

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

鐳錳氧化物/(氧化物,金屬)異質微粒複合物晶粒尺寸及邊 界效應對載子傳輸與磁電特性之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2112-M-164-002-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：修平技術學院電機工程系

計畫主持人：楊尚霖

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 8 月 19 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

計畫名稱：SiO₂ 薄膜披覆技術對 ZnS 螢光體發光性質之影響與在顯示器的應用

計畫編號：NSC-92-2622-E-164-004-CC3

執行期限：92年6月1日起至93年5月31日止

主持人：楊尚霖 副教授 修平技術學院 電機工程系

中文摘要

螢光粉體的研發在光電產業中佔有極為重要的地位，同時其應用極為廣泛；從日光燈、霓虹燈等照明設備，一直到近來備受矚目的平面顯示器如發光二極體(Light Emitting Diode)、液晶顯示器(Liquid Crystal Display)、真空螢光顯示器(Vacuum Fluorescent Display)、場致發射顯示器(Field Emission Display)、電致發光顯示器(Electroluminescent Display)、電變色顯示器(Electrochromic Display)及電漿顯示器(Plasma Display)等均可見到螢光粉的應用，這也凸顯了螢光粉在光電元件應用上所扮演角色的重要性。目前最為產學界困擾的問題是如何增長螢光粉體的使用壽命及特性，因而本計畫目的在針對解決此項問題取得關鍵技術，並應用於電致發光顯示面板，同時與相關專業業者合作研究用二氧化矽薄膜披覆於硫化鋅：(錳、銅、銀、鋁)粉體表面做為隔離層，以延長此類螢光粉體的使用期限與光電特性，同時研究與活化劑種類與比例混和的最佳參數以應用於冷光發光平面顯示面板。計畫中擬運用溶膠凝膠法(Sol-Gel method)，以TEOS (tetraethyl orthosilicate)水解溶於ethanol/water，再以粉體浸泡後加熱乾燥，製程中控制TEOS濃度、pH值、溫度...諸項變數以得到最佳光電特性粉體，目的在完成合成粉體的關鍵製程並應用於電致發光顯示面板，協助合作企業取得關鍵技術，同時訓練本校學生建立相關研發經驗與能力。

關鍵詞：螢光粉體，平面顯示器，電致發光顯示器，電變色顯示器，二氧化矽，硫化鋅，溶膠凝膠法，TEOS，水解

英文摘要：

The phosphors have attracted considerable attention and researches these past few years owing to their widely application on the photoelectric industry including illuminate devices such as neon light and plate display such as light emitting diode、liquid crystal display、vacuum fluorescent display、field emission display、electroluminescent display、electrochromic display and plasma display. Phosphors play an important role in these photoelectric devices, however how to increase the mean lifetime and characteristics of luminescence is an difficulty and key point. The purpose of this project is to survey the difficulty , to find out the key technology and to apply to the electroluminescent display.

We intend to focus our research on the processes of silicon dioxide coating technology by Sol-Gel method on the ZnS series phosphors as a passivation layer to reduce phosphor degradation. The SiO₂ coatings on ZnS:Cu, Ag, Mn, Al will be synthesized by the Sol-gel method using TEOS (tetraethyl orthosilicate) as the precursor material. TEOS will be first dissolved in an ethanol/water solution and completed the hydrolysis reaction. Then ZnS phosphors will be immersed in the solution and firing later. By the control of process parameters such as precursor concentration, solution pH and temperature, the coated phosphors with optimum characteristics will be received. The aim of this project is to achieve the key technology of the synthesis processes of coated phosphors, to assist relative company to receive key technology and to train the students to be with the research ability and experiments.

Keywords: phosphor, plate display, Electroluminescent Display, Electrochromic Display, silicon dioxide, ZnS, Sol-Gel method, TEOS (tetraethyl orthosilicate), hydrolysis.

