

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

三元 Si-C-N 材料場效發射顯示技術之研究()

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2216 - E - 009 - 041 -

執行期間： 89 年 8 月 1 日至 90 年 10 月 31 日

計畫主持人：郭正次

共同主持人：陳家富與林啟瑞

計畫參與人員：張惠林，林兆焄，蔡明和，林靜華

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：交通大學材料科學與工程研究所

中 華 民 國 90 年 11 月 1 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

三元 Si-C-N 材料場效發射顯示技術之研究()

計畫編號： NSC 89-2216-E009-041

執行期限：89年8月1日至90年10月31日

主持人：郭正次 國立交通大學材料科學與工程研究所

計畫參與人員：張惠林，林兆焄，林靜華，蔡明和

國立交通大學材料科學與工程研究所

一、中文摘要

本文是繼本研究室過去於SiCN研究對外加矽源的影響，進一步探討同時外加矽源和觸媒。合成採用微波電漿化學氣相沉積法在矽晶(100)基材上以 CH₄ 和 N₂ 為氣體源，鍍有 Co 觸媒的矽棒為固體源，合成三元 Si-C-N 薄膜。

在同時外加矽源與觸媒之時機方面，結果顯示其佔重要角色。同時施加矽源及觸媒可以分為兩種條件，亦即分為：(1)沉積前和，(2)沉積中兩種。於條件(1)下所得之薄膜顯示有較多再成核(re-nucleation)現象、晶體結構接近 T-Si₃N₄、含 Si 量較少 (Si_{4.3}C_{12.9}N_{4.0})、有 Si(2p)-C 鍵結的存在、較低的奈米硬度與較佳之電子場效特性(電場強度為 20 V/μm 時，電流強度可達 9360 μA/cm²)。相對而言，條件(2)下所得之薄膜，顯示晶體結構較接近 α-Si₃N₄，並於晶粒層下方多一非晶質層。兩種條件下所得薄膜結構與性質之差異可由下列事實理解：條件(1)可等同於沉積氮化碳(CN)於 CoSi_x 基材上之狀態。由於矽源較少而使得 C 原子與 N 原子反應機率提高。條件(2)下提供較多的矽源而大量地稀釋了 Co 的觸媒效應，因此較多的 C 原子位置被 Si 原子所取代，導致於無法偵測到 Si(2p)-C 鍵結。此項結果與文獻報導一致：認為矽-碳之鍵結需要 1100 以上之溫度才能發生。對照之下，以 Co 為觸媒且為條件(1)之下，矽-碳鍵結明顯，顯示 Co 觸媒有降

低能障之效應。條件(2)也給予矽基材與氣體較多的反應機會，形成一層非晶質膜。
關鍵字：Si-C-N、奈米壓痕儀、電子場效發射

關鍵詞：矽碳氮薄膜，場發射，鈷觸媒

Abstract

The thesis followed the previous SiCN research in this laboratory on effect of additional Si source. Effects of simultaneously adding additional Si source and catalyst on SiCN deposition and properties were studied. The MPCVD method was used to synthesize the ternary SiCN films on Si substrate with CH₄ and N₂ as gas sources, with Si columns coated with Co catalysts on one side as solid sources.

On effects of timing of Si source and catalyst applications, the results show it plays an important role. The simultaneous applications of both Si source and catalyst can be divided into two conditions, i.e., either: (1) before or (2) during films deposition. The films deposited by condition (1) show crystals with more re-nucleation phenomena, closer to T-Si₃N₄ crystal structure, less Si content (Si_{4.3}C_{12.9}N_{4.0}), existence of Si (2p)-C bonding, lower nano-hardness and better field emission

