

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文



鈇奈米裂縫製作及其在表面傳導電子發射顯示技術
的應用

Palladium Nanogap Fabrication for Surface Conduction Electron
Emitter Display Technology

研究生：陳冠榮

指導教授：潘扶民 博士

中華民國九十六年七月

鈹奈米裂縫製作及其在表面傳導電子發射顯示技術
的應用

Palladium Nanogap Fabrication for Surface Conduction Electron
Emitter Display Technology

研究生：陳冠榮

Student: Kuan-Jung Chen

指導教授：潘扶民

Adviser: Fu-Ming Pan

國立交通大學



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Materials Science and Engineering

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

鈹奈米裂縫製作及其在表面傳導電子發射顯示技術的應用

研究生：陳冠榮

指導教授：潘扶民 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

表面傳導電子發射顯示器(surface conduction electron emitter display, SED)為新世代的場發射顯示器技術。本實驗主要是研究 SED 之電子發射元件，稱作表面傳導電子發射源(surface conduction electron emitters, SCE)。SCE 元件最關鍵的技術是如何製作奈米尺寸的裂縫，以得到低的驅動電壓及穩定場發射元件的功能。本實驗以聚焦離子束(focus ion beam, FIB)和鈹氫化原理兩種方法製作 SCE 元件的奈米裂縫。

改變 FIB 的離子束能量可以在條狀鈹薄膜上蝕刻出不同寬度的奈米裂縫，裂縫寬度越小的 SCE 元件其驅動電壓越低。將上述 SCE 元件作氫電漿表面改質處理，發現隨著氫電漿處理時間的增加，驅動電壓有降低的趨勢。場發射特性的改善是由於表面幾何結構變化造成局部的電場集中，以及鈹電子發射源與氫離子反應生成功函數較低的氫化鈹。

鈹氫化法製作奈米尺寸的裂縫，其裂縫的生成主要是因為鈹吸附氫氣

後相變化的體積膨脹在鈹薄膜內產生很大的應力所致。奈米裂縫的寬度可以藉由氫氣壓力和鈹薄膜的溫度來控制。本實驗導入ANSYS有限元素分析，模擬鈹氫化後的靜態應力分佈。模擬的結果可以解釋鈹原子遷移的方向，並說明了裂縫生成的機制為應力誘發原子移動，而成長動力學則是孔洞的成核與成長機制。



Palladium nanogap fabrication for surface conduction electron emitter display technology

Graduated Student : Kuan-Jung Chen Adviser : Dr. Fu-Ming Pan

Institute of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Surface conduction electron emitter display (SED) is the latest developed field emission display technology. The study is focused on the fabrication of the emitting device called surface conduction electron emitters (SCE). The most critical process to fabricate the SCE device is how to produce gaps in nanometer scale with a low turn-on voltage. The study used focused ion beam (FIB) and palladium hydrogenation methods to fabricate the nanogap for SCE device.

Nanogaps of different width in the Pd strip electrode were formed by FIB sputter etching using various beam width energy. The turn-on voltage decreased with decreasing of the nanogap width. After being subjected to hydrogen plasma treatment, the turn-on voltage of the SCE device decreased with increasing the hydrogen plasma treatment time. The improvement of field emission characteristics is attributed to the change in surface geometric structure and the formation of palladium hydride (PdH_x), which has a lower work function than Pd.

The nanogap formation by palladium hydrogenation is based on that a large stress develops in the metal due to phase transformation leading to volume expansion. The width of nanogap could be controlled by adjusting the hydrogen pressure and the Pd film temperature. Finite element analysis was performed to study the hydrostatic stress distribution developing in the SCE structure after the palladium hydrogenation process. The simulation result suggested that the nanogap formation was a result of stress-induced atom migration. The kinetics of developing nanogap could be considered as a process of void nucleation and growth.

誌謝

眼看著就要畢業了，從大學到研究所，在交大已經呆了六年，現在終於要離開了，心中充滿了無限的感激。

首先我要感謝潘扶民老師這兩年來的悉心指導，不僅是在研究方面，還有一些為人處事的態度與方法也讓我受益良多。感謝志豪在實驗上的大力相助，讓我的實驗技巧精進不少，因為有你我的研究才能這麼順利。感謝半人半仙的建融(都靠你在旁邊作法場發射才有辦法turn on)以及大宅銓每次都熱心的幫忙，我們四個人所組成的偽SED團隊，連Canon聽了都會聞風喪膽呀！實驗室的其他成員，致宇、協宗、大憲、德銘、貞君、智傑、重守、宜芳、瑞易、靜雯、全雯、子中和振洋，謝謝你們平時的照顧與幫忙。仁宏、阿丸和大包多謝你們傳授我ANSYS的秘訣。謝謝中華映管公司提供我獎學金，希望你們股票大漲變成台灣面板一哥！當然，還要感謝我的家人總是對我充滿信心，並對我的求學之路大力支持，我會努力加油不讓你們失望的。最後是最團結的交大材料94級好伙伴，濟公、衝衝衝、洪隆、A高、角頭、蔡鳥、慢跑妹、小基、北北、death、黑肥、垃圾、kobe、Jackal、養樂多、龍18、謝大頭、陳冠宇、蔡志芳、沈詩國和舒馬榮，當然還有最傻的蛋妹，有了你們我的生活才能夠充滿歡樂，認識你們真是太棒啦！

要感謝的人實在太多了，一定還有遺漏了什麼，請各位多多包涵囉，總而言之，謝謝大家啦！

目錄

摘要	i
Abstract	iii
誌謝	iv
目錄	v
表目錄	ix
圖目錄	x
第一章 緒論	1
1.1 場發射顯示器(FED)概論	1
1.1.1 Spindt-tip 型	2
1.1.2 奈米碳管	3
1.1.3 表面傳導電子發射源	4
1.2 表面傳導電子發射顯示器	5
1.3 研究重點	8
第二章 文獻回顧	9
2.1 金屬場發射理論	9
2.1.1 Fowler - Nordheim 方程式	10
2.1.2 Fowler - Nordheim 方程式應用在 SCE 元件場發射量測	11

2.2	奈米裂縫的製作方法	13
2.2.1	金屬氧化法	13
2.2.2	Double-angle evaporation 法	15
2.2.3	電遷移法	17
2.2.4	電化學法縮小法	18
2.2.5	聚焦離子束法	19
2.2.6	鈹氫化法	20
2.3	鈹氫化原理	21
第三章	儀器介紹	22
3.1	製程儀器	23
3.1.1	氧化擴散爐管	23
3.1.2	微影製程	23
3.1.3	電子槍蒸鍍系統	24
3.1.4	聚焦離子束	24
3.1.5	微波電漿化學氣相沉積系統	25
3.1.6	高壓氫化系統	26
3.2	分析儀器	28
3.2.1	場發射掃描式電子顯微鏡	28
3.2.2	原子力顯微鏡	29



3.2.3	高解析度 X 光繞射儀	30
3.2.4	X 光光電子能譜術	31
3.2.4.1	X 光光電子能譜術的原理	31
3.2.4.2	化學位移	32
3.2.5	真空電性量測系統	33
第四章 FIB(focused ion beam)製作奈米裂縫與 SCE 元件		35
4.1	緒論	35
4.2	元件結構與製作流程	35
4.3	不同裂縫寬度之比較	39
4.4	氬電漿表面改質對 SCE 元件場發射的影響	42
4.5	氬電漿表面改質影響 SCE 元件場發射特性的因素	44
4.5.1	幾何結構效應	44
4.5.2	氬化鈮(PdH_x)的功函數變化	46
4.5.3	表面粗糙度	49
4.6	結論	52
第五章 鈮氬化原理製作奈米裂縫與 SCE 元件		53
5.1	緒論	53
5.2	元件結構與製作流程	54
5.3	裂縫成型位置	57

5.4 壓力變化對裂縫寬度的影響	59
5.5 溫度變化與裂縫寬度的關係	64
5.6 奈米裂縫成形機制討論	66
5.7 場發射特性的研究	72
5.8 三極體點亮螢光板測試	76
5.9 結論	79
第六章 未來展望	81
第七章 參考文獻	82



表目錄

表 1.1	場發射顯示器種類	2
表 4.1	鈹薄膜經過氫電漿表面改質後的表面粗糙度方均根值	50
表 5.1	氫化製程參數 A~C	61
表 5.2	氫化製程參數 A、E 和 F	65



圖目錄

圖 1.1	Spindt-tip 型的電子發射源結構圖	3
圖 1.2	奈米碳管電子發射源	4
圖 1.3	SCE 示意圖	5
圖 1.4	SCE 結構示意圖	7
圖 1.5	SED 結構示意圖	7
圖 1.6	SED 場發射曲線圖	8
圖 2.1	場發射之金屬-真空能階示意圖	10
圖 2.2	F-N Plot 示意圖	12
圖 2.3	利用金屬氧化法製作奈米裂縫的製程流程圖	14
圖 2.4	利用金屬氧化法製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖	14
圖 2.5	利用 double-angle evaporation 法製作奈米裂縫的製程示意圖	16
圖 2.6	利用 double-angle evaporation 製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微 鏡影像圖	16
圖 2.7	用電遷移法製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖	17
圖 2.8	利用電化學縮小法製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微鏡影像 圖	18
圖 2.9	利用聚焦離子束製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖	


.....	19
圖 2.10 利用金屬氫化原理製作的裂縫影像圖.....	20
圖 2.11 氫-鈮系統的壓力-組成-溫度曲線圖	22
圖 3.1 微波電漿能量供應系統	25
圖 3.2 高壓氫化機台	27
圖 3.3 AFM 的工作原理示意圖	29
圖 3.4 低掠角 X 光繞射法示意圖	30
圖 3.5 光電子產生原理的示意圖	32
圖 3.6 真空電性量測系統	34
圖 4.1 利用 FIB 製作 SCE 場發射元件之製作流程圖	37
圖 4.2 利用 FIB 製作 SCE 場發射元件之結構圖	38
圖 4.3 利用 FIB 蝕刻奈米裂縫前的掃描式電子顯微鏡影像圖	40
圖 4.4 不同裂縫寬度之掃描式電子顯微鏡影像	40
圖 4.5 裂縫寬度分別為 90 nm 與 30 nm 之場發射特性	41
圖 4.6 90 nm 的裂縫經過氫電漿表面改質 1、3、5 min 後之場發射特性	41
圖 4.7 90 nm 電子發射源經氫電漿表面改質 5 min 後的掃描式電子顯微鏡 影像	45
圖 4.8 鈮薄膜經過氫電漿表面改質後的 ESCA 能譜圖	47
圖 4.9 鈮薄膜經過氫電漿表面改質後的 XRD 圖譜	48

圖 4.10	裂縫上緣部份和側壁示意圖.....	50
圖 4.11	鈹薄膜經過氫電漿表面改質後的 AFM 影像圖及縱深圖	51
圖 5.1	利用氫化原理製作 SCE 場發射元件之製作流程圖	55
圖 5.2	利用氫化原理製作 SCE 場發射元件之結構圖	56
圖 5.3	氫化處理前的條狀鈹薄膜掃描式電子顯微鏡影像圖	58
圖 5.4	條狀鈹薄膜作氫化處理後的掃描式電子顯微鏡影像圖	58
圖 5.5	氫化處理後奈米裂縫成型的 SEM 影像圖	62
圖 5.6	氫化處理後奈米裂縫端點的掃描式電子顯微鏡影像圖	63
圖 5.7	氫化處理後奈米裂縫成型的掃描式電子顯微鏡影像圖	65
圖 5.8	利用 FIB 在奈米裂縫上蝕刻出溝槽後之掃描式電子顯微鏡影像圖	69
圖 5.9	模擬初始的二維結構示意圖	69
圖 5.10	模擬求解後的二維靜態應力分布圖	70
圖 5.11	模擬求解後的三維側視靜態應力分布圖	71
圖 5.12	氫化製程參數 A、E 和 F 之場發射量測數據	74
圖 5.13	鈹薄膜經過氫化製程後的 XRD 圖譜	75
圖 5.14	點亮螢光板之三極體結構示意圖	77
圖 5.15	實際點亮螢光板之三極體結構圖	77
圖 5.16	螢光板點亮影像圖	78

第一章 緒論

1.1 場發射顯示器(field emission display, FED)概論

近年來平面顯示器逐漸取代陰極射線管顯示器(cathode ray tube display, CRT)而成為市場的主流，主要的原因就是它們具有輕薄的優點。目前市佔率最大的兩種平面顯示器為電漿顯示器(plasma display panel, PDP)與液晶顯示器(liquid crystal display, LCD)，其中 LCD 更在 2007 年超越 CRT 成為全世界最大的顯示器產業。然而，PDP 與 LCD 分別還有許多問題存在，PDP 的耗電量大且製作成本較高；LCD 則是在亮度、對比與視角方面表現較差以及反應速率較慢。



場發射顯示器是藉由背基板的陰極在電場的驅使下發射電子，接著以高電壓將場發射電子抽引至陽極，電子加速撞擊螢光粉後發光。由於場發射顯示器的發光原理與 CRT 類似，因此具有與 CRT 相同等級的顯示性能，包括高亮度、高解析度、廣視角、反應速率快以及低消耗功率。另外，由於場發射顯示器的成千上萬個電子發射源各自對應一個畫素，改善了傳統 CRT 體積龐大的缺點而達到薄型化的效果，因此有 thin CRT 的別稱。優越的顯示性能和薄型化結構，使得場發射顯示器預期將成為下一個世代的平面顯示器技術。

場發射顯示器依其電子發射方式不同可區分為表 1.1 中幾種類型，考慮低製作成本、穩定的發光特性與大面積化後，目前以 Spindt-tip 型、奈米碳

管(carbon nanotube, CNT)和表面傳導電子發射源(surface conduction electron emitters, SCE)最受到矚目。

表1.1 場發射顯示器種類

場發射顯示器種類	全名
Spindt-tip	Spindt-tip
BSD	ballistic electron surface-emitting display
MIM	metal-insulator-metal
HEED	high efficiency electron-emitting display
SCE	surface conduction electron emitters
PFE	printable field emitter
CNT	carbon nano-tube

1.1.1 Spindt-tip 型

1968年，C. A. Spindt [1-1]等人提出以場發射電子元件應用於顯示器的可行性，而此技術便成為最早的場發射顯示器電子發射源，如圖1-1所示。

Spindt-tip型主要是利用微影製程、蝕刻與電子束蒸鍍技術製作尖錐狀的電子發射源陣列，其材料通常為鈳。當閘極施加一電壓後所產生的電場會在電子發射源的尖端集中，使得電子藉著穿遂效應發射出來，再經由陽極高壓電場的吸引加速撞擊陽極螢光板後發光。

Spindt-tip型的電子發射源製程複雜且需要微影製程，所以不容易應用在大尺寸面板上。另外垂直方向的三極體結構使得整體製作成本較高，而尖錐狀電子發射源陣列的均勻性也需要克服。

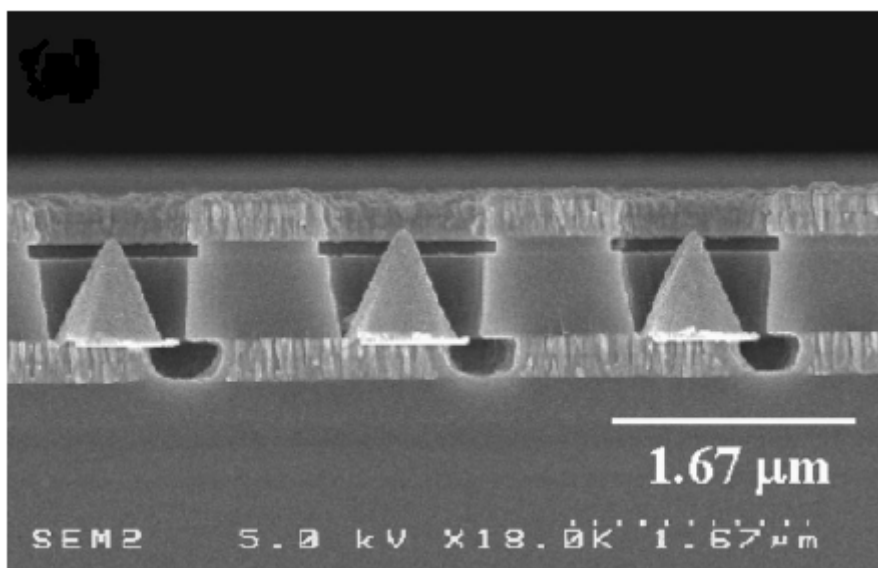


圖1.1 Spindt-tip型的電子發射源結構圖

(Babu R. Chalamala, Yi Wei, Gene Rossi, Bruce G. Smith, and Robert H. Reuss, Appl. Phys. Lett. 77, 20 (2000))

1.1.2 奈米碳管(carbon nano-tube, CNT)

奈米碳管具有許多優異的材料性質，包括高強度、高張力、高導熱與導電性佳，而高深寬比及尖端具備小的曲率半徑更使得奈米碳管非常適合作為場發射顯示器之電子發射源。奈米碳管主要的成長方法有三種：石墨的電弧放電(arc discharge) [1-2]，雷射剝蝕(laser ablation) [1-3]和化學氣相沉積(chemical vapor depositions, CVD) [1-4]。

以奈米碳管取代 Spindt-tip 當作場發射顯示器的電子發射源已成為近年來熱門的研究項目。不過 CNT-FED 一直無法大量生產主要是受限於場發射電子不易控制，亮度不夠均勻，因此通常都需要加一個聚焦電極而導致製作成本偏高。圖 1.2 為奈米碳管電子發射源。

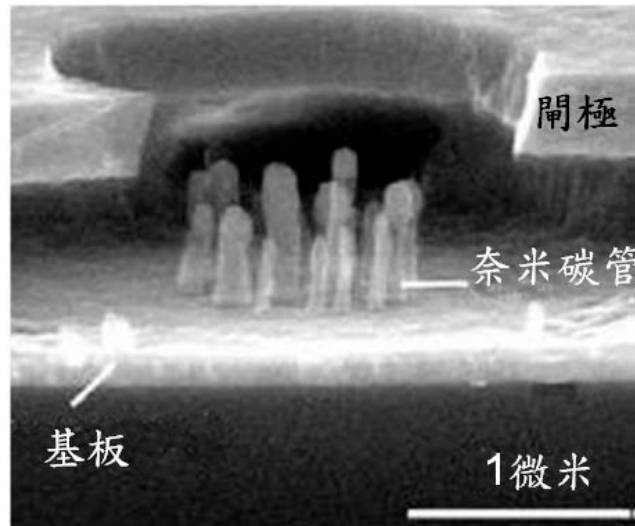


圖1.2 奈米碳管電子發射源

(G Pirio, P Legagneux, D Pribat, K B K Teo, M Chhowalla, G A J Amaratunga and W I Milne, Nanotechnology , 13, 1-4 (2002))

1.1.3 表面傳導電子發射源(surface conduction electron emitters , SCE)

1965年M.I. Elinson [1-5]首先發表了表面傳導電子發射源(surface conduction electron emitters , SCE)的理論機制，而Canon在1986年正式開始研發將SCE原理應用在顯示器方面。圖1.3為SCE示意圖，其原理為在真空的環境下藉著裂縫將一層導電薄膜分成兩個不連續的區域，在這兩個不連續的導電薄膜上施加偏壓後，電子會藉由穿遂效應由負電壓端的薄膜上射出，接著穿過奈米裂縫的區域來到正電壓端的導電薄膜上，且電子不會立刻被正電壓端的導電薄膜所吸收而是在薄膜表面做散射傳導的動作。Canon [1-6]在SCE元件的垂直上方增加一個陽極電極，將此散射電子抽引上去撞擊螢光板後發光，如此便完成場發射顯示器的製作。這種以SCE原理提供電子發射源的場發射顯示器，便稱作為表面傳導電子發射顯示器(surface

conduction electron emitter display, SED)。

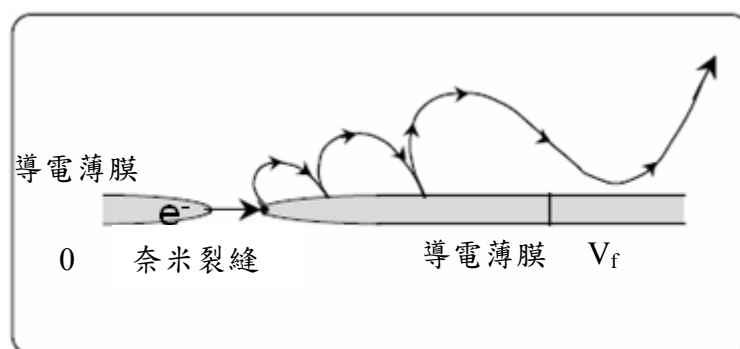


圖1.3 SCE示意圖

1.2 表面傳導電子發射顯示器

圖1.4為Canon所提出的SED電子發射源結構(SCE)。其製作方式如下[1-6]:首先以網印的方式在玻璃基板上製作矩陣導線，再利用噴墨製程(ink-jet printing)沉積厚度約10 nm且為奈米顆粒的氧化鈮(PdO)導電薄膜。接著進行奈米裂縫的製作，共分為兩個階段。第一個階段稱為成型過程(forming)，輸入7~10V的三角形脈衝電壓，氧化鈮薄膜因為電流流過產生焦耳熱而還原成鈮，同時生成一個次微米級的裂縫。第二個階段稱為活化過程(activation)，將含碳素的氣體通入forming產生的裂縫中，並施加10~22V的方形脈衝電壓，隨時間經過電流有增加的趨勢表示有所謂的穿遂電流流過，此穿遂電流生成的熱又使得氣體分解成碳素而包覆在裂隙表面形成碳膜，進而讓次微米及裂縫縮小至4~6 nm，如此便完成SCE元件的製作。

圖1.5為SED結構示意圖。奈米裂縫生成後持續對薄膜施加電壓，即所謂的驅動電壓或薄膜電壓(V_f)，讓電子產生穿遂效應射向裂縫另外一端，而

大部分的穿遂電子由另外一端的導電薄膜或碳膜所吸收後形成薄膜電流(I_f)，少部分的電子則在薄膜表面散射傳導後，被陽極電場吸引上去形成發射電流(I_e)，而此發射電流才是真正點亮螢光板的電流。SED之場發射特性曲線如圖1.6所示，定義電子發射效率為 I_e/I_f ，由圖中可以算出SED電子發射效率約為3%。

SED製程中最關鍵也最困難的技術就是奈米裂縫的生成。裂縫寬度越小所需要的驅動電壓就越低，相對的可以得到較低的驅動電路板(driver board)成本，同時也可以增加元件的穩定性(reliability)與生命期(life time)。Canon利用兩階段生成4~6 nm寬度的裂縫，其驅動電壓小於22V遠低於任何場發射顯示器的驅動電壓值。另外，製作方法簡單、成本低廉、生命期長(經6萬小時測試後電子發射依然穩定)、優越的顯示性能(幾乎可比擬CRT)以及不需要任何微影製程因此可製作大尺寸面板等優點，更讓SED成為最有潛力的場發射顯示器。在2005年的SID(Society for Information Display)研討會上，Canon展示了36吋的SED面板，厚度7.3mm，重量僅7.8 kg，引起了全世界的注目，專家甚至預期2010後SED將可取代LCD顯示器龍頭的地位。

