

國立交通大學

材料科學與工程研究所

博士論文

偏壓輔助化學氣相沉積均勻鑽石

— 成核和成長之研究

Bias-enhanced Chemical Vapor Deposition of Uniform Diamonds

— The Study of Nucleation and Growth

研究生：顏志坤

指導教授：張立 博士

中華民國九十五年十二月

偏壓輔助化學氣相沉積均勻鑽石-成核和成長之研究

Bias-enhanced Chemical Vapor Deposition of Uniform Diamonds
– The Study of Nucleation and Growth

研究生：顏志坤

Student : Jhih-Kun Yan

指導教授：張立

Advisor : Li Chang

國立交通大學

材料科學與工程研究所



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Materials Science and Engineering

December 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年十二月

偏壓輔助化學氣相沉積均勻鑽石-成核和成長之研究

研究生：顏志坤

指導教授：張立博士


國立交通大學材料科學與工程研究所博士班

摘要

本實驗以偏壓輔助化學氣相沉積鑽石之均勻成核和成長的研究，主要分成三個部分來探討。其中第一部份，描述我們設計一個 Mo 質的上電極，去改善微波電漿和輝光放電(二次電漿)的分佈，進而能沉積分佈均勻的鑽石膜在 Si(100)基材上。第二部分則是藉此上電極的輔助，來探討不同製程參數在偏壓階段時對鑽石成核的影響，結果可發現高方向性的單晶奈米級鑽石。第三部分，藉由改善偏壓時，鑽石會隨空間變化而不均勻沉積的問題。我們研究鑽石在初始成核階段時，形成進展的過程，進而能澄清鑽石在 Si(100)的成核機制。

在第一部分中，利用微波電漿化學氣相沉積法(MPCVD)，使用偏壓輔助成核的方法(BEN)來輔助鑽石成核，以氫氣和甲烷為氣體源，來合成鑽石在 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Si(100)基材上。藉由使用自行設計的圓頂狀 Mo 質上電極，可改善鑽石沉積分佈的均勻性，包含鑽石的密度、尺寸和形貌等。分析技術方面，應用了掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)和 Raman 光譜儀等方式，結果發現，在偏壓期間，若是使用圓頂狀上電極，以及在成長階段時通入 2%的甲烷，可以得到<100>織構的高品質鑽石薄膜，且其為一相當平整的表面。

第二部份的討論則著重於，在偏壓階段，我們藉由上電極輔助時，各種不同製程參數對於鑽石成核的影響。沉積的核種經由 SEM 的分析，可知所有不同條件試片，都可沉積高密度且均勻分佈的圓錐物。我們還了解到，這些圓錐物的密度與參數的相互關係：若初步碳氫加熱階段的時間越長，則密度越高；圓錐物密度還隨著在偏壓階段時的甲烷濃度、偏壓時間、電漿功率增加而增加，但會隨著偏壓增高而降低。TEM 更進一步顯示出圓錐物的結構，乃是由 Si cone、SiC 和 diamond，由下自上組合而成，且 SiC 和 Si cone 一定有磊晶的關係。經由使用更短的偏壓時間來作成核研究，可發現大量具方向性的單晶奈米鑽石磊晶在 SiC 上。長時間的偏壓後，會發現到多晶鑽石的形成，推測可能是因為二次成核所造成的。



最後一部份探討的是，經由 MPCVD 並輔以直流偏壓時，鑽石在 Si(100)上的成核機制。此處，我們比較不同偏壓時間下的結果(20s - 4 min)，同時也發現到鑽石核種的形成過程。SEM 的結果顯示出，在初期的偏壓階段中，有相當高密度的圓錐物形成。偏壓後期，則是有很多的樹狀物形成在基材上。TEM 的結果更顯示出，無論是錐狀或是樹狀物，其結構都是最下面為 Si cone 晶體，SiC 的磊晶則成長其上，並且形成一個 V 型火山口，diamond 則成長其中。

最後對錐狀物結構的形成過程和表面型態之發展，也利用 SEM 和 TEM 來觀察研究。

Bias-enhanced Chemical Vapor Deposition of Uniform Diamonds –The Study of Nucleation and Growth

Student : Jhih-Kun Yan

Advisor : Dr. Li Chang

Department of Materials science and Engineering
National Chao Tung University

Abstract

The dissertation is divided into three main parts. The first part, we designed a Mo anode which improved the distribution of microwave plasma and dc glow discharge to deposit uniform diamond films on Si substrates. In the second part, we discuss the effect of the different parameters for the nucleation of diamond with this anode during bias stage. As a result, oriented diamond nuclei as single crystals can be found. In the last part, we investigated the evolution of diamond crystallites formed in the early bias stage. We have clarified the mechanism for the diamond nucleation on Si (100) without the effect of spatial variation of diamond during the bias stage.

In the first part of the dissertation, diamond films on $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Si (100) substrates were synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) using a mixture of methane and hydrogen gases. The bias-enhanced nucleation method was used to avoid any mechanical

pretreatments. Distribution of deposited diamond crystallites in terms of density, size, and morphology has been significantly improved over all the Si substrate surface area by using a novel designed Mo anode. Films were characterized from the center to the edges of substrates using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and Raman analysis. The results also show that uniform diamond films can be obtained by a short bias nucleation period using a dome-shaped Mo anode. Using 2% CH₄ in the growth stage, high-quality diamond films in the <100> texture can be obtained with relatively smooth surfaces.

In the second part of the dissertation, we show the effect of the different manufacturing conditions for the nucleation of diamond during bias stage using this dome-shaped Mo anode. The deposits were characterized by scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). SEM observations show that there is a high density of cone-like particles uniformly deposited on the surface of the substrate in all of the different deposition conditions. The density of cone-like particles was increased with time in the heating stage using hydro-carbon plasma and increased with methane concentration, bias time, and power in the bias stage. TEM reveals that each cone-like particle is actually composed of Si conic crystal covered with diamond. Between Si and diamond, a thin layer of cubic SiC is found in epitaxy with Si. Furthermore, the oriented diamond nuclei as single crystals with facets can form on self-formed Si cones through epitaxial SiC within a short bias

period of 60 s. After a longer bias time, it has been observed that polycrystalline diamonds formed as a result of secondary nucleation.

In the final part of the dissertation, we studied a nucleation process of diamond on Si (100) substrates performed by bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD). Deposition for different bias time (20 s– 4 min) has been demonstrated from CH₄-H₂ gas mixtures and a crystal phase formation process is found. SEM shows that there is a high density of cone-like particles in the very early stage and tree-like particles were uniformly deposited on the surface of the substrate in the later stage of bias application. TEM reveals that the cone-like and tree-like structures are actually composed of Si cone covered with epitaxial cubic SiC of a volcano shape which is topped with diamond.

The evolution of the morphology of the conic structure has been studied using SEM and TEM.

誌謝

博士學位的獲得，單靠自己的努力是無法完成的。其實算命的都說我的命格會有貴人相助，我想最重要的貴人莫過於博士班的指導教授 張立 老師。對於老師，我有說不完感激，沒有他的教導，不可能有今天的我。在平時的討論中，教授猶如良師益友般，時常給予精神上的鼓勵與肯定，並分享一些日常生活的經驗談，讓我獲益良多，真的很榮幸能成為老師的學生。

第二個貴人，為我的碩士班指導教授 周長彬 老師。老師開明的作風，提供我自由學習的環境，使我可以涉獵多方面的領域，有機會修讀交大電子輔所等相關課程。除此之外，不僅使我在論文研究上學到很多，在待人處事上也學到不少，因此對老師的風範感到由衷的敬意。

第三個貴人，是我大學的專題指導教授 趙志燁 老師，沒有老師對材料研究的啟蒙和提攜，也不可能造就今天的我，因此對老師非常感謝。

接下來要感謝 陳福榮 老師在百忙之中抽空對我的博士口試，給予建議及指導。另外也要感謝 郭正次 教授、陳貴賢 教授、黃振昌 教授、施漢章 教授，在我博士口試時，所給予的寶貴意見，使本論文得以更臻完善。

接下來，要感謝實驗室的學長及學弟妹：

首先我要感謝的是 德富 學長。如果沒有學長對我實驗經驗的傳承與分析技術的指導，今天我無法如此順利的完成學業。

俊安 學長開朗的個性和爽朗的笑聲，總是在我最落魄低潮的時候，給予莫大的鼓勵。讓我總是有信心能夠繼續前進。

厚光 學長嚴謹的治學態度以及一絲不苟的實驗精神，給我一個相當良好的學習典範。

致宇 學長雖然與我的實驗領域相差甚大，但對於我的實驗情形及研

究進度，時時寄予殷切的關心。

也要感謝我的同梯智偉，平時總是一起跟我同進退，是我攻讀博士生涯中的好伙伴。

感謝岳翰學弟提供我很多實驗上的理論，豐富我在各方面的思維。除此之外，他也是我生活玩樂上的好伙伴。尤其在我畢業前夕，他在試片分析上的幫忙，是我畢業論文完善的關鍵。

已經畢業的英皓學弟兼好室友，使我的生活中充滿笑聲與歡樂。如果沒有他，在學校的日子將是枯燥而乏味。

還有感謝已畢業的佳玲、克彬、彥錚、家豪和東杰，對於我平日的關心以及學問上的切磋。

特別是鑽石組的學弟妹，炯朝對我論文的潤飾與修改；欣怡替我處理許多雜事；還有坤安在 3D 圖形上的大力輔助，使我能心無旁騖。

感謝峻彥學弟在軟體上的技術援助；珮吟學妹精神上的支持；議森學弟不辭辛勞的尋找資料，以及尉霖、勝民、維鈞跟其他學弟妹的鼓勵。

感謝友慶企業行的洪煌石先生，解決設備器材上的諸多疑難雜症；翔名科技的王月鳳小姐，不厭其煩的幫助我實驗電極的製作及修改。還有日升武機械鄭琮霖先生不吝的耗材提供。

最後，特別要感謝的是愛妻林雅鳳小姐，一路走來，總是無怨無悔的支持著我。茹苦含辛的維持家務，教育稚子，使我無後顧之憂的完成學業。還有兒子宗瑋、女兒伶芷，天真無邪可愛的笑容，賜予我莫大的動力，使我倍感溫馨。最後要感謝父母親的養育之恩，大哥家駿一家人和大姊明珠的支持，讓我能安心地達成最終的學業，完成人生另一階段的里程。

最後，我僅以本論文獻給我在天國最敬愛的祖父和祖母。

目 錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	iii
誌 謝	vi
目 錄	viii
表 目 錄	xiii
圖 目 錄	xiv
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 鑽石的特性	3
1.2.1 鑽石的鍵結和結構	3
1.2.2 鑽石的性質及應用潛力	5
1.3 在異質基材上成長鑽石之情形	12
1.4 偏壓輔助成核法(BEN)的特性和存在問題	16
1.5 論文概要	17
參考文獻	18
第二章 文獻回顧	22
2.1 前言	22
2.2 碳膜的分類與碳的相變化	24
2.2.1 碳膜的分類	24
2.2.2 碳的相變化	25
2.3 人工合成鑽石簡史	27
2.3.1 高溫高壓法	27

2.3.2 觸媒高溫高壓法.....	29
2.3.3 震波法.....	30
2.3.4 化學氣相沉積法.....	32
2.3.5 微波電漿化學氣相沉積技術.....	37
2.4 CVD 鑽石的成核與成長理論.....	41
2.4.1 同質成核.....	42
2.4.2 異質成核.....	44
2.4.3 成長理論.....	45
2.5 提高鑽石成核密度的方法.....	50
2.5.1 刮痕法.....	50
2.5.2 種晶法.....	50
2.5.3 離子佈值法.....	51
2.5.4 碳化法.....	51
2.5.5 偏壓輔助成核法.....	52
2.6 加熱階段時純氫或碳氫電漿對 Si 基材表面的影響.....	55
2.6.1 氫電漿的影響.....	55
2.6.2 碳氫電漿的影響.....	57
2.7 負偏壓輔助鑽石成核在 Si 基材上機制之回顧.....	59
2.8 研究動機.....	64
參考文獻	65
第三章 高品質且分佈均勻之鑽石的控制與沉積.....	74
3.1 前言.....	74
3.2 實驗流程與方法.....	76
3.2.1 試片之備製與前處理.....	77
3.2.2 上電極的設計和改良.....	77

3.2.3 鑽石膜合成程序.....	82
3.2.4 試片分析.....	84
3.3 實驗結果與討論.....	85
3.3.1 短時間成長之分析結果(試片 A).....	85
3.3.2 不同條件下長時間成長之比較(試片 B、C、D 和 E).....	87
3.4 結論.....	102
參考文獻	103
第四章 製程條件對鑽石成核之影響.....	106
4.1 前言.....	106
4.2 實驗流程與方法.....	108
4.2.1 試片的前處理和上電極之使用.....	108
4.2.2 鑽石成核之程序.....	108
4.2.3 試片分析.....	110
4.3 實驗結果與討論.....	113
4.3.1 加熱階段純氫和碳氫電漿對 Si 基材表面之影響.....	113
4.3.2 不同製程條件對鑽石密度的影響.....	119
4.3.3 圓錐物的拉曼分析.....	130
4.3.4 圓錐物之橫截面穿透式電子顯微鏡觀察.....	131
4.3.5 電子能損譜及電子能量濾鏡的分析及觀察.....	136
4.4 結論.....	141
參考文獻	143
第五章 奈米尺度單晶鑽石的沉積與形成機制探討.....	144
5.1 前言.....	144
5.2 實驗流程與方法.....	146
5.2.1 試片的前處理和上電極之使用.....	147

5.2.2 鑽石成核之程序.....	147
5.2.3 試片分析.....	148
5.3 實驗結果與討論.....	149
5.3.1 圓錐物的 SEM 分析.....	149
5.3.2 圓錐物的 TEM 分析.....	151
5.3.3 在頂端無 diamond 之圓錐物.....	153
5.3.4 圓錐物上生成單晶 diamond.....	156
5.3.5 圓錐物上生成多晶 diamond.....	158
5.4 結論.....	161
參考文獻	163
第六章 鑽石成核機制.....	166
6.1 前言.....	166
6.2 實驗流程與方法.....	168
6.2.1 試片的前處理和上電極之使用.....	169
6.2.2 SiO ₂ 圖案的制作過程.....	169
6.2.3 鑽石成核之程序.....	171
6.2.4 試片分析.....	171
6.3 實驗結果.....	173
6.3.1 圓錐物尺寸對 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之影響.....	173
6.3.2 Si cone 的形成機制.....	176
6.3.3 鑽石核種整個形成過程.....	179
6.4 討論.....	191
6.4.1 碳氫電漿對矽基材的加熱及清潔.....	191
6.4.2 在 Si 基材生成表面具有 {111} facet steps 的 Si cone.....	192
6.4.3 在 Si cone 上長出在頂端具有一 V 型火山口的 SiC 島狀物...	193



6. 4. 4 Diamond 在 SiC 島狀物頂端的 V 型火山口槽裡面形成.....	194
6. 5 結論.....	198
參考文獻	200
第七章 總結與未來展望	202
7. 1 總結.....	202
7. 2 未來展望.....	205
附錄一 實驗設備介紹	207
附錄二 在 Si(100)基材沉積 ring 狀圍繞的鑽石	217
附錄三 在 patterned 的 Si(100)基材沉積鑽石	220
附錄四 不同偏壓時間對鑽石成長之影響	223



表目錄

	頁次
表 1-1 鑽石、矽、 β -碳化矽和砷化鎵的物理性質之比較.....	9
表 1-2 鑽石運用與鑽石性質的關聯.....	11
表 1-3 較有機會沉積磊晶鑽石的基材材料和鑽石特性之比較.....	15
表 2-1 不同 CVD 合成法的特性比較表.....	36
表 3-1 合成鑽石的實驗參數(Sample A).....	83
表 3-2 成長階段(Growth)不同條件下鑽石沉積 10 小時.....	84
表 3-3 成長階段不同條件下之試片經不同分析之結果整理.....	101
表 4-1 加熱階段不同氣氛和時間之實驗參數.....	111
表 4-2 不同製程條件之成核實驗參數.....	112
表 5-1 沉積單晶奈米鑽石所選用的成核實驗參數.....	148
表 6-1 欲瞭解鑽石成核機制所設計之實驗參數.....	172
表 7-1 未來潛力與展望.....	206

圖目錄

	頁次
圖 1-1 面心立方晶體鑽石結構.....	4
圖 1-2 (a)立方晶鑽石原子結構和(b)六方晶鑽石原子結構.....	4
圖 1-3 石墨的原子結構,每層是由六個碳原子的群組環所構成.....	5
圖 1-4 鑽石的運用.....	10
圖 2-1 碳的溫度和壓力相圖.....	26
圖 2-2 (a) Bridgman 壓缸棒管式(piston-cylinder)。 (b)無壓缸對頂式(Bridgman Anvils)的高壓機構圖.....	28
圖 2-3 ASEA 合成鑽石的機構圖.....	29
圖 2-4 熔融的金屬觸媒可以把 3R 的菱形石墨彎摺成鑽石.....	30
圖 2-5 震波合成的示意圖.....	31
圖 2-6 一般在低壓化學氣相沉積系統中主要反應的示意圖.....	33
圖 2-7 利用熱裂解法來成長鑽石的裝置示意圖.....	33
圖 2-8 NIRIM 所發表的微波電漿輔助化學氣相沉積系統.....	35
圖 2-9 ASTeX 開發的不鏽鋼腔體的微波電漿輔助化學氣相沉積系統	35
圖 2-10 在微波電漿系統中各個物種成分跟輸入碳莫耳含量的關係圖。(a)以 CH_4 為輸入碳源, (b)以 C_2H_2 為碳源.....	40
圖 2-11 鑽石成核成長過程之示意圖.....	41
圖 2-12 均質成核理論中 adamantane、tetracyclododecane 和 hexacyclopentadecane 之碳氫化合物分子結構.....	43
圖 2-13 微波電漿系統所收集到的電漿氣氛中的鑽石核種.....	43
圖 2-14 (a)進化選擇機制。(b) Yarbrough 等人的實驗中可以觀察到與進化選擇機制相當吻合之結果,斷面為柱狀結構的鑽石膜...	46
圖 2-15 生長參數(α)與鑽石形貌的關係圖.....	47

圖 2-16	鑽石薄膜的纖構及形貌，會與甲烷濃度與基材溫度有關，而 τ_{100} 參數則代表 $\langle 100 \rangle$ 方向傾斜偏離基材法線方向的角度....	48
圖 2-17	Jiang 等人使用負偏壓在 Si (100) 基材上合成高方向性鑽石膜	53
圖 2-18	在基材加偏壓提高鑽石成核密度之模型示意圖.....	54
圖 2-19	氫原子藉由遷移和打斷 Si-Si 鍵結而吸附在 Si 的表面上，形成 silicon hydrides 的混合物和蝕刻產物之過程.....	56
圖 2-20	矽基材經由氫原子作用後，表面會生成的矽島狀物.....	57
圖 2-21	AFM 影像指出在碳氫電漿下，Si 基材表面蝕刻情形會隨甲烷濃度的多寡而不同.....	58
圖 2-22	在 Si 基材加負偏壓時，輝光放電是隨時間和空間變化的，會隨著鑽石核種的形成，從試片外圍而向中心移動.....	60
圖 2-23	在 Si 基材加負偏壓時，鑽石會在輝光放電區域之前端約 $200 \mu\text{m}$ 處開始成核.....	60
圖 2-24	在 Si 基材加負偏壓時，試片表面經偏壓(bias)處理後和經成長後表面形貌因位置不同產生之差異.....	61
圖 3-1	合成鑽石膜之流程圖.....	76
圖 3-2	上電極擺放位置示意圖.....	78
圖 3-3	不同上電極形狀在偏壓 $V = -100 \text{ V}$ (基材)，4% CH_4 條件下之光學照片.....	79
圖 3-4	使用傳統方法合成的鑽石膜(-200V 偏壓 19 min)，顯示鑽石膜確實分佈不均勻，且從試片外觀可觀察到厚度條紋.....	80
圖 3-5	(a)為圓頂狀上電極和 Mo holder 的實體照片，圖(b)為圓頂狀上電極和 Mo holder 的尺寸.....	81
圖 3-6	(a)試片 A 的光學照片影像顯示鑽石分佈的一致性，(b)SEM 影像可發現有不同鑽石多面體結晶，(c)橫截面 TEM 明場圖顯示	

	鑽石成長在 Si 的 hillock 區域上和(d)以 Si [011] 軸向的繞射圖.....	86
圖 3-7	(a)試片 E 的光學照片影像，顯示顏色的一致性，無厚度條紋。 (b)從試片的外圍至內部不同位置的 SEM 影像，顯示鑽石密度、尺寸和形貌都很一致.....	88
圖 3-8	從試片的外圍至內部不同位置的拉曼光譜分析.....	89
圖 3-9	鑽石膜經不同條件沉積 10 小時之 SEM 影像.....	91
圖 3-10	鑽石膜經不同條件沉積 10 小時之 Raman 光譜圖.....	93
圖 3-11	鑽石膜經不同條件沉積 10 小時之 SEM cross-section 影像....	95
圖 3-12	成長階段時在有無上電極條件下之光學照片.....	96
圖 3-13	鑽石膜經不同條件沉積 10 小時之 XRD 繞射圖.....	98
圖 3-14	鑽石膜經不同條件沉積 10 小時之 SIMS 縱深分佈圖，顯示 C, H, O, Si 和 Mo 元素之分佈.....	100
圖 4-1	不同製程條件對鑽石成核影響實驗之流程圖.....	109
圖 4-2	Si 基材表面經純氫電漿加熱後之 AFM 圖.....	114
圖 4-3	Si 基材表面經 2% 甲烷濃度之碳氫電漿加熱後之 AFM 圖....	116
圖 4-4	Si 基材表面經 2% 甲烷濃度之碳氫電漿加熱後之 HRTEM 圖	117
圖 4-5	Si 基材表面經 4% 甲烷濃度之碳氫電漿加熱 10 min 後，會有鑽石自然成長(natural growth)現象產生.....	118
圖 4-6	碳氫電漿加熱時間的不同對鑽石成核之影響.....	120
圖 4-7	試片經加熱、鑽石成核和成長過程後表面之情形。(a)加熱階段只用氫電漿加熱，(b)加熱階段使用碳氫電漿加熱.....	121
圖 4-8	不同甲烷濃度對鑽石成核之影響.....	123
圖 4-9	不同偏壓時間對鑽石成核之影響.....	125
圖 4-10	不同功率大小對鑽石成核之影響.....	127

圖 4-11	不同負偏壓大小對鑽石成核之影響.....	129
圖 4-12	(a), (b)和(c)分別是甲烷濃度 3%, 4%和 5%試片的拉曼光譜圖.....	131
圖 4-13	(a)、(b)和(c)分別是甲烷濃度 3%, 4%和 5%時的橫截面 TEM 明場圖，附屬在旁邊的圖是以 Si [011]為軸向的繞射圖.....	133
圖 4-14	(a)甲烷濃度 3%試片的 HRTEM，和圖 4-12(a)是同一個 TEM 樣品，但為不同位置的影像，(b)為(a)的 FFT 圖，(c)為(a)中 SiC 和 Si cone 間的放大圖.....	135
圖 4-15	(a)圓錐物的 zero loss 圖，和 4-14 (a)的 HRTEM 圖是同樣位置，(b)從圓錐物上的 diamond 取得的 EELS 光譜圖，顯示碳 K edge diamond 特性峰的圖形(c) Carbon map, (d) Silicon map.....	135
圖 4-16	(a)圓錐物的 unfiltered image, (b)圓錐物的 elastic image, (c)圓錐物的 thickness mapping image, (d), (e), (f) 和(g)分別是圖 (c)中線段 ab, cd, ef 和 gh 的厚度分佈曲線.....	140
圖 5-1	單晶奈米鑽石合成過程之流程圖.....	146
圖 5-2	(a)試片經 5% CH ₄ 濃度和偏壓 1 min 的 SEM 影像，(b)是(a)的放大圖.....	150
圖 5-3	(a)圓錐物沉積在 Si(100)基材上的 HRTEM 橫截面明場圖，(b)和(c)是分別為圖 5-3(a)Region 1 和 2 的放大圖，(d)和(e)分別是(b)和(c) 延著 Si [011] 軸向的選區繞射圖(SAD)，顯示典型的 diamond {111}和 cubic SiC {111}.....	152
圖 5-4	無鑽石之圓錐物的 HRTEM 相關分析.....	155
圖 5-5	圓錐物上生成單晶鑽石的 HRTEM 影像相關分析.....	157
圖 5-6	圓錐物上生成多晶鑽石的 HRTEM 相關分析.....	159

圖 5-7	顯示 Volmer-Weber growth of diamond films on β -SiC(001)。 (a)鑽石成核在 β -SiC protrusions 間的溝槽裡(dark area)，(b) 鑽石沿著溝槽成長.....	160
圖 6-1	欲瞭解鑽石成核機制所設計之實驗流程圖.....	168
圖 6-2	SiO ₂ 圖案製作過程.....	170
圖 6-3	使用 EELS mapping 來分析圓錐物尺寸對 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之影響。(a)較小尺寸圓錐物的 zero loss image, (b)較大尺寸圓錐物的 zero loss image, (c) carbon map of (a), (d) carbon map of (b), (e) silicon map of (a), and (f) silicon map of (b).....	175
圖 6-4	(a)和(b)分別為原始 patterned 試片有 tilt 角度和 cross-section 的 SEM 影像，(c)為 patterned 試片經碳氫電漿加熱後有 tilt 角度的 SEM 影像，(d)為(c)中 Region 1 的放大圖，(e)試片經 過碳氫加熱階段和負偏壓 2 min 後的 SEM 影像和(f)為(e)中 Region 2 的放大圖.....	178
圖 6-5	(a)為試片經偏壓 20 s 後界面區域的 cross-section bright-field TEM 影像，附在圖 6-5 (a)裏的是電子束對圖 6-5 (a)沿著 Si[011] zone-axis 的電子繞射圖，(b)為突出物和 Si 基材界面 區域的 HRTEM 影像，附在圖 6-5 (a)裏的 FFT 圖是擷取圖 6-5 (a)裏的 Region 3 而得.....	180
圖 6-6	(a)、(b)、(c)和(d)分別為試片經偏壓 1、2、3 和 4 min 後的 tilt SEM 影像.....	182
圖 6-7	(a)、(b)、(c)和(d)分別為試片經偏壓 1、2、3 和 4 min 後的 cross-section 的 SEM 影像.....	183
圖 6-8	(a)、(b)、(c)和(d)分別為試片經偏壓 1、2、3 和 4 min 後的 Raman 光譜圖.....	185

圖 6-9	(a)為 cross-section 的 bright-field TEM 影像，為試片經偏壓 4 min 後的界面情形，(b)以 Si [011] 軸向的繞射圖，(c)為(a)的放大圖和(d)為(c)的 dark-field 影像.....	189
圖 6-10	使用 EELS mapping 來分析樹狀物的 Si cone、SiC 和 diamond 和分佈之情形.....	190
圖 6-11	使用 3D 圖來輔助說明在 BEN 時鑽石的成核機制。(a)原 Si 基材，(b)基材經碳氫電漿加熱後，(c)-(f)基材經加熱完後，加 BEN 的過程中，生成物和鑽石的變化情形.....	197



第一章



1.1 前言

鑽石，由於它的稀有和燦爛光采，因此被世人視為珍貴的寶石，自古以來多少皇室貴族以它作為權力和財富的象徵，多少才子佳人以它為忠貞和堅定的代表，但是鑽石的運用絕不僅止於如此，由於其具有多項優異的物理和化學特性，說它在所有材料裡具有“王者風範”的特色一點都不為過。事實上在工業界裡，鑽石的應用潛力極大，甚至有取代半導體業矽基材的可能，最近由毛河光 院士和顏志學 博士等人率領的團隊突破技術瓶頸使用微波電漿系統(MPCVD)在較高壓的條件下快速成長高品質鑽石在鑽石基材上[1,2]，讓世人為之震驚，離宋健民 博士常說的鑽石世紀，又向前跨進一大步。而鑽石究竟有何能耐呢？在瞭解它的一些基本特性後相信就能明白它的迷人處，因此本

章首先會在 1.2 節介紹鑽石的一些特性，包含結構、性質和應用潛力等。

目前鑽石在機械工業的硬化耐磨耗這方面的研究和應用已經成熟，但在最有商機的半導體業卻面臨許多瓶頸，其中以在異質基材上沉積磊晶鑽石膜為首要難題，推測原因為對鑽石成核機制尚不清楚，因此本章將在 1.3 節描述這些瓶頸和原因。

矽晶圓廣為應用在電子元件上且容易取得，所以近數十年來，鑽石沉積在矽基材上的相關研究相當廣泛，顯然已成為一門顯學，尤其自 1991 年 Yugo 等人[3]首先提出以偏壓輔助成核法(bias-enhanced nucleation; BEN)後，BEN 法便成為鑽石在異質基材成核的主流技術，但對於 BEN 時的鑽石成核機制尚不清楚，研判是因 BEN 過程本身並非穩定所致，將會在本章 1.4 節討論。

本論文即是使用 BEN 的方法來輔助鑽石成核，主要特色是設法改善 BEN 過程中微波電漿和輝光放電(glow discharge)的分佈，進而可沉積均勻分佈的鑽石膜在矽基材上，最後得到較客觀的鑽石成核機制，在本章最後的 1.5 節將會描述整部論文的研究主軸和大綱。

1.2 鑽石的特性

物質的性質都直接與其內部的結構與鍵結有關係，因此在本節首先將介紹鑽石的鍵結和晶體結構，接著描述鑽石的性質和應用領域。

1.2.1 鑽石的鍵結和結構

鑽石的化學組成為碳，碳原子外面有四個價電子可以化合，這些價電子可以以 sp^3 、 sp^2 和 sp^1 等三種混成軌道存在，而產生不同的結構。鑽石即為碳原子以 sp^3 共價鍵結形成緊密堆積的晶體結構，其中以面心立方的結構較常見，如圖 1-1 所示[4]，鍵結力極強，鍵結能約為 711 KJ/mol，鍵結長度為 1.54 Å，晶格常數為 3.56 Å，密度為 3.5g/cm³，熔點大約 4000 °C。除了立方結構外，鑽石也存在有六方晶結構，二種結構都具有相同的最密堆積面 {111}，只是堆疊順序不一樣，立方鑽石結構的堆疊週期為 ABCABC... (圖 1-2 (a))，六方鑽石結構為 ABABAB...(圖 1-2 (b)) [5]，這樣堆疊順序的差異，讓立方鑽石結構具有較低的能量，較為穩定，因此在自然界和一般人工合成的鑽石中，六方晶結構相當稀少，大部分都為立方晶結構。

同為碳的同素異形體“石墨”是以 sp^2 軌域混成鍵結之碳結晶構造，其結構如圖 1-3 所示[5]，最緊密堆積平面是由六個碳原子的群組環所構成且層跟層間鍵結是以凡得瓦鍵結合，而堆疊順序則是以 ABABAB 的順序來堆疊。

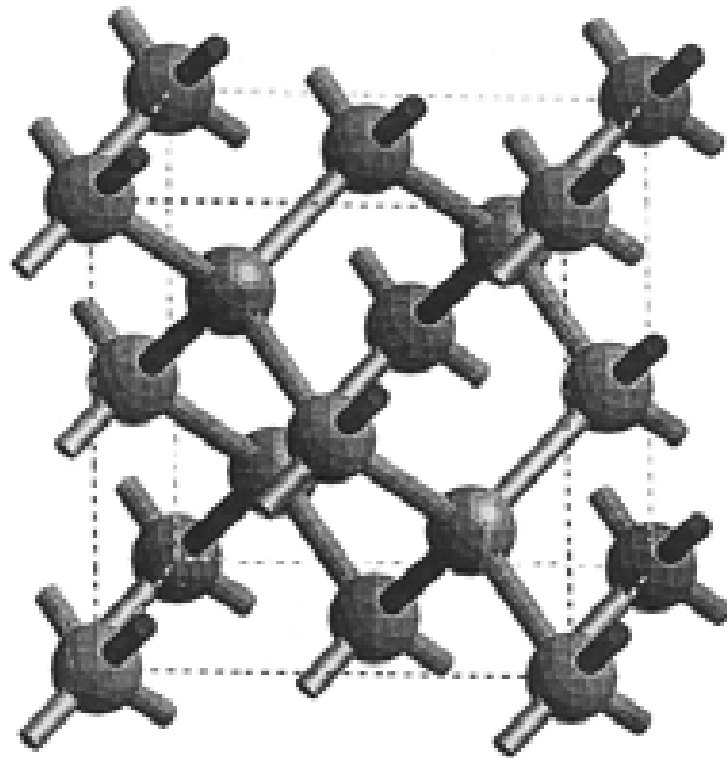


圖 1-1 面心立方晶體鑽石結構[4]。

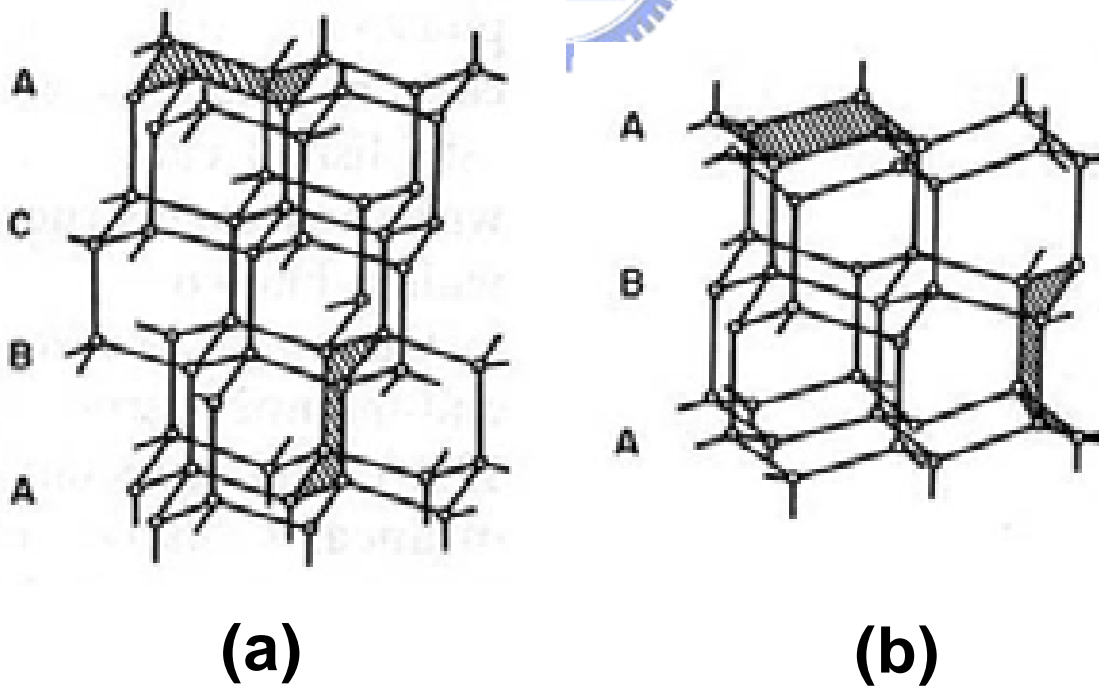


圖 1-2 (a) 立方晶鑽石原子結構。(b) 六方晶鑽石原子結構[5]。

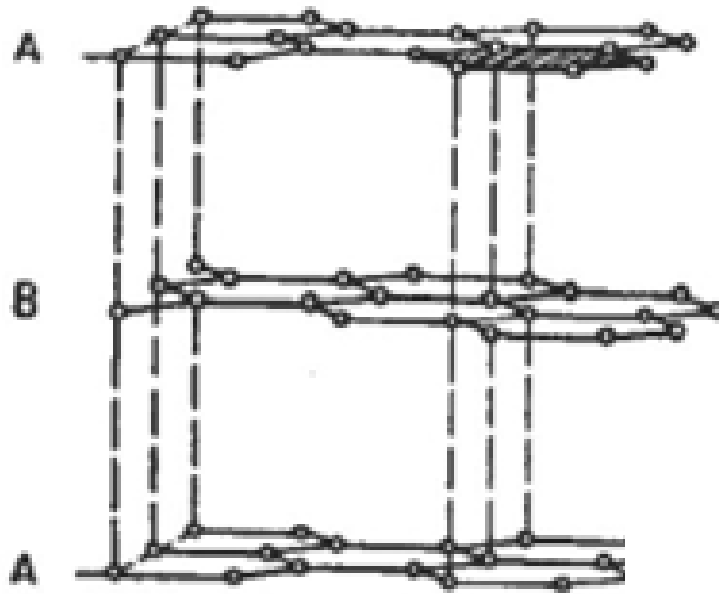


圖 1-3 石墨的原子結構，每層是由六個碳原子的群組環所構成[5]。



1.2.2 鑽石的性質及應用潛力

鑽石的優異結構使得鑽石具有許多獨一無二的性質，因此在工業的應用具有相當大的潛力，以下將介紹鑽石的性質及應用：

(一) 鑽石的性質

鑽石除了眾所皆知擁有最高的硬度(Vickers hardness $H_v=50\sim104$ GPa)外，尚包含許多優秀的性質，包含極佳的耐磨性、高材料強度和剛性、很好的潤滑性(在空氣中之磨擦係數為 0.035-0.15)、高導熱係數(2100-2200W/m·K)、耐高溫、極佳的絕緣性(電阻係數(10^{12} - 10^{16} Ω-cm)、高聲波傳遞速度、高抗酸鹼能力和對輻射線的抵抗力、具有

極佳的紫外光至紅外光波段之穿透性。具有高能隙(5.45 eV)、很高介電強度(10^6 V/cm)、很高的電子遷移率(1350-2200 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)與電洞遷移率(480-1600 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)、擁有非常高的崩潰電場、極佳的高頻反應特性等，由以上這些優異的性質[5,6]，可知鑽石在工業(特別是半導體工業)之應用具有很大潛力，將於隨後描述之。

(二) 鑽石的應用潛力

1. 切削、耐磨耗、研磨器材、耐酸鹼腐蝕及防止擴散的保護層：

鑽石硬度高、耐磨耗和抗腐蝕，因此可以應用於：手術刀、工業用切割刀具、鑽石砂紙、電路板或鑽油井用鑽頭、軸承與閥的耐磨層、硬碟機碟片與讀寫頭的耐磨層且可以作為盛裝危險化學藥劑的容器的保護層或防止鈉離子擴散與晶舟的保護層。

2. 聲學產品：

鑽石具有很高的材料剛性，質輕且聲音傳播的速率高，高頻震動的特性優於一般材料，因此可用於強化音響揚聲器的振動板(diaphragm)，使之振動頻率可高達 35KHz 並且不會因振動而變形。日本 Sony 已推出此類高傳真揚聲器的產品。

2. 散熱元件：

鑽石具有很高的導熱係數與電阻值，因此可作為電路元件或電路板上的散熱元件或散熱板。

3. 光學應用：

鑽石的能隙為間接型，很難作為發光元件，但若是設計的好，可發出極短波長的紫外光與藍光。且鑽石具有極佳的散熱可避免熱所造成的核心損傷，所以是雷射光的最佳光源。其他如在分析儀器上可作為高穿透率的鑽石鏡片、在軍事運用上可作雷達罩，在醫學上可作高頻脈衝雷射源等。

4. 電子元件：

從經濟效益的觀點來看，相較於矽的廉價和易於加工的優勢，在一般半導體元件領域上使用鑽石這種材料並沒有太多的商業利益，但在高溫和高功率電子元件的應用，鑽石將不可或缺，表 1-1 為鑽石和一般常用之半導體材料(矽、 β -碳化矽和砷化鎵)的物理性質之比較 [7-9]，以下將介紹鑽石在這方面應用的優勢。

A. 高溫電子元件：

一般電子元件之操作溫度是受到能隙大小所限制，要在高溫下操作，則必須使用具有較大能隙之半導體材料，從表 1-1 可知鑽石的能隙為 5.5eV，遠較矽的 1.1 eV、 β -碳化矽的 2.3 eV 和砷化鎵的 1.43 eV 為大，所以特別適用於高溫的電子元件上面。一般使用矽材料之電子元件只能在低於 300°C 下使用 [10]。1987 年 Geis 等人以鑽石膜作成的場效電晶體，其工作溫度可至 510°C [11]。1990 年 Gildenblat 等人以多晶鑽石膜製成的蕭基二極體，工作溫度可達 580°C [12]，在這溫度下其

他的材料早已經破壞殆盡。且由於鑽石經摻雜雜質後的活化能很高，所以當溫度升高時，電子和電洞的數目都會大幅增加，因此在高溫下，鑽石所製成的元件反而有較佳的工作效率。另外在太空中使用時也可以對於紫外線造成的傷害有所抵抗，故可以用於惡劣環境下。

B. 高頻率及高功率元件：

鑽石具有很高的崩潰電壓、電子飽和速度、電洞移動率和可處理較高的能量，因此很適合應用在高頻率(300 GHz)、高功率(超過 100 watts)的元件製作，尤其是衛星或長距離通訊雷達之功率放大器(power amplifier)。




表 1-1 裡的 Keyes 指數為評估半導體材料應用在製作受散熱限制功能之元件上的經濟價值；Johnson 指數即代表半導體材料應用在高頻率功率放大器的經濟價值，鑽石在這二種指數都是最高的，代表鑽石不僅在發展高密度積體電路工業及超級電腦所必須的材料(材料散熱要好)且在高頻率功率放大器的經濟價值很高。鑽石的優異性質，使其可應用的領域包羅萬象，以上所描述，可能尚有遺漏之處，更詳細的資料如圖 1-3 所示[13]，此外如欲瞭解鑽石的運用是源自於鑽石的哪種性質，可參考表 1-2[5]。

表 1-1 鑽石、矽、 β -碳化矽和砷化鎵的物理性質之比較[7-9]。

特性	鑽石	矽	β -SiC	砷化鎵
能隙(eV)	5.45	1.1	2.3	1.43
電洞移動率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	1800	600	40	400
電子移動率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	2000	1500	1000	8500
崩潰電壓(V/cm)	1×10^7	5×10^6	4×10^6	6×10^6
電子飽和速度(cm/sec)	2.7×10^7	1.0×10^7	2.5×10^7	2.0×10^7
工作函數(eV)	4.8	4.8	4.8	4.7
電阻($\Omega\text{-cm}$)	10^{16}	10^3	150	10^9
介電常數	5.7	11	9.7	12.5
熱膨脹係數(K^{-1})	1.1×10^{-6}	2.6×10^{-6}	4.7×10^{-6}	5.9×10^{-6}
熱傳導係數($\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$)	20.0	1.5	4.9	0.46
硬度(kgf/mm^2)	10^4	10^3	3.5×10^3	0.6×10^3
折射率	2.42	3.5	2.65	3.4
Keyes 指數	32.2	1.0	6.5	0.6
Johnson 指數	8200	1	1100	8

表 1-2 鑽石運用與鑽石性質的關聯[5]

Application areas	Application examples	Physical properties of diamond utilized in the applications
Grinding/cutting tools	inserts 、 twist drills 、 whetstones 、 industrial knives 、 circuit board drills 、 oil drilling tools 、 slitter blades 、 surgical scalpels 、 saws	great hardness 、 great wear resistance 、 high strength and rigidity 、 good lubricating properties 、 general chemical inertness
Wear parts	bearing 、 jet nozzle coatings 、 engine parts 、 mechanical implants 、 ball bearings 、 drawing dies 、 textiles machinery	great hardness 、 great wear resistance 、 high strength and rigidity 、 good lubricating properties 、 general chemical inertness
Acoustical coatings	speaker diaphragms	high sound propagation speed 、 high stiffness 、 low weight
Diffusion/corrosion protection	reaction vessels 、 ion barriers 、 crucibles	general chemical inertness 、 high strength
Optical coating	fiber optics 、 anti reflection 、 X-ray windows	transparency from UV 、 through visible into IR 、 good radiation resistance
Photonic devices	radiation detectors 、 switches	large bandgap
Thermal management	heat sink diodes 、 heat sink PC boards 、 thermal printers 、 target heat sinks	high thermal conductivity 、 high electrical resistivity
Semiconductor devices	high power transistors 、 high power microwave 、 photovoltaic elements 、 resistors 、 capacitors 、 field effect transistors 、 UV sensors 、 integrated circuits	high dielectric strength 、 high thermal conductivity 、 good temperature resistance 、 high power capacity 、 good high frequency performance 、 low saturation resistance

1.3 在異質基材上成長鑽石之情形

鑽石許多獨一無二的特性使其應用範圍相當廣泛，尤其在高溫和高頻的電子元件應用的經濟價值是其他材料所無法匹敵的，但實際上合成鑽石發展至今，目前應用於機械工業的硬化耐磨耗這方面已經相當成熟，因為只需要長成多晶鑽石膜或類鑽碳膜即可滿足要求，但是應用於半導體領域，通常鑽石品質要求較嚴格，至今仍然有一些難題尚待克服，其中最為關鍵的問題是如何在異質基材上成長單晶或磊晶鑽石膜。

由於鑽石的高表面能(5.3(111)-9.2(100) J/cm²) [5]，會使得鑽石在異質基材上成長非常困難等，因此成核密度都相當低且大部分都會形成多晶形式之鑽石薄膜，但自1991年Yugo等人[3]首先提出偏壓輔助成核(BEN)法後，它不但增進鑽石在鏡拋的Si基材的成核密度且可提供異質磊晶的成核位置，因此提升了在異質基材成長磊晶鑽石膜的機會，所以後續的研究大部分都延用此技術。在異質基材成長鑽石膜時，一開始期能先生成高優選方向鑽石膜(high-orientated diamond, HOD)，然後在成長時藉由低角度晶界晶粒間的合併形成使晶粒變大，最後希望能得到單晶鑽石膜。異質基材的選用無非就是盡量和鑽石有接近的材料特性(晶格常數、結構和熱膨脹係數等)，目前文獻報導已有很多異質基材使用BEN技術而得到磊晶鑽石膜成長，表1-3即列出這些較有機會沉積磊晶鑽石的基材材料和鑽石特性之比較[5,14]，以下將簡單介紹各種基材材料用於成長鑽石薄膜之情形。

與鑽石有相近晶格間距的材料，如鐵、鈷、鎳、銅等都曾被選用為成長鑽石膜之基材，但是結果顯示，雖然這幾種基材和鑽石有相近的晶

格間距，但因熱膨脹係數和鑽石相差過大，因此鑽石的附著性並不好且缺陷多，導致無法應用於電子元件上[14]；六方晶系材料基材與鑽石之磊晶關係，是以基板之(0001)面平行鑽石之(111)面，而鑽石 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向可能與基板之 $[1\bar{1}00]$ 或 $[11\bar{2}0]$ 方向平行。BeO 基材雖可成長HOD，但是BeO 具有毒性，所以並不適合作為基材材料[15]。 α -Al₂O₃ 基板沉積鑽石雖可得HOD，但並沒有得到連續性之鑽石膜，此外，鑽石不易於sapphire 基板上成核且附著性不佳也是一個嚴重問題[16,17]。使用 GaN 作為基板，以MPCVD配合三段式沉積(碳化、BEN、成長)條件可得到HOD，但也沒有成長連續膜，且磊晶指向性並非極佳[18]；cBN、 β -SiC、Si、Ir和Pt與鑽石都具有相同的晶體結構(Fd3m)，經實驗證實都可沉積極佳的HOD[19-24]。氮化硼(cBN)雖和鑽石有許多相近特性，包括晶格常數、表面能和熱膨脹係數，因此可長出高品質之HOD，但是單晶之氮化硼卻不比單晶鑽石好長，基於成本考量，並不適合應用在電子元件上。SiC雖可藉由有機金屬化學氣相沉積法(MOCVD)得到磊晶膜，但提昇了製程複雜性與成本。最近以銱(Ir)和鉑(Pt)為buffer layer來成長鑽石可得到misorientations 只有1度左右的HOD，但也因考量成本問題，因此並不能實際應用。

矽(Silicon)由於價格便宜且容易取得，早已成為目前電子元件上應用最多的材料，因此在比較上述各種基材材料沉積鑽石的情形後，可知用 Si 基材來沉積磊晶鑽石薄膜是較可行的，其他材料的大面積單晶基板不易取得且價格昂貴。故鑽石沉積在矽基材的相關主題，在近數十年來，其實早已經廣泛的被研究。雖然矽和鑽石有相同的晶體結構(F3dm)和共價鍵結(sp³)，但晶格常數之差異卻造成和鑽石的 lattice misfit 高達 52%左右，造成鑽石在矽基材沉積非常不易。且表面自由

能也相差將近 $4 \text{ (J}\cdot\text{m}^{-2})$ 左右，因此鑽石沉積在矽基材一開始都呈現 3D island 的成長，會造成成膜時的品質並不好，雖然高品質磊晶鑽石的獲得通常是經長時間的成長才能得到，但還是有其限制。因此如果能瞭解並控制這些 3D island 的鑽石核種，包括形狀、大小和能磊晶在基材時，那對於推進在矽基材上成長高品質磊晶鑽石膜會如虎添翼，因此數十年來的研究報告中，無不專注於偏壓時(BEN)鑽石在矽基材的成核機制，藉此控制鑽石成核情況，進而改善鑽石在矽基材上磊晶的成核限制。不幸的是，除鑽石核種微小不易觀測分析外，最重要的問題是 BEN 的過程並不是穩定的，造成鑽石不是均勻分佈的成核。目前在 Si 基材上和上述提及異質基材上沉積的 HOD，一般都只侷限於某區域，因此對瞭解鑽石成核的機制非常困難。由此可知，欲要對鑽石的成核機制有更深入的認知，有必要先瞭解 BEN 法的特性，因此於下一節將對 BEN 做簡單探討。



表 1-3 較有機會沉積磊晶鑽石的基材材料和鑽石特性之比較[5,14]

基材種類	結構	晶格常數 (nm)	晶格失配 (%)	熱膨脹係數 (ppm°C)	表面能(111) plane (Jm ⁻²)
Diamond	Fd3m	0.356	0	0.8	5.30
cBN	Fd3m	0.361	1.3	0.59	-
Si		0.542	52.2	7.6	1.46
β-SiC		0.435	22	4.63	-
Ir		0.384	7.7	6.4	-
Pt		0.392	9.9	8.8	-
Cu	Fcc	0.361	1.4	17	1.79
Ni		0.352	1.2	13.3	2.38
Co (T>693 K)		0.355	0.3	12.5	2.55
Fe (T>1183K)		0.364	2.2	14.6	2.94
BeO	Hexagonal	a=0.270	-	8.0	-
α-Al₂O₃		c=0.438	-	-	-
		a=0.475	-	5.5	-
GaN		c=1.297	-	8.0	-
		a=0.319	-	5.59	-
		c=0.438	-	-	-

1.4 偏壓輔助成核法(BEN)的特性和存在問題

上一節已經得知基於成本考量和材料特性，使用矽基材來沉積鑽石是比較可行的，且由研究顯示，使用偏壓輔助成核(BEN)來輔助鑽石成核是比較有機會得到高品質的磊晶鑽石，因此在 BEN 時的成核機制也就特別受到注意，不幸的是 BEN 過程並不穩定，很多研究[25-29]指出 BEN 的過程是由微波電漿和輝光放電(二次電漿)疊置而成，Stöckel 等人也[29]描述輝光放電是隨時間和空間變化的，會隨著鑽石核種的形成，從試片外圍而向中心移動，因為如此，均勻的鑽石膜很難從 BEN 的方法得到。

雖然鑽石成核的機制已經被許多人探討，不過截至目前為止，尚無人能對鑽石的成核機制提出正確且合理的解釋。因為鑽石成核的密度、尺寸、形狀和介面[30]會隨著空間上的分佈而不同，且 BEN 的過程會隨著時間和甲烷濃度而改變，因此要瞭解鑽石成核的機制才如此不易。更詳細的情形將於 2.7 節介紹。

1.5 論文概要

以上所述包含對鑽石結構、性質和應用潛力做簡單介紹，同時也對一些異質材料沉積鑽石的情形作說明，比較後得知以矽材來沉積高品質磊晶鑽石膜是極具潛力且也是最有經濟價值的。而這個潛力是架構在需對鑽石在矽基材的成核機制必須相當的瞭解，但因 BEN 本身的不穩定，造成瞭解實際鑽石在矽基材的成核機制，並不容易，目前各家自有一套理論。

本文旨在幫助瞭解鑽石的成核機制，一開始先設法改善 BEN 過程中輝光放電(二次電漿)的分佈問題，進而能在 Si 基材上成長均勻的鑽石膜。隨後利用這個方法執行鑽石成核階段的研究，整部論文概要大致可描述如下：在第二章中對人工鑽石相關文獻作一簡單回顧，其重點為在負偏壓條件下，鑽石膜成核理論相關文獻之探討。第三章介紹利用自行設計的上電極來改善 BEN 過程中輝光放電(二次電漿)的不穩定，進而能沉積均勻分佈的鑽石膜，並探討不同成長條件對鑽石形貌和品質的影響。第四章則對純粹只有經 BEN 成核完的情形進行研究，探討不同製程條件對鑽石核種的影響。另外在短時間的 BEN 後，發現有大量具方向性且磊晶的單晶的奈米鑽石，將在第五章對此奈米單晶鑽石進行探討。第六章將結合第四章和第五章的結果對鑽石的整個成核機制進行探討。最後在第七章作總結並探討未來之展望。

參考文獻

1. C. S. Yan, Y. Chen, S. S. Ho, H. K. Mao, and R. Hemley, “Large single crystal CVD diamonds at rapid growth rates”, The 10th International Conference on New Diamond Science and Technology. Tsukuba, Japan, on May 12
2. C. S. Yan, S. S. Ho, H. Y. Shu, H. K. Mao, and R. Hemley, “Very Large Diamonds Produced Very Fast”, The 2005 Annual Meeting (Cincinnati, OH).
3. S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, and T. Muto, “Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1036 (1991).
4. S. T. Lee, Z. Lin, and X. Jiang, “CVD diamond films: nucleation and growth”, *Mater. Sci. Eng. R.* **25**, 123 (1999).
5. H. Liu, and D. S. Dandy, “Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages”, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A., 1995.
6. H. O. Pierson, “Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes”, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1993.
7. 陳培麗, 「鑽石及類鑽薄膜簡介」, 科儀新知, 第 2 期, 82-91 頁, 民國 80 年 10 月。
8. Emerging Technologies no.25, “Diamond Films Evaluating the

Technology and Opportunities”, published by Technical Insights, Inc., Englewood/Fort Lee, NJ.

9. Michael Shur, “Physics of Semiconductor Devices”, Prentice-Hall, 1990.
10. J. Beason and R. B. Patterson, III, Proceedings of the 1981 Houston Conference on High-Temperature Electronics And Instrumentation (IEEE), New York, p.101, 1981
11. M. W. Geis, D. D. Rathman, D. J. Eerlish, R. A. Murphy, and W. T. Lindly, IEEE Electron Device Lett. **EDL8**, 341 (1987).
12. G. Sh. Gildenblat, S. A. Grot, C. W. Hatfield, A. R. Badzian, and T. Badzian, IEEE Electron Device Lett. **EDL11**, 371 (1990).
13. 宋健民, 「鑽石合成」, 民國 89 年 7 月。
14. J. C. Arnault, “Highly oriented diamond films on heterosubstrates: Current state of the art and remaining challenges”, *Surface Review and Letters*. **10**, 127 (2003).
15. A. Argoitia, J. C. Angus, L. Wang, X. I. Ning, and P. Pirouz, “Diamond grown on single-crystal beryllium oxide”, *J. Appl. Phys.* **73**, 4305 (1993).
16. M. Yoshimoto, K. Yoshida, H. Maruta, Y. Hishitani, H. Koinuma, S. Nishio, M. Kakihana, and T. Tachibana, “Epitaxial diamond growth on sapphire in an oxidizing environment”, *Nature*. **399**, 340 (1999).
17. D. R. Gilbert, and R. K. Singh, *Proc. Mater. Res. Soc.* **423**, 371

(1996).

18. M. Oba, and T. Sugino, “Oriented growth of diamond on (0001) surface of hexagonal GaN”, *Diam. Relat. Mater.* **10**, 1343 (2001).
19. S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka, and K. Suzuki, “Epitaxial growth of diamond thin films on cubic boron nitride {111} surfaces by dc plasma chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 563 (1990).
20. B. R. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter, W. Zhu, Y. C. Wang, F. Davis, and J. T. Glass, “Epitaxial nucleation of diamond on β – SiC via bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition”, *Diamond Relat Mater.* **2**, 142 (1993).
21. X. Jiang, C. P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, and H. J. Füsser, “Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3438 (1993).
22. B. A. Fox, B. R. Stoner, D. M. Malta, and P. J. Ellis, “Epitaxial nucleation, growth and characterization of highly oriented, (100)-textured diamond films on silicon”, *Diamond Relat Mater.* **3**, 382 (1994).
23. M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, T. Bauer, and B. Stritzker, “Heteroepitaxial Diamond Films on Silicon Substrates and on Iridium Layers: Analogies and Differences in Nucleation and Growth”, *New Diamond and Frontier Carbon Technology.* **11**, 189 (2001).
24. T. Tachibana, Y. Yokota, K. Hayashi, and K. Kobashi, “Growth of

- {111}-oriented diamond on Pt/Ir/Pt substrate deposited on sapphire”, *Diam. Relat. Mater.* **10**, 1633 (2001).
25. I.-H. Choi, S. Barrat and E. Bauer-Grosse, “Quantitative characterization of the true epitaxial ration in the first stage of the MPCVD diamond synthesis”, *Diamond Relat. Mater.* **12**, 361 (2003).
26. S. Barrat, S. Saada, I. Dieguez, and E. Bauer-Grosse, “Diamond deposition by chemical vapor deposition process: Study of the bias enhanced nucleation step”, *J. Appl. Phys.* **84**, 1870 (1998).
27. M. Schreck, T. Baur, and B. Stritzker, “Optical characterization of the cathode plasma sheath during the biasing step for diamond nucleation on silicon”, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 553 (1995).
28. W. Kulisch, L. Achermann, and B. Sobisch, “On the Mechanisms of Bias Enhanced Nucleation of Diamond”, *phys. status solid.* **A154**, 155 (1996).
29. R. Stöckel, K. Janischowsky, S. Rohmfeld, J. Ristein, M. Hundhausen, and L. Ley, “Diamond growth during bias pre-treatment in the microwave CVD of diamond”, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 321 (1996).
30. C. J. Chen, L. Chang, T. S. Lin, and F. R. Chen, “Microstructural evolution of diamond/Si (100) interfaces with pretreatments in chemical vapor deposition”, *J. Mater. Res.* **10**, 3041 (1995).

