

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩 士 論 文

奈米金粒鑲埋於鑽石(111)面之同質磊晶成長

**Homoepitaxial growth of (111) diamond with
embedded gold nanoparticles**

A large, light blue circular watermark of the Tsinghua University seal is centered behind the English title. The seal features a gear-like outer border, a central shield with the letters 'ES' and 'A', and the year '1896' at the bottom.

研 究 生：吳秉勳

指導老師：張 立 教授

中 華 民 國 一 百 年 六 月

奈米金粒鑲埋於鑽石(111)面之同質磊晶成長

**Homoepitaxial growth of (111) diamond with embedded
gold nanoparticles**

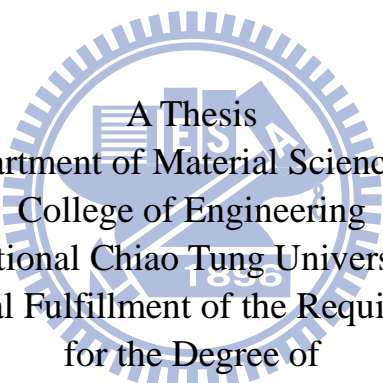
研 究 生：吳秉勳

Student : Ping-Hsun Wu

指導教授：張 立

Advisor : Chang Li

國 立 交 通 大 學
材 料 科 學 與 工 程 學 系
碩 士 論 文



A Thesis
Submitted to Department of Material Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Material Science and Engineering
June 2011
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年六月

奈米金粒鑲埋於鑽石(111)面之同質磊晶成長

研究生：吳秉勳

指導教授：張立博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

摘要

本論文主要探討以微波電漿化學氣相沉積(MPCVD)鑽石薄膜同質磊晶於鍍上金層之單晶鑽石(111)晶面的成長情形，本研究主要為分析鑽石薄膜的品質、金粒與鑽石薄膜的應力以及鑽石薄膜脆裂問題。本論文第一部分主要探討奈米金粒在單晶鑽石(111)上的形成，利用電子束蒸鍍(E-gun)在單晶鑽石上鍍金層，並在 MPCVD 系統內利用電漿使單晶鑽石上之金層形成奈米金粒，藉由不同的微波功率、不同甲烷濃度之電漿以及不同厚度的金層，得到金粒分佈較均勻的條件。第二部分則利用低甲烷濃度進行鑽石薄膜的成長，藉由不同的沉積時間，分別在未鍍金的單晶鑽石(111)上進行直接成長與分階段成長，觀察鑽石膜有無出現裂痕，進一步利用多次鍍金成長鑽石膜的方法以抑制裂痕產生。

首先利用真空退火處理，發現退火溫度越高，金粒在鑽石表面的分佈越均勻。由於鑽石膜的沉積皆在高濃度氫氣環境下進行，所以利用 MPCVD，以增加微波功率的方式進行氫電漿處理、在固定功率的甲烷電漿下沉積鑽石膜二十分鐘，觀察金粒在各種電漿下的分佈情形。

分析技術方面，使用掃描式電子顯微鏡(SEM)和原子力顯微鏡(AFM)觀察表面形貌和表面粗糙度，並配合 X 光能量散射光譜儀(EDS)進行元素分析。本實驗以功率 800W 、壓力 80 torr 之甲烷濃度 0.5% 下的電漿處理，以厚度為 20nm 之金層，在鑽石(111)面上分佈最為均勻。

在鑽石薄膜成長部分，分為兩部份，第一部份為鍍金並直接成長鑽石薄膜，以相同的甲烷和氫氣混合比例、壓力、微波功率等參數，比較不同製程時間之鑽石薄膜的成長，配合 AFM 以及 X 光繞射探討鑽石薄膜的成長模式，並以 TEM 分析鑽石薄膜與奈米金粒間的界面情形，結果顯示金粒間的鑽石膜是以島狀鑽石成長，並以側向接合成長出鑽石薄膜，具有橫向覆蓋成長的磊晶行為(epitaxial lateral overgrowth, ELO)，幾無晶界存在，達到幾近完美的接合，顯現奈米金粒對(111)鑽石磊晶模式未造成重大改變；而金粒與鑽石膜呈現磊晶關係，兩者之間的界面存在著石墨層，是金粒形成的原因。第二部份是進行未鍍金(step growth)以及多次鍍金(multi-layer growth of gold)成長單晶鑽石，利用光學顯微鏡(OM)、拉曼光譜儀(Raman)對鑽石膜進行表面形貌與鍵結的分析。結果發現成長八小時，厚度為 3.4 μm 的鑽石膜在拉曼光譜中出現 1324~1326 cm^{-1} 的峰值，表示鑽石膜受到張應力，然而只有多次鍍金成長的鑽石膜，在相同製程時間下並沒有裂痕出現。在 X 光繞射以及倒空間 mapping (RSM)的分析結果，得到

鑽石之單位晶胞的兩個方向之平面間距皆變大，而鑲埋在鑽石內的金粒則在兩個方向受到壓應力，導致其平面間距變小。最後利用 TEM 分析多次鍍金成長之鑽石膜，發現鑽石晶面接合處出現許多{111}面上的缺陷，如疊差、差排。差排密度隨著鍍金的次數增加而下降至 $1.41 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，故可知金粒具有降低差排密度的功用，能有效地抑制 (111)面磊晶鑽石膜的裂痕產生。



Homoepitaxial growth of (111) diamond with embedded gold nanoparticles

Student : Ping – Hsun Wu

Advisor : Dr. Li Chang

Institute of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

This thesis focuses on the study of growth of homoepitaxial diamond film with embedded gold nanoparticles (AuNPs) by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD). The first part of this thesis deals with the preparation of gold nanoparticles on diamond (111) single crystal substrate. The effect of various plasma conditions on the distribution of gold nanoparticles on diamond (111) was explored by varying power and methane concentration in plasma. In the second part, the well fabricated AuNPs/ diamond (111) was used as the substrate for further growth of oriented diamonds by MPCVD. Finally, the results of multi-step growth of epitaxial diamond film with embedded AuNPs are presented.

The gold film was deposited on ~ 2 mm sized diamond (111) single crystal substrate by electron beam evaporation. The as-deposited Au on diamond was then annealed in vacuum. The higher temperature results in more uniform distribution of AuNPs on diamond substrate. The distribution of AuNPs on diamond is also affected with the thickness of the deposited gold layer and the MPCVD conditions for homoepitaxial

diamond film including hydrogen/methane concentration, microwave . The morphology and roughness after the plasma treatment were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The results show that the as-deposited diamond on 20nm thickness of gold layer has more uniform distribution in 0.5% methane plasma at microwave power of 800 W.

In the diamond growth process, oriented diamond films were deposited on diamond substrate covered with gold by the same process parameters including mixed ratio of CH₄ and H₂, pressure, power, etc. Comparing with the diamond film in the various time, we can set up the growth model of diamond characterized by AFM and X-ray diffraction (XRD). At the beginning, the growth of diamond islands appears between AuNPs, followed by lateral overgrowth with coalenscence when diamond islands covers the AuNPs. From cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) observation, a graphite layer exists at the AuNPs/diamond interface. Secondly, diamond films obtained by step direct growth on diamond seed and by multi-layer growth of gold were characterized by optical microscopy (OM) and Raman spectroscopy. The results show that cracks appear after diamond film deposition for eight hours, while the film processed with multi- layer growth of gold shows no cracks. Raman spectra show the peak in the range of 1326-1332 cm⁻¹, suggesting that diamond films are in tensile stress. XRD and reciprocal space mapping (RSM) were used to evaluate the effect of embedded AuNPs on cracking by determination of the d-spacings of diamond and embedded gold. The results show the out-of-plane and in-plane d-spacings of diamond become larger than the bulk values, whereas

gold's d-spacings become smaller. TEM reveals the distribution of embedded AuNPs and the microstructure of epitaxial lateral growth of diamond with formation of stacking faults and threading dislocations after the coalescence of islands in the step growth. After 4 step growth, the dislocation density can be reduced to $1.41 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. It implies the embedded gold particles may restrain the formation of the cracks on diamond.



致謝

艾薩克 牛頓說過：『我的成功只是站在巨人的肩膀上』，前人的教誨必須了懷於心，我的致謝必須有一段獻給所有正在努力於自己研究的人們，以及過去與未來將會投入科學發展的人們，感謝你們的研究，帶來社會福祉的增進，讓我能有效率的進行的研究，謝謝！巨人們，我要加入你們了。

碩士這兩年說短不短，實驗方面充滿著問題與考驗，我很幸運，身邊總是充滿著能幫助我與支持我的人。特別感謝 峻彥學長不吝教導我很多材料方面的分析，讓我在研究最後體會到學以並用是多麼的有趣，同時也像親大哥一樣分享許多人生方面的意見與看法。志盛學長在幫我日夜顛倒做 FIB 的同時，跟我分析念博班所需要的特質，讓我認清我不是讀博班的料，致宇學長在我腦袋渾沌，內心慌張的時候，助我穩定心情，提供研究尚可突破之處，Hien 學姐沒有說過第二句話的 TEM 協助，怡鐸學姐拉曼的幫忙，坤安學長 MPCVD 以及繪圖的幫助，玄之學長跟我討論光學方面的性質，要感謝的人太多了，岳翰、議森、珮吟、子鈞、昱長，謝謝你們這兩年豐富我的人生。最後非常感謝實驗室大家長 張立老師在論文方面的指導，以及提供一個可以讓我姿意茁壯的環境。

在生活的精神食糧方面，我必須感謝我的專屬復健師宜貞，與我受傷的左手奮鬥了一年多，讓我知道身體的不適對生活的影響這麼大，多謝你讓我原本不能騎摩托車的左手，到現在已經進步至生活無虞的地步；感謝隔壁實驗室的戰友們，玄之、春吉、瑋廷、士傑、明修、崇倫、鈞傑跟我一起奮戰到歡樂一百點，一起夜遊，一起喝酒打混。

最後謝謝外婆與雙親從小的教導，培養出一個充滿毅力以及樂觀態度的我，讓我能時常勉勵自己克服各個難關走到這一步，最後要感謝一直在身邊陪伴我的林靖，沒有你沒有今天的吳奇維。



希望大家身體健康，並且世界和平

2011/08/01 吳奇維

獻給最敬愛的外婆 余陳玉珠

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	IV
致謝.....	VII
目錄.....	IX
圖目錄.....	XIV
表目錄.....	XIX
第一章 緒論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 鑽石結構、性質與應用.....	3
2.1.1 鑽石的結構.....	3
2.1.2 鑽石的性質與應用.....	6
2.2 鑽石的性質與應用.....	10
2.2.1 高溫高壓法.....	10
2.2.2 觸媒高溫高壓法.....	13
2.2.3 震波法.....	14
2.2.4 化學氣相沉積法.....	15
2.2.5 微波電漿化學氣相沉積法.....	18
2.3 CVD 鑽石的成核與成長理論.....	21

2.3.1	同質成核與異質成核	22
2.3.2	成長高方向性之鑽石	23
2.4	CVD 鑽石磊晶的方法及問題	24
2.4.1	磊晶鑽石膜	24
2.4.2	同質磊晶鑽石膜	25
2.4.3	鑽石同質磊晶的成長	32
2.4.4	鑽石膜的側向成長	35
2.4.5	(111)面同質磊晶鑽石膜的脆裂磊晶鑽石膜	39
2.4.6	MPCVD 成長(111)面之同質磊晶鑽石膜的條件	47
2.5	金的性質與應用	51
2.6	研究動機	53
2.7	參考文獻	54
第三章	實驗方法與設備	62
3.1	實驗流程	62
3.2	鑽石的挑選	63
3.3	鑽石的酸洗	65
3.4	氫電漿清理鑽石	66
3.5	製程儀器設備	68
3.5.1	單槍電子束蒸鍍機	68

3.5.2	微波化學氣相沉積(MPCVD).....	70
3.3.5	MPCVD 系統溫度之量測.....	73
3.6	分析儀器	74
3.6.1	掃描式電子顯微鏡	74
3.6.2	原子力顯微鏡	74
3.6.3	拉曼光譜儀	75
3.6.4	光繞射儀	77
3.6.5	光激發光譜儀	79
3.6.5	紫外光吸收光譜儀	79
3.6.5	穿透式電子顯微鏡	80
3.6.5	聚焦離子束(Focused Ion Beam , FIB)	80
第四章	金層在單晶鑽石表面的行為	82
4.1	單晶鑽石表面鍍金層之前後比較.....	82
4.2	金層在單晶鑽石 (111)上退火之行為.....	83
4.3	單晶鑽石(111)上之金層在純氫電漿下的行為.....	86
4.4	氫電漿對不同厚度之金層的影響.....	91
4.5	不同甲烷濃度之影響.....	95
4.6	金線之 TEM 製備	104
4.6.1	金線之 TEM 分析	105

4.7	結論	107
4.8	文獻回顧	107
第五章	鑽石膜的磊晶成長	108
5.1	一次成長鑽石膜.....	108
5.1.1	不同時間成長鑽石膜	108
5.1.2	鑽石膜之 X 光繞射分析	114
5.1.3	鑽石膜之拉曼光譜分析與表面觀察	115
5.1.4	金粒在鑽石表面的排列行為	117
5.1.5	成長三小時鑽石膜之 TEM 試片製備	121
5.1.6	成長三小時鑽石膜之 TEM 分析	123
5.2	多次成長鑽石薄膜.....	128
5.2.1	單晶鑽石基板上多次成長	128
5.3	多次鍍金成長鑽石薄膜.....	130
5.3.1	鑽石膜之光學顯微鏡以及拉曼光譜分析比較	131
5.3.2	X 光繞射與倒空間 Mapping(RSM)	133
5.3.3	分階段鍍金成長之鑽石膜 TEM 分析	140
5.4	鑽石膜的成長模型及裂痕模型.....	147
5.5	鑽石膜之光激發光譜與紫外線吸收光譜分析.....	151
5.6	結論	155

5.7 參考文獻	156
第六章 結論	158
第七章 未來展望	161
附錄 1. VLS 成長鑽石結構奈米線	162
附錄 2. 鑲埋金奈米顆粒之吸光行為	164
附錄 3. 參考文獻	165



圖目錄

圖 2.1 鑽石晶體結構	4
圖 2.2 (A)立方晶結構 (B)六方晶結構	4
圖2.3 碳的溫度和壓力相圖。根據人工合成鑽石技術，將相圖劃分 成四個區域	5
圖 2.4 石墨的結構	5
圖 2.5 (a) Bridgman 壓缸棒管式(piston-cylinder)。(b)無壓缸對頂式 (Bridgman Anvils)的高壓機構圖	12
圖 2.6 六面頂技術合成鑽石	12
圖 2.7 金屬觸媒對石墨的影響	13
圖 2.8 鑽石的分類及其性質比較	15
圖 2.9 低壓化學氣相沉積示意圖	17
圖 2.10 熱裂解法成長鑽石示意圖	17
圖 2.11 熱燈絲法示意圖	17
圖 2.12 NIRIM 發表的微波電漿化學沉積系統	20
圖 2.13 鑽石核種	23
圖 2.14 鑽石晶面成長示意圖	24
圖 2.15 晶體形狀與 α 係數的相關性	24
圖 2.16 甲烷濃度與基板溫度對應之鑽石形貌圖	25

圖 2.17	<110>方向成長示意圖	28
圖 2.18	Wang 等人分別從鑽石晶粒{100}晶面以及{111}晶面邊緣之選區繞射圖	28
圖 2.19	Kasu 等人描述雙晶面的排列情形.....	30
圖 2.20	使用 1% 甲烷濃度並在不同製程溫度下成長	31
圖 2.21	(111)磊晶鑽石膜之橫截面 TEM 觀察圖	31
圖 2.22	CH ₃ 吸附在鑽石表面之情形	33
圖 2.23	鑽石各個面之成核示意圖	34
圖 2.24	鑽石(111)面上之 step 成長.....	34
圖 2.25	Tokuda 利用低濃度甲烷側向成長(111)單晶鑽石	37
圖 2.26	以[-1-12]方向為島狀鑽石示意圖.....	38
圖 2.27	以 SiO ₂ 為 mask 成長氮化鎵磊晶膜	38
圖 2.28	以鉍為 mask 在(100)單晶鑽石進行 ELO 之拉曼比較圖 ...	39
圖 2.29	不同溫度下連續磊晶(111)鑽石膜之示意圖	42
圖 2.30	分別對不同溫度連續成長之鑽石膜進行 SIMS 縱深分析..	42
圖 2.31	利用 HFCVD 成長(111)面鑽石膜產生的矽原子污染	43
圖 2.32	(111)鑽石膜之裂痕行為	44
圖 2.33	Mermoux 等人利用微米拉曼對不同磷摻雜鑽石之觀察 ..	45
圖 2.34	拉曼縱深分析(111) CVD 鑽石膜(厚度約 10μm)	46

圖 2.35 微波功率與壓力對成長速率以及氫原子擴散之影響	49
圖 2.36 Makoto 等人利用降低成長速率合成之高品質.....	50
圖 2.37 CVD (100)面鑽石膜以及鑽石基材的品質比較	50
圖 2.38 金與碳之平衡相圖	52
圖 3.1 實驗流程與儀器分析	62
圖 3.2 A~F 鑽石基板.....	64
圖 3.3 A~F 鑽石基板之五十倍光學顯微鏡影像	65
圖 3.4 利用 AFM 觀察不同瓦數之氫電漿蝕刻表面前後情形	67
圖 3.5 Electron beam evaporation 工作示意圖.....	69
圖 3.6 本研究中蒸鍍的條件以及步驟	69
圖 3.7 MPCVD 工作示意圖	72
圖 3.8 MPCVD 系統中使用之鉬基座.....	72
圖 3.9 本研究之 MPCVD 系統中操作步驟	72
圖 3.10 本研究之 MPCVD 在不同功率下其溫度與壓力關係圖 ...	73
圖 3.11 共軛聚焦拉曼光譜儀	76
圖 3.12 ϕ scan、Rocking curve 和 $2\theta/\omega$ 步驟	78
圖 3.13 本研究使用之高解析 XRD 配置圖(機型:MRD).....	78
圖 3.14 紫外光吸收光譜儀之試片準備	80
圖 3.15 FIB 製造試片的流程	81

圖 4.1 (A) 未鍍金層之鑽石表面，(B) 鍍 20 nm 金層之鑽石表面 .	82
圖 4.2 單晶鑽石上之金粒 SEM 影像	84
圖 4.3 經過 1100 °C 退火後金粒在鑽石之粒徑大小	85
圖 4.4 氫電漿在不同微波功率下對金層的影響	90
圖 4.5 不同厚度金層之氫電漿處理	94
圖 4.6 不同甲烷濃度對金層之影響	101
圖 4.7 在純甲烷電漿中成長的金線，傾斜-5、5、10、25 度	102
圖 4.8 以 0.5% 甲烷濃度處理之金粒子 EDS mapping	103
圖 4.9 對碳層底下的金之 EDS mapping	103
圖 4.10 金線之 EDS mapping	103
圖 4.11 利用不同甲烷濃度製程，碳固溶於金粒之示意圖	104
圖 4.12 利用離子聚焦電子束製作金線 TEM 試片	105
圖 4.13 金線之 TEM 分析	106
圖 5.1 不同時間鑽石膜成長之 AFM 圖	111
圖 5.2 成長晶面與(111)的夾角關係	111
圖 5.3 X 光繞射方式配合立體投影圖定義成長十二小時晶面方向	112
圖 5.4 鑽石成長模擬圖(A)[110]方向觀看鑽石膜	113
圖 5.5 製程前後 X 光繞射 $\theta/2\theta$ 比較圖	114
圖 5.6 一層金分別成長八小時與十二小時之拉曼光譜比較圖 ..	115

圖 5.7	八小時與十二小時製程 OM 圖.....	116
圖 5.8	裂痕之表面觀察.....	117
圖 5.9	金粒之 XRD 分析.....	120
圖 5.10.	金粒與鑽石基板之 rocking curve 與 ϕ scan 半高寬比較 .	121
圖 5.11	FIB 進行鑽石薄膜 TEM 試片示意圖	122
圖 5.12	不同區域之聚焦離子束對 TEM 試片的影響.....	122
圖 5.13	TEM bright field 觀察整體鑽石膜的狀況	125
圖 5.14	TEM 以 zone[11-2]觀察金粒與鑽石的界面.....	127
圖 5.15	多次成長之 OM 觀察.....	129
圖 5.16	多次成長鑽石膜，利用不同 confocal hole 之拉曼訊號..	130
圖 5.17	八小時之不同製程之模型示意圖.....	130
圖 5.18	製程八小時的鑽石膜之 OM 觀察.....	132
圖 5.19	八小時不同製程方法之拉曼訊號比較.....	133
圖 5.20	八小時不同製程方法之 X 光繞射分析.....	137
圖 5.21	鑽石基板與分階段鍍金成長鑽石膜之 RSM 圖	139
圖 5.22	分階段鍍金成長之鑽石膜 TEM 影像	145
圖 5.23	缺陷密度與金粒間的關係	146
圖 5.24	分階段鍍金成長之鑽石膜的選區繞射圖案	147
圖 5.25	鑽石膜的成長示意圖	149

圖 5.26 鑽石(111)面之立體投影圖	150
圖 5.27 鑽石膜上之裂痕的立體模型	150
圖 5.28 鑽石之光激發與金粒光吸收圖	152
圖 5.29 在日光燈下拍攝鑽石顏色之照片	153
圖 5.30 在暗室下拍攝鑽石顏色之照片	154
圖 A Yang 等人利用相圖解釋 VLS 機制之成長模型	163
圖 B Ross 等人利用 insitu TEM 直接觀察金粒的產生	163
圖 C Patra 等人對氧化鋅薄膜之光性質量測	164



表 2.1 鑽石、矽及三五族半導體的物性質比較	9
表 2.2 成長鑽石膜方法之特性比較	20
表 2.3 單晶鑽石與 CVD 鑽石比較	21
表 3.1 A~F 不同雷射波長之拉曼半高寬	64
表 3.2 氫電漿處理前後之表面粗糙度	68
表 3.3 碳之拉曼峰值	76
表 3.4 鑽石與金各晶面理論繞射角度	78
表 4.1 金粒大小分佈	85
表 4.2 在不同製程時間下觀察氫電漿對金粒之影響	87

表 4.3 氫電漿對不同金層厚度之影響	92
表 4.4 不同碳氫濃度變化對金粒的影響.....	97
表 5.1 不同時間成長鑽石膜參數表	110
表 5.2 AFM 量化數據比較表.....	112
表 5.3 經碳氫電漿處理一小時後，金之平面間距變化表	120
表 5.4 不同次數成長鑽石膜參數表	129
表 5.5 不同製程，單位面積的裂痕密度比較	132
表 5.6 鑽石膜利用導晶格非對稱描繪之平面間距改變表	140
表 5.7 各層金粒的尺寸分佈統計.....	145
表 5.8 分階段鍍金成長之缺陷密度變化表.....	146
表 5.9 比較金球上與金球下之差排數量比	147

第一章 緒論

「鑽石，是目前自然界存在最硬的寶石。」這句話說明了鑽石在人類史上的地位以及功用。陸續科學家發現鑽石的許多優異特性，例如：高能隙、良好的導電性、抗高溫、耐腐蝕，高折射率皆是其他材料無法比擬的，基於擁有眾多的優越性質，時至今日鑽石被封稱為材料之王，儘管鑽石擁有許多驚人的特性，沒有人類的研究以及應用，它也只是一個石頭。也就是說，人類的需求造就了鑽石時代的進步。觀看人類追求鑽石的歷史，從人工挖鑿的血鑽石至現今各種鑽石的合成法，不斷的持續演進，直至今日仍然有「鑽石恆久遠，一顆永流傳」的說法，間接的說明了這閃亮石頭的魅力。自 17 世紀以來有無數的科學家嘗試各種方法來進行合成或製造人工鑽石的研究。科學家的確利用了各種研究讓人類的生活更加的便利，例如在民生方面，利用鑽石的高硬度、耐磨耗等特性讓切割、鑽孔等加工製程的效率更高;在半導體科技方面，運用鑽石的高散熱率，運用於電子元件的散熱裝置以延長元件壽命…等，如何能以高效率且低成本的合成鑽石儼然成為人類角逐的目標。綜觀 17 世紀至今的鑽石合成方法有高溫高壓合成法(high temperature high pressure, HTHP)、震波合成法(shock-wave synthesis)、化學氣相沉積法等(chemical vapor deposition, CVD)…等，各種合成法皆是以低成本且高品質鑽石沉積為主要目標，各種方法的

優缺點及演進將會在文獻回顧的部份進行討論。雖然鑽石的各方面特性都非常適合於半導體應用，然而目前是矽晶圓主導的時代，因此，目前大多數研究皆琢磨在矽基板上沉積鑽石膜。在矽晶圓上成長鑽石膜初期是屬於異質成長(heterogeneous growth)，鑽石薄膜覆蓋整個矽晶圓後，轉換為同質成長(homogeneous growth)，異質成核成長方面已有許多研究進行探討，然而在(111)面上同質磊晶仍有許多發展空間，例如的薄膜平整度之改善、降低氫原子與氮原子以及石墨的雜質汙染、防止鑽石膜的脆裂…等。若能克服上述缺點，在 CVD 鑽石摻雜成半導體方面，將會有更大的進展。

本研究利用 HTHP (111)面的單晶鑽石進行同質磊晶，藉由分段製程以及鑲埋奈米等級的金粒，分析薄膜應力的問題，並利用 X-Ray 繞射，以及穿透式電子顯微鏡的觀察，分析鑽石膜的成長機制以及缺陷特性。

第二章 文獻回顧

此章節探討的部份包含鑽石的結構性質及其應用、鑽石合成的演變、鑽石的成核成長以及目前同質磊晶鑽石膜所遇到的問題。

2.1 鑽石的結構、性質與應用

2.1.1 鑽石的結構

鑽石是由碳原子以 sp^3 的共價鍵結，鍵長為 1.54 \AA ，鍵能為 711 kJ/mol ，熔點約 4000 度左右。鑽石的晶格常數為 3.56 \AA ，密度為 3.5 g/cm^3 ，楊氏係數為 1220 GPa ，是由兩個面心立方結構(Face-centered cubic structure，簡稱 F.C.C.)相互交錯($1/4 a, 1/4 a, 1/4 a$)所組成，其空間群(space group)為 $Fd3m$ ，如圖 2.1 所示 [1]。在自然界中除了以穩定態(立方晶)為主的晶體結構排列方式為 $ABCABC\cdots$ ，亦有六方晶之排列方式為 $ABAB\cdots$ ，如圖 2.2 所示 [1]，在 X 光繞射的資料庫中，粉末鑽石的最強訊號在(111)面，其 2θ 值為 43.917° [2]。碳元素在自然環境中的穩定態為石墨，鑽石是屬於介穩態，如圖 2.3 所示 [3]。從熱力學的觀點下，由於常溫常壓下的鑽石與石墨之自由能差異為 2.9 kJ/mole ，其中間存在著相當大的能障(energy barrier) [4] 使兩者難以彼此相互轉換，因此在高溫高壓下所合成的鑽石在常溫常壓下亦能維持穩定。石墨的鍵結是以 sp^2 平面共價鍵結，密度為 $2.09\text{--}2.23 \text{ g/cm}^3$ ，

如圖 2.4 所示 [5]，在晶格排列上是以 ABABAB 的六方晶排列為主，層與層之間由鍵結較弱的凡德瓦爾力所連結，所以石墨是易剝裂的材料。

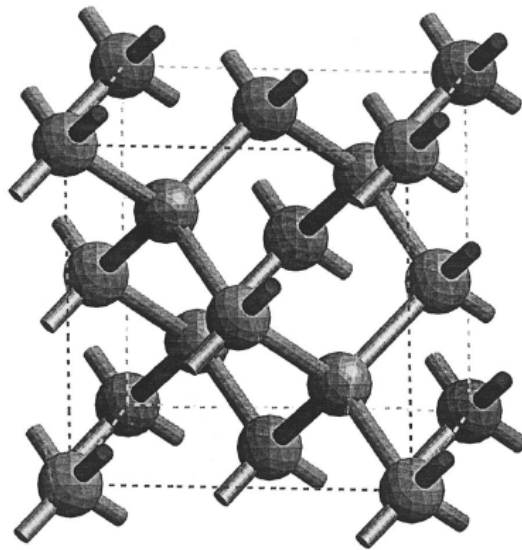


圖 2.1 鑽石晶體結構 [1]。

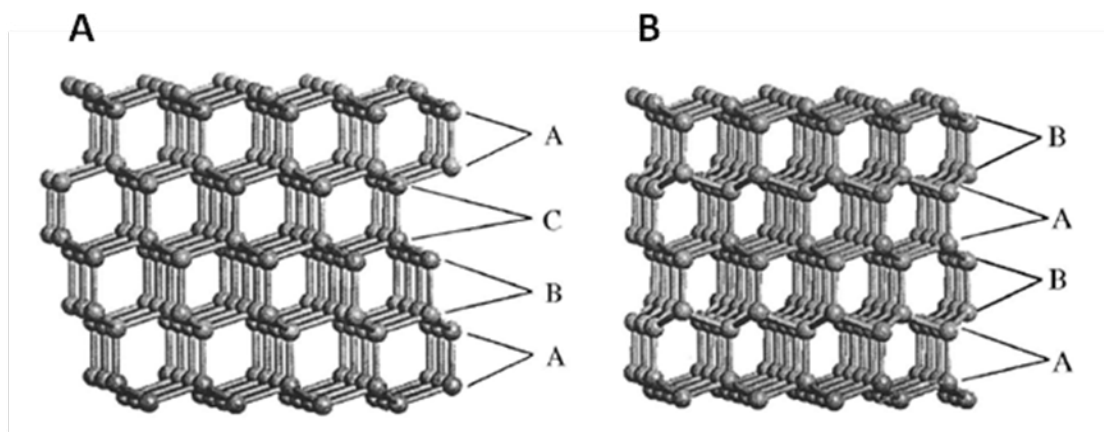


圖 2.2 (A)立方晶結構 (B)六方晶結構 [1]。

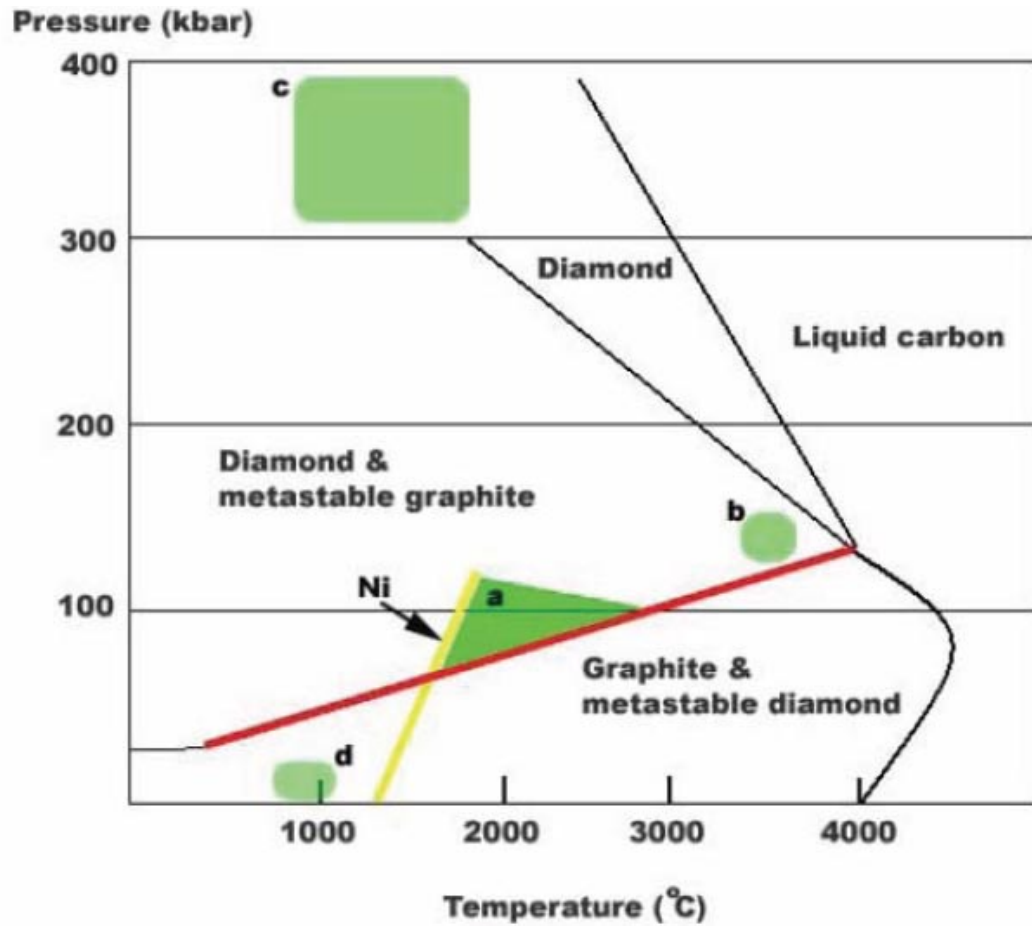


圖2.3 碳的溫度和壓力相圖。根據人工合成鑽石技術，將相圖劃分成四個區域 [3]。

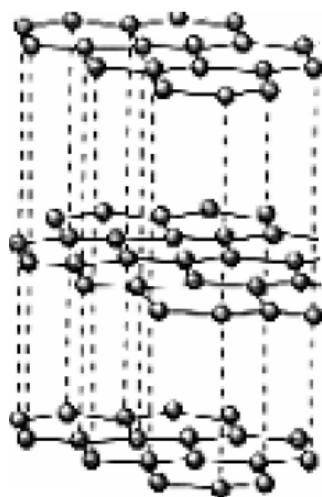


圖 2.4 石墨的結構 [5]。

2.1.2 鑽石的性質與應用

鑽石因有眾多優越的物理性質，被稱為材料之王。鑽石擁有最高硬度(Vickers hardness 50~140 GPa)、極佳的耐磨性、高強度($1.2 \times 10^{12} \text{ Nm}^{-2}$)，以及極高的潤滑性(空氣中的摩擦係數約為 0.035~0.15)、高導熱係數($2 \times 10^3 \text{ W/mK}$)、極高的折射率及優良的透光性，且耐高溫、抗輻射及良好的絕緣性質(電阻係數 $10^{12} \sim 10^{16} \text{ } \Omega\text{-cm}$)，此外，鑽石更具有極高的介電強度(106 V/cm)、較大的能帶間隙(5.45 eV)、高電子遷移率($4500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)與電洞遷移率($3800 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)、擁有非常高的崩潰電場和極佳的高頻反應特性。以上這些優越的性質，讓鑽石在各領域都能發揮作用，相較於傳統應用鑽石高硬度於磨耗與切削材料，在聲、光、熱部份的優越性質也漸漸應用於半導體產業。下列將會列出各種鑽石的應用端：

切削、耐磨損、研磨器材：

許多具延展性的金屬與合金，在切削時會產生高溫，並與切削用的刀具產生反應，導致在切割過程發生困難，甚至讓切削工具壽命減低。鑽石由於硬度高，適用於鍍在切削工具上，以降低切削非鐵系金屬或非金屬類的難度，但高溫亦會造成碳原子的擴散，所以對於溶碳度高的金屬如鐵、鈷、鎳則不適合，相對於溶碳低的金屬如銅、鎂鋁

合金及含碳材料就適用。就其鑽石本身而言，低磨耗性可以維持刀具銳利的形狀，應用在高品質精密加工上，能夠磨出極鋒利的刀面，故可以用於醫學上的手術刀，適合做腦科、心臟科以及眼科，等精密性較高的手術，目前更有利用鑽石鑽清潔動脈，改善動脈硬化。

熱導產品、散熱元件：

銅是目前工業上常使用的散熱元素，銅的熱導係數為 $401 \text{ (W/m}\cdot\text{K)}$ ，而單晶鑽石的熱導係數為 $(2\times 10^3 \text{ W/mK})$ ，是銅的五倍。鑽石和金屬的導熱方式不同，與傳送聲波的方式相同：將振動由一個粒子傳送到次一個粒子。在鑽石中此一過程特別有效，因為粒子（碳原子）的質量輕，同時將原子連結在一起的力又強，恰好適於傳送振動。因此鑽石是藉由聲子(振動能的量子)的移動來進行導熱。目前眾多研究在矽基板上沉積一層高品質且平整的鑽石膜以改善導熱狀況，可應用於電路元件以及散熱板。

光學應用：

由於鑽石的寬能帶(5.45 eV)，理論上不會有光激發的問題，造成光衰減的現象較弱，具有良好的透光性，可穿透可見光、X光、紫外光及大部分的紅外光。在分析儀器上可作為高穿透率的鑽石鏡片；加上其耐磨性及抗蝕性，目前等級較高的鏡片上亦有鍍上鑽石薄膜以防

止刮痕產生，使鏡面經長期使用後也沒有被刮損之虞，在軍事上用途更為寬廣，如坦克車的描準儀及偵察機的照相機。此外鑽石也具有極佳的散熱性質能避免熱造成的輻射傷，因此可為極佳的雷射光源，在醫學上可作高頻脈衝雷射源等。

半導體元件：

鑽石本身就可以發展出許多高附加價值之產品，例如奈米鑽石粉末可用於生醫藥物釋放，奈米鑽石柱可用於場發射元件以及平面顯示器（FED）以及鑽石 LED。縱使有很多的應用價值，相較於現今矽基板產業的廉價以及易加工性，一般產業上鑽石仍不具有商業利益。但在高溫(高導熱性及耐熱性)及高功率電子元件(高崩潰電壓、高電子飽和速度、以及高電洞遷移率)之應用上，鑽石比矽基板更適用於上述產業中。表 2.1 [6]為鑽石、矽及三五族半導體的物理性質比較。

表 2.1 為鑽石、矽及三五族半導體的物性質比較 [6]。

	鑽石	矽	砷化鎵	氮化鎵
能隙(eV)	5.45	1.11	1.43	3.39
熱導率 (W/cm · K)	20.9	1.51	0.54	1.3
介電常數	5.68	11.8	12.8	a: 9.5 c: 10.4
電子遷移率 (cm ² /V · s)	4500	1350	8600	1500
電洞遷移率 (cm ² /V · s)	3800	480	400	400
飽和速率 10 ⁷ cm/s	2.5	1.0	2.0	2.7
崩潰電壓(10 ⁵ V/cm)	100	3	4	20
折射率	2.42	3.45	3.4	2.4

2.2 人工合成鑽石的方法

從熱力學的觀點下，鑽石必須要在高溫高壓的條件下才能順利合成，由此可知早期合成鑽石之起源就是在高溫高壓的情況下合成鑽石，而後為了降低高溫高壓的製程溫度以及合成效率，演變出觸媒高溫高壓法，亦有利用爆炸的方式即所謂的震波法來製造。由於以上製程的方法所合成出來的鑽石尺寸較小，僅能應用於耐磨耗以及散熱方面，若要更進一步的往電子元件方展，如何得到平整且品質佳的鑽石薄膜勢必是一個課題。因此由化學氣相沉積法，發展出在較低溫低壓的條件下合成介穩態的鑽石膜，一直延續到至今為微波電漿沉積法。圖

2.3 為各種鑽石製程方式溫度與壓力圖。



2.2.1 高溫高壓法

鑽石形成必須在高溫高壓二者條件兼備下才為穩定相，最早在 1935 年哈佛大學的 Bridgman 教授高溫高壓概念法展出壓缸棒管式 (piston-cylinder) 及無壓缸對頂式 (Bridgman Anvils) 的高壓設備機構，此兩種設備能快速將壓力升到三萬大氣壓力，如圖 2-5 所示 [7]。然而鑽石並沒有如預期的合成出來。1995 年美國通用電氣公司 (General Electric Company，簡稱 G.E.，奇異公司) 將 Bridgman 教授的兩種設計結合成環帶式 (Belt Apparatus) 高壓機，所使用的原料包含硫化鐵、

金屬鉭(Ta)和石墨，在高溫高壓狀態下(1600 °C/ 70 kbar)，鉭先和硫化鐵反應形成硫化鉭，還原出的鐵會成為熔化石墨的助熔劑，而熔化的石墨在壓力的驅動下逐漸結晶出鑽石 [8]。但是實際上第一顆合成鑽石，是由瑞典的通用電氣公司(ASEA)採用燃燒劑（過氧化鉭加金屬鎂），以化學反應產生高溫環境。燃燒劑雖可以產生更高的溫度，但由於燃燒劑有一定的壽命，待其燃燒完畢後，高溫條件便無法持續，因此每次合成鑽石的有效時間只能維持幾分鐘。ASEA 合成鑽石的溫度、壓力條件是 2670 °C 及 80 ~ 90 kbar。當時因為設備結構複雜且實用性不高，因此未對外宣佈。奇異公司於 1960 年後將 ASEA 的設備加以簡化改良，使之成為全世界高壓合成鑽石的重要設備。2000 年後，兩面頂壓機因成本考量已降低生產量並逐漸停產，到了 2010 年，超過 90% 的人造鑽石都在中國大陸製造，而且大部份的壓機皆為六面頂壓機。六面頂壓機示意圖，如圖 2.6 所示，六面頂壓機是以兩種不同形式的石墨混合觸媒來生產人造鑽石，如圖 2.6 所示，此種生產技術，因為在大氣環境下合成時會含氮元素，所以人造鑽石會呈現黃色。

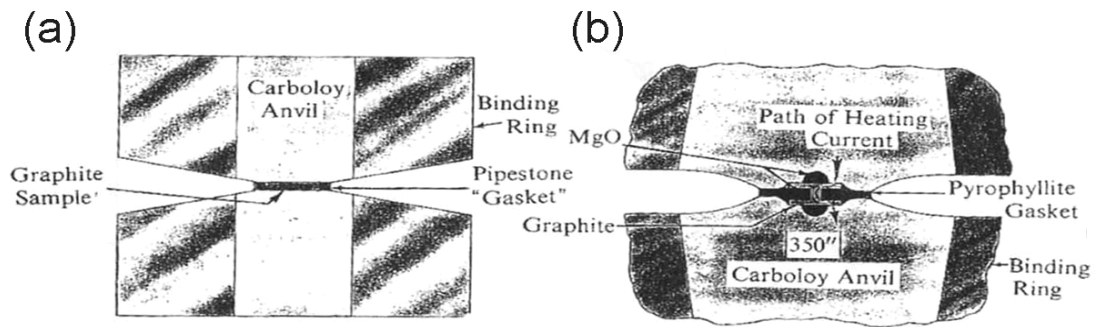


圖 2.5 (a) Bridgman 壓缸棒管式(piston-cylinder)。(b)無壓缸對頂式
(Bridgman Anvils)的高壓機構圖[7]。

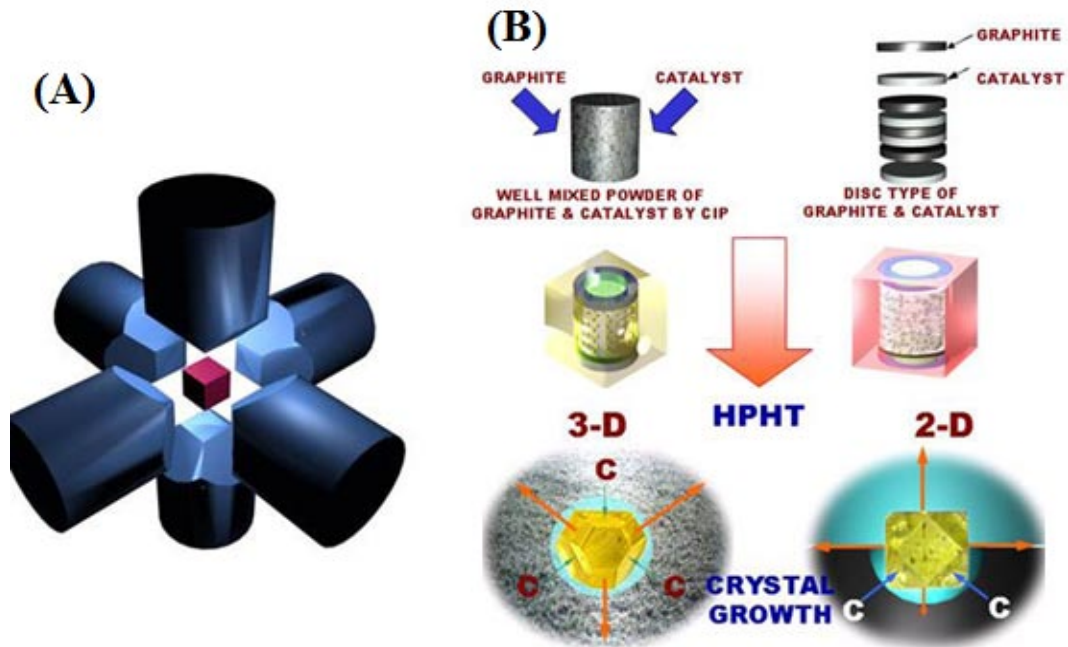


圖 2.6 六面頂技術合成鑽石 (A) 六面頂技術之示意圖。(B) 六面頂
技術合成鑽石之兩種類型的催化劑。

2.2.2 觸媒高溫高壓法

1953 年由 Liander 與 Lundbale 發現在合成鑽石時若添加溶劑觸媒(Fe、Co 和 Ni)可有效的降低高溫高壓製程所需的溫度並提高鑽石的品質。溶劑觸媒的功用如同催化劑，可降低鑽石合成的活化能，並調整石墨組織達到碳原子重組的效果，如圖 2.7 所示 [7]。在高溫高壓的環境下，觸媒金屬會被融化，其對石墨有相當高的溶解度，但對鑽石的溶解度相當低，因此鑽石可從液相析出。下列為金屬對碳的溶解度分類：

- (1) 碳溶解度低或不會與碳產生反應：金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、鋁(Al)、鉛(Pb) 等。
- (2) 對碳有良好的溶解度且與碳反應：白金(Pt)、鈀(Pd)、銠(Rh)、鎳(Ni)、鐵(Fe) 等。

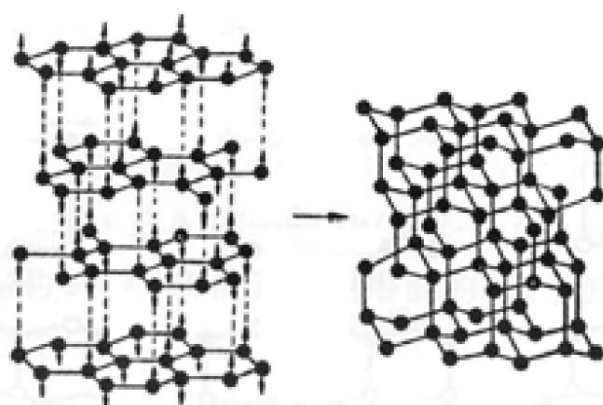


圖 2.7 金屬觸媒可以把石墨結構摺成鑽石結構，石墨六個碳原子一半向上，一半向下並與下層對應形成立體鑽石結構 [7]。

2.2.3 震波法

1961 年美國杜邦公司(Du Pont)利用爆炸法做出一種不需加觸媒 [9]，可直接在高溫高壓下把石墨轉換成鑽石的技術。利用爆炸瞬間所產生的高溫度($\sim 1000^{\circ}\text{C}$)，其壓力高達 300 ~ 400 kbar，如圖 2.3 所示。炸藥引爆的壓力極大，碳原子在此時會瞬間熔解，並且快速凝固形成較穩定的鑽石相，由於壓力快速降至大氣壓，而溫度下降較慢的原因，此時形成的鑽石所處環境是屬於石墨為穩定相的區域，如圖 2.3 所示，微粒鑽石因為高溫低壓的環境下又變回石墨。為了防止石墨化，在震波法中，須把散熱物質如銅粉等混入石墨原料中，在壓力消失時，溫度也可藉由導熱較快的物質將熱迅速導離，使新生成的鑽石不至於迅速轉變回石墨。

以上不管是使用高溫高壓還是震波法所製造出來的鑽石，由於尺寸較小，應用方面大都侷限於磨耗以及切削材料。在鑽石晶體成長方面，高溫高壓鑽石仍是理想的單晶基材，本研究是以高溫高壓法中分類為 Type Ib 的單晶鑽石作為基板。圖 2.8 為鑽石的分類及其性質比較 [10]。

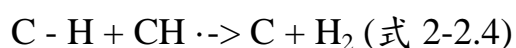
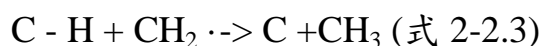
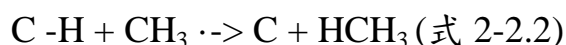
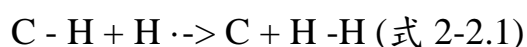
TYPES		TYPE I			TYPE II	
		I _a	I _b		II _a	II _b
ABUNDANCE IN NATURAL DIAMOND		-98%	<0.1%		1~2%	<0.1%
SYNTHETIC DIAMOND		NOT SYNTHESIZED	SYNTHETIC POWDER	SYNTHETIC SINGLE CRYSTAL	SYNTHETIC SINGLE CRYSTAL	SYNTHETIC SINGLE CRYSTAL
IMPURITIES	NITROGEN (PPM)	~2x10 ³	10 ² ~10 ³	1~10 ²	~1 HIGH PURITY	~1 PLATELET FORM
		PLATELET FORM	DISPERSED			
	OTHERS (PPM)	-	SOLVENT METALS 10 ³ ~10 ⁵	-	-	BORON ~100
COLORS		CLEAR- YELLOW	GREEN- BROWN	YELLOW	COLORLESS	BLUE
ELECTRIC RESISTIVITY (Ω · Cm)		10 ⁴ ~10 ¹⁶		10 ¹⁶	10 ¹⁶	10~10 ⁴
		INSULATOR			-	SEMICONDUCTOR P TYPE
THERMAL CONDUCTIVITY (W/m ² K)		800	800~1,600	2,000	2,000	-

圖 2.8 鑽石的分類及其性質比較[10]。

2.2.4 化學氣相沉積法

由圖 2.3 所示，別於前節提到的高壓製程的單晶鑽石，化學氣相沉積是屬於低壓製程，圖 2.9 為一般鑽石利用化學氣相沉積法成長之示意圖。圖中氣氛是以氫氣與甲烷的混合氣體為反應氣體，透過熱裂解或是電漿反應將氣氛中的甲烷與氫氣解離成高活性碳氫基以及氫原子，隨後這些粒子附著在基材表面進行一連串的吸附、遷移、熱脫附、鍵結以及蝕刻，隨後進行成核與成長 [11]。第一位利用氣相沉積合成鑽石的科學家是利用熱裂解法來進行，在 1960 年由 Eversole [12] 開發出來，他以鑽石顆粒當鑽石成長的基板，通入碳氫氣氛進行熱裂

解與成長，如圖 2.10 所示，由於在鑽石成長過程中石墨會伴隨著出現，所以必須二次通入氫氣來去除石墨，此方法的缺點為需要分不同的階段來進行製程且成長速率只有 1 nm/hr。在 1970 年，Angus 教授認為在成長過程中若有氫原子一起參與反應便能改善沉積狀況以及成長速度，隨後日本科學家更利用熱燈絲法證實 Angus 所提出的概念，如圖 2.11 所示 [13]，將熱燈絲置於真空中，通入製程所需之氣體，氣體會於熱燈絲附近產生的輻射熱進行分解，分解之氣體形成離子氣體或電漿，無論離子氣體或電漿都帶有電性，故極易沉積於基板上，此外通入甲烷與氫氣於真空中，經熱燈絲分解成碳氫活性基以及氫原子…等即可成長鑽石膜，利用此方法成長鑽石其成長速率會提升至 1 μm/hr，且石墨相會被大幅抑制，之後氫原子導入鑽石膜成長的概念被利用在熱燈絲法或是後來的微波電漿沉積法中。氫原子在解離氣體時所扮演的角色如下列所示 [14]:



由以上反應式可得知氫原子可讓碳原子在沉積之前保持 sp^3 結構，

一連串的脫氫反應會造成鑽石成長面上出現未鍵結的位置，若氫原子填入此鍵結位置時，則仍維持鑽石結構，只有在甲烷基填入此未鍵結位置時才會繼續成長，因此氫原子在鑽石的薄膜成長中扮演相當重要的角色。

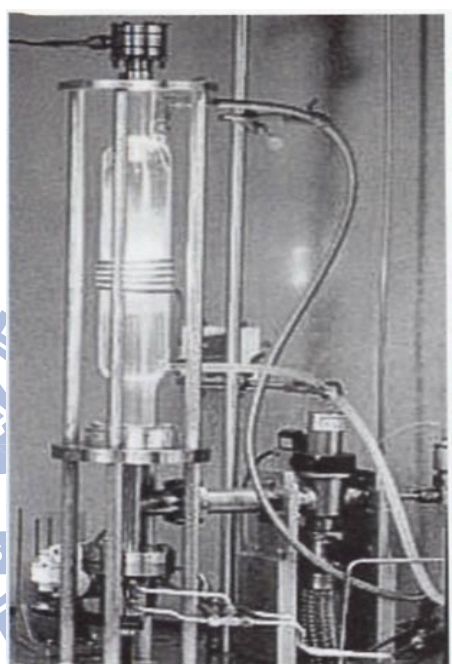
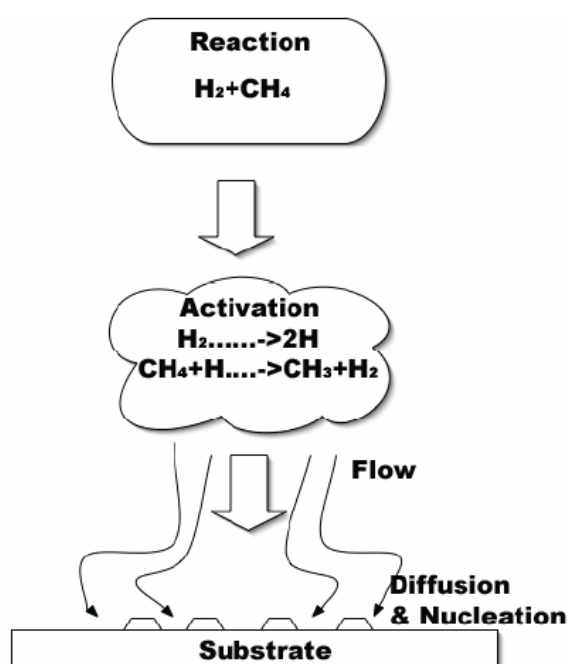


圖 2.9 低壓化學氣相沉積圖 [11]。 圖 2.11 熱燈絲法示意圖 [13]。

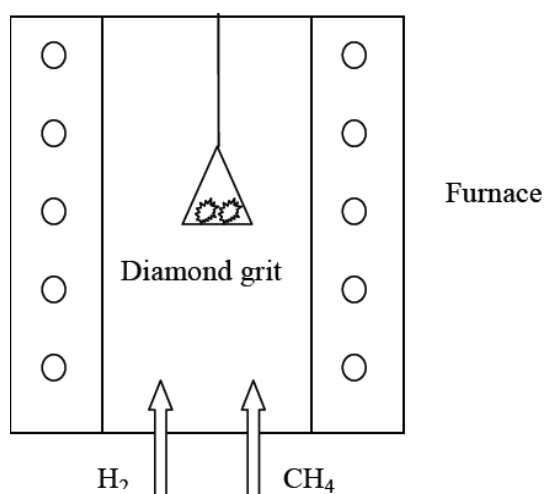


圖 2.10 熱裂解法成長鑽石示意圖 [14]。

2.2.5 微波電漿化學氣相沉積法

由於低壓氣相沉積法種類繁多，在鑽石膜沉積大致上有下列幾個共通點：

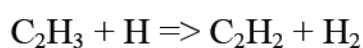
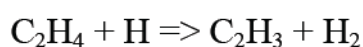
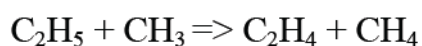
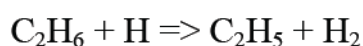
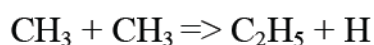
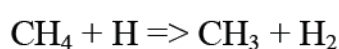
- (1) 氣相物種必須具有活性。
- (2) 氣相物種必須包含各種碳氫物種。
- (3) 沉積高品質鑽石膜必須有抑制 sp^2 的物種，例如氫、氧。

由於本研究所使用的是微波電漿化學氣相沉積法(簡稱 MPCVD)，利用 2.45 GHz 的微波作為電漿激發源，由於高頻電磁場對電子進行加速，加速後的電子對中性原子或是分子進行來回碰撞，氣體分子獲得足夠的能量進一步解離或游離形成電漿態。最初微波電漿的構造是以石英管當作腔體，管外包覆金屬罩，透過方形金屬波導管將磁控管內產生之微波導入到石英管內，調整基座高度使微波形成駐波，並讓試片上方的微波相位振幅達到最大，進而點起電漿，如圖 2.12 [15]。由於在成長鑽石中，大量的氫原子會蝕刻石英管壁並產生 SiO 的蒸氣會污染鑽石的成長過程。隨後美國 ASTeX 公司發展出不鏽鋼型的 MPCVD 腔體，並利用圓形金屬天線將導波管的微波導入腔體。本研究即是使用 ASTeX 公司所生產的不鏽鋼腔體的 MPCVD 系統。

