

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

金屬氫化法製作奈米裂隙-表面傳導電子發射顯示技術應用

材料(第 1 年)

期中進度報告(精簡版)

計畫類別： 個別型

計畫編號： NSC 97-2221-E-009-016-MY3

執行期間： 97 年 08 月 01 日至 98 年 07 月 31 日

執行單位： 國立交通大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人： 潘扶民

計畫參與人員： 教授-主持人(含共同主持人)：潘扶民

博士-兼任助理人員：蔡志豪

博士-兼任助理人員：黃建融

碩士-兼任助理人員：魏振洋

碩士-兼任助理人員：鄭心怡

處理方式： 期中報告不提供公開查詢

中華民國 98 年 05 月 30

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

金屬氫化法製作奈米裂隙-表面傳導電子發射顯示技術應用 (1/3)

計畫編號：NSC 97-2221-E-009-016-MY3

執行期限：97 年08 月01 日至98 年07 月31 日

主持人：潘扶民國立交通大學材料科學與工程研究所

共同主持人：計畫參與人員：蔡志豪，黃建融，魏振洋，鄭心怡

## 一、中文摘要

本研究提出鈀金屬氫化法 (Palladium Hydrogenation) 來加以製作奈米級裂隙 (Nanogap)，此製程擁有簡易、高操控性與可控制尺寸大小等特色。藉由實驗結果與理論分析來深入研究表面傳導電子發射源 (Surface Conduction Electron Emission, SCE) 之場發射特性、效率及其穩定性測試。

為了在 SCE 結構中獲得較小裂隙寬度，本研究利用有限元素分析探討在不同 Pt/Ti 電極厚度條件下，SCE 結構內之應力分布情形，根據研究結果顯示，最佳化之 SCE 結構之 Pt/Ti 電極厚度為 20 nm，其奈米裂隙寬度可小於 18 nm，並具有較佳之場發射特性，如較高的場發射電流與較低的啟始電壓。此外，利用聚焦離子束法 (Focused Ion Beam, FIB) 製作具有平坦的陰極表面與平整的裂隙邊緣，並將之與氫化 SCE 電子源進行場發射特性比較，結果顯示氫化 SCE 電子源擁有高達~4 % 之場發射效率，顯著優於傳統平面式 SCE 電子源 (~1.03 %)。

關鍵詞：鈀，奈米裂隙，表面傳導電子，場發射顯示器。

## Abstract

In this research, we present a simple, highly controllable, and scaleable method to produce nanogaps by palladium hydrogenation. Experimental results and theoretical analysis are conducted to investigate the field emission properties of the surface conduction electron emission (SCE) emitters, in terms of the I-V curve, field emission efficiency and field emission stability.

Finite element analysis was used to study the stress distribution in the SCE structure with the Pt/Ti contact pad of various thicknesses so that an SCE structure with a minimized gap width could be obtained. Among the SCE emitters under study, the optimal SCE structure, which was with a Pt/Ti contact pad thickness of 20 nm and had a Pd nanogap width of 18 nm, had the best field emission performance in terms of the field emission current and turn-on voltage. For comparison, a focused ion beam (FIB) was used to prepare a single nanogap in a conventional SCE emitter which had smooth gap edges. Compared with the conventional SCE emitter, the hydrogenated SCE emitter demonstrated a much higher emission efficiency (~4%).

Key words: Palladium, Nanogap, Surface Conduction Electron, Field Emission Display.

## 二、緣由與目的

表面傳導電子發射顯示器為當前最受矚目的平面場發射顯示器技術的一種，此一技術原由佳能(Canon)於 1986 年開始獨立進行 SCE 相關基礎技術研究。簡單而言，SCE 即薄型化的冷陰極射線管電視，集自發光、廣視角、高亮度與低耗電量等優點於一身[1-4]。SCE 電子場發射元件結構則與 Spindt 型場發射顯示器完全不同，電子場發射行為發生在電極導線上一條寬僅數奈米的裂隙之間，SCE 場發射元件的製作程序相對簡單許多，它的 2D 場發射結構使得電子源與螢光板的距離得以大幅減小，成功地把 SED 厚度控制在同等尺寸的 LCD 面板的一半。在製作成本方面，SED 是一種自主發光的顯示技術，大幅降低了 LCD 所需諸如背光模組等材料的成本，在同樣的尺寸下，它的耗能只相當於 PDP 的 1/3。SED 除了外觀輕、薄與省電之外，並擁有 CRT 畫質的優點，還避免了 CRT 顯示器邊緣區部顯影變形的問題，當 Canon 和 Toshiba 兩家公司在 2005 年成功地展示了 36 吋 SED 原型機後，SED TV 技術實現商品化可行性顯然已經很明確了。

