



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1732549 B

(45) 授权公告日 2010.11.10

(21) 申请号 03808249.7

H01J 1/30 (2006.01)

(22) 申请日 2003.04.11

H01J 1/304 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01J 19/06 (2006.01)

60/372,067 2002.04.12 US

H01J 9/00 (2006.01)

60/417,246 2002.10.09 US

H01J 9/02 (2006.01)

10/372,006 2003.02.21 US

(56) 对比文件

10/406,928 2003.04.04 US

EP 1100106 A2, 2001.05.16, 说明书摘要、说明书 0012 段。

(85) PCT 申请进入国家阶段日

EP 1069588 A2, 2001.01.17, 说明书摘要、说明书附图 14、说明书 0056 段。

2004.10.12

Jong Min Kim. Field emission from carbon nanotubes for displays. Diamond and related materials9. 2000, 1184-1189.

(86) PCT 申请的申请数据

审查员 孙鹏

PCT/US2003/011053 2003.04.11

(87) PCT 申请的公布数据

W02003/087707 EN 2003.10.23

(73) 专利权人 毫微 - 专卖股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 D·毛 Z·雅尼弗 R·L·菲因克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 李家麟

(51) Int. Cl.

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 4 页

H01J 1/14 (2006.01)

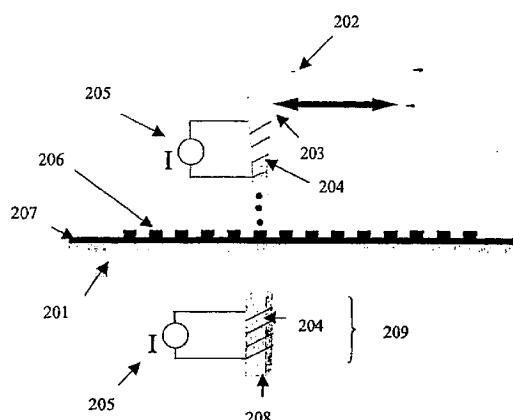
H01J 1/146 (2006.01)

(54) 发明名称

场发射器件阴极装置、其制造方法和含该装置的器件

(57) 摘要

本发明致力于金属化碳纳米管，用化学镀技术制作金属化碳纳米管的方法，将金属化碳纳米管散布到衬底上的方法，以及对准磁活动的金属化碳纳米管的方法。本发明也致力于包括金属化碳纳米管的冷阴极场发射材料，以及将金属化碳纳米管用作冷阴极场发射器的方法。



1. 一种适合作为场发射器件阴极的装置,它包括 :

- a) 一个衬底,
- b) 由所述衬底承载的磁活动金属化碳纳米管,和
- c) 纳米微粒。

2. 如权利要求 1 所述的装置,其特征在于至少一些纳米微粒是磁活动的。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述装置的制造方法,包括下列步骤 :

- a) 提供一个衬底;

b) 用一种涂敷方法将溶剂中包含有磁活动金属化碳纳米管和纳米微粒的液态悬浮液撒布到所述衬底上;和

除去所述溶剂,形成适合作为场发射器件阴极的装置,该装置包括由所述衬底承载的磁活动金属化碳纳米管。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述涂敷方法包括一种喷撒技术。

5. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述磁活动金属化碳纳米管与非磁活动碳纳米管一起被撒布到所述衬底上。

6. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于至少一些纳米微粒为磁活动的。

7. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述磁活动金属化碳纳米管在其被撒布的同时和一个磁场对准。

8. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述衬底是磁活动的。

9. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述磁活动金属化碳纳米管在其被撒布之后和一个磁场对准。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于用贴带过程使所述磁活动的金属化碳纳米管对准。

11. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于使用倚靠在衬底上的电磁头对磁活动金属化碳纳米管进行图案化对准,所述磁活动金属化碳纳米管撒布在该衬底上。

12. 一种场发射显示器件,包括 :

- a) 一个阳极装置;和
- b) 一个权利要求 1 或 2 所述的装置。

场发射器件阴极装置、其制造方法和含该装置的器件

技术领域

[0001] 本发明总体涉及纳米结构材料,更具体地说,本发明涉及用于场发射用途的经修改的碳纳米管。

背景技术

[0002] 碳纳米管 (CNT) 目前正在被研究在各种用途中用作冷电子源。这些用途包括显示器,微波源, X 射线管等。对于被用作冷阴极的 CNT,它们必须被放置在导电表面 (导电衬底或非导电衬底上的导电薄膜) 上。有人将催化剂放在衬底表面上,用 CVD 技术在原地生长碳纳米管 (Kim et al., J. Appl. Phys., 90(5), 2591 (2001))。但是,这有几处缺陷。该技术通常生长多重壁碳纳米管 (MWNT),但是,和单壁碳纳米管 (SWNT) 相比, MWNT 有不佳的场发射质量 (Kurachi et al., "FED with double-walled carbon nanotube emitters." the 21st International Display Research Conference in Conjunction with the 8th International Display Workshops, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, Oct. 16-19, 2001, pp. 1237-1240)。该衬底要经受高温,通常高于 600°C,这就限制了可应用的衬底。因为所需要的高温生长工艺,均匀性也难以达到。结果,由于为能产生所需要的场发射水平的材料的形成而需要的后处理步骤的数量及复杂性,用该工艺制造阴极将非常昂贵。

[0003] 其他的研究集中于在单独的工序中制造 CNT 阴极的工艺,用各种技术收集 CNT,然后将其散布到衬底上去 (Kim et al., Diamond and Related Materials, 9, 1184 (2000))。该方法有几个超过上述原地方法的优点。首先,CNT 材料的制造从阴极的制造中分离出来。这样能为应用 (单壁, 双重壁, 多重壁, 提纯, 非提纯等) 选择最佳的 CNT 材料。其次, 敷布工序在相对低温的条件下进行, 在衬底的选择上有更大的灵活性。第三, 在大面积衬底上进行均匀沉积用当前可得到的低成本设备完全可行。但当前的敷布工序有其缺点。其中之一是, CNT 纤维经常这样散布, 即它们经常结成团或隐埋到另一种材料中 (Kim et al., "Toward a ridge of carbon nanotube FEDs," the 21st International Display Research Conference in Conjunction with 8th International Display Workshops, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, Oct. 16-19, 2001, pp. 1221-1224)。这些因素限制了 CNT 材料的性能。在散布 CNT 材料以后, 经常要用到“激活”工序。这些工序恢复了未使用的 CNT 的某些性能 (Chang 等人, 美国专利号 6,436,221B1)。但是, 这些“激活”工序步骤能增加生产成本并可能导致不均匀的性能。当前的散布技术还有一个缺点是, 经散布的 CNT 纤维可能和衬底或衬底的导电层之间没有足够良好的接触, 因此这妨碍了其提供场发射所需要的电子的能力。

