

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00135597. X

[43] 公开日 2001 年 9 月 19 日

[11] 公开号 CN 1313624A

[22] 申请日 1997. 12. 26 [21] 申请号 00135597. X  
分案原申请号 97120856. 5

[30] 优先权

[32] 1996. 12. 26 [33] JP [31] 347929/1996

[32] 1996. 12. 26 [33] JP [31] 347930/1996

[32] 1996. 12. 26 [33] JP [31] 347933/1996

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 西村三千代 河出一佐哲 宫崎和也

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

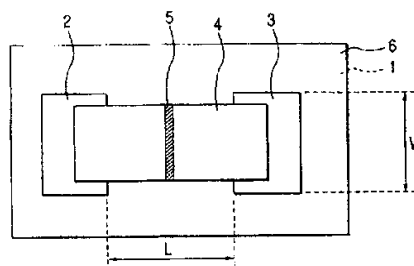
代理人 王永刚

权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图页数 21 页

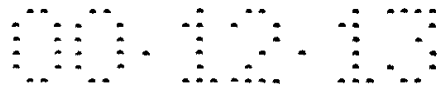
[54] 发明名称 电子源的制备方法和成像装置的制备方法

[57] 摘要

一种制备包括基片、设置于基片表面的电子发射器件和用电子发射器件所发射的电子辐照形成图象的成像部件的成像装置的方法,其特征在干,包括在基片上形成电子发射器件的步骤,其中基片含钠,且与基片本体相比,在承载电子发射器件的表面附近,基片的钠浓度降低。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

---

1.一种制备包括基片和设置于基片表面的电子发射器件的电子源的方法，其特征在于，包括在基片上形成电子发射器件的步骤，其中基片含钠，且与基片本体相比，在用来承载电子发射器件的表面附近，基片的钠浓度降低。

2.如权利要求1的制备电子源的方法，其特征在于，处理含钠玻璃，由此制备基片，在处理中钠以硫酸盐的形式淀积在玻璃表面。

3.如权利要求1的制备电子源的方法，其特征在于，承载电子发射器件的基片表面的钠浓度不大于2%。

4.如权利要求1的制备电子源的方法，其特征在于，形成电子发射器件的步骤包括热处理，和形成钠浓度小于基片本体的钠浓度层，其深度从承载电子发射器件的基片开始直到 $1\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 的深度。

5.如权利要求4的制备电子源的方法，其特征在于，热处理在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行，处理时间在300秒到1200秒之间。

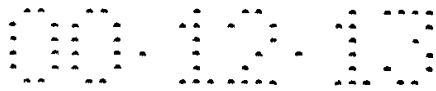
6.如权利要求1的制备电子源的方法，其特征在于，基片包括在承载电子发射器件的表面上的含磷层。

7.如权利要求6的制备电子源的方法，其特征在于，基片含磷层的磷含量在3%到10%的范围。

8.如权利要求1的制备电子源的方法，其特征在于，形成一层以构成承载电子发射器件的表面，该层的组成是在基片本体的组成成分基础上用钾部分置换钠。

9.如权利要求1到8中任一个的制备电子源的方法，其特征在于，基片还含硫，形成硫浓度小于基片本体的硫浓度层，其深度从承载电子发射器件的表面开始直到 $0.01\mu\text{m}$ 以上的深度，该层中的硫浓度不大于0.1%。

10.如权利要求1到8中任一个的制备电子源的方法，其特征在于，所说电子发射器件包括导电薄膜，该薄膜有电子发射区，并设置于一对器件电极之间。



11.一种制备包括基片、设置于基片表面的电子发射器件和用电子发射器件所发射的电子辐照形成图象的成像部件的成像装置的方法，其特征在于，包括在基片上形成电子发射器件的步骤，其中基片含钠，且与基片本体相比，在承载电子发射器件的表面附近，基片的钠浓度降低。

12.如权利要求 11 的制备成像装置的方法，其特征在于，处理含钠玻璃，由此制备基片，在处理中钠以硫酸盐的形式淀积在玻璃表面。

13.如权利要求 11 的制备成像装置的方法，其特征在于，承载电子发射器件的基片表面的钠浓度不大于 2%。

14.如权利要求 11 的制备成像装置的方法，其特征在于，它还包括连接成像装置各部件的步骤，和形成钠浓度小于基片本体的钠浓度的层，其深度从承载电子发射器件的基片直到  $20\mu\text{m}$  至  $140\mu\text{m}$  的深度。

15.如权利要求 14 的制备成像装置的方法，其特征在于，连接成像装置的部件的步骤在  $400^{\circ}\text{C}$  到  $500^{\circ}\text{C}$  进行，处理时间在 600 秒到 1200 秒。

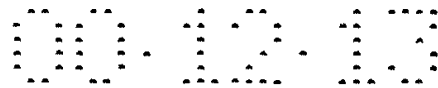
16.如权利要求 11 的制备成像装置的方法，其特征在于，基片包括在承载电子发射器件的表面上的含磷层。

17.如权利要求 16 的制备成像装置的方法，其特征在于，基片含磷层的磷含量在 3% 到 10% 的范围内。

18.如权利要求 11 的制备成像装置的方法，其特征在于，形成一层以构成承载电子发射器件的表面，该层的组分是在基片本体的组分基础上用钾部分置换钠。

19.如权利要求 11 到 18 中任一个的制备成像装置的方法，其特征在于，基片还含硫，形成硫浓度小于基片本体的硫浓度的层，其深度从承载电子发射器件的表面直到  $0.01\mu\text{m}$  以上的深度，该层中的硫浓度不大于 0.1%。

20.如权利要求 11 到 18 中任一个的制备成像装置的方法，其特征在于，每个所说电子发射器件包括导电薄膜，该薄膜有电子发射区，并设置于一对器件电极之间。



# 说明书

## 电子源的制备方法和成像装置的制备方法

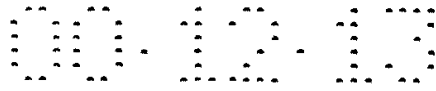
本申请是西村三千代等人于 1997 年 12 月 26 日递交的、申请号为 97120856.5、发明名称为“电子源基片、和电子源、以及使用该基片的成像装置及其制备方法”的发明专利申请的分案申请。

本发明涉及能用于成像装置的电子源以及该成像装置的制备方法。

已知有两种电子发射器件：热电子发射电子源和冷阴极电子源。冷阴极电子源有场致发射型（此后称为 FE 型）、金属/绝缘层/金属型（此后称为 MIM 型）和表面传导电子发射型。FE 型器件的例子包括由 W.P. Dyke 和 W.W. Dolan 提出的并在 1956 年的“电子物理”第 8 卷 89 页发表的“场致发射”，及 C.A.Spindt 在 1976 年“应用物理学报”47 卷 5248 页发表的“含钼的薄膜场致发射阴极的物理特性”。公开 MIM 型器件的文章例子包括 C.A.Mead 在 1961 年“应用物理学报”32 卷 646 页的“隧道发射器件的工作”。表面传导型电子发射器件的例子包括 M.I. Elinson 在 1965 年“Radio Eng. Electron Pys.”第 10 卷 1290 页中提出的器件。

表面传导电子发射器件利用了下面的现象来实现：当电流沿薄膜表面平行流动时，电子从形成在基片上的有很小面积的薄膜发射出来。Elinson 提出用  $\text{SnO}_2$  薄膜作这种器件时，其它人还提出用 Au 薄膜[G. Dittmer：“Thin Solid Films”，1972 年 9 卷 317 页]、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  薄膜[M. Hartwell 和 C.G. Fonstad：“IEEE Trans. ED Conf.” 1975 年 519 页]和碳薄膜[H. Araki 等，“Vacuum”1983 年 26 卷 1 期 22 页]。本专利申请的申请人对表面传导电子发射器件提出了很多改进。

附图 19A 和 19B 示意地表示了典型的表面传导电子发射器件。图 19A 为平面图，19B 为剖面图。参照图 19A 和 19B 可知，它包括基片 1、一对相对设置在基片上的器件电极 2 和 3、连接器件电极 2 和 3 并有作为其一部分的电子发射区 5 的导电薄膜 4。通常，将器件的导电薄膜 4 进行电激励处理在表面传导电子发射器件中产生电子发射区 5，这种方法称作激励赋能法（energization forming）。在激励赋能



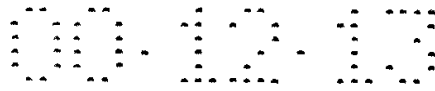
工艺中，给由导电薄膜 4 连接的器件电极对 2 和 3 加电压，以将薄膜部分毁坏、变形或转变，并产生高阻电子发射区 5。这样，电子发射区 5 为电子发射区形成薄膜 4 的一部分，其中典型地有一裂缝，电子可以从该裂缝及其附近发射。用于激励赋能的电压可以是 DC 电压或逐渐升高的电压，脉冲电压适合用来满意地产生电子发射的器件。脉冲电压可以是恒定波高或波高逐渐升高，这取决于制备器件的条件。

为了用有所需电子发射特性的激励赋能法形成电子发射区，导电薄膜最好由导电细颗粒组成。导电薄膜可以通过许多不同的方法由导电细颗粒形成，在一已知方法中，含有机金属化合物的溶液加到基片的表面，在其上产生有机金属化合物的薄膜，然后进行热处理以产生包括金属和/或金属化合物的细颗粒的导电薄膜。和气体淀积方法不同，该技术对降低制造成本特别有利，因为它不需要使用大的真空系统。还有一种已知方法是：用喷墨系统将溶液只喷到形成薄膜的区域。该方法的优点在于它不需要单独的构图导电薄膜的步骤。

还可以用在大气压中热处理钯的有机化合物所制备的 PdO 细颗粒来构成表面传导电子发射器件的导电薄膜。热处理通常在 300 到 400 °C 处理 10 分钟多一点。PdO 是一有合适导电率的物质，因此适合用于由激励赋能法形成的电子发射区。通常，当在真空加热或暴露于还原气体时，PdO 很容易还原为 Pd。当通过激励赋能在导电薄膜中产生电子发射区之后，因为 PdO 还原为 Pd，导电薄膜的电阻降低两个数量级。当导电薄膜有低的电阻时，有电子发射区的表面传导电子发射器件工作较好。这是还原 PdO 的好处。

本专利申请的申请人还提出了不同的电子源和包括该电子源的成像装置，该电子源通过在基片上设置大量上述电子发射器件来制备。为了在真空外壳中设置电子源，电子源和外壳必须和其它部件牢固连接。连接操作通常通过熔结玻璃来实现，根据外壳的尺寸及其它因素，在约 400 到 500 °C 下加热 10 分钟到 1 小时，使熔结玻璃融化，然后将它们牢固连接在一起。

外壳最好由含钠的玻璃如钠钙玻璃构成，因为它很容易与熔结玻璃



接合。使用钠钙玻璃的最大好处是它很便宜。最好基片也用钠钙玻璃，因为它有和外壳相近的热膨胀系数，并容易与外壳接合。

但是，钠钙玻璃基片有下面问题。

首先，钠钙玻璃含大量碱金属，特别是以  $\text{Na}_2\text{O}$  形式存在的钠 ( $\text{Na}$ )。由于钠在加热时容易扩散，在基片暴露于高温时的处理过程中，钠钙玻璃基片中所含的钠扩散进成像装置的不同部件中，对各部件有不良影响。

而且，在用熔结玻璃与外壳连接时，电子源的基片暴露于较高温度，钠扩散更显著，更进一步加剧了不良影响。

但是，也应避免用如石英等材料代替钠钙玻璃，因为这些材料昂贵，并有其它问题如很难粘接。

已经提出避开上述问题的技术是用溅射在钠钙玻璃基片的表面形成  $\text{SiN}$  (日本专利申请特公开 8-162001) 或  $\text{SiO}_2$  薄膜。但是会在钠钙玻璃基片与  $\text{SiN}$  或  $\text{SiO}_2$  薄膜之间产生应力，当  $\text{SiN}$  或  $\text{SiO}_2$  薄膜很厚时，会使它们分开。另一方面，当电子源在制造工艺中较长时间地暴露于高温下时，薄的  $\text{SiN}$  或  $\text{SiO}_2$  薄膜不能满意地抑制钠扩散。

另外，形成  $\text{SiN}$  或  $\text{SiO}_2$  薄膜的溅射工艺需要相对于基片尺寸更大的溅射系统，由此提高了制造成本。

因此，迫切需要能有效防止钠扩散的不良影响的技术。

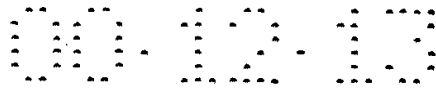
同样，从基片来的硫扩散也是一个问题，也需采取防止措施。

因此本发明的一个目的是提供一种电子源，能使该电子源的表面传导电子发射器件性能改变和退化最小。

本发明的另一个目的是提供一种能产生亮度和分辨率均匀性增强的成像装置。

本发明的再一个目的是提供制造包括该基片的电子源和成像装置的方法。

根据本发明的第一方案，提供一种含钠的基片用于制备上述电子源和成像装置，其特征在于，基片的钠浓度随离开装载电子发射器件的表面的距离减小而减少。



根据本发明的另一方案，提供一种电子源，包括基片、设置在所说基片表面的电子发射器件，其特征在于，基片含钠，且基片的钠浓度随离开装载电子发射器件的表面的距离减小而减少。

根据本发明的再一方案，提供一种成像装置，包括基片、设置在基片表面的电子发射器件、和用于通过从电子发射器件发射出的电子照射来成像的成像部件，其特征在于，基片含钠，且基片的钠浓度随离开装载电子发射器件的表面的距离减小而减少。

根据本发明的再一方案，提供制备电子源的方法，电子源包括基片、设置在所说基片表面的电子发射器件，其特征在于，该方法包括在含钠基片上形成电子发射器件的步骤，基片的钠浓度随离开装载电子发射器件的表面的距离减小而减少。

根据本发明的再一方案，提供制备成像装置的方法，成像装置包括基片、设置在所说基片表面的电子发射器件、用于通过从电子发射器件发射出的电子照射来成像的成像部件，其特征在于，该方法包括在含钠基片上形成电子发射器件的步骤，基片的钠浓度随离开装载电子发射器件的表面的距离减小而减少。

图 1A 是能用于本发明的电子发射器件的平面示意图。

图 1B 是图 1A 电子发射器件的剖面示意图。

图 2 是能用于本发明的另一电子发射器件的剖面示意图。

图 3A、3B、3C 和 3D 是能用于本发明的电子发射器件的剖面示意图，表示不同的制造步骤。

图 4A 和 4B 表示能用来制备本发明电子发射器件的脉冲电压的两种不同波形。

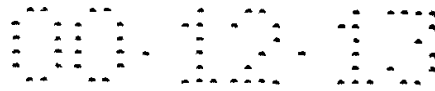
图 5 示意表示能用于本发明的真空处理系统（计量系统）。

图 6 表示能用于本发明的电子发射器件的器件电压  $V_f$ 、器件电流  $I_f$  和发射电流  $I_e$  之间的关系。

图 7 是本发明电子源的平面示意图。

图 8 是本发明成像装置的示意性透视图。

图 9A 和 9B 是能用于本发明成像装置的两种荧光薄膜的平面示意



图。

图 10 是能用于本发明的驱动电路的示意性电路图。

图 11 是根据本发明的另一构形的电子源的平面示意图。

图 12 是根据本发明的另一构形的成像装置的示意性透视图。

图 13 示意性表示能用于制备本发明成像装置的系统。

图 14 是表示能用于进行本发明激励赋能的布线设置的示意性电路图。

图 15A、15B、15C、15D、15E、15F、15G 和 15H 是本发明电子源的部分剖面图，表示不同的制备步骤。

图 16 是根据本发明的再一种构形的成像装置的示意性透视图。

图 17 是根据本发明的再一种构形的电子源的平面示意图。

图 18A、18B、18C、18D 和 18E 是图 17 电子源的部分剖面图，表示不同的制备步骤。

图 19A 是已知表面传导电子发射器件的平面示意图。

图 19B 是图 19A 的表面传导电子发射器件的剖面示意图。

图 20 示意性表示导电薄膜的还原反应速率与 Na 含量的关系。

图 21 示意性表示基片中 Na 浓度与距表面的距离的关系。

本发明的成就在于发现设置在电子源基片上并包括导电薄膜的电子发射器件有下面问题，其中导电薄膜置于一对器件电极之间且其上有电子发射区。为实现本发明，电子发射器件最好为表面传导发射器件，因此，下面逐项讨论表面传导电子发射器件的问题。

钠钙玻璃含大量碱金属，特别是以  $\text{Na}_2\text{O}$  形式存在的钠 (Na)。由于钠容易通过加热扩散，在基片暴露于高温的处理过程中，钠钙玻璃基片中的钠扩散进电子发射器件的导电薄膜中，对其性能有不良影响。

在制备电子发射器件的工艺中，其中有机金属化合物经过热处理以产生金属氧化物薄膜，器件暴露于 300 到 400 °C 的温度下 10 分钟以上，在此过程中 Na 扩散进导电薄膜中。

如果导电薄膜由如 PdO 等导电金属氧化物构成，在激励赋能工艺



后，该导电薄膜更多的情况下不进行还原处理来降低其电阻。当 PdO 薄膜含大量 Na 时，这种还原反应被减速。反应速度的减少受高 Na 浓度的严重影响，因此当导电薄膜含大量 Na 时，很难大量生产均匀工作的电子发射器件。在一系列初步实验中，本发明的发明人发现：当 PdO 膜中的 Na 浓度按占 PdO 薄膜中金属元素的摩尔比为小于 1000ppm 时，还原过程减速不显著，但是超过该浓度时，要完成的还原过程所需的时间显著增加。图 20 表示当还原反应在 H<sub>2</sub>: 2%-N<sub>2</sub>: 98% 混合气体中进行时导电薄膜的电阻随时间的变化。在初步实验中还发现：Na 与整个金属元素（主要是 Na、K、Ca 和 Mg，为了方便，如果基片中含 Si 和 P，它们也称为金属元素）的比例在基片表面应该小于 2at%，以保持 Na 浓度低于 1000ppm。用下面将说明的 SIMS 方法确定基片表面的 Na 浓度。

应该注意，不仅基片中的 Na 而且还有硫（S）也影响还原过程。但是不知道 S 如何影响还原过程，下面是可接受的理论之一。由于 S 进入 PdO 薄膜，它们彼此反应生成 PdS，该物质很难被还原。但是这也不能令人信服地解释 S 对还原过程的影响，因为基片中 S 的含量很低。因此，很难还原的 PdS 薄膜可能形成在导电薄膜的 PdO 颗粒的表面，阻碍了还原过程的进行。不管怎么说，基片中只要含有硫尽管很少也会显著影响电子发射器件的性能，因此基片中 S 的含量应该尽可能少，或至少应该低于简单实用的检测装置能检测的水平。更具体地，S 含量最好低于 0.1at%（S 原子数目与在表面和表面以下 5nm 之间的衬底面层中的所有原子数目的比例），它代表常规的用于定量分析的 X 射线光电子谱的探测下限。

因此，如果电子源的电子发射器件的导电薄膜还原程度不一样，就要在电子发射区加不同的电压来分别驱动电子发射区用于进行电子发射。另外，如果导电薄膜还原不充分并保持电阻性，器件的发射电流会很低。

当电子源的基片、外壳和其它部件用熔结玻璃连接在一起时，它们要经过较高温度处理，Na（和 S）会扩散进电子发射器件的导电薄膜，

明显加重了各问题。

但是，应避免用石英等材料代替钠钙玻璃，因为这些材料昂贵，并有其它问题如很难粘接。

已经提出的来避开上述问题的技术是用溅射在钠钙玻璃基片的表面上形成 SiN 或 SiO<sub>2</sub> 薄膜。但是，会在钠钙玻璃基片与 SiN 或 SiO<sub>2</sub> 薄膜之间产生应力，当 SiN 或 SiO<sub>2</sub> 薄膜很厚时，会使它们分开。另一方面，当电子源在制造工艺中暴露在高温很长时间时，薄的 SiN 或 SiO<sub>2</sub> 薄膜不能满意地抑制钠扩散。

