

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 (1/3)

計畫編號：NSC 96-2221-E-009-109-MY3

執行期限：96年8月1日至97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作為模板製作出氮化鈦規則陣列之TiN奈米柱，並探討其場發射性質。TiN奈米柱之場發射陣列的製備，是先在矽基材上依序沉積TiN與Al薄膜，再經由陽極氧化處理獲得TiO_x奈米點。利用其TiO_x奈米點陣列作為nanomask，以活性離子蝕刻系統往下蝕刻TiN基材，即能製備出與陽極氧化鋁膜之相同孔洞分佈的TiN奈米柱之規則陣列。而TiN奈米柱陣列在移除掉頂部的TiO_x nanomask之後，其頂端會呈現有環狀尖銳形貌的結構。這種環狀凸起結構與TiN奈米柱的高深寬比，有利於降低場發射時的起始電壓。實驗發現在這種結構下，場發射的起始電場為1.6 V/μm。並從F-N plot計算出，在這種環狀凸起結構下，對場發射增強因子再低電場時有4.6倍的貢獻。

關鍵詞：場發射，奈米柱，陽極氧化鋁，氮化鈦。

Abstract

In this study, we fabricated highly ordered nanostructured field emitter, TiN array, using porous anodic aluminum oxide (AAO) as the template and studied their field emission characteristic.

For fabrication of the TiN nanopillar emitter array, TiN and Al were sequentially sputter-deposited on the Si substrate followed by electrochemical anodization of the film stack, thereby the TiO_x nanodot array was produced. The AAO template was used to regulate the formation arrangement of the TiO_x nanomasks. Using reactive ion etching

etches the underlying TiN layer that TiO_x nanodots as the mask, TiN nanopillars can be formed with a pattern arrangement in compliant with the AAO pattern. The TiN nanopillars had a ridge-shaped edge on the top after the removal of the TiO_x nanomasks. The protruding edge on the top surface of the TiN nanorod resulted in nonlinear Fowler-Nordheim field emission characteristics with a low turn-on field of 1.6V/μm. The elliptical wedge cylinder model was used to estimate the local field enhancement factor of the protruding edge, and an underestimation by ~26% was found as compared with the one derived from the F-N plot.

Key words: Field emission, nanorod, anodic aluminum oxide, titanium nitride

二、緣由與目的

奈米科技被公認為本世紀一個重要的核心技術，而如何研發具有特殊功能性的奈米結構材料，是相關研究人員的共同目標。為了使奈米結構材料能夠廣泛的應用，許多的奈米結構製備技術因而被發展出來，但此技術必須能產生可被有效操控的奈米結構材料元件，並同時兼具低製備成本的條件，才能被充分發揮在各領域之中。近年來常常利用大範圍的奈米結構模板製備奈米結構材料，並藉由調控模板的孔洞大小、孔洞間距、深寬比等來製備特殊結構與均一性之材料，其中陽極氧化鋁模板(anodic aluminum oxide; AAO)與多孔矽(porous silicon)為常見的奈米尺度模板。陽極氧化鋁模板是利用自我組構特性，形成具有六邊形高規則孔洞陣列結構之氧化鋁，其形成方式是高純度鋁金屬經