[0004] 目前已经发现, 通过将 CNT 材料和其他纳米微粒材料混合, CNT 的场发射性能得到改进 (Mao 等人, 美国临时专利申请号 60/417, 246, 该文通过引用而结合在本文中)。因为相邻的纳米管 1 了互相提取的电场 (Bonard et al., adv. Mat., 13, 184 (2001)), 可以确信, 该改进是通过纳米微粒诱发的 CNT 材料的分离的结果。在 CNT 纤维过于靠近的情况下, 它

们可能互相电屏蔽所施加的电场。通过增加纤维之间的分离，在发射地点施加的有效场强可更高。

[0005] 很多 SWNT 纤维是带有取决于 SWNT 的手性 (chiral) 指数 (n, m) 的能带隙的半导体。Choi 等人指出（美国专利 6,504,292B1），对于场发射应用，该能带隙可以通过在已经附着到衬底上的 CNT 纤维上淀积一层金属薄膜克服。Choi 等人指出，在 CNT 纤维用 CVD 技术生长以后，这些纤维被进行涂覆。该方法有上述在衬底上生长 CNT 的固有的缺点。因此，如果 CNT 纤维将在衬底上散布然后被涂覆，将仍然存在为改进发射而分离 CNT 纤维的问题。

[0006] Yaniv 等人的美国专利 6,312,303 号公开了一种对准 CNT 的方法（该专利通过引用而结合在本文中），这样，通过将 CNT 包括在一个基质材料中，对准基质材料（诸如液晶材料）使 CNT 被对准，并且，然后基质相材料对准 CNT。

发明内容

[0007] 本文的一个方面涉及一种适合作为场发射器件阴极的装置，它包括：

[0008] a) 一个衬底，

[0009] b) 由所述衬底承载的磁活动金属化碳纳米管，和

[0010] c) 纳米微粒。

[0011] 本文还涉及一种上述装置的制造方法，包括下列步骤：

[0012] a) 提供一个衬底；

[0013] b) 用一种涂敷方法将溶剂中包含有磁活动金属化碳纳米管和纳米微粒的液态悬浮液散布到所述衬底上；和

[0014] 除去所述溶剂，形成适合作为场发射器件阴极的装置，该装置包括由所述衬底承载的磁活动金属化碳纳米管。

[0015] 本文的再一方面涉及一种场发射显示器件，包括：

[0016] a) 一个阳极装置；和

[0017] b) 本文所述的阴极装置。

附图说明

[0018] 为了对本发明及其优点有更完全的理解，请参看下文结合附图的叙述，其中：

[0019] 图 1 显示了在氧化铟锡 (ITO) / 玻璃上的金属化碳纳米管，其中在所有碳纳米管 (CNT) 上金属涂层不必均匀；

[0020] 图 2 显示了一个实施例，其中金属化碳纳米管在被散布的同时被磁对准；

[0021] 图 3 显示了一种结合本发明的场发射显示器件；

[0022] 图 4 显示了用于用金属涂覆碳纳米管的化学镀浴；

[0023] 图 5 显示了用于钴涂覆的和无涂覆的碳纳米管的场发射电流对电场的曲线图；

[0024] 图 6 显示了一个实施例，其中在将磁对准的金属化 CNT 敷布到衬底上之前，将阴极衬底置于一组六个永久磁铁上。

[0025] 图 7 显示了在放置 ITO/ 玻璃衬底和将磁对准的 CNT 敷布到衬底上之前的图 6 中的六个永久磁铁的设置，其中每块磁铁的面都被磁化成北 - 南方向，如侧视图所示；和

[0026] 图 8 显示了在显示器件中的场发射，其中阴极包括被散布到如图 7 所示的在它背

且有磁铁的衬底上的磁活动的金属化 CNT。

具体实施方式

[0027] 本发明致力于金属化碳纳米管，制作金属化碳纳米管的方法，将金属化碳纳米管散布到衬底上的方法，对准金属化碳纳米管的方法，包括金属化碳纳米管的冷阴极场发射材料，经对准的金属化碳纳米管及其各种组合，以及将金属化碳纳米管用作冷阴极场发射器的方法。

[0028] 根据本发明的金属化碳纳米管是用一种或多种金属至少是部分经涂覆的碳纳米管。根据本发明的碳纳米管包括但不限于单壁碳纳米管，多重壁碳纳米管，双重壁碳纳米管，巴克管 (bucky tube)，碳原纤维，派生碳纳米管，化学修改的碳纳米管，金属碳纳米管，半导体碳纳米管及其组合。碳纳米管反应物材料 (即金属化之前的碳纳米管) 的纯度大致从至少约 1% 到至多约 100%，特定情况下从至少约 10% 到至多约 100%，更加特定的情况下从至少约 20% 到至多约 100%。如本文所述的碳纳米管能成束或作为独立实体存在。另外，从其取得金属化碳纳米管的纳米管，可以通过适合于提供根据本发明的碳纳米管任何工艺生产。

[0029] 在碳纳米管上的金属涂层 (也称为“薄膜”) 包括一层或多层金属层，其厚度大致从至少约 0.1 纳米 (nm) 到至多约 10 微米 (μm)，特定情况下从至少约 0.1 纳米到至多约 1 微米，更加特定情况下从至少约 0.5 纳米到至多约 1 微米。在碳纳米管上的金属涂层包括但不限于镍 (Ni)，铁 (Fe)，铜 (Cu)，银 (Ag)，锌 (Zn)，铑 (Rh)，锡 (Sn)，镉 (Cd)，铬 (Cr)，铍 (Be)，钯 (Pd)，铟 (In)，铂 (Pt)，金 (Au) 及其组合。在一些实施例中，金属涂层包括两种或多种金属的合金。在一些实施例中，金属涂层包括不同金属或合金的多重薄层。在一些实施例中，金属涂层包括当被置于磁场中时表现出沿磁力线对准的亲合性的磁活动的金属。金属在金属化碳纳米管产品中的重量百分比范围大致从至少约 0.1% 到至多约 99%，特定情况下从至少约 1% 到至多约 99%，更加特定的情况下从至少约 5% 到至多约 99%。在本发明的一些实施例中，这些金属涂层在各自的碳纳米管上面是高度均匀的。在一些实施例中，这些金属涂层是不均匀，不连续和 / 或不完全的，如图 1 所示，其中，金属涂层 105 被显示在碳纳米管 104 上以形成金属化碳纳米管 106。在一些实施例中，这些金属涂层主要被沉积在碳纳米管束的外部上。在一些实施例中，碳纳米管束在束的内部被金属化。在一些实施例中，碳纳米管在管结构的内部被 endohedrally (译注：原文 endohedrally 不知何意) 地金属化。一些实施例包括带有上述金属化碳纳米管的任何组合的金属化碳纳米管。

