

◆ 第一章 前言

● 1-1 顯示器簡介

隨著傳統CRT顯示器成功的帶動各種顯示器技術的蓬勃發展，所以顯示器的畫質、壽命、亮度一直是發展的課題。之前的顯示器，大都是陰極射線管的天下，CRT的價格便宜，顯示影像也非常清晰，但體積大，笨重而耗電，但是近來由於液晶顯示器的小體積，而且技術逐漸成熟，成本價格逐漸降低，LCD已慢慢的攻佔大部分的個人電腦(personal computer, PC)與筆記型電腦(notebook, NB)的顯示器市場並企圖以大尺寸LCD電視打入傳統家庭用家電市場。此外，電漿電視也以大尺寸畫面進軍家庭電視市場，但由於大尺寸電漿電視良率低加上成本一直無法降下來，目前仍有改善空間。現今的平面顯示器包括：液晶顯示器(Liquid crystal display, LCD)、電漿發光顯示器(Plasma display panel, PDP)、電激發光顯示器(Electroluminescent display, ELD)、場發射顯示器(Field emission display, FED)、發光二極體顯示器(Light emitting diode display, LED)以及真空螢光顯示器(Vacuum fluorescent display, VFD)等等

電漿顯示器(PDP)是近年來最被看好的大型平面顯示器之一，具有

多項優點，尤其適合於高畫質的數位電視廣播。目前，電漿顯示器的優點已為一般大眾所熟悉，尺寸可達70吋以上，不僅實現了大螢幕的需求，還具有厚度薄(僅約十公分厚)、重量輕的優點，其色溫、亮度與對比等畫面效果也已接近陰極射線管顯示器的品質。另一方面，電漿顯示器比起液晶顯示器來說，具有視角較廣、反應時間較快、畫面亮度平均、色澤較自然、全數位顯示等優勢。電漿顯示器的視角幾乎是目前所有大型顯示器當中最寬的，使得電漿顯示器更適合在公共場合及家庭以任何角度觀看，未來，電漿顯示器發展仍朝著成本的降低與性能的提昇兩大方向進行，以求普及到家用電視市場。



- 1-2 PDP 光電轉換流程及真空紫外光的產生

三電極表面放電式彩色交流型電漿顯示器的光電轉換流程，可以分為四個連續的步驟^[1-3]。配合圖1-1 所示之放電空間剖面圖及光電轉換流程示意圖，以單一放電空間來說明電漿顯示器的發光原理，則光電轉換流程四個連續的步驟分別為：

1. 氣體放電產生紫外光(VUV Production)：

外加適當波形與大小的電壓給放電空間內的每一條電極，以產生強電場，就能讓放電空間中的氣體產生高壓放電，形成電漿，並激發出紫外光光子。

2. 紫外光傳遞至螢光材料(VUV Transport)：

因為是表面放電式的電漿顯示器，所以紫外光光子被產生出來的地方靠近維持電極與掃描電極所在的前玻璃基板表面一側，而螢光材料卻在後玻璃基板一側。所以，紫外光光子在被產生出來之後，必須幾經碰撞、經歷一些化學反應之後，最後才能有一部分的紫外光光子被傳遞至螢光材料表面。

3. 螢光材料轉換紫外光成可見光(Phosphor Conversion)：

紫外光光子傳遞到螢光材料表面時，會被螢光材料所吸收，然後不同組成成分的螢光材料可分別產生紅色、綠色或藍色的可見光。

4. 可見光輸出(Visible Light Output)：

可見光能穿透前玻璃基板發射出來的部分，就是人眼所觀察到的顏色與亮光。

目前電漿顯示器通常使用氖氣(Ne)及氙氣(Xe)等惰性混何氣體來作為面板內部的放電氣體(如圖1-1)^[4-12]，也有添加其他惰性氣體的例子，如氦氣(He)或氬氣(Ar)等等來調整放電效率，激發螢光材料放出可見光的真空紫外光光子，主要是來自氙氣(Xe)的激發粒子，一般氬氣的添加比例約在4%~20%左右。

- 1-3 研究動機及PDP藍光粉老化現象

藍光螢光粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 近年來由於其發光強度強，約 80%高量子效率(quantum efficiency)^[16]，加上良好的色品(CIE chromaticity)因此被廣泛使用在電漿顯示器(PDP)、場發射式顯示器(FED)、投影式電視(PTVs)…等顯示器系統。

PDP各色螢光粉存在有各式的問題，如紅光 $(\text{Y, Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 有光色不純的問題，綠光 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 有驅動電壓過高的問題，藍光螢光粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 有容易老化而亮度下降的問題，近年來焦點主要放在藍光容易老化的缺點上，因為商用的螢光粉無論是在製程過程(加熱傷害)還是在元件使用過程(VUV傷害)發光效率都相較於商用綠光及紅光下降許多因而造成顯示器色品偏差而不堪使用。所以我們將努力的目標放在螢光粉使用壽命及亮度的提升，同時希望降低螢光粉漿料脫脂溫度及增加堆積密度進而提升發光效率。

◆ 第二章 文獻回顧

• 2-1. 螢光粉塗料

2-1-1 . 螢光粉塗料之組成

一般螢光粉塗料可分為固體粉末與有機溶媒(Vehicle)兩部分，固體部分包括螢光粉(紅光 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ ，綠光 $Zn_2SiO_4:Mn$ ，藍光 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$)，有機溶媒則是樹脂、黏結劑、分散劑、有機溶劑...^[55-56]。等的合成，其分述如下：

螢光粉體：為商用的螢光粉體(紅光 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ ，綠光 $Zn_2SiO_4:Mn$ ，藍光 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$)照一定比例混合成白光。

有機溶媒(Vehicle)：

其添加是為了有效分散螢光粉固體粉末，以得到均勻的組成，並可使螢光粉塗料形成假塑性之流體，在網版印刷時提供良好之流變性，此外有機溶媒須下述之特性以符合螢光粉塗料之應用：

1. 要能在一段長時間保持其特性上的穩定。
2. 乾燥速率，沸點要適當。
3. 對於固體粉末具有良好分散性，能形成具有假塑性之流體。
4. 具有化學惰性以避免和固體粉末及網版起反應。
5. 容易清洗。
6. 黏度對於溫度變化之改變要小，亦即要具有穩定性。

有機溶媒可以細分為以下幾部分：

1. 黏結劑(Polymeric binder [Resins]):

能提供螢光粉塗料具有適當之黏度，在溶劑蒸發後提供螢光粉厚膜一定的強度且能在燒結過程的初期階段除去。

2. 水性 or 油性溶劑:

可均勻分散有機溶媒中其他的有機物部分，在網印的過程中蒸發要緩慢，印製完畢後要容易從螢光層厚膜中加熱除去(100~150⁰C)。

3. 潤濕媒介(Wetting Agents):

可提供螢光粉部分分散的效用。

4. 表面媒介(Surfactant Agent):

避免粉體積聚嚴重發生。



5. 黏度調節物(Viscosity Modifiers):

調整 paste 的黏度。

水性及油性塗料:

水性塗料:

水性塗料成分以水相為主，具有環保的特性，溶劑為水，黏結劑有

PVA，PEG... 等的水溶性高分子。

油性塗料:

油性塗料成分以有機相為主，廣泛的應用在網印及陶瓷製程，流體穩

定性及塗料保存較佳於水性塗料。

2-1-2. 螢光粉塗料改良

由於近年來環保意識抬頭，在paste製程中多半為油性，在脫脂過程會造成環境污染，所以我們努力利用水性系統取代油性系統，在文獻中^[57]，有多種水性系統黏結劑可以使用，由於普遍且脫脂溫度低於450°C，我們採用PVA跟PEG當黏結劑^[55-56]，水當溶劑，希望能有所突破，但是由於水性系統流變性較不穩定，網印製成可能會傷害到網板 加上烘乾過程不易乾，所以目前仍有改善空間。R. Mauczok. 在Mn, Zn亞鐵鹽合金陶瓷中提到，脫脂速率與脫脂溫度成反比，所以減慢脫脂的速率可以降低螢光層漿料的脫脂溫度，由於溫度對於螢光粉體本身是一種傷害，特別超過 450 甚至 500 度螢光粉體就會有劣化情形，所以降低脫脂溫度是螢光層的一個課題。

- 2-2 藍光螢光粉體($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$)

2-2-1. 藍光粉體($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$)的主體結構^[28]

β -氧化鋁型結構與磁鉛礦型結構(藍光螢光粉):

六方晶型鋁酸鹽的結構(圖 2-1)， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ，其中 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 代表主體結構， Eu^{2+} 代表dopant進去的元素(activator)。

六方晶型鋁酸鹽的基本結構可分為兩種：一為 β -氧化鋁型(理想的化學式為 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) 另一則為磁鉛礦型(理想的化學式為 $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)這兩個結構都非常類似，而且都屬於六方晶系，空間群都是 $P6_3/mmc$ 。他們主要是由類似尖晶石的侖晶格堆積而成，而且在相鄰的尖晶石次晶格之間則有包含較大陽離子的鏡面層(Mirror plane)亦可稱為傳導層(Conduction layer)每一個尖晶石的次晶格由最密堆積的四層氧原子層所組成，在氧原子層之間都存再有四配位與六配位的陽離子的格位，基本上，這兩種結構最大的不同在於傳導層，以 β -氧化鋁型結構來說，在傳導層包含一個大的陽離子和一個氧原子，空間上比較不緊密，以磁鉛礦結構來說，在傳導層除了包含一個大的陽離子和三個氧原子，還有一個五配位的陽離子，空間上比較緊密。

因為 β -氧化鋁型與磁鉛礦型結構都屬於六方晶系，所以單位晶格的基本向量關係為 $a=b \neq c$ ； $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ 此外，又都是由傳導層和尖晶石次晶格所構成，所以在兩個結構組成中不同的陽離子對於晶格常數與結構自然有不同的影響，其中又以傳導層陽離子具有決定性的影響。

2-2-2. 藍光劣化的原因及反應機制

藍光粉體由於主體晶格不穩定加上發光中心易氧化，所以是一種不穩

定有改善空間的粉體，基本上，藍光劣化可分為兩個部份，一個為受熱處理的老化，一個為使用中受VUV光照射的老化^[29-31]，兩種劣化探討原因機制如下^[16]：

- 熱劣化

由於螢光層要製作過程，需要將粉體混合有機物製成漿料來網印在網印的過程中，往往需要加熱至500度左右來去除有機物，溫度若不夠高將會有殘留碳的疑慮，可能會造成螢光粉顆粒間隙不清潔降低發光效率，在Okazaki^[32]等人的文獻中提到單獨加熱藍光粉體與加熱螢光粉paste產生的傷害不一樣，加熱螢光粉paste產生的缺陷遠大於單獨加熱螢光粉。2001年，Kazuyoshi Yokota^[33]等人在文獻中提出，藍光螢光粉的熱劣化原因是來自於氧原子容易跑進跑出藍光螢光粉主體晶格中間的鏡面(mirror plane)由於發光中心容易因為周圍環境影響而產生變化，因此造成Eu²⁺氧化而紅位移，也因為Ba、O、Eu原子在晶格中都有互取代的關係，所以文獻實驗中發現，適當的降低或控制Eu參雜的量可以減低熱劣化。2002年Kwang-Bok Kim^[34]在文獻中提到，當加熱至800⁰C，持溫一小時，藍光螢光粉發光效率降低至原來的一半，將藍光螢光粉加熱至1100⁰C，在波長580~720nm紅光範圍可以發現訊號，表示受熱後PL紅位移了，同時EPR訊號也有發現原來二價的Eu在高溫受熱後也有三價的訊號，XANES量測中也發現6977

eV的Eu²⁺訊號及6984 eV的Eu³⁺訊號在高溫受熱後都有發現訊號。如此多的證據在在證明，藍光螢光粉在高溫受熱過程，發光中心(Eu²⁺)會氧化成(Eu³⁺)的氧化態。

2006年B. Moine在文獻中提到過高的溫度會造成藍光粉體的劣化，因為藍光粉體發光中心Eu²⁺氧化而使得發光紅位移，產生色度不純，藍光亮度下降的問題，以下為反應機制^[16]：

<1>藍光螢光粉表面氧空位V_{o2}吸附O₂(造成氧抓電子的現象)

<2>Eu²⁺在傳導層(conduction layer)擴散(due to temperature)

<3>電子從Eu²⁺ transfer to O₂

反應機構： $2\text{Eu}^{2+} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{V}_o \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \text{O}_o^{2-}$

- VUV 劣化

相對於螢光粉的熱老化發生於發光中心(activator)，藍光粉體的VUV老化是由於VUV光使主體晶格結構歪曲改變，特別是螢光粉的表面，2004年Shuxiu Zhang^[18]等人在文獻中提出，VUV劣化產生機制跟熱劣化產生機制大不相同，熱劣化產生原因是發光中心(Eu²⁺)的氧化，而VUV劣化是因為在面版網印製成過程中，燒烤螢光粉造成發光中心(Eu²⁺)晶格環境的改變，而且造成缺限在主體晶格中，文中更實驗發現對於熱及VUV劣化後的粉體，激發波長147nm的發光效率改變遠大於173nm及254nm因為藍光粉體BaMgAl₁₀O₁₇主體晶格的吸收邊界在

175nm。文中更提及，由於 Eu^{2+} 取代 Ba^{2+} ，但是 Eu^{2+} 離子半徑大小又小於 Ba^{2+} 所以容易晶格扭曲或產生缺陷，而VUV劣化主要產生在表面，經由VUV光的穿透產生 Eu^{2+} 的晶格環境變化，這些晶格的扭曲及缺陷會捕捉部分的激發能，造成表面的VUV光穿透進入粉體結構，所以防止或修補這些特別是會產生在表面的缺陷，就可以提升抗劣化的效果，增加粉體穩定度。2004年, Brandon Howe^[35], 在文中提到 VUV劣化有可能來自於：

1. VUV 射線照射後 Eu 的氧化態有所改變。
2. 主體晶格的Ba-O層(陽離子層)中的 Ba^{2+} 及 Eu^{2+} 離子遷移到亞穩定狀態的晶格位置。
3. 其他原因所產生的晶格缺陷。



另外文中也提到小於150nm激發光譜發生在主體晶格 150~190nm激發光譜發生在Ba-O層，加熱對於Ba-O層晶格影響不大，熱劣化主要影響在於 Eu^{2+} 的氧化。

文獻中更表示^[35]，對於VUV光傷害所造成的 Ba^{2+} 及 Eu^{2+} 離子遷移至亞穩定晶格位置 可經由加熱超過 550⁰C來使離子歸回他原來穩定位置。

實驗發現，用 147nm激發波長的光比用 254nm激發波長的光對於螢光粉傷害來的明顯，因為 147nm光對於粉體穿透的破壞性較高，所以有研究指出，螢光粉的VUV老化主要由表面開始。也有文獻指出 VUV光

劣化造成Ba²⁺及Eu²⁺由原本的離子層(Ba-O layer)遷移到不穩定的位置，但是無論是熱還是VUV劣化的共通點就是對於螢光粉的主體結構(host structure)不會有明顯影響，這點可以由文獻中的XRD圖中得到證明。

2-2-3. 藍光粉體的改質

藍光螢光粉體有幾項需要改善的空間與目標，像是顆粒形狀呈現片狀，容易造成堆積密度不佳，所以有後來有衍生出噴霧火焰合成法合成圓形粉體^[23-27]，固態法合成溫度過高(1400~1600⁰C)，所以加入AlF₃或是MgF₂降低燒結溫度並增加結晶性及Eu²⁺ dopant的均勻性^[21]，2002年Junying Zhang^[48]加入檸檬酸當螯合劑可以在1300度合成出藍光粉，但亮度有些下降，在2005年Dong-Kuk Kim^[49]等人同樣利用在水溶液中加入檸檬酸當螯合劑成功降低燒結溫度至1150⁰C以下，因為加入檸檬酸可以當晶種形成異質成核，誘導粉體在較低溫結晶，同時發光效率也有些微提升。此外，在合成過程中參雜Mn²⁺可以改變藍光粉的主體結構讓能量轉移更順利使的發光上升一些。

由於藍光螢光粉體大小為5.7~9.5 μm 加上片狀的顆粒形狀，所以2005年Camellia Panatarani 等人利用水溶液法，將MgCl₂ , BaCl₂, EuCl₃, [(CH₃)₂CHO]₃Al溶於水溶液中，加入高分子量的PEG合成出

200~300nm的藍光粉體，成功降低粉體大小，2002年Y. C. Kang等人利用Ba、Mg、Al酸鹽水溶液噴霧式加熱合成藍光粉體，成功改善粉體使形狀接近圓形，進而提升堆積密度而增加發光效率。由於藍光粉體BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺中的結構不穩定，受熱及VUV光照射容易使發光效率下降所以一直有新的粉體合成，像2000年S. Tanaka^[52]合成出CaAl₂O₄:Eu²⁺(Ca)新粉體可以比商用藍光粉更抗熱劣化，2005年Won Bin Im^[53]等人合成(Ca_{1-x}Mg_x)Al₂Si₂O₈:Eu²⁺(CAS)，此粉體可以在500度高溫後下降幅度很小可以抗熱劣化，同時在點亮VUV老化時也比商用粉體下降趨緩，在2004年R. P. Rao^[53]合成出LaPO₄:Tm³⁺(LPTM)藍光PDP粉體，此粉體有顯著抗VUV劣化的現象，但是由於亮度較商用粉來的低，所以多用來與商用粉(BAM)混合使用抗壽命衰退，2005年Chung-Hsin Lu等人^[54]利用sol-gel法及檸檬酸當螯合劑合成出顆粒小且對於商用粉比較抗熱及VUV劣化的粉體。除了粉體合成改良以外部分的改質方向，也放在螢光粉體的表面改質，螢光粉的表面改質，目前主要用途主要有抗劣化(Al₂O₃、MgO、SiO₂)，降低驅動電壓(MgO)^[42]，增加發光強度(In₂O₃)^[43]，表面修飾(MgF₂)^[44]...等等的好處，以下是相關的一些例子。2004年Chang Hoon Ha在螢光粉表面鍍上一層MgO層成功降低了螢光層的驅動電壓也增加了螢光層點亮的壽命^[42]。

利用 polyol 法在螢光粉表面包覆一層氧化物也是常見的, 2005 Donjo Kim 在文中提到由於不同的螢光粉表面性質不同像是表面電位不太一樣, 利用 polyol 法包覆的優點是可以在不同的螢光粉表面均勻包上想要的氧化物, 但是缺點是包覆效果像是粉狀佈滿顆粒表面, 特別是濃度低時。

2005 年 Chia-Hao Chang^[43] 等人利用在 ZnS:Cu, Al 的綠光 CRT 螢光粉上包覆一層 In_2O_3 , 由於增加了粉體的導電性, 所以提昇了發光效率, 這是表面改質成功的一例。

2003 年 Chongfeng Guo^[45] 利用共沉法在紅光螢光粉 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 表面沉積 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 成功降低點亮後的老化趨勢, 但是卻對亮度有些微的下降影響。2006 年 Jiongliang Yuang^[46] 利用 sol-gel 法在 FED 綠光螢光粉 ZnS:Ag, Cl 表面包覆一層奈米級 SiO_2 層, 而且也降低了使用點亮後老化的趨勢。

2004 年 Young Rag Do^[47] 等人利用 sol-gel 法在藍光粉表面包上一層 10~30nm 的氧化鋁層, 成功的阻止了藍光粉體的熱劣化, 同時, 也增加了藍光粉體點亮壽命的穩定性, 所以, 我們可以發現要提高壽命通常會在粉體表面包覆一層保護的氧化膜。2004 年 Hua Yang^[44] 也利用乳膠法在藍光粉體表面包覆一層 MgF_2 保護層來修飾表面, 可惜包覆後發光效率有下降的情形。

2-2-4 . 溶膠-凝膠法之起源與應用

溶膠-凝膠(sol-gel)法最早可以追溯到 18 世紀中葉，由Ebelmen首先將 SiCl_4 與 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 反應得到Tetraethylorthosilicate(TEOS)到了 1950 年兩位美國人利用醇類和金屬硝酸鹽類混合成多成分之玻璃 得到與當時利用傳統方法合成的玻璃一樣均勻，因而引起很多學者投入此研究，雖然現在目前對於溶膠-凝膠法的真正機構還不是很完全的了解，但是在 1970 年帶已經有很多學者合成多成份氧化物，而以此方法合成粉末、纖維、無機物披復膜等應用，更擴大對溶膠凝膠法的研究風氣。

溶膠凝膠(sol-gel)指的是液態到凝態的一種反應過程，最早在 19 世紀對無機材料及玻璃材料對矽凝膠的研究開始，此種化合物水解以後暴露在空氣中長期會有膠化現象，1960 年代，有人以溶膠凝膠法合成出 Al 、 Si 、 Ti 等氧化複合材料，且凝膠行成時，具備高純度的特性及高均勻度及分散性。

2-2-5. 溶膠-凝膠法的定義

溶膠(sol)的定義，為很小的膠體粒子，其粒徑約在 1~100nm 之間 在不考慮重力的影響下，因凡得瓦力(Van der Waals' attraction)

合粒子表面的電荷引起之電雙層作用下產生布朗運動因而均勻的分布在液相中，而形成所謂的溶膠；凝膠(gel)的定義為經過凝膠化反應後，分子單體形成兩個或兩個以上的鍵結，而經縮合後逐漸形成大分子乃至於高分子之半固態如果凍之型態，稱之為凝膠。

溶膠-凝膠法就是利用金屬醇氧基化合物或其他金屬鹽類融入醇類或其他種溶劑中來進行水解及縮合反應行成凝膠，在經處理而得所需之產品如塊材，薄膜及纖維在眾多有關奈米級有機無機混成材料研究領域中，利用溶膠凝膠法來製備有機無機混成材料是一種具有前瞻性的製備方法，可廣泛應用於各個領域及產業，而經由溶膠凝膠法的引入，有機無機混合可由原先微米級降至次微米或奈米級。



2-2-6 . 溶膠-凝膠(sol-gel法包覆藍光粉體)^[29-41]

