

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

基材影響鑽石成長之機制研究(3/3)

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2216-E-009-004

執行期間： 2005/08/01 ~ 2006/07/31

計畫主持人： 張 立

共同主持人：

計畫參與人員： 顏志坤、陳厚光、許欣怡、王炯朝

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐ 完整報告

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢
☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年☐ 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系

中 華 民 國 95 年 10 月 30 日

中、英文摘要

本計畫用微波電漿化學氣相沉積法在單晶鑽石基材上成長出排列規則的奈米鑽石平板陣列。經由聚焦離子束與電子顯微鏡的觀察與分析，可能的原因是單晶鑽石基材中的雙晶造成陣列的形成。另外，在研究偏壓強化孕核的過程中，使用圓頂狀之電極可以大幅改進鑽石分布的均勻性程度至 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。從電子顯微鏡的觀察與分析提出可能的機制是矽基材受到偏壓蝕刻形成圓錐狀，碳化矽以磊晶方式於圓錐上出現，其形狀呈火山口狀，並提供後續磊晶鑽石孕核之位置。

In this study, we have deposited arrays of nanostructured diamond platelets on single crystalline diamond substrates in regular arrangements using microwave plasma chemical vapor deposition. Through focused ion beam and electron microscopy, it is suggested that the formation of the arrays is resulted from the twins in the single crystalline diamonds. We also used a dome-shaped electrode to improve the uniformity of diamond formation in bias-enhanced nucleation. The deposited diamond can be uniformly distribution over a $1 \times 1 \text{ cm}^2$ area on silicon substrate. The mechanism is proposed as follows based on the electron microscopy observations. Epitaxial SiC in volcano-like shape was formed on conic Si which is caused by bias etching. The volcano SiC provided the nucleation sites for the following formation of diamond nuclei which can be epitaxial crystallite in the initial stage.

關鍵詞

化學氣相沉積、鑽石、孕核、碳化矽

chemical vapor deposition, diamond, nucleation, SiC

報告內容

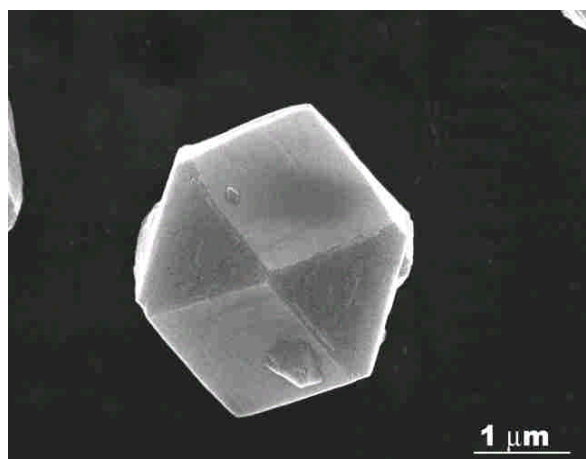
前言

奈米鑽石為目前化學氣相沉積(CVD)鑽石研究中頗受重視之領域，一般奈米鑽石為薄膜形式，有許多獨特的性質。過去較少有人研究奈米尺寸結構之鑽石晶粒，本計畫過去數年成長出平板狀之單晶鑽石，厚度約 20-30nm，形狀近似六角形，但分布散亂，為了能控制成長。本計畫嘗試成長具有規則排列之陣列。另外，過去在未處理之基材上成長鑽石與磊晶鑽石，通常用偏壓強化孕核法(BEN)來達到目的，但是均勻性非常差，只有小區域具有較佳品質的鑽石，造成研究上非常困難，為克服這一點，本計畫設計新的電極，加以改善，並探討初期孕核之機制。

