

文章编号: 1001-4322(2008)07-1195-04

# 单晶 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列的电化学腐蚀工艺\*

王小菊, 林祖伦, 祁康成, 王本莲, 蒋亚东

(电子科技大学 光电信息学院, 成都 610054)

**摘 要:** 六硼化镧(LaB<sub>6</sub>)场发射尖锥阵列的刻蚀工艺是制备 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列阴极的关键。在(111)面单晶 LaB<sub>6</sub> 基片上,用等离子体增强化学气相沉积法制备氮化硅层做掩膜,光刻后采用电化学腐蚀方法对基片进行刻蚀,得到具有一定高度的 LaB<sub>6</sub> 尖锥场发射阵列。讨论了单晶 LaB<sub>6</sub> 的电化学腐蚀机理。改变各种电化学腐蚀参数,包括电解液成分、电解液浓度、阳极所加电压,用电子扫描显微镜观察样品形貌。结果发现 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 是刻蚀单晶 LaB<sub>6</sub> 的理想电解液,它克服了过去电化学实验中经常遇到的尖锥各向异性问题。随着电解液浓度或阳极电压的增大,尖锥高度增加,但是基底表面变得更为粗糙。另一方面,阳极电压太小时,有横向刻蚀现象产生,不利于提高发射体的场增强因子。此外,在二极管结构中初步测试了 LaB<sub>6</sub> 尖锥场发射阵列的电流发射特性,在真空度  $2 \times 10^{-4}$  Pa、极间距离 0.1 mm、阳极电压 900 V 下,发射电流达到 13 mA。

**关键词:** 六硼化镧; 单晶; 场发射阵列阴极; 电化学刻蚀

**中图分类号:** TN873.95

**文献标志码:** A

阴极作为各种电子器件的核心,其性能的好坏将直接决定着器件的总体性能。多数传统的场发射阴极面临这样的问题:或发射电流密度不高,或材料逸出功较大,或可靠性和稳定性不理想,等等。目前,场发射阴极材料多种多样,较为常用的有钨和硅<sup>[1-3]</sup>。然而,这两种阴极材料均存在逸出功偏高且抗离子轰击能力差的缺点。其次,碳纳米管是目前被认为最有希望的新型场发射体。它具有优良的物理性能和化学性能,理论上可实现较高的场发射电流密度<sup>[4-5]</sup>,但是,其生长可控制性还很差,制备工艺还有待改进。因此,在改善制作工艺的基础上,寻找新型的场发射阴极材料变得尤为重要。

一直以来,六硼化镧(LaB<sub>6</sub>)作为一种性能优良的热阴极材料,得到了人们的普遍关注<sup>[6-8]</sup>。另一方面,与传统的场发射阴极材料相比,LaB<sub>6</sub> 因具有逸出功低、化学性质稳定、耐离子轰击能力强、导热性能好等优点,成为了场发射阵列阴极新型材料的较佳候选<sup>[9-10]</sup>。1991 年, B. C. Djubua 等人在 Si 尖锥场发射阵列上沉积 LaB<sub>6</sub> 薄膜并测试了场发射性能,证实了将 LaB<sub>6</sub> 用于场发射阴极方面的优越性<sup>[11]</sup>。2006 年,为了直接在 LaB<sub>6</sub> 基片上刻蚀出尖锥场发射阵列,我们采用 HCl 溶液作为电解液,对单晶 LaB<sub>6</sub> 进行盐酸电化学刻蚀<sup>[12]</sup>,结果发现,采用这种方法制备出的微尖场发射阵列形状一致,样品基底较为平整,然而,令人遗憾的是,尖锥形貌具有各向异性。分析原因,LaB<sub>6</sub> 在腐蚀过程中出现了不同的晶面,而 HCl 电解液体系对不同晶面的腐蚀速率不同,从而影响了尖锥形状。

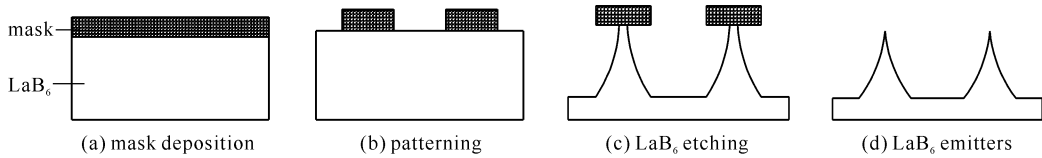
本文在总结过去电化学实验的基础上,采用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液作为电解液,对单晶 LaB<sub>6</sub> 进行电化学腐蚀,制备出具有一定高度的 LaB<sub>6</sub> 尖锥场发射阵列,克服了过去所遇到的尖锥形貌呈各向异性的问题<sup>[12]</sup>。初步讨论了 LaB<sub>6</sub> 的电化学腐蚀机理,研究了电化学参数对 LaB<sub>6</sub> 表面形貌的影响,并初步测试了阴极的电流发射特性。

