

脉冲激光沉积非晶碳-聚酰亚胺 复合薄膜的场致电子发射研究

李运钧^{a,b} 何金田^a 姚宁^a 张兵临^a 龚知本^b

(^a郑州大学物理系及河南省基础及应用科学研究所 郑州 450052 ^b中国科学院安徽光机所 合肥 230031)

摘要 利用脉冲激光沉积技术制备出非晶碳-聚酰亚胺复合薄膜,并观察到其场发射阈值场强(4 V/ μm)比类金刚石薄膜(>12 V/ μm)有较大的降低,最大发射电流密度为1.2 mA/ cm^2 。利用透明导电薄膜阳极技术可观察电子在薄膜阴极表面的发射位置,并对该复合薄膜的场电子发射机理进行了初步探讨。实验表明该复合薄膜有可能作为一种新型的场发射冷阴极材料,在平面显示器件中得到应用。

关键词 脉冲激光沉积,非晶碳-聚酰亚胺复合薄膜,场致电子发射,预击穿

1 引言

金刚石薄膜和类金刚石薄膜具有较低的场发射阈值场强,其作为新型冷阴极在平板显示中的应用引起国内外的极大关注^[1~3]。1995年,美国SI Diamond公司利用PLD(Pulsed Laser Deposition)技术制备的类金刚石薄膜(也称“非晶金刚石薄膜”),其场发射阈值场强为12 V/ μm ,并在2.54 cm^2 的面积上实现了50 \times 50像素的平面显示^[4],但由于其较高的场发射阈值电场,只能在几百伏的电压下工作,影响其商品化的进程。

我们利用脉冲激光沉积技术(PLD)^[5],用高电导 n 型硅(10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$)为衬底,在室温条件下制备了非晶碳-聚酰亚胺复合薄膜,并观察到该种复合薄膜具有较好的场发射特性,其场发射阈值场强比类金刚石薄膜有明显降低,且场发射阈值场强和电流密度与金刚石薄膜相当。实验结果显示该复合薄膜有可能成为一种新型冷阴极发射材料,在平面显示技术领域得到实际应用。

2 实验结果和讨论

PLD技术制备类金刚石薄膜近几年有较多的文章报道^[6,7],然而用PLD技术制备出非晶碳-聚酰亚胺复合薄膜尚未见报道。关于PLD制备类金刚石薄膜技术及装置在文献[5]中有详细的介绍,制备的类金刚石薄膜电阻率为 10^6 $\Omega \cdot \text{cm}$,利用激光椭圆测试仪测得折射率为2.1^[6],与文献[7]的报道较接近。为制备非晶碳-聚酰亚胺复合薄膜,我们分别采用单靶和双靶系统。单靶的一半为光谱纯石墨,另一半为0.12 mm厚的聚酰亚胺薄膜(在400 $^{\circ}\text{C}$ 下具有较好

的化学稳定性,介电常数为 3.4),利用一马达驱动旋转,使激光束以 45° 角入射到靶面上交替沉积非晶碳和聚酰亚胺,从而达到制备复合薄膜的目的。双靶系统由石墨靶和聚酰亚胺靶组成,在沉积过程中,采取换靶的办法来制备复合薄膜。实验中发现,由于用 YAG 脉冲激光器的 266 nm 波长可得到与聚酰亚胺成份基本一样的薄膜,利用红外傅里叶光谱测得 266 nm 波长得到的聚酰亚胺薄膜的透射光谱与聚酰亚胺靶的透射光谱吻合得较好,光电子能谱仪(XPS)也证实 PLD 制备的聚酰亚胺薄膜的化学剂量比与聚酰亚胺分子基本一致。非晶碳-聚酰亚胺复合薄膜是一种非晶绝缘电介质,用单靶制得的复合薄膜 ACP₂,其电阻率为 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,折射率为 2.6;用双靶制得的样品 ACP₁,其电阻率约为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,折射率为 2。红外傅里叶光谱发现复合薄膜中仍含有聚酰亚胺的特征峰,说明该新型复合薄膜中仍含有构成有机聚酰亚胺分子的原子团的化学键,这些化学键和碳的化学键结合方式目前尚不清楚。

