

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 (2/3)

計畫編號：NSC 97-2221-E-009-016-MY3

執行期限：98 年08 月01 日至99 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：黃建融，余東原，鄭心怡

一、中文摘要

本實驗利用鈰金屬在不同基材上之優選氧化現象，進行鈰金屬奈米裂隙熱退火處理，縮小奈米裂隙，並提升表面粗糙度，以改良表面傳導電子發射元件 (surface conduction electron emitter, SCE) 的場發射性質。在熱退火製程中，白金基材，金屬鈰與氧化鈰三者晶格常數的差異，導致鈰薄膜選擇性地在一般基材上氧化，形成粗糙的氧化鈰，但在白金上則無法形成完整氧化鈰薄膜。我們對鈰金屬奈米裂隙進行熱退火處理，探討退火溫度與場發射性質的關係，發現驅動電壓隨著退火溫度升高而減小。經過 550 °C 退火的表面傳導電子發射元件，其驅動電壓由 110 V 降低為 40 V，並且場發射效率在閘極電壓為 40 V 時即可到達 2%。不僅驅動 SCE 元件的閘極電壓以及陽極電壓達到有效的下降，效率更優於傳統平面式 SCE 電子源 (~1.03%)。

關鍵字：鈰、奈米裂隙、表面傳導電子發射、場發射、選擇性氧化

Abstract

In this study, we performed selective oxidation to reduce gap width of the Pd nanogap

and rough the gate electrode of the surface conduction electron emitter (SCE). Using the selective oxidation method, we significantly improved the field emission efficiency of the SCE devices. Because of lattice mismatch between Pt, Pd and PdO, PdO can be selectively grown on most substrates but Pt during thermal anneal in oxygen ambient. Rough PdO was grown on the SiO₂ substrate and a narrower gap width was obtained due to the formation of the rough edge of the gate electrode. The turn-on voltage of the SCE device decreased with increasing the annealing temperature. After the anneal treatment at 550°C, the turn-on voltage decreased to 40V. Moreover, the field emission efficiency at a gate voltage of 40 V increased to 2%. The high emission efficiency of the SCE prepared in the study is much better than traditional SCE emitters (~1.03%).

Key words: Palladium, Nanogap, Surface conduction emission (SCE), Field emission, Selective oxidation.

二、緣由與目的

表面傳導電子發射顯示器為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、高亮度與低功耗等優點於一身[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的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。

SCE 顯示器利用 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。本研究提出一個不同的方法製作 SCE 場發射源的奈米裂縫：利用聚焦離子束(Focus Ion Beam)蝕刻形成裂隙法，在條狀鈦薄膜上製作出奈米裂縫，接著於氧的氛圍下進行退火處理，使鈦薄膜有選擇性的在二氧化矽基材上氧化[5]，改變場發射源的組成結構及表面形貌已改進 SCE 元件的場發射性質。

三、結果與討論

1. 表面傳導電子發射元件(SCE)陣列製作

SCE 元件陣列結構與側視圖如圖 1 所示。元件製作方法如下，首先，使用高溫爐管在矽基板上成長厚度約為 150 nm 的二氧化矽

薄膜作為絕緣層，接著利用電子槍蒸鍍技術連續沉積厚度為 5 nm 的鈦薄膜以及 10 nm 的白金薄膜當作第一道電極。同樣再利用蒸鍍技術沉積長度為 50 μm 、寬度為 3 μm 及厚度 30 nm 的條狀鈦薄膜，一端覆蓋在第一道電極上，其餘部份覆蓋在二氧化矽上。電極和條狀鈦薄膜的圖案皆是由 lift-off 製程所定義。將上述結構進行聚焦離子束蝕刻，使奈米裂縫在條狀鈦薄膜與第一道電極交接的階梯區域產生，接著將 SCE 元件於氧的氛圍下進行退火處理。最後，連續沉積厚度為 5 nm 的鈦薄膜和 50 nm 的白金薄膜覆蓋條狀鈦薄膜的另一端，當作第二道電極，即完成 SCE 元件的製作。

2. 鈦退火製程

將完成第一道電極和 Pd/Pt/Ti 層狀結構，進行兩種不同的鈦退火製程條件，如表 1 所示。鈦退火製程參數 A、B 之退火溫度分別為 400 $^{\circ}\text{C}$ 以及 550 $^{\circ}\text{C}$ ，氧氣壓力固定為 0.2 torr，退火時間皆為五小時。如此便完成了金屬鈦在氧氛圍下的退火製程。

