



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201430161 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：102102787

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 25 日

(51)Int. Cl. :

C23C16/34 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：張立 CHANG, LI (TW) ; 陳昱長 CHEN, YU CHANG (TW) ; 陳致宇 CHEN, JR YU (TW)

(74)代理人：蔡朝安

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：1 共 16 頁

(54)名稱

鑽石薄膜成長方法

GROWTH METHOD OF DIAMOND THIN FILM

(57)摘要

一種鑽石薄膜成長方法包含多個步驟。首先提供一底板，然後藉由一磊晶步驟形成一異質基板於底板上，其中異質基板係由多個晶粒長成，且異質基板之一上表面具有由多個晶粒之接合處所形成之不規則的多個微凹槽。接著提供多個鑽石核種嵌入多個微凹槽。最後，沉積一鑽石薄膜於異質基板之上表面。上述方法，可使鑽石容易成核於異質基板上，同時避免一般刮痕或種晶法所造成的基板表面損傷，進一步成長均勻平整且覆蓋性佳的鑽石薄膜。

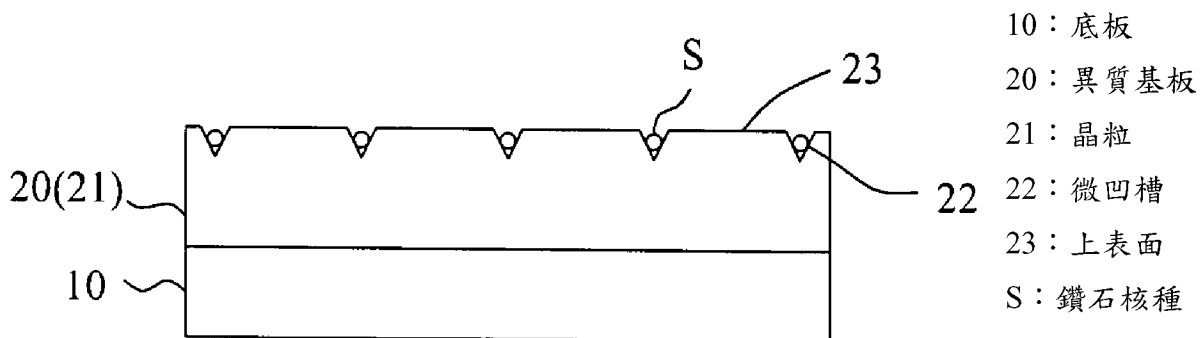


圖 1e

## 發明摘要

※ 申請案號： 102102787

※ 申請日： 102. 1. 25

※IPC 分類：

C23C 16/36 (2006.01)

C23C 16/45 (2006.01)

【發明名稱】鑽石薄膜成長方法

GROWTH METHOD OF DIAMOND THIN FILM

## 【中文】

一種鑽石薄膜成長方法包含多個步驟。首先提供一底板，然後藉由一磊晶步驟形成一異質基板於底板上，其中異質基板係由多個晶粒長成，且異質基板之一上表面具有由多個晶粒之接合處所形成之不規則的多個微凹槽。接著提供多個鑽石核種嵌入多個微凹槽。最後，沉積一鑽石薄膜於異質基板之上表面。上述方法，可使鑽石容易成核於異質基板上，同時避免一般刮痕或種晶法所造成的基板表面損傷，進一步成長均勻平整且覆蓋性佳的鑽石薄膜。

## 【英文】

A growth method of diamond thin film comprises several steps. The first step is providing a carrier substrate to form a heterogeneous substrate thereon via epitaxial growth. The heterogeneous substrate is composed of multiple grains. There are multiple irregular micro-grooves formed at junctions between multiple grains on the heterogeneous substrate. Next, multiple diamond seeds are embedded into those micro-grooves. Finally, a diamond thin film is deposited on the heterogeneous substrates. The growth method described above facilitates diamond seeding on the heterogeneous substrate and prevents surface damage of the substrates caused by traditional scratching method and seeding method. As a result, a diamond thin film with uniform thickness, coverage and smooth

surface can be obtained.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1e）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10	底板
20	異質基板
21	晶粒
22	微凹槽
23	上表面
S	鑽石核種