另外，形成 SiN 或 SiO<sub>2</sub> 薄膜的溅射工艺需要相对于基片尺寸更大的溅射系统，由此增加了制造成本。

因此，需要提供能有效防止钠和/或硫扩散进导电薄膜的不良影响的技术。

本发明正是基于以上发现做出的，下面用不同优选实施模式说明本发明。

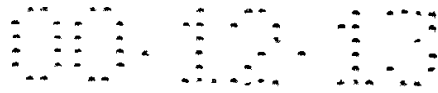
本发明一般涉及一种电子源，它包括基片和一个或多个设置于其上的电子发射器件，还包括一对器件电极及连接电极并包括电子发射区的导电薄膜；还涉及一种包括该电子源的成像装置以及制备这种电子源和成像装置的方法。具体地，本发明涉及一种基片，包括该基片的电子源以该基片为特征。更具体地，根据本发明提供的电子源基片基本由“钠钙玻璃”构成，并含 SiO<sub>2</sub>:69-75%和 Na<sub>2</sub>O:10-17%，其余为 K<sub>2</sub>O、CaO、MgO 和其它化合物。

本发明的电子源和成像装置的特有结构特性是：在装载电子发射器件的区域上，在深度方向基片的钠浓度有这样的分布，即基片表面的钠浓度低于基片体的钠浓度。

下面说明提供本发明电子源和成像装置的制备工艺的特性。

在实现本发明的第一优选实施模式中，制备本发明的电子源和成像装置的基片包括一个含低 Na 浓度的表面区（去钠层），其 Na 含量与所有金属元素的比例不大于 2at%。

为了实现本发明，在开始阶段，根据本发明的电子源基片的“去钠



层”的厚度  $d$  由在制备包括该基片的电子源或成像装置过程中基片暴露在高温时的热处理温度  $T$  (K) 和热处理时间  $t$  (sec) 来决定。根据本发明, 如果由于热处理所导致的 Na 扩散使表面“去钠层”与导电表面的界面处 Na 含量升高, 则 Na 含量与该层所有金属元素的比例保持在不大于 2at%。

该比例可以通过实验来确定, 也可以用一维扩散模型来大致估计。如果基片本体的 Na 浓度为  $C_s$ , 在时间  $t$  时“去钠层”与导电薄膜界面处 Na 浓度为  $C$ , “去钠层”的厚度为  $d$ , Na 在“去钠层”中的扩散系数为  $D$ , 假设  $t=0$  时“去钠层”中实际不含钠, 并且基片本体与“去钠层”的界面处的 Na 浓度不变, 则可以由方程 (1) 来定义它们的关系。

$$C/C_s = \operatorname{erfc}[d/\{2(Dt)^{1/2}\}] \quad (1)$$

其中,  $\operatorname{erfc}(x)$  是余误差函数, 它由下面方程 (2) 表示。

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (2)$$

这里  $\operatorname{erf}(x)$  为下面方程 (3) 定义的误差函数。

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy \quad (3)$$

当浓度不高时, 扩散系数  $D$  与浓度无关, 可以用方程 (4) 来表示。

$$D = D_0 \exp[-E_a/KT] \quad (4)$$

这里  $D_0$  为常数,  $E_a$  为激励能量,  $K$  为玻尔茨曼常数 ( $\sim 1.38 \times 10^{-23}$ )。Na 在  $\text{SiO}_2$  中的扩散常数在室温下约为  $1.0 \times 10^{-21}$  ( $\text{cm}^2/\text{sec.}$ ), 在  $450^\circ\text{C}$  ( $723\text{K}$ ) 下约为  $6.1 \times 10^{-9}$  ( $\text{cm}^2/\text{sec.}$ )。这样可以得到  $E_a = 1.7 \times 10^{-19}$  (J) 和  $D_0 = 1.1 \times 10^{-1}$  ( $\text{cm}^2/\text{sec.}$ )。然后可以用这些值确定能承受热处理的“去钠层”的厚度。

实际上, 由于 Na 扩散进“去钠层”将一定程度地减少界面处的 Na 浓度, 所以, 如果厚度比由上述模型确定的值小一点, 则预计会更充分地“去钠”。

如上所述, 为了使 Na 含量与层中所有金属元素含量的比值不大于 2at%, “去钠层”在其表面处的浓度应为基片内部 Na 浓度的 1/10 到 1/15。这样, 从上面方程 (1) 可知, “去钠层”的厚度  $d$  可以为约

(Dt)<sup>1/2</sup> 的 2.4 倍。

如果在 350 °C 热处理有机金属化合物 10 分钟来制备导电薄膜, 根据上述激励能量, 则扩散系数为  $D = 2.9 \times 10^{-10}$  (cm<sup>2</sup>/sec.), 因此“去钠层”必须约 10μm 厚。通常需要很高的温度将基片和外壳连接在一起。这样在连接基片和外壳的操作中, 如果在 450 °C 下处理 10 分钟, 则需要“去钠层”约 50μm 厚。

考虑本发明的电子源和成像装置的制造条件, 来确定制备“去钠层”的上述参数。同时可以用不同组成的钠钙玻璃作为本发明的基片, 相对于所有金属元素的 Na 含量比, 即方程 (1) 中的 Cs 最好为 20at %。上述 D<sub>0</sub> 的典型值是以致密形成的 SiO<sub>2</sub> 计算的, 实际 D<sub>0</sub> 值比它大, 其最大值为上述典型值的两倍。导电薄膜是通过有机金属化合物的热分解来形成的, 所用的温度比有机金属化合物的分解温度要高。为了形成含 Pd、PdO 或其混合物的导电薄膜, 有机钯化合物在 250 °C 以上的温度分解为金属 Pd, 温度取决于化合物。而且为了将 Pd 氧化为 PdO, 仍需要 400 °C 的较高温度。关于上述处理, 基片通常加热 5 到 20 分钟。这样, 根据该条件, “去钠层”必须形成为 1 - 40μm 厚。还有, 如果用熔结玻璃作本发明成像装置的连接部件, 则在 400 - 450 °C 加热 10 - 20 分钟该部件, 因此需要“去钠层”厚度为 20 - 140μm。尽管较大厚度的“去钠层”能防止 Na 扩散, 但是由于太大的厚度会引起其它问题, 所以最好是在上述厚度范围。如果用较低熔化熔结玻璃来进行粘接, 可以相应地用较薄的“去钠层”, 在本发明中厚度值不限于上述范围。

当“去钠层”形成在每个电子发射器件的导电薄膜处的基片区域上时, 其效果最显著, 如果它形成在设置如布线等部件的基片区域上时, 则在一定条件下, 它还能有效抑制这些部件的性能变化。另一方面, 在与外壳部件连接处的基片区域上不提供“去钠层”较好, 因为没有该层的基片将通过熔结玻璃和外壳连接很好。可以在“去钠”过程中使用掩模, 使基片部分地“不去钠”, 该过程中覆盖不“去钠”的区域。



可以用下面事实给基片“去钠”，即钠容易在玻璃中移动，并使钠以硫酸钠的形式淀积在基片的表面，所以可以用水清洗所淀积的钠。可以在含二氧化硫（ $\text{SO}_2$ ）的气氛下，将基片加热到高温、或将硫酸铵涂在基片表面，然后，以将基片加热到高温的方法在基片表面上淀积硫酸钠。

可以用水将所淀积的硫酸钠从基片冲掉。清洗后，“去钠层”尤其是其表面含水，所以最好进行干燥工艺，因为如果干燥过程温度太高，基片所含的钠会又一次扩散进“去钠层”，所以通常在约  $120\text{ }^\circ\text{C}$  干燥。

按实施本发明的第二模式，在如钠钙玻璃等含钠玻璃表面上形成有钠俘获层的基片。为了实现本发明，钠俘获层由抑制钠扩散的材料构成。可以用作钠俘获层的材料包括含  $\text{SiO}_2$  作主要成分且含约 3 到 10 % 的磷（P）的玻璃，也可以是用钾（K）部分置换钠钙玻璃中的钠所得到的玻璃。有了这一层，可以防止钠钙玻璃中的 Na 原子进入设置于基片上的电子发射器件的导电薄膜影响其性能。能用于形成本发明的钠俘获层的技术包括如化学汽相淀积（CVD）的薄膜淀积技术，以及如将钠钙玻璃浸入熔化的钾盐中以互换 Na 离子和 K 离子的离子交换技术。

与第一模式比较，由于 Na 扩散相对较慢，第二实施模式用相对薄的钠俘获层有满意的效果。

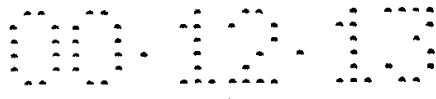
与第一实施模式一样，基片与外壳部件的部分连接的区域没有用钠俘获层覆盖，这样钠钙玻璃基片可以直接与熔结玻璃接触。

为达到本发明的目的，第一和第二实施模式可以结合使用。

可以用如二次粒子质谱（SIMS）来确定承载所制备的基片上的电子发射器件的区域内沿深度方向的 Na 浓度的分布。图 21 示意地表示了这样的结果。

基片经上述热处理过程形成了电子源或成像装置后，形成为有低 Na 浓度的层即去钠层或 Na 俘获层中的上述 Na 浓度分布不会维持不变。

图 21 中曲线 C 代表刚形成去钠层或 Na 俘获层后的 Na 浓度分布。在本发明的电子源或成像装置中，Na 浓度的分布变化如曲线 a 所示。



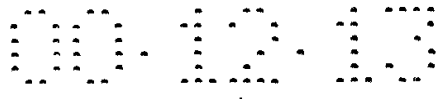
在基片本体中分布有一不变区域，它相应于形成去钠层或 Na 俘获层之前玻璃中的 Na 浓度，随着靠近表面浓度分布降低。有降低的 Na 浓度的区域的深度  $d$  在制备过程中不变化。

相反，在不形成有降低了的 Na 浓度的层的情况下，或者在制备过程中的热处理条件下厚度不够时，基片表面的 Na 浓度高于基片本体中的 Na 浓度，由曲线 b 表示。显然这是因为 Na 从基片里面向表面扩散并淀积在表面附近所致。尽管在最表面曲线 a 中的 Na 浓度有轻微的增加，但曲线 b 中有微小的下降，这是因为测量时的沾污或清洗所致，但这不重要。因此，认为用 Csa 和 Csb 表示的表面以下较浅深度处的峰值为表面 Na 浓度。如果表面 Na 浓度比基片本体中的 Na 浓度低，就更能有效抑制 Na 的不良影响，在表面处当 Na 含量与所有金属元素的比例小于 2at% 时，可以有非常好的效果。

在本发明的第三实施模式中，在基片表面形成“去钠层”。钠钙玻璃含少量硫，这会对还原反应减速，或如果部分钠钙玻璃基片中所含硫进入导电薄膜，则会使还原不完全。应该注意，S 不仅可以从钠钙玻璃基片进入导电薄膜，而且可以从不同的来源去沾污导电薄膜。因此，在制备本发明的电子源或成像装置的各步骤中必须进行去硫操作，同时基片也应该预先去硫。应该注意“去钠”过程可以达到去硫效果，所以尽管单独去硫有时有更显著的效果，但去硫过程仍可以和“去钠”过程同时进行。为实现本发明，去硫层的硫浓度最好不大于 0.1at% 且厚度不小于  $0.01\mu\text{m}$ 。如果基片不是含大量钠的钠钙玻璃，硫会对基片有坏的影响。这样，如果基片不是钠钙玻璃，则应该进行去硫处理。

下面说明本发明的电子发射器件及其制备方法。图 1A 和 1B 是其平面示意图和剖面示意图。参照图 1A 和 1B，该器件包括基片 1、一对器件电极 2 和 3、导电薄膜 4 和电子发射区 5。参考数字 6 代表“去钠层”、钠俘获层、或两者的多层结构、或去硫层。

图 2 是本发明另一电子发射器件的剖面示意图。参考数字 21 表示台阶形成区。注意，台阶形成区横侧面上形成有电子发射区 5。台阶形



成区由相应的含 Na 和 S 非常少的材料构成，如溅射形成的  $\text{SiO}_2$  薄膜。

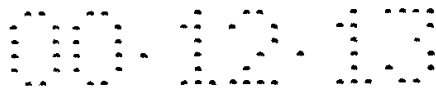
相对设置的较低和较高电位的器件电极 4 和 5 可以由高导电材料组成，优选材料包括：如 Ni、Cr、Au、Mo、W、Pt、Ti、Al、Cu 和 Pd 等金属及其合金；由 Pd、Ag、Au、 $\text{RuO}_2$ 、Pd-Ag 等金属或金属氧化物与玻璃组成的可印刷的导电材料；如  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  等透明导电材料；和多晶硅等半导体材料。

可以根据器件的用途来确定器件电极分开的距离 L、器件电极的长度 W、导电薄膜 4 的宽度 w、导电薄膜 4 的外形及设计本发明表面传导电子发射器件的其它因素。器件电极分开距离 L 在几百纳米到几百微米较好，在几微米到几十微米更好。

根据电极的电阻和器件的电子发射特性，器件电极的长度 W 在几微米到几百微米较好。器件电极 2 和 3 的薄膜厚度 d 为几十纳米到几微米。本发明的表面传导电子发射器件可以有和图 1A、1B 和图 2 不一样的结构，可以在基片 1 的处理过的表面层 6 上（或在形成于其中的台阶形成区上）相继设置导电薄膜 4、和相对放置的器件电极 2 和 3 来制备。

最好用含细颗粒的细颗粒薄膜构成导电薄膜 4，以提供良好的电子发射性能。导电薄膜 4 的厚度可以由器件电极 2 和 3 上导电薄膜的台阶覆盖率、器件电极 2 和 3 之间的电阻、和下面将说明的形成操作的参数、以及其它因素来确定，在几百皮米到几百纳米较好，在 1 纳米到 50 纳米更好。导电薄膜 4 的薄层电阻  $R_s$  通常为  $10^2$  到  $10^7 \Omega/\square$ 。注意  $R_s$  是由  $R = R_s (l/w)$  定义的电阻，其中 w 和 l 分别是薄膜的宽度和长度，R 是薄膜纵向的电阻。 $R_s$  可由方程  $R_s = \rho/t$  来确定，其中  $\rho$  和 t 分别是导电薄膜的电阻率和厚度。注意，这里用电流导电处理来说明激励赋能操作，但激励赋能操作并不限于此，可以用任何能在导电薄膜中产生裂缝使一区域有高电阻的操作来实现本发明。

为实现本发明，导电薄膜 4 由如 Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W 和 Pb 等金属和如  $\text{PdO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等氧化物材料的细颗粒组成。



电子发射区 5 为导电薄膜 4 的一部分，并包括有高电阻的一个或多个裂缝，不过其性能取决于导电薄膜 4 的厚度和材料及下面要说明的激励赋能过程。电子发射区 5 可以在导电细颗粒的里面，该颗粒的直径在几百皮米到几十纳米之间。导电薄膜的导电细颗粒可以含所有或部分导电薄膜 4 的物质。电子发射区 5 和其周围的部分薄膜 4 可以含碳和/或碳化合物。

可以用不同的方法来制备电子发射器件。图 3A 到 3D 示意表示了这些方法中典型的一种。

下面参照图 1A、1B 和 3A 到 3D 说明制备电子发射器件的方法。在这些图中，相同或相似的部件分别用相同的符号表示。

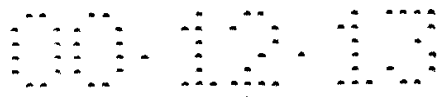
1) 在形成基片 1 的处理过的表面层 6 (图 3A) 并用清洁剂和纯水或有机溶剂彻底清洗之后，用真空蒸发、溅射或其它合适技术，在基片 1 上淀积一对器件电极 2 和 3 的材料，然后由光刻产生电极。或者，可以用胶印或丝网印刷，在基片 1 上，设置可印刷材料形成预定外形，然后加热材料，形成器件电极 2 和 3 (图 3B)。

2) 将有机金属溶液加到承载器件电极对 2 和 3 的表面层 6 上，然后等待一段时间，以在处理过的表面层 6 上形成有机金属薄膜。有机金属溶液的主要成分可以是前面所列的导电薄膜 4 的任何金属。然后，将有机金属薄膜加热、烘烤、随后进行构图操作，使用如剥离或腐蚀等合适技术形成导电薄膜 4 (图 3C)。可以涂上述有机金属溶液形成薄膜，也可以通过真空蒸发、溅射、化学汽相淀积、散布法、浸渍法、旋涂法或其它技术来形成导电薄膜 4。

3) 然后，对器件电极 2 和 3 进行“形成”工艺。下面选择一个形成工艺来说明激励赋能工艺。更具体地，用电源 (未示出) 给器件电极 2 和 3 加电，直到在导电薄膜 4 的给定区域产生电子发射区 5，使导电薄膜 4 产生一与其自身结构不同的改性结构 (图 3D)。换句话说，导电薄膜 4 的结构局部地被毁坏、变形或转变，由此，作为激励赋能工艺的结果是形成电子发射区 5。

图 4A 和 4B 是用于激励赋能的两种不同电压波形。本发明中电压波





形最好是脉冲波形。可以加如图 4A 所示的有恒定高度或恒定峰值电压的脉冲电压，或也可以用图 4B 所示的有递增的高度或递增的峰值电压的脉冲电压。

在图 4A 中，脉冲电压有脉冲宽度  $T_1$  和脉冲间隔  $T_2$ ，它们通常分别在  $1\mu\text{sec.}$  到  $10\text{msec.}$  之间和  $10\mu\text{sec.}$  到  $100\mu\text{sec.}$  之间。可以根据表面传导电子发射器件的外形来适当选择三角波的高度（激励赋能操作的峰值电压）。通常加电压几分到几十分钟。但是应该注意，脉冲波形不限于三角波，也可以用矩形波或其它波形。

图 4B 是脉冲高度随时间增加的脉冲电压。在图 4B 中，脉冲电压有和图 4A 基本相同的宽度  $T_1$  和脉冲间隔  $T_2$ 。三角波的高度（激励赋能操作的峰值电压）按如每步  $0.1\text{V}$  的速率增加。

在脉冲电压间隔  $T_2$  期间，所加电压太低不能局部毁坏或变形导电薄膜 2 时，通过测量流过器件电极的电流来终止激励赋能操作。通常在给器件电极加约  $0.1\text{V}$  电压时，观测流过导电薄膜 4 的电流，发现电阻大于  $1\text{M}\Omega$  时终止激励赋能操作。

4) 激励赋能操作后，对器件进行激活工艺。激活工艺是使器件电流  $I_f$  和发射电流  $I_e$  显著变化的工艺。

在激活工艺中，可以在和激励赋能工艺一样的有机物质气氛中给器件反复加脉冲电压。可以利用油扩散泵或旋转式泵抽空处理室后残留的有机气体、也可以在用离子泵充分排气真空室后，再向真空中引入有机物质的气体来产生气氛。由要处理的电子发射器件的外形、真空室的形状、有机物质的种类和其它因素来确定有机物质的气压。可以用来激活处理的有机物质包括：如烷、烯烃和炔等脂族碳氢化合物，芳香族碳氢化合物，乙醇，乙醛，酮类，胺类，如苯酚、羧酸和磺酸等有机酸。具体例子包括分子式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  的如甲烷、乙烷、丙烷等饱和碳氢化合物，分子式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  的如乙烯、丙烯等不饱和碳氢化合物，苯，甲苯，甲醇，乙醇，甲醛，乙醛，丙酮，丁酮，甲胺，乙胺，苯酚，蚁酸，醋酸和丙酸。激活工艺后，碳或碳的化合物从气氛中的有机物质中淀积到器件上，显著改变器件电流  $I_f$  和发射电流  $I_e$ 。

