

發明專利說明書

PD1060694

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P5120938

※ 申請日期：P5.6.13

※ IPC 分類：H01J 29/02

C23C16/26, 16/513

一、發明名稱：(中文/英文)

閘極控制場發射三極元件及該元件之製作方法

GATE CONTROLLED FIELD EMISSION TRIODE AND PROCESS FOR FABRICATING
THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

張俊彥/CHANG, CHUN-YEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

1001 TA-HSUEH RD., HSINCHU, TAIWAN R.O.C.

國 籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 曾俊元/TSENG, TSEUNG-YUAN

2. 李佳穎/LEE, CHIA-YING

3. 李思毅/LI, SEU-YI

4. 林鵬/LIN, PANG

國 籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為：2006年1月14日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為：2006年1月14日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明關於低溫下製備具有高長寬比之氧化鋅奈米棒之方法，其可與半導體製程進行整合，可獲得一具有閘極控制之三極場發射元件。該方法主要包括：提供一具有經過定義元件區域之半導體基板；於該經過定義元件區域上分別沉積一介電層及一導電層；於該介電層及導電層上定義出發射體陣列所在位置；以水熱法成長氧化鋅奈米棒於該發射體陣列；及以濕蝕刻法除去非發射體陣列所在位置之部分而獲得閘極控制場發射三極元件。

六、英文發明摘要：

This invention relates to a process for fabricating ZnO nanowires with high aspect ratio at low temperature, which is associated with semiconductor manufacturing process and a gate controlled field emission triode is obtained. The process comprises providing a semiconductor substrate with defined regions of elements, depositing a dielectric layer and a conducting layer respectively on the defined regions of elements, defining the positions of emitter arrays above the dielectric layer and conducting layer, growing the ZnO nanowires as the emitter arrays by using hydrothermal process, and etching the areas excluding the emitter arrays, then obtaining the gate controlled field emission triode.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	基板
11	介電層
12	導電閘極層
13	晶種層
14	氧化鋅奈米棒陣列
P.R.	光阻

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於使用低溫製程技術以製作具有高長寬比氧化鋅奈米棒 (high aspect ratio ZnO-nanorods) 之場發射元件，特別是可用以顯著提升其場發射因子之方法。

【先前技術】

目前光電元件中場發射發射體之製作，主要係利用一般半導體製程之黃光與蝕刻步驟之相互配合，進而可以製作出發射體顆粒，然而以該方法尚無法製備高的長寬比，因而對於運用在光電元件之場發射發射體而言，即不具有高的場增強因子 (high field enhancement factor)，如此，通常造成需要較高的驅動電壓才能趨動發射體而發出電子。相對性的研究，則是採用具有高的長寬比之奈米結構，包括奈米碳管或是其他半導體奈米棒等來作為場發射體，如此因為具有前述之場增強因子，故可降低其驅動電壓。惟目前此類材料之製作，都需要高的製程溫度 ($>500^{\circ}\text{C}$) 下成長，遂不易與半導體製程作整合，而且這一類製程於大面積下之反應均勻度不足，對大尺寸元件之生產並不適用。

例如中華民國發明專利第 I 248,626 號揭示，利用奈米碳管作為場發射元件之發射體，其製法需先於基板上形成一催化劑金屬層如鐵、鈷、鎳，再通入碳源氣體加熱至反應溫度 $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ，於催化劑作用下生成奈米碳管陣列形成陰極電極。其產生的問題至少包括：使用半導體製程中高污染之鐵、鈷、鎳金屬，該金屬易使控制元件失敗並污染製

程管線，以及其為高反應溫度，使該製程成本提高。

因此為求可以同時具有高的長寬比之奈米結構來作為場發射體但卻又可避免其高的製程溫度($>500^{\circ}\text{C}$)所帶來的缺點，因此低溫製程技術遂成為此行業界努力研發的目標之一，特別是在室溫亦能表現優異發射效率之氧化鋅材料為基礎之場發射發射體更為重要，因為如採用碳管或其他非氧化物系統之一維奈米棒，屢屢容易在場發射槍體內，於電子發射同時與氣體形成反應現象，造成場發射元件於操作時之毀壞。再者，一般場發射元件的製備過程中，發射體材料於製備過後之長寬比已定，殆無提升其場發射特性之可能性。

【發明內容】

本發明之主要目的在於提供一種於低溫下製備具有高長寬比之氧化鋅奈米棒作為發射體，其可與半導體製程進行整合，可獲得一具有閘極控制之三極場發射元件。該方法係採用水熱法，於一合宜之奈米成長條件下，與半導體製程搭配，因而具有習知技術所缺乏之低反應溫度、低污染、高有效均勻面積及大面積製造等優點，且因步驟簡易而使製作難度與成本同時降低。