要掌握鑽石成長機制，必須先了解電漿內部的物種，一般而言，在電漿中，電子跟物種的碰撞作用，可以簡單分為電子跟中性物種碰

撞及電子跟離子碰撞。一般進行微波電漿製程時的氣氛壓力大約落在 10~100 torr 之間，這個壓力區間大都是以中性物種的碰撞為主，被游離的離子數量非常的少，所以在成長鑽石的過程中這些中性物種的交互作用及扮演重要的角色。在成長鑽石的過程中，大部分反應如下：

[16]



綜合目前鑽石合成的方法，可以發現 CH_3 透過甲烷分子與氫原子間的碰撞時，氫原子帶走甲烷分子中的一個氫原子而產生，碳氫物種則在一連串交互碰撞而產生。發展至今，MPCVD 的特色在於可以允許長時間的沉積，同時可以得到穩定且再現性佳的高品質鑽石膜，也是最常用來成長單晶鑽石(同質磊晶)的 CVD 方法。表 2.2 為各種成長鑽石膜方法之特性比較 [17]，表 2.3 為單晶鑽石與 CVD 鑽石比較 [18]。

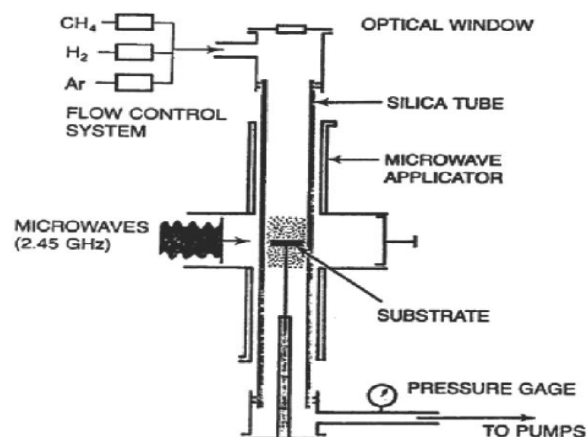


圖 2.12 NIRIM 發表的微波電漿化學沉積系統 [15]。

表 2.2 成長鑽石膜方法之特性比較 [17]。

Method	Rate ($\mu\text{m h}^{-1}$)	Area (cm^2)	Quality* (Raman)	Substrate material	Advantage
Hot-filament	0.3 - 40	100 - 2000	+++	Si, Mo, silica, Al_2O_3 , etc.	Simple, large area
Microwave (0.9 - 2.45GHz)	1(low P) 30(high P)	40 - 700	+++	Si, Mo, silica, WC, etc.	Quality, area, stability
Microwave (ECR 2.45 GHz)	0.1	< 40	-/+	Si	Area, low P

表 2.3 單晶鑽石與 CVD 鑽石比較 [18-19]。

	CVD 鑽石	單晶鑽石
密度(g/cm ³)	2.8-3.51	3.515
Thermal conductivity at 25°C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	2100	2200
Thermal expansion coefficient at 25-200 °C (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	~2.0	0.8-1.2
Electrical resistivity (Ωcm)	10 ¹² -10 ¹⁶	10 ¹⁶
Dielectric constant at 45 MHz to 20 GHz	5.6	5.7
Electron mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1350-1500	2200
Hole mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	480	1600
Young's modulus (GPa)	820-900	910-1250
Vickers hardness (GPa)	50-100	57-104
Index of refraction at 10μm	2.34-2.42	2.40

2.3 CVD 鑽石的成核與成長理論

一般而言，在 CVD 鑽石形成過程中，鑽石先在基板上成核，然後在基板上持續成長為鑽石膜。當碳氫氣體通入腔體內經由一連串的高溫或電漿作用，解離出碳氫活性基，這些活性基會在氣相(同質成核)或是基板(異質成核)堆疊成原子團，當原子團大小到達臨界值，即會穩定存在且繼續成長。

2.3.1 同質成核與異質成核

同質成核(Homogeneous nucleation)，在微波電漿反應過程中主要是以中性物質為主，碳氫氣相間的交互作用是否會有鑽石成核一直是早期科學家想了解的，相繼由 Dejaguin 與 Fedoseev 以古典成核理論推測鑽石同質成核的可能性 [20]，日本科學家 Matsumoto 列出三種鑽石成核的前驅物 (adamantane 、 tetracyclododecane 、 hexacyclopentadecane) [21]...等，但同質成核的鑽石核種數量少，所以準確性仍有待商榷。1989 年，Frenklach 等人更直接收集到氣相中的鑽石顆粒，平均粒徑約為 50 nm 左右，如圖 2.13 所示 [22]，證實了同質成核理論。而異質成核(Heterogeneous nucleation)，意指在異質基材上包含各類型的缺陷、雜質及界面進行成核，一般而言，基材表面所吸附的原子團會開始聚集，當尺寸大於臨界尺寸($n_{critical}$)時，此原子團會穩定存在，即為核種。在鑽石成長的系統中，過飽和的氫原子會抑制石墨相的成核，並與鑽石表面之不飽和鍵結合，降低鑽石核種的表面能，使得鑽石核種得以穩定存在 [15, 23-24]。由於氣相同質成核對鑽石薄膜的影響不大，製程的反應主要是在試片的表面上，在異質成核上則需考慮基材表面狀況，溫度，氣氛...等 [25]。

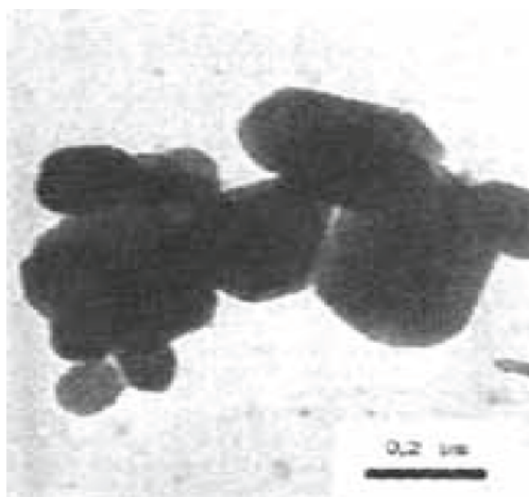


圖 2.13 鑽石核種 [22]。

2.3.2 成長高方向性之鑽石

成長具有方向性的鑽石需考慮其成長條件，由於鑽石的成長環境是屬於過飽和氫原子的環境下，氫原子則屬於高反應性物種，所以大部分合成後的鑽石表面皆以氫原子作為終端基，降低鑽石表面能，藉以穩定鑽石的結構，反之，若要繼續成長勢必需利用氣氛中的氫原子與此終端基反應並將吸附在鑽石表面的氫氣萃取出來，使鑽石產生表面高活性斷鍵，與此斷鍵繼續向上結合碳氫鍵繼續成長，氣氛中的碳氫濃度、製程溫度與工作壓力皆扮演製程中的重要角色。在一般晶體成長的過程中，成長快的晶面會消失，成長慢的晶面會保留下來，如圖 2.14 所示 [25]，在鑽石晶粒成長模型中，(110)面的成長速度最快，所以大都以低指數(100)或(111)面呈現，在鑽石晶面之呈現大都以(111)以及(100)相對成長速率來決定，Wild 等人根據鑽石在不同面方向成

長速率的比值，定義出鑽石成長方向參數 α ， $\alpha = \sqrt{3} v_{100} / v_{111}$ ， v_{100} 及 v_{111} 分別代表鑽石在{100}和{111}面的成長速率。 α 值與鑽石形貌的對照可參考圖 2.15 [26]，當 v_{111} 成長速度快時， α 小，晶面以{100}面為主，當 v_{100} 成長速度快，晶面則是以{111}面為主。鑽石的成長溫度與甲烷濃度會決定鑽石晶面的生長速率。由圖 2.16 所示 [27-28]，可知欲成長(111) 的鑽石膜必須要在低甲烷濃度且高基板溫度的條件下進行成長。

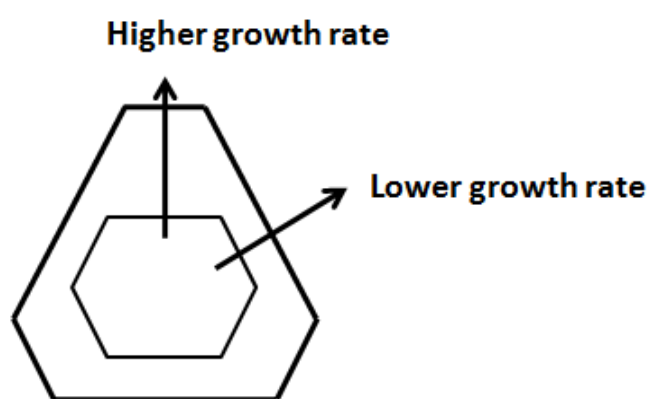


圖 2.14 鑽石晶面成長示意圖，長得較快的晶面消失，長得較慢的晶面保留 [25]。

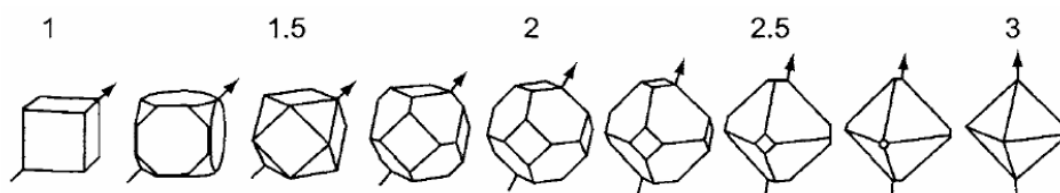


圖 2.15 晶體形狀與 α 係數的相關性，箭頭方向為成長速度最快的方向 [26]。

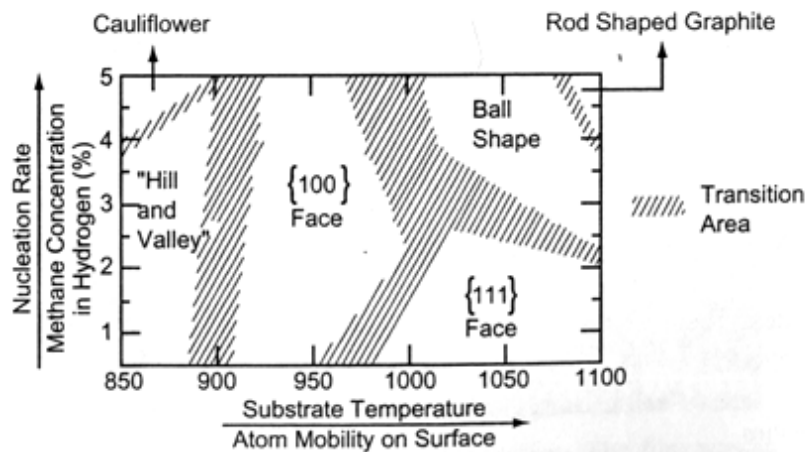


圖 2.16 甲烷濃度與基板溫度對應之鑽石形貌圖 [27-29]。

2.4 CVD 鑽石磊晶的方法及問題

2.4.1 磊晶鑽石膜

薄膜成長方向與基板有特定方位關係之排列則稱為磊晶，在鑽石成長方面，鑽石基材上進行沉積稱為同質磊晶(Homoepitaxy)，同質磊晶的特色由下列所示：(1)適合用來研究晶體的成長方向；(2)可以利用不同的顯微技術來觀察其表面形貌；(3)特定方向的成長缺陷可以當作成長過程中的指標；(4)具有較大的磊晶區域，以利物理性質之量測；(5)可以控制成長方向，以利於建構成長模型 [30]。而在非鑽石基材成長則稱為異質磊晶(Heteroepitaxy)，例如在矽晶圓 [31]或是白金基材 [32]上成長鑽石膜，增加異質基材上的鑽石成核密度、薄膜品質與平整度為研究首要目標。異質基板被鑽石膜覆蓋以後，接下來就是鑽石同質磊晶的課題，本研究主要在<111>方向進行同質磊晶，

之後的討論會以同質磊晶鑽石膜為主要內容。

2.4.2 同質磊晶鑽石膜

Chu 等人利用 HFCVD 分別在單晶鑽石(100)、(111)及(110)三個晶面上進行單晶鑽石膜之成長，(110)基板在成長初期極為粗糙，而(100)及(111)則較為平整 [33]。Hartman 等人 [34]在研究 $\langle 110 \rangle$ 成長方向上指出，(110)面是由許多(111)與(11-1)所組成的微晶面，認為 $\{110\}$ 平面族是由兩個 $\{111\}$ 面所組成的，如圖 2.17 所示，此外 Machado 等人 [35]進一步利用 X-ray topography 技術得到兩者之間的方向關係 $\langle 11-1 \rangle + \langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ ，確認 $\{110\}$ 平面族的方位關係。相較於(100)面，(111)面則擁有較高的疊差密度與較多的雜質，例如氫、氮等原子，且(111)面的結晶性高，在成長高品質膜方面較(100)面困難，由於摻雜磷的 N-type 鑽石只能在(111)面的鑽石上進行 [36~39]，故許多研究會著重在(111)單晶鑽石成長。Badzian 等人 [34]更指出在(111)鑽石成長過程中其晶格常數(lattice constant)會隨著成長時間而增加，使得鑽石膜的排列較為混亂，其缺陷密度也會隨著增加並開始慢慢聚集，在成長至微米厚度之後會難以維持磊晶進而演變成多晶鑽石膜。在缺陷方面，由 Wang 等人 [40]的研究中指出 CVD 鑽石薄膜會有雙晶等缺陷存在於 $\{111\}$ 晶面的邊緣下，反觀 $\{100\}$ 晶面之下的區域，缺陷就

非常少，如圖 2.18(A-B)所示，另外在{111}晶面下的雙晶並不會跟鑽石表面{111}表面邊緣平行，而是跟其他{111}平面族平行，如圖 2.18(B)所示。根據比例尺，這些雙晶層之間的間距約為數十奈米且密度較高。Kasu 等人 [39]在單晶鑽石(111)面上成長鑽石膜，亦發現雙晶缺陷是與(11-1)平行而非(111)，如圖 2.19(A)所示，他們認為這是製程中存在的一些雜質而導致雙晶的生成，如圖 2.19(B)所示。要成長高品質(111)薄膜前必須先了解缺陷發生的原因以及影響，Kasu 等人對製程溫度為 660°、770° 以及 HPHT 單晶鑽石的(111) 面進行分析，如圖 2.20(A-C)所示，疊差密度分別為 1×10^7 、 3×10^7 以及 $7 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ，隨後進行 TEM 之橫截面分析，如圖 2.21 所示，箭頭處為 CVD 鑽石薄膜與 HPHT 鑽石界面，圓圈處標示出的疊差主要是產生在 CVD 鑽石膜上，且差排起源至 HPHT 鑽石表面，並非由基板本身延伸出來，Kasu 根據此結果判斷圖 2.20(C)中的黑點並非疊差，而是在 SEM 下導電較差的雜質，這些在鑽石表面上的雜質促使成長過程中缺陷的產生，Isoya 與 Twitchen 亦指出 HPHT 鑽石本身具有過渡金屬雜質 [41][42]且碳不會與此過渡金屬產生鍵結，造成碳原子在(11-1)面上旋轉 180°，導致晶格排列錯位，如圖 2.19(B-C)所示 [39]，而這些雜質會使後來成長出來的鑽石膜產生雙晶及晶界，且成長溫度越高其疊差密度會越大。

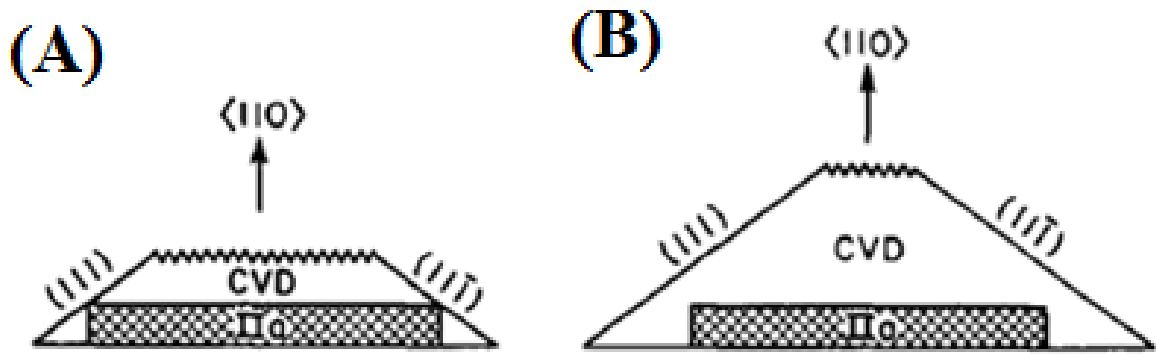


圖 2.17 $\langle 110 \rangle$ 方向成長示意圖 (A) 厚度 0.3mm (B) 厚度 1.2mm

[34]。

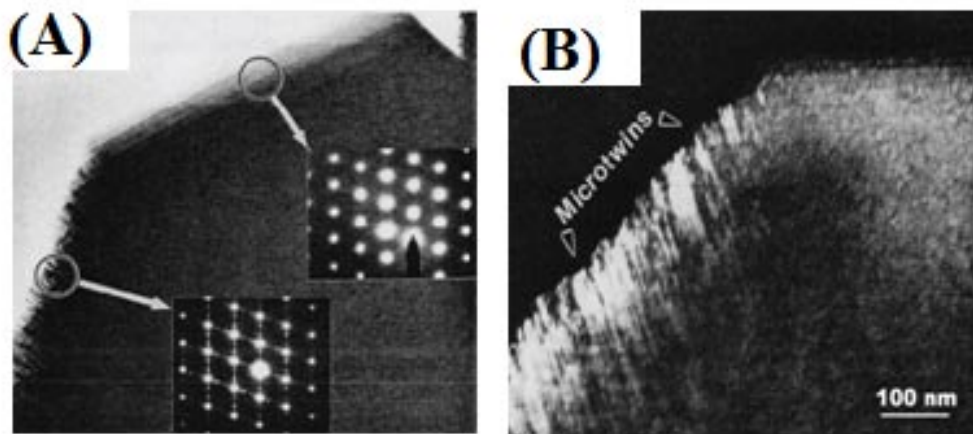
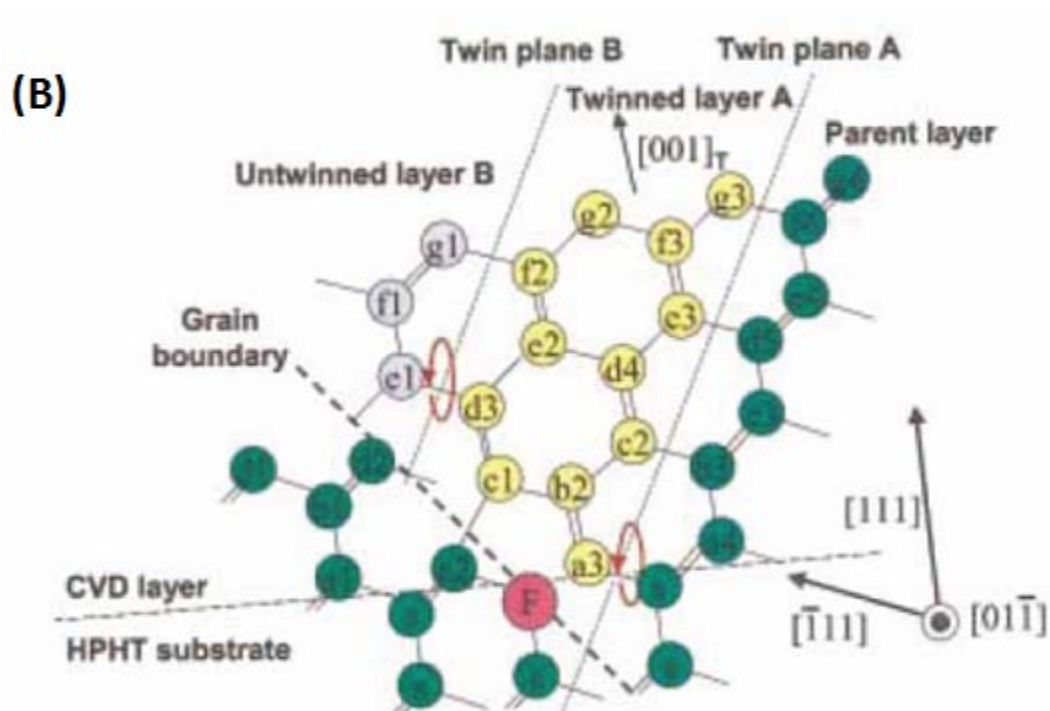
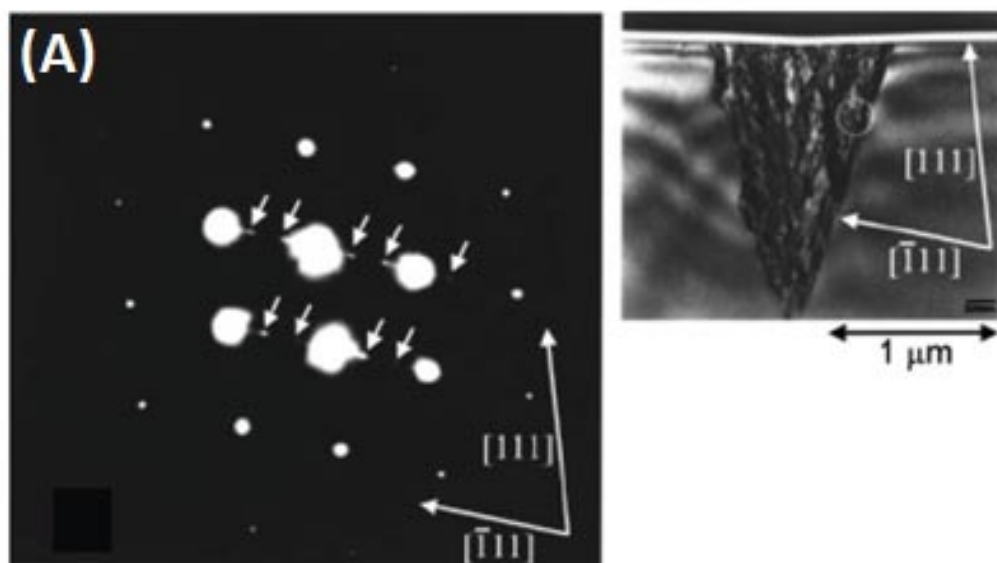


圖 2.18 Wang 等人分別從鑽石晶粒 $\{100\}$ 晶面以及 $\{111\}$ 晶面邊緣之選區繞射圖，發現(a) $\{111\}$ 晶面邊緣有雙晶繞射點伴隨著 $[110]$ 晶軸的繞射出現。(b)暗視野觀察，發現許多雙晶在 $\{111\}$ 表面之下且與原來 $\{111\}$ 表面不平行 [40]。



(C)

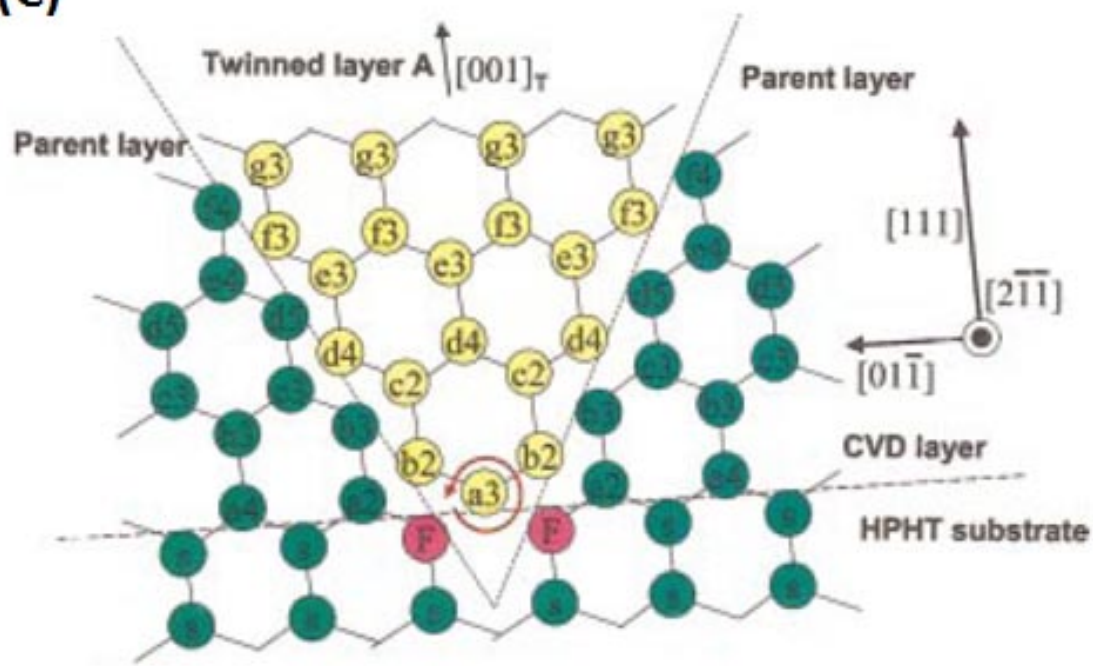


圖 2.19 (A) Kasu 等人在鑽石基材上進行同質磊晶成長，發現成長出來的雙晶並不與原先 $\{111\}$ 晶面平行，且在 $[11-1]$ 出現拖曳的繞射點 (B)由 zone $[01-1]$ 描繪雙晶的形成，以及晶界的產生 (C)由 zone $[2-1-1]$ 描繪 $a_3-b_2-c_2-d_4-c_3$ 雙晶面的排列情形。F 為雜質， a_3 為沉積的碳 [39]。

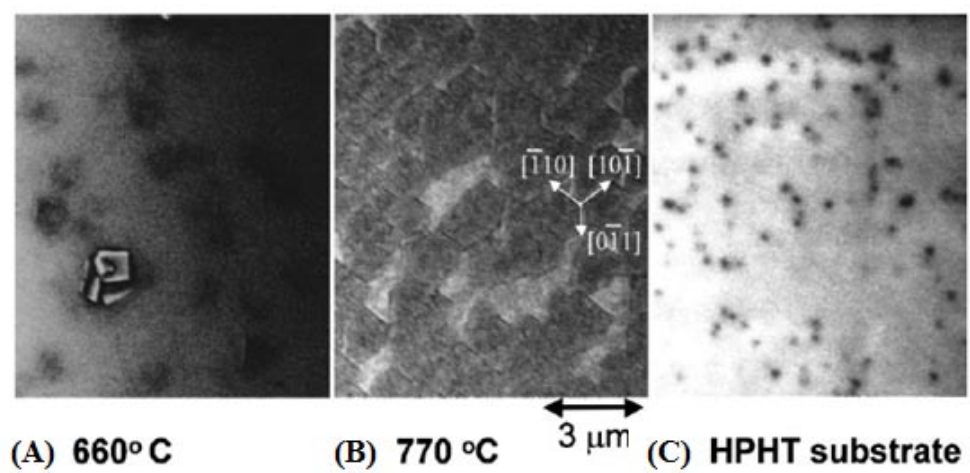


圖 2.20 使用 1% 甲烷濃度並在不同製程溫度下成長(a) 660 度， (b) 770 度， (c)製程前之基材表面 [39]。

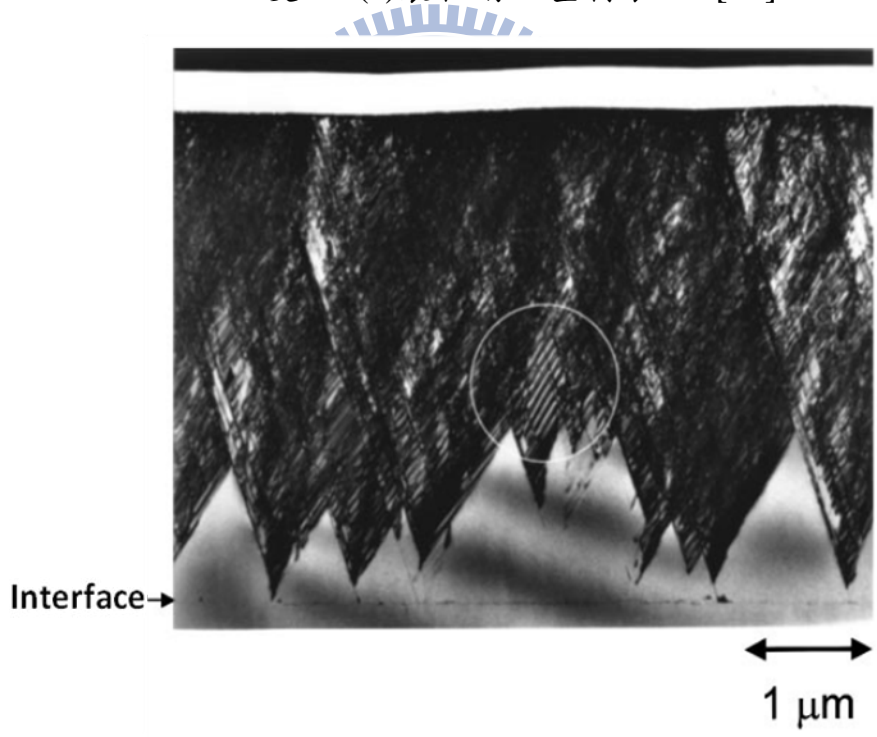


圖 2.21 (111)磊晶鑽石膜之橫截面 TEM 觀察圖，箭頭處為基材與 CVD 鑽石膜交界處，圓圈內為 CVD 鑽石膜出現的疊差情形，差排起源至界面處 [39]。

2.4.3 鑽石同質磊晶的成長

由 2.3.5 節可知在微波電漿化學系統中，氣氛的中性物種交互碰撞產生 CH_3 游離分子(radical molecules)， CH_3 游離分子進行化學吸附在鑽石基材上的活性位(active site)稱為鑽石膜的成長，由於碳為週期表裡的 IV A 族，碳原子連結四個鍵結後為穩定態，在成長鑽石的環境中(低濃度甲烷)其中一鍵結大都為碳氫鍵，故將 CH_3 游離分子與鑽石基材間的鍵結分為三種情形：(1)碳原子與鑽石基板只有一個鍵結，為表面位置(surface site)化學吸附；(2)碳原子與基板有兩個鍵結，為轉折位置(kink site)化學吸附；(3)與基板三個鍵結，極為碳的穩定態，成為鑽石基板的一部分，即鑽石成長。 CH_3 分子在鑽石之(111)、(110)及(100)面與基板進行吸附的情形，由圖 2.22(A)，在(111)面基板上各個碳原子皆有機會與 CH_3 分子(斜線部份)進行化學吸附；由圖 2.22 (B)， CH_3 分子在(110)面上形成的階梯(step)有兩個碳原子可以形成鍵結；圖 2.22(C)，在(100)基板上亦有兩種碳原子可以吸附。進行成核部份如圖 2.23(A)，在(111)面上至少需要三個碳原子才能進行成核；圖 2.23(B)，在(110)上成長需要兩個碳原子[13]；在(100)面上僅需要一個碳原子即可進行成核成長[43]，圖 2.23(C)，單由甲烷基的鍵結來判斷，可以推斷由於(100)面上只需要一個鍵結的碳原子即能成核，故(100)面的成長速度最快，(110)面次之，(111)面成長速率最慢，但是實際

上鑽石成長伴隨著高濃度氫氣蝕刻的影響，Cheng 等人分別對單晶鑽石(100)、(110)及(111)面進行氫電漿蝕刻，發現 40%的(100)面經過氫電漿蝕刻後會出現{111}晶面，而(110)面只有 10%的轉變，(111)面還是保持原來的晶面 [44]，可知氫電漿對(100)面的作用與蝕刻會比(110)以及(111)面大，所以在實驗的觀察下， $\langle 110 \rangle$ 為最快速的成長方向。如圖 2.24(A)，為鑽石(111)面之 step 與(110)面的結構圖，由於 step 往 [110]方向成長較快，step 的高低差隨著成長而下降，如圖 2.24(B)。

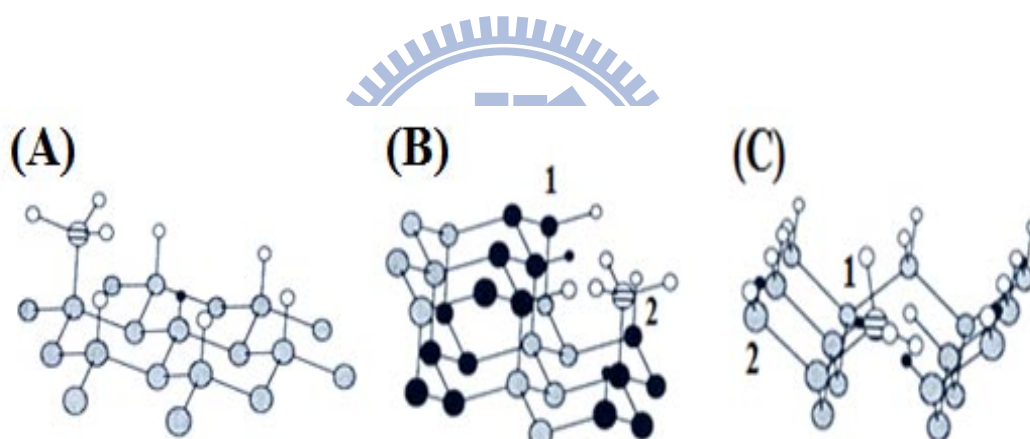


圖 2.22 CH_3 吸附在鑽石表面之情形 (A) 鑽石(111)面，(B)鑽石(110)面，(C)鑽石之(100)面。

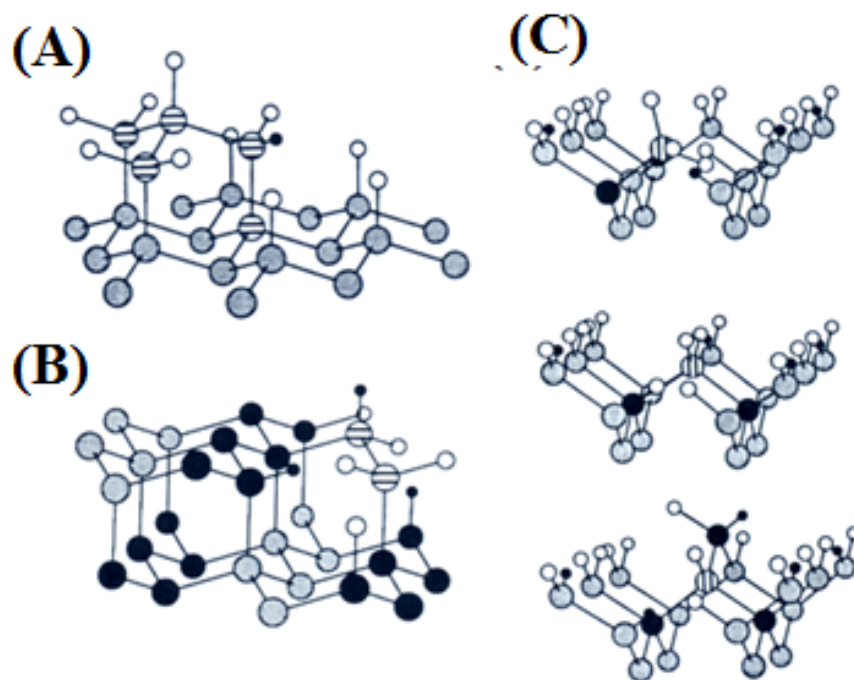


圖 2.23 鑽石各個面之成核示意圖 (A)鑽石(111)面，(B)鑽石(110)面，
(C)鑽石之(100)面。

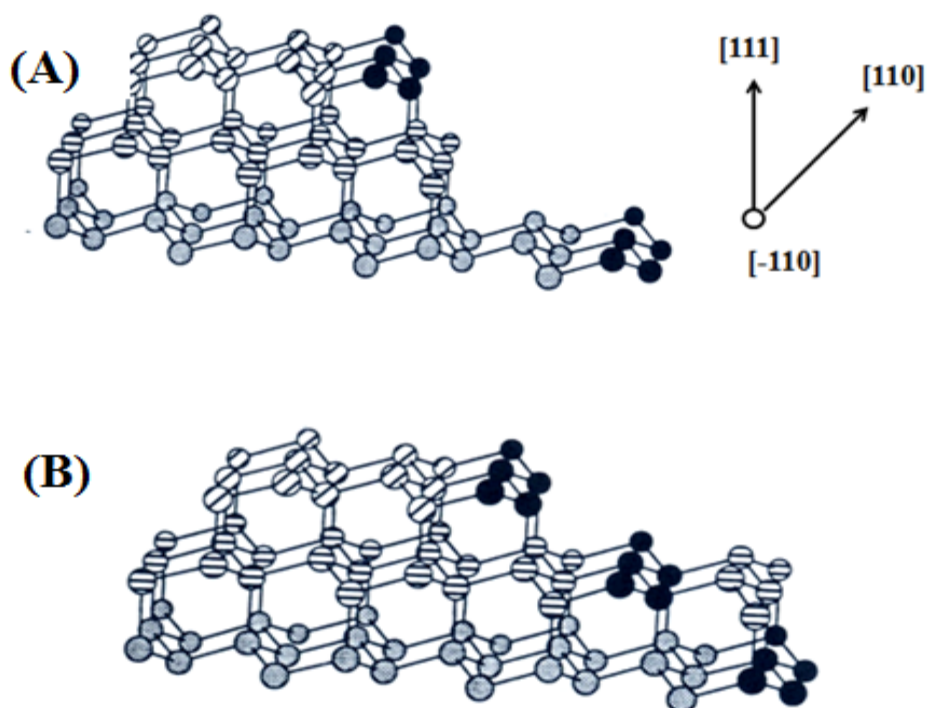


圖 2.24 鑽石(111)面上之 step 成長 (A)未成長前，(B) step 以[110]方向
成長。

2.4.4 鑽石膜的側向成長

Tokuda 等人利用低甲烷濃度(0.0025%)下，在(111)單晶鑽石基板成長出高低差為奈米級的鑽石膜，他們指出由於低濃度的甲烷可以在(111)單晶鑽石基板上存在的 step，如圖 2.25(A)進行側向成長，進而降低鑽石膜的高低差，圖 2.25(C-1)，然而將甲烷濃度提升至 0.05%時則會造成 2D 成核(2D, nucleation)，如圖 2.25(B)，形成三角錐(hillock)的島狀鑽石，如圖 2.25(C-2) [45-46]。圖 2.25(D)可知島狀鑽石具有 $\langle -1-12 \rangle$ 方向的 step，且沿著 $\langle -110 \rangle$ 延伸，Tokuda 等人計算 step 的高度，發現 step 高度為 2.1 nm 幾乎接近(111)面的平面間距 2.06nm，如圖 2.26(A)所示，之後更進一步以 $[-1-12]$ 方向建立島狀鑽石的成長模型，如圖 2.26(B)所示。Tokuda 等人推測氫原子在電漿扮演著抑制二次成核的角色，在極低甲烷濃度下才有機會成長出高低差為原子級的鑽石膜，此外亦有研究指出氫電漿具有蝕刻鑽石的行為，然而在(111)面鑽石上進行氫電漿處理可以提升薄膜的平整度 [47]。由於成長速率跟甲烷濃度有正比關係，利用極低濃度的甲烷氣體成長鑽石，成長速率較為緩慢，在 Tokuda 等人研究中，鑽石膜成長速率僅為 80 nm/hr，如何得到成長速率快且高品質及平整度佳的鑽石膜仍是一個課題。

在工程應用上，側向成長方面已有相關研究，在氮化鎵的製程上利用 SiO₂ 當作 mask 進行側向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth, ELO)，

並成長出粗糙度約為 5 nm 的氮化鎵磊晶薄膜 [48]，亦有研究指出 SiO_2 、 Si_xN_y 具有阻擋穿透式差排(threading dislocation, TD)的功用，如圖 2.27(A)所示 [49]，利用此特性，有相關研究利用雙層 Si_xN_y mask 增進氮化鎵的薄膜品質，並發現利用雙層 mask 可抑制氮化鎵薄膜成長至特定厚度後所發生的脆裂行為，如圖 2.27(B)所示 [50]，在磊晶過程中利用 mask 的技術不僅可以增加薄膜平整性亦能提升薄膜品質。

在鑽石(100)面上已有研究是利用銨當作 mask 進行 ELO 成長，並探討鑽石利用 ELO 成長的情形，以及鑽石膜的受力行為，如圖 2.28 所示 [51]，在銨顆粒之間側向成長的鑽石膜品質與基板一致，在銨顆粒上之鑽石薄膜品質較差且受到張應力。直至今日，在(111)單晶鑽石成長上並無任何研究利用 ELO 的方式進行磊晶鑽石膜。

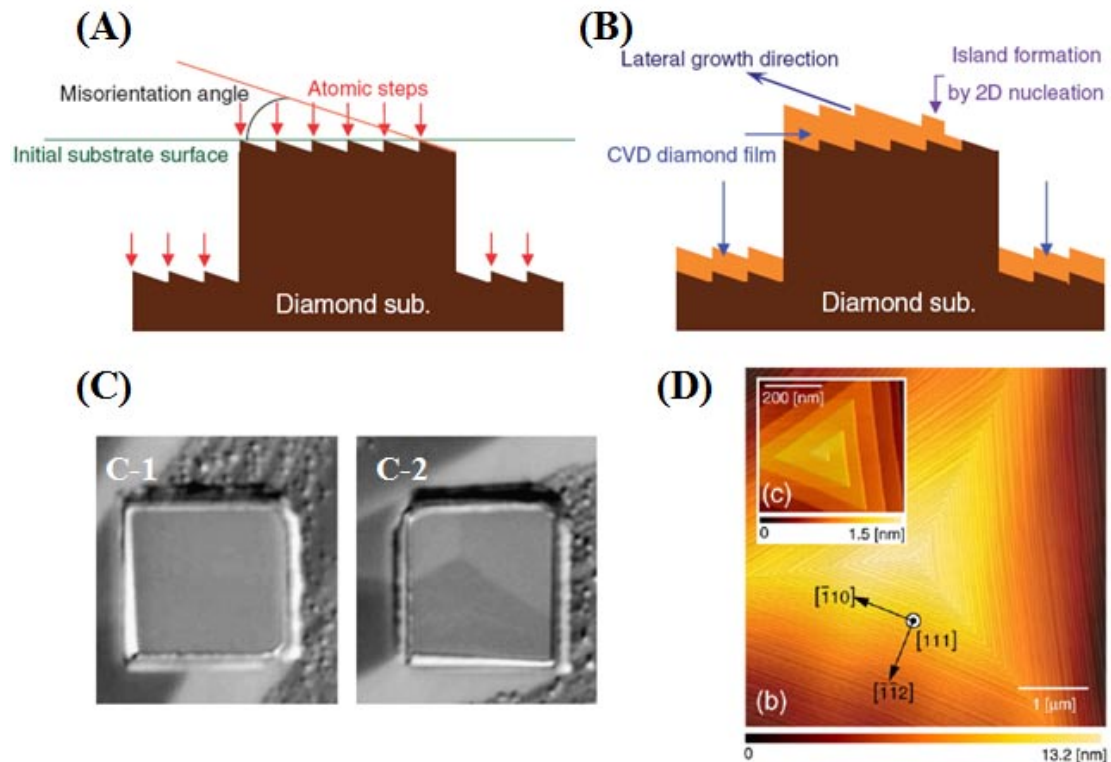


圖 2.25 Tokuda 等人利用低濃度甲烷在(111)單晶鑽石上進行側向成長 (A)為製程之單晶鑽石基板，存在 step，(B)進行側向成長後，出現 2D 成核，(C)左圖是以 0.0025% 甲烷成長出平整的鑽石膜，又圖為 0.05% 甲烷成長出的島狀鑽石，(D)島狀鑽石之 AFM 圖，具有 $\{-1-12\}$ 面的 step，往 $\langle -110 \rangle$ 方向延伸 [45-46]。

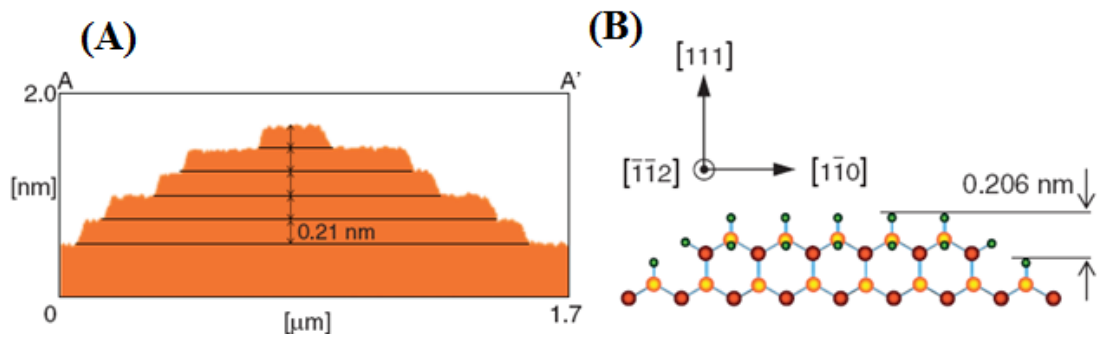


圖 2.26 以 $[-1-12]$ 方向為島狀鑽石示意圖 (A) 島狀鑽石之 AFM 橫截面示意圖，(B)以 $[-1-12]$ 方向建立島狀鑽石成長模型。

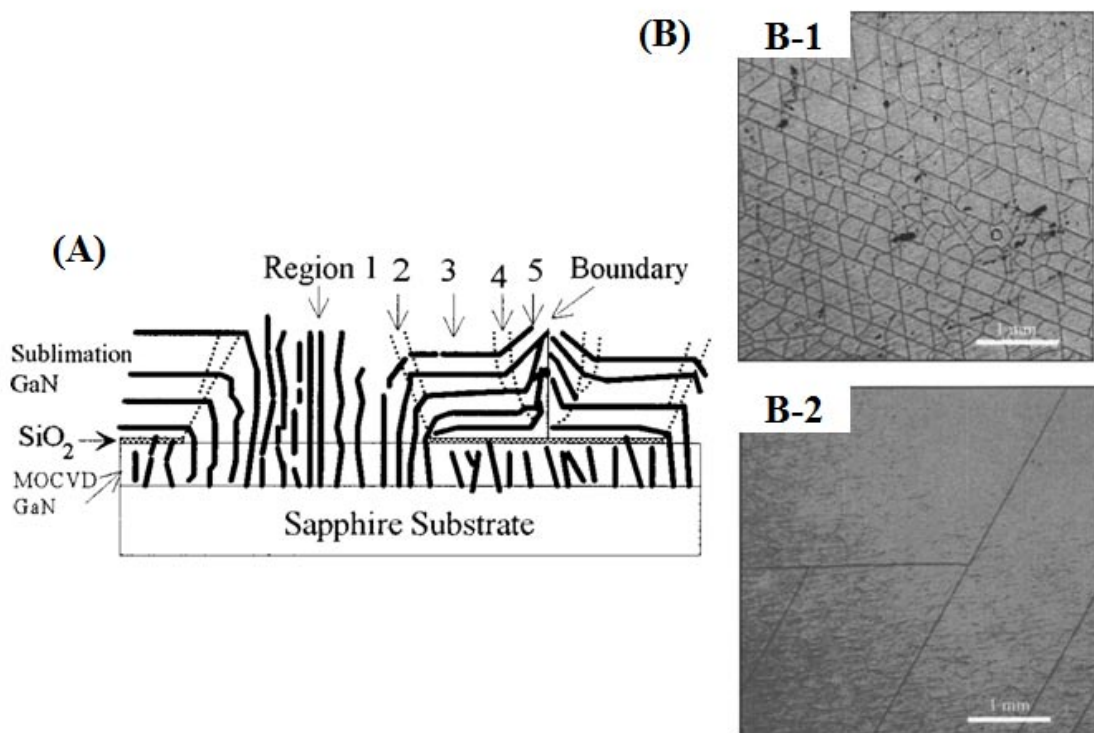


圖 2.27 以 SiO_2 為 mask 成長氮化鎵磊晶膜 (A) SiO_2 mask 阻擋 TD 之示意圖，(B)比較無 mask 與雙層 mask 成長氮化鎵製特定厚度後之裂痕情形。

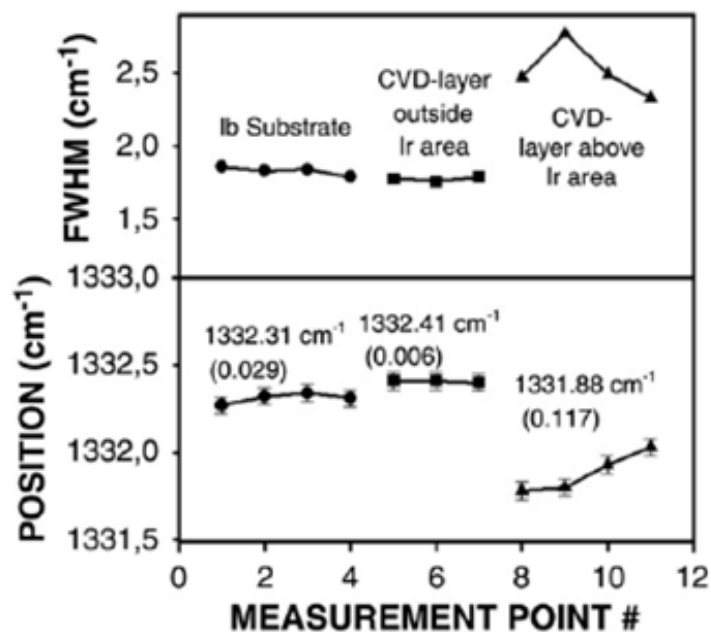


圖 2.28 以鈱為 mask 在(100)單晶鑽石進行 ELO 之拉曼比較圖。

2.4.5 (111)面同質磊晶鑽石膜的脆裂

在同質磊晶鑽石膜的製程中要如何降低雜質污染來提高鑽石膜品質一直是 CVD 製程的課題，尤其在幾乎純氫氣環境中進行成長的鑽石膜，氫原子的擴散是首要了解的問題，Sakaguchi [37]等人利用二次離子質譜儀(SIMS)分別對(111)和(100)之 CVD 鑽石膜進行氫原子的縱深分析，圖 2.29 為分別對不同製程溫度的磊晶膜進行縱深分析。圖 2.30(A)為鑽石膜在(100)面上之成長，氫原子的濃度與基材都位於同一個級數，表示鑽石膜在(100)面上的成長並沒有氫原子擴散的影響。與圖 2.30(B)相比，相較於基材的氫原子濃度，(111)面的氫原子濃度隨著製程溫度的上升會使得氫原子濃度提高約兩個級數，表示氫

原子影響(111)面較大。除了氫原子扮演著雜質的角色，更有研究指出(111)面的成長較(100)面容易產生雜質，這些雜質如氮原子、碳原子、石墨 [52]甚至是矽原子(藉由熱燈絲法製程中由石英管擴散出來的矽氧鍵結)，如圖 2.31 所示 [53]。經由研究發現，由於這些鑽石膜內的雜質會造成內部應力的產生，而當內部應力累積至一定的程度時(成長厚度約 $3.5\mu\text{m}$ [33][54])應力會釋放並產生裂痕，如圖 2.32 所示 [55]，此現象限制了(111)鑽石磊晶膜在電子元件上的應用。磷的摻雜可以在{111}鑽石膜進行 [36]，Mermoux [56]等人利用拉曼分析比較摻雜前後的圖譜，如圖 2.33 所示，Mermoux 比較兩個經過磷摻雜後的鑽石膜(圖 2.33(c)、(e))及未經摻雜的鑽石膜(圖 2.33(b))，三者皆在 1326 cm^{-1} 、 1329 cm^{-1} 出現峰值，Mermoux 認為這並不是磷摻雜的影響而是成長過程中的缺陷所造成，只要鑽石成長至特定厚度，在位於拉曼鑽石主峰 1332 cm^{-1} 皆會在低頻率的波段出現第二峰值。為了了解裂痕出現的現象，Mermoux 等人利用拉曼縱深分析 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚的鑽石膜，利用較厚的鑽石薄膜區分出鑽石膜與鑽石基板的拉曼訊號，如圖 2.34 所示，發現隨著觀測深度增加，拉曼訊號的位移會由 -7 cm^{-1} (薄膜)至 $+5\text{ cm}^{-1}$ (基板)，此顯示薄膜受到張應力之影響而基板則受到壓應力之影響，Mermoux 等人更指出，鑽石的拉曼訊號分為位移以及分裂，當訊號只來自鑽石表面時，利用 secular equation [57]得到拉曼訊號位移與

應力的關係： $\Delta\omega=3.2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ，若訊號來自鑽石基板與膜表面，拉曼訊號分裂與應力關係分為兩項，分別為 $\Delta\omega_{\text{singlet}}=0.67\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 與 $\Delta\omega_{\text{doublet}}=2.85\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。意味著 GPa 等級之應力會導致鑽石膜的裂痕產生。

產生這些應力的可能性很多，首先可以排除由 Mermoux 研究中磷摻雜的影響，由於鑽石膜與鑽石基材的熱膨脹係數差異極小，亦可以排除成長過程中熱應力的影響。亦有研究指出此第二峰值在高品質多晶鑽石膜的晶界[58]與偏壓成核初期的鑽石晶種皆會出現[59]，且不會在(100)面的鑽石膜上觀察到此現象，表示此峰值應有對應的缺陷結構，而非鑽石態的碳或是雜質如氫、矽等元素在薄膜中造成何種缺陷(例如雙晶、疊差)，何種缺陷影響較大，何種缺陷是主要影響，仍需要藉由 TEM 來判斷。目前只知道缺陷會造成裂痕產生，降低缺陷密度就有可能防止裂痕產生。目前(111)鑽石薄膜厚度至 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 會產生裂痕，而 MPCVD 添加氧氣，則可避免裂痕產生。一般同質磊晶之(111)鑽石都是在張應力(tensile stress)狀態。

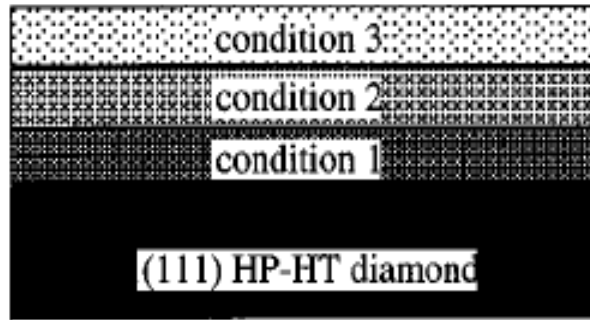


圖 2.29 不同溫度下連續磊晶(111)鑽石膜之示意圖

Condition1~3 分別為 600°C、850°C、920°C [37]。

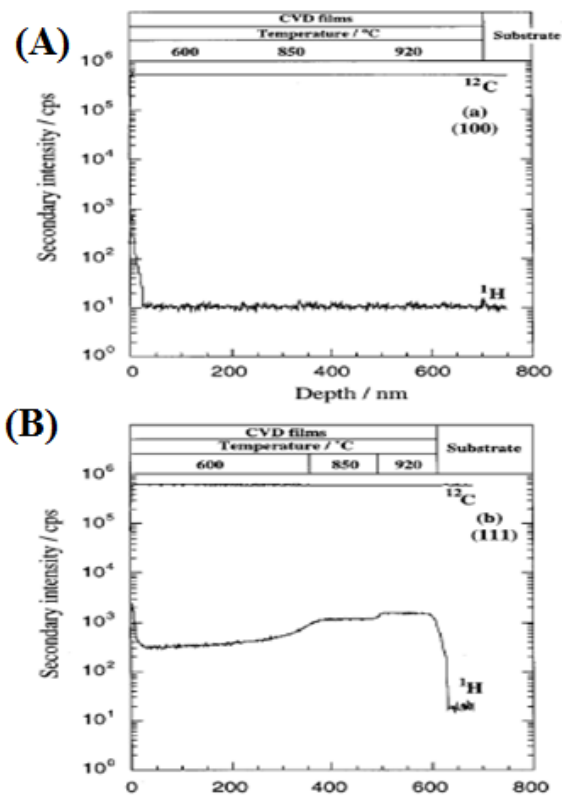


圖 2.30 分別對不同溫度連續成長之鑽石膜進行 SIMS 縱深分析 (A)

