

# 國立交通大學

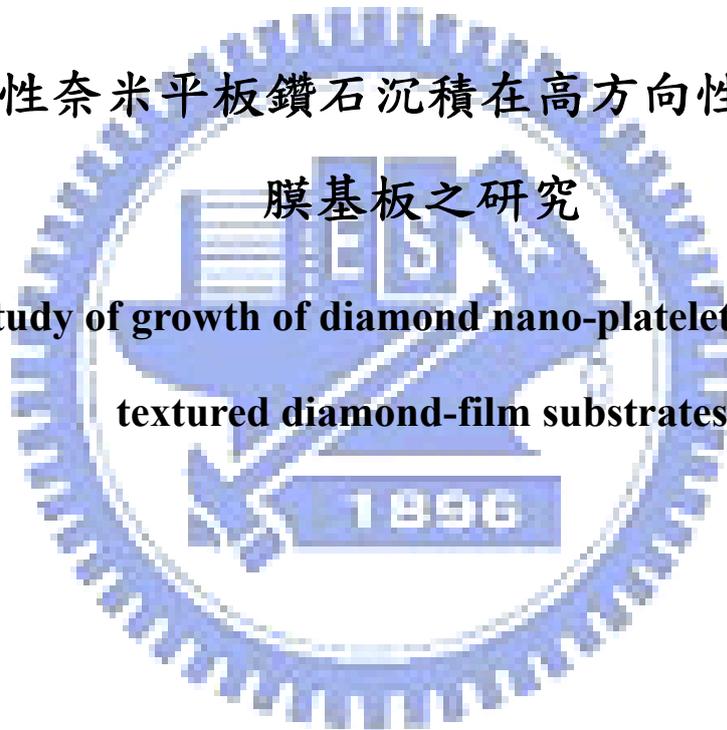
半導體材料與製程產業研發碩士專班

碩士論文

規則性奈米平板鑽石沉積在高方向性(111)鑽石薄

膜基板之研究

The study of growth of diamond nano-platelet arrays on (111)  
textured diamond-film substrates



研究生：王勝民

指導教授：張立博士

中華民國九十八年二月

規則性奈米平板鑽石沉積在高方向性(111)鑽石薄膜  
基板之研究

**The study of growth of diamond nano-platelet arrays on (111) textured  
diamond-film substrates**

研究生：王勝民

**Student : Sheng-Ming Wang**

指導教授：張立

**Advisor : Dr. Li Chang**



Submitted to Industrial Technology Research and Development Master Program  
on Semiconductor Materials and Processing  
College of Engineering  
National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
in  
Semiconductor Materials and Processing

February 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

# 規則性奈米平板鑽石沉積在高方向性(111)鑽石薄膜基板之研究

研究生：王勝民

指導教授：張立博士

國立交通大學半導體材料與製程產業研發碩士專班

## 摘要

本論文探討微波電漿化學氣相沉積對奈米平板鑽石形成的影響；分為兩個部份，首先探討氮氣對奈米平板鑽石的成長，其次是奈米平板鑽石的規則性。

在氮氣對奈米平板鑽石的影響這部份，將以平板鑽石的一次成長和二次成長分別作分析。在一次成長中，所使用的是一般載台，分別通入不同流量的氮氣當作對照並進行平板鑽石的大小尺寸比較。而二次成長則是在一次成長過後的平板鑽石上，再進行第二次的成長，研究在高密度電漿條件，氮氣對平板鑽石形成的效應。實驗結果顯示，高濃度的氮氣不利於平板鑽石的成長，但是少量的氮可以使平板鑽石之邊緣成為平整的形狀。

第二部份是利用微波化學氣相沉積法先行成長<111>晶向之鑽石薄膜，做為沉積奈米平板鑽石之基板；因<111>鑽石膜中之雙晶可以做為平板鑽石成長之位置，當以此鑽石膜作基板，可以進行奈米平板狀鑽石陣列的成長。因此，論文中探討具有規則性的板狀鑽石陣列成長之條件及其特徵。<111>晶向之鑽石薄膜是在以刮痕法做前處理過之Si(111)晶片上沉積。(111)面向的鑽石薄膜之晶粒尺寸約為 2-3  $\mu\text{m}$  之間。在奈米平板狀鑽石的成長實驗中，探討甲烷濃度與沉積時間對形成較具規則性的平板狀鑽石陣列的影響。掃描式電子顯微鏡觀察發現，具有規則的平板鑽石陣列，大多數排列方式皆平行於(111)面鑽石晶粒基板的三個邊，隨著時間的增長，規則性將隨之變差。此外，在兩個相鄰的(111)面鑽石晶粒之間，其夾角處為(100)面向的凹槽，此凹槽面上的鑽石並不會成長平板狀鑽石，反而形成一平坦面。另外，在已經成長出平板鑽石的(111)面基板之晶粒邊緣區域，未發現平板鑽石，而有類似梯狀流(step-flow)方式之(111)面成長形式，表面相對平整。

# **The study of growth of diamond nano-platelet arrays on (111) textured diamond-film substrates**

**Student : Sheng-Ming Wang**

**Advisor : Dr. Li Chang**

Industrial Technology Research and Development Master Program on Semiconductor  
Materials and Processing

National Chiao Tung University

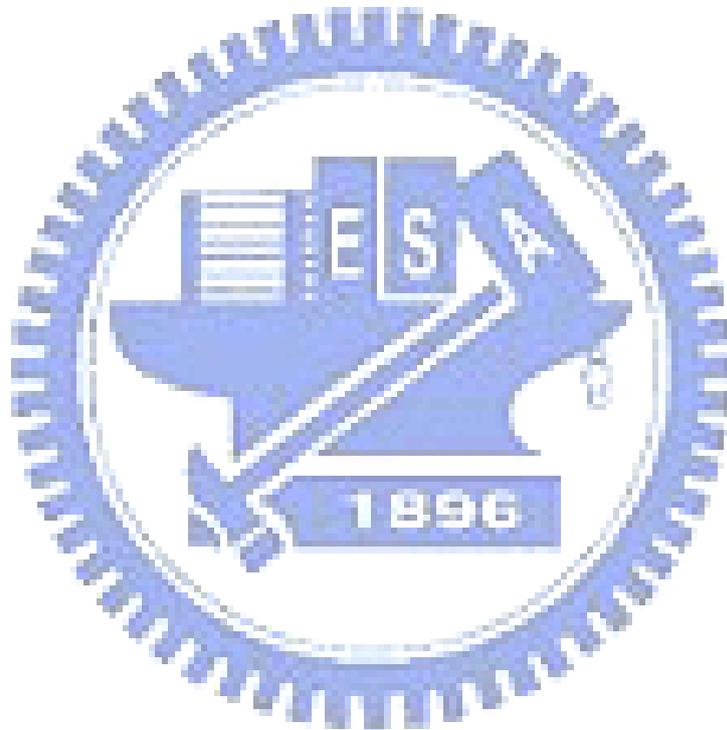
## **Abstract**

This thesis studies the effect of processing conditions of microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) on the formation of diamond nanoplatelets using gas mixture of hydrogen ( $H_2$ ) and methane ( $CH_4$ ). The experimental works consist of two parts: the first part focuses on the effect of nitrogen ( $N_2$ ) addition on the formation of nano-platelet diamonds, and the second part shows the formation of the array of nano-platelet diamonds on {111} diamond films. The morphology and size of deposited diamonds were characterized using scanning electron microscopy (SEM).

For the effect of  $N_2$  gas, we deposited diamond nano-platelets in two- step growth conditions. In the first step, we used a flat holder to grow diamond nano-platelets at different  $N_2$  concentrations. The second growth step was to deposit diamond on the diamond nano-platelets formed in the first step using a cone-like holder which could increase the plasma density. It was found that the addition of nitrogen does not favor the formation of platelets. However, the smoothness of platelet edges was improved.

For the array formation of diamond nano-platelets, {111} textured MPCVD diamond films on Si (111) were used as substrate in which the twins intersected with the surface can be the nucleation sites for platelets. Diamond nano-platelets deposited with different methane concentrations for various times were characterized in terms of the array characteristics. SEM observations showed that the arrays on 2-3  $\mu m$  sized {111} diamond grains of twins can

aligned along triangular directions. However, the appearance of the arrays was gradually lost after long-time deposition with high methane concentrations. The nano-platelets were aligned along in the  $\langle 110 \rangle$  directions parallel to the sides of  $\{111\}$  facets of the substrate. For those regions on  $\{111\}$  diamonds without twins, no nano-platelet was observed, instead (111) diamond growth in step-flow mode occurs.



## 致謝

一篇文章的完成，絕非歸功於一人之手。首先我要對我的指導老師張立教授致上深深的謝意。從進入交大這個陌生的環境開始，老師溫和且有深度的談吐總是能夠幫助我解決各種疑難雜症。老師對於研究的熱忱，比任何的責難或者壓力更容易使的我們努力向上。就連到了更改論文，老師細心的程度以及對於論文的整體感，更是我們望塵莫及的。另外也十分的感謝口試委員謝宗雍教授對我的論文中尚未考慮臻全的部份加以指導，並給予詳細的方向讓我去作修改。另外，口試委員陳厚光學長。非常感謝學長特地從高雄來幫我口試，並在我對於實驗上的疑惑給予專業的指導。學長對於學弟的照顧，學弟我都是非常瞭解的，感謝學長。

在實驗室內，有很多夥伴陪伴。已經畢業的鑽石組學長顏志坤學長、王炯朝學長，感謝你們開朗的指導我，從不知道鑽石怎麼長，到能夠自己嘗試參數來成長。你們寶貴的經驗與意見真的幫助我很多，謝謝你們。岳翰學長，謝謝你沉穩的談吐總是讓我們這些學弟沒有感覺壓力的能夠和你討論。俊彥學長，謝謝你幫我處理這不熟識的蘋果電腦系統，它終於順利的讓我把論文打完了！議森、坤安雖然你們兩位從碩士同學變成了博士班學長。不過，你們的建議以及在各項實驗上的幫助，確實讓我覺得非常窩心。感謝之餘也預祝你們博士班順利！欣怡、珮吟、怡鐸三位學姐，謝謝你們在我碩士班過程中增添了不少色彩，讓實驗室內不至於枯燥乏味。而且還可以有團購，再再的一切說明了，有學姐真好。仕寅、尉霖學長，你們的專業知識真不是蓋的，超有用的！原安、志盛、雅雯等學弟妹，謝謝你們幫助我分析一些數據及課程上的問題，相信你們所擁有的專業的材料科學知識，畢業之路一定非常順利的！玄之、國原、阿種學長，雖然是不同實驗室的學長，不過還是非常感謝你們在我實驗出了問題的時候能夠以詼諧的言語鼓勵我，幫助我重新振作完成實驗。

最後我要感謝我的家人，從小我就不是很聽話的小孩兒，非常感謝你們在背後支持我！不管是在經濟上還是人生道路上。老爸、老媽、大哥、大嫂、勝輝謝謝你們啦！

# 總目錄

第一章	緒論	1
1-1	前言	1
1-2	鑽石的基本組成	2
1-2-1	鑽石的基本結構	2
1-2-2	石墨的基本結構	4
1-3	鑽石的性質與應用	4
1-3-1	機械性質及應用	4
1-3-2	光學性質及應用	5
1-3-3	半導體性質及應用	5
1-4	論文概要	8
第二章	文獻回顧與理論基礎	9
2-1	人工鑽石合成的歷史	9
2-1-1	高溫高壓 (HPTP) 技術	10
2-1-2	震波合成法(Shock-wave synthesis)	11
2-2	化學氣相沉積法(CVD)	12
2-2-1	微波電漿化學氣相沉積原理	13
2-3	鑽石成長機制	15
2-3-1	各種成核方法	18
2-4	板狀鑽石成長理論與回顧	21
2-4-1	不同面向鑽石成長	21
2-4-2	平板狀鑽石成長	21
第三章	實驗流程與製成分析儀器	27
3-1	實驗設計流程圖	27
3-1-1	氮氣的影響之實驗流程	27

3-1-2	氮氣的影響之實驗步驟.....	28
3-1-3	高方向性(111)鑽石薄膜成長奈米平板鑽石之實驗流程.....	29
3-1-4	高方向性(111)鑽石薄膜成長奈米平板鑽石之實驗步驟.....	30
3-2	製程設備.....	31
3-3	分析儀器與方法.....	34
3-3-1	掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM).....	34
3-3-2	X 光繞射儀(X-ray Diffraction, XRD).....	34
3-3-3	拉曼光譜儀(Raman Spectrum).....	34
<b>第四章</b>	<b>氮氣對奈米平板狀鑽石成長之影響.....</b>	<b>36</b>
4-1	前言.....	36
4-2	一次成長之實驗結果與討論.....	38
4-2-1	氮氣對平板狀鑽石尺寸的影響.....	38
4-2-2	氮氣濃度對板狀鑽石的影響.....	40
4-2-3	結論.....	41
4-3	二次成長之實驗結果與討論.....	42
4-3-1	氮氣對平板狀鑽石尺寸的影響.....	42
4-3-2	氮氣濃度對板狀鑽石的影響.....	45
4-3-3	結論.....	45
4-4	總結.....	50
<b>第五章</b>	<b>高方向性(111)鑽石薄膜的製備與奈米平板鑽石之成長.....</b>	<b>51</b>
5-1	前言.....	51
5-2	高方向性(111)鑽石薄膜製備.....	52
5-2-1	沉積參數的設計.....	52
5-2-2	實驗結果與比較.....	52
5-3	成長規則性奈米平板狀鑽石.....	64

5-3-1	嘗試成長奈米平板狀鑽石於高方向性(111)鑽石基板.....	64
5-3-2	成長有規則性奈米平板鑽石 .....	67
5-3-3	結果分析與討論 .....	75
5-4	結論 .....	80
第六章	總結 .....	81
6-1	結論 .....	81
6-2	未來展望 .....	82
參考文獻	.....	83



## 圖目錄

圖 1-1	鑽石原子結構圖。.....	3
圖 1-2	鑽石(a)正立方晶，(b)六方晶結構。.....	3
圖 1-3	石墨原子結構圖。.....	4
圖 1-4	鑽石的應用。.....	6
圖 2-1	碳相圖中(a)-(d)區域分別表示為(a)：高溫高壓催化合成法(b)：高溫高壓直接合成法(c)：震波法(d)：低壓合成法。.....	10
圖 2-2	(a)震波合成示意圖。(b)所合成的奈米鑽石晶體。.....	11
圖 2-3	低壓化學氣相沉積反應示意圖。.....	13
圖 2-4	NIRIM 所發表的微波電漿輔助化學氣相沉積系統。.....	14
圖 2-5	鑽石成核成長過程示意圖。.....	16
圖 2-6	成核自由能圖。.....	17
圖 2-7	碳氫化合物分子結構。.....	18
圖 2-8	偏壓示意圖。.....	20
圖 2-9	磊晶成長機制。.....	20
圖 2-10	成長參數 $\alpha$ 與甲烷濃度以及溫度關係圖。.....	21
圖 2-11	由 Hamilton 提出凹槽的鍺平板晶體，兩個(111)面的夾角為 $141^\circ$ 。.....	22
圖 2-12	Angus 所成長的平板鑽石。其中 G 表示的為凹槽 <sup>[41]</sup> 。.....	22
圖 2-13	Keiji Hirabayashi 所成長的平板鑽石。箭頭標示的地方為凹槽。.....	23
圖 2-14	平板鑽石之側面 TEM 影像，可發現到凸角結構以及缺陷。.....	23
圖 2-15	平板鑽石的 sub-step 模型，原子先吸附在{100}面上，進行成長，當{100}面皆被覆蓋以後，就形成了 sub-step，進而在{111}面上成長。.....	24
圖 2-16	(a)為二十面體的鑽石(b)成長一個小時。.....	25
圖 2-17	以(111)面向鑽石薄膜所成長的奈米平板狀鑽石。.....	26
圖 3-1	氮氣的影響實驗流程圖。.....	27

圖 3-1	高方向性鑽石薄膜成長平板鑽石流程架構圖。	29
圖 3-2	ASTeX 1.5kW 實驗機台。	33
圖 3-3	ASTeX 5kW 實驗機台。	33
圖 4-1	一次成長時所使用的一般載台。	37
圖 4-2	圓錐狀 holder 示意圖。	37
圖 4-3	氮氣對板狀鑽石尺寸的影響之 SEM 圖。(a)顯示擁有局部的方向性， 叢聚的大小約為 $4\mu\text{m}$ 。(b)放大倍率為 15000 倍並標示板狀鑽石尺寸及厚 度。	39
圖 4-4	一次成長，不同氮氣濃度 SEM 之圖像。(a)與(b)為使用氮氣 4sccm， (c)與(d)使用氮氣 5sccm。	41
圖 4-9	不同 holder 在反應室內的狀況。(a)為一般 holder。(b)為圓錐狀 holder。	42
圖 4-5	使用二次成長所形成的平板鑽石之 SEM 圖。(a)平板鑽石皆呈現叢聚 現象。叢聚大小約為 $5\mu\text{m}$ 。(b)平板鑽石顯得雜亂無章，較大尺寸約為 500-700nm。	44
圖 4-6	使用二次成長，通入氮氣為 1sccm 之 SEM 圖。(a)有特殊夾角的大(100) 方塊，長約為 $1\mu\text{m}$ ，寬約為 $0.6\mu\text{m}$ 。(b)有特殊夾角的小(100)方塊。長約 為 $0.8\mu\text{m}$ ，寬約為 $0.5-0.8\mu\text{m}$ 。	47
圖 4-7	使用二次成長，通入氮氣為 3sccm 之 SEM 圖。(a)標示地區為類似蝕 刻的情況發生。方塊的長約為 $300\text{nm}$ ，寬約為 $200\text{nm}$ 。(b)不同拍攝範圍中， 類似蝕刻的現象依然存在。	48
圖 4-8	使用二次成長，通入氮氣為 5sccm 之 SEM 圖。(a)圖中標示處仍然可 以看出叢聚。(b)僅存的方塊大小約為 $200\text{nm}\times 180\text{nm}$ 。	49
圖 5-1	Sample-1。使用鉬上電極所成長的鑽石薄膜。	53
圖 5-2	上電極設計圖。	53

圖 5-3	(a)使用刮痕法成長的鑽石。(b) 觀察田字型中間較為聚集的部份。	55
圖 5-4	不同成長溫度所形成的鑽石薄膜。(a)功率 600W，溫度 850°C。(b)功率 400W，溫度 750°C。(c)溫度 800W，溫度 950°C。	57
圖 5-5	(a)功率 400W，成長時間 16hr。	59
圖 5-6	同時改變壓力以及甲烷濃度的調整。由圖可以看出(111)晶面大都朝上且覆蓋率為 90%以上。(a)倍率為 3500 倍，可以大範圍看出皆為(111)面向。(b)倍率為 45000 倍。	61
圖 5-7	高方向性(111)鑽石薄膜 Raman 圖。	62
圖 5-8	高方向性(111)鑽石薄膜 XRD 之分析圖。(a)利用刮痕法所製作的基板 XRD 訊號。(b)使用 powder 製作的 data base XRD 訊號。	63
圖 5-9	試片深入電漿球進行成長示意圖。	65
圖 5-10	嘗試在(111)基板上成長奈米平板鑽石 (a) 1.4%CH <sub>4</sub> ，(b) 2.8%CH <sub>4</sub> 。	66
圖 5-11	4.2%CH <sub>4</sub> 成長三十分鐘 SEM 照片(a)倍率為 4000 倍，(b)倍率為 23000 倍。	69
圖 5-12	4.2%CH <sub>4</sub> 成長 1 小時 SEM 照片(a) 倍率為 10000 倍，(b)倍率為 80000 倍。	70
圖 5-13	2.8%CH <sub>4</sub> 成長三十分鐘之 SEM (a)倍率為 22000 倍，(b)倍率為 80000 倍。	71
圖 5-14	2.8%CH <sub>4</sub> 成長一小時之 SEM (a)倍率為 18000 倍，(b)倍率為 80000 倍。	72
圖 5-15	2.8%CH <sub>4</sub> ，成長時間為 10 分鐘之 SEM 照片。(a)倍率為 14000 倍，(b)倍率為 55000 倍。	73
圖 5-16	平板鑽石在 2.8%CH <sub>4</sub> ，不同成長時間之 Raman 圖。(a)成長十分鐘，(b)成長一小時。	74

圖 5-17	奈米平板鑽石的方向標示圖。.....	75
圖 5-18	大範圍觀察(111)晶粒之 SEM 圖像。.....	76
圖 5-19	在不同位置的{111}晶粒上，平板鑽石也呈現規則排列。.....	77
圖 5-20	(111)面向與平板鑽石交界圖。.....	77
圖 5-21	(111)面向與平板鑽石交界側面圖。.....	78
圖 5-22	兩個擁有平板鑽石的(111)面向交界處。.....	79
圖 5-23	(a)平板鑽石成長於雙晶缺陷示意圖。(b)step-flow 成長示意圖。.....	79



## 表目錄

表 1-1	立方晶與六方晶特性區別。.....	2
表 1-2	鑽石的優越性值及實例。.....	6
表 1-3	鑽石與其他半導體的特性。.....	7
表 3-1	不同碳物種的拉曼光譜表。.....	35
表 4-1	使用一次成長，通入氮氣之平板鑽石成長參數。.....	38
表 4-2	使用一次成長，不同氮氣濃度沉積條件。.....	40
表 4-3	使用二次成長之沉積參數。.....	43
表 4-4	使用二次成長並通入不同流量氮氣之沉積參數。.....	46
表 5-1	基本設計參數 Sample-1。.....	52
表 5-2	刮痕法參數。.....	54
表 5-3	藉由改變微波功率來改變成長溫度參數表。.....	56
表 5-4	成長時間不同參數表。.....	58
表 5-5	不同成長壓力以及甲烷濃度調整參數表。.....	60
表 5-6	嘗試成長奈米平板鑽石參數設計表。.....	65
表 5-7	4.2%CH <sub>4</sub> ，不同成長時間參數表。.....	68
表 5-8	2.8%CH <sub>4</sub> ，不同成長時間參數表。.....	68
表 5-9	2.8%CH <sub>4</sub> ，成長時間為 10 分鐘參數表。.....	68

# 第一章緒論

## 1-1 前言

「鑽石，是經過琢磨的金剛石，也是目前自然界存在最硬的寶石。」這句話簡單的說明了鑽石在自然界的地位。不過，值得注意的是儘管是自然界存在最硬的物質，儘管沒有人類的雕琢，它也只是一個石頭。也就是說，人類的需求造就了歷史的進步與物質上面的所需。

觀看鑽石的歷史，也許是一段不堪入目的血淚史。血鑽石，也許也間接的說明了人類對於這類閃亮的石頭的不可抵抗力。直至今日仍然有「鑽石恆久遠，一顆永流傳。」這樣的台詞，直接或間接的在一次提高鑽石在人類心目中的地位。然而，人們的需求永遠高於自然界的供求，所以自 17 世紀以來有無數的科學家嘗試各種方法來進行合成或製造人工鑽石的研究。

時至今日，科學家的確利用了各種研究讓人類的生活更加的便利。鑽石的各項優越特性也的確讓人不容小覷。日常生活方面，鑽石的高硬度、耐磨耗等特性讓切割、鑽孔竟都形成簡易的事情。而半導體矽科技世紀的現今，鑽石所擁有的高能隙、良好的導電性、抗高溫、耐腐蝕等有效特性也是其它材料所無法比擬的。

這樣的鑽石，在人工合成的技術也持續的被研究中。研究指出，鑽石會在處於高溫高壓的情況下以碳(Carbon)為基準進行合成。各種合成方法也陸續的問世。高溫高壓直接合成法(High Temperature High Pressure, HTHP)、震波合成法(Shock-wave synthesis)、化學氣相沉積法等等(Chemical Vapor Deposition, CVD)，各式的方法都有優缺點，也都能利用其優點合成出人類所能使用的低價鑽石。<sup>[1]</sup>

人類的生活在進步，研究的方式也隨之進步。鑽石的合成方式研究至今，化學氣相沉積法儼然成為主流。主要在於能夠成長較高品質的鑽石薄膜。本實驗著重於在 Si(111) 上使用微波電漿化學氣相沉積法(Microwave Plasma CVD, MPCVD)成長出具有(111)面向的鑽石薄膜，再在此薄膜上成長大面積具有規則陣列的奈米平板鑽石。

## 1-2 鑽石的基本組成

本章主要是介紹鑽石的基本性質與組成，各項生活應用上，以及鑽石的優越特性。物質的差異性在於內部的組成與結構。就以鑽石來說，其化學組成為碳(Carbon, C)，碳原子的四周擁有四個電子，這四個電子分別可以成為  $sp^1$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  這樣的混合軌道存在著。組成不同形式的軌道差異在於反應的氣體以及成長的環境差異。鑽石則是以  $sp^3$  結構共價鍵結成緊密堆積的晶體結構<sup>[2]</sup>。如圖 1-1 所示。然而，倘若形成的鍵結為  $sp^2$  的形式，則就是常見的石墨。接下來簡單介紹鑽石與石墨之間的區別。

### 1-2-1 鑽石的基本結構

如上所述，鑽石是以  $sp^3$  的結構形成。主要的組成結構有兩種，一種為立方晶(Cubic)結構，另一種為六方晶(Hexagonal)結構。如圖 1-2 所示。兩種結構皆為(111)的最密堆積方式，主要的差別在於每一層的排列方式不同。立方晶的排列方式為 ABCABCABC...，而六方晶則為 ABABAB...的排列。這樣的排列方式使得立方晶結構穩定，鍵結能力較強，所以不論自然形成或者人工合成立方晶都較常出現，六方晶結構則較為少見<sup>[4,5]</sup>。兩者之間的特性區別見表 1-1

表 1-1 立方晶與六方晶特性區別<sup>[3]</sup>。

	鍵結長度 (Å)	拉曼訊號 ( $cm^{-1}$ )	熔點( $^{\circ}C$ )	晶格常數 (Å)	密度 ( $g/cm^3$ )	鍵能 ( $kJmol^{-1}$ )
立方晶	1.54	1332	4000	3.56	3.5	711
六方晶	1.52	1315~1325				

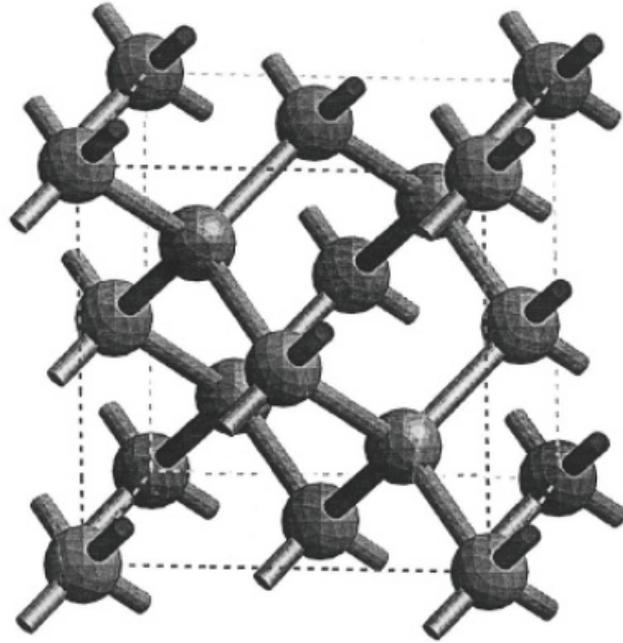
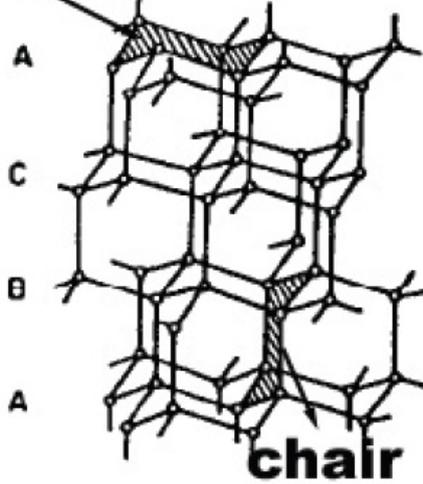


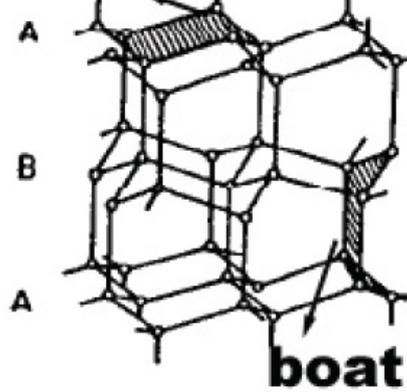
圖 1-1 鑽石原子結構圖<sup>[6]</sup>。

**chair**



(a)

**chair**



(b)

圖 1-2 鑽石(a)正立方晶，(b)六方晶結構<sup>[4,5]</sup>。

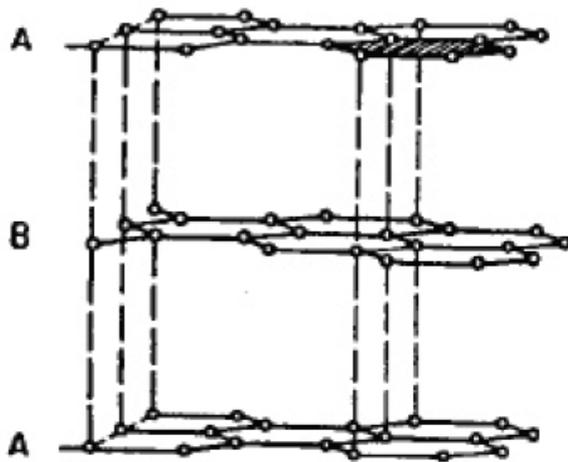


圖 1-3 石墨原子結構圖<sup>[7]</sup>。

### 1-2-2 石墨的基本結構

同樣為碳的同素異形體，石墨的組成則是以  $sp^2$  軌域鍵結形成的碳結晶體，如圖 1-3 所示。在每一平面上  $sp^2$  軌域會形成六方結構，而此六方結構又稱為  $\sigma$  鍵，為強力鍵結的共價鍵型。然而組成垂直方向的為凡德瓦鍵，稱作  $\pi$  鍵。相較於平面的  $\sigma$  鍵， $\pi$  鍵的鍵長較長，但鍵能相對較弱。其堆疊的順序為 ABABAB 方式。