如上述本發明之製作具有閘極控制之三極場發射元件之方法，至少包括：(1)提供一具有經過定義元件區域之半導體基板；(2)於該經過定義元件區域上分別沉積一介電層及一導電層；(3)於該介電層及導電層上定義出發射體陣列所在位置；(4)以水熱法成長氧化鋅奈米棒於該發

射體陣列；及（5）以濕蝕刻法除去非發射體陣列所在位置之部分而獲得閘極控制場發射三極元件。

其中步驟（1）之該半導體基板，係作為後續之支撐基礎，特別是該基板材料應能承受一般半導體製程之溫度，首選包括金屬基板、可撓式基板、玻璃、石英與矽基板等材料。為利於後續之沉積步驟，該基板表面較佳地經過化學溶液之清潔步驟，以增加薄膜與基板間的附著力與場發射元件之可靠度。

其中步驟（2）之該沉積一介電層及一導電層，係沉積如二氧化矽等材料之介電層，使之作為閘極與陽極區域的隔絕物，然後再沉積如金屬之導電性薄膜、及低電阻值之氧化物薄膜作為閘極導電層。

再者步驟（2）之定義元件區域及步驟（3）之定義發射體陣列所在位置，係利用一般曝光、顯影及蝕刻方式進行；特別地，發射體陣列所在位置，係透過蝕刻所形成的凹洞而產生，即以先前的顯影後的遮罩（mask）作為遮蔽於凹洞處沉積氧化鋅薄膜作為水熱法氧化鋅奈米棒之晶種（seed），氧化鋅薄膜沉積厚度 5 nm ~ 100 nm。

其中步驟（4）之該水熱法成長氧化鋅奈米棒，係利用水熱法（Hydrothermal method）自然選擇性成長之特性，於凹洞處成長氧化鋅奈米棒。該水熱法之成長氧化鋅奈米棒包括：將鍍有晶種之基板浸漬於醋酸鋅（zinc acetate）與六甲基四胺（hex-methyl tetra-amine）（0.01M ~ 0.5M）之水溶液中，藉著於加熱器維持其穩定之反應溫度為 75 ~

95°C，反應時間為 0.5~3 小時。其中控制奈米棒之成份、幾何形狀或結構之方式，係包括在溶液之製備過程中，使用鹽類離子溶液作為添加物(dopant)，以及調整 pH 值等作為控制之條件參數。

如上述本發明之製作具有閘極控制之三極場發射元件之方法，更包括選擇性地，於完成該閘極控制場發射三極元件之後，使用感應電漿轟擊氧化鋅奈米棒的方式，植佈(implant)該氧化鋅奈米棒，將有助於降低導電度之摻雜性離子，例如磷等。

如上述本發明之製作具有閘極控制之三極場發射元件之方法，更包括於完成該閘極控制場發射三極元件之後，即步驟(5)之後，以氬離子轟擊(bombard)該氧化鋅奈米棒，使該奈米棒前端半徑縮小，以進一步提升其場增強因子與場發射特性。該氬離子轟擊係於氬氣氣氛下，壓力控制在 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Torr，場發射循環次數 1~100 次進行的。

關於利用水熱法製作氧化鋅奈米棒之製程，如中國發明專利公開第 1,526,644 號所揭示，係以無機鋅鹽為材料，於可溶性之碳酸鹽或碳酸氫鹽溶液中形成沉澱，再透過 180~220°C 之水熱反應條件而可獲得 50~100nm 不同直徑之氧化鋅奈米棒。然而因該專利及類似使用水熱法以製備氧化鋅材料為基礎之奈米物質，其奈米產物係一無法控制之型態，即或為線狀、管狀、棒狀、球形或橢圓等其中之一或其結合，且非具有高的長寬比，及係垂直地成長於基板，故實質上係屬尺寸不一、方向雜亂之型態，故無法作為光

電元件之場發射發射體，亦難以符合高的場增強因子之規格要求。

【實施方式】

有關本發明之技術內容及實施手段概以下列之具體實施例描述之。

【實施例】

如第 1 圖所示，(a) 使用一矽基板 10 做為元件之支撐基礎，為增加基板跟元件薄膜附著力，先將矽基板作一般半導體 R.C.A 清洗；(b) 將其置於鎗體內使用電漿增強式化學氣相沉積法 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 製備介電薄膜二氧化矽 (SiO_2) 11 薄膜；(c) 再進行閘極導電層鋁 (Al) 12 薄膜之蒸鍍 (evaporation)；(d) 再將光阻 (photo resist) 覆於薄膜表面；(e) 利用曝光、蝕刻 (etch) 依序蝕刻閘極導電層與介電薄膜令其形成一凹穴；(f) 再利用光阻為遮罩於表面應用濺鍍 (sputtering) 法於基板表面濺鍍氧化鋅晶種 13 後，除去殘存光阻；(g) 最後於水熱法反應之化學溶液醋酸鋅與六甲基四胺 0.1M 水溶液中後，放置於加熱器維持其穩定反應溫度為 95°C ，反應時間為 0.5 小時，進行氧化鋅奈米棒 14 成長；(h) 清洗乾燥後即得閘極控制之場發射三極結構。

