

碳纳米管(CNT)场发射显示器的关键技术的研究

刘卫华,朱长纯,王琪琨,李 昕,皇甫鲁江

(西安交通大学电子与信息工程学院,陕西西安 710049)

摘 要: 对碳纳米管阴极的制备以及场发射显示器的真空封装技术进行了研究. 利用一种新的碳纳米管生长工艺制备出了具有优良场发射性能的碳纳米管阴极. 并将这种直接生长的碳纳米管薄膜作为阴极, 结合一种弹性封装工艺, 开发了一种具有简单字符显示功能的场发射显示器. 该显示器在较低的工作电压下就可获得高亮度的显示效果, 并且器件的亮度与驱动电压成较好的线性关系, 这有利于未来的碳纳米管场发射显示器实现高亮度和多级灰度显示. 器件的持续工作寿命测试已经超过 5500 小时, 充分验证了碳纳米管作为场发射阴极的应用潜力.

关键词: 碳纳米管; 场发射显示器; 化学气象沉积

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0372-2112 (2002) 05-0694-03

Research on Key Techniques of Carbon Nanotube Field Emission Display

LIU Wei-hua, ZHU Chang-chun, WANG Qi-kun, LI Xin, HUANG FU Lu-jiang

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

Abstract: Preparing process of carbon nanotube cathode and vacuum package process of field-emission display is researched. A carbon nanotube cathode with good field emitting character is prepared by a new synthesizing technique. Using as-grown carbon nanotube film prepared by this technique as cathode, a field-emission display which can display simple figures and digits is developed. An elastic assembling technique is also developed to fabricate FED. The samples display high luminance at low drive voltage and the luminance is well proportional to drive voltage. This is very convenient for the realization of high luminance display and high gray-scale resolution in the future. The most important achievement of this project is that the continuous working life-time test of this sample have exceeded 5500 hours. This result proved that the stability of carbon nanotube can meet the requirement of most commercial products.

Key words: carbon nanotube; field-emission display; chemical vapor deposition

1 引言

场发射显示器(FED)一直是真空微电子领域的一个重要分支. 这主要是因为现有的显示技术中, 场发射显示器在原理上是最优秀的一种. 然而, 经过多年的努力, 商品化的场发射显示器仍然难以进入市场. 究其原因, 就在于传统的尖锥冷阴极加工工艺复杂, 使得成品率难以提高, 成本很难降低.

碳纳米管阴极的出现^[1], 为这一显示技术提供了新的突破点. 碳纳米管阴极作为 FED 冷阴极具有如下的几个优势:

(1) 它回避了复杂的尖锥加工工艺, 碳纳米管本身就是一种具有尖锐发射尖端的一维材料. 理想的碳纳米管阴极是由亿万根碳纳米管象稻草般排列成的一层薄膜, 它能提供足够的场发射电流; (2) 大部分碳纳米管具有良好的导电性; (3) 碳纳米管具有很高的机械强度和良好的化学稳定性, 这为后续封装工艺提供了便利; (4) 碳纳米管有多种制备方法, 而且工艺相对简单, 原材料价廉.

自 1995 年提出用碳纳米管作场发射阴极以来, 许多研究

团体包括一些国际上的跨国公司, 都纷纷投入到这项技术的开发当中. 它们包括韩国三星, 日本的伊势电子和 NEC, 美国 MORTOROLA 等. 许多研究单位的工作还处于保密状态. 其中三星和 NEC 分别报道了各自研制的三级管结构的碳纳米管场发射显示器(CNT-FED)^[2,3]. 他们的 CNT 阴极都是利用丝网印刷的办法, 将电弧法制备的 CNT 移植到导电衬底上而制备的. 这种方法制备的阴极中的 CNT 分布很难控制, 而且容易在阴极薄膜中引入杂质成份, 从而影响 CNT 薄膜的场发射能力. 另外丝网印刷也很难满足高精度阴极图形制作的要求. 所以人们都在努力改善化学气象沉积这一类直接生长的方法, 以期开发出一套成熟的场发射显示器 CNT 阴极制备工艺. 对于不同的阴极制备工艺, 开发相应的器件封装工艺, 也是该技术发展的关键. 另外, 对该技术进一步研究和开发之前, 还须要确定 CNT 在实用的场发射显示器中的工作寿命.