## 1 实 验

实验选用直径 3.5 mm 的(111)面单晶 LaB<sub>6</sub> 圆形基片作为研究对象。首先对 LaB<sub>6</sub> 基片进行清洁预处理,以去除抛光过程中残留在样品表面的固体颗粒、油渍和其它杂质离子。N<sub>2</sub> 吹干之后,采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法在样品表面沉积厚度约 700 nm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层做掩膜(见图 1(a))。再对样品进行光刻,形成所需的点阵图案,其中掩膜覆盖区域为直径 4 μm 的圆形点阵,点阵间距 10 μm(见图 1(b))。将光刻好的 LaB<sub>6</sub> 基片放入电解液中进行电化学刻蚀,如图 1(c)所示。实验中,LaB<sub>6</sub> 接电源正极作阳极,石墨棒接电源负极作阴极,电解液采用磷酸、乙醇和水的混合物。电化学装置如图 2 所示,阳极加电压 3 V,温度为室温。最后将样品表面的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掩膜去除,得到所需的尖锥阵列,如图 1(d)所示。

\* 收稿日期:2008-01-08; 修订日期:2008-04-24

作者简介:王小菊(1981—),女,博士研究生,主要从事六硼化镧场发射阵列阴极的研究; xjwang@uestc.edu.cn。

Fig. 1 Illustration of LaB<sub>6</sub>-tips fabrication course图 1 LaB<sub>6</sub> 微尖制备工艺示意图

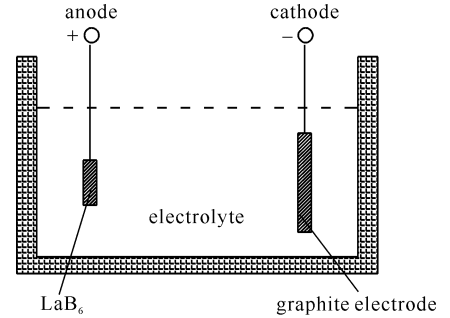
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 单晶 LaB<sub>6</sub> 的电化学腐蚀机理

在 LaB<sub>6</sub> 的电化学腐蚀中,样品接电源正极成为阳极,而石墨作阴极,腐蚀液采用的是 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + H<sub>2</sub>O 体系。加入乙醇的目的主要是为了提高样品表面的亲水性,提高 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对微孔的渗透性,并降低溶液的表面张力,使反应过程中阴极产生的 H<sub>2</sub> 能够顺利逸出,防止其粘附在样品表面,从而改善尖锥的形貌。

我们采用与 Si 电化学腐蚀相似的思路来讨论 LaB<sub>6</sub> 阳极的刻蚀机理<sup>[13]</sup>。

腐蚀液中的水发生离解反应:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + (\text{OH})^-$ 。由于镧原子和周围的硼原子之间没有价键联系,阳极腐蚀时,LaB<sub>6</sub> 表面 La 和 B 原子失去电子,升到较高的氧化态:  $\text{La} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}^{3+}$ ,  $\text{B} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{B}^{3+}$ 。电解液中的 (OH)<sup>-</sup> 在电场的驱动下,被输运到电解液与样品的分界面上,这样 La<sup>3+</sup>、B<sup>3+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 在分界面上相遇而结合,生成相应的化合物:  $\text{La}^{3+} + 3(\text{OH})^- \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3 \downarrow$ ,  $\text{B}^{3+} + 3(\text{OH})^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_3$ 。由于 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的存在,样品表面生成的 La、B 氢氧化物立即与 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 发生反应而溶解:  $\text{La}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{La}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{B}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。而在阴极, H<sup>+</sup> 与电子结合放出 H<sub>2</sub>:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ 。

Fig. 2 Configuration of electro-chemical etching of LaB<sub>6</sub>图 2 LaB<sub>6</sub> 电化学腐蚀装置示意图

### 2.2 电解液组分对 LaB<sub>6</sub> 尖锥形貌的影响

实验采取了 3 组不同的腐蚀液体系对单晶 LaB<sub>6</sub> 进行电化学刻蚀。为了使结果更有针对性,不同的电解液体系中除电解液组分不同外,对应的其它条件均相同。

