

## 第三章 實驗設備與方法

### 3-1 實驗設備

實驗設備的部分，包括設備工作原理與工作性能的介紹。大致上可以分為製程設備與分析設備，分述如下：

#### 3-1-1 製程設備

##### 1. 慢速切割機

由於試片是由原物料的多晶塊材所切割，因此必須藉由合適的切割工具來進行切割。多晶矽由於有許多的晶界，因此容易在切割時候產生滑移而破裂。慢速切割機可調整合適的轉速與負重，避免切割時的破裂。切割過程中，鑽石刀片會浸入切割液中，除了可以潤滑切割面，另一方面可以帶走切割時產生的粉末與餘熱。

##### 2. 試片研磨機

多晶塊材為不規則狀，切割下來的片狀多晶矽必須經由研磨至合適的大小方可使用(約  $5 \times 5$  mm)。由於試片的表面粗糙度對於後續的製程及結論的判定影響極大，所以經由研磨機在多道研磨條件下得到一個試片表面極為平整的多晶矽試片，有關研磨程序在實驗方法中會再詳述。

##### 3. 雷射標誌儀

雷射標誌儀在本實驗中扮演一個極為重要的角色。藉由雷射的標誌使

得可以在沈積鑽石的前後，依然可以精確的回到同一個區域對同一個花瓣圖案作後續的分析。本實驗所使用的雷射標誌機是元件分析時常用到的一個工具，為 new-wave 公司所生產，可以設定不同波長的雷射(355~1064 nm)，本實驗使用高效率綠光雷射作為雷射標誌的光源。

#### 4. 微波電漿補助化學氣相沈積系統

本實驗用到的微波電漿補助化學氣相沈積系統品牌為 Astex 1.5 kW 的機台，有關微波電漿系統的特性在前面已有介紹，這裡大概介紹一下微波電漿系統有哪幾大部分，分述如下(如圖 3-1 所示):

##### (a) 微波產生器(microwave generator)

主要功用為產生微波，最大功率可以加至 1250 瓦。產生頻率為 2.45 GHz 的微波，再經由導波管將微波輸入反應室內點燃電漿。

##### (b) 氣體反應室

由不鏽鋼所製成，可以承受高溫。上方有石英罩隔絕，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。

##### (c) 反應氣體輸送系統

由 MKS 所製造的質流控制器，可以將由氣瓶流出的甲烷與氫氣混合後送入反應室內產生電漿。

##### (d) 壓力控制與真空系統

壓力的控制系統為 MKS 公司所製造，以控制節流閥門的角度調整壓力值。真空系統主要由真空幫浦所構成，可以抽真空至 0.01 torr。

### (e) 偏壓裝置

本機台亦有加設直流偏壓系統(LABORATORY DC power supply GPR 50H10D)，在進行鑽石沈積時施加負偏壓以增加鑽石沈積密度與改善鑽石品質。

### (f) 冷卻裝置

以循環水帶走電漿所造成的熱量，維持反應腔壁的溫度。本冷卻系統在平時沒點燃電漿的情形下，設定持溫為 25°C；當電漿點燃時所設定的溫度為 22°C。

## 3-1-2 分析設備

### 1. 光學顯微鏡 (optical microscope)

光學顯微鏡最大倍率一般不會超過 2000 倍，光學顯微鏡在本實驗的用途為試片研磨後初步的表面觀察與沈積鑽石後觀察是否可以觀察到因為多晶矽基材的取向差異對鑽石沈積的影響，即後面所說花瓣狀圖形的產生與否可以先用光顯微鏡作最初步的判斷。

### 2. x-ray 晶體繞射儀(x-ray diffractometer)

當 X 光對一組(h k l)的晶面產生繞射，其必要條件是必須符合布拉格定律(Bragg's law)： $2d\sin\theta = n\lambda$ 。n 為整數倍， $\lambda$  為 X 光波長，因此可以解出面間距，定出晶體方位。本實驗主要使用 Siemens D5000 X 光繞射儀，預先定出多晶矽基材的晶向。由光譜圖中顯示本試片確實為多晶矽，由許多的晶面所構成，狹小的半高寬(FWTH)顯示本試片的晶粒尺寸極大，有關 X-ray

的晶體繞儀偵測示意圖可以參考圖 3-2 所示。

### 3. 原子力顯微鏡 (atomic force microscope ; AFM)

利用碳針與樣品表面之作用力(接觸力、凡得瓦力、靜電力、磁力...)作為量測的訊號源，間接描繪出試片表面的形貌或粗糙度。本實驗利用 Digital instrument 生產的接觸式(contact mode)原子力顯微鏡(型號: nanoscope-E)檢測試片在進行研磨拋光後的表面粗糙度，另一個用途為沈積鑽石後檢測不同取向上鑽石膜的粗糙度。探針的材質為矽所製作，掃描力可設定在  $10^{-6}$ ~ $10^{-9}$ (N)的範圍內，本實驗掃描力設定在  $10^{-9}$ (N)，以避免探針磨損造成資料失效。由於本實驗所用之AFM的矽探針硬度比鑽石來的小，所以所量測的平均粗糙度(Ra)可能會有誤差，因此可同時藉由SEM的鑽石膜影像進一步判別鑽石膜的粗糙度。

### 4. 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer)

拉曼光譜是測量震動光譜，不同的材料會有不同的光譜線。由光譜線的位置可以檢定出材料物質的成分及構造，由光譜強度可以測定成分的濃度，但定性的效果較佳。本實驗主要是利用拉曼光譜儀(Jobin Yvon 所生產; 機型HR-800)檢測在多晶矽沈積完鑽石之後，不同取向基材上鑽石的拉曼光譜，判定鑽石的品質。以半高寬的寬度而言，半高寬寬度越大表示鑽石膜的組成不佳。本實驗所使用的雷射光源為氬雷射，其波長為 514.5 nm，雷射束可縮至  $1\mu\text{m}$ 。在沈積鑽石膜後，藉由雷射標誌回到EBSD的取樣花瓣圖案後進行拉曼光譜的檢測，藉以分析不同矽基材方位上的鑽石膜組成。拉

曼光譜的波數與組成物的關係如下:  $1150\text{cm}^{-1}$  (微晶鑽石)、 $1332\text{cm}^{-1}$  (鑽石)、 $1350\text{cm}^{-1}$  (D-band)、 $1580\sim 1600\text{cm}^{-1}$  (G-band)。

## 5. X 光能量散佈光譜儀(energy disperse spectrometer ; EDS)

EDS 為掃描式電子顯微鏡所加裝的附件，藉由量測電子束轟擊試片後所產生的特性 X-ray，而得到試片微區的化學成分和定量分析。本實驗中即使用 EDS 來進行試片的定性分析，結果顯示試片的元素主要是矽，並不含其他的雜質，本實驗所使用的 EDS 為 Jeol(JSM-6500F)熱場發射掃描式電子顯微鏡所附加的配件。

## 6. 聚焦式離子束切割儀(FIB)

Focused ion beam (FIB)，利用液態金屬離子源(LMIS)(一般為鎵的液態金屬)經加熱後產生離子束，再經由萃取電極產生離子束。FIB的功能非常強大，除了可以當顯微鏡觀察試片的表面情形(resolution : 5 nm ; acc. voltage: 5 kV)，亦可以精確地把欲觀察的微區域切下作成TEM試片 (resolution : 5 nm ; acc. voltage: 30 kV ; max. current density :  $20\text{ A/cm}^2$ )。另一方面，離子束也可與通入的氣體作反應可以在試片表面鍍上絕緣層或是導電層。有關FIB的主要功用可以簡述如下：

- a: 奈米級材料的觀察與量測。
- b: 精確定位切下的 TEM 試片。
- c: 電子元件之線路修復(IC Device Editing/Debug)。
- d: 光罩修復(mask repairing)。



本實驗由於必須在已知的晶向上作微區的定位觀察，所以傳統的人工研磨製作 TEM 試片將更為困難，因此必須借助 FIB 作更精確的定位試片製作，有關 FIB 的基本架構圖可以參考圖 3-3。本實驗所使用的 FIB 機台型號為: FEI-200 TEM，為基本機種。

## 7. 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope ; SEM )

電子束轟擊試片表面產生二次電子與背向散射電子，經 Eeverhart-Thornly 偵測器(俗稱 SEI detector)偵測後將訊號放大在 CRT 上顯示，為掃描式電子顯微鏡基本工作原理。由於二次電子的能量極低(小於 50 eV)，且只在極靠近表面的二次電子可以逃離表面，其深度範圍 5~50 nm 內，所以 SEM 主要用以作試片表面形貌的分析。本實驗主要使用 Jeol(JSM-6500F) 生產的熱場發射掃描式電子顯微鏡來分析沈積鑽石在多晶矽上形態，包括鑽石顆粒數計算、鑽石形貌及分析多晶矽表面在氫電漿蝕刻後的表面狀態，有關掃描式電子顯微鏡系統的示意圖如圖 3-4 所示。場發射的掃描式電子顯微鏡最大倍率可至 500K，電壓 15kV 時的最佳解析度為 1.5nm。

## 8. 背向電子繞射系統(electron backscattered diffraction , EBSD)

傳統的觀察工具並無法同時得到顯微組織(晶粒大小、晶粒形狀...)與結晶學(內部結構、取向關係、對稱性...)的相關訊息，因此在本世紀的八十年代即發展出一項重要的技術，可以藉由攫取試片的表面任一點的電子背向

繞射圖譜得到材料結晶訊息，另一方面再結合試片的表面電子影像使得材料的性質可以被研究得更透徹。EBSD 系統常被運用在多晶材料的研究，同時可以對試片大量的晶粒作分析，是一個對材料科學非常有用的先進儀器。本實驗中即使用交通大學貴儀中心的 Jeol (JSM-6500F) 場發射掃描式電子顯微鏡的 EBSD 附件作多晶矽基材的晶向定位，由於 EBSD 決定本實驗中最重要晶向定位，因此在此再進一步描述，有關 FESEM 的機構及其附件 (EBSD) 相對位置可參考圖 3-5。

