

文章编号: 1001-4322(2009)06-0923-04

# LaB<sub>6</sub> 场发射阵列牺牲层制备工艺\*

代 令, 祁康成, 林祖伦, 陈文彬, 李东方

(电子科技大学 光电信息学院, 成都 610054)

**摘 要:** 分析了传统牺牲层材料铝在制备 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列时存在的问题, 利用溅射及热蒸发工艺依次制备铝膜和氧化锌膜, 制备出了一种新型的牺牲层——ZnO-Al 复合牺牲层, 并对所制备的阵列进行了测试。实验结果表明: ZnO-Al 复合牺牲层能够有效地解决电化学腐蚀的问题, 所制备出的 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列尖锥保持了完好的形貌, 其发射特性也达到了最初制备场发射阵列的要求, 说明 ZnO-Al 复合牺牲层是作为 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列牺牲层的理想材料。

**关键词:** 六硼化镧; 场发射; 牺牲层; 溅射; ZnO-Al

**中图分类号:** TN105 **文献标志码:** A

场发射阴极是真空微电子学领域的核心, 基于它所制造的真空微电子器件兼有固体器件和电真空器件的特点, 在高频微波器件、电子源等方面有着独特的优势, 是一个非常具有应用前景的研究领域<sup>[1]</sup>。与传统的热阴极相比, 场发射阵列(FEA)阴极具有许多优点, 如无需加热, 可以在室温下工作, 抗辐射, 工作温度范围宽, 等等<sup>[2-4]</sup>, 这使得场发射阵列阴极得到了广泛的应用。

根据场发射理论, 性能优良的场发射体材料必须具有逸出功低、耐离子轰击能力强、化学性质稳定、熔点高、电导率和热导率高等特点。单晶六硼化镧(LaB<sub>6</sub>)的逸出功为 2.3~2.8 eV, 其导电能力与金属铅相近, 蒸气压极低, 远低于钨、钼等难熔金属材料的蒸气压, 硬度与金刚石相近; 同时由于 LaB<sub>6</sub> 的高化学稳定性, 常温下即使反复暴露于大气, 也能保证其电子发射性能不变, 且在高温下具有优异的抗高能离子和电子轰击的能力<sup>[5]</sup>, 这些独特的物理和化学性质正好满足了场发射阵列制备的要求。

本实验尝试采用传统的 Spindt 方法在硅衬底上制备 LaB<sub>6</sub> 薄膜场发射阵列, 即: 采用硅的局部氧化工艺制备栅极绝缘层, 利用硅的侧向氧化使栅极孔径降低到亚 μm 量级, 腐蚀出微腔阵列, 通过固定角度蒸发铝制作牺牲层, 再利用电子束蒸发 LaB<sub>6</sub>, 在微腔里沉积 LaB<sub>6</sub> 尖锥, 去除牺牲层, 成功制备出 LaB<sub>6</sub> 尖锥场发射阵列。实验发现, 在阴极的制备过程中, 牺牲层的质量起着至关重要的作用<sup>[6-8]</sup>。虽然传统的铝牺牲层在钨、钼场发射阵列的制备中已经取得了很好的效果, 但是在 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列制备中却存在电化学腐蚀的现象, 因此, 必须寻找新型的牺牲层材料, 以获得性能良好的 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列。

本文分析了采用铝及氧化锌制备 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列牺牲层存在的问题, 在此基础上综合两种材料的优点, 提出一种新型的牺牲层结构——ZnO-Al 复合牺牲层, 并对所制备出的场发射阵列阴极进行了测试。

## 1 实 验

### 1.1 铝层的制备

在采用 Spindt 方法制备钨尖场发射阵列阴极的工艺中, 铝是最常用且效果最好的材料。铝的熔点为 660 °C, 它既能与酸反应也能与碱反应, 且很容易蒸发, 可以通过控制蒸发量来控制厚度。实验采用普通的热蒸发方式在真空室内沉积出铝牺牲层, 蒸发时蒸发源与基片保持在 60°左右<sup>[9]</sup>。

### 1.2 氧化锌层的制备

氧化锌是一种两性氧化物, 熔点高, 化学性质稳定, 在稀盐酸中常温下即可快速溶解干净, 因此, 用氧化锌作牺牲层材料可以达到降低腐蚀溶液的数密度、缩短腐蚀时间的双重效果, 比起铝更适合作为 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列阴极的牺牲层。本实验中采用直流溅射的方法来制做氧化锌牺牲层, 溅射气体为氩气和氧气, 流量分别为  $3.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$  和  $2.4 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$ , 压强  $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 溅射电压 350 V, 电流 170~180 mA, 薄膜沉积速度

\* 收稿日期: 2008-12-06; 修订日期: 2009-03-30

基金项目: 国防科技基础研究基金资助课题

作者简介: 代 令(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事信息显示技术研究; smdling@yahoo.com.cn.

