

第五章 負偏壓輔助法於鍺(100)基材上沉積鑽石薄膜

5.1 前言

鍺與鑽石和矽一樣都擁有鑽石的結構，就晶體結構上來都屬於 $Fd\bar{3}m$ 的空間群組，就晶格常數而言，鍺與矽的晶格常數相差僅約 4.1 % 左右 (鍺 5.66 Å，矽 5.43 Å，鑽石 3.56 Å)。文獻上指出，鑽石可在矽基材上異質磊晶成長[1-6]，但由於矽的溶碳量相對較高，導致在化學氣相沉積的過程中，碳會先溶入矽中，這個現象會導致碳原子沉積於矽基材時，孕核的密度低且速度較慢，在未加入上電極的狀況下進行偏壓輔助孕核，尚需經歷約數分鐘至數十分鐘的孕核時間，才會有一定密度($>10^8 \text{cm}^{-2}$)鑽石的孕核逐漸產生。此外，鑽石於 Si 基材上亦會有碳化矽的形成，文獻上可知，鑽石在矽基材上的磊晶成長，可同時觀察到，鑽石直接生長在矽基材[7-8]及碳化矽中間層[9-12]這兩種現象。近年來，鑽石異質磊晶成長有一些重要的發現，就是鑽石可成功的在鍹(100)基材上的相當好的磊晶成長[13-18]，主要原因鍹金屬的晶格常數是 3.84 Å，跟鑽石的晶格錯位約 7.4%，且鍹金屬幾乎不溶碳，且不會與碳形成化合物，這些性質讓鍹可以說是目前最適合用來進行鑽石異質磊晶成長的材料。只是鍹屬於貴重元素，用鍹來當基材，就成本的考量上來說，是不符合經濟效益的。於是，找出與鍹具有相同基材性質的材料，且符合生產經濟效益的材料，似乎是具有較具體可行的方向。鍺元素本身溶碳量不高，且鍺元素的晶格常數為 5.66Å，與矽元素的晶格錯位僅有 4.1%，就晶格錯位(lattice mismatch)的觀點來說，鑽石似乎可以以面間距 2:3 的比例磊晶在鍺基材上。我們選擇鍺基材，主要除了希望鑽石可以成功的在鍺基材上成長，更希望透過電子顯微鏡的觀察，了解鑽石與鍺之間的界面關係。

我們在 5.2 節內，會針對不同參數條件所生長出來的鑽石進行掃描式電

子顯微鏡及拉曼光譜所得到的結果進行討論。我們由這些參數中找出鑽石於鍍基材上的生長的最佳參數。5.3 節我們將針對自然生長的鑽石晶粒進行電子顯微鏡的分析。5.4 節我們則針對進行偏壓後生長的鑽石進行電子顯微鏡的界面分析。5.5 節我們進行長時間的生長，觀察形成鑽石膜後，薄膜的晶形與品質的分析，並針對鑽石於鍍基材生長的均勻性進行討論。最後我們會於 5.6 節進行本章節的總結。以下將進行鑽石在鍍基材上的成長現象的實驗結果與討論。

5.2 不同條件下鑽石於鍍基材上的成長

表 3-2，為利用偏壓輔助孕核微波電漿化學氣相沉積法，沉積鑽石於鍍基材的一些條件與參數。由參數表可知，成長條件設定主要有三個階段，第一個階段是進行氫電漿清洗。主要是要利用氫電漿去除表面有機物質及還原氧化物，將基材表面上的寄生氧化層(native oxide)移除，微波電漿功率設定在 300~800W。腔體壓力設定在 8~20torr，氫氣流量則固定在 300sccm，在進行氫電漿表面清潔時，會施加 0~80V 的偏壓，加速及提升氫電漿對基材表面的清潔能力，施加時間則為 1~10 分鐘。第二階段為鑽石的孕核階段，所施加的功率範圍在 300W~900W，腔體壓力則控制在 8~20torr，施加的偏壓控制在 0~200V，氣體流量控制在 200sccm，通入的甲烷濃度從 0~3%，偏壓時間則為 0~30min。最後一個階段為成長階段，此階段的目前在於使鑽石孕核繼續成長，形成鑽石薄膜。於此階段中，改變甲烷濃度，以進行控制鑽石各晶面的成長速度，利用晶面選擇性成長來達成方向性鑽石薄膜的成長。

5.2.1 偏壓大小及偏壓濃度對鑽石成長的影響

為了比較鑽石於矽、矽鍍及鍍基材上生長的差異性，我們首先將於矽及矽鍍生長鑽石所得到的較佳生長條件，使用於鍍基材。圖 5-1(a)為微波功

率 800W，偏壓大小-200V，甲烷濃度為 3%生長條件下所得到的掃描式電子顯微鏡影像。影像可看出，鑽石的形態無明顯的晶面出現，呈現出花椰菜鑽石的形式，利用 SEM 影像進行成核密度的統計，推算出在此條件下的成核密度大約 $2.2 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 左右。而在同樣條件下，鑽石於矽基材與矽鍍基材上的成長之晶形及成核密度皆優於在鍍基材上的成長。這可能是導因於碳原子因難溶於鍍基材中，很快的在鍍基材的表面形成孕核，且因為孕核速度太快，導致其晶形與品質較差。所以我們將偏壓大小及甲烷濃度分別調整為-120V 及 2%，其結果如圖 5-1(b)所示，鑽石成核密度約 $1.3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 左右，大部份鑽石晶粒很明顯的呈現出(111)晶面，而(111)晶面鑽石晶粒的密度約 $1.67 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ ，佔總成核密度約 13%左右，鑽石的晶粒尺寸差異性大，從最小可能數 nm 的大小到最大的晶粒約 $1.5 \mu\text{m}$ 左右。當偏壓濃度降低為 1%時，如圖 5-2(a)所示，鑽石成核密度仍維持在 $1.3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 左右，且大部分鑽石的晶形仍呈現出(111)晶面，(111)晶面晶粒密度為 $3.3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ ，佔總成核密度約 25%左右，而鑽石晶粒最大約 $1.2 \mu\text{m}$ 左右。比較圖 5-1(b)及 5-2(a)，鑽石晶形同樣大部分呈現出(111)晶面，但低濃度條件下所得到(111)晶面鑽石晶粒所佔比例約高出 2 倍左右，仔細觀察影像，發現較高濃度的偏壓(圖 5-1(b))會出現較多十面體及二十面體鑽石的多重雙晶鑽石，且鑽石晶粒略大，但兩條件的鑽石總成核密度相差不多。同樣的偏壓大小下，鑽石晶粒在較高的偏壓濃度輔助孕核下，會有較快的生長速度，但成核密度卻沒有太大的差異性，且低濃度條件下會有較佳鑽石晶形。為了了解偏壓大小對鑽石成核的影響，於偏壓階段通入 1%甲烷濃度的條件下，我們提高偏壓大小至-150V，結果如圖 5-2(b)所示，大部份鑽石仍維持(111)晶面，成核密度略為提高至 $1.6 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ ，而(111)晶面晶粒密度約為 $3.8 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ ，佔總成核密度約 24%左右，同時亦可以發現多重雙晶鑽石明顯增加。圖 5-2(c)為未施加偏壓，直接通入 1%甲烷進行生長，所得到鑽石成核密度約 $1 \times$

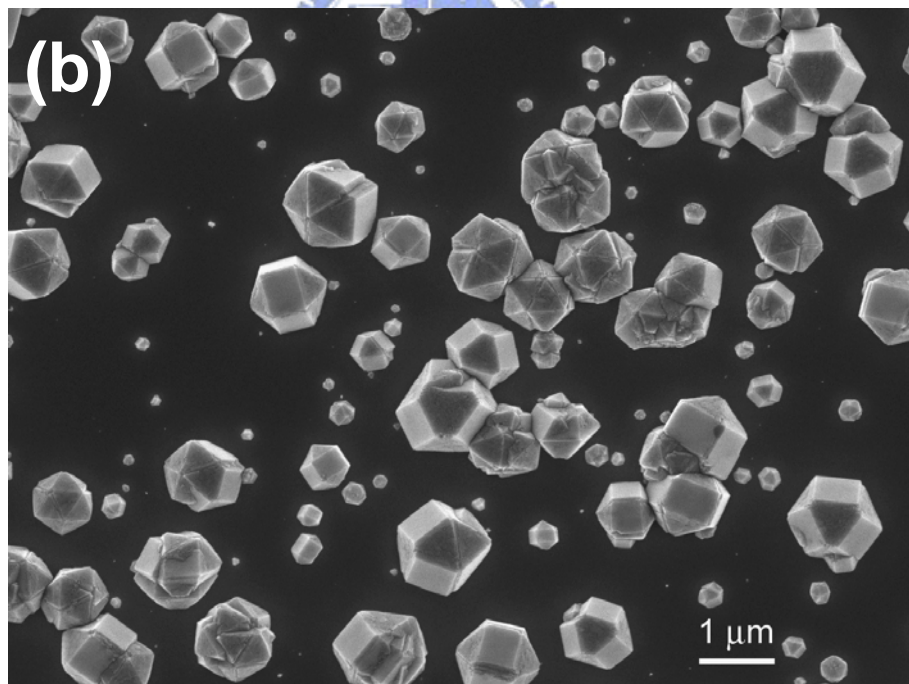
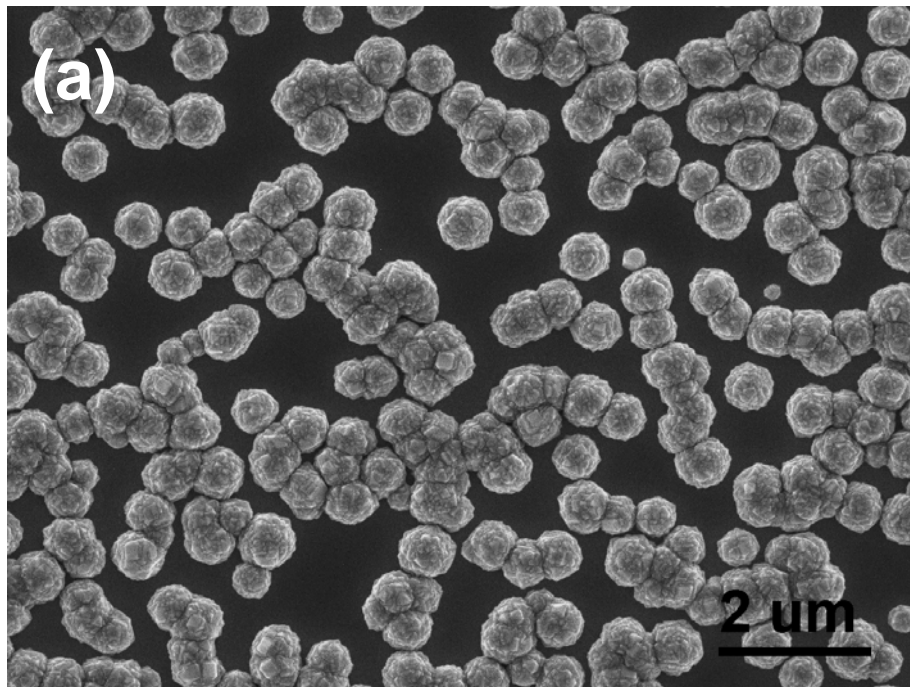


圖 5-1 (a)偏壓大小-200V，偏壓濃度甲烷濃度 3%，(b)偏壓大小-120V，偏壓甲烷濃度 2%時，鑽石於鍍基材上的成長。由影像可看出，鑽石在較低偏壓大小及濃度時會有較好的晶形，且可發現大部分晶形呈現出鑽石(111)晶面。

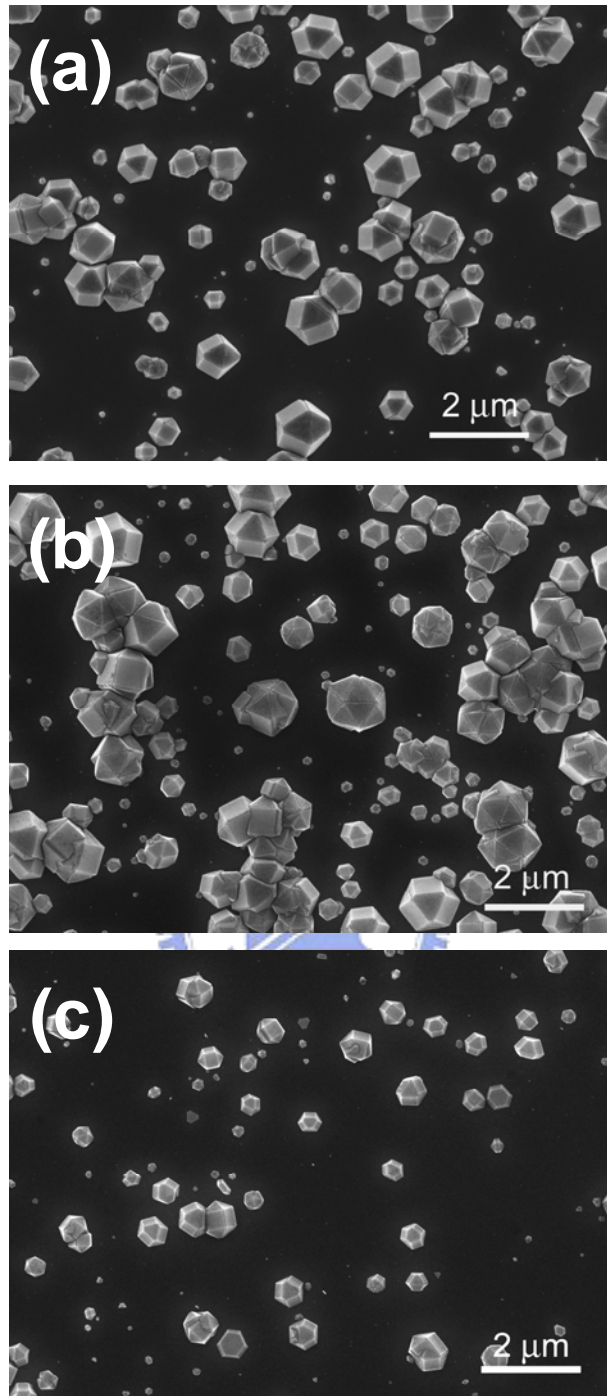


圖 5-2 (a)偏壓大小-120V，偏壓濃度甲烷濃度 1%、(b)偏壓大小-150V，偏壓甲烷濃度 1%時及(c)未施加偏壓，甲烷濃度 1%時，鑽石於鍍基材上的成長。觀察後可知道，鑽石在低濃度偏壓條件下，皆有相當不錯的晶形，但較高偏壓的條件下會有較多的十面體及二十面體多重雙晶鑽石出現。

10^8cm^{-2} 左右，而(111)晶面鑽石晶粒密度約 $2.7\times 10^7\text{cm}^{-2}$ ，佔成核比例約 27%，最大晶粒大小約 800nm 左右，可看出未施加偏壓時，鑽石的晶形品質較佳。而令人比較感興趣的是，以相同條件下在矽及矽鍍基材上可生長出比例較多的(100)晶面鑽石晶粒，但在鍍基材上所得到的結果，(100)晶面鑽石晶粒在各條件下所佔比例卻不到 5%。比較上述條件可以知道，偏壓大小有助於鑽石成核密度的提高約 1~2 倍左右，與矽及矽鍍的基材可提約 $10^4\sim 10^5\text{cm}^{-2}$ 相比較，鑽石於鍍基材的生長機制明顯有異於於矽鍍基材上的成長，我們將於後續的章節中，分析及探討施加偏壓對鑽石於鍍基材上生長的影響。

5.2.2 微波功率大小對鑽石成長的影響

在本節中我們主要探討微波功率的大小對鑽石生長的影響，我們主要功率的設定參數是從 300W~800W，生長階段甲烷濃度則為 1%，未繼續提高功率的原因是鍍的熔點不高，約 937°C ，當我們施加功率到 900W 時，會發現鍍基材在鑽石生長的過程中會開始熔解而形成液珠狀，當我們進行完實驗取出試片時，會發現原本為 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 見方的基材已變成圓錐狀。是以我們將不對功率高於 800W 的條件進行討論。圖 5-3(a)及(b)為施加功率 300W，偏壓大小-200V，偏壓甲烷濃度 1%的條件下進行 30 分鐘成核後，進行甲烷濃度為 1%，1 小時的成長所得到的掃描式電子顯微鏡影像，由影像分別可看出在此條件下無鑽石孕核的生成，而基材表面明顯的遭到電漿的侵蝕並出現蝕坑。圖 5-4(a)及(b)分別為穿透式電子顯微鏡影像及擇區繞射圖紋，由影像可看出基材表面被蝕刻的十分嚴重，且除鍍的繞射點外無其他繞射點出現，而圖 5-4(c)為基材表面處之高分辨原子影像，由影像中亦僅看到鍍基材的晶格影像。我們由此可判斷在低功率的狀態下，含碳物種對基材的蝕刻速率大於其沉積速率，是以在影像中僅觀察到被蝕刻的基材而無鑽石或其他含碳團簇的出現。在同樣的條件下，當施加功率提高至