元件完成後再置於氬氣中，氛圍 10^{-3} Torr 並進行三次轟擊 (bombard) 該氧化鋅奈米棒，修飾其氧化鋅奈米棒表面。

【結果與觀察】

將該製備完成後對氧化鋅奈米閘極控制場發射三極元件進行檢測，檢測方法包括掃描式電子顯微鏡、X光繞射分析、穿透式電子顯微鏡與場發射電性量測分別對元件、奈米棒的結晶型態與電性做詳細觀察。

第 2 圖顯示掃描式電子顯微鏡影像，由圖 (a) 可見一均勻成長之氧化鋅奈米棒，直徑約為 30~100nm、平均密度約為 $10^{10} \sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ，陰極活化區域 (cathode active region) 約為 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 。由圖 (b) 可知該奈米棒長度約為 500~1000nm。

第 3 圖係呈現分別以 X 光繞射與穿透式電子顯微鏡，再進一步對低溫製備之氧化鋅奈米棒之材料特性所作之檢測。如第 3 圖 (a) 所示之 X 光繞射分析，於低溫水熱法製備的氧化鋅奈米棒，其晶體優選方向為 (0002)，且無其他雜相生成。第 3 圖 (b) 顯示透過穿透式電子顯微鏡可觀察到該氧化鋅奈米棒之結構完整且無缺陷，係一單晶六方最密堆積結構。

【性能與測試】

第 4 圖 (a) 表示由閘極電壓與電流密度間之關係，其工作曲線可分為三個區域：閘極漏電區、直線發射區與飽和電流區；其中，閘極門檻電壓約為 14V，顯示氧化鋅奈米棒的場發射行為，量測的數據顯示最佳的控制操作電壓約為 20V，於該操作電壓下電導率約可到達 $2.2 \mu\text{S}$ ，如圖 (b) 所示；再者，由其外加電場與場發射電流之關係，如圖 (c) 可

知其場發射特性符合 Fowler-Nordheim 之關係，經計算得其場發射增強因子約為 3340。

第 5 圖表示照光下氧化鋅奈米棒場發射三極結構於之電性分析。圖 (a) 表示由照光的場發射三極結構之外加電場與場發射電流關係圖，可知其場發射特性於照光的環境下仍符合 Fowler-Nordheim 之關係，其場發射電流有顯著的增加，經計算得其場發射增強因子約為 3048；圖 (b) 表示由閘極電壓與電流密度之關係，可知其場發射能力經照光後提升，其閘極門檻電壓則為 20V，於照光的情況下仍可有效的控制氧化鋅奈米棒的場發射行為且提升其場發射能力。

第 6 圖顯示氧化鋅奈米棒於氬離子轟擊後之型態改變，由該掃描式電子顯微鏡影像可發現經氬離子轟擊後其氧化鋅奈米棒之尖端變小。

第 7 圖分別表示 (a) 氬離子轟擊前後其外加電場與閘極電壓對場發射電流密度的影響；(b) 氬離子轟擊前後其電場與場發射電流密度之關係圖，其插圖為 Fowler-Nordheim 關係圖。其中，氧化鋅奈米棒場發射三極結構之於氬離子轟擊後之電性分析，經氬離子轟擊後其場發射特性有大幅提升，且其場增強因子更高達 5203。

為提升氧化鋅奈米棒之場發射特性，亦可於水熱法的過程中添加鎂金屬離子後進行感應電漿磷離子轟擊，經磷離子摻雜之氧化鎂鋅奈米棒，使具高能階屏障之負型氧化鋅奈米棒經由摻雜轉為具有低能階之正型氧化鎂鋅奈米棒，能階的降低使得電子更輕易的由表面脫附至真空中，提升

其場發射電流密度。

第 8 圖係本發明第一實施案例使用離子摻雜提升場發射特性之電性分析：(a)外加電場與電流密度關係及(b)其 Fowler-Nordheim 關係圖。根據第 8 圖之電性測試結果，經磷離子感應電漿轟擊後可改善其場發射特性，雖與幾何結構息息相關之場增強因子不會改變，但藉由降低串聯電阻的方式可有效的由 $93\text{k}\Omega$ 降低至 $72\text{k}\Omega$ 該發射體之起始電場與門檻電場，於相同電場供應下提供高電流密度。

藉上述方法製備而得之氧化鋅奈米棒場發射三極結構後，可利用離子摻雜改變氧化鋅奈米棒本身之導電特性與高壓氬離子修飾氧化鋅奈米棒表面，降低其前端半徑，達到提升場增強因子、降低起始電場 (turn on electric field)、門檻電場 (threshold electric field) 與元件功能之功效。