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

surface can be obtained.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1e）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10	底板
20	異質基板
21	晶粒
22	微凹槽
23	上表面
S	鑽石核種

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 鑽石薄膜成長方法

GROWTH METHOD OF DIAMOND THIN FILM

**【技術領域】**

**【0001】** 本發明是關於一種鑽石薄膜的成長方法，特別是一種於異質基板上成長鑽石薄膜的方法。

**【先前技術】**

**【0002】** 鑽石的高熱傳導率(1200-2000 W/m-K)使其可應用於散熱元件與高頻功率元件，其中一個重要的應用在高電子遷移率電晶體 (High electron mobility transistor, HEMT)高功率元件上，即將鑽石膜沉積於 AlN/GaN 或 InAlN/GaN 等氮化物的異質基板上，鑽石層的披覆可有效地把熱能自元件頂部導出，但元件中的 AlN 或 InAlN 通常具有平坦的表面，而近年來有許多將鑽石與氮化鋁結合的文獻被發表，皆面臨鑽石於平坦氮化鋁表面上不易成核的問題。解決方式大多是以濺鍍法形成表面不平整的氮化鋁層，並配合刮痕法或是種晶法以提升鑽石在氮化鋁上之成核密度，但卻會造成基板表面損傷、鑽石核種分佈不均、鑽石膜厚度不均及鑽石膜表面不平整等問題。這些製程上的困難，致使鑽石在半導體產業的應用性受到侷限。

**【0003】** 例如，根據先前技術的鑽石晶體成長方式，先將氮化鋁試片置入鑽石粉末懸浮液中，並以超音波長時間振盪以產生刮痕，使鑽石粉末停留在氮化鋁表面及縫隙中作為核種。此時可發現鑽石核種分布不均，且會在試片表面產生嚴重不均勻的團聚現象，如附件 1a 所示。之後再以微波電漿成長鑽石，形成連續之鑽石薄膜，然而其薄膜表面如附件 1b 所示，呈現花椰菜狀，相當粗糙不規則。

**【0004】** 若能於不損傷基板的情形下提升鑽石在異質基板上的成核密度，例如 III 族氮化物，並進一步形成厚度均勻、低表面

粗糙度的連續鑽石膜，將大幅拓展鑽石的應用層面。

**【發明內容】**

**【0005】** 本發明提供一種鑽石薄膜成長方法。利用異質基板本身在磊晶成長的時候，因為內部晶粒側向接合不完全所形成的微凹槽，使鑽石核種能均勻分布其中，同時避免一般刮痕或種晶法所造成的基板表面損傷，進一步成長均勻平整且覆著性佳的鑽石薄膜。

**【0006】** 根據本發明的一實施例，一種鑽石薄膜成長方法包含多個步驟。首先，提供一底板，然後藉由一磊晶步驟形成一異質基板於底板上，其中異質基板係由多個晶粒長成，且異質基板之一上表面具有由多個晶粒之接合處所形成之不規則的多個微凹槽。接著，提供多個鑽石核種嵌入多個微凹槽。最後，沉積一鑽石薄膜於異質基板之上表面。