### (1) EBSD 基本原理


當電子束入射晶體時，會產生彈性與非彈性散射，其中某些彈性散射的電子束恰巧會對晶體中的某些晶面產生布拉格繞射。由於電子束在空間中是任意散射的，所以對每一組晶格而言在三維空間裡會形成兩個輻射圓錐(Kossel cones)。當此圓錐與螢光屏相交時，會形成一組平行的直線即菊池線(Kikuchi lines)，EBSD 即藉由許多菊池線的接收後經 Hough transform 的影像處理後由電腦分析解出晶體方位。

### (2) 影響作用體積之因子

當電子束入射基材時，會與基材有一定的作用體積。此作用體積與加速電壓、試片傾斜角度、試片原子序有關。有關作用體積內可以被激發的電子訊號可以參考圖 3-6 所示，其中電子束的作用體積與背向電子繞射圖譜的品質有關。加速電壓越大，則作用體積越大可以產生更多的背向散射電子做為量測的訊號源，有關工作電壓 20 kV，試片傾斜 70 度的條件下經蒙

地卡羅模擬的電子束入射矽基材的示意圖可以參考圖 3-7 所示。圖 3-7 中可以得知在這一個工作環境之下，背向散射電子的作用深度大約在  $1\ \mu\text{m}$  左右，作用深度可以幫助對資料作更精確的判斷。試片傾斜角度越大，則所散射出來背向散射電子量越多，一般而言傾斜  $70^\circ$  是一個最佳的傾斜角，有關試片傾斜與偵測器相對關係可以參考圖 3-8 所示。另一個影響鑑別率的因子為試片的原子序，有關原子序 ( $Z$ ) 與產生背向散射電子的效率 (backscatter coefficient)( $\eta$ ) 的關係可以參考圖 3-9 所示， $\eta$  值隨原子序的增加而增大，訊號較強。一般而言，較高原子序的試片作用體積小，可以得到較佳的解析度。

### (3) 鑑別率限制



Humphreys 和 Brough 使用 FESEM 的 EBSD 附件對多晶鋁基材做空間解析度 (spatial resolution) 的實驗，實驗得知  $30\ \text{nm}$  為最佳解析度 [57]。但就一般而言的 EBSD 鑑別率而言大約在  $0.1\sim 1.5\ \mu\text{m}$  之間 [58]，鑑別率的考量對於一些容易造成資料判對錯誤的地方 (如晶界) 特別重要。此外由於試片是傾斜  $70^\circ$  的關係，在空間中的橫向與縱向解析度便不一樣。由 Thomas 等人所做的實驗中得知，當電子束與基材表面的晶界平行時，其解析度是優於當電子束與晶界垂直的情況 [59]。本實驗所使用的熱場發射式掃描式電子顯微鏡，電子束尺寸較小，因此會有較佳的空間解析度。Jeol 原廠數據顯示最佳的空間解析度為  $10\ \text{nm}$ ，而量測的精確度為  $\pm 5^\circ$ ，這和試片與操作環境有關。



#### (4) EBSD 的功用

##### a. 取向關係

通常材料的性質與內部晶粒的取向是有關係的，這些性質包括彈性係數、硬度、熱傳導係數等...。材料在熱處理之後會有所謂織構(texture)產生，此時藉著 EBSD 不但可以做點的分析，更可以分析在織構中各取向的比例與分佈情形，藉著這分析就可以討論材料性質的變化。有關取向關係的運用包括:合金局部的取向關係、二次相與基材間的取向關係、形變研究.....。

##### b.取向差異

由於 EBSD 可以做點的分析，所以對界面兩旁的取向做分析，就可以得知取向差異，進一步研究晶界情況。有關這樣的功能可以運用在腐蝕、裂縫、斷裂、雙晶.....等的分析。

##### c.相鑑定

相(phase)即物理性質相近的區域，根據對固體晶體結構來做分析定義出相的範圍。EBSD 作為相鑑定的應用較少，由於其相關軟體的開發較晚，不過其運用在化學成份相近的相區域鑑定潛力仍大，如某元素的氮化物、碳化物或氧化物的區分。

##### d.應變量測

應變的存在時繞射圖譜會變得模糊，由模糊的程度可以看出晶格中塑性變形量的多少。就目前應變量測的運用只在於定性階段，無法真實計算出應變的量。

#### e. 真實晶粒尺寸的量測

材料性質會直接受到晶粒尺寸的影響，傳統觀察晶粒的尺寸一般是腐蝕試片表面，之後再進行觀察。但是並非所有晶界再進行腐蝕之後都可以觀測，EBSD 的 COM 圖可以將試片表面整個晶粒形態顯現出來，由此可以推知晶粒尺寸大小。

#### (5) EBSD 試片要求

表面的刮痕、氧化層、鍍膜、及污染或任何形式的機械損傷都會直接影響到繞射圖譜分析的正確性。對許多材料的金相觀察而言，試片經鑲埋 (mounting)、研磨 (grinding)、拋光 (polishing) 為基本步驟，但在 SEM 的試片中為增加導電率所鍍的金或碳層對 EBSD 的試片則不適用，原因是表面鍍層會影響資料判斷的正確性。EBSD 試片在研磨後加入化學腐蝕或電解拋光有助於去除拋光所造成之損傷，在本實驗用之多晶矽基材研磨後亦加入弱鹼性拋光液 (賽酮)，去除研磨所造成的損傷，增加表面的平坦度。有關一些不同材料，其 EBSD 試片的製備方法，可參考表 3-1 所示。

### 9. 穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope ; TEM)

高能電子束入射非常薄的試片，會產生穿透現象，電子束與試片發生彈性散射 (elastic scattering) 與非彈性散射 (inelastic scattering)。藉由量測彈性散射電子可以得知材料內部的微結構及原子結構訊息，而量測非彈性散設電子可以得知材料內部的成分及鍵結訊息。本實驗主要使用穿透式電子顯微鏡對多晶矽基材上鑽石沉積的界面作觀察，分析在不同鑽石成核密度的

中間層(intermediate layer) 的差異性，分析方向包括中間層的成分及結構、鑽石與基材是否有磊晶關係存在、鑽石沉積之形態……。本實驗使用的電子顯微鏡為交大貴儀中心飛利浦穿透式電子顯微鏡，為鎢燈絲型電子槍，型號 TECNAI20。

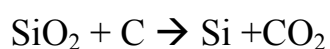
## 3-2 實驗方法

有關實驗的方法，包括多晶矽製造與試片製備、TEM 試片製備、沉積鑽石前的前處理、沉積鑽石參數的控制及其目的、分析目的的設定，有關實驗步驟的流程圖如圖 3-10 所示。

### 3-2-1 多晶矽生產過程

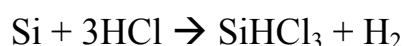
由中美矽晶所提供的不規則狀多晶矽塊材(如圖 3-11 所示) 其純度高達九個九，為拉單晶前的原物料。矽砂為地球上含量最為豐富的材料，只是大部分都以化合物的形式存在，其製作的過程概述如下：

1. 二氧化矽與碳混合，在高溫之下形成矽與二氧化碳，反應式如下：



由於二氧化碳容易排除，此時的矽純度約百分之九十九，但離可以使用的程度尚遠，必須進一步純化。

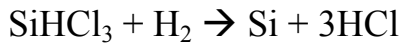
2. 矽與氯化氫反應，其反應式如下：



此時的產物是三氯氫化矽，此化合物在常溫下是液態，因此容易過濾去掉雜質，使矽的純度更高。

3. 三氯氫化矽在反應室中以適當的氫氣還原產生超純度的矽，並沈積在一個用電流加熱之矽晶棒上(可參考圖 3-12)，產生超高純度的多晶矽，其

反應式如下：



此時的多晶矽棒包含許多晶體(poly-silicon)，敲下後即呈現所見的多晶矽塊材(圖 3-11)。針對多晶矽作下面一系列的觀察與分析，以檢測相關性質，並判定作為本實驗基材的可能。

### 3-2-2 試片研磨流程

不規則狀的多晶矽塊材經慢速切割機切下後由碳化矽砂紙研磨，號數由 600 號開始至 4000 號，每換一個號數試片旋轉 90 度，目的在於有效去除前一道研磨所留下之刮痕。之後經鑽石砂紙拋光，由紅(3 μm)、紫(1 μm)、白(0.5 μm)依序拋光。拋光完畢後，以弱鹼性拋光液(賽酮)拋光多晶矽試片，拋光時間約一分鐘內。之後再經水拋 5 分鐘，以確實去除試片表面的微粒，水拋之後再放入丙酮內經超音波震盪 10 分鐘，然後保存在無水酒精裡，試片研磨流程如圖 3-13。

### 3-2-3 多晶矽試片 X-ray 晶體繞射、金相觀察、EBSD 分析、EDS 定性分析、

#### AFM 分析

#### 1. 多晶矽 X-ray 晶體繞射：

把切除後所得之試片，經拋光研磨後經 X-ray 檢測，以 general detector

crystal orientation mapping (COM 圖)，由圖 3-18 可知在一個花瓣圖形內，可以得到許多不同的晶向。晶向的分佈可以對照標準立體投影圖(如圖 3-19 所示)，可知紅色區域接近 Si(100)、綠色區域接近 Si(110)、藍色區域接近 Si(111)。此外，由圖形上可知花瓣圖形的上下、左右...等方向，可知其晶粒的方位會有對稱的關係。另一個可以自 EBSD 圖形上得到的訊息為多晶矽每一個晶粒的尺寸大小，由圖形上可知多晶矽的晶粒尺寸約為 10  $\mu\text{m}$  以上，這樣的一個尺寸大小使得可以沈積許多的鑽石微晶在單一個方位晶粒的晶面上，讓分析取樣更客觀、更方便。

