



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00809996.0

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1199218C

[22] 申请日 2000.6.30 [21] 申请号 00809996.0

[30] 优先权

[32] 1999.7.5 [33] GB [31] 9915633.3

[86] 国际申请 PCT/GB2000/002537 2000.6.30

[87] 国际公布 WO2001/003154 英 2001.1.11

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.7

[71] 专利权人 可印刷发射体有限公司

地址 英国牛津郡

[72] 发明人 R·A·塔克 A·博尔登

H·比肖普 C·胡德 W·李

审查员 张 泳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

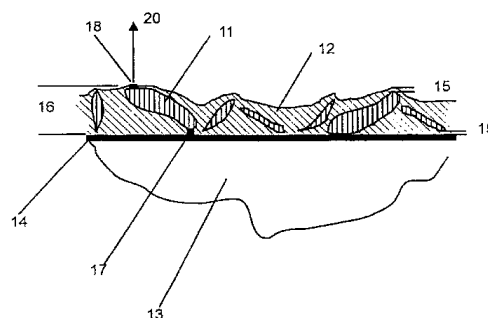
代理人 张政权

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 5 页

[54] 发明名称 形成场电子放射材料和场电子放射
设备的方法

[57] 摘要

一种场电子放射材料，其制作方法是：对石墨粒子(11)施加二氧化硅前体；处理该二氧化硅前体，形成掺杂和/或有严重缺陷的无定形二氧化硅(12)，并将石墨粒子(11)放在衬底(13)的导电表面(14)上，使它们至少部分涂布有无定形二氧化硅(12)。



1. 一种形成场电子放射材料的方法，其特征在于包括步骤：
 - a. 对石墨粒子加二氧化硅前体；
 - b. 处理所述二氧化硅前体，形成经掺杂和/或有严重缺陷的无定形二氧化硅；和
 - c. 将所述石墨粒子置于衬底导电表面，使它们至少部分涂布所述无定形二氧化硅。
2. 如权利要求 1 所述方法，其特征在于把所述石墨粒子形成制作在所述导电表面上的粒状凸起或尖端。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于包括步骤：
 - a. 把所述石墨粒子与所述二氧化硅前体混合成第一混合物；
 - b. 把所述第一混合物施加到所述导电表面；然后
 - c. 处理所述第一混合物而形成所述石墨粒子混有所述无定形二氧化硅的第二混合物。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于包括步骤：
 - a. 把所述石墨粒子与所述二氧化硅前体混合成第一混合物；
 - b. 处理所述第一混合物，形成所述石墨粒子混有所述无定形二氧化硅的第二混合物；然后
 - c. 把所述第二混合物施加到所述衬底的所述导电表面。
5. 如上述任一权利要求所述的方法，其中利用旋涂工艺将所述二氧化硅前体、所述第一或第二混合物施加到所述导电表面。
6. 如权利要求 3 或 4 所述的方法，其特征在于利用喷涂工艺将所述二氧化硅前体、所述第一或第二混合物施加到所述导电表面。
7. 如权利要求 3 或 4 所述的方法，其特征在于利用印刷工艺将所述二氧化硅前体、所述第一或第二混合物施加到所述导电表面。
8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述印刷工艺是喷墨印刷工艺。
9. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述印刷工艺是丝网印刷工艺。
10. 如权利要求 1 至 4 任一所述的方法，其特征在于利用卸下工艺将所述二氧化硅前体、所述第一或第二混合物施加到所述导电表面选定的位置。
11. 如权利要求 3 或 4 所述的方法，其特征在于所述二氧化硅前体、所述第一或第二混合物为液体油墨形式。
12. 如权利要求 1 至 4 任一所述的方法，其特征在于所述二氧化硅前体包

括溶胶—凝胶。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其特征在于所述溶胶—凝胶由四乙基原硅酸盐合成。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述溶胶—凝胶在丙-2-醇溶剂里包括二氧化硅。

15. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于所述溶胶—凝胶在添加丙酮的丙-2-醇溶剂里包括二氧化硅。

16. 如权利要求 1 至 4 任一所述的方法, 其特征在于所述二氧化硅前体是一种可溶聚合物前体。

17. 如权利要求 16 所述的方法, 其特征在于所述二氧化硅前体是一种可溶聚合物前体。

18. 如权利要求 17 所述的方法, 其特征在于所述可溶聚合物前体包括硅倍半噁烷聚合物。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其特征在于所述硅倍半噁烷聚合物在溶剂中包括 β -氯乙基硅倍半噁烷。

20. 如权利要求 1 至 4 任一所述的方法, 其特征在于所述二氧化硅前体包括胶状二氧化硅悬浮液。

21. 如权利要求 3 或 4 所述的方法, 其特征在于所述二氧化硅前体、所述第一或第二混合物为干色料形式。

22. 如权利要求 1 至 4 任一所述的方法, 其特征在于所述无定形二氧化硅或其前体掺有金属化合物或金属阳离子。

23. 如权利要求 22 所述的方法, 其特征在于所述金属化合物是硝酸盐或有机金属化合物。

24. 如权利要求 22 所述的方法, 其特征在于所述无定形二氧化硅掺有氧化锡或氧化铟锡。

25. 如权利要求 22 所述的方法, 其特征在于所述无定形二氧化硅掺有铁和/或锰的化合物。

26. 如权利要求 1 至 4 任一所述的方法, 其特征在于所述无定形二氧化硅的所述处理包括加热。

27. 如权利要求 26 所述的方法, 其特征在于所述加热用激光实现。

28. 如权利要求 1 至 4 任一所述的方法, 其特征在于所述无定形二氧化硅的所述处理包括紫外辐射曝光。

29. 如权利要求 28 所述的方法, 其特征在于所述曝光为预定的图案。

30. 如权利要求 1 至 4 任一所述的方法，其特征在于所述石墨粒子包括碳纳米管。

31. 如权利要求 1 至 4 任一所述的方法，其特征在于所述石墨粒子包括涂布或掺有石墨的非石墨粒子。

32. 如权利要求 31 所述的方法，其特征在于所述石墨定向成曝露于棱镜平面。

33. 如权利要求 1 至 4 任一所述的方法，其特征在于所述无定形二氧化硅经处理，使每一所述粒子都有一层所述无定形二氧化硅，而所述无定形二氧化硅层位于所述导电表面与所述粒子之间的第一位置和/或位于所述粒子与放置场电子放射材料环境之间的第二位置，从而在至少某些所述第一和/或第二位置形成电子放射部位。

34. 一种形成场电子放射设备的方法，其特征在于包括以下步骤：

按照权利要求 1 所述形成场电子放射材料的方法形成场电子放射体；

为所述场电子放射体配备使其承受电场以使其发射电子的装置。

35. 如权利要求 34 所述的方法，其特征在于所述场电子放射设备包括带所述场电子放射体小片阵列的衬底和带对准的孔隙阵列的控制电极，所述电极用绝缘层支持在放射体小片上方。

36. 如权利要求 35 所述的方法，其特征在于所述孔隙为槽形式。

37. 如权利要求 34 所述的方法，其特征在于所述场电子放射设备用作等离子体反应器、电晕放电装置、静放电装置、臭氧发生器、电子源、电子枪、电子装置、x 射线管、真空计、充气装置或离子推进器。