通信作者: 祁康成(1969—), 男, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事电子与粒子束器件研究; kcqi@uestc.edu.cn

20 nm/min, 溅射时间 10 min, 形成的氧化锌厚度约 200 nm。

## 2 结果与分析

### 2.1 采用铝做牺牲层存在的问题

铝腐蚀的种类较多, 但使用效果最好的是由磷酸、硝酸、冰醋酸与水组成的混合腐蚀液<sup>[10]</sup>, 因为硝酸会对 LaB<sub>6</sub> 尖锥材料进行化学腐蚀, 因此只采用体积分数为 30% 的磷酸溶液, 将温度加到 70 °C 来去除牺牲层。去除牺牲层后的尖锥照片如图 1 所示, 阵列中尖锥已被完全腐蚀, 在空腔内部可以看到模糊的絮状物。

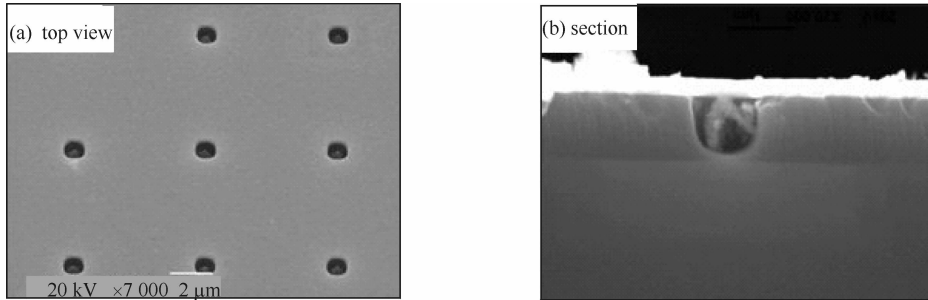


Fig. 1 FEA whose tips are corroded

图 1 尖锥被腐蚀掉的场发射阵列

尖锥出现了腐蚀现象, 其机理可由图 2 表示, 其中  $\Phi_1$  和  $\Phi_2$  分别为硅和 LaB<sub>6</sub> 的逸出功,  $E_{F1}$  和  $E_{F2}$  分别为硅和 LaB<sub>6</sub> 的费米能级。由于 LaB<sub>6</sub> 是一种低逸出功的材料, 根据晶面的不同, 功函数范围为 2.41 eV 到 3.00 eV, 而硅的费米能级随掺杂种类和掺杂数密度不同而变化, 对于重掺杂 n 型硅, 费米能级靠近导带底, 逸出功约为 4.14 eV。而对于重掺杂 p 型硅, 费米能级靠近价带顶, 逸出功约为 4.9 eV。因此, 不管是 n 型硅还是 p 型硅, 其逸出功均高于 LaB<sub>6</sub>。在硅衬底上沉积 LaB<sub>6</sub> 薄膜后, 二者接触将形成接触电势差, 低逸出功材料 (LaB<sub>6</sub>) 将带正电, 高逸出功材料 (Si) 带负电。在去除牺牲层的工艺过程中, 由于腐蚀液的存在, LaB<sub>6</sub> 尖锥将作为阳极发生电化学腐蚀。

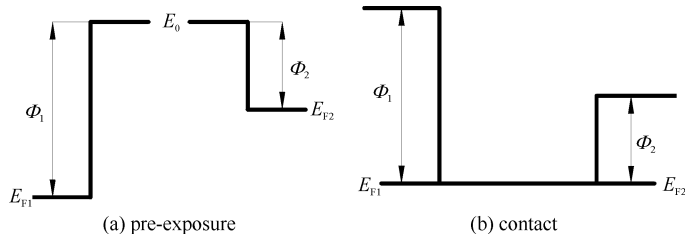


Fig. 2 Contact potential difference between materials with different work function

图 2 逸出功不同的材料接触产生接触电势差

为了证实确实是由于 LaB<sub>6</sub> 尖锥和硅的接触电势差造成的阳极电化学反应而损坏尖锥, 实验中将刻蚀形成的空腔阵列再次氧化, 在空腔的内壁形成一层氧化层以阻断硅与 LaB<sub>6</sub> 尖锥的接触, 然后依次蒸发钨栅极、铝牺牲层和 LaB<sub>6</sub> 场发射尖锥, 用体积分数为 10% 的热磷酸去除牺牲层, 得到的尖锥阵列的形貌如图 3 所示, 尖锥的形貌保持较好。由此证明了阳极电化学反应确实是造成尖锥破坏的主要原因。

