

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.315

**УПРАВЛЯЕМЫЕ АВТОЭМИССИОННЫЕ КАТОДЫ
НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

В.А. СОКОЛ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 12 июня 2009

В работе представляются физико-технологические основы формирования наноразмерных матричных автоэмиссионных катодов (НМАК) на основе пористых оксидов алюминия. Плотность эмиттеров составляет 10^8 – 10^9 см⁻². Диаметр катодов составляет 50–200 нм, длина 10–50 мкм, радиус острий 15–20 нм. Металлический управляющий электрод расположен вокруг острий катодов в виде сетки с шестигранными остриями. Представлена тестовая структура для измерения электрофизических параметров управляемых катодов.

Ключевые слова: автоэмиссионные катоды, анодирование, пористый оксид, алюминий.

Введение

Известные методы [1–5] изготовления матричных автоэмиссионных катодов основаны, как правило, на использовании тонкопленочной технологии с базовой операцией электронно-лучевой литографии, при этом количество катодов не превышает 10^7 см⁻². Известные технологии характеризуются высокой стоимостью и сложностью используемого оборудования и затратностью производства. Эти факторы, а также невысокая плотность тока эмиссии с единицы поверхности, относительно высокое напряжение на управляющем электроде, высокая емкость системы "катод–управляющий электрод", необходимость использования высокого вакуума сдерживают практическое использование подобных структур.

В настоящей работе представляется технология создания НМАК с управляющим электродом на основе пористого оксида алюминия. Технология позволяет варьировать плотностью размещения катодов, их диаметрами и высотой эмиттеров над уровнем управляющего электрода, радиусом закругления вершин эмиттеров, их длиной и диаметром. Возможно использование широкого круга металлов и сплавов как для создания эмиттеров, так и для управляющих электродов.

Вакуумные приборы, основанные на базе автоэлектронной эмиссии, имеют несколько преимуществ перед своими полупроводниковыми аналогами: более высокая плотность тока; высокие скорости носителей заряда; возможность отклонения и фокусировки зарядов; отсутствие рассеяния носителей в среде, что приводит к высоким значениям КПД устройств, особенно при выработке энергии большой мощности и с высокой частотой; температурная и радиационная устойчивость; широкий выбор материалов и высокая экономичность, обусловленная отсутствием накала.

Вакуумная микроэлектроника обещает стать самой быстродействующей электроникой, поскольку предельная скорость электронов в вакууме сравнима со скоростью света $3 \cdot 10^8$ м/с, в то время как предельная скорость носителей заряда в самых "быстродействующих"

полупроводниках типа А(III) В(IV) составляет порядка $(2...3) \cdot 10^5$ м/с. При этом с физической точки зрения наиболее выгодной средой, в которой контролируется поток электронов, бесспорно, остается вакуум.

Состояние теоретических и экспериментальных разработок

Автоэлектронная эмиссия происходит, когда электрическим полем $0,5 \text{ В/Å}$ воздействуют на металлическую поверхность в вакууме [4]. Происходящее в результате этого сужение потенциального барьера на металлической поверхности позволяет электронам проникать в квантовомеханический тоннель, ведущий от материала в вакуум. Известна формула Фаулера-Нордгейма, описывающая этот процесс:

$$I = aV^2 \exp(-b\phi^{3/2}/V),$$

где a и b являются постоянными; I — сила электронного тока; V — потенциал электрического поля, которым воздействуют на металлическую поверхность; ϕ — работа выхода электрона для металла. Этот процесс практически не требует затрат энергии и позволяет достичь значения плотности тока в пределах от 10^6 до 10^{12} А/см².

