하율(신뢰도)은 Fig. 11과 같이 코팅시간에 따라 기존 상용형광체 대비 최소 1.14%에서 최대 4.35%의 보다 안정된 변화를 나타내었다. 본 결과

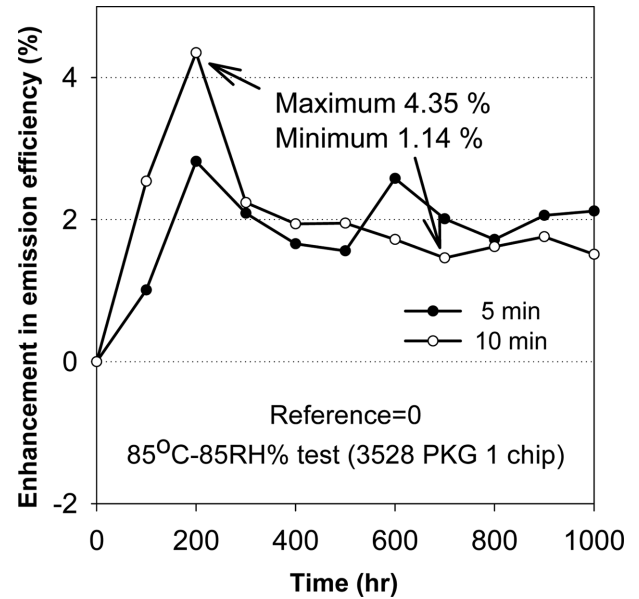


Fig. 11. Reliability tests conducted on the HMDSO-coated phosphor powders.

와 같이 신뢰성이 향상된 것은 플라즈마 코팅시 형성된 소수성 층이 형광체와 봉지재의 반응을 막아주고 외부의 수분이 형광체 내부로 침투되는 것을 막아주었기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 코팅에 의한 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 상용 형광체의 신뢰성 향상에 대해 살펴보았다. 유전체장벽방전 플라즈마 코팅 방법은 불규칙한 입자 형태의 분말에 대한 새로운 소수성 코팅방법이며, 본 연구를 통하여 얻어진 주요 결과는 다음과 같다.

(1) 실리케이트계 형광체의 단점으로 알려져 있는 습기에 취약한 형광체의 표면을 소수성으로 효과적으로 변화시킬 수 있었다. FTIR 및 XPS 분석결과 코팅층의 성상은 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_y$ 인 것으로 판단된다.

(2) 플라즈마 코팅전보다 코팅후의 형광체가 더 높은 광도를 보여 주었으며, 이는 형광체 표면의 결함이 줄어들어 표면 자유에너지가 감소되었기 때문이다. 코팅전의 형광체는 난알형상의 표면조직을 보여주었으나, 코팅 후에는 31~45.5 nm 두께의 피막 형성으로 표면이 매끈해졌다.

(3) 고온 다습 조건의 장시간 테스트 결과, 플라즈마 코팅된 형광체의 CIE 색좌표 변화는 $\Delta x=0.008$ 이내, $\Delta y=0.009$ 이내로서 안정성이 뛰어났다. 또한 기존 상용 제품보다 최소 1.14%에서 최대 4.35%로 광도저하율이 향상되었다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 기술혁신인력양성사업(과제번호:07-002; 제주대산학:2012-0135)으로 수행된 연구결과입니다. 또한 한국기초과학지원연구원의 부산센터에서 ESCALAB250 XPS system (Theta Probe XPS system)을 이용한 분석 도움에 감사드립니다.

참고문헌

1. 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).
2. Jo, S. Y., Cho, S. C., Lee, K. H. and Uhm, H. S., "Hydrophobic Coating of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Using a HMDSO Glow Plasma under Low Pressure," *J. Korean Phys. Soc.*, **53**(2), 641-645(2008).
3. 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).
4. J.-H. Kim, W.-Y. Yang, and Y.-B. Hahn, "Structural, Optical and Electrical Properties of N-doped ZnO nanofilms by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(3) 357-360(2011).
5. 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).
6. Fang, J., Huang, Y., Li, X. and Dou, X., "Aggregation and Surface-enhanced Raman Activity Study of Dye-coated Mixed Silver-gold Colloids," *J. Raman Spectrosc.*, **35**, 914-920(2004).
7. Vogelsang, A., Ohl, A., Foest, R., Schröder K. and Weltmann, K.-D., "Hydrophobic Coatings Deposited with an Atmospheric Pressure Microplasma Jet," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 485201(2010).
8. Mok, Y. S., Jo, J.-O. and Whitehead, J. C., "Degradation of an Azo Dye Orange II Using a Gas Phase Dielectric Barrier Discharge Reactor Submerged in Water," *Chem. Eng. J.*, **142**, 56-64 (2008).
9. Qiao, Y., Zhang, X., Ye, X., Chen, Y. and Guo, H., "Photoluminescent Properties of $Sr_2SiO_4:Eu^{3+}$ and $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ Phosphors Prepared by Solid-state Reaction Method," *J. Rare Earths*, **27**(2), 323-326(2009).
10. Garbassi, F., Morra M. and Occhiello, E., *Polymer Surface from Physics to Technology*, John Wiley & Sons, 301-328(1994).
11. Kim, J. M., Park, J. K., Kim, K. N., Lee, S. J., Kim, C. H. and Jang, H. G., "Synthesis and Luminescent Characteristics of $Sr_2Ga_2S_5:Eu^{2+}$ Yellow Phosphor for LEDs," *J. Korea Chem. Soc.*, **50**(3), 237-242(2006).
12. Seo, J.-H., "The Surface Modification of Phosphors by Coating with Nano-oxide," Thesis, Kyungpook Nat'l. Univ., Daegu, Korea (2009).
13. Ko, R. Y., "Synthesis of $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ Phosphors with Nonthermal Plasma Discharge," Thesis, Jeju Nat'l. Univ., Jeju, Korea(2013).
14. Huang, N. K., Xiong, Q., Liu, Y. G. and Wang, D. Z., "Study in Mechanism of Hydrogen Retention by C-SiC Films with IR," *J. Korean Vacc. Sci. & Tech. JKVST*, **6**(1), 46-50(2002).
15. <http://srdata.nist.gov/xps/relEnergyType.aspx>.