铝作牺牲层存在的最大问题是牺牲层去除困难: 磷酸溶液的体积分数达到了 30%, 需要加热到 70 °C 左右, 而且腐蚀时间过长, 这些都容易破坏尖锥形状。针对上述问题, 要避免或减弱电化学反应对尖锥形貌的影响可以从以下两个方面入手: (1) 使用水溶性材料作牺牲层; (2) 选择新型的易溶性牺牲层材料, 降低腐蚀溶液数密度与温度, 缩短腐蚀时间。所以本文又选择了 ZnO 进行实验。

### 2.2 采用氧化锌做牺牲层存在的问题

直流溅射牺牲层后阵列的形貌如图 4 所示。溅射的氧化锌厚度均匀, 栅孔尺寸无明显变化, 说明氧化锌是适合于 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列阴极的牺牲层材料。

氧化锌牺牲层的去除采用体积分数为 3% 的稀盐酸常温下即可, 干净去除牺牲层大约需要 15 s 的时间。

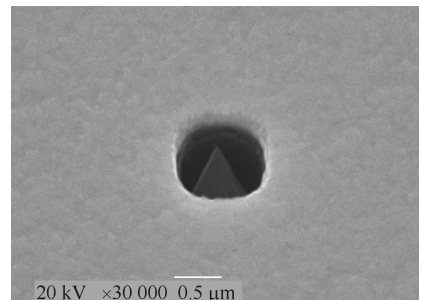


Fig. 3 Tip shape after the oxide block the LaB<sub>6</sub> tip and silicon substrate

图 3 用氧化层阻断 LaB<sub>6</sub> 尖锥与硅基底接触后的尖锥形貌

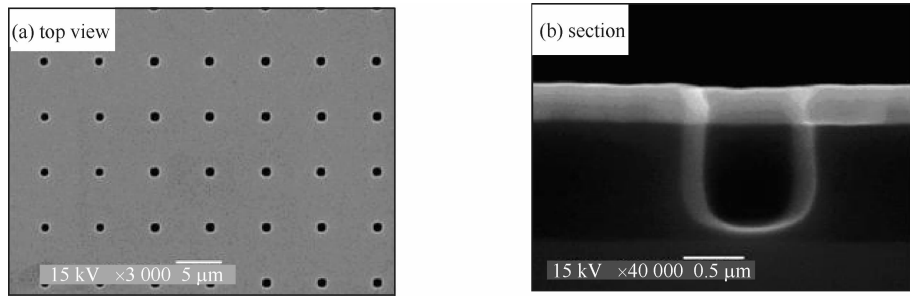


Fig. 4 Array shape after ZnO sputtering

图 4 溅射 ZnO 牺牲层后阵列的形貌

但是在实际的沉积尖锥的过程中,肉眼可观察到牺牲层的表面出现了毛刺,用电子扫描显微镜观察时发现牺牲层开裂脱落,并且在上面出现了发射状的物质,如图 5 所示,这可能是由于沉积尖锥时的高温使得 LaB<sub>6</sub> 和氧化锌之间发生了高温固相反应,牺牲层的开裂将直接影响到尖锥成型的效果,同时也可能导致尖锥与栅极的短路,因此单纯使用氧化锌做牺牲层也不能完全满足实验的要求。

### 2.3 ZnO-Al 复合牺牲层

综合以上两种牺牲层材料的优缺点,最终制备了 ZnO-Al 复合牺牲层,即先在栅极上溅射一层氧化锌薄膜,然后用热蒸发的方式在氧化锌薄膜上沉积铝薄膜以达到隔离氧化锌和 LaB<sub>6</sub> 的作用,这就形成了 ZnO-Al 复合牺牲层,这种复合牺牲层集合了单独使用铝和氧化锌做牺牲层时的优点:(1)在剥离牺牲层时与腐蚀液发生反应的是下层的氧化锌,这缩短了剥离牺牲层所花的时间,减弱了电化学反应对尖锥形貌的影响;(2)由于铝膜紧密牢固地与氧化锌薄膜结合,使得在一定程度上抑制了氧化锌在受热时发生的形变,牺牲层在沉积尖锥的过程中不会出现开裂脱落的现象。利用 ZnO-Al 作牺牲层制备的 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列如图 6 所示。

