

水溶胶法碳纳米管薄膜及其场发射稳定性和寿命

刘卫华, 朱长纯, 曾凡光, 王琪琨, 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: 利用高温水解法制得的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 水溶胶, 在衬底上引入纳米催化颗粒的前驱物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒. 然后利用 CVD 法生长出了藤蔓状和定向排列两种碳纳米管薄膜. 对该工艺制备的藤蔓状碳纳米管薄膜的场发射稳定性和工作寿命进行了测试. 给出了场发射电流随老练时间变化的曲线. 结果表明其场发射电流在开始的一个老化期内波动剧烈, 经过老化后场发射电流逐渐稳定. 老化 48 小时后, 在 $3.7\text{V}/\mu\text{m}$ 场强下场发射电流达到 $1\text{mA}/\text{cm}^2$. 在电流衰减不超过 30% 情况下, 阴极寿命超过 15000 小时.

关键词: 碳纳米管; 溶胶; 场发射平板显示器

中图分类号: TN304.055 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2005) 11-2047-04

Research of a New Process Preparing CNT Film for Field-Emission

LIU Wei-hua, ZHU Chang-chun, ZENG Fan-guang, WANG Qi-kun, HUANG FU Lu-jiang

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

Abstract: Hydrosol of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ prepared by rapid thermal hydrolyzation was used to create a precursor of iron nano-particle, which could catalyse the growth of carbon nanotube in a CVD process. Randomly distributed and aligned carbon nanotubes film were prepared by this technique. These carbon nanotube films were applied in a prototype of field emission display. Field emission characteristics, especially its field emission stability and degradation with time, were tested in detail. The field emission current fluctuated significantly at the beginning of the test. After about twenty hours ageing process, fluctuation of the current was decreased significantly. After the ageing process, $1\text{mA}/\text{cm}^2$ was achieved under $3.7\text{V}/\mu\text{m}$. 15000h lifetime with a degradation within 30% was confirmed by a detailed lifetime test over 20000h.

Key words: carbon nanotube; hydrosol; field emission display; lifetime

1 引言

自 1991 年 Iijima^[1]首次用直流电弧法制备出碳纳米管以来, 这种新的一维纳米材料引起了科学界的广泛注意. 碳纳米管在电磁学、机械学方面所具有的奇异特性, 使它在许多领域都显示出诱人的应用前景. 1995 年 Walt A. de Heer 等报道了碳纳米管的优良电学特性和优良的场发射特性^[2,3]. 人们很快意识到碳纳米管在场发射显示器件方面的应用价值. 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. 碳纳米管阴极的出现, 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. 三星^[4]、摩托罗拉^[5]以及日本伊势^[6]等多家研究机构都投入了相当的人力物力研究碳纳米管场发射显示器. 最近展示的研究样品显示这项技术正在不断取得进展. 我国的西安交通大学、中山大学、东南大学以及中科院长春光机所等多家研究机构也在从事这项技术的研究. 并且有实验型器件展示. 显示出良好的发展潜力.

碳纳米管阴极制备是碳纳米管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. 为了构造阴极阵列, 还必须要求便于精细图形的加工. 为了能够制造大尺寸场发射显示器, 还必须制备大面积均匀的碳纳米管阴极. 目前碳纳米管阴极制备两个主要的技术方向是丝网印刷和 CVD 生长. 丝网印刷是将碳纳米管制成浆料, 通过丝网印刷制成阴极薄膜. CVD 生长是在催化剂引导下, 在衬底上直接生长. 丝网印刷最大的优点是容易制造大面积的碳纳米管阴极, 但制浆过程中有机制浆剂的污染、场发射性能需要后处理优化、不利于和栅极集成制造以及分辨率较低等缺点限制了它的发展. 由于 CVD 法制备的碳纳米管阴极在场发射性能、场发射寿命以及栅极集成等方面具有优势, 而被更多的研究者所看好. CVD 法中催化剂的生成是生长工艺的关键. 现在已有很多种催化剂生成方法. 如溶胶凝胶法^[7]、金属盐溶液直接涂敷法^[8]以及金属溅射层等离子体活化法^[9]等. 本文利用高温水解获得的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 水溶胶中的胶体颗粒在生长衬底上引入催化

收稿日期: 2005-01-12; 修回日期: 2005-08-20

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 60036010); 国家自然科学基金 (No. 60476037)

剂的前驱体,然后在高温下脱水并由 H_2 还原后获得具有催化活性的纳米铁颗粒.这种方法与金属盐直接涂附法不同之处在于纳米级的胶体颗粒是在水溶液中生成的,具有更好的可控性.这种方法的工艺非常简单,并且原理上可以结合掩膜,实现定域生长^[10].