由陽極氧化處理而得到，它具有大小均一的孔洞，且能藉由調控陽極氧化反應條件及不同種類之電解液，達到數十奈米大小的孔洞變化[1]。

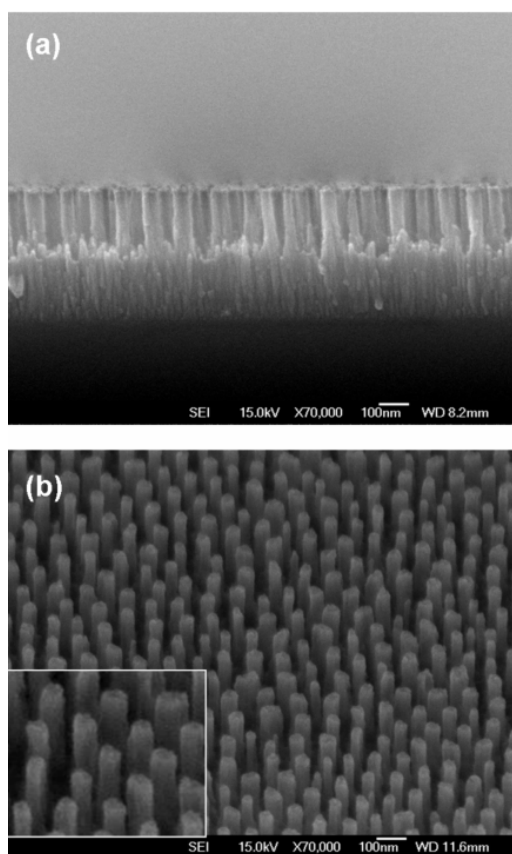
目前AAO模板的應用，是利用其規則排列、密度均一、高深寬比與高垂直性的孔洞特性，以電化學方式或化學氣相沉積法直接將奈米材料填入AAO孔洞內，因而製備出奈米導線或奈米點陣列等，但是將材料直接填入孔洞內，除了須有適當的前驅物之外，還需憂慮孔洞尺寸大小所衍生的技術問題，除此之外，控制奈米結構的高寬比也會因沉積速率受到侷限空間的影響而增加了困難度。本研究以電化學方式在陽極氧化鋁模板的孔洞底部先形成氧化物奈米點 [2]，以此作為奈米遮罩 (nanomask)，並藉由乾蝕刻方式在基材上製作出奈米結構材料，而其排列規則性則依循AAO孔洞模板的孔洞排列分佈，高度則取決於材料的膜厚與蝕刻的條件。

由於奈米結構材料的微小結構有利於電子場發射效應，因此許多奈米結構材料的場發射特性被廣泛地研究，以期望能應用到場發射元件上，如氧化銻(IrO_2)、氧化鋅(ZnO)、氧化鈦(TiO_2)以及氮化鈦(TiN)等，而目前製作場發射平面顯示器(FED)極需克服的困難即是場發射電子源，電子源必須具備低起始電場、高場發射電流、耐高溫、化學穩定性等特質。其中氮化鈦具有低的功函數 (low work function)、熱高導電性(thermal conductivity)、高熔點(melting point)等特性，有助於場發射特性，而氮化鈦在場發射應用的文獻並不多，因此在此研究中，將氮化鈦層先沉積在Si基材上，並在其上方製備出以AAO模板輔助成長的氧化物奈米點，以往下蝕刻之方式製備出具規則性之TiN奈米結構之場發射材料。

三、結果與討論

<圖 1a> 為TiN奈米柱陣列的SEM影像。從圖上顯示，在RIE乾式蝕刻後，TiN奈米柱的高度約200nm，奈米柱直徑約為30nm至45nm之間。而TiN奈米柱下方的TiN薄膜呈現成柱狀結構，這是現象是一個典型的濺鍍所造成的顯微結構。<圖 1b>