第二章

文獻回顧



2.1 前言

早在紀元前 300 年鑽石就已被視為寶石而被交易，但它成為寶石之王，超越金及珍珠，卻是在文藝復興之後，當時有人提出用鉛煉金的想法(現已實現)，卻無人知道鑽石的成分為何。在 1673 年英國物理學家 Boyle 首先發現鑽石可以在空氣中燃燒。1772 年法國化學家 Lavoisier 證明鑽石燃燒時所釋放出的氣體為二氧化碳，因此間接證明鑽石的成分是碳。1796 年英國化學家 Tennant 把鑽石放在純氧中燃燒，他證明燃燒所產生的二氧化碳中的碳含量與原來鑽石的重量相等。從此鑽石的成份是碳已不容置疑。但是由碳組合成的薄膜不僅只有鑽石薄膜而已，在第一章所提到的鑽石薄膜只是其中一種，因此在本章的一開始(2.2 節)有必要對碳膜的種類作一下區分，並從碳相圖瞭解碳的

相變化。從碳相圖裏也可推斷人工合成鑽石的歷史沿革，將於 2.3 節作簡單描述。接著在 2.4 節將介紹 CVD 鑽石的成核與成長理論。因鑽石與異質基材的晶格常數與表面能的差異，造成鑽石在異質基材的成核密度相當低，因此將在 2.5 節介紹幾種增加鑽石成核密度的方法，其中以偏壓輔助成核法(BEN)為目前主流技術。因本論文為使用 MPCVD 系統來研究在直流負偏壓時，鑽石在 Si 基材的成核機制，為了讓結果可信度增加，因此對於加熱階段後(負偏壓前)Si 基材的表面情況也需瞭解，所以本章會先在 2.6 節，回顧不同氣氛下(氫和碳氫)電漿對 Si 基材表面的影響，隨後於 2.7 節回顧直流負偏壓輔助鑽石成核在 Si 基材上的一些文獻探討。最後在 2.8 節，提出本論文的研究動機。



2.2 碳膜的分類與碳的相變化

2.2.1 碳膜的分類

有含碳的薄膜都統稱為碳膜，因為碳原子能以 sp^3 、 sp^2 和 sp^1 等三種混成軌域存在；以 sp^3 鍵結之碳結晶為高絕緣之鑽石，以 sp^2 鍵結之碳結晶構造即為具有導電性之石墨，以 sp^1 鍵結之碳為絕緣性之類高分子材料。依照碳膜之化學鍵結和含碳量，含碳的薄膜可區分如下幾類[1-4]:

(1) 鑽石膜 (diamond films):

膜中百分之百都是 sp^3 鍵結的結晶性碳原子或以 sp^3 鍵結的結晶碳原子含量超過 99 %，同時含 1 % 以內的氫原子，稱之為鑽石膜。鑽石膜中含氫原子是由於鑽石膜使用高濃度之氫電漿合成所致。

(2) 類鑽石膜(diamond-like films):

膜中同時有 sp^2 及 sp^3 鍵結之碳原子並含有大約 50 % 的氫原子，並且 sp^3 / sp^2 鍵結含量比超過 1，且其晶體結構具有包括單晶、多晶及非晶質狀態時，稱之為類鑽石薄膜。

(3) 類石墨膜(graphite-like films):

膜中同時有 sp^2 及 sp^3 鍵結之碳原子並含有 50 % 的氫原子，並且 sp^3 / sp^2 鍵結含量比低於 1，且其晶體結構為非晶質狀態，則稱之為類石墨

薄膜。

(4) 類高分子膜(polymer-like films):

碳膜中含有大量的 sp^1 鍵結同時含有大約 50% 的氫原子，稱之類高分子膜。

2.2.2 碳的相變化

碳原子能以 sp^1 、 sp^2 和 sp^3 等三種鍵結存在，而形成物理和化學特性差異極大的碳、石墨及鑽石。以熱力學的觀點來看，鑽石跟石墨的關係可用如圖 2-1 之相圖[5]來表示，從圖中可以發現有一條黑線，為鑽石和石墨相變化的界線。在界線以下(常溫常壓)，石墨為碳最穩定的相，而在界線以上，必須在高溫($2000^{\circ}\text{C}\sim 4000^{\circ}\text{C}$)高壓(200~400 kbar)的環境下，鑽石才是穩定相，因此可知早期研究鑽石的科學家乃用高溫高壓的方法來合成鑽石。從圖 2-1 之碳相圖上來看大約可分四個區域，包含高溫高壓法、觸媒高溫高壓法、震動波法(shock wave)和低溫低壓的化學氣相沉積法。在下一節將會分別對這些技術發展沿革作介紹。

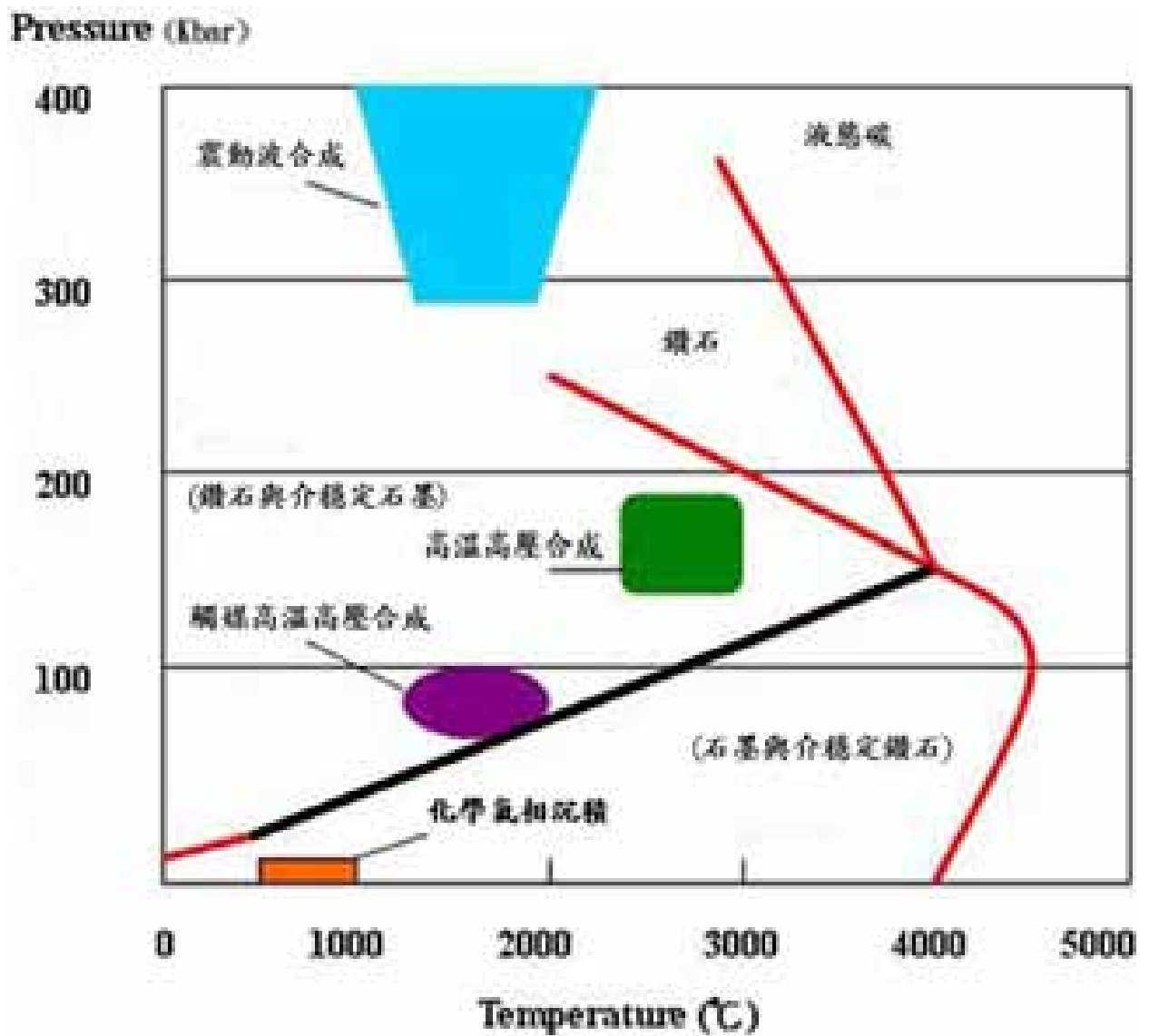


圖 2-1 碳的溫度和壓力相圖。根據人工合成鑽石技術，可以將相圖劃分成四個區域[5]。

2.3 人工合成鑽石簡史

在西元 1772 和 1796 年，法國化學家 Lavoisier 和英國化學家 Tennante 相繼發現鑽石的成分純粹是碳，後來又因為 Bragg 父子使用 X-ray 才發現鑽石和石墨(graphite)的差別僅在原子結構，因此隨後科學家們才懂得以碳源來嘗試合成鑽石，以下將簡單介紹人工合成鑽石沿革。

2.3.1 高溫高壓法(HTHP)

鑽石的密度為 3.52g/cm^3 ，不僅比其他碳要高近二倍外也比石墨的密度(2.25g/cm^3)還高，可知鑽石的密度是所有碳素物質中是最高的，因此形成鑽石需要很高的壓力是可以預知的。由碳相圖也可知鑽石需在高溫高壓二者條件兼備下才為穩定相，因此早期的科學家首先自然想到如何設計一個能產生高溫高壓的的設備去合成鑽石。較著名的是在 1935 年，哈佛大學的 Bridgman 教授發明的壓缸棒管式(piston-cylinder)及無壓缸對頂式(Bridgman Anvils)的高壓設備機構，如圖 2-2 所示[6]。前者壓力小體積大，後者剛好反之。這二種設備機構可快速將壓力提升至 3 萬個大氣壓以上，Bridgman 也因為高壓研究而在 1946 年獲得諾貝爾獎，最後可惜的是因為二次世界大戰的爆發而中斷 Bridgman 的研究，不過後續的研究也是因改良他的設備才能成功合成鑽石。在 1955 年 2 月 15 日奇異公司(GE)首先發佈成功合成鑽石的消息[7]，從此鑽石可以人造，便成為眾人的話題。但是

實際上第一個先合成鑽石的公司應該是瑞典的 ASEA，因在 1952 年，ASEA 早已經使用 Platten 所設計的六面頂(cubic press)合成鑽石，只是當時因此設備結構複雜且實用性不高，因此未對外宣佈。六面頂是把 Bridgman 的單軸對頂壓機改成三軸，如圖 2-3 所示[6]。隨後在 1960 年，奇異公司的 Hall 將 ASEA 的六面頂改成較簡單的油壓驅動，從此以後這種改良的設備和他先前發明的環帶壓機乃成為全世界高壓合成鑽石的標準設備。

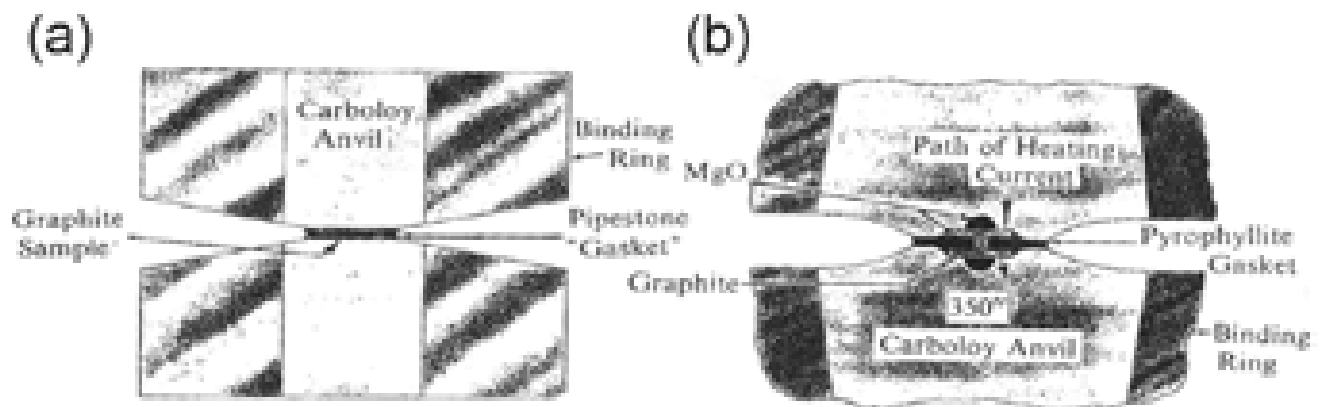


圖 2-2 (a) Bridgman 壓缸棒管式 (piston-cylinder)。 (b)無壓缸對頂式 (Bridgman Anvils) 的高壓機構圖 [6]。

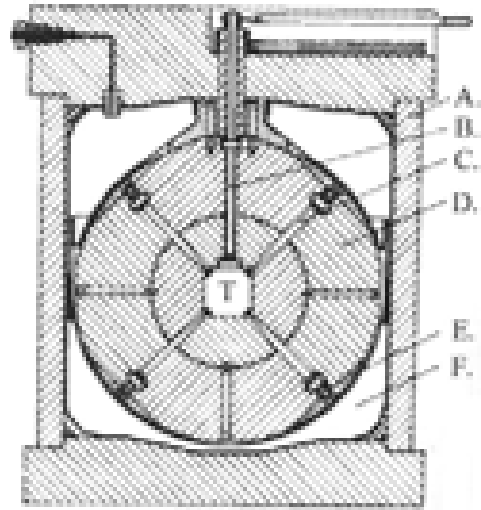
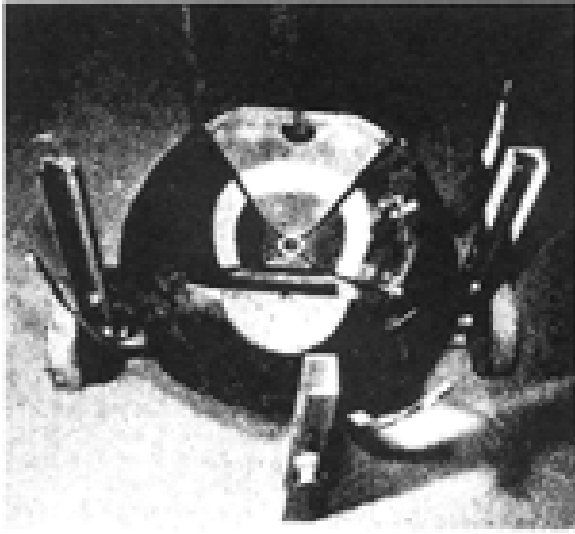
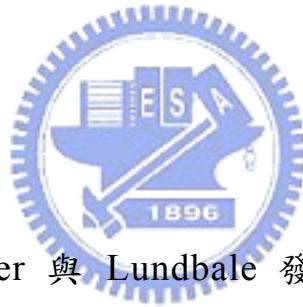


圖 2-3 ASEA 合成鑽石的機構圖[6]。

2.3.2 觸媒高溫高壓法



在 1953 年由 Liander 與 Lundbale 發現合成鑽石時添加溶劑觸媒 (Fe、Co 和 Ni) 可以有效的降低高溫高壓製程的溫度，並提高鑽石品質。前節提及奇異公司能成功合成鑽石，據說也是有參考他們的方法。溶劑觸媒的功用有如催化劑一樣可以降低鑽石合成的活化能，且可以調整石墨的組織，達到碳原子重組的效果。在高溫高壓的環境下，這些觸媒金屬會被融化，它對石墨有相當高的溶解度，但對鑽石的溶解度卻相當低，因此鑽石得以從液相析出。以結構的變化來看，當石墨與觸媒接觸時，石墨會進行再結晶並將其原來的結構滑移成 3R 的層序，隨後會彎摺成椅子狀的立方鑽石結構，如圖 2-4 所示[6]。觸媒催化的能力越好，碳原子溶解於觸媒中的濃度也越高，因此所能一次彎摺的碳原子團便越大，因此鑽石的生長速度也較快。

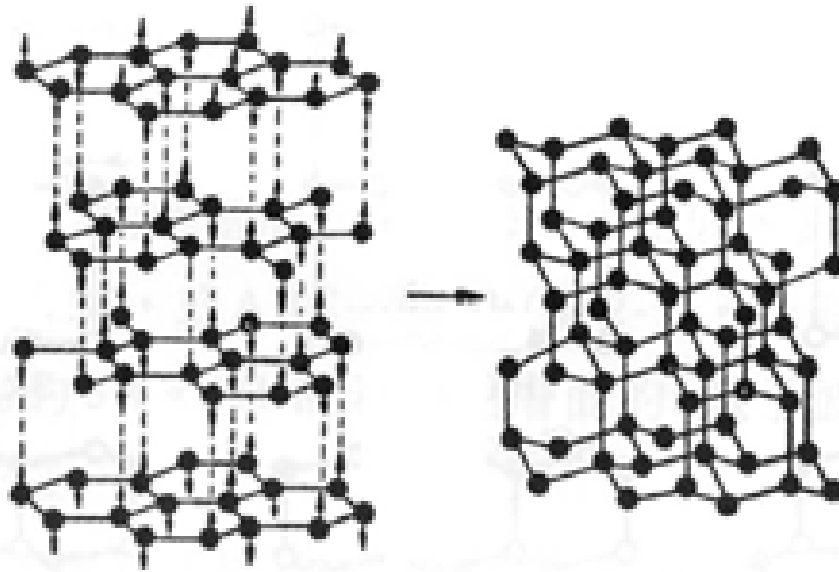


圖 2-4 熔融的金屬觸媒可以把 3R 的菱形石墨彎摺成鑽石，觸媒會吸引一半的碳原子向上，另一半向下移動並與下層對應的碳原子結合形成鑽石鍵[6]。



2.3.3 震波法 (Shock-wave synthesis)

在 1961 年，DeCarli 等人首先成功利用爆炸的震波產生瞬間的高壓來撞擊石墨，使其在瞬間轉化成微米級的鑽石[8]，隨後聯合化學(Allied Chemical) 和杜邦公司(Du Pont)在相關技術持續發展改良並申請相關專利。震波合成法可產生 500 萬 psi 的壓力和超過 1000°C 的高溫，可參考圖 2-1 碳相圖對應之區域。震波合成法之示意圖，如圖 2-5 所示[6]，製造時首先把石墨和銅粉(92 %，1 mm) 均勻混合，然後壓製成約 5 米圓棒，圓棒以一內含真空隔層的鋼管密封。加入銅粉的目的為在反應結束後能迅速吸收熱量並冷卻，避免鑽石又回復成石墨。爆炸前數根鋼管為一批量放在礦坑裏，隨後把炸藥填塞在其週圍。當炸藥由一端點引爆在

瞬間會把壓力由一端推擠到另一端。由於壓力極高，鑽石成核數目非常多，所產生之鑽石微晶尺寸大約只有 1-20 nm 左右。

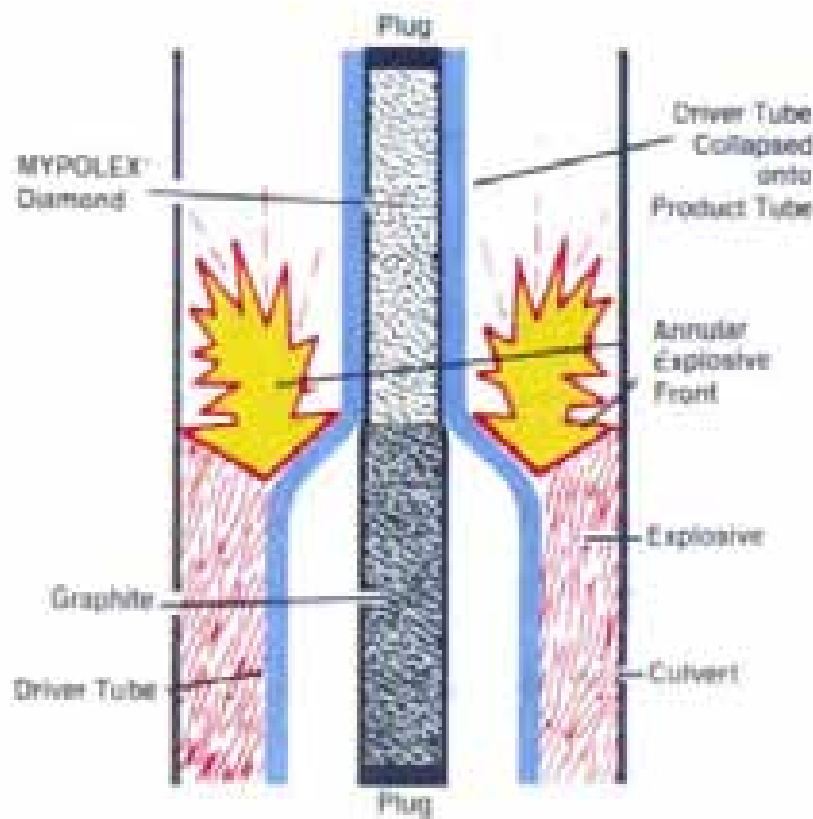


圖 2-5 震波合成的示意圖[6]。

截至目前所提及的技術，包含(觸媒)高溫高壓和震波法等，設備成本極為昂貴且危險性高，雖然都能合成出鑽石，但尺寸都過小，只能應用於機械用途的磨料或散熱元件等，並無法滿足電子元件的鍍膜需求，因此隨後漸漸被適合用於低溫低壓鍍膜製程的化學氣相沉積法所取代，將於下節介紹。

2.3.4 化學氣相沉積法

從碳相圖可知化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition ; CVD)是落在較低溫和低壓的區域，為目前較受歡迎的技術。由於鑽石是由碳原子所組成，所以進行化學反應的反應物就必須含有碳原子。目前用來合成鑽石的化學氣相沉積技術一般都使用甲烷(CH₄)和氫氣(H₂)為反應氣體，圖 2-6 為鑽石化學氣相反應的示意圖[9]。原理是透過加熱或電漿對反應氣體進行裂解，轉換成原子氫及各種具有高反應性的碳氫自由基，隨後經由擴散及對流的方式到達基材表面。這些物質會在基材表面進行一連串吸附(adsorption)、遷移(translation)、脫附(desorption)、表面擴散(surface diffusion)、鍵結(bonding)和蝕刻(etching)等反應[9]，只要這過程控制得宜，便能合成品質不錯的鑽石膜。

化學氣相沉積法最早由任職於聯合碳化物公司的 Eversole 在 1960 年開發出來，其裝置如圖 2-7 所示[10]。他使用高溫爐通入碳氫鍵的氣體(hydrocarbon gas)，以鑽石礫作為基材，使用熱裂解的方式產生活性碳氫物種來進行鑽石合成。另一方面，在 1959 年，當時還在密西根大學念研究所的 Angus 也提出在低壓的環境下能合成出介穩態的鑽石[11]。這二個研究團隊在實驗都顯示是同時把石墨與鑽石鍍到鑽石晶種顆粒上，因為石墨相並不是希望所得到的產物，因此常需中斷製程，在高於 1000°C 及 50 atm 的條件下通入氫氣，或在接近 1 atm 的條件下通入氧氣來清除或氧化所產生的石墨相產物，這樣的製程繁雜困難且效率極低，鑽石膜成長速度低於 0.1 μm/hr [5]。

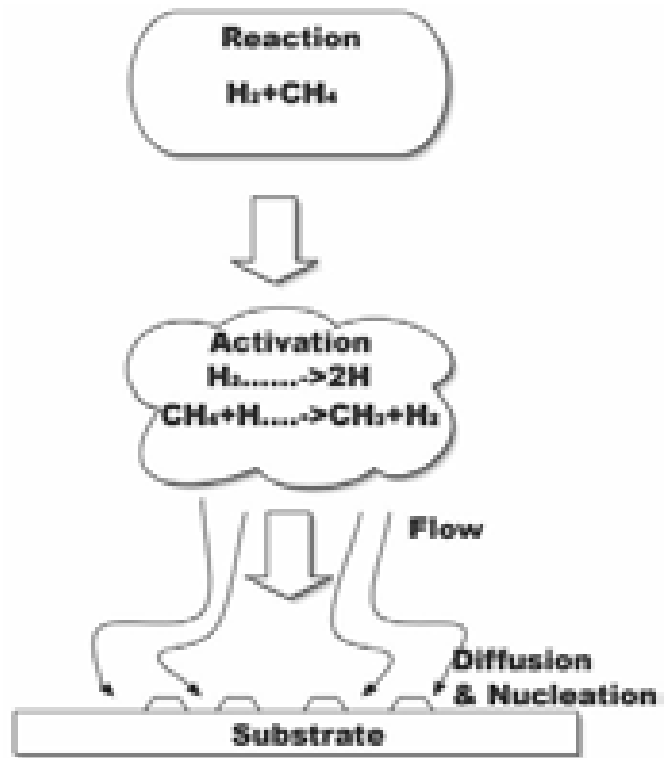


圖 2-6 一般在低壓化學氣相沉積系統中主要反應的示意圖[9]。

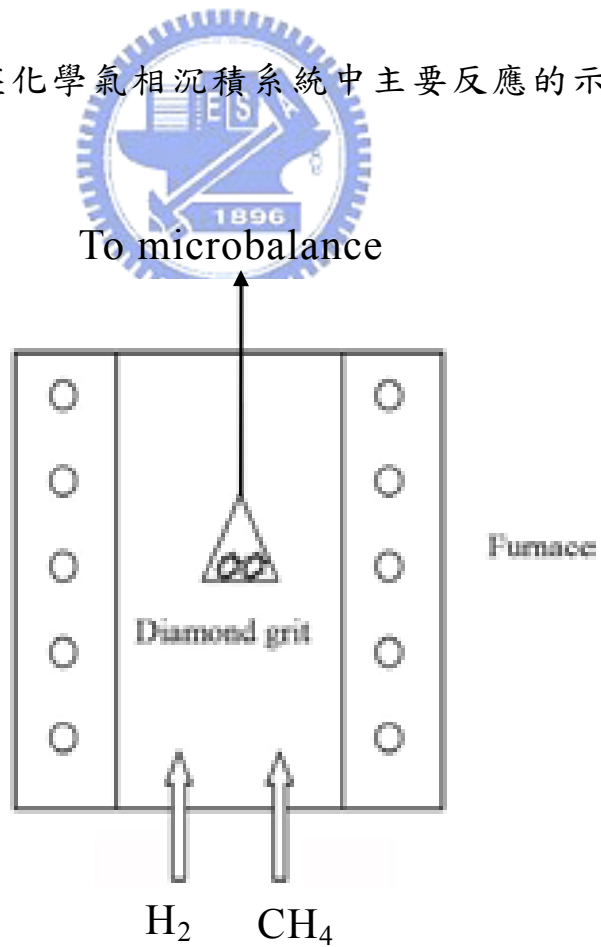


圖 2-7 利用熱裂解法來成長鑽石的裝置示意圖[10]。

在 Angus 的後續的研究發現，電漿中的氫原子會侵蝕石墨，抑制石墨相的生成，且會提高在非鑽石基材上鑽石膜的成核密度與成長速度。隨後前蘇聯科學家發現利用放電或熱燈絲法，很容易可以產生大量的氫原子並且很容易導入鑽石成長的碳氫環境裡，並以此裝置來驗證 Angus 在 70 年代所提出的概念。後來日本科學家受到蘇聯科學家的影響，在 1980 年代初期，日本的國家無機材料研究所(National Institute for Research in inorganic Materials, NIRIM)除熱燈絲法外，更以微波電漿的方式來游離氫氣和碳氫氣體，使得鑽石的成長速率提升到 $1 \mu\text{m/hr}$ ，其微波電漿裝置的構造如圖 2-8 所示[12]。從此化學氣相沉積方法就廣泛被用來沉積鑽石薄膜以及相關的研究。而在 1999 年 Zhang 和 Jiang 等人又發現氫離子(H^+)除了有蝕刻的效果外，還對鑽石膜成長的方向性有所影響[13]。



隨後延續這些實驗基礎，開發許多不同的 CVD 技術，由於種類過於繁多，在本文不一一說明，只以表 2-1 來說明[5]，但不論是藉由哪種技術來成長鑽石，都有以下相同的共通點：

- a. 不論是使用高溫或電漿技術來成長鑽石，氣相物種須具備活性。
- b. 氣相物種必須包含各樣碳氫物種。
- c. 在氣相中必須含高濃度可抑制非 sp^3 鍵結碳的物種，例如氫原子。在必要時，還會再加入對碳原子有強烈反應性的氧或氟。

本論文由於是採用 ATeX MW PACVD 系統，如圖 2-9 所示，因此有必要對微波電漿系統作較詳細介紹，將於下節獨立特別說明。

MPCVD 的特色為可以允許長時間的沉積，同時又可以得到穩定且再現性佳的高品質鑽石膜。

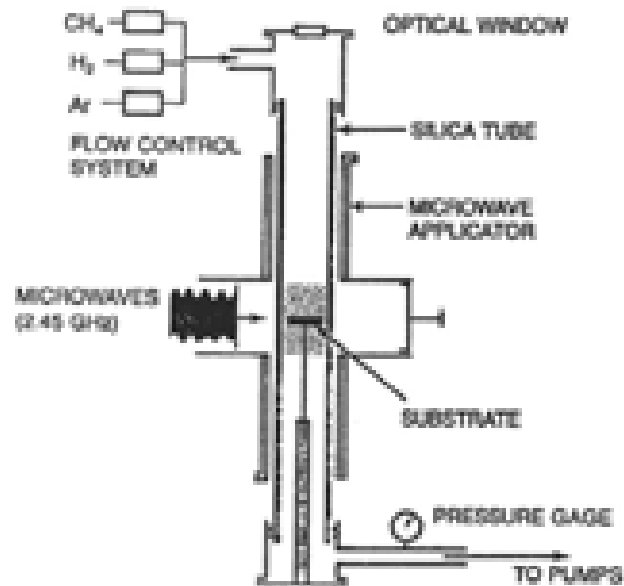


圖 2-8 NIRIM 所發表的微波電漿輔助化學氣相沉積系統[12]。

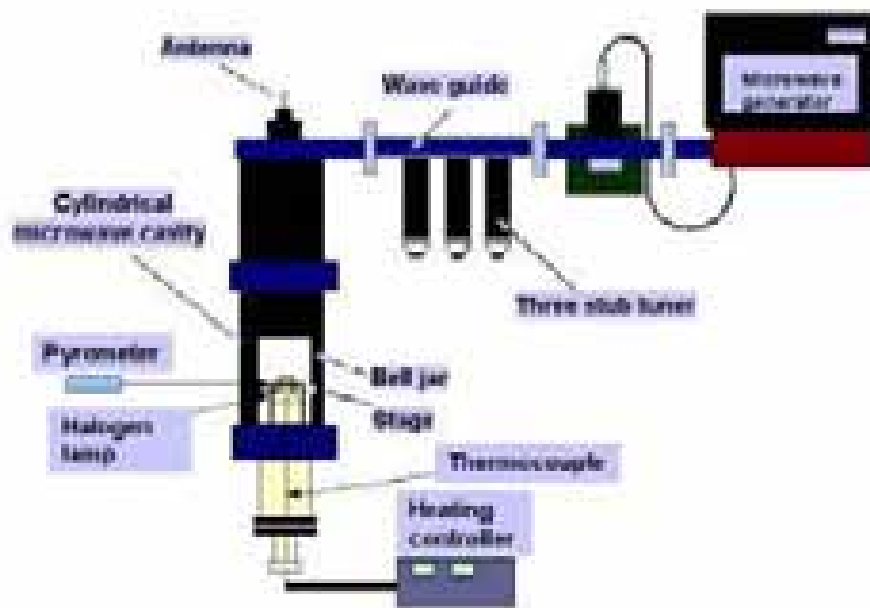


圖 2-9 ASTeX 所開發的不鏽鋼腔體的微波電漿輔助化學氣相沉積系統。

表 2-1 不同 CVD 合成法的特性比較表[5]。

Method	Rate ($\mu\text{m h}^{-1}$)	Area (cm^2)	Quality (Raman)	Substrate material	advantage	disadvantage
Hot filament	0.3-40	100-400	+++	Si、Mo、Silica、 Al_2O_3	Simple、large area	contamination、stability
DC discharge (low P)	< 0.1	70	+	Si、Mo、Silica、 Al_2O_3	Simple、area	Quality、rate
DC discharge (medium P)	20-250	< 2	+++	Si、Mo、 Al_2O_3	Rate、quality	Area
DC plasma jet	10-930	2-100	+++	Mo、Si、W、Ta、Cu、Ni、Ti、stainless steel	Highest rate、quality	stability、homogeneity
RF (low P)	< 0.1	1-10	-/+	Si、Mo、Silica、BN、Ni	Scale up	Quality、rate、contamination
RF (thermal, 1atm)	30-500	3-78	+++	Mo	Rate	Stability、homogeneity
Microwave (0.9-2.45 GHz)	1 (low P) 30 (high P)	40	+++	Si、Mo、Silica、WC...	Quality、area、stability	Rate
Microwave (ECR 2.45GHz)	0.1	< 40	-/+	Si	Area、low P	Quality、rate、cost、contamination
Flame (combustion)	30-200	1-100	+++	TiN、Si、Mo、 Al_2O_3	Simple、rate	Stability、uniformity
ps: - = poor quality , +++ = excellent quality						

2.3.5 微波電漿化學氣相沉積技術

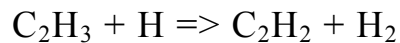
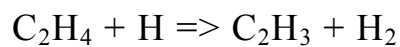
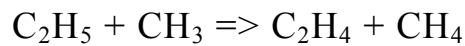
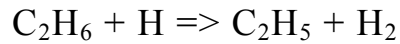
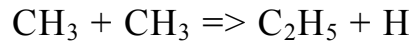
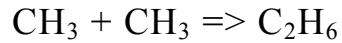
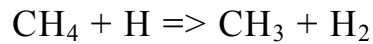
微波電漿產生原理其實和一般射頻(radio-frequency)電漿類似，為使用 2.45GHz 的微波作為電漿的激發源。由於高頻電磁場會對電子進行震盪加速，電子震盪加速的結果，會對氣相中的分子或中性物種(neutral)造成激烈的碰撞，由於藉由氣體分子間和電子頻繁的碰撞，來累積獲取足夠的能量，會使氣體分子更進一步被解離(dissociation) 或游離(ionization)，最後形成電漿態。由於電漿內游離的電子、中性粒子和離子的質量不同，因此與高頻電場作用後的能量也不會相同，電子較輕，故易受電磁場加速，擁有較大的動能，因此溫度較高(5000-10000K)；相反的，離子質量大，無法跟上電磁場交替變化的頻率，因此動能較低，溫度也就較低(室溫-1000K)。由以上可得知，微波電漿擁有“熱”的電子和“冷”的離子或物種，故被稱為冷或非平衡電漿(cold or non-equilibrium plasma)。

前面已經提到微波電漿系統最早由 Kamo 所開發，如圖 2-8 所示。可知整個腔體是根石英管，在石英管外包覆金屬罩，透過方形金屬的波導管將微波傳導到石英管裡，調整出恰當的相位，可將微波調整成駐波的情況，且使石英管內之試片座上方微波相位為電磁場振幅最大之情形，進而使電漿在石英管內的鉬金屬試片座上方被誘發出。採用石英管做為腔體的主材料，是因為石英管本身可以耐大約 1200 °C 的溫度，且石英管本身並不會吸收微波。但因在電漿反應過程中，氫原子極為容易對石英管壁進行蝕刻，而產生 SiO 的蒸汽，容易造成製程的污染。後來美商應用科學技術公司(ASTeX)發展出不鏽鋼型的微波化學氣相沉積腔體(圖 2-9)，來改善石英管壁污染的問題，由於為了能將微

波導入不鏽鋼腔體，他們採用適當的天線將方形波導管內的微波轉換成能導入圓形不鏽鋼腔體內的微波，是現今沉積鑽石常用的一個系統，也是本實驗所用的系統。

為了想要掌控氣相鑽石沉積機制，成長鑽石條件下的電漿內部物種的探測一直是人們長期研究的工作。McMaster等人[14]使用質譜儀進行電漿中物種分析，可發現在電漿中含有 C_2H_2 、 CH_4 、 CH_3 及H等物種，如圖2-10(a)所示。在電漿中 C_2H_2 、 CH_4 、 CH_3 等物種會隨著增加甲烷通入的量而增加， C_2H_2 比 CH_3 含量還要高。通入的甲烷和氫氣是經過一連串的反應才裂解出 C_2H_2 、 CH_3 和H等物種。依照常理而言，微波電漿中的電子不能像一般射頻電漿可以透過電場加速就可獲得足夠產生電漿的能量，由於2.45 GHz的高電場震盪頻率，造成自由電子在單一微波電場循環週期所能獲得的能量非常小。因此要單獨靠微波電場來對電子加速，事實上是無法點燃或是維持電漿的，必須依賴跟氣氛中較重的物種藉由彈性碰撞(elastic collision)來進行動量的轉移，藉此累積能量到足以游離或解離氣體分子或是物種的能量，進而使電漿能夠產生。這也是為什麼微波電漿無法在低壓(<10 Torr)下維持。一般而言在電漿中，電子跟物種間碰撞反應，我們可以分類為電子跟中性物種的碰撞(electron-neutral collision)及電子跟離子的碰撞(electron-ion collision)。一般進行微波電漿中氣氛壓力大約在10-100 Torr之間，在這個壓力範圍間，主要都是以中性物種的碰撞為主。實際上物種在這條件下，被游離的離子密度其實非常低，所以可說微波電漿是屬於弱游離電漿(weakly ionization)，也就是電漿密度遠小於中性物種的密度，因此中性物種間的交互作用(neutral-neutral interaction)就成為微波電漿成長鑽石過程中主要的反應。所以在鑽石成長的條件下，電漿主要的反應大都是藉由中

性物種間的交互作用為主。其大部分反應可見如下：[15]



由上述反應，可發現氫原子(H)可以經由氫分子(H₂)跟其他質量較大的物種的碰撞來裂解，或是經由跟自由電子碰撞來裂解(electron-induced dissociation)來產生氫原子。而CH₃則是透過甲烷分子跟氫原子間的碰撞，氫原子會帶走甲烷分子中一個氫原子而產生。而C₂H₂則是透過CH₃跟CH₃以及與大量氫原子的交互作用而產生。McMaster等人[14]同時也發現如果將通入CVD內的碳源氣體改為C₂H₂時，可得在相同碳當量時，以C₂H₂為碳源的電漿成份跟以甲烷為碳源的電漿成份並沒有多大的改變，如圖2-19(b)所示，且所成長出來的鑽石的品質和形貌也都差異不遠。從以上結果可知，電漿裏主要的碳氫物種為CH₃及C₂H₂，而且不論是以甲烷還是以C₂H₂做為碳源氣體，氫原子(H)的比例不會隨氣氛中碳含量改變而變化。

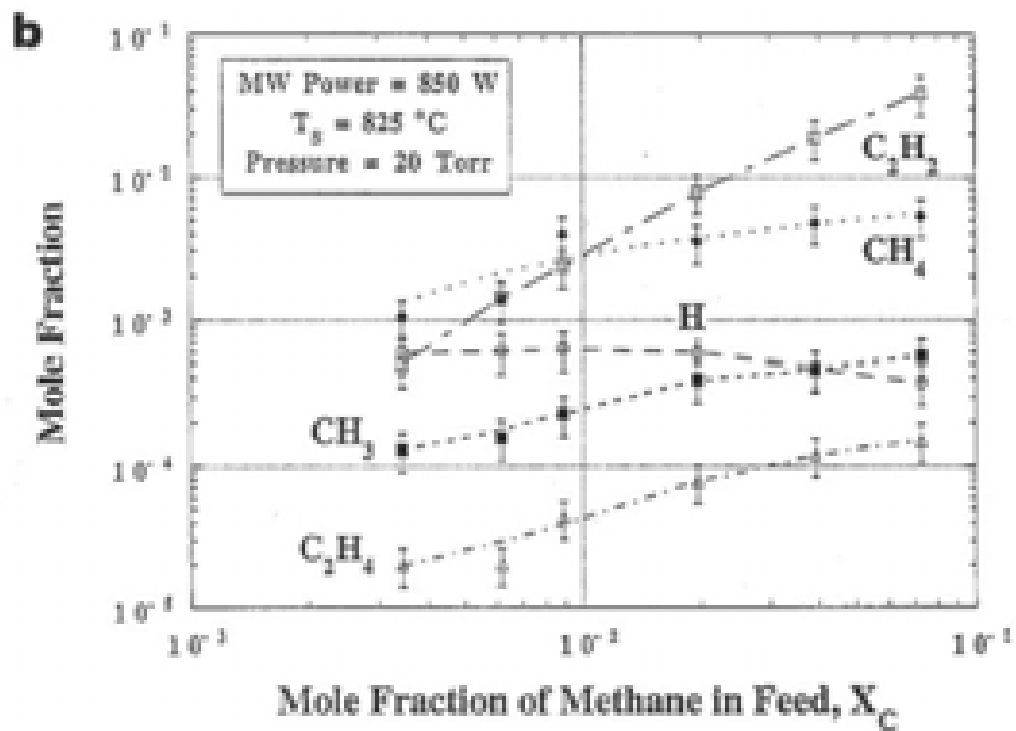
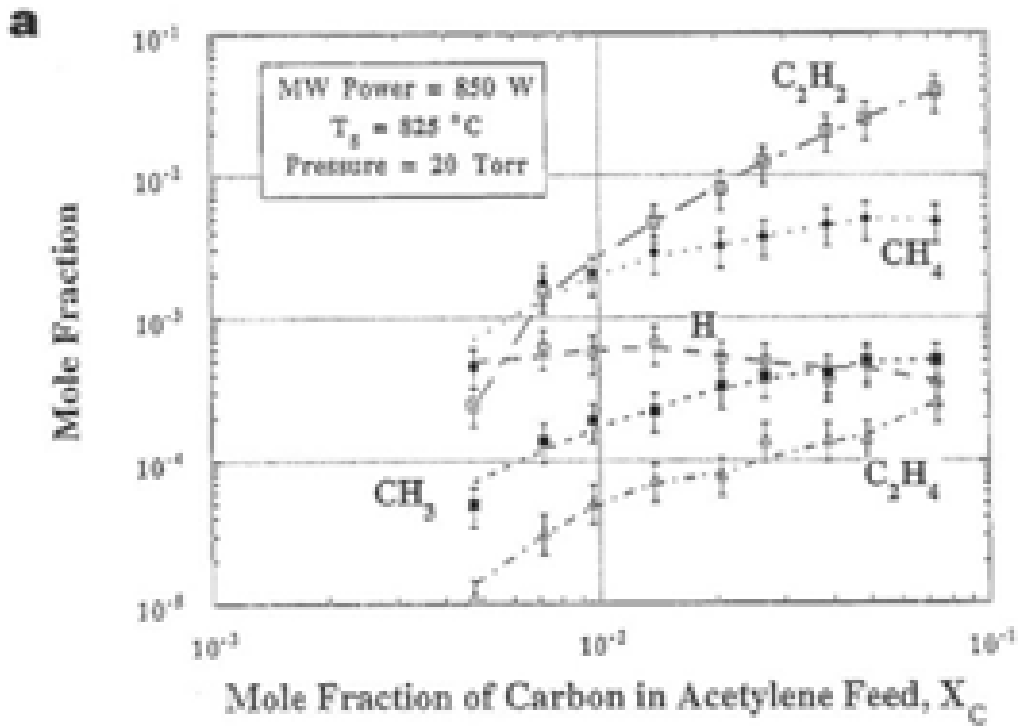


圖 2-10 在微波電漿系統中各個物種成分跟輸入碳莫耳含量的關係圖。(a)以 CH_4 為輸入碳源，(b)以 C_2H_2 為碳源[14]。

2.4 CVD 鑽石的成核與成長理論

CVD 鑽石形成過程之簡單示意圖，見圖 2-11[6]，鑽石是先基材上先成核，然後在基材上持續成長變為鑽石膜。而實際形成過程，一開始是藉由通入的碳氫氣體經由一連串的高溫或電漿作用，解離出許多的碳氫的活性基。這些活性基會在氣相和基材表面聚集形成原子團 (cluster)，當原子團尺寸達某一臨界值，將會穩定存在且能持續成長，我們稱這核種的生成過程為成核。目前有二種成核機制，分別為同質成核 (homogeneous nucleation) 與異質成核 (heterogeneous nucleation)。所謂同質成核即是指鑽石的核種是在氣相中形成，然後沉積至基材表面後繼續沉積成長；而異質成核則是直接在基材表面上成核生長，以下回顧並探討這兩個理論。

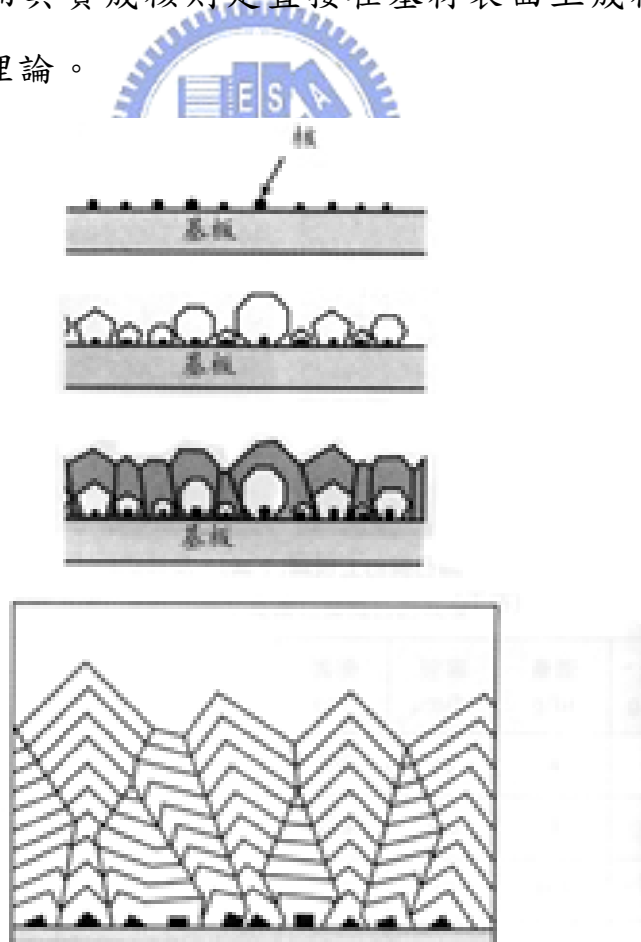


圖 2-11 鑽石成核成長過程之示意圖[6]

2.4.1 同質成核 (Homogeneous nucleation)

在 1975 年，Derjaguin 與 Fedoseev 曾經依據古典成核理論預測同質成核的可能性[16]。隨後 Matsumoto 與 Matsui 等人也有類似的理論預測，認為在 CVD 氣相中的碳氫化合物 (adamantane、tetracyclododecane、hexacyclopentadecane) 非常有可能是具有鑽石結構的碳原子團，經過一連串的凝聚後形成小型的鑽石核種[17]，其分子結構，如圖 2-12 所示。對 adamantane($C_{10}H_{16}$) 而言，是由三個由六個碳原子組成的六角環所構成，被認為是鑽石結構中碳原子的最小結合體，可形成 chair structure；而其餘二種，可能是雙晶鑽石的胚，胚成長後形成五軸對稱(pseudo-fivefold symmetry)的鑽石微粒。實驗的觀察中確實可以發現氣相中的確有鑽石晶粒，見圖 2-13[18]，但是這樣的一個理論卻仍無法被廣大的鑽石研究學者所接受。原因是假如同質成核為鑽石成核的主要過程，那麼即使在不同基材上應該也可以得到相近的鑽石成核密度，但實際的觀察並非如此。以矽基材為例，有經過鑽石研磨的矽基材其鑽石成核密度將會由 10^2 cm^{-2} 升到 10^6 cm^{-2} 以上[19,20]，這顯示同質成核並非主要之成核機制。

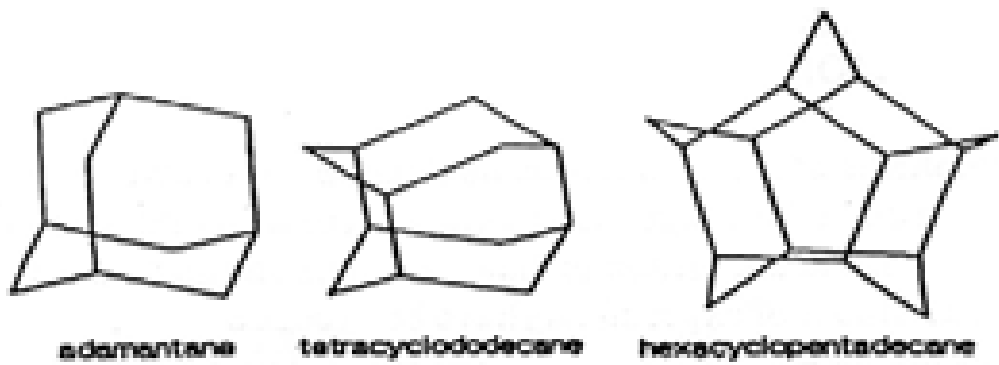


圖 2-12 均質成核理論中 adamantane、tetracyclododecane 和 hexacyclopentadecane 之碳氫化合物分子結構[17]

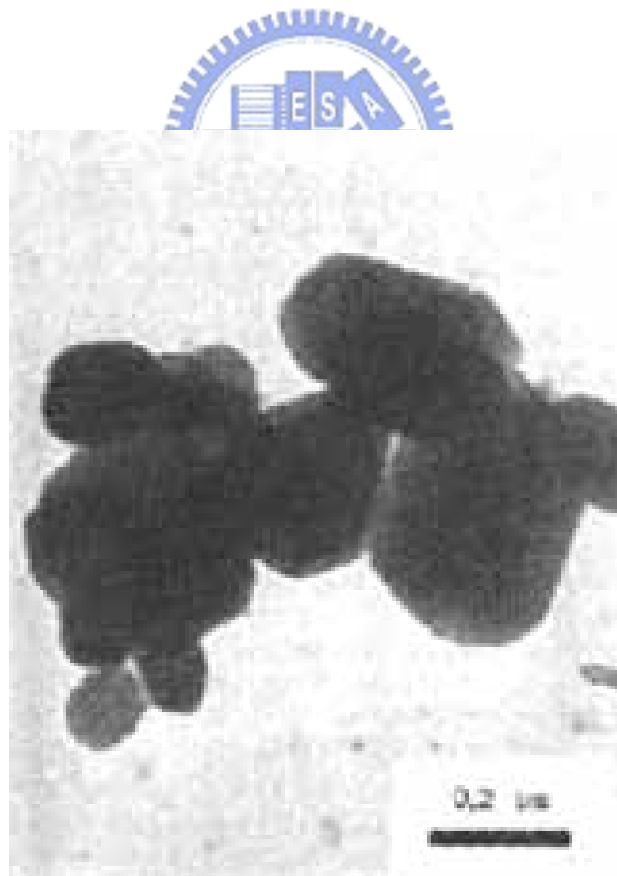


圖 2-13 微波電漿系統所收集到的電漿氣氛中的鑽石核種[18]

2.4.2 異質成核 (Heterogeneous nucleation)

異質成核理論也可稱為表面成核理論，簡單的說就是在異質基材上或顆粒上形成鑽石核種。由於鑽石的表面能極高，因此當基材的表面能高時，鑽石便容易成核。而基材的能量高的位置如斷鍵、缺陷、晶界、刮痕、差排、突起的差階等便容易成核生長鑽石。Yarbrough 和 Messier 的論文中[21,22]提及影響鑽石異質成核的因素有下列幾種：

- (一) 基材表面缺陷，如空孔(Vacancy)[22][23]、差排(Dislocation)、晶體成長螺紋(Growth Spirals)、階差位置(Steps)、V 形凹槽(Reenty Grooves)、晶界(Grain Boundary)和雙晶(Twins)等。
- (二) 抑制生成的石墨相生成的氫氣(H₂)。
- (三) 自由能(free energy)。
- (四) 表面能(surface energy)。
- (五) 介面能(interface energy)。
- (六) 晶格常數差距(lattice constant)或 mismatch。
- (七) 是否有飽和或過飽和的 sp³ 的碳鍵結。

從以上的結果可知，在鑽石基材上沉積鑽石，因為有完全相同的晶格常數與表面能，因此並不難[24-26]。然而在非鑽石異質基材上要沉積鑽石時，因為鑽石與基材的晶格常數與表面能都不同，所以一般成核密度就相當低。而為了增加鑽石的成核密度，陸續有一些方法被開發出來，其中以 Yugo 等人在 1991 年所開發的偏壓輔助成核法(BEN)最為受用[27]，將於隨後 2.5 節描述這些提高鑽石成核密度的方法。

2.4.3 成長理論

晶體的生長決定最後晶體的形貌，因此在討論完鑽石的成核理論之後，接著討論鑽石的生長，以下將分三個部分來討論，分別為(a)鑽石方向性生長; (b)鑽石形貌的演化; (c)鑽石磊晶生長。

(a) 鑽石方向性生長

在 1967 年 Van der Drift 提出進化選擇機制(the evolutionary selection mechanism)[28]，此機制解釋為何任意排列的多晶鑽石為何會傾向有方向性的生長，其示意圖如圖 2-14(a)所示。在垂直基材方向上的晶體其生長速率是最快的，而生長較快的晶體會吞噬長的較慢的晶體，最後形成有方向性的生長晶體，即所謂的織構(texture)。以斷面的二維空間為例，假設沿著基材面的方向，表面擴散(surface diffusion)方式完全不受限制，一開始在基材上等距離散佈著任意方向的立方鑽石核種晶粒，假定 x 代表相鄰的鑽石核種晶粒連結在一起(coalescence of adjacent nuclei)所需的最短時間，虛線為晶粒之間的晶界(intercrystal boundaries)，實線代表鑽石膜晶粒的最外層邊界(the crystal front)，圖裏分別顯示 $t=x$ ， $t=5x$ 和 $t=25x$ 等三個不同時間的鑽石膜晶粒最外層邊界的位置與形狀。可以觀察到，唯有成長最快速方向的晶粒最後才會存留下來，一般這些晶粒的方向幾乎垂直基材表面方向，因此形成柱狀鑽石晶粒結構(columnar structure or fiber structure)，而在實驗中也可觀察到和進化選擇機制相當類似的情形，如圖 2-14(b)所示[21]。Wild 等人也曾以電腦模擬鑽石的生長情形，研究發現鑽石(111)面在鑽石膜表面的 $\langle 110 \rangle$ 方向生長最為快速[29]。鑽石的方向性生長，使得鑽石膜

在電子元件的應用相當具有潛力。

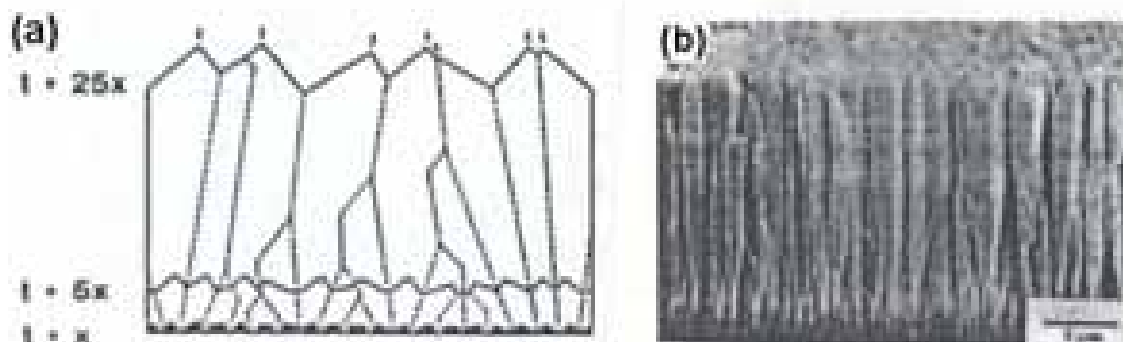


圖 2-14 (a)進化選擇機制[26]。(b) Yarbrough 等人的實驗中可以觀察到與進化選擇機制相當吻合之結果，斷面為柱狀結構的鑽石膜[21]。



(b) 鑽石形貌的演化：

鑽石的尺寸大小會與生長的時間成正比，這是理所當然的，但是形貌上的變化卻與製程參數息息相關。就晶體形貌的演化的理論而言，生長快速的晶面會消失，而生長慢的晶面則會被呈現出來。根據 Wulff 定律，鑽石晶體最穩定的為 $\{111\}$ 面的鑽石八面體(octahedral diamond)，緊接著是 $\{100\}$ 的鑽石立方體(cubic diamond)和 $\{110\}$ 的鑽石立方體[30]。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 $\{111\}$ 面方向的成長速率。鑽石的生長溫度與甲烷濃度會決定鑽石的哪一個面生長速率的快慢， α 值與鑽石形貌的對照，可參考

圖 2-15[31]。Spitzyn 等人推論鑽石(100)面的生長速率與生長溫度成反比，所以低溫時鑽石晶體會呈現八面體。意指低溫時鑽石(100)面生長快速，則(111)面會被呈現出來，此時 $V_{100}/V_{111} \geq \sqrt{3}$ 。在高溫時，鑽石(100)面生長緩慢，所以(100)面會被呈現出來，形成立方晶體，此時 $V_{100}/V_{111} \leq \sqrt{3}/3$ 。而介於中間溫度時，即 $V_{100}/V_{111} = \sqrt{3}/2$ ，呈現的晶體為立方八面體[32-33]。此外甲烷濃度亦會決定鑽石的形貌，甲烷濃度與鑽石(100)面生長率成反比，而與鑽石(111)面成正比。因此低濃度的甲烷會產生鑽石(111)面，高濃度則會產生鑽石(100)面。Wild 等人的研究當中指出，在矽基材上沉積鑽石分別定義不同的生長參數(α)與鑽石形貌的關係。當 $\alpha \leq 1.5$ ，鑽石膜會產生<110>的織構；當 $1.5 \leq \alpha \leq 3$ 時，織構的方位會由<110>變成<100>；當 $\alpha \geq 3$ 時，鑽石膜傾向無方位的生長，鑽石膜的品質因此變差，見圖 2-16[31]。

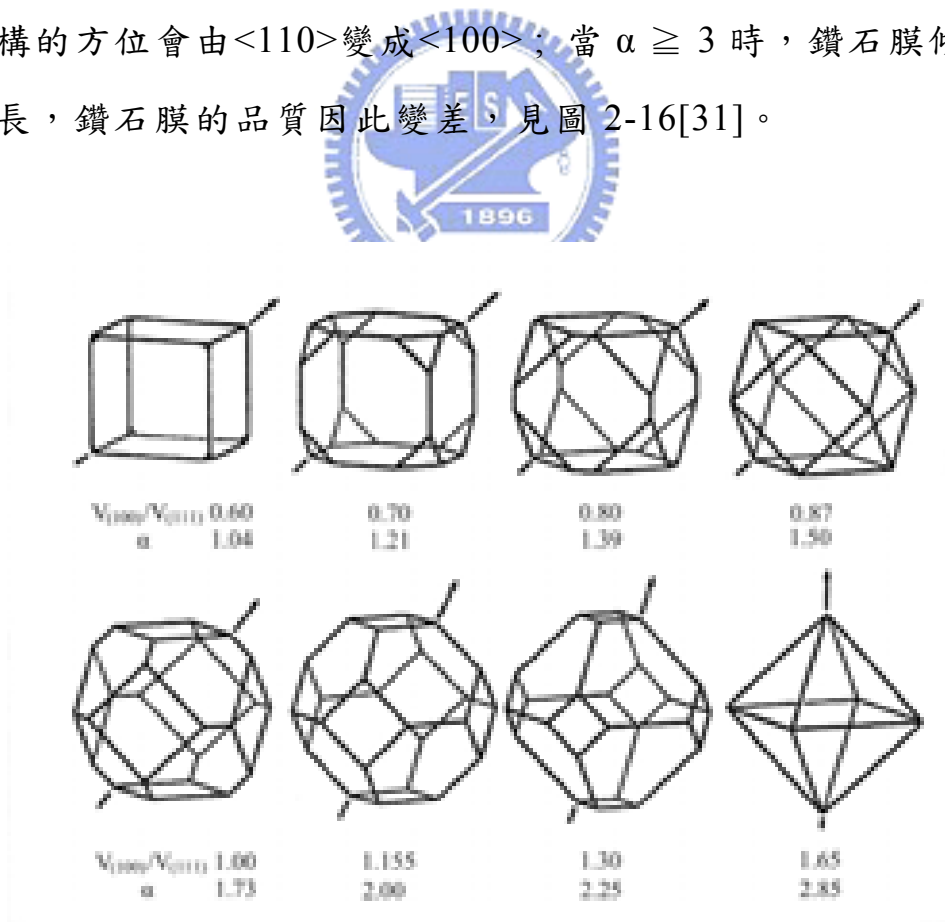


圖 2-15 生長參數(α)與鑽石形貌的關係圖[31]。

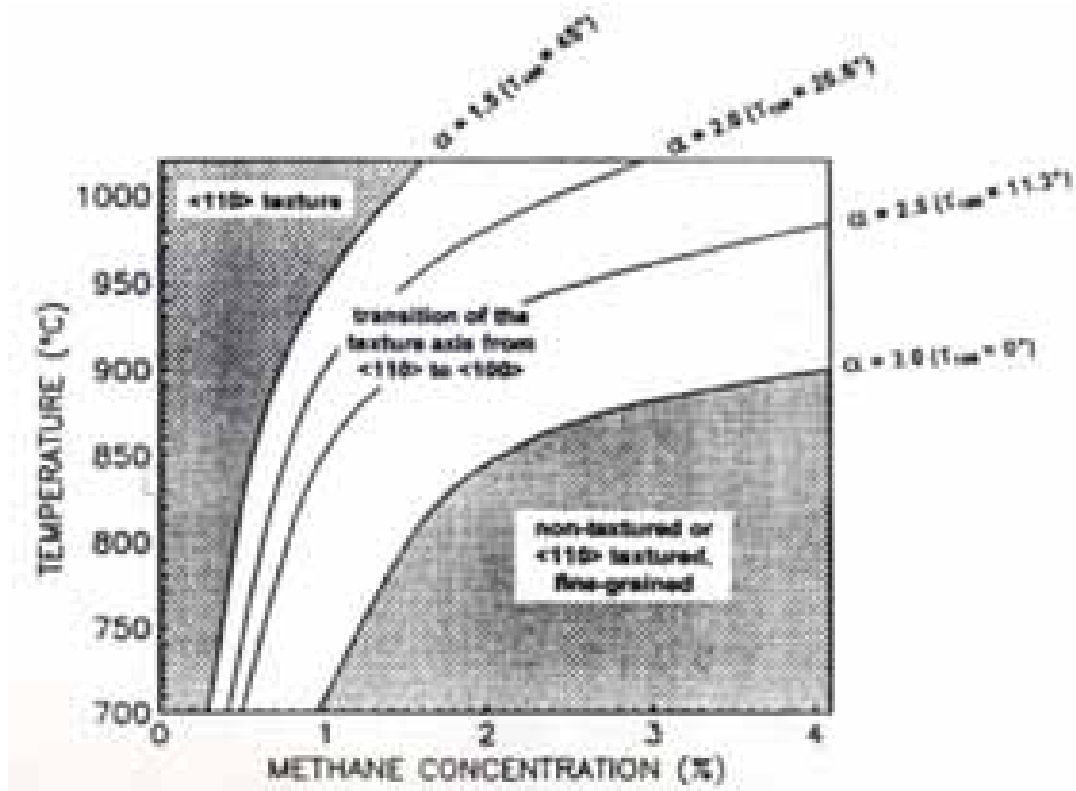


圖 2-16 鑽石薄膜的織構及形貌，會與甲烷濃度與基材溫度有關，而 τ_{100} 參數則代表 $\langle 100 \rangle$ 方向傾斜偏離基材法線方向的角度[31]。

(c) 鑽石磊晶生長

生長的晶體與基材有一定的方位關係，稱之為磊晶(epitaxy)。鑽石的磊晶生長在低壓製程中，目前沉積在鑽石[24-26]、cBN 單晶基材[34]、SiC[35]、Si[36,37] 和銥(Ir)[38-40]...等，已被證明可以形成良好的磊晶鑽石膜。在第一章有提及鑽石如果要運用於電子元件上，異質磊晶(heteroepitaxial)的生長，是最關鍵的技術。異質磊晶鑽石的困難在於基材的結構與晶格常數和鑽石相異甚大，目前發現只有少量的過渡金屬與陶瓷(Fe、Co、Ni、Cu 和 cBN)，由於晶格差異度(lattice mismatch)

小於 5%，所以可以得到不錯的異質磊晶。另一個異質磊晶的問題，為鑽石與異質基材間會有界面差異性(misfit)與應變能(strain energy)等，都會影響方向性鑽石核生長。因此目前的研究都專注於如何改善基材表面的情況或是藉由製程條件的控制，期能得到較良好的鑽石磊晶。



2.5 提高鑽石成核密度的方法

上節討論過，因鑽石與異質基材的晶格常數與表面能的差異，造成鑽石在異質基材的成核密度相當低。因此在一般 CVD 沉積鑽石薄膜時，有幾種增加鑽石成核密度的方法被提出，包含刮痕法、種晶法、離子佈植法、碳化法以及最常見的偏壓輔助成核法(BEN)，本實驗即採 BEN 來提高鑽石成核密度，因此以下將會特別對 BEN 法作較詳細介紹。

2.5.1 刮痕法(Scratching)

此方法對增加鑽石成核密度來說是一項簡單且有效的方法。以堅硬的顆粒(如硼化物、氮化物、矽化物、氧化鋁和鑽石...)浸泡於懸浮液中，然後以超音波震盪的方式來使顆粒撞擊基材表面，使基材表面產生大量刮痕，表面能也隨之增加，故使鑽石核種能較容易在此表面缺陷上形成；或是殘留在基材表面的顆粒也可成為鑽石成核點，亦能增加成核密度。但此方法會嚴重傷害基材表面且成核點雜亂無序，使得成長出的鑽石膜無法用於光學或電子元件。

2.5.2 種晶法(Seeding)

將鑽石晶種、Si、cBN、 Al_2O_3 、SiC...等顆粒，以物理的方法如沉浸、旋佈、噴灑...等均勻塗佈在基材表面，以增加鑽石的成核密度與磊晶方向性生長的比例。種晶法的優點相對於刮痕法而言是不會增加對基材的傷害。

2.5.3 離子佈植(Ion implantation)

離子佈植可以提高基材的表面的缺陷(defects)，使鑽石可以更容易成核。以碳離子佈植在銅的基材上，經實驗證實可以有效的增加鑽石成核密度。而在 Si(100)基材上，使用混合氣體(CH₄/H₂/Ar) 離子源，來作離子佈植，會導致非晶的 (amorphous) 碳化相伴隨著奈米鑽石顆粒產生[41]。然而這樣的方法雖能增加成核密度，但鑽石核種卻是以嵌入的方式出現在此非晶的碳化層中[42]。因此，鑽石與基材的晶向並無關係，亦即此方法並不能達到電子元件所需方向性良好的鑽石膜。

2.5.4 碳化法 (Carburization)

此方法是在1993年，Stoner 等人所提出，目的為使在矽基材上生成一層碳化矽，以取代昂貴的 β -SiC單晶基材，在偏壓步驟之前先作此碳化步驟，可得到方向性不錯的鑽石膜。

在1992年，Stoner 等人提出使用 MPCVD 及偏壓輔助成核法 (BEN)成長鑽石膜時，會先形成一層 β -SiC 在矽基材表面，隨後才有鑽石核種產生[43]，因此使得 β -SiC 究竟在鑽石膜成核所扮演的角色被深入探討。 β -SiC 的晶格常數為0.436 nm，剛好介於鑽石(0.356 nm)與矽基材(0.543 nm)之間，故在偏壓步驟之前增加一碳化步驟，如能生成 β -SiC 層，將能促進鑽石核種更易生成，且形成方向性更好的鑽石膜。但此步驟是否能真正促進鑽石成核密度仍受爭議，在1995年，Jiang 等人便發現鑽石可直接磊晶於矽基材上，不一定要經過碳化的步驟過程[44]。清大工科所陳志堅碩士論文中[45]提及此碳化矽層會在碳化一段時間之後消失。表示碳化後產生的現象，似乎不是很穩定，因人而有不

同的結果，因此碳化矽在沉積過程中究竟扮演什麼角色，是個值得深入探討的問題。

2.5.5 偏壓輔助成核法(bias-enhanced nucleation, BEN)

Yugo 等人，在 1991 年首先提出以偏壓輔助成核法(BEN)來提高鑽石成核密度，可達 $10^8 - 10^{11} \text{cm}^{-2}$ [27]。早期成長鑽石膜時，欲提高鑽石的成核密度，一般都會採用刮痕法來增加鑽石的成核密度。但是這樣會造成基材表面的受損或是污染，因此在工業生產上很少被使用。偏壓輔助成核法雖然多少也會對基材的表面造成損傷，但其損傷程度遠低於基材刮痕法，這就是為什麼後來偏壓輔助成核法成為增進鑽石成核密度之主流技術。此外使用偏壓輔助成核法，可得方向性良好的鑽石膜。在1993年，Jiang等人就以負偏壓成功沉積高方向性的鑽石膜在Si (001)的基材上，見圖2-17[36]。

加偏壓時，依偏壓電源的不同可區分為直流和交流偏壓二種。直流偏壓電源一般都應用於導電性良好的導體基材，所產生的偏壓電場極性不會隨時間變化。交流偏壓電源大部分使用在導電性差或非導體基材，所產生的偏壓電場極性會隨著時間作一定頻率的變換交替。因為導電性差或非導體基材，在固定極性的偏壓電場作用一段時間之後，會因電荷無法接地導離，而產生電荷累積的問題，形成一個蓄積電場，會對電漿與基材之間的帶電粒子產生排斥作用，影響鑽石膜的生長。因此若電場極性隨著時間作固定頻率的改變，則可避免電荷累積的問題。

直流偏壓電源又可再區分成正偏壓和負偏壓兩種偏壓方式，其示意圖，如圖2-18所示[46]。使用負偏壓電源時，上電極接正電位，基材接

負電位，利用基材上所加的負電位來吸引帶正電的碳氫根原子團向基材聚集，且偏壓時所提供的能量可使這些正離子產生類似較低能量的離子佈植效應，並可持續在基材上移動一段距離，這些帶有能量的粒子可以有效的降低成核時所需能量的門檻，不過這些粒子會轟擊基材表面，因此多少會對基材表面造成某種程度的損傷，因此當對膜面粗糙度品質要求較高時，是較不被允許的。

正偏壓電源，則是加速電子去轟擊吸附在基材表面的甲烷(CH_4)或原子團，因為 CH_4 要分解成 CH_3^+ 和 H^+ 或原子團的過程，所需要的能量不需太高，且因是電子入射基材，撞擊時對基材表面的原子影響不大，所以不會對於基材表面造成太大損傷。

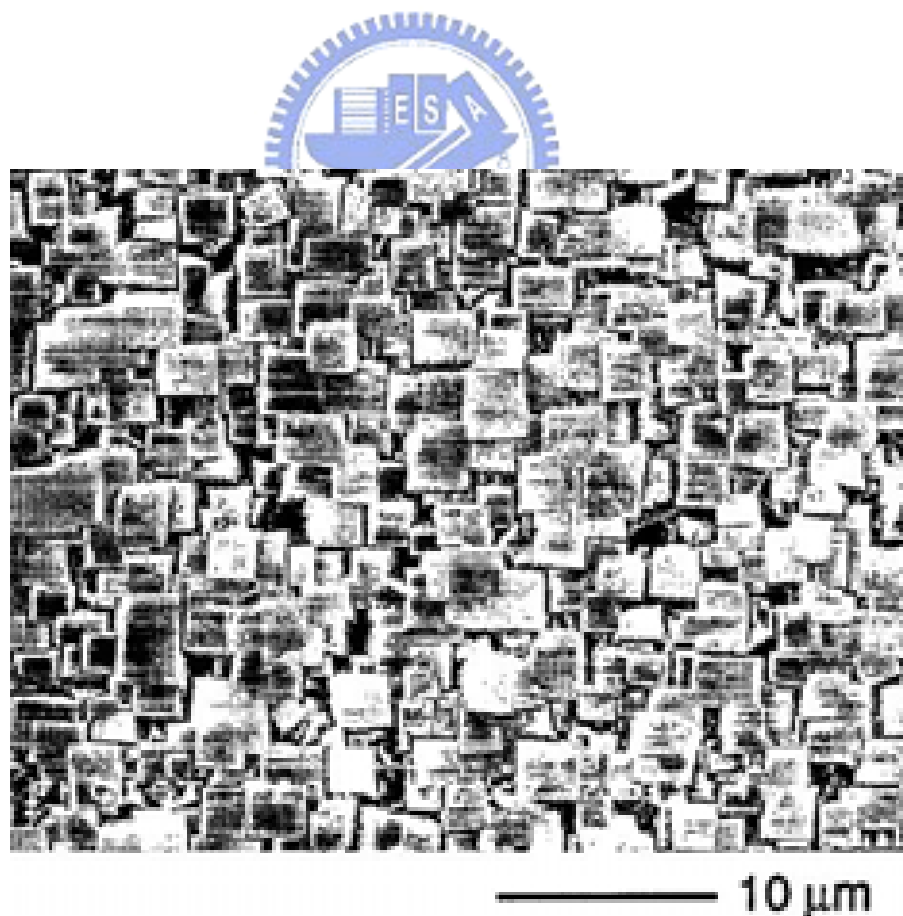


圖 2-17 Jiang 等人使用負偏壓在 Si (100) 基材上成功合成高方向性鑽石膜[36]。

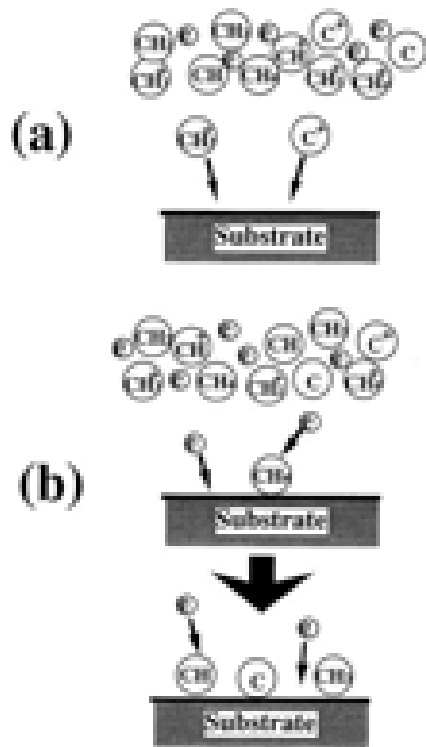


圖 2-18 在基材加偏壓提高鑽石成核密度之模型示意圖。(a)基材加負偏壓：吸引帶正電的碳離子或離子團朝基材加速。(b)基材加正偏壓：吸引帶負電的電子朝基材表面加速並轟擊吸附在基材表面的碳原子或含碳分子[46]。

一般的實驗結果顯示，使用負偏壓來合成鑽石時，對於成核密度的提升比加正偏壓的效果好。在1990年時Yugo等人的實驗就發現在不同的甲烷濃度下，使用正負偏壓，然後去量測鑽石的成核密度，結果發現負偏壓的成核密度高過正偏壓約二個數量級，因此一般大部分的研究都以加負偏壓為主。本論文對於鑽石成核機制的研究即是針對在負偏壓的條件下鑽石之成核機制，所以對於負偏壓鑽石的成核機制之文獻，有必要加以瞭解比較，將在2.7節中探討。

2.6 加熱階段時純氫或碳氫電漿對 Si 基材表面的影響

使用 MPCVD 來沉積鑽石在矽基材時，一般鑽石適合的成核溫度大約 860°C 左右[47]，因此在使用偏壓輔助鑽石成核之前，會先使用加熱器(heater)或電漿本身來加熱基材到最佳的操作溫度。本實驗為使用電漿本身來加熱基材至適當成核溫度，因此瞭解電漿對矽基材表面的影響是必要的。一般用電漿本身來加熱基材，最主要氣體為氫氣(H₂)，要是作碳化步驟通常需在氫電漿裏通入甲烷(CH₄)。一些實驗已證明[48-51]在純氫電漿和碳氫電漿(Hydrogen-carbon plasma)的氣氛下對基材表面的影響會有所不同，因此在探討偏壓輔助鑽石成長機制前，有必要先瞭解加熱階段時在這二種氣氛下電漿對 Si 基材表面的影響。

2.6.1 氫電漿的影響



純氫電漿會蝕刻 Si 基材表面，早已經被證實[48-50]，其原理為原子氫和 Si 表面反應時，氫原子會藉由打斷 Si-Si 鍵結而吸附在 Si 的表面上，形成 silicon hydrides 的混合物，包含有 SiH(a)、SiH₂(a)和 SiH₃(a)其中以 trihydride species(SiH₃(a))為最主要，反應過程示意圖如圖 2-19 所示[50]，藉由原子氫的持續作用會生成易揮發的 SiH₄(g)和 Si_xH_y(g)等蝕刻產物，其中最主要的蝕刻產物為 SiH₄(g)，而當 SiH₃ 量越多，所能蝕刻的產物 SiH₄ 的量也就越大，但隨溫度的增加，蝕刻的產物 SiH₄ 的量會越少。同時鍵結較弱的 H 原子會分解並擴散進入到 Si 的體內。Arnault et al.等人[52]更指出 Si 基材經由純氫電漿作用後，表面會生成的矽島狀物是因為氫原子對基材的蝕刻作用和電漿中矽原子的再沉積所造成，如圖 2-20 所示[52]，造成表面粗糙度增加。