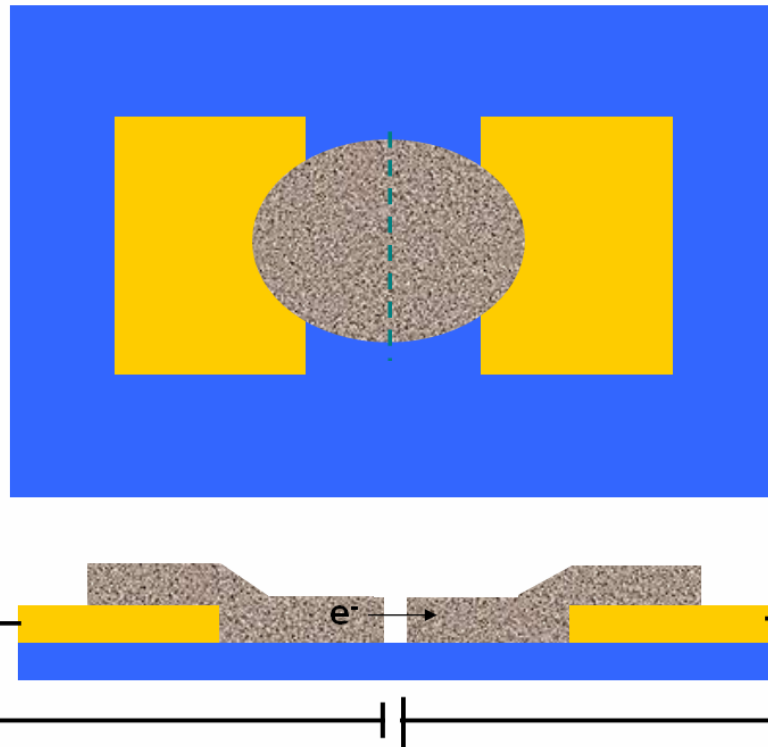


圖1.4 SCE結構示意圖

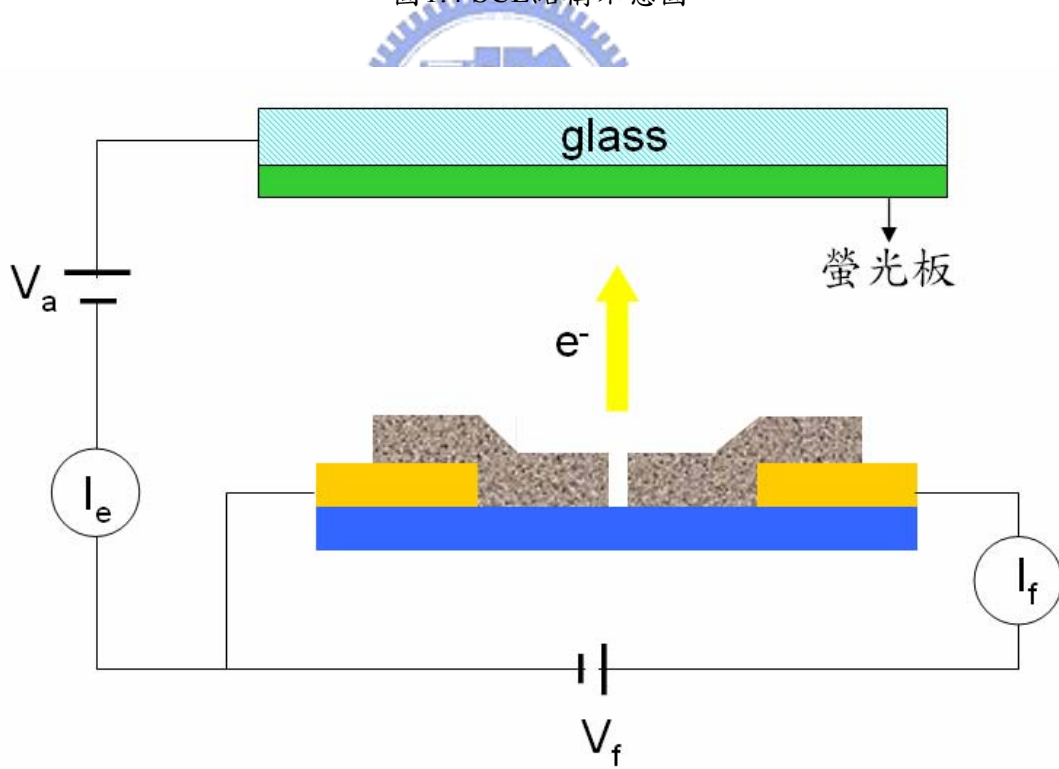


圖1.5 SED結構示意圖

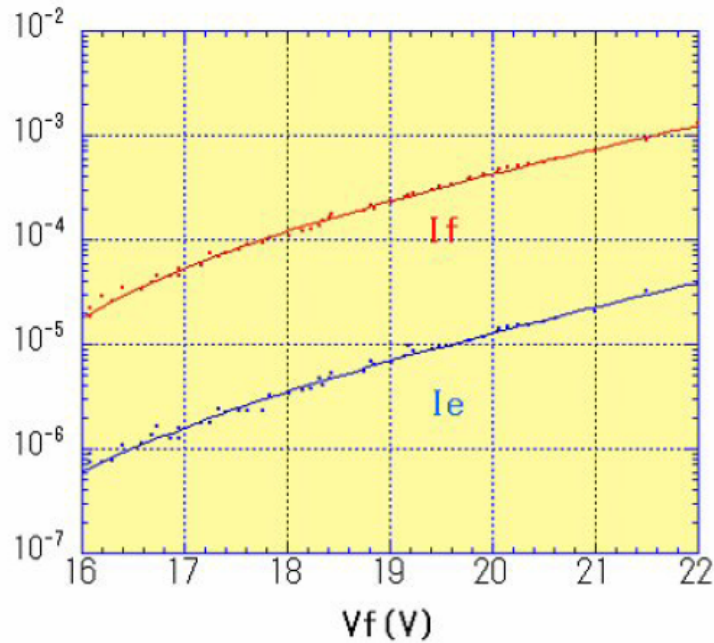


圖1.6 SED場發射曲線圖

(K. Yamamoto, I. Nomura, K. Yamazaki, and S. Uzawa, SID, 36, 1933 (2005))

1.3 研究重點

本實驗研究的重點為製作SED之電子發射源，即所謂的SCE元件。實驗共分為兩個主題。第一個主題以FIB(focused ion beam)製作SCE元件之奈米裂縫，並探討影響SCE元件場發射特性的因素。第二個實驗主題則是利用鈹氫化原理製作奈米尺寸的裂縫，並研究控制裂縫寬度的方法以及裂縫生成的機制。

第二章 文獻回顧

2.1 金屬場發射理論

1928 年，Fowler 與 Nordheim 首先提出了場發射理論[2-1]，描述在電場的作用下電子由固態材料表面發射至真空或介電層的現象。圖 2.1 為場發射之金屬-真空能階圖，一般沒有電場的狀態下，位於金屬費米能階 (Fermi-level) E_f 的電子必須獲得足夠的能量，才能克服表面位能障壁的束縛而進入真空當中，此位能障壁稱為功函數 ϕ ，定義為金屬費米能階與真空能階 E_v 之差，即 $\phi = E_v - E_f$ 。施加一外加電場後，位能障壁會沿著線段 AB(或線段 CD)變形而形成三角形能障，此時位能障壁變薄，根據量子理論，金屬內部電子將有機會發生所謂的穿遂效應(tunneling effect)而逸出金屬表面，這種因為外加電場導致金屬內部電子發射至真空的現象稱為電子場發射機制。另外，外加電場的強度越大則位能障壁越薄，電子發生穿遂效應的機率就越高，而且大部分的場發射都發生在鄰近費米能階的區域，因為這些區域對應最薄的位能障壁。

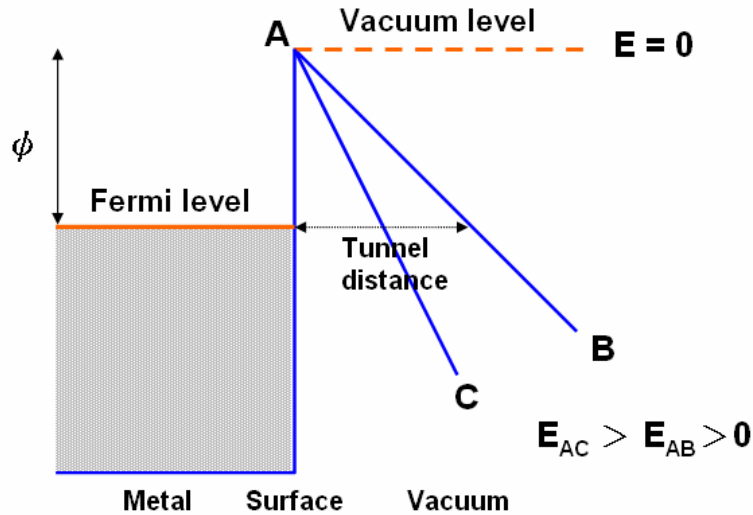


圖 2.1 場發射之金屬-真空能階示意圖

2.1.1 Fowler - Nordheim 方程式

Fowler – Nordheim 推導出金屬的場發射電流密度與外加電場之間的關係，其方程式可表示成[2-1]

$$J = \frac{AE^2}{t^2(y)\phi} \exp\left[-\frac{B\phi^{3/2}v(y)}{E}\right] \dots\dots\dots(2.1)$$

其中 $A=1.54E-10(AV^{-2}eV)$ ， $B=6.83E9(VeV^{-3/2}m^{-1})$ ， $y=3.794E^{-4}(E^{1/2}/f)$ ， $t^2(y)\sim 1.1$ ，且 $v(y)$ 可表示成 $v(y)=\cos(0.5\pi y)$ 或 $v(y)=0.95-y^2$ 。當施加一個電壓 V 後可量測到場發射電流 I 。將 $J=I/a$ 且 $E=\beta V/d$ 帶入公式 2.1 中，其中 a 為有效場發射面積， β 為場發射區域的場強因子(field enhancement factor)， d 為陰極與陽極間的距離，在 SCE 的例子中 d 可表示為裂縫寬度，可得到以下公式：

$$I = \frac{Aa\beta^2V^2}{d^2t^2(y)\phi} \exp\left[-\frac{Bd\phi^{3/2}v(y)}{\beta v}\right] \dots\dots\dots(2.2)$$

整理之後公式 2.2 可表示成:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left[\frac{Aa\beta^2}{d^2t^2(y)\phi}\right] - \frac{Bd\phi^{\frac{3}{2}}v(y)}{\beta V} \dots\dots\dots(2.3)$$

以 $v(y) \sim 1$ 帶入公式 2.3 可得到:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left[\frac{Aa\beta^2}{d^2t^2(y)\phi}\right] - \frac{Bd\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta V} \dots\dots\dots(2.4)$$

由公式 2.4 以 $\ln(I/V^2)$ 為 y 軸， $1/V$ 為 x 軸作圖可得到一條斜率為負的直線，稱作 F-N Plot，如圖 2.2 所示，其直線斜率 S 的值為:

$$S = -\frac{Bd\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta} \dots\dots\dots(2.5)$$

F-N Plot 為判斷是否遵循場發射機制的重要依據，且可以從圖中得到出一些場發射特性，包括估算場強因子與判斷驅動電壓(turn on voltage)。



2.1.2 Fowler - Nordheim 方程式應用在 SCE 元件場發射量測

由公式 2.5 可以清楚的發現，如果已知 SCE 場發射材料的功函數和裂縫寬度便可以算出場強因子的值，然而除非場發射材料為單晶結構，否則不同的晶面會有不同的功函數值[2-2]，而且同一條裂縫寬度也不可能完全一致。因此，利用 F-N Plot 算出的場強因子僅是約略估算的值。場強因子越大表示電場越集中，因此會有較低的場發射驅動電壓，而場強因子與材料的幾何結構有很大的關係，一般來說在較尖銳或凸起的地方具有較大值。

根據 Fowler - Nordheim 方程式，影響 SCE 元件場發射特性的主要因素

包括場發射材料的功函數、裂縫的寬度、有效場發射面積與場強因子等，這些因素將在本實驗中討論。

本文中 SCE 元件的驅動電壓定義為當 F-N plot 圖中開始呈現線性特徵時對應的電壓值，如圖 2.2 所示，而驅動電壓越小表示元件僅需要較小的工作電壓便可以得到場發射電流。

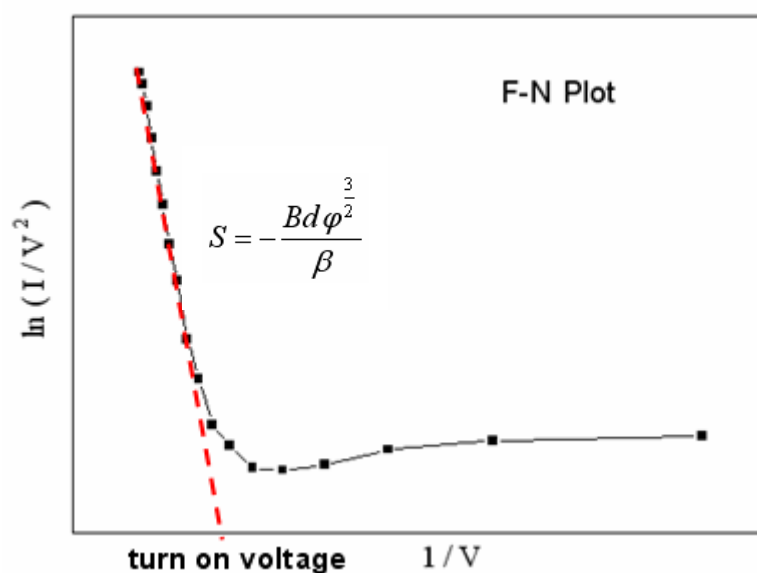


圖 2.2 F-N Plot 示意圖

2.2 奈米裂縫的製作方法

SCE 元件中最困難的部份，便是奈米裂縫的製作。除了本文 1.3 節中 Canon 所提出的兩階段奈米裂縫成型法，在此也特別舉出目前幾種奈米裂縫的製作方法，包括金屬氧化法[2-3]、double-angle evaporation 法[2-4]、電遷移(electron migration)法[2-5]、電化學縮小(electrochemistry narrowing)法[2-6]、聚焦離子束(focused ion beam, FIB)法[2-7]與鈀氫化(palladium hydrogenation)法[2-10]。

2.2.1 金屬氧化法

利用金屬氧化法製作奈米裂縫，其製作流程如圖 2.3 所示。首先沉積厚度為 30 nm 的鈦薄膜在二氧化矽層上，並以微影技術及電漿蝕刻的方法將其圖形化(patterned)，如圖 2.3(a)的結構。接著對鈦薄膜的側壁進行陽極氧化，形成氧化鈦(TiO_x)的氧化層後，沉積第二道鈦薄膜其厚度同樣為 30 nm，並以 lift-off 的方式將光阻上的鈦薄膜移除。最後以硫酸加雙氧水蝕刻氧化鈦後便完成奈米裂縫的製作，而氧化鈦的厚度即為裂縫的寬度，其裂縫的掃描式電子顯微鏡影像圖如圖 2.4 所示。

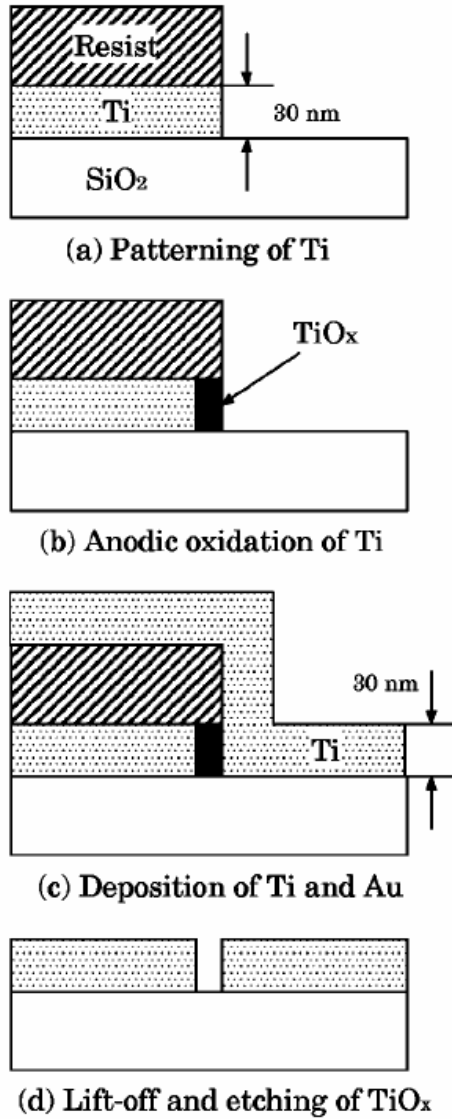


圖 2.3 利用金屬氧化法製作奈米裂縫的製程流程圖

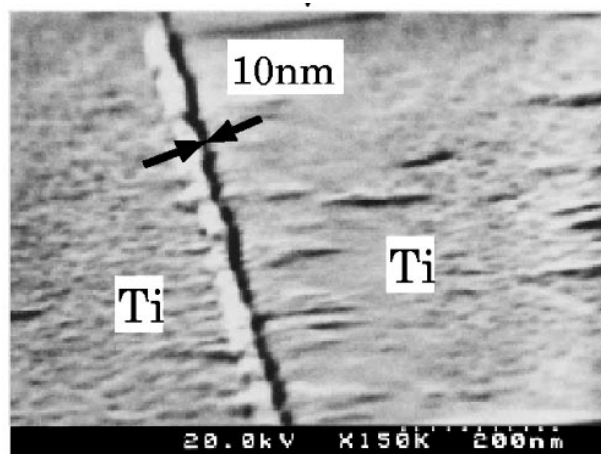


圖 2.4 利用金屬氧化法製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖

(Shingi Hashioka, Masato Saito, Eiichi Tamiya, and Hideki Matsumura, J. Vac. Sci. Technol. B, 21, 2937-2940(2003))

2.2.2 Double-angle evaporation 法

圖 2.5 為 Double-angle evaporation 法製作奈米裂縫的流程圖。利用電子束微影(electron beam lithography, EBL)製程設計圖案，並以電子束濺鍍法垂直於基材表面沉積第一道金屬薄膜，接著以另一個傾斜角度沉積第二道金屬薄膜，如此便可以產生一個奈米裂縫，如圖 2.5(e)所示。裂縫的寬度 w 遵循以下公式：

$$w = d_1 \tan \theta - d_2 \tan \theta \dots\dots\dots(2.6)$$

θ 為第二道金屬薄膜的沉積角度， d_1 與 d_2 分別為第一和第二道金屬薄膜的厚度。因此，只要控制沉積的角度與金屬薄膜厚度便可以得到不同的奈米裂縫寬度。圖 2.7 為 $d_1=75$ nm， $d_2=80$ nm 且 $\theta=45^\circ$ 的奈米裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖，由圖中可以發現最小的裂縫寬度約為 17 nm 與預計的 18.4 nm 相當接近。

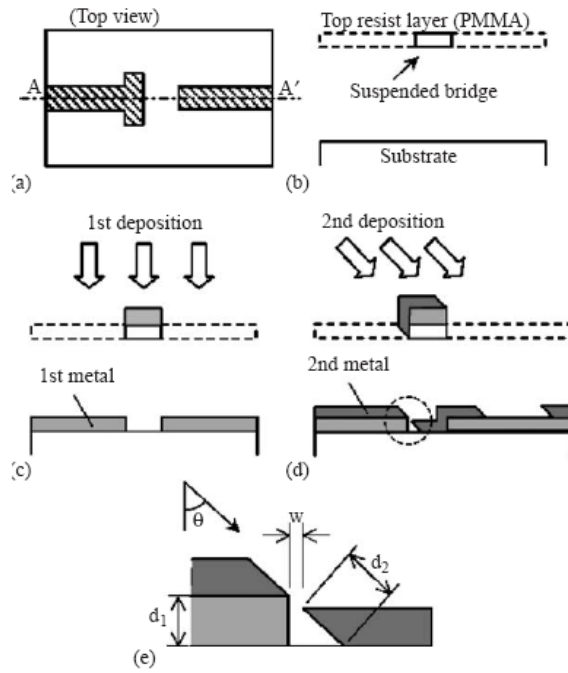


圖 2.5 利用 double-angle evaporation 法製作奈米裂縫的製程示意圖

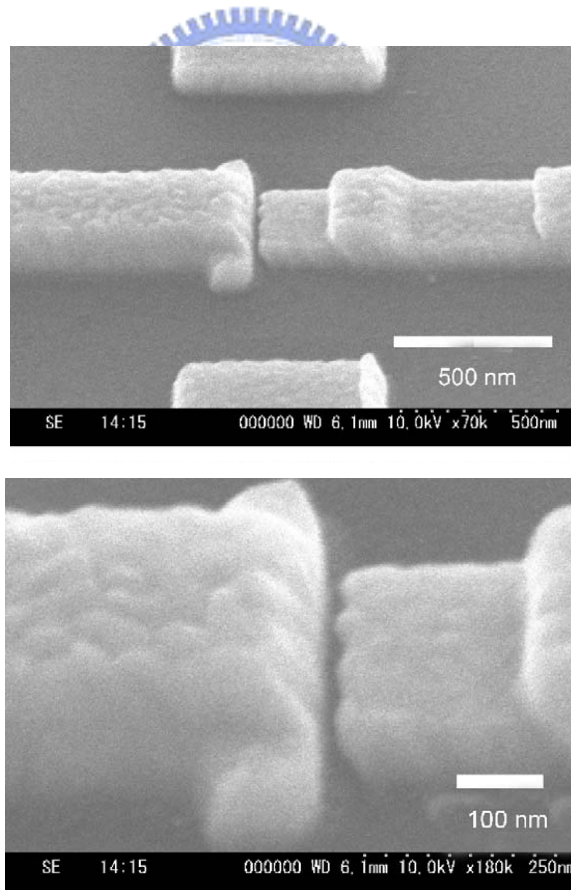
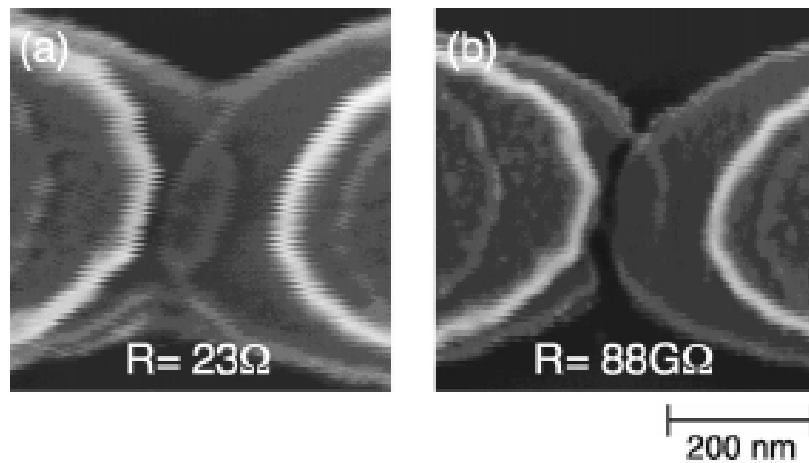


圖 2.6(a) 利用 double-angle evaporation 製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖，
與 (b) 裂縫區域放大圖

(Akinobu Kanda, Mitsuhiro Wada, Yoshihisa Hamamoto, Youiti Ootuka, Physica E, 29, 707-711 (2005))

2.2.3 電遷移(electron migration)法

所謂電遷移(electron migration)法，就是對一個金屬薄膜通入足夠的電流，電流流過金屬薄膜使得金屬原子發生電遷移現象而移動，最後導致金屬薄膜斷裂，奈米裂縫成型。圖 2.7(a)為厚度 10 nm 的金奈米線與 3.5 nm 的鉻奈米線部份重疊在一起的影像。當通入電流後奈米裂縫在兩條奈米線重疊的區域生成，如圖 2.7(b)所示，這是因為該區域的電阻最大，最容易發生電遷移的現象。



(a)

(b)

圖 2.7 利用電遷移法製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖

(a)電遷移前，與(b)電遷移後

(Hongkun Park, Andrew K. L. Lim, and A. Paul Alivisatos, Appl. Phys. Lett, 72, 301(1999))

2.2.4 電化學法縮小(electrochemistry narrowing)法

Kervennic[2-6]結合電子束微影製程與電化學的方法製作奈米裂縫。首先在二氧化矽基材上以電子束微影定義出兩個分開的白金電極，其間距約等為40~80 nm。接著在含0.1mole的 k_2PtCl_4 和0.5mol的 H_2SO_4 溶液中，通入方形訊號波(電壓值變化由-1.8V~0.7V，週期為400ms)，進行電極沉積(electrodeposition)，小於6 nm的白金奈米顆粒將會均勻的沉積在原本的電極上，使得電極間距逐漸縮小，最後形成原子級尺寸寬度的奈米裂縫。進行電極沉積的同時量測兩電極間的電流值，電流值越大表示裂縫寬度越小，因此藉著在不同的電流值下停止輸入電壓可以得到不同的裂縫寬度，裂縫的掃描式電子顯微鏡影像如圖2.8所示。

