



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I481752 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 21 日

(21) 申請案號：101143227

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 20 日

(51) Int. Cl. : C30B25/02 (2006.01)

C30B25/18 (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)；吳秉勳 WU, PING HSUN (TW)；丘坤安 CHIU, KUN AN (TW)

(74) 代理人：蔡朝安

(56) 參考文獻：

吳秉勳，「奈米金粒鑲埋於鑽石 (111) 面之不同質磊晶成長」，國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文，民國 100 年 6 月。

審查人員：鍾文正

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：4 共 15 頁

(54) 名稱

鑽石磊晶成長方法

GROWTH METHOD OF EPITAXIAL DIAMOND

(57) 摘要

一種鑽石磊晶成長方法，包含：提供一鑽石基板；沉積至少一金屬層於鑽石基板上，其中金屬層之金屬成分係滿足與鑽石晶格差異性小於 15% 以及溶碳率小於 2wt% 兩種特性至少其中之一之金屬；通入一反應氣氛；以及沉積一鑽石磊晶層於鑽石基板與金屬層上。藉由先形成一金屬層結構，以紓解成長磊晶鑽石薄膜所產生的薄膜應力，避免薄膜產生裂痕。如此則可獲得具有足夠膜厚且品質良好之磊晶層。

A growth method of epitaxial diamond is provided here. It comprises several steps. First, providing a diamond substrate and then depositing at least one metal layer on the diamond substrate. Metal element of the metal layer satisfy at least one of the conditions: lattice mismatch between the metal element and diamond is less than 15% and dissolution rate of carbon is less than 2 wt%. After that, injecting a reaction atmosphere and finally depositing an epitaxial diamond layer on the diamond substrate and the metal layer. By growing metal layer, it relieves stress generated in the thin film of the epitaxial diamond to prevent cracks. As a result, diamond epitaxial layers with enough thickness and good quality can be obtained.

# 發明專利說明書

## 公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101143227

※ 申請日：101.11.20

※IPC 分類：C30B 25/02 (2006.01)

C30B 25/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鑽石磊晶成長方法/GROWTH METHOD OF EPITAXIAL DIAMOND

二、中文發明摘要：

一種鑽石磊晶成長方法，包含：提供一鑽石基板；沉積至少一金屬層於鑽石基板上，其中金屬層之金屬成分係滿足與鑽石晶格差異性小於 15% 以及溶碳率小於 2 wt% 兩種特性至少其中之一之金屬；通入一反應氣氛；以及沉積一鑽石磊晶層於鑽石基板與金屬層上。藉由先形成一金屬層結構，以紓解成長磊晶鑽石薄膜所產生的薄膜應力，避免薄膜產生裂痕。如此則可獲得具有足夠膜厚且品質良好之磊晶層。

三、英文發明摘要：

A growth method of epitaxial diamond is provided here. It comprises several steps. First, providing a diamond substrate and then depositing at least one metal layer on the diamond substrate. Metal element of the metal layer satisfy at least one of the conditions: lattice mismatch between the metal element and diamond is less than 15% and dissolution rate of carbon is less than 2 wt%. After that, injecting a reaction atmosphere and finally depositing an epitaxial diamond layer on the diamond substrate and the metal layer. By growing metal layer, it relieves stress generated in the thin film of the epitaxial diamond to prevent cracks. As a result, diamond epitaxial layers with enough thickness and good quality can be obtained.

#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	鑽石基板
110	金屬層
120	鑽石磊晶層

#### 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關一種鑽石磊晶成長方法，特別是一種將金屬沉積在鑽石基板上後成長磊晶鑽石膜的成長方法。

### 【先前技術】

鑽石的結構與特性使其本身有許多優越的性質，在機械性質方面，鑽石擁有最高的硬度(Vickers hardness,  $H_v = 50-104$  GPa)、低磨擦係數(在空氣中約為 0.035-0.15)、極佳的耐磨耗性、高強度( $1.2 \times 10^{12}$   $\text{Nm}^{-2}$ )與剛性；在熱性質方面，鑽石的熱傳導係數( $20 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )為眾材料之冠；在光電性質方面，鑽石擁有高能隙( $E_g=5.45$  eV)、高介電常數( $106 \text{ V/cm}$ )、優於矽的電子遷移率與電洞遷移率(在室溫下其電子遷移率  $m_e = 4500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，電洞遷移率  $m_p = 3800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )、極高的折射係數與透光性；在其他性質方面，鑽石具有極佳的化學穩定特性、抗輻射損傷能力與生物相容性。擁有上述優異物理與化學性質的鑽石在機械、光電與熱傳導等領域的應用中具有極大的潛力，而單晶鑽石同質磊晶成長在近十年不斷地被研究與發展，高成長速率與增大尺寸也一直是眾多研究共同追求的目標。