本發明主要之適用基板材料包括各式可耐半導體製程之基板。依造本發明製備之閘極開孔可任意調整，至於大尺寸元件製備亦可以使用該法製作。

本發明與習知技術比較本發明具有下列優點：低溫製程、製作成本低、大面積均勻性及陽極活化區域定義僅需一道光罩，本發明之製程簡單可行。本發明藉由一定光罩既可定義出閘極與陽極氧化區之位置，亦可做為後續場發射發射體位置之定義。再者，本發明利用氬氣氣體轟擊，可修飾氧化鋅奈米棒之尖端，提升元件製備完成後之場發射特性。

因此本發明確實較習知技術具有顯著之功效，同時又本

發明製程簡單可行，可大量地降低製造成本，故極具產業利用價值，爰依法提出發明專利之申請。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟悉本技藝之人士，在不脫離本發明之精神與範圍內，當可做些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係本發明第一實施例各步驟示意圖。

第 2 圖 (a) 本發明第一實施案例之掃描式電子顯微鏡照片，插圖為氧化鋅奈米棒三極結構之掃描式電子顯微鏡照片；(b) 本發明所製備氧化鋅奈米棒之橫切面影像。

第 3 圖 (a) 低溫製備氧化鋅奈米棒之 X 光繞射圖譜 (b) 及其穿透式電子顯微鏡圖譜與其選區繞射圖譜。

第 4 圖係本發明第一實施案例場發射三極元件之電性分析 (a) 閘極電壓與電流密度之關係 (b) 閘極電壓與電導率之關係 (c) 外加電場分別於閘極電壓為 0, 10, 18 V 之電流密度關係及其 Fowler-Nordheim 關係圖。

第 5 圖係本發明第一實施案例場發射三極元件於照光下之電性分析 (a) 外加電場與電流密度關係及其 Fowler-Nordheim 關係圖 (b) 閘極電壓與電流密度之關係圖其插圖為閘極電壓與電導率之關係。

第 6 圖係本發明第一實施案例利用氬離子轟擊後氧化鋅奈米棒之掃描式電子顯微鏡照片。

第 7 圖係本發明於 (a) 氬離子轟擊前後於定外加電場與

閘極電壓對場發射電流密度的影響；(b)氫離子轟擊前後其電場與場發射電流密度之關係圖，其插圖為 Fowler-Nordheim 關係圖。

第 8 圖係本發明第一實施案例使用離子摻雜提升場發射特性之電性分析 (a)外加電場與電流密度關係及 (b)其 Fowler-Nordheim 關係圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|------|----------|
| 10 | 基板 |
| 11 | 介電層 |
| 12 | 導電閘極層 |
| 13 | 晶種層 |
| 14 | 氧化鋅奈米棒陣列 |
| P.R. | 光阻 |

十、申請專利範圍：

1. 一種製作場發射元件之方法，該場發射元件係閘極控制場發射三極元件，至少包括：
 - (1) 提供一具有經過定義元件區域之半導體基板；
 - (2) 於該經過定義元件區域上分別沉積一介電層及一導電層；
 - (3) 於該介電層及導電層上定義出發射體陣列所在位置；
 - (4) 以水熱法成長氧化鋅奈米棒於該發射體陣列；及
 - (5) 以濕蝕刻法除去非發射體陣列所在位置之部分。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該半導體基板係能作為後續之支撐基礎及能承受半導體製程之溫度。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該基板可選自金屬基板、可撓式基板、玻璃、石英與矽基板等材料其中之一。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (1) 之後，包括使用化學溶液將該基板表面清潔之步驟。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (2) 之該介電層可為二氧化矽等材料，該導電層係具有導電性之金屬薄膜或低電阻值之氧化物薄膜。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (2) 之定義元件區域及步驟 (3) 之定義發射體陣列所在位置，係利用一般曝光、顯影及蝕刻方式進行。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (3) 之該發射