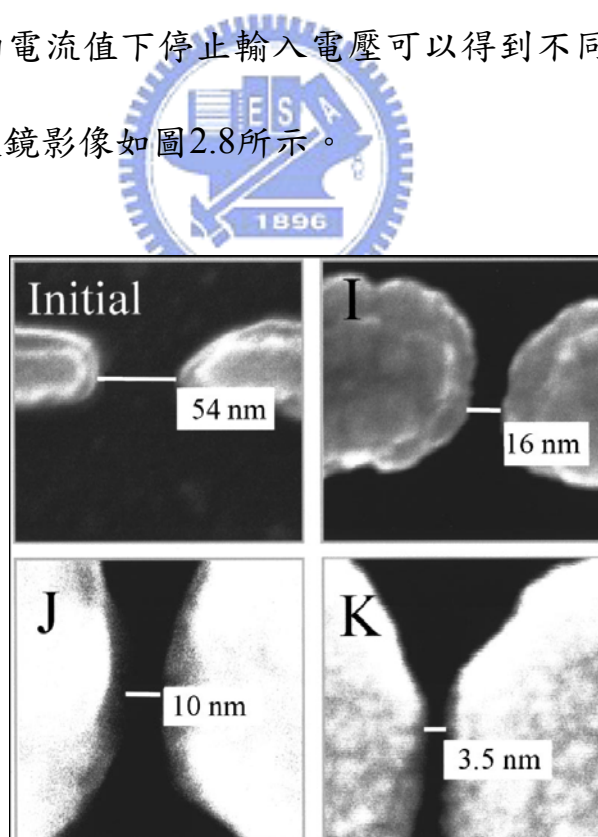


圖 2.8 利用電化學縮小法製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖，左上角為初始電極間距圖，I，J 和 K 分別為當量測到的電流值為 30 nA，60 nA 和 140 nA 時停止電極沉積的裂縫間距圖

(Y. V. Kervennic, H. S. J. Van der Zant, A. F. Morpurgo, L. Gurevich, and L. P. Kouwenhoven, Appl. Phys. Lett, 80, 321(2001))

2.2.5 聚焦離子束(focused ion beam, FIB)法

近年來聚焦離子束廣泛應用於學術研究與半導體產業上，主要的用途包括 TEM 試片的製作，奈米結構的觀察、量測和製作，積體電路元件修補工作以及光罩修復等。聚焦離子束通常以鎵(Ga)元素當作離子源，施加加速電壓後可得到高能量的鎵離子束，利用離子束的蝕刻功能便可以製作出寬度為奈米尺寸的裂縫。裂縫寬度則藉由離子束電流來控制，電流大小正比於離子束尺寸(beam spot size)，因此電流越小可以得到越小的裂縫寬度。圖 2.9 為利用聚焦離子束製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖。

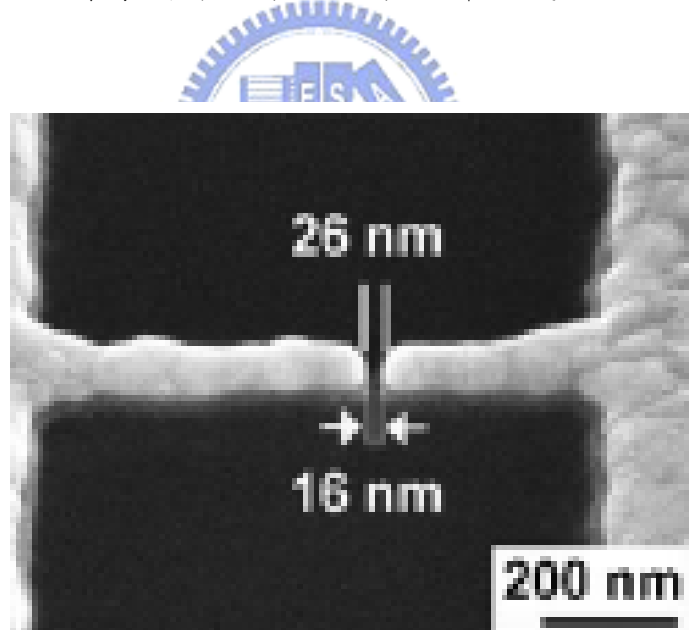


圖 2.9 利用聚焦離子束製作奈米裂縫之裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖。
(G. C. Gazzadi, E. Angeli, and P. Facci, Appl. Phys. Lett., 89, 173112(2006))

2.2.6 鈀氫化法

金屬或合金在一定條件下與氫氣反應後會產生所謂的氫脆化現象 (hydrogen embrittlement) 導致裂縫的生成，如圖 2.10 所示[2-8]。氫脆化的裂縫生成機制有相當多的解釋[2-9]，其中一個便是金屬在氫化後形成金屬氫化物(MeH_x)，由於晶格常數膨脹所產生的巨大應力所造成的。而所有的金屬-氫氣系統中，鈀最容易與氫氣反應生成氫化鈀(PdH_x)，利用鈀氫化原理可以製作出奈米尺寸的裂縫[2-10]。

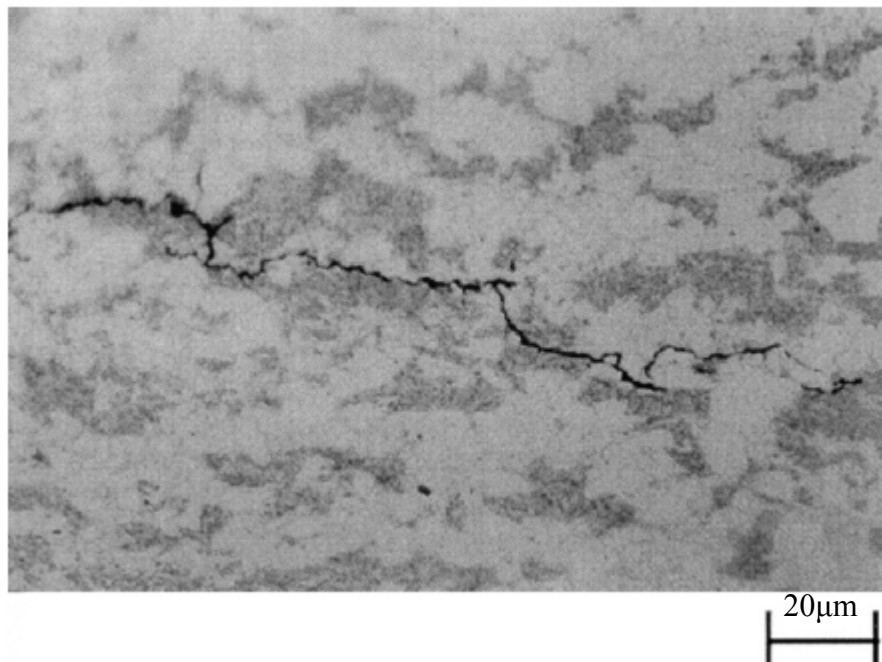


圖 2.10 利用金屬氫化原理製作的裂縫影像圖

D. Hardie, E.A. Charles, A.H. Lopez, *Corrosion Science*, 48, 4378 – 4385 (2006)

2.3 鈀氫化原理

金屬與氫反應生成金屬氫化物(MeH_x)的研究已經有相當久的一段時間，其中氫-鈀系統為最典型的一個例子。氫氣與鈀反應可分為四個步驟，首先氫分子吸附在鈀表面，然後氫分子分解成氫原子，接著氫原子擴散進入鈀晶格內部且與鈀產生化學鍵結形成氫化鈀(PdH_x)。由於鈀是 FCC 晶格排列，一般認為氫原子是佔據鈀的八面體(Octahedral)位置，而且氫與鈀在不同的溫度壓力下會有不同的成分組成，氫-鈀系統的壓力-組成-溫度曲線(P-C-T curve)如圖 2.11 所示。當氫濃度較低的時候，稱為 α 相。當氫濃度增加到一個臨界值後(α_{\max})會開始轉變成 β 相，此時為 α 和 β 兩相共存，如圖 2.3 中的水平線區域，氫濃度持續增加最後完全轉變成 β 相。 α 相表示僅有少部份鈀的八面體位置被氫原子佔據，其晶格常數為 3.89\AA [2-11]； β 相則大部分鈀的八面體位置都被氫原子所佔據，其晶格常數為 4.025\AA [2-11]。因此由 α 相轉變成 β 相晶格常數膨脹約 3.3%，相當於體積膨脹 11%，如此大的體積膨脹會在鈀晶格內生成很大的應力，造成機械性質的不穩定性，而通常鈀晶格將以裂縫的形式將此應力釋放。

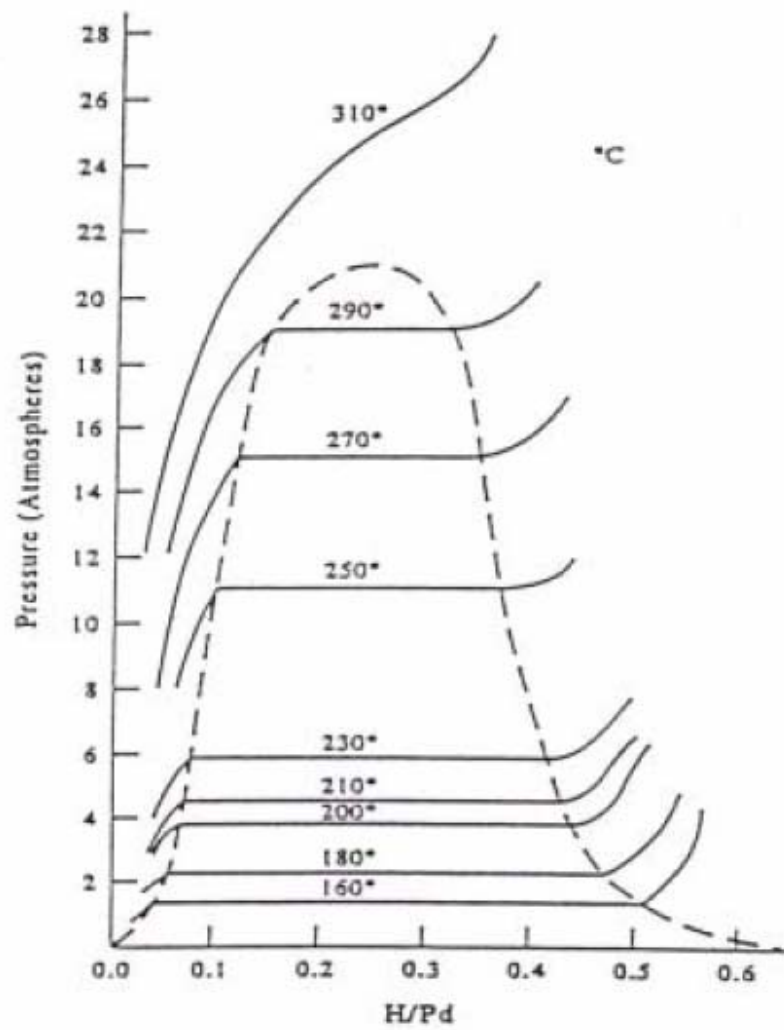


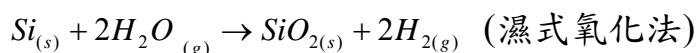
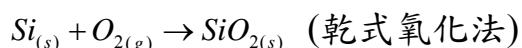
圖 2.11 氫-鈀系統的壓力-組成-溫度曲線圖
 (Lewis, F. A. The Palladium Hydrogen System, Academic Press, London (1967))

第三章 儀器介紹

3.1 製程儀器

3.1.1 氧化擴散爐管(oxidation & diffusion furnaces)

一般以熱氧化的方式在矽晶片上成長二氧化矽，共分為兩種方法，乾式氧化與濕式氧化法。兩者間的差別在於乾式氧化與濕式氧化法分別以氧氣和水氣跟矽晶片產生氧化反應，其化學方程式如下所示。



雖然乾式氧化法所需的溫度較高(>1000⁰C)，且製程時間較長，但成長的二氧化矽薄膜缺陷較少，品質較佳，因此本實驗採用乾式氧化法在矽晶片上成長二氧化矽薄膜當作絕緣層，所使用的氧化擴散爐管為 LINDBER 出品，編號 55667。

3.1.2 微影製程


利用技術已相當成熟的半導體微影製程，經過HMDS、上光阻、軟烤、曝光、顯影與硬烤等步驟後，定義出電極和條狀鈹薄膜電子發射源的圖型(pattern)。HMDS是以氣相塗蓋在基材(二氧化矽)上，主要是為了增加光阻與基材間的附著力。光阻為正光阻(FH6400)以旋轉塗佈(spin coating)的方式塗佈到基材上。曝光機的型號為Karl-Suss MA-4。軟烤和硬烤的目的則分別

是，去除光阻大部分溶劑，增加和基材的附著力，以及使光阻中的樹脂成分硬化增加穩定性。

3.1.3 電子槍蒸鍍系統 (dual e-gun evaporation system)

本實驗利用蒸鍍(Evaporation)的方式沉積金屬薄膜，儀器型號為 ULVAC EBX-10C。所謂蒸鍍是指在高真空的環境下，將所要蒸鍍的材料利用電阻或電子束加熱，到達熔化溫度後使原子蒸發，並附著在基板表面上的一種鍍膜技術。

3.1.4 聚焦離子束



一般的聚焦離子束通常包括了離子束與電子束，離子束主要的功能為蝕刻與沉積，電子束則作為電子顯微鏡之用。本實驗所使用之聚焦離子束型號為 FEI Nova 200，其離子源為鎔液態金屬離子源，加速電壓為 5~30 kV，解析度 7 nm。電子源為熱場發射式，加速電壓為 0.5~30kV，解析度 1.5 nm。本實驗利用鎔離子束來蝕刻出寬度為奈米等級的裂縫，並同時拍下裂縫之掃描式電子顯微鏡影像圖。

3.1.5 微波電漿化學氣相沉積系統(microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)

一般的微波電漿系統如圖 3.1 所示。微波能量供應器 (microwave power supply) 主要的功能是提供一個穩定、可改變輸出功率且頻率固定(2.45GHz)的微波源。微波產生後以導波管將其導入腔體內，激發腔體內部的氣體後產生電漿。輸出的能量無法被氣體完全吸收，因此會有所謂的反射功率產生，而循環器 (circulator) 可以將過大的反射功率導引至 dummy load，避免微波電源供應器損壞。輸出功率及反射功率錶 (incident and reflected power meter) 的主要功能是顯示微波電源供應器的實際輸出功率以及反射功率。本實驗主要是利用微波電漿化學氣相沉積系統所產生的氫電漿對試片進行表面改質，而儀器的型號為 ASTeX PDS-17 System。

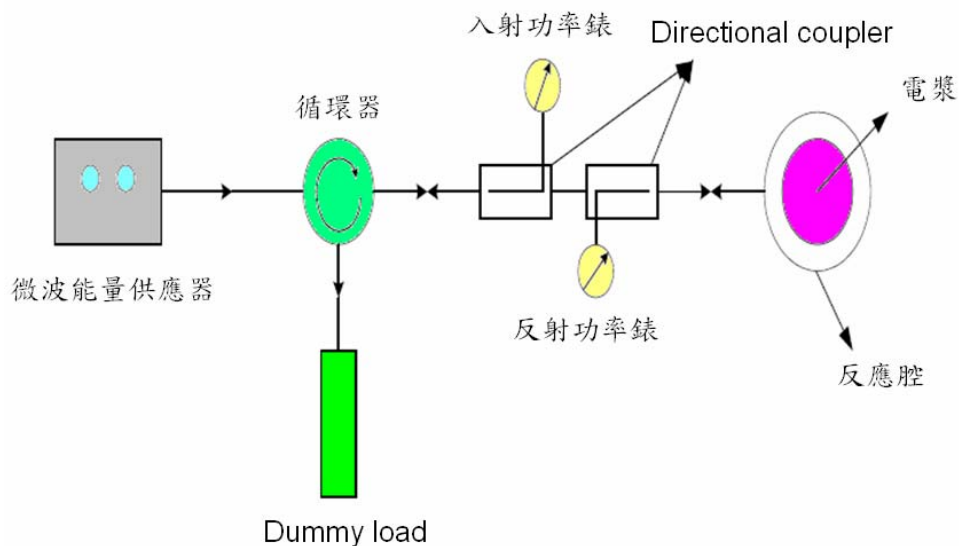


圖 3.1 微波電漿能量供應系統

3.1.6 高壓氫化系統

圖 3.1 為高壓氫化系統的外觀，主要是由真空幫浦、真空計、溫控器、氣體管路、加熱爐、三個手動閥與兩個試片槽所組成。工作原理如下：首先將欲作氫化處理的試片放到 2 號試片槽內，並利用銅環與螺絲將其鎖緊密封(避免氫氣外洩)，同時以加熱爐加熱。關上 2 號與 3 號手動閥，打開 1 號手動閥，讓幫浦將氣體管路與槽內的氣體抽走，壓力保持在 2×10^{-3} torr。接著關上 1 號與 3 號手動閥並通入氫氣，如果氫氣壓力大於目標值，打開 1 號手動閥讓幫浦把氫氣抽走以減小壓力；反之，如果氫氣的壓力小於目標值則持續通入氫氣以增加壓力。經過不斷嘗試當壓力到達設定的目標(1 號手動閥關上的狀態)且 2 號試片槽也加熱爐內持溫 20 min 後，便可以打開 3 號手動閥，開始進行氫化的製程。要注意的是打開 3 號手動閥後由於整體的體積變大，壓力會下降，因此必須做 3 號手動閥打開前與打開後的壓力對照表，例如在 300°C 下，3 號手動閥打開前的壓力為 30.6atm，打開後則為 20atm，而後者是真正氫化處理的氫氣壓力值。

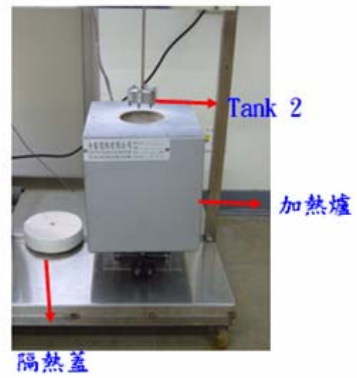


圖 3.2 高壓氫化機台

3.2 分析儀器

3.2.1 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

本實驗中所使用的場發射掃描式電子顯微鏡主要有三個來源，除了 FIB 內建的場發射掃描式電子顯微鏡之外，另外兩個機台的型號分別為 JOEL JSM 6500F(熱場發射式)與 JOEL JSM 6700F(冷場發射式)。

傳統掃描式電子顯微鏡是利用電子槍產生電子束，經過一組磁透鏡聚焦，用遮蔽孔徑選擇電子束的尺寸後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擷取二次電子或背向散射電子成像。傳統的熱游離掃描式電子顯微鏡，其電子能量散佈約為 2 eV，解析度較差。場發射掃描式電子顯微鏡的電子束來源為由尖銳的陰極尖端(通常為鎢)在高電場作用下，藉由場發射原理射出，其電子能量散佈僅為 0.2 - 0.3 eV，因此有相當好的解析度(可高達1 nm以下)。

場發射掃描式電子顯微鏡又可分為熱場發射式與冷場發射式。熱場發射式電子槍是在1800K溫度下操作，因此不會有氣體分子吸附在針尖表面而降低電流的現象，免除了針尖flashing的需要。冷場發射式最大的優點為電子束直徑最小，亮度最高，因此影像解析度最佳。

3.2.2 原子力顯微鏡(AFM)

型號為Veeco Dimension 5000 Scanning Probe Microscope (D5000)。圖3.3為AFM的工作原理示意圖，探針貼近試片表面時，探針與試片之間的作用力大小反應於懸臂的形變上，導入雷射光束以偵測懸臂的形變量，經過放大電路轉成電壓訊號後，利用回饋電路，使作用力在掃描過程中維持固定，而記錄掃描器Z軸的變化，便可以得到等作用力的高度輪廓，加以X-Y掃描器做探針-試片間相對性位移，即描繪出試片微區的表面形貌。經由表面形貌數據的統計，可以計算出表面粗糙度、粒徑大小等參數。

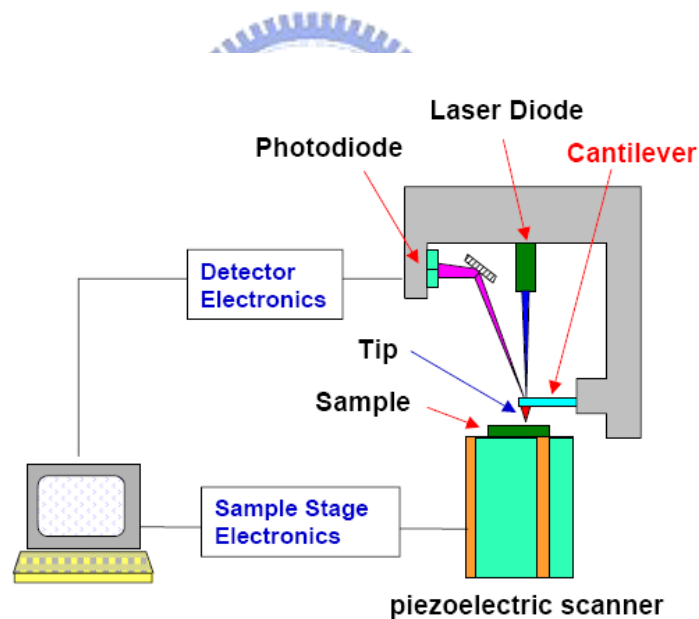


圖 3.3 AFM 的工作原理示意圖

3.2.3 高解析度 X 光繞射儀(HRXRD)

型號為Bede，D1。在本實驗中所要分析的試片為小於30 nm的薄膜結構，因此採用的掃描方式為低掠角X光繞射法。X 光對材料的穿透深度與 $\sin\theta / \mu$ 成正比， θ 為X光的入射角， μ 是材料的線吸收係數，若 $1/\mu$ 值遠超過薄膜的厚度，在這種情況下所測得之繞射訊號，薄膜僅佔有很低的比例，甚至會被基板散射所產生的訊號所遮掩。因此，當待測物為薄膜結構時，為了能獲得較佳的結果，必須利用低掠角X 光入射法來增強薄膜的繞射訊號，如圖3.4 所示。在進行此項量測時，X光入射角很小(本實驗皆為0.5度)，而且入射角必須固定，靠偵測器的轉動來擷取繞射訊號。由於入射角很小因此大部分的訊號皆來自薄膜內部。