最常用以成長鑽石膜的方法為化學氣相沉積法，其特點為製程溫度及壓力較低、純度較高以及高成長速率，並可製備大面積與表面更為平整的單晶鑽石。一般會通入氫氣與甲烷等氣體來製備鑽石膜，常見的有熱燈絲化學氣相沉積法(HFCVD；Hot filament chemical vapor deposition)與微波電漿化學氣相沉積法(MPCVD；Microwave plasma chemical vapor deposition)。熱燈絲化學氣相沉積法是將放置在石英管內的基材上方之燈絲加熱至  $2000-2200^\circ\text{C}$  附近，藉由高溫加熱以分解含碳的氣體形成碳自由基以進行沉積，氫氣為預防石墨形成的保護氣體；微波電漿化學氣相沉積法則是導入微波進入腔體解離內部的低壓氣體

以產生電漿，電漿為被解離出來的自由電子與帶電離子再加上中性粒子所組成的氣體，可加熱基材，降低反應活化能，使熱力學觀點上難以發生的反應得以進行，因此能在較低溫度下分解含碳的氣體形成碳自由基以進行沉積，離子化的氫氣對於石墨的蝕刻速率比鑽石大，更能提升鑽石品質。

然而，目前成長高品質的磊晶鑽石膜還有許多問題需要解決，而最為迫切需要克服的是鑽石膜的內部應力與缺陷的產生導致鑽石膜產生裂痕。由於在鑽石基材上進行磊晶鑽石膜的成長，基材本身的缺陷、磊晶製程中在薄膜內出現的缺陷與成長過程中累積在鑽石膜中的氫原子、氮原子、碳原子與石墨等雜質皆會造成內部應力的產生，當此應力增加到一定程度後會進行釋放並導致鑽石膜彎曲變形而產生裂痕，該現象時常出現在(111)面鑽石的磊晶成長研究中，使得(111)面鑽石難以應用在電子元件上。另一個會導致薄膜應力產生的因子是薄膜厚度，在薄膜厚度尚未到達臨界厚度時，薄膜所產生的變形量對整體而言其屬於微小變形範圍，可以忽略薄膜彎曲變形的效應，而當薄膜厚度達一定厚度時，此時薄膜所產生的應力足以對整體產生較大的變形量而導致裂痕產生。

綜上所述，如何得到一適當膜厚的鑽石磊晶薄膜，並且避免因為內部缺陷與應力而導致的薄膜裂痕，是目前極需努力的目標。

### 【發明內容】

本發明提供一種鑽石磊晶成長方法，其先將金屬層沉積在鑽石基板上後，再利用化學氣相沉積法成長磊晶鑽石薄膜。藉由形成一金屬層結構，以紓解成長磊晶鑽石薄膜所產生的薄膜應力，避免薄膜產生裂痕。如此則可獲得具有足夠膜厚且品質良好之鑽石磊晶層。

本發明一實施例之鑽石磊晶成長方法，包含以下步驟：提供一鑽石基板；沉積至少一金屬層於鑽石基板上，其中金屬層之金屬成分係

選自由銅、鉑、銥、鎳、鈷及鈮組成的群組，其中金屬成分係滿足與鑽石晶格差異性小於 14%；；通入一反應氣氛。以及，沉積一鑽石磊晶層於鑽石基板上，鑽石磊晶層填滿金屬層的空隙，再以側向成長的方法形成一連續膜。

本發明另一實施例之鑽石磊晶成長方法，包含以下步驟：提供一鑽石基板；沉積至少一金屬層於鑽石基板上，其中金屬層之金屬成分係選自由銅、鉑、銥、鎳、鈷及鈮組成的群組，其中金屬成分係滿足與鑽石晶格差異性小於 14%；；進行一高溫退火製程使金屬層裂解成一非連續膜；通入一反應氣氛。以及，沉積一鑽石磊晶層上，該鑽石磊晶層填滿該金屬層的空隙，再以側向成長的方法形成一連續膜。

