

特约专栏

基于全印刷技术的四针状氧化锌 表面传导场发射器件

张永爱, 林锴杭, 吴朝兴, 郭太良

(福州大学物理与信息工程学院, 福建 福州 350002)

摘要: 利用全丝网印刷技术制备四针状氧化锌表面传导场发射器件, 并测试其场发射性能。SEM 表明所合成的四针状氧化锌均匀地沉积在阴栅间隙, 形成传导层。场发射测试结果表明, 随着阳极电压增高, 阳极电流增大, 开启电压降低。当阳极电压为 2 400 V 时, 器件的开启电压降为 70 V; 栅压为 120 V 时, 器件最高亮度达 550 cd/m²。对器件进行 450 min 的电流稳定性跟踪测量, 其阳极电流波动在 4% 以内, 表明该器件具有良好的场发射稳定性。

关键词: 四针状氧化锌; 印刷电子; 表面传导; 场发射; 丝网印刷

中图分类号: O462.4, TN105 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)03-0151-05

Study of Tetrapod-Like Zinc Oxide Based Surface-Conducted Field Emission Device Fabricated by Screen-Printing

ZHANG Yongai, LIN Tihang, WU Chaoxing, GUO Tailiang

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Surface-conducted field emission devices based on tetrapod-like zinc oxide (T-ZnO) emitter have been successfully fabricated by screen-printing, and the field emission properties were investigated. The SEM images showed that the as-synthesized T-ZnO deposited uniformly in the gap between cathode and gate electrode forming conducting layer. The field emission measurement results showed that with the increase of anode voltage, anode current of the device became larger, while turn-on voltage became smaller. The turn-on voltage was 70 V when the anode voltage was set to 2 400 V. The maximum brightness of the device reached 550 cd/m² when the gate voltage was 120 V. A measurement of the emission stability was carried out, and the emission current fluctuation was smaller than 4% during the 450 min, which indicated that the field emission device had a good field emission stability.

Key words: tetrapod-like zinc oxide; print electronics; surface-conduction; field emission; screen-printing

1 前言

表面传导场致发射 (Surface-Conducted Emission, SCE) 是一种三极式场致电子发射形式, 它的工作原理是利用在两个电极之间施加电压, 电子从一个孤岛发射到下一个孤岛, 实现了表面传导, 孤岛之间传导的电子有一部分在阳极电压的牵引下到达阳极, 形成发射电流, 实现了表面传导发射^[1-3]。然而, 这种薄膜型表面

传导电子发射器件的制作工艺复杂, 成本高。

印刷电子是指利用各种印刷技术, 形成电子元器件和电路的电子产品。由于采用薄膜材料和全印制工艺可以有效降低产品成本, 因此印刷电子将是电子学发展的下一个浪潮^[4]。新一代场发射显示器件主要是以全丝网印刷技术的应用为标志。丝网印刷技术使得场发射显示器件的制备流程简单化, 成本大幅度降低, 并且可以实现大面积制备, 使得场发射显示器件更具有竞争力。

本文采用全丝网印刷技术制备场发射器件的阴阳基板, 将四针状氧化锌 (Tetrapod-Like Zinc Oxide, T-ZnO)^[5-6]浆料精确地沉积在具有平栅型结构的阴栅电极间隙中, 使其作为一种表面电子传导材料, 制成一种平栅型 ZnO-SCE 场发射器件。利用 SEM 对所合成四针状氧化锌纳米材料进行了详细的表征和讨论, 并研究平栅型 ZnO-SCE 的场发射性能。

收稿日期: 2014-02-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61306071); 福建省自然科学基金资助项目(2013J01236); 福州大学科技发展基金(2013-XQ-41)

第一作者: 张永爱, 男, 1977年生, 副研究员

通讯作者: 郭太良, 男, 1963年生, 教授, 博士生导师, Email: gtl@fzu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.03.04