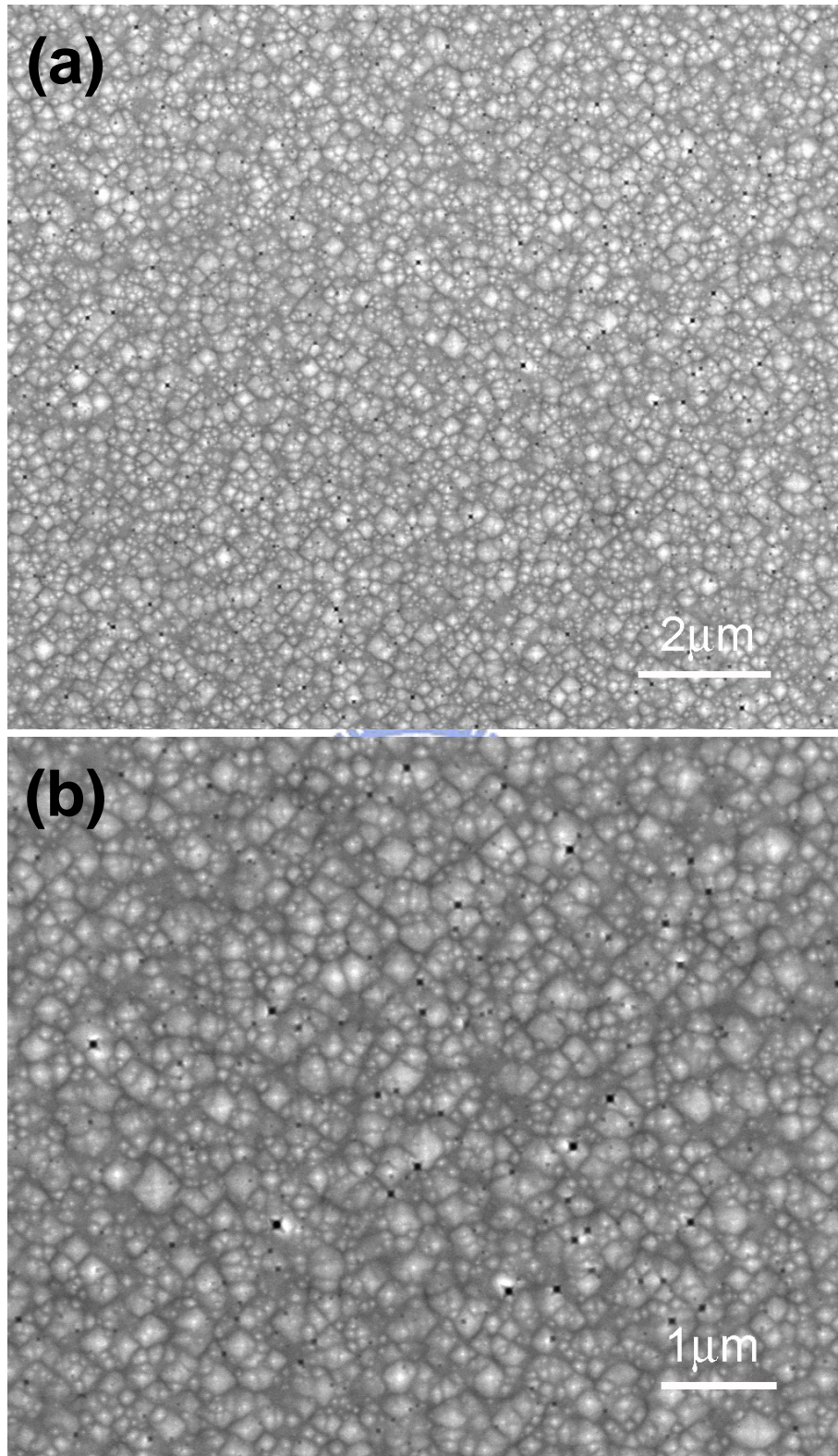


圖 5-3 微波功率為 300W 時之掃描式電子顯微鏡影像，(a)低倍及(b)高倍影像，分別可看出在此條件下無鑽石孕核的生成，而基材表面明顯的遭到電漿的侵蝕並出現蝕坑。

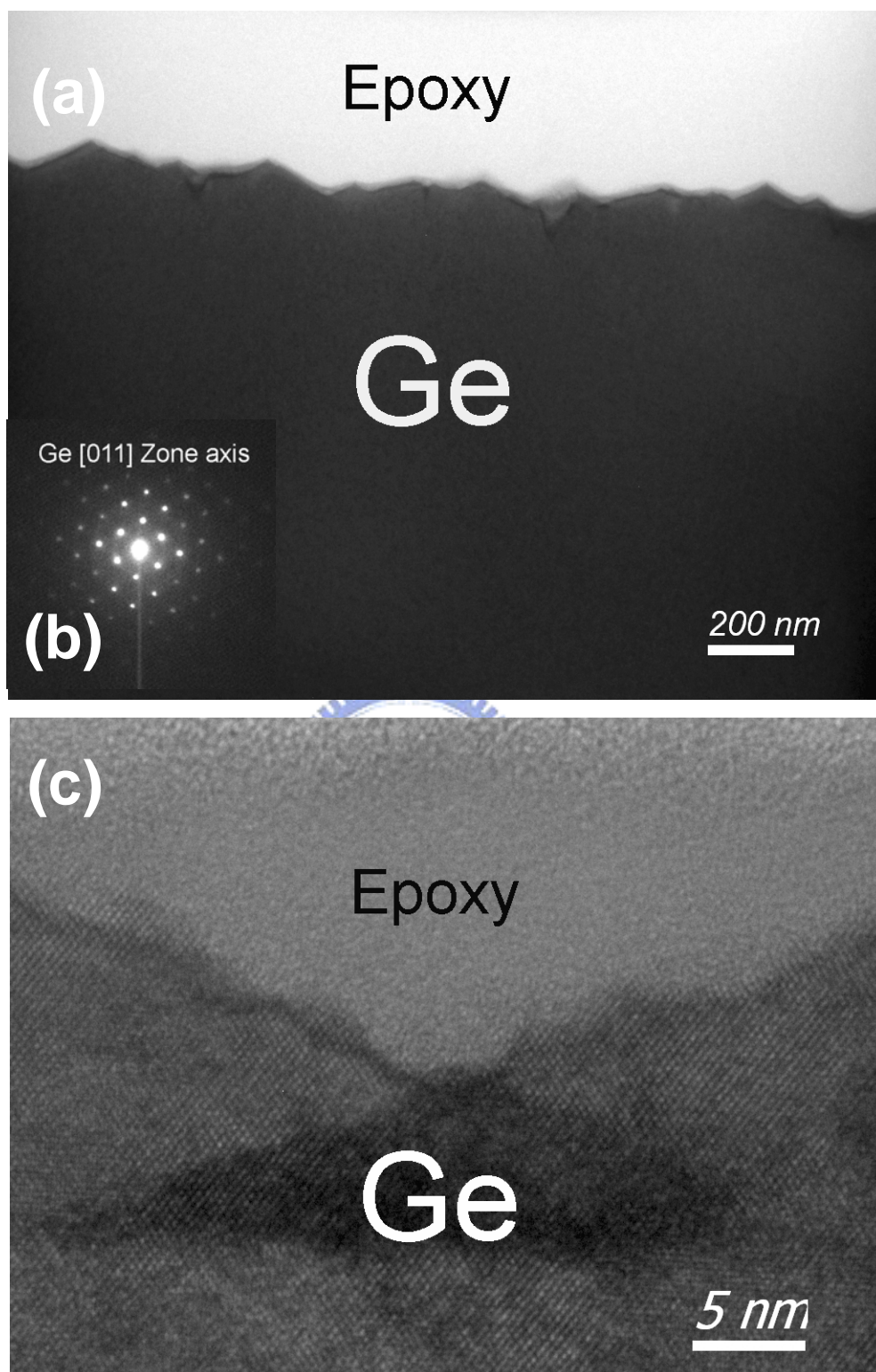
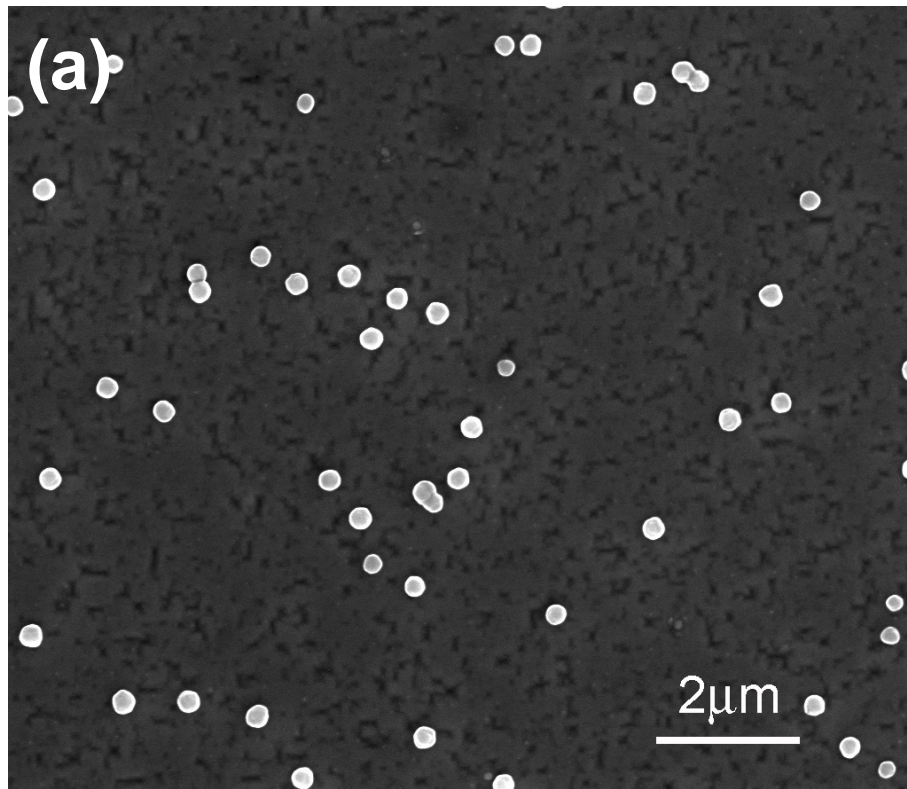


圖 5-4 微波功率為 300W 時之(a)穿透式電子顯微鏡影像，(b)擇區繞射圖紋及(c)高分辨原子影像。

400W 時，由圖 5-5(a)可看出已有含碳團簇的出現，而這些團簇並無明顯的晶形，我們利用拉曼光譜加以鑑定，見圖 5-5(b)，可發現除了 298cm^{-1} 及 1493cm^{-1} 處有明顯波峰出現外，並無其他的波峰被觀察到，藉由文獻上的相關紀錄可以知道[19-21]，分別是鍺及非鑽石結構的含碳團簇。而圖 5-6(a)及(b)為其穿透式電子顯微鏡影像及繞射圖紋，由影像可看出此含碳團簇生長於基材的突起處，繞射圖紋可看出鑽石 111 的繞射環，證實在 400W 實已有鑽石的產生，而圖 5-6(c)為界面處的高分辨原子影像，由影像可發現鑽石直接生長在鍺基材上，圖 5-6(d)為界面處 FFT 之結果，可發現鑽石的(111)晶面與鍺的(100)晶面平行。根據以上的結果顯示，當功率提高至 400W 時，含碳物種在鍺基材上的沉積速率已高於蝕刻速率，且已有鑽石的結構的形成，且成核密度約 $2 \times 10^{-7}\text{cm}^{-2}$ 左右。緊接著我們將成長功率提高到 500W，在未施加偏壓，於甲烷濃度 1%條件下成長 30 分鐘，發現已有相當多的鑽石孕核形成，如圖 5-7(a)，依影像的推測可得到，鑽石於此條件下的孕核密度約 $2.8 \times 10^8\text{cm}^{-2}$ ，而鑽石晶粒大小約 300nm 左右，少部份的鑽石晶粒尚無明顯的晶形出現，多數晶粒已發展出不錯的鑽石晶面，同時觀察到有相當數量的多重雙晶鑽石晶粒(MTP)的產生，於此功率下，鑽石晶粒的大小及成核密度較為均勻，圖 5-7(b) 為其拉曼光譜，由光譜可發現除了 298cm^{-1} 的鍺基材外，於 1335cm^{-1} 處有明顯波峰出現，而於 1575cm^{-1} 處意有微微隆起之波峰，應該分別為鑽石及非晶質碳。圖 5-2(c)為微波功率 800W，未施加偏壓，甲烷濃度 1%條件下，經 30 分鐘生長所得到的結果。由影像可觀察出，在高功率的條件下，鑽石晶粒大小的差異性較大，但所有晶粒都有明顯的(111)晶形，成核密度如前面所提約 $1 \times 10^8\text{cm}^{-2}$ ，與 500W 條件下所生長的結果比較起來，高功率所形成的鑽石晶形較好，但成核密度較低，且晶粒大小分布較不均勻。圖 5-8(a)為 800W 時之拉曼光譜，我們可觀察到鍺及鑽石的波峰，我們針對從 1200cm^{-1} - 1800cm^{-1} 處的光譜進行分析，發現除了



(b)

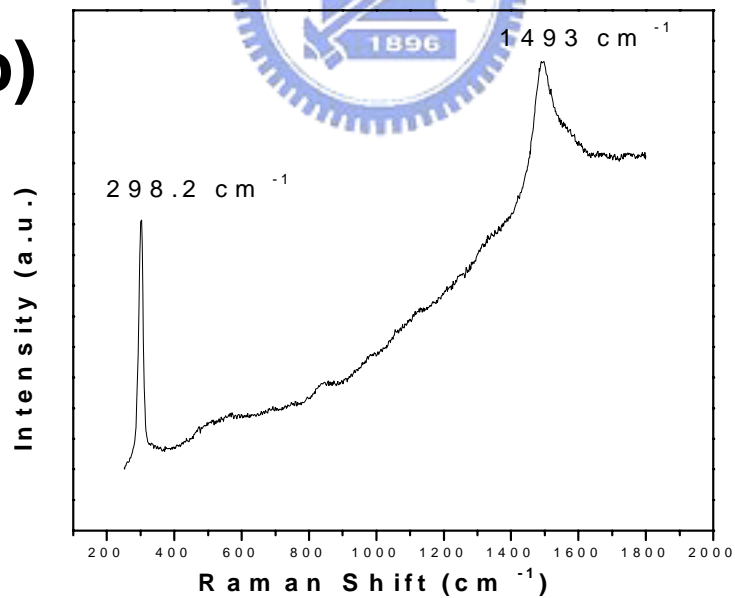


圖 5-5 微波功率為 400W 時，(a)掃描式電子顯微鏡影像，可看出已有含碳的團簇沉積在鍍基材之上(b)拉曼光譜，由光譜在 1493 cm^{-1} 有一明顯之波峰來看，這些團簇應屬於非晶質碳。

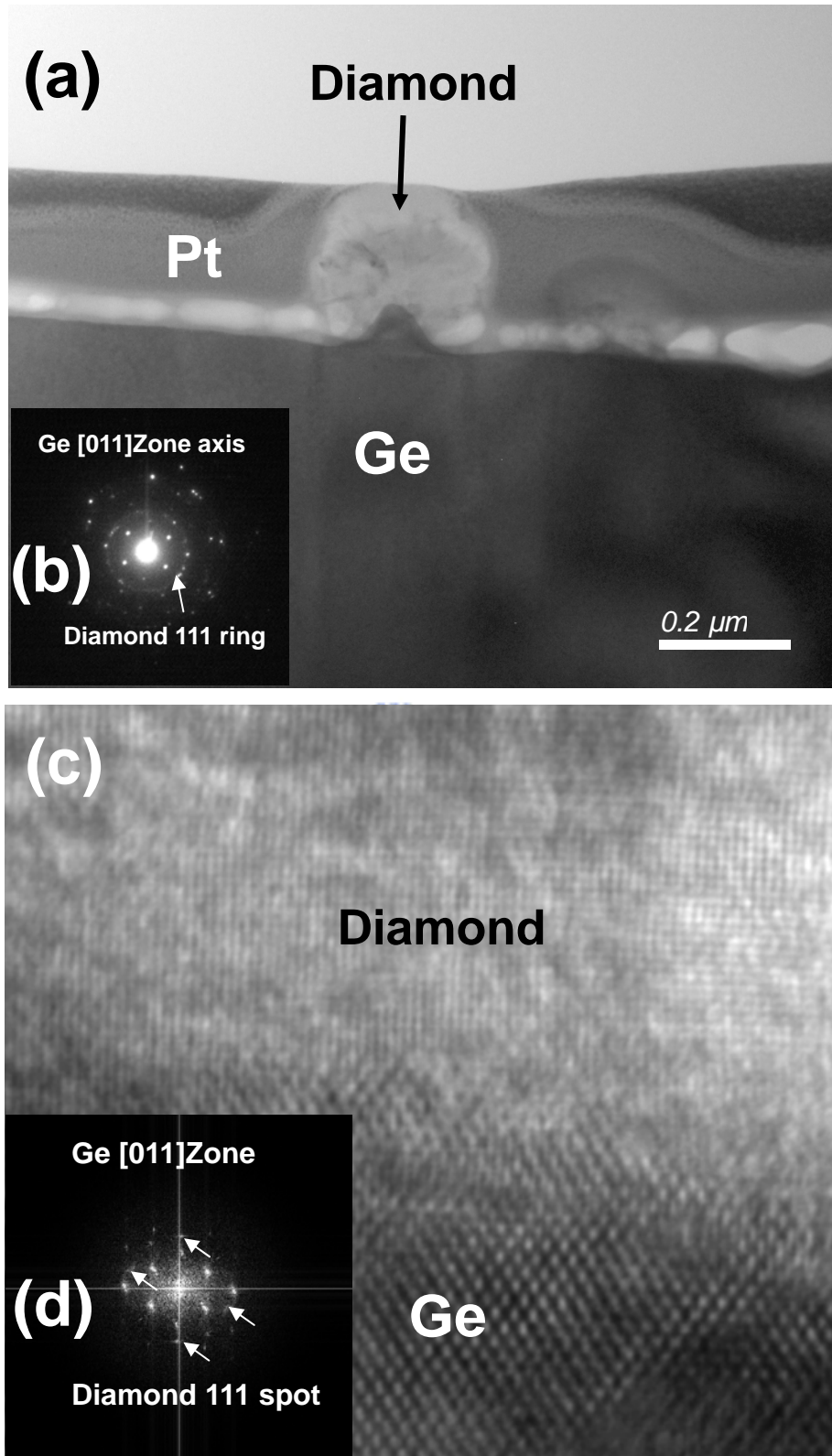


圖 5-6 微波功率為 400W 時，(a)穿透式電子顯微鏡影像 (b)擇區繞射圖紋，(c)界面處的高分辨原子影像及(d)界面處之 FFT patterns.