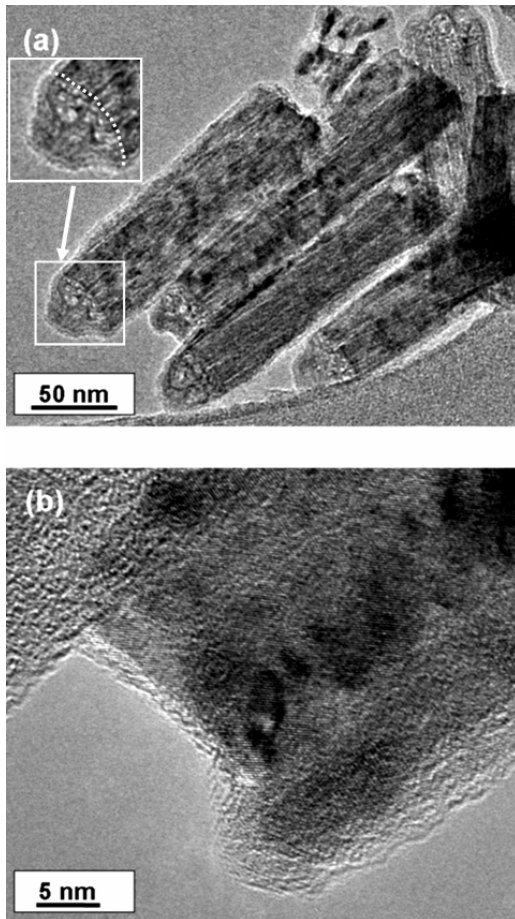
為TiN奈米柱陣列的側面SEM影像。從圖上顯示，TiN奈米柱的排列方式是與AAO模版孔洞排列方式是一樣的，它們有相同的密度 $\sim 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。從<圖 1b>的插圖也可以清楚的發現，TiN奈米柱頂端凹陷的區域是因為 TiO_x 奈米遮罩被移除所造成的。TiN在AAO的陽極氧化過程中，TiN薄膜被局部氧化，在接觸AAO pore channel底部的地方會被先氧化，形成凹陷的形狀。另外TiN奈米柱在頂部的位置並不是呈現很規則的形狀，這是因為 TiO_x 奈米點大小不是很均勻所造成的， TiO_x 奈米點的大小會因為AAO domain的邊界影響，造成局部電場不均勻有大小不同的 TiO_x 奈米點。[3,4]



<圖 1> TiN 奈米柱頂端的 TiO_x 奈米遮罩被移除後的 SEM 圖 (a) 截面圖；(b) 側面圖。

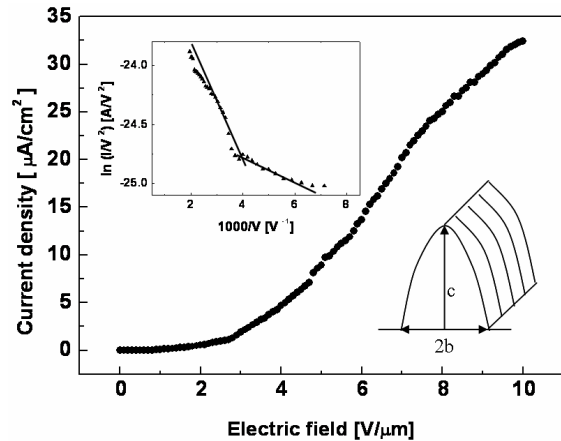
<圖 2> 分別是TiN奈米柱在頂部有 TiO_x 奈米點與沒 TiO_x 奈米點的TEM影像照片。從<圖 2a> 可以清楚看出TiN奈米柱的顯微結構是呈現與奈米柱同方向行的柱狀結構，在頂部的地方有 TiO_x 奈米點。這

種柱狀顯微組織有利於電子的傳導，可以在較低的電場作用下，因為電阻較低，得到較高的場發射電流。〈圖2b〉為TiN奈米柱頂部TiO_x奈米遮罩被移除經過退火後的高解析度TEM影像圖。可以清楚的看到在奈米柱的頂部邊緣有明顯凸起的形狀，這些凸起的邊緣有利於增強TiN奈米柱的局部場發射效應。



〈圖2〉 (a) TiN奈米柱頂端有TiO_x奈米遮罩的TEM圖；(b) TiN奈米柱頂端的TiO_x奈米遮罩被移除後高解析度的TEM圖。

〈圖3〉為TiN奈米柱場發射電流密度對電場的曲線圖。圖中插圖為Fowler-Nordheim (F-N)圖。從圖中顯示從150 ~ 500 V為兩條斜線，其交會轉折點在約在250 V。起始電場在這裡的定義是從F-N圖判斷，斜率從負到正轉折點，這意味著大於這個操作電場有大量的電子會在尖端被吸引出來，也是所謂的電子穿隧效應，而本實驗的起始電場為1.6 V/μm。TiN奈米柱場發射起始電場比起之前一些也是



