

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

在具有氮化鈦緩衝層之(001)矽晶片上

成長鑽石之研究

The study of diamond growth on Si (001) substrate
using TiN buffer layer



研究生：林雅雯

指導教授：張立博士

中華民國九十九年七月

在具有氮化鈦緩衝層之(001)矽晶片上成長鑽石之研究

研究生：林雅雯

指導教授：張立博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

摘要

本論文主要探討以微波電漿化學氣相沉積(MPCVD)鑽石薄膜於具有氮化鈦緩衝層的矽晶片上的成長情形，並分析其晶向分布。論文第一部分主要探討脈衝雷射沉積(PLD)的製程參數對氮化鈦層生長之影響，藉由不同的氮氣製程和不同的雷射頻率，以得到品質較佳的 TiN 薄膜層。第二部分則藉由不同品質的 TiN 薄膜，以較佳的成長參數成長方向性鑽石薄膜，並探討鑽石磊晶成長之可行性。

在 TiN 製程部分，藉由準分子雷射的高能量熔融 TiN 靶材表面，使之形成電漿沉積在基板表面上長成連續膜。藉由不同的氮氣製程和不同的雷射頻率控制薄膜的化學組成、表面粗糙度及晶體方向性。分析技術方面，應用掃描式電子顯微鏡(SEM)和原子力顯微鏡(AFM)觀察表面形貌和表面粗糙度；X 光繞射儀(XRD)和 X 光光電子能譜儀(XPS)分析結構相與化學組成；穿透式電子顯微鏡(TEM)分析 TiN 與矽基板界面的關係。TiN 磊晶品質與氮氣壓力有關，通入氮氣之 PLD 製程易於形成 TiO_2 ；而真空製程，則可得到較佳 TiN 薄膜。

在鑽石薄膜成長部分，以相同的甲烷和氮氣混合比例、壓力、微波能

量、偏壓時間等製程參數，比較不同 TiN 薄膜品質對方向性鑽石膜成長的影響。利用 SEM、Raman 光譜儀對鑽石膜作表面形貌、鍵結情形作分析，以 TEM 分析鑽石、TiN、矽基板三者之間的界面情形，並對磊晶鑽石膜成長的可能性作分析和討論。結果發現氫電漿對 TiN 薄膜無明顯的蝕刻效應，可以達到保護矽基板之效果，且較佳品質之 TiN 薄膜有助於<100>織構鑽石膜之形成。

在不通入氮氣和雷射頻率 10 Hz 的製程條件下，能得到 X-ray rocking curve 最佳 2.43° 的 TiN 薄膜。並以此 TiN/Si(100)結構作為基材，於其上以 0.5% 甲烷濃度和 800 W 微波功率成長 1 小時的沉積條件，可得到具有<100>織構的鑽石薄膜。



The study of diamond growth on Si (001) substrate using TiN buffer layer

Student: Ya-Wen Lin

Advisor: Dr. Li Chang

Institute of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

This thesis focuses on the study of growth of oriented diamond film on Si (001) substrate using TiN buffer layer by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD). The effect of various deposition conditions on the growth of TiN buffer layer by pulsed laser deposition (PLD) was firstly explored to obtain high-quality TiN films on Si substrate by varying N₂ flow and laser frequency. In the second part, the fabricated TiN/Si (100) was used as the substrate for further growth of oriented diamonds by MPCVD with bias-enhanced nucleation pretreatment. Finally, the possibility of the growth of epitaxial diamond film is discussed.

In the TiN film growth process, the TiN target surface was ablated by an excimer laser to produce plasma plume, and then a continuous TiN film was deposited on the substrate. Using various N₂ flow process and laser frequency controls the stoichiometry, roughness, and orientation of the thin film. The morphology, roughness, crystallinity and chemical bonding after TiN deposited on Si substrates were characterized by scanning electron microscopy (SEM),

atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and transmission electron microscopy (TEM). The results show that deposition with N_2 easily forms TiO_2 , whereas epitaxial TiN formation is preferred in vacuum.

In the diamond growth process, oriented diamond films were produced by the same process parameters including mixed ratio of CH_4 and H_2 , pressure, power, bias time, etc. It is shown that high-quality TiN films increase the percentage of $\langle 001 \rangle$ oriented diamond grains in the diamond films based on the results of SEM, Raman spectroscopy, and TEM analysis. Hydrogen plasma and BEN process have no significant etching effect on TiN films which can effectively protect Si from etching. The TiN/Si interface remains sharp after diamond deposition, and the diamond/TiN interface is also observed to be smooth.

It is demonstrated that the TiN thin film with 2.43° full width at half maximum of (002) x-ray rocking curve deposited without N_2 flow and with 10Hz laser frequency can be used to fabricate $\langle 100 \rangle$ textured diamond film by MPCVD with 0.5% CH_4 concentration at 800 W microwave power for one hour.

誌謝

「要謝的人太多了，那就謝天吧！」

感謝如天般地位的我的指導老師 張立教授，在研究上給予我許多的指導，令我如沐春風地度過碩士班兩年的時光並完成論文研究。

感謝朱英豪老師出借 PLD 小系統讓我完成 TiN 在矽基板上的成長，以及 Smart Group 的鼎力相挺，尤其是學弟阿雷對小系統的維修功不可沒。

感謝實驗室的岳翰學長給予實驗上的建議和 TEM 的協助；萬能的峻彥學長在分身乏術之餘還能回答我許多的問題以及 XRD、AFM 的量測；什麼都略懂的王董教我 TEM 試片的製備、TEM 操作和分析，還有在 meeting 報告時示範報告技巧；感謝維鈞學長在 TiN 成長的提點和 XRD 量測協助；感謝勇哥連續挑戰 FIB 到天明以及 XRD 的量測，坤安學長 MPCVD 的使用教導，議森學長 sputter 的使用教導；感謝 Hien 學姐 XRD 的量測以及怡鏗學姐在拉曼量測上的協助；子鈞學長另外以 PLD 成長 TiN，雖然沒用上但還是很感謝；感謝學弟秉勳在 SEM 停權期間的協助。還要感謝很久沒出現的小花學長和畢業的勝民學長以及欣怡學姐的鼓勵，以及王董的大小老婆；黃建融學長和張修誠學長的 XPS 量測協助，以及林宏洲實驗室每天對我噓寒問暖的阿之和怡婷等人，謝謝大家的鼓勵。另外，感謝大和噴砂公司的師傅們，每次去噴砂都不收錢。如果沒有以上的幫助，就沒有這本論文。

感謝我的救援投手蛋妹，在我心靈脆弱之際上場救援我；感謝 milco 週末聚餐解除我的壓力；感謝魚丸適時的鼓勵和談心；感謝呷噴鄰居一年半的照顧，真的很賢慧；感謝材料 97 的每個人對我的支持；感謝 empty 們都健健康康地在這個世界上。感謝我的父母，放任我做任何決定並且支持。

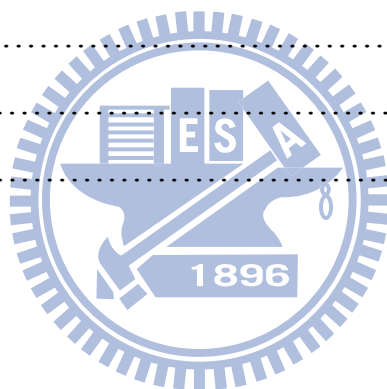
感謝所有給過我幫助和煩惱的人，讓我的碩班生涯如此精彩！

目錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
目錄	vi
表目錄	ix
圖目錄	x
第一章 緒論.....	1
第二章 文獻回顧	3
2.1 鑽石與氮化鈦的基本性質與應用	3
2.1.1 鑽石的基本性質與應用	3
2.1.2 氮化鈦的基本性質與應用	7
2.2 鑽石和氮化鈦的成長方法	9
2.2.1 鑽石的成長方法	9
2.2.2 偏壓輔助成核法	13
2.2.3 氮化鈦的成長方法	14
2.3 緩衝層的使用	17
2.4 鑽石和氮化鈦成長的方向性	19
2.4.1 鑽石成長的方向性	19
2.4.2 氮化鈦成長的方向性	20
2.5 磊晶鑽石的成長	21
2.6 鑽石在 TiN 上成長	22
第三章 實驗流程與設備	26
3.1 實驗流程	26
3.1.1 氮化鈦的成長製程步驟	26
3.1.2 鑽石的成長製程步驟	27

3.2 實驗設備	27
3.2.1 脈衝雷射沉積系統	28
3.2.2 微波電漿化學氣相沉積系統	29
3.2.3 鉬基座	31
3.3 分析設備	32
3.3.1 掃描式電子顯微鏡	33
3.3.2 X光繞射儀	33
3.3.3 原子力顯微鏡	34
3.3.4 X光光電子能譜儀	34
3.3.5 拉曼光譜儀	35
3.3.6 四點探針	36
3.3.7 穿透式電子顯微鏡	36
3.3.8 Cross-Section TEM 試片製備	36
第四章 氮化鈦成長	38
4.1 通入氮氣的影響	38
4.1.1 X光繞射分析	39
4.1.2 SEM 和 AFM 表面形貌分析	41
4.1.3 XPS 薄膜表面成份分析	43
4.1.4 TEM 分析	46
4.1.5 TiO ₂ 的生成可能	54
4.2 不同雷射頻率的影響	55
4.2.1 X光繞射分析	55
4.2.2 SEM 和 AFM 表面形貌分析	57
4.2.3 TEM 分析	60
4.3 電性分析	64
4.4 結論	65
第五章 鑽石成長	66
5.1 氮化鈦薄膜在氫電漿中的轉變	66

5.1.1 TiN 顏色的轉變	67
5.1.2 表面形貌的改變	68
5.1.3 薄膜表面化學成份分析	71
5.2 鑽石在 Si 和 TiN/Si 結構上成長之比較	74
5.2.1 鑽石的表面形貌	75
5.2.2 拉曼光譜分析	77
5.3 鑽石在不同雷射頻率製程 TiN 薄膜上成長	78
5.3.1 鑽石的表面形貌	78
5.3.2 拉曼光譜分析	84
5.3.3 鑽石膜的 TEM 分析	85
5.4 結論	90
第六章 結論	91
參考文獻	93
附錄一	97



表目錄

	頁次
表 2-1 常見的半導體材料的特性比較	6
表 2-2 矽、氮化鈦和鑽石的性質比較	9
表 2-3 常見的 CVD 鑽石合成法的比較	12
表 2-4 CVD 鑽石和單晶鑽石的性質比較	13
表 2-5 Vispute 等人所成長磊晶薄膜之 XRD rocking curve 半高寬結果.....	23
表 2-6 sputter 成長 TiN 的實驗參數	24
表 2-7 1.5 kW MPCVD 成長鑽石的實驗參數	24
表 3-1 XRD 2Theta peak 位置和 d-spacing	33
表 3-2 Ti、N、O 不同化合物的鍵結能量	34
表 3-3 拉曼光譜波數與碳物種的關係	35
表 3-4 TiN 的 Raman scattering peaks	35
表 4-1 不同氮氣製程的實驗參數	38
表 4-2 不同雷射頻率製程的實驗參數	55
表 4-3 不同氮氣製程 TiN 試片的電性量測結果	64
表 4-4 不同雷射頻率製程 TiN 試片的電性量測結果	64
表 5-1 氬電漿實驗選用之 TiN 薄膜的參數	67
表 5-2 氬電漿製程參數	67
表 5-3 TiN/Si 試片的基本性質	74
表 5-4 鑽石成長參數	74
表 5-5 不同雷射頻率製程 TiN 薄膜的基本性質	78

圖目錄

	頁次
圖 2-1 鑽石的晶體結構	4
圖 2-2 碳的相圖	4
圖 2-3 TiN 的晶體結構	7
圖 2-4 TiN 的相圖	7
圖 2-5 晶體形狀與 α 係數的相關性，箭頭方向為成長速度最快的方向	19
圖 2-6 甲烷濃度和基板溫度關係所成長的方向性與薄膜形	20
圖 2-7 Narayan 等人實驗結果之 TEM 分析影像，(a) TiN 和 Si 的界面 HRTEM 影像，(b) SAD 圖形	21
圖 2-8 Vispute 等人所成長磊晶 TEM 分析結果(a) cross-sectional TEM 影像，(b) SAD 圖形，(C)模擬的繞射圖形.....	23
圖 2-9 鑽石的表面形貌之 SEM 影像	24
圖 2-10 Diamond/TiN/Si 橫截面之 TEM 分析，(a) 明視野影像，(b) SAD 影像	25
圖 3-1 實驗流程圖	26
圖 3-2 脈衝雷射沉積系統示意圖	28
圖 3-3 脈衝雷射沉積系統	29
圖 3-4 1.5kW 微波電漿化學氣相沉積系統	31
圖 3-5 鉬基座結構尺寸圖	32
圖 4-1 不同氮氣製程之 XRD 2Theta-Theta scan 分析結果	40
圖 4-2 XRD rocking curve，(a) 不通氮氣製程，(b) 兩階段製程	40
圖 4-3 不同氮氣製程表面形貌之 SEM 影像，(a)通入氮氣，(b)不通氮氣，(c) 兩階段	41
圖 4-4 不同氮氣製程表面形貌之 AFM 影像，(a)通入氮氣，(b)不通氮氣，(c) 兩階段	42
圖 4-5 通入氮氣製程試片的 XPS 分析圖譜	44

圖 4-6	不通入氮氣製程試片的 XPS 分析圖譜	45
圖 4-7	兩階段製程試片的 XPS 分析圖譜	45
圖 4-8	XPS O(1s)圖譜之分峰分析結果，(a)通入氮氣製程，(b)不通入氮氣製程，(c) 兩階段製程	46
圖 4-9	通入氮氣製程試片之橫截面 TEM 分析，(a)明視野影像，(b) SAD 圖，(c)HRTEM 影像與 FFT 圖形	49
圖 4-10	不通入氮氣製程試片之橫截面 TEM 分析，(a)明視野影像，(b)TiN 和矽基板界面之 SAD 圖，(c)TiN 和表層 TiO ₂ 界面之 SAD 圖	50
圖 4-11	不通入氮氣製程試片之 TEM，(a) TiN(200)暗視野影像，(b) 薄膜的 SAD 圖	50
圖 4-12	TiN 薄膜和矽基板的界面之橫截面 HRTEM，(a)HRTEM 影像，(b)薄膜上面 FFT 圖形，(c)薄膜靠近基板處之 FFT 圖形	51
圖 4-13	薄膜表面附近區域之橫截面 HRTEM，顯現 TiN 與上層 TiO ₂ 的界面，(a) HRTEM 影像，(b)TiO ₂ 層之 FFT 圖形，(c)TiN 層之 FFT 圖形	51
圖 4-14	兩階段製程試片之橫截面 TEM 分析，(a)明視野影像，(b)全區域 SAD 影像，(c)最上層 SAD 圖	52
圖 4-15	兩階段製程試片之 element EELS mapping，(a)明視野影像，(b)N 的 mapping，(c)Ti 的 mapping	52
圖 4-16	2 steps 製程 TiN 之 EELS 氮元素 mapping，(a)氮的 mapping，(b)縱深分析	53
圖 4-17	不同雷射頻率製程之 XRD 2Theta-Theta scan 分析結果	56
圖 4-18	XRD rocking curve，(a)5 Hz，(b)10 Hz，(c)20 Hz	56
圖 4-19	不同雷射頻率製程表面形貌之 SEM 影像，(a)5 Hz，(b)10 Hz，(c)20 Hz	58
圖 4-20	不同雷射頻率製程表面形貌之 AFM 影像，(a)5 Hz，(b)10 Hz，	

(c)20 Hz	59
圖 4-21 雷射頻率 10 Hz 的橫截面 TEM 分析，(a) BF 影像，(b) SAD 圖形	61
圖 4-22 雷射頻率 10 Hz 的 TiN 與矽基板界面之橫截面 HRTEM 分析，(a)HRTEM 影像，(b)TiN 薄膜上部的 FFT 圖形，(c)TiN 靠近矽基板界面的 FFT 圖形	62
圖 4-23 雷射頻率 10 Hz 的 TiN 薄膜接近表層之橫截面 HRTEM 分析，(a)HRTEM 影像，(b)TiN 薄膜的 FFT 圖形	62
圖 4-24 雷射頻率 20 Hz 的橫截面 TEM 分析，(a) BF 影像，(b)SAD 圖形	63
圖 4-25 雷射頻率 20 Hz 的 TiN 與矽基板界面之橫截面 HRTEM 分析，(a)HRTEM 影像，(b)TiN 薄膜上部的 FFT 圖形，(c)TiN 靠近矽基板界面的 FFT 圖形	63
圖 5-1 氫電漿反應前後的 TiN/Si(100)試片顏色情形，(a)反應前，(b)反應後	68
圖 5-2 氫電漿反應前後的表面形貌之 SEM 影像，(a)反應前，(b)反應後	69
圖 5-3 氫電漿反應前後的表面形貌之 AFM 影像，(a)反應前，(b)反應後	70
圖 5-4 氫電漿反應前之試片的 XPS 分析圖譜	72
圖 5-5 氫電漿反應後之試片的 XPS 分析圖譜	72
圖 5-6 XPS Ti 圖譜之分峰分析結果	73
圖 5-7 TiN 薄膜經氫電漿反應的 AES 圖譜，(a)反應前，(b)反應後 ...	73
圖 5-8 鑽石在矽基板上成長的表面形貌之 SEM 影像	76
圖 5-9 鑽石在 TiN/Si(100)結構上成長的表面形貌之 SEM 影像	76
圖 5-10 鑽石在矽基板和 TiN/Si 結構上成長之拉曼分析圖譜	77
圖 5-11 鑽石在雷射頻率 5 Hz 製程 TiN 上成長的 SEM 表面影像	80
圖 5-12 鑽石在 5 Hz 製程 TiN 上成長以 ImageJ 計算的結果	80

圖 5-13 鑽石在雷射頻率 10 Hz 製程 TiN 上成長的 SEM 表面影像	81
圖 5-14 鑽石在 10 Hz 製程 TiN 上成長以 ImageJ 計算的結果	81
圖 5-15 鑽石在雷射頻率 20 Hz 製程 TiN 上成長的 SEM 表面影像	82
圖 5-16 鑽石在 20 Hz 製程 TiN 上成長以 ImageJ 計算的結果	82
圖 5-17 鑽石在 10 Hz TiN/Si 上成長之傾斜 52° SEM 影像	83
圖 5-18 鑽石在 10 Hz TiN/Si 上成長之傾斜 52° SEM 高倍影像	83
圖 5-19 鑽石在不同雷射頻率製程 TiN 上成長之 Raman 分析圖譜	84
圖 5-20 鑽石膜的 TEM 分析結果，(a)明視野影像，(b)SAD 圖形	87
圖 5-21 (a)將特定鑽石晶粒調整至[011]區軸下之繞射圖。(b)圖 5-19 (a) 所得之明視野影像，(c) 圈選圖 5-19 (a)中鑽石 200 繞射點所 得之暗視野影像	88
圖 5-22 EELS mapping	89
圖 5-23 EDS mapping，區域為長方形圈出之範圍	89
圖 A ImageJ 使用流程圖	97



第一章 緒論

「鑽石恆久遠，一顆永流傳。」鑽石因為折射率高，在光的照射下能發出璀璨的光芒，因此受到世人喜愛而被當成高價值的珠寶。但鑽石的價值並不只是熠熠的寶石，鑽石具有許多優異的物理和化學性質，不只硬度遠遠超過其他物質，更有許多性質為材料之最，包括抗壓強度、散熱速率、傳聲速率、電洞速率、電流阻抗、防蝕能力、透光領域、滑溜程度、低熱膨脹率、負陰電性，連與人體的相容度也是最好的。它的高硬度、高導熱係數、高光學穿透率及較大的能帶間隙，使得鑽石能在光學和半導體元件上能有極廣的應用^[1]。然而，雖然鑽石的各方面特性都非常適合於半導體應用，但是以目前的科技尚未能夠生產大尺寸的鑽石晶圓。因此，目前大多數研究為在其他基板上沉積鑽石膜，以此替代鑽石晶圓的功效。

矽晶圓容易取得且被廣為應用在電子元件上，近數十年來，在矽基板上沉積鑽石的相關研究非常廣泛。然而鑽石與矽的晶格不匹配 (lattice mismatch) 非常大，兩者之間的應變能(strain energy)大，造成鑽石成長時不易形成高方向性的磊晶結構。目前合成鑽石大多數使用化學氣相沉積法 (CVD) 來沉積鑽石膜，然而矽基板在 CVD 法中，表面容易受到電漿的蝕刻而受損，不利於半導體元件的應用。因此，需要在矽和鑽石之間使用緩衝層，以降低應變能和保護矽基板的表面。過去已有許多研究使用不同的緩衝層來成長鑽石^[2]，如氮化碳(carbon nitride)、氮化鋁(AlN)、碳化鈦(TiC)、

氮化鎵(GaN)及碳化鎢(WC), 結果顯示使用緩衝層能有效增加鑽石的成核密度。

氮化鈦(TiN)是被廣泛應用在半導體元件的材料, 其晶格常數介於鑽石和矽之間, 且 TiN 具有(1)對碳的低擴散性, (2)高熱穩定性, (3)化學性質安定, (4)對 Si 有很好的附著性, (5)和 Si 的熱膨脹係數相容等特性, 適合鑽石成核及高方向性鑽石薄膜的成長。過去已有許多人使用不同的物理或化學沉積方法, 研究 TiN 沉積在矽基板上的多晶表現, 多晶的 TiN 會使得摻雜的雜質沿著晶界快速擴散, 使得元件產生非均質的行為或是雜質聚集, 因此, 希望能沉積出磊晶 TiN 薄膜, 來克服這些問題。近年來, 雷射脈衝沉積法(PLD)被證實能有效地應用在超硬材料的鍍膜上, 且 PLD 可以在低溫製程, 若欲使薄膜長成磊晶可藉由改變基板溫度即可達成。

本論文先以 PLD 在(100)矽基板上成長 TiN(100)薄膜, 再以 MPCVD 在 TiN/Si(100)結構上, 使用偏壓輔助成核法(bias-enhanced nucleation; BEN)成長高方向性磊晶鑽石薄膜。最後使用 XRD、Raman、AFM、SEM、TEM 等分析儀器, 評估成長鑽石磊晶之可行性。

第二章 文獻回顧

本實驗主要目的為在矽基板上成長鑽石薄膜，以氮化鈦為緩衝層。本章首先將介紹鑽石與 TiN 的性質與應用，以及鑽石與 TiN 薄膜沉積的方法，其次介紹偏壓和緩衝層的使用對於鑽石成長的影響，最後介紹本實驗室陳維鈞學長在多晶 TiN 上成長鑽石的情形。

2.1 鑽石與氮化鈦的基本性質與應用

本節介紹鑽石與 TiN 的基本性質，包含晶體結構、物理與化學性質、半導體相關電子特性，並且介紹兩者在工業上的應用。

2.1.1 鑽石的基本性質與應用

鑽石是由兩個緊密結合的面心立方結構 (Face-centered cubic structure, 簡稱 F.C.C.) 相互交錯($1/4 a, 1/4 a, 1/4 a$) 所組成， a 為晶格常數，而鑽石的晶格常數為 3.56\AA ，其空間群(space group)為 $Fd3m-O_h^7$ ，每個晶胞中包含八個碳原子，如圖 2-1 所示。在鑽石晶格中，每個碳原子皆和另外四個相鄰的碳原子以 sp^3 共價鍵結，其鍵長為 1.54\AA ，密度為 3.515g/cm^3 。鑽石粉末的 X 光繞射(X-ray diffraction)訊號中，強度最強的為(111)，其 2θ 值為 41.9° ，藉由 XRD 的訊息，我們可得知鑽石薄膜的優選方向。

由於鑽石的原子與原子之間形成強大的共價鍵結，不僅使鑽石具有高硬度，亦使鑽石具有極高的熔點。由圖 2-2 碳的相圖可知，鑽石僅在高溫高

壓下為穩定相，在常溫常壓下為亞穩定相(Meta-Stable Phase)；然而由鑽石結構回復至石墨相所需的活化能相當大，故鑽石在常溫常壓下仍可保持其狀態。

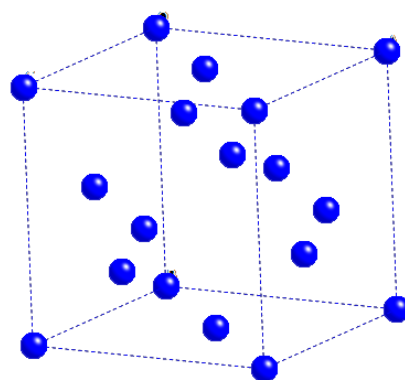


圖 2-1 鑽石的晶體結構。

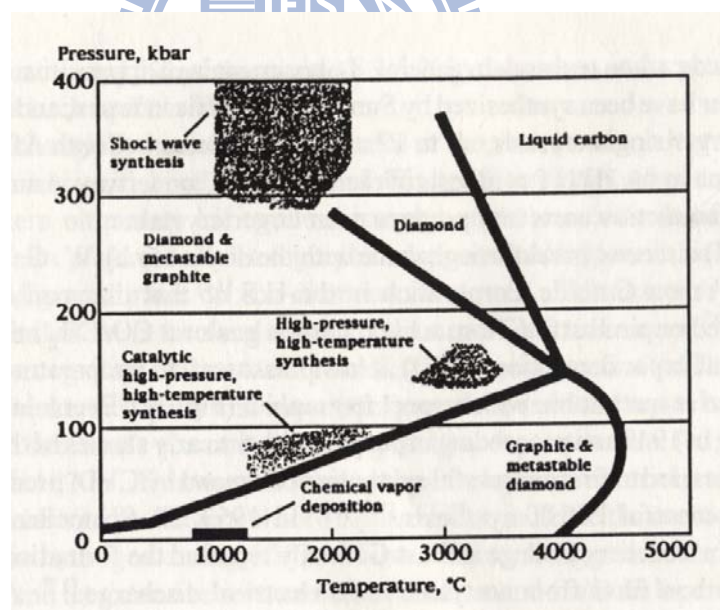


圖 2-2 碳的相圖^[3]。

鑽石因其極高的折射率和優良的透光度，而被人們視為高價值的寶石。根據鑽石許多驚人的特性，人們將之廣泛應用到各種層面上，以下列出一些鑽石在各方面的應用^[1]：

(1) 切削、耐磨損、研磨工具：

因為鑽石的硬度(ca.90 GPa)和抗壓強度($1.2 \times 10^{12} \text{Nm}^2$)為材料之冠，最適合切硬度較高的材料，如複合材料、陶瓷材料、玻璃等。且因其耐磨性，可維持切削工具的銳利形狀，應用在高品質的精密加工上效果極佳，如鏡面切削。加上其與生物組間的摩擦係數低，並且能磨出極鋒利平滑的鋒刃，用於醫療用的手術刀也十分適合。

(2) 聲學產品：

鑽石擁有最快的表面聲波傳遞(SAW)速率(超過 10000 m/s)，能使傳輸頻率提升 2~3 倍，大幅增加資料的傳輸量。表面聲波元件目前廣泛地運用在光通訊及行動通訊產品上，鑽石的應用有利於製作 GHz 以上的高頻濾波器。

(3) 熱導產品、散熱元件：

鑽石和金屬導熱的方式不用，是利用和聲波傳送相同的方式，將振動由一個粒子傳送到另一個粒子，因為碳原子的質量輕，且原子間的鍵結又強，剛好適合聲子的傳輸來導熱，故可應用在電路板上的導熱、散熱元件，其導熱速率為 $2 \times 10^3 \text{ W/mK}$ 。

(4) 光學應用：

鑽石具有良好的透光性(可穿透可見光、X光、紫外光及大部分的紅外光)，可做為分析儀器的鏡片；再加上其耐磨性和抗蝕性，用於國防的夜視鏡

上，在晚上觀察不僅景物清晰，且鏡面經過長期使用也無刮損之虞，可長年使用。另外，鑽石也是極佳的雷射光源，可應用在醫學上作為高頻脈衝雷射源等。

(5) 半導體元件：

鑽石應用在半導體可發展出許多產品，如鑽石半導體、場發射平面顯示器(FED)及鑽石發光二極體(LED)等。鑽石半導體不僅運算速度快，且較耐高溫(鑽石可大於 700°C，矽低於 300°C，砷化鎵低於 400°C)，散熱性也為所有材料中最高者，表 2-1 為目前最常見的半導體材料的特性比較。

表 2-1 常見的半導體材料的特性比較^[4]

	鑽石(diamond)	矽(Si)	砷化鎵(GaAs)	氮化鎵(GaN)
能隙 (eV)	5.47	1.11	1.43	3.39
熱導率 (W/cm · K)	20.9	1.51	0.54	1.3
介電常數	5.68	11.8	12.8	a: 9.5 c:10.4
電子遷移率 (cm ² /V · s)	1800	1350	8600	900
電洞遷移率 (cm ² /V · s)	1600	480	400	400
飽和速率 (10 ⁷ cm/s)	2.5	1.0	2.0	2.7
崩潰電壓 (10 ⁵ V/cm)	100	3	4	20
折射率	2.42	3.45	3.4	2.4