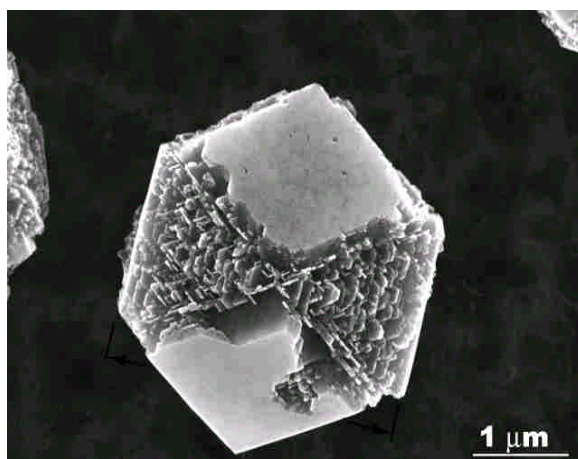
I. 奈米平板狀的單晶鑽石陣列

在 93 年度研究中，將利用高溫微波電漿輔助化學氣相沉積系統，成長二維度奈米單晶鑽石[參見 93 年度報告或參考文獻 1]。在本年度研究中，利用高溫電漿製程合成二維度片狀或平板狀的奈米單晶鑽石陣列，以排列規則的方式成長於單晶鑽石基材上。並且進一步利用聚焦離子束(focused ion beam, FIB)與穿透式電子顯微鏡(TEM)去進一步分析奈米鑽石平板陣列的機制。

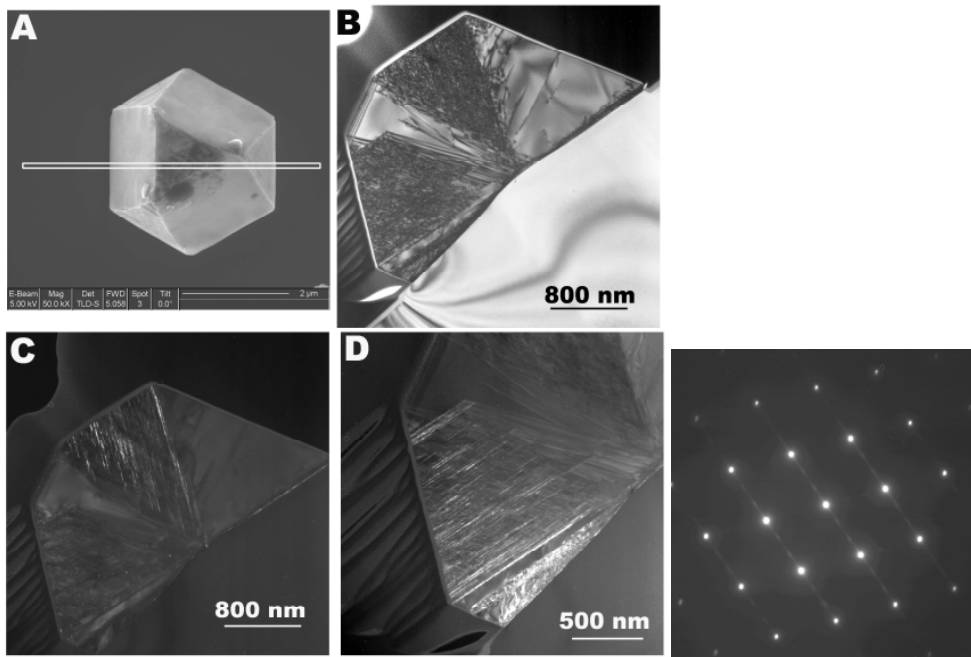
我們在 800°C 微波電漿輔助化學氣相沉積單晶鑽石晶粒做為基材，然後送入掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察並加以註記其座標位置(相對於某依參考點標記)，如圖一所示；再放入微波電漿輔助化學氣相沉積系統，以高溫電漿成長奈米晶鑽石平板；隨後將試片再放入 SEM，觀察原先位置之鑽石基材表面，如圖二所示，有規則排列的奈米平板鑽石的出現於鑽石基材之{111}面且呈現陣列形式，而{100}面則沒有平板鑽石出現。規則排列的奈米平板鑽石之間的夾角皆約為 70°。為探究此一特徵形成的原因，把單晶鑽石晶粒以 FIB 切割，製作 TEM 試片，觀察內部微觀結構與電子繞射圖形，可以發現大量的雙晶，這些雙晶只跟{111}面相交，而沒有跟{100}面相交，因此可以推斷鑽石平板的形成很可能是來自雙晶，而鑽石結構之雙晶面為{111}面，雙晶平面互相之間的夾角亦接近 70°。呈現規則之奈米平板鑽石陣列應是經由雙晶而形成的。這種方式類似過去有人利用網格狀之 misfit dislocations 控制量子點出現的位置，達到規則陣列的效果，但用雙晶則是前所未見。