2 实验方法

2.1 T-ZnO 的制备

将 10 g 锌粉(纯度大于 99.9%)置于去离子水中,室温下浸泡 24 h,然后在 105 °C 下干燥 6 h。用研钵对干燥后的锌粉进行研磨,然后将锌粉置于烧杯中,加入一定量双氧水溶液(质量分数为 0.6%),并从室温逐渐加热到 60 °C,最后冷却用去离子水冲洗干净并烘干,得到陈化处理过的锌粉。以流量 300 SCCM 通入保护气体氩气 30 min,以便把石英管中的残余空气、管壁上的潮湿气体赶出。待管式硅钼棒加热炉升温到预设的温度 900 °C 且系统稳定后,将经过陈化的锌粉盛放在陶瓷舟内,将陶瓷舟快速推入石英管中,保温 3 min 后将陶瓷舟拉出石英管,冷却到室温,可以看到陶瓷舟上长满了白色的棉花状物质,即四针状氧化锌。

2.2 阴极板的制作

2.2.1 电极的制作

阴极板的制作主要包括栅极、阴极制作及 T-ZnO 的转移。此过程完全采用丝网印刷工艺,其特点为工艺流程简单、操作方便灵活。阴极和栅极的印刷浆料采用导电银浆。在干净的玻璃基底上形成平栅型表面传导场发射器件的栅极、阴极,其中阴栅电极的间隙宽度为 200 μm 。

2.2.2 T-ZnO 的转移

首先将 T-ZnO 配成可用于印刷的浆料,以松油醇和乙基纤维素的混合溶液为有机溶剂,其质量比为 97.5%:2.5%。将这些有机溶剂与 T-ZnO 调配成印刷浆料,有机溶剂与 T-ZnO 的比例为 5 g:100 ml。然后机械搅拌 12 h,使 T-ZnO 能够较均匀地分散在有机载体中。转移过程采用丝网套印技术并借助 CCD 图像传感器,可以精确地将 T-ZnO 浆料沉积到阴栅电极的间隙,以实现表面电子传导效应。阴栅电极间隙的宽度为 200 μm ,所采用的网版图形宽度必须比间隙宽度略小,为 100 μm 。为了去除 T-ZnO 浆料中的有机溶剂,提高 T-ZnO 的发射稳定性,需要对转移好 T-ZnO 的阴极板进行热处理,即将阴极板放进马弗炉里焙烧,在 300 °C 保温 30 min。

2.3 阳极板的制作

场致电子发射器件中阳极板的主要作用是用来收集阴极发射出来的电子,使显示屏发光。由于氧化铟锡(ITO)具有高的可见光透过率和高的导电率,因此阳极板的电极直接采用 ITO 薄膜电极,并在其表面印刷荧光粉。在 ITO 玻璃超声清洗烘干之后,采用光刻技术制作图形化的 ITO 透明电极。为了防止封接框外阴阳极板电

极之间产生打火现象,按照阳极板尺寸切割的 ITO 玻璃并不能直接用来涂敷荧光粉,必须先进行刻蚀,即只保留所需要涂敷荧光粉处的 ITO 膜。在本实验中荧光粉直接采用阴极射线管用高压荧光粉。利用丝网印刷进行荧光粉的转移,将印刷好荧光粉阳极板放入烘箱中进行高温焙烧,烧结温度为 450 °C。其目的之一是烧除荧光粉中大量的有机溶剂,使得荧光粉定型并且避免有机溶剂对荧光粉发光的影响;二是由于有机溶剂饱和蒸汽压很高,高温焙烧可以避免有机溶剂影响器件的显示寿命和效果。

2.4 T-ZnO 表征与器件场发射性能测试

采用 HITACHI S-3000N 型扫描电镜对 T-ZnO 样品进行形貌表征。采用场发射测试系统对 ZnO-SCE 的场发射性能进行测试,测试系统真空度为 5.0×10^{-4} Pa。将阴极板正面向上放置,在其上面无电极的四个角落放置 500 μm 高度的玻璃条作为隔离子,使阴极板与阳极板保持一定的距离。然后将制备好的阳极板正面向下放置,其中荧光粉区域应与阴极板的电子发射区域相对准。最后用夹子将阴极板与阳极板夹紧,以防止隔离子移动。其详细结构如图 1 所示。在阳极板施加阳压,为平栅型表面传导场发射阴极阵列提供一个外加电场,在栅极施加栅压,起调控作用。采用美国 Agilent 34401A 型万用表测试样品的场发射 $I-V$ 特性。

