

# 三色碳纳米管场发射灯的研制\*

冯涛<sup>1</sup> 李琼<sup>2</sup> 张继华<sup>1</sup> 于伟东<sup>1</sup> 柳襄怀<sup>1</sup> 王曦<sup>1</sup> 徐静芳<sup>2</sup> 邹世昌<sup>1</sup>

(1 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 离子束重点实验室, 上海 200050)

(2 华东师范大学电子科学与技术系, 上海 200062)

**摘要:** 报道了以粉末状碳纳米管为原料用丝网印刷法制备图形化的碳纳米管阴极的技术. 采用热处理和氢等离子体表面处理方法提高了丝网印刷法制备的碳纳米管阴极的场发射性能, 处理后阴极的阈值场强从  $4\text{V}/\mu\text{m}$  降到  $\sim 1\text{V}/\mu\text{m}$ , 场发射电流密度在  $4.5\text{V}/\mu\text{m}$  时达到了  $2.53\text{mA}/\text{cm}^2$ , 发射点密度从  $\sim 10^3/\text{cm}^2$  增加到  $\sim 10^5/\text{cm}^2$ . 在此基础上, 成功地设计和封装了三极管结构的三色高亮度碳纳米管场发射灯器件.

**关键词:** 碳纳米管; 场发射; 丝网印刷法; 氢等离子体表面处理

**PACC:** 6148; 7970; 8160

**中图分类号:** TB383      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2003)S0-0161-05

## 1 引言

近年来, 场发射成为一个非常活跃的领域. 国际上一致认为, 场发射显示器 (field emission displays, FED) 在平板显示器市场具有广阔的前景和未来. 和液晶显示器相比, 场发射显示器的各种性能全面领先, 具有高亮度、更为良好的视角效果、低功耗、大大缩小的尺寸、制作工艺的简单化等优点, 因此被誉为二十一世纪的显示技术<sup>[1,2]</sup>. 其中冷阴极材料为场发射显示器的核心部件. 金属 Mo 容易受污染, 杂质在其表面的吸附或其反应, 都可以使 Mo 的表面功函数增大, 降低电子场发射性能. 同时 Mo 的力学性能差, 缩短材料的使用寿命. Si 是一种相当脆的材料, 同时导热性能差. 随着场发射显示器的迅速崛起, 传统的场发射材料已经显得力不从心. 如今, FED 制作方法的主流是法国 PixTech 公司应用的 Spindt (Mo 尖锥) 方法, 然而这种方法要求大面积的精密微机械加工, 成本大幅度上升, 所以限制了它的竞争力. 目前, 国际上场发射领域研究最热门的冷阴极材料为碳纳米管 (carbon nanotubes,

CNTs). CNTs 通常直径为几到几十纳米, 长度为几个微米, 如此形状使 CNTs 可能在一定的电场强度下产生一个足够大的场增强因子, 从而获得良好的电子发射性能. 同时, CNTs 具有很高的强度、良好的导热性及化学稳定性, 因此成为一种非常理想的场发射冷阴极材料<sup>[2]</sup>.

制备 CNTs 阴极薄膜阵列通常有两种方法: 一种是直接生长法; 一种是印刷法. 两种方法同样追求低工作场强、高电流密度、高点密度、均匀发射等目标. 直接生长法生长的 CNTs 与衬底结合力较好、纯度高, 但生长温度一般较高, 使 CNTs 生长在玻璃衬底上有一定的技术难度, 而且不利于大面积生长, 效率低, 成本高. 而印刷法具有的优点是高效率、低成本、能够制备大面积的阴极, 因而国际上许多大公司, 如 ISES<sup>[3]</sup>、Samsung<sup>[4]</sup> 和 ERSO/ITRI 都采用印刷法制备场发射显示器的阴极, 相信印刷法是使 FED 走向实用化、产业化的一种理想技术.

本文中采用丝网印刷法成功地制备了图形化的碳纳米管阴极, 利用热处理和氢等离子体表面处理的方法大大提高了阴极的电子发射性能并设计和封装了三极管结构的三色碳纳米管场发射灯器件.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 59972039), 国家重点基础研究发展规划 (No. G2000067207-2), 上海市科学技术委员会 (No. 0214nm085) 资助项目

冯涛 男, 1977 年出生, 硕士, 主要从事新型平板显示器件的研究.