一、前言

螢光粉的研發在光電產業中佔有極為重要的地位，同時其應用極為廣泛；從日光燈、霓虹燈等照明設備，一直到備受矚目的電子顯示器均可見到螢光粉的應用。其中顯示器是所有螢光粉產業中發展最為迅速的，稍早使用的陰極射線管(CRT)長久以來位居顯示器的首位，但自電激發光顯示器、電漿顯示器等接二連三地出現，它的地位已不復從前。為符合資訊設備的多樣化走向，平面顯示器(Flat Panel Display, FPD)的需求日益迫切，且在當今全世界市場走向輕薄短小及省電的潮流下，CRT已經逐漸被平面顯示器所取代。現在應用在FPD的技術主要有下列幾種：發光二極體(Light Emitting Diode)、液晶顯示器(Liquid Crystal Display)、真空螢光顯示器(Vacuum Fluorescent Display)、場致發射顯示器(Field Emission Display)、電致發光顯示器(Electroluminescent Display)、電變色顯示器(Electrochromic Display)及電漿顯示器(Plasma Display)等[1-12]。然而上述各式顯示器均需使用螢光粉作為發光材料，這也凸顯了螢光粉在光電元件應用上所扮演角色的重要性。因此國科會光電學門亦將顯示器技術列為規劃之兩大重點內容之一。上述各式平面顯示器中，本計畫因合作企業目前以電激發冷光平面顯示面板為主要研發及生產產品，故擬先針對電激發冷光用螢光粉體進行研究，其後再擴及其他形式面板螢光粉體進行研究。

二、研究目的

EL在1936年首度被德國科學家Destria博士發現，發光現象是由一根硫化鋅(ZnS)棒浸在水銀電極中產生，但是當時沒有透明電極的發現，所以直到1951年透明電極的發現，才間接促進EL作為平面光源之設計，不過由於EL的發光強度與壽命的問題，EL仍無法實際應用。由於固態化學與薄膜半導體技術的發展，1974年Inoguchi發表具有雙絕緣層的薄膜EL結構，解決發光強度與及壽命的問題，才開始成為研究的新領域。EL可依發光材料分為有機和無機兩種，過去多以無機的研究為主。目前，有機電激發光材料在操作壽命達到突破後，已經達工業化價值。EL可應用致文字處理機、個人電腦、等各種OA機器，以及車輛用導航終端機等各種用途。此外，EL顯示器的全彩化已達實用水準，在不久的將來，渴望提昇高精細的全彩EL顯示器。電激發光(Electron luminescence; EL)，即將電能轉換成光能的一種物理現象。Sharp在1983年首先推出單色 320×240 EL顯示器，第一代的攜帶型電腦就是使用這種顯示器。美國Planar公司則在1988年推出全色ACTFEL(交流驅動薄膜型) 320×240 EL dots平面顯示器，引起顯示器業者相當大的注意力。現今Planar systems 已完成多色EL顯示器商品化，並於1993年第一個全彩色EL原型樣品。激發光平面顯示器(ELD)主要包含電極材料、絕緣材料與發光材料(螢光體)，螢光體材料通常區分為有機與無機兩種，其中以無機的研究較多。EL類似半導體，螢光體內主要有母體材料(Host)與適當的添加物(Dopant, 又稱為Activator)形成的發光中心所組成。目前已經開發的

母體材料多為二六族（ - ）的離子化合物，大致上包括Ca、Sr、Ba（ A族）或是Zn、Cd、Hg（ B族）搭配S、Se（ 族）作為母體材料。添加物則決定發光顏色，添加物則多為錳、銅、銀和鑷系元素銻、銻、鉍等過渡金屬的氟化物，如硫化鋅摻雜錳為黃橙色、硫化鋅摻雜錳加濾光片為黃綠色綠色、硫化鋅摻雜銻為紅色、硫化鋅摻雜鉍為綠色、硫化鋅摻雜銻為藍色、硫化鋅摻雜銻為藍綠色。由於添加物係扮演發光中心的角色，故電激發光顯示器發光顏色隨添加物種類的不同而異，若以硫化鋅為母體材料，則添加氟化鉍時，可得波長542.5及487.5奈米的光，而添加氟化錳時，發光波長則為675奈米。至於電激發光顯示器發光的原理，主要是當發光中心的外層電子受到加速的一次電子撞擊之後，產生電子遷移現象，並提升至母體傳導帶而形成自由電子。此外，在同一時間中發光中心也產生了離子化，接著自由電子與離子化的發光中心再次結合，最後能階間的能量差以光放射的形式釋出。由於發光機制涉及陽離子洞隙的填補，因此若添加物非二價金屬，則必須加入平衡電荷用的一價或三價物質，通常為F、Br、Cl等鹵素，此平衡電荷物稱為共同活化劑（Co-activator）。