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。

### 【實施方式】

請參照圖 1a 至圖 1e，圖 1a 至圖 1e 所示為本發明一實施例之鑽石磊晶成長方法之步驟流程圖。首先，如圖 1a 所示提供一鑽石基板 100，其中鑽石基板 100 可以是單晶鑽石、多晶鑽石、同質磊晶鑽石膜或異質磊晶鑽石膜。接著，如圖 1b 所示，沉積至少一金屬層 110 於鑽石基板 100 上，其中金屬層 110 之金屬成分係滿足與鑽石晶格差異性小於 15% 以及溶碳率小於 2 wt% 兩種特性至少其中之一之金屬，其中晶格差異性為長度比而溶碳率為重量百分比(wt%)。再來，如圖 1c、圖 1d、圖 1e 所示，沉積完金屬層 110 後，再通入一反應氣氛，並逐漸沉積一鑽石磊晶層 120 於鑽石基板 100 與金屬層 110 上，其中沉積鑽石磊晶層 120 之方法為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以及直流電漿化學氣相法其中之一；反應氣氛則是做為沉積鑽石反應的製程氣體，種類選自於氫氣、氫氣、一氧化碳、二氧化碳、烷類、烯類與炔類至少其中一種。例如，可同時通入氫氣以及甲烷。

承上，關於金屬層 110 之金屬成分的選擇有兩個考量。其一是晶格的差異性(lattice mismatch)，此說明了基板與磊晶層之間晶格常數的相差程度。因為部分鑽石磊晶層 120 會在金屬層 110 上成長，因此不希望兩者之間的晶格常數差異太大，若差異太大，會產生差排等缺陷結構以釋放應力，累積太多缺陷則可能影響到鑽石磊晶層 120 的品質，故選擇金屬層 110 之金屬成分與鑽石晶格差異性小於 15%之金屬，較佳者，可小於 14%。另外，金屬層 110 的溶碳率也會影響到磊晶性質。若碳原子太容易溶入金屬形成固溶體且溶碳量過高，則不利於碳與碳之間的結合，進而影響鑽石的成長；並且固溶體中的碳顆粒，也容易對鑽石磊晶晶格施以應力，進而產生缺陷。因此，金屬層 110 之金屬成分係為溶碳率小於 2 wt%之金屬，較佳者，溶碳率小於 1.2 wt%。根據上述考量，金屬層 110 之金屬成分選自於金、銀、銅、鉑、鈹、鎳、鈷、鈳至少其中一種，並且金屬層 110 可為一層或多層結構，且可為單一金屬或合金。

接著請再參考圖 1a 至圖 1e，此處根據本發明之一實施例說明鑽石磊晶的成長機制。於圖 1a 中，選用鑽石基板 100 的目的在於，希望成長同質磊晶，藉此消除或降低鑽石磊晶層 120 與鑽石基板 100 之間的晶格差異性以避免晶格缺陷。圖 1b 中，則是沉積一金屬層 110 於鑽石基板 100 上，其中金屬層 110 為非連續膜形式，例如平板狀、球狀與島狀團聚物至少其中一種，其中沉積金屬層 110 之方法為蒸鍍法、濺鍍法、分子束磊晶成長法、大氣壓化學氣相沉積法、低壓化學氣相沉積法、電漿輔助化學氣相沉積法、旋轉塗覆法以及化學合成法其中之一種。於一實施例中，金屬層 110 之厚度小於 1 微米。於圖 1c 中，鑽石磊晶層 120 開始在鑽石基板 100 上面成長，於本實施例中，會先形成島狀物，惟不限於此。於圖 1d 中，鑽石磊晶層 120 填滿金屬層 110 的空隙後，開始側向成長以逐漸接合。最後於圖 1e 中，鑽石磊晶層 120 完成側向磊晶成長並互相接合，並形成一連續膜形式的鑽石磊晶層 120，其中鑽石磊晶層 120 可為(100)或(111)面向之磊晶。於一實施例

中，鑽石磊晶層 120 與金屬層 110 之間，更包含一碳化物層作為緩衝媒介(圖中未示)，降低晶格差異性，使金屬層 110 更容易沉積於鑽石磊晶層 120 上。

請參考圖 2a 至圖 2f，圖 2a 至圖 2f 為本發明另一實施例之鑽石磊晶成長方法之步驟流程圖。主要步驟與原理皆詳述於前，於此不再贅言。惟其差異者在於，本實施例於圖 2b 先於鑽石基板 100 沉積一層具有連續膜形式(完全連續或部分連續皆可)的金屬層 110，再於圖 2c 進行一高溫退火製程使金屬層 110 裂解成非連續膜形式，製程溫度需要夠高以讓金屬層熔融裂解，例如，金屬層 110 的熔點以上的溫度或接近金屬層 110 與碳的共晶溫度。高溫退火製程包含電漿退火製程、在保護性氣氛下退火製程或真空退火製程等方法，其中電漿退火製程的氣氛選自於氫氣、氬氣、一氧化碳、二氧化碳、烷類、烯類與炔類至少其中一種；保護性氣氛下退火製程的氣氛則選自於惰性氣體、氫氣與氮氣至少其中一種。