圖一 單晶鑽石晶粒 SEM



圖二 規則排列的奈米平板鑽石沉積於
圖一鑽石基材之{111}面上

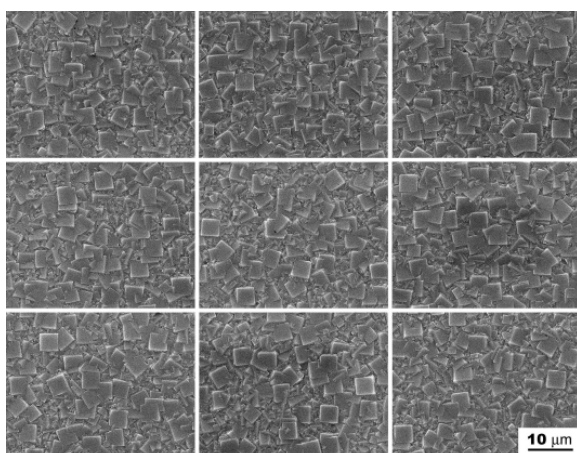


圖三 (a) FIB 切割鑽石晶粒；(b) BF-TEM 影像；(c)DF-TEM 影像；(d) 高倍 DF-TEM 影像與(e)對應之繞射圖形，顯示雙晶特徵

奈米平板鑽石具有高比例之表面積(以單位基材面積計算)，因此可能用途有感測器、場發射顯示器等。

II. 偏壓法均勻分布之鑽石，

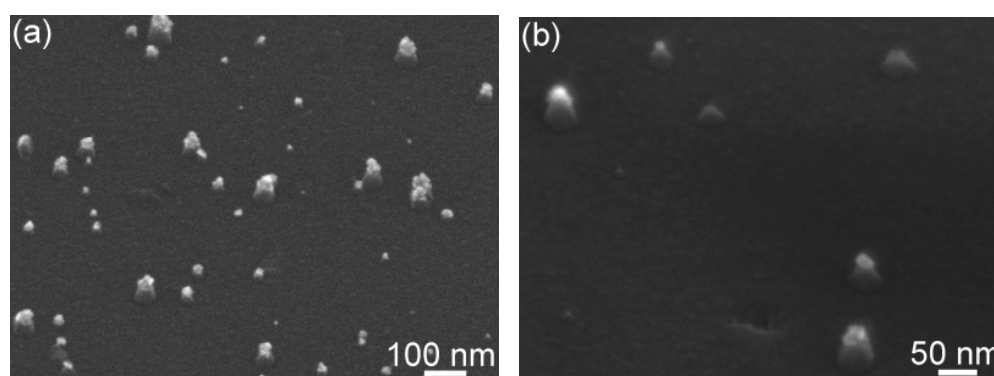
在偏壓輔助孕核(BEN)法所成長的鑽石有不均勻的分佈的情況，為了解決這問題，經過設計加工過的新穎之電極(上鉬電極)，表面呈圓弧狀，微波電漿 CVD 均勻性大幅改善，如圖四 SEM 所示，分別從基材九個相距數個 mm 不同區域得出之鑽石膜。孕核時間只需約 1 分鐘即可完成，偏壓約-100V。