通过观察器件电流  $I_f$  和发射电流  $I_e$  来合适地终止激活过程。可以适当选择用于激活工艺中脉冲电压的脉冲宽度、脉冲间隔和脉冲波高。

为实现本发明，碳和碳的化合物是指石墨（包括 HOPG、PG 和 GC，这里 HOPG 是指结晶石墨结构，PG 是指晶粒尺寸约 20nm 的有点无序的晶体结构，GC 是指非常无序的晶体结构）和非结晶碳（无定形碳、无定形碳和细石墨晶粒的混合物），这种碳或碳混合物的淀积厚度为小于 50nm 较好，小于 30nm 更好。

5) 优选将已经激励赋能处理和激活处理的电子发射器件进行稳定化过程。该过程是为了去除残留在真空室中的有机物质。该过程所用的抽空和排气装置最好为无油系统，使得在该过程中不会产生对所处理器件的性能有不良影响的蒸发油。由此最好选用吸附泵或离子泵。

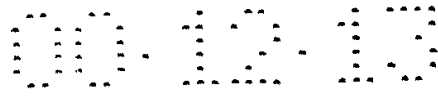
如果在激活过程中使用由扩散泵或旋转式泵，并利用油所产生的有机气体，则无论如何应尽量减少有机气体的分压。真空室中有机气体的分压低于  $1.3 \times 10^{-6}$  Pa 较好，如果不另外淀积碳或碳化合物则低于  $1.3 \times 10^{-8}$  Pa 更好。最好加热整个室之后排气真空室，以容易消除真空室内壁和室中电子发射器件所吸附的有机分子。多数情况下，最好将真空室在 80 到 250 °C 下加热 5 小时以上，作为选择，根据真空室的大小和形状以及室中电子发射器件的构成和其它考虑，可以选用其它加热条件。真空室中的压力需尽可能地低，低于  $1 \times 10^{-5}$  Pa 较好，低于  $1.3 \times 10^{-6}$  Pa 更好。

稳定化过程之后，尽管可以另外使用更低的压力，即使室中有机物质没有充分去除，也不会破坏电子发射器件或电子源的工作稳定性，但是驱动电子发射器件或电子源的气氛最好和完成稳定化过程时相同。

通过使用这样的气氛，可以有效抑制碳或碳化合物的额外淀积的产生，进而稳定器件电流  $I_f$  和发射电流  $I_e$ 。

下面参照图 5 和 6 说明通过可用于本发明的上述工艺所制备的电子发射器件的性能。

图 5 是真空处理系统的框架图，该系统包括能用于上述工艺的真空



室。它还可以用作用于确定所研究的电子发射器件的性能的计量系统。参照图 5，计量系统包括真空室 55 和排气装置 56。电子发射器件放在真空室 55 中。器件包括基片 1、一对器件电极 2 和 3、薄膜 4 和电子发射区 5。另外，计量系统有给器件加器件电压  $V_f$  的电源 51、测量通过器件电极 2 和 3 之间薄膜 4 中的器件电流的电流计 50、俘获由器件电子发射区发射电子所产生的发射电流  $I_e$  的阳极 54、给计量系统阳极 54 加电压的高压电源 53、和测量器件的电子发射区 5 发射的电子所产生的发射电流  $I_e$  的另一电流计 52。为了确定电子发射器件的性能，给阳极加 1 到 10KV 的电压，该阳极与电子发射器件隔开 2 到 8mm 的距离  $H$ 。

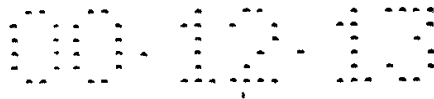
包括真空规和计量系统所需其它设备的仪器设置在真空室 55 中，可以很好地测试室中的电子发射器件或电子源的性能。抽气泵 56 可以是包括分子泵或旋转式泵的普通高真空系统、和包括离子泵的超高真空系统。可以用加热器（未示出）加热包含电子源的真空室。由此真空处理系统可以用在激励赋能步骤和随后的步骤。

图 6 示意性地表示了由图 5 计量系统观测的器件电压  $V_f$ 、发射电流  $I_e$  和器件电流  $I_f$  之间的关系。注意，图 6 中  $I_e$  和  $I_f$  任选不同单位，实际上  $I_e$  比  $I_f$  小得多。还应注意，图中纵横坐标为线性坐标。如图 6 所示，本发明的电子发射器件的发射电流  $I_e$  有三个显著特点，下面将作说明。

(i) 首先，当所加电压超过一定水平（此后称为阈值电压，图 7 中用  $V_{th}$  表示）时，本发明的电子发射器件的发射电流  $I_e$  突然陡峭地增加，而当所加电压低于阈值  $V_{th}$  时，实际上探测不到发射电流  $I_e$ 。换句话说，本发明的电子发射器件就发射电流  $I_e$  来说是有明显阈值电压  $V_{th}$  的非线性器件。

(ii) 其次，因为发射电流  $I_e$  强烈地依赖器件电压  $V_f$ ，所以可以通过器件电压来有效地控制发射电流。

(iii) 第三，阳极 54 所俘获的发射电荷是所加器件电压  $V_f$  持续时间的函数。换句话说，可以通过所加器件电压  $V_f$  的时间来有效控制阳



极 54 俘获的电荷量。

由于上述显著特点，应该明白，包括多个本发明电子发射器件的电子源、和引入这些电子源的成像装置电子发射特性可以容易地响应输入信号来控制。所以，这种电子源和成像装置有很多用途。

另一方面，器件电流  $I_f$  或者如图 6 实线所示随器件电压  $V_f$  单调增加（此后称为“MI 特性”），或者是按电压控制负阻特性（此后称为“VCNR 特性”）所代表的曲线而改变。可以通过适当控制上述步骤来控制器件电流的这些特性。

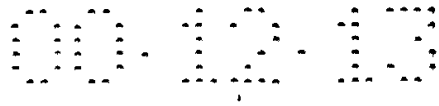
下面说明使用本发明电子发射器件的例子。可以在基片上设置多个本发明的电子发射器件来实现电子源和成像装置。

可以按很多不同的方式在基片上设置电子发射器件。

例如，可以沿一个方向按平行行（此后称为行方向）设置大量电子发射器件，每个器件用它们相对端的布线连接，并由控制电极（此后称为栅）来驱动工作，控制电极沿垂直行方向的方向（此后称为列方向）在电子发射器件上面以一定距离设置，这样实现梯式设置。另外，可以沿 X 方向的行和 Y 方向的列设置多个电子发射器件，以形成矩阵，X 方向和 Y 方向彼此垂直，同一行的电子发射器件通过每个器件的电极之一连接到 X 方向公共布线，而同一列的电子发射器件通过每个器件的另一个电极连接到 Y 方向公共布线。这种设置为简单矩阵设置。下面详细说明这种简单矩阵设置。

考虑本发明表面传导电子发射器件的上述三个基本特点（i）到（iii），可以通过控制给器件相对电极上所加的超过阈值电压的脉冲电压的波高和波宽来控制其电子发射。另一方面，低于阈值电压器件不发射任何电子。因此，不管设置在装置中电子发射器件的数量多少，都可以通过给每个所选择器件上加脉冲电压响应输入信号来选择和控制所要的表面传导电子发射器件的电子发射。

图 7 是为了利用上述特点设置多个可采用本发明的电子发射器件得到的电子源的平面示意图。在图 8 中，电子源包括基片 71、X 向布线 72、Y 向布线 73、表面传导电子发射器件 74 和连接布线 75。表面



传导电子发射器件可以是平板型、也可以是前面说明的台阶型。

共有  $m$  个 X 向布线 72，用  $Dx1$ 、 $Dx2$ ..... $Dxm$  来表示，它们由真空淀积、印刷和溅射所形成的导电金属来制备。适当选择这些布线的材料、厚度和宽度。有  $n$  个 Y 向布线 72，用  $Dy1$ 、 $Dy2$ ..... $Dyn$  来表示，其材料、厚度和宽度与 X 向布线类似。在  $m$  个 X 向布线和  $n$  个 Y 向布线之间设置层间绝缘层（未示出）使它们彼此电绝缘。（ $m$  和  $n$  都是整数。）

通常用真空淀积、印刷或溅射在绝缘基片 71 的整个或部分表面上形成  $SiO_2$  来构成所需形状的层间绝缘层（未示出）。选择层间绝缘层的厚度、材料和制备方法，使它能承受看得见的在其上交叉的任何 X 向布线 72 与任何 Y 向布线 73 之间的电势差。将每个 X 向布线 72 和 Y 向布线 73 引出，形成外接端子。

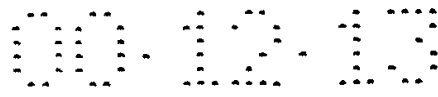
分别通过导电金属构成的各连接布线 75，将每个表面传导电子发射器件 74 的相对设置的电极（未示出），与  $m$  个 X 向布线 72 的相应一个及  $n$  个 Y 向布线 73 中的相应一个相连。

器件电极导电金属材料 and 从  $m$  个 X 向布线 72 和  $n$  个 Y 向布线 73 延伸的连接布线 75 的导电金属材料可以相同，或者有为主要成分的同一种元素。或者它们彼此不同。合适的材料可以选自以上所列器件电极的材料。如果用同一材料制备器件电极和连接布线，则它们可以一起叫作器件电极，不需区别出连接布线。

将 X 向布线 72 电连接到扫描信号供给装置（未示出），该装置将扫描信号加到所选择行的表面传导电子发射器件 74。另一方面，将 Y 向布线 73 电连接到调制信号发生装置（未示出），该装置将调制信号加到所选择列的表面传导电子发射器件 74，并根据输入信号来调制所选的列。注意，要加到每个表面传导电子发射器件上的驱动信号由加到器件上的扫描信号和调制信号之间的电压差表示。

有了上述设置，可以通过简单矩阵布线设置来选择并驱动每个器件，使其单独工作。

下面参照图 8、9A、9B 和 10 来说明包括有上述简单矩阵设置的



电子源的成像装置。图 8 是成像装置的局部切除的示意透视图，图 9A 和 9B 是能用于图 8 所示成像装置的荧光薄膜的两种可能构形的示意图，图 10 是按 NTSC 电视信号工作的成像装置的驱动电路的框架图。

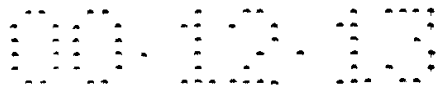
首先参照图 8，它表示成像装置的显示板的基本构形，它包括其上承载多个电子发射器件的上述电子源基片 71、牢固固定电子源基片 71 的背板 81、通过在玻璃基片 83 的内表面设置荧光薄膜 84 和金属敷层 85 来制备的面板 86、和用熔结玻璃将背板 81 和面板 86 连接到其上的支撑框 82。

在图 8 中，参考数字 74 表示图 1 所示电子发射器件的电子发射区，参考数字 72 和 73 分别表示连接到每个电子发射器件相应器件电极的 X 向布线和 Y 向布线。

在上述实施例中，上述成像装置的外壳 88 由面板 86、支撑框 82 和背板 81 构成，但如果基片 71 本身足够结实，则可以不要背板 81，因为背板 81 主要用来加强基片 71。这种情况下，可以不需单独的背板 81，而直接将基片 71 连接到支撑框 82，使外壳 88 由面板 86、支撑框 82 和基片 71 构成。可以在面板 86 和背板 81 之间设置大量叫作垫片（未示出）的支撑部件来增加外壳 88 的总强度。

图 9A 和 9B 示意性地表示荧光薄膜的两种可能设置。如果显示板用作显示黑白图象，荧光薄膜 84 仅包括一种荧光体；但显示彩色图象时，它包括黑导电部件 91、和荧光体 92，根据荧光体的设置，黑导电部件称作黑条或黑矩阵部件。给彩色显示板设置黑条或黑矩阵部件使三个不同基色的荧光体 92 不会区分不开，并通过使周围区域变黑来降低由于外部光使显示的图象的对比度降低的不良影响。通常用石墨作黑条的主要成分，但也可以用有低透光率和低反光率的导电材料。

无论黑白或彩色显示器，都可以用沉积或印刷技术在玻璃基片 83 上涂荧光材料。普通金属敷层 85 设置在荧光薄膜的内表面。提供金属敷层是为了增强显示板的亮度，原理是使从荧光体发出并朝向外壳里面的光线转回到面板 86；它还用作给电子束加加速电压的电极以保护荧光体不会损坏，当外壳里面产生的负离子碰撞荧光体时会造成这种



损坏。通过平滑化 (smoothing) 荧光薄膜的内表面 (通常称为制膜), 并且在形成荧光薄膜后用真空淀积方法在其上形成 Al 薄膜来制备该板。

为了提高荧光薄膜 84 的导电率, 可以在面对荧光薄膜 84 外表面的面板 86 上形成透明电极 (未示出)。

如果涉及彩色显示器, 在外壳的上述部件连接在一起之前, 应该小心精确对准每组彩色荧光体和电子发射器件。

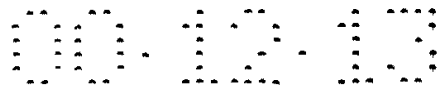
按下面方法可以制备图 8 所示的成像装置。

图 13 是用来制备成像装置的系统的示意图。参照图 13, 成像装置 131 通过排气管 132 连接到真空室 133, 并进一步用门阀连接到排气系统 135。真空室 133 中有压力计 136、四极质谱仪 137、以及测量内部压力和气氛中所含各气体物质的分压的其它元件。由于很难直接测量成像装置 131 外壳 88 的内部压力, 因此通过观测真空室 133 的内部压力和其它可测的压力来控制系统的条件。

真空室 133 还连接到用来向真空室送进控制气氛所需的气体的送气管 138。送气管 138 的另一端连接到物质源 140, 该源以瓶和/或罐的形式储存要供给真空的物质。送气管上还有送入控制装置 139, 用来控制相应物质送入真空室的速率。根据物质源中所存储的物质, 送入控制装置 139 可以包括用来控制要释放物质的流速的如缓漏阀等阀门、和质量流量控制器。

外壳 88 的内部用图 13 所示的装置抽空, 将外壳里的电子发射器件进行激励赋能工艺, 此时 Y 向布线 73 连接到公共电极 141, 用电源 142 将脉冲电压同时加到器件的每个 X 向布线 72。可以按上述单个器件进行激励赋能的方式来适当选择脉冲波形和确定过程结束的条件。或者, 可以按顺序给相应 X 向布线加相移电压, 对连接到多个 X 向布线的器件同时进行激励赋能过程 (该操作称为涡旋 (scrolling))。

激励赋能过程后是激活过程。在激活过程中, 外壳 88 完全排气, 然后用送气管 138 将有机物质引入。或者用油扩散泵或旋转式泵排气外壳, 利用残留在真空室中的残留有机物质进行激活过程。如果需要,



可以在激活过程中引入有机物质以外的其它物质。然后，在含有机物质的气氛中给每个电子发射器件加脉冲电压，直到淀积碳和/或碳化合物使器件的电子发射率大大增加为止，这和前面说明的单个电子发射器件的激活过程一样。和激励赋能过程相同，可以同时给连接到一个方向布线上的所有器件同时加脉冲电压。

完成激活过程后，电子发射器件最好进行稳定化过程。

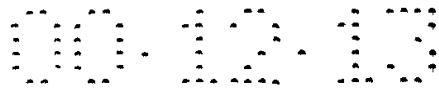
在稳定化过程中，用包含离子泵和吸附泵的无油排气系统通过排气管 132 排气外壳 88，同时加热并维持外壳 88 的温度为  $80 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以在里面产生完全没有有机物质的气氛。用燃烧器加热并熔化排气管以气密式密封外壳。为了使密封后的外壳里面保持所达到的真空度，可以进行吸气部处理。在吸气部处理过程中，用电阻加热器或高频加热器加热设置在外壳 88 中预定位置的吸气剂，在外壳 88 密封前或后直接蒸发形成一层薄膜。吸气剂通常含 Ba 作主要成分，蒸发形成的薄膜的吸附作用可以去除密封外壳壁上放出的水汽和氧气，从而使外壳 88 中保持低压气氛。

下面参照图 10 说明用来驱动包括带有简单矩阵设置电子源的显示板的驱动电路，显示板用来根据 NTSC 电视信号显示电视图象。在图 10 中，参考数字 101 代表显示板。同时，该电路包括扫描电路 102、控制电路 103、移位寄存器 104、线存储器 105、同步信号分离电路 106、和调制信号发生器 107。图 10 中  $V_x$  和  $V_a$  表示 DC 电压源。

显示板 101 通过端子  $Dox1$  到  $Doxm$ 、和  $Doy1$  到  $Doyn$ 、及高压端子  $Hv$  连接到外部电路，在包括多个  $M$  行  $N$  列矩阵设置的电子发射器件的装置中，端子  $Dox1$  到  $Doxm$  设计来接收扫描信号，用来按顺序将电子源的器件逐行 ( $N$  个器件) 一个一个地驱动。另一方面，端子  $Doy1$  到  $Doyn$  设计来接收调制信号，以控制扫描信号所选行中每个电子发射器件的输出电子束。DC 电压为  $10\text{KV}$  左右的电压源  $V_a$  接高压端子  $Hv$ ， $10\text{KV}$  的电压足够激活所选电子发射器件的荧光体。

扫描电路 102 按下面方式工作。该电路包括  $M$  个开关器件 (图 10 中仅具体示出了  $S1$  和  $S_m$ )，每个开关器件或者取 DC 电源的输出电





压或者取 0V (接地电位), 并和显示板 101 的端子 Dox1 到 Doxm 中的一个连接。S1 到 Sm 每个开关器件根据控制电路 103 来的控制信号 Tscan 来工作, 并可以通过组合如 FET 等晶体管来制备。

设计该电路的 DC 电压源  $V_x$  以输出恒定电压, 使因表面传导电子发射器件的性能 (或电子发射的阈值电压) 而没有扫描的器件上所加任何驱动电压降低到阈值电压以下。

控制电路 103 协调相关部件的工作, 使图象可以根据外部视频信号进行适当地显示。该电路响应下面要说明的同步信号分离电路 106 来的同步信号 Tsync, 产生控制信号 Tscan、Tsft 和 Tmry。

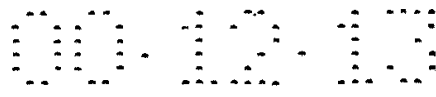
同步信号分离电路 106 将同步信号分量和亮度信号分量从外部送入的 NTSC 电视信号中分离出来, 它可以用众所周知的频率分离 (过滤器) 电路来容易地实现。大家知道, 用同步信号分离电路 106 从电视信号分离出来的同步信号包括垂直同步信号和水平同步信号, 这里为了方便, 不管其分量信号, 一律简单地用 Tsync 表示。另一方面, 从电视信号中分离出来的亮度信号送入移位寄存器 104, 并称为 DATA 信号。然后 DATA 信号进入移位寄存器 104。

根据控制电路 103 来的控制信号 Tsft, 移位寄存器 104 将按时序串式输入的 DATA 信号完成串/并转换。(换句话说, 控制信号 Tsft 作为移位寄存器 104 的移位时钟。) 将经过串/并转换 (相应于 N 个电子发射器件的一系列驱动数据) 的一组数据按行以 n 个平行信号 Id1 到 Idn 的形式送出移位寄存器 104。

线存储器 105 是用来按信号 Id1 到 Idn 的行的方式存储一组数据的存储器, 它储存的时间周期根据控制电路 103 来的控制信号 Tmry 确定。所存储的数据按 I'd1 到 I'dn 送出, 并送入调制信号发生器 107。

所说调制信号发生器 107 实际上是适当地驱动并调制每个电子发射器件工作的信号源, 该器件的输出信号通过端子 Doy1 到 Doyn 送到显示板 101 中的电子发射器件。