(100)面鑽石膜，(B) (111)面鑽石膜 [37]。

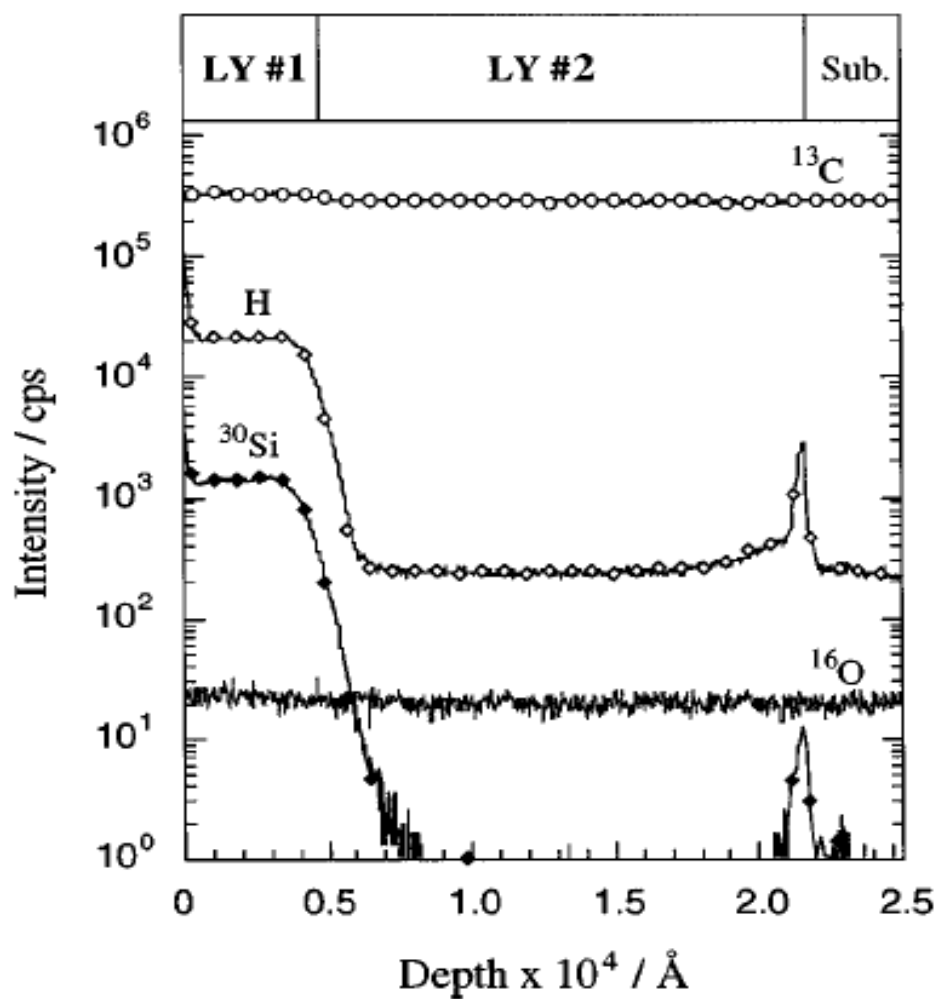


圖 2.31 利用 HFCVD 成長(111)面鑽石膜產生的矽原子污染 [53]。

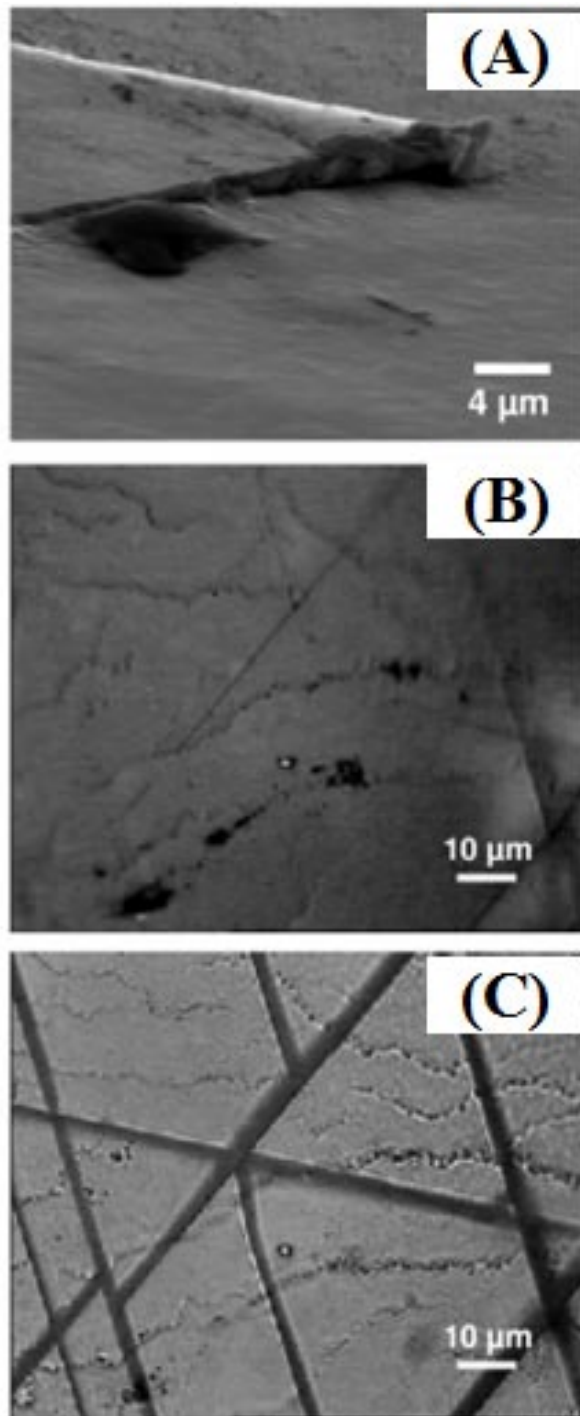


圖 2.32 (111)鑽石膜之裂痕行為 (A)掃描式電子顯微鏡截面觀察，(B) 反射式光學顯微鏡觀察，(C) 穿透式光學顯微鏡觀察 [55]。

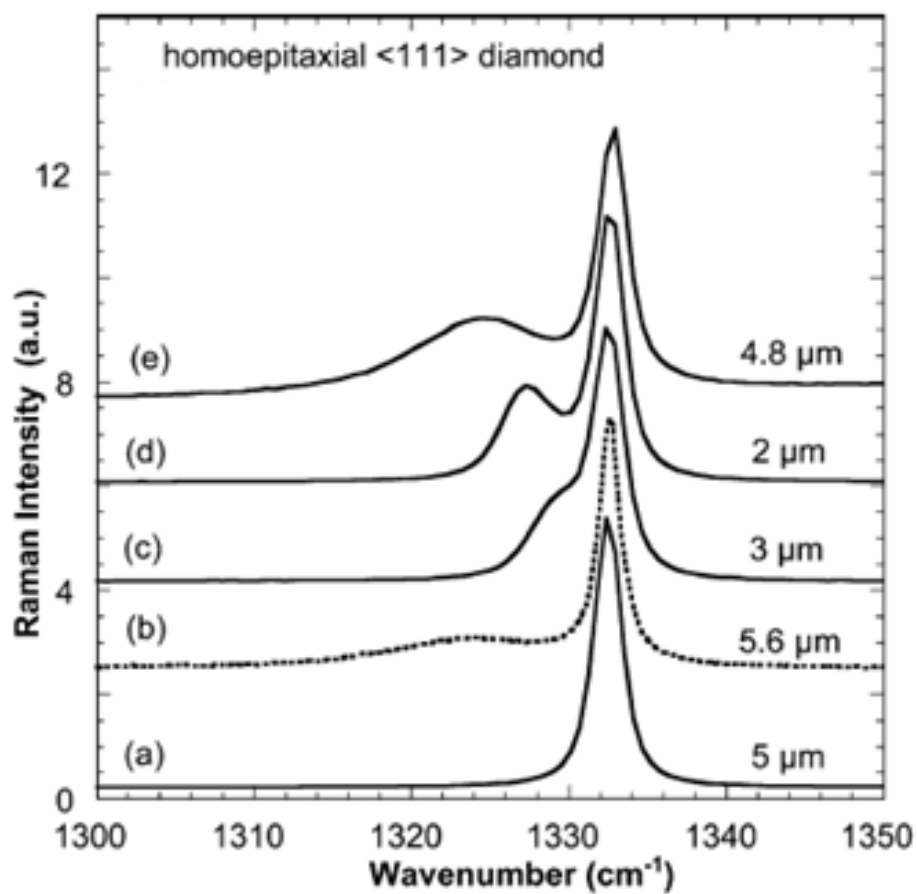


圖 2.33 Mermoux 等人利用微米拉曼對不同的試片進行觀察 (a)由 Tsukuba 所提供的最佳試片，(b) LEPES 未經摻雜的鑽石膜，(c) IMOMECE 提供經過磷摻雜鑽石膜，(d) NIMS 提供經過磷摻雜鑽石膜，(e) LEPES 經磷摻雜的鑽石膜 [56]。

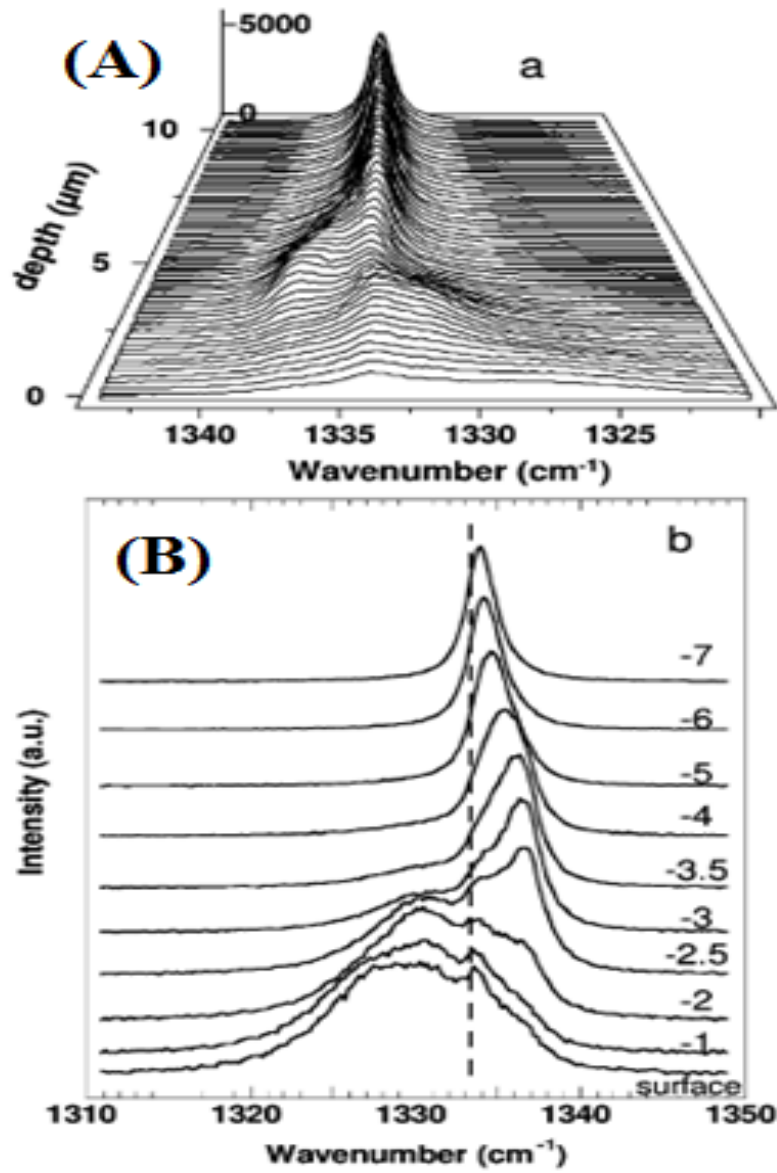


圖 2.34 拉曼縱深分析(111) CVD 鑽石膜(厚度約 $10\mu\text{m}$) (A) 二維的拉曼光譜圖，(B)一維的拉曼光譜圖 [56]。

2.4.6 MPCVD 成長(111)面之同質磊晶鑽石膜的條件

前一節提到 CVD(111)面同質磊晶所遇到的問題分為主要兩部分：

(1)成長時容易有 sp^2 相的產生及雜質會進入鑽石膜內，缺陷的出現以及鑽石膜內高應力所造成的裂痕會出現，(2) (111)面鑽石膜比(100)面容易有雜質(例如氮原子、氫原子)進入 [51][52]。Goodwin [62]提出下列式子來描述 X_{def} 缺陷數量、 $I[H]$ 擴散進入鑽石膜內之氫原子濃度、 G 成長速度以及氣氛中的 $[H]$ 氫原子濃度的關係：

$$X_{def} \approx G/[H]^2 \quad (1)$$

$$X_{def} = I[H] \quad (2)$$

由式子(1)可知，高成長速率以及低氫原子濃度的條件下會使缺陷密度會上升，反之若降低製程溫度使成長速率下降以及提高 $[H]$ 則可以有效的降低缺陷密度。此外 Sakaguchi [37]等人的研究中亦指出微波功率以及工作壓力對氫原子進入鑽石膜內以及成長速率的影響，如圖 2.35 所示，增加工作壓力以及微波功率皆會使成長速率上升，且可以有效的降低氫原子擴散進入鑽石膜內，並降低缺陷產生的機率，綜合以上各個製程因素，要製備高品質(111)鑽石磊晶膜必須在低碳濃度下進行，基板溫度低且微波功率要高，由於 MPCVD 微波電漿直接作用在試片表面，在高微波功率之電漿轟擊試片表面之情況下必定會迅速地提高基板溫度，故在成長高品質(111)面的磊晶鑽石膜時，必須要有效的控制微波電漿功率以及適時地冷卻基板溫度。除了氫原子這

種不可避免的雜質，HFCVD 製程的矽原子污染，在(100)磊晶鑽石膜以及多晶鑽石膜方面已有文獻指出通入氧氣可改善矽原子雜質的問題 [63-64]，Sakaguchi 等人亦利用通入氧氣的方法已成功的降低成長(111)鑽石膜的雜質污染，防止裂痕的產生，主要是因為氧氣可以抑制非鑽石的碳進入鑽石膜內 [53]，氧原子的加入會在電漿內產生 OH 以及 O 的游離物種，此物種會蝕刻石墨、非晶質碳以及雜質，O 會與鑽石表面的氫原子終端基形成 H_2O ，也會與矽原子生 SiO 或是 SiOH [65]，藉由上述反應能將這些製程過程中的雜質帶走。雖然研究指出通入氧氣能改善裂痕的問題，然而在(111)面的磊晶仍是受基板缺陷的影響，唯有將降低基板溫度亦即降低成長速率才能降低缺陷的產生 [66-68]。

目前成長高品質單晶鑽石方面仍是以(100)面為主 [69]，Makoto 等人利用低甲烷濃度(0.05%)，在基板溫度約 $680^{\circ}C$ 左右成長出(100)面高品質鑽石膜，如圖 2.36(A)所示，TEM 橫截面觀察下，並沒有任何差排或是缺陷存在，圖 2.36(B)顯示此鑽石膜在拉曼主訊號(1332 cm^{-1})的半高寬約為 2.35 cm^{-1} [70]。Mokuno 等人，利用可以讓電漿密度上升的鉬基座並通入氮氣，使(100)面的成長速率可以高達 $50\sim 150\text{ }\mu\text{m/hr}$ ，厚度為 2.1 mm 之鑽石膜，在 X-ray Rocking Curve 下其(400)面之半高寬為 10 arcsec，相較於底下的鑽石基板半高寬 7 arcsec [71]

其 CVD 鑽石膜的品質略差，如圖 2.37 所示，由於人工 Ib 鑽石品質不一，約為 6~20 arcsec [72]，相較之下成長出來的(100)面亦是高品質鑽石膜。若要成長出(111)面高品質磊晶鑽石膜仍需要克服缺陷產生等問題。

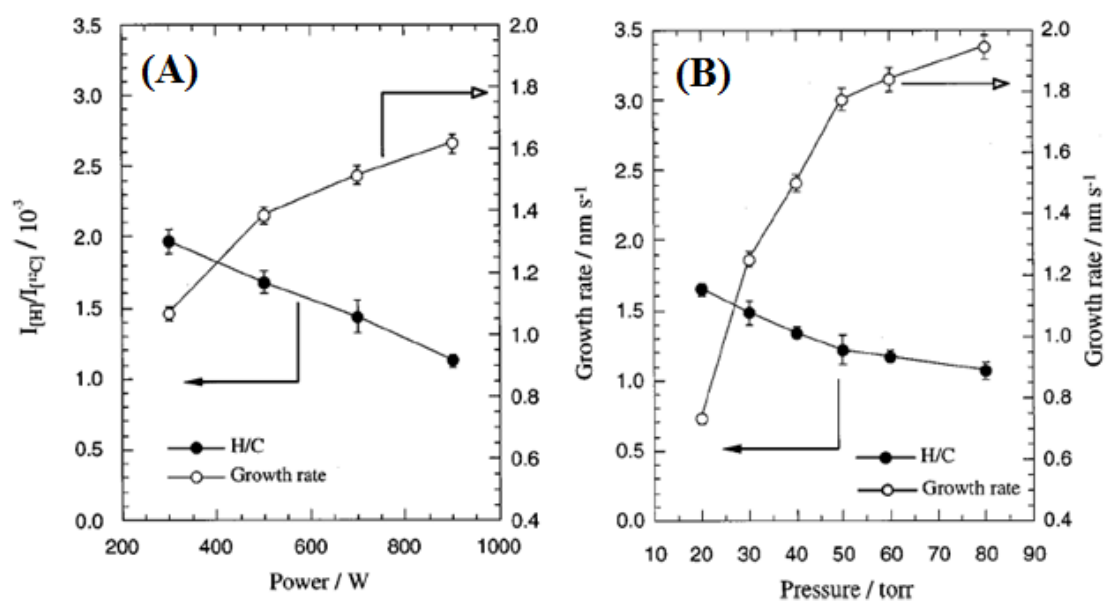


圖 2.35 微波功率與壓力影響成長速率以及氫原子擴散入膜內之比較

圖 (A)改變微波功率的影響，(B)改變氣氛壓力的影響。白色圓圈為成長速率，黑色圓圈為氫原子擴散進入鑽石膜內的濃度 [37]。

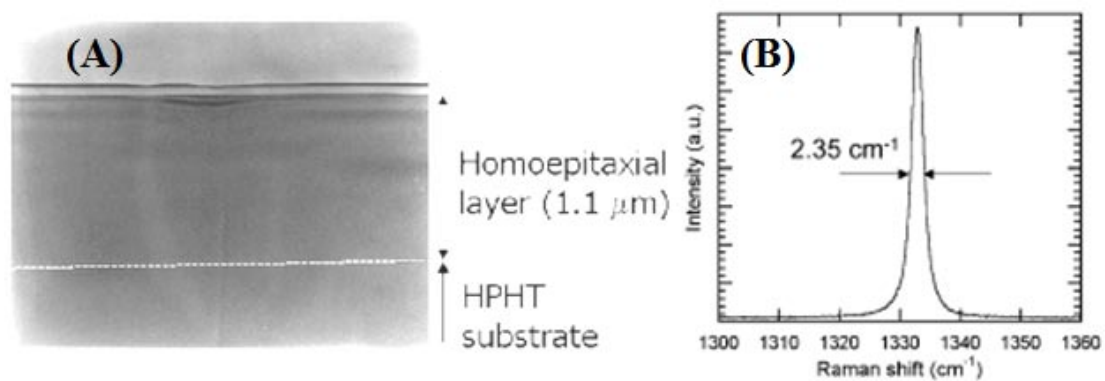


圖 2.36 Makoto 等人利用降低成長速率合成之高品質(100)面鑽石膜
(A)橫截面穿透式電子顯微鏡觀察圖，(B) 拉曼半高寬表示圖 [70]。

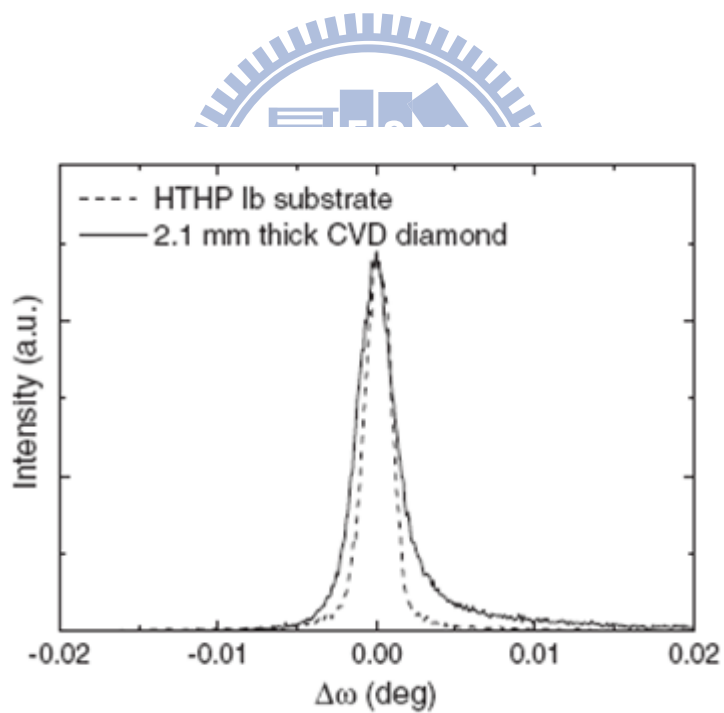


圖 2.37 Mokuno 等人比較 CVD (100)面鑽石膜以及鑽石基材的品質
比較 [71]。

2.5 金的性質與應用

金屬奈米顆粒在許多領域有重要的應用，在化學性質方面，催化劑大多數為金屬顆粒，如果將金屬分散至奈米級的顆粒可以增進它的催化效率，以金為例，若為 2 nm 大小之金粒即擁有很高的催化效能，例如具有氧化一氧化碳的功能...等[73]。

金，屬於 IB 族過渡金屬，為金屬鍵結，熔點約 1064.58°C 左右，熔點的飽和蒸氣壓為 37×10^{-4} Pa，楊氏係數為 78.5 GPa，熱膨脹係數為 $14.2 \mu\text{m} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$ 。金為面心立方結構(Face-centered cubic structure，簡稱 F.C.C.)，晶格常數為 4.079 Å，密度為 19.30 g/cm³，最密堆積面為(111)面，其空間群(space group)為 Fm3m。在物理性質方面，奈米等級之金粒更具有表面電漿子(Surface Plasmon)，可作為表面增強拉曼光學 (Surface-enhanced spectroscopy, SERS) 的應用 [74]。研究指出金是單晶鑽石元件之 metal contact 常用材料，在 P 型或是 N 型之鑽石膜皆會有歐姆接觸(ohmic contact)的現象[75][76]，金對碳的溶解度可以由平衡相圖(圖 2.38)得知，金在 900°C 時對碳的溶解度為 0.002 wt%。

已有許多研究指出利用貴重金屬如鐵、鎳、白金、鉍與鑽石膜之間所形成的(M)-C-H 鍵結，沉積鑽石膜於貴重金屬基板上，這些貴重金屬對碳的溶解度皆比金高，例如鎳對碳的溶解度為 0.2 wt%、鐵為

0.16 wt%、銅為 0.0076 wt%、鉍為 0.2 wt%...等[77]，為了進行 ELO 成長鑽石膜，選用不易與碳起反應的金屬為 mask 材料，故本研究選擇對碳溶解度與反應性極低的金以進行鑽石膜的成長。

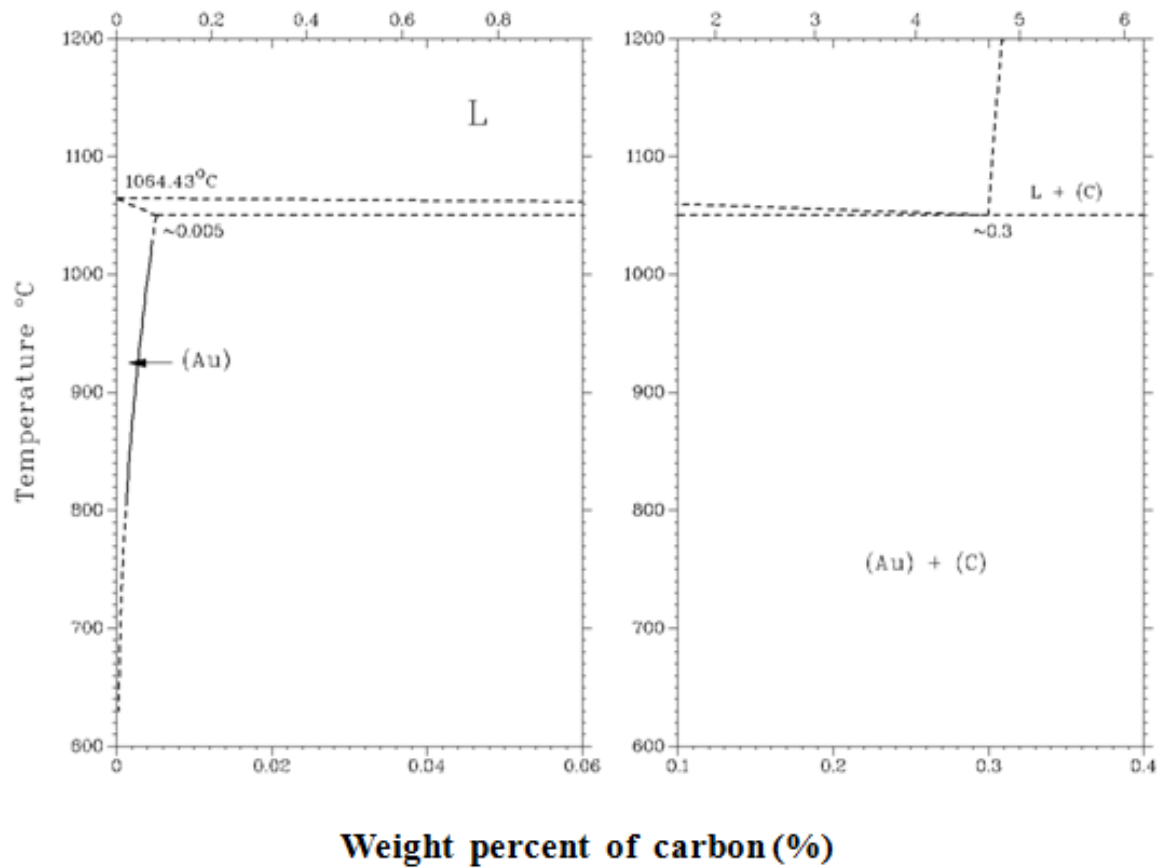


圖 2.38 金與碳之平衡相圖 (wt%)。

2.6 研究動機

目前在 N-type diamond 製程上，以鑽石(111)面表現最好，然而在進行(111)面磊晶成長仍存在著雜質污染、薄膜脆裂、表面平整度及磊晶品質的問題。在防止脆裂的部份目前已有研究使用通入氧氣的方法以減少雜質污染，能有效的抑制膜脆裂的產生；在表面平整度的方面，有研究指出使用極低的甲烷濃度來進行側向成長可達到原子級的高低差；然而在提升薄膜品質方面，目前只有研究在(100)面之鑽石基板上鍍一層鉍金屬並利用 ELO 方式得到品質較好的鑽石膜。然而在提昇(111)磊晶品質方面卻沒有研究利用 mask 的方式以ELO方式成長鑽石膜。

本研究利用金對碳之低溶解度與低反應的特性，在(111)鑽石基板上鍍上金層當作 mask，並以 ELO 方式進行鑽石成長，藉由鑲埋金奈米顆粒於鑽石薄膜中，觀察金是否能夠阻擋穿透式差排，以緩衝{111}面磊晶鑽石膜出現的張應力問題，並用於抑制裂痕、改善磊晶品質。

2.7 參考文獻:

- [1] S. T. Lee, et al., "CVD diamond films: nucleation and growth," Materials Science and Engineering: R: 25, 123-154 (1999).
- [2] Katsuji Haruna, et al., "Thermal Expansion Coefficient of Synthetic Diamond Single Crystal at Low Temperatures," Journal of Applied Physics. 31, 2527-2529 (1992).
- [3] J. B. Wang and G. W. Yang, "Phase transformation between diamond and graphite in preparation of diamonds by pulsed-laser induced liquid-solid interface reaction," Journal of Physics: Condensed Matter, 11, 7089 (1999).
- [4] J.-K. Yan and L. Chang., "Chemical vapor deposition of uniform and high-quality diamond films by bias-enhanced nucleation method," Thin Solid Films, vol. 498, pp. 230-234, 2006.
- [5] R. Messier, et al., "From diamond-like carbon to diamond coatings," Thin Solid Films, vol. 153, pp. 1-9, 1987.
- [6] H Liu, and D. S. Dandy, " Diamond Chemical Vapor Deposition Nucleation and Early Growth Stages, " USA, 1995
- [7] 宋健民，鑽石合成，初版，全華科技圖書，台北，民國八十九年。
- [8] H. Hall Ultra-High-Pressure High-Temperature Apparatus the Belt
- [9] P.S. De Carli and J.C. Jamieson, Formation of diamond by explosive shock, Science **133**, 1821–1822 (1961).
- [10] [http:// factdiamond.com.tw](http://factdiamond.com.tw)
- [11] Robert F. Davis, Diamond Films and Coating Development, Properties, and Applications, Noyes publications, Park Ridge, New Jersey, 1992.
- [12] W. G Ewwole, Synthesis of diamond, U. S. patent, 3,030,188

(April 17, 1962).

- [13] Karl E. Spear et al., "Synthetic diamond: emerging CVD science and technology," Electrochemical Society, 1994.
- [14] M. Tsuda et al., "Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in $\text{CH}_4\text{-H}_2$ plasma," J. Am. Chem. Soc., 108, 5780-5783 (1986).
- [15] S. Matsumoto, Y. Sato, m. Kamo, and N. Setaka, " Vapor Deposition of diamond particles from Methane", Jpn. Journal of Applied Physics. 21, L183 ,1982.
- [16] W. L. Hsu, "Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition: Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interactions," Journal of Applied Physics. 72, 3102-3109 (1992).
- [17] H. Liu and D.S. Dandy, Diamond Chemical Vapor Deposition, Noyes Publications, New Jersey, 1995.
- [18] H. O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
- [19] H. Liu and D. S. Dandy, "Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments," Diamond and Related Materials, 4, 1173-1188 (1995).
- [20] B.V. Derjaguin, and D. V. Fedoseev, " The synthesis of diamond at low pressure," Scientific American. 233, 102 (1975).
- [21] S. Matsumoto, and Y. matsui, " Electron microscopic observation of diamond particle grown from the vapor phase", Journal of Material Science. 18, 1785 (1983).
- [22] M. frenklach, R. Kematick, D. Huang, W. Howard, k. E. Spear, A. W. Phelps, and R. Koba, " Homogeneous nucleation of diamond

- powder in the gas phase", Journal of Applied Physics. 66, 395 (1989).
- [23] W. A. Yarbrough, R. Messier, "Current issue and problems in the chemical vapor deposition of diamond," Science, 247 (1990) 688.
- [24] D. V. Fedosayev, B. V. Deryagin, I. G. Varasavskaja, "The crystallization of diamond", Surface of Coating technology, 38 (1989) 1.
- [25] H.-G. Chen and L. Chang, "Growth of diamond nanoplatelets on nanocrystalline diamond substrates", Diamond and Related Materials, vol. 18, pp. 141-145.
- [26] Mark A. Prelas et al., "Handbook of Industrial Diamond and Diamond Films", New York: Marcel Dekker, Inc., pp10-41, 929-927 (1998).
- [27] W. Zhu, et al., "Morphological phenomena of CVD diamond (Part I)", pp. 187-201, 1990.
- [28] Koji Kobashi, "Diamond Films : Chemical Vapor deposition For Oriented And Heteroepitaxial growth", ELSEVIER, 2005.
- [29] C. Wild, et al., "Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology", Diamond and Related Materials, vol. 3, pp. 373-381, 1994.
- [30] A. Badzian and T. Badzian, "Diamond homoepitaxy by chemical vapor deposition", Diamond and Related Materials, vol. 2, pp. 147-157, 1993.
- [31] S. Saada, et al., "Silicon substrate preparation for epitaxial diamond crystals", Diamond and Related Materials, vol. 10, pp. 300-305.
- [32] T. Tachibana, et al., "Growth of {111}-oriented diamond on Pt/Ir/Pt

substrate deposited on sapphire", *Diamond and Related Materials*, vol. 10, pp. 1633-1636.

- [33] C. J. Chu. et al., " Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces Carbon-13 studies", *Journal of Applied Physics*. 70(3) August 1991.
- [34] P Hartman, " Crystal Growth : An Introduction," North-Holland Pub Co, 1973 .
- [35] W. G. Machado, et al., "On the dodecahedral growth of coated diamonds", *Journal of Crystal Growth*, vol. 71, pp. 718-727.
- [36] S. Koizumi, et al., "Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films", *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 1065-1067, 1997.
- [37] I. Sakaguchi, et al., "Homoepitaxial growth and hydrogen incorporation on the chemical vapor deposited (111) diamond", *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 1306-1310, 1999.
- [38] G. H. M. Ma, et al., "Analysis via transmission electron microscopy of the quality of diamond films deposited from the vapor phase," *Diamond and Related Materials*, vol. 1, pp. 25-32, 1991.
- [39] M. Kasu, et al., "Formation of stacking faults containing microtwins in (111) chemical-vapor-deposited diamond homoepitaxial layers," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 3465-3467, 2003.
- [40] Z. L. Wang, et al., "Direct correlation of microtwin distribution with growth face morphology of CVD diamond films by a novel TEM technique," *Journal of Materials Research*, vol. 9, pp. 1552-1565, 1994.
- [41] D. J. Twitchen, et al., "Identification of cobalt on a lattice site in

- diamond," *Physical Review B*, vol. 61, p. 9, 2000.
- [42] J. Isoya, et al., "Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity," *Physical Review B*, vol. 41, p. 3905, 1990.
- [43] C. C. Battaile, et al., "Etching effects during the chemical vapor deposition of (100) diamond," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, pp. 4291-4299, 1999.
- [44] C. L. Cheng, et al., "Direct Observation of Hydrogen Etching Anisotropy on Diamond Single Crystal Surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 78, p. 3713, 1997.
- [45] N. Tokuda, et al., "Growth of atomically step-free surface on diamond {111} mesas," *Diamond and Related Materials*, vol. 19, pp. 288-290, 2010.
- [46] Norio Tokuda, et al., "Nanometer Scale Height Standard Using Atomically Controlled Diamond Surface," *Applied Physics Express* 2 (2009) 055001.
- [47] O. M. Küttel, et al., "The preparation and characterization of low surface roughness (111) and (100) natural diamonds by hydrogen plasma," *Surface Science*, vol. 337, pp. L812-L818, 1995.
- [48] E. Feltin, et al., "Epitaxial lateral overgrowth of GaN on Si (111)," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 182-185, 2003.
- [49] M. Hao, et al., "Configuration of dislocations in lateral overgrowth GaN films," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 6497-6501, 1999.
- [50] F. Yun, et al., "Efficacy of single and double SiN interlayers on defect reduction in GaN overlayers grown by organometallic

vapor-phase epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, pp. 123502-8, 2005.

- [51] T. Bauer, et al., "Epitaxial lateral overgrowth (ELO) of homoepitaxial diamond through an iridium mesh," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, pp. 711-717.
- [52] M. Kamo, et al., "Epitaxial growth of diamond on diamond substrate by plasma assisted CVD," *Applied Surface Science*, vol. 33-34, pp. 553-560, 1988.
- [53] I. Sakaguchi, et al., "Suppression of surface cracks on (111) homoepitaxial diamond through impurity limitation by oxygen addition," *Applied Physics Letters*, vol. 73, pp. 2675-2677, 1998.
- [54] L. F. Sutcu, et al., "Atomic force microscopy of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, pp. 5930-5940, 1992.
- [55] M. Mermoux, et al., "Internal stresses in {111} homoepitaxial CVD diamond," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 329-334, 2004.
- [56] M. Mermoux, et al., "Characterization of <111> diamond thin films by micro-Raman spectroscopy," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 886-890.
- [57] M. H. Grimsditch, et al., "Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond," *Physical Review B*, vol. 18, p. 901, 1978.
- [58] M. Schreck, et al., "Bias assisted growth on diamond single crystals: the defect formation due to ion bombardment studied by ion channelling, electron backscatter diffraction, and micro-Raman

- spectroscopy," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 487-492.
- [59] M. Mermoux, et al., "A Confocal Raman Imaging Study of an Optically Transparent Boron-Doped Diamond Electrode," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 10816-10827, 2002.
- [60] R. Samlenski, et al., "Characterization of homoepitaxial diamond films by nuclear methods," *Diamond and Related Materials*, vol. 4, pp. 503-507, 1995.
- [61] R. Samlenski, et al., "Characterisation and lattice location of nitrogen and boron in homoepitaxial CVD diamond," *Diamond and Related Materials*, vol. 5, pp. 947-951, 1996.
- [62] D. G. Goodwin, "Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, pp. 6888-6894, 1993.
- [63] I. Sakaguchi, et al., "Silicon incorporation into chemical vapor deposition diamond: A role of oxygen," *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 629-631, 1997.
- [64] S. J. Harris and A. M. Weiner, "Effects of oxygen on diamond growth," *Applied Physics Letters*, vol. 55, pp. 2179-2181, 1989.
- [65] C. F. M. Borges, et al., "Silicon contamination of diamond films deposited on silicon substrates in fused silica based reactors," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 3290-3298, 1996.
- [66] A. Tajani, et al., "Strains and cracks in undoped and phosphorus-doped {111} homoepitaxial diamond films," *physica status solidi (a)*, vol. 199, pp. 87-91, 2003.
- [67] C. Tavares, et al., "Effects of RIE treatments for {111} diamond

- substrates on the growth of P-doped diamond thin films," *physica status solidi (a)*, vol. 202, pp. 2129-2133, 2005.
- [68] M. Mermoux, et al., "Raman characterization of boron-doped {111} homoepitaxial diamond layers," *Diamond and Related Materials*, vol. 15, pp. 572-576.
- [69] J. Achard and et al., "High quality MPACVD diamond single crystal growth: high microwave power density regime," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. 6175, 2007.
- [70] M. Kasu and N. Kobayashi, "High mobility and high crystalline-quality chemical-vapor-deposition grown homoepitaxial diamond," *Diamond and Related Materials*, vol. 12, pp. 413-417.
- [71] Y. Mokuno, et al., "High rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD with nitrogen addition," *Diamond and Related Materials*, vol. 15, pp. 455-459.
- [72] H. Sumiya, et al., "Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystal," *Journal of Crystal Growth*, vol. 178, pp. 485-494, 1997.
- [73] 郭清奎，金屬奈米粒子的製造，物理雙月期刊，pp. 614, 2001.
- [74] M. Moskovits, "Surface-enhanced spectroscopy," *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, pp. 783, 1985.
- [75] C. Zhen, et al., "Ohmic contacts to boron-doped diamond," *Optical Materials*, vol. 23, pp. 117-121
- [76] Teraji, et al., " Ohmic Contact Formation for N-Type Diamond by Selective Doping," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.42, pp. 882, 2003.
- [77] W. Kalss, et al., "Diamond deposition on noble metals," *Diamond and Related Materials*, vol. 6, pp. 240-246, 1997.

第三章 實驗方法與設備

本章將會介紹實驗流程，包括實驗基本步驟、鑽石的挑選、製程機台與分析儀器的介紹與操作方式。

3.1 實驗流程

本實驗流程分為三大部分，第一部份為試片製備，包含單晶鑽石的挑選以及清潔試片表面的步驟，第二部份為CVD鑽石薄膜之沉積，我們採用 ASTex 2.45-GHz 裝備 5kW 微波產生器的微波化學氣相沉積系統(MPCVD)進行鑽石薄膜成長的製程。第三部份為本實驗所使用的分析儀器，如下圖 3.1 所示。

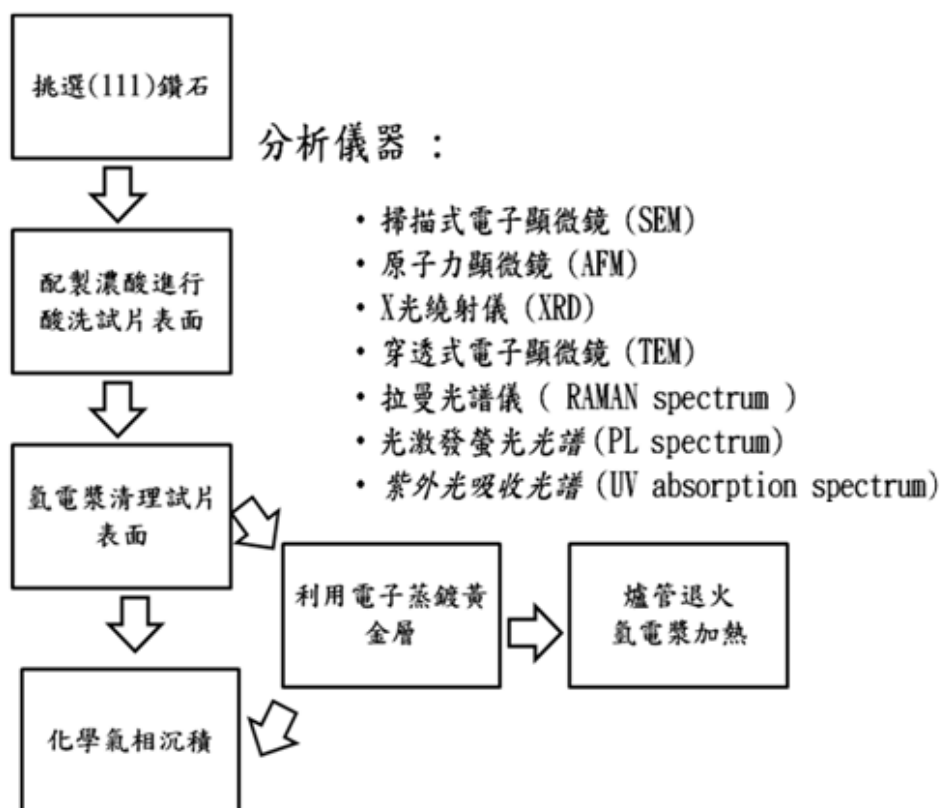


圖 3.1 實驗流程與儀器分析。

3.2 鑽石的挑選

由於我們的基板是利用高溫高壓法製備出來的工業鑽石，工業鑽石本身的品質並不一致，在製程方面為了使鑽石基板的品質與表面狀況一致，我們將會先進行單晶鑽石的挑選。本實驗所使用的鑽石是向 FACT 公司購買，型號為 YK-9L，鑽石分類為 Ib 含氮之人工鑽石，鑽石尺寸之長、寬、高皆約為 2.2 mm。圖 3.2 為經由挑選後最具代表性的六顆鑽石，A、B、C 為三角形{111}面朝上的鑽石，D、E 為正方形{100} 面朝上的鑽石，F 是屬較不規則形，從圖 3.3 可得知，由 OM 可以觀察到鑽石表面黑色小塊部份為非晶碳(amorphous carbon)，清理試片步驟會以酸洗與氫電漿方式去除表面雜質與污染物。從透光度的角度觀察，A、B 鑽石的純度較高，分別由 518 nm 及 488 nm 波長的 Argon 雷射進行拉曼半高寬分析，整體的半高寬分佈如表 3.1 所示，其中 A、B、F 的半高寬較窄，表示其品質較好，但 F 的(111)面積較小而不利於實驗進行，故選擇 A 或 B 做為本實驗的基板。

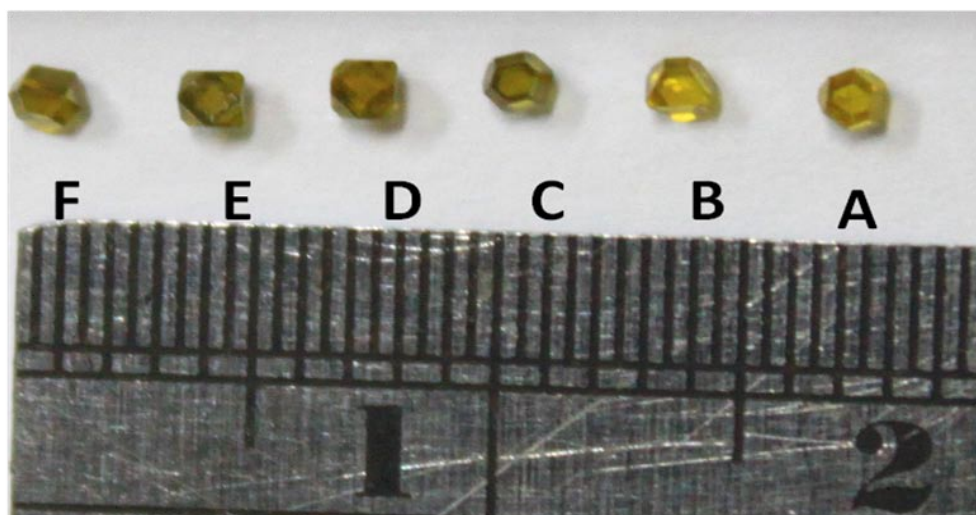
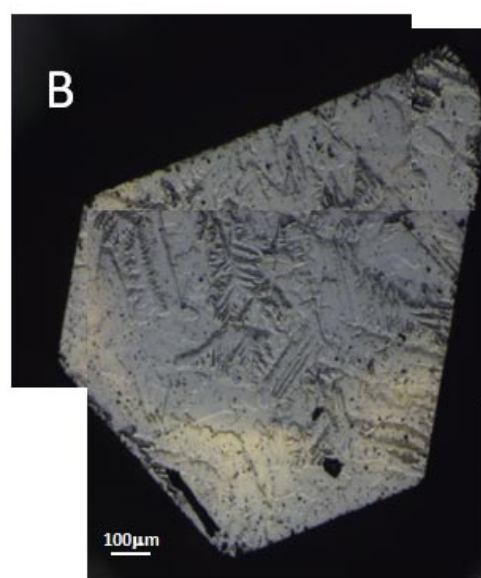
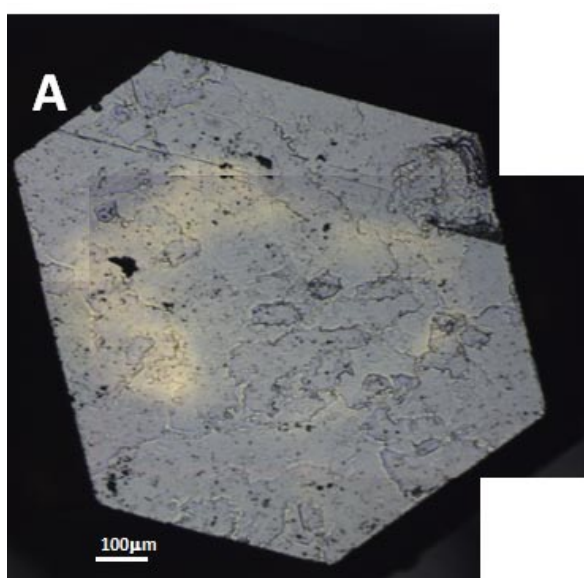


圖 3.2 A~F 鑽石基板。

表 3.1 A~F 不同雷射波長之拉曼半高寬(FWHM, cm^{-1})。

Diamond \ Argon laser	A	B	C	D	E	F
514.8nm	9.97	9.56	10.78	11.26	10.25	9.36
488nm	3.97	3.96	4.24	4.56	4.15	3.47



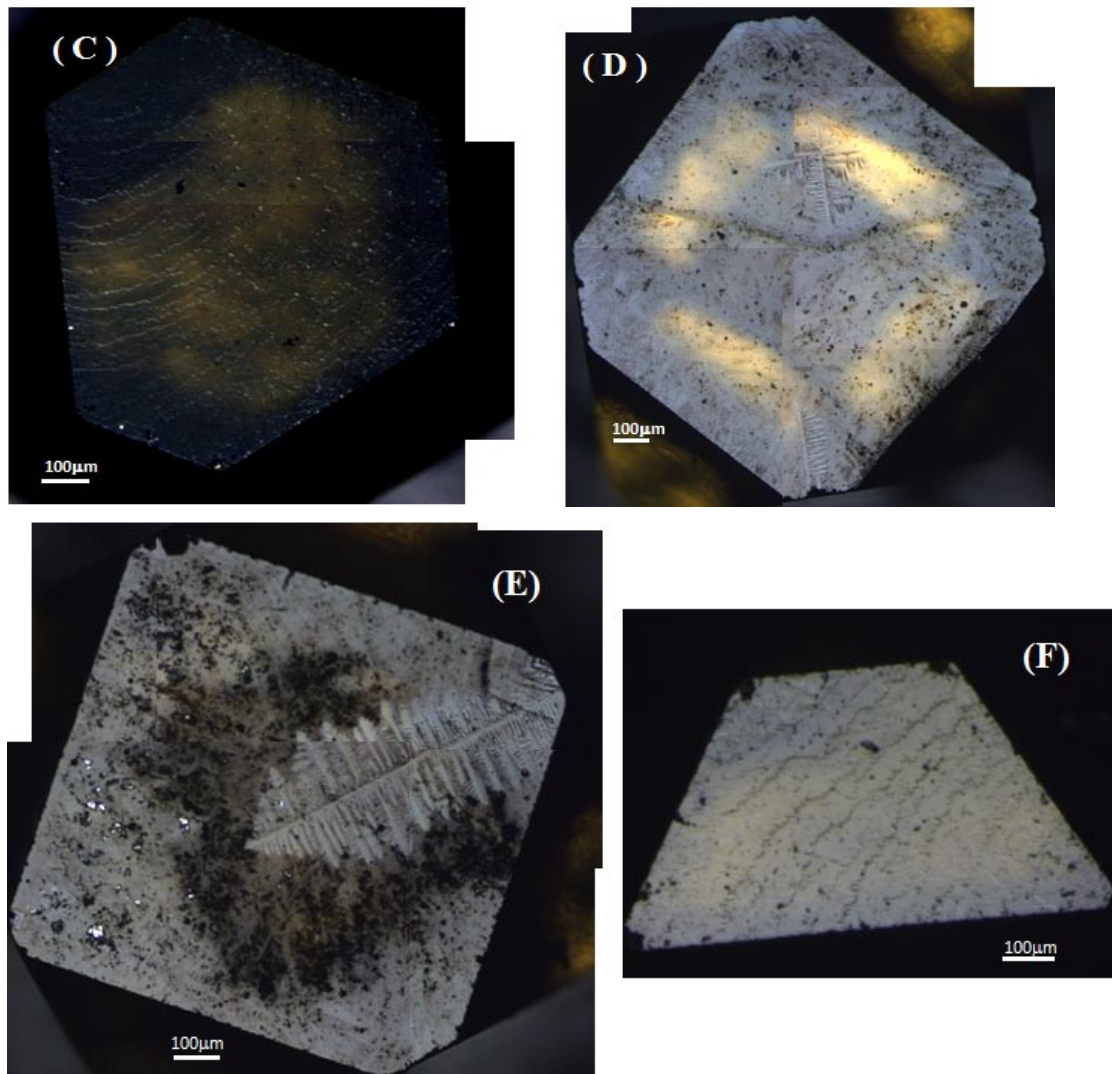


圖 3.3 A~F 鑽石基板之五十倍光學顯微鏡影像。

3.3 鑽石的酸洗

在酸洗鑽石表面的部份，主要是利用氧化還原的方式去除單晶鑽石表面的重金屬雜質如鐵、鎳等。本實驗酸洗鑽石的步驟如下：

- (1) 配置 40 ML 的強酸濃液，為 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (體積比 1:3)。
- (2) 利用加熱台將強酸濃液加熱至 290°C 並浸泡三十分鐘。
- (3) 將鑽石置於丙酮中經超音波震盪十分鐘，去除表面殘留的強酸。

- (4) 將鑽石置於甲醇中經超音波震盪十分鐘，去除表面殘留的丙酮。
- (5) 用高壓氮氣吹乾試片表面。

3.4 氬電漿清理鑽石

由於氬電漿會蝕刻鑽石的表面導致表面粗糙化，所以利用氬電漿以去除鑽石表面的非晶碳的聚集物與前製置作業的丙酮與甲醇殘留物，同時必須考慮清理鑽石表面的參數。選定三顆鑽石分別在微波功率為 500 W、800 W、1200 W 的條件下進行氬電漿蝕刻一小時。由圖 3.4 中之 A-3 與 A-4 可觀察到表面上的污染物，例如非晶碳的聚集物與前製作業的丙酮甲醇殘留物等被氬電漿清除。以 1200 W 氬電漿處理的試片其表面較為粗糙，如圖 3.4 中之 C-1 與 C-2 所示。500 W 與 800 W 皆使表面粗糙度些微上升，800 W 已蝕刻出其他鑽石晶面，表面平整度則是以 500 W 的蝕刻條件會較為平坦，製程前後之粗糙度變化，如表 3-2 所示。本研究是以 500 W 之功率進行氬電漿蝕刻一個小時，此為本實驗單晶鑽石基板的前處理製程。

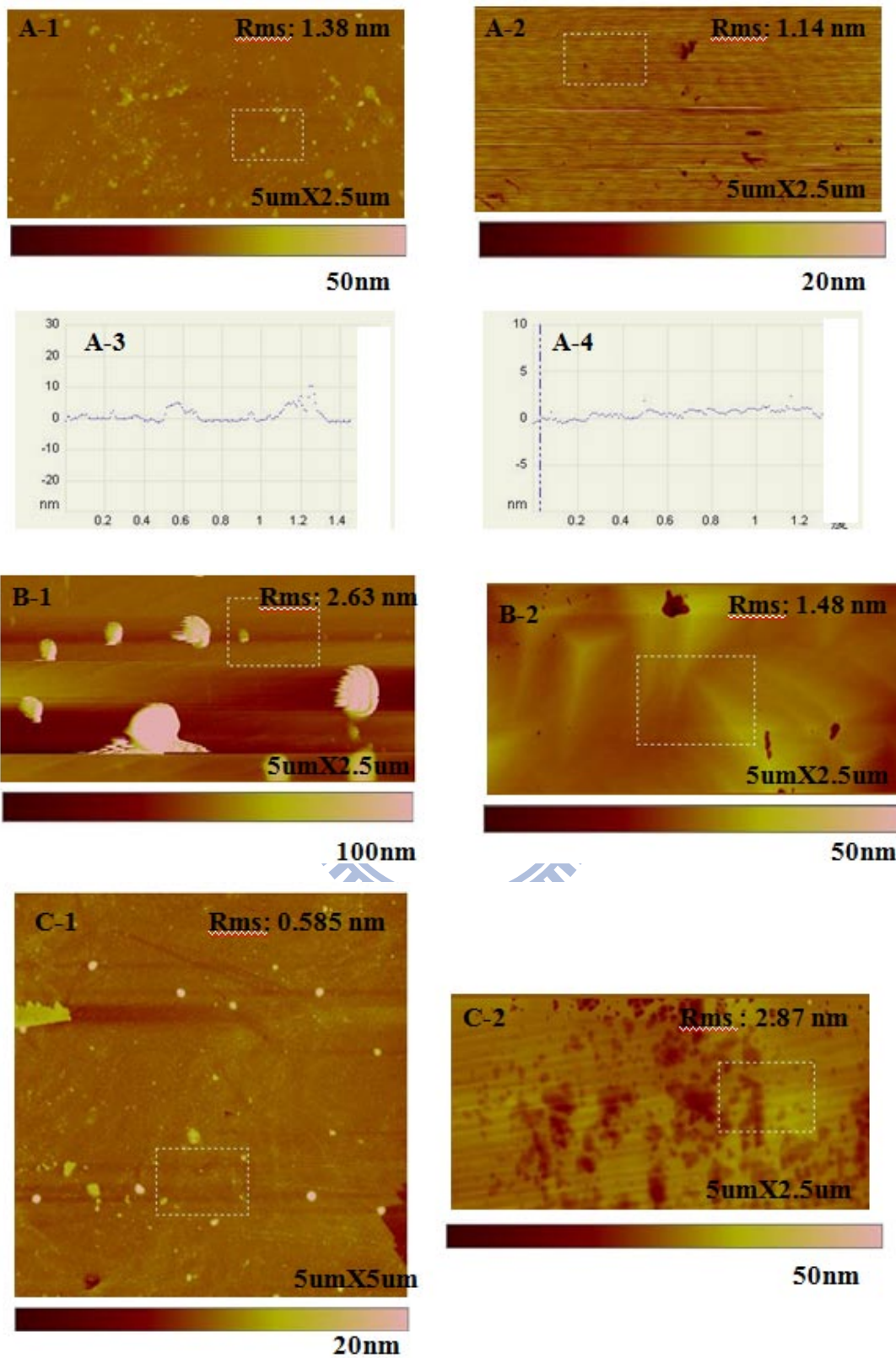


圖 3.4 利用 AFM 觀察不同瓦數之氫電漿蝕刻表面前後情形

(A)500 W (B)800 W (C)1200 W。

表 3.2 氫電漿處理前後之表面粗糙度。

	500 W	800 W	1200 W
處理前 rms	1.11 nm	2.55 nm	0.83 nm
處理後 rms	1.14 nm	3.00 nm	2.87 nm
前後改變率	+0.03	+0.18	+2.46

3.5 製程儀器設備

清理完試片後接著進行鍍金與鑽石膜沉積，在鍍金方面是以電子束蒸鍍法(E-gun)進行蒸鍍，在鑽石膜沉積方面是利用微波電漿化學氣相沉積法(MPCVD)，以下將會介紹本實驗使用的製程儀器及參數。

3.5.1 單槍電子束蒸鍍機(Electron beam evaporation)

