

限流电阻层改善碳纳米管场发射显示器 发光均匀度的研究*

李 昕[†] 贺永宁 刘卫华 朱长纯

(西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

摘要: 针对碳纳米管(CNT)场发射阴极薄膜中,CNT个体差异及其与衬底的不良接触对发光均匀性的影响,引入反馈限流电阻层以改善阴极薄膜的场发射发光均匀性.采用丝网印刷工艺在衬底上制备氧化锌作为电阻限流层,在其上制备CNT阴极薄膜.对CNT薄膜阴极的发射电流稳定性和均匀性进行了测试,给出了电阻限流层对场发射特性曲线的影响效果.SEM分析表明,氧化锌电阻层有利于消除CNT阴极的尖端屏蔽效应,并且使得CNT与衬底具有更加紧密的接触.场发射特性和场发射发光照片表明,虽然随着限流层厚度增加,阈值电压有所增加,发射电流有所减小,然而限流层的存在有效地改善了发射电流的稳定性,使得发射电流和场发射发光点分布更加均匀.

关键词: 碳纳米管; 场致发射显示器; 氧化锌; 稳定性

EEACC: 7260

中图分类号: TN27

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)03-0574-04

1 引言

自 1995 年 De Heer 等人^[1]报道了 CNT 的优良电学特性和优良的场发射特性以来,CNT 在场发射显示器方面的应用价值逐步得到认识.场发射显示器由于其可与 CRT 媲美的显示效果,一直都是显示领域所期待的新型平板显示技术,CNT 阴极的出现,使 FED 的研究人员可以绕开复杂的 Spindt 尖锥制造工艺,从而为 FED 技术的发展开辟了一条新路.CNT 阴极制备是 CNT 场发射显示器的技术核心,作为场发射显示器阴极,不仅要求具有足够的电子发射能力,而且要求具有长时间的场发射稳定性和发射点均匀度.由于 CVD 法制备的 CNT 阴极在场发射性能、场发射寿命以及与栅极集成等方面具有优势,而被更多的研究者所看好.然而,CNT 阴极的场发射稳定性和均匀性仍然不能满足场发射显示器的要求.场发射稳定性受多种因素影响,如杂质、尖端吸附态、场发射过程中的粒子轰击和热效应、CNT 与电极之间的接触电阻等^[2~7].虽然这些因素对场发射电流的影响机理各不相同,但是最终都体现为场发射点数量和单个发射点场发射能力的变化.所以,针对 CNT 场发射阴极薄膜中 CNT 个体差异及其衬底的不良接触对发光均匀性的影响,提出了一种可改善器件发光均匀度的限流层制造工艺.限流电阻的作用相当于在每个 CNT 与衬底之间串联一个电阻,构成串联回路,众多的串联回路并联构成总电流回路.当某个串联回路发射电流突增时,该回路的限流电阻电压也突增,

导致 CNT 上的压降回落,发射电流回落,从而保持每个 CNT 上的发射电流值相对均匀、稳定.采用丝网印刷工艺在衬底上制备 ZnO 电阻限流层,通过厚度的改变调节限流电阻的阻值,从而研究电阻改变对场发射特性的影响.在其上采用热分解金属络合物的方法,制备 CNT 薄膜作为阴极发射阵列.对 CNT 显示器阴极的发射电流稳定性和均匀性进行研究,研究限流层对发射电流稳定性的改善.采用 SEM 分析和场发射发光照片研究氧化锌电阻层对 CNT 阴极生长表面的影响,以及对场发射电流和场发射发光点分布的影响.

2 实验

限流电阻的作用相当于在每个 CNT 与衬底之间串联一个电阻,如图 1(a)所示,构成串联回路,众多的串联回路并联构成总电流回路.在实验中采用图 1(b)所示的连续限流层薄膜代替图 1(a)所示的结构.研究中采用本所制备的 ZnO 四角针状纳米线作为反馈电阻材料,其 XRD 谱如图 1(c)所示,由此制备的 ZnO 厚膜电阻的电阻率在 $3\sim 5\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 之内.在 Si 衬底上采用丝网印刷工艺制备 10 种不同厚度的 ZnO 电阻限流层,每层厚度大约 $10\mu\text{m}$,在 560°C 下烧结.之后在单温区电阻炉内采用热分解酞菁铁 CVD 工艺,实现 CNT 薄膜的生长.生长出的样品表面有浅黑色薄膜,尺寸为 $1.5\text{cm}\times 1.5\text{cm}$,作为阴极.采用相同面积的涂有荧光粉的 ITO 玻璃作为阳极,构成测试样品,阴阳极间距为 $350\mu\text{m}$,对样品进行场发射特性测试,并且获取发光图片.