對於各類螢光粉中，硫化鋅(ZnS)的使用最為廣泛。硫化鋅在常溫、便可在強光或電子輻射下顯現出橙、綠與藍色螢光，因此是製作彩色電視螢幕的絕佳材質。此外硫化鋅雖不吸收紅外光，但若加入少許鋯(Zr)便可對紅外光產生極佳敏感性。然而ZnS並非沒有缺點，尤其使用壽命約在數千小時後便逐漸劣化是一大弱點。

三、文獻探討

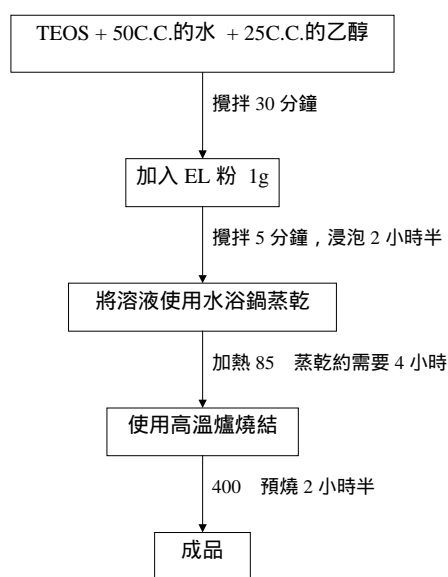
綜合上述使用期限問題，研究長效型ZnS螢光粉體便成為熱門的研究重點，同時國內相關產業亦亟需克服事項問題。許多學界及產業界均投入大量人力物力進行研發。Bechtel等人於1996年在英國非力普研究期刊(Philips. J. Res.)上發表使用一層calcium polyphosphate薄膜批覆於ZnS:Ag可顯著的增加其maintenance [13]。H. Kominain等人於1997年在應用表面科學期刊(Appl. Surf. Sci.)發表使用In₂O₃薄膜批覆於ZnS顆粒外層，可在低電壓的陰極螢光(cathodoluminescence;CL)效率有極大的改善 [14]。D. Ban等人於1998年在美国真空科技期刊(Journal of Vac. Sci. Tech.)發表使用silicon oxide薄膜批覆於ZnS顆粒外層，除了可藉由表面完全的包覆來保護其成份結構外，亦可顯著的增加其陰極螢光(cathodoluminescence;CL)效率及降低表面結構相關的損失 [15]。同時silicon oxide與ZnS形成異質界面(heterojunction)時其能帶易於對齊(favorable band alignment)。S. Inaho等人報導silicon oxide薄膜的批覆能增加分散性質及附著性 [16]。最近W. Park等人與L. Ozawa [17]報導使用SiO₂薄膜批覆於ZnS顆粒外層，也可在低電壓的陰極螢光(cathodoluminescence;CL)效率有極大的改善。同時今年初在日本大阪大學舉辦的International Symposium on new wave of ceramics for the 21th century中M. M. Senna (Keio Univ) 發表"Nanocoating of ZnS-based phosphors by

composite ceramics",強調以Sol-gel 法將SiO₂包覆於ZnS表面形薄薄的一層約10 nm 則可減少ZnS螢光體使用時性質之劣化 [18]。

四、研究方法

本計畫主要的目的是應用主持人近年來在陶瓷材料 螢光粉製作及溶膠凝膠(Sol-Gel)製程的經驗，深入探討 SiO₂ 薄膜披覆技術對 ZnS 螢光體發光性質之影響與在顯示器的應用。計畫中搭配本校 90 及 91 年補助本系建立的專案計畫研究實驗室，及已專項補助購入之管狀、方形高溫爐各一部(然本計畫中樣品含"硫"元素，在高溫中因易揮發造成爐體殘留，因而需單獨再添購一部高溫爐)，TGA-DTA 熱重熱差分析儀，Sol-Gel 熱溶系統，加上原有四點探針量測系統、HP4284 介電量測設備等，X 射線繞射儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)與螢光光譜儀等相關設備。本個計畫涵蓋螢光粉體樣品製作、特性量測及製程參數分析與改良，電致冷光平面顯示面板的應用。其分項研究主題依進行步驟分別敘述如下：