本實驗所使用的單電子槍蒸鍍機的型號是 ULVAC-EBX-8C (交大奈米科技中心)，工作壓力為 3×10^{-7} torr，並利用石英振盪器紀錄蒸鍍厚度，下圖 3.5 為其工作示意圖，主要是由一個真空蒸鍍用的蒸鍍室(Evaporator Chamber)及一組用以提供蒸鍍所需之真空系統所組成的。在蒸鍍室內，將固態的蒸鍍材料稱之為蒸鍍源(Source)，將其放置在一個由高溫材料(Refractory)所製備出的坩堝(Crucible)內，坩堝將與外界的直流電源相接。利用電子束來加熱蒸鍍源，當適當的電流通往坩堝之後，藉由坩堝因電阻效應所產生的熱，蒸鍍源將被加熱至熔

點附近，處於固態的蒸鍍源的蒸發能力將非常強，利用這些被蒸發出來的蒸鍍源原子，將在蒸鍍源上方的晶片表面上進行薄膜的沉積。圖

3.6 為本研究中電子束蒸鍍的條件以及順序。

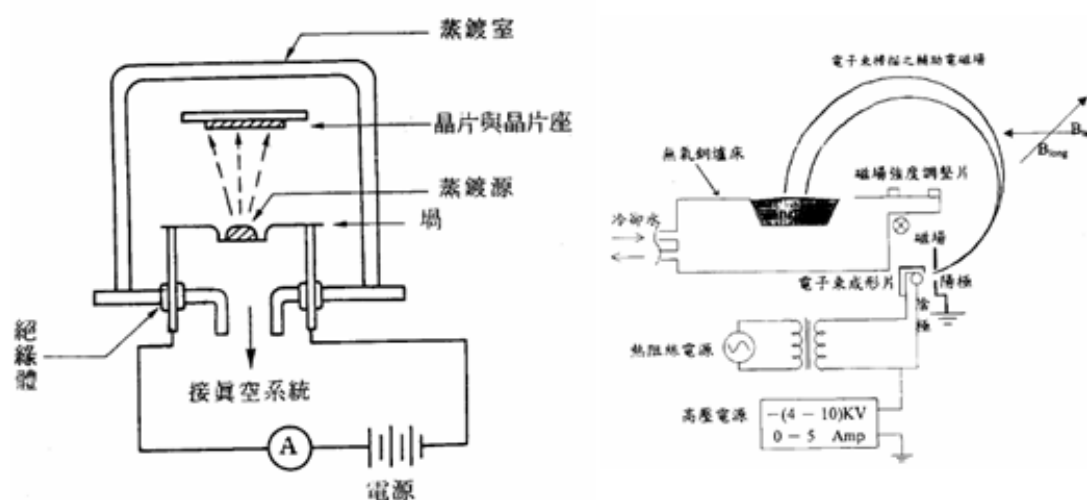


圖 3.5 Electron beam evaporation 工作示意圖。

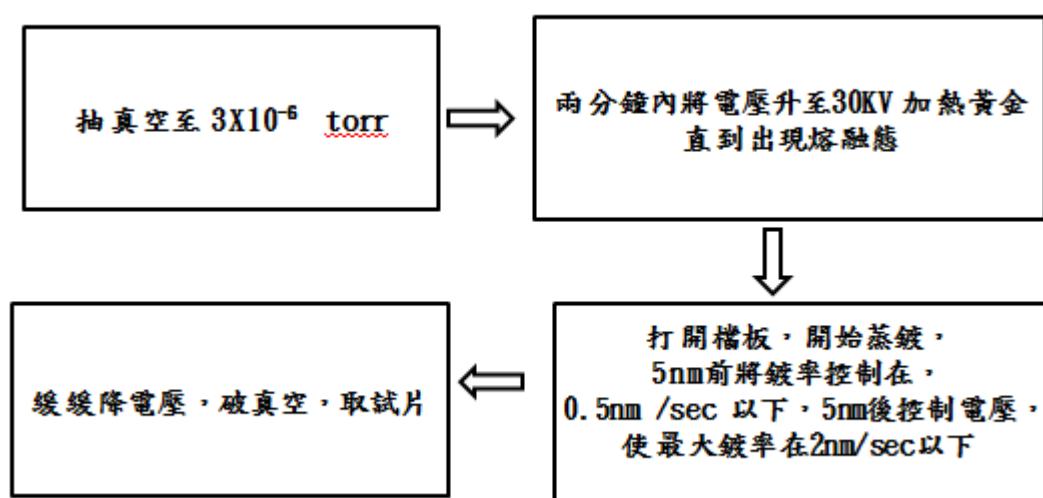


圖 3.6 為本研究中蒸鍍的條件以及步驟。

3.5.2 微波化學氣相沉積(MPCVD)

本實驗採用 ASTeX 微波電漿輔助化學氣相沉積系統，如圖 3.7 所示。機型為 ASTeX 5kW，所使用的 holder 形狀如圖 3.8 所示，操作順序如圖 3.9 所示。整個系統主要部分於下列介紹：

(1) 微波產生器(Microwave Generator)：

主要功能為產生微波，最大功率可加至 5kW，產生頻率為 2.45GHz 的微波，微波從磁控管(Magnetron)中產生出來。

(2) 波導管(Waveguide)：

微波產生後於此方形波導管中傳遞，最後透過轉換天線(antenna)將微波導入圓柱形的反應腔體內。波導管上有三個調整旋鈕(stub tuners)，可藉由調整金屬棒伸入微波行經的波導管中的深度來調整微波的相位，使微波能以駐波的形式出現，且反應腔體中的微波振幅能達到最大，使得電漿球產生於反應腔體的中央位置。

(3) 循環器(Circulator)：

此裝備能將從腔體反射回來的微波轉到 dummy load (儲熱區)而將反射微波吸收，以防止反射微波傷害磁控管。

(4) 氣體反應室：

由雙層不鏽鋼所製程，可以耐高溫。上方以石英罩隔絕，下方為可以升降的不鏽鋼基座，在上方和旁邊有目視孔可以觀察電漿的情形。

使用石英罩的原因是石英本身可以承受高溫且對微波的吸收非常小，因此常被使用來做為真空腔體和微波源間的窗口（window），使微波的傳導更有效率。

(5) 反應氣體傳送系統：

由 MKS 公司所製造的質流控制器(mass flow controller)，以 multi-gas controller(model:147BPCS) 控制氣體流量，控制由氣瓶流出的甲烷與氫氣的流量，並在氣體混合管內混合後再送入反應室內。

(6) 壓力控制與真空系統：

壓力的控制系統同為 MKS 公司所製造，藉以控制節流碟型閥門的角度來調整壓力值。真空系統主要由真空幫浦(PFEIFFER, model: P275140203)所構成，可達真空值為 0.1 torr 以下。

(7) 冷卻裝置：

以循環冰水帶走電漿產生後所造成的熱量，維持反應腔體的溫度。本冷卻系統於實驗未進行時設定為 15°C。

(8) 試片放置：

將單晶鑽石直接置放於鉬基座上，並從腔體旁的目視孔觀看鑽石是否有移動之情況發生，機台 stage 顯示 35 位置時，為適合觀察試片的位置。

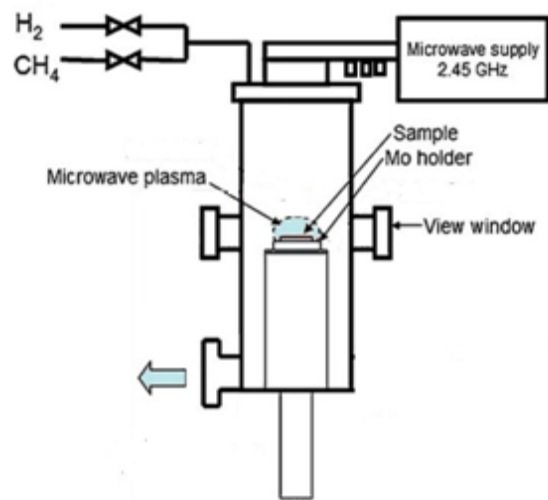


圖 3.7 MPCVD 工作示意圖。

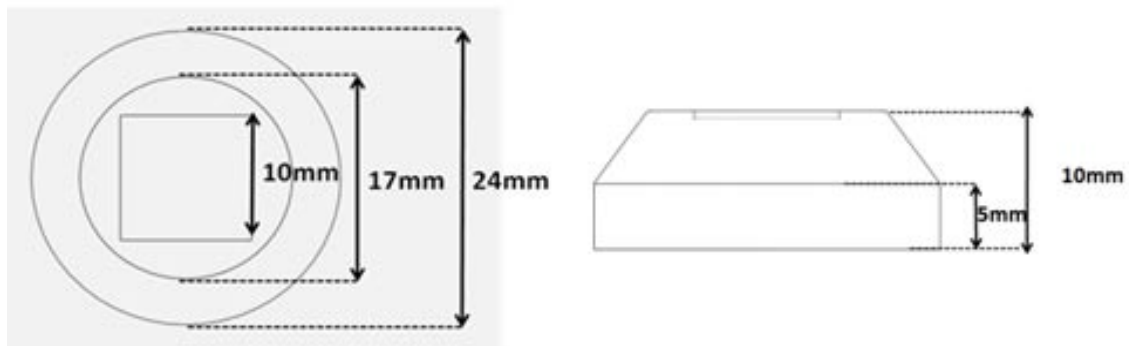


圖 3.8 MPCVD 系統中使用之銅基座。

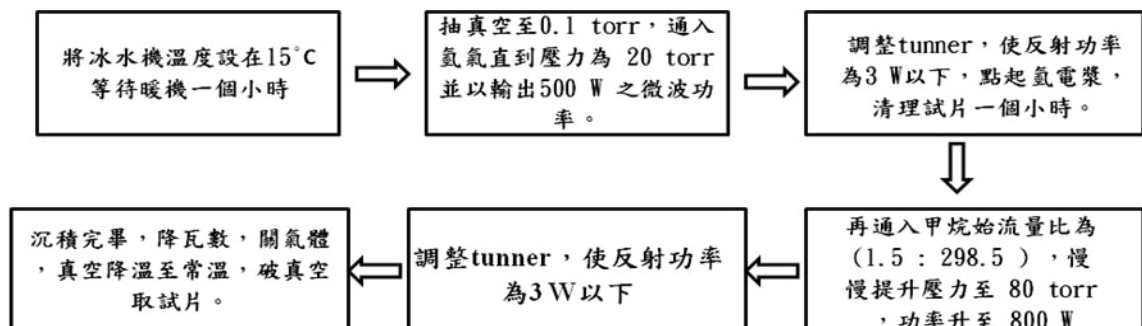


圖 3.9 本研究之 MPCVD 系統中操作步驟。

3.5.3 MPCVD 系統溫度之量測

在實驗之前我們必須先瞭解本實驗 MPCVD 系統的操作溫度，首先將冷卻系統固定在 15°C，進行氫電漿觀察，改變功率與氣氛壓力，並以紅外線光學顯微鏡偵測電漿球的溫度，藉此可以了解實驗過程中溫度的控制，溫度與壓力關係圖如圖 3.10 所示。提升功率以及氣氛壓力皆會使 MPCVD 系統內的溫度升高。在壓力約為 70 torr 時，提升功率 100 W 會使得溫度約升高 100°C。

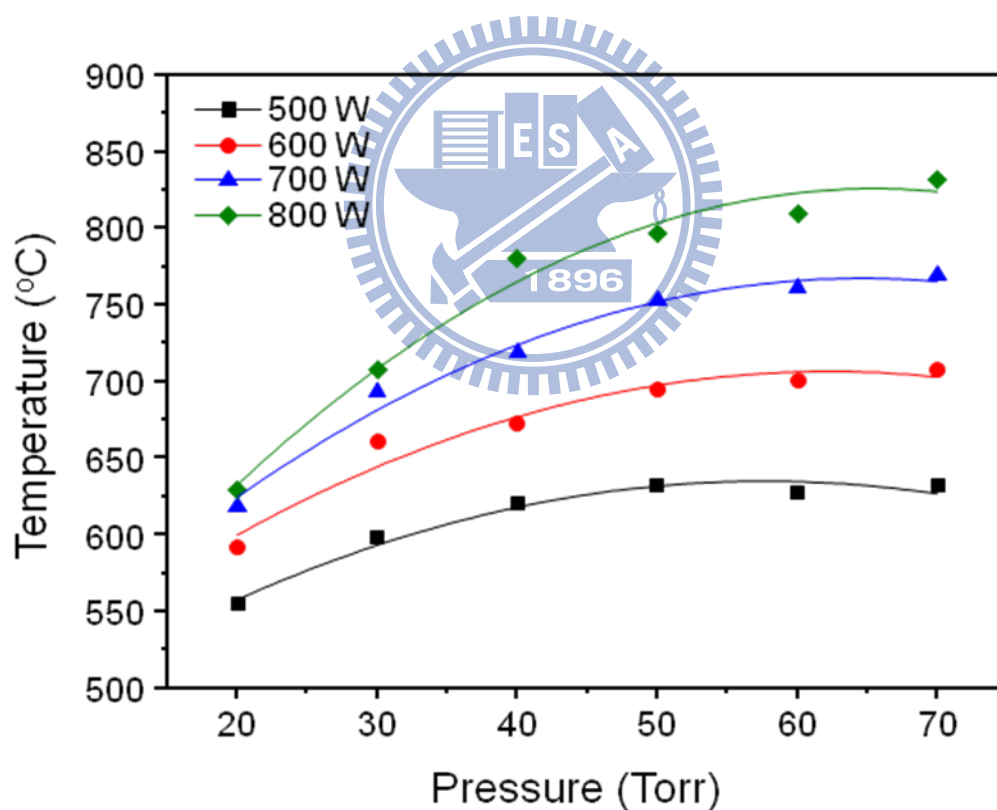


圖 3.10 本研究使用之 MPCVD 在不同功率下其溫度與氣氛壓力關係圖。

3.6 分析儀器設備

本節介紹本實驗分析所使用的儀器，包含儀器廠牌型號、工作參數與使用目的。

3.6.1 掃瞄式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope , SEM)

本論文分析所使用的 SEM 為交大材料系的 JEOL JSM-6500F 熱場發射 SEM，外加 X 光能譜散佈分析儀 (EDS)，工作電壓為 15 kV，probe current 為 6 mA，工作距離為 10 mm。主要目的為觀察金粒和鑽石膜的表面形貌。由於鑽石本身為絕緣體，在觀察過程中可以藉由降低電壓來進行觀察。EDS 則用來偵測是否有金粒殘留於鑽石表面上。在試片準備方面，由於鑽石導電性差，因此在 SEM 觀察時會有二次電子累積的問題，所以我們使用導電性較好的銅膠黏於基座上，另外若以加速電壓 5 kV 的條件下進行觀察，電荷累積情形會較輕微。

3.6.2 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope , AFM)

本實驗所使用的 AFM 為國家奈米實驗室 (NDL) 的 Digital Instruments D5000，採用敲擊式 (Tapping mode)，探針規格為 tip curvature radius < 7 nm，最小解析度： ~ 1.5 nm in X-Y， $\sim \text{\AA}$ in Z direction，掃描範圍皆為 $1\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ ，用以了解氫電漿蝕刻後其表面粗糙度、鑽石薄膜表面之粗糙度與金粒之尺寸分佈。

3.6.3 拉曼光譜儀 (Raman Spectrometry)

本研究的試片分析，所使用的拉曼光譜儀為奈米科技中心的 HORIBA Lab RAM HR，雷射光源為波長 488 nm，固態二極體激發式晶體雷射(Diode-Pumping Solid State, DPSS, 波長為 488 nm)，解析力為 $1\text{ }\mu\text{m}$ ，主要目的為分析在鑽石成長中是否有碳的結晶或非結晶物質的成分，並利用不同大小的共軛聚焦孔徑(confocal hole)在 $1300\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 區段進行觀察，並以峰值的位移情況來判斷鑽石膜的受力情形。在傳統光學顯微鏡下，共軛聚焦孔徑一般是運用於過濾非焦距面的影像，表示不同 confocal hole 的大小必有其對應的最佳焦距面，confocal raman 便是利用 confocal hole 的大小搭配 z 軸調變，達到所對應聚焦面進行樣品的縱深分析，confocal hole 越大，聚焦面離偵測器越遠，如圖 3.11 所示，紅色虛線為大尺寸的 confocal hole 的路徑，聚焦平面離試片表面較遠。由於本研究的拉曼光譜儀無 z 軸調變的功能，故只能利用不同的 confocal hole 大小進行縱深分析，當 confocal hole 較大時會伴隨著焦距平面以上的訊號進入，故本研究之拉曼縱深只能進行定性分析，本實驗 confocal hole 的範圍設置在 $20\sim 800\text{ }\mu\text{m}$ 。相關碳的鍵結可參見表 3.3：

表 3.3 碳之拉曼峰值。

Wavenumber (cm^{-1})	Different carbon species
1150	Nanodiamond or trans-polyacetylene band (C=C)
1324~1326	Strained CVD Diamond film
1332	Diamond (sp^3 鍵結)
1350	D-band (sp^2 鍵結)
1580~1600	Graphite G-band (sp^2 鍵結)

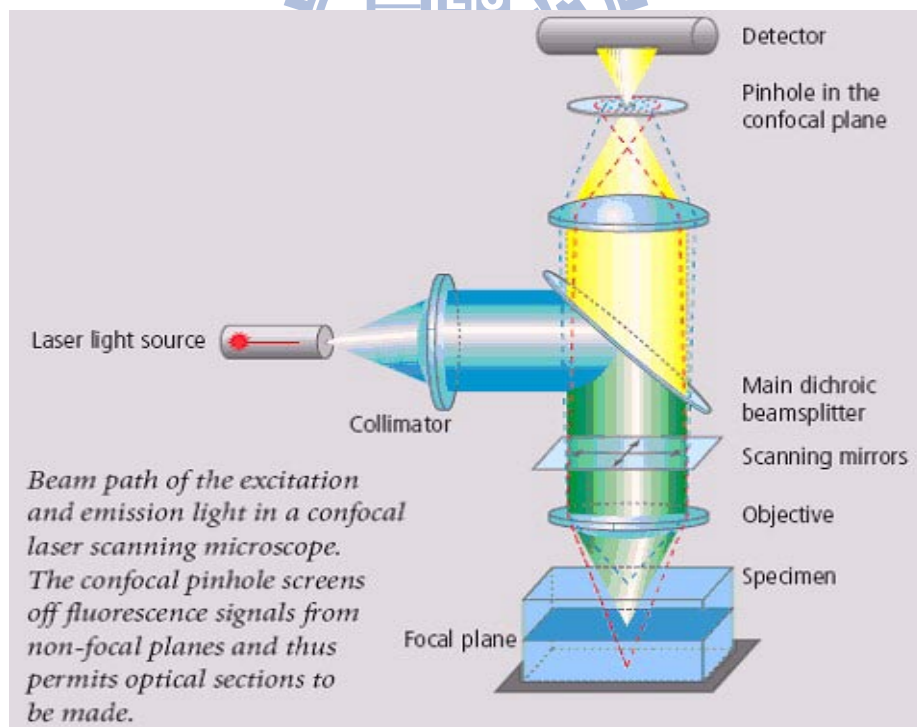


圖 3.11 共軛聚焦拉曼光譜儀。

3.6.4 X 光繞射儀 (X-Ray Diffraction, XRD)

本論文所使用的 XRD 為國家奈米實驗室高解析 XRD 進行觀測，機型為 PANalytical X'Pert Pro (MRD)，靶材為銅靶(K_{α} 平均波長為 1.54184 \AA ， K_{β} 波長為 1.39225 \AA)，主要用以觀測成長後的薄膜品質及受力狀況，利用 Reciprocal space mapping (RSM) 的方式觀察水平與垂直平面間距(d 值)之變化情形。在初步判斷是否有其他非(111)面之鑽石晶面形成，則是以交大材料系 Bruker AXS D2 PHASER 進行 $2\theta/\theta$ ，掃描範圍為 $20^{\circ} - 120^{\circ}$ 。表 3.4 為本研究中的鑽石與金的繞射平面與角度 $2\theta/\theta_{\text{scan}}$ ，金粒的 Rocking curve 是以 Bruker AXS D8 PHASER 進行。鑽石之 Rocking curve 與 RSM 為 MRD 高解析 XRD，使用步驟如圖 3.12 所示。RSM 為 Rocking Curve 和 $2\theta/\theta$ 交會出來的圖案，本實驗以高解析 XRD 進行掃描，如圖 3.13 所示，入射光源搭載 X-ray Mirrors 和 The Hybrid Monochromator，為兩個鍍(220)單晶經四次繞射後收斂之光源，而 detector 部份搭載 Triple Axis，為一個(220)面的鍍單晶(繞射三次)用以提高解析度。解析度方面，進行 $2\theta/\omega$ 之掃描，step size 為 0.01 度/step ， d 值解析度為 0.00002 \AA/step ，RSM 分為對稱掃描與非對稱掃描， Q 空間 Z 軸解析度為 [111] 的方向，大約在 $0.000045 \text{ \AA/step}$ ，[220] 的方向則是 $0.000014 \text{ \AA/step}$ ， Q 空間對稱掃描部份，(111) 的解析度為 $0.0000359 \text{ \AA/step}$ ，(220) 非對稱掃描為

0.000018 Å/step。進行高解析 XRD 時，單晶鑽石是以雙面膠固定在玻璃上。

表 3.4 鑽石與金各晶面理論繞射角度 (單位: 度)。

	(111)	(200)	(220)	(222)	(311)	(400)
Gold	38.187	44.373	64.558	81.698	77.543	98.030
Diamond	43.917		75.304		91.498	119.526

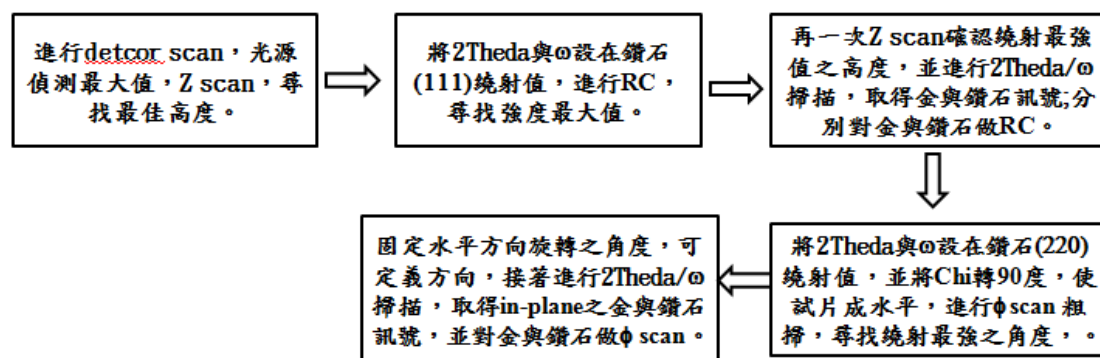


圖 3.12 ϕ scan、Rocking curve 和 $2\theta/\omega$ 步驟。

註: 本研究在進行 XRD 量測時的校正以鑽石(111)面之標準繞射值 43.917° 進行晶面校正。

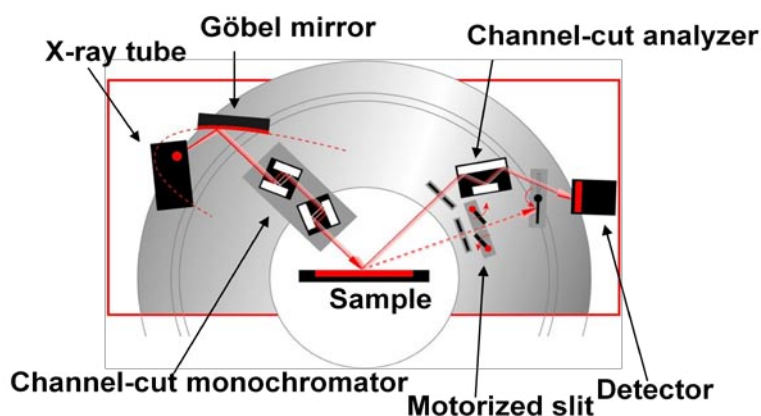


圖 3.13 為 本研究使用之高解析 XRD 配置圖(機型:MRD)。

3.6.5 光激發光譜儀 (Photoluminescence, PL)

本論文所使用的是以 He-Cd 雷射(325.0 nm, 15 mW)為激發源，配合 350 nm 的濾鏡，垂直照射在試片上，偵測範圍為 350 nm ~ 645 nm 的可見光波段，雷射光源直徑約 1 mm。主要目的是為了觀測鑽石的缺陷發光以及鑲埋的金粒進行吸收發光的現象。由於本實驗所用的光源會垂直入射試片表面，且鑽石大小約為 2.2 mm³，需要克服雷射對準的問題。在試片準備方面，首先將鑽石黏貼在矽基板上，原因有二：(1)矽基板在本實驗的偵測波段不會出現光激發現象。(2)具鏡面的矽基板對於鑽石所散射之激發光具有收集的功能以增進訊號的擷取。

3.6.6 紫外光吸收光譜儀 (Ultraviolet-visible absorption spectroscopy, UV-vis)

本研究在吸收光譜的分析中，利用 Hitachi-U2000 spectrophotomete 分析材料的 UV 吸收，所觀測的波段亦為 350 nm ~ 645 nm 的可見光波段，目的是為了確認在 PL 中金粒的吸光現象，與 PL 相同的有著光源對準的問題。在試片準備方面，利用兩片磁鐵對黏於玻璃上，並在磁鐵上開一個 2.2mm 小孔，此目的是為了讓光源準確的照射在試片上，如圖 3.14 所示。

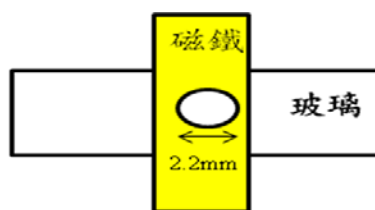


圖 3.14 紫外光吸收光譜儀之試片準備。

3.6.7 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

本實驗使用的是國家奈米實驗室的 JEOL JEM-2010F 場發射穿透式電子顯微鏡，操作電壓為 200 kV，主要是用來分析 CVD 鑽石膜的缺陷以及金粒間與鑽石的磊晶與界面關係，以明視野(bright field, BF)、暗視野(dark field, DF)和擇區繞射技術(Selected Area Diffraction, SAD)來觀察薄膜晶體之顯微結構，以高解析影像(High-resolution image, HR image)來觀測原子級的影像。

3.6.8 聚焦離子束 (Focused Ion Beam, FIB)

由於鑽石是硬度極高的材料，因此我們使用 FIB 來製備 TEM 之試片，本論文所使用的是交大材料貴儀設備，型號為 FEI-Nova 200 (dual-beam FIB)，離子源為液態金屬鎵，電子束加速電壓為 0.5 ~ 30 kV、離子束電壓為 5 ~ 30 kV，影像解析度 SEM - 1.5 nm、FIB - 7 nm，工作距離為 0.50 cm。主要用於製作金線的橫截面以及 CVD 鑽石薄

膜的 TEM 試片。圖 3.15 為 FIB 製作 TEM 試片的流程圖。

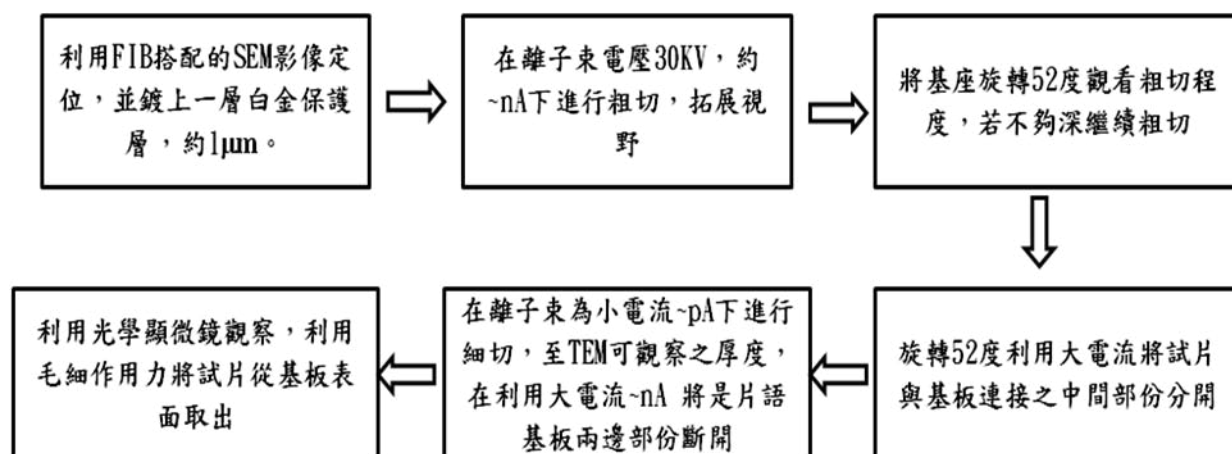


圖 3.15 FIB 製造試片的流程。



第四章 金層在單晶鑽石表面的行為

本章主要為探討奈米金粒在單晶鑽石(111)面上的形成，藉由不同的微波功率、不同的甲烷濃度以及不同厚度的金層，以得到金粒分佈較為均勻的條件。

4.1 單晶鑽石表面鍍金層之前後比較

為了觀察單晶鑽石表面在鍍金層前後之差異，選定一單晶鑽石之特定表面在經過純氫電漿處理後，取較為粗糙之區域進行 AFM 之量測，如圖 4.1 (A)所示，其表面粗糙度約為 30 nm，隨後在單晶鑽石表面上蒸鍍約 15~20 nm 之金層後，於相同的位置再次進行 AFM 之量測，如圖 4.1 (B)所示，經量測後發現在鍍完金層後其表面粗糙度約為 10 nm。該結果指出蒸鍍一金層於鑽石上可降低表面整體之粗糙度。

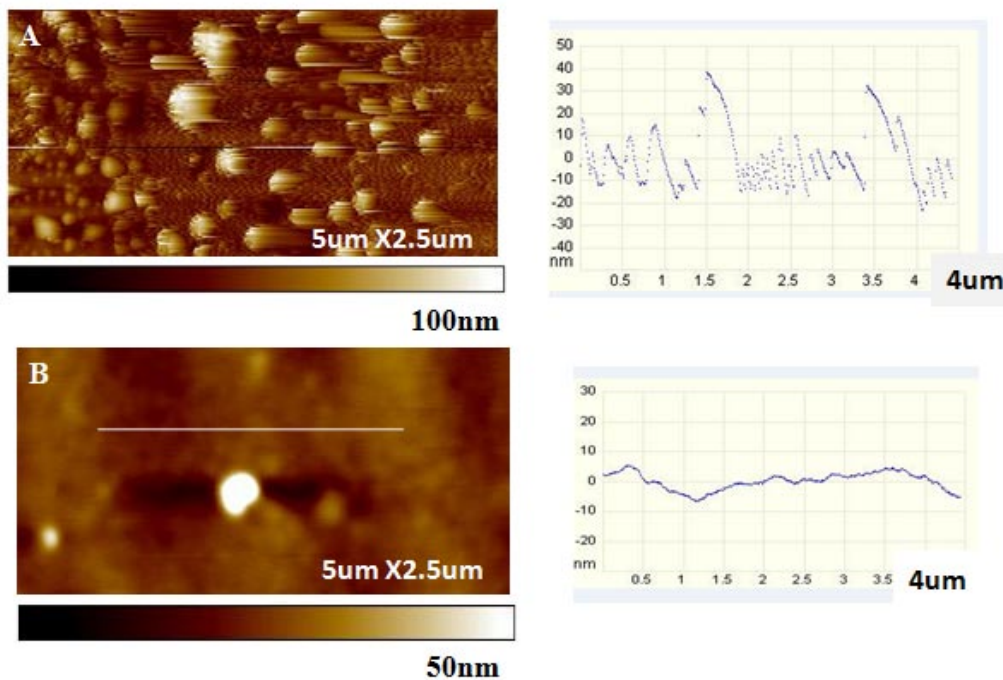


圖 4.1 (A) 未鍍金層之鑽石表面，(B) 鍍 20 nm 金層之鑽石表面。

4.2 金層在單晶鑽石 (111)上退火之行為

為了得知金層(厚度約 10 nm)在 MPCVD 製程中僅受溫度影響之變化，本節先利用真空高溫爐抽真空至 10^{-2} torr 進行不同溫度之退火處理，製程時間為一小時，其 SEM 影像如圖 4.2 (A-D)所示，在 1020°C 至 1100°C(金的熔點溫度為 1064°C)的範圍內觀察其金層變成金粒之行為。以圖 4.2 所顯示之範圍，計算金粒大小及分佈情形，表 4.1 為以尺寸 30 nm 為分界整理出之結果並將之繪製成圖表如圖 4.2 (E)所示，在退火溫度低於金的熔點溫度時，顆粒尺寸小於 30 nm 的數量偏多，而隨著溫度升高至 1100°C，顆粒尺寸大於 30 nm 的數量會增多，平均粒徑約 45 nm 左右，整體金粒分佈呈現較為均勻分佈的趨勢。由於本研究所用是 type Ib 之人工單晶鑽石，而此類鑽石是利用高溫高壓法形成後再經由人工研磨所完成，其鑽石表面較為粗糙，金粒之分佈情況受到表面粗糙度的影響下會有不同的變化，藉此觀察金粒在鑽石表面的分佈情形，如圖 4.3 所示，可以觀察出在較為凹陷處的金粒較小且分佈緻密，而較高處之圓圈部份其顆粒較大並且各自團聚之分佈較為分散。

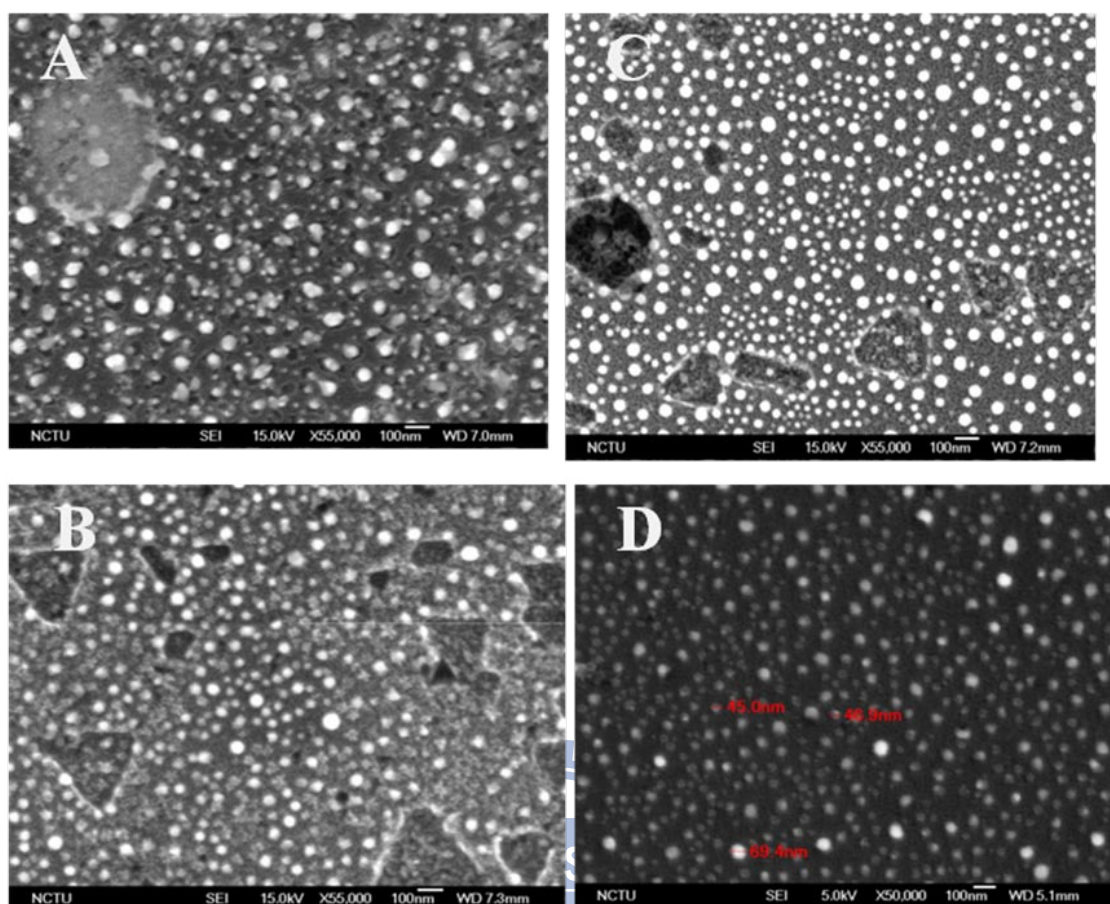


圖 4.2 單晶鑽石上之金粒 SEM 影像 (A) 1020°C，(B) 1060°C，(C) 1080°C，(D) 1100°C 進行退火處理一個小時。

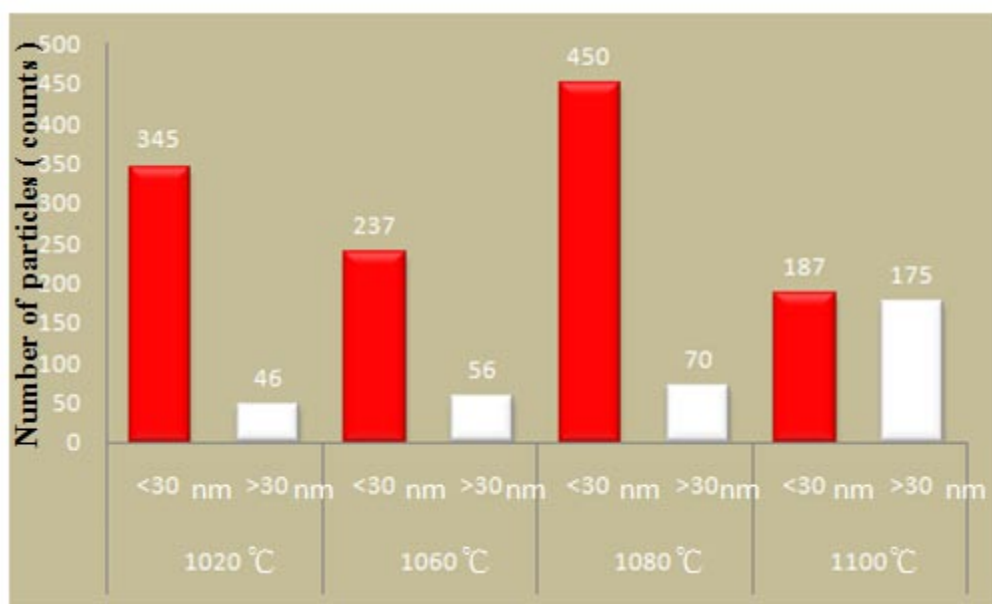


圖 4.2 (E) 顆粒分佈比例圖。

表 4.1 金粒大小分佈。

溫度(°C) \ 金粒尺寸	1020	1060	1080	1100
< 30 nm	345	237	450	187
> 30 nm	46	56	70	175
> 30 nm/total	11.76%	19.11%	13.46%	48.34%

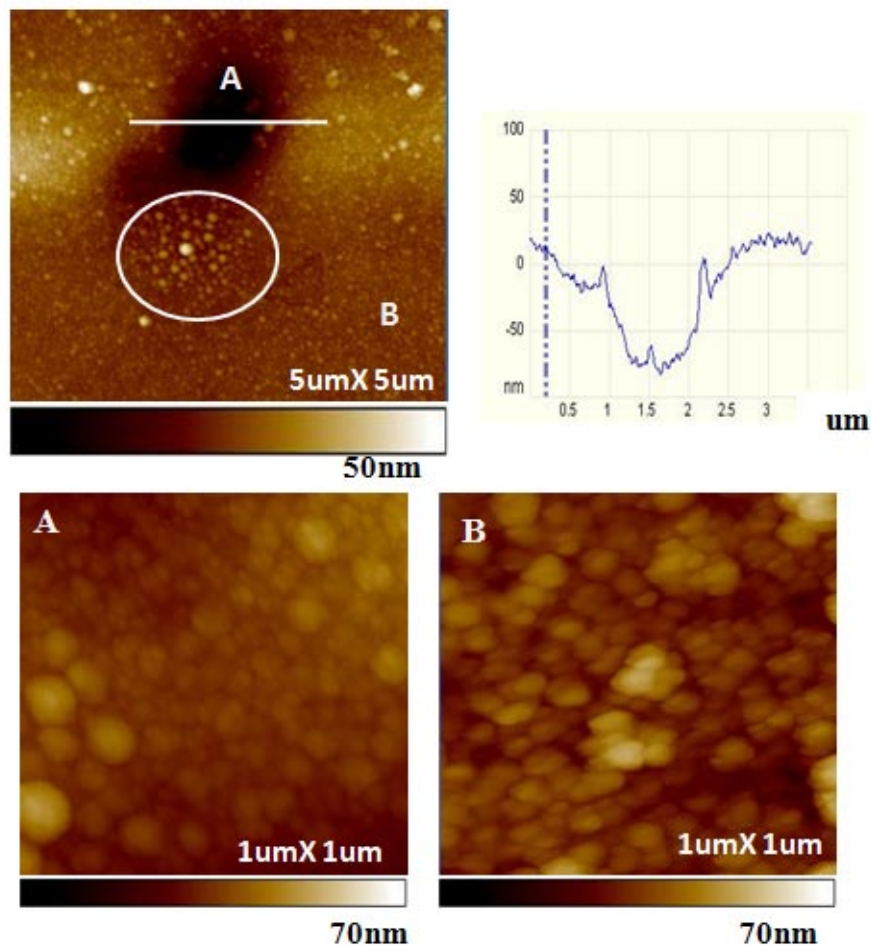


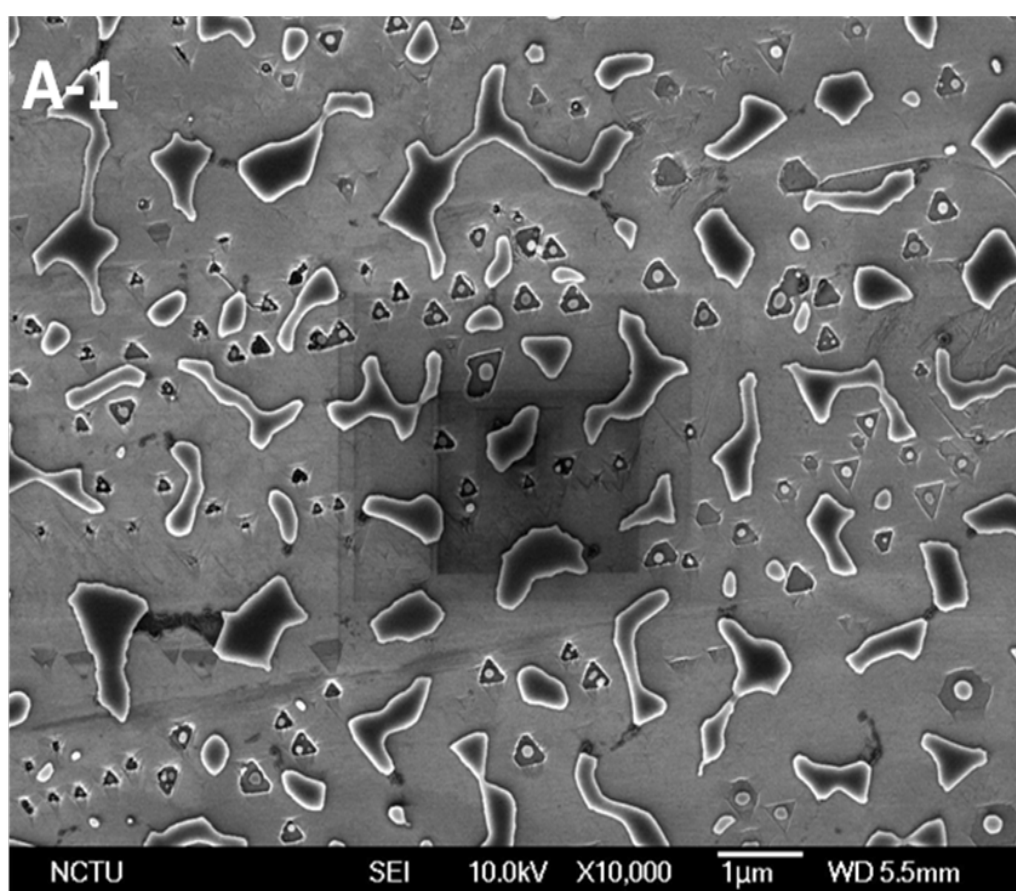
圖 4.3 經過 1100 °C 退火後金粒在鑽石之粒徑大小 (A)凹處顆粒較大，(B)凸處顆粒較小。

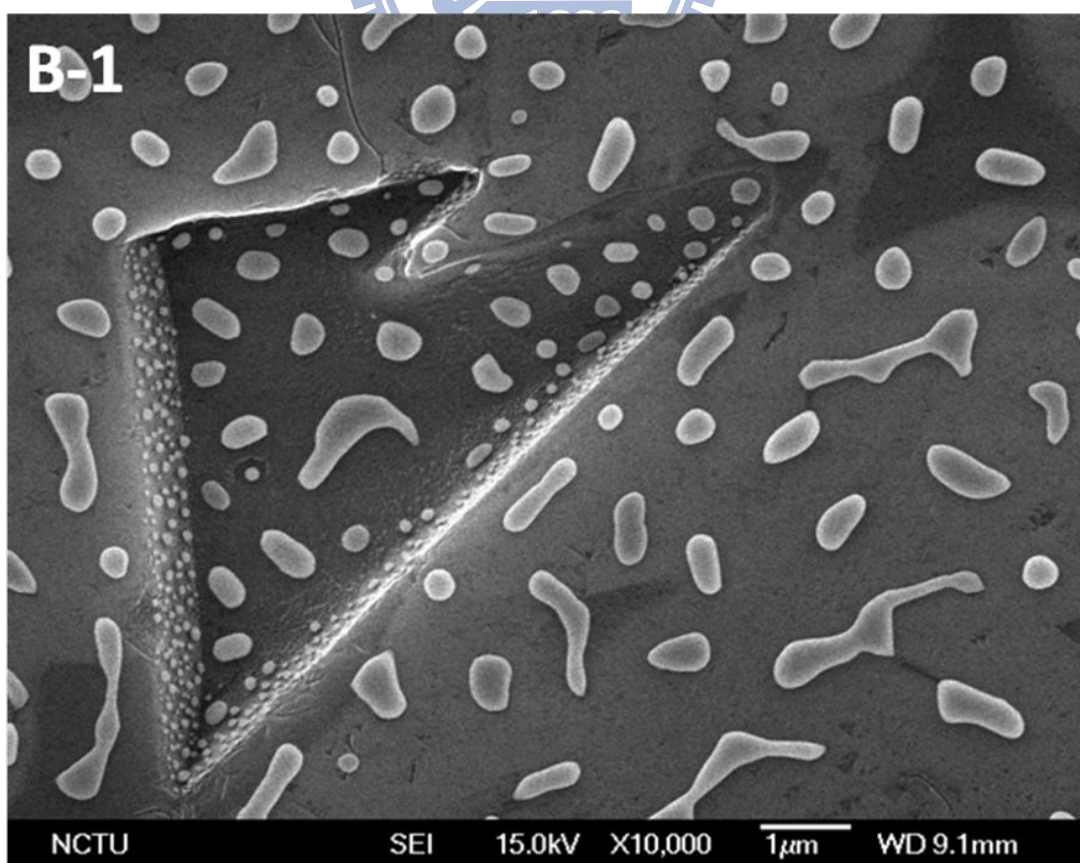
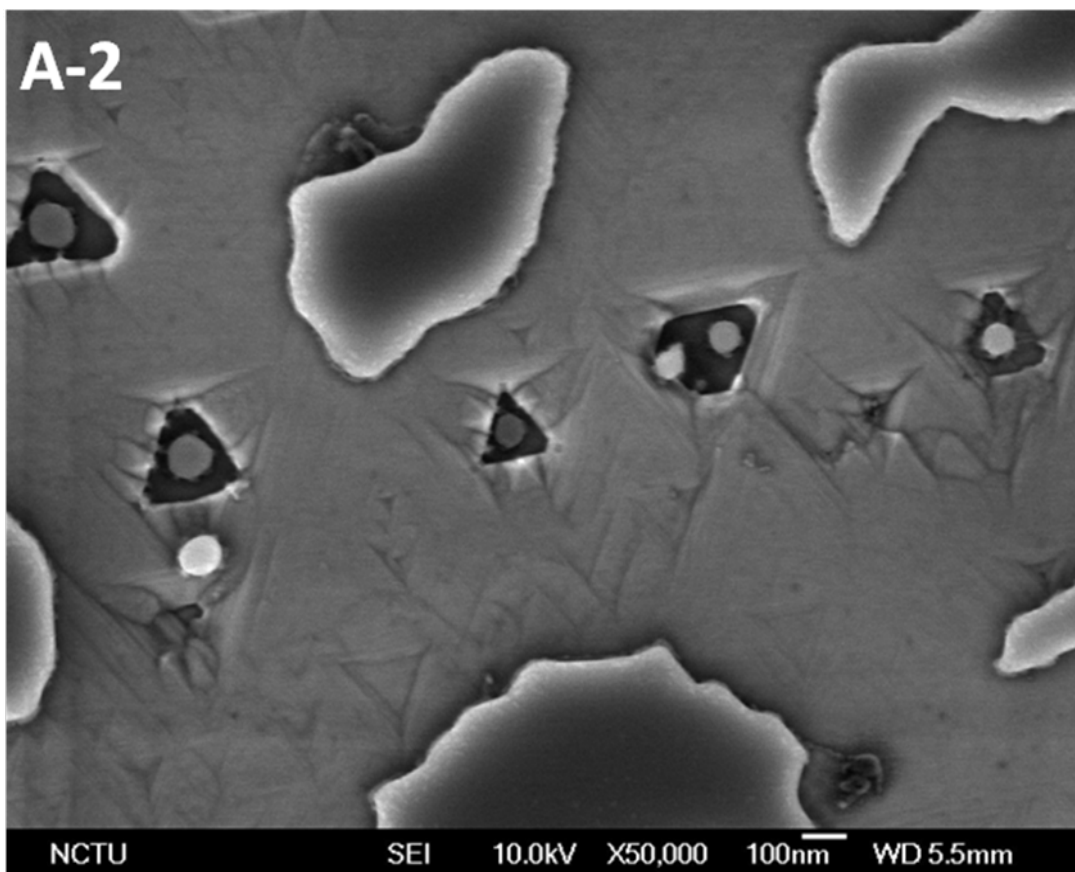
4.3 單晶鑽石(111)上之金層在純氫電漿下的行為

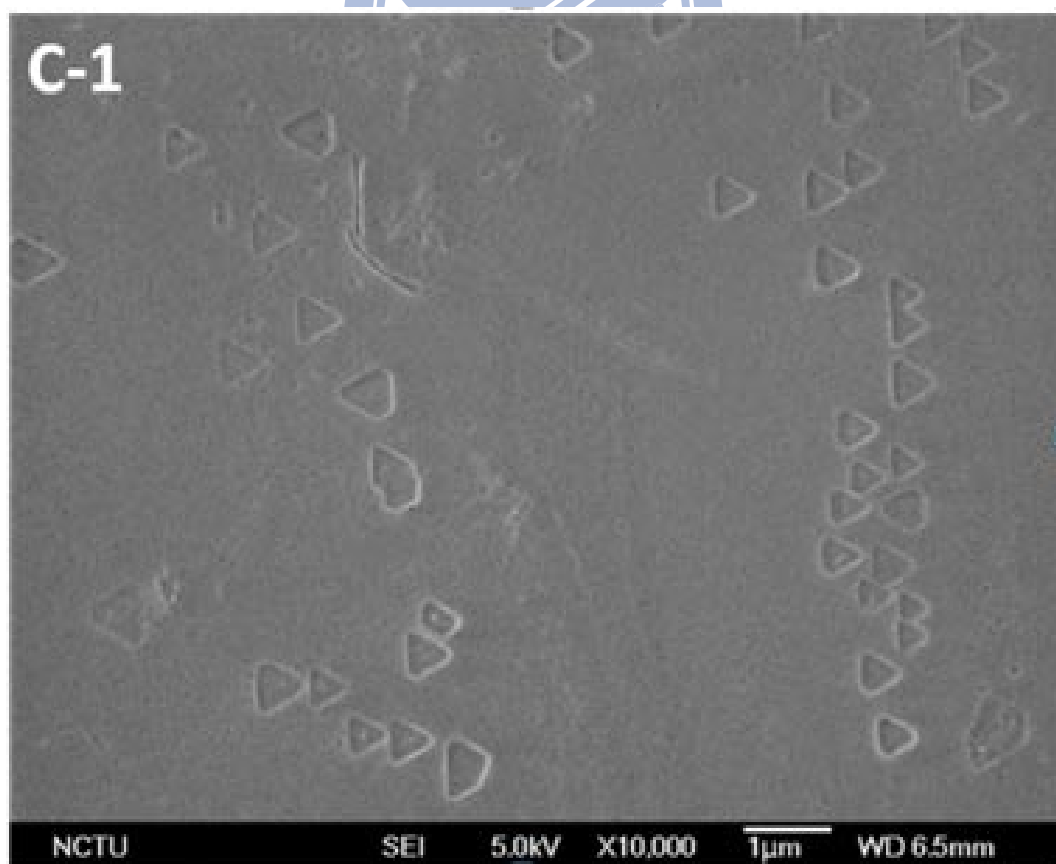
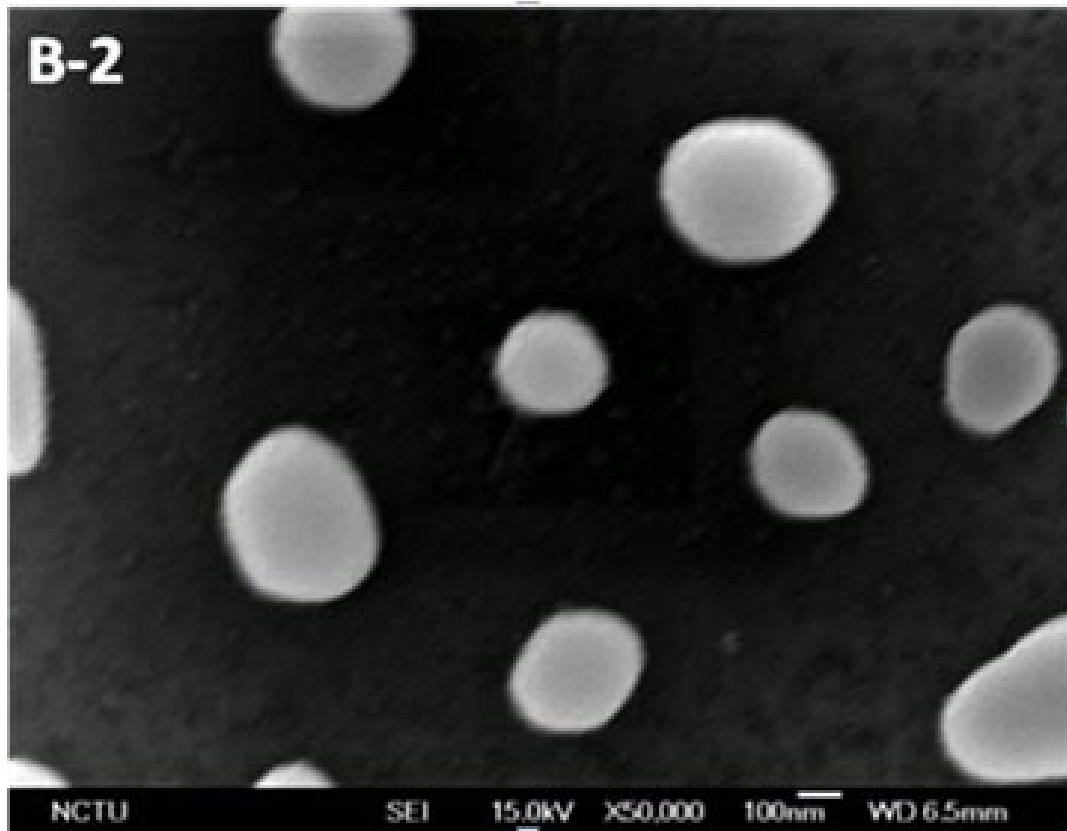
在鍍上約 20 nm 之金層的单晶鑽石後，將試片置入 MPCVD 系統內，以純氫電漿進行加熱，並改變功率及製程時間來觀察金粒的分佈情形，表 4.2 為該實驗之參數條件，由上一章已知在本 MPCVD 系統內，將微波功率與工作壓力設置為 800 W 與 80 torr，其電漿球的溫度大約為 850 °C，而在 1000 W、80 torr 的工作條件下其溫度推估約為 1050 °C，由前一節討論可以得知其製程溫度越高，金粒分佈情況越均勻，整體金粒之尺寸會越小，但在接近金熔點溫度之氫電漿作用下，如圖 4.4 (C)、(D)所示，金粒會在劇烈的氫電漿蝕刻下消失，而留下蝕刻後之三角形凹痕，該現象與第三章第四節(氫電漿清理試片)所呈現的特徵是一致的，皆為(111)鑽石之表面特徵。圖 4.4 (A)、(B)顯示在功率為 800 W 的氫電漿作用下，隨著製程時間的增加，金粒分佈情況會較為均勻，且金粒能保留在鑽石(111)面上。由於 1000 W 的功率參數對鑽石表面的侵蝕會比 800 W 來得劇烈，因此在 20 min 的製程時間後並不會殘留任何金粒在鑽石(111)面上，故下一章在探討單晶鑽石之磊晶成長時其微波功率皆在 800 W 的條件下進行。