本實驗包覆藍光粉體就是利用溶凝膠法在粉體表面包覆一層 Al_2O_3 保護層，由於氧化鋁薄膜相當穩定，文獻又有記載其對於螢光粉體特別是藍光粉 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 有明顯抗熱老化及VUV老化的效果，所以我們特別使用溶凝膠法包覆氧化鋁的方式，來延緩粉體對於外在環境熱與光的傷害，使用溶凝膠法包覆有以下好處：

1. 在低溫合成可大幅降低成本
2. 有機及無機物比例可依材質而自由調整

3. 產物容易達均一性等特質
4. 可在不同形狀不同材料的基底上製備薄膜 或是粉體表面上製備
5. 設備簡單不需真空或其他昂貴設備

2006年Jiongliang Yuan^[46]等人在文獻中報導，在FED螢光粉(ZnS:Ag, Cl)上利用溶膠凝膠法包覆一層非結晶SiO₂層，可以抗螢光粉的劣化，因為在使用中螢光粉會型成一層氧化層(ZnO)而造成發光效率下降，另外還有包覆一些其他物質的例子像In₂O₃、MgO、TaSi₂、BaTiO₃…等等，其中包覆In₂O₃隨然會提升發光效率，但是只能在低電壓(<400 V)其他包覆也有部份問題要克服，文獻中最重要的內容是，由於要包覆一層均勻，厚度不能太厚的SiO₂膜，必須先加入分散劑(CTAC)來使螢光粉充份分散並改善表面電位，由於表面電位與包覆是否均勻有很大的關係，所以整個包覆過程中，分散劑的種類及添加量、前驅物的PH值、前驅物的濃度、水解反應是否完全、反應過程是否完全分散、後熱處理的溫度，都會影響到包覆的均勻性、厚度、型貌。

2004年Young Rag Do^[47]也在文獻中提出，在藍光螢光粉BAM表面用溶膠凝膠法包覆一層Al₂O₃保護層，需要控制PH值在2~4之間，因為酸性條件可以充分水解，濃度約在2%左右，太濃可能太厚，發光效率會有影響，太稀可能沒有包覆到，熱處理溫度約在300~400太高溫會造成

螢光粉熱劣化。

由以上文獻可以歸納出，若是想要在螢光粉包覆一層均勻性高，厚薄得宜，並可以抗劣化的氧化層，必須考慮以下幾點因素：

1. 分散劑的添加:由於粉體與前驅物溶液混合時，粉體有可能團聚造成部分面積沒有沾附到前驅物的現象，所以適當分散劑的添加，有助於包覆均勻性。
2. 前驅物的PH值:由於溶膠凝膠法中，水解跟聚合反應互為可逆且一直發生，若要充分水解來使包覆均勻，通常要控制PH值，一般來說都是酸性，酸性狀態下可以使前驅物充分水解而均勻包覆。
3. 前驅物濃度:由於包覆的厚度通常不用太厚，多為10~50nm之間所以濃度要控制一下，約在1%~10%之間，以免太厚而不能使用。
4. 包覆過程:一些手段可以幫助包覆像是reflux持溫回流過程來水解前驅物，前驅物與螢光粉混合後充分攪拌及超音波震盪，並過濾剩餘溶液。
5. 熱處理溫度:由於螢光粉太高溫會劣化，由其藍光粉超過500⁰C就會劣化發光效率下降，所以適當的熱處理溫度是重要的，約在300~400左右是最佳包覆溫度。

2-2-7 .In situ 氧化鋁包覆兼脫脂反應:

2004年Gun Young Hong等人利用加入MgO奈米粉體在綠光粉的漿料中，行成含有前趨物的漿料，由於MgO帶有強烈正電，而綠光粉體綠光($Zn_2SiO_4:Mn$)表面帶負電，所以容易吸引而同時完成包覆作用，而且，更進一步降低綠光螢光層的驅動電壓，由於螢光粉漿料網印後需要利用熱處理將有機物像溶劑及黏結劑趕走，所以會有加熱400~500度的脫脂過程，其中若溶劑中也同時溶有鋁金屬的有機成分同時與粉體接觸，有可能可以同時包覆粉體後產生一層鋁的氧化層，這層氧化鋁層就可以進一步抗VUV劣化，同時也因為包覆產生氧化鋁層與脫脂反應在同時可以降低熱處理對藍光粉的傷害及簡化製程。



- 2-3. 色度座標

光的三原色為紅、綠、藍（如圖 2-3）國際照明委員會(Commission Internationale de l'Éclairage 簡稱 C. I. E)於 1931 年根據配出標準白光時，確定了原色當量單位，標準的白光光通量比為 $\Phi_r:\Phi_g:\Phi_b=1:4.5907:0.0601$

在確定了原色單位後，白光的 F_w 的配色關係為 $F_w=1[R]+1[G]+1[B]$
 對任意彩色光 F 其配色方程式為 $F=r[R]+g[G]+b[B]$ 其中 r, g, b 稱為紅綠藍三色係數(可由配色實驗測得)，其對應光通量(Φ)為 $\Phi=680(R+4.5907G+0.0601B)$ 流明(lumen 簡稱 lm 為照度單位) r, g, b

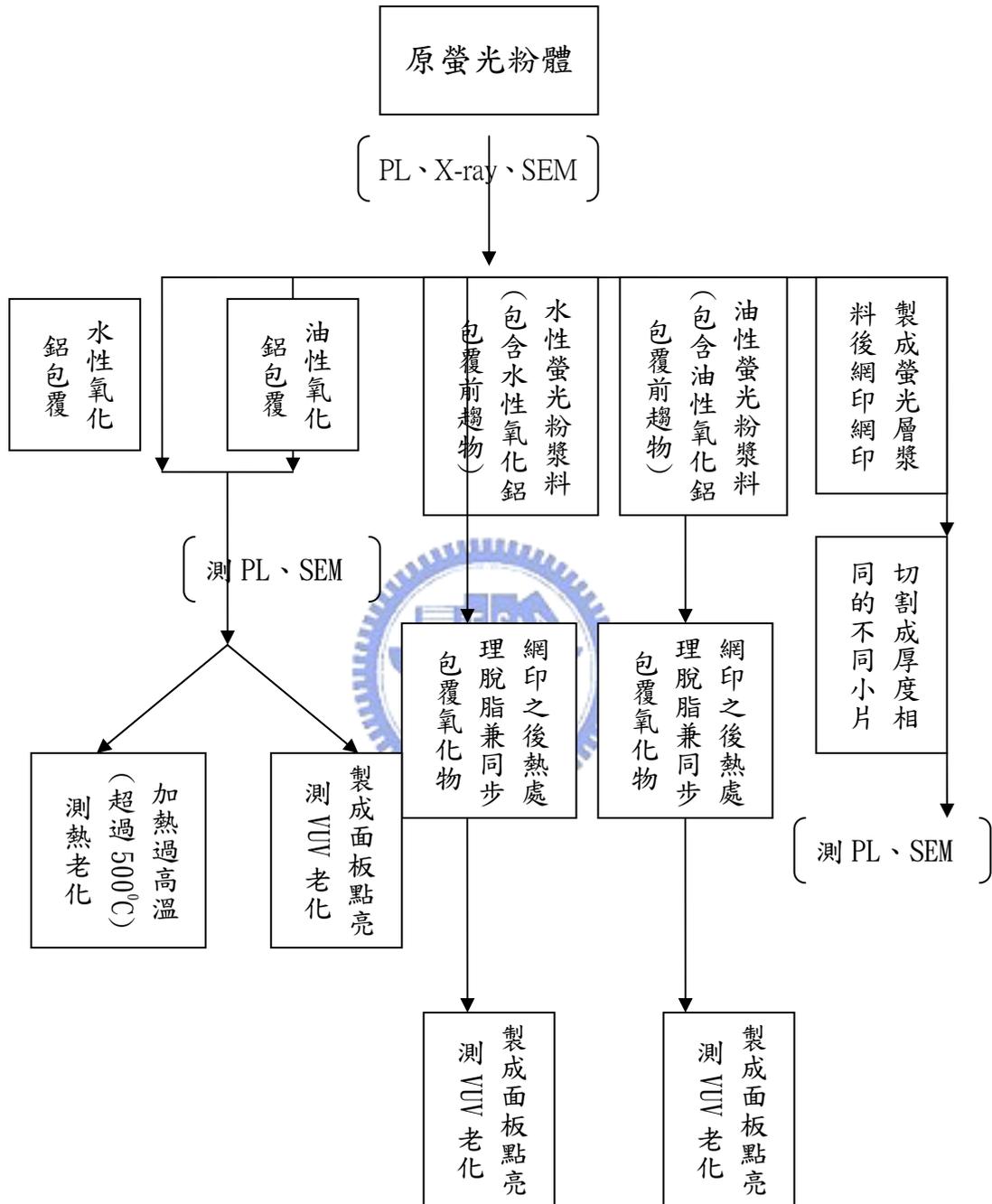
的比例關係決定了所配的光的色彩度(色彩飽和程度)它們的數值決定了所配成彩色光的亮度 $r[R]$ $g[G]$ $b[B]$ 稱為物理三原色,通常某一原色的三色係數關係,可以利用矩陣表示,若標準化後可以寫成 $F=X[X]+Y[Y]+Z[Z]=m\{x[X]+y[Y]+z[Z]\}$, 其中 $m=X+Y+Z$ 而且 $x=(X/m)$ $y=(Y/m)$ $z=(Z/m)$ 因此有 $x+y+z=1$ 的關係

在上述方程式中,色度座標三個變數中,有一個不是獨立的,每一個波長都有特定的 r, g, b 值,將所有可見光範圍的 r 值加總即為 X , g 值加總即為 Y , b 值加總即為 Z , 因此,我們可以利用 xy 直角座標來表示各種色度,就是我們所稱的[C. I. E. 1931 標準色度學系統或簡稱 C. I. E. 色度座標]



第三章 實驗方法

◆ 3-1 實驗流程圖



◆ 3-2 . 實驗流程

● 氧化鋁包覆

水性:把硝酸鋁溶於 D. I Water 中，利用超音波震盪五分鐘後溶解完全，再加入 25%的氨水至溶液成鹼性即產生混濁溶液，將溶液離心後分離出膠狀物，之後不斷以 D. I Water 清洗後離心至沒有氨水氣味，再將膠狀物溶解分散於水中，利用超音波震盪五分鐘後形成分散均勻的水溶液，加入適當的稀硝酸及稀氨水調控 PH 值至微鹼性(\sim PH=8)然後將螢光粉與溶液混合，加入攪拌子攪拌約一小時，再過濾溶液，烘乾剩下的螢光粉再加熱至 300, 400, 500 $^{\circ}$ C 。

油性:把異丁氧基鋁溶於異丁醇中，加入等比例的乙烯丙酮當螯合劑，再加入硝酸及稀氨水調控PH值至酸性。將溶液裝至圓底燒瓶油浴(約 70 $^{\circ}$ C) 一小時，之後將溶液取出放冷後與螢光粉混合後，加入攪拌子攪拌一小時，過濾溶液得到剩下的螢光粉烘乾之後熱處理至 300, 400, 500 $^{\circ}$ C

● 螢光粉的老化測試

首先將改質過的螢光粉體加入溶劑、黏結劑、分散劑, 調至適當比例後用三滾軸分散均勻使成均勻的螢光漿料網印至電級及玻璃基板上烘乾後以適當溫度熱處理，待有機物都燒除乾淨後將面板密合，抽真空後再灌入 Xe 氣及 Ne 氣，點亮面板後，以輝度計量測亮度下降的情

形。

- In Situ 氧化鋁包覆

將螢光粉($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$)、溶劑、黏結劑，包覆前趨物混合調整適當比例 調整黏結劑及溶劑含量及粉體比例是調整漿料流變性以利網印，包覆前趨物量的調整是想要調整包覆的量，分別加入粉體重量百分比 2%、4%、6%氧化鋁包覆前趨物然後熱處理將溶劑黏結劑驅趕走後，觀察TEM是否有包覆上去，並印製成面板觀察點亮後老化的情形。

- 螢光層的脫脂

由於螢光層低溫脫脂及提升堆積密度進而增加發光效率是我們目標之一，所以我們將螢光層用網印機網印(控制厚度相同)後，再切割成小塊，改變熱處理方式，原先是用 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 方式來加熱，並分別在 350 度及 480 度持溫一小時，我們是用 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 方式加熱至所要溫度分別在 300 350 400 450 度持溫一小時，然後將螢光層照PL觀察發光效率情形進而推測堆積密度，也利用TGA來測定脫脂時有機添加物的Tg點及脫脂完全的溫度。

3-3 . 實驗藥品

(1)紅光螢光粉($(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$), Kasei

(2)藍光螢光粉($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$), Kasei

- (3) Ethylcellulose , 100CPS, SHOWA CHEMICALS
- (4) Diethylene Glycol Monobutyl Ether Acetate(BCA), 景明化工
- (5) Aluminiumnitrate-9-hydrate, 六和
- (6) Isobutyl Alcohol, 景明化工
- (7) Acetylacetone , 片山化工
- (8) Aluminum tri-sec-butoxide , 景明化工
- (9) Nitric acid , 六和
- (10) Ammonium hydroxide solution(33% NH₃) , 景明化工

◆ 3-4 . 材料分析儀器



(1) X 光繞射儀(X-ray Diffractometer)

在本實驗中, 確認螢光粉中, 像是不是有因處理而改變, 確定螢光粉的相沒有飄移。本實驗所使用的儀器為:M18XHF, 騎操作條件是: 以銅靶(Cu, $\lambda_{K\alpha}=1.5405\text{\AA}$)為X光源, 操作電壓為 50kV, 電流為 100mA, 掃描速率為 6°/min, 掃描範圍(2θ)從 10°~60°

(2) 光激螢光光譜儀(Photoluminescence)

PL的操作原理, 當光照到樣品時, 光能使得原子的基態電子激發到激發態, 由於激發太不穩定, 隨後電子就會掉回基態, 躍遷的過程中, 多餘的能量會以光能的形式(輻射過程)或熱能的形式(非

輻射過程)釋放出來,其中釋放出光能就是我們所指的 Photoluminescence, 能量大小跟激發態和基態兩能階能差有關

本實驗所使用的儀器為同步輻射中心儲存環中BL03A1(High Flux Beamline)光束線,此實驗之光束線可發出 35nm~350nm之光,最高解析率可達 30,000 光源強度的監控藉由氟化鋰(LiF)分光片將一小部份的光反射通過另一片氟化鋰鹽片,之後照射在水楊酸鈉上,最後利用光電倍增管偵測其螢光訊號,另外大部分的同步輻射光則穿透氟化鋰分光片並照射在固態樣品上,樣品形式可分為粉末,薄膜或形狀不規則的固體,樣品架在有XYZ三個維度的支架上,樣品在對光時容易做三個維度移動和旋轉,樣品放光則倒入立於光束線垂直方向的單光儀以作色散分析,我們在此利用的參數如下,條件為激發光源 147nm,儲存環光柵為 250 μm 和 5000 μm ,加上一片LiF分光鏡片及CaF₂濾光片,光電倍增管的電壓為 1700V和 1550V

(3) 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning electron microscope,)

本實驗所使用的場發射電子顯微鏡為JEOL 6500F,其電子槍為場發射式,主要適用於分析螢光粉的形貌,以及Al₂O₃包覆上螢光粉的形貌掃描式電子顯微鏡的工作原理式電子槍外加約 0.2~40kV

的加速電壓使電子槍產生電子束，在經過三個磁透鏡所組成的電子光學系統使電子束聚焦成一小點後照射到試片上當電子束和試片表面互相作用後會激發出各種電子訊號，包括二次電子、反射電子、吸收電子歐傑電子、特性X光、陰極發光等，一般而言，掃描式電子顯微鏡主要是偵測二次電子和反射電子，由於二次電子為弱鍵結電子，因此只有在在距離試片表面 50~500Å的範圍內的二次電子才有機會逃離表面被偵測到，所以二次電子的數量會材料表面的起伏而影響，我們可以透過二次電子影像觀察到試片表面型態，成像的原理是利用掃描線圈偏折電子束，使其在試片表面做二度空間的掃描，當電子束與試片表面作用後會激發出二次電子和反射電子，這些電子經由偵測器偵測到後會將訊號放大處理，然後經由螢幕輸出影像

(4) 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope)

本實驗是使用 Philips Tecnai 檢查螢光粉的形貌和結構穿透式電子顯微鏡是利用電子與物質作用，產生繞射和散射電子和彈性電子成像或作成繞射圖樣來作微細組織和晶體結構研究，更可搭配 X 光能譜分析儀(EDX)做成份分析。

(5) 熱重分析儀(Thermogravimetry Analysis)

本實驗利用TA2950 來判斷螢光層的脫脂溫度、反應相，操作溫度

在 30~900°C, 原始螢光層加熱升溫速率為 10°C/min 但是慢速加熱對照組升溫速率為 2°C/min, 來觀察慢速加熱對於脫脂溫度的影響。

(6)流變儀(Rheometrics Dynamic Analyzer)

測量流體在不同剪切速率下產生的剪應變, 來觀察流體的穩定性進而判斷流體是否適合進一步的加工像射出成型或者網印, 本實驗經由流變儀觀察流體是否穩定, 數值是否適合網印來決定螢光層漿料可否進一步到網印製成面板的最後階段。



第四章 結果與討論

◆ 4-1. 螢光粉塗料.

4-1-1. 水性螢光層塗料

在文獻^[55-57]中有提到許多的水性系統漿料，其中為了能夠低溫脫脂降低熱裂化，我們選擇了PEG及PVA兩種高分子當黏結劑，水當溶劑螢光粉體為漿料顆粒經由攪拌過三滾軸進行流變性探討，初步判斷網印並脫脂的過程是否可行，由圖 4-34(a)(b)中可以觀察出，漿料流變性相當不穩定，分散不好，網印可能不均勻，也可能刮破網版，還有改善的空間。



4-1-2. 油性螢光層塗料

油性塗料是目前比較廣泛使用的，根據美國專利^[58]報導，螢光粉塗料內容溶劑多為醇類，為了結合後段氧化鋁包複製程，我們選用專利中異丁醇當溶劑，乙基纖維素當黏結劑，加入螢光粉體攪拌過三滾軸後測試其流變性，發現流變性比水性穩定許多，而且，圖 4-35 中可以發現，隨著黏結劑的添加量增加，漿料黏度也隨之上升，因為漿料中溶劑比例下降，而且高分子填充物(黏結劑)增加，使漿料變的黏稠，因此我們可以得知經由高分子填充物的添加量改變，可以調整我們需要的黏度來網印。

油性水性兩系統比較：

由之前流變圖形可以比較，水性系統雖然可以達到較環保的效果，並降低成本，因為溶劑若為水，相當方便便宜取得，但是搭配黏結劑及粉體後流變特性欠佳，要能夠在工業上使用可能需要在多一些努力而油性系統相較之下較穩定，調配成份比例得宜就可以網印使用了。

◆ 4-1-3. 螢光層的改良

由於螢光層脫脂時會留下孔洞，所以孔洞大小可能影響發光效率，所以加熱速率很重要，過快的加熱速率可能造成孔洞增加進而降低發光效率，且過高的脫脂溫度會傷害螢光粉，由其藍光粉對於高溫很敏感所以降低脫脂溫度及提升螢光層發光效率一直是一個課題。

由圖 4-30 可以看出乙基纖維素的脫脂溫度最低，因此我們用乙基纖維素當黏結劑的系統(油性系統)，採用慢速加熱的方式(2°C/min)來達到一定溫度，由TGA圖 4-31 中可以觀察出，我們慢速加熱的方式可以降低脫脂溫度，使的有機物可以在較低溫就去除乾淨降低藍光粉受熱的傷害，由文獻中記載^[32]，螢光粉體單獨加熱所造成的熱劣化遠小於製成漿料後的粉體，所以能夠用低溫脫脂方式將有機添加物如溶劑，分散劑，黏結劑…等去除是降低熱劣化的一個好方法。

延續之前的慢速低溫脫脂，我們將螢光層網印在一塊玻璃面板上，烘乾溶劑後，切割成很多塊厚度相同螢光層，經由一般商用加熱方式以

及慢速脫脂過程(2⁰C/min)，我們可以由PL圖 4-32 中看到，同一塊面板的螢光層(同樣厚度)慢速加熱到 350 及 300 度的發光效率比原始加熱過程來的高，所以我們可以低溫脫脂且提升螢光層發光效率靠慢速加熱方式，在文獻中有報導^[23-27]，經由噴霧式合成螢光粉，製成螢光層後，發光效率比原來提升許多，原因是因為粉體形貌接近圓形，堆積密度上升，而慢速加熱發光效率提升，可能是因為螢光層漿料中，充填許多有機物，在脫脂過程時，有機物受熱而分解留下一些孔隙，當孔隙過大時，堆積密度就很稀疏，發光效率下降，但是慢速加熱，可以讓脫脂溫和發生，提升螢光層緊密度，發光效率上升。



◆ 4-2. 螢光粉包覆氧化鋁

4-2-1 螢光粉包覆氧化鋁後發光效率

由於包覆的過程是利用溶膠凝膠法，根據文獻報導^[46-47]，溶膠凝膠法包覆的影響有分散劑的添加，前驅物狀態，包覆過程分散性，後熱處理溫度等等，分散劑添加是為了使粉體分散均勻，且調整表面電位以利包覆，前趨物影響變因最大有包含PH值、濃度、水解過程…PH值會影響前趨物水解的程度，若水解不完全包覆可能不均勻也不容易成膜的形狀，濃度太濃可能包覆太厚，太稀可能會造成部分沒有包覆到的現象，至於水解過程可用恆溫回流裝置幫助水解，且包覆後熱處理的

溫度會影響氧化鋁膜的性質及結晶性，加上過高的溫度會使藍光粉亮度嚴重劣化(over500⁰C)所以包覆實驗中影響的最大變因主要有前趨物的PH值，濃度，後熱處理的溫度。

水性系統氧化鋁包覆:

在水性氧化鋁包覆中，可以由圖 4-1、4-2 中發現前趨物PH值在微鹼性(PH=8)左右包覆後發光效率最好，熱處理 300，400 度最佳值也都是位在PH=8 所以可以初步判斷在微鹼性PH=8 包覆後效果最好，在熱處理溫度方面，300，400 度，圖 4-1 中顯示 300 度熱處理PH=8 時發光效率比原始粉體高，約 1.13 倍左右，但是超過 500⁰C，發光效率就開始嚴重往下掉了，藍光螢光粉熱劣化效應開始產生。由文獻中報導，藍光螢光粉體表面電位是帶正電，在微鹼的環境下，可以調整藍光粉體表面電位以利包覆，經由修補表面缺陷後提升發光效率，但是超過五百度，過高溫的環境下造成氧原子的擴散進入晶格中^[16]，造成熱劣化效應發生，所以包覆時候熱處理溫度不可過高以免影響發光效率。

油性系統氧化鋁包覆:

和水性氧化鋁包覆一樣是屬於溶膠凝膠法的包覆過程，唯一不同的

是包覆的系統，包含溶劑、前趨物、螯合劑是屬於疏水性。由於是溶膠凝膠法的包覆，所以水解程度，濃度都會影響包覆後膜的厚度及包覆均勻性，因此PH值及濃度是兩大變因，加上包覆後粉體的後熱處理也會進一步影響包覆的效果，所以都有相關的探討，由圖 4-14、4-15 中可以呈現當PH值在 1~2 左右，包覆的發光效率最好，圖 4-14 包覆後 300 度熱處理，發光效率較原始提升 1.2 倍，而圖 4-13 包覆後發光效率較原始提升 1.12 倍左右，由文獻中記載^[47]PH值在 2 左右是發光效果最好的，因為前趨物在酸性條件下，水解才能完全，前趨物加入螯合劑也是要避免聚合反應的發生以利水解，所以酸性條件下，包覆效果比較好，圖 4-14、4-15、4-16 中也可以觀察到，適當濃度，適當PH值，發光效率較原始粉體提升許多，但是到了 500 度發光效率就嚴重下降，和水性系統氧化鋁包覆後一樣，螢光粉開始產生熱劣化，所以包覆後的熱處理溫度不可過高，所以我們可以歸納比較出水性系統跟油性系統包覆後一些異同跟比較。

油性水性兩系統包覆後比較：

- 在適當的 PH 值下，發光效率較佳。

由於包覆的手法是用溶膠凝膠法，PH 值將影響水解程度及混合後溶液中粉體表面及前驅物帶電荷情形，因此可以發現 PH 值會影響包覆

後的發光效率，水性系統最佳值約在 PH=8，油性系統約在 PH=1~2 之間。

■ 適當濃度下，發光效率會提升。

水性系統包覆後4%濃度前趨物包覆300度熱處理後提升1.15倍左右，8%濃度400度熱處理後上升1.3倍左右，而油性包覆系統在1%300度及2%400度包覆後會提昇1.15倍左右，由於文獻報導，螢光粉VUV劣化多為從表面開始，因為表面產生缺陷而吸收能量造成發光效率下降，適當濃度的包覆可以修補表面缺陷，提升發光效率。

■ 超過500度產生熱劣化

無論水性油性系統，包覆後，只要熱處理超過500度就開始產生熱劣化現象，水性包覆最差在PH=5，500度熱處理發光效率甚至只有原來的0.3倍，而油性系統在PH=0，500度熱處理，發光效率只有原來0.15倍，所以可以知道，包覆熱處理溫度不可過高，以免影響發光效率。

■ 水性油性系統差異不大

包覆後，水性油性系統發光效率的提升，都在1.1~1.3倍左右，相似度很大，而且超過五百度熱處理皆影響發光效率產生熱劣化，所以兩種系統包覆後，發光效率結果差異性不會很大。

4-2-2. 螢光粉包覆氧化鋁抗熱劣化

水性系統氧化鋁包覆:

由圖 4-6 中可以發現，包覆氧化鋁膜後的粉體，在受到 500、600、700 度高溫傷害後，發光效率下降的程度，比原使粉體來的趨緩，在 4%濃度包覆後，加熱至 500°C，發光效率為未包覆粉體 1.2 倍，而 2%濃度包覆後受 600 度熱劣化，發光強度為未包覆粉體的 1.175 倍。可以證明，包覆後的粉體可以有延緩熱老化的作用。由於工業上，網印後的螢光層會加熱驅趕有機物質，溫度會高達 450~500 甚至更高，對於螢光粉會有傷害，所以包覆後的粉體可以減少藍光劣化的好處。文獻上曾報導^[16, 32-34]，熱劣化主要原因是因為氧分子擴散進晶格中，改變發光中心Eu²⁺的化學環境並改變其價數，若在表面包附一層均勻的氧化鋁膜，可能可以阻隔大氣中過多的氧分子擴散進去主體晶格造成Eu²⁺氧化，文獻中^[47] 2004 年Young Rag Do在藍光粉表面包覆約 8nm 的氧化鋁層後，加熱至 500、600、700 度較未包覆粉體明顯有抗熱劣化的趨勢，所以可以證明，藍光螢光粉表面包覆一層氧化鋁層可以有延緩熱劣化的效果。

油性氧化鋁系統包覆:

油性系統氧化鋁包覆抗熱劣化:

和水性氧化鋁包覆一樣，如圖 4-19、4-20，我們將油性前趨物包覆

後的粉體，加熱至高溫 500、600、700 度可以發現包覆後的粉體受熱亮度下降趨勢較未包覆來的趨緩，圖 4-19 可以看到包覆，4%濃度的包覆後加熱至 500⁰C使其產生熱劣化為未包覆發光效率 1.24 倍，圖 4-20 也可以看到 2%濃度包覆後加熱至 500⁰C為未包覆的 1.27 倍，證明包覆後粉體受熱傷害較小，穩定度增加。

水性油性兩系統抗熱劣化差異比較：

由圖中數據可以證明，水性及油性系統包覆氧化鋁膜後皆有延緩熱劣化的效果，成效差異不大 所以只要能成功均勻包覆上氧化鋁層就有抗熱劣化效果。



4-2-3. 螢光粉氧化鋁包覆抗 VUV 劣化

由於藍光螢光粉在面板點亮使用中會受到高強度VUV光(147nm)的傷害，所以亮度老化情形很明顯，所以我們將粉體調成螢光漿料後網印塗佈在面板上，另外也將原始螢光粉體調成漿料印在同一面板其他區域比較，烘乾後熱處理將有機物趕走，經過抽氣，灌惰性氣體，然後通電點亮。在一些相關的螢光粉文獻中，包覆 $MgO^{[42]}$ $SiO_2^{[46]}$ $Al_2O_3^{[47]}$...等氧化物都有延緩螢光粉VUV劣化的效果，文獻中曾經提出^[18]，由Xe氣產生的波長 147nm的光比波長 254nm對於螢光粉有明顯傷害，而且

傷害多半從表面開始，所以包覆氧化鋁膜可以修補缺陷，並適當阻隔 VUV 光直接傷害螢光粉主體晶格，延緩老化的發生。

水性系統氧化鋁包覆：

點亮後，我們可以由圖 4-7 中觀察到，水性系統氧化鋁包覆後的粉體輝度往下降的趨勢較緩，表示有包覆的粉體穩定度及老化程度較沒包覆粉體來的好，原因可能跟文獻^[18,47]提出說法類似，VUV 光對於螢光粉的傷害主要從表面開始，表面受到 VUV 光傷害後產生缺陷侷限住部分能量，包覆氧化鋁膜後可以延緩缺陷產生並阻絕主體晶格直接接受 VUV 光的傷害，證明包覆氧化鋁有增加螢光粉壽命及穩定性的好處。



油性系統氧化鋁包覆：

和水性包覆粉體製成過程一樣，將油性前趨物包覆好的粉體製成面板後，與原始粉體一起點亮測老化，觀察其老化趨勢，由圖 4-21、4-22 中可以看到，包覆後的粉體輝度下降的趨勢較小，所以可以證明適當的包覆可以降低點亮老化趨勢，增加粉體的穩定度。但是油性系統包覆效果目前看起來似乎沒有水性來的好，由圖 4-21 可以觀察出，油性系統包覆後粉體剛開始 VUV 劣化的比原始粉體趨緩，但是長時間後表現沒有水性包覆及原始粉體來的佳，值得注意。

油性水性兩系統包覆後抗 VUV 劣化比較：

由文獻中報導^[47]油性系統應該有抗VUV劣化效果，但是由實驗數據中觀察，油性系統包覆後沒有水性系統包覆抗VUV劣化來的好，尤其是長時間的點亮測老化，相較之下兩系統抗熱劣化相似度仍很高，原因未明，目前沒有多餘文獻解釋差異性，仍有探討空間。

4-3. 螢光粉包覆氧化鋁微結構探討

4-3-1. SEM 與 TEM 分析

水性系統氧化鋁包覆：



由圖 4-9 中可以看到，沒有明顯的顆粒或包覆狀，因為包覆的是一層膜，所以由sem觀察跟原使粉體外貌沒有明顯差別，但是圖中也可以發現，有一些時候(濃度 2%)未包覆包滿而有層狀層次感。由文獻^[42]中，包覆MgO在低濃度時也可以發現粉體表面有層次感，因為未完全包滿而有部分粉體表面裸露現象，文獻^[46]中的SEM圖也可以發現包覆SiO₂膜後可以發現比未包覆膜之前表面有一些似顆粒狀層積物，所以可以知道，包覆後可能可以由SEM觀察出表面有部分披覆上氧化物膜的形貌。TEM方面，由圖 4-11 中可以觀察到，中間顏色較暗的部份為螢光粉粉體，外面有一些對比較淡，顏色較淡的包覆物，厚度約為

30nm左右，判斷是為氧化鋁包覆物，證明有包覆的成效，但是還要有進一步佐証，所以進一步照EDX。

油性系統氧化鋁包覆：

油性包覆後的螢光粉，圖 4-24 中觀察出表面光華而沒有明顯的沉積型貌像顆粒或不完全包覆的層次感，所以就外觀看來是均勻披覆在粉體顆粒上的一層膜。TEM 方面，由圖 4-25 中可以觀察到中間對比較暗的是螢光粉本體，外面有包覆一層 30nm 左右的氧化鋁層，初步判斷有包覆一層氧化物在粉體表面，至於包覆的物質還要用 SEM 的 EDX 來更進一步鑑定與判斷。



油性水性兩系統包覆後微結構差異：

由之前兩種系統 SEM 可以觀察出，水性包覆後，可以有機會在表面看到有層狀披覆的形貌，可是油性包覆幾乎完全沒有，表面相當的光滑初步判斷是因為油性系統包覆前驅物分散較佳，在疏水性系統下也比較沒有表面電位影響，所以油性系統比較可以包覆出均勻光滑的一層膜。TEM 方面可以觀察出，包覆的氧化鋁層厚度都約在 30nm，油性包覆略厚一些，其他方面沒有什麼差異性。

油性水性並與文獻^[47]的比較：

由 TEM 圖 4-11 及 4-25 可以比較出油性水性皆可以在螢光粉體表面包覆一層 30nm 左右的氧化膜，圖 4-25 更可以發現油性包覆的膜比水性略厚一些，約在 30~40nm 之間，而文獻中報導的氧化鋁膜 TEM 圖厚度約在 8nm 左右，所以我們包覆的膜比文獻包覆的膜略厚，可能可以藉由降低前驅物濃度或改變製程手段來降低厚度，以免影響發光效率若要朝奈米包覆(nano coating)方向努力還需要努力。

4-3-2. 螢光粉包覆氧化鋁膜成分與相分析

水性系統氧化鋁包覆：

由於包覆膜的成份影響很大，所以我們想利用EDX來做成分分析來確定包覆上的膜成分，但是由於藍光粉體 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 主體晶格結構中含有大量的鋁，所以直接由包覆後的粉體測EDX可能無法判斷 因為這樣產生的訊號到底是來自於粉體本身的鋁還是包覆後的氧化鋁不能確定，所以我們選擇紅光粉體 $(\text{Y, Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 來進行一樣的包覆製程(圖 4-8)，因為紅光粉體主體晶格結構沒有含有鋁的成分加上表面電位和藍光一樣帶正電(綠光粉體表面帶負電)^[14]，比較接近實際情況，所以我們選擇包覆紅光粉體後照SEM的EDX，圖中可以顯示含有2%鋁的訊號，加上TEM的圖可以證明有包覆鋁的氧化物在表面。包覆的結晶性方面，由於包覆的這一層膜的性質是否有結晶性未知，熱處

理對他的影響是值得了解的，所以我們將前趨物溶液烘乾後，分別加熱至 300、400、500...度，可以由(圖 4-12)中判斷，包覆的前趨物未有明顯結晶晶像，所以可以知道，包覆上的氧化物應該是一層 amorphos 未結晶層。

油性系統氧化鋁包覆：

和水性氧化鋁一樣，油性氧化鋁包覆紅光螢光粉 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 後，經由EDX判斷是否有鋁的訊號，由圖 4-23 中判斷含有 0.17%鋁的訊號，所以可以進一步證明外面包覆的氧化物是氧化鋁。結晶性方面，同於水性系統一樣，單獨將包覆前趨物烘乾後熱處理至 300、400、500 度(圖 4-26)，然後收集後照XRD判斷其結晶性，並沒有明顯結晶現象，所以判斷包覆物為非結晶膜。

油性水性系統包覆 EDX 比較：

由EDX成分分析來看，油性水性系統包覆紅光粉體 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 後，都增加了原本應該沒有的鋁的成分，搭配TEM分析中外面對比不一樣的一層 30 奈米的膜，可以確定判斷原本的螢光粉外面包覆一層奈米級厚度的膜。兩種包覆的結晶性來看，由兩種前趨物加熱XRD圖可以

發現，我們包覆上的物質在 500 度之前都沒有明顯結晶的情形，所以判斷包覆上的是一層未結晶的amorphos膜，文獻中^[42-47]包覆後熱處理多半在 300~500 之間，所以可以發現螢光粉體表面改質包覆的物質多半是沒有結晶性的氧化物。

• 4-4. 油性螢光層漿料 In Situ 製程

同樣於水性漿料結合包覆前趨物的理念，我們想要將油性前趨物包含粉體($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$)、溶劑(異丁醇)、黏結劑(乙基纖維素)、包覆前趨物(異丁氧基鋁)、螯合劑(乙醯丙酮)混合後達到同時製成漿料，脫脂，並包覆上氧化鋁膜的結果，文獻上^[14]也有人將綠光粉體加入MgO奈米顆粒，由於綠光粉體本身表面帶負電而MgO表面帶強烈正電，所以可以在製程過程中同時吸附上粉體並降低綠光粉體點亮的驅動電壓，因此我們著手來嘗試。

油性 In-situ 包覆製程也是將螢光粉，氧化鋁包覆前趨物(異丁氧基鋁)和溶劑(異丁醇)，黏結劑(乙基纖維素)充分混合後過三滾軸分散成均勻螢光漿料，由圖 4-27 中可以發現，油性螢光漿料流體穩定性遠比水性來的好，可以成功網印在面板上做進一步的量測。

由於此製程的最終是能達到兩個目標，第一個是能將螢光層的高分子驅趕走，第二個是能達到螢光粉包覆上氧化鋁的目的。由圖 4-28 中

可以知道，螢光層在受 480 高溫後高分子就已燒乾淨，確定螢光漿料脫脂成功。

為了確定 In-Situ 包覆後確實有包覆上氧化鋁膜，我們由 TEM 圖(圖 4-28)看到螢光粉表面也同時包覆上一層(30~50nm)氧化鋁，表示我們已經成功包覆上，簡化了製成條件。但是可能由於是同時包覆的狀態溶液中前趨物相對於粉體的濃度太濃所以厚度比原本的油性包覆製程來的厚許多，原本的油性氧化鋁包覆製程有過濾的一道手續，可以將多餘的前趨物跟粉體隔離以免汙染，所以 In-situ 包覆製程可能比原來油性包覆製程來的較不均勻膜厚也不易控制。

我們將螢光層漿料混合後(圖 4-29)，控制溶劑及黏結劑的比例到適合網印的狀態，然後加入不同濃度的油性氧化鋁前趨物(異丁氧基鋁)對於粉體重量比分別 2%、4%、6%來觀察 In Situ 包覆後抗老化的成效，發覺濃度 2%及 4%前趨物濃度在 250 小時點亮之後抗老化程度比原始的些微來的好。

第五章. 結論

本論文以螢光粉漿料流變特性，脫脂，螢光粉包覆及抗劣化特性等種種性質來做探討，以下為這次研究的結論：

1. 本研究證明，經由改變熱處理速率手段可以降低螢光層漿料的脫脂溫度，達成低溫脫脂避免螢光粉熱劣化目標。
2. 本研究證明，經由低溫脫脂之後，可以提升發光效率，慢速加熱至 350 度可以提升發光效率為原始加熱過程螢光層 1.2 倍。
3. 水性氧化鋁包覆 PH=8 左右，油性氧化鋁包覆 PH=1~2 左右，適當濃度，發光效率可以提升至原來的 1.1~1.3 倍。
4. 水性及油性氧化鋁包覆後若加熱至過高溫 500 度，發光效率會嚴重下降，水性包覆系統最差會掉到只有原始粉體的 0.3 倍，油性包覆系統會掉至只有原始的 0.15 倍的熱劣化現象。
5. 包覆水性或油性系統的氧化鋁膜可以延緩藍光螢光粉的熱劣化現象，加熱至 500 度後，4%前趨物水性氧化鋁包覆後的粉體發光效率約為未包覆的 1.2 倍，4%前趨物油性氧化鋁包覆後的粉體發光效率約為未包覆的粉體 1.24 倍的抗熱劣化效果。
6. 包覆氧化鋁膜後的粉體在點亮受 VUV 光照射後，相較於未包覆粉體，可以有較穩定不易劣化的情形，而且水性系統包覆較油性系

統抗劣化效果來的明顯。

7. 水性及油性系統皆可以在螢光粉表面包覆上一層 30nm 左右的氧化鋁膜，且此膜的性質不具結晶性。
8. 油性系統較穩定容易網印製成面板，而且可以同時在油性漿料中加入氧化鋁前趨物達到同時包覆的效果。
9. In-situ 同時包覆氧化鋁的油性系統適當前趨物濃度(2%、4%)之下可以微幅提升點亮後的壽命及穩定度。



參考文獻

1. S. Mikoshiba ,”Color Plasma Displays”Society for Information Display Seminar Lecture Notes,pp.M_10/1~10/45,2000.
2. H. Doyeux ,”Color Plasma Display: Status of Cell Structure Designs,”Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers,pp.212-215,2000.
3. H. Glaser and H.Bechtel, “Optical Modeling of Plasma Display Panels, ” Proceedings of the Eighth International Display Workshops,pp.881-882,2001.
4. N. Uemura,Y.Yajima, Y.Kawanami ,K.Suzuki ,N.Kouchi ,and Y. Hatano, “Kinetic Model of the VUV Production in AC-PDPs as Studied by Time-Resolved Emission Spectroscopy,”Proceedings of the Seventh International Display Workshops,p.639-642,2000.
5. V. van Elsbergen ,P.K. Bachmann,and T.Juestal ,”Ion-Insuced Secondary Electron Emission: A Comparative Study, ”Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers,pp.220-220,2000.
6. J.Meunier,Ph.Belenguer, and J.P.Boeuf,”Numerical Model of an AC Plasma Display Panel Cell in Neon-Xenon Mixtures,”Journal of Applied Physics ,Vol.78 .No.2,pp.731-745,Jul.1995.
7. S.Rauf and M. J.Kushner, “Dynamics of a Coplanar-Electrode Plasma Display Panel Cell i. Basic Operation ,”Journal of Applied Physics, Vol.85,No.7,pp.3460-3469,Apr.1999.
8. Y.Ikeda, J.P.Verboncoeur,P.J.Christenson, andC.K.Birdsall,”Global

- Modeling of a Dielectric Barrier Discharge in Ne-Xe Mixtures for an Alternating Current Plasma Display Panel,"Journal of Applied Physics, Vol.86,No.5,pp.2431-2441,Sep.1999.**
9. **S. Zhang,M.Sawa, H.Uchiike and K. Yoshida,"Study on the Generation Process of the Discharge for Color Plasma Displays Based on the observation by Using an Ultra-High-speed Electronic Camera,"IEETrans.Electron Devices,Vol.47,No2,pp.333-339,Feb.2000**
 - 10.顏伯昌,國立交通大學應用化學所,碩士論文,民國 92 年 6 月
 - 11.林麗玉,國立交通大學應用化學所,碩士論文,民國 89 年 6 月
 - 12.張有義,郭蘭生編著,"膠體與介面化學入門"高立圖書公司,台北市,民國 86 年
 - 13.**Chang Hoon Ha ,Jae Sung Kim, Dong Chul Jeong,and Ki Woong Whang,,"The improvement of discharge characteristic and Lifetime of alternate Current Plasma Display Panel by MgO deposition on the phosphor"Vol.96,No9,Nov 2004.**
 - 14.**Gun Young, Byung Woo Jeoung, Byung Soo Jeon,Jae Soo Yoo,Chang Hun Ha,and Ki-Woong Whang,"Improvement of Discharged Characteristic of the ZnSiO₄:Mn²⁺phosphors Layer in Plasma Display Panel", Journal of the Electrochemical Society151(10)H205-H209,2004**
 15. **Kwang-Bok Kim, Kyung-Wan Koo, Tong-Yul Cho, Hui-Gon Chun," Effect of heat treatment on photoluminescence behavior of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphors", Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 682–689.**

16. B.Moine ,G .Bizarri.”Degradation Mechanism of phosphors by vacuum ultraviolet excitation”,*Optical Materials* 28(2006) 587-591
- 17.Kazuyoshi Yokota,Shu-Xiu Zhang,Katsuaki Kimura,Akira Sakamoto,”Eu²⁺-activated barium magnesium aluminate Phosphor for Plasma Display-Phase relation and mechanism of thermal degradation ”*Journal of Luminescence* 92(2001)223-227
- 18 Shuxiu Zhang,Toshihiko Kono,Akira Ito,Taketo Yasaka,Heiju Hchiike,”Degradation mechanisms of the blue-emitting Phosphor BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ under baking and VUV irradiating treatments” *Journal of Luminescence* 106(2004)39-46
19. Brandon Howe,Anthony L. Diaz,”Characterization of host lattice emission and energy transfer in BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺” *Journal of Luminescence* 109 (2004) 51-59
20. S.Ekambaram ,K.C. Patil. ,M.Maaza,”Synthesis of lamp phosphors facile combustion approach”,*Journal of Alloys and compounds*393 (2005) 81-92
21. S.Ekambaram ,K.C. Patil. “Synthesis and properties of Eu²⁺ activated blue phosphors”, *Journal of Alloys and compounds*248 (1997) 7-12
22. Chung-Hsin Lu,Wei-Tse Hsu,Chien-Hao Huang, S.V. Godbole,Bing-ming Cheng,” Luminescence characteristics of Europium-ion doped BaMgAl₁₀O₁₇ phosphors via a sol-gel route employing polymerizing agents”,*Material Chemistry and Physics* 90 (2005)26-28
23. Dong Youl Lee ,Yun Chan Kang ,and Kyeong Youl Jung,”Effect

of Aluminum Polycation Solution on the Morphology and VUV Characteristics of BaMgAl₁₀O₁₇ Blue Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol.6, No.11, pp.H27-H29, 2003.