3. 金屬鈦選擇性氧化之探討

金屬鈦經過 400 $^{\circ}\text{C}$ 退火後，元件表面的形貌有很明顯的改變。此處將金屬鈦分為兩個區

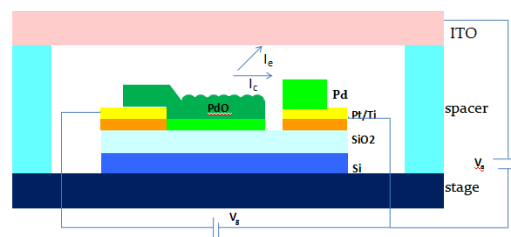


圖 1. SCE 結構的側視圖。

條件 參數	溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	氧氣壓力 (bar)
A	400	0.2
B	550	0.2

表 1. 鈦退火製程參數

域討論，如圖 1 所示，奈米裂縫的左側為覆蓋在二氧化矽絕緣層上端的 Pd 薄膜區域，以 Pd/SiO₂ 表示，而另一端是覆蓋在白金電極上的鈀薄膜區域，以 Pd/Pt 表示。

經過退火後發現在 Pd/SiO₂ 區域上的 Pd 薄膜表面的粗糙度明顯上升，在表面有均勻分布的突起結構，而在 Pd/Pt 的 Pd 薄膜粗糙度的改變並沒有像在 Pd/SiO₂ 上來得顯著。由低掠角 X 光繞射圖譜中可以看到 Pd/SiO₂ 區域經過退火後呈現主要的兩根譜峰為 PdO(101) 以及 Pd(111)，且前者強度較後者大，表示經過退火後原本純金屬鈀已經有大部分被氧化形成 PdO 的組成；而 Pd/Pt 區域經過退火後主要的譜峰仍為金屬鈀的譜峰(Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)以及 Pd(311))，雖然可見到 PdO(101) 的譜峰，但其強度相對很弱，表示在此區域主要的組成仍然為金屬鈀，只有少部分的鈀被氧化形成氧化鈀結構。

致使氧化鈀的選擇性的在不同的基材上生成的原因，是由於材料的晶格結構差異造成：氧化鈀為四角形結構(晶格常數 $a = b = 3.0434 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.3363 \text{ \AA}$)[6]；金屬鈀為面心立方結構(FCC, lattice constant $a = b = c = 3.891 \text{ \AA}$)；而白金也同樣為 FCC 結構 (lattice constant $a = b = c = 3.924 \text{ \AA}$)；其中白金與金屬鈀的晶格常數相當接近，且兩者之間的晶格錯位很小，因此 Pd/Pt 的 Pd 薄膜結構相當穩定，不容易氧化[7]，加上氧化鈀與白金之間的晶格錯位很大，若要在白金上形成氧化鈀需要克服很大的能障，因此在 Pd/Pt 區域上阻止氧化鈀只形成在表面區域，一旦氧化鈀層厚度增加，壓應力會將界面之氧化鈀轉化成金屬鈀，氧化鈀雖持續生成，但也持續轉化成金屬鈀。在非晶質 SiO₂ 表面上，氧化鈀因為沒有產生晶格不匹配的問題，PdO 便可在適當的溫度下成長。