表 4.2 在不同製程時間下觀察氫電漿對金粒之影響。

功率	工作壓力	流量	時間
800 W	80 torr	300 sccm	10、20 min
1000 W	80 torr	300 sccm	10、20 min







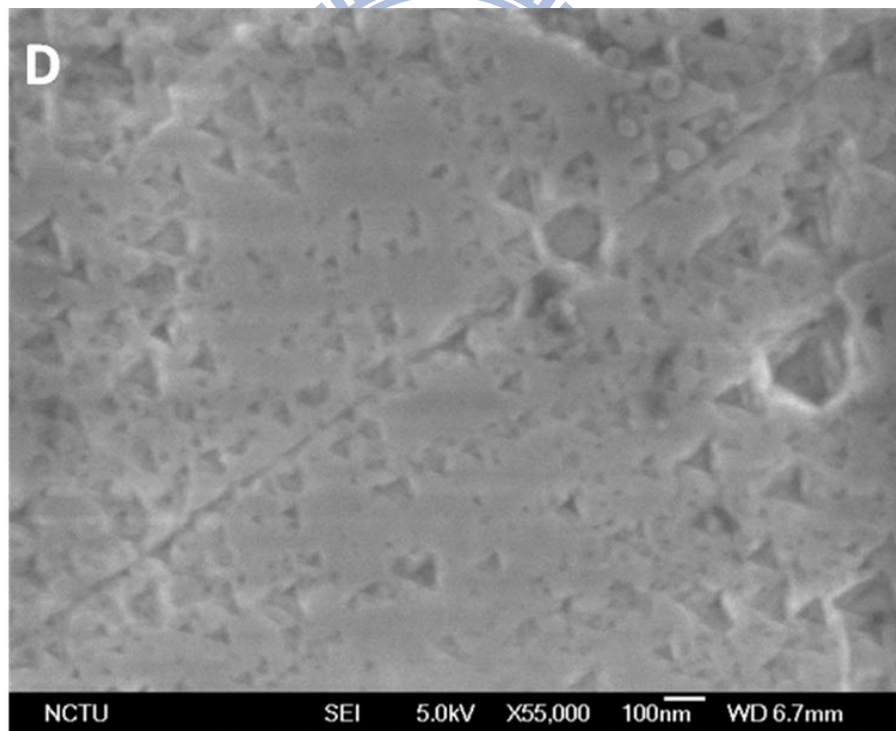
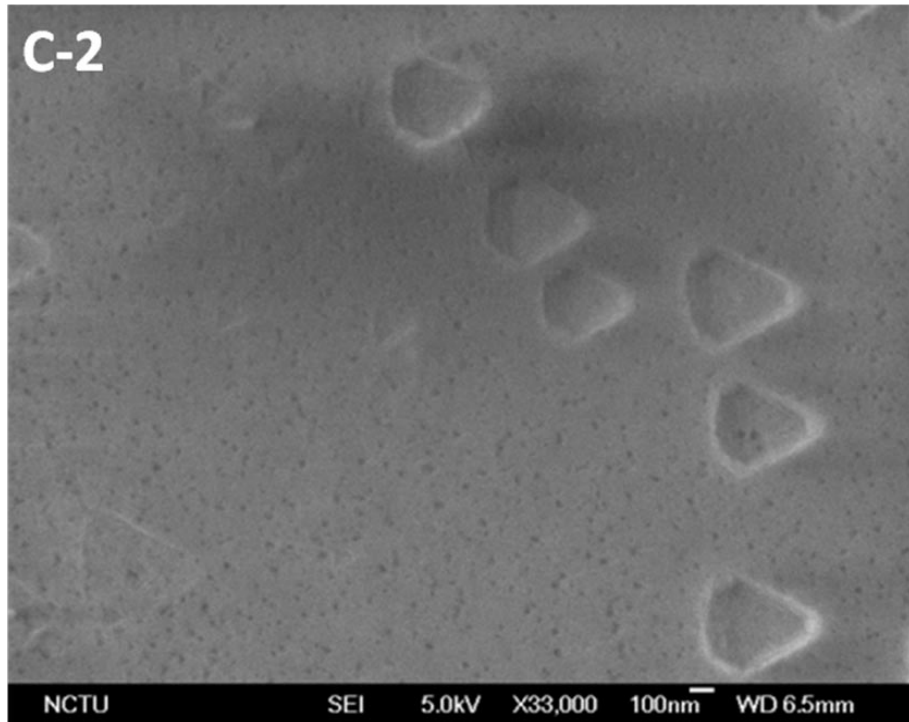


圖 4.4 氫電漿在不同微波功率下對金層的影響 (A) 800 W/ 80torr/ 10min, (B) 800W/ 80 torr/ 20min, (C) 1000W/ 80torr/ 10min, (D) 1000W/ 80torr/ 20min。

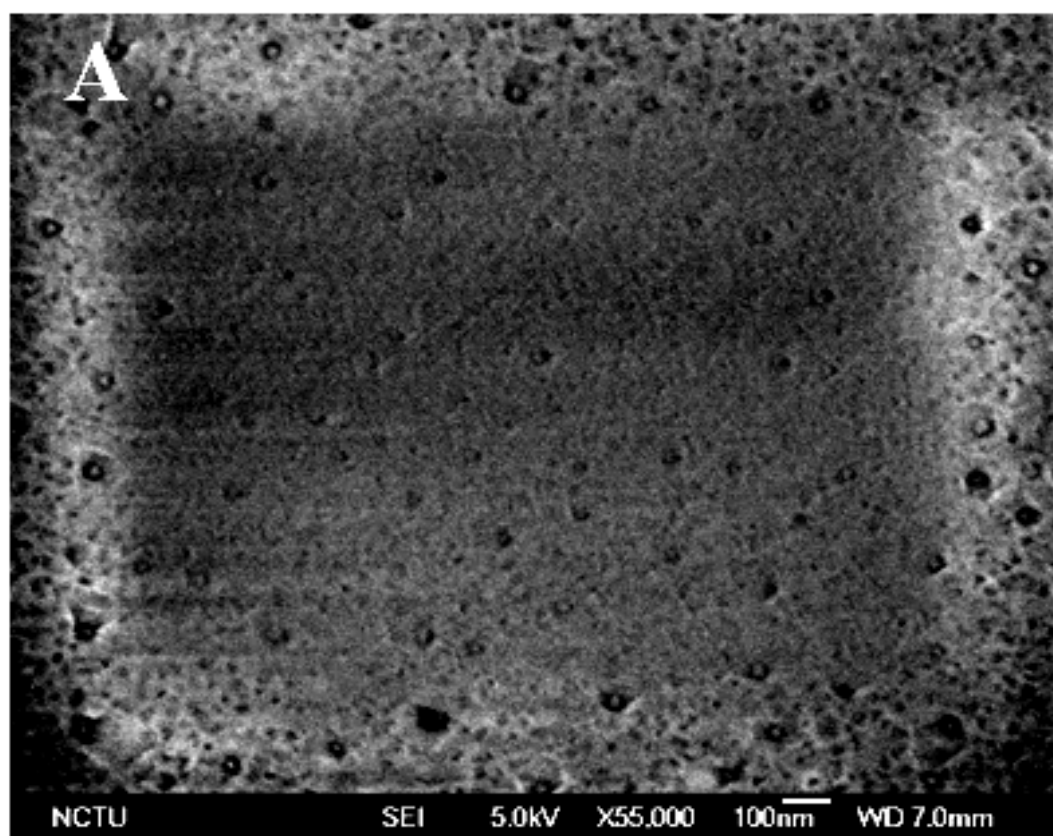
4.4 氫電漿處理對不同厚度之金層的影響

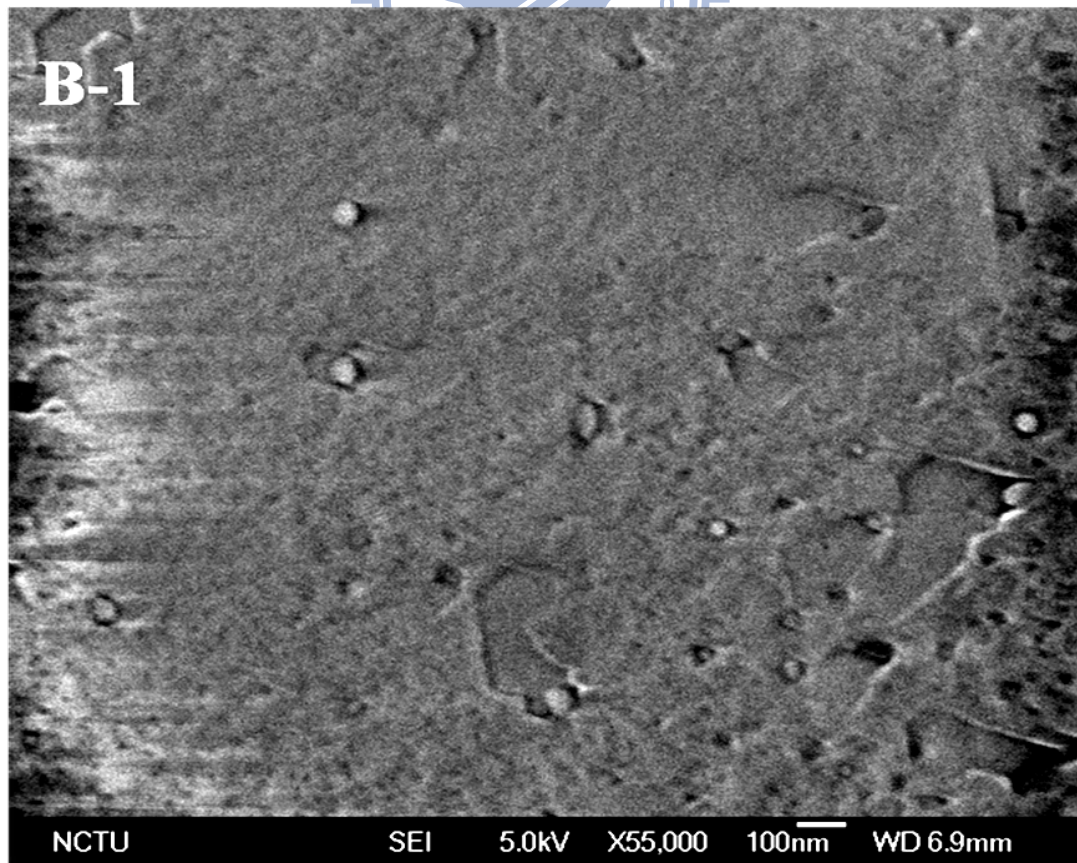
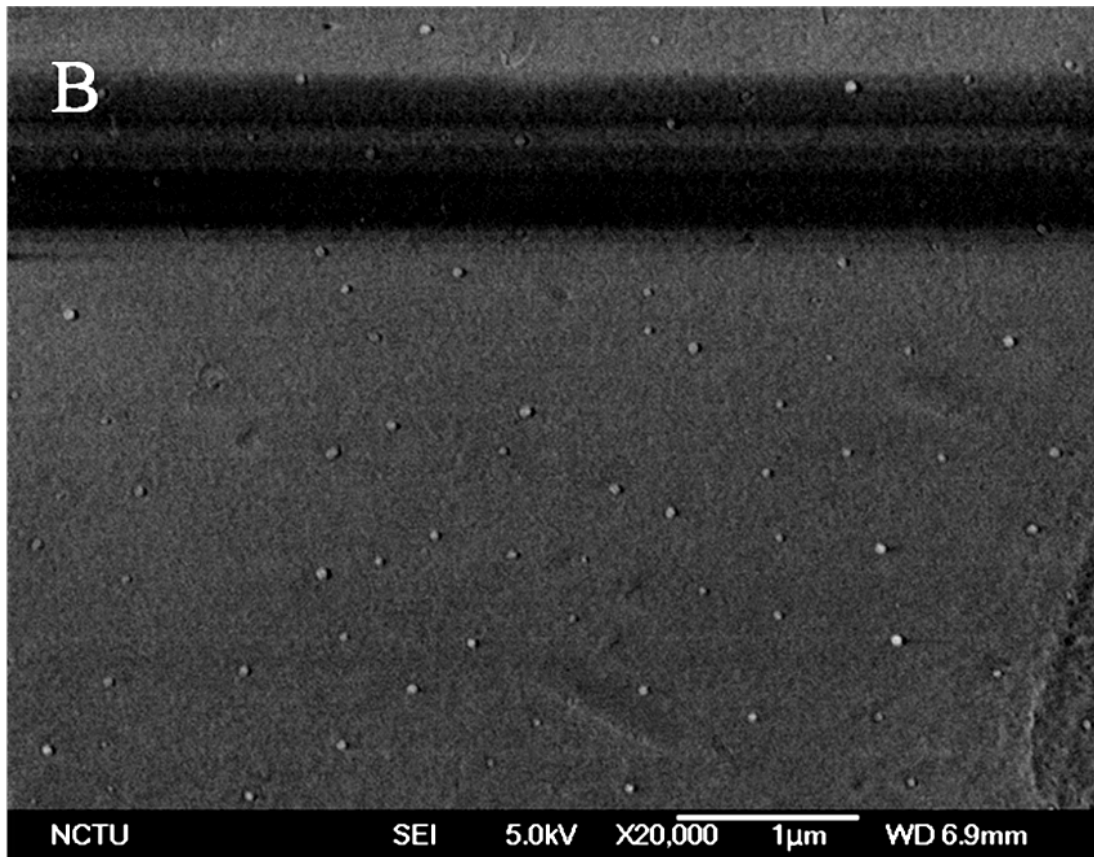
由上節可知由較高的微波功率條件下所產生之氫電漿會蝕刻鑽石表面上的金粒，由於鑽石的成長參數是以氫氣作為主要氣氛，因此，必須確保試片在氫電漿的轟擊下其金粒仍能維持在單晶鑽石的表面上，故本節分別對不同之金層厚度在微波功率為 800 W 之氫電漿條件下進行 20 min 的處理，該參數如表 4.3 所示。圖 4.5 (A-C)為金層厚度分別約為 5 nm、10 nm、20 nm 之氫電漿處理後之 SEM 影像;由於圖 4.5 (A)之金層厚度為 5 nm，經過氫電漿處理後會得到尺寸約為 30 nm 之金粒，其間距約為 100 nm，且鑽石表面出現許多凹陷的孔洞。圖 4.5 (B)之金層厚度為 10 nm，經處理後其金粒尺寸約為 50 nm，間距約為 300 nm，而圖 4.5 (C)之金層厚度為 20 nm，其金粒之尺寸約為 250 nm，間距約為 350 nm，黑色部份為金粒被氫電漿處理後所留下的空孔區，可能是因為金對鑽石的附著性較差，容易在較高的微波功率下被轟擊掉，更有研究指出在 1000°C 以下時其金粒對氫具有 4.5 ppm 的溶解度，當溫度升高至 1400°C，會形成 Au-H 的氫化物進而揮發並消失 [1]。由上述結果可知，金粒尺寸與其間距在氫電漿處理下皆會隨著金層的厚度增加而增加，在金粒分佈方面則是以厚度為 5 nm 之金層最佳，但由於本實驗在成長階段需要進行長時間的製程，為了確保金層能在長時間製程與碳氫電漿之處理下仍存留在鑽石表面，故

選擇鍍上 20 nm 厚度之金層。

表 4.3 氬電漿對不同金層厚度之影響。

功率	工作壓力	時間	金層厚度(nm)
800 W	80 torr	20 min	5、10、20





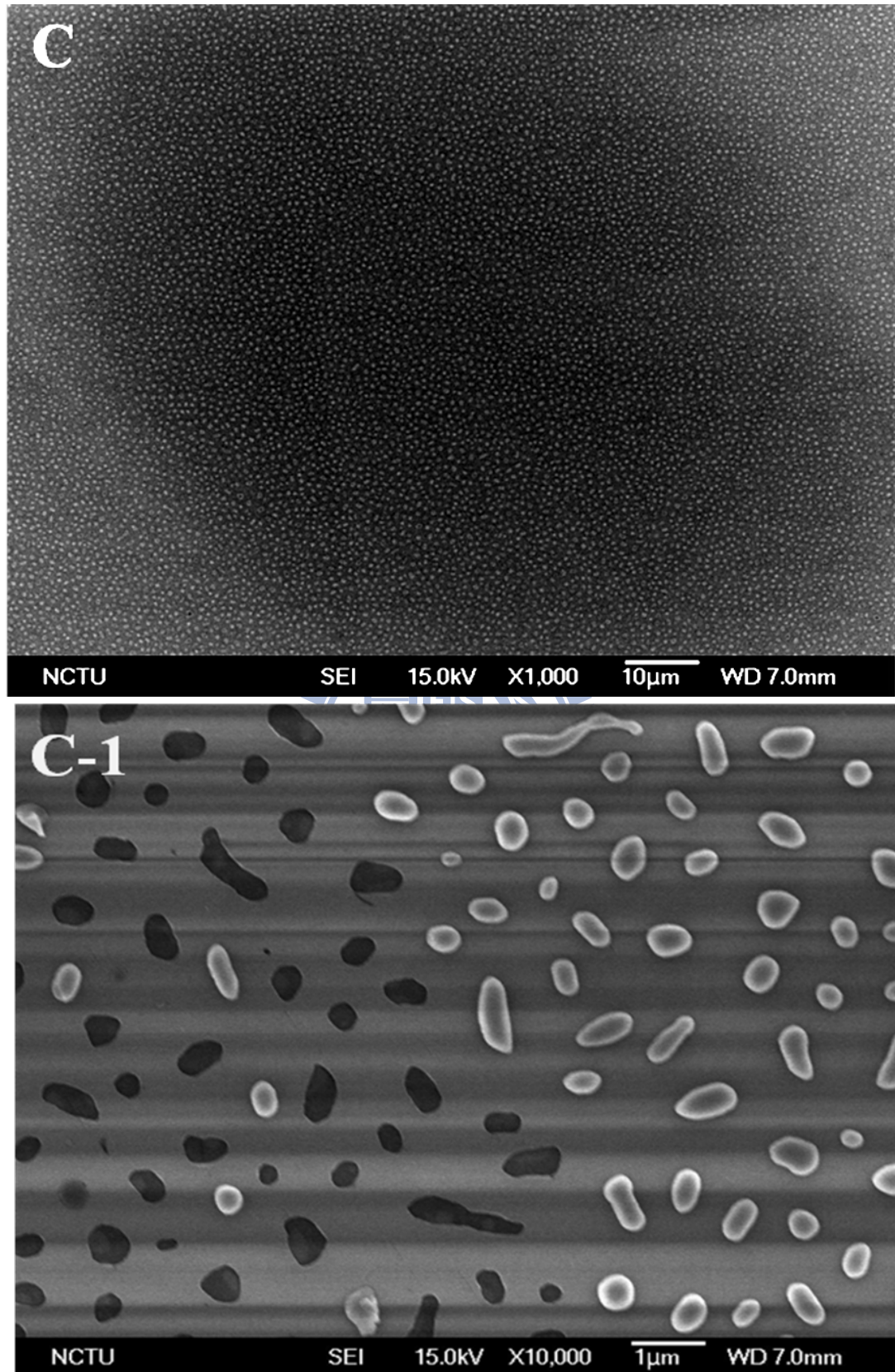


圖 4.5 不同厚度金層之氫電漿處理 (A) 5 nm, (B) 10 nm, (C) 20 nm。

4.5 不同甲烷濃度之影響

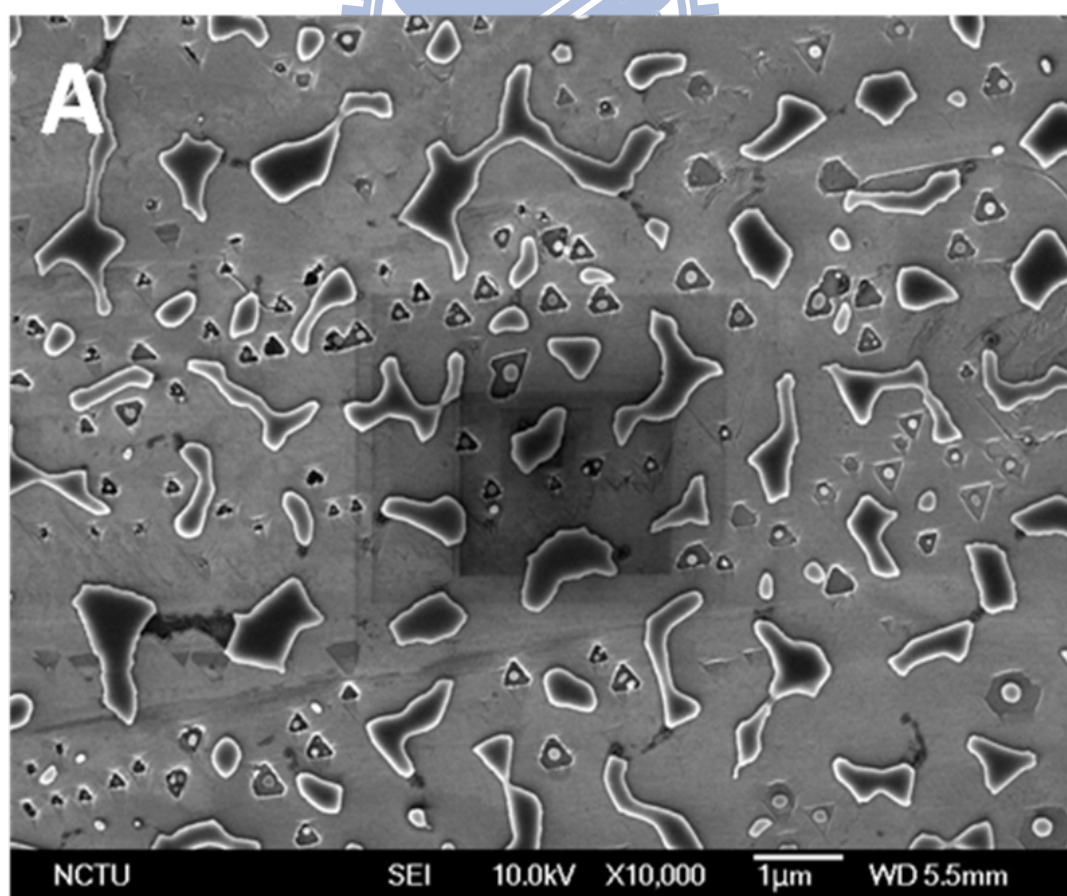
將鍍上 20 nm 金層後的單晶鑽石置入 MPCVD 系統中，採用不同的甲烷濃度進行化學氣相沉積，製程時間為 10 min，以觀察不同甲烷濃度之電漿對金層的影響，表 4.4 為本節的實驗參數，圖 4.6 分別為低倍率與高倍率之 SEM 影像。由上節可知，較高的微波功率所產生之氬電漿會蝕刻單晶鑽石的表面，圖 4.6 (A) 為微波功率為 800 W 之純氬電漿與金層相互作用後之 SEM 影像，通入甲烷濃度為 0.5% 的碳氬電漿與金層相互作用後之 SEM 影像如圖 4.6 (B) 所示，比較兩者後可得知經通入少量甲烷所產生之電漿處理後會使金粒在鑽石表面上之分佈較為均勻，且金粒之高度約為 100 nm，如圖 4.6(B-1) 所示，由於通入少量甲烷的電漿溫度高於純氬電漿，因此金粒之分佈會較為均勻，並且有部份金粒出現六角晶形，由 EDS mapping 可得知在鑽石表面上之顆粒皆為金粒，如圖 4.8 所示；圖 4.6 (C) 為通入甲烷濃度為 2% 之碳氬電漿與金層相互作用後之 SEM 影像，觀察到碳氬電漿不僅會沉積碳膜亦會轟擊金粒並留下空位，如圖 4.6 (D)(E) 所示，在較高甲烷濃度的碳氬電漿製程中其金層尚未完全變成金粒便被電漿中解離並沉積至試片表面的碳物種所侷限住，增加甲烷濃度會使碳的沉積速率加快，因此金層會被覆蓋在碳層底下。由於 SEM 影像對比的問題，金粒或金層在低電壓(5 kV)下呈現較深的顏色，如圖 4.6 (C-1)(D)

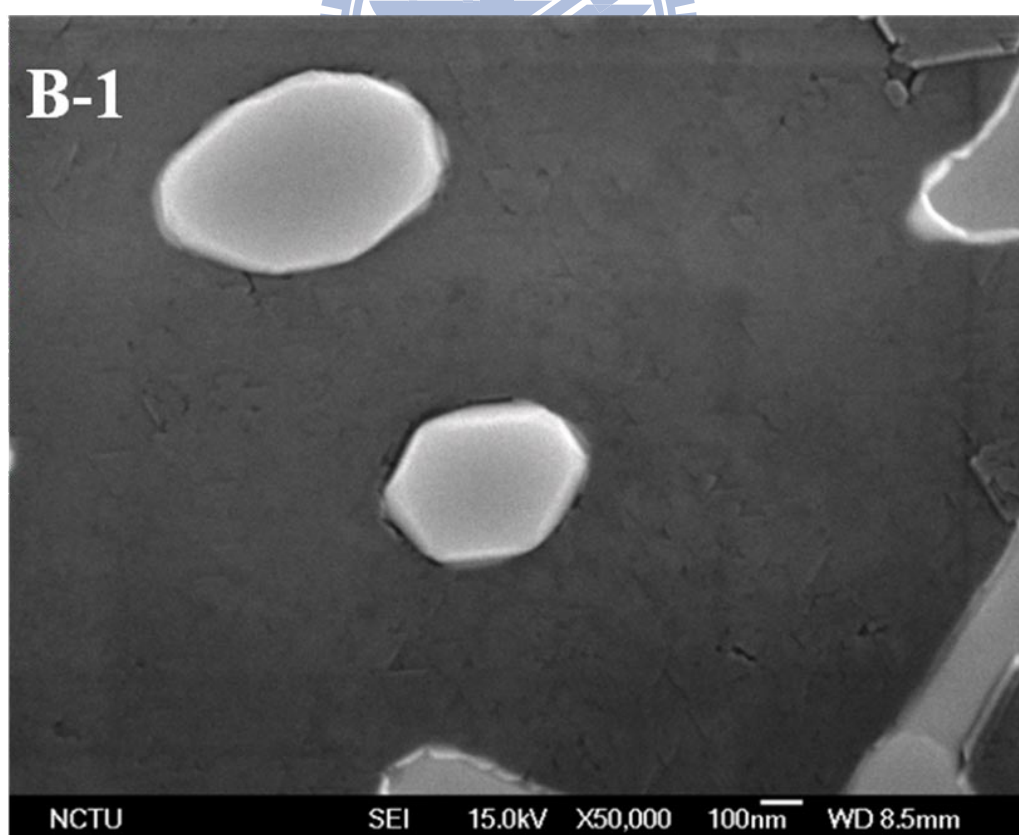
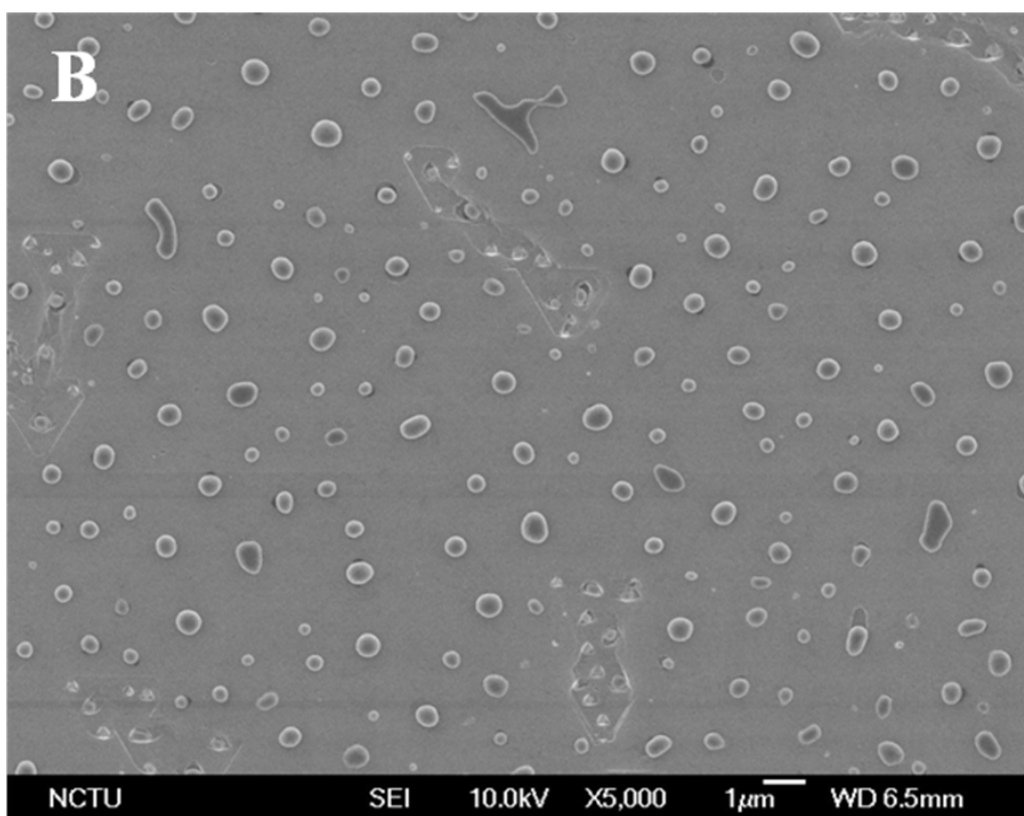
所示，進一步地由 EDS mapping 分析製程參數為通入甲烷濃度約 5% 的試片，如圖 4.9 所示，將電壓升至 15 kV 進行 EDS mapping，覆蓋在碳層下的金層亮度會變高，故可得知黑色區塊成份為金，金層被覆蓋在碳層底下；藉由不同的加速電壓而產生不同的電子束作用深度，間接地觀察通入 10% 甲烷濃度的碳氫電漿製程後在碳層底下之金粒情形，如圖 4.6 (E-1)(E-2)(E-3)所示。為了使金粒均勻地分佈在鑽石膜表面，本研究選擇 0.5% 的甲烷濃度進行長時間的處理。圖 4.6 (F)為純甲烷電漿處理後之 SEM 影像，成長出尺寸為微米等級的金線，寬度約 580 nm，平均長度約為 5~10 μm ，成長速率為 0.5~1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。為了確認金線各角度之形貌，我們將 SEM 載台傾斜-5°~-25°以進行觀察，如圖 4.7 所示，其橫截面為平行四邊形，由 EDS mapping 分析並確認此金線表面的成份皆為金，如圖 4.10 所示。由於製程時間較短，假設甲烷濃度即為供給金粒的碳源，在本研究中試片在純甲烷電漿裡其金層中的金原子會重新排列而成長出金線，故甲烷濃度為 100%時其作用溫度升至金的熔點以上，隨著碳的固溶，相從 Au(s)轉變為 Au(L)+graphite(L)，當試片進行冷卻，相由液態降至 Au(s)+graphite(L)區域，此時金原子會析出並形成金線，如圖 4.11 所示。然而以較低的 10% 甲烷濃度進行製程，由於金的溶碳量較少，未能到達 Au(L)+graphite(L)區域，金層仍維持固相並隨著碳物種的沉積而覆蓋

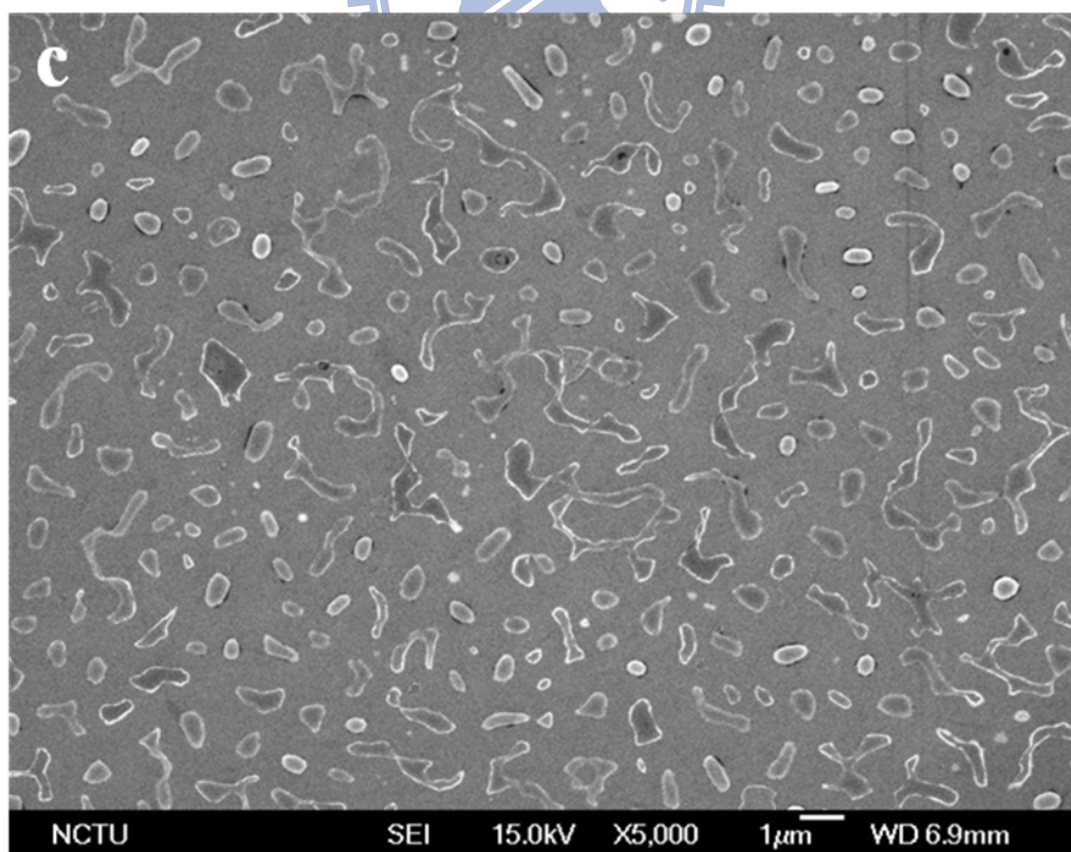
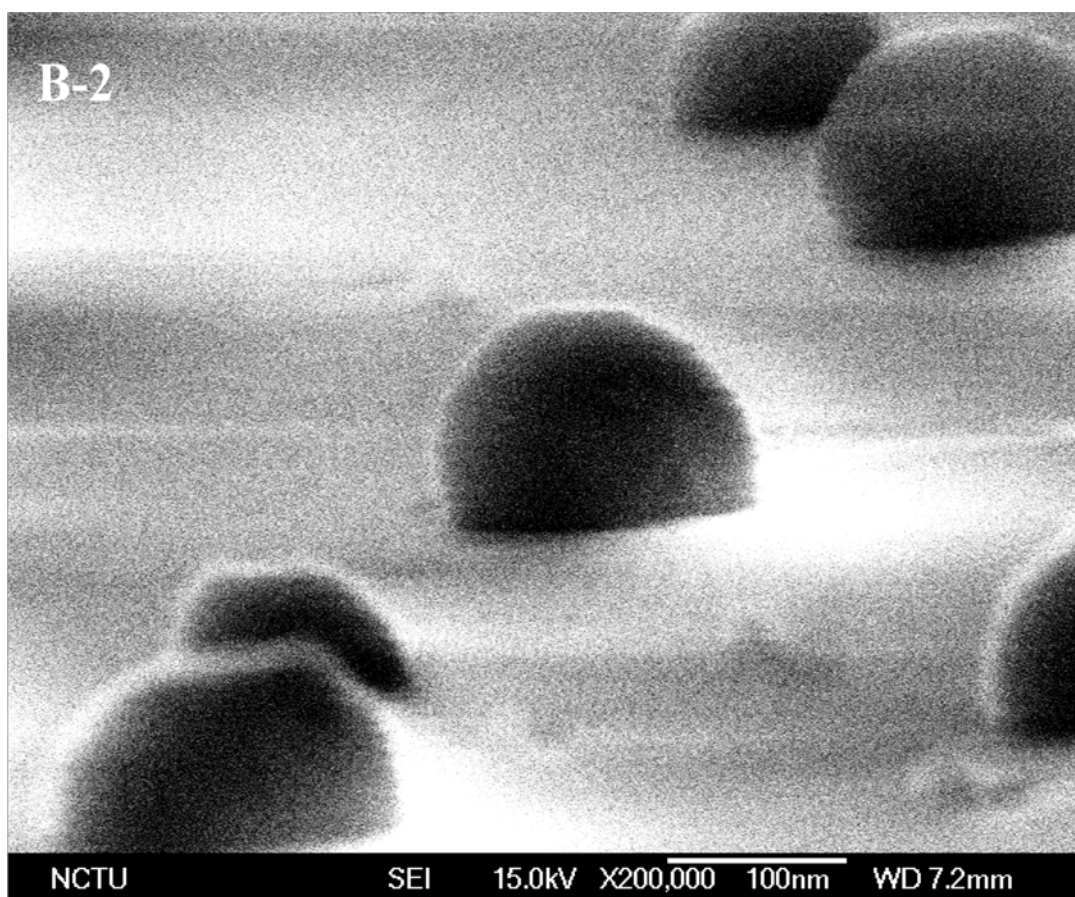
在碳層底下。以甲烷濃度為 0.5%之電漿處理後，金原子在鑽石表面應具有類似自組裝的行為，會尋求平衡面的產生而在鑽石表面上形成具有(111)面之六角形形貌的金粒，

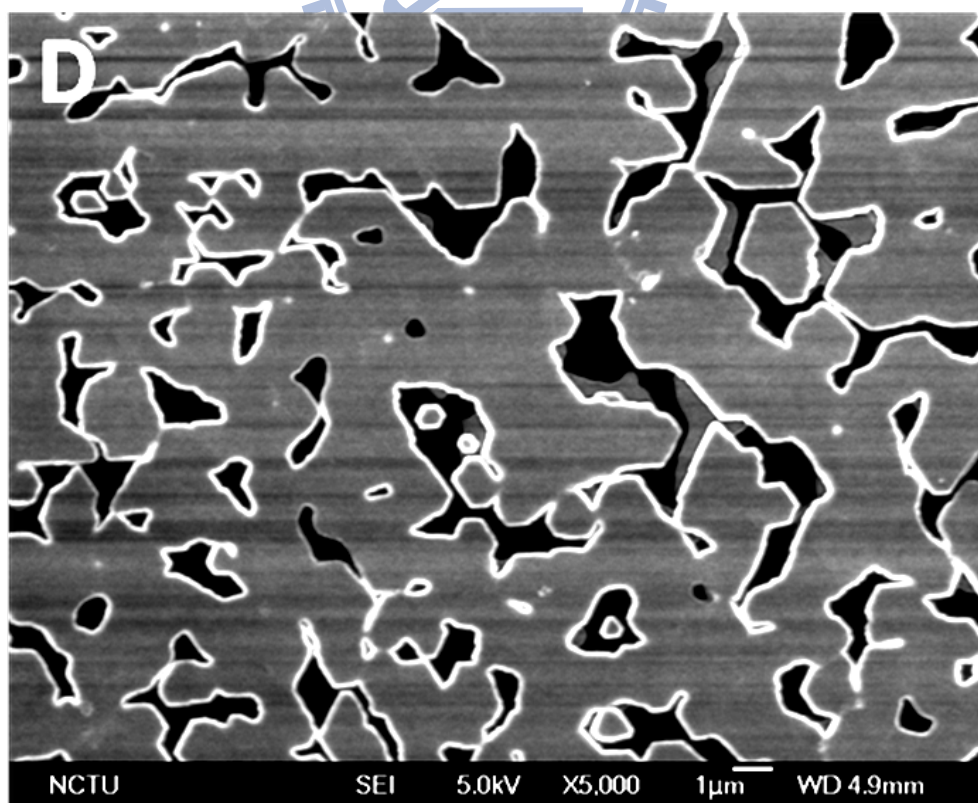
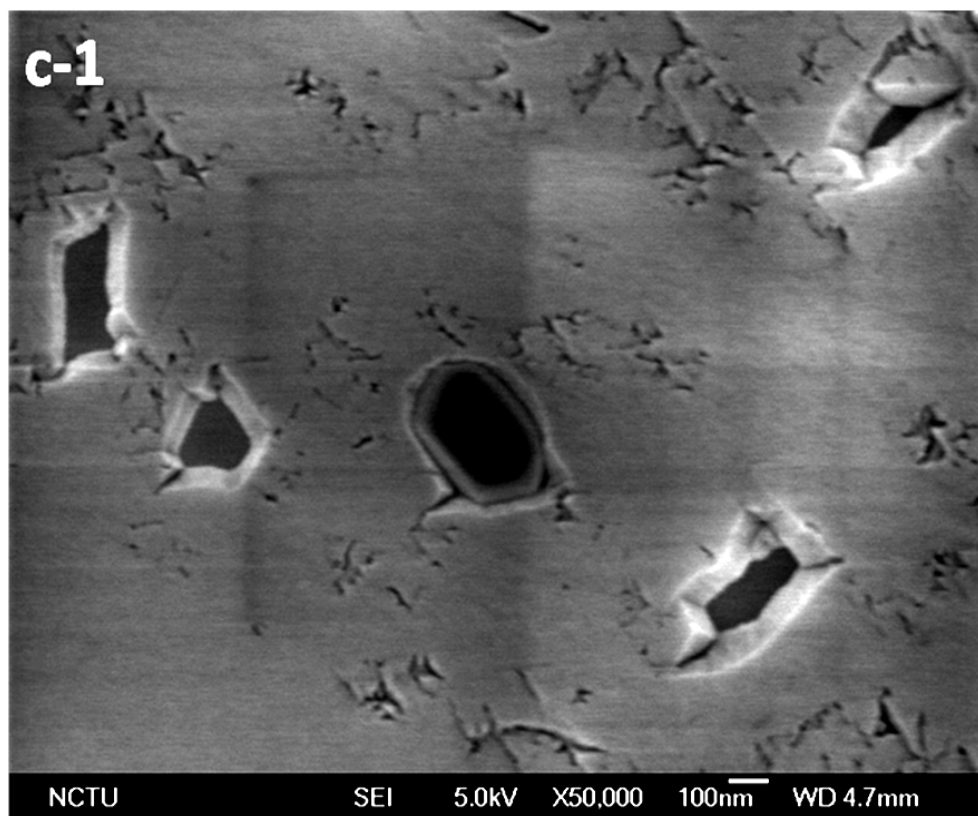
表 4.4 不同碳氫濃度變化對金粒的影響。

功率	工作壓力	流量	時間	甲烷濃度
800 W	80 torr	300 sccm	10 min	0, 0.5 , 2 , 5 ,10 , 100 %









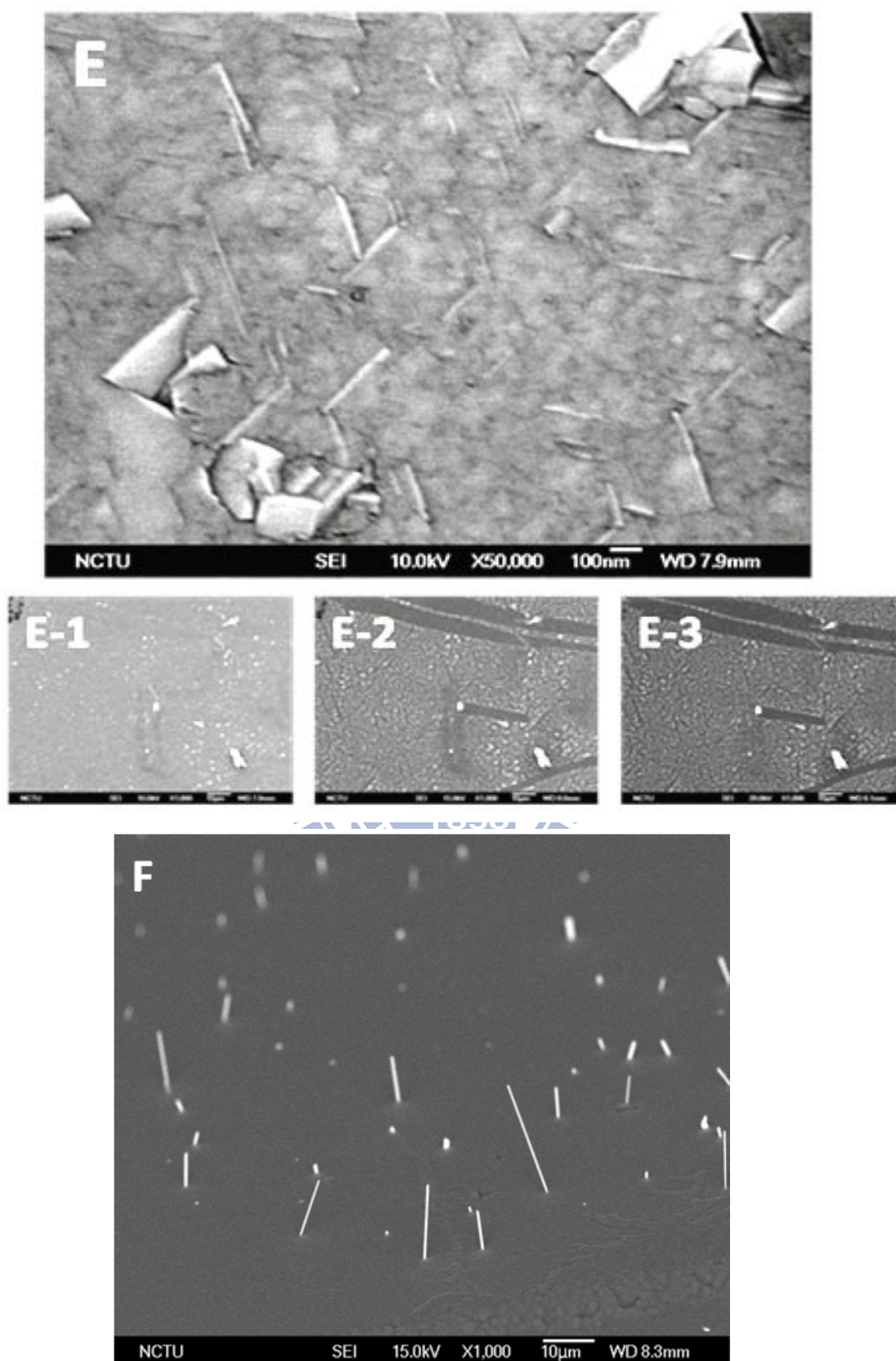


圖 4.6 不同甲烷濃度對金層之影響 (A) 0% (B) 0.5% (C) 2% (D) 5% (E) 10% (F) 100%。

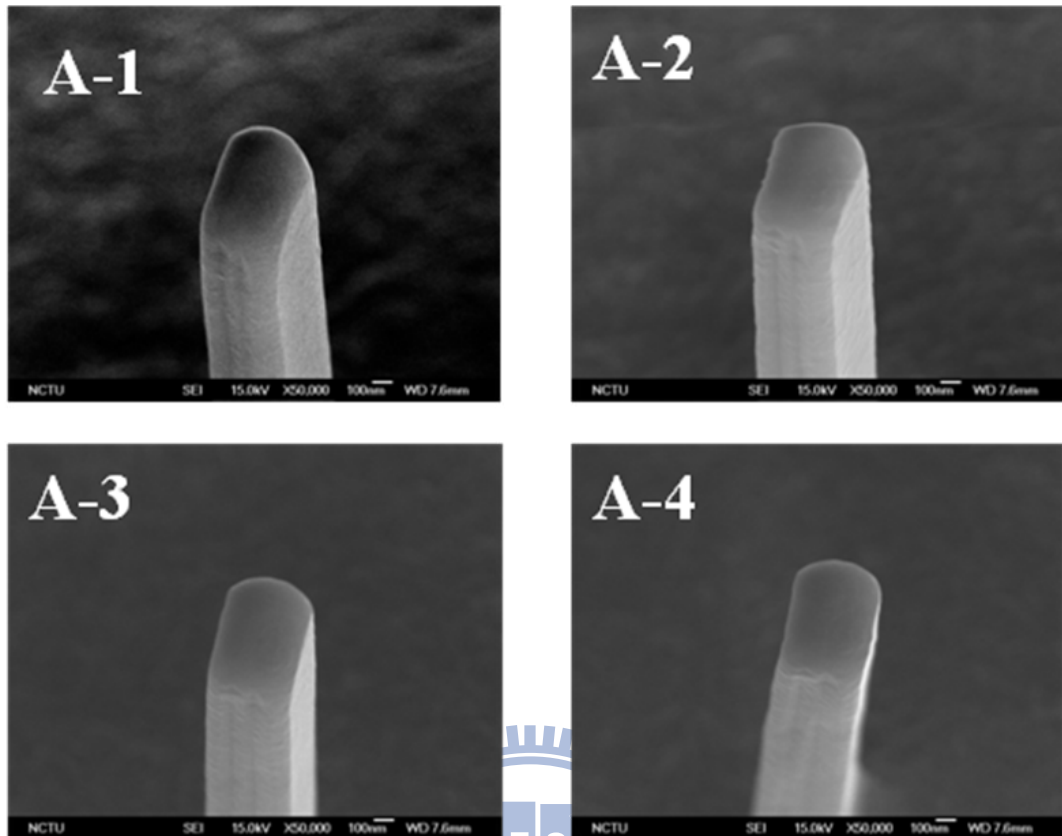


圖 4.7 在純甲烷電漿中成長的金線，傾斜-5、5、10、25 度。

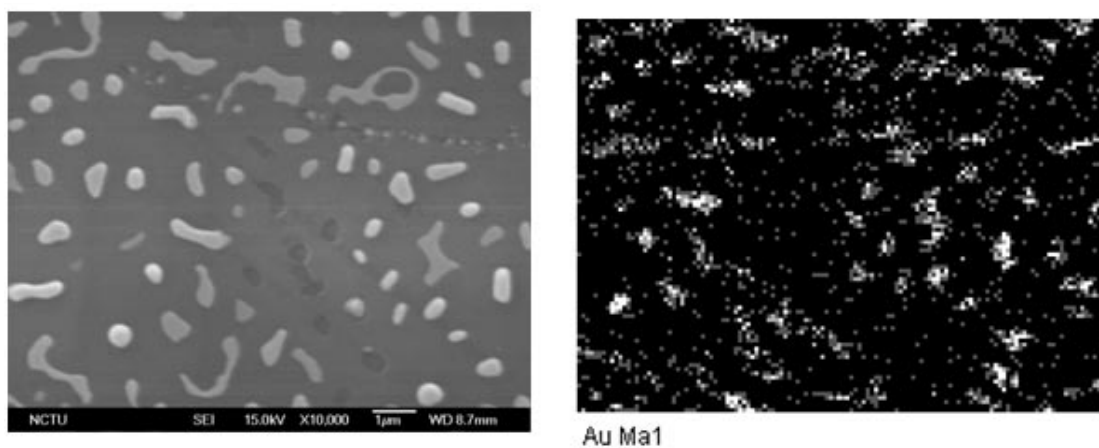


圖 4.8 以 0.5% 甲烷濃度處理之金粒子 EDS mapping。

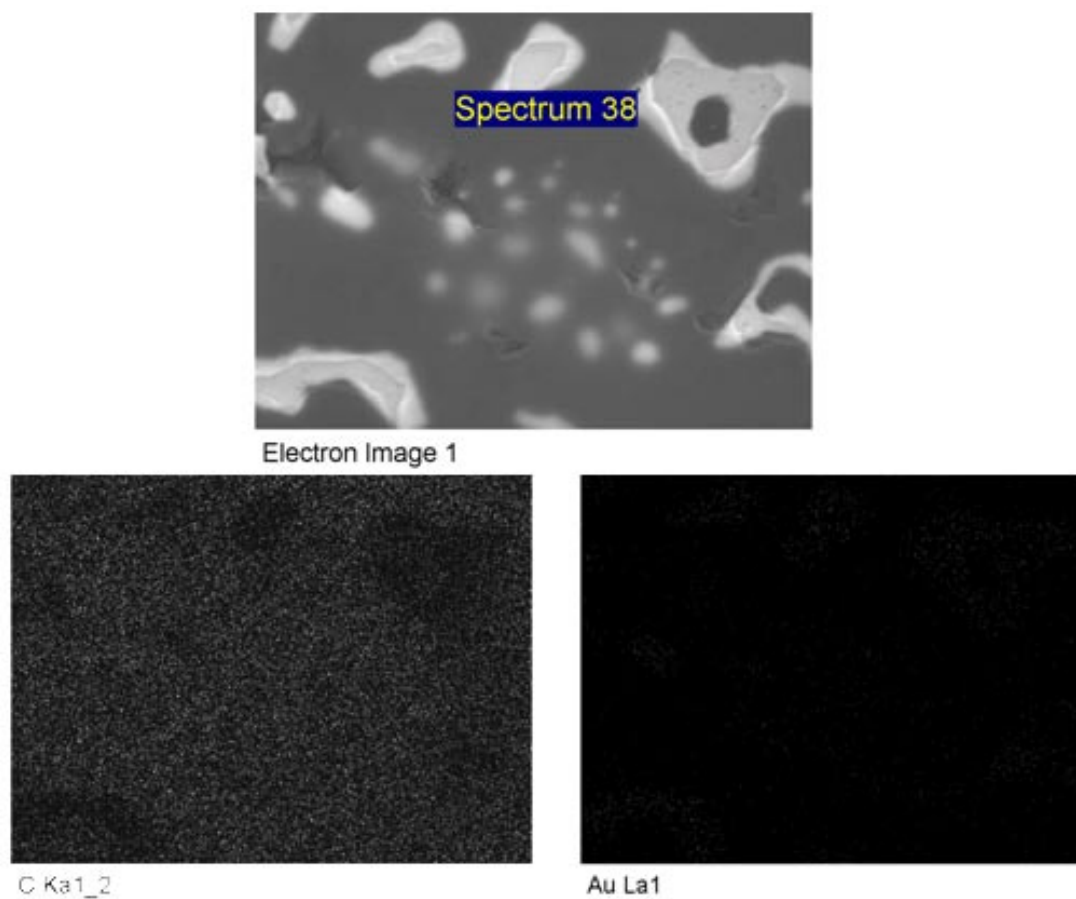


圖 4.9 對破層底下的金之 EDS mapping。

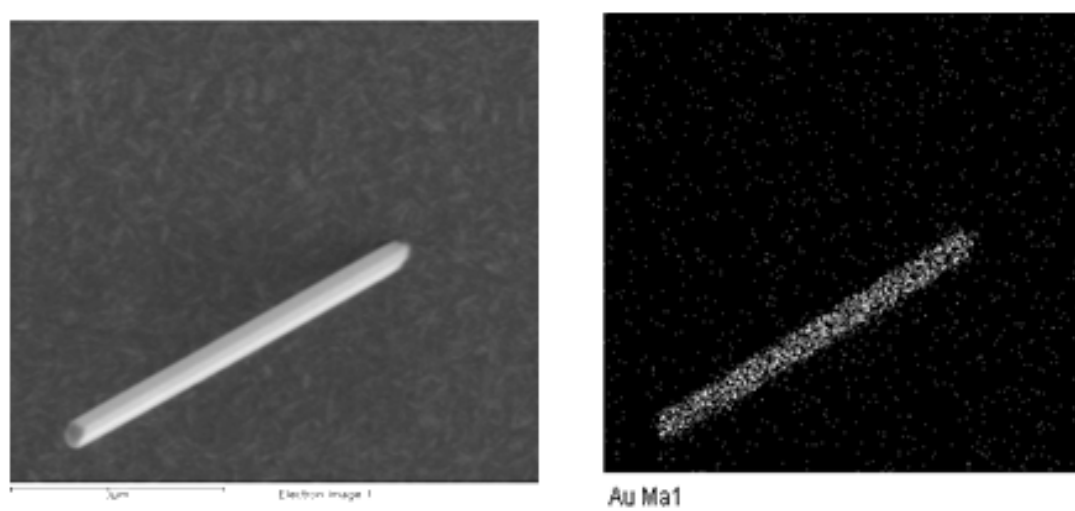


圖 4.10 金線之 EDS mapping。

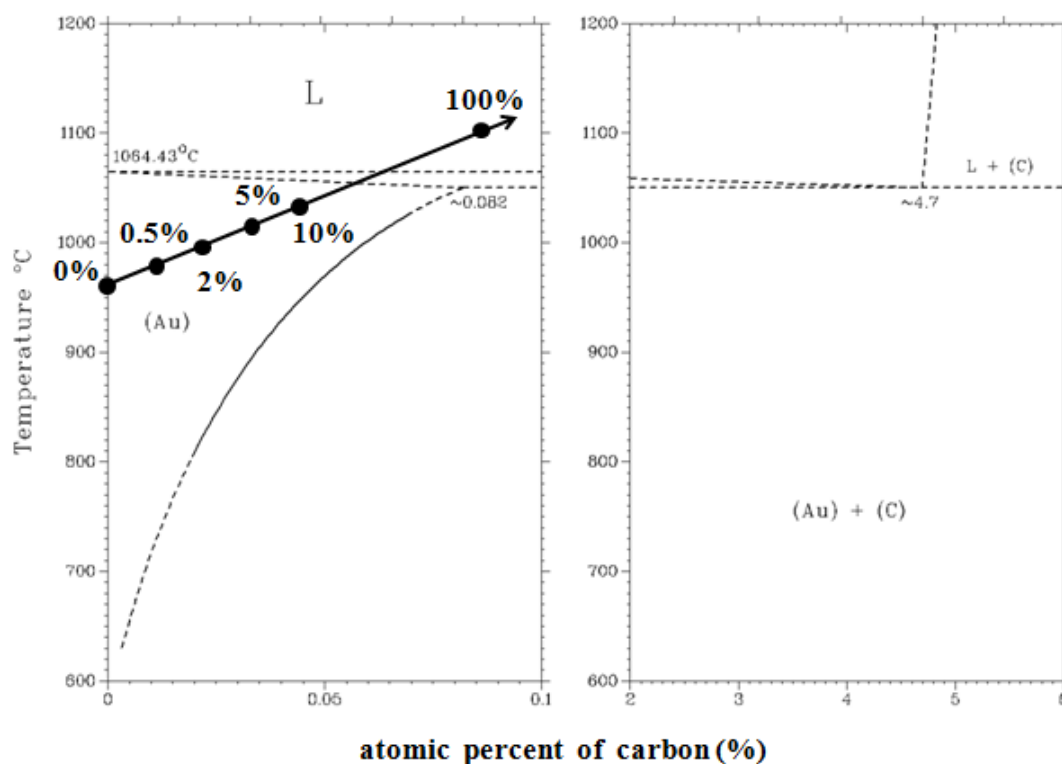


圖 4.11 利用不同甲烷濃度製程，碳固溶於金粒之示意圖。

4.6 金線之 TEM 製備

為了從 TEM 了解金線的成長方向，首先進行 TEM 試片之製備，利用 FIB 將金線沿著單晶鑽石基板表面切下，再將其放置在 silicon 上並鍍上白金，再利用 FIB 得到金線橫截面之 TEM 試片，如圖 4.12 所示，TEM 的觀察方向即為金線的成長方向。

