

高温烧结和等离子轰击改善碳纳米管 薄膜的场发射性能

商世广, 朱长纯, 李昕

(西安交通大学电子与信息工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对丝网印刷碳纳米管(CNTs)薄膜阴极场发射能力差和寿命短等问题,提出了一种能有效改善其场发射性能的高温烧结和等离子轰击后处理方法.同其他方法相比,该方法避免了直接接触对CNTs膜体造成的机械损伤,能彻底清除CNTs薄膜表面的有机粘合剂,增强CNTs薄膜与衬底的接触,并且烧毁超长的CNTs尖端.场发射特性测试表明,经该方法处理的CNTs薄膜的开启场强为 $2.6\text{ V}/\mu\text{m}$,电流密度在场强为 $9.0\text{ V}/\mu\text{m}$ 时达到 $527\times 10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$.场发射寿命测试显示,该方法处理的CNTs薄膜阴极经点亮200 min后电流密度基本没有衰减,波动也较小.该方法为改善丝网印刷CNTs薄膜阴极的场发射性能提供了一种可行的方案.

关键词: 碳纳米管薄膜;场发射;丝网印刷

中图分类号: TN27; O484 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)04-0466-05

Improving Field Emission Properties of Carbon Nanotubes Film by High-Temperature Sintering and Plasma Bombarding

SHANG Shiguang, ZHU Changchun, LI Xin

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

Abstract: To solve the problems of field emission capability and short lifetime of screen-printing carbon nanotube (CNT) thin film cathode, a novel post-treatment with high-temperature sintering and plasma bombarding is presented. Compared with existing methods, the treatment can clean the organic bonds on CNT thin film surface perfectly, improve the contact between CNTs and silver electrode effectively and burn the excessively protruded CNT tips without mechanical damage. The field emission tests indicate that, the turn on electric field of the treated CNT thin film cathode is $2.6\text{ V}/\mu\text{m}$ and the current density reaches $527\times 10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$ at the electric field of $9.0\text{ V}/\mu\text{m}$. The lifetime test reveals that the current degeneration is not found after 200 minutes lighting and the current fluctuation is small. The proposed post-treatment promises the feasibility of enhancing the field emission of screen-printed CNT thin film cathode.

Keywords: carbon nanotube thin film; field emission; screen-printing

自从碳纳米管(CNTs)被发现以来,CNTs在场发射领域得到了广泛的应用^[1-2].相比传统的硅尖和钼尖阵列,CNTs发射体具有更尖锐的发射尖端,更高的机械强度和化学稳定性,并且材料来源广泛,制备工艺相对简单^[3].目前,制备碳纳米管场发射阴

极的方法有两种:化学气相沉积法(CVD)和移植法^[4-5].化学气相沉积法受温度的限制^[6],不适宜在玻璃衬底上做成大面积的CNTs薄膜阴极.丝网印刷法不仅成本低廉,而且还较容易做成大面积的CNTs厚膜阴极,使得大尺寸、低功率和低成本的平

板显示器成为可能.然而,丝网印刷法制备的 CNTs 薄膜阴极存在着寿命短、发光不均匀等缺点.为了改善印刷 CNTs 阴极的场发射性能,比较有效的方法有机械破碎法^[7]、机械摩擦^[2]和胶带粘贴^[8]等,但机械破碎和机械摩擦处理法在除去 CNTs 薄膜表面的有机粘合剂时,容易造成 CNTs 的倾覆,且用力不均将导致 CNTs 薄膜表面损伤,胶带粘贴会留下残胶而造成二次污染,从而使 CNTs 薄膜阴极的场发射性能受损.

本文提出了一种新的高温烧结和等离子体轰击后处理方法,在低压氢气的保护下,远高于大气中 CNTs 氧化的烧结温度能有效地清除薄膜阴极表面的有机粘合剂,提高 CNTs 与衬底的接触,高能的等离子体能烧毁超长或过于突出的 CNTs 尖端.经过本文方法处理的 CNTs 薄膜的阴极场发射性能有很大的改善,并且能克服机械处理造成的直接接触性损伤和胶带处理产生的二次污染.