* 国家自然科学基金(批准号:60036010)和西安应用材料创新基金(批准号:XA-AM-200710)资助项目

[†] 通信作者. Email: lx@mail.xjtu.edu.cn

2007-08-02 收到,2007-10-15 定稿

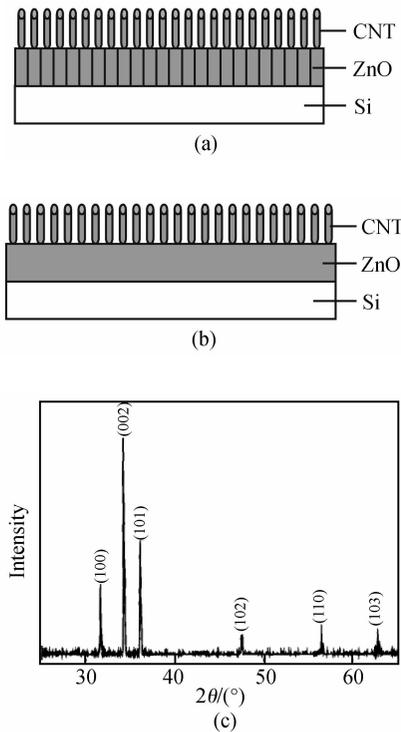


图 1 Si-ZnO-CNT 样品结构示意图 (a)非连续的 ZnO 限流层;(b)连续的 ZnO 限流层;(c)ZnO 的 XRD 谱

Fig.1 A schematic diagram showing carbon nanotubes on discontinuous (a),continuous (b) ZnO layer and XRD spectrum(c)

3 结果与分析

对生长后的样品采用 JSM6700F 高分辨场发射扫描电镜进行 SEM 分析,图 2(a)所示的样品衬底为没有 ZnO 限流层的硅衬底,CNT 薄膜厚度约为 15~20 μm ,管径 20~40nm,碳管管束排列紧密,垂直于衬底.图 2(b)所示为在 ZnO 限流层衬底上生长的样品,薄膜厚度约为 30~40 μm ,管径变大为接近 100nm,碳管管束垂直于衬底,但是排列比较稀疏,管间距增加.作为场发射显示器发射阴极,发射尖端曲率半径小有利于电子发射,但是如果发射尖端彼此排列过于紧密、间距过小,则产生屏蔽效应降低局部场强;相反,如果发射尖端之间保持一定间距,则有利于电子发射.相比较而言,图 2(b)中样品的管径虽然较大,但是尖端之间保持一定间距,则比图 2(a)中的样品更有优势.另外,可以清楚看到图 2(a)中碳管与衬底之间的接触不够紧密,比较松散,在电流作用下会产生不同程度烧结,而导致碳管与衬底之间的接触电阻分布不均匀.而在 ZnO 衬底上生长的碳管则显示出与衬底有比较紧密的接触,有利于改善场发射的稳定性.

4 场发射稳定性测试

对于样品薄膜场发射特性的测试,采用了二级结构,碳管薄膜作为阴极,以涂有荧光粉的 ITO 玻璃作为阳极,外加直流电压测试其 $I-V$ 特性和发光图象.具体测试设备采用了本所自行研发的高真空场发射特性测

