特輯

下世代平面顯示元件—結合奈米技術的場發射顯示器

林志銘
工研院光電工業研究所
資訊存取技術組　磁光技術課　工程師

摘　要

由於奈米科技時代的來臨，各種製造奈米等級材料的製程技術正不斷地被開發出來。而在場發射顯示器(FED)方面，傳統的電子發射源被取代為具有低驅動電壓等優良特性的奈米碳管材料的研究已有很好的成果。本文中也介紹另一種石墨奈米纖維電子發射材料，其採用低溫成長的熱CVD法(~500°C)，可應用在大面積的FED顯示器上，且與奈米碳管同樣具有選擇性成長特徵，能作出高精細畫素。而具有奈米級構造的螢光體材料可讓FED的低電壓驅動特性更能充分發揮。

關鍵詞

場發射顯示器(Field Emission Display, FED)；奈米碳管(Carbon Nano Tube, CNT)；石墨奈米纖維(Graphite Nano Fiber, GNF)；化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)

前言

場發射顯示器(Field Emission Display, FED)曾經是被看好的平面顯示元件之一，不過，由於受到大畫面電漿電視和液晶顯示器領先商品化的強烈攻勢，而導致大眾對FED的認識漸漸薄弱。然而，在世界各國大力標榜奈米科技的時代背景下，FED因可藉由奈米級的電子發射源的應用而有不同於以往的新面貌，也因此再度受到各界的關注。

FED是採行相同於在CRT上所使用電子束撞擊螢光體而發光的原理，所以是各種平面顯示器當中最能夠延續CRT影像品質的平面顯示元件。而與CRT不同之處是在電子源方面，係利用電場放射的原理而放射出電子，

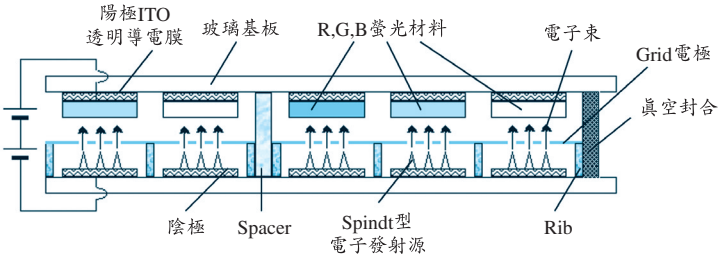
故與CRT所採行的熱電子源有所不同，因其並非在陰極上頭加熱，而是只藉由施加電壓便可以得到電子束，因而可望成為能量消耗很少的發光型顯示器。另外，構成畫面的各個畫素的背後皆具有個別的微小電子源。也因此FED不但繼承CRT的優點（高輝度、高速反應、廣視角、大範圍工作溫度），同時也克服了其缺點（體積大、重量重），可望實現所謂的薄型平面顯示器(Flat Panel Display, FPD)。不過話雖如此，早期發源自歐美，具有Spindt型冷陰極電子發射源（由C．A．Spindt所發明[1]，個別畫素所對應的電子束來自於先端呈尖錐狀的發射材料）的FED顯示器（參考圖一），即便已是成熟的技術，樣品也在出貨當中，只因其製造成本居高不下，而無法成為消費市場上可被普遍接受的產品。

不過最近這幾年，日本、韓國和台灣等的亞洲國家卻熱衷研究在FED面板中使用奈米碳管(Carbon Nano Tube, CNT)和石墨奈米纖維(Graphite Nano Fiber, GNF)等材料作為新型的冷陰極電子發射源，而使得FED顯示器變身成為代表奈米科技未來最具實用化的明星產品之一，而且將是性能優越的下世代平面顯示元件。

奈米碳管在FED顯示器上的應用

雖然使用Spindt型冷陰極做為電子發射源的顯示元件的開發從1968年便已開始[1]，不過當其應用在FED顯示器時，由於容易受到殘留氣體的影響，FED內部必須保持在超高真空狀態，而且因為電子發射源的製作成本高昂，所以FED顯示器至今都無法達到真正的普及。在這樣的情況下，許多研究單位開始嘗試以奈米碳管做為FED用電子發射源的開發工作。奈米碳管是被稱為Graphene的碳元素六角網目薄片（如圖二(a)）被捲成直徑為奈米尺寸級的一種中空的圓管(Tube)，藉由構成這個管子的原子層的數目（即Graphene的片數）可大分類為單層奈米管(SWNT)和多層奈米管(MWNT)兩類。圖二(b)為SWNT的構造模型，SWNT的直徑僅有0.5~5 nm。若這個圓管的內部還含有幾層重複的圓管則稱為 MWNT（如圖二(c)），而其外徑為10~50 nm，不管哪一型的奈米碳管其長度都可在1~10μm的範圍，因此具有很大的長寬比(Aspect Ratio)。