1 实验

1.1 CNTs 薄膜阴极的制备及处理

本实验采用催化 CVD 法生长的多壁碳纳米管作为场发射材料,经酸化和去离子水清洗处理后,超声分散到有机粘合剂(乙基纤维素和松油醇)中形成 CNTs 浆料.通过丝网印刷工艺把 CNTs 浆料印刷到银电极上,120 ℃烘干 150 min,即得未处理的 CNTs 薄膜阴极.把未处理的 CNTs 阴极放进等离子增强化学气相沉积室中,596 ℃高温(接近玻璃板的软化点)烧结 150 min,在最后的 2 min 内进行等离子体轰击,待降至室温后即得到所需的高温烧结和等离子处理的 CNTs 薄膜阴极.在此过程中,离子增强化学气相沉积室中的动态压强为 10 Pa,氢气的流量为 4 mL/s,等离子体的功率为 0.8 W/cm².如果把未处理试样在大气中进行 320 ℃烧结 150 min,并不进行等离子轰击,即得本实验中普通处理的 CNTs 薄膜阴极.

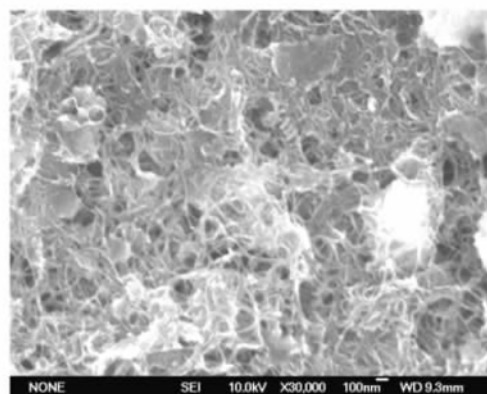
1.2 CNTs 薄膜阴极的表征

用扫描电镜(SEM)(JSM-6700F,日本)观测 CNTs 薄膜阴极的表面几何形态,并分析了 CNTs 与银电极间的接触情况.采用平面结构的二极管进行场发射电流密度和发射稳定性测试,CNTs 薄膜作为阴极,印刷面积为 1.0 cm×2.0 cm,涂有荧光粉的 ITO 玻璃作为阳极.阴极和阳极之间的距离为 120 μm,背景真空度为 1 μPa,工作电压采用连续直流方式.

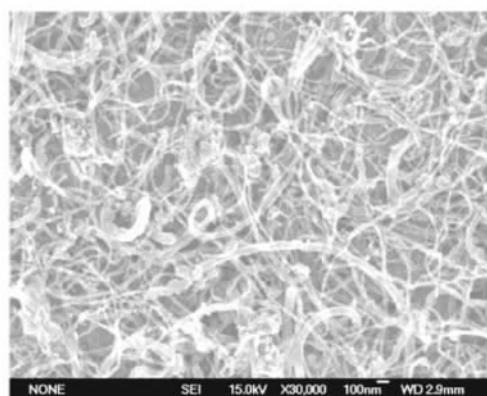
2 结果与分析

2.1 CNTs 薄膜的形貌及特征

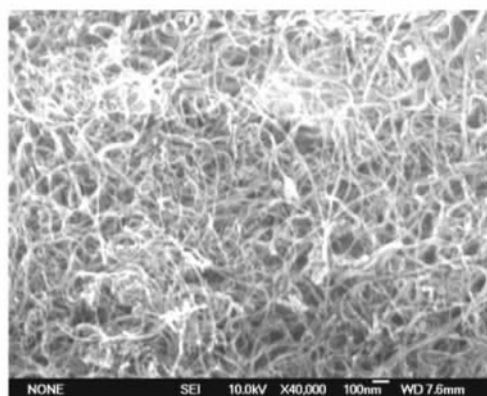
图 1 是丝网印刷 CNTs 薄膜的 3 种不同试样的 SEM 照片.从图 1 可以看出: CNTs 薄膜阴极表面