[0030] 制造金属化碳纳米管的示范方法包括的步骤为：a) 提供多个碳纳米管；b) 制备一种金属化学镀溶液；c) 将所述碳纳米管加到所述金属化学镀溶液中以形成反应溶液；d) 将所述反应溶液置于还原条件下，使溶液中的金属离子还原为金属并在碳纳米管上成核而产生金属化碳纳米管；和 e) 从反应溶液中移走所述金属化碳纳米管。在本发明的一些实施例中，从反应溶液中移走以后，金属化碳纳米管被洗涤和干燥。

[0031] 如本文所述的碳纳米管可以是任何尺寸的，手征的和适合于提供本发明的碳纳米管的壁数的碳纳米管，并且包括但不限于单壁碳纳米管 (SWNT)，多重壁碳纳米管 (MWNT)，双重壁碳纳米管 (DWNT)，巴克管，碳原纤维，派生碳纳米管，化学修改的碳纳米管，金属碳纳米管，半导体碳纳米管及其组合。在本发明的一些实施例中，在金属化步骤之前，碳纳米管

先用盐酸进行处理。

[0032] 根据本发明的化学镀溶液（通常被称为镀浴）包括溶剂，金属盐以及还原剂（见 Ranney et al., “Electroless Plating and Coating of Metals”, Noyes, Park Ridge, NJ (1972), 该文通过引用而结合在本文中, 用于对化学镀技术的详尽叙述）。在本发明一些实施例中, 有促进溶解金属盐的促进剂物质。在某些实施例中, 可以有平衡剂用于控制 pH。溶剂可以是适合于提供化学镀溶液成分溶解的任何溶剂。示范溶剂是水。金属盐可以是适合于根据本发明提供金属化学镀的任何金属盐, 并且包括但不限于下列金属的盐：，镍，铁，铜，银，锌，铑，锡，镉，铬，铍，钯，铟，铂，金，及其组合。在一些实施例中, 两种或多种金属的合金用该工艺镀于碳纳米管上。还原剂可以是适合于根据本发明提供金属盐的还原的任何还原剂, 并且包括但不限于 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 及其组合。任选的促进剂种类可以是适合于通过促进金属盐在溶液中的溶解促进本发明的金属化学镀工艺的任何种类, 适当的促进剂种类包括但不限于 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其组合。任选的平衡剂可以是适合于根据本发明提供控制 pH 的任何平衡剂。适合的平衡剂包括但不限于 NaOH , KOH , NH_4OH 及其组合。

[0033] 在本发明的一些实施例中, 将碳纳米管加到化学镀溶液中去的过程进行前先要将碳纳米管在适当的溶剂里进行超声波处理。这样将增强其在化学镀溶液中的散布而形成反应溶液。该反应溶液被置于还原条件下, 该还原条件将使溶液中的金属离子还原成金属, 在碳纳米管上成核以产生金属化碳纳米管。根据本发明的还原条件可以是适合于提供溶液中的金属离子还原的任何条件。这样的还原条件诱发了该还原并包括但不限于加热, 照射, 化学活化及其组合。在一些实施例中, 化学镀溶液先于加入碳纳米管之前就被置于还原条件之下。

[0034] 在本发明的一些实施例中, 碳纳米管金属化的程度（即在碳纳米管上涂覆金属的量）受到反应溶液中存在的碳纳米管的数量的调整。在一些实施例中, 碳纳米管金属化程度由反应溶液中金属盐和还原剂的浓度调整。在一些实施例中, 碳纳米管金属化程度由碳纳米管在反应溶液中存在的时间调整。在还有一个实施例中, 一个或多个上述调整碳纳米管金属化程度的方法的组合用来产生带有取决于碳纳米管金属化程度的所需要的一定特性的金属化碳纳米管产品。

[0035] 在本发明的一些实施例中, 先于从反应溶液移去金属化碳纳米管的步骤之前, 添加一种稳定剂以放慢金属离子的还原。稳定剂可以是适合于提供本发明的放慢还原过程的任何种类并包括但不限于 H_3BO_3 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 及其组合。这样的还原的放慢有利于对终端产品的性质实现更大的控制。从反应溶液中移去金属化碳纳米管的适当的方法包括但不限于离心法（以及后续的倾析法）, 过滤法及其组合。在本发明的一些实施例中, 从反应溶液中移去金属化碳纳米管的步骤以后有洗涤该金属化碳纳米管产品的步骤。适当的洗涤溶剂包括适合于从最后产品中去除不需要的反应物或反应生成物的任何溶剂。适当的溶剂包括但不限于水, 异丙基醇, 丙酮及其组合。任选的金属化碳纳米管产品的干燥可以通过任何适合于根据本发明提供金属化碳纳米管的干燥的任何干燥过程进行, 这些干燥过程包括但不限于加热, 暴露于真空, 真空加热, 照射及其组合。

[0036] 将金属化碳纳米管散布到衬底上去的示范方法包括 :a) 将金属化碳纳米管散布到溶剂中形成悬浮液, 和 b) 用“涂敷方法”将悬浮液涂敷到衬底上。将金属化碳纳米管散

布到其中的溶剂包括但不限于异丙醇,甲醇,丙酮,水,乙醇及其组合。散布溶剂中的金属化碳纳米管的方法包括但不限于搅动,抖动,超声波辅助及其组合。图 1 显示了在衬底 103 上的金属化碳纳米管 106 的一个实施例。

[0037] 根据本发明的涂敷方法可以是适合于在受控的方式下将金属化碳纳米管的悬浮液散布到衬底上的任何方法。这样的涂敷可以是均匀的或不均匀的,以及能根据衬底上的金属化碳纳米管最后所得到的薄膜即薄层的厚度有很大变化。适当的涂敷方法包括但不限于印制,散布,描绘,喷撒,涂刷及其组合。适当的印制方法包括但不限于喷墨印制,丝网印制,胶板印制及其组合。示范的涂敷方法包括喷撒技术,金属化碳纳米管的悬浮液用喷雾器喷撒到表面上。虽然不打算受到理论的限制,根据本发明,喷雾器可以是一种泵喷雾器,这种喷雾器将悬浮液快速推过一个小孔,在离开该小孔时,悬浮液变成直接喷向衬底表面的小悬浮液微滴的雾剂。任选地,衬底可以在涂敷期间加热以防止过量溶剂的流动。通常,在将金属化碳纳米管涂敷到其表面上后,衬底被干燥以去除多余的溶剂。如本文所述的衬底可以是适合于根据本发明提供金属化碳纳米管散布在其上的表面的任何衬底,并包括但不限于金属,陶瓷,玻璃,半导体,经涂覆的表面,分层材料及其组合。