而所謂「場發射」，是指在固體表面上施加強烈電場時，電子會通過固體表面的位能障壁，而往真空中直接

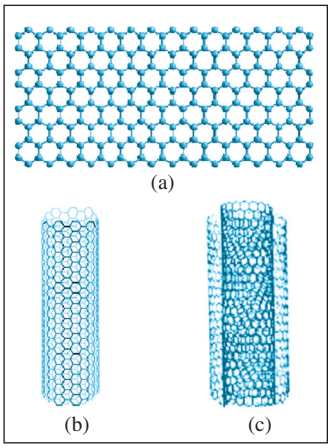


▲圖一　Spindt型場發射平面顯示器

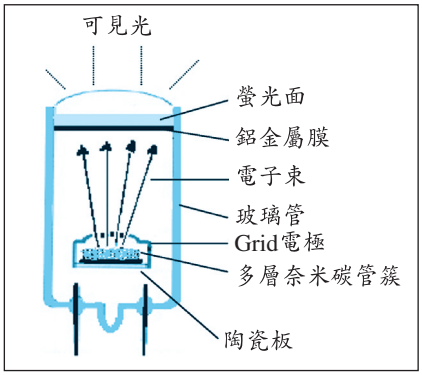
被放射出去的現象。若要觀測到這個現象，必須在表面上施加10^7 V/cm (V/nm)等級的強烈電場。但如果是在前端很細且尖銳的金屬針上施加電壓的話，也可以得到這樣強的電場。奈米碳管在作為場發射源方面具有很適當的形狀，而且還有電氣傳導性質良好、表面的化學性質安定不具活性、原子的表面擴散小、很好的機械強度等各種作為前端形態非常安定的電子發射材料所需要有的優良特性。

最早使用奈米碳管作為電子發射源的顯示元件是由NORITAKE伊勢電子所做出來[2]。此元件主要以高電壓型螢光顯示燈管為基本架構，其可用來作為戶外大型顯示螢幕用的畫素，而其中燈絲狀的熱陰極被替換為奈米碳管冷陰極，如圖三所示般，其是由奈米碳管冷陰極、Grid電極以及螢光面（陽極）等所形成的三極真空管的一種。藉由將螢光體替換為R、G、B等三原色的發光材料後，在大型螢幕上，橘色、白色的顯示效果是可以達成的，而這樣的顯示元件已經是以商品的型式在製造販賣。

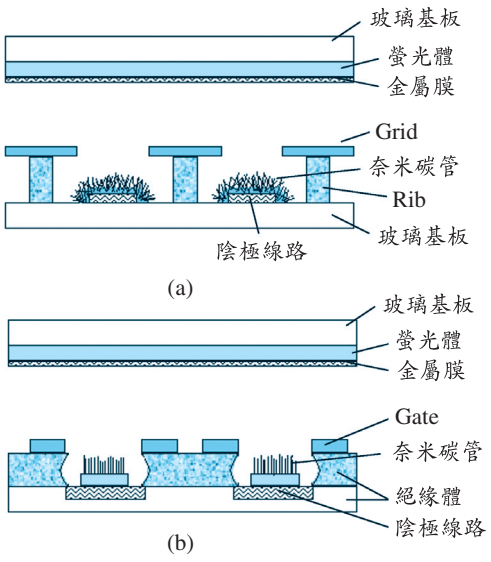
對於將奈米碳管作為電子發射源的FED顯示器的開發上，目前有兩個方向。一個是面板的大型化，另一個是高精細顯示的實現。關於前者的嘗試，NORITAKE伊勢電子已在2001年試作了14.5英寸、在2002年試作了40英寸的CNT-FED，而且很成功地得到可以實用化的輝度，在這個大型的CNT-FED上，其採用將Grid電極置放在Rib上方的 Remote Grid結構，如圖四(a)所示[3]。相對於此，在後者以高精細化為目標的開發方面，韓國三星電子正藉由光微影蝕刻(Photolithography)技術，