К настоящему времени разработано множество конструктивных типов эмиттирующих структур [5–8] и расчетов [4, 9, 10], которые активно применяются в устройствах вакуумной микроэлектроники. Большая часть усилий по разработке подходящих катодов для вакуумной микроэлектроники сконцентрировалась вокруг различных способов изготовления матриц миниатюрных автоэлектронных эмиттеров. К настоящему времени сложились две основные технологии изготовления автоэлектронных эмиттеров. По одной из них электронный эмиттер изготавливается из кремния, по другой – из тугоплавкого металла, например, молибдена или вольфрама. Обе технологии основаны на использовании методов тонкопленочной технологии и электронной литографии.

В результате осуществляемой в Стенфордском исследовательском институте (США) под руководством Ч.А. Спиндта [4–6] программы исследований по созданию матриц автоэлектронных эмиттеров с субмикронными размерами, была разработана технология изготовления матриц таких структур с плотностью упаковки $1,5 \cdot 10^{-7}$ см². Автоэмиссионная структура представляет собой металлический конус (10^{-4} см в высоту, радиус острия 300 Å) с ускоряющим (управляющим) электродом, расположенным в 600 Å от острия. Значительная эмиссия (от 1 до 10 микроампер на острие) достигается при создании напряжения 300 В между острием и металлическим управляющим электродом. Малое рабочее напряжение уменьшает опасность повреждения острия, происходящего вследствие распыления положительных ионов в области управляющего электрода. При этом были достигнуты плотности тока эмиссии до 1000 А/см^2 [3]. Отличительной особенностью данной технологии является то, что в качестве подложки используется кремниевая пластина.

Другое технологическое направление, основоположником которого является Г. Грей из военно-морской исследовательской лаборатории США, связано с разработкой автоэмиссионных матриц полностью на кремниевой основе [11]. Сущность этой технологии заключается в следующем. Кремневые пластины кристаллографической ориентации (100) термически окисляют до толщины слоя SiO_2 примерно 1 мкм . Затем методами фотолитографии и травления формируют матрицу дисков из двуокиси кремния SiO_2 диаметром 2 мкм . После этого проводят анизотропное травление кремния, в процессе которого диски из SiO_2 служат в качестве масок. В процессе жидкостного анизотропного травления скорость химического травления различных кристаллографических плоскостей кремния оказывается разной: плоскость (100) травится намного быстрее, чем плоскость (111). Таким образом, в результате анизотропного травления образуются пирамиды с углами конусов 70° . Травление прекращают в тот момент, когда диски из SiO_2 оказываются еще не полностью подрезанными. Затем посредством химического осаждения из паровой фазы осаждают изоляционный слой SiO_2 и вслед за ним тонкий слой золота. Диски из SiO_2 обеспечивают в процессе осаждения затенение (маскирование), достаточное, чтобы образовать конические полости микронного размера в изоляторе и управляющем электроде. После этого проводят химическое дотравливание кремния, в процессе которого диски из SiO_2 окончательно подрезаются и удаляются, в

результате чего получается конечная структура автоэмиссионной матрицы. Посредством данного способа были созданы эмиссионные матрицы с упаковочной плотностью острийных эмиттеров порядка 10^6 острий/см² при расстоянии между центрами острий 10 мкм. Созданная таким образом полностью кремниевая автоэмиссионная матрица со 100 эмиттерами давала ток эмиссии 30 мкА, т.е. 0,3 мкА/острие. В исследовательском центре Херста (ГЕС Великобритании) этот метод был усовершенствован, в результате чего достигнута плотность упаковки эмиттирующих острий до $2,5 \cdot 10^7$ острий/см² [12]. Созданная эмиттерная матрица, содержащая 80 тыс. кремниевых эмиттеров *n*-типа, обеспечивала ток эмиссии 10 мкА при напряжениях относительно управляющего электрода 200–300 В.

Дальнейший прогресс возможен с использованием новых технологических принципов создания автоэмиссионных матриц. Подобные разработки должны ориентироваться прежде всего на: 1) экономические факторы, такие как цена, производительность, пропускная способность поточного производства; 2) повышение предела максимальной силы тока путем более плотного расположения эмиттеров; 3) понижение напряжения, необходимого для осуществления процесса, использование для производства катодов материалов с меньшей работой выхода или помещение управляющего электрода ближе к острию; 4) стремление к единству эмиссии всех эмиттеров по матрице; 5) защиту катодов от пробоя в дуговом разряде, который является основной причиной порчи катодов [13].

