

氧化锌/银双层膜负反馈阴极电极的制备及性能研究

商世广, 朱长纯, 贺永宁, 刘卫华

(西安交通大学电子与信息工程学院, 710049, 西安)

摘要: 提出了一种可显著改善碳纳米管(CNTs)场致发射性能的 ZnO/Ag 双层膜负反馈阴极电极的制备方法. 在条形银电极上溅射沉积一定厚度的 Zn 膜, 经热氧化和湿法刻蚀制备成 ZnO/Ag 双层膜电极. 同单层的 Ag 或氧化铟锡电极相比, 该电极不仅具有足够的负反馈电阻(限流电阻)阻止 CNTs 场发射中过流的发生, 而且降低了条形阴极电极的线性电阻, 确保了场发射的均匀性. 当溅射沉积 Zn 膜的厚度从 40 nm 增到 120 nm 时, 热氧化形成的 ZnO 由孤岛状的颗粒变为连续体的薄膜, ZnO/Ag 双层膜电极的表面光洁度比单层的 Ag 电极有很大的提高, 负反馈电阻层的电阻增大, 负反馈的能力增强. CNTs 薄膜阴极场发射特性曲线证明, ZnO/Ag 双层膜电极能明显降低场发射电流的波动, 有效提高器件的稳定性和寿命.

关键词: 阴极电极; 磁控溅射; 碳纳米管; 场发射

中图分类号: TF138; O484.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)12-1470-04

Research on Preparation and Characteristics of ZnO/Ag Bilayer Negative Feedback Cathode Electrode

Shang Shiguang, Zhu Changchun, He Yongning, Liu Weihua

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

Abstract: A preparation method of ZnO/Ag bilayer negative feedback cathode electrodes was proposed, which can remarkably improve the field emission properties of carbon nanotube (CNT) films. Direct current magnetron sputtering was adopted to deposit Zn film on strip silver electrodes, and then thermal oxidizing and wet etching were employed to fabricate ZnO/Ag bilayer strip electrodes. Compared to monolayer electrodes of silver and indium tin oxide, the bilayer electrode not only possesses adequate negative feedback or limiting-current resistance to suppress over-current, but also induces the linear resistance to ensure luminescence uniformity. When the thickness of as-deposited Zn layer increased from 40 nm to 120 nm, the morphology of thermal oxidizing ZnO changed from islanded grains to continuous film. Thus, the ZnO/Ag bilayer electrode has smoother surface than silver electrode. The limiting-current resistance was increased and the negative feedback ability was enhanced. The field emission characteristics of CNT film cathode prove that the ZnO/Ag bilayer electrode can decrease the fluctuation of CNT field emission current, and improve device stability and lifetime effectively.

Keywords: cathode electrode; magnetron sputtering; carbon nanotube; field emission

在碳纳米管(CNTs)场发射显示器件中, 阴极电阻)层的阴极电极能避免过流烧毁 CNTs, 提高器件起着关键的作用. 例如, 有负反馈电阻(或限流件发射电流的稳定性, 表面光滑的阴极电极能明显

提高器件的发光均匀性和寿命^[1-2]。目前,CNTs 场发射的阴极电极主要是以单层的厚膜或薄膜电极为主,如银电极、硅片和氧化铟锡(ITO)电极^[3-5]等。然而,单层的银电极是通过丝网印刷技术在玻璃衬底上印刷条形银浆,经高温烧结和抛光而成,制备工艺复杂,成本较高,并且银电极的电阻很低,基本没有能力限制过流的发生,容易导致发射体烧毁和电流波动^[2,6]。硅和 ITO 薄膜条形电极虽然具有足够的电阻能阻止过流的发生,但很高的线性电阻在场发射中会产生不容忽视的电压降,这将导致各像素点发射电流的大小不一和发光的不均匀。

本文针对以上单层膜阴极电极在碳纳米管场致发射中存在的问题,提出了一种 ZnO/Ag 双层膜结构的负反馈电极。实验证实,该电极具有相对平滑的表面、低的线性电阻和高的负反馈电阻,能有效地改善 CNT 阴极场发射的均匀性和稳定性。

