

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

以奈米孔陽極氧化鋁(AAO)版模法製作電子場發射奈米結構材料  
(2/3)

## 期中進度報告(精簡版)

計畫類別： 個別型

計畫編號： NSC 96-2221-E-009-109-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：陳德銘

博士-兼任助理人員：林貞君

碩士-兼任助理人員：洪瑞易

碩士-兼任助理人員：蔡怡萱

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

以奈米孔陽極氧化鋁(AAO)版模法製作電子場發射奈米結構材料 (2/3)

計畫編號：NSC 96-2221-E-009-109-MY3

執行期限：97年8月1日至98年7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：陳德銘，洪瑞易，林貞君，郭全雯，蔡怡萱

## 一、中文摘要

本研究利用奈米多孔性的陽極氧化鋁薄膜做為模板製備出高規則的Si奈米尖錐陣列，為了提高Si奈米尖錐陣列的場發射特性，使用脈波電鍍法在Si表面披覆一層均勻的IrO<sub>2</sub>奈米粒子，並比較兩者的場發射特性。

Si奈米尖錐陣列的製備是先在矽基材上依序沉積TiN與Al膜，再經由陽極氧化處理獲得TiO<sub>x</sub>奈米點。移除掉上層的陽極氧化鋁後，利用TiO<sub>x</sub>奈米點做為奈米遮罩(nanomask)，藉由不同的活性離子氣體蝕刻TiN層及Si層，即製備出Si的奈米尖錐陣列。再使用脈波電鍍法沉積平均粒徑大小約為4 nm的IrO<sub>2</sub>奈米粒子至Si奈米尖錐表面，量測並比較IrO<sub>2</sub>/Si和純Si奈米尖錐的場發射性質，發現IrO<sub>2</sub>/Si尖錐陣列有較大的場發射增強因子(約128)及較強的場發射電流密度，這可歸因於IrO<sub>2</sub>奈米粒子的尺寸較小且具有低功函數的緣故。

關鍵詞：場發射，奈米尖錐，陽極氧化鋁，二氧化銻。

## Abstract

In this study, we fabricated highly ordered nanostructured field emitter, Si nanocone array, using porous anodic aluminum oxide (AAO) as the template. In order to enhance the characteristic of Si nanocone, IrO<sub>2</sub> nanoparticles were uniformly deposited on the surface of Si nanocone by pulsed anodic electrodeposition. Then we studied the field emission characteristic of IrO<sub>2</sub>/Si nanocone and made a comparison with bare Si nanocone.

For fabrication of the Si nanocone emitter array, TiN and Al were sequentially sputter-deposited on the Si substrate followed by electrochemical anodization of the film stack, thereby the TiO<sub>x</sub> nanodot array was produced. After removal of the AAO template, we used different reactive-ion gas to etch TiN thin film and the underlying Si by using TiO<sub>x</sub> nanodot as nanomask. Then Si nanocone array was successively prepared. Moreover, the IrO<sub>2</sub> nanoparticles with average size value of ~4 nm were deposited on the surface of Si nanocone by pulsed anodic electrodeposition. Field emission characteristics of IrO<sub>2</sub>/Si nanocone and Si nanocone were also studied, and the results showed that the IrO<sub>2</sub>/Si nanotip with larger value of field enhancement factor ~128 exhibited field emission properties better than the bare Si nanotip due to the small radius and a lower work function of IrO<sub>2</sub> nanoparticles.

Key words: Field emission, nanotips, anodic aluminum oxide, iridium oxide

## 二、緣由與目的

奈米結構材料因其奈米尺寸等級及擁有較大的表面積-體積比，具有特殊的物理及化學特性，因此發展出許多研究與應用。冷陰極場發射為目前廣泛研究的課題之一，在各方面的應用極具潛力，例如場發射平面顯示器、冷陰極微波元件、X光管的電子源[1]等。具有微小結構或高深寬比的奈米材料可以提高局部電場，因此可有效提高場發射效率，是深具潛力的電子場發射源材料，目前已有許多奈米材料被