Методика и результаты экспериментов

Одним из интересных, новых направлений в этой области является создание наноразмерных матричных автоэмиссионных катодов на основе анодного оксида алюминия. Этому и посвящена настоящая работа.

В качестве исходного материала для получения наноразмерных матричных автоэмиссионных катодов был выбран анодный оксид алюминия, который, как известно, обладает высокими диэлектрическими свойствами, термостойкостью и имеет структуру регулярно расположенных пор, перпендикулярных к поверхности алюминия и параллельных между собой. Анодный оксид алюминия состоит из двух слоев: прилежащего к металлу сплошного беспористого тонкого слоя, называемого барьерным, толщиной 1–1,4 нм/В, и внешнего пористого слоя значительной толщины. Анодный оксид алюминия состоит из плотно упакованных ячеек в виде пяти- и шестигранных призм, которые направлены перпендикулярно к поверхности. Каждая ячейка имеет центрально расположенную пору в виде цилиндрического канала. Основанием пор является беспористый барьерный слой. Дно ячейки имеет полусферическую форму. Ячейки сотовой структуры анодного оксида могут формироваться в пределах 30–700 нм, диаметр пор в ячейках составляет 10–300 нм; эти размеры можно легко регулировать условиями формирования. Пористые анодные оксиды алюминия получают в электролитах, слабо растворяющих оксид (растворах серной, фосфорной, щавелевой кислот и др.). Наибольший размер пор получается в электролитах на основе фосфорной кислоты. Размер пор и размер ячеек анодного оксида алюминия увеличиваются пропорционально росту формирующего напряжения.

Для получения НМАК на основе пористого анодного оксида алюминия нами предполагалось получить металлические столбики-катоды путем заполнения металлом объема пор анодного оксида, затем заострить "верхушки" этих столбиков и создать металлический управляющий электрод на кромках стенок оксидных ячеек. Проведенный нами обзор литературы по этому вопросу показал, что ранее имелись только работы по осаждению металлов в поры анодного оксида. При этом ни в одной работе не достигалось 100%-ное заполнение пор металлом. В лучшем случае [14] металл (никель) заполнял поры только в 50% ячеек анодного оксида, в остальных 50% ячеек никель либо не осаждался вообще, либо осаждение в порах имело место до меньшей высоты, чем толщина пленки анодного оксида. Задача заострения огромного количества (10^8 – 10^9 штук на 1 см²) миниатюрных наноразмерных металлических столбиков и создание металлического управляющего электрода на кромках стенок оксидных ячеек нами ставилась и решалась впервые [6, 13, 15].

Для исследований использовали алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм, чистота алюминия составляла 99,99%. Обезжиривание фольги производили в двух пропорциях

очищенного бензина или стабилизированного трихлорэтилена марки "Ч", после чего производили терморихтовку фольги. После терморихтовки производили дополнительное обезжиривание образцов фольги в хромовой смеси при комнатной температуре в течение 1 мин, после чего производили тщательную отмывку в питьевой и дистиллированной воде и сушку в сушильном шкафу при температуре 100–130°C. Для лучшей адгезии маскирующего покрытия производили первичное анодирование фольги, и после промывки, сушки и термообработки образцов наносили защитную маску (фоторезист или кислотостойкий лак) на обратную сторону и границу раздела образцов. Производили задубливание фоторезиста или сушку кислотостойкого лака. Рабочая поверхность образцов составляла 10 см².