本论文将从阴极制备、器件设计制造以及测试结果三方面介绍我们在 CNT-FED 研究中的一些成果.

2 碳纳米管阴极制备

1997 年解思深^[4]小组采用 CVD 法成功的生长了大面积垂直衬底表面排列的碳纳米管薄膜,为碳纳米管阴极薄膜的制备提供了一种新思路.虽然他们制备的碳纳米管薄膜生长在不导电的多孔二氧化硅上,人们还是意识到:催化剂作用下的化学气相生长法是制备大面积均匀场发射碳纳米管阵列最可行的方法. Yan Chen^[5], 范守善^[6]等分别用不同的方法(如 PECVD 法和激光蒸发沉积法)生长出了具有一定排列方向的碳纳米管.其中范守善等还实现了定域生长,他们以电化学腐蚀出的多孔硅作为生长衬底,用电子束蒸镀,通过一掩膜在衬底上有选择的蒸镀一层 5nm 厚的铁膜.铁在多孔硅表面不均匀成膜而形成纳米级铁颗粒,从而成为催化生长中心.但其中的电化学腐蚀和电子束蒸镀等工艺都较为复杂.为此,我们研究了一种生成作为催化剂的纳米铁颗粒的新方法,即利用 Fe

(OH)₃ 水溶胶在衬底表面引入纳米颗粒(溶胶颗粒),在高温下通氢还原获得生长碳纳米管所需的纳米铁颗粒.这种方法的工艺非常简单,并且可结合半导体工业中的图形工艺实现定域生长;而且碳纳米管薄膜与衬底具有良好电接触,极有利于制造 FED.

Fe(OH)₃ 水溶胶是由 FeCl₃ 高温水解法获得的.碳纳米管的生长密度可以通过溶胶密度控制.典型的生长温度为 700 .在较低生长密度下,薄膜中的 CNT 通常是非定向的,在较高生长密度下,可以获得定向生长的碳纳米管薄膜.如图 1(a)所示.该工艺可以采用 Si、SiO₂ 以及金属钽和钼等多种衬底材料.

场发射试验表明,该工艺制备的碳纳米管薄膜具有优良的场发射特性.场发射特性曲线如图 1(b)所示.场发射开启强度约为 1.5V/μm. 2.5V/μm 场强下,薄膜的场发射电流密度为 33μA/mm².

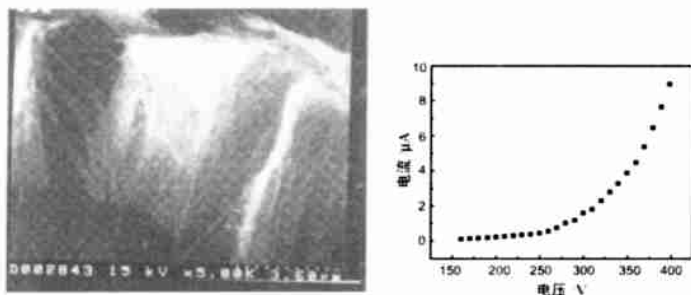


图 1 定向生长的碳纳米管及其场发射特性曲线. (a) 定向生长的碳纳米管;
(b) 场发射特性曲线(阴阳间距为 100μm)

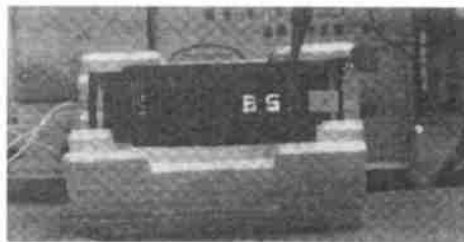


图 2 显示“85”字样的一个样品

3 器件的设计制造与测试

利用上述工艺制备的碳纳米管薄膜,借用真空荧光显示器的封装工艺,我们制备了一批碳纳米管场发射显示器试验性样管.其中一种样管为 6 段 5 × 7 点阵寻址的 CNT-FED,如图 3 所示.它具有简单的数字和字母显示功能.