應用在場發射方面，例如：奈米碳管(carbon nanotube) [2-4]、氧化銦( $\text{IrO}_2$ )奈米桿(nanorod) [5]、氧化鋅( $\text{ZnO}$ )奈米線(nanowire) [6-7]、矽( $\text{Si}$ )奈米尖錐(nanopillar) [8]及氮化鈦( $\text{TiN}$ )奈米桿[9]等。過去數十年來，雖然以  $\text{Si}$  奈米尖錐做為場發射源的研究比其他一維性奈米材料的研究少，但  $\text{Si}$  材料在元件製作上較容易，由於結晶矽擁有良好的電機特性及發展完整的微小元件製程，因此已被用來做為製作 Spindt-type 場發射源的起始材料，可是由於受限於微影製程設備的解析度，其他不使用光罩製作場發射源的方法無法有效製備具有規則性分布的奈米尺寸場發射源。

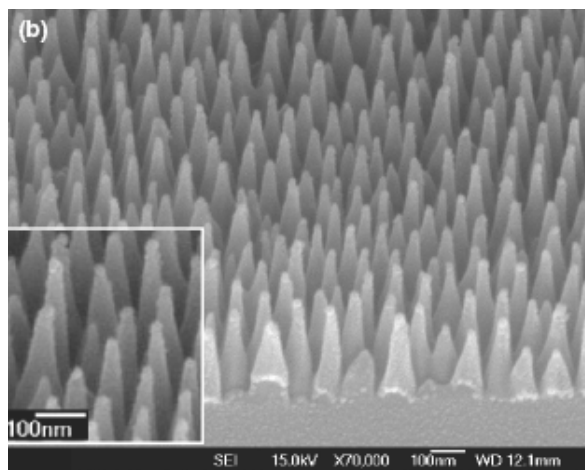
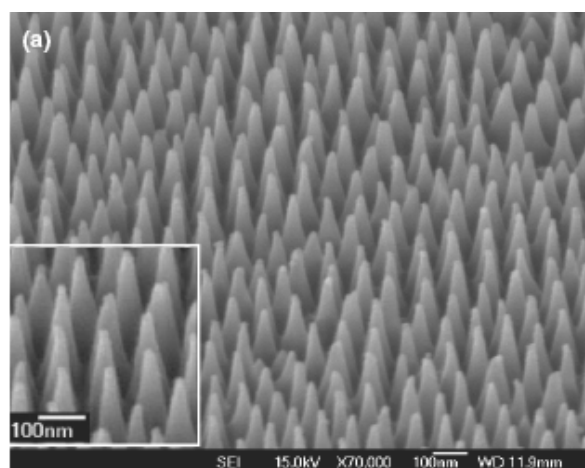
在之前的研究中，我們以多孔性的陽極氧化鋁當作模板製作  $\text{TiO}_x$  奈米點，且利用這些奈米點當作遮罩製備出表面覆有一層  $\alpha$ -carbon 的  $\text{Si}$  奈米尖錐陣列[10]，雖然這些奈米尖錐的尖端可以提高場發射特性，但和大部分的 Spindt-type 場發射源一樣，有穩定性較差的缺點。具有低功函數之場發射材料的穩定性易受表面化學態及微結構改變的影響，如表面氧化和汙染物，降低其場發射特性。

本研究中，利用電化學沉積法在  $\text{Si}$  奈米尖錐表面沉積穩定的  $\text{IrO}_2$  奈米粒子，改善  $\text{Si}$  奈米尖錐的場發射特性。 $\text{IrO}_2$  是一種具有良好導電性的氧化物，其電阻率為  $39 \mu\Omega\text{-cm}$  [11]，在大於  $600^\circ\text{C}$  以上仍具有熱穩定性[12]，且  $\text{IrO}_2$  有相當低的功函數，其值為  $4.23 \text{ eV}$  [13]，比  $\text{Ir}$ ， $\text{Mo}$ ， $\text{W}$  等場發射源有更好的場發射特性。我們利用脈波電流電鍍的方式在  $\text{Si}$  奈米尖錐表面沉積  $\text{IrO}_2$  奈米粒子，因為脈波電鍍法具有一些傳統物理氣相沈積法沒有的優點，包括簡易的實驗步驟、低成長溫度、可大面積沉積等。利用調整陰陽極電流密度和脈波的時間可控制欲沉積之奈米粒子的尺寸及均勻性，藉由增加成核密度以及避免粒子集結，可以在  $\text{Si}$  奈米尖錐表面沉積分布較均勻的  $\text{IrO}_2$  奈米粒子。由於  $\text{IrO}_2$  奈米粒子的半徑很小，可以提高局部的電場因而比  $\text{Si}$  奈米尖錐有更良好的場發射特性。