**【0007】** 以下藉由具體實施例配合所附的圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

**【圖式簡單說明】**

**【0008】**

圖 1a 至圖 1f 為本發明一實施例之鑽石成長方法的流程示意圖。

附件 1a 為先前技術之鑽石核種分布情形的電子顯微鏡表面形貌照片。

附件 1b 為先前技術之成長後的鑽石薄膜的電子顯微鏡表面形貌照片。

附件 2a 為本發明一實施例之微凹槽的電子顯微鏡表面形貌照片。

附件 2b 為本發明一實施例之鑽石核種嵌入微凹槽的電子顯微鏡表面形貌照片。

附件 3a 為本發明一實施例之成長後的鑽石薄膜的電子顯微鏡

表面形貌照片。

附件 3b 為為本發明一實施例之成長後的鑽石薄膜的電子顯微鏡橫截面照片。

附件 4a 為本發明一實施例之成長後的鑽石薄膜的 X 光繞射儀的分析結果。

附件 4b 為本發明一實施例之成長後的鑽石薄膜的 Raman 光譜分析結果。

### 【實施方式】

【0009】 請先參考圖 1a 至圖 1f，其為本發明一實施例之鑽石薄膜成長方法流程示意圖。一種鑽石薄膜成長方法包含多個步驟：首先，提供一底板 10(如圖 1a 所示)，然後藉由一磊晶步驟形成一異質基板 20 於底板 10 上，其中異質基板 20 係由多個晶粒 21 長成，且異質基板 20 之一上表面 23 具有由多個晶粒 21 之接合處所形成之不規則的多個微凹槽 22(如圖 1b 至圖 1d 所示)。接著，提供多個鑽石核種 S 嵌入多個微凹槽 22(如圖 1e 所示)。最後，沉積一鑽石薄膜 30 於異質基板 20 之上表面 23(如圖 1f 所示)。此處，因為鑽石薄膜 30 在非鑽石的基板上沉積，材質相異，故將此基板稱之為“異質”基板。

【0010】 請再參考圖 1a 至圖 1f，根據一實施例，以磊晶成長的方式形成異質基板 20 的機制說明如後。首先會在底板 10 上形成如同島狀物的多個晶粒 21(如圖 1b 所示)，然後多個晶粒 21 開始向上成長跟橫向成長。當磊晶在橫向成長的時候，相異多個晶粒 21 之間會開始逐漸橫向接合，並形成磊晶層(如圖 1c 至 1d 所示)。於一實施例中，係利用金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)，於底板 10 上形成異質基板 20。經過一段成長時間後，異質基板 20 的上表面 23 的多個晶粒 21 之間未完全接合處，會形成多個不規則的微凹槽 22，且多個微凹槽 22 可以均勻的分布在異質基板 20 的上表面 23(如附件 2a 所示)，使鑽石核種 S 得以嵌入微凹槽

22 中(如附件 2b 所示)。好處在於，因為微凹槽 22 均勻的分布在異質基板 20 的上表面 23，使得鑽石核種 S 位置可以同時均勻分布；且微凹槽 22 係由長晶步驟自然形成，並非以破壞式的方式形成，因此不會損傷基板及造成異質基板表面核種位置的分布不均。故可得到成長均勻、平整、品質佳且覆著性佳的鑽石薄膜 30。另外，亦可使用分子束磊晶法、濺鍍法或脈衝雷射沉積法於底板 10 上面形成異質基板 20。

**【0011】** 關於材料的選擇，請再參考圖 1a 至圖 1f，底板 10 與異質基板 20 可由相同的材料所組成。另外，底板 10 亦可直接選自於一矽基板、一碳化矽基板、一氧化鋁基板、一氮化鋁基板或一氮化鎵基板，其中矽基板可以是立方晶系的 {100} 矽基板或 {111} 矽基板，氧化鋁基板則可為六方晶系的一 c 面氧化鋁基板、一 m 面氧化鋁基板、一 a 面氧化鋁基板或一 r 面氧化鋁基板。在化學氣相沉積法中，皆屬於常見的基板材料。相對應地，在底板 10 上所成長的異質基板 20 可為立方晶系結構之磊晶，例如 {100}、{111}、{110} 晶面之磊晶；亦可為六方晶系晶面之磊晶，例如 c 面({0001}面)、m 面({10-10}面)、a 面({11-20}面)、r 面({10-12}面)或其他半極性面晶面之磊晶(例如，{10-11}、{11-22}、{10-13}等晶面)。

**【0012】** 承上，如先前技術所述，鑽石薄膜 30 經常在氮化物的異質基板 20 上成長。因此，異質基板 20 之材料可選自於二元氮化物、三元氮化物及四元氮化物。於一實施例中，其中二元氮化物、三元氮化物及四元氮化物包含了鋁(Al)、鎵(Ga)、銦(In)至少其中之一或其任意混合。舉例而言，二元氮化物包含氮化鋁、氮化銦或氮化鎵，三元氮化物包含氮化鋁鎵、氮化鋁銦或氮化鎵銦，該四元氮化物包括氮化鋁鎵銦。較佳者，異質基板 20 為一氮化鋁基板。又，異質基板 20 除了氮化物基板以外，亦適用於表面存在著可嵌入鑽石核種之微凹槽的其他種類基板，故異質基板可另外選自於一金屬基板、一陶瓷基板、一 IV 族基板、一 III-V 族