### 1-3 鑽石的性質與應用

鑽石擁有強大的共價鍵能，直接的影響它優於其它材料的各項機械物理性質(如圖 1-4)。這個小節會介紹鑽石在不同的形式上所擁有的不同應用。

#### 1-3-1 機械性質及應用

一般來說，對於一種材料的高硬度要求在於該材料擁有較高的韌度以及較高抗損能力。就鑽石來看，本身優異的硬度、高楊氏係數、低摩擦係數石被使用在切割用具上的機率大增。類似使用性質的等等特殊性質，使得鑽石在機械用途上，有著無法取代的地位。也因為這樣的特性，工業鑽頭、水刀噴嘴(water jet nozzle)、抽線模具(wire die)等都有著絕對優勢的使用率。許多具延展性的金屬或合金，在切削時容易沾粘刀具，高溫時更與刀具反應造成加工困難，工具壽命減短。像這類的刀具在鍍上類鑽碳膜後可以解決

問題。披覆類鑽碳膜的刀具適合用來加工鋁/鎂鋁合金、銅合金、鉛合金、陶瓷、碳化鎢、含碳材料(石墨、塑膠及複合材料、橡膠)等。由於碳原子會溶到鐵系材料內，因此不適合用來加工含鐵、鈷、鎳等材料。

### 1-3-2 光學性質及應用

鑽石的穿透性在光學的應用上面相當廣泛。主要的原因在於鑽石擁有較大的能隙(5.47eV)，使得鑽石中之荷電體難以越過此一能階變為導體，所以通常鑽石被視為絕緣體<sup>[8]</sup>。而對於大多數光譜的電磁輻射呈現透明狀態，即使在較高溫度下使用，也能保持透明。也因此，所造成的光衰減現象就較弱。在應用上舉凡各式鏡頭：國防用的夜視鏡、太空探測器、飛彈探測器、紅外線探測器、雷射視窗等等。所要求的光學穿透性、散熱、磨耗等特殊性質規格較高。

### 1-3-3 半導體性質及應用

做為半導體材料，鑽石兼具電子與電洞遷移率(分別為  $4500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  與  $3800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )、高導熱性( $20 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )、低介電強度(dielectric strength)及耐蝕性。半導體科技的發展時至今日以經有相當的規模。三五族材料的產品也相繼出現。鑽石所擁有的特性在半導體科技上的重要性實在不容忽視。尤其在線寬微縮、薄膜化產品的問世。如何能夠有效率的提高鑽石薄膜的平坦化以及單晶鑽石的成長也許是另一個半導體科技的方向。在已知的應用上，類碳鑽薄膜(DLC, Diamond Like Carbon)取代二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )作為其中的介電層將有效的提升場效電晶體(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor, MOSFET)的傳輸速度以及散熱度。而在高功率電晶體(power MOSFET)上所使用的單晶鑽石薄膜的技術也能有效的防止各元件在操作溫度較高時，所面臨的元件崩潰問題。藉此提供高功率元件在使用上的穩定度以及使用壽命的提升。



表 1-3 鑽石與其他半導體的特性<sup>[11]</sup>。

	Si	GaAs	SiC(3C)	SiC(4H)	SiC(6H)	GaN	Diamond
<b>Band gap(ev)</b>	1.11	1.43	2.23	3.26	2.86	3.39	5.47
<b>Transition</b>	Indirect	Direct	Indirect	Indirect	Indirect	Direct	Indirect
<b>Lattice constant(Å)</b>	5.431	5.653	4.359	a=3.073	a=3.08	a=3.19	3.567
					c=15.1	c=5.19	
<b>Density(g/cm<sup>3</sup>)</b>	2.42	5.32	3.16	3.16	3.16	6.1	3.52
<b>Thermal conductivity (W/cm · K)</b>	1.51	0.54	4.9	4.9	4.9	1.3	20.9
<b>Dielectric constant</b>	11.8	12.8	9.72	9.6	a:9.66	a:9.5	5.68
					c:10.03	c:10.03	
<b>Mobility (cm<sup>2</sup>/V · s)</b>	1350	8600	1000	900	450	900	4500
<b>Hole</b>							
<b>Saturation velocity (10<sup>7</sup>cm/s)</b>	1	2	2.7	2.7	2	2.7	2.5 (electron) 1(hole)
<b>Breakdown field (10<sup>5</sup>V/cm)</b>	3	4	30	30	30	20	100
<b>Refractive index</b>	3.45	3.4	2.48		2.65-2.69	2.4	2.42

## 1-4 論文概要

這篇論文主要是探討奈米平板鑽石成長在高方向性的(111)鑽石薄膜上的特性。在第二章主要是敘述人工鑽石合成的歷史。包含(111)鑽石的成長、奈米平板鑽石的原理、使用不同氣體、壓力的差別。第三章介紹實驗用成長鑽石的微波電漿機台以及各種分析儀器的作用與原理。第四章開始進入實驗階段。主要分為兩個階段，第一階段先利用 MPCVD 在 Si(111)上進行鑽石薄膜的沉積。目標為高方向性(111)的鑽石在 SEM 下能夠明顯，且(111)面向的訊號能夠大於其他面向。第二階段開始進行奈米平板狀鑽石的成長。目標為能夠順利的在高方向性(111)鑽石薄膜上成長奈米平板狀鑽石。第五章將針對前章節所成長的奈米平板狀鑽石進行一些分析與探討。第六章則是結論與未來展望。



## 第二章文獻回顧與理論基礎

鑽石所能提供的用途遠超過金錢所能衡量的比值，也因為如此，自十八世紀以來眾多科學家使用各種人工製造的方式來合成鑽石。研究鑽石特性的文章也持續進行中。這個章節將以各種鑽石合成以及成長條件與方法來進行簡單的敘述。

### 2-1 人工鑽石合成的歷史

人類每年大約從地底挖掘出 30 噸重的鑽石原石，其中約有四分之一的產量為品質優良的金剛石，也就是光彩炫目的鑽石。早在西元 1772 年，法國化學家 Lavoisier(Antoine L. Lavoisier, 1743-1794)曾利用一個裝置，將鑽石置入充滿氧氣的玻璃瓶中，將其密封後進行太陽光的聚焦加熱。實驗結果發現，鑽石會在經過燃燒之後消失不見，唯一剩下的產物為二氧化碳。於是奠定了鑽石的基本組成。然而在經過 24 年之後，英國化學家 Tennant(Smithson Tennant, 1761-1815)重複了 Lavoisier 的實驗並發現在等重量的木炭與鑽石經過燃燒之後會產生相同體積的二氧化碳，也因此證明了鑽石為碳元素的同素異形體。不過在當時，這樣的說法並未廣泛被接受，主要原因在於鑽石本身所擁有的各項物理、機械、化學性質應該是由其它未被證明的元素所構成，而非單單只是碳而已。儘管如此人工鑽石的合成並未停止下來但卻也沒有重大突破。直到十九世紀，英國化學家 J.B. Hannay 在他的研究報告中提出利用爆炸法將含碳的物質密封在一鐵罐中可以得到人工鑽石。在 80 次的實驗中僅 3 次實驗得到 Hannay 認為的鑽石晶粒。當初，有人以 X-ray 探測這些晶粒認為其為小型的天然鑽石，可惜的是該晶粒已經遺失無法探討其真實性。鑽石的合成就這樣持續了三十多年，儘管科學家們都知道鑽石的組成來自於碳並且必須在高溫高壓的條件下。可惜的是並未有人能夠完全的證實其合成出來的是和天然鑽石比擬的人工鑽石。直至十九世紀末，美國的通用電氣公司(奇異)以及瑞典的通用公司(ASEA)都宣稱自己成功了合成首批人工鑽石，開啟了鑽石量產的科技局面。

## 2-1-1 高溫高壓 (HPTP) 技術

從圖 2-1 碳相圖<sup>[14]</sup>來看，溫度超過 1400°C 而壓力超過 300kbar 鑽石就會形成穩定。然而就測量的數值來看，鑽石的密度(3.5g/cm<sup>3</sup>)又高於一般碳的密度(2.25g/cm<sup>3</sup>)1953 年，瑞典的通用電氣公司(ASEA)Von Platen 設計『六面對壓機』，並且利用化學燃燒劑製造 2670°C 以及超過八萬個大氣壓的高溫高壓環境，成功製造鑽石<sup>[9]</sup>。同一方面，美國的通用公司(奇異，G.E. company)改良由 Bridgman 設計的『兩面頂』壓力模具裝置而在高溫高壓(1600°C，70000atm)的環境下成功的合成出鑽石。其兩種機具的設計觀念並不會相差太遠，同時期的科學家 Bridgman 和 Bundy 等人皆使用這樣的物理方式製造出鑽石，可是結果都不近理想。美國物理化學家 Tracy Hall(Howard Tracy Hall October 20,1919 – July 25,2008)在一次意外的實驗中成功的利用鐵族金屬當作觸媒成功的合成出鑽石。而奇異公司也因此得到了 25 年的專利<sup>[9]</sup>，自 1957 年開始，奇異公司利用高溫高壓配合觸媒技術大量生產人工鑽石，主要用途使用於超級磨料。

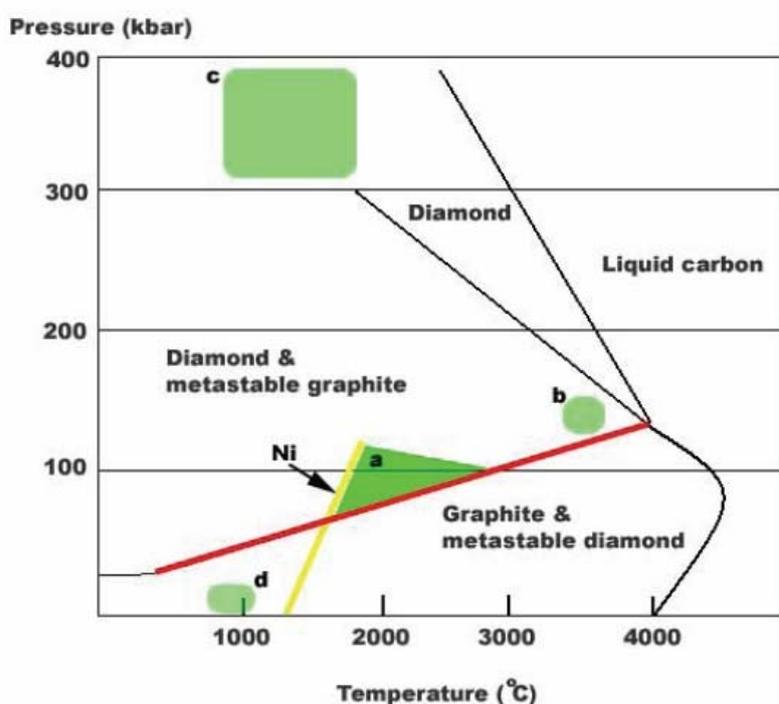


圖 2-1 碳相圖中(a)-(d)區域分別表示為(a)：高溫高壓催化合成法(b)：高溫高壓直接合成法(c)：震波法(d)：低壓合成法。

## 2-1-2 震波合成法(Shock-wave synthesis)

美國奇異公司在 1955 年利用鐵、鎳等觸媒生產人工鑽石<sup>[15]</sup>；1961 年，由美國杜邦公司發表另一種不需添加觸媒，直接使用高溫高壓技術將石墨轉化成鑽石的方法。這樣的方式是利用爆炸法將周圍環境的壓力一瞬間提高到 300~400kbar。圖 2-2 為震波合成法示意圖。不過，由於反應時間實在有限，所以形成的鑽石晶粒也就十分微細。然而這個方式除了無法產生大晶粒的鑽石之外，由於壓力的產生來自爆炸的一瞬間，容易使得剛形成的鑽石因為周圍的低壓高溫環境又再一次轉化成為石墨<sup>[11]</sup>，故必須添加散熱元素以防止這樣的情況發生。

不論是高溫高壓還是震波合成法，所能夠產生的鑽石晶粒都很小，僅能提供機械研磨所使用的磨料。

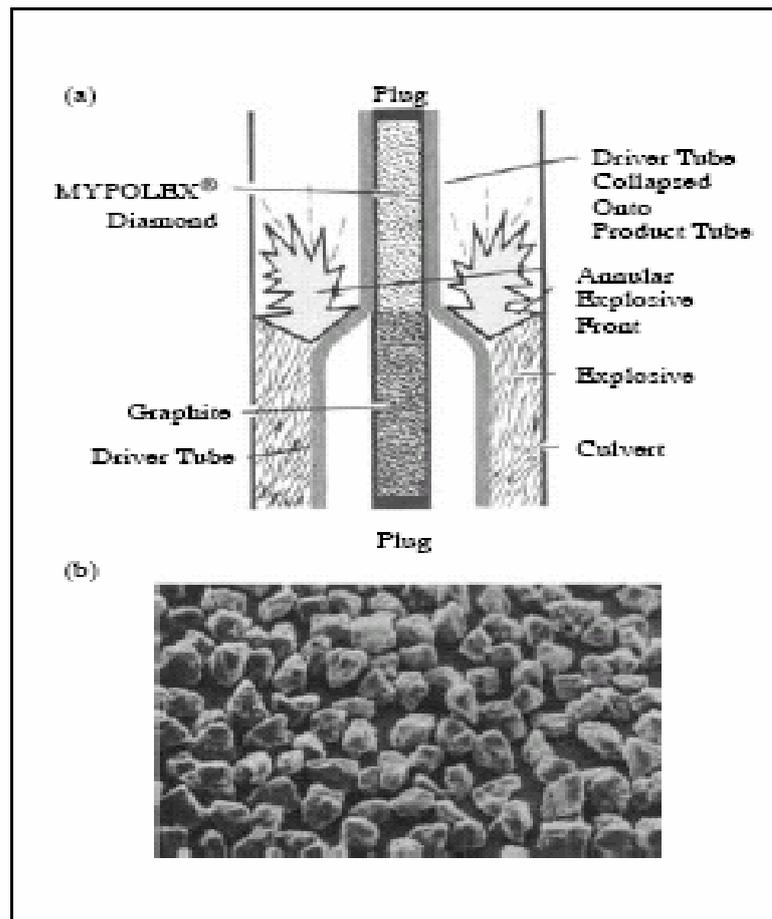


圖 2-2 (a)震波合成示意圖。(b)所合成的奈米鑽石晶體<sup>[9]</sup>。

## 2-2 化學氣相沉積法(CVD)

科學家花了大部分的時間利用物理的各種方式來合成鑽石，最後的結果在高溫高壓的方式下奠定了基礎。然而在化學領域上，合成鑽石的方式也在同步進行中。在六零年代，美國科學家 W.G. Eversole 成功的利用了碳氫類以及一氧化碳、二氧化碳等混和氣體成長出人工鑽石<sup>[16]</sup>。主要的特徵在於使用的是低溫低壓。之後更有 J.C. Angus 等團隊各自發展了低壓成長法<sup>[21]</sup>(如圖 2-3)。上述的方法都有著在成長鑽石的過程中，石墨也會同步成長的問題，因此必須中斷製程並通入氫氣來去除石墨。1964 年貝爾實驗室的 J.J. Lander 與 J. Morrison 發現，當溫度在 900~1300°C 左右，在成長過程中通入氫氣能夠有效的抑止鑽石轉化成為石墨<sup>[17]</sup>，同時降低成長時間並提昇成長速率。由於使用的基材是「天然鑽石的粉粒」以及「成長速度」的緩慢，直接的影響各種沈積方式的發展。之後的研究大都朝向改善這兩個主要問題上。1971 年美國科學家 Angus 使用熱鎢絲加熱氫氣與甲烷沈積於鑽石上，並發現氫氣有助於沈積時石墨的分解，並有效維持鑽石的成長<sup>[18]</sup>。到了 1976 年，蘇俄的科學家更進一步利用熱燈絲化學氣相沉積法(Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD)成功的在非鑽石基板上成長人工鑽石，開啟了異質成核鑽石的另一頁<sup>[19]</sup>。時至今日，微波電漿、直流電弧、電漿輔助等各種方式成長鑽石的研究持續進行中。然而無論使用什麼類型的技術來成長鑽石，都有以下的幾個基本要素<sup>[20]</sup>：

- (a)所使用的氣體必須含有各種碳氫物質。例如：甲烷。
- (b)氣相物種必須具備有活性。
- (c)使用的氣體中必須含有可抑制非  $sp^3$  鍵結的物種。例如：氫氣。

以下，將針對本實驗所使用的微波電漿化學氣相沉積(MPCVD)作原理介紹。

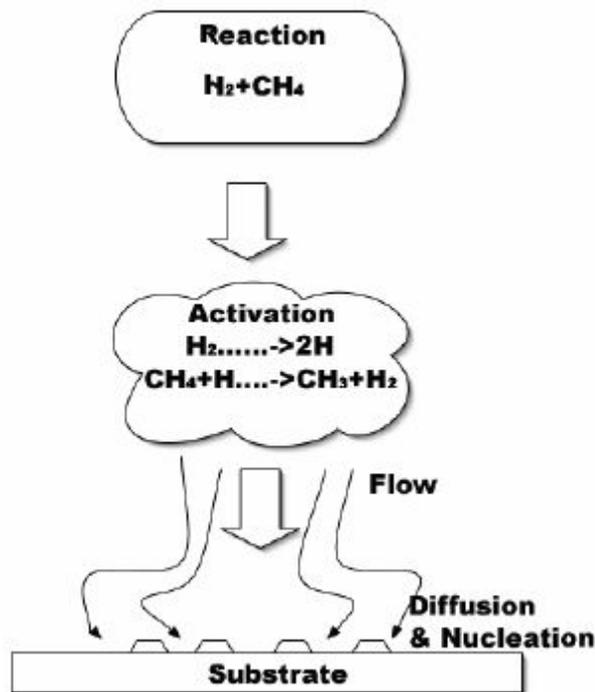


圖 2-3 低壓化學氣相沉積反應示意圖<sup>[21]</sup>。

### 2-2-1 微波電漿化學氣相沉積原理

微波電漿產生的原理在於磁場會對電子進行震盪加速，其結果會對氣相中的氛圍造成激烈的碰撞，藉著此碰撞來產生足夠的能量，使得其氛圍會有解離(dissociation)或者游離(ionization)的現象，最後產生電漿。然而，在電漿內游離的電子、離子、中性粒子彼此的質量並不相同，電子質量低容易受到電磁場加速而擁有較大的動能，故產生的溫度較高。相對的，離子質量高不容易因為電磁場的交替變化頻率而產生動能，因此產生的溫度較低。由此可得知，微波電漿擁有「熱」的電子和「冷」的離子兩物種，也被稱為非平衡電漿(cold or non-equilibrium plasma)。

由前面歷史得知，電漿中的氫原子對於成長中的石墨有抑制的作用，藉此提高在非鑽石基材上的鑽石膜成長成核密度以及成長速度。蘇聯科學家利用加熱的方式來產生大量的氫原子，使得整體環境更適合鑽石成長。1980 年代初期，日本國家的無機材料研究所(National Institute for Research in Inorganic Materials, NIRIM)嘗試利用微波電漿的方式

來游離氫氣和氫氫物體，進而使得鑽石薄膜的成長速率提昇到  $1 \mu\text{m/hr}$ ，其設計的機台規格如圖 2-4。1999 年，Zhang 和 Jiang 等人更發現氫離子( $\text{H}^+$ )對鑽石薄膜的成長除了蝕刻的作用之外，更對其成長的方向性有影響<sup>[23]</sup>。

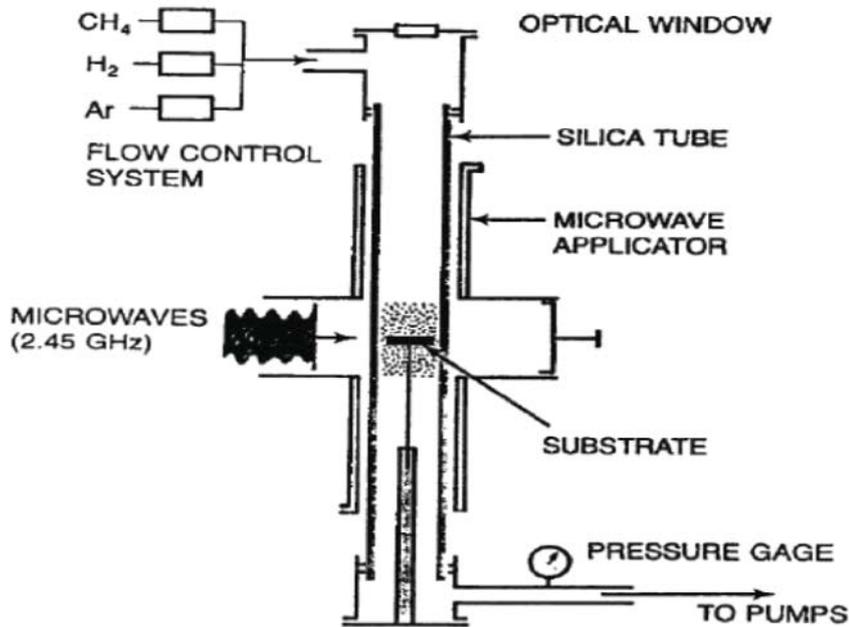
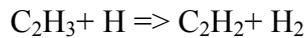
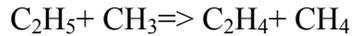
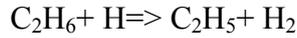
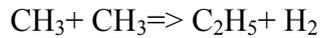
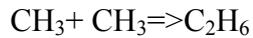


圖 2-4 NIRIM 所發表的微波電漿輔助化學氣相沉積系統<sup>[22]</sup>。

當製程環境已經底定，那其中的變化又是如何發生的呢？McMaster 等人使用質譜分析儀進行電漿中物種分析，發現電漿中含有  $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_3$  和  $\text{H}$  等物種，如圖 2-5。在電漿環境中， $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_3$  等物種會隨著使用的碳氫類氣體而增加。其中， $\text{C}_2\text{H}_2$  會比  $\text{CH}_3$  含量還高。只是，要單純的依靠微波電場來對電子加速，是無法點燃或維持電漿的，主要的是氣氛中能夠進行彈性碰撞的物種。而這樣的反應又可以分為兩種：電子與中性物種的碰撞 (electron-neutral collision) 和電子與離子的碰撞 (electron-ion collision)。一般來說，電漿的維持其氣氛壓力約在 10~100 torr 之間，而在這個環境下主要是以電子與中性物種的碰撞為主。然而，中性物質被游離的密度非常低，也就是電漿密度遠小於中性物種的密度而呈現弱游離電漿的狀態 (weakly ionization)。於是，中性物種彼此間的交互作用 (neutral-neutral interaction) 就成為使用微波電漿成長鑽石的主要反

應。而其主要的反應大致如下：



從這些反應可以得知，氫原子(H)可以經由其他較大質量的物種與氫分子(H<sub>2</sub>)碰撞分裂得到，或者經由與自由電子的碰撞產生。CH<sub>3</sub>則是經由甲烷分子與氫原子之間的碰撞並由氫原子帶走一個氫分子所產生。而C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>的產生則是C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>與H交互反應得到。McMaster 等人也發現，當通入的碳源改變成為C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>時，成長所得的鑽石外貌與品質皆與碳源CH<sub>4</sub>時類似，並沒有太大的差異<sup>[24]</sup>。

### 2-3 鑽石成長機制

由前述得知，要造成鑽石的成長首要條件所使用的氣氛中C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>等碳氫物質。然而這些物質在不同的溫度、不同氣氛濃度的情況下會有不同的反應。一般來說，鑽石會先在基板上先成核，然後在成核點上持續成長，如圖 2-5<sup>[9]</sup>。所謂成核，指的是通入的碳氫氣體經過高溫或電漿作用，將其碳氫活性基解離出來。這些活性基將會在基材表面形成原子團(cluster)，而其原子團的大小有個臨界值，一但超過此臨界值就能穩定且持續成長。如圖 2-6<sup>[25]</sup>。

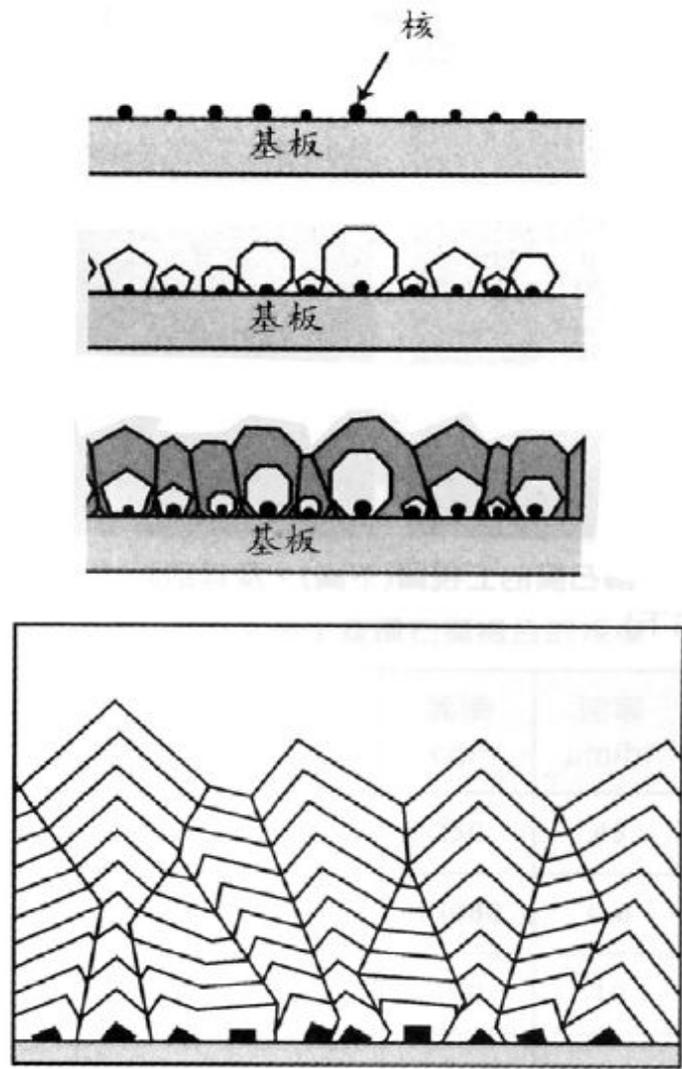


圖 2-5 鑽石成核成長過程示意圖<sup>[9]</sup>。

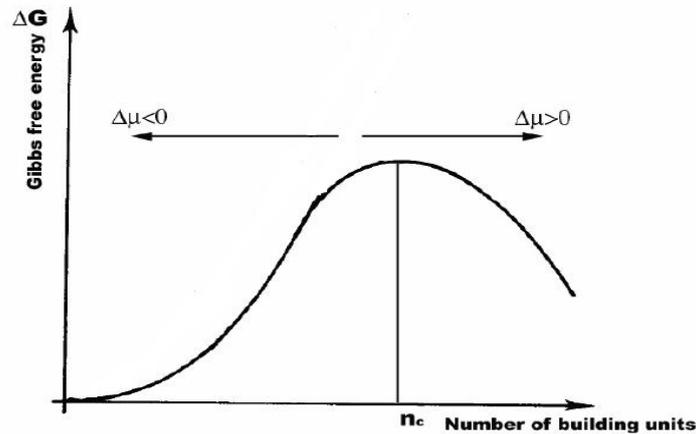


圖 2-6 成核自由能圖<sup>[25]</sup>。

由圖 2-6<sup>[25]</sup>得知，當到達臨界值時自由能為最大值，然而超過此值穩定的胚將形成穩定的核種持續成長。反之，當吸附速率小於脫離速率則胚將會消失。

至於成核的機制又分為均質成核(homogeneous nucleation)與異質成核(heterogeneous nucleation)。兩者的差別在於同質成核是在氣相中形成鑽石核種再沈積在基板上，而異質成核則是直接在基板上成核生長。大部分的研究屬異質成核較多。主要是因為在 1975 年間，Derjaguin 等人根據古典成核理論討論同質成核的可能性<sup>[26]</sup>，包含之後的 Matsumoto 等人也推論認為在 CVD 氣相中的碳氫化合物(adamantine、tetracyclododecane、hexacyclopentadecane)極有可能為鑽石結構的原子團，然而這些原子團會凝聚成為小型的鑽石核種<sup>[27]</sup>。如圖 2-7 所示。只是依照其理論，即使在不同的基板上應該也能得到相近的鑽石成核，不過經過實際的觀察結果並非如此。也因此，此理論並不廣泛被接受。至於異質成核又被稱為表面成核理論，也就是說在不同的基板或顆粒上形成鑽石核種。這樣的理論建立在鑽石的表面能需極高。當基板的表面能高時，鑽石便容易成核。根據 Yarbrough 和 Messier 的論文<sup>[28,29]</sup>中提到影響鑽石成核的因素有以下幾種：

1. 基材表面缺陷：

空孔(Vacancy)、差排(Dislocation)、階差位置(Steps)、V型凹槽(Reentry Grooves)、晶界(Grain Boundary)、雙晶(Twins)。

2. 能抑制石墨產生的氫氣(H<sub>2</sub>)。

3. 自由能(Free energy)、表面能(Surface energy)、介面能(Interface energy)。

4. 晶格常數(Lattice constant)或 mismatch。

5. 飽和的 sp<sup>3</sup> 碳鍵結。

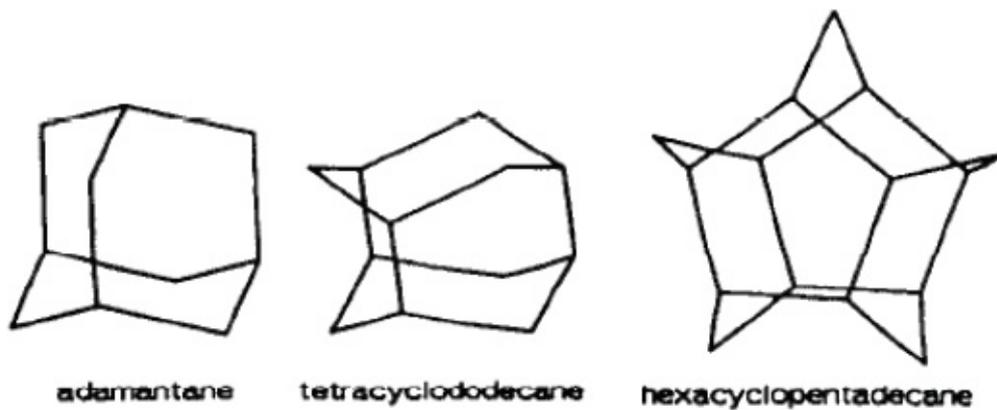


圖 2-7 碳氫化合物分子結構<sup>[27]</sup>。

由上述得知，要在非鑽石基板上形成鑽石其實並不難，不過晶格常數和表面能的匹配就是一個考慮的重點。然而，由於鑽石與所成長的基板的表面能相差甚多，所以成核密度就受到限制。而為了增加鑽石的成核密度，以 1991 年 Yugo 等人所開發的偏壓輔助成核法(Bias-enhanced Nucleation, BEN)最為受用<sup>[30]</sup>。以下將對各種提高成核的方法作簡單的介紹。