场发射稳定性和工作寿命是碳纳米管场发射显示器技术实用化的一个关键^[5,11].为此我们将该工艺制备的碳纳米管阴极应用在一个原理性的字符型场发射显示器中^[12,13].在这种显示器中,对碳纳米管阴极的场发射稳定性以及场发射寿命进行了细致的测试.

2 实验

用 $FeCl_3$ 高温水解法,获得棕红色的 $Fe(OH)_3$ 水溶胶.通过改变加热浓缩的时间,获得不同浓度的水溶胶.利用匀胶机将 $Fe(OH)_3$ 水溶胶甩涂在硅衬底上.由于涂层很薄,在空气中会很快风干.生长过程在一个管式的 LPCVD 设备中进行.采用三段式恒温炉加热. CVD 工艺分两步: (1) 在高温氢气环境下, $Fe(OH)_3$ 溶胶颗粒脱水并被还原成具有催化活性的纳米铁粒子. (2) 在 700 左右, 氮气作为携带气, 通入 C_2H_2 , 反应一段时间后在氮气保护下冷却到室温. 取出样品待分析测试. 碳纳米管薄膜为一层深黑色薄膜. 对样品进行了 SEM 分析, 并将黑色沉积物刮下少许分散于无水乙醇中, 经超声处理后, 作 TEM 分析.

3 碳纳米管薄膜生长结果分析

$FeCl_3$ 在沸水中水解过程如 (1) 式所示. $Fe(OH)_3$ 以胶体颗粒形式存在. 溶胶在衬底表面风干时存在两个过程: 一是胶粒在胶液浓缩时胶粒电偶极层的破坏和团聚, 另一方面是胶粒团聚在衬底表面的吸附. 为使催化剂颗粒能在衬底表面均匀吸附, 应尽量抑制胶粒的团聚, 促进胶粒在衬底表面的吸附. 为此, 应在涂敷时加快匀胶机的转速, 从而降低溶胶涂敷层的厚度, 促进胶粒在衬底表面的吸附. 溶胶颗粒分布的均匀性, 直接影响碳纳米管薄膜的均匀性.

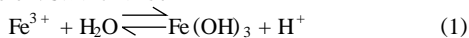


表 1 水溶胶浓度与碳纳米管生长密度关系

水溶胶浓度	生长密度(μm^{-2})	碳管平均间距 nm	生长形态
6mmol/l	1	1000	藤蔓状
15mmol/l	10	300	藤蔓状
60mmol/l	50	140	藤蔓状
120mmol/l	120	90	出现定向

调节水溶胶浓度, 可以方便的控制碳纳米管的生长密度.

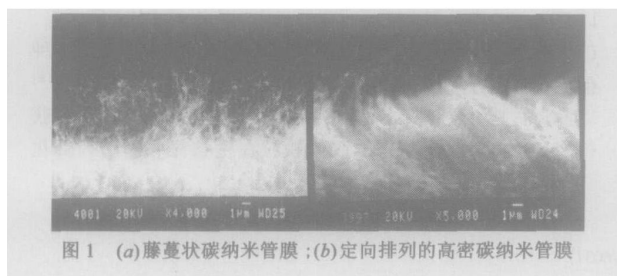


图 1 (a) 藤蔓状碳纳米管膜; (b) 定向排列的高密碳纳米管膜

在保证水溶胶涂敷条件和干燥条件一致的前提下, 在保证水溶胶不产生沉淀的前提下, 水溶胶浓度越高, 在衬底上获得的催化剂密度也越高. 以 Fe^{3+} 离子浓度来表示水溶胶浓度, 通过对照实验, 获得了水溶胶浓度与碳纳米管生长密度以及生长形态之间的关系. 如表 1 所示. 当碳纳米管的平均间距大于 100nm 时, 碳纳米管没有出现定向排列, 平均间距小于 100nm 时, 碳纳米管逐渐出现明显的定向排列. 的为基本成碳纳米管生长密度与获得藤蔓状和定向排列的两种碳纳米管薄膜. 如图 1(a)、(b) 所示.

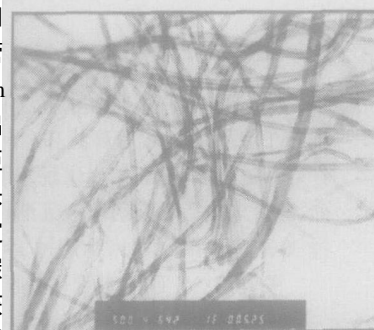


图 2 该工艺制备的碳纳米管的石墨化程度较高, 具有良好的多层套构结构

两种生长形态碳纳米管样品的 TEM 分析表明, 这两种碳纳米管都具有良好的空心管壁结构, 直径约为 30 至 40nm (如图 2 所示)

4 场发射稳定性及其寿命

场发射的稳定性和场发射寿命对于场发射显示器来说是两个非常重要的性能指标. 为了了解这种阴极场发射稳定性和长时间工作性能, 我们在静态直流工作条件下, 将器件长时间点亮, 并监测场发射电流, 观察器件亮度变化 (如图 3 所示). 为此我们搭了一个简单的整流倍压



图 3 场发射寿命测试装置

电路, 作为长时间测试的电源. 电路原理图如图 4 所示. 该电路在测量负载下等效直流电压约 380V.

