

濺鍍鐵熱氣相法生成之奈米碳管熱壓合轉印 形成場發射金屬球陣列技術

鍾慎修¹ 張志嘉² 黃柏仁² 傅傳旭³ 張悠揚³ 賴詩文³ 邱正茂³

¹南台科技大學電子工程系暨研究所

710 台南縣永康市尚頂里南台街 1 號

²雲林科技大學電子工程研究所

640 雲林縣斗六市大學路 3 段 123 號

³工業技術研究院影像顯示中心

310 新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

摘要

奈米碳管是目前場發射顯示器主要的場發射子材料，但目前的技術不易利用化學氣相沉積方法（chemical vapor deposition, CVD）成長奈米碳管於超過 50 英寸之大面積金屬導線上，同時還達到可用的均勻性。本研究提出以濺鍍之奈米鐵粒子做為催化劑，然後於管狀爐中以化學氣相沉積法生成具高度方向性的奈米碳管，再經由 BGA 錫球加熱至熔點（185°C）後，透過熱壓合轉印法的方式將奈米碳管附著於金屬基板上，形成奈米碳管球陣列的電子場發射源。轉印後的奈米碳管球陣列對奈米碳管的吸附力強，可減少奈米碳管因長期使用被電場拉至陽極現象。錫球成本極低，可靠度高、與 IC 封裝材料及封裝程序相容的性質，使其非常適合作為奈米碳管與金屬基板的媒介。藉由熱壓合轉印法的方式所形成的奈米碳管陣列經由場發射量測顯示具有優秀的附著性及場發射特性，實驗結果顯示奈米碳管分布於錫球表面其樣品於電流密度（ $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）時具有極低的起始電場，達到 $1.025\text{V}/\mu\text{m}$ ，大面積的金屬場發射基板，可經由區域之重覆加工實現，自動化生產也變可能。

關鍵詞：奈米碳管，熱壓合轉印技術，場發射，球陣列，顯示器

Field-Emission Metal-Ball Grid-Array Technology via Pressured Hot-Bonding with a Carbon Nanotube Grown From Sputtered Iron by a Thermal Vapor Method

MAX CHUNG¹, CHIH-CHIA CHANG², BOHR-RAN HUANG², CHUAN-HSU FU³, YU-YANG CHANG³,
SHIH-WEN LAI³ and CHENG-MAO CHIOU³

¹Department and Graduate School of Electronic Engineering, Southern Taiwan University of Technology
No. 1, Nantai St., Yung-Kang City, Tainan 710, Taiwan, R.O.C.

²Department of Electronics Engineering, National Yunlin University of Technology

123 University Rd., Sec. 3, Douliou, Yunlin 64002, Taiwan, R.O.C.

³Display Technology Center, Industrial Technology Research Institute

No. 195, Sec. 4, Jhongsing Rd., Jhudong Township, Hsinchu County 310, Taiwan, R.O.C.

ABSTRACT

A carbon nanotube is the primary source for field emission in many applications today, especially for display. However, it is difficult to grow a carbon nanotube by the CVD (chemical vapor deposition) method on metal wire in an area larger than 50 inches with any usable uniformity. In this research a method is developed whereby a carbon nanotube is grown in a high-temperature tube oven with sputtered Fe as a catalyst, then transferred onto a positioned Ball Grid Array by pressured hot-bonding at 185°C between the nanotube and the ball, thus forming a field-emission ball-grid array. The transferred carbon nanotube demonstrates a strong attachment to the Sn ball, thereby preventing detachment from the cathode after the application of long period of extreme fielding. The extremely low cost, high reliability and compatible IC packaging property of the Sn ball makes it a suitable medium for attachment between a carbon nanotube and metal. The formed array exhibits excellent emission when turning on a field of 1.025 V/ μm at 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ current density. A large-area field emission cathode can be achieved through repeated small-area applications of this process, which also enables automatic production.