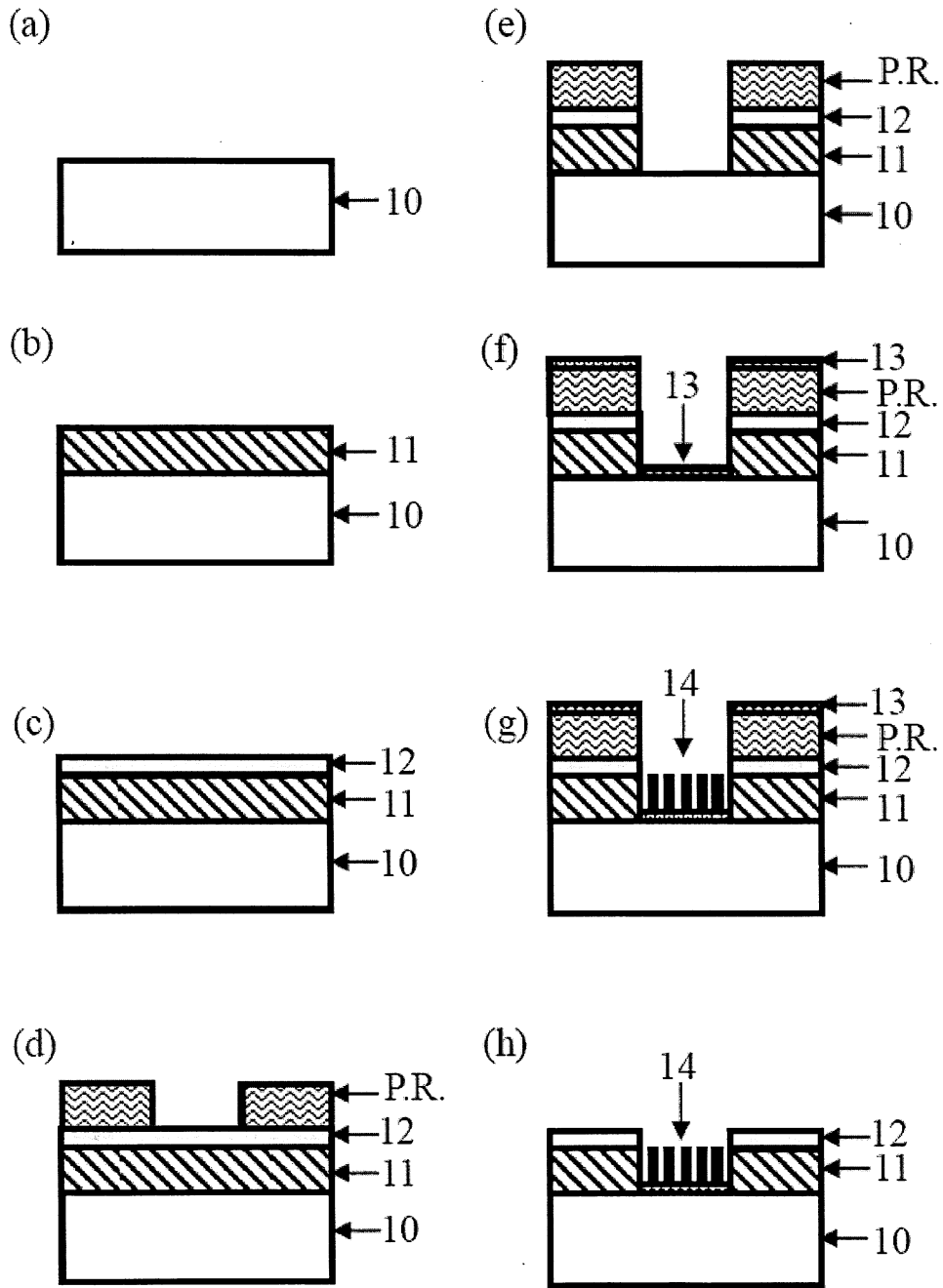
體陣列所在位置，係以先前顯影後的遮罩（mask）作為遮蔽於凹洞處沉積氧化鋅薄膜作為水熱法氧化鋅奈米棒之晶種（seed）。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該氧化鋅薄膜沉積厚度約 5 nm ~ 100 nm。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括選擇性地於完成該閘極控制場發射三極元件之後，使用感應電漿轟擊氧化鋅奈米棒的方式，以植佈例如鋁、鎵、鎂、磷離子等予該氧化鋅奈米棒，有助於導電度之摻雜性離子。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包括選擇性地於完成該閘極控制場發射三極元件之後，以氫離子轟擊該氧化鋅奈米棒，使該奈米棒前端半徑縮小，以進一步提升其場增強因子與場發射特性。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該氫離子轟擊係於氫氣氣氛下，壓力控制在 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Torr，場發射循環次數 1 ~ 100 次進行的。
12. 一種於半導體基板上垂直成長氧化鋅奈米棒之方法，係利用水熱法方式，將鍍有晶種之該基板浸漬於醋酸鋅與六甲基四胺約 0.01M ~ 0.5M 之水溶液中，藉助於加熱器維持其穩定之反應溫度為 75 ~ 95°C，反應時間為 0.5 ~ 3 小時。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該奈米棒之幾何形狀或結構之控制，係藉在溶液之製備過程中，使用鹽類離子溶液作為添加物以及調整 pH 值等作為控制之條件