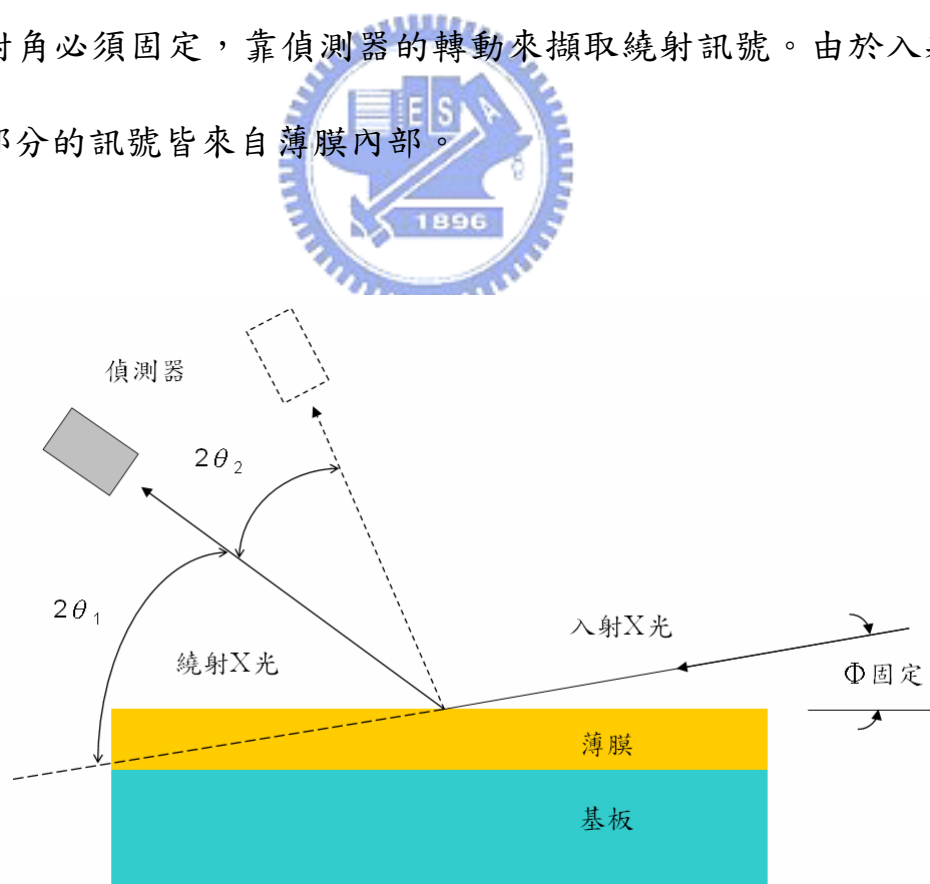



圖3.4 低掠角X光繞射法示意圖

3.2.4 X 光光電子能譜術

本實驗所使用的 X 光光電子能譜術儀器型號為 Thermal VG350，主要是用來分析試片經過氫電漿表面改質後所產生的化學變化。

3.2.4.1 X 光光電子能譜術的原理

X 光光電子能譜術的基本原理為光電效應，利用 X 光照射固態材料表面可以發射出光電子，由電子能量分析器偵測光電子的動能，推算出此光電子的束縛能(binding energy)，進而研判發射光電子之原子的元素種類與化學態。圖 3.5 為光電子產生原理的示意圖，以能量大於內層 Z 軌域電子束縛能的 X 光照射原子，則 Z 軌域的電子會被游離成自由電子，即所謂的光電子，其動能(E_{ph})可表示成：


$$E_{ph} = h\nu - E_z \dots\dots\dots(3.1)$$

其中 h 與 ν 分別為普朗克常數以及 X 光頻率。若是光電子發射自固態表面，則必須考慮材料的功函數(work function, ϕ)，公式 3.1 修正為：

$$E_{ph} = h\nu - E_z - \phi \dots\dots\dots(3.2)$$

由於每個元素都有特定的電子束縛能， E_{ph} 也將隨元素種類的變化而不同，所以偵測光電子動能可以判斷出試片的元素種類。

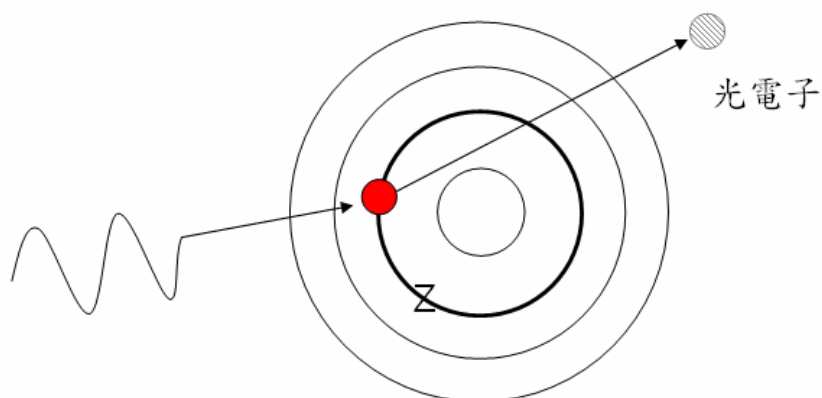


圖3.5 光電子產生原理的示意圖

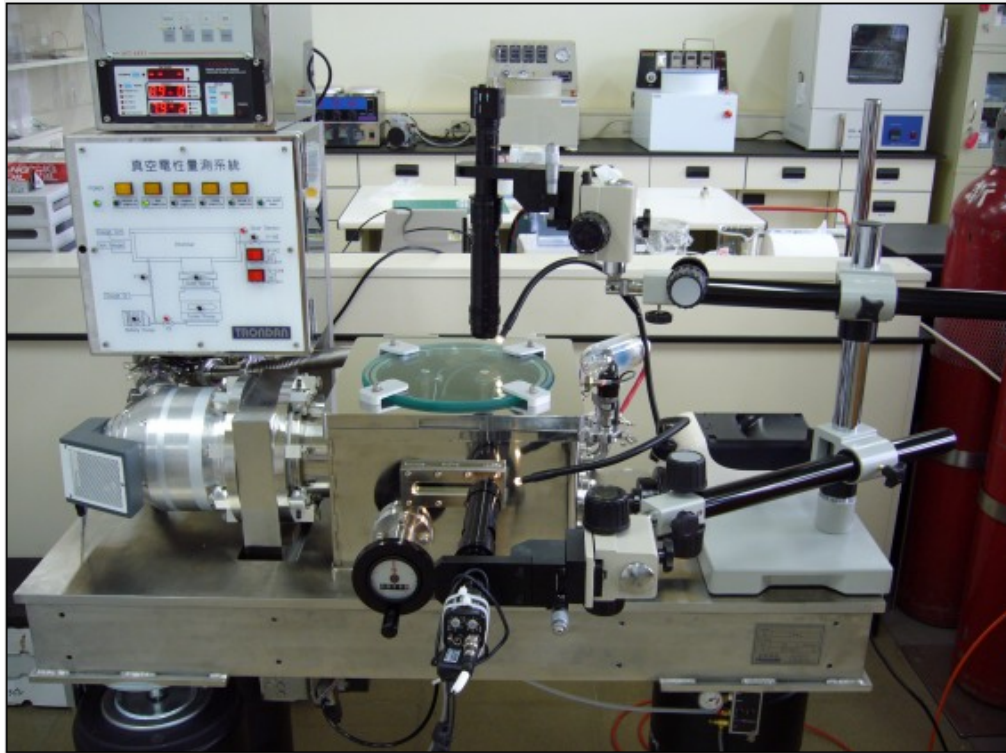
3.2.4.2 化學位移

化合物中的原子因其價電子參與造鍵而有電子交互傳輸的現象，所以就單一原子而言不呈電中性的狀態，陰電性強的元素因此具有負電荷，相反的，陰電性弱的元素則具有正電荷。內層電子受此靜電場的影響使能階產生了變化，帶正電荷的原子將導致其光電子動能減少，即內層電子束縛能變大；反之帶負電荷的原子將導致其光電子動能增加，即內層電子束縛能變小。

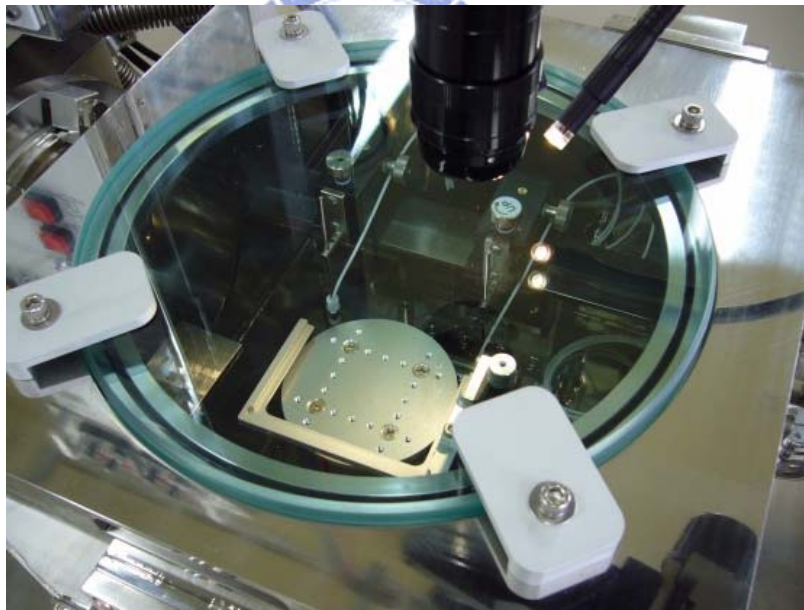
3.2.5 真空電性量測系統

圖 3.6 為真空電性量測系統，主要包括真空腔體、真空幫浦、真空計以及電源供應器。真空腔體內的真空度可達到 8×10^{-6} 。電源供應器的型號為 Keithley 237，其量測解析度為 10fA，10 μ V，最大的量測電流和電壓分別為 10mA 與 1100V，另外由 Labview 軟體所寫的介面控制程式，可以控制定電壓量測電流或改變電壓量測電流以得到所謂的電流-電壓曲線(I-V curve)。利用真空電性量測系統可以量測本研究中 SCE 元件的場發射電流。至於 SCE 元件點亮實驗所使用的電源供應器其型號為 MATSUSADA, AU-10R6，最高可以輸出 10KV 的電壓，而最小的量測電流為 0.01mA。





(a)



(b)

圖 3.6 真空電性量測系統(a) 真空腔體與真空幫浦，與(b) 真空腔體內部圖

第四章 FIB(focused ion beam)製作奈米裂縫與 SCE 元件

4.1 緒論

利用 FIB 製作奈米裂縫具有許多優點，包括裂縫位置容易控制、裂縫準直、操作方便而且快速，因此 FIB 為研究 SCE 元件場發射特性相當有力的工具。本實驗利用 FIB 製作不同裂縫寬度之 SCE 元件，比較其電子場發射特性，並且探討元件經過氫電漿表面改質後場發射特性的變化。

4.2 元件結構與製作流程

以 FIB 製作 SCE 場發射元件其製作流程圖如圖 4.1 所示。首先使用高溫爐管在矽基板上成長一層約 150 nm 的二氧化矽薄膜作為絕緣層，並利用電子槍蒸鍍技術連續沉積鈦和白金薄膜當作電極。鈦薄膜主要的目的是當作接著層以增加附著性其厚度約為 5 nm，白金電極則約為 10 nm。電極部份又分為陰極和閘極，兩電極中間為交叉梳型結構如圖 4.2 所示。同樣再利用電子槍蒸鍍技術沉積九個厚度約為 30 nm 的條狀鈮薄膜陣列，跨接於兩交叉電極之間。接著以 FIB 在交叉電極間的條狀鈮薄膜上蝕刻出寬度為 30 nm ~ 90 nm 的奈米裂縫，形成所謂的電子發射源(emitters)，便完成 SCE 元件的製作。以上所有結構包括電極的圖型和條狀鈮薄膜的位置皆是由微影製程來加以控制。另外，閘極相對於陰極為輸入正電壓的一端，因此場發射電子將由靠近陰極端的鈮薄膜射向靠近閘極端的鈮薄膜，場發射電子被靠近閘極端的鈮薄膜吸收後形成薄膜電流(I_f)，即本實驗中所量測到的場發

射電流。最後，將上述 SCE 元件作氫電漿表面改質的工作，比較氫電漿處理前後場發射特性的變化。



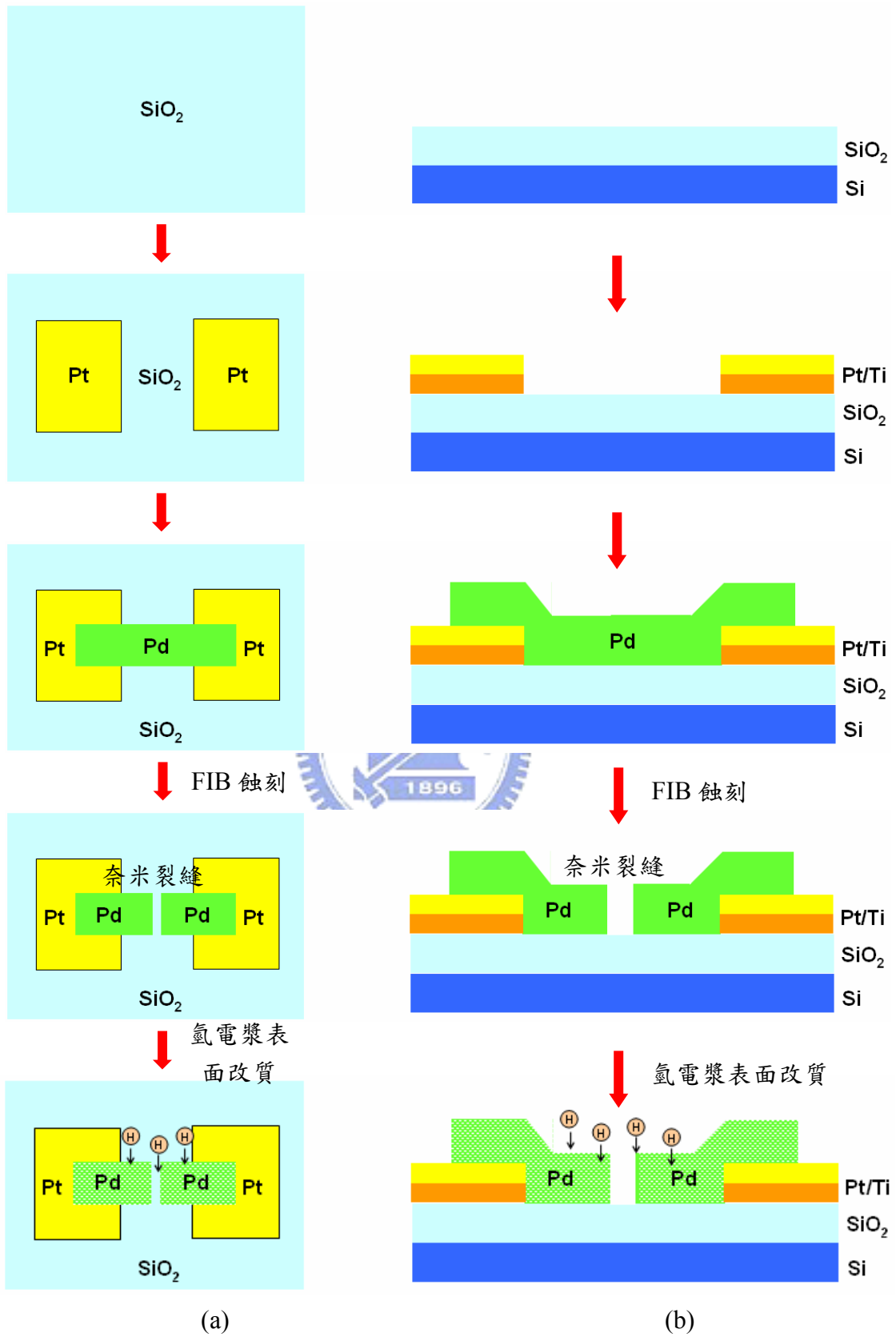
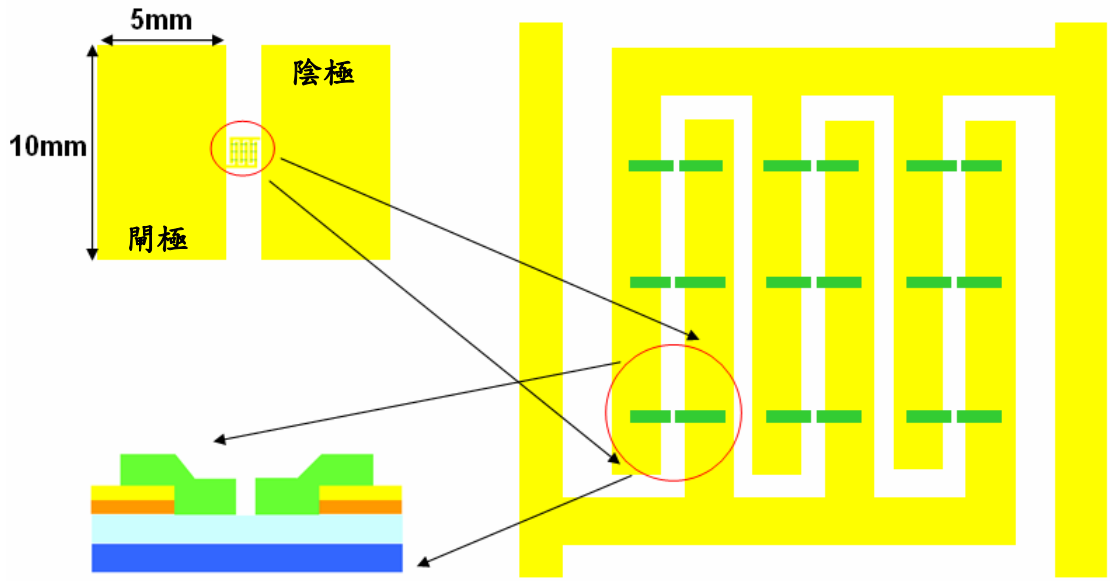
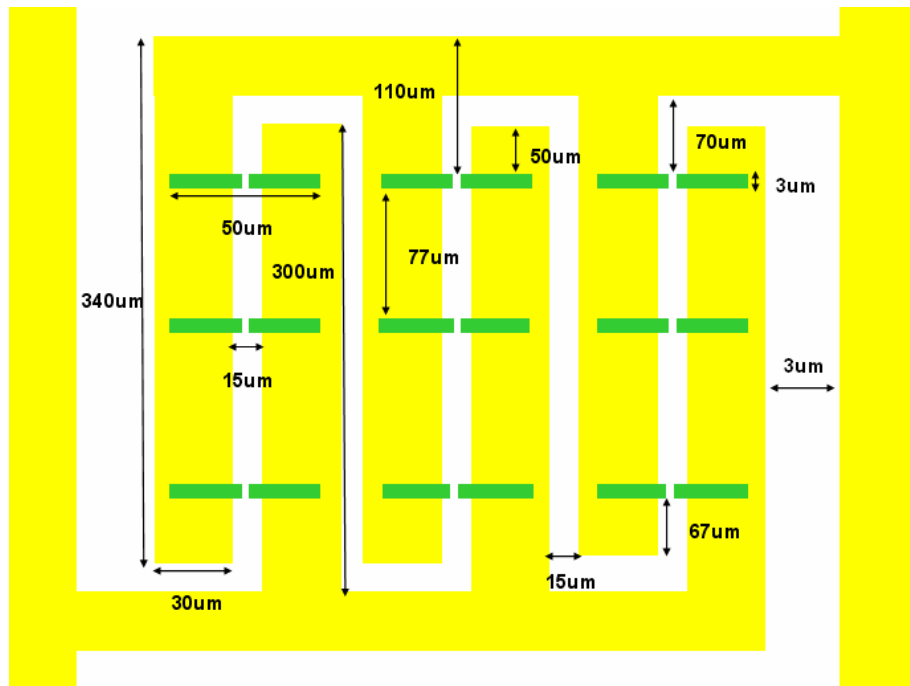


圖 4.1. 利用 FIB 製作 SCE 場發射元件之製作流程圖
(a)俯視圖，(b)側視圖



(a)



(b)

圖 4.2 利用 FIB 製作 SCE 場發射元件之結構圖 (a) 結構示意圖，與(b) 交叉電極尺寸

4.3 不同裂縫寬度之比較

圖 4.3 為條狀鈇薄膜橫跨在兩交叉電極之間的掃描式電子顯微鏡影像圖，利用 FIB 在交叉電極間的鈇薄膜上蝕刻出奈米裂縫 (如紅色虛線所示) 且裂縫將條狀鈇薄膜分成兩個不連續的部分，如此便完成一個 SCE 元件。本實驗中藉著聚焦離子束能量的不同加以控制裂縫成型的寬度，圖 4.4 為不同裂縫寬度的掃描式電子顯微鏡影像圖，可以清楚地觀察到裂縫斷面平滑且準直，其場發射 I-V curve 如圖 4.5(a)所示。由圖 4.5(a) 可以看出裂縫寬度為 30 nm 及 90 nm 的 SCE 元件驅動電壓(turn on voltage)分別約為 60 V 與 160 V，前者比後者少了約 100 V，這個現象可以從基本的場發射理論來解釋，當裂縫寬度越小，電子發射源受到施加在裂縫另一端電場的影響越大，即所謂的有效電場越強[4-1]，造成鈇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逃逸至真空。因此裂縫為 30 nm 的 SCE 元件可以在較低的驅動電壓下使電子發生場發射的現象。

根據圖 4.5(a)的 I-V curve 所繪出的 F-N Plot 如圖 4.5(b)所示，可以清楚看出裂縫寬度為 90 nm 及 30 nm 的 F-N Plot 皆呈現良好的線性關係，因此可以證明量測到的電流值遵循 Fowler-Nordheim emission current，即所謂的電場引致穿遂電流。另外，場強因子(field enhancement Factor, β) 正比於 F-N Plot 直線斜率負值的倒數，而經過換算之後 90 nm 及 30 nm 兩條直線的斜率分別為-2253 與-122，因此 30 nm 電子發射源其 β 值比 90 nm 大了約 18

倍，藉此也可解釋 30 nm 電子發射源相較於 90 nm 的電子發射源有較小的
驅動電壓。

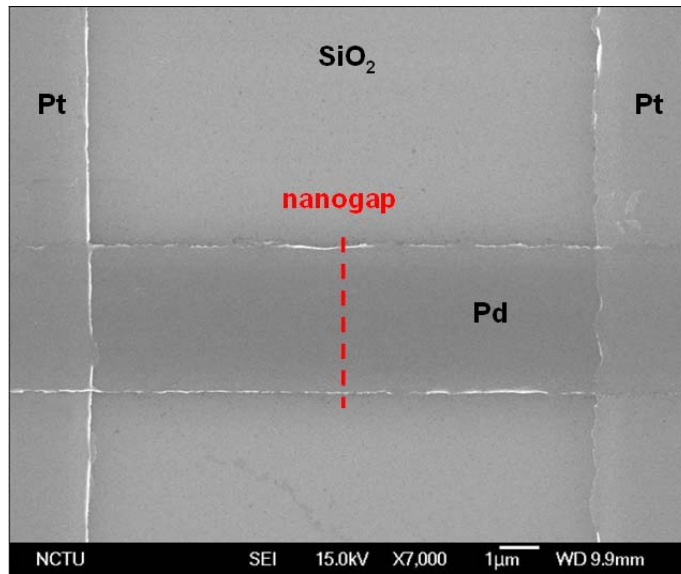


圖 4.3 利用 FIB 蝕刻奈米裂縫前的掃描式電子顯微鏡影像圖

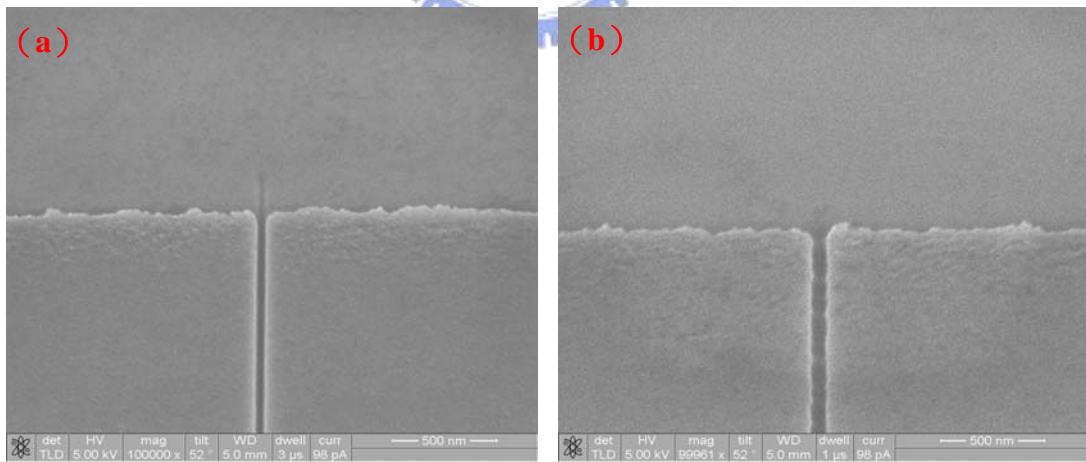
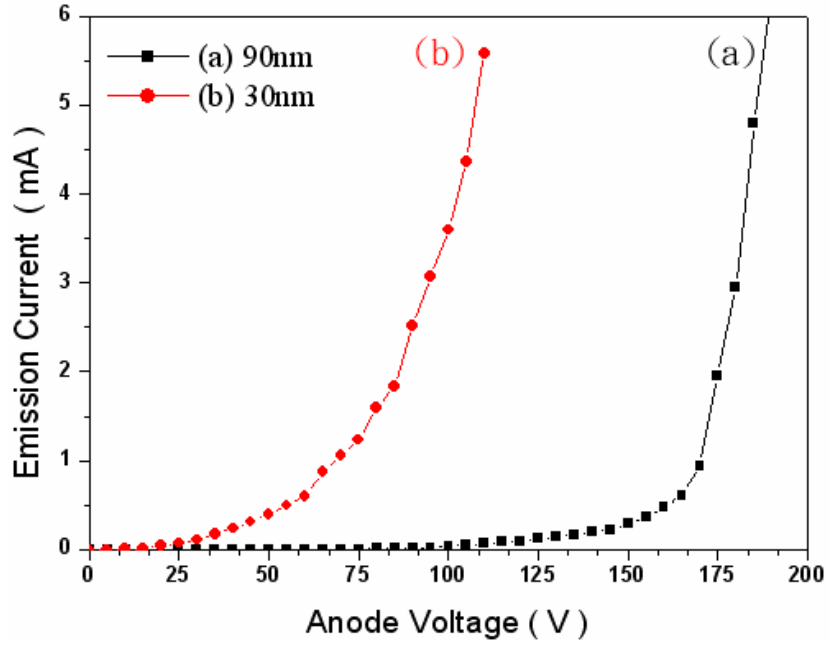
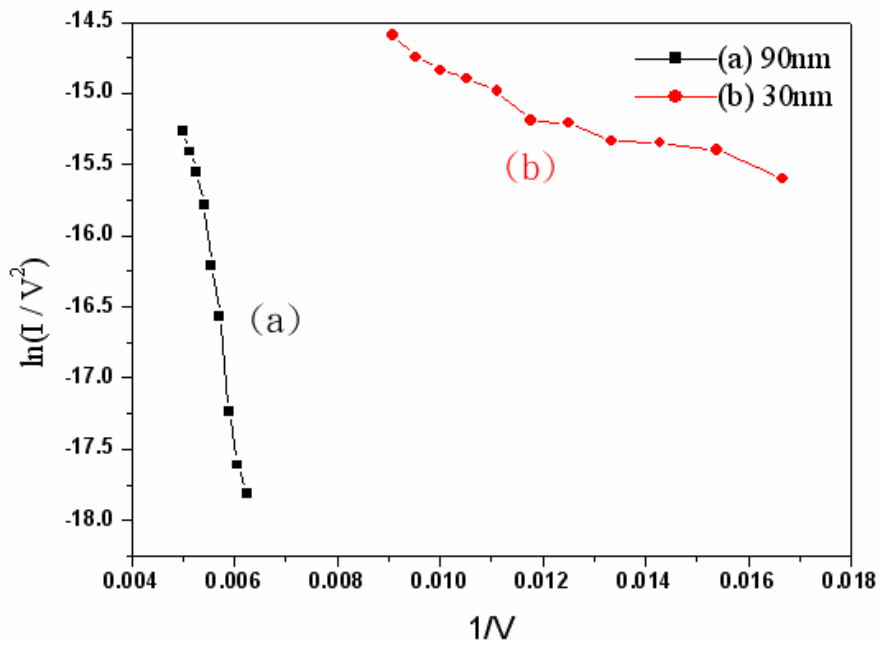