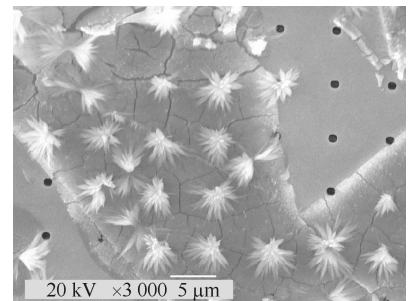


Fig. 5 ZnO sacrificial layer cracks and flakes

图 5 ZnO 牺牲层出现的开裂脱落现象

对所制备的 Spindt 结构 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列阴极进行封装测试的发射特性如图 7 所示,其中 V<sub>G</sub> 是栅极电

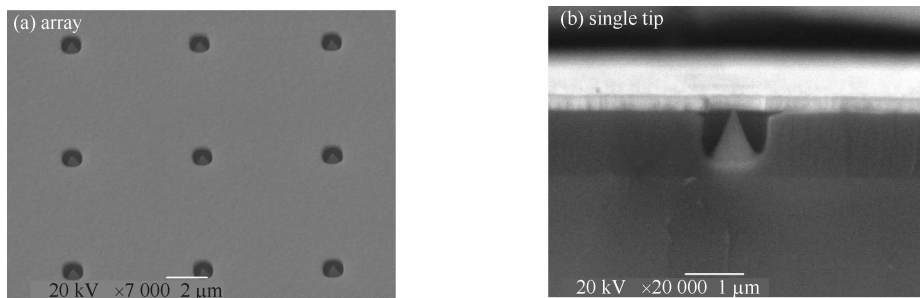


Fig. 6 LaB<sub>6</sub> FEA with ZnO-Al sacrificial layer

图 6 利用 ZnO-Al 作牺牲层的 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列

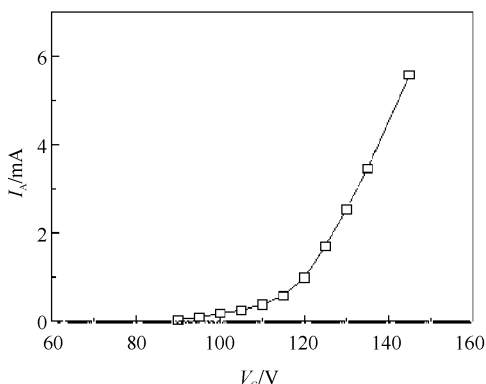


Fig. 7 Characteristic of LaB<sub>6</sub> FEA

图 7 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列阴极的场发射特性

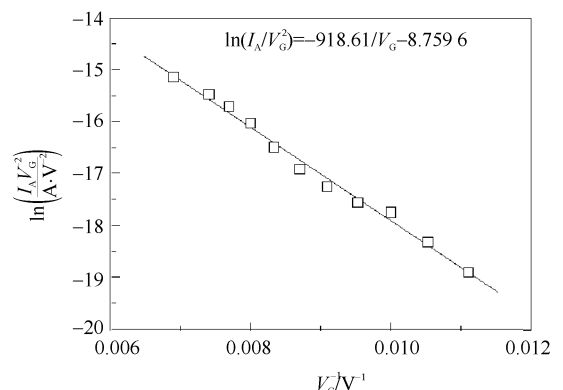


Fig. 8 FN curve of LaB<sub>6</sub> FEA

图 8 LaB<sub>6</sub> 场发射阵列阴极的福诺曲线

压,  $I_A$  是发射电流。在栅极电压超过一定的阈值后发射电流随着栅极电压增加而迅速增大, 最大发射电流达到了近 6 mA, 折合发射电流密度  $0.6 \text{ A/cm}^2$ , 折合单个尖锥平均发射电流  $0.24 \mu\text{A}$ , 总发射电流和单尖平均发射电流均远高于文献[11]的报道。该文献用射频溅射的方法沉积  $\text{LaB}_6$  薄膜, 用脱模技术制备  $\text{LaB}_6$  场发射阵列, 虽然得到了较低的开启电压, 但从 10 000 个尖锥的无栅和有栅场发射阵列上仅最大支取了  $2\sim 4 \mu\text{A}$  的总电流, 平均单尖发射电流  $0.2\sim 0.4 \text{ nA}$ 。从图 7 还可以看到, 阴极的发射电流没有出现饱和的迹象, 还有发射更大电流的潜力。

$\text{LaB}_6$  场发射阴极的福诺曲线如图 8 所示。福诺曲线均为直线, 说明  $\text{LaB}_6$  场发射阵列阴极仍然保持了金属的场发射特性, 福诺曲线的斜率为  $-918$ , 达到了最初制备  $\text{LaB}_6$  场发射阵列的目的。