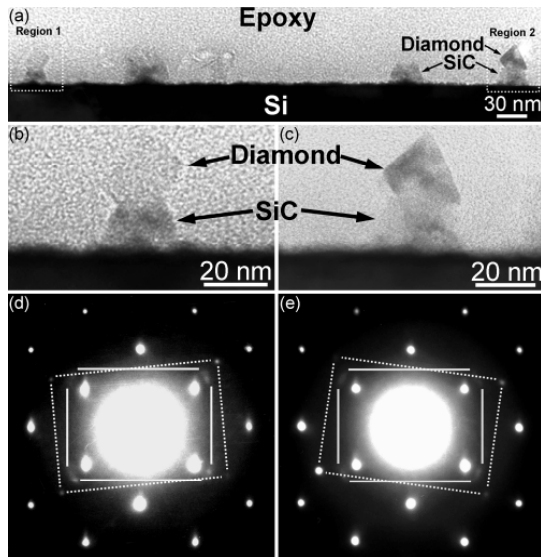
圖四 SEM 分別從基材九個相距數個

mm 不同區域得出之鑽石膜

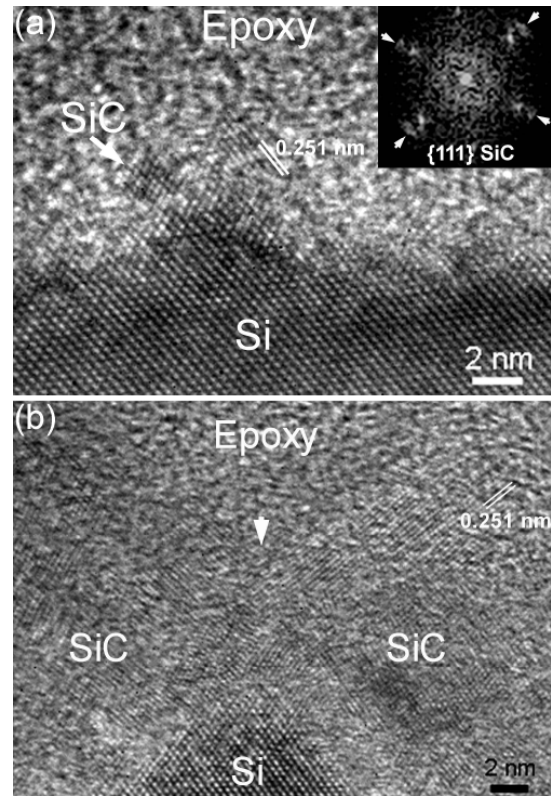
圖五是只有偏壓孕核後的試片表面，呈現圓錐狀，頂端為高亮度之顆粒，經過橫截面穿透式電子顯微鏡影像分析，圓錐物為矽基材，經由蝕刻後產生的[另外以微影製作 pattern，可以證明蝕刻的狀況，參見顏志坤博士論文]，而頂端較亮的是鑽石晶粒，尺寸約 20-30 奈米左右。更進一步的 TEM 分析如圖六所示，圖六(a)是明視野 TEM 影像，可以看到數個矽錐，其上有鑽石，高倍率影像如圖六(b)，從其擇區繞射圖形呈現典型立方晶 SiC 與鑽石的繞射點，相對於矽之繞射點[110]晶軸圖型，SiC 與鑽石皆有固定之晶向關係，表示鑽石非任意沉積，而 C 跟 Si 呈現磊晶關係。為了更進一步了解 SiC 跟 Si 呈現磊晶關係，HRTEM 觀察如圖七所示，Si 是錐狀物，表面垂直方向是 $\langle 111 \rangle$ ，而 SiC{111}平行於 Si{111}，當 SiC 沉積兩側後，形成類似火山口的形狀，這火山凹口，提供後續鑽石孕核位置。從圖八 HRTEM 所示，從鑽石{111}晶格條紋與 FFT(Fast-Fourier Transform)圖型可以研判出，鑽石為單晶，且只跟一邊的 SiC，有平行關係，跟另一邊 SiC 有一小角度之偏差，這代表鑽石在沉積初期可以是以磊晶方式孕核，這對異質磊晶鑽石沉積有更進一步的了解，未來如果在後期成長階段加以控制，應有機會長出高品質之磊晶鑽石薄膜。