1 实 验

1.1 ZnO/Ag 双层膜电极的制备

ZnO/Ag 双层膜阴极电极的制备主要包括以下 3 个步骤。

(1)在浮法玻璃基底上制备条形 Ag 电极。首先对基底进行严格的清洗,把洗涤剂清洗后的玻璃置入丙酮和乙醇溶液中分别超声处理 10 min,用去离子水冲烘干^[7],然后采用丝网印刷工艺在基底上印刷条形 Ag 浆图形,烘干后烧结,最后打磨形成表面平整的条形 Ag 电极。

(2)采用直流磁控溅射工艺在阴极 Ag 电极上沉积 Zn 膜,经热氧化形成 ZnO/Ag 双层膜。为了提高双层膜之间的粘附力,Ag 电极首先需要用丙酮、去离子水和无水乙醇清洗后烘干,再经进样室送入沉积室,并在 Zn 膜沉积前进行等离子清洗^[8]。Zn 膜溅射沉积采用纯度(质量分数)为 99.9%的 Zn 靶,溅射过程中,沉积室中氩气气压为 2.8 Pa,功率为 400 W,沉积速率为 $1.1 \times 10^{10} \sim 1.4 \times 10^{10}$ m/s。把溅射沉积的 Zn/Ag 双层膜置入烧结炉中,在大气条件下 590 °C 热氧化 150 min,即可形成 ZnO/Ag 双层膜。

(3)采用类似于传统光刻技术的湿法刻蚀工艺对 ZnO/Ag 双层膜进行刻蚀,制备所需要的条形负反馈电极。首先用对准器对电极进行高精度对准,把耐酸的油墨通过丝网印刷技术印刷到银电极的正上方,150 °C 烘焙 2 h,形成湿法刻蚀的掩膜。随后,把印刷掩膜的 ZnO/Ag 双层膜极板放入 80 °C 的复合

酸(HCl、HNO₃ 和 H₂O 的体积比为 3 : 3 : 10)溶液中刻蚀 2 min,用 NaOH 溶液清除掩膜和中和酸残液,再用去离子水清洗即可。

1.2 ZnO/Ag 双层膜电极性能的表征

选用奥林巴斯激光扫描电镜(日本,OLS3100)和万用表分别对 ZnO/Ag 双层膜条形电极的表面形态和线性电阻进行测试分析。场发射特性测试采用二级管结构,以印刷 CNTs 薄膜的 ZnO/Ag 双层膜电极作为阴极,涂有荧光粉的 ITO 玻璃作为阳极,阴极板和阳极板的间距为 150 μm。其中 CNTs 阴极薄膜制备的详细工艺见文献[9-10]。场发射测试台的背景真空度为 1×10^{-6} Pa。