雖然 SCE 顯示器相較於目前的顯示器來說有許多優點，但奈米裂隙的製造較為複雜且造價較昂貴，SCE 發射元件上的奈米裂隙是利用 Ink-Jet Printing 方式製作在氧化鈦超微粒子薄膜上，氧化鈦薄膜電極是經一連串的 forming 以及 activation 過程所完成。在本研究計畫中，我們提出鈦金屬氫化法來加以製作奈米級裂隙。藉由實驗結果與理論分析來深入研究表面傳導電子發射源之場發射特性、效率及其穩定性測試。

## 三、結果與討論

圖1為傳統平面式與氫化SCE電子源之結構示意圖。由圖1. (a)所示，可以發現傳統式SCE結構擁有一等平面式之奈米裂隙來作為電子發射源，反觀，氫化SCE結構則有一傾斜突起式之奈米裂隙來作為電子發射源【圖1. (b)】。然而此兩者電子源之幾何形狀的不同，也將造成其場發射特性的不盡相同，稍後部分我們會深入探討其幾何形狀與其場發射特性之差異。此外，電子發射軌跡分別以粗實線表示電子由陰極發射受到陽極電壓而抽引至陽極部分，而虛細線則闡明電子由陰極發射至閘極並且在閘極表面進行表面傳導的行為。

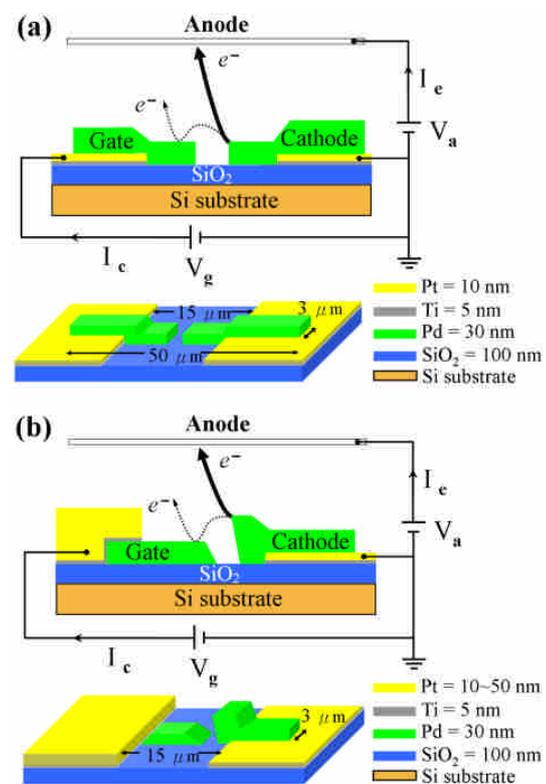


圖 1. (a) 傳統式 SCE 結構與(b) 氫化 SCE 結構之 2D、3D 示意圖。箭頭曲線則闡明電子發射之行徑軌跡。

在先前的研究成果中，我們提出了較為簡易利用吸收氫氣處理的方法來製作鈦薄膜上的奈米裂縫。當鈦暴露在氫氣的環境下，解離的吸附氫原子能夠快速的擴散進入鈦金屬內

部並佔據 interstitial site。Pd-H 系統有兩個不同的相存在，hydrogen solution 相  $\alpha$  以及 hydride 相  $\beta$ ，在不同的 Pd:H 原子比以及不同的吸收溫度下，此兩相可能單獨存在或同時存在於 Pd-H 系統中。 $\beta$  相 (4.025 Å) 的晶格常數比  $\alpha$  相 (3.894 Å) 的晶格常數大了 3.3%。相變化由  $\alpha$  相轉變為  $\beta$  相會使體積膨脹約 12%，造成 Pd 薄膜內部壓應力的產生 [5]。藉由適當的設計 SCE 元件內 Pd 電極的結構，我們可以將壓應力集中在特定的區域進一步在 SCE 結構中形成奈米裂縫。

