

藍光螢光粉劣化及螢光粉塗料之研究

學生:劉昫碩

指導教授:陳三元博士

國立交通大學材料科學與工程學系

中文摘要

PDP藍光螢光粉($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$)在商業上廣泛使用，具有高亮度特性，但是由於其結構不穩定與發光中心易氧化等緣故使的藍光螢光粉容易因為受熱與使用中受VUV光照射而有明顯老化的問題，本論文就是利用一些方法像包覆 Al_2O_3 及螢光層網印製程改變熱處理條件來阻止螢光粉因為製程的過程受熱，或是受VUV光照射時的傷害，同時也因為包覆 Al_2O_3 修補螢光粉表面缺陷再加上適當溫度的退火，使螢光粉亮度有小幅的提升，我們進一步更結合了 Al_2O_3 包覆及螢光層脫脂熱處理簡化成一步製程，使螢光粉可以在脫脂過程也一起包覆 Al_2O_3 保護層，另外，我們經由減慢熱處理速度的方式可以低溫脫脂也增加螢光層堆積密度進而提升發光效率，適合在面板製程中應用，使點亮的亮度壽命更提升。

Study on blue phosphor degradation and phosphor paste

Student: Yun-Shuo Liu

Advisor: Dr. San-Yuan Chen

Dept. of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Blue phosphor $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (BAM) activated by divalent europium ions Eu^{2+} which is widely used as the blue-light-emitting commercial phosphor for PDPs. This phosphor is well adapted for its use in PDPs because of its high quantum efficiency (around 80%), its good chromaticity. On the other hand the stability of BAM is not good. Its luminous efficiency decreases during the panel manufacture [due to heat] and also during the operation of the panel [due to VUV light]. In this study, we use coating Al_2O_3 film on blue phosphor to protect it from degradation. To study the change of thermal stability and longevity of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor, we investigated the effects of the nano and continuous coating of Al_2O_3 on the surface of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor as a protective layer. Al_2O_3 was used as the coating material because it has a

wide bandgap and exhibits minimal losses in VUV penetration. Therefore, it is the aim of this paper to present optical and morphological analysis of nano and continuous coating of Al_2O_3 , which increases the thermal stability or longevity of the phosphors by encapsulating the phosphor particles. Moreover, we combine nano coating with phosphor slurry debinding, so we can get a protective Al_2O_3 layer when we burn-out binder from the phosphor slurry. Furthermore, we slow down the debinder velocity. By this way, we can debinder in lower temperature and increase the packing density to improve PL efficiency.



致謝

兩年前，對於新竹這塊陌生的土地，毫無概念的情況下，怯生生的進入這個實驗室，由於計畫案的關係，需要桃園新竹兩地奔波，簡單的實驗圖形，卻需要許多研究人員與工程師日夜揮汗才能達成的，其中累積的點滴甘苦，真不是三言兩語能訴盡，回首來時路，抱著眼前厚厚的論文，久久不能自己……

首先要感謝指導教授陳三元老師不厭其煩的給予我教導，不論是實驗方法，態度及規劃研究能力都讓我有長足性的突破與成長。

感謝我的父母，每當我遇到瓶頸的時候支持我把學位念完，也感恩我在新竹的工程師哥哥在我生活中給予我幫助，感謝實驗室中對於我研究有指導及幫助的學長繼聖、志成、冠廷、彥谷、澤英與昆和，也感謝清大的同窗在 TEM 上給予的協助，同時更要感謝中華映管公司的畢業學長初稷，及副理宇恆，還有一起努力於整個實驗流程的眾工程師，那段在無塵室奮鬥的日子，也許沒什麼人看到或關心這研究，但是沒有你們，這個研究是無法圓滿落幕的。

要感謝的人實在太多了，我想，這一篇論文，只是在講一段從零到有的故事而已。

目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
致謝.....	IV
第一章 前言.....	1
1.1 顯示器簡介.....	1
1.2.PDP 光電轉換流程及真空紫外光的產生.....	2
1.3.研究動機及 PDP 藍光粉老化現象.....	2
第二章. 文獻回顧.....	5
2-1.螢光粉塗料.....	5
2-1-1.螢光粉塗料之組成.....	5
2-1-2.螢光粉塗料改良.....	7
2-2.藍光螢光粉體.....	7
2-2-1.藍光粉體的主體結構.....	7
2-2-2.藍光劣化的原因及反應機制.....	8
2-2-3.藍光粉體的改質.....	12
2-2-4.溶膠-凝膠法之起源與應用.....	15
2-2-5.溶膠-凝膠法的定義.....	15

