

文章编号:1007-2780(2011)04-0486-04

图形化硅纳米线阵列场发射阴极的制备及其场发射性能

吕文辉^{1,3}, 张 帅²

(1. 湛江师范学院 物理系, 广东 湛江, 524048, E-mail: lvwenhuily@yahoo.com.cn;
2. 湛江师范学院 科技处, 广东 湛江 524048; 3. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 结合光刻工艺和金属援助硅化学刻蚀法成功地制备了图形化的硅纳米线阵列场发射阴极, 研究了其场发射性能。扫描电子显微镜照片显示, 嵌入在硅衬底的硅纳米线阵列为垂直取向, 形成图形化。场发射测试与分析表明, 该阴极能够有效实现场电子发射, 并且有利于获得图形化、低发散角的电子束。本研究提供了一种在硅基底上简单、有效地选域制备图形化硅纳米线阵列场发射阴极的途径, 可潜在用于构筑各种真空微电子器件。

关 键 词: 图形化的硅纳米线阵列; 金属援助硅化学刻蚀; 场发射

中图分类号: O462.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20112604.0486

Fabrication and Properties of Patterned Si Nanowire Arrays FED Cathode

LV Wen-hui^{1,3}, ZHANG Shuai²

(1. Physics Departement, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China, E-mail: lvwenhuily@yahoo.com.cn;
2. Science and Technology Office, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China;
3. State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The patterned Si nanowire arrays have been successfully fabricated by combining photolithography and metal-assisted Si chemical etching. The morphologies of the arrays are characterized by scanning electron microscopy (SEM). The experimental results reveal that field electron emission from the arrays can be obtained. The patterned Si nanowire arrays is beneficial to patterned electron beams with a low divergence angle. The investigation results provided an efficient way to fabricate the patterned Si nanowire arrays electron sources for various vacuum microelectron devices with some advantages such as, simple process and suitable for IC technology.

Key words: patterned Si nanowire arrays; metal-assisted Si chemical etching; field emission

1 引 言

伴随着微纳加工技术和纳米材料制备技术的不断发展, 人们成功地获得了各种准一维场发射材料, 如碳纳米管^[1]、氧化锌纳米线^[2]、硅纳米线^[3]等。这些准一维的纳米材料具有较高的几何

长径比, 能够获得较大的场增强, 可作为高效的场发射电子源用于各种真空微电子器件^[4-6]。其中, 在硅衬底上制备硅纳米线作为场发射电子源来构筑真空微电子器件是一个理想的选择, 这有利于器件的加工以及器件的集成和微型化。对于硅纳米线场发射电子源的制备, 人们已经进行了大量

的研究,成功地获得了“自下而上”的化学气相淀积^[7-8]和“自上而下”的微纳加工^[9]两类制备技术。但有效的控制硅纳米线阵列的取向、几何外形、掺杂等方面制备技术的完善和新技术的开发依然是富有挑战性的课题。

最近,金属援助硅化学刻蚀方法制备硅纳米线阵列的研究受到了极大的关注^[10]。该方法仅需将覆有不连续银薄膜的单晶硅片浸入含有氧化剂的氢氟酸水溶液中即可获得硅纳米线阵列。这种简单的方法作为一种近室温技术,能够制备垂直于衬底的硅纳米线阵列,为制备基于硅纳米线的光电功能器件奠定了基础。

另一方面,某些真空微电子器件需要选域构造图形场发射电子源来获得图形化、低发散角的场发射电子束,并通过电磁场对其加以控制来实现器件的功能。针对此需要,本文将传统的光刻工艺与金属援助硅化学刻蚀的方法结合起来制备了图形化硅纳米线阵列,并研究了图形化硅纳米线阵列的场发射性能。最后,基于场发射理论简单讨论了场发射性能优化的途径。

2 实 验

所设计的图形化硅纳米线阵列的制备工艺过程如图 1 所示。首先采用传统的光刻工艺在清洗好的单晶硅表面形成光刻胶图案,作为制备硅纳米线阵列的掩模。然后采用无电镀法淀积不连续的银薄膜,并在光刻胶掩模的作用下形成图案化。