本實驗在 p-type (100) 矽晶片上建構鈀金屬奈米裂縫 SCE 場發射結構。矽晶片首先經過氧化處理形成一層厚度為 150nm 的絕緣層，接著經過微影製程形成 Pt 電極排列。利用電子束蒸鍍系統依序沉積 5nm 厚的 Ti 及 10nm 厚的 Pt 電極。利用丙酮 lift-off 掉光阻後即形成寬度為 30 $\mu$ m 之 Pt/Ti 電極，經過第二次的製程沉積鈀條狀薄膜跨接於 Pt 電極與絕緣層上。鈀條狀薄膜為 30nm 厚、3 $\mu$ m 寬及 50 $\mu$ m 長。接著將此結構放入一個壓力抽至 5x10<sup>-3</sup> mbar 之不鏽鋼反應槽中進行氫氣吸附反應，氫氣壓力控制在 2x10<sup>4</sup> mbars，溫度控制在 25 °C。吸氫後，將壓力抽至 0.3 mbar 並將試片恆溫於 330 °C、30 分鐘以利於脫附氫氣。經過氫化處理後形成奈米裂隙之結構，再經過一次的微影製程製作另一道梳狀 Pt 電極 (Pt 50 nm/Ti 5 nm) 於另一端，SCE 場發射元件結構即完成。

### 1. SCE 結構最佳化之探討

為了更進一步了解奈米裂隙成型的機制，本研究中導入 ANSYS 有限元素分析軟體 (finite element software) 來加以模擬 SCE 結構中鈀薄膜階梯區域經相變化造成體積膨脹所產生的靜態應力分布，整個模擬的架構建立在三個基本假設之上：第一、假設鈀在氫化過程中由  $\alpha$  相完全轉變為  $\beta$  相，也就是說靜態應力

的模擬結果為鈀晶格常數膨脹 3.3% 後產生的晶格應變所造成的。第二、氫化鈀的機械性質與氫原子濃度無關。第三、根據虎克定律：

$$\sigma = \frac{E_{Pd}}{1-\nu_{Pd}} \varepsilon \dots\dots\dots(1-1)$$

將鈀的楊氏模數  $E_{Pd}$  (110 GPa)，普松比  $\nu_{Pd}$  (0.39) 及晶格應變  $\varepsilon$  (3.3 %) 代入公式中所產生的應力值約為 6.41 GPa。可見，在鈀氫化過程中由  $\alpha$  相完全轉變為  $\beta$  相所產生的應力值遠大於因熱膨脹係數不同所產生的薄膜熱應力，因此模擬的過程中忽略薄膜熱應力的影響。

本研究針對不同厚度 Pt/Ti 下電極之 SCE 結構來加以進行靜態應力分布模擬，其厚度分別為 15 nm、20 nm 與 25 nm。接下來的討論過程中，分別以 SCE-15 nm、SCE-20 nm 與 SCE-25 nm 來加以表示這三種不同結構的 SCE 元件。圖 2 為 2D 與 3D 之 SCE 結構靜態應力分佈圖，圖 2.(a-c) 中可清楚地顯示出較大應力皆集中在鈀條狀薄膜與 Pt/Ti 下電極之交接處，由圖 2.(b) 中更可明顯觀察出因為體積膨脹所引發的壓應力集中在梯狀尖端角落上，如圖中紅色圓圈處。反之，在鈀薄膜梯狀尖端旁邊平坦處的應力為最小，如圖中藍色方形處。由此可知，在應力釋放的過程中，因為應力梯度的不同驅使內部原子的擴散而造成梯狀尖端的區域形成破裂。在鈀薄膜破裂的過程中，在應力較大區域內的鈀原子會往梯狀尖端旁邊應力小的區域擴散，因此原子遷移後留下空孔，空孔聚集形成孔洞，孔洞再繼續成長合併導致最後鈀薄膜完全的斷裂進而生成奈米裂隙。在斷裂的過程中，鈀原子不斷的往階梯上方應力最小的區域遷移，最後堆積成如圖 3.(d-f) 之傾斜突起結構。應力梯度引起裂縫的動力學可以藉由孔洞形成來說明<sup>13</sup>，其中包含了孔洞的成核與成長。孔洞形成可能受許多因素而影響，例如應力、機械模數、原子擴散及溫度等。在 SCE-20 nm 的結構中，不論是 2D 或 3D 的靜態應力分佈圖皆可明顯地發現其應

力集中範圍為最大且應力向鈇條狀薄膜兩側釋放的趨勢也較為明顯。由於應力梯度所產生的奈米裂縫其成長動力學可用 stress induced voiding model 來描述，它是一個孔洞成核與成長的機制[6]。孔洞的成長與許多因素相關包括應力、材料機械性質、原子擴散力及溫度。