38. 如权利要求 34 所述的方法，其特征在于所述场电子放射体为所述场电子放射设备的运行提供总电流。

39. 如权利要求 34 所述的方法，其特征在于所述场电子放射体对所述场电子放射设备提供启动、触发或引发电流。

40. 如权利要求 34 所述的方法，其特征在于所述场电子放射设备包括显示装置。

41. 如权利要求 34 所述的方法，其特征在于所述场电子放射设备包括灯。

42. 如权利要求 41 所述的方法，其特征在于所述灯基本上为平面。

43. 如权利要求 34 所述的方法，其特征在于所述场电子放射体经镇流电阻器接至电驱动装置，以限制电流。

44. 如权利要求 35 所述的方法，其特征在于一镇流电阻器作为电阻片置于各所述放射体小片下面。

45. 如权利要求 34 所述的方法，其特征在于所述放射体的材料和/或荧光粉涂布在一个或多个一维导电轨迹阵列上，所述导电轨迹安置成由电子驱动装置寻址，以形成扫描照明线。

46. 如权利要求 34 所述的方法，其特征在于所述场电子放射体置于气态、液态、固态或真空环境中。

47. 如权利要求 34 所述的方法，其特征在于所述场电子放射设备包括一光学半透明且相对阳极排列的阴极，阴极发射的电子撞击阳极而造成阳极电致发光，该电致发光可通过光学半透明阴极看到。

形成场电子放射材料和场电子放射设备的方法

技术领域

本发明涉及场电子放射材料形成方法和应用这类材料的场电子放射体和场电子放射设备。

背景技术

在经典场电子放射中，材料表面的高电场，如接近 $3 \times 10^9 \text{Vm}^{-1}$ ，可将表面位垒的厚度减小到电子能通过量子机械隧道效应而离开该材料的程度。利用原子锐点集中宏观电场可实现这些必要条件。应用低的功函数表面能进一步增大场电子放射电流。众所周知的 Fowler-Nordheim 方程描绘了场电子放射的量度。

有一种重要的有关基于尖端的放射体的原有技术，描述了应用锐点(尖端)的场电子放射的电子放射体和放射阵列。本领域技术人员的主要目的是将孔隙(门电路)小于 $1\mu\text{m}$ 的电极置于远离各单一放射尖端，施加 100 伏或更低的电位可实现所需的高电场—这些放射体称为门控阵列。工作于加州斯坦福研究所的 C. A. Spindt 描述了首次实现的这种门控阵列(J. Appl. Phys. 39, 7, pp3504-3505, (1968))。Spindt 的阵列使用了钼放射尖端，其制法是应用自掩蔽技术通过真空蒸发将金属蒸发到硅衬底上 SiO_2 层的柱形凹陷处。

在七十年代，制作同类结构的另一种方法使用定向固化共晶合金(DSE)。DSE 合金有一种形式为纤维在另一相基质中对准的金相。基质经深蚀刻可留下纤维突出。蚀刻后，再真空蒸发绝缘层与导电层，可制成门结构。堆积在尖端上的蒸发材料用作掩模，在突出纤维周围留下环形空隙。

一种重要的方法是利用硅微细加工形成门控阵列，目前已用这种技术制出了场电子放射显示器，受到全世界许多组织的关注。

所有基于尖端的放射系统，存在的主要问题是易于遭受离子轰击、大电流电阻加热的损坏，而灾害性损伤是装置内电击穿造成的。制作大面积装置既困难又昂贵。

大约在 1985 年，曾发现能在由氢—甲烷气氛加热的衬底上生长金刚石薄膜，制作大面积场放射体，即无需精密加工的尖端的场放射体。

1991 年据 Wang 等人报告(Electron, Lett., 27, pp1459-1461(1991))，运用低达 3MVm^{-1} 的电场，可从大面积金刚石薄膜获得场电子放射电流。有些人认为这一性

能在于金刚石(111)小平面的低电子亲合力与局部随机石墨掺合的高密度相结合(Xu, Latham and Tzeng: Electron. Lett., 29, pp1596-159(1993), 尽管还有其它一些解释。

应用激光消融(ablation)与离子束技术, 现在能在衬底上以室温生长高金刚石含量的涂层。然而, 所有这类加工都要应用昂贵的重要设备, 也不能预测如此制作的材料的性能。

美国 S. I. Diamon 描述的一种场电子放射显示器(FED), 把一种称为 Amorphous Diamond(无定形金刚石)的材料用作电子源。德州大学已许可了金刚石涂覆技术。该材料通过将石墨激光消融到衬底上制成。

从 60 年代以来, 另一组研究者一直在研究与电极之间在真空中的电击穿有关的机理。众所周知(Latham and Xu, Vacuum, 42, 18, pp1173-1181(1991)), 随着电极之间的电压增大, 直到达到某一临界值才有电流流动, 此时有一嘈杂的小电流开始流动。该电流随着电场呈单调、逐步增大、直到达到另一临界值, 则会引发出电弧。一般认为, 改善电压截止的关键在于消除这些预击穿电流源。现在认为, 活性部位是金属-绝缘体-真空(MIV)结构, 该结构由金属表面氧化物等绝缘碎片上埋置的介质粒子或导电小片形成。在这两种场合中, 电流均源自热电子过程, 该过程加速了电子, 导致在表面位垒上产生准-热电子放射。这种情况在科学文献中(如 Latham, High Voltage Vacuum Insulation, Academic press(1995))已有描述。虽然已有若干技术(如粒子加速器)采纳了这一研究内容来提高真空隔离度, 但是直到最近仍很少有人研究利用该知识来创制场电子放射体。

Latham 与 Mousa(J. Phys. D: Appl. phys. 19, pp699-713(1986))描述了应用上述热电子过程的合成金属-绝缘体尖端基放射体, 在 1988 年, S. Bajic 与 R. V. Latham (Journal of physics D Applied Physics, vol. 21 200-204(1988))描述了一种合成物创制了高密度的金属-绝缘体-金属-绝缘体-真空(MIMIV)放射部位, 该合成物的导电粒子散布在环氧树脂中, 涂料用标准旋涂技术涂到表面。

再后来在 1995 年, Tuck、Taylor 和 Latham (GB2304989)用无机绝缘体代替环氧树脂而改进了上述 MIMIV 放射体, 既提高了稳定性, 又能工作于封堵真空装置。

Tuck、Taylor 和 Latham(GB2304989)提出, MIMIV 放射是含导电粒子无机绝缘层的一般特性。这在一定程度是正确的, 不过仍强烈要求识别获得放射所需电场的粒子与绝缘材料的组合, 这样可得到放射部位密度, 且整体均匀性能一般为电子装置的使用所接受。

发明内容

本发明的诸较佳实施例提供了粒子与绝缘材料的组合，而且对场电子放射提出了特性出奇地好的结构形态。

根据本发明的一个方面，提出了一种形成场电子放射材料的方法，包括步骤：

对石墨粒子加二氧化硅前体（precursor）；

处理所述二氧化硅前体，形成经掺杂和/或有严重缺陷的无定形二氧化硅；
和

将所述石墨粒子置于衬底导电表面，使它们至少部分涂布所述无定形二氧化硅。

在本说明书中，应用于二氧化硅的术语“严重缺陷”表示在二氧化硅中，带边（band edges）以多种状态扩散，这些状态可以或不必受限制，使它们延伸到带隙，以利于以跳跃反射机理输送载流子。