器件的结构如图 4 所示.发光图像透过底板观看,所以采用 ITO 膜作为透明阳极.在显示区的 ITO 膜上印荧光粉,当发射电子向高电位的 ITO 阳极运动时就会轰击荧光粉而发光.阳极的引出线是印制的银浆导线,为便于布线,银浆导线层与 ITO 导电层通过绝缘层隔离.在绝缘层上留有过孔,作为阳极引出线的银浆导线通过这些过孔与 ITO 阳极连接.

阴阳极间的距离由立柱层来决定.立柱层是通过增加绝缘层的印刷次数垒起来的,但为了便于阴阳极间隙的排气,所以只能垒起几个分离的立柱来支撑阴极.为使用不同衬底材料的碳纳米管阴极,我们开发了一种弹性封装工艺,以解决衬底材料的热胀系数与玻璃以及绝缘材料的不匹配.所谓弹性封装工艺是指在器件的底板或盖板上用底熔点玻璃粉烧结金属弹片,利用金属弹片固定阴极.阴极通过一根细金属线连结到底板的银浆引出线上.这种弹性封装工艺扩大了我们在衬底材料选者上的自由度.

对器件的电气性能,工作寿命以及亮度等作了较全面的

测试.在 200V 工作电压下,一个像素点的电流约为 3μA,而一个像素点的面积为 0.3 × 0.3mm²,所以相应的电流密度约为 33μA/mm².工作寿命是这批样品须要测试的重要参数.我们对部分样品进行了连续工作寿命的测试.在工作电压为 230V,电流密度约为 40μA/mm² 工作条件下,该器件的工作寿命已超过 5500 小时,且电流波动小于 10%.这一结果不仅说明了器件的可靠性,更重要的是证实了碳纳米管阴极在场发射显示器中的工作寿命可以满足实际应用的需要.

对器件亮度的测试也获得了满意的结果.如图 5 所示,在 300V 工作电压下,像素点的亮度达到 1700cd/m². 600V 时亮度达到 3000cd/m².说明碳纳米管显示器可以满足高亮度显示的要求.像素点的亮度与驱动电压之间成良好的线性关系,这非常有利于显示器多级灰度的实现.

4 结论与展望

碳纳米管阴极的制备以及器件的封装是碳纳米管场发射显示技术的关键.本文介绍了一种新的碳纳米管阴极生长工艺和一种弹性封装工艺,对碳纳米管显示器技术的进一步发展有较大的意义.用新工艺生长的碳纳米管作为阴极并利用弹性封装工艺,开发了一种具有简单字符显示功能的碳纳米管显示器.测试表明该器件具有良好的显示性能.器件亮度与驱动电压的良好线性关系以及长时间连续工作寿命,展示了碳纳米管场发射显示器技术潜力.

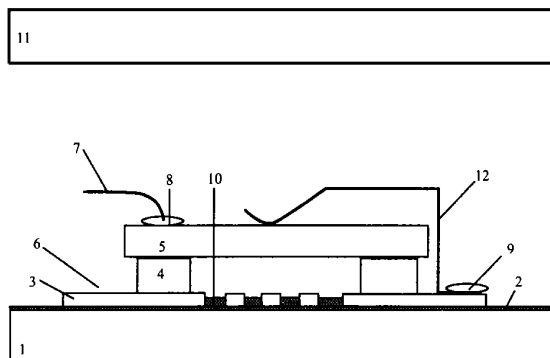


图3 器件结构示意图 1. 显示屏正面玻璃;2. 阳极(ITO膜);3. 绝缘层;4. 立柱层;5. 碳纳米管阴极薄膜;6. 银浆布线层;7. 阴极引线;8. 银浆焊接点;9. 结晶玻璃;10. 荧光粉层;11. 盖板;12. 金属弹片。

