



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108735561 B

(45)授权公告日 2020.02.07

(21)申请号 201710242570.5

H01J 9/02(2006.01)

(22)申请日 2017.04.14

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108735561 A

CN 1959896 A,2007.05.09,

CN 101508421 A,2009.08.19,

CN 102049890 A,2011.05.11,

CN 101355001 A,2009.01.28,

(43)申请公布日 2018.11.02

(73)专利权人 北京师范大学

地址 100875 北京市海淀区新街口外大街19号

Niels de Jonge, et al..High

brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube.《Nature》.2002,第420卷(第6914期),

(72)发明人 程国安 张权 王茜娟 郑瑞廷

郑瑞廷等.模板制备碳纳米管阵列的研究.

(74)专利代理机构 北京慕达星云知识产权代理事务所(特殊普通合伙)
11465

《纪念我国博士后制度实施二十周年—首都现代制造技术发展论》.2009,

代理人 崔自京

审查员 孙金岭

(51)Int.Cl.

H01J 1/304(2006.01)

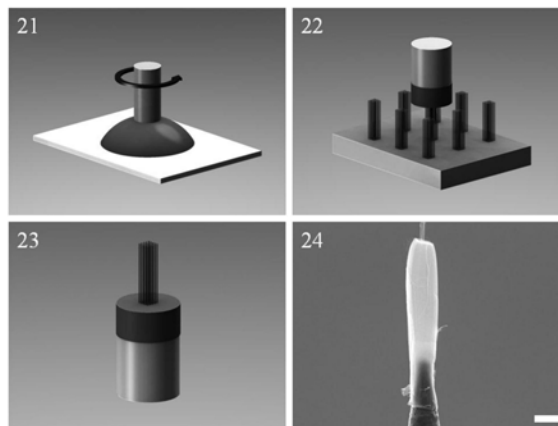
权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

高场发射电流密度碳纳米管阵列冷阴极及其制备方法

(57)摘要

本发明公布了一种高场发射电流密度碳纳米管阵列冷阴极及其制备方法,即利用微纳操纵转移工艺,将碳纳米管阵列转移并固定在金属支撑体上,实现碳纳米管阵列与金属支撑体的高强度粘接,制备出具有高场发射电流密度及良好电流-时间稳定性的碳纳米管阵列冷阴极。器件制备工艺及所需设备简单,可控性良好。构建过程包括:利用化学气相沉积方法制备多壁碳纳米管阵列;利用微纳操纵和胶黏剂转移并固定碳纳米管阵列至金属支撑体,得到拥有高电流密度及良好电流-时间稳定性的碳纳米管阵列冷阴极。本发明通过提高碳纳米管阵列与基体的结合强度,实现高电流密度及良好电流-时间稳定性的碳纳米管阵列场发射冷阴极制备,拓展了一维纳米材料的应用领域。



1. 高场发射电流密度碳纳米管阵列冷阴极制备方法, 其特征在于, 利用碳纳米管阵列的场发射特性, 实现室温、低电场强度作用下高密度电流的场电子发射, 包括: 模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列的制备; 利用微纳操纵转移和胶黏剂将垂直取向多壁碳纳米管阵列粘接在微纳结构金属针尖顶端的转移粘接技术; 高场发射电流密度及良好场发射电流-时间稳定性的基于碳纳米管阵列的场发射冷阴极;

所述利用微纳操纵转移和胶黏剂将垂直取向多壁碳纳米管阵列粘接在微纳结构金属针尖顶端转移粘接的方法包括:

1.1 微纳结构金属支撑体的制备: 以0.5-2.0mm直径的金属丝为原材料, 清洗金属丝表面以去除表面的金属氧化物和有机污染物, 保证金属丝表面的洁净, 通过电化学腐蚀处理, 在金属丝一端形成顶端尺寸为0.5-200 μm 直径的微纳结构, 构成具有微纳结构的碳纳米管阵列场发射冷阴极金属支撑体; 或以0.5-2.0mm直径的金属丝为基座, 清洗金属丝表面以去除表面的金属氧化物和有机污染物, 保证金属丝的洁净表面, 然后通过焊接或粘接处理将直径为0.5-200 μm 金属细丝连接在金属基座上, 构成具有微纳结构的碳纳米管阵列场发射冷阴极金属支撑体;

1.2 微纳结构金属支撑体针尖表面胶黏剂涂覆: 将金属支撑体针尖固定在旋转速度可调的旋转支架上, 控制金属支撑体针尖的旋转速度为每分钟10~1000转, 然后在显微操纵平台的观察下将金属支撑体针尖缓慢浸入胶黏剂液体中15-300s, 针尖浸入长度控制在1-200 μm , 实现微纳结构金属支撑体针尖表面胶黏剂的均匀涂覆, 胶黏剂的涂覆厚度控制在0.2-30 μm ;

1.3 垂直取向碳纳米管阵列的转移粘接: 在显微操纵平台上将均匀涂覆胶黏剂的微纳结构金属支撑体针尖缓慢移向硅片和石英玻璃基体表面模块化生长的垂直取向碳纳米管阵列, 使阵列碳纳米管插入金属支撑体针尖表面的液体胶黏剂, 插入深度为0.2-30 μm , 然后利用电加热或光辐照进行胶黏剂的固化, 待胶黏剂固化后缓慢反向移动金属支撑体针尖, 使碳纳米管阵列脱离硅片和石英玻璃基体, 实现模块单元的取向碳纳米管阵列的转移粘接。

2. 根据权利要求1所述的高场发射电流密度碳纳米管阵列冷阴极制备方法, 特征是在500~800 $^{\circ}\text{C}$ 温度下, 在硅片和石英玻璃基体表面制备模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列, 所述制备模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列方法包括:

2.1 硅片和石英玻璃基体的表面清洗: 将硅片和石英玻璃分别浸于丙酮、乙醇中超声清洗去除表面的吸附颗粒物和油脂;

2.2 硅片和石英玻璃基体表面模块化催化剂的制备: 利用物理气相沉积技术和掩膜方法, 在真空环境中将碳纳米管阵列制备所需的催化剂铁纳米颗粒薄膜沉积在硅片和石英玻璃基体衬底上, 形成模块化结构的碳纳米管阵列合成所需的催化剂;

2.3 模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列的制备: 将载有催化剂的硅片和石英玻璃转移至真空反应室, 在真空环境下, 750 $^{\circ}\text{C}$ 加热20分钟, 实现催化剂薄膜高温退火热处理, 形成均匀分布小粒径催化剂纳米颗粒膜; 通入10~100sccm氢气和1~20sccm乙炔, 生长温度控制在500~800 $^{\circ}\text{C}$, 微波功率100~800W, 通过生长时间的调节, 在硅片和石英玻璃衬底上制备出管直径为5~80nm, 厚度在200~500 μm 的模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列, 每个模块单元面积在1~400 μm^2 , 模块单元间距在10~1000 μm 。

3. 一种如权利要求1所述的高场发射电流密度碳纳米管阵列冷阴极制备方法制备得到的高场发射电流密度碳纳米管阵列冷阴极,其特征在于,以微纳结构金属针尖为阴极支撑体,以高性能取向碳纳米管阵列为冷阴极场发射材料,构建高场发射电流密度及良好场发射电流-时间稳定性的基于碳纳米管阵列的场发射冷阴极,所述场发射冷阴极在工作电场 $0.1\sim 2\text{V}/\mu\text{m}$ 的范围内,场发射电流密度为 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2\sim 40\text{A}/\text{cm}^2$,在场发射电流密度 $20\text{A}/\text{cm}^2$ 下工作5小时的电流密度波动平均值小于 $\pm 0.25\text{A}/\text{cm}^2$,场发射电流密度稳定性优于 $\pm 1.5\%$ 。