可将所述石墨粒子形成制作在所述导电表面上的粒状凸起或尖端，或者所述石墨粒子为松散粒子。

上述方法可包括步骤：

把所述石墨粒子与所述二氧化硅前体混合成第一混合物；

把所述第一混合物施加到所述导电表面；然后

处理所述第一混合物而形成所述石墨粒子混有所述无定形二氧化硅的第二混合物。

另外，这类方法可以包括步骤：

将所述石墨粒子与所述二氧化硅前体混合成第一混合物；

处理所述第一混合物，形成所述石墨粒子混有所述无定形二氧化硅的第二混合物；然后

把所述第二混合物施加到所述衬底的所述导电表面。

所述二氧化硅前体、第一或第二混合物都可用旋涂、喷涂或印刷工艺施加到所述导电表面。

这类旋涂、印刷、喷条或同类工艺的主要优点是可以避免应用相对昂贵的等离子体或真空涂覆工艺。

所述印刷工艺可以是喷墨印刷工艺或丝网印刷工艺。

所述的二氧化硅前体、第一或第二混合物可以用发射（lift-off）工艺涂到所述导电表面选定的位置。

所述二氧化硅前体、所述第一或第二混合物为液体油墨形式。

油墨表示一种含所述二氧化硅前体或无定形二氧化硅的液体，在所述第一

或第二混合物的情况下，所述石墨粒子为悬浮液。

所述二氧化硅前体可以是溶胶-凝胶形式。

所述溶胶-凝胶可用四乙基原硅酸盐合成。

所述溶胶-凝胶可包含丙-2-醇 (propan-2-ol) 溶剂里含有二氧化硅，添加或不添加丙酮。

所述二氧化硅前体可以是可溶前体。

所述可溶前体可以是可溶聚合物前体。

所述可溶聚合物前体包括硅倍半噁烷 (silsequioxane) 聚合物。

所述 silsequioxane 聚合物在溶剂中包括 β -氯乙基硅倍半噁烷 (β -chloroethyl-silsequioxane)。

所述二氧化硅前体可包含胶状二氧化硅分散体。

所述二氧化硅前体、所述第一或第二混合物为干色料形式。

色料表示：含所述二氧化硅前体或无定形二氧化硅的干粉料，在所述第一或第二混合物场合中，是所述石墨粒子；或在所述第一或第二混合物场合中，石墨粒子已经预涂有所述二氧化硅前体或无定形二氧化硅，如我们的专利 GB2304989 所描述的那样。

所述无定形二氧化硅或其前体可以掺有金属化合物或金属阳离子。

所述金属化合物可以是硝酸盐。

所述金属化合物可以是有机金属化合物。

所述无定形二氧化硅可用氧化锡或氧化铟锡掺杂。

所述无定形二氧化硅可用铁和/或锰的化合物掺杂。

所述无定形二氧化硅的所述处理可以包括加热。

所述加热用激光实施。

所述无定形二氧化硅的所述处理可以包括紫外辐射曝光。

所述曝光可按预定的图案进行。

所述石墨粒子可以包含碳纳米管 (nanotubes)。

所述石墨粒子可以包含涂覆或染上石墨的非石墨粒子。

所述石墨可以定向成曝露于棱镜平面。

处理所述无定形二氧化硅时，各所述粒子可以有一层所述无定形二氧化硅，而所述无定形二氧化硅层位于所述导电表面与所述粒子之间的第一位置和/或位于所述粒子与放置场电子放射材料环境之间的第二位置，从而在至少某些所述第一和/或第二位置形成电子放射部位。

本发明延伸到含场电子放射材料的场电子放射体，所述场电子放射材料运

用本发明任一方面的方法形成。

根据本发明的另一方面，提供一种形成场电子放射设备的方法，包括以下步骤：

按照权利要求 1 所述形成场电子放射材料的方法形成场电子放射体；

为所述场电子放射体配备使其承受电场以使其发射电子的装置。

上述方法中，所述场电子放射设备包括带所述场电子放射体小片阵列的衬底和带对准的孔隙阵列的控制电极，所述电极用绝缘层支持在放射体小片上方。

上述方法中，所述孔隙为槽形式。

上述方法中，所述场电子放射设备用作等离子体反应器、电晕放电装置、静放电装置、臭氧发生器、电子源、电子枪、电子装置、x 射线管、真空计、充气装置或离子推进器。

上述方法中，所述场电子放射体为所述场电子放射设备的运行提供总电流。

上述方法中，所述场电子放射体对所述场电子放射设备提供启动、触发或引发电流。

上述方法中，所述场电子放射设备包括显示装置。

上述方法中，所述场电子放射设备包括灯。

上述方法中，所述灯基本上为平面。

上述方法中，所述场电子放射体经镇流电阻器接至电驱动装置，以限制电流。

上述方法中，一镇流电阻器作为电阻片置于各所述放射体小片下面。

上述方法中，所述放射体的材料和/或荧光粉涂布在一个或多个一维导电轨迹阵列上，所述导电轨迹安置成由电子驱动装置寻址，以形成扫描照明线。

上述方法中，所述场电子放射体置于气态、液态、固态或真空环境中。

上述方法中，所述场电子放射设备包括一光学半透明且相对阳极排列的阴极，阴极发射的电子撞击阳极而造成阳极电致发光，该电致发光可通过光学半透明阴极看到。

显然，电学术语“导电”与“绝缘”是相对的，取决于它们的测量基础。半导体具有有用的导电特性，事实上可在本发明中用作导电粒子。在本说明书中，各所述导电粒子的导电率至少是绝缘材料的 10^2 倍(最好至少为 10^3 或 10^4 倍)。

本发明有许多不同的实施例，下面描述 n 个实例。显然，实际上一个实施例或实例的特征可以结合使用其它实施例或实例的特征。

附图说明

为了更好地理解本发明并示明有多个同类实施例有效，可参照诸附图，其中图 1 示出一种 MIMIV 场放射体材料；
图 2a 与 2b 示出两种不同阴极的电压—电流特性；
图 3a 与 3b 分别示出图 2a 与 2b 阴极的放射图像作比较；
图 4 示出一阴极的放射图像；和
图 5a~5c 示出各例应用本文揭示的材料的场放射装置。

具体实施方式

图 1 示出 Tuck、Taylor 与 Latham(GB2304989)描述的一种 MIMIV 放射体材料，在导电衬底 13 上的无机电气绝缘基质 12 中有导电粒子 11。绝缘衬底 13 在涂布前先加一层导电层 14，加导电层 14 可利用各种方法，包括但不限于真空与等离子体涂布、电镀、无电极电镀与油墨基方法。

虽然本发明诸实施例并不限于特定的发射机理，但是图 1 所示材料的放射过程据信如下。起初，绝缘体 12 在粒子 11 与衬底之间形成一种阻隔接触，粒子电压将升高到它能探测的最高等电位的电位，这称为天线效应。在某一施加电压时，该电位高得足以在粒子与衬底之间形成一条电成形导电沟道 17。然后，粒子电位迅速地向衬底 13 或导电层 14 的电位倒转，一般安置成阴极轨迹。于是，粒子上方的剩余电荷形成一高电场，造成第二条电成形沟道 18 和有关的金属—绝缘体—真空(MIV)热电子放射部位。在该接通过程之后，可从该部位吸取可逆场放射电流 20。

接通电成形沟道所需的持续电场由粒子高度 16 与导电沟道 15 区域内基质厚度之比决定。对于最小接通电场，导电沟道基质 12 的厚度应该明显小于粒子高度。导电粒子的粒度一般为(但不限于)0.1~400 微米，最好呈窄尺寸分布。