另外，根據推測，沉積金屬層 110 對磊晶成長具有好處的原因在於，當鑽石磊晶層 120 側向接合時，會產生張應力，當應力累積到一定程度，會產生缺陷，甚至導致破裂；相反地，金屬層 110 因為具有較小的晶格常數，與鑽石晶格結合時，具有向內收縮之壓應力，因此可紓解鑽石磊晶層 120 的張應力，進而避免其產生裂痕。

以下所列出較佳實施例，僅用於解釋本發明，並非用以限制本發明。

#### 實施例 1：

使用電子束蒸鍍法於 HPHT(高溫高壓法)製程所得到的單晶鑽石(111)基板上沉積厚度約 20 nm 之鎳層，其中鎳與鑽石晶格的差異性為 1.4%，溶碳率約為 0.9 wt%(>1000°C)，在相圖中也不會產生 C-Ni 反應物。隨後將此基板置入微波電漿化學氣相沉積系統，先進行電漿之高溫退火製程，製程參數為：微波功率 800 W、壓力 80 torr、僅通入氫氣、



時間為 10 分鐘、溫度約為 850-1100°C，之後再進行(111)磊晶鑽石薄膜之成長。鑽石成長的製程參數為：微波功率 800 W、壓力 80 torr、氫氣與甲烷比例為 99.5%:0.5%，待經過成長製程後可得到沒有裂痕產生且膜厚約 5  $\mu\text{m}$  之 (111)磊晶鑽石膜，如圖 3a 及 3b 所示。

#### 實施例 2：

使用電子束蒸鍍法於 HPHT 單晶鑽石(100)基板上沉積厚度約 20 nm 之鎳層，其中鎳與鑽石晶格的差異性為 1.4%，溶碳率約為 0.9 wt%(>1000°C)，在相圖中也不會產生 C-Ni 反應物。隨後將此基板置入微波電漿化學氣相沉積系統，先進行電漿之高溫退火製程，製程參數為：微波功率 800 W、壓力 80 torr、僅通入氫氣、時間為 10 分鐘、溫度約為 850-1100°C，之後再進行(111)磊晶鑽石膜之成長。鑽石成長的製程參數為：微波功率 800 W、壓力 80 torr、氫氣與甲烷比例為 99.5%:0.5%，如此可得到厚度約為 5  $\mu\text{m}$  的(100)磊晶鑽石膜，如圖 4 所示。

綜合上述，本發明提供一種鑽石磊晶成長方法，其先將金屬層沉積在鑽石基板上後，再利用化學氣相沉積法成長磊晶鑽石薄膜。藉由形成一金屬層結構，以紓解成長磊晶鑽石薄膜所產生的薄膜應力，避免薄膜產生裂痕。如此則可獲得具有足夠膜厚且品質良好之鑽石磊晶層，如實施例 1 與實施例 2 的實驗結果所示。