(a)未处理



(b)普通处理



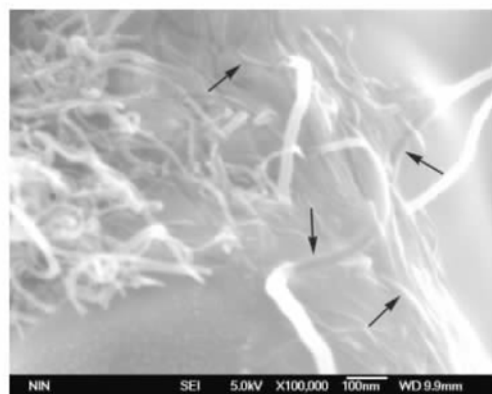
(c)高温烧结和等离子体轰击

图 1 CNTs 薄膜阴极的 3 种不同试样的 SEM 照片

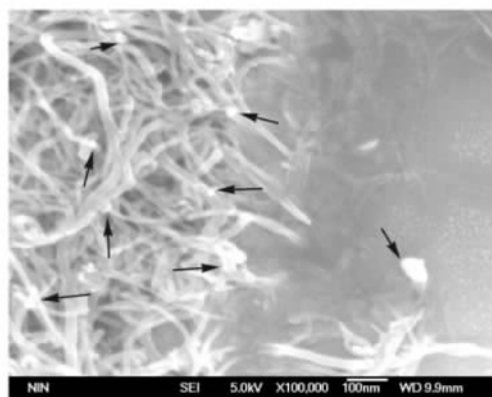
在未处理之前被块状的有机粘合剂所覆盖,阻止了 CNTs 尖端的突起;当采用普通处理法,在大气中 320 ℃烧结后,CNTs 薄膜表面上的有机粘合剂块体变小或消失,但部分单根 CNTs 表面上的粘合剂依然存在;经高温烧结和等离子体处理后,CNTs 薄

膜表面上没有任何的有机粘合剂,如果将薄膜表面的 CNTs 尖端和管体上的突起看成潜在发射点,单位面积上潜在发射点数量明显增加,能很好地满足发射点密度高于 10^8 cm^{-2} 的需要^[9].这主要是因为高温烧结能更有效地分解和蒸发有机粘合剂,动态的真空气流阻止了有害物质的再沉积^[10].

图2是高温烧结和等离子体轰击后 CNTs 薄膜的高倍 SEM 照片.从图 2a 可以看出,CNTs 薄膜经该方法处理后在电极和 CNTs 界面处产生了一种毛细现象,部分 CNTs 的一端植入银电极中,另一



(a) CNTs 与衬底接触状况



(b) CNTs 薄膜表面状况

图2 高温烧结和等离子体轰击后 CNTs 薄膜阴极的高倍 SEM 照片

端形成自由的发射点,有效地提高了 CNTs 与银电极的粘附力,降低了界面处的接触电阻.这主要是因为 CNTs 很容易被高温条件下具有低表面张力的银润湿和填充^[11].从图 2b 可以看出,经高温烧结和等离子体轰击后,CNTs 薄膜阴极表面产生了很多自由竖立的发射点,其中部分源于超长的或过于突起的 CNTs 尖端被高能等离子体烧毁而形成的新发射点.这主要是因为动态的等离子体电荷从等离子体源到 CNTs 薄膜阴极之间形成了一个递减的能量梯度,超长的或过于突出的 CNTs 尖端更容易接

近等离子体高能流区而受到轰击被烧毁.

2.2 CNTs 薄膜场发射特性测试

图3是3种不同 CNTs 薄膜阴极的场发射特性曲线.从图3可以看出,CNTs 薄膜阴极经过普通处理和高温烧结等离子处理后,场发射电流密度得到了明显提高.同时可以发现,当应用场强低于 $4.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,高温烧结和等离子处理试样的发射电流密度明显低于普通处理试样,在应用场强高于 $4.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 后,高温烧结和等离子处理试样的场发射电流密度增加很快并在场强为 $6.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时超过了普通处理的试样.当应用场强为 $9.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,高温烧结和等离子处理试样的发射电流密度达到 $527 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$,远高于普通处理试样的电流密度 $371 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 和未处理试样的电流密度 $189 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$,图3中的插图为此阳极板的发光照片,亮度和发光均匀性远高于文献^[7]的报道.这一结果说明,高温烧结和等离子轰击对于提高 CNTs 薄膜阴极的场发射特性有明显的作用.