#### 4. 多晶矽 EDS 定性分析：

將研磨拋光後的試片，以 EDS 偵測試片的元素，其結果如圖 3-20 所示。三張能量散佈圖譜分別是試片表面三個不同位置的取樣分析，由圖中可以得到多晶矽的元素為矽，其他的雜質含量甚低。

#### 5. 多晶矽 AFM 平坦度分析：

將研磨拋光後的試片，以 AFM 檢測試片表面的平坦度，探針以接觸式(contact mode) 做掃描得到結果如圖 3-21 所示，由圖中得知在微區的矽基材上平均粗糙度(Ra)可以至 0.484 nm，顯示表面除了少許刮痕外，其他區域是非常平坦的。刮痕的存在在本實驗一開始製備基材時就已經是亟待努力克服的問題，雖然曾有 Baik 等人曾做過不同研磨料產生刮痕對鑽石在矽基材上成核密度的比較[61]。研究中發現表面的粗糙度並非唯一影響鑽石成核密度的原因，而影響較大的是研磨後仍存在基材上面的研磨微粒。儘管如



此，我們仍嘗試找到一個最適合研磨多晶矽基材的方法，以確保實驗結果是準確客觀的。

#### 6. 多晶矽基材在 SEM 內，不同操作環境下的影像差異：

在一般的 SEM 操作環境下(電壓:10kV、放射電流:85 $\mu$ A、probe current:13)，藉由二次電子偵測而成像來觀察試片的表面形貌。在這環境下觀察到試片表面幾乎沒有影像對比，甚至在高倍率下也很難發現試片表面的型態，可見試片表面是非常平坦的(如圖 3-22 所示)。至於在操作 EBSD 時，試片必須傾斜 70 度，此時會有大量的前向散射電子產生。在操作 EBSD 時，影像的形成是藉由偵測前向散射電子訊號來成像，而前向散射電子影像又稱為 orientation contrast image。因此在 EBSD 操作環境之下(電壓:20kV、放射電流:85 $\mu$ A)，再調整 large probe current 至 16~17 後可以明顯的看到晶粒分佈在表面的情況，如圖 3-23 所示。由於多晶矽的每一個晶面其表面結構與特性不同，因此面對電子束轟擊時所激發的訊號強度便不一樣，所以就形成了影像的對比差異。這樣的一個影像對於後續的分析非常重要，尤其對於取樣及定位時可以更精確的進行後續步驟，這一個部份後面會再敘述其用途。單晶鑽石<100>以 EBSD 分析後得圖 3-24，矽<100>以 EBSD 分析後得圖 3-25。圖中可見兩平行線的寬度不同，這是由於鑽石的晶面間距比較小所造成，可以看出矽與鑽石之間的差異性。

#### 3-2-4 沈積鑽石前的試片處理

由於本實驗的目的在於討論矽晶向對鑽石沈積的影響，因此必須避免

所有酸鹼溶液對多晶矽基材的非等向性蝕刻，所以無法以一般的 RCA cleaning process 來進行清潔。在進行鑽石合成之前，僅以丙酮溶液在超音波震盪器中震盪十分鐘後，再以氮氣吹乾後進行鑽石合成。

### 3-2-5 微波電漿沈積鑽石之程序

本實驗中以微波電漿合成鑽石的程序可分為三個步驟：氫電漿加熱、負偏壓輔助鑽石成核階段、鑽石成長階段。本實驗的氫電漿加熱階段時間設定皆為 15 分鐘，同時並施加負偏壓(- 80 V)，其目的有二：對基材加熱(800°C 以上)、移除原生氧化層。氫電漿加熱階段後的基材由於溫度高且表面較乾淨，因此可以提升鑽石成長的品質。適當的負偏壓有助於增加鑽石成核與鑽石品質，本實驗對基材施以 - 200 V 的偏壓值，希望可以獲得較佳的鑽石品質。此外，鑽石成長階段的甲烷濃度皆設定為 0.067 %，時間皆設定為 30 分鐘。另一個沈積鑽石前必須注意的重點是鉬基座的處理，稱之為養鉬。養鉬的處理就是在沈積鑽石之前，先以特定的參數(如表 3-3 所示)沈積一層碳化物(碳化鉬、鑽石、石墨...)在基座上，之後多晶矽基材置於鉬基座上沈積鑽石。鉬基座上面的碳化物厚度與均勻性會直接影響鑽石的沈積情況，我們曾做個小實驗，以沒有碳化物與有碳化物的鉬基座沈積鑽石，發現在相等時間內沒有碳化物的鉬基座上幾乎沒有鑽石沈積在上面，另一個有碳化物的基座則有大量的鑽石在試片上沈積。另一個實驗更發現當試片一邊有接觸到鉬基座上的碳化物，另一邊沒有接觸到碳化物，那麼有接觸的那一邊沈積的鑽石相對是較多的。由此可見鉬基座上的碳化物影響甚多，由

偵測結晶訊號，得到如圖 3-14 所示，經過比對 JCPDF card 後，得到 (111)、(220)、(311)、(400)、(331)、(422)、(511) 的結晶面，至於其他沒有顯示的晶面，可能礙於偵測角度的設定。有關多晶矽及鑽石 XRD 之相關資料，詳列如表 3-2 所示。X-ray 繞射圖中，可以得知多晶矽的主要晶面及確認所使用的基材確實為多晶矽。

## 2. 金相觀察:

把切下的試片，經拋光研磨後，以賽酮過度拋光 15 分鐘後，可以得到多晶矽的金相表面情況，其試片表面的金相如圖 3-15 所示。由金相圖形上，可以看到有類似多面體結構(polyhedral structure)，這一個組織的形成為高溫熔融的物質凝固時所產生的結構。Liu 等人曾做過純矽的凝固觀察，實驗中發現矽的凝固組織可分為：球狀、樹枝狀與八面體結構[60]。其中凝固結構與過冷度有很大的關係，Liu 等人的實驗中發現，小的過冷度會形成多面體的結構如圖 3-16，圖中的多晶體形貌與金相圖中的花瓣圖案相似。過冷度與凝固組織的關係可以參考圖 3-17[60]。由此論文中所示，本實驗中的多晶矽花瓣圖案應該是在小的過冷度之下形成的組織。另一方面，由於試片切割的角度有可能橫切多面體結構，因此在試片表面就會見到如花瓣般的圖形，這一個圖形也是之後沈積鑽石後觀察的區域。

## 3. 花瓣圖形的 EBSD 分析:

切割研磨後的試片，經過合適的拋光及賽酮去除刮痕的步驟後，放入 SEM 內做 EBSD 的繞射圖譜分析，藉以觀察花瓣圖形上的晶面方位，得到

於要分析出不同位置不同矽晶向上的鑽石沈積差異，因此更應該避免由於鉬基座上的碳化物所造成的不確定性。所以在每一次的鑽石沈積前，皆對鉬基座施加養鉬處理，以確保之後實驗實驗結果的再現性。沈積完鑽石後，就把之前在鉬基座上面的碳化物研磨掉，在下一次沈積鑽石前再重新養鉬。

### 3-2-6 TEM 試片的製備

本實驗的 TEM 試片製備可以分成兩個不同的方法，一個是比較傳統的人工研磨，另一個是經由 FIB 直接在試片上切下欲觀察區域後直接放入 TEM 裡分析。有關這兩個部份，分述如下：

#### 1. 人工研磨：

(a) 先將欲觀察的試片切成同等大小約  $5 \times 3 \text{ mm}$  。

(b) 以接著劑(G1 膠)，將對貼的試片及檔片均勻上膠後以三明治夾緊後放入加熱檯烤乾（約半小時）。

(c) 烤乾後的試片在以熱熔膠黏至玻璃載片上。

(d) 先以較粗的砂紙研磨至基準面，之後取下旋轉至另一面後將試片連同玻璃載片以熱熔膠黏至 T 型夾具上，經研磨拋光後至試片透出紅光為止。

(e) 此時若試片太厚，則可以離子削薄機 (ion miller) 再進行薄化處理，直至可以供 TEM 觀察。

#### 2. FIB 試片製備：

(a) 將試片放入旋轉塗佈機內，之後滴上高分子膠(SOG)。目的在於固定鑽

石顆粒，塗佈完成之後放在加熱檯上以 150°C 加熱 90 分鐘，SOG 膠的厚度約 0.34 $\mu\text{m}$  左右。

(b) 將欲觀察之區域，先行以光學顯微鏡檢視相對位置，確認之後再以雷射標誌機作出雷射標記，定位圖可參考圖 3-26。

(c) 將試片放入 FIB 內，之後蒸鍍上一層 Pt 導電層(厚度約 1.4 $\mu\text{m}$ )以增加導電率。鍍層完成後，可藉之前預先定位之雷射標誌，找出欲切除之位置。