4. 元件之傳導電流(I_c)場發射性質比較

將經過參數 A、B 以及退火前之三種不同退火條件之 SCE 元件進行場發射性質，結果

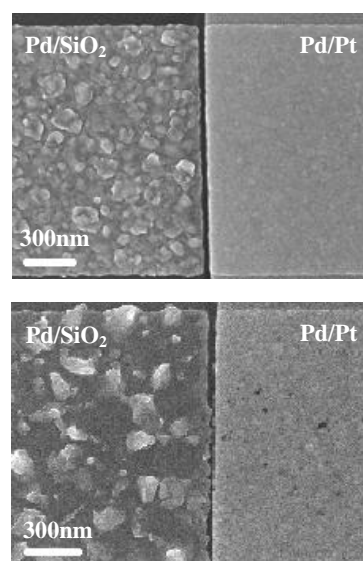


圖 3. 金屬鈀熱退火製程後之 SEM 圖(a) 參數 A (b) 參數 B。

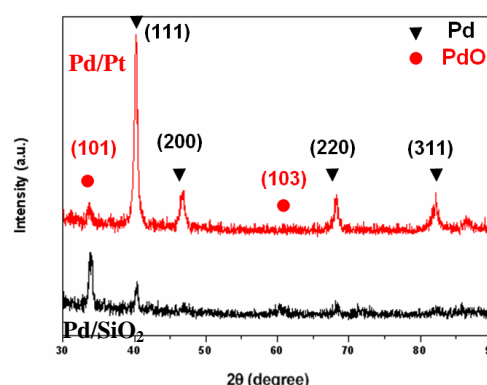


圖 2. 參數 A 元件之 Pd/SiO₂ 及 Pd/Pt 區域 XRD 繞射圖。

如圖 3 所示。經過退火改質之後場發射起始電壓皆呈現較低的趨勢，參數 A 之 SCE 元件驅動電壓約為 50V，而參數 B 之 SCE 元件驅動電壓則降為 40V。F-N plot 顯示退火前、參數 A 以及參數 B 三種不同的 SCE 元件，其直線斜率比為 24:8:3，故參數 B 之 SCE 元件場發射性質最為優異；同時，在施加相同的電壓下，參數 B 之 SCE 元件其場發射電流會較大。

5. SCE 元件之場發射效率比較

將經過參數 B 以及退火前兩種條件之 SCE 元件進行場發射效率(Electron Emission

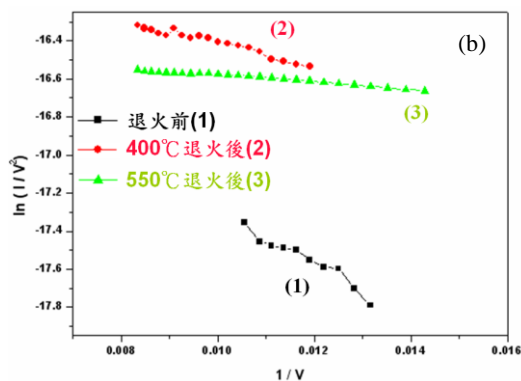
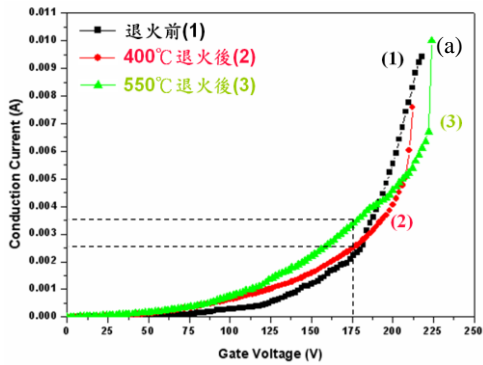


圖 3. 退火前、參數 A、參數 B 之 SCE 元件場發射量測。(a) I-V Curve (b) F-N plot。

Efficiency, η) 的測試，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($\eta = I_e/I_c$)。圖 4 為 $V_g = 40\text{ V}$ 時，SCE 元件效率比較圖，由圖中可以得知，經過 500°C 退火改質後的 SCE 元件效率從 0.02% 升高到 2%，有相當大的改善，並且大幅超越 Canon 所研發的傳統平面式 SCE 電子源的場發射效率 ($< 1\%$)。造成此場發射效率提升的因素可能有二：一為退火改質後奈米裂縫的縮小，當金屬鈮轉變為氧化鈮的同時伴隨著 68% 的體積膨脹，而鈮薄膜隨著閘極方向的延伸會造成奈米裂縫縮小，提高了場發射的機率。一為氧化鈮的形成造成發射及表面粗糙度上升，當退火溫度從 400°C 升高到 550°C 其方均根表面粗糙度 (RMS) 從 9.715nm 升高到 19.742nm，如圖 5 所示。推測表面粗糙度的增加造成了場發射源