高场发射电流密度碳纳米管阵列冷阴极及其制备方法

技术领域

[0001] 一种高场发射电流密度碳纳米管阵列场发射冷阴极及其制备方法,涉及利用碳纳米管转移技术制备新器件及其场电子发射特性的研究,属于纳米材料与应用领域。

背景技术

[0002] 场电子发射是一种量子过程,在足够高的外电场作用下,电子通过隧穿效应可以从固体表面逸出至真空能级,是低维纳米材料一个重要的电学性能。高性能的场发射器件是纳米材料场发射器件化应用的关键,包括较低的工作电场,高场发射电流密度和良好的时间稳定性,因此如何制备出更切合实际需要的场发射源就显得尤为重要。高性能的场发射器件在制备高性能X光源、新一代真空管、电子加速器的强流电子源、场发射电镜的电子枪、冷阴极场致发射平板显示器等方面都显示出了广阔的应用前景。

[0003] 碳纳米管具有较小的直径和较长的轴向长度的结构特点,这种高长径比的形态有利于在尖端实现较大的电场增强效果,从而在较低电场条件下实现电子发射。同时,碳纳米管本身具有较好的力学特性,理论预测其抗拉强度范围在50~200GPa,大约为钢的100倍,密度却只有钢的1/6;弹性模量可达1TPa,与金刚石的弹性模量相当,约为钢的5倍;并且具有很好的韧性。此外,碳纳米管具有良好的导电性和传热性,可以实现在较大电流通过状态下较小的温升。

[0004] 单根碳纳米管的场发射电流密度可以达到 $10^5\text{A}/\text{cm}^2$ 以上,此时碳纳米管的温度达到2000K以上。工作温度是室温时,单根碳纳米管的最大场发射电流密度也能达到 $10^3\text{A}/\text{cm}^2$ 。按照碳纳米管阵列中纳米管10%的填充系数计算,取向碳纳米管阵列的场发射电流密度估算值也应该能够达到 $10^2\text{A}/\text{cm}^2$ 。但是目前在实际测试和器件应用中,碳纳米管阵列的场发射电流密度通常为几十至几百 mA/cm^2 ,最大场发射电流密度仅为几 A/cm^2 ,远低于取向碳纳米管阵列场发射电流密度的估算值。这其中的关键问题是碳纳米管与基底的结合强度。在场发射过程中,当碳纳米管阵列处于较大局域电场环境下,外加电场引起的静电力大于碳纳米管与基底的结合强度,这会导致碳纳米管从基体拔出,从而限制了碳纳米管阵列所能达到的最大场发射电流密度,进而影响了高电流密度、高时间稳定性的碳纳米管场发射器件的研发。

发明内容

[0005] 本发明公布了一种高场发射电流密度碳纳米管阵列场发射冷阴极及其制备方法,即利用胶黏剂与碳纳米管和钨针尖良好的粘结效果,实现碳纳米管与钨针尖的高强度粘接,高的结合强度可以使碳纳米管承受场发射过程中产生的高静电力作用,避免高静电力作用下碳纳米管从场发射支撑体脱出,实现器件中碳纳米管阵列场发射阴极的高场发射电流密度,且场发射电流密度同时具有良好的时间稳定性。

[0006] 根据上述目的,本发明提供了一种高场发射电流密度碳纳米管冷阴极及其制备方法,该方法包括:

[0007] 1 模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列的制备

[0008] 1.1 将硅片和石英玻璃分别浸于丙酮、乙醇中超声清洗去除硅片表面的吸附颗粒物和油脂；

[0009] 1.2 硅片和石英玻璃基体表面模块化催化剂的制备：利用物理气相沉积技术和掩膜方法，以金属铁（或钴、镍）及其合金为沉积源，真空环境下，在硅片和石英玻璃基体表面沉积厚度范围在1~10nm的铁（或钴、镍）及其合金催化剂薄膜，形成模块化结构的碳纳米管阵列合成所需的催化剂；