“沟道”、“导电沟道”或“电成形沟道”指绝缘体的某一区域，其特性一般用某种涉及电荷注入或加热的成形工艺作过局部修正。这一修正有助于电子从导电后接触注入绝缘体，使电子可通过绝缘体移动获得能量，并通过表面位垒射入真空。在结晶体中，可直接注入导带，或在无定形材料中，注入处于可作电子跳跃传导的能级。

现已惊奇地发现，精心控制无定形二氧化硅的变异体，可对 MIMIV 结构的绝缘体成分提供一种理想的材料。与许多候选的无定形材料不同，无定形二氧化硅有一扩散的(可以局部化或可以不局部分的尾部状态)但严格限定的带隙，因而能用类似的半导体加工技术(如掺杂)修正其特性，以提供施主能级而给予

该材料期望的 n 型特性。在我们共同待批的申请 GB2340299 中已描述了这种施主能级的作用，对读者作了指导。应该明白，如同所有无定形材料一样，产生电子效应所需的掺杂物浓度远远高于结晶材料。在有些情况下，由于对结构引入了高浓度杂质，还会出现材料的合金化。除了添加掺杂物以外，通过以晶格缺陷与颗粒边界控制膜的形态而提供施主与内电场集中点，可以修正二氧化硅的电学特性。已发现，电学上完美的优质二氧化硅膜并不提供必需的载流子/导电状态。另外还发现，非优化或不正确处理的配方过于容易导致过于完美的二氧化硅。

二氧化硅 (SiO_2) 是一种复杂的多形态结构，由四面体结构的硅原子与氧原子组成，其中，四面体在各转角通过桥接氧键而结合。无缺陷二氧化硅必然意味着纯净与完美的结晶材料，其尖锐的带缘无尾态。

为了对硅作热氧化而生长几乎无缺陷的无定形二氧化硅膜，半导体行业已作了很大努力，由此制得的电子级二氧化硅可用作金属氧化物半导体器件的门电路介质，这些介质的缺陷密度很低，耐高压击穿。

另一方面，通过等离子体、溶胶—凝胶或聚合物前体等方法淀积的二氧化硅为无定形，在组分、结构或形态上混乱。例如，较之热生长的二氧化硅，它含有密度高得多的点缺陷，如悬挂键、非桥接氧键和氢终接键，使材料非化学计量。除了其它因素外，这类膜的电学特性取决于淀积、杂质添加和后继的退火。退火可用传统炉、快速热退火或使用激光实现。

因此，通过控制淀积技术和避免延长后退火 (post-annealing)，能可控地形成有严重缺陷的二氧化硅。这类材料可以描述成具有许多可以局部化或可以不局部化的电子状态，使它们延伸到带隙，由此导致宽的有线毛的带缘 (常称为带尾)，并减小全带隙。

试图生长优良介电薄膜的传统电子行业一直避免这类严重缺陷二氧化硅，主要原因在于其耐电击穿差。这一特性起因于各种带电态与中性态，例如通过电子跳跃传导 (hopping conduction) 与电离过程提供了通过材料的导电路径。

具有正确特性的二氧化硅膜可用溶胶—凝胶法制造，悬浮液配方、涂布工艺和层的后继热处理对最终的放射体性能起着关键作用。

形成这类溶胶—凝胶的示例工艺如下。

实例 1

将四乙基原硅酸盐 (10ml) 与 MOS 品级丙-2-醇 (47ml) 以 1000r. p. m 搅拌混

合并冷却至 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，然后对该混合物添加去离子水(2.5g)中含浓缩硝酸(0.10g)的溶液，过2小时后将该混合物转移到密封容器，在冷藏室里以 4°C 贮存，直到使用。

实例 2

将四乙基原硅酸盐(10ml)与丙酮(13ml)与 MOS 品级丙-2-醇(34ml)以 1000r.p.m 搅拌混合并冷却至 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，然后对该混合物添加去离子水(2.5g)中含浓缩盐酸(0.25g)的溶液，过2小时后将该混合物转移到密封容器，在冷藏室里以 4°C 贮存，直到使用。

实例 3

将四乙基原硅酸盐(10ml)与丙酮(13ml)与 MOS 品级丙-2-醇(34ml)以 1000r.p.m 搅拌混合并冷却至 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，然后对该混合物添加去离子水(2.5g)中含浓缩硝酸(0.10g)的溶液，过2小时后将该混合物转移到密封容器，在冷藏室里以 4°C 贮存，直到使用。

添加例如氧化锡，可有利地修正二氧化硅的带隙。 SnO_2 类似于 SiO_2 。二氧化硅的带隙为 $\sim 9\text{eV}$ ，而 SnO_2 的带隙为 $\sim 3.6\text{eV}$ ，这两种材料的混合物具有介于二者的带隙。另外， SnO_2 由于容易缺氧，所以是一种 n 型材料。因此， SiO_2 与 SnO_2 合适的混合物既具有比单纯二氧化硅更窄的带隙，又具有 n 型特性。氧化铟锡或氧化铋锡也可用作添加物。

可修正二氧化硅电子特性的另一方法是对无定形二氧化硅网状物添加金属性阳离子形式。我们发现，把铁与锰盐(如硝酸盐)加入溶胶-凝胶的混合物可减小放射体的工作电场。可添加其它金属盐与有机金属化合物而产生同样的作用。

形成这种金属掺杂溶胶-凝胶的示例工艺如下。

实例 4

将四乙基原硅酸盐(10.0ml)与丙酮(13ml)与 MOS 品级丙-2-醇(34ml)混合并冷却至 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，然后对这种搅拌的混合物(1000r.p.m)添加去离子水(2.5ml)中含浓缩硝酸(0.1g)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.125g)与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.125g)的溶液，过2小时后将该混合物转移到密封容器，在冷藏室里以 4°C 贮存。

对于用旋涂形成层而配制放射体油墨时，使用二氧化硅的溶胶-凝胶前体较为理想。然而，其缺点是干燥后不能可逆地溶于溶剂，这使它们不适用于许多印刷工艺，如喷墨与丝网印刷，因为丝网的喷口与窄开口令被固化材料阻塞。

Arkles(美国专利 5,853,808)描述了用 Silsequioxane 聚合物作为前体来制备用于电子装置的优质富二氧化硅膜,所以如这里讨论的,最好尽可能完美。我们发现,在配制放射体油墨方面,这些材料适于替代溶胶-凝胶悬浮液。这类材料能可逆地溶于若干溶剂,如甲氧基丙醇(methoxypropanol)。发现有一种聚合物 β -chloroethylsilsequioxane 尤其有用。在这一工作中,加工是受控的。已发现,与 Arkles 不同,精心控制加工过程能故意制作出富缺陷的膜。

基于这类 silsequioxane 聚合物的配方的另一有用特征在于,它们可用紫外辐射和加热转换成二氧化硅。这样不仅能通过覆盖层(宽区)辐射来固化膜,还能使用光刻技术(包括用激光曝光)形成有图案的放射体。

还可使用其它聚合物前体。

在粒子选用方面,我们惊奇地发现,石墨比所有其它材料优异得多。

石墨粒子是指这样一种粒子,其中所谓的棱镜平面暴露于断缘或台阶并在基面上成梯形状。在该范围内,包括碳纳米管(carbon nanotube),较佳地但不是唯一的不覆盖单壁与多壁。

这一优先的粒子材料令人惊奇,因为初看起来该粒子的作用主要作为电场增强元件。然而,在 MIMIV 放射机理中,该粒子表面形成了 MIV 沟道的背接触。在本领域已知,并且在我们共同待批申请 GB2340299 中提到,该表面在将电子注入绝缘层方面起着重要作用。另外,静电模拟表明,与 MIV 沟道相比,较低金属绝缘体金属(MIM)沟道在形成前其两端具有更高的电场,因而其背接触组分(图 1 中 13/14)不是关键因素,这已被实验证实。