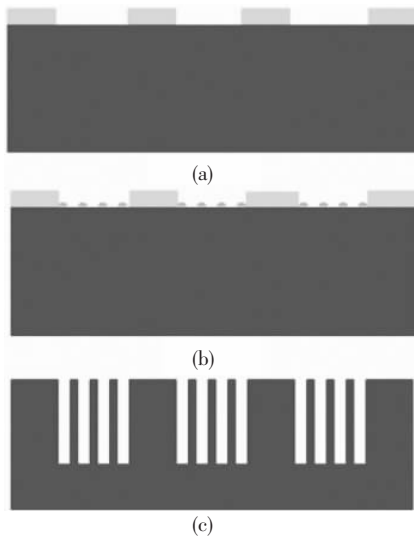


图 1 示意性的图形化硅纳米线阵列的制备过程
Fig. 1 Schematic fabrication process of the patterned Si nanowire arrays

最后采用金属援助硅化学刻蚀法选域刻蚀硅,形成图形化硅纳米线阵列。详细的无电镀法淀积不连续的银薄膜及金属援助硅化学刻蚀相关工艺参数见以前的报道^[11]。

采用扫描电子显微镜来表征图形化硅纳米线阵列的形貌。场发射特性测试在真空室压强为 10^{-5} Pa 以下的真空环境进行,测试采用二极管结构,阳极为镀铝的硅片,样品与阳极之间用石英丝隔开,石英丝厚度为 100 μm 。测试中采用 KEITHLEY 237 稳压电源输出电压及测试电流。

3 结果与讨论

图 2 为在硅衬底上结合光刻和金属援助硅化学刻蚀的方法制备出的图形化硅纳米线阵列的扫描电子显微镜形貌照片。从图 2(a)可以看出,硅纳米线阵列形成圆形阵列,图形单元直径约为 60 μm ,与光刻板透光部分的图形形状、尺寸大致相同。因此,可通过光刻板的设计来实现硅纳米线阵列图形的形状、尺寸及位置的可控制备。另外,硅纳米线阵列是通过硅刻蚀获得的,与硅衬底是一体的,嵌入在硅衬底中。图 2(b)为硅纳米线阵列的截面照片,图中显示硅纳米线阵列垂直于硅衬底,有利于场发射。

金属援助硅化学刻蚀的机理^[12]是以负载在单晶硅上的金属催化剂(如银颗粒)作为微区阴极、

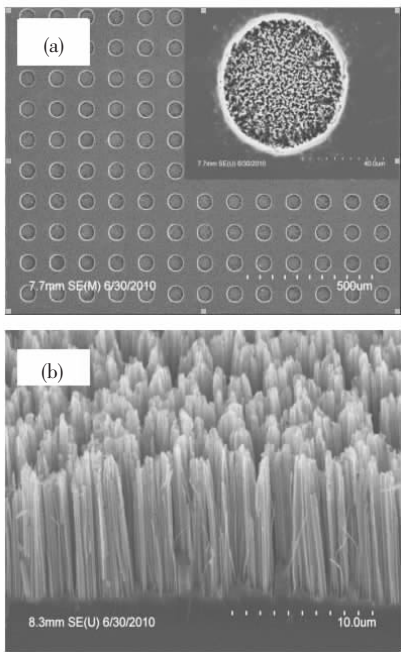
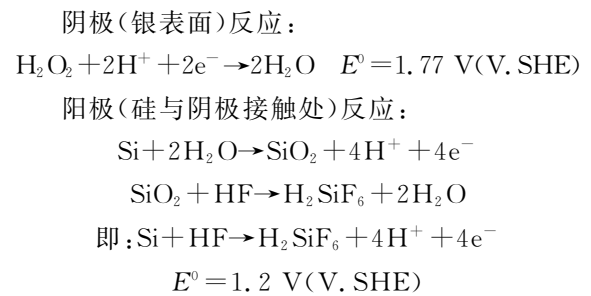