### 2-3-1 各種成核方法

由於表面能的問題，以下簡介各種增加成核的方式提供參考。

1. 種晶法：直接使用鑽石粉末塗佈在基板上進行成長。

2. 刮痕法：主要是在試片上製造刮痕，藉以提高表面能而提供成核位置，藉此提昇程核的密度。主要成核密度能到達  $10^8 \text{cm}^{-2}$ 。使用的材料有鑽石粉末<sup>[31]</sup>、鑽石膏等較硬材料。然而，若將鑽石粉末加入酒精或丙酮並以超音波震盪則密度能達  $10^9 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 。
3. 低壓成核法：在壓力較低時，氣體分子會有較大的平均自由路徑能夠減少碰撞而擁有較高的能量，進而得到良好的沉積效果<sup>[32]</sup>。
4. 離子佈值法：屬於破壞性的方法。主要是利用高能的離子，在試片表面製造一個缺陷，使得碳氫分子易於反應並成核<sup>[33]</sup>。而這樣的方式最大的問題在於其所製造的缺陷並不容易與原試片的方向一致，因此所成長薄膜的品質就會被犧牲。
5. 偏壓輔助成核法(BEN)：這個方法主要是以矽(Si)基板為主。由於矽(Si)的表面能與鑽石的差異，使得不易成核。1991年，Yugo 等人利用偏壓法成功的提高成核的密度<sup>[34]</sup>。這個方法又分為正、負偏壓兩種。正偏壓吸引電子，而負偏壓吸引氣氛中的正離子。兩者都能直接的對試片表面進行轟擊而造成缺陷進而能夠提高成核密度。其中以負偏壓成核所得的薄膜品質較高，而正偏壓對試片表面有較低的損壞<sup>[35]</sup>。其示意圖如圖 2-8<sup>[36]</sup>，其中(a)為負偏壓，吸引帶正電的碳離子朝基板衝擊。(b)為正偏壓吸引帶負電的電子朝基板衝擊吸附在基板上的碳原子。而圖 2-9 為在有偏壓的情況下，磊晶的成長機制示意圖。

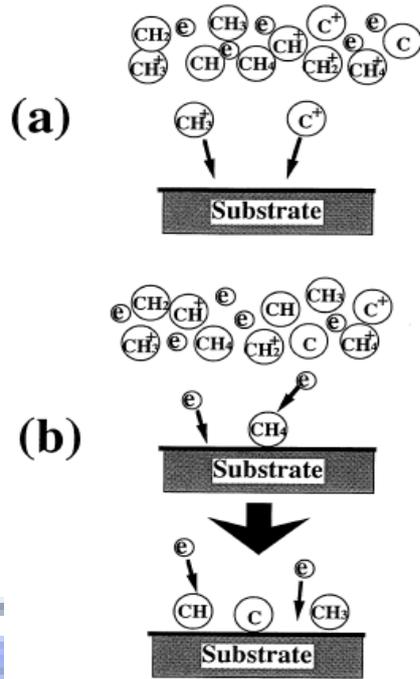


圖 2-8 偏壓示意圖<sup>[36]</sup>。

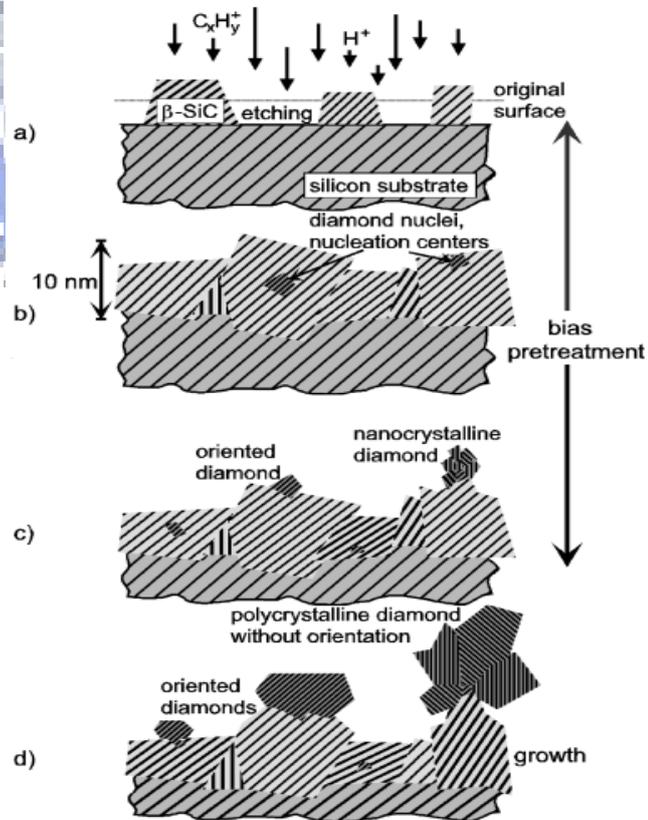


圖 2-9 磊晶成長機制<sup>[37]</sup>。

## 2-4 板狀鑽石成長理論與回顧

### 2-4-1 不同面向鑽石成長

晶體形貌的不同在於各晶面成長速度不同所出現的結果。而各晶面的成長速度不同有很多原因：碳氫氣體的濃度、導入氣氛的溫度及壓力等等都會直接影響晶面的成長。根據 Wulff 定律，鑽石最安定的面向為{111}的八面體(octahedral diamond)，其次為{100}面向的鑽石晶體<sup>[38]</sup>。Wuff 等人根據鑽石在不同面向的成長速率，定義鑽石成長方向的參數 $\alpha$ 。其中 $\alpha = \sqrt{3}(V_{100}/V_{111})$ ， $V_{100}$ 和 $V_{111}$ 分別為(100)及(111)方向的成長速率。決定於成長溫度與甲烷濃度的比例。如圖 2-10<sup>[39]</sup>。

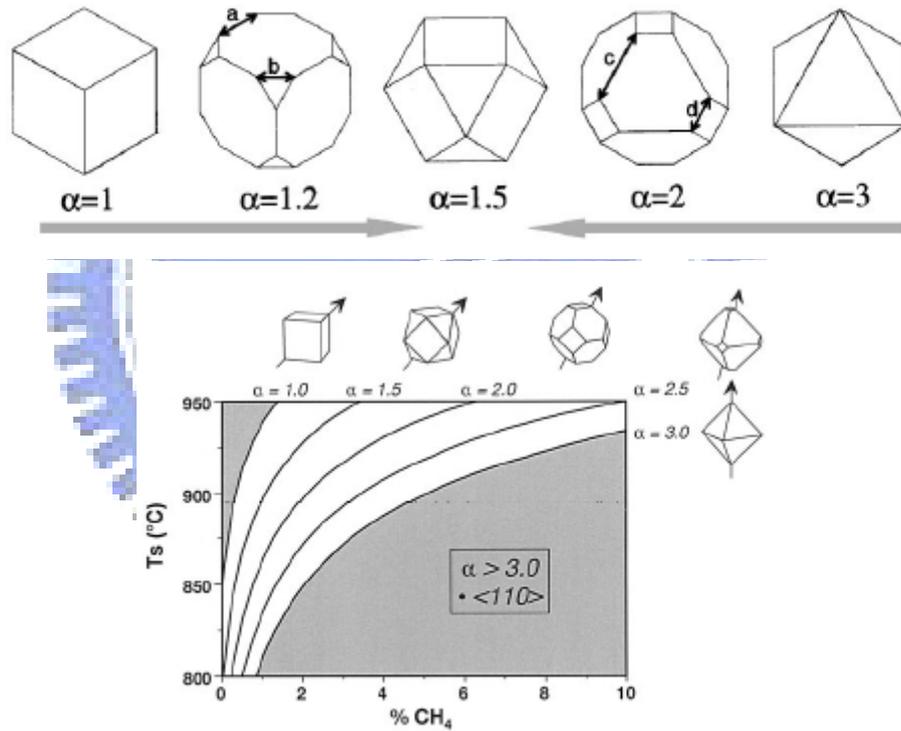


圖 2-10 成長參數 $\alpha$ 與甲烷濃度以及溫度關係圖<sup>[39]</sup>。

### 2-4-2 平板狀鑽石成長

1965 年，Hamilton and Seidensticker 成長出鍺平板狀晶體，並提出相關論點<sup>[40]</sup>：在不同面向相互交界的地方會形成一雙晶面，此雙晶面會產生一缺陷，如圖 2-11。這樣的

缺陷擁有較高的配位數，原子更容易附著上去，形成穩定的鍵結。也因此，這個缺陷就會有比較快的成長速度。如此持續下去，便會形成特殊的晶體形貌，也就是平板狀。1992年，Angus 發表了六角形平板鑽石的形成<sup>[41]</sup>，說明了在雙晶缺陷上有利於平板鑽石的成長，如圖 2-12。1993 年，Keiji Hirabayashi 也成長出有凹槽的平板狀鑽石<sup>[42,43]</sup>，如圖 2-13。其中對於成長平板狀鑽石理論似乎都符合 Hamilton 所提出的結果。

不過，Jagannathan 等人在成長平板銀鹵化物時卻發現不一樣的結果<sup>[44]</sup>。其發現板狀型態的側邊並不是{111}/{111}的雙晶凹槽，而是{100}/{111}的凸角結構。本實驗室陳厚光博士對於成長奈米平板鑽石的研究中<sup>[45]</sup>，也觀察到類似的結構。如圖 2-14<sup>[45]</sup>、圖 2-15<sup>[46]</sup>。

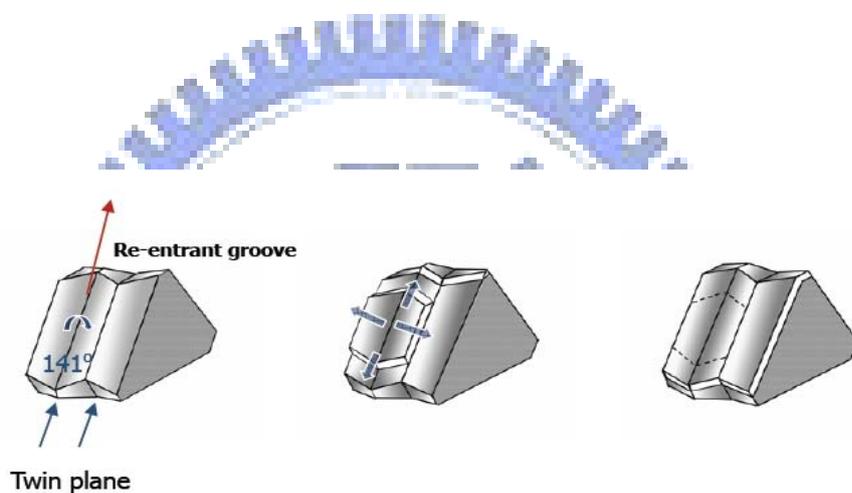


圖 2-11 由 Hamilton 提出凹槽的鍺平板晶體，兩個(111)面的夾角為  $141^\circ$ <sup>[40]</sup>。

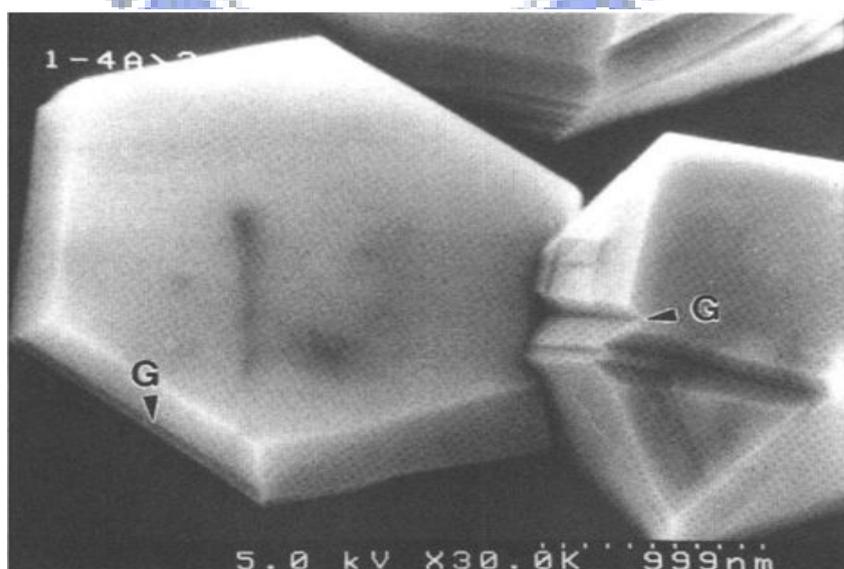


圖 2-12 Angus 所成長的平板鑽石。其中 G 表示的為凹槽<sup>[41]</sup>。

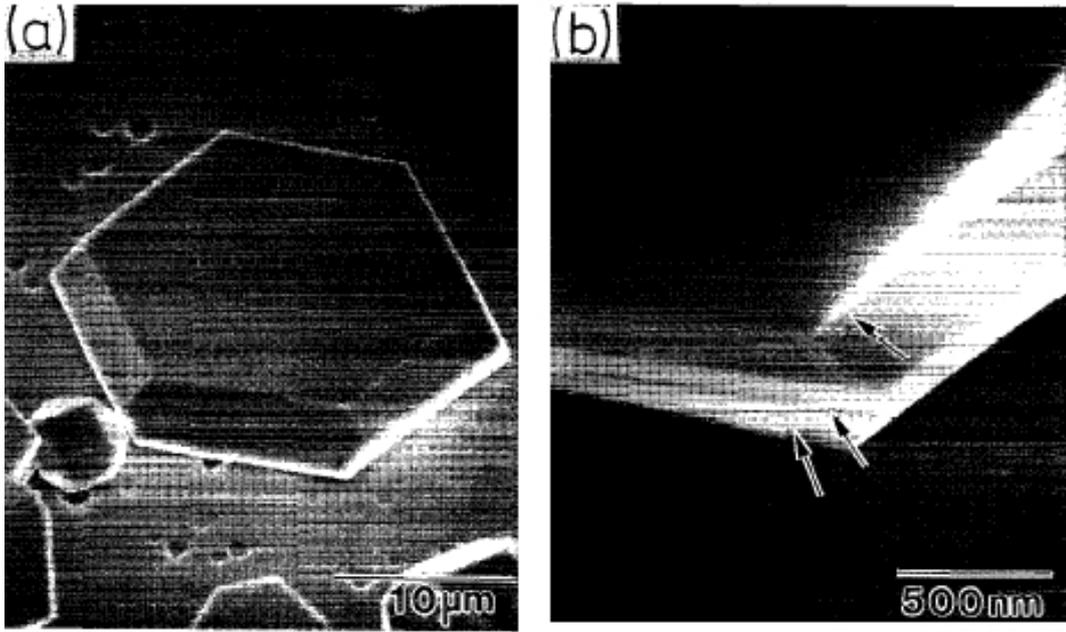


圖 2-13 Keiji Hirabayashi 所成長的平板鑽石。箭頭標示的地方為凹槽<sup>[43]</sup>。

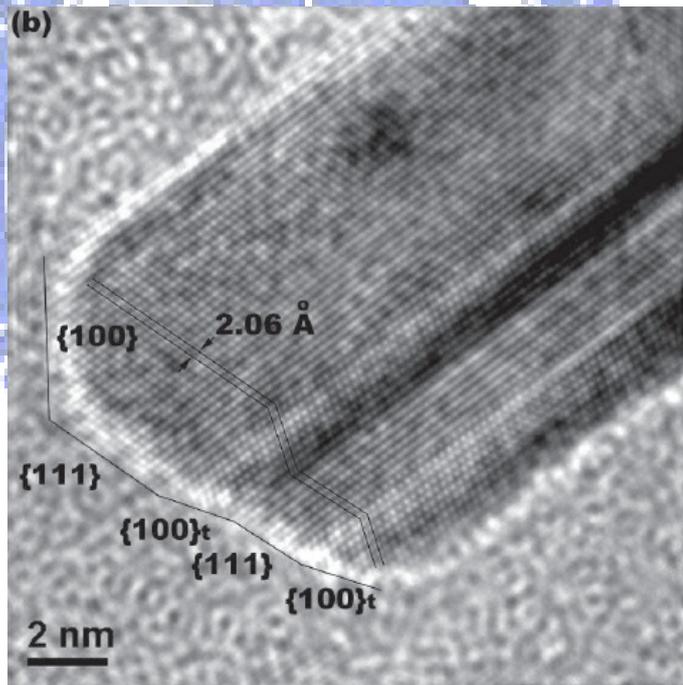


圖 2-14 平板鑽石之側面 TEM 影像，可發現到凸角結構以及缺陷<sup>[45]</sup>。

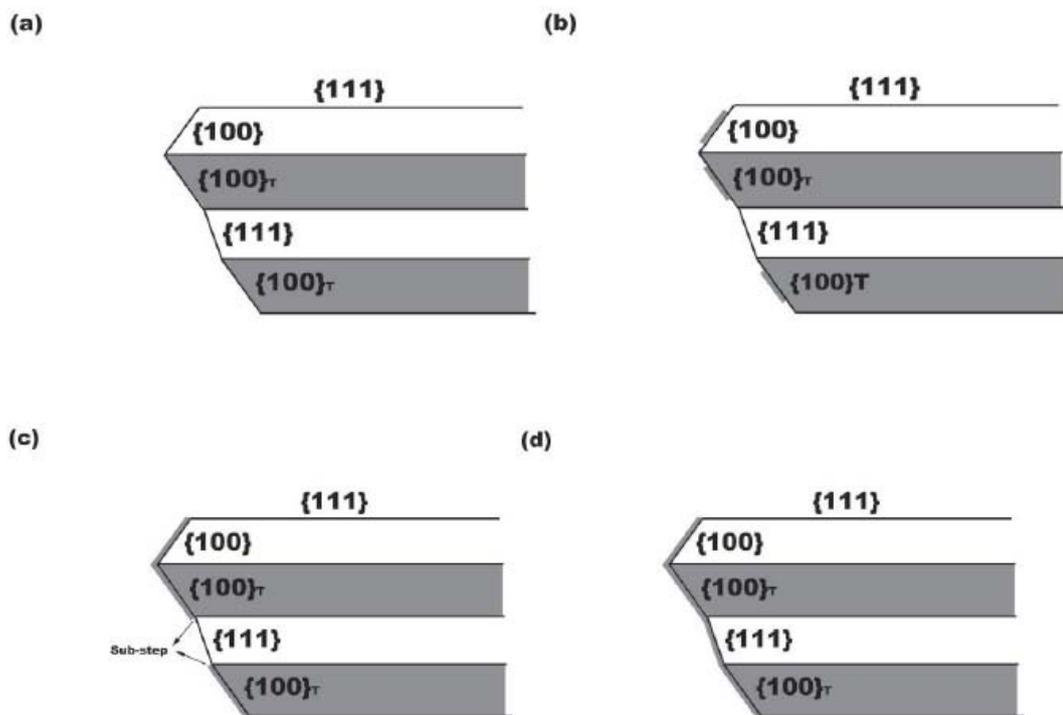


圖 2-15 平板鑽石的 sub-step 模型，原子先吸附在{100}面上，進行成長，當{100}面皆被覆蓋以後，就形成了 sub-step，進而在{111}面上成長<sup>[46]</sup>。

在陳厚光博士的論文裡面也有奈米平板狀鑽石的研究，如圖 2-16<sup>[45]</sup>。由向圖可以看出六角形的奈米平板鑽石幾乎長滿在(111)的面向上，而(100)面向的鑽石部份卻依然平坦。而接下來王炯朝碩士論文的研究利用這樣的現象調整參數成長(111)的鑽石薄膜，並在此鑽石薄膜上成長奈米平板狀鑽石。儘管成長出不同形貌的奈米平板狀鑽石，卻也能在大量的奈米平板狀鑽石上看出些許的規則性。如圖 2-17<sup>[25]</sup>。這兩位學長的論文中可以看出，要成長出奈米平板狀鑽石，擁有雙晶缺陷的(111)面向為成長主因。於是，在這篇論文當中主要分為兩個部份，首先探討氮氣對於平板鑽石的影響。在這個部份裡面，主要是延續王炯朝碩士論文做的研究。基板所使用的是無特定晶面的鑽石薄膜，利用通入氮氣的方式探討平板鑽石的尺寸是否能夠將進行成長，且預期能夠形成有規則性的排列。第二部份則是整合兩位學長的論文並作改善。首先成長出高方向性(111)晶面的鑽石薄膜當作基板，再在此(111)基板上成長平板鑽石進而探討其成長機制。

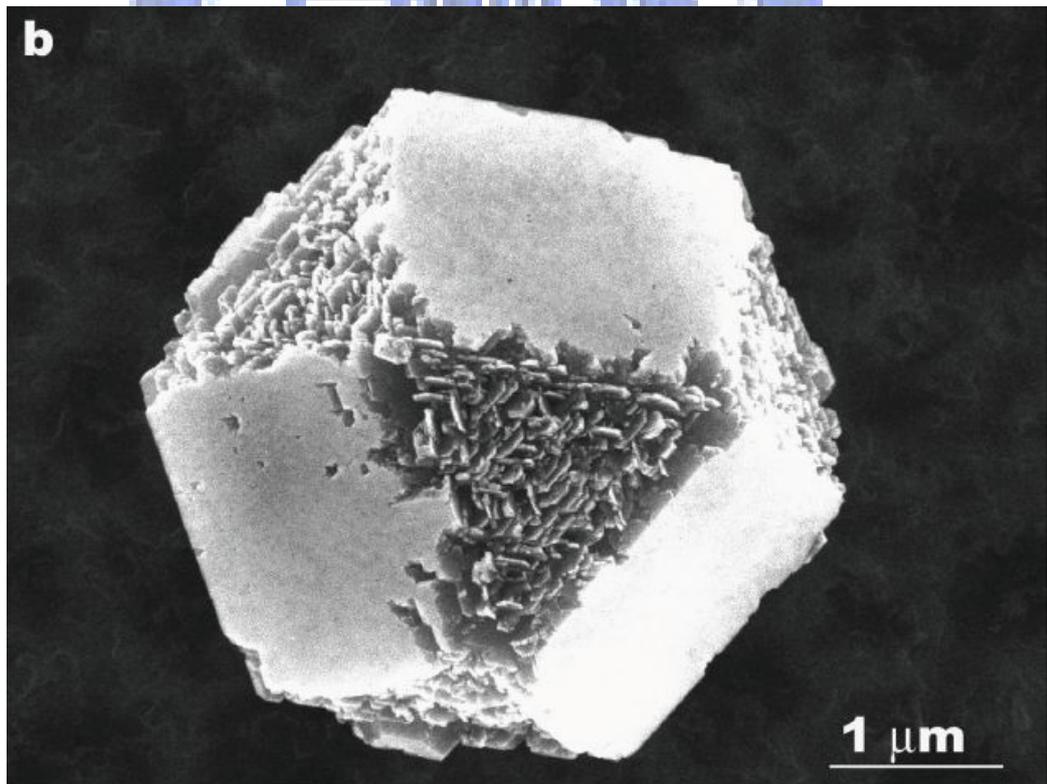
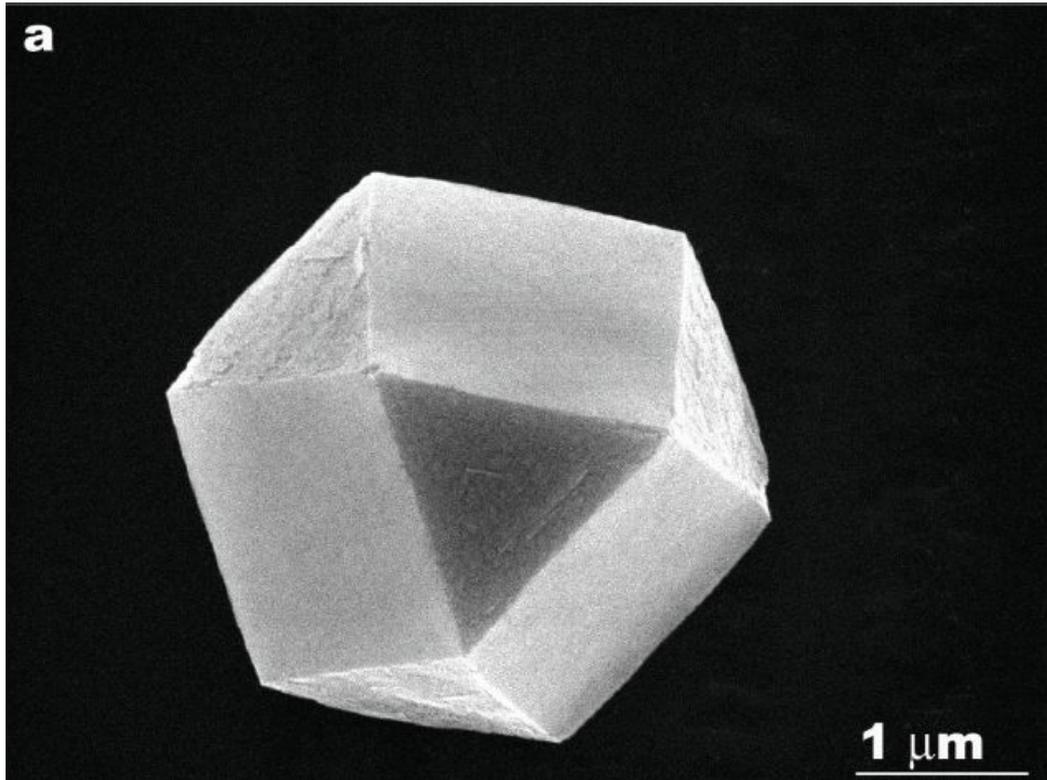


圖 2-16 (a)為二十面體的鑽石(b)成長一個小時<sup>[45]</sup>。

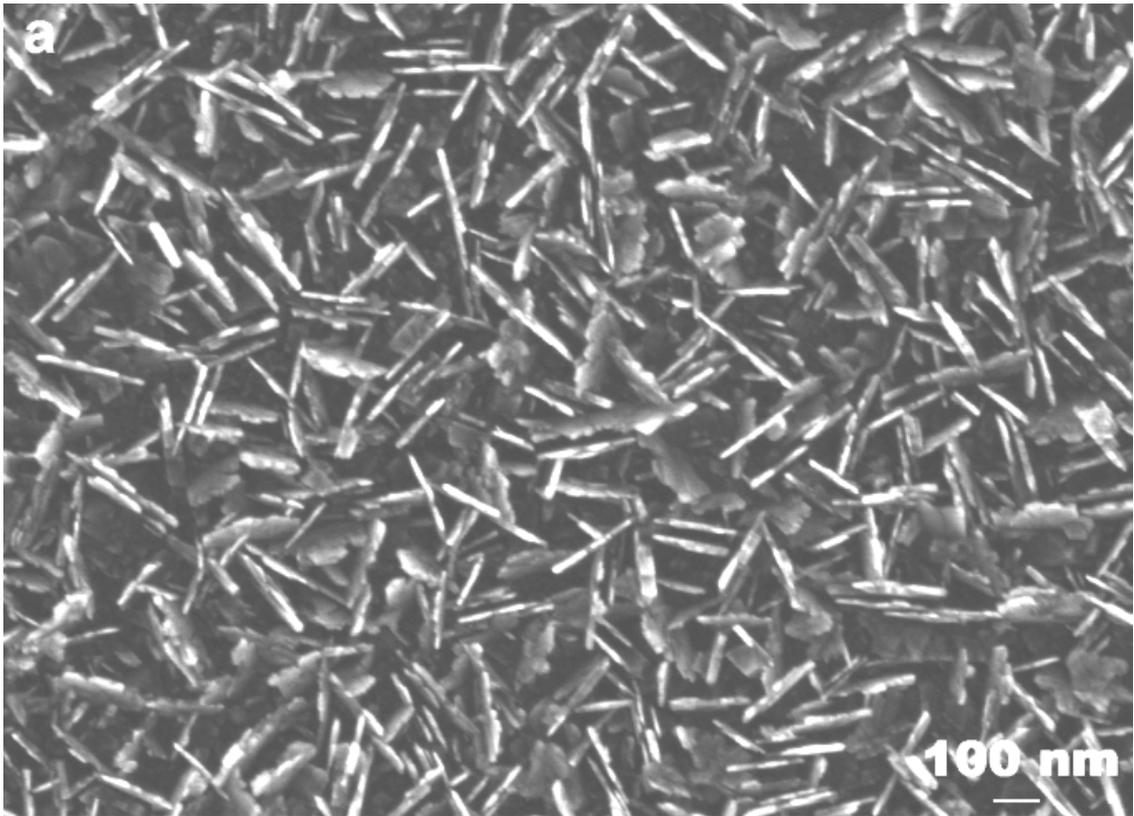


圖 2-17 以(111)面向鑽石薄膜所成長的奈米平板狀鑽石<sup>[25]</sup>。



### 第三章實驗流程與製成分析儀器

這個章節將分成兩個部份來作介紹：首先介紹實驗的設計流程圖，接著針對所使用的製程和分析儀器作簡單的介紹。

#### 3-1 實驗設計流程圖

實驗總共分為兩個部份，有分別的實驗流程以及實驗步驟。

##### 3-1-1 氮氣的影響之實驗流程

在這個實驗內，主要分為兩次的成長。分別討論氮氣對於平板狀鑽石的影响。圖 3-1 為簡單的實驗流程圖。

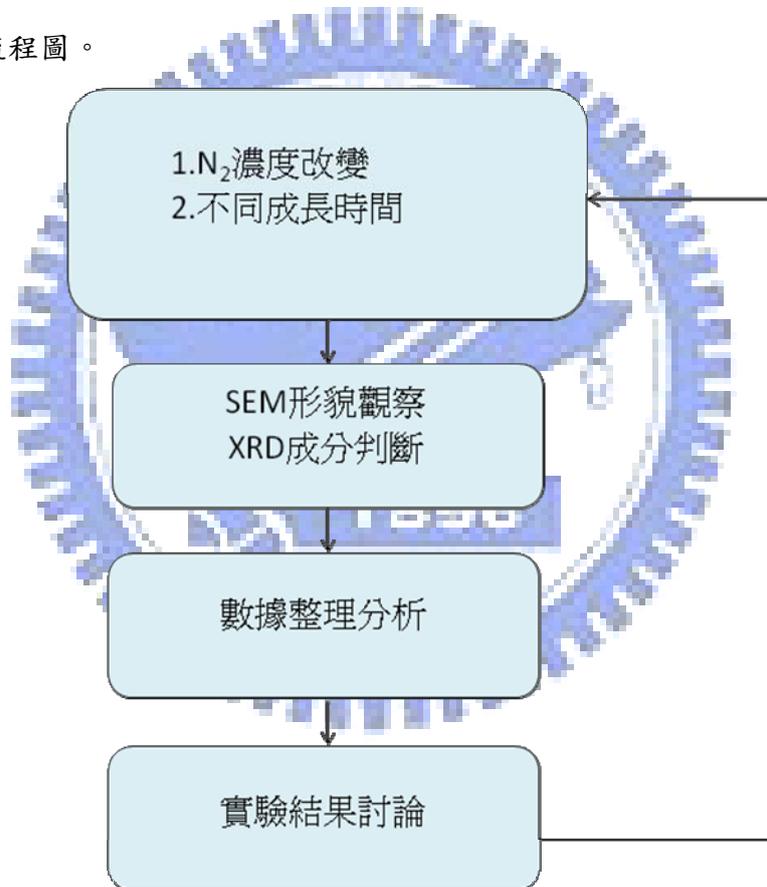


圖 3-1 氮氣的影響實驗流程圖。

### 3-1-2 氫氣的影響之實驗步驟

成長前處理：

1. 使用 4 吋(111)面向的矽晶圓，利用鑽石筆進行切割。試片大小約為  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。
2. 將切割好的試片置入丙酮，經超音波震盪清洗，並以氮氣吹乾。
3. 再置入酒精，經超音波震盪清洗，同樣以氮氣吹乾。
4. 將試片平放於載台上，再放置微波電漿機台中氣體反應室內以進行鑽石的成長。