①  $V(\text{H}_3\text{PO}_4) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mL} : 40 \text{ mL} : 40 \text{ mL}$ 。腐蚀 3 h 后,在显微镜下观察,发现掩膜很完整,图 3(a)给出了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掩膜去除后的 SEM 照片。表明刻蚀具有较好的方向性,几乎没有横向刻蚀现象产生,LaB<sub>6</sub> 微柱高度超过 2 μm,尖锥形貌较好,具有较高的场增强因子。相信随着刻蚀时间的增加,发射体的长径比还能够继续增大,有利于提高 LaB<sub>6</sub> 的场致发射增强因子。

②  $V(\text{HCl}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mL} : 50 \text{ mL} : 50 \text{ mL}$ 。实验最初采用和①组相同的电解液组分,但是发现反应过于剧烈,因此最终将电解液浓度降低。实验进行约 2 h 后,掩膜自动脱落,用扫描电镜观察,结果如图 3(b)所示。尖锥底部半径过大,使得场增强因子很小,不利于阴极所需的强电子发射,并且尖锥形貌呈现出各向异性。分析原因,LaB<sub>6</sub> 在腐蚀过程中出现了不同的晶面,而 HCl 电解液对不同晶面的腐蚀速率不同,从而影响了尖锥形状。这与我们过去的结论是一致的<sup>[12]</sup>。

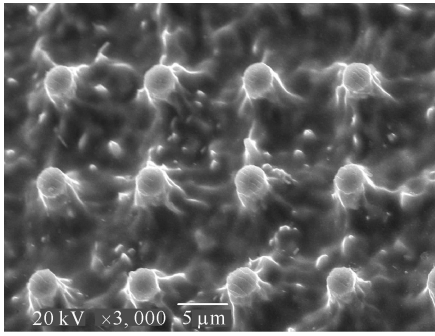
③  $m(\text{NaCl}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ g} : 50 \text{ mL} : 50 \text{ mL}$ 。实验结果表明,LaB<sub>6</sub> 在 NaCl 电解液中依然存在各向异性的问题。

比较以上 3 种电解液成分,可以得出结论: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 是刻蚀单晶 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列的较为理想的电解液,通过改善实验条件,很有希望制备出形貌较好的 LaB<sub>6</sub> 尖锥场发射阵列。

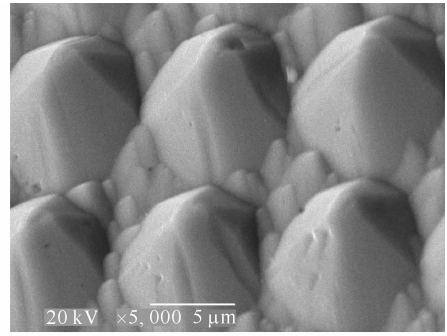
### 2.3 磷酸电解液组分含量及阳极电压对 LaB<sub>6</sub> 尖锥形貌的影响

将磷酸电解液组分含量从  $V(\text{H}_3\text{PO}_4) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mL} : 40 \text{ mL} : 40 \text{ mL}$  增大到  $V(\text{H}_3\text{PO}_4) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mL} : 20 \text{ mL} : 20 \text{ mL}$ 。图 4(a)给出了电压为 3 V、刻蚀 3 h 后的 SEM 照片。与图 3(a)相比,发射体高度有了明显增加。待掩膜去掉以后,发现尖锥形貌欠佳。

图 4(b)给出了阳极电压为 1.5 V,  $V(\text{H}_3\text{PO}_4) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mL} : 40 \text{ mL} : 40 \text{ mL}$ , 腐蚀 3 h 后的 LaB<sub>6</sub> 尖锥形貌。与前面图 3(a)(阳极电压 3 V)进行比较, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掩膜非常完好,几乎没有脱落,底面粗