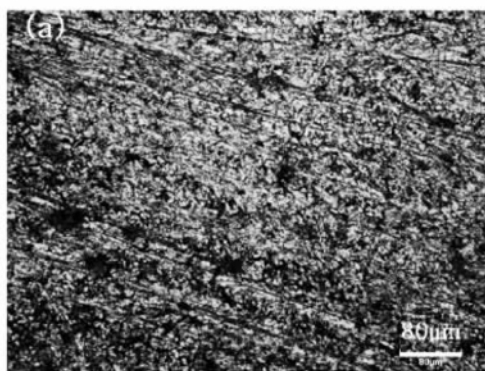
2 实验结果讨论

2.1 ZnO/Ag 双层膜的表面形态

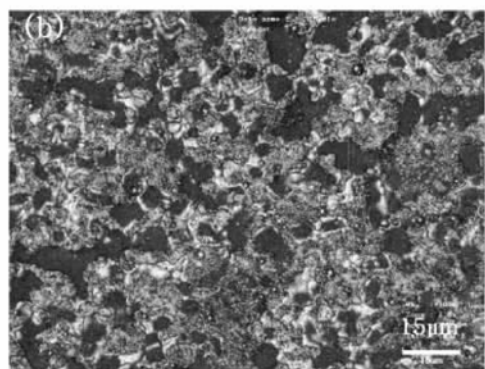
图 1 是 2 种不同结构阴极电极的奥林巴斯激光扫描电镜表面形态照片。从图 1a 中可以看出,Ag 电极的表面凹凸不平,最大的凹槽深度可达近 3 μm。图 1b~图 1d 是不同厚度的 Zn 膜在同一厚度的 Ag 电极上经热氧化形成 ZnO/Ag 双层膜负反馈电极的表面形态。从图中可以看出,随着溅射沉积 Zn 膜厚度的增加,烧结后形成的 ZnO 在 Ag 电极上的表面形态由孤岛状的颗粒经过沟道和空洞阶段后变为连续膜体。这主要是因为 Zn 在空气中的熔点为 419 °C,当热氧化温度达到 590 °C 时,固态的 Zn 变为熔融态的 Zn,吉布斯自由能使熔融态的 Zn 表面层分子受到一个指向其内部的拉力,力图把表面层的 Zn 分子拉入到内部,形成分离的小岛。随着溅射沉积的 Zn 的厚度增加,分离的小岛增多直至饱和形成连续 Zn 薄膜。在此过程中,熔融态的 Zn 逐渐氧化为固态高熔点的 ZnO。当溅射沉积 Zn 膜的厚度达到 80 nm 时,热氧化形成的 ZnO 已形成连续的负反馈电阻层,ZnO/Ag 双层膜电极的表面沟槽明显减少,双层膜的表面光洁度也得到很大的提高。

2.2 ZnO/Ag 双层膜条形电极的线性电阻

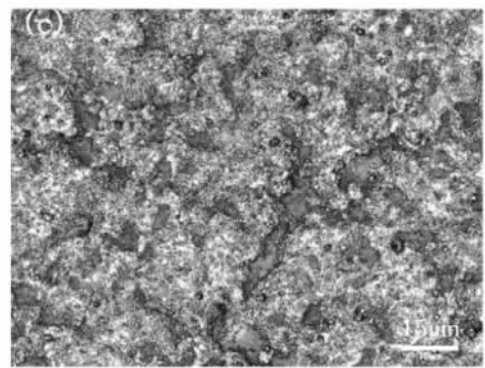
图 2 是 3 种条形阴极电极的线性电阻与像素点序数 γ 的关系曲线,其中 γ 在数值上等于 12.7 cm (5 英寸)的 CNTs 场发射显示器阳极板上条形电极的数目。由图 2 可以看出,3 种电极的线性电阻都是随像素点序数 γ 呈线性增加,其中起始电阻是电极上电源结点到最近的一个像素点之间的线性电阻,单层膜 Ag、ITO 和双层膜 ZnO/Ag 这 3 种电极的线性电阻分别增加了 7.0 Ω、21.12 kΩ 和 9.1 Ω,相应的增幅为平均阻值的 135%、207% 和 18.6%,



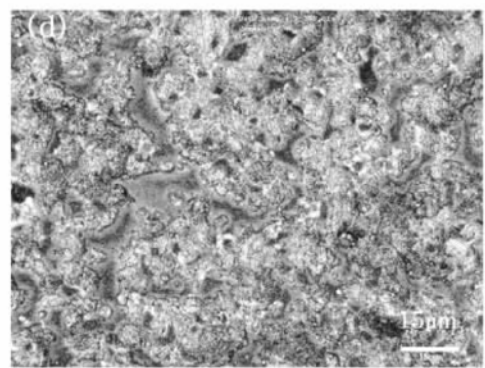
(a)单层打磨的 Ag 电极



(b)ZnO/Ag 双层电极(Zn 层厚度为 40nm)



(c)ZnO/Ag 双层电极(Zn 层厚度为 80 nm)



(d)ZnO/Ag 双层电极(Zn 层厚度为 120 nm)