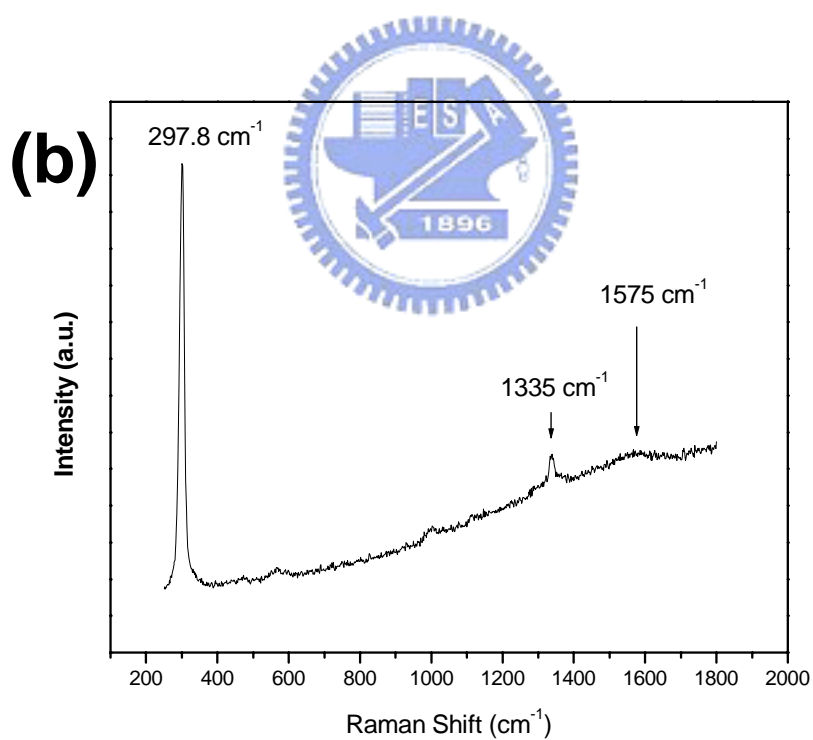
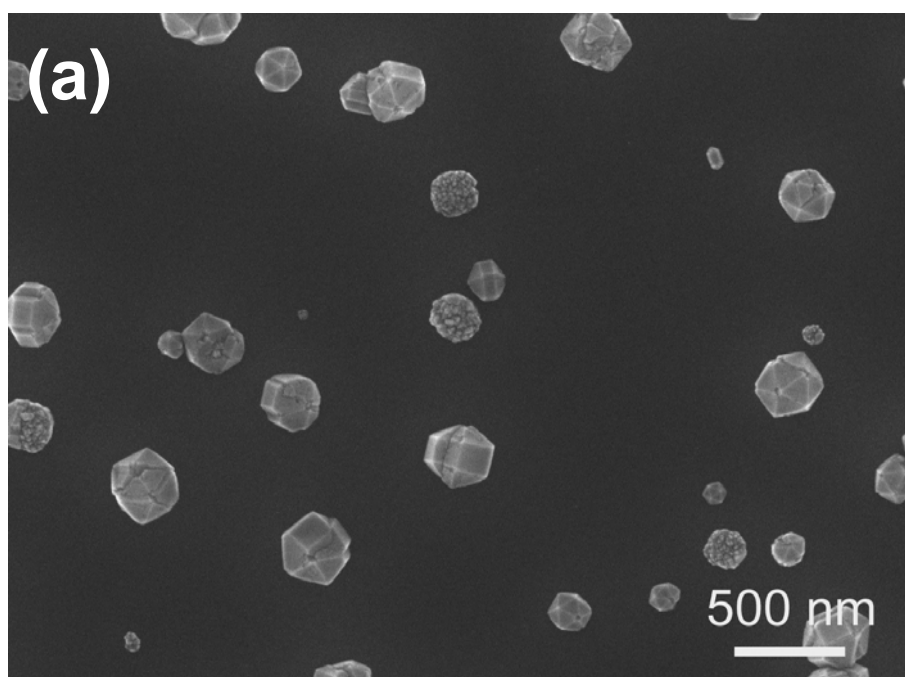


圖 5-7 微波功率為 500W 時，(a)掃描式電子顯微鏡影像，可看出已有含碳的團簇沉積在鍺基材之上(b)拉曼光譜，由光譜在 1335cm^{-1} 有一明顯之波峰來看，應為鑽石的波峰。

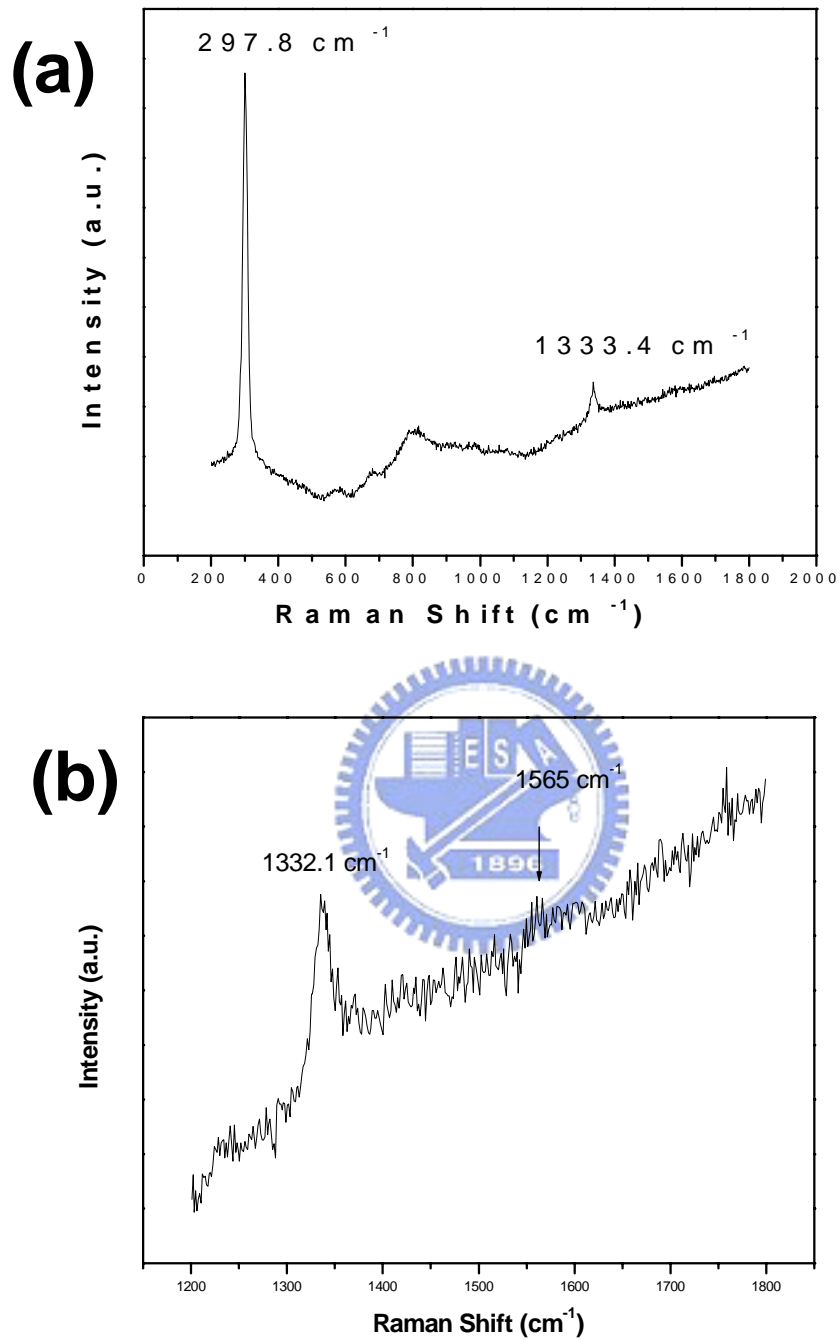


圖 5-8(a)微波功率為 800W 時之拉曼光譜，由光譜在 1333.4cm^{-1} 有一明顯之波峰來看，應為鑽石的波峰，(b)針對 1200 cm^{-1} - 1800 cm^{-1} 進行分析，除觀察到鑽石的波峰外，亦於 1565 cm^{-1} 處觀察到一微小的波峰。

於 1333.4cm^{-1} 處有鑽石的波峰外，於 1565cm^{-1} 處亦可觀察到一微小之波峰，推測應該為石墨的結晶相。而我們在同樣的條件下，利用紅外線測溫槍量測 500W 及 800W 時基材的溫度，分別為 773°C 及 819°C ，800W 時的基材溫度高於 500W 約 46°C 左右。由上述的結果可以推測，鑽石於鍍基材的生長，施加的功率必須達到 500W 以上才會有鑽石的形成。而在 500W 時，鑽石晶粒大小較為均勻且成核密度較 800W 時為高，但晶形的種類相對也較多樣，除八面體鑽石的生成，同時也伴隨相當數量的十面體及二十面體的多重雙晶鑽石及無明顯晶形的晶粒。而功率為 800W 時，可發現鑽石的晶形大致上皆為八面體，但成核密度較 500W 時為低，這有可能是高功率時，電漿的解離率雖較 500W 時為高，但此電漿環境下，初始階段石墨較鑽石容易成核，鑽石因為直接生長於鍍基材的比例降低，成核也較為不易，在此條件下，因為石墨的存在，似乎較適合八面體鑽石的生長，這有可能跟不同功率下所生長的鑽石與鍍基材界面可能有不同的接合界面所導致，我們將於後續的章節中針對其界面進行相關的探討。

5.2.3 成長濃度對鑽石成長的影響

圖 5-9(a)為 800W，未施加偏壓，成長濃度為 0.67%下條件下所生長出來的鑽石，推估其成核密度約 $5.7 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 左右，而晶粒大小約 400nm 左右，一樣呈現出不錯的(111)鑽石晶面，圖 5-9(b)為其拉曼光譜，鑽石波峰非常明顯且於 1580cm^{-1} 處並無明顯之波峰，鑽石的品質相當不錯。由此可看出在鍍基材上，甲烷濃度大小與鑽石的成核密度及晶粒成長的大小有直接的關係且低濃度生長的鑽石品質較佳。

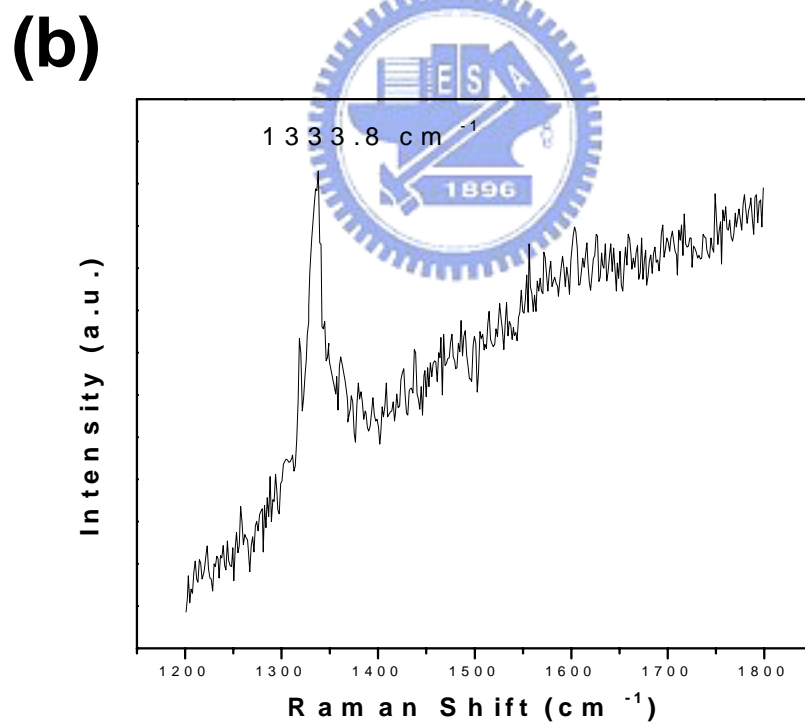
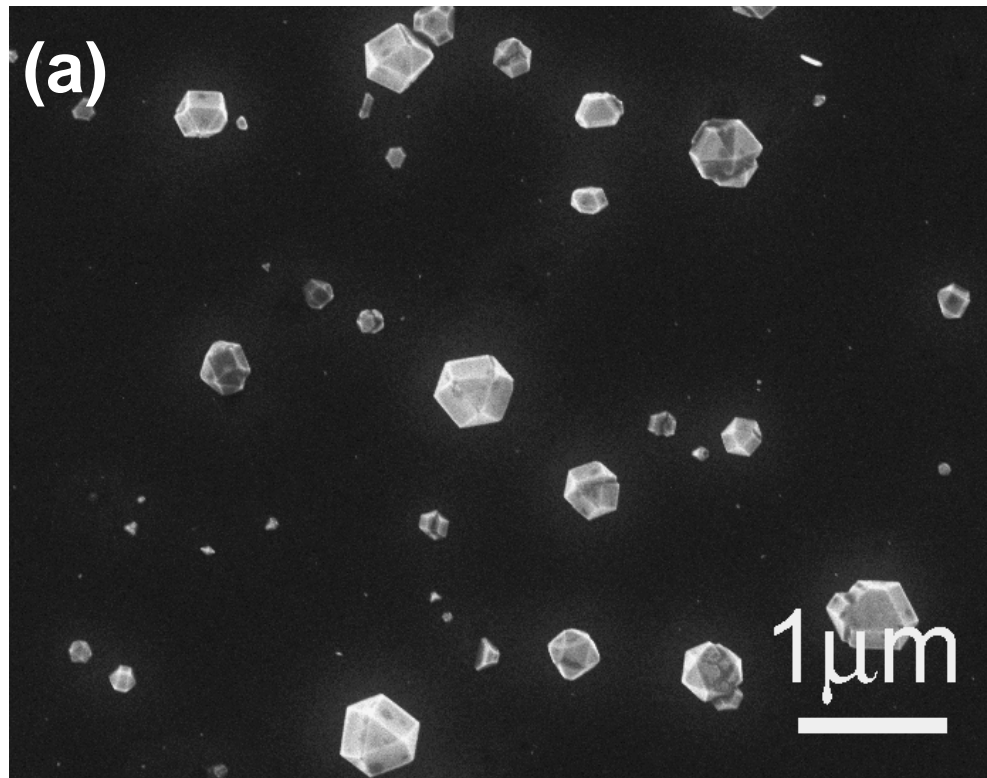