因为定向薄膜由于高生长密度引起的屏蔽效应, 使得其场发射能力相对较低^[14]. 所以测试阴极为藤蔓状的碳纳米管薄膜. 器件的封离真空为 10^{-4} Pa, 烤消后真空度优于 1×10^{-5} Pa. 测试区是半个点阵, 18 个像素. 单个像素点面积为 $0.4mm \times 0.4mm$, 阴阳间距 $80\mu m$. 在开始的两天, 发射电流的波动很大. 像素点亮度不稳定, 部分像素点变亮往往伴随着其他像素点的变暗, 如此反复波动. 这段时间内如果用微安表监测电流, 表的指针会大幅度的摆动. 此时在一分钟内电流的波动也非常明显, 有时会超过 20%. 随着老化时间的延长, 短时间内的电流波动逐渐减弱. 大约经过两天的老练后, 各像素点的亮度和总的发射电流逐渐趋于稳定. 此时测量器件 $I-V$ 特性时, 电流表指数已经非常稳定, 可以获得理想的场发射 $I-V$ 曲线. 器件老化 48

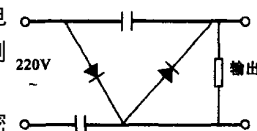


图 4 测试中采用的简单倍压整流电路

小时后测得的单像素点的 $I-V$ 特性中,160V 电压下场发射开启,300V 时电流密度达到 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

长时间点亮的 18 个像素点的场发射电流随时间变化曲线如图 5 所示。该曲线给出了前六个月器件的电流变化情况,以天作为电流读数周期。

需要说明的是,由于时间尺度很大,该曲线在时间方向上被压缩了,所以有很多尖峰。其实如上所述,在老练大约两天后,如果用电流表实时监测电流,电流读数非常稳定。需要经过几小时甚至更长时间才能观察到电流波动。而当天作为时间单位时,才可以比较清楚的观察到电流波动。而这种波动主要是由电源电压的波动引起的。因为上述简单的整流倍压电路没有稳压回路。

曲线中的电流随时间成缓慢的上升趋势。这种电流的缓慢上升主要是由漏电引起的。在寿命测试期间,测得的 $I-V$ 特性曲线明显具有一个附加漏电流的特性。露置在空气中的测试样品由于尘埃和水气的影响,相邻的阴极引线间以及阴极和阳极引线间逐渐出现漏电。阴极引线间的漏电相当于加大了场发射阴极区域。阴阳极间的漏电则直接被计入了场发射电流。这两种漏电都会使测量的场发射电流变大。根据实验纪录,在寿命测试的前 4000 多小时内,场发射电流波动小于 $\pm 15\%$ (不计老化期波动)。在寿命实验进行到 4000 多小时后,将阴阳极引线脚间的缝隙清洗后

测量,发射电流又降到寿命测试初期的水平, $85\mu\text{A}$ 左右(相当于 $2.8\text{mA}/\text{cm}^2$)。并且在清洗后一段时间内,电流更加稳定,其波动不超过 $\pm 5\%$,如图 6 所示。在这四千多小时测试期间,器件的亮度没有明显的衰减。

静态工作寿命测试进行了约 20000 小时。在 15000 小时左右,测试点的亮度出现明显衰减。此时排除漏电影响后的场发射电流为 $60\mu\text{A}$ 左右,衰减了约 30%。此时荧光粉点的脱落已经比较明显。这一方面使得亮度显著衰减,另一方面,由于荧光粉对碳纳米管阴极造成污染,使得场发射电流也出现较快的衰减。

影响碳纳米管薄膜阴极场发射稳定性以及寿命的主要因素有吸附气体、发射点的均匀性、碳纳米管对离子轰击的承受能力等。老化期内发射电流的波动可能主要与碳纳米管表面吸附气体的脱附以及场发射点的不均匀有关。同组的研究者在器件排气过程中对器件进行烘烤,显著提高了器件场发射的稳定性。说明碳纳米管薄膜表面的吸附气体对其场发射有明显的影响。而阴极表面发射点开启阈值的分布对场发射稳