(1)螢光粉體樣品製作：欲製作披覆 SiO₂ 薄膜的 ZnS 螢光體樣品有多種方法，但本計畫中擬採用最佳的製作方式為溶膠凝膠(Sol-Gel)製程，以下敘述其製程：



1. 原始材料 TEOS (tetraethyl othosilicate) 的水解：

將適量的原始材料 TEOS (tetraethyl othosilicate) 溶於適當比例的 ethanol / DI water 中，以溶液之近沸點溫度予以迴流 (reflux)，直至完全水解。

2. 各式 ZnS 螢光粉體的披覆：

適量螢光粉體置入溶液中然後於空氣中乾燥。此步驟有許多變數需確認：溶液之 pH 值，溶液之比例，溶液之溫度，粉體之數量，浸泡之時間及溶液之容量，因參數極多需重複確認。

3. 沾黏溶液之乾燥粉體再至於高溫爐內加熱以增加披覆之性質，此時加熱之溫度與時間為重要變因需加以探討。

4. 完成後粉體即為成品，不需研磨以免破壞其披覆層。

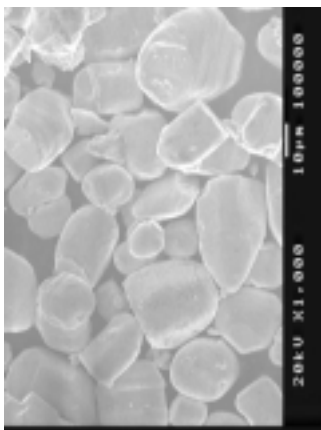
(2) 螢光粉體樣品量測

1. 樣品之結構成份分析(XRD 繞射儀及)。
2. 樣品外貌質之觀察 (SEM 掃描式電子顯微鏡)。
3. 樣品之電性量測 (阻抗特性與 C-V 特性)。
4. 樣品之光電特性 (螢光光譜儀)。