2.1.2 氮化鈦的基本性質與應用

氮化鈦(TiN)是一種相當硬的陶瓷材料，屬於 F.C.C.結構，晶格結構類似於氯化鈉(NaCl)，其空間群為 $Fm\bar{3}m$ ，晶格常數為 4.24\AA 。TiN 的密度為 5.40 g/cm^3 ，表面呈現金黃色，硬度高(18-21 GPa)，熔點也高(2930°C)，在常溫下是十分穩定的結構，圖 2-4 為 TiN 的相圖。其導電性佳，雖是陶瓷材料卻擁有金屬級的導電能力(電阻率為 $30\text{-}70\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$)，常被製於耐火材料、合金、陶瓷及金屬半導體。

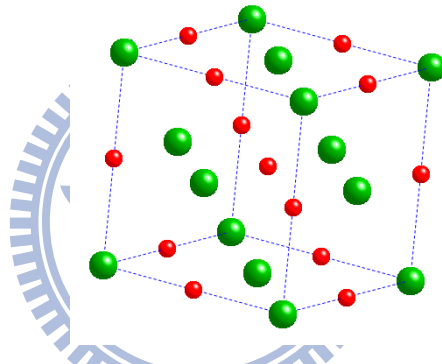


圖 2-3 TiN 的晶體結構(大圓為 Ti，小圓為 N)。

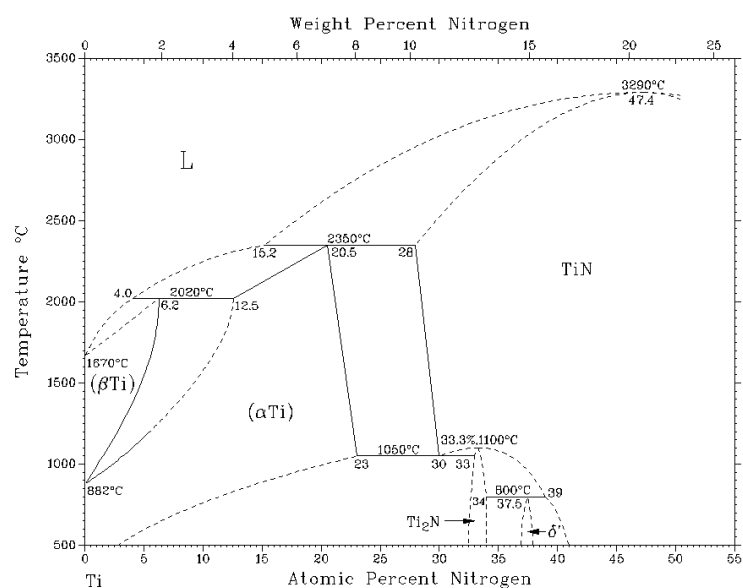


圖 2-4 TiN 的相圖^[5]。

以下列出一些 TiN 在各方面的應用：

(1) 工具鍍膜：

由於 TiN 經硬膜處理後不變形、耐磨耗、耐腐蝕、耐高溫、及超強附着力等特性，所以常被鍍在一些需要耐磨耗的工具上，如車刀、抽引沖模、圓鋸片、沖棒、鑽頭、洗刀、螺絲攻、成型模、塑模等。

(2) 裝飾鍍膜：

TiN 鍍膜，其表面呈高貴亮麗的金黃色，因為硬度高(1800HV 以上，傳統鍍金硬度約為 50-60HV)，不易起刮痕，且永不褪色、附著性超強。因此可應用於錶殼、錶帶、眼鏡框、皮飾五金、皮帶扣、水龍頭、餐具、高級門鎖五金、衛浴配件、運動器材等加工上。且在 TiN 組成中加入別的元素，即可改變其顏色和金屬光澤，如 TiZrN(硬度約 HV1200-1800 左右)為淡金黃色、TiCN 為灰色、TiAlN 為銀灰色。

(3) 半導體應用：

TiN 在半導體中，常被用於金屬和矽基板中間的導電阻障層。因為 TiN 能阻擋金屬向矽基板擴散，而且導電度足夠應用於電子傳遞。因此，雖然 TiN 是陶瓷材料，仍被定義為金屬阻擋層(barrier metal)。而在半導體中的應用，例如在二極體中的閘極，TiN 比起 SiO₂ 有較高的介電係數，可減少閘極長度以降低電流損漏(leakage)，且可承載更高的電流密度及臨界電壓。

表 2-2 矽、氮化鈦和鑽石的性質比較

	Si	TiN	Diamond
熔點(°C)	1412	2930	3057
密度(g/cm ³)	2.42	5.4	3.52
熱傳導率(W/(m·°C))	1.51	19.2	20.9
熱膨脹係數(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	7.6	9.35	0.8
空間群	Fd3m	Fm $\bar{3}$ m	Fd3m
晶格常數(Å)	5.48	4.24	3.57
硬度(GPa)	13	18-21	90
彈性係數(GPa)	179	251	1.22
電阻率($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	6.4×10^{10}	30-70	$10^{18} - 10^{22}$
能隙(eV)	1.11		5.47
介電係數	11.8		5.68

2.2 鑽石和氮化鈦的成長方法

本節將介紹前人所使用過的鑽石和氮化鈦不同之成長方法，包含本實驗所使用之合成鑽石的 CVD 法以及沉積 TiN 的 PLD 法。

2.2.1 鑽石的成長方法

由碳相圖可知，鑽石必在高溫高壓二者條件兼備下才能形成穩定相，因此，早期科學家自然從如何設計一個能產生高溫高壓條件的設備著手合成鑽石。而鑽石的成長方式也由高溫高壓法慢慢演化，以下介紹一些鑽石成長的方法：

(1) 高溫高壓法(HTHP)

顧名思義是在高溫高壓的方式下生成鑽石，1935 年哈佛的 Bridgman 教授發明壓缸棒管式(piston-cylinder)和無壓缸對頂式(Bridgman Anvils)的

高壓機，此兩種設計使壓力的上限提升到三萬大氣壓以上，1995 年美國通用電器公司(General Electric Company，簡稱 G.E.，音譯為奇異公司)的 Hall 將 Bridgman 的棒管壓機與對頂壓機組合成環帶式(Belt Apparatus)高壓機，使用的原料包含硫化鐵、金屬鉭(Ta)和石墨，在高溫高壓狀態下(1600°C/70 kbar)，鉭先和硫化鐵反應形成硫化鉭，還原出的鐵成為熔化石墨的助熔劑，而熔化的石墨在壓力的驅動下逐漸結晶出鑽石^[6]。

(2) 觸媒高溫高壓法

1953 年由 Liander 與 Lundbale 發現合成鑽石時添加溶劑觸媒(Fe、Co 和 Ni)可有效的降低高溫高壓製程的溫度並提高鑽石品質。溶劑觸媒的功用如同催化劑，可降低鑽石合成的活化能，並調整石墨組織達到碳原子重組的效果。在高溫高壓的環境下，觸媒金屬會被融化，其對石墨有相當高的溶解度，但對鑽石的溶解度相當低，因此鑽石可從液相析出。

(3) 震波法(Shock-wave synthesis)

1960 年美國杜邦公司(Du Pont)以間接的超音速震波來撞擊石墨，使其在瞬間轉化成鑽石。製造時先把石墨和銅粉混合均勻，以等靜壓法(Cold Isostatic Pressing 或 CIP)壓製成長約五米的圓棒，圓棒以一內含真空隔層的鋼管密封。將鋼管放在礦坑中，再以數公噸的炸藥填塞在其周圍，當炸藥引爆後，鋼管內的石墨在震波經過時壓力會短暫提升到 20 萬個大氣壓並加熱到 1000 度以上。然而，震波通過後壓力會驟減，此時溫度仍高，

生成的鑽石會立刻轉變成碳渣，由於石墨中混入大量銅粉當作熱沉(Heat Sink)，可將生成的鑽石急速淬火，避免碳化。

(4) 化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition)

雖然早有高溫高壓法和爆炸法來合成鑽石，但是所合成的鑽石缺陷多，且型態尺寸不易控制，因此以相對低溫低壓方式在基材上沉積鑽石膜的化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)便成為研究主流。表 2-3 為常見的幾種 CVD 鑽石合成法的比較。

CVD 鑽石的合成反應過程如下^{[7][8]}：



由以上反應式可得知氫原子可讓碳原子在沉積之前保持 sp^3 結構，一連串的脫氫反應造成鑽石成長面上出現未鍵結的位置，若氫原子填入此鍵結位置時，則仍維持鑽石結構，只有在甲烷基填入此未鍵結位置時才會繼續成長，因此氫原子在鑽石的薄膜成長中扮演相當重要的角色。

本實驗採用的是 ASTeX MW PACVD 微波電漿輔助化學氣相沉積系統，在製程中產生氫原子，使得鑽石沉積速率比熱燈絲法提升 $1\mu\text{m/hr}$ ，並大幅

抑制石墨相，此機型能減低電漿在加熱基材的一些影響，以控制電漿參數的方式有效地改變基材溫度。無論以何種 CVD 技術來成長鑽石薄膜都有一些共同點：(a) 氣相物種必須具有活性，(b) 氣相物種必須包含各種碳氫物種，(c) 在氣相中必須含有可抑制非 sp^3 鍵結碳的物種，如氫原子。

表 2-3 常見的 CVD 鑽石合成法的比較^[9]

Method	Rate ($\mu\text{m h}^{-1}$)	Area (cm^2)	Quality* (Raman)	Substrate material	Advantage	Disadvantage
Hot-filament	0.3 - 40	100 - 2000	+++	Si, Mo, silica, Al_2O_3 , etc.	Simple, large area	Contamination, stability
DC discharge (low P)	< 0.1	70	+	Si, Mo, silica, Al_2O_3 , etc.	Simple, area	Quality, rate
DC discharge (medium P)	20 -250	< 2	+++	Si, Mo, Al_2O_3	Rate, quality	Area
DC plasma jet	10 - 930	2 - 100	+++	Mo, Si, W, Ta, Cu, Ni, Ti, stainless steel	Highest rate, quality	Stability, homogeneity
RF (low P)	< 0.1	1 - 10	-/+	Si, Mo, silica, BN, Ni	Scale-up	Quality, rate, contamination
RF (thermal, 1 atm)	30 - 500	3 - 78	+++	Mo	Rate	Stability, homogeneity
Microwave (0.9 - 2.45GHz)	1(low P) 30(high P)	40 - 700	+++	Si, Mo, silica, WC, etc.	Quality, area, stability	Rate
Microwave (ECR 2.45 GHz)	0.1	< 40	-/+	Si	Area, low P	Quality, rate, cost, contamination
Flame (combustion)	30 - 200	1 - 100	+++	Si, Mo, Al_2O_3 , TiN	Simple, rate	Stability, uniformity

*- = poor quality, +++ = excellent quality

表 2-4 CVD 鑽石和單晶鑽石的性質比較^[10]

	CVD 鑽石	單晶鑽石
密度(g/cm ³)	2.8-3.51	3.515
Thermal conductivity at 25°C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	2100	2200
Thermal expansion coefficient at 25-200°C (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	~2.0	0.8-1.2
Electrical resistivity (Ωcm)	10 ¹² -10 ¹⁶	10 ¹⁶
Dielectric constant at 45 MHz to 20 GHz	5.6	5.7
Electron mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1350-1500	2200
Hole mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	480	1600
Young's modulus (GPa)	820-900	910-1250
Vickers hardness (GPa)	50-100	57-104
Index of refraction at 10μm	2.34-2.42	2.40

2.2.2 偏壓輔助成核法(Bias Enhanced nucleation, BEN)

自從 Yugo 提出偏壓輔助成核法後^[11]，已有許多針對 BEN 法的研究出現，而研究 BEN 法最大的動機之一即為高方向性鑽石薄膜的成長。然而，即使 BEN 法的機制受到廣泛研究，卻仍然有許多細節尚未釐清：(a) 適合的鑽石成核點、(b)鑽石前驅物(precursor)的結構、(c)表面缺陷對於成核所扮演的角色、(d)鑽石核種的臨界尺寸，目前僅能就現有證據提出一些合理的模型去解釋 BEN 法。Bar-Yam 和 Moustakas 提出論點^[12]，因為沉積表面的缺陷，使得鑽石在 CVD 過程中比其他型態的碳原子穩定。擁有少於 1%缺陷密度的鑽石成長表面比擁有相同缺陷密度的石墨成長表面還要來得穩定，主要是因為石墨形成缺陷的能量比鑽石高出 0.4 eV 的緣故。根據此假設，可以預測基板負偏壓不能影響石墨缺陷的合成能量，卻能大幅減少鑽石合成缺陷的能量。然而，很難僅以此缺陷合成能來解釋鑽石成長的情形，而

忽略了石墨在具有化學活性的氫原子中比鑽石還要容易被蝕刻的情況。

Yugo 等人^[13]以矽基板負偏壓-100 V 進行成核五分鐘後，以 RHEED、XPS 和拉曼光譜儀分析後得出 BEN 法對在矽基板的影響大致如下：

- (a) 由電漿噴濺出來的轟擊碳原子大多為石墨碳，或是來自沉積碳中的 sp^2 鍵結的碳原子。
- (b) 碳離子和矽原子結合形成 SiC，在矽基板表面形成一層薄薄的碳飽和層。
- (c) 氫原子能蝕刻石墨碳，將碳原子的懸鍵消除，使 sp^2 鍵結轉變成 sp^3 鍵結。

2.2.3 氮化鈦的成長方法

TiN 和 Si 基板之間的晶格不匹配高達 24.6%，Narayan 等人提出 domain match epitaxial 的機制^[14]，在(200)面上，四個晶格的 TiN 對上三個晶格的 Si，其晶格不匹配可大幅減少至 4%。

過去已有許多的文獻記載著成長高方向性的 TiN 薄膜的一些參數，前人使用過雷射氮化法^[15, 16]、濺鍍法^[17-21]、化學氣相沉積法^[22, 23]及脈衝雷射沉積法(PLD)^{[14][24-30]}，而 PLD 法最能有效長出磊晶結構，本論文研究即採 PLD 法來成長 TiN 薄膜。以下介紹這幾種氮化鈦的成長方法：

(1) 雷射氮化法(Laser nitridation)

先在欲鍍膜的地方鍍上一層 Ti，再利用雷射使 Ti 在含有氮氣的環境下直接產生化學反應，產生高純度的 TiN。一般使用的是純氮氣，其優點為

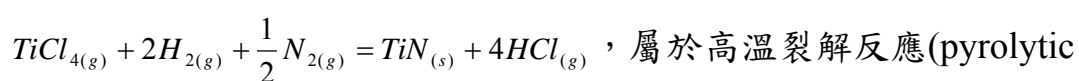
可以有非常精準的空間控制，且不需長時間的熱處理以避免雜質的大範圍擴散。然而在反應氣體中，即使存在小於 1% 的氧氣，都會降低 TiN 的品質，可能形成氧化物或氮化物與氧化物的混合物。因此，D'Anna 等人使用 NH₃ 代替純氮氣，藉由分解 NH₃ 產生的氮自由基來合成 TiN，且氮原子可用以抓住氧分子，以提升 TiN 品質。

(2) 濺鍍法(Magnetron Sputtering)

利用磁場控制使氣體游離產生電漿，再與靶材產生反應後在基板上鍍膜。一般成長 TiN 薄膜為反應性濺鍍，使用的是金屬 Ti 靶材，利用電漿使 N₂ 游離產生氮離子，並與 Ti 產生化學反應後沉積在基板上。Greene 等人利用調整氮離子和鈦離子的比例來控制薄膜成長的方向性，當入射離子和金屬流量比(J_i/J_{Ti})超過 5 時，TiN 會從(111)面轉成(002)面。然而，濺鍍法所長出來的薄膜為柱狀晶體，磊晶程度較低，且反應性濺鍍 TiN 中，Ti 和 N 的比例不一定為 1:1，需藉由 Ar 和 N₂ 的流量比做調整，可能會形成 TiN_{1-x}。

(3) 化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition)

一般使用 TiCl₄、H₂、N₂ 為反應物，利用高能量使其解離產生化學反應，在基板上沉積出 TiN 薄膜。其化學反應式為



，屬於高溫裂解反應(pyrolytic reaction)，在基板溫度高於 900°C 才能產生反應。其薄膜的成長速度受到

溫度和反應氣體的比例所影響，能量愈集中於基板者，距離基板一定距離內的氣體溫度愈一致者，其沉積速率愈快。而反應速率主要決定於反應氣體的比例，反應能也取決於氣體混合的情況。雖然 CVD 法的沉積速率較快，但很容易殘留雜質在 TiN 薄膜中。

(4)脈衝雷射沉積法(Pulsed Laser Deposition)

利用雷射的高能量使靶材上的材料氣化形成電漿，最後沉積在基板上形成薄膜。其過程可分為幾個步驟：(1) 吸收雷射能量，(2) 靶材加熱，(3) 熔融材料，(4) 形成羽狀火焰(plume)，(5) 電漿擴散，(6) 高動能粒子沉積在基板上，(7) 以脈衝雷射維持穩定的沉積速度^[29]。脈衝雷射沉積法的優點為，所沉積材料的化學劑量比(stoichiometry)可從靶材直接轉換到薄膜上，然而羽狀電漿在腔體中所經過的環境也會影響到薄膜的化學劑量比。TiN 薄膜的方向性主要是受到表面能(surface energy)和應變能(strain energy)所影響^[23]：由於(200)表面能較低，因此最初沉積的薄膜的優選方向為(100)；當厚度增加時，應變能成為主要控制方向性的因素，容易形成方向性為(111)的薄膜。而脈衝雷射的能量從 10 eV 到超過 100 eV，遠大於其他的薄膜沉積方法，使粒子帶有高動能而克服表面能和應變能的影響，進而影響薄膜的方向性，也較易形成高品質磊晶薄膜。

雖然在本論文中成長 TiN 薄膜所使用的是 PLD 法，但是在 IC 工業中一般多使用 CVD 法，主要是因為沉積面積較大，速度較快，成本較低，製

程連續。本論文欲探討 TiN 磊晶程度對鑽石磊晶的影響，因此使用 PLD 法作為本論文沉積 TiN 的主要方法，以此得到較高磊晶程度的 TiN 薄膜，而非使用 CVD 法。

2.3 緩衝層的使用

在矽基板上沉積高品質的鑽石膜是一項困難的工程，若基板表面沒有經過任何特殊處理是很難沉積出鑽石薄膜的。因此，使用刮痕法(scratching)在表面沉積一層鑽石是很常被使用的方法；然而，這種使表面受損的方法會阻礙 CVD 鑽石作為半導體應用於電子產業上，因此需要另尋他法，而緩衝層的使用便可解決這種問題。鑽石在非鑽石基板上的成長包含一開始碳化層的形成，碳化層的功用類似於黏著劑，能促進 CVD 鑽石的成長，並且在界面減輕應力，有助於鑽石的附著力。因此，緩衝層應該減少碳的組成來阻擋薄膜和基板間界面的擴散。以下列出緩衝層應該擁有的特性：

- (1) 對碳的低擴散性，可在表面增加碳的濃度，有助於鑽石的成核^[31]。
- (2) 適合的原子間位能，如結構和鍵結型態，可提供鑽石成核的位置。
- (3) 相容的熱膨脹係數，使基板和鑽石層的熱應力達到最小。
- (4) 合適的界面反應能力，能促進鑽石的附著性。
- (5) 能減少矽基板和鑽石膜的晶格不匹配，即晶格常數介於矽(5.43 Å)和鑽石(3.56Å)之間。

而從 Kumar 等人的研究中發現^[2]，使用刮痕法所成長的鑽石薄膜混合

著碳的石墨相，而使用緩衝層所成長的鑽石薄膜則大幅降低石墨相的產生，且使用緩衝層所成長的鑽石被覆率遠高於刮痕法，表示緩衝層有利於改善鑽石在矽基板上的成核速度。以下介紹一些前人用過的緩衝層特性：

(1) 氮化鋁(AlN)： AlN 近來引起微電子元件製造者的高度興趣，其結構為六方最密堆積(hexagonally closed-packed, 簡稱 H.C.P.)，空間群為 $P6_3mc$ ，Wurtzite 相： $a = 3.11 \text{ \AA}$ ， $c = 4.98 \text{ \AA}$ 。 AlN 擁有高硬度、高熱穩定性、高化學鈍性，使得 AlN 有利於成為鑽石成長的緩衝層，然而 AlN 的結構和 Si 和鑽石都不相似，較不利於晶格的堆疊。

(2) 碳化鎢(WC)： WC 的結構為 H.C.P.，空間群為 $P\bar{6}m2$ ， $a = 2.906 \text{ \AA}$ ， $c = 2.837 \text{ \AA}$ 。碳化鎢為非常安定的碳化物，碳在其中的擴散率低，且擁有高度的熱穩定性，適合成為鑽石成長的緩衝層，然而和 AlN 一樣皆為 H.C.P. 結構，不利於高方向性鑽石的成長。

(3) 氮化碳(CN_x)： CN_x 結構為 H.C.P.， $a = 6.44 \text{ \AA}$ ， $c = 2.46 \text{ \AA}$ 。 CN_x 為非常硬的材料，其硬度可比鑽石。碳化物在增加鑽石成核的過程中扮演舉足輕重的角色，因此 CN_x 為增加鑽石成核的優良選擇，然而碳容易擴散到矽裡，較不適合成為矽和鑽石的緩衝層。因此有人使用 CN_x/TiN 的複合結構來改善 CN_x 層的品質， TiN 提供 lattice-matched 結構令 CN_x 磊晶得以成長，並且阻擋碳對矽基板的擴散。

2.4 鑽石和氮化鈦成長的方向性

鑽石和氮化鈦隨著不同的成長環境，晶體中不同的面成長速度不同，因此造成薄膜的方向性，本節將介紹影響鑽石和氮化鈦方向性成長的因素。

2.4.1 鑽石成長的方向性

鑽石從成核點開始成長，當長到一定大小、鑽石晶粒互相接觸時，便開始往垂直基板的方向成長，當某些面的成長速度高於其他面時，便有了方向性的選擇，並決定了鑽石膜的表面形貌。Wild 等人^[32]為了能描述晶體形貌，定義出成長係數 $\alpha = \sqrt{3} \frac{v_{100}}{v_{111}}$ ，其中 v_{100} 和 v_{111} 為(100)和(111)的成長速度。各種 α 值與所對照的晶體形貌請見圖 2-5，成長速度快的面容易被消除，因此可從圖 2-5 得知(100)為方形立方體，(111)為三角形面的八面體。從圖 2-6 可知， α 值與基板溫度和甲烷濃度相關，若我們想得到(100)方向的薄膜，則需要低甲烷濃度和高基板溫度。

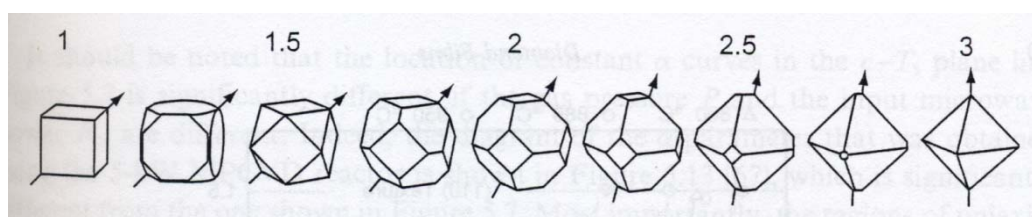


圖 2-5 晶體形狀與 α 係數的相關性，箭頭方向為成長速度最快的方向^[32]。

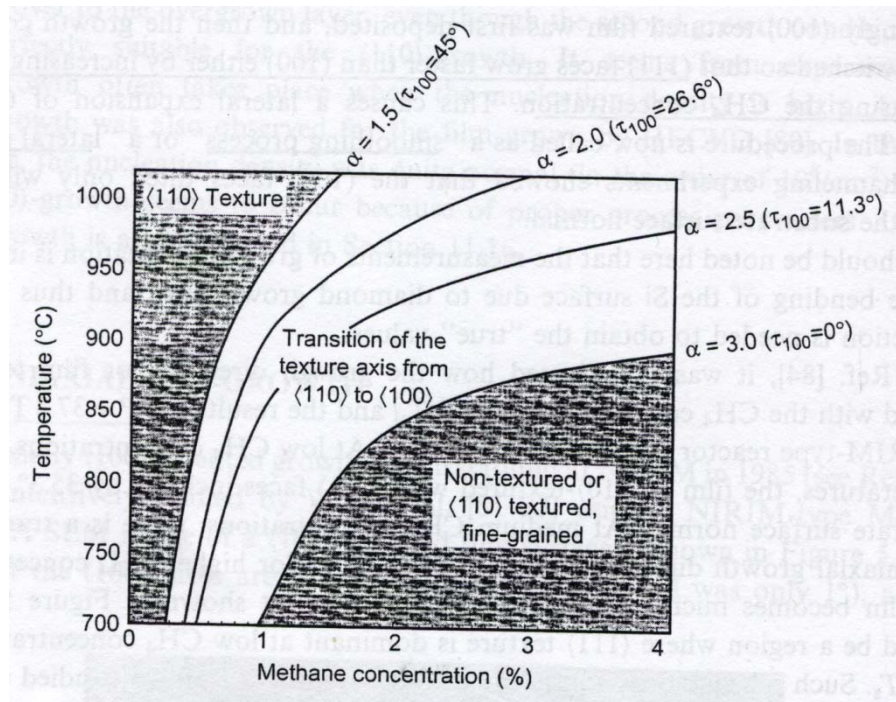


圖 2-6 甲烷濃度和基板溫度關係所成長的方向性與薄膜形貌^[33]。

2.4.2 氮化鈦成長的方向性

從 Oh 和 Je 的研究^[23]可知，TiN 薄膜的方向性主要是由表面能 (surface energy) 和應變能 (strain energy) 兩個熱力學參數交互作用所影響。在薄膜成長的最初階段，方向性的主導因素為表面能，而(200)面擁有最低的表面能，成長速度高於其他面，因此形成(200)方向性。接著，當厚度增加時，應變能成為主要的控制因素，此時方向性從(200)轉變為(111)。而 Narayan 等人的研究^[14]中指出一種 domain match epitaxial(DME)機制，在(200)面上，四個 TiN 的單位晶格對上三個 Si 的單位晶格可使晶格不匹配小於 4%，圖 2-7 為 Narayan 等人的研究之 TEM 分析結果。然而，即使如此，在 TiN 和 Si 的界面還是有殘存應力的存在。當厚度增加時，界面的殘存應力也會增加。從

Xu 等人的研究^[27]中可得知，從靶材上熔融出來的粒子若帶有高動能，可克服這些殘存應力，使薄膜得以在基板上磊晶成長。TiN 在 Si 基板上的方向性主要決定於基板的方向性，而基板溫度、氮氣分壓和薄膜厚度也會影響薄膜的結晶品質。

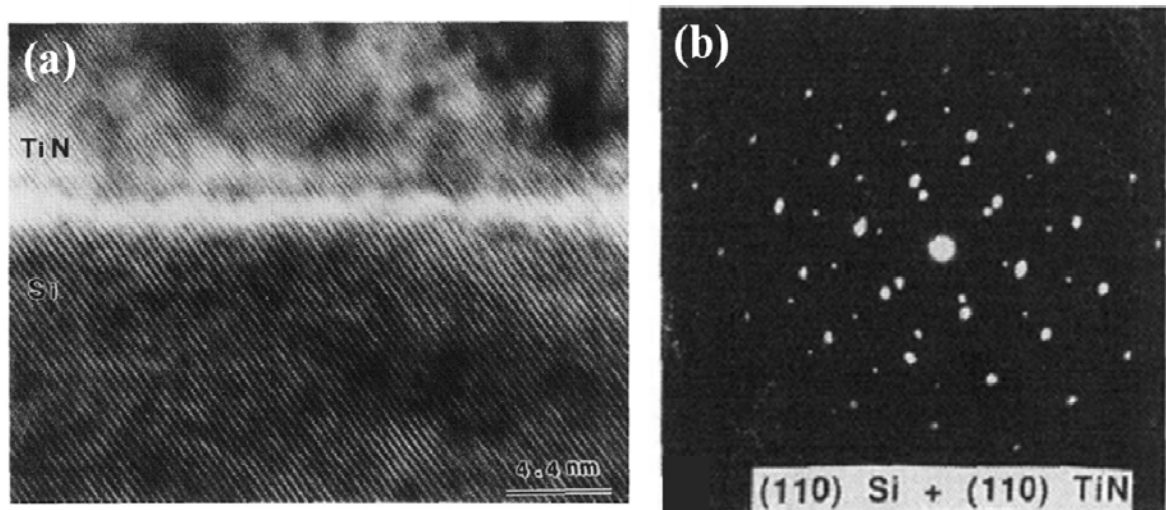


圖 2-7 Narayan 等人實驗結果之 TEM 分析影像，(a) TiN 和 Si 的界面 HRTEM 影像，(b) SAD 圖形^[14]。

2.5 磊晶鑽石的成長

磊晶泛指單晶薄膜長在單晶基板上的結構和方法，薄膜成長常使用氣相或液相沉積法，基板作為晶種，沉積的薄膜以相同的晶體結構和方向性沉積於其上。磊晶成長大致上分為三類：(1) homoepitaxy，(2) heteroepitaxy，(3) heterotopotaxy。Homoepitaxy 是單晶薄膜成長在相同材料的基板上，此方法常用於為了長出比基板更純的薄膜。Heteroepitaxy 是單晶薄膜成長在不同材料的基板上，常用於同材料的單晶基板很難得到或是必須沉積在不同基板上時。Heterotopotaxy 和 heteroepitaxy 很類似，只是薄膜不限於兩個方