2002-09-16 收到, 2002-10-23 定稿

©2003 中国电子学会

## 2 阴极的制备

实验中使用的 CNTs 原料来自国内外几个不同的单位,包括未纯化和纯化的 CNT 粉末. 主要是由厦门大学化学系张鸿斌老师提供的,此外还采用了美国 FEPET Inc、Austin TX 提供的 CNTs. 厦门大学化学系张鸿斌老师提供的多壁 CNTs,管径在 20~80nm 之间,图 1 为原始 CNTs 的场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 照片.

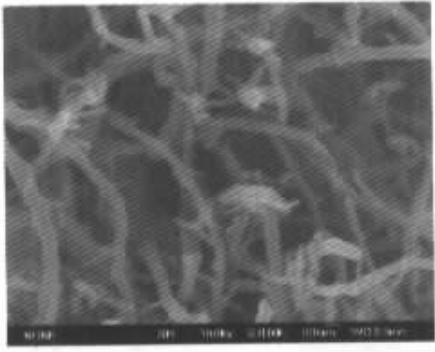


图 1 原始 CNTs 的场发射扫描电子显微镜照片

Fig. 1 FESEM picture of raw CNT powder

采用质量比为 97.5% : 2.5% 的松油醇和乙基纤维素的混合液作为有机溶剂与 CNTs 粉末调配成印刷浆料. 有机溶剂与 CNTs 粉末的质量比是 3 : 2. 原始的 CNTs 粉末先与酒精混合进行球磨,目的是使 CNTs 尽量分散成单根,然后把酒精挥发,所得的 CNTs 与有机溶剂混合,通过搅拌使 CNTs 充分分散在溶剂中.

实验中采用的衬底材料为 Ni 片、Cu 片和 ITO 玻璃片. ITO 玻璃先经过去离子水冲洗,去除灰尘和其它大颗粒沾污,然后依次没入  $\text{CCl}_4$ 、丙酮、酒精,分别超声清洗 5min,最后用酒精吹干待用. Ni 片和 Cu 片还必须先用砂纸抛光,目的是去除表面氧化层,然后用和 ITO 玻璃片一样的清洗方法处理.

通过制备不同图形的丝网印版,我们可以制备不同图形的 CNTs 阴极. 图 2 是我们在 ITO 玻璃上印刷的 CNTs 阵列. 其中每个小方块的大小是 2mm  $\times$  2mm,间距为 0.5mm.

这样制备的 CNTs 薄膜阴极杂质含量高,大部

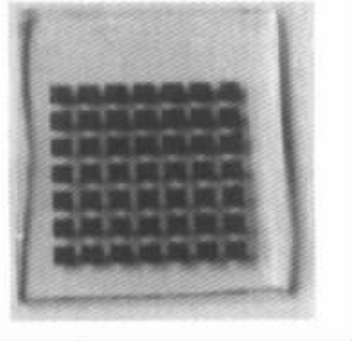


图 2 丝网印刷法制备的 CNTs 阵列

Fig. 2 CNTs array prepared by screen-printing

分的 CNTs 埋在浆料里面,只有较少的 CNTs 端部露出表面,电子场发射性能较差,必须经过一定的处理才能提高其电子发射性能. 本文采用热处理和氢等离子体表面处理相结合的方法提高印刷法制备的 CNTs 阴极场发射性能. 热处理的目的是使有机质在高温下挥发从而提高阴极薄膜的纯度,氢等离子体表面处理的目的是轰击阴极表面,使 CNTs 有一定的定向性,同时也起到进一步纯化的作用. CNTs 阴极的电子场发射性能测试采用一个简单的二极管结构,其测试示意图如图 3 所示. 测量时,真空室的真空度可达  $10^{-4}$  Pa. 阳极包括覆盖有 ITO (氧化铟锡)透明电极的玻璃片,10 $\mu\text{m}$  厚的 ZnO : Zn 低压荧光粉均匀地涂敷在 ITO 电极表面. 阴极为涂敷在镍片上的 CNTs. 平行的阴阳极之间用绝缘的聚四氟乙烯隔离. 阴阳极之间的距离为