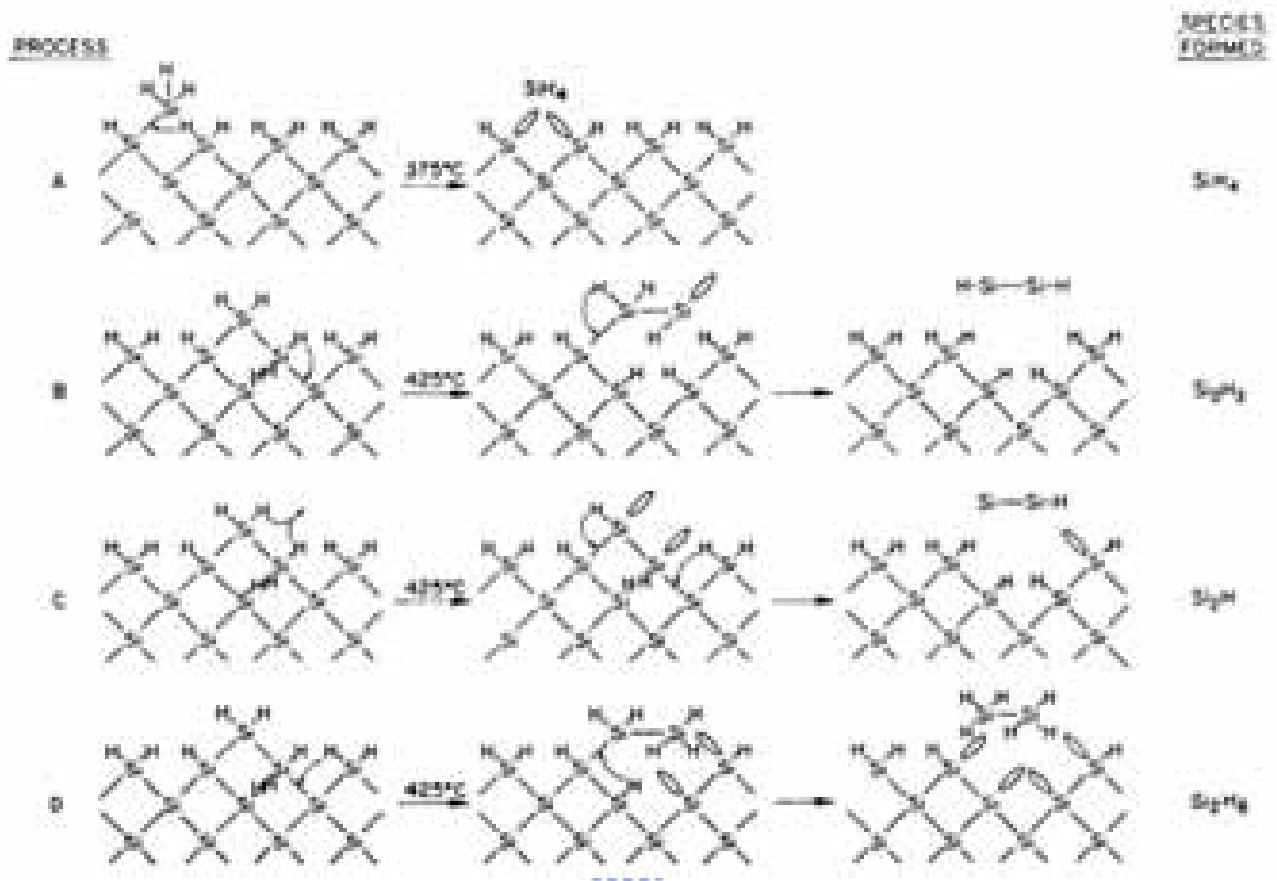


圖 2-19 氫原子藉由遷移和打斷 Si-Si 鍵結而吸附在 Si 的表面上，形成 silicon hydrides 的混合物和蝕刻產物之過程[50]。

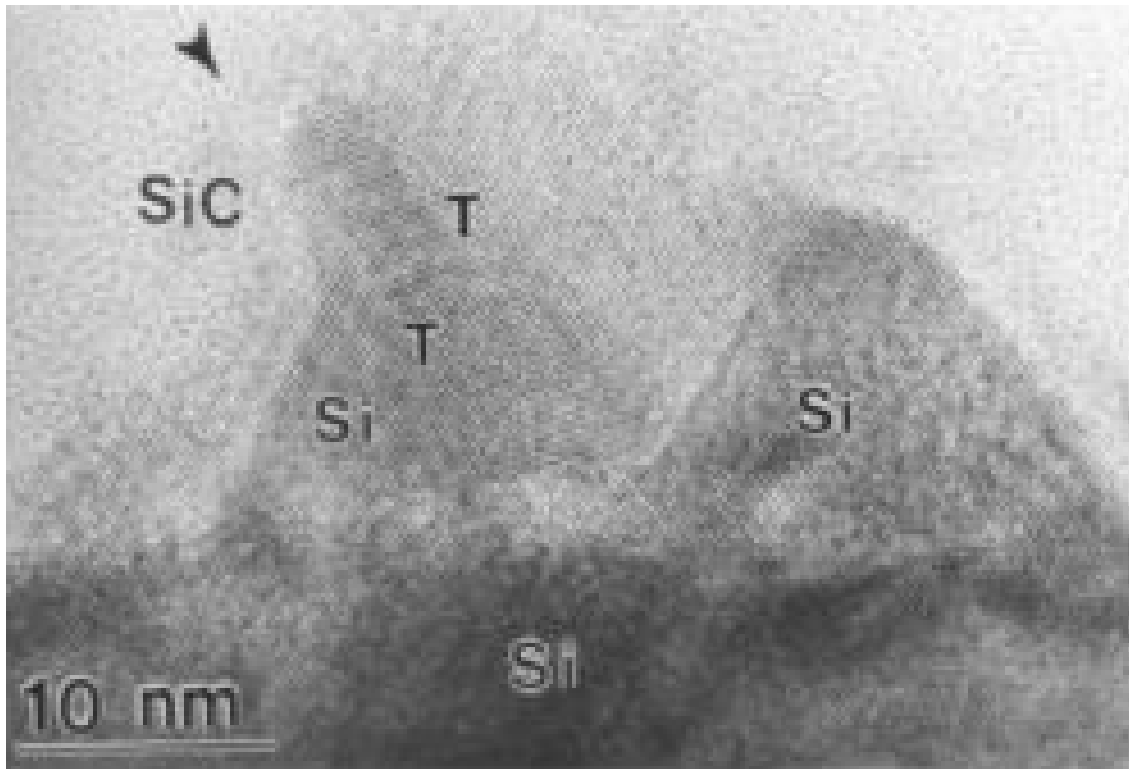


圖 2-20 矽基材經由氫原子作用後，表面會生成的矽島狀物[52]。



2.6.2 碳氫電漿的影響

一般做碳化時，會在氫電漿裡同時也加入甲烷，稱為碳氫電漿。碳氫電漿對 Si 基材的表面的蝕刻情形會和只有純氫電漿的情形大不相同。Arnault et al.等人就從實驗的結果中指出 Si 表面蝕刻的情形會隨添加甲烷濃度從 0.1%到 0.25%的增加而稍微增加，但當通入的甲烷濃度更高時，Si 表面蝕刻的情形反而會降低，見圖 2-21 之 AFM 影像[51]。他們也對這樣的結果提出合理的解釋[51]，當增加碳氫電漿中甲烷濃度的含量時，能使氣相中的氫原子含量下降，因此能平衡基材 Si 表面氫的含量，同時可能生成碳膜覆蓋在 Si 基材上時，阻止氫擴散進入矽，因此可在碳氫電漿的氣氛中得到表面較平整 Si 基材。

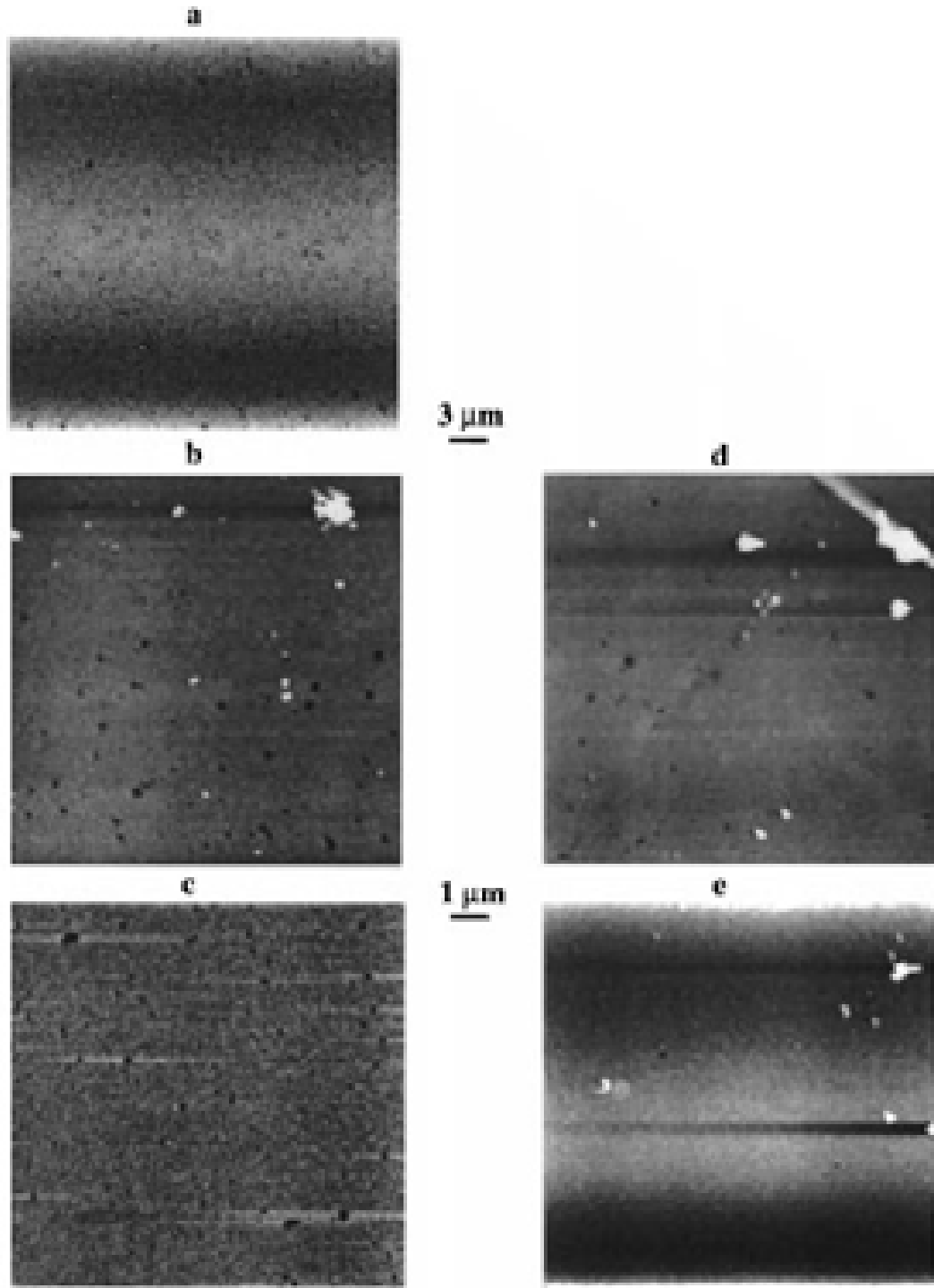


圖 2-21 AFM 影像指出在碳氫電漿下，Si 基材表面蝕刻情形會隨甲烷濃度的多寡而不同，a, 0%; b, 0.1%; c, 0.25%; d, 0.5%; e, 1% 甲烷濃度，表面蝕刻的情形會隨添加甲烷濃度從 0.1% 到 0.25% 的增加而稍微增加，但當通入的甲烷濃度更高時，Si 表面蝕刻的情形反而會降低[51]。

2.7 負偏壓輔助鑽石成核在 Si 基材上機制之回顧

由2.5.5節可得知，Yugo 等人首先使用負偏壓來輔助鑽石成核在 Si 基材上。隨後經許多人的研究顯示，負偏壓不僅能增加成核密度，且有助獲得方向性及品質較佳的鑽石膜，因此在 MPCVD 系統中對基材施加負偏壓促進鑽石成核，成為目前合成鑽石薄膜的主流技術。Stoner 等人 [43] 描述在負偏壓的過程中，會有一層 β -SiC 和無結晶形的碳產生，這結果顯示 β -SiC 能幫助鑽石成核在 Si 上，因為它能減少鑽石和 Si 間晶格的差異。目前從實驗中已經證明使用負偏壓輔助成核能有效改善鑽石品質和增加成核密度，因此在負偏壓時的成核機制也就特別受到注意，不幸的是負偏壓過程並不穩定，很多研究[53-57]指出負偏壓的過程是由微波電漿和輝光放電(二次電漿)疊置而成，Stöckel 等人也描述此輝光放電是隨時間和空間變化的，會隨著鑽石核種的形成，從試片外圍而向中心移動，見圖2-22[57]，鑽石會在這輝光放電區域之前端約 $200\ \mu\text{m}$ 處開始成核，見圖2-23[58]。從以上瞭解二次電漿的特性後，可知最後會導致成核並不均勻，試片外圍通常會多次成核，形成 nanocrystalline diamond film，如圖2-24試片之右半部所示[58]；如果偏壓時間不足，試片中心位置通常會形成一空乏區。由此可知隨後之成長階段，鑽石膜也將不均勻成長，通常在接近試片內圈位置，比較能沉積 oriented diamonds，見圖2-24試片之左半部[58]，研判是因接近試片中心之位置，鑽石大多為一次成核所致。而試片經由肉眼觀看，因鑽石膜厚度之差異，會呈現環狀條紋的形貌，因此均勻的鑽石膜很難從負偏壓的方法得到。

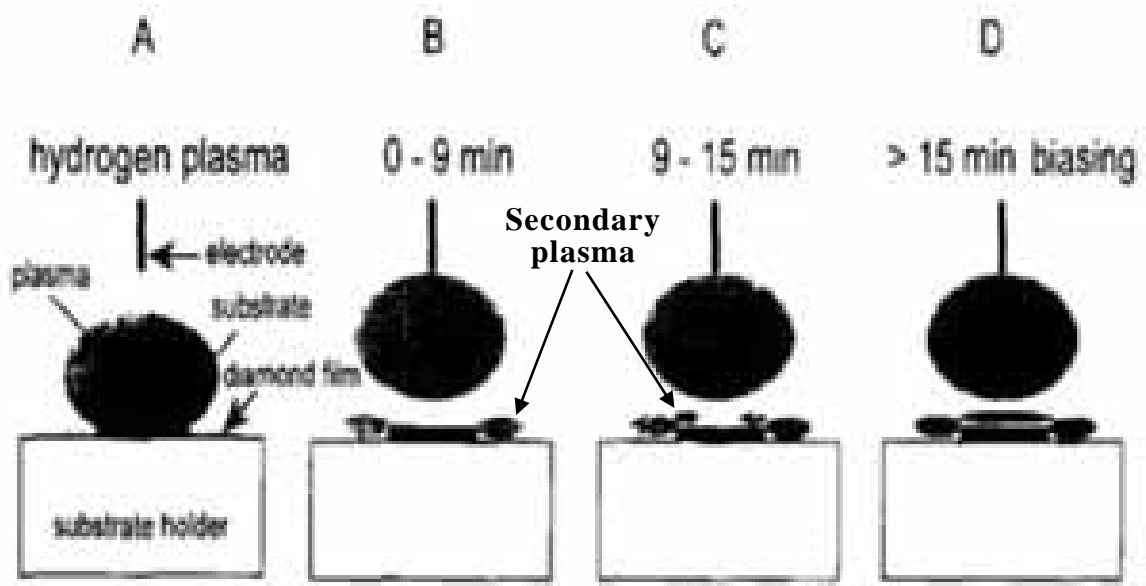


圖2-22 在Si基材加負偏壓時，輝光放電(二次電漿)是隨時間和空間變化的，會隨著鑽石核種的形成，從試片外圍而向中心移動。圖A為純氫電漿之情形，未加偏壓；圖B之後開始加偏壓[57]。

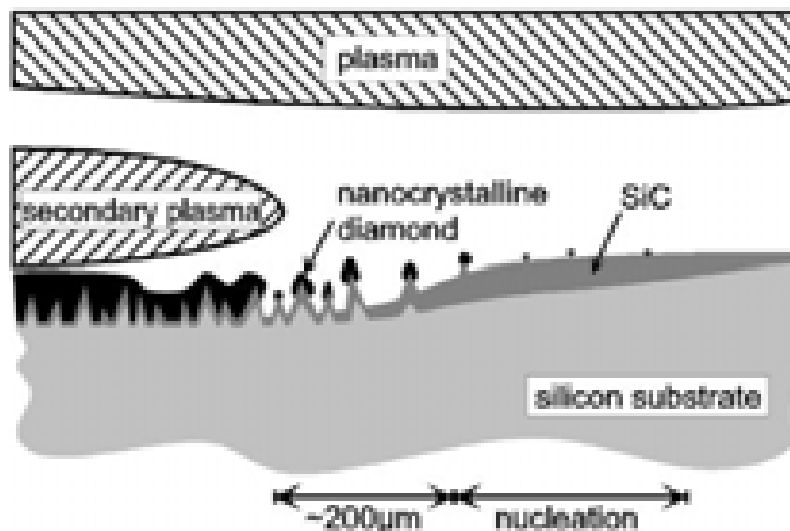


圖2-23 在Si基材加負偏壓時，鑽石會在輝光放電(二次電漿)區域之前端約 $200\ \mu\text{m}$ 處開始成核[58]。

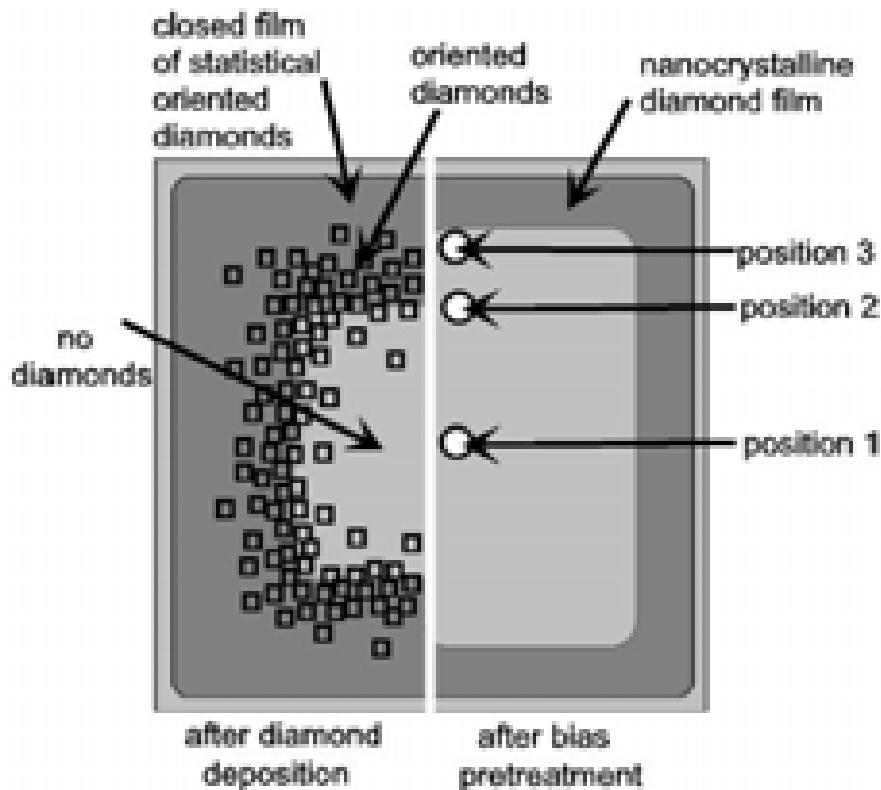


圖2-24 在Si基材加負偏壓時，試片表面經偏壓(bias)處理後(試片之右半部)和經成長後(試片之左半部)表面形貌因位置不同產生之差異[58]。

雖然鑽石在Si基材的成核的機制已經受到相當廣泛的研究[43,52,59-62]，不過截至目前為止，尚無人能對鑽石的成核機制提出正確且合理的解釋。因為鑽石成核的密度、尺寸、形狀和介面[63]會隨著空間上的分佈而不同，且負偏壓的過程會隨著時間和甲烷濃度而改變，因此要瞭解鑽石成核的機制才如此不易。Arnault 在他發表的Review paper裏[64]提到目前鑽石成核的機制仍存在一些問題，包含(1)適合的鑽石成核點、(2)鑽石前驅物種(precursor)的化學結構、(3)表面缺陷對於成核所扮演的角色和(4)鑽石核種的臨界尺寸等。由於鑽石負偏壓成核牽涉

許多可能的化學及物理反應，因此目前對上述存在的問題，只能就現有證據提出一些較合理的模型嘗試去解釋。在Si基材上施加負偏壓來輔助鑽石成核時，主要分為elemental surface 與 subplantation 兩種機制來解釋，以下將簡單描述之。

(a) Elemental surface mechanisms

加負偏壓時，具有能量的 H^+ 離子能提高基材表面的溫度，因此對物種在Si基材表面上的擴散有增強作用，而且藉由離子轟擊使得C-H 鍵結斷裂而增加了形成 C-C 鍵結的機會，因此增加了成核的位置。此外，亦有文獻指出[65]具動能的 CH_3^+ 離子能轟擊出Si基材的Si原子並在原處形成凹洞，隨後鑽石便能在這樣的凹洞中成核。綜合以上結果推測，應是離子轟擊而造成鑽石核種與基材表面的接觸面積增加，進而提高適合鑽石成核的缺陷位置，這些缺陷位置中有些能提供形成與基材排列良好具有方向性的鑽石核種，但有些只能提供形成排列沒有方向性(misoriented)的鑽石核種[66]。

(b) Subplantation mechanisms

第二種可能的負偏壓鑽石成核機制為Subplantation，需要較高的離子能量，動能需在30eV以上，才足夠將含碳的離子植入Si基材的表面層。其原理為當含碳的離子物種因受負偏壓加速而轟擊基材表面時，可能會有植入的現象而使基材表面層的碳物種飽和，隨後這些帶有能量的碳物種趨向於形成 sp^3 叢聚(clusters)。根據實驗條件的不同，這些植入的碳物種可直接轉變為鑽石核種[66]、非晶質的碳層[43]、石墨層[61]或是

形成與基材有磊晶關係的 β -SiC 島狀結晶體[67]。而後續經由這些帶有能量的碳離子的持續植入，就易在這些碳層或 β -SiC 結晶體上形成 sp^3 叢聚，而成為鑽石核種。目前有較多的證據顯示在負偏壓時，會先在Si 基材形成有磊晶關係的 β -SiC 島狀結晶體[58,68]，隨後才會在 β -SiC 島狀結晶體上形成磊晶的鑽石核種。



2.8 研究動機

在前面，我們已經回顧鑽石在矽基材上之成核和成長理論的相關文獻，可以知道目前直流負偏壓法(BEN)已經廣泛的使用在增進鑽石成核密度和磊晶成核。由於鑽石要在電子元件上應用最大的瓶頸在於異質磊晶鑽石薄膜的成長，而鑽石異質磊晶成長關鍵在於鑽石在基材表面成核，因此如欲獲得磊晶的鑽石薄膜，對鑽石的成核機制就必須相當瞭解。然而到目前為止雖已經對鑽石的成核過程作了廣泛的研究，但尚未有明確的機制，形成各家各有各家言而處於眾說紛紜的情形，這對於要獲得高品質和方向性的鑽石是一個很大的限制。歸咎其原因為BEN的過程是由微波電漿和輝光放電(二次電漿)疊置而成，輝光放電是隨時間和空間變化的，會隨著鑽石核種的形成，從試片外圍而向中心移動，因此均勻的鑽石膜很難從BEN的方法得到，導致對鑽石成核機制的瞭解才如此不易。

在本論文中，我們企圖改善在 BEN 過程中微波電漿和輝光放電的分佈，期能成長均勻的鑽石膜，進而能幫助瞭解鑽石在 Si 基材的成核機制，同時也探討不同製程參數對鑽石成核的影響，而最終目的當然是能藉由瞭解和控制鑽石的成核情形後，進而能在成長階段沉積高均勻性、高品質和高方向性的磊晶鑽石薄膜。

參考文獻

1. A. R. Badzian, P. K. Bachmann, T. Hartnett, T. Badzian, and R. Messier, “Diamond Thin Films Prepared by Plasma Chemical Vapor Deposition Processes”, Materials Research Society Meeting. **Vol. XV**, 63 (1987).
2. D. C. Ingram, “Diamondlike Carbon (DLC): Its Fabrication, Analysis and Modification by Ion Beams”, *Materials Science Forum*. **Vol. 52 and 53**, 475 (1989).
3. S. Aisenberg, and F. M. Kimock, “Ion Beam and Ion-Assisted Deposition of Diamond-Like Carbon Films”, *Materials Science Forum*. **Vol. 52 and 53**, 1 (1989).
4. F. Olcaytug, and Coworkers, “Amorphous Carbon Films for Sensor Applications”, *Materials Science Forum*. **Vol. 52 and 53**, 671 (1989).
5. H. Liu, and D. S. Dandy, “Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages”, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A., 1995.
6. 宋健民，「鑽石合成」。
7. H. T. Hall, “Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the Belt”, *Rev. Sci. Instr.* **31**, 125 (1960).
8. P. S. DeCarli, and J. C. Jamieson, “Formation of Diamond by explosive shock”, *Science*. **133**, 1821 (1961).
9. Robert F. Davis, “Diamond Films and Coatings Development,

- Properties, and Applications”, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1992.
10. W. G. Eversole, “Synthesis of diamond”, U. S. Patent, 3,030,188(April 17, 1962).
 11. K. E. Spear, and J. P. Dismukes, “Synthetic Diamond Emerging CVD Science and Technology”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 390-393 3-90. (1994).
 12. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, “Vapor Deposition of diamond particles from Methane”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, L183 (1982).
 13. W. J. Zhang, and X. Jiang, “The contribution of H⁺ ion etching during the initial deposition stage to the orientation grade of diamond films”, *Thin Solid Films.* **348**, 84 (1999).
 14. M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, and C. Fox, “Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH₄ versus C₂H₂”, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 1000 (1995).
 15. W. L. Hsu, “Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition: Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interactions”, *J. Appl. Phys.* **72**, 3102 (1992).
 16. B. V. Derjaguin, and D. V. Fedoseev, “The synthesis of diamond at low pressure”, *Scientific American.* **233**, 102 (1975).
 17. S. Matsumoto, and Y. Matsui, “Electron microscopic observation of

- diamond particle grown from the vapor phase”, *J. Mater. Sci.* **18**, 1785 (1983).
18. 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”, *J. Appl. Phys.* **66**, 395 (1989).
19. T. Inoue, H. Tachibana, K. Kumagi, K. Miyata, K. Nishimura, H. Kobashi, and A. Nakaue, “Selected-area deposition of diamond films”, *J. Appl. Phys.* **67**, 7329 (1990).
20. K. Hirabayashi, Y. Taniguchi, O. Takamatsa, T. Ikeda, K. Ikoma, and N. Iwasaki-Kurihara, “Selective deposition of diamond crystals by chemical vapor deposition using a tungsten-filament method”, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1815 (1988).
21. W. A. Yarbrough, and Russell Messier, “Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond”, *Science.* **247**, 688 (1990).
22. W. A. Yarbrough, “Current research problems and opportunities in the vapor phase synthesis of diamond and cubic boron nitride”, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **39**, 1145 (1991).
23. J. F. Parins, “Non-CVD method of diamond growth at low pressure”, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 646 (1993).
24. A. Badrezj, and T. Badrezj, “Diamond homoepitaxy by chemical vapor deposition”, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 147 (1993).

25. J. P. Vitton, J. J. Garenne, and S. Truchet, "High quality homoepitaxial growth of diamond films", *Diamond Relat. Mater.* **2**, 713 (1993).
26. M. I. Landstrass, M. A. Plano, M. A. Moreno, S. McWilliams, L. S. Pan, D. R. Kania, and S. Han, "Device properties of homoepitaxially grown diamond", *Diamond Relat. Mater.* **2**, 1033 (1993).
27. S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, and T. Muto, "Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1036 (1991).
28. A. Van Der Drift, "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapor-deposited layers", *Philips Research Reports.* **22**, 267 (1967).
29. C. Wild, N. Herres, and P. Koidl, "Texture formation in polycrystalline diamond films", *J. Appl. Phys.* **68**, 973 (1990).
30. M. Moore, "Diamond morphology", *Ind. Dia. Rev.* **2**, 67 (1985).
31. C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, and P. Koidl, "Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology", *Diamond Relat Mater.* **3**, 373 (1994).
32. B. V. Spitzyn, and B. V. Derjaguin, "Problems of Physics and Technology of Wide-Gap Semiconductors", *Akad. Nauk SSSR, Leningrad.*, 22 (1979).
33. B. V. Spitzyn, L. L. Bouilov, and B. V. Derjaguin, "Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces", *J. Crystal Growth.* **52**, 219

(1981).

34. S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka and, K. Suzuki, “Epitaxial growth of diamond thin films on cubic boron nitride {111} surfaces by dc plasma chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 563 (1990).
35. B. R. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter, W. Zhu, Y. C. Wang, F. Davis, and J. T. Glass, “Epitaxial nucleation of diamond on β – SiC via bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition”, *Diamond Relat Mater.* **2**, 142 (1993).
36. X. Jiang, C. P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, and H. J. Füsser, “Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3438 (1993).
37. B. A. Fox, B. R. Stoner, D. M. Malta and P. J. Ellis, “Epitaxial nucleation, growth and characterization of highly oriented, (100)-textured diamond films on silicon”, *Diamond Relat Mater.* **3**, 382 (1994).
38. K. Ohtsuka, K. Suzuki, A. Sawabe, and T. Inuzuka, “Epitaxial growth of diamond on Iridium”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1072 (1996).
39. K. Ohtsuka, H. Fukuda, K. Suzuki, and A. Sawabe, “Fabrication of epitaxial diamond thin film on Iridium”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1214 (1997).
40. M. Schreck, H. Roll and B. Stritzker, “Diamond/Ir/SrTiO₃ : A material combination for improved heteroepitaxial diamond films”, *Appl. Phys.*

Lett. **74**, 650 (1999).

41. W. J. Zhang, X. S. Sun, H. Y. Peng, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee, “Diamond nucleation enhancement by direct low-energy ion-beam deposition”, *Phys. Rev. B.* **61**, 5579 (2000).
42. M. Y. Liao, X. M. Meng, X. T. Zhou, J. Q. Hu, and Z. G. Wang, “Nano diamond formation by hot-filament chemical vapor deposition on carbon ions bombarded Si”, *J. Cryst. Growth.* **236**, 85 (2002).
43. B. R. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter, and J. T. Glass, “Characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on silicon by in vacuo surface analysis and transmission electron microscopy”, *Phys. Rev. B.* **45**, 11067 (1992).
44. C. L. Jia, K. Urban and X. Jiang, “Heteroepitaxial diamond films on silicon (100): Interface structure and crystallographic relations between film and substrate”, *Phys. Rev. B.* **52**, 5164 (1995).
45. 陳志堅，「高分辨及能量過濾電鏡研究磊晶鑽石膜成長機制」，國立清華大學工程與系統科學系，碩士論文，民國 84 年。
46. M. Katoh, M. Aoki and H. Kwarada, “Plasma-enhanced diamond nucleation on Si”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L194 (1996).
47. Y. Hayashi, W. Drawl, and R. Messier, “Temperature dependence of nucleation density of chemical vapor deposition diamond”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L193 (1992).
48. J. Abrefah, and D. R. Olander, “Reaction of atomic hydrogen with

- crystalline silicon”, *Surf. Sci.* **209**, 291 (1989).
49. S. J. Pearton, J. W. Corbett, and T. S. Shi, “Hydrogen in Crystalline Semiconductors”, *Appl. Phys.* **A43**, 153 (1987).
50. S. M. Gates, R. R. Kunz, and C. M. Greenlief, “Silicon hydride etch products from the reaction of atomic hydrogen with Si(100)”, *Surf. Sci.* **207**, 364 (1989).
51. J. C. Arnault, S. Hubert, and F. Le Normand, “Silicon Etching during the HFCVD Diamond Growth”, *J. Phys. Chem.* **B 102**, 4856 (1998).
52. D. Wittorf, W. Jäger, C. Dieker, A. Flöter, and H. Güttler, “Electron microscopy of interfaces in chemical vapour deposition diamond films on silicon”, *Diamond Relat. Mater.* **9**, 1696 (2000).
53. I.-H. Choi, S. Barrat and E. Bauer-Grosse, “Quantitative characterization of the true epitaxial ration in the first stage of the MPCVD diamond synthesis”, *Diamond Relat. Mater.* **12**, 361 (2003).
54. S. Barrat, S. Saada, I. Dieguez, and E. Bauer-Grosse, “Diamond deposition by chemical vapor deposition process: Study of the bias enhanced nucleation step”, *J. Appl. Phys.* **84**, 1870 (1998).
55. M. Schreck, T. Baur, and B. Stritzker, “Optical characterization of the cathode plasma sheath during the biasing step for diamond nucleation on silicon”, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 553 (1995).
56. W. Kulisch, L. Achermann, and B. Sobisch, “On the Mechanisms of Bias Enhanced Nucleation of Diamond”, *phys. status solid.* **A154**, 155

(1996).

57. R. Stöckel, K. Janischowsky, S. Rohmfeld, J. Ristein, M. Hundhausen, and L. Ley, “Diamond growth during bias pre-treatment in the microwave CVD of diamond”, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 321 (1996).
58. R. Stöckel, M. Stammler, K. Janischowsky, and L. Ley, “Diamond nucleation under bias conditions”, *J. Appl. Phys.* **83**, 531 (1998).
59. S. Yugo, N. Nakamura, T. Kimura, “Analysis of heteroepitaxial mechanism of diamond grown by chemical vapor deposition”, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 1017 (1998).
60. S. P. McGinnis, M. A. Kelly, and S. B. Hagström, “Evidence of an energetic ion bombardment mechanism for bias-enhanced nucleation of diamond”, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3117 (1995).
61. J. Roberson, J. Gerber, S. Sattel, M. Weiler, K. Lung, and H. Ehrhardt, “Mechanism of bias-enhanced nucleation of diamond on Si”, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3287 (1995).
62. N. Ishigaki, S. Yugo, “Mechanism of diamond epitaxial on silicon”, *Diamond Relat. Mater.* **9**, 1646 (2000).
63. C. J. Chen, L. Chang, T. S. Lin, and F. R. Chen, “Microstructural evolution of diamond/Si (100) interfaces with pretreatments in chemical vapor deposition”, *J. Mater. Res.* **10**, 3041 (1995).
64. J. C. Arnault, “Highly oriented diamond films on heterosubstrates: Current state of the art and remaining challenges”, *Surface Review and*

Letters. **10**, 127 (2003).

65. B. B. Wang, W. L. Wang, L. Liao, and J. L. Xiao, “Experimental and theoretical studies of diamond nucleation on silicon by biased hot filament chemical vapor deposition”, *Phys. Rev. B*. **63**, 085412 (2001).
66. W. J. Zhang, X. S. Sun, H. Y. Peng, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee, “Diamond nucleation enhancement by direct low-energy ion-beam deposition”, *Phys. Rev. B*. **61**, 5579 (2000).
67. M. Stammler, R. Stöckel, L. Ley, M. Albrecht, and H. P. Strunk, “Diamond nucleation on silicon during bias treatment in chemical vapour deposition as analysed by electron microscopy”, *Diam. Relat. Mater.* **6**, 747 (1997).
68. P. A. Dennig, and D. A. Stevenson, “Influence of substrate topography on the nucleation of diamond thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1562 (1991).

第三章

高品質且分佈均勻之鑽石的控制與沉積



3.1 前言

在第一章有提到，鑽石如果要應用在半導體業，基於成本的考量，使用矽基材來沉積鑽石是比較符合成本的，但如果要能實際製造量產，沉積高品質和高均勻性的鑽石薄膜也是最基本的需求。使用化學氣相沉積(CVD)技術來合成鑽石已經有數十年之久了[1,2]，但單使用此方法在鏡拋矽基材沉積鑽石時，因為鑽石本身的高表面能，且和矽具有很大的 lattice mismatch 高達 52.2%，使鑽石在矽基材的成核不易，因此陸續有一些增加鑽石成核密度的方法被發展出來，包含刮痕法、晶種法.....等，雖然這些方法都有效的增加鑽石的成核密度，但因為對基材有破壞性且鑽石核種的位置和方向大部分是雜亂的，因此這些方法並不易長出高品質和磊晶的鑽石。直到 1991 年 Yugo 等人[3]發展偏

壓輔助孕核(BEN)法後，它不但增進鑽石在鏡拋 Si 基材的成核密度且可提供異質磊晶的成核位置，因此後續的研究大部分都延用此技術，許多研究也都成功的使用 BEN 方法在矽基材磊晶成長高品質的鑽石[4-6]。然而高品質的鑽石磊晶，大部分都僅侷限在基材的某些位置，為什麼會這樣呢？在第二章我們有對 BEN 的過程做描述，很多研究[7-11]指出 BEN 的過程是由微波電漿和輝光放電(glow discharge)疊置而成，Stöckel 等人[11]描述輝光放電是隨時間和空間變化的，會隨著鑽石核種的形成，從試片外圍而向中心移動，因為如此，均勻的鑽石膜很難從 BEN 的方法得到。特別的是，竟然很少研究針對此均勻性的問題去改善，目前只有 Barrat et al. 等人做相關的研究[7,12]。本章將介紹我們使用一個自行設計的上電極，它能改善 BEN 過程中微波電漿和輝光放電的分佈，進而沉積均勻的鑽石膜在矽基材上，我們也比較不同成長參數對鑽石形貌的影響，以期能得到高品質和高均勻性的鑽石膜。本章內容簡述如下：3.2 節，介紹本章的實驗流程與方法；3.3 節，實驗結果與討論；3.4 節，結論。而本來應在本章介紹本論文所使用之相關製程設備和分析儀器，為了讓文章看起來較順暢，因此轉述在附錄一。

3.2 實驗流程與方法

本章實驗的進行步驟可簡略如圖 3-1 所示，包含試片的前處理、上電極之設計與改良和鑽石膜合成過程參數的設定等，旨在改善使用 BEN 方法沉積鑽石時會分佈不均勻的窘境，以下將說明各項目之細節。

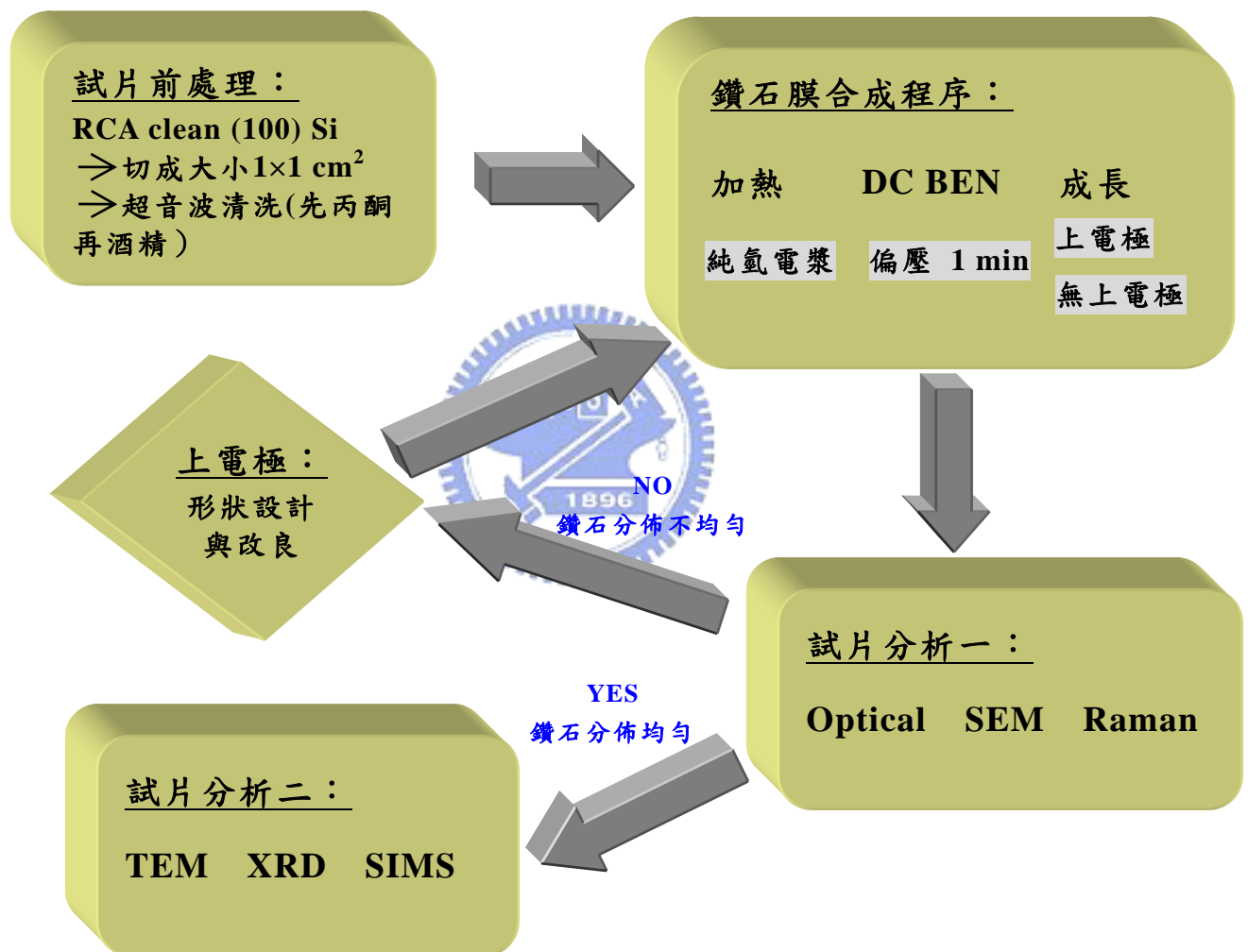


圖 3-1 合成鑽石膜之流程圖。

3.2.1 試片之備製與前處理

首先將經標準 RCA clean 後之 {100} p-type 矽單晶晶圓，利用鑽石筆裁為大小為 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 之試片當為實驗用之基材，在進行鑽石沉積之前，分別再以丙酮和酒精以超音波清洗各 10 min 以去除不潔物。把清洗完的基材用氮氣吹乾並置於圓柱形鉬基座上，隨後置入反應腔體中心。

3.2.2 上電極的設計和改良

經過一連串實驗的結果與比較，得知上電極的形狀影響 BEN 時 glow discharge 的分佈甚鉅，上電極擺放位置的示意圖，如圖 3-2 所示，它是藉由一根圓棒和腔體連接，置於試片的上面，試片和上電極間的距離大約 15-30 nm 之間。圖 3-3 所示為無上電極和幾種鉬質上電極形狀對 glow discharge 分佈影響的比較，在此所用的上電極之表面都有預先經過噴沙拋光處理。一般情形為無使用上電極如圖 3-3(a)所示，可以明顯看到在 glow discharge 在 Mo 基座的邊緣產生一個較亮的光環，因此鑽石核一開始是從這邊開始形成，在緩慢的從外圍往裡面長進去，使用這種方法合成的鑽石膜，大部分所需的 BEN 時間都比較長且鑽石膜的分佈不均勻。圖 3-4 即為實驗室克彬使用此方法合成的鑽石膜 [13]，顯示鑽石膜確實分佈不均勻(圖 3-4a-d)，且從試片外觀可觀察到厚度條紋(圖 3-4e)；圖 3-3(b)是使用 cone-shaped 上電極，可明顯看出 glow discharge 分成二個區域，經分析試片，鑽石膜也是不均勻的情形；圖 3-3(c)和(d)分別使用 column-shaped 和 dome-shaped 的上電極，可以看到 glow discharge 都可覆蓋整個試片表面，可是經我們分析試

片的均勻性改善程度，發現使用 dome-shaped 上電極有最好之效果，因此之後的實驗，都使用此上電極來改善鑽石沉積分佈的均勻性。圖 3-5(a)為 dome-shaped 上電極和 Mo holder 的實體照片，圖 3-5(b)為 dome-shaped 上電極和 Mo holder 的尺寸。

當然不是光從肉眼觀察 glow discharge 的分佈情況就可斷定鑽石沉積的均勻性，因為電漿裡包含的光域很廣，由肉眼只能看見可見光，因此以上實驗都是比較試片上鑽石的分佈情形以後，再去改變上電極的形狀，結果顯示使用圓頂狀(dome-shaped)的上電極，glow discharge 可以覆蓋整個試片表面，且從試片的分析結果(SEM 和 Raman)，鑽石的均勻性也是最好的。

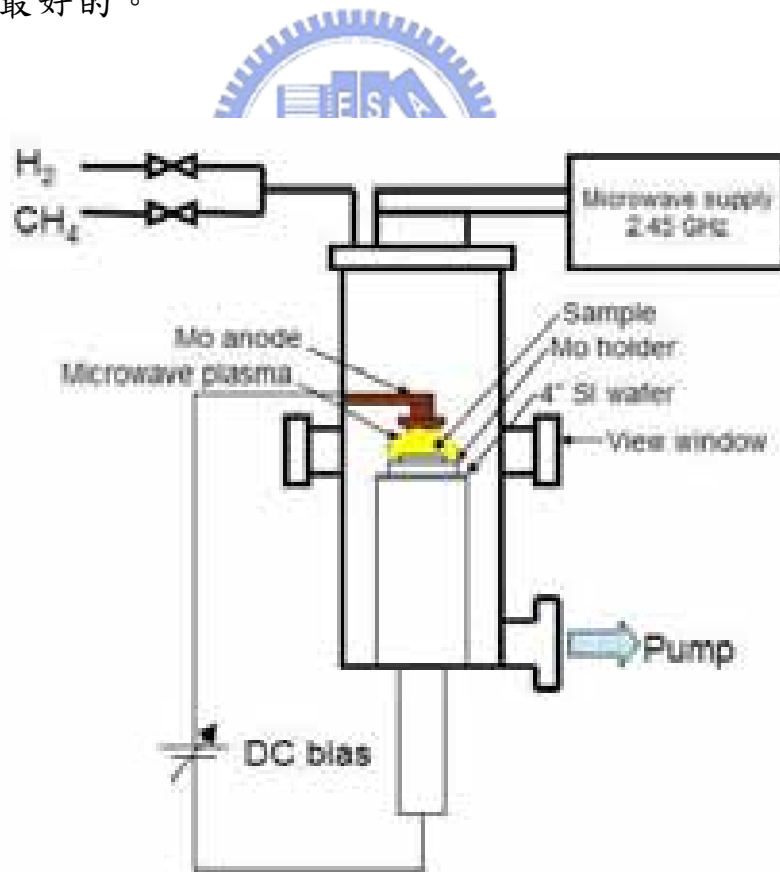


圖 3-2 上電極擺放位置示意圖。

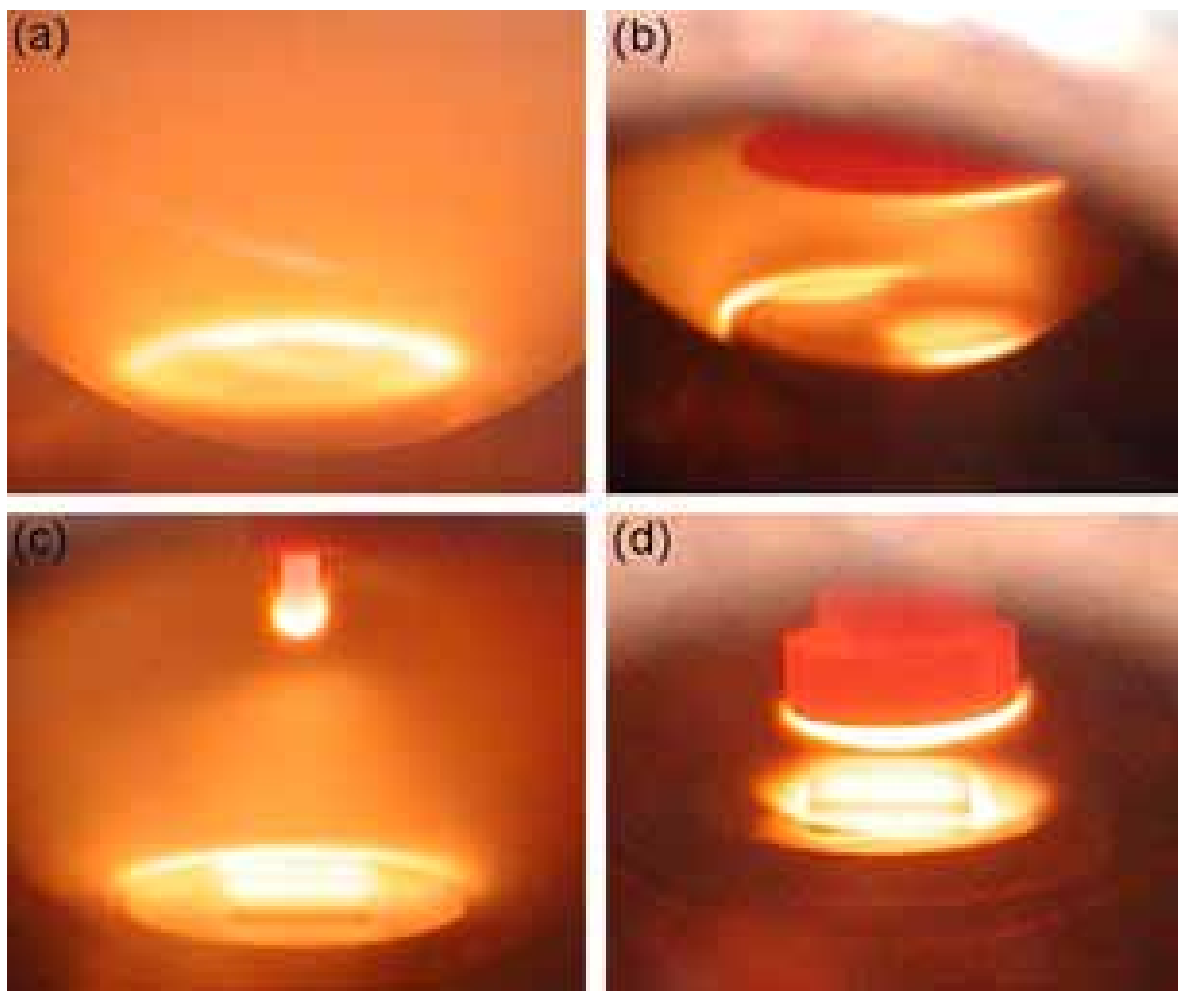


圖 3-3 不同上電極形狀在偏壓 $V = -100$ V (基材)， 4% CH_4 條件下之光學照片，(a) anode-free, (b) cone-shaped anode, (c) column-shaped anode, and (d) dome-shaped anode。

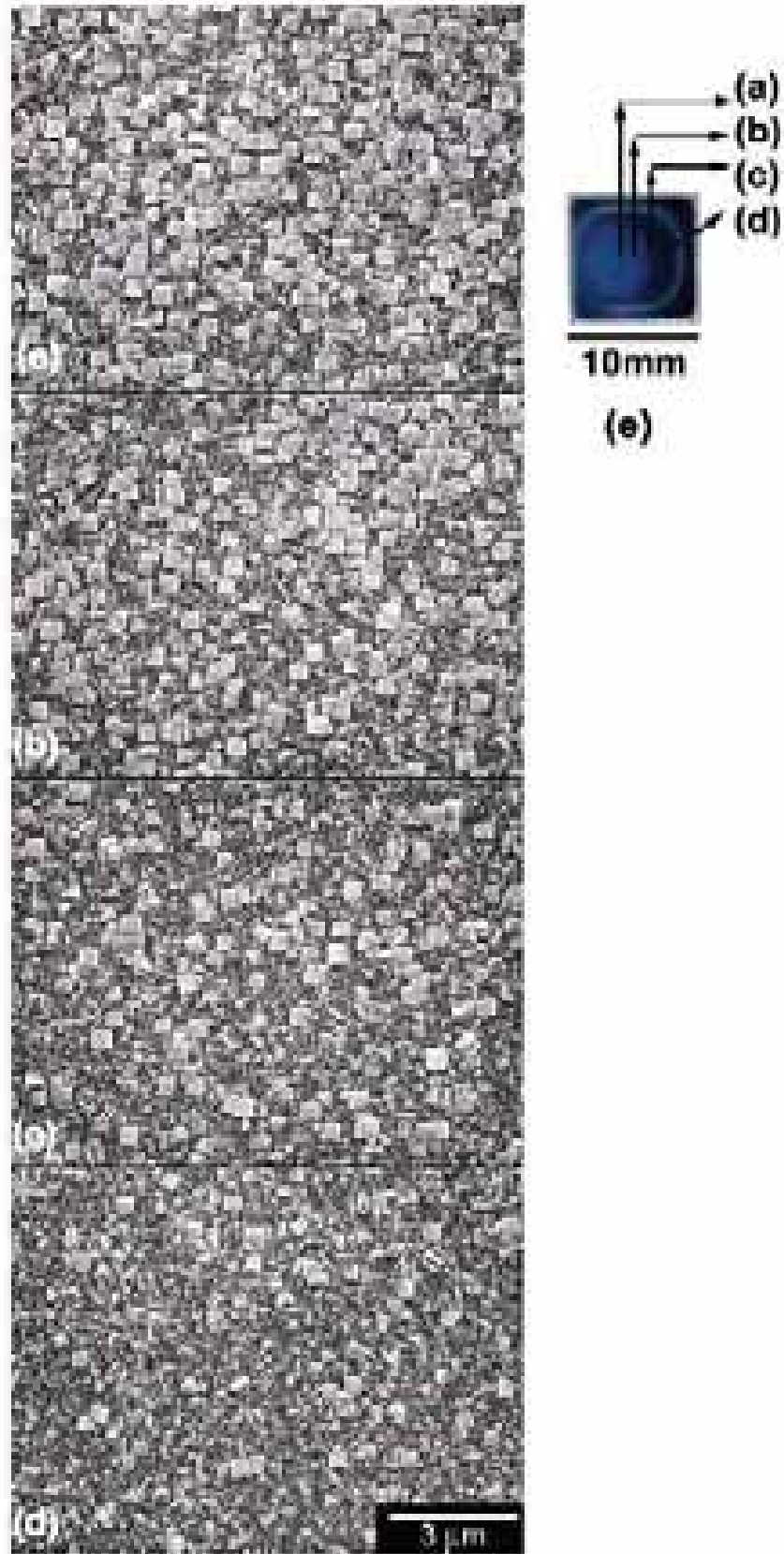


圖 3-4 使用傳統方法合成的鑽石膜(-200V 偏壓 19 min)，顯示鑽石膜確實分佈不均勻(圖 a-d)，且從試片外觀可觀察到厚度條紋(圖 e) [13]。

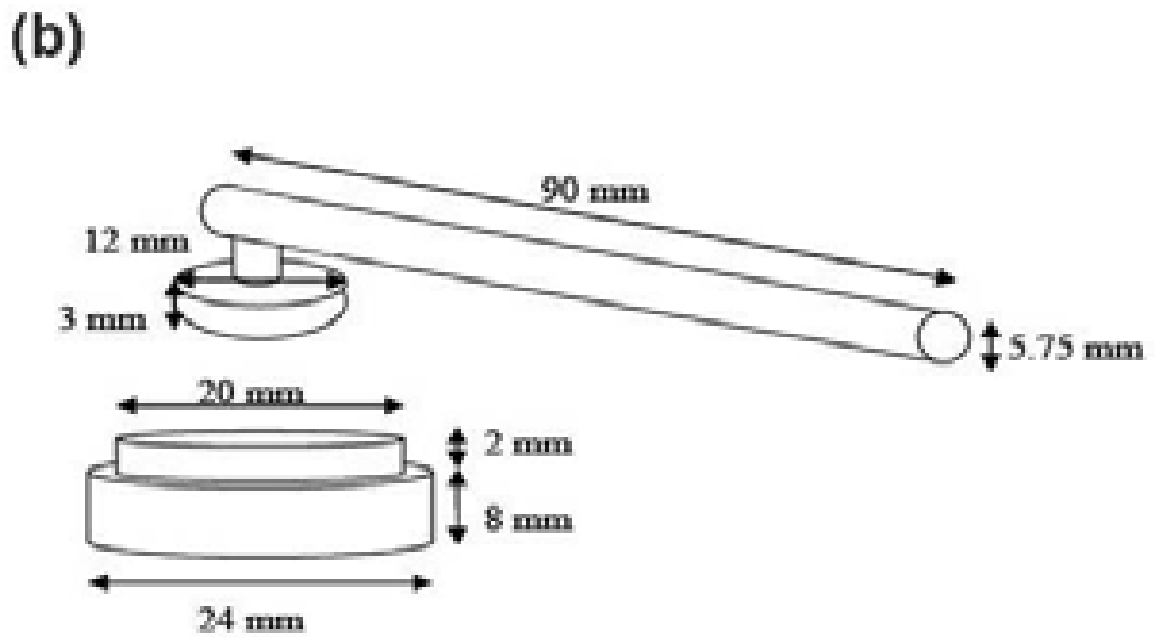


圖 3-5 (a)為圓頂狀上電極和 Mo holder 的實體照片，圖 3-5(b)為圓頂狀上電極和 Mo holder 的尺寸。

3.2.3 鑽石膜合成程序

本章實驗以微波電漿合成鑽石的程序可分為三個步驟：氫電漿加熱(Heating)、負偏壓輔助鑽石成核階段(BEN)、鑽石成長階段(Growth)，詳細的實驗參數如表 3-1 和 3-2 所示，在本章中加熱和偏壓階段的參數都是固定的，只有改變成長階段的參數，而每階段的功用分別描述如下：

(a) 加熱階段：

氫電漿加熱階段主要目的有二：一為加熱基材至適合鑽石成核和成長的溫度(800°C 以上)，基材溫度的量測是使用光測高溫計(optical pyrometer)；二是氫電漿具有蝕刻的能力，能移除矽基材上的原生氧化層和不潔物，而達到清潔基材的效果。

(b) 負偏壓階段：

目的是提升鑽石的成核密度，搭配我們自製的上電極，不僅可以改善均勻性，且也大大的縮減負偏壓的時間，在本章實驗是使用 60 秒的偏壓時間，即可得到很高的鑽石成核密度。

(c) 成長階段：

藉以比較不同條件下對鑽石成長階段的影響，一開始為了能確定鑽石是否均勻分佈，先成長 20 min，詳細參數如表 3-1 所示，經分析確認鑽石均勻分佈沉積後，把成長時間改為 10 小時並使用不同甲烷濃

度(0.667%和 2%)來比較不同甲烷濃度對鑽石形貌的影響。經過分析的結果發現，雖然改善了均勻性，但鑽石膜的品質並不如預期。經過評估，決定在成長階段把上電極移除，藉以比較在成長階段上電極對鑽石膜的影響，詳細參數如表 3-2 所示。為了方便區分，我們把成長 20 min 的試片取名為 A 試片，成長 10 小時的試片依使用 0.667 %甲烷濃度有上電極、0.667 %甲烷濃度無上電極、2%甲烷濃度且有上電極和 2%甲烷濃度無上電極，分別取名為 B、C、D 和 E 試片。

表 3-1 合成鑽石的實驗參數(Sample A)。

	Heating	Bias	Growth
Power, W	800	800	800
Pressure, Torr	20	20	20
CH ₄ in H ₂ , %	0	4	0.667
Bias voltage ,V	0	-100	0
Flow rate, sccm	300	300	300
Duration	10 min	60 s	20 min
Substrate temperature (°C)	800	850	860

表 3-2 成長階段(Growth)不同條件下鑽石沉積 10 小時。

Sample	B	C	D	E
CH ₄ in H ₂ , %	0.667	0.667	2	2
Anode	add	None	add	None
Duration	10 h	10 h	10 h	10 h

3.2.4 試片分析

因為本章主要目的期能得到均勻分佈的鑽石膜，因此將試片分析分為二個步驟：步驟一，主要目的為判別所搭配之上電極是否能沉積均勻的鑽石膜，分別採用數位相機、SEM 和 Raman 來分析試片，如果鑽石沉積不均勻則重新改善上電極之形狀，最後可得使用圓頂狀上電極可沉積較均勻的鑽石膜；步驟二為將沉積均勻的試片再輔以其他分析(TEM、XRD 和 SIMS)。各種分析儀器之原理和功用可參考附錄一之分析儀器介紹。

3.3 實驗結果與討論

在本節，我們將藉由各種分析技術來分析和鑑定在成長階段時不同條件下對鑽石的影響，包含鑽石的均勻性、形貌、品質、結構和成分等。

3.3.1 短時間成長之分析結果 (試片 A)

圖 3-6(a)為試片經 20 min 成長後的光學照片影像，從顏色的一致性可知，鑽石的分佈是均勻的，改善用傳統方法，一般都會有厚度條紋的情形，從 SEM 影像(圖 3-6(b))觀察可得知有 cubo-octahedral, icosahedral 和 five-fold symmetries 等多面體的結晶，密度是 $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，晶粒平均大小大概是 400 nm 左右。圖 3-6(c)為 bright-field TEM 影像，可得知鑽石是長在 Si 的 hillock 區域上，圖 3-6(d)為電子束沿著 Si [011] 軸向的繞射圖，發現除了 Si 的繞射點外，只能看到鑽石(111)的繞射點，因此判定鑽石可能直接成長在 Si 基材上，但實際的初始成核結果，並非如此，將在往後章節詳細的探討。

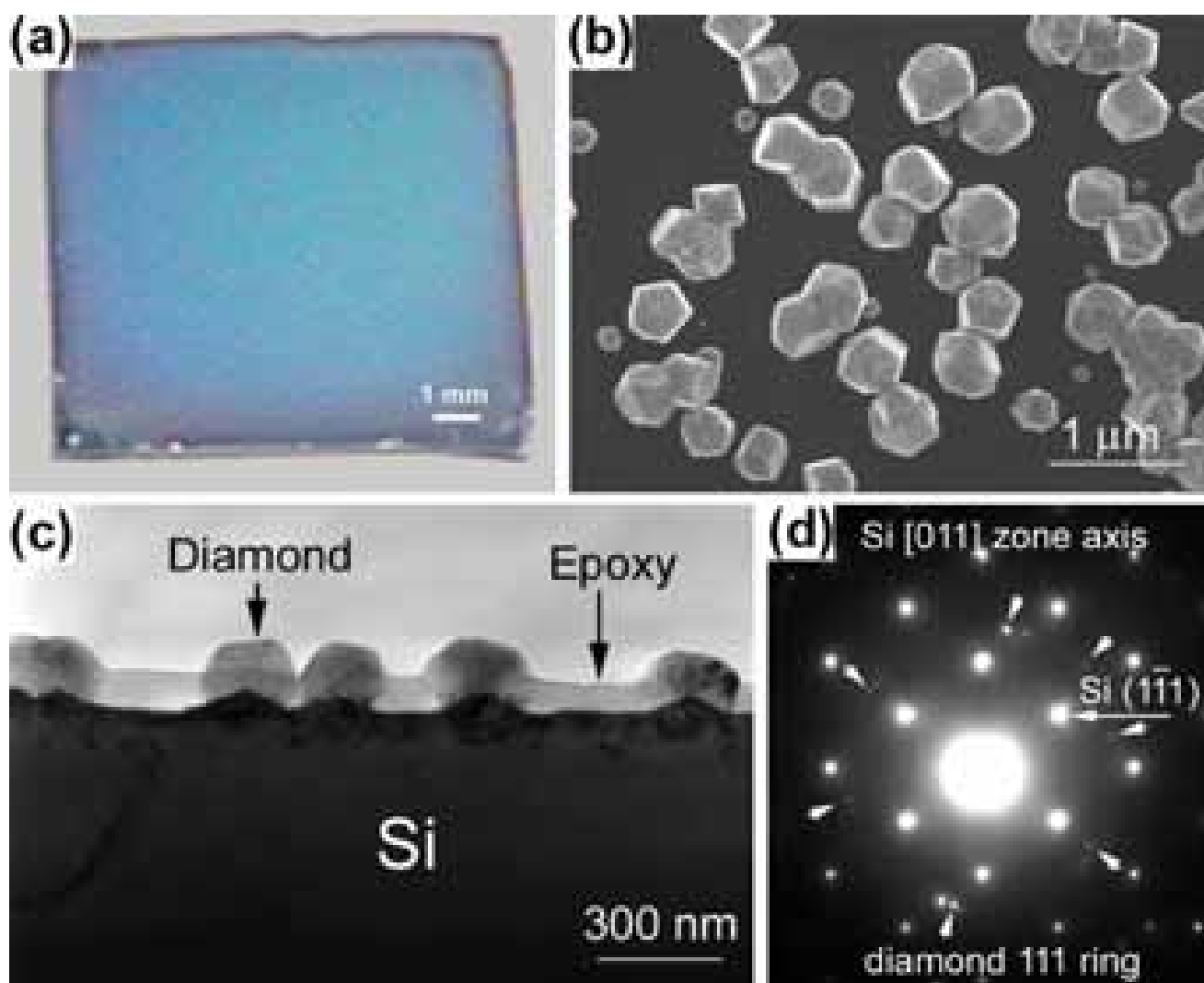


圖 3-6 (a) 試片 A 的光學照片影像顯示鑽石分佈的一致性, (b)SEM 影像可發現有不同鑽石多面體結晶, (c)橫截面 TEM 明場圖顯示鑽石成長在 Si 的 hillock 區域上和 (d)以 Si [011] 軸向的繞射圖。

3.3.2 不同條件下長時間成長之比較 (試片 B、C、D 和 E)

試片經不同條件成長 10 小時的情形是本節將要探討的。經長時間的成長，鑽石膜的均勻性是否依然保持，因此我們首先針對均勻性做探討。圖 3-7(a)為試片 E 的光學照片影像，可以看出顏色的一致，顯示鑽石的厚度是均勻的。為了更進一步證實均勻性，我們分別從試片的外圍至內部，分別做了 SEM 和拉曼光譜分析，圖 3-7(b)為 SEM 針對不同位置的分析影像，結果發現鑽石膜不管在密度、尺寸和形貌上，都很一致，而拉曼分析的結果(圖 3-8)也顯示鑽石膜的成分及構造也是均勻的。其他試片(試片 B、C 和 D) 經分析後也都可得到不錯的均勻性，在此就不一一列出其結果，只以試片 E 做代表。確認鑽石膜之均勻性後，隨後將藉由比較試片 B、C、D 和 E 在不同成長條件下(不同甲烷濃度和上電極的有無)對鑽石膜之影響，包含鑽石膜形貌(SEM plane view)、成分結構(Raman)、厚度(SEM cross-section view)、晶向(XRD)和縱深成分分佈(SIMS)等之比較。