24. Kyeong Youl Jung, Yun Chan Kang, ” prepare of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ blue phosphor by flame-assisted spray pyrolysis Photoluminescence properties of powder and film under VUV excitation”, *Materials Letters* 58 (2004) 2161-2165
25. Yonghui Zhou, Jun Lin, ”Morphology control and Luminescence properties of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphors prepared by spray pyrolysis” , *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 441-447
26. Hankwon Chang , I.Wuled Lenggoro, Takashi Ogi, Kikuo Okuyama, ”Direct Synthesis of barium magnesium aluminate blue phosphor particles via a flame route”, *Materials Letters* 59(2005) 1183-1187
27. Kyeong Youl Jung, Dong Youl Lee, Yun Chan Kang, ”Improved Thermal resistance of spherical BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ blue phosphor prepared by spray pyrolysis”, *Journal of Luminescence* 115(2005)91-96.
28. Yong-II Kim, Kwang-Bok Kim, Maeng-Joon Jung, Jong-sung Hong, ”Combined Rietveld refinement of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Using X-ray and neutron powder diffraction Data” *Journal of Luminescence* 99 (2002) 91-100
29. Wenguang Zhang, Weimin Liu, Qunji Xue, ”Characterization and tribological investigation of Al₂O₃ and modified Al₂O₃ sol-gel films”, *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 1903-1914

30. M. Mohammadpour Amini, Z. Mehraban, S.J.S. Sabounchei," Sol-gel processing of γ -eucryptite: an ^{27}Al nuclear magnetic resonance investigation in sol stage" *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 81–87
31. T. Yang, H. Wang, M.K. Lei," Phase transition of Er^{3+} -doped Al_2O_3 powders prepared by the non-aqueous sol-gel method " *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006) 211–217
- 32 L.F. Liotta , G. Deganello," Thermal stability, structural properties and catalytic activity of Pd catalysts supported on Al_2O_3 – CeO_2 – BaO mixed oxides prepared by sol-gel method ", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 204–205 (2003) 763–770
33. J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola," A sol-gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica", *Microporous and Mesoporous Materials* 34 (2000) 43–54.
34. Jun Wang, Jian Sha ,Qing Yang, Youwen Wang, Deren Yang," Synthesis of aluminium borate nanowires by sol-gel method", *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1551–1557
35. Masaaki Haneda, Yoshiaki Kintaichi, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta, Hideaki Hamada," Structure of Ga_2O_3 - Al_2O_3 prepared by sol-gel method and its catalytic performance for NO reduction by propene in the presence of oxygen", *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 81–92
36. Jinqing Wang, Shengrong Yang, Miao Chen, Qunji Xue," Preparation and characterization of arachidic acid self-assembled monolayers on glass substrate coated with sol-gel Al O thin film"

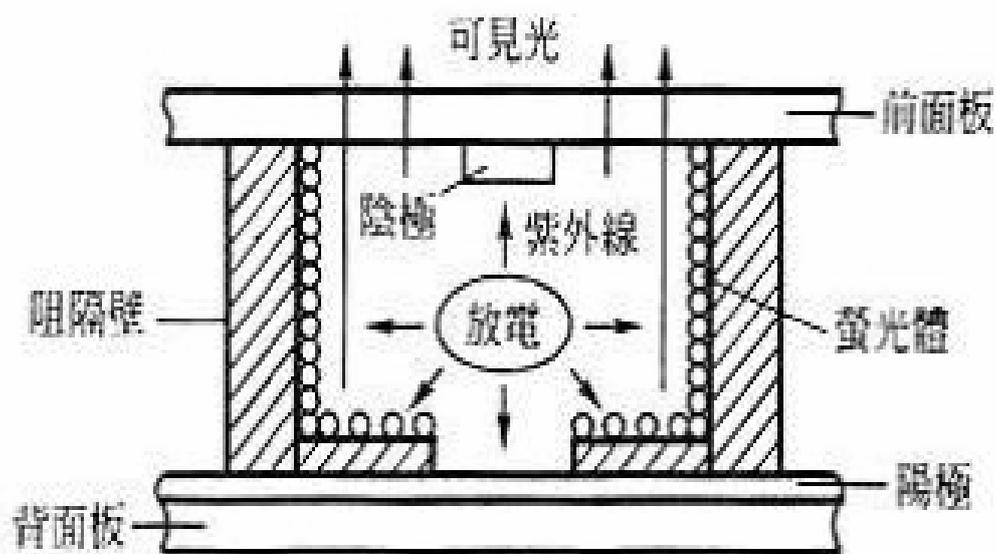
- Surface and Coatings Technology 176 (2004) 229–235.**
- 37. Nilgün Ögür, John P. Cronin, Yong-Jin Yao, Antoni P. Tomsia,” Optical properties of sol-gel deposited Al₂O₃ films”,
Solar Energy Materials & Solar Cells 59 (1999) 355-366**
- 38. A. Patra, G. De, D. Kundu, D. Ganguli,” Preparation and
characterization of Al and B co-doped cerium containing sol–gel
derived silica glasses ”, Materials Letters 42 2000 200–206**
- 39. S. Wilson, H.M. Hawthorne, Q. Yang, T. Troczynski,” Scale
effects in abrasive wear of composite sol–gel alumina coated light
alloys”, Wear 251 (2001) 1042–1050**
- 40. BRUNO M. DE WITTE and JAN B. UYTTERHOEVEN,” Acid
and Alkaline Sol-Gel Synthesis of Amorphous
Aluminosilicates, Dry Gel Properties, and Their Use in Probing Sol
Phase Reactions”, JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE
SCIENCE 181, 200–207 (1996) ARTICLE NO. 0371**
- 41. A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, X. Bokhimi,” Synthesis,
characterization and catalytic properties of Pt/CeO₂–Al₂O₃ and
Pt/La₂O₃–Al₂O₃ sol–gel derived catalysts ”, Journal of
Molecular Catalysis A: Chemical 167 (2001) 91–99**
- 42. Chang Hoon Ha, Jae Sung Kim, Dong Chul Jeong, and Ki Woong
Whang,”The improvement of discharge characteristics and
lifetime of alternate current plasma display panel by MgO
deposition on the phosphor”, Journal of Applied Physics ,Vol
96,No.9**

43. Chia-Hao Chang, Bi-Shiou Chiou, Kuen-Shian Chen, Jia-Chong Ho," Characterization and conductive coating of phosphors for improved brightness", *Applied Surface Science* 243 (2005) 55–61.
44. Hua Yang, XiaoJun Wang, Guihua Duan, Yuming Cui, Lianchun Shen, Yihua Xie, Sangdo Han," Luminescent properties of BaMgAl10O17:Eu²⁺ phosphors modified with MgF₂", *Materials Letters* 58 (2004) 2374– 2376
45. Chongfeng Guo, Benli Chu, Qiang Su," Improving the Stability of Alkaline Earth sulfide-Based phosphors", *Applied Surface Science*, Vol.225, pp.198-203, 2004.
46. Jiongliang Yuan, Koji Kajiyoshi, Kazumichi Yanagisawa, Hideki Sasaoka, Kazuhito Nishimura," Fabrication of silica nanocoatings on ZnS-type phosphors via a sol – gel route using cetyltrimethylammonium chloride dispersant", *Materials Letters* 60 (2006) 1284 – 1286.
47. Young Rag Do, Do-Hyung Park, and Yong-Seon Kim," Al₂O₃ Nanoencapsulation of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Phosphors for Improved Aging Properties in Plasma Display Panels", *Journal of The Electrochemical Society*, 151 ~10! H210-H212 ~(2004)
48. Junying Zhang, Zhongtai Zhang, Zilong Tang, Zishan Zheng, Yuanhua Lin," Synthesis and characterization of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphors derived by sol–gel processing", *Powder Technology* 126 (2002) 161– 165.
49. Dong-Kuk Kim ,Sung-Ho Hwang, In-Gyu Kim, Jung-Chul Park,

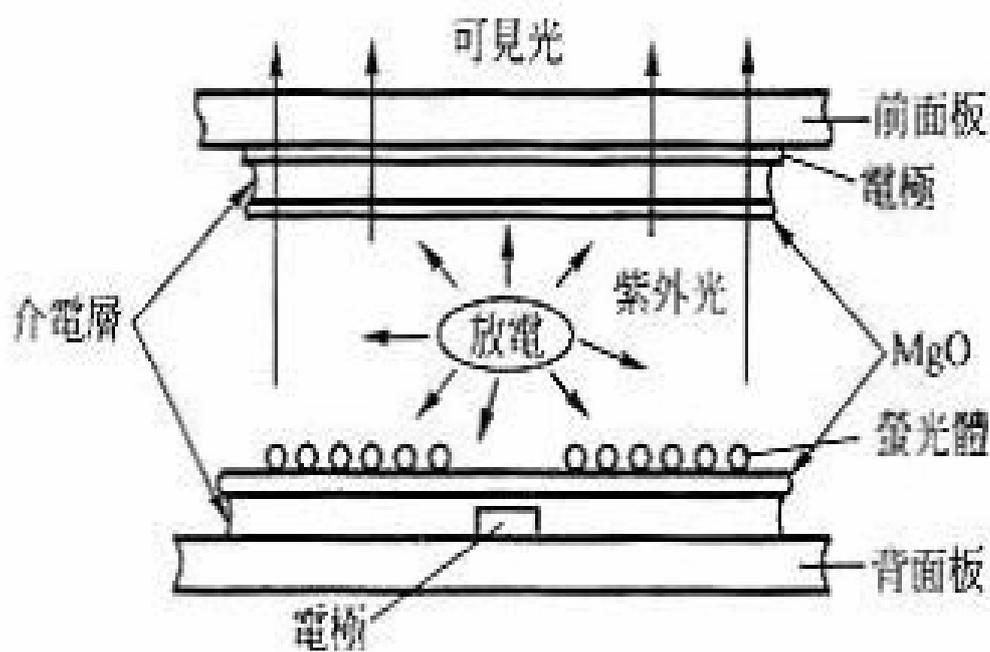
- Song-Ho Byeon,"Low-temperature synthesis of fine BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphor based on the solubility isotherms",*Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 1414-1421
50. Yonghui Zhou,Jun Lin,"Morphology control and luminescence properties of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphors prepared by spray pyrolysis", *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 441-447
51. S. Tanaka, I. Ozaki, T. Kunimoto, K. Ohmi, H. Kobayashi," Blue emitting CaAl₂O₄ : Eu²⁺ phosphors for PDP application", *Journal of Luminescence* 87-89 (2000) 1250-1253
52. Won Bin Im, Yong-Il Kim, Jong Hyuk Kang, Duk Young Jeon," Luminescent and aging characteristics of blue emitting (Ca_{1-x}Mg_x)Al₂Si₂O₈:Eu²⁺ phosphor for PDPs application ", *Solid State Communications* 134 (2005) 717-720
53. R.P. Rao,"Tm³⁺ activated lanthanum phosphate:a blue PDP phosphor",*Journal of Luminescence* 113 (2005) 271-278.
54. Chung-Hsin Lu, Wei-Tse Hsu, Chien-Hao Huang, S.V. Godbole, Bing-Ming Cheng," Luminescence characteristics of europium-ion doped BaMgAl₁₀O₁₇ phosphors prepared via a sol-gel route employing polymerizing agents ", *Materials Chemistry and Physics* 90 (2005) 62-68
55. Loey A.Salam,Richard D.Mattews,Hugh Robertson,"Pyrolysis of poly-methyl methacrylate(PMMA) binder in thermoelectric green tapes made by the tape casting method",*Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 335-345.
56. Michael M. Mandanas, Gary L. Messing," Thermogravimetric

**analysis of organic binder segregation during drying of
particulate suspensions”, *Thermochimica Acta* 363 (2000) 37±45**





(a)DC 型 PDP



(b)AC 型 PDP

圖 1-1 PDP 電漿顯示器元件圖及光電轉換流程

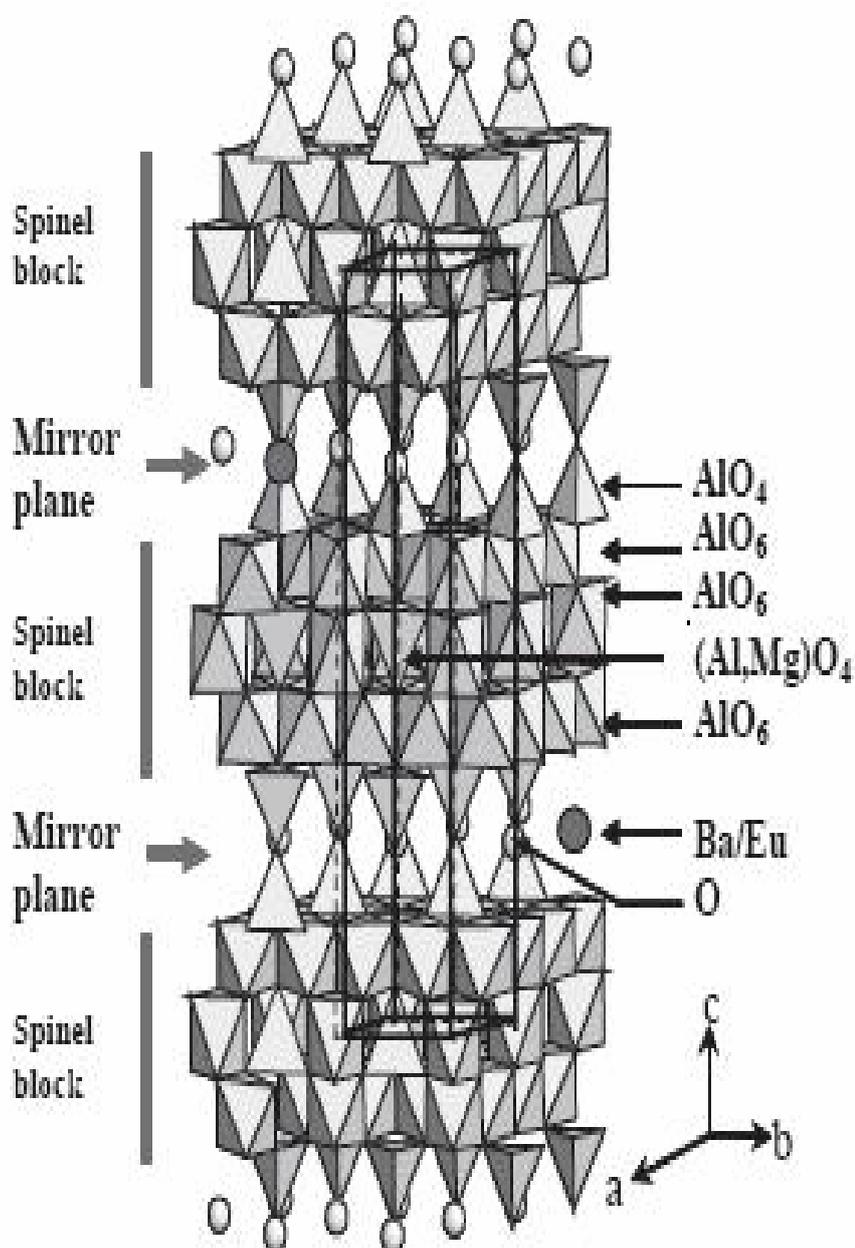


圖 2-2 藍光螢光粉($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$)的主體晶格結構

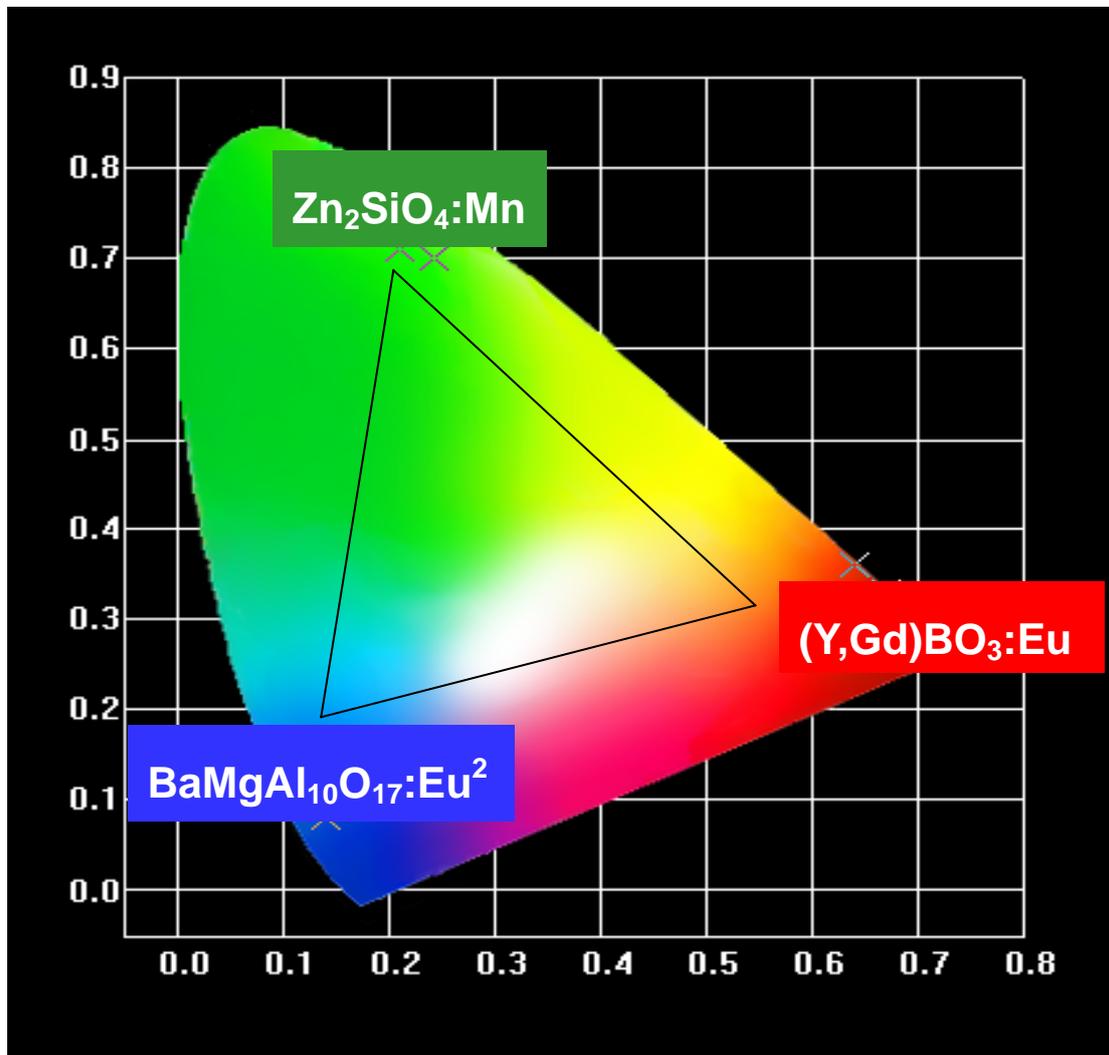


圖 2-3 三色光螢光粉在 CIE 色座標圖形中示意圖

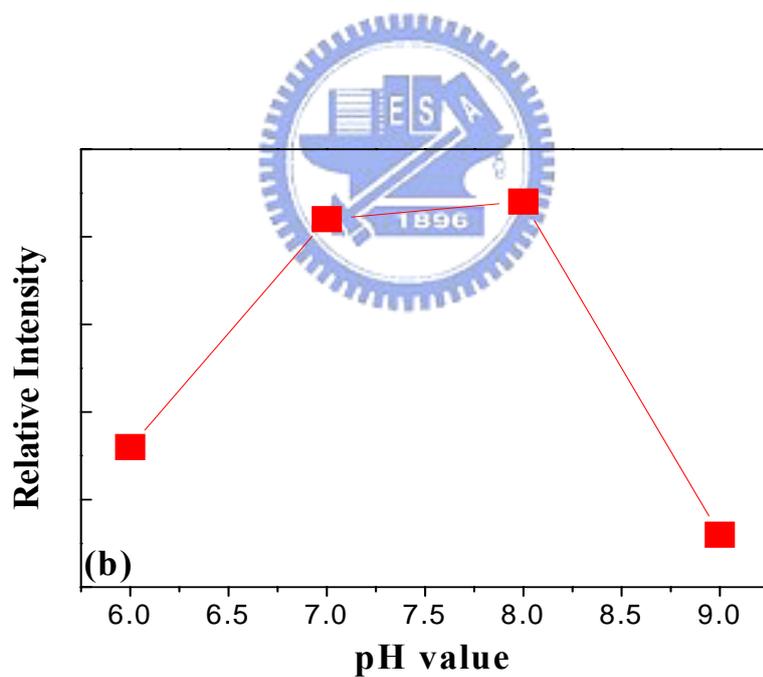
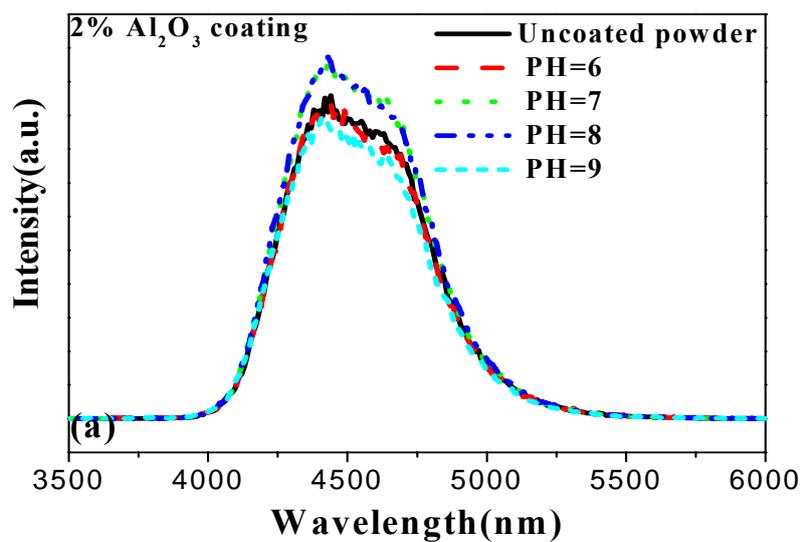