〈圖3〉 TiN奈米柱場發射的J-E curve，插圖是F-N圖與奈米柱的幾何形狀示意圖。

利用AAO作為模版做成的場發射源；奈米碳管、TiO₂奈米點與Si奈米尖錐外面包覆一層α-carbon的場發射源，其起始電場分別為3.1, 5.6與6.2 V/μm，有更低的起始電場。這些場發射材料有相同的場發射源密度與近似的功函數 (~4.6 eV)，[5~7] 差異較大的是TiN奈米柱頂部的幾何形狀不同，以致於有不同的場發射特性。一般而言，影響場發射的最主要因素有場發射材料的功函數與場發射源的幾何形狀。然而TiN奈米柱有低的起始電場可歸因於有高的深寬比還有就是在TiN奈米柱頂部邊緣凸起的幾何形狀。另外，即使是忽略邊緣凸起的貢獻，場發射起始電壓在~2.5 V/μm（在高電場作用下，F-N圖兩條斜線的交會點的位置），其場發射起始電場還是優於利用AAO作模版的奈米碳管。這可能是因為TiN奈米柱比起用AAO作模版的奈米碳管有更好的準直性與更均勻的分佈，以致於減少屏蔽效應（screen effect）的現象，降低了起始電場。此外，TiN奈米柱的柱狀顯微組織擁有較低的電阻值也可以得到較佳的場發射性質。

從Fowler-Nordheim場發射原理得知，場發射電流與操作電壓的關係可表示成下列關係式：

$$I = aV^2 \exp(-b/V) \quad (1)$$

式子中的V是操作電壓，a和b是經過場發射量測後得到的，通常是假設為常數。a與場

發射面積、材料的功函數(ϕ)和場發射增強因子(β)有關。場發射增強因子 β 與操作電壓和局部電場有關 E_{loc} 。而 $E_{loc} = \beta(V/d)$ ，其中的 d 是指陽極與陰極間的距離。根據式子(1)得知，F-N圖的斜率等於 b ，式子經過演化後可以表示成 $Bd\phi^{3/2}/\beta$ ，其中的 B 是一個常數。F-N圖中，在低的操作電壓與高的操作電壓下在圖中的斜率，經過計算後分別是-120 與 -550。因為場發射增強因子 β 反比於斜率。所以在低的操作電壓下比在高的操作電壓有較高場發射增強因子 β ，兩者相差約4.6倍。一般而言，大的場發射增強因子通常具備了有高的深寬比與小的尖端曲率半徑。在低的操作電壓下，有相差4.6倍場發射增強因子，這是因為TiN奈米柱的頂端邊緣凸起結構的影響。對頂部有邊緣凸起的奈米柱而言，它的場發射增強因子(β_T)包括兩部分的貢獻；一個是奈米柱本身所提供的場發射增強因子(β_1)與頂部邊緣凸起部分貢獻的(β_2)；所以 $\beta_T = \beta_1 \times \beta_2$ 。[8] 因為這個凸起部分佔場發射源面積很小，在高的電場作用下場發射電流就整體的場發射電流而言不是很明顯。在高電場作用下 ($> \sim 250 \text{ V}/\mu\text{m}$)，假設全部的場發射電流主要為奈米柱主體所提供，則在高電場的場發射增強因子應接近奈米柱主體的增強因子，即 $\beta_T = \beta_1$ 。假設把邊緣凸起部分看成楔形的形狀的場發射源，其邊緣凸起部分的幾何形狀相當於楔形的高度與兩倍楔形底部的寬度；如〈圖3〉所示。Kosmahl 等人推導出一個利用楔形形狀的場發射增強因子(β_w)的關係式[9]：