基板、一 II-V 族基板及一 IV 族化合物基板。

【0013】 最後在異質基板 20 之上表面 23 所沉積得到的鑽石薄膜 30，就晶體結構而言，可以是單晶、多晶。就性質而言，鑽石薄膜 30 可以是成長在異質基板 20 上的磊晶。若以表面形貌觀之，鑽石薄膜可具有<100>、<110>或<111>的優選方向。

【0014】 另外，根據一實施例，請再參照圖 1a 至圖 1f，提供多個鑽石核種 S 的方式係將異質基板 20 浸入含有多個鑽石核種 S 的一懸浮液中進行超音波震盪，使多個鑽石核種嵌入多個微凹槽 22。此處的超音波震盪，用以均勻分散鑽石核種 S，並非用以產生刮痕，因此不需要太長時間。嵌入核種的過程中，可能會在異質基板 20 的上表面 23 產生鑽石核種 S 的團聚物。於一實施例中，多個鑽石核種 S 之尺寸小於微凹槽之尺寸，此時微凹槽 22 就可以自動篩選掉過大的團聚物，避免其進入微凹槽 22，如此則有效的維持了鑽石核種 S 的尺寸，成長的鑽石晶粒尺寸也會更均勻。於一實施例中，微凹槽 22 之尺寸為微米級、次微米級或奈米級，較佳者，微凹槽 22 之尺寸小於 100 奈米。另外，於一實施例中，多個鑽石核種 S 之尺寸為微米級、次微米級或奈米級。微凹槽 22 之尺寸及鑽石核種 S 的尺寸皆可根據使用者需求所製造或購買選用。

【0015】 較佳者，在提供多個鑽石核種 S 並將多個鑽石核種 S 嵌入多個微凹槽 22 後，更包含以一清洗液清洗異質基板 20 的步驟，用以去除多個鑽石核種 S 於異質基板 20 之上表面 23 形成的多個團聚物。清洗液可由水、乙醇、甲醇、丙酮至少其中之一組成。

【0016】 關於沉積鑽石薄膜 30 於異質基板 20 之上表面 23 的方式，係利用微波電漿化學氣相沉積法、熱燈絲化學氣相沉積法、電漿輔助化學氣相沉積法、低壓化學氣相沉積法或直流電漿化學氣相沉積法。而沉積鑽石薄膜 30 於異質基板 20 上的時候，更包含通入一製程氣體，其中製程氣體包含氫氣、氬氣、一氧化碳、二氧化碳、烷類、烯類、炔類至少其中之一。

【0017】 以下茲列出較佳實施例，僅用於解釋而非限制本發明：

【0018】 實施例一：

以金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)在一矽基板上成長氮化鋁薄膜，使氮化鋁薄膜表面均勻分佈著寬度約 30-40 nm 的微凹槽，如附件 2a 所示。之後將氮化鋁試片置入奈米鑽石懸浮液裡，進行超音波振盪。接著再將氮化鋁試片放入乙醇中進行超音波振盪清洗，以清除殘留於表面的奈米鑽石團聚物。此時氮化鋁試片的表面僅剩下嵌入微凹槽中的奈米鑽石晶種，如附件 2b 箭頭所標示處。

【0019】 將前述的氮化鋁試片，以微波電漿化學氣相沉積法(MPCVD)進行連續 4 小時的成長，並調整適當參數，則可得到膜厚為 6  $\mu\text{m}$  且未與基板發生剝離的鑽石薄膜，其表面比直接在矽基板上以相同處理條件成長的鑽石薄膜要來得相對平整均勻且覆蓋性佳(如附件 3a、3b 所示)，並且成核與成長速率亦較為快速。經由 X 光繞射儀(如附件 4a 所示)及拉曼光譜(如附件 4b 所示，鑽石峰值約為  $1332\text{cm}^{-1}$  至  $1333\text{cm}^{-1}$ )的分析結果顯示其具有高度(100)的優選特性與高純度的鑽石結構。相較於傳統刮痕及種晶法所成長的花椰菜狀的鑽石薄膜(請再參照附件 1b)，此法的確能有效的在氮化鋁上成長出具有良好覆蓋性與均勻平整的鑽石薄膜(如附件 3a、3b 所示)。