[0010] 1.3 模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列的制备：将载有催化剂的硅片和石英玻璃转移至真空反应室，在真空环境下，750℃加热20分钟，实现催化剂薄膜高温退火，形成均匀分布小粒径金属催化剂纳米颗粒薄膜；随后通入10~100sccm氢气载气和1~20sccm乙炔碳源气体，将载有催化剂的硅片温度控制在500~800℃，微波功率100~800W，进行碳纳米管阵列的生长；通过控制碳纳米管的生长时间，在硅片和石英玻璃基体上合成出管直径为5~80nm、厚度在200μm以上的模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列，每个模块单元面积在1~400μm²，模块单元间距在10~1000μm；

[0011] 2 高场发射电流密度碳纳米管冷阴极的制备

[0012] 2.1 微纳结构金属支撑体的制备：以0.5-2.0mm直径的金属丝为原材料，清洗金属丝表面以去除表面的金属氧化物和有机污染物，保证金属丝表面的洁净，通过电化学腐蚀处理，在金属丝一端形成顶端尺寸为0.5-200μm直径的微纳结构，构成具有微纳结构的碳纳米管阵列场发射冷阴极金属支撑体；或以0.5-2.0mm直径的金属丝为基座，清洗金属丝表面以去除表面的金属氧化物和有机污染物，保证金属丝的洁净表面，然后通过焊接或粘接处理将直径为0.5-200μm金属细丝连接在金属基座上，构成具有微纳结构的碳纳米管阵列场发射冷阴极金属支撑体；

[0013] 2.2 微纳结构金属支撑体针尖表面胶粘剂涂覆：将金属支撑体针尖固定在旋转速度可调的旋转支架上，控制金属支撑体针尖的旋转速度为每分钟10~1000转，然后在显微操纵平台的观察下将金属支撑体针尖缓慢浸入胶粘剂液体中15-300s，针尖浸入长度控制在1-200μm，实现微纳结构金属支撑体针尖表面胶粘剂的均匀涂覆，胶粘剂的涂覆厚度控制在0.2-30μm；

[0014] 2.3 垂直取向碳纳米管阵列的转移粘接：在显微操纵平台上将均匀涂覆胶黏剂的微纳结构金属支撑体针尖缓慢移向硅片和石英玻璃基体表面模块化生长的垂直取向碳纳米管阵列，使阵列碳纳米管插入金属支撑体针尖表面的液体胶黏剂，插入深度为0.2-30μm。然后利用电加热或光辐照进行胶黏剂的固化，待胶黏剂固化后缓慢反向移动金属支撑体针尖，使碳纳米管阵列脱离硅片和石英玻璃基体，实现模块单元的取向碳纳米管阵列的转移粘接。

[0015] 3 碳纳米管冷阴极的场发射特性测试

[0016] 碳纳米管冷阴极的场发射特性测试采用两电极方法。场发射电流密度-电场特性测试，固定两极板间距，通过改变两极板间电场，测量场发射电流密度；场发射电流密度的时间稳定性测试，固定两极板间距，通过恒定极板间电场，测试场发射电流密度随时间的变化。