成長實驗步驟：

在成長步驟上面，分為兩個步驟來說明一次成長和二次成長的區別。

一次成長：

1. 冷卻水溫度設置在  $19^\circ\text{C}$
2. 於試片已經置入反應室且經過前處理的情況下，打開機械幫浦抽真空。
3. 同時通入氫氣與甲烷，並設定壓力為 10 torr。打開微波產生器並將功率設定在 300W。此時應調整反射功率以及氣體反應室載台高度使得電漿能順利產生。
4. 在電漿已經產生的情況下，漸漸調高壓力至 20 torr，並同時將功率設定成為 900W，進行碳化成核的步驟，時間 10 分鐘。此時需注意反射功率約為 0~1%。
5. 變更甲烷濃度以及調整功率來進行成長。
6. 成長時間結束時，將功率降低至零且壓力重新設定為 10 torr。並關閉甲烷而持續通入氫氣進行表面的清潔。這個階段設定為冷卻時間，時間約為 30~40 分鐘。
7. 當冷卻時間過了之後，關閉氫氣且抽真空至  $10^{-2}$  以下。
8. 破真空取出試片。

二次成長：

9. 變更使用圓錐狀載台，並重新置入反應室。
10. 重複步驟 2~5，除了通入成長氣體甲烷之外，並通入氫氣以進行成長。
11. 實驗時間結束之後，如同步驟 6~8 以取出試片進行分析。

### 3-1-3 高方向性(111)鑽石薄膜成長奈米平板鑽石之實驗流程

實驗所使用的基材為 n-type Si (111)，片電阻值為 0.001~0.006ohm。實驗目標分成兩個階段，首先在第一階段中必須先成長出一層高品質、高方向性的(111)面向鑽石薄膜。第二階段將在此鑽石薄膜上面成長有規則性的平板鑽石並加以分析。圖 3-1 為簡易的實驗流程圖。

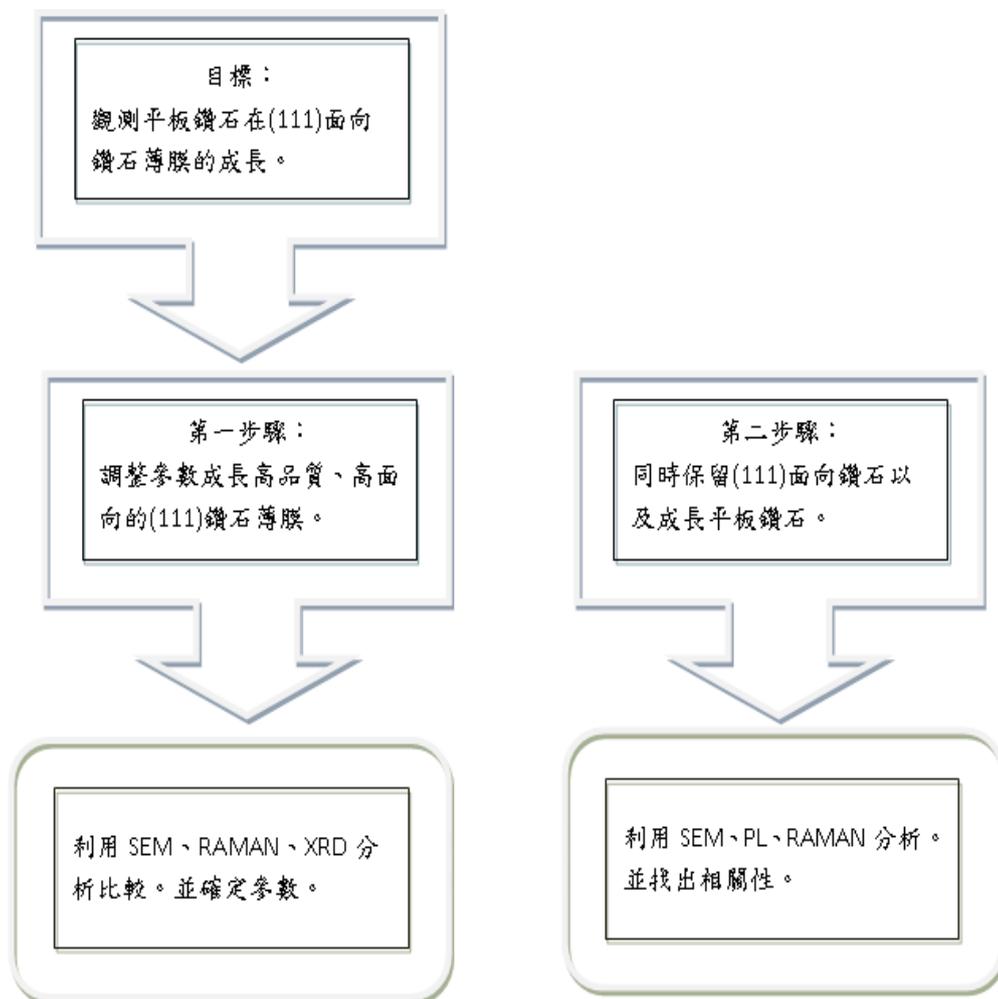


圖 3-1 高方向性鑽石薄膜成長平板鑽石流程架構圖。

### 3-1-4 高方向性(111)鑽石薄膜成長奈米平板鑽石之實驗步驟

成長前處理：

1. 使用 2 吋(111)面向的矽晶圓，利用鑽石筆進行切割。試片大小約為  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。
2. 將切割好的試片置入丙酮，經超音波震盪清洗，並以氮氣吹乾。
3. 再置入酒精，經超音波震盪清洗，同樣以氮氣吹乾。
4. 將試片平放於載台上，再放置微波電漿機台中氣體反應室內以進行鑽石的成長。

成長實驗步驟：

1. 冷卻水溫度設置在  $19^\circ\text{C}$
2. 於試片已經置入反應室且經過前處理的情況下，打開機械幫浦抽真空。
3. 同時通入氮氣與甲烷，並設定壓力為 10 torr。打開微波產生器並將功率設定在 300W。此時應調整反射功率以及氣體反應室載台高度使得電漿能順利產生。
4. 在電漿已經產生的情況下，漸漸調高壓力至 20 torr，並同時將功率設定成為 900W，進行碳化成核的步驟，時間 10 分鐘。此時需注意反射功率約為 0~1%。
5. 變更甲烷濃度以及調整功率來進行成長。
6. 成長時間結束時，將功率降低至零且壓力重新設定為 10 torr。並關閉甲烷而持續通入氮氣進行表面的清潔。這個階段設定為冷卻時間，時間約為 30~40 分鐘。
7. 當冷卻時間過了之後，關閉氮氣且抽真空至  $10^{-2}$  以下。
8. 破真空取出試片。

## 3-2 製程設備

圖 3-2，3-3 分別為所使用的兩台 MPCVD 機台。其製造商皆為 ASTeX 公司所開發之鑽石薄膜沉積系統。主要的差別在於所能提供的功率大小不同。圖 3-1 為 1.5kW，而圖 3-2 為 5kW。基本的結構有以下幾項：

### 1. 微波產生器(Microwave generator)：

主要的功用為產生微波，最大的使用功率可以加到 1.5kW。經由磁控管(Magnetron)可以產生 2.45GHz 的微波。

### 2. 波導管(Wave guide)：

當微波產生之後，會在此方形波導管內傳遞，最後經過轉換天線(antenna)將微波導入腔體內。此裝置上有三個調整旋鈕(Stub Tuners)，可以利用金屬棒伸入波導管的深度來作調整微波的相位，使得微波能夠以駐波的形式出現，且反應腔體中的微波振幅能夠達到最大，並讓電漿球產生在反應腔體的中間。

### 3. 循環器(Circulator)：

這個裝置主要是將腔體所反射回來的微波轉移到動態負載(Dummy Load)上並吸收掉。主要是避免磁控管遭反射微波傷害。

### 4. 反應室(Chamber)：

主要是由不鏽鋼製成，能耐高溫。上方與磁控管相接處有一光學石英玻璃。下方為升降基座的不鏽鋼。四周亦有目視孔(View Port)能夠隨時觀察電漿的情況。使用石英玻璃的原因在於：其對微波的吸收係數小，且能耐較高製成溫度。所以能有效的幫助微波的傳導。

### 5. 反應氣體輸送系統(Multi-Gas Controller)：

由 MKS 所製造的質量流量控制器(Mass Flow Controller)，使用多通道氣體流量計(Multi-Gas meter)控制氣體的流量，使其依照輸入的流量準確的送入反應室以產生電漿。這邊所使用的規格，直接的影響所能設計的參數。以本實驗室為例，其所能調整的參數以 0.2 為一個單位。才算是有效輸入。

6. 壓力控制與真空系統(Pressure Controller And Vacuum System)：

壓力控制系統同樣為 MKS 公司製造，利用控制碟形閥開啟的角度來調整壓力。真空系統主要是由機械幫浦所主導，可以抽真空至 0.01Torr 左右。

7. 偏壓裝置(Bias System)：

本實驗室有加設直流電源供應器(型號：LABORATORY DC power supply GPR 50H10D)，可提供最大電壓 450V。利用正負極反接的方式來提供負偏壓，可以增加鑽石沈積密度且改善鑽石品質。

8. 冷卻系統(Cooling System)：

主要的功用在於帶在腔體因吸收電漿所產生的熱量，以維持反應腔壁的溫度。也能維持磁控管(Magnetron)與動態負載(Dummy Load)的溫度，避免操作溫度過高造成機台損壞。其冷卻系統的設定，在使用電漿時，設定持溫 25°C；未使用電漿時，設定溫度為 20°C。



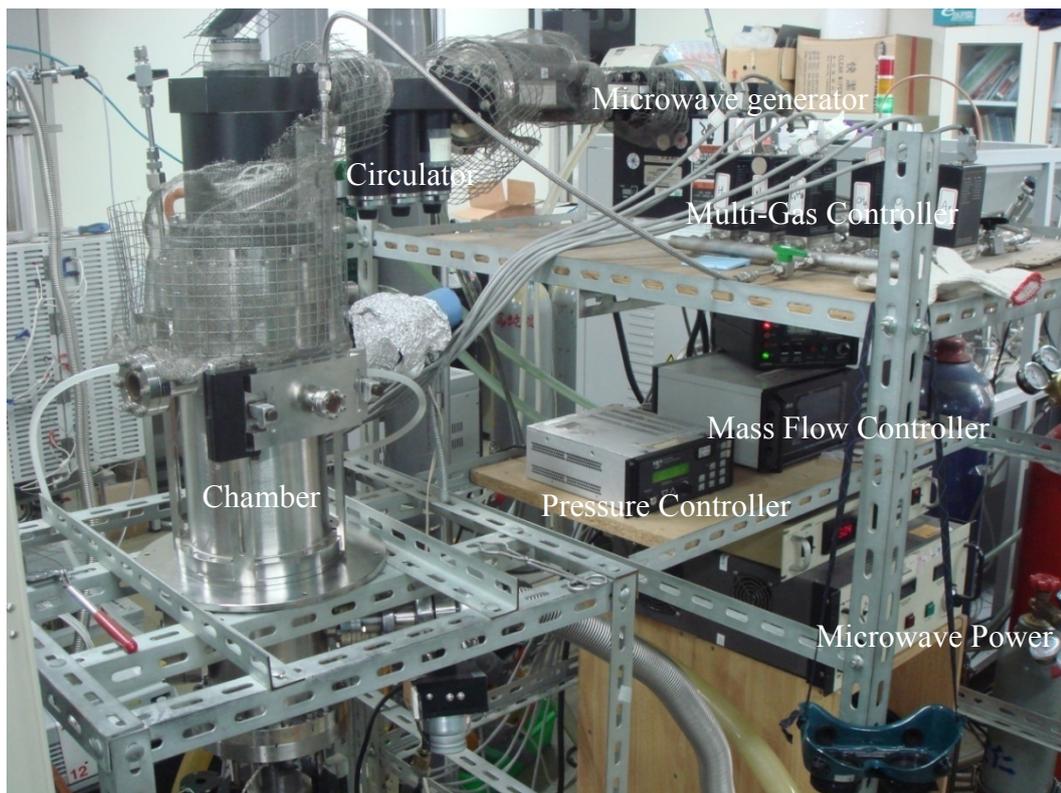


圖 3-2 ASTeX 1.5kW 實驗機台。

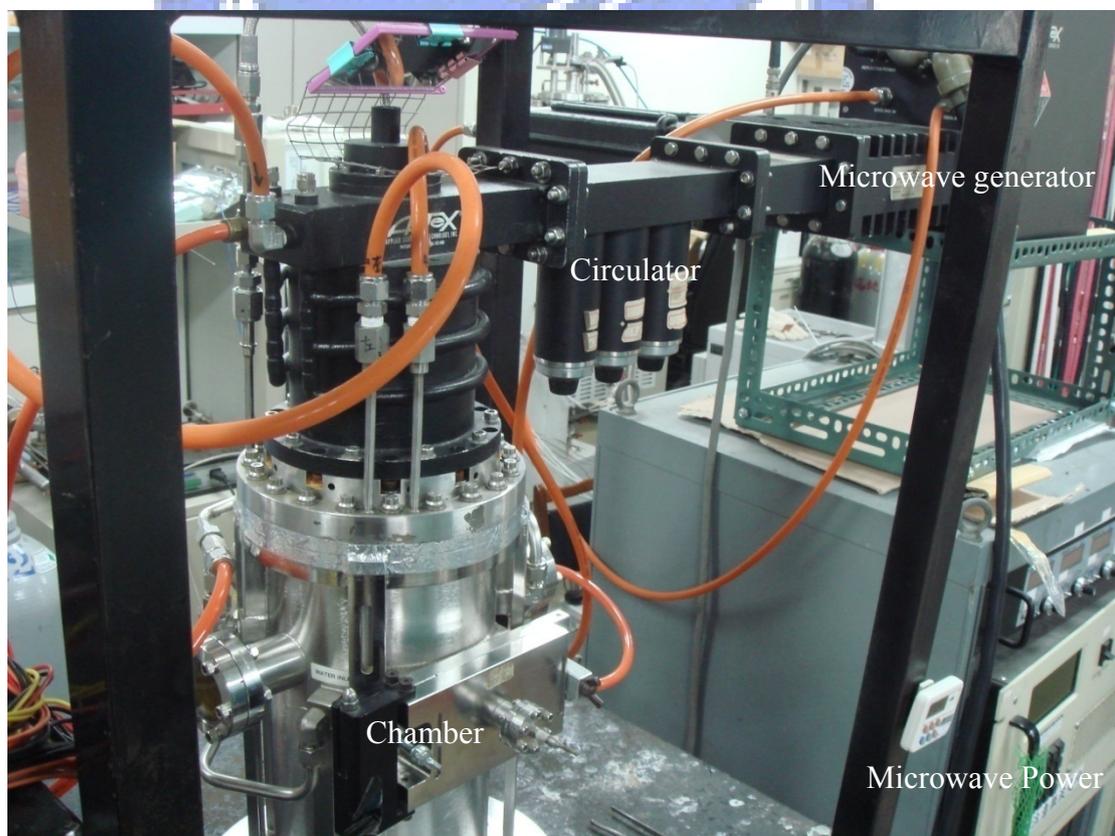


圖 3-3 ASTeX 5kW 實驗機台。

### 3-3 分析儀器與方法

#### 3-3-1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡為本實驗中使用最頻繁的儀器。主要使用在觀察試片表面型態、試片厚度量測、形成的顆粒尺寸大小以及密度等資訊。實驗所使用的 SEM 機台為 JEOL JSM-6700F 場發射 SEM。觀測時需注意電子容易聚集在試片表面以及像差的問題。操作電壓原設定為 15 kV，可以改變此數值來減緩電子束聚集表面而造成拍攝不易的問題。工作距離設定為 8 mm，這個距離會隨著表面粗糙度而有所改變，也可利用這個數值來進行解析度的調整。

#### 3-3-2 X 光繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)

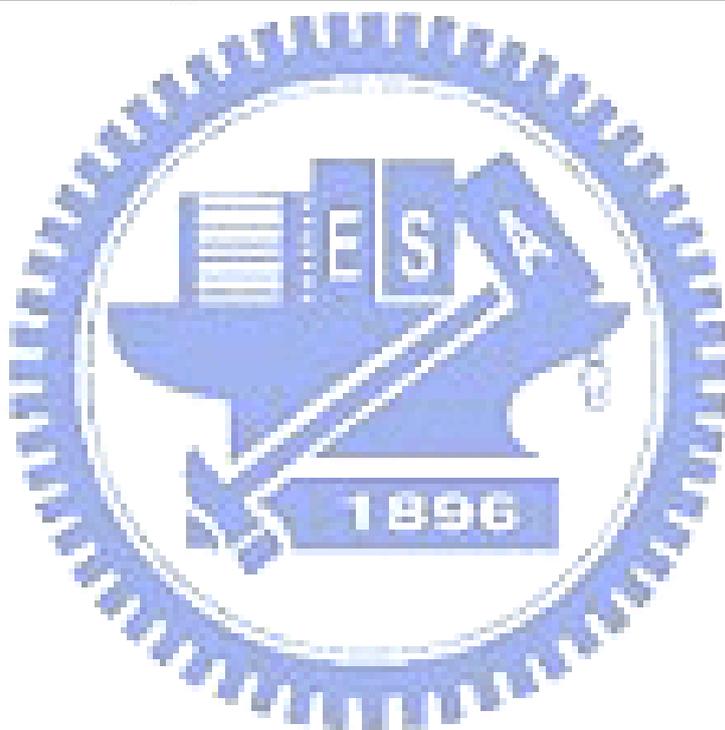
XRD 主要是用來使用來鑑定晶體結構，為非破壞性的分析。本實驗所使用的 XRD 為 SEIMENS D5000 系統，靶材皆為 Cu 靶材且皆使用 Ni filter 來濾除不必要的  $K\beta$  訊號。實驗的基板為 Si(111)，量測的範圍為  $30^\circ \sim 90^\circ$ 。並使用國家實驗研究院-儀器科技中心的 SEIMENS D5000 XRD 系統作低掠角的量測。掃描的間隔皆為 0.1 度。需注意試片表面清潔，以免量測出其它訊號。主要觀測訊號為(111)面向的鑽石訊號，訊號峰值出現在 43.9 度。

#### 3-3-3 拉曼光譜儀(Raman Spectrum)

拉曼光譜儀是利用光學顯微鏡導入 Ar(514.5nm)類型的雷射光源。本實驗所使用的是 Micro 拉曼光譜儀(Horiba Jobin Yvon，型號：Labram HR 800)。測量前需先作校正，並根據試片狀況進行Hole以及Filter的調整。主要量測鑽石訊號，峰值會出現在  $1330\text{ cm}^{-1}$  處。需注意石墨的峰值會出現在  $1580\text{ cm}^{-1}$  處。也可以透過所量測的光譜中得知所成長的鑽石薄膜品質是否優良，以及是否含有其它碳物種。表 3-1 列出一些較常見到的碳物種。

表 3-1 不同碳物種的拉曼光譜表<sup>[47]</sup>。

Wavenumber( $\text{cm}^{-1}$ )	Different carbon species
1150	Nanodiamond or trans-polyacetylene $\nu_1$ -band (C=C)
1332	Diamond ( $\text{sp}^3$ 鍵結)
1350	D-band ( $\text{sp}^2$ 鍵結)
~1450	Trans-polyacetylene $\nu_3$ -band (C=C)
1580~1600	Graphite G-band ( $\text{sp}^2$ 鍵結)



## 第四章氮氣對奈米平板狀鑽石成長之影響

### 4-1 前言

許多文獻研究指出，在成長鑽石的過程中可添加一些額外氣體來促進成長。氮氣是導致奈米晶鑽石(Nano-crystalline diamond)的主要成長關鍵<sup>[49]</sup>，同時也能促使鑽石成長擁有較高的成長速率<sup>[50,51]</sup>。然而，值得注意的是氮氣的加入卻會降低鑽石薄膜的品質<sup>[52]</sup>。過去的研究也有利用添加氣體意圖探討改變過後的鑽石成長現象<sup>[25]</sup>，不過所得的現象並不明顯。

這個章節主要分為兩個步驟的成長來進行結果與討論。首先在一次成長的過程中，所使用的為一般的載台(如圖 4-1)，並通入不同濃度的氮氣來觀察平板鑽石的變化。而在二次成長的過程中，使用所設計的圓錐狀載台(如圖 4-2)。並使用不同濃度的氮氣來進行分析與討論。而在二次成長中使用圓錐狀載台的原因在於，電漿球會吸附在圓錐狀載台的頂端(如圖 4-2)。在相同的製程條件下，其電漿球的密度將有效的被提昇。藉此增加沉積的速度以及反應的現象。



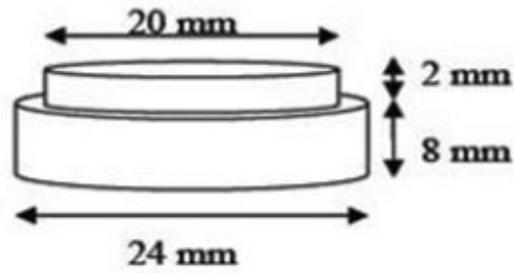


圖 4-1 一次成長時所使用的一般載台。

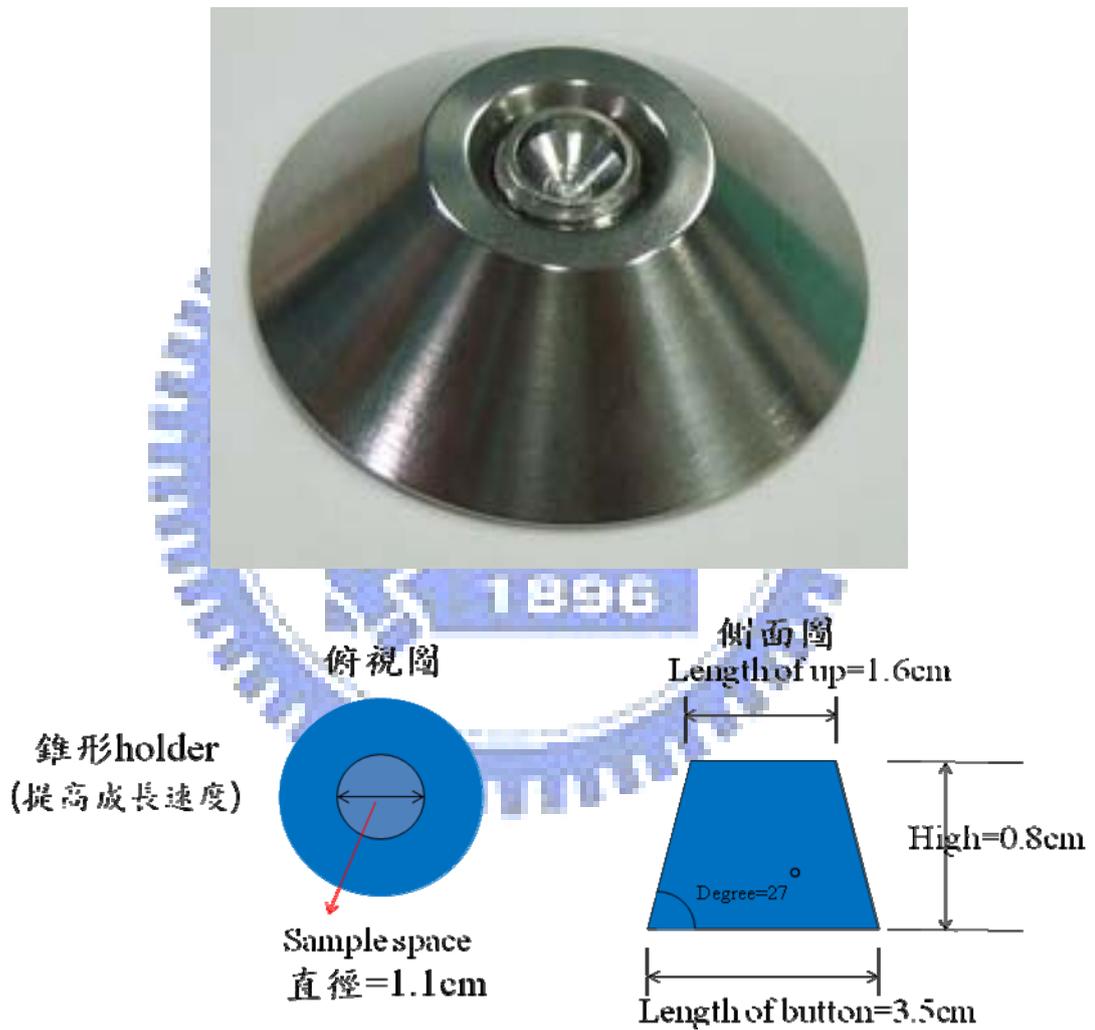


圖 4-2 圓錐狀 holder 示意圖。

## 4-2 一次成長之實驗結果與討論

### 4-2-1 氮氣對平板狀鑽石尺寸的影響

這個章節首先嘗試使用一般的載台(如圖 4-2)來進行通入氮氣之後的成長影響,參數設計如表 4-1。其中,  $N_2$  為 3sccm, 占總流量為 1%,  $N_2/CH_4$  為 2.18。經由圖 4-3 的 SEM 影像以及相關尺寸的標示得到加入氮氣對於平板鑽石尺寸的影響以及以下的觀察:

1. 除了不是非常的平均以外, 還有叢聚的現象。
2. 有些區域呈現方向性, 但是出現的區域並不是很多。
3. 所成長出來的單片板狀鑽石形狀並不是很完整。

- » 長度在 500~700nm, 分佈約為 10~20%
- » 長度在 300~500nm, 分佈約為 20~30%
- » 長度在 100~250nm, 分佈約為 20~30%
- » 非板狀鑽石的約佔剩下的 20%。

(長度上面的量測為單片板狀鑽石最長部份, 量測方式為利用多張 SEM 直接量測)

4. 板狀鑽石的厚度約為  $19 \pm 1$ nm

(厚度方面的量測主要以垂直試片的板狀鑽石為主)

表 4-1 使用一次成長, 通入氮氣之平板鑽石成長參數。

	Heating	Bias	Growth
Power (W)	1000		
Flow rate (sccm)	300		
Pressure (torr)	80	80	80
$CH_4$ (sccm)	6	5	1.38
$N_2$ (sccm)	-	-	3
$H_2$ (sccm)	294	285	296.62
Bias (V)	-	-75	-
Time (min)	20	1	120
Use 上電極	yes		
Holder	一般 holder		

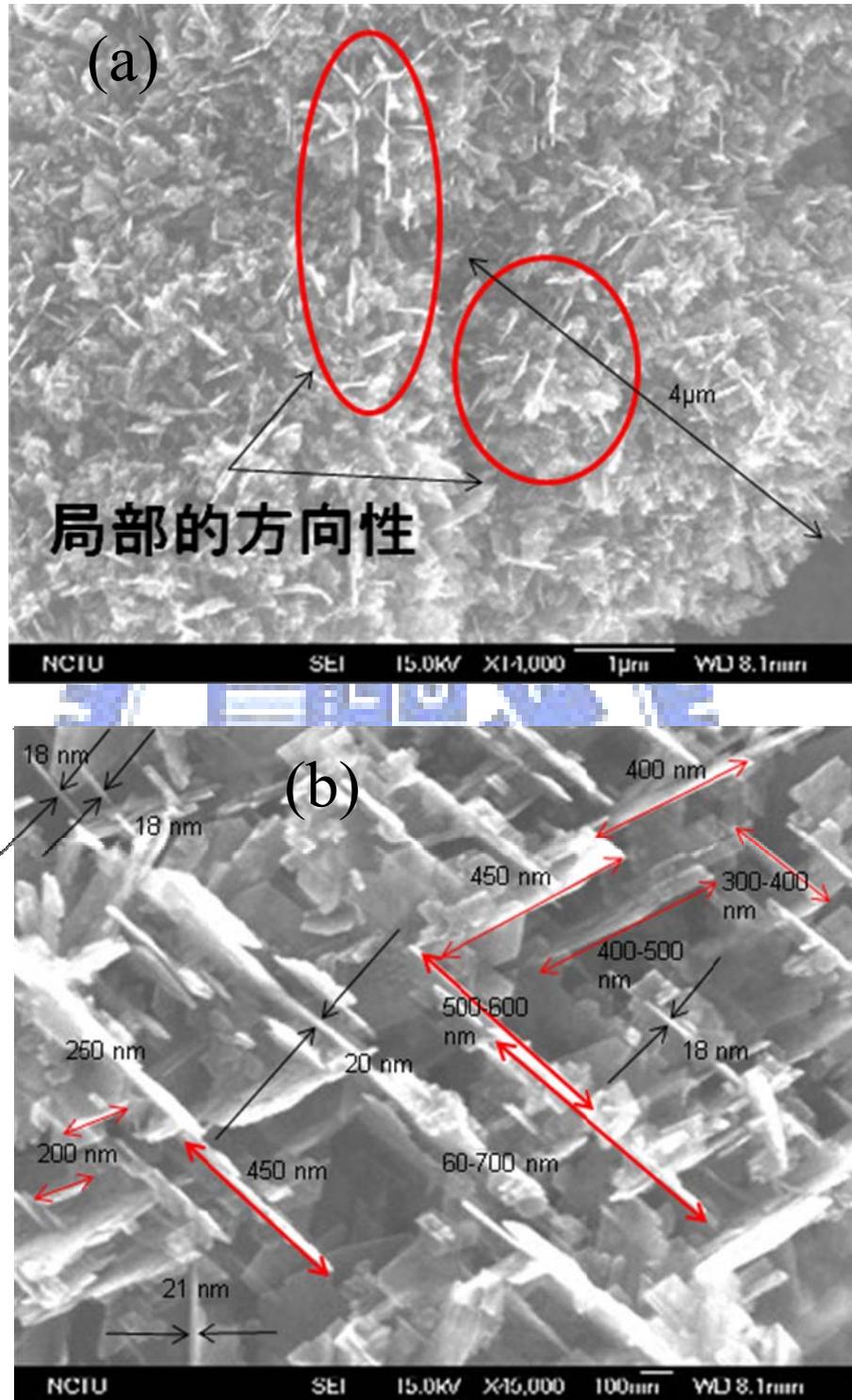


圖 4-3 氮氣對板狀鑽石尺寸的影響之 SEM 圖。(a)顯示擁有局部的方向性，叢聚的大小約為  $4\mu\text{m}$ 。(b)放大倍率為 15000 倍並標示板狀鑽石尺寸及厚度。