【0020】 綜合上述，本發明提供一種鑽石薄膜成長方法。利用異質基板本身在磊晶成長的時候，因為內部晶粒側向接合不完全所形成的微凹槽，使鑽石核種能均勻分布其中，同時避免一般刮痕或種晶法所造成的基板表面損傷，進一步成長均勻平整且覆蓋性佳的鑽石薄膜。經由實驗結果驗證，利用本法所成長的鑽石薄膜，的確具有良好的品質。

【0021】 其目的在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本發明之內容並據以實施，當不能以之限定本發明之專利範圍，即大凡依

· 本發明所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本發明  
· 之專利範圍內。

## 【符號說明】

### 【0022】

- 10 底板
- 20 異質基板
- 21 晶粒
- 22 微凹槽
- 23 上表面
- 30 鑽石薄膜
- S 鑽石核種

## 申請專利範圍

1. 一種鑽石薄膜成長方法，係包含下列步驟：
  - 提供一底板；
  - 藉由一磊晶步驟形成一異質基板於該底板上，其中該異質基板係由多個晶粒長成，且該異質基板之一上表面具有由該多個晶粒之接合處所形成之不規則的多個微凹槽；
  - 提供多個鑽石核種嵌入該多個微凹槽；以及
  - 沉積一鑽石薄膜於該異質基板之該上表面。
2. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中係將該異質基板浸入含有該多個鑽石核種的一懸浮液中進行超音波震盪，使該多個鑽石核種嵌入該多個微凹槽。
3. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，在提供多個鑽石核種嵌入該多個微凹槽後，更包含以一清洗液清洗該異質基板，用以去除該多個鑽石核種於該異質基板之該上表面形成的多個團聚物。
4. 如請求項 3 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該清洗液由水、乙醇、甲醇、丙酮至少其中之一組成。
5. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該底板與該異質基板由相同的材料所組成。
6. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該底板選自於一矽基板、一碳化矽基板、一氧化鋁基板、一氮化鋁基板及一氮化鎵基板。
7. 如請求項 6 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該矽基板為一{100}矽基板、一{110}矽基板或一{111}矽基板。
8. 如請求項 6 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該氧化鋁基板為一 c 面氧化鋁基板、一 m 面氧化鋁基板、一 a 面氧化鋁基板或一 r 面氧化鋁基板。

9. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該異質基板之材料選自於二元氮化物、三元氮化物及四元氮化物。
10. 如請求項 8 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該二元氮化物、該三元氮化物及該四元氮化物包含了鋁(Al)、鎵(Ga)、銦(In)至少其中之一或其任意混合。
11. 如請求項 8 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該二元氮化物包含氮化鋁、氮化銦或氮化鎵，該三元氮化物包含氮化鋁鎵、氮化鋁銦、氮化鎵銦，該四元氮化物包括氮化鋁鎵銦。
12. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該異質基板為一氮化鋁基板。
13. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該異質基板選自於一金屬基板、一陶瓷基板、一 IV 族基板、一 III-V 族基板、一 II-V 族基板及一 IV 族化合物基板。
14. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該異質基板為 c 面、m 面、a 面或是半極性面晶面之磊晶。
15. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該異質基板為 {100}、{111}、或 {110} 晶面之磊晶。
16. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該鑽石薄膜為單晶或多晶。
17. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該鑽石薄膜具有  $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$  或  $\langle 111 \rangle$  的優選方向。
18. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該多個鑽石核種之尺寸小於該多個微凹槽之尺寸。
19. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該多個微凹槽之尺寸為微米級、次微米級或奈米級。
20. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中該多個微凹槽

