

微波電漿化學氣相沈積法合成鑽石於多晶矽基材之研究

研究生：蘇英皓

指導教授：張立 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

中文摘要

本實驗以微波電漿化學氣相沈積法合成鑽石於多晶矽基材上，探討多晶矽基材方位對鑽石沈積的影響。藉先進的分析技術: XRD、SEM、AFM、EDS、FIB、TEM、EBSD與Raman spectroscopy 分析試片的方位與沈積鑽石形貌、密度、組成、粗糙度與界面層的探討。負偏壓時相同甲烷濃度下鑽石密度由高至低在不同方位基材上依序是: Si(100)>Si(110)>Si(111)，且負偏壓時甲烷濃度的變化對鑽石形貌的影響不大，影響較大的是成核密度。以AFM檢測鑽石連續膜在不同矽方位上的粗糙度，發現鑽石膜在不同方位基材上粗糙度由高至低依序是: Si(111)>Si(110)>Si(100)。以拉曼光譜儀檢測不同方位上的鑽石膜品質，發現在靠近Si(100)上沈積之鑽石膜品質最差，而品質最佳的則是沈積在靠近Si(111)方位的基材上。以TEM觀察界面層，發現高甲烷濃度(2.4% CH₄；負偏壓 35 分鐘)下，連續膜內鑽石與不同方位基材的界面存在碳化矽層。低甲烷濃度(2% CH₄；負偏壓 30 分鐘)下，界面並無中間層存在。以單一個試片配合最先進分析設備，同時獲得客觀且完整的資訊，這是本實驗最大的目的。

Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Diamond on Poly-silicon Substrates

Student: Yin-Hao Su

Advisor: Dr. Li Chang

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In this work, diamond was deposited on mirror-polished poly-silicon substrates by microwave plasma chemical vapor deposition using gas mixtures of methane and hydrogen. The poly-silicon substrate consists of micrometer-sized grains of characteristic morphologies in petal-like shape which contains various orientations. Using scanning electron microscopy (SEM) with electron backscattered diffraction (EBSD), diamond deposition on individual Si grains with different orientations can be identified. Also, x-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, focused ion beam method (FIB), and transmission electron microscopy (TEM) with selected area diffraction were used to characterize correlation of deposited diamond crystallites with orientations of silicon grains.

From examinations of SEM with EBSD, it is found that the diamond nucleation density is strongly influenced by the Si orientations. The diamond nucleation density is highest ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$) when the Si grains are oriented close to $\langle 100 \rangle$, which is about one order of magnitude higher than on those close to $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$. In bias stage, two different methane concentrations were used. The result shows the nucleation densities are affected by the Si orientations in the

same tendency mentioned above, suggesting that the orientation effect of Si grains is not closely related with methane. Using FIB, the diamond crystallites on the Si grains which had been identified by EBSD could be precisely cut for TEM observations. It shows that SiC exists between diamond and silicon at high methane concentration (2.4% CH₄ in bias process), while low methane concentration (2% CH₄ in biasing process) would not result in formation of SiC at the interface between diamond and silicon. Planar defects such as twin and stacking faults which intersect with the surfaces of differently oriented silicon grains have a negligible effect on diamond nucleation. Hydrogen plasma in the initial stage of deposition process resulted in significant etching on the surface of Si (001) oriented grains. Such a rough surface might enhance diamond nucleation.



致謝

碩士兩年的時間不算長，但是對於人生處世態度的啟發與影響卻是深遠的。兩年前的一天，在張立老師答應收我為徒的那天起，這效應就已經開始在我的生命裡發酵。老師對學問的執著與堅持雖然對學生們是種考驗，但是總在通過一關一關之後，也才會驚覺原來老師教導的不止是研究上的技巧，同時竟也深含著對人生實事求是的原則與道理。在此，僅以一句最誠懇的感謝，謝謝這兩年來一直孜孜不倦地指導著我的張立老師。

一路上走來，要感謝的人很多，回想起頭一次在中山大學幫我作 EBSD 的陳貴香小姐，是她首次讓我對實驗燃起無比的興趣。實驗室的厚光學長，在碩二最後的衝刺階段的大力相挺，更非一句感謝可以形容，如果沒有厚光學長的支持與指導，那距離寫論文的日子恐將遙遙無期!!再來我要感謝周鼎學長與佩君學姊，沒有他們在 FIB 與 TEM 的協助，我的實驗勢必很難進行客觀的分析。學長兼室友身分的志坤，在我離開前的此刻心中更是有種莫名的不捨，回想起總在熄燈就寢前對實驗的討論與人生道理的相互啟發，這一切更是讓人珍惜與感動。德富學長沉穩踏實的人生觀，俊安學長的不斷鼓勵都是值得我去學習與感恩的地方，智偉與致宇學長默默的幫助，總是在我最需要的時候，他們總會無悔的付出。岳翰和佳玲更是我在碩士班兩年最好的同學，岳翰在課業與生活上的幫助貢獻頗大，在此深表