定性和寿命也有很大的影响。尤其对于寿命测试中采用的藤蔓状碳纳米管阴极。这种阴极中有效场发射点的开启阈值比较离散,存在大量的优先场发射点。在场发射初期,场发射总是集中在这些优先场发射点。这些优先场发射点在大电流下快速衰减,甚至烧毁,被另外一些场发射点取代。老化期发生的主要物理过程可能就是削平这些优先场发射点,直到薄膜表面达到一个较稳定的场发射点分布。这可能是老化期场发射电流很不稳定的主要原因。

5 结论

本文利用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 水溶胶在衬底表面引入催化剂纳米 Fe 颗粒的前驱物。经高温还原后获得碳纳米管生长催化剂纳米铁颗粒。利用这种工艺在硅片上生长出了藤蔓状的碳纳米管膜。在一个字符型场发射显示器中,对藤蔓状的碳纳米管薄膜的场发射性能,特别是场发射的稳定性和场发射寿命进行了细致的测量。薄膜需要经过有一个几十小时的老化期,场发射电流才趋于稳定。经过老化后,这种薄膜在 $3.7\text{V}/\mu\text{m}$ 场强下场发射电流达到 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在场发射电流衰减不超过 30% 情况下,这种薄膜的场发射寿命超过了 15000 小时。

参考文献:

- [1] S Iijima. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56 - 58.
- [2] Walt A de Heer, W S Bacsá, A Chatelain, et al. Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties[J]. Science, 1995, 263(12): 845 - 846.
- [3] Walt A de Heer, A Chatelain, et al. A carbon nanotube field-emission electron source[J]. Science, 1995, 270(17): 1179 - 1180.
- [4] J E Jung, J H Choi, Y J Park, et al. Development of triode-type carbon nanotube field-emitter arrays with suppression of diode emission by forming electroplated Ni wall structure[J]. J Vac Sci Technol B, 2003, 21(1): 375 - 381.
- [5] J Dijon, J F Boronat, A Fournier, et al. Towards a low cost high quality carbon nanotubes field emission display[A]. SID '04 DIGEST[C]. USA, 2004. 820 - 824.
- [6] Uemura S, Yotani J, Nagasako T, et al. High-luminance carbon nanotube FED[J]. SID Symposium Digest 31[C]. USA, 2000. 320 - 323.
- [7] W Z Li, S S Xie, L X Qian. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes[J]. Science, 1996, 274(6): 1701 - 1703.
- [8] Olivier M Kuttel, Oliver Goening, Christoph Emmenegger, Louis Schlapbach. Electron field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/ hydrogen plasma[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(15): 2113 - 2115.
- [9] 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.

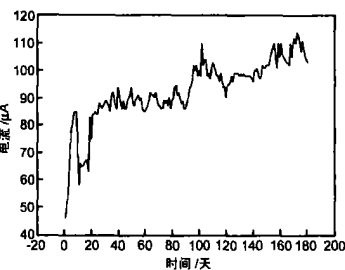


图 5 寿命测试过程中场发射电流随时间的变化曲线

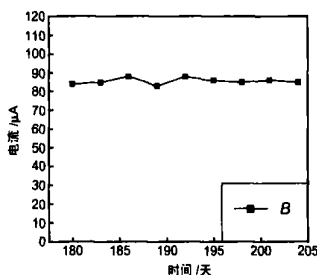


图 6 器件引线脚清洗后电流变化情况

- [10] 朱长纯,刘卫华.利用溶胶生成催化剂颗粒的碳纳米管薄膜阴极的制备方法[P].中国专利:ZL 00135476.0, 2003-11-26.
- [11] J M Bonard, C Klinke, K Dean, B Coll. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters[J]. Phys Rev B, 2003, 67:115406 - 115415.
- [12] 朱长纯,皇甫鲁江,淮永进,康海波.碳纳米管阴极场发射平板显示器的真空封装[J].西安交通大学学报, 2000, 34(6):102 - 104.
- [13] 刘卫华,朱长纯,王琪琨,李昕,皇甫鲁江.碳纳米管(CNT)场发射显示器的关键技术的研究[J].电子学报, 2002, 30(5):694 - 696.
- Liu Wei-hua, Zhu Chang-chun, Wang Qi-kun, Huang Pu Lu-jiang. Research on key techniques of carbon nanotube bulb emission display[J]. Acta Electronica Sinica, 2002, 30(5): 694 - 696. (in Chinese)
- [14] 李昕.碳纳米管的制备及其在传感器中的应用研究[D].西安:西安交通大学研究生院. 2004. 40 - 57.

作者简介:



刘卫华 男,1974 年 11 月生,湖南耒阳人,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,2002 年春至今在西安交通大学电子系攻读博士学位,博士期间参与完成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,主要从事微纳电子技术的研究.

E-mail: lwhua@mail.xjtu.edu.cn.



朱长纯 男,1936 年 12 月,辽宁沈阳人,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工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.