向的成長，基板和薄膜材料只有結構相似而已。

磊晶鑽石在矽基板上成長屬於 heteroepitaxy 成長，由於大尺寸鑽石基板無法得到，因此人們轉向成長磊晶鑽石薄膜以期能應用於半導體工業。而偏壓輔助成核法的提出增加了磊晶鑽石薄膜成長的可能性，此方法較能得到高方向性之高成核密度，然而在偏壓成核法過程中，矽基板易受到電漿轟擊改變表面，表面受損常導致成核凌亂的方向性，使磊晶鑽石不易形成。成核密度高容易成長出鑽石膜，然而此方法成核方向難控制、長成的鑽石膜晶界缺陷多，且鑽石與矽基板的附著性不佳，鑽石容易脫落，因此如何改進鑽石成核的方向性、減少缺陷生成並且增加矽基板與鑽石的附著力成為目前研究的主要方向^[34]。



2.6 鑽石在 TiN 上成長

鑽石的晶格常數為 3.57\AA ，而矽為 5.48\AA ，兩者的晶格不匹配很大，對於磊晶成長有極大的困難。Vispute 等人使用 PLD 成長 Cu/TiN/Si(100)磊晶結構^[35]，在 600°C 成長 TiN，接著再成長 Cu。以 domain matching epitaxy 為此磊晶成長機制，三個矽晶格對上四個 TiN 晶格，而以七個銅晶格對上六個 TiN 晶格。Cu 的晶格常數為 3.62\AA ，與鑽石相差不大，若我們能以相同的機制來看，或許能使用 TiN 作為緩衝層，成長出 diamond/TiN/Si(100)磊晶結構。

表 2-5 Vispute 等人所成長磊晶薄膜之 XRD rocking curve 半高寬結果^[35]

Film structure	Substrate temperature (°C)	$\Delta\omega$	ω peak used
TiN/Si(100)	600	0.76°	TiN(200)
Cu/TiN/Si(100)	25
Cu/TiN/Si(100)	100	Too broad to measure	Cu(200)
Cu/TiN/Si(100)	150	2.30°	Cu(200)
Cu/TiN/Si(100)	175	2.10°	Cu(200)
Cu/TiN/Si(100)	200	0.42°	Cu(200)
Cu/TiN/Si(100)	400	0.41°	Cu(200)
Cu/TiN/Si(100)	600	0.40°	Cu(200)

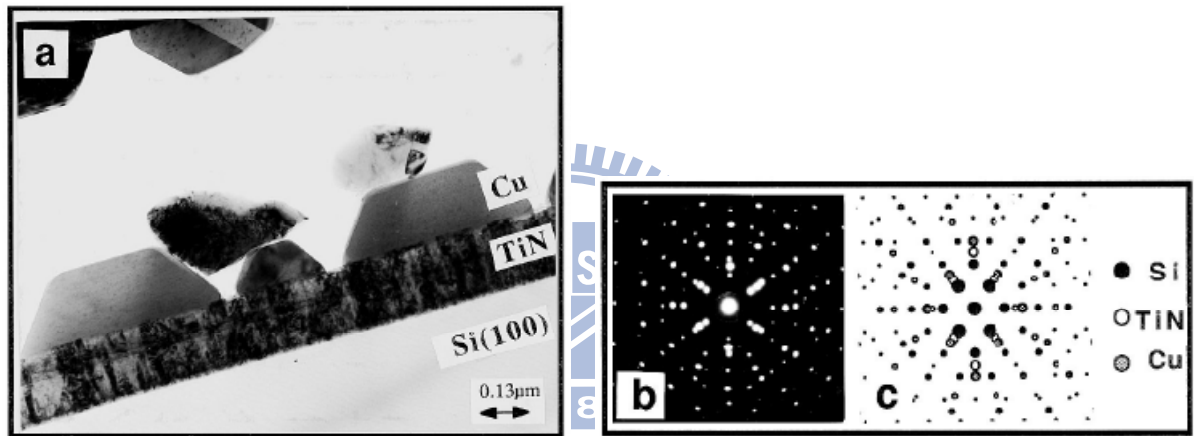


圖 2-8 Vispute 等人所成長磊晶 TEM 分析結果(a) cross-sectional TEM 影像，(b) SAD 圖形，(c)模擬的繞射圖形^[35]。

雖然鑽石在矽基板上成長在過去二十年間已被許多人研究過^[36,37]，然而只有一些研究是關於在 TiN 上成長鑽石的^[2, 38-40]。本實驗室陳維鈞學長先前使用 RF sputter 在矽基板上沉積 TiN，接著以 1.5 kW MPCVD 在 TiN/Si 結構上成長鑽石，所使用的 TiN 成長參數請見表 2-6，鑽石成長參數請見表 2-7^[41]。

陳維鈞學長的實驗證實 TiN 在經過鑽石成長的前兩步驟：碳化和 bias

之後，其 TiN 表面並無多少改變，依舊為連續膜，膜厚並沒有減少。然而因為使用 sputter 所成長的 TiN 為多晶結構，而在上面成長的鑽石表面呈現花椰菜貌，沒有特定形狀和方向，根據 TEM 的 SAD 影像來看，TiN 和鑽石皆成 ring pattern，證實為其薄膜為多晶鑽石而非磊晶結構，因此如何在 TiN 上成長磊晶鑽石仍是未知的問題。

表 2-6 sputter 成長 TiN 的實驗參數^[41]

TiN 膜厚	~300 nm
N ₂ /Ar flow rate	0.1
RF power	200 W
Base pressure	1×10 ⁻⁶ torr
Substrate temperature	~700 °C

表 2-7 1.5 kW MPCVD 成長鑽石的實驗參數^[41]

Pressure	20 – 40 torr
Flow rate	300 sccm
power	800 W
Bias voltage	-100 V
CH ₄ in H ₂	1.6 – 2%
Deposition time	180 min

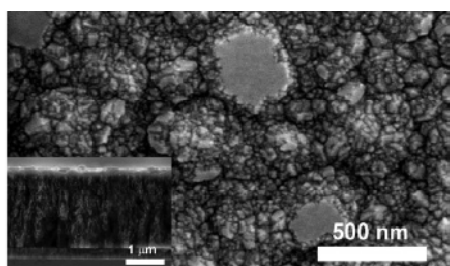


圖 2-9 鑽石的表面形貌之 SEM 影像^[41]。

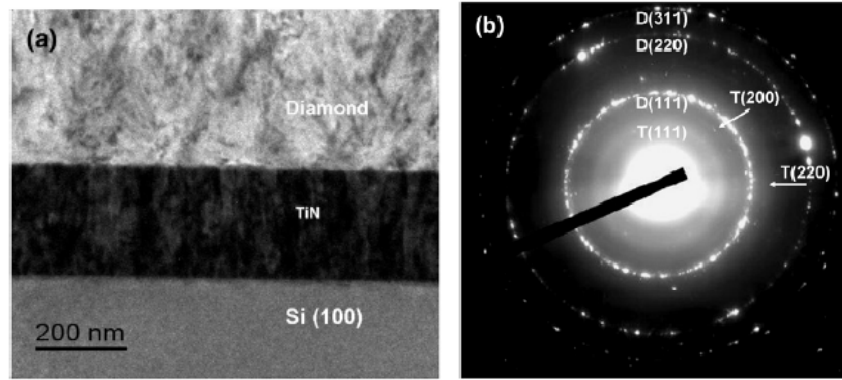
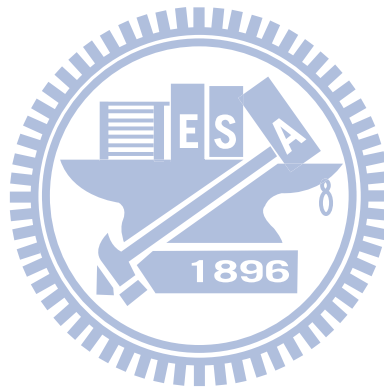


圖 2-10 Diamond/TiN/Si 橫截面之 TEM 分析，(a) 明視野影像，(b) SAD 影像^[41]。



第三章 實驗流程與設備

本章將介紹本實驗的實驗流程與參數，以及所使用的製程設備以及分析儀器型號和工作條件。

3.1 實驗流程

本實驗主要分成兩部分，第一部分為 TiN 在矽基板上的成長，第二部分為鑽石在 TiN/Si 結構上的成長。TiN 的成長使用的是脈衝雷射沉積系統 (PLD)，鑽石的成長使用的是 1.5kW 的微波化學氣相沉積系統(MPCVD)。



圖 3-1 實驗流程圖。

3.1.1 氮化鈦的成長製程步驟

- (1) 將 p-type (100)的矽晶圓切成 1 cm × 1 cm 大小，再將試片以丙酮、酒精和去離子水分別以超音波震盪清洗 5 分鐘，再以 1% HF 蝕刻 10 分鐘。
- (2) 以銀膠將試片固定在加熱載具上，先以 60°C 加熱 5 分鐘使銀膠固化，再連同載具置入腔體中抽真空至 5×10^{-6} mbar 以下。

- (3) 以 $24^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度加熱至 750°C ，接著持溫 30 分鐘，目的是使腔體其他粒子脫附。
- (4) 沉積 TiN 薄膜。
- (5) 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度降溫至室溫。

3.1.2 鑽石的成長製程步驟

- (1) 先將鉬基座於噴砂公司噴砂後，再用丙酮以超音波震盪清洗 15 分鐘。
置入腔體中抽真空至 0.01 torr 以下，通入氫氣，以氫電漿蝕刻 30 分鐘，目的是清除基座髒汙和腔體積碳，之後冷卻至室溫。
- (2) 試片切成 $0.4\text{ cm} \times 0.4\text{ cm}$ ，將試片放上鉬基座，置入腔體中抽真空至 0.01 torr 以下，以 1% 甲烷濃度(CH_4 4sccm、 H_2 396 sccm)、400 sccm、30 torr、800 W 的甲烷和氫氣的混合氣體電漿，碳化一小時。
- (3) 再施以 200 伏特的負偏壓於基板上成核 30 分鐘。
- (4) 改以 0.5% 甲烷濃度(CH_4 2sccm、 H_2 398 sccm)、30 torr、800 W 使鑽石成長一小時。
- (5) 以 300 sccm、30 torr 的氫氣冷卻至室溫。

3.2 實驗設備

本節介紹沉積 TiN 所使用的是系上朱英豪老師實驗室之脈衝雷射沉積系統，以及沉積鑽石所使用的本實驗室之 1.5kW 微波電漿化學氣相沉積系

統，和使用特殊造型的鉬基座。

3.2.1 脈衝雷射沉積系統

所使用的雷射為 KrF 光源，波長為 248 nm，excimer laser pulse 為 34 ns，使用的靶材為 99.99% 的 TiN 一吋粉末燒結靶，靶材到基板的距離為 5 cm，雷射入射角為 45°。由微電腦控制雷射能量和頻率，以反射鏡改變雷射行進方向，光圈控制光通過的大小，以聚焦鏡將雷射聚焦在靶材上。靶材位於可自轉的圓盤上，其自轉速度為每分鐘自轉七圈半，spot size 直徑約為 0.1~0.2 cm，每次實驗前先將靶材各部位以雷射預打 10 分鐘。儀器結構示意圖如圖 3-2，實際設備為圖 3-3。

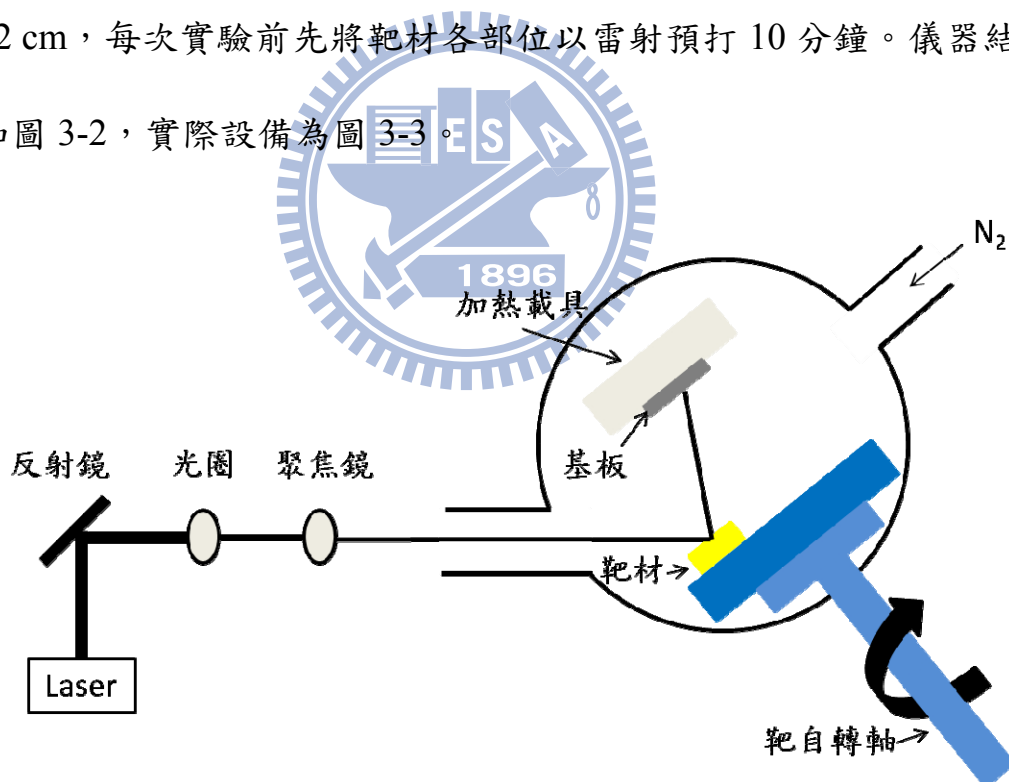


圖 3-2 脈衝雷射沉積系統示意圖。

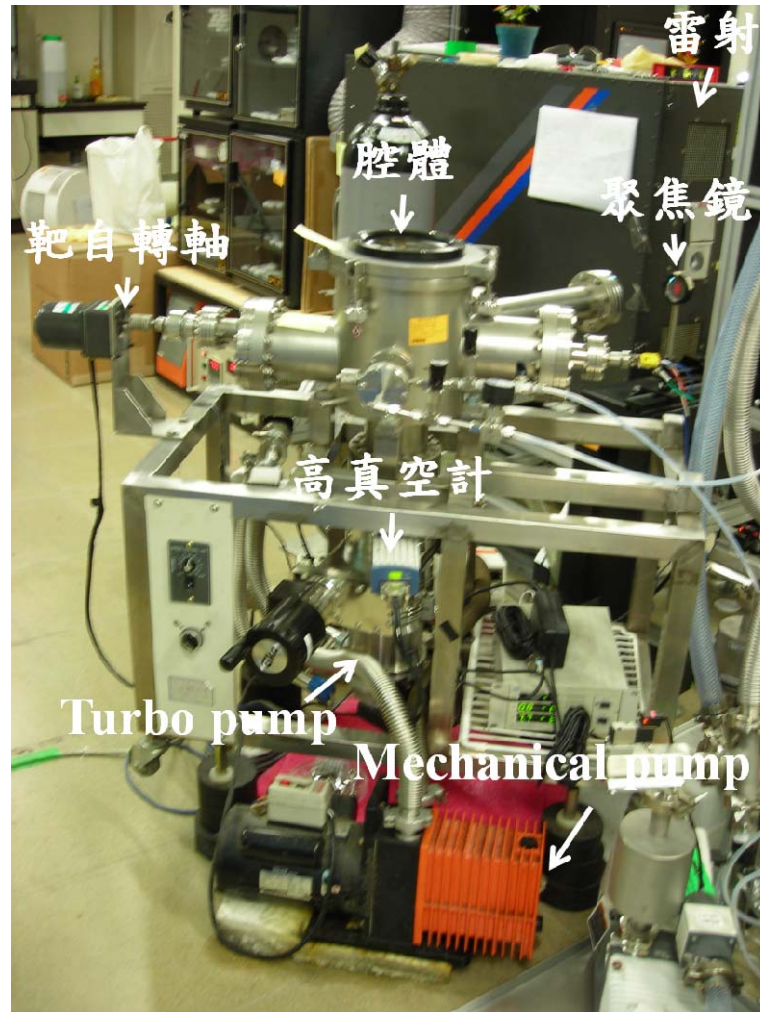


圖 3-3 脈衝雷射沉積系統。

3.2.2 微波電漿化學氣相沉積系統

本實驗採用 ASTeX 1.5kW 微波電漿化學氣相沉積系統，如圖 3-4，可分成幾部分：

- (1) 微波產生器(Microwave Generator)：主要功能為產生微波，最大功率為 1.5kW，頻率為 2.45 GHz。
- (2) 波導管(Wave Guide)：微波產生後於波導管中傳遞，透過轉換天線 (antenna)將微波導入反應腔體中。波導管上有三個調整旋鈕(stub tuners)，

可藉由調整金屬棒伸入波導管的深度來調整微波的相位，使微波以駐波形式出現，並且振幅達到最大，令電漿球產生於腔體中央。

- (3) 循環器(Circulator)：將從腔體反射回來的微波轉到 dummy load 吸收，以防此反射微波傷害磁控管。
- (4) 氣體反應室：由雙層不鏽鋼所製成，上方以石英玻璃隔絕，下方為可升降的不鏽鋼基座。
- (5) 反應氣體傳送系統：由 MKS 公司所製造的質流控制器(mass flow controller)，以 multi-gas controller (model: 147BPCS)控制氣體流量，並將甲烷和氫氣混合後送入反應腔體中。
- (6) 壓力控制與真空系統：壓力控制系統同為 MKS 公司製造，由控制節流碟型閥門的角度來調整壓力值。真空系統主要由真空幫浦(PFEIFFER, model: P275140203)所構成。
- (7) 偏壓裝置：直流偏壓系統(LABORATORY DC power supply GPR 50H10D)。
- (8) 冷卻裝置：以循環水帶走電漿所造成的熱量，實驗時設定為 19°C，未實驗時設定為 24°C。

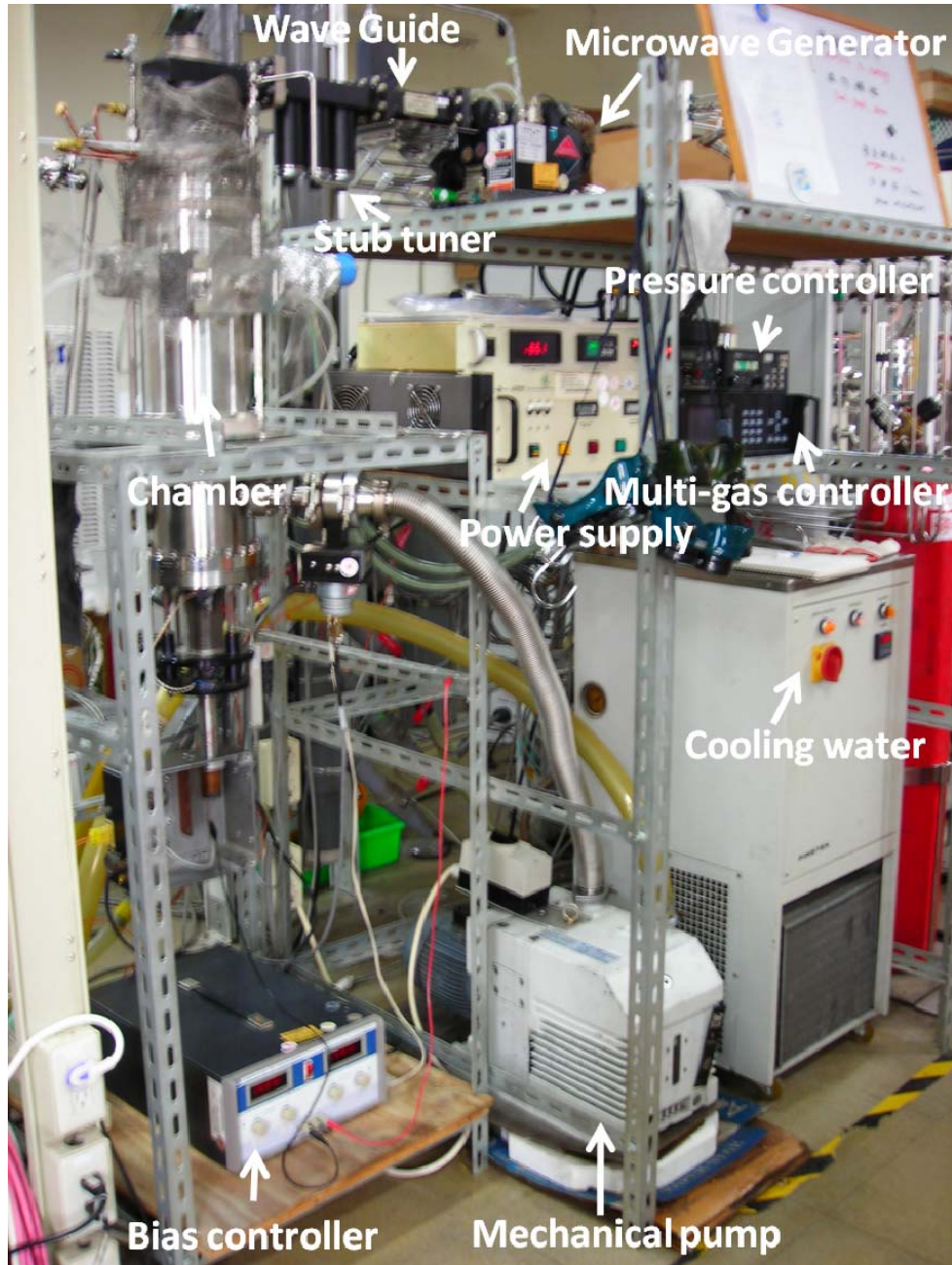


圖 3-4 1.5kW 微波電漿化學氣相沉積系統。

3.2.3 鉬基座

本實驗所使用的鉬基座為火山造型，其結構尺寸設計如圖 3-5。這種特殊造型能讓電漿集中在火山口，電漿密度的提升可增加鑽石的成核密度。每次實驗結束後，鉬基座上會沉積一層鑽石，不利於下次實驗時鑽石的成

核，其密度下降且成核點皆分布在試片角落，故每次實驗前必須將鉬基座噴砂去除表面的鑽石和碳，以確保每次實驗的狀況皆相同。

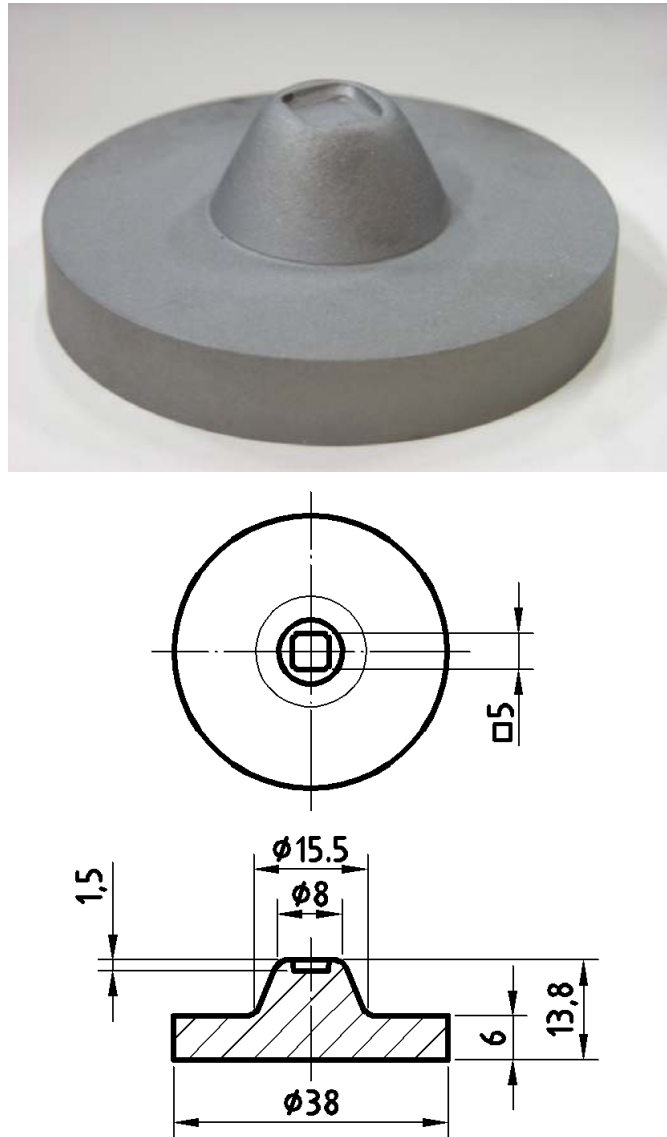


圖 3-5 鉬基座結構尺寸圖(單位：mm)。

3.3 分析設備

本節介紹本實驗分析所使用的儀器，包含儀器廠牌型號、工作條件和使用目的。

3.3.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)

本實驗所使用的 SEM 為系上的 JEOL JSM-6700F Schottky 場發射 SEM，工作電壓為 15kV，emission current 為 8 mA，工作距離為 6 mm。主要目的為觀察 TiN 和鑽石膜的表面形貌，鑽石膜的方向性可從表面形貌觀察得知。由於鑽石不導電，可將工作電壓調降至 10kV、Probe current 調至 6 mA。

3.3.2 X 光繞射儀(XRD)

本實驗所使用的 XRD 為系上的 Bruker AXS D2 PHASER，靶材為銅靶 (Cu K α 平均波長為 1.54184 Å, K β 波長為 1.39225 Å)，主要用於 2 Theta-Theta 掃描，掃描範圍為 20° - 120°。而其他 omega scan 和 phi scan 則是利用奈米科技中心的 Bede D1 量測，工作電壓和電流為 40 kV 和 50 mA。

表 3-1 XRD 2Theta peak 位置和 d-spacing

材料		2Theta Peak 位置				
Si		(400)	(400)K β			
	2 θ	69.13°	61.69°			
	d (Å)	1.3577				
TiN		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
	2 θ	36.70°	42.63°	61.87°	74.15°	78.05°
	d (Å)	2.4468	2.1190	1.4983	1.2778	1.2234
Diamond		(111)	(220)	(311)	(400)	
	2 θ	41.9°	75.3°	91.3°	119.5°	
	d (Å)	2.1541	1.2609	1.0771	0.8916	

(資料來源：JCPDS card #895012、#870633、#893441)

3.3.3 原子力顯微鏡 (AFM)

本實驗所使用的 AFM 為國家奈米實驗室(NDL)的 Digital Instruments D5000，採用敲擊式(Tapping mode)，探針規格為 tip curvature radius < 7 nm，掃描範圍皆為 1 μ m，用以了解 TiN 薄膜的粗糙度及氫電漿蝕刻後表面粗糙度的變化。

3.3.4 X 光光電子能譜儀(XPS)

本實驗所使用的 XPS 為系上的 VG Scientific, Microlab 350F，光源為 Mg K α ，能量為 1253.6 eV，解析度為 0.01 eV，主要使用目的為觀察 TiN 的化學組成。表 3-2 為 Ti、N、O 不同化合物的鍵結能量，可由此表得知薄膜的組成。

表 3-2 Ti、N、O 不同化合物的鍵結能量^[42]。

element	bond	2p _{3/2} (eV)	2p _{1/2} (eV)
Ti	TiNO species	454.8	459.8
	TiNO species	455.9	461
	Ti-O suboxides	457.4	462.9
	TiO ₂	458.7	464.7
element	bond	1s (eV)	
O	TiNO species	530.9	
	Ti oxides	531.5	
	Oads, C-O, H ₂ O	532.5-533.9	
N	TiNO species	397.2	
	N-O in TiN coatings	400.0	

3.3.5 拉曼光譜儀(Raman Spectrometry)

本實驗所使用的拉曼光譜儀為奈米科技中心的 HOROBA Lab RAM HR，雷射光源有 HeNe(波長為 632.8 nm)和固態二極體激發式晶體雷射(Diode Pumping Solid State, DPSS, 波長為 488 nm 和 532 nm)，解像力為 1 μ m。主要目的為分析碳的結晶或非結晶物質的成分，相關碳的鍵結可參見表 3-3。

表 3-3 拉曼光譜波數與碳物種的關係^[43]

Wavenumber (cm ⁻¹)	Different carbon species
1150	Nanodiamond or trans-polyacetylene ν_1 -band (C=C)
1332	Diamond (sp ³ 鍵結)
1350	D-band (sp ² 鍵結)
~1450	Trans-polyacetylene ν_3 -band (C=C)
1580~1600	Graphite G-band (sp ² 鍵結)

表 3-4 TiN 的 Raman scattering peaks^[44]

Wavenumber (cm ⁻¹)	origin	Variation of peak ratio and position with nitrogen deficiency
200	Transverse acoustic (TA)	Increase and shift to higher wavenumber
300	Longitudinal acoustic (LA)	Increase and shift to higher wave number
400	Second order transverse acoustic (2TA)	Decrease
500	TA + LA	Increase
520 to 580	Transverse optical (TO)	Decrease and shift to higher wave number
600	Second order longitudinal acoustic (2LA)	Decrease
800	LA + TO	Decrease
1100	Second order transverse optical (2TO)	Decrease

3.3.6 四點探針(Four-Point Probe)

本實驗使用的是奈米中心 NAPSON RT-7 的四點探針，可測之片電阻 (sheet resistance) 最大值為 $< 400 \text{ k}\Omega/\square$ 。操作時在試片不同方向、不同位置各取五點並作平均值，藉由量測 TiN 的片電阻值大小，來作為薄膜品質的參考評估。

3.3.7 穿透式電子顯微鏡(TEM)