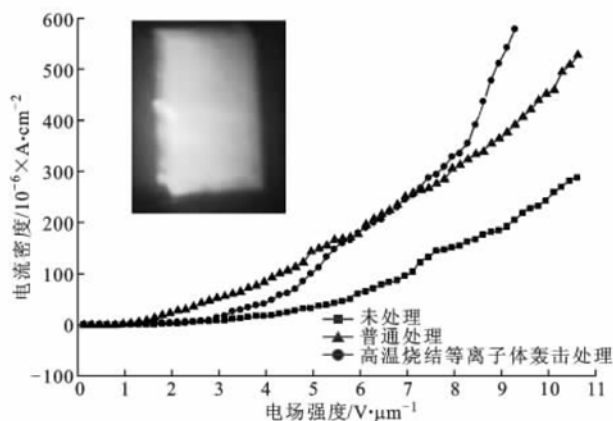


图3 3种不同 CNTs 薄膜阴极场发射特性曲线

图4是丝网印刷 CNTs 薄膜的3种不同试样的电流密度衰减曲线. CNTs 薄膜的起始场发射电流密度为 $200 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$,用电流的衰减表征其场发射性能的稳定性.从整体上看,3种试样的电流密度都随时间呈现先增加后下降的趋势,只有电流密度衰减的起始时间和幅度不同.当实验进行到 200 min 时,未处理试样和普通处理试样的电流密度分别下降了 $19.9 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 和 $4.0 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$,而高温烧结和等离子体轰击处理的试样电流密度基本没有下降,电流密度波动也较小.因此,高温烧结和等离子体处理能显著地改善丝网印刷 CNTs 薄膜阴极的场发射电流稳定性和寿命.

2.3 机理分析

2.3.1 CNTs 薄膜场发射性能增强机制 经 596

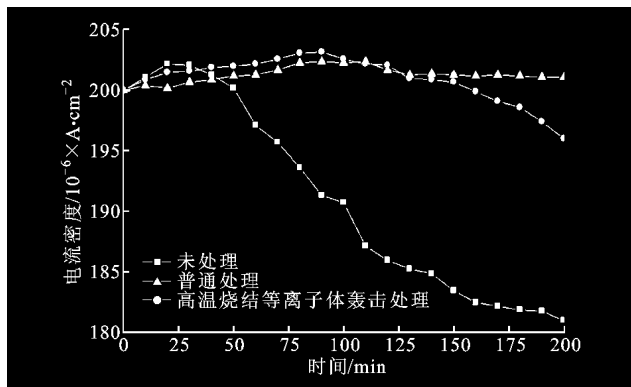


图4 3种不同的丝网印刷CNTs薄膜的电流密度衰减曲线

℃高温烧结和等离子体轰击的CNTs薄膜阴极,场发射能力可以从发射体势垒的降低和发射点数量的增加两个方面得以增强.从势垒的角度讲,CNTs薄膜阴极在场发射中,电子从阴极电极到真空要克服两道势垒,即CNTs与银电极界面的势垒和CNTs与真空之间的势垒^[12],小的势垒必然导致高的场发射电流密度.在本文实验中,采用高温烧结法能更好地促使CNTs表面上有机粘合剂分解和蒸发,并且动态的真空气流能阻止有机粘合剂再沉积.因此,CNTs与真空之间势垒能得到有效降低.其次,高温烧结时,CNTs很容易被高温条件下具有低表面张力的银润湿和填充,CNTs的一端被埋在银电极中时,另一端形成有效的发射点,改善了CNTs与银电极的界面接触,降低了界面的接触电阻,减小了CNTs与银电极之间界面的势垒.从发射点的数量上分析,高温烧结的CNTs薄膜阴极更容易暴露有效的发射点,同时过于突出的CNTs尖端和弧体被等离子体烧毁后形成新的发射点.假如单个发射点的发射电流一定,发射点的数量增加将引起发射电流密度的增大.在图3中,与普通处理和未处理试样相比,高温烧结等离子处理的CNTs薄膜阴极在应用场强高于 $4.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时电流密度增加很快,就是因为其高的发射点数目对场发射电流密度的贡献占主导地位,导致发射电流增大.