Key Word: carbon nanotube, pressured hot-bonding, field emission, ball grid array, display

一、前言

自從 1991 年日本 NEC 公司研究員 Iijima 博士在利用電弧放電法 (arc-discharge method) 製作 C_{60} 過程中發現奈米碳管 (CNTs) [6] 以來, 十幾年來已有許多國內外研究團隊對於奈米碳管的研究取得重大突破。奈米碳管具有極高的長寬比、重量輕、韌性高、比表面積大、化學性質穩定等特性, 因此奈米碳管大量的被應用在氣體感測 [5]、AFM 探針 [3]、儲氫材料 [10]、燃料電池 [8]、生物感測 [11] 等。此外, 許多關於 CNTs 的製備方法被進一步的提出與改良。其中又以前述的電弧放電法 (arc-discharge) [4]、雷射剝鍍法 (laser ablation) [9] 與各式化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD) 法 [7] 為最主流的幾種製程方法。而奈米碳管最受矚目的是具有發射極限值低、發射電流密度大、穩定性高等優良的場發射特性, 非常適合作為場發射顯示器 (field emission display, FED) 上的應用 [2], 能否有效控制 CNT 的直徑、長度、數目密度與垂直成長, 對於場發射效率的最佳化是非常重要的課題。基於這些理由, 熱裂解化學氣相沉積 (thermal-pyrolysis CVD, thermal-CVD) 法與電漿輔助化學氣相沉積 (plasma-enhanced CVD, PE-CVD) 法, 因為其在大面積製程上具有的高度可控制性、均勻性與選區自組裝成長的特性, 而成為最被看好的製程技術。到目前無

止, 將鐵、鈷或鎳等過渡金屬催化劑薄膜沉積在矽基板上用以成長 CNT 是一個廣被 CVD 製程使用的方式; 而甲烷 (CH_4)、乙炔 (C_2H_4) 與乙炔 (C_2H_2) 則經常被用來做為碳源氣體。

現今, 製作大面積奈米碳管場發射顯示器技術主要分類於兩種, 分別為薄膜技術及厚膜技術, 薄膜技術受限於必需以低溫成長奈米碳管方能配合玻璃基板, 以致於無法產出高品質的奈米碳管陣列。厚膜技術一般採用碳膠、銀膠等材料網印來改善奈米碳管與基板的附著性, 但大面積下卻具有場發射能力不均勻、表面厚度及平整度不易控制等缺點, 並且此種方法已受到多重專利保護, 開發不易, 之前我們報導了以無電鍍鎳做觸媒生長奈米碳管然後熱壓轉印至 BGA 錫球的方法 [1], 在此我們以磁控濺鍍機 (magnetron sputter) 鍍上一層鐵 (Fe) 作為成長奈米碳管的催化劑, 進行奈米碳管於矽基板之成長, 之後利用熱壓合轉印技術將奈米碳管透過錫球附著於銅基板上形成陣列型奈米碳管電子場發射源。

二、實驗方法

本實驗主要分為五個步驟: (一) 磁控濺鍍機濺鍍形成鐵催化劑層, (二) 化學氣相沉積法在矽基板上成長奈米碳管, (三) 金屬試片加熱壓合成型, (四) 場發射特性量測,

茲分述如下。

(一) 以磁控濺鍍機濺鍍形成鐵催化劑層

催化劑層係利用磁控濺鍍機濺鍍上一層奈米鐵 (Fe) 薄膜於 N 型拋光的矽基板表面作為催化劑，濺鍍的過程是先使用真空系統將腔體抽真空至 10^{-6} Torr 以下，然後設定 RF 功率為 150W、製程壓力為 50 mTorr，製程時先在 40sccm 流量下通入氬氣 (Ar) 使產生電漿 (plasma) 三分鐘，接著開啓擋板 (shutter) 直接對 N 型矽基板濺鍍，時間設定為五分鐘，結束後導入氮氣 (N₂)，破真空到大氣壓下取出樣品完成催化劑層的濺鍍動作。