附图说明

- [0017] 图1在衬底表面制备模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列过的程示意图；
- [0018] 11 利用物理气相沉积技术和掩膜方法,在衬底表面制备模块化催化剂薄膜
- [0019] 12 高温条件下,催化剂薄膜退火,形成模块化均匀分布的纳米颗粒；
- [0020] 13 微波辅助化学气相沉积,乙炔/氢气在等离子体状态下,制备模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列。
- [0021] 图2碳纳米管阴极制备过程示意图及其样品电镜照片：
- [0022] 21 利用旋涂方式,在钨针尖表面均匀涂覆一层导电粘结剂；
- [0023] 22 将涂覆导电粘结剂的钨针尖与一个模块单元的碳纳米管阵列接触,利用导电粘结剂粘附性实现钨针尖与碳纳米管的粘接；
- [0024] 23 转移至钨针尖的碳纳米管阵列示意图；
- [0025] 24 粘附碳纳米管阵列的钨针尖电镜照片,其比例尺为40 μm 。
- [0026] 图3场电子发射特性测试装置示意图及其测试数据。
- [0027] 31 场电子发射特性测试装置示意图；
- [0028] 32 场电子发射特性J-E测试曲线；
- [0029] 33 场电子发射稳定性测试。

具体实施方式

[0030] 为了让器件的制作过程及其特性更加清晰易懂,下面将结合具体实施案例和附图,对本发明做进一步的详细说明。

[0031] 1模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列的制备

[0032] 图1展现的是模块化垂直多壁碳纳米管阵列的制备方法示意图,碳纳米管阵列生长采用微波等离子体辅助化学气相沉积方法,制备分为三步：

[0033] 1.1硅片清洗:将2 \times 2cm²N型磷掺杂(100)晶向单晶硅片浸于丙酮超声清洗10分钟,然后浸于乙醇中超声清洗10分钟去除表面的吸附颗粒物和油脂,取出用洗耳球吹干；

[0034] 1.2硅基底表面催化剂制备:利用磁控溅射技术和掩膜方法,预抽真空使薄膜沉积室的背底真空度在9.9 \times 10⁻⁵Pa以下,调节控制Ar气流量为10sccm,薄膜沉积室的气压为1.5Pa,利用直流溅射在硅衬底上沉积厚度为3nm的铁催化剂薄膜,形成模块化碳纳米管阵列合成所需的催化剂薄膜；

[0035] 1.3模块化垂直取向多壁碳纳米管阵列的制备:将载有催化剂的硅片转移至真空反应室,在5.0 \times 10⁻³Pa环境下,750 $^{\circ}\text{C}$ 加热20分钟,实现铁薄膜高温退火,形成均匀分布小粒径催化剂颗粒;通入50sccm氢气将温度调整至600 $^{\circ}\text{C}$,微波功率300W,腔体内出现稳定氢等离子体,通入乙炔5sccm,生长时间15分钟,可以得到厚度在200 μm 以上的模块化垂直多壁碳纳米管阵列(如附图1所示),关闭微波,将腔体内残余气体抽出至10Pa以下,冷却；

[0036] 2取向碳纳米管阵列冷阴极制备

[0037] 图2展现的是取向碳纳米管冷阴极的制备方法及其扫描电子显微镜照片,采用旋涂方式在钨针尖表面均匀涂覆导电粘结剂,然后利用导电粘结剂的粘附性实现一个碳纳米管阵列单元与钨针尖的粘接。取向碳纳米管冷阴极的制备分为三步：

[0038] 2.1钨针尖的制备:以2.0mm直径的钨丝为原材料,清洗钨丝表面以去除表面的氧

化物和有机污染物,保证钨丝的洁净表面,然后通过电化学腐蚀处理,在钨丝一端形成顶端尺寸为 $5\mu\text{m}$ 直径的针尖结构;

[0039] 2.2钨针尖表面胶黏剂的涂覆:将胶黏剂滴加在玻璃片表面,将钨针尖浸没在胶黏剂中,浸没深度为 $200\mu\text{m}$,转速控制在每分钟100转,浸没时间30s,然后将针尖垂直移出胶黏剂同时停止其旋转;

[0040] 2.3垂直取向碳纳米管阵列模块的转移:将涂覆有胶黏剂的钨针尖表面插入选定的碳纳米管阵列模块,插入深度为 $100\mu\text{m}$,加热固化胶黏剂30s,然后沿垂直方向移动钨针尖,直至碳纳米管阵列离开生长基体,实现碳纳米管阵列模块的转移,得到所需的碳纳米管阵列冷阴极。