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。

**【圖式簡單說明】**

圖 1a、圖 1b、圖 1c、圖 1d、圖 1e 為本發明一實施例之鑽石磊晶成長方法之步驟流程圖。

圖 2a、圖 2b、圖 2c、圖 2d、圖 2e、圖 2f 為本發明另一實施例之鑽石磊晶成長方法之步驟流程圖。

圖 3a 為本發明實施例 1 之(111)鑽石磊晶層之表面光學顯微鏡影像。

圖 3b 為本發明實施例 1 之(111)鑽石磊晶層之橫截面穿透式電子顯微鏡影像。

圖 4 為本發明實施例 2 之(100)鑽石磊晶層之表面掃描式電子顯微鏡影像。

**【主要元件符號說明】**

- 100 鑽石基板
- 110 金屬層
- 120 鑽石磊晶層

## 七、申請專利範圍：

1. 一種鑽石磊晶成長方法，包含：
  - 提供一鑽石基板；
  - 沉積至少一金屬層於該鑽石基板上，其中該金屬層之金屬成分係選自由銅、鉑、銥、鎳、鈷及鈹組成的群組，其中該金屬成分係滿足與鑽石晶格差異性小於 14%；
  - 通入一反應氣氛；以及
  - 沉積一鑽石磊晶層於該鑽石基板上，該鑽石磊晶層填滿該金屬層，再以側向成長的方式形成一連續膜。
2. 如請求項 1 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該鑽石基板為單晶鑽石、多晶鑽石、同質磊晶鑽石膜或異質磊晶鑽石膜。
3. 如請求項 1 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該金屬層為一非連續膜。
4. 如請求項 1 所述之鑽石磊晶成長方法，其中沉積該金屬層之步驟為蒸鍍法、濺鍍法、分子束磊晶成長法、大氣壓化學氣相沉積法、低壓化學氣相沉積法、電漿輔助化學氣相沉積法、旋轉塗覆法以及化學合成法其中之一。
5. 如請求項 1 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該金屬層之該金屬成分為鎳。
6. 如請求項 1 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該金屬層之厚度小於 1 微米。
7. 如請求項 1 所述之鑽石磊晶成長方法，其中沉積該鑽石磊晶層之方法為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以及直流電漿化學氣相法其中之一。
8. 如請求項 1 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該反應氣氛的反應氣體種類選自於氫氣、氮氣、一氧化碳、二氧化碳、烷類、烯類與炔類至少其中一種。
9. 如請求項 1 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該鑽石磊晶層先形成島狀，

再以側向成長的方式形成該連續膜。

10. 如請求項 1 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該鑽石磊晶層與該金屬層層之間更包含一碳化物層。
11. 如請求項 1 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該鑽石磊晶層為(100)或(111)面向之磊晶。
12. 一種鑽石磊晶成長方法，包含：
  - 提供一鑽石基板；
  - 沉積至少一金屬層於該鑽石基板上，其中該金屬層之金屬成分係選自由銅、鉑、鈹、鎳、鈷及鈾組成的群組，其中該金屬成分係滿足與鑽石晶格差異性小於 14%；
  - 進行一高溫退火製程使該金屬層裂解成一非連續膜；
  - 通入一反應氣氛；以及
  - 沉積一鑽石磊晶層於該鑽石基板上，該鑽石磊晶層填滿該金屬層的空隙，再以側向成長的方式形成一連續膜。
13. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該鑽石基板為單晶鑽石、多晶鑽石、同質磊晶鑽石膜或異質磊晶鑽石膜。
14. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中沉積該金屬層之步驟為蒸鍍法、濺鍍法、分子束磊晶成長法、大氣壓化學氣相沉積法、低壓化學氣相沉積法、電漿輔助化學氣相沉積法、旋轉塗覆法以及化學合成法其中之一。
15. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該金屬層之金屬為鎳。
16. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該金屬層之厚度小於 1 微米。
17. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中沉積該鑽石磊晶層之方法為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以及直流電漿化學氣氛法其中之一。

18. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該反應氣氛的反應氣體種類選自於氫氣、氬氣、一氧化碳、二氧化碳、烷類、烯類與炔類至少其中一種。
19. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該高溫退火製程包含一電漿退火製程、一保護性氣氛下退火製程或一真空退火製程。
20. 如請求項 19 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該電漿退火製程的氣氛選自於氫氣、氬氣、一氧化碳、二氧化碳、烷類、烯類與炔類至少其中一種。
21. 如請求項 19 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該保護性氣氛下退火製程的保護氣氛選自於惰性氣體、氫氣與氮氣至少其中一種。
22. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該高溫退火製程的製程溫度為該金屬層的熔點以上或接近該金屬層與碳的共晶溫度。
23. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該非連續膜形式包含平板狀、球狀與島狀團聚物至少其中一種。
24. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該鑽石磊晶層先形成島狀，再以側向成長的方式形成該連續膜。
25. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該鑽石磊晶層與該金屬層之間更包含一碳化物層。
26. 如請求項 12 所述之鑽石磊晶成長方法，其中該鑽石磊晶層為(100)或(111)面向之磊晶。