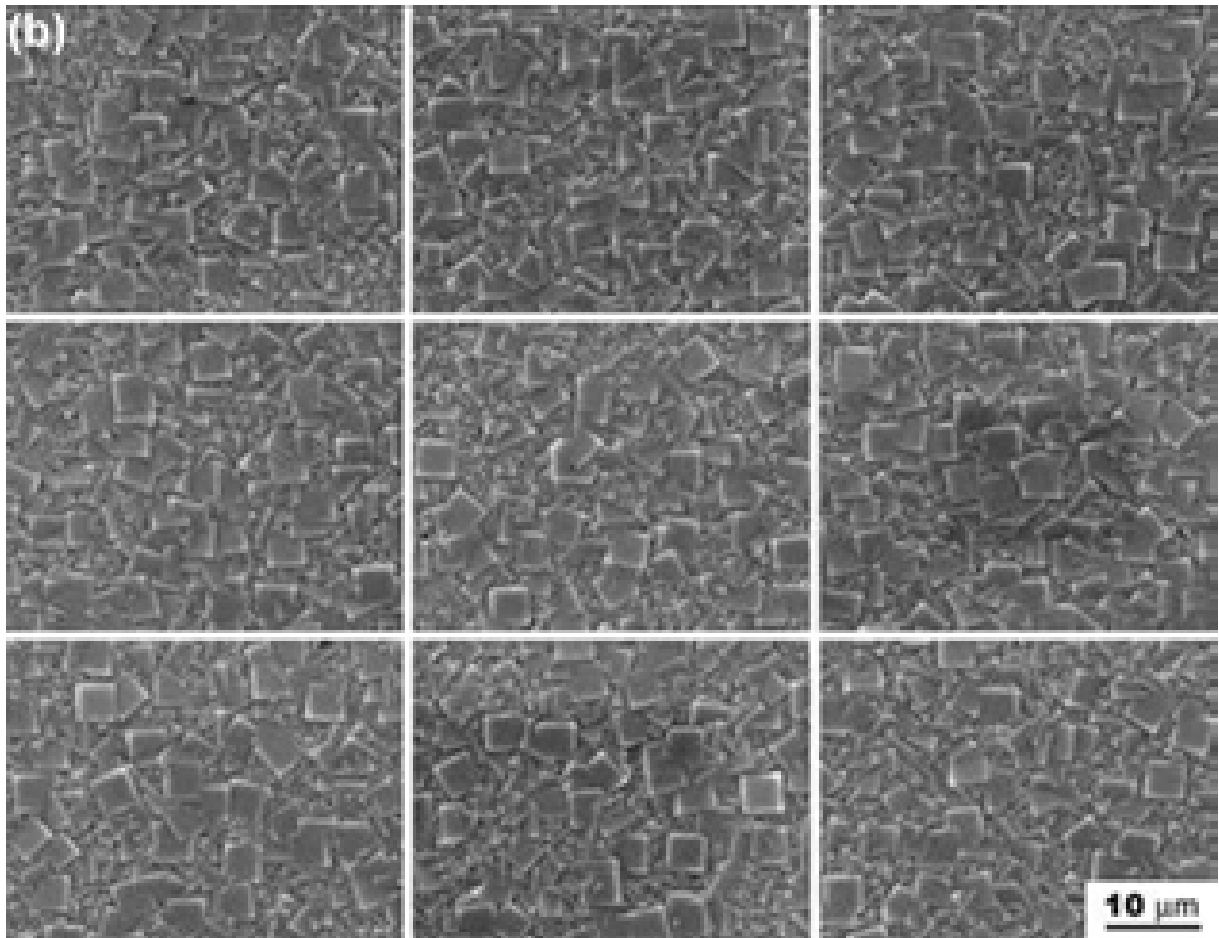
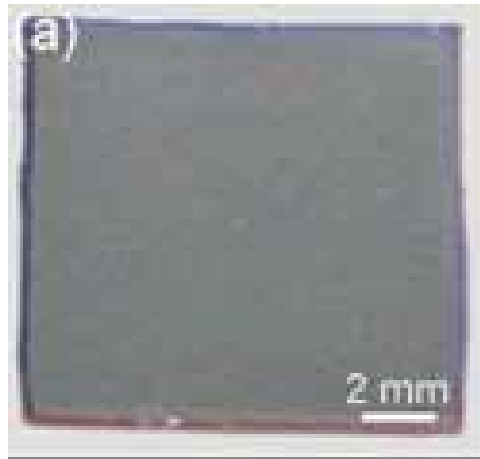


圖 3-7 (a) 試片 E 的光學照片影像，顯示顏色的一致性，無厚度條紋。
(b) 從試片的外圍至內部不同位置的 SEM 影像，顯示鑽石密度、尺寸和形貌都很一致。

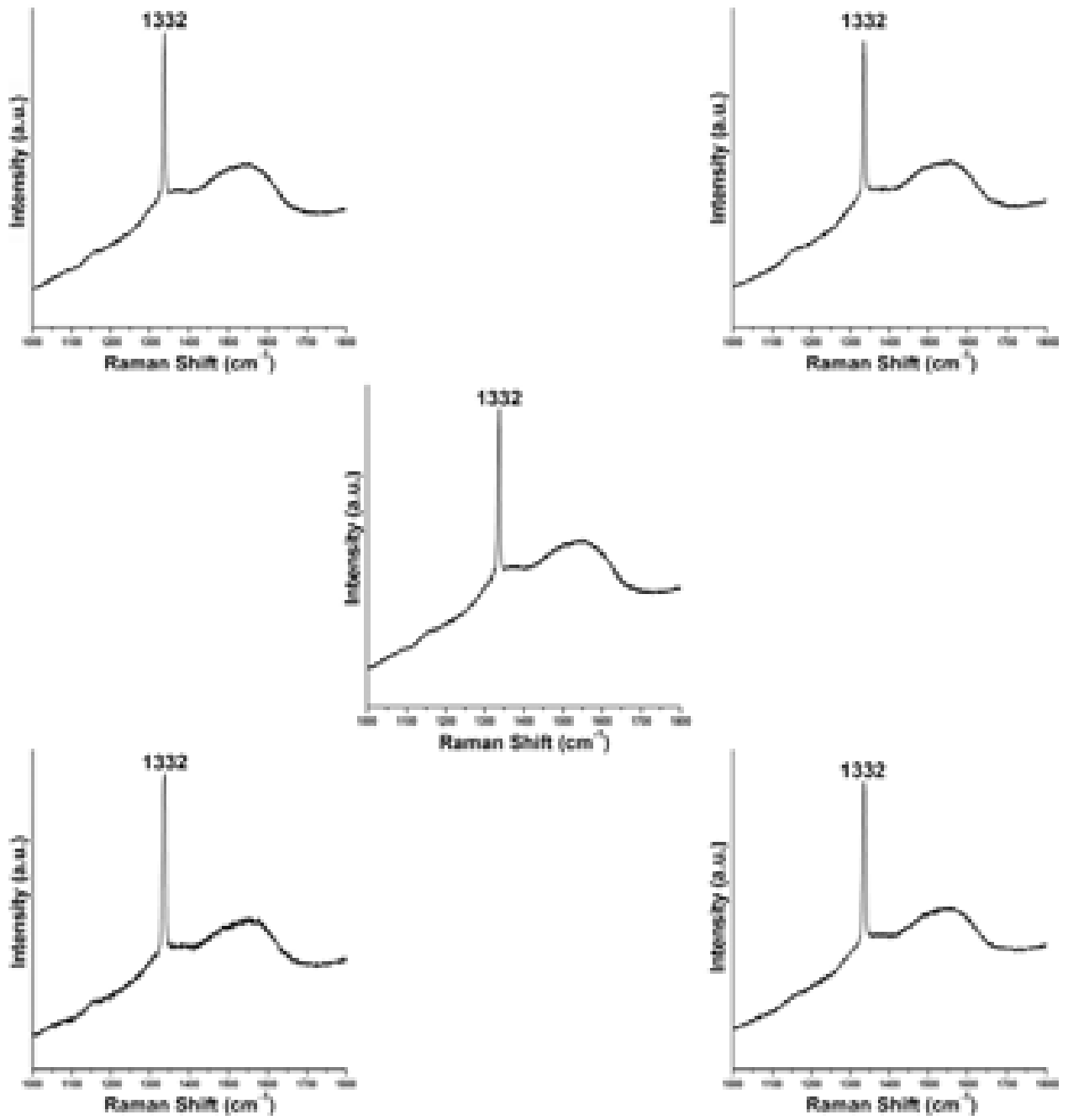


圖 3-8 從試片的外圍至內部不同位置的拉曼光譜分析。

(a) 表面形貌之比較

圖 3-9(a)和(b)分別為試片 B 和 C 的 SEM 影像，可知使用甲烷濃度 0.667% 成長 10 小時後，鑽石膜表面呈現粗糙的<111>面金字塔形狀，試片 B 和 C 的平均鑽石晶粒大小分別是 1 μm 和 2 μm 。使用甲烷濃度 2% 成長 10 小時後，卻可得到正方形(100)面的鑽石膜，如圖 3-9(c)和 (d)(分別為試片 D 和 E) 所示。試片 D 和 E 的平均鑽石晶粒大小分別是 3.5 μm 和 4 μm ，而方形之面積比大約各佔 70%和 85%。從以上結果可知藉由改變甲烷濃度可得到不同表面形貌的鑽石薄膜，也再一次驗證 1994 年 Wild et al.[14]提出甲烷濃度的多寡會影響鑽石膜(100)和(111)面的成長速度。而在成長階段無上電極的條件下，成長的鑽石晶粒似乎比較大且較完整，且得知在試片 E 的這個成長參數下，可得到較佳(100)面的鑽石膜。



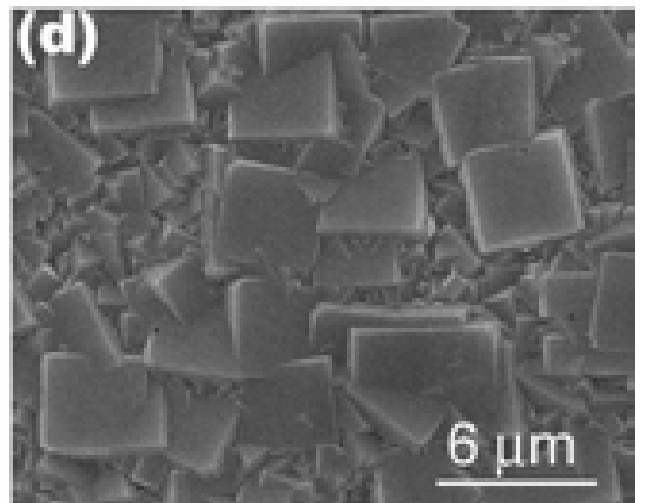
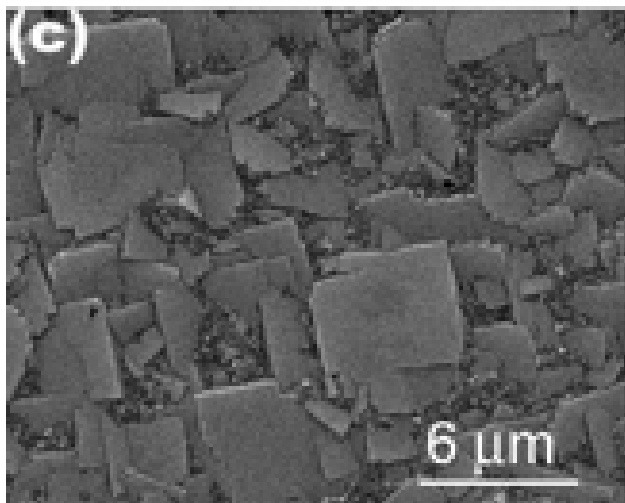
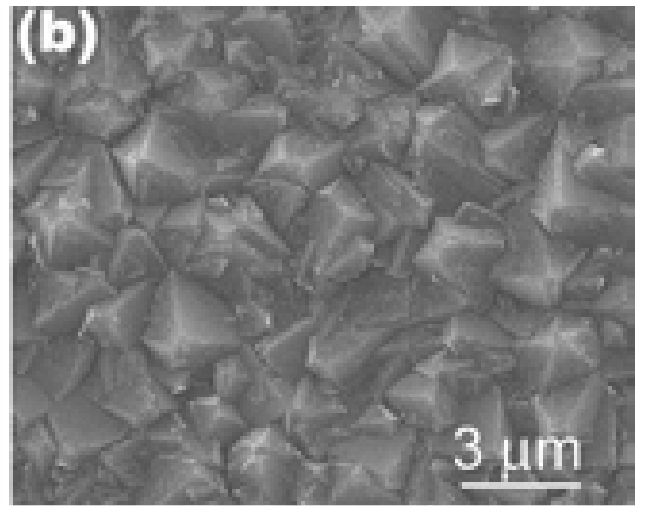
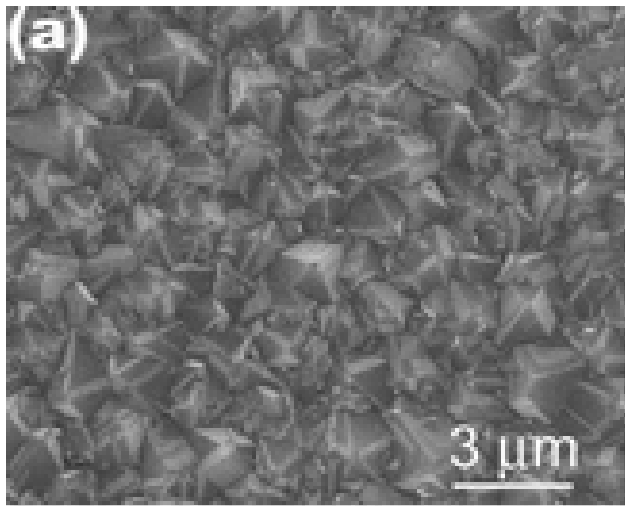


圖 3-9 鑽石膜經不同條件沉積 10 小時之 SEM 影像 (a)試片 B, (b)試片 C, (c)試片 D 和(d)試片 E。

(b) 成分鍵結之比較

圖 3-10(a)-(d)分別為試片 B、C、D 和 E 的拉曼光譜分析結果，所有試片都可在 1332 cm^{-1} 位置出現鑽石的訊號峰，因此可斷定所沉積的確實為鑽石，半高寬(FWHM)分別為 15.4 、 13.5 、 7.8 和 5.8 cm^{-1} ，經比較得知試片 E 的半高寬最小且鑽石訊號峰為最強。試片 B(圖 3-10(a))拉曼光譜圖除了出現鑽石的訊號峰外，又在 1440 , 1180 and 1110 cm^{-1} 三個位置出現訊號峰，相似的訊號峰也在包含有 $a\text{-C:H}$ 的奈米結晶鑽石薄膜 (Nanocrystalline diamond films) 的鍵結物 transpolyacetylene 出現[15-17]，顯示和這個鍵結物有很大的關係，比對前面圖 3-9(a)試片 B 的 SEM 影像，確實可觀察到有許多很小的鑽石結晶顆粒，因此判定試片 B 鑽石膜的品質並不佳。從圖可發現試片 C、D 和 E 在 $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 之間都出現 large bump 的 G-band 訊號，顯示這三個試片都殘存石墨在鑽石薄膜裡，半高寬分別為 153.8 、 184.6 和 138.4 cm^{-1} ，經比較得知試片 E 的半高寬最小且 G-band 訊號為最弱。比對圖 3-10(a)-(d)，可以發現當在成長階段不使用上電極的條件之試片 C 和 E(圖 3-10(b)和(d))比有使用上電極之試片 B 和 D(圖 3-10(a)和(c))可得到較佳的鑽石膜品質，而其中又以試片 E 條件下所成長的鑽石膜品質最佳。其原因可能和鑽石膜成長速度有關，由圖 3-11 的結果可知，成長階段有使用上電極時，其鑽石膜的膜厚會比較厚，意指成長速度會比較快的，因此可能造成鑽石膜品質會變差。

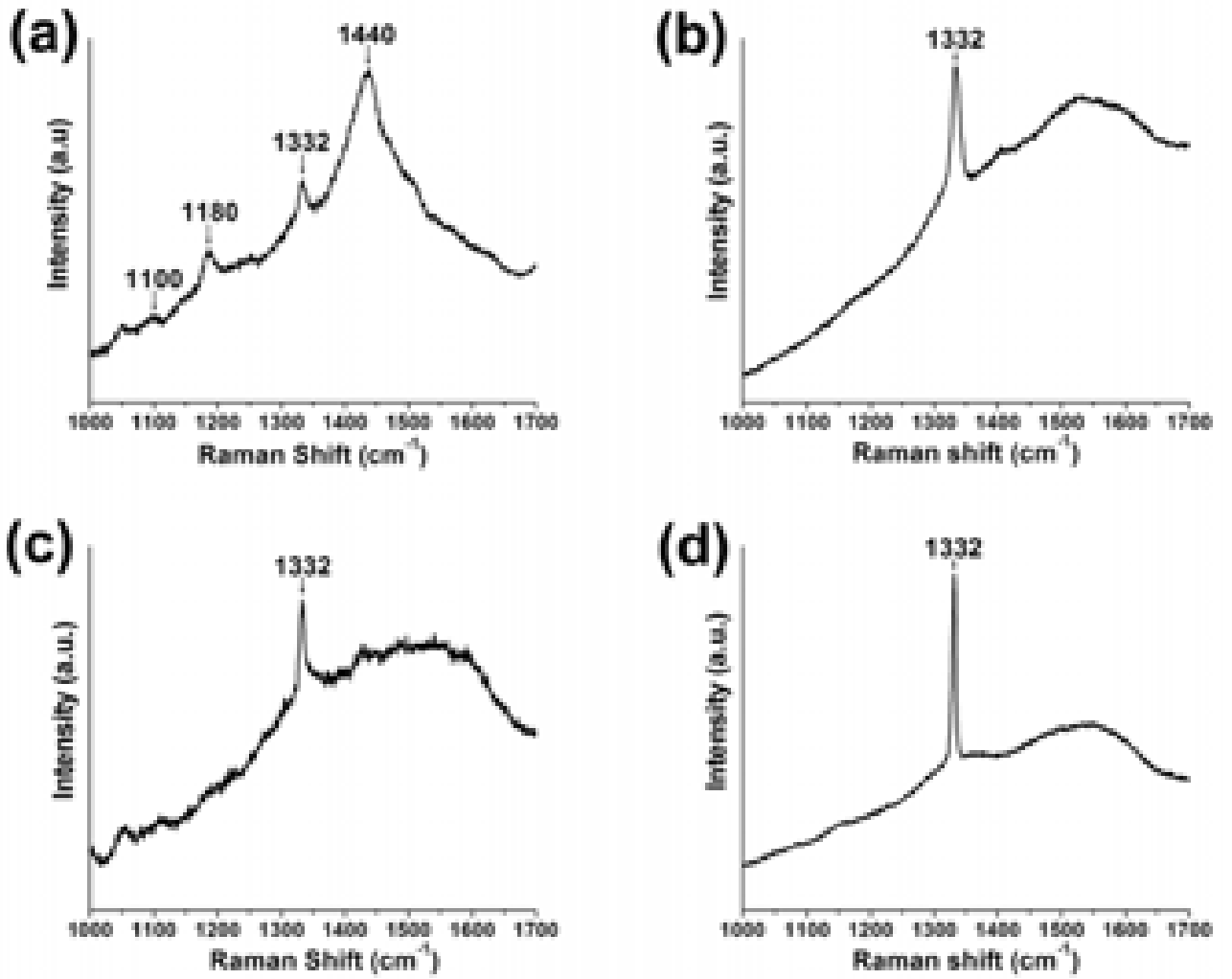


圖 3-10 鑽石膜經不同條件沉積 10 小時之 Raman 光譜圖 (a)試片 B, (b) 試片 C, (c)試片 D 和(d)試片 E。

(c) 厚度之比較

圖 3-11(a)-(d)分別為試片 B、C、D 和 E 的 SEM cross-section 影像，可量測其厚度分別為 7.1、6.5、12.6 和 10.2 μm ，經計算可得鑽石膜成長速率分別為 0.71、0.65、1.26 和 1.02 $\mu\text{m h}^{-1}$ ，可得知甲烷濃度較高(2%)的條件下之試片 D 和 E(圖 3-11(c)和(d))，鑽石膜成長速率較快；而從上電極的有無來比較，可得知在成長階段具有上電極的條件下之試片 B 和 D(圖 3-11(a)和(c))，分別相對於在沒上電極條件下之試片 C 和 E(圖 3-11(b)和(d))，鑽石膜成長速率較快。這樣的結果可藉由觀察成長階段有無上電極時微波電漿分佈情形來解釋(圖 3-12)，經比較之後，可知在有上電極條件下的試片表面(圖 3-12(b))，電漿密度和強度似乎比在無上電極條件下之試片表面(圖 3-12(a))強許多，因此可知在有上電極的條件下，碳離子可被解離的量相對增加，且碳離子活性會較高，導致鑽石膜成長速率才會增快。從 SEM cross-section 影像可看出所有試片都具有典型的鑽石連續柱狀結晶體(continuous columnar crystal)，但若以外觀來判斷，可得知具有上電極的條件下(試片 B 和 D)具有較多的微小顆粒且 continuous columnar crystal 較不明顯，顯示鑽石的品質較不佳，和前面拉曼分析之結果也相符合。

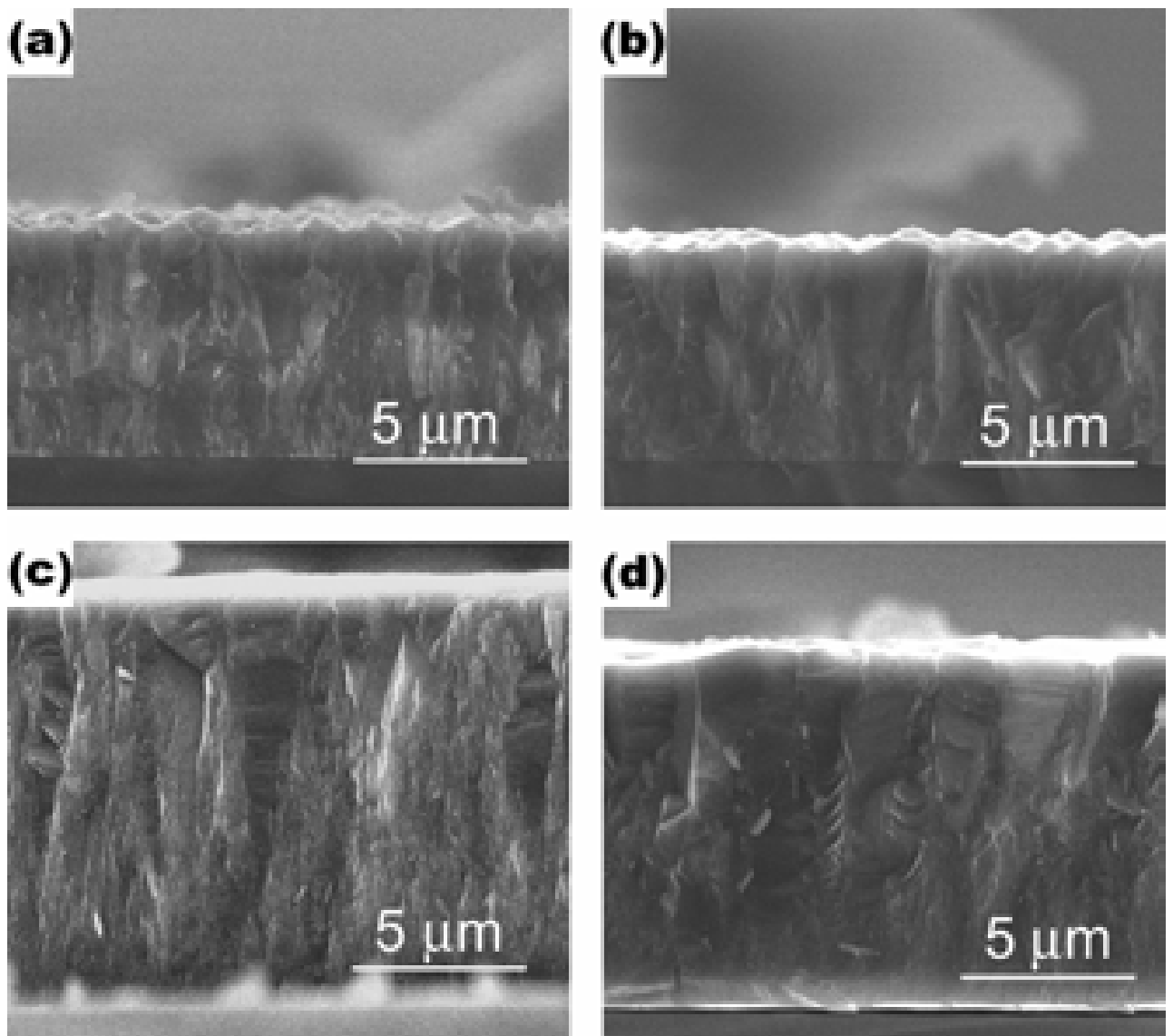


圖 3-11 鑽石膜經不同條件沉積 10 小時之 SEM cross-section 影像 (a) 試片 B, (b)試片 C, (c)試片 D 和(d)試片 E。

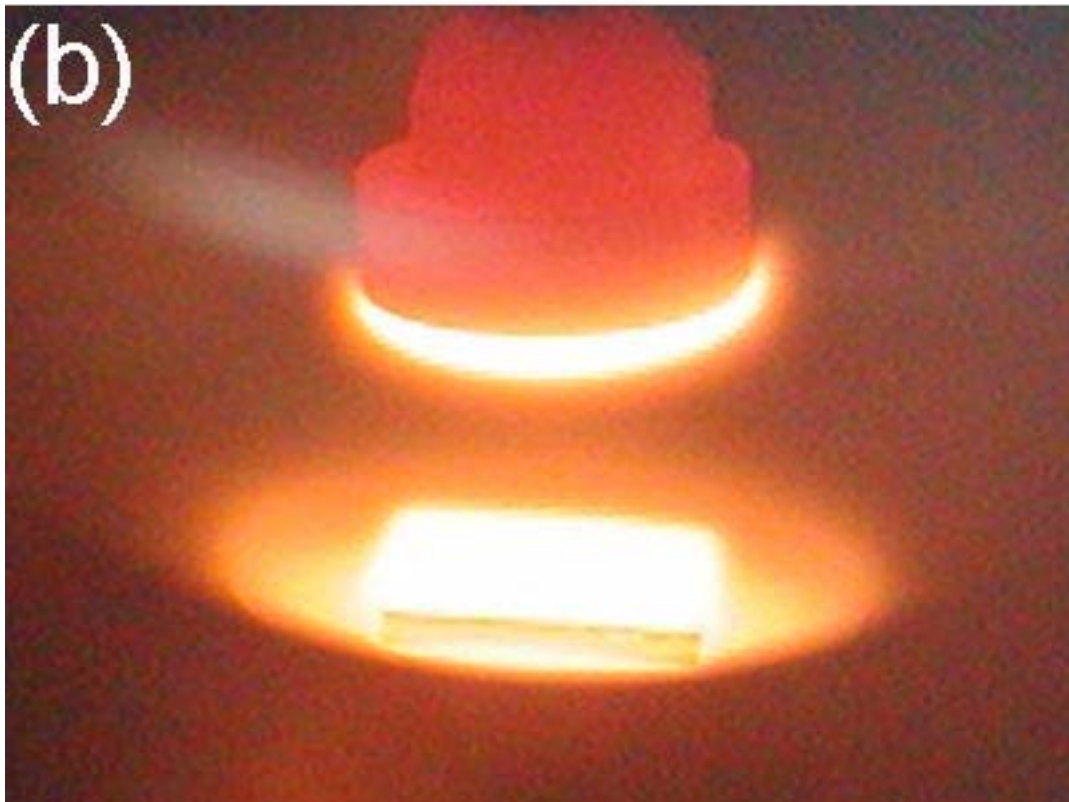


圖 3-12 成長階段時在有無上電極條件下之光學照片，(a)無上電極，(b)有上電極。

(d) 晶向之比較

圖 3-13 為 X-ray 繞射圖包含試片 B、C、D 和 E 之結果。從繞射圖可得知使用甲烷濃度(0.667%)之試片 B 和 C 都包含有(111)、(220) 和 (311)等繞射峰；使用甲烷濃度(2%)之試片 D 和 E 除了都包含有(111)、(220)、(311) 繞射峰外，而且額外多了(400)繞射峰。試片 B 和 C 的(220)和(111)繞射峰的強度比分別為 1.46 和 0.45，和標準的粉末繞射強度比 0.25 比較起來都較高，顯示試片 B 和 C 所沉積之鑽石薄膜都為<110> 織構(texture)；試片 D 和 E 的(220)和(111)繞射峰的強度比分別為 2.53 和 0.4，和標準的粉末繞射強度比 0.25 比較起來都較高，且(400)和(220)繞射峰的強度比分別為 0.2 和 0.45，和標準的粉末繞射強度比 0.15 比較起來也都較高，顯示試片 D 和 E 所沉積之鑽石薄膜為<100>織構。經比較繞射強度比，可知試片 E 有較強的繞射強度比，顯示該試片具較佳<100>織構之鑽石薄膜。以上所得之關於試片 B、C、D 和 E 之鑽石膜織構，也和圖 3-9 之 SEM 觀察結果相符合。總和以上結果可知在成長條件(2%甲烷濃度且無上電極)之試片 E，較有機會得較佳<100>織構之鑽石薄膜。

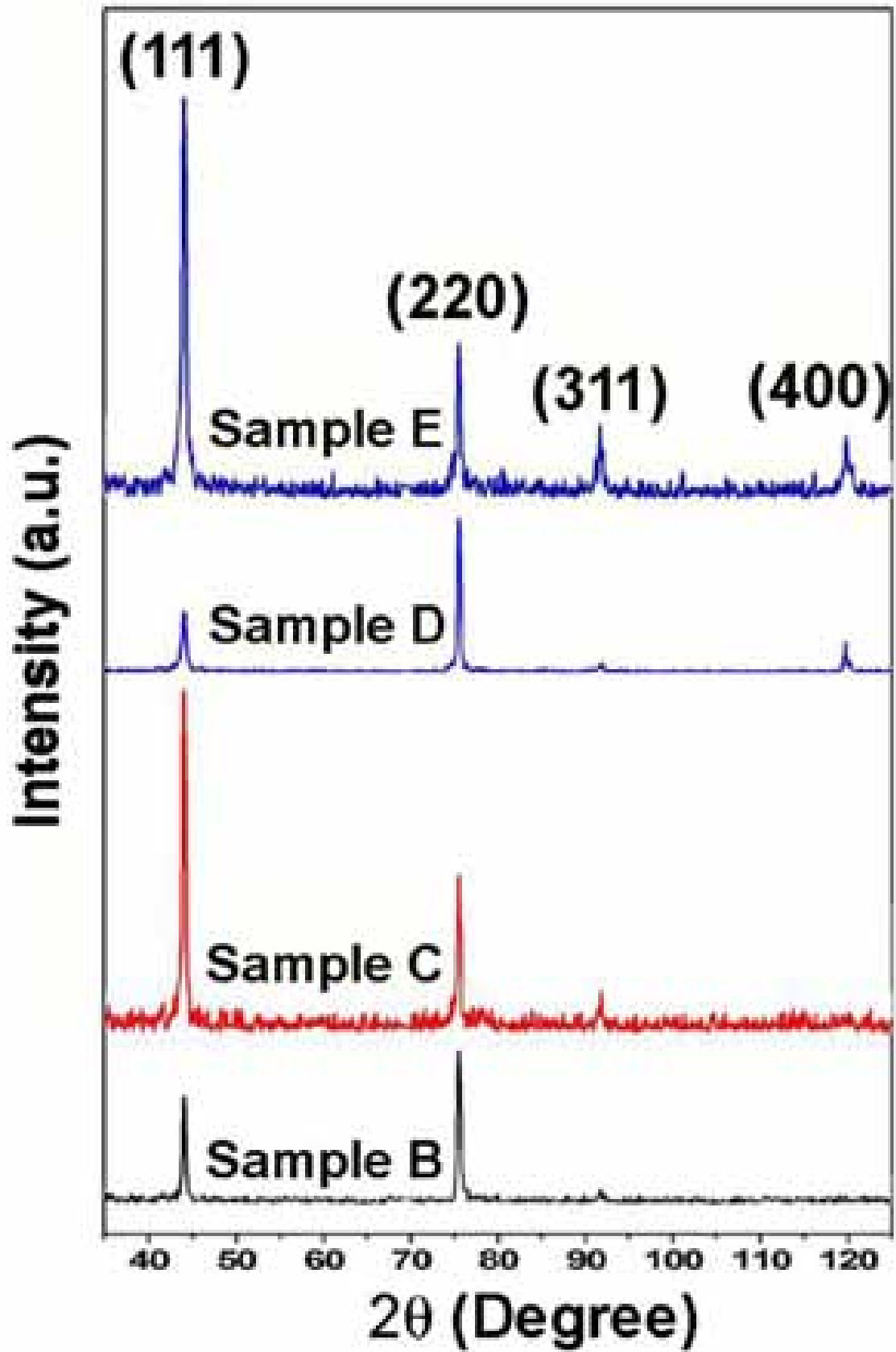


圖 3-13 鑽石膜經不同條件沉積 10 小時之 XRD 繞射圖

(e) 縱深成分分析之比較

圖 3-14 為 SIMS 之縱深成分分析包含試片 B、C、D 和 E 之結果。從縱深成分圖可得知每一試片之薄膜成分主要為 C，符合鑽石膜主要成分。從圖 3-14 中比較，可得知在成長階段無上電極條件下之試片 C 和 E(圖 3-14(b)和(d))相對於有上電極之試片 B 和 D(圖 3-14(a)和(c))之縱深成分分析圖，元素所能偵測之強度值(Count)，一開始都較弱，要等到 etching 較深之縱深深度後，元素之強度值才比較穩定，研判可能是因為偵測位置的問題，一般所偵測的位置越粗糙，訊號強度值一開始都較弱，待一些時間後分析位置 etching 才能平整，所得之訊號才是正常。而在此之 SIMS 縱深成分分析之最重要目的，是為了偵測合成的鑽石薄膜裡是否包含有 Mo 的成分。因為使用 Mo 上電極的目的只是為了改善鑽石分佈的均勻性，但相對的，因為是置放在試片之上方碳氫電漿之環境中，因此有可能混入鑽石薄膜中。從成長階段有使用 Mo 上電極條件之試片 B 和 D(圖 3-14(a)和(c))的縱深成分分析圖，經使用標準之 Mo-doped Si 來比對，可得知 Mo 的強度非常低，表示在成長階段使用 Mo 上電極並不會影響鑽石薄膜的化學成分。

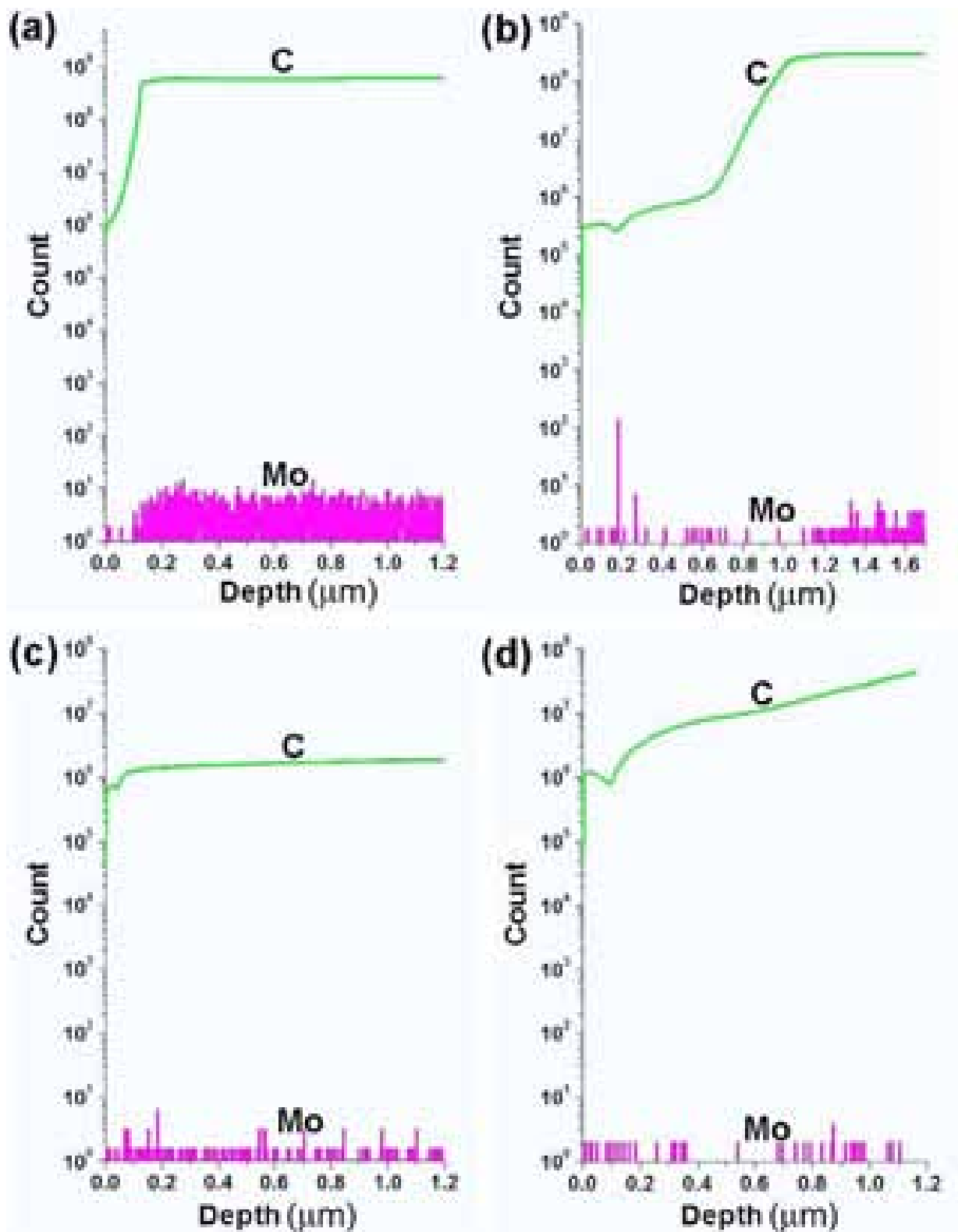


圖 3-14 鑽石膜經不同條件沉積 10 小時之 SIMS 縱深分佈圖顯示 C 和 Mo 元素之分佈 (a)試片 B, (b)試片 C, (c)試片 D 和(d)試片 E。

經不同分析儀器之分析比較後，其內容結果似乎過於繁雜，為了讓結果之比較，能一目瞭然，所以把上述之結果整理如表 3-3 所示。

表 3-3 成長階段不同條件下之試片經不同分析之結果整理

分析方法	試片	B	C	D	E
	成長條件	0.667%CH ₄ Anode	0.667%CH ₄ No anode	2%CH ₄ Anode	2%CH ₄ No anode
SEM (形狀、晶粒大小)		金字塔形狀 1 μm	金字塔形狀 2 μm	正方形 3.5 μm	正方形 4 μm
Raman (訊號峰位置 cm ⁻¹ 、品質)		1332,1440, 1180,1110 差	1332, 1580-1600 普通	1332, 1580-1600 佳	1332, 1580-1600 最佳
SEM Cross-section view (形狀、厚度)		連續柱狀結 晶體 7.1 μm	連續柱狀結 晶體 6.5 μm	連續柱狀結 晶體 12.6 μm	連續柱狀結 晶體 10.2 μm
XRD (繞射峰、晶向)		(111),(220), (311) <110>	(111),(220), (311) <110>	(111),(220), (311) (400) <100>	(111),(220), (311) (400) <100>
SIMS (主要成分)		C	C	C	C

3.4 結論

由以上的結果，在本章可得到一個最重要的發現，就是使用圓頂狀 Mo 材的上電極，可以改善電漿在 BEN 時的不穩定情形，進而改善鑽石成核時分佈的均勻性，而藉由在成長階段成長條件不同的比較，經由各種分析結果之比較(表 3-3)，最後可獲得較佳之鑽石膜沉積之條件。歸納實驗結果，列出以下的結論：

1. 上電極形狀在 BEN 階段時，對鑽石成核均勻性的影響很大，目前得知實驗時使用圓頂狀 Mo 材上電極，可得到不錯的均勻性，且可在 60 s 的 BEN 時間即可得到 $2 \times 10^8 \text{ cm}^2$ 的密度。
2. 在試片 A 中可知鑽石都在 Si hillock 上形成，表示加了上電極後，電漿對 Si 基材蝕刻頗為嚴重，且由繞射圖可知鑽石是直接長 Si 基材上。
3. 在成長階段把上電極移除，也可得到均勻的鑽石膜，表示均勻性跟成核階段(bias stage)所加之負偏壓(BEN)所產生的輝光放電(二次電漿)有比較直接的關係。
4. 在成長階段使用 2% CH₄ 濃度，較能得到<100> 織構(texture)且品質較高的鑽石膜，尤其在無上電極的情況下，鑽石品質更佳。
5. 成長階段使用上電極或較高的 CH₄ 濃度，會加速鑽石膜的沉積速度。
6. Mo 上電極的使用，不會對鑽石產生污染。

参考文献

1. W. A. Yarbrough, and R. Messier, "Current Issues and Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond", *Science*. **247**, 688 (1990).
2. J. C. Angus, and C. C. Hayman, "Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases", *Science*. **241**, 913 (1988).
3. S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, and T. Muto, "Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1036 (1991).
4. X. Jiang, and C. P. Klages, "Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon", *Diamond Relat. Mater.* **2**, 1112 (1993).
5. Y. K. Kim, K. Y. Lee, and J. Y. Lee, "Deposition of heteroepitaxial diamond film on (100) silicon in the dense plasma", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 756 (1996).
6. Yoon-Kee Kim, Young-Soo Han, Jai-Young Lee, "The effects of a negative bias on the nucleation of oriented diamond on Si", *Diamond Relat. Mater.* **7**, 96 (1998).
7. I.-H. Choi, S. Barrat and E. Bauer-Grosse, "Quantitative characterization of the true epitaxial ration in the first stage of the MPCVD diamond synthesis", *Diamond Relat. Mater.* **12**, 361 (2003).
8. S. Barrat, S. Saada, I. Dieguez, and E. Bauer-Grosse, "Diamond deposition by chemical vapor deposition process: Study of the bias

- enhanced nucleation step”, *J. Appl. Phys.* **84**, 1870 (1998).
9. M. Schreck, T. Baur, and B. Stritzker, “Optical characterization of the cathode plasma sheath during the biasing step for diamond nucleation on silicon”, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 553 (1995).
 10. W. Kulisch, L. Achermann, and B. Sobisch, “On the Mechanisms of Bias Enhanced Nucleation of Diamond”, *phys. status solid.* **A154**, 155 (1996).
 11. R. Stöckel, K. Janischowsky, S. Rohmfeld, J. Ristein, M. Hundhausen, and L. Ley, “Diamond growth during bias pre-treatment in the microwave CVD of diamond”, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 321 (1996).
 12. S. Barrat, S. Saada, J. M. Thiebaut, and E. Bauer-Grosse, “Synthesis of highly oriented CVD diamond films by ultra short bias enhanced nucleation step”, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 1637 (2001).
 13. 何克彬, 「交流偏壓對鑽石成核影響之研究」, 國立交通大學材料科學與工程學系, 碩士論文, 民國 94 年。
 14. C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, and P. Koidl, “Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology”, *Diamond Relat Mater.* **3**, 373 (1994).
 15. A. C. Ferrari, and J. Robertson, “Origin of the 1150-cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond”, *Phys. Rev. B.* **63**, 121405 (2001).
 16. F. Piazza, A. Golanski, S. Schulze, and G. Relihan,

“Transpolyacetylene chains in hydrogenated amorphous carbon films free of nanocrystalline diamond”, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 358 (2003).

17. T. Lopez-Rios, E. Sandre, S. Leclercq, and E. Sauvin, “Polyacetylene in Diamond Films Evidenced by Surface Enhanced Raman Scattering”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4935 (1996).



第四章

製程條件對鑽石成核之影響



4.1 前言

從第三章實驗的結果可知，利用圓頂狀 Mo 上電極可以改善 BEN 不穩定的問題，進而可改善鑽石薄膜沉積分佈的均勻性，因此對於後續鑽石成核的研究，包含不同製程條件之影響和成核機制等，是較容易探討且可信的。本章主要先探討不同製程條件對鑽石成核之影響，隨後於第五章和第六章再探討鑽石之成核機制。

在第二章的 2.6 節已經有先行介紹加熱階段時純氫或碳氫電漿對 Si 基材表面的影響之文獻，在本章將實際以實驗來比較二種不同氣氛下對 Si 基材表面影響之差異，並且比較在碳氫電漿下，時間之長短對 Si 基材表面的影響，同時也將比較對隨後施行之偏壓成核階段，對鑽石成核密度之影響。

在偏壓階段時，不同製程條件對鑽石成核之影響，包含基材溫度、操作壓力、氣體流速、甲烷濃度和偏壓大小等，到目前為止已經都曾被探討和比較[1,2]。在每種參數的特定範圍內，鑽石成核密度除了跟壓力成反比外，其餘條件都有正向關係。以往因為鑽石核種太小或因為分佈不均勻造成分析的不易，大部分僅侷限在不同製程條件對鑽石成核密度的描寫，對其成核形貌、結構的影響並無詳細探討。

本實驗由於考量試片的均勻分佈成核，在成核時都置入自製的上電極，因此沉積條件跟以往有所不同。最大的特色是僅用極短的 BEN 時間即可得到很高的成核密度。由於此方法屬於新的製程，因此許多實驗參數對鑽石成核之影響仍屬未知。在本章將探討偏壓時，甲烷濃度、偏壓時間、功率和偏壓大小等對鑽石成核密度的影響，另外也會探討在加熱階段，使用不同碳氫電漿加熱時間對隨後鑽石偏壓成核的影響。使用電子顯微鏡的輔助(SEM, TEM)去得知鑽石核種形貌和結構，結果顯示在成核階段，使用很短的偏壓時間，會有均勻分佈的圓錐物產生。

4.2 實驗流程與方法

在第三章裡我們已經使用自行設計的上電極，改善鑽石分佈的均勻性，但對其鑽石成核的情形並不清楚，在本章我們將探討鑽石成核階段不同製程條件的對它的影響，並不作後續的成長步驟，而為了讓結果更為可靠，因此對於偏壓成核前之加熱階段也作一些探討。本章實驗的進行步驟可簡略如圖 4-1 所示，包含試片的前處理和上電極之使用、鑽石成核過程參數的設定和試片分析等，旨在得知加熱階段不同氣氛和時間長短對 Si 基材表面之影響和瞭解不同製程參數對偏壓階段時鑽石核種之影響，以下將說明各項目之細節。

4.2.1 試片的前處理和上電極之使用

試片的大小、選用和前處理同為第三章之 3.2.1 節所示，且使用能改善均勻鑽石沉積之圓頂狀 Mo 上電極。

4.2.2 鑽石成核之程序

本實驗中以微波電漿使用不同製程條件對鑽石成核研究分為二個步驟：使用碳氫電漿加熱(Heating)和負偏壓輔助鑽石成核階段(BEN)，詳細的實驗參數如表 4-1 和 4-2 所示，在本章中先比較加熱階段時在純氫和碳氫電漿下對 Si 基材表面之影響，隨後再比較在不同條件下偏壓階段對鑽石核種之影響。每階段的功用分別描述如下：

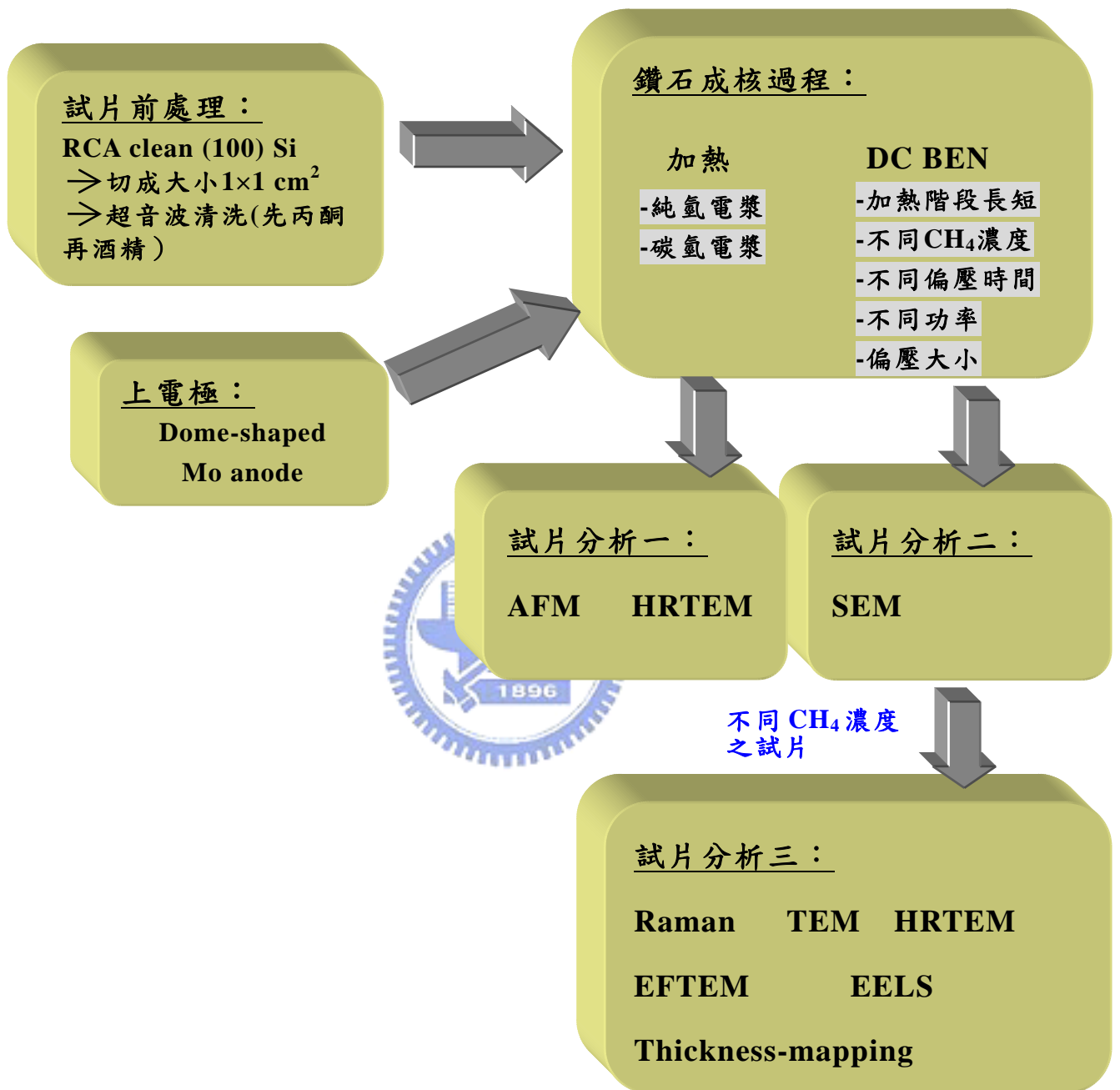


圖 4-1 不同製程條件對鑽石成核影響實驗之流程圖。

(a) 加熱階段：

分別使用純氫電漿和含 2% 甲烷濃度的碳氫電漿來加熱基材到所需的操作溫度，增加甲烷到氫電漿的目的，期能在加熱階段完畢後，Si 基材表面能較平整，詳細參數如表 4-1 所示，並比較碳氫電漿加熱時間長短(10 min, 1 hr)對後續之負偏壓鑽石成核階段之影響。

(b) 負偏壓階段：

目的為提升鑽石的成核密度，並探討在不同的製程條件下，包括前述之不同碳氫電漿之加熱時間(10 min, 1 hr)、不同甲烷濃度(3, 4, 5%)、不同偏壓時間(1, 2 min)、不同功率(500, 800, 1000 W)和不同偏壓大小(-75, -100, -150 V)對鑽石成核時之影響，詳細參數如表 4-2 所示。



4.2.3 試片分析

本章之目的，主要為得知在加熱階段時 Si 基材表面分別經氫電漿和碳氫電漿處理完後之情形和不同製程參數在偏壓時對鑽石成核之影響與核種之結構成分，因此將試片分析分為三個步驟：分析一，將針對加熱階段時之不同氣氛(純氫和碳氫電漿)下和不同時間長短之碳氫電漿下之試片作分析，包含原子力顯微鏡(AFM)和高解析度電子顯微鏡(HRTEM)；分析二，主要目的為比較不同製程參數(加熱時間、甲烷濃度、偏壓時間、功率和偏壓大小)對鑽石成核密度之影響，此步驟只採用 SEM 來分析比較試片；分析三，將只對不同 CH₄ 濃度之試片作分析，包含 Raman 和 TEM。而後續之分析，包含高解析度電子顯微鏡

(HRTEM)、過濾穿透式電子顯微鏡(EFTEM)、電子能量損失能譜儀(EELS)和 Thickness-mapping 等將只針對不同 CH₄ 濃度之濃度為 3%之試片作分析。各種分析儀器之原理和功用可參考附錄一之分析儀器介紹。

表 4-1 加熱階段不同氣氛和時間之實驗參數。

Heating	
Power, W	800
Pressure, Torr	20
CH₄ in H₂, %	0, 2
Bias voltage ,V	0
Flow rate, sccm	300
Duration	10, 60 min
Substrate temperature (°C)	800 - 850

表 4-2 不同製程條件之成核實驗參數。

	Heating	Bias
Power, W	800	500 ~ 1000
Pressure, Torr	20	20
CH ₄ in H ₂ , %	2	3 ~ 5
Bias voltage, V	0	-75 ~ -150
Flow rate, sccm	300	300
Duration	10, 60 min	1, 2 min
Substrate temperature (°C)	800	850

4.3 實驗結果與討論

在本節，我們將藉由各種分析儀器和技術來分析和比較在加熱階段時純氫和碳氫電漿條件下對 Si 基材表面之影響和成核階段時不同製程條件下對鑽石的影響，另外也對鑽石核種之結構、品質和成分等作一詳細的分析和探討。

4.3.1 加熱階段純氫和碳氫電漿對 Si 基材表面之影響

(a) 純氫電漿對 Si 基材表面之影響

圖 4-2 為 Si 基材經純氫電漿加熱後之 AFM 圖，可觀測到表面有許多的 Si 小島狀物，表面粗糙度之均方根值為 2.361 nm。形成如此之表面情形和文獻回顧對純氫電漿會蝕刻 Si 基材表面且會形成 Si 島狀物的結果(第二章 2.6 節)是不謀而合的。可是形成這樣不平整的表面並不適合作後續鑽石磊晶成核，因為形成的小島狀物，在此處表面能會提高，因此在偏壓成核階段時，鑽石較容易在此位置成核。這樣的情形就類似使用刮痕法一樣，讓表面形成許多缺陷而形成後續鑽石之成核點，因此對瞭解在偏壓階段時鑽石成核之實際過程較沒把握，因為同時也需將基材表面經加熱後表面之情形考慮進來。圖 4-2 為使用 800 W 純氫電漿加熱後之情形，但當使用 500 W 加熱試片後，其表面形貌非常特別成甜甜圈狀，且經成核和成長階段後，鑽石顆粒會 ring 狀圍繞生長，如附錄二所示。

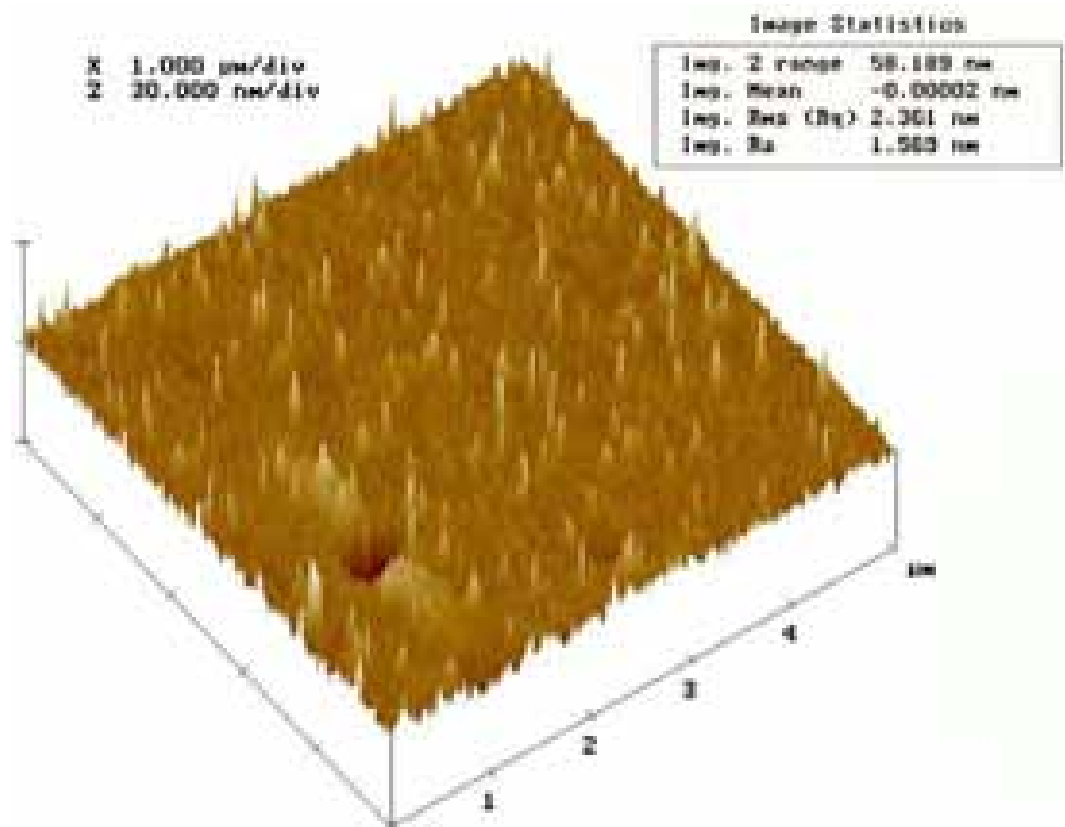


圖 4-2 Si 基材表面經純氫電漿加熱後之 AFM 圖。



(b) 碳氫電漿對 Si 基材表面之影響

圖 4-3(a)為 Si 基材經碳氫電漿加熱 10 min 後之 AFM 圖，可觀測到表面非常平坦，不會形成像在純氫電漿加熱時所產生的 Si 小島狀物和凹洞之情形，表面粗糙度之均方根值只有 0.254 nm。圖 4-3(b)為 Si 基材經碳氫電漿加熱 1hr 後之 AFM 圖，表面粗糙度之均方根值為 0.627 nm，顯示隨著在碳氫電漿加熱時間之增長，表面粗糙度有增加的趨勢。

在加熱過程中使用碳氫電漿，如同碳化步驟一般，可能會在矽基材表面上生成一層碳化矽。因此分別對在碳氫電漿加熱 10 min 和 1hr 之試片作 TEM 分析，經由影像和 SAD 繞射的分析可知表面非常平整

且無發現結晶的碳化矽。對於這樣的情形，也有可能是碳化矽太薄或量太少所致，使得觀察不易。因此後續再使用 HRTEM 分析，如圖 4-4(a) 和 (b) 所示，由影像可得知，確實無法觀測到碳化矽的晶格(lattice)影像，因此判定在加熱階段我們所使用的碳氫電漿來加熱基材並不會生成結晶的碳化矽。且經由比較 4-4(a) 和 (b)，可知加熱時間 1 hr 的試片表面較粗糙，和 AFM 的結果也相符合。

這裏使用之碳氫電漿是加了 2% 甲烷濃度在氫氣裡，使用此甲烷濃度是經過一些考量和實驗的，根據第二章 2.6 節之文獻回顧，甲烷濃度要大於 0.25% 以上表面才能越來越平整，但經由本實驗結果顯示，甲烷濃度含量在大於 4% 之後，會有鑽石自然成長(natural growth)現象產生，如圖 4-5 所示，呈現花椰菜(cauliflower)或球狀(ball-like)形貌，所以在此條件下，並不適合作為後續鑽石成核之相關研究。綜合以上結果，加熱階段才使用 2% 甲烷濃之碳氫電漿 10 min 的條件，可得到比較平整之表面且可達鑽石成核之操作溫度。

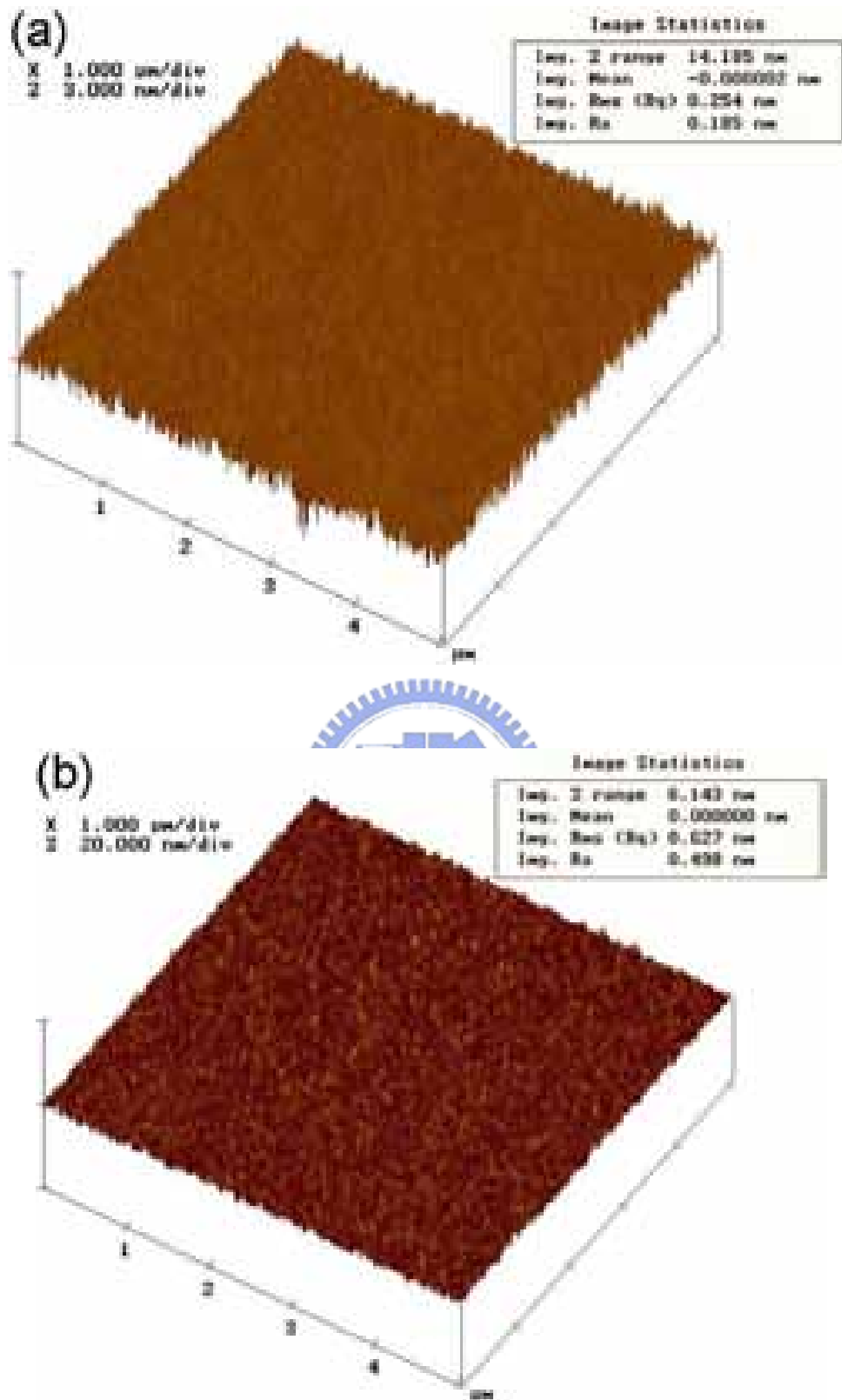


圖 4-3 Si 基材表面經 2% 甲烷濃度之碳氫電漿加熱後之 AFM 圖。(a) 10 min 和 (b) 1hr。

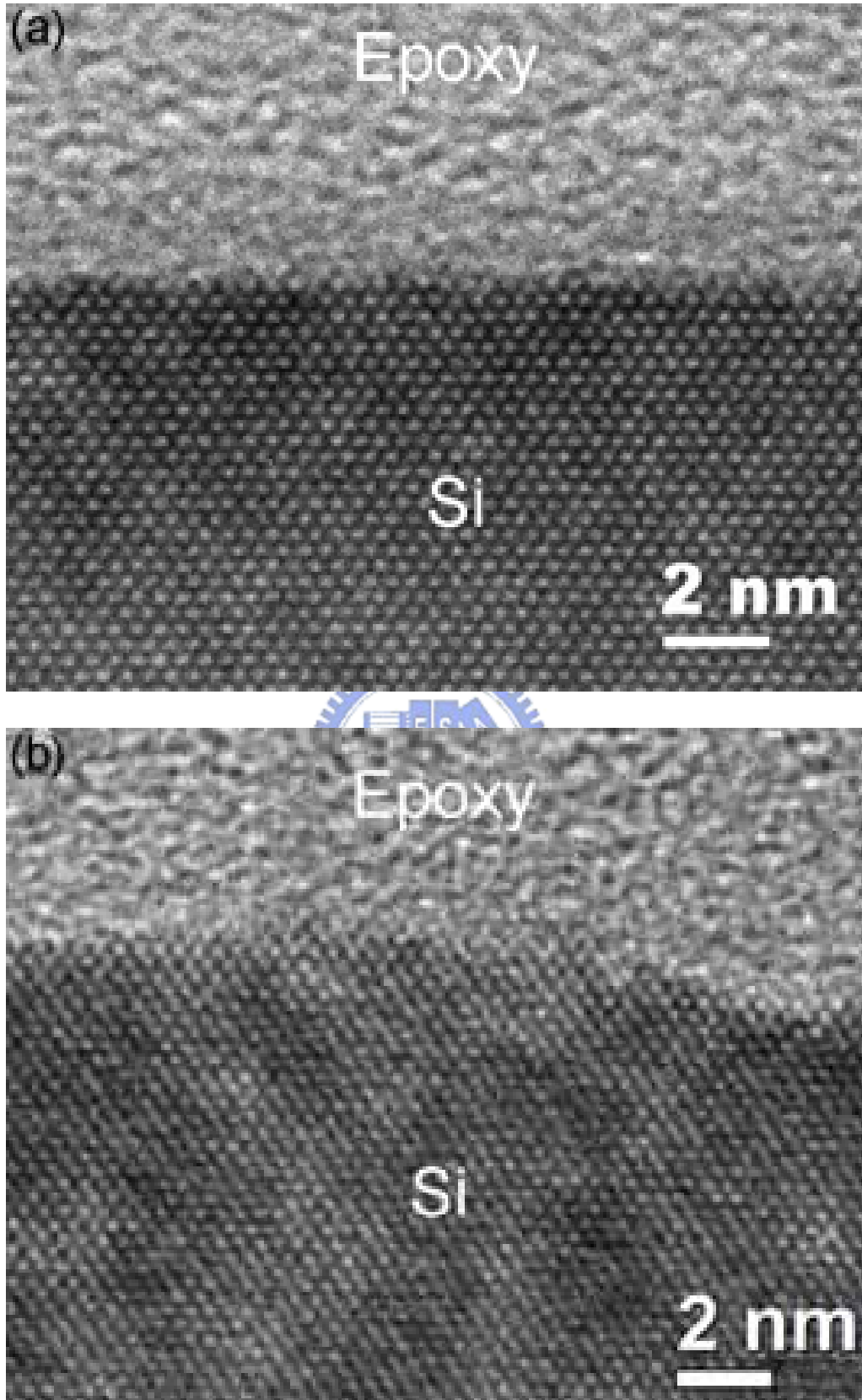


圖 4-4 Si 基材表面經 2% 甲烷濃度之碳氫電漿加熱後之 HRTEM 圖。
(a) 10 min 和 (b) 1hr。

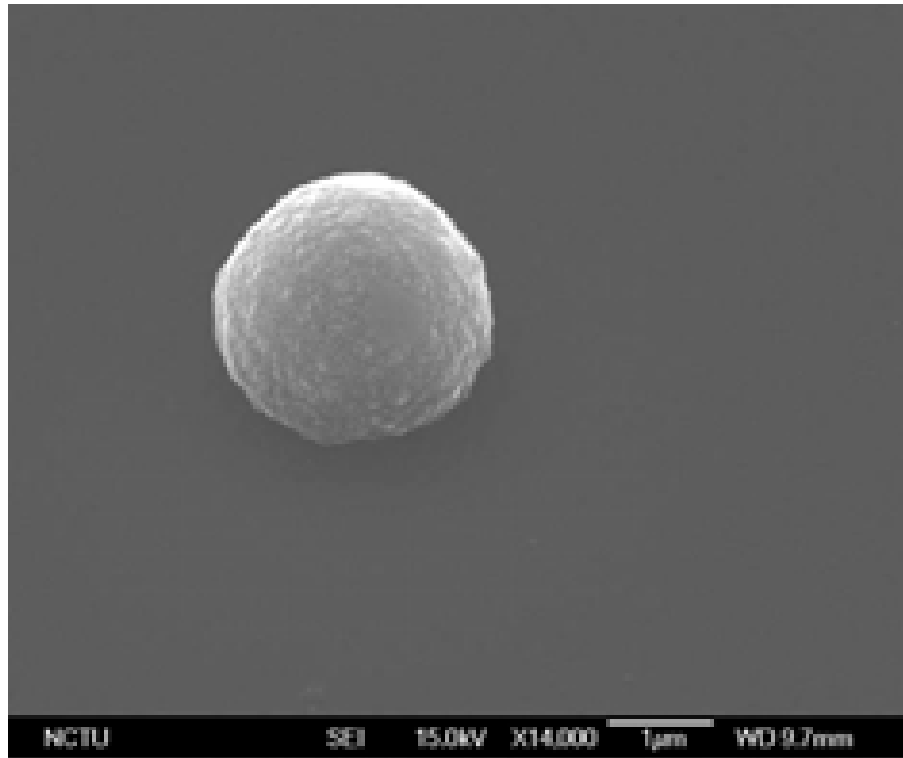


圖 4-5 Si 基材表面經 4% 甲烷濃度之碳氫電漿加熱 10 min 後，會有鑽石自然成長(natural growth)現象產生。



4.3.2 不同製程條件對鑽石密度的影響

(a) 碳氫電漿加熱時間

首先，先比較在碳氫電漿加熱階段時，不同加熱時間對偏壓鑽石成核之影響。在加熱階段我們使用 800 W 功率的碳氫電漿加熱(2% 甲烷濃度)，分別有加熱 10 min 和 1 hr 的條件；隨後負偏壓的條件是固定的，使用 800 W 之功率、4% 甲烷濃度和 -100 V 之偏壓 2 min。由 SEM 的分析(圖 4-6)，發現都有圓錐物形成。圖 4-6 (a)和(c)分別是加熱時間為 10 min 和 1hr 條件的 SEM 圖，由圖計算其圓錐物的密度分別為 6×10^9 和 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，圖 4-6 (b)和(d)分別是(a)和(c)的放大圖，從圖中可估計圓錐物底部的平均直徑，大約都在 80 nm 左右。從放大圖中判斷圓錐物，可看出下半部是較暗的，上半部比較亮，由隨後的 TEM 分析中，可得知這個較亮的部位是鑽石，二個不同加熱條件之試片，鑽石平均大小大約都是 50 nm 左右。由以上 SEM 結果顯示，碳氫電漿加熱時間越長，圓錐物密度會增加，但圓錐物之平均直徑、高度和 diamond 大小等變化不大。圓錐物密度增加的結果可能受到加熱階段後，Si 基材表面粗糙度之影響，由上一節可得知在碳氫電漿加熱 1 hr 之試片，表面粗糙度是比加熱 10 min 之試片要高的，相對的使得成核之機會增加。我們也可從另一個實驗來輔助這樣的結果，圖 4-7 為試片經加熱、成核和成長過程之試片，其重要參數為加熱 10 min、偏壓 1 min 和成長 30 min 等，使用 800 W 功率。圖 4-7(a)和(b)試片之差別，只有在加熱階段所用的電漿氣氛，圖 4-7(a)之試片是加熱階段只用氫電漿加熱，圖 4-7(b)之試片是使用碳氫電漿加熱。從上節可得知，單純使用氫電漿加熱，Si 基材表面最為粗糙，會產生 Si 小島狀物。由圖 4-7 (a)和(b)