Характеристический спектр рентгеновского излучения от свободной пленки анодного оксида алюминия (рис. 1) дает четкие пики кислорода, алюминия и (немного) фосфора. Других примесей в составе пленки нет, что объясняется высокой чистотой (99,99%) используемого алюминия. Толщина таких пленок для получения НМАК составляла 10–30 мкм.

Следующей задачей, которую необходимо решить для получения НМАК, было протравливание барьерного слоя в донной части всех имеющихся в пленке оксида пор. Нами было изучено более 50 различных электролитов. Варьировались условия проведения процесса, и, наконец, такой способ был найден.

Разработанный способ травления барьерного слоя обеспечивает 100%-ное протравливание донной части всех пор, имеющихся в пленке анодного оксида алюминия. При этом размер пор по толщине пленки практически не изменяется. На рис. 2 представлен снимок РЭМ полученной пленки пористого оксида алюминия. Как видно из этого снимка, поры имеют одинаковый диаметр, прямые и параллельные между собой.

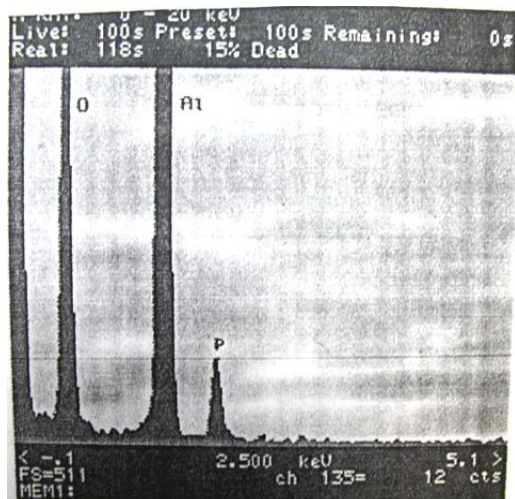


Рис. 1. Характеристический спектр рентгеновского излучения от пористой пленки Al_2O_3

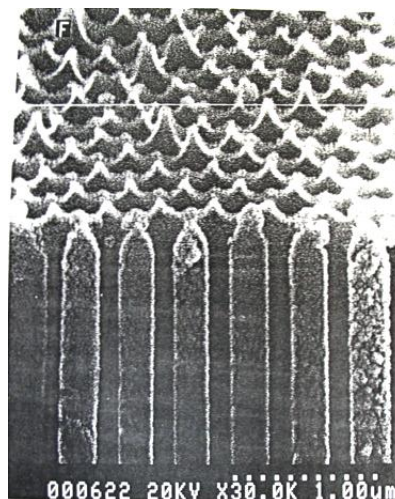


Рис. 2. Снимок РЭМ образца свободной пленки пористого анодного оксида алюминия

Выбор электролитов для электрохимического осаждения металлов в поры анодного оксида алюминия и условий проведения этого процесса осуществлялся на основе общих закономерностей электрохимии и гальванотехники. Были сконструированы и изготовлены специальные электрохимические ячейки для осаждения металлов в поры анодного оксида. Основной принцип их конструкции заключается в одинаковой форме анода и катода, их параллельности между собой.

Наибольшее количество экспериментов нами проведено по электрохимическому осаждению никеля. В качестве электролита был выбран сернокислый электролит никелирования, как наиболее простой и дешевый. Он оказался, в данном случае, и самым эффективным. Основным компонентом для сульфатного электролита является сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Его растворимость в воде около 300 г/л.

В качестве буферного соединения наиболее широко применяется борная кислота. Оптимальная концентрация ее в электролите 20–35 г/л. В случае осаждения металлов в поры

оксида алюминия необходимо учитывать, что в кислых и, в особенности, щелочных растворах оксид алюминия может растворяться, поэтому величина pH электролитов должен находиться в пределах 4–8.

В результате проведенных многочисленных экспериментов были выбраны оптимальные условия процесса никелирования, обеспечивающие равномерное, плотное заполнение объема пор никелем с высокой равномерностью по поверхности образца. На рис. 3 и рис. 4 представлены снимки РЭМ образцов с заполнением пор анодного оксида никелем. Видно, что никель плотно заполняет объем пор, и никелевые столбики по своей форме повторяют форму пор анодного оксида, тоже прямые и параллельные между собой.