(二) 以化學氣相沉積法於矽基板上成長奈米碳管

以經過磁控濺鍍機所沉積成金屬態薄膜完的矽基板置入管狀爐以熱化學氣相沉積儀器進行奈米碳管之合成。首先將基板升溫到 600°C 進行還原反應，之後藉由通入之氣體 (N₂) 及乙炔 (C₂H₂) 依 100:30sccm 比例下於高溫下 700°C 保持十分鐘使乙炔 (C₂H₂) 裂解成長奈米碳管，其設備示意圖如圖 1 所示，圖 2 為 N 型矽基板上所長出之奈米碳管於 SEM 下俯視圖 (top view) 及側面視圖 (cross section) 的照片，可以清楚的觀察到成長的奈米碳管管徑大約分布於 20~40nm 間，圖 3 為奈米碳管場薄膜 Raman 光譜圖，圖中可以清楚的看到代表完整或長程有序排列之石墨結構及短程有序排列或是缺陷之石墨結構的波峯，分別位於波數 1350cm⁻¹ 與 1590cm⁻¹，由結構分析可知，以本法所成長之奈米碳管，具有較佳的石墨結晶化程度，其 ID/IG 值為 0.75。

(三) 金屬試片成型

BGA 錫球在電子產品封裝中，主要係應用於高密度構裝的產品，如晶片組、CPU、Flash、部份通訊用 IC 等；由於 BGA 封裝所具有的良好電氣、散熱性質，以及可有效縮小封裝體面積的特性，使其需求成長率遠高於其他型態的封

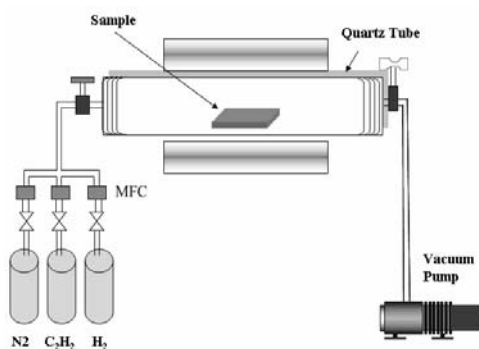
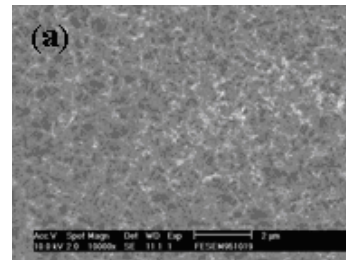
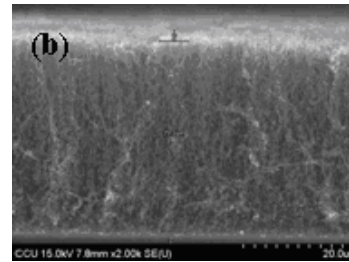


圖 1. 熱化學氣相沉積儀器示意圖



(a) 俯視圖



(b) 側面視圖

圖 2. 奈米碳管 SEM 圖形

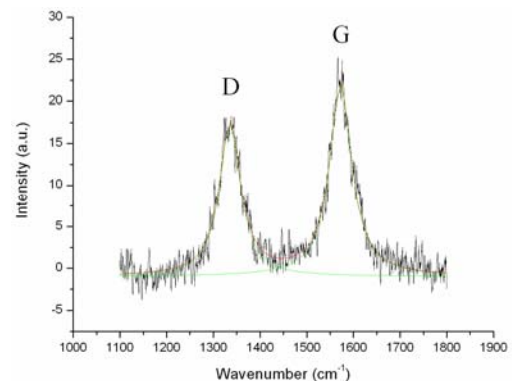


圖 3. 奈米碳管拉曼光譜圖

裝方式。本研究以銅基板做為基底，並將基板上鑽 4 個直徑約 0.5mm 小孔。熱壓合轉印法的主要技術為利用顆粒大小約為 0.5mm 之 BGA 錫球 (Sn63/Pb37) 填入此小孔中使得錫球上半部暴露在外，經過加熱超過 185°C 錫球融點使得錫球融化，並以 N 型矽基板上形成的奈米碳管直接於 6.3 MPa 壓力下加壓與基板貼合，並持續保持融點溫度以上一段時間，使得奈米碳管透過熔接的方法附著於基板上，完成熱壓合轉印的動作，如圖 4，轉印步驟如下：1. 金屬基板準備、鑽孔；2. 錫球填洞；3. 奈米碳管與基板壓合；4. 加熱使錫球軟化並使奈米碳管吸附於錫球上；5. 奈米碳管與基板分離，透過以上的方法讓奈米碳管熱壓合轉印技術實現。