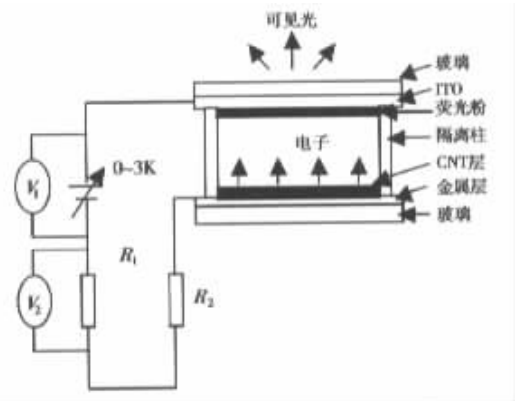


图 3 测试系统示意图

Fig. 3 Schematic diagram of test system

100 $\mu\text{m}$ . 在一定的电场下,电子逸出薄膜表面,以一定的能量轰击荧光屏,从而激发荧光粉发光. 荧光的显示反映了电子发射的状态,如电子发射的均匀性、

可靠性和稳定性。测试表明两种处理手段能明显地提高阴极的发射性能<sup>[5]</sup>。经过热处理和氢等离子体表面处理后,CNTs 阴极的阈值场强有了明显的降低,从  $4\text{V}/\mu\text{m}$  降到  $\sim 1\text{V}/\mu\text{m}$ 。场发射电流密度在  $4.5\text{V}/\mu\text{m}$  时达到了  $2.53\text{mA}/\text{cm}^2$ ,发射点密度有了数量级的增加,从  $\sim 10^3/\text{cm}^2$  增加到  $\sim 10^5/\text{cm}^2$ 。图 4 为在一定的场强下,对应的 CNTs 阴极在荧光屏上的发光形貌。

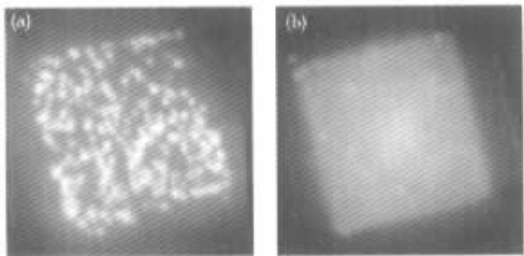


图 4 处理前后 CNTs 阴极电子场发射的发光显示

Fig. 4 Fluorescent displays of field emission from CNTs films before and after annealing and hydrogen plasma surface treatment

### 3 场发射灯的设计与封装

在阴极研究的基础上,设计和封装了无矩阵选址的三极管结构的场发射灯。图 5 是无矩阵选址的三极管结构场发射灯器件的结构设计图。该方案采用两块外形尺寸为  $130\text{mm}\times 30\text{mm}$ ,厚度为  $2\text{mm}$  的玻璃平板(面板为 ITO 玻璃)以及宽  $2\text{mm}$ 、高  $4\text{mm}$ ,形状与玻璃底座外形一致的玻璃框,通过低熔点玻璃胶粘合起来,共同组成器件的内部空间。器件内部空间的高度是由玻璃框和界面处玻璃胶的厚度(通常有  $0.1\text{mm}$  左右)决定的,有  $4\text{mm}$  多。阴极为丝网印刷法制备的 CNTs 薄膜,衬底是大小为  $16\text{mm}\times 13\text{mm}$  的金属 Ni 片,有效发射面积为  $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ ,经过热处理和氢等离子体表面处理,通过低熔点玻璃胶固定在玻璃底板上。栅极为上海真空电子股份有限公司提供的金属栅网,通过导电银浆固定在玻璃底板上,与阴极表面的间隔约  $0.3\text{mm}$ 。阳极为在 ITO 面板玻璃上采用丝网印刷法制备的低压荧光粉。阴极、栅极和阳极各自通过金属引线引出。电极引线要从封接界面穿出,其热膨胀系数必须与低熔点玻璃胶一致或相近,否则会因为两者膨胀率的不同而在封接界面处出现裂纹,从而导致器件漏气。所以通常采用 Fe-Cr-Ni 合金,也叫可伐合金,来