properties ($9360 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at $20 \text{ V}/\mu\text{m}$). In contrast, the films by condition (2) reveal the crystals with structure closer to $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and show an additional amorphous layer under the crystalline layer. The differences in structure and property between the films deposited by two conditions can be reasoned by the following facts. The condition (1) is close to the condition of carbon nitride deposition on CoSi_x substrate, and gives more chance for C atoms to react with N atoms due to less Si source. The condition (2) supplies more Si source and greatly dilutes the catalytic effect of Co; therefore, more C sites are replaced by Si atoms, and results in no detectable Si (2p)-C bonding. This evidence is in agreement with the reported statement that Si-C bonding can merely formed at temperatures higher than 1100°C . In contrast, the Co catalyst under condition (1) results in obvious Si-C bonding in the film, implying the Co catalyst can reduce the energy barrier of Si-C formation. The condition (2) also gives more chance for the substrate to react with gases to form an additional amorphous layer. The difference in nano-hardness between two conditions may relate to difference in crystal structure.

Keywords: Si-C-N、NIP、Electron field emission

Keywords: SiCN film, Field emission, Co catalyst.

二、實驗方法

本實驗以同時外加矽源及觸媒之添加時機、與化學前處理來探討對 SiCN 薄膜之沉積與性質之影響。

基材：矽晶圓 Si(100)

反應氣體及原料： H_2 、 N_2 、 CH_4 。

固體原料：鍍有觸媒之矽棒；觸媒包括 Co，係利用 PVD 方法鍍在矽棒光滑面，觸媒厚度約為 1000 \AA 。

兩種不同之試片前處理：

P1：依序以甲醇、去離子水、異丙醇、去離子水、丙酮、去離子水、氫氟酸與去離子水清洗試片，在將試驗烘乾。

P2：P1+沉積前灑矽源及 Co 觸媒。

三、實驗結果與討論

3.1 薄膜之表面形貌

條件(2)下所得薄膜截面如圖(a)所示，發現於試片表面與晶體之間有一非晶質層存在，其非晶質層上分布大小尺寸之晶粒，最大尺寸可達 $2 \mu\text{m}$ 。由於沉積過程中持續提供矽源及觸媒，使矽晶表面之矽原子有較多與氣體產生反應之機率而形成一非晶質膜。此一層非晶質膜也提高了表面之成核密度，但再成核(re-nucleation)現象較少(如圖(b)所示)。條件(1)下所得薄膜截面如圖(c)所示，發現於試片表面與晶體之間沒有一非晶質層存在。由於沉積過程中未持續提供矽源及觸媒，使矽晶表面之矽原子與氣體產生反應之機率較低，因而無法形成一非晶質膜降低了表面之成核密度，但再成核現象較高(如圖(d)所示)。

3.2 薄膜之晶體結構

本實驗結果與 XRD 之 JCPDS 比對後，條件(2)下所得之薄膜晶體結構如表(a)所示。包含 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結構及 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結構，整體而言以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結構佔多數。

整理以上矽源與觸媒施加之時機，所得薄膜晶體結構分析之描述。於薄膜沉積前施加的條件下，可視為同等於沉積氮化碳(CN)於 CoSi_x 基材之狀態。由於矽源較少而使得 C 原子與 N 原子反應機率較高，並且 C 原子取代了 Si 原子的位置，由 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 轉變為 T- Si_3N_4 結構。

3.3 薄膜之表面成分

經過 ESCA 以 $800\ \mu\text{m} \times 800\ \mu\text{m}$ 之大面積成分分析結果，於條件(2)下所得薄膜含矽量較高含碳量較低($\text{Si}_{2.7}\text{C}_{4.6}\text{N}_{4.0}$)，而在條件(1)下所得薄膜之成分結果，含矽量較低含碳量較高($\text{Si}_{4.3}\text{C}_{12.9}\text{N}_{4.0}$)。於條件(1)下，薄膜沉積的過程中，矽源無法持續供應，所以降低矽與氣體反應的機率，因此含矽量較低。