本研究又在 6.3 MPa 壓力下以不同熱壓合時間做比較，

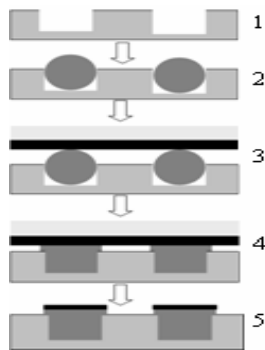


圖 4. 熱壓合轉印示意圖

熱壓合轉印條件如表 1 所示，分別將熱壓合時間控制在 30 秒、60 秒、90 秒及 120 秒。實驗結果如圖 5 所示，係由光學顯微鏡所放大 100 倍的圖形，實驗中可明顯的得知轉壓所持續時間越長，則奈米碳管被錫球所吸附的情形越明顯，由圖 5 中可觀察出轉印的時間 30 秒時僅有稀疏奈米碳管附著現象，且分布不均，推論為奈米碳管與錫球接觸時間過短，造成只有少數奈米碳管吸附在錫球表，隨著時間增加至 90 秒時因奈米碳管深入錫球使得分布密度提高且較均勻，而到達 120 秒時錫球因轉壓時間過長呈現往基板表面擴散現象，此研究發現巨觀下 90 秒為最佳錫球轉印模式，但此時間與所施加的壓力有關。

(四) 場發射特性量測

場發射量測主要為利用 Keithley 237 在 10^{-6} Torr 高真空狀態下，作為場發射特性量測，其中奈米碳管與 ITO 玻璃用載玻片當作隔離裝置，距離為 150um，本實驗於基板上做四個奈米碳管場發射點，有效奈米碳管面積為 $7.85 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ ，Keithley 237 之保護截止電流設定在 0.1mA，場發射量測裝置如圖 6 所示。

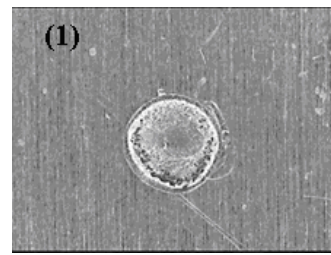
三、結果與討論

(一) 不同熱壓合時間 SEM 圖形探討

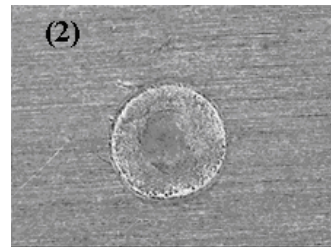
本實驗分別將熱壓合時間分別控制在 30 秒、60 秒、90

表 1. 熱壓合轉印條件

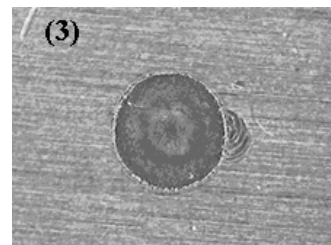
錫球成分：(Sn63/Pb37)
溫度：200°C
壓力：6.3MPa
時間：30、60、90、120 秒



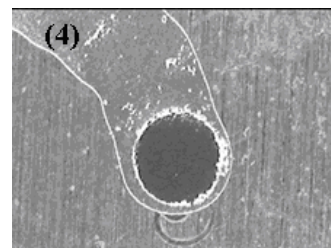
(1) 30 秒



(2) 60 秒



(3) 90 秒



(4) 120 秒

圖 5. 觀察不同轉印時間之圖形

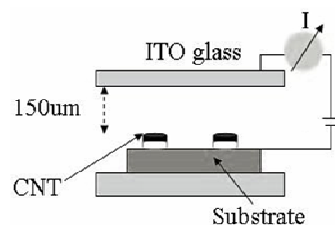


圖 6. 場發射量測裝置

秒及 120 秒，圖 7 為放大一萬倍與五萬倍的 SEM 圖形，由圖中可以觀察到熱壓合 30 秒時在錫球表面僅有數根碳管附著現象，推測為壓合時間過短造成錫球在高於軟化點時尚未