图 2 图形化硅纳米线阵列的扫描电子显微镜照片
Fig. 2 SEM image of the patterned Si nanowire arrays

单晶硅为微区阳极,在含有氧化剂和氢氟酸的水溶液中通过自发的电化学过程使硅发生微区氧化生成二氧化硅,随后被氢氟酸刻蚀,相关氧化还原反应如下所示。



根据上述的金属援助硅化学刻蚀的机理可以看出,硅刻蚀过程与金属催化剂密切相关。硅只有在与金属催化剂接触处才进行微区腐蚀。因此通过合理控制在硅衬底上金属催化剂的尺寸和分布,进而微区刻蚀硅,即可形成硅纳米线阵列。

基于上述讨论,设计了本研究中制备图形化硅纳米线阵列的工艺。即:采用光刻胶做掩模来限制不连续银薄膜的淀积区域,在无光刻胶的硅表面上淀积不连续银薄膜,从而利用光刻胶掩模及金属援助硅化学刻蚀来选域制备硅纳米线阵列,获得图形化硅纳米线阵列。实验结果证实此设计思路切实可行。因此,该图形化硅纳米线阵列的形成机理可理解为:利用光刻胶掩模和银的自组装淀积实现不连续银薄膜的选域淀积来获得硅衬底的选域刻蚀,最终形成图形化硅纳米线阵列。

图 3 为图形化硅纳米线阵列的场发射性能曲线,从图中可以看出硅纳米线能够有效实现场电子发射,场发射的开启电场(场发射电流密度为 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)约为 $9.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。其获得有效场电子发射的原因可归结为高长径比的几何形貌导致的局域场增强。从相应的 F-N 曲线可以看出,曲线在低电场区域近似为一直线,证实电子发射为场致发射;但在高电场区域 F-N 曲线发生了偏折。在碳纳米管场发射及其他半导体纳米线场发射中也存在 F-N 曲线发生偏折的现象,但其物理机制存在各种意见,还有待于进一步证实和研究。

通常,分析场发射性能多采用传统的场发射 Fowler 公式^[13]:

$$J = A\beta^2 E^2 \exp(-B\Phi^{1.5}/\beta E) \tag{1}$$

其中 J 为电流密度, E 为外加的电场强度, Φ 为表面有效功函数, β 为场增强因子, A 和 B 为常数。

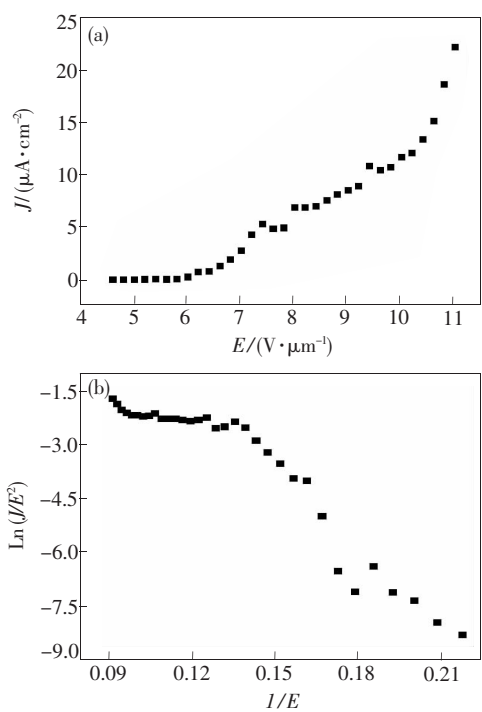


图 3 图形化硅纳米线的场发射性能。(a) J - E 曲线;(b) F-N 曲线。

Fig. 3 Field emission of the patterned Si nanowire arrays. (a) J - E characteristic; (b) F-N plot.

从式(1)可以看出:除了外加电场,场发射电流还取决于场发射体的场增强因子和表面有效功函数。本研究中的场发射阴极是图形化的硅纳米线阵列,在平面硅区域没有电场增强;而在纳米阵列区域,由于纳米结构的硅线具有较高的场增强效应,场增强因子较大,因此场发射电流主要起源于纳米线阵列区域,从而有利于实现图形化的场发射电子束。另外,由于该场发射阴极中硅纳米线嵌入在硅衬底中,被周围的平面硅环绕,并且高密度的硅纳米阵列表面近似认为是平面,所以宏观上施加的外电场在阴极表面附近将均匀分布,仅在纳米线微区表面进行场放大。作为比较,如果纳米线或纳米管阵列位于硅平面之上,由于阵列具有一定的几何形状,它会将所施加的外电场在阵列表面附近进行场放大^[14-16],使得施加在阵列表面的电场不均匀,这有利于改善电子源的场发射性能,但同时也会导致所发射的电子束具有很大的发散角^[13]。而本研究得到的硅纳米线阵列表面附近的电场比较均匀,并且硅纳米线嵌入在硅衬底的结构类似于报道中的自聚焦结构^[17]的碳纳米管场发射阴极,从而有利于获得低发散角