此時亦決定了試片的厚度及長度，先行把試片兩邊慢慢去除，此時會剩

下一個薄片，之後再把其他尚黏在基材的區域小心切下，實際的情況可

以參考圖 3-27。由圖 3-27 中標示的 1、2、3、4 位置依序切割，切割過

程中，必須注意離子束的能量控制，盡量避免損傷試片，影響觀察品質。

而切割的尺寸一般厚度為 120nm 以下、長寬為欲觀察面積而定，一般而

言欲作良好的觀察，則切割厚度相對應該減少，但也應避免試片彎曲

(bending)造成觀察失效。本實驗的試片厚度在 120 nm 以下、長度約為

20  $\mu\text{m}$  左右、寬度約為 10  $\mu\text{m}$  左右，這樣的試片尺寸大小正好方便一次

可以對不同的矽晶向基材做更完整的分析。

(d) 切割後的試片，再度放入光學顯微鏡下，以玻璃針藉靜電力將 TEM 試片吸取後放入有碳膜的銅網上，如此便完成試片製作。

### 3-3 雷射位置的決定與用途

微波電漿會與鉬基座有強烈的交互作用，特別是在電漿邊緣的位置，



稱之為邊緣效應。微波電漿合成鑽石時，鑽石核種會先在試片邊緣飽和後再往試片中心飽和。因此在試片上尚未形成鑽石膜前，試片中心都會有一空乏區沒有鑽石形成。因此雷射打點取樣的位置就變得非常重要，因為必須要有一樣的基準點，比較也才有意義。在本實驗中，雷射打點之位置一律都選在距離邊緣 1.5 mm 的位置。這一個位置正好是試片中心與試片邊緣的中心位置，可以看成是鑽石成核的過渡地帶，鑽石成核密度不至於過高，鑽石亦不會因過多次的成核而晶形變太差。至於雷射點的用途主要是做一個座標軸，找到一組不錯的花瓣圖案時，便可以藉著雷射點標誌的存取後，在後續的分析裡找回同一個花瓣圖案。

### 3-4 參數的設定及其目的



本實驗的目的在於觀察多晶矽基材取向對鑽石沈積的影響，因此參數的設定便希望可以合成適量鑽石晶核以便觀察鑽石成核差異。因為鑽石晶核太少，無法明顯判別取向影響；鑽石晶粒太多變成鑽石膜亦無法判斷矽晶向的影響。

#### 3-4-1 研究鑽石低密度下矽方位之參數設定

實驗參數設定在於研究探討在標準流量下 (300 sccm)，藉由負偏壓時每改變甲烷流量 3sccm，自 3、6、9、12 sccm 甲烷流量變化下探討在負偏壓時甲烷濃度改變對多晶矽基材上沈積鑽石的影響(如表 3-4、3-5、3-6、3-7)。先探討不易沈積鑽石的晶面，主要是考慮到 EBSD 的解析度不足時在

鑽石成核密度太高的區域有可能造成錯誤的判斷。

### 3-4-2 研究鑽石高密度下矽方位之參數設定

至於如何對高密度的區域做更客觀、更精確呢？設計另一個實驗流程，其中比較重要的是加入雷射點標誌的微區域觀察。在沈積鑽石之前就已經先對基材做雷射點的標示，之後在多晶矽基材上面尋找有花瓣圖形的區域以 EBSD 先行取得該區域的晶體方位圖(crystal orientation mapping ; COM)並記錄下來。在沈積完鑽石後，藉著先前雷射標誌的定位找回之前所分析晶向的花瓣圖案並分析沈積完鑽石後的形貌。之後把先前的 COM 圖調出並比對沈積完鑽石後花瓣圖形上的鑽石形貌。如此一來，藉由兩圖形的重疊，便可以得知到底在哪一個矽晶面上會有高密度的鑽石沉積，有關這一個實驗的流程圖可以參考圖 3-28。



### 3-4-3 FIB 試片要求與 TEM 觀察方向

在分析高密度鑽石區域的多晶矽晶向分析實驗中，設計了一個較高甲烷濃度與較低甲烷濃度的參數(如表 3-8、3-9)，可以觀察高鑽石成核區域下的矽基材方位。在 EBSD 取樣過程中，試圖找到一組多晶矽的花瓣圖案上正好“同時”靠近三個方位的區域 Si(111)、Si(110)、Si(100)上作 FIB 試片的準備，原因是 FIB 試片製作是相當昂貴的，因此比須以最少量的試片數量，做出最精準的分析。取樣的困難在本實驗的進行是非常大的挑戰，而一個客觀的結論往往是費時又耗工的。完成 FIB 試片製作後以 TEM 分析鑽石與矽基材間的界面層形貌與特性、鑽石膜在不同矽基材上的生長速率、磊晶

關係的探討...。此外亦設計了氫電漿對多晶矽基材上不同取向的侵蝕效應實驗，試圖以氫電漿侵蝕角度結合甲烷解離後的情況說明為何鑽石會在不同的矽晶面上沉積時造成許多的差異性。



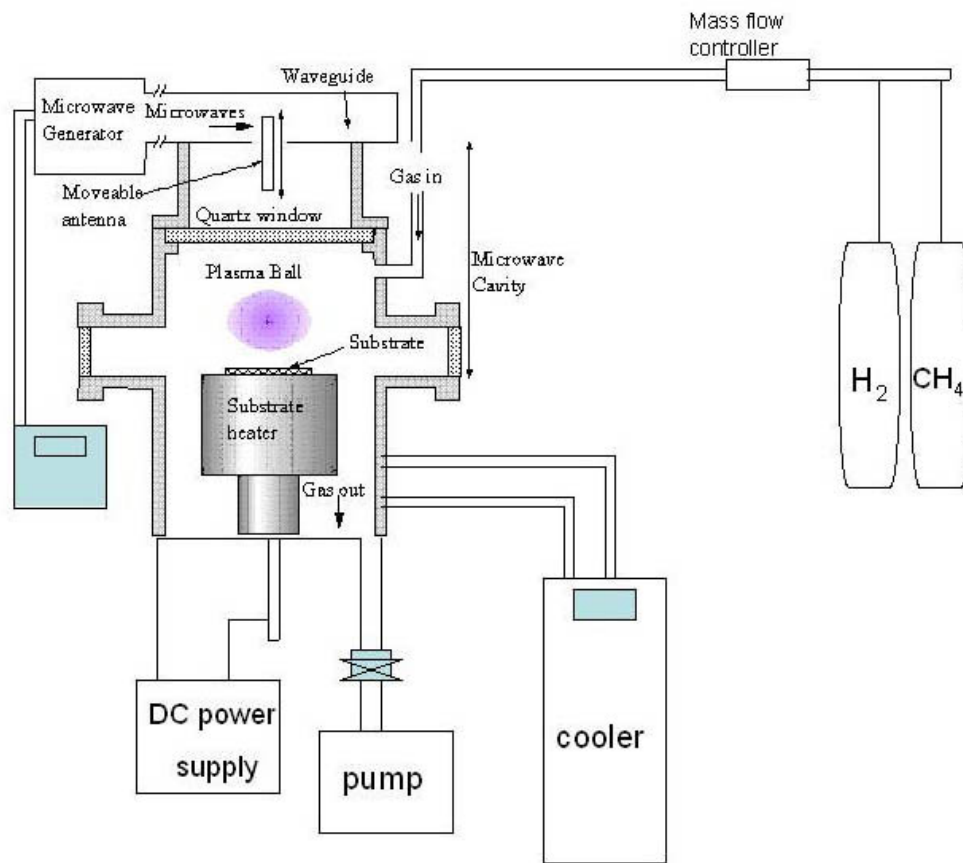


圖 3-1 Astex 微波電漿機構圖

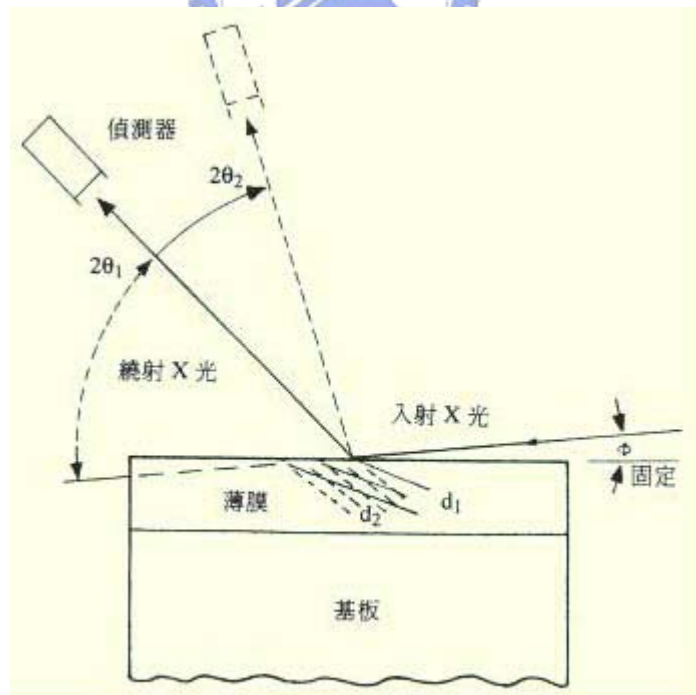
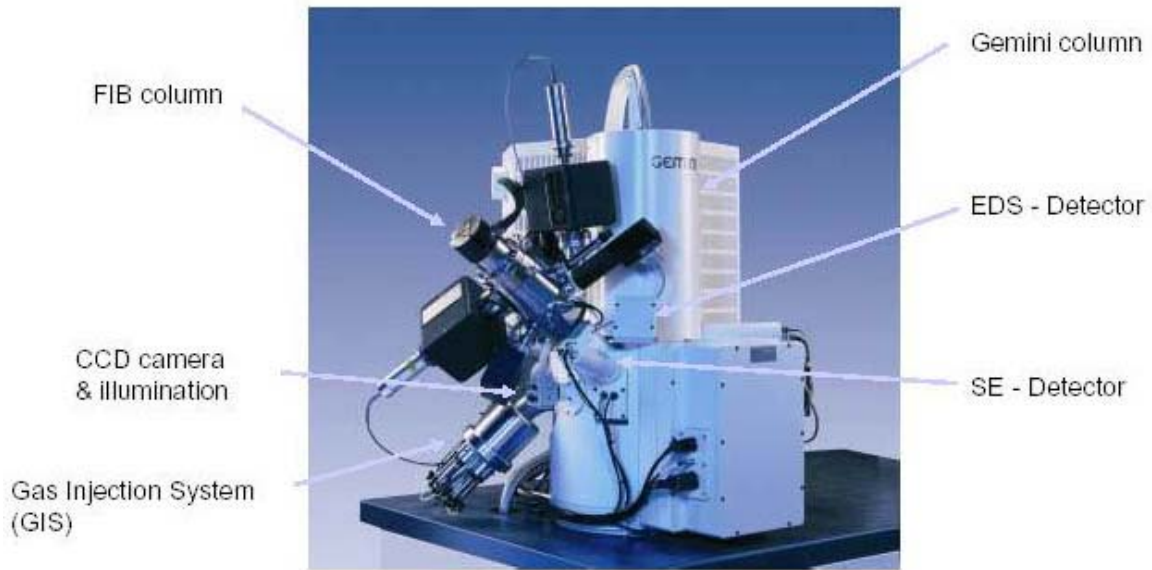