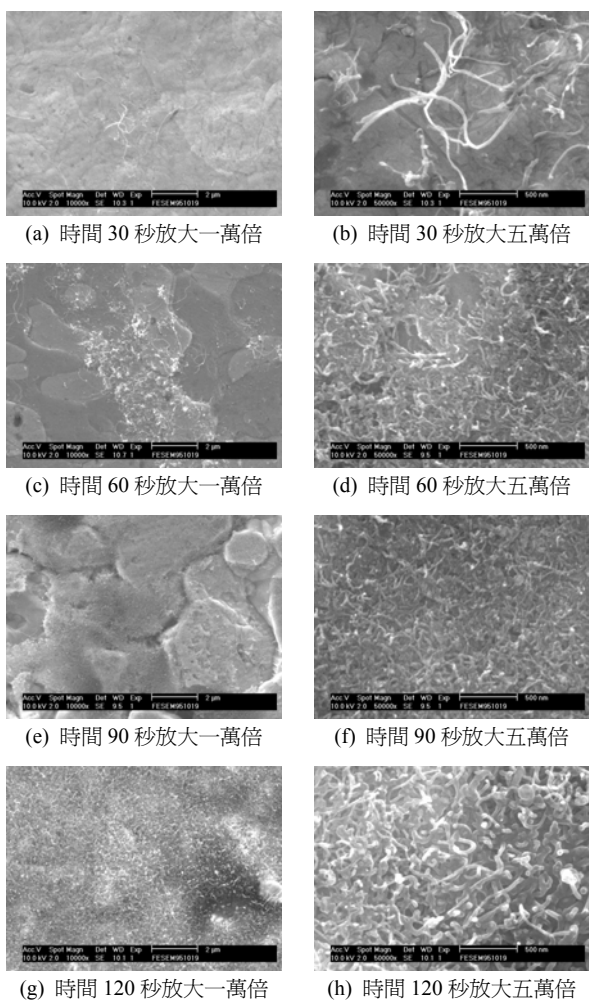


圖 7. 不同熱壓合轉印時間 SEM 圖形

與奈米碳管完全吸附住隨即被分離，當時間延長到 60 秒時可發現已經具有大量的奈米碳管吸附於錫球上但密度較低且奈米碳管分布不均，直到 90 秒時觀察到均勻奈米碳管分布於錫球表面且錫球完整，時間拉長到 120 秒奈米碳管幾乎覆蓋於錫球表面僅些許區域能夠看到錫球表面。

(二) 熱壓合轉印後矽基板上奈米碳管 SEM 圖形探討

圖 8 為經過轉印後於錫球上附著的奈米碳管，觀察到奈米碳管分布於錫球外層邊緣表面數量較多，由圖 9 也可清楚的發現矽基板上奈米碳管經轉印後剝落的奈米碳管僅出現在錫球所壓合的地方，且與奈米碳管所剝落的區域與錫球表面的奈米碳管相符合。

(三) 奈米碳管金屬陰極陣列場發射量測

圖 10 為熱壓合完奈米碳管場發射圖形，其電流密度為 $(1\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 時之起始電場強度稱之為起始電場，銅基板實驗結果顯示經轉印的時間越長，起始電場隨之降低，跟奈米