[0041] 3取向碳纳米管阵列冷阴极的场发射性能

[0042] 图3展示的是碳纳米管冷阴极的场发射性能测试方法和其典型性能测试曲线,包括场发射电流密度-电场测试和场发射电流密度稳定性测试。碳纳米管冷阴极场发射特性测试采用两电极方法,碳纳米管阵列上表面与阳极极板间距为2mm。场发射电流密度-电场测试通过改变两极板间电压,测量相应的场发射电流,实验中测得原始数据为场发射电流-电压曲线,场发射电流密度通过计算场发射电流与碳纳米管阵列的发射面积比值得到,电场通过计算电压与碳纳米管阵列上表面与阳极极板间距的比值得到,实验中测得样品场发射电流密度可以达到 $40\text{A}/\text{cm}^2$ 以上。场发射电流稳定性测试通过恒定极板间电压,测试场发射电流密度的时间稳定性。该样品测得时间稳定性从小电流密度到达电流密度分别为 $0.28 \pm 0.07\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $1.11 \pm 0.05\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $3.64 \pm 0.07\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $11.07 \pm 0.13\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $14.63 \pm 0.27\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $19.38 \pm 0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 显示出了碳纳米管阵列冷阴极不同场发射电流密度良好的时间稳定性。

[0043] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,正是用来解释说明本发明,并非用来限定本发明的保护范围。另外在本发明的精神和权利要求保护的范围之内,对本发明作用的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。