計算其成核密度分別為 2.3×10^8 和 $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，可得知經純氫電漿加熱之試片，鑽石的成核密度是比用碳氫電漿加熱之試片為高。而觀察 Si 基材表面，可得知經純氫電漿加熱之試片，Si 基材的表面是凹凸不平的，而經碳氫電漿加熱之試片表面是平整的。

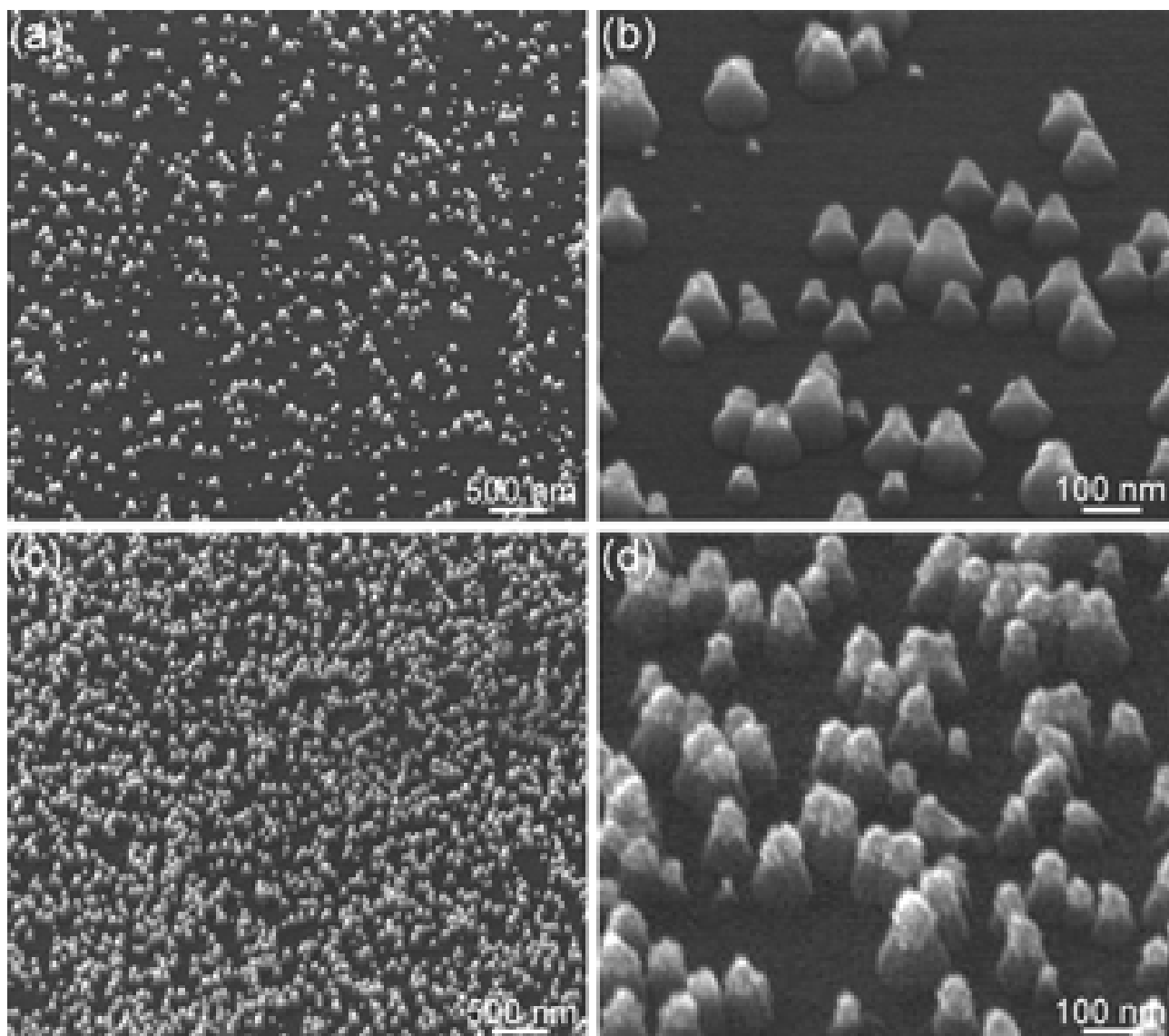


圖 4-6 碳氫電漿加熱時間的不同對鑽石成核之影響。(a)和(c)分別是加熱時間為 10 min 和 1 hr 時的 SEM 圖，(b)和(d)分別是(a)和(c)的放大圖。

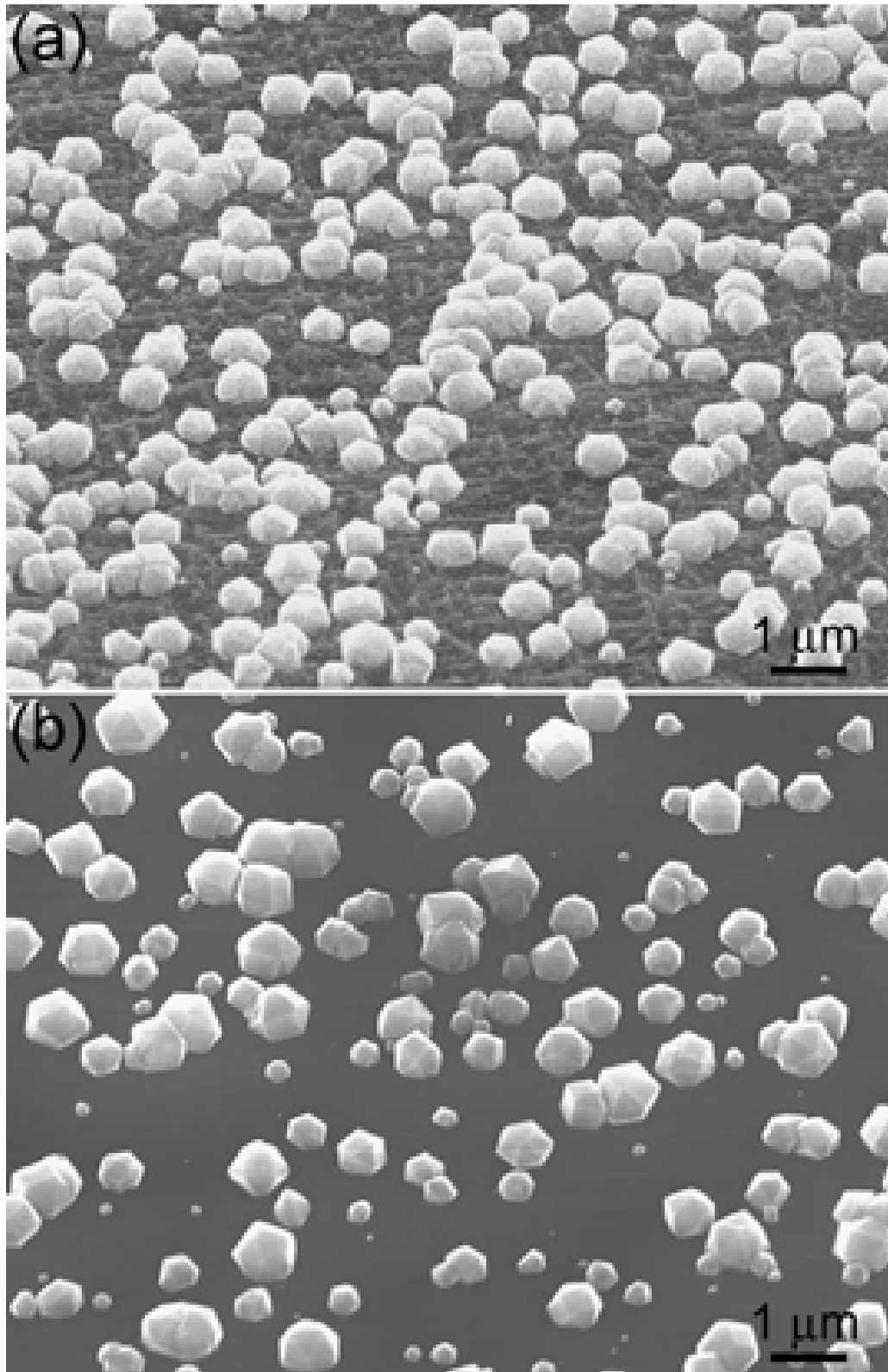


圖 4-7 試片經加熱、鑽石成核和成長過程後表面之情形。(a)加熱階段只用氫電漿加熱，(b)加熱階段使用碳氫電漿加熱。

(b) 偏壓甲烷濃度

探討在負偏壓成核階段時甲烷濃度對鑽石成核之影響，我們使用 500 W 之功率和 -100 V 之偏壓 2 min，分別在偏壓階段通入 3%、4% 和 5% 的不同甲烷濃度來比較甲烷濃度對鑽石成核之影響。由 SEM 的分析(圖 4-8)，發現也都有圓錐物形成。圖 4-8 (a), (c)和(e)分別是甲烷濃度 3%、4%和 5% 時的 SEM 圖，由圖計算其圓錐物的密度分別為 8×10^8 , 6×10^9 和 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，而圖 4-8 (b), (d)和(f)分別是(a), (c)和(e)的放大圖，從圖中可估計圓錐物底部的平均直徑，分別是 40, 55 和 75 nm。diamond 的平均大小隨著甲烷濃度的增加而變大，計算 3% 甲烷濃度的 diamond 尺寸，大概在 10-60 nm 間，而圓錐物的平均高度也是隨著甲烷濃度的增加而變高。總和以上結果可得知偏壓時圓錐物的密度、平均直徑、高度和 diamond 的大小是隨著甲烷濃度的增高而變大。合理的解釋為甲烷濃度越高，diamond 合成所需之碳離子濃度相對也高，因此理所當然，在其他條件相同下，增加甲烷的濃度，圓錐物的密度和大小也會增加。但比較圖 4-8 (b), (d)和(f)可知，甲烷濃度越高時，雖能提高圓錐物之密度，但 diamond 二次成核之情形似乎也提高許多。

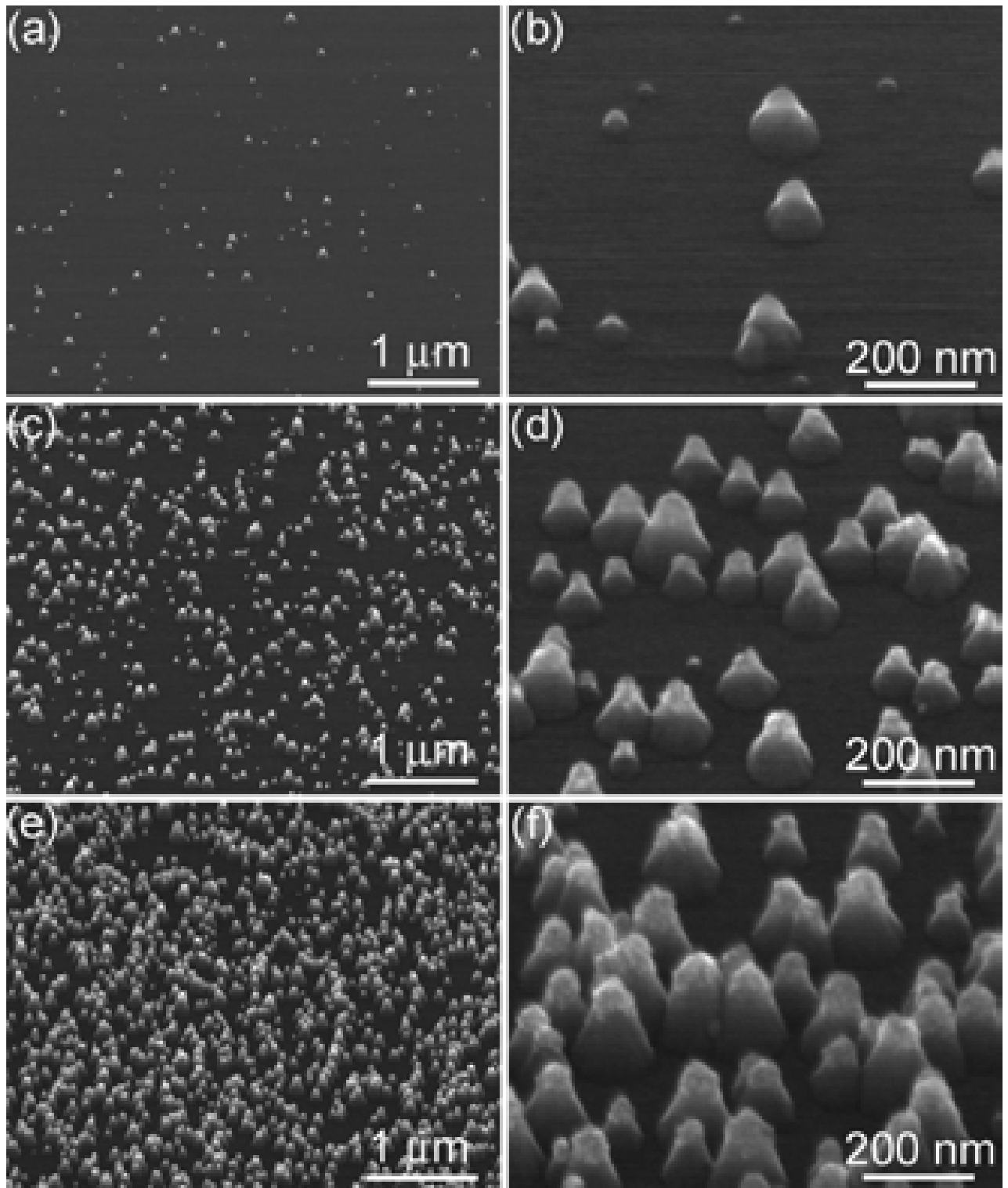


圖 4-8 不同甲烷濃度對鑽石成核之影響。(a), (c)和(e)分別是甲烷濃度 3 %, 4%和 5%時的 SEM 圖, (b), (d)和(f)分別是(a), (c)和(e)的放大圖。

(c) 偏壓時間

探討在負偏壓成核階段時偏壓時間對鑽石成核之影響，我們使用 500 W 之功率、-100 V 之偏壓和 4% 的甲烷濃度，分別在偏壓階段使用 1 min 和 2 min 的不同偏壓時間度來比較偏壓時間對鑽石成核之影響。由 SEM 的分析(圖 4-9)，發現也都有圓錐物形成。圖 4-9 (a)和(c)分別是偏壓時間為 1 min 和 2 min 時的 SEM 圖，由圖計算其圓錐物密度分別為 3×10^9 和 $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，而圖 4-9 (b)和(d)分別是(a)和(c)的放大圖，從圖中可估計圓錐物底部的平均直徑，分別是 35 和 55 nm。由圖可知 diamond 的平均大小是隨著偏壓時間增長而變大，而圓錐物的平均高度也是隨著偏壓時間增長而變高。總和以上結果可得知偏壓時圓錐物的密度、平均直徑、高度和 diamond 的大小是隨著偏壓時間增長而變大。在第六章鑽石成核機制的研究中，使用不同偏壓時間(20s-4 min)來探討，也可得上述相同之結果。合理的解釋為偏壓時間增長，Si cone 增加(將在第六章討論)，進而提高成核密度，而同時圓錐物也會因偏壓時間增長而成長，因此圓錐物大小也會增加。但比較圖 4-9 (b)和(d)可知，偏壓時間越長時，雖能提高圓錐物之密度，但 diamond 二次成核之情形似乎也提高許多。

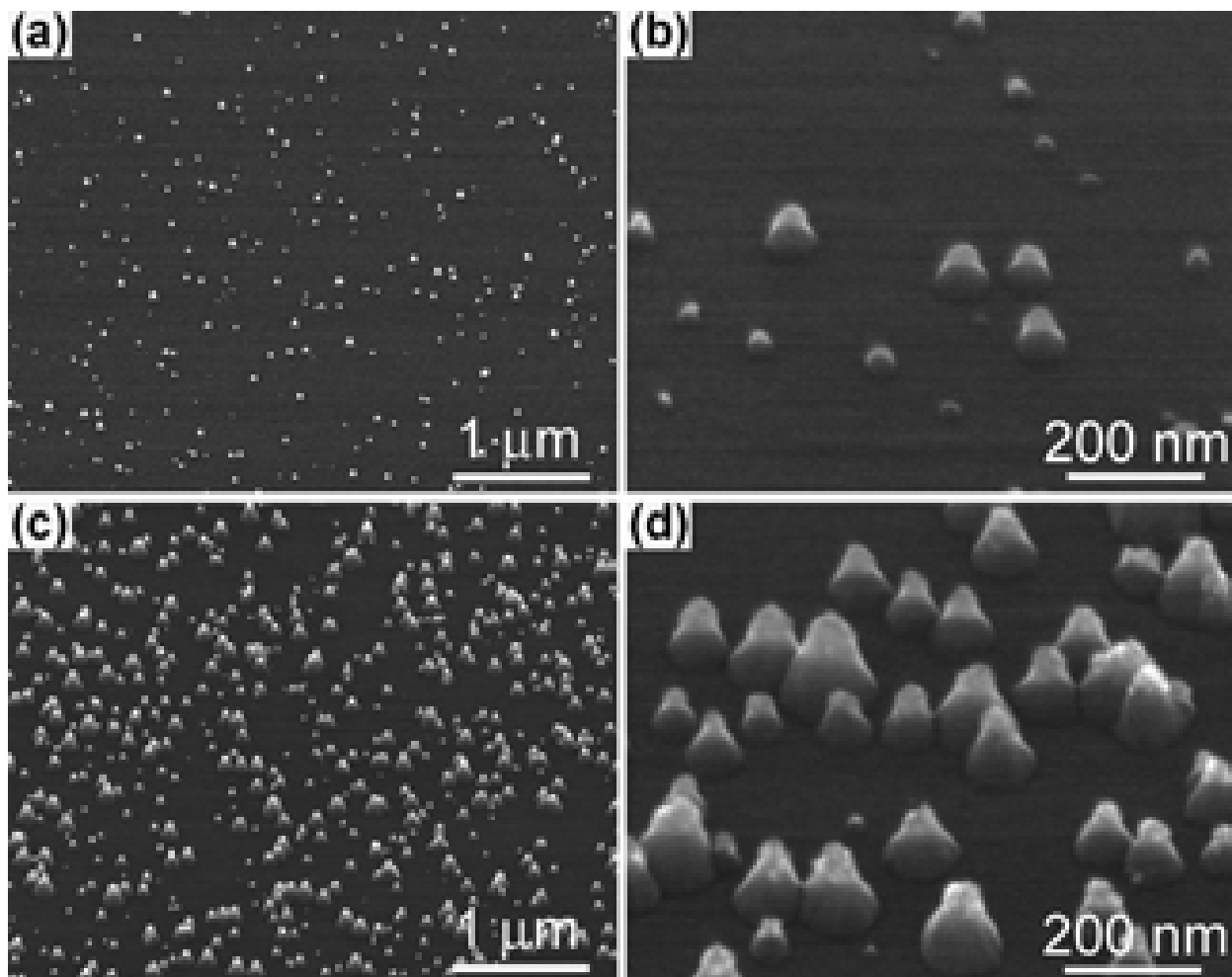


圖 4-9 不同偏壓時間對鑽石成核之影響。(a)和(c)分別是偏壓時間為 1 和 2 min 的 SEM 圖，(b)和(d)分別是(a)和(c)的放大圖。

(c) 微波功率

探討在負偏壓成核階段時功率大小對鑽石成核之影響，我們使用 3 % 甲烷濃度和 -100 V 之偏壓 2 min，分別在偏壓階段使用 500 W, 800 W 和 1000 W 之功率來比較不同功率大小對鑽石成核之影響。由 SEM 的分析(圖 4-10)，發現也都有圓錐物形成。圖 4-10 (a), (c)和(e)分別是功率大小為 500 W, 800 W 和 1000 W 的 SEM 圖，由圖計算其圓錐物密度分別為 8×10^8 , 3×10^9 和 $4.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，而圖 4-10 (b), (d)和(f)分別是 (a), (c)和(e)的放大圖，從圖中可估計圓錐物底部的平均直徑，分別是 40, 35 和 30 nm。diamond 的平均大小似乎隨著功率的增加而變小，計算使用 1000 W 功率試片的 diamond 平均尺寸，大約為 20 nm 左右，而圓錐物的平均高度也是隨著功率的增加而變小。綜合以上結果可得知偏壓時圓錐物的密度是隨著功率的增加而變大，但平均直徑、高度和 diamond 的大小是隨著功率的增加而變小。得到這樣的結果，可解釋為使用較高功率來合成鑽石時，電漿密度較高，碳離子可被解離的量相對增加，且碳離子活性會較高，因此可增加鑽石核種的成核的機會，進而提高成核密度。而在相同的製程條件下，以相同面積來計算，圓錐物的成核密度的增加，相對的圓錐物的尺寸會變小。

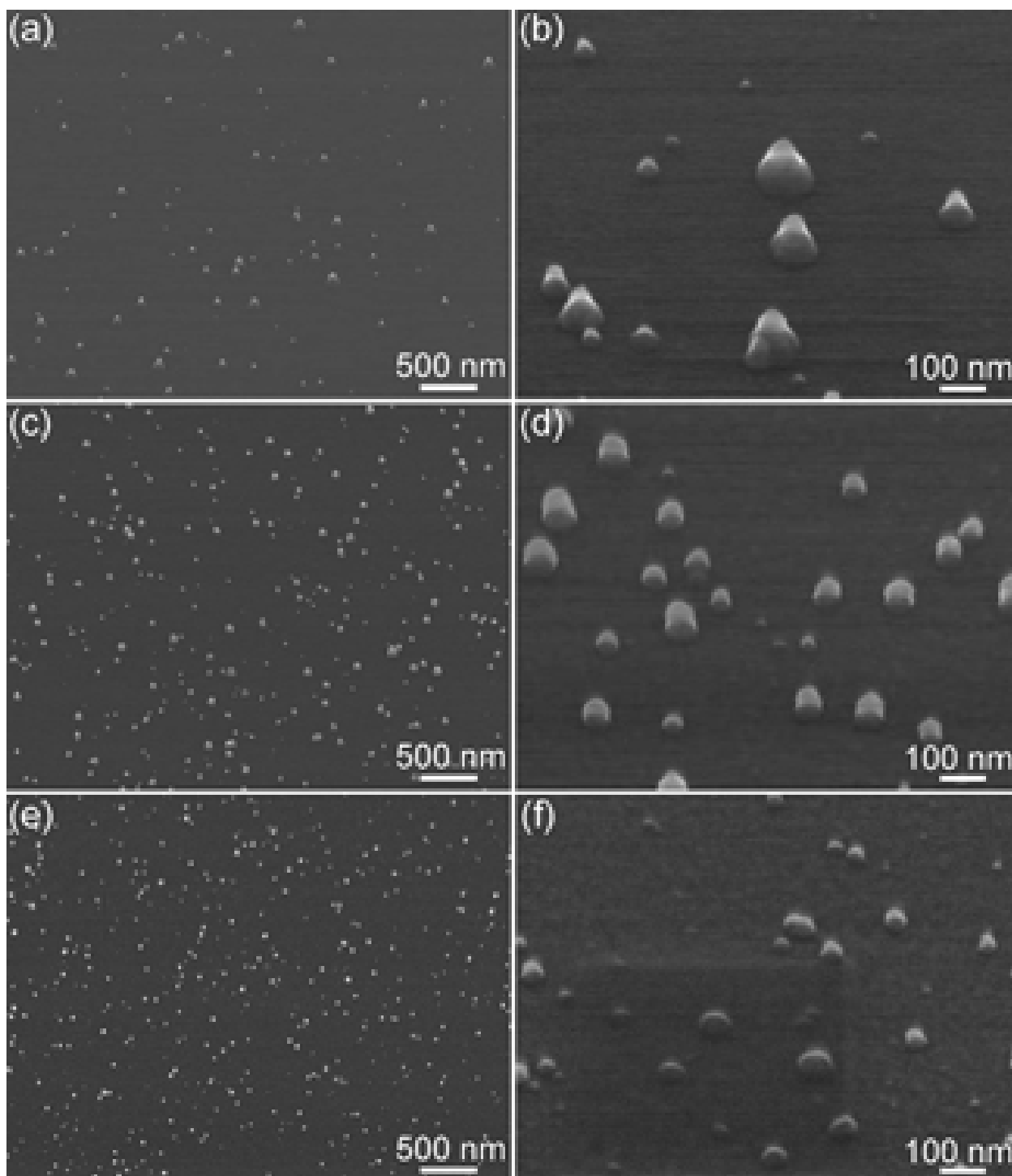


圖 4-10 不同功率大小對鑽石成核之影響。(a),(c)和(e)分別是功率為 500, 800 和 1000 W 的 SEM 圖，(b), (d)和(f)分別是(a), (c)和(e)的放大圖。

(d) 偏壓

探討在負偏壓成核階段時偏壓大小對鑽石成核之影響，我們使用 500 W 之功率和 4% 甲烷濃度，偏壓時間都為 2 min，分別在偏壓階段使用 -75 V, -100 V 和 -150 V 之負偏壓來比較不同偏壓大小對鑽石成核之影響。由 SEM 的分析(圖 4-11)，發現也都有圓錐物形成。圖 4-11 (a), (c)和(e)分別是偏壓階段使用 -75 V, -100 V 和 -150 V 負偏壓的 SEM 圖，由圖計算其圓錐物密度分別為 1.7×10^{10} , 6×10^9 和 $7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，而圖 4-11 (b), (d)和(f)分別是(a), (c)和(e)的放大圖，從圖中可估計圓錐物底部的平均直徑，分別是 70、65 和 60 nm。鑽石的平均大小似乎隨著偏壓的增加而變小，計算使用 -150 V 負偏壓試片的鑽石平均尺寸，大約為 40 nm 左右，而圓錐物的平均高度是隨著偏壓的增加而變短。綜合以上結果可得知偏壓時圓錐物的密度、平均直徑、高度和 diamond 的大小是隨著負偏壓的增加而變小。得到這樣的結果，可解釋為使用較高負偏壓來合成鑽石時，碳離子被加速轟擊試片的能量增加，因而造成核種容易被侵蝕或蝕刻掉，造成在高負偏壓條件時，圓錐物的密度和尺寸會較低較小。比較圖 4-11 (b), (d)和(f)可知，負偏壓越低時，diamond 二次成核之情形似乎也提高許多，可解釋為因為在較低負偏壓時，碳離子轟擊試片的能量較低，相對的蝕刻能力較低，因此造成 diamond 能持續多次成核。

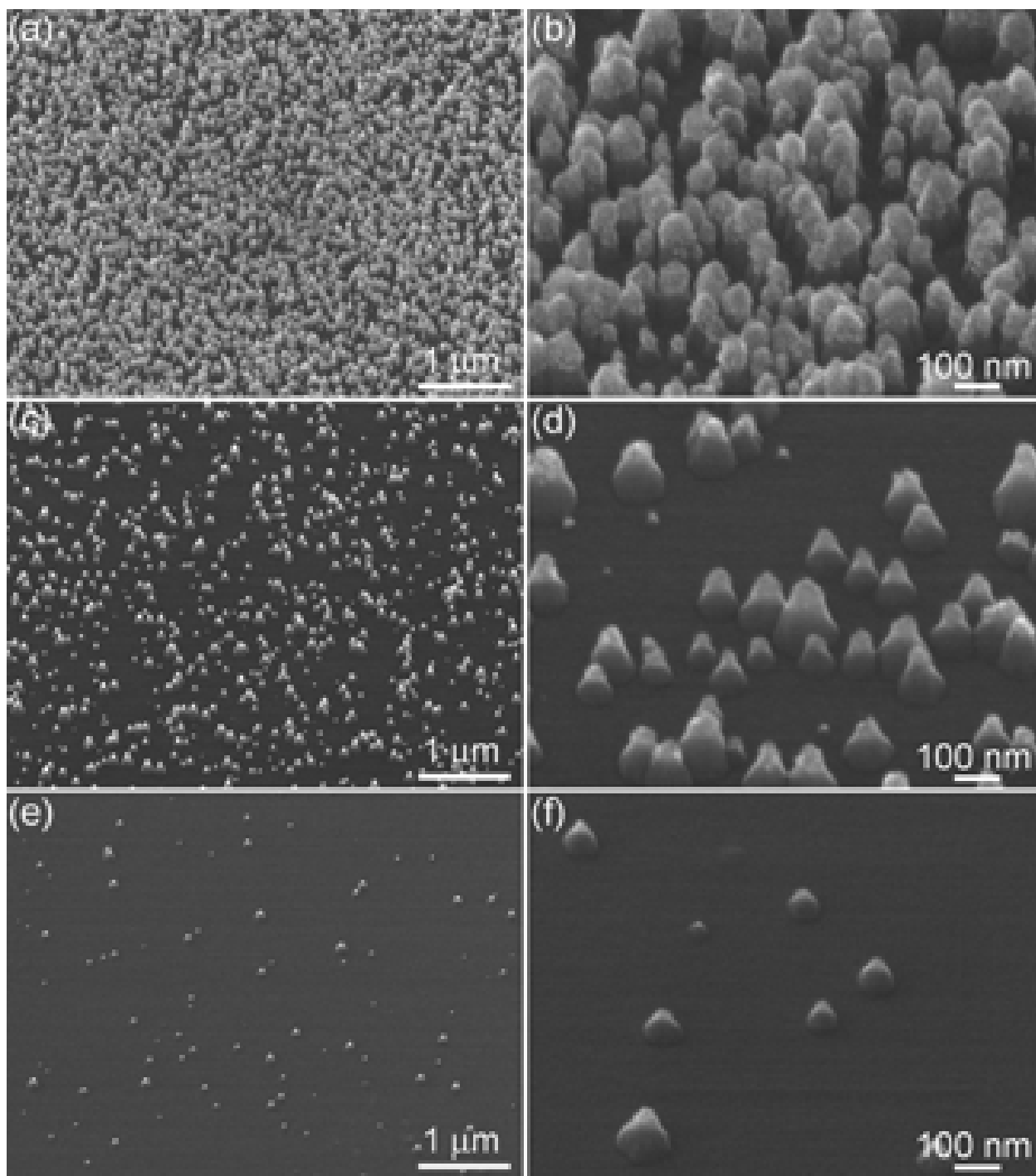


圖 4-11 不同負偏壓大小對鑽石成核之影響。(a),(c)和(e)分別是偏壓大小為-75 , -100 和-150 V 的 SEM 圖，(b), (d)和(f)分別是(a), (c)和(e)的放大圖。

4.3.3 圓錐物的拉曼(Raman)分析

圖 4-12 為不同甲烷濃度試片(圖 4-8)經偏壓的拉曼光譜圖。從圖中可知，只有 3% 甲烷濃度(圖 4-12(a))的試片訊號不明顯，可能是因為圓錐物密度不高的原因，如圖 4-8(a)之 SEM 圖所示。4% 和 5% 甲烷濃度的試片分別在 1340 cm^{-1} 和 $1585\text{-}1606\text{ cm}^{-1}$ 附近有寬大的吸收峰， 1340 cm^{-1} 寬大的吸收峰可能是由 1332 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} (D band) 所疊加而產生的。 1332 cm^{-1} 是鑽石的吸收峰，可以証實鑽石的存在， $1585\text{-}1606\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰(G band)是關於無序的 sp^2 鍵結，証實 non-diamond 相的存在。G band 的產生往往會促使 D band 在 1350 cm^{-1} 附近出現[3,4]。由拉曼的結果發現，在成核階段有不少的 non-diamond 相產生。而從圖 4-12 (a), (b) 和 (c) 比較起來，甲烷濃度最高的試片有較強的 D band 和 G band 的吸收峰，此情況可解釋當提高甲烷濃度時，氫含量相對減少，而在合成鑽石時，non-diamond 相也會生成，而對這些 non-diamond 相具有蝕刻能力的氫電漿，會因甲烷濃度的提高而變弱。

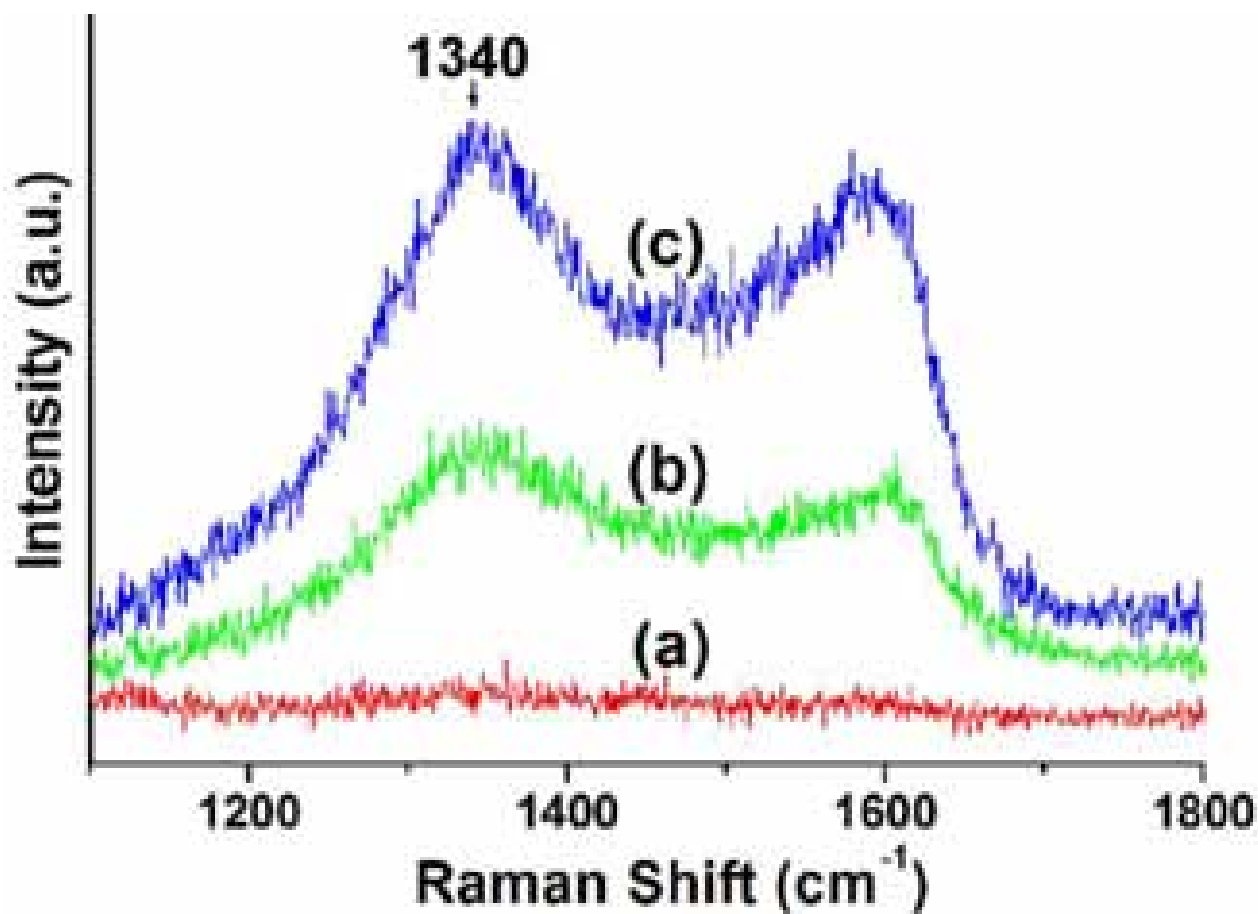


圖 4-12 (a), (b)和(c)分別是甲烷濃度 3%, 4%和 5%試片的拉曼光譜圖。

4.3.4 圓錐物之橫截面穿透式電子顯微鏡觀察

圖 4-13 (a), (b)和(c)分別是甲烷濃度 3%, 4%和 5%試片的橫截面 TEM 明場圖，得知圓錐物是由二個明暗對比明顯的區域組合而成，和 SEM 觀察的情形相同(圖 4-8)。下面比較暗的 cone 區域呈三角形，經由分析得知它是 Si 單晶且二邊的腰等長呈 $\langle 111 \rangle$ 方向。計算 3%, 4%和 5%甲烷濃度試片圓錐物的底部直徑範圍分別大約是 ~ 75 nm、 ~ 100 nm

與~155 nm；高度範圍分別大約是~90 nm、~120 nm 與~160 nm。Si cone 的底部直徑範圍大約是~70 nm、~95 nm 與~150 nm；高度範圍分別大約是~25 nm、~30 nm 與~50 nm。可得知圓錐物和 Si cone 的尺寸的底部直徑和高度都隨著甲烷濃度的增加而增大，和 SEM 觀察的情形相同(圖 4-8)。圓錐物和 Si 基材間的界面和圓錐物之間的 Si 基材平面都非常平整，推測-100 V 的偏壓並沒有損傷 Si 表面，對於 Si cone 如何生成，將會在第六章來討論。附屬在圖 4-13 (a), (b)和(c)裏的都是電子束沿著 Si [011] 軸向的繞射圖，發現分別都有 diamond 和 cubic SiC {111} 的圓環點，可得知大部份的 SiC {111}//Si{111}，而 diamond 和 SiC 間似乎無相對關係。

為了進一步確認 Si cone、SiC 和 diamond 的位置和彼此間的關係，我們使用高解析度的 TEM (HRTEM)來分析。圖 4-14 (a)為甲烷濃度 3 %試片的 HRTEM，和圖 4-13 (a)是同一個 TEM 樣品，但為不同位置的影像。由圖中可明顯看出圓錐物的頂端、中間和底部分別有距離為 0.206、0.25 和 0.314 nm 晶格條紋，經由比對分別為 diamond、SiC 和 Si {111}晶格平面距離。圖 4-14(b)為圖 4-14 (a)的快速傅利葉轉換 (FFT) 圖，可看出 SiC 磊晶在 Si cone 上，在此例子中，diamond 對於 SiC 或 Si 並沒有方向性的關係存在。特別的是 diamond 的晶格平面只有一個方向，可能在此條件下是單晶的情形。圖 4-14(c)為圖 4-14 (a)中 SiC 和 Si cone 間的放大圖，可知 SiC 是沿著 Si cone 表面的 steps 磊晶成長。

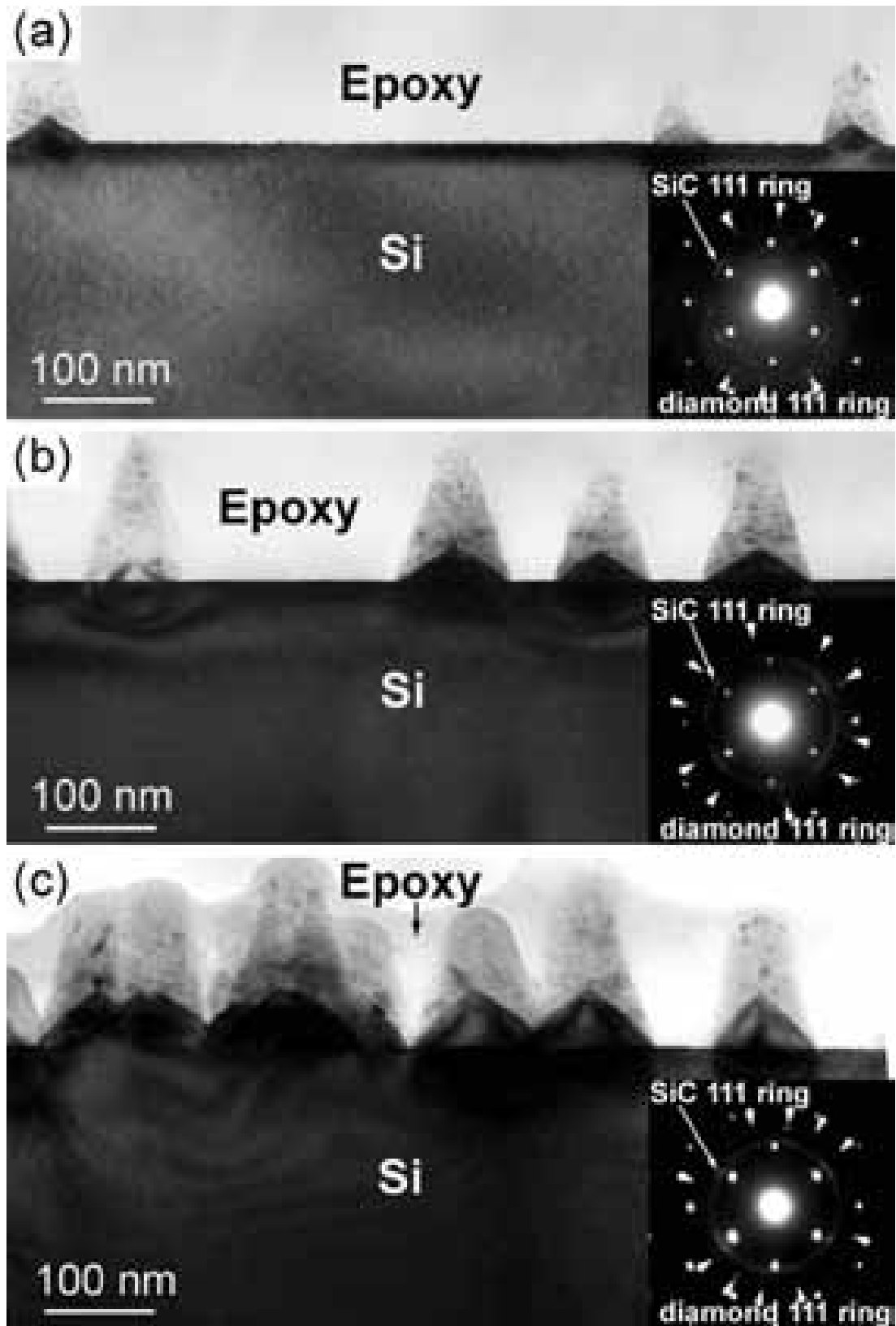
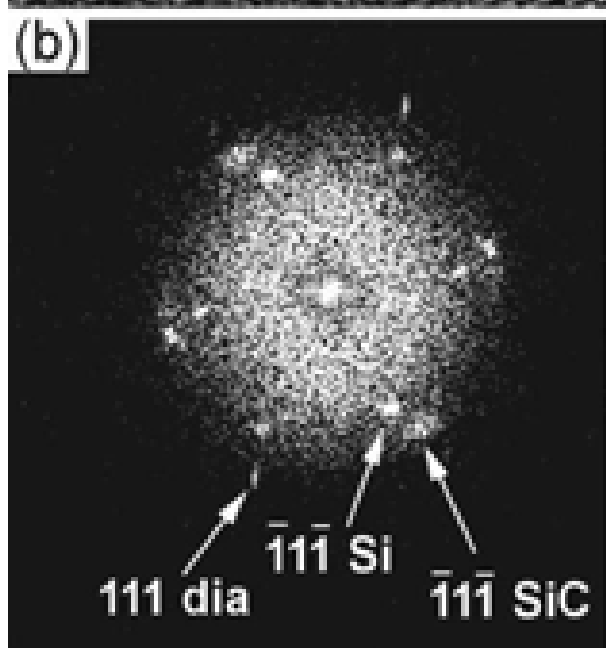
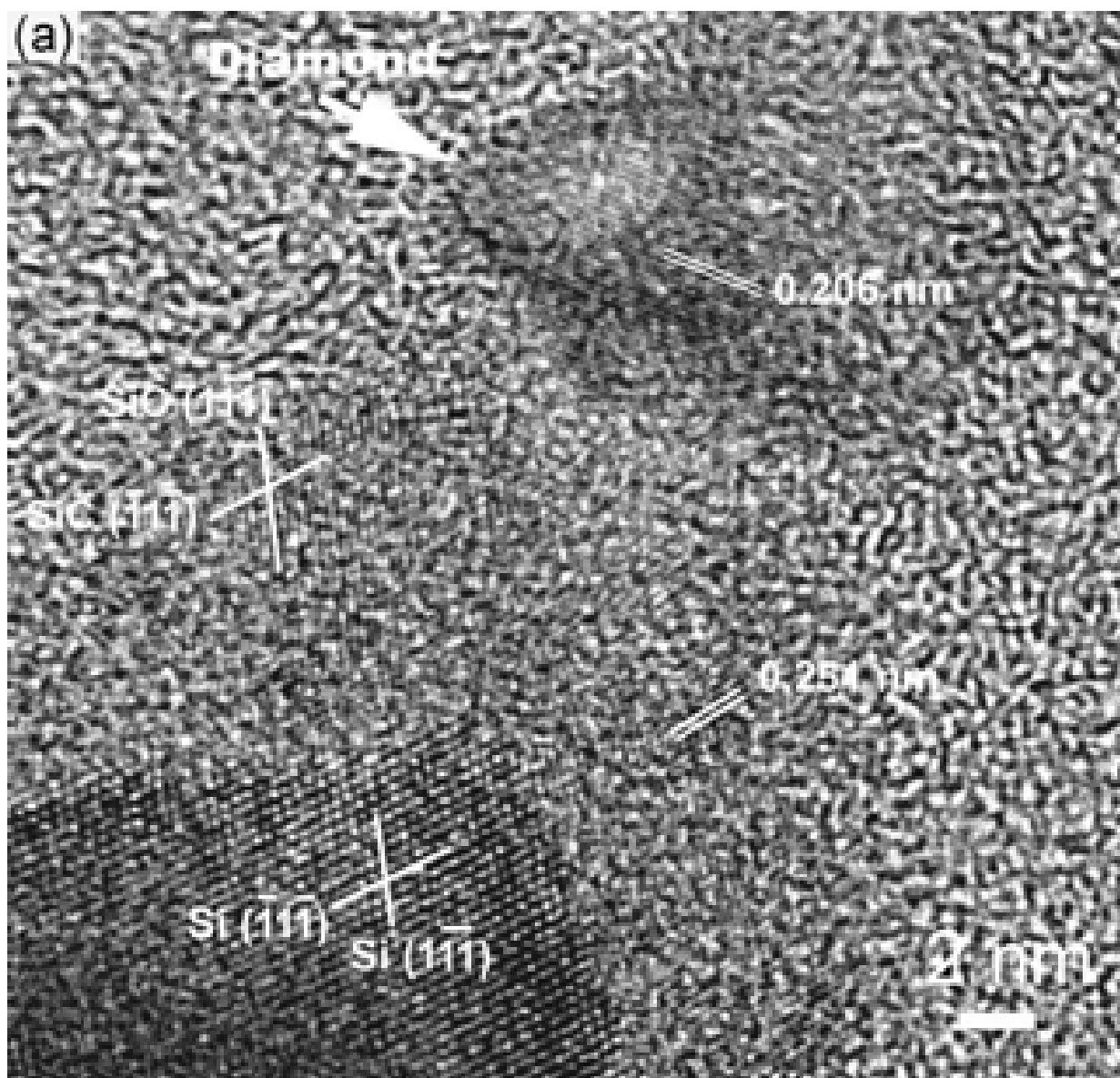


圖 4-13 (a)、(b)和(c)分別是甲烷濃度 3%、4%和 5%時的橫截面 TEM 明場圖，附屬在旁邊的圖是以 Si [011] 為軸向的繞射圖。



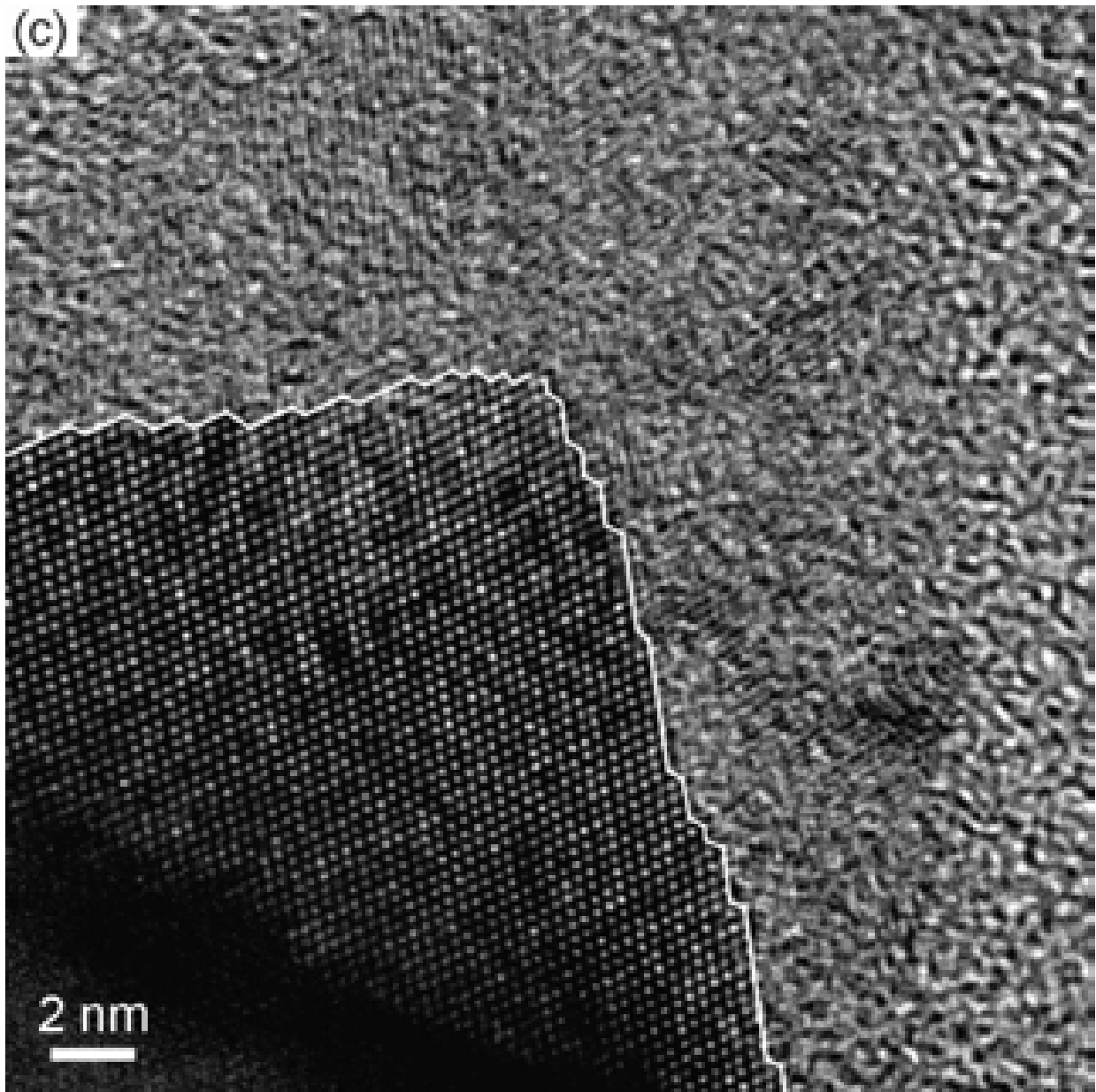


圖 4-14 (a)甲烷濃度 3%試片的 HRTEM,和圖 4-12(a)是同一個 TEM 樣品,但為不同位置的影像,(b)為(a)的 FFT 圖,(c)為(a)中 SiC 和 Si cone 間的放大圖。

4.3.5 電子能損譜及電子能量濾鏡的分析及觀察

為了更進一步確認 Si cone、SiC 和 diamond 的位置和彼此間的關係，我們也使用 EELS mapping 來分析。元素的分佈是使用 Gatan GIF 來做分析，在能窗(energy window)為 10 eV 中，使用 core loss 訊號的 C K edge (284 eV)和 Si L edge (99 eV)，來做元素分佈的探討。圖 4-15 (a) 是圓錐物的 zero loss 圖，和圖 4-14 (a)的 HRTEM 圖是同樣位置。圖 4-15 (b)是從圓錐物上的 diamond 取得的 EELS 光譜圖，顯示 C K edge diamond 特性峰的圖形，證實此處確實為 diamond 所構成。圖 4-15 (c)和(d)分別是對 C 和 Si mapping 的圖形，圖 4-15 (c)最亮的區域為 diamond，和圖 4-15 (b)互相比對下可知在 diamond 和 Si cone 間的次亮區域是 SiC，最後和 zero loss 圖 4-15(a)互相比對，可以清楚的知道圓錐物是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成。SiC 大約 10 nm 厚且完全把 Si cone 覆蓋住，特別的是在 SiC 頂端有一 V 型凹槽。從三維空間來看，V 型凹槽應為一火山口形狀，研判這個位置是 diamond 一開始成核的位置，Lee 等人之前也有發現同樣的現象[5]。

為了更確認偏壓時，所成核之圓錐物形狀，我們透過電子能量濾鏡 (EFTEM) 技術來對圓錐物進行厚度分佈影像的觀察(thickness profile map)。thickness map 的原理是利用 log-ratio 法來進行試片厚度的評定。所謂 log-ratio 法是透過量測零損峰(zero energy loss peak)以及低能損能段(low energy loss region)的積分強度來進行試片厚度的估算。我們可以根據下式來計算：[6]

$$\frac{t}{\lambda} = \ln\left(\frac{I_u}{I_0}\right) \quad (1)$$

式子的 t 代表試片實際的厚度，而 λ 代表電子在試片中有效平均自由徑（會跟所用的電子束的能量、材料種類及 GIF 的接受角大小有關），一般而言 t/λ 的商，代表相對厚度(relative thickness)。 I_u 則代表低能損能段的能譜積分強度， I_0 則代表零損峰的積分強度。

在 EFTEM 裡面，可以藉由 GIF 來擷取不同能譜區段的電子來成像。透過上述之 log-ratio 法，針對彈性碰撞影像(elastic image)其實就是零能損影像，其能量開口(energy slit width)約 5 eV。以及無濾鏡影像(unfiltered image，非常接近 low energy loss 區段的電子影像)來進行計算，即可獲得相對厚度影像。圖 4-16(a)和(b)，則是將一圓錐物分別將其無濾鏡影像及彈性碰撞影像經過式(1)，而獲得圖 4-16(c)的相對厚度影像。在圖 4-16(c)中，影像對比越強的區域代表該區的厚度越厚。圖 4-16(d-g)，則是分別從圓錐物四個不同方向的厚度分布，可以發現圓錐物確實為圓錐的形狀，和 SEM 所觀察到的形狀相符。

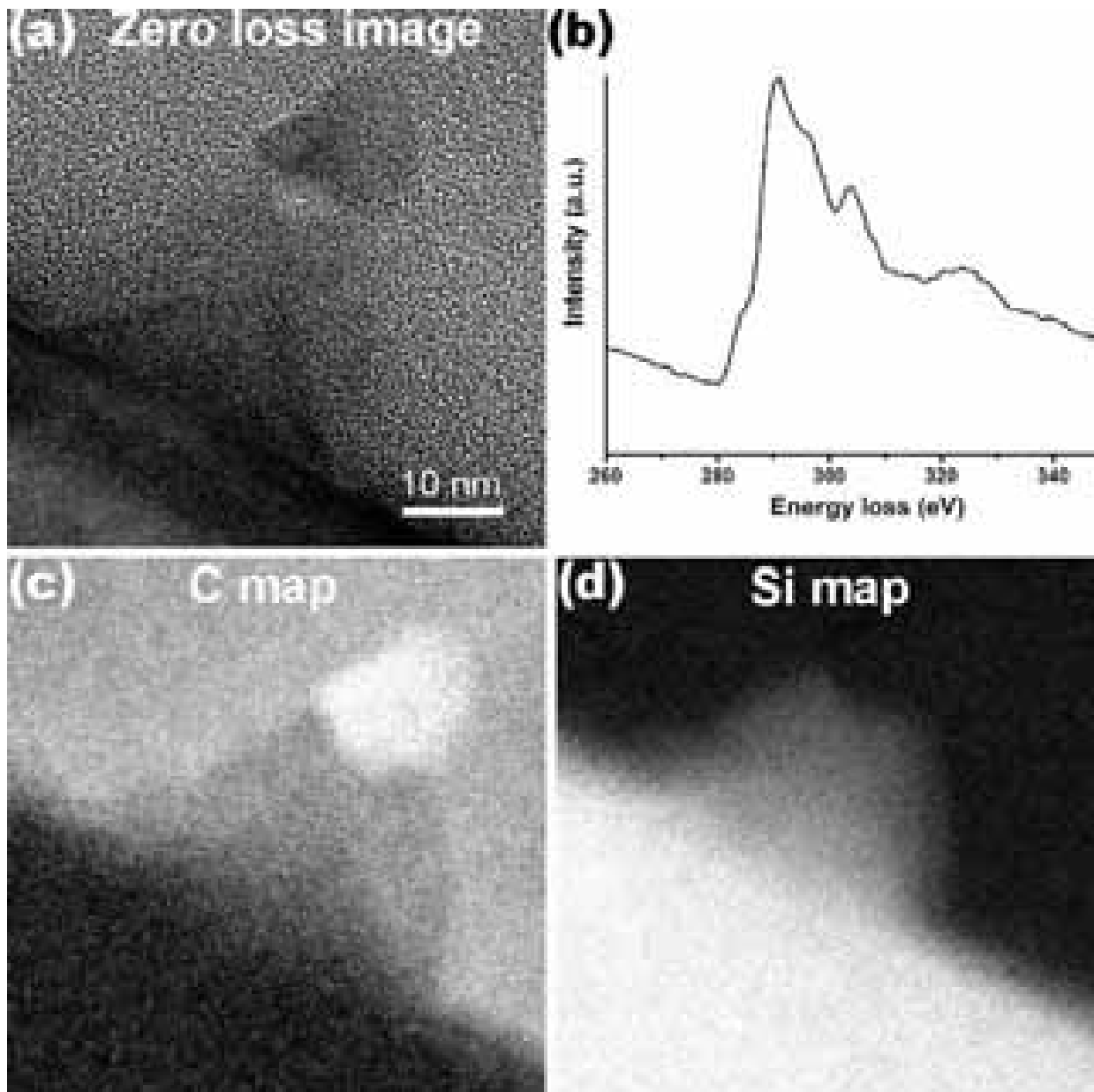
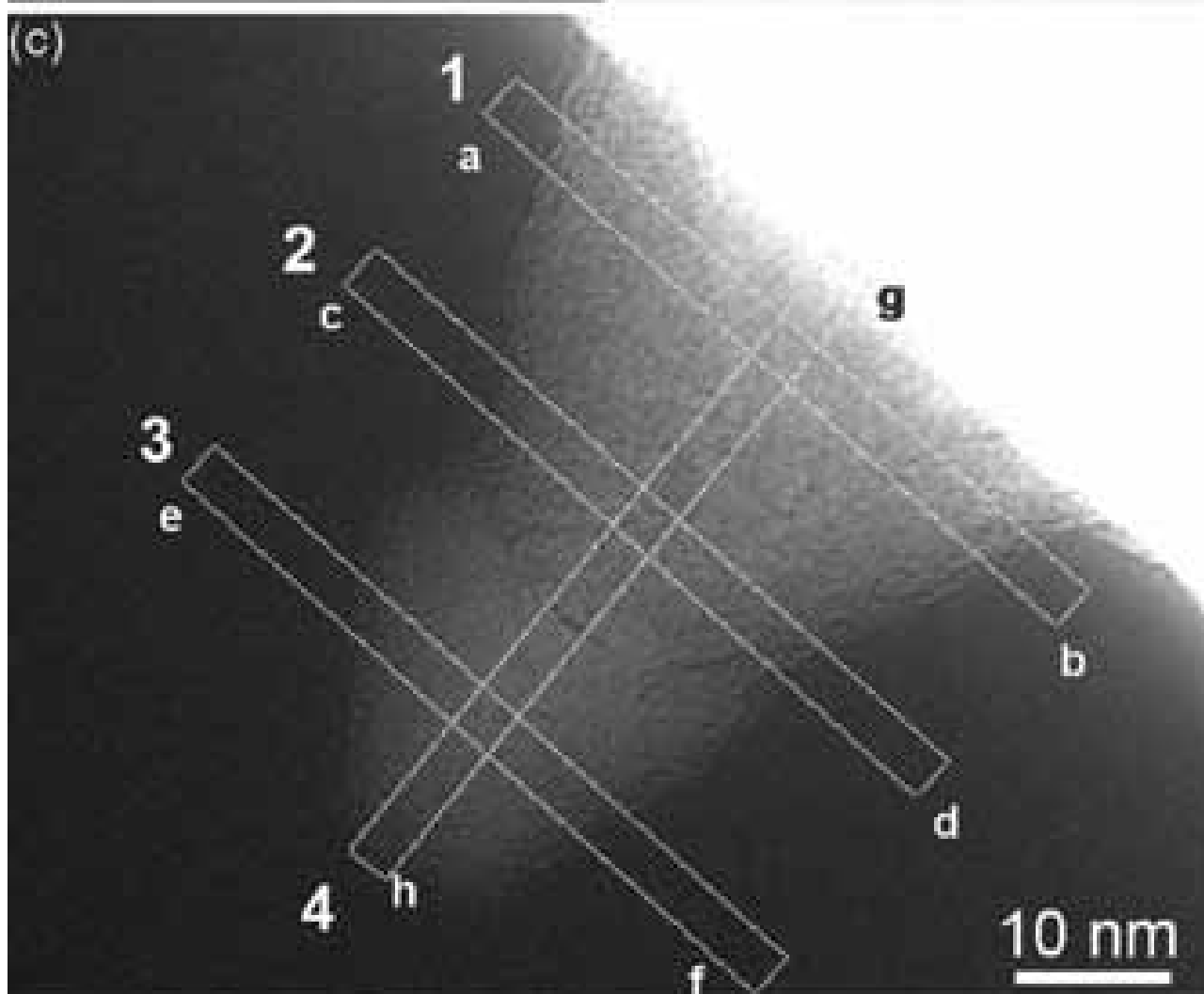
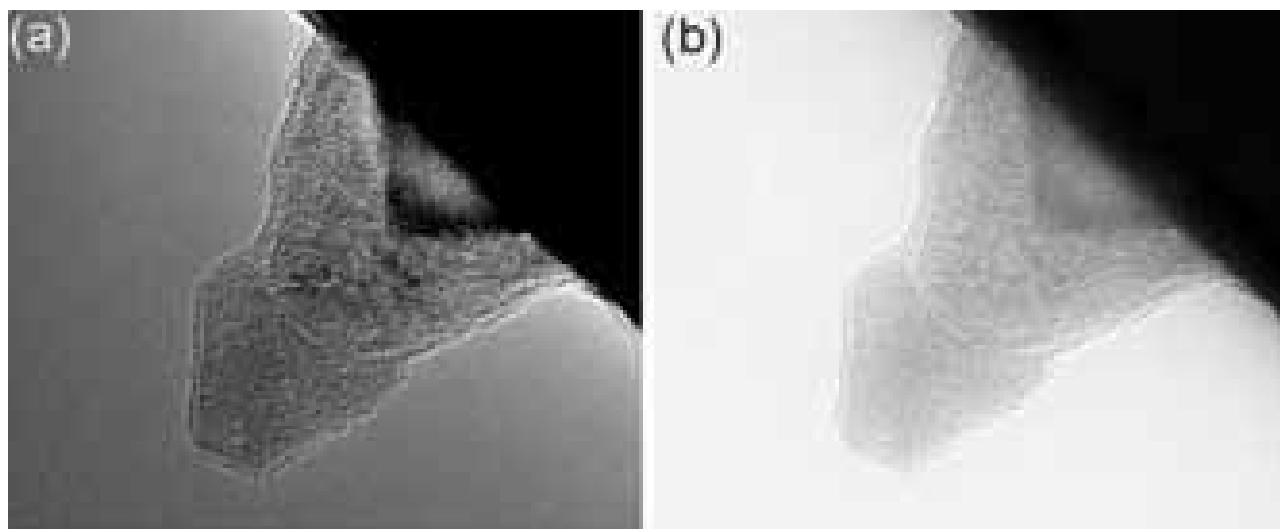


圖 4-15 (a)圓錐物的 zero loss 圖, 和 4-14 (a)的 HRTEM 圖是同樣位置, (b) 從圓錐物上的 diamond 取得的 EELS 光譜圖, 顯示碳 K edge diamond 特性峰的圖形, (c) Carbon map, (d) Silicon map



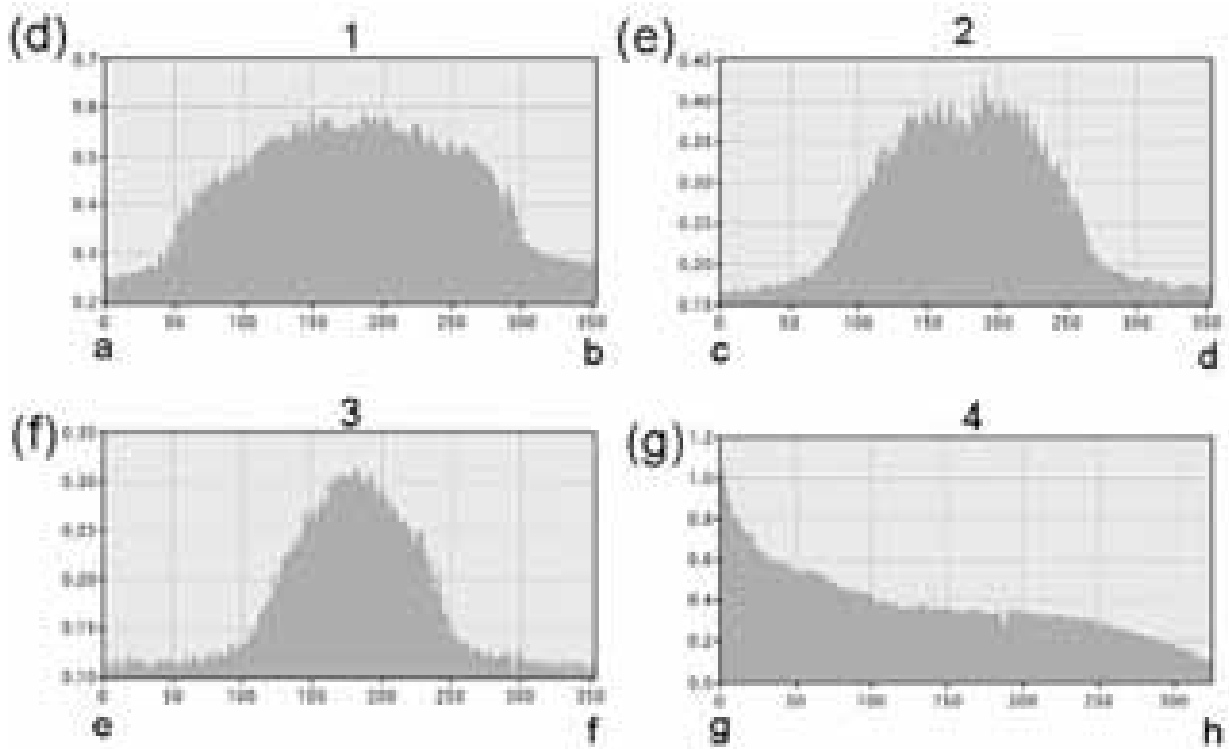


圖 4-16 (a) 圓錐物的 unfiltered image, (b) 圓錐物的 elastic image, (c) 圓錐物的 thickness mapping image, (d), (e), (f) 和 (g) 分別是圖(c)中線段 ab, cd, ef 和 gh 的厚度分佈曲線。

4.4 結論

由以上的結果，在本章可得知加熱階段時，在不同氣氛電漿下(純氫和碳氫)和不同碳氫電漿加熱時間，對 Si 基材表面的影響；偏壓階段時，不同製程條件對鑽石成核之影響；且利用電子微鏡的輔助可獲得核種的形貌、構造和元素分佈等資訊。以下將列出本章重要的結論：

1. 加熱階段時，使用純氫電漿來加熱 Si 基材，Si 基材表面會形成許多的 Si 小島狀物而變粗糙；使用碳氫電漿來加熱 Si 基材，初期 Si 基材表面非常平坦，但會隨碳氫電漿加熱時間的增長而慢慢變粗糙。
2. 偏壓成核階段時，在特定碳氫電漿加熱階段時間範圍內，碳氫電漿加熱時間越長，圓錐物密度會增加，但平均直徑、高度和 diamond 大小等變化不大。
3. 偏壓成核階段時，在特定甲烷濃度範圍內，圓錐物的密度、平均直徑、高度和 diamond 的大小是隨著甲烷濃度的增高而變大，但 diamond 二次成核之情形似乎也隨之增大。
4. 偏壓成核階段時，在特定偏壓時間範圍內，圓錐物的密度、平均直徑、高度和 diamond 的大小是隨著偏壓時間的增長而變大。
5. 偏壓成核階段時，在特定功率範圍內，圓錐物的密度是隨著功率的增加而變大，但平均直徑、高度和 diamond 的大小是隨著功率的增加而變小。
6. 偏壓成核階段時，在特定負偏壓範圍內，圓錐物的密度、平均直徑、

高度和 diamond 的大小是隨著負偏壓的增大而變小。

7. 圓錐物是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成，在本章發現 SiC 和 Si cone 有磊晶的關係，但 diamond 和 SiC 或 Si cone 並無方向性的關係。
8. 圓錐物之 SiC 完全把 Si cone 覆蓋住，且在 SiC 頂端會有一火山口形成，研判這個位置是 diamond 一開始成核的位置。

綜合以上結果，欲得到較佳的初始鑽石成核條件(單晶或有磊晶關係)，在成核偏壓階段，甲烷濃度越低越好、偏壓時間越短越好、功率越高越好和負偏壓越大越好。但是為了考量成核密度，因此就要搭配上述不同參數的特性，作適當調整，期能得到單晶且有磊晶關係的鑽石，這樣的搭配將在第五章呈現。



参考文献

1. H. Liu, and D. S. Dandy, “Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages”, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A., 1995.
2. Y. Ma, T. Tsurumi, N. Shinoda, and O. Fukunaga, “Effect of bias enhanced nucleation on the nucleation density of diamond in microwave plasma CVD”, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 1325 (1995).
3. V. Mennella, G. Monaco, L. Colangeli, and E. Bussoletti, “Raman spectra of carbon-based materials excited at 1064 nm”, *Carbon.* **33**, 115 (1995).
4. A. C. Ferrari, and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”, *Phys. Rev. B.* **61**, 14095 (2000).
5. S. T. Lee, H. Y. Peng, X. T. Zhou, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, and Y. Lifshitz, “A Nucleation Site and Mechanism Leading to Epitaxial Growth of Diamond Films”, *Science.* **287**, 104 (2000).
6. D. B. Williams, and C. B. Carter, “Transmission Electron Microscopy a Textbook for Materials Science”, Plenum Press, New York, 1996.