致謝。實驗室就像一個大家庭，不只是學長們的扶持，同時更不能忘記學弟們在我專心衝刺的時候，對實驗室費心的付出，對彥錚與克彬學弟也預祝他們一年後順利畢業。最後感謝協助操作 AFM 的蔡小姐、XRD 的麥先生、和所有系辦公室的成員，感謝你們對我的照顧。

曾聽人說，我做人蠻成功的，所以總會有人默默協助。但是此刻我卻想說，其實不是做人的好與壞，而是真的必須感謝上天在這一段期間有你們陪伴著我，一同努力，一同加油!!最後，我要感謝我的父母，是他們每日在田埂中的揮汗耕耘，才能讓我在異鄉專心為課業努力。還有要感謝我所有的家人，因為他們是我不如意時心中永遠最堅強的支柱。或許還有許許多多曾經幫助我的朋友無法一一感謝，但是英皓願以最真誠的心為所有朋友們祈禱，祝福你們一切順心，謝謝你們，謝謝!!



目錄

頁次

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	vi
表目錄.....	X
圖目錄.....	Xi
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	
2.1 碳膜的種類與相變化.....	12
2.1.1 碳膜的分類.....	12
2.1.2 碳的相變化.....	13
2.2 高溫高壓合成技術.....	14
2.2.1 高溫高壓之理論探討.....	15
2.2.2 觸媒在高溫高壓技術的作用.....	16
2.3 低溫低壓技術.....	17
2.3.1 化學氣相沉積.....	17



2.3.2 物理氣相沉積.....	23
2.3.3 氫氣在低溫低壓系統下合成鑽石的角色.....	24
2.4 CVD 鑽石的成核與成長理論.....	25
2.4.1 同質成核理論.....	25
2.4.2 異質成核理論.....	26
2.4.3 鑽石的生長.....	31
2.4.4 影響鑽石膜生長的因子.....	34
2.5 提高鑽石成核密度的方法.....	35
2.5.1 刮痕法.....	35
2.5.2 種晶法.....	35
2.5.3 偏壓法.....	35
2.5.4 離子佈植.....	36
2.6 鑽石在不同方位矽基材上的沈積差異.....	36



第三章 實驗設備與方法

3.1 實驗設備.....	56
3.1.1 製程設備.....	56
3.1.2 分析設備.....	58
3.2 實驗方法.....	66
3.2.1 多晶矽生產過程.....	66

3.2.2 試片研磨流程.....	67
3.2.3 多晶矽試片分析.....	67
3.2.4 沈積鑽石前的試片處理.....	70
3.2.5 微波電漿沈積鑽石之程序.....	71
3.2.6 TEM 試片的製備.....	72
3.3 雷射的定位與用途.....	73
3.4 參數的設定及其目的.....	74
3.4.1 研究鑽石低密度下矽方位之參數設定.....	74
3.4.2 研究鑽石高密度下矽方位之參數設定.....	75
3.4.3 FIB 試片要求與 TEM 觀察方向.....	75
	
第四章 結果與討論	
4.1 負偏壓時甲烷濃度變化的影響.....	95
4.1.1 試片 A 的分析.....	96
4.1.2 試片 B 的分析.....	96
4.1.3 試片 C 的分析.....	98
4.1.4 試片 D 的分析.....	99
4.1.5 綜合討論.....	100
4-2 鑽石高成核密度之矽晶向分析.....	101
4-2-1 實驗參數設計.....	101

4-2-2 綜合討論.....	104
4-3 鑽石膜的粗糙度與品質分析.....	104
4-3-1 AFM 分析.....	104
4-3-2 鑽石膜 Raman 分析.....	105
4-4 純氫電漿侵蝕的觀察與討論.....	106
4-5 FIB 試片與 TEM 觀察.....	108
4-5-1 FIB 試片.....	108
4-5-2 TEM 觀察.....	108
4-5-3 試片 HAD-1 與 HAD-2 的綜合比較.....	115
4-6 總討論.....	116
第五章 心得與結論	150
參考資料	151