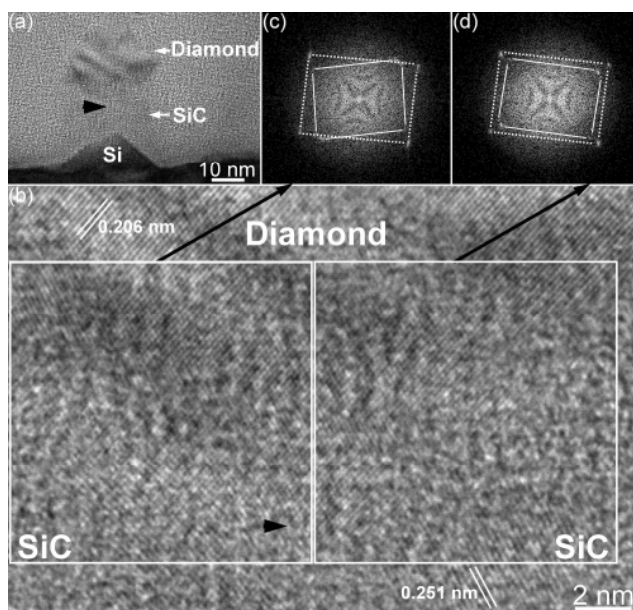
圖五 (a) SEM image of cone-like particles synthesized by the 5% CH₄ concentration for 1 min. (b) A high-magnification view of (a)



圖六 (a) Cross-sectional bright-field TEM showing the cone-like structure on Si (100) substrate, (b) and (c) High-magnification view of the marked regions 1 and 2 in (a), respectively, and (d) and (e) corresponding selected area diffraction (SAD) patterns in Si [011] zone axis shown in (b) and (c),



圖七 (a) HRTEM image of a cone without diamond on top with the inset of the FFT pattern, showing SiC in epitaxial with the Si cone. (b) Another case with a bigger Si cone, showing formation of a grain boundary between both SiC crystals.



圖八 (a) HRTEM image of diamond on SiC. (b) Enlarged view of the region around the black arrow in (a). (c) and (d) FFT patterns from the white-framed regions on the left-hand and right-hand sides in (b), respectively, showing the orientation relationship between diamond and SiC.

結論

本計劃成功地成長出奈米平板鑽石陣列於 CVD 單晶鑽石基材上，而其主要原因是鑽石內部雙晶平面所造成的。本計劃成功地也成功地長出均勻分布之鑽石膜，並了解偏壓孕核初期鑽石可以呈磊晶形式沉積。

計畫成果自評：三年計畫探討鑽石與 Si、SiGe 等基材對鑽石成長影響因素，有更完整的了解，並發表多篇學術期刊(SCI)論文，並有數名碩博士生畢業；達成預期目標。

論文發表

1. Microwave plasma chemical vapor deposition of cone-like structure of diamond/SiC/Si on Si (100)
Jhih-Kun Yan and Li Chang
Diamond and Related Materials, **14**, 1770-1775 (2005)

2. Structural investigation of diamond nanoplatelets grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition,
Hou-Guang Chen and Li Chang
Journal of Materials Research, **20** (2005) 703-711

3. Microstructural investigation of hexagonal-shaped diamond nanoplatelets grown by microwave plasma chemical vapor deposition,
Chun-An Lu, Li Chang
Materials Chemistry and Physics **92** (2005) 48-53.

4. The orientation effect of silicon grains on diamond deposition
Yin-Hao Su, Li Chang, Hou-Guang Chen, Jhih-Kun Yan and Ting Chou
Diamond and Related Materials, **14**, 1753-1756 (2005)

5. Chemical vapor deposition of uniform and high-quality diamond films by bias-enhanced nucleation method
Jhih-Kun Yan, Li Chang
Thin Solid Films **498** (2006) 230 – 234

6. Chemical vapour deposition of oriented diamond nanocrystallites by a bias-enhanced nucleation method

Jhih-Kun Yan and Li Chang
Nanotechnology **17** (2006) 5544-5548

7. 陳厚光，國立交通大學材料系博士論文 (2005)

8. 顏志坤，國立交通大學材料系博士論文 (2006)