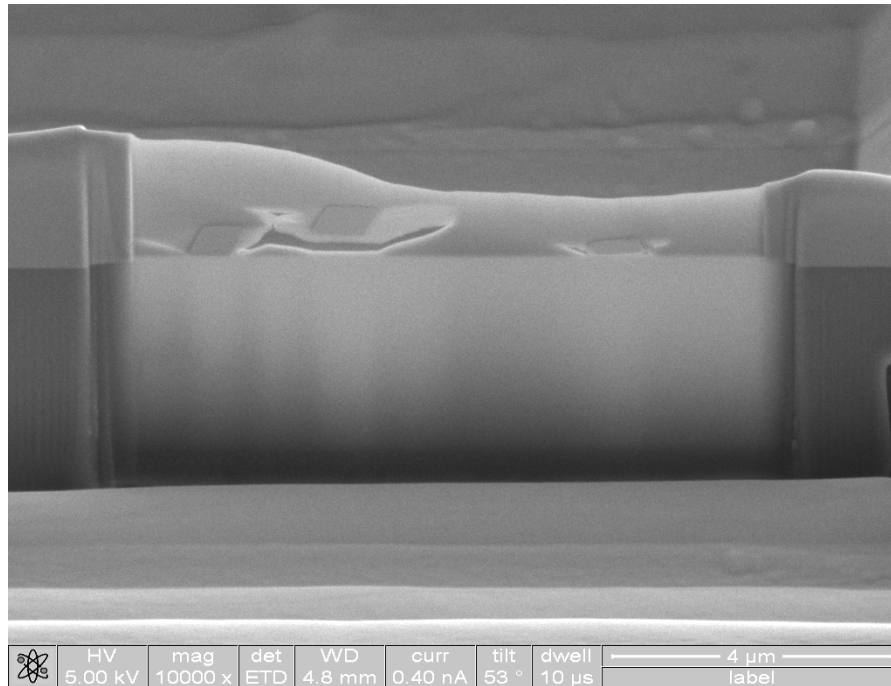


圖 4.12 利用離子聚焦電子束製作金線 TEM 試片。

4.6.1 金線之 TEM 分析

圖 4.13 (A)為金線之 TEM 影像，其黑色部份是使用 FIB 製作試片時所造成的損傷，四面夾角呈現約 109° 與 71° 的平行四邊形，圖 4.13 (B)為其繞射圖形，可知其成長方向是以 $[110]$ 的方向進行成長並含有 $\{111\}$ 之雙晶面。圖 4.13 (C)可簡單地表示金線在單晶鑽石表面的成長情形。

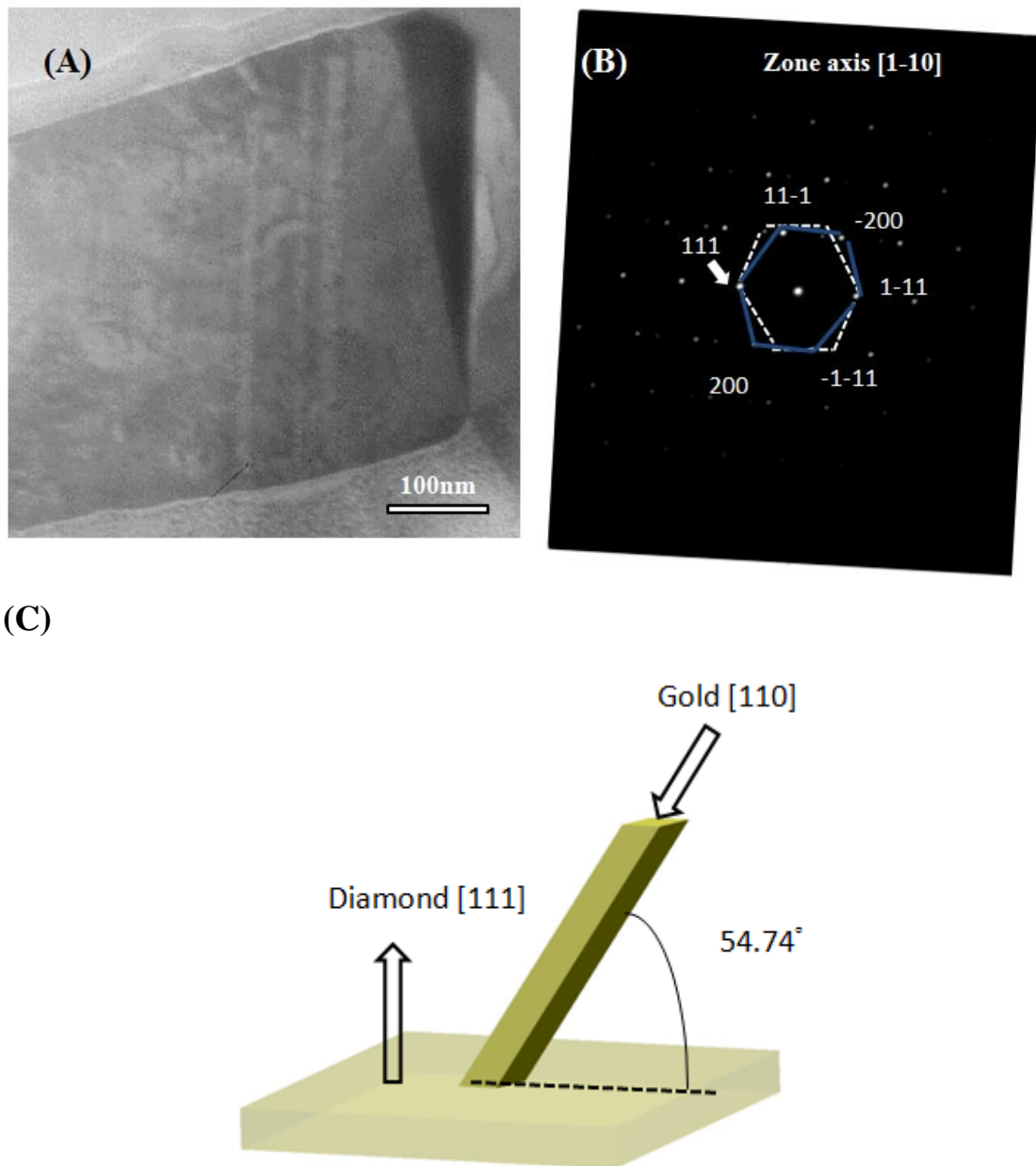


圖 4.13 金線之 TEM 分析 (A) TEM 圖像 (B) 繞射圖案 (C) 成長模型。

4.7 結論

本章主要為觀察金粒在鑽石表面上的分佈，由於成長鑽石的环境皆以高濃度氫氣為主，為了得到本實驗的最佳成長條件，如微波功率、金層厚度以及甲烷濃度，分別對在鑽石上的金層以不同功率下進行氫電漿蝕刻，利用不同的金層厚度觀察金粒分佈的均勻性，以及在不同甲烷濃度的碳氫電漿處理下觀察碳物種的沉積情況，得到以下的結論：

- (1) 經微波電漿功率為 800 W 之氫電漿處理後，金粒仍能維持在鑽石表面。
- (2) 經微波電漿功率為 800 W 純氫電漿處理後，金層的厚度越薄其形成之金粒越小。
- (3) 利用較高的甲烷濃度之電漿處理後，金層尚未形成金粒，碳物種即開始沉積在鑽石與金粒表面上。
- (4) 在微波功率為 800 W 並經 0.5% 甲烷濃度之電漿處理後，金粒分佈均勻。經 100% 甲烷濃度之純甲烷電漿處理後，金線以[110]方向成長，且含有(111)面的雙晶缺陷。

4.8 文獻回顧

[1]H. Okamoto et al., "The Au-Ta (Gold-Tantalum) system." Journal of Phase Equilibria, Vol 6, pp365-368 1985.

第五章 鑽石膜的磊晶成長

本章為探討覆蓋金粒之鑽石磊晶成長的過程，分為一次成長與多次成長鑽石膜，利用 OM、AFM、XRD、TEM 與拉曼光譜儀進行分析並比較鑽石膜之微觀結構、應力行為以及裂痕產生之狀況，隨後與分階段鍍金成長鑽石膜之各項分析結果進行比較，最後進行鑲埋金粒於鑽石膜中之光學性質的量測與分析。

5.1 一次成長鑽石膜

本節將會比較採用不同製程時間之鑽石膜的特性，利用 X 光繞射配合原子力顯微鏡建立鑽石成長的模型，以探討金粒在鑽石沉積過程中的表現行為及鑽石膜與金粒界面之間的關係。

5.1.1 不同時間成長鑽石膜

本節在甲烷濃度為 0.5% 的氣氛下以不同的製程時間在鍍上金層的單晶鑽石上進行鑽石膜之成長，參數如表 5.1 所示。圖 5.1 (A)、(B) 為 AFM 的量測結果，從圖中可觀察到鑽石膜呈現夾 120 度的三角錐形貌。由圖 5.1 (A) 所示，由於成長時間較短，三角錐的尺寸較小，掃描路徑高度差約為 10 nm，粗糙度為 9.18 nm。圖 5.1 (B) 為鑽石膜經成長三小時後之 AFM 量測結果，其高度差約為 50 nm，粗糙度為 36.7

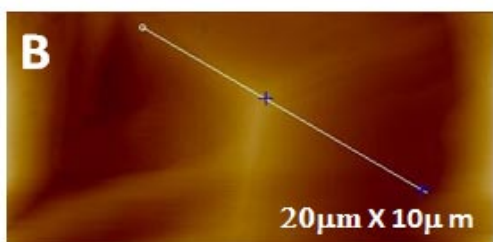
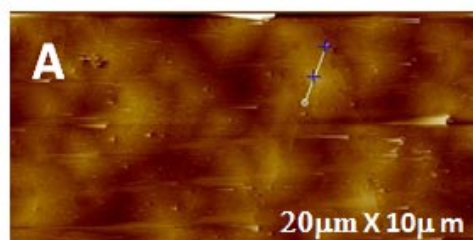
nm。成長十二小時高度差約為 90 nm，粗糙度為 86.9 nm，如圖 5.1 (C)(D)所示，由結果可知其隨著製程時間的增長，鑽石表面的整體粗糙度會隨著上升。由一系列的 AFM 量測結果中可知，在成長過程中其他的鑽石晶面(三角錐側壁)會跟著出現，各晶面與(111)面的角度關係如圖 5.2 所示，由表 5.2 整理之結果中可以觀察到隨著製程時間的增長，各晶面與(111)面之間的角度會隨著變大，晶面的成長會導致表面整體粗糙度上升，角度變化範圍在 2° 以內。為了了解各晶面的方向，我們以 XRD 確認各晶面的成長方向，如圖 5.3 所示，左圖為成長 12 小時後之反射式光學顯微鏡圖，本鑽石基板是由三個{111}面組成[111]朝上的基板，對應到立體投影圖分別為三個虛線三角形的位置，由於鑽石晶面常以低指數面(lower indice plane，如{100}、{111})出現，其中以[10-1]為 zone axis 所對應的面為(010)和(101)(實心箭頭方向)，在此由於 OM 所成長出來的晶面皆在白色箭頭右邊，故此面不是(010)，由於(101)與(111)的夾角為 35.26° ，與表 5.2 整理之結果配合比較，不同製程時間之晶面與(111)的角度最大只有 2° ，可知此晶面亦非(101)，依據立體投影圖推測該晶面應為靠近[111]方向的高指數面。

圖 5.4 為利用 CrystalMaker 軟體以[110]方向建立的鑽石成長模型，由圖 5.4 (A)可以觀察到鑽石成長時會有四個不同的鍵結，分別對應圖 5.4 (B)之 A、B、C 及 D 原子，可以發現 A、B 原子為兩個鍵結，C、

D 原子為三個鍵結，由於 A、B 原子較易鍵結，故可推測鑽石沉積時會傾向 A、B 模式，亦即 A、B 模式的成長速率較快，圖 5.4 (C)為模擬鑽石膜成長前後之俯視圖，可知未成長前裸露 A、B、C 及 D 四種鍵結的分佈，具有 A、B 鍵結的面成長較快，成長後的結果為一個三角形的形貌，如圖 5.4 (C)所示，此與 AFM 的量測結果一致。與表 5.2 整理之結果配合比較，當水平方向成長 60 \AA 的長度時，垂直方向成長之長度可達鑽石(111)之平面間距 2.06 \AA 。

表 5.1 不同時間成長鑽石膜參數表。

功率	壓力	流量	碳氫濃度	時間(HR)
800 W	80 torr	300sccm	0.5%	1、3、8、12



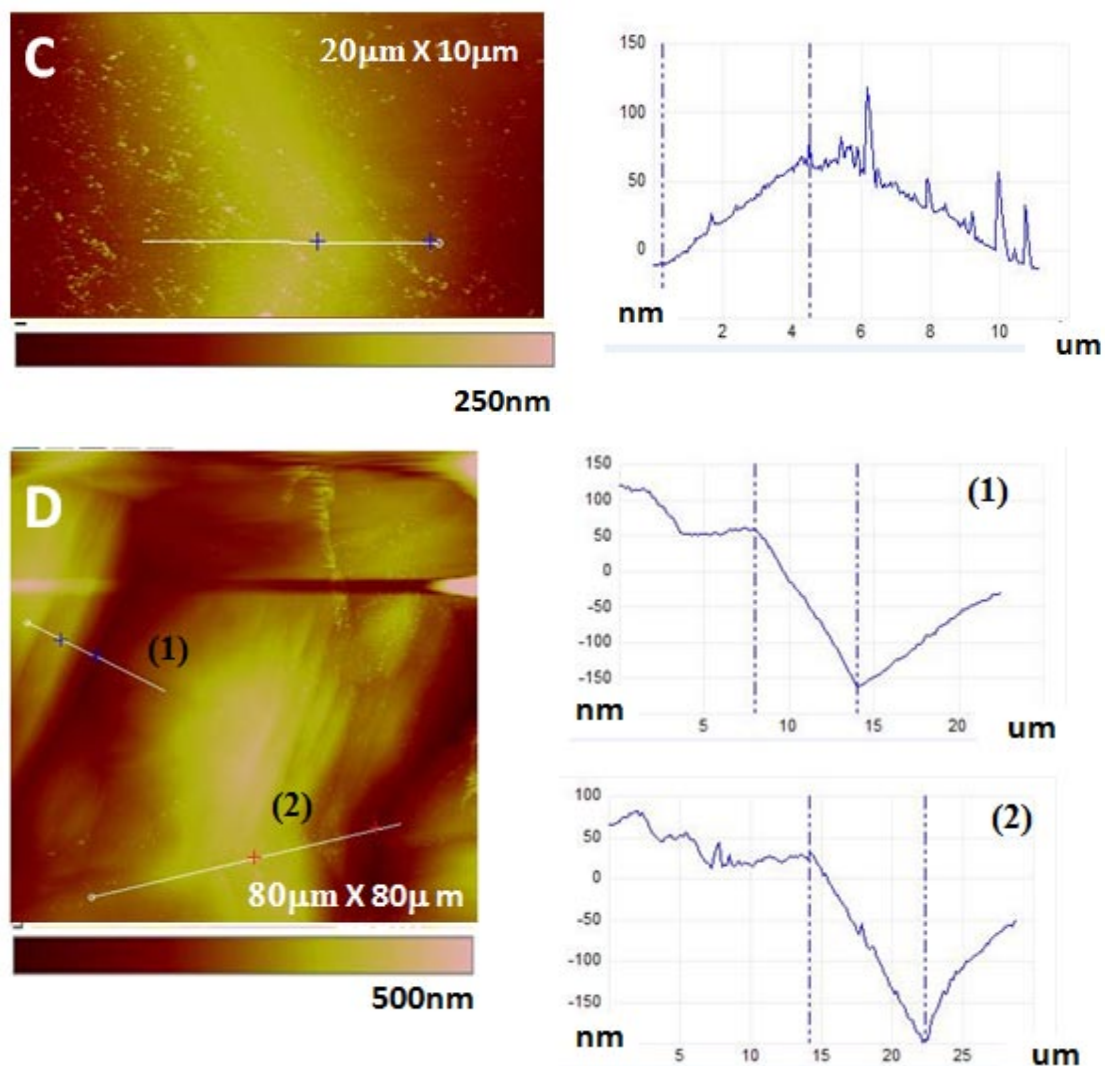


圖 5.1 為不同時間鑽石膜成長之 AFM 圖 (A)成長一小時，(B)成長三小時，(C) 成長八小時，(D) 成長十二小時。

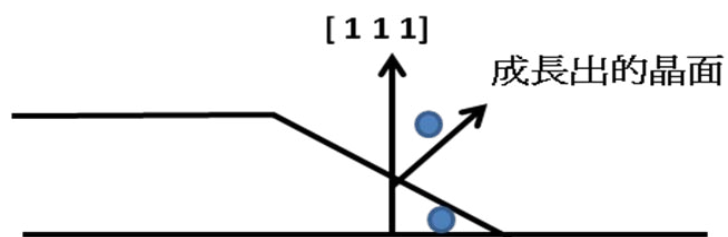


圖 5.2 成長晶面與(111)的夾角關係。

表 5.2 AFM 量化數據比較表。

	與(111)夾角，度	粗糙度，RMS (nm)
1HR	0.6~0.7	9.18
3HR	0.8~0.9	36.7
8HR	0.9~1.2	39.1
12HR	1.8~2	86.9

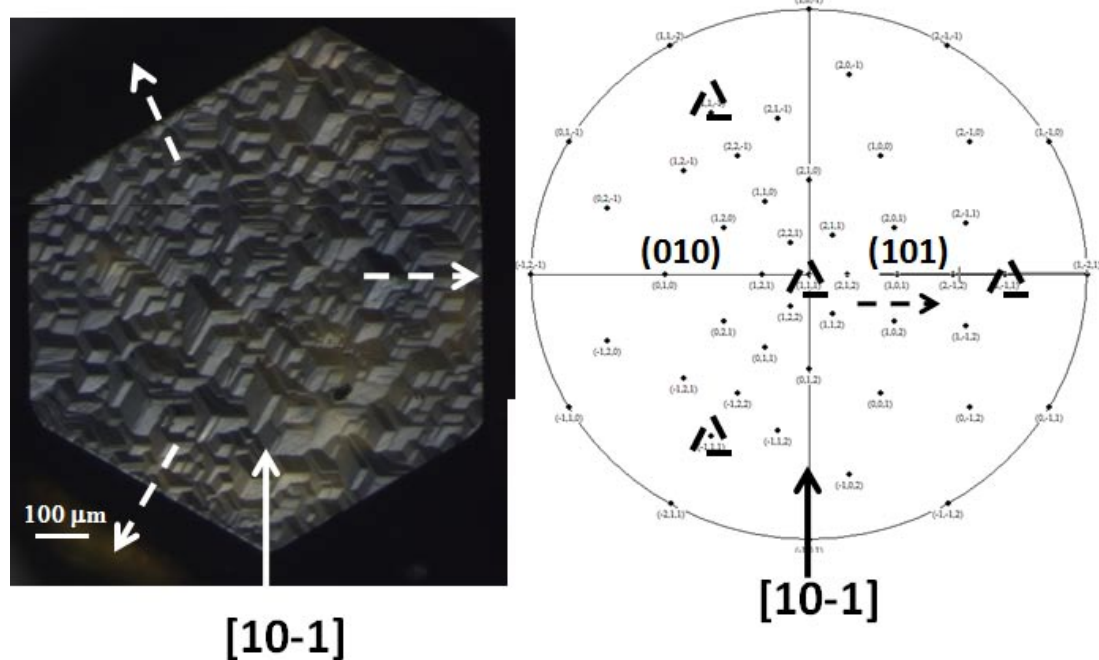
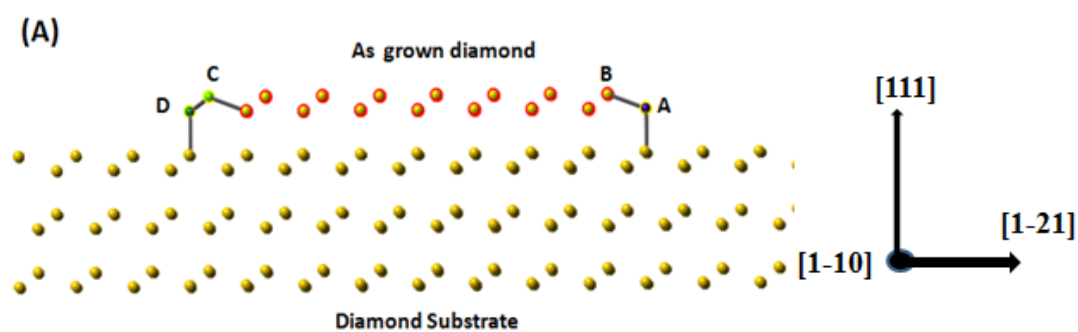


圖 5.3 X 光繞射方式配合立體投影圖定義成長十二小時晶面方向。



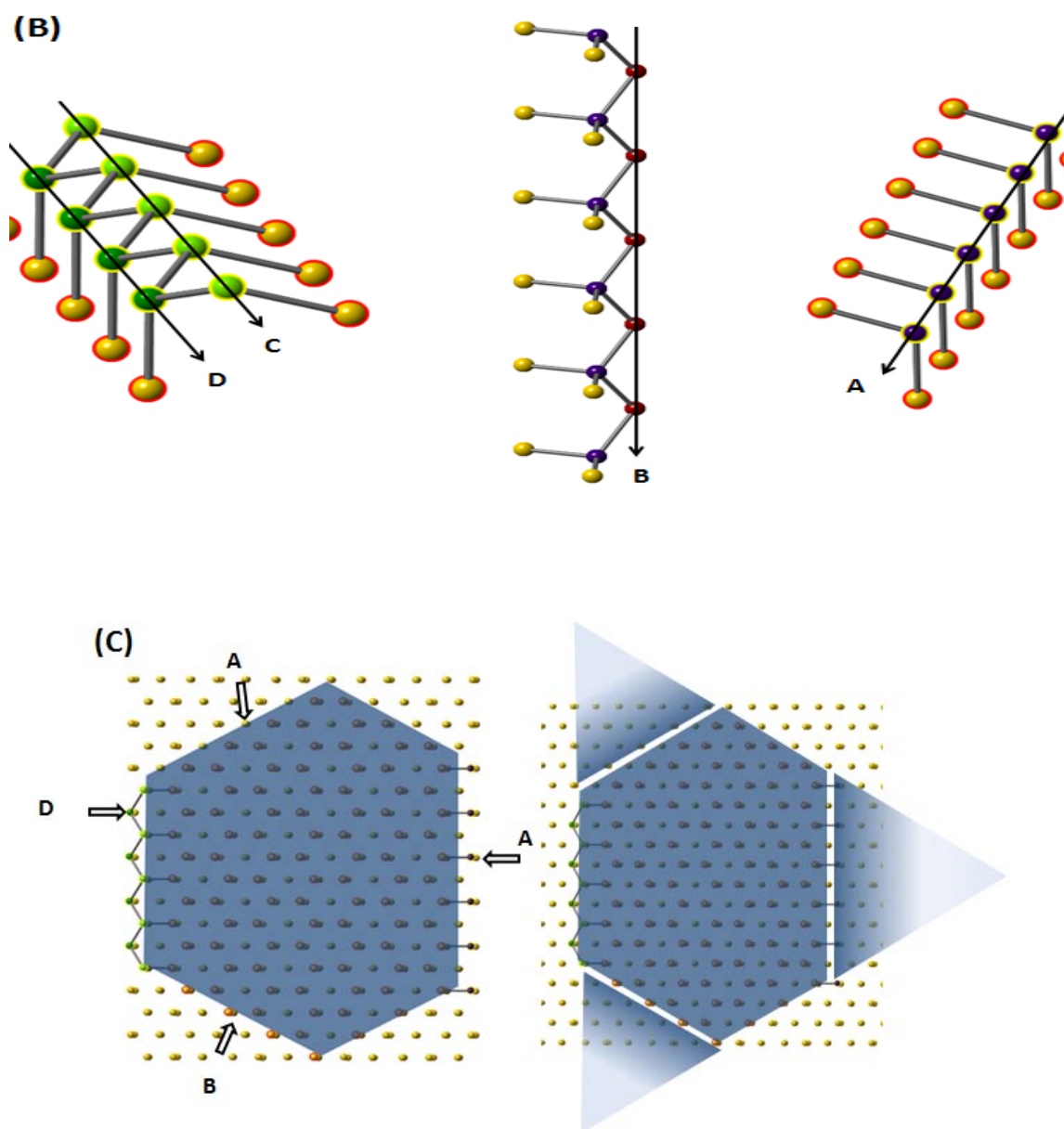


圖 5.4 鑽石成長模擬圖(A)[110]方向觀看鑽石膜 (B)四種鑽石膜的鍵結表示。(C)成長前後比較模擬圖。

5.1.2 鑽石膜之 X 光繞射分析

為了確認 CVD 鑽石膜為<111>方向成長，我們以 XRD (Bruker D2 PHASER with LYNXEYE position sensitive detector)進行 X 光繞射，如圖 5.5 所示，比較鑽石基板與鍍上金層後成長八、十二小時的繞射訊號，鑽石基板的繞射訊號在主峰值 43.91° ， 53.67° 為固定鑽石之膠帶所產生之訊號，在 97.30° 的位置出現一個不屬於鑽石繞射平面的訊號，利用布拉格繞設定律 $2d \sin \theta = n\lambda$ 得到此晶面屬於鑽石(222)繞射平面，推測此訊號因是雙重繞射所造成[1]。一層金層經過八小時以及十二小時的製程，除了鑽石主峰值，在 38.17° 出現 Au(111)的繞射平面， 81.69° 之 Au(222)繞射平面，整個製程並無其它鑽石晶面產生，表示在低甲烷濃度 0.5% 下，鑽石是以<111>方向成長。

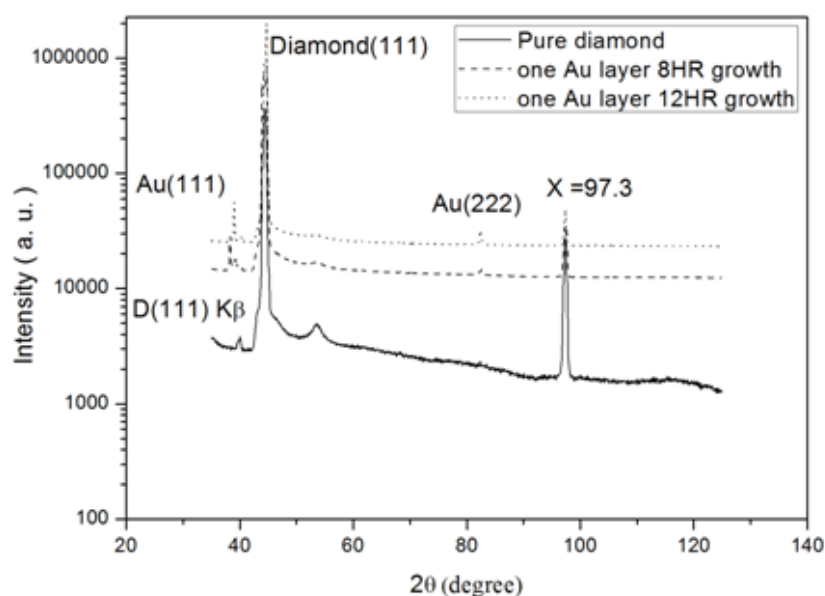


圖 5.5 製程前後 X 光繞射 $\theta/2\theta$ 比較圖。

5.1.3 鑽石膜之拉曼光譜分析與表面觀察

圖 5.6 為拉曼光譜分析之結果，與單晶鑽石基板比較，經過十二小時製程後出現的峰值仍為 1332 cm^{-1} ，且未出現 G-band 石墨相(1580 cm^{-1})。純鑽石基板的半高寬為 3.56 cm^{-1} ，八小時製程後其半高寬增為 4.56 cm^{-1} ，經過十二小時製程後其半高寬微升至 4.86 cm^{-1} ，可知隨著時間的增長其鑽石整體品質會些微下降，此外由光學顯微鏡之觀察，如圖 5.7 所示，經八小時與十二小時製程後的試片皆有裂痕出現，裂痕方向為 $\langle 110 \rangle$ ，外觀上為 $\langle 110 \rangle$ 六種方向族相互交會形成的三角形裂痕形貌，此為鑽石(111)同質磊晶的特徵。圖 5.8 (A)為放大 1000 倍之光學顯微鏡影像，呈現一粗糙之表面形貌與景深較大($30\mu\text{m}$)的掃描式電子顯微鏡觀測結果(如圖 5.8 (D)所示)並不相符，綜合 5.1.1 節提到鑽石膜的低角度成長，由於光學顯微鏡的景深只有 $0.1\mu\text{m}$ ，可明顯觀察到景深內的聚焦影像，且鑽石的高折射率性質會讓每個晶粒的轉折更為清楚。如圖 5.8(C)為 AFM 之量測結果，此三角形裂縫呈現 25 nm 左右的高度差。

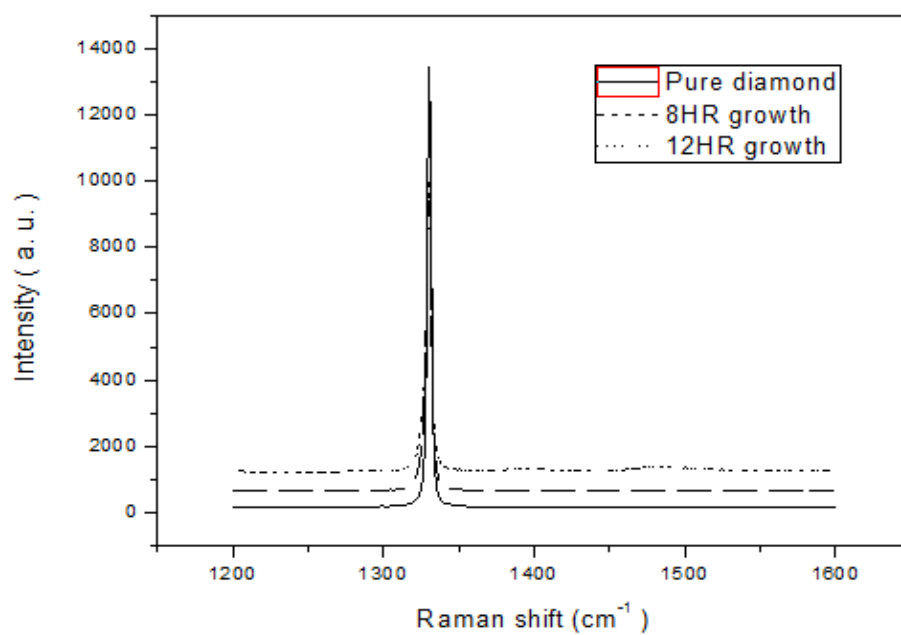


圖 5.6 一層金分別成長八小時與十二小時之拉曼光譜比較圖。

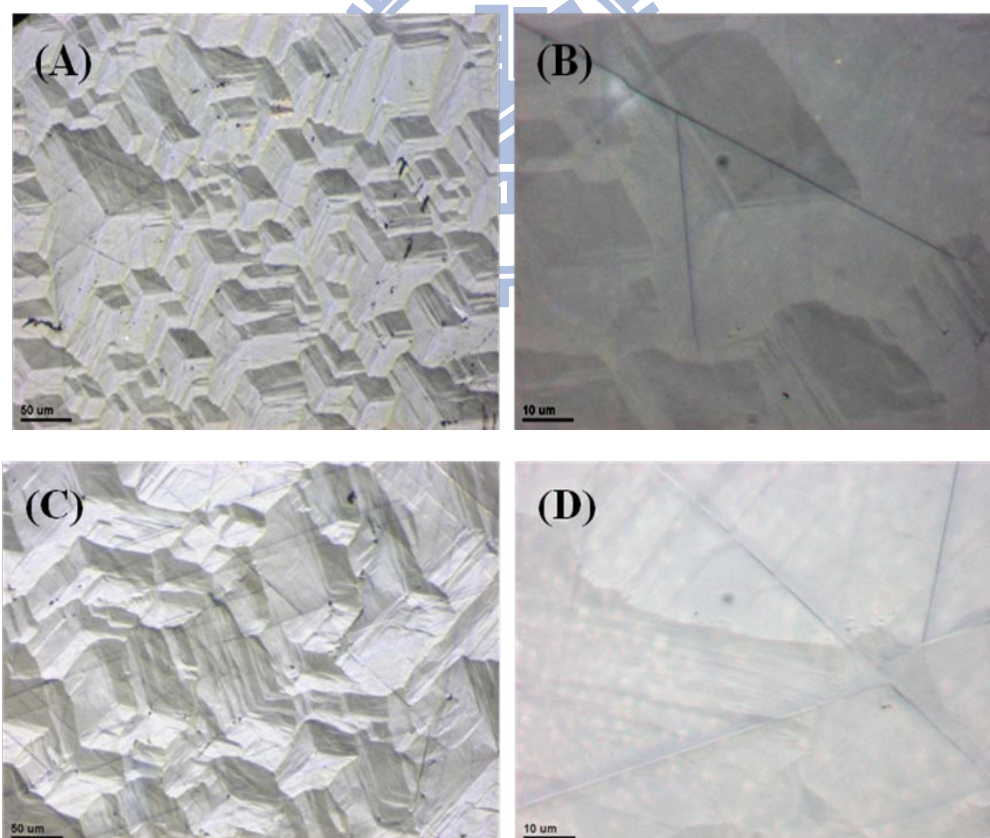


圖 5.7 八小時與十二小時製程 OM 圖 (A)八小時、50 倍。(B) 八小時、500 倍。(C) 十二小時、50 倍。(D) 十二小時、500 倍。

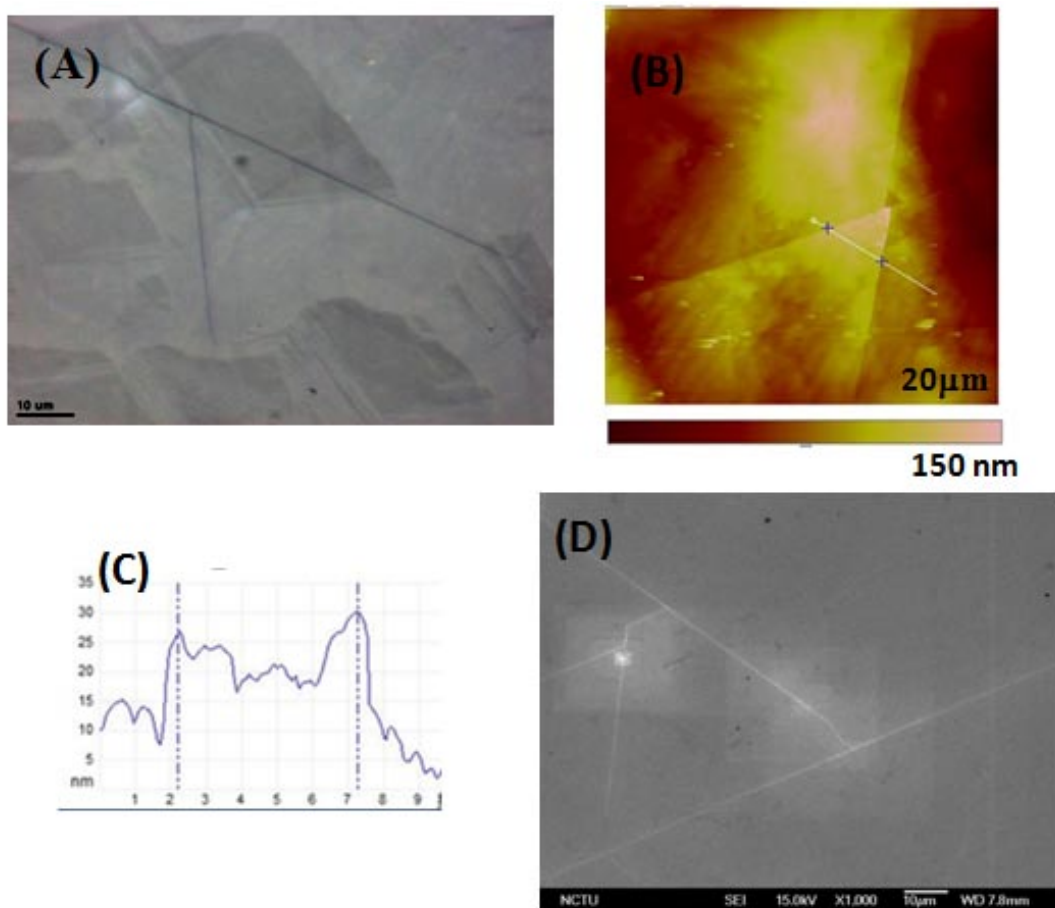


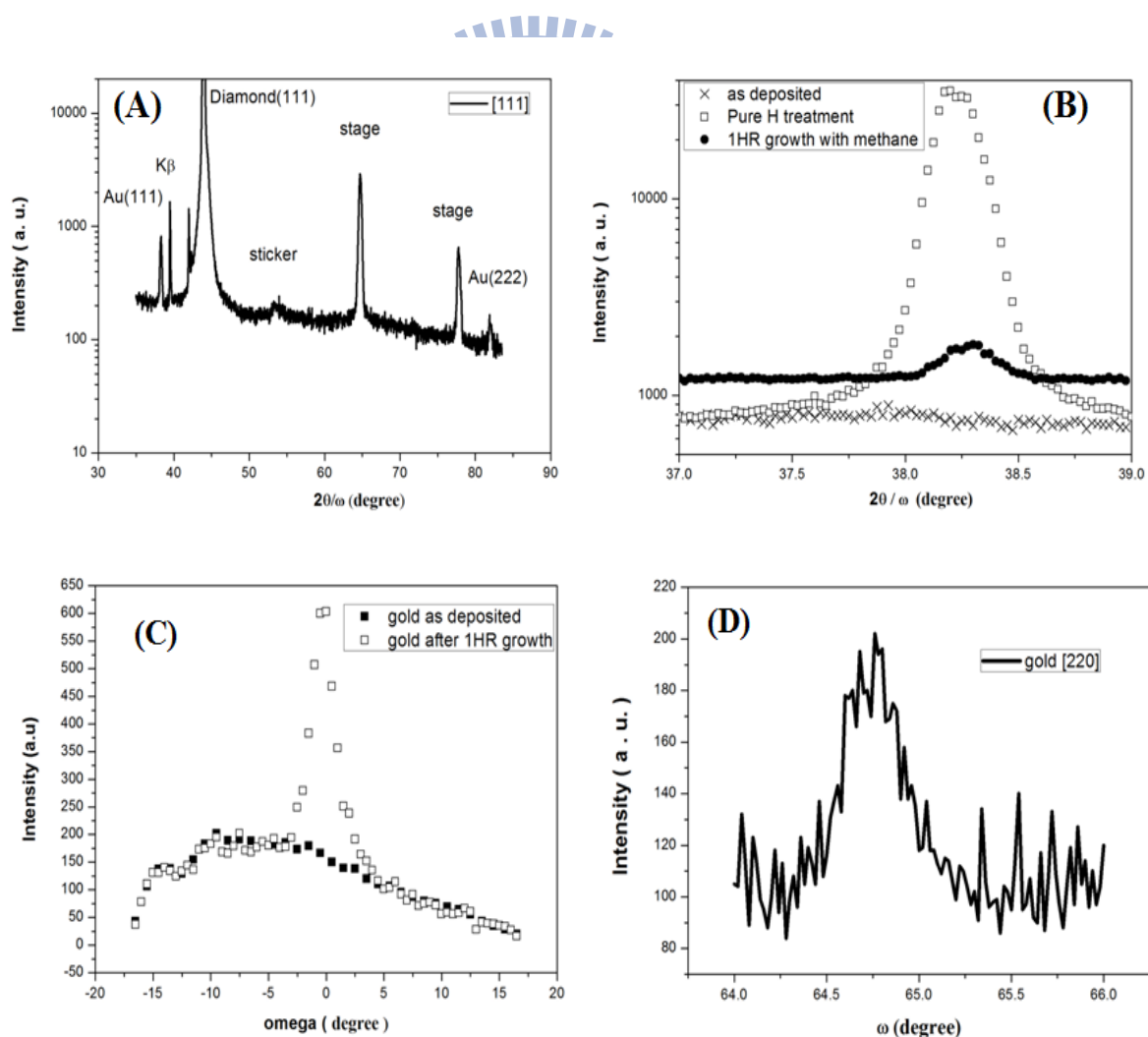
圖 5.8 裂痕之表面觀察 (A)為光學顯微鏡下 1000 倍的觀察。(B) 裂痕之原子力顯微鏡圖。(C)橫截面高低差。(D)掃描式電子顯微鏡圖，倍率為 1000 倍。

5.1.4 金粒在鑽石表面的排列行為

利用 XRD 機台型號 D8 進行 $2\theta/\omega$ scan、x-ray rocking curve 以及 in-plane 之 ϕ scan 觀察埋在鑽石膜下面之金粒的水平與垂直方向的排列行為，如圖 5.9(A)金在製程前後的 $\theta/2\omega$ scan，可知未經過處理的金層沒有結晶行為，表示本利用 E-gun 蒸鍍之金層為非結晶相，

經過 800 W 80torr 以及 0.5%CH₄處理下金的(111)面在 38.30°出現明顯的繞射值，比標準(111)繞射值 38.18°向右移 0.12°，在(222)晶面亦有明顯繞射峰值 82°，與標準(222)繞射值 81.7°，右移 0.3°，換算製程前後 d 值的變化，如表 5.3，發現在垂直方向的平面間距在製程後皆變小，表示受到壓應力，由於金粒香埋於鑽石內，以金的 bulk modulus 為 171 GPa 換算壓應力值，垂直方向所受壓應力約為 598.5 MPa。為了解純氫電漿與碳氫電漿對於金的結晶性影響，比較製程前後，金(111)面以 2 θ / ω scan 之繞射訊號位置，如圖 5.9(B)，純氫電漿處理在金結晶性的表現方面比 0.5%甲烷電漿好，表示氫電漿對金的結晶性影響較大。進一步對金(111)繞射訊號進行 rocking curve，如圖 5.9(C)所示，製程前後之金皆在 ω 為-15~15°的範圍內出現繞射值，而經 0.5%甲烷電漿處理後之金粒在 ω 為-5~5°出現半高寬為 5°的繞射峰，表示製程後部份金粒在鑽石(111)面表面上具有優選方向(preferred orientation)之特性存在，且排列具有 misorientation 的行為，如圖 5.10(A)。以金的[220]方向進行 in-plane 之 2 θ / ω scan，如圖 5.9(D)，在 64.75°有金(220)的繞射平面出現，相較金(220)面之標準繞射值 64.56°向右偏移了 0.19°，d 值改變如表 5.3，表示金粒在水平方向在鑽石膜沉積中受到 461.7 MPa 之壓應力。為了了解金是否在鑽石[220]方向是否有序排列，首先對鑽石(220)繞射平面進行 ϕ scan，如圖 5.9(E)所

示每六十度即有鑽石(220)面繞射訊號，其半高寬在 0.01° 以內，接著對金的(220)繞射平面進行 ϕ scan，如圖 5.9 (F)，金在水平方向亦有以六十度為週期之繞射峰，其半高寬為 2° 左右，由繞射峰的週期可知金在鑽石水平方向具有方向性，由金粒 ϕ scan 半高寬可推測金在鑽石之水平方向上有 misorientation 的行為，如圖 5.10(B)所示。綜合垂直與水平在 XRD 結果，可知金粒在鑽石上雖然具有 misorientation，但仍具有規律性的排列。



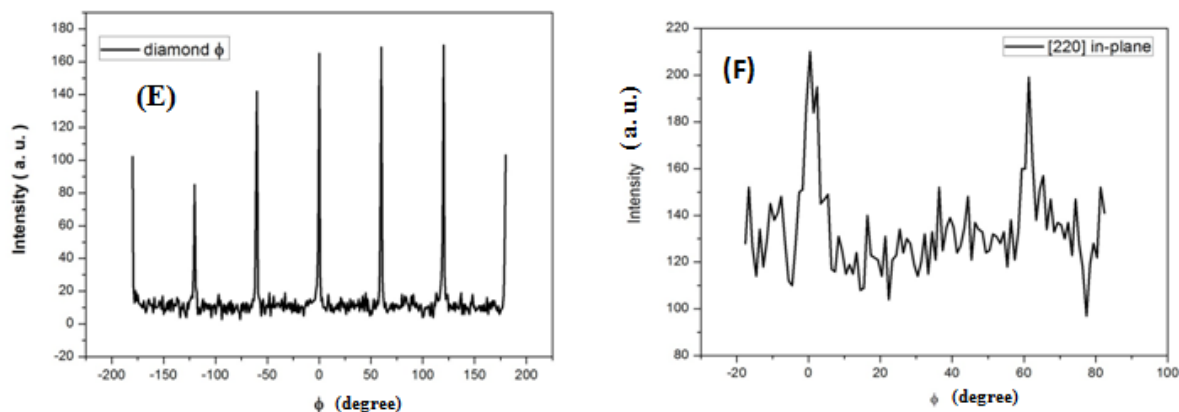


圖 5.9 (A) 0.5% 甲烷濃度製程一小時之 $2\theta/\omega$ scan，(B) 比較至製程前後氫電漿、甲烷電漿金之結晶性，(C) Rocking curve 比較，(D) 水平方向進行鑽石 [220]， $2\theta/\omega$ scan，(E) 進行 [220] 鑽石水平方向 ϕ scan，(F) 進行 [220] 金粒水平方向 ϕ scan。

註：由於試片表面傾斜且金訊號低，故金的 ϕ scan 是在 120 度範圍內延長偵測訊號時間進行。

表 5.3 經碳氫電漿處理一小時，金之平面間距變化表。

晶面	Au(222) 垂直	Au(220) 水平
d 值比較		
標準值	1.1777 Å	1.4424 Å
實驗值	1.1736 Å	1.4385 Å
前後改變率	-0.35%	-0.27%
壓應力值	598.5 MPa	461.7 MPa

註：平面間距誤差為 0.00002 Å。

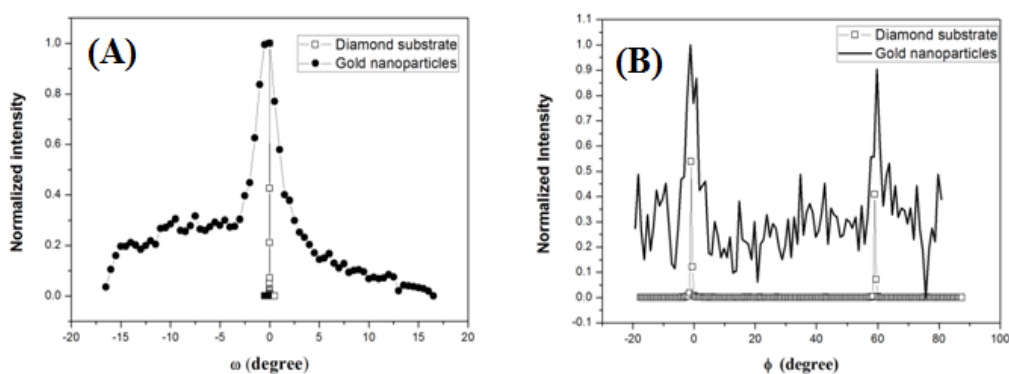


圖 5.10. 金粒與鑽石基板之 rocking curve 與 ϕ scan 半高寬比較(A) rocking curve 半高寬比較，(B) ϕ scan 半高寬比較。

5.1.5 成長三小時鑽石膜之 TEM 試片製備

圖 5.11 為經三小時製程後之試片進行聚焦離子束(FIB)的切面，圖中三個亮點為金粒。由於鑽石比白金硬度高，在鎢離子轟擊下，白金容易被鎢離子轟擊，所以在試片製作的過程中其鑽石膜薄膜會出現被離子轟擊而產生損傷的情況，如白金底下的黑色條紋，如圖 5.12 (A) 中之虛線區域所示，重新補上白金層即能降低鎢離子的傷害。此外由於鑽石的高硬度，在製備試片的過程中亦會有受應力而彎曲的現象，如圖 5.12 (B)中之波浪條紋。

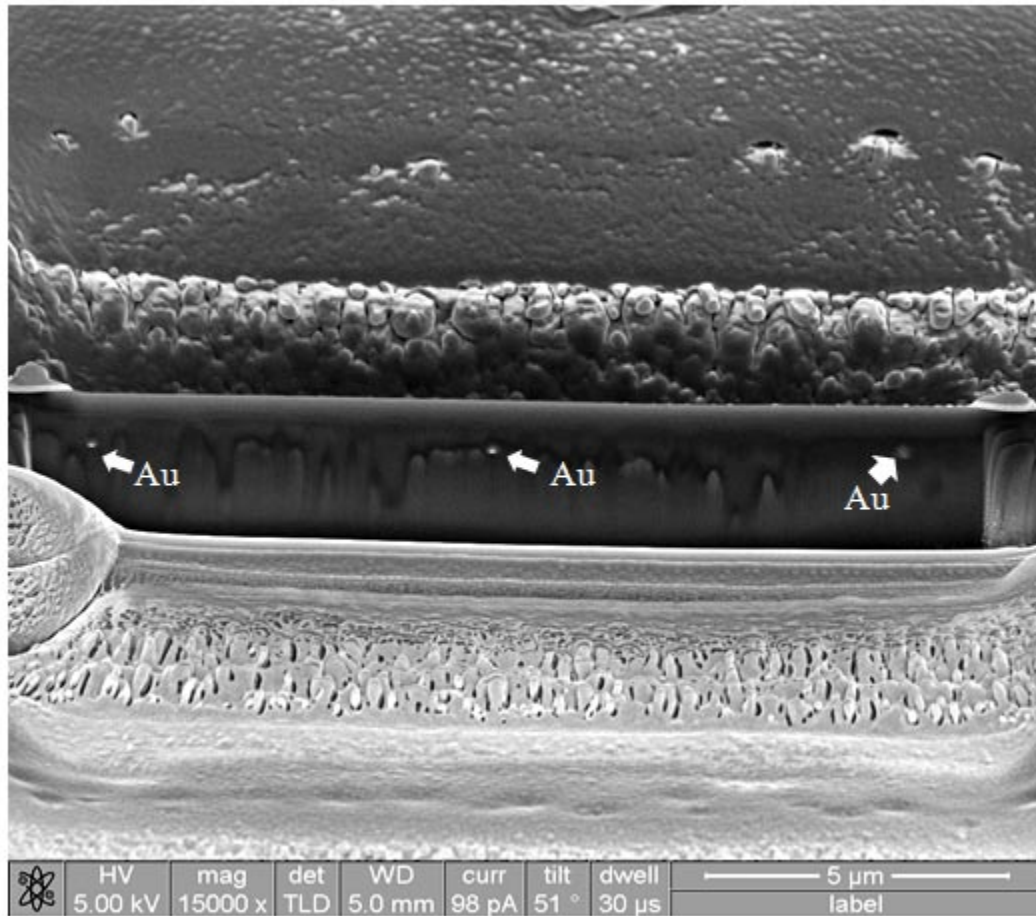


圖 5.11 FIB 進行鑽石薄膜TEM 試片示意圖。

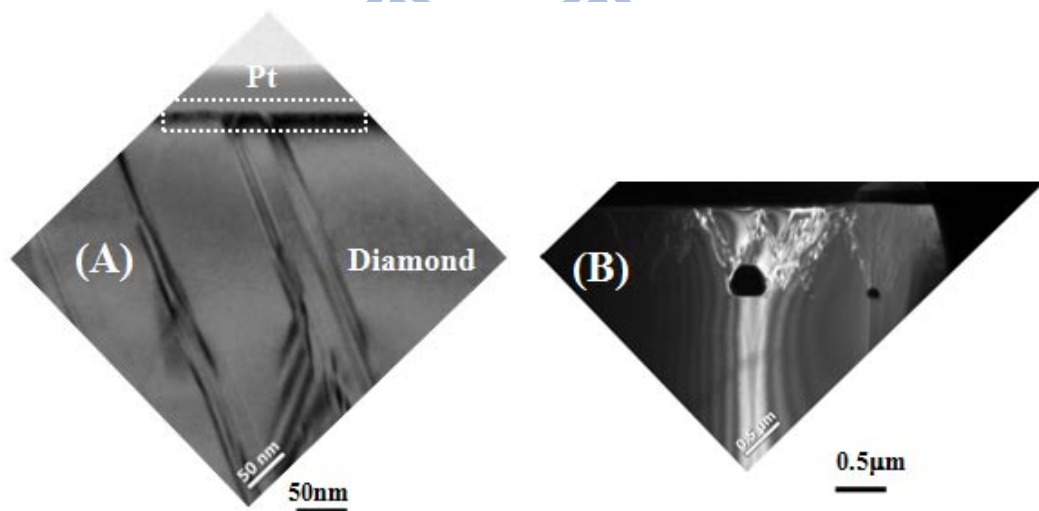


圖 5.12 不同區域之聚焦離子束對TEM 試片的影響 (A) TEM-BF 影像，呈現白金底下之鎳離子損傷，(B) TEM-DF 影像，試片彎曲現象。

5.1.6 成長三小時鑽石膜之 TEM 分析

圖 5.13 為經三小時製程後之鑽石膜的 TEM 影像，從[11-2]方向進行觀察，鑽石膜完整地覆蓋金粒且呈現單晶連續膜之特徵且無多晶及晶界之繞射對比出現，膜厚約為 500 nm，成長速率約為 0.2 $\mu\text{m/hr}$ ，然而在鑽石膜中出現了許多缺陷特徵，由圖中可知線缺陷(如貫穿差排(Threading dislocation, TD))會從鑽石膜延伸至鑽石基板表面，亦可以觀察到面缺陷(如疊差(Stacking fault))會出現在鑽石膜之(111)上，金粒對於差排分佈並沒有明顯的影響，相較於鑽石膜，單晶鑽石基板幾乎無差排或是疊差等缺陷存在，因此無法觀察到金粒對來自單晶鑽石基板之差排的影響。在大倍率的觀察下其鑽石與三個金粒之間的界面情形，依序由最大至最小之金粒進行觀察，由圖 5.14 (A) 所示，此金粒寬度為 300 nm、高度為 185 nm，在金粒四周邊緣有一層狀排列區域約為 10~15 nm (此區域與鎳離子損傷的情況不同，如圖 5.12(A) 所示)，經換算此區域與金粒的接觸角(contact angle)約為 $137^{\circ}\sim 141^{\circ}$ ，有研究指出石墨的表面能為 1139 erg/cm^2 [2]，金塊材的表面能為 1400 erg/cm^2 [3]，液體金球在石墨基板的接觸角約為 146° ，與本研究所量測的角度相近，僅相差 $5^{\circ}\sim 9^{\circ}$ ，表示此區域可能為石墨層，為確認此層狀區域的為何種物質，由 HRTEM 觀察此區域，圖 5.14 (B)為此區域晶格週期性之條紋，計算金與鑽石之間的晶格條紋間距約為 3.4 \AA ，