圖 4.4 不同裂縫寬度之掃描式電子顯微鏡影像
(a) 30 nm ， (b) 90 nm 。



(a)

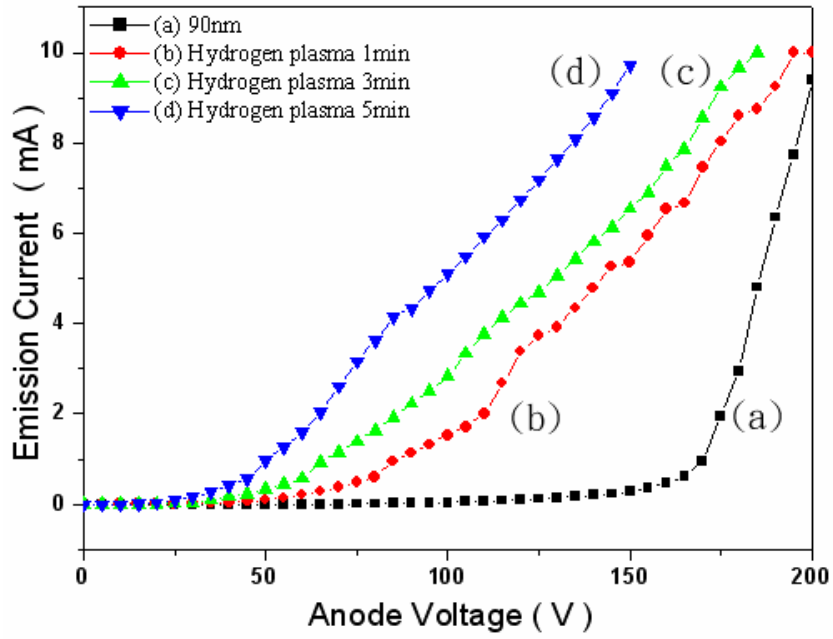


(b)

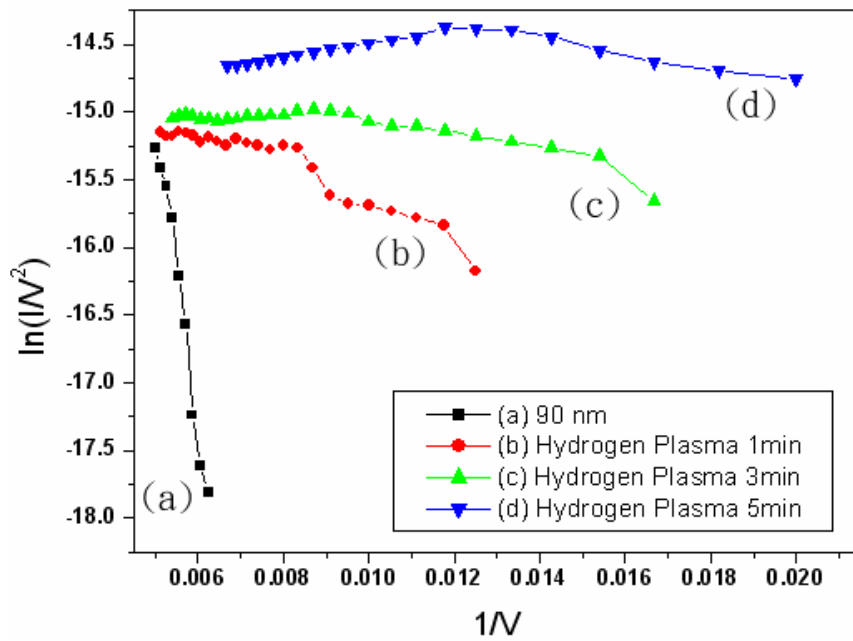
圖 4.5 裂縫寬度分別為 90 nm 與 30 nm 之場發射特性
(a) I-V curve ， 與(b) F-N Plot

4.4 氫電漿表面改質對 SCE 元件場發射的影響

將裂縫寬度為 90 nm 的元件在壓力 30 torr，溫度 300⁰C，電漿功率 800 W 的條件下進行氫電漿表面改質處理 1、3 和 5 min 之後的場發射 I-V curve 及 F-N Plot 如圖 4.6 所示，三者的驅動電壓分別約為 80V、60V 與 50V，可見隨著氫電漿處理時間的增加，驅動電壓有越來越低的趨勢，甚至在經過氫電漿處理 5 min 後，其驅動電壓已經比裂縫寬度為 30 nm 的還來得低。在元件的製作上，越小的奈米裂縫其製程勢必越困難，穩定性也會越差，而本實驗發現利用氫電漿表面改質，即使在較寬的奈米裂縫下也可以達到低驅動電壓的效果。除此之外，經過氫電漿表面改質處理與沒有經過任何處理的場發射 I-V curve 有些相異之處，前者在開始產生穿隧電流之後的曲線不規則且斜率較低；後者曲線平滑且斜率較高，這些現象的解釋將會在下一節討論。



(a)



(b)

圖 4.6 90 nm 的裂縫經過氫電漿表面改質 1、3、5 min 後之場發射特性

(a) I-V curve ，與 (b) F-N Plot

4.5 氫電漿表面改質影響 SCE 元件場發射特性的因素

影響場發射的因素有相當多，包括材料的功函數、量測時的溫度、材料本身是否有吸附物、電場的分布、表面電荷及幾何結構效應(geometric structure effect)等。通常影響場發射的不會只有單一因素，而是由許多因素共同組成(雖然大部分因素背後的物理意義都將回歸到功函數變化與電場分布)，以下將藉由一些材料分析數據以及蒐集到的文獻理論來探討氫電漿表面改質後對場發射特性的影響。

4.5.1 幾何結構效應

圖 4.7 為經過氫電漿表面改質 5 min 後 90 nm 電子發射源的掃描式電子顯微鏡影像圖，其表面形貌由原本的平滑準直轉變成鋸齒狀曲線，可見氫電漿確實在裂縫上產生物理性離子轟擊 (ion bombardment)，此時的電子發射源部份區域形成尖端，施加的電場在這些尖端的地方較集中使得真空位能壁變薄且驅動電壓降低。這種幾何結構的改變造成電場分部的變化就是所謂的幾何結構效應，而場強因子(β)為直接反應幾何結構影響的證據， β 值越大代表越容易發生場發射。由圖 4.3(a)的 F-N Plot 可以算出未作氫電漿表面改質及氫電漿表面改質 1 min、3 min 與 5 min 過後的 β 值比約為 1 : 16 : 51 : 118，可見隨著氫電漿處理時間的增加其 β 值會變大。

經過氫電漿表面改質後的 I-V Curve，在開始產生穿隧電流之後的曲線較不規則且斜率比未做處理的還低。這個現象可以解釋為未作氫電漿處理

的電子發射源其表面相當平滑且準直，當操作電壓大於驅動電壓後會引發全面性的穿隧電流，導致所偵測到的電流呈現線性急速增加；然而經過氫電漿改質後的電子發射源變成鋸齒狀分布，其電場集中在局部尖端區域造成穿隧電流在這些區域先產生，而其他區域則需要更大的電場才能產生穿隧電流，因此所偵測到的電流曲線較不規則且平緩增加。

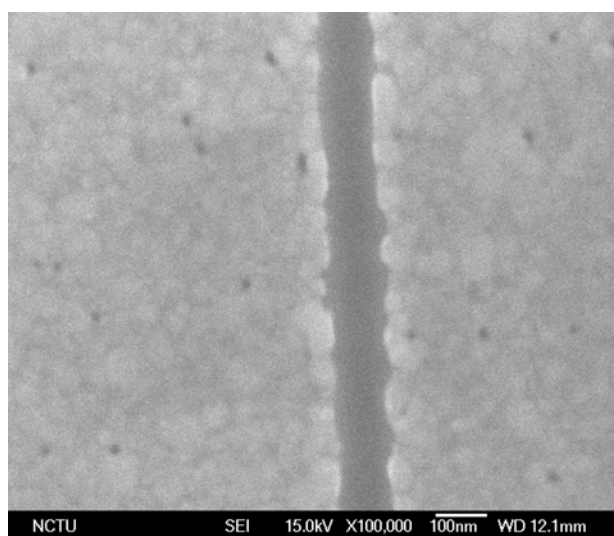


圖 4.7. 90 nm 電子發射源經氫電漿表面改質 5 min 後的掃描式電子顯微鏡影像。

4.5.2 氫化鈀(PdH_x)的功函數變化

厚度為 30 nm 的鈀薄膜其未做任何處理與經過氫電漿表面改質 1、3 與 5min 後的 ESCA 能譜圖如圖 4.8 所示，可以清楚看出隨著氫電漿處理時間的增加，鈀(3d)的譜峰有往高束縛能(binding energy) 偏移的現象，這表示在氫電漿處理過程中氫與鈀形成化合物，其價電子參與造鍵而有電子交互傳輸的現象[4-2]。同樣的試片其掠角 XRD 圖譜如圖 4.9 所示，鈀(111)譜峰隨著氫電漿處理時間的增加往低角度偏移，而根據布拉格定律當譜峰往低角度偏移表示晶格常數膨脹，此晶格常數膨脹是因為經過氫電漿處理之後，大量的氫原子與鈀薄膜反應所造成的。綜合 ESCA 與 XRD 的結果分析說明了鈀薄膜在經過氫電漿處理後，鈀與氫之間產生化學鍵結形成氫化鈀，且根據 Eastman[4-3]的說法一旦氫化鈀形成，在室溫下將穩定存在。

金屬原子在吸附氣體原子後會形成新的表面位能，此時金屬的功函數將重新作修正調整[4-4]。根據 R. Dus 和 E. Nowicka [4-5]的說法，當氫和過渡金屬如鈀、鈦、鈳和鈮反應形成氫化物(hydrides)時，會有提高表面位能進而降低功函數的現象。因此，SCE 元件在經過氫電漿表面改質後，鈀電子發射源與氫反應生成氫化鈀，而氫化鈀相對於鈀有較低的功函數，使得 SCE 元件的驅動電壓降低。

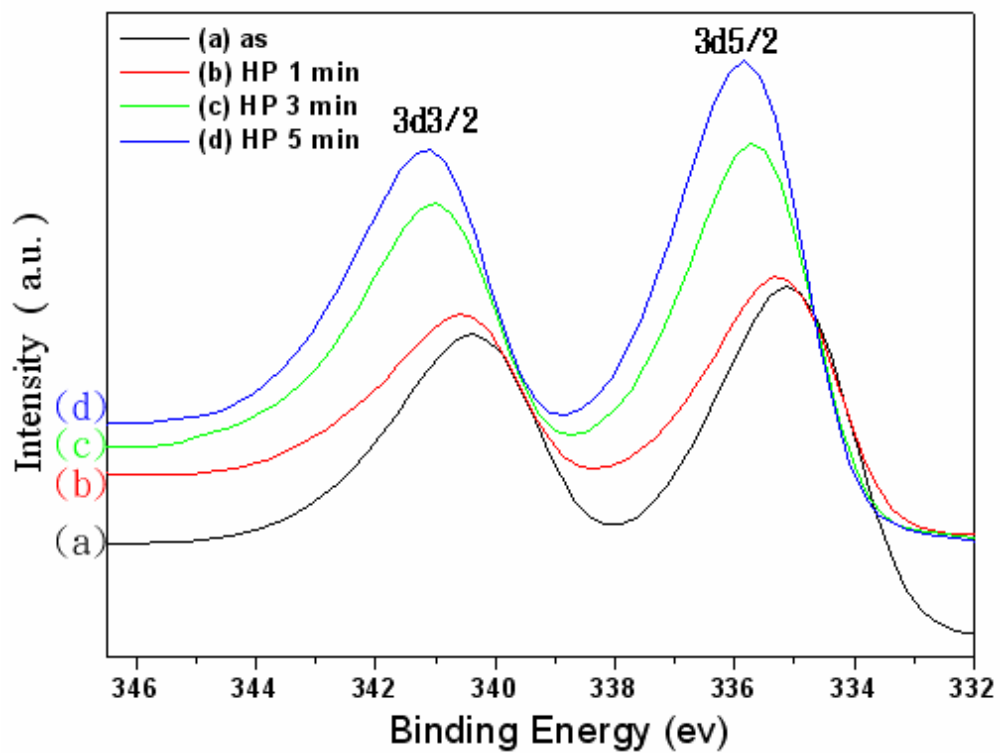


圖 4.8 鈦薄膜經過氫電漿表面改質後的 ESCA 能譜圖



+

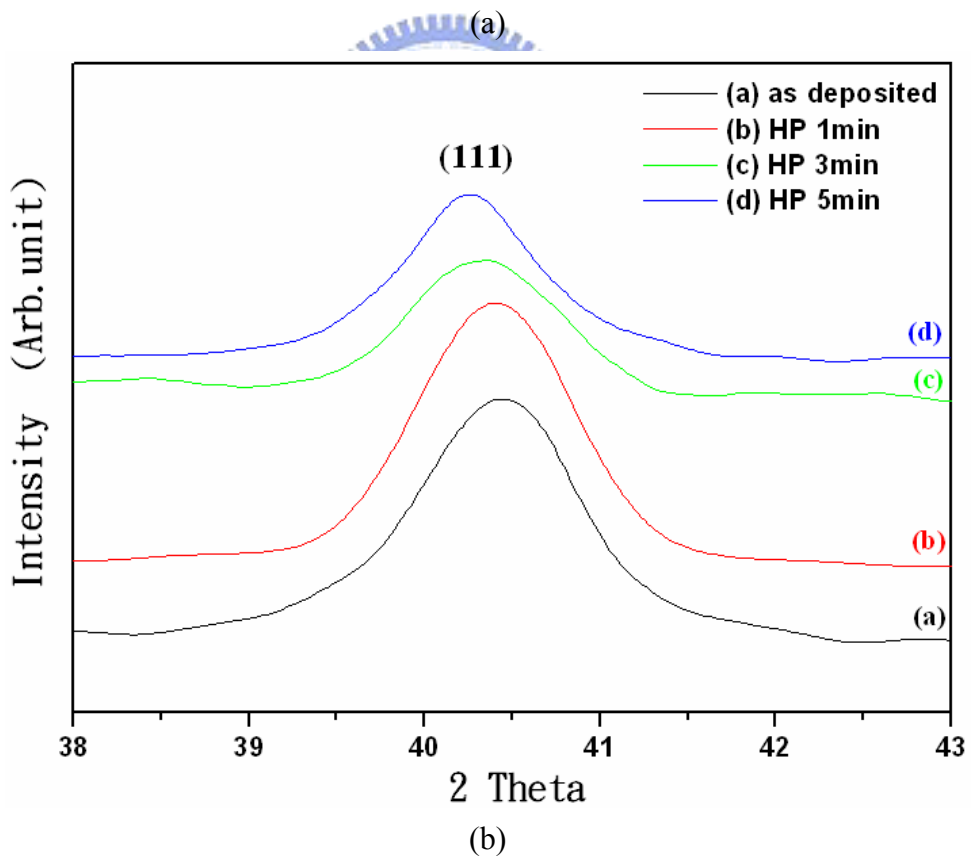
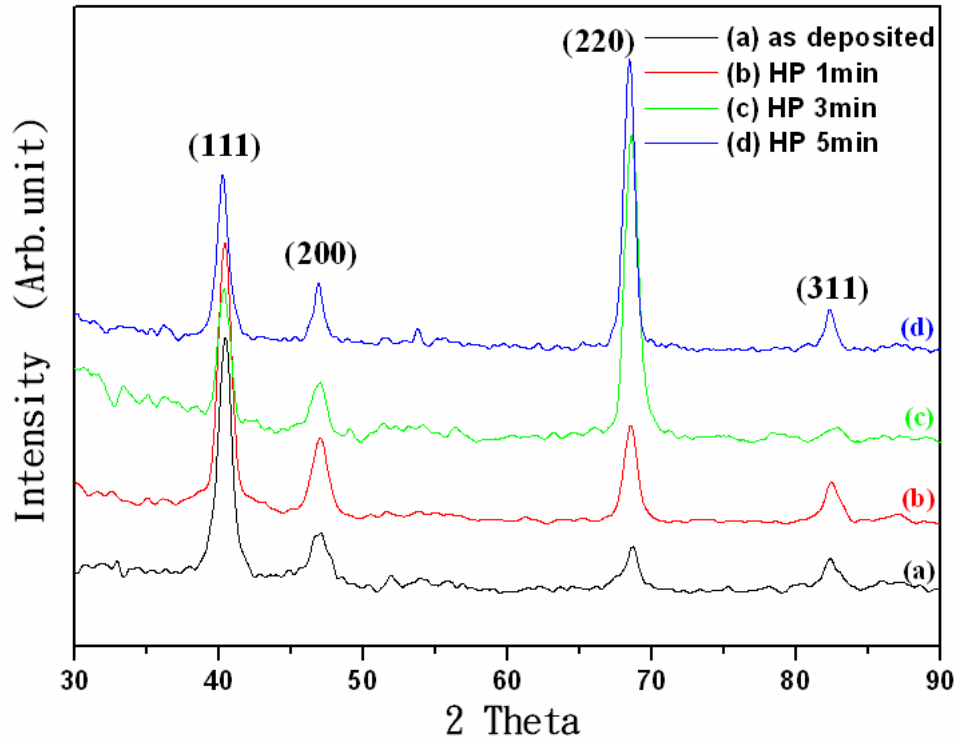


圖 4.9 鈦薄膜經過氫電漿表面改質後的 XRD 圖譜
(a) 全能譜圖、與(b) 鈦(111)譜峰

4.5.3 表面粗糙度

一般認為 SCE 元件的主要場發射電流來自鈹薄膜電子發射源的側壁以及裂縫上緣的部分，如圖 4.10 所示。經過氫電漿處理後，裂縫上緣部份的表面粗糙度增加所造成的局部電場集中以及功函數下降，降低了元件的驅動電壓值。

圖 4.11 為 30 nm 鈹薄膜未作任何處理與經過氫電漿表面改質 1 min、3 min 與 5 min 後的 AFM 形貌圖，其表面粗糙度方均根值(Rms)如表 4.1 所示。由表 4.1 可以清楚看出隨著氫電漿處理時間的增加，鈹薄膜表面的粗糙度也逐漸增加，而這些粗糙的表面可以導致局部的電場集中，也就是場強因子變大[4-6]。此外，根據 R. Smoluchowski [4-7]所提出的” Smoothing Effect ”理論，材料表面越平滑其功函數越高；反之，越粗糙的表面可以得到越低的功函數，因此 SCE 元件在經過氫電漿表面改質後可以得到較低的驅動電壓值。

由圖 4.11 還可以發現剛沉積的鈹薄膜雖然表面較平整，但隱約可以看出有許多孔洞的存在，而經過氫電漿處理後孔洞明顯有變大的趨勢，這是氫電漿蝕刻後的結果。一般認為材料在晶界或缺陷的地方具有較低的功函數[4-8]，電子在這些地方活性較大而逃逸至真空所需克服的能量較小，因此鈹薄膜電子發射源經過氫電漿表面改質後所留下的孔洞缺陷，提供一個更容易發生電子場發射的區域，造成元件驅動電壓的下降。

表 4.1 鈦薄膜經過氫電漿表面改質後的表面粗糙度方均根值

condition	Rms
As	0.632 nm
1 min	3.394 nm
3 min	5.528 nm
5 min	7.344 nm

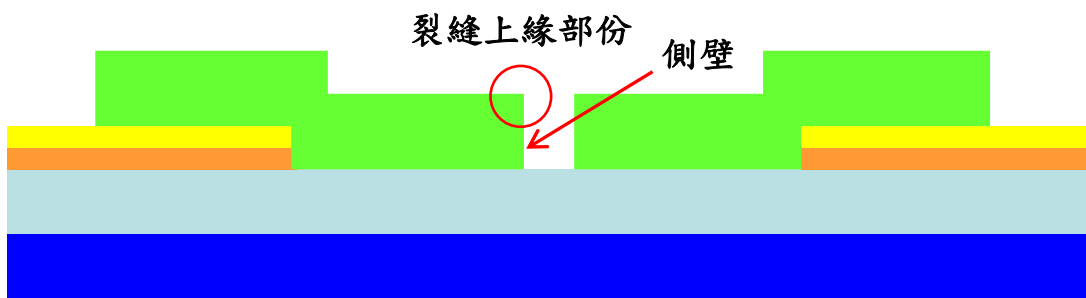
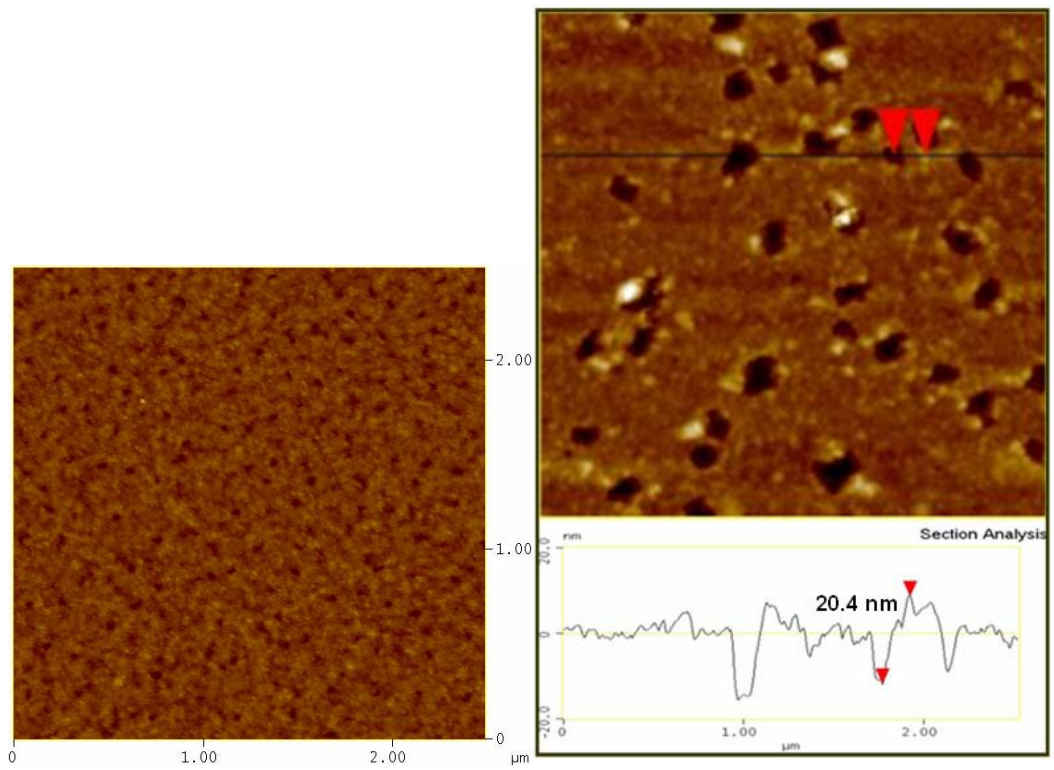