图1 2种不同结构电极的奥林巴斯激光扫描电镜照片

这主要取决于电极材料的电阻率和电极的结构性能。3种电极中 Ag 的电阻率最低,相应的线性电阻增量最小,ITO 的电阻率最高,线性电阻的增量最大。对 ZnO/Ag 双层膜负反馈电极,如图 3 所示, ZnO/Ag 双层膜电极总的线性电阻在数值上等于 Ag 电极的线性电阻与 ZnO 薄膜形成的负反馈电阻之和。负反馈电阻源于垂直电极方向上的 ZnO/Ag 界面与 ZnO 膜上表面之间 ZnO 膜层产生的电阻,可以近似为常数。因此,ZnO/Ag 双层膜负反馈电极总的线性电阻变化量主要取决于双层膜电极中 Ag 电极线性电阻的变化大小。Ag 电极的线性电阻值变化很小,ZnO/Ag 双层膜电极的线性电阻变化必然也很小。研究发现,ZnO/Ag 双层膜电极中 ZnO 膜产生的负反馈电阻大小与 ZnO 薄膜的厚度成正比关系。实际应用中,可以根据器件的工作要求,改变溅射沉积 Zn 的厚度,以调节负反馈电阻的大小。

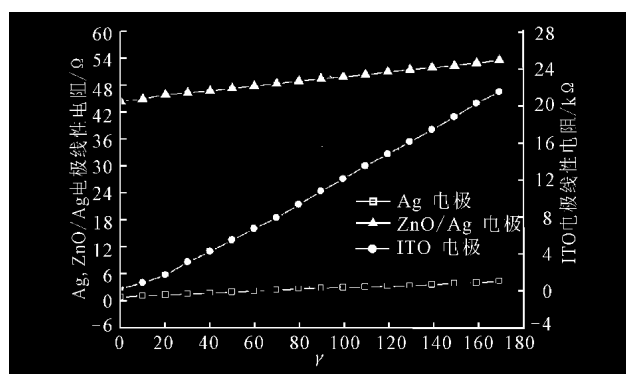


图2 3种电极的线性电阻与像素序数的关系曲线

2.3 ZnO/Ag 双层膜电极的线性电阻对场发射均匀性的影响

二极管结构的 CNTs 场发射平板显示器件主要包括阳极板和阴极板,像素点是阳极板电极和阴极板电极的交叉点,如图 3 所示。同一阴极电极在不同像素点处对应着不等的线性电阻,不等的线性电阻会导致不同的电压降。像素点上的局域场发射电压为电路驱动电压与线性电阻产生的电压降之差。因此,不同的像素点具有不同的局域场发射电压和发射场强,导致不同的像素点的发射电流和发光强度不一致,形成器件的发光不均匀。单层 ITO 电极有巨大的线性电阻将导致不期望的电压降以至恶化了 CNTs 场发射器件的发光均匀性。Ag 电极的线性电阻虽然不至于影响 CNTs 场发射器件的发光均匀性,但没有足够的限流电阻防止过流烧毁 CNTs。ZnO/Ag 双层膜负反馈电极不仅有足够的负反馈电阻阻止过流的产生,保证器件的正常运行,而