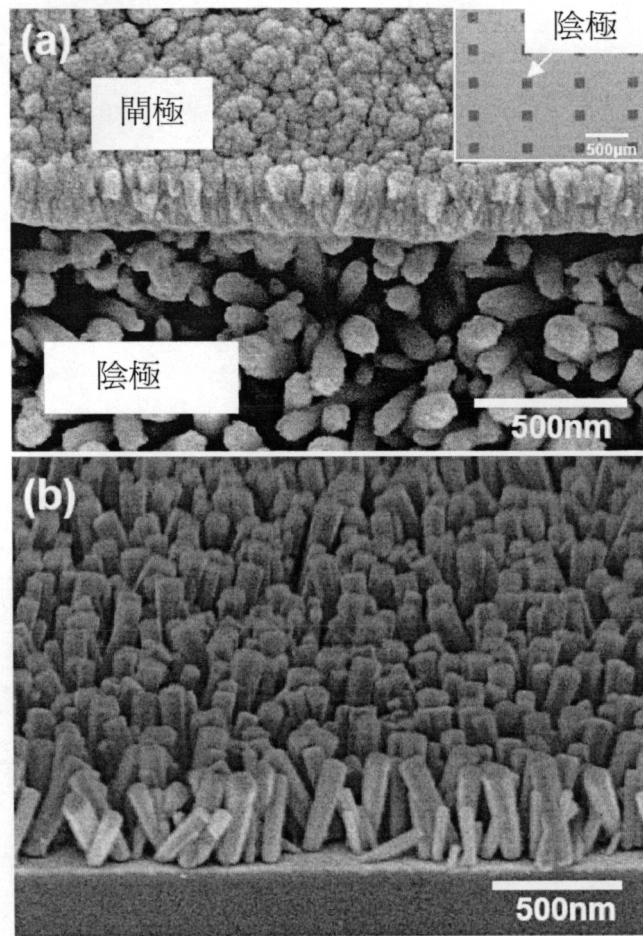
參數。

14. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該醋酸鋅與六甲基四胺之水溶液中，可添加鋁、鎵、鎂、磷等金屬鹽類，以降低氧化鋅奈米線電阻值。
15. 一種使用申請專利範圍第 1 或 12 項方法所製成之氧化鋅奈米棒，其垂直於基板面，特徵在於該奈米線徑為 30~100nm，長度為 500nm~3000nm，而具有高的長寬比。

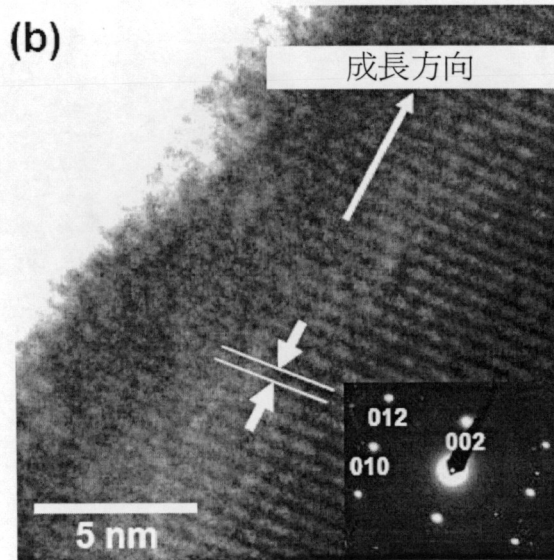
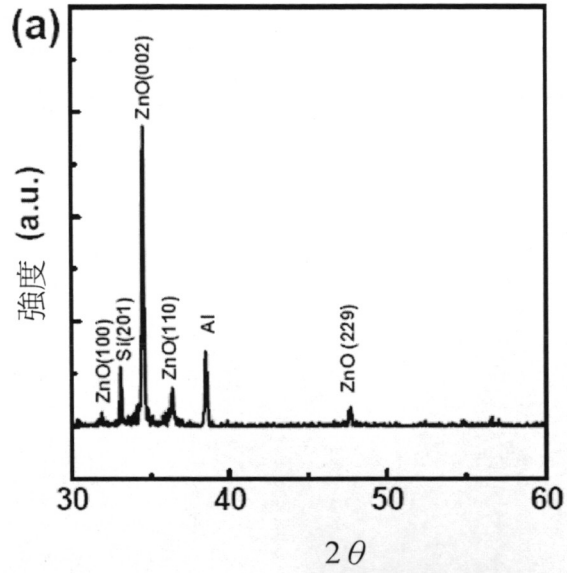
十一、圖式：