本實驗使用的是奈米科技中心 JEOL JEM-2100F 場發射穿透式電子顯微鏡，操作電壓為 200kV，主要用來分析鑽石、TiN 和矽基板的磊晶關係，以明視野(bright field)、暗視野(dark field)和擇區繞射技術(Selected Area Diffraction, SAD)來觀察薄膜晶體顯微結構，以高解析影像(High Resolution image, HR image)觀測原子級的影像。

3.3.8 Cross-Section TEM 試片製備

- (1) 將試片切成 $2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ，以 G1 膠(凝固劑:稀釋劑=1:10)將膜面對黏，以長尾夾將之夾緊，置於加熱板上烤 60 分鐘。
- (2) 將烤後凝固的試片以熱融膠黏在載玻片上，以雙面膠將玻片固定於手指上。依序使用 600、1200、2400 號水砂紙將之磨細，再以 $0.5\mu\text{m}$ 鑽石砂紙將之拋光至表面無刮痕。
- (3) 加熱取下試片換至另一面，以相同方式將第二面磨平至試片透出紅光。

(4)使用銅環以 AB 膠黏在試片上以圈選欲觀察部分，待 AB 膠乾後，用筆

刀將銅環邊緣試片去除，浸泡在丙酮中使試片和載玻片分離，取出銅環。

(5)以離子減薄機(Gatan Precision Ion Polish System 691, PIPS)修薄試片。



第四章 氮化鈦成長

本章主要在(100)Si 晶片上以 PLD 製備磊晶 TiN 薄膜，做為鑽石成長之用。雖然過去不少 PLD 沉積 TiN 的研究，但是有許多因子仍然欠缺完整的了解。在 Xu 等人的研究中得知基板溫度、氮氣分壓與膜厚皆會影響 TiN 的方向性^[27]。當基板溫度愈高、能量愈高，從靶材上熔融形成的電漿粒子所帶的動能愈高，愈能克服表面能及應變能，在(100)Si 上沉積的(100)TiN 薄膜品質越好。本章先就 TiN 在(100)矽基板上的成長作探討，實驗設定的工作溫度為 700°C、準分子雷射能量為 250 mJ，以改變氮氣分壓和雷射頻率來探討 TiN 的性質及磊晶程度。

4.1 通入氮氣的影響

本章節所要探討的是在沉積 TiN 薄膜的過程中，通入氮氣所造成的影響。此組實驗可分為：(1) 沉積時通入氮氣，(2) 沉積時不通氮氣，(3) 前半段不通入氮氣而後半部通入氮氣之兩階段製程，實驗參數請見表 4-1。

表 4-1 不同氮氣製程的實驗參數

試片編號	TiN01	TiN02	TiN03
雷射能量	250 mJ		
雷射頻率	10 Hz		
靶材到基板距離	5 cm		
背景壓力(mbar)	$\sim 2 \times 10^{-6}$		
雷射脈衝次數(counts)	18000	36000	36000
通入氮氣分壓(mbar)	5×10^{-2}	N/A	1 step: 18000 counts without N ₂ 2 step: 18000 counts with 1×10^{-3} mbar N ₂
冷卻條件	1 hr, 1 mbar N ₂		

4.1.1 X 光繞射分析

圖 4-1 為不同氮氣製程的 XRD 2Theta-Theta scan 分析，由圖可知，通入氮氣的製程沒有任何 TiN 的訊號，而不通入氮氣的製程和兩階段的製程皆有 TiN 的訊號，且僅有(200) peak，可知此兩製程存在 TiN 薄膜，其薄膜優選方向為(200)。以其(200)位置計算的 d-spacing 不通入氮氣的製程為 2.08 Å、兩階段製程為 2.07 Å，皆低於塊材之 2.12 Å，可能是 TiN_x 化學計量比 $x < 1$ 。針對不通入氮氣和兩階段兩個製程去做 XRD rocking curve 量測如圖 4-2，不通入氮氣製程所得的半高寬為 3.92° ，兩階段製程所得的半高寬為 3.12° ，可知兩階段製程的 TiN 薄膜品質優於不通入氮氣者。

從 XRD 的分析可知，當不通入氮氣時，在(100)矽基板上能沉積出高方向性的(200)TiN 薄膜；當沉積薄膜時通入氮氣反而會使 TiN 消失，其可能原因有：(1)改變 TiN 的組成，(2)成長方向紊亂，未能形成高方向性。從兩階段製程的 XRD 2Theta-Theta scan 結果中，發現在 27.8° 出現了非常微弱的訊號，根據 JCPDS card 的比對應為 rutile 相 TiO_2 的(110)。因此，推測當通入氮氣時可能阻礙了靶材上 TiN 粒子沉積到矽基板上，在電漿形成過程中，電漿裡有 Ti 離子、N 離子或是 TiN 粒子，因為腔體中的氮氣使得粒子遭到散射，plume 形狀變小，粒子停留在氣相中的時間增加，因而降低了沉積速率並且增加了氧化機會，TiN 的化學劑量比可能因此有了改變，形成了 TiO_2 。而且腔體中的氮氣影響其薄膜沉積時，TiN 粒子在基板上薄膜生長的方向性

未能一致，造成其薄膜和基板之間沒有良好的磊晶關係，以致於 XRD 無法偵測出其訊號。

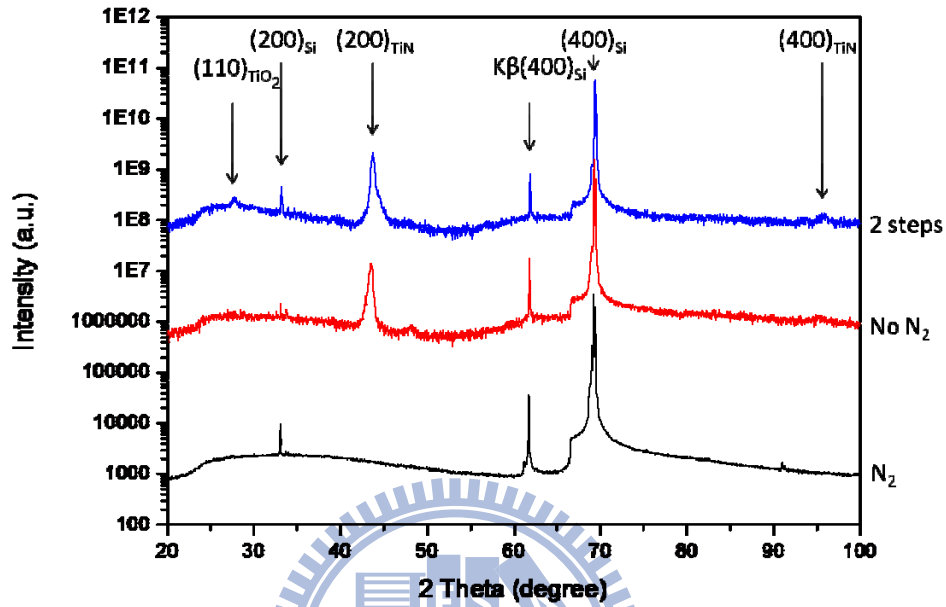


圖 4-1 不同氮氣製程之 XRD 2Theta-Theta scan 分析結果。

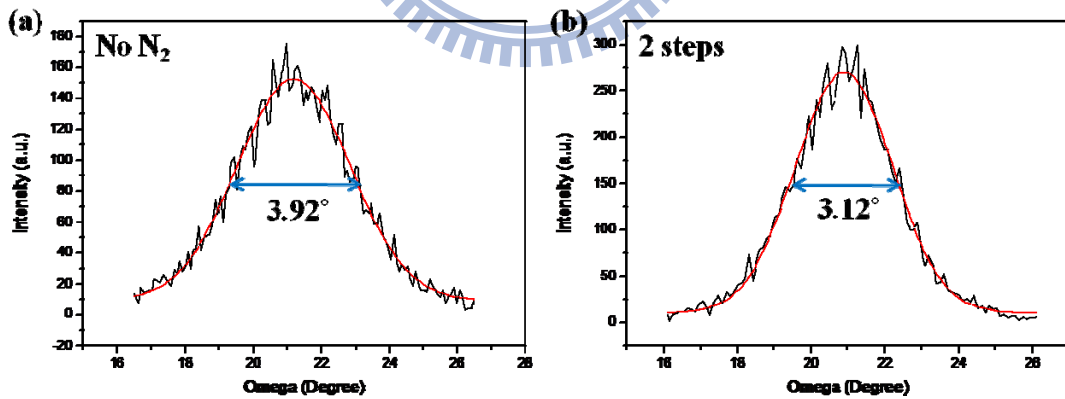


圖 4-2 XRD rocking curve，(a) 不通氮氣製程，(b) 兩階段製程。

4.1.2 SEM 和 AFM 表面形貌分析

圖 4-3 為不同氮氣製程試片的 SEM 影像，從圖中來看，薄膜表面的形貌大致上相同，形狀沒有固定特徵，通入氮氣者的晶粒直徑約為 25 nm，不通入氮氣者為 30 nm，兩階段者為 45 nm。從圖 4-4 的 AFM 影像可知，不通入氮氣製程的薄膜表面粗糙度最大，rms 值 (root-mean-square) 為 3.88 nm；通入氮氣製程的薄膜表面粗糙度最小，rms 值為 2.15nm；兩階段製程的 rms 值為 3.02 nm。

從靶材熔融而出的粒子要沉積到基板上時，若通入氮氣，在粒子抵達基板前先受到腔體中氮氣分子的阻擾，使粒子分佈較為分散，因此沉積上去的薄膜表面粗糙度較小。

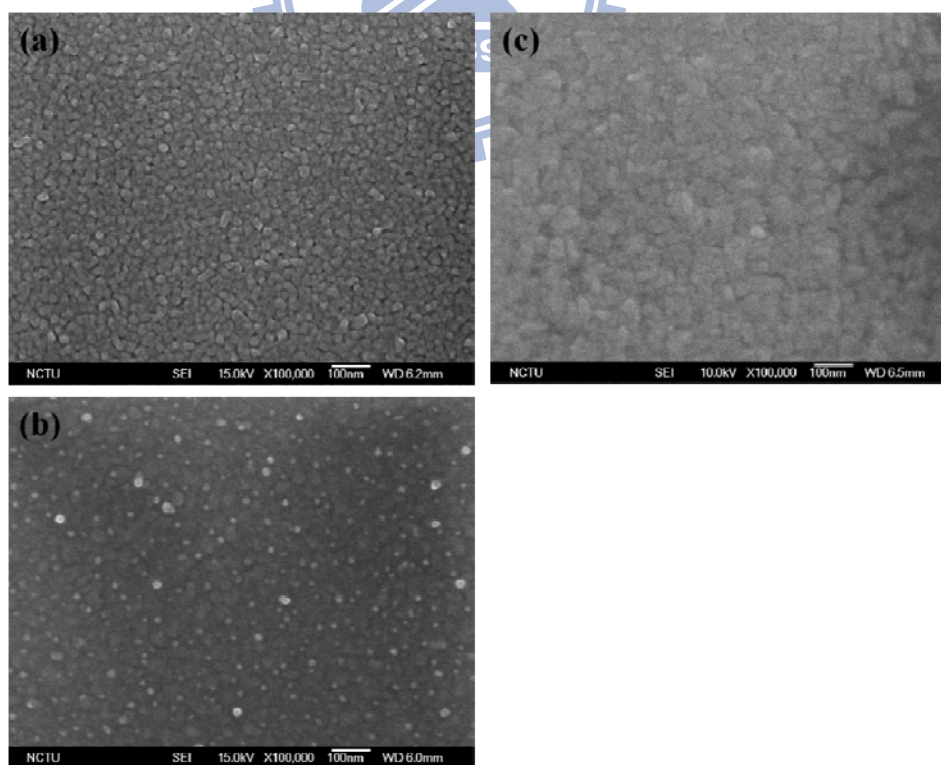


圖 4-3 不同氮氣製程表面形貌之 SEM 影像，(a)通入氮氣，(b)不通氮氣，(c) 兩階段。

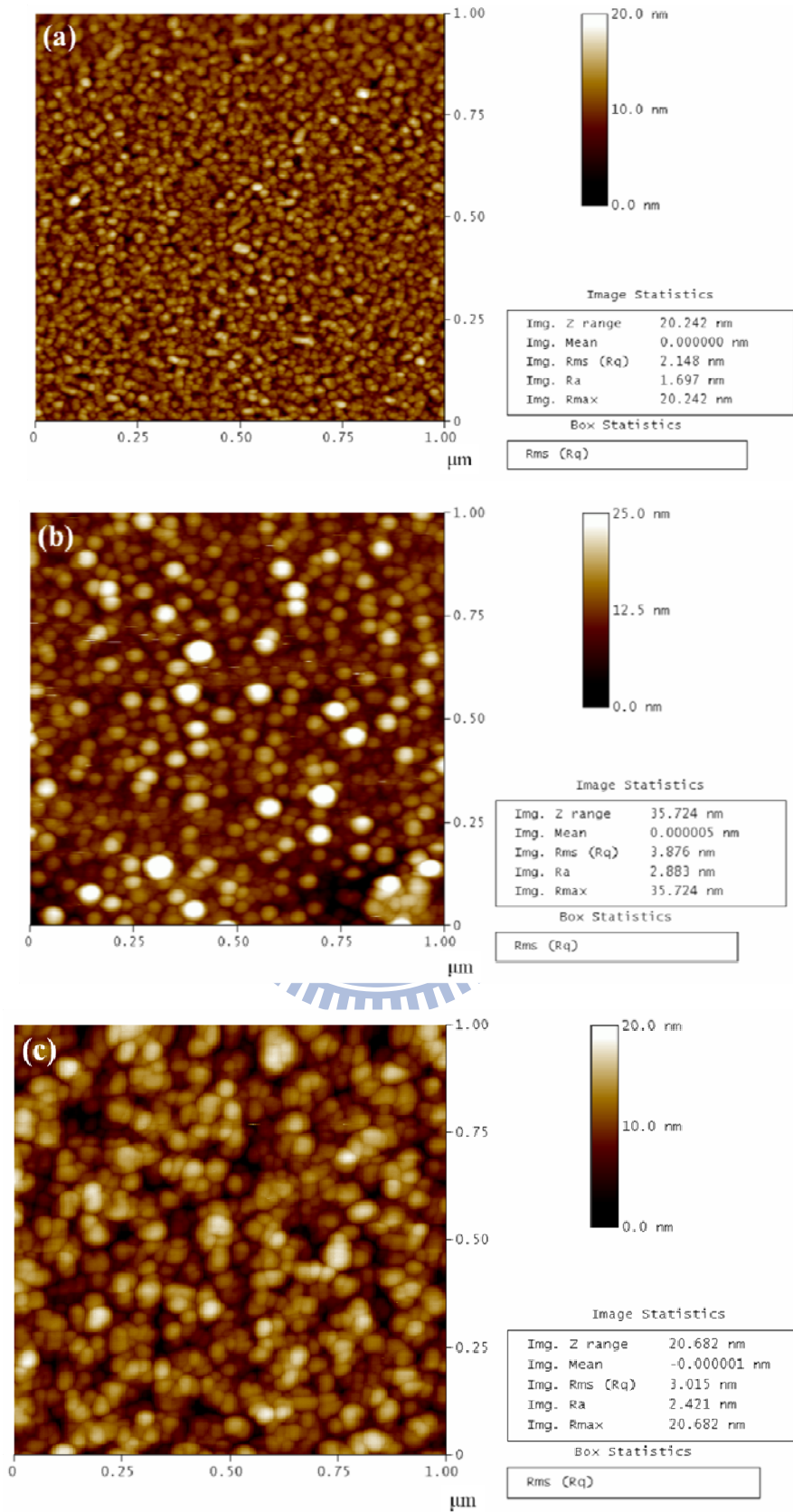


圖 4-4 不同氮氣製程表面形貌之 AFM 影像，(a)通入氮氣，(b)不通氮氣，(c) 兩階段。

4.1.3 XPS 薄膜表面成份分析

由 XRD 分析結果得知，通入氮氣可能造成沉積過程中 TiO_2 的形成，因此我們將試片做表面的 XPS 分析，得到結果如圖 4-5、4-6、4-7。通入氮氣製程的薄膜表面之 XPS 分析圖譜中，Ti $2p_{3/2}$ binding energy 為 459.3 eV、 $2p_{1/2}$ 為 465.1 eV，O 1s 為 530.9 eV，N 1s 無訊號；不通氮氣製程的分析圖譜裡，Ti $2p_{3/2}$ 為 459.4 eV、 $2p_{1/2}$ 為 465.1 eV，O 1s 為 530.7 eV，N 1s 無訊號；兩階段製程的分析圖譜中，Ti $2p_{3/2}$ 為 459.4 eV、 $2p_{1/2}$ 為 465.4 eV，O 1s 為 530.7 eV，N 1s 無訊號。

從三者的 XPS 分析圖譜來看，皆無 N 的訊號，而且從 Ti $2p_{3/2}$ 的 binding energy 位置可知，此為 TiO_2 的鍵結，此三者薄膜表面皆為 TiO_2 而非 TiN。然而從三者的 O 1s 的分析圖譜可看出通入氮氣製程和兩階段製程的氧除了 TiO_2 的鍵結外，似乎還有其他鍵結。我們將三者的 O 1s 圖譜做分峰分析，如圖 4-8，發現通入氮氣製程和兩階段製程皆有氮氧化物的分峰，通入氮氣製程的 TiO_2 分峰 binding energy 為 530.7 eV、氮氧化物的分峰為 532.8 eV，兩階段製程的 TiO_2 分峰為 530.8 eV、氮氧化物的分峰為 533.5 eV，而未通入氮氣者只有 TiO_2 的鍵結，其 binding energy 為 530.9 eV。

因此，我們可知當在 TiN 薄膜沉積過程中通入氮氣，會使得氧氣進入和 TiN 產生反應形成 TiON ，或是氮氣分散了 TiN 粒子從雷射所吸收的動能，使得腔體中殘存的氧氣和 TiN 產生了反應，由於 Ti 離子對氧的親和力高於

氮，因此 TiN 脫去了氮而加入了氧，而粒子皆帶具有高能量，故氧和氮也產生鍵結。然而，即使是未通入氮氣的製程，其表面仍有 TiO_2 的生成。由於 O 1s 的圖譜並未顯示有氮氧化物的形成，因此推測其 TiO_2 應為冷卻時通入氮氣，薄膜表面的 TiN 尚未穩定時，Ti 和氧反應所形成之。

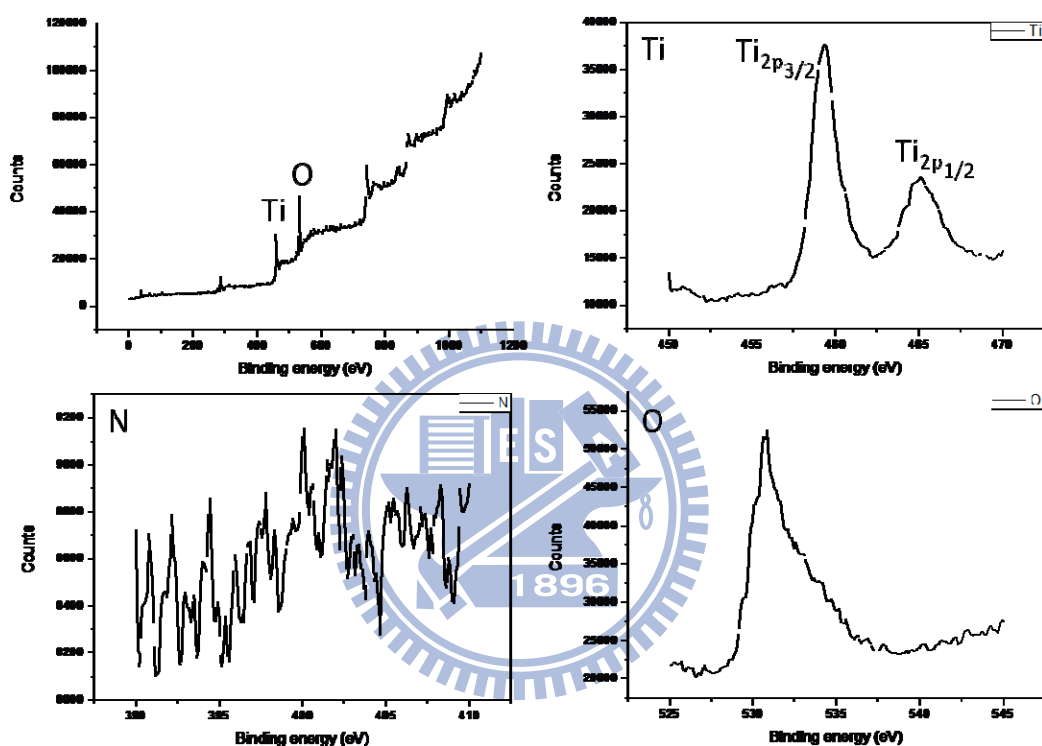


圖 4-5 通入氮氣製程試片的 XPS 分析圖譜。

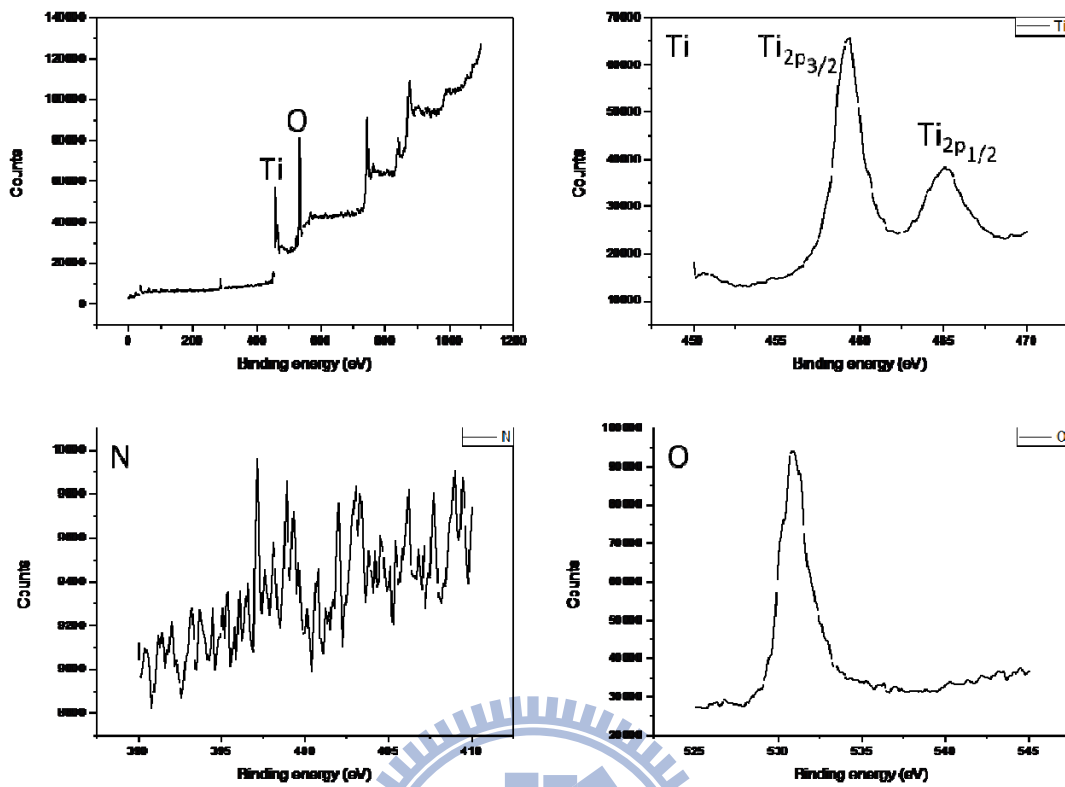


圖 4-6 不通入氮氣製程試片的 XPS 分析圖譜。

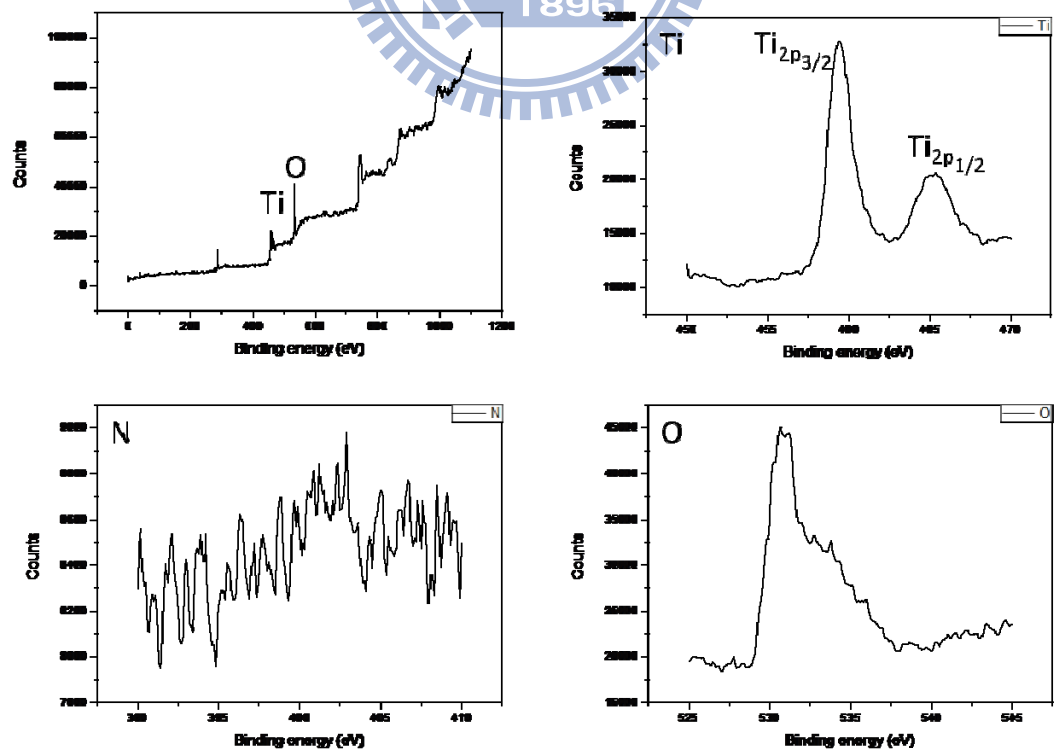


圖 4-7 兩階段製程試片的 XPS 分析圖譜。

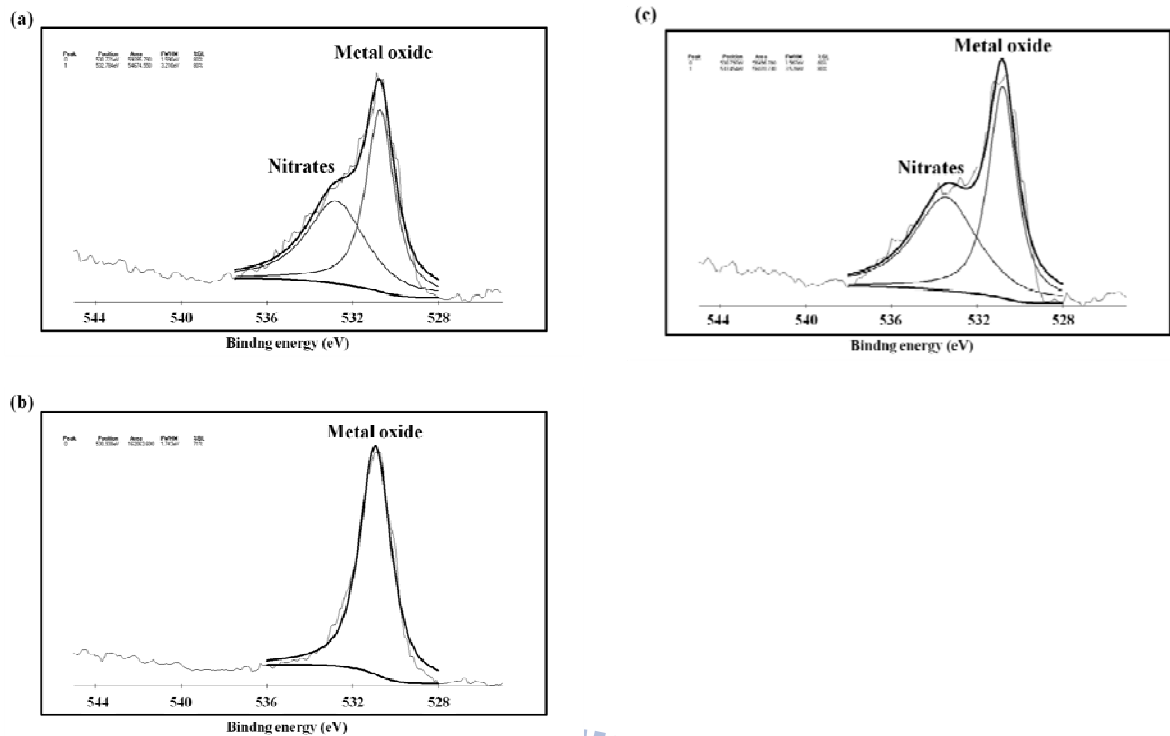


圖 4-8 XPS O(1s)圖譜之分峰分析結果，(a)通入氮氣製程，(b)不通入氮氣製程，(c) 兩階段製程。

4.1.4 TEM 分析

圖 4-9 為通入氮氣製程的橫截面 TEM 分析結果，從圖 4-9(a)明視野(BF)影像來看，可知此薄膜為單層膜，膜厚為 37.5 nm，由許多晶粒所組成，從影像對比可知晶粒方向沒有一致性，為多晶結構。圖 4-9(b)為擇區繞射(SAD)圖形，較為明亮的繞射點為矽基板的，在 $\{111\}_{\text{Si}}$ 以內有許多小的繞射點散佈成一個圓，與 rutile 相 TiO_2 的 $\{101\}$ ring pattern 相符，此與前述的 XPS 分析結果一致，其薄膜為 TiO_2 。圖 4-9(c)為 HRTEM 的分析結果，從影像上來看，在薄膜和基板界面處有約 3 nm 厚的 amorphous 層，應是此 amorphous