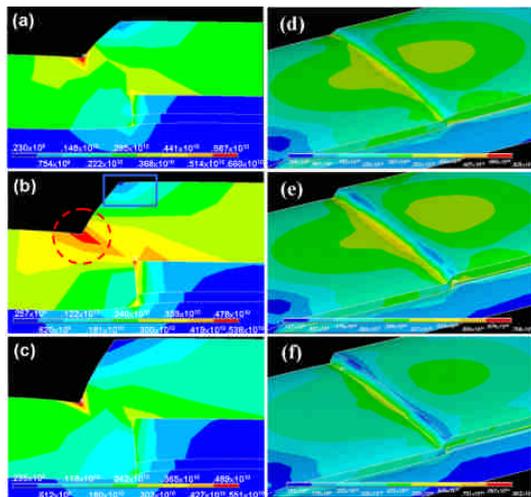


圖 2. 2D 與 3D 之 SCE 結構靜態應力分佈圖。(a)與 (d)為 SCE-15 nm；(b)與(e)為 SCE-20 nm；(c)與(f)為 SCE-25 nm。

圖 3. 顯示經 25 °C 氫化製程，三種 SCE 結構(SCE-15 nm、SCE-20 nm 與 SCE-25 nm) 之二次電子顯微鏡 (SEM) 影像。圖 3. (a-b) 中可觀察到在 SCE-15 nm 與 SCE-20 nm 結構中分別可得到奈米裂縫尺寸約為~25 nm 與 18 nm，此實驗結果與靜態應力分佈模擬相符合，SCE-20 nm 結構擁有最大應力集中範圍且應力向鈇條狀薄膜兩側釋放的趨勢也最為明顯。因此表示，SCE-20 nm 結構為產生最小奈米裂縫寬度之最佳化結構。此外，在 SCE-25 nm 結構中可觀察到奈米裂縫的成形無法達到向兩側完全斷裂的情形【圖 3.(c)】，對應圖 2.(f)之 3D 靜態應力分佈圖，可發現 SCE-25 nm 結構應力向鈇條狀薄膜兩側釋放的範圍與趨勢最不明顯，因此才會造成裂縫無法完全斷裂的現象發生。而圖 3.(f)之 SEM 橫截面圖中更

可明顯觀察到奈米裂縫間存在著許多微小的連接處，此表示 SCE-25 nm 結構經由相變化所造成鈇條狀薄膜內部產生的壓應力不足以造成大量的原子遷移，進而造成裂縫無法完全形成而有部分連接的情形發生。

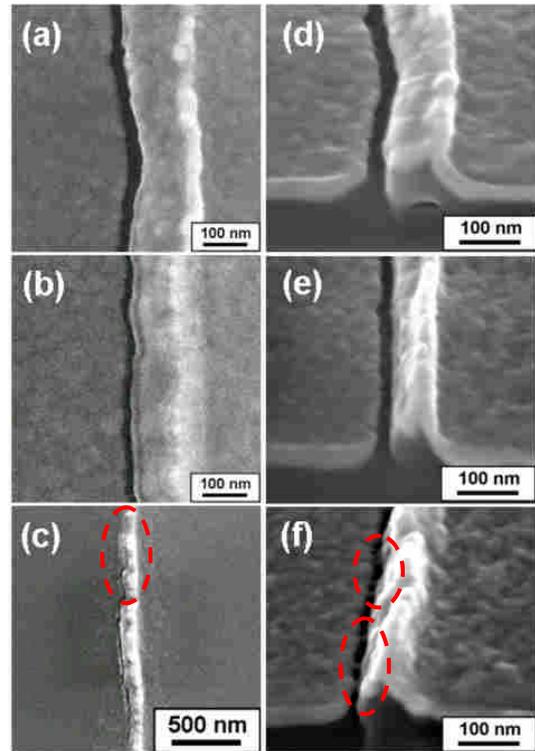


圖 3. 經 25 °C 氫化製程後三種 SCE 結構之二次電子顯微鏡俯視與橫截面影像。(a)與(d)為 SCE-15 nm；(b)與(e)為 SCE-20 nm；(c)與(f)為 SCE-25 nm。