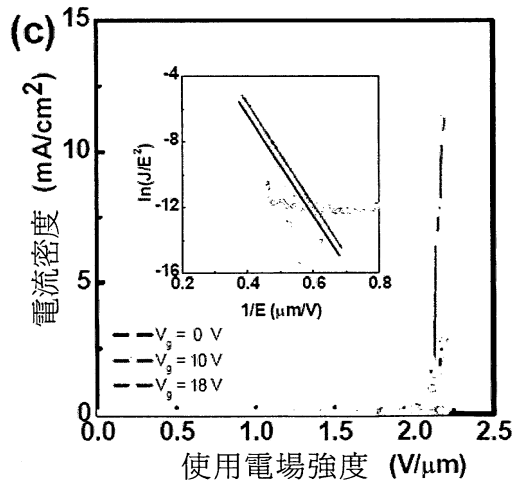
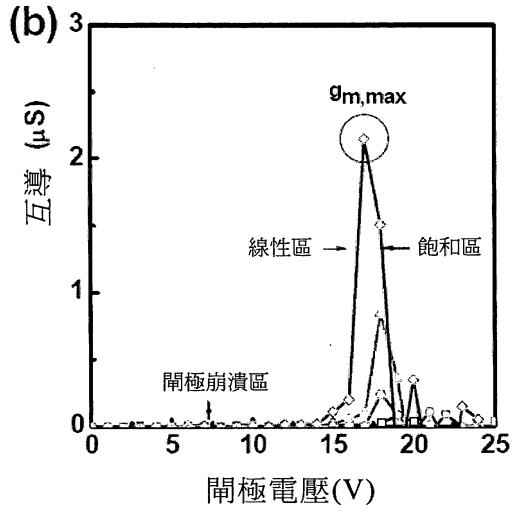
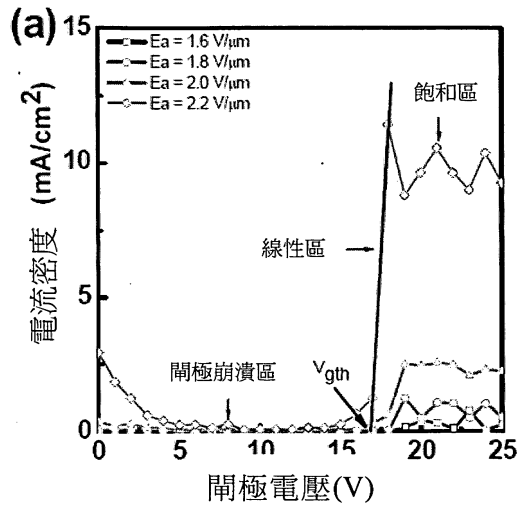
第 1 圖



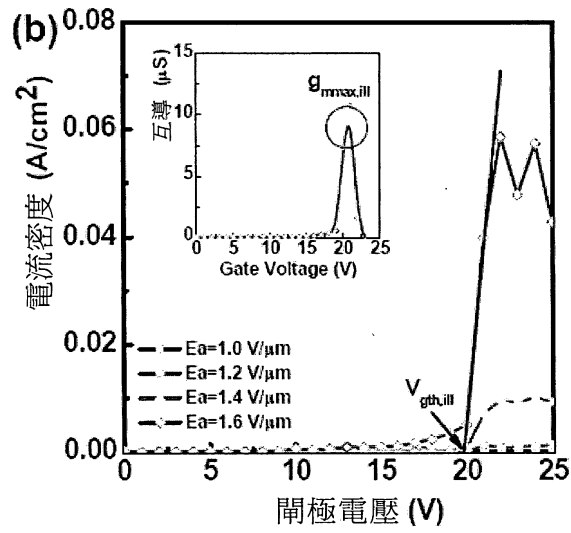
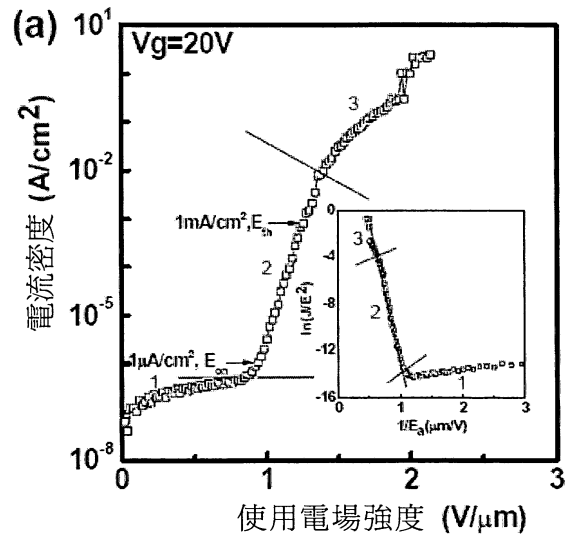
第 2 圖