由于碳的其它导电形式不呈现同样的优异性能,所以优选石墨极为有效。例如,形状复杂的(如多核的(aciriform))碳黑粒子同样可提供优良的电场增强作用,却做不成优良的放射体。这忽视了这样的事实,即在结晶学方面,暴露的表面与石墨基面极为相似。

我们推测,敞开的棱镜平面和基面上的台阶与梯形状具备微细的粗糙表面,使二氧化硅中的氧原子处于石墨表面,减少了本来要形成的负偶极子,这一结构有利于电子从石墨注入二氧化硅。对热离子分配器阴极(thermionic dispenser cathodes)已观察到类似的效应(见 Norman,Tuck 等人 Physical Review letters Vol.58, No.5, 2nd Feb.1987 page 519)。石墨特种特性的进一步证据是,其它小片状材料(如镍和镀银镍)出奇地低劣。

合适的石墨粒子可以购自：Timcal SA, Grafite Tecnolgoie, CH-6743-Bodio, Switzerland。

他们的 KS4、KS6 与 KS15 等级(数字指微米计的标称粒度)尤其有用。显然，本领域的技术人员会找到其它货源。

还可将细分的石墨涂布到具有其它所需特性(如更高的电阻率)的粒子上而形成合成结构。一种合适的主控粒子是碳化硼、添加这类涂料的一种方法是对放射体油墨添加胶质石墨。

用石墨粒子形成放射体油墨的示例工艺如下。

实例 5

把事先经 0.2 微米过滤器过滤的 Timrex KS6 石墨(0.150g)与实例 1 的溶胶—凝胶悬浮液(9.850g)相混合，用大功率超声波探头超声搅拌 10 分钟，将样品冷至室温再超声搅拌 10 分钟，得到所需的油墨作为黑色悬浮液。将混合物转移至密封容器，在冷藏室里以 4℃贮存。

实例 6

将经过 0.2 微米过滤器预过滤的 Timrex KS6 粉(0.049g)与 Gelest Ceramic 硅(9.945g)相混合，用大功率超声波探头搅拌 10 分钟，把混合物转移至密封容器，在冷藏室里以 4℃贮存。

注意：Gelest Ceramic 硅是一种 methoxypropanol 中含 β -chloroethyl-silsesquioxane 的专用溶液。

在本发明诸实施例中，可以用分散剂或表面活性剂促进粒子在液体媒质中分散。

用例 5 与例 6 描述的油墨形成场放射阴极的示例工艺如下。

实例 7

运用溅涂(镍铬合金下层用于粘附)或液体光亮金对硼硅酸盐玻璃衬底涂金。

液体光亮金指用一种涂料制作的金属层，该涂料含有机金属化合物，即所谓的树脂盐酸或光亮金、钯和铂。金属层的形成方法是应用某种涂料，在空气中以 480~920℃温度烧制，有机金属化合物在该温度时分解，得到 0.1~0.2 μ m 厚的纯金属膜。添加铈与铬等金属轨迹，以控制形态并有助于粘附。目前，大多数这类已知产品与开发工作集中于膜的装璜特性。然而，该技术已相当成熟。在当今的场放射技术领域，尽管很少(或不)使用，或者虽然知道，但是这类技

术过去已为电子管行业所应用。例如, Fred Rosebury 的经典教材“Handbook of Electron Tube and Vacuum Techniques” originally published in 1964 (Reprinted by American Institute of Physics-ISBN 1-56396-121-0) 给出了液体光亮铂的配方。更近的, Koroda(美国专利 4,098,939)描述了电极在真空荧光显示器中的应用。

把选择的油墨(如选自上述诸实例)从冷藏室里取出预热至室温,将衬底置于旋涂机真空夹盘,使它能转到涂布速度(一般为 3000~8000r.p.m),作为清洁处理,注入 MOS 品级的丙-2-醇。

使用前先搅拌油墨,然后衬底转至涂布速度(一般为 3000~8000r.p.m),用衬底旋转中心附近的吸管油墨,速度为 0.2~0.4ml/cm²。加好油墨后,衬底继续全速旋转 10 秒钟。

对衬底旋涂后,在以下条件下把它们转移到加热板: a) 10 分钟 50℃——测得的热板表面温度; b) 10 分钟 120℃——测量的热板表面温度。然后按以下分布曲线将衬底转移到加热炉(空气气氛): 环境温度至 450℃, 10℃/分钟; 450℃等温 120 分钟; 接着自然冷却至室温。早期加热步骤的速率与方法(即热板)对膜完整性与放射体性能都是关键因素。

热处理后,放射体在 MOS 品级丙-2-醇中超声清洗 10~60 秒钟。

放射体然后用吸气机干燥,并置于热板 2 分钟 50℃,以除去剩余溶剂。

实例 8

硼硅玻璃衬底在~0.5 微米厚的金属铬层上涂布~1 微米厚的反应溅涂层氧化铬。为提供电阻镇流作用以控制放射体部位电流,可以调节该氧化物的化学计量而控制氧化膜的电阻率。

把选择的油墨(如选自上述诸实例)从冷藏室里取出,预热至室温,然后将衬底置于旋涂机真空夹盘,衬底转到涂布速度(一般为 3000~8000r.p.m),作为清洁处理,注入 MOS 品级丙-2-醇。

油墨使用前先要搅拌,然后使衬底转到涂布速度(一般为 3000~8000r.p.m),用衬底旋转中心附近的吸管加油黑,速率为 0.2~0.4ml/cm²。加油黑后,衬底继续全速再转 10 秒钟。

衬底旋涂后,在以下条件下转移至热板: a) 10 分钟 50℃——测量的热板表面温度; b) 10 分钟 120℃——测得的热板表面温度。接着按下述分布曲线将衬底转移至加热炉(空气气氛): 环境温度至 450℃, 10℃/分钟; 等温 450℃

120 分钟；然后自然冷却至室温。早期加热步骤的速率与方法(即热板)对膜完整性与放射体性能很关键。

热处理后，放射体在 MOS 品级丙-2-醇中超声清洗 10~60 秒钟。

放射体接着用吸气机干燥，并置于热板上 2 分钟 50℃，以除去剩余溶剂。

我们发现，只要仔细，按上述方法制备的放射体可用卸下工艺形成图案。

用实例 5 的油墨对场放射阴极形成图案的示例工艺如下。

实例 9

1. 有导电涂层的衬底在超声池中用 MOS 品级丙酮清洗 1 分钟，用塑料钳夹持衬底，在池周围移动含丙酮的烧杯。然后，喷射 MOS 品级丙-2-醇冲洗衬底两面，用吸气机干燥，接着在 50℃热板上干燥衬底几分钟。

2. 在 Qxford Plasma Technology RIE 80 中用氧等离子体清洁衬底，功率 100 瓦，压力 200 毫托，氧 35sccm 历时 1 分钟。

3. 然后使 JSR 抗蚀剂型 IX500 在衬底上自旋，把 2ml 抗蚀剂吸到载片上，而后者以 1000rpm 旋转约 5 秒钟，再以 3000rpm 旋转约 50 秒钟。