### 三、結果與討論

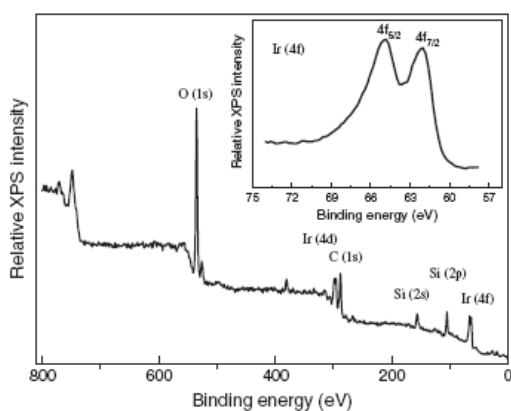
<圖 1(a)>為  $\text{Si}$  奈米尖錐陣列的 SEM 影

像，從圖上可發現  $\text{Si}$  奈米尖錐陣列有均勻的尺寸和形狀分布，大部分的  $\text{Si}$  奈米尖錐高度約為  $200 \text{ nm}$ ，底部寬度約為  $100 \text{ nm}$ ，尖錐角度約為  $28^\circ$ 。可藉由不同長度的離子蝕刻時間來調整  $\text{Si}$  尖錐的表面形貌，較長的蝕刻時間會使  $\text{TiO}_x/\text{TiN}$  奈米遮罩有較小的尺寸，進而得到較高較尖的  $\text{Si}$  尖錐陣列。<圖 1(b)>為  $\text{IrO}_2/\text{Si}$  奈米尖錐陣列的 SEM 影像，圖上清楚顯示在  $\text{Si}$  表面上有一層均勻的奈米粒子沉積物，而  $\text{IrO}_2$  沉積機制是來自錯合物銦離子中的草酸配位基被氧化形成二氧化碳[14]， $\text{IrO}_2$  因而在陽極析出，故在脈波電鍍過程中，施加陽極電流會使  $\text{IrO}_2$  沉積，而陰極電流使已沉積在  $\text{Si}$  奈米尖錐表面的  $\text{IrO}_2$  溶解。在此沉積過程中，沉積物的厚度和尺寸分布較不受陽極表面形貌差異的影響，又由於  $\text{Si}$  奈米尖錐的高規則性使陽極表面的電流密度分布均勻，進而可在表面沉積一層尺寸大小一致且均勻散布的  $\text{IrO}_2$  奈米粒子。

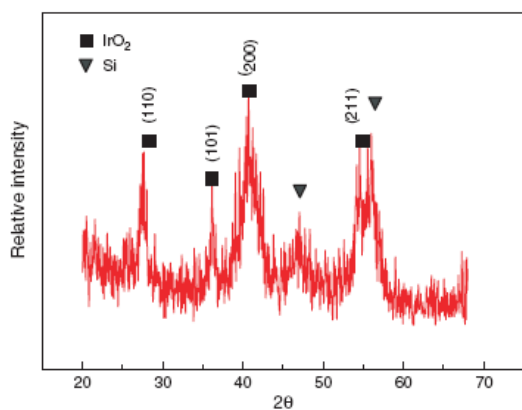


<圖 1>(a) $\text{Si}$  奈米尖錐的 SEM 圖 (b) 表面披覆  $\text{IrO}_2$  奈米粒子之  $\text{Si}$  奈米尖錐的 SEM 圖。

<圖 2>是在氧氣中經過 600°C 退火處理三小時的 IrO<sub>2</sub>/Si 奈米尖錐陣列的 XPS 能譜圖。圖中插圖為沉積在奈米尖錐表面的 Ir(4f)電子能譜圖。圖中顯示 Ir(4f)的峰值為 62 eV，是由訊號峰值在 60.9 eV 的純 Ir [15]往正的鍵結能方向移動之結果，判斷沉積在 Si 奈米尖錐表面的沉積物確實是 IrO<sub>2</sub>。能譜圖中可觀測到 Si(2p)和 Si(2s)的訊號值，推測可能是來自部分未被 IrO<sub>2</sub> 披覆的區域，或者是因為披覆的 IrO<sub>2</sub> 層厚度(~<5 nm)比光電子檢測深度還薄，因此可以偵測到底下的 Si 奈米尖錐的訊號。