圖 3-2 X 光偵測器示意圖



FIB and a gas injection system for 5 different gases

圖 3-3 FIB 機構圖

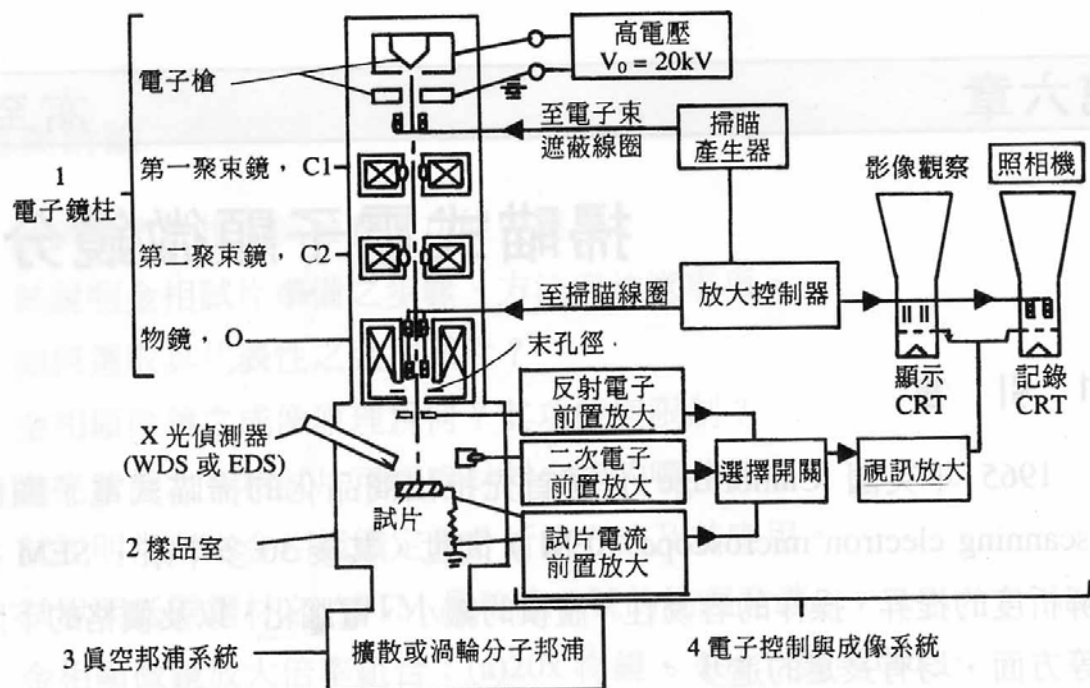


圖 3-4 掃描式電子顯微鏡機構圖



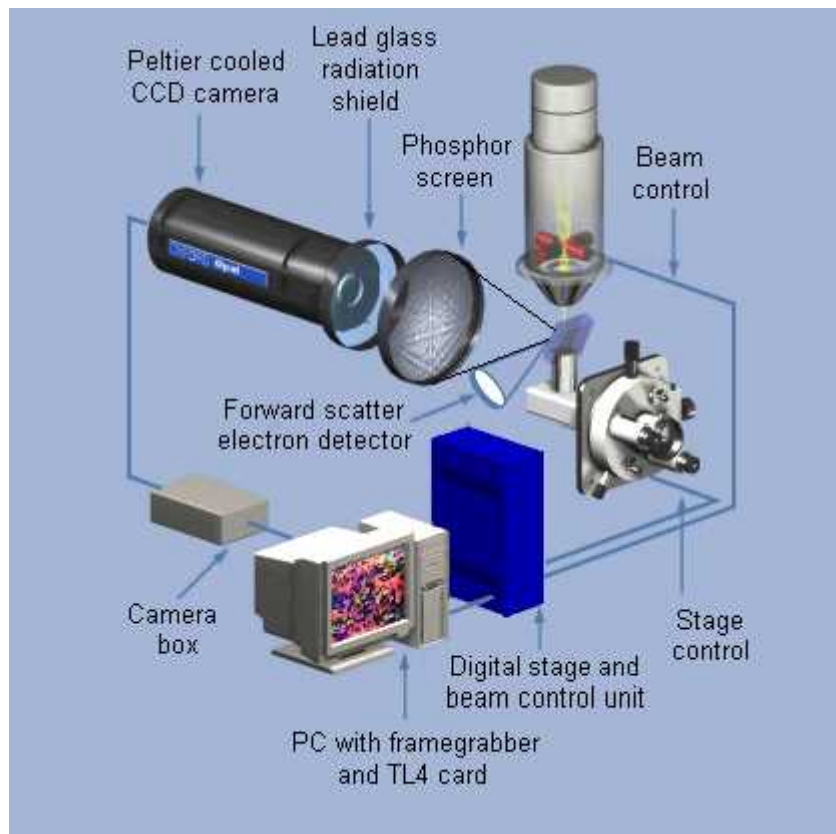


圖 3-5 EBSD 的組成元件圖

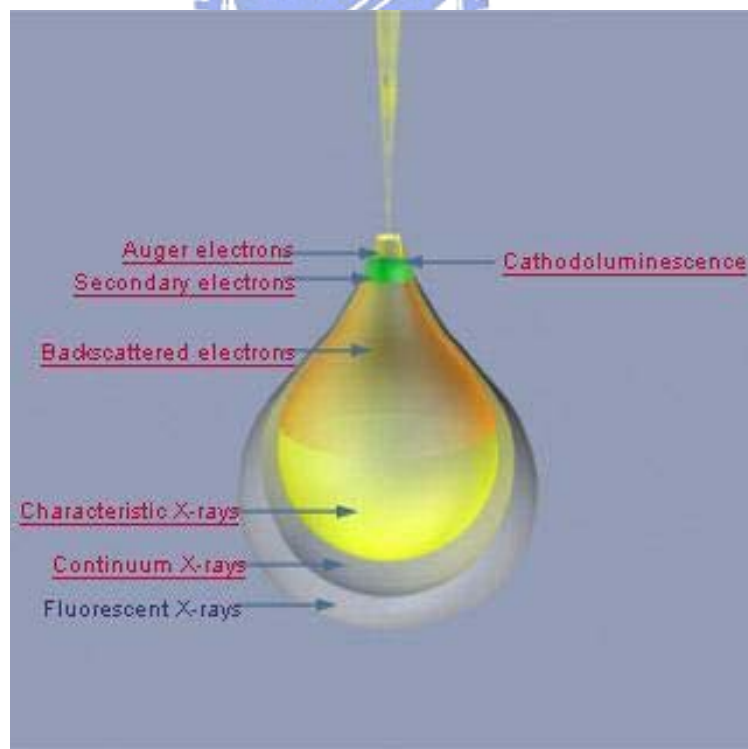


圖 3-6 電子束入射時所產生的訊號

$E_0$ [kV]=20; Z=14; W=28.0855;  $\rho$ [g/cc]=2.34; Tilt(deg)=70; Traj.No.=1000

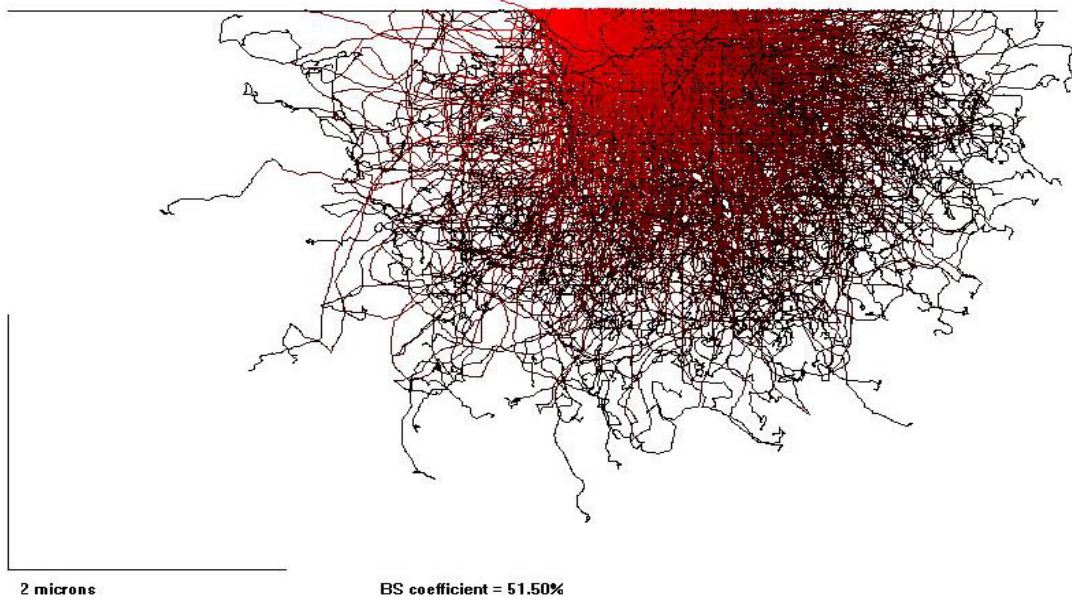


圖 3-7 矽基材傾斜 70 度，工作電壓 20kV 時經蒙地卡羅模擬的電子束散射情形

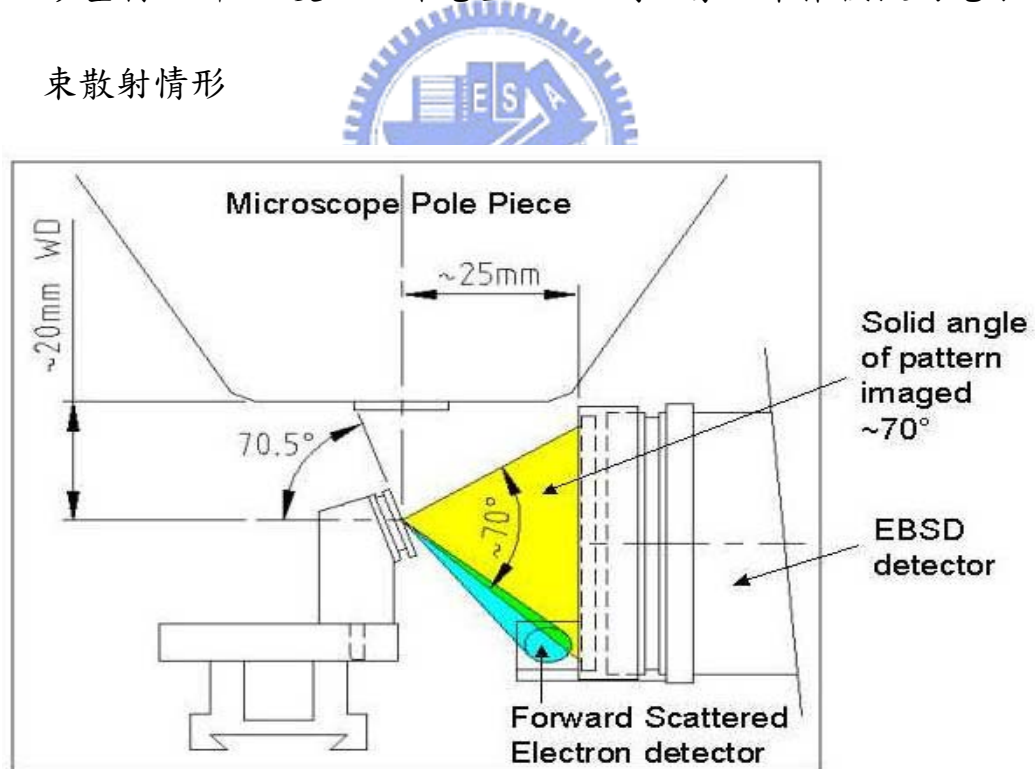


圖 3-8 操作 EBSD 時，試片與偵測器相對關係

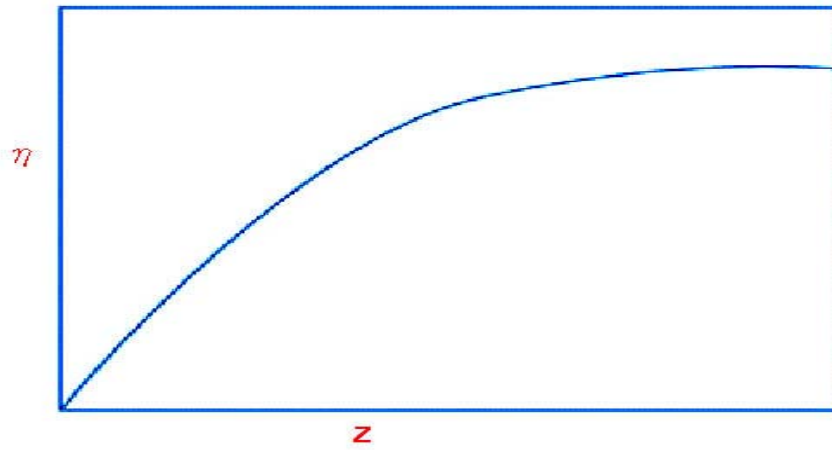


圖 3-9 原子序與背向電子散射效率的關係圖

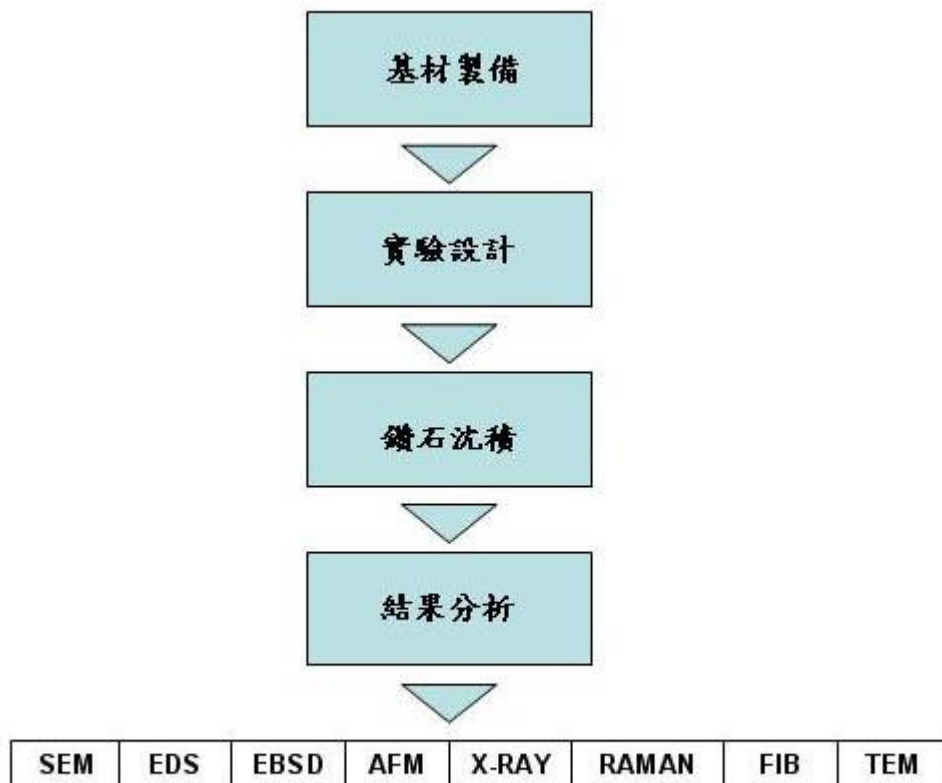


圖 3-10 實驗流程圖



圖 3-11 多晶矽塊材外貌

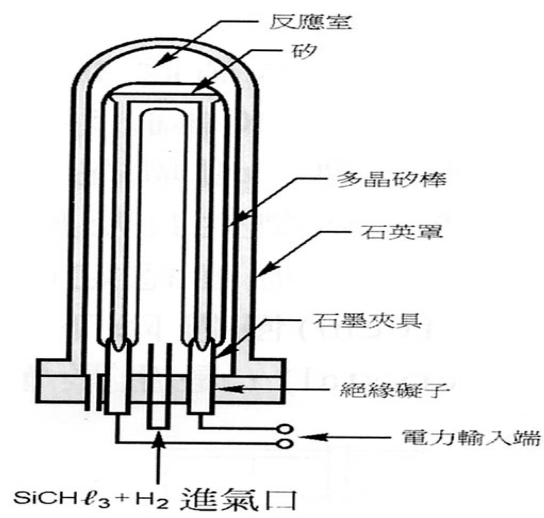


圖 3-12 多晶矽的反應室機構圖



圖 3-13 試片研磨流程圖

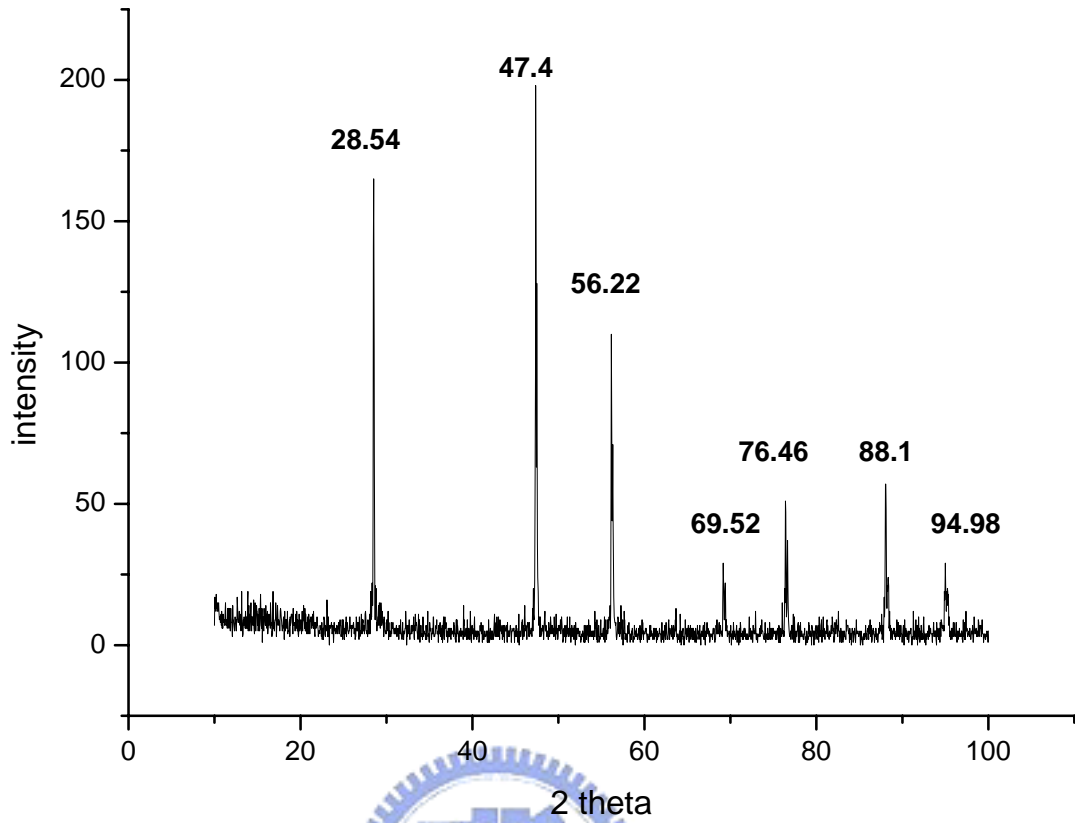


圖 3-14 多晶矽試片的 X 光繞射分析圖



圖 3-15 多晶矽金相圖

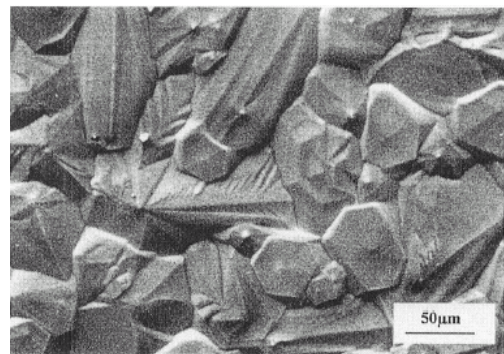


圖 3-16 多晶體形貌圖



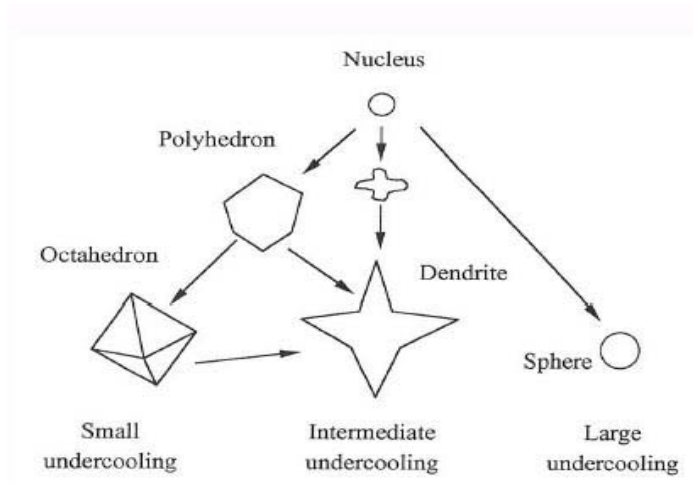


圖 3-17 過冷度與矽結晶形貌的關係

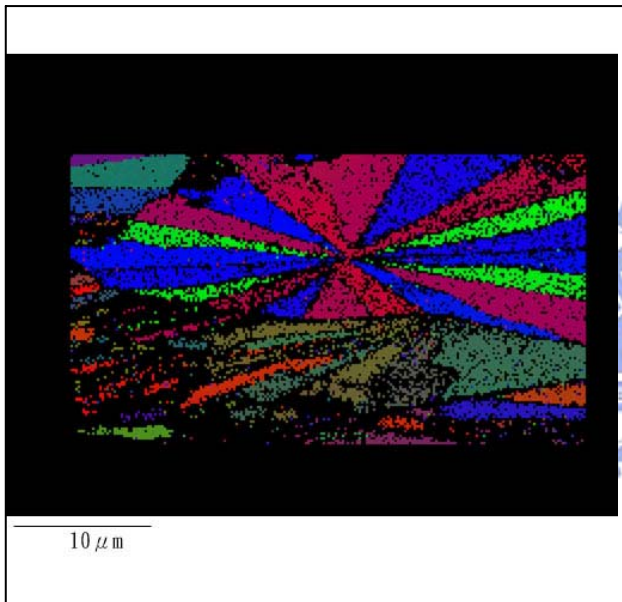


圖 3-18 多晶矽的 COM 圖

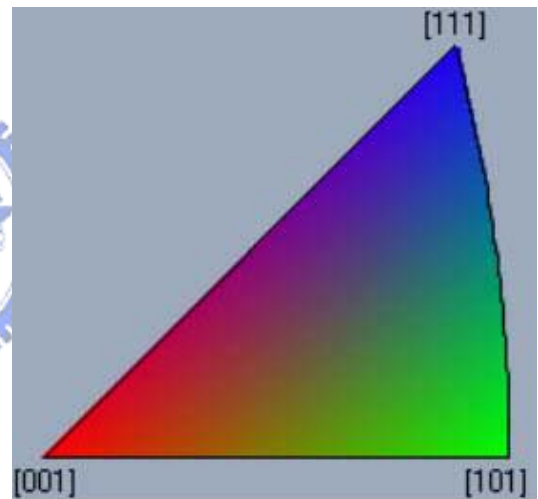


圖 3-19 標準立體投影圖

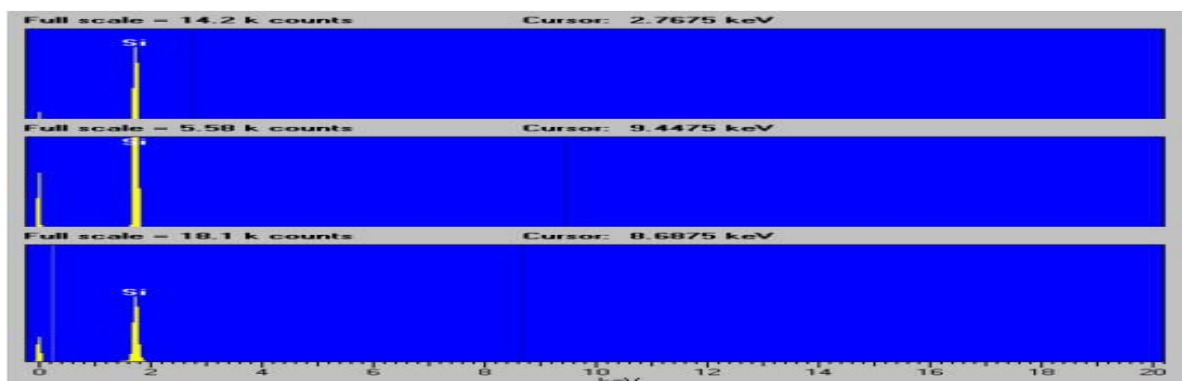


圖 3-20 多晶矽的 EDS 圖

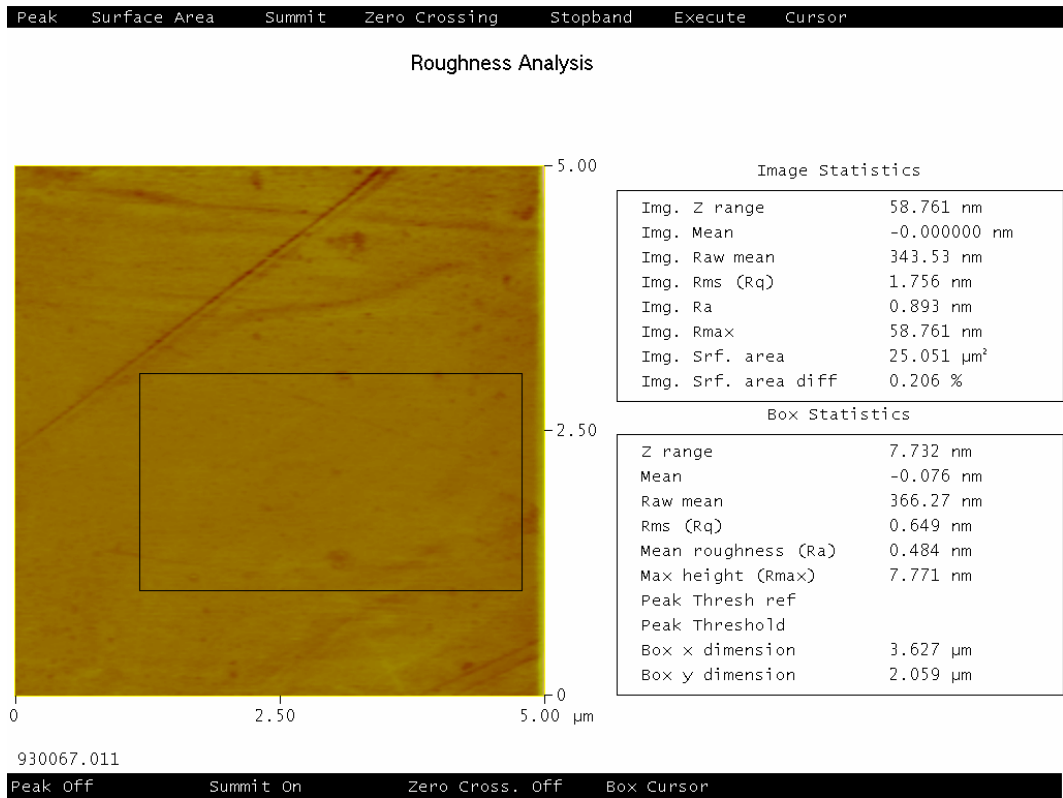


圖 3-21 研磨後的多晶矽 AFM 圖