表目錄

表 1.1 CVD 鑽石與單晶鑽石性質比較表.....	10
表 1.2 鑽石運用與鑽石性質關聯表.....	11
表 2.1 觸媒催化能力比較表.....	52
表 2.2 等溫與非等溫電漿工作環境差異表.....	53
表 2.3 四種主要電漿化學沈積系統分類表.....	53
表 2.4 不同 CVD 合成法特性比較表.....	54
表 2.5 PVD 的種類與方法比較表.....	55
表 3.1 不同材料 EBSD 試片製備表.....	87
表 3.2 多晶矽 X 光分析表.....	87
表 3.3 養鉬的參數表.....	88
表 3-4 試片 A 參數表.....	89
表 3-5 試片 B 參數表.....	90
表 3-6 試片 C 參數表.....	91
表 3-7 試片 D 參數表.....	92
表 3-8 試片 HDA-1 參數表.....	93
表 3-9 試片 HAD-2 參數表.....	94
表 4-1 試片 B 不同矽方位上鑽石的密度分析表.....	149
表 4-2 試片 C 不同矽方位上鑽石的密度分析表.....	149

圖目錄

圖 1.1 鑽石與石墨同質異構物圖.....	8
圖 1.2 六方碳礦與立方鑽石晶體結構圖.....	8
圖 1.3 鑽石運用圖.....	9
圖 2.1 碳的相圖與鑽石合成工作區間圖.....	39
圖 2.2 壓缸棒管式及無壓缸對頂式高壓機構圖.....	39
圖 2.3 ASEA 合成鑽石機構圖.....	40
圖 2.4 石墨層序的三種型態及在高壓彎摺後的結構圖.....	40
圖 2.5 平面石墨對摺成船狀或椅狀示意圖.....	41
圖 2.6 金屬觸媒把菱形石墨轉摺成鑽石示意圖.....	41
圖 2.7 HFCVD 之機構圖.....	42
圖 2.8 MPCVD 之機構圖.....	42
圖 2.9 ECR MPCVD 之機構圖.....	43
圖 2.10 DC PACVD 之機構圖.....	43
圖 2.11 RF CVD 之機構圖.....	43
圖 2.12 DC thermal CVD 之機構圖.....	44
圖 2.13 RF thermal CVD 之機構圖.....	44
圖 2.14 Flame CVD 之機構圖.....	44
圖 2.15 不同能量甲烷離子轟擊情況示意圖.....	45

圖 2.16 PVD 鍍膜的三種基本方法圖.....	45
圖 2.17 不同合成路徑的動力學合成區.....	46
圖 2.18 氫原子與甲烷作用示意圖.....	46
圖 2.19 鑽石成長速率及碳源轉化比率和甲烷濃度關係圖.....	47
圖 2.20 鑽石成長過程示意圖.....	47
圖 2.21 均質成核理論中氣體分子轉化成鑽石結構示意圖.....	48
圖 2.22 異質成核與二次成核示意圖.....	48
圖 2.23 鑽石在碳化層上成核生長示意圖.....	49
圖 2.24 鎳基材表面情形不同時，石墨影響鑽石生長的情形.....	49
圖 2.25 鉑基材表面情形不同時，石墨影響鑽石生長的情形.....	50
圖 2.26 生長參數(α)與鑽石形貌關係圖.....	50
圖 2.27 氧圍氛下不同方位矽基材之鑽石生長差異.....	51
圖 3.1 Astex 微波電漿機構圖.....	77
圖 3.2 X 光偵測器示意圖.....	77
圖 3.3 FIB 機構圖.....	78
圖 3.4 掃描式電子顯微鏡機構圖.....	78
圖 3.5 EBSD 的組成元件圖.....	79
圖 3.6 電子束入射時所產生的訊號.....	79
圖 3.7 矽基材傾斜 70 度，工作電壓 20kV 時經蒙地卡羅模擬的電子束	

散射情形.....	80
圖 3.8 操作 EBSD 時，試片與偵測器相對關係.....	80
圖 3.9 原子序與背向電子散射效率的關係圖.....	81
圖 3.10 實驗流程圖.....	81
圖 3.11 多晶矽塊材外貌.....	82
圖 3.12 多晶矽的反應室機構圖.....	82
圖 3.13 試片研磨流程圖.....	82
圖 3.14 多晶矽試片的 X 光繞射分析圖.....	83
圖 3.15 多晶矽金相圖.....	83
圖 3.16 多晶體形貌圖.....	83
圖 3.17 過冷度與矽結晶形貌的關係.....	84
圖 3.18 多晶矽的 COM 圖.....	84
圖 3.19 標準立體投影圖.....	84
圖 3.20 多晶矽的 EDS 圖.....	84
圖 3.21 研磨後的多晶矽 AFM 圖.....	85
圖 3.22 倍率 100K 下的 SEM 圖.....	85
圖 3.23 large probe current 的影像.....	85
圖 3.24 鑽石<100>菊池圖.....	86
圖 3.25 矽<100>菊池圖.....	86