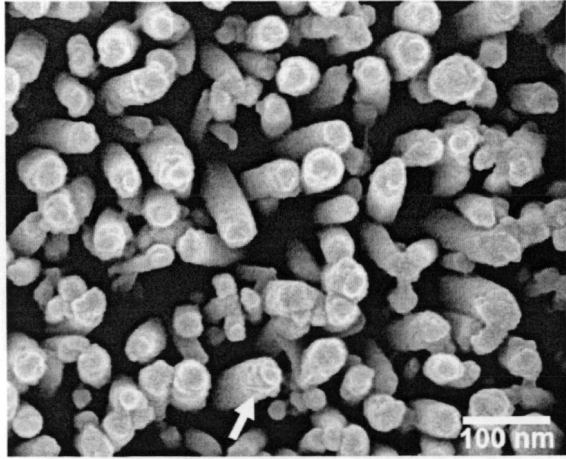
第 3 圖



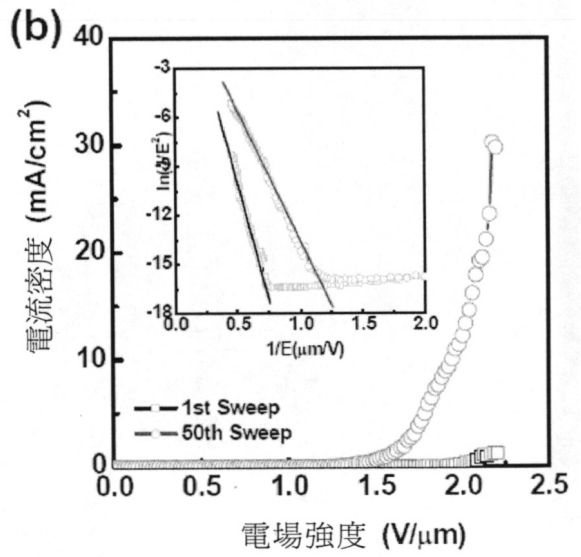
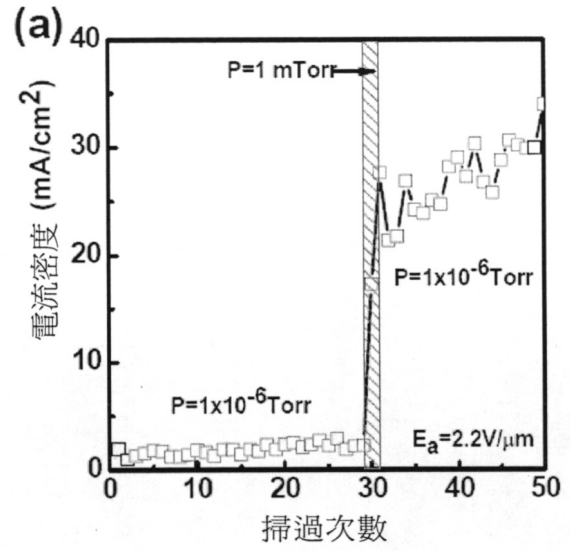
第 4 圖



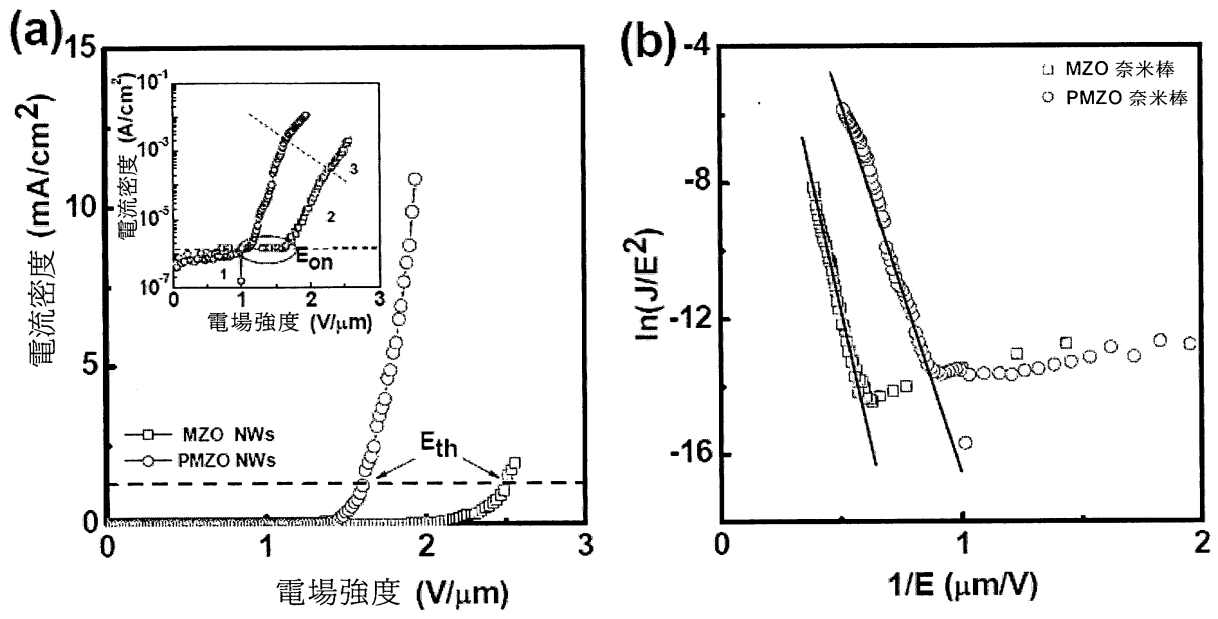
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