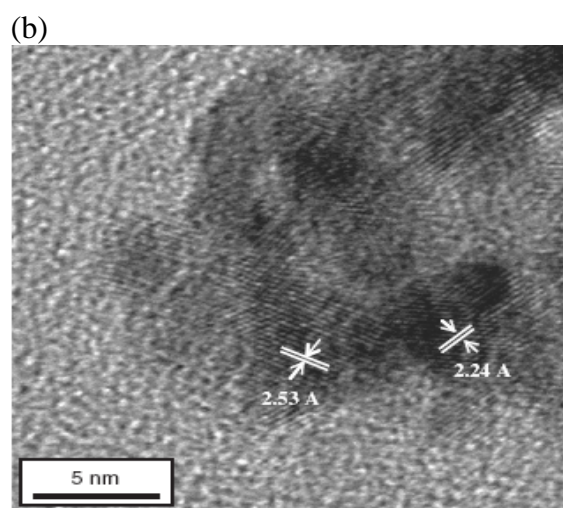
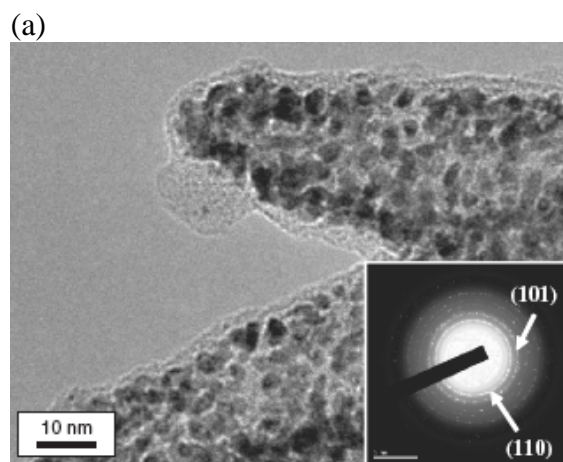
<圖 2>在 600°C 氧氣中退火三小時之 IrO<sub>2</sub>/Si 奈米尖錐的 XPS 能譜圖。插圖是奈米尖錐之 Ir(4f)的電子能譜圖。



<圖 3>經 600°C 退火處理三小時之 IrO<sub>2</sub> /Si 奈米尖錐的 XRD 圖。

利用 X 光繞射儀(X-Ray diffractometry, XRD)和穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)分析 IrO<sub>2</sub> 奈米粒子的結晶性。<圖 3>是 XRD 圖，由 JCPDS data base 得知訊號為晶體結構為正方體

(tetragonal)的 IrO<sub>2</sub> 的(110)，(101)和(200)晶面。<圖 4(a)>是 Si 奈米尖錐的 TEM 影像，在 Si 奈米尖錐表面可以清楚看到尺寸大小一致的 IrO<sub>2</sub> 奈米粒子(~4 nm)，且分布十分均勻，在尖端並無明顯集結成堆的現象。<圖 4(a)>中的插圖為 Si 奈米尖錐的選區繞射影像(selected area diffraction, SAD)，兩個繞射環可分別標示為 IrO<sub>2</sub> tetragonal 晶體的(110)和(101)面。<圖 4(b)>是 Si 奈米尖錐尖端部份的 HRTEM 影像，可計算出兩個晶面間距約為 2.53 Å 和 2.24 Å，分別來自於 IrO<sub>2</sub> 的(101)和(200) 晶面，表示在 Si 尖錐尖端也被 IrO<sub>2</sub> 覆蓋，而尖端有集中電場的效應，有利於場發射。



<圖 4>(a)IrO<sub>2</sub>/Si 奈米尖錐的 TEM 影像。插圖是奈米尖錐的選區繞射圖。

(b)圖(a)中的奈米尖錐頂端的 HRTEM 影像。

<圖 5(a)>中分別為 Si 奈米尖錐和

IrO<sub>2</sub>/Si 奈米尖錐的場發射電流密度對電場的曲線，可看出表面覆有 IrO<sub>2</sub> 奈米粒子的 Si 奈米尖錐具有較佳的場發射性質。由 Fowler-Nordheim 場發射理論得知，場發射電流密度大小與施加的電壓有關，其關係式[16]如下：