▲圖二　(a)碳元素六角網面；(b)單層奈米碳管；(c)多層奈米碳管



▲圖三　使用奈米碳管冷陰極的高電壓型螢光顯示燈管



▶圖四　(a)Remote Grid型CNT-FED；(b)附加Gate型CNT-FED

將一個個Gate電極置放在離奈米碳管陰極相當近的位置上（10μm左右的距離）而組立成附有Gate型的奈米碳管陰極面板，如圖四(b)[3]，而這樣的構造，將可實現Gate電極的低電壓化（100 V以下）和畫素尺寸的微細化(110× 30μm)。

目前對於奈米碳管陰極的做法主要有兩種：一是混合電弧放電法，先將純化的奈米碳管和有機結合劑(Organic Binder)混合，再以網印塗佈(Screen Printing)的方式將混合物塗在陰極位置上，接著以熱處理方式使有機結合劑揮發而留下奈米碳管[4]，而若再對樣品表面作進一步處理，可使奈米碳管垂直於陰極面板[5]；另外一種是使用電漿輔助化學氣相沉積法(Plasma Enhanced CVD)直接在陰極面板上成長奈米碳管，而此時，奈米碳管只會在基板表面事先設計好的觸媒金屬位置上，進行所謂的選擇性垂直地成長[6,7]。這樣的特性對於顯示器和半導體在需要應用奈米碳管製程的場合，是非常重要的。

雖然利用奈米碳管作為電子發射源的FED顯示器的開發，從開始到現在還不到數年，但是這個領域的研發卻是進展快速。

石墨奈米纖維在FED顯示器上的應用

雖然已知奈米碳管的電子發射特性是非常好的，但是顯示面板用奈米碳管冷陰極的製作方式，目前主要仍侷限在網印塗佈法和電漿輔助CVD法。而網印塗佈法雖然可應用在大型面板的製作上，但其製程簡易程度、精細度與電子發射特性卻不及電漿輔助CVD法[8]。電漿輔助CVD法在既有的平面顯示器和半導體元件的製作上，是經常被採用的製程，不過其在製作大型FED用的奈米碳管冷陰極的場合上，仍將會碰到兩個大問題：(1)對於顯示面板用的玻璃而言，成膜溫度太高（約650°C），(2)因為使用微波電漿，所以很難產生均勻且大區域的電漿。而針對這些問題的解決方法，日本ULVAC公司的筑波超材料研究所正開發以熱CVD法的方式取代電漿CVD法，而電子發射源也從奈米碳管變更為石墨奈米纖維(Graphite Nano Fiber, GNF)的形狀[9]。因為在熱CVD法上，原本對電漿CVD很困難的大面積化變得容易克服，而且對基板的損傷也較少。實際上，在A4般大小的基板上是可以製作出均勻的石墨奈米纖維。此時，成膜溫度在500°C左右便很足夠，因此，可應用在平面顯示器用的玻璃基板上。而利用熱CVD法製作的奈米纖維和電漿CVD法做出的奈米碳管不同的是，其呈捲曲狀而且中間為實心的結構[9]。

應用熱CVD法時，最主要的重點之一是觸媒金屬和原料氣體的選擇。考慮顯示面板用玻璃的耐熱溫度，必須儘可能進行低溫合成，原料氣體選

擇一氧化碳(CO)比較合適。若使用一般熱CVD法（即Filament法）上常用的碳化氫系的氣體，則必須進行藉由熱Filament 的高溫分解。

CO氣體的化學氣相沉積現象主要是CO分子在觸媒金屬表面上產生解離吸附反應。而通常CO氣體分子對於原子序號小的過渡金屬會解離吸附，而碰到原子序號較大的過渡金屬會變為非解離的分子狀吸附。這個現象起因於過渡金屬的d軌域上的填充電子不足；另外，週期表上的第3週期、第4週期上，當元素的週期數增加，解離吸附的趨勢將變弱，解離吸附和非解離吸附的界線會往原子序號較小的方向偏移。