的电子束。

可是,场发射性能测试结果显示该图形化硅纳米线阵列的场发射开启电场较大,发射电流密度较低,需要进一步优化。对于硅纳米线阵列,场增强因子取决于硅纳米线的长径比及硅线的间距。从图 3(b)可以看出:硅纳米线的间距比较小,从而容易场屏蔽,劣化场发射性能,需要进一步调控制备工艺加以优化。另外,硅材料的功函数比较大,需要对其进行改善。可将低功函数或具有负电子亲和势的材料负载在硅纳米线上,结合纳米线的几何场增强效应和场发射体表面低的表面有效功函数两方面的优势来实现低电场下的

高效电子发射。

4 结 论

结合传统的光刻工艺与金属援助硅化学刻蚀,能够基于硅衬底制备出图形化硅纳米线阵列,并且该硅纳米线阵列嵌入在硅衬底中,可实现场电子发射,有利于获得图形化、低发散角的电子束。同时,可将金属援助硅化学刻蚀与集成电路工艺有机结合,在硅衬底上选域制备硅纳米线阵列作为场发射电子源来构筑真空微电子器件,实现真空电子器件与微电子器件的集成。

参 考 文 献:

- [1] De Heer W A, Chatelain A, Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source [J]. *Science*, 1995, 270 (5239):1179-1180.
- [2] Lee C J, Lee T J, Lyu S C, *et al.* Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(19):3648-3650.
- [3] Zeng B Q, Xiong G Y, Chen S, *et al.* Field emission of silicon nanowires grown on carbon cloth [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(3): 033112(1-3).
- [4] 钟寿仙,李广山,李振红,等. 平栅极结构碳纳米管场发射性能实验 [J]. *发光学报*,2009,30(1):119-122.
- [5] 高金海,张武勤,张兵临. 类球状微米金刚石聚晶膜场发射稳定性 [J]. *发光学报*,2009,30(6):872-876.
- [6] 董建会,单云. 碳纳米管/金刚石复合材料的场发射特性 [J]. *发光学报*,2010,31(4):595-598.
- [7] Chung S W, Yu J Y, Heath J R. Silicon nanowire devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(15): 2068-2070.
- [8] 刘明,盛雷梅,葛帅平,等. 定向硅纳米线阵列的场发射性质的研究及改进[J]. *真空科学与技术学报*, 2005, 25 (4):312-314.
- [9] She J C, Deng S Z, Xu N S, *et al.* Fabrication of vertically aligned Si nanowires and their application in a gated field emission device[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(1):013112(1-3).
- [10] Peng K Q, Wu Y, Fang H, *et al.* Uniform, axial-orientation alignment of one-dimensional single-crystal silicon nanostructure arrays [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(18):2737-2742.
- [11] Zhang M L, Peng K Q, Fan X, *et al.* Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(12):4444-4450.
- [12] Peng K Q, Hu J J, Yan Y J, *et al.* Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(19): 3026-3035.
- [13] Gadzuk J W, Plummer E W. Field emission energy distribution (FEED)[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1973, 45(3):487-548.
- [14] Fujii S, Honda S, Machida H, *et al.* Efficient field emission from an individual aligned carbon nanotube bundle enhanced by edge effect [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(15):153108(1-3).
- [15] 曹连振,蒋红,宋航,等. 热 CVD 法制备的碳纳米管线阵列的场发射特性[J]. *液晶与显示*, 2009, 24 (1):43-47.
- [16] Lee N S, Chung D S, Han I T, *et al.* Application of carbon nanotubes to field emission displays[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001,10 (2):265-270.
- [17] Choi Y S, Cho Y S, Kang J H, *et al.* Field-emission display with a self-focus cathode electrode[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82 (20):3565-3567.