圖 5-9 成長濃度為 0.67% 下之 (a) 掃描式電子鏡影，影像中鑽石晶粒呈現出 (111) 鑽石晶面，(b) 拉曼光譜於 1333.8cm^{-1} 處有明顯之波峰，證實鑽石的存在。

5.3 自然生長條件下，鑽石與鍺基材之界面研究

我們在本章節中，會針對未施加偏壓進行自然生長的鑽石進行穿式電子顯微鏡的觀察，界面觀察將會針對於高功率(800W)及低功率(500W)的條件下所生長出來的試片進行分析，藉此了解不同功率下鑽石在鍺基材上的生長機制。

5.3.1 高功率下自然生長鑽石與鍺基材界面的觀察

圖 5-10(a)為微波功率 800W，甲烷濃度 1%，生長 30 分中後之掃描式電子顯微鏡的影像，我們使用具焦離子束(focused ion beam)進行 TEM 試片的製備，於圖 5-10(a)矩形方框中的範圍即為電子顯微鏡試片所觀察的範圍，在進行試片製備前會於試片表面先鍍一層鉑(Pt)作為保護層，避免試片被離子束所損傷。圖 5-10(b)為試片製備後之截面掃描式電子顯微鏡影像，於影像中可看出，試片包含了 4 顆鑽石晶粒，對照圖 5-10(c)的 TEM 影像，分別標示為晶粒 A、B、C 及 D，我們將針對晶粒 A、C 及 D 進行穿透式電子顯微鏡的觀察。圖 5-11(a)為鑽石晶粒 A 之穿透式電子顯微鏡於界面處的影像，由影像可看出，鑽石與基材界面處存在一連續之界面層，亦可以看出基材表面並非十分的平整，應該是電漿於沉積過程中轟擊試片表面所造成之離子損傷。將倍率提高觀察界面處，如圖 5-11(b)，可看到界面為一層狀結構之晶格影像，而此層狀之晶格間距為 3.4\AA ，與圖 5-8(b)拉曼光譜於 1565cm^{-1} 處有一微弱之波峰相對照，可確定此界面層應該為石墨相，而此石墨界面層的厚度約 4-7nm 左右。圖 5-11(c)為圖 5-11(b)方框區域之快速傅立葉轉換(FFT)之影像，由影像可推斷(0002)graphite|| (100)Ge。圖 5-12(a)與 5-12(b)分別為鑽石晶粒 C 與鍺基材之擇區電子繞射圖紋，圖 5-12(a)是將 TEM 試片傾轉至鑽石[011]晶軸上，而圖 5-10(b)則是將試片傾轉至鍺基材的[011]晶軸上。我們由 5-12(b)可以看出，鑽石的(111)晶面||鍺(100)晶面。圖

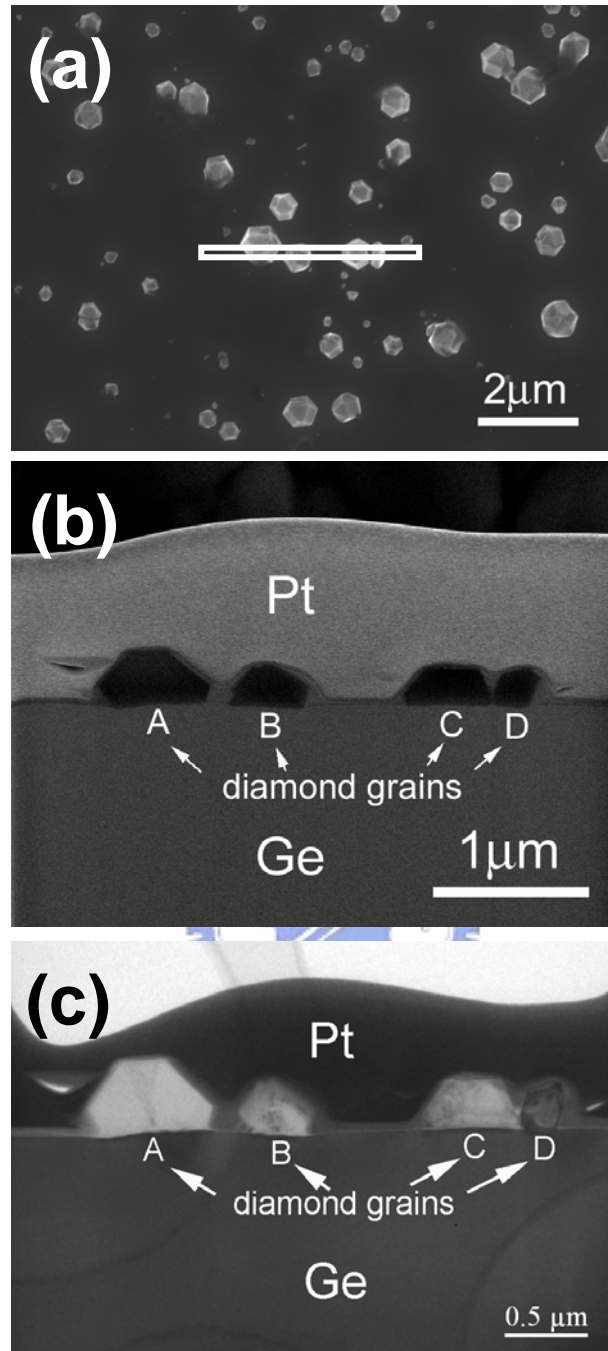


圖 5-10 利用聚焦離子束製備 TEM 試片，(a)俯視 SEM 影像，矩形方框內為 TEM 試片之薄區範圍，(b)經 FIB 製備後之截面 SEM 影像，其中鑽石晶粒分別標示為 A、B、C、D，(c)低倍之 TEM 影像，晶粒 A~D 與圖 5-8(b) 可以互相對應。

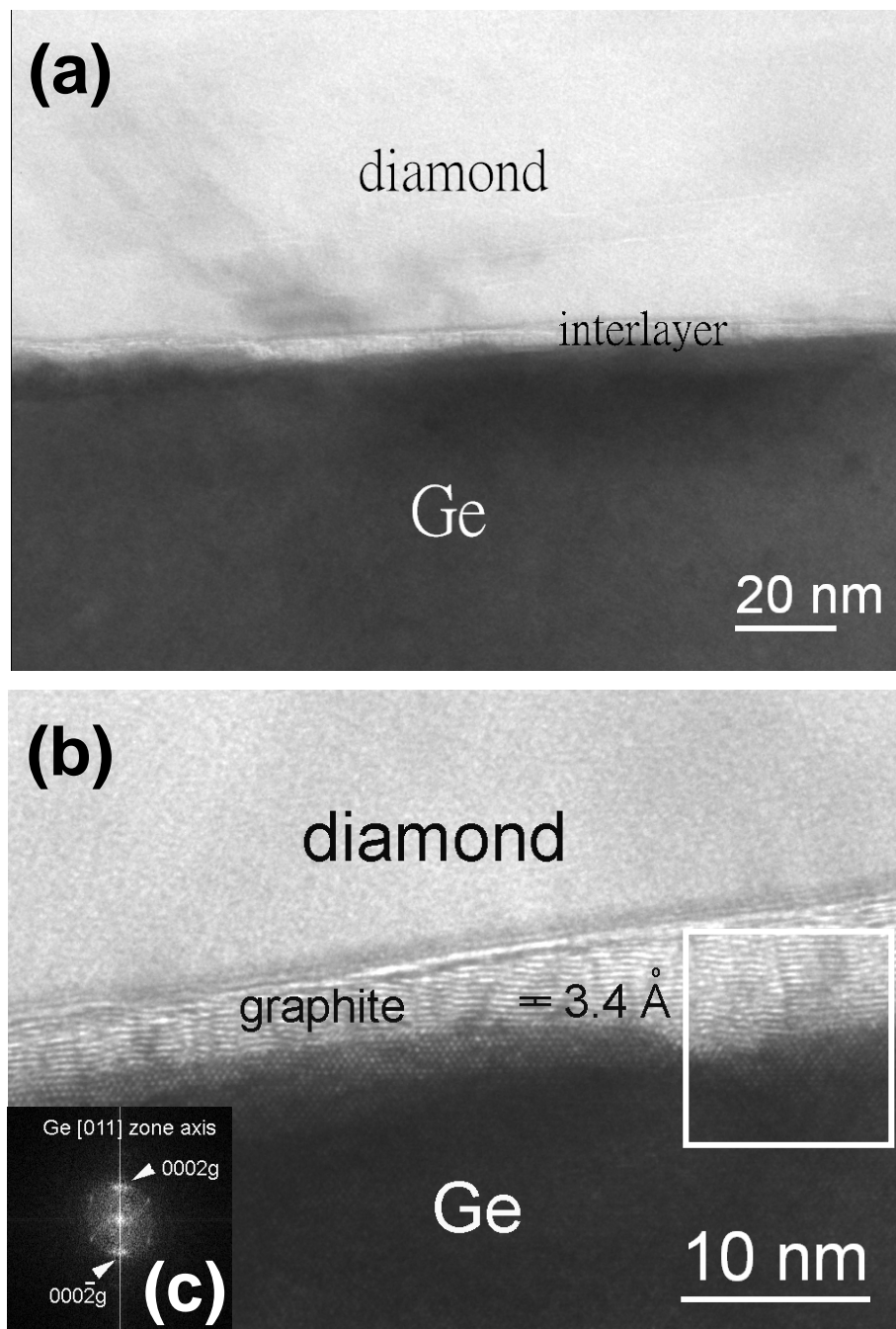


圖 5-11 (a) 鑽石晶粒 A 之 TEM 影像，由影像可看出有一界面曾存在鑽石與基材之間(b)由高倍率之電子顯微鏡影像可看出，鑽石與基材間存在一石墨(graphite $d_{0002g} = 3.4 \text{ \AA}$)界面層，(c)為圖(b)方框區域之快速傅立葉轉換(FFT)之影像，由影像可推斷 $(0002)g \parallel (100)Ge$ 。

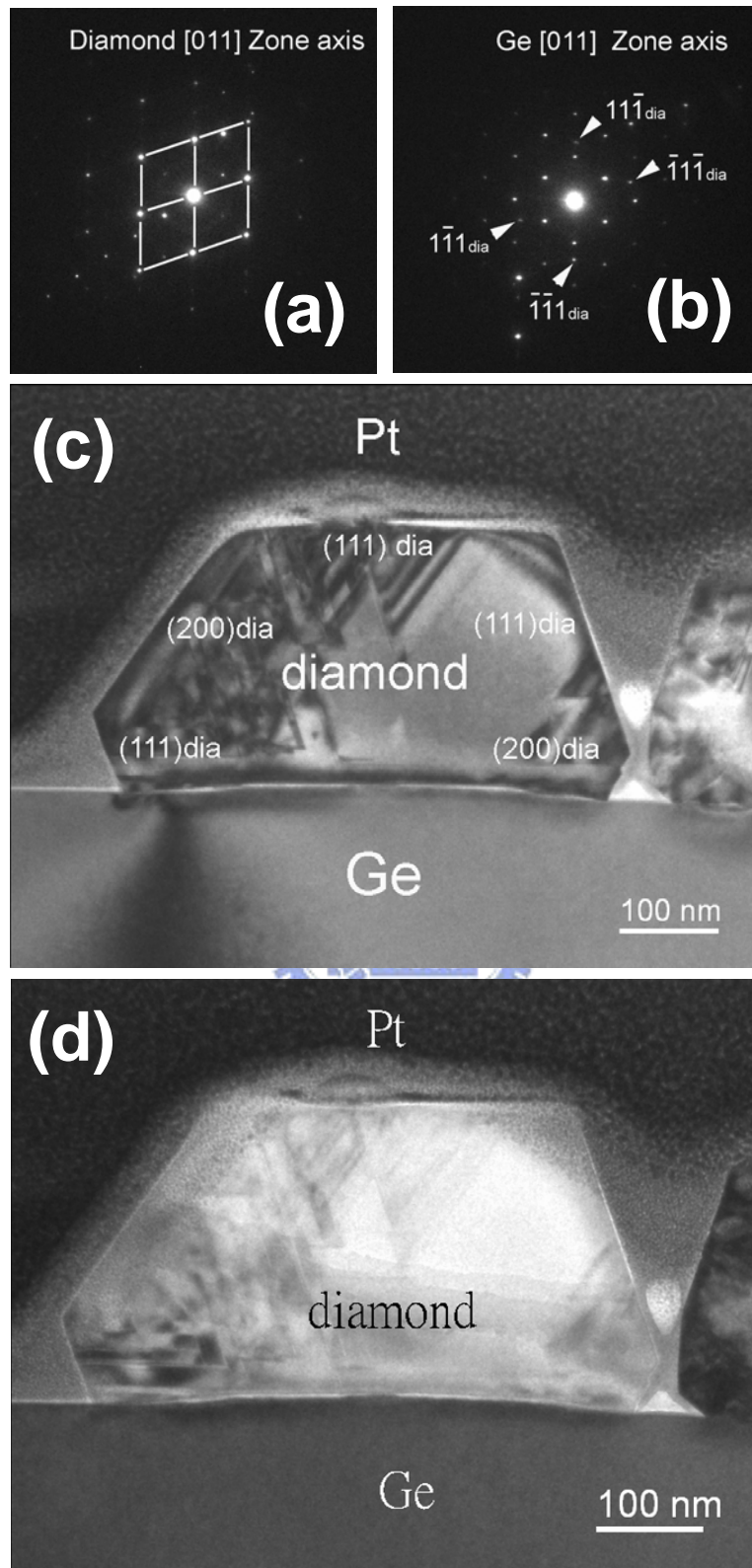


圖 5-12 鑽石晶粒 C 之 TEM 影像(a)鑽石[011]晶軸之擇區電子繞射圖紋，
 (b)鉻[011] 晶軸之擇區電子繞射圖紋，(c) 鑽石[011]晶軸下，晶粒 C 之明
 視野影像，可看出晶粒呈現出相當好之晶形，其中鑽石(111)∥鉻(100)晶面，
 (d) 鉻[011] 晶軸，晶粒 C 之明視野影像，可看出鑽石與基材間亦存在一
 界面層。

5-12(c)為在鑽石 [011]晶軸上時所拍攝之影像，由影像可看出鑽石各晶面發展的非常完整，而鑽石上方之晶面與圖 5-12(a)擇區繞射圖紋相對照，可定為鑽石的(111)晶面，由影像可看出(111)晶面表面與基材表面相平行。圖 5-12(d) 為在鍺 [011]晶軸上時所拍攝之影像，我們可發現鑽石與基材的界面處亦有一層界面層，圖 5-13 為圖 5-12(d)鑽石與鍺界面層的高倍影像，我們由影像中亦可看出界面處為層狀之晶格影像，而層狀結構之間距為一樣為 3.4\AA ，所以可以知道鑽石晶粒 C 與基材界面處亦存在一層石墨層。但仔細觀察可以發現，此石墨層並非完全平行鍺(100)晶面，而是平行受損傷後之鍺基材表面，推斷石墨層有可能是沿著基材表面來生長的，當基材為平整的表面時，則石墨層亦延著表面生長而平行鍺(100)晶面，當基材表面遭受轟擊而損傷時，則石墨層則是平行損傷表面的方向生長，此時石墨層與鍺(100) 晶面將存在一角度而不會與鍺(100)晶面有平行的關係。但不論石墨層的生長方向為何，我們可以發現，鑽石的(111)晶面始終平行鍺的(100)晶面，而圖 5-13(b)為界面處的高分辨原子影像，由影像可看出鑽石與石墨界面呈現出階梯的界面，推測鑽石應由石墨的邊緣所生長出來。圖 5-14(a)為晶粒 D 之擇區電子繞射圖紋，繞射點可清楚觀察到兩組不同的繞射晶格，分別是鑽石[011]晶軸與鍺[011]晶軸，且幾乎都在正軸上，可知道此晶粒鑽石[011]||鍺[011]，但兩組晶格存在著約 16 度的角度差異，即鑽石的(100)晶面與鍺的(100)晶面相差 16 度。仔細觀察其界面，會發現鑽石晶粒左側無明顯的界面層存在，而在基材中間的凹陷處則存在一明顯的界面層。於圖 5-15(a)所示，中間區域的界面層可明顯看出石墨晶格的存在，且石墨沿著基材表面生長而形成一個層狀的曲面，我們分別對圖中 Grain1、Grain2 及鍺基材進行快速傅立葉轉換(Fast Fourier transformation)，所得到的結果分別為圖 5-15(b)、5-15(c)及 5-15(d)，其中圖 5-15(b)、5-15(c)兩組皆為鑽石的[011]晶軸，但兩組晶軸角度相差約 74 度，而圖 5-15(d)則為鍺[011]晶軸，分析