- 之尺寸小於 100 奈米。
- 21. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中係利用金屬有機化學氣相沉積法、分子束磊晶法、濺鍍法或脈衝雷射沉積法，於該底板上形成該異質基板。
- 22. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中沉積該鑽石薄膜於該異質基板之該上表面的方式係利用微波電漿化學氣相沉積法、熱燈絲化學氣相沉積法、電漿輔助化學氣相沉積法、低壓化學氣相沉積法或直流電漿化學氣相沉積法。
- 23. 如請求項 1 所述之鑽石薄膜成長方法，其中沉積該鑽石薄膜於該異質基板之上表面的時候，更包含通入一製程氣體，其中該製程氣體包含氫氣、氬氣、一氧化碳、二氧化碳、烷類、烯類、炔類至少其中之一。



圖 1a

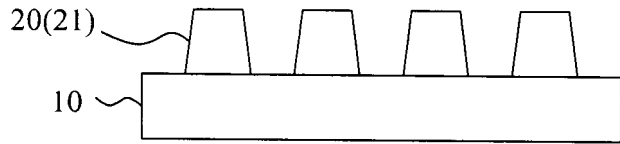


圖 1b

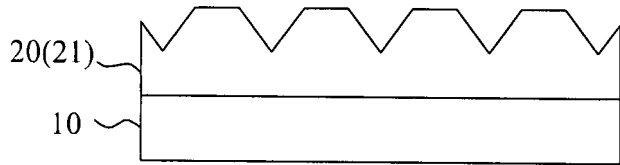


圖 1c

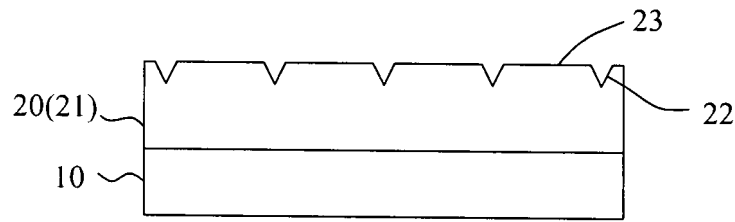


圖 1d

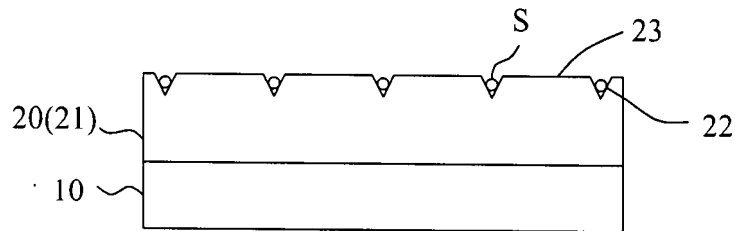


圖 1e

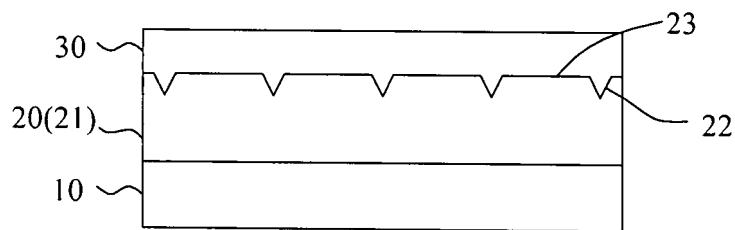
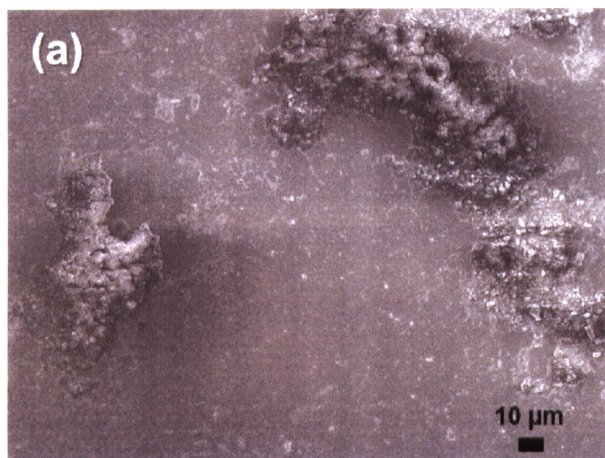
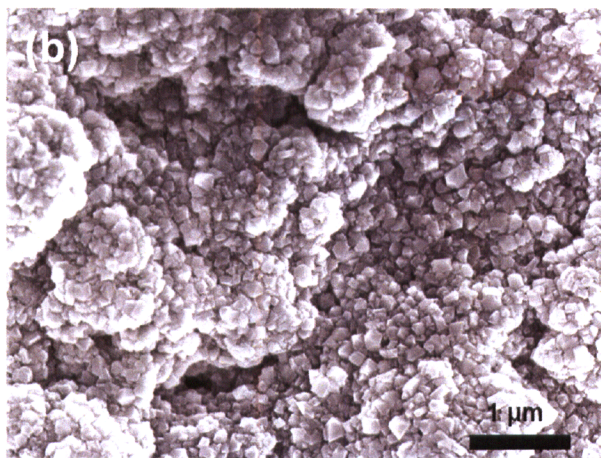