4. 然后抗蚀剂在 100℃的热板上烘 2 分钟，再让衬底冷却。

5. 在 SET 掩膜对准机上用铬/玻璃掩模对抗蚀剂曝光，曝光时间 15 秒 ($30\text{mWcm}^{-2}\text{s}^{-1}$)。

6. 衬底再在 100℃热板上烘 2 分钟。

7. 然后在 TMA238WA 型 JSR 显影机中对图案显影 20 秒钟，载片用去离子水冲洗，再用氮气吹干。

8. 接着在 140℃炉中严格烘 10 分钟。

9. 然后在 Oxford Plasma Technology RIE 80 中对衬底作除渣处理，功率 50 瓦，压力 200 毫托，氧 35sccm，历时 0.7 分钟。除渣指促进粘附的清洁步骤，例如但不限于氧等离子体蚀刻，从涂布放射体小片的区域里除去任何光致抗蚀剂化学物痕迹。

10. 将实例 5 中的油墨从冷藏室里取出并预热至室温，再把衬底置于旋涂机真空夹盘。

11. 油墨在使用前先要搅拌，然后衬底转到涂布速度(一般为 3000~8000r.p.m)，用衬底施转中心附近的吸管加油黑，速率为 $0.2\sim 0.4\text{ml/cm}^2$ 。油墨加好后，衬底再继续全速旋转 10 秒钟。

12. 衬底旋涂后，在以下条件下转移至热板：a) 10 分钟 50℃——测得的热

板表面温度；b) 10 分钟 120℃——测得的热板表面温度。

13. 对于卸下处理，在超声槽中用塑料钳将衬底夹持在 MOS 品级丙酮里 10~20 秒钟，同时绕其移动。

14. 接着用 MOS 品级丙酮清洗衬底两面，再用 MOS 品级丙-2-醇清洗。用吸气机干燥，并把它置于 50℃热板，保证完全干燥。

15. 然后在金相显微镜上记录观察显微图。

16. 接着按如下分布曲线将衬底转移至炉中(空气气氛)：环境温度按 10℃/分钟至 450℃；等温 450℃120 分钟；再自然冷却至室温。

17. 热处理后，放射体在 MOS 品级丙-2-醇中超声清洗 10~60 秒钟。

图 4 示出应用上述技术形成阴极图案的放射图——字母有 6mm 高。为便于观察和重现，图 4 视图以逆图像表示，即把原始光点对黑色背景在图 4 中示为黑点对光照背景。

这里描述的所有工艺均为举例，本领域的技术人员可以变化或采纳而不背离本发明的教导。虽然上述诸实例给出了 MIMIV 放射机理，但是本发明的其它实施例可用其他放射机理(包括 MIV 机理)工作。

上述所有实例中，得到的二氧化硅是掺杂和/或有严重缺陷的无定形二氧化硅。无论应用加热、紫外曝光还是其它方法，二氧化硅前体加工的一个重要特征在于，只有在二氧化硅前体已被处理成高稠密态后才能继续加工。相反地，要精心控制加工，保证得到的无定形二氧化硅不被处理成其可能的最稠密态，而有严重缺陷。

为了说明石墨与非理想粒子的差别，图 2a 表示用实例 5 所示油墨制作的阴极的电压—电流特性，而在图 2b 的特性中，其它因素都一样，但是石墨用具有类似电阻率的角形二硼化钛 (angular titanium diboride) 粒子代替。两种悬浮液都按实例 7 涂布与处理。为获得数据，把 26mm 见方的样品安装成离开涂氧化锡玻璃阳极 0.25mm。在计算机控制下改变施加于该二极管的电压，用 CCD 摄像机观察对涂氧化锡阳极的电子轰击感应荧光图像。图 2a 示出含 KS6 石墨放射体的曲线图，图 2b 示出二硼化钛样品的数据。注意图 2b 中更高的电场和剧减的电流(不同标度)。

图 3 比较了 CCD 摄像机对含石墨(图 3a)和含二硼化钛(图 3b)的阴极拍摄的放射图像。注意，图 3a 中可看到几百个放射体部位，而图 3b 中只有 2 个。视野为 26mm×26mm。为便于观察和重视，图 3a 与 3b 的视图为逆图像，即图中

把原来的光点对黑背景示为黑点对光亮背景。

还可在 MIV 装置中使用实施本发明的改进的放射体材料(如见我们的专利申请 GB2332089), 这里的导电“粒子”由制作在衬底上并涂布绝缘层的粒状凸起或尖端提供。在本发明诸实施例中, 导电衬底或衬底上的导电层可以是石墨。

由上述改进的放射体材料产生的场电子放射电流可应用于范围广泛的装置, 包括(尤其包括): 场电子放射显示面板; 灯具; 大功率脉冲装置, 如电子脉塞(MASERS)与微波回旋管; 交叉场微波管, 如 CFA; 直线束管, 如束调管; 闪光 X 射线管; 触发式火花放电器与相关装置; 灭菌消毒宽区 X 射线源; 真空计; 宇宙运载离子推进器与粒子加速器。

图 5a~5c 示出了某些这类装置的实例。

图 5a 示出可应用于场放射显示器的可寻址门阴极, 该结构包括绝缘衬底 500、阴极轨迹 501、放射体层 502、电连接至阴极轨迹的聚焦格栅层 503、门绝缘体 504 和门轨迹 505。门轨迹与门绝缘体由放射单元 506 贯穿。选定阴极轨迹的负偏压和门轨迹的有关正偏压使电子 507 向阳极(未示出)放射。

读者要详细了解场效应器件的构成情况, 可参见我们共同待批的申请 GB2330687(9722258.2)。

各层的电极轨迹可以合并成一个可控但非寻址的电子源, 可应用于许多装置。

图 5b 表示如何用玻璃料密封件 513 将上述可寻址结构 510 同其上有荧光屏 512 的透明阳极板 511 相连。板之间的空间 514 经抽空形成显示器。

虽然为便于图示和说明描述了一种单色显示器, 本领域的技术人员很容易理解, 可用带三部分像素的相应结构来实现彩色显示器。

图 5c 示出的扁平灯具应用了一种上述材料, 这种灯可对液晶显示器提供背景照明, 当然不排除其它应用, 如室内照明等。

该灯包括一阴极板 520, 上面淀积了导电层 521 与放射层 522。如上述(和本文提及的我们的其它专利申请中描述的)镇流层可改善放射均匀度。透明阳极板 523 上面有导电层 524 和荧光层 525。环形玻璃料 526 将这两块板密封和隔开, 当中空间 527 被抽空。

本领域的技术人员显然明白这些装置的工作原理与结构, 这些装置只是本发明许多应用实施例的一些实例。本发明诸较佳实施例的一个重要特征是能印制放射图案, 这样就能以适中的成本制作显示器所要求的复杂的多放射体图

案。另外，印刷能力还允许使用玻璃等廉价的衬底材料；相反地，精细加工结构通常在高成本的单晶衬底上建立。在本说明书中，印制指一种以规定的图案放置或形成放射材料的工艺。合适的加工实例有(尤其是)：丝网印刷、静电印刷、光刻(photolithography)、静电淀积、喷涂、喷墨印刷和平版胶印术。

可以把实施本发明的装置做成所有尺寸，可大可小，尤其对显示器而言，这意味着其范围可从单像素装置到多像素装置，从超小型到宏大的显示器。

在本说明中动词“包括”只有一般的词典含义，指非特定的包含，即“包括”一词(或任一派生词)含有一个或多个特征，不排除还包含其它特征的可能性。

读者的注意力被引导到所有与本发明书同时或更早提交并与本申请有关的论文和文件，这些论文和文件与本发明书公开出版，其内容结合在此作参照。

本说明书(包括任一所附权利要求、摘要和附图)揭示的所有特征和/或揭示的任何方法或加工的所有步骤，可以任何组合方式结合在一起，除了至少某些这类特征和/或步骤相互排斥的组合以外。