## 4-2-2 氮氣濃度對板狀鑽石的影響

根據前一小節的分析，這個小節將改變功率和壓力之後分別通入 N<sub>2</sub>，分析在不同環境下，N<sub>2</sub> 對於板狀鑽石尺寸的影響。首先，表 4-2 分別為流入 4 sccm 和 5 sccm 的 N<sub>2</sub> 參數設計表。其中，當 N<sub>2</sub> 為 4sccm 時，N<sub>2</sub>% 為 1.3%，N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 為 0.57。而 N<sub>2</sub> 為 5 sccm 時，N<sub>2</sub>% 為 1.7%，N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 為 0.71。而當由圖 4-4 可以清楚的看出，氮氣濃度越來越高的情況並不會使得板狀鑽石的尺寸有所增加。反而讓原本應為板狀鑽石的部份全都變成了奈米晶鑽石。對於尺寸的分析如下：

### 1. 氮氣為 4sccm 時：

- » 長度在 350~370nm，分佈約佔整體的 5%。
- » 長度在 180~200nm，分佈約佔整體的 15%。
- » 較短長度約為 170nm，分佈約佔整體 10~15%。
- » 非板狀鑽石的部分，其分佈約佔整體 30~40%。

### 2. 氮氣為 5sccm 時：

- » 長度約為 70~100 nm，厚度約為 11 nm。分佈範圍約為整體的 2~3%。
- » 非板狀或成為奈米晶粒形貌的鑽石約佔整體的 80~90%。

(長度上面的量測為單片板狀鑽石最長部份，量測方式為利用多張 SEM 直接量測)

表 4-2 使用一次成長，不同氮氣濃度沉積條件。

	Heating	Bias	Growth	Heating	Bias	Growth
<b>Power (W)</b>	800			800		
<b>Flow rate (sccm)</b>	300			300		
<b>Pressure (torr)</b>	80			80		
<b>CH<sub>4</sub> (sccm)</b>	6	5	7	6	5	7
<b>N<sub>2</sub> (sccm)</b>	-	-	5	-	-	4
<b>H<sub>2</sub> (sccm)</b>	294	285	281	294	285	282
<b>Bias (V)</b>	-	-75	-	-	-75	-
<b>Time (min)</b>	20	1	120	20	1	120
<b>Use 上電極</b>	yes			yes		
<b>Holder</b>	一般 holder			一般 holder		



### 4-3 二次成長之實驗結果與討論

這個章節將使用所設計的圓錐狀載台來進行第二次的平板鑽石的成長。沉積過程如下，將一次成長所形成的鑽石直接放置在圓錐狀載台上，再進行第二次的成長。而在第二次的成長過程中亦加入氮氣。圓錐狀載台的設計概念在於希望能夠將電漿球的功率與溫度集中，而成長出形狀及尺寸都較為完美的平板鑽石。圖 4-9 顯示為兩種 holder 分別在電漿球內的狀況。

#### 4-3-1 氮氣對平板狀鑽石尺寸的影響

首先，表 4-3 為二次成長的參數設計表。由圖 4-5 可以清楚的看出板狀鑽石皆呈現叢聚的情況，並在大部分叢聚的頂端出現一(100)面向的方塊。不過，板狀鑽石的外貌也由鋸齒狀改變為平滑狀。其長度約為 500-700nm，厚度約為 20-100nm。

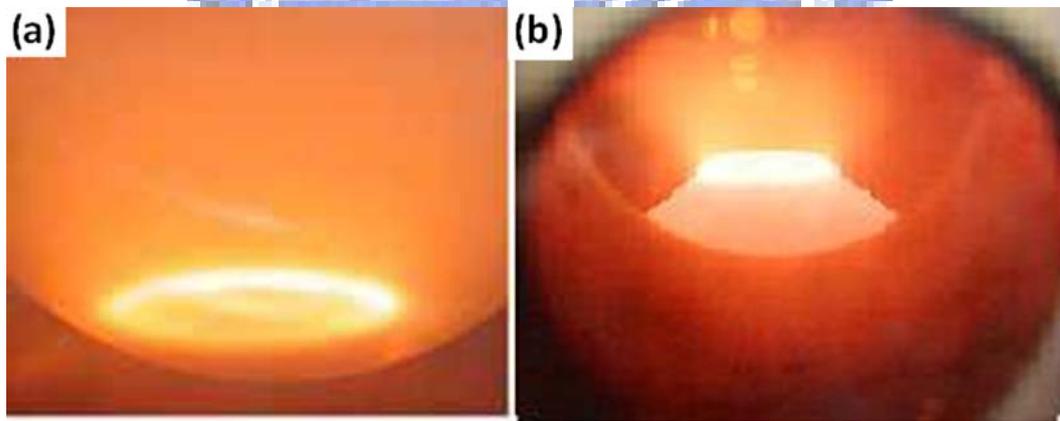


圖 4-9 不同 holder 在反應室內的狀況。(a)為一般 holder。(b)為圓錐狀 holder。

表 4-3 使用二次成長之沉積參數。

	Heating	Bias	Growth
Power (W)	800		
Flow rate (sccm)	300		
Pressure (torr)	20		
CH <sub>4</sub> (sccm)	6	15	6
N <sub>2</sub> (sccm)	-	-	-
H <sub>2</sub> (sccm)	294	285	294
Bias (V)	-	-75	-
Time (min)	20	1	120
Use 上電極	yes		
Holder	一般 holder		

	Growth
Power (W)	1000
Pressure (torr)	100
CH <sub>4</sub> (sccm)	7
N <sub>2</sub> (sccm)	1.3
H <sub>2</sub> (sccm)	500
Time (min)	120
Use 上電極	no
Holder	錐形 holder

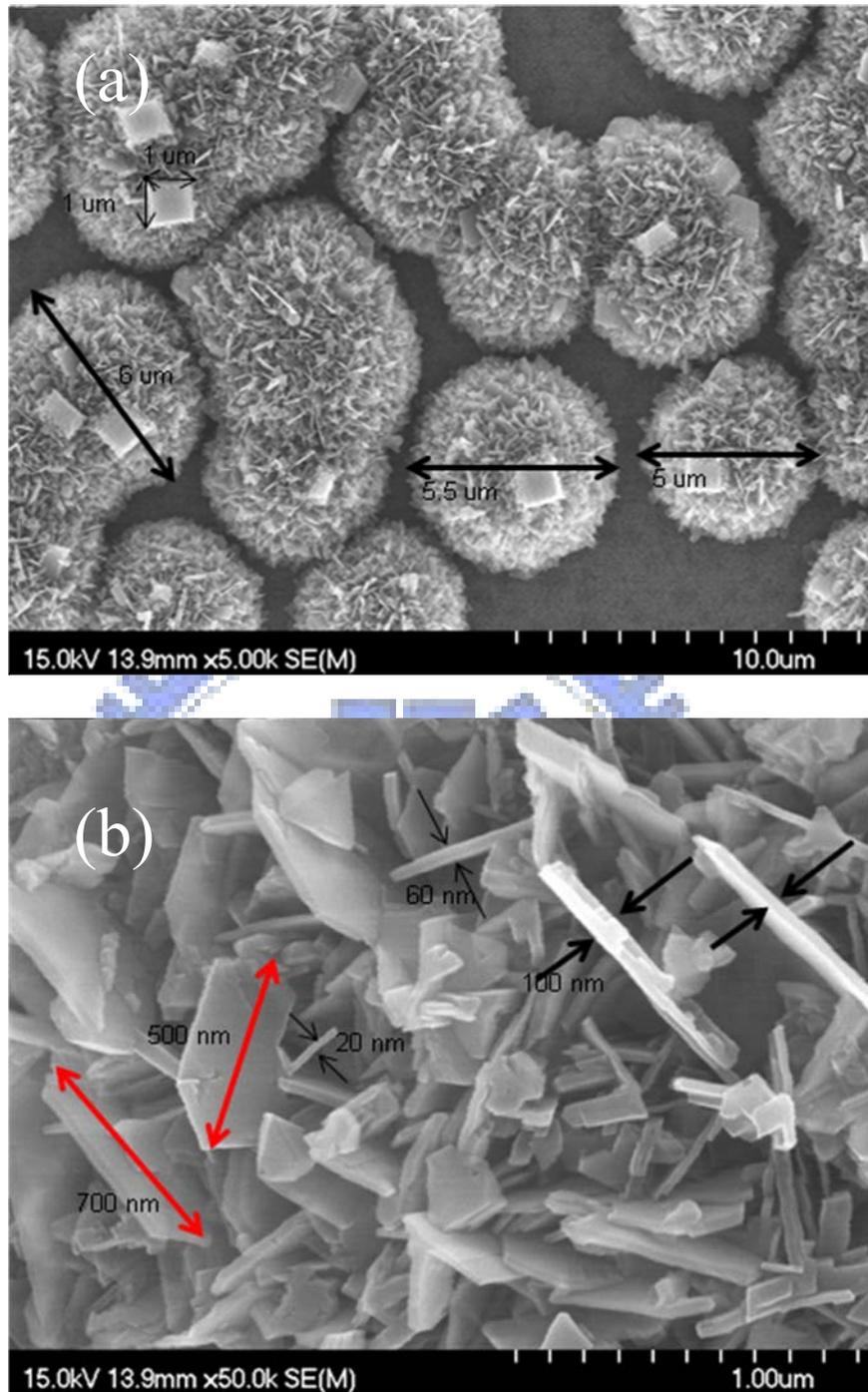


圖 4-5 使用二次成長所形成的平板鑽石之 SEM 圖。(a)平板鑽石皆呈現叢聚現象。叢聚大小約為  $5 \mu m$ 。(b)平板鑽石顯得雜亂無章，較大尺寸約為 500-700nm。

### 4-3-2 氮氣濃度對板狀鑽石的影響

由前一章節可以清楚的看到，進行二次成長時使用圓錐狀載台並通入氮氣的確對於平板狀鑽石外型以及尺寸有增加成長的效果。這個章節進一步改變氮氣的流量來分析其對於板狀鑽石尺寸的差別。表 4-4 分別為(a)氮氣 1sccm， $N_2/CH_4$  為 0.14、(b)氮氣 3sccm， $N_2/CH_4$  為 0.43 以及(c)氮氣 5sccm， $N_2/CH_4$  為 0.71 三組參數設計表。由圖 4-6，4-7，4-8 發現，微量的氮氣有助於板狀鑽石的成長，然而過量的氮氣反而抑止了板狀鑽石的成長，使其變成奈米狀結晶性鑽石。而經由二次成長所形成的(100)的方塊也隨者氮氣的增加而隨之消失。

### 4-3-3 結論

在這個章節使用二次成長的方式來討論氮氣對於平板鑽石的成長影響。經由實驗結果顯示：在二次成長下，電漿密度較高的情況下，平板鑽石的邊緣所呈現的直邊形狀更為明顯。然而這樣的成長條件也有利於(100)面向的方塊成長。然而，平板鑽石的排列皆呈現雜亂的叢聚，並無規則性可言。



表 4-4 使用二次成長並通入不同流量氮氣之沉積參數。

	(a)			(b)			(c)		
	Heating	Bias	Growth	Heating	Bias	Growth	Heating	Bias	Growth
Power (W)	800			800			800		
Flow rate (sccm)	300			300			300		
Pressure (torr)	20			20			20		
CH <sub>4</sub> (sccm)	6	15	6	6	15	6	6	15	6
N <sub>2</sub> (sccm)	-			-			-		
H <sub>2</sub> (sccm)	294	285	294	294	285	294	294	285	294
Bias (V)	-	-75	-	-	-75	-	-	-75	-
Time (min)	20	1	120	20	1	120	20	1	120
Use 上電極	yes			yes			yes		
Holder	一般 holder			一般 holder			一般 holder		

	Growth	Growth	Growth
Power (W)	1000	1000	1000
Pressure (torr)	100	100	100
CH <sub>4</sub> (sccm)	7	7	7
N <sub>2</sub> (sccm)	1	3	5
H <sub>2</sub> (sccm)	500	500	500
Time (min)	120	120	120
Use 上電極	no	no	no
Holder	錐形 holder	錐形 holder	錐形 holder

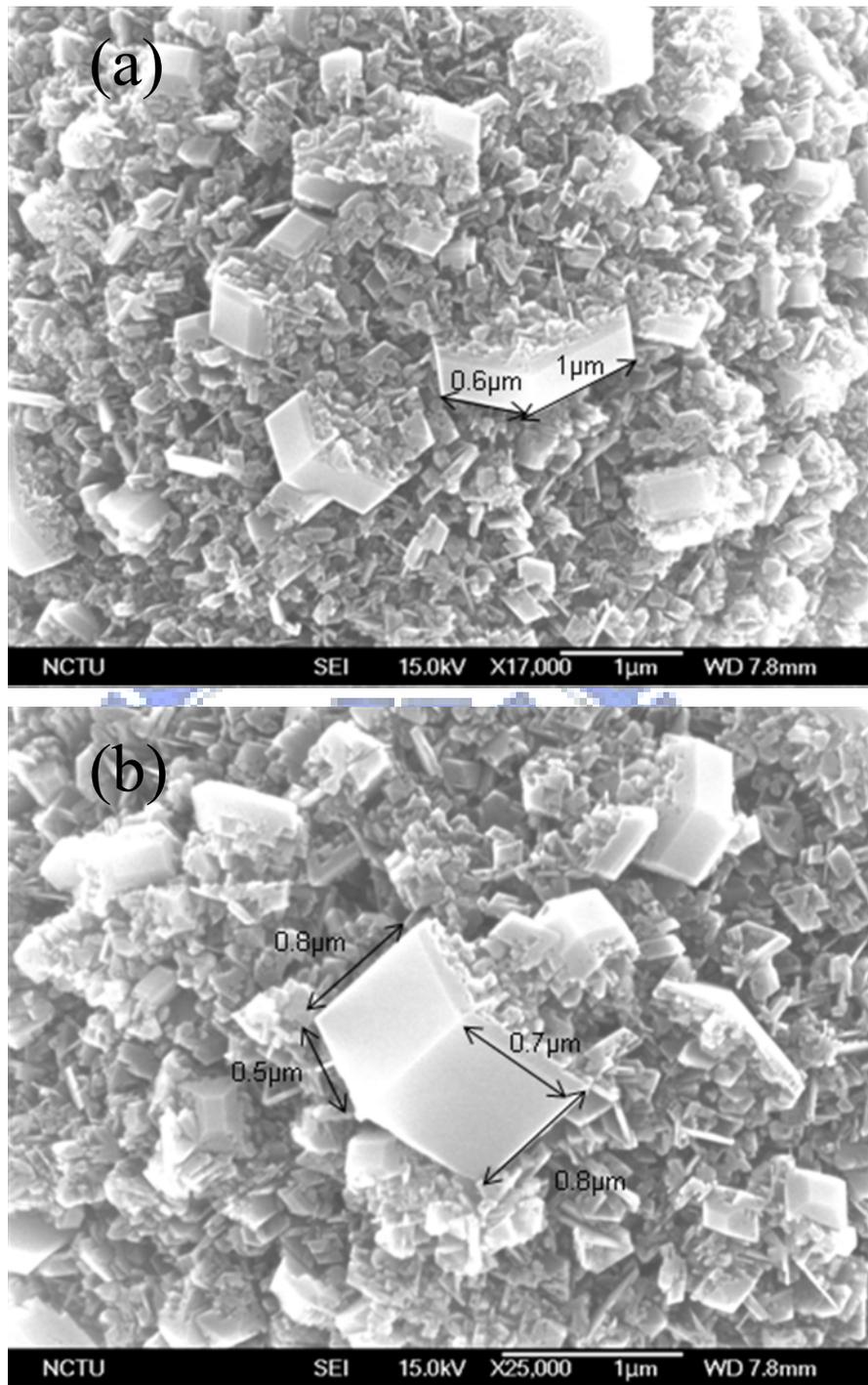


圖 4-6 使用二次成長，通入氮氣為 1sccm 之 SEM 圖。(a)有特殊夾角的大(100)方塊，長約為  $1\mu\text{m}$ ，寬約為  $0.6\mu\text{m}$ 。(b)有特殊夾角的小(100)方塊。長約為  $0.8\mu\text{m}$ ，寬約為  $0.5\text{-}0.8\mu\text{m}$ 。

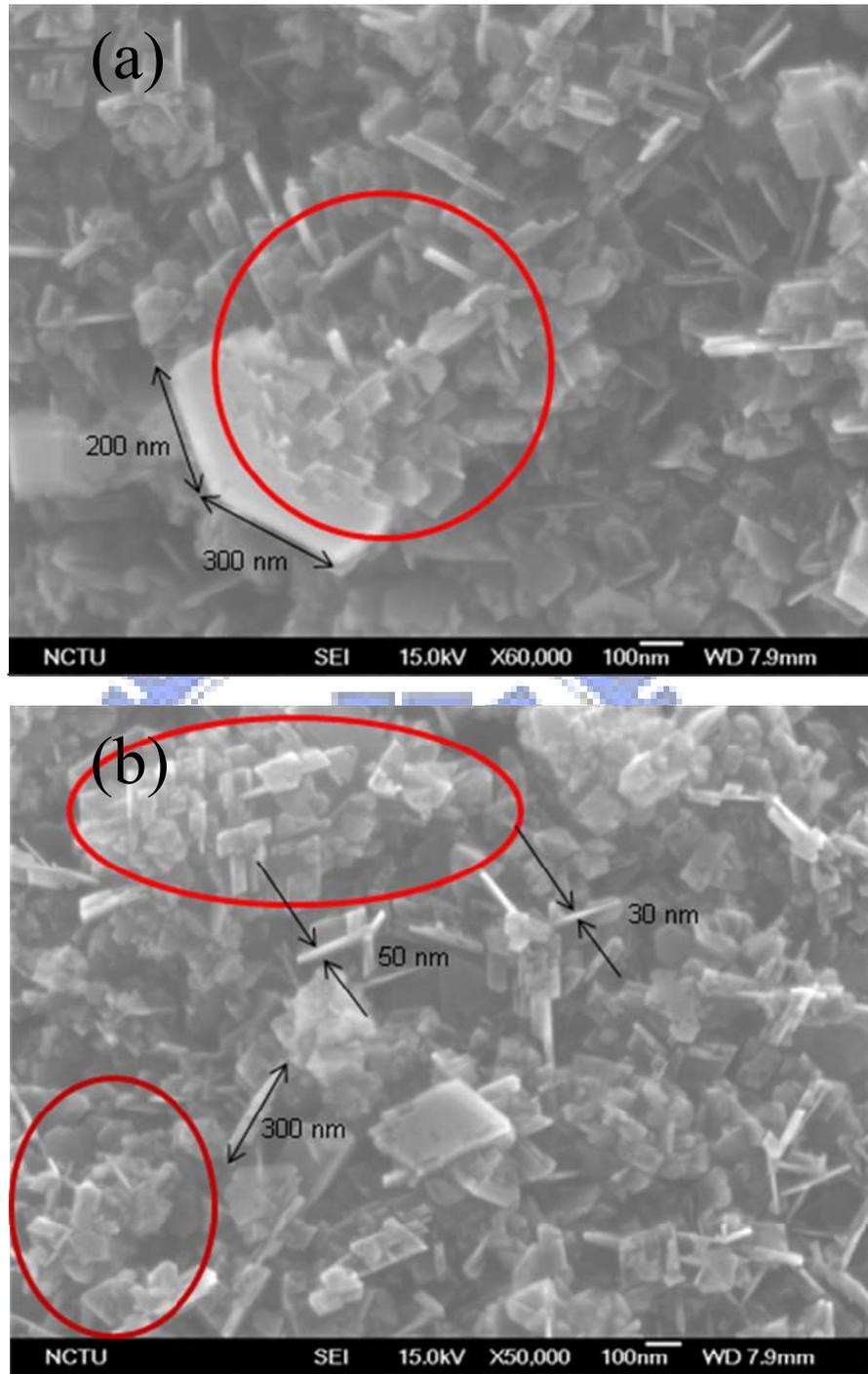


圖 4-7 使用二次成長，通入氮氣為 3sccm 之 SEM 圖。(a)標示地區為類似蝕刻的情況發生。方塊的長約為 300nm，寬約為 200nm。(b)不同拍攝範圍中，類似蝕刻的現象依然存在。

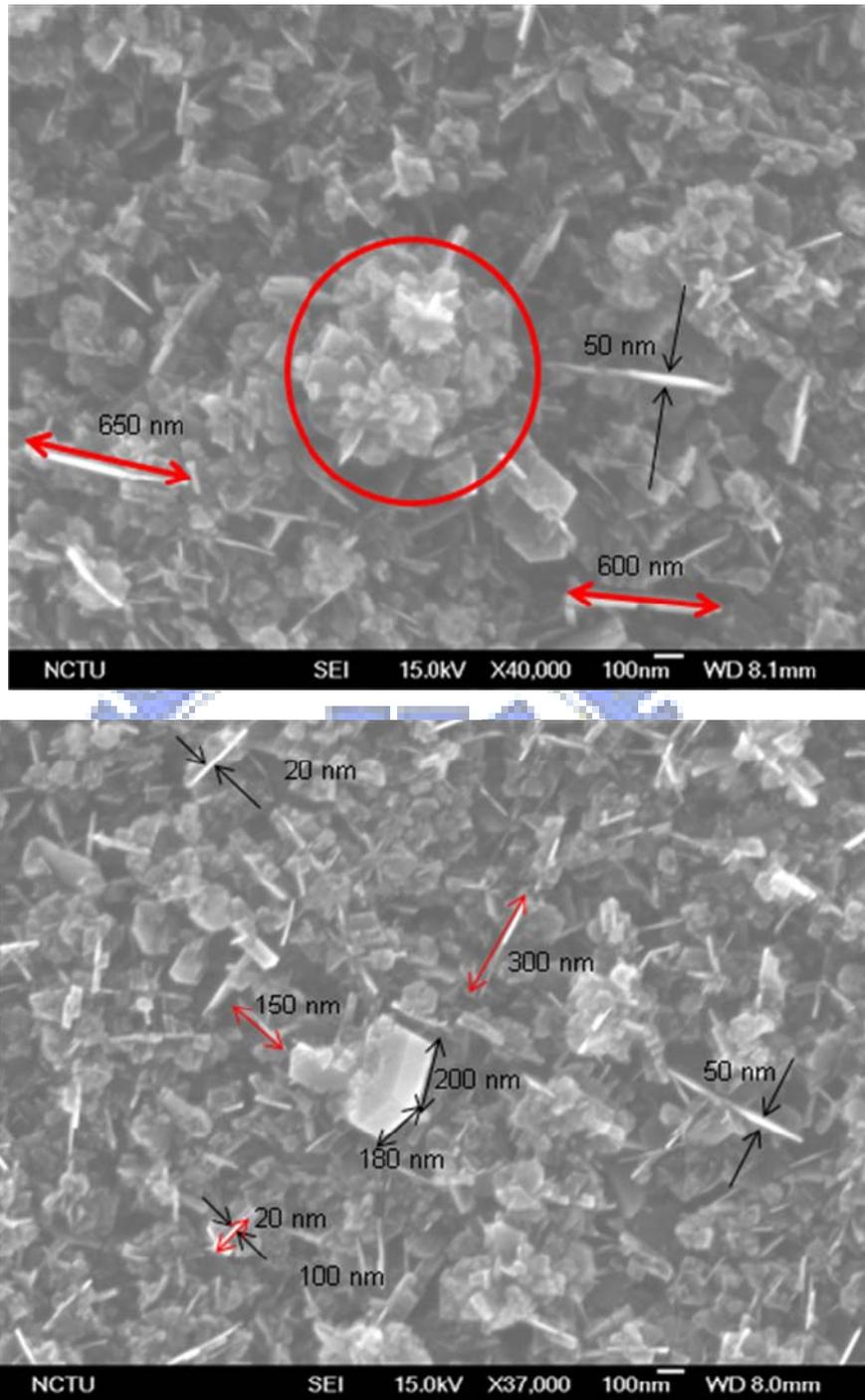


圖 4-8 使用二次成長，通入氮氣為 5sccm 之 SEM 圖。(a)圖中標示處仍然可以看出叢聚。(b)僅存的方塊大小約為 200nm×180nm。

#### 4-4 總結

在這階段的實驗中皆加入氮氣，主要的目標在於：希望氮氣能夠針對成長平板狀鑽石的尺寸大小有增進的效果。並使用二次成長的方式，在圓錐狀 holder 集中電漿球，使得電漿密度提昇的情況下，其尺寸的大小能夠更明顯。然而，分別經由一次成長與二次成長的實驗結果得知，氮氣能夠使得平板鑽石的形貌成為較為平滑的作用。而不再是鋸齒狀。不過，過量的氮氣反而會侷限平板鑽石的成長而使得表面形貌幾乎變成奈米晶鑽石。所形成的奈米平板狀鑽石大小尺寸也隨著通入氮氣流量的不同而隨之改變。在一定的氣體流量範圍內，板狀鑽石的排列並沒有如預期的有規則性。雖然在一次成長，使用氮氣 4 sccm 的實驗中有觀察到些許的排列；然而叢聚的現象實在太多，使得排列就變得不明顯。

由於進行二次成長會形成一具有特殊夾角的(100)面向平坦方塊，此方塊的成長與平板狀鑽石的成長相反。也就是在平板鑽石長時間的成長下，方塊會漸漸消失；留下來的則是類似方塊被蝕刻所造成的奈米鑽石。

兩種成長方式的共同之處在於，少量的氮氣有助於平板鑽石的邊緣呈現直邊的形狀。而二次成長中由於電漿密度的增加，除直邊的現象更為明顯之外，氮氣的加入也有利於(100)鑽石的成長。

## 第五章高方向性(111)鑽石薄膜的製備與奈米平板鑽石之成長

### 5-1 前言

對於成長(111)面向的鑽石薄膜已經有相當多的文獻可以參考。而(111)面向的晶體由於有著較低的表面能，也因此容易產生缺陷導致二次成核，造成表面有凌亂的情形發生。至於材料的選擇有 Ni<sup>[53,54]</sup>、Co<sup>[55]</sup>、Pt<sup>[56,57]</sup>、6H-SiC<sup>[58,59]</sup> 等等。選擇這些材料都是看上其某種有利鑽石成長特性，例如 6H-SiC 擁有和鑽石較小的晶格差異(13.4%)，利用正偏壓(Positive BEN)或者負偏壓(Negative-BEN)都可以得到(111)面向的鑽石。本實驗所使用的是 Si(111)。在 Schreck<sup>[60]</sup>和 Yugo<sup>[61]</sup>都成功的利用偏壓法(BEN)，使用 MPCVD 成長出(111)纖構的鑽石薄膜。先前對於(111)面向鑽石薄膜也有不少的研究<sup>[25]</sup>，但是受制於參數的調整以及成長方式的不同，在高面向的這個範圍內仍然有加強的空間。在本實驗中使用的是的刮痕法<sup>[62,63]</sup>來增加成核點。並利用調整製成參數的方式成長高方向性且有利於後續奈米平板鑽石成長的(111)鑽石薄膜。

在這章節分為兩個部份，前半部份說明{111}鑽石薄膜的備製。藉由 SEM 確定其高方向性之後，再利用 XRD 以及 Raman 來分析此鑽石薄膜的品質。在後半部份則使用此鑽石薄膜來進行陣列平板鑽石的製備。並根據 SEM 來探討平板鑽石的排列與{111}鑽石薄膜之間的關係。

## 5-2 高方向性(111)鑽石薄膜製備

### 5-2-1 沉積參數的設計

在設定沉積參數的部份，主要是參考過去成長(111)鑽石薄膜之研究所用的參數進行調整。主要設計的不同在於壓力以及功率的調整。尋求最符合能有效觀察奈米平板鑽石成長的高面向鑽石薄膜為主。實驗過程中會有成核方法、成長溫度、成長時間以及壓力調整來進行比較。並在每一次比較過後選定較合適的參數來進行下一次的比較。以交叉比對的方式來尋找最合適的參數。

### 5-2-2 實驗結果與比較

首先先以實驗室內先前的參數來進行成長作為基本組。相關的參數設計如表 5-1。在這個參數的設計中使用的甲烷濃度比例為 0.02%。使用的是負偏壓是由本實驗室顏志坤博士所設計的鉬上電極<sup>[1]</sup>方式來增加成核密度(如圖 5-2)。由 SEM 圖可以看出大部分為(111)面向的鑽石薄膜，不過仍有些許的二次成核以及未呈現晶形的鑽石膜產生。之後的實驗將以照此類似的數據進行修改，以求晶形更加突出。

表 5-1 基本設計參數 Sample-1。

	Heating	Bias	Growth
Power (W)	800	800	600
Flow rate (sccm)	300		
Pressure (torr)	20		
CH <sub>4</sub> (sccm)	6	15	6
N <sub>2</sub> (sccm)	-		
H <sub>2</sub> (sccm)	294	285	294
Bias (V)	-	-75	-
Time min)	20	1	120
Use 上電極	yes		
Holder	Mo		