層造成薄膜成為多晶結構而非磊晶，其 FFT 圖形也為多晶。

圖 4-10 為不通入氮氣製程的 TEM 分析結果，從 BF 圖來看，薄膜分成兩層，上層較薄約為 15 nm，下層較厚約為 90 nm，從前述之 XPS 分析可知，上層應為 TiO_2 結構。圖 4-10(b) 為下層薄膜與矽基板界面的 SAD 圖形，在矽的繞射點外有相對應的 TiN 繞射點，證明此層 TiN 薄膜與矽基板為磊晶關係，只是 TiN 繞射點呈弧狀，顯示其薄膜品質不佳，而在 $\{111\}_{\text{Si}}$ 以內未存在 TiO_2 的繞射點，表示下層薄膜中沒有 TiO_2 。而圖 4-10(c) 為靠近薄膜表面區域的 SAD 圖形，與圖(b)相同位置出現的繞射點為 TiN，而在 TiN(200) 繞射點外還有一微弱的繞射點，比對之後應為 $\text{TiO}_2(400)$ ，此結果與前述的 XPS 結果相符，而在其他地方也有許多微弱的繞射點，出現的位置和 TiN 並沒有磊晶關係。圖 4-11 為 TiN(200) 的暗視野(DF)影像，亮起來的區域只有下層薄膜，顯示在上層薄膜中並未有 TiN 的存在，與前述的 XPS 結果相符。圖 4-12 為 TiN 與矽基板界面的 HRTEM 影像，顯示界面平整，晶格條紋呈現 TiN 排列不完全一致；從 FFT 的圖形可知靠近界面的 TiN 繞射點形狀弧形彎曲程度較大，TiN 的晶粒排列愈靠近矽基板排列愈凌亂，但大致上朝著(200)的方向生長。圖 4-13 為 TiN 和 TiO_2 界面的 HRTEM 影像，其 FFT 圖形顯示 TiN 靠近表面處排列整齊、方向為(200)，而上層的 TiO_2 為多晶結構。因此可知，TiN 剛開始沉積時，需要克服表面能和應變能，其排列較為凌亂，當膜厚增加時，TiN 的排列漸趨整齊。

圖 4-14 為兩階段製程試片之橫截面 TEM 分析結果，圖 4-14(a) 為 BF 圖，明顯分成兩層，下層膜厚 69 nm，上層膜厚 114 nm，兩者間的界面十分平整，下層薄膜的排列看來十分整齊，對比顏色較一致，上層薄膜看來排列凌亂，亮暗區域分佈不均。圖 4-14(b) 為全區域 SAD 圖形，最明亮的繞射點為 Si pattern，在 200_{Si} 之外亮度較差的繞射點為 200_{TiN} ，可知 TiN 與矽基板有磊晶關係，繞射點稍呈弧形。圖 4-14(c) 為最上層 SAD 圖，繞射點微弱，以 TiO_2 的 ring pattern fitting 後確定結構為 rutile 相的 TiO_2 ，類似圖 4-9(b) 之 SAD 結果；與圖 4-14(b) 相對比較，可知下層薄膜為磊晶 TiN，上層是排列較亂的 TiO_2 。雖然 TiO_2 的繞射點較亂，但大致上還是有一定的秩序，顯示最上層 TiO_2 並非完全多晶，有部分與下方的 TiN 有磊晶關係。針對兩階段製程作 elemental EELS mapping，結果如圖 4-15，從圖(a)發現最上層薄膜還分為兩層，越靠近基板顏色越暗；圖(b)為氮的 mapping，顯示下層薄膜富含氮元素，上層卻沒有；圖(c)為鈦的 mapping，上下兩層薄膜皆有鈦。針對氮 mapping 作縱深分析，上層薄膜在氮的 mapping 中雖然未亮起來，但從分析結果來看，氮並不是直接消失，而是隨著膜厚增加而減少，換言之，在製程通入氮氣後，薄膜沉積時 TiN 中的 N 大量減少，而從前面 TEM SAD 結果可知應為 O 取代了 N，而 N 在 TiO_2 中的溶解度最高為 $2\pm 1 \text{ at.}\%$ [23]，因此上層薄膜組成應為 N-doping 之 rutile 相 TiO_2 ，組成為 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 。上層薄膜還分作兩層，此應為製作橫截面 TEM 試片時，以離子減薄時所造成的。

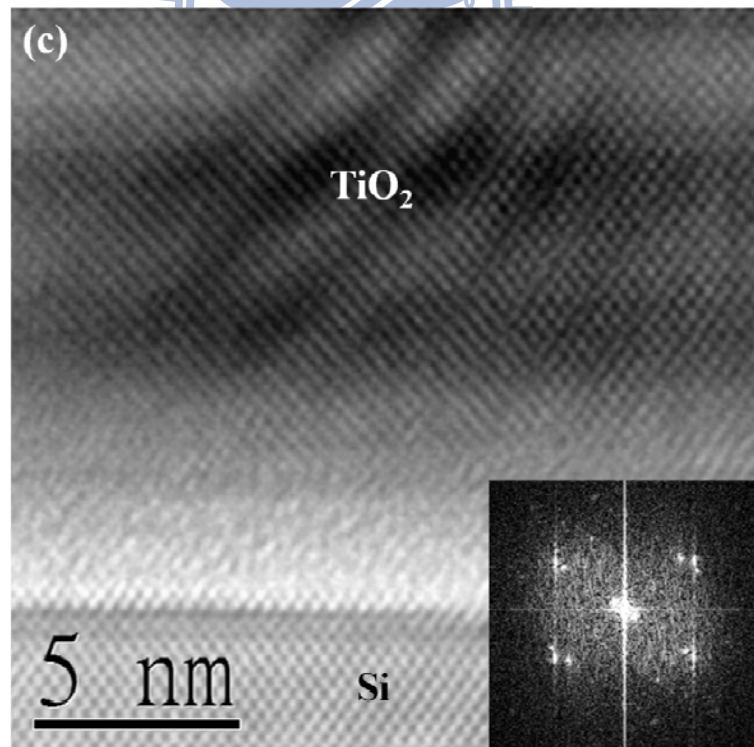
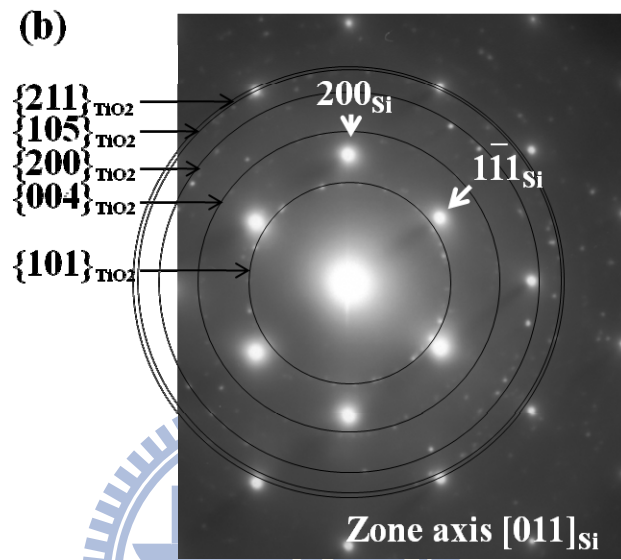
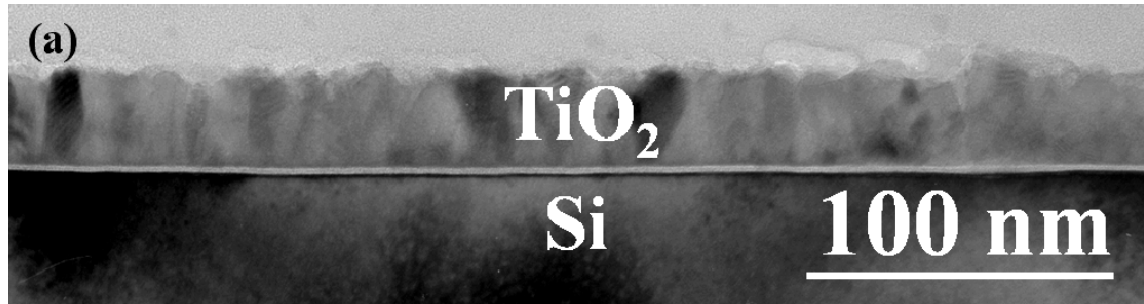


圖 4-9 通入氮氣製程試片之橫截面 TEM 分析，(a)明視野影像，(b)SAD 圖，(c)HRTEM 影像與 FFT 圖形。

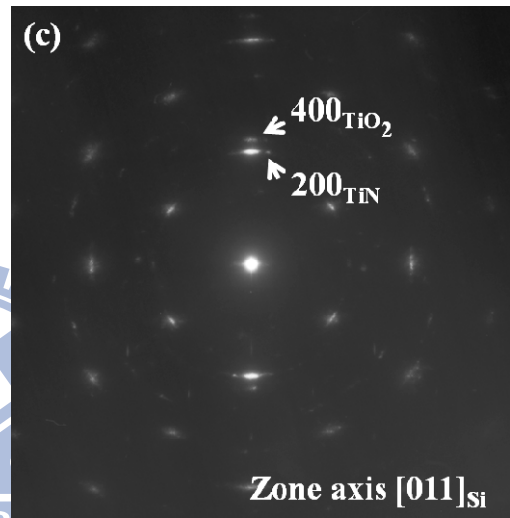
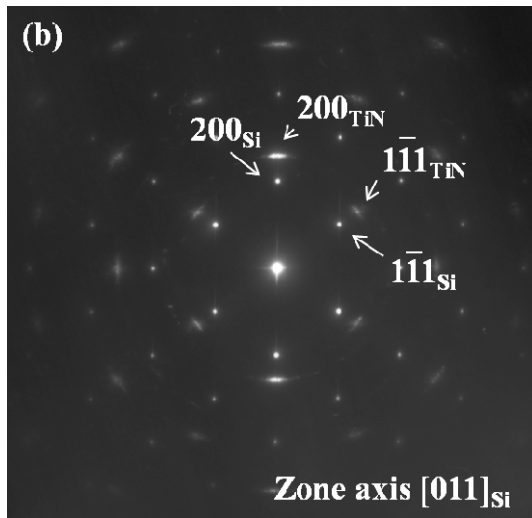
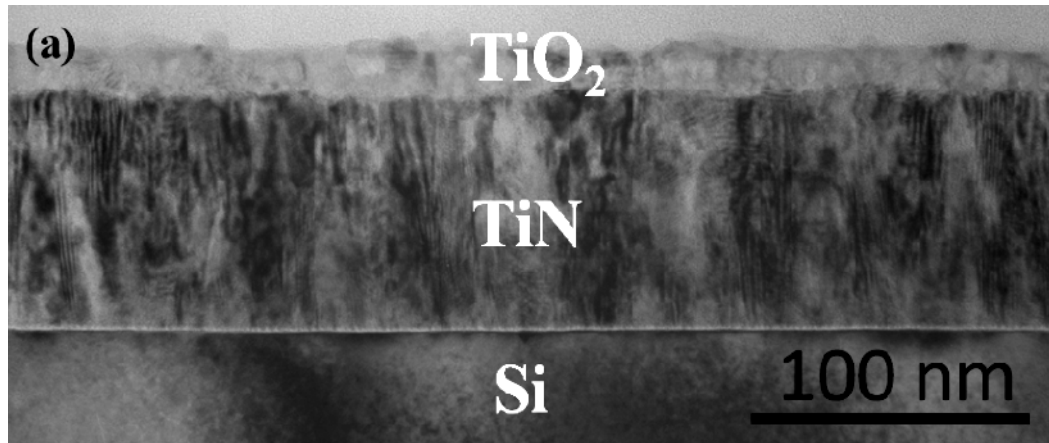


圖 4-10 不通入氮氣製程試片之橫截面 TEM 分析，(a)明視野影像，(b)TiN 和矽基板界面之 SAD 圖，(c)TiN 和表層 TiO₂ 界面之 SAD 圖。

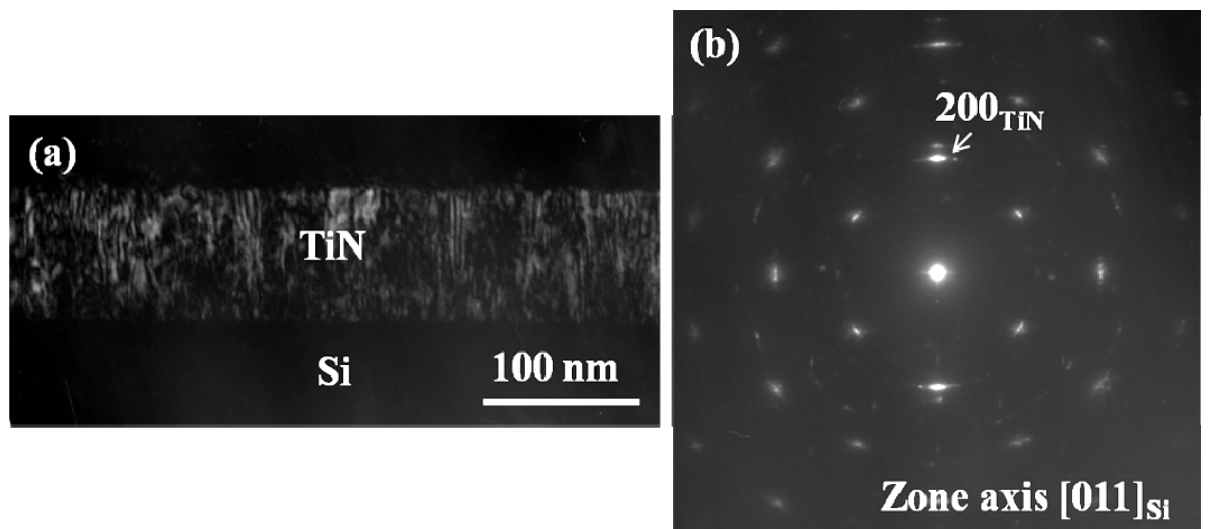


圖 4-11 不通入氮氣製程試片之 TEM，(a) TiN(200)暗視野影像，(b)薄膜的 SAD 圖。

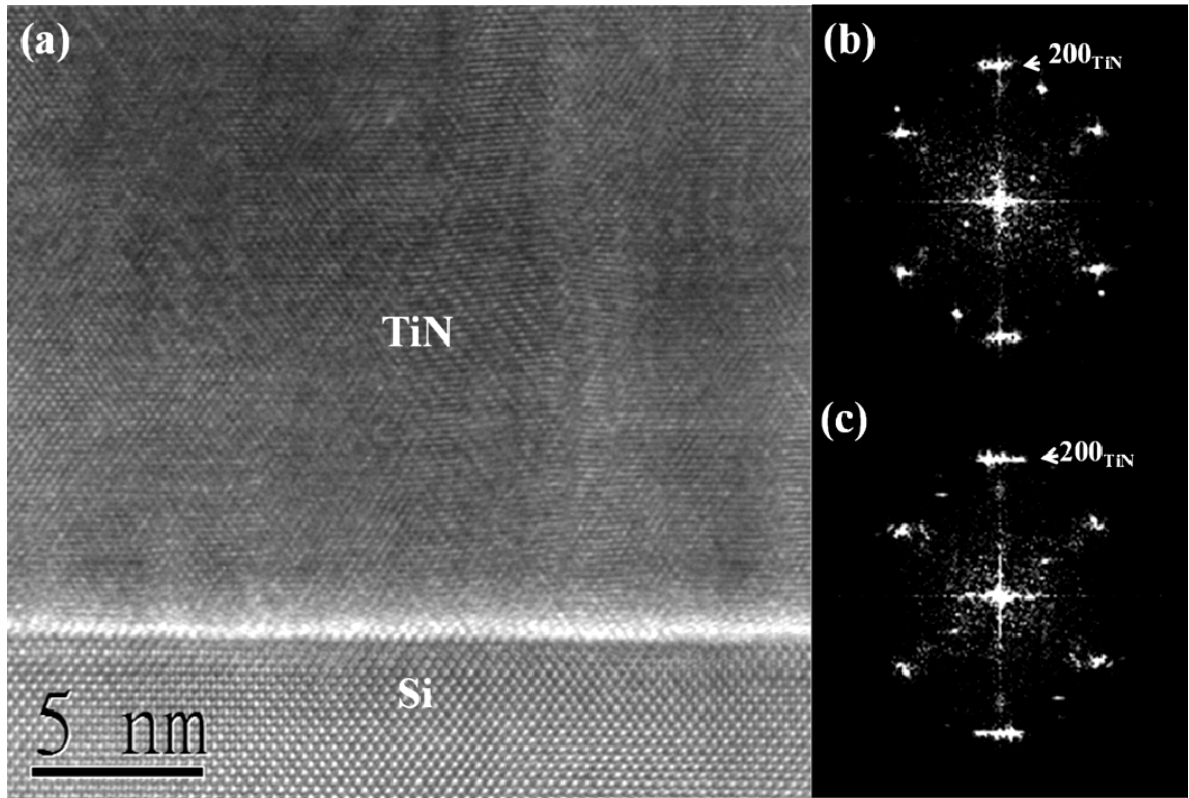


圖 4-12 TiN 薄膜和矽基板的界面之橫截面 HRTEM，(a)HRTEM 影像，(b) 薄膜上面 FFT 圖形，(c)薄膜靠近基板處之 FFT 圖形。

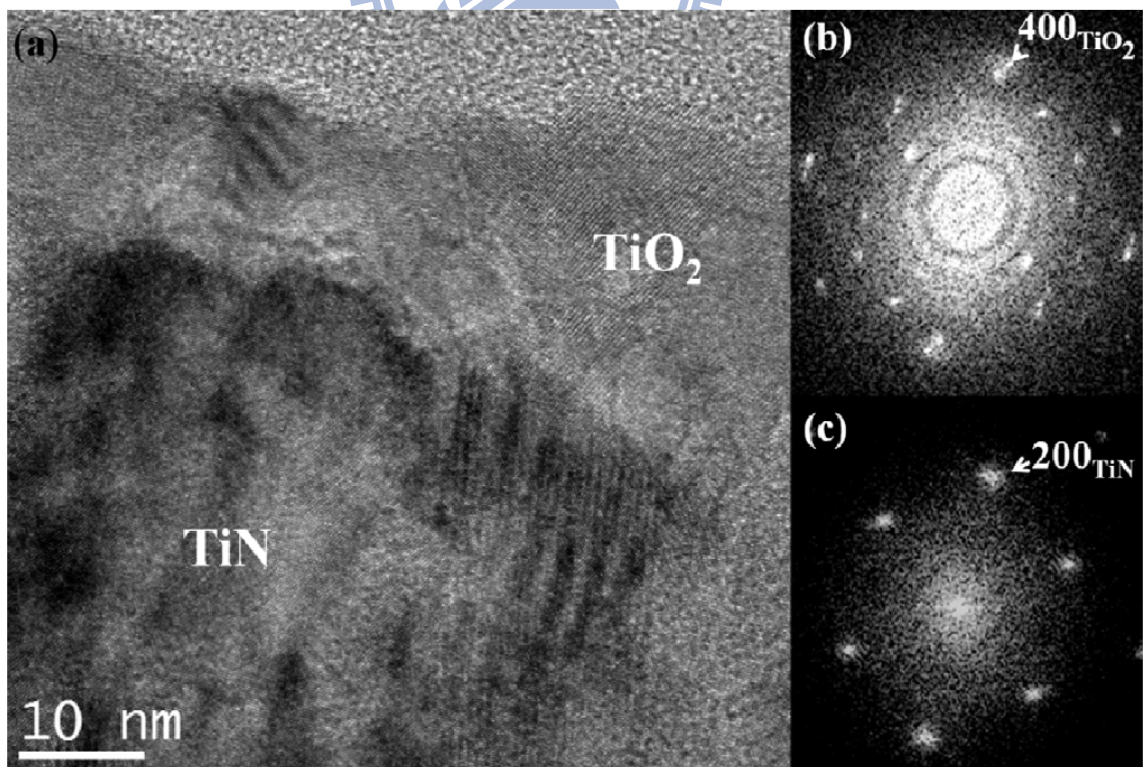


圖 4-13 薄膜表面附近區域之橫截面 HRTEM，顯現 TiN 與上層 TiO_2 的界面，(a) HRTEM 影像，(b) TiO_2 層之 FFT 圖形，(c)TiN 層之 FFT 圖形。

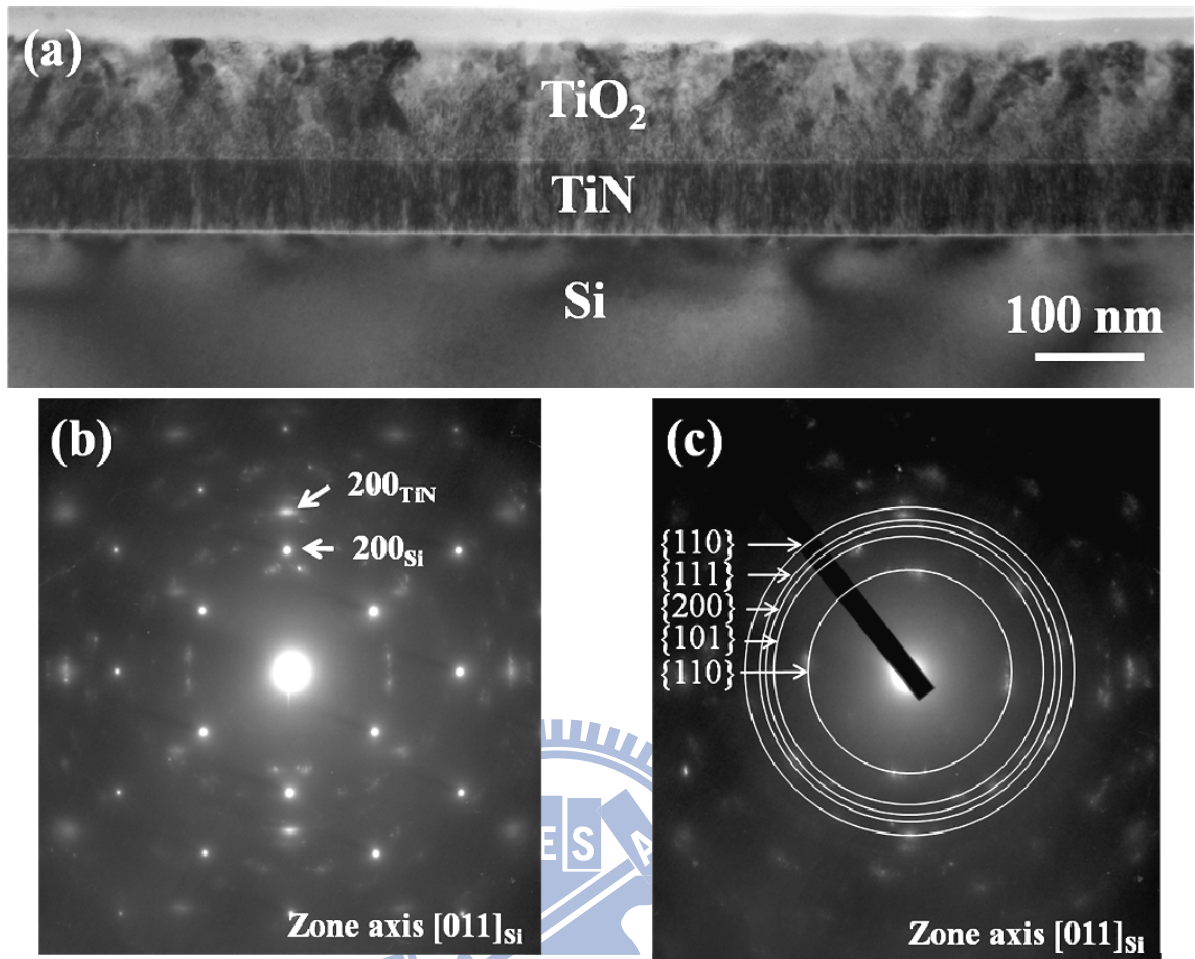


圖 4-14 兩階段製程試片之橫截面 TEM 分析，(a)明視野影像，(b)全區域 SAD 影像，(c)最上層 SAD 圖。

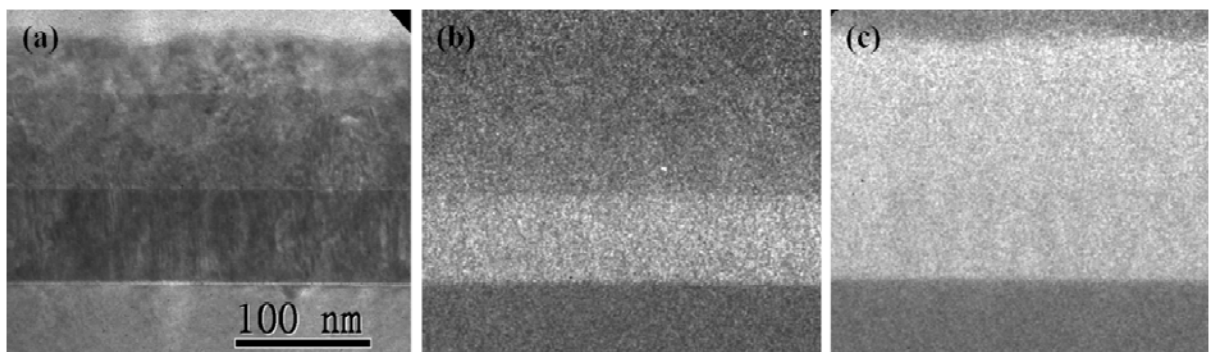


圖 4-15 兩階段製程試片之 element EELS mapping，(a)明視野影像，(b)N 的 mapping，(c)Ti 的 mapping。

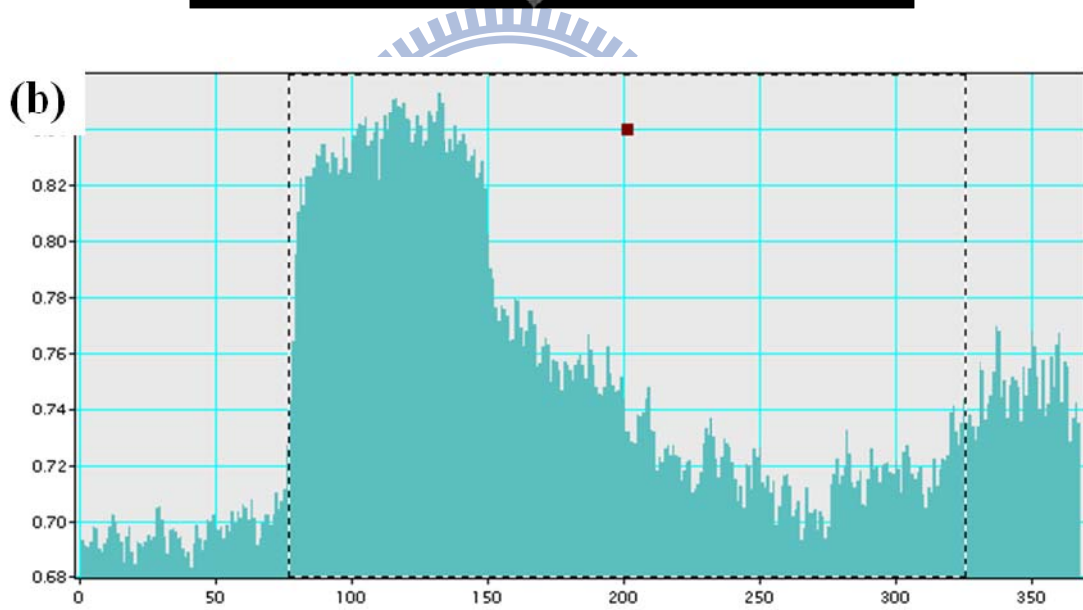
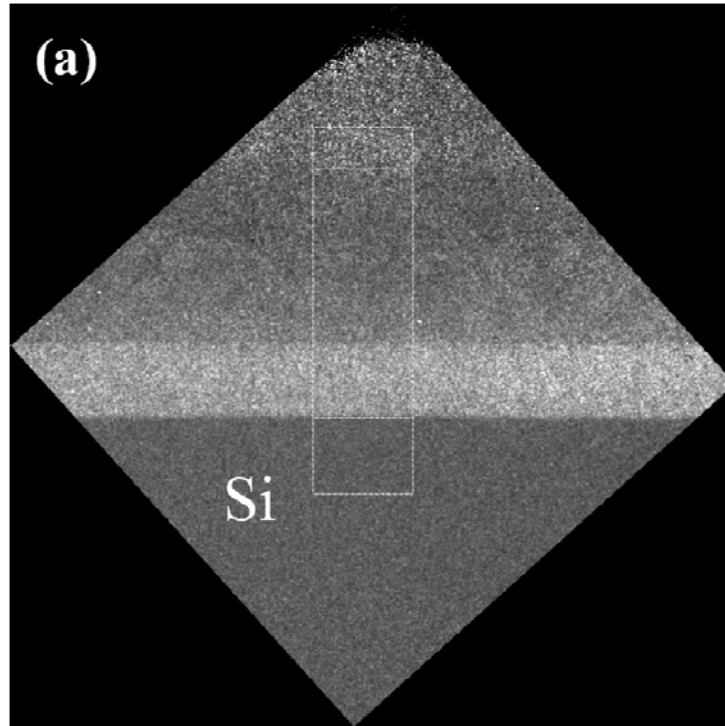