第五章

奈米尺度單晶鑽石的沉積與形成機制探討

5.1 前言



最近幾年來，奈米結構材料的製作和應用已經成為許多熱門研究的主題之一，因為它具有異於常態的物理性質[1-3]，當然這股潮流，自然少不了“鑽石”。奈米尺度鑽石的應用相當廣泛，包含光、電和機械的領域，因為它具有許多獨一無二的特性，包含很低的光吸收係數、場發射效能和具有與基材良好的附著性等[4-8]，Gruen 等人[4]首先提出奈米結晶鑽石薄膜成核和成長在 scratched Si 基材上。而最近在量子光學領域上對於在鑽石裡的 Single nitrogen-vacancy(N-V) center 的研究，也受到許多關注[9-12]。

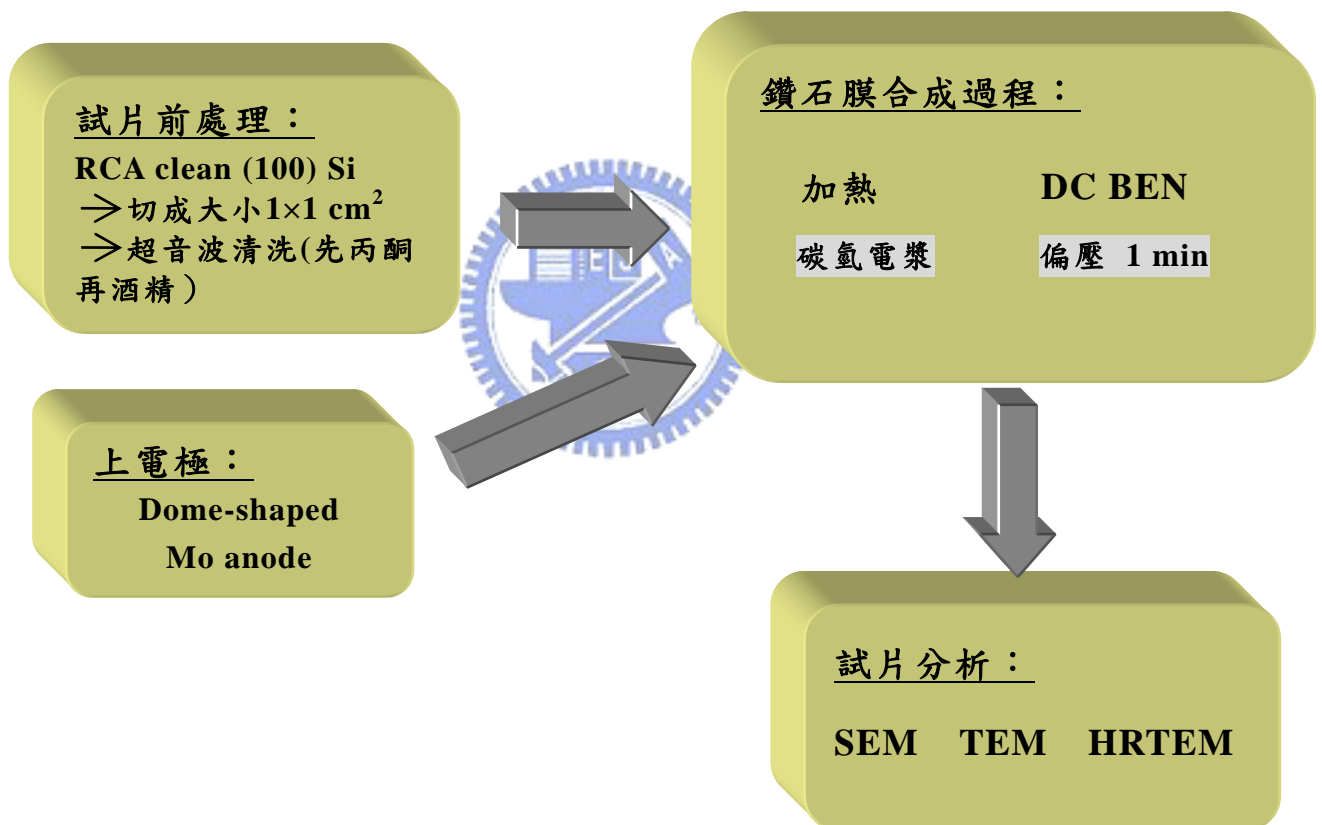
其實使用化學氣相沉積(CVD)方法早已能成功合成奈米結晶鑽石(nanocrystalline diamond)，但是使用此方法合成的鑽石，通常呈現無序

的結晶或花椰菜的形貌(cauliflower-like shapes)，這樣形貌結構通常包含很高的缺陷密度，例如晶粒邊界(grain boundaries)、堆疊錯誤(stacking faults)和 five-fold twins 等[7, 13-15]。到目前為止，很少研究指出能合成出有規則形狀和低缺陷密度的奈米級結晶鑽石。事實上，合成沒有缺陷和單晶的奈米鑽石，不僅可應用於奈米科技，且可研究在奈米尺度下，鑽石的一些特殊性質。

在第四章已經得知不同製程條件對鑽石成核階段的影響，包括不同加熱條件、甲烷濃度、偏壓時間、功率和偏壓大小等。所有的參數都顯示有圓錐物在基材上產生。圓錐物是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成。目前得知這些圓錐物都是奈米級的尺度，SiC 和 Si cone 有孪晶的關係，且發現圓錐物尺寸越小，diamond 是單晶的情形較為普遍。為了提高單晶奈米級鑽石的比率，在本章我們藉由比較第四章之製程參數，找出較佳之成核條件，進而能沉積較高方向性的單晶奈米級鑽石。而藉由電子顯微鏡的輔助(SEM, TEM)，對此單晶奈米鑽石的形成過程，也會作一番探討解釋。

5.2 實驗流程與方法

本章實驗流程，如圖 5-1 所示，包含試片的前處理和上電極之使用、鑽石成核過程參數的設定和試片分析等。經第四章比較不同製程條件對鑽石成核階段的影響後，找出較佳鑽石之成核條件，期能沉積高方向性的單晶奈米鑽石。



5-1 單晶奈米鑽石合成過程之流程圖。

5.2.1 試片的前處理和上電極之使用

試片的大小、選用和前處理同為第三章之 3.2.1 節所示，且使用能改善均勻鑽石沉積之 dome-shaped 鉬上電極。

5.2.2 鑽石成核之程序

本實驗中以微波電漿來合成單晶奈米鑽石成核研究分為二個步驟：包含碳氫電漿加熱(Heating)和負偏壓輔助鑽石成核階段(BEN)，詳細的實驗參數如表 5-1。每階段的功用分別描述如下：

(a) 加熱階段：

使用含 2% 甲烷濃度的碳氫電漿來加熱基材到所需的反應溫度(800 °C)且去除殘留的 native oxide，增加甲烷到氫電漿的目的，期能在加熱階段完畢後，基材表面能較平整。使用碳氫電漿來加熱基材，經第四章實驗證明，確實可獲得平整的 Si 基材表面。

(b) 負偏壓階段：

本階段除欲提升鑽石的成核密度外，尚期能沉積高方向性的單晶奈米鑽石。從第四章的結論比較中可知，通常較小的圓錐物，比較有機會在頂部位置，觀測到單晶的 diamond。因此欲得到較小的圓錐物，經第四章不同製程參數對鑽石核種影響的比較後，可知在成核偏壓階段時，甲烷濃度需較低、偏壓時間要短、功率需較高和負偏壓越大，會較有機會沉積高方向性的單晶奈米鑽石。而為了考量成核密度，最

後我們選用甲烷濃度 5%、偏壓時間為 1 min、功率 800 W 和偏壓大小 -100 V 的條件來作為鑽石成核的條件，雖未必是最佳的實驗參數，但經由實驗證明，此組參數已能得到不錯的結果。

5.2.3 試片分析

本章之目的，主要是期能沉積高方向性的單晶奈米鑽石，只有選用一組實驗參數，所以試片分析較為單純，只有使用電子顯微鏡來輔助分析，包含 SEM、TEM 和 HRTEM 等。各種分析儀器之原理和功用可參考附錄一之分析儀器介紹。

表 5-1 沉積單晶奈米鑽石所選用的成核實驗參數。

	Heating	Bias
Power, W	800	800
Pressure, Torr	20	20
CH ₄ in H ₂ , %	2	5
Bias voltage ,V	0	-100
Flow rate, sccm	300	300
Duration	10 min	1 min
Substrate temperature (°C)	800	850

5.3 實驗結果與討論

從第四章的結果可以知道，Si 基材使用碳氫電漿經 10 min 加熱階段後，經由 AFM 和 HRTEM 分析後，可知 Si 基材表面非常平整且在表面不會形成鑽石。這樣的結果顯示，在加熱階段使用碳氫電漿加熱，不會導致鑽石成核，且平整的表面可以作為後續偏壓成核時良好的基底。以下即是成核階段後各種分析的結果與討論。

5.3.1 圓錐物的 SEM 分析

圖 5-2 (a)顯示 Si 基材經偏壓 1 min 後，表面形貌的情形，可發現有許多圓錐物產生，同第四章的結果所示。成核密度，經評估大約為 $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，基底直徑尺寸的範圍大約在 10-60 nm 之間，其平均值大約 30 nm 左右。從圓錐物的影像對比判斷，可看出上半部比較亮的，下半部是較暗的，事實上由隨後的 TEM 分析中，可得知這個較亮的部位是 diamond，diamond 的尺寸比較小，平均大小大約為 20 nm 左右。從圖 5-2 (a)可看到，一些圓錐物的頂端的 diamond 是無序的多晶 diamond，尺寸只有數 nm 大小。圖 5-2 (b)是圖 5-2 (a)較高倍的 SEM 影像，從圖中可發現也有大量的圓錐物頂端的 diamond 是呈菱形形狀的單晶 diamond。從圖中也可發現，diamond 只會在圓錐物頂端形成，不會在基材底部或圓錐物的側邊生成。上述所得的結果經 TEM 輔助(圖 5-3)觀察後得到證實，如後所述。

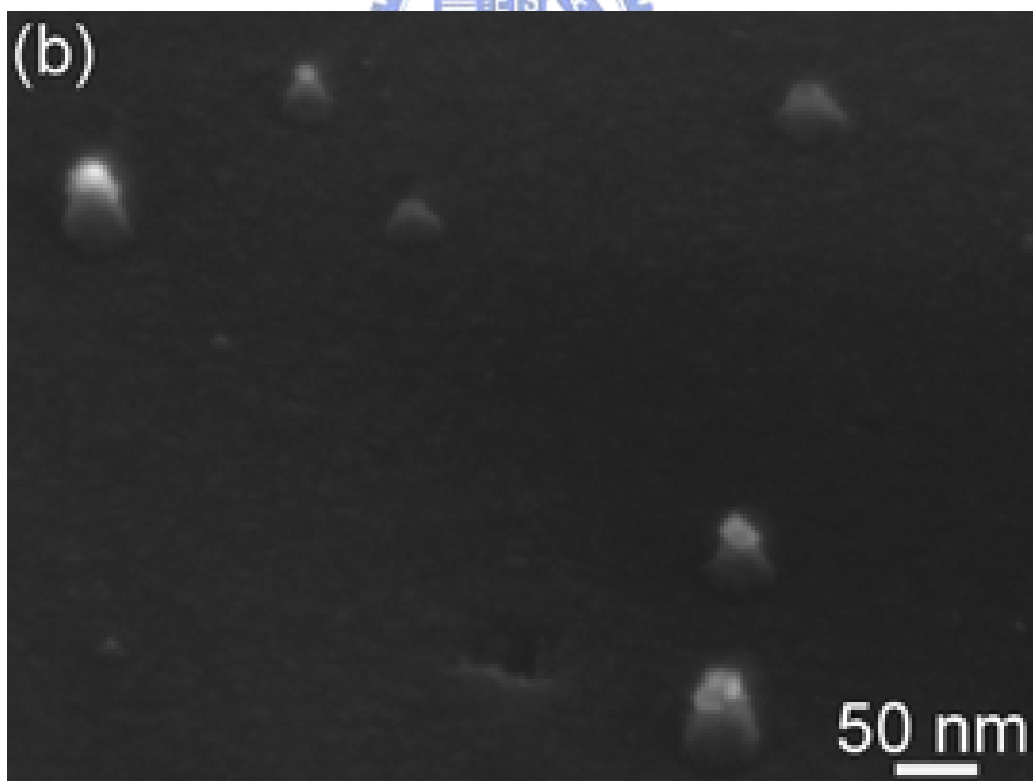
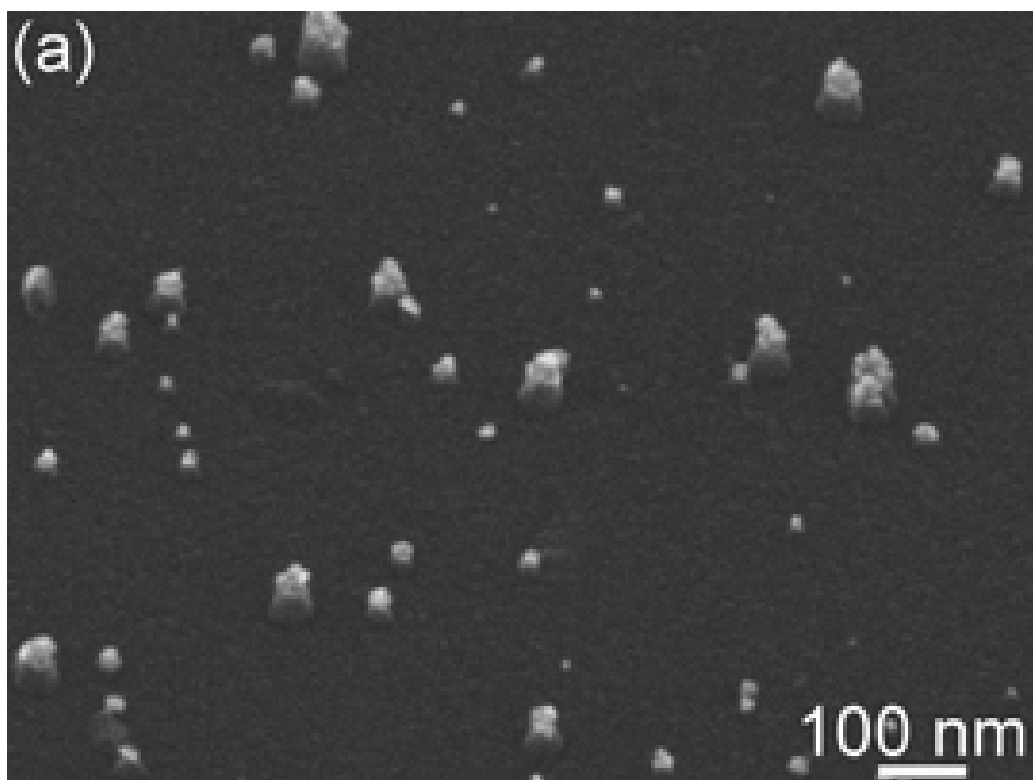


圖 5-2 (a) 試片經 5% CH₄ 濃度和偏壓 1 min 的 SEM 影像，(b)是(a)的放大圖。

5.3.2 圓錐物的 TEM 分析

接下來對圓錐物作橫截面的 TEM 分析，圖 5-3(a)為 TEM 的明場影像，可發現有類似菱形形狀的 diamond 在圓錐物的頂部形成，和 SEM 所觀察的結果類似。圖 5-3(b)和(c)分別為圖 5-3(a)Region 1 和 2 的放大圖，從這二張圖中可知，皆具有相同的形貌。圖 5-3(d)和(e)分別是圖 5-3(b)和(c)沿著 Si [011] 軸向的選區繞射圖(selected-area diffraction; SAD)，可知圖 5-3(b)和(c)的結構也是相同的，都是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成。而從 SAD 的觀察 diamond 的 facets 可能平行{111}，也可證明所有的圓錐物是具有方向性成長的，是沿著和基材垂直的[001]方向成長。Si cone 的形成，是 Si 基材被電漿蝕刻所造成的，將在下一章探討。從圖 5-3(d)和(e)之 SAD 的圖形也可看出，相對於 Si{111}繞射點可定出 SiC{111}繞射點的存在，可知 SiC 是磊晶在 Si 上面。diamond 繞射點的訊號一樣可從 SAD 觀測到，除了 diamond {111}繞射點存在外，並沒發現其他多餘的隨意分佈的 diamond 繞射點，因此研判此二圓錐物上面的 diamond 都是單晶的。有趣的是，從圖 5-3(a)中，可發現一些圓錐物上並沒有 diamond 生成，在圖 5-2 (b)，SEM 的觀察中也是有發現這樣的情形。經由 TEM 的分析統計連續數十顆圓錐物上 diamond 的情形，得到約 50%圓錐物上的 diamond 是單晶的，如同圖 5-3 的情形。其餘圓錐物上無 diamond 生成佔 10%，生成多晶鑽石佔 40%。

為了能較清楚 Si cone、SiC 和 diamond 之間的關係，接下來的各節都將使用 HRTEM 來分析，下面各節分析的試片都是和圖 5-3(a)的試片是相同的，只是分析位置不同之差異而已。

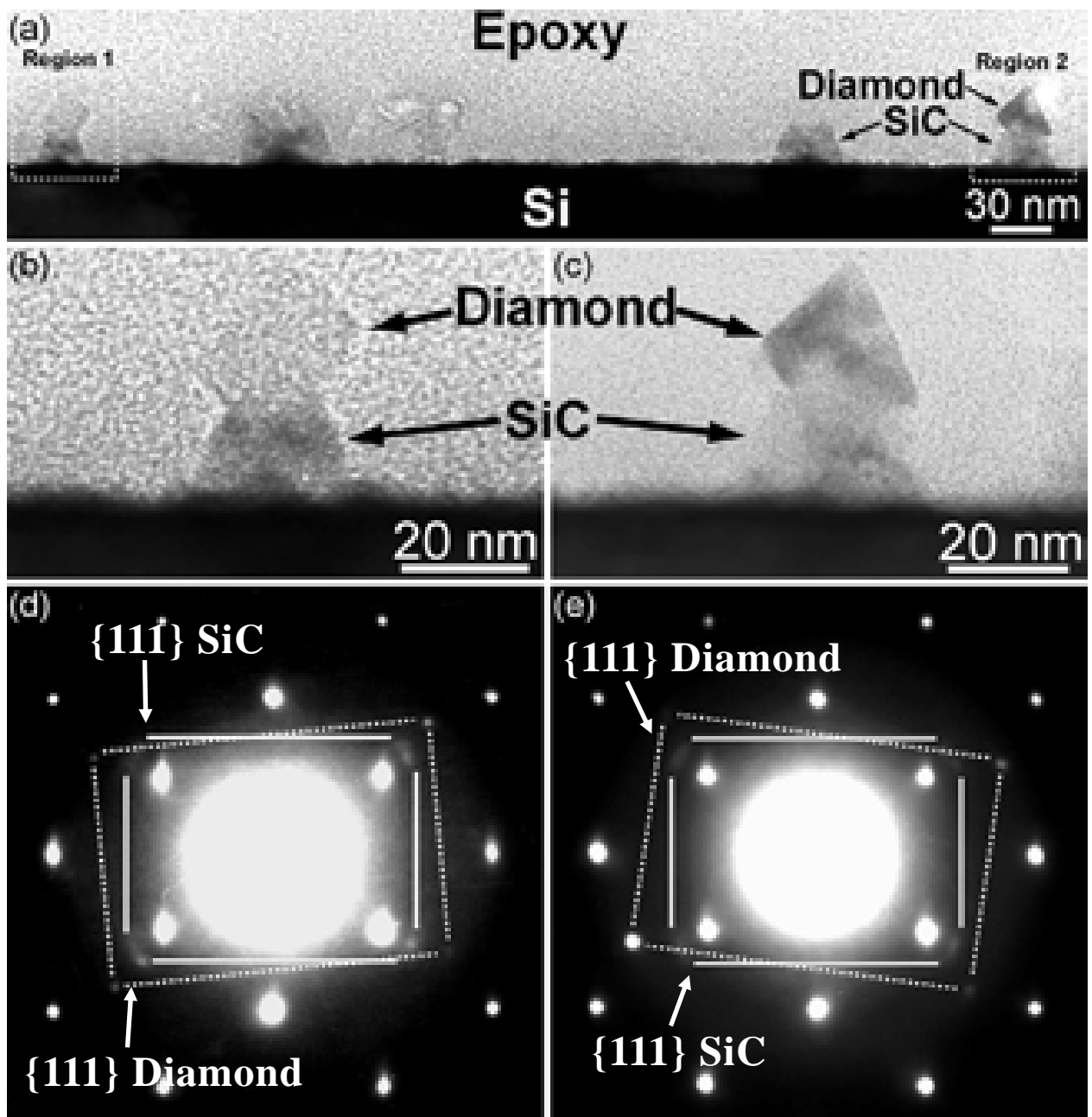
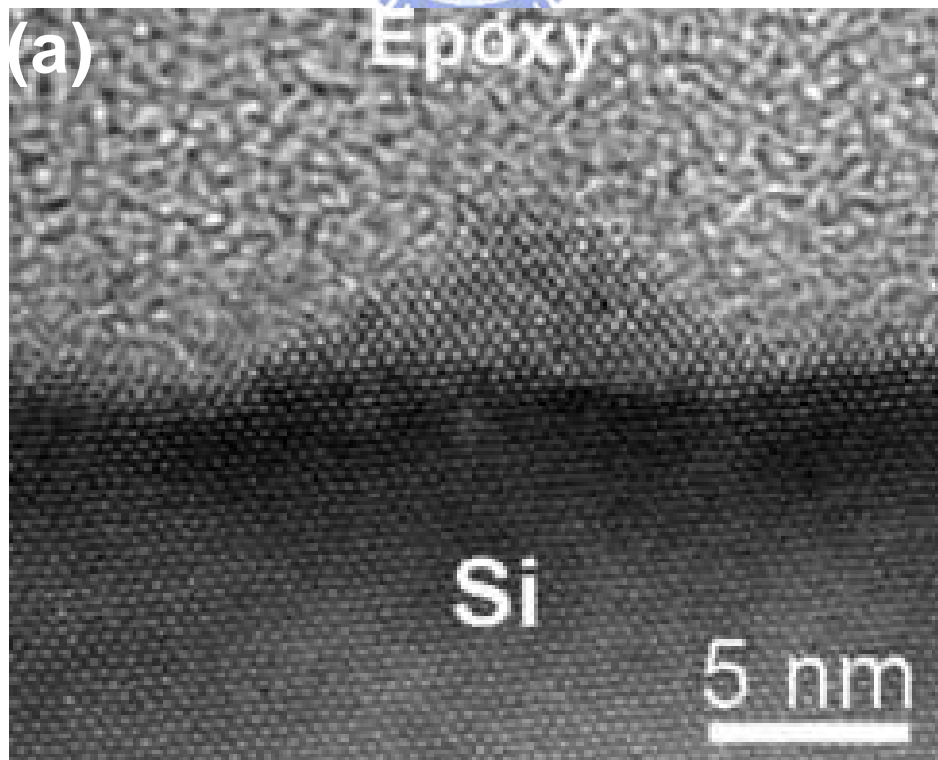
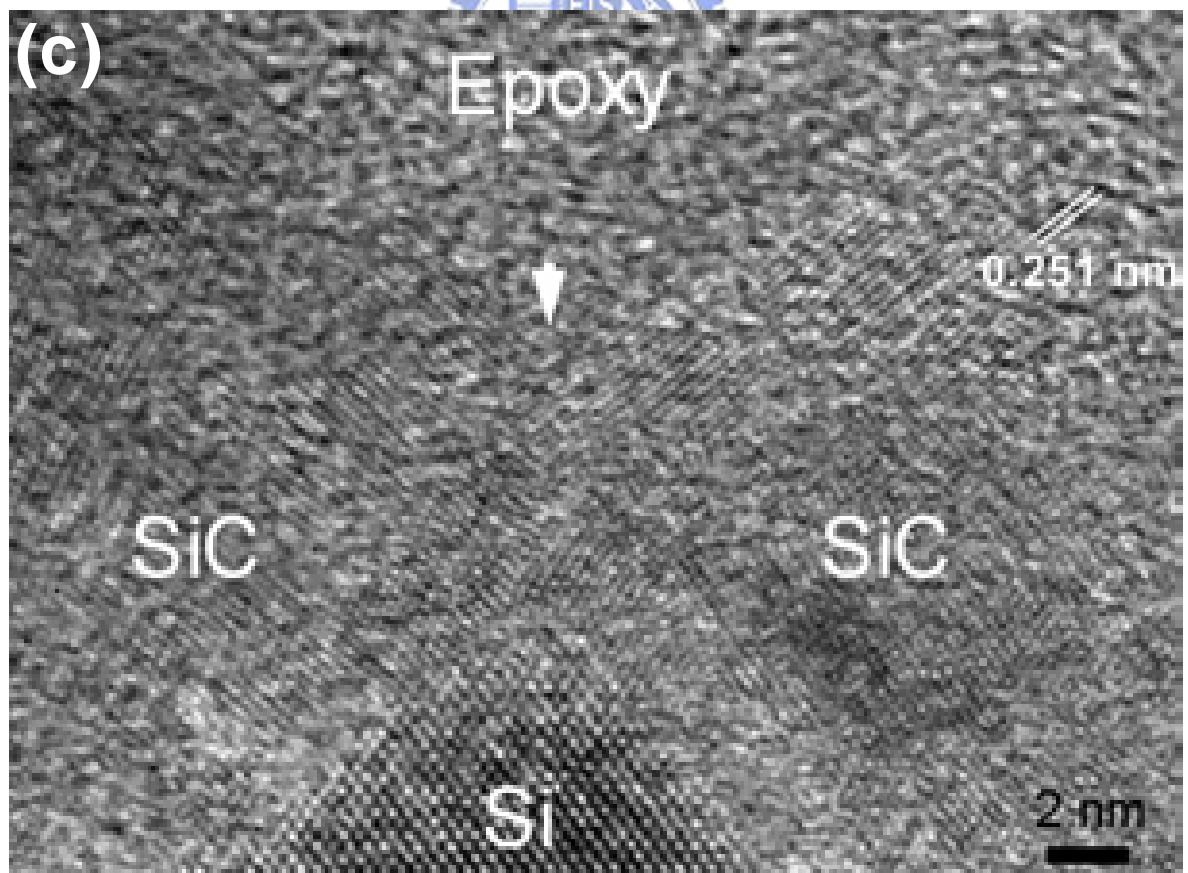
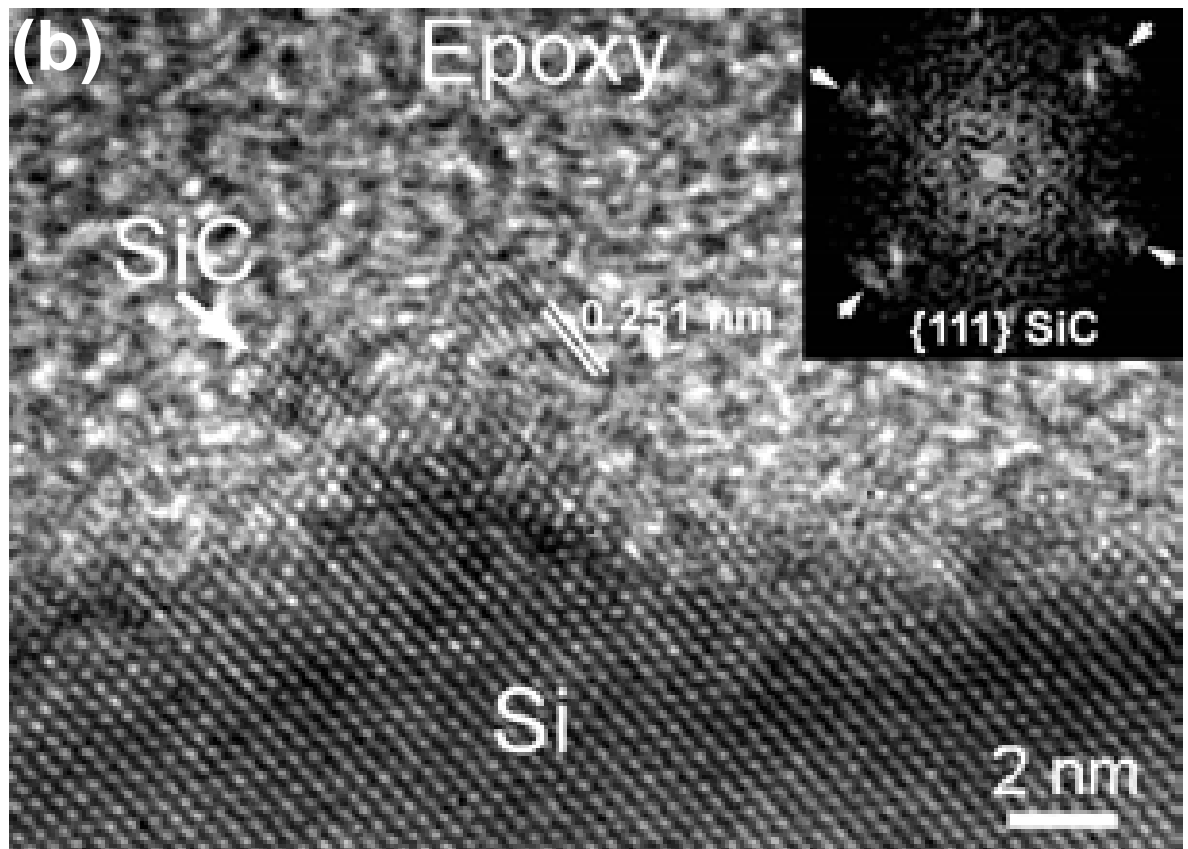


圖 5-3 (a)圓錐物沉積在 Si(100)基材上的 HRTEM 橫截面明場圖，(b)和 (c)是分別為圖 5-3(a)Region 1 和 2 的放大圖，(d)和(e)分別是(b)和(c)沿著 Si [011] 軸向的選區繞射圖(SAD)，顯示典型的 cubic SiC {111}(實線)和 diamond {111}(虛線)。

5.3.3 在頂端無 diamond 之圓錐物

圖 5-4 為圓錐物上無生成 diamond 例子的 HRTEM 影像。圖 5-4(a) 的 HRTEM 顯示，在此處只有 Si cone 生成，形成具(111) steps 的 Si 圓錐測邊。從圖 5-4(b)的 lattice fringes 和 fast Fourier transform (FFT) pattern，可知有二個 SiC 晶體剛好分別磊晶在 Si cone 的二側，導致在 Si cone 頂端形成 V 型溝槽，同時也可觀測到，二側的 SiC 都具有 {111} 的面。圖 5-4(c)為另一個核種上生成 SiC 例子，尺寸比圖 5-4(b)還大，顯示是經過成長的 SiC，從圖 5-4(c)中可知在二個 SiC 晶體間形成一條晶粒邊界，且二個 SiC 晶體是沒有任何方向性的關係，其位置如圖 5-4(c)裡白色箭頭所指之位置。這晶粒邊界的 misorientation 可能是由平面缺陷和差排所導致。而 V 型溝槽，也因此隨著 SiC 的成長，而隨之越變越大。圖 5-4(d)為圖 5-4(c)核種和鄰近基材表面的交接處，可發現 SiC 只長在 Si cone 上，在基材表面不會生成。





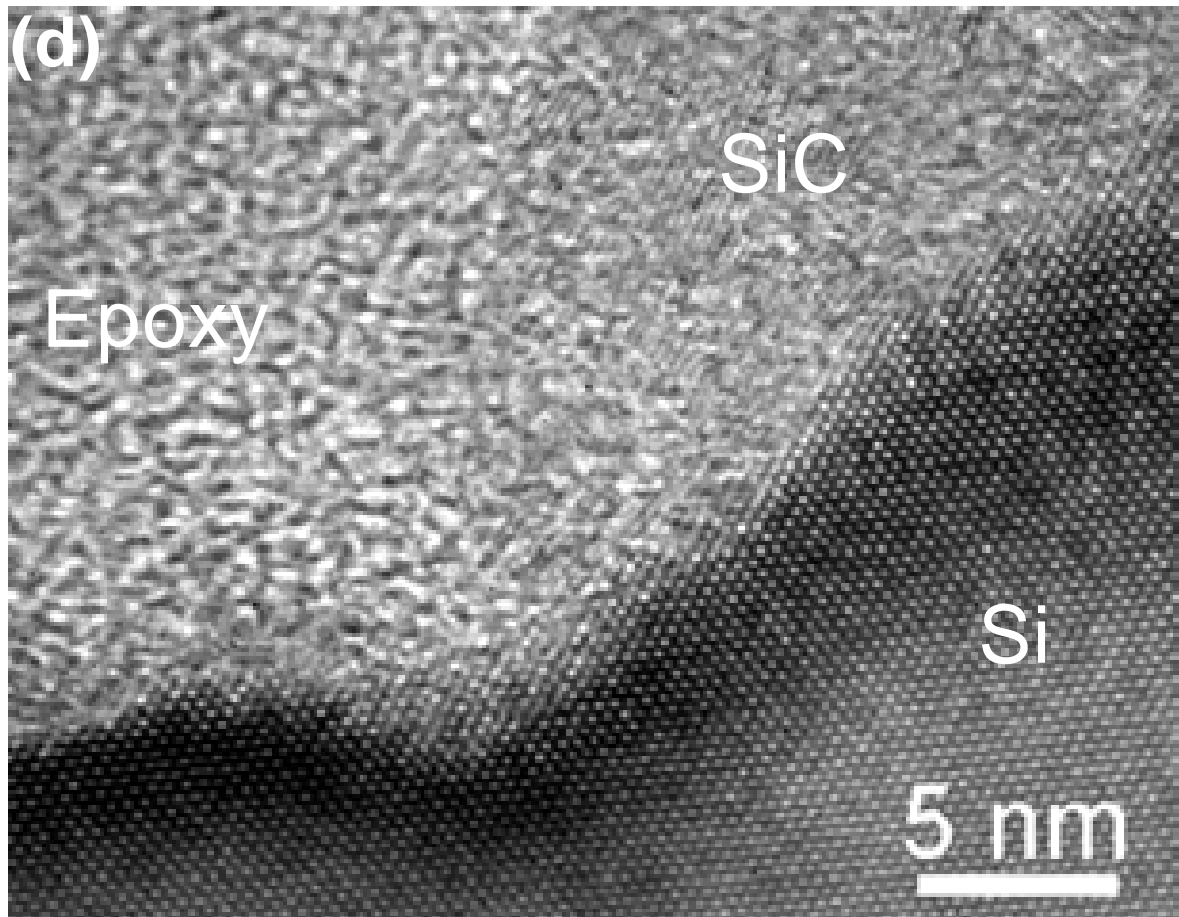


圖 5-4 圓錐物上無生成 diamond 情形的 HRTEM 影像。(a) 只有 Si cone 生成，(b)生成 Si cone 和 SiC，在圖中插入的圖形為(b)的 FFT pattern，顯示 SiC 晶在 Si cone，(c) 為另一個生成 Si cone 和 SiC 例子，尺寸比(b)還大，顯示在 SiC 間形成晶粒邊界，(d)為圖(c)圓錐物和鄰近基材表面的交接處，可發現 SiC 只長在 Si cone 上，在基材表面不會生成。

5.3.4 圓錐物上生成單晶 diamond

圖 5-5(a)為圓錐物上生成單晶 diamond 的 HRTEM 影像，可知圓錐物是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成，而經 lattice fringes 的判斷，知道此處 diamond 是單晶的情形。圖 5-5(b)是圖 5-5(a)在黑色箭頭附近區域的放大圖，此位置為 diamond 和 SiC 界面的區域。SiC{111} 和 diamond{111} 的 lattice fringes 間距分別為 0.25 nm 和 0.206 nm 都可很清楚從圖中觀測到。而二邊的 SiC 晶體彼此間似乎有些許的 misoriented，和圖 5-4(c)觀測的結果是一樣的。圖 5-5(c)和(d)是分別從圖 5-5(b)中白色框線的左邊和右邊擷取的 FFT patterns，經比較二圖後，可知 diamond 和右邊的 SiC 晶體才有磊晶的關係。而稍加注意 diamond 和 SiC 晶體的位置，可知 diamond 是和 SiC 晶體上 V 型溝槽的底部相接觸，因此我們得到一個推論，鑽石成核一開始是從 SiC 的 V 型溝槽的底部位置開始。這樣的結果，Lee 等人在先前也有提出類似的說法[16]。對於這樣的情形，我們提出一個較合理的解釋，為 SiC 頂端的 V 型溝槽會提供階梯(steps)的表面來輔助 diamond 成核，隨後磊晶側向成長的單晶 diamond 會從沿著 SiC 表面的其中一邊開始生成。

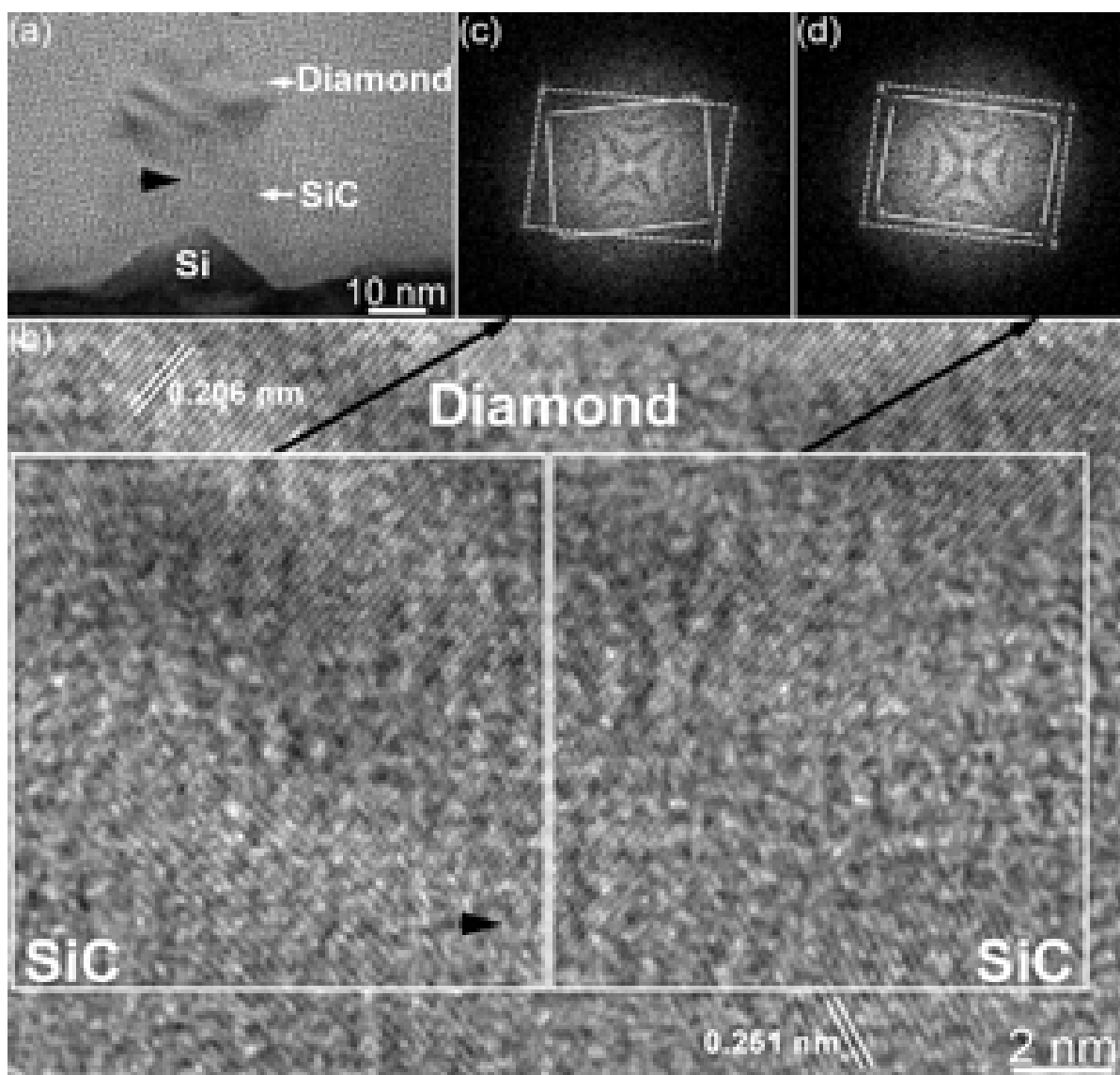


圖 5-5 (a) 圓錐物上生成單晶 diamond 的 HRTEM 影像，(b)為圖(a)在黑色箭頭附近區域的放大圖，(c)和(d)分別是從(b)中左邊和右邊白色框線區域裡擷取的 FFT patterns，顯示 diamond 和 SiC 間有磊晶的關係。

5.3.5 圓錐物上生成多晶 diamond

圖 5-6(a)為圓錐物上生成多晶 diamond 的 HRTEM 影像，可知在此的圓錐物也是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成。圖 5-6(b)是從圖 5-6(a)中 diamond 和 SiC 區域擷取的 FFT pattern，可看到 diamond{111} reflections，顯示 diamond 在此確實是生成多晶的情形，而從圖 5-6(a)的 lattice fringes 可得知在此的多晶 diamond 是由四顆鑽石組合而成。圖 5-6(c)是圖 5-6(a)在黑色箭頭附近區域的放大圖。SiC{111} 和 diamond{111} 的 lattice fringes 間距分別為 0.25 nm 和 0.206 nm 都可很從圖 5-6(c)量測到。仔細觀察 SiC 的 V 型溝槽底部和 diamond 間之 diamond lattice fringe，可發現在白色框線的區域 diamond 是呈現單晶的情形，而這單晶 diamond 的{111}平面也和 SiC{111}平面平行(圖 5-6(d)為黃色框的 FFT 圖)，顯示此單晶 diamond 相對於 SiC 是具高方向性的，且 diamond 一開始是從 SiC 的 V 型溝槽底部開始成核。這初始單晶 diamond 的生成，有助於隨後 diamond 磊晶的成長。diamond 二次成核的情形應該是 SiC 的 V 型溝槽處表面不平整所造成，且會隨著圓錐物尺寸的變大而變多。從以上結果可知，如欲成長具高方向性的磊晶 diamond 時，最好在 diamond 初始成核為單晶 diamond 時即要執行。因此本實驗條件使用 1 min 偏壓成核的時間尚須修正，其成核時間應該需少於 1 min，以避免 diamond 產生二次成核。

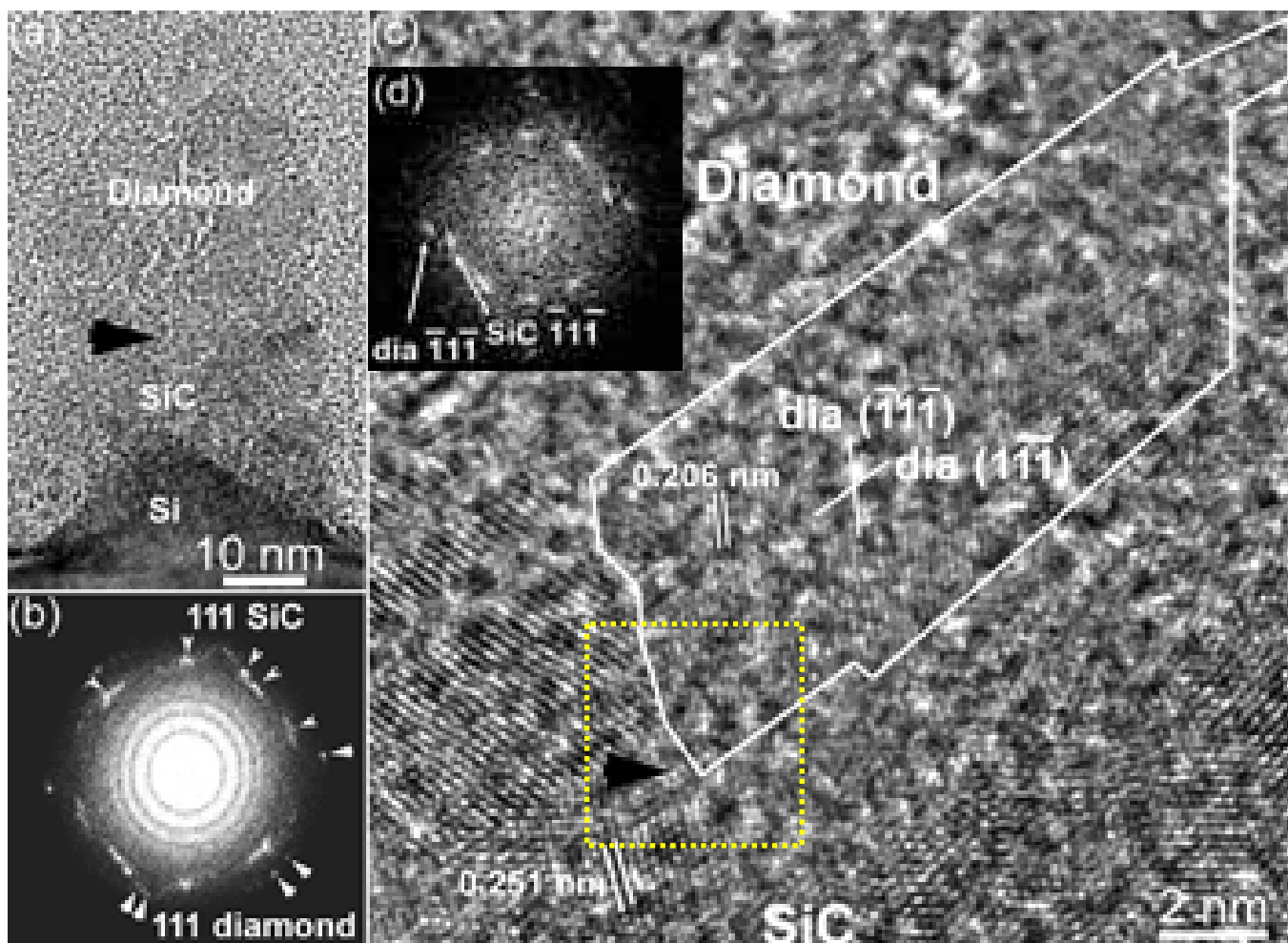


圖 5-6 (a) 圓錐物上生成多晶 diamond 的 HRTEM 影像，(b) 是從圖(a) 中 diamond 和 SiC 區域所擷取的 FFT pattern，(c) 為圖(a) 在黑色箭頭附近區域的放大圖，顯示在 SiC 的 V 型溝槽的底部，只有單顆 diamond 生成。

上述在 SiC 頂端的 V 型溝槽底部會有鑽石開始成核的現象，在 Kawarada et al [17]所發表的 paper 中，也有看到相同的情形，他們是使用 β -SiC 來成長鑽石，發現 β -SiC 經 BEN 的過程中，會先在表面形成後一排排的 protrusions，鑽石會從 β -SiC protrusions 間的溝槽開始成核 (圖 5-7(a))，隨後沿著沿著溝槽成長。

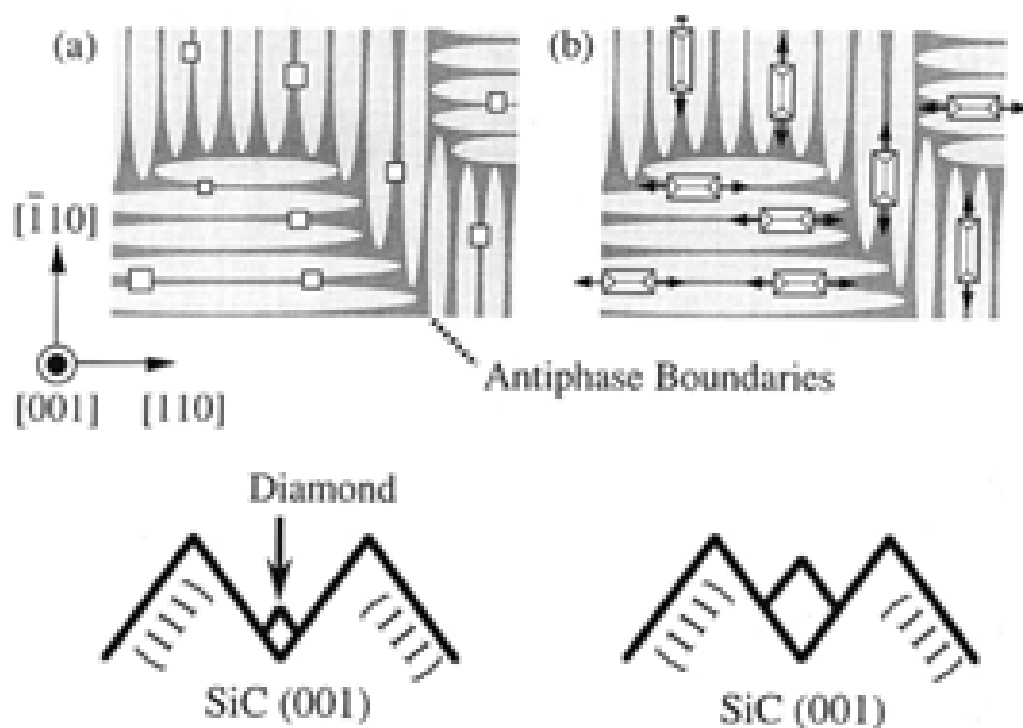


圖 5-7 顯示 Volmer-Weber growth of diamond films on β -SiC(001)。(a) 鑽石成核在 β -SiC protrusions 間的溝槽裡(dark area)，(b)鑽石沿著溝槽成長[17]。

5.4 結論

由以上的結果和討論，在本章可得知使用很短的偏壓時間，可得較多的磊晶單晶的奈米鑽石，同時也可大致瞭解負偏壓輔助鑽石成核在 Si 基材的初始過程。以下將列出本章的結論：

1. 經分析後，可知在偏壓成核時，在 Si 基材會生成高密度的圓錐物，圓錐物是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成。
2. 經電子顯微鏡的分析，圓錐物的頂端生成物包含三種情形，分別為無 diamond 生成、生成菱形形狀的單晶 diamond 和多晶 diamond 等。且 diamond 只會在圓錐物頂端形成，不會在基材底部或圓錐物的側邊生成。
3. 此實驗參數所合成的 diamond，經由 TEM 的分析統計連續數十顆圓錐物上 diamond 的情形，得到約 50%圓錐物上的 diamond 是單晶的。
4. 在圓錐物無 diamond 的例子中，有二個 SiC 晶體剛好分別磊晶在 Si cone 的二側，導致在 Si cone 頂端形成 V 型溝槽，而 V 型溝槽，也會隨著 SiC 的成長，而隨之越變越大，而最後會在 SiC 晶體間形成晶粒邊界。
5. 在圓錐物上為單晶 diamond 的例子中，可證明鑽石成核一開始是從 SiC 上 V 型溝槽位置的其中一側開始形成，且可知 Si cone、SiC 和 diamond 彼此都有磊晶的關係。
6. 在圓錐物上生成多晶 diamond 的例子中，可知在此 diamond 雖生成

多晶的情形，但在最靠近 SiC 上 V 型溝槽底部的鑽石，依然是呈現單晶且和 SiC 有方向性的關係，顯示 diamond 在初始成核時為單晶且磊晶在 SiC 上 V 型溝槽底部的位置，隨後才產生二次成核。

綜合以上結果，負偏壓輔助鑽石成核在 Si 基材的初始過程包含如下：SiC layers 一開始磊晶在 Si cone 上，且具有 {111} facet steps；隨著 SiC 的成長變大，會在 SiC 的頂部形成 V 型溝槽；SiC 的 V 型溝槽提供隨後磊晶或方向性單晶鑽石的成核位置；隨後隨時間的增長，鑽石會產生二次成核。



參考文獻

1. L. E. Brus, “Luminescence of Silicon Materials: Chains, Sheets, Nanocrystals, Nanowires, Microcrystals, and Porous Silicon”, *J. Phys. Chem.* **98**, 3575 (1994).
2. J. Rupp, and R. Birringer, “Enhanced specific-heat-capacity (c_p) measurements (150–300 K) of nanometer-sized crystalline materials”, *Phys. Rev. B.* **36**, 7888 (1987).
3. H. Gleiter, “Nanocrystalline materials”, *Prog. Mater. Sci.* **33**, 223 (1989).
4. D. M. Gruen, S. Liu, A. R. Krauss, J. Luo, and Pan X, “Fullerenes as precursors for diamond film growth without hydrogen or oxygen additions”, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1502 (1994).
5. D. M. Gruen, S. Liu, A. R. Krauss, and X. Pan, “Buckyball microwave plasmas: Fragmentation and diamond-film growth”, *J. Appl. Phys.* **75**, 1758 (1994).
6. S. G. Wang, Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, Q. Wang, D. J. Yang, Q. Zhou, and Q. F. Huang, “Preparation and electron field emission properties of nano-diamond films”, *Mater. Lett.* **56**, 948 (2002).
7. X. Jiang, and C. L. Jia, “Structure and defects of vapor-phase-grown diamond nanocrystals”, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2269 (2002).
8. M. Q. Ding, W. B. Choi, A. F. Myers, A. K. Sharma, J. Narayan, J. J.

- Cuomo, and J. J. Hren, “Field emission enhancement from Mo tip emitters coated with N containing amorphous diamond films”, *Surf. Coat. Technol.* **94**, 672 (1997).
9. C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, “Stable Solid-State Source of Single Photons ”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 290 (2000).
10. A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J. P. Poizat, and P. Grangier, “Single Photon Quantum Cryptography”, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187901 (2002).
11. R. Brouri, A. Beveratos, J. P. Poizat, and P. Grangier, “Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond”, *Opt. Lett.* **25**, 1294 (2000).
12. F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, and J. Wrachtrup, “Observation of Coherent Oscillation of a Single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 130501 (2004).
13. X. T. Zhou, Q. Li, F. Y. Meng, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, and Y. Lifshitz, “Manipulation of the equilibrium between diamond growth and renucleation to form a nanodiamond/amorphous carbon composite”, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3307 (2002).
14. D. Shechtman, A. Feldman, M. D. Vaudin, and J. H. Hutchison, “Moire fringe images of twin boundaries in chemical vapor deposited diamond”, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 487 (1993).

15. D. Dorignac, V. Serin, S. Delclos, F. Phillipp, D. Rats, and L. Vandenbulcke, “HREM and EXELFS investigation of local structure in thin CVD diamond films”, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 758 (1997).
16. S. T. Lee, H. Y. Peng, X. T. Zhou, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, and Y. Lifshitz, “A Nucleation Site and Mechanism Leading to Epitaxial Growth of Diamond Films”, *Science.* **287**, 104 (2000).
17. Kawarada et al, “Initial growth of Heteroepitaxial diamond on Si(001) substrates via ”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1998.