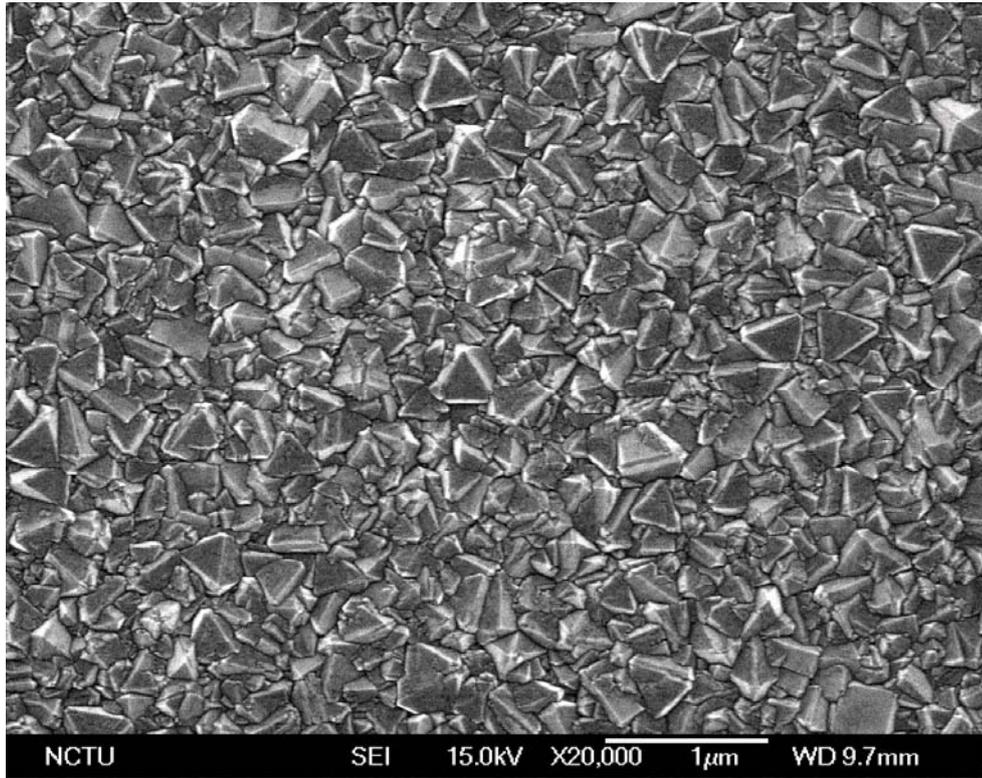


圖 5-1 Sample-1。使用銅上電極所成長的鑽石薄膜。

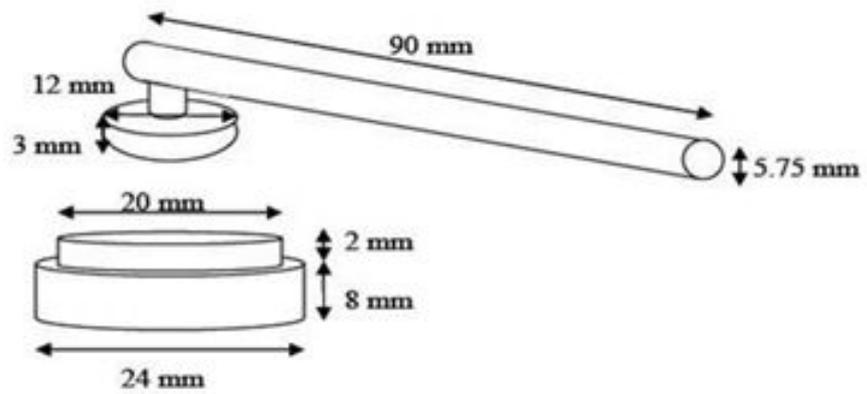


圖 5-2 上電極設計圖<sup>[1]</sup>。

### 5-2-2-1 使用刮痕法製作

使用上電極法進行偏壓的過程中我們意圖改變參數使得(111)面向更加明顯，卻發現二次成核以及無面向的鑽石薄膜不易消去。懷疑可能因為上電極與試片距離較短，短時間大量的電子轟擊試片表面，造成成核點過多。雖然可以達到均勻的效果，卻無法讓以成晶面的表面持續成長。而導致表面絮亂。也就是說，如果能夠減少成核點應該就能夠使已成為(111)晶面的鑽石能夠持續成長而在不互相競爭的情況下形成薄膜。於是嘗試使用刮痕法來替代上電極的偏壓成核使用。刮痕法是使用  $0.1\ \mu\text{m}$  的鑽石砂紙直接在試片表面進行製造刮痕的動作，重點在於製造出來的刮痕肉眼不能明顯的看出。實驗參數如表 5-2。其中，使用銅上電極所成長的鑽石薄膜：Sample-1 的加熱偏壓兩個步驟合成一個步驟為碳化(Carbonization)，並降低甲烷濃度。意圖將(111)面向凸顯出來並作刮痕法的嘗試。由 SEM 得知成長出來的試片表面能夠清楚的看到刮痕的痕跡，在田字型的刮痕內形成的鑽石確實已經達到保留晶面減少二次成核的效果。不過，由於成核的方式不同造成所形成的晶面變更為(100)居多，而在刮痕處較小的晶粒居多，這些都是屬於不理想的狀態。接下來的實驗將持續沿用刮痕法來尋找適合成長(111)晶面的條件。

表 5-2 刮痕法參數。

Parameter	Carbonization	Growth
Power (W)	800	600
CH <sub>4</sub> (sccm)	4	1.5
H <sub>2</sub> (sccm)	296	298.5
Time (min)	40	120
Bias (-V)	-	
Pressure (torr)	20	

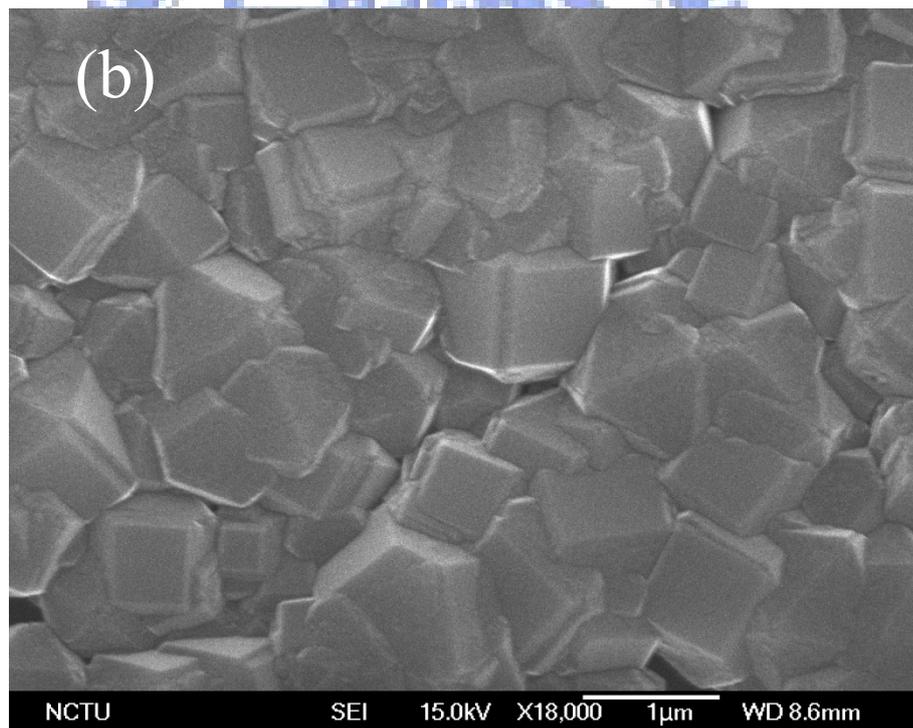
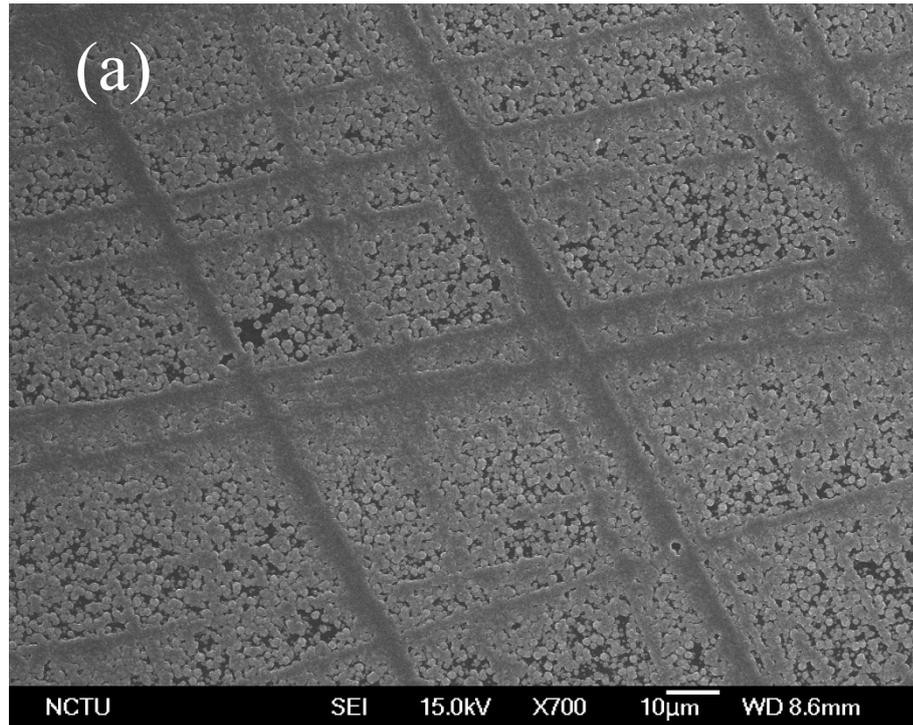


圖 5-3 (a)使用刮痕法成長的鑽石。(b) 觀察田字型中間較為聚集的部份。

### 5-2-2-2 不同的成長溫度

由刮痕法所成長的鑽石膜初步看來已經達到控制晶體大小的效果。但是卻沒有辦法形成薄膜狀且並未形成(111)晶面。推測的原因有幾個：(a)甲烷濃度過高或不足；(b)製程溫度不夠；(c)壓力影響。於是首先改變製程的溫度來作比較，以決定其他參數的改變與否。由於碳化(Carbonization)過程時間較短且此階段本來就需要較大的功率來分解所通入的氣體，以便能夠順利的成核。於是這類組的實驗是改變成長(Growth)時的微波功率來改變製程溫度，以提供成長(Growth)時功率設定的參考。量測溫度的方式為使用紅外線測溫槍透過反應室上的視窗(Window)量測電漿球與試片交界處。如表 5-3，分別降低或提高功率 200W。由圖 5-4 SEM 影像觀察到當功率為 400W 時，得到的晶形最接近(111)，然而得到的密度卻也最低。因此，如果要能順利形成鑽石薄膜則成長功率需較高。而這樣的甲烷濃度與總流量比例為 0.5%以及壓力為 20 torr 的條件在溫度較低的時候較易形成(111)晶面；而溫度較高時則是取向(100)面向且有越來越明顯的趨勢。

表 5-3 藉由改變微波功率來改變成長溫度參數表。

	No: (a)		No: (b)		No: (c)	
Parameter	Carbonization	Growth	Carbonization	Growth	Carbonization	Growth
Power (W)	800	600	800	400	800	800
CH <sub>4</sub> (sccm)	4	1.5	4	1.5	4	1.5
H <sub>2</sub> (sccm)	296	298.5	296	298.5	296	298.5
Time (min)	40	120	40	120	40	120
Bias (-V)	No use		No use		No use	
Pressure (torr)	20		20		20	
Temperature (°C)	850		750		950	

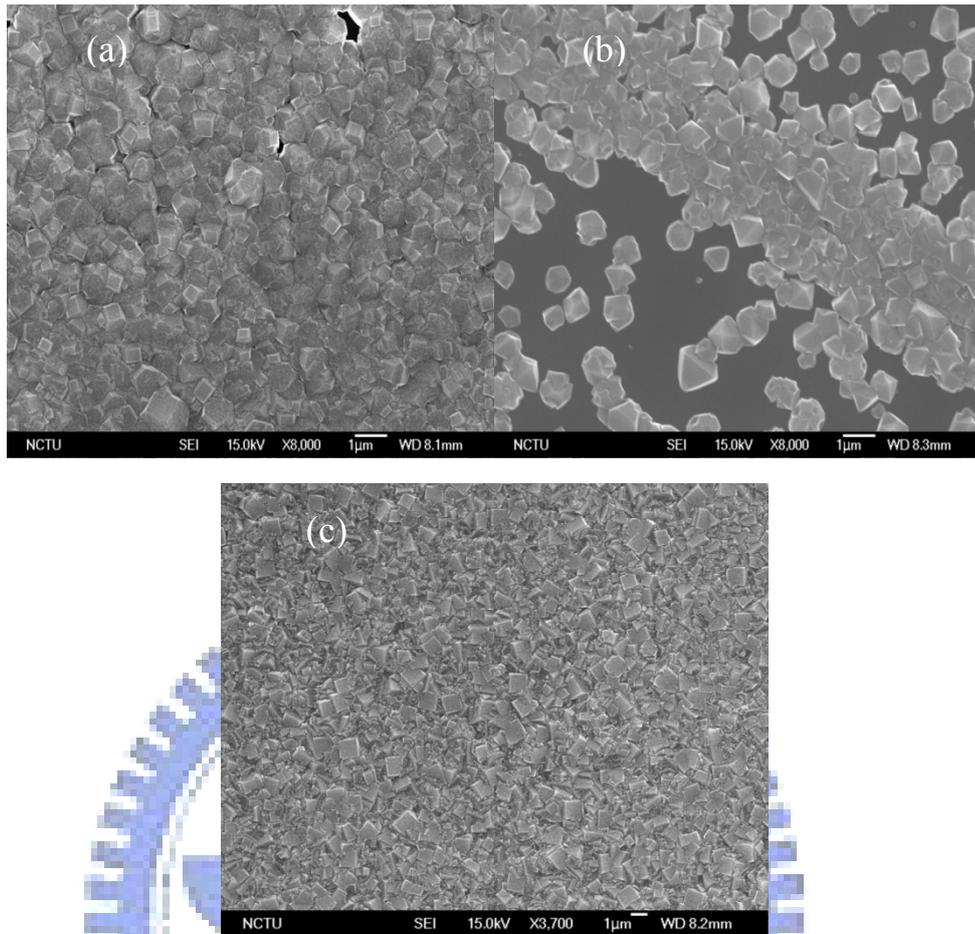


圖 5-4 不同成長溫度所形成的鑽石薄膜。(a)功率 600W，溫度 850°C。(b)功率 400W，溫度 750°C。(c)功率 800W，溫度 950°C。

### 5-2-2-3 不同的成長時間

接下來我們選用最接近(111)晶面的試片參數進行較長時間的成長。探討是否形成薄膜以及(111)晶面是否能夠維持且朝上。如表 5-4 試片，這個時間將成長的時間大幅度的提高 16 個小時。由 SEM 得知(111)晶面的保留以及薄膜的形成皆有達成，但是(111)晶面卻有分裂及雙晶的情況發生。也就是說長時間的成長雖能形成薄膜，但是所花費的製程時間卻太長。且(111)面向並未全都朝上，大部分無法辨識的晶形仍然太多。

表 5-4 成長時間不同參數表。

Parameter	Carbonization	Growth
Power (W)	800	600
CH <sub>4</sub> (sccm)	4	1.5
H <sub>2</sub> (sccm)	296	298.5
Time( min)	40	960
Bias (-V)	No use	
Pressure (torr)	20	
Temperature (°C)	850	

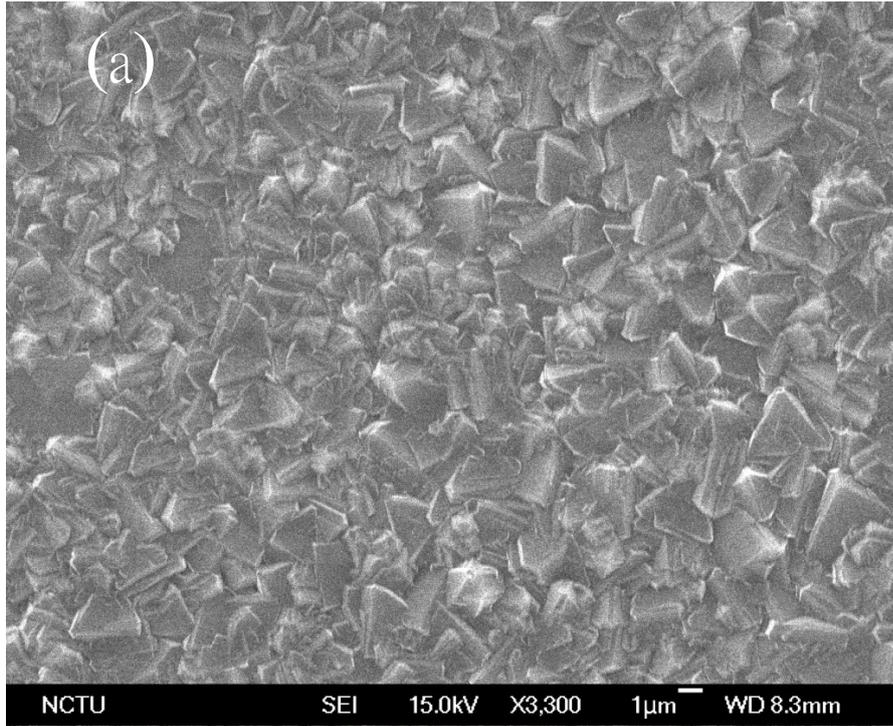


圖 5-5 (a)功率 400W，成長時間 16hr。



#### 5-2-2-4 不同的壓力以及甲烷濃度的調整

接下來的實驗將探討壓力對於(111)鑽石薄膜的影響。由文獻得知，壓力的不同對於鑽石的成長有以下幾種特性：(a)成長速率的提昇；(b)鑽石品質的提昇；(c)晶粒大小的提昇<sup>[64]</sup>。然而在甲烷濃度方面，應選定愈低的比例進行成長，也越有助於(111)鑽石的形成<sup>[65]</sup>。於是根據之前實驗的結果大幅度的進行參數的設定。如表 5-5。選定這樣的參數設計概念有以下幾項：

- (a)一次提高碳化(Carbonization)時甲烷比例以求大量成核。
- (b)選定成長功率為 700W 以得到較穩定的晶形。
- (c)於成長時大幅降低甲烷比例，提高(111)晶面的形成。
- (d)壓力增加為一倍，提高鑽石膜的品質以及提昇晶粒的大小。

結果如圖 5-6 SEM，成功的利用適當參數的調整可以得到大量(111)晶面的鑽石膜，其可辨識的比例超過總表面積的 90%，且晶面大小幾乎相同。這樣的實驗結果顯示，當甲烷濃度以及微波功率選定在適合的條件下時，壓力的調整能夠有助於晶面的產生。此參數就選定為成長奈米平板鑽石的基板。

表 5-5 不同成長壓力以及甲烷濃度調整參數表。

Parameter	Carbonization	Growth
Power (W)	900	700
CH <sub>4</sub> (sccm)	10	0.4
H <sub>2</sub> (sccm)	200	200
Time (min)	10	300
Bias (-V)	No use	
Pressure (torr)	40	
Temperature (°C)	900~950	

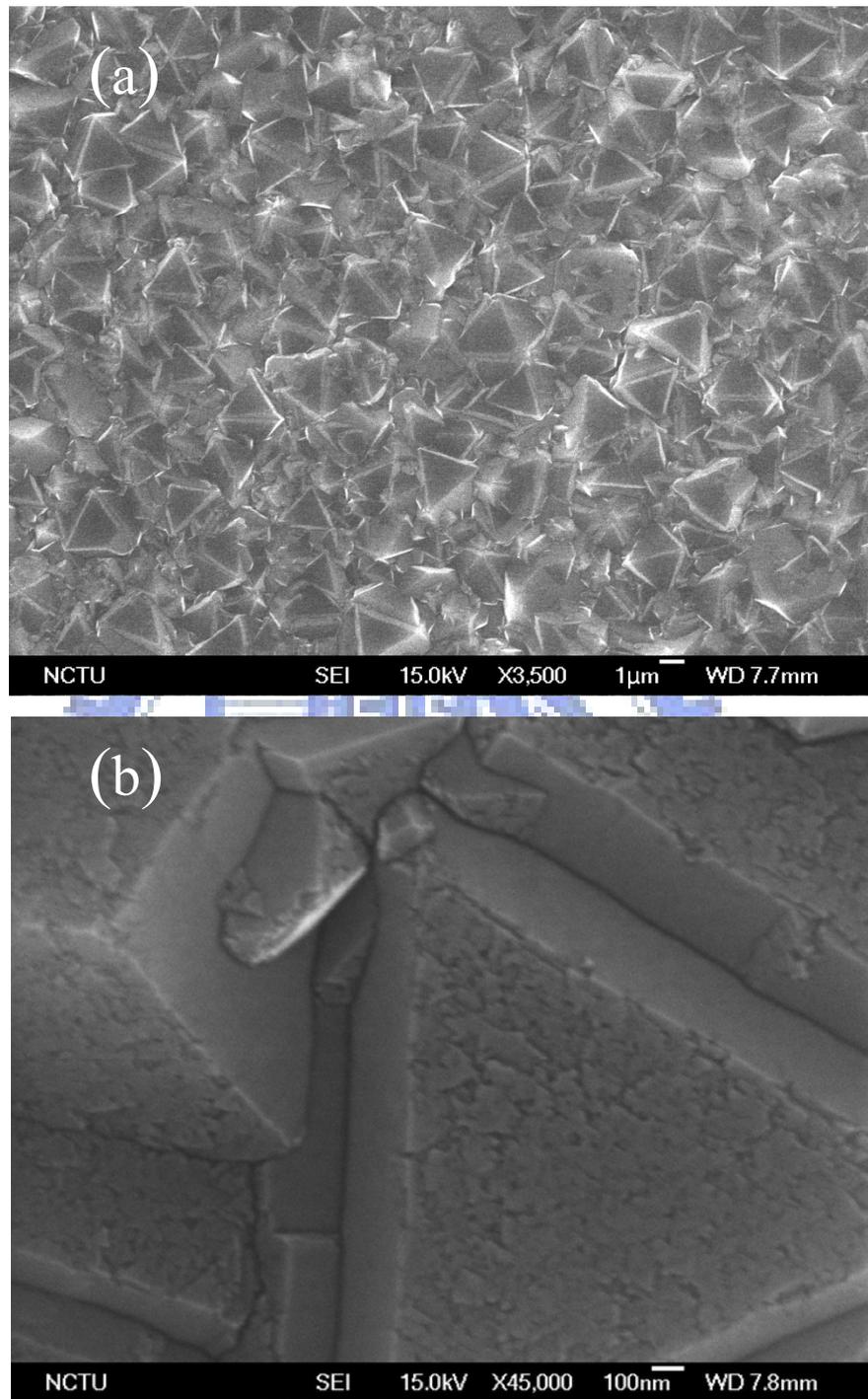


圖 5-6 同時改變壓力以及甲烷濃度的調整。由圖可以看出(111)晶面大都朝上且覆蓋率為 90%以上。(a)倍率為 3500 倍，可以大範圍看出皆為(111)面向。(b)倍率為 45000 倍。

### 5-2-2-5 高方向性(111)基板分析

在前一章節中，SEM 影像看來的確擁有較大範圍的(111)面向鑽石，且面向大都朝上。由於是要當作基板使用，於是每片基板的品質相似度就有相對的要求。首先，使用拉曼光譜分析儀(Raman)。如圖 5-7，可以看出在  $1332\text{cm}^{-1}$  有鑽石訊號，但石墨的訊號也出現了。而 XRD 的分析圖，如圖 5-8。其中 XRD peak 積分強度  $I_{220}/I_{111} = 0.21$ 。這個數值僅能代表 diamond(220)與 diamond(111) 的訊號強度比。圖中也附上使用 powder pattern 所進行的鑽石薄膜 XRD 強度比。根據以往的實驗，強度比約為 0.3~0.4，由這樣的數據來看，此試片已經有效的成為(111)面取向。

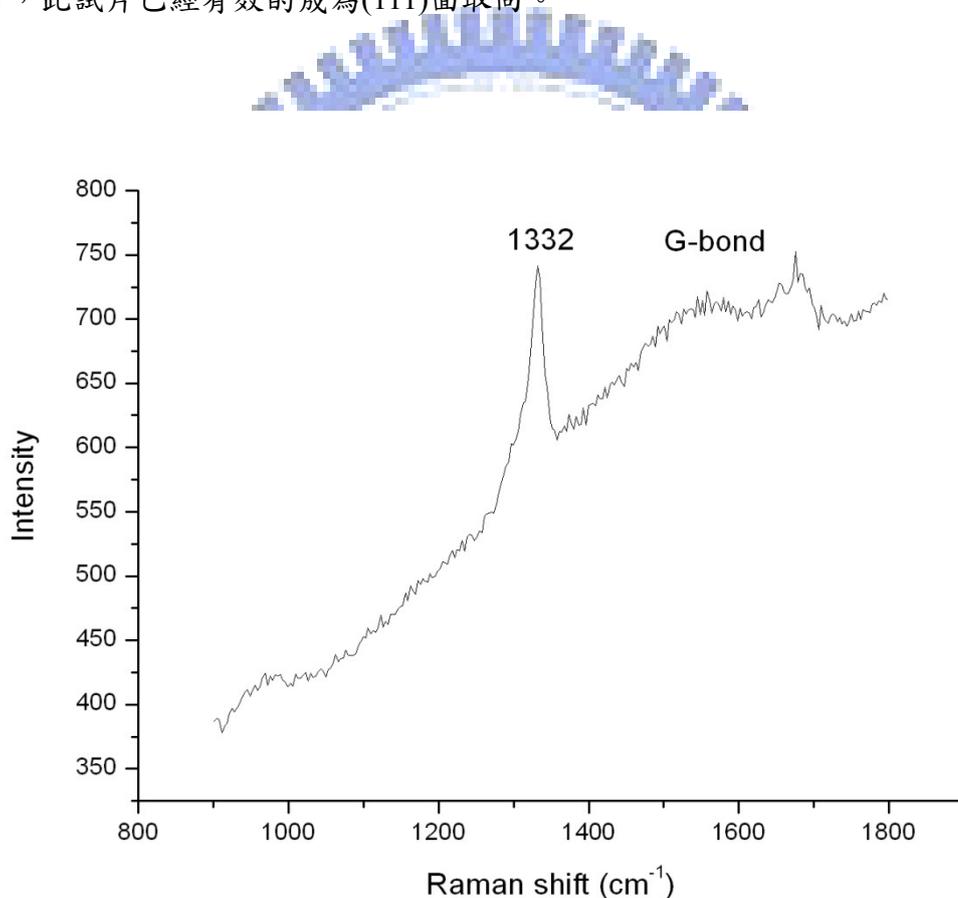


圖 5-7 高方向性(111)鑽石薄膜 Raman 圖。

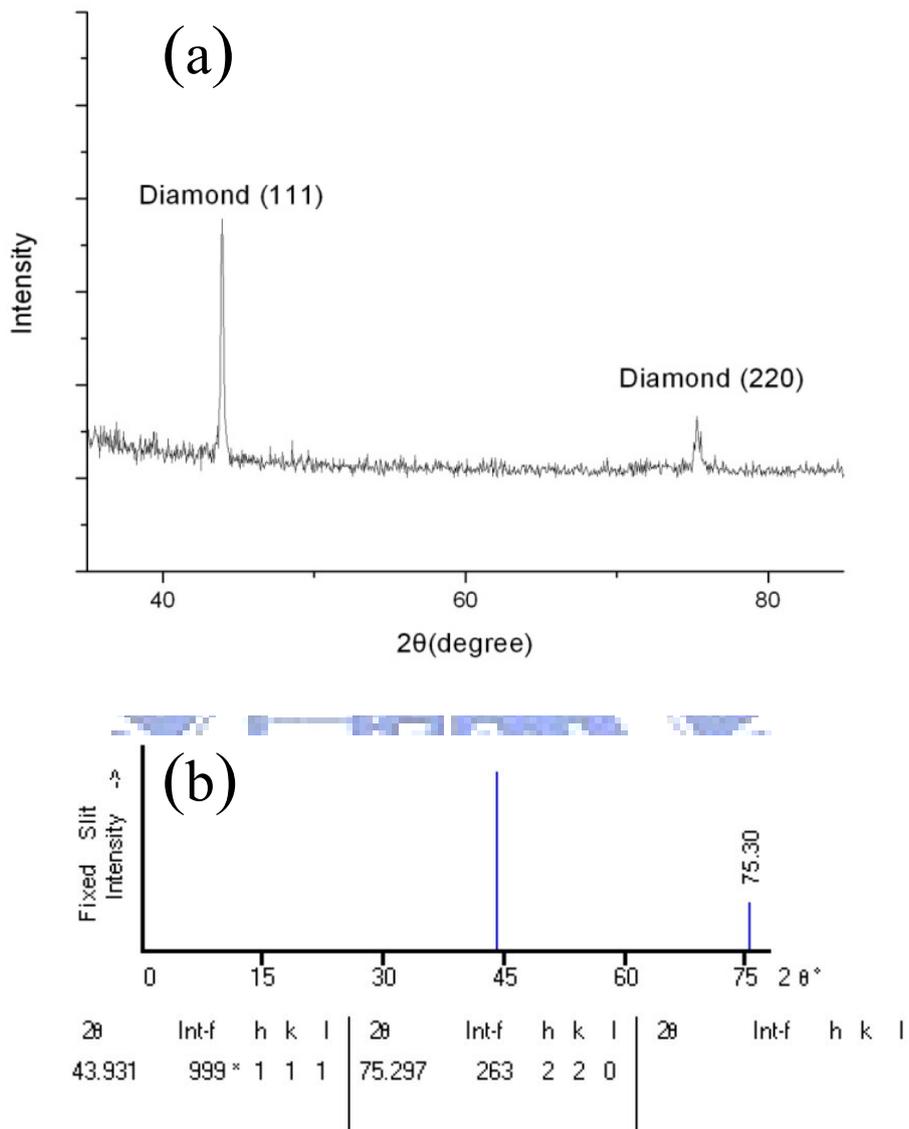


圖 5-8 高方向性(111)鑽石薄膜 XRD 之分析圖。(a)利用刮痕法所製作的基板 XRD 訊號。(b)使用 powder 製作的 data base XRD 訊號。