做真空器件的电极引线,因为这种合金的热膨胀系数与低熔点玻璃胶十分接近。这种无矩阵选址场发射显示器的设计方案,主要面临的难点是阴极与栅极的距离比较难精确控制且间距不可能做得很小。

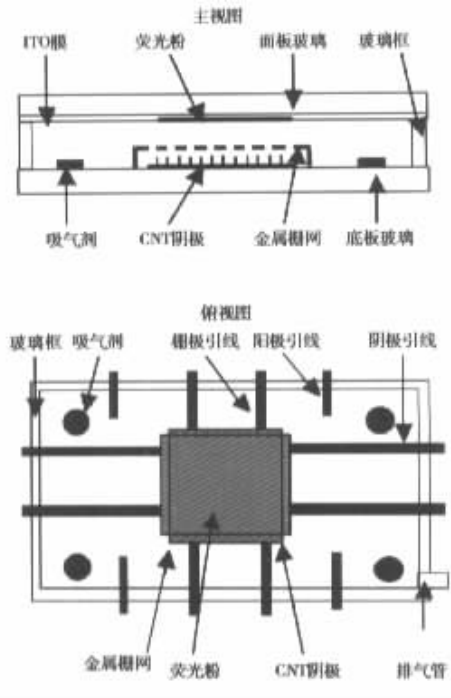


图 5 无矩阵选址的三极管结构场发射灯器件的结构设计图

Fig. 5 Structure of non-matrix addressed triode-type field emission light device

FED 器件需要实现和保持高真空。在器件的侧面,即在玻璃框上放置了排气管,通过排气管可以实现器件的预排气。此外,还在器件内部设置了蒸散型吸气剂,通过它们实现器件要求的高真空,并且在器件工作时保持高真空。

器件的封装分为装配、封接、排气和激活吸气剂四个步骤。

(1) 装配:将制作好的阴极 Ni 片用低熔点玻璃胶固定在玻璃底板上;金属栅网通过导电银浆固定在玻璃底板上;在玻璃底座四角用低熔点玻璃胶固定四个吸气剂支架,上置意大利 SEAS 公司生产的 PYBI 蒸散型 Ba-Al-Ni 吸气剂;将制作好的阳极面板(连同固定其上的阴极引线)、阴极底座(包括阴极 Ni 片、金属栅网、吸气剂和引线)、玻璃框和玻璃排气管装配在一起,界面处涂覆低熔点玻璃胶。

(2) 封接:将装配好的器件样管在  $430\text{C}$  保温

2.5h, 并通以  $\text{CO}_2$  保护气. 此时低熔点玻璃胶发生烧结, 将器件内部密封, 只留下排气管与外界连通.

(3) 排气: 将封接好的样管置入真空度为  $10^{-4}$  Pa 的排气室中, 在  $350^\circ\text{C}$  下排气 1h, 然后将玻璃排气管封口. 至此器件已完全密封. 器件内部的真空度应与排气室一致, 但考虑到排气管封口时不能完全避免漏气, 故认为此时器件的真空度在  $10^{-3}\sim 10^{-4}$  Pa 之间.

(4) 激活吸气剂: 吸气剂在常温下处于“休眠”状态, 工作时需要将其激活. 一种激活方式是通过高频感应涡流加热将吸气剂蒸发升华, 使之涂覆在器件内壁上, 采用这种方式的属于蒸散型吸气剂; 另一种吸气剂无需蒸散, 只需加热到一定温度即可激活, 称为非蒸散型吸气剂. 本文采用蒸散型吸气剂. 吸气剂可以将器件的真空度提高两个数量级, 达到  $10^{-5}\sim 10^{-6}$  Pa, 并能在器件工作时保持这个真空度.

至此, 无矩阵选址三极管结构碳纳米管场发射灯器件制作完毕.

为了增加样管的美观性, 实际封装的每个样管中含有三个独立的无矩阵选址的三极管结构单色 FED 单元, 整个样管称为红、绿、蓝三色场发射灯. 图 6 为三色场发射灯的实物图.