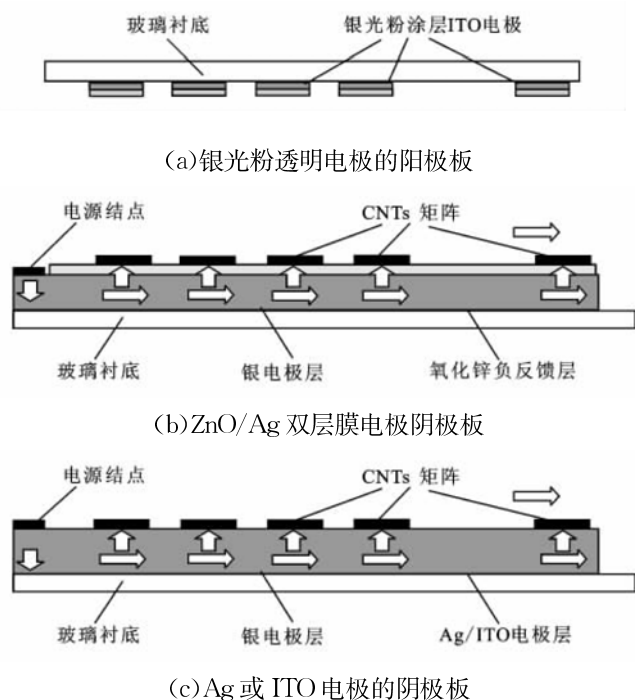


图 3 二极管结构的 CNTs 场发射显示器器件示意图

且变化相对小的线性电阻不会影响 CNTs 场发射器件的发光均匀性。

2.4 基于 ZnO/Ag 电极的 CNTs 阴极场发射特性

图 4 为基于 3 种不同电极的 CNTs 阴极场发射特性曲线。

由图 4 可以看出,单层 Ag 电极上 CNTs 薄膜阴极的开启场强(以电流密度为 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 计)为 $2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$, 电流密度在电场强度为 $4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时达到 $31.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 并且随电场强度的增强而快速地增加。当以双层膜 ZnO/Ag 和单层膜 ITO 作为电极时, CNTs 薄膜阴极的开启场强升高, 分别为 $3.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 和 $4.9 \text{ V}/\mu\text{m}$, 电流波动显著降低, 场发射特性曲线相对平滑。这主要是因为当 CNTs 阴极薄膜具有相同的场发射性能时, 开启场强的高低主要受电极的电阻值影响。ITO 电机有高的线性电阻会产生大的电压降, 从而使得开启场强最高, 同理 Ag 电极的电阻最小, 开启场强也最小。对厚度在几百纳米数量级的薄膜器件来说, 表面粗糙度大的电极即使在很小的驱动电压下也可能会引起器件短路^[11]。单层的 Ag 电极经打磨虽然有效地降低了表面的粗糙度, 但是造成 CNTs 短路的局部突起仍然是难免的。局部突起上的 CNTs 尖端因发射电流过大而快速地升温, 导致 CNTs 由冷阴极场发射转为热场发射, 发射电流以正反馈方式增加直至烧毁发射点。此外, 由于 Ag 电极表面的凸凹不平, 即使是 CNTs 场发射阴极具有平整的上表面, 也会造成 CNTs 薄膜

的厚度不均匀。因此, 在强电场的作用下, CNTs 之间会有放电现象, 严重的损伤发射阴极, 造成场发射电流、驱动电压的波动和导致器件寿命的下降。

双层膜 ZnO/Ag 电极具有相对光滑的表面, 印刷的 CNTs 能形成均匀、平整的场发射薄膜。在光滑的界面容易形成低的接触势垒, 减少了电子从电极到 CNTs 时界面隧道效应产生的焦耳热^[12]。同时, 光滑的电极表面不会导致器件中电场和电流的分布不均匀性。在场发射过程中, 双层膜 ZnO/Ag 电极具有的负反馈电阻能限制过流的发生。当局部 CNTs 发射电流过大时, 电极上的电压降增加, 从而降低小了 CNTs 上的局域场电压, 减小了降低 CNTs 的场发射电流, 对 CNTs 阴极的场发射特性起到了很好的调节作用。单层膜 ITO 电极的线性电阻对场发射电流也有一定的反馈作用, 但由于容易产生发光不均匀, 在实验应用中有一定的局限性。