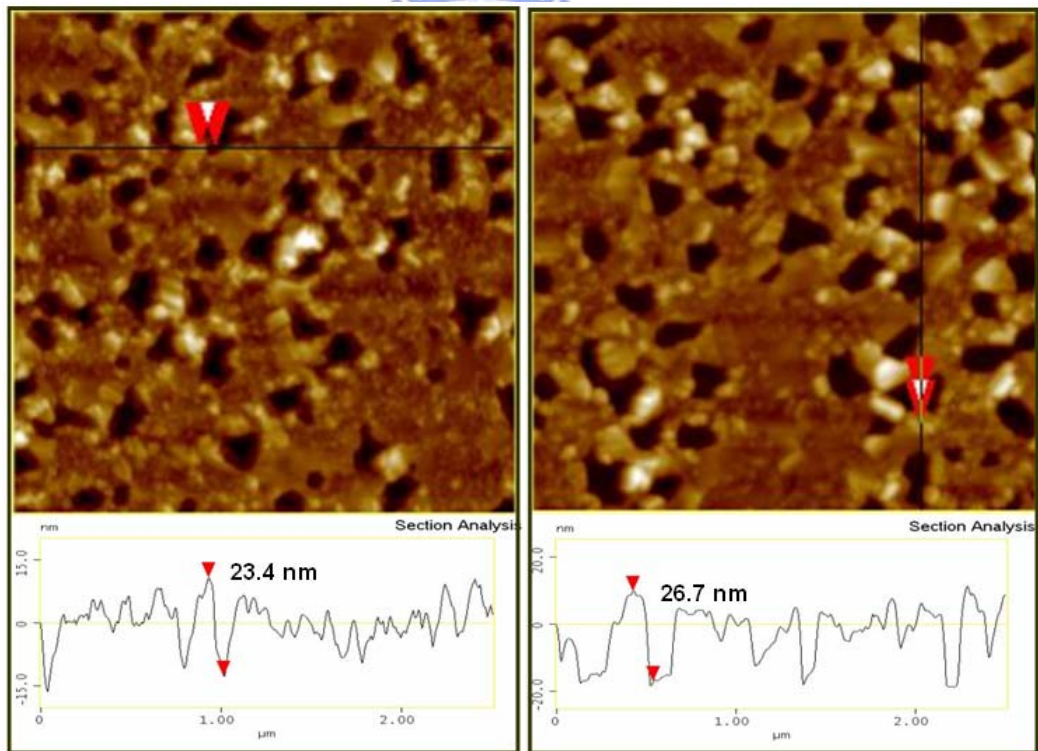
圖 4.10. 裂縫上緣部份和側壁示意圖





(a)

(b)



(c)

(d)

圖 4.11 鈦薄膜經過氫電漿表面改質後的 AFM 影像圖及縱深圖
 (a) as deposited、(b) 1 min、(c) 3 min、與(d) 5 min

4.6 結論

1. 本實驗利用 FIB 製作 SCE 元件所需要的奈米裂縫，裂縫寬度為 90 nm 與 30 nm，其驅動電壓則分別為 160 V 及 60 V，裂縫寬度越小的 SCE 元件可以得到較低的驅動電壓值。
2. 裂縫寬度為 90 nm 的 SCE 元件經過氫電漿表面改質處理 1、3 和 5 min 後，其驅動電壓分別約為 80V、60V 與 50V，隨著氫電漿處理時間的增加，驅動電壓有越來越低的趨勢，甚至在經過氫電漿處理 5 min 後，其驅動電壓值已經比裂縫寬度為 30 nm 的還來得低。
3. 至於 SCE 元件在經過氫電漿表面改質後，驅動電壓下降的因素包括：
 - a. 裂縫由平滑準直變成鋸齒狀分布所造成的局部電場集中。
 - b. 鈹與氫反應形成氫化鈹所造成的功函數下降。
 - c. 表面粗糙度增加所造成的功函數下降與電場集中。
 - d. 表面缺陷的地方提供較容易發生場發射的區域。

第五章 鈹氫化原理製作奈米裂縫與 SCE 元件

5.1 緒論

利用鈹氫化原理製作奈米裂縫其優點在於方法簡單且利於大面積製造。所謂鈹氫化，即鈹在吸附氫氣到達一定濃度後會轉變成氫化鈹 (palladium hydride) 的 β 相，在此相變化的過程中鈹晶格的晶格常數將增加 3.3 % 且體積膨脹達到 11 %，此劇烈的晶格應變會導致氫化的鈹晶格內產生一個相當大的應力，最後形成裂隙以將此應變能或應力釋放。本實驗中利用鈹氫化原理製作 SCE 場發射元件所需之奈米裂縫，並控制氫氣壓力與操作溫度產生不同的裂縫寬度。裂縫成型的機制則以 ANSYS 有限元素分析軟體模擬氫化後鈹薄膜的靜態應力分布來解釋。最後，於陽極螢光板上施加高電壓後，將場發射電子抽引至陽極並成功點亮螢光板，證明了此元件可實際應用於表面傳導電子發射顯示器 (SED)。

5.2 元件結構與製作流程

利用氫化原理製作 SCE 場發射元件其製作流程圖如圖 5.1 所示。首先使用高溫爐管在矽基板上成長一層約 150 nm 的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鈦和白金薄膜當作第一道電極(閘極)。鈦薄膜主要的目的是當作接著層以增加附著性其厚度約為 5 nm，白金電極則約為 10 nm。同樣再以電子槍蒸鍍技術沉積厚度約為 30 nm 的條狀鈮薄膜披覆在二氧化矽和第一道電極之上，然後進行氫化製程產生奈米裂縫。裂縫生成後再連續沉積鈦與白金薄膜覆蓋鈮薄膜的另一端當作第二道電極(陰極)，即完成 SCE 元件的製作。另外，如圖 5.2 所示，第一和第二道電極為交叉梳形結構其規格與第四章所提到的相同，不過在氫化製程的實驗裡，電極分別於裂縫生成前後沉積，目的在於控制每個 SCE 元件僅產生一個奈米裂縫。

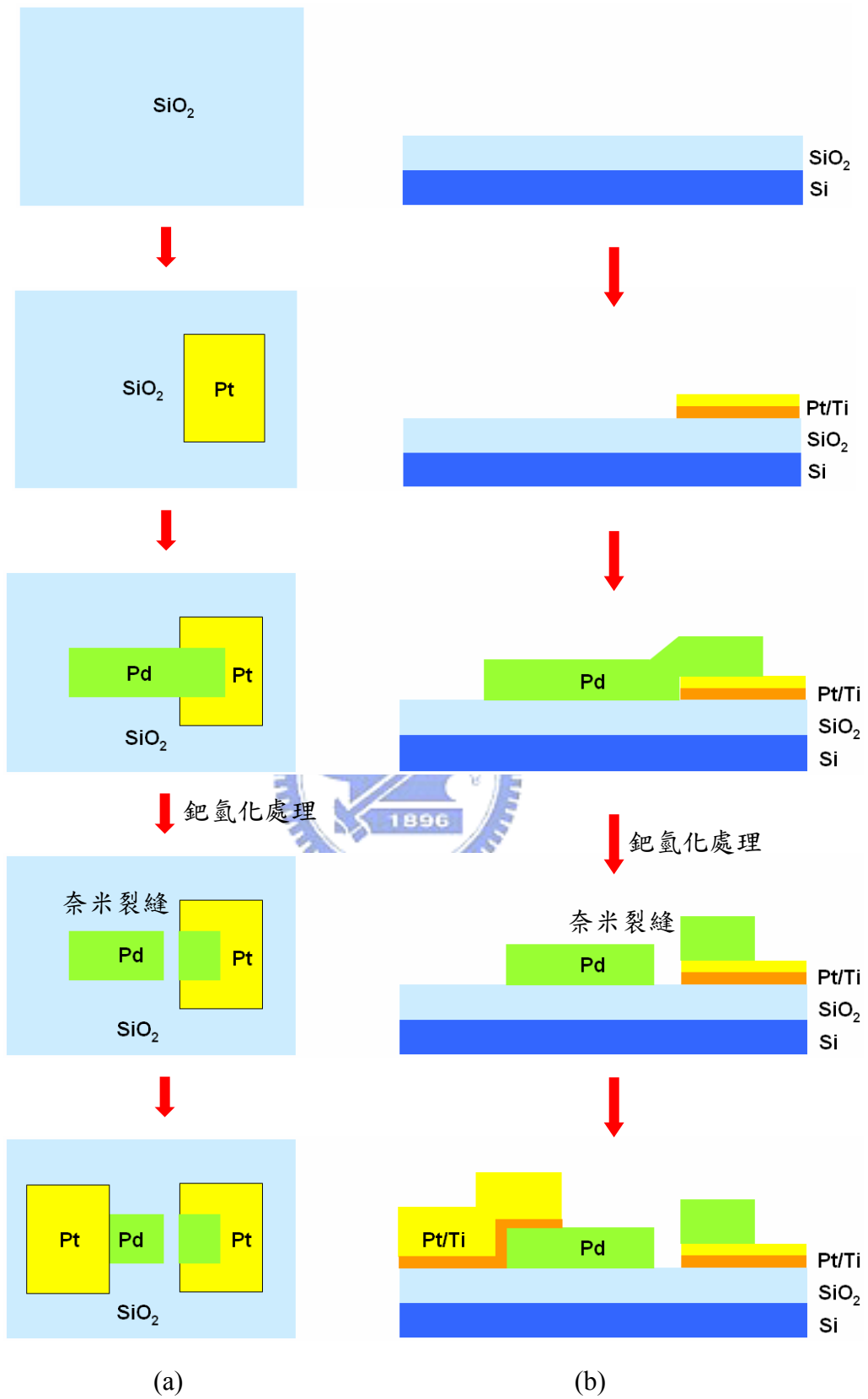


圖 5.1 利用氫化原理製作 SCE 場發射元件之製作流程圖
(a)俯視圖，(b)側視圖

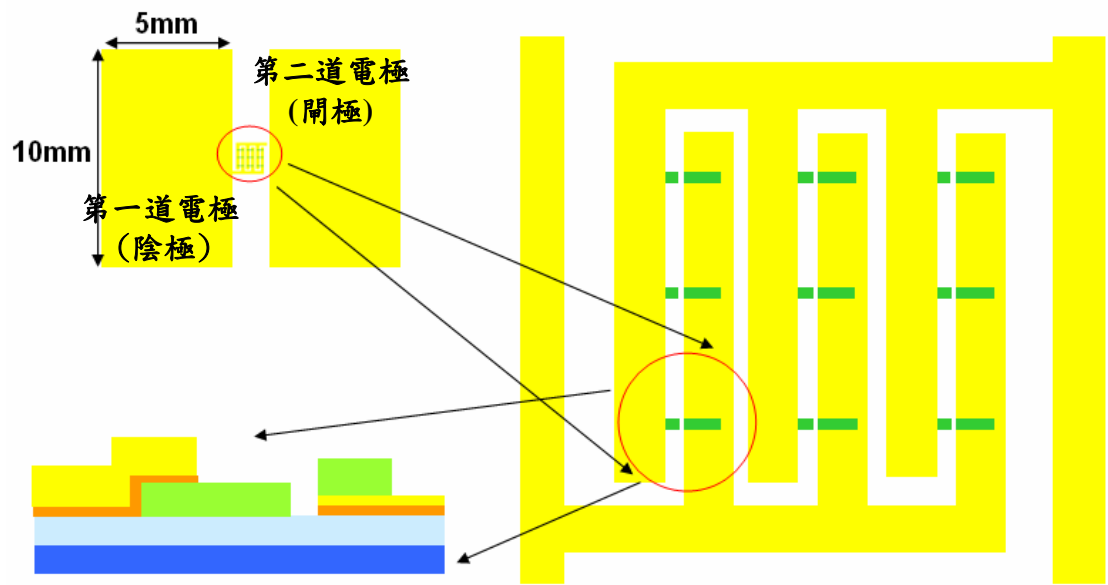


圖 5.2 利用氫化原理製作 SCE 場發射元件之結構圖



5.3 裂縫成型位置

圖 5.3 為條狀鈇薄膜作氫化處理前的掃描式電子顯微鏡影像圖。由於電極和二氧化矽層的高低差，條狀鈇薄膜沿著電極邊緣產生一個階梯區域，此階梯區域連接了位於白金電極上較高的鈇薄膜與位於二氧化矽層較低的鈇薄膜，如藍色虛線所圍之區域。此外由圖中可以清楚的看出，條狀鈇薄膜在階梯區域呈現平坦的分布，而經過鈇氫化製程後粗糙且連續的奈米裂縫將會在此階梯區域產生，如圖 5.4 所示。



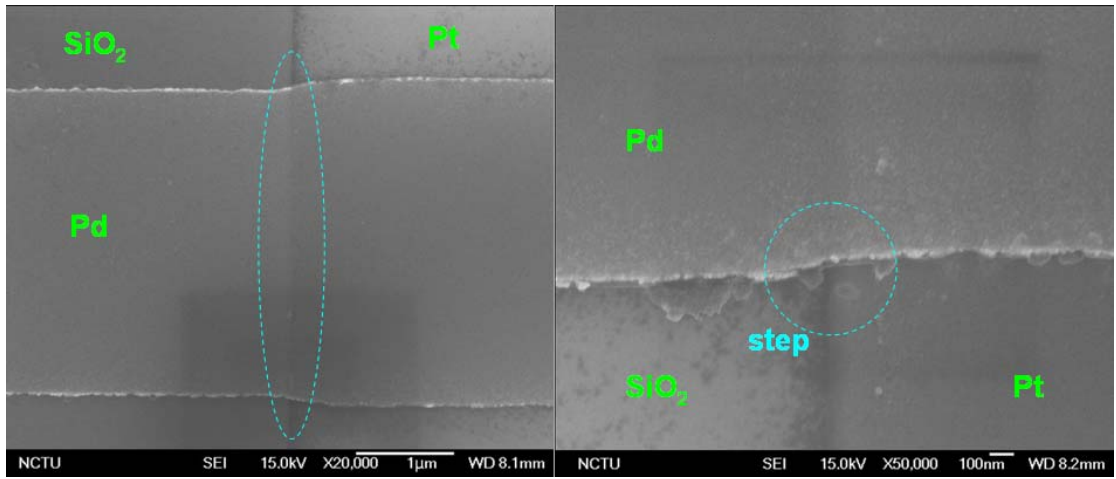


圖5.3 (a) 氫化處理前的條狀鈰薄膜掃描式電子顯微鏡影像圖，與
(b) 階梯狀結構放大影像圖

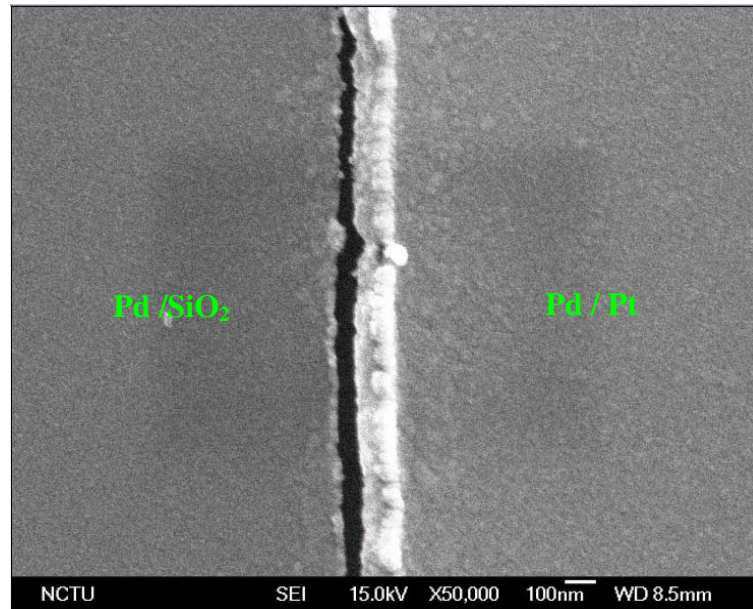


圖5.4 條狀鈰薄膜作氫化處理後的掃描式電子顯微鏡影像圖

5.4 壓力變化對裂縫寬度的影響

氫化製程參數A~D如表5.1所示，參數A表示在氫氣壓力20 atm及溫度200⁰C下吸氫50 min，而在5×10⁻³torr及溫度330⁰C下放氫30 min；B~D的氫化條件除了吸氫時的壓力分別為10 atm、5 atm、2 atm外，其餘皆與參數A相同。圖5.5為參數A~D的奈米裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖。由圖5.5可以看出裂縫成型的寬度並不均勻，參數A的裂縫寬度約為50 nm~60 nm，參數B約為10 nm~30 nm，參數C則全都小於10 nm，而參數D完全沒有裂縫產生。

在氫-鈮系統中 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化的臨界氫氣壓力與溫度之間的關係遵循下列公式[5-1]:

$$\ln p = -\frac{4932.058}{T} + 11.726 \dots\dots\dots(5.1)$$

p 為在絕對溫度 T 下鈮吸氫之後開始發生 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化時的臨界氫氣壓力，其單位為MPa×10⁻¹。將參數A~D的製程溫度200⁰C代入公式中可得到臨界壓力約為3.63 atm，也就是在200⁰C的操作溫度下氫氣壓力至少要大於3.63 atm才能夠產生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相變化。由於參數D的氫氣壓力只有2 atm所以在經過氫化製程後無法形成氫化鈮的 β 相，導致沒有足夠的應力產生來誘發裂縫的生成。

由參數A~C的裂縫寬度變化可以發現氫氣壓力越大裂縫寬度就越大。然而三個參數的氫氣壓力皆大於3.63 atm都可以發生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相變化過程，而一旦形成 β 相後三者的晶格常數膨脹都很接近，可見 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化

所產生的應力大小並非影響裂縫寬度的主因。溫度變化(參數A~C等溫)與應力大小皆已排除在外，解釋氫氣壓力越大則裂縫寬度就越大的現象，推測應該是 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化速率所造成的。根據Didus的研究[5-2]，形成金屬氫化物的相變化速率與氫氣壓力有關，氫氣壓力越大則形成氫化物相所需的自由能越小而導致相變化速率變快。參數A的氫氣壓力最大， $\alpha \rightarrow \beta$ 的相變化速率最快(晶格應變速率最快)，此時立即需要形成一個較大寬度的裂縫來釋放這個快速產生的應力；而參數C氫氣壓力最小，相變化速率最慢(晶格應變速率最慢)，鈦薄膜有足夠的時間以其它的形式將此應力釋放，如鈦原子向四周擴散，所以僅需形成較小的裂縫寬度便可以將 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化所產生的應力完全釋放。由圖5.5(c)顯示，白金電極上的鈦薄膜變得較粗糙，此為鈦原子擴散的證據。



同樣的解釋可以說明部分氫化參數雖然可以產生奈米裂縫但是卻無法使鈦薄膜完全斷裂，參數B與C之裂縫端點的掃描式電子顯微鏡影像圖如圖5.6(b)和(c)所示，由於參數B與C的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化速率較慢，應力不僅藉著裂縫的生成還藉由其它的形式釋放，使得在鈦薄膜完全斷裂前應力便已釋放完全。參數A的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化速率最快，鈦薄膜必須完全斷裂才能將應力釋放完全，如圖5.6(a)所示。

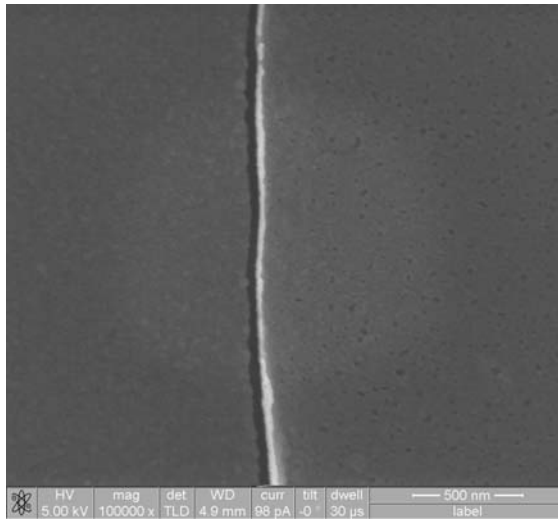
本實驗中發現，相同的操作溫度下壓力越大裂縫寬度越大，且鈦薄膜必須產生 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相變化才会有裂縫的生成。另外，能夠形成奈米裂縫的

氫化製程參數不見得可以使鈀薄膜完全斷裂，參數A~D當中只有參數A能夠產生足夠的應力使鈀薄膜完全斷裂，以作為SCE元件所需之奈米裂縫。

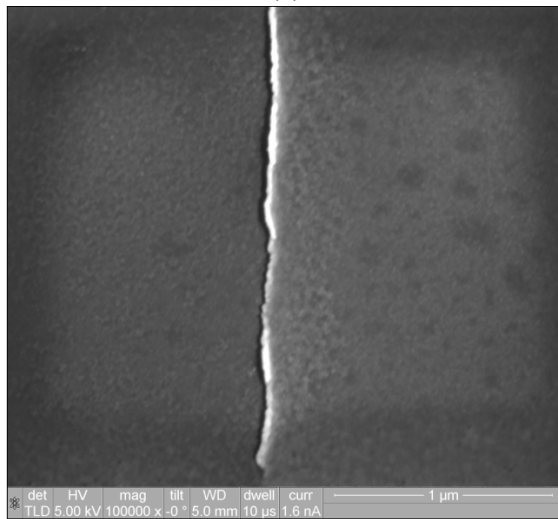
表5.1 氫化製程參數A~C

條件 參數	吸氫溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	氫氣壓力 (atm)	吸氫時間 (min)	放氫溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	放氫壓力 (torr)	放氫時間 (min)
A	200	20	50	330	5E-3	30
B	200	10	50	330	5E-3	30
C	200	5	50	330	5E-3	30
D	200	2	50	330	5E-3	30

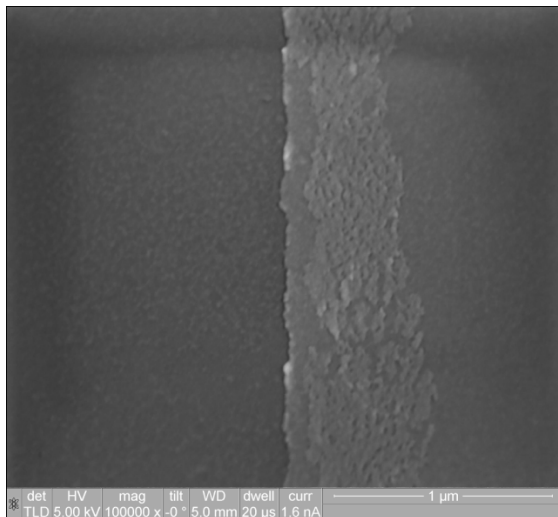




(a)

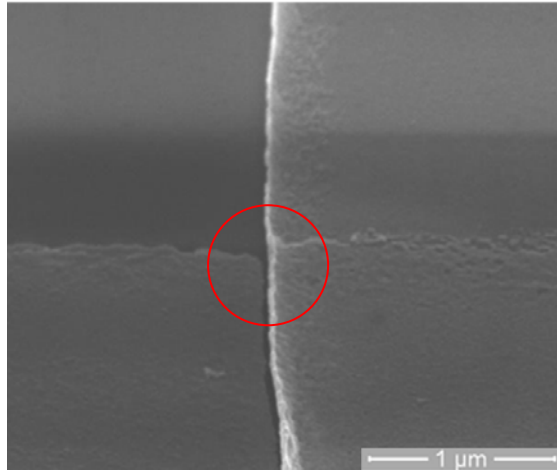


(b)

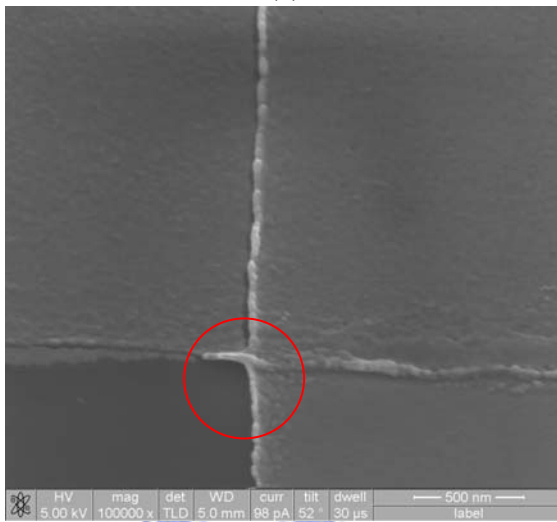


(c)