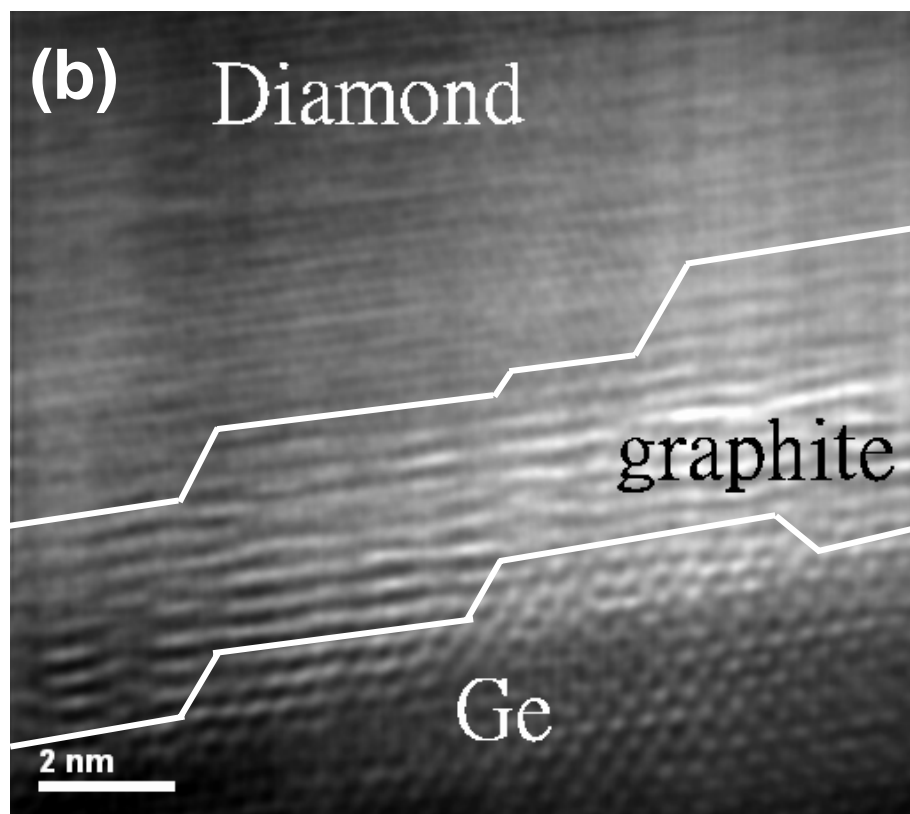
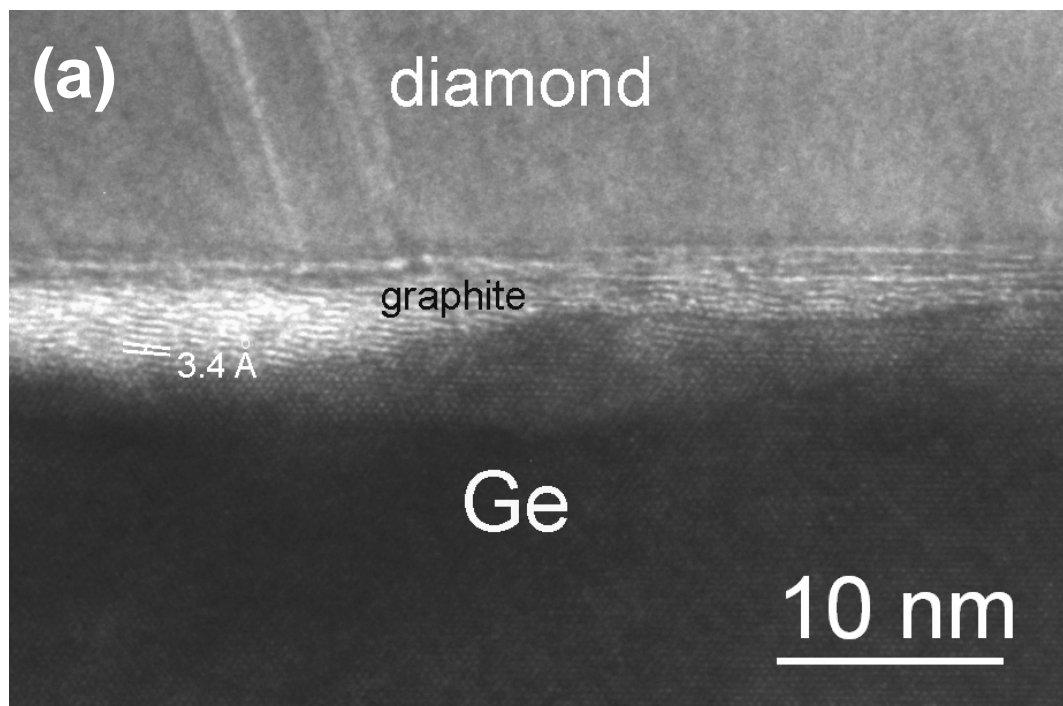


圖 5-13 (a)晶粒 C 鑽石與鍺基材界面之影像，(b)界面處之高分辨原子影像，影像可看出鑽石由石墨的邊緣處生長出來。

後可發現，圖 5-15(c)及圖 5-15(d)與擇區電子繞射圖紋的結果一致，所以圖 5-15(a)主要應該是 Grain2 所貢獻出來的。而比較圖 5-15(b) 及圖 5-15(d)，會發現鑽石[011]晶軸 \parallel 鍺[011]晶軸，但鑽石(100)晶面與鍺(100)晶面相差約 90 度，即鑽石(011)晶面 \parallel 鍺(100) 晶面。仔細分析 Grain1 與鍺基材的界面，如圖 5-16 所顯示，鑽石與基材間無界面層的存在，而是直接生長在鍺基材之上。而 Grain1 及 Grain2 應該是於生長的過程中，彼此相結合，而 Grain2 生長速度較快，是以結合後以其晶面持續生長，而形成鑽石晶粒 D。

5.3.2 低功率下自然生長鑽石與鍺基材界面的觀察

我們接下來將針對在 500W 微波功率，甲烷濃度 1%的條件下成長 15 分鐘的試片，觀察鑽石與鍺基材的界面。我們一樣利用聚焦離子束進行 TEM 試片的製備，但並未針對特定晶粒，而是以隨機取樣的方式製備試片。圖 5-17(a)鑽石與鍺基材間的電子擇區繞射圖紋，由圖紋可發現，鑽石的[211]晶軸 \parallel 鍺[011]晶軸，且鑽石(111)晶面 \parallel 鍺(100)晶面。圖 5-17(b)為明視野影像，此顆鑽石的底部長度約 150nm，高度約 80nm 左右，由此推測其側向生長速度為 0.6 μm /小時，縱向成長速率約 0.32 μm /小時，並可看出鑽石頂部的(111)晶面與基材的表面平行，且在 500W 的條件下，鑽石已可發展出相當不錯的晶形。圖 5-17(c)為鑽石晶粒的暗視野影像，我們利用物鏡光圈圈選鑽石(111)繞射點後進行成像，可看出整顆鑽石呈現出較明亮的對比，此結果顯示這顆鑽石應該是單晶鑽石，而觀察鍺基材的表面，會發現一樣有不平整的現象，是以在 500W 的條件下鍺基材一樣會受到離子損傷。圖 5-18(a)為鑽石與鍺基材的界面，由影像可清楚的看出，鑽石(111)面確實平行鍺的(100)晶面，且鑽石是直接生長在鍺基材之上。我們另外針對基材的表面進行分析，如圖 5-18(b)所示，發現鍺基材表面經電漿的蝕刻之後，基材表面會變的不平整，且表面並無其他含碳物種的影像出現。

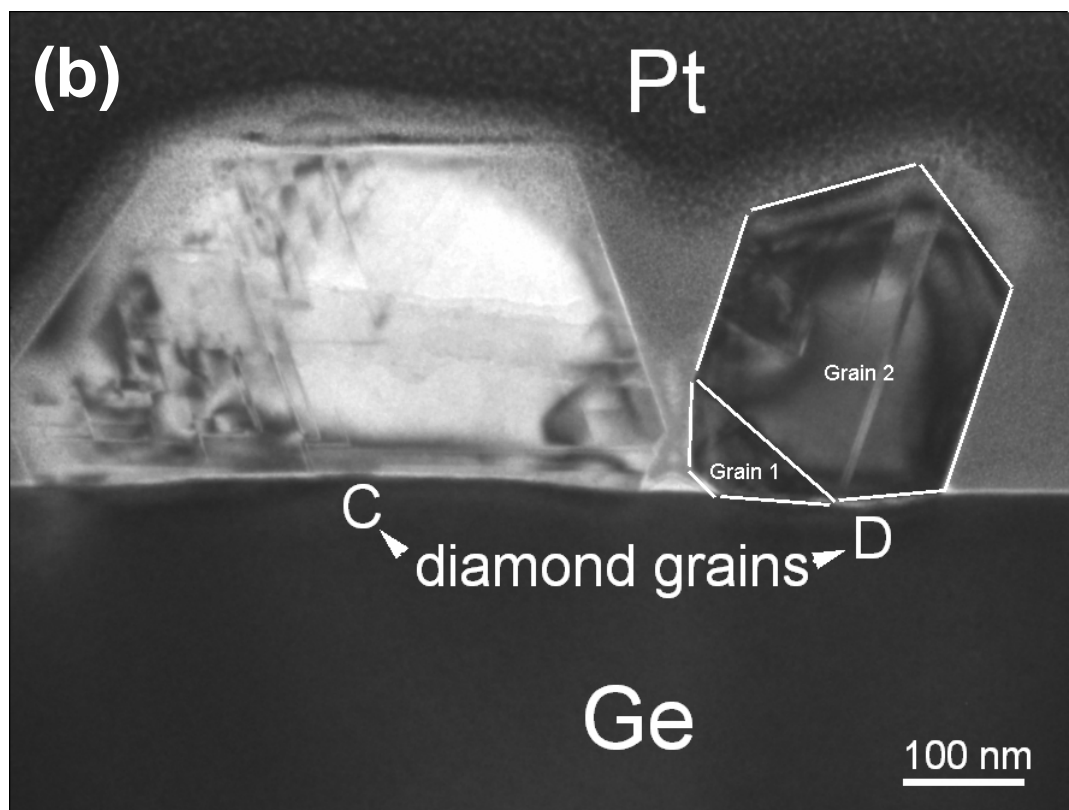
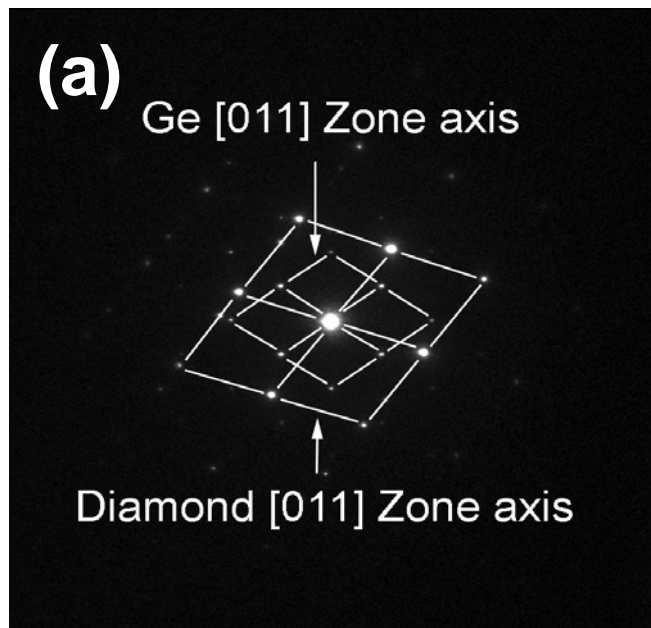
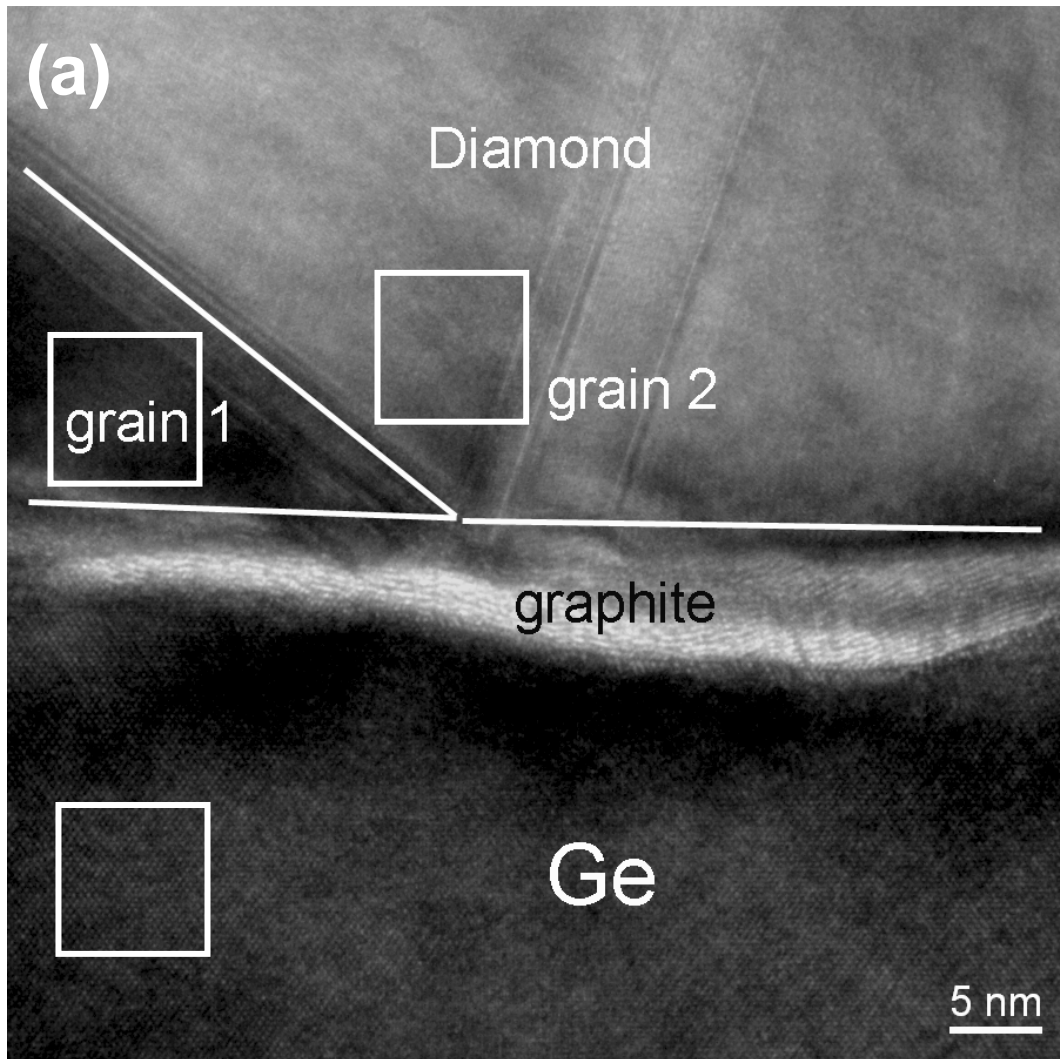


圖 5-14(a)晶粒 D 與鍺基材之擇區電子繞射圖紋，(b) 晶粒 D 之影像，其中存在著 2 個不同方位的晶粒，分別為 Grain1 及 Grain2。



(b)

(c)

(d)