圖 1f

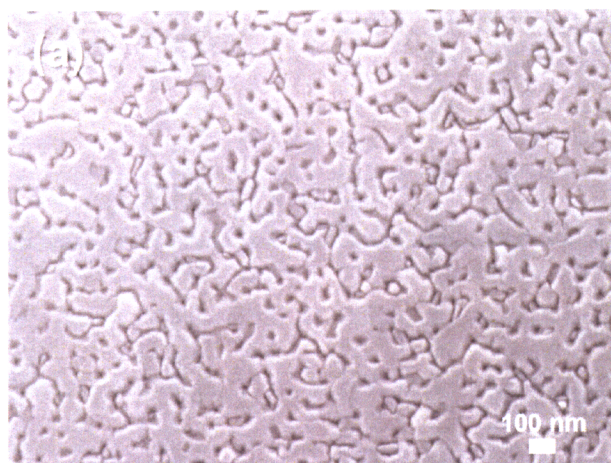
附件



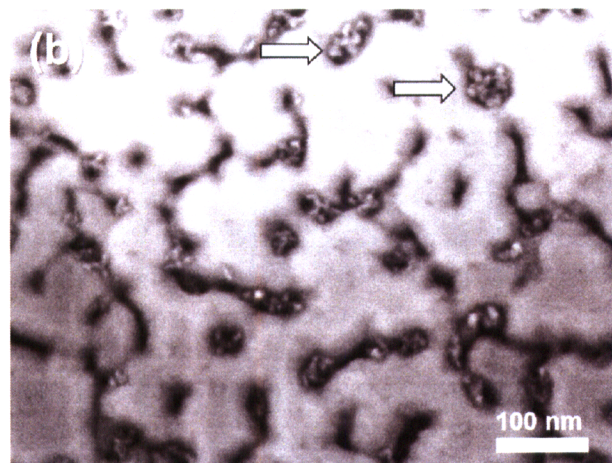
附件 1a



附件 1b



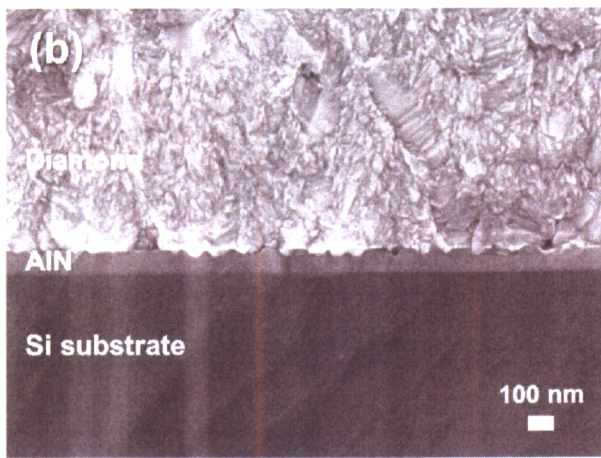