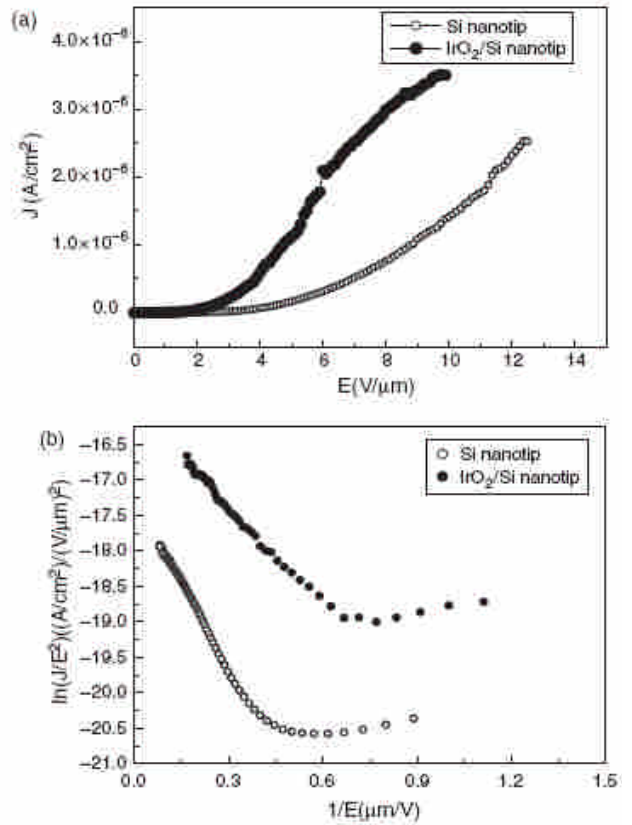
$$J = A(\beta E)^2 \exp(-B\psi^{3/2}/\beta E) \quad (1)$$

式中，J 是電流密度， $\psi$  是功函數，E 是平面電容結構的電場， $\beta$  是場發射增強因子 (field enhancement factor)，而 A 可由功函數計算得出，B 在場發射量測中通常為常數。在不同場發射位置的局部電場  $E_T$  可由下列關係式修正：

$$E_T = \beta E = \beta (V/d)$$

其中，d 是指陰極和陽極間的距離，V 是施加的電壓。場發射增強因子， $\beta$ ，和場發射材料的表面形貌有關，一般來說，具有較小的尖端半徑和高深寬比的場發射源會有較大的場增強因子。

<圖 5(b)> 是 Fowler-Nordheim plot (F-N) 圖，以  $\ln(J/E^2)$  為縱軸，對  $1/E$  作圖後可得一負的斜率，Si 奈米尖錐和 IrO<sub>2</sub>/Si 奈米尖錐的斜率經計算後分別約為 -616 和 -445，由式(1)中知 F-N 圖的斜率等於  $-B\psi^{3/2}/\beta$ ， $B=6.53 \times 10^7 (\text{eV})^{-3/2} \text{Vcm}^{-1}$ ，將 Si (4.6 eV) [17] 和 Ir (4.23 eV) [13] 的功函數代入計算，可得到 Si 奈米尖錐的  $\beta$  值約為 84 而 IrO<sub>2</sub>/Si 奈米尖錐的  $\beta$  值約為 128，這可歸因於奈米尖錐頂端的半徑很小，故可得較大的  $\beta$  值。IrO<sub>2</sub> 奈米粒子具有比 Si 奈米尖錐尖端更小的尺寸，可有效提高局部電場，使其  $\beta$  值比純 Si 奈米尖錐增加了 52%，提高場發射的效率。除此之外，IrO<sub>2</sub> 具有較低的功函數，若忽略兩者場發射增強因子的差異，IrO<sub>2</sub> 奈米粒子可產生比 Si 更大的場發射電流。綜合以上所述，IrO<sub>2</sub> 奈米粒子具有平均尺寸小且功函數較低的優點，當施加相同電場均為 5V/ $\mu\text{m}$  時，IrO<sub>2</sub>/Si 奈米尖錐可得到  $1.13 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$  的電流密度，約為 Si 奈米尖錐場發射源電流密度的七倍，因此，IrO<sub>2</sub>/Si 奈米尖錐比 Si 奈米尖錐具有更好的場發射特性。