如上所述, 可采用本发明的电子发射器件在发射电流  $I_e$  方面有下列特点。首先, 有明显阈值电压  $V_{th}$ , 仅当器件上所加电压超过阈值电



压  $V_{th}$  时才发射电子。其次，尽管  $V_{th}$  值和所加电压与发射电流之间的关系根据电子发射器件的材料、构形和制备方法而有所不同，但在阈值  $V_{th}$  以上，发射电流  $I_e$  的变化是所加电压变化的函数。更具体地，当脉冲电压加到本发明的电子发射器件上时，在所加电压为阈值以下时实际上没有发射电流产生，一旦所加电压超过阈值电压就有电子发射。应该注意，这里输出电子束的强度可以通过改变脉冲电压的峰值  $V_m$  来控制。另外，可以改变脉冲宽度  $P_w$  来控制电子束的电荷总量。

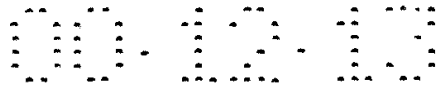
这样，可以用电压调制方法或脉冲宽度调制来根据输入信号调制电子发射器件。对于电压调制，调制信号发生器 107 用电压调制型电路，以便固定脉冲宽度不变时根据输入数据调制脉冲电压的峰值。

另一方面，关于脉冲宽度调制，调制信号发生器 107 用脉冲宽度调制型电路，以便固定脉冲电压峰值不变时根据输入数据调制所加电压的脉冲宽度。

尽管上述说明不太具体，但移位寄存器 104 和线存储器 105 可以是数字信号型、也可以是模拟信号型，只要能按给定的速率进行串/并转换和视频信号的存储即可。

如果用数字信号型器件，同步信号分离电路 106 的输出信号 DATA 也需要是数字的。但是，可以在同步信号分离电路 106 的输出上设置 A/D 转换器，以便容易地完成这种转换。不用说，根据线存储器 105 的输出信号是数字型还是模拟型，调制信号发生器 107 可以用不同的电路。如果用数字信号，调制信号发生器 107 可以用已知型号的 D/A 转换电路，如果需要，另外还可以用放大电路。对于脉冲宽度调制，可以通过组合高速振荡器、用来计算所说振荡器所产生波数的计数器、和用来比较计数器的输出和存储器的输出的比较器来实现调制信号发生器 107。如果需要，可以另加放大器，将有调制脉冲宽度的比较器的输出信号电压放大到本发明电子发射器件的驱动电压。

另一方面，如果用模拟信号作电压调制，包括已知型号放大器的放大电路可以用于调制信号发生器 107，如果需要还可以加电平移位电路。对于脉冲宽度调制，可以用已知电压控制型振荡电路（VCO），



如果需要，可以附加放大器将电压放大到电子发射器件的驱动电压。

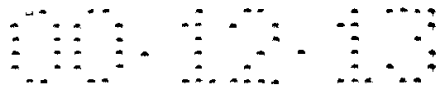
对于有本发明上述构形的成像装置，通过外接端子  $Dox1$  到  $Doxm$  和  $Doy1$  到  $Doyn$  将电压加到电子发射器件上，使器件发射电子。然后，通过高压端子  $Hv$  给金属敷层 85 或透明电极（未示出）加高压，使所产生的电子束加速。加速电子最后与荧光薄膜 84 碰撞，由此荧光以产生图象。

上述成像装置的构形仅仅是应用本发明的一个例子，它可以有很多变形。用作该装置的 TV 系统也不限于特定的一种，如 NTSC、PAL 或 SECAM 中的任一系统都可以。它特别适合用于有大量扫描线的 TV 信号（典型的高清晰度 TV 系统，如 MUSE 系统），因为它可以用于包括大量象素的大显示板。

下面参照图 11 和 12 来说明包括多个以梯状设置于基片上的表面传导电子发射器件的电子源、和包括这种电子源的成像装置。

首先参照图 11，参考数字 110 表示电子源基片，111 表示设置于基片上的表面传导电子发射器件，112 表示用来连接表面传导电子发射器件的公共布线  $Dx1$  到  $Dx10$ 。电子发射器件 111 按行（此后称为器件行）设置以形成包括多个器件行的电子源，每行有多个器件。每个器件行的表面传导电子发射器件通过一对公共布线彼此并联式电连接，使它们可以通过给公共布线对加合适的驱动电压来分别单独驱动。更具体地，将超过电子发射阈值的电压加到器件行进行驱动以发射电子，而将低于电子发射阈值的电压加到其余器件行。或者，任何两个设置在两相邻器件行之间的外接端子公用一个公共布线。这样，在公共布线  $Dx2$  到  $Dx9$  中， $Dx2$  和  $Dx3$  可以公用一个公共布线，而不是两个布线。

图 12 是有电子源的成像装置的显示板的示意性透视图，电子源有梯状设置的电子发射器件。在图 15 中，显示板包括：有大量孔（bore）以让电子通过的栅电极 120；用来通过电子的通孔 121；和一组外接端子  $Dox1$ 、 $Dox2$ 、...、 $Doxm$ ，或一起称为 122。还包括：连接到相应栅电极 120 的另一些外接端子  $G1$ 、 $G2$ 、...、 $Gn$ ，或一起称为



123；和电子源基片 124。注意，图 12 的成像装置的部件与图 8 和 11 中相应的部件分别用相同的符号表示。图 12 的成像装置与图 8 和 11 中简单矩阵设置的成像装置不同，主要在于：图 12 的装置有设置于电子源基片 110 和面板 86 之间的栅电极 120。

在图 12 中，条形栅电极 120 设置在基片 110 和面板 86 之间，与梯状器件行垂直，用来调制表面传导电子发射器件所发射的电子束，每个栅电极有和相应电子发射器件相对应的通孔 121 以让电子束通过。但是应该注意，对于图 12 中的条形栅电极，其形状和位置不限于此。例如，它们可以有网状的开口，并围绕或靠近表面电子发射器件来设置。

栅电极 G1 到 Gn 的外接端子 122 和外接端子 123 电连接到控制电路（未示出）。

通过给栅电极的行同时加一行图象的调制信号，同时按行驱动（扫描）电子发射器件，使图象可以逐行显示，这样，有上述构形的成像装置可以进行电子束照射工作。

由此，本发明的有上述构形的显示装置有很多工业和商业上的应用，因为它可以作为电视广播的显示装置、电视电话会议的终端装置、电影图象的编辑装置、计算机系统的终端装置、有光敏鼓的光打印机等等。

#### <初步研究>

对钠钙玻璃基片上的“去钠层”的形成、和热处理时 Na 扩散进“去钠层”进行了初步研究。下面进行讨论。

在实验中，将大量钠钙玻璃基片（ $\text{SiO}_2$ :74%， $\text{Na}_2\text{O}$ :12%， $\text{CaO}$ :9%， $\text{K}_2\text{O}$ :3%， $\text{MgO}$ :2%）在  $\text{SO}_2$  气和空气的混合气流中加热，然后用热水清洗。再后，基片加热到 120℃ 并干燥。

由于每个玻璃基片接触  $\text{SO}_2$  气体，当保持温度接近玻璃转变温度时，玻璃中所含 Na 与  $\text{SO}_2$  反应，在表面淀积  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。如 K 和 Ca 等其它物质也参与反应，但由于 Na 的快离子扩散速度，主要只有 Na 从玻璃基片中去除，这样在钠钙玻璃基片的表面形成 Na 减少的“去钠

层”。因为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可用水清洗，用热水清洗基片可以去除它。用热水还可以去除已沉积在表面的少量 K 和 Ca 的硫酸盐。

可以合适选择温度和反应时间来调节上述过程形成的“去钠层”。由二次离子质谱 (SIMS) 确定所得到的层的厚度。

然后，热处理基片以观测“去钠层”表面的 Na 浓度和开始形成的“去钠层”的厚度之间的关系。用 SIMS 作此观测。

在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 10 分钟。这些值代表将有机 Pd 化合物薄膜转变为 PdO 薄膜的典型条件。含 12%  $\text{Na}_2\text{O}$  的钠钙玻璃基片 (在初步研究中所用基片: 相当于 Na 含量占有所有金属元素的 20at%) 使用方程 (1)。如前面所说, 表面 Na 浓度占有所有金属元素的含量不大于 2at% 的“去钠层”的厚度约为  $10\mu\text{m}$ 。

从初步研究的结果发现, 当“去钠层”的厚度大于  $10\mu\text{m}$  时, 热处理导致的表面 Na 浓度的增加可以忽略。因此研究表明, 厚度等于方程 (1) 确定的值、约为  $(Dt)^{1/2}$  的 2.4 倍的“去钠层”可以有效防止热处理导致的 Na 扩散进基片表面的不良影响。

下面通过实施例说明本发明。

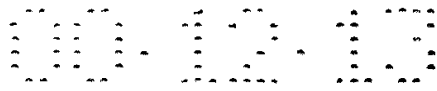
[实施例 1, 比较例 1 和 2]

(步骤 1)

在实施例 1 和比较例 2 中, 将钠钙玻璃基片 ( $\text{SiO}_2:74\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}:12\%$ ,  $\text{CaO}:9\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}:3\%$ ,  $\text{MgO}:2\%$ ) 在  $\text{SO}_2$  气和空气的混合气流中, 在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  加热, 然后用热水清洗并干燥, 以在用于实施例 1 和比较例 2 的每个基片表面产生“去钠层”(图 3A)。通过控制热处理时间, 使比较例 2 中基片上“去钠层”的厚度为  $5\mu\text{m}$ , 实施例 1 中基片上“去钠层”的厚度为  $10\mu\text{m}$ 。为了比较, 制备有相同组分且经过热处理并只用清洗剂和热水清洗过的钠钙玻璃基片 (比较例 1)。每个例子共制备 10 个样品以观测该技术的重复性。

(步骤 2)

然后对于每个基片, 在其“去钠层”上 (如果没有“去钠层”则直接在基片上) 形成光刻胶层, 用光刻通过光刻胶层穿孔, 形成其形状



对应于器件电极形状的开口。然后用真空蒸发在其上先后形成 5nm 厚的 Ti 层和 100nm 厚的 Pt 薄膜层，并用有机溶剂溶解去除光刻胶层。然后用剥离法给每个要形成于其上的电子发射器件形成器件电极 2 和 3 (图 3B)。器件电极 2 和 3 相隔  $50\mu\text{m}$  的间隔  $L$ ，且厚度  $W = 500\mu\text{m}$ 。

### (步骤 3)

然后，给每个电子发射器件形成导电薄膜。首先，用真空蒸发形成 50nm 厚的 Cr 薄膜以产生构图导电薄膜的掩模，然后形成穿过导电薄膜 4 的开口，开口外形与导电薄膜 4 对应。再后，用旋涂器将乙酸 Pd 和单乙胺复合物加到开口中，并干燥，然后在空气中，在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  下热处理 10 分钟，以产生包括细颗粒并以 PdO 为主要成分的导电薄膜。随后用湿法腐蚀去除 Cr，用剥离法产生有所要图形的导电薄膜 4 (图 3C)。导电薄膜厚度约为 10nm，宽度  $W'$  约为  $300\mu\text{m}$ 。实施例 1 中导电薄膜的薄层电阻为  $6 \times 10^4 \Omega/\square$ ，比较例 1 和 2 中导电薄膜的薄层电阻为 2 到  $5 \times 10^4 \Omega/\square$ 。还发现，如果“去钠层”的厚度小于  $10\mu\text{m}$ ，导电薄膜 4 (PdO 细颗粒薄膜) 的电阻不可控地逐渐减小。

然后，将每个样品放进图 5 所示的真空处理系统。参照图 5，它包括真空室 55 和排气装置 56。同时，系统还有给每个电子发射器件的器件电极之间加电压使电流流动的来源 51、测量电子发射器件的器件电极 2 和 3 之间导电薄膜 4 中通过的电流(器件电流  $I_f$ )的电流计 50、俘获从器件电子发射区所发射电子所产生的发射电流  $I_e$  的阳极 54、给计量系统的阳极 54 加电压的高压电源 53、和另一个用来测量器件电子发射区 5 所发射电子产生的电流(发射电流  $I_e$ )的电流计 52。

### (步骤 4) <形成步骤>

对真空室内部排气到压力为  $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 。随后，从电源 51 给每个器件的器件电极重复加脉冲电压。图 4B 为所加电压的波形。脉冲电压为矩形脉冲电压，其峰值随时间逐渐增加，如图 4B 所示。使用  $T_1 = 1\text{msec}$  的脉冲宽度和  $T_2 = 10\text{msec}$  的脉冲间隔。在电形成过程中，在形成脉冲电压的间隔内加 0.1V 的额外电压，以探测器件电极之间的电阻。当电阻超过 1M 时终止加脉冲电压。该步骤的结果是产生电子

发射区 5 (图 3D)。

当形成过程终止时, 脉冲电压的峰值为 5.0 到 5.1V。

(步骤 5)

将  $N_2: 98\% - H_2: 2\%$  的混合气体引入真空室以产生 1atm 的压力, 并保持 10 分钟。将实施例 1 与比较例 1 和 2 的已经进行到步骤 3 的样品同时放进真空室, 监视并观测电阻变化。对所监视的实施例 1 的样品, 在引入混合气体 5 分钟后器件电极之间的电阻开始降低, 但 8 分钟后停止降低, 总共降低约两个数量级。另一方面, 比较例 1 和 2 的电阻降低很慢并且在 10 分钟仍不停止降低。具体地, 在比较例 1 中, 电阻总共降低小于一个数量级。

(步骤 6) <激活步骤>

重新对真空室 55 里面排气到压力低于  $1.3 \times 10^{-4} Pa$ , 然后将丙酮蒸汽引入真空室 55, 直到室中压力升高到  $2.7 \times 10^{-1} Pa$  为止。接着从电源 51 向每个器件的器件电极之间加波高为 20V 的矩形脉冲电压。在这一步骤中, 用电流计 50 观测到的器件电流逐步增加, 在 30 分钟达到饱和。

(步骤 7) <稳定化步骤>

在该步骤中, 用加热器 (未示出) 将整个真空室 55 加热到  $150^\circ C$ , 并排气。从开始 10 小时后, 真空室压力降到  $1.3 \times 10^{-5} Pa$ 。

然后, 关掉给加热器供电的电源, 让里面冷却到室温。给器件电极间加脉冲宽度为 1msec、脉冲间隔为 10msec 的 20V 矩形脉冲电压, 观测每个所制备的电子发射器件的电子发射性能。阳极电位为 1KV, 电子发射器件与阳极隔开  $H = 4mm$  的距离。每个例子所观测到的 10 个器件的器件电流  $I_f$  和发射电流  $I_e$  列于表 1。

表 1

	器件电流 $I_f$ (mA)	发射电流 $I_e$ ( $\mu A$ )
实施例 1	1.9 到 2.3	3.8 到 4.3
比较例 1	1.0 到 2.0	1.8 到 3.5
比较例 2	1.2 到 2.0	2.0 到 3.5

然后用 XPS 检测上述例子的每个器件导电薄膜和基片表面上的 Na 含量。Na 与导电薄膜中所有金属元素的含量之比在实施例 1 中约为 800ppm、比较例 2 中约为 2500ppm、比较例 1 中约为 10000ppm。在基片表面上的该比例在实施例 1 约为 1.5at%、在比较例 2 中约为 23at%、在比较例 1 中约为 30at%。

用 SIMS 确定的深度方向的 Na 浓度分布表明：实施例 1 中 Na 浓度从里向表面减少，如图 21 的曲线 a 所示，比较例 1 在表面有微小的增加，比较例 2 如图 21 中曲线 b 所示有明显的增加。而且在实施例 1，Na 浓度达到基片本体中的浓度时用 d 表示的深度约为  $10\mu\text{m}$ ，和去钠层的初始厚度相同。

#### (实施例 2)

在该实施例中，按下面方法制备包括大量电子发射器件的电子源，其中电子发射器件有图 1A 和 1B 的构形，并有图 7 所示的矩阵布线设置。下面参照图 15A 到 15H 对每个器件说明该制备过程。

#### (步骤 1)

在  $\text{SO}_2$  气和空气的混合气流中，在  $550^\circ\text{C}$  下加热与实施例 1 的基片相同组分的钠钙玻璃基片 3 小时。然后用热水清洗并干燥。该步骤的结果是在表面上形成厚约  $50\mu\text{m}$  的“去钠层”。

#### (步骤 2)

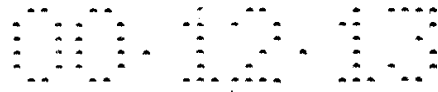
在基片 71 的“去钠层”6（处理过的表面层）上先后设置厚度分别为  $5\text{nm}$  和  $600\text{nm}$  的 Cr 和 Au，再在其上形成光刻胶（AZ1370：从 Hoechst 公司购得）。然后曝光并显影光掩模图象，以产生下布线 72 的光刻胶图形，用湿法腐蚀淀积 Au/Cr 膜以产生下布线 72（图 15A）。

#### (步骤 3)

溅射形成  $1.0\mu\text{m}$  厚的氧化硅薄膜作为层间绝缘层 151（图 15B），用  $\text{CF}_4$  和  $\text{H}_2$  气的 RIE（反应离子刻蚀）制备光刻胶图形，形成穿过层间绝缘层 151 的接触孔 152（图 15C）。

#### (步骤 4)





形成一对器件电极 2 和 3 的光刻胶 ( RD-2000N : 从 Hitachi Chemical 公司购得) 掩模图形, 通过溅射在其上形成 50nm 厚的 Pt。溶解并用剥离技术去除光刻胶图形, 以产生一对器件电极 2 和 3 (图 15D)。隔开器件电极的间隔为  $L = 2\mu\text{m}$ , 器件电极有  $300\mu\text{m}$  的宽度 (图 1A 中的 W)。

(步骤 5)

用真空淀积先后淀积厚度分别为 5nm 和 500nm 的 Ti 和 Au, 用剥离技术去除不需要的区域, 以形成有所需形状的 Y 向布线 (上布线) 73 (图 15E)。

(步骤 6)

用旋涂器涂乙酸 Pd 和单乙胺复合物的溶液, 并干燥。然后, 在  $350^\circ\text{C}$  下热处理器件 10 分钟, 以形成含细颗粒并以 Pd 为主要成分的导电薄膜 (图 15F)。随后用干法腐蚀去除所有不需要的区域, 以形成有所要图形的导电薄膜 4 (图 15G)。导电薄膜的薄层电阻约为  $5 \times 10^4 \Omega/\square$ 。

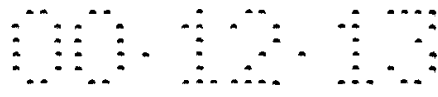
(步骤 7)

除了接触孔 152 以外的所有表面区域都用光刻胶覆盖, 通过真空蒸发先后淀积厚度分别为 5nm 和 500nm 的 Ti 和 Au。然后去除光刻胶和不必要区域上所淀积的薄膜, 由此填充接触孔 (图 15H)。

(步骤 8)

将其上承载上述电子源的基片 71、背板 81、面板 86 (在玻璃基片内表面设置荧光薄膜 84 和金属敷层 85 而制备) 和支撑框 82 组装并连接在一起。在外壳内放置适于高频加热的吸气剂 (未示出), 外壳上还有用来控制外壳里面气氛的排气管 (未示出)。通过在部件连接处设置熔结玻璃, 然后在大气压下, 在  $450^\circ\text{C}$  下加热组装外壳 10 分钟, 由此完成连接操作。根据上述方程 (1) 的计算结果, 上述加热条件下需“去钠层”的厚度约为  $50\mu\text{m}$ 。由于该实施例的基片有  $50\mu\text{m}$  厚的“去钠层”, 它能有效承受热处理。