除非另有说明，本说明书(包括任一所附权利要求、摘要和附图)揭示的每个特征，可用起到同样、同等或同类作用的其它特征代替。因此，除非另有说明，揭示的每个特征只是一系列同等或同类特征的一种示例。

本发明并不限于上述诸实施例的细节，而是扩展到本说明书(包括任一所附权利要求、摘要和附图)揭示特征的任一种新颖特征或任一种新的组合，或扩展到揭示的任一方法或加工步骤的任一新颖步骤或任一种新的组合。

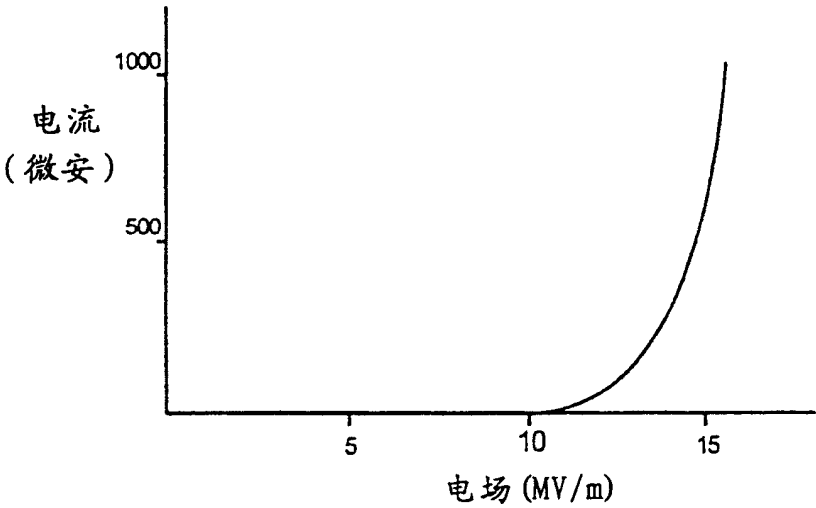


图 2a

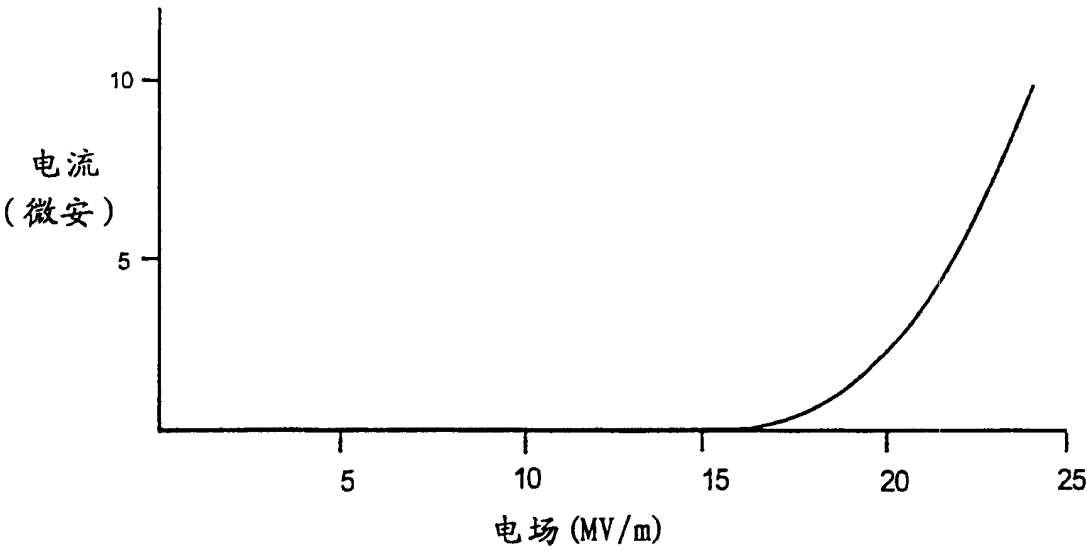


图 2b