### 3 结 论

本文的研究表明,  $\text{ZnO-Al}$  复合牺牲层是作为  $\text{LaB}_6$  场发射阴极牺牲层的理想结构。溅射沉积的氧化锌薄膜易溶于稀盐酸的特点能够有效防止尖锥在去除牺牲层的过程中被破坏, 完好地保持了尖锥的形貌, 而铝薄膜则保证了牺牲层在沉积尖锥的过程中不出现开裂和脱落的现象, 这些全新的材料及工艺对于  $\text{LaB}_6$  场发射阵列的后继工作做出了有益的尝试。

### 参 考 文 献:

- [1] 祁康成, 林祖伦, 曹贵川, 等.  $\text{LaB}_6$  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 Kangcheng, Lin Zulun, Cao Guichuan, et al. Field emission characteristics of  $\text{LaB}_6$  single tip emitter. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(3): 511-514)
- [2] Zhao Suling, Xu Zheng, Zhang Fujun, et al. Schematic design of a complex thin-film luminescent screen usable for vacuum fluorescent and field emission display[J]. *Opt Lett*, 2007, **32**(15): 2094-2096.
- [3] 富笑男, 李新建. 硅基场发射阴极材料研究进展[J]. 科学技术与工程, 2005, **5**(3): 165-173. (Fu Xiaonan, Li Xinjian. Research progress on silicon-base field emission cathode materials. *Science Technology and Engineering*, 2005, **5**(3): 165-173)
- [4] 吴海霞, 仲顺安, 李文雄, 等. 场致发射硅尖阵列的研制[J]. 北京理工大学学报, 2003, **23**(5): 638-640. (Wu Haixia, Zhong Shun'an, Li Wenxiong, et al. Preparation of field-emission silicon tip arrays. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2003, **23**(5): 638-640)
- [5] 李建军, 林祖伦, 时晴暄, 等. 硅场发射微尖阵列的制备工艺研究[J]. 现代显示, 2006, **69**: 53-56. (Li Jianjun, Lin Zulun, Shi Qingxuan, et al. Research on fabrication of silicon field emitter array. *Advanced Display*, 2006, **69**: 53-56)
- [6] Ghis A, Meyer R, Rambaud P, et al. Sealed vacuum devices; Fluorescent microtip displays[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1991, **38**(10): 2320-2322.
- [7] 张正元, 温志渝, 徐世六, 等. 多晶硅微机械开并[J]. 半导体学报, 2002, **23**(9): 942-948. (Zhang Zhengyuan, Wen Zhiyu, Xu Shiliu, et al. Poly-silicon micromachined switch. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, **23**(9): 942-948)
- [8] 陈泽祥, 曹贵川, 张强, 等. 大电流密度碳纳米管场致发射阴极阵列的研制[J]. 强激光与粒子束, 2006, **18**(12): 2070-2073. (Chen Zexiang, Cao Guichuan, Zhang Qiang, et al. Fabrication of large current density carbon nanotube based field emission. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(12): 2070-2073)
- [9] 林祖伦, 曹贵川, 张义德, 等. 大面积环状  $\text{LaB}_6$  阴极[J]. 强激光与粒子束, 2006, **18**(1): 306-308. (Lin Zulun, Cao Guichuan, Zhang Yide, et al. Large area ring-shaped  $\text{LaB}_6$  cathode. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(1): 306-308)
- [10] Schwoebel P R, Spindt C A, Holland C E. High current, high current density field emitter array cathodes[C]//Technical Digest of the 17th International. 2004, **7**: 232.
- [11] Nakamoto M, Fukuda K. Field electron emission from  $\text{LaB}_6$  and TiN emitter arrays fabricated by transfer mold technique[J]. *Applied Surface Science*, 2002, **202**(3-4): 289-294.

## Fabrication technology of sacrificial layer in $\text{LaB}_6$ field emission arrays

Dai Ling, Qi Kangcheng, Lin Zulun, Chen Wenbin, Li Dongfang

(School of Opto-Electronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** This paper analyzes the localization of traditional sacrificial layer material aluminum and brings forward a new sacrificial layer— $\text{ZnO-Al}$  complex sacrificial layer. By means of sputtering to prepare aluminum film and evaporating to prepare zinc-oxide film, field emission arrays are fabricated and then tested. The result indicates that  $\text{ZnO-Al}$  complex sacrificial layer can solve the problem of electrochemistry, the  $\text{LaB}_6$  field emission array tips with  $\text{ZnO-Al}$  layer are in good condition and the array maintains field emission characteristics.

**Key words:**  $\text{LaB}_6$ ; field emission array; sacrificial layer; sputtering;  $\text{ZnO-Al}$ ; complex sacrificial layer