如图 9A 所示, 本实施例中通过形成黑条 91 并在空隙中填充红、绿、



蓝条形荧光部件 91 来制备荧光薄膜 84。黑条由以石墨为主要成分的一般材料构成。用淤浆技术在玻璃基片上涂荧光材料。

在荧光薄膜 84 的内表面设置金属敷层 85。制备荧光薄膜后，对荧光薄膜的内表面进行平滑化处理（通常称为“成膜”），然后用真空淀积在其上形成铝层，由此制备金属敷层。

为了提高导电率，可以在荧光薄膜 84 和玻璃基片 83 之间设置透明电极（未示出），但本实施例中没有使用，因为只用金属敷层，荧光薄膜也有足够的导电率。

对于上述连接操作，应该小心对准上述部件，以确保荧光部件和电子发射器件之间的精确位置对应关系。

### （步骤 10）

将  $H_2:2\%-N_2:98\%$  的混合气体引入外壳，并在该状态下保持 10 分钟以还原导电薄膜。随后，将外壳里面排气到  $1.3 \times 10^{-4} Pa$  的真空度。再后，通过加 20V 脉冲高度的脉冲电压进行激活处理，电压顺序加到器件行。利用油扩散泵作排气系统时残留在外壳中的有机物质用于激励器件。然后将排气系统的主泵切换到磁浮分子泵，然后排气外壳，同时加热进行稳定化过程，再后，用高频加热器加热设置于板中的吸气剂，直到蒸散（flashed），然后加热并熔化排气管进行密封。

### （实施例 3）

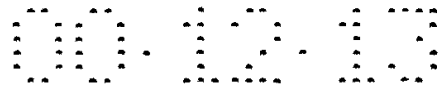
在该实施例中，除了在步骤 1 中用蒸发在基片外围形成 Cr 薄膜使那里没有形成“去钠层”之外，直到步骤 7 都和实施例 2 一样。

然后，按实施例 2 中步骤 8 制备外壳。但在该实施例中，电子源基片起背板作用，由此在基片 71 和支撑框 82 的连接处 161 没有形成“去钠层”。然后在该实施例中进行实施例 2 中的步骤 9 和 10。图 16 示意地表示该实施例的成像装置。

### （比较例 3）

除了在步骤 1 中只用清洗剂和热水清洗基片外，按实施例 2 所述的方法制备成像装置。

用实施例 2 和 3 及比较例 3 的成像装置在整个荧光屏上显示全部白



色图象，以观察亮度分布。发现实施例 2 和 3 的荧光屏亮度分布均匀，而比较例 3 有暗区因而亮度均匀性较差。主要原因可能是因为导电薄膜的还原速率偏差所致，由于在比较例 3 中进行热处理以连接外壳各部件使 Na 离子扩散进导电薄膜，导致其电阻偏差，使电子发射器件有不同的性能。与此相反，实施例 2 和 3 中没有 Na 离子扩散进导电薄膜，所以有均匀的亮度分布。

评估后，去除电子源的基片，用 SIMS 测量层间绝缘层和基片的 Na 浓度。结果表明：实施例 2 和 3 中，在表面 Na 含量相对于所有金属元素约为 1.5at%，而比较例 3 中高达 37at%。对于实施例 2 和 3，深度方向的 Na 浓度分布有相同的趋势，如图 21 中曲线 a 所示，而比较例 3 的分布如曲线 b 所示。

#### (实施例 4)

用清洗剂 and 纯水清洗与实施例 1 一样组分的钠钙玻璃基片，然后在基片表面喷涂硫酸胺水溶液，并干燥以产生涂层。然后在 550 °C，加热基片 1 小时。

在该实施例中，由于 Na<sub>2</sub>O 中的 Na 原子按以下反应以硫酸钠的形式淀积在衬底表面，所以基片表面上和附近的 Na<sub>2</sub>O 浓度减小。



然后，用 80 °C 的水清洗基片 1 小时并干燥。结果，得到约 10μm 厚的“去钠层”。接着进行实施例 1 到 3 的步骤 2 以产生电子发射器件。测试时，它们和实施例 3 的器件工作基本相同。

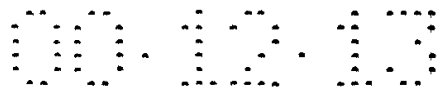
Na 浓度测量发现该实施例具有与实施例 3 一样的趋势。

#### (实施例 5)

该实施例的电子源结构如图 17 所示。注意，为了清楚地展示该结构，图 17 中省去了某些部件。下面参考图 18A 到 18E 说明该实施例的制造方法。

#### (步骤 1)

用清洗剂和纯水清洗有与实施例 1 的基片一样组分的钠钙玻璃基



片，然后用丝网印刷涂 MOD 膏（DU-2110:从 Noritake 公司购得）形成器件电极 171 的图形。MOD 膏含金作为金属成分。

印刷操作后，在 110 °C 下将 MOD 膏干燥 20 分钟，并用热处理系统烘烤，在 580 °C 的峰值温度保持 8 小时，以形成 0.3 $\mu$ m 厚的器件电极 151。各对器件电极分开距离 70 $\mu$ m（图 18A）。在烘烤 MOD 膏以在钠钙玻璃基片表面产生“去钠层”的过程中，产生 SO<sub>2</sub> 气体。

#### （步骤 2）

然后用含银作金属成分的膏状材料（NP - 4028A:Noritake 公司购得）及丝网印刷，制备下布线 172 的图形。然后在上述步骤 1 一样的条件下烘烤所得图形，形成下布线（图 18B）。

#### （步骤 3）

用含 PdO 作主要成分的膏及印刷法来制备层间绝缘层 173 的图形。然后，在与上述步骤 1 一样的条件下烘烤该图形，形成层间绝缘层 173（图 18C）。对层间绝缘层刻槽，使每个电子发射器件的一个器件电极与对应的上布线互相连接，所设上布线将在后面的步骤制备。

#### （步骤 4）

按与步骤 2 一样的方法制备上布线 174（图 18D）并用热水清洗布线过的基片。结果，去除了步骤 1 中淀积在表面的硫酸钠和在一系列步骤中粘附在表面的脏物。

#### （步骤 5）

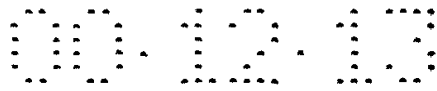
按与实施例 2 步骤 6 相同的方法给每个电子发射器件形成导电薄膜（图 18E）。

然后按实施例 2 的步骤制备成像装置。所制备的成像装置工作状态基本和实施例 2 的一样。

#### （实施例 6）

和实施例 3 一样，通过蒸发在基片的外围形成 Cr 薄膜。然后和实施例 4 一样向基片表面喷硫酸胺水溶液形成涂层。干燥涂层，并在 550 °C 下加热 5 小时。然后用热水清洗并干燥。

接着按实施例 5 的步骤制备成像装置。所制备的成像装置工作状态



基本和实施例 2 的一样。

(实施例 7)

按实施例 5 的步骤制备成像装置。但是当烘烤 MOD 膏时，在基片外围使用金属掩模，防止 MOD 膏释放的  $\text{SO}_2$  气体接触该区域。然后按实施例 5 的步骤制备成像装置。所制备的成像装置工作状况基本与实施例 2 和 5 的一样。

评估后，用 SIMS 测量实施例 5 到 7 的 Na 浓度。在表面，Na 含量与所有金属元素的比小于 2at%，其深度方向的分布趋势，如图 21 的曲线 a 所示

(实施例 8)

用清洗剂 and 纯水清洗有与实施例 1 相同组分的钠钙玻璃基片并干燥。然后用四乙基-原硅酸盐 (TEOS) 和三甲基磷 (TMP) 作源气体，使用常压 CVD 系统形成约  $3\mu\text{m}$  厚的含磷玻璃 (PSG) 的钠俘获层。可以改变两种源气体的混合比来控制薄膜的磷含量。该实施例用 3% 的比例。

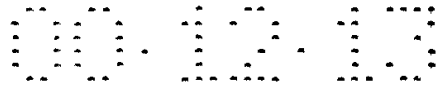
然后用实施例 1 的步骤 2 到 7 制备电子发射器件。当测试时，其工作状况基本和实施例 1 中一样。

似乎钠俘获层中 Na 和 P 结合降低了 Na 扩散速率，不再是普通玻璃的水平。因此厚度小于实施例 1 的“去钠层”的钠俘获层与“去钠层”一样有效。

用 SIMS 测量 Na 浓度表明：Na 含量与所有金属元素的比小于 2at%，且在深度方向的分布有如图 21 中曲线 a 所示的相同的趋势，只是在钠钙玻璃和 Na 俘获层之间的界面处有微小增加 (jump)。

(实施例 9)

在钠钙玻璃基片表面形成  $4\mu\text{m}$  厚的钾置换玻璃 (potassium replaced glass) 构成的钠俘获层，按实施例 1 的步骤 2 到 7 制备电子发射器件，所制备的器件有与实施例 1 基本相同的工作状况。在钾置换玻璃中所谓的碱混合效应延缓了 Na 扩散，使扩散系数降低一个数量级。该效应在很大范围的 Na/K 比中都出现，因此不需要严格控制 Na/K



比。因此似乎可以假设：实施例 1 的“去钠层”和有其 1/3 厚度的钠俘获层有基本相同的效果。该实施例证明了假设的正确性。

将有与实施例 1 基片一样组分的钠钙玻璃浸入加热到 500℃ 熔化的硝酸钾中，使最上面 3 $\mu\text{m}$  层中的钠原子部分由钾原子置换，由此制备钾置换玻璃构成的钠俘获层。

Na 浓度测量表明：Na 含量与所有金属元素的比为 5at%，且在深度方向的分布趋势如图 21 中曲线 a 所示。由于 Na 和 K 的互换不完美，观测到稍微高于 5at% 的值，比其它实施例高，但是由于在钠俘获层中 Na 扩散速率原本很低，和其它实施例一样也抑制了对导电薄膜的不良影响。

#### (比较例 4)

除了用 PSG 组成 2 $\mu\text{m}$  厚的钠俘获层外，按实施例 8 的方法制备电子发射器件。

#### (比较例 5)

除了用钾置换玻璃构成 2 $\mu\text{m}$  厚的钠俘获层外，按实施例 9 的方法制备电子发射器件。

按实施例 1 一样测试比较例 4 和 5 的样品，发现其工作状态基本与比较例 2 一样，和实施例 8 和 9 的样品相比很差。用 SIMS 观测导电薄膜和基片表面的 Na 浓度及其深度分布，发现基本和比较例 2 相同。这可能是由于钠俘获层不够厚，且由于 Na 原子进入含 PdO 的导电薄膜使还原反应过程延缓所致。

#### (实施例 10)

清洗有与实施例 1 相同组分的钠钙玻璃基片后，进行实施例 9 的过程，以在表面上制备钾置换玻璃构成的钠俘获层。控制工艺过程所用时间使层的厚度为 17 $\mu\text{m}$ 。随后，用实施例 2 的步骤 2 到 10 制备包括电子源的成像装置，其中电子源有矩阵布线。观测时，发现其亮度分布与实施例 2 相同。该实施例中钠俘获层的厚度只有实施例 2 中“去钠层”的 1/3，但是效果却一样，证明了上述理论的正确性。

#### (实施例 11)

在该实施例中，用比较例 3 的步骤 1 制备  $5\mu\text{m}$  厚的“去钠层”，然后按实施例 8 的方法在其上形成  $2\mu\text{m}$  厚的 PSG（磷含量为 3%）钠俘获层。

用实施例 1 的步骤 2 到 7 制备电子发射器件。测试时，发现它们的工作与实施例 1 的器件一样有效。

Na 浓度测量表明：Na 含量与所有金属元素之比为 5at%，且在深度方向的分布趋势如图 21 中曲线 a 所示。由于 Na 和 K 的互换不完美，观测到稍微高的值 5at%，比其它实施例高，但是显然由于在钠俘获层中 Na 扩散速率原本很低，和其它实施例一样也抑制了对导电薄膜的不良影响。

### （实施例 12）

用清洗剂 and 纯水清洗有与实施例 1 一样组分的钠钙玻璃基片。然后在基片表面喷涂硫酸胺水溶液并干燥，形成涂层。然后，在  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热基片 1 小时，用  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  的水清洗并干燥。随后，用实施例 8 的工艺形成 PSG 钠俘获层。在该实施例中，钠俘获层厚  $1\mu\text{m}$  且磷含量为 5%。

用实施例 1 的步骤 2 到 7 制备电子发射器件。测试时，发现它们的工作与实施例 1 的器件一样有效。

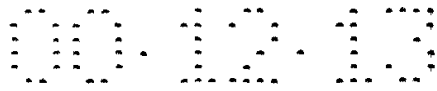
Na 浓度测量表明：Na 含量与所有金属元素的比为 5at%，且在深度方向的分布趋势如图 21 中曲线 a 所示。由于 Na 和 K 的互换不完美，观测到稍微高于 5at% 的值，比其它实施例高，但是显然由于在钠俘获层中 Na 扩散速率原本很低，和其它实施例一样也抑制了对导电薄膜的不良影响。

### （实施例 13）

与实施例 2 的步骤 1 一样在钠钙玻璃基片的表面形成“去钠层”。但是在该实施例中工艺过程持续时间为 1 小时，且层的厚度约为  $10\mu\text{m}$ 。

随后用实施例 8 的工艺形成 PSG 钠俘获层。该实施例中钠俘获层的厚度为  $1.5\mu\text{m}$ 、且磷含量为 3%。

然后用实施例 2 的步骤 2 到 10 制备具有矩阵布线设置的电子源、和



包括该电子源的成像装置。

#### (实施例 14)

该实施例中制备的电子源和成像装置与实施例 13 的相同, 也用实施例 13 的工艺。但是本实施例中, 钠俘获层 7 形成在层间绝缘层 131 上。换句话说, 在形成层间绝缘层后形成钠俘获层。

#### (实施例 15)

和实施例 5 一样, 通过蒸发在钠钙玻璃基片的外围形成 Cr 薄膜, 在 SO<sub>2</sub> 气和空气的混合气体中, 在 550 °C 下热处理基片 3 小时。然后, 用热水清洗并干燥, 形成约 10μm 厚的“去钠层”。再后, 与实施例 13 一样, 在其上形成 1.5μm 厚的 PSG 钠俘获层。随后去除 Cr 蒸发薄膜。

用实施例 5 的工艺制备电子源、和包括电子源的成像装置。

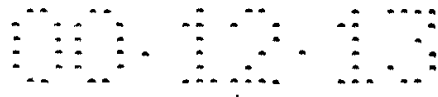
测试实施例 13 到 15 的成像装置发现: 它们的工作状况与实施例 2 和 5 基本相同。

Na 浓度和实施例 1 非常相似, 只是在钠俘获层和钠钙玻璃之间的界面处有小的增加。

#### (实施例 16)

与实施例 1 一样, 在钠钙玻璃基片上形成 10μm 厚的“去钠层”, 在有氧气的 UV 臭氧灰化 (UV ozone-ashing) 系统中用紫外线辐照基片 3 小时, 以对基片进行臭氧灰化处理。该工艺中不需使用特殊的加热装置, 用 UV 射线强烈地辐照基片时, 基片似乎被加热到相当高的温度。然后用热水清洗基片并干燥, 并用实施例 1 的步骤在其上形成电子发射器件。与实施例 1 的步骤 5 一样, 观察器件样品的电阻变化, 发现与实施例 1 一样, 在约 20 分钟时电阻停止变化。其电阻值约为实施例 1 的电阻的 80%。形成电子发射器件后, 在上述实施例 1 的条件下测试其电子发射, 发现器件电流  $I_f$  为 2.0-2.3mA, 发射电流  $I_e$  为 4.0-4.5A, 证明发射电流比实施例 1 有微小增加。可以这样解释: 由于导电薄膜电阻的轻微降低, 电阻薄膜的压降也降低, 使得有效地加到电子发射区的电压稍微增加。





在臭氧灰化过程后用 XPS 和 SIMS 观测硫含量，发现在基片表面下 5nm 处小于 0.1at%、且在“去钠表面层”的  $0.01\mu\text{m}$  下面的区域硫含量有微小增加。当用 SIMS 观测导电薄膜时，发现硫含量小于 0.1at%。

在每种情况下，Na 浓度相对于所有金属元素小于 2at%、且在深度方向的分布和实施例 2 很相似，只是在钠俘获层和去钠层的界面处有微小增加。

硫含量下降的原因还需作研究，本发明人假设：硫扩散进导电薄膜产生 PdS，它不能还原为 Pd，并沉积在导电薄膜细颗粒的表面，妨碍内部的细颗粒的还原反应的进行，由此增加了其电阻。和钠比较，硫在玻璃中扩散非常慢， $0.01\mu\text{m}$  的“去钠层”就导致上述结果。

#### (实施例 17)

用实施例 5 的步骤 1 到 4 处理钠钙玻璃基片后，用上述实施例 16 中的紫外线臭氧灰化系统在氧气中用紫外线辐照基片 3 小时，以形成去钠层。然后进行实施例 5 的工艺制备成像装置，并观测其性能。成像装置的亮度基本和实施例 5 一样，但其发射电流有和实施例 16 一样微小增加，进而其亮度比实施例 5 要高。本发明人认为：与上述实施例 16 一样，该增加归因于去硫层导致的电阻微小的降低。

用与实施例 16 相同方法，确定 S 和 Na 的浓度，有相似的结果。

如上所述，通过在电子源或包括电子源的成像装置的基片表面上形成“去钠层”和/或钠俘获层或去硫层，可以防止电子源的电子发射器件的性能偏差，该偏差归因于它所含的 Na 和/或 S。因此，有可操作性好和低制备成本等优点的钠钙玻璃基片可用来制备电子发射器件、包括这些器件的电子源、和包括该电子源的成像装置。