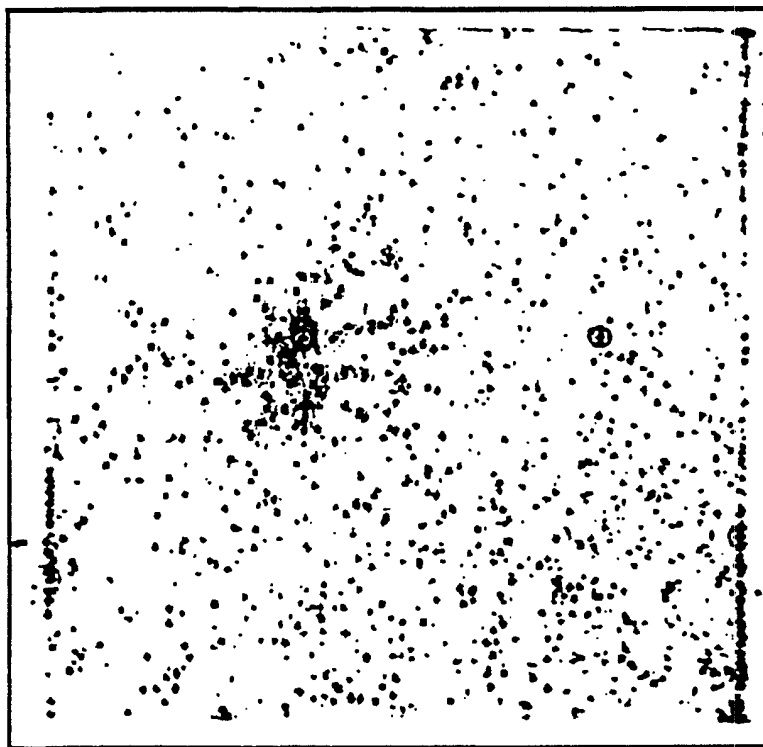


图 3a

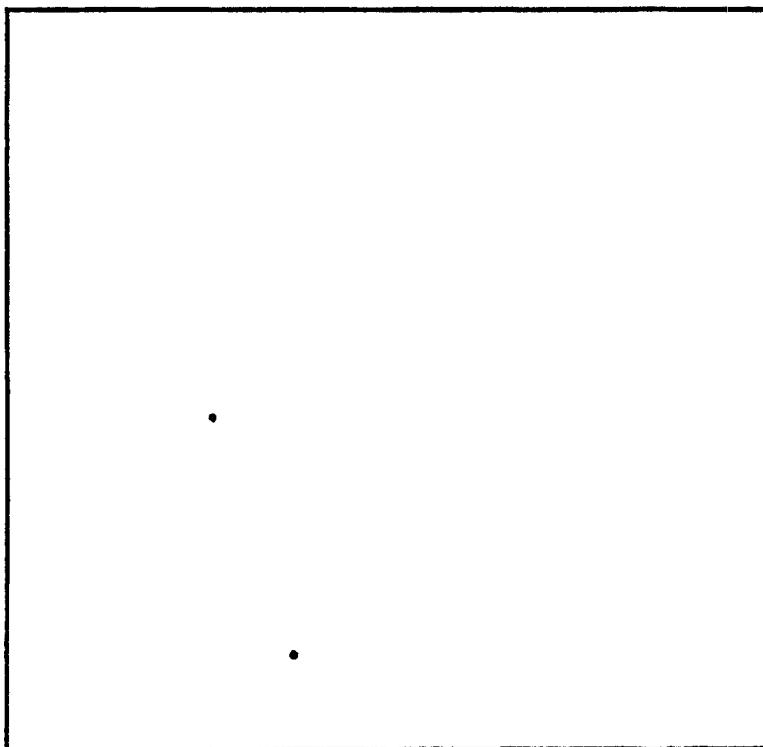
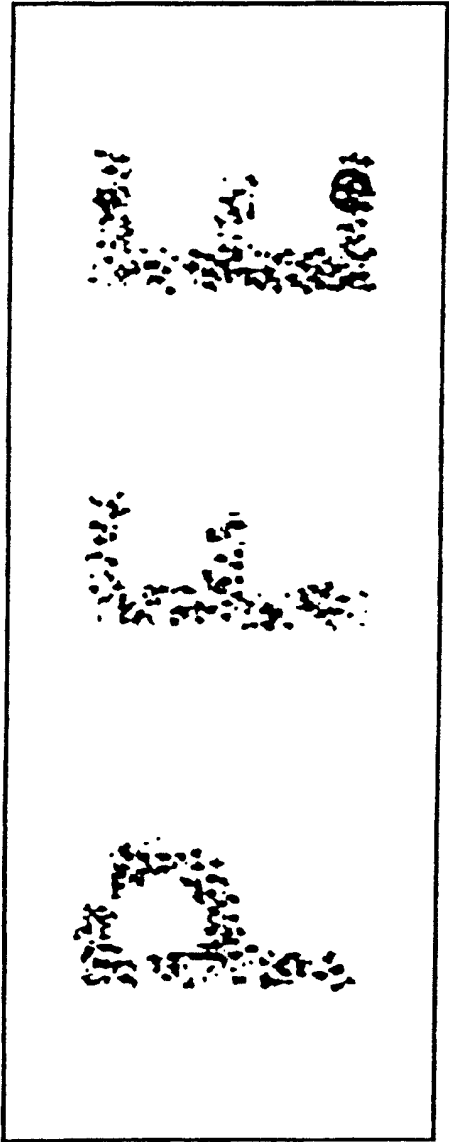


图 3b



4



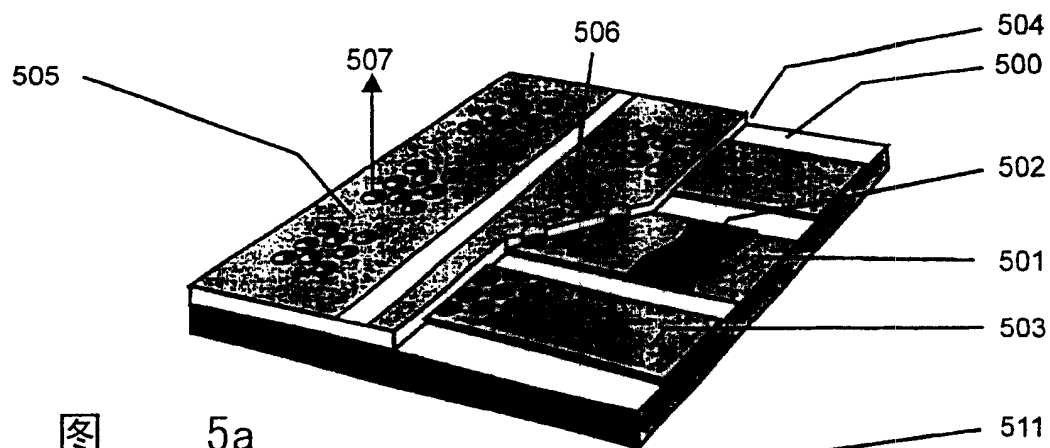


图 5a

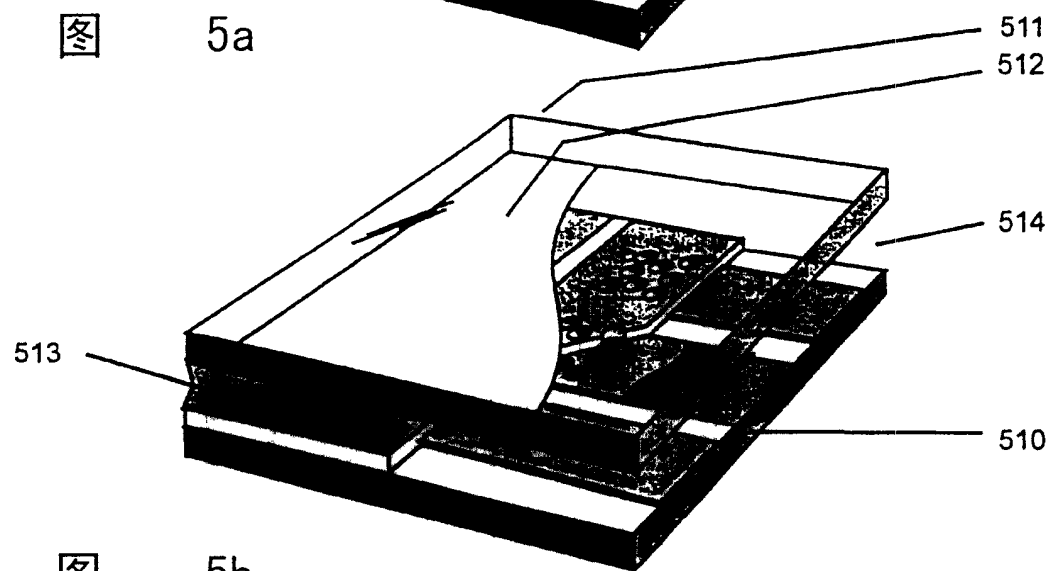


图 5b

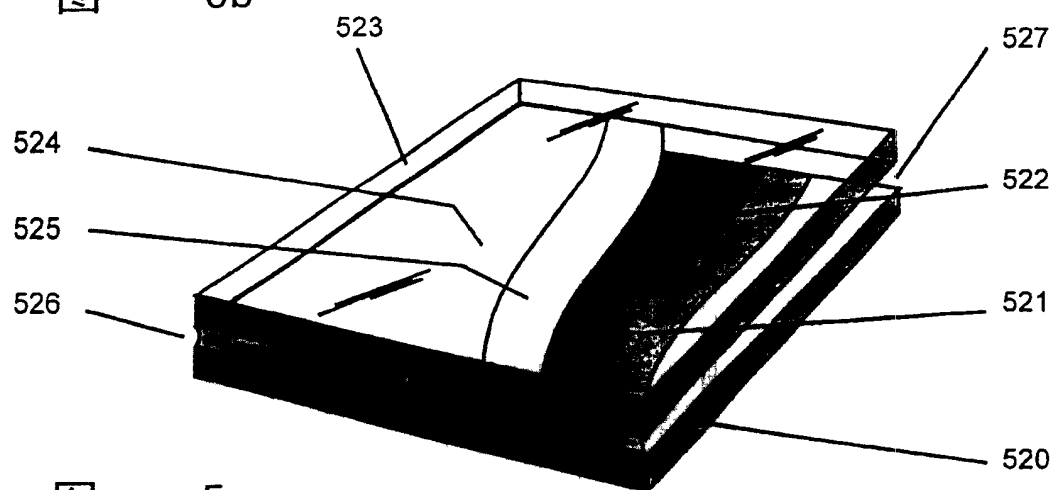


图 5c