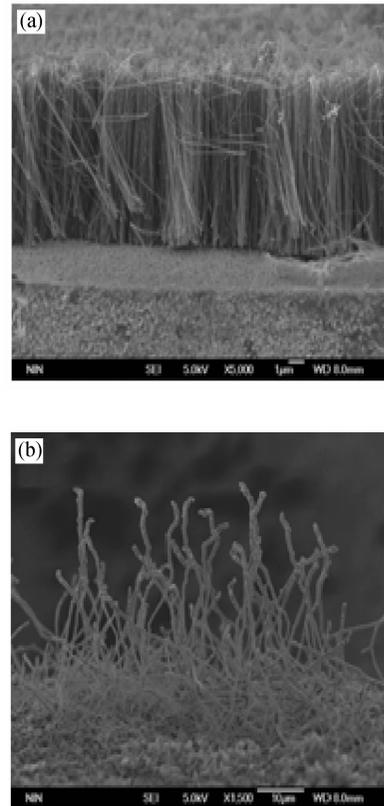


图 2 在硅衬底(a)和 ZnO 衬底(b)上生长碳纳米管的 SEM 照片
Fig.2 SEM micrograph of MWCNT on silicon substrate (a) and on ZnO substrate (b)

试台,图象记录采用数码相机.组装好的样品及测试电路如图 3 所示.在高真空测试台上对样品进行场发射特性测试,记录相应的电压、电流数值、对部分发光情况拍照,并利用软件(Origin)绘制出场发射特性曲线($I-V$ 曲线).

4.1 限流层厚度对场发射特性的影响

图 4 所示为衬底厚度为 2~5 层 ZnO 限流层时,生长出的样品的场发射特性曲线.随着 ZnO 厚度的增加,场发射特性曲线右移,阈值电压逐渐增大,第 2 层至第 5 层的阈值电压分别为 420,590,749 和 1390V.同一电压下的电流逐渐减小,电压为 1500V 时,电流分别为 190,186,124 和 14 μA .限流层电阻逐渐增加限制了单个串联回路中的电流增加,从总体上抑制了整个发射面的面电流,使得场发射阈值电压上升,同时发射电流有所减小.

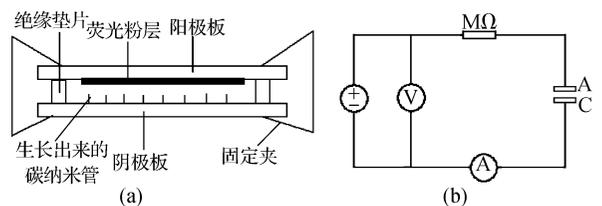


图 3 场发射测试支架(a)和测试电路(b)示意图
Fig.3 Field emission measurement setup (a) and testing circuit (b)

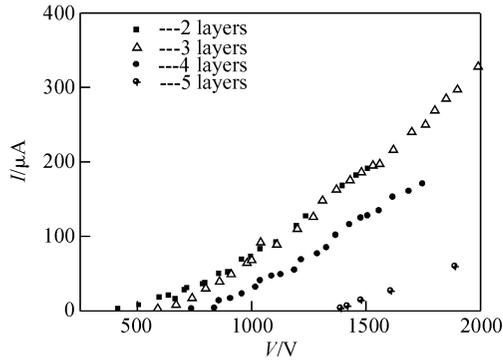


图 4 不同厚度限流层上碳纳米管薄膜场发射特性曲线

Fig.4 Field emission characteristic of MWCNT film on ZnO resistance with different layer

4.2 限流层对场发射稳定性的影响

图 5 所示为不同厚度限流层上 CNT 薄膜老练特性曲线,老练特性是指针对同一样品在多次测试后特性改变的研究,图 5(a)和(b)分别是限流层厚度为 3 层和 5 层的两次老练特性曲线.可以看出,第二次测量的曲线比第一次测试的曲线更加光滑,但是无论阈值电压还是电流变化范围均没有显著变化.在多次测量之后发现结果相同,就是说对于本样品而言,老练测试并没有显示出对样品的场发射特性有明显改善.本研究小组前期曾对 Si 衬底上生长的碳管薄膜阴极做过场发射特性研究^[8],结果发现无论是采用何种生长方式,直接生长的