[0038] 在本发明的一些实施例中,金属化碳纳米管被散布到衬底上的同时受到磁场的影响。在如这样的实施例中以及在金属化碳纳米管有一个磁活动涂层时,金属化碳纳米管能以需要的方式对准即取向。在本发明的一些实施例中,金属化碳纳米管在被散布到衬底上之后被磁性对准。根据本发明的磁性对准可用一个或多个从永久磁铁,电磁铁及其组合构成的集合中选择的磁铁达到。本发明的各个实施例都包括磁场,这些磁场包括但不限于均匀的,不均匀的,有方向的,多方向的,各向同性的,各向异性的,连续的,脉冲的磁场及其组合。在一些实施例中,磁场被施加到整个衬底,散布头倚靠在衬底表面的上方。在一些实施例中,磁场被高度定位,其本身和散布头一起倚靠在衬底表面的上方。在本发明的一些实施例中衬底有磁性。不像先有的对准过程 (Chang 等人,美国专利号 6,436,221),根据本发明的磁对准是一个很清洁的过程,为了产生这样的对准,不需要任何物体和纳米管表面接触。另外,在本发明的一些实施例中,磁对准的过程可以是“图形化”的,这样,散布到衬底上的纳米管层的某些区域在一个方向上对准,其他区域在其他方向上对准。这些方向可以以磁场“北”垂直于平面(上或下)或在该平面中,或平面中和平面外的任何组合(倾斜)。对准过程可以在碳纳米管淀积期间进行或在淀积之后进行。

[0039] 图 2 显示了一个实施例,其中金属化碳纳米管在被散布的同时被磁对准。参考图 2,散布带磁性的金属化 CNT 并在 X 和 / 或 Y 方向移动的散布头 202 倚靠在衬底 201 的上方。当带磁性的金属化 CNT 被推过喷嘴 203 时,它们和由线圈 204 和电源 205 产生的磁场对准。被散布的磁性对准的金属化 CNT 的液滴 206 以任何的排列即取向散布在衬底表面上。任选地,包括一个磁芯 208 的辅助磁铁 209 可被用来进一步指引散布过程的方向并确定带磁性的金属化 CNT 的取向。在一些实施例中,在开始散布带磁性的金属化 CNT 之前先在衬底上涂敷一个任选的涂层 207。

[0040] 在一些实施例中,下文将要叙述,永久磁铁可设置在衬底 201 的一侧或两侧以在散布期间辅助磁活动的金属化 CNT 的对准。磁场也可由不和散布头一起移动的更大的电磁线圈提供。

[0041] 在本发明的一些实施例中,带磁性的金属化 CNT 被散布到所述衬底上以后,一个

电磁头被倚靠到表面的上方。这样的倚靠产生了图形化的对准。在这些实施例中，电磁头将图形写入表面，非常像计算机的数据储存“硬驱”中的读写头将图形写入磁盘的磁性表面一样。

[0042] 在本发明的一些实施例中，金属化碳纳米管和纳米微粒一起以前述和纳米微粒一起散布非金属化碳纳米管（美国临时专利申请系列号 60/417246，该文内容通过引用而结合在本文中）的方式散布。这样的纳米微粒有这样的成分，包括但不限于金属，半金属，富勒烯 (fullerens)，半导体，电介质，陶瓷，准金属，玻璃，聚合物及其组合。在一些实施例中，纳米微粒为磁性活动的微粒。在一些实施例中，磁性活动的金属化碳纳米管和磁性活动的纳米微粒一起散布。在这样的实施例中，在对准的过程中本地磁场的强度可以增加，这样导致金属化碳纳米管的对准的潜在的更高的程度。

[0043] 在本发明的一些实施例中，金属化碳纳米管被用于场发射的用途。在一些实施例中，这些金属化碳纳米管比没有金属涂层的碳纳米管更适合于场发射用途。虽然不打算受到理论的限制，但很有可能当结合进用于场发射用途的器件时，金属化碳纳米管互相分离是较好的，产生一个减小由相邻的碳纳米管提供的屏蔽效应的低密度的碳纳米管排列。此外，所述金属涂层可能增强了半导体碳纳米管中以及纳米管 - 衬底结中电子的流动。在本发明的涉及场发射用途的一些实施例中，金属化碳纳米管用涂敷的方法散布到衬底上，最后得到的衬底（带有金属化碳纳米管）在例如场发射显示器中被用作阴极。可以应用金属化碳纳米管的其他场发射用途包括但不限于 X 射线源，电子源，rf 阵列，微波管及其组合。

[0044] 在本发明的一些实施例中，金属化 CNT 被散布在衬底表面用作场发射用途中的阴极，一个任选的贴带过程可被用于“激活”CNT 层并产生更好的场发射。在这样的实施例中，一个粘性薄膜即带被置于 CNT 层的顶部，使粘性薄膜与 CNT 接触。然后该带以一个适当的角度去除，这样，在层表面上的 CNT 可以垂直地对准，进一步提高场发射的性能。这样的激活已在先前对于包括非金属化的 CNT 进行过叙述 (Chang 等人，美国专利号 6436221B1, Yaniv 等人，美国临时专利申请系列号 60/348856，两文均通过引用而结合在本文中) 应用磁对准的实施例可以取消该步骤。

[0045] 这样，如本文所述，本发明也致力于应用首先涂覆金属薄膜然后散布到阴极上的碳纳米管发射极的经改进的场发射阴极。该场发射阴极在图 1 中显示。参考图 1，金属化碳纳米管 106 被显示在衬底 103 上，该衬底包括一个导电层 102 和一个导电的或不导电的任选层 101。总起来说，这样就形成了场发射阴极 100。该阴极具有超过先有技术的优点在以下方面 :a) 金属层沿 CNT 纤维的长度，即使该纤维是半导体也提供了高水平的导电性；b) 金属层提供了一个附加的互相分离 CNT 纤维的方法，减小了互相的电屏蔽以及消除了对后淀积激活步骤的需要；c) 金属涂覆的碳纤维粘合到衬底上的金属层的强度大大高于裸露的碳纳米管（金属之间的粘合力大大强于衬底和非金属化碳纳米管之间的粘合力）；以及金属涂层可以被涂敷到 SWNT 和 MWNT，半导体或金属 CNT，提纯或非提纯 CNT，以上全部都应用标准的电解技术，能够从大量的各种可得到的 CNT 纤维中进行选择。另外，在本发明的一些实施例中，经改进的场发射阴极包括能被磁性对准的金属化 CNT。这些在场发射阴极中的金属化碳纳米管的磁性对准能处于任何需要的取向，并可以包括任何的或所有的金属化碳纳米管。对准可以是图形化的或均匀的。当纳米管被垂直对准时，从以非金属化的碳纳米管为基的场发射阴极能实现经改进的场发射（见美国临时专利申请系列号 60/348856，该