非晶碳-聚酰亚胺复合薄膜阴极的场致电子发射的 $I-V$ 特性实验在 10^{-5} Pa 的真空室中进行,在玻璃上制备的透明导电薄膜(ITO 薄膜, $\rho = 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)作阳极,场发射电子撞击在 ITO 阳极上,可观察到发光的亮点,并用此方法可直接确定阴极的电子发射的位置和电子发射的均匀性。阴极与阳极间用 $\rho = 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 的聚酰亚胺薄膜隔离,隔离层的厚度为 0.21 mm。图 1 为样品测试及 ITO 阳极技术的结构简图,阴极引线用银胶接在高电导硅衬底的背面,由于发射电流在微安量级,在高电导硅衬底和阴极上的压降很小,可认为阴极表面的电场为 $E = V/d$, V 为阴极和阳极间的电压降, d 为阴极和阳极间的距离。图 2 为利用单靶和双靶制备类金刚石薄膜和非晶碳-聚酰亚胺复合薄膜的 $I-V$ 关系图。AC 样品为用石墨靶制备的类金刚石薄膜, ACP₁ 样品为利用双靶制备的非晶碳和聚酰亚胺复合薄膜,薄膜一共有 6 层, ACP₂ 样品为利用单靶制备的非晶碳复合薄膜。图中看出 AC 样品场发射阈值为 $13 \text{ V}/\mu\text{m}$,与文献报道的类金刚石样品的阈值电场($12 \text{ V}/\mu\text{m}$)相近,其发射电流也低;多层膜的阈值场强只有 $4 \text{ V}/\mu\text{m}$,与金刚石薄膜的阈值场强相当,但其发射电流却不太大,只有 $290 \mu\text{A}$;而 ACP₂ 样品虽然阈值场强较高,但发射电流却高达 $600 \mu\text{A}$,其原因还需进一步研究。发射电子撞击 ITO 阳极,发光点均匀

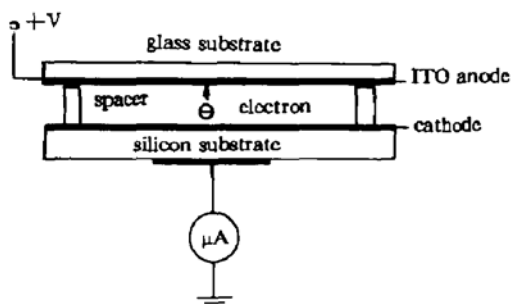


图 1 样品测试的 ITO 阳极技术简图

Fig. 1 A schematic diagram of the testing technique of the ITO transparent conducting anode

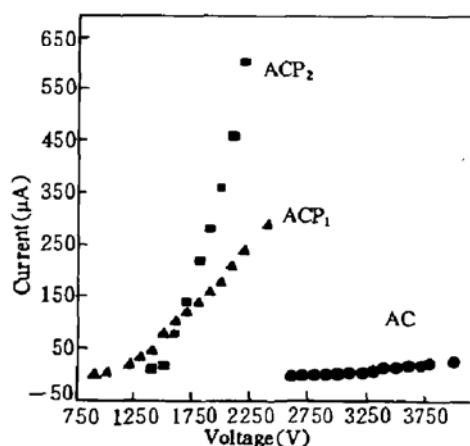


图 2 类金刚石薄膜 AC 和非晶碳-聚酰亚胺薄膜 ACP₁, ACP₂ 的 $I-V$ 关系

Fig. 2 $I-V$ characteristics of the diamond-like film AC, and amorphous carbon-polyimide composite films of ACP₁ and ACP₂

地分布在 0.5 cm^2 的面积上,由于阴极和阳极间的距离只有 $210 \mu\text{m}$,阴极的有效发射面积可认为与 ITO 上的发光点面积基本一致,可得到发射电流密度为 1.2 mA/cm^2 。

实验中发现,与 CVD 金刚石薄膜场发射不同的是,非晶碳-聚酰亚胺复合薄膜的场致电子发射在超过阈值场强后发射电流突然增加为较大的发射电流,且复合薄膜在高场强下薄膜表面击穿,使其表面形貌和微结构发生变化,从而造成电子的场发射阈值降低;而 CVD 金刚石薄膜和大多数不含氢类金刚石薄膜的场发射电子在超过阈值场强后是缓慢增加的,且薄膜表面没有明显的变化,样品 AC 便是这样。从 ITO 阳极上可观察到由于发射电子的撞击发出的亮点,由此可定出发光点的位置和薄膜表面微结构变化区域的对应关系。金相显微镜观察发现薄膜发射电子的区域出现 $2 \mu\text{m}$ 大小的颗粒,图 3 为薄膜表面被击穿区域的金相照片,电子的发射位置便在这些颗粒上。图 4 为样品 ACP_2 在两次薄膜击穿条件下的 $I-V$ 关系。薄膜表面的每次击穿,从 ITO 阳极上可观察到亮点的增加。非晶碳-聚酰亚胺复合薄膜一旦出现发射电流的急剧增加,其电子发射的阈值场强也随之下降,最后使阴极具有较低电子发射阈值场强,并在预击穿后具有可重复的 $I-V$ 关系,形成较稳定的电子发射,此种现象在观察一些含氢类金刚石薄膜的场发射实验中也曾观察到^[8],这种现象称为预击穿效应(Prebreakdown)。