3.4 薄膜之鍵結分析

由 ESCA 之能譜分解圖中發現，條件(1)下所得之薄膜能譜分解圖(圖(e)與圖(f)所示)，分別在 $99.8\ \text{eV}$ 與 $283.3\ \text{eV}$ 處，發現 Si(2p)-C 與 C(1s)-Si 之鍵結。於文獻報導中，發現在 1100°C 之高溫下可以找到 Si(2p)-C 與 C(1s)-Si 之鍵結。本實驗中添加 Co 為觸媒可以找到 Si(2p)-C 與 C(1s)-Si 之鍵結，正暗示著添加 Co 觸媒有降低矽與碳兩者間之活化能(active energy)。

3.5 薄膜之電子場效發射特性

透過 I-V 曲線可到薄膜場效電子發射之特性。條件(2)下沉積兩小時之試片，所得薄膜之電性，於 $20\ \text{V}/\mu\text{m}$ 之電場強度下具 $4710\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之電流密度值，且起始電場為 $13.74\ \text{V}/\mu\text{m}$ 。而沉積 4 小時之試片，所得薄膜之電性，於 $20\ \text{V}/\mu\text{m}$ 之電場強度下具 $160\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之電流密度值，且起始電場為 $18.74\ \text{V}/\mu\text{m}$ 。由於薄膜之沉積初始階段，所得之含碳量較高，所以沉積兩小時之薄膜電性較佳。

條件(1)下之試片，所得薄膜電性中，於 $20\ \text{V}/\mu\text{m}$ 之電場強度下可達 $9360\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之電流密度值，且起始電場為 $3.88\ \text{V}/\mu\text{m}$ 。此條件下所得之薄膜含矽量低含碳量低($\text{Si}_{4.3}\text{C}_{12.9}\text{N}_{4.0}$)，碳的含量提高可以促使場效發射所需克服之功函數降低，所以此製程下之薄膜電子場效發射特性較佳(可參考圖(g))。

3.6 薄膜之奈米機械性質

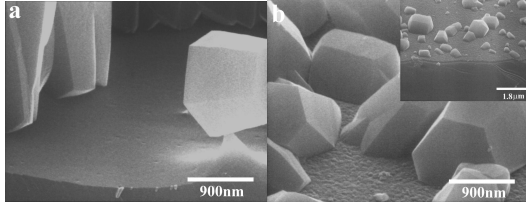
在奈米壓痕儀的糧測之下，於條件(2)下所得薄膜之奈米硬度值為 $37.92\ \text{GPa}$ ，於條件(1)下所得薄膜之奈米硬度值則介於 $14.52\ \text{GPa} \sim 16.24\ \text{GPa}$ 之間。此硬度值低於條件(2)下之薄膜硬度值，研判為晶體結構不同所導致的結果。

四、結論

沉積前(1)與沉積中(2)兩條件下所扮演的角色重大。於條件(1)下所得薄膜無非晶質膜存在、成核密度較低，但再成核現象較高，含矽量低含碳量高($\text{Si}_{4.3}\text{C}_{12.9}\text{N}_{4.0}$)，具 Si(2p)-C 與 C(1s)-Si 鍵結，且場效發射特性佳，但硬度值較低。於條件(2)下所得薄膜具非晶質膜存在、成核密度較高，但再成核現象較少，含矽量較高含碳量較低($\text{Si}_{2.7}\text{C}_{4.6}\text{N}_{4.0}$)，且場效發射特性較差，但硬度值較高。

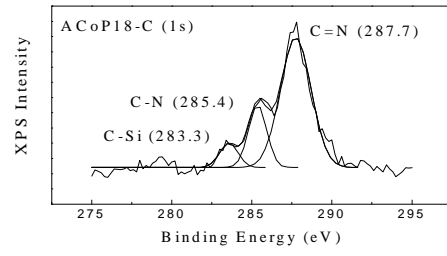
五、參考文獻

- [1] Bhusari, D. M., C. K. Chen, K. H. Chen, T. J. Chuang, L. C. Chen and M. C. Lin, *Journal of Material Research* 12 (1997) 322-325.
- [2] Chen, K. H., J. J. Wu, L. C. Chen, C. Y. Wen, P. D. Kichambare, F. G. Tarntair, P. F. Kuo, S. W. Chang and Y. F. Chen, *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 1249-1256.
- [3] Gong, Z., E. G. Wang, G. C. Xu and Y. Chen, *Thin Solid Films* 348 (1999) 114-121.
- [4] Wu, J. Y., C. T. Kuo and Liu T. L., *Thin Solid Film* (2001) (in press.).
- [5] Young, S. E., M. H. Yun, K. S. Nahm and K. B. Lee, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 1 (1994) 70-77.