文通过引用而结合在本文中)。

[0046] 参考图3,上述场发射阴极可被结合进场发射显示器300。在衬底301上淀积导电层302,金属化碳纳米管层303被淀积在其顶部。阳极包括可以为玻璃衬底的衬底304,可以为氧化铟锡的导电层305,以及一个用于接收从金属化碳纳米管层303发射的电子的磷光层306。响应阳极和阴极之间的电场而从层303发射电子。

[0047] 在本发明的一些实施例中,碳纳米管被涂覆磁性活动的但非金属的种类。诸如此类的经涂覆的纳米管可以通过首先如上所述淀积金属涂层,然后使该涂层和其他诸如氧化剂(如氧气)的化学物反应以产生不再是金属但还是磁体的化合物而制成。在另一些实施例中,这样的非金属磁活动涂层用化学方法从溶液中析出到碳纳米管上。可以被涂敷到碳纳米管上作为涂层的非金属磁活动材料的实例为磁铁矿石(Fe_3O_4)。以这样的方式淀积磁铁矿石的方法在技术上是已知的(Berger et al., "Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid," J. Chem. Edu., 76(7), 943(1999); Palacin et al., "Patterning with Magnetic Materials at the Micro Scale," Chem. Mater., 8, 1316(1996);两文都通过引用而结合在本文中)。一种在碳纳米管上淀积磁铁矿石的适当的方法包括制备一个包括 $Fe(II)$ 和 $Fe(III)$ 卤化物的混合物的水溶液,然后将该水溶液和在有碳纳米管的情况下与氢氧化铵反应。然后铁从作为 Fe_3O_4 溶液中析出,在该过程中涂覆在碳纳米管上。可以用一种表面活剂便于碳纳米管在该溶液中的分散。

[0048] 在本发明的其他实施例中,可以用其他类型的纳米结构材料替代碳纳米管。这些其他纳米结构材料可以金属化,散布在衬底上,并且如果用磁活动金属金属化,它们可以全部都以金属化碳纳米管的相同的形式被对准。这样的纳米结构材料包括但不限于氮化硼纳米管,以及硅,碳化硅,氮化镓,磷化铟及其组合的纳米线。

[0049] 根据本发明的首先用金属涂覆CNT然后将其散布到衬底上的工艺具有很多优点,尤其在场发射用途上。将CNT散布到衬底上的这样的方法用于抑制结团,提供和衬底的充分良好的接触,克服由半导体CNT施加的局限,以及消除对激活过程的要求。在金属涂层为磁性活动的实施例中,还有的优点是在淀积之前,期间或之后对准金属涂覆的CNT的能力。

[0050] 下面的实例被提供来更加全面地说明本发明的一些实施例。这些实例说明了可为场发射用途制造和制备金属涂覆(金属化)的CNT的方法。本技术领域熟练的人员应该理解的是,在实例中揭示的技术遵循了由本发明公开的代表性技术,在本发明的实践中发挥了良好的功能,并能被认为它的实践构成了示范的模式。但是,根据本发明,在本技术领域熟练的人员应理解,在具体的实施例中可以作出很多变化,这些变化也是本发明公开的内容,并能得到相同或相似的结果而不背离本发明的精神和范围。

[0051] 实施例

[0052] 实施例1 用钴薄膜涂覆单壁碳纳米管

[0053] 该过程提供了一种用化学镀技术在碳纳米管的表面上淀积或涂覆一层金属薄膜的方法。应用该相对廉价和简单的过程能相对大量地有效率地制造金属化碳纳米管。

[0054] 在此处应用的单壁碳纳米管(SWNT)材料购自Iljin Nanotech Inc. (Korea)。SWNT的长度范围从大约几微米到大约20微米,直径大致小于2纳米。

[0055] 参考图4,化学镀装置400包括一个容纳在烧杯403中的化学镀溶液404,该烧杯又被淹没在水浴池402中。水浴池402由磁搅动加热板401加热,温度由温度计406监测。

搅动由磁搅动加热板 401 和搅动电机 407 促动的搅动棒 405 完成。在本实例中，化学镀溶液 404 包括水和下列化学品：

[0056] 1. 钴 (Co) 盐 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 用于提供 Co 离子 (注意，也可用其他盐，例如 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。该化合物的浓度约为每升 20–28 克。

[0057] 2. 还原剂 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 用于将 Co 离子还原到 Co (0)。该化合物的浓度约为每升 18–25 克。

[0058] 3. 促进剂种类使 Co 盐易于溶解入溶液 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。该化合物的浓度约为每升 140–160 克。

[0059] 4. 稳定剂 (H_3BO_3) 用于放慢还原反应。该化合物的浓度约为每升 27–35 克。

[0060] 5. 平衡剂 (NaOH) 用于控制溶液的 pH 值。该所使用的材料的数量被要求保持金属镀液的 pH 值为 8–10。

[0061] 上述化学品被溶解在去离子水中直到 900 毫升。

[0062] 该溶液中的钴离子在大约 85–95°C 的还原条件下进行还原。反应之前和反应期间溶液的 pH 值要求受到控制。在该实例中，pH 值被保持在约为 9 的值。在化学镀过程中添加 NaOH 以控制溶液的 pH 值。

[0063] 约 3–4 克的碳纳米管粉末在被引入化学镀溶液之前放在含有约 100 毫升水的烧杯中进行超声波处理几分钟 (加入以后，全部溶液为 1000 毫升)。溶液制备以后，在水浴池中加热到 85–95°C，然后经超声波处理的 SWNT 被快速加到化学镀溶液中同时溶液被搅动。因为碳纳米管易于结团在一起，水加 CNT 的混合物在加入到镀液中之前应立即进行超声波处理。在镀液中通常的反应时间约 5–10 分钟。不能出现更长的时间，否则极大地影响结果。在反应期间，从溶液中放出气体。溶液在开始时是粉红色，但逐渐变成无色。在反应结束时几乎没有或没有气体从溶液中放出。