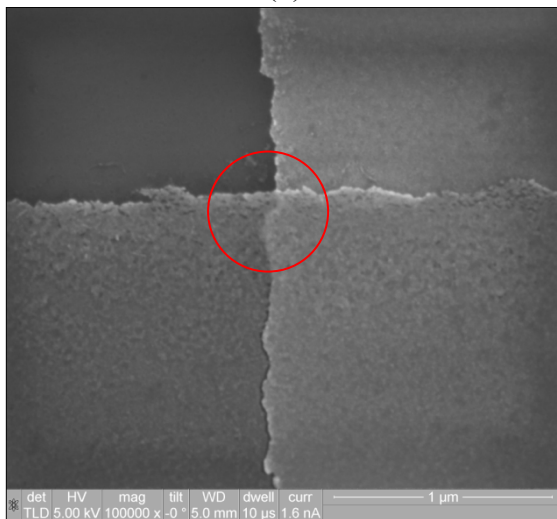
圖5.5 氮化處理後奈米裂縫成型的SEM影像圖
(a)參數A，(b)參數B，與(c)參數C



(a)



(b)



(c)

圖5.6 氫化處理後奈米裂縫端點的掃描式電子顯微鏡影像圖
(a)參數A，(b)參數B，與(c)參數C

5.5 溫度變化與裂縫寬度的關係

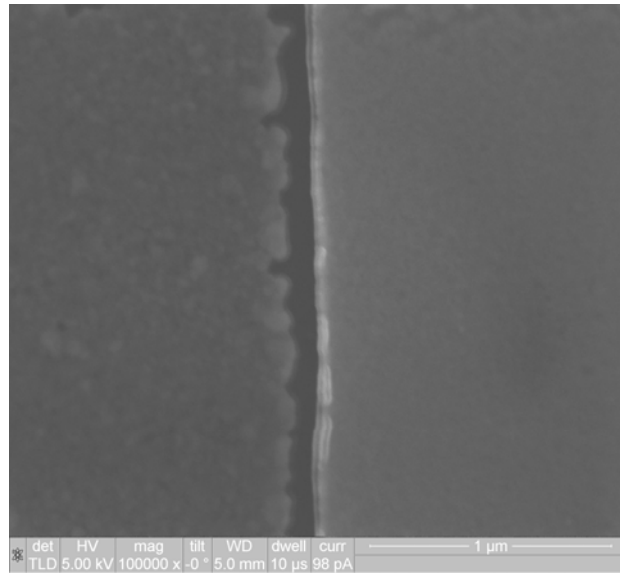
氫化製程參數A、E和F如表5.2所示。參數E和F的氫化條件除了吸氫時的溫度分別為300°C和25°C外，其於皆與參數A相同，且這兩者氫化製程參數也都可以使鈮薄膜完全斷裂以作為SCE元件，其裂縫掃描式電子顯微鏡影像圖如圖5.7所示。由圖5.7可以看出裂縫成型的寬度並不均勻，參數E的裂縫寬度約為90 nm ~ 110 nm且呈現鋸齒狀分佈，而參數F則約為20 nm ~ 40 nm。由參數A、E和F可以發現相同壓力下吸氫的溫度越高裂縫寬度越大，這是由於裂縫成型的機制牽涉到鈮原子的遷移，而溫度越高鈮原子的擴散速率越快，因此可以得到較大的裂縫寬度。詳細的裂縫成型機制將會在5.6節中討論。



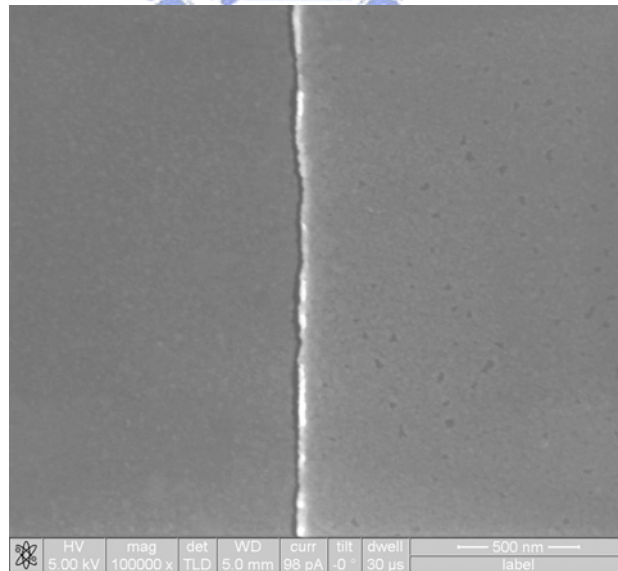
本實驗結果發現，藉著氫化製程中溫度的變化可以控制裂縫成型的寬度，在相同氫氣壓力下較低的溫度可以得到較小的裂縫寬度。綜合5.4節的結果，低溫低壓下裂縫寬度較小，而經過多次實驗嘗試之後目前可使鈮薄膜完全斷裂的最小奈米裂縫寬度為參數F的20 nm ~ 40 nm。

表5.2 氫化製程參數A、E和F

條件 參數	吸氫溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	氫氣壓力 (atm)	吸氫時間 (min)	放氫溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	放氫壓力 (torr)	放氫時間 (min)
E	300	20	50	330	5E-3	30
A	200	20	50	330	5E-3	30
F	25	20	50	330	5E-3	30



(E)



(F)

圖5.7 氫化處理後奈米裂縫成型的掃描式電子顯微鏡影像圖

(a)參數E，與(b)參數F

5.6 奈米裂縫成型機制討論

利用FIB技術在參數F的奈米裂縫上蝕刻出一個凹槽以觀察裂縫之側視圖，其掃描式電子顯微鏡影像如圖5.8所示。裂縫兩端的鈱薄膜其表面形貌差異非常大，鈱薄膜沿著裂縫成型方向在白金電極上形成突起物而在裂縫另一端則呈現鋸齒狀分布。此現象清楚的表示經過氫化處理之後，在鈱薄膜上產生強烈的斷裂過程並伴隨全面性的原子遷移。由於裂縫兩端形貌並不契合，裂縫的生成應該不是以斷鍵機制為主的脆性斷裂，而比較接近裂隙尖端具有大量塑性變形及原子遷移的延性斷裂。Zhong[5-3]表示在鈱氫化的過程中氫原子的存在可以加強裂隙尖端的延性使得鈱晶格破裂更容易產生。



由圖5.5、圖5.6和圖5.7的俯視圖可以觀察到沿著裂縫旁的白色區域便是經過氫化製程後所產生的突起物，除了小於10 nm的裂縫以外其它裂縫的成型皆伴隨突起物的產生，可見裂縫形成的物理原理都是一致的。為了解釋此突起物的現象以及更進一步了解裂縫成型的機制，本實驗中導入ANSYS有限元素分析軟體來模擬鈱薄膜階梯區域的靜態應力分布。

整個模擬的架構建立在三個基本假設之上：第一、假設鈱在氫化過程中由 α 相完全轉變成 β 相，也就是說靜態應力的模擬結果為鈱晶格常數膨脹3.3%後產生的晶格應變所造成的。第二、氫化鈱的機械性質與氫原子濃度無關。第三、根據虎克定律[5-4]:

$$\sigma = \frac{E_{Pd}}{1-\nu_{Pd}} \varepsilon \dots\dots\dots(5-2)$$

將鈱的楊氏模數 E_{Pd} (110GPa)，普松比 ν_{Pd} (0.39)及晶格應變 ε (3.3 %)代入公式中所產生的應力值約為6.41GPa。可見，在鈱氫化過程中由 α 相完全轉變成 β 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。

初始的二維SCE結構側視圖如圖5.9所示，其中二氧化矽、白金、鈱及鈱的厚度皆與實驗數據相同。圖5.10為求解後的靜態應力分布模擬結果，可以清楚的看出應力由兩邊向階梯區域集中，這可以解釋為何裂縫只會在此區域發生。仔細觀察階梯區域的應力分布，階梯底部轉角的地方以及白金電極轉角上方的鈱薄膜(用圓圈標示)應力最為集中，而階梯上方有一個應力最小的區域(用方形標示)。鈱原子因為階梯區域之應力梯度的存在，而由應力較集中的地方往應力較小的地方遷移，原子遷移後留下空孔，空孔聚集成孔洞，孔洞再繼續成長合併導致最後鈱薄膜完全的斷裂。在斷裂的過程中，鈱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5.8中的突起物。

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[5-5]。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。參數A、E和F經過不同操作溫度下的氫化製程後皆由 α 相完全轉變成 β 相，推測此三

個試片具有類似的材料性質，因此隨著溫度升高裂縫寬度就越大可歸因於孔洞在較高的溫度下成長的速率較快，因而產生較大的裂縫寬度。

圖5.11為三維靜態應力分布的模擬結果，可以清楚的觀察到應力較大的區域沿著階梯區域底部直到鈦薄膜的兩端，其方向與裂縫成型方向一致。同樣的，應力較小的區域位於階梯上方部份，與突起物產生的位置完全吻合。除此之外，鈦薄膜階梯區域中間的部分應力最集中，而往兩邊逐漸減弱，這個現象顯示應力將由中間向兩邊釋放，因此有可能造成鈦薄膜兩端在未形成裂縫前應力便已完全釋放的結果，進而導致鈦薄膜無法完全斷裂如圖5.6所示。



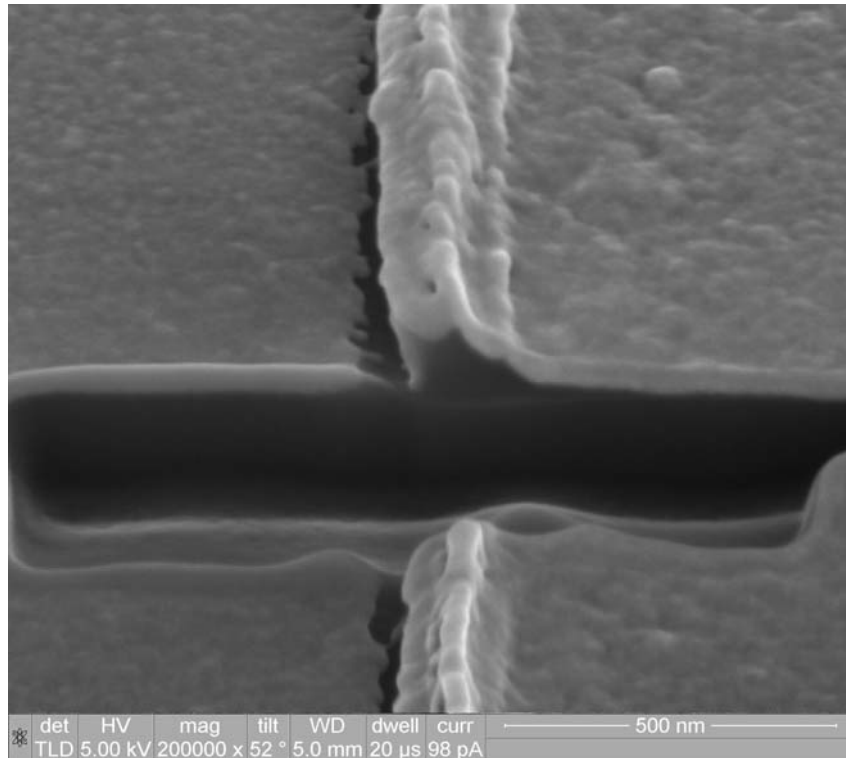


圖5.8 利用FIB於參數F奈米裂縫上蝕刻溝槽之掃描式電子顯微鏡影像圖

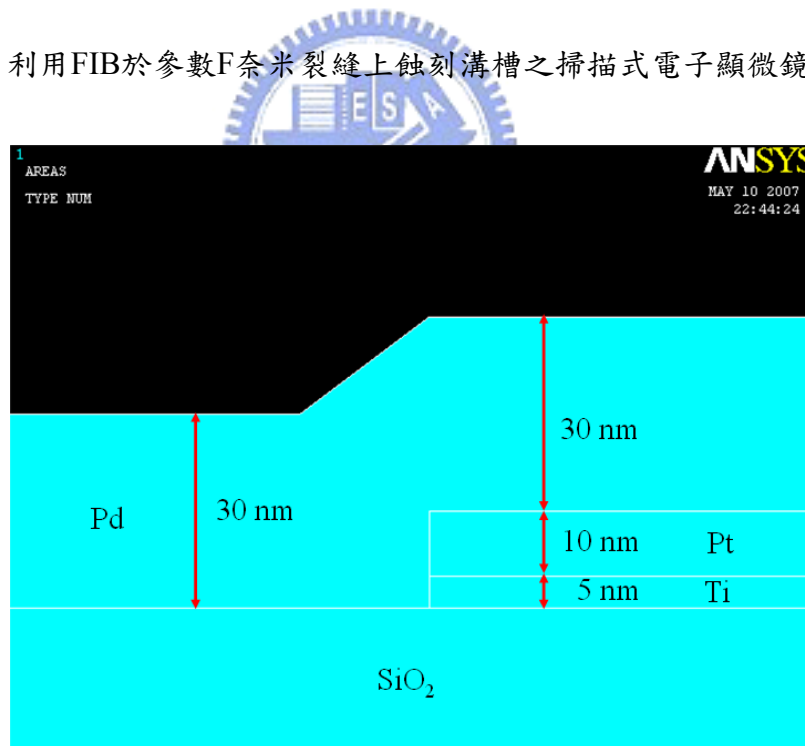
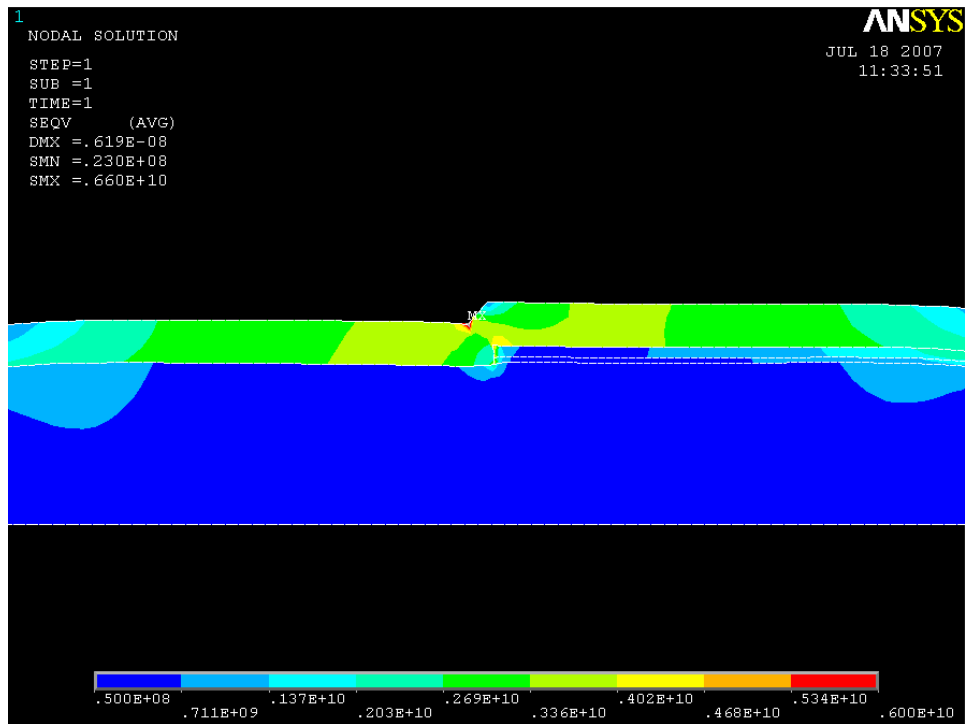
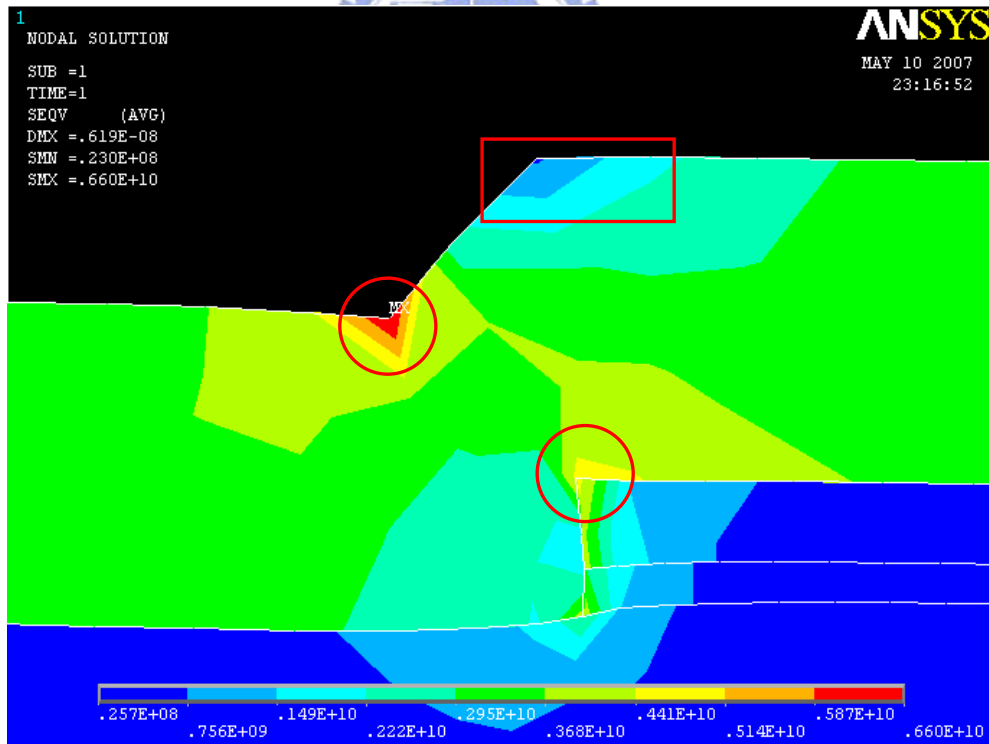


圖5.9 ANSYS模擬初始的二維結構示意圖

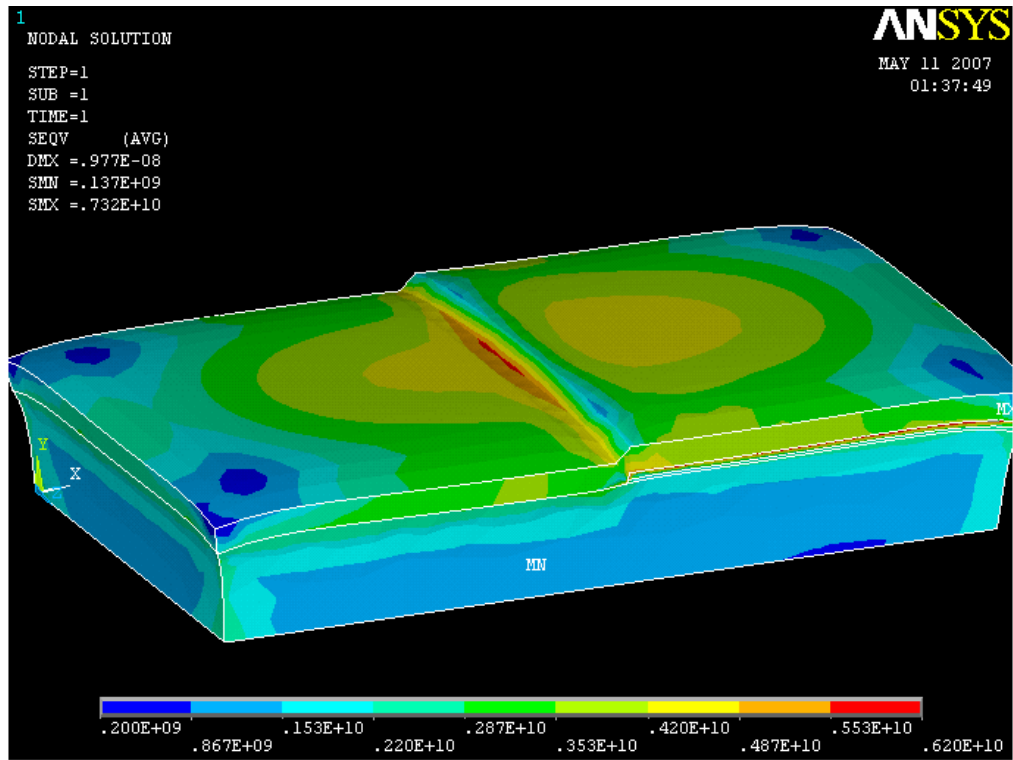


(a)

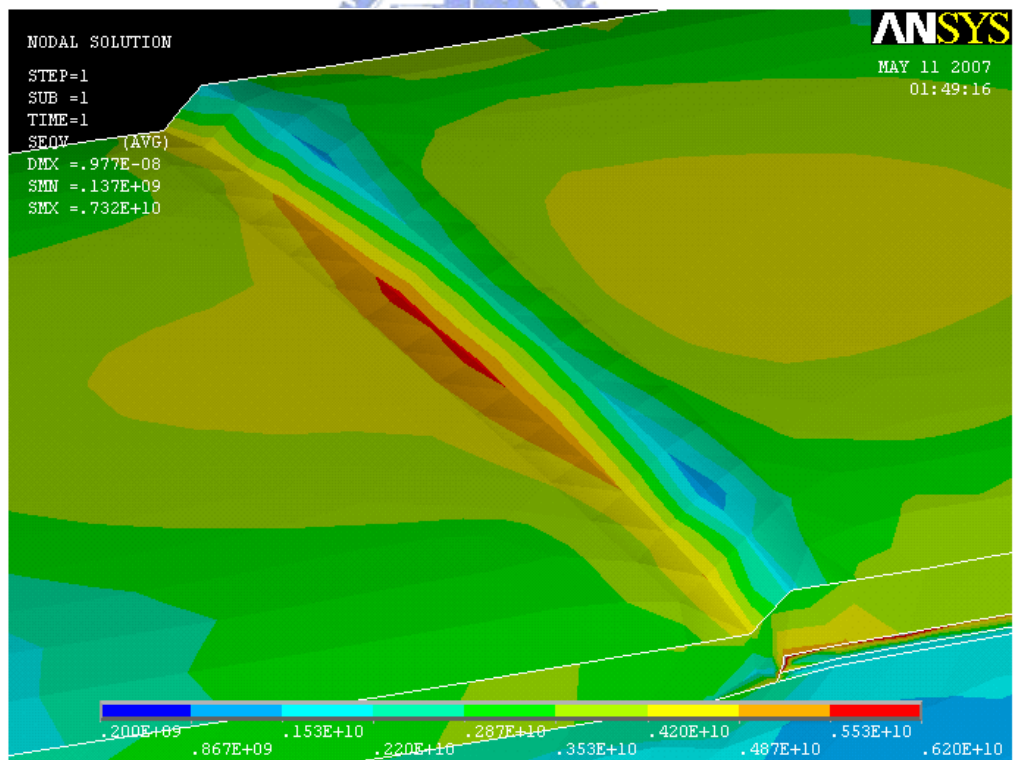


(b)

圖5.10 模擬求解後的二維靜態應力分布圖
(a) SCE結構全貌，與(b) 階梯區域放大圖



(a)



(b)

圖5.11 模擬求解後的三維側視靜態應力分布圖
 (a) SCE結構全貌，與(b) 階梯區域放大圖

5.7 場發射特性的研究

裂縫生成後接著沉積第二道白金電極便完成 SCE 元件的製作。以第二道白金電極為陰極(電子發射端)，原本的白金電極為閘極(相對於第二道電極為正電壓)所量測到參數 A、E 和 F 之場發射曲線如圖 5.12 所示。由圖 5.12 可以清楚的看出裂縫寬度越小則驅動電壓越低，此趨勢與 4.3 節中的討論一致。