### 5-3 成長規則性奈米平板狀鑽石

這個章節主要目標為成長出有規則性的平板鑽石。在參數上的調整主要是甲烷濃度與成長時間的不同。

#### 5-3-1 嘗試成長奈米平板狀鑽石於高方向性(111)鑽石基板

有了高方向性的(111)鑽石薄膜之後，就開始進行第二個階段：成長奈米平板狀鑽石。這個階段中，參數的設計根據幾個原則：

(a)需要在溫度約為 1100°C 左右。此為奈米平板狀鑽石的主要形成溫度。

(b)電漿的穩定度要夠。由於過去的實驗資料得知，倘若試片能夠深入電漿球內，則越容易成長出品質較好的平板鑽石。

製程步驟大致皆與本章節一開始所提實驗步驟相同。唯一不同之處在於：試片先平放在圓柱體上，再放置在載台上(如圖 5-9)，藉此能夠升入電漿球內部。其中，由於碳氫氣體的關係，電漿球的顏色呈現藍紫色的現象。

首先，先嘗試是否能夠順利的成長奈米平板狀鑽石。表 5-6 為嘗試成長奈米平板狀鑽石的參數設計表。圖 5-10 顯示，大致上的(111)面向鑽石薄膜已經看不見，取而代之的是類似平板鑽石的形貌。不過，值得注意的是其奈米平板狀鑽石都有些許的規則性出現。尤其是 2.8%CH<sub>4</sub> 較為清楚。

表 5-6 嘗試成長奈米平板鑽石參數設計表。

Power (W)	1000	
Pressure (torr)	20	
CH <sub>4</sub> (sccm)	7	14
H <sub>2</sub> (sccm)	500	
CH <sub>4</sub> (%)	1.40	2.80
Time (min)	120	

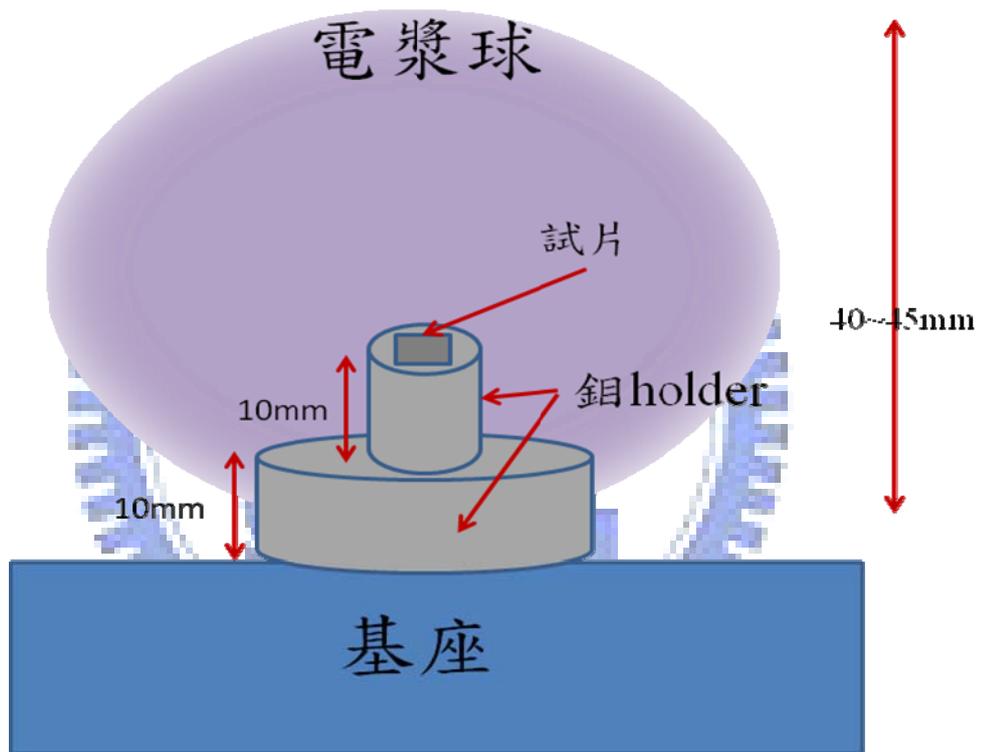


圖 5-9 試片深入電漿球進行成長示意圖。

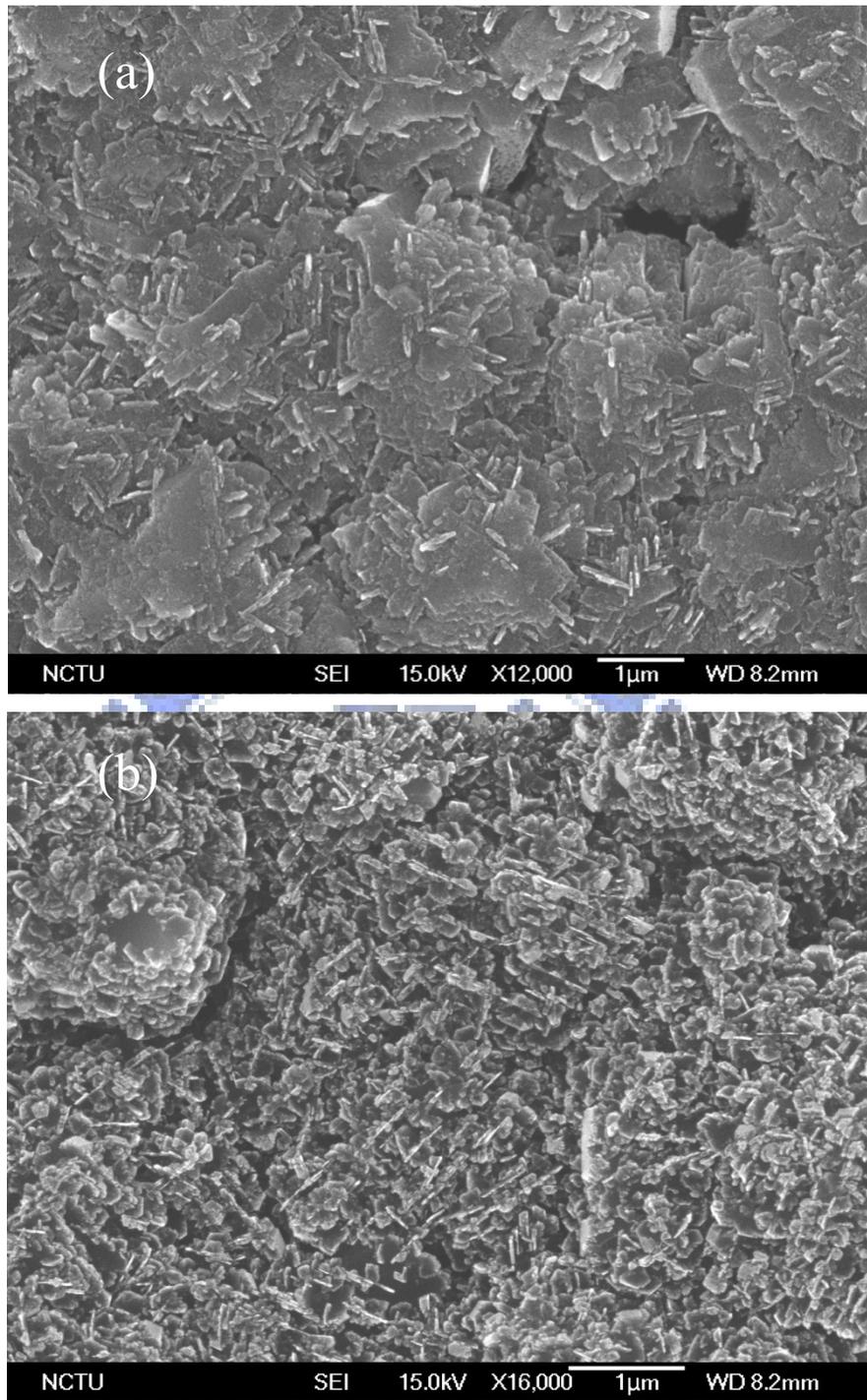


圖 5-10 嘗試在(111)基板上成長奈米平板鑽石 (a) 1.4%CH<sub>4</sub>， (b) 2.8%CH<sub>4</sub>。

### 5-3-2 成長有規則性奈米平板鑽石

由 1.4%與 2.8%  $\text{CH}_4$  兩組實驗中觀察平板成長與基板狀況結果得知， $\text{CH}_4$  濃度的不同應該會改變平板鑽石的成長，於是以 2.8% $\text{CH}_4$  為主，並提高濃度比例至 4.2%作對照，分別進行 30 分鐘以及 1 小時的成長。

沉積條件如表 5-7 所示。由圖 5-11 與圖 5-12 可以看出，在 4.2% $\text{CH}_4$ 、成長時間為 30 分鐘的條件下，奈米平板鑽石的排列較具規則性。也隱約的能夠看出原(111)面向的鑽石薄膜基板。

為了能夠觀察(111)面向與平板鑽石之間的關係，選定 2.8% $\text{CH}_4$  進行不同時間的成長。沉積條件如表 5-8。圖 5-13 與圖 5-14 分別為成長不同時間的 SEM 照片，由圖可以清楚的看到，該沉積條件能保留基板的(111)面向，而且在兩個(111)面的相接處更有互相平行的奈米平板狀鑽石形成。

兩組實驗說明 2.8% $\text{CH}_4$  較能成長出有規則性的平板鑽石，而成長時間較長的情況下(111)面向會被平板鑽石覆蓋而逐漸消失，且平板鑽石之規則性也漸漸變差。

也因此，實驗參數設定成長時間為 10 分鐘，參數設計如表 5-9。由圖 5-15 可以看到，(111)面向順利的被保留下來，且在所有(111)面向中奈米平板鑽石皆呈現平行於(111)面向三個邊的排列。

圖 5-16 為兩個不同成長時間條件的 Raman 分析圖。由圖可以得知，在較長時間的成長下，鑽石的訊號也變得較為明顯。

表 5-7 4.2%CH<sub>4</sub>，不同成長時間參數表。

<b>Power (W)</b>	1000	
<b>Pressure (torr)</b>	20	
<b>CH<sub>4</sub> (sccm)</b>	21	
<b>H<sub>2</sub> (sccm)</b>	500	
<b>CH<sub>4</sub> (%)</b>	4.20	
<b>Time (min)</b>	30	60

表 5-8 2.8%CH<sub>4</sub>，不同成長時間參數表。

<b>Power (W)</b>	1000	
<b>Pressure (torr)</b>	20	
<b>CH<sub>4</sub> (sccm)</b>	14	
<b>H<sub>2</sub> (sccm)</b>	500	
<b>CH<sub>4</sub> (%)</b>	2.80	
<b>Time (min)</b>	30	60

表 5-9 2.8%CH<sub>4</sub>，成長時間為 10 分鐘參數表。

<b>Power (W)</b>	1000
<b>Pressure (torr)</b>	20
<b>CH<sub>4</sub> (sccm)</b>	14
<b>H<sub>2</sub> (sccm)</b>	500
<b>CH<sub>4</sub> (%)</b>	2.80
<b>Time (min)</b>	10

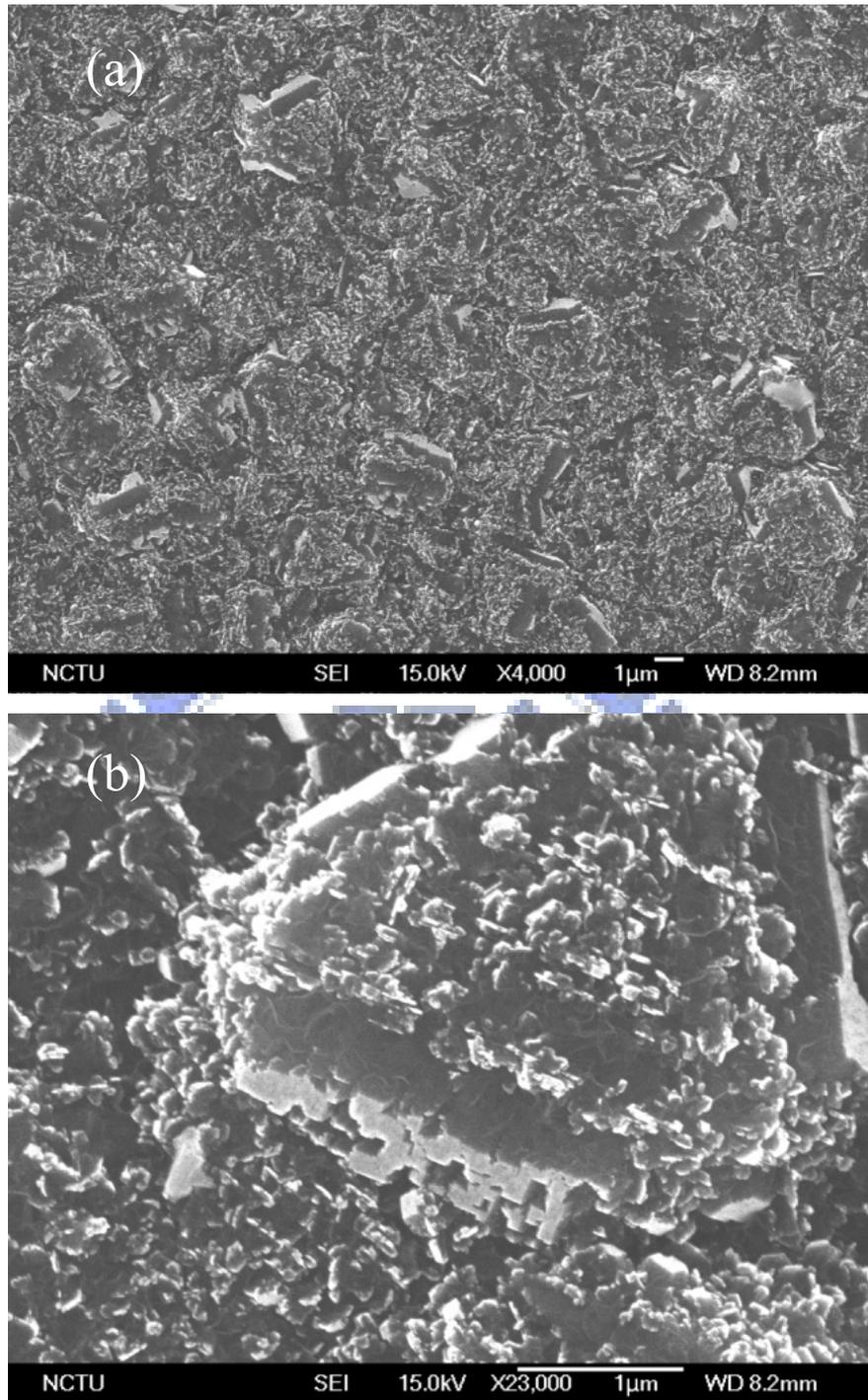


圖 5-11 4.2%CH<sub>4</sub> 成長三十分鐘 SEM 照片(a)倍率為 4000 倍，(b)倍率為 23000 倍。

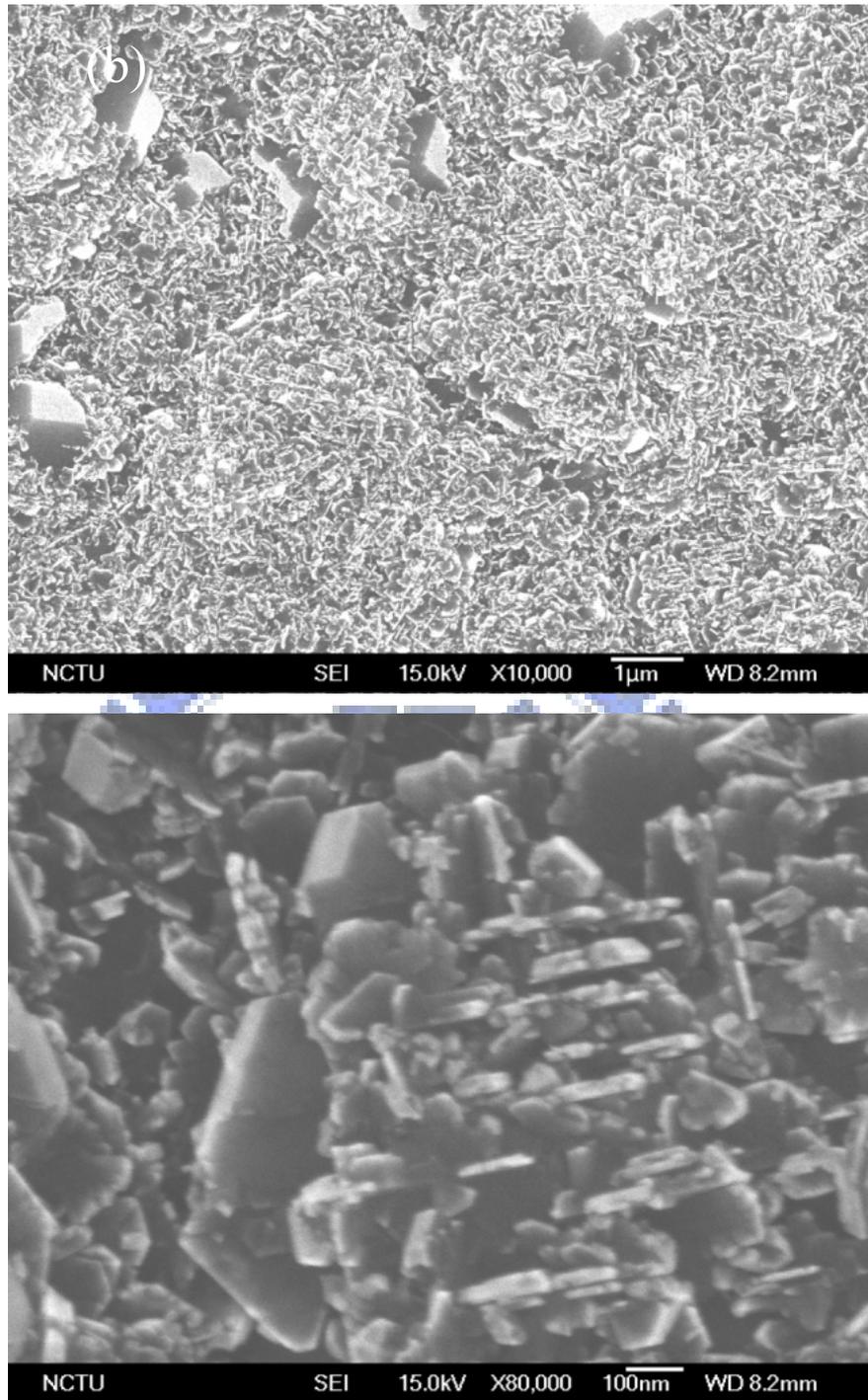


圖 5-12 4.2%CH<sub>4</sub> 成長 1 小時 SEM 照片(a) 倍率為 10000 倍，(b)倍率為 80000 倍。

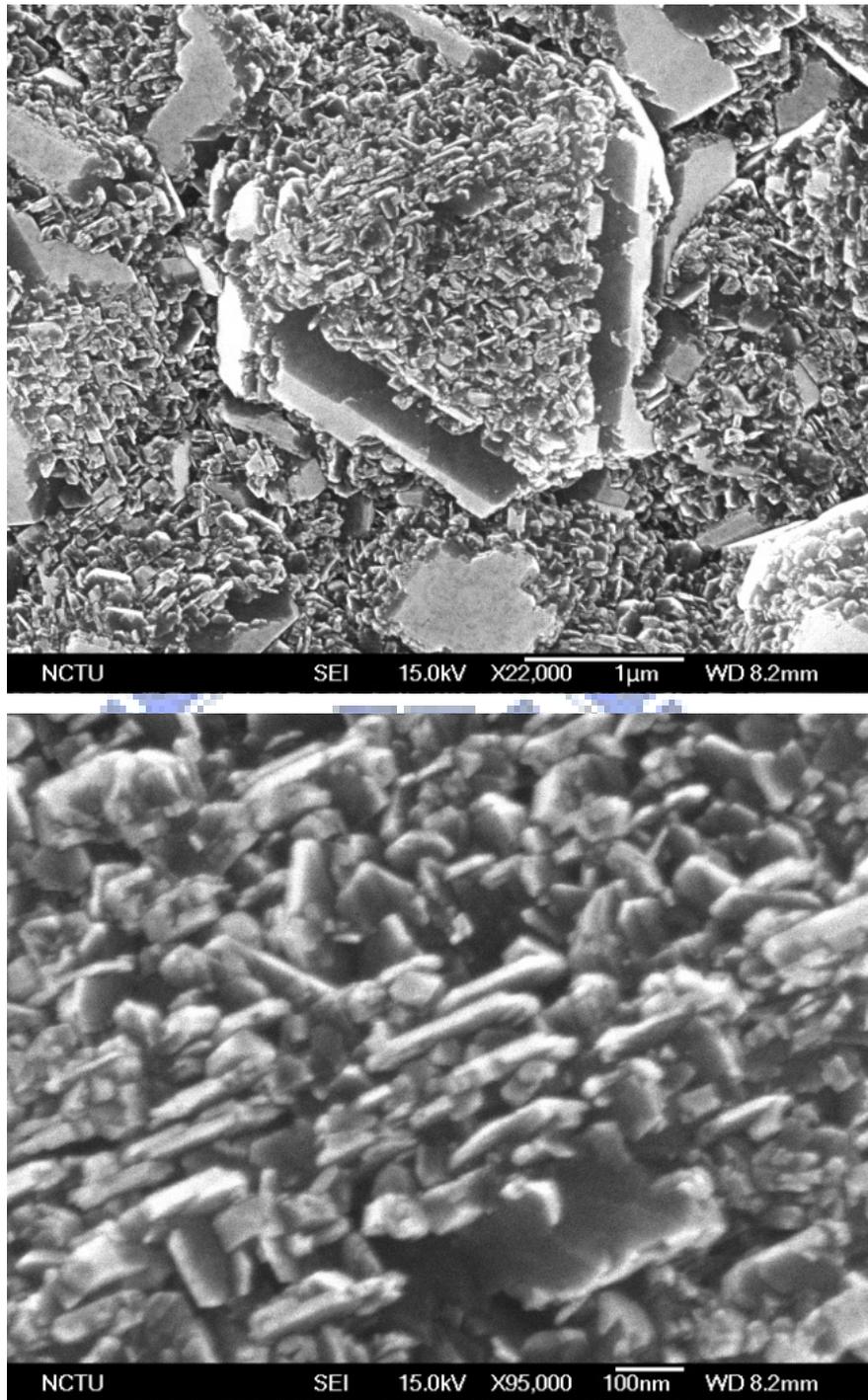


圖 5-13 2.8%CH<sub>4</sub> 成長三十分鐘之 SEM (a)倍率為 22000 倍，(b)倍率為 80000 倍。

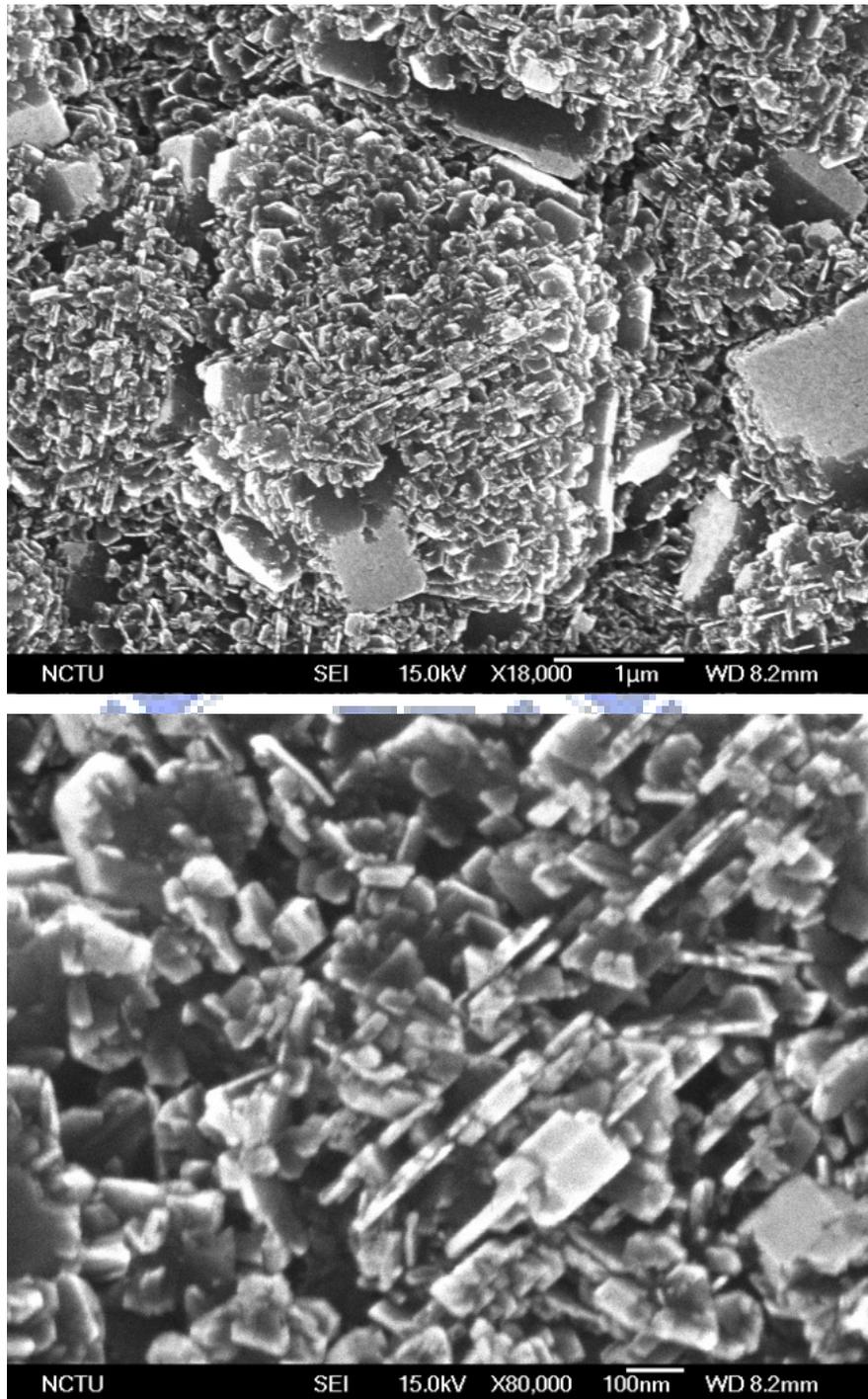


圖 5-14 2.8%CH<sub>4</sub> 成長一小時之 SEM (a)倍率為 18000 倍，(b)倍率為 80000 倍。

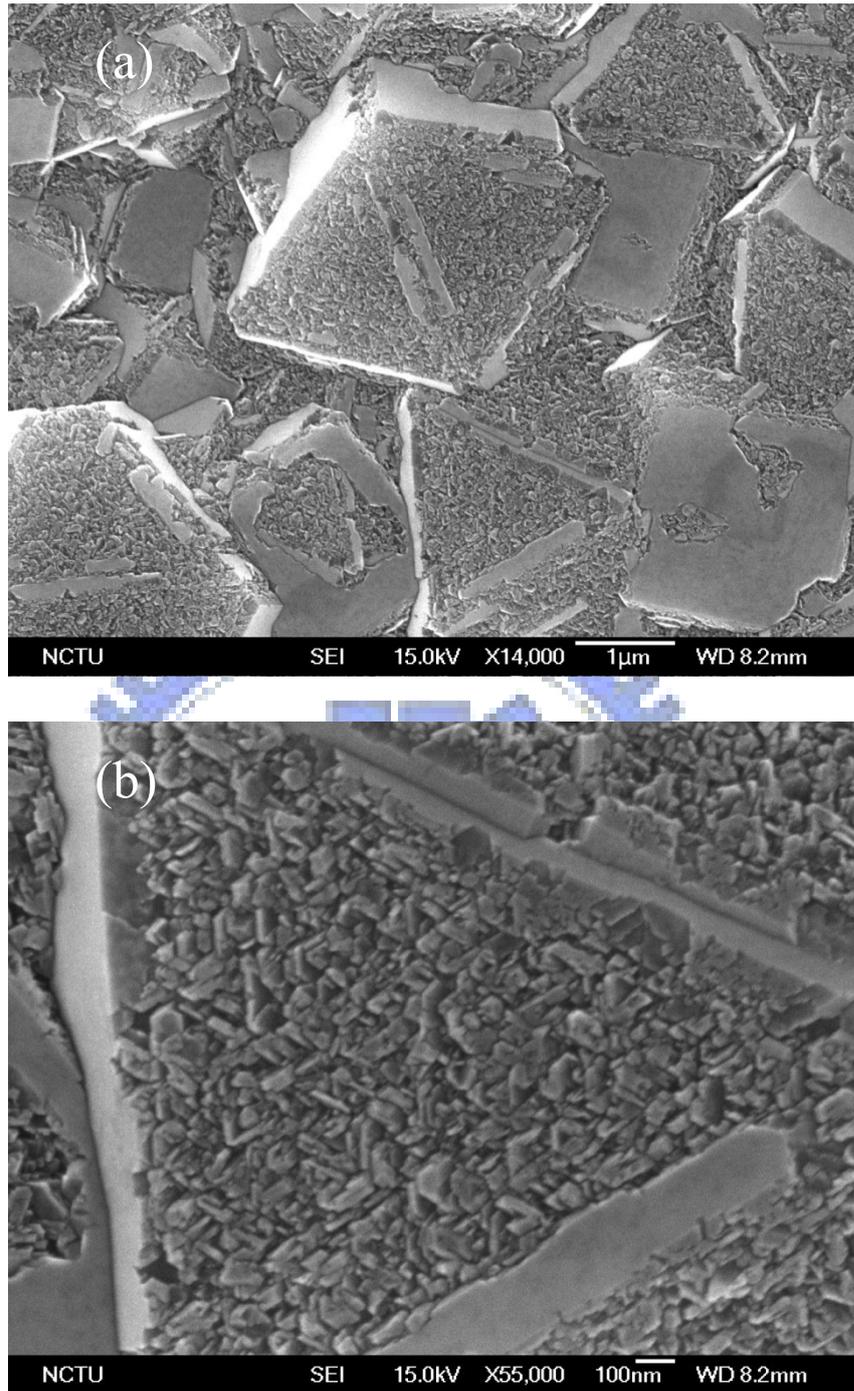


圖 5-15 2.8%CH<sub>4</sub>，成長時間為 10 分鐘之 SEM 照片。(a)倍率為 14000 倍，(b)倍率為 55000 倍。

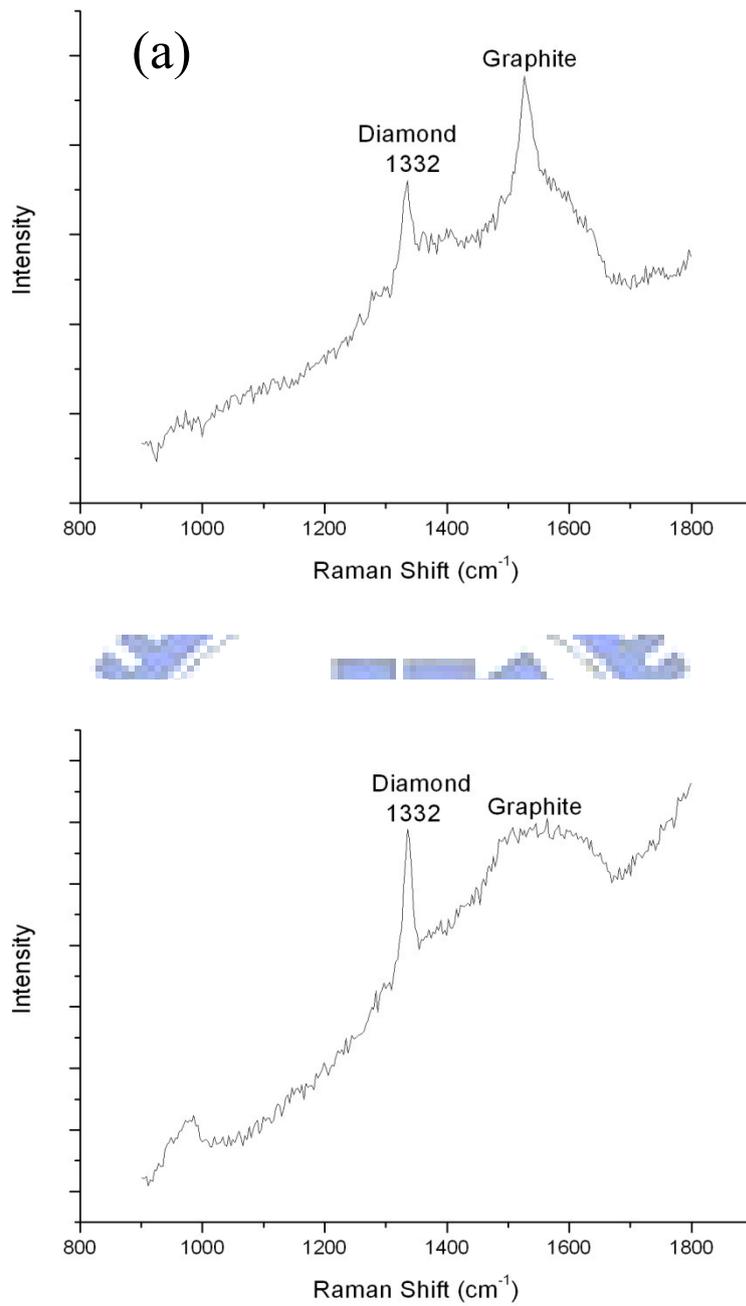


圖 5-16 平板鑽石在 2.8%CH<sub>4</sub>，不同成長時間之 Raman 圖。(a)成長十分鐘，(b)成長一小時。

### 5-3-3 結果分析與討論

由之前的觀察得知，規則性的奈米平板狀鑽石主要形成於較短時間的成長條件。也就是說當基板(111)面向還存在的時候就能抑止奈米平板鑽石的成長，且成長規則性主要平行於(111)面向的三個邊。一旦成長時間變長，(111)面向基板被完全覆蓋，此時板狀鑽石也會因此開始沒有規範的成長，加上其呈現互相干擾成長方式。最後形成雜亂無章的樣子。在這個章節會作幾個其平板鑽石成長規則性的分析。包含在單位面積三角形內板狀鑽石的密度、大小、方向以及與(111)面向交界的成長狀況。藉此釐清形成規則性的原因。