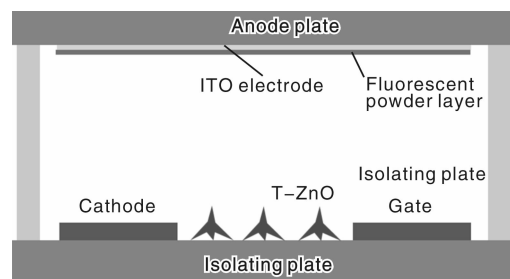


图 1 场发射器件结构图

Fig. 1 Structure of the field emission device

3 结果与讨论

3.1 SEM 分析

图 2 为所制备的四针状氧化锌的 SEM 照片。四针状氧化锌宏观上为白色松软状物质,微观上为 1 个中心体和 4 个从中心体伸出的针状体晶须,晶体结构属于六方晶系纤锌矿结构,任意 2 个针状体之间的夹角为 109 °,针状晶须长度为 3 ~ 10 μm 不等。这些针状晶须从基部到尖端直径逐渐减小,尖端直径为纳米量级,符合场发射体尖端效应的要求。

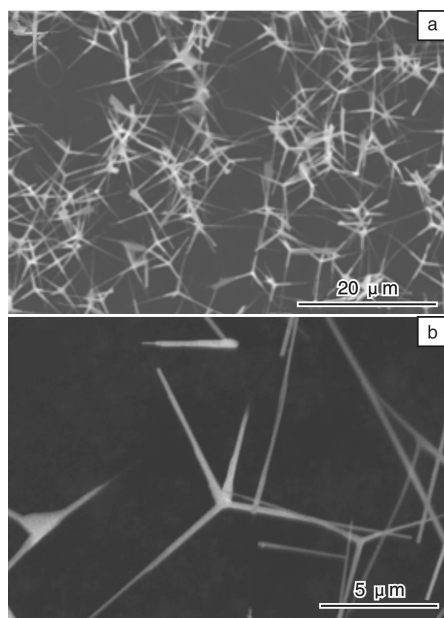


图 2 制备的四针状氧化锌 SEM 形貌图(a)及局部放大图(b)
Fig. 2 SEM image of the as-synthesized T-ZnO(a) and high magnification image (b)

图 3 为印刷烧结完后 T-ZnO 在阴极板上的分布形貌。从图 3a 可以看到大量的 T-ZnO 在阴栅间隙区域相对均匀的分布，且实际上在套印的过程中，T-ZnO 浆料会扩散到阴栅电极的边缘。因为氧化锌是半导体，即使印刷的四针状氧化锌相互交叉，并且扩散到阴栅电极

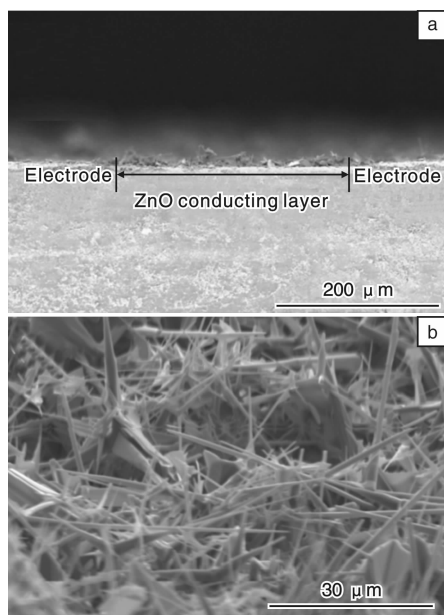


图 3 ZnO-SCE 器件的阴极板侧面(a)及沉积在电极间隙的 T-ZnO(b)的 SEM 照片
Fig. 3 SEM image of cathode plate side-view of the ZnO-SCE device(a) and SEM image of the T-ZnO deposited in the gap between gate and cathode(b)

的边缘，也不会造成阴栅短路。其突出的优点是阴、栅电极边缘探出的四针状氧化锌，可有效的降低栅控电压。观察印刷烧结完后 T-ZnO 在阴极板分布形貌，如图 3b 所示，可以清晰显示出大量的 T-ZnO 纵横交错地沉积在玻璃基底上，其中许多 T-ZnO 发射尖端垂直朝上指向阳极，尖端直径小于 30 nm，这种独特的四针状形貌结构是理想的电子场发射单元。我们认为 T-ZnO 这种特殊的形貌结构为器件稳定有效的工作提供了有利条件。