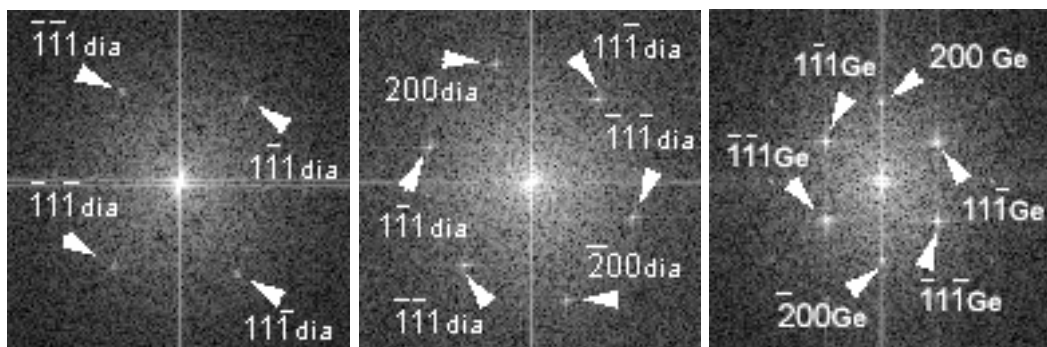


圖 5-15(a)晶粒 D 中央位置與鍺基材界面處之影像，其中(b)，(c)，(d)分別為 Grain1，Grain2 及鍺基材於方框區域之 FFT 影像。

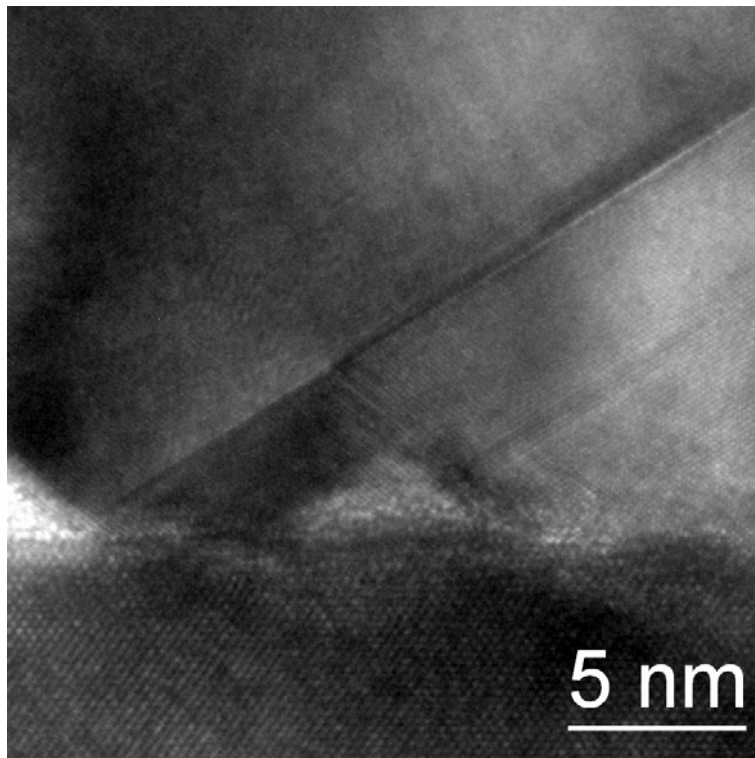


圖 5-16 晶粒 D 中的 Grain1，圖中可看出鑽石直接生長於鍍基材上而無任何介面層的存在。



5.4 施加偏壓下，鑽石與鍍基材之界面研究

在此章節中，我們主要探討施加偏壓對鑽石孕核及生長界面所造成的影像，進行的參數如下：

氫電漿清潔：功率 800W，偏壓大小-80V，甲烷濃度 0%，10min。

偏壓階段：功率 500W，偏壓大小-150V，甲烷濃度 1%，10min。

成長階段：功率 800W，偏壓大小 0V，甲烷濃度 1%，30min。

圖 5-19(a)為鑽石與鍍基材的擇區電子繞射的影像，可看出鑽石(111)晶面 \parallel 鍍(100)晶面。圖 5-19(b)為鑽石晶粒生長在鍍基材上之明視野影像，其中圖 5-19(a)之圖紋是選擇此圖中最右側的晶粒所繞射而成，可看出鑽石晶粒

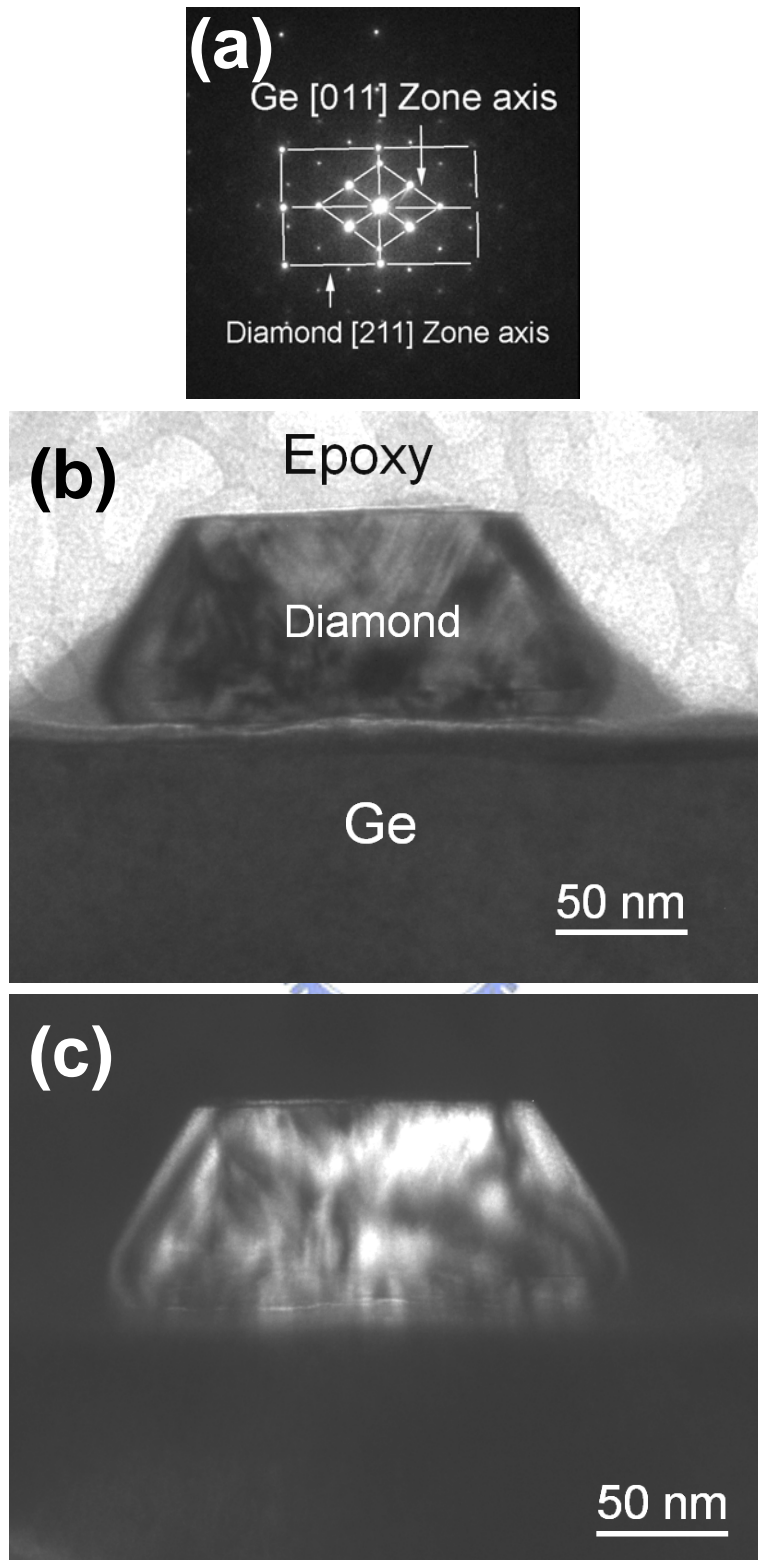


圖 5-17 微波功率 500W，甲烷濃度 1%條件下生長 15 分鐘，(a)鑽石與鍺基材之擇區電子繞射圖紋，(b)明視野影像，(d)暗視野影像，由鑽石(111)晶面繞射點貢獻所得到的影像。

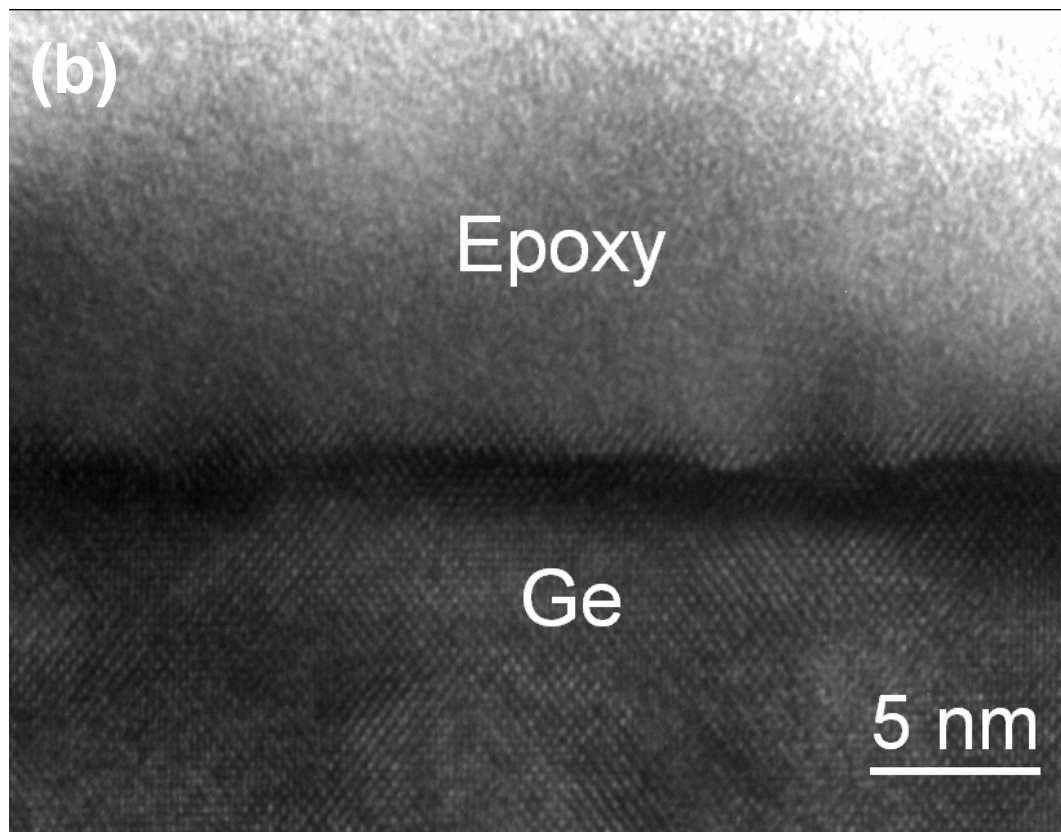
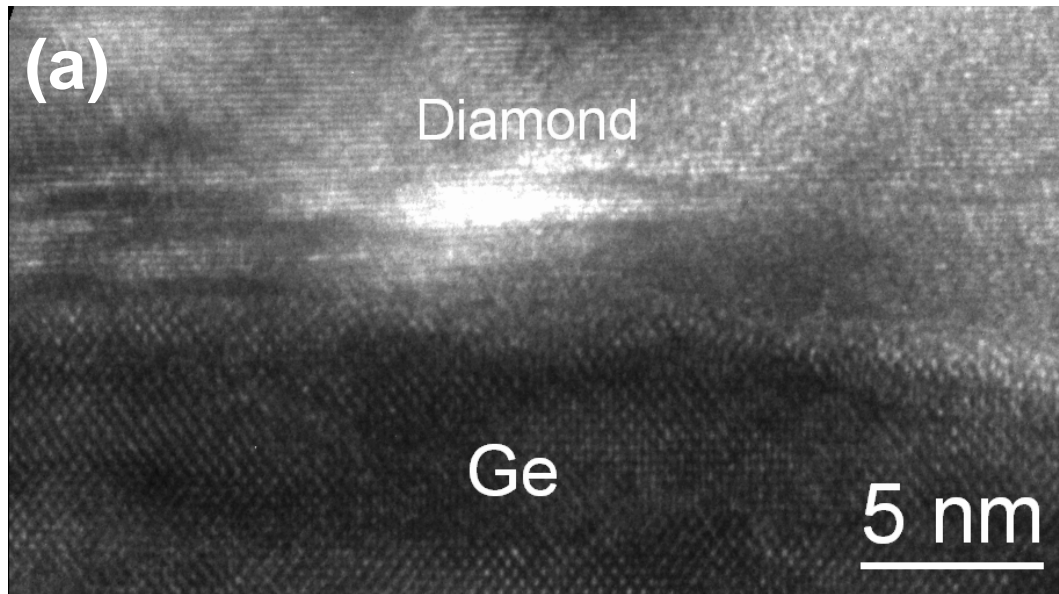


圖 5-18(a)鑽石與鍺基材界面處之影像，影像中可看出鑽石晶格直接與鍺晶格相接，(b)鍺基材表面處的影像，可看出表面因電漿蝕刻而不平整，基材表面未看出任何沉積物的存在。

一樣發展出不錯之晶面，且晶粒頂端之晶面一樣與鍍基材呈平行的關係，符合圖 5-19(a)所分析的結果，而鑽石晶粒的大小約 700~800nm 左右，利用此影像推估而得的晶粒密度約 $1.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，跟圖 5-2(b)所得到的結果是吻合的。而圖 5-19(c)是圈選鑽石(111)晶面繞射點所產生的暗視野影像，可以看到除了右側晶粒有最亮的對比之外，最左側的鑽石晶粒也呈現出較亮的影像，由此可以知道左側的晶粒一樣擁有同樣的晶向，即此晶粒的(111)與鍍基材(100)晶面平行，仔細觀察基材界面，可以看出基材表面亦不平整，而圖 5-20(a)則是界面處的高分辨影像，影像中可看出鑽石與鍍基材界面一樣有一層石墨層，其中圖 5-20(b)，5-20(c)及 5-20(d)分別是鍍基材，石墨及鑽石之 FFT 影像，其中鑽石(111)晶面 \parallel 鍍(100)晶面，而兩者與石墨層的夾角約 12~15 度，與基材表面的平整性有關係。圖 5-21(a)為將鑽石傾轉至[111]晶軸之擇區電子繞射圖紋，圖 5-21(b)則為所選擇鑽石晶粒的明視野影像，仔細觀察發現晶粒似乎被分為三等分，其中左右兩側含有較高密度的缺陷，而晶粒中央區域品質較好，但仔細觀察圖 5-21(c)可發現晶粒內仍可發現差排，由內向外生長，一直延伸至晶粒表面。

5.5 鑽石於鍍基材生長之均勻性

為了解鑽石於鍍基材上生長的均勻性，我們選擇使用 1cm×1cm 大小的鍍基材進行沉積，其條件如下：

氫電漿清潔：500W,腔體壓力 20 torr，甲烷濃度 0%, 10min。

成長階段：500W, 腔體壓力 20 torr，甲烷濃度 1%, 60min。

經過 60 分鐘生長後，鑽石晶粒之晶形已相當明顯，圖 5-22(a)及(b)分別為試片中央及試片邊緣之 SEM 影像，由影像中可看出晶粒大小約 500nm 左右。