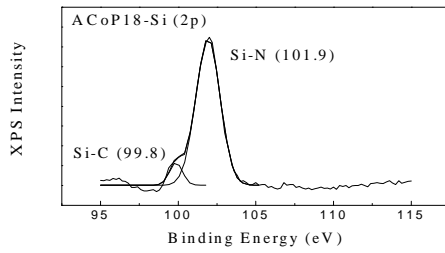
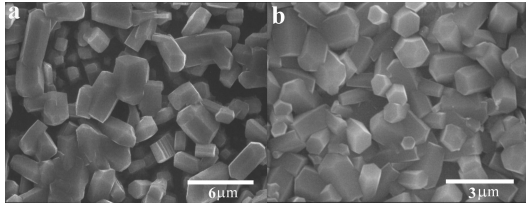


(a)

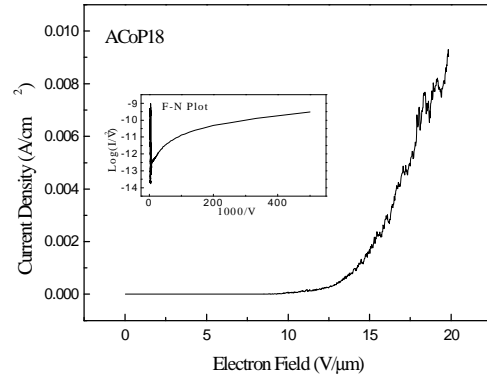
(b)



圖(f)



圖(e)



圖(g)

α -Si ₃ N ₄		β -Si ₃ N ₄		T-Si ₃ N ₄		Specimen ACo04		
2 θ	Int.	2 θ	Int.	2 θ	Int.	2 θ	Int.	Type
20.59	78	13.43	34			20.62	75	α -Si ₃ N ₄
				20.73	20			
22.92	41			23.23	20			
		23.39	35					
		26.88	50			27.19	100	β -Si ₃ N ₄
		27.08	100					
		30.96	50					
30.99	100							
		33.66	99					
34.56	85			34.92	100			
				35.76	100	35.54	90	α -Si ₃ N ₄
35.33	99			36.05	93			
				38.88	50	36.12	62	β -Si ₃ N ₄
						38.90	40	α -Si ₃ N ₄
38.90	54					43.62	45	α -Si ₃ N ₄
43.48	44							
		52.14	35					
				60.22	50			
62.42	32					62.80	30	α -Si ₃ N ₄
				66.06	50			

α -Si ₃ N ₄		β -Si ₃ N ₄		T-Si ₃ N ₄		Specimen ACoP05		
2 θ	Int.	2 θ	Int.	2 θ	Int.	2 θ	Int.	Type
20.59	78	13.43	34					
				20.73	20	20.74	100	T-Si ₃ N ₄
22.92	41			23.23	20			
		23.39	35					
		26.88	50			26.62	60	T-Si ₃ N ₄
		27.08	100					
		30.96	50					
30.99	100					31.14	40	α -Si ₃ N ₄
		33.66	99					
34.56	85			34.92	100	34.80	40	T-Si ₃ N ₄
				35.76	100			
35.33	99			36.05	93	35.60	60	T-Si ₃ N ₄
				38.88	50			
38.90	54					39.08	20	α -Si ₃ N ₄
43.48	44					43.61	44	α -Si ₃ N ₄
		52.14	35					
				60.22	50			
62.42	32					60.22	50	
				66.06	50			