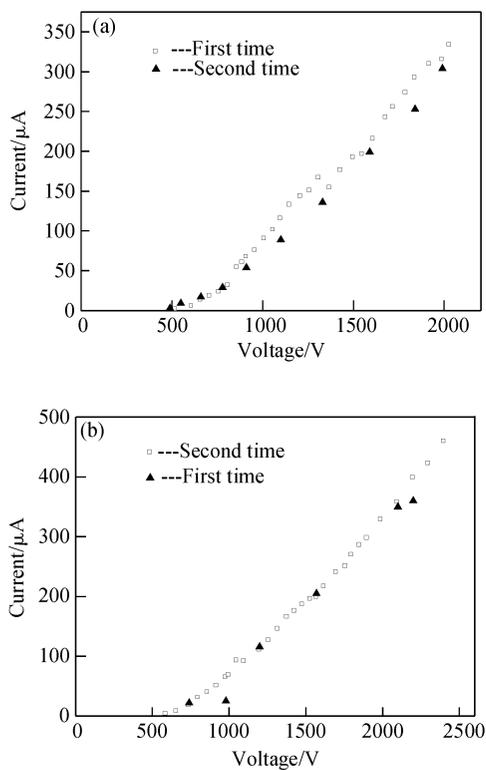


图 5 不同厚度限流层上碳纳米管薄膜老练特性曲线 (a)3 层;(b)5 层
Fig.5 Field emission aging characteristics of MWCNT films on ZnO resistance with 3 layers (a) and 5 layers (b)

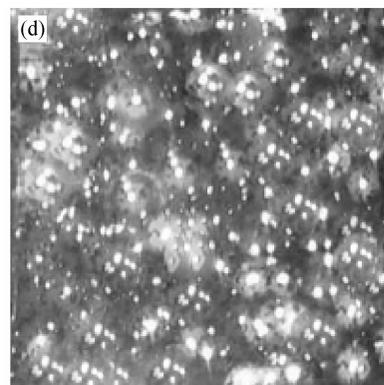
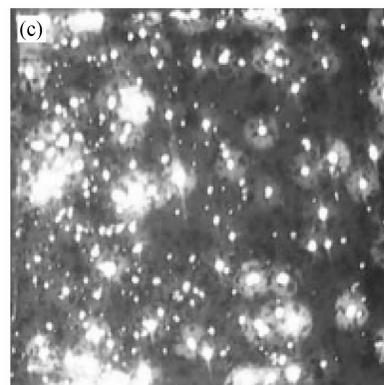
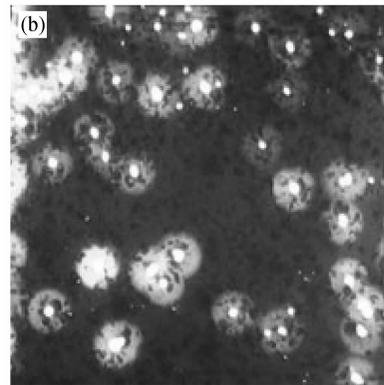
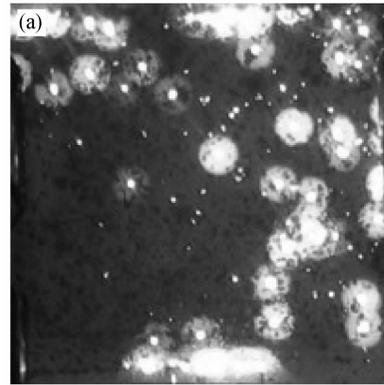


图 6 不同厚度限流层上碳纳米管薄膜场发射发光照片 (a)0 层 ZnO; (b)2 层 ZnO;(c)5 层 ZnO;(d)7 层 ZnO

Fig.6 Field emission luminescence uniformity of MWCNT film on silicon substrate (a), on ZnO resistance with 2 layers (b), 5 layers (c) and 7 layers (d)

样品均需要通过多次老练测试后其场发射特性才会愈加稳定.从样品的 SEM 分析中可以看出,碳管与 Si 衬底的接触不够紧密,在电流作用下会重新烧结,依据每个碳管的生长情况不同,而产生不同的烧结接触电阻,所以,多次老练有利于逐步改善其接触电阻的稳定性,而改善发射电流的稳定性,但是却不能够解决均匀度的问题.相反在 ZnO 电阻衬底上生长时,碳管与衬底的接触更加紧密,如图 2(b)所示,这样发射电流对其接触电阻不会产生很大改变,所以老练措施就显示不出优越性,对于这种样品而言,无需通过老练措施来改善其稳定性.同时碳管与衬底的接触较好,有利于发射均匀度的改善.