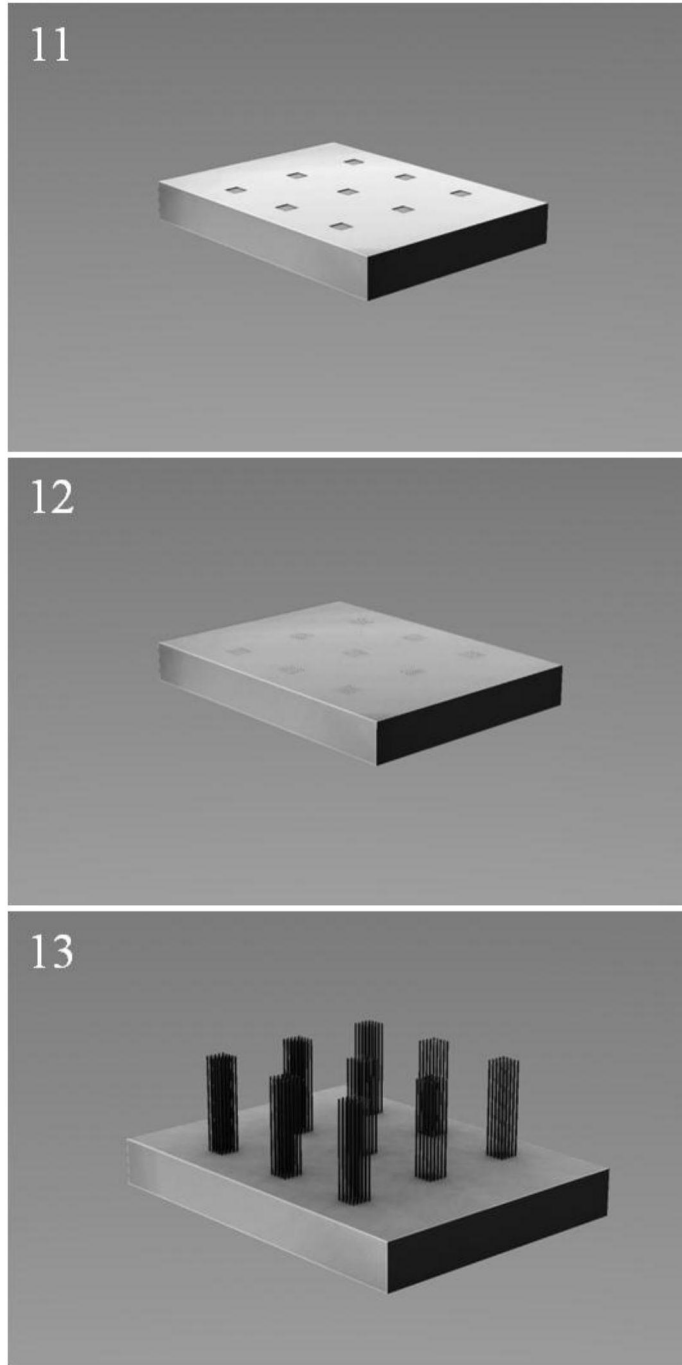


图1

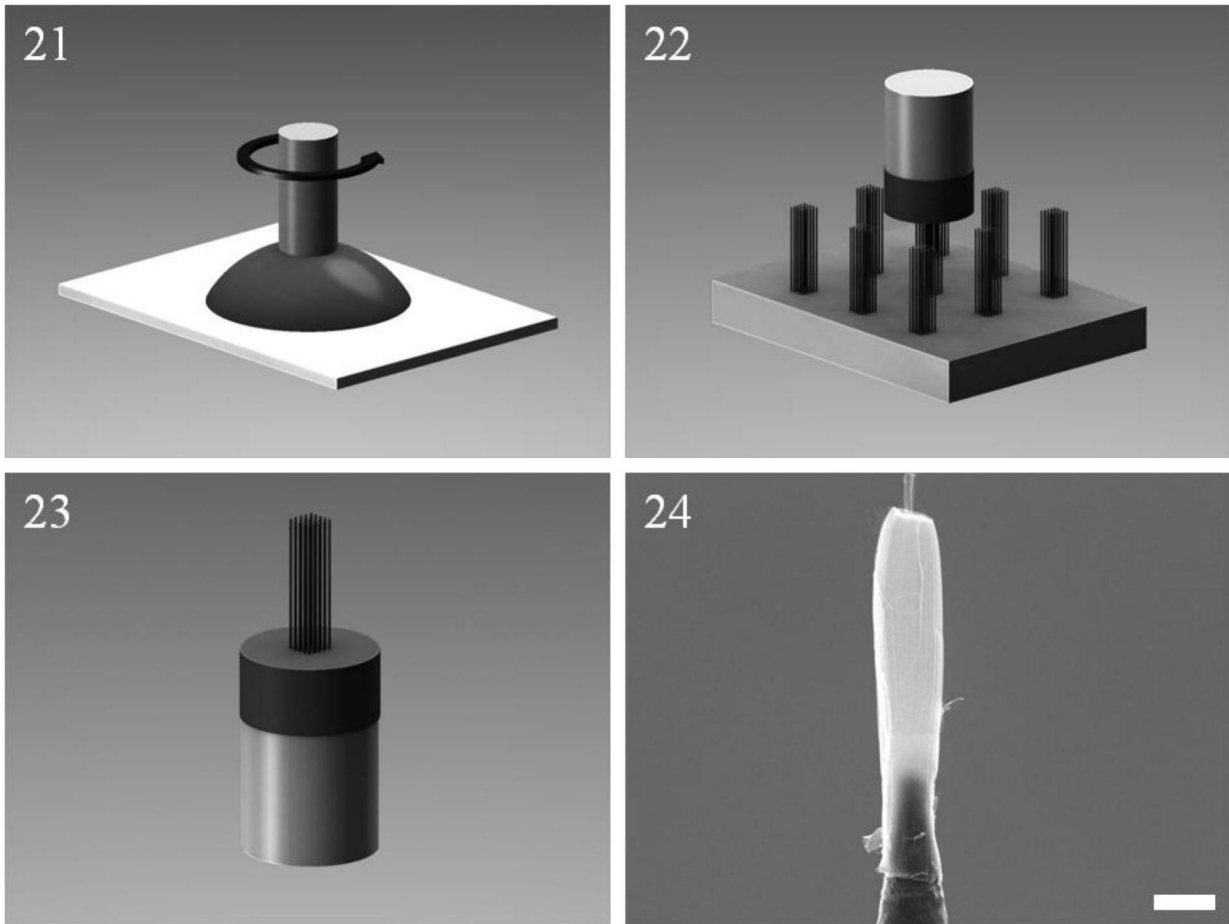