圖 4-16 2 steps 製程 TiN 之 EELS 氮元素 mapping，(a)氮的 mapping，(b)縱深分析。

4.1.5 TiO₂ 的生成可能

從前述分析中可以知道當薄膜沉積時通入氮氣，則會生成 rutile 相的 TiO₂ 薄膜，若在冷卻時通入氮氣，在薄膜表面也會形成薄薄的 TiO₂。

過去在使用 PLD 沉積 TiN 薄膜，已有許多人研究 Ti 靶在沉積過程中的變化^[45,46]，然而 TiN 靶只有少數文獻^[47]。在 He 等人的研究中^[48]，使用 PLD 成長 AlN 薄膜，藉由觀察 plume 中氧的含量來控制薄膜品質。在 PLD 沉積薄膜過程中使靶材表面產生化學變化有兩個機制，首先，經過 PLD 沉積後，靶材表面氮會消耗而在表面留下一層金屬光澤的薄膜。從 DiPalma 等人的研究也可證實此點^[49]，在一開始靶材融熔所噴出的 plume，其中幾乎 80% 的成份皆為氮，在靶材表面會留下一層鋁。其次，在雷射融熔過的圈外有會有一層不同顏色的環狀鍍膜在靶材上，主要是因靠近靶材表面高溫高壓的電漿使鋁產生背向散射，這些鋁粒子比氮粒子更容易沉積在靶材上，因為氮離子傾向於自己結合成氮氣而被幫浦抽走的緣故。以上兩點皆使靶材表面富含鋁，當接觸到空氣時極易氧化，因此所鍍的膜裡含有氧。

TiN 與 AlN 相似，在高溫高壓下 Ti 容易和 N 分離且極易氧化^[50]，因此我們可從 AlN 靶材 plume 的情形推測 TiN 沉積的狀況，欲使沉積的薄膜含氧量降低，則需減少背向散射的金屬粒子。故在沉積時通入氮氣會增加散射的機會，使散射的金屬粒子增加，使得粒子在腔體中停留的時間變長，增加氧化機率。因此在沉積時不通入氮氣才能得到較高品質的 TiN 薄膜。

4.2 不同雷射頻率的影響

由前述章節 4.1 可知當 TiN 薄膜沉積過程中，不通入氮氣的製程對於薄膜品質是比較好的，因此，此小節我們要探討的是不同的雷射頻率對 TiN 薄膜的影響，不同的雷射頻率會影響到靶材上熔融的粒子數目，進而影響到基板上薄膜沉積速度及磊晶品質。本實驗所設定的基板溫度仍為 700°C，雷射能量為 250 mJ，製程中皆不通入氮氣，雷射頻率選擇為：(1) 5 Hz，(2) 10 Hz，(3) 20 Hz。與 4.1 小節不同於冷卻時維持真空狀態，不通入氮氣。

表 4-2 不同雷射頻率製程的實驗參數

試片編號	TiN04	TiN05	TiN06
雷射能量	250 mJ		
靶材到基板距離	5 cm		
背景壓力(mbar)	$\sim 2 \times 10^{-6}$		
雷射脈衝數(counts)	18000		
雷射頻率(Hz)	5	10	20
冷卻條件	1 hr, without N ₂ flow		

4.2.1 X 光繞射分析

圖 4-17 為不同雷射頻率製程的 XRD 2Theta-Theta scan 分析結果，從圖中可看出，三者皆有 TiN(200)的訊號，且(400)也有出現，而無其他方向訊號出現，表示三者皆為單一方向性薄膜，其成長方向和基板相同。而且不論雷射頻率大小，皆無出現 TiO₂ 的訊號，證實 TiO₂ 的生成與通入氮氣有關。以三者的 TiN(200) peak 位置計算之 d 值由低頻率至高頻率分別為 2.067 Å、2.076 Å、2.067 Å。

圖 4-10 為 XRD rocking curve 分析結果，雷射頻率 10 Hz 製程的薄膜半高寬最窄為 2.43° ，而 5 Hz 和 20 Hz 的分別為 3.41° 和 4.23° 。從以上可得知，雷射頻率 10 Hz 製程的薄膜品質最佳、方向性最好。

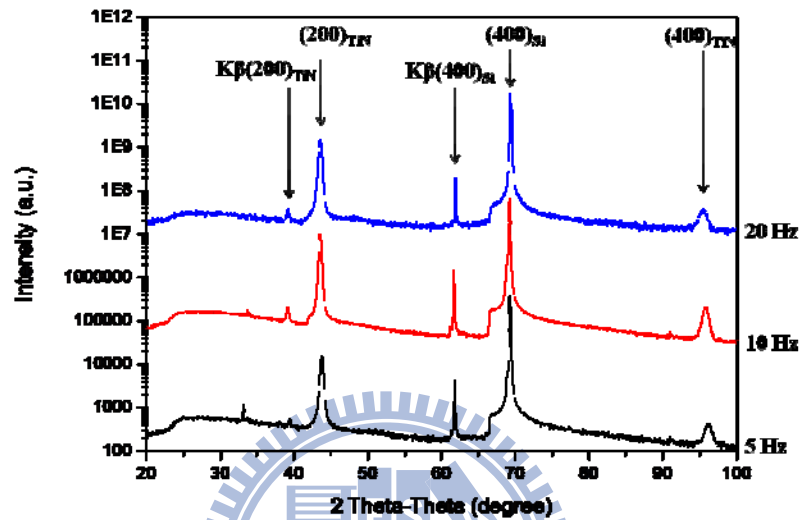


圖 4-17 不同雷射頻率製程之 XRD 2Theta-Theta scan 分析結果。

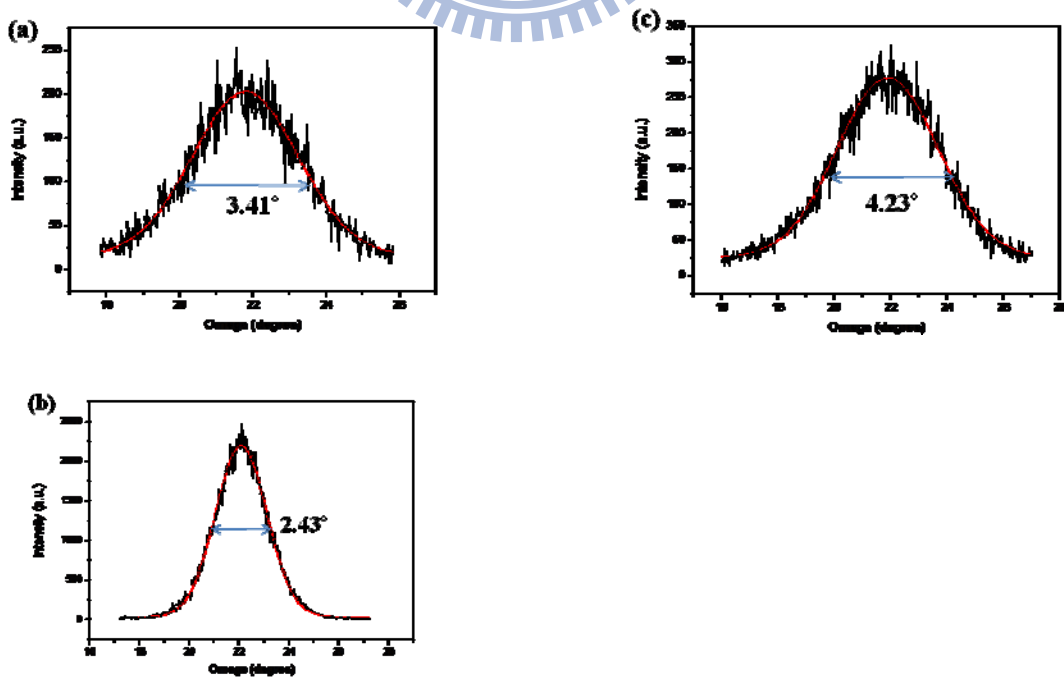


圖 4-18 XRD rocking curve，(a)5 Hz，(b)10 Hz，(c)20 Hz。

4.2.2 SEM 和 AFM 表面形貌分析

圖 4-16 為不同雷射頻率製程試片的 SEM 表面影像，從圖中可知薄膜表面晶粒沒有特定形狀也無特定排列方向。而圖 4-17 為 AFM 影像，5 Hz 製程薄膜的 rms 值為 6.39 nm，10 Hz 者為 3.10 nm，20 Hz 者為 1.39 nm。可知 5 Hz 製程的薄膜表面高低起伏最大，10 Hz 和 20 Hz 製程的薄膜影像皆為一顆一顆的顆粒堆疊而成，而 5 Hz 製程的表面有晶粒聚合成長過的痕跡。

由雷射頻率的不同，造成薄膜表面粗糙度的不同。當頻率較高時，靶材上被雷射熔融而噴出的顆粒抵達基板後尚未開始成長，由於頻率很快，下一批粒子團又覆蓋上去，因此表面呈現顆粒狀。當頻率較低時，熔融的顆粒抵達基板後，在下一批粒子團抵達之前，有足夠的時間聚合成長，表面較為粗糙、起伏較大、顆粒感較少。因此，當頻率愈高，表面愈平坦，反之，頻率愈低時，表面愈粗糙。

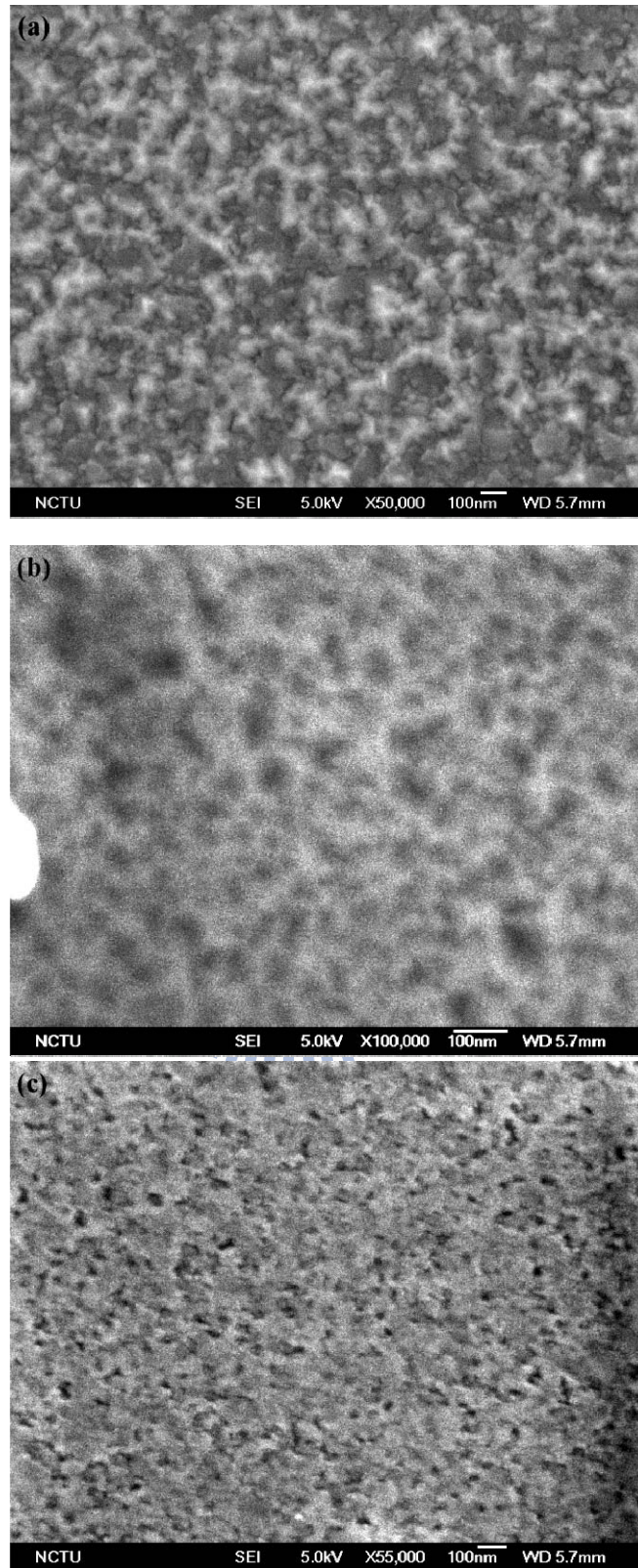


圖 4-19 不同雷射頻率製程表面形貌之 SEM 影像，(a)5 Hz，(b)10 Hz，(c)20

Hz。

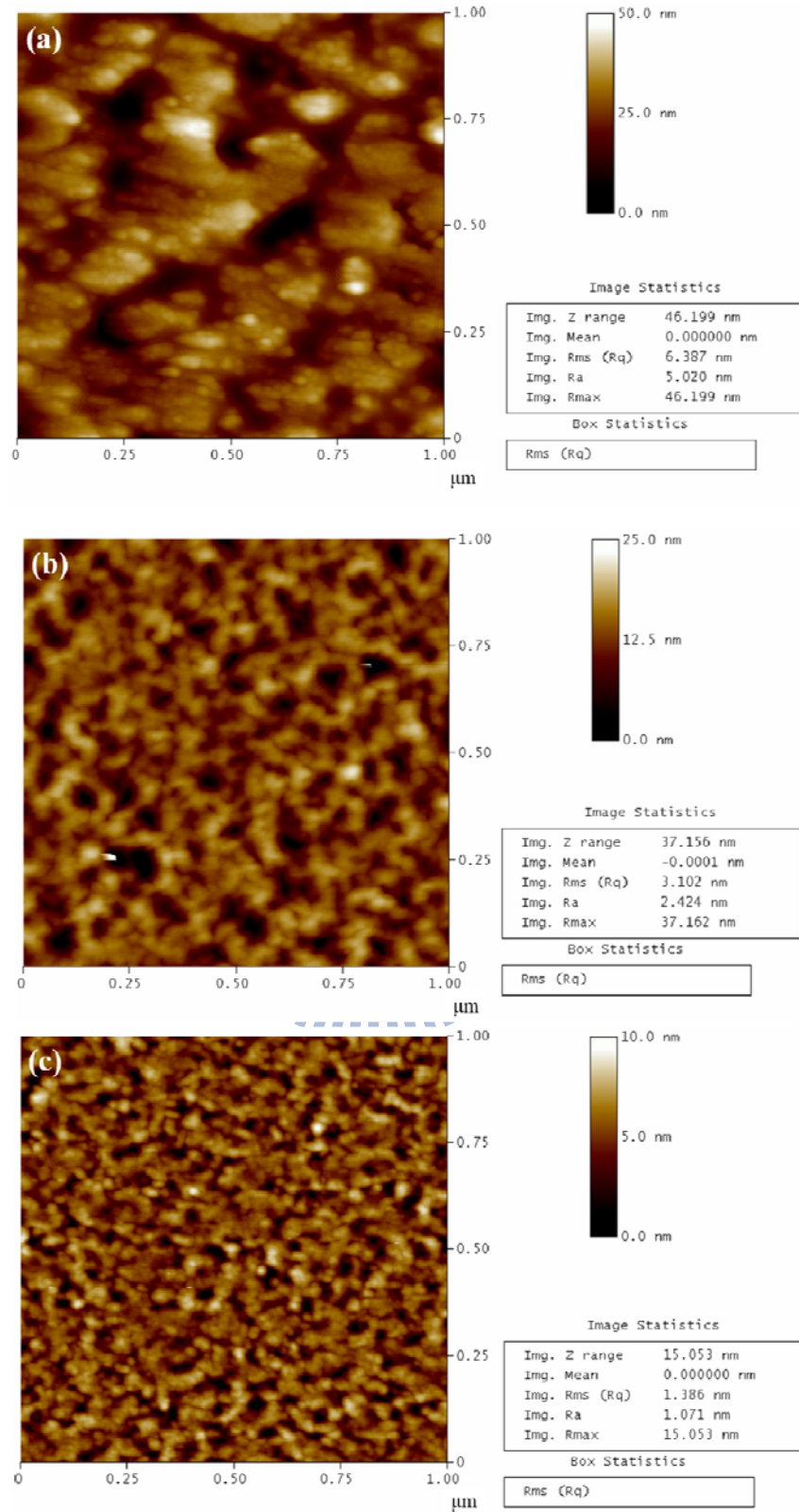


圖 4-20 不同雷射頻率製程表面形貌之 AFM 影像，(a)5 Hz，(b)10 Hz，(c)20

Hz。

4.2.3 TEM 分析

由 XRD 的分析結果可得知，雷射頻率 10 Hz 製程的薄膜品質最佳，而 20 Hz 的最差，此小節針對這兩者作橫截面 TEM 分析。

圖 4-21 為雷射頻率 10 Hz 製程薄膜的 BF 影像和 SAD 圖形，從 BF 影像中，可看出此薄膜為單層結構，膜厚為 265 nm，並無前面不同氮氣製程成長之薄膜的兩層情況。從 SAD 圖形可知，此結構應為單純的 TiN 薄膜，與矽基板有良好的磊晶關係，並無 TiO₂ 的生成。在整個製程中皆未通入氮氣而未在表面生成 TiO₂，推測可能在通入氮氣的管路和閥門中有漏氣現象，造成通入氮氣時氧氣的進入，因此在 TiN 薄膜沉積過程中應除去通入氮氣之步驟，以減少氧氣進入生成 TiO₂ 的可能性。另一可能的原因是，氮氣可能使吸附在表面的氧原子不易脫附，而形成 TiO₂。

圖 4-22 和 4-23 皆為雷射頻率 10 Hz 製程薄膜的 HRTEM 影像，從圖 4-22 和 4-23 的 FFT 圖形比較，可知此薄膜的晶格排列整齊，雖然靠近基板界面處的(200)繞射點比薄膜上層處形狀較似弧形，排列還是有些許凌亂，但比起不同氮氣製程的試片來說，已是整齊許多。

圖 4-24 為雷射頻率 20 Hz 製程薄膜的 TEM 分析結果，從 BF 影像中得知此薄膜也為單層結構，膜厚為 165 nm，並無 TiO₂ 的存在。然而，SAD 圖形顯示 TiN 晶體結構排列並不是非常整齊，繞射點呈弧狀，幾乎快成 ring。圖 4-25 為 HRTEM 影像，FFT 圖形也顯示其結構排列的凌亂。

當靶材表面的粒子吸收雷射能量後熔融而噴出形成 plume，隨著雷射頻率的增加，plume 的形狀隨之增加而拉長，抵達基板後，團聚的原子隨著表面能和應變能而移動到低能量的位置。然而雷射頻率 20 Hz 的製程，基板表面的原子尚未能有足夠的時間移動，後面的原子團又覆蓋上去，因此其晶格排列凌亂，薄膜品質不佳。而在相同雷射脈衝次數下，20 Hz 的膜厚比 10 Hz 還薄，顯示頻率高時沉積速率並沒有增加反而減少，靶材熔融的溫度很高，粒子皆帶有很大的動能，由於頻率較高，熔融出的粒子數目較多，相互碰撞的機率增加反而降低沉積速率。

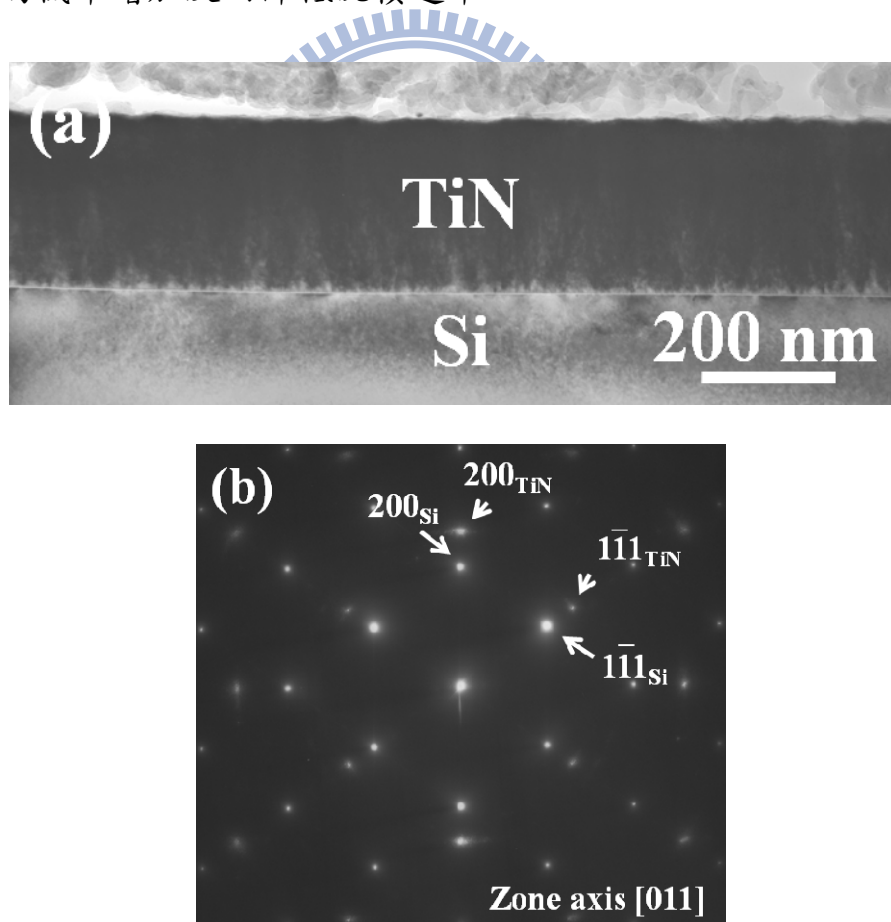


圖 4-21 雷射頻率 10 Hz 的橫截面 TEM 分析，(a) BF 影像，(b) SAD 圖形。

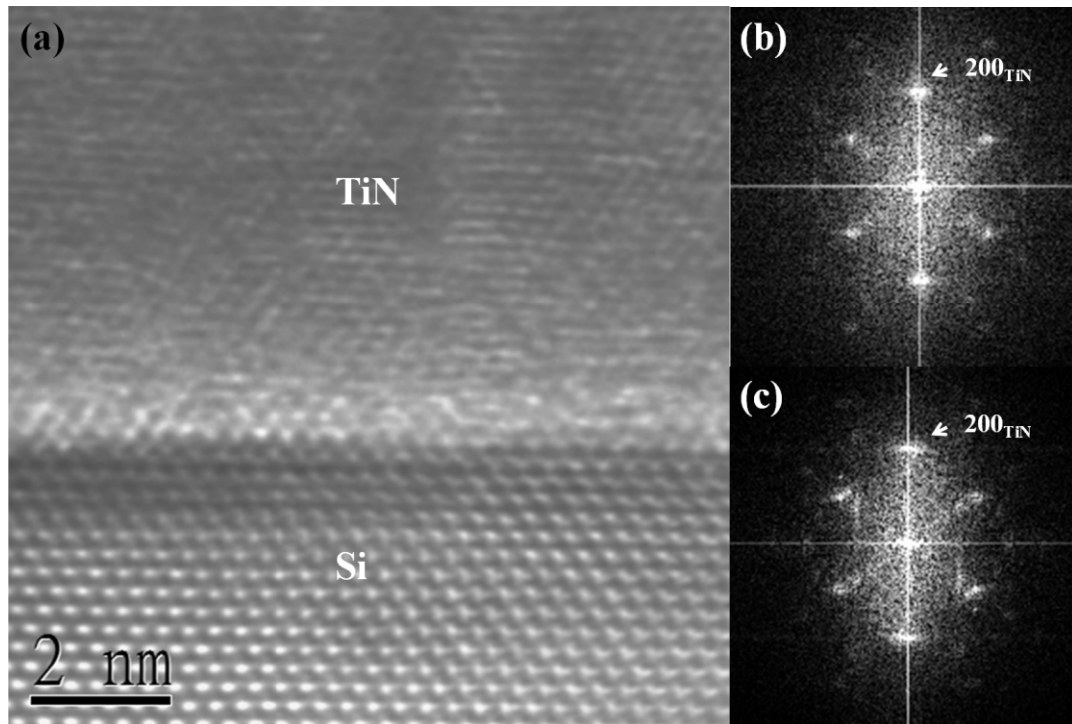


圖 4-22 雷射頻率 10 Hz 的 TiN 與矽基板界面之橫截面 HRTEM 分析，
 (a)HRTEM 影像，(b)TiN 薄膜上部的 FFT 圖形，(c)TiN 靠近矽基板
 界面的 FFT 圖形。

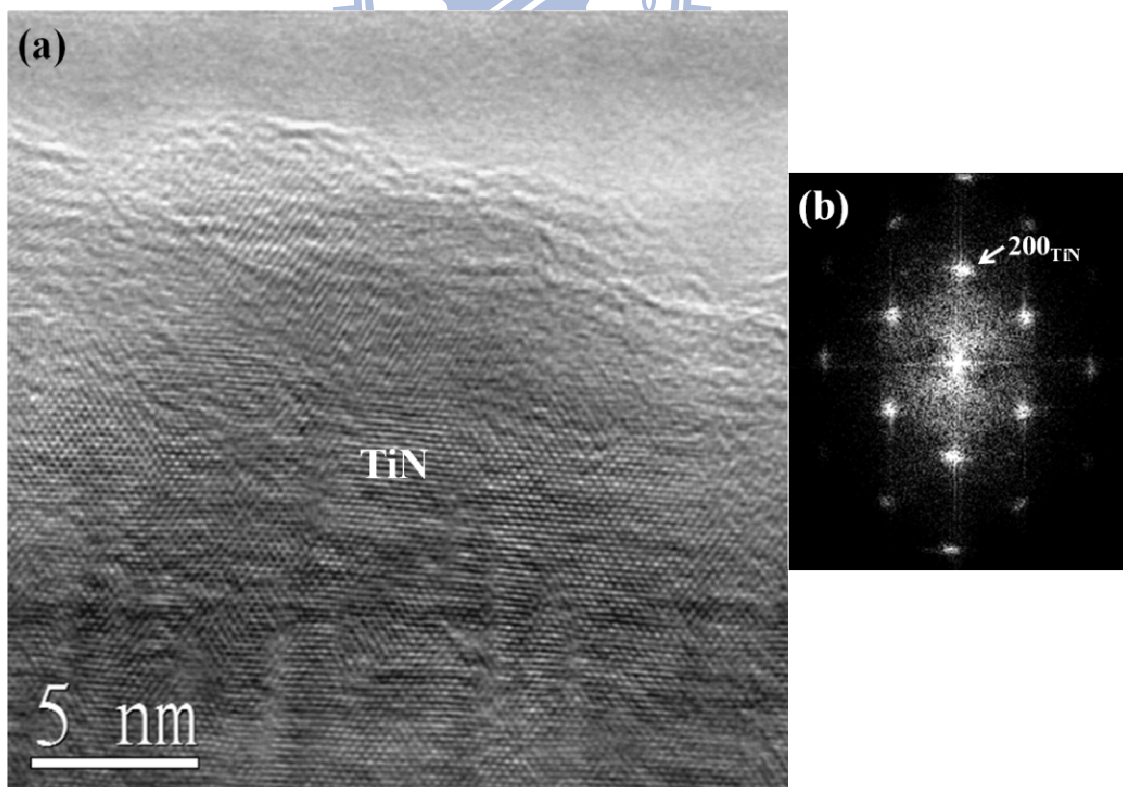


圖 4-23 雷射頻率 10 Hz 的 TiN 薄膜接近表層之橫截面 HRTEM 分析，
 (a)HRTEM 影像，(b)TiN 薄膜的 FFT 圖形。

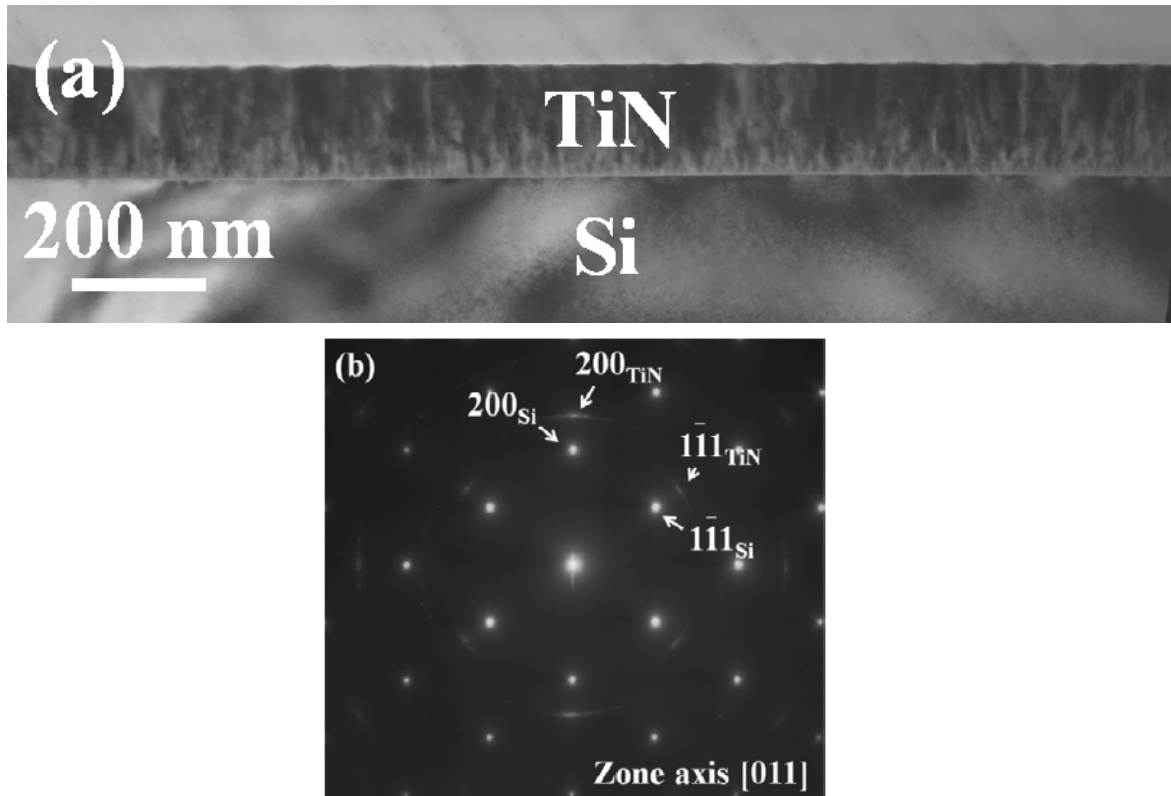


圖 4-24 雷射頻率 20 Hz 的橫截面 TEM 分析，(a) BF 影像，(b) SAD 圖形。

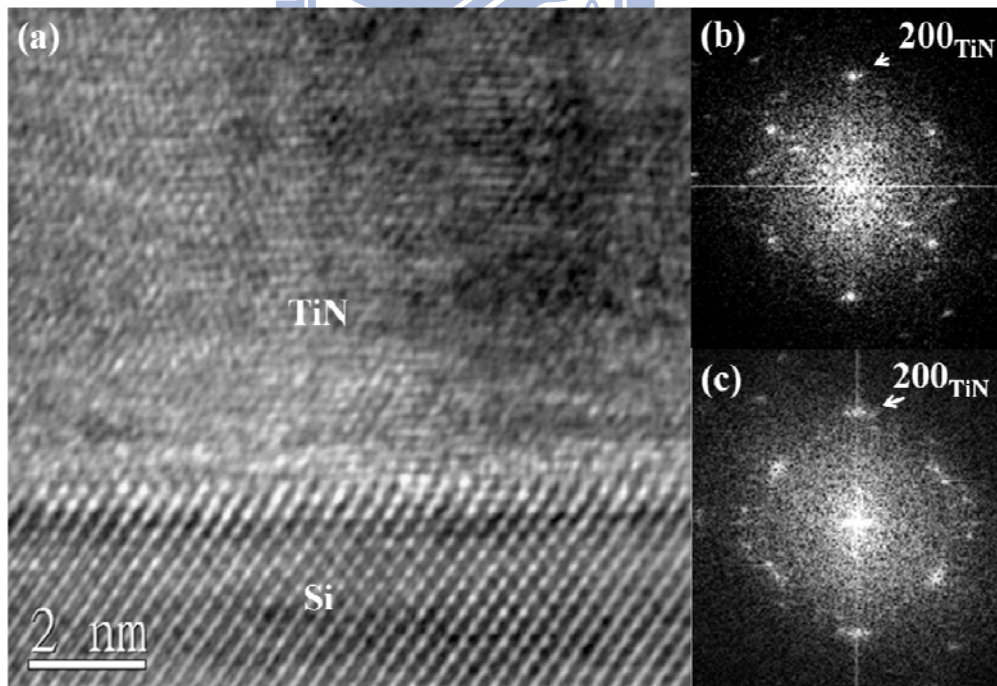


圖 4-25 雷射頻率 20 Hz 的 TiN 與矽基板界面之橫截面 HRTEM 分析，(a) HRTEM 影像，(b) TiN 薄膜上部的 FFT 圖形，(c) TiN 靠近矽基板界面的 FFT 圖形。