圖 4-1(a) (b)為不同 pH 值水性氧化鋁包覆後再 300 度熱處理發光效率

圖

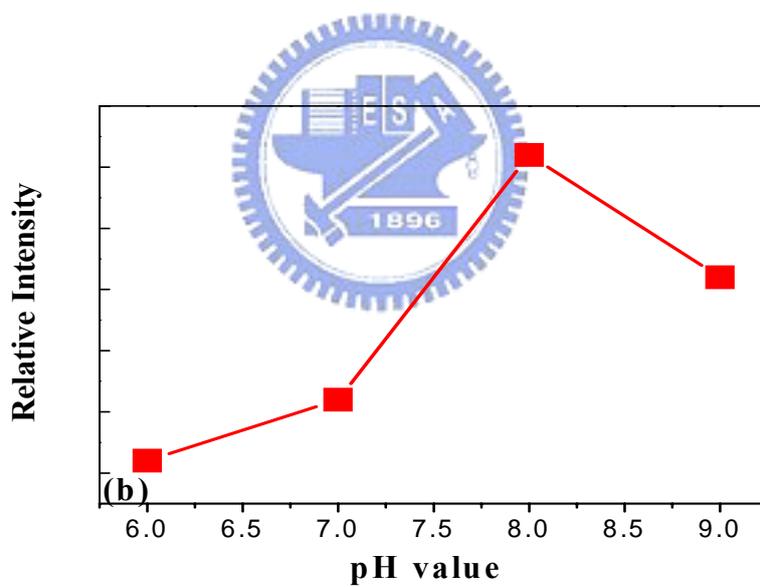
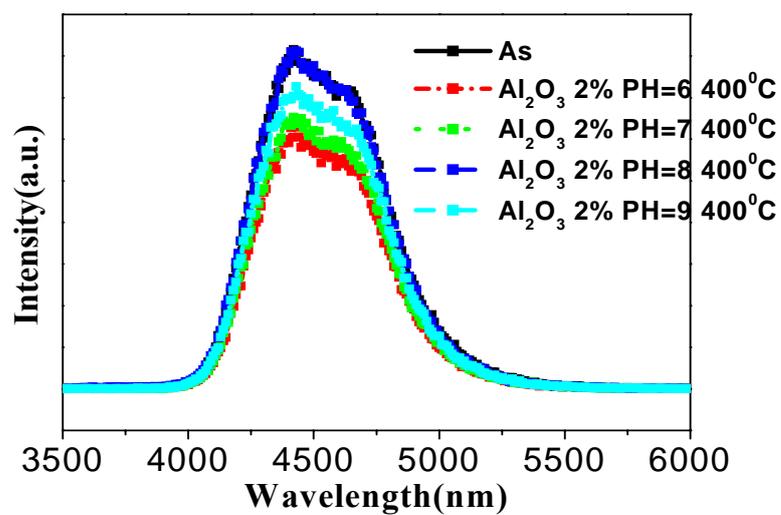


圖 4-2(a) (b)為不同 PH 值水性氧化鋁包覆後再 400 度熱處理發光效率

圖

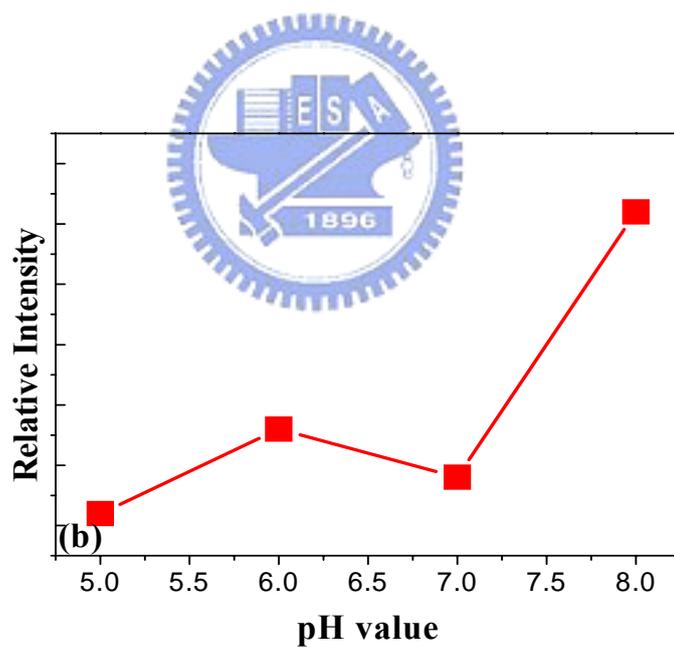
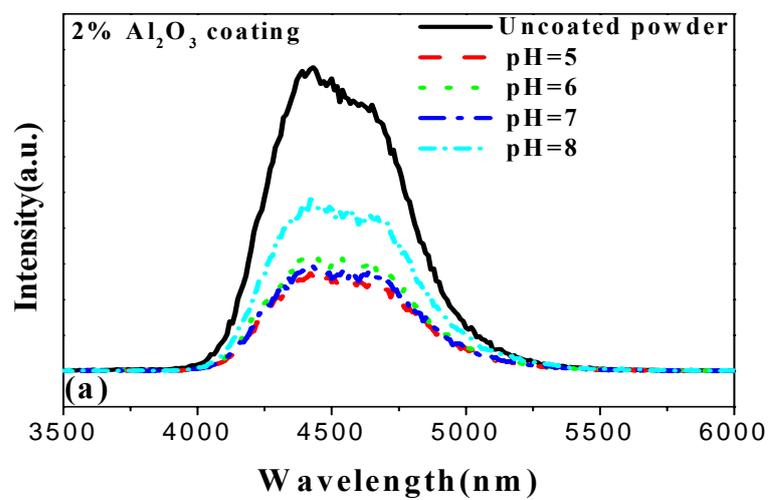


圖 4-3(a) (b)為不同 PH 值水性氧化鋁包覆後再 500 度熱處理發光效率圖

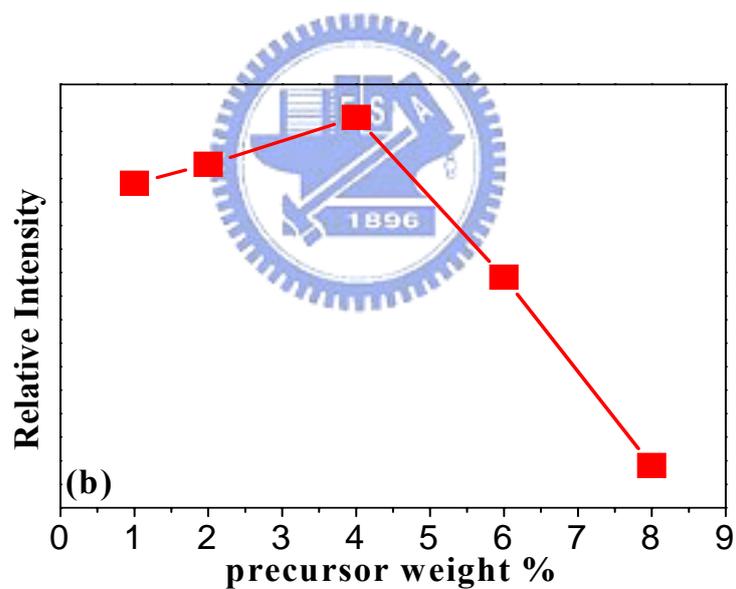
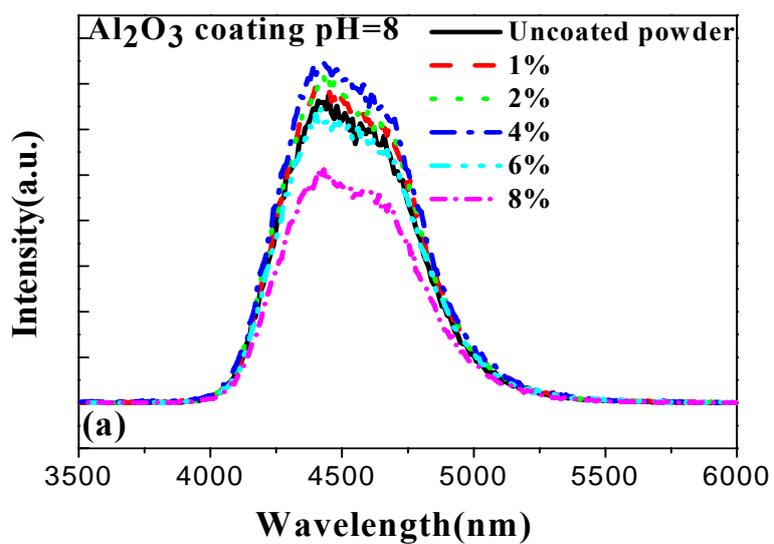


圖 4-4. (a)(b)為不同前趨物濃度水性氧化鋁包覆後再 300 度熱處理
發光效率圖

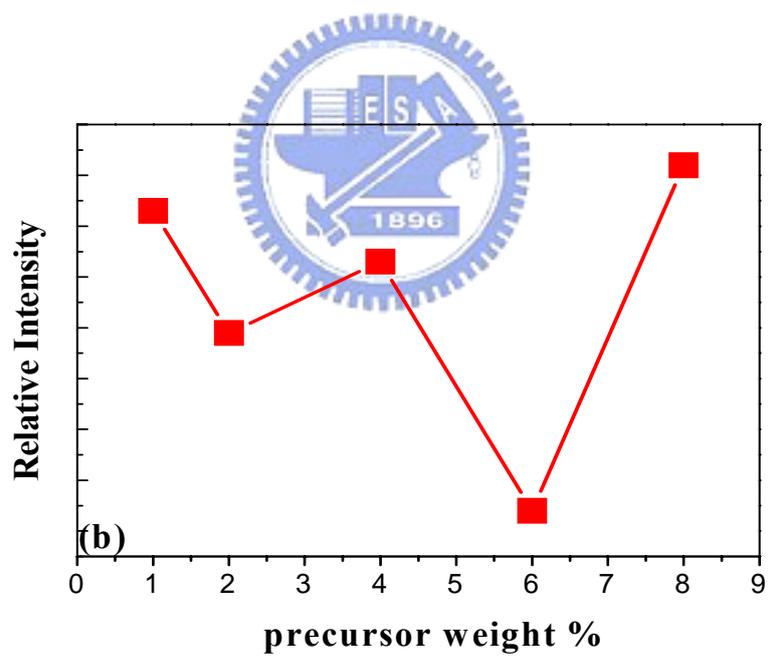
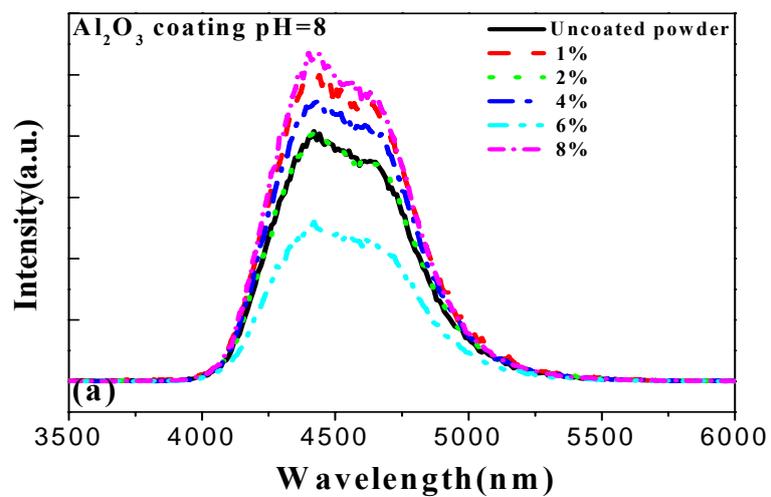


圖 4-5. (a)(b)為不同前趨物濃度水性氧化鋁包覆後 400 度熱處理發
光效率圖

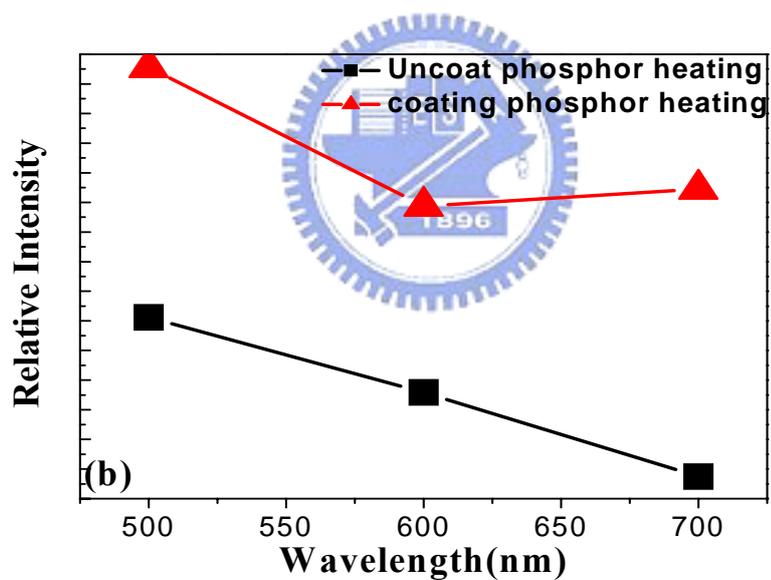
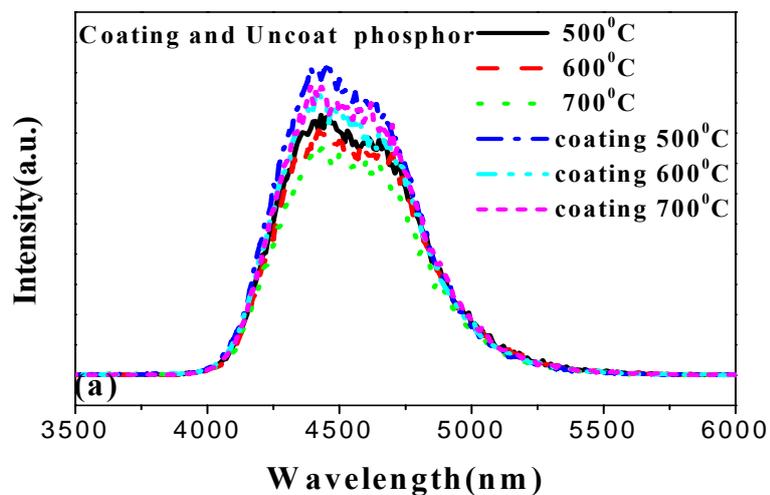


圖 4-6. 為 4%前趨物水性氧化鋁包覆後抗熱劣化的情形

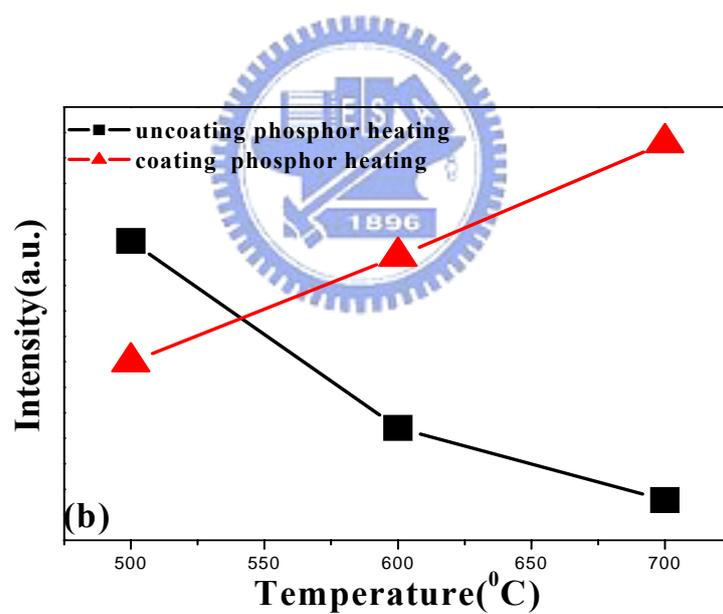
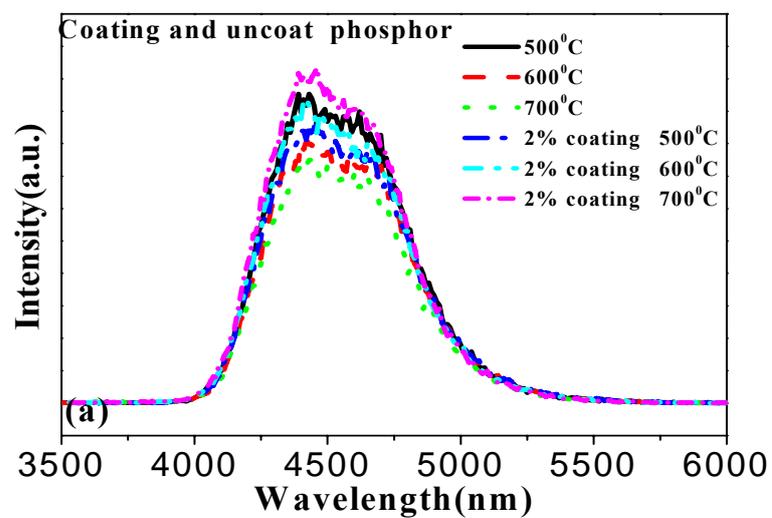


圖 4-7. 為 2%水性氧化鋁前趨物包覆後抗熱劣化的情形

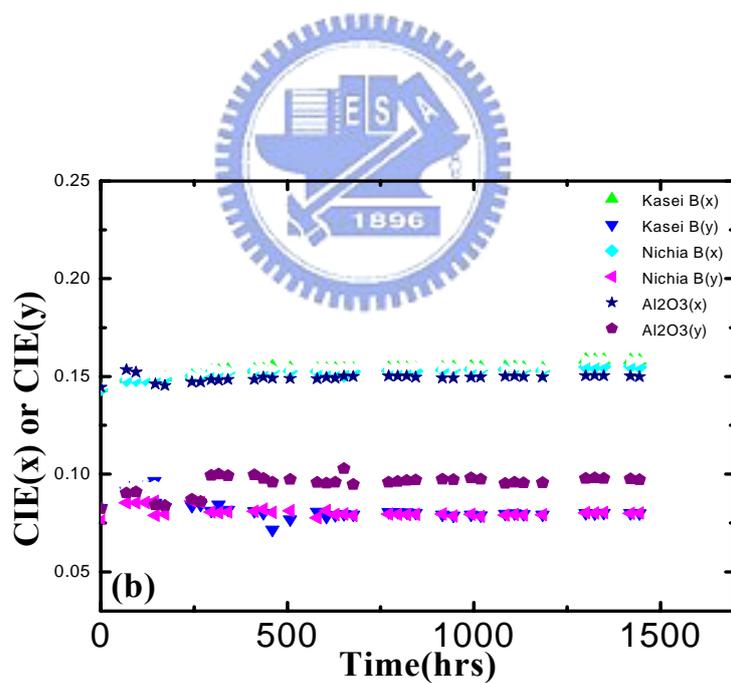
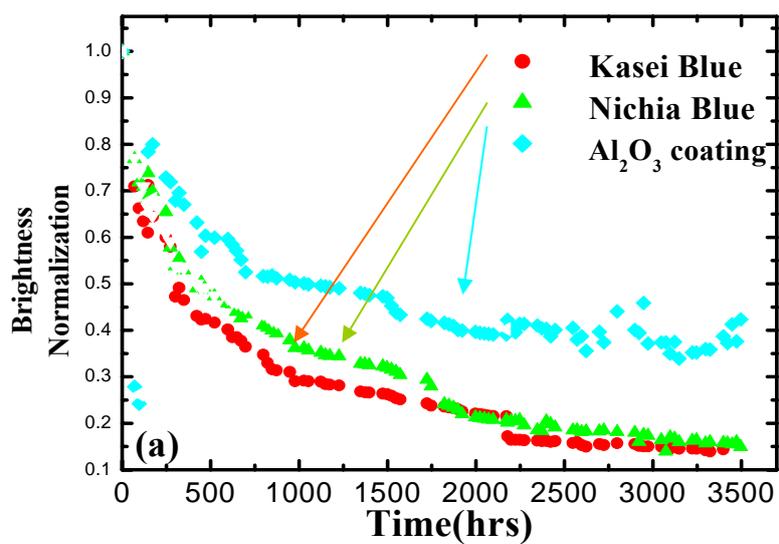