圖 3.26 光學顯微鏡下的 FIB 試片雷射定位圖.....	86
圖 3.27 FIB 切割順序圖.....	86
圖 3.28 鑽石高密度區域下的矽方位分析流程圖.....	86
圖 4.1 試片 A 的邊緣形貌.....	117
圖 4.2 雷射點附近的表面情形.....	117
圖 4-3 試片 B 的邊緣圖.....	117
圖 4-4 雷射標誌圖.....	117
圖 4-5 試片 B 高密度鑽石形貌.....	117
圖 4-6 試片 B 低密度鑽石形貌.....	117
圖 4-7 試片 B-1 的 EBSD 分析點.....	118
圖 4-8 試片 B-1 矽方位分佈圖.....	118
圖 4-9 試片 B-2 的 EBSD 分析點.....	118
圖 4-10 試片 B-2 矽方位分佈圖.....	118
圖 4-11 試片 B-4 的 EBSD 分析點.....	118
圖 4-12 試片 B-4 矽方位分佈圖.....	118
圖 4-13 試片 B-1 右上方分析點.....	119
圖 4-14 試片 B-1 右上的方位分佈.....	119
圖 4-15 試片 B-1 左下方分析點.....	119
圖 4-16 試片 B-1 左下的方位分佈.....	119



圖 4-17 試片 B-2 高密度分析點.....	119
圖 4-18 試片 B-2 高密度方位分佈.....	119
圖 4-19 試片 B-4 右上方分析點.....	120
圖 4-20 試片 B-4 右上的方位分佈.....	120
圖 4-21 試片 B-4 左下方分析點.....	120
圖 4-22 試片 B-4 左下的方位分佈.....	120
圖 4-23 試片 C 的邊緣圖.....	120
圖 4-24 試片 C 的中心圖.....	120
圖 4-25 試片 C 高密度鑽石形貌.....	121
圖 4-26 試片 C 低密度鑽石形貌.....	121
圖 4-27 試片 C-2 低密度分析點.....	121
圖 4-28 試片 C-2 低密度方位分佈.....	121
圖 4-29 試片 C-3 低密度分析點.....	121
圖 4-30 試片 C-3 低密度方位分佈.....	121
圖 4-31 試片 C-4 低密度分析點.....	122
圖 4-32 試片 C-4 低密度方位分佈.....	122
圖 4-33 六邊形低密度區域分析點.....	122
圖 4-34 六邊形區域砂方位分佈.....	122
圖 4-35 試片 D 試片邊緣圖.....	122

圖 4-36 試片 D-1 鑽石花瓣圖形.....	122
圖 4-37 試片 D-1 低密度鑽石形貌.....	123
圖 4-38 試片 D-1 高密度鑽石形貌.....	123
圖 4-39 晶界兩邊鑽石形貌差異.....	123
圖 4-40 晶界兩邊鑽石差異放大圖.....	123
圖 4-41 試片 C 鑽石密度成核趨勢.....	123
圖 4-42 鑽石成核趨勢與矽方位關係.....	123
圖 4-43 HDA-1 與 HDA-2 雷射標誌圖.....	124
圖 4-44 HDA-1 中的 1-1 COM 圖.....	124
圖 4-45 HDA-1 的 1-1 方位分佈.....	124
圖 4-46 HDA-1 的 2-4 COM 圖.....	124
圖 4-47 HDA-1 的 2-4 方位分佈.....	124
圖 4-48 HDA-1 的 3-5 COM 圖.....	124
圖 4-49 HDA-1 的 3-5 方位分佈.....	125
圖 4-50 HDA-1 的 1-1 鑽石膜影像與 COM 圖重疊的情形.....	125
圖 4-51 HDA-1 的 2-4 鑽石膜影像與 COM 圖重疊的情形.....	126
圖 4-52 HDA-1 的 3-5 鑽石膜影像與 COM 圖重疊情形.....	126
圖 4-53 HDA-2 的 2-3 COM 圖.....	127
圖 4-54 HDA-2 的 2-3 方位分佈.....	127