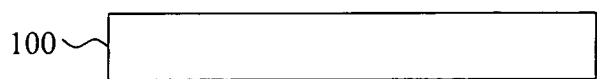


圖 1a

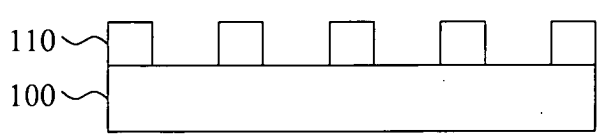


圖 1b

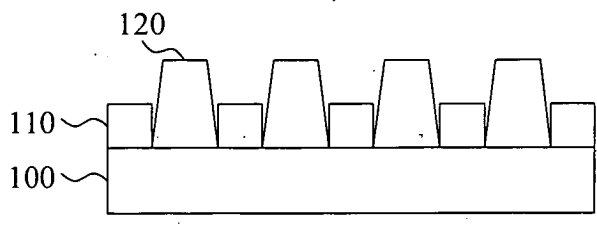


圖 1c

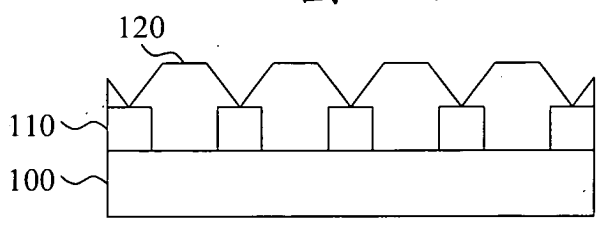


圖 1d

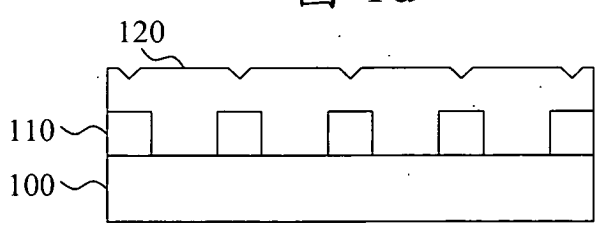


圖 1e

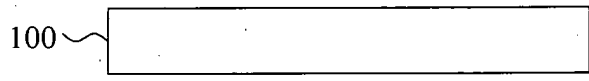


圖 2a

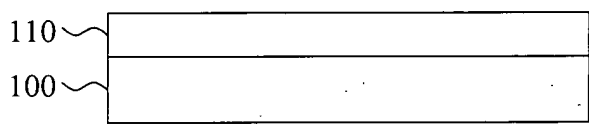


圖 2b

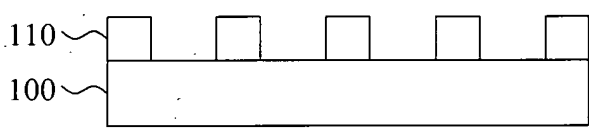


圖 2c

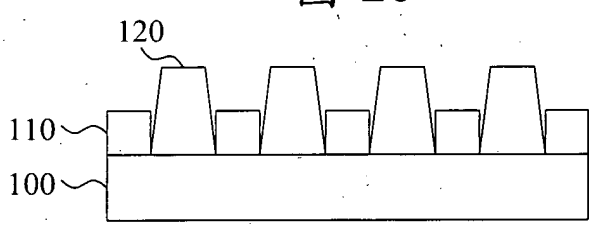


圖 2d

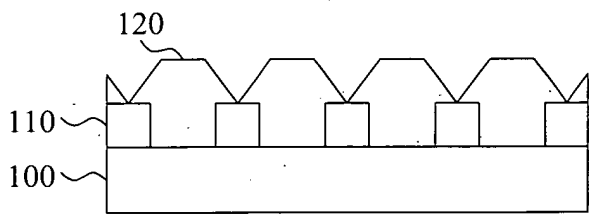


圖 2e

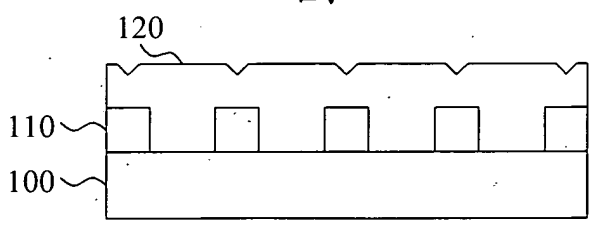


圖 2f

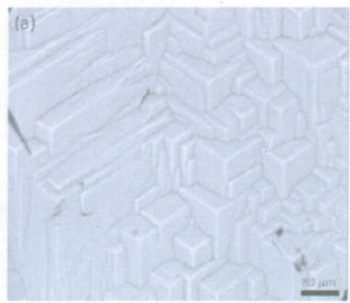


圖 3a

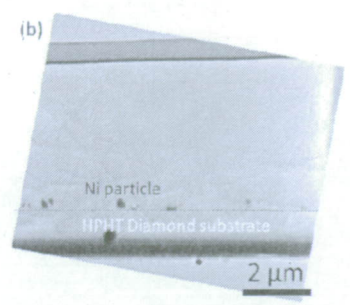


圖 3b



圖 4