(a) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH+H<sub>2</sub>O

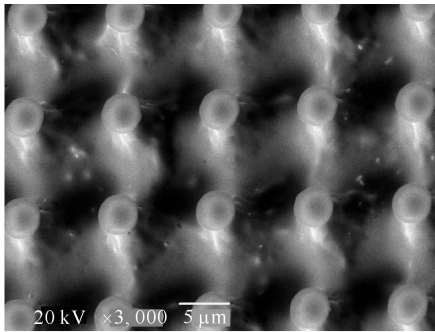


(b) HCl+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH+H<sub>2</sub>O

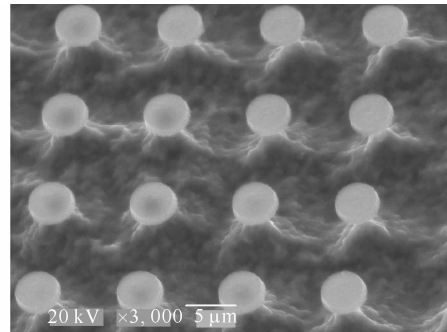
Fig. 3 SEM micrographs of LaB<sub>6</sub> emitters etched by different electrolytes

图 3 在不同电解液中得到的 LaB<sub>6</sub> 发射体形貌 SEM 照片

糙度较图 3(a)有了很大改善。然而不足的是,随着阳极电压的减小,横向刻蚀变得严重,导致尖锥高度不可能做得很高,从而限制了场发射增强因子的最大值,不利于电子发射。



(a) anode voltage is 3 V



(b) anode voltage is 1.5 V

$V(\text{H}_3\text{PO}_4) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mL} : 20 \text{ mL} : 20 \text{ mL}$

$V(\text{H}_3\text{PO}_4) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mL} : 40 \text{ mL} : 40 \text{ mL}$

Fig. 4 SEM images of LaB<sub>6</sub> emitters after 3 h etching under different anode voltage and component of electrolytes

图 4 不同阳极电压和电解液组分条件下刻蚀 3 h 后的 LaB<sub>6</sub> 尖锥形貌

### 2.4 单晶 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列的场发射性能测试

采用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料的清洗液去除图 4(b)所示的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掩膜层,将所得的单晶 LaB<sub>6</sub> 场发射阴极与不锈钢阳极组装成真空二极管形式,其中,LaB<sub>6</sub> 阴极接地,不锈钢阳极接正电压,且阴极与阳极间距约 0.1 mm。在真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa 条件下测试单晶 LaB<sub>6</sub> 阴极的场发射电流特性,如图 5 所示。当阳极所加电压 900 V 时,阴极发射电流约 13 mA,并且表现出较佳的电子发射稳定性。

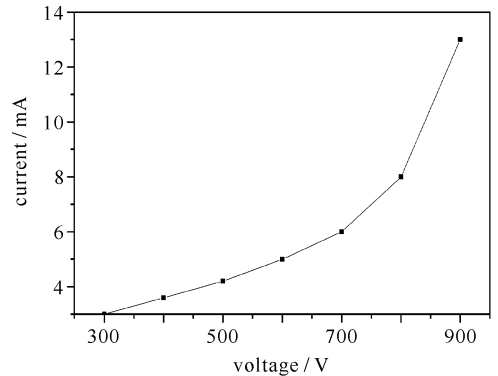


Fig. 5 I-V properties of LaB<sub>6</sub>-field emission array

图 5 LaB<sub>6</sub> 阴极场发射阵列的 I-V 特性

### 3 结 论

论文讨论了 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的电化学腐蚀机理并利用电化学腐蚀方法,在抛光的(111)单晶 LaB<sub>6</sub> 基片上刻蚀出尖锥场发射阵列。改变实验条件,通过电子扫描显微镜对表面形貌进行分析,得到以下结论:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 是刻蚀单晶 LaB<sub>6</sub> 的理想电解液,它克服了过去电化学实验中存在的尖锥各向异性问题。LaB<sub>6</sub> 发射体的高度、尖锥形貌、基底平整度与电解液浓度和阳极所加电压有很大关系,随着浓度或电压的增加,发射体高度增加,但是基底表面变得更为粗糙;阳极电压太小时,有横向刻蚀现象产生。此外,阴极发射电流的测试结果表明,单晶 LaB<sub>6</sub> 是一种理想的场发射阴极材料,很有希望用在将来的行波管、速调管等微波器件和大型动态真空设备中作电子源。

### 参考文献:

[1] Lin C M, Chang S J, Yokoyama M, et al. Field-emission enhancement of Mo-tip field-emitted arrays fabricated by using a redox method[J].