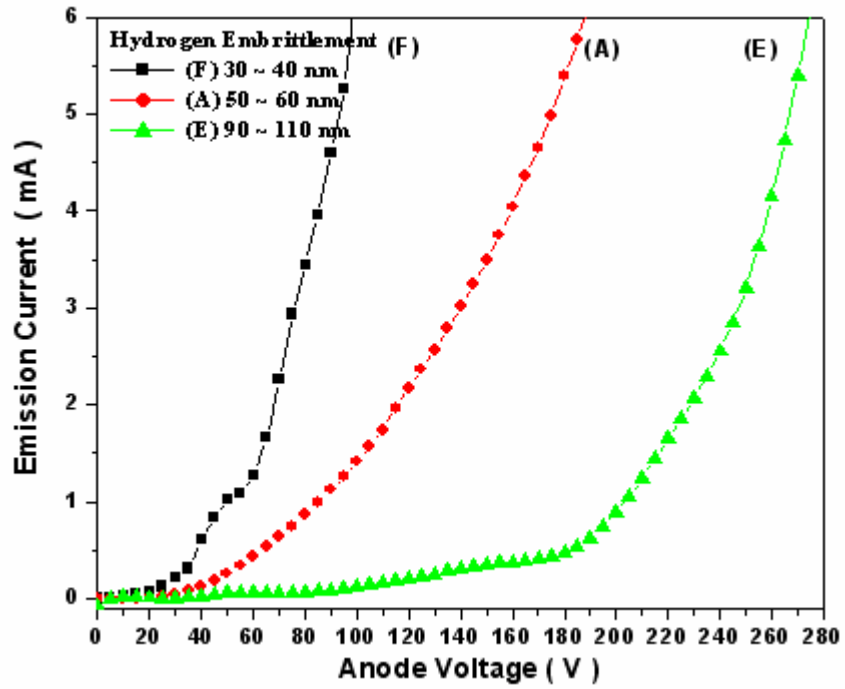
參數 F 為利用氫化製程得到完全斷裂的最小奈米級裂縫，其驅動電壓也相對的最小，大約等於 41 V。此驅動電壓值與 Canon 和 Toshiba 所提出的 22 V(裂縫寬度約 4~6 nm)已相當接近。

參數 E 的場發射曲線相對於參數 A 和 F 顯得較不規則，在電流-電壓曲線圖中 90 V ~ 160 V 以及 160 V 之後分別有兩段不同的斜率，且 F-N Plot 也顯示出兩階段場發射的特性[5-6]如圖 5.12(b)所示。推測此兩階段場發射的原理與 4.4 節中所提到的幾何結構效應相關，電流-電壓曲線圖中的第一段斜率較小，這是因為裂縫不規則而在不同位置有不同的電場分佈，隨著電壓的增加陸續有部分區域產生穿隧電流，使得曲線呈現平緩增加；而大於 160 V 後電場強度增強，因而產生全面性且穩定的穿隧電流。

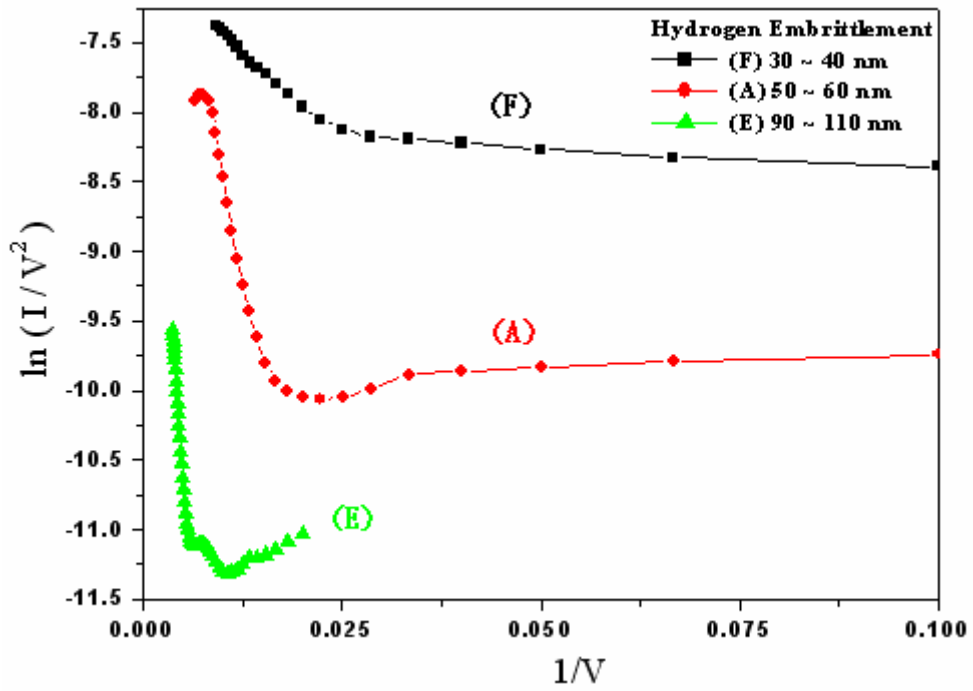
另外，在實際的 SED 應用上並不希望電子發射源為氫化鈮結構，它會影響場發射的穩定性甚至在通電的過程中氫氣釋出破壞整體的真空度，因此氫化製程的最後一個步驟在 330⁰C 下放氫 30 min，目的在於使氫化鈮中的氫

原子完全脫附。將參數E和同樣製程條件但沒有經過330⁰C放氫30 min處理(吸氫完直接將試片取出)的鈮薄膜試片作XRD分析，其X光繞射圖譜如圖5.13所示。由圖5.13(a)可以看出未作330⁰C放氫處理的試片其鈮(111)譜峰往低角度偏移，證明了氫化鈮結構仍然存在而造成晶格常數膨脹。同時可以觀察到鈮(111)譜峰並沒有呈現高斯分佈，將圖形作curve fitting分析如圖5.13(b)，發現此時有兩相共存分別為氫化鈮(低角度譜峰)與鈮(高角度譜峰)。相反的，經過330⁰C放氫30 min處理後的鈮(111)譜峰沒有任何變化，可見此時氫化鈮結構已不存在而變回原來的金屬鈮結構，Irena Efremenko[5-7]也曾表示氫在鈮晶格內的熱脫附溫度約在80⁰C~120⁰C之間。從以上討論可以說明氫化製程後的場發射電子發射源並非氫化鈮而是純鈮金屬，不會發生4.4節中氫化鈮影響場發射特性的現象。

利用氫化製程不僅成功製作SCE所需之奈米級裂縫也得到良好的場發射量測結果，參數E、A和F的驅動電壓分別為90 V、55 V與41 V。此外，氫化製程中利用高溫將氫原子完全脫付，得到純鈮金屬的電子發射源，增加了場發射電流的穩定性。

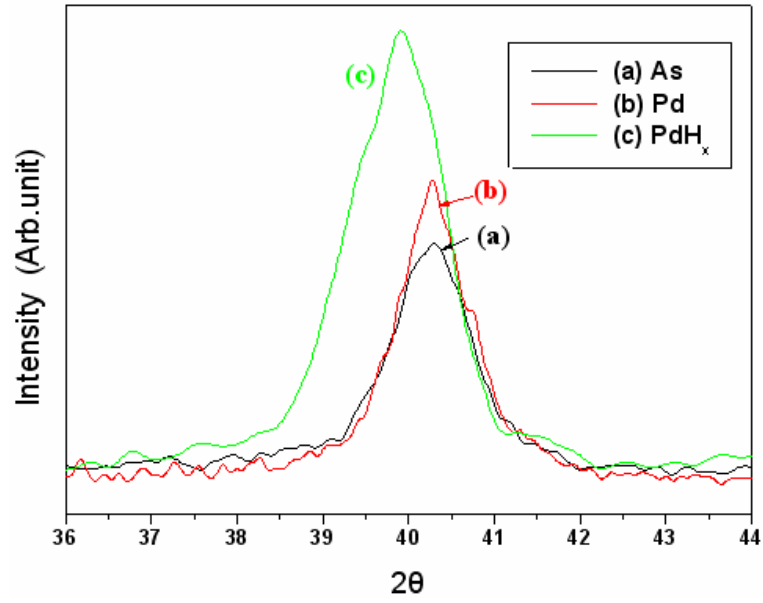


(a)

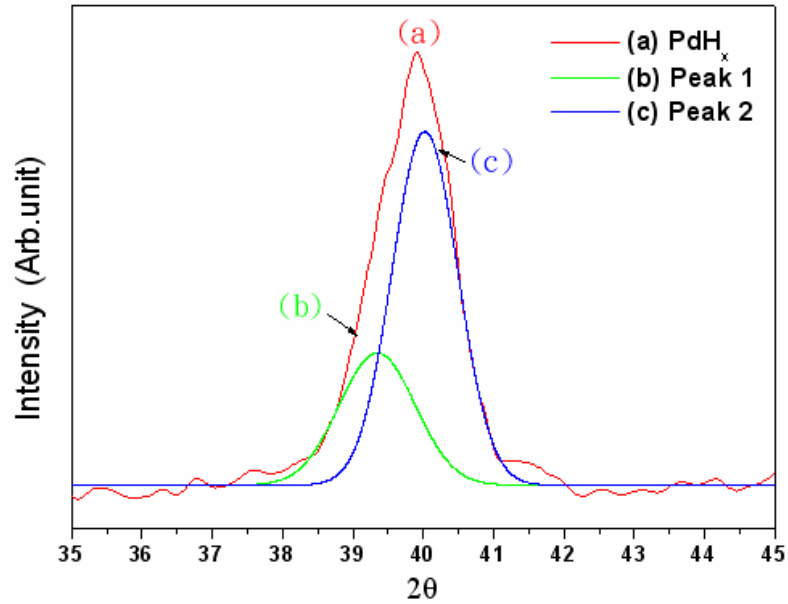


(b)

圖5.12 氫化製程參數F、A和E之場發射量測數據
(a) I-V curve ，與 (b) F-N Plot



(a)



(b)

圖5.13 鈀薄膜經過氫化製程後的XRD圖譜

- (a) As deposited、 330°C 脫氫和未作脫氫處理之鈀(111)譜峰，與
 (b) 未作脫氫處理之鈀(111)譜峰的curve fitting曲線

5.8 三極體點亮螢光板測試

上述SCE場發射元件為陰極和閘極所組成的二極體結構，所量測到的電流值為水平方向的場發射電流。本實驗中於SCE元件垂直方向上增加一個表面覆蓋一層螢光粉的陽極電極，當施加高電壓於陽極時，場發射電子受到電場的影響而做垂直方向的移動，加速撞擊螢光粉後發出亮光。

點亮螢光板之三極體結構示意圖如圖5.14所示。以載玻片當作spacer控制SCE元件與陽極的距離，陽極為ITO導電玻璃，螢光粉則是用燒結的方式披覆在陽極電極上。實際的三極體點亮螢光板結構如圖5.15所示，以參數E的SCE元件為場發射電子發射源，控制SCE元件表面與陽極的距離為 $500\mu\text{m}$ ，固定閘極電壓為 175 V 並緩慢增加陽極電壓，當陽極電壓到達 2300 V 的時候，螢光板上開始出現亮點如圖5.16所示。由圖5.16發現雖然每個SCE元件有九個電子發射源(圖5.2)但是亮點卻只有一個，這是因為抽引至陽極的電子束會有發散的現象[5-8]，而九個電子發射源的距離都很接近導致最後只在螢光板上只產生一個亮點。

利用氫化原理所製作的SCE場發射元件，成功的以三極點亮螢光板，可見此元件可以實際應用在表面傳導電子發射顯示器。

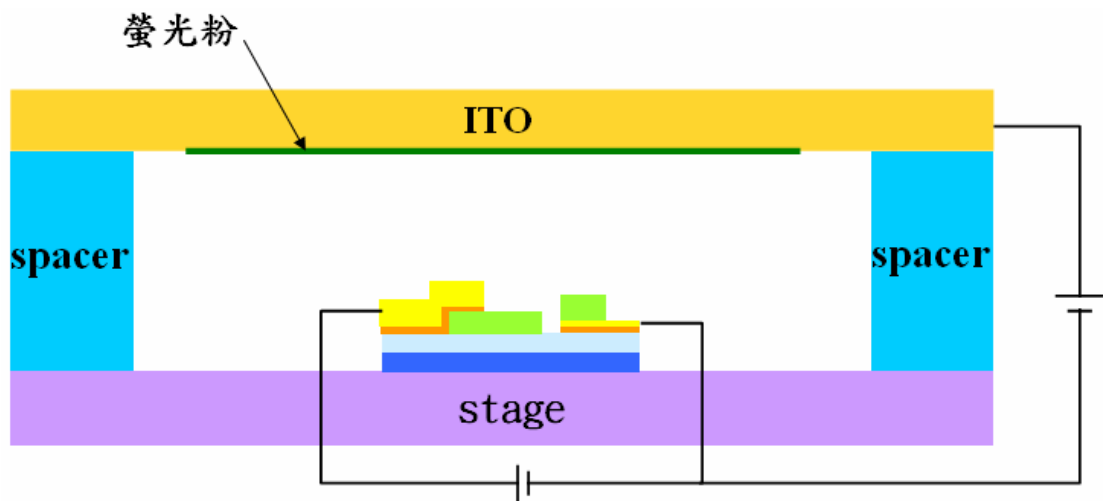


圖5.14 點亮螢光板之三極體結構示意圖

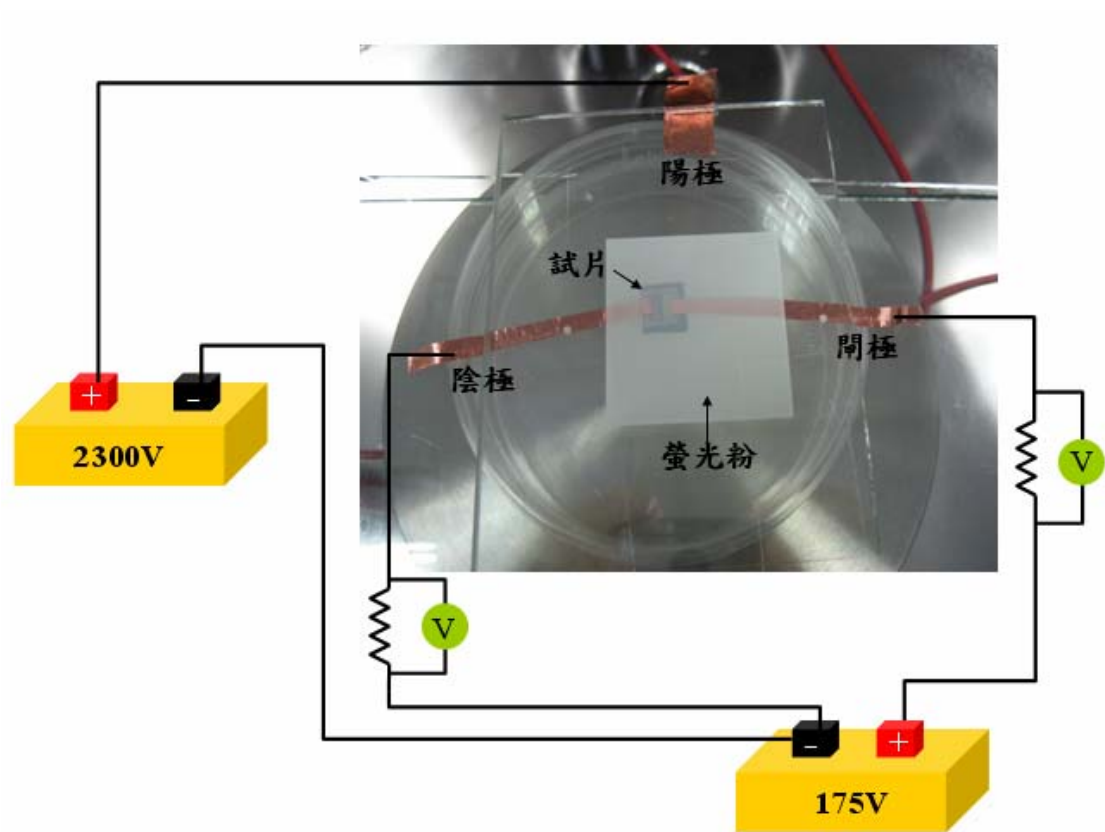


圖5.15 實際點亮螢光板之三極體結構圖



圖5.16 螢光板點亮影像圖



5.9 結論

1. 本實驗利用鈹氫化原理製作奈米尺寸的裂縫，裂縫寬度的範圍由 < 10 nm 到 110 nm，而可以使鈹薄膜完全斷裂的最小裂縫寬度約為 20 nm ~ 40 nm。
2. 鈹氫化的過程中，在相同的操作溫度下，氫氣壓力越大，裂縫寬度便越大。這是因為氫氣壓力越大，鈹的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化速率越快，導致鈹薄膜沒有足夠的時間以其它的形式釋放相變化所產生的應變能，而大部分的應變能皆由裂縫的產生來釋放。
3. 鈹氫化的過程中，在相同的氫氣壓力下，操作溫度越高，裂縫寬度便越大，這是由於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，而溫度越高鈹原子擴散速率越快，因此可以得到較大的裂縫寬度。
4. 並非所有的鈹氫化參數皆可以使鈹薄膜完全斷裂，經過鈹氫化參數 B、C 與 D 處理後的鈹薄膜，其兩邊依然相連在一起，僅有參數 A、E 和 F 可以完全斷裂以作為 SCE 元件所需要之奈米裂縫。參數 A、E 和 F 的 SCE 元件其驅動電壓分別為 55 V、90 V 與 41 V。
5. 由 ANSYS 的二維靜態應力分布模擬結果，可以清楚的看出應力由條狀

鈹薄膜兩端向階梯區域集中，這可以解釋為何裂縫只會在此區域發生。而鈹原子因為階梯區域之應力梯度的存在，由應力較大的部分往應力較小的部份遷移。原子遷移後留下空孔，空孔聚集成孔洞，孔洞再繼續成長合併導致最後鈹薄膜完全的斷裂。在斷裂的過程中，鈹原子不斷的往階梯上方應力最小的區域遷移，最後堆積成突起物。

6. 由 ANSYS 的三維靜態應力分布的模擬結果，可以清楚的觀察到應力較大的區域皆為本實驗中裂縫成型的位置；應力較小的區域亦為突起物產生的位置，與二維靜態應力分布模擬結果完全吻合。除此之外，鈹薄膜階梯區域中間的部分應力最集中，而往兩邊逐漸減弱，這個現象可以解釋為何部份鈹薄膜的邊緣無法完全斷裂。
7. 控制 SCE 元件表面與陽極的距離為 $500\mu\text{m}$ ，在閘極電壓 175 V 和陽極電壓為 2300 V 的條件下，成功的將場發射電子抽引至陽極並點亮螢光板。可見利用鈹氫化原理所製作的 SCE 元件可以實際應用在表面傳導電子發射顯示器上。

第六章 未來展望

1. 未來將嘗試利用TEM直接分析裂縫側壁的材料特性，如表面形貌、晶格排列等。
2. 除了氫電漿表面改質之外，還要繼續探討不同的電漿處理，如氧電漿或氫電漿，對SCE元件場發射特性的影響。
3. 鈹氫化製作奈米裂縫的實驗中，藉著調控不同的氫氣壓力和操作溫度，來追求更小且可以使鈹薄膜完全斷裂的奈米裂縫。
4. 利用ANSYS模擬不同結構下的應力分佈，以得到最佳的鈹氫化結構參數，進而再將模擬的結果實際導入實驗中，期望能製備出裂縫寬度小於10 nm的SCE元件。
5. 將SCE元件設計為圖案的點狀陣列，並作點亮螢光板的測試。

第七章 参考文献

- [1-1] C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, and E. R. Westerberg, "Physics properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones.", *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 5248
- [1-2] J. W. Mintmire, C. T. White, "First-principles band structures of armchair nanotubes.", *Appl. Phys. A*, 67 (1998) 65
- [1-3] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes.", *Nature*, 358 (1992) 220
- [1-4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes.", *Science*, 273 (1996) 483
- [1-5] M.I.Elinson, "The Emission of Hot Electrons and The Field Emission of Electrons From Tin Oxide.", *Radio Eng. Electron Phys*, 10 (1965) 1290
- [1-6] K. Yamamoto, I. Nomura, K. Yamazaki, and S. Uzawa, "Fabrication and characterization of surface conduction electron emitters.", *SID*, 36 (2005) 1933
- [2-1] R. H. Fowler and L. W. Nordheim, *Proc. R. Soc. (London)*, "Electron emission in intense electric fields." A119 (1928) 173
- [2-2] W. Dong, V.Ledentu, Ph. Sautet, A. Eichler, J. Hafner,"Hydrogen adsorption on palladium: a comparative theoretical study of different surfaces." , *Surface Science*, 411 (1998) 123
- [2-3] Shingi Hashioka, Masato Saito, Eiichi Tamiya, and Hideki Matsumura, "Metal nanogap devices fabricated by conventional photolithography and their application to deoxyribose nucleic acid analysis.", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21 (2003) 2937
- [2-4] Akinobu Kanda, Mitsuhiro Wada, Yoshihisa Hamamoto, Youiti Ootuka, "Simple and controlled fabrication of nanoscale gaps using double-angle evaporation.", *Physica E*, 29 (2005) 707
- [2-5] Hongkun Park, Andrew K. L. Lim, and A. Paul Alivisatos, "Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration.", *Appl. Phys. Lett*, 72 (1999) 301
- [2-6] Y. V. Kervennic, H. S. J. Van der Zant, A. F. Morpurgo, L. Gurevich, and L. P. Kouwenhoven, "Nanometer-spaced electrodes with calibrated separation.", *Appl. Phys. Lett*, 80 (2001) 321
- [2-7] G. C. Gazzadi, E. Angeli, and P. Facci, "Electrical characterization and auger depth profiling of nanogap electrodes fabricated by I₂-assisted focused ion beam.", *Appl. Phys. Lett*, 89 (2006) 173112
- [2-8] D. Hardie, E.A. Charles, A.H. Lopez, "Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels.", *Corrosion Science*, 48 (2006) 4378

- [2-9] W. Zhong, Y. Cai, and D. Tomanek, "Computer simulation of hydrogen embrittlement in metals.", *Nature*, 362 (1993) 435
- [2-10] Chih-Hao Tsai, Fu-Ming Pan, Kuan-Jung Chen, and Cheng-Yang Wei, "Nanogap formation by palladium hydrogenation for surface conduction electron emitters fabrication.", *Appl. Phys. Lett*, 90 (2007) 163115
- [2-11] Lewis, F. A., "The Palladium Hydrogen System.", Academic Press, London (1967)
- [4-1] J. C. Tucek, A. R. Krauss, and D. M. Gruen, "Development of edge field emission cold cathodes based on low work function Cu-Li alloy coatings.", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18 (2000) 2427
- [4-2] 潘扶民, "化學分析電子儀分析", 材料分析, CH. 13, 中國材料學會
- [4-3] D.E. Eastman and J. K. Cashion, "Photoemission studies of energy levels in the palladium-hydrogen system.", *Phys. Rev. Lett*, 27 (1971) 35
- [4-4] Shigehiko Yamamoto, "Fundamental physics of vacuum electron sources.", *Rep. Prog. Phys*, 69 (2006) 191
- [4-5] R. Du's, R. Nowakowski, E. Nowicka, "Chemical and structural components of work function changes in the process of palladium hydride formation within thin Pd film.", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 404-406 (2005) 284
- [4-6] Chiharu Kimura, Tomohide Yamamoto, and Takashi Sugino, "Field emission characteristics of GaN roughened with H₂ plasma.", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21 (2003) 445
- [4-7] R. Smoluchowski, "Anisotropy of the electronic work function of metals.", *Phys. Rev*, 60 (1941) 661
- [4-8] D.Y. Li, "Electron work function at grain boundary and the corrosion behavior of polycrystalline metallic materials.", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 887 (2006) 0887-Q05-03.1
- [5-1] V.A. Goltsov, D.A. Glyakov, G.I. Zhironov, "Influence of dissolved hydrogen on recrystallization and recovery of mechanical properties of deformed palladium.", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 211
- [5-2] V.A. Didus, S.B. Rybalka, E.V. Dodonova, V.A. Goltsov, "The effect of hydrogen pressure and temperature on kinetics of hydrogen-induced direct phase transformation in hard magnetic alloy.", *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406 (2005) 351
- [5-3] W. Zhong, Y. Cai, and D. Tomanek, "Computer simulation of hydrogen embrittlement in metals.", *Nature*, 362 (1993) 435
- [5-4] T. P. Leervad Pedersen, C. Liesch, C. Salinga, T. Eleftheriadis, H. Weis and M. Wuttig, "Hydrogen-induced changes of mechanical stress and optical transmission in thin Pd film", *Thin Solid Films*, 458 (2004) 299
- [5-5] J. Zhai and R. C. Blish, "A physically based lifetime model for stress-induced voiding in interconnects.", *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 113503
- [5-6] Richard G. Forbes, "Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and

other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism.”, *Solid-State Electronics*, 45 (2001) 779

- [5-7] Irena Efremenko, “Implication of palladium geometric and electronic structures to hydrogen activation on bulk surfaces and clusters.”, *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 173 (2001) 19
- [5-8] M. Okuda, S. Matsutani, A. Asai, A. Yamano, K. Hatanaka, T. Hara, and T. Nakagiri, “Electron Trajectory Analysis of Surface Conduction Electron Emitter Displays (SEDs).”, *SID*, 29 (1998) 185