## 2. SCE 元件場發射特性之探討

SCE 場發射電子傳導特性是利用 Keithley 237 與 Matsusada AU-10R6 量測系統在真空壓力為  $5.0 \times 10^{-6}$  Torr 條件下所量測，本研究更利用聚焦離子束系統(Focused Ion Beam, FIB)加以製作出傳統式 SCE 結構，其擁有一等平面式之奈米裂縫來作為電子發射源 [7]，其奈米裂縫擁有十分平滑的表面形貌並且進一步地深入探討傳統式等平面 SCE 與氫化傾斜凸起 SCE 在場發射特性方面之差異性。圖 4.(a)為傳統式 SCE 與氫化 SCE 之傳導電流-閘及電壓曲線圖( $I_c$ - $V_g$  curve)。首先，可觀察

到影響氫化 SCE 之場發射特性主要依據為奈米裂隙的寬度，由圖 4. (a) 可以看出 SCE-15 nm 及 SCE-20 nm 元件啟始電壓( turn on voltage )分別約為 30 V 與~41 V，前者比後者少了約 9 V，這個現象可以從基本的場發射理論來加以解釋，當裂隙寬度越小，電子發射源受到施加在裂隙另一端電場的影響越大，即所謂的有效電場越強，造成鈹表面的真空位能障壁變得更薄，電子有更大的機率藉由量子穿遂效應穿過位能障壁而跳躍至真空。因此裂隙寬度為 18 nm 的 SCE-20 nm 元件可以在較低的啟始電壓下使電子發生場發射的現象。此外，當 18 nm 奈米裂隙施加閘極電壓至 50 V 時，整個 SCE-20 nm 元件可獲得高達 1.5 mA 的傳導電流。

另外，本研究藉由 FIB 製作出傳統式等平面 SCE 結構，其裂隙寬度約為之 25 nm，在接下來的討論中，我們稱此 SCE 結構為 FIB-25 nm，研究結果顯示，SCE-15 nm 比 FIB-25 nm 擁有較佳的場發射特性，其中包含較低的啟始電壓與較高的傳導電流，此原因我們歸咎於 SCE-15 nm 之電子發射源具有粗糙且傾斜突起的表面形貌，由於先前的研究結果顯示，傾斜突起之電子發射源擁有較高的電場集中特性[8]，因此導致會有較佳的場發射特性。此外，本研究更深入探討傳統 SCE 與氫化 SCE 在場發射效率(Electron Emission Efficiency,  $\eta$ ) 方面的特性，在此場發射效率我們定義為場發射電流與傳導電流的比值( $\eta = I_e/I_c$ )，根據 Canon 先前的研究報導指出 SCE 元件的最大挑戰在於極低的場發射效率(<1%)，圖 4(b) 顯示傳統 SCE 與氫化 SCE 在不同閘極電壓下之場發射效率曲線圖，結果顯示，SCE-20 nm 擁有高達 4.10% 的場發射效率，其值遠遠大於 FIB-25 nm 的 1.03%。我們推測造成其高場發射效率的主要原因在於氫化 SCE 之傾斜突起之電子發射源表面形貌，此起尖端會造成部分場發射電流產生於此，在陽極電壓的影響下，

電子會穿遂出進而被抽引至陽極，導致提升了其場發射效率。因此，大幅度提升了氫化 SCE 在表面傳導電子發射顯示器上的應用價值。

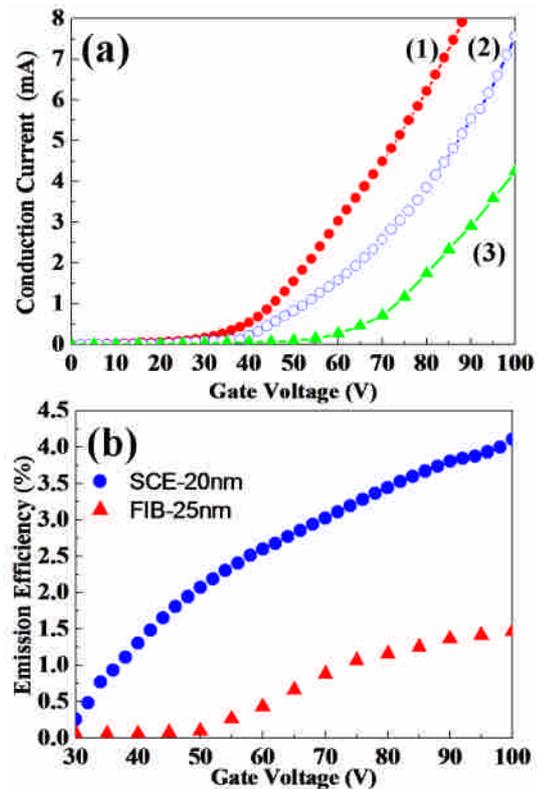


圖 4. (a)傳統式 SCE 與氫化 SCE 之傳導電流-閘及電壓曲線圖：(1) SCE-20 nm (2) SCE-15 nm (3) FIB-25 nm；(b) SCE-20 nm 與 FIB-25 nm 在不同閘極電壓下之場發射效率曲線圖。