4.3 電性分析

本小節將前述兩節不同製程 TiN 試片之電性量測結果作綜合比較，表 4-3 為不同氮氣製程 TiN 試片的電性量測結果，可知通入氮氣製程的電阻率最高，為 30.6 mΩ·cm，而不通氮氣製程的最低，為 0.6 mΩ·cm，兩階段製程的電阻率為 2.1 mΩ·cm。由前述 4.1 小節可知，通入氮氣製程整層薄膜為 TiO₂，而 TiO₂ 本身並非是良好的導體，因此電阻率高與之相符；不通氮氣製程最上層雖然也有 TiO₂，但只有 15 nm，下層全為 TiN，TiN 本身為導體，因此此薄膜電阻率較低；2 steps 製程因為有一半是 TiN、一半為 TiO₂，電阻率介於前面兩者之間。

表 4-4 為不同雷射頻率製程 TiN 試片的電性量測結果，雷射頻率 20 Hz 的電阻率最低，為 0.5 mΩ·cm；10 Hz 的電阻率最高，為 8.6 mΩ·cm；5 Hz 的介於兩者之間，電阻率為 1.1 mΩ·cm。由前述 4.2 小節可知，雷射頻率 10 Hz 的薄膜磊晶品質最佳，20 Hz 的最差，此結果與電性結果相反。然而其他因素也可能影響電阻率的高低，像是晶粒大小與晶體缺陷的多寡，無法單以薄膜方向性來作為解釋。

表 4-3 不同氮氣製程 TiN 試片的電性量測結果

	通入氮氣	不通氮氣	2 steps
電阻率(mΩ·cm)	30.6	0.6	2.1

表 4-4 不同雷射頻率製程 TiN 試片的電性量測結果

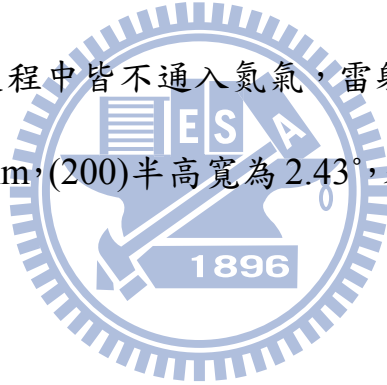
	5 Hz	10 Hz	20 Hz
電阻率(mΩ·cm)	1.1	8.6	0.5

4.4 結論

在 PLD 沉積 TiN 製程中，通入氮氣反而使氧氣進入形成 TiO_2 ，顯示 TiN 形成的過程中，易受到氧的影響而改變，且因為氣體分子使粒子散射而使沉積速率下降，應在製程中避免通入氮氣的步驟。

使用不同雷射頻率使得薄膜沉積品質產生差異，薄膜表面粗糙度隨著頻率增加而減少，沉積速率也隨著頻率增加而減少，主要因為脈衝頻率愈高，熔融而出的粒子數目越多，造成沉積在基板時沒有足夠時間移動，且粒子之間碰撞機率增加，使得粗糙度和沉積速率下降。

最佳製程參數為製程中皆不通入氮氣，雷射頻率為 10 Hz，其薄膜為單一 TiN 結構，膜厚 265 nm，(200)半高寬為 2.43° ，表面粗糙度 rms 為 3.10 nm，電阻率為 $8.6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。



第五章 鑽石成長

在第四章中已討論不同的製程參數對 TiN 薄膜沉積在矽基板上的影響，本章將探討鑽石在 TiN/Si(100)結構上的成長，TiN 能保護矽基板表面，在鑽石沉積時，使矽表面不受到氫電漿蝕刻而令表面粗化，造成多晶鑽石的成長。本章分成三部分：(1)TiN 薄膜在氫電漿中的轉變，(2)鑽石在 Si(100)和 TiN/Si(100)結構上的成長比較，(3)鑽石在不同雷射頻率製程的 TiN 上成長比較，並由結果評估大範圍鑽石磊晶成長的可能性。

5.1 氮化鈦薄膜在氫電漿中的轉變

TiN 在常溫常壓下應為穩定的化合物，其顏色為金色。然而，我們所沉積的 TiN 薄膜顏色非金色，當有氧氣進入組成時，TiN 的顏色就會轉變。在 Niyomsoan 等人的研究中，指出薄膜顏色變化主要是由 N 和 Ti 的劑量比而來，當 N 增加時，薄膜顏色變得比較沒有金屬光澤，顏色較黃和較紅。而且 TiN 表面常易氧化，因為 Ti 在熱力學反應上較傾向和氧反應而非氮，而氧的加入表現和氮相似，氧的比例增加時，薄膜顏色變得更黃、更紅、沒有光澤，但這些主要在氮或氧對鈦的比例在 0.95 - 1.1 的小範圍之間^[51]。在 Franck 等人的研究中指出，當 TiN 表面在 400°C 時表面形成一部分 anatase 相的 TiO₂ 時，薄膜顏色由金黃色轉變成褐色；當 TiN 表面在 600°C 時會形成 rutile 相的 TiO₂，薄膜顏色根據 TiO₂ 的厚度從紅色、紫色到藍色都有^[52]。

因此我們必須觀察在鑽石成長時，TiN 薄膜在 MPCVD 製程中經過氫

電漿反應後的情形。本實驗所選擇的 TiN/Si(100)試片參數如表 5-1，製程同 4.1 小節薄膜沉積時未通氮氣者，薄膜結果參照 4.1 小節，氬電漿製程參數請見表 5-2，以下將從 TiN 的顏色、表面形貌、化學組成探討 TiN 薄膜在氬電漿中的轉變。

表 5-1 氬電漿實驗選用之 TiN 薄膜的參數

試片編號	TiN07
靶材到基板距離	5 cm
雷射頻率與能量	10 Hz, 250 mJ
雷射脈衝次數	18000 counts
薄膜沉積時氮氣流量	No N ₂
冷卻時氮氣流量	1 torr

表 5-2 氬電漿製程參數

	基座位置	氮氣流量	壓力	Power	時間
氬電漿	65	300 sccm	20 torr	800 W	30 min
冷卻	65	300 sccm	20 torr	0	30 min

5.1.1 TiN 顏色的轉變

在經過氬電漿反應前，TiN 薄膜的顏色為桃紅色，然而經過氬電漿反應後，其薄膜顏色轉變為金黃色。一般而言，TiN 薄膜的顏色為金黃色，然而我們的薄膜並非如此，表示其化學劑量比非 Ti : N = 1 : 1，從前一章的分析結果可知，此顏色變化是因為表面覆蓋著一層 TiO₂ 的緣故。根據 4.1 小節的分析結果可知，此沉積 TiN 的製程會在表面形成薄薄的 rutile 相 TiO₂，從 Franck 等人的研究可知，當表面有 rutile 相 TiO₂ 時，根據此層厚度的不同會使薄膜顏色變化成紅色、紫色或藍色^[40]。

在經過氫電漿反應之後，由於氫電漿的還原力高，可能將表面的 TiO_2 中的氧還原掉，薄膜的化學劑量比有了改變，因此顏色即從桃紅色轉變為金黃色。然而表面的化學組成為何，在 5.1.3 小節將作 XPS 和 AES 分析其成份的前後轉變。

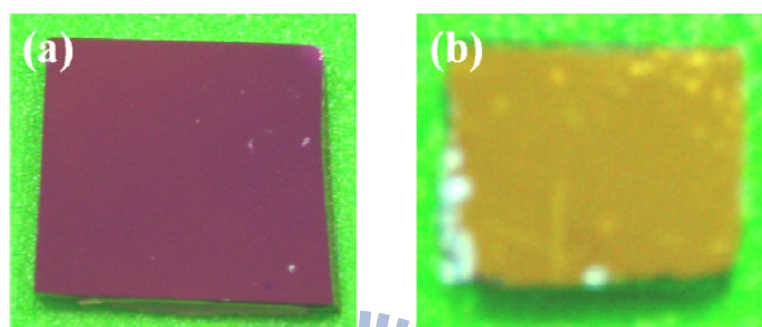


圖 5-1 氫電漿反應前後的 TiN/Si(100)試片顏色情形，(a)反應前，(b)反應後。

(試片尺寸：0.4 cm × 0.4 cm)

5.1.2 表面形貌的改變

TiN 緩衝層的使用，其中一項目的即為保護 Si 基板表面，然而 TiN 在氫電漿中表面是否受損？若粗糙度改變很多是否影響到鑽石在其表面成核成長的情形？因此我們要觀察 TiN 在經過氫電漿的反應後，表面形貌是否是很大的差異。

圖 5-2 為氫電漿反應前後 TiN 的 SEM 表面影像，可看出氫電漿反應後的試片對比改變，但主要的形貌並無多大改變，應為電漿反應時基板持續在高溫下退火所造成。圖 5-3 為 AFM 掃描影像，從 AFM 影像計算可知，粗糙度並沒有因為經過氫電漿的反應而有所增加，反而更為平坦些，表面

粗糙度 rms 從 1.65 nm 變成 1.45 nm。因此，TiN 薄膜表面在經過氫電漿的反應後，粗糙度和表面形貌是沒有多大改變，達到保護矽基板表面的目的，而不會影響到鑽石成核成長的情況。

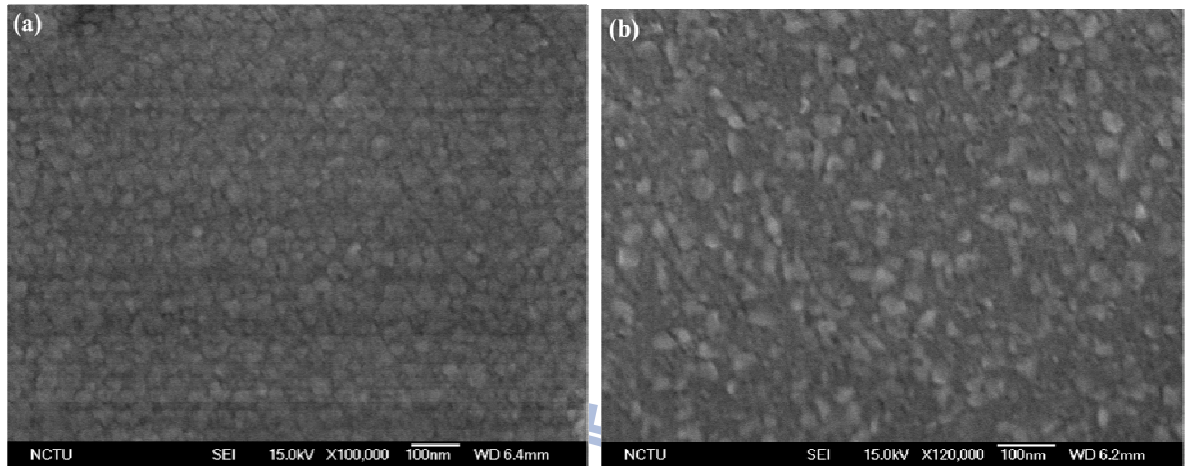


圖 5-2 氫電漿反應前後的表面形貌之 SEM 影像，(a)反應前，(b)反應後。



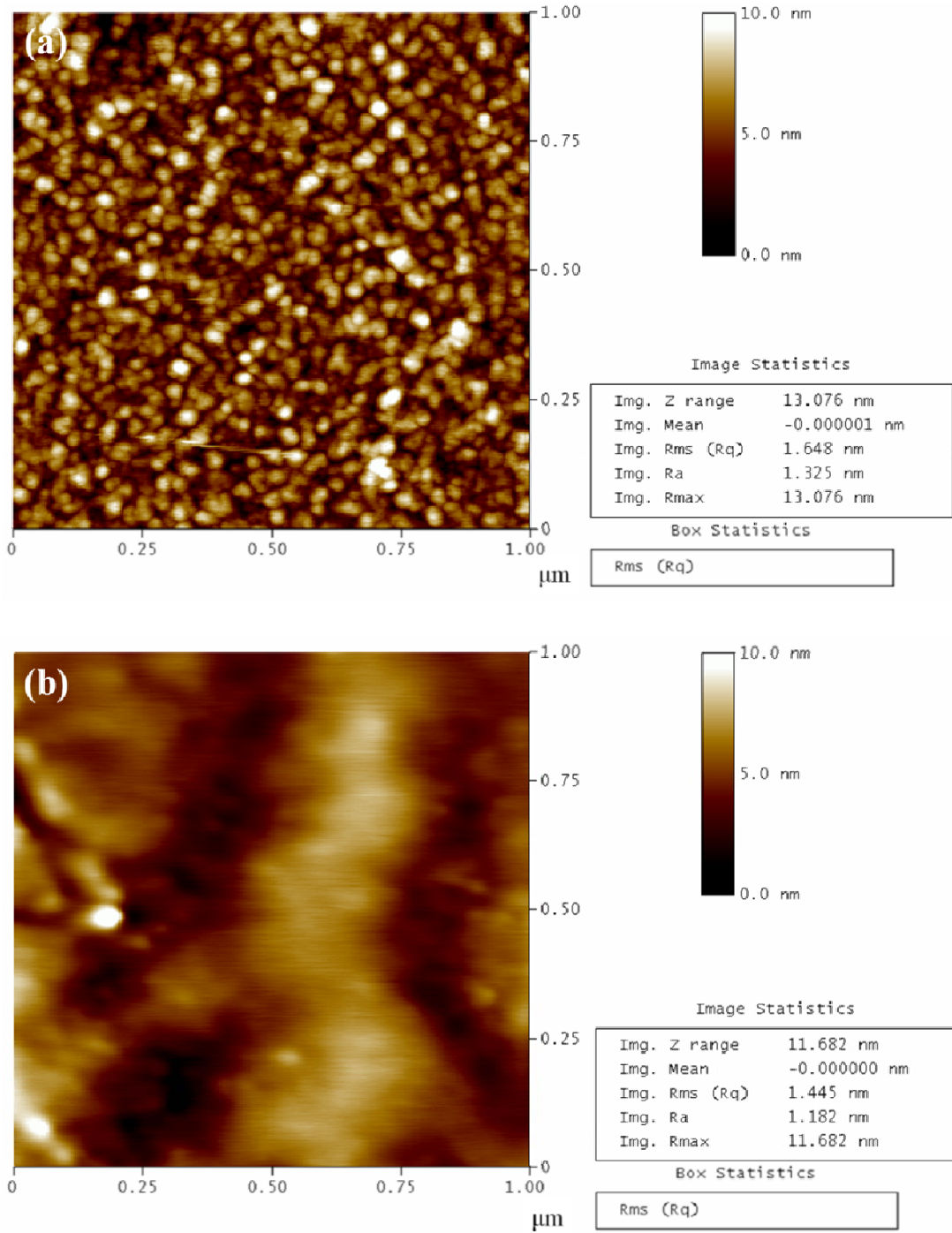


圖 5-3 氫電漿反應前後的表面形貌之 AFM 影像，(a)反應前，(b)反應後。

5.1.3 薄膜表面化學成份分析

圖 5-4 為氫電漿反應前試片的 XPS 分析結果，在 XPS 分析圖譜中，Ti $2p_{3/2}$ binding energy 為 459.0 eV、 $2p_{1/2}$ 為 465.2eV，O 1s 為 530.7 eV，N 1s 無訊號。從 Ti 分析圖譜可知其為 TiO_2 的鍵結，且 N 的分析圖譜中沒有明顯的 peak，表示薄膜表面為 TiO_2 ，並非 TiN。

圖 5-5 為氫電漿反應後試片的 XPS 分析結果，在 XPS 分析圖譜中，Ti $2p_{3/2}$ binding energy 為 458.4eV、 $2p_{1/2}$ 為 464.3eV，O 1s 為 530.74eV，N 1s 為 396.9 eV。N 的分析圖譜出現了 peak，表示表面含有氮原子，而 Ti 的圖譜形狀像是有不同鍵結合成，因此對之作分峰分析，如圖 5-6。從分峰分析的結果來看，Ti 的 $2p_{3/2}$ 可分成 TiO_2 和 TiN 兩種鍵結，binding energy 分別是 458.4 eV 和 456.0eV，表示經過氫電漿反應後，表面還是存在有 TiO_2 ，但卻也出現了 TiN。圖 5-7 為 AES 分析結果，也顯示經過氫電漿反應後氮元素的存在。

此分析結果表示在 TiN 薄膜表面原本有一層 TiO_2 存在，由製程條件來看，此 TiN 薄膜結構應和前一章中的不通氮氣製程試片相同，如圖 4-10 (a)，其 TiO_2 層並不會太厚。經過氫電漿的反應後，由於氫電漿的還原能力非常強，與 TiO_2 反應脫去氧可能產生 Ti、TiH 或 TiO，改變了 rutile 相 TiO_2 的組成，或是將 TiO_2 層蝕刻掉顯露出其他存在的 TiN 晶粒，因此其顏色才轉變成金黃色。

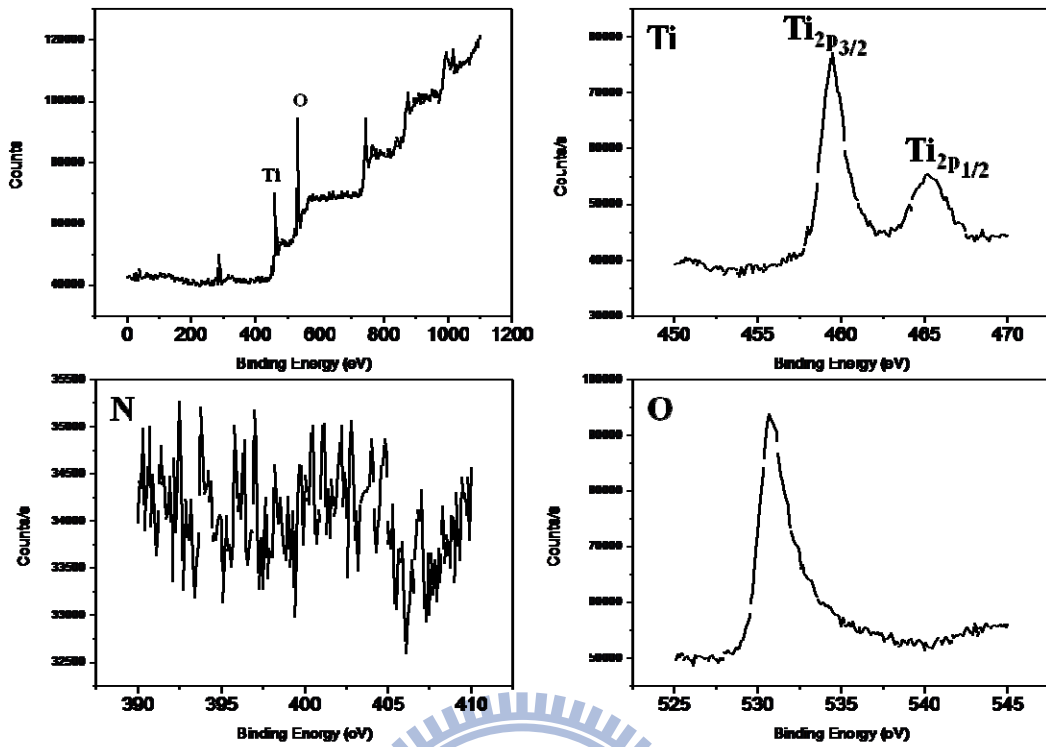


圖 5-4 氮電漿反應前之試片的 XPS 分析圖譜。

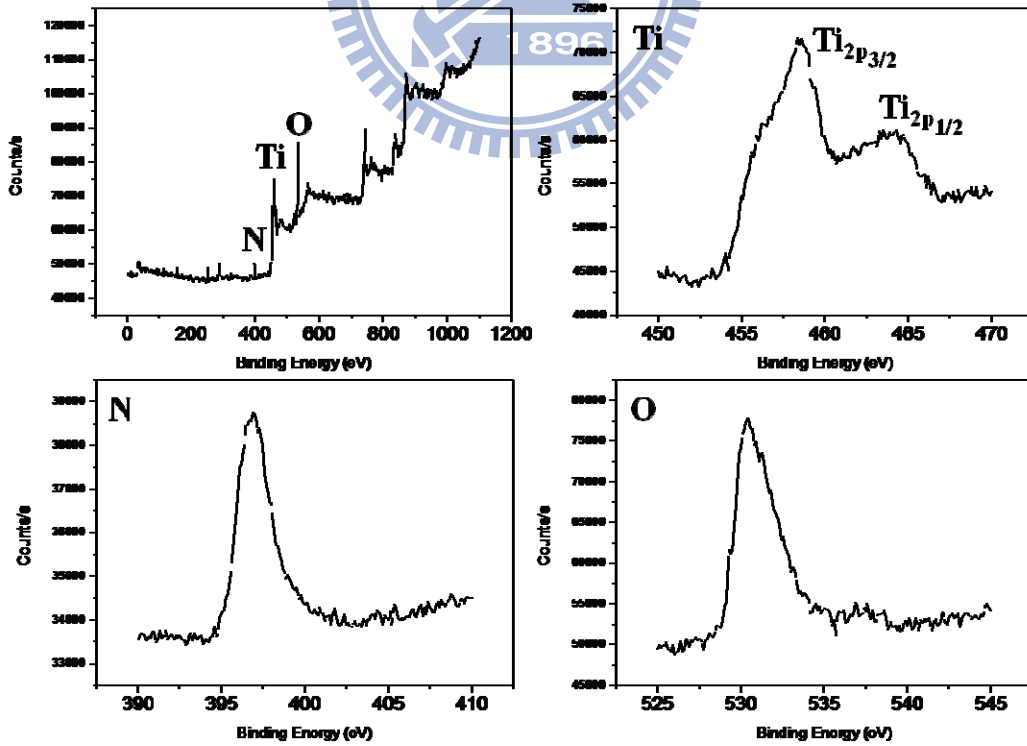


圖 5-5 氮電漿反應後之試片的 XPS 分析圖譜。

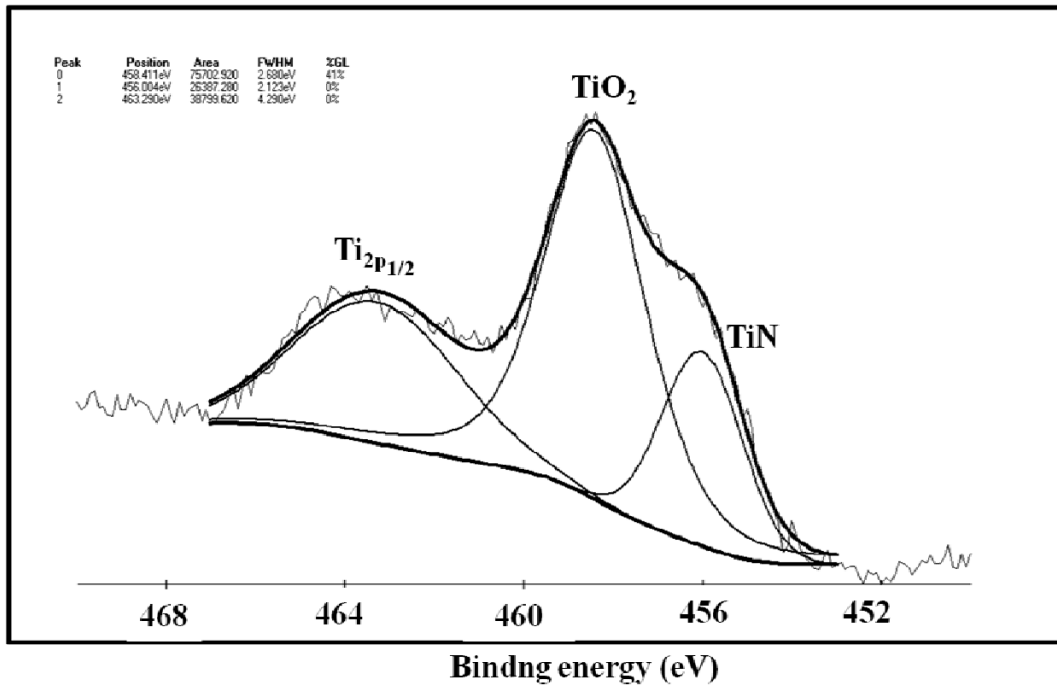


圖 5-6 XPS Ti 圖譜之分峰分析結果。

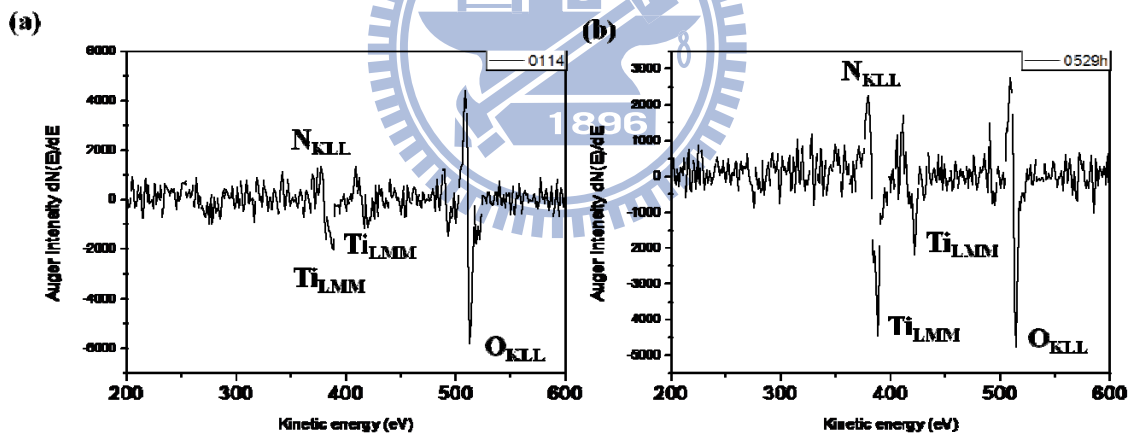


圖 5-7 TiN 薄膜經氫電漿反應的 AES 圖譜，(a)反應前，(b)反應後。

5.2 鑽石在 Si 和 TiN/Si 結構上成長之比較

此小節主要比較 TiN 緩衝層的應用對於鑽石的成核成長有何影響，所選用的 TiN/Si 試片製程和 5.1 小節所使用的相同，參數請見表 5-1，基本性質請見表 5-3，而 Si 厚度為 650 – 700 μm ，電阻率為 1 – 50 $\Omega\cdot\text{cm}$ 。在 Si 和 TiN/Si 結構上成長鑽石的參數皆相同，首先，先將 4 sccm 的甲烷和 396 sccm 的氫氣混合，通入腔體 10 torr，以微波功率 400 W 將電漿點起，增加壓力至 30 torr，再將微波功率提高到 800 W，以 1% 甲烷濃度碳化一小時；其次再施以 -200 V 的偏壓使之成核 30 分鐘；最後先將腔體中的氣體抽走，再通入 2 sccm 的甲烷和 398 sccm 的氫氣混合氣體點起電漿，以 0.5% 甲烷濃度成長一小時，詳細參數請見表 5-4。