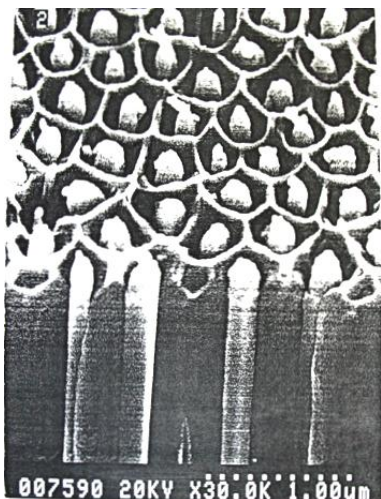


Рис. 3. Снимок РЭМ образца свободной пленки пористого анодного оксида алюминия с заполнением пор никеля

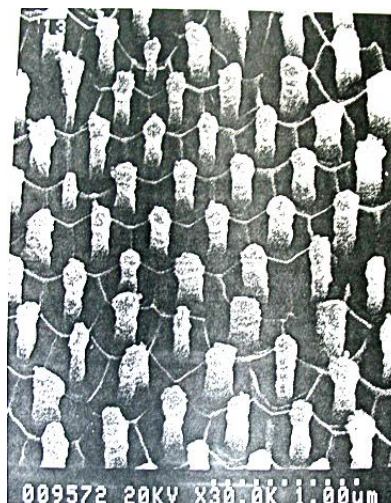


Рис. 4. Снимок РЭМ образца свободной пленки пористого анодного оксида алюминия с заполнением пор никеля

Нам удалось добиться, чтобы высота никелевых столбиков над уровнем анодного оксида была практически одинаковой. В определенных пределах эту высоту никелевых столбиков над уровнем анодного оксида можно варьировать. Далее на одной из сторон пленки анодного оксида алюминия электрохимическим методом создавалось сплошное никелевое покрытие, необходимое для подачи потенциала на никелевые столбики при последующей работе готового прибора.

Для некоторого первоначального заострения "верхушек" никелевых столбиков мы применяли электрохимическое травление. Для создания управляющего электрода было применено вакуумное напыление металла с последующим электрохимическим травлением. При этом обеспечивалось также дополнительное заострение "верхушек" никелевых столбиков. В результате мы получали структуру наноразмерных матричных автоэмиссионных катодов с управляющим электродом, показанную на рис. 5–6.

Из таких рисунков видно, что управляющий электрод находится на кромках стенок оксидных ячеек и имеет форму сетки с многогранными, в частности шестигранными отверстиями. Плотность размещения эмиттеров на матрице составляет 10^8 – 10^9 на 1 см^2 и может быть еще увеличена. Как видно из рис. 5, полученные металлические эмиттеры отличаются весьма высокой идентичностью по форме и высоте. Для измерения вольт-амперных характеристик, емкости и других электрических параметров нами была разработана тестовая структура, представленная на рис. 7.

Как видно из рис. 7, в центре исследуемого образца находится область 1 размерами $3,8 \times 3,8$ мм, на которой имеется структура матричных автоэмиссионных катодов с управляющим электродом, показанная на рис. 5, 6. Вокруг области 1 находится область 2 размером 12×8 мм. На этой области находится сплошная пленка металла. Эта металлическая пленка в области 2 расположена на пленке изолятора 4, в качестве которого использована пленка SiO_2 , полученная методом вакуумного реактивного ионно-лучевого распыления

толщиной 0,5–1,2 мкм. Диэлектрическая пленка SiO_2 4 нанесена на всю верхнюю сторону образца, кроме области 1, и лежит на пленке пористого оксида алюминия 5, поры которого частично или полностью заполнены металлом. Толщина этой пленки составляет 10–30 мкм. На нижней стороне образца находится сплошная металлическая пленка 6, являющаяся основанием металлических столбиков-катодов и выполняющая функцию селективного подключения катода. Толщина этой пленки составляет 10–30 мкм. Размер образца, представленного на рис. 7, составляет 26×19 мм.