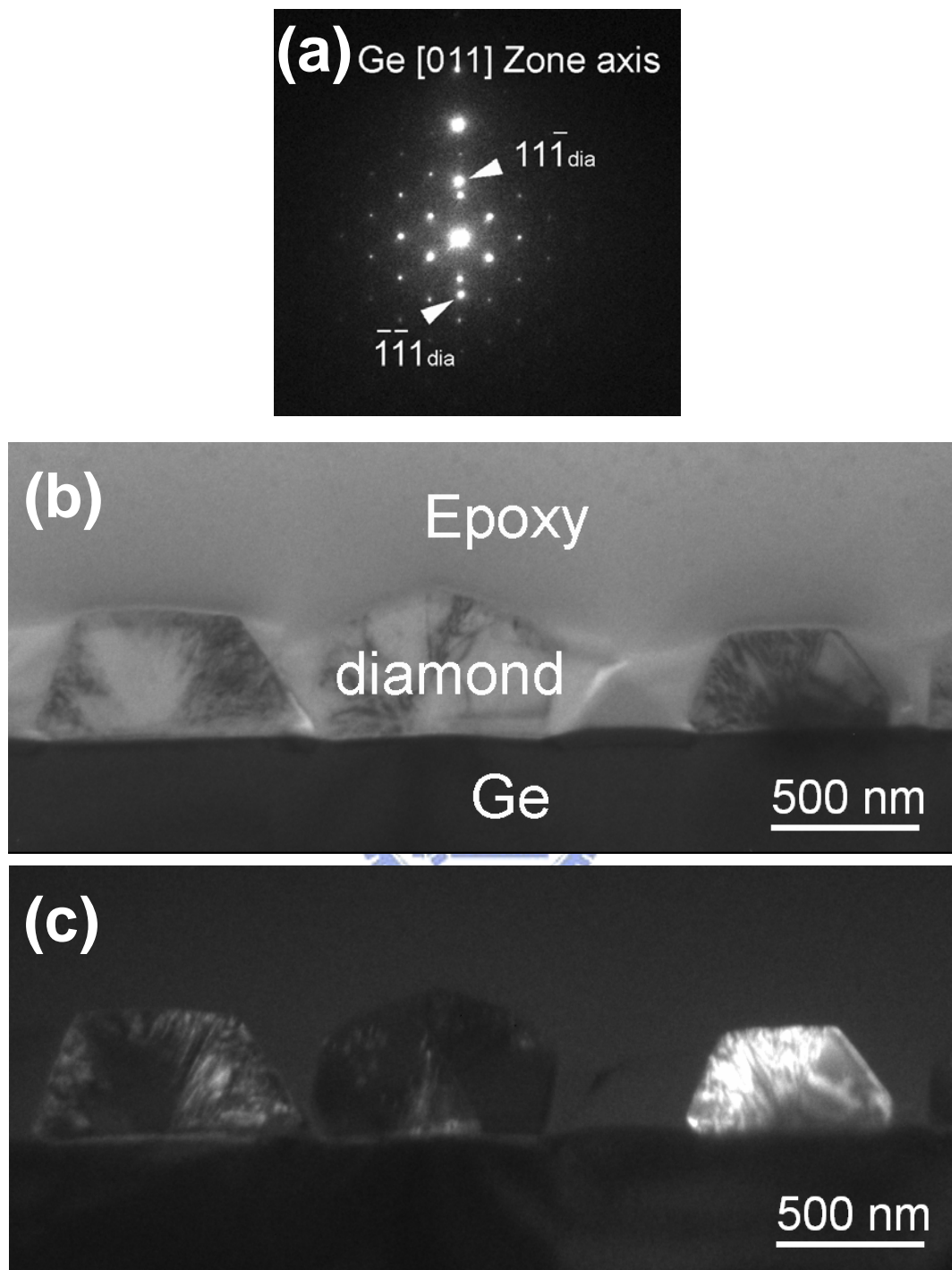


圖 5-19 施加偏壓後，鑽石在鍺基材上的生長情形，(a)擇區電子繞射圖紋，(b)明視野影像，(c)暗視野影像。

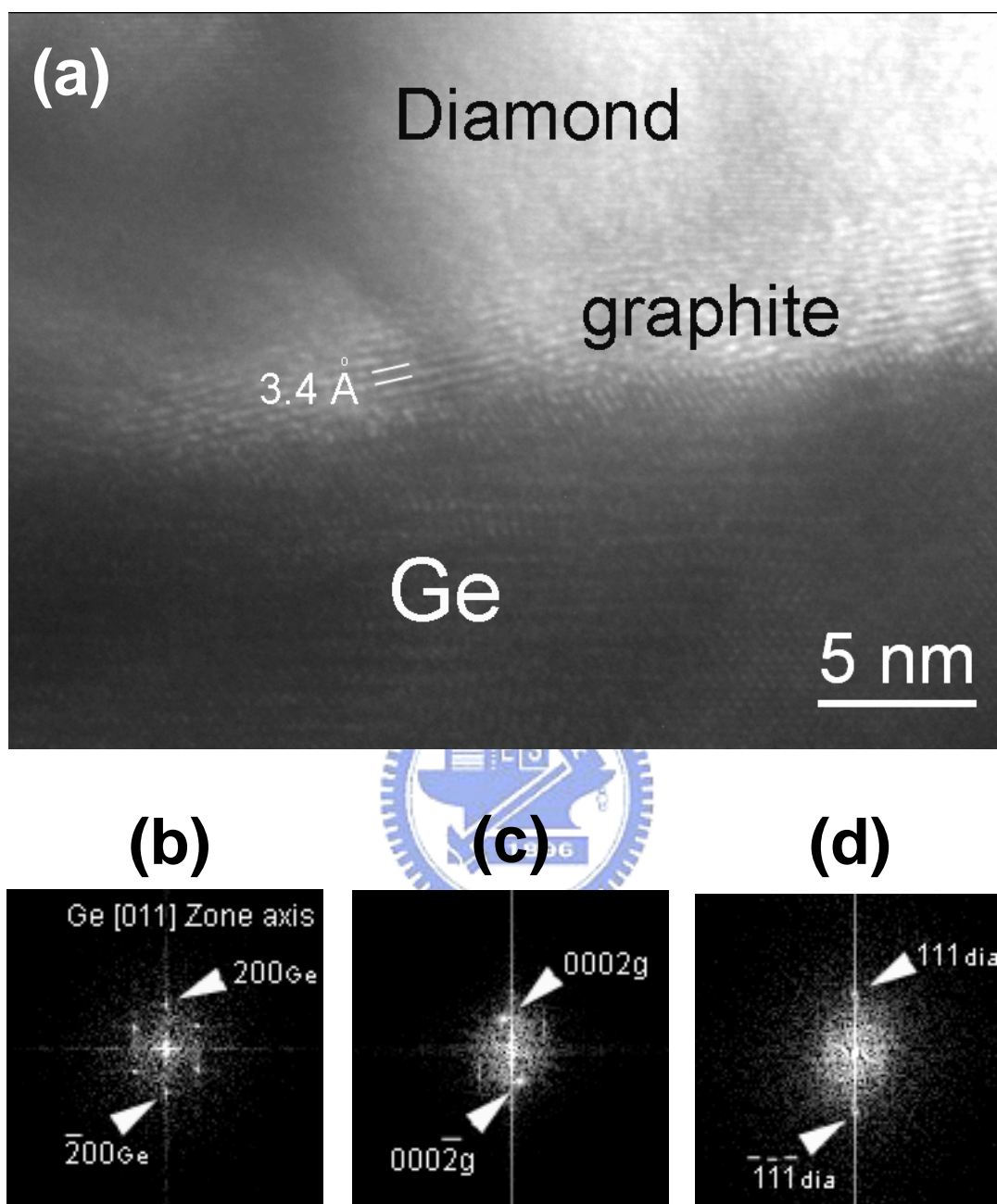


圖 5-20 鑽石與鍺基材界面之(a)高分辨原子影像，(b)、(c)及(d)分別是圖 5-18(a)中，鍺基材、石墨及鑽石之 FFT 影像。

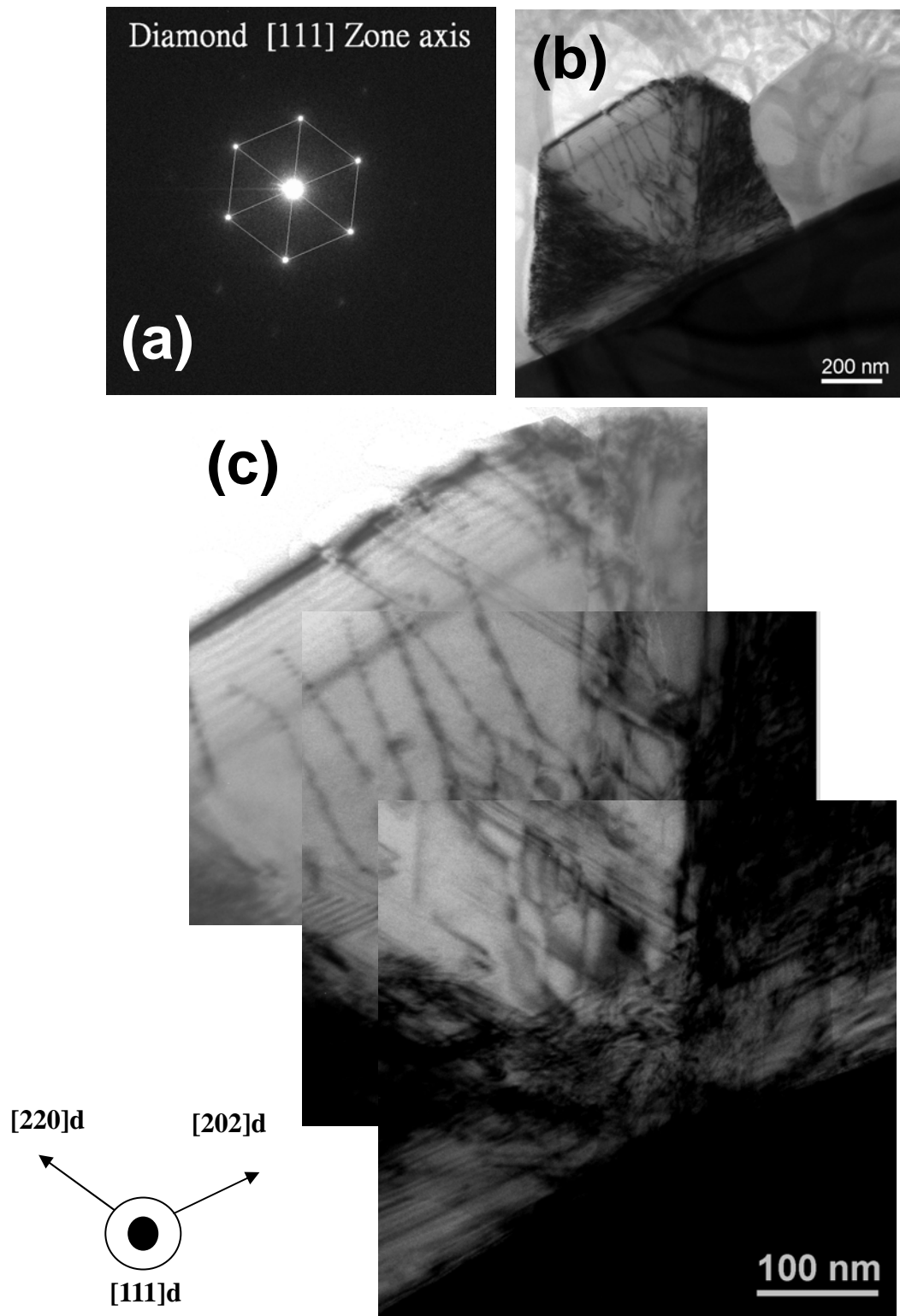


圖 5-21 鑽石晶粒(a)擇區電子繞射圖紋，(b)明視野影像，(c)晶粒中央區域之高倍影像，可看到差排由內向外延伸至晶粒表面。

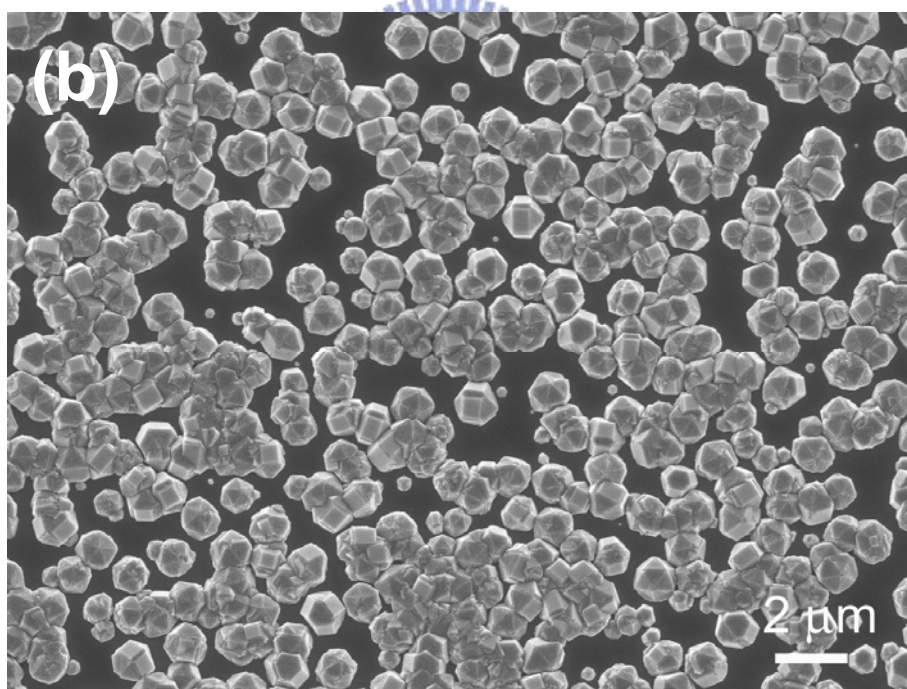
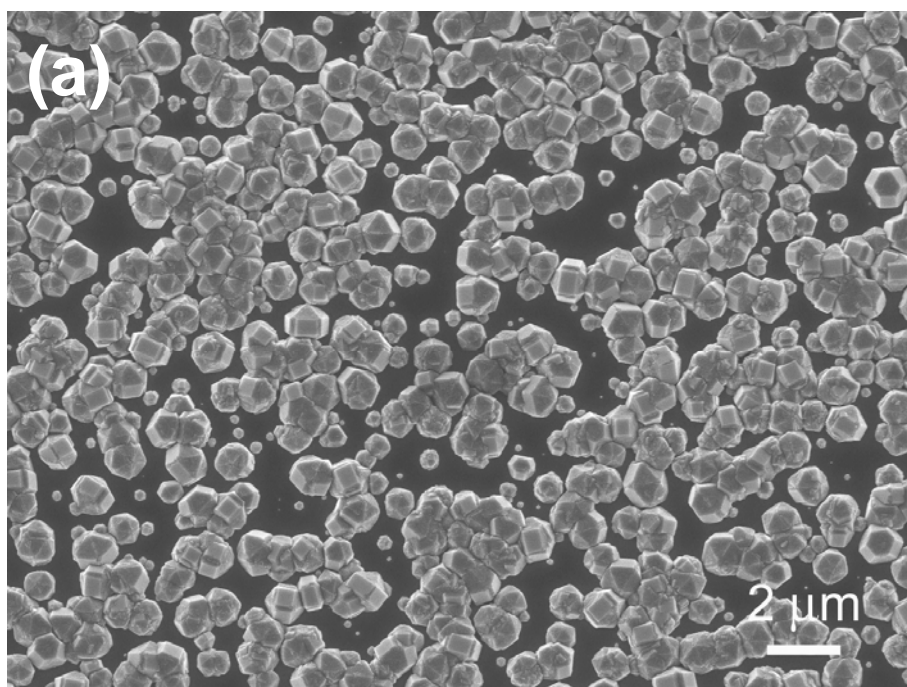


圖 5-22 500W，1%甲烷濃度自然生長試片之 SEM 影像，(a)試片中央(b)試片邊緣。

為了解鑽石在基材生長的均勻性，我們以 1mm 為間距，由左至右拍攝 SEM 影像，並針對每個影像去計算其成核密度，其結果如圖 5-23 所顯示，圖的縱軸為晶粒密度，橫軸表試片之位置，由圖可看出成核密度分佈相當均勻，其範圍在 $1\sim 2\times 10^8\text{cm}^{-2}$ ，而由圖形看起來，成核密度的分佈應該與電漿本身的均勻性有關係。