圖 4-8. (a)(b) 為水性氧化鋁前趨物包覆後(0~1496hr) 輝度色度老化情形

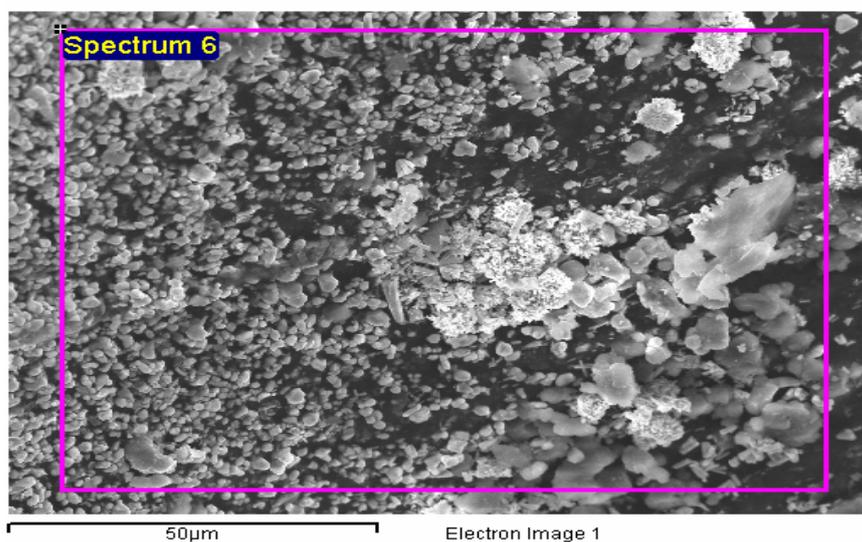
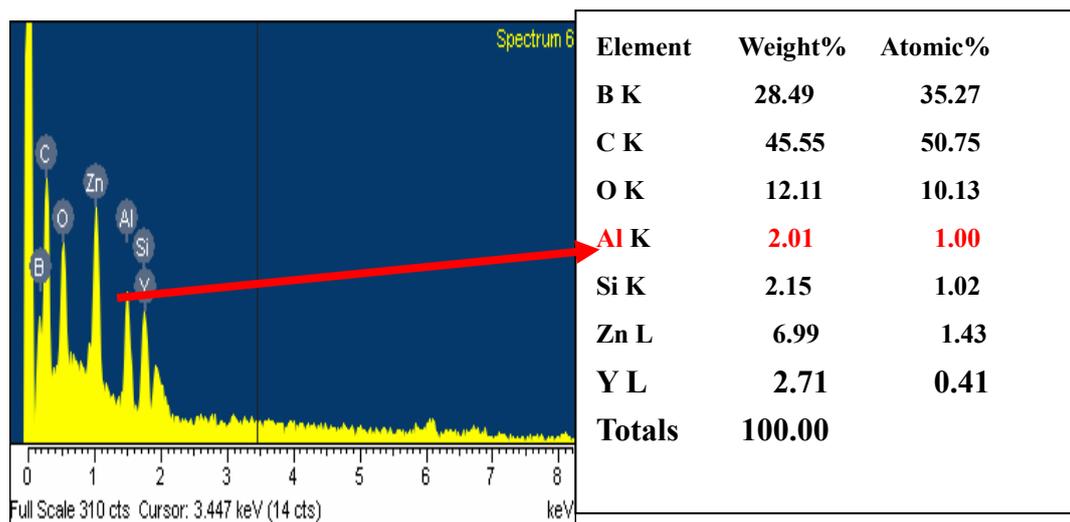


圖 4-9. 水性氧化鋁前趨物包覆紅光螢光粉(Y, Gd)BO₃:Eu 的 EDX 圖

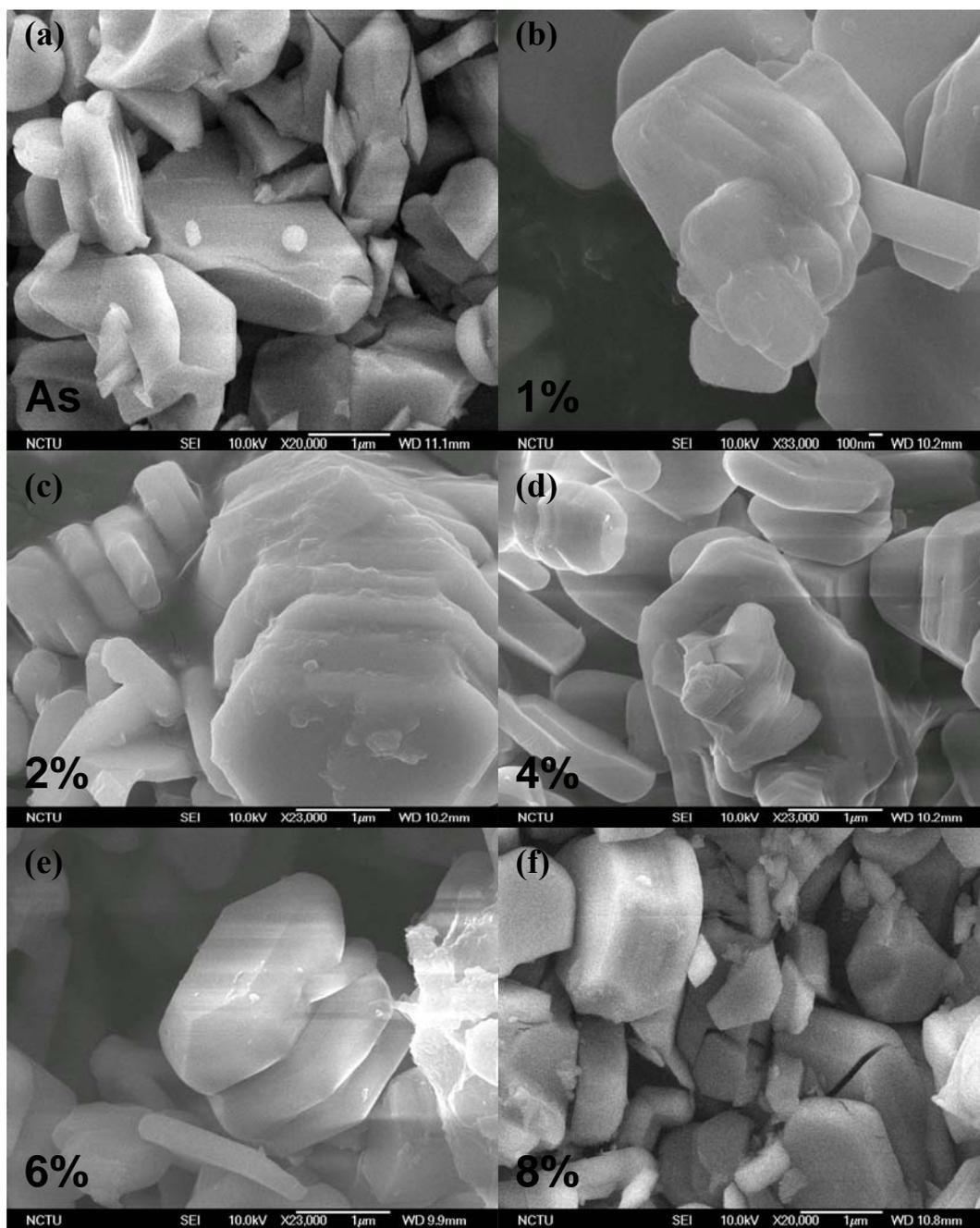


圖 4-10. (a)~(f) 氧化鋁水性包覆製程不同前趨物濃度 SEM 圖

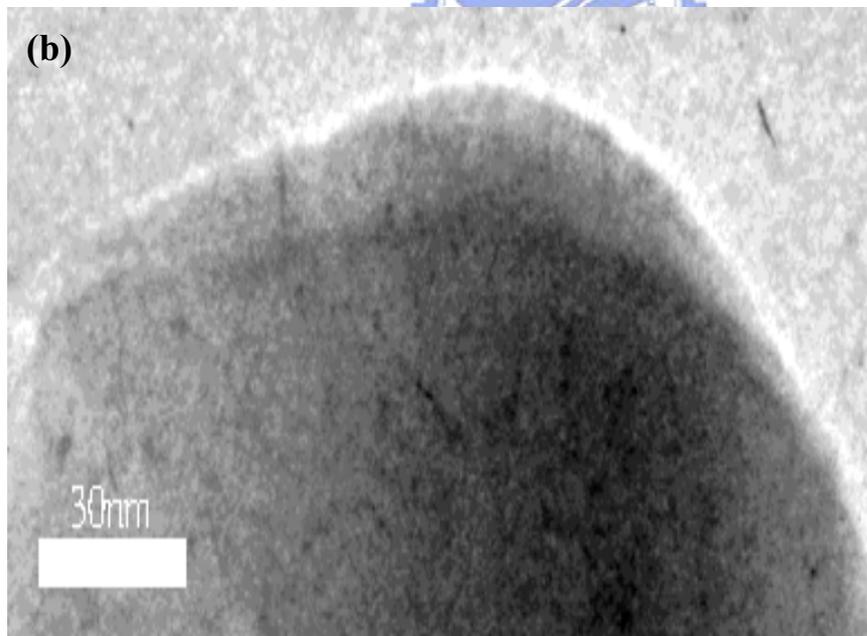
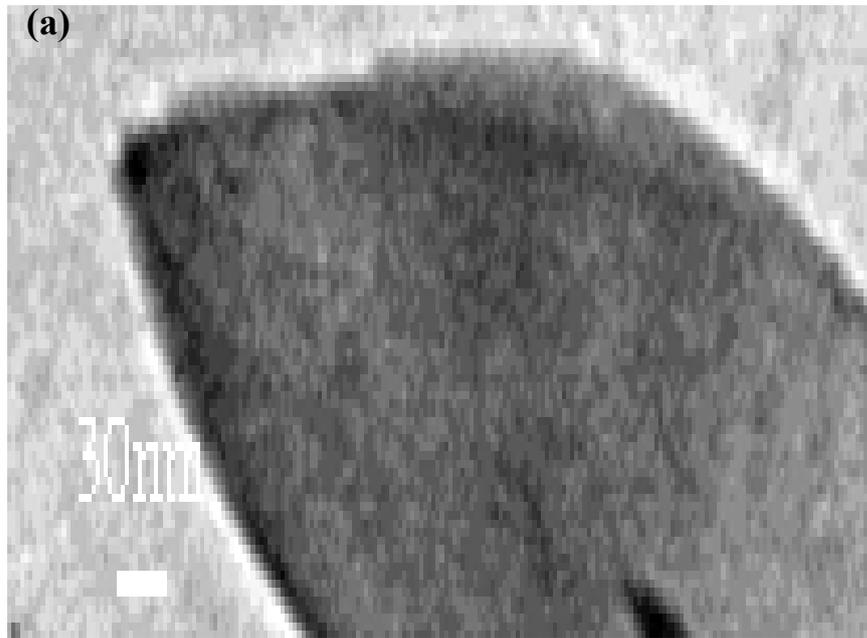


圖 4-11. (a)(b)水性氧化鋁包覆膜 TEM 剖面圖

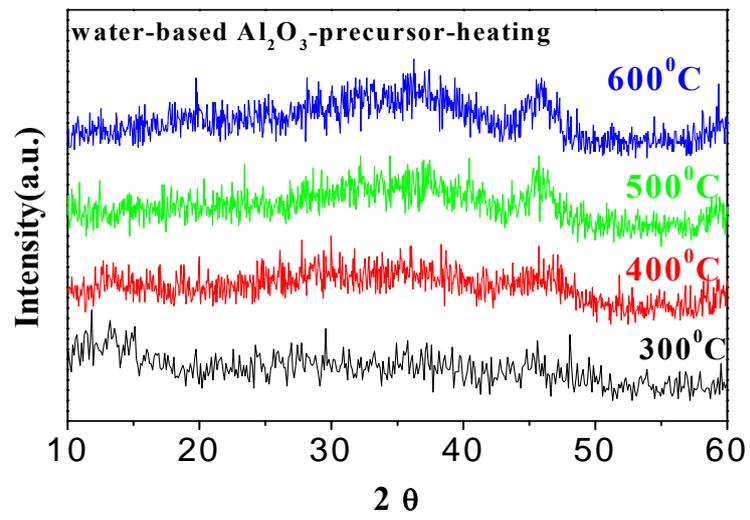


圖 4-12. 水性氧化鋁包覆前驅物熱處理 XRD 圖

	binder-PEG(MW=10000)	solvent(water)	powder(phosphor)	Al ₂ O ₃ precursor
(A)	5%	45%	50%	1g
(B)	10%	40%	50%	1g
(C)	20%	30%	50%	1g

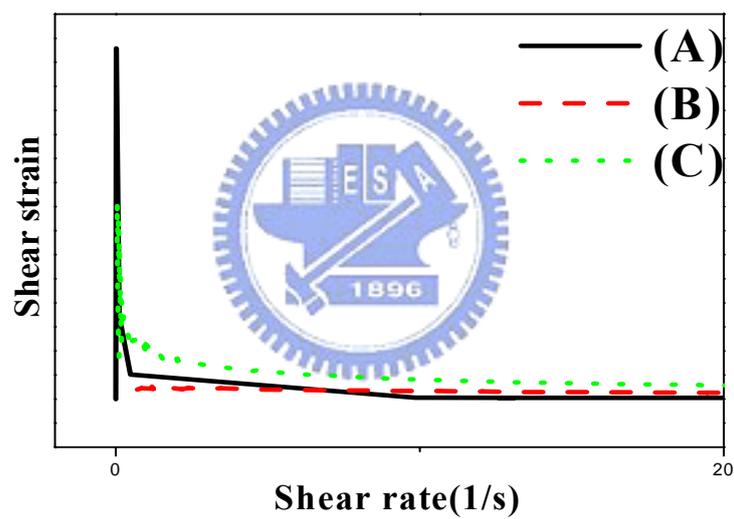


圖 4-13. 水性氧化鋁 In-situ 包覆製程不同成分比例流變圖

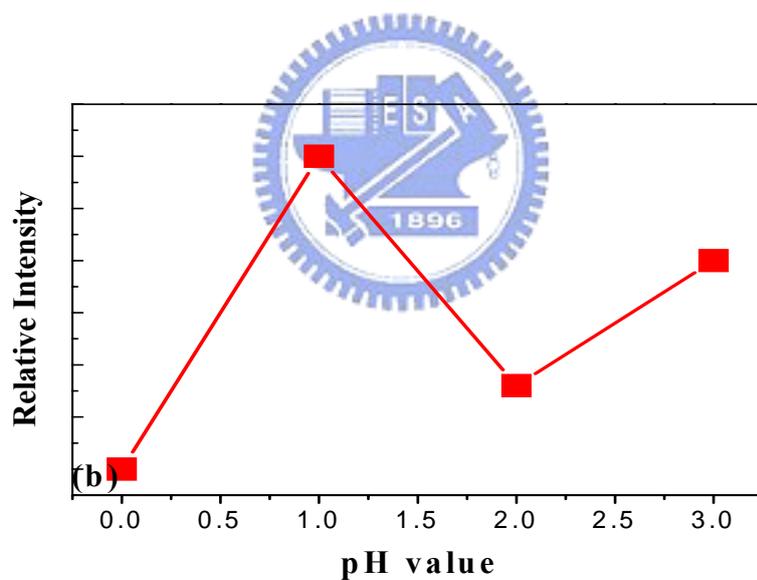
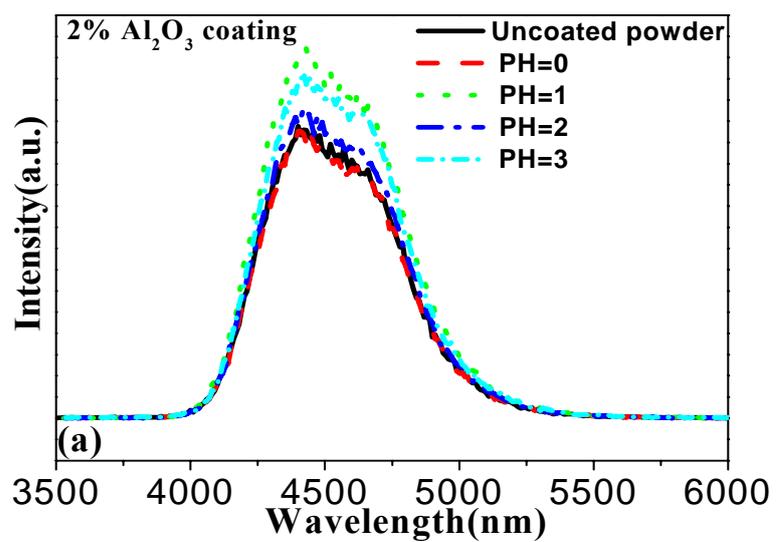


圖 4-14. (a)(b) 前趨物不同 pH 值油性氧化鋁包覆 300 度熱處理發光效率圖

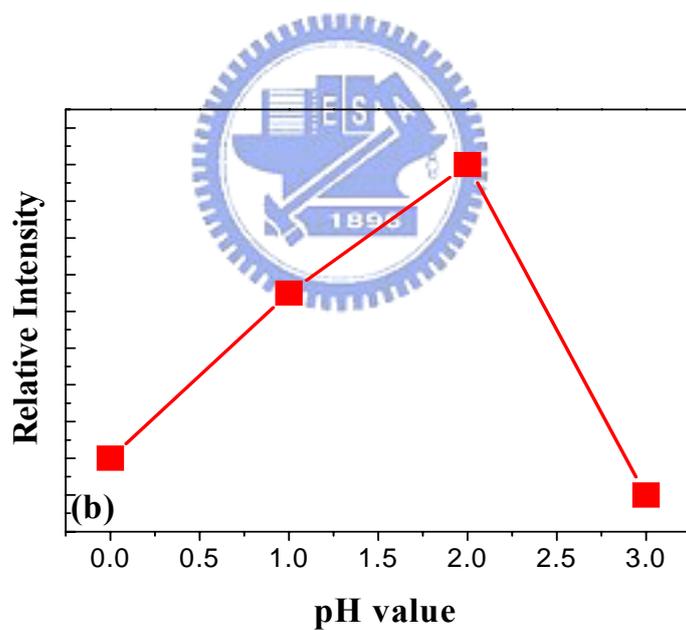
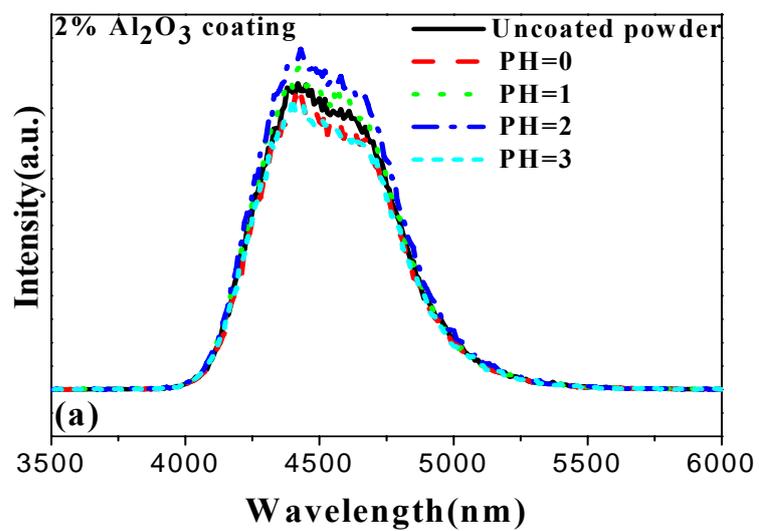


圖 4-15. (a)(b) 前趨物不同 pH 值油性氧化鋁包覆 400 度熱處理發光效率圖

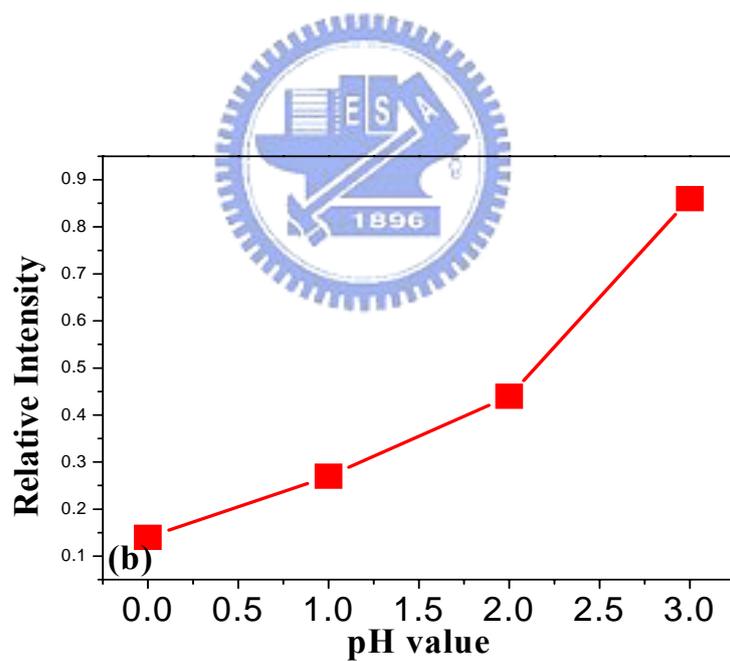
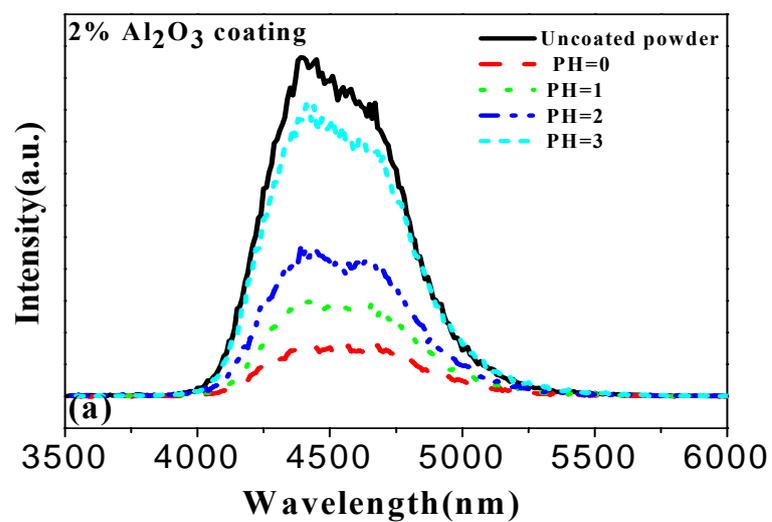