说明书附图

图 1A

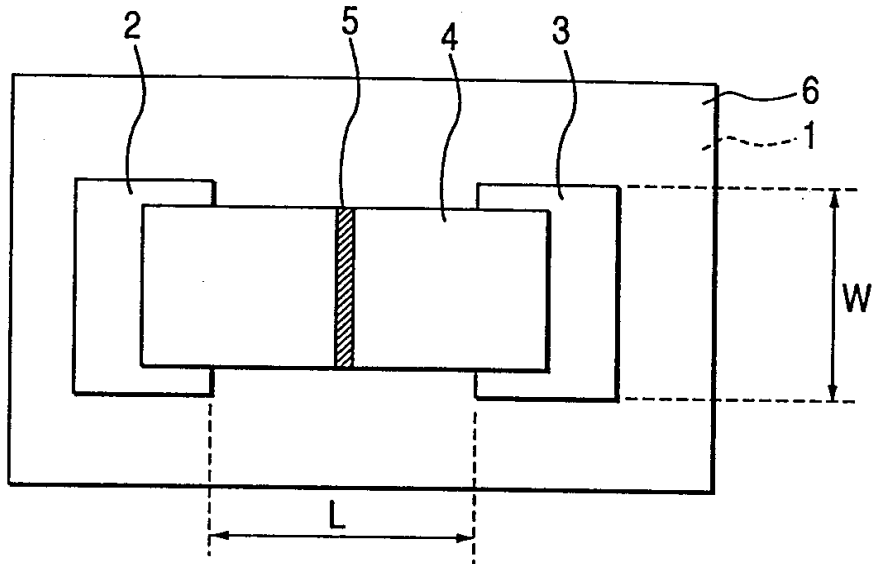


图 1B

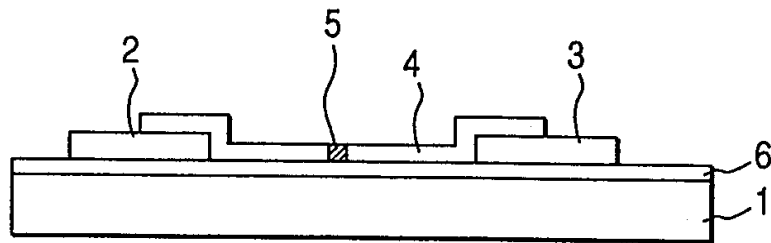


图 2

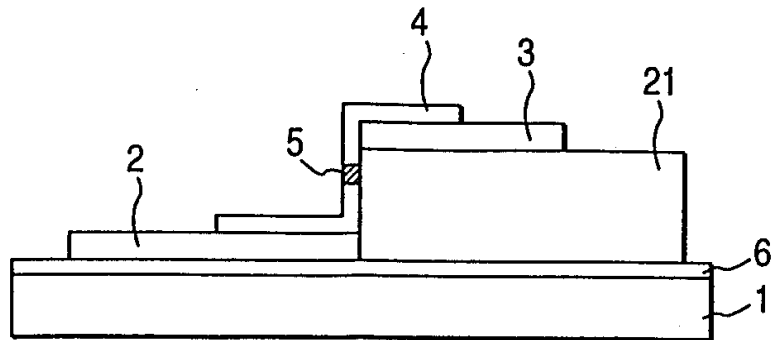


图 3A

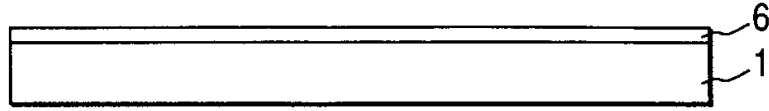


图 3B

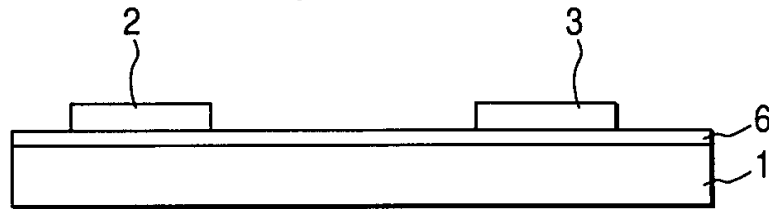


图 3C

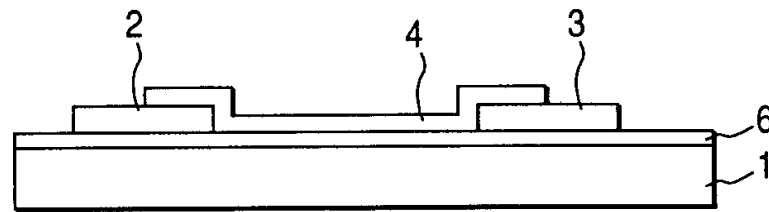


图 3D

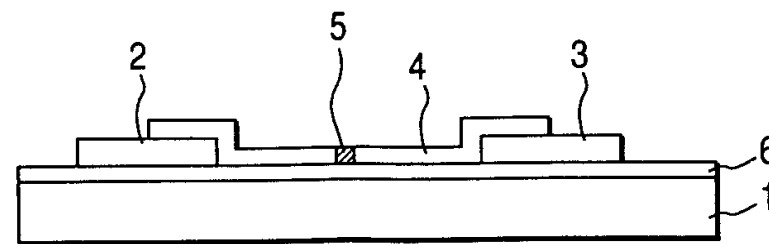


图 4A

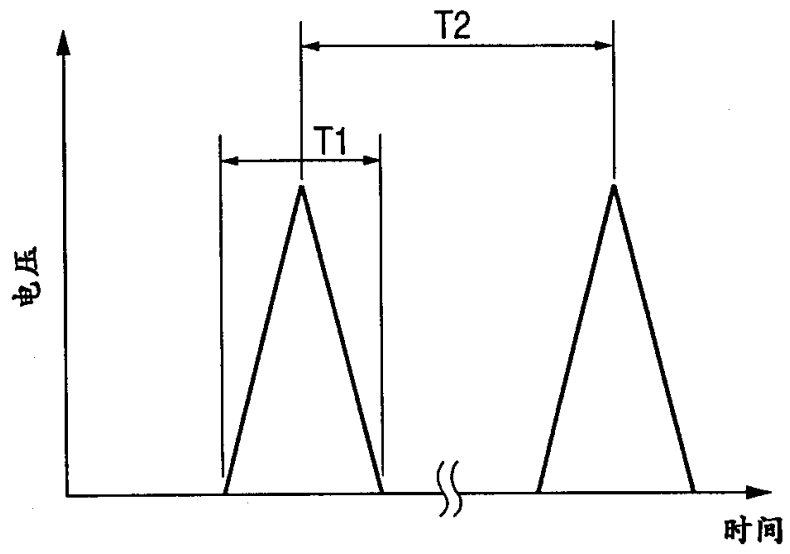


图 4B

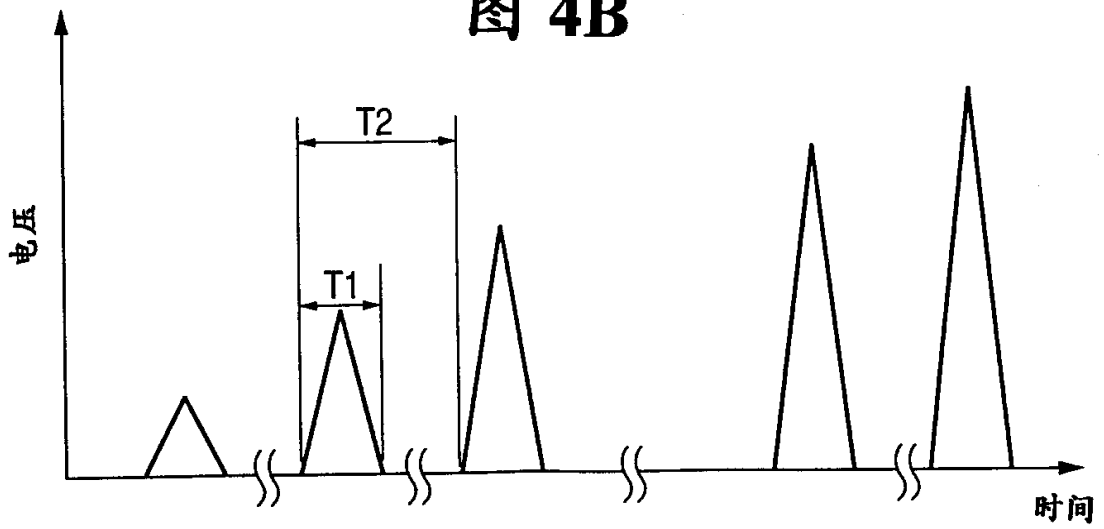


图 5

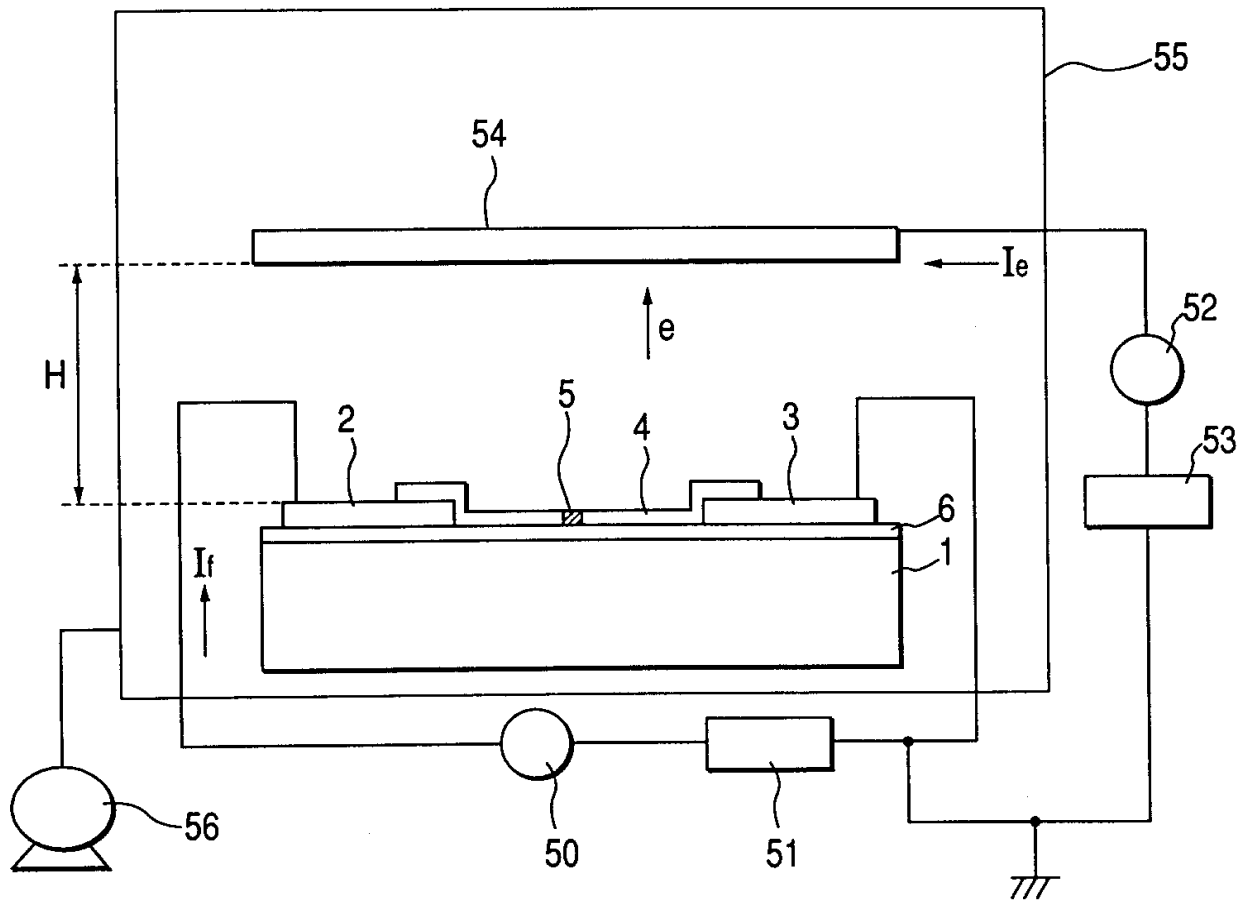


图 6

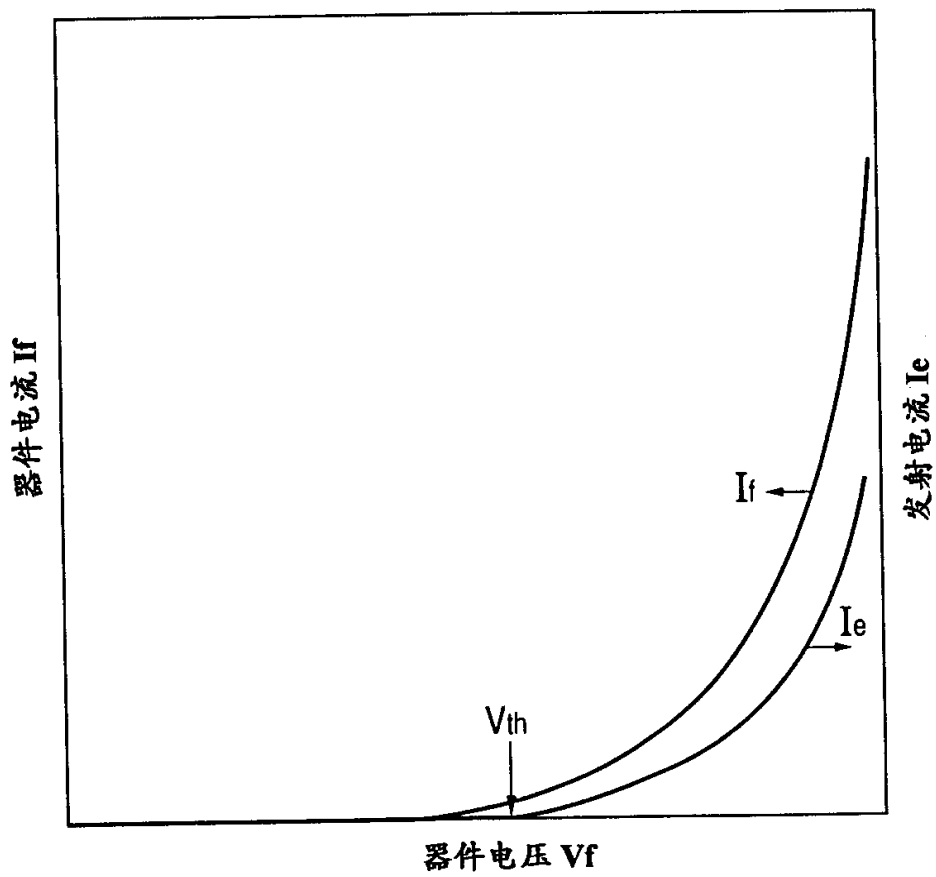


图 7

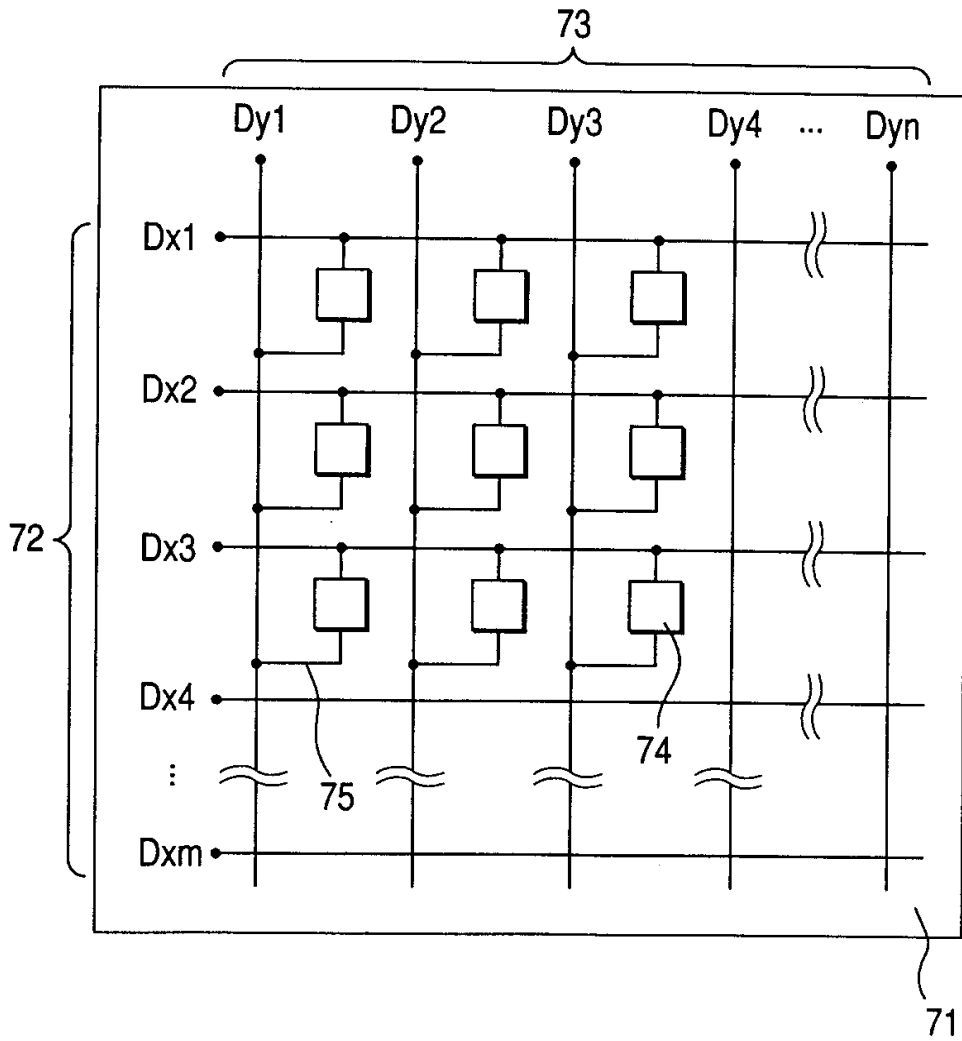


图 8