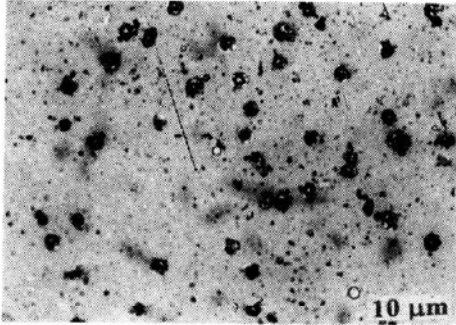


图 3 被高电场击穿后非晶碳-聚酰亚胺薄膜表面出现 $2 \mu\text{m}$ 左右的颗粒,颗粒多的区域与 ITO 阳极上的亮点相对应

Fig. 3 There existed some $2 \mu\text{m}$ sized particules on the surface of the amorphous carbon- polyimide composite film after prebreakdown under a high electrical field. The spots on the ITO anode correspond to the locations of the particules

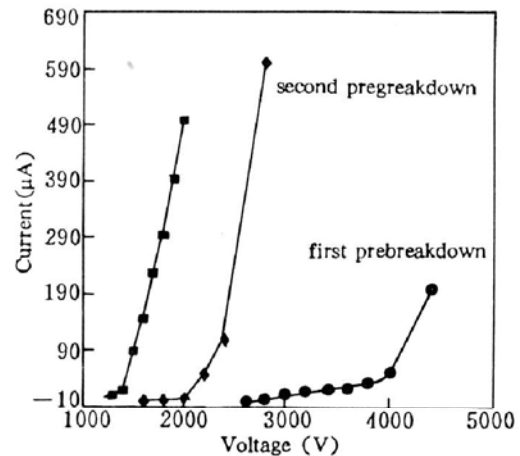


图 4 样品 ACP_2 薄膜表面二次击穿过程的发射电流随电压的变化,以及二次击穿后电子发射阈值降低的 $I-V$ 关系

Fig. 4 Field emission current of sample ACP_2 changed with voltage in the process of two different prebreakdowns of the surface of the sample, as well as the $I-V$ characteristic after the two prebreakdowns

预击穿效应在金属阴极表面存在微小绝缘颗粒时也存在^[9,10],而且利用金属-绝缘体-真空(M-I-V)模型已有较好的解释。根据 M-I-V 模型,电子首先在足够高的场强下从高电导硅衬底的费米能级进入电介质的导带,由于在高场下电介质中存在空间电荷分布,使电子大量聚集在真空表面势垒处,并在这里的聚集密度急剧增加,从而使电子温度增加,然后以热激活电子的方式,越过真空表面势垒发射进入真空,从而在薄膜中形成电子通道,出现发射电流突然增加

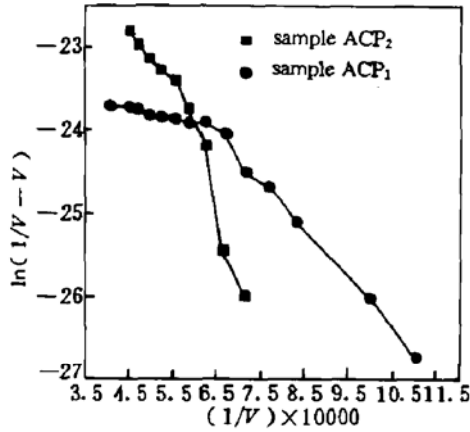


图5 样品 ACP₁ 和样品 ACP₂ 的 Fowler-Nordheim 曲线, 不符合传统的金属 FN 直线关系

Fig. 5 Shows that the Fowler-Nordheim curves of the samples ACP₁ and ACP₂ are not consistent with the conventional metallic FN linear characteristic