#### 5-3-3-1 規則性奈米平板狀鑽石分析

首先，將圖 5-15(b)中平板鑽石的方向性畫分出來，如圖 5-17。其中三個較粗的顏色線條為(111)面向的三個邊，而包含在裡面的板狀鑽石也依據其所平行的邊標示為相同的顏色。而圖 5-18 為大範圍的 SEM 圖，圖中顯示其可以辨識出(111)面向的鑽石晶粒與原先(111)面向的鑽石晶粒比例相差不遠，覆蓋率約 90%。也就是在經過板狀鑽石的參數成長之後，其(111)的面向尚未被覆蓋。

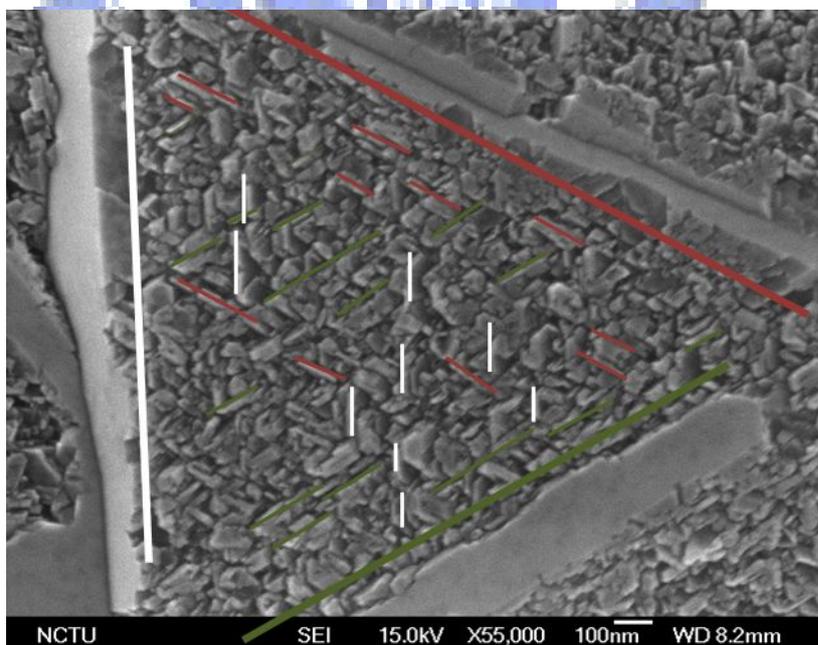


圖 5-17 奈米平板鑽石的方向標示圖。

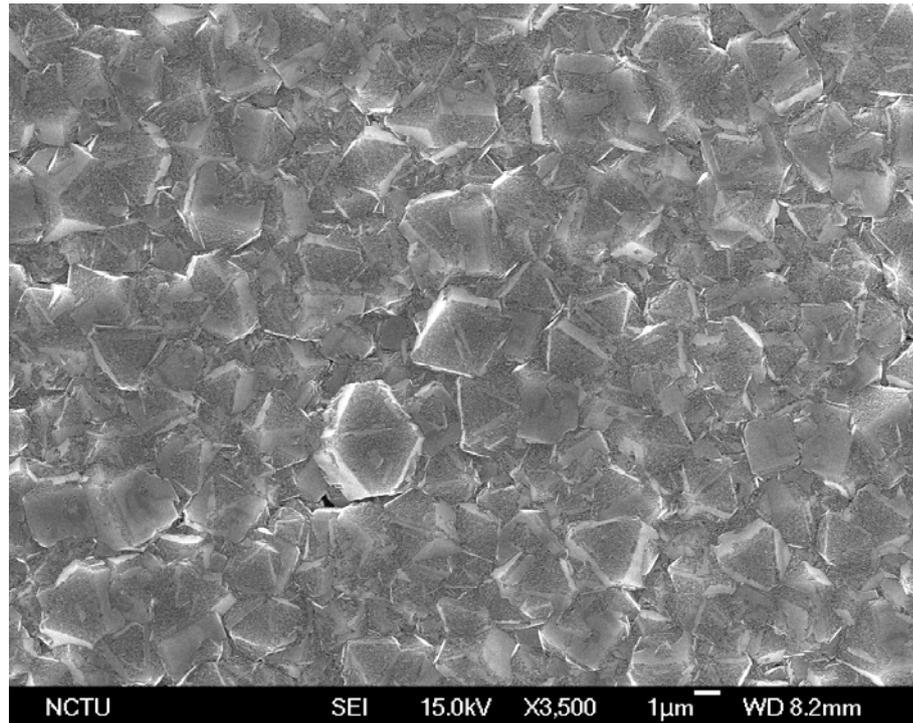


圖 5-18 大範圍觀察(111)晶粒之 SEM 圖像。

而由圖 5-19 可以看出試片其他位置皆呈現相同的規則排列。這邊所標示的原則為主要能夠清楚的辨識出平板鑽石形貌的來進行標示。接著在這些三角形的區域內，計算出其中平板鑽石所佔得密度約為 25.8(單位為:個/ $\mu\text{m}^2$ )。而平板鑽石的大小尺寸則為：100-160nm 約佔 20%；160-200nm 約佔 40%；200-260nm 約佔 40%。在交界處，也就是尚未形成平板鑽石的(111)面向上，如圖 5-20 標示處。可以清楚的看到其為相當平坦的平面，此平面應為(100)面向。而如圖 5-21 可以清楚的看到，在交界處沒有形成平板鑽石平面側邊依然存有(111)的面向，研判此處的(111)面向並沒有雙晶的缺陷。所以並不會形成平板鑽石，然而隨著成長時間的增加，此區域也會被覆蓋掉。

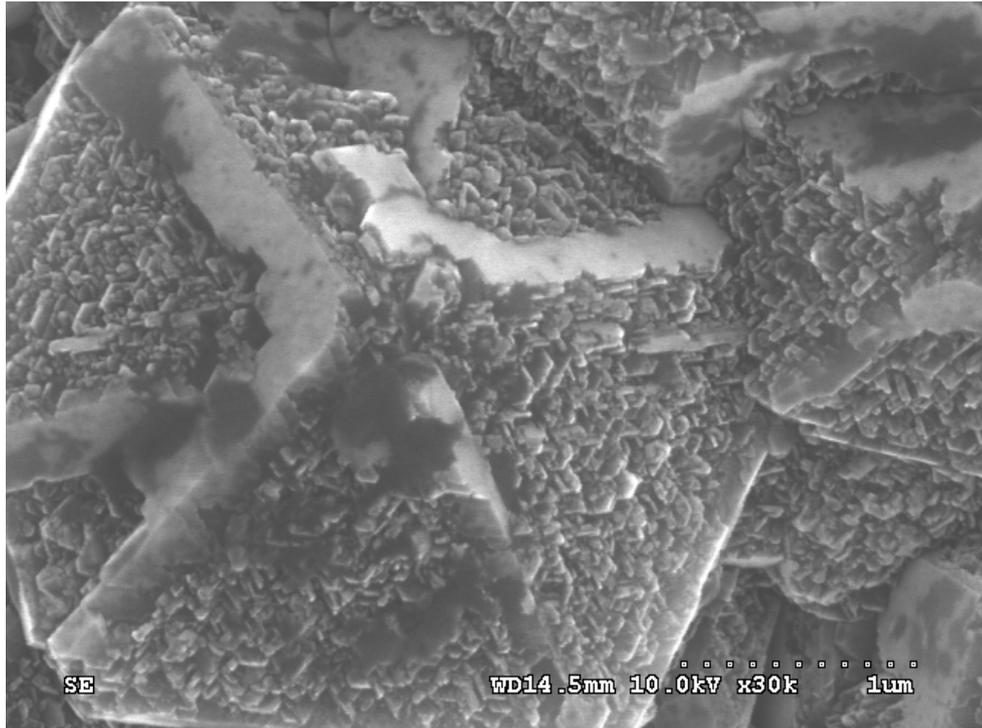


圖 5-19 在不同位置的{111}晶粒上，平板鑽石也呈現規則排列。

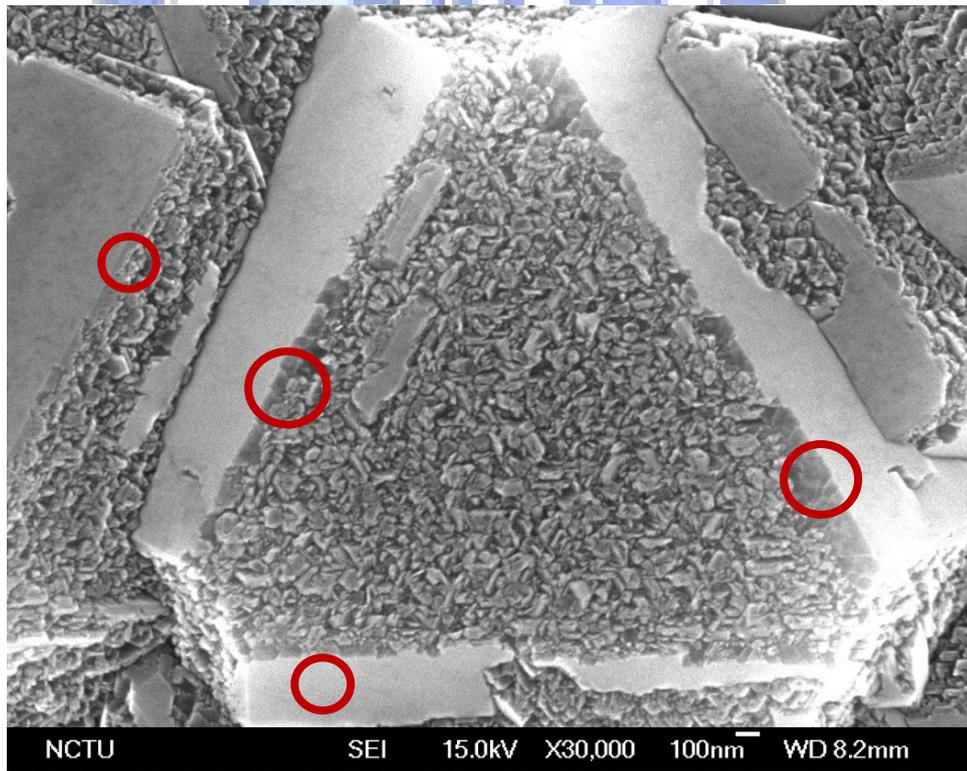


圖 5-20 (111)面向與平板鑽石交界圖。



圖 5-21 (111)面向與平板鑽石交界側面圖。

在圖 5-22 標示處更可以清楚的看出在兩個分開的(111)面向，其交界處皆有上述沒有雙晶缺陷的平坦(111)面，且四周的平板鑽石形貌顯然與該交界處鑽石不同，平板鑽石的排列也呈現各自的規則性，並不互相影響。也就是說，在前述所提到的實驗條件有助於(111)面向中雙晶成長為奈米平板狀鑽石，而交接處的(100)面向中存有無雙晶缺陷平坦的(111)面向。這些三角形值得注意的是為其表面具有階梯狀的結構，是以梯狀流(step flow)方式成長出來。也有可能由於深入電漿成長的環境，其高溫成長出有{111}平面的鑽石。

而圖 5-23(a)為平板鑽石成長於雙晶缺陷的示意圖。圖中，標示所呈現的(111)平面為實驗所成長的(111)晶面，其餘的面皆為處於該平面中的(111)面向的雙晶缺陷。當平板鑽石在雙晶缺陷上成長時，其邊緣就會平行於底面的(111)平面的三個邊。於是造成規則性排列的情況。圖 5-23(b)則為梯流狀結構成長示意圖。



圖 5-22 兩個擁有平板鑽石的(111)面向交界處。

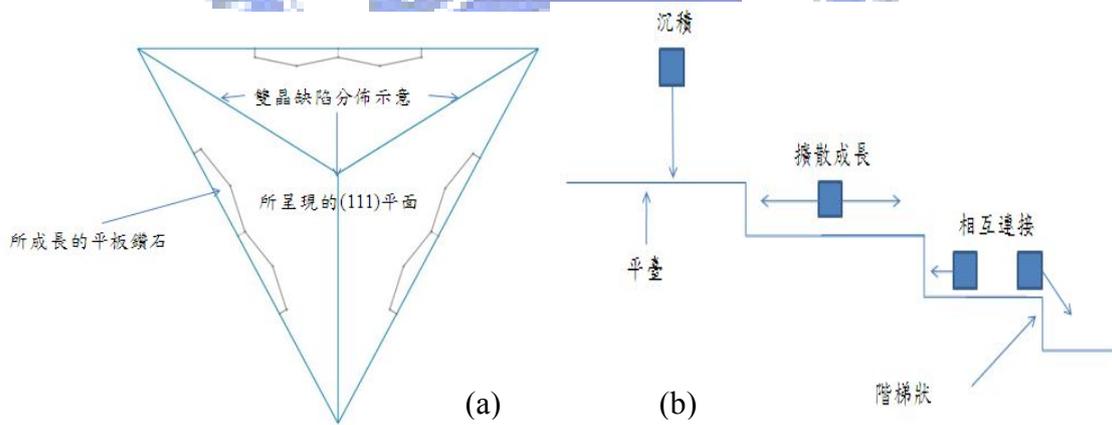


圖 5-23 (a)平板鑽石成長於雙晶缺陷示意圖。(b)step-flow 成長示意圖。

## 5-4 結論

由以上的實驗觀察與分析，可以歸納出以下幾點結論：

1. 較短時間的成長，有利於規則性的奈米平板狀鑽石的成長。
2. 所形成的奈米平板鑽石皆均勻的形成在每一(111)面向的三角形內。
3. 其規則性為平行於所成長的(111)面向的三角形邊。
4. 所形成的奈米平板鑽石晶粒大小主要分佈在 160-260nm 之間。屬於平均成長狀態。並無特別大或別小的情形。
5. 在無雙晶的(111)面向中，並不會形成奈米平板鑽石。而此無雙晶面向會隨成長時間而被覆蓋。



## 第六章總結

### 6-1 結論

綜合第四章與第五章實驗結果觀察得知：

微量的氮氣確實有助於平板鑽石的形貌改變，平板鑽石的邊緣可從鋸齒狀變為較為平滑；然而，過量的氮氣卻導致奈米晶鑽石的產生。同時在微量氮氣的製程條件下，也產生特殊夾角(100)面向的平坦方塊。此方塊的成長大小與平板鑽石相反，隨著平板鑽石的覆蓋率變高的情況下，方塊也隨之被覆蓋。

而影響板狀鑽石規則性的主要因子之一為成長的時間。實驗結果顯示低甲烷濃度的成長條件下，短時間較能維持奈米平板狀鑽石的規則性。在長時間的成長下，平板鑽石的尺寸雖有明顯的增長，規則性也隨之變差。特別是當原本的高方向性(111)鑽石薄膜被覆蓋之後，板狀鑽石皆呈現雜亂無章的成長。另一個影響因子是甲烷濃度的不同。當甲烷濃度較高，儘管成長的時間較短，所呈現的平板鑽石形貌較沒有規則性。而同時擁有(111)面向以及平板鑽石的試片顯示，在兩個(111)面向的交界處所形成的凹槽，其為(100)平坦面。在此平坦面側邊依舊擁有(111)面向，然而該(111)面向卻不會因為參數的調整而成長成為板狀鑽石。也就是證實，板狀鑽石的成長必須在雙晶缺陷下。

## 6-2 未來展望

平板狀鑽石的成長機制大致已經確定。伴隨著平板鑽石的實驗中，可得到沒有雙晶缺陷的晶面，該晶面在成長平板鑽石的條件下呈現出相當平坦的平面。如果能夠有效的控制實驗參數，使得該平面能夠形成一層薄膜，也許這是值得研究的地方。然而，實驗結果顯示平板狀鑽石的確是利用雙晶的缺陷進行成長。也就是說，在成長高方向性(111)鑽石薄膜的參數中，壓力的調整會造成較多的雙晶缺陷。由於雙晶缺陷可以提供良好的成核點，也許可以改變實驗參數來成長不同面向下的平板狀鑽石。如果，平板狀鑽石能夠大到取下來進行其他應用，這樣的方向應該值得努力去嘗試。

而在成長平板鑽石方面，可改用其他碳氫氣體觀察平板鑽石成長的演變。也因為在氮氣的加入而產生的(100)面向的平坦方塊部份，也許能夠利用{100}基板觀察成長的過程。



## 參考文獻

- [1] 顏志坤“偏壓輔助化學氣相沉積均勻鑽石-成核和成長之研究” 國立交通大學博士論文,(2006).
- [2] 郭正次、朝春光”奈米結構材料科學”全華科技圖書股份有限公司，(2004).
- [3] 余樹貞，”晶體之結構與性質”，渤海堂文化公司，(1993).
- [4] J.Robertson, Surf. Coat. Technol. 50, 185 (1992).
- [5] C.D. Martino, F. Demichelis, and A. Tagliaferro, Diamond Relat. Mater. 4, 1210 (1995).
- [6] X. Jiang Z. Lin S. T. Lee, "CVD diamond films: nucleation and growth," Mater. Sci. Eng. R., 25, 123 (1999).
- [7] Huimin Liu and David S. Dandy, "Diamond Chemical Vapor Deposition Nucleation and Early Growth Stages," Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1995).
- [8] 宋健民，”奈米鑽石的大千世界”，217, 158, 工業材料雜誌 (2005).
- [9] 宋建民，”鑽石合成” 全華科技圖書股份有限公司 (2000).
- [10] 宋建民，”超硬材料” 全華科技圖書股份有限公司 (2000).
- [11] 科學發展 2007 年 1 月，409 期，66~71 頁.
- [12] H. Liander, ASEA JI, 28, 97 (1992).
- [13] H. T. Hall, "Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the 'Belt'," Rev. Sci. Instr., 31, 125 (1960).
- [14] Robert F. Davis, "Diamond Films and Coatings Development, Properties, and Applications," Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1992)
- [15] P. S. DeCarli and J. C. Jamieson, "Formation of Diamond by Explosive Shock," Science, 133, 182 (1961).
- [16] B. V. Spitzyn D. V. Fedoseev B. V. Derjaguin, D. V. Lukyanovich, B. V. Ryabov, and A. V. Lavrentev, "Filamentary diamond crystals," *J. Cryst. Growth*, 2, 380 (1968).
- [17] and W. S. Stanko H. A. Will J. C. Angus, "Growth of diamond seed crystals by vapor

deposition," *J. Appl. Phys.*, 39, 2915 (1968).

[18] J. J. Lander and J. Morrison, "Low energy electron diffraction study of the (111) diamond surface," *Surf. Sci.*, 4, 3, 241 (1966).

[19] R. Messier and P. K. Bachmann, "Emerging technology of diamond thin films," *C&EN*, 67, 20 (1989).

[20] Robert F. Davis, *Diamond Films and Coatings Development, Properties, and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1992).

[21] A. C. Ferrari, and J. Robertson, "Origin of the 1150-cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond", *Phys. Rev. B.* 63, 121405 (2001).

[22] S. Yugo, K. Semoto, K. Hoshina, T. Kirnura, and H. Nakai, "A modeling of diamond nucleation", *Diamond Relat. Mater.* 4, 903 (1995)

[23] D. Wittorf, W. Jäger, C. Dieker, A. Flöter, and H. Guttler, "Electron microscopy of interfaces in chemical vapour deposition diamond films on silicon", *Diamond Relat. Mater.* 9, 1696 (2000).

[24] 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 on the carbon source: CH<sub>4</sub> versus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>", *Diamond Relat. Mater.* 4, 1000 (1995).

[25] 王炯朝 "奈米平板鑽石沉積在(111)面向鑽石薄膜之研究" 國立交通大學碩士論文, (2007).

[26] B. V. Derjaguin, and D. V. Fedosseev, "The synthesis of diamond at low pressure", *Scientific American*. 233, 102 (1975).

[27] S. Matsumoto, and Y. Matsui, "Electron microscopic observation of diamond particle grown from the vapor phase", *J. Mater. Sci.* 18, 1785 (1983).

[28] W. A. Yarbrough, and Russell Messier, "Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond", *Science*. 247, 688 (1990).

- [29] 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).
- [30] 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).
- [31] T. Yoshida and K. Akashi, Y. Kojima, K. Mitsuda, "The growth of diamond in microwave plasma under low pressure," *Sci.*, 22, 1557 (1987).
- [32] Zhangda Lin, Y. W. Lam, S. T. Lee, Yan Chen, Qjin Chen, "Pressure effect on diamond nucleation in a hot-filament CVD system," *Phys. Rev. B*, 55, 15937 (1997).
- [33] Qijin Chen, Xiaowei Su, Jie Yang, Zhangda Lin, "Si + implantation: A pretreatment method for diamond nucleation on a Si wafer," *Appl. Phys. Lett.*, 66, 24, 3284 (1995).
- [34] T. Kimura, T. Kanai, S. Yugo, T. Muto, "Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1036 (1991).
- [35] Te-Fu Chang, Li Chang, "Diamond deposition on Si (111) and carbon face 6H-SiC (0001) substrates by positively biased pretreatment," *Diamond Relat. Mater.*, 11, 509-512 (2002).
- [36] M. Aoki and H. Kawarada, M. Katoh, "Plasma-enhanced diamond nucleation on Si" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 194 (1996).
- [37] Stammler R., Stöckel, M., Janischowsky, K., Ley, L., Albrecht, M. & Stunk, H.P., "Diamond nucleation under bias conditions," *J. Appl. Phys.*, 83, 531 (1998).
- [38] M. Morre, *Ind. Dia. Rev.* 2, 67 (1985).
- [39] Mark A. Prelas et al., *Handbook of Industrial Diamond and Diamond Films*, New York: Marcel Dekker, Inc., p10, 929 (1998).
- [40] D.R. Hamilton and R.G. Seidensticker, "Propagation mechanism of germanium dendrites" *J. Appl. Phys.*, 31 (1960).
- [41] John C. Angus and Mahendra Sunkara, "Twinning and faceting in early stages of diamond growth by chemical vapor deposition," *J. Mater. Res.*, 7, 11 (1992).

- [42] Keiji Hirabayashi Akeshi Kimura and Yoichi Hirose, "Morphology of flattened diamond crystals synthesized by the oxy-acetylene flame method" *Appl. Phys. Lett.*, 62, 354 (1993).
- [43] Keiji Hirabayashi, Seiichiro Matsumoto, "Flattened diamond crystals synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition in a CO-H<sub>2</sub> system," *Appl. Phys. Lett.* 62, 354 (1993).
- [44] J. A. Timmons and D. L. Black R. V. Mehta R. Jagannathan, "Anisotropic growth of twinned cubic crystals," *Phys. Rev. B*, 48, 13261 (1993).
- [45] 陳厚光, "奈米平板鑽石成長及基材晶向對鑽石異質成核影響之研究," 國立交通大學博士論文, (2005).
- [46] N. B. Ming and I. Sunagawa, "Twin lamellae as possible self-perpetuating step sources," *J. Cryst. Growth*, 87, 13 (1988).
- [47] T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 4948 (1995).
- [48] 許欣怡, "(100)矽基材上立方晶碳化矽層對方向性鑽石形成之研究" 國立交通大學碩士論文, (2007).
- [49] C.J. Tang, A.J. Neves, S. Pereira, A.J.S. Fernandes, J. Gracio, M.C. Carmo, *Diamond Relat. Mater.*, 17, 1, 72 (2008).
- [50] W. Muller-Sebert, E. Wörner, F. Fuchs, C. Wild, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 68, 759 (1996).
- [51] S. Bohr, R. Haubner, B. Lux, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1075 (1996).
- [52] C J Tang, A J Neves, A J S Fernandes, J Gracio and M.C. Carmo, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 386236 (2007).
- [53] and J. T. Glass W. Zhu P. C. Yang, "Nucleation of oriented diamond films on nickel substrates," *J. Mater. Res.*, 8, 1773 (1993).
- [54] and J. T. Glass P. C. Yang W. Zhu, "Oriented diamond films grown on nickel substrates," *Appl. Phys. Lett.*, 63 1640 (1993).

- [55] Peichun Yang Denise A. Tucker Wei Liu, and Jeffrey T. Glass, "Nucleation of oriented diamond particles on cobalt substrates," *J. Appl. Phys.*, 78 (1995).
- [56] Yoshihiro Shintani, "Growth of highly (111)-oriented, highly coalesced diamond films on platinum (111) surface: A possibility of heteroepitaxy," *J. Mater. Res.*, 11, 12 (1996).
- [57] Koichi Miyata, Yoshihiro Yokota, Takeshi Tachibana, Takashi Onishi, and Koji Kobashi, Masayoshi Tarutani, Yoshizo Takai, and Ryuichi Shimizu, Yoshihiro Shintani, "Diamond films heteroepitaxially grown on platinum (111)," *Diamond Relat. Mater.*, 6, 2, 266 (1997).
- [58] J.L. Chen T.S. Lin L. Chang, F.R. Chen, "Transmission electron microscopy study of diamond nucleation on 6H-SiC single crystal with possibility of epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, 62, 344 (1993).
- [59] Stanislav Lilov and Shigehiro Nishino Yasuaki Hayashi Xi Li, "Bias-enhanced Nucleation of Oriented Diamond on Singlecrystalline 6H-SiC Substrates," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 1370 (1997).
- [60] S. Geier R. Hessmer M. Schreck, B. Rauschenbach and B. Stritzker, "Structural characterization of diamond films grown epitaxially on silicon," *Diamond Relat. Mater.*, 3, 510 (1994).
- [61] T. Kimura N. Nakamura S. Yugo, "Analysis of heteroepitaxial mechanism of diamond grown by chemical vapor deposition," *Diamond Relat. Mater.*, 7, 1017 (1998).
- [62] V. Buck G. F. Zhang, "A simple method to grow textured (1 1 1) diamond thin films in a hot-filament CVD system," *Applied Surface Science*, 207, 121 (2003).
- [63] Jie Yang Yan Chen Qijin Chen, Zhangda Lin, "Oriented and textured growth of (111) diamond on silicon using hot filament chemical vapour deposition," *Thin Solid Films*, 274, 160 (1996).
- [64] Shumin Yang a,b, Zhoutong He a,b, Qintao Li a,b, Dezhong Zhu a, Jinlong Gong, *Diamond Relat. Mater.*, 17, 2075 (2008).

[65] Koji Kobashi “DIAMOND FILMS CHEMICAL VAPOR DEPOSITION FOR ORIENTED AND HETEROEPITAXIAL GROWTH, ELSEVIER (2005).

[66] 黃可維, “以微波電漿化學氣相沉積法合成高品質高成長速率鑽石膜的製程開發”  
國立交通大學碩士論文 (2007).