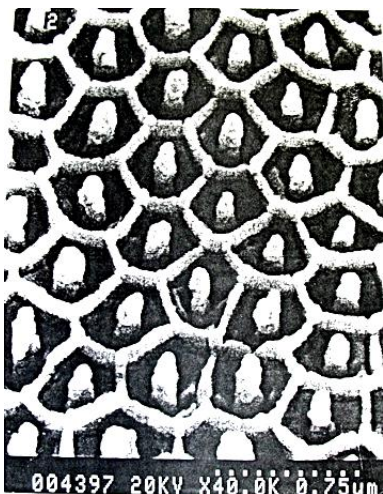


Рис. 5. Снимок РЭМ образца с НМАК с управляющим электродом на основе анодного оксида алюминия

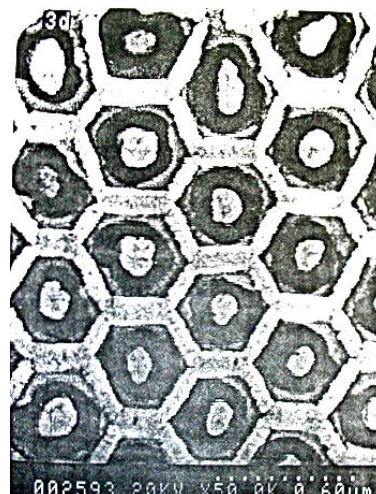


Рис. 6. Снимок РЭМ образца с управляющим электродом на основе анодного оксида алюминия

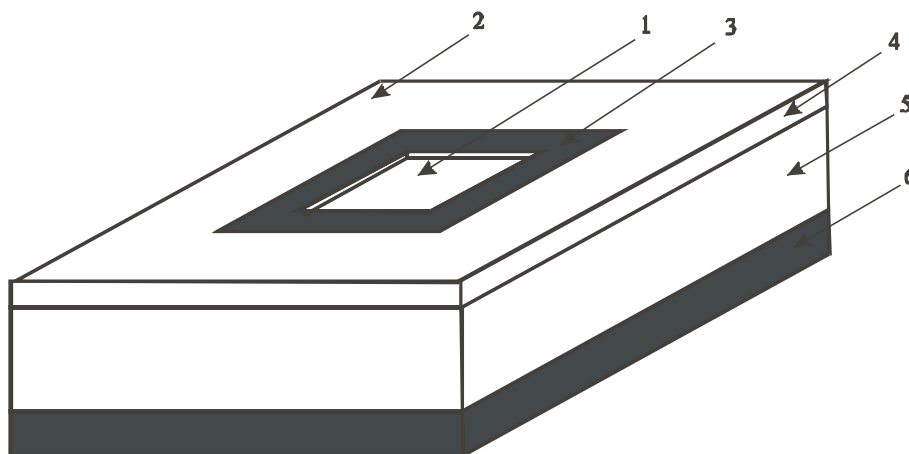


Рис. 7. Тестовая структура образцов для измерения электрофизических характеристик: 1 — область автоэмиссионных катодов с управляющим электродом; 2 — область селективного подключения управляющего электрода; 3 — изолятор; 4 — область подключения катода.

С использованием представленной на рис. 7 тестовой структуры образцов измерена емкость системы "катод–управляющий электрод" между областями 2 и 6. Измеренное значение емкости включает емкость в областях 1 и 2, причем емкость области относительно катода является балластной, и ее значение следует вычесть из измеренного значения емкости для получения величины емкости только области матричных автоэмиссионных катодов 1. Нами измерена суммарная величина емкости областей 1 и 2 относительно катода, причем эта величина значительно (в 11–12 раз) меняется в зависимости от того, на какую высоту заглублены поры в металлические столбики-катоды в области 2.