附件 2a



附件 2b

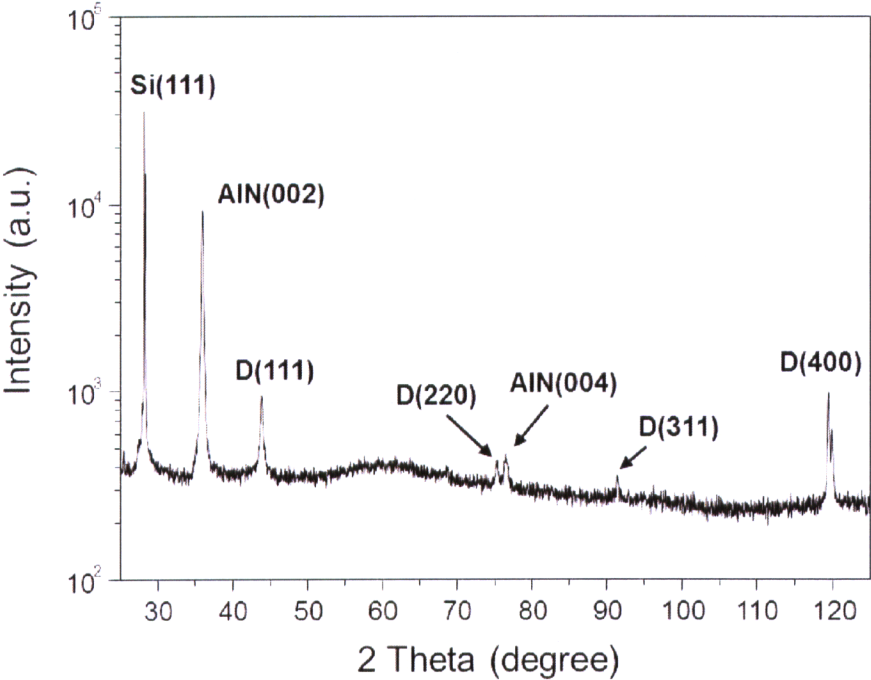


附件 3a

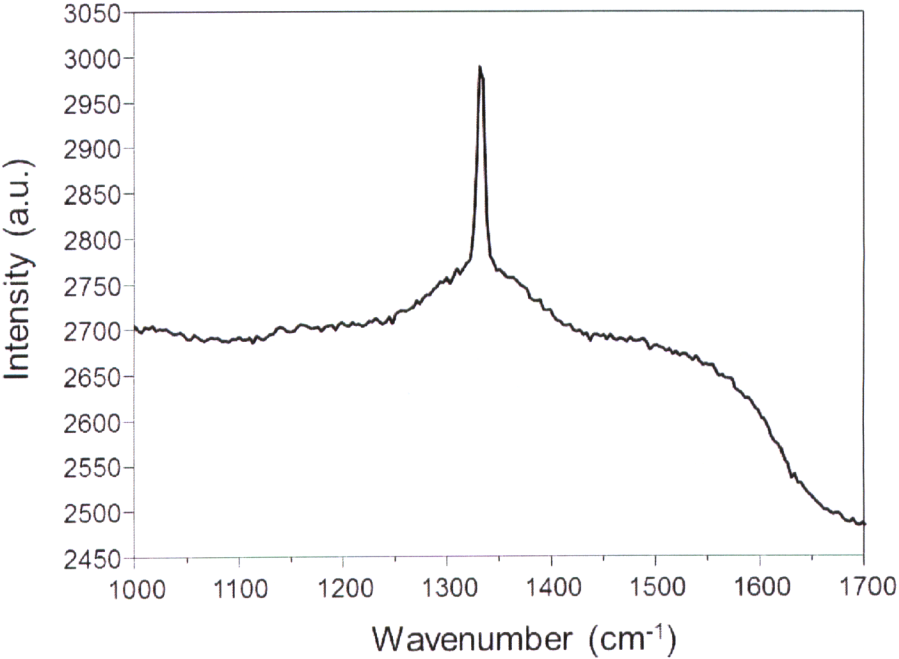


附件 3b





附件 4a



附件 4b