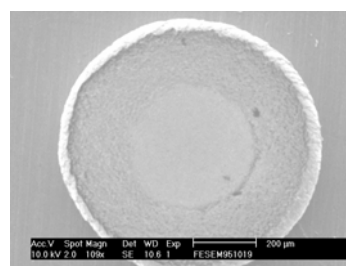


圖 8. 轉印後錫球上附著的奈米碳管

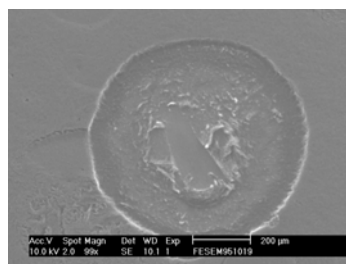


圖 9. 轉印後矽基板上的奈米碳管

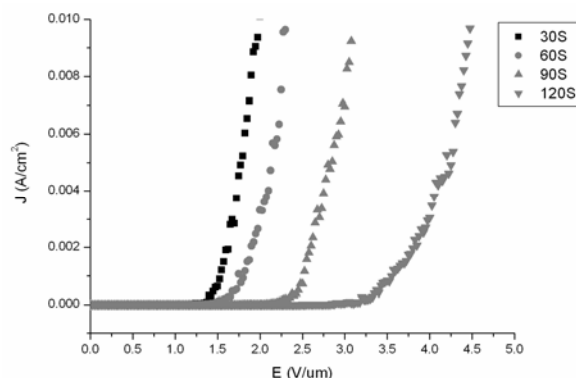


圖 10. 奈米碳管場發射特性

碳管附著於基板密度和面積有顯著的影響，其中轉印 120 秒奈米碳管密度最高且因錫球的擴散使得場發射面積增加，起始電場可達 $1.025 (\text{V}/\mu\text{m})$ ，圖 11 所示 F-N 圖曲線斜率與場增強因子 (field enhancement factor) β 成反比，當斜率越小，表示其場發射能力越好，實驗結果顯示場效增強因子 β 值約 3908。

四、結論

本研究成功地展示以熱壓合轉印技術製作奈米碳管金屬電極之方法，且製成之電極具有極佳之場發射特性，實驗

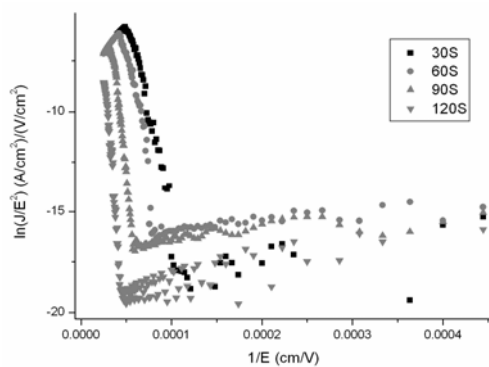


圖 11. 奈米碳管 F-N 圖

顯示熱壓合時間越長因奈米碳管密度越高，則場發射能力提升，到達 120 秒時場發射能力最佳，但因為錫球擴散現象形成非圓形之圖案化，使得場發射區域難以受到控制，因此不具有產業應用價值，因此在轉印時間 90 秒的情況下為最佳的轉印時間，利用此技術可以輕易的做到大面積金屬電極、且具設備簡單、成本低、轉印容易及低溫製程等優點，大面積的金屬場發射基板，可經由區域之重覆加工實現，自動化生產也變可能，需要改進之處，為設計製造一專用之自動化植奈米碳管錫球機，以進行更精密的溫度，壓力，高度控制。

參考文獻

1. 張志嘉、鍾慎修、黃柏仁、傅傳旭、張悠揚、賴詩文、邱正茂 (2006)，奈米碳管熱壓合轉印形成金屬陰極技術之實現，10th 奈米工程暨微系統技術研討會，工研院，新竹。
2. Choi, W. B., D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. M. Jin, I. T. Tan, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park and J. M. Kim (1999) Sealed, high-brightness carbon nanotube field emission display. *Applied Physics Letters*, 75(20), 3129-3131.

3. Dai, H., J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert and R. E. Smalley (1996) Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature*, 384(14), 147-150.
4. Ebbesen, T. W., P. M. Ajayan, H. Hiura and K. Tanigaki (1994) Purification of nanotubes. *Nature*, 367(6463), 519-519.
5. Huang, C. S., B. R. Huang, Y. H. Jang, M. S. Tsai and C. Y. Yeh (2005) Three-terminal CNTs gas sensor for N₂ detection. *Diamond and Related Materials*, 14(11-12), 1872-1875.
6. Iijima, C. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58.
7. Kong, J., A. M. Cassell and H. Dai (1998) Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 292(4-6), 567-574.
8. Lee, T. R., P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley (1996) Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273(5274), 483-487.
9. Liang, Y., H. Zhang, B. Yi, Z. Zhang and Z. Tan (2005) Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes supported PtRu catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Carbon*, 43(15), 3144-3152.
10. Sarkar, A. and R. Banerjee (2004) A quantitative method for characterization for carbon nanotubes for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(14), 1487-1491.
11. Tani, A. and A. J. Thomson (2001) Methylene blue as an electrochemical discriminator of single and double stranded oligonucleotides immobilised on gold substrates. *JN BUTT - Analyst*, 126(10), 1756-1759.

收件：96.03.22 修正：96.06.06 接受：96.08.13