<圖 5>(a) Si 奈米尖錐和 IrO<sub>2</sub>/Si 奈米尖錐陣列的電流密度-電場分布曲線；(b) 圖(a)中電流密度-電場分布曲線相對的 F-N plot。

#### 四、成果自評

本實驗利用陽極氧化鋁做為模板及活性離子蝕刻方式製作出高規則性的 Si 奈米尖錐陣列，並藉由脈波電鍍法在 Si 尖錐結構表面沉積一層均勻的 IrO<sub>2</sub> 奈米粒子，因為 IrO<sub>2</sub> 奈米粒子的平均粒徑小(約為 4 nm)，又有較低的功函數(4.23 eV)，故能有效降低起始電壓值，並提高場發射電流密度，使得 IrO<sub>2</sub>/Si 奈米尖錐陣列比純 Si 奈米尖錐陣列有較大的表面增強因子及較佳的場發射表現。

#### 五、參考文獻

- [1] G.Z. Yue, Q. Qiu, B. Gao, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, S. Chang, J.P. Lu, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 81, 355 (2002).
- [2] W.A. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte, *Science* 270, 1179(1995).
- [3] Y. Saito and S. Uemura, *Carbon* 38, 169 (2000).

- [4] J.M.Bonard, J.P .Salv etat, T.Stockli,  
W.A.de Heer, L.F orro, and A.Chatelain,  
*Appl. Phys. Lett.* 73, 918 (1998).
- [5] R.S.Chen, Y.S.Huang, Y.M.Liang,  
C.S.Hsieh, D.S.Tsai, and K.K.T iong,  
*Appl. Phys. Lett.* 84, 1552 (2004).
- [6] Y.K.Tseng, C.J.Huang, H.M.Chen,  
I.N.Lin, K.S.Liu, and I.C.Chen, *Adv.*  
*Funct. Mater.* 13, 811 (2003).
- [7] S.H.Jo, J.Y .Lao, Z.F .Ren, R.A.F arrer,  
T.Baldacchini, and J.T . Fourkas, *Appl.*  
*Phys. Lett.* 83, 4821 (2003).
- [8] C.H.Hsu, H.C.Lo, C.F .Chen, C.T .W u,  
J.S.Hw ang, D.Das, J.Tsai, L.C.Chen, and  
K.H.Chen, *Nano Lett.* 4, 471 (2004).
- [9] T.-M.Chen, J.-Y.Hung, F.-M.P an,  
L.Chang, J.-T.Sheu, and S.-C. Wu,  
*Electrochem. Solid-State Lett.* 11, K40  
(2008).
- [10] T.M.Chen, F.M.P an, J.Y .Hung,  
L.Chang, S.C.W u, and C.F .Chen,  
*J. Electrochem. Soc.* 154, D215 (2007).
- [11] M.A.El Khakani, M.Chak er, and E.Gat,  
*Appl. Phys. Lett.* 69,2027 (1996).
- [12] B.R.Chalamala, Y.W ei, R.H.Reuss,  
S.Aggarw al, S.R.Perusse,B.E.Gnade,  
and R.Ramesh, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18,  
1919 (2000).
- [13] B.R.Chalamala, Y.W ei, R.H.Reuss,  
S.Aggarw al, B.E.Gnade, R.Ramesh,  
J.M.Bernhard, E.D.Sosa, and D.E.Golden,  
*Appl.Phys. Lett.* 7, 1394 (1999).
- [14] M.A.Petit and V.Plichon, *J. Electroanal.*  
*Chem.* 444, 247(1998).
- [15] R.S.Chen, Y.S.Huang, Y.M.Liang,  
D.S.Tsai, Y.Chi, and J.J.Kai, *J. Mater.*  
*Chem.* 13, 2525 (2003).
- [16] D.Nicolaescu, *J. Vac. Sci. Technol. B* 11,  
392 (1993).
- [17] N.S.Xu, J.C.She, S.E.Huq, J.Chen, and  
S.Z.Deng, *Appl. Phys.Lett.* 73, 3668  
(1998).