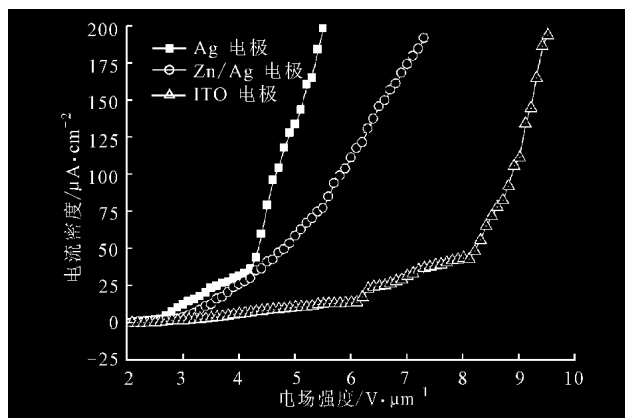


图 4 3 种不同的电极上 CNTs 阴极场发射特性曲线

3 结 论

本文通过磁控溅射技术、热氧化法和湿法刻蚀技术制备出一种能改善 CNTs 场发射性能的 ZnO/Ag 双层膜负反馈阴极电极。该电极具有以下优点: ①与单层的 Ag 电极相比, ZnO/Ag 双层膜负反馈电极能明显降低电极表面的粗糙度, 有利于制造均匀、平整的 CNTs 阴极电极, 同时负反馈电阻层能限制过流的发生, 减小场发射电流的波动; ②与单层的 ITO 或硅电极相比, ZnO/Ag 双层膜电极具有较小的线性电阻, 避免了线性电阻引起的电压降而恶化场发射的均匀性。实验证实, 基于 ZnO/Ag 双层膜负反馈电极的 CNTs 薄膜阴极具有好的发光均匀性和典型的场发射特性。因此, ZnO/Ag 双层膜负反馈阴极电极是 CNTs 场发射中很有希望的候选电极, 有利于制备发光均匀、电流稳定和长寿命

的 CNTs 场发射器件.

参考文献:

- [1] 应根裕, 胡文波, 邱勇. 平板显示技术[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2002: 417-418.
- [2] Li Weizhi, Ji Xingqiao, Zhong Zhiyou, et al. Sulfuric acid treatment of indium tin oxide for application of organic light-emitting diodes [C]// Proc SPIE Int Soc Opt Eng. Bellingham, USA: International Society for Optical Engineering, 2006: 60300A.
- [3] Chiu C C, Tsai T Y, Tai N H, et al. Field emission properties of carbon nanotube arrays through the pattern transfer process [J]. Nanotechnology, 2006, 17 (12): 2840-2844.
- [4] Kim J S, Ahn K S, Kim C O, et al. Ultraviolet laser treatment of multiwall carbon nanotubes grown at low temperature [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82 (10): 1607-1609.
- [5] Jung Y J, Son G H, Park J H, et al. Fabrication and properties of under-gated triode with CNT emitter for flat lamp [J]. Diamond Relat Mater, 2005, 14 (12): 2109-2112.
- [6] Levine J D, Meyer R, Baptist R, et al. Field emission from microtip test arrays using resistor stabilization [J]. J Vac Sci Technol: B, 1995, 13 (2): 474-475.
- [7] David C P, Whitson T, Janiac D, et al. A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium-tin-oxide [J]. J Appl Phys, 1999, 85 (12): 8445-8450.
- [8] Hwang M S, Jeong H S, Kim W M, et al. Properties of co-deposited indium tin oxide and zinc oxide films using a bipolar pulse power supply and a dual magnetron sputter source [J]. J Vac Sci Technol: A, 2003, 21 (4): 1399-1402.
- [9] 曾凡光, 朱长纯, 刘兴辉, 等. 用机械破碎方法提高印刷碳纳米管薄膜的场发射性能[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(8): 863-866.
- Zeng Fanguang, Zhu Changchun, Liu Xinghui, et al. Enhancing field emission properties of printed carbon nanotube films by mechanical crushing treatment [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(8): 863-866.
- [10] Li Yukui, Zhu Changchun, Liu Xinghui. Field emission display with carbon nanotubes cathode: prepared by a screen-printing process [J]. Diamond Relat Mater, 2002, 11(11): 1845-1847.
- [11] Liu C, Matsutani T, Asanuma T, et al. Room-temperature growth of crystalline indium tin oxide films on glass using low-energy oxygen-ion-beam assisted deposition [J]. J Appl Phys, 2003, 93 (4): 2262-2266.
- [12] Zhang Jihua, Wang Xi, Yang Wenwei, et al. Interaction between carbon nanotubes and substrate and its implication on field emission mechanism [J]. Carbon, 2006, 44(3): 418-422.

(编辑 刘杨)