圖 3-22 倍率 100K 下的 SEM 圖

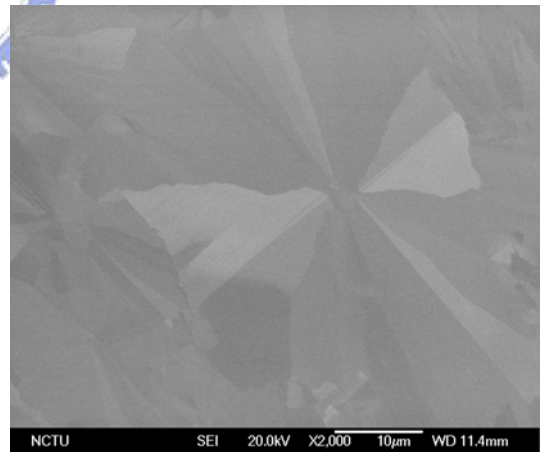


圖 3-23 large probe current 的影像

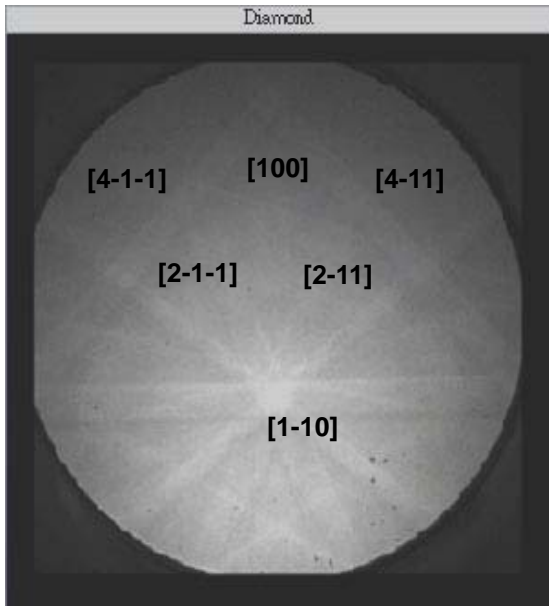


圖 3-24 鑽石 $\langle 100 \rangle$ 菊池圖

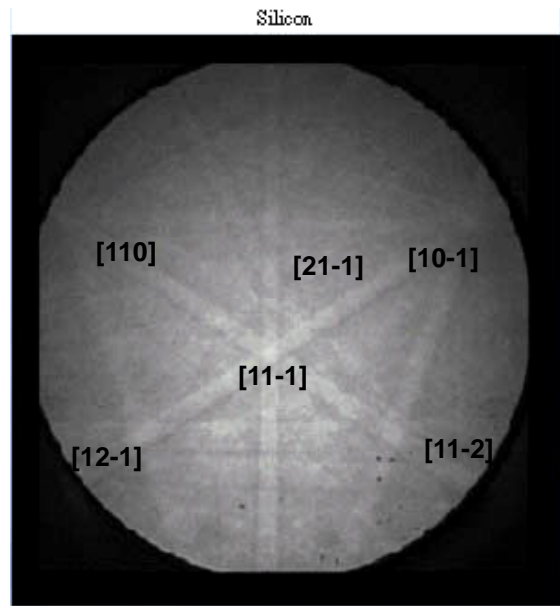


圖 3-25 矽 $\langle 100 \rangle$ 菊池圖

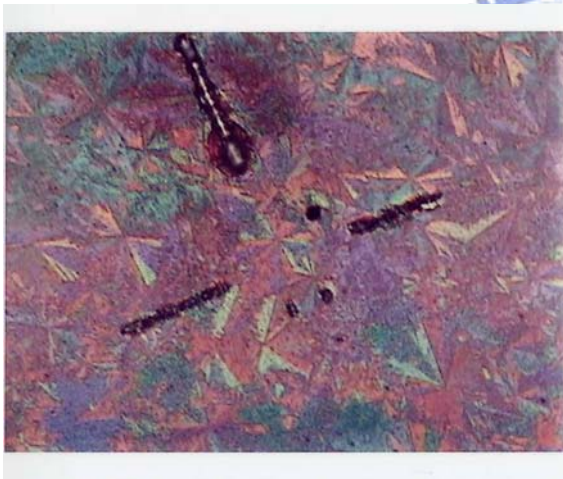


圖 3-26 FIB 試片雷射定位圖

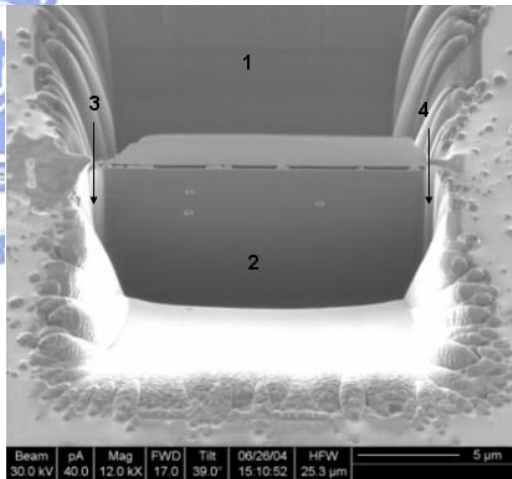


圖 3-27 FIB 切割順序圖



圖 3-28 鑽石高密度區域下的矽方位分析流程圖

表 3-1 不同材料 EBSD 試片製備表[72]

materials	methods
Mild steel	Mount, grind, polish and swab with 2% nital for several seconds.
Most minerals (sulfides and silicates)	Mount, grind, then polish in colloidal silica for several hours.
poly-silicon	Immerse for 1 minute in 10% hydrofluoric acid in a plastic beaker.
Aluminum-lithium alloys	Mount, grind, polish and immerse for several seconds in Keller's reagent, slightly warm.
Commercially pure aluminum, titanium alloys	Mount, grind, polish and <u>electropolish</u> in 5% perchloric acid in ethanol at -25°C. (etchants which deposit a film on aluminum are unsuitable for EBSD.)



表 3-2 多晶矽 X 光繞射分析表

Material	2θ(degree)	Peak index	intensity	FWHM(degree)
Si	28.54	(111)	100	0.162
Si	47.4	(220)	55	0.222
Si	56.22	(311)	30	0.24