第六章

鑽石成核機制



6.1 前言

在第四章已經比較不同製程條件對鑽石成核階段的影響，包括不同加熱條件、甲烷濃度、偏壓時間、功率和偏壓大小等。而所有製程參數都可沉積圓錐物，經分析後可知圓錐物是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成。在不同製程條件對鑽石方向性成長的影響中，以偏壓時間的長短應該是最直接的，Schreck 等人[1]描述鑽石成核時的方向性會隨偏壓過程時間的增長而消失，存在有一最佳的臨界最少的偏壓時間，超過此臨界偏壓時間，鑽石將失去其成核方向性，因此造成後續的鑽石成長將失去 azimuthal alignment [2]。

在第五章為了沉積較高品質的鑽石核種，因此參考第四章不同製程條件對鑽石成核階段影響的結果，而選定和設計一組較佳參數。此

製程參數的設定基礎是需同時顧及核種大小、密度和形貌為原則去作選定。而最後可得不錯的成核結果，有約佔 50%的圓錐物上的鑽石是單晶。

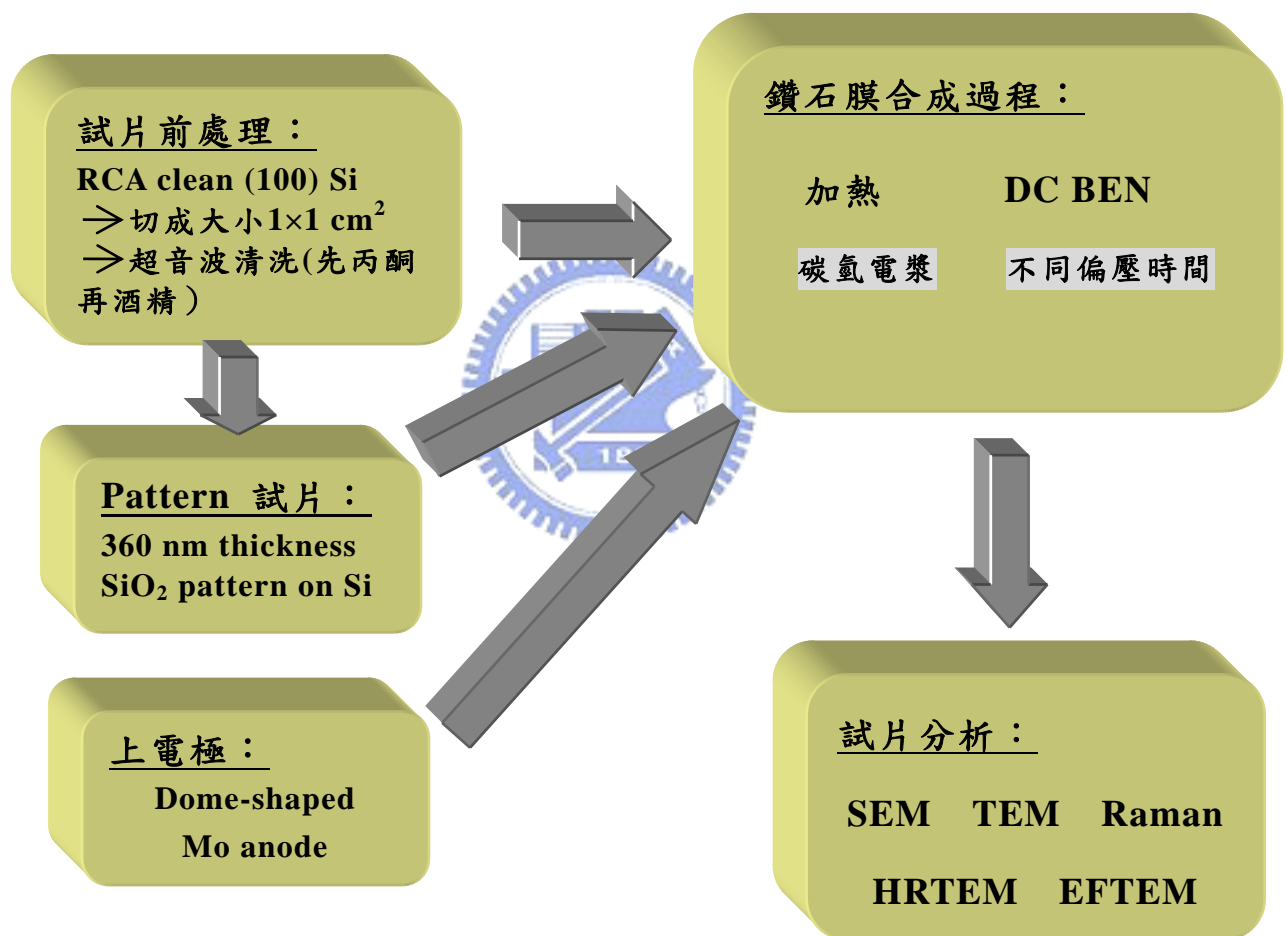
到目前為止，經由第四章和第五章的結果，雖對偏壓時鑽石成核的情形應該有了初步的認識，但尚有一些情形尚未完全清楚，包含如下：

1. 圓錐物尺寸大小對 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之影響。
2. Si cone 的形成機制。
3. 鑽石核種整個形成過程。

因此本章主要目的為釐清這些疑點，包含使用 EFTEM 來比較不同圓錐物尺寸大小對 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之影響、利用一層 SiO₂ 的 pattern 沉積在 Si 的基材來輔助證明 Si cone 的形成原因和利用不同的偏壓時間（20 s - 4min），去得知整個鑽石核種的實際形成機制。

6.2 實驗流程與方法

本章實驗流程，如圖 6-1 所示，包含試片的前處理和上電極之使用、SiO₂ pattern 試片的製作、鑽石成核過程參數的設定和試片分析等。以第五章的製程條件為基礎標準，增長和減短偏壓的時間，期能瞭解鑽石在偏壓時，整個實際的成核過程。



6-1 欲瞭解鑽石成核機制所設計之實驗流程圖。

6.2.1 試片的前處理和上電極之使用

試片的大小、選用和前處理和 dome-shaped 鉬上電極的使用，都和第五章所示相同。

6.2.2 SiO₂ 圖案的製作過程

SiO₂ 圖案的製作流程圖如圖 6-2 所示，其細節描述如下：

(a) 披覆 SiO₂ 中間層

將清洗乾淨之矽晶片利用國家毫微米實驗室(NDL)之電漿輔助化學氣相沉積系統(PECVD)沉積 360 nm 厚之 SiO₂。製程氣體為：四乙基矽烷(TEOS) (10 sccm)、反應氣體為：O₂ (200sccm)、壓力：20mTorr、功率：100W、上極板溫度：300°C、基材溫度：250°C和沉積時間：45 sec。

(b) 圖案製作

將沉積完 SiO₂ 之晶片清洗後塗佈一層 Hexamethyldisilazane (HMDS)，用來增加光阻與基材附著性，冷卻後利用光阻塗佈機旋鍍 FH6400 正光阻，經 90°C 軟烤 120 秒後，置入曝光機曝光，FHD5 顯影液顯影 30 秒，去離子水定影 5 分鐘後，烘烤 5 分鐘，並使用光學顯微鏡觀察圖案是否無誤，隨後使用 BOE 將裸露之 SiO₂ 層侵蝕至底材，實驗使用四吋石英光罩，圖案為邊長大約為 3-4 μm 大小的正方圖形，每個正方體間距大約為 1.5 μm。

(c) 超音波震盪

將試片置於丙酮溶液中，利用超音波震盪，將光阻震下，即完成圖案製作。

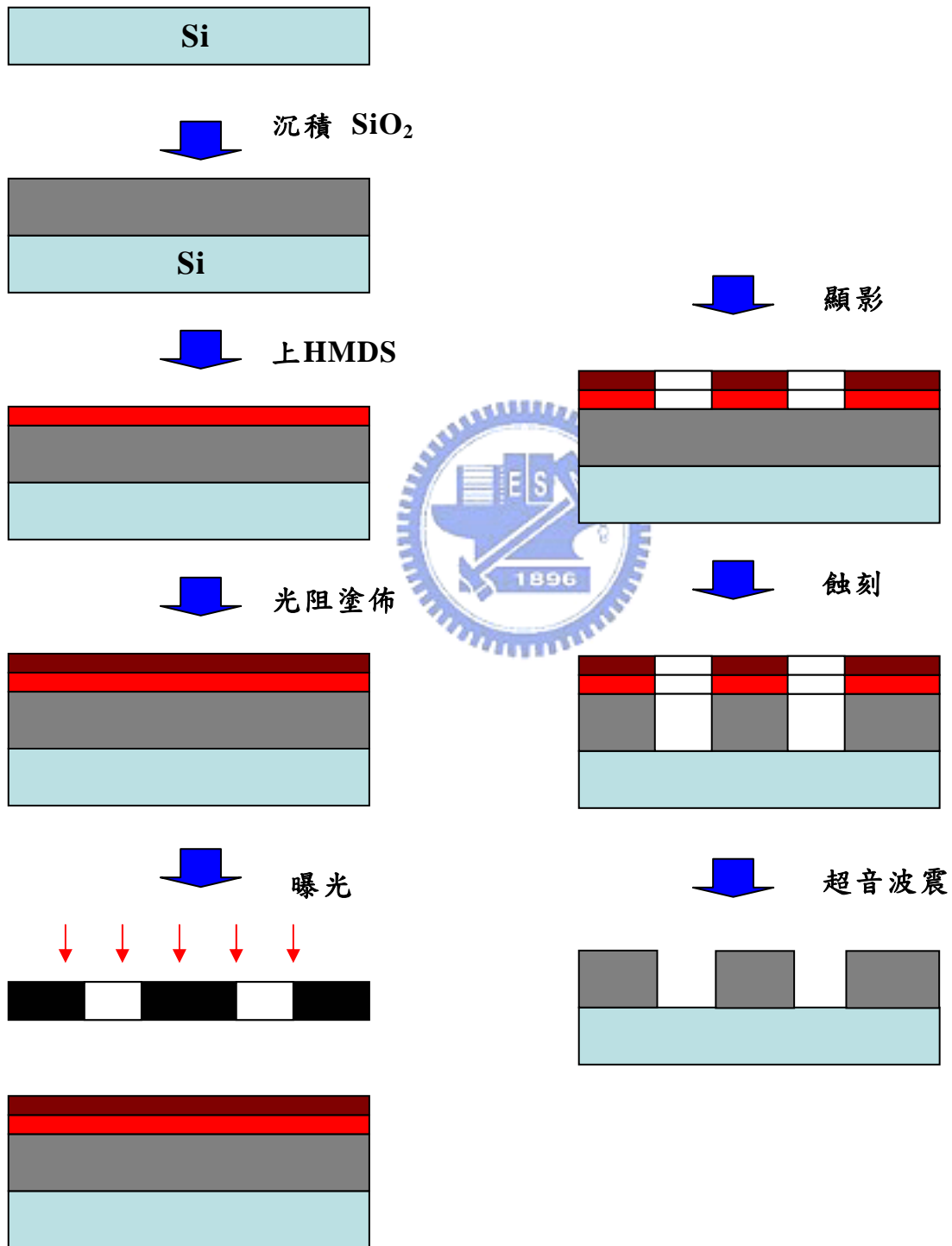


圖 6-2 SiO₂ 圖案製作過程。

6.2.3 鑽石成核之程序

本實驗中以不同偏壓時間來研究鑽石的成核機制，分為二個步驟：包含碳氫電漿加熱(Heating)和負偏壓輔助鑽石成核階段(BEN)，詳細的實驗參數如表 6-1。每階段的功用分別描述如下：

(a) 加熱階段：

使用含 2% 甲烷濃度的碳氫電漿來加熱基材到所需的反應溫度(800 °C)且去除殘留的 native oxide，增加甲烷到氫電漿的目的，期能在加熱階段完畢後，基材表面能較平整。使用碳氫電漿來加熱基材，經第四章實驗證明，確實可獲得平整的 Si 基材表面。



(b) 負偏壓階段：

由第五章的結果可知，使用第五章的條件可沉積高比率的單晶奈米鑽石。因此在本章將以第五章實驗參數為基準，減少或增加偏壓的時間，分別為 20 s, 1 min, 2 min, 3 min 和 4 min，其餘或較詳細參數如表 6-1 所示。本章旨在瞭解核種更為初始的情形和隨後二次成核後的形貌變化，最後期能建立一套完整的鑽石成核機制。

6.2.4 試片分析

為了能瞭解鑽石實際的成核機制，在本章我們以第五章的實驗參數為基準，增加與縮小偏壓時間，探討鑽石成核過程，所用之分析儀器包含 SEM、Raman、TEM、HRTEM 和 EFTEM。同時也藉由第四章

中不同甲烷濃度這組參數之含 3% 甲烷的試片的輔助來作 EFTEM 分析，期能得知圓錐物尺寸的大小對 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之影響。各種分析儀器之原理和功用可參考附錄一之分析儀器介紹。

表 6-1 欲瞭解鑽石成核機制所設計之實驗參數。

	Heating	Bias
Power, W	800	800
Pressure, Torr	20	20
CH ₄ in H ₂ , %	2	5
Bias voltage, V		-100
Flow rate, sccm	300	300
Duration	10 min	20 s ~ 4 min
Substrate temperature (°C)	800	850



6.3 實驗結果

本章主要目的為解決到目前為止尚存一些未知的問題，包含圓錐物尺寸的大小對 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之影響、Si cone 的形成原因和鑽石成核整個形成的實際過程等，以下將針對不同問題使用不同方法來解決，描述如下：

6.3.1 圓錐物尺寸對 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之影響

此試片是使用第四章圖 4-8(b)SEM 所示的試片來比較，由 SEM 圖中，可知圓錐物尺寸的大小並非一致，因此本節將沿用第四章圖 4-15 的 EFTEM 分析來比較在同一條件下，圓錐物尺寸對 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之影響。圖 6-3 即為不同大小尺寸圓錐物的 EFTEM 分析，在能窗(energy window)為 10 eV 中，使用 core loss 訊號的 C K edge (284 eV)和 Si L edge (99 eV)，來做元素分佈的探討。

圖 6-3(a)為圓錐物的 zero loss 圖，圖 6-3(c) 為 C mapping 的分佈圖，可知最亮的地方是 diamond、在 diamond 和 Si cone 間次亮的地方是 SiC 和較暗的地方是 Si cone，圖 6-3(e)為 Si mapping 的分佈圖，得到的情況剛好跟圖 6-3(c) C mapping 的分佈圖的情況相反，最亮的區域是 Si cone，最暗的區域是 diamond。由 EFTEM 的結果可清楚的知道 Si cone、SiC 和 diamond 的分佈。圖 6-3(b) 為在相同試片另一個較大的圓錐物的 zero loss 圖。圖 6-3(d)和(f)分別是 C 和 Si 的 maps，其分析結果和圖 6-3(c)和(e)相同，只是尺寸較大而已。從圖 6-3(c)和(d)可發現一個很有趣的事，就是鑽石都是呈菱形的形狀，其對角線分別為 16, 14 nm 和 49, 50 nm。經由 EFTEM 分析的結果，顯示不同大小的圓錐物，

都具有相同的結構，只是不同結構的分佈情形會產生變化而已。從比較大的圓錐物圖 6-3(f)中可量出 SiC(diamond 和 Si 基材間的最近距離)和 Si cone 的高度分別為 39 nm 和 26 nm，底部直徑大約為 74 nm。比較小的圓錐物(圖 6-3(e))可知 SiC 和 Si cone 的高度分別為 21 nm 和 14 nm，底部直徑大約為 33 nm。SiC 和 Si cone 的高度比大約都為 3 : 2。而 V 型凹槽並不會隨著圓錐物的變化而有所改變。diamond 區域的大小會隨著圓錐物變大而增加，但不會改變其菱形的形狀。

結果顯示 Si cone、SiC 和 diamond 的尺寸大小和圓錐物的尺寸是有一比例關係存在的，隨著圓錐物尺寸變大，Si cone、SiC 和 diamond 的尺寸也會跟著變大。而 Si cone、SiC 和 diamond 的彼此尺寸大小間似乎也有一定關係存在，SiC(diamond 和 Si 基材間的最近距離)和 Si cone 的高度比大約為 3 : 2；不同圓錐物上的 diamond 都呈菱形的形狀，對角線長度的比例接近 1 : 1。以上所得到的結果將有助於下面即將要描述的鑽石成核過程。

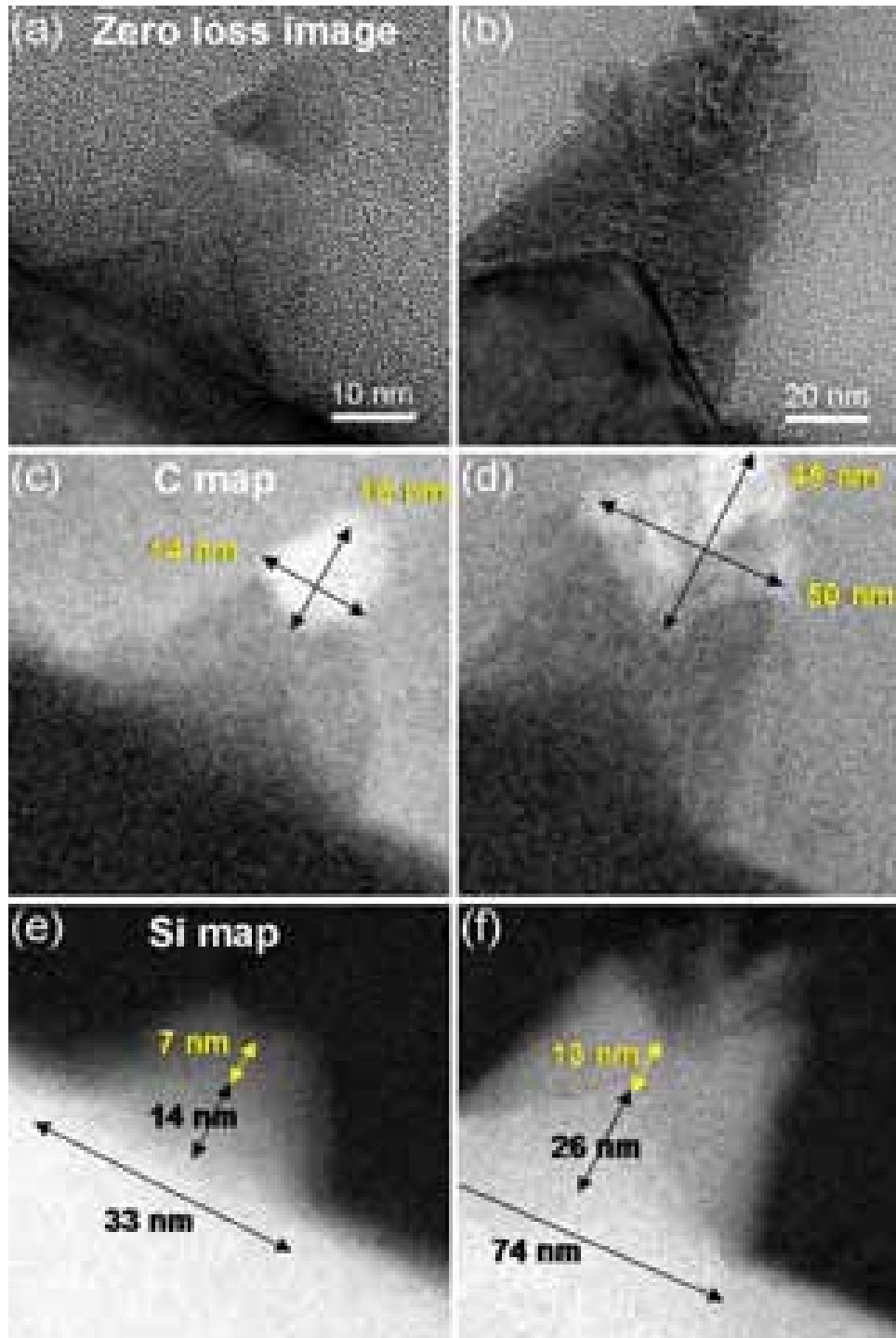


圖 6-3 使用 EELS mapping 來分析圓錐物尺寸對 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之影響。(a)較小尺寸圓錐物的 zero loss image，(b) 較大尺寸圓錐物的 zero loss image，(c) carbon map of (a), (d) carbon map of (b), (e) silicon map of (a), and (f) silicon map of (b)。

6.3.2 Si cone 的形成機制

Si cone 形成的機制是藉由沉積一層 patterned 的 SiO_2 的試片來輔助證明 Si cone 形成的過程。圖 6-4(a) 為 patterned 試片有 tilt 角度的 SEM 影像，可量測其洞底部大小為 $3.7 \mu\text{m}$ 。圖 6-4(b) 為 patterned 試片的 cross-section 的 SEM 影像，可看出 SiO_2 和 Si 的界面是平整的，其 SiO_2 的厚度大約為 360 nm 。圖 6-4(c) 為試片經過 10 min 碳氫電漿加熱後的 SEM 影像，可測得其洞的大小為 $4.3 \mu\text{m}$ ，比原始試片洞的尺寸還大，且可觀察到原始的 SiO_2 層依然存在。圖 6-4(d) 為圖 6-4(c) 中 Region 1 的放大圖，可知 SiO_2 的厚度從原始的 360 nm 變為 60 nm ，有趣的是，可能是洞周圍 SiO_2 對電漿的遮蔽作用，使得洞周圍的 Si 基材沒有被蝕刻，因此從洞的周圍到洞的中心形成一個具斜度的表面，在洞的中心，Si 基材被蝕刻大約有 53 nm 深，但觀察蝕刻完的表面，其表面平整度依然存在。由以上結果可知 patterned 的試片經碳氫電漿加熱後，不僅洞會變大且 SiO_2 和 Si 基材都會被蝕刻。圖 6-4(e) 為試片經過碳氫加熱階段和負偏壓 2 min 後的 SEM 影像，可看到此時形成許多圓錐物在洞的區域裡，且 SiO_2 層依然存在，洞的大小大約為 $5 \mu\text{m}$ ，比加熱完後的洞尺寸還大。圖 6-4(f) 為圖 6-4(e) 中 Region 2 的放大圖，可知 SiO_2 的厚度從加熱階段後的 60 nm 變為 44 nm 。在洞的周圍，Si 基材被蝕刻大約有 45 nm 深；在洞的中心，Si 基材被蝕刻的深度從加熱階段後 53 nm 變為 73 nm ，可知在偏壓階段洞的中心位置被蝕刻約 20 nm 。特別的是從以 SiO_2 和 Si 的界面為基準，可觀察到很多圓錐物的高度都超過這界面，由圖 6-3 EFTEM 的分析可知 Si cone 的高度大概佔了圓錐物整個高度的三分之一。由以上種種的跡象來看，對於 Si cone 形成的原因，

最可能的解釋是由蝕刻所造成。我們也用此 patterned 的試片來作 full process(加熱、偏壓、成長)的鑽石合成，如附錄三所示。



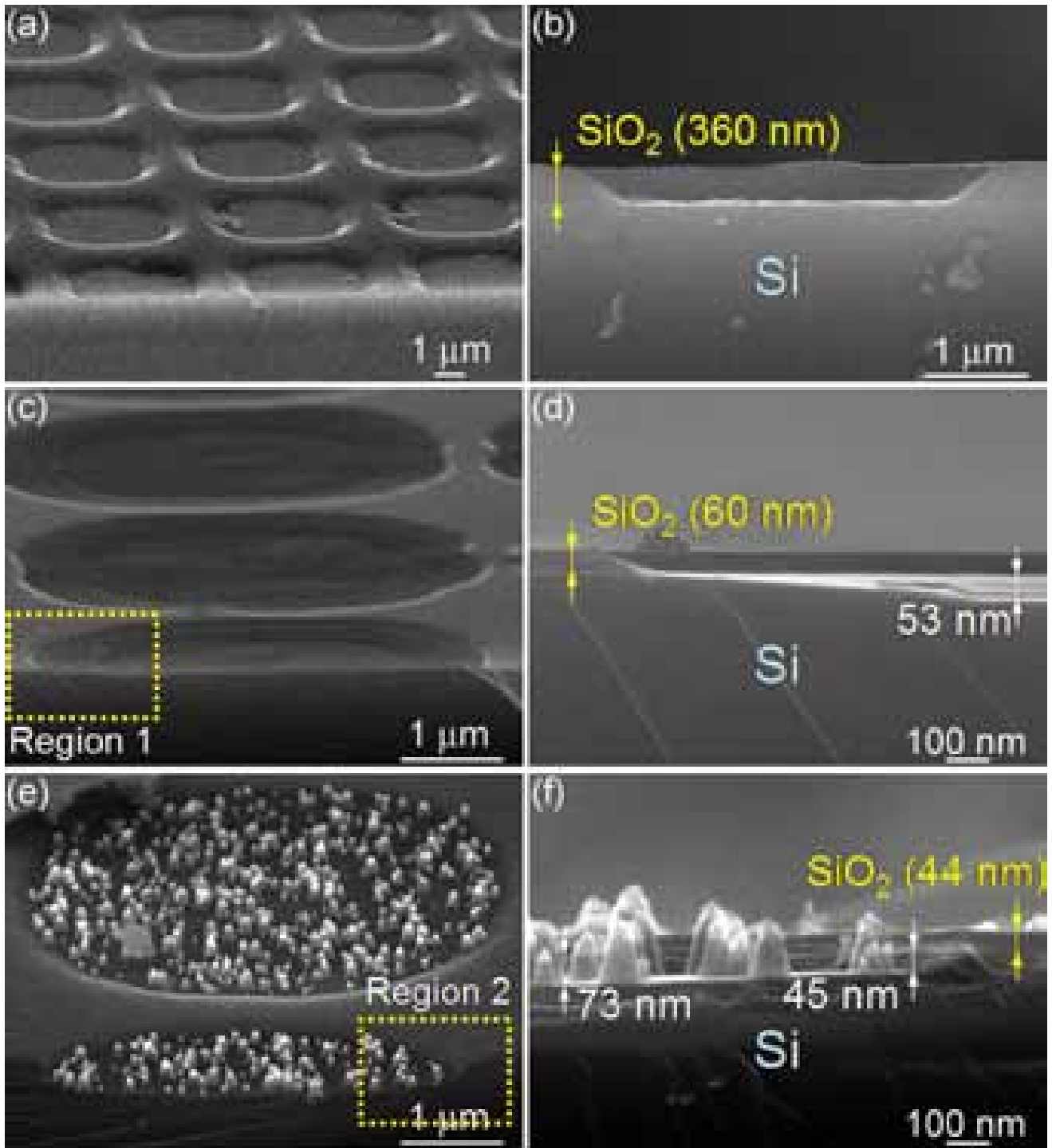


圖 6-4 (a)和(b)分別為原始 patterned 試片有 tilt 角度和 cross-section 的 SEM 影像，(c)為 patterned 試片經碳氫電漿加熱後有 tilt 角度的 SEM 影像，(d)為(c)中 Region 1 的放大圖，(e)試片經過碳氫加熱階段和負偏壓 2 min 後的 SEM 影像和(f)為(e)中 Region 2 的放大圖。

6.3.3 鑽石核種整個形成過程

(a) TEM 和 HRTEM 分析(偏壓 20 s 之試片)

圖 6-5 (a)為試片經偏壓 20 s 後界面區域的 cross-section bright-field TEM 影像，因為偏壓 20 s 的鑽石核種太小，不易觀察，因此使用 TEM 來觀察。由圖可看出界面並不是平整的，有許多突出物在 Si 基材表面形成。附在圖 6-5 (a)裏的是電子束對圖 6-5 (a)沿著 Si[011] zone-axis 的電子繞射圖，可定義出 SiC{111} rings 的訊號，有趣的是，並沒有發現鑽石繞射點的訊號。為了更進一步分析 SiC 的位置分佈，我們使用 HRTEM 來分析。圖 6-5 (b)為突出物和 Si 基材界面區域的 HRTEM 影像，在 Region 3 可看出具有二種不同的 lattice fringes 的間距，分別 0.25 nm 和 0.305 nm，且經由附屬在圖 6-5(b)裏 Region 3 的 FFT 的輔助分析，可定義出分別為 SiC{111}和 Si{111}的 lattice fringes。由以上結果可知突出物的區域是由 SiC 的島狀物覆蓋在 Si cone 的上面所組成，證明在偏壓階段的初期 SiC 是由 Si cone 上開始成長。

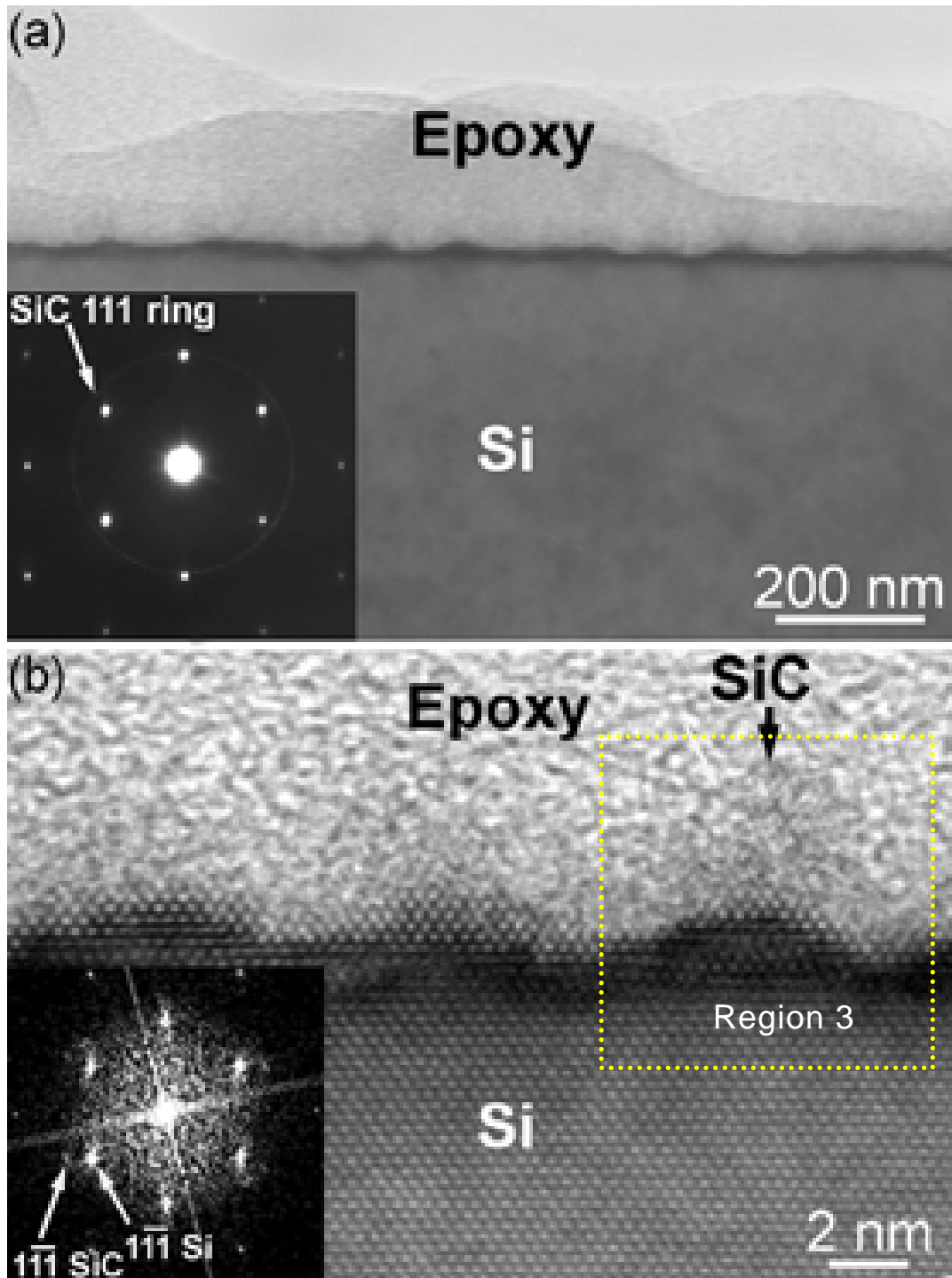


圖 6-5 (a)為試片經偏壓 20 s 後界面區域的 cross-section bright-field TEM 影像，附在圖 6-5 (a)裏的是電子束對圖 6-5 (a)沿著 Si[011] zone-axis 的電子繞射圖，(b)為突出物和 Si 基材界面區域的 HRTEM 影像，附在圖 6-5 (a)裏的 FFT 圖是擷取圖 6-5 (a)裏的 Region 3 而得。

(b) Tilt 和 cross-section SEM 分析(偏壓 1 min - 4 min 之試片)

圖 6-6 (a)、(b)、(c)和(d)分別為試片經偏壓 1、2、3 和 4 min 後的 tilt SEM 影像。成核密度經計算後分別大約為 4×10^9 、 5.8×10^9 、 6.4×10^9 和 $6.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，可知核種密度隨偏壓時間的增長而增加。經由圖 6-6 和 6-7 來量測不同偏壓時間圓錐物基底的尺寸，可知偏壓 1、2、3 和 4 min 的圓錐物基底的平均尺寸分別大約為 30、65、105 和 110 nm。偏壓 1min 後 diamond 的平均尺寸大約為 20 nm 左右(圖 6-6 (a))，和圖 6-6 (b)、(c)和(d)比較起來，可知也是隨時間的增長 diamond 尺寸就越大。圖 6-7 (a)、(b)、(c)和(d)分別為試片經偏壓 1、2、3 和 4 min 後的 cross-section 的 SEM 影像，顯示圓錐物的高度。平均高度經計算後分別大約為 45、110、220 和 330 nm，顯示圓錐物的高度也隨偏壓時間的增長而增高，從圖中也可發現，diamond 只會在圓錐物頂端形成，不會在基材底部或圓錐物的側邊生成。特別有趣的是，在圖 6-7(d)偏壓 4 min 的試片，圓錐物已由原先的圓錐狀變成樹狀。由圖 6-3 EFTEM 的分析結果，可知當圓錐物變大，Si cone、SiC 和 diamond 的分佈也會跟著變大。因此在此可知隨著偏壓時間的增長，Si cone、SiC 和 diamond 的分佈體積也會跟著變大。

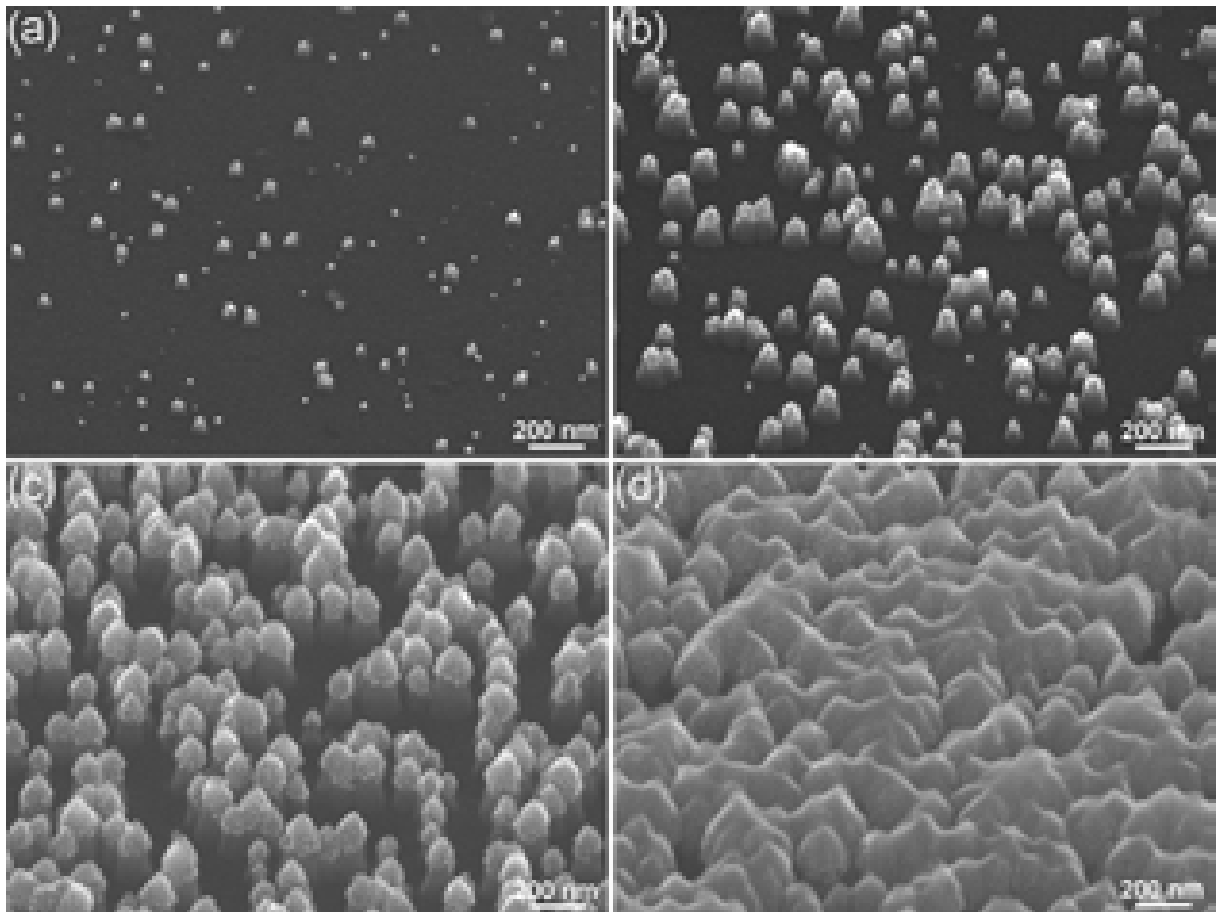


圖 6-6 (a)、(b)、(c)和(d)分別為試片經偏壓 1、2、3 和 4 min 後的 tilt SEM 影像。

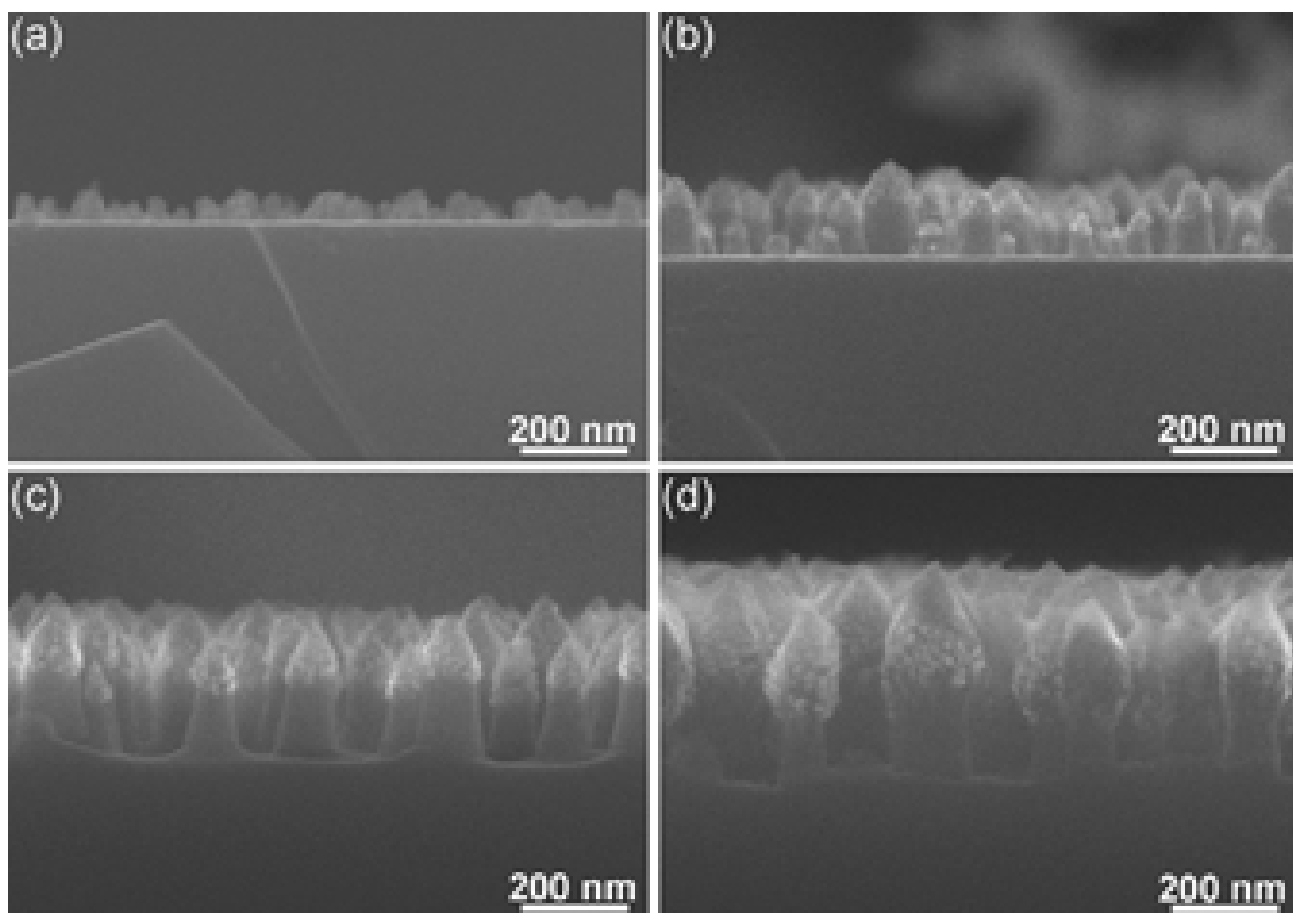


圖 6-7 (a)、(b)、(c)和(d)分別為試片經偏壓 1、2、3 和 4 min 後的 cross-section 的 SEM 影像

(c) Raman 分析(偏壓 1 min - 4 min 之試片)

圖 6-8(a)、(b)、(c)和(d)分別為試片經偏壓 1、2、3 和 4 min 後的 Raman 光譜圖。從圖中可知，只有偏壓 1 min 的試片訊號不明顯，可能是因為圓錐物密度不高或尺寸較小所致，如圖 6-6(a)之 SEM 圖所示。偏壓 2、3 和 4 min 後的試片分別在 $1340-1346\text{ cm}^{-1}$ 和 $1586-1599\text{ cm}^{-1}$ 附近有寬大的吸收峰。 $1340-1346\text{ cm}^{-1}$ 寬大的吸收峰可能是由 1332 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} (D' band) 所疊加而產生的， 1332 cm^{-1} 是鑽石的吸收峰，可以証實鑽石的存在。 $1586-1599\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可能是由 1582 cm^{-1} (G band) 和 1620 cm^{-1} (D band) 所疊加而產生的[3]，G band 是關於無序的 sp^2 鍵結，証實 non-diamond 相的存在，通常 G band 的產生往往會促使 D band 在 1350 cm^{-1} 附近出現[4,5]。偏壓 4 min 的試片具有 1586 cm^{-1} 的吸收峰，相較於其他試片而言，是比較接近 1582 cm^{-1} (G band)，因此可說偏壓 4 min 的試片含有較多的 graphite。且因偏壓 4 min 的試片具有較接近 G band 的吸收峰，因此導致 D band 也隨之增強，所以此試片另一個吸收峰(1346 cm^{-1})相對於其他試片而言，比較接近 1350 cm^{-1} 。

從偏壓 3 和 4 min(圖 6-8 (c)和(d))的試片可知道，有四個額外的 band 產生，分別是 1150 、 2435 、 2697 和 2931 cm^{-1} 等。在 1150 cm^{-1} 的 band 是由奈米鑽石所貢獻出來的[6-8]，可是 Ferrari 等人說是因為有 transpolyacetylene segments 在晶粒邊界或表面產生[9]。對於其他三個 band， 2435 、 2697 和 2931 cm^{-1} 等，有類似的 bands 稱為 second-order doublet 在 2695 cm^{-1} (G_1') 和 2735 cm^{-1} (G_2')；weak bands 在 2450 和 3250 cm^{-1} [10]；second-order spectrum 在 2950 附近(D'') 稱為 additional

band。

由拉曼光譜的結果發現，在成核階段初期有不少的 non-diamond 相產生。且由圖 6-8 Raman 光譜比較起來，non-diamond 的量隨著偏壓時間的增長而增多。

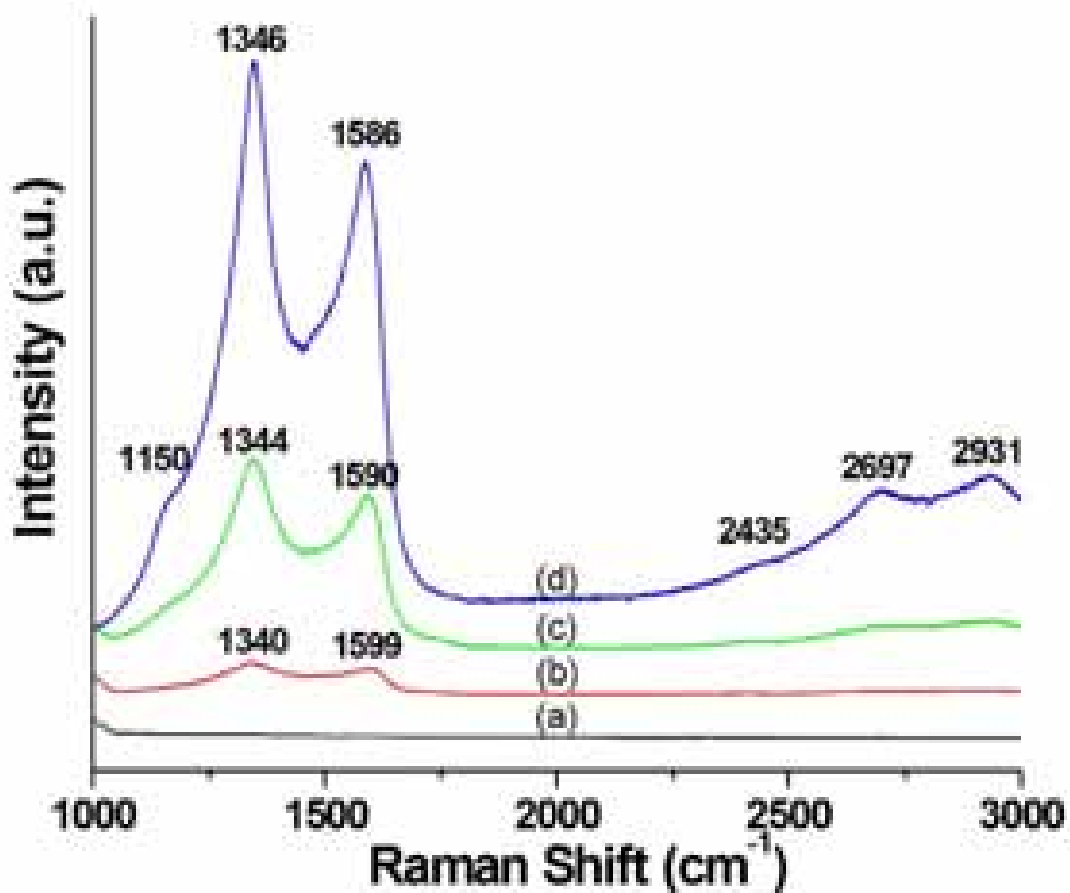


圖 6-8(a)、(b)、(c)和(d)分別為試片經偏壓 1、2、3 和 4 min 後的 Raman 光譜圖

(d) TEM 和 EFTEM 分析(偏壓 1 min 和 4 min 之試片)

為了更瞭解鑽石核種成核在 Si(100)的真實過程，隨後分別對偏壓 1 min 和 4 min 的試片作 TEM 分析。偏壓 1 min 的試片已經在第五章作詳細的探討，得知的結果如下所描述：

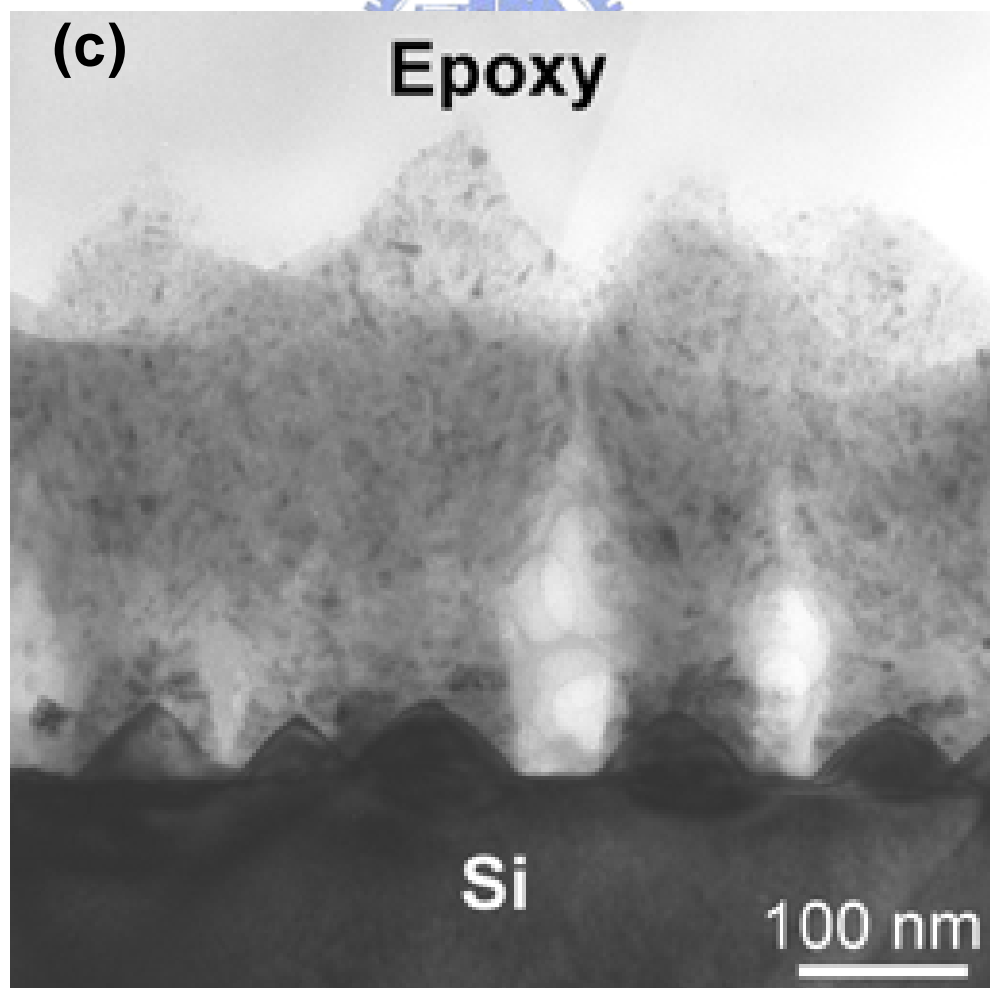
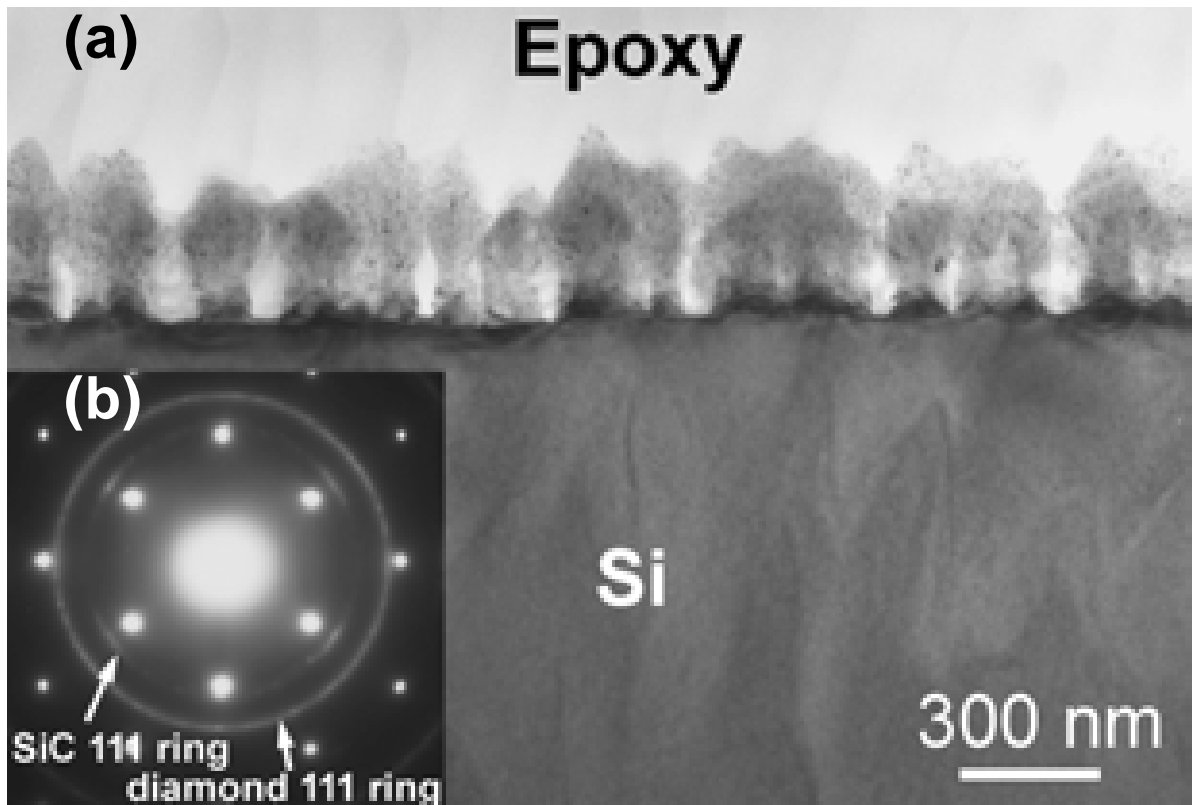
SiC layers 一開始磊晶在 Si cone 上，且具有 {111} facet steps；隨著 SiC 的成長變大，會在 SiC 的頂部形成 V 型凹槽；SiC 的 V 型凹槽提供隨後磊晶或方向性單晶鑽石的成核位置；隨後隨時間的增長，鑽石會產生二次成核。

圖 6-9(a)為 cross-section 的 bright-field TEM 影像，為試片經偏壓 4 min 後的界面情形，可觀察到樹狀的生成物和 SEM(圖 6-7(d))觀察到的情形是相同的，從圖中也可清楚看到 Si cone 的存在。圖 6-9(b)為電子束沿著 Si [011] 軸向的繞射圖，發現有 diamond 和 cubic SiC {111} 的 ring 和 diamond{111}的 ring，顯示樹狀物依然是由 Si cone、SiC 和 diamond 組合而成。從繞射圖中，也可發現，SiC(111)和 Si(111)有較強的對應關係，可得知大部份的 SiC {111}//Si{111}。圖 6-9(c)為圖 6-9(b)的放大圖，可觀察到在核種之間的 Si 基材是沒有東西沉積的，而樹狀物的 diamond 部位，是由許多奈米尺度大小的 diamond 組合而成，由圖 6-9(b)的繞射圖，可知 diamond 和 SiC 間似乎無相對關係。表示經 4 min 偏壓後，diamond 核種已經失去方向性。為了能分辨樹狀物的組成，我們選取 diamond{111}的 ring 去作 dark-field 影像(圖 6-9(d))，從此圖可看出有許多小亮點在樹狀物頂部出現，表示確實有許多奈米尺度大小和無序排列的 diamond 存在，但是因為 diamond、SiC 和 Si 的繞射點太接近，使得 objective aperture 很難針對單一結構作選取，因此使

得圖 6-9(d) dark-field 影像，可能並非完全由 diamond 訊號所貢獻，為了能較客觀去得到樹狀物的組成和結構分佈，接下來我們利用 EFTEM 來分析此試片。

圖 6-10 即為樹狀物的 EFTEM 分析，在能窗(energy window)為 10 eV 中，使用 core loss 訊號的 C K edge (284 eV)和 Si L edge (99 eV)，來做元素分佈的探討。

圖 6-10(a)為樹狀物的 zero loss 圖，圖 6-10(b) 為 C mapping 的分佈圖，可知最亮的地方是 diamond、在 diamond 和 Si cone 間次亮的地方是 SiC 和較暗的地方是 Si cone，圖 6-3(c)為 Si mapping 的分佈圖，得到的情況剛好跟圖 6-10(b) C mapping 的分佈圖的情況相反，最亮的區域是 Si，最暗的區域是 diamond。由 EFTEM 的結果可清楚的知道樹狀物依然是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成，和圖 6-3 所看到的結果相同。特別的是，在圖 6-10(b)中，也可發現兩個樹狀物之間的 Si 基材上，可發現一條亮線，相對的，在圖 6-10(c)中，可發現一條暗線，依此情形來判斷，表面也生成含碳的物質。經由前面 TEM 的判斷，在此區域並未發現會生成 diamond，因此最有可能的生成物為 amorphous carbon 而非 diamond。從 6-10(c)中量測樹狀物的 base diameter 大約為 85 nm 左右，SiC 和 Si cone 的高度大概分別為 60 和 40 nm 左右，結果顯示，SiC 和 Si cone 的高度比依然保持 3:2，這和前述圖 6-3 的得到的結果相符，但從圖 6-10(c) 樹狀物之 diamond 區域可知，已經從前述(圖 6-3)的菱形變為鳶形(kite-like)，對角線經量測分別大約為 160 nm 和 250 nm，而為何會產生這樣的結果，將在 6.4 節作詳細討論。



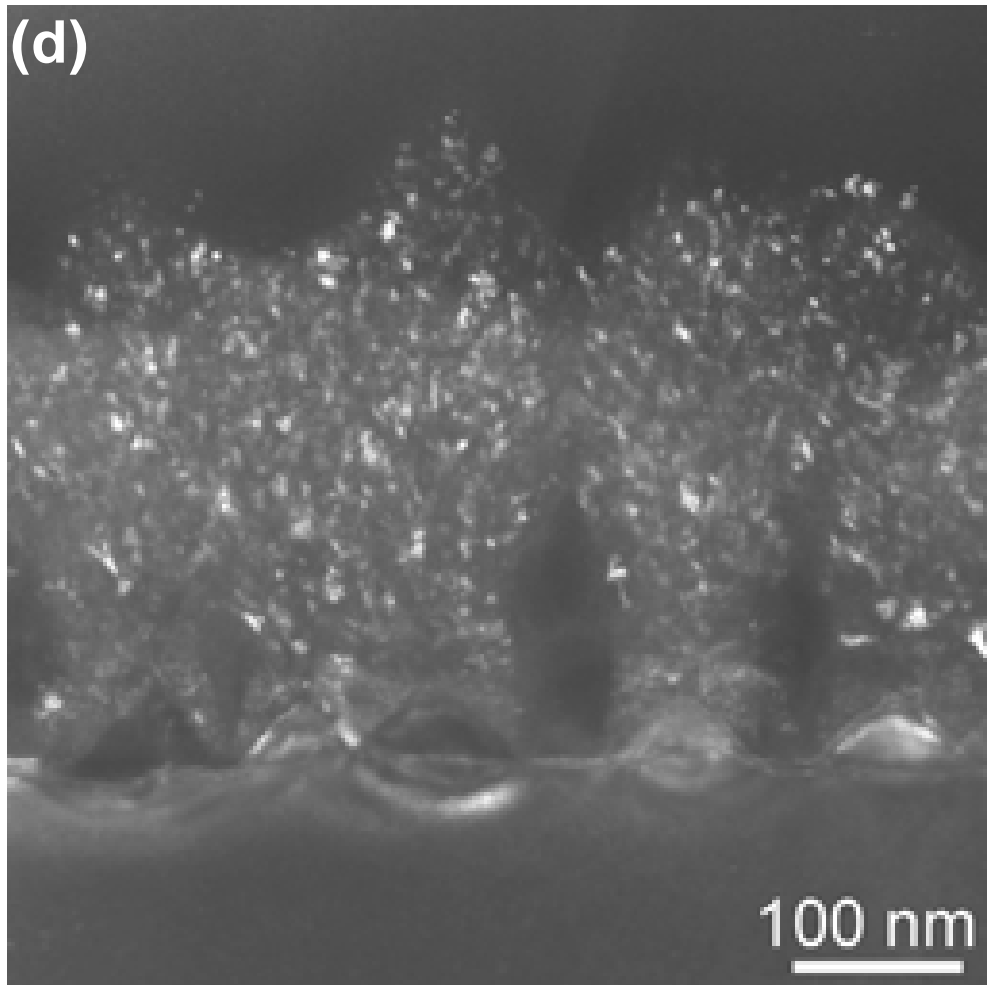


圖 6-9 (a)為 cross-section 的 bright-field TEM 影像，為試片經偏壓 4 min 後的界面情形，(b)以 Si [011] 軸向的繞射圖，(c)為(a)的放大圖和(d)為(c)的 dark-field 影像。

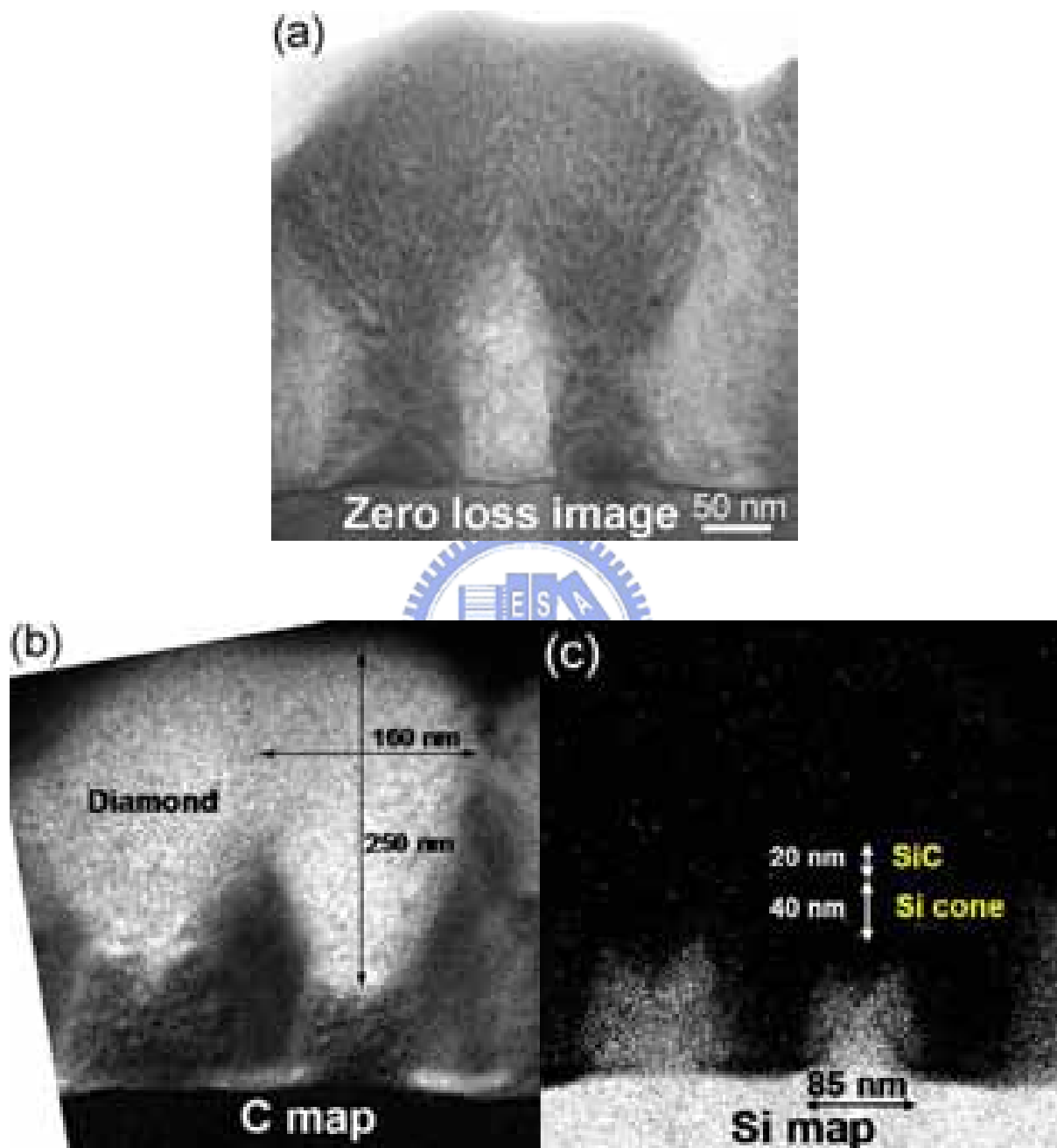


圖 6-10 使用 EELS mapping 來分析樹狀物的 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之情形。(a)zero loss image，(b) carbon map 和(c) silicon map。

6.4 討論

綜合第四、五章和本章的結果，可獲知使用負偏壓輔助成核(BEN)時，鑽石在 Si(100)基材上的成核過程。和以往鑽石成核機制研究的不同，主要是在於本實驗先改善傳統負偏壓不穩定的情形後(第三章)，使其能改善鑽石沉積分佈的均勻性，並以此能沉積均勻分佈鑽石的方法來作鑽石成核的研究，期能提出較客觀的鑽石成核機制。從目前得到的證據，本實驗鑽石成核機制主要可分成下面幾個步驟：

- (a) 碳氫電漿加熱階段對 Si 基材的加熱及清潔。
- (b) 在 Si 基材上生成表面具有 {111} facet steps 的 Si cone。
- (c) 在 Si cone 上長出在頂端具有一 V 型火山口的 SiC 島狀物。
- (d) diamond 在 SiC 島狀物頂端的 V 型火山口槽裡面形成。

每一步驟的詳細過程和原因，將在下面各節作詳細的比較和討論。

6.4.1 碳氫電漿對矽基材的加熱及清潔

為了達到偏壓階段的最佳鑽石成核溫度且清潔基材表面，因此在偏壓階段之前，先使用碳氫電漿加熱和清潔基材十分鐘。從圖 6-4(d)中可知，Si 基材經碳氫電漿加熱十分鐘後，大概被蝕刻 53 nm 左右。從 Si 基材被蝕刻出來的 Si 原子，應該可以增加電漿裡的 Si 含量。利用 AFM 和 HRTEM 觀察 Si 基材被碳氫電漿侵蝕的表面形貌(圖 4-3 和 4-4)，結果顯示表面相當平坦，其粗糙度的均方根值約為 0.25 nm 左右

且無碳化物在 Si 基材表面生成。在第二章 2.6 節已經對 Si 基材表面的情形經氫或碳氫電漿加熱後，作相關文獻的回顧與探討。Si 基材經純氫電漿加熱後表面會變粗糙，而經較高濃度甲烷的碳氫電漿加熱後，表面卻會變平整，其原因為當增加碳氫電漿中甲烷濃度的含量時，能使氣相中的氫原子含量下降，因此能平衡基材 Si 表面氫的含量，同時可能生成碳膜覆蓋在 Si 基材上時，阻止氫擴散進入矽，因此可在碳氫電漿的氣氛中得到表面較平整 Si 基材，這樣的結果我們也以實驗得到證明(第四章之 4.3.1 節)。如此平坦的表面，對於接下來的偏壓階段，相信可以提供一個好的基底面。

6.4.2 在 Si 基材上生成表面具有{111} facet steps 的 Si cone

加熱後的 Si 基材經 20 s 的負偏壓階段後，矽基材受到侵蝕，有些形成 Si cone，有的在 Si cone 的頂端可發現磊晶一層 SiC 的島狀物(圖 6-5(b))，但是並沒有發現有 diamond 成長在上面。試片經 1 min 的偏壓過程以後，有的生成 Si cone (第五章圖 5-4(a))，表面具有明顯的{111} facet steps。在 Si 基材 SiO₂ 圖案的實驗證實(圖 6-4)為電漿蝕刻 Si 基材所造成。而為什麼會這樣呢？以下將對一些已知證據作探討。Si 基材經碳氫電漿加熱後，表面雖會被蝕刻但依然保持相當平整，已在上節討論過，因此 Si cone 形成的原因，就和加熱階段沒直接的關係，因此可以肯定的，Si cone 的形成原因是在這數十秒的偏壓所造成的。到目前為止可知偏壓時所生成的圓錐物是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成，所以一開始可能是在基材生成 SiC 的島狀物然後藉由島狀物屏蔽保護下面所覆蓋的 Si 基材，而生成 Si cone，但是這樣並不

符合晶體成長的原理，其實 SiC 較易在表面具有 {111} facet steps 或有 defect 的 Si 基材生成，因為只需較低的生長能量，並不容易在表面平整的 Si 生成，因此在初始的偏壓作用下，應該不是生成 SiC。Chang 等人描述在碳化階段中，會有一層約 1.5 nm 厚的 amorphous SiC 在 amorphous carbon 層跟 Si 基材之間生成[11]，因為是在碳化階段所得到的結果，因此也不列入 Si cone 形成原因的考量，因為剛已說 Si cone 是經由偏壓所造成的，和碳氫電漿加熱階段無直接關係。Yugo 等人指出[12]，在偏壓階段的初期，Si 基材表面會先聚集 amorphous carbon cluster，而那些沒有 amorphous carbon cluster 保護的 Si 表面部位，會先被電漿侵蝕掉，最後造成基材表面凹凸不平。在此 Yugo 等人的說法是最值得採納的，其解說如下，首先在平整的 Si 基材表面上的某些位置會先形成 amorphous carbon，但有些依然是裸露的，同時進行侵蝕時，amorphous carbon 就像是防止 Si 被侵蝕的保護層，但相信最後也是會被蝕刻掉，而裸露的區域直接被電漿蝕刻，因此最後形成表面具有 {111} facet steps 的 Si cone。此 Si cone 的形成機制跟 Wittorf 等人 [13] 指出 Si cone 是從電漿中所含的 Si 的再沉積而成，是完全不同的。

6.4.3 在 Si cone 上長出在頂端具有一 V 型火山口的 SiC 島狀物

在 Si cone 面上的 {111} steps 的堆疊，因為只需要較低的生長能量，所以 SiC 很容易磊晶在上面。從二維的平面空間來看，分別有二個 SiC 晶體磊晶在 Si cone 的二側上，而因成長方向的關係，會在 SiC 的頂端形成 V 型溝槽(第五章圖 5-4(b))。當偏壓過程持續進行，SiC 晶體尺寸將會增大，在其上的 V 型溝槽相對也跟著變大，同時也可觀測到，V

型溝槽的 SiC 面都具有 {111} 的面，且會在這二個 SiC 晶體相交時，形成晶界(第五章圖 5-4(c))。而當 SiC 晶體尺寸增大，錐與錐之間的矽也持續被蝕刻，因此其下的 Si cone 的覆蓋區域也會增大。且從第五章圖 5-4(c)的觀察，當 SiC 的尺寸增大，它跟 Si cone 表面之間的方向性將會變差，缺陷也隨之增加許多。

SiC 晶體在 Si cone 上的形成，同時需要 Si 及 C 的提供，才可能形成。在加熱階段和偏壓時從 Si 基材被蝕刻到電漿裏的 Si 的再沉積可說為形成 SiC 晶體中 Si 成分的主要的來源。Hon 等人指出，Si 原子在 β -SiC 中的擴散長度非常短，低於 1nm [14]，因此 Si 原子從 Si 基材直接擴散穿過 SiC 而提供 SiC 的持續成長似乎不大可能。Yugo 等人 [15] 提到， C^+ 離子在能量低於 200eV 時，其平均穿透距離約在 2nm 以下。因此，形成 SiC 晶體最有可能的原因，是因為在偏壓過程中，電漿中 Si 的再沉積和 C^+ 離子佈植的交互作用而生成。從 EFTEM 對不同尺寸的圓錐物和樹狀物的分析(圖 6-3 和 6-10)，可知 SiC 跟 Si cone 的高度比大約皆為 3 : 2。

6. 4. 4 Diamond 在 SiC 島狀物頂端的 V 型火山口槽裡面形成

在 SiC 頂端 V 型溝槽面上 {111} steps 的堆疊，因為只需要較低的生長能量，所以 diamond 較容易生成或磊晶在上面。Wittorf 等人[13] 描述 C species 會在 SiC 頂端 V 型溝槽持續的植入和聚集，造成在這部位 C 的聚集和飽和，而導致 diamond 生成。目前得知會有單晶(第五章圖 5-5)和多晶的 diamond(第五章圖 5-6)在這 V 型溝槽面上生成。單晶 diamond 為菱形狀且和 V 型溝槽間其中一側會有磊晶的關係；多晶

diamond，雖然 diamond 晶體排列是無規則的，但在最接近 V 型溝槽底部是生成和 SiC 具有方向性關係的單晶 diamond，因此研判在偏壓過程中，diamond 在 V 型溝槽底部一開始是先形成單晶，隨後隨偏壓時間增長，SiC 也隨之增長，而其上的 V 型溝槽表面會越來越不平整，導致 diamond 二次成核或其他 diamond 成核位置生成，不過生成的多晶 diamond 還是形成菱形狀。單晶 diamond 經常可在較小尺寸的圓錐物上出現，反之，多晶 diamond 則是在會在較大尺寸的圓錐物上被觀察到。這個現象更可從偏壓 4 分鐘後的試片明顯的觀察到(圖 6-9)，此時圓錐物已經變成樹狀物，在頂端的 diamond 是由許多奈米小微粒的 diamond 所構成，diamond 形狀也有原本的菱形變為鳶形。這樣的結果可解釋為，因為隨偏壓時間的增長，圓錐物的密度和尺寸也隨之增加，因此可提供 Si 來源的裸露 Si 基材面積越來越少，所以碳氫電漿中 C 的量相對變高，導致 diamond 奈米微粒會快速生成。而因為 diamond 在二維空間，因為圓錐物密度和尺寸變大，造成圓錐物在 x 和 y 方向的生長被限制住，最後會連接在一起(圖 6-9)，鑽石只能往垂直基材的 z 方向生長，因此使得 diamond 整體形狀改變。

在圖 6-10(b)對 C 的 mapping 分析中，可在樹狀物間的 Si 基材上，觀察到一條亮線，相對的，在 6-10(c)對 Si 的 mapping 分析中可觀察到一條較黑的線，經觀察和分析後，應該是生成 amorphous carbon，而非 diamond。造成這樣的結果可解釋如下，因為隨偏壓時間的增長，核種密度和尺寸變大，造成碳氫電漿侵蝕基材的能力因被 diamond 的屏蔽而降低，導致 amorphous carbon 的存留機會應比被電漿蝕刻掉的機會增加許多，因此才能在經較長偏壓時間的試片中發現此現象，這也為什麼 Raman 分析的結果會有非鑽石相的訊號出現的原因。

前面對鑽石在 BEN 時的成長機制只用電子顯微鏡來觀察，都只是 2D 的影像，為了讓鑽石的成核機制更為清晰，使用 3D 圖(圖 6-11)來輔助說明。圖 6-11(a)為原始的 Si(100) sample；圖 6-11(b)為經碳氫電漿加熱後的情形，基材會被蝕刻，但表面還是很平整；圖 6-11(c)為偏壓初期會有 Si cone 被蝕刻出來；圖 6-11(d) 為 SiC 會磊晶在 Si cone 上，在頂端形成一火山口；圖 6-11(e)為奈米單晶鑽石磊晶在 Si cone 的火山口裡，為菱形狀；圖 6-11(f)為鑽石產生二次成核，變成鳶狀。



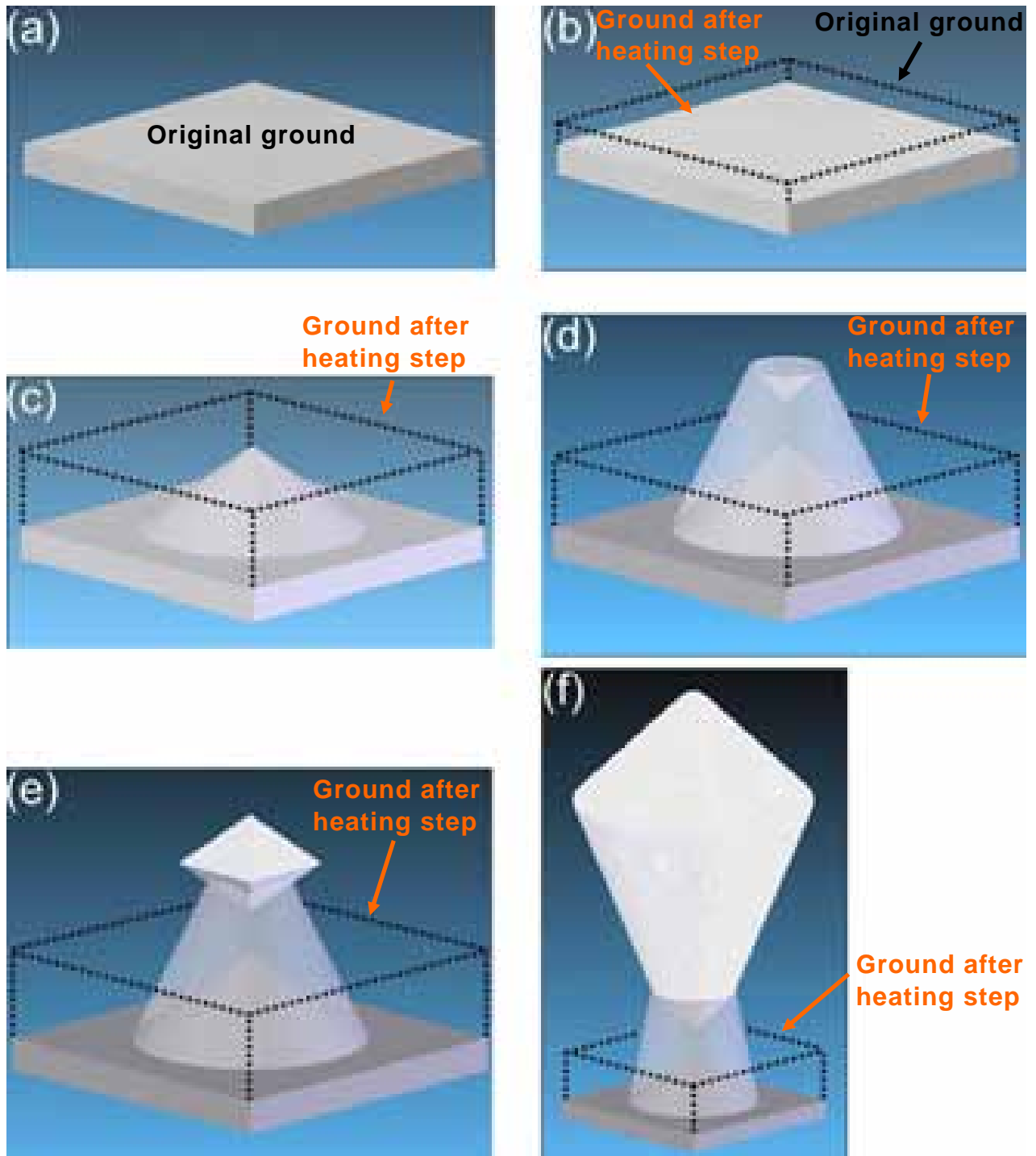


圖 6-11 使用 3D 圖來輔助說明在 BEN 時鑽石的成核機制。(a)原 Si 基材表面，(b)基材經碳氫電漿加熱後之表面，(c)-(f)基材經加熱完後，加 BEN 的過程中，生成物和鑽石的變化情形。

6.5 結論

綜合第四、五章部分和本章的結果與討論，可瞭解從沉積初始階段到鑽石形成的過程與其可能的原因，包含圓錐物尺寸對 Si cone、SiC 和 diamond 分佈之影響；Si cone 的形成機制和對鑽石核種整個形成機制有較客觀的解釋，分別描述如下：

1. 圓錐物尺寸越大，Si cone、SiC 和 diamond 所佔的體積也隨之變大，此時 diamond 呈菱形狀，對角線長度的比例接近 1:1；而 SiC 和 Si cone 的高度比大約為 3:2。
2. 隨著偏壓時間增長，圓錐物密度和尺寸的也相對增大，且形狀會由圓錐狀慢慢變成樹狀，此時在頂部的 diamond 會由菱形慢慢轉變成鳶形；SiC 和 Si cone 的高度比依然大約為 3:2。
3. Si cone 的形成原因，為偏壓時 Si 基材被蝕刻所造成。
4. 負偏壓輔助鑽石成核在 Si 基材的初始過程包含如下：amorphous carbon cluster 一開始在平坦的 Si 基材生成或被蝕刻掉；在一開始有 amorphous carbon cluster 生成的位置之下的 Si 基材，會被蝕刻出表面具有 {111} facet steps 的 Si cone；SiC 晶體磊晶在 Si cone 的二側上，且隨著 SiC 的成長變大，會在 SiC 的頂部形成具有 {111} facet steps 的 V 型溝槽；diamond 會磊晶成核在 V 型槽底部之其中一側，生成單晶 diamond；隨偏壓時間的增長，diamond 會產生二次成核或在 V 型溝槽有新成核位置生成，隨後 diamond 將和 SiC 失去其方向性，而最後核種形狀也會慢慢由圓錐狀變成樹狀。

經由瞭解鑽石的成核機制後，當然最重要的是，能在接下來的成長階段能沉積高均勻性、高品質和高方向性的磊晶鑽石薄膜。目前得知偏壓時間越短越能得到高方向性磊晶的鑽石核種，因此想必此趨勢對於欲沉積高品質和高方向性的磊晶鑽石薄膜是必要的。所以相關實驗(附錄四)，將試片分別經不同偏壓時間(20-60 s)後，成長1小時後經SEM觀察鑽石形貌後，發現確實有如此的趨勢。



参考文献

1. M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, T. Bauer, and B. Stritzker, “Heteroepitaxial Diamond Films on Silicon Substrates and on Iridium Layers: Analogies and Differences in Nucleation and Growth”, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. **11**, 189 (2001).
2. K. H. Thürer, M. Schreck, and B. Stritker, “Limiting processes for diamond epitaxial alignment on silicon”, *Phys. Rev. B*. **57**, 15454 (1998).
3. R. J. Nemanich, and S. A. Solin, “First- and second- order Raman scattering from finite-size crystals of graphite”, *Phys. Rev. B*. **20**, 392 (1979).
4. V. Mennella, G. Monaco, L. Colangeli, and E. Bussoletti, “Raman spectra of carbon-based materials excited at 1064 nm”, *Carbon*. **33**, 115 (1995).
5. A. C. Ferrari, and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”, *Phys. Rev. B*. **61**, 14095 (2000).
6. W. A. Yarbrough and R. Messier, “Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond”, *Science*. **247**, 688 (1990).
7. R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, and R. E. Shroder, “Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films”, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 6**, 1783 (1988).

