

文章编号:1007-2780(2009)03-0399-05

应用于液晶显示器的场发射背光源制备

陈秀云,叶 芸,郭太良*

(福州大学 物理与信息工程学院,福建 福州 350002,E-mail:yunxiuc@163.com)

摘 要: 对应用于 LCD 的不同于传统管状背光源的新型面状场发射背光源(FE-BLU)的制备技术进行了研究。将表面改性碳纳米管(CNTs)丝网印刷于金属 Ag 精细电极上形成碳纳米管阴极,利用透射电镜与扫描电镜表征了 CNTs 及阴极的表面形貌。采用有机溶剂高压气流法对阴极进行表面处理,并真空封装成 25.4 cm(10 in)的 CNTs FE-BLU 器件。测试结果表明,表面处理后阴极场发射电流密度得到明显提高,器件亮度可达 5 860 cd/m²,均匀性为 82%,持续发射 35 h 后,发射电流无明显衰减。

关 键 词: 碳纳米管; 场发射; 背光源
中图分类号: TN383 **文献标识码:** A

1 引 言

液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD)以其超精细显像画质、轻薄便携、低功耗和长寿命等优点而占领了大部分平板显示器市场。背光源是 LCD 的重要组成部件,其制造成本及性能已成为决定 LCD 竞争力高低的关键因素,是当前业内工程技术人员研究的热点之一^[1-3]。相对于成熟的冷阴极荧光灯(CCFL)、外部电极荧光灯(EFL)和热阴极荧光灯(HCFL)这些管状光源,场致发射背光源(Field Emission-Backlight Unit, FE-BLU)是一种新型面状光源,具有发光效率高、功耗低、寿命长、厚度薄和调节方便等优点,对于 80 cm (32 in)以上的大面积 LCD 显示器而言,其优势更为显著。

现在,国内外很多研究机构和公司都在从事 FE-BLU 的研究开发。采用碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)作为阴极电子发射材料^[4-6],最早开发出碳纳米管 FE-BLU 的是 NHK 公司,随之韩国三星电子、日本伊势电子、Dialight 公司、美国 Motorola 及 Nano-Proprietary 公司等投入投入到 FE-BLU 的研发行列中^[7]。J. M. Kim^[8]等人研制的 CNTs FE-BLU 发光亮度为 1 800

cd/m²,连续工作时间达 1 500 min;国内西安交通大学朱长纯研究小组采用丝网印刷技术制备了 12.7 cm(5 in) 的 CNTs 场发射阴极^[9],主要应用于场致发射显示器;台湾工研院电子所开发的 50.8 cm(20 in)碳纳米管 FE-BLU,虽然亮度高于 5 000 cd/m²,但均匀性较差,低于 70%。

本文采用场发射特性优异的 CNTs,经表面改性后以其制备出场发射阴极,通过有机溶剂高压气流法对阴极表面进行了处理,改善了阴极的场发射特性,经真空封装后获得了性能较好的 FE-BLU 器件。

2 实 验

采用深圳纳米港公司以浮动床催化法制备生长的 CNTs 粉料(纯度>95%),进行强酸表面改性后,与自制有机浆料及微量添加剂配制成浓度为 0.04 g/mL 的 CNTs 浆料,利用球磨机(南京科析公司,XQM-2)对 CNTs 浆料进行球磨分散,时间为 7 h,最后用高密度网过滤 CNTs 浆料。采用丝网印刷技术将过滤后的 CNTs 浆料印刷到带有金属 Ag 电极的玻璃基底上,电极宽度为 400 μm,间距为 200 μm。经 420 ℃烧结,待自然冷却后,将有机溶剂经高速喷枪喷出形成 0.35 MPa

收稿日期:2008-10-20; 修订日期:2008-11-10

基金项目: 国家“863”重大专项(No. 2008AA03A313);福建省科技重大专项专题(No. 2004HZ01-2);福州大学博士基金(No. 826369)

* 通讯联系人,E-mail:gtlfzu@yahoo.com.cn

高压气流,快速清洗 CNT 阴极表面 30 s,然后用高纯氮气吹干并进行 380 ℃再烧结,获取处理后的 CNT 阴极。最后,将 CNT 阴极与涂覆有绿色荧光粉的 ITO 膜玻璃基板用低熔点玻璃封接,间隙为 450 μm。在真空度达到 3×10^{-5} Pa 时,在真空封离系统内封装制得 25.4 cm(10 in) CNTs FE-BLU 原型器件。

CNTs 及阴极表面形貌采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM,FEI S-TWIN 200 kV)和扫描电子显微镜(SEM,HITACHI S-3000N)进行观察。对未处理及经过有机溶剂高压气流法处理的 CNT 阴极样品,采用二极管结构在 3×10^{-5} Pa 真空室里进行场发射测试。对封装的 CNTs FE-BLU 原型器件采用扫描驱动测量,用屏幕亮度计(ST-86LA)表征器件的发光亮度。

3 结果与讨论

3.1 CNTs 表面改性分析

图 1 为单根 CNT 表面改性后的 TEM 图,图中的碳纳米管为多壁碳纳米管,直径约为 12 nm。图 1(a)为经过强酸表面改性过的 CNT 表面形貌图,外观呈现纳米节结构,这是因为 CNTs 粉料在酸化过程中受到强酸腐蚀,使得外层管壁产生

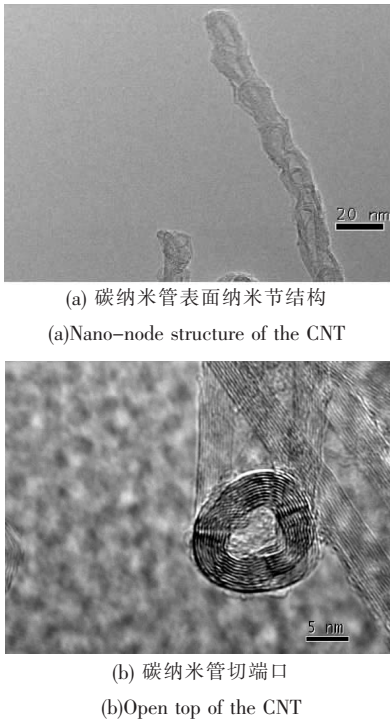


图 1 碳纳米管 TEM 形貌图

Fig. 1 TEM images of CNT after chemical modified

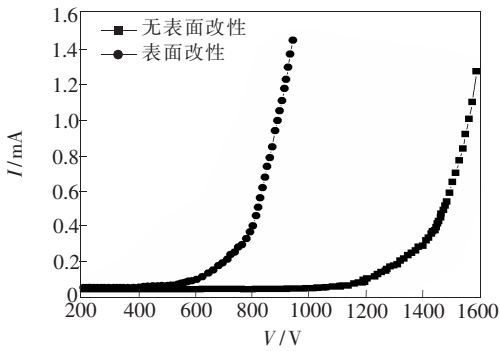


图 2 碳纳米管表面改性前后的 I - V 特性

Fig. 2 I - V characteristics of CNTs as function of chemical modified

许多缺陷甚至被剥落,随酸化加强管体上缺陷增多,形成纳米节点。此外,原有的一部分缺陷将被进一步刻蚀,并往内层管壁延伸,最后管体被切断,形成如图 1(b)所示的切端口,使 CNTs 长度变短。图 2 为表面改性前后 CNTs 的场发射 I - V 特性图,表面改性后场发射驱动电压由 1 500~1 600 V 下降到 800~900 V,表明 CNTs 经表面改性后场发射性能得到显著增强。本文采用丝印技术制备 CNT 阴极,绝大多数 CNTs 以平卧方式与金属 Ag 电极接触,几乎无法实现 CNTs 直立式针尖发射。因此,经过强酸表面改性产生的纳米节点及切端口将作为丝网印刷 CNT 阴极电子发射的主要来源,纳米节点越多就越有利于 CNTs 的电子发射。

3.2 CNT 阴极表面的有机溶剂高压气流法处理

图 3 为 CNT 阴极表面形貌 SEM 图。图中 CNTs 几乎平卧于衬底,只有极少数是直立在衬底上,阴极依靠 CNTs 管体上众多纳米节点及切端口发射电子,这与 CVD 定向生长的 CNT 阵列截然不同^[10-12]。图 3(a)是未处理时的 CNT 阴极表面形貌图,阴极表面 CNTs 分布疏密不匀,大部分 CNTs 被残留浆料包覆并粘结成块,这些残留浆料将不利于阴极电子发射。为此,本文提出有机溶剂高压气流法对 CNT 阴极进行表面处理,即采用对丝印浆料具有一定可溶性的有机溶剂,在喷枪高压气流推动下高速吹洗阴极表面。图 3(b)是有机溶剂高压气流法处理后的阴极表面形貌,可以看出,经过处理的阴极表面 CNTs 分布均匀,几乎无残留浆料。这是因为 CNTs 浆料粘结块被有机溶剂逐渐溶解,同时阴极表面弱

附着的 CNTs 在高速气流作用下被冲洗脱落, 待高纯 N_2 吹干并二次烧结后即得到粘结性好、表面洁净度高的 CNT 阴极。

在传统的 CNT 阴极表面后处理方法中, 等离子轰击成本较高, 机械破碎处理易造成 CNTs 损伤^[13], 胶带粘拔处理因留有残胶而引入污染^[14]。本文采用的有机溶剂高压气流法具有成本低、无损伤、洁净度高等优点, 且目前未见有相关文献报道。为去除所引入的有机溶剂及提高 CNTs 与电极的粘结力, 高压吹洗后的 CNT 阴极必须进行二次烧结。

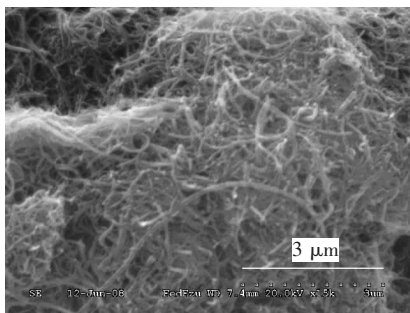
图 4 是处理前后 CNT 阴极场发射电流密度

与电场强度 (J - E) 曲线图。可以看出, 处理后的场发射电流密度随电场强度增加而呈指数形式快速上升。在电场强度 $E > 3.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 未经处理的 CNT 阴极场发射电流密度缓慢上升, 而处理后则陡峭上升, 曲线斜率明显增大。但在电场强度 $E < 3.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 处理后 CNT 阴极场发射电流密度稍微偏小, 这可能是未经处理的 CNT 阴极上表面存有部分长度较短, 且不团聚无包覆的 CNTs, 使得较低电场强度时即可发射电子。而经过有机溶剂高压气流法处理后, 这部分 CNTs 多数被高压气流冲洗脱落, 以至于低场强时场发射电流密度相对偏小。

对于采用有机溶剂高压气流法可有效改善 CNT 阴极场发射性能的机理, 可以依据接触界面势垒理论加以分析。电子从导电衬底发射到真空中需要克服衬底-碳纳米管界面势垒和碳纳米管-真空势垒, 不管哪个势垒的变化, 都对场发射电流产生很大影响。金属 Ag 电极与 CNTs 的费米能级 E_F 高度不同, 在二者接触时便形成一个界面势垒, 要实现电子从 Ag 电极到 CNTs 输运, 必须要克服该势垒高度。而丝网印刷烧结后的阴极, 一方面, Ag 电极与 CNTs 之间往往存有厚厚的粘结浆料, 使得二者接触界面势垒高度由于粘结浆料的存在而增加, 且粘结浆料厚薄不均造成接触界面势垒高低不等; 另一方面, 阴极表面也留有少量浆料残渣包覆在 CNTs 纳米节结构表面, 一定程度上增高了碳纳米管-真空势垒。有机溶剂高压气流法处理后, Ag 电极与 CNTs 之间的粘结浆料因被有机溶剂溶解而厚度减小且表面平整度提高, 进而降低了 Ag 电极与 CNTs 间的势垒高度, 便于二者形成欧姆接触。欧姆接触可以提高二者间的隧穿电流, 而且促使二者在工作过程中保持良好的导电导热性能, 有利于延长阴极工作寿命。同时, 纳米节结构表面覆盖的浆料残渣被吹洗干净, 碳纳米管-真空势垒高度也得到降低。这样, 通过有机溶剂高压气流对 CNT 阴极表面进行处理就实现了衬底-碳纳米管以及碳纳米管-真空双势垒高度的降低, 使得在相同外加电场下电子更容易被发射到真空中, 从而有效提高了阴极场发射电流密度。

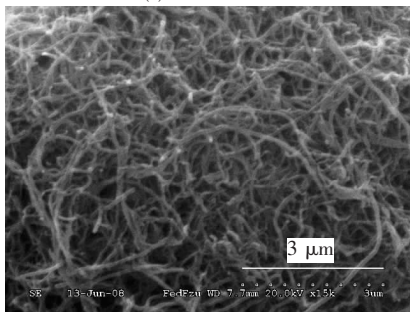
3.3 器件性能

图 5 是封装的 CNTs FE-BLU 器件原型图, 其对角线尺寸为 25.4 cm (10 in), 当外加电场强



(a) 未处理

(a) Non-treated



(b) 经有机溶剂高压气流法处理后

(b) Treated by high pressure airflow with organic solvent

图 3 碳纳米管阴极 SEM 表面形貌图

Fig. 3 SEM images of the CNT cathodes

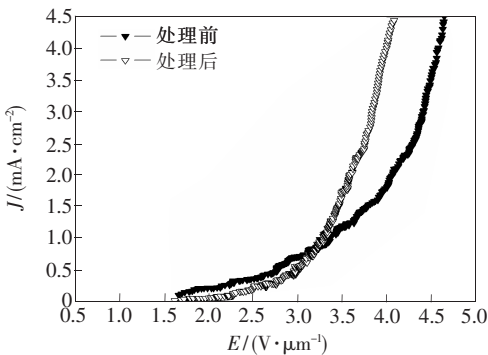


图 4 碳纳米管阴极场发射 J - E 曲线

Fig. 4 J - E curves of the CNT cathodes

度为 $3.76 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,器件亮度可达 $5\,860 \text{ cd}/\text{m}^2$ 。通过测量发光面上 3×3 阵列点亮度值,即 9 个发光亮度值 $B_i (i=1,2,\cdots,9)$,并由公式 $N=1-\frac{B_{\max}-B_{\min}}{\frac{1}{9}\sum_{i=1}^9 B_i}\times 100\%$ 计算得出该器件发光均匀性为



图 5 FE-BLU 器件封装原型图

Fig. 5 Prototype of the fabricated FE-BLU

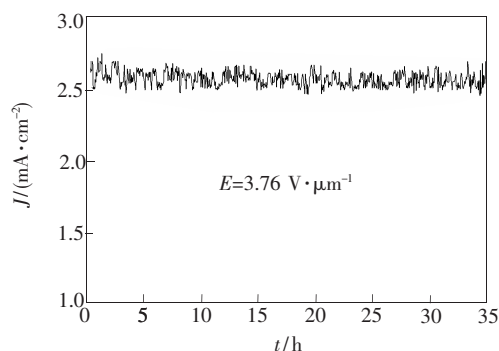


图 6 FE-BLU 器件场发射稳定性

Fig. 6 Field emission stability of the FE-BLU

82%。

通过扫描电路驱动,测量 CNTs FE-BLU 器件场发射电流密度的波动性随着时间的变化,测定了器件稳定性,如图 6 所示。电场强度固定为 $3.76 \text{ V}/\mu\text{m}$,对器件长达 35 h 的连续测量,其电流密度始终在 $2.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 上下波动,波动范围在 $\pm 5\%$ 以内,期间没有发现电流明显衰减迹象,表明器件具有寿命长、稳定性高的特性。

4 结 论

采用强酸表面改性的 CNTs 具有纳米节及开口结构,是 CNTs 的主要发射点来源。利用丝网印刷技术制备 CNT 阴极,采用有机溶剂高压气流法对 CNT 阴极进行表面处理,处理后的 CNT 阴极表面洁净无残留浆料,CNTs 分布均匀,CNTs 与 Ag 电极接触界面得到改善。对未处理和处理后的 CNT 阴极进行场发射测试,结果表明,经有机溶剂高压气流法处理的 CNT 阴极具有更强的场发射能力,场发射电流密度得到有效提高,并随电场强度的增加而陡峭上升。利用真空低玻封接,获得了对角线为 25.4 cm (10 in) 的 CNTs FE-BLU 原型器件,对器件进行了长达 35 h 的连续测试,电流密度仅在 $\pm 5\%$ 范围内波动,亮度达 $5\,860 \text{ cd}/\text{m}^2$,均匀性为 82%。CNTs FE-BLU 在高亮度、大尺寸的 LCD 背光源方面有非常好的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] Kwak M G, Han J I, Kim W K, *et al.* Mercury-free 18 inch flat fluorescent lamp with good uniformity [J]. *J. Society for Information Display*, 2002, 10(2):179-181.
- [2] Blom S M P, Huck H P M, Cornelissen H J. Towards a polarized light-emitting backlight: micro-structured anisotropic layers [A]. *J. Society for Information Display*, 2002, 10(3):209-213.
- [3] 刘敬伟,王刚,马丽,等. 大尺寸液晶电视用 LED 背光源的设计与制作 [J]. *液晶与显示*, 2006, 21(5):539-544.
- [4] Talin A A, Dean K A, Jaskie J E. Field emission displays: A critical review [J]. *Solid-State Electronics*, 2001, 45: 963-976.
- [5] Silva S R P, Carey J D, Chen G Y, *et al.* Nanoengineering of materials for field emission display technologies [J]. *IEE. Proc. Circuits. Devices. Syst.*, 2004, 151 (5):489-496.
- [6] Wang Qilong, Wang Jinchan, Di Yunsong, *et al.* Shadow mask field emission display with carbon nanotubes emitters [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17 (3):217-222.
- [7] Choi W B, Chung D S, Park S H, *et al.* Late-news paper: A 4.5-in. fully sealed carbon nanotube-based field-emission flat-panel display [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 1999, 30(1):1134-1137.
- [8] Kim J M, Choi W B, Lee N S, *et al.* Field emission from carbon nanotubes for displays [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(3-6):1184-1189.

- [9] Shi Y S, Zhu C C, Wang Qikun, *et al.* Large area screen-printing cathode of CNT for FED [J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(9):1449-1452.
- [10] Gu G, Philipp G, Wu X, *et al.* Growth of single-walled carbon nanotubes from microcontact-printed catalyst patterns on thin Si_3N_4 membranes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2001, 11(4):295-298.
- [11] Zhang Qiang, Huang Jia-Qi, Zhao Meng-Qiang, *et al.* Radial growth of vertically aligned carbon nanotube arrays from ethylene on ceramic spheres [J]. *Carbon*, 2008, 46(8):1152-1158.
- [12] Zoltán Balogh, Gyula Halasi, Barbara Korbély, *et al.* CVD-synthesis of multiwall carbon nanotubes over potassium-doped supported catalysts [J]. *Appl. Catalysis A:General*, 2008, 344(1-2):191-197.
- [13] 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.
- [14] Vin K 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.

Fabrication of Field Emission Backlight Unit for LCD

CHEN Xiu-yun, YE Yun, GUO Tai-liang

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China, E-mail: yunxiuc@163.com)

Abstract

The fabrication technology of a novel planar field emission backlight unit (FE-BLU) applied to LCD was introduced, which was different from the traditional tubular ones. The carbon nanotubes (CNTs) cathodes were prepared by screen-printing on elaborate Ag electrodes and sealed into a prototype of a 25.4 cm (10 in) FE-BLU after CNTs had been chemical modified. Then high pressure airflow with organic solvent was adopted to improve the properties of field emission. The morphology of CNT and cathodes were investigated by transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the field emission current density of CNT cathodes was raised evidently, and the fabricated prototype exhibited outstanding properties with high brightness of 5 860 cd/m^2 , uniformity of 82% and without significant emission attenuation during 35 h.

Key words: carbon nanotubes; field emission; backlight unit

作者简介:陈秀云(1981—),女,福建福州人,硕士研究生,主要从事碳纳米管及其场发射器件研究。