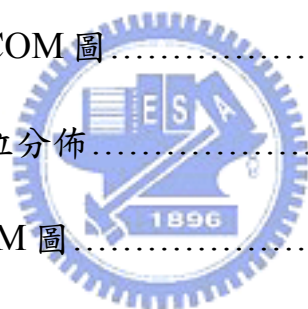


圖 4-55 HDA-2 的 2-6 COM 圖.....	127
圖 4-56 HDA-2 的 2-6 方位分佈.....	127
圖 4-57 HDA-2 的 3-2 COM 圖.....	127
圖 4-58 HDA-2 的 3-2 方位分佈.....	127
圖 4-59 HDA-2 的 2-3 沈積後 COM 圖.....	128
圖 4-60 HDA-2 的 2-6 沈積後 COM 圖.....	128
圖 4-61 HDA-2 的 3-2 沈積後 COM 圖.....	128
圖 4-62 試片 E 取樣 COM 圖.....	128
圖 4-63 試片 E 不同矽方位上的鑽石膜 AFM 分析位置及 3D 圖.....	128
圖 4-64 Si(100)上的鑽石膜拉曼光譜圖.....	129
圖 4-65 Si(110)上的鑽石膜拉曼光圖.....	129
圖 4-66 Si(111)上的鑽石膜拉曼光譜圖.....	130
圖 4-67 靠近 Si(100)基材上所沈積的奈米級微晶鑽石.....	130
圖 4-68 Si(100)氫電漿蝕刻情形.....	131
圖 4-69 Si(111)氫電漿蝕刻情形.....	131
圖 4-70 Si(100)氫電漿蝕刻情形.....	131
圖 4-71 Si(110)氫電漿蝕刻情形.....	131
圖 4-72 試片 HAD-1 定位與切除.....	131
圖 4-73 試片 HAD-1 切除情形.....	131

圖 4-74 試片 HDA-2 定位與切除.....	132
圖 4-75 試片 HDA-2 切除情形.....	132
圖 4-76 試片 HDA-1 中的晶粒分佈.....	132
圖 4-77 試片 HDA-1 中的 G4 高倍影像.....	133
圖 4-78 試片 HDA-1 中的 G4 界面 SAD 圖.....	133
圖 4-79 試片 HDA-1 中 G5 的方位.....	134
圖 4-80 試片 HDA-1 中 G5 的放大圖.....	134
圖 4-81 試片 HDA-1 中 G5 界面的 SAD.....	135
圖 4-82 $[-3\ 1\ -1]$ 在標準立體投影圖中的位置.....	135
圖 4-83 試片 HDA-1 的 G1 與 G2 上的鑽石形貌.....	136
圖 4-84 試片 HDA-1 的 G3 上鑽石膜形貌.....	136
圖 4-85 試片 HDA-1 的 G1 界面的 HR 影像.....	137
圖 4-86 試片 HDA-1 的 G1 界面 FFT 圖.....	137
圖 4-87 試片 HDA-1 的 G3 界面 HR 影像.....	138
圖 4-88 試片 HDA-1 的 G3 晶粒內雙晶 FFT 圖.....	138
圖 4-89 試片 HDA-1 的 G3 界面 HR 影像.....	139
圖 4-90 試片 HDA-1 的 G3 界面 FFT 圖.....	139
圖 4-91 試片 HDA-1 的 G4 界面 HR 影像.....	140
圖 4-92 試片 HDA-1 的 G4 界面 FFT 圖.....	140

圖 4-93 試切試片的雙晶對鑽石成核之影響.....	141
圖 4-94 HDA-2 的尺寸圖與晶粒分佈圖.....	142
圖 4-95 HDA-2 的 G1 上鑽石形貌.....	142
圖 4-96 G3 上左邊鑽石形貌圖.....	143
圖 4-97 G3 上右邊鑽石形貌圖.....	143
圖 4-98 G4 上鑽石形貌圖.....	143
圖 4-99 G1 與鑽石核間界面圖.....	143
圖 4-100 試片 HDA-2 的 G2 表面情況.....	143
圖 4-101 試片 HDA-2 的 G3 與左方鑽石核界面圖.....	144
圖 4-102 試片 HDA-2 的 G3 與左方鑽石核界面 FFT 圖.....	144
圖 4-103 試片 HDA-2 的 G3 與右方鑽石核界面圖.....	145
圖 4-104 試片 HDA-2 的 G3 與右方鑽石核界面 HR 影像.....	145
圖 4-105 試片 HDA-2 的 G3 與右方鑽石界面 FFT 圖.....	146
圖 4-106 試片 HDA-2 的 G4 與鑽石界面圖.....	146
圖 4-107 試片 HDA-2 的 G4 界面突起物 HR 影像.....	147
圖 4-108 試片 HDA-2 的 G4 與鑽石界面 FFT 圖.....	147
圖 4-109 不同矽方位的表面蝕刻差異.....	148
圖 4-110 Si(100)沈積鑽石的過程.....	148
圖 4-111 Si(111)沈積鑽石的過程.....	148