2.3.2 CNTs薄膜场发射寿命及均匀性改善机理

普通处理和未处理的印刷CNTs薄膜阴极在界面处,CNTs主要以范德华力粘附电极的表面,强大的静电场容易导致CNTs的拔出和脱落,造成电流的拖延和电弧的出现^[13].经过高温烧结后的CNTs薄膜阴极,CNTs被熔融的银润湿形成较强粘附力.这种粘附力不仅能减少由于CNTs被拔出和脱落而造成器件的不稳定性及烧毁概率,而且也能形成低的界面接触电阻,减少界面处CNTs与电极之间

隧道效应产生的焦耳热,降低了CNTs烧毁而产生的电流波动和电流衰减.经等离子体处理的CNTs薄膜阴极,由于超长的或过于突出的CNTs尖端被高频率和高强度的等离子体烧毁,因而容易形成一个更为平整的发射体.平整的CNTs薄膜阴极更有利于增强发射点开启电压的一致性和改善场发射电流的均匀性,也降低了超长CNTs被电场牵伸而导致阴阳极板间发生短路的概率.因此,高温烧结等离子体处理能明显提高丝网印刷CNTs阴极的寿命和发射电流的均匀性.

3 结 论

本文提出一种能有效地改善CNTs薄膜阴极场发射性能的高温烧结和等离子体轰击的后处理方法,从薄膜的表面形貌、场发射电流密度和场发射稳定性3个方面证明了本文后处理方法的可行性和有效性.薄膜表面分析表明:CNTs薄膜经该方法处理后表面上的有机粘合剂得到充分地分解和蒸发,发射点的密度高于 10^8 cm^{-2} ;CNTs与电极界面处被熔融的银润湿和填充;超长的或过于突出的CNTs尖端被高能等离子体烧毁形成新的发射点.场发射性能测试表明:经高温烧结和等离子处理的CNTs薄膜具有较快的电流密度增长速度,在场强为 $9.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时达到 $527 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$;点亮200 min后,起始电流密度为 $200 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$,基本没有衰减.因此,高温烧结和等离子处理能有效地改善丝网印刷CNTs薄膜阴极的场发射特性,对CNTs薄膜阴极场发射器件的发展具有重要的意义.

参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354 (6348): 56-58.
- [2] KIM J M, CHOI W B, LEE N S, et al. Field emission from carbon nanotubes for displays [J]. Diamond Related Mater, 2000, 9(3/6): 1184-1189.
- [3] 王琪琨,朱长纯,田昌会,等.纳米管场发射阴极的厚膜工艺研究 [J]. 电子器件,2004, 27(4): 543-546. WANG Qikun, ZHU Changchun, TIAN Changhui, et al. Study of thick film process for carbon nanotubes field emission cathode [J]. Chinese Journal of Electron Devices, 2004, 27(4): 543-546.
- [4] TANEMURA M, IWATA K, TAKAHASHI K, et al. Growth of aligned carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition; optimization of

- growth parameters [J]. J Appl Phys, 2001, 90 (3): 1529-1533.
- [5] LI Juntao, LEI Wei, ZHANG Xiaobing, et al. Field emission characteristic of screen-printed carbon nanotube cathode [J]. Applied Surface Science, 2003, 220 (1/4): 96-104.
- [6] WANG Qikun, ZHU Changchun, SHI Yongsheng. Field emission from thick carbon nanotube film on Si substrate [J]. Surf Interface Anal, 2004, 36 (5/6): 478-480.
- [7] 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): 863-865.
- 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): 863-865.
- [8] VINK T J, GILLIES M, KRIEGE J C, et al. Enhanced field emission from printed carbon nanotubes by mechanical surface modification [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(17): 3552-3554.
- [9] JO S H, TU Y, HUANG Z P, et al. Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(20): 3520-3522.
- [10] KIM D H, YANG H S, KANG H D, et al. Novel emission degradation behavior of patterned carbon nanotubes by field emission [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 368(3/4): 439-444.
- [11] DUJARDIN E, EBBESEN T W, HIURA H, et al. Capillarity and wetting of carbon nanotubes [J]. Science, 1994, 265(5180): 1850-1852.
- [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.
- [13] CHENG Yuan, ZHOU Otto. Electron field emission from carbon nanotubes [J]. Comptes Rendus Physique 2003, 4(9): 1021-1033.

(编辑 刘杨)