表 5-3 TiN/Si 試片的基本性質

試片編號	TiN07
膜厚	80 nm
(200)半高寬	6.18886°
表面粗糙度	1.648 nm
電阻率	211 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$

表 5-4 鑽石成長參數

	位置	甲烷流量 (sccm)	氫氣流量 (sccm)	壓力 (torr)	Power (W)	時間	偏壓
碳化	65	4	396	30	800	1 hr	
Bias	65	4	396	30	800	30 min	-200 V
成長	65	2	398	30	800	1 hr	
冷卻	65	0	300	30	0	30 min	

5.2.1 鑽石的面貌

在 2.4.1 小節中曾介紹鑽石成長的方向性，本實驗目的為成長出(100)方向的鑽石薄膜，因此在鑽石的面貌上應呈現方形。

圖 5-8 為鑽石在矽基板上成長的 SEM 表面影像，(a)(b)(c)位置由試片中心到角落，從 SEM 影像中可知鑽石薄膜的成長情形。位置(a)和(b)的鑽石覆蓋率相似，可知此火山形基座適合鑽石成長的面積約為試片的 3/4，但此鑽石尚未成膜，而角落的覆蓋率又更低。從圖中可見鑽石表面呈現方形，其方向性為(100)，可知此鑽石成核成長參數是能得到方向性鑽石的，但在矽基板上的成核密度低，以致於不能成膜。

圖 5-9 為鑽石在 TiN/Si 結構上成長的 SEM 表面影像，從圖中可看出鑽石的被覆率遠高於在矽基板上成長的情況，顯示 TiN 緩衝層的使用有助於鑽石成核密度的增加。然而，圖 5-9 中的鑽石膜中尚有許多凹洞，且高低差距非常大，顯示其成核密度依然不足以成長形成一個平整的鑽石薄膜。但其表面皆有方塊形成，表示此鑽石成長參數在 TiN/Si 結構上依然適合成長方向性鑽石。

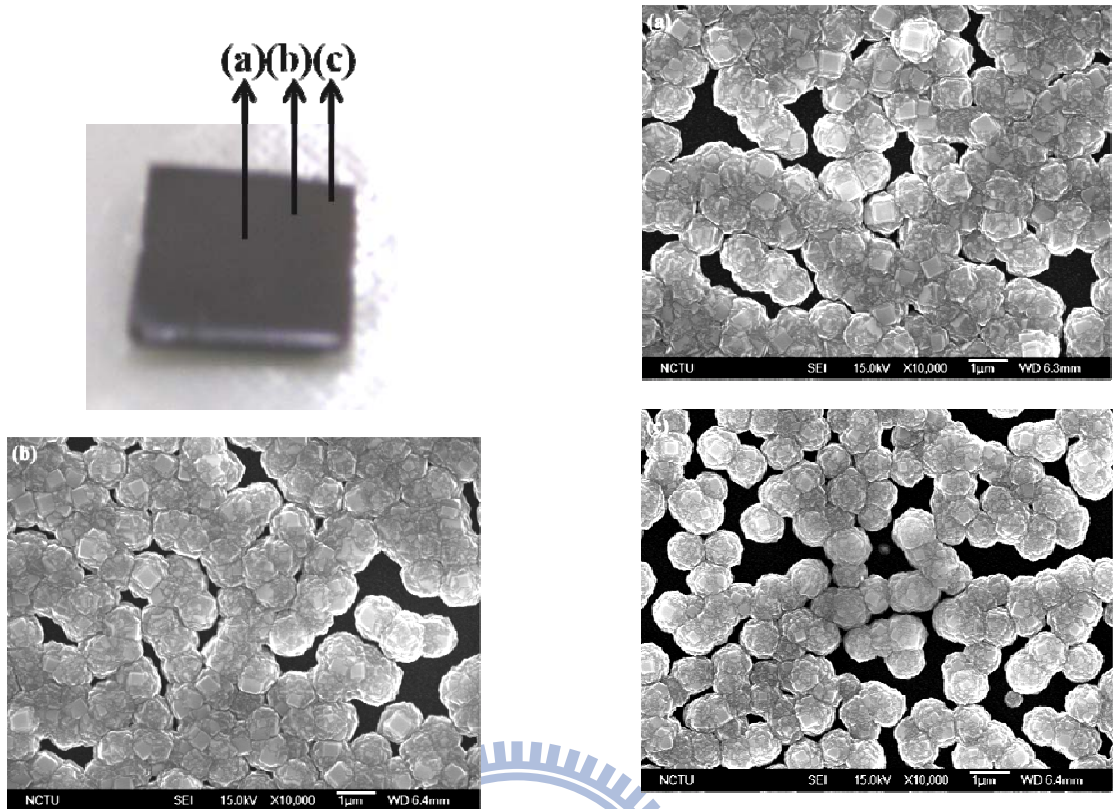


圖 5-8 鑽石在矽基板上成長的表面形貌之 SEM 影像。

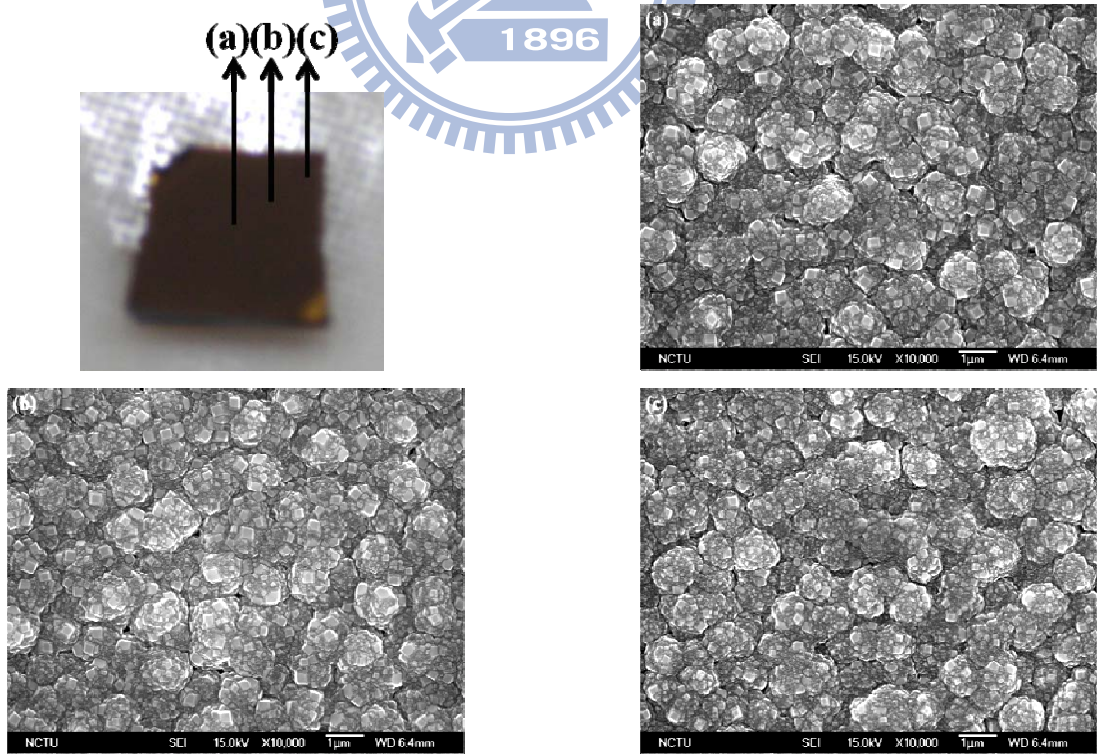


圖 5-9 鑽石在 TiN/Si(100)結構上成長的表面形貌之 SEM 影像。

5.2.2 Raman 光譜分析

在拉曼光譜中， 1332 cm^{-1} 為碳的 sp^3 鍵結波數，即為鑽石結構， 1480 cm^{-1} 處為 sp^2 鍵結。

圖 5-10 為鑽石的拉曼光譜分析結果，不論是在矽基板或是 TiN/Si 結構上成長的鑽石，在 1332 cm^{-1} 處皆有 peak，顯示其結構為鑽石。在 1480 cm^{-1} 處也有 peak，且高於 1332 cm^{-1} 處，顯示其晶界和其他缺陷的數量非常多，若以 1332 和 1480 cm^{-1} 處的強度對比作為比較，在 TiN/Si 結構上成長的鑽石其 1480 cm^{-1} 處的強度相對較低，表示其所含的 sp^2 鍵結較少，顯示兩者的鑽石結構多數為 sp^3 鍵結，而非石墨成份，使用 TiN 作為緩衝層有助於改善鑽石品質。

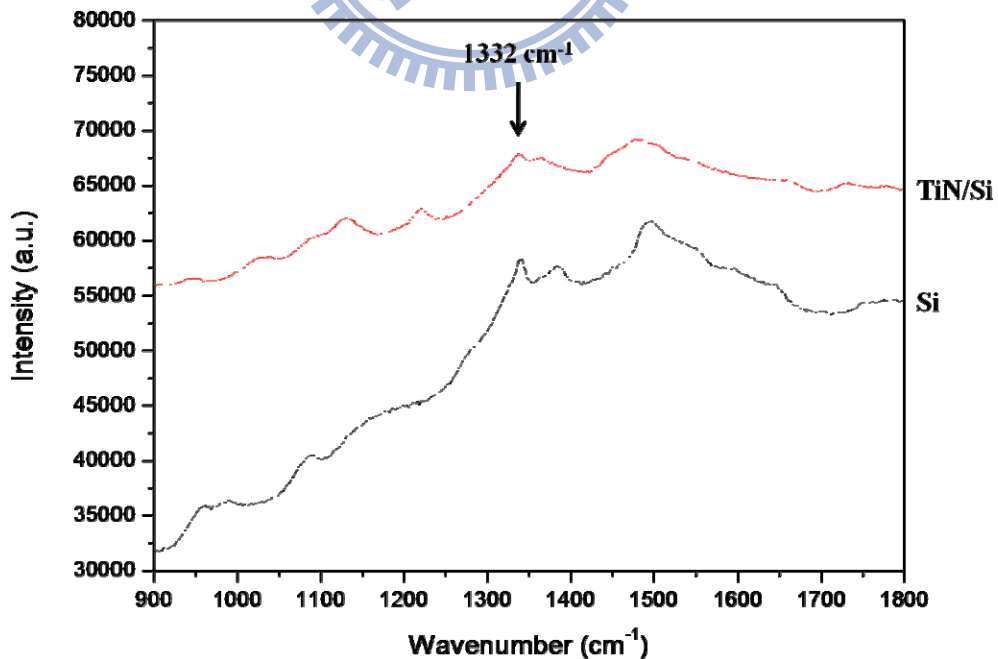


圖 5-10 鑽石在矽基板和 TiN/Si 結構上成長之拉曼分析圖譜。

5.3 鑽石在不同雷射頻率製程 TiN 薄膜上成長

從 5.2 的實驗結果可知，此鑽石成核成長參數能應用在高方向性鑽石成長上面，因此本小節將沿用此參數在不同雷射頻率製程 TiN 薄膜上成長鑽石。不同雷射頻率成長 TiN 薄膜已在 4.2 小節討論過，本小節將其應用於鑽石成長上，觀察不同品質的 TiN 薄膜對鑽石成長的影響。鑽石成長參數請見表 5-4，而不同雷射頻率製程 TiN 薄膜的基本性質請見表 5-5。

表 5-5 不同雷射頻率製程 TiN 薄膜的基本性質

雷射頻率	5 Hz	10 Hz	20 Hz
膜厚 (nm)	220	265	170
(200)半高寬 (°)	3.40876	2.42965	4.22585
表面粗糙度 (nm)	6.448	3.101	1.386
導電率 (mΩ·cm)	1.1	8.6	0.47

5.3.1 鑽石的表面形貌

由試片中心向角落取三點(a)(b)(c)位置來拍攝 SEM 表面影像，如圖 5-11、5-13、5-15。從圖中我們可看到三者鑽石皆成連續膜，且表面都有鑽石(100)方塊形狀，方塊大小約 300~400 nm × 300~400 nm，然而三者當中，以頻率 10 Hz 的 TiN/Si 結構上的鑽石膜最為平整，其他兩者皆可看到方塊團聚、高低落差所造成的界線，顯示雷射頻率 10 Hz 的 TiN/Si 結構上鑽石成核的密度最高。在相同的成長時間和甲烷濃度、壓力、power 條件下，鑽石核成長成鑽石晶粒後，能接觸到其他晶粒的距離最短，才能形成一個相對平整的鑽石膜。

接著以 ImageJ 軟體處理 SEM 影像，詳細使用步驟請見附錄一，將其對比調整到 binary，使方塊形狀得以明顯，接著計算方塊面積佔總面積的比例，來作為(100)鑽石高方向性成長的優劣比較依據，圖 5-12、5-14、5-16 為 ImageJ 處理後之結果。從計算結果可知，在(a)(b)(c)三個位置中，(a)和(b)的結果較為相同，而(c)的方塊面積比例較低，表示角落對於(100)鑽石成長較為不利。當方塊面不是正面朝上、而是轉了一個角度，在 ImageJ 的計算中面積便會以正面投影的方式去計算，因此其方塊面積比例會下降。在 5.2 小節已知角落的成核密度較低，方塊成長方向並非全部朝上，因此造成角落的方塊面積比較低。

若以這三片試片的中心位置之方塊面積比來看，5 Hz 的試片為 47.7%，10 Hz 的試片為 53.9%，20 Hz 的試片為 42.8%。其方塊面積比例恰好與 TiN 薄膜品質趨勢相同，當 TiN 薄膜品質愈好時，即 TiN(200)半高寬愈窄，方塊面積比例越高，顯示 TiN 薄膜品質愈好，愈有利於鑽石成核和高方向性鑽石成長。

圖 5-17 與圖 5-18 為鑽石在雷射頻率 10 Hz 製程 TiN 薄膜上成長之傾斜 52° SEM 影像，在傾斜角度之後發現方塊平面並非水平朝上，而是左右傾斜，因此可知雖然方塊面積比例較高，但並非(100)面垂直向上。

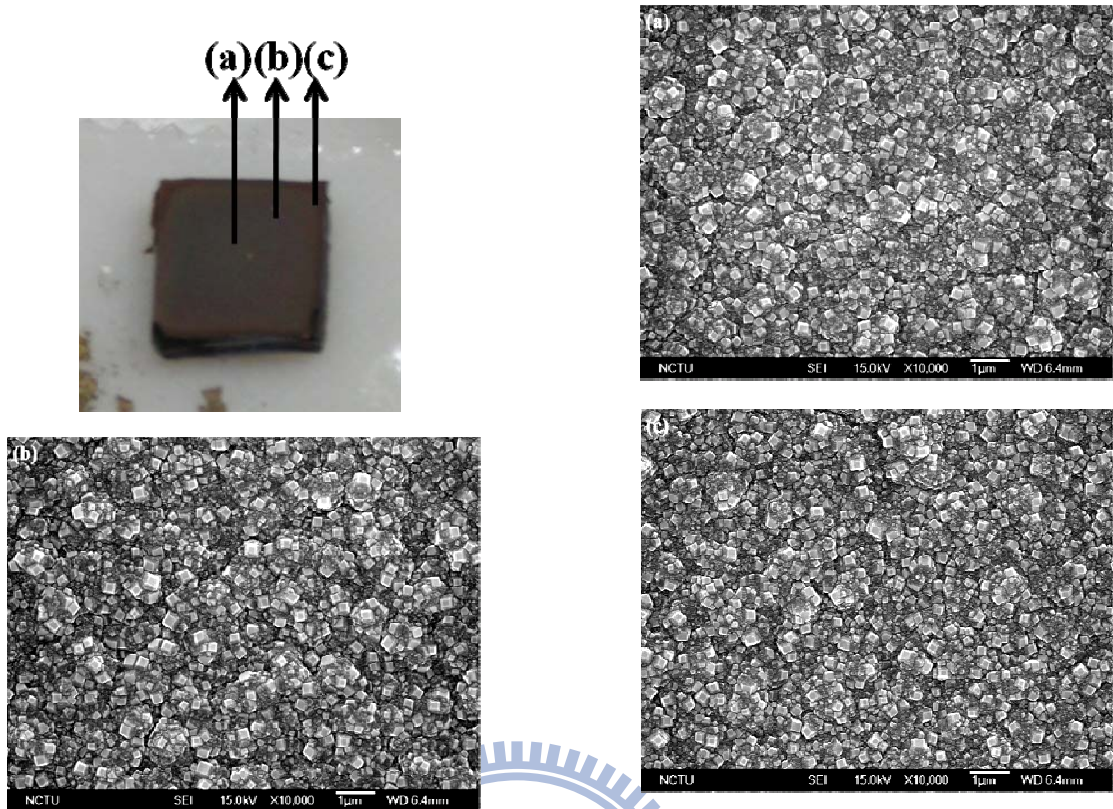


圖 5-11 鑽石在雷射頻率 5 Hz 製程 TiN 上成長的 SEM 表面影像。

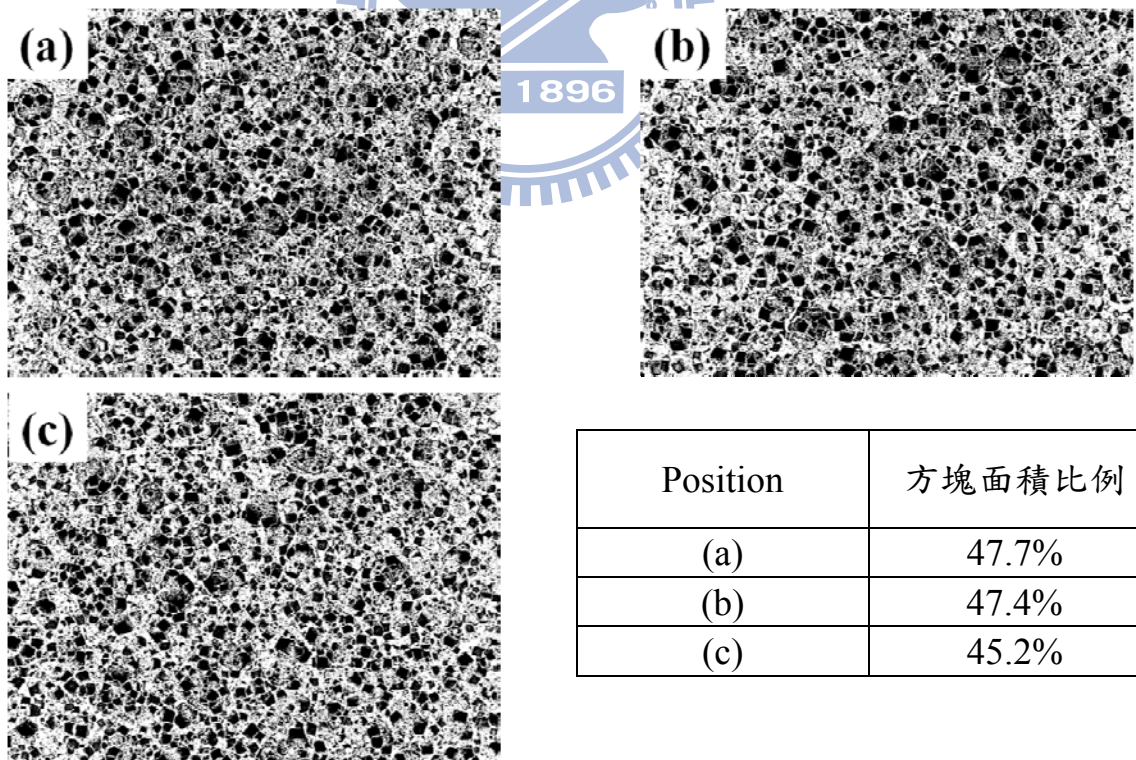


圖 5-12 鑽石在 5 Hz 製程 TiN 上成長以 imageJ 計算的結果。

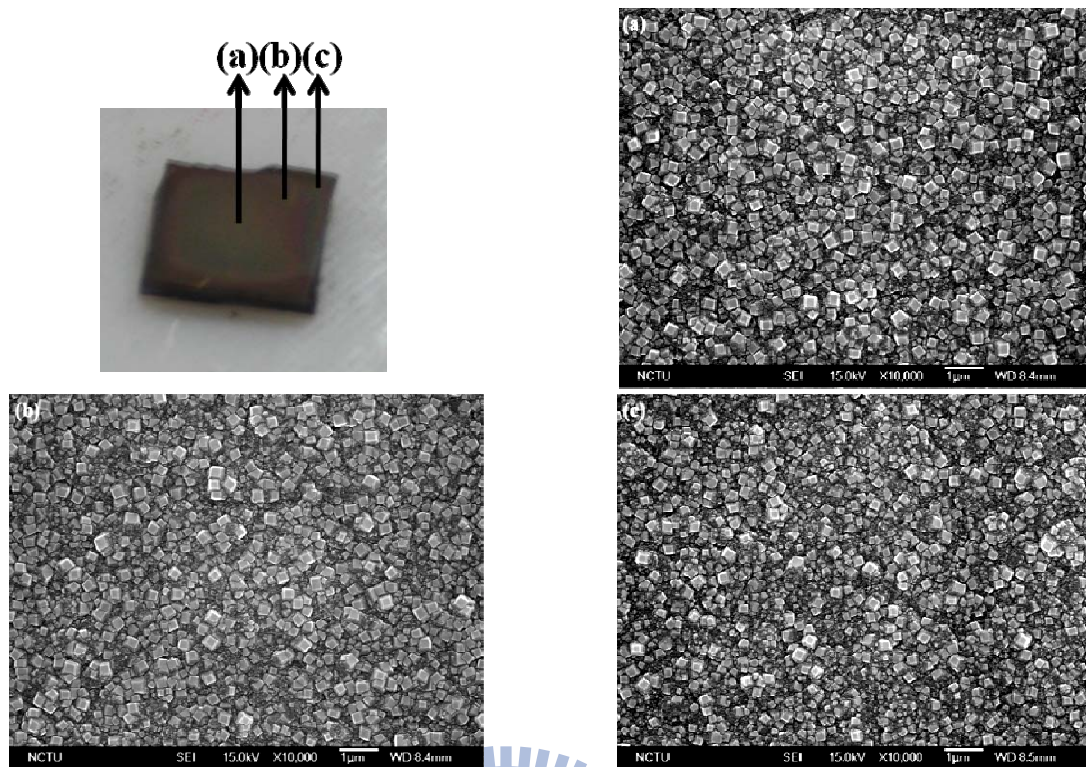


圖 5-13 鑽石在雷射頻率 10 Hz 製程 TiN 上成長的 SEM 表面影像。

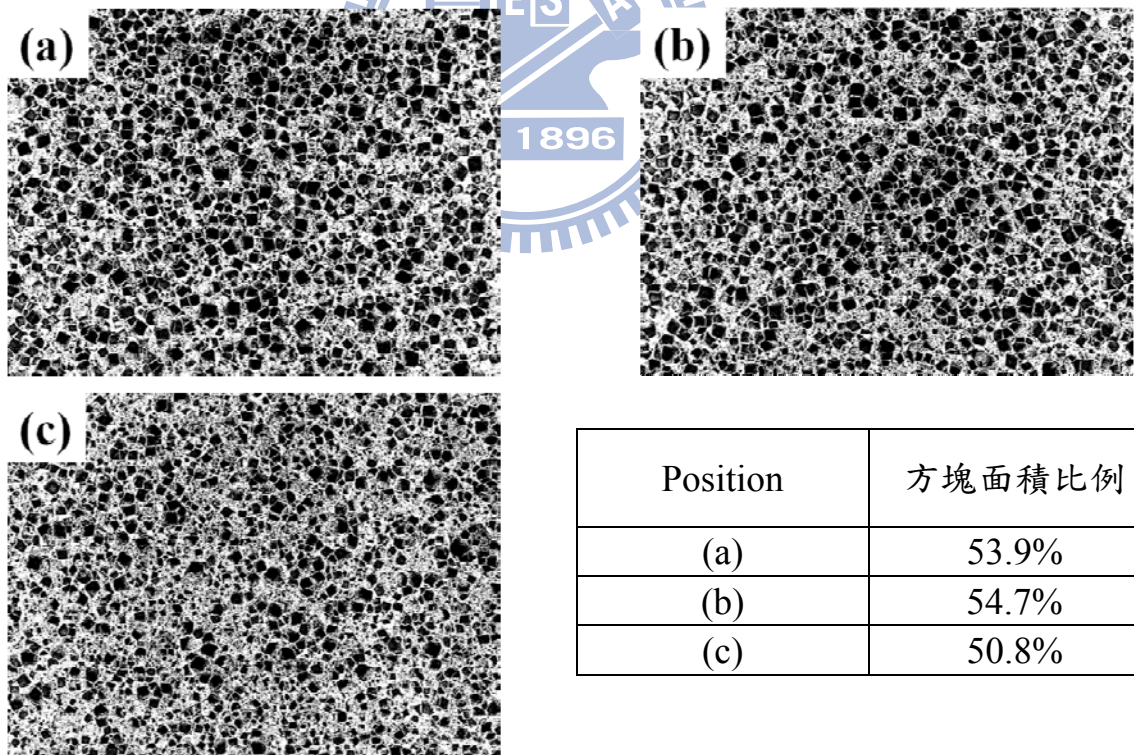


圖 5-14 鑽石在 10 Hz 製程 TiN 上成長以 imageJ 計算的結果。

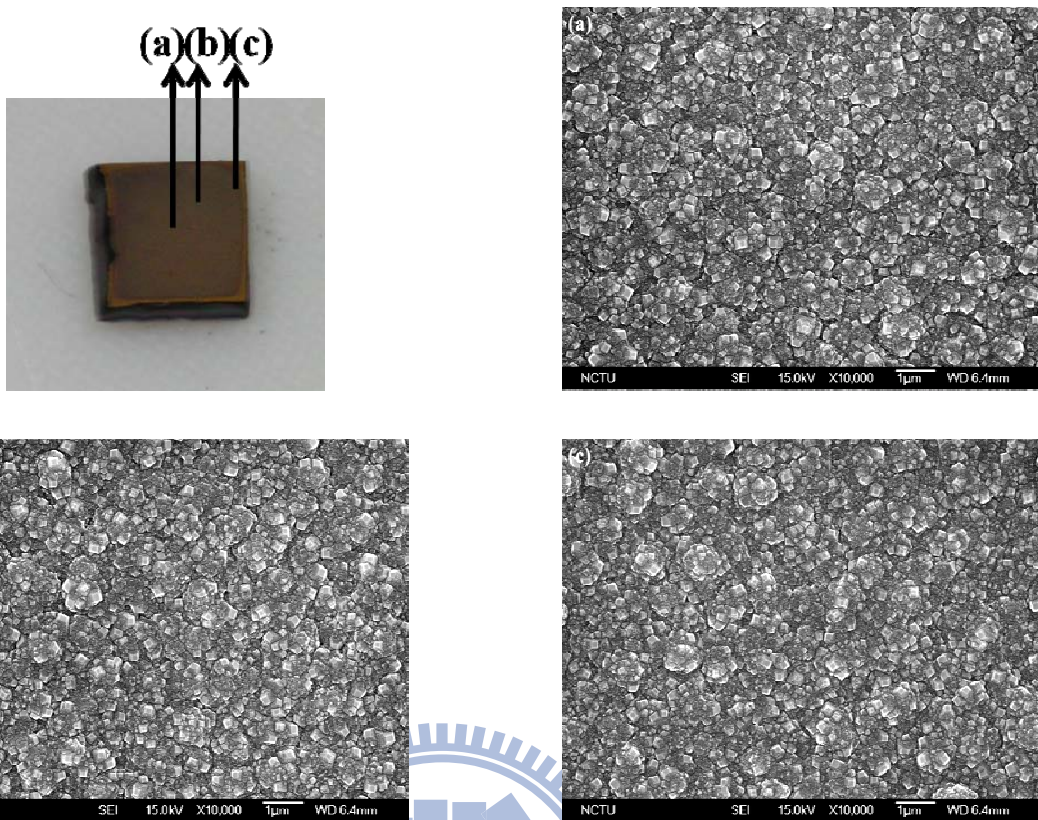


圖 5-15 鑽石在雷射頻率 20 Hz 製程 TiN 上成長的 SEM 表面影像。