圖 4-16. (a)(b) 前趨物不同 PH 值油性氧化鋁包覆 500 度熱處理發光效率圖

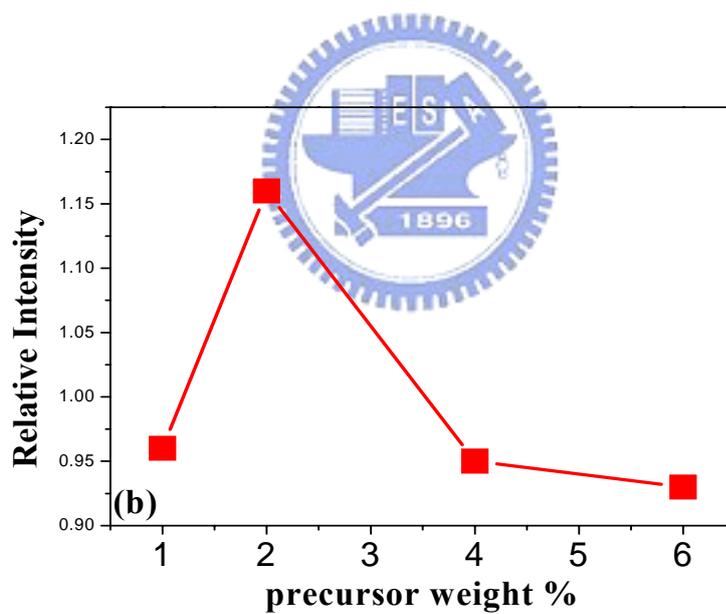
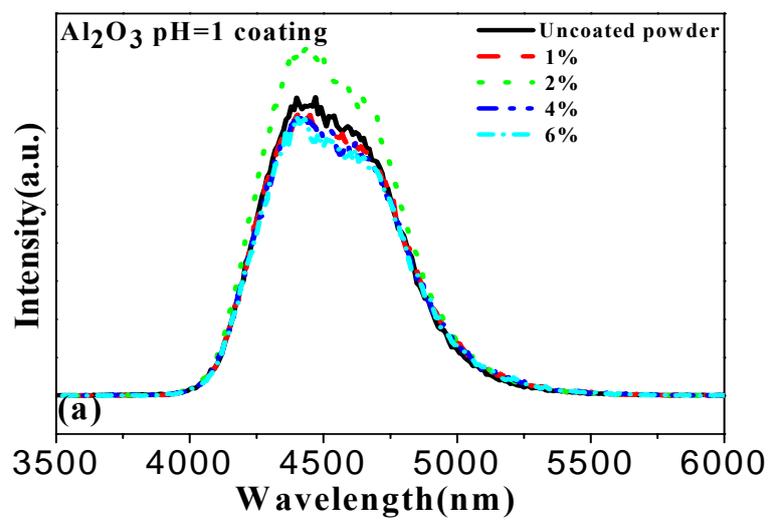


圖 4-17. (a)(b)為不同前趨物濃度油性氧化鋁包覆後再 300 度熱處理

發光效率圖

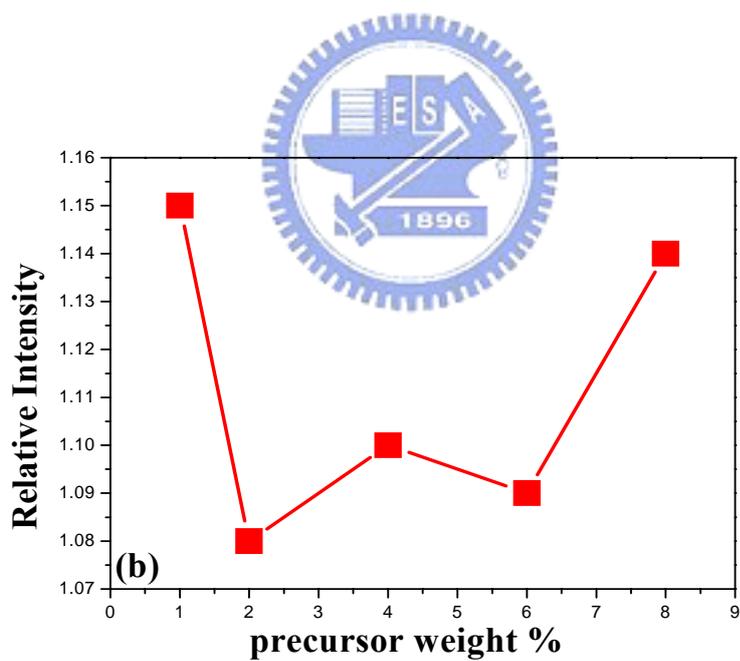
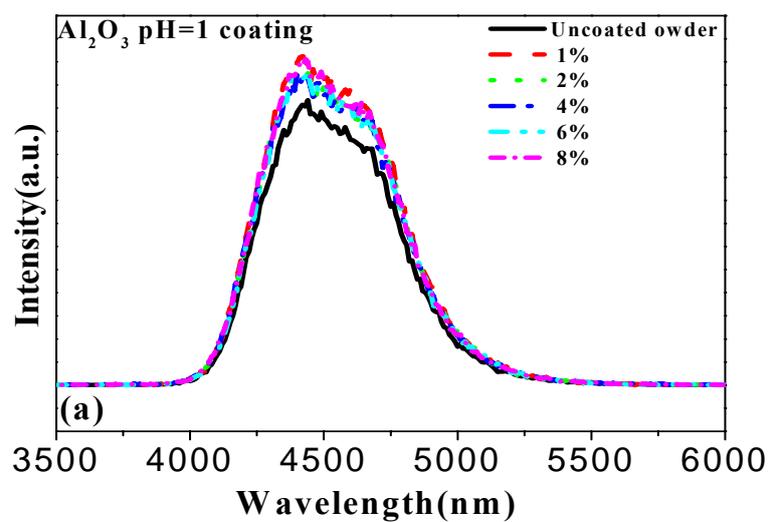


圖 4-18. (a)(b)為不同前趨物濃度油性氧化鋁包覆再 400 度熱處理發

光效率圖

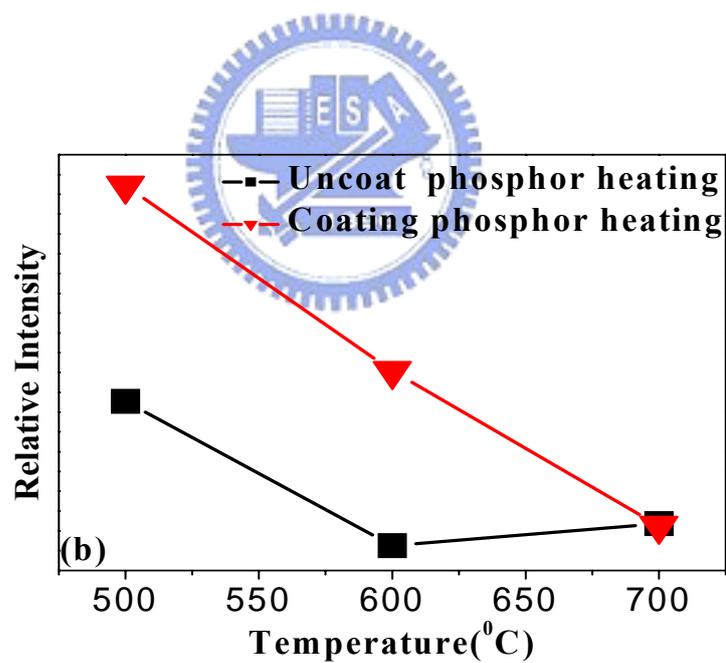
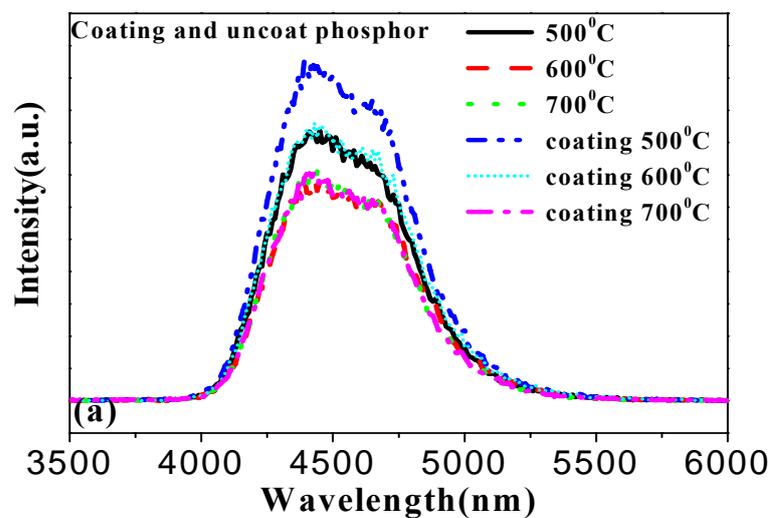


圖 4-19. 為 4%油性氧化鋁前趨物包覆後受熱抗熱劣化的情形

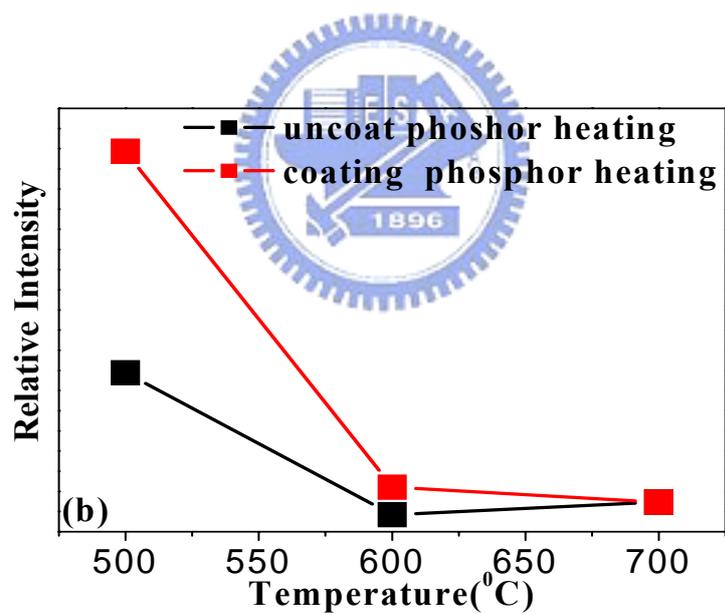
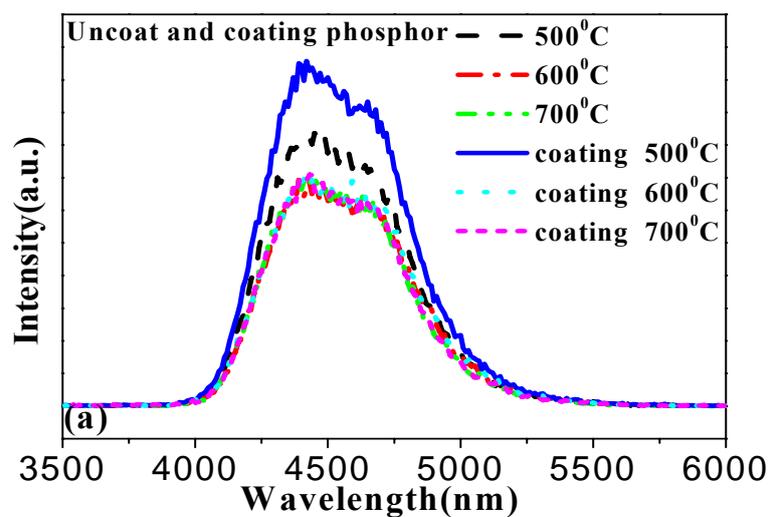


圖 4-20. 為 2%油性氧化鋁前趨物包覆後受熱抗熱劣化的情形

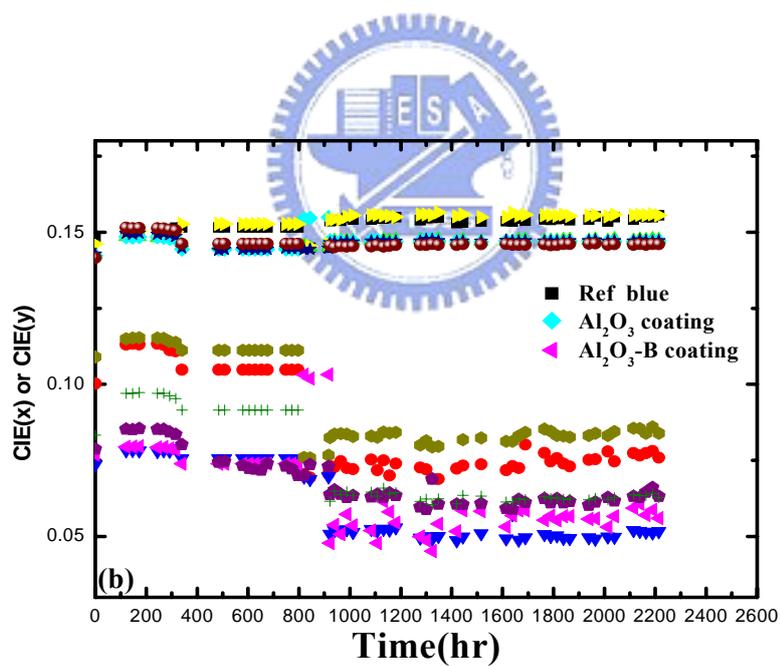
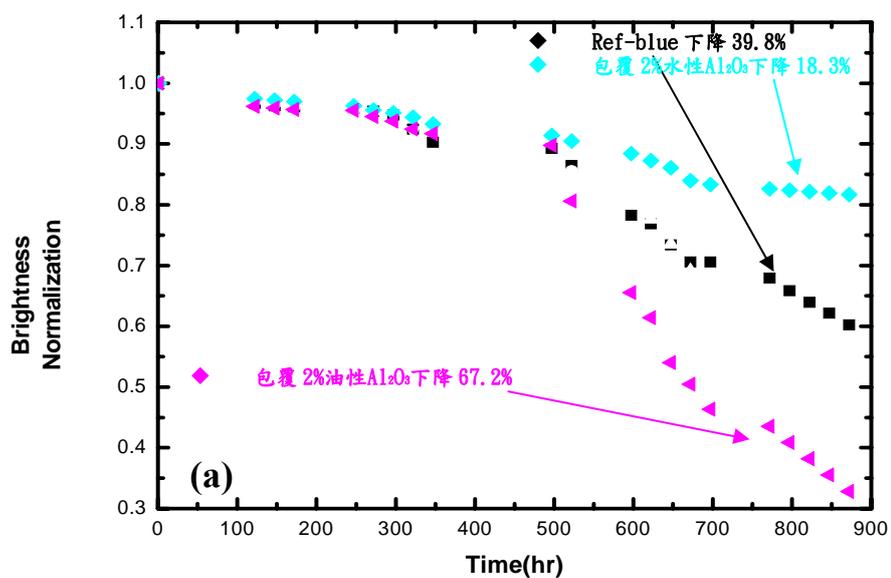
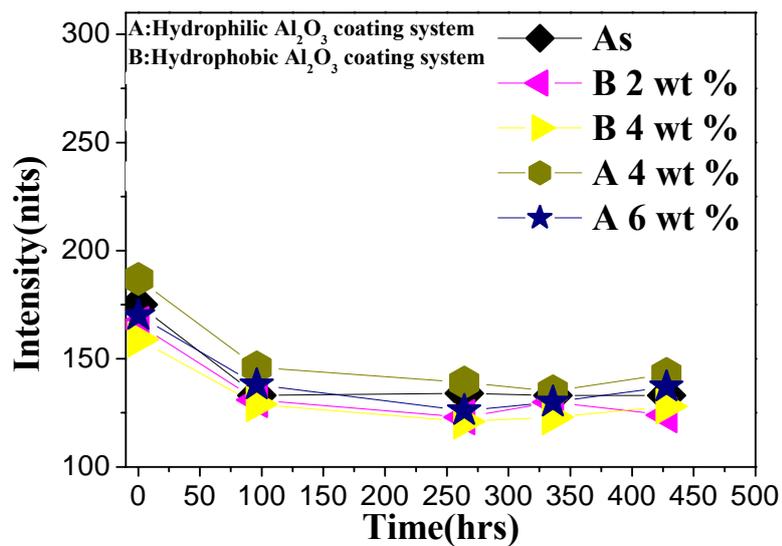


圖 4-21. 油性水性氧化鋁前趨物包覆後輝度色度老化情形(0~2271hr)



4-22. 不同濃度油性水性氧化鋁包覆輝度色度老化情(0~480hr)