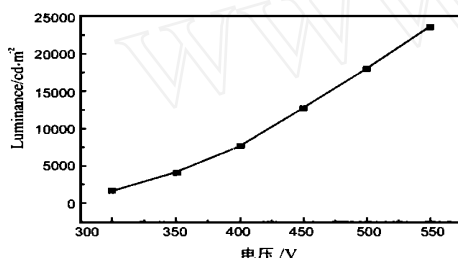


图4 亮度与电压关系曲线

目前碳纳米管显示器实用化研究的进展较快. 碳纳米管场发射平板显示器目前亟待突破的关键技术有:降低生长温度,以实现在玻璃衬底上的直接生长;实现精确的碳纳米管阴极图形并构造出可行的栅阴结构;以及合适的真空封装工艺.

本文中介绍的新工艺的典型生长温度为 700 ,若能通过适当的催化剂改性工艺,进一步降低生长温度,就有可能实现在玻璃上的直接生长. 溶胶的定域涂敷是该工艺实现阴极图形的关键. 弹性封装工艺则为拼接大尺寸显示器件提供了可能.

参考文献:

- [1] Walt A de Heer, A Chatelain, et al. A carbon nanotube field-emission electron source [J]. Science 1995, 270(17): 1179 - 1180.
- [2] Sashiro Uemura, Junko Yotani, Takeshi Nagasako. High-luminance carbon nanotube FED [A]. SID '2000 DIGEST [C]. U S Long Beach New York: 320 - 322.
- [3] W B Choi, N S Lee, W K Yi, et al. The first 9-inch carbon-nanotube based field-emission displays for large area and color applications [A]. SID '2000 DIGEST [C]. U S Long Beach New York: 320 - 322.
- [4] W Z Li, S S Xie, L X Qian. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes [J]. Science, 1996, 274(6): 1701 - 1703.
- [5] Yan Chen, Sushil Patel, Yagu Ye, et al. Field emission from aligned high-density graphitic nanofibers [J]. Appl. Phys. Lett. 1998, 73(15): 2119 - 2121.
- [6] Shou shan Fan, Michael G Chapline, Nathan R Franklin, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties [J]. Science 1999, 283(22): 512 - 514.

作者简介:



刘卫华 男, 1974 年 11 月生于湖南耒阳, 1994 年考入西安交通大学电子工程系, 1998 年本科毕业获学士学位, 并于同年免试进入西安交通大学电子工程系攻读硕士学位, 2001 年 4 月获固体电子与微电子学工程硕士学位, 硕士期间参与了朱长纯教授主持的有关碳纳米管阴极的两项国家自然科学基金项目, 主要从事碳纳米管阴极制备和碳纳米管场发射显示器的研究。



朱长纯 男, 1936 年 12 月生于辽宁沈阳, 1962 年吉林大学物理系毕业, 1991 年和 1993 ~ 1994 年两次去美国新泽西院微电子研究中心作访问教授, 1962 年 9 月至 1978 年 12 月在哈尔滨工业大学物理系和电子工程系任教, 1978 年 12 月至今在西安交通大学电信学院任教, 现任西安交通大学电子与信息工程学院真空微电子与微电子机械研究所所长, 电子科学与技术系教授, 博士生导师、国家有突出贡献专家, 主要从事纳米材料与器件, 半导体薄膜技术, 半导体光电子学, 真空微电子学, 半导体传感器技术, 电力电子器件, 微电子机械方面的教学与科研工作。