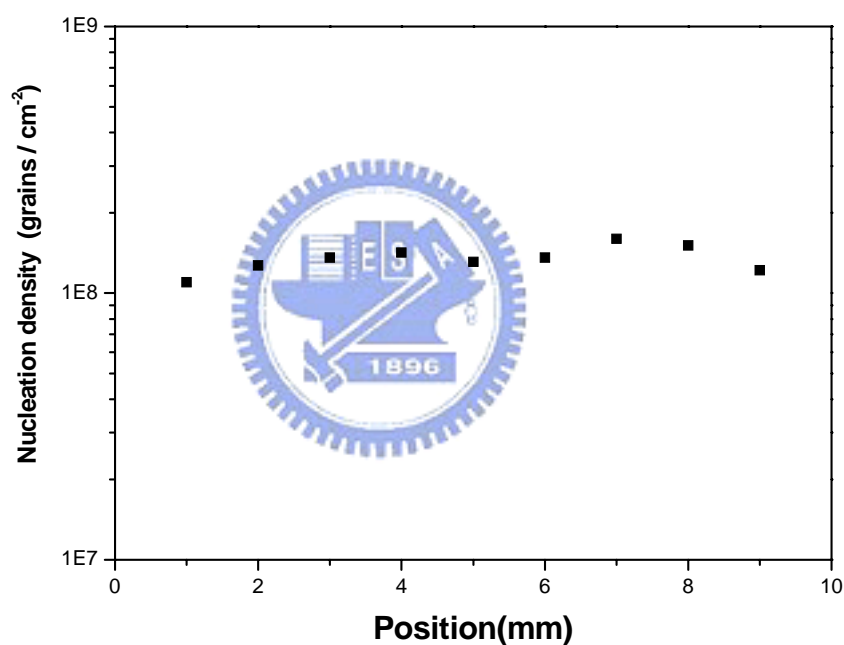


圖 5-23 500W，1%甲烷濃度自然生長條件下，成核密度與試片位置之關係圖。

5.6 連續性鑽石薄膜的生長

為了觀察連續性鑽石薄膜的生長，我們將生成時間拉長至 90-120 分鐘，我們將對 500W 時所生長的連續性鑽石薄膜進行討論，以下為我們使

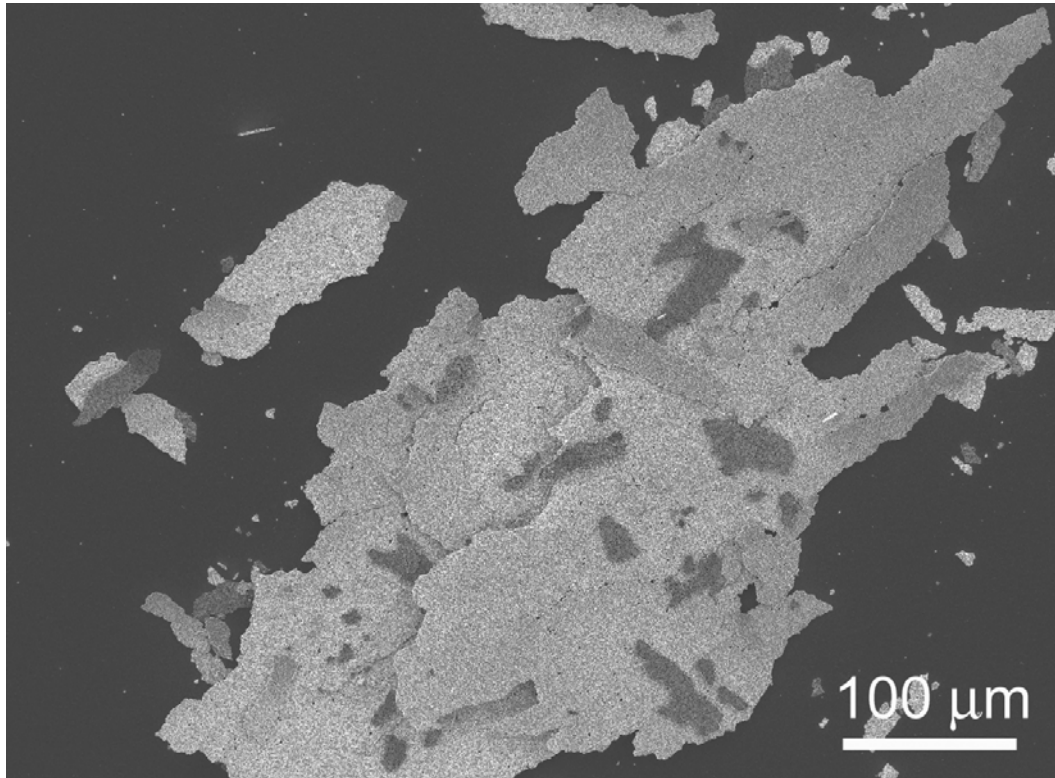


圖 5-24 生長 90 分鐘後，形成連續性鑽石薄膜，而薄膜極易自基材剝離

用的參數：

氫電漿清潔：功率 500W 偏壓大小-80V，甲烷濃度 0%，10min。

成長階段：功率 500W，甲烷濃度 1%，90min。

由圖 5-24 可看到，經過 90 分鐘的生長之後，已可看到連續性的鑽石薄膜形成，但鑽石薄膜極容易剝離，當我們自 Astex 腔體取出試片後，即可以觀察到薄膜剝離的現象。利用 SEM 及 Raman 光譜觀察的結果，如圖 5-25(a)~(f) 所示。圖 5-25(a)為薄膜正面的影像，由影像可看出於 90min 生長後，鑽石晶粒已彼此接合在一起，形成連續膜，而晶面的尺寸大小約 $1.6\mu\text{m}$ ，主要呈現出(111)及(100)的鑽石晶面，但比例上還是以(111)晶面居多，而薄膜表面粗糙度較大，應該是成核密度不夠高所造成的現象，圖 5-25(d)為其拉曼光譜，由光譜於 1332.3cm^{-1} 出現相當明顯的波峰來看，鑽石的品質不錯，但同時在 1580cm^{-1} 處有一較寬的波峰出現，跟文獻上 CVD 所形成的鑽石薄膜

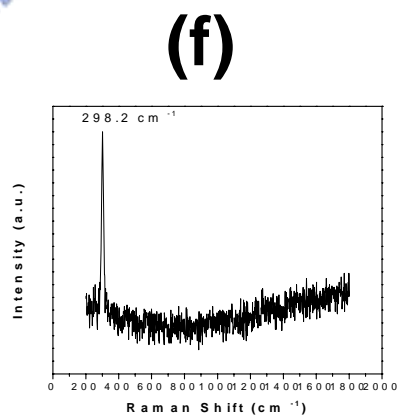
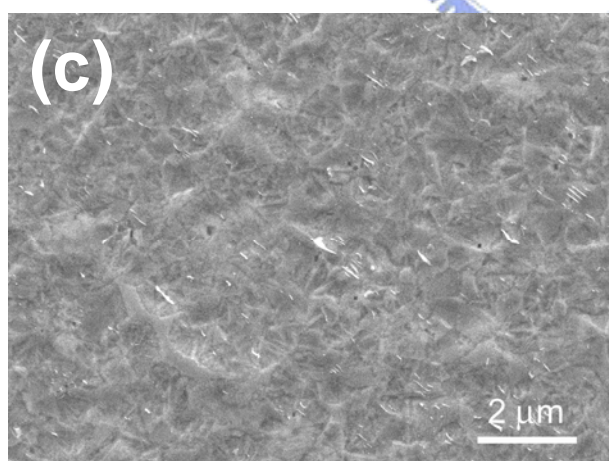
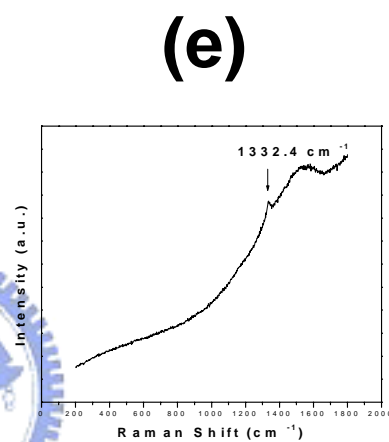
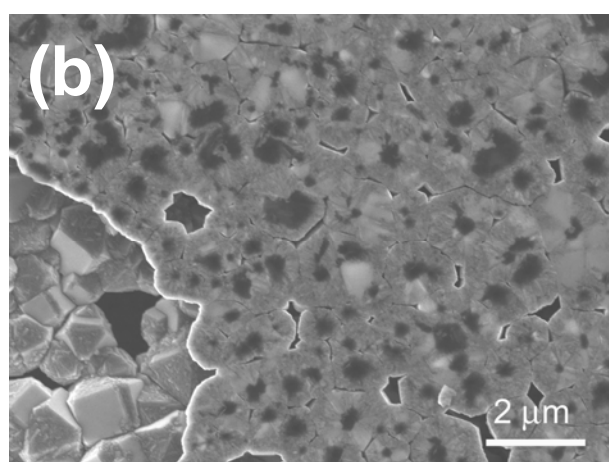
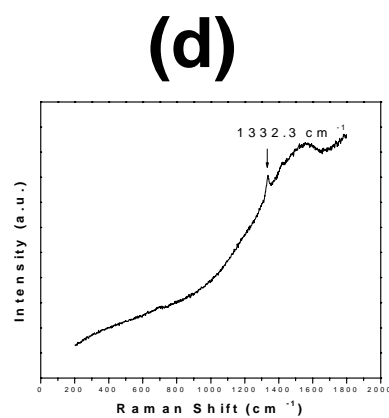
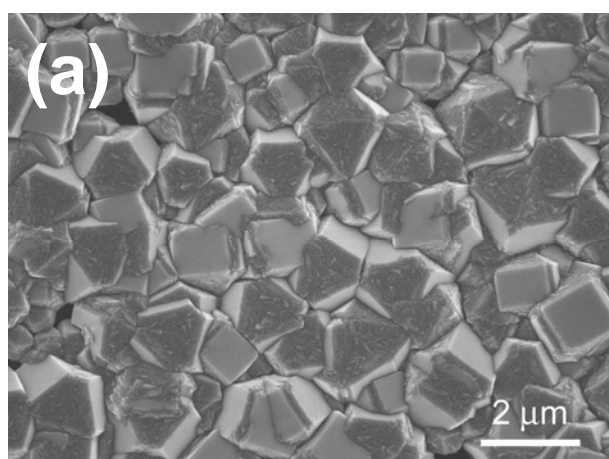


圖 5-25 薄膜剝離後的狀況，(a)薄膜正面，(b) 薄膜背面，(c)剝離後，基材表面的影像，(d)~(f)分別為(a)~(c)區域之拉曼光譜。

所呈現的結果一樣，應該是表面的非晶質碳所造成[22]。而圖 5-25(b)為鑽石薄膜背面的影像，由影像可看出薄膜因跟基材接觸，是以表面相當平整。拉曼分析的結果如圖 5-25(e)所示，與正面的結果一樣，於 1332.4cm^{-1} 出現明顯之波峰，且於 1580cm^{-1} 處有一寬範圍之波峰，而未觀察到其他波峰之存在。圖 5-25(c)為基材表面之影像，影像顯示基材因鑽石的生長隱約呈現出鑽石晶粒的形狀，且表面在電漿環境下遭受蝕刻而出現不平整的現象，針對基材表面進行拉曼光譜的分析，除鍺波峰(298.2 cm^{-1})出現外，無其他波峰出現，可知鑽石薄膜已完全剝離表面，而鑽石與石墨及鍺的接著性差，主要應該是其熱膨脹係數差異性太大，相差約 7 倍左右(鑽石 $0.8\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [23]，鍺 $5.9\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [24]，石墨於 a 軸 $6.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，於 c 軸 $0.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)，且因碳與鍺不會形成碳化鍺，僅會有石墨界面層的形成，是以彼此間的鍵結較差，是以當成長完畢，進行冷卻後，會因薄膜與基材間的應力過大而產生剝離的現象，這似乎在鍺基材上生長鑽石薄膜時很難避免的問題。

我們根據上述的實驗分析結果可以觀察到一些現象，在高功率的條件下，很容易觀察到石墨界面層的形成，而石墨層會沿著受到蝕刻的基材表面生長出來，而鑽石如果生長在石墨層上則會生長出(111)晶面的鑽石晶粒。我們同時也可以發現，偏壓雖有助於提升成核密度，但最高僅能提供 2 倍左右的成核密度，顯然偏壓時對基材所造成的蝕刻或離子損傷，對於增加的成核位置的幫助並不大。而高功率時生長時，鍺基材表面會形成石墨相，這有可能是導因於基材溫度較高，而且電漿中含碳物種的解離率較高，含碳離子溶入鍺基材表面並很快的飽和，緊接著碳由基材表面以石墨相的形式析出，而當石墨層在電漿下生長到一定厚度後，會逐漸有鑽石在石墨上產生孕核，雖然也會有鑽石直接生長在鍺基材上，但因石墨層先形成，故直接於基材上的成核數目較少，可以說在某種程度上，石墨層的形成會抑制鑽石的成核密度，這也是為何即使施加偏壓，成核密度也未顯著增加

的原因。而當使用低功率生長時，含碳物種會直接在鍍基材上形成孕核，故成核密度也相對較高，但由於直接與基材相接，所以在鑽石晶粒無明顯組織的形成。

5.7 結論

依據前面的結果，鑽石於鍍基材上的生長可以得到下列幾項結論：

1. 偏壓的施加有助於鑽石沉積的速度，但對於成核密度的幫助不大，僅能提高約 1-2 倍左右，且在各種的沉積條件下，鑽石在鍍基材上的成核密度皆維持在 10^8cm^{-2} 。
2. 甲烷的濃度會直接影響鑽石的品質及晶粒的大小，於高濃度下生長的鑽石，可能以花椰菜的形式出來，而無明顯之晶形，而低濃度的成長環境下，鑽石矽的品質較佳，且大部份呈現(111)鑽石晶面。
3. 微波功率必須高於 400W 時，才會有明顯鑽石的形成，但鑽石出現的晶形較差，當功率提高至 800W 時，鑽石呈現出明顯(111)晶面，但成核密度比 500W 時略低。
4. 於高功率生長時(800W)，鑽石與基材界面間極大部份會觀察到石墨層，而生長在其上的鑽石晶粒與基材的關係為鑽石(111)||鍍(100)晶面，而低功率的生長則未觀察到石墨的界面層，鑽石直接生長在鍍基材上，且其(111)||鍍(100)晶面。
5. 鑽石於鍍基材上的均勻性相當好，在中央及邊緣的區域皆可維持在 $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 的範圍內。
6. 鑽石薄膜極易自基材上剝離，主要應導因於鑽石與鍍基材之熱膨脹係數差異性太大，且其界面間之鍵結較弱所造成的。

參 考 文 獻

1. X. Jiang, M. Paul and C.-P. Klages, “Deposition of Heteroepitaxial Diamond Films on 2 Inch Silicon Substrates”, Diamond Relat. Mater. **5**, 251 (1996).
2. C. L. Jia, K. Urban and X. Jiang, “Heteroepitaxial Diamond Films on Silicon (001): Interface Structure and Crystallographic Relations between Film and Substrate”, Phys. Rev. B **52**, 5164 (1995).
3. K.-H. Thürer, M. Schreck and B. Stritzker, “Limiting Processes for Diamond Epitaxial Alignment on Silicon”, Phys. Rev. B **57**, 15454 (1998).
4. X. Jiang, C.-P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg and H.-J. Füsser, “Epitaxial Diamond Thin Films on (001) Silicon Substrates”, Appl. Phys. Lett. **62**, 3438 (1993).
5. B. A. Fox, B. R. Stoner, D. M. Malta, P. J. Ellis, “Epitaxial Nucleation, Growth and Characterization of Highly Oriented, (100)-Textured Diamond Films on Silicon”, Diamond and Related Materials **3**, 382 (1994).
6. X. Jianga, M. Fryda and C.L. Jia, ”High Quality Heteroepitaxial Diamond Films on Silicon: Recent Progresses “, Diamond and Related Materials **9**, 1640 (2000).
7. X. Jiang and C.L. Jia, ” Diamond Epitaxy on (001) Silicon: an Interface Investigation”, Appl. Phys. Lett. **67**, 1197 (1995).
8. S.T. Lee, H.Y. Peng, X.T. Zhou, N. Wang, C.S. Lee, I. Bell and Y. Lifshitz, “ A Nucleation Site and Mechanism Leading to Epitaxial Growth of Diamond Films” Science **287**, 104 (2000).
9. R. Stöckel, M. Stammeler, K. Janischowsky, L. Ley, M. Albrecht and H. P.

- Strunk, "Diamond nucleation under bias conditions", J. Appl. phys. **83**, 531 (1998).
10. B. R. Stoner and J. T. Glass, "Textured Diamond Growth on (100) β -SiC via Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", Appl. Phys. Lett., **60** 698 (1992).
 11. B. R. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter, W. Zhu, Y.-C. Wang, F. Davis, J. T. Glass, "Epitaxial Nucleation of Diamond on β -SiC via Bias-Enhanced Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", Diamond and Related Materials **2**, 142 (1993).
 12. T. Yamamoto, T. Maki and T. Kobayashi, "Surface Observation of β -SiC Substrate after Negative Bias Treatment in Diamond Deposition", Appl. Surf. Sci. **117**, 582 (1997).
 13. K. Ohtsuka, K. Suzuki, A. Sawabe and T. Inuzuka, "Epitaxial Growth of Diamond on Iridium", Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L1072 (1996).
 14. K. Ohtsuka, H. Fukuda, K. Suzuki and A. Sawabe, "Fabrication of Epitaxial Diamond Thin Film on Iridium", Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1214 (1997).
 15. M. Schreck, H. Roll and B. Stritzker, "Diamond/Ir/SrTiO₃ : a Material Combination for Improved Heteroepitaxial Diamond Films", Appl. Phys. Lett. **74**, 650 (1999).
 16. A. Sawabe, H. Fukuda, T. Suzuki, Y. Ikuhara and T. Suzuki, "Interface Between CVD Diamond and Iridium Films", Surf. Sci., 467, L845 (2000).
 17. Y. Wu, J. Qi, C.H. Lee, L.S. Hung, W.J. Zhang, I. Bello, Y. Lifshitz and S.T. Lee, "Diamond Growth on Ir/CaF₂/Si Substrates", Diam. Relat. Mater. **12**, 1675 (2003).
 18. T. Fujisaki, M. Tachiki, N. Taniyama, M. Kudo and H. Kawarada, "Initial Growth of Heteroepitaxial Diamond on Ir(001)/MgO(001) Substrates Using Antenna-Edge-Type Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor

- Deposition”, Diam.Relat. Mater. **12**, 246 (2003).
19. Mikka Nishitani-Gamo, Takeshi Tachibana, Koji Kobashi, Isao Sakaguchi, Kian Ping Loh, Kazuo Yamamoto and Toshihiro Ando , “Confocal Raman Spectroscopic Study of the Heteroepitaxial diamond Growth on Pt(111)”, Diamond and Related Materials **7**, 783 (1998).
 20. P. Gonon, E. Gheeraert, A. Deneuville, F. Fontaine, L. Abello and G. Lucazeau, “Characterization of Heavily B-Doped Polycrystalline Diamond Films Using Raman Spectroscopy and Electron Spin Resonance.”, J. Appl. Phys. **78**, 7059 (1995).
 21. G. Popovici, C.H. Chao, M.A. Prelas, E. J. Charlson and J. M. Meese, “Smooth diamond films grown by hot filament chemical vapor deposition on positively biased silicon substrates ”, J. Mater. Res. **10**, 2011(1996).
 22. S.-F. Wang , Y.-R. Wang , J.-C. Pu and J. C. Sung, “Interface Study of Diamond Films Grown on (100) Silicon ”, Thin Solid Films **498**, 224 (2006).
 23. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Diamond/thermal.html>.
 24. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/thermal.html>.