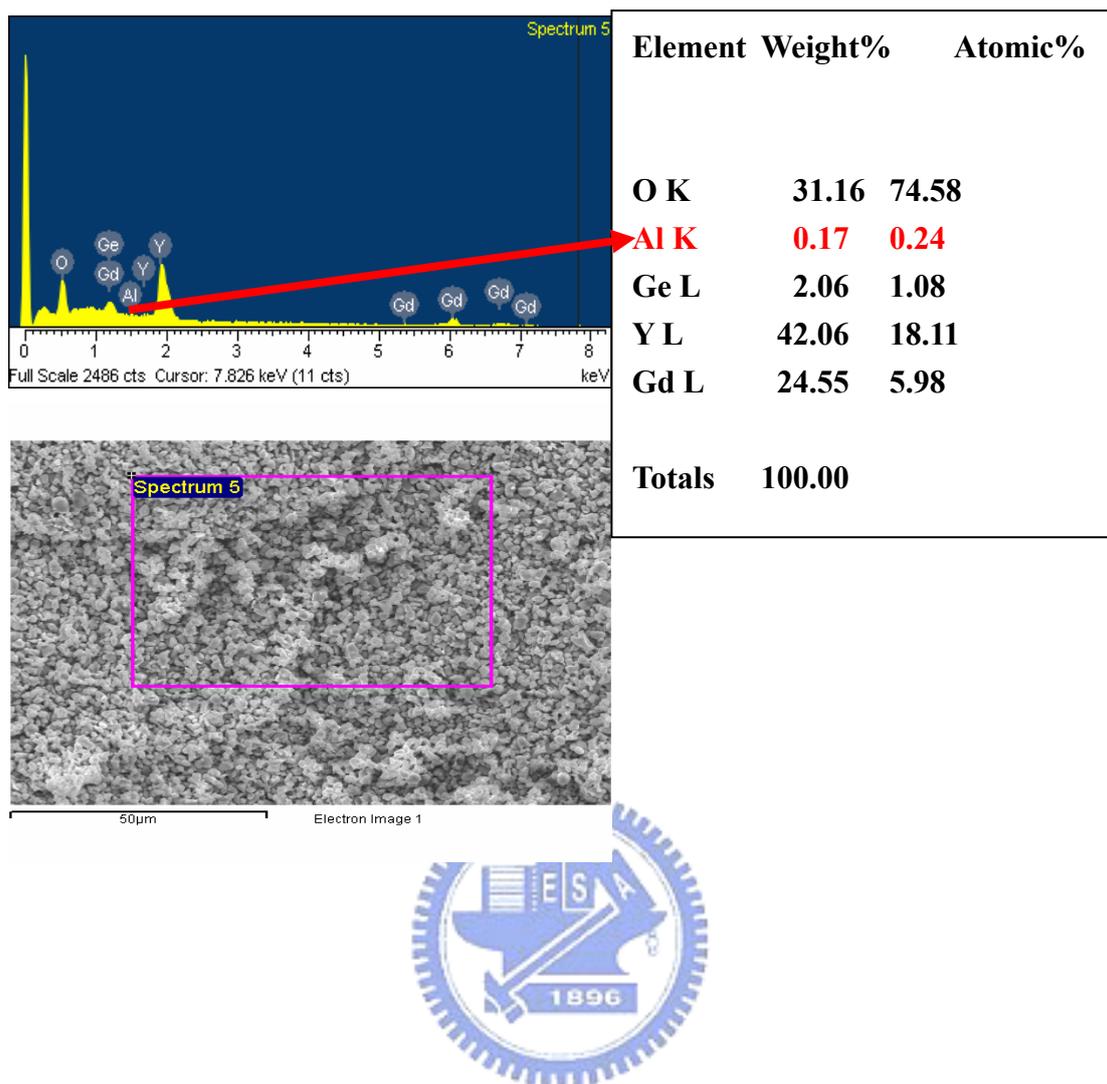


圖 4-23. 油性氧化鋁包覆紅光螢光粉(Y, Gd)B03:Eu 的 EDX 圖

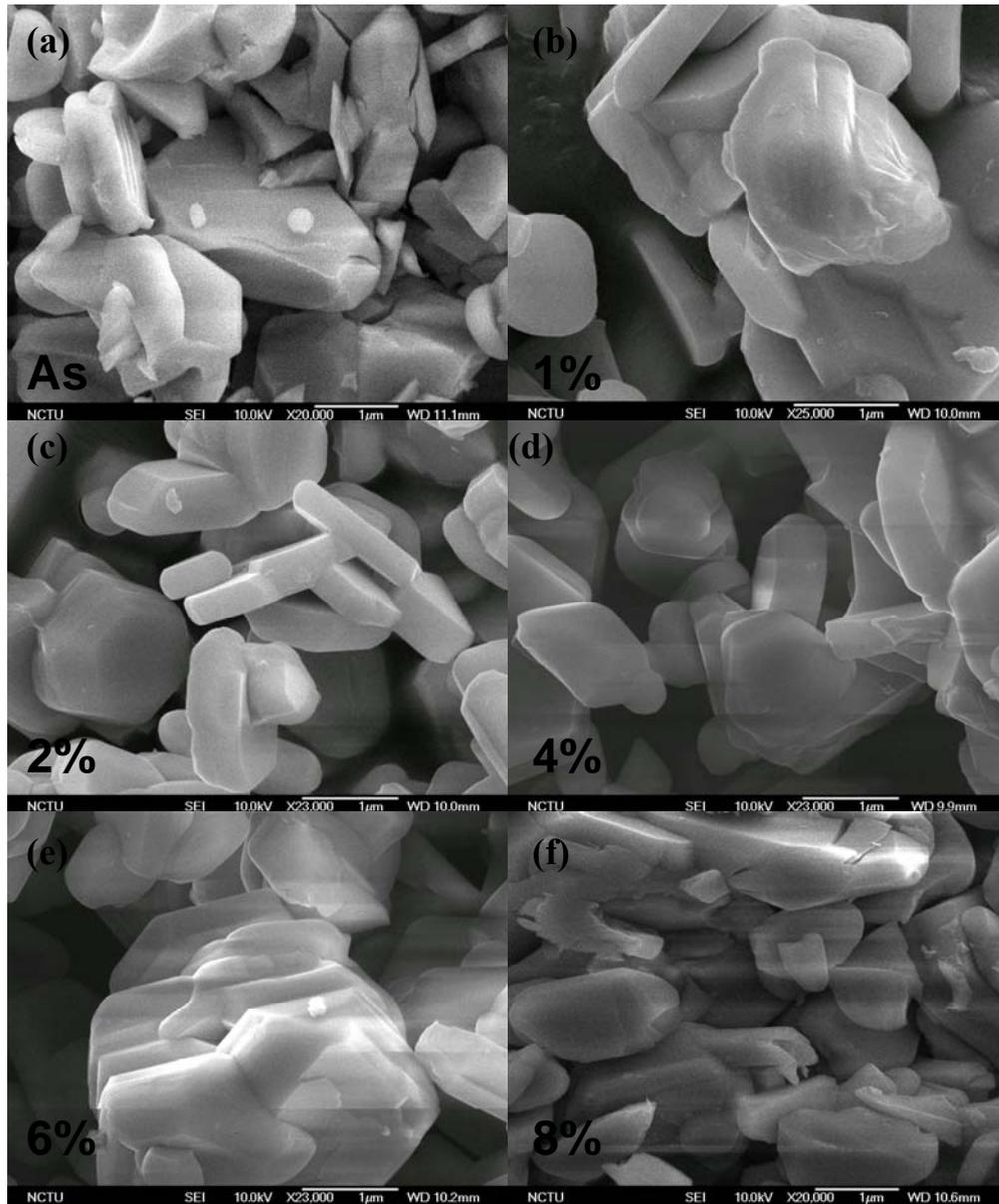


圖 4-24. (a)~(f) 油性前趨物氧化鋁包覆製程不同前趨物濃度 SEM

圖

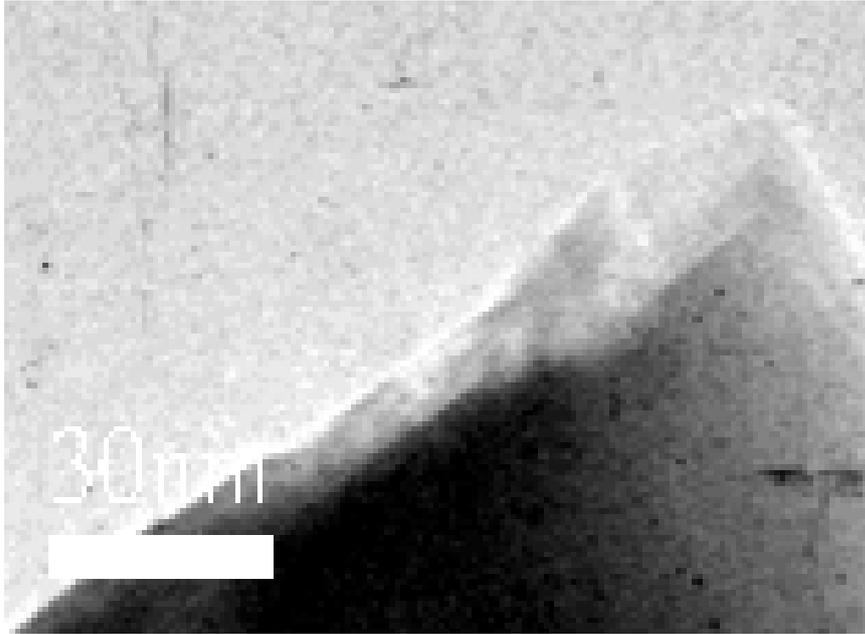


圖 4-25. 油性前趨物氧化鋁包覆膜 TEM 剖面圖

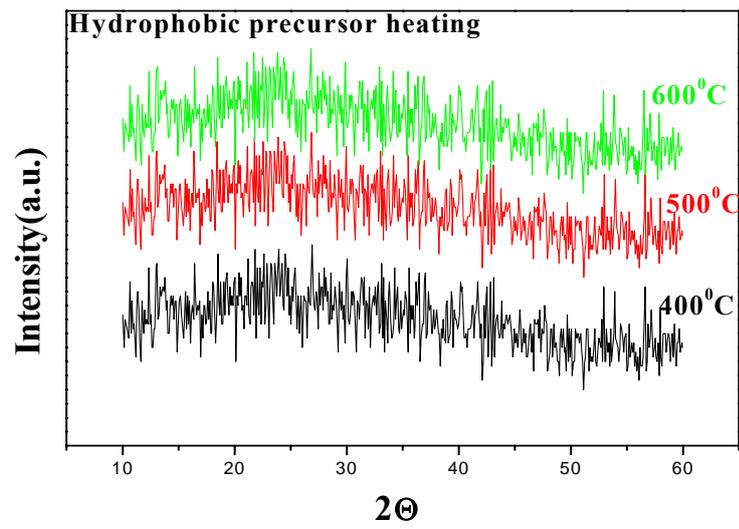


圖 4-26. 油性前趨物氧化鋁包覆後熱處理 XRD 相圖

	binder-EC100	solvent(IBA)	powder(phosphor)	Al2O3 precursor
A	5%	45%	50%	1g
B	10%	40%	50%	1g
C	20%	30%	50%	1g

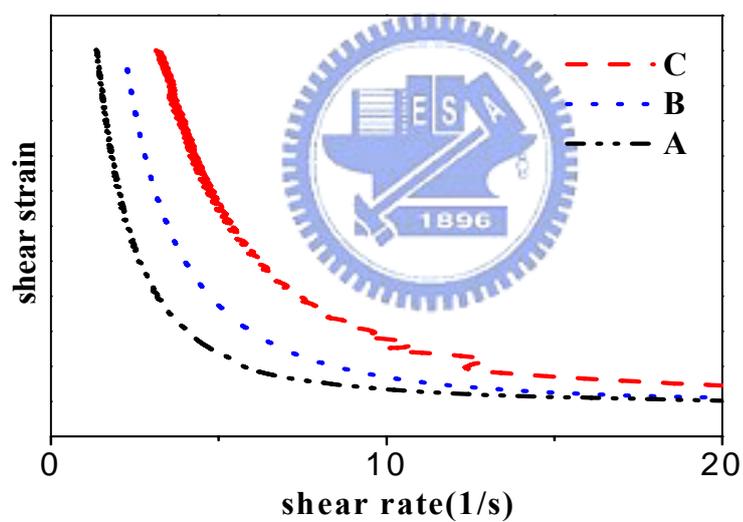


圖 4-27. (a)(b)油性氧化鋁 In-situ 包覆製程不同成分比例流變圖

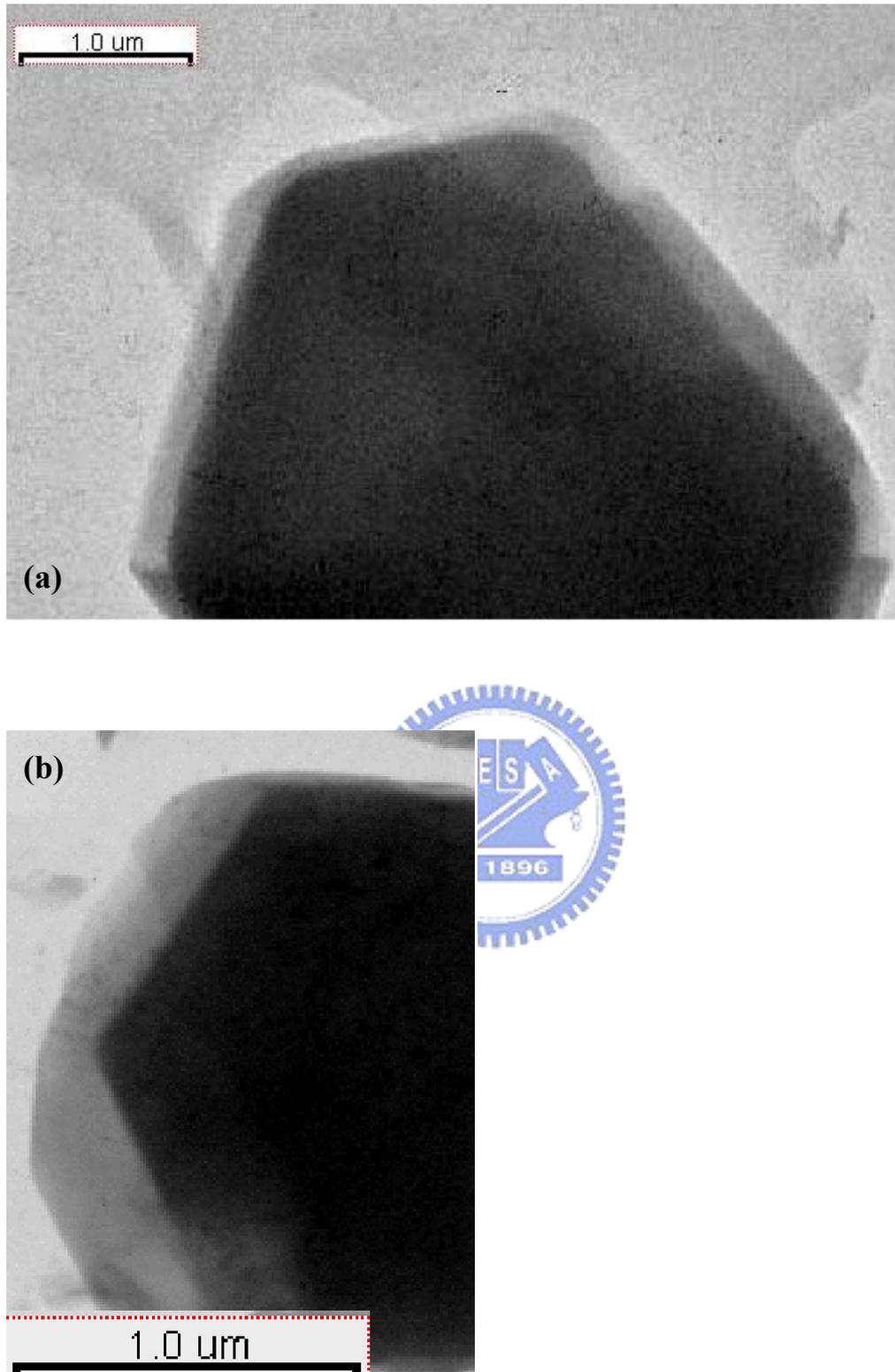


圖 4-28. 油性氧化鋁前趨物 In-situ 包覆後螢光粉 TEM 剖面圖

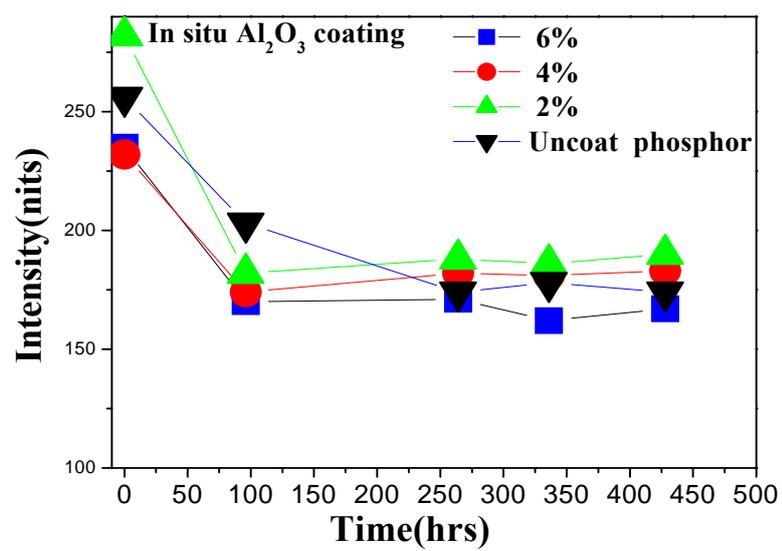


圖 4-29. 油性系統 In-situ 氧化鋁包覆不同濃度 VUV 老化測試圖

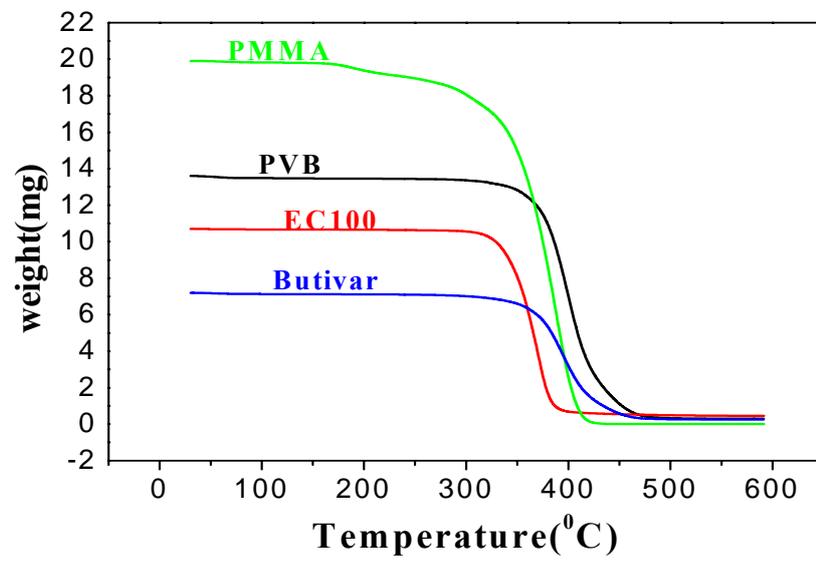


圖 4-30. 常用不同黏結劑 TGA 圖

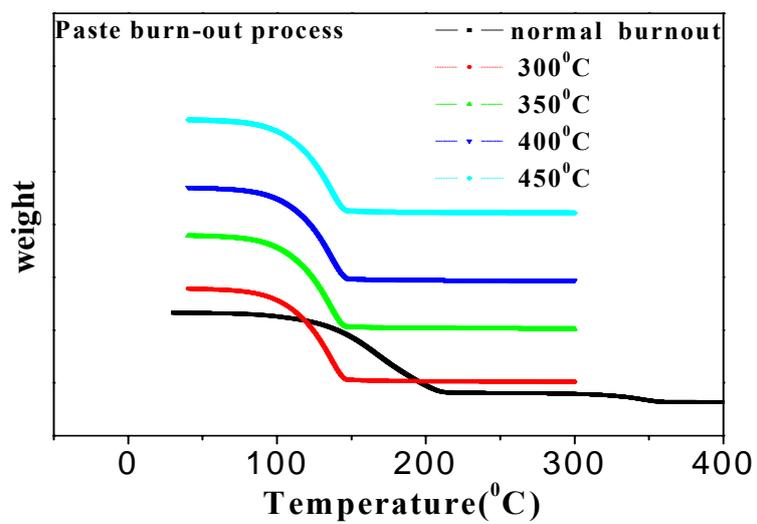


圖 4-31. 螢光粉塗料一般速率脫脂與慢速脫脂 TGA 比較圖

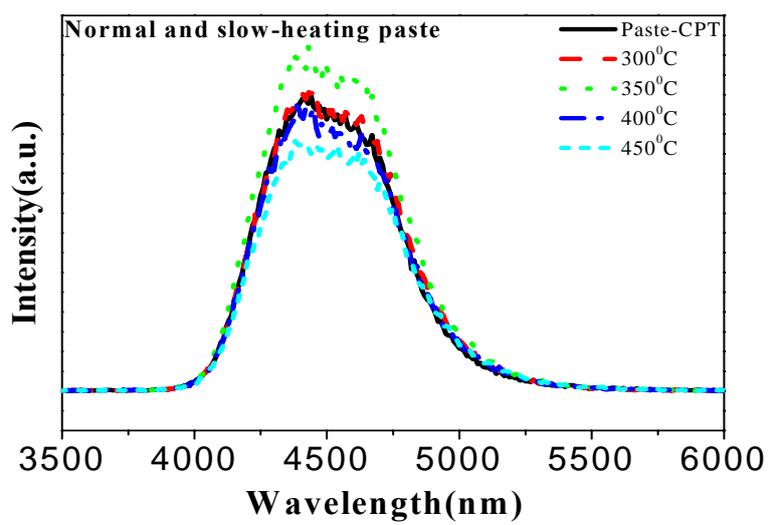


圖 4-32. 螢光層一般速率脫脂與慢速脫脂發光效率比較圖

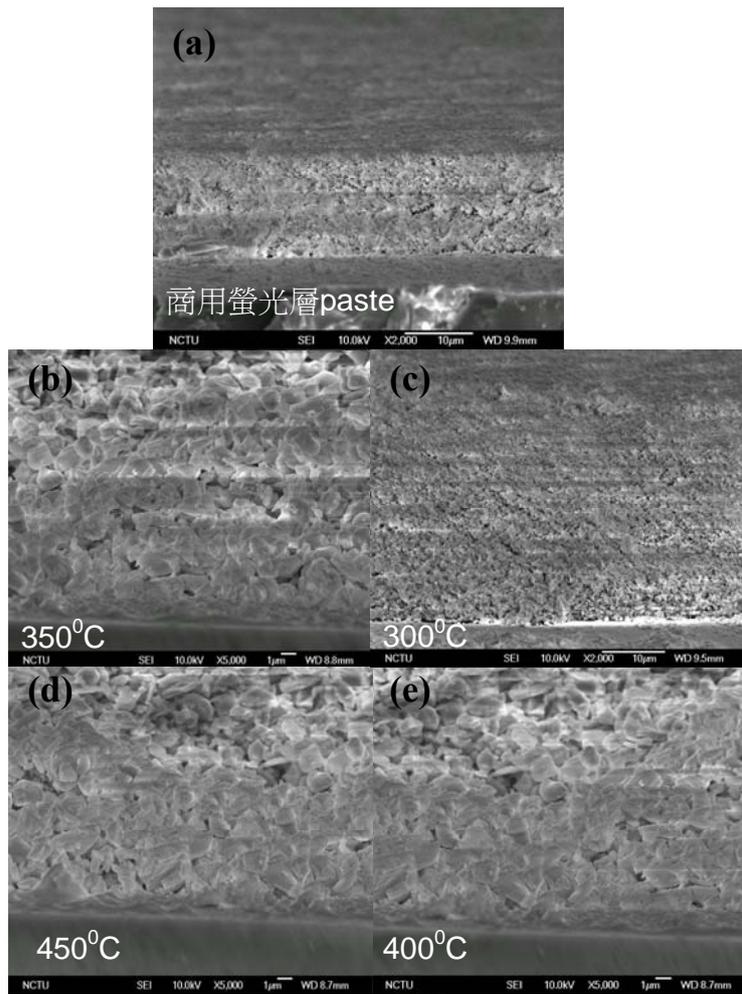
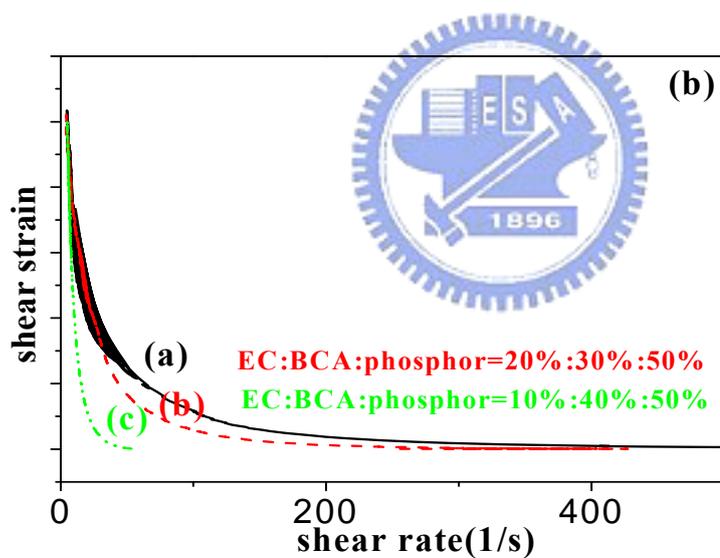
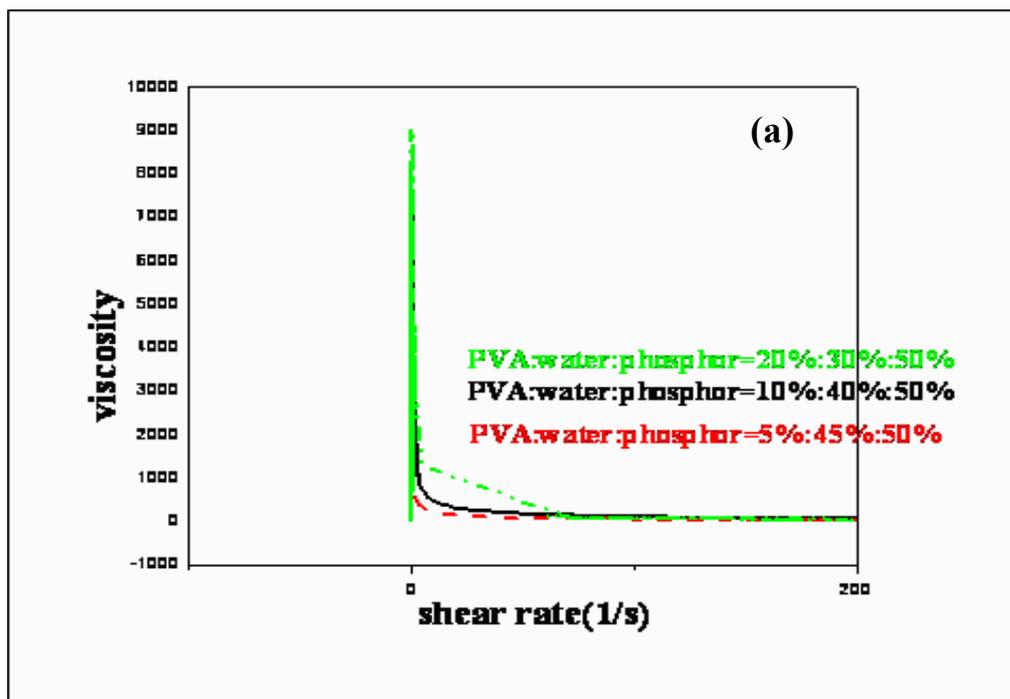


圖 4-33. 螢光層一般速率脫脂與慢速脫脂 SEM 剖面比較圖



(a) PEG:BCA:phosphor=30%:20%:50%

(b) PEG:BCA:phosphor=20%:30%:50%

(c) PEG:BCA:phosphor=10%:40%:50%

圖 4-34. (a)PVA(b)PEG 當黏結劑的水性系統螢光漿料流變性