3.2 场发射性能测试

在本实验中，初始阳压定为 1 200 V，每次增大 300 V，得到一组不同阳压下的场发射测试结果，如图 4 所示。可以看出，随着阳压逐渐升高，器件的开启电压随之下降，这从各条曲线的拐点向左移动可以得出。当 U_a 分别为 1 200 V 和 1 500 V 时，开启电压即曲线拐点比较模糊， U_g 增加到 100 V 以上才有明显的场发射电流。当 U_a 为 1 800 V 时，开启电压即拐点已经明显出现，且开启电压降至 90 V 左右，阳极电流越来越大，且增加的幅度也越来越大。当 U_a 分别为 2 100 V 和 2 400 V 时，开启电压进一步下降为 80 V 和 70 V 左右，拐点后的阳流呈直线上升，开启区和关闭区界限明显，这说明该平栅型 ZnO-SCE 场发射器件具有良好的栅控效果。

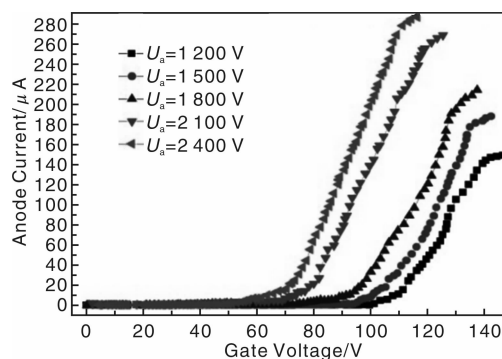


图 4 不同阳压下的 I_a - V_g 特性曲线
Fig. 4 I_a - V_g curves with various anode voltage

由图 3 可知，丝网套印后有一些氧化锌扩散到阴栅电极的边缘。阴极电极边缘的 T-ZnO 材料、金属电极和真空之间会形成一种三合点。在这种三合点周围的电场能达到很高，这有助于电子的场发射。并且 T-ZnO 表面尖锐的突起点也会形成高场强，在阳压的作用下也很容易使电子发射，对电子发射效率的提高也有帮助。我们从电场强度角度来解释阳压变化对平栅型 ZnO-SCE 场发射器件的影响。随着阳压的提高，阴极电极边缘附近的竖向场强 E_n 变强，T-ZnO 上空形

成的电场强度也增强, 阴极和 T-ZnO、T-ZnO 和真空的界面势垒均会降低, 电子就容易从 T-ZnO 中发射出来, 在氧化锌传导层中传导, 即从一个氧化锌的支脚传到另一个氧化锌的支脚。在该过程中, 由于竖向场强 E_n 的作用, 电子很容易脱离原来的传输方向, 发生散射, 从而被阳极吸引形成阳流, 所以开启电压随着阳压的增大而降低了。

栅极电压的调控作用是三极结构场发射器件最重要的参数, 因此我们首先研究当阳极电压为定值时, 栅压对阳极和栅极电流的调控作用。实验参数不变, 图 5 为阳压 2 100 V 时测得的平栅型 ZnO-SCE 的电流-电压 ($I-V$) 曲线图, 黑色曲线为阳极电流随栅压变化的 $I-V$ 曲线, 红色曲线为栅极电流随栅压变化的 I_g-V_g 曲线。从图 5 可以看出, 栅极电压的调控作用明显, 而且栅控电压较低。栅极电压在 80 V 范围内, 栅流和阳流很微弱, 说明此时阴极还未发射电子; 当栅极电压大于 80 V 时, 栅极电流和阳极电流先缓慢增大, 到电压增大至 100 V 后, 电流迅速增大, 此时 T-ZnO 材料在场致发射作用下发射大量电子, 电子大部分被栅极吸收, 只有一小部分发射到阳极板上; 当电压大于 100 V 以后, 阳极电流几乎呈直线状增大; 栅极电流则增加缓慢, 趋于饱和。

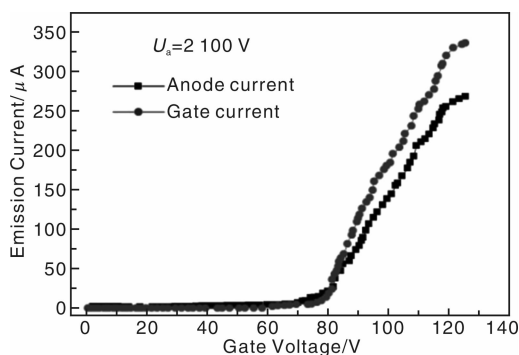


图 5 阳极电压为 2 100 V 时 I_a-V_g 与 I_g-V_g 曲线图

Fig. 5 I_a-V_g and I_g-V_g curves in given anode voltage 2 100 V

从器件的发光效果同样也可以说明栅极的调控作用。图 6 为在阳极电压为 2 100 V 的条件下, 平栅型 ZnO-SCE 场发射器件在不同栅极电压下的发光效果。从图 6a 可以看出, 栅压在 100 V 时, 屏上大部分已经出现了亮点, 可以判断栅极电压已经开始起调控作用; 另外图片有些区域的亮度比周围区域高, 这表明这些区域的电子发射很强, 而其他区域的电子发射则受到抑制, 无法发光。分析认为这是由于丝网印刷过程中 T-ZnO 层表面凹凸不平造成的, 其中突起的地方周围场强较高, 比较容易引起场发射。栅压在从 100 V 增大到 120 V 以上, 器件实

现了全屏发光, 并且发光比较均匀, 如图 6b 所示, 最终的亮度稳定在 550 cd/m^2 左右。

当阳压为 2 100 V, 栅压为 120 V 时, 我们对平栅型 ZnO-SCE 场发射阴极阵列进行了 450 min 左右的电流稳定性跟踪测量, 即测量其发射电流随时间变化的情况, 以此来判定器件工作的稳定性。实验结果表明, 其电流由初始阶段的 260 μA 下降至 245 μA , 并在 245 μA 上下有 4% 的波动, 如图 7 所示。器件的发光强度没有明显衰减现象, 表明该器件工作状态较为稳定。

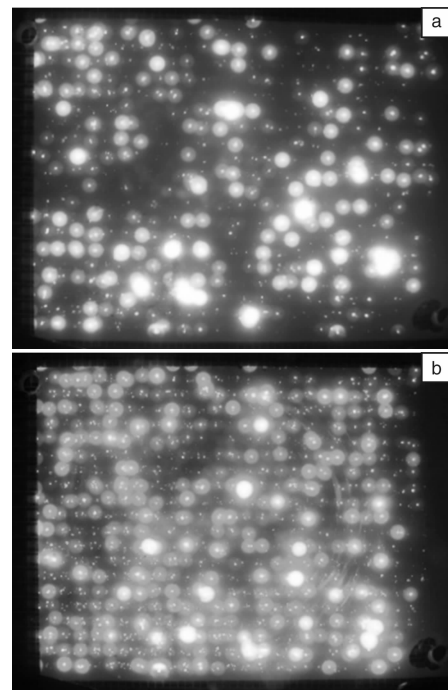


图 6 栅压为 100 V (a) 与 120 V (b) 的器件发光图

Fig. 6 Device emission images under 100 V (a) and 120 V (b) gate voltage

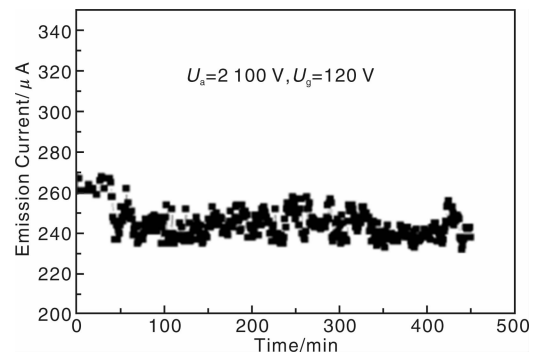


图 7 电流发射稳定性图

Fig. 7 Field emission stability of the device

4 结 论

当阳压增至 2 400 V, 平栅型 ZnO-SCE 场发射器件