Si	69.25	(400)	6	0.239
Si	76.46	(331)	11	0.289
Si	88.11	(422)	12	0.282
Si	94.98	(511)	6	0.502

表 3-3 養鉬參數表

	氫電漿加熱階段	負偏壓輔助鑽石 成核階段	鑽石成長階段
微波功率(watt)	800	800	800
壓力(torr)	20	20	20
總流量(sccm)	200	200	200
氫氣流量(sccm)	200	194	198
甲烷流量(sccm)	0	6	2
濃度比(CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	0%	3.1%	1.01%
反應時間(min)	15	60	30
反射功率	0	0	0
偏壓值(V)	-80	-200	0
微波頻率(GHz)	2.45	2.45	2.45



表 3-4 試片 A 參數表(負偏壓 3sccm 甲烷流量)

	氫電漿加熱階段	負偏壓輔助鑽石 成核階段	鑽石成長階段
總流量(sccm)	300	300	300
氫氣流量(sccm)	300	297	298
甲烷流量(sccm)	0	3	2
濃度比(CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	0%	1.1%	0.67%
反應時間(min)	15	30	30
反射功率	0	0	0
偏壓值(V)	-80	-200	0
微波頻率(GHz)	2.45	2.45	2.45
微波功率(watt)	800	800	800
壓力(torr)	20	20	20

表 3-5 試片 B 參數表(負偏壓 6sccm 甲烷流量)

	氫電漿加熱階段	負偏壓輔助鑽石 成核階段	鑽石成長階段
總流量(sccm)	300	300	300
氫氣流量(sccm)	300	<b>294</b>	298
甲烷流量(sccm)	0	<b>6</b>	2
濃度比(CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	0%	<b>2%</b>	0.67%
反應時間(min)	15	30	30
反射功率	0	0	0
偏壓值(V)	-80	-200	0
微波頻率(GHz)	2.45	2.45	2.45
微波功率(watt)	800	800	800
壓力(torr)	20	20	20

表 3-6 試片 C 參數表(負偏壓 9sccm 甲烷流量)

	氫電漿加熱階段	負偏壓輔助鑽石 成核階段	鑽石成長階段
總流量(sccm)	300	300	300
氫氣流量(sccm)	300	<b>291</b>	298
甲烷流量(sccm)	0	<b>9</b>	2