[0064] 金属反应 / 淀积之后，反应烧杯从水浴池取出并冷却到室温。几分钟以后，金属化碳纳米管粉末聚集在烧杯底部，溶液从粉末中渐渐例出。该粉末经几次洗涤，每次都必须小心，不要搅乱了粉末。洗涤稀释了反应以后仍然留在粉末中的任何化学镀的反应物的浓度。然后粉末被取走并在约 60°C – 100°C 的炉子中干燥几小时。这样，碳纳米管粉末就被涂覆上金属的薄层即薄膜。

[0065] 实施例 2 将碳纳米管撒布到衬底上

[0066] 在该实例中，钴金属化的 SWNT 粉末和异丙基醇 (IPA) 混合以形成悬浮液。该悬浮液在 1000ml IPA 中包括约 1 克 SWNT。因为 SWNT 容易在一起结团，在将溶液喷撒到阴极衬底上之前用超声波搅动分散 IPA 中的纳米管。SWNT/IPA 悬浮液被喷撒到导电的氧化铟锡 (ITO) / 玻璃衬底上的 $2 \times 2\text{cm}^2$ 的面积。为了防止 IPA 不受控制地流动，在喷撒的过程中衬底的正面和背面都被加热到约 30–70°C。衬底被来回喷撒几次到几十次直至碳纳米管覆盖整个表面。碳纳米管层的厚度约为 $1–20 \mu\text{m}$ 。然后薄膜在空气中干燥。

[0067] 实施例 3 样品的场发射试验

[0068] 带有涂覆在其上的金属化 SWNT 的衬底被制备作为阴极并对其场发射性能进行试验，如图 1 和图 3 所示。为了比较的目的，非金属化 SWNT 涂覆的衬底也用喷撒过程以相同的形式制备。将阴极和磷光屏一起以二极管的构型安装，并带有约 0.5mm 的间隙，然后对阴极进行试验。试验装置被置于真空腔内并将真空抽到 10^{-7}torr 。然后通过向阴极施加一个

负脉冲电压并保持阳极为地电位再测量阳极电流而对阴极的电性能进行测试。用脉冲电压是为了防止在高电流水平（脉冲占空系数 2%）对磷光屏造成损坏。图 5 显示了该试验的结果。在每个情况下，阴极都没有“激发”，它们都是在其被沉积时进行试验。通过试验发现，金属化 CNT 阴极非常稳定非常均匀。非金属化阴极通常在通电期间不稳定（发生几次放电事件）。从图 5 可见，金属化 SWNT 比非金属化 SWNT 产生好得多的场发射性能。在阴极上的试验显示，和非金属化 CNT 的 $3.5V/\mu m$ 的抽取场和在 $6.5V/\mu m$ 下 $30mA$ 的发射电流相比，涂覆 Co 的 CNT 阈值抽取场约 $2V/\mu m$ ，在 $4V/\mu m$ 下发射 $30mA$ 的电流。

[0069] 本文揭示和权利要求的所有结构和方法都可在不背离根据本发明的实验的情况下制作和执行。虽然本发明的结构和方法根据优选实施例进行了叙述，对于在本技术领域熟练的人员显而易见的是，对该结构和方法以及在本文叙述的方法的各步骤中或步骤的次序中都可以做出各种变化而不背离本发明的概念，精神和范围。更具体地说，明显的是，化学和生理学有关的一定的试剂可以用来替代本文叙述的试剂而得到相同的或相似的结果。所有这些对于在本技术领域熟练的人员显而易见的替代和修改都被认为在由附后的权利要求中限定的本发明的精神，范围和概念中。

[0070] 实施例 4 磁活动的金属化碳纳米管的散布的对准

[0071] 根据在实例 1 中概括的技术制作涂覆钴的 SWNT。参考图 6 所示，ITO/玻璃构成的 $25cm \times 25cm$ 的阴极衬底 602 被置于六个相邻的 $10cm \times 15cm$ 的永久磁铁上。然后，根据在实例 2 中概括的技术，磁活动的金属化 SWNT 被喷撒到阴极衬底上以形成 CNT 层 603。

[0072] 在一些实施例中，可以将掩模层置于衬底之上以在喷撒过程期间形成 CNT 的图形。在一些实施例中，该掩模层是带有孔的金属箔，这些孔允许 CNT 聚集在衬底上被限定的图形中。在一些实施例中，金属箔也是磁性的并被吸往在衬底另一侧的磁铁 601 以将该箔稳固地保持到阴极衬底 602 上。在一些实施例中，磁铁 601 可以有在该磁铁的端部，侧面或表面的永久磁极在该实例中，磁极如图 7 所示在磁铁的表面上。磁铁的设置也显示在图 7 上。还是参考图 7，也可能用其他的设置，包括完全相反的北极到南极和南极到北极。在一些实施例中衬底 602 本身是磁活动的并且在这样的实施例中磁铁 601 可以不需要。

[0073] 在当前的实例中，在将磁活动的金属化 SWNT 喷撒到阴极衬底上以后，磁铁被移走，并且阴极被结合进场发射显示器件，如图 3 所示。图 8 显示了在使用中的该器件。图 8 显示了一个场发射显示器件的图象，该图象描绘了在磷光屏上场发射的强度（亮点）。感兴趣的是注意到强度最高的区域是在背面有毗邻连接的磁铁的区域（见图 6 和图 7）。