В случае, когда эти столбики заглублены почти на всю высоту пленки анодного оксида (10–30 мкм), емкость системы составляет примерно 400 пФ. Если же столбики подходят к пленке диэлектрика 4, то емкость системы составляет 3,9–4,8 пФ. Из этих измерений следует, что емкость полученных нами структур НМАК может быть более чем на порядок меньше, чем для известных катодов Спиндта.

Интересным и практически не описанным в литературе является процесс одновременного заострения вершин огромного количества миниатюрных столбиков-катодов в матрице анодного оксида алюминия. Их количество составляет 10^8 – 10^9 штук на 1 см^2 и более. Заострение вершин столбиков нами производилось методом электрохимического травления. Для этого была использована специально разработанная и изготовленная лабораторная установка. В результате проведенных исследований было достигнуто равномерное заострение вершин всех столбиков на поверхности образца. Радиус скругления острий составляет 15–20 нм.

Матрица работала при вытягивающем напряжении от 20 до 50 В. При работе в импульсном режиме матрицы из 200 тысяч эмиттеров получена плотность тока 30 мА/см^2 , что, по мнению авторов [16], достаточно для работы автоэлектронного дисплея.

CONTROLLED FIELD-EMISSION CATHODES BASED ON POROUS ALUMINA

V.A. SOKOL

Abstract

This paper discusses physical-technological fundamentals for the formation of nanosized matrix field-emission cathodes based on porous alumina. The density of the cathodes is 10^8 – 10^9 cm^{-2} . The cathode diameter is 50–200 nm, the cathode length is 10–50 μm , and the diameter of the cathode point is 15–20 nm. A metal control electrode is located around the cathode points as a grid with hexagonal points. A test structure for the measurement of electrophysical parameters of the controlled cathodes is presented.

Литература

1. Spindt C.A. // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. P. 3504–3505.
2. Brodie I., Spindt C.A. // Appl. Surface Sci. 1979. Vol. 2. P. 149–163.
3. Spindt C.A., Holland C.E., Rosengreen A., Brodie I. // IEEE Trans. Electron Devices. 1979. Vol. 38, №10. P. 2335.
4. Brodie I., Schwoebel P.R. // Proc. of the IEEE. 1994. Vol. 82, №7.
5. Татаренко Н.И., Петров А.С. // Зарубежная радиоэлектроника. 1998. №7. С. 10–31.
6. Socol V.A., Kuraev A.A., Sinitsyn A.K., Grinis L.M. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting 99, May 1999.
7. Kang D.W., Suh J.S. // J. Appl. Phys., 2004. Vol. 96, №9.
8. Spindt C.A., Holland C.E., Brodie I. et al. // IEEE Trans. on Electron Devices. 1989. Vol. 36, №1.
9. Forbes R.E. // J. Vac. Sci. Technol., 1999. B17(2).
10. Глухова О.Е., Жбанов А.И., Синицын Н.И., Торгашов Г.В. // Радиотехника и электроника. 1999. Т. 44, №4.
11. Патент США №4513308 1985.
12. Harvey R.J., Lee R.A., Miller A.J., Wigmore J.K. // IEEE Trans. Electron Devices. 1991. Vol. 38, №10.
13. Socol V.A., Grinis L.M. // Proc. of the 7th Int. Symposium Advanced Display Technologies. Belarus. 1–5 December 1998.
14. Патент (Европа) №0215950 (1985).
15. Socol V.A., Grinis L.M., Byaletsky V.N. // Proc. of the 8th Int. Symposium Advanced Display Technologies. Ukraine. 10–14 October 1999.
16. Holland E.R., Harrison M.T., Huang M., Wilshaw P.R. // J. Vac. Sci. Technol. 1999. Vol. 17, №2.