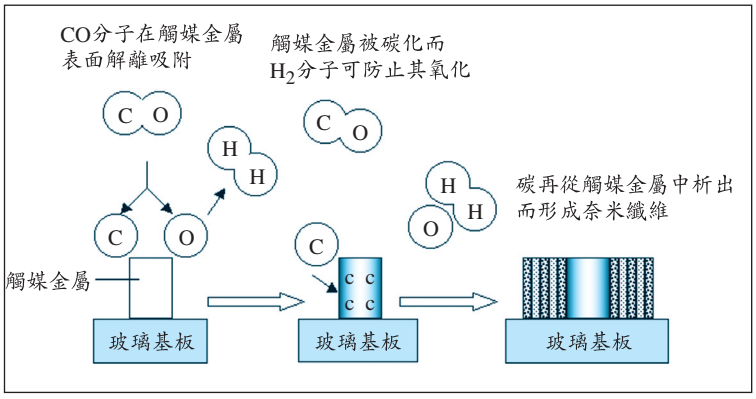
不過只有CO氣體分子會在特定觸媒金屬上產生解離吸附的反應，仍不足以解釋石墨奈米纖維的成長機制。關於石墨奈米纖維的成長，CO氣體的解離吸附以及其後續的觸媒金屬的碳化現象是必要的，其機制如圖五所示。CO氣體在玻璃基板的觸媒金屬Fe表面先解離吸附，然後Fe被碳化。此時為了防止因O（活性氧）造成Fe的氧化，而必須使用含有氫氣的混合氣體。伴隨Fe中的C含量的增加，C的析出也會同時進行。其結果便形成具有和觸媒金屬粒子相等直徑的石墨奈米纖維。

對於熱CVD法，石墨奈米纖維也同樣具有選擇性成長的特徵。因此，其具體製程如圖六所示般，陰極面板的結構可以事先設計好，而最後只要在預定的陰極位置鍍上觸媒金屬，再以熱CVD法形成預定膜厚的石墨奈米纖維即可。因為石墨奈米纖維也具有選擇性成長，使其在FED面板的製作上可發揮最大的自由度。

在陰極面板的Gate電極上的施加電壓，也就是FED面板的驅動電壓已確認約在30V左右[9]（以往的Spindt型的FED，其驅動電壓至少必須在100V左右）。將如此製作出來的陰極面板和塗佈有螢光體的陽極面板相互貼合，便完成了FED顯示器的製作。

低電壓驅動奈米結構螢光體的開發

如何讓CNT－FED或GNF－FED的低電壓驅動的優點發揮到最大極



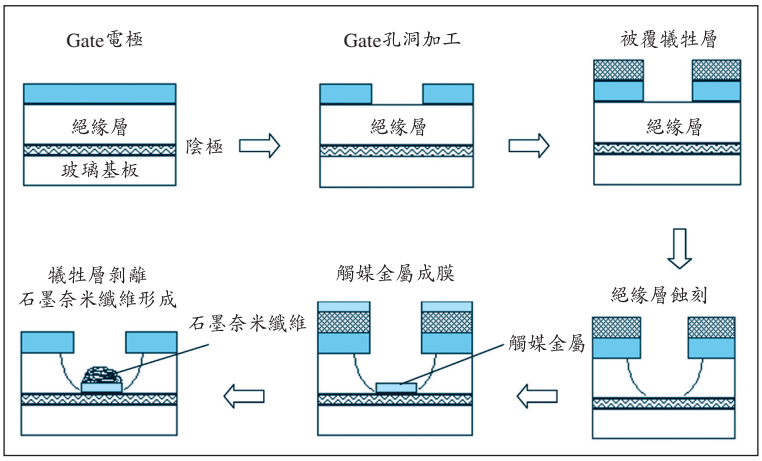
▲圖五　石墨奈米纖維的成長機制示意圖

限？

伴隨著低消費電力化的發展，陽極面板（螢光發光體部分）在低電壓下發光是很重要的，且藉由面板間隙變窄，可有效解決電子束聚焦等問題。

但目前許多試作中的FED樣品，仍然使用既有的CRT用螢光體，為因應更低的電壓驅動需求，新的螢光體材料是必要的。為了使螢光體發光，照射的電子還需要帶有一定以上的能量。FED的驅動電壓（加速電壓）一旦變低，即使放射出的電子數目很多，但是一個個電子的能量必然變低，因此以往的螢光體是無法發光的。