- IEEE Electron Devices Letters*, 2000, **21**(12):560-562.
- [2] Jung J H, Ju B K, Lee Y H, et al. Enhancement of electron emission efficiency and stability of molybdenum-tip field emitter array by diamond like carbon coating[J]. *IEEE Electron Devices Letters*, 1997, **18**(5):197-199.
- [3] Rakhshandehroo M R, Pang S W. Fabrication of self-aligned field emission devices and effects of surface passivation on emission current[J]. *J Vac Sci Tech B*, 1998, **16**(2):765.
- [4] Duesberg G S, Graham A P, Liebau M, et al. Growth of isolated carbon nanotubes with lithographically defined diameter and location[J]. *Nano Letters*, 2003, **3**(2): 257-259.
- [5] Duesberg G S, Graham A P, Kreupl A P, et al. Ways towards the scaleable integration of carbon nanotubes into silicon based technology [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**(2):354-361.
- [6] 林祖伦,曹贵川,祁康成,等.多晶 LaB<sub>6</sub> 阴极的脉冲热发射特性[J].强激光与粒子束, 2007, **19**(5):873-876. (Lin Z L, Cao G C, Qi K C, et al. Pulse thermionic emission performance of multi-crystal LaB<sub>6</sub> cathode. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(5):873-876)
- [7] 林祖伦,曹贵川,张义德,等.大面积环状 LaB<sub>6</sub> 阴极[J].强激光与粒子束, 2006, **18**(2):305-308. (Lin Z L, Cao G C, Zhang Y D, et al. Large area ring-shaped LaB<sub>6</sub> cathode. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(2):305-308)
- [8] 林祖伦,陈泽祥,郭靖扬,等.LaB<sub>6</sub> 在低压强氮气和氦气中的放电特性[J].强激光与粒子束, 2006, **18**(10):1746-1748. (Lin Z L, Chen Z X, Guo J Y, et al. Discharge performance of LaB<sub>6</sub> cathode in helium and nitrogen of low pressure. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(10):1746-1748)
- [9] 祁康成,林祖伦,曹贵川,等.LaB<sub>6</sub> 场发射尖锥的场发射特性研究[J].强激光与粒子束, 2007, **19**(3):511-514. (Qi K C, Lin Z L, Cao G C, et al. Field emission characteristics of LaB<sub>6</sub> single tip emitters. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(3):511-514)
- [10] Late D J, More M A, Joag D S, et al. Field emission studies on well adhered pulsed laser deposited LaB<sub>6</sub> film on W tip[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **89**:123510.
- [11] Djubua B C, Chubun N N. Emission properties of Spindt-type cold cathodes with different emission cone material[J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 1991, **38**(10):2314-2316.
- [12] 王小菊,林祖伦,祁康成,等.电化学蚀刻法制备 LaB<sub>6</sub> 场发射微尖锥阵列[J].发光学报, 2007, **28**(3):429-432. (Wang X J, Lin Z L, Qi K C, et al. Fabrication of LaB<sub>6</sub> tip field emission arrays using electron-chemical etching method. *Chinese Journal of Luminescence*, 2007, **28**(3):429-432)
- [13] Memming R, Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solution[J]. *Surf Sci*, 1966, **4**:109-124.

## Electro-chemical etching method for single crystal lanthanum hexaboride field emission arrays

WANG Xiao-ju, LIN Zu-lun, QI Kang-cheng, WANG Ben-lian, JIANG Ya-dong  
(School of Optic-Electronic Information, University of Electronic Science and  
Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** The fabrication of LaB<sub>6</sub> field emission arrays is the key technology for manufacturing LaB<sub>6</sub> field emission cathodes. Silicon nitride film was deposited as mask layer on the (111) single crystal LaB<sub>6</sub> substrate by plasma-enhanced chemical vapor deposition method, and then patterned to form an array of 4 μm diameter silicon nitride disks by reactive ion etching method. Using these Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> disks as hard masks, the underlying LaB<sub>6</sub> was etched to form tip field emission arrays by electro-chemical etching method. The etching mechanism was discussed, and the sample morphologies were investigated by SEM as the etching conditions changed. The experimental results indicated that H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> could overcome the anisotropic phenomenon usually occurred in previous electro-chemical etching experiments. The emitters would be higher with the increment of the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentration or anodization voltage, while the surfaces of emitters and substrate would be rougher. On the other hand, side-etching would occur when H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentration was too low, which was not favorable for increasing the enhancement factor of field emitters. Further more, field emission properties of the fabricated LaB<sub>6</sub>-field emission arrays were measured using diode geometry at a base pressure of 2 × 10<sup>-4</sup> Pa. When the anode plate was applied 900 V and placed 0.1 mm above the cathode, the emission current was 13 mA.

**Key words:** Lanthanum hexaboride; Single crystal; Field emission array cathodes; Electro-chemical etching