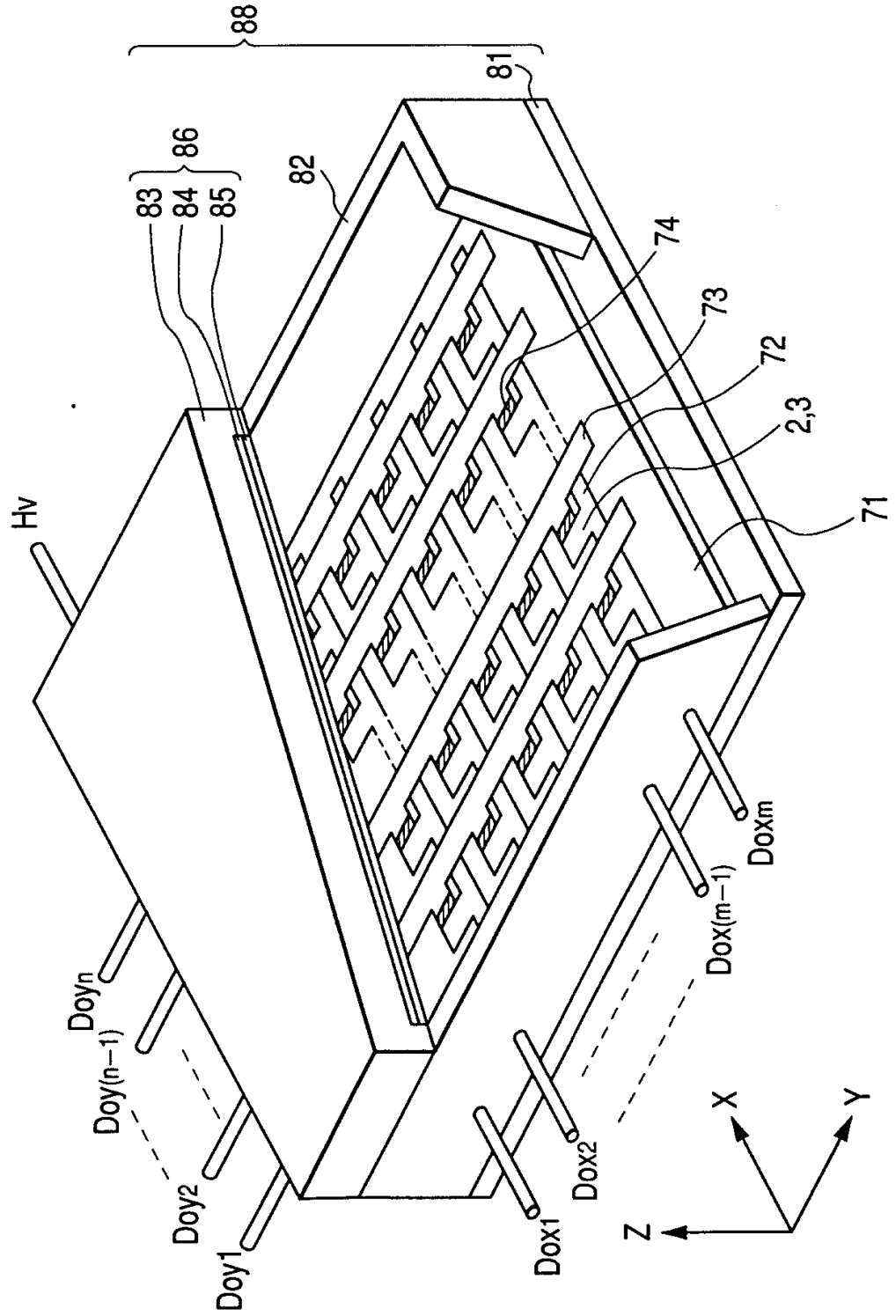




图 9A

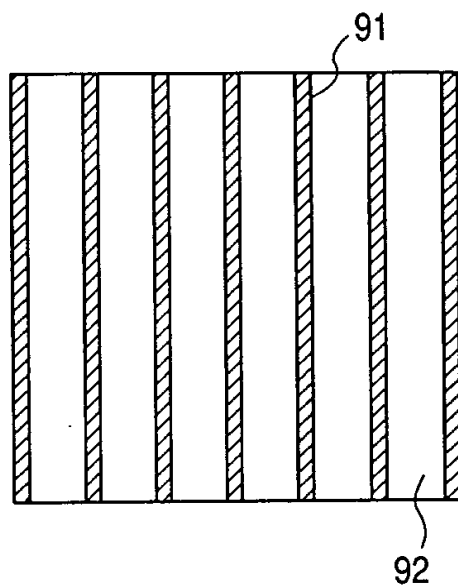


图 9B

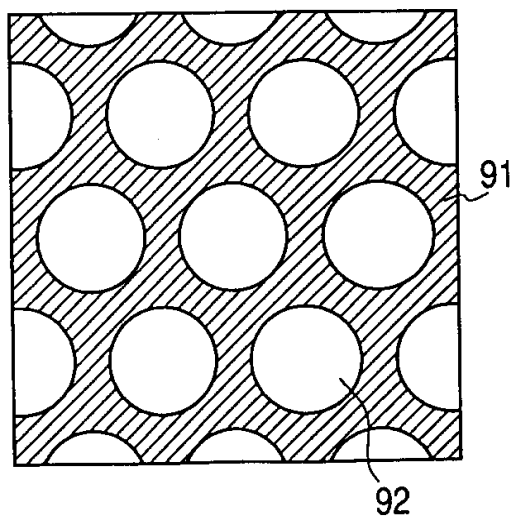


图 10

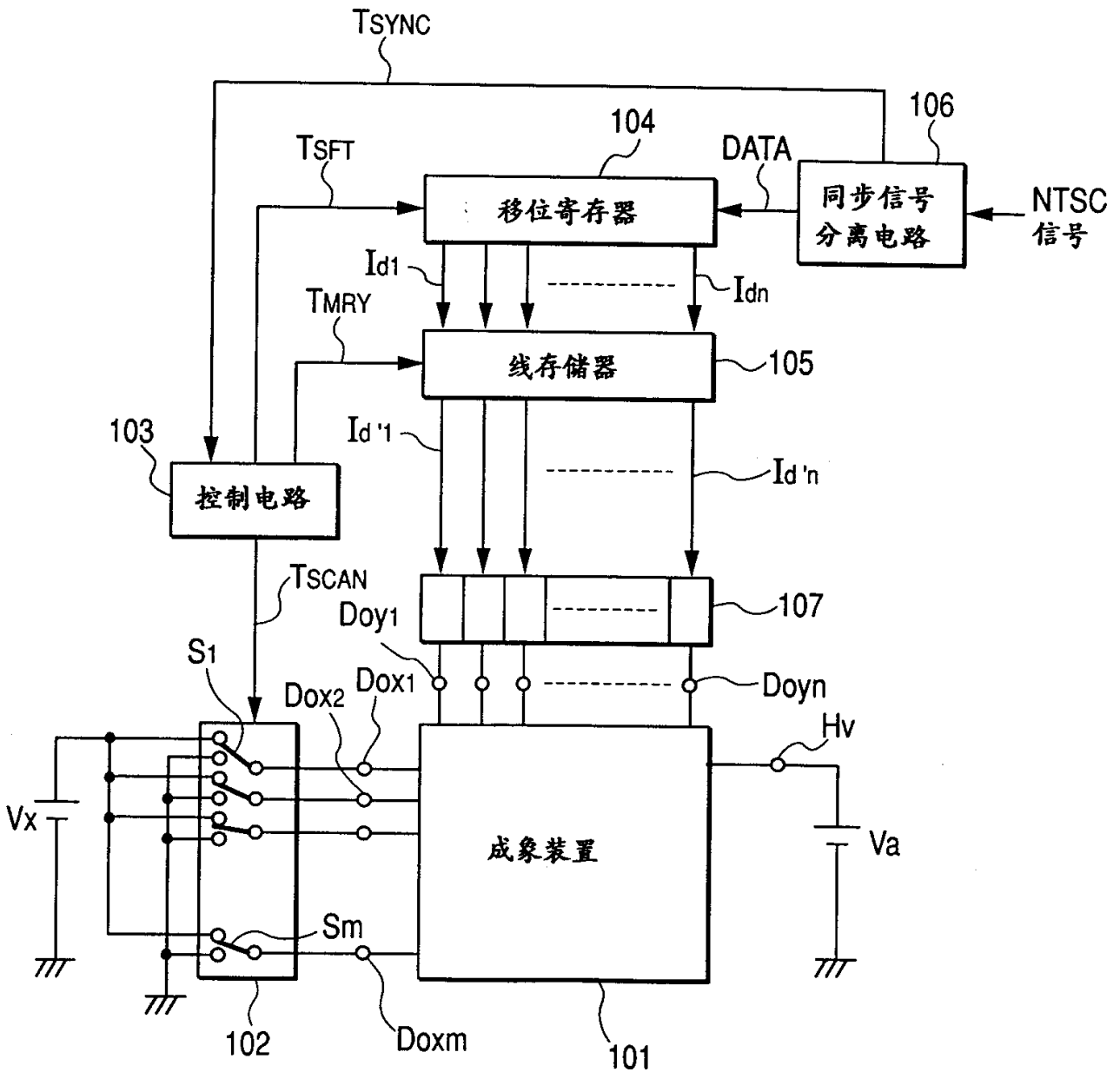


图 11

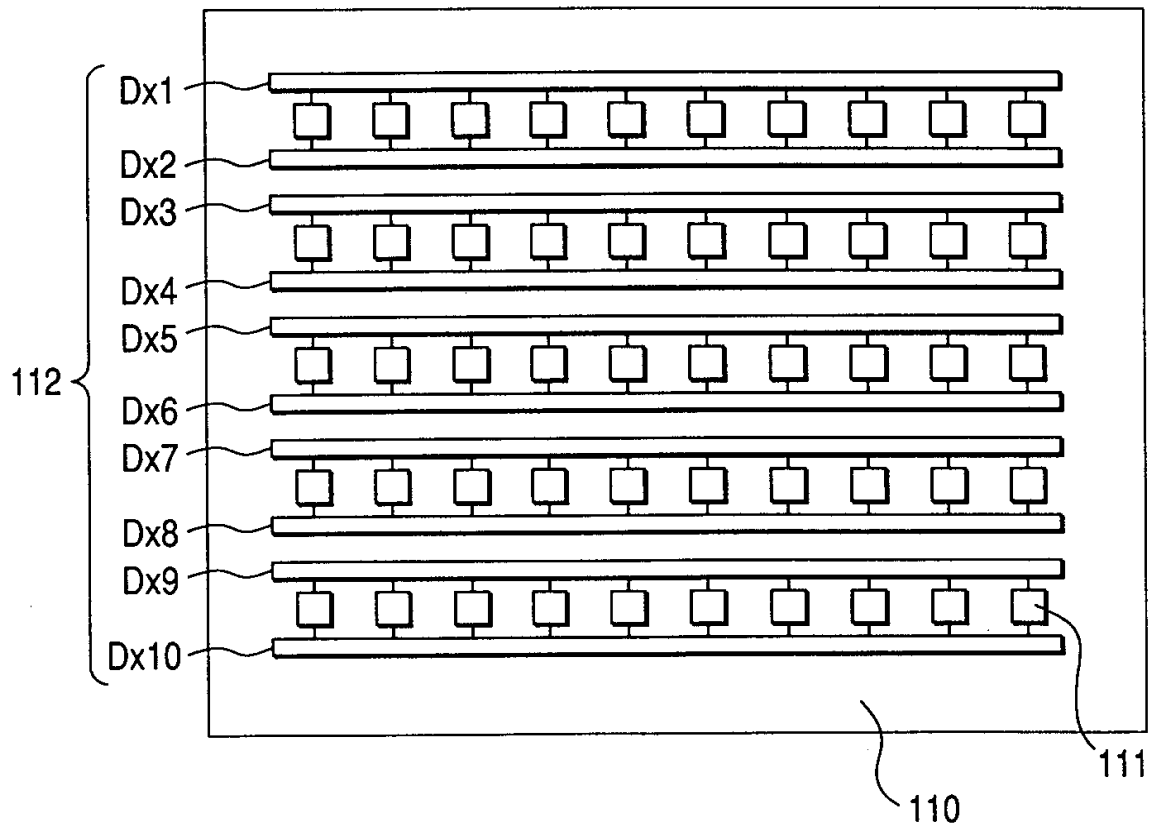


图 12

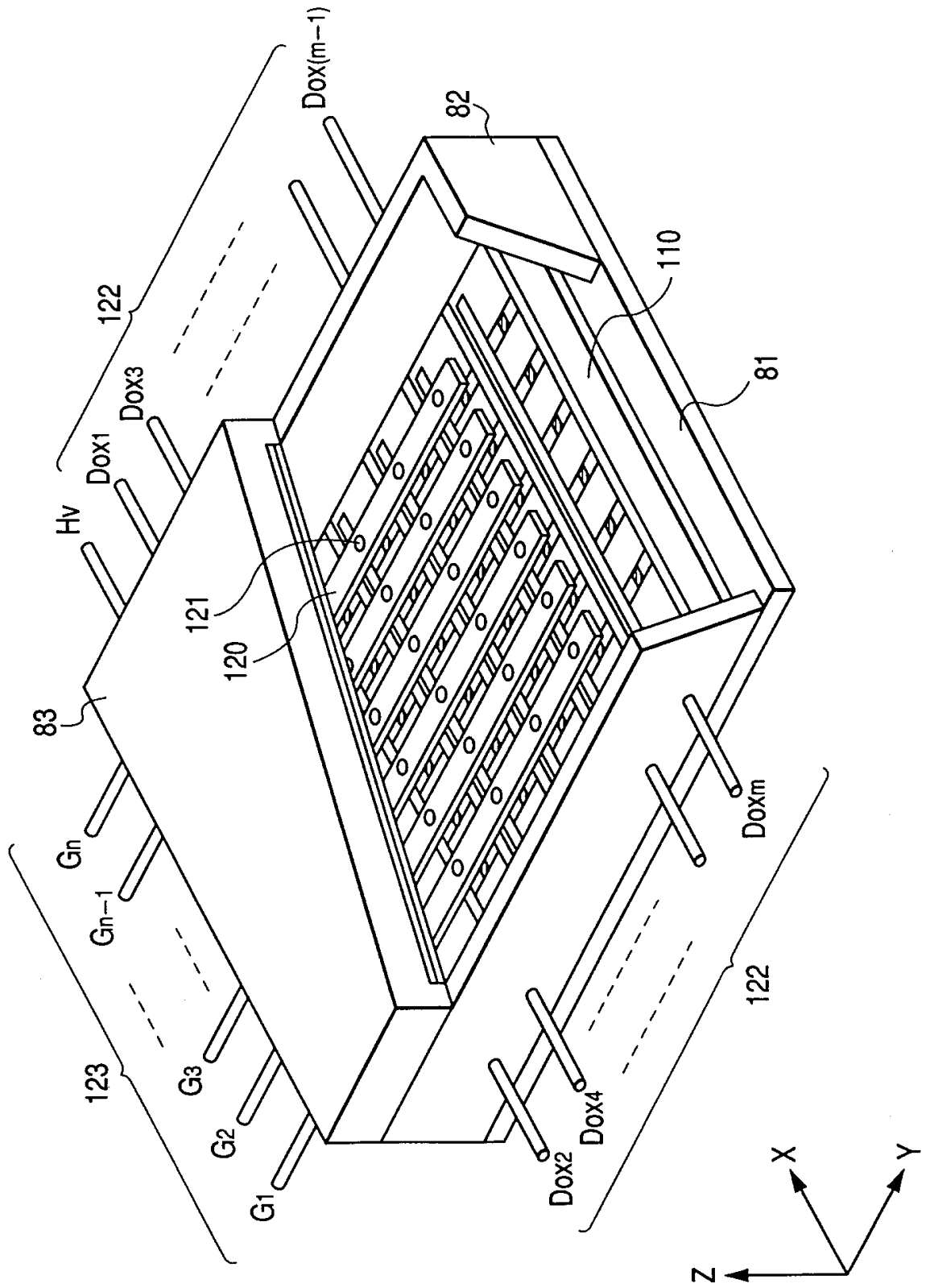


图 13

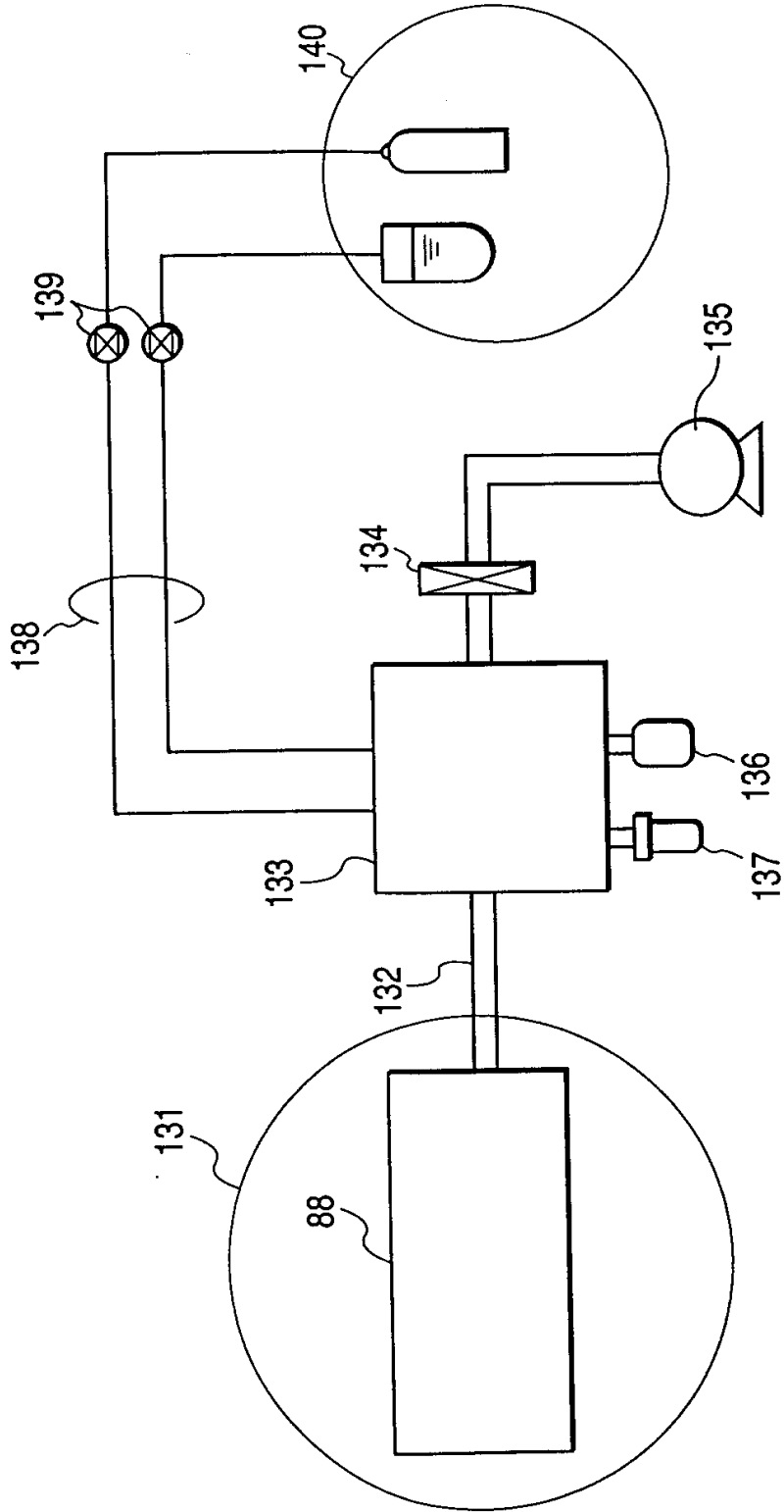


图 14

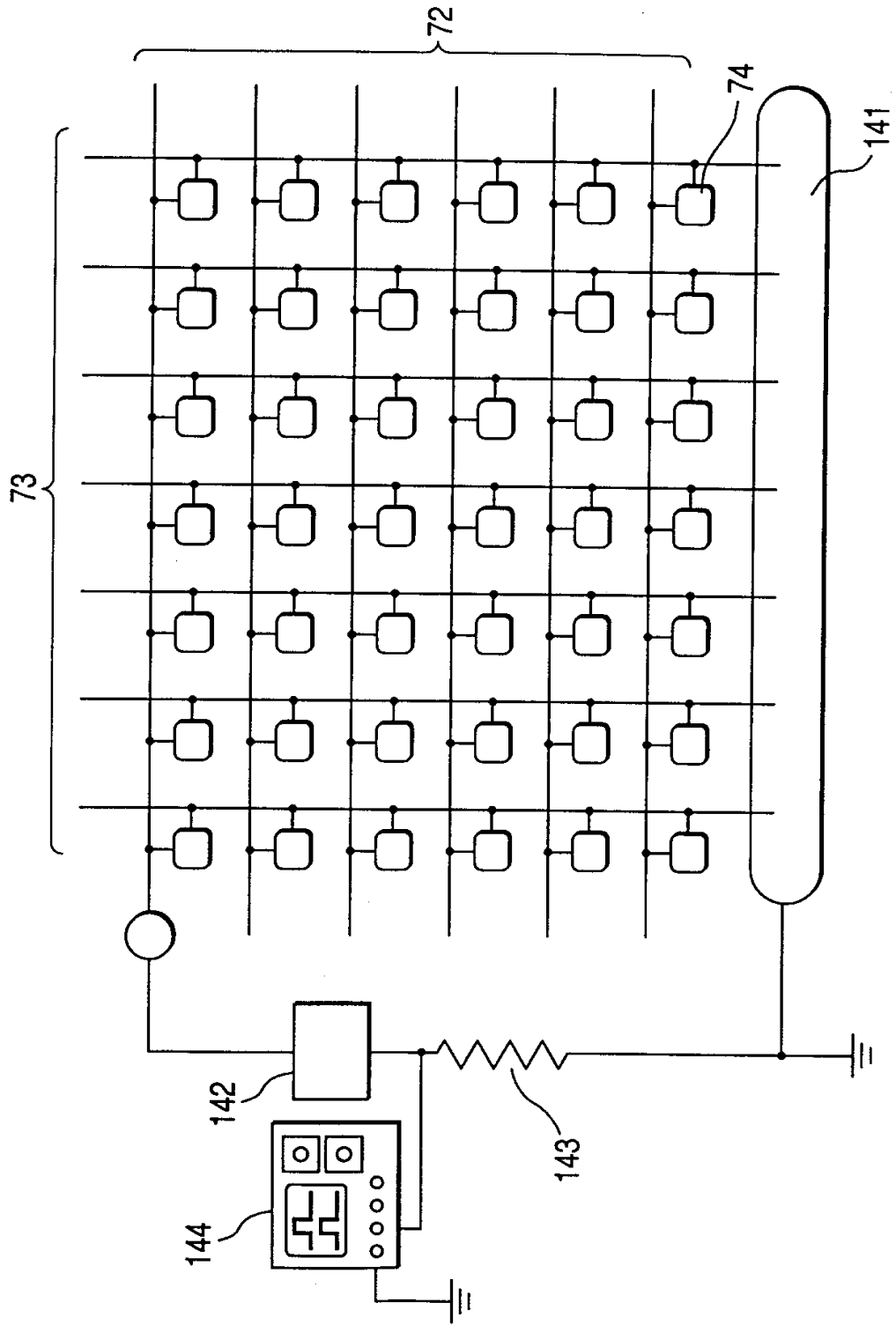


图 15A

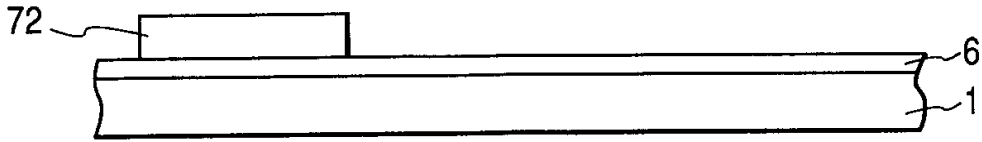


图 15B

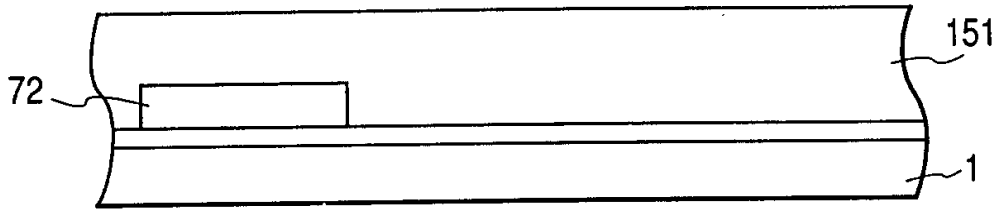


图 15C

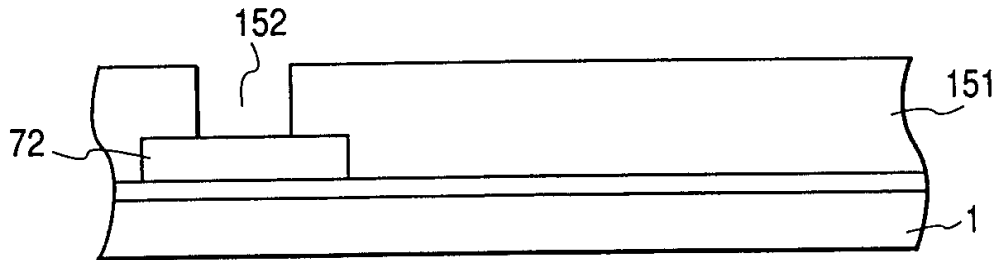


图 15D

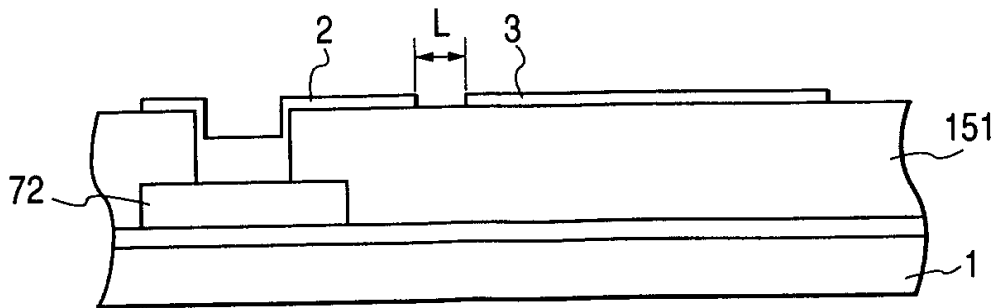


图 15E

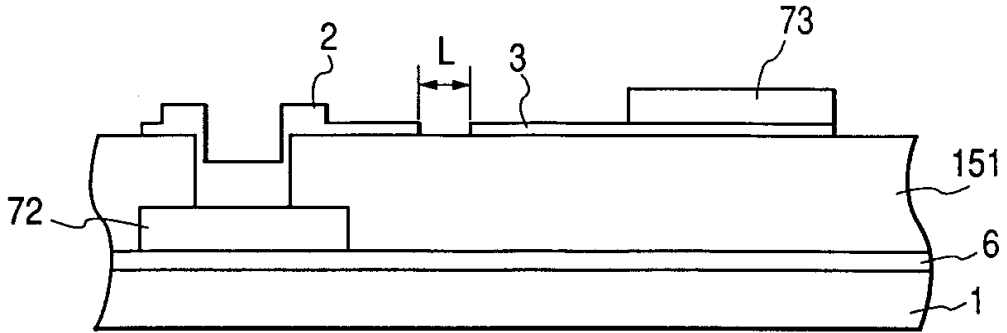