$$\beta_w = 1 + (c/\rho)^{1/2} \quad (2)$$

其中 ρ 橢圓柱的曲率半徑又等於 b^2/c 。其中 c 與 b 軸代表橢圓截面的高度與寬度。從〈圖2a〉可約略的計算出凸起部分高度大約7~10 nm，從〈圖2b〉可以明的觀察出，邊緣凸起部分寬度約為7 nm； $b \sim 3.5 \text{ nm}$ 。假設平均高度為 $\sim 8.5 \text{ nm}$ ，計算出楔形部分場發射增強因子 $\beta_w \sim 3.4$ ；與 β_2 互相比較發現，楔形結構的值 β_w ，計算後大約小了 $\sim 26\%$ 。比較小的原因可能是下列幾項因素。第一，邊緣凸起的幾何形狀是一個理想的橢圓柱狀的假設並不是完全真實。第

二，場發射源的幾何形狀與功函數並非全部一致，這個在計算中也要一併考慮。[10] 我們可以清楚的從TEM照片〈圖2a〉觀察出，TiN奈米柱上的 TiO_x 奈米點大小並非完全一致。另外也可以從SEM照片 〈圖1b〉觀察出，TiN奈米柱的直徑是分佈在一個範圍內，並非每根都是一樣的直徑。場發射源的幾何形狀與直徑對場發射增強因子有明顯的影響[11]；要得到一樣的場發射增強因子 β_1 ，作出每根一樣的TiN奈米柱是相當困難的。所以實際量測得到的場發射增強因子 β_2 與計算出來的場發射增強因子 β_w ，兩者相差約26%並不令人意外。

四、成果自評

本實驗結合了乾式蝕刻技術與利用陽極氧化鋁技術製作出規則性排列的 TiO_x 奈米點當作遮罩的技術，成功的製作出 TiN 奈米柱。在移除 TiN 奈米柱頂端的 TiO_x 奈米遮罩後，得到一個中間凹陷邊緣凸起的場發射結構。TiN 奈米柱頂端邊緣凸起的形狀量測到低的場發射起始電壓 ($1.6\text{V}/\mu\text{m}$)。由 F-N 圖得知，頂端的局部電場效應是柱體 4.6 倍因而降低了場發射的起始電場。橢圓楔形柱的結構被用來計算場發射增強因子的值與實際量測到的兩者相差約 26%。這是因為實際的 TiN 奈米柱並非與理論假設每根形狀都相同的差別所造成的差距。

五、參考文獻

- [1] A.P.Li, F.Muller, A.Birner, K.N ielsch, U.Gosele, J. Appl. Phys.84 (1998) 6023.
- [2] P-L Chen, C-T Kuo, F-M Pan, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3888.
- [3] P. L. Chen, C. T. Kuo, T. G. Tsai, B. W. Wu, C. C. Hsu, and F. M. Pan, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2796.
- [4] P. L. Chen, C. T. Kuo, F. M. Pan, and T. G. Tsai, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3888.
- [5] T. M. Chen, F. M. Pan, J. Y. Hung, L. Chang, S. C. Wu, and C. F. Chen, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) D215.
- [6] P. L. Chen, W. J. Huang, J. K. Chang, C. T. Kuo, and F. M. Pan, Electrochemical and Solid-State Letters 8 (2005) H83

- [8] V. A. Solntsev and A. N. Rodionov, *Solid State Electronics* 45 (2001) 853.
- [7] P. L. Chen, J. K. Chang, C. T. Kuo, and F. M. Pan, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 123111-1.
- [9] H. G. Kosmahl, *IEEE Trans. Electron Devices.* 38 (1991) 1534.
- [10] D. Nicolaescu, *J. Vac. Sci. Technol. B,* 12 (1994) 759.
- [11] I. Brodie and P. R. Schwoebel, *Proc. IEEE* 82 (1994) 1006.