局部電場集中的部份變多，場強因子變大，因

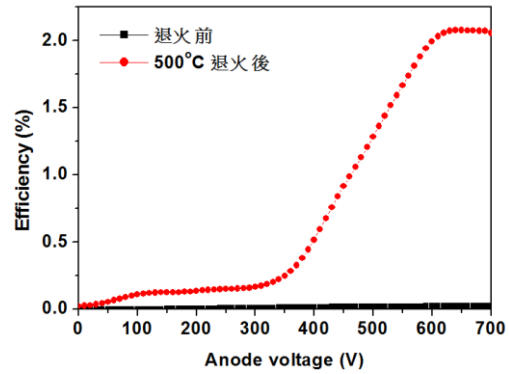


圖 4. 退火前後 SCE 元件效率比較圖。

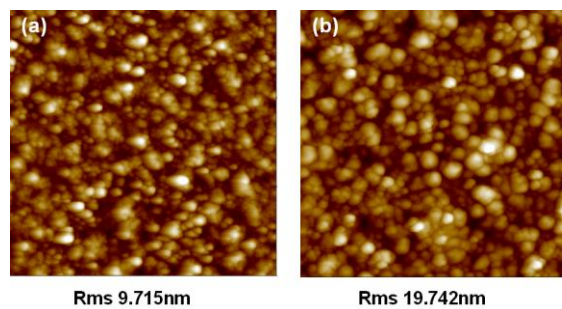


圖 5. 陰極端(Pd/SiO₂)不同退火後 AFM 影像及 Rms 值。(a)參數 A (b)參數 B。

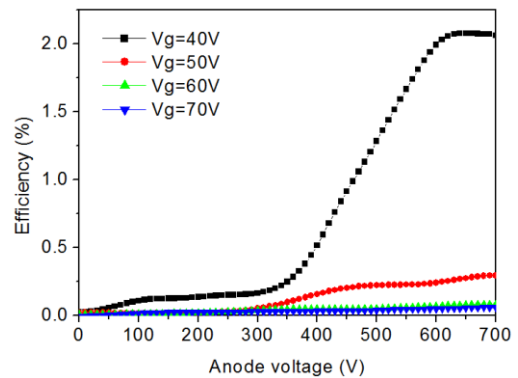


圖 5. 550°C 退火後 SCE 元件效率圖。

此降低了場發射起始電壓，提升了場發射的效率。

此外，將 550°C 退火後之 SCE 元件進行不同閘極電壓下的發射效率量測。由圖 5 可發現隨著閘極電壓為 40V 時可得到最佳的效率，當閘極電壓由 40V 上升到 50V 時效率由 2% 急遽下降到 $\sim 0.2\%$ ，且隨著閘極電壓的上升

發射效率持續的下降。推測是因為發射電流的產生源自於閘極電壓產生的電場所誘發的穿遂效應，穿遂電子被閘極吸引並在閘極表面不斷的散射終至被陽極所吸引而導致。一旦閘極電壓升高後，相對於陽極，閘極電壓對於陰極場發射電子有很強的吸引力，同時改變了場發射元件裂隙周圍的電場分布，導致電子無法被抽引至陽極 ITO 玻璃。

四、結果自評

本研究計畫成功地發展出 SCE 奈米裂隙的改良製程，此新製程結合了一般半導體製程與聚焦離子束(Focus Ion Beam, FIB)以及熱退火製程。我們利用金屬鈮在不同基材上有選擇性氧化的特性，經過氧氛圍下高溫退火氧化處理 SCE 元件會改變其組成結構，使其場發射源粗糙度上升且裂縫寬度縮小，提高場發射電流。550°C 氧化退火處理後元件場發射源 roughness 上升幅度及裂縫寬度縮小程度皆較 400°C 氧化退火處理後元件來得大，因此 550°C 氧化退火處理後元件有較好的場發射特性。進一步做場發射效率的量測，發現經過 550°C 氧化退火處理後元件效率可達到 2%，優於 Canon 所研發的傳統平面式 SCE 發射源小於 1% 的場發射效率。本實驗發現，經熱退火製程改質後 SCE 元件的驅動電壓下降以及場發射效率提高，顯示熱退火製程對於 SCE 元件有相當大的改良。

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] S. Penner, B. Jenewein, H. Gabasch, B. Klötzer, D. Wang, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, and K. Hayek, *J. Chem. Phys.*, **125**, 094703 (2006).

[6] Heywood H. Kan, Jason F. Weaver, *Surface Science*, **602**, L53, (2008)

[7] Chien-Jung Huang, Fu-Ming Pan, Tai-Cheng Tzeng, aLi-Chang, and Jeng-Tzong Sheu, *J. Electrochem. Soc.* **156**, 2, (2009)

[8] Hsian-Yu Lo, Yiming Li, Chih-Hao Tsai, and Fu-Ming Pan, *J. J. of Appl. Phys.* **47**, 2972 (2008)