图 15F

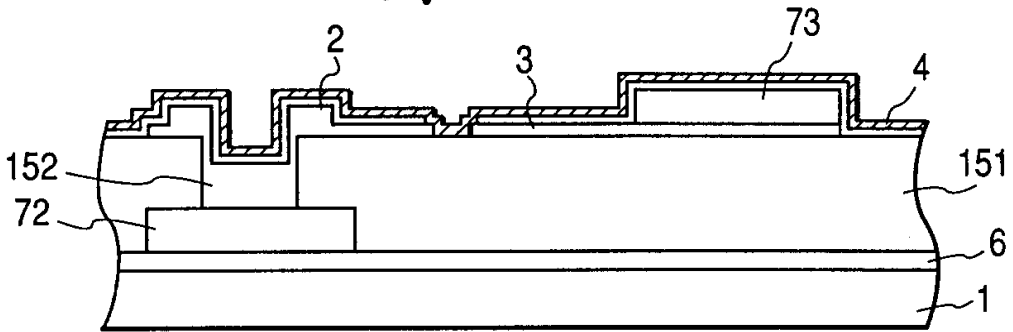


图 15G

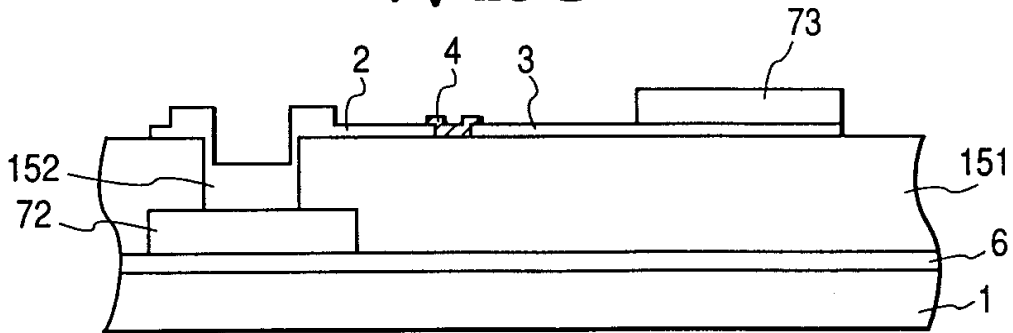


图 15H

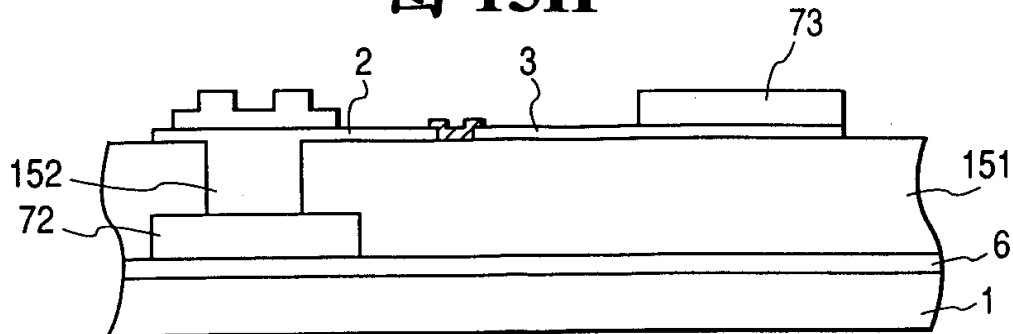






图 17

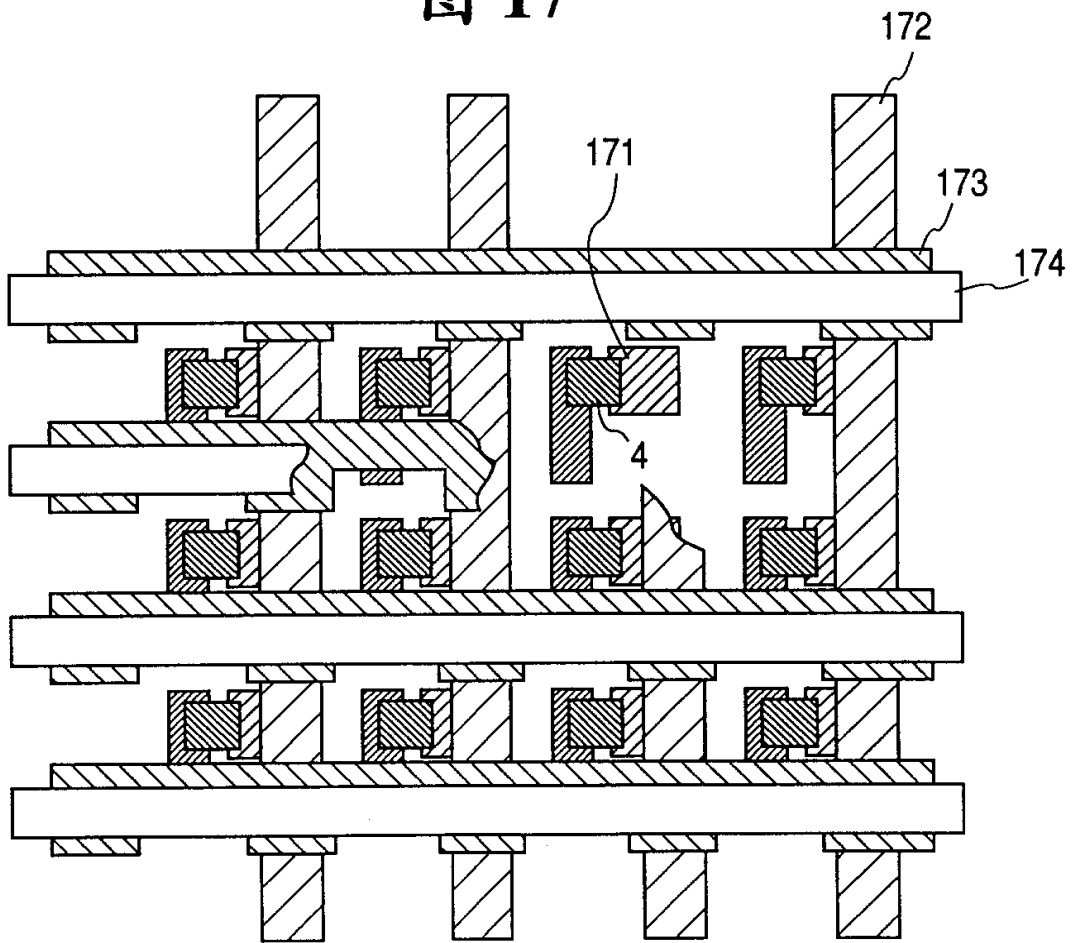


图 18A

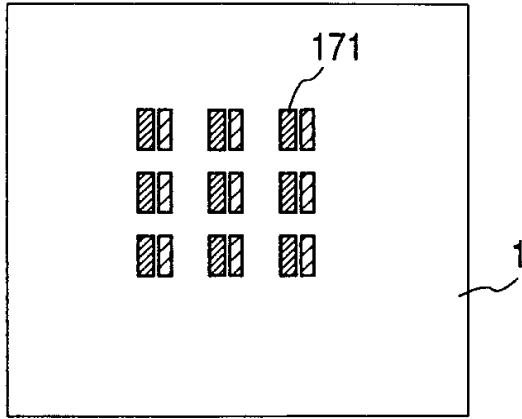


图 18B

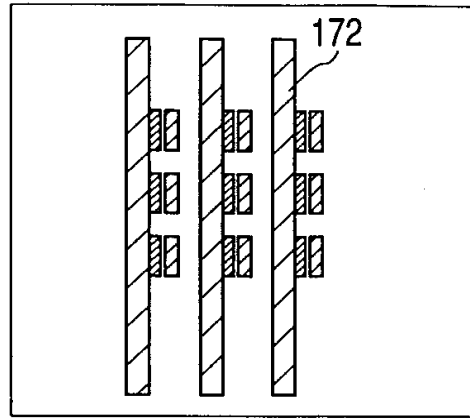


图 18C

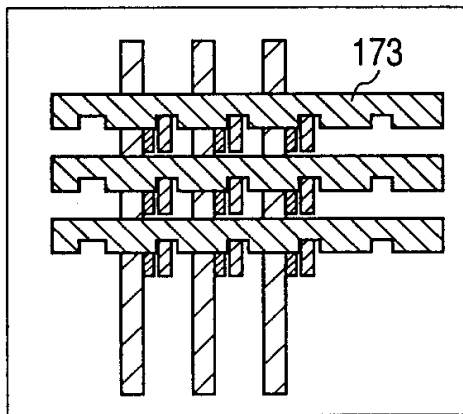


图 18D

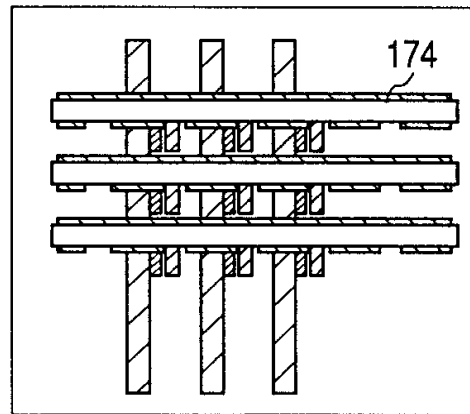


图 18E

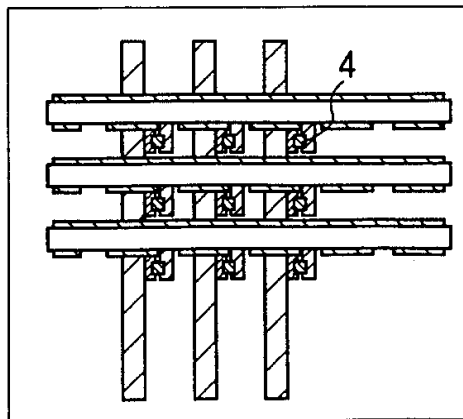


图 19A

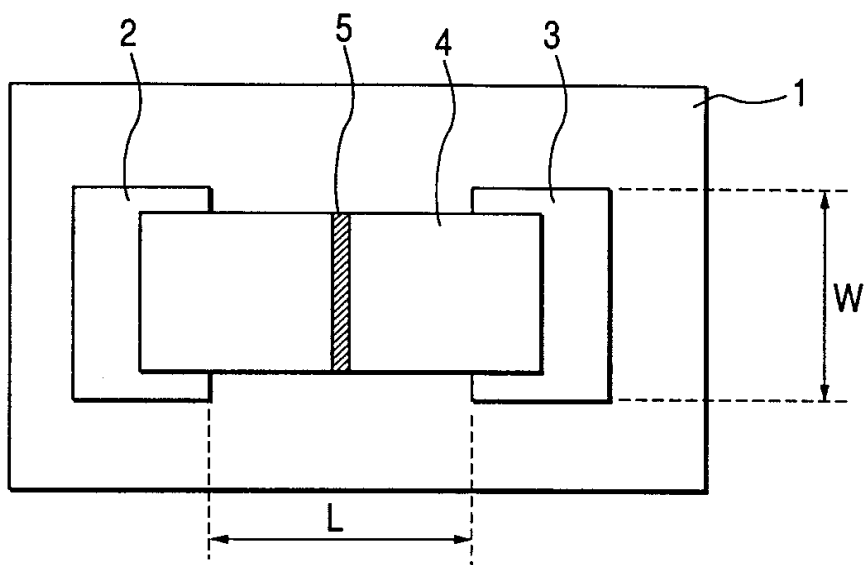


图 19B

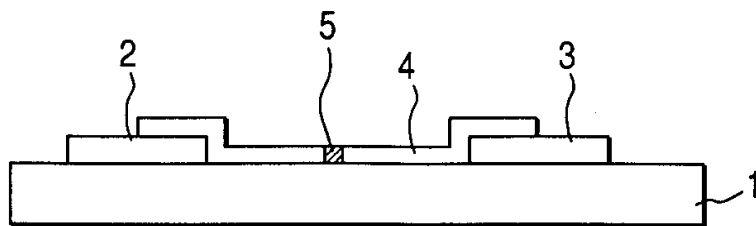


图 20

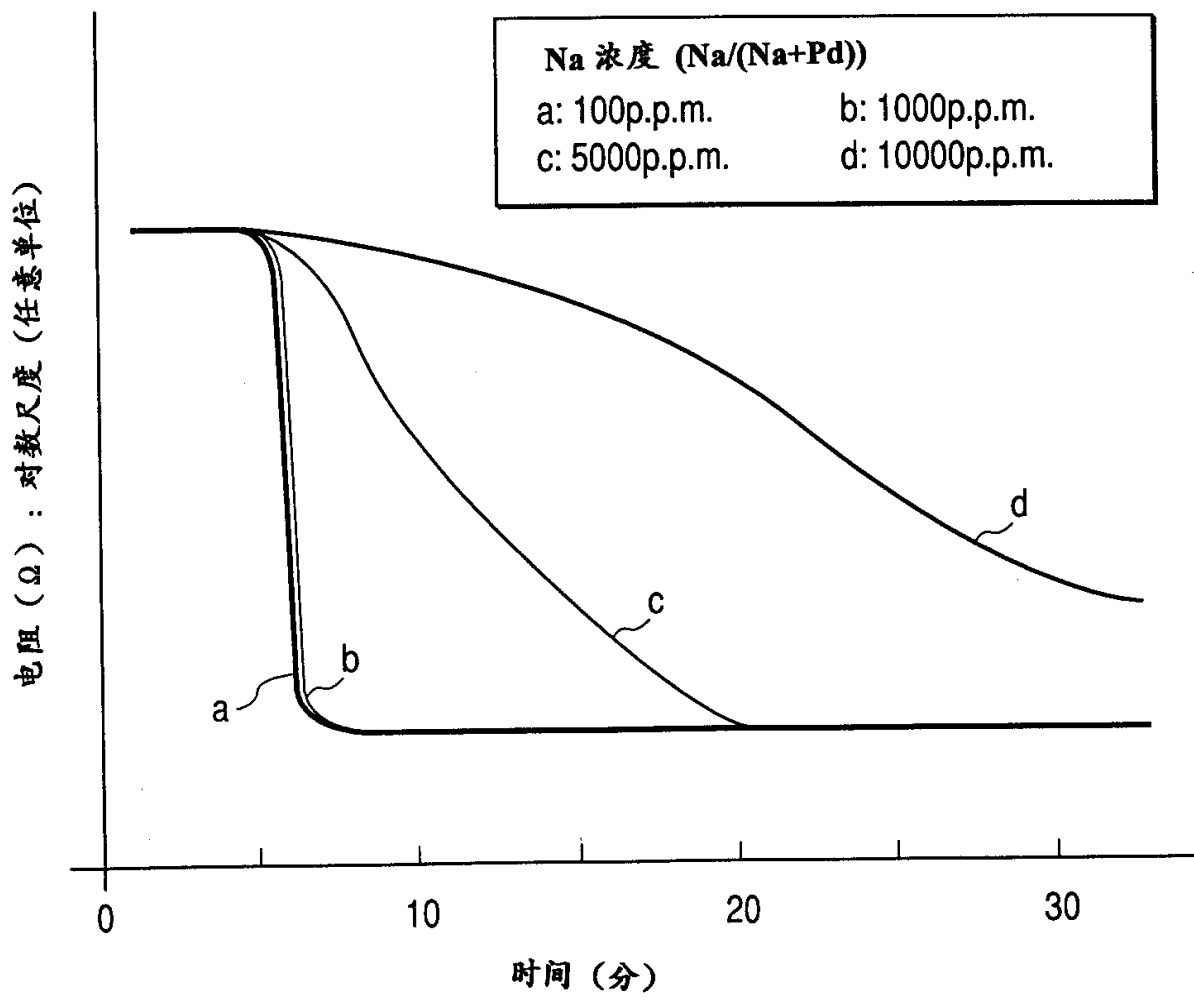


图 21