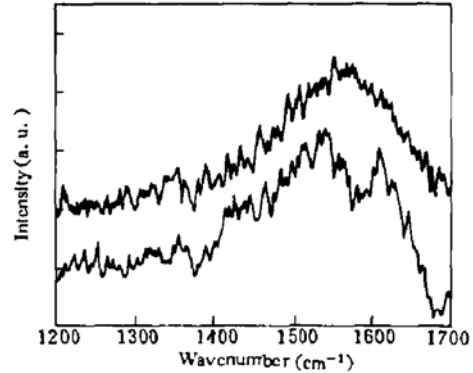


图6 样品 ACP₂ 表面电子发射区域和电子未发射区域的 Raman 光谱比较

Fig. 6 Raman spectra of sample ACP₂, from the electron emission area and from the area where no electron emission was observed, are shown for comparison

现象,而薄膜表面的微小颗粒便是由于微区内高电流密度造成的热效应而形成的。由于在高电场时电介质中载流子被俘获^[11],所以在高场区的 FN(Fowler-Nordheim) 曲线中出现非线性现象,其 FN 关系不是传统的直线关系,如图 5 为样品的 FN 曲线,与文献[10]中的 FN 关系类似,说明复合薄膜的场发射特性可用该模型解释。在复合薄膜未作场发射实验的区域,其 Raman 光谱中在 1530 cm⁻¹ 附近和 1600 cm⁻¹ 附近出现两个带包,这可能由于聚酰亚胺的非碳化学键或碳与其它元素的化学键所引起的,该非晶复合薄膜在场发射区域的 Raman 光谱中,只在 1550 cm⁻¹ 附近存在一类似非晶碳的带包,如图 6 所示,说明在预击穿时可能有部分聚酰亚胺的成分转化为非晶碳。

参 考 文 献

- 1 C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram *et al.*. Cold field emission from CVD diamond films observed in emission electron microscopy. *Electr. Lett.*, 1991, 27: 1459
- 2 N. S. Xu, Y. Tzeng, R. V. Latham. Similarities in the "cold" electron emission characteristics of diamond coated molybdenum electrodes and polished bulk graphite surfaces. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1993, 26: 1776
- 3 J. D. Shovlin, M. E. Kordesch. Electron emission from chemical vapor deposition diamond and dielectric breakdown. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65(7): 863
- 4 N. Kumar, H. Schmidt, C. Xie. Diamond-based field emission flat panel display. *Solid State Technol.*, 1995, 38(5): 71~74
- 5 毕兆琪,张兵临,李运钧等. 氮化硼薄膜的脉冲激光沉积. *中国激光*, 1994, A21(1): 65~68
- 6 李运钧,张兵临,薛运才等. 脉冲激光沉积类金刚石薄膜涂层研究. *金刚石-磨料磨具工程*, 1996, (5): 23~26
- 7 D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bruley *et al.*. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films. *J. Appl. Phys.*, 1992, 71(11): 5675
- 8 L. S. Pan. Diamond sensor and vacuum microelectronics. *Mat. Res. Symp. Proc.*, 1995, 416: 407~418
- 9 R. V. Latham, K. H. Bayliss, B. M. Cox. Spatially correlated breakdown events initiated by field electron

- emission in vacuum and high-pressure SF₆. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1986, 19(2): 219~231
- 10 C. S. Athwal, R. V. Latham. Switching and other nonlinear phenomena associated with prebreakdown electron emission currents. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1984, 17(5): 1029~1043
- 11 R. V. Latham, N. S. Xu. Electron Pin-holes; the limiting defect for insulating high voltages by vacuum, a basis for new cold cathode electron sources. *Vacuum*, 1991, 42(18): 1173~1181

Field Electron Emission from Pulsed Laser Deposited Amorphous Carbon-polyimide Composite Films

Li Yunjun^{a,b} He Jintian^a Yao Ning^a Zhang Binglin^a Gong Zhiben^b

(^aDepartment of Physics, and Henan Fundamental & Applied Science Research Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052 ^bAnhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230023)

Abstract Amorphous carbon-polyimide composite thin films were deposited by pulsed laser deposition for the first time. The lower turn-on field of 7 V/μm, which was less than that of the previously reported amorphous diamond film, was obtained from the composite films and the emission current density was 1.2 mA/cm² which could be comparable with that of the chemical vapor deposited diamond films. The locations of electron emission sites were observed using a transparent conducting anode technique, and then the effect of the surface microstructure on electron emission could be further understood. The composite films could be competent for cold emitters applied in flat panel displays.

Key words pulsed laser deposition (PLD), amorphous carbon-polyimide composite films, field electron emission, prebreakdown