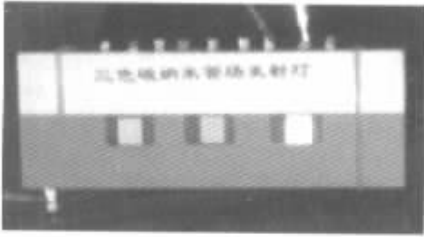


图 6 三色碳纳米管场发射灯实物图

Fig. 6 Picture of three colors carbon nanotube field emission light device

## 4 结论

采用丝网印刷法制备了图形化的碳纳米管场发射阴极, 利用热处理和氢等离子体表面处理明显提高了阴极的电子场发射性能, 使阴极的阈值场强从  $4\text{V}/\mu\text{m}$  降到  $\sim 1\text{V}/\mu\text{m}$ , 场发射电流密度在  $4.5\text{V}/\mu\text{m}$  时达到了  $2.53\text{mA}/\text{cm}^2$ , 发射点密度从  $\sim 10^3/\text{cm}^2$  增加到  $\sim 10^5/\text{cm}^2$ . 在此基础上, 成功地设计和封装了三极管结构的三色的三极管高亮度碳纳米管场发射灯器件, 为 FED 走向实用化提供了重要的理论和实践依据.

致谢 感谢上海真空电子股份有限公司平板显示中心的邱利锋工程师、卜东生主任、刘逸忠主任在器件封装中提供的帮助.

## 参考文献

- [ 1 ] Robertson J. Amorphous carbon cathodes for field emission display. *Thin Solid Films*, 1997, 296: 61
- [ 2 ] Bonard Jean-Marc, Kind Hannes, Stockli Thomas, et al. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. *Solid-State Electron*, 2001, 45: 893
- [ 3 ] Uemura Sashiro, Yotani Junko, Nagasako Takeshi, et al. Carbon nanotube field emission display. *The 2nd International Display Manufacturing Conference*, 2002: 431
- [ 4 ] Kim J M, You J H, Jung J E, et al. High performance CNT FED. *The 2nd International Display Manufacturing Conference*, 2002: 427
- [ 5 ] Li Qiong, Xu Jingfang, Feng Tao, et al. Nodular carbon nanotubes and their field emission characteristics. *Chinese Physics Letter*, 2002, 19(7): 1021

# Development of Three-Color Carbon Nanotube Field Emission Light\*

Feng Tao<sup>1</sup>, Li Qiong<sup>2</sup>, Zhang Jihua<sup>1</sup>, Yu Weidong<sup>1</sup>, Liu Xianghui<sup>1</sup>, Wang Xi<sup>1</sup>,  
Xu Jingfang<sup>2</sup> and Zou Shichang<sup>1</sup>

(1 *Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology,  
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

(2 *Department of Electronics Science and Technology, East China Normal University, Shanghai 200062, China*)

**Abstract:** The screen-printing method of fabrication field emission cathode (FEC) with powder carbon nanotubes (CNTs) is reported. After annealing and hydrogen plasma surface treatment, electron field emission properties of these CNT cathodes are obviously increased. The results show that the threshold field decreases from  $4\text{V}/\mu\text{m}$  to  $1\text{V}/\mu\text{m}$ ; electron emission current density is  $2.53\text{mA}/\text{cm}^2$  at an electric field of  $4.5\text{V}/\mu\text{m}$ ; emission site density dramatically increases from  $10^3/\text{cm}^2$  to  $10^5/\text{cm}^2$ . Based on those achievements, the three-color carbon nanotube field emission light prototype with triode-type structure is successfully designed and packaged.

**Key words:** carbon nanotubes (CNTs); field emission; screen-printing; plasma surface treatment

**PACC:** 6148; 7970; 8160

**Article ID:** 0253-4177(2003)S0-0161-05

---

\* Project supported by Natural Science Foundation of China (No. 59972039), the National 973 Project (No. G2000067207-2), and Science and Technology Committee of Shanghai (No. 0214nm085)

Feng Tao male, was born in 1977, master degree. His main research field is in new-style flat panel displays.

Received 16 September 2002, revised manuscript received 23 October 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics