

文章编号:1007-2780(2016)03-0265-05

基于高温制备的氧化钙镁复合薄膜光电特性研究

韦海成^{1*}, 李海燕², 张秀霞¹

(1. 北方民族大学 电气信息工程学院, 宁夏 银川 750011;

2. 西安交通大学 电子物理与器件教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:采用电子束蒸镀工艺制备氧化钙掺杂氧化镁复合介质保护膜并深入分析了制备温度对该复合保护膜透过率及二次电子发射效率的影响。实验表明,高温制备能够使复合薄膜表面形貌更为致密,结晶粒径增加,薄膜的透过率和发光效率提高。当制备温度为 300 °C 时,复合薄膜的形貌更为致密平整,裕度从 25 V 增加到 32 V,发光效率从 1.70 lm/W 提高到 1.91 lm/W,提高了 12.35 %。

关键词:氧化镁;介质保护膜;二次电子发射

中图分类号: TN873.94; TN27 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20163103.0265

Photoelectric properties of calcium and magnesium oxide films based on high reaction temperature

WEI Hai-cheng^{1*}, LI Hai-yan², ZHANG Xiu-xia¹

(1. School of Electrical and Information Engineering, Beifang University of Nationalities, Yinchuan 750011, China;

2. Key Laboratory of Physical Electronics and Devices of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The calcium oxide doped magnesium oxide composite dielectric protective film was fabricated by electron beam evaporation. The influence of the fabrication temperature for the secondary electron emission of the composite dielectric protective film is studied. The experimental results show that the film processed by elevated temperature will be more compact, the grain size increases. The luminous efficiency will be improved and the transmittance of the film will be increased. When the processed temperature is 300 °C, the formation of the composite film is more dense, the work gas voltage margin raises from 25 V to 32 V, the luminous efficiency increases from 1.70 lm/W to 1.91 lm/W, which is improved by 12.35%.

Key words: MgO; dielectric protective film; secondary electron emission

收稿日期: 2015-11-18; **修订日期:** 2015-12-17.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 61461001; No. 51365001); 宁夏自然科学基金重点项目 (No. NZ13083); 国家自然科学基金前期培养项目 (No. 2013QZP09)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 61461001; No. 51365001); National Natural Science Foundation of NingXia (No. NZ13083); Incubation Project for National Natural Science Foundation of China (No. 2013QZP09).

* 通信联系人, E-mail: wei_hc@sina.com

1 引言

氧化镁(MgO)具有高可见光透过率、低电子逸出功以及耐离子溅射等特点,是介质保护薄膜的首选材料,被广泛应用于等离子体显示器(Plasma Display Panel, PDP)等平板显示器件中。随着技术的进步,显示器件需要在实现高精度显示的同时,提高显示效率并且降低工作电压。PDP 主要通过提高工作气体中 Xe 的分压增加放电空间真空紫外光数量,提高气体发光效率,降低功耗。但 Xe 含量增加会引起 PDP 的工作电压升高,影响驱动电路工作的稳定性,因此需要进一步提高 MgO 介质保护膜的二次电子发射系数,降低工作气体的放电电压^[1]。

为了进一步提高 MgO 薄膜的性能,Motoyama 等人使用 SrO 介质保护膜将 Ne-30%Xe 气体的放电电压降低了 20%~40%,并通过掺杂 CaO 延长了 SrO 保护膜的工作寿命^[2];张德恒等人研究了在不同衬底上用不同方法制备 MgZnO 薄膜的制备技术及其发光特性^[3];汪壮兵等人研究了 PLD 沉积机理和室温制备高质量 MgZnO 薄膜技术^[4];董利普等人利用电子束蒸发结合热处理方法在石英衬底上生长了 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜,并研究了退火条件和降温方式对薄膜的微结构和光学性质的影响^[5];夏星等人研究了 CaO 掺杂对 PDP 介质保护膜结晶取向的影响,认为 Ca 掺杂 MgO 薄膜过程中,Ca 含量越小,薄膜越容易形成〈111〉择优取向,从而具有更高的二次电子发射系数^[6];Lee 等人研究了显示单元内气体放电状态,认为微晶态 MgO 材料表面吸附的壁电荷可以有效降低放电电压^[7];Zukawa 等人研究了镀膜过程中沉积速率对 Ca 掺杂 MgO 介质保护膜薄膜性能的影响,采用 8% Ca 掺杂靶材和低沉积速率的镀膜工艺,降低了气体放电电压 12V^[8];段冰等人研究了 H_2O+O_2 气氛下 MgO 薄膜表面形貌及其电子发射特性的变化^[9]。

上述研究成果极大促进了高性能 MgO 复合薄膜的开发和应用。然而现有研究中,基于高温制备的 MgO 基复合薄膜电子发射性能相关研究极少。实际上,在电子束蒸镀制备 MgO 薄膜过程中,反应温度会影响介质保护膜的晶格形态、几何形貌和表面吸附物等性能,对介质保护膜的电子发射特性有着重要的影响。

为了进一步研究制备过程中温度对 MgO 复合膜电子发射特性的影响,本论文采用真空电子束蒸镀 CaO 掺杂 MgO 混合靶材进行了不同温度下的复合薄膜制备,研究了复合介质保护膜特性随温度的变化趋势。实验结果表明,制备温度范围为 220~300℃ 之间时,随着温度的升高,复合介质保护膜表面形貌更为致密,结晶粒径增加,成膜透过率大于 85%,膜的二次电子发射效率增加,基板的温度对薄膜的表面形貌、光透过率、工作电压、发光效率等参数均有一定的影响。

2 高二次电子发射系数的复合介质薄膜

根据 Hagstrum 理论,MgO 的禁带宽度 E_g 为 7.80 eV,电子亲和势 χ 为 0.85 eV,只有当入射离子的电离能大于 17.30 eV 时,才会有二次电子势能发射。而 Xe^+ 的第一电离能为 12.13 eV,难以在纯 MgO 薄膜表面直接进行二次电子势能发射。为了提高二次电子发射系数,就需要掺杂其它元素。这种掺杂可以在 MgO 中引入杂质能级,当杂质能级上占据的电子靠近导带时,能够利用二阶段俄歇中和过程增加 Xe^+ 在保护膜表面的二次电子发射,降低工作气体的着火电压。由于 CaO 在空气中相对稳定性更好,成为 MgO 掺杂元素的首选。Ca 离子掺入使 MgO 价带能级上限提高,禁带宽度变窄,复合介质保护膜表面的二次电子发射系数提高,工作气体的着火电压下降,见图 1^[10]。

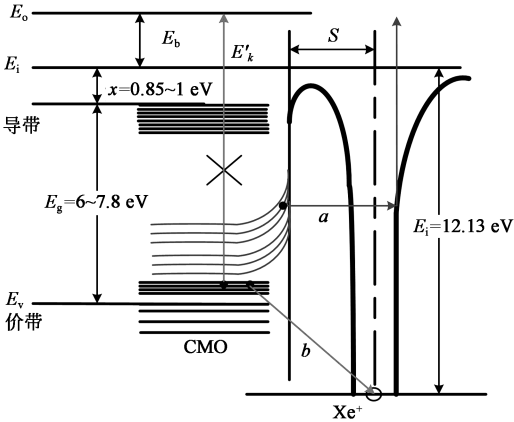


图 1 Xe^+ 在钙镁复合介质保护膜表面的二次电子发射

Fig. 1 Secondary electron emission of Xe^+ on the surface of composite dielectric protective film

3 复合介质保护膜制备实验

在氧化钙镁复合介质保护膜制备过程中,制备温度对薄膜的最终电子发射特性具有重要的影响,需要对其进行相关实验研究。整个实验选择的靶材为 Ca 含量 15% 的颗粒状氧化钙镁混合蒸镀靶材。电子束蒸镀过程中通氧量固定为 90 sccm,蒸镀过程中电子枪电流为 485 mA,所制膜厚度为 (750 ± 100) nm,设置制备温度分别为 220 ℃、260 ℃ 和 300 ℃。复合膜制备完成后,对膜层表面的结晶度、可见光透过率等性能进行表征。

3.1 制备温度对复合薄膜形貌的影响

不同温度制备的复合介质保护膜表面形貌采用扫描电子显微镜(SEM)进行表征对比,见图 2。可以看到,全部薄膜的晶粒均为岛形晶体柱状结构。当制备温度为 220 ℃ 时,氧化钙镁的剖面晶柱比较纤细,晶柱与晶柱之间排列并不紧密。晶粒之间的缝隙较大,结构更为松散。从表面形貌也可以看出,整个介质保护膜表面岛状晶核的结晶取向不明显,表面松散。这种现象表明,MgO 和 CaO 的混合靶材在制备温度较低时,难以形成耐离子轰击的致密膜结构。随着温度升高到 260 ℃,晶柱排列较为紧密,晶柱之间的间隙变小,结构开始变得致密,表面的起伏减小,更为平滑。此时的表面形貌相较于 220 ℃ 时形成的薄膜,呈现

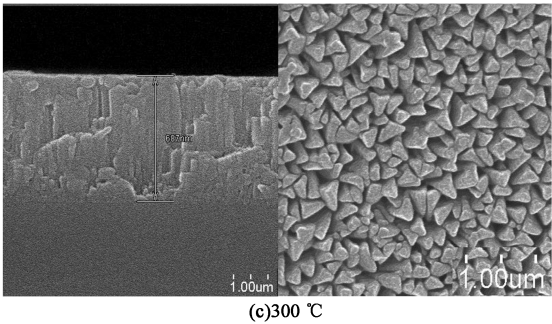


图 2 不同温度下制备复合介质保护膜的截面及表面图像(a:220 ℃,b:260 ℃,c:300 ℃)

Fig. 2 Images of cross section and surface of composite dielectric protective films under different temperatures represented by SEM (a:220 ℃,b:260 ℃,c:300 ℃)

出较为紧密的岛状排列,整体形态较为一致。当温度升高到 300 ℃ 后,薄膜构成晶粒的柱体形状越来越大,晶体的粒径增加,形成晶体的一致性高,形成的复合介质保护膜最为平整、致密。

3.2 制备温度对复合薄膜透过率的影响

由于可见光透过率低会影响显示亮度和发光效率,PDP 使用的 MgO 基复合介质保护膜必须有较高的可见光透过率。以 220 ℃ 和 300 ℃ 制备的复合介质保护膜可见光透过率为例,随着制备温度的差异,晶体颗粒大小及颗粒间隙的不同,复合介质保护膜对 200~800 nm 波长范围内光的透过率有所不同,见图 3。从测试范围来看,对于波长为 380~790 nm 人眼可感知可见光,220 ℃ 和 300 ℃ 两种温度下制备的氧化钙镁复合膜可见光透过率均高于 85%,符合 PDP 介质保护膜的可见光透过率要求。

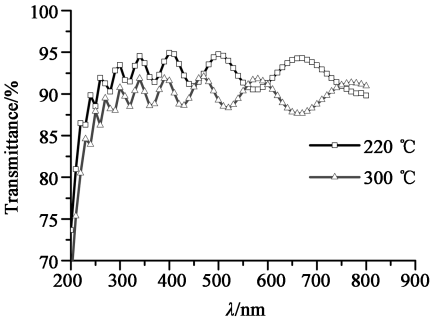
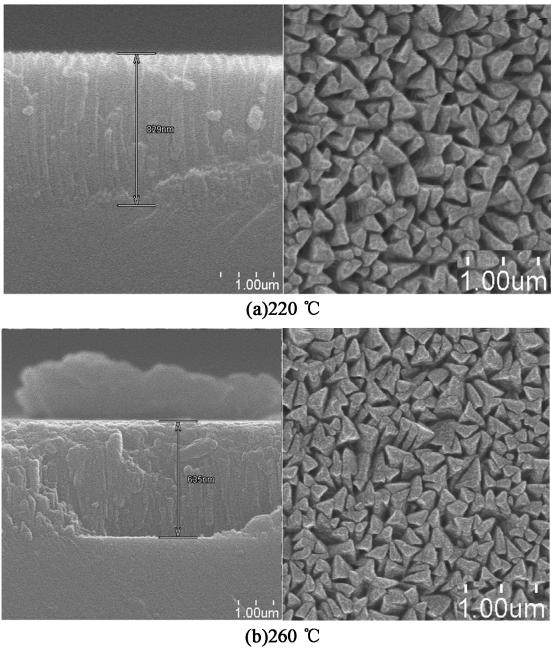


图 3 制备温度对复合介质保护膜可见光透过率的影响

Fig. 3 Influence of temperature on composite dielectric protective film in preparation



3.3 制备温度对复合薄膜光电特性的影响

为了进一步系统研究复合介质保护膜制备温度对显示屏放电性能的影响。将三种制备温度下制备的复合介质保护膜制成 PDP 显示屏,单元尺寸为 0.304 mm×0.693 mm。

所制备屏的其它工艺参数完全一致,主要区别在于复合介质保护膜的制备温度分别是 220℃、260℃和 300℃。屏制备完成后,经过老炼稳定对显示屏的工作电压进行测试,测量工作电压差异如表 1 所示。

表 1 不同温度制备显示屏的工作电压
Tab. 1 Working voltages of display screens prepared under different temperatures

Temp/℃	$V_{f\ min}/V$	$V_{f\ max}/V$	$V_{s\ min}/V$	$V_{s\ max}/V$
220	234	252	151	176
260	233	267	150	181
300	229	280	150	182

测试表明:3 种不同制备温度对制成屏的最大维持电压 $V_{s\ max}$ 均在 180 V 左右,最小着火电压 $V_{f\ min}$ 均为 230 V 左右。从测试结果也可以看到,在高温下制备的复合介质保护膜工作电压裕度 32 V 要高于低温下制备的复合介质保护膜工作电压 25 V,这种工作电压裕度的提高,可以使其性能更为稳定。

此外,对发光效率的测试也表明:随着制备温度的提升,显示屏的发光效率也逐步升高,当制备温度从 220℃升高到 260℃时,整个显示屏的效率变化不大,当温度升高到 300℃后,显示屏的效率有了明显的提升。以常用的工作电压 210 V 为例,220℃制备的复合介质保护膜显示屏发光效率为 1.70 lm/W,当复合介质保护膜制备温度升

高到 300℃后,整个显示屏的发光效率提高到 1.91 lm/W,提高了约 12.35%,见图 4。

4 分析及讨论

实验中,不同制备温度条件对复合介质保护膜性能所表现的诸多影响,主要有以下几方面原因:

首先,镀膜过程中选择较高的制备温度,能够促进复合介质保护膜的晶体生长,提高材料的结晶度。制备温度越高,所生成的膜晶粒越大,更有利于薄膜的结晶,基板吸附原子的动能增加,原子的迁移率也会增大,从而影响成膜初期的晶核。

其次,随着制备温度升高,吸附在基板表面的 C 和 O 容易脱附被抽走,可以降低其在沉积膜中的含量。因此高温镀膜更容易扩散并聚集形成晶核并形成较大的晶体粒径,从而显示出更高的结晶度。

与 MgO 成分相比,复合介质保护膜中的 CaO 成分在空气中的稳定性较差,研究表明,CaO 在空气中能够在较短时间内与大气中的 CO₂ 和 H₂O 发生化学反应,生成 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂,这些杂质会引起材料变质,影响屏幕的放电性能。而制备过程中选择较高的制备温度能够排除靶材及基板表面的杂质,控制 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ 的含量,增强显示器件抗污染的能力,改善复合介质保护膜的均匀性和稳定性,提高介质保护膜的电子发射性能。这种高温下的蒸镀工艺更有益于杂质分解,提高薄膜的纯度,

除影响膜的表面形貌、结构和成份外,制备温度还影响所生成膜的粘结力和应力。制备温度升高后,其吸附原子的动能随之增加,原子跨越表面势垒的几率增多,复合介质保护膜在高温下更容易结晶。随着温度的升高,复合介质保护膜内缺陷和应力逐渐减小,基板上吸附的有机杂质也会相应减少,膜与基底的粘结力增强,成膜更为致密。

随着镀膜温度升高,复合介质保护膜可见光透过率会降低。这是因为温度升高后,氧化钙镁薄膜的晶粒增大,排列更为致密,导致光通过量减少,反射率增加。因此,镀膜温度不能无限提高,必须控制在 300℃以下以确保薄膜透过率的要求。

此外,镀膜温度还影响着火电压、发光效率等

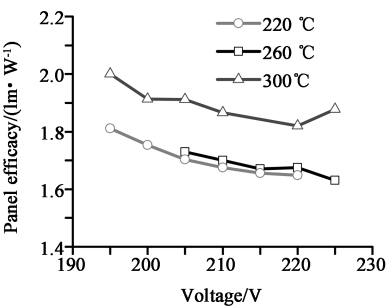


图 4 制备温度对显示器件发光效率的影响
Fig. 4 Effect of luminous efficiency of panel with different substrate temperature

参数。温度的升高后,复合介质保护膜电子发射特性得到改善,显示屏最小着火电压降低,最大灭火电压升高,工作电压裕度提高,显示屏的工作电压适应性增强。

5 结 论

随着薄膜技术的发展,MgO 和 CaO 的复合型薄膜能够有效的降低高 Xe 含量 PDP 工作时所需的驱动电压值。CaO 的掺入使得 MgO 的价带能级上限提高,禁带宽度变窄,可以增强 Xe^+ 在薄

膜表面二次电子的发射。

在复合介质保护膜制备过程中,基板的制备温度对薄膜表面的晶体形貌、光学透过率以及制备屏的工作电压、发光效率均有显著的影响。当温度升高后,薄膜表面的晶体粒径增加、结晶核变大、晶粒之间间隙减小、薄膜更为致密, Xe^+ 在其表面的二次电子发射增强。

实验表明,当制备温度为 300 °C 时,所制氧化钙镁复合介质保护膜更为致密平整,裕度从 25 V 增加到 32 V,所制 PPDP 器件的发光效率从 1.7 lm/W 提高到 1.91 lm/W,提高了 12.35 %。

参 考 文 献:

- [1] 沈思宽,张小宁,黄金福,等.离子显示技术的新进展[J].液晶与显示,2009,24(1):38-42.
SHEN S K, ZHANG X N, HUANG J F. New progress of key technologies in PDPs [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(1): 38-42. (in Chinese)
- [2] MOTOYAMA Y, MURAKAMI Y, SEKI M, et al. SrCaO protective layer for high-efficiency PDPs [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2007, 54(6): 1308-1314.
- [3] 张德恒,张锡健,王卿璞,等. MgZnO 薄膜及其量子阱和超晶格的发光特性[J]. 发光学报,2004,25(2):111-116.
ZHANG D H, ZHANG X J, WANG Q P, et al. Luminescence characteristic of MgZnO films and multiquantum wells and superlattices [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2004, 25(2): 111-116. (in Chinese)
- [4] 汪壮兵,李祥,于永强,等.高脉冲功率能量 PLD 法制备 MgZnO 薄膜中的沉积机理[J]. 发光学报,2009,30(3): 344-350.
WANG Z B, LI X, YU Y Q, et al. The deposition mechanism of MgZnO of films by PLD with high pulse energy [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2009, 30(3): 344-350. (in Chinese)
- [5] 董利普,刘玉学,徐长山,等.电子束蒸发结合热处理方法制备高质量 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜[J]. 发光学报,2008,29(2): 313-317.
DONG L P, LIU Y X, XU C S, et al. High quality $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films fabricated by electron beam evaporation combined with heat treatment [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, 29(2): 313-317. (in Chinese)
- [6] 夏星,郭滨刚,范玉峰,等. PDP 中 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 复合介质保护膜结晶取向研究[J]. 真空科学与技术学报,2004,24(5):339-342.
XIA X, GUO B G, FAN Y F, et al. Study on preferred orientation of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ films in plasma display panel [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2004, 24(5): 339-342. (in Chinese)
- [7] LEE S, EOM S, KANG J. P-95: A study of jitter characteristics depending on wall charge status on an emissive layer via IR measurement [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2011, 42(1): 1465-1467.
- [8] ZUKAWA T, YOSHINO K, OE Y, et al. 13. 5L: Late - News Paper; Development of MgCaO protective layer of plasma display panels for decreased discharge voltage [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2012, 43(1): 165-167.
- [9] 段冰,王鹏年,陈富贵,等. $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ 气氛下电子束蒸镀制备 MgO 介质保护膜特性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2012,32(3):196-200.
DUAN B, WANG P N, CHEN F G, et al. Characterization of MgO protective films deposited by electron evaporation in $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ atmosphere [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2012, 32(3): 196-200. (in Chinese)
- [10] YAN Q, DENG X Q, LU Z X, et al. 44. 1: Invited Paper. High luminous efficacy PDP using $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ protecting layer [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2011, 42(1): 633-636.