4.3 限流层对场发射发光均匀度的影响

图 6(a),(b),(c)和(d)分别是 0 层、2 层、5 层和 7 层 ZnO 样品进行场发射特性测试时所拍的发光照片.从照片中可以看出,随着 ZnO 厚度的增加,发光越来越均匀.对于 Si 衬底上的样品,虽然老练措施可以改善其稳定性,却无法改善其均匀度,这是因为流过每个碳管的发射电流是否均匀要靠反馈回路来调节,所以限流层电阻的存在有效地改善了电流的分布均匀度,从而改善了发光点分布的均匀度.

5 结论

采用丝网印刷工艺在衬底上制备 ZnO 作为电阻限流层,在其上制备 CNT 阴极薄膜,ZnO 反馈限流层的存在有利于平衡阴极薄膜中 CNT 个体差异,并且改善

CNT 与衬底的不良接触对发光均匀性的影响. SEM 分析表明,ZnO 电阻层有利于消除 CNT 阴极的尖端屏蔽效应,并且使得 CNT 与衬底具有更加紧密的接触.场发射特性和场发射发光照片表明,虽然随着限流层厚度增加,阈值电压有所增加,发射电流有所减小,然而限流层的存在有效地改善了发射电流的稳定性,使得发射电流和场发射发光点分布更加均匀.

参考文献

- [1] De Heer W A, Bacsá W S, Chatelain A, et al. Aligned carbon nanotube films : production and optical and electronic properties. *Science*,1995,263(12):845
- [2] Jo S H, Tu Y, Huang Z P, et al. Correlation of field emission and surface microstructure of vertically aligned carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*,2004,84(3):413
- [3] Park J H, Moon J S, Han J H, et al. Effects of binders and organic vehicles on the emission properties of carbon nanotube paste. *Diamond & Related Materials*,2005,14:1463
- [4] Park N, Han S, Ihm J, et al. Effects of oxygen adsorption on carbon nanotube field emitters. *Phys Rev B*,2001,64:125401-1
- [5] Kim D H, Kim C D, Lee H R. Effects of the ion irradiation of screen-printed carbon nanotubes. *Carbon*,2004,42:807
- [6] Bonard E M, Klinké C, Dean K A, et al. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters. *Phys Rev B*,2003,67:115406-1
- [7] Zhang Jihua, Wang Xi, Yu Weidong, et al. Effect of ion impinging on the microstructure and field emission of carbon nanotubes. *Solid State Commun*,2003,127:289
- [8] Liu Weihua, Zhu Changchun, Zeng Fanguang, et al. Research of a new process preparing CNT film for field-emission. *Acta Electronica Sinica*,2005,33(11):2047(in Chinese)[刘卫华,朱长纯,曾凡光,等.水溶胶法碳纳米管薄膜及其场发射稳定性和寿命. *电子学报*,2005,33(11):2047]

Improving Carbon Nanotube Field Emission Display Luminescence Uniformity by Introducing a Reactive Current Limiting Layer*

Li Xin[†], He Yongning, Liu Weihua, and Zhu Changchun

(School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To eliminate the influence of the individual diversity of carbon nanotubes (CNTs) and poor contact between the CNTs and the substrate on the luminescence uniformity of the CNT field emission (FE) display cathode film, a reactive current limiting layer is introduced. The zinc oxide is screen printed on the substrate as a reactive current limiting layer and subsequently covered with the CNTs using the CVD method. The FE current stability and luminescence uniformity are tested and the influence of the reactive current limiting layer on the FE curve is studied. SEM images show that the ZnO layer not only eliminates the CNT tip shielding effect but also improves the contact between the CNTs and the substrate. FE curves and luminescence photos show that the threshold voltage increases as the thickness of the ZnO layer increases and as the FE current decreases. The current stability and luminescence uniformity are improved remarkably due to the ZnO layer.

Key words: carbon nanotube; field emission display; ZnO; uniformity

EEACC: 7260

Article ID: 0253-4177(2008)03-0574-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60036010) and the Xi'an Applied Material Innovation Foundation (No. XA-AM-200710)

[†] Corresponding author. Email: lx@mail.xjtu.edu.cn

Received 2 August 2007, revised manuscript received 15 October 2007