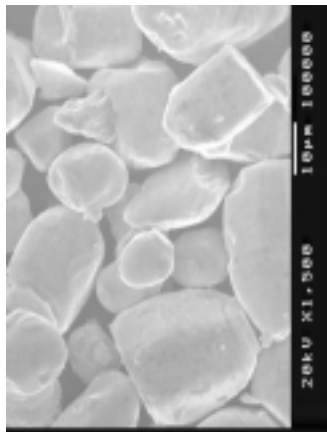
(3) 電致冷光發光平面顯示面板：

5. 製成電致冷光發光平面顯示面板。
6. 量測疲勞測試以決定其發光半衰期。
7. 綜合分析與比較實驗結果，以決定其最佳製程。

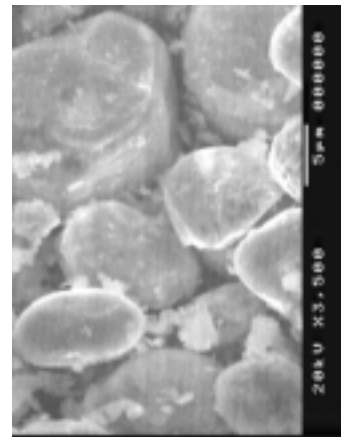
五、結果與討論



{ 圖1a }

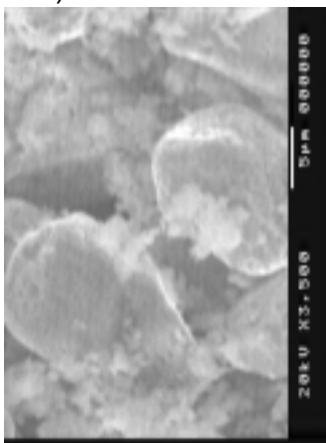


{ 圖1b }

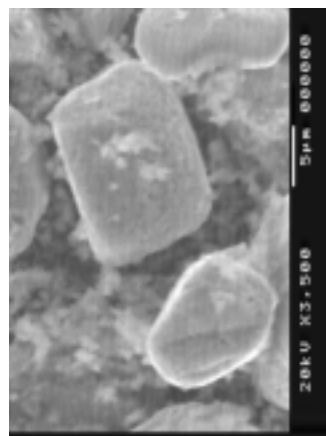


{ 圖2 }

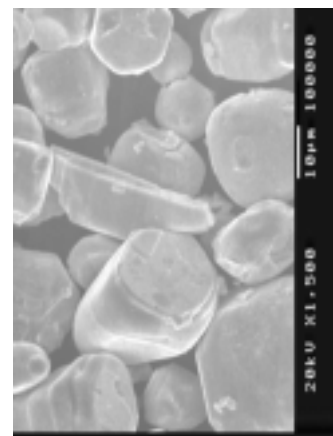
摻雜0.069063g TEOS之SEM圖如 { 圖2 } 與摻雜0.069063g TEOS之SEM圖如 { 圖3 } (X3500倍)



{ 圖3 }



{ 圖4 }

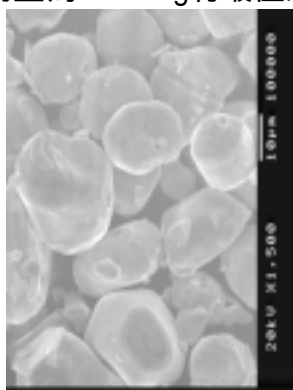


{ 圖5 }

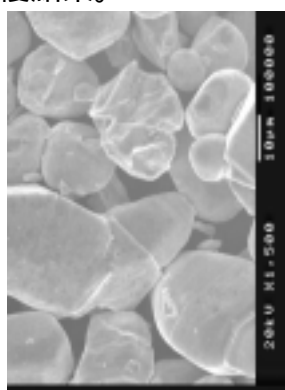
(1)SEM分析

我們將尚未使用TEOS包覆之前，純的電致發光粉末拿去中興大學作穿透式電子顯微鏡 (SEM) 的分析，以方便日後與不同製程的電致發光粉末成品做比較。純的電致發光粉末顆粒分析圖如 (圖1a) (X1000倍) 與 (圖1b) (X1500倍)。摻雜0.20709g TEOS之SEM圖如 (圖4) (X3500倍)，在將TEOS用量嘗試增加時，我們發現粉體的外觀已與尚未包覆之粉體相差甚多，明顯感覺有太多的雜質或是二氧化矽。

參雜0.0167g TEOS的電致發光粉末顆粒之SEM圖如 (圖5) (X1500倍)，在使用的劑量時，我們發覺粉末的表面已經與尚未包覆時的不太類似，但是，除了粉體本身表面似乎尚存在一些雜質，因此我們將TEOS的量遞減為3分之2，重複實驗的步驟，此時TEOS的劑量已改為0.0125 g如 (圖6) (X1500倍)，在此時粉體表面的雜質已經乾淨許多因此我們將TEOS的劑量再遞減為最原始的3分之1即為0.0057 g如 (圖7) (X1500倍)。我們發現，當TEOS的用量為0.0057g有最佳的批覆結果。



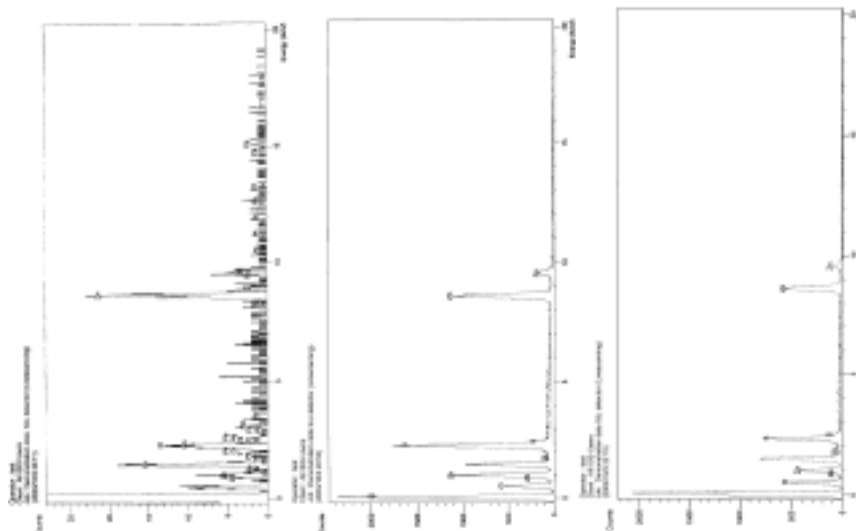
(圖6)