因此得知此區域應為石墨相 [4]；由於石墨層的產生，故金不能對表面能較大的鑽石(3760 erg/cm^2 [5])進行浸潤作用，故本實驗無法觀察到 VLS 機制[附錄 1]的表現。推測石墨形成的原因有三：(1) 鍍金之前鑽石表面即存在石墨態(腔體污染、殘餘的碳物種…等，氬電漿只能清除沒有被金層覆蓋的石墨相。(2) 由於本實驗作用溫度約為 1000°C ，此石墨相可能由於碳在金過飽合時而析出的石墨。(3) 由於本實驗是在真空下進行冷卻，降溫速率較為緩慢，石墨可能在降溫過程中經由殘留的碳物種所產生。由圖 5.14 (C)所示，最小金粒之寬度為 190 nm 、高度為 150 nm ，且與鑽石[111]具有莫瑞條紋(morie fringes)，如圖 5.14 (D)所示，利用此條紋反推金粒(111)的平面間距為 2.346 \AA ，相較金(111)的標準平面間距為 2.354 \AA ，相差約 0.009 \AA ，表示金粒在鑽石膜的成長時受到壓應力導致平面間距變小。進一步進行擇區繞射，繞射區域為圖 5.13 (C)的圓圈部份，圖 5.14 (E)為鑽石膜的擇區繞射影像，確認此鑽石膜為單晶，圖 5.14 (F)為對金粒與鑽石間進行擇區繞射之影像，可以發現在[111]方向有金的繞射點，但在水平[2-20]方向並沒有金的繞射點，顯示此金粒在垂直鑽石基板的方向會有優選方向，水平方向並沒有優選方向。

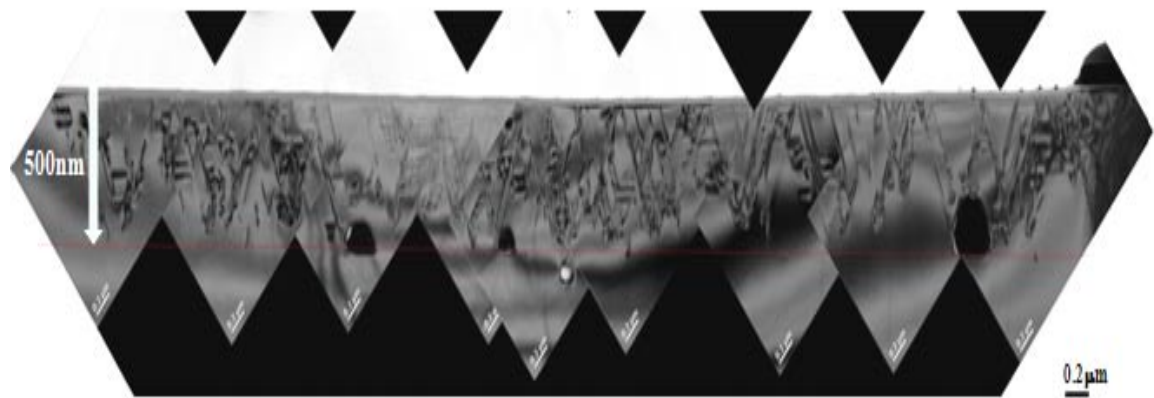
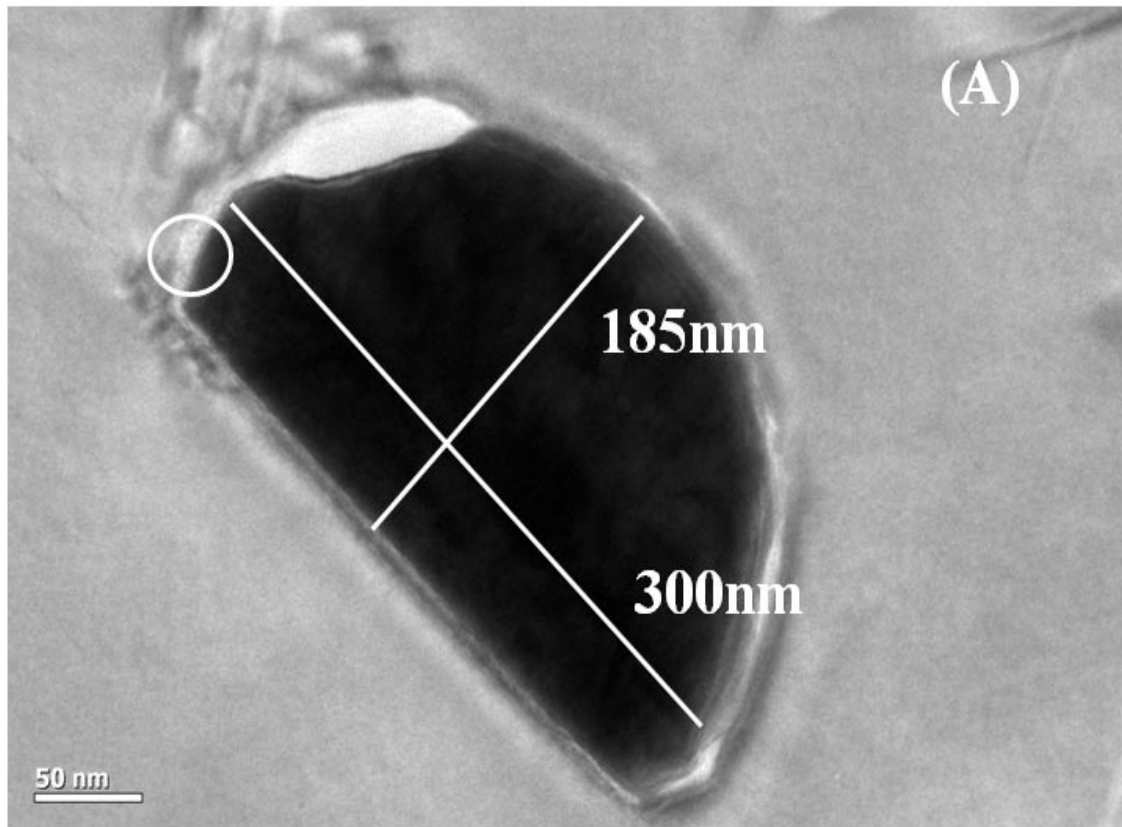
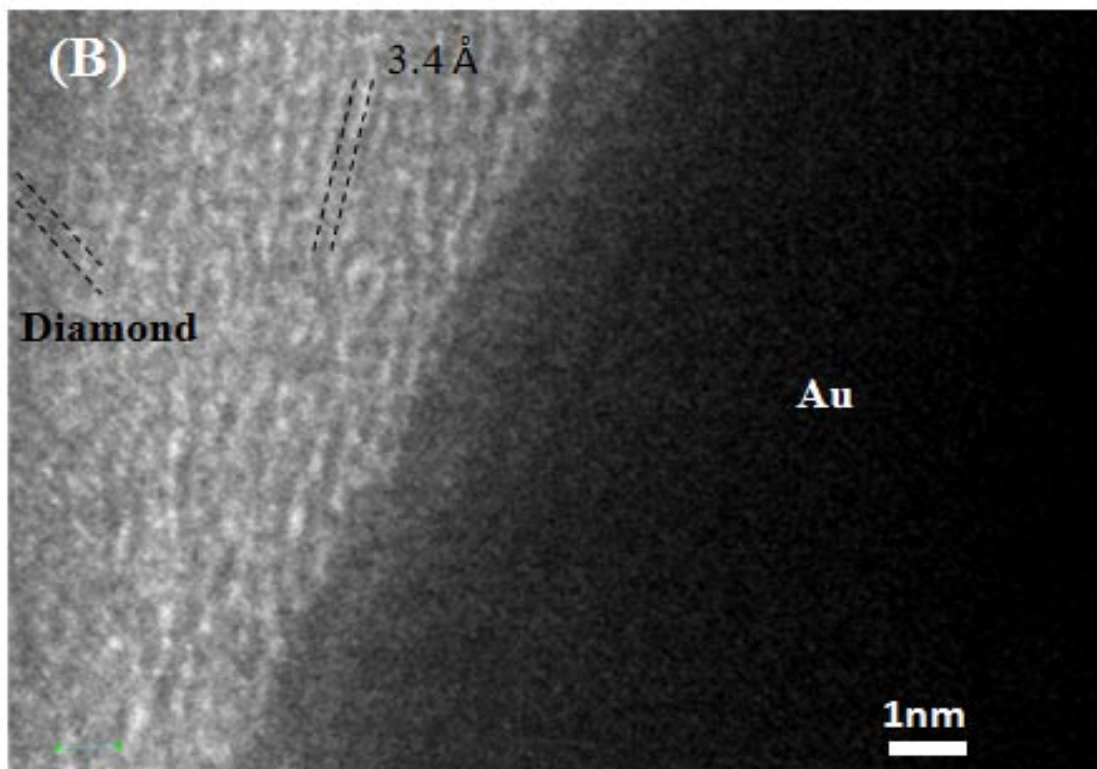
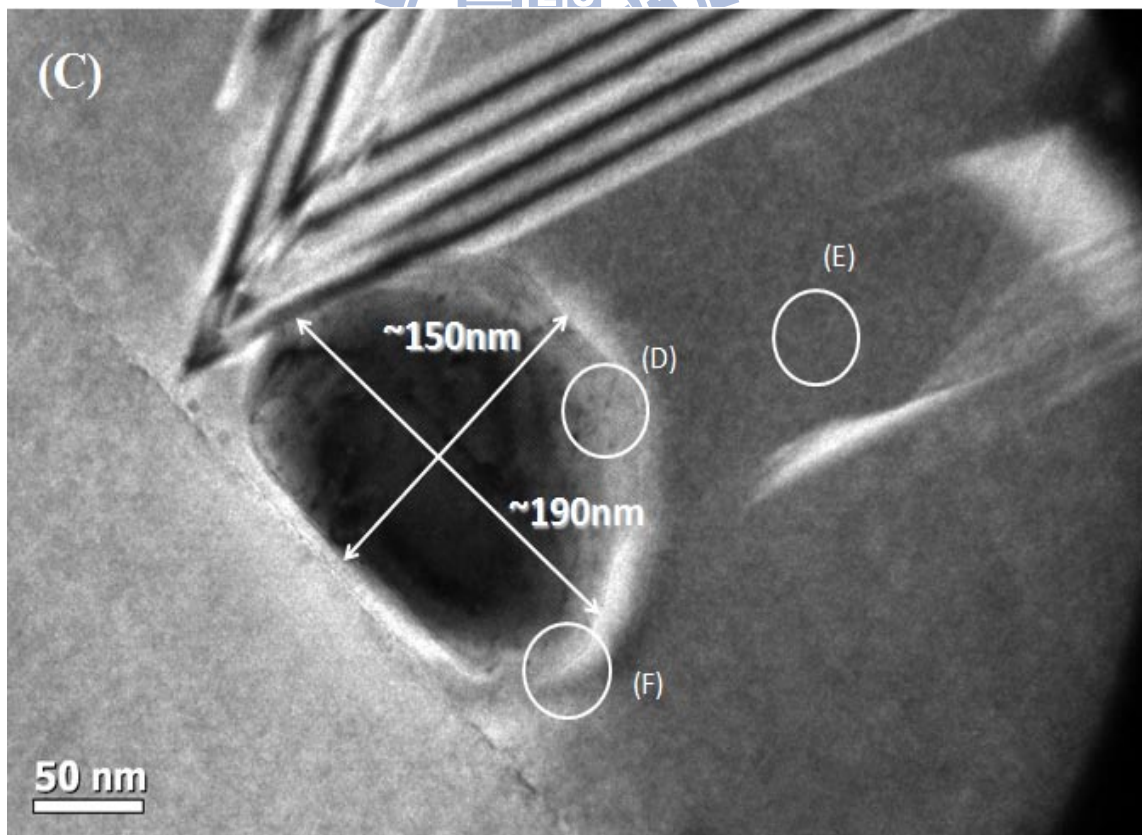


圖 5.13 以 zone [11-2] 之 TEM bright field 觀察整體鑽石膜的狀況。





SE-TOPO



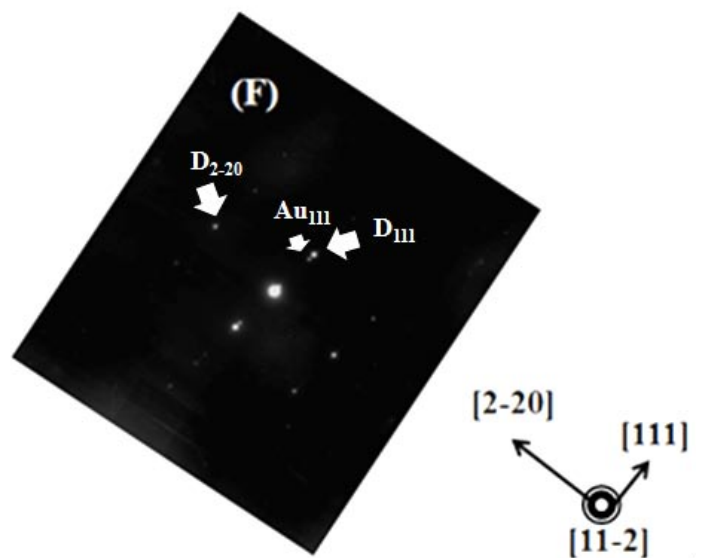
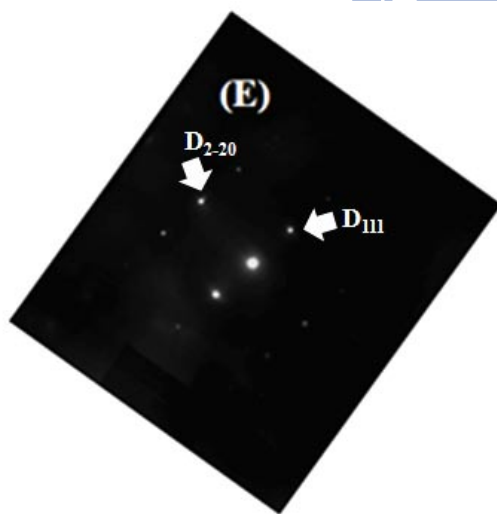
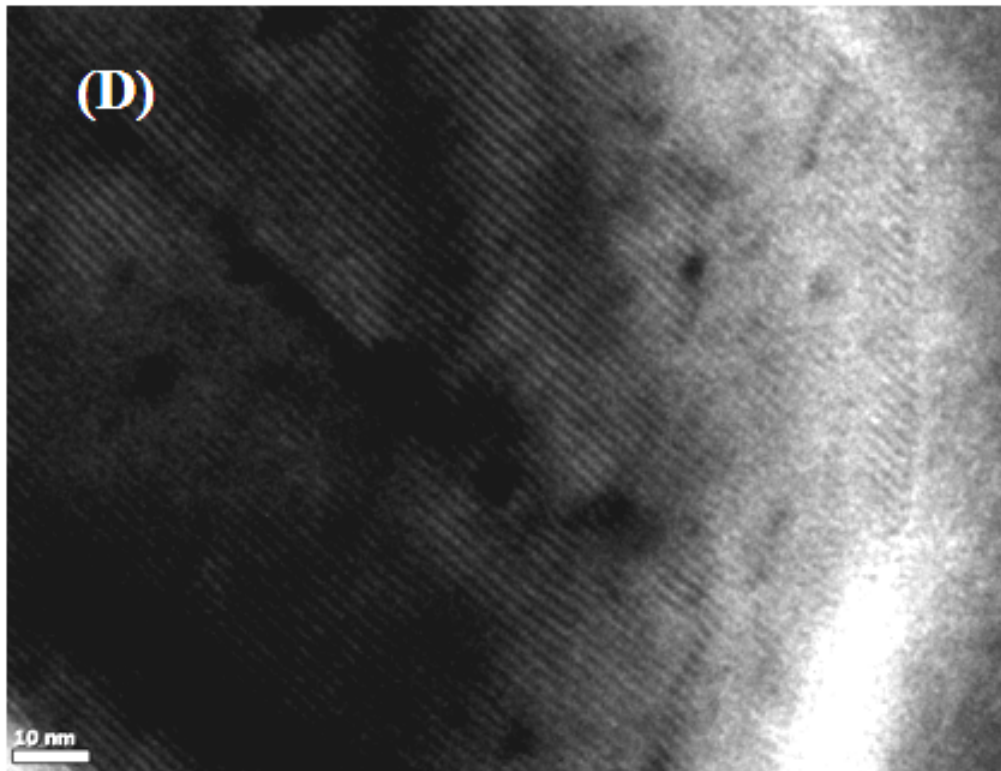


圖 5.14 TEM 以 zone[11-2]觀察金粒與鑽石的界面 (A) BF 圖顯示金粒，(B) BF 圖顯示鑽石與金之間的石墨相，(C) BF 圖另一顆較小之金粒，(D)BF 圖，鑽石與金粒之間的莫瑞條紋，(E)鑽石膜的選區繞射圖(zone axis \parallel [11-2])，(F)圈選金與鑽石之選區繞射圖。

5.2 多次成長鑽石薄膜

由於前幾節主要是在單層金層上一次成長鑽石薄膜，發現在八小時以上的製程時間，鑽石薄膜皆有裂痕產生。為了解裂痕出現的原因，本節對直接在鑽石基板上進行多次成長鑽石膜以及多層金成長之鑽石膜進行分析。

5.2.1 單晶鑽石基板上多次成長

本節在單晶鑽石基板上進行多次成長，每次製程時間為兩小時，分別進行三、四及五次成長，設置參數如表 5.4 所示，圖 5.15 為其光學顯微鏡影像，四次成長與五次成長的鑽石膜皆有裂痕出現，如圖 5.15 (B)(C)，而三次成長的鑽石膜並無裂痕出現，如圖 5.15 (A)所示，進一步利用拉曼光譜分析，在 $1300\sim1350\text{ cm}^{-1}$ 進行不同尺寸之 confocal hole 之縱深分析[第 3 章實驗步驟說明]，如圖 5.16 所示，三個不同製程時間之鑽石基板其主訊號 1332 cm^{-1} 皆隨著 confocal hole 尺寸的增加而增強，在 confocal hole 大小設置為 $70\text{ }\mu\text{m}$ 時，可以分離出 $1324\sim1326\text{ cm}^{-1}$ 之 CVD 鑽石膜訊號，此訊號表示 CVD 鑽石膜應受到張應力之影響，導致其鍵結距離增長與分子振動頻率變小。

綜合上述結果可得知，隨著製程次數的增加，鑽石薄膜所受的張應力越趨明顯，由上述結果可以推估在本實驗的製程之中，裂痕發生

在三次與四次成長之間，為了確認鑲埋之金粒是否有防止裂痕產生的效果，下一節將參數改為總製程時間為八小時的條件下並與該節之結果進行比較。

表 5.4 不同次數成長鑽石膜參數表。

功率	壓力	流量	碳氫濃度	次(兩小時/ 次)
800 W	80 torr	300 sccm	0.5%	3、4、5

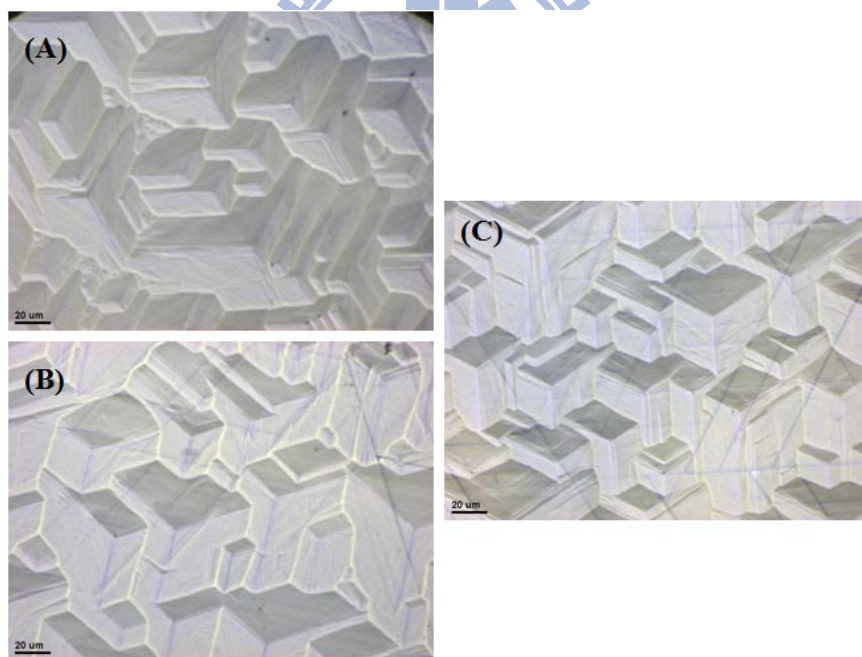


圖 5.15 多次成長之 OM 觀察 (A)三次成長(六小時)鑽石膜。(B) 四次成長(八小時)鑽石膜。(C)五次成長(十小時)鑽石膜。藍色直線為裂痕。

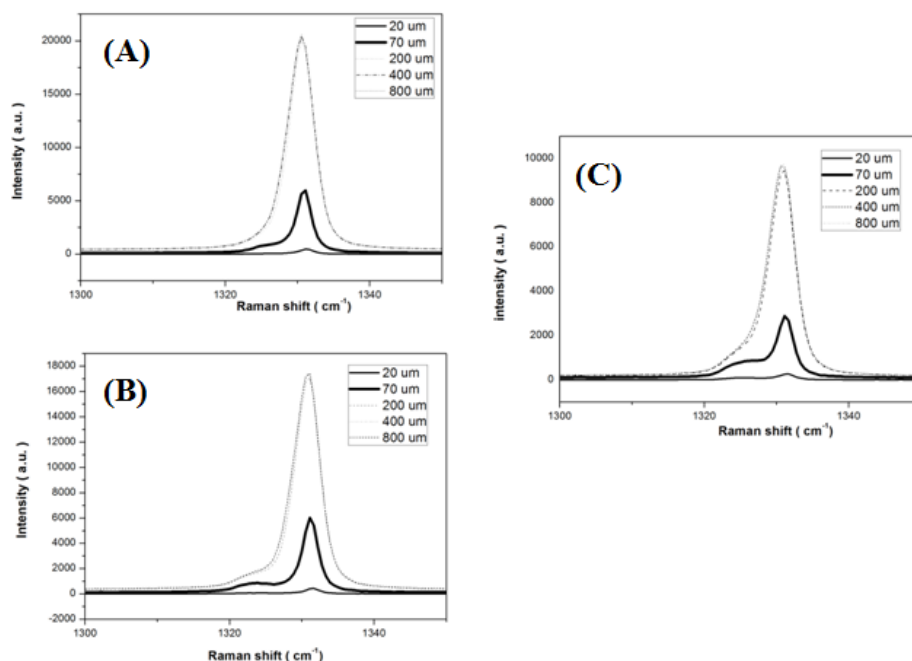


圖 5.16 多次成長鑽石膜，利用不同 confocal hole(20~800μm)之拉曼訊號比較 (A)三次成長(六小時)鑽石膜(~1μm 厚)，(B)四次成長(八小時)鑽石膜(~1.4μm 厚)，(C)五次成長(十小時)鑽石膜(~1.8μm 厚)。

5.3 多次鍍金成長鑽石薄膜

本節以八小時不同製程比較，分為直接在單晶鑽石基板上成長鑽石膜、鍍上一層金後再成長鑽石膜、前一節提到的分階段四次成長以及分階段四次鍍金與成長，如圖 5.17 所示。分階段鍍金四次成長部份，以每層厚度約 20nm 之金層，進行 MPCVD 沉積兩小時鑽石膜，來回製程四次，總共八個小時，四層金層。

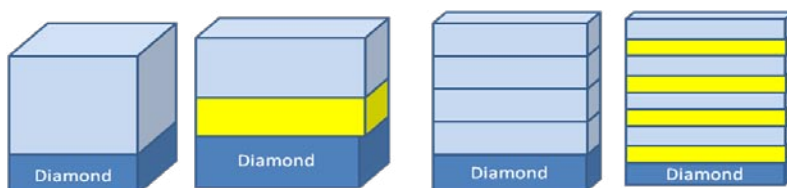


圖 5.17 以八小時之不同製程之模型示意圖。

5.3.1 鑽石膜之光學顯微鏡以及拉曼光譜分析比較

別對四個總製程時間為八小時的 CVD 鑽石膜之試片進行光學顯微鏡之觀察，如圖 5.18 所示，圖 5.18 (A)(B)(C)分別為直接成長鑽石膜、鍍上一層金後再成長鑽石膜以及分段成長鑽石膜，在 OM 下進行觀察，皆有明顯的裂痕，裂痕密度約為 10^4 cm^{-2} 。圖 5.18 (D)為分段鍍金成長鑽石膜之光學顯微鏡影像，由 OM 觀察下，分段鍍金成長之鑽石膜並無裂痕出現，表 5.5 為裂痕密度比較表。為了了解鑽石膜的受應力程度，利用拉曼進行不同尺寸之 confocal hole 的縱深分析，如圖 5.19 所示。圖 5.19 (A)(B)(C)，直接成長鑽石膜、鍍上一層金後再成長鑽石膜以及分段成長鑽石膜在 $1324\sim 1326\text{cm}^{-1}$ 的範圍內有出現峰值，表示鑽石薄膜受到張應力之影響，導致鑽石的鍵結往低頻率移動，由於拉曼的強度與處於該頻率的分子數目成正比，直接成長鑽石膜以及鍍上一層金後再成長鑽石膜在 $1324\sim 1326\text{cm}^{-1}$ 的範圍內出現的峰值強度較低，表示鑽石膜受張應力之分子數目較少，推測是由於裂痕的產生導致應力已經被釋放，圖 5.19 (D)為分段鍍金成長鑽石膜之光學顯微鏡影像，比較兩者，由於鑽石膜並沒有出現脆裂的現象，表示其張應力並沒有被釋放出來，故受到張應力的分子數目最多，在 1325.3 cm^{-1} 的峰值其強度為最大。不論是直接成長鑽石膜、鍍上一層金後再成長鑽石膜或是分段成長鑽石膜，皆因為張應力的釋放而導

致鑽石膜出現裂痕，然而分階段鍍金成長之鑽石膜能夠在受力之分子數目最多的情況下，維持鑽石表面之形貌，可得知鑲埋多層金粒於鑽石(111)磊晶面可以抑制裂痕出現，此結果與 Yun 等人利用雙層 SiO_2 作為 mask 進行磊晶氮化鎵薄膜的結果相符[6]。

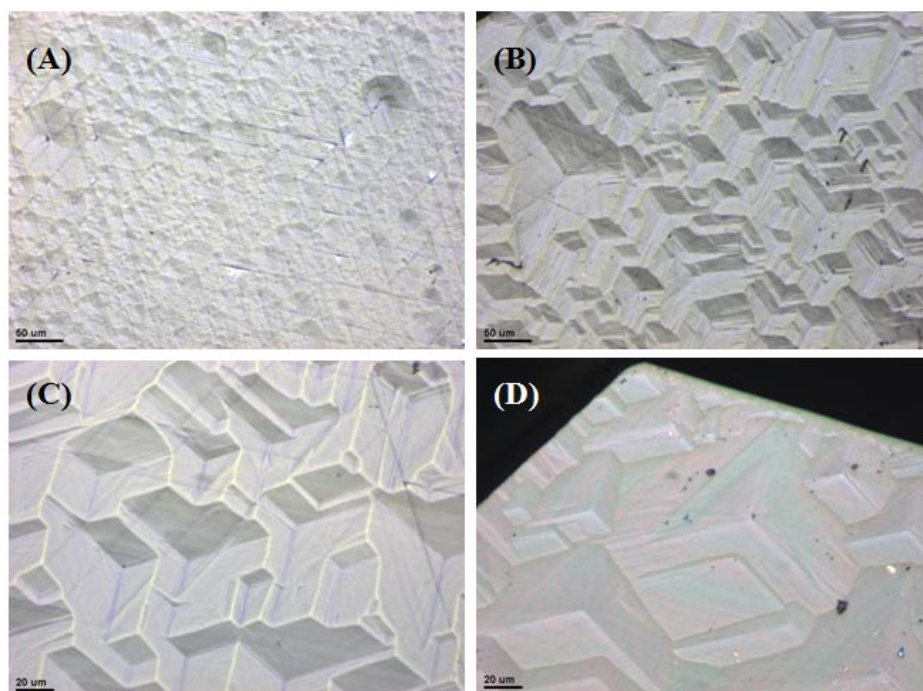


圖 5.18 製程八小時的鑽石膜之光學顯微鏡觀察 (A)直接成長。(B)單層金直接成長。(C)分階段成長。(D)分階段鍍金成長。

表 5.5 不同製程，單位面積的裂痕密度比較， cm^{-2} 。

方法 密度	直接成長	鍍金成長	分段成長	分段鍍金成長
裂痕密度	3.9×10^4	2.96×10^4	3.18×10^4	0

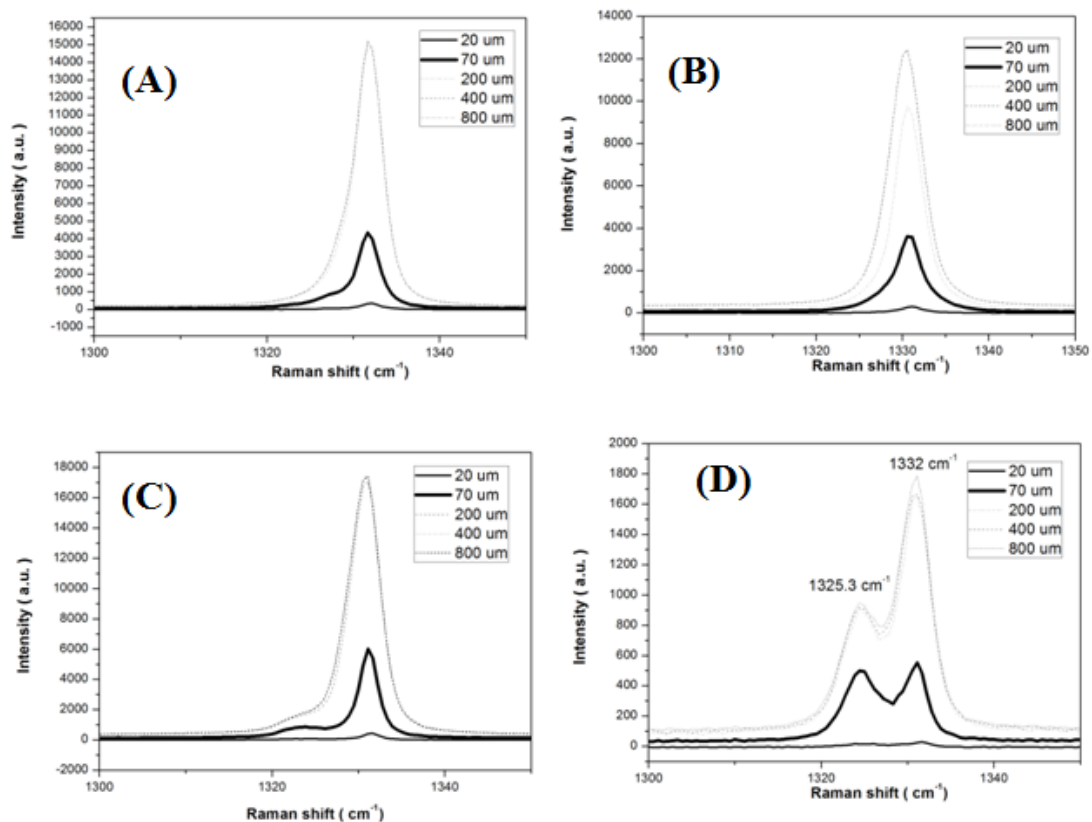


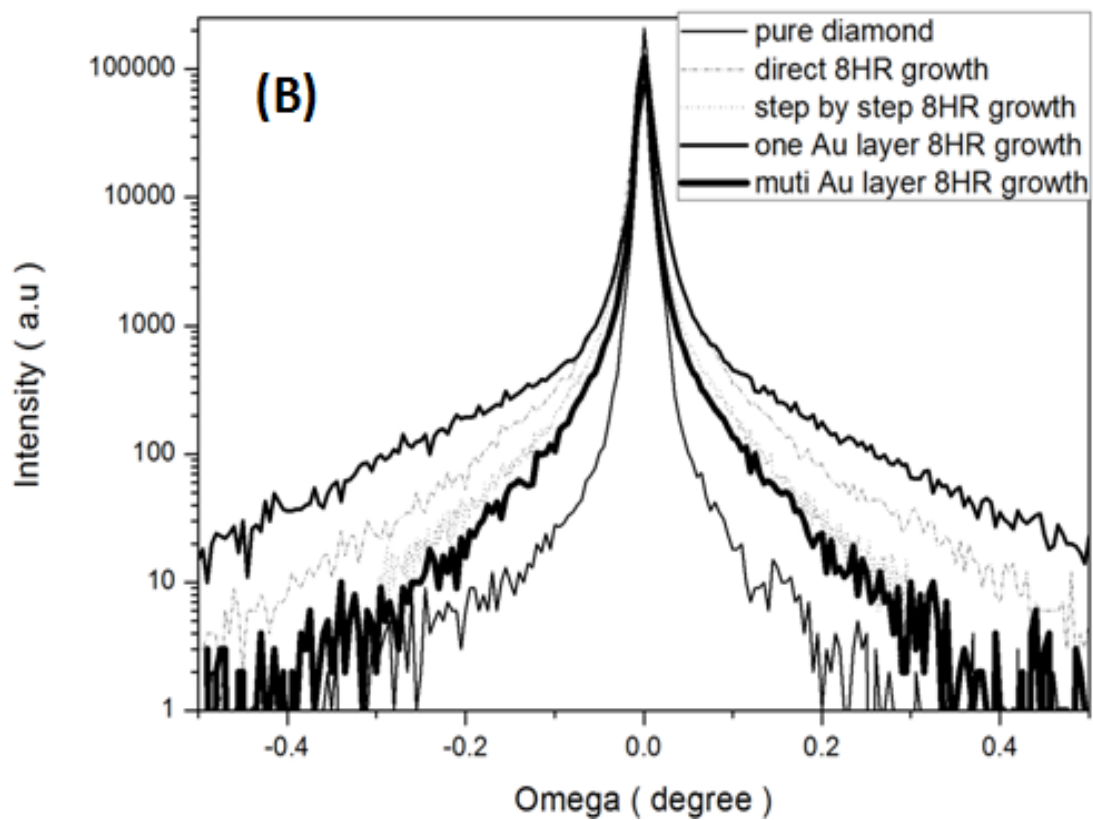
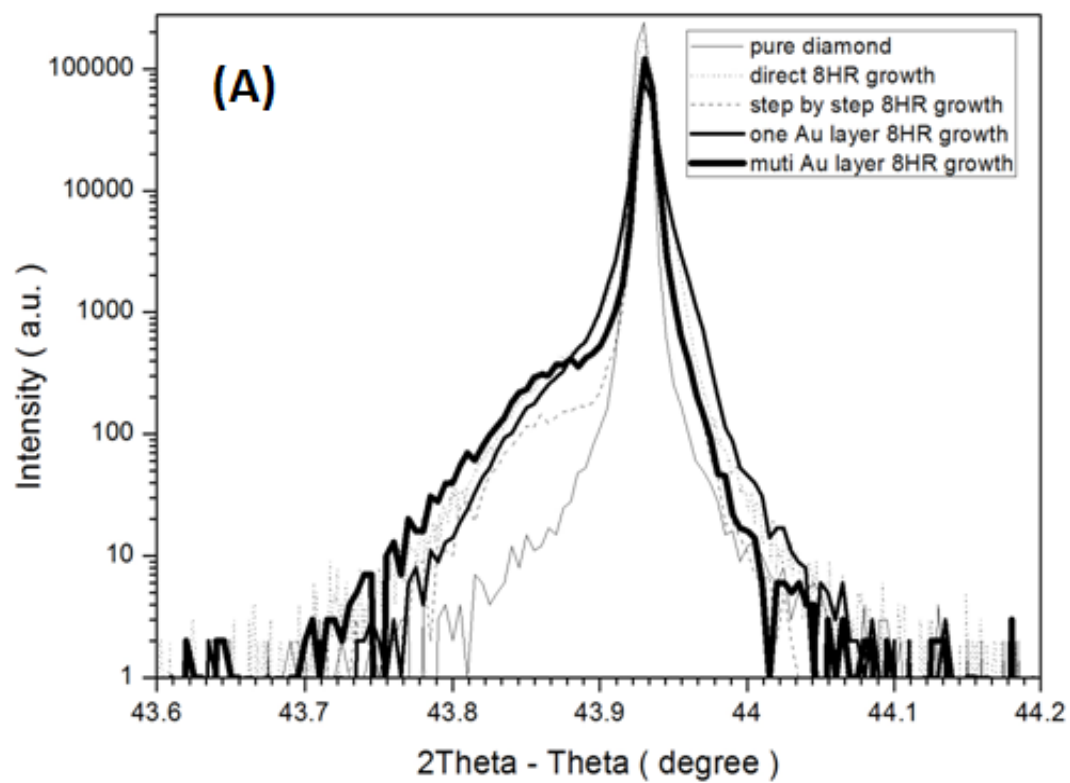
圖 5.19 製程八小時的鑽石膜，利用不同的 confocal hole(20~800 μm)之拉曼比較(A)直接成長，(B)一層金直接成長，(C)分階段成長，(D)分階段鍍金成長。

5.3.2 X 光繞射與倒空間 Mapping(RSM)

此節以機台型號 MRD 之 XRD 進行 $2\theta/\omega$ 繞射以及鑽石(111)面 rocking curve，比較經不同製程處理後之鑽石膜的薄膜品質，由圖 5.20 (A) 所示，與單晶鑽石基板進行比較，經過八小時製程後之鑽石膜皆在鑽石基板主訊號(43.917°)左方產生一包狀之繞射峰值，表示垂直

鑽石基板之鑽石膜其平面間距變大，呈現出受到張應力的狀態，跟拉曼光譜分析之結果一致。在比較鑽石膜的品質方面，進行鑽石(111)之 rocking curve 量測，將繞射強度取對數後與單晶鑽石基板進行比較，如圖 5.20 (B)所示，經過八小時製程後之鑽石膜皆在峰值左右兩端產生繞射訊號，表示經過 CVD 製程的鑽石膜使鑽石整體的品質下降，在八小時的製程中，以分階段鍍金成長鑽石膜為本研究中品質最佳的樣品，進一步地與單晶鑽石基板比較其半高寬，圖 5.20 (C)為繞射強度未取對數之 Rocking curve 進行比較，鑽石基板的半高寬為 22 arcsec，而分階段鍍金成長鑽石膜的半高寬為 36 arcsec，未鍍金而直接成長之鑽石膜為 42 arcsec，表示磊晶鑽石膜的品質變差，半高寬增加 50% 以上，相較(100)的同質磊晶狀況，Sumiya 等人在(400)進行 rocking curve，得到製程後其單晶鑽石之半高寬為 10 arcsec，比其所使用之鑽石基板 7 arcsec 增加了約 50% [8]，表示本研究在製程後的鑽石膜品質亦為磊晶之等級。圖 5.21 為鑽石基板與分階段鍍金成長鑽石膜的 RSM 圖，由圖 5.21 (A)(B)為鑽石的對稱與非對稱 RSM 圖，相較分階段鍍金成長之試片(如圖 5.21 (C)(D)所示)，分階段鍍金成長之鑽石膜在對稱掃描(symmetry scan)部份，基板訊號下方會出現一個峰值， Q_y 值變小，表示鑽石垂直晶格方向的平面間距變大， d 值改變量約為 + 0.132 %，從非對稱掃描(asymmetry scan)的結果中發現基板訊號左下方亦出現

一個峰值，基板(220)訊號與鑽石膜產生的訊號共同延伸至原點，可知 Q_x 及 Q_y 是以等方向的形式變小，在垂直方向與水平方向改變量皆約為+0.155%，表示垂直與水平方向的晶格間距等向變大。進一步地藉由 d_{111} 與 d_{222} 之改變量以鑽石之楊氏係數(1220GPa)換算各方向之應力值，估計鑽石受到張應力的範圍約落在 1.89~1.93 GPa，假設鑽石膜為等向受力的情形下，1 GPa 之鑽石膜的拉曼訊號會位移 3.2 cm^{-1} [7]，可以推估鑽石膜之拉曼訊號位移量約為 6.05~6.16 cm^{-1} ，如表 5.6 所示，鑽石的主拉曼訊號為 1332 cm^{-1} ，理論上，鑽石的拉曼訊號值應為 1325.84~1325.95 cm^{-1} ，對應到分階段鍍金成長鑽石膜之拉曼分析(如圖 5.19 (D)所示)，其拉曼訊號 1325.3 cm^{-1} 與理論推估值相差了 0.54~0.65 cm^{-1} ，推測其原因有三：(1) 拉曼光譜儀機台自身的誤差，本研究所使用之拉曼光譜儀之解析度為 0.57 cm^{-1} 。(2) 由於本研究中使用最小尺寸的 confocal hole 亦能偵測到鑽石基板的訊號，聲子單重態或雙重態亦會影響應力的計算。(3) 微米級 Raman 相對於 XRD 繞射是屬於較局部的觀察。



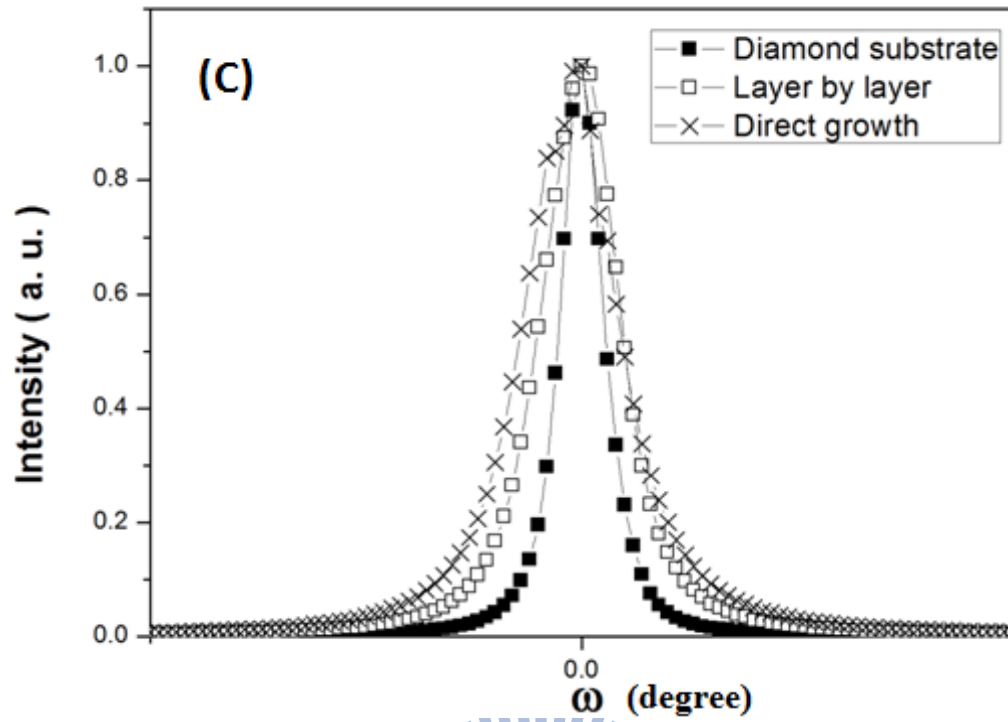
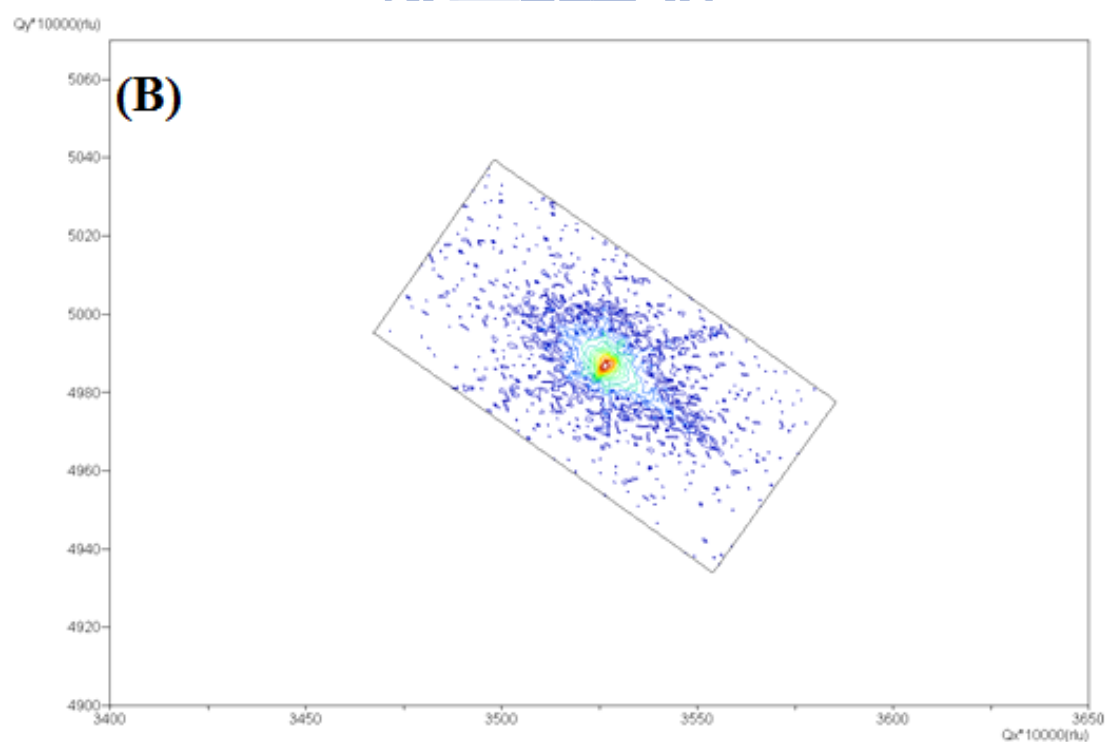
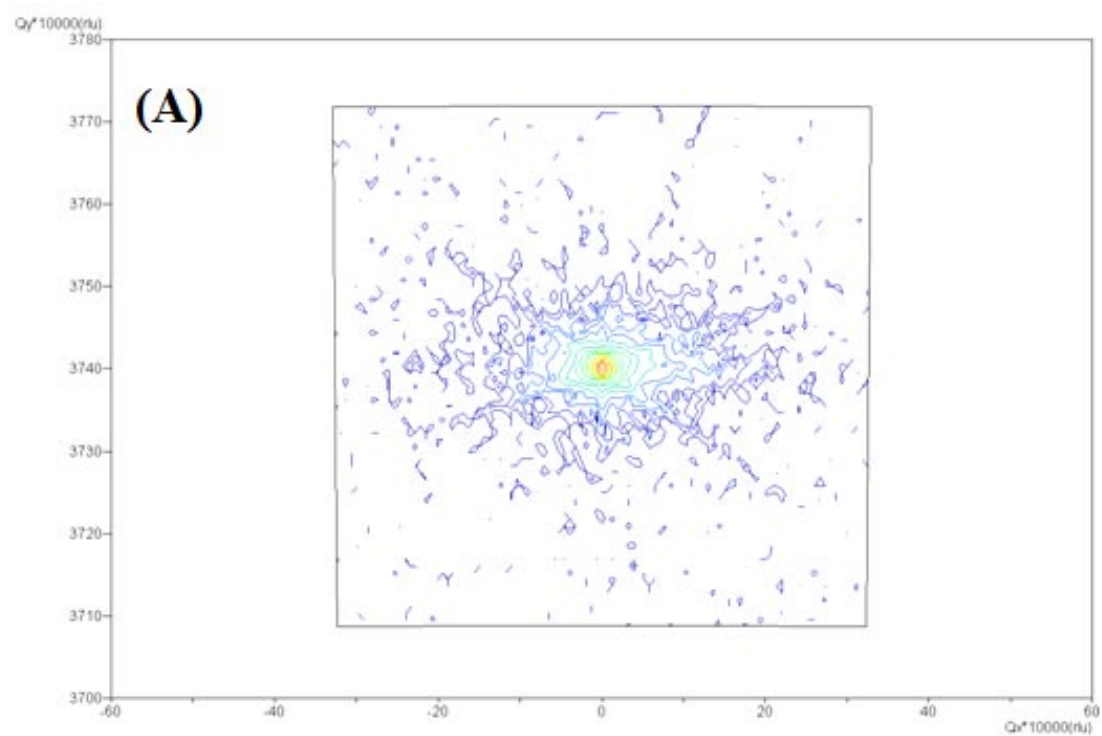


圖 5.20 八小時不同製程方法之 X 光繞射分析 (A) $2\theta/\omega$ 掃描，(B) 取對數 Rocking curve 比較，(C) 未取對數 Rocking curve 比較。



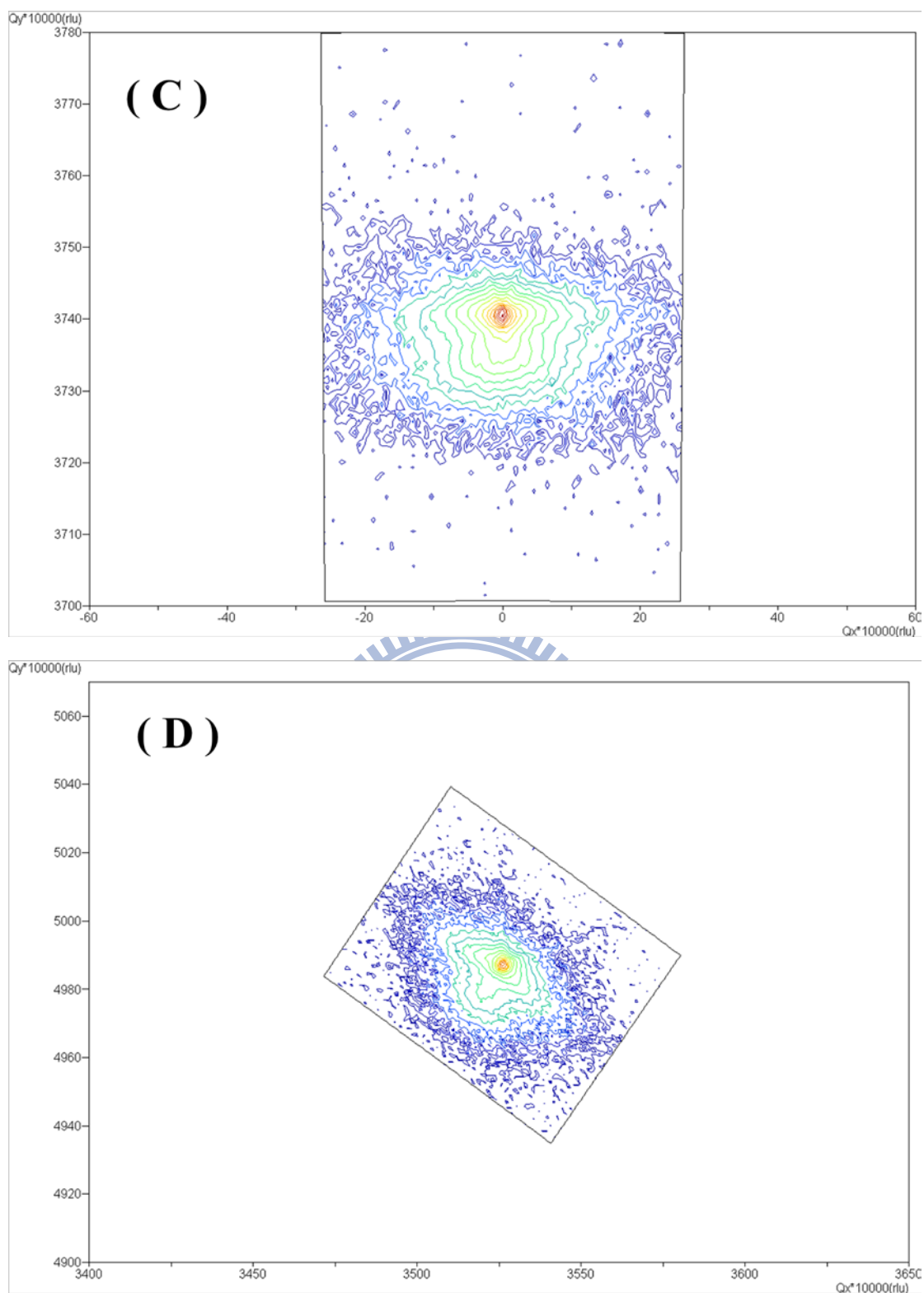


圖 5.21 (A)鑽石基板之(111)對稱 RSM 圖。(B) 鑽石基板之(220)非對稱圖。(C) 分階段鍍金成長鑽石膜之(111)RSM。(D) 分階段鍍金成長鑽石膜之(220)非對稱 RSM。

表 5.6 鑽石膜利用導晶格非對稱描繪之平面間距改變表。

方向 Q 值(\AA^{-1})	鑽石垂直方向	鑽石水平方向
Q 基板訊號	0.498773	0.352628
Q 鑽石膜訊號	0.497993	0.352083
d 值前後改變量	+0.156%	+ 0.155%
應力值	1.928 GPa	1.891 GPa
拉曼位移量	-6.168 cm^{-1}	-6.052 cm^{-1}

5.3.3 分階段鍍金成長之鑽石膜 TEM 分析

此節為討論分階段鍍金成長試片之 TEM 分析結果，由於在 FIB 製作試片時，只切到了三層厚度之金層，因此在進行 FIB 時所選擇的區域之金粒在鑽石成長過程中已受到電漿轟擊而消失(由第四章可知氬電漿與甲烷電漿皆會蝕刻金粒)，所以只有第二、第三及第四層的金粒存在。由圖 5.22 (A)所示，由鑽石 zone axis [1-10]方向對第二、第三及第四層鑽石膜進行觀察，可知部份的金粒具有 facet，且晶面為[111]方向，部份金粒則未發現明顯之 facet。

表 5.6 為鑽石膜內部之金粒的寬度、高度與金粒間距分佈之情況，在本研究中，金粒寬度約為 200~400 nm，高度約為 200 nm，金

粒間距在 300~600 nm 左右，配合表 5.7 之結果進行比較，差排密度與金粒尺寸之間的對應關係由圖 5.23 所示，由圖 5.23 (A~D)可得知隨著鍍金成長之次數增加，差排密度會隨著下降，第二層的金粒數量最多且金粒尺寸與間距最小，其差排密度為 $7.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，最大尺寸的金粒以及間距出現在第三層，其差排密度為 $5.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，然而在第四層發現的金粒其寬度約為 240 nm、高度約為 185 nm 以及金粒間距約為 400 nm，差排密度出現最小值為 $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，由此結果得知金粒尺寸、金粒間距與差排密度並無明顯的相對關係。

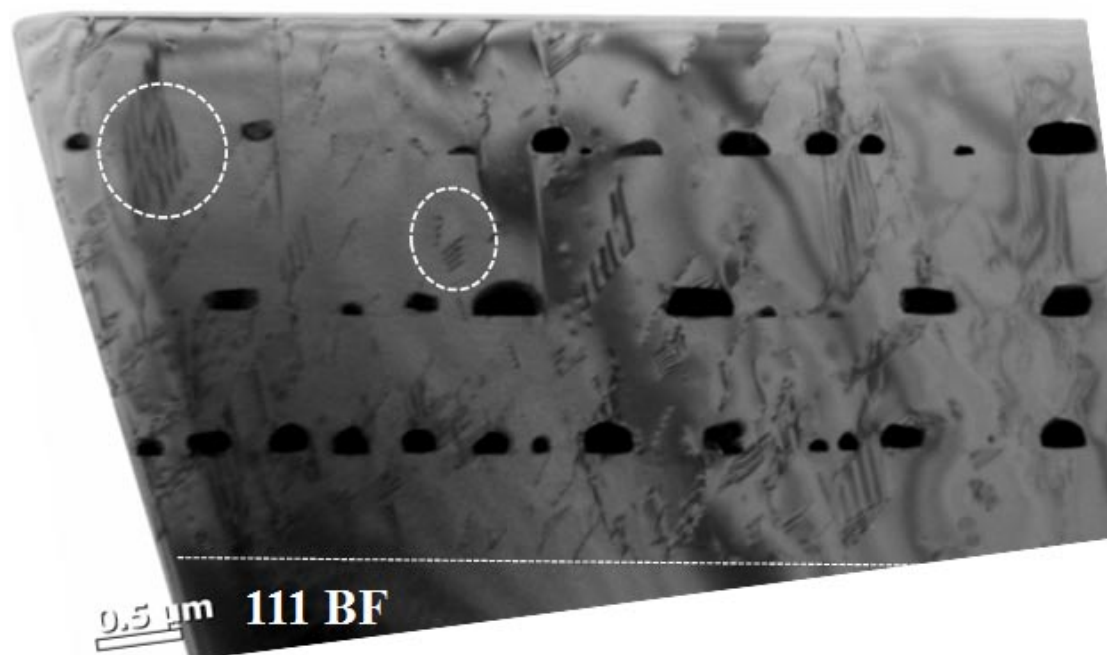
為了得知金粒在鑽石膜中的行為，我們進行 TEM 分析，圖 5.22 為從 zone axis 為 [1-10] 方向，並在 $g=111$ 及 $g=220$ 進行明暗視野之影像觀察， $g=111$ 是為了觀察疊差，而以 $g=220$ 是為了觀察差排 [9]。由影像對比可知 CVD 鑽石膜其厚度約為 3.4 μm ，鑽石膜之表面形貌較為平整，在鑽石膜內可發現兩組 $\langle 111 \rangle$ 方向之疊差，差排會沿著 $\langle 110 \rangle$ 方向排列，在基板與鑽石膜之間可以觀察到界面，Araujo 認為同質磊晶之界面不會像異質磊晶的界面如此容易地出現晶格失配 (lattice mismatch) 的情形，他認為這是經過表面處理的 (111) 鑽石產生的原子級 step 所造成的 [9]。從圖 5.23 (B) 之暗視野影像中可得知鑽石膜沉積時，其差排會延續下層的差排繼續往上延伸，然而在鑽石與金粒之間，可以觀察到金粒對差排三種不同的影響，(1) 由圖 5.22 (C)