欲使發光效率提高，必須讓低電壓加速電子的侵入深度為數十～數百nm範圍內，有足夠的發光中心存在，因此像奈米粒子或奈米薄膜般的螢光體是必要的。而且在低電壓型的螢光體上，無法採用在螢光體表面鍍上金屬膜的結構，在經連續的電子束照射後，將會產生帶電的情況。因此必須尋找某種方法使螢光體能夠有去除電荷累積的機制。如果考慮螢光體需要滿足「淺的侵入長度下要有足夠發光中心」與「去除電荷累積」等兩個因素，則將可得到兩種新型螢光體材料的開發方向：(1)奈米粒子螢光體的製作，(2)奈米薄膜螢光體的製作。(1)和(2)的場合下，螢光體自身的粒徑或膜厚為數10nm的水準，其和低電壓加速電子的侵入深度大約相同。因此可藉由低電壓加速電子而產生發光的螢光體，而且入射後的電子也可以通過螢光體，而再從陽極慢慢消失，所以螢光體本身不一定需要具有導電性來消除電荷累積。另外，在(1)的奈米粒子螢光體方面，與普通的螢光體相比較，由於粒子這樣的東西會形成量子井，因此可將激發能量完全吸收，然後可能做到有效率地發光。而(2)的奈米薄膜螢光體方面，由於薄膜比粉末具有更優越的平坦性，因此非常適合應用在未來的超高精細顯示器用的螢光體上。



▲圖六　FED用陰極面板的製作流程

結語

非常接近實用商品的Spindt型FED顯示器卻無法被市場接受，追根究底問題出在製造成本和大型化兩個因素；而為了解決這些問題，奈米碳材料被嘗試應用為電子發射材料，而且在製作上則以低溫化、大面積、高精細和製程簡易為努力目標。這是因應FED顯示器實用上的所必須要符合的低製造成本和大型化要求。雖然因為奈米碳材料電子發射源的出現，使得電子放射性能和壽命等的冷陰極特性，與以往的FED比較有著飛躍式的提昇，但對於顯示器的性能來說，尚很難充分滿足。因為在奈米碳材料的固有問題上，像放射電流的不安定性和電子放射部位的不均一性等的問題將會變得更為明顯，今後以奈米碳材為電子放射源的研究，不再僅單純地作為低電場電子放射材料而已，如何使電子放射量安定的問題，必須待組合成元件後再進行評估。

另外，在應用奈米碳電子發射源的FED顯示器的實用化上，陽極面板（螢光體電極）的高性能化也扮演很重要的角色。但是目前許多試作中的FED，仍使用既有的CRT用螢光體，因此要發揮奈米碳電子發射源的低電壓驅動特性，讓低電壓加速電子也能使螢光體有效發光的開發也需要趕緊進行。

本文希望讓讀者了解場發射顯示器因為應用奈米科技而開創了新面貌；另外，也期許FED在下世代更高品質的平面顯示器上扮演重要的角色。

參考文獻

1. C.A. Spindt, Journal of Applied Physics, v. 39, No. 7, p. 3504~3505(1968)
2. Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi, Jap. J. Appl. Physics, Part 2: Letters, v. 37, n. 3B, p. L346~L348 (1998)
3. 齊藤彌八，「圖解NANOTECH活用技術」（川合知二監修，東京/工業調查會出版，2002/11），p．108~111
4. W.B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jin, I. T. Han, Y.H. Lee, J. E. Jung, N.S. Lee, G.S. Park and J.M. Kim, Appl. Phys. Letters, p. 3129~3131(1999)
5. F.Y. Chuang, C.C. Lee, J.D. Lin, J.H. Liao, H.C. Cheng, C.X. Han, J.L. Kwo and W. C. Wang, SID 00 Digest, p. 329~331(2000)（工研院電子所）
6. S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell and H. Dai, Science 283, p. 512~514(1999)
7. Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal and P.N. Provencio, Science 282, p. 1105~1107(1998)
8. J. You, Samsung SDI Co. Ltd., Nikkei Microdevice, p. 90~97(2001/9)
9. 村上裕彥，日經先端技術，No. 24, p. 10~13 (2002/10)