2-2-6.溶膠凝膠法包覆藍光粉體.....	16
2-2-7.In situ 氧化鋁包覆兼脫脂反應.....	18
2-3.色度座標.....	19
第三章 實驗方法.....	21
3-1.實驗流程圖.....	21
3-2.實驗流程.....	22
3-3.實驗藥品.....	23
3-4.材料分析儀器.....	24
第四章 結果與討論	
4-1.螢光粉塗料.....	28
4-1-1.水性螢光層塗料.....	28
4-1-2.油性螢光層塗料.....	28
4-1-3.螢光層的改良.....	29
4-2.螢光粉包覆氧化鋁.....	30
4-2-1.螢光粉包覆氧化鋁後發光效率.....	30
4-2-2.螢光粉包覆氧化鋁後抗熱劣化.....	33
4-2-3 螢光粉包覆氧化鋁後抗 VUV 劣化.....	35
4-3.螢光粉包覆氧化鋁微結構探討.....	37
4-3-1.SEM 與 TEM 分析.....	37



4-3-2.螢光粉包覆氧化鋁膜成分與相分析.....	39
4-4.油性螢光層漿料 In Situ 製程.....	41
第五章 結論.....	43
參考文獻.....	45



圖目錄

圖 1-1 電漿顯示器圖及光電轉換流程.....	54
圖 2-2 藍光螢光粉的主體晶格結構.....	55
圖 2-3 三色螢光粉在 CIE 色座標圖形中示意圖.....	56
圖 4-1 水性氧化鋁不同 PH 值包覆後 300 度熱處理發光效率圖.....	57
圖 4-2 水性氧化鋁不同 PH 值包覆後 400 度熱處理發光效率圖.....	58
圖 4-3 水性氧化鋁不同 PH 值包覆後 500 度熱處理發光效率圖.....	59
圖 4-4 水性氧化鋁不同濃度包覆後 300 度熱處理發光效率圖.....	60
圖 4-5 水性氧化鋁不同濃度包覆後 400 度熱處理發光效率圖.....	61
圖 4-6 為水性氧化鋁 4% 包覆後抗熱劣化情形.....	62
圖 4-7 為水性氧化鋁 2% 包覆後抗熱劣化情形.....	63
圖 4-8 為水性氧化鋁包覆後(0~1496hr)輝度色度老化情形.....	64
圖 4-9 水性氧化鋁包覆紅光螢光粉 EDX 圖.....	65
圖 4-10 氧化鋁水性包覆製程不同濃度 SEM 圖.....	66
圖 4-11. 水性氧化鋁包覆膜 TEM 剖面圖.....	67
圖 4-12 水性氧化鋁包覆前趨物熱處理 XRD 圖.....	68
圖 4-13. 水性氧化鋁 In-Situ 包覆製程不同成分比例流變圖.....	69
圖 4-14 油性氧化鋁不同 PH 值包覆後 300 度熱處理發光效率圖.....	70

圖 4-15 油性氧化鋁不同 PH 值包覆後 400 度熱處理發光效率圖.....	71
圖 4-16 水性氧化鋁不同 PH 值包覆後 500 度熱處理發光效率圖.....	72
圖 4-17.油性氧化鋁不同濃度包覆後 300 度熱處理發光效率圖.....	73
圖 4-18.油性氧化鋁不同濃度包覆後 400 度熱處理發光效率圖.....	74
圖 4-19 為水性氧化鋁 4%包覆後抗熱劣化情形.....	75
圖 4-20 為水性氧化鋁 2%包覆後抗熱劣化情形.....	76
圖 4-21 為水性氧化鋁包覆後(0~2271hr)輝度色度老化情形.....	77
圖 4-22 不同濃度水性油性氧化鋁包覆輝度老化情形.....	78
圖 4-23 油性氧化鋁包覆紅光螢光粉 EDX 圖.....	79
圖 4-24 氧化鋁油性包覆製程不同濃度 SEM 圖.....	80
圖 4-25.油性氧化鋁包覆膜 TEM 剖面圖.....	81
圖 4-26.油性氧化鋁包覆前趨物熱處理 XRD 圖.....	82
圖 4-27.油性氧化鋁 In-Situ 包覆製程不同成分比例流變圖.....	83
圖 4-28.油性氧化鋁 In-Situ 包覆膜 TEM 剖面圖.....	84
圖 4-29.油性氧化鋁 In-Situ 包覆製程不同濃度 VUV 老化測試圖...	83
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.....	87
圖 4-32.螢光層一般速率脫脂與慢速脫脂發光效率比較圖.....	88
圖 4-33.螢光層一般速率脫脂與慢速脫脂 SEM 剖面比較圖.....	89

圖 4-34.水性系統螢光漿料流變性.....90

圖 4-35.油性系統漿料流變性.....91