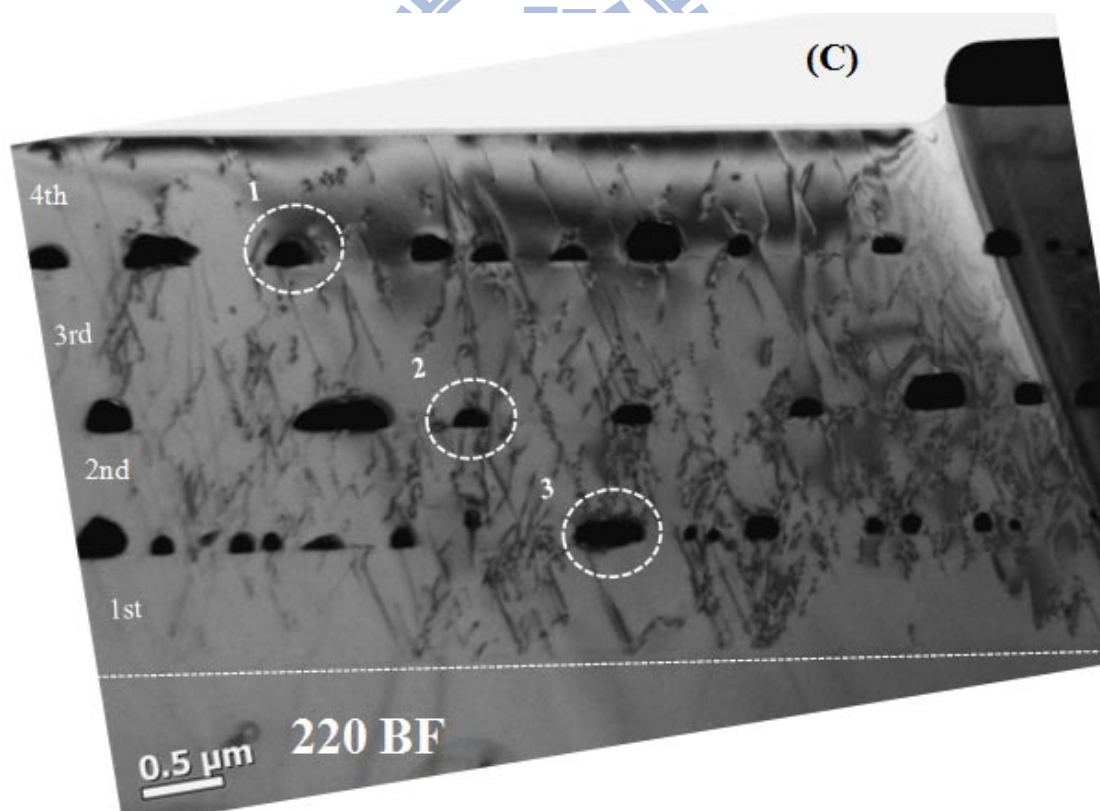
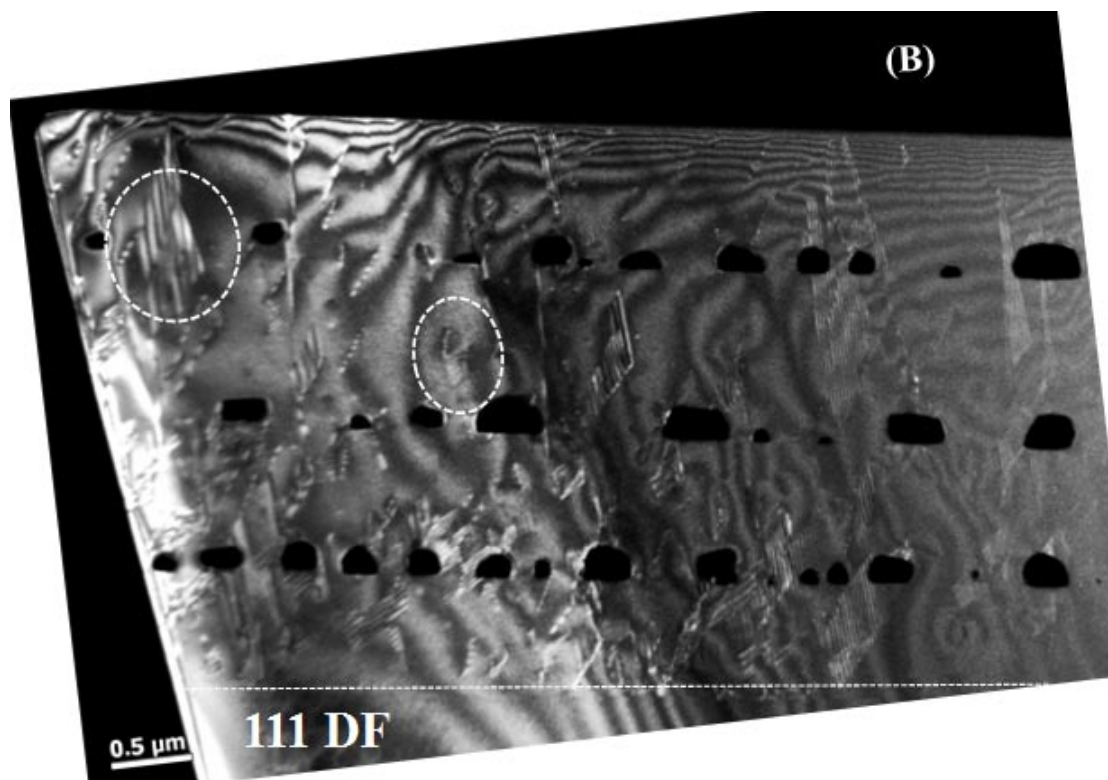
之圓圈 1 的影像中得知，來自第三層的差排終止在金粒底下；(2) 觀察圖 5.22 (C)之圓圈 2 的狀況，可推斷此差排可能直接穿過金粒或是從後方繞過金粒；(3) 從圖 5.22 (C)之圓圈 3 可觀察到底下並無含有差排的金粒，或是從金粒中的缺陷竄出的差排進而延續至鑽石膜。表 5.8 為差排密度的計算結果，整體的差排密度約落在 10^8 cm^{-2} ，第一層至第二層差排密度由 $3.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 增加至 $7.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，第二層差排密度增加約兩倍，推測是由於第二層之金粒的數量多，金粒上產生之差排數量比金粒擋住的差排更多，如表 5.9 所示。第三、第四層的金粒數量較少，產生之差排數量較金粒抵擋的差排少，整體差排密度得以下降，至第四層其差排密度約為 $1.41 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，綜合以上可知在層與層之間鑲埋金粒可以降低差排密度並防止裂痕產生。

圖 5.24 為其繞射圖形，圖 5.24 (B)為 TEM 試片整體的繞射圖案，zone axis 為[1-10]方向，鑽石為單晶且並無金粒所產生的訊號出現，推測應是金粒訊號比鑽石弱，且由於大範圍的繞射會使得非晶碳網的訊號蓋過金粒的訊號。為了觀察金粒的繞射點，對圖 5.24 (A)之明視野區域，在圓圈 1 進行擇區繞射(X 旋轉 -2.0° 、Y 旋轉 24.4° 為鑽石正軸)，如圖 5.24 (C)所示，金粒在[111]方向的繞射點會偏離中心，在[220]方向並無繞射點出線，表示此金粒在鑽石(111)面上具有規律排列的行為，且有 misorientation 的現象發生。此外，在鑽石[11-1]方向有出現

延伸的繞射點，此為疊差所造成的繞射訊號 [10]。接著在圖 5.24 (A) 中圓圈 2 進行擇區繞射，如圖 5.24 (D)所示，金粒在[220]與[111]方向具有繞射點且皆偏離中心，表示金粒與鑽石在兩方向皆有規律排列行為，且金粒與鑽石之 misorientation 為 1.7° 。造成金粒與鑽石之間產生 misorientation 的原因可能有二：(1) 金粒受到鑽石膜之張應力影響，晶格產生扭曲，(2) 由於降溫過程中金粒將固溶之碳析出，形成之石墨對金粒亦有應力的影響。

(A)





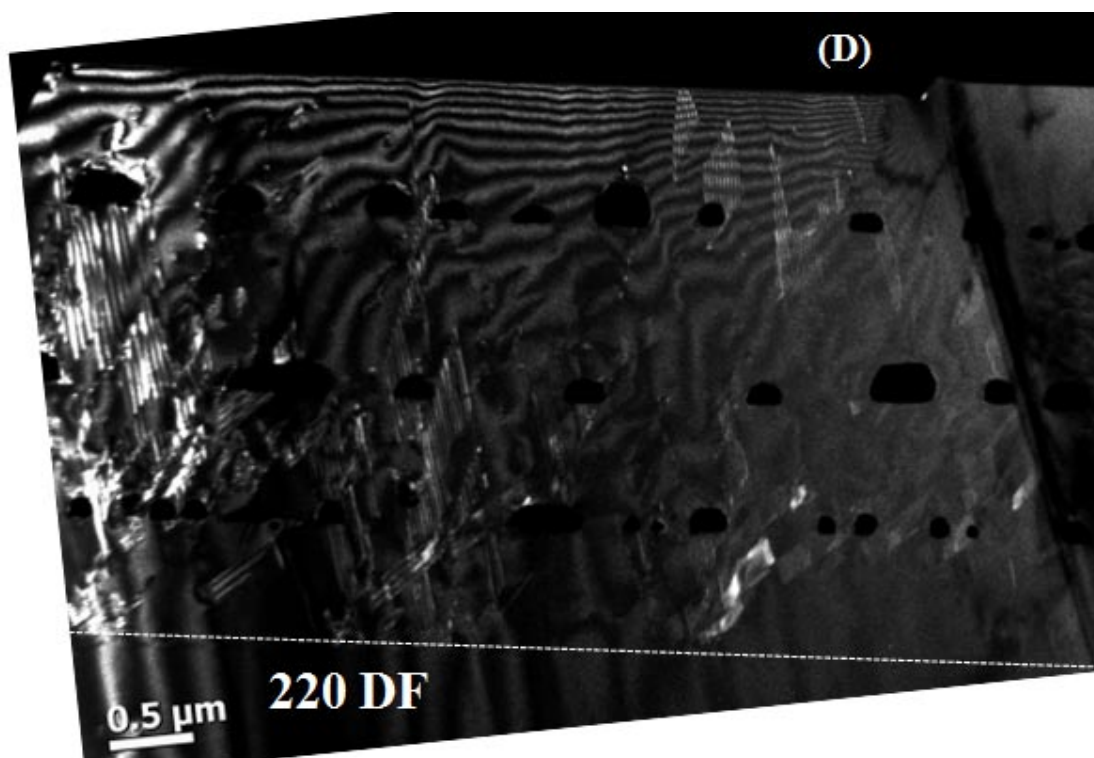


圖 5.22 分階段鍍金成長之鑽石膜TEM影像， zone axis 為[110]方向。

(A) $g=111$ BF，(B) $g=111$ DF，(c) $g=220$ BF，(D) $g=220$ DF。虛線表示單晶鑽石基板表面的位置。

表 5.7 各層金粒的尺寸分佈統計。

	第二層	第三層	第四層
寬度	$0.184 \pm 0.091 \mu\text{m}$	$0.316 \pm 0.132 \mu\text{m}$	$0.239 \pm 0.071 \mu\text{m}$
高度	$0.1546 \pm 0.057 \mu\text{m}$	$0.202 \pm 0.056 \mu\text{m}$	$0.184 \pm 0.044 \mu\text{m}$
間距	$0.296 \pm 0.172 \mu\text{m}$	$0.616 \pm 0.295 \mu\text{m}$	$0.39 \pm 0.174 \mu\text{m}$

註:誤差值為標準差(standard deviation)。

表 5.8 分階段鍍金成長之缺陷密度變化表,單位為 cm^{-2} 。

	第一層	第二層	第三層	第四層
差排密度	3.1×10^8	7.5×10^8	5.6×10^8	1.41×10^8
金粒數量	0	14	7	9

表 5.9 比較金球上與金球下之差排數量比。

# layer	第二層	第三層	第四層
差排數量比(N)			
$N_{\text{金粒上}} / N_{\text{金粒下}}$	1.55	0.82	0.82

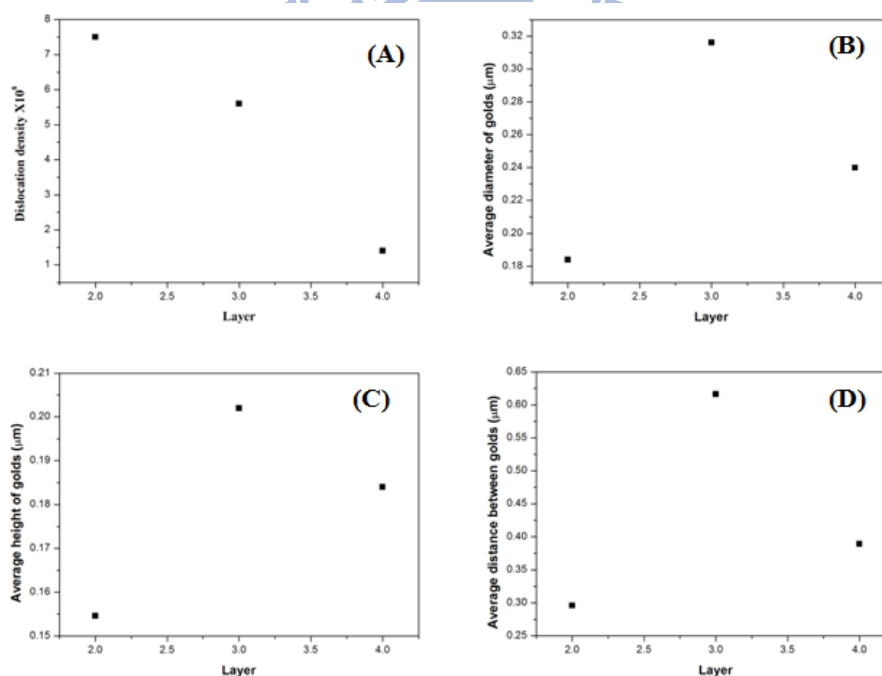


圖 5.23 缺陷密度與金粒間的關係 (A) 不同層之差排密度比較, (B)

不同層之金粒直徑, (C) 不同層之金粒高度, (D) 不同層之金粒間距。

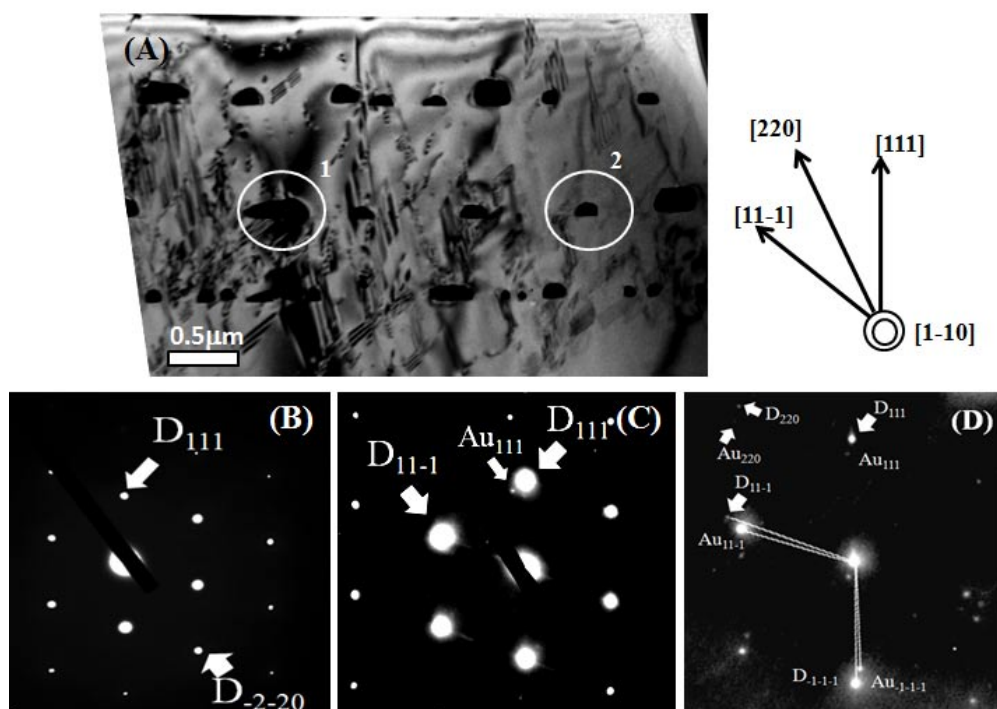


圖 5.24 選區繞射圖案 (A) $g=111$ 之 BF, (B) 未經選區, 整體繞射圖案, (C) 為圖(A)中圓圈 1 之選區繞射圖案, (D) 為圖(A)中圓圈 2 之選區繞射圖案。

5.4 鑽石膜的成長模型及裂痕模型

本研究是利用 ELO 的方式來成長 GaN 薄膜的概念, 利用不起反應的金粒當作 mask 藉以成長鑽石膜, 圖 5.25 為本研究中鑽石成長之示意圖, 由圖 5.25 (A)所示, 其島狀鑽石膜具有(110)面之 step, 且在金的[111]方向與鑽石的[111]方向夾 1.7° , 當島狀鑽石膜成長高於金粒時會開始進行側向成長, 如圖 5.25 (B)所示。在島狀鑽石膜成長方面, 已有研究在 $\langle 11-2 \rangle$ 方向模擬島狀鑽石膜的成長模型 [11], 圖 5.26 為一立體投影圖, 由於鑽石的三軸對稱, $\langle 11-2 \rangle$ 方向(圓圈處)為其中一個對稱軸, 故無法直接說明島狀鑽石 step 成長的方向性, 本研

究是以 $[10-1]$ 方向(並非對稱軸)說明島狀鑽石的成長，step 成長方向以 $[1-21]$ 最快。在側向成長方面，如圖 5.22 (C)所示，可觀察到金粒上方會出現兩種情形：(1) 兩金粒上方側向接合的鑽石膜無差排出現；(2) 側向接合之鑽石膜出現 TD。推測其差排的出現原因有二：(1) 鑽石膜在成長的過程中，雜質(如氮、氫原子)會插入鑽石的單位晶胞 (unit cell)中使得體積變大所造成，如圖 5.25 (C)所示；(2) 由於側向成長接合時產生之應力所造成，此觀點已由 Dadgar 等人提出，用 ELO 方式成長 GaN 時，發現在側向成長的部份，晶面的合併會使薄膜出現張應力 [12]，且此張應力產生之差排為裂痕的來源 [13-14]。由 OM 觀察本實驗鑽石膜之裂痕形貌，裂痕主要是沿著 $\langle 110 \rangle$ 方向進行延伸，搭配圖 5.13 與圖 5.22 (C)進行比較，分別為 $\langle 11-2 \rangle$ 與 $\langle 1-10 \rangle$ 方向為 zone axis 之 TEM 的明視野影響，發現 TD 皆出現在 $\{111\}$ 面上，藉由立體投影圖的方位關係描繪出鑽石膜的裂痕模型，如圖 5.27 所示，裂痕是以三個 $\{111\}$ 面所組成，並往膜內延伸交會產生出三角錐狀的晶體。

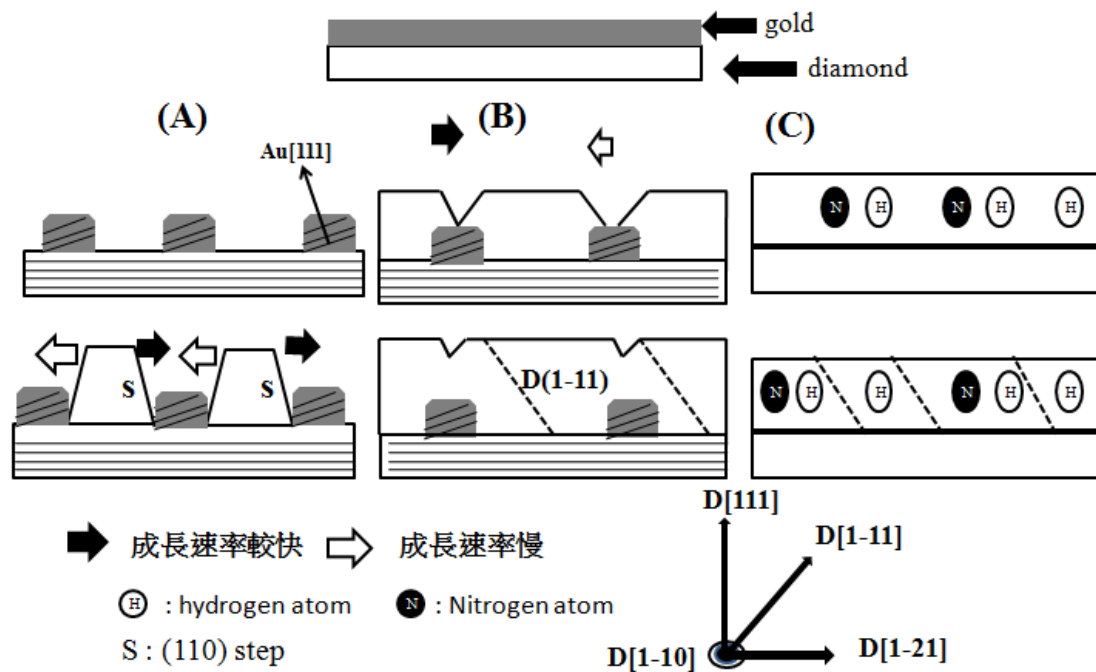


圖 5.25 鑽石膜的成長示意圖 (A) 由[1-10]方向觀察島狀鑽石成長，(B)鑽石膜側向成長接合，差排出現在(1-11)面，(C)氮、氫原子造成差排的出現。

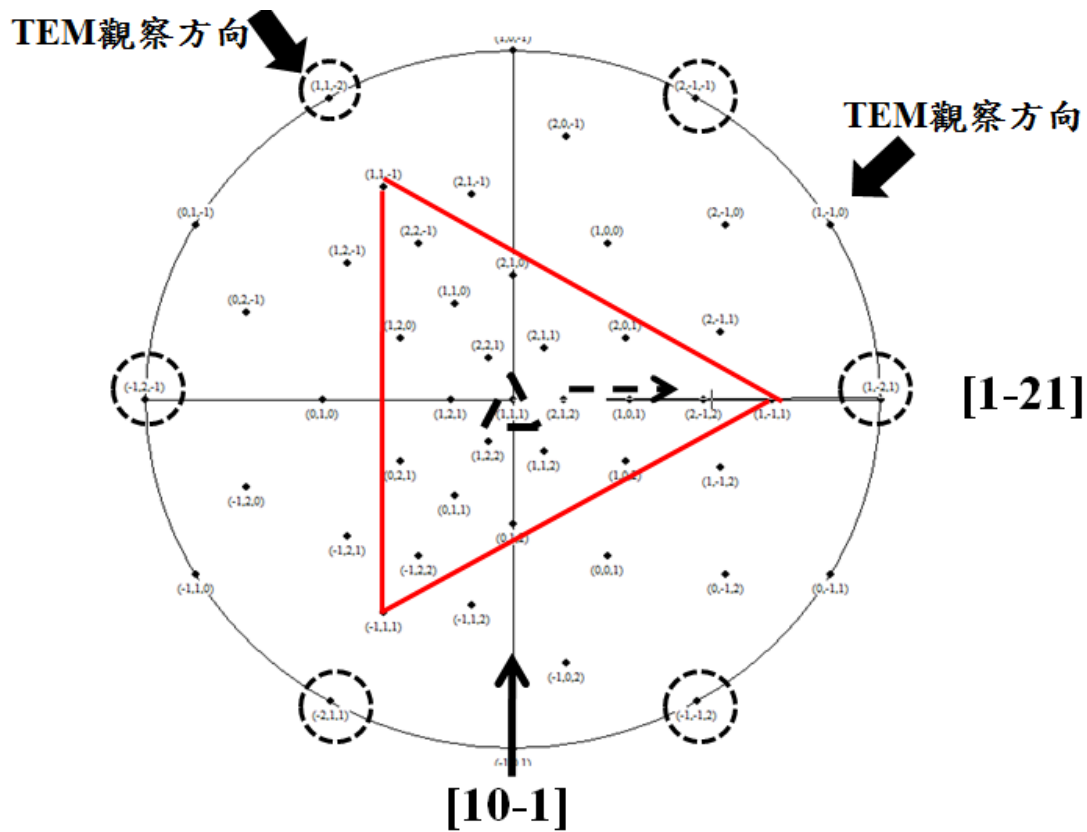


圖 5.26 鑽石(111)面之立體投影圖，三角形為三個{111}面組成的三角形；三個圓圈為 $\langle 1-21 \rangle$ 方向族，皆在(111)面上的對稱軸上。虛線是以[10-1]方向觀察，為島狀鑽石上的step成長方向。

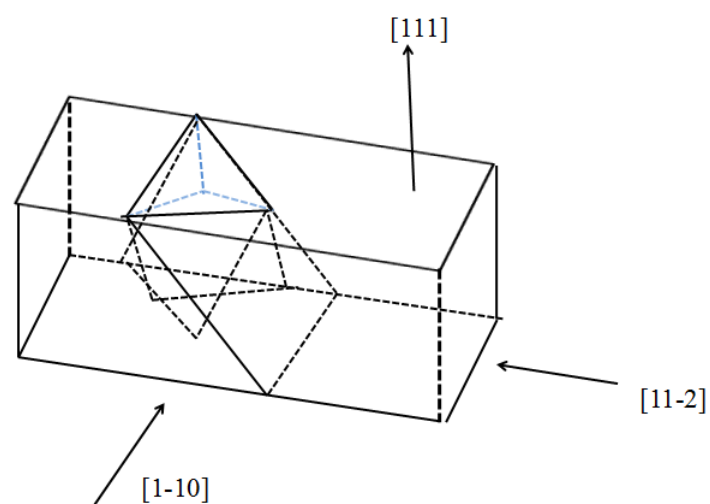


圖 5.27 鑽石膜上之裂痕的立體模型。

5.5 鑽石膜之光激發光譜與紫外線吸收光譜分析

鑽石膜光激發光譜方面，如圖 5.28 (A)所示，單晶鑽石基板在可見光波段 525 nm 附近會出現峰值，在 522 nm 附近出現的峰值為單晶鑽石內的氮缺陷或是 HPHT 製造時的鎳雜質放光所產生，550 nm 之峰值為鑽石差排缺陷發光 [15]，由圖可知無鍍金直接成長之鑽石膜強度比單晶鑽石基板峰值高，表示在成長出來的鑽石膜內其氮缺陷或差排密度增加，推測缺陷密度上升會使缺陷發光強度變高。然而在鍍金後直接成長以及分階段鍍金成長鑽石膜的情況下，光激發光分析在這兩種製程後期峰值強度會較低。與奈米金的吸收光譜進行比較，如圖 5.28 (B)所示，可知鑲埋的金粒在 550~700 nm 的範圍內具有吸光能力(附錄 2)，而此波段為鑽石缺陷發光的位置，所以分階段鍍金成長之鑽石膜的缺陷發光強度會因鑲埋金粒吸光而下降。可知在本研究中其直徑約為 240 nm、高度約為 185 nm 的金粒具有吸收綠光波段的功用。

圖 5.29 與圖 5.30 分別為在螢光燈以及暗室下為進行光激發光分析的情形，分別以快門時間 0.3 秒與 1/80 秒進行收光的影像，可以觀察到純鑽石的綠光波段在分階段鍍金成長的鑽石試片有減弱的情況發生，同樣證明了此奈米金粒具有吸收綠光波段的功用。

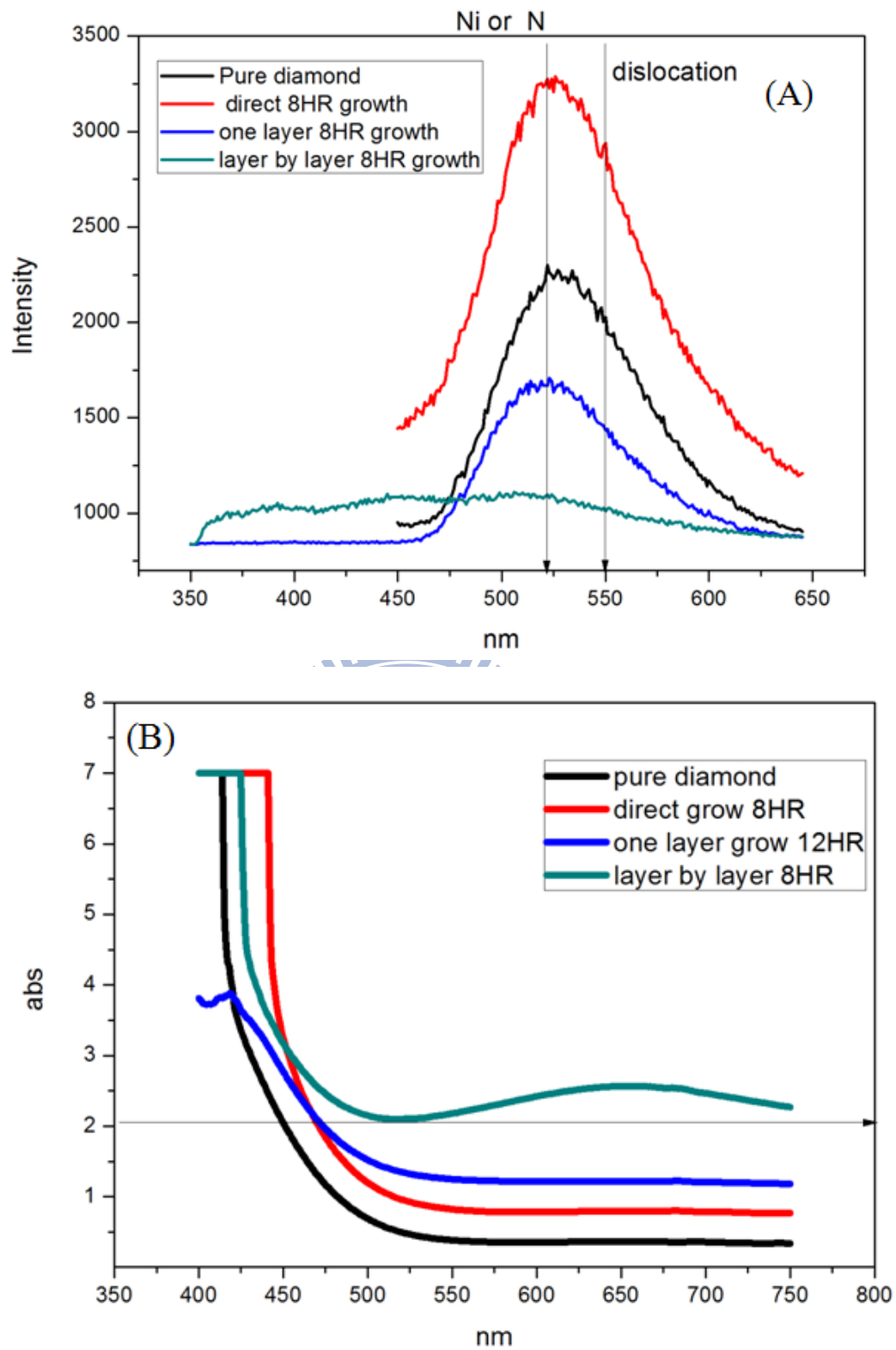


圖 5.28 鑽石之光激發與金粒光吸收圖 (A)不同製程條件之光激發比較圖。(B)不同製程條件之光吸收比較圖。

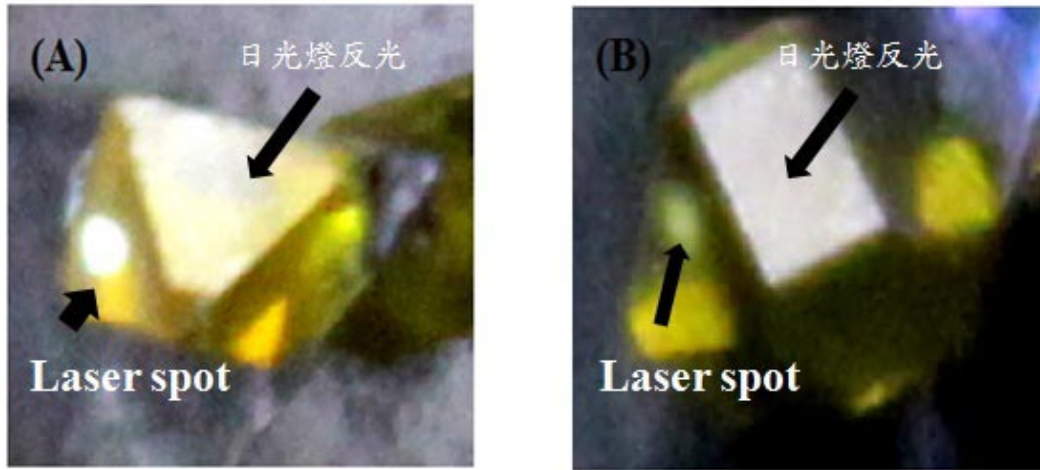
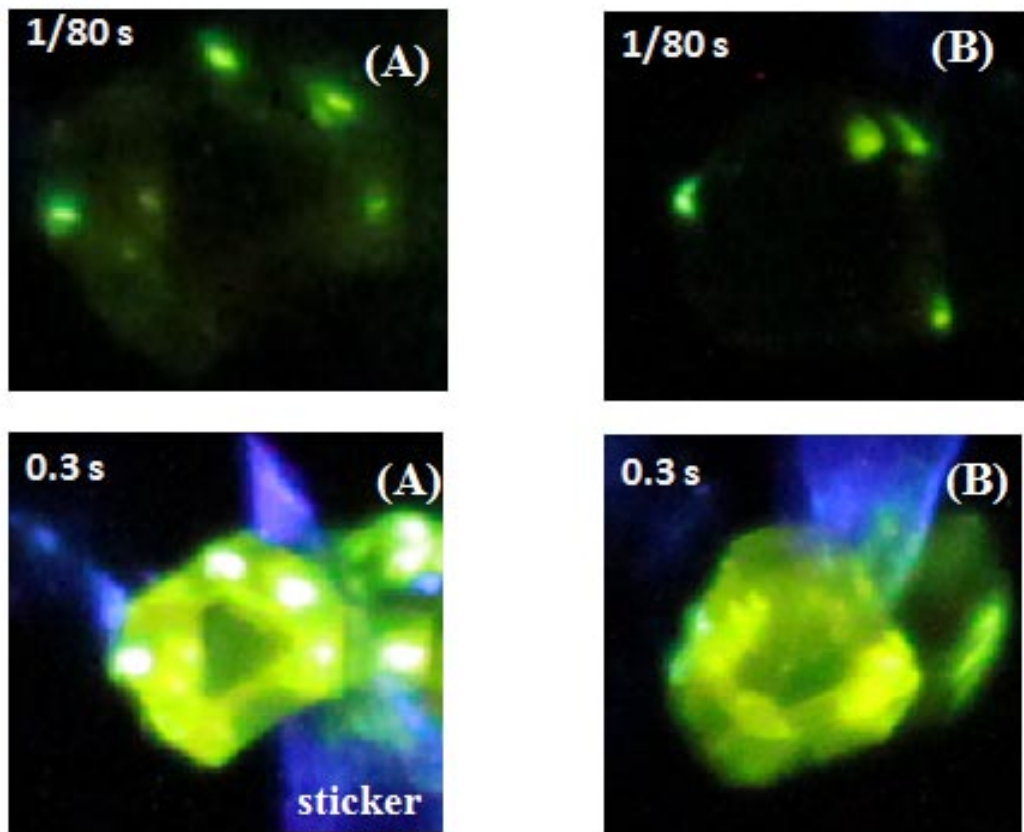


圖 5.29 在日光燈下拍攝鑽石顏色之照片 (A)鑽石基板，(B)以分階段
鍍金成長之鑽石。



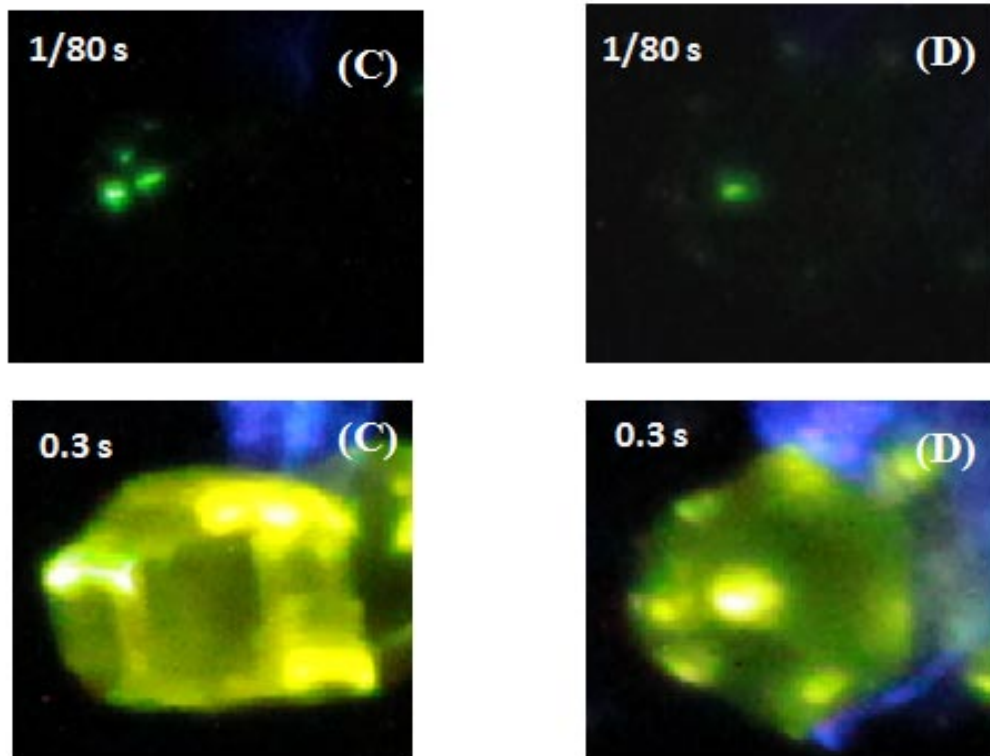


圖 5.30 在暗室下拍攝鑽石顏色之照片 (A)鑽石基板之光激發光譜實驗，快門時間 1/80、0.3 秒，(B)無鍍金直接成長鑽石，快門時間 1/80、0.3 秒，(C) 一層金直接成長，快門時間 1/80、0.3 秒，(D) 分階段鍍金成長，快門時間 1/80、0.3 秒。註:照片以 Canon 500D P 模式取得(無閃光燈)。

5.6 結論

本本章主要為探討在鍍上金層後之鑽石基板近形 CVD 鑽石膜成長之狀況，分為一次成長與多次成長鑽石膜，比較鑽石膜的應力行為以及裂痕狀況，以及金粒在成長過程中對於缺陷密度的影響。本研究利用分階段鍍金成長鑽石膜，成功的降低差排密度並抑制裂痕的出現，在 X-ray rocking curve 下其半高寬為 35 arcsec，亦是磊晶等級的鑽石膜。

在應力方面，鑽石膜在水平與垂直基板方向皆受張應力之影響而使鑽石的平面間距變大，應力約為 1.89~1.92 GPa，鑲埋於鑽石內的金粒所受到之壓應力估算約為 1.36 GPa，表示鑲埋金粒有助於緩衝鑽石膜受到張應力之影響，此外，由分階段鍍金成長鑽石膜的 TEM 分析，隨著金層數量變多，差排密度由 $7.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 下降至 $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，表示鑲埋鑽石膜內之金粒具有降低差排密度的效果，可抑制裂痕產生。

5.7 參考文獻

- [1] H. Bing-Hwai, "Calculation and measurement of all (002) multiple diffraction peaks from a (001) silicon wafer," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, p. 2469, 2001.
- [2] J. C. Heyraud and J. J. Métois, "Establishment of the equilibrium shape of metal crystallites on a foreign substrate: Gold on graphite," *Journal of Crystal Growth*, vol. 50, pp. 571-574, 1980.
- [3] J. B. Aladekomo and R. H. Bragg, "Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles," *Carbon*, vol. 28, pp. 897-906, 1990.
- [4] L. Ostrovskaya, et al., "Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films," *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 845-850.
- [5] R. A. Munson, "Surface energies of liquid metal interfaces with carbon," *Carbon*, vol. 5, pp. 471-474, 1967.
- [6] F. Yun, et al., "Efficacy of single and double SiN interlayers on defect reduction in GaN overlayers grown by organometallic vapor-phase epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, pp. 123502-8, 2005.
- [7] M. H. Grimsditch, et al., "Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond," *Physical Review B*, vol. 18, p. 901, 1978.
- [8] Y. Mokuno, et al., "High rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD with nitrogen addition," *Diamond and Related Materials*, vol. 15, pp. 455-459.

- [9] D. Araújo, et al., "Comparison of the crystalline quality of homoepitaxially grown CVD diamond layer on cleaved and polished substrates," *physica status solidi (a)*, vol. 207, pp. 2023-2028, 2010.
- [10] M. Kasu, et al., "Formation of stacking faults containing microtwins in (111) chemical-vapor-deposited diamond homoepitaxial layers," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 3465-3467, 2003.
- [11] Norio Tokuda, et al., "Nanometer Scale Height Standard Using Atomically Controlled Diamond Surface," *Applied Physics Express*. 2 (2009) 055001.
- [12] A. Dadgar, et al., Reduction of stress at the initial stages of GaN growth on Si(111) vol. 82: AIP, 2003.
- [13] T. Böttcher, et al., The role of high-temperature island coalescence in the development of stresses in GaN films vol. 78: AIP, 2001.
- [14] E. V. Etzkorn and D. R. Clarke, Cracking of GaN films vol. 89: AIP, 2001.
- [15] A. M. Zaitsev, "Optical Properties of Diamond," *Saladruck, Berlin*. 2001.

第六章 結論

本研究主要探討真空高溫及微波電漿處理對金膜在(111)面單晶鑽石表面上形成奈米金粒的變化，再於其上進行微波電漿化學氣相沉積(CVD)同質磊晶鑽石膜，從OM、AFM、SEM、XRD、TEM、Raman光譜結果之分析，證實利用多層鍍金、分段沉積鑽石膜，可以得到厚度達4 μm 之同質磊晶鑽石膜，其結晶品質良好，(111) x-ray rocking curve 半高寬~ 36 arcsec，且鑲埋於磊晶鑽石之奈米金粒能有效的防止在(111)面同質磊晶鑽石膜上常遇到的脆裂問題。

以下就本論文兩大部份分別敘述其結論，第一部份為電子束蒸鍍20 nm厚的金膜在鑽石(111)面上，經電漿處理的金膜轉變成奈米金粒的過程，並得到本實驗的最佳參數。第二部份為CVD鑽石膜的沉積與成長，了解鑽石膜的裂痕行為。

一、金在鑽石上的反應行為：

- (1) 金在鑽石表面上進行 至1100 $^{\circ}\text{C}$ 退火，退火溫度越高，金粒大小分佈越均勻，平均粒徑 45nm。
- (2) 高微波功率（1000W）之氫電漿下，金被蝕刻掉，金粒殘留於鑽石表面的數量較800W少。
- (3) 低甲烷濃度(0.5%)之電漿下，金粒分佈均勻，且具有{111} 面的

六角形形貌。

(4) 在高甲烷濃度($> 0.5\%$)之電漿下，金粒未完全反應即被覆蓋在碳膜底下，金粒大小分佈不均。

(5) 純甲烷電漿下，形成高 $5\sim 10\mu\text{m}$ 、寬 580nm 之單晶金線，橫截面呈平行四邊形之形狀，此線沿鑽石基板 $[110]$ 方向成長，夾角為 54.74° ，側面皆為 $\{111\}$ ，內部含有 $\{111\}$ 的雙晶。

二、CVD鑽石膜成長：

(1) 磊晶鑽石膜表面在光學顯微鏡及AFM觀察鑽石成長沿著step進行低角度($\sim 0.6^\circ$)成長，成長時間越長角度越大，增至 2° 。SEM表面呈現平整之形貌。

(2) Raman光譜中鑽石膜之峰值可從 1332 cm^{-1} 往 1226 cm^{-1} 偏移，XRD量測成長方向與水平面之平面間距皆比單晶鑽石基板大，Raman光譜與XRD兩者結果都顯示磊晶鑽石是在張應力狀態下，應力值約為 $1.89 \sim 1.93\text{ GPa}$ 。

(3) 鑲埋於磊晶鑽石中之金粒具有facet面，大部分金粒具有 $\langle 111 \rangle$ 方向之排列，且平行於鑽石 $[111]$ 成長方向，平均尺寸與分布情形為 $200 \sim 400\text{nm}$ ，高度約為 200nm 左右，金粒間距在 $300\text{nm} \sim 600\text{nm}$ 左右。金粒形成是因金跟鑽石之間有石墨層出現。

(4) 分次鍍金及分段沉積鑽石之製程，因鑲埋之奈米金粒之壓應力具

有鬆弛磊晶鑽石之張應力之功效，可使磊晶膜厚約 $3.4\text{ }\mu\text{m}$ 而無裂痕產生。相同沉積條件及製程時間下，無鑲埋金之磊晶鑽石膜厚在約 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 即產生裂痕。

(5) 磊晶鑽石表面呈現之裂痕是由三個 $\{111\}$ 面/ $\langle 110 \rangle$ 方向組成的，三個 $\{111\}$ 面在CVD鑽石膜內匯聚成三角錐形貌。

(6) 含有金粒之鑽石膜的光激發光(PL)波段約 $520\sim 550\text{ nm}$ ，金粒具有吸光的功用，螢光呈現綠色。



第七章 未來展望

在實驗中金粒的顆粒大小與分佈皆是隨機的，雖能有效的層層降低差排密度，亦發現有些差排是由金粒本身缺陷延伸出來的，若能控制金粒分佈更為均勻且大小一致，則有助於鑲埋金粒之鑽石膜成長，此外金是溶碳率極低的金屬，未來若能選擇鎳、鐵等溶碳性高的金屬進行 ELO 成長，能比較兩者的差異性，或是選用(100)鑽石基板，亦可與本研究成長出鑽石膜進行比較。

目前 CVD(100)單晶鑽石，已有研究利用分段式成長，成長 1 英吋之面積鑽石薄膜（日本 AIST）。利用 ELO 方式成長鑽石膜，可以使鑽石膜厚增加而不致脆裂，有助於大尺寸之{111} CVD 單晶鑽石薄膜。

附錄 1

VLS 成長鑽石結構奈米線

1964 年，Wanger 等人率先利用 VLS 機制成長出矽單晶[1]，對此矽單晶分析歸類出三個特點：(1)成長之矽單晶無螺旋差排。(2)催化劑在成長方面扮演重要的角色[2]。(3)成長出的單晶尖端頂著催化劑形成球狀物。Wanger 等人陸續解釋 VLS 成長機制。首先於 $\langle 111 \rangle$ 方向的矽基板鍍上金層，接著進行加熱生溫至金矽的共晶溫度以上，使金矽成為液體合金，液體合金溶解前驅物中的矽原子，並達到過飽和狀態，矽原子在固液介面析出並堆疊成矽單晶。隨後亦有研究指出在含雙晶的矽基板上利用 VLS 成長機制成長出的矽單晶沿著 $\langle 211 \rangle$ 或是 $\langle 110 \rangle$ 方向成長，且有 $\{111\}$ 晶面特徵[3]。Wanger 等人歸類出選擇金屬催化劑的要點：(1)液態合金形成的溫度。(2)固液氣之間的表面能。(3)催化劑與前驅物不能形成反應[4]。Yang 等人亦利用 VLS 成長機制成長出鍺線，利用金鍺之間的相圖示意成長路徑，如圖 2.29[5]，一直到 2010 年，Ross 等人利用穿透式電子顯微鏡直接觀察金與矽基材之間的變化如圖 2.30 [6]。

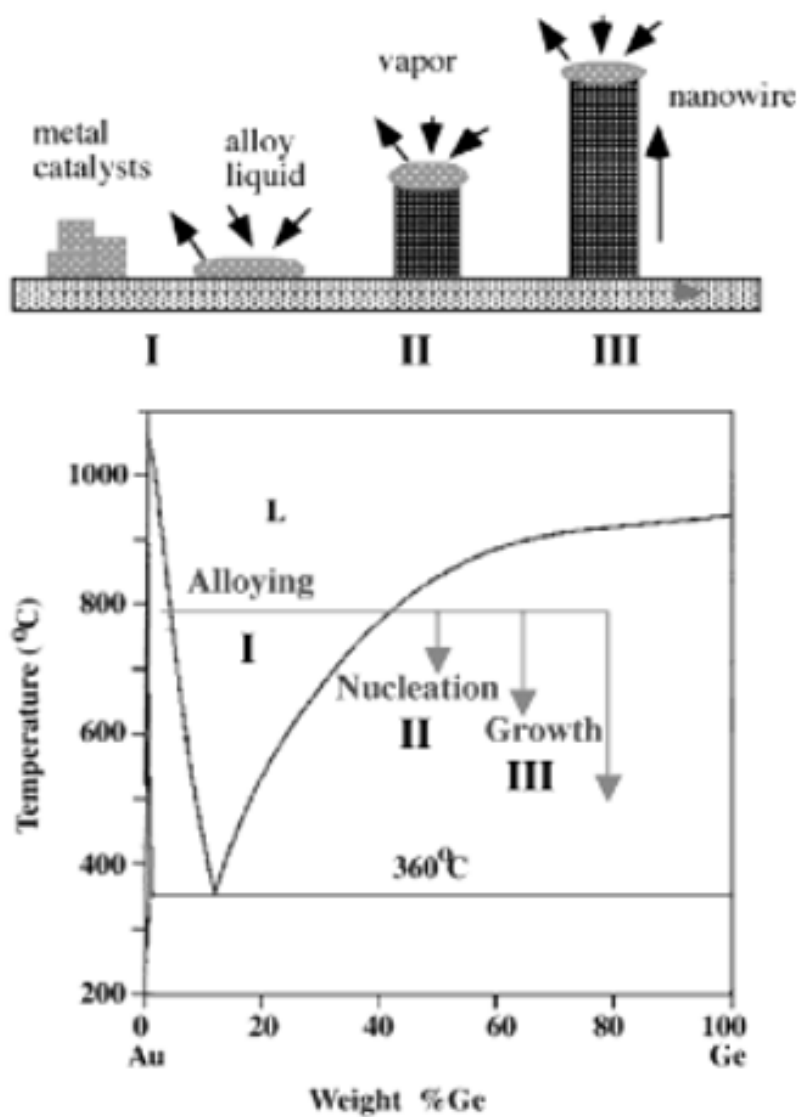


圖 A Yang 等人利用相圖解釋 VLS 機制之成長模型[5]。

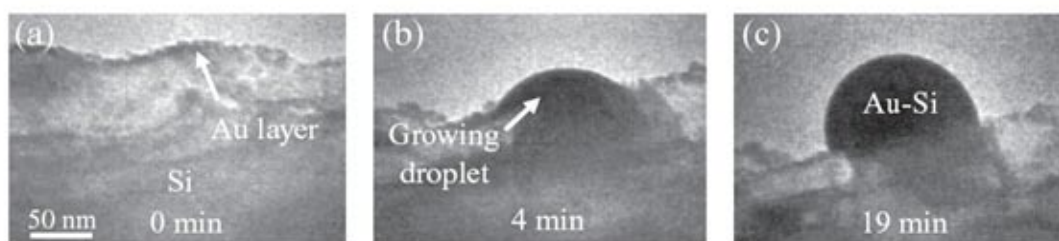


圖 B Ross 等人利用 insitu TEM 直接觀察金粒的產生[6]。

附錄 2.

鑲埋金奈米顆粒之吸光行為

由於貴重金屬之奈米顆粒具有表面電漿共振的效應，呈現非線性的光學性質，此特性可以運用於局部區域或是特定區域吸收或放光的控制[7]。近年來許多研究將貴重金屬顆粒鑲埋於二氧化矽、氧化鋅以及二氧化鈦薄膜，並觀察其非線性光學性質的變化。Patra 等人在氧化鋅薄膜上鍍上黃金層，利用退火在氧化鋅薄膜上產生金奈米粒子，在沉積氧化鋅薄膜完成金粒子的鑲埋，觀測氧化鋅薄膜的光激發以及金奈米粒子的光吸收效應，如圖 2.32 (a) 光吸收光譜方面除了 600nm 左右的波段，67nm 大小的金粒在 450nm 有較寬廣的吸收峰，對應圖 2.32(b)光激發光譜，鑲埋金粒之氧化鋅薄膜在 400nm 左右的光激發強度下降，Patra 等人認為這是鑲埋之金粒的吸光表現[8]。

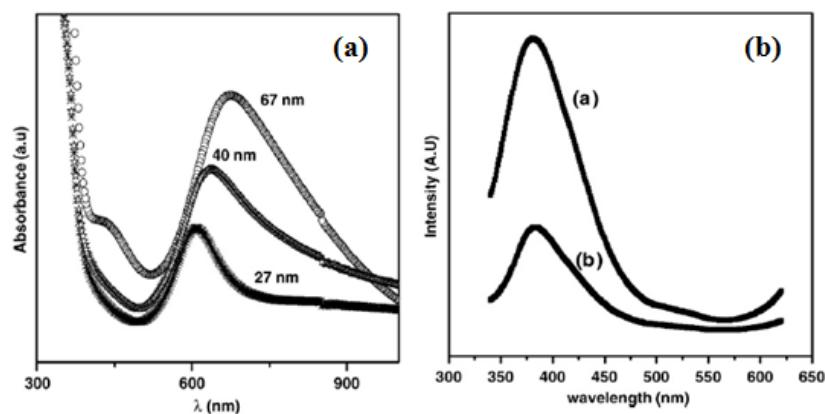


圖 C Patra 等人對氧化鋅薄膜之光性質量測 (a)不同金粒之吸收光譜。

(b)比較有無金粒鑲埋的氧化鋅光激發強度，a-純氧化鋅薄膜，b-金粒

鑲埋之氧化鋅薄膜 [73]。

附錄 3. 參考文獻

- [1] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH," Applied Physics Letters, vol. 4, pp. 89-90, 1964.
- [2] E. S. Greiner, et al., "Preparation of Silicon Ribbons," Journal of Applied Physics, vol. 32, pp. 2489-2490, 1961.
- [3] R. S. Wagner and R. G. Treuting, "Morphology and Growth Mechanism of Silicon Ribbons," Journal of Applied Physics, vol. 32, pp. 2490-2491, 1961.
- [4] A. P. Levitt, "Whisker Technology," John Wiley & Sons, Inc, 1970.
- [5] Y. Wu and P. Yang, "Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth," Journal of the American Chemical Society, vol. 123, pp. 3165-3166, 2001.
- [6] C. Kallesøe, et al., "Measurement of Local Si-Nanowire Growth Kinetics Using In situ Transmission Electron Microscopy of Heated Cantilevers," Small, vol. 6, pp. 2058-2064, 2010.
- [7] Hngbo Liao ,et al. , "Photoluminescence from Au nanoparticles embedded in Au : oxide composite films, ",J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 23, No. 12, pp. 2518-2521, 2006.
- [8] A. Patra, et al., "Optical and photoluminescence studies of gold nanoparticles embedded ZnO thin films," Thin Solid Films, vol. 518, pp. 1399-1401, 2009.