(圖7)

(2)EDS分析

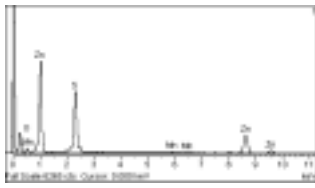
從SEM的照片看來，實驗有批覆二氧化矽的EL粉末與純的EL粉末有很大的差異。這也許是因為TEOS的劑量太多造成的，而批覆太多的二氧化矽對EL粉末來說並沒有意義。我們暫時無法確定顆粒的外表是雜質或是二氧化矽，因此需要分析顆粒的成份。(圖8) 是純EL粉末的EDS分析圖。(圖9) 是參雜0.069gTEOS容量的EL粉末EDS分析圖。(圖10) 是參雜0.207gTEOS的EL粉末EDS分析圖。在EDS的分析圖中，我們可以看到有矽與氧的成分。因此可以肯定在這些EL粉末顆粒外表上有批覆上一層二氧化矽。



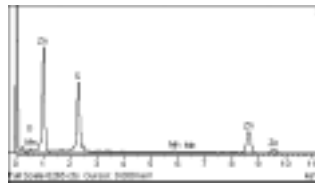
(圖8)

(圖9)

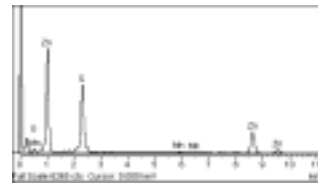
(圖10)



(圖11)



(圖12)



(圖13)

(圖11) 是參雜0.0167g gTEOS容量的EL粉末EDS分析圖。(圖12) 是參雜0.0125gTEOS的EL粉末EDS分析圖。(圖13) 是參雜0.0057g gTEOS的EL粉末EDS分析圖。在EDS的分析圖中，我們可以看到有矽與氧的成分。因而參雜0.0057gTEOS的EL粉末可為最佳參數。

(3) 螢光光譜

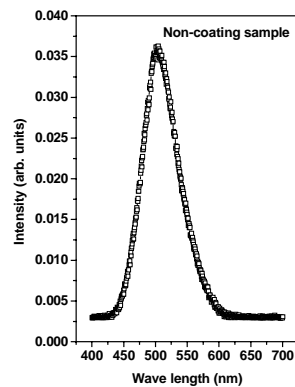


(圖14)發光前

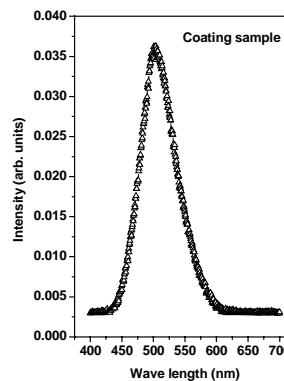


(圖15)使用AC發光

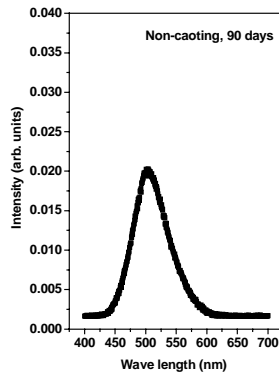
我們將參雜0g和0.0057gTEOS的EL粉末製作成冷光片通以AC110V電源，以螢光光譜儀測試其光譜，(圖16) 無披覆之螢光粉與(圖17) 有披覆之螢光粉通電0天與(圖18) 無披覆之螢光粉與(圖19) 有披覆之螢光粉通電90天(約2000hr)之比較。結果顯示通電0天光譜相同，但通電90天施以披覆之冷光片亮度較佳，代表半衰期較長，披覆二氧化矽可達到預期的保護效果。



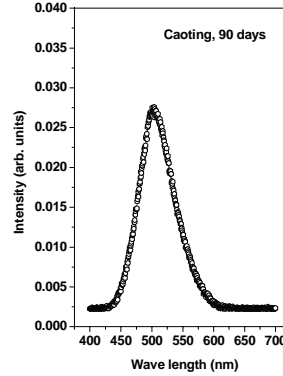
(圖16)



(圖17)



(圖18)



(圖19)

五、研究成果與結論

本計畫目的在利用Sol-Gel法運用TEOS裂解披覆SiO₂於螢光發光粉體以解決目前困擾產學界的問題--如何增長螢光粉體的使用壽命及特性，因而本計畫即針對解決此項問題取得關鍵技術，並應用於電致發光顯示面板，同時與相關專業業者合作研究用二氧化矽薄膜披覆於硫化鋅：(錳、銅、銀、鋁)粉體表面做為隔離層，以延長此類螢光粉體的使用期限與光電特性，同時研究與活化劑種類與比例混和的最佳參數以應用於冷光發光平面顯示面板。計畫中擬運用溶膠凝膠法(Sol-Gel method)，以TEOS (tetraethyl orthosilicate) 水解溶於ethanol/water，再以粉體浸泡後加熱乾燥，製程中控制TEOS濃度、pH值、溫度 諸項變數以得到最佳光電特性粉體，目的在完成合成粉體的關鍵製程並應用於電致發光顯示面板，協助合作企業取得關鍵技術。

在製作這些實驗樣品中，可以從SEM圖看出電致發光粉末顆粒的外觀，從EDS分析圖可以知道粉末顆粒包含的成分，運用這些技術便可以知道我們製作出來的成品是否達到我們的需求。而我們在這些樣品的結果發現到，其中摻雜TEOS劑量最少的樣品由SEM圖可以看出其外層有一層薄膜，批覆的薄膜也較為乾淨完整。而且為了要確保是否有批覆在顆粒的外層，因此必須做粉末顆粒的成份分析。在EDS分析圖中可以看出顆粒的成分包含有Zn、S、Si、O，所以我們可以確定批覆在顆粒外層的薄膜是二氧化矽。由螢光光譜分析得知，二氧化矽的披覆並未造成發光粉體發光光譜的變化，經長期通電疲勞測試結果比較證明，二氧化矽披覆的發光粉體較未披覆樣品發光強度改良許多。

六、參考文獻

1. Nily Kuck, Klony Lieberman, Aaron Lewisa, and Aron Vecht, Appl. Phys. Lett., Vol. **1**, pp. 140 (1992).
2. Wenping Hu, Kaoru Manabe, Takumi Furukawa, and Michio Matsumura, Appl. Phys. Lett., Vol. **80**, pp. 2640 (2002).
3. Masazaku *et al.*, Thin Solid Films Vol. **365** (2000) 134-138
4. V. Dimitrova, J. Tate, Appl. Phys. Lett., Vol. **78**, pp. 362 (2001).

5. J.P. Benders, J.F. Wagera, J. Kissickb, B.L. Clarkb, D.A. Keszler., *Journal of Luminescence* 99 (2002) 311-324.
6. Q.Zhai *et al*, *Thin Solid Films*, Vol. **414** (2002) 105-112.
7. V.C. Chaudhari. et al, *Mater. Chemistry and Physics*, Vol. 59 (1999) 162-167.
8. J.F. Wager et al, *Journal of Luminescence*, Vol. 99 (2002) 311-324.
9. Marish Chander et al., *Material Research Bulletin*, Vol. 99 (2003) 279-288.
10. T. Raker et al., *Physica B*, Vol. 314 (2002) 185-188.
11. Jinghua Huang. et al, *Thin Solid Films*, Vol. 414 (2002) 105-112.
12. W. Park et al., *J. Mater. Res.*, Vol. 15, PP. 2288 (2000).
13. H. Bechtel et al., *Philips. J. Res.*, Vol. 50, pp. 433 (1996).
14. H. Kominain et al., *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 113, pp. 519 (1996).
15. D. Ban et al., *Journal of Vac. Sci. Tech. B*, Vol. 16, pp. 989 (1998).
16. S. Inaho et al., CRC press, Boca Raton, FL, 1999, pp. 31.
17. L. Ozawa, *Application of Cathodoluminescence to display device*, Kodansha, Tokyo, Japan, 1994.
18. M. Senna et al., "Nanocoating of ZnS-based phosphors by composite ceramics", *Proceeding of International Symposium on new wane of ceramics for the 21th century*, (Keio Univ.), 2002.