图2

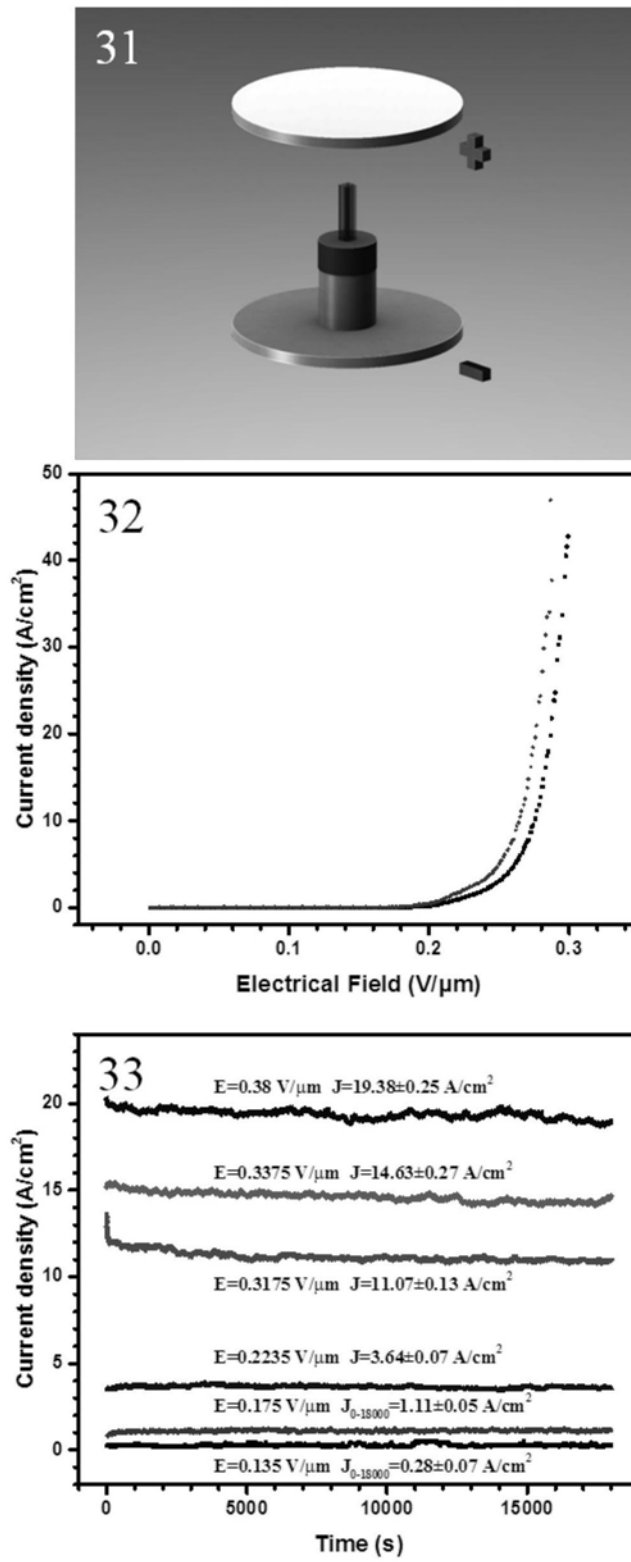


图3