最後，本研究也針對氫化 SCE 元件的可靠度測試進行量測，實驗結果如圖 5 所示，氫化 SCE 擁有十分優良的可靠度特性，在經由 24 hr 的可靠度測試實驗後，其傳導電流與場發電流的變動率分別只有 1.84% 與 3.12%，此變動率遠遠小於一般奈米探管型場發射元件，這表示氫化 SCE 元件確實擁有量產開發的潛力存在。

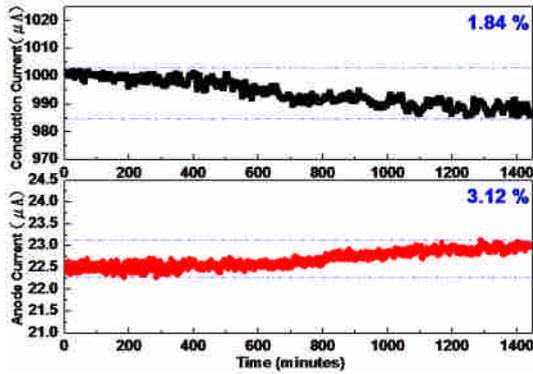


圖 5. SCE-20 nm 元件經由 24 hr 可靠度測試實驗後其電流變動率曲線圖。

#### 四、結果自評

本研究計畫成功地發展出有別於 Canon 所提出的 SCE 奈米裂隙製程，此新製程結合了一般半導體製程與鈱金屬氫化製程，我們利用有限元素分析探討在不同 Pt/Ti 電極厚度條件下，SCE 結構內之應力分布情形，根據研究結果顯示，最佳化之 SCE 結構之 Pt/Ti 電極厚度為 20 nm，其奈米裂隙寬度可小於 18 nm，並且具有較佳之場發射特性，如較高的場發射電流與較低的啟始電壓 (~30 V)。我們將傳統平面式 SCE 與氫化 SCE 電子源進行場發射特性比較，結果顯示氫化 SCE 電子源擁有較低的啟始電壓外，更呈現出高達 ~4% 之場發射效率，顯著優於傳統平面式 SCE 電子源 (~1.03%)。我們將其歸因於氫化 SCE 電子源具有粗糙且傾斜突起之陰極結構表面形貌。此研究結果證明對於表面傳導電子發射顯示器應用而言，鈱氫化製程是一個製作鈱奈米級裂隙 SCE 電子發射源十分理想的方法。

#### 五、參考文獻

- [1] M. I. Elinson, A. G. Zhdan, G. A. Kudintseva, and M. E. Chugunova, *Radio Eng. Electron. Phys.*, **10**, 1290 (1965).
- [2] K. Sakai, I. Nomura, E. Yamaguchi, M. Yamanobe, S. Ikeda, T. Hara, K. Hatanaka, Y. Osada, H. Yamamoto, and T. Nakagiri, in *Proc.*

*EuroDisplay'96*, p. 569 (1996).

- [3] E. Yamaguchi, K. Sakai, I. Nomura, T. Ono, M. Yamanobe, N. Abe, and T. Hara, *J. Soc. Inf. Disp.*, **5**, 345 (1997).

- [4] K. Yamamoto, I. Nomura, K. Yamazaki, S. Uzawa, and K. Hatanaka, *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers*, **36**, 1933 (2005).

- [5] F. A. Lewis, *The Palladium/Hydrogen System*, pp. 13–49, 94–117, Academic Press, London (1967).

- [6] C. J. Zhai and R. C. Blish, *J. Appl. Phys.* **97**, 113503 (2005).

- [7] C. H. Tsai, K. J. Chen, F. M. Pan, H. Y. Lo, Y. Li, M. C. Chiang, and C. N. Mo, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, J361 (2008).

- [8] Y. Li and H. Y. Lo, *J. Phys. D*, **41**, 085301 (2008).