濃度比(CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	0%	<b>3.1%</b>	0.67%
反應時間(min)	15	30	30
反射功率	0	0	0
偏壓值(V)	-80	-200	0
微波頻率(GHz)	2.45	2.45	2.45
微波功率(watt)	800	800	800
壓力(torr)	20	20	20

表 3-7 試片 D 參數表(負偏壓 12sccm 甲烷流量)

	氫電漿加熱階段	負偏壓輔助鑽石 成核階段	鑽石成長階段
總流量(sccm)	300	300	300
氫氣流量(sccm)	300	<b>288</b>	298
甲烷流量(sccm)	0	<b>12</b>	2
濃度比(CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	0%	<b>4.2%</b>	0.67%
反應時間(min)	15	30	30
反射功率	0	0	0
偏壓值(V)	-80	-200	0
微波頻率(GHz)	2.45	2.45	2.45
微波功率(watt)	800	800	800
壓力(torr)	20	20	20

表 3-8 試片 HDA-1 參數表(7sccm 甲烷流量、負偏壓 35 分鐘)

	氫電漿加熱階段	負偏壓輔助鑽石 成核階段	鑽石成長階段
總流量(sccm)	300	300	300
氫氣流量(sccm)	300	<b>293</b>	298
甲烷流量(sccm)	0	<b>7</b>	2
濃度比(CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	0%	<b>2.4%</b>	0.67%
反應時間(min)	15	<b>35</b>	30
反射功率	0	0	0
偏壓值(V)	-80	-200	0
微波頻率(GHz)	2.45	2.45	2.45
微波功率(watt)	800	800	800
壓力(torr)	20	20	20



表 3-9 試片 HDA-2 參數表(6sccm 甲烷流量、負偏壓 30 分鐘)

	氫電漿加熱階段	負偏壓輔助鑽石 成核階段	鑽石成長階段
總流量(sccm)	300	300	300
氫氣流量(sccm)	300	<b>294</b>	298
甲烷流量(sccm)	0	<b>6</b>	2
濃度比(CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	0%	<b>2%</b>	0.67%
反應時間(min)	15	<b>30</b>	30
反射功率	0	0	0
偏壓值(V)	-80	-200	0
微波頻率(GHz)	2.45	2.45	2.45
微波功率(watt)	800	800	800
壓力(torr)	20	20	20