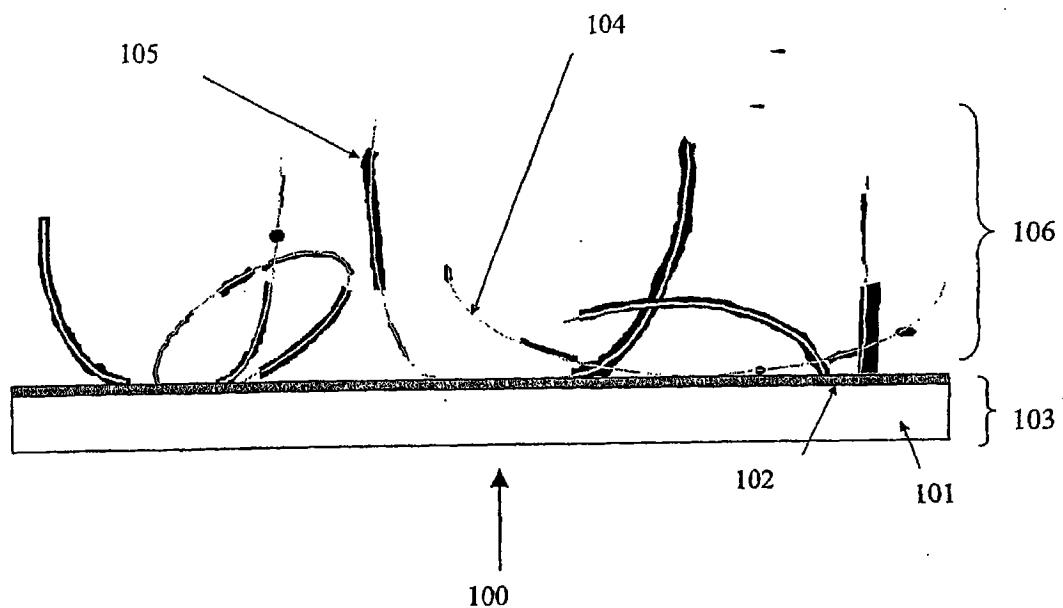


图 1

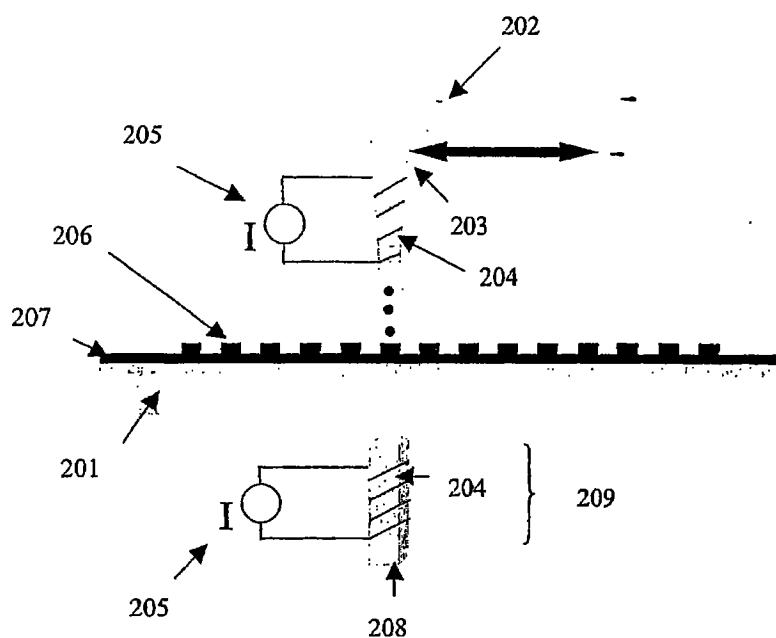


图 2

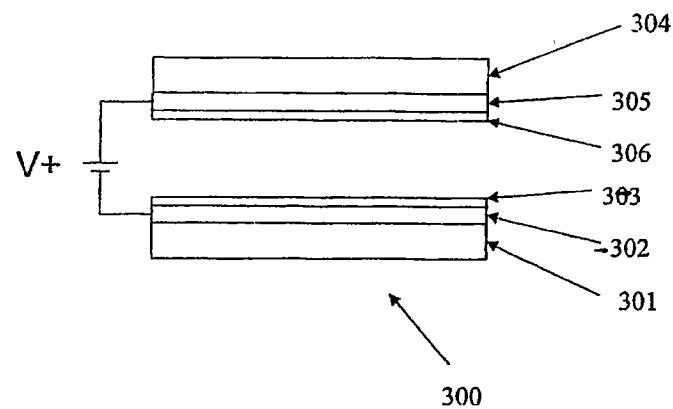


图 3

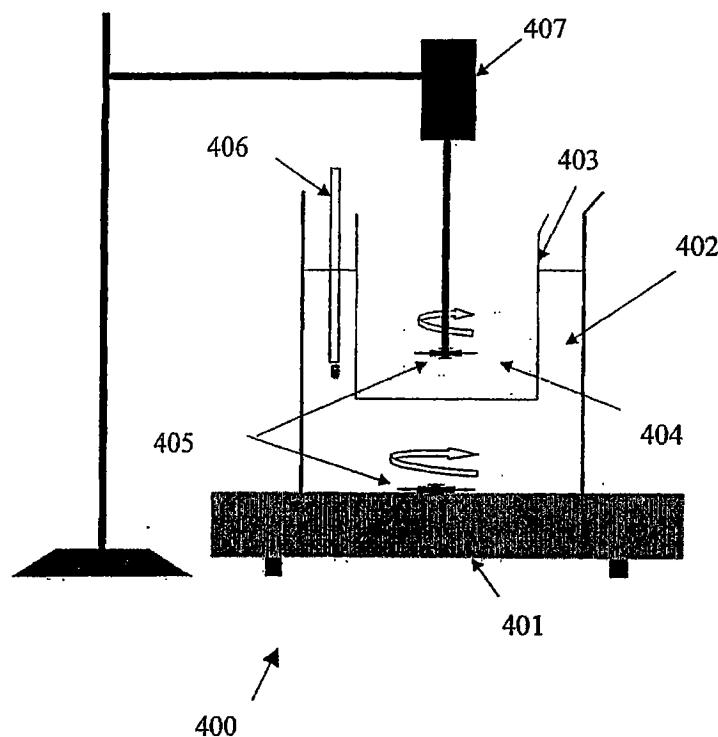


图 4

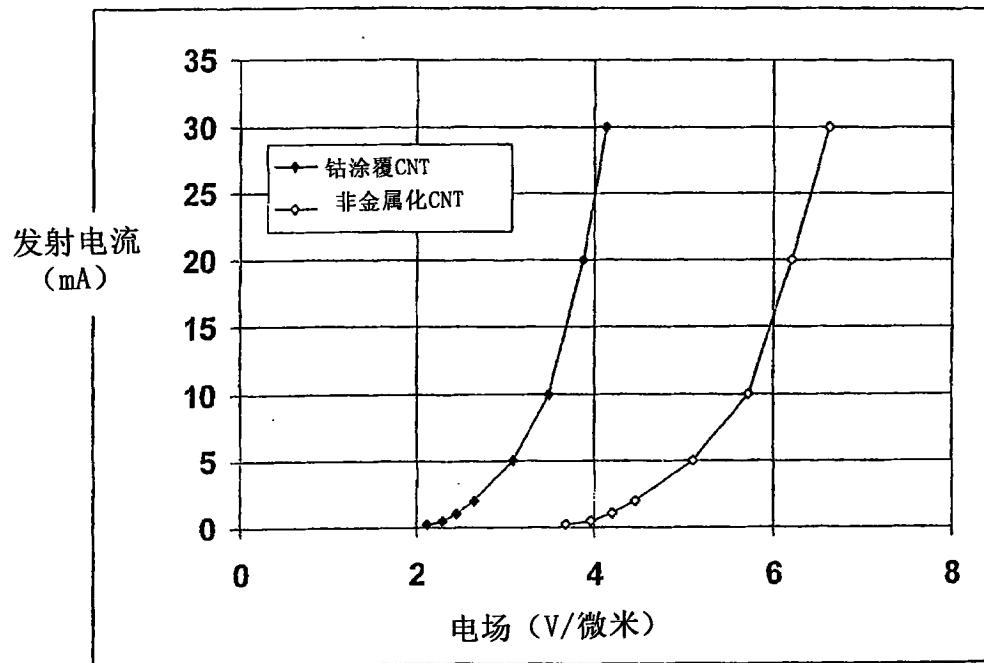


图 5

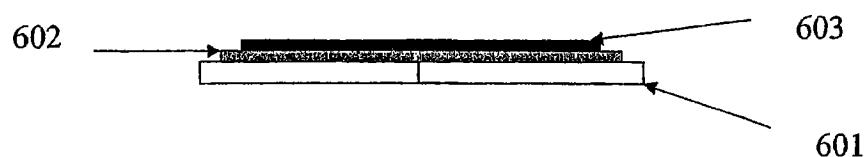
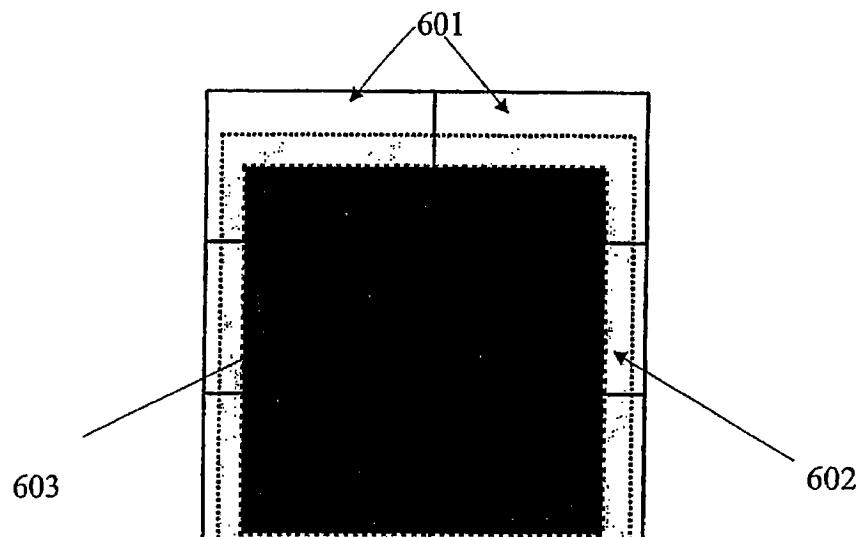


图 6

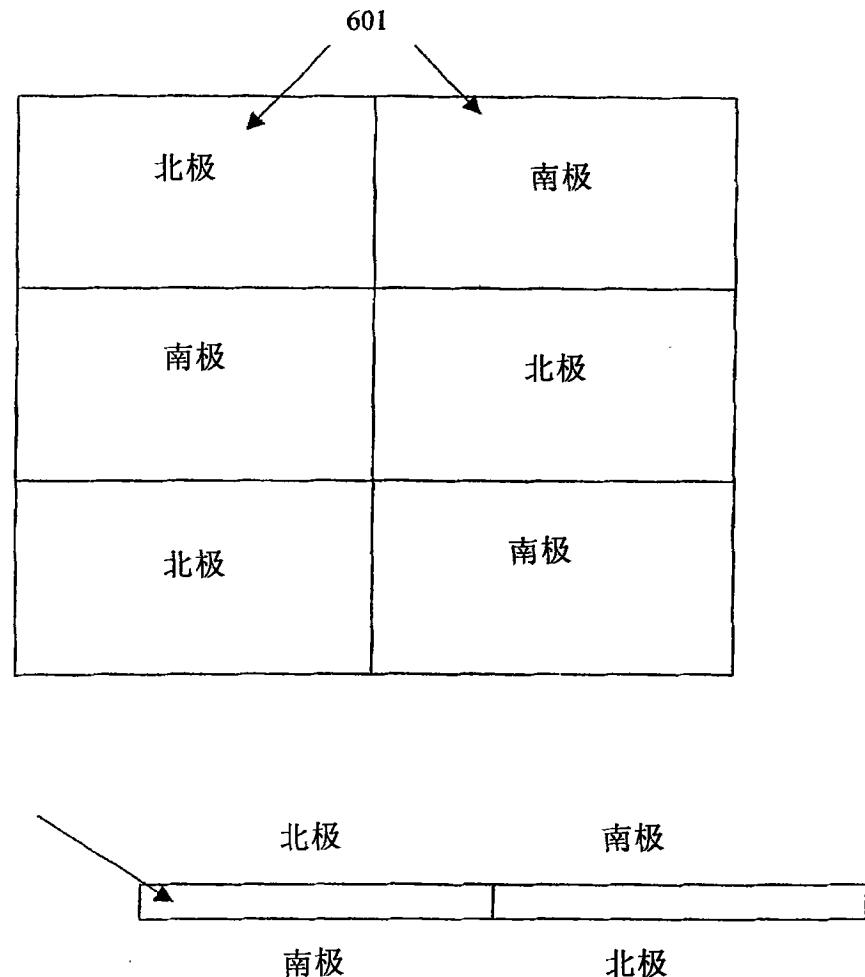


图 7

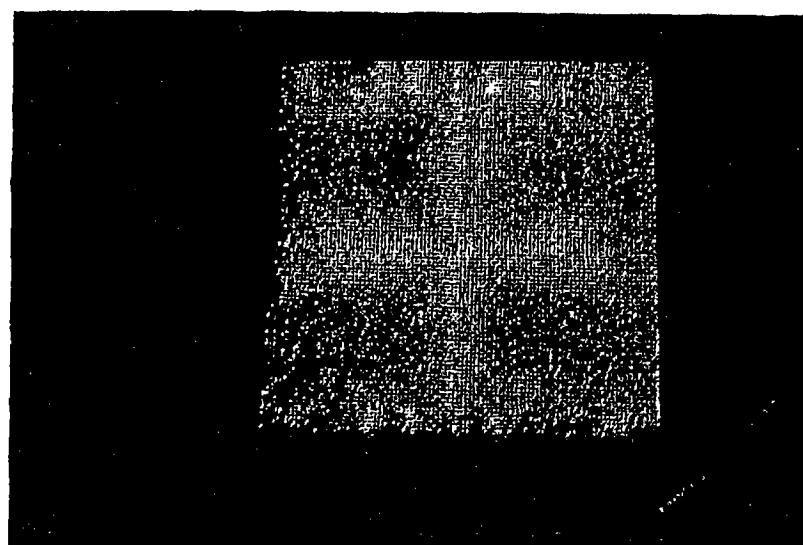


图 8