8. R. E. Shroder, R. J. Nemanich, and J. T. Glass, "Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy", *Phys. Rev. B.* **41**, 3738 (1990).
9. A. C. Ferrari, and J. Robertson, "Origin of the 1150-cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond", *Phys. Rev. B.* **63**, 121405 (2001).
10. R. P. Vidano, D. B. Fishbach, L. J. Willis, and T. M. Loehr, "Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites", *Solid State Comm.* **39**, 341 (1981).
11. L. Chang, F. R. Chen, C. J. Chen, and T. S. Lin, "HRTEM and energy filtering TEM study of interfacial reaction between diamond film and silicon", *Diamond Relat. Mater.* **5**, 1282 (1996).
12. S. Yugo, K. Semoto, K. Hoshina, T. Kirnura, and H. Nakai, "A modelling of diamond nucleation", *Diamond Relat. Mater.* **4**, 903 (1995).
13. D. Wittorf, W. Jäger, C. Dieker, A. Flöter, and H. Güttler, "Electron microscopy of interfaces in chemical vapour deposition diamond films on silicon", *Diamond Relat. Mater.* **9**, 1696 (2000).
14. M. H. Hon, R. F. Davis, and D. E. Newbury, "Self-diffusion of ³⁰Si in polycrystalline β -SiC", *J. Mater. Sci.* **15**, 2073 (1980).
15. S. Yugo, T. Kimura, and T. Kanai, "Nucleation mechanisms of diamond in plasma chemical vapor deposition", *Diamond Relat. Mater.* **2**, 328 (1993).

第七章

總結與未來展望

7.1 總結

本論文主要可分為三部分：第一部份，主要是描述我們如何改善負偏壓時微波電漿和輝光放電(二次電子)的分佈情形，而能沉積分佈均勻的鑽石膜。第二部分，主要探討不同製程條件對偏壓時鑽石成核的影響，竟而可沉積單晶且奈米尺度的鑽石。第三部分，主要探討偏壓時鑽石的成核機制。



第一部份：

經實驗得知使用自行設計的 dome-shaped Mo 材的上電極可以改善電漿在 BEN 時的不穩定情形(glow discharge 會隨時間和空間的變化，會隨著鑽石核種的形成，從試片外圍而向中心移動)，進而改善鑽石成核時分佈的均勻性，而能成長分佈均勻的鑽石膜，而最重要特色，是僅使用極短的偏壓時間(< 60 s)，即可得到很高的鑽石成核密度。藉由成長階段不同參數的比較，可得知在成長階段使用上電極會加快鑽石膜成長速度；在較高甲烷濃度(2%)且無使用上電極的成長條件下，較容易得到<100> 織構(texture)且品質較高的鑽石膜。最重要的是，是得知 Mo 上電極的使用並不會影響鑽石的化學成分。

第二部份：

藉由上電極的使用，在偏壓時能沉積分佈均勻的鑽石核種，因此在第二部份的重點就擺在探討不同製程條件對偏壓時鑽石成核的影響。在不同製程參數的比較中，經 SEM 的觀察，發現都有圓錐物生成，其製程參數的影響包含如下：

- a. 碳氫電漿加熱時間越長，圓錐物的密度增加，
- b. 甲烷濃度越高，圓錐物的密度增加，
- c. 偏壓時間越長，圓錐物的密度增加，
- c. 偏壓功率越大，圓錐物的密度增加，
- d. 偏壓越大，圓錐物的密度降低。



圓錐物經由 TEM 的分析得知它是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成，且都為奈米尺度，特別的是在 SiC 的頂端會產生一個 V 型溝槽。經由參數的比較和搭配，找出較佳之成核條件，最後可沉積較高方向性的單晶奈米級鑽石，且 Si cone、SiC 和 diamond 之間都有磊晶的關係，為 $\text{diamond}\{111\} // \text{SiC}\{111\} // \text{Si}\{111\}$ 的關係。

第三部份：

偏壓時所生的圓錐物經分析是由 Si cone、SiC 和 diamond 由下而上組合而成但對其形成機制並不瞭解，因此第三部份，重點就擺在瞭偏壓時，整個圓錐物的形成機制和變化。經實驗結果和文獻的探討，本論文得到偏壓時鑽石的成核機制步驟如下：

1. amorphous carbon cluster 一開始在平坦的 Si 基材生成或被蝕刻掉，
2. 在一開始有 amorphous carbon cluster 生成的 Si 基材位置上，Si 基材被保護並蝕刻出表面具有 {111} facet steps 的 Si cone，
3. SiC 晶體磊晶在 Si cone 的二側上，且隨著 SiC 的成長變大，會在 SiC 的頂部形成具有 {111} facet steps 的 V 型溝槽，
4. diamond 會磊晶成核在 V 型溝槽底部之其中一側，生成單晶 diamond，
5. 隨偏壓時間的增長，diamond 會產生二次成核或在 V 型溝槽有新成核位置生成，隨後 diamond 將和 SiC 失去其方向性，而最後核種形狀也會慢慢由圓錐狀變成樹狀。

7.2 未來展望

本論文研究是開發一個新的製程技術，改善以往因為 BEN 所產生輝光放電(二次電子)會隨著時間和空間變化的問題，即會從試片外圍隨著鑽石成核而往中心移動，導致所沉積的鑽石膜並不均勻。本論文做的，我想只是個開端，經本論文的結果，相信應可對鑽石的成核機制有比較客觀的瞭解，且發現在短時間的 BEN 裡可得到排列規則的單晶奈米鑽石，相信只要參數控制的適當，未來得到更多量高品值的單晶奈米鑽石和均勻高優選性的(100)面並不困難。且目前只用 Si(100)基材做了初步的研究，相信在其他基材上，也是有很大的研究潛力。表 7-1 即整理使用此技術，未來可能的潛力與展望。



表 7-1 未來潛力與展望

	目的	方法	應用
成核階段	提高高方向性單晶 奈米鑽石的沉積比 率 (Si (100)基材)	控制成核參數，目前 得知偏壓時間越短越 有機會 通入其他氣體，如氧 氣...等	量子光學領域、奈 米科技，且可研究 在奈米尺度下，鑽 石的一些特殊性 質
	沉積高均勻性、高 品質和高方向性的 磊晶鑽石薄膜 (Si (100)基材)	控制成長參數  通入其他氣體，如氮 氣...等 先長一層 3C-SiC 在 Si 基材上	
其他	在其他非 Si(100)基 材，沉積高均勻 性、高品質和高方 向性的磊晶鑽石薄 膜	選用和鑽石有接近材 料特性(晶格常數、結 構和熱膨脹係數等) 的基材，如第一章表 1-3 所示之材料	電子工業

附錄一將介紹本論文實驗所用之實驗設備，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與分析設備。

製程設備介紹

圖一所示為本實驗室之微波電漿輔助化學氣相沉積系統，機型為 Astex 1.5kW，為 ASTeX 公司所開發之鑽石薄膜沉積系統。系統的主要部分，分述如下：

1. 微波產生器(Microwave generator)

主要功用為產生微波，最大功率可以加至 1500 W。微波產生器藉由磁控管 (Magnetron) 可產生頻率為 2.45 GHz 的微波。

2. 波導管(Wave guide)

微波產生後，一開始是在方形波導管中傳遞，最後透過轉換天線 (antenna) 把微波導入圓形的不鏽鋼腔體內。波導管上有三根調整旋鈕，可以調整金屬棒伸入波導管中的深度來調整微波的相位，使微波能以駐波的型態出現，且在反應腔體中的微波振幅能達到最大，使電漿球可以在腔體中央產生。

3. 循環器(Circulator)

此裝備的功用是能把從腔體反射回來的微波轉到 dummy load 而將反射微波吸收掉，以避免 magnetron 遭反射微波傷害。為達更佳 magnetron 的保護效果，可微調波導管上之三根旋鈕使反射微波降至最低($<0.25\%$)。

4. 氣體反應室

由雙層不鏽鋼所製成，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，因此常被使用來作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. 反應氣體輸送系統

由 MKS 所製造的質流控制器，以 multi-gas controller 控制氣體流量，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。

6. 壓力控制與真空系統

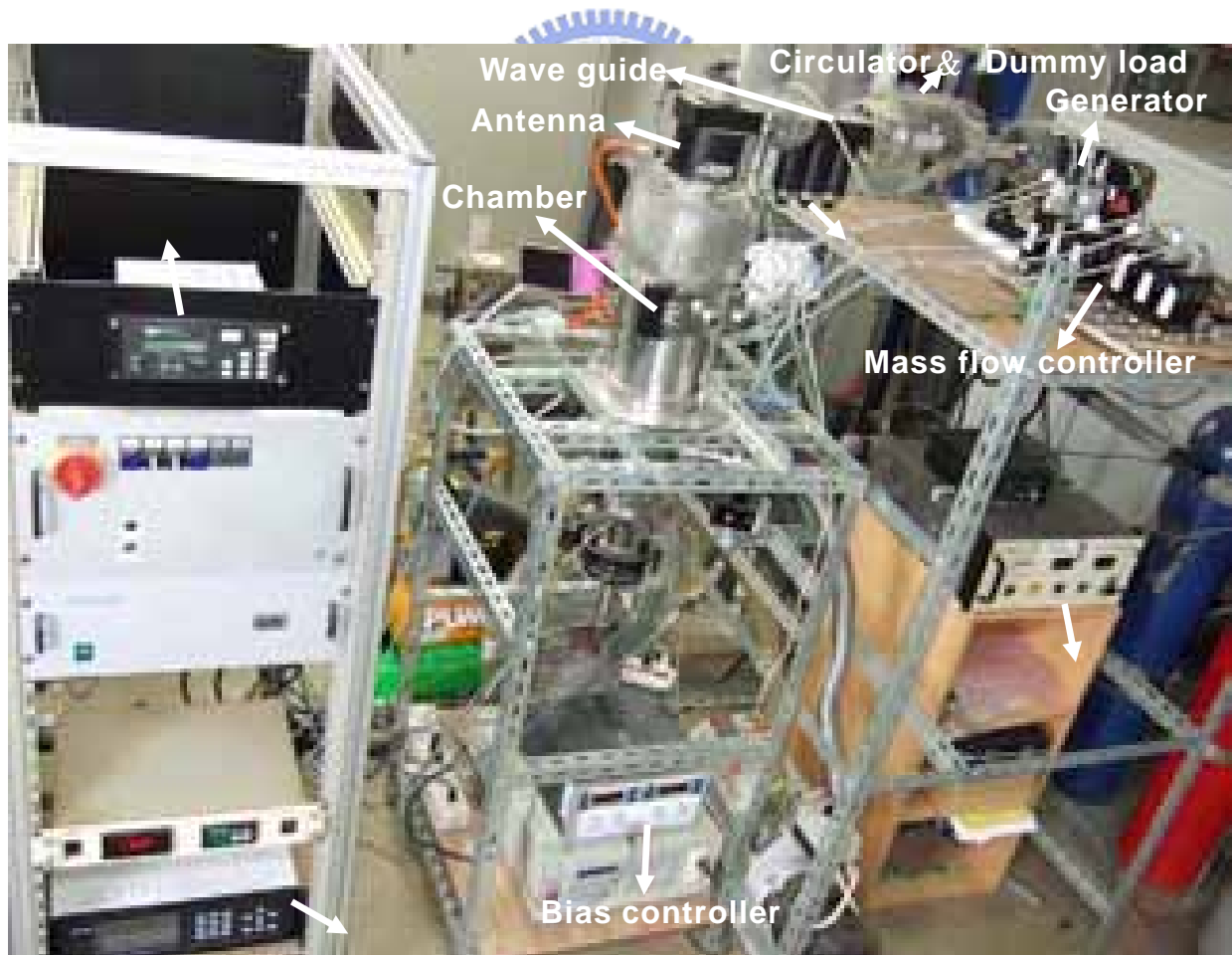
壓力的控制系統同為 MKS 公司所製造，可控制碟型閥閥門的角度來調整壓力值。真空系統主要由機械幫浦所構成，可以抽真空至 0.01 Torr 左右。

7. 偏壓裝置

本機台亦有加設直流偏壓系統(LABORATORY DC power supply GPR 50H10D)，可輸出最大電壓為 450 Volt，在進行鑽石沉積時，施加負偏壓，可增加鑽石沉積密度且可改善鑽石品質。

8. 冷卻裝置

以循環水帶走腔體因吸收電漿所產生之熱量，以維持反應腔壁的溫度，除此之外，還要維持磁控管和 dummy load 的溫度，避免溫度過高，對系統造成傷害。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 20°C。



圖一 Astex 1.5kW 微波電漿輔助化學氣相沉積系統。

分析儀器介紹

鑽石沉積在基材後，如欲知道其表面形貌、成份、鍵結、晶體結構和鑽石與基材間界面的關係等，必須使用一些特定的儀器來分析才能得知。以下將簡短介紹本實驗所使用之幾種分析儀器的原理和功用。

1. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope ; SEM)

掃描式電子顯微鏡，可說是本實驗使用最頻繁的儀器。它是利用電子槍外加一加速電壓使電子束產生，再透過三組電磁透鏡將電子束聚焦成一束後，最後由掃描線圈控制電子束打到我們欲觀察的試片表面位置。當電子束撞擊試片表面後會激發出各種訊號，包括二次電子、背向散射電子、歐傑電子、穿透電子、繞射電子、非彈性碰撞電子、螢光和特性 X 光等。掃描式電子顯微鏡的成像原理是利用 Everhart-Thornly 偵測器（統稱 SEI detector）偵測二次電子與背向散射電子將訊號放大在螢幕顯示。由於二次電子的能量很低（50eV 以下），因此只有那些距離試片表面 5~50nm 的範圍內的二次電子才有機會逃出表面而被偵測到，因此利用二次電子影像可觀察到試片表面形貌。另外利用擷取特性 X 光訊號來鑑定試片中的元素種類及分佈，此技術稱之為能量分散能譜儀（EDS），它經常附加在電子顯微鏡旁。

本實驗用來觀察鑽石表面形貌的 SEM 設備主要有三台，一為隸屬於清華大學貴儀中心之冷場發射掃描電子顯微鏡（JEOL JSM-6330F）其餘二台為交通大學貴重儀器中心所有之熱場和冷場發射掃描電子顯微鏡，型號分別為（JEOL JSM-6500F）和（JEOL JSM-6700F）。這三

台的工作加速電壓一般都使用 15kV，其中以 JEOL JSM-6700F 機台的解析度最高，在加速電壓為 15kV 時，影像解析度最高可達到 1 nm，應用在觀測鑽石初始成核之形貌。

2. 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer)

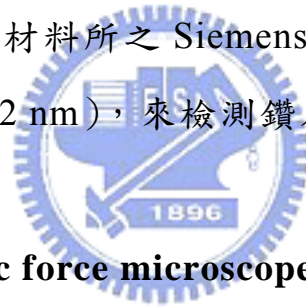
拉曼光譜是以 Raman 在 1928 年時提出的拉曼散射原理為基礎，去量測試片的化學成分和分子鍵結。其原理為當入射一單色光，跟試片作用時，最後散射回來之光的頻率跟原先入射光的頻率不同，此能量差異主要是由於入射光被分子吸收。被分子吸收的能量，會激發試片分子，使分子產生不同模式的震動和旋轉。這些特徵都顯示出試片分子的結構和鍵結。不同的材料會有不同的光譜線，由光譜線的位置可以鑑定出材料物質的成分及構造，由光譜強度可以測定成分的濃度。

本實驗使用交通大學材料所的 Micro 拉曼光譜儀(Horiba Jobin Yvon 所生產;機型為 LabRAM HR-800)，使用 Ar 雷射光源，波長為 514.5 nm，來檢測鑽石經成核和成長在矽基材後，鑽石的品質和所含其他成分為何。偵測前需以光學顯微鏡將雷射聚焦在欲觀測之試片位置上(最小可縮至 1 μ m)，然後設定偵測參數，包含：Laser：514.5；Filter：no(鑽石薄膜較厚時，需選擇 50%，訊號才不會太強)；Hole：300 μ m；Time：3 x 10 sec (做 3 次疊加，每次 10 秒)。訊號的強弱，可視需要改變 Hole 值(越大，訊號越強)或改變 Time(越長，訊號越強)。拉曼光譜的波數與組成物的關係如下：1150 cm^{-1} (微晶鑽石)、1332 cm^{-1} (鑽石)、1360 cm^{-1} (D-band)和 1580~1600 cm^{-1} (G-band)。

3. X 光繞射儀 (X-ray diffractometer ; XRD)

XRD 為一常使用的晶體結構鑑定技術，其試片製作簡單，且為非破壞性分析。XRD 的分析原理是使用一特定波長 X 光照射試片，試片中某些晶體之結晶面與入射光夾 θ 角 (Bragg's angle)，而此角度必須符合布拉格定律(Bragg's law)： $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ ， n 為整數倍， λ 為 X 光波長。入射光會被此結晶面所繞射，被晶面所繞射之 X 光會形成中心角不同之圓錐狀，若將計數管沿試片中心旋轉時，X 光之強度會以 2θ 之函數記錄起來，將 2θ 值帶入布拉格繞射公式即可求出繞射晶面的面間距 d_{hkl} ，最後比對晶體資料可鑑定待測物的晶體結構且定出晶體方位。

本實驗主要使用交大材料所之 Siemens D5000 X 光繞射儀，靶材為 Cu 靶 (Cu $K\alpha$ $\lambda=0.1542$ nm)，來檢測鑽石膜的晶體方位。



4. 原子力顯微鏡 (Atomic force microscope ; AFM)

AFM 為 scanning probe microscope (SPM) 的一種，原理為利用光學的方法來量測探針與樣品表面之作用力(接觸力、凡得瓦力、靜電力、磁力等)大小，間接描繪出樣品表面的形貌或粗糙度。所謂光學的方法是利用雷射打在與探針連接的懸臂上，藉由偵測反射雷射所偏移的角度去觀測懸臂因樣品表面起伏受力彎折位移的情況，再轉換成電流輸入回饋電路，進而獲得樣品表面形貌。

本實驗是利用國家奈米元件實驗室之 Digital Instruments DI 5000 之原子力顯微鏡，為輕敲式(tapping mode)AFM，來檢測矽基材經加熱和鑽石成核階段後，試片上的形貌和粗糙度。

5. 二次離子質譜儀 (secondary ion mass spectrometry ; SIMS)

SIMS 分析原理為使用具 1-10keV 能量的正或負之一次離子源 (primary ions) 撞擊固態試片的表面，入射離子的動量與能量會轉移到試片內的原子，造成原子的移動，在原子間擠壓的過程中，部分表面原子獲得了足夠能量脫離試片。在這種濺蝕過程中包含一連串複雜的碰撞步驟，包括連續的角度改變及原子間的能量轉移，被濺離試片表面的原子或原子團粒子中，有少於 1% 成離子型態，區別於入射離子束之一次離子，這些源自於試片的離子稱之為二次離子 (secondary ion)。隨後利用質量分析器分析二次離子的質量-電荷比 (m/e) 來判斷試片元素組成，其檢測範圍可包含所有元素及同位素，檢測極限可達 ppm-ppb 範圍。SIMS 儀器由真空腔體、離子源、二次離子聚焦系統、質量分析器和電腦分析系統等所組成。一般 SIMS 系統均具備三種分析功能：1. 質譜掃描，使用低能量、低電流密度的入射離子束，少於 1% 的第一層原子在 SIMS 分析時被濺離試片表面，稱之為靜態 SIMS 分析 (static SIMS)；2. 二次離子分佈成像；3. 縱深成分分析，提升離子束能量及電流密度以獲第二種入射離子濺蝕試片，在短時間內可分析試片表面至數微米以上的深度，稱之為動態 SIMS 分析 (dynamic SIMS)。帶正電荷與帶負電荷的二次離子產生量與入射離子種類有相當大關係，一般而言，以負離子 (如氧離子) 作為入射離子可大幅增加正離子的產生，以正離子 (如銫 (Cs^+) 離子) 作為入射離子則可大幅增加負離子的產生，故入射離子的選擇對於分析結果具關鍵性影響。

本實驗所使用之 SIMS 為國家奈米實驗室之 CAMECA IMS-5F，主要目的為偵測我們使用的 Mo 質上電極在輔助沉積鑽石薄膜時，Mo 的

相關物質是否會殘留在鑽石薄膜裡，以 Cs^+ 為一次離子源，加速電壓為 10.5 kV，偏壓為 -4.5 kV，試片大小為 5 mm x 5 mm。

6. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope ; TEM)

原理是利用高能量電子束入射非常薄的試片，會產生穿透現象，電子束與試片作用會發生彈性散射 (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，而量測非彈性散射電子可以得知材料內部的成分及鍵結訊息。樣品影像主要藉由三種對比來呈現，包含質量厚度對比 (mass-thickness contrast)、繞射對比 (diffraction contrast) 和相對比 (phase contrast)。這三種對比的重要性會隨著材料的特性和我們觀察目的而變，例如欲觀測非晶質 (amorphous) 材料時，質量厚度對比顯得比較重要；對於晶體材料而言，主要藉由繞射對比來呈像，且可應用擇區繞射技術 (selected area diffraction ; SAD) 來分析晶體結構和缺陷等；高解析影像則是利用相對比來呈像，為穿透電子束和繞射電子束相互干涉的結果，可以觀測到原子級尺度之影像。因此，TEM 成為本實驗的最大利器，用來分析鑽石的晶體結構、晶體形貌和鑽石跟基材間界面的關係等。

本實驗分別採用交通大學貴儀中的 LaB_6 燈絲 TEM (Philips Tecnai 20) 和交通大學奈米中心之場發射 TEM (JEOL-2100F)，加速電壓都為 200kV。本實驗也利用電子能量濾鏡技術來分析鑽石，它配置在 Philips Tecnai 20 上的 Gatan image filter (GIF) 裡，其原理為電子束與樣品作用後，會有一連串的能量損失，因不同元素的能損值都不同，所以可藉

由分析損失的能譜，去得知樣品成分、化學鍵結及電子結構等，這種損失能譜稱為（Electron energy loss spectrum；EELS）。而且我們也可以針對不同元素的特定能損，透過影像處理和計算，去得到成分元素在試片中的分佈情形，藉由這種能損的電子來成像稱為（Energy filtering transmission electron microscope；EFTEM）。

其實 TEM 分析的結果好與不好，成功與否，都跟 TEM 試片的製備的妥善與否有著重大的關係，因此以下將簡單介紹本實驗 TEM 試片的製作過程，順序如下：

(a) 試片之黏貼：

先將欲觀察的試片切成適當大小（約 5×3 mm），隨後以接著劑(G1 膠)，將對貼的試片及擋片(Si)均勻上膠後以三明治法夾緊後，放在加熱檯上烤乾(約半小時)。



(b) 定基準面：

烤乾黏固後的試片再以熱熔膠黏至玻璃載片上，然後將試片連同玻璃載片以雙面膠黏至同心圓柱輔助夾具上，依序使用 180、400、600、1200、4000 號的碳化矽砂紙將試片由粗磨逐漸轉為細磨，每道砂紙的更換時機為能將上號的刮痕去除為準。然後改用鑽石砂紙來研磨，依序以 $3 \mu\text{m}$ 及 $0.5 \mu\text{m}$ 的鑽石砂紙研磨直至可獲得鏡面無刮痕的表面為止。

(c) 第二面：

加熱取下試片換至第二面，將基準面以熱熔膠黏至細玻璃載片，然後將試片連同細玻璃載片以熱熔膠黏至 T 型夾具上，研磨順序如同基準面研磨程序，經研磨拋光至試片欲分析之界面透出紅光為止。

(d) 上銅環

使用外徑為 3mm，內徑 2mm × 1mm 的銅環用 AB 膠黏著於經研磨後之試片上，黏貼位置以期能得到最大之觀察界面區域為要領。

(e) 離子減薄機(Precision Ion Polishing System ; PIPS)

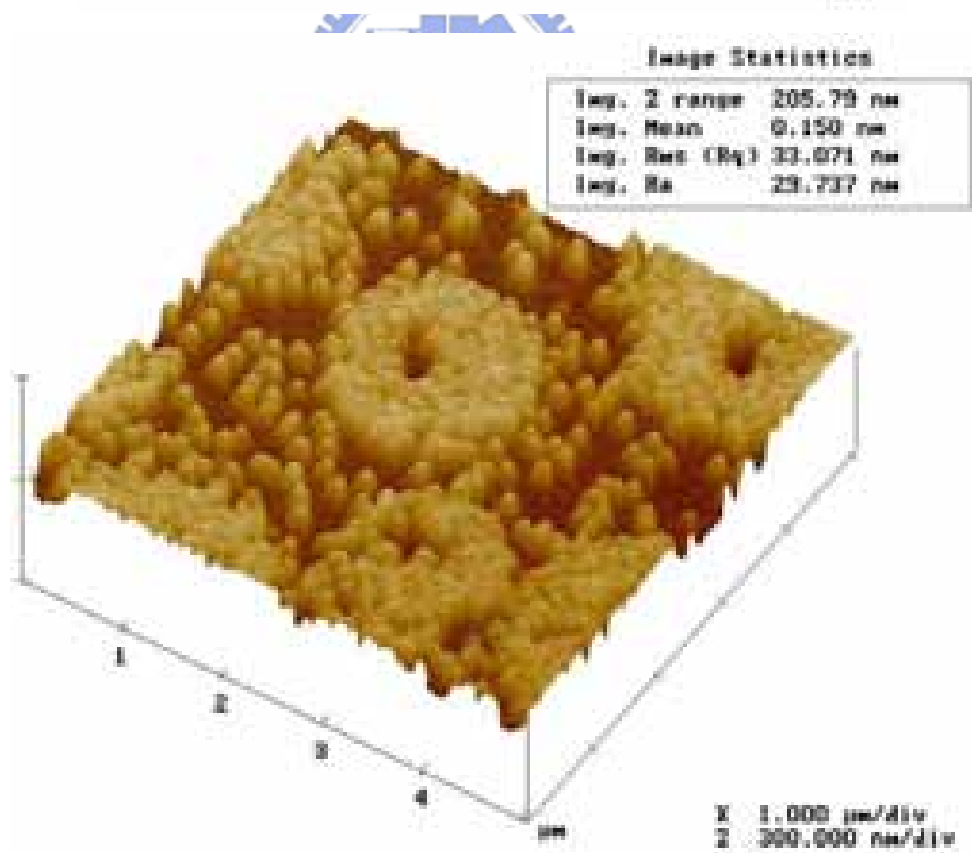
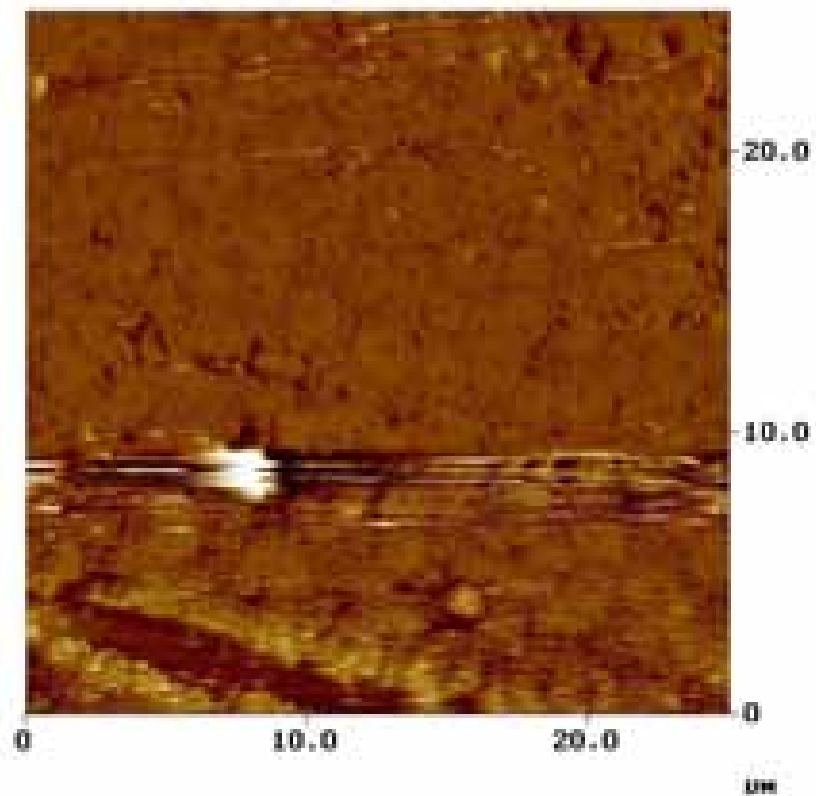
最後以 Gatan 的 PIPS 來修薄試片，使用 double mode 的狀態，一開始先粗修(高角度 6°、低轉速 3rpm、高能量 5keV)，然後細修(低角度 3.5°、高轉速 5rpm、低能量 3keV)，直至可以供 TEM 觀察。

附錄二 在 Si(100) 基材沉積 ring 狀圍繞的鑽石

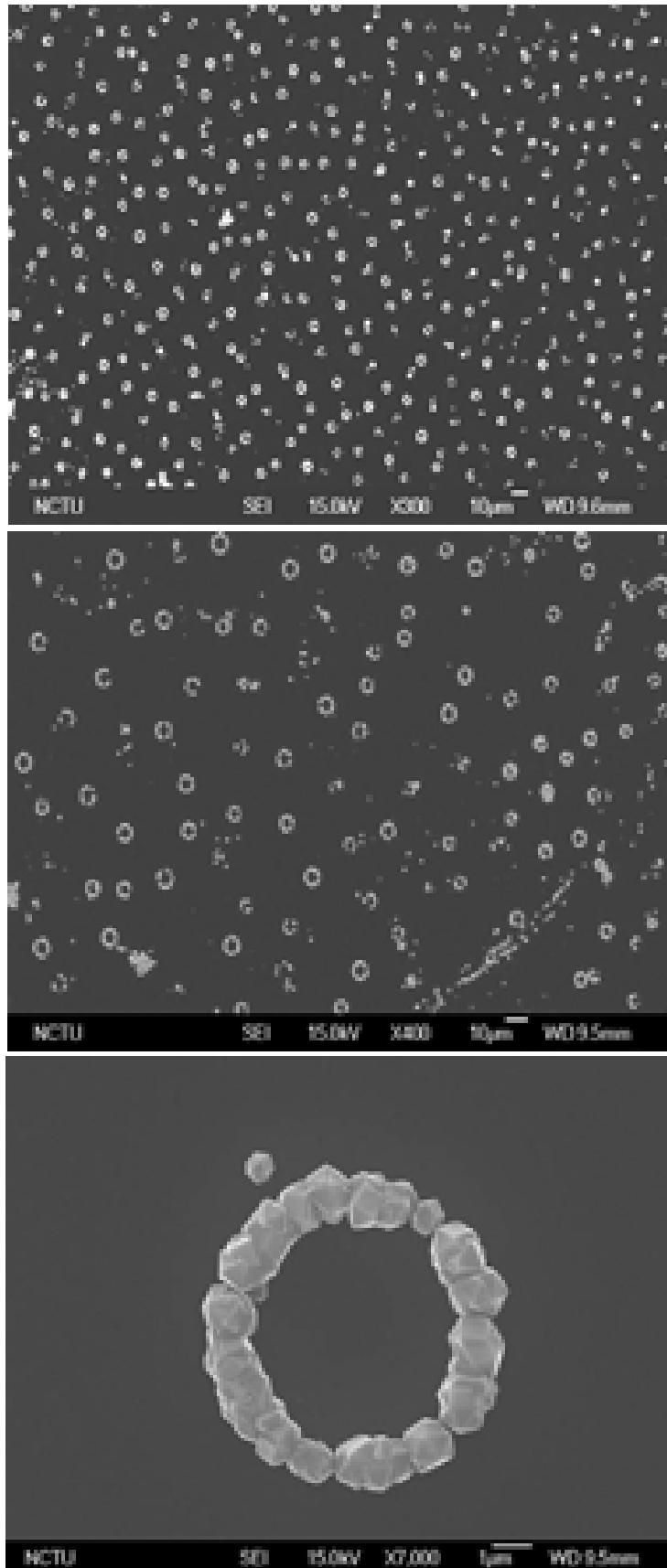
使用表一之參數，在加熱階段使用 500 W 功率。從圖一 AFM 的分析中，可看矽基材表面被蝕刻成甜甜圈狀，表面粗糙度之均方根值為 33 nm 左右。隨後經偏壓成核和成長後，可發現在基材上有 ring 狀圍繞的鑽石生成，如圖二所示，對於這樣的結果，應該和加熱階段 Si 基材表面被蝕刻成甜甜圈狀有關。不過目前尚不知道為何使用 500 W 純氫電漿來加熱 Si 基材，會蝕刻出甜甜圈狀。以上實驗的每個階段都有使用 dome-shaped Mo 的上電極。

表一 沉積 ring 狀圍繞鑽石的實驗參數

	Heating	Bias	Growth
Power, W	500	500	500
Pressure, Torr	20	20	20
CH ₄ in H ₂ , %	0	3	1
Bias voltage ,V	0	-100	0
Flow rate, sccm	300	300	300
Duration	10 min	2 min	45 min
Substrate temperature (°C)	800	820	850



圖一 Si(100)基材經純氫電漿 500 W 加熱後之 AFM 圖。



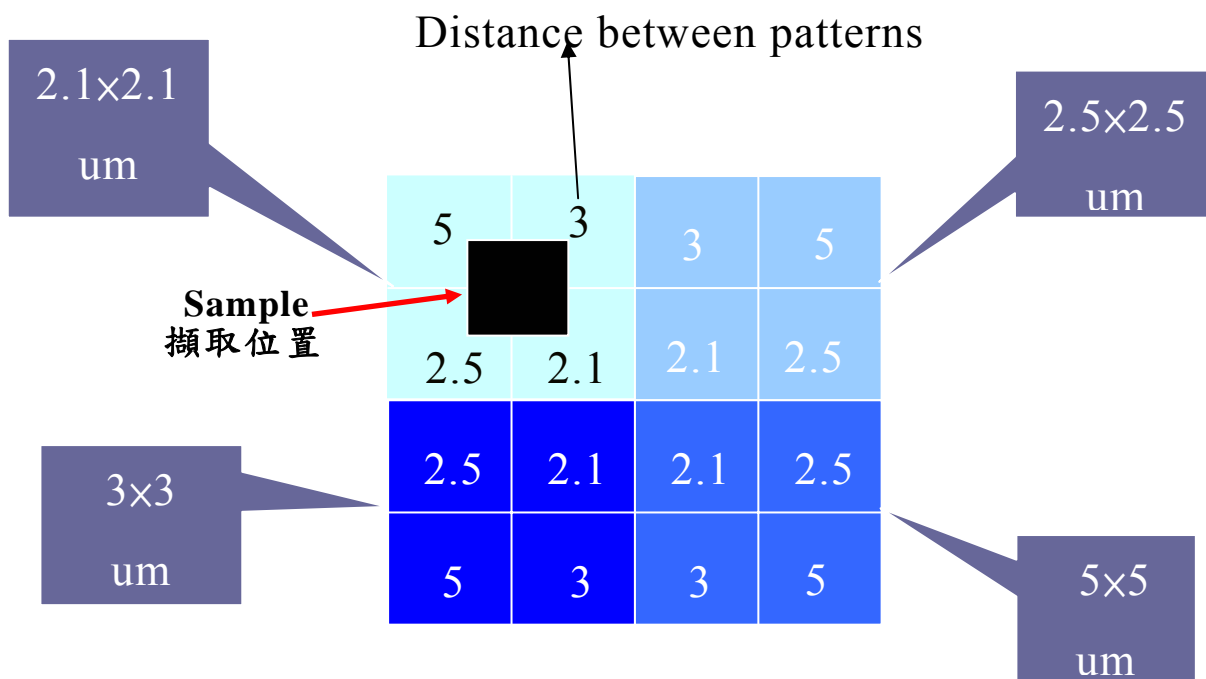
圖二 在 Si(100)基材沉積 ring 狀圍繞鑽石之 SEM 圖。

附錄三 在 patterned 的 Si(100) 基材沉積鑽石

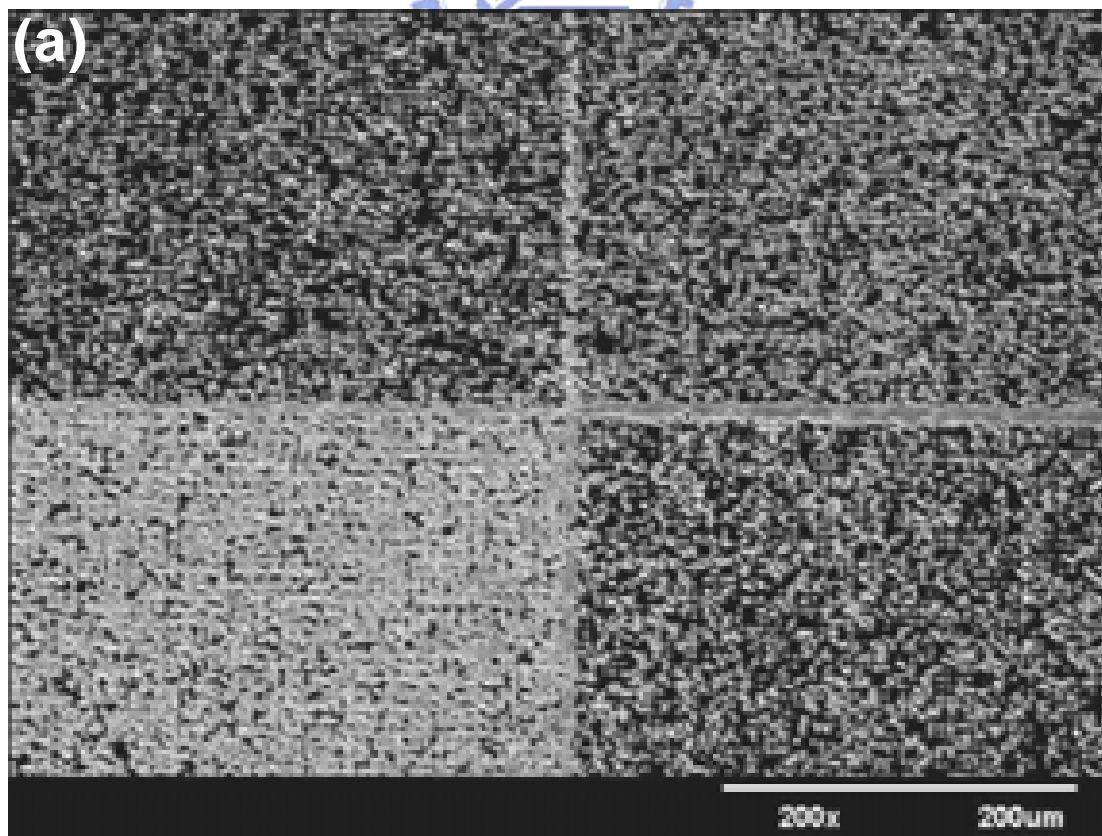
使用表一之參數，且使用如圖一所設計的 patterned 試片(試片製作流程如同第六章圖 6-2 所示)，來沉積鑽石。從 SEM 圖(圖二(a))可發現，有許多排列整齊的鑽石在洞裡生成，表示鑽石會選擇性的成長在 Si 基材上。在第六章圖 6-4(e)經成核完的試片，可看見洞裡有許多圓錐物，但是在此，經成長完後會發現一個洞大部分只長一顆鑽石(圖二 (b))，顯示經成長階段後，在洞裏的圓錐物上的鑽石會合併變成單顆鑽石。而在更高倍率(圖二 (c))看洞裡基材表面情況，可知表面非常粗糙。

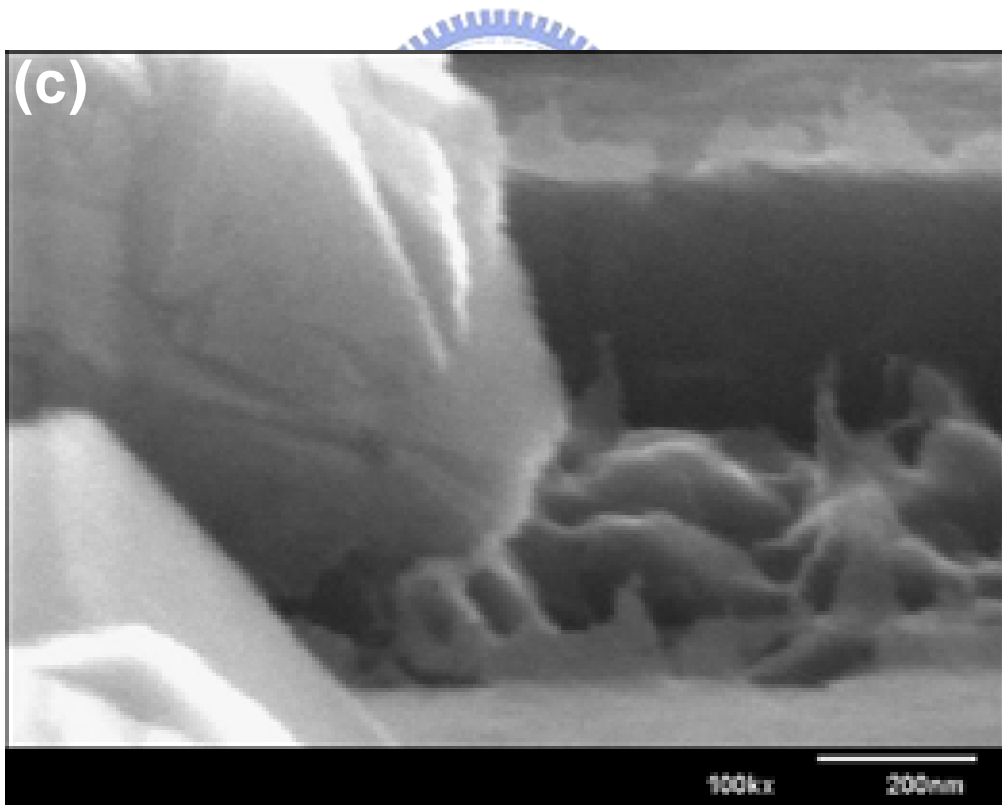
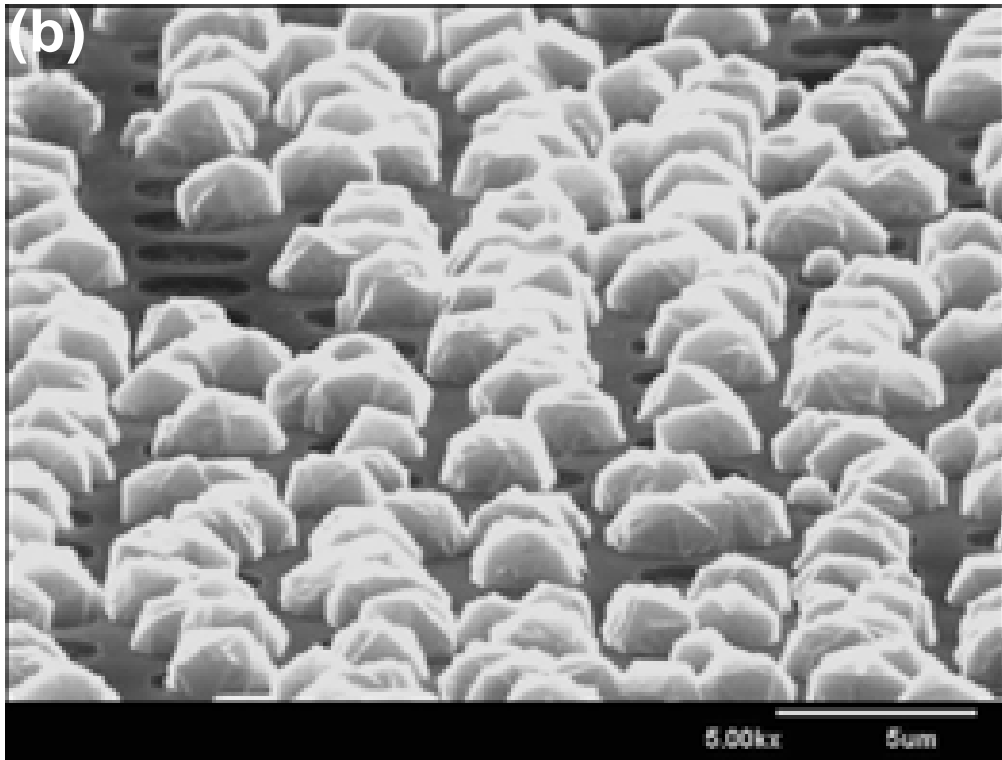
表一 沉積鑽石的實驗參數

	Heating	Bias	Growth
Power, W	800	500	500
Pressure, Torr	20	20	20
CH ₄ in H ₂ , %	0	4	0.667
Bias voltage, V	0	-100	0
Flow rate, sccm	300	300	300
Duration	10 min	1 min	2 hrs
Substrate temperature (°C)	800	820	850



圖一 經設計的 patterned Si(100)基材。



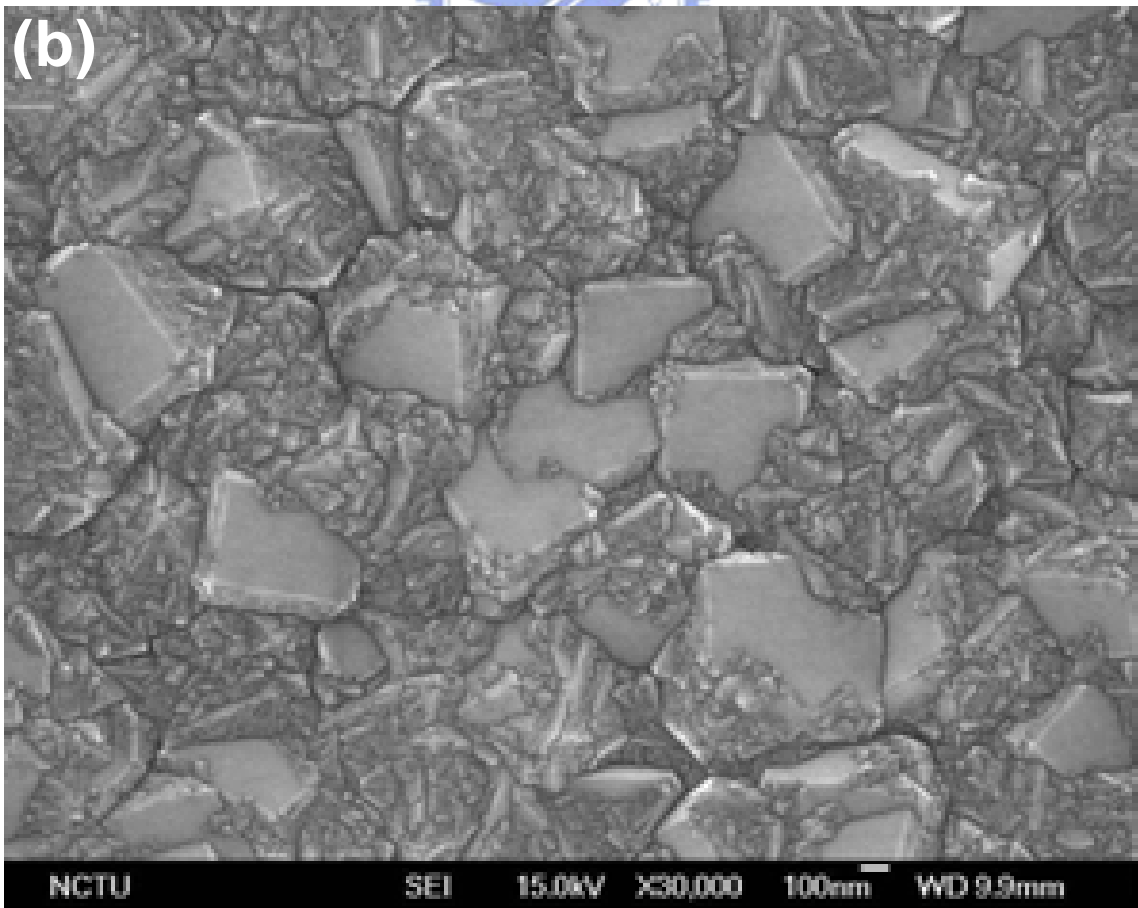
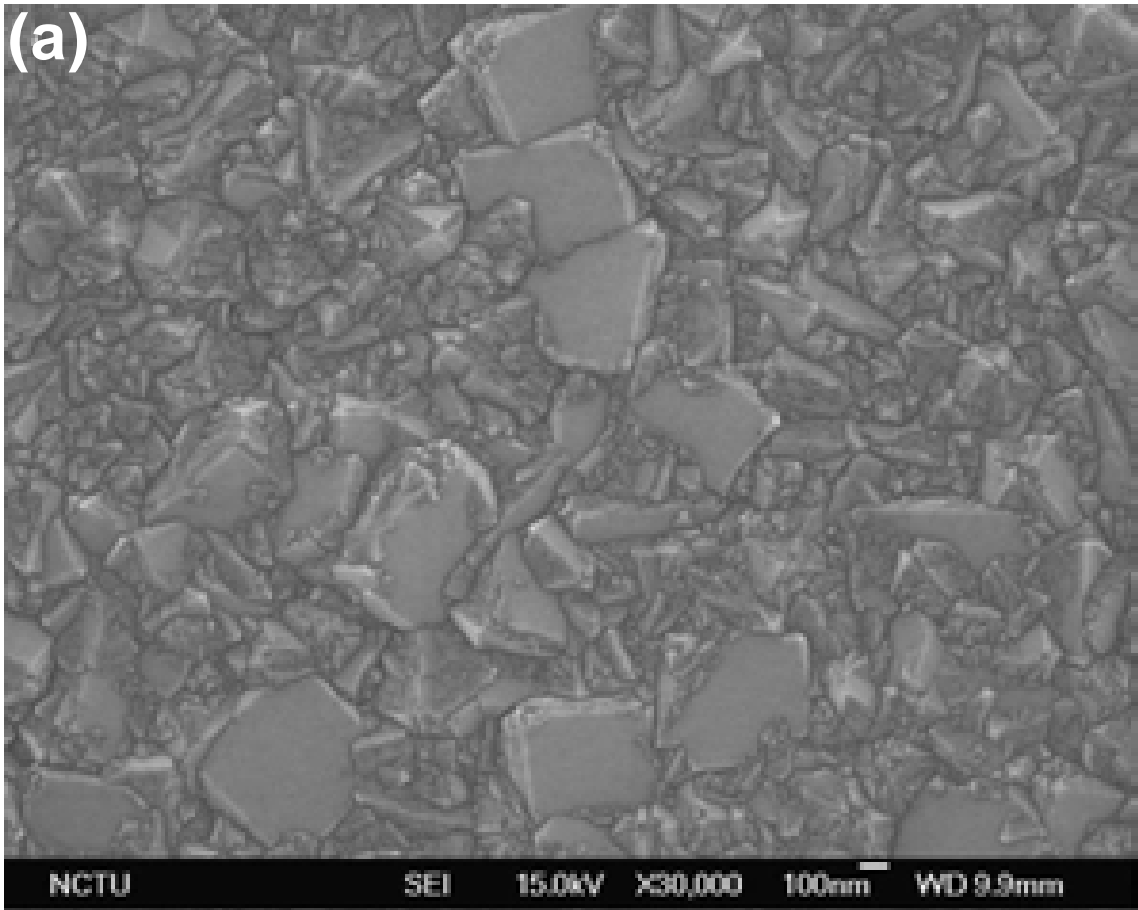


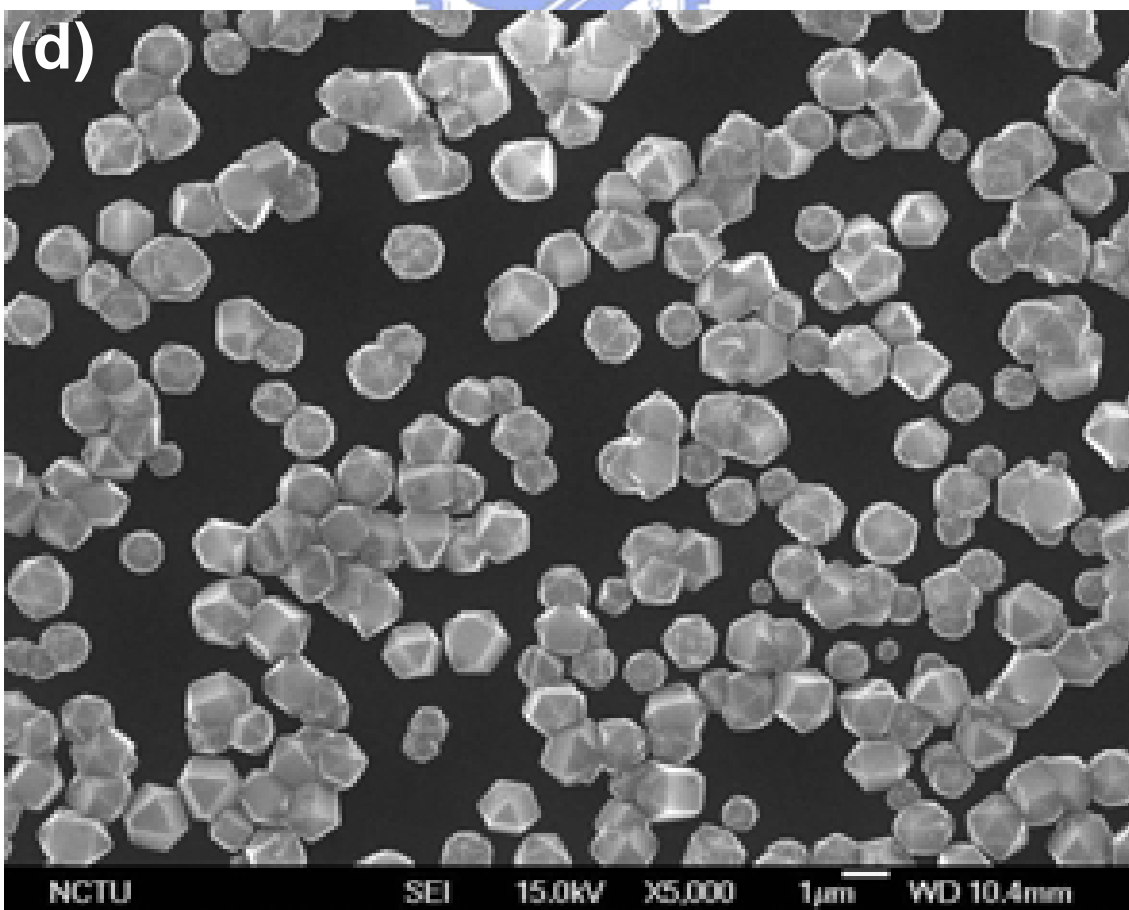
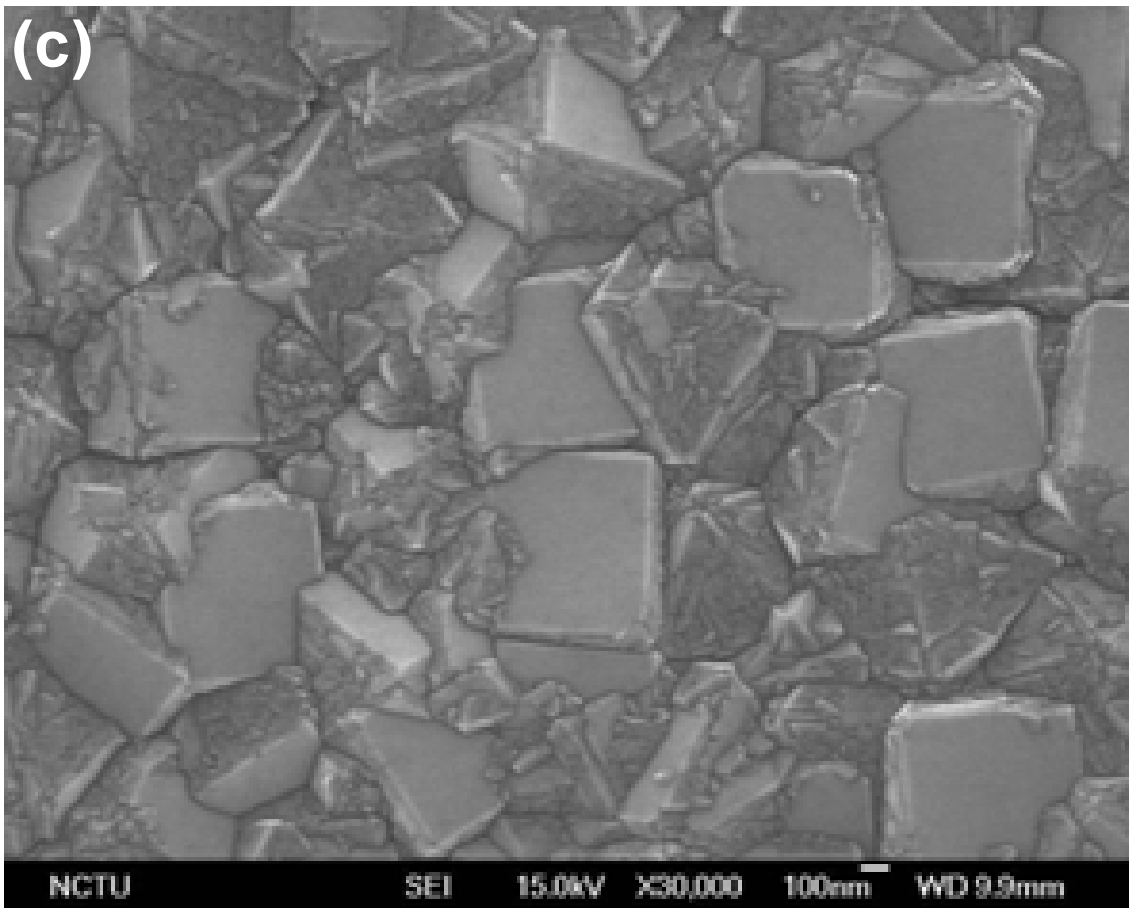
圖二 使用 patterned Si(100)基材來沉積鑽石，倍率分別為(a) x200，(b) x5000 和(c) x10000。

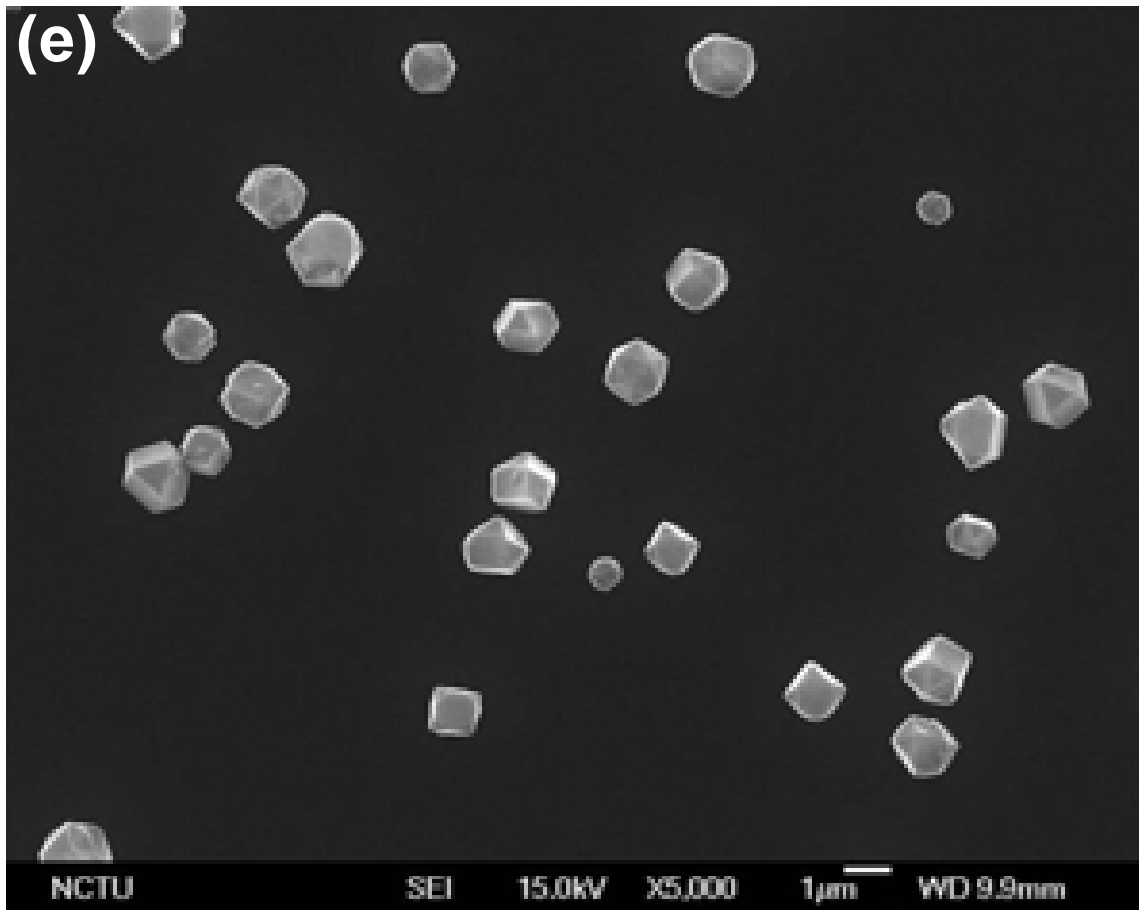
實驗參數如表一所示，使用不同偏壓時間來研究對鑽石成長之影響。圖一為試片經不同偏壓時間(60s~5s)然後成長一小時的 SEM 圖，可看出經偏壓 60 s(圖一(a))、40 s(圖一(b))和 20 s(圖一(c))的試片可長成連續的鑽石膜。且從這圖一((a)~(c))可發現，隨時間變短，鑽石(100)面有增多和增大的趨勢。圖一(d)和(e)分別為試片經偏壓 10 s 和 5 s 的 SEM 圖，可發現並沒有長成連續膜，研判因偏壓時間太短，成核密度太低所致。綜合以上結果，雖未得到很好的鑽石(100)面連續膜，可是還是可證明偏壓時間越短是比較有機會長磊晶的鑽石膜(圖一((a)~(c)))。探討原因，可能成長時間太短或未拿捏到較適當成長條件所致，因此這也將成為本論文未來展望中所要克服的工作之一。

表一 沉積鑽石的實驗參數

	Heating	Bias	Growth
Power, W	800	800	700
Pressure, Torr	20	20	20
CH ₄ in H ₂ , %	2	5	1
Bias voltage ,V	0	-100	0
Flow rate, sccm	300	300	300
Duration	10 min	60, 40, 20, 10, 5 s	1 hr
Anode	add	add	no







圖一 試片經不同偏壓時間後，成長一小時後的表面情形，偏壓時間分別為(a) 60 s，(b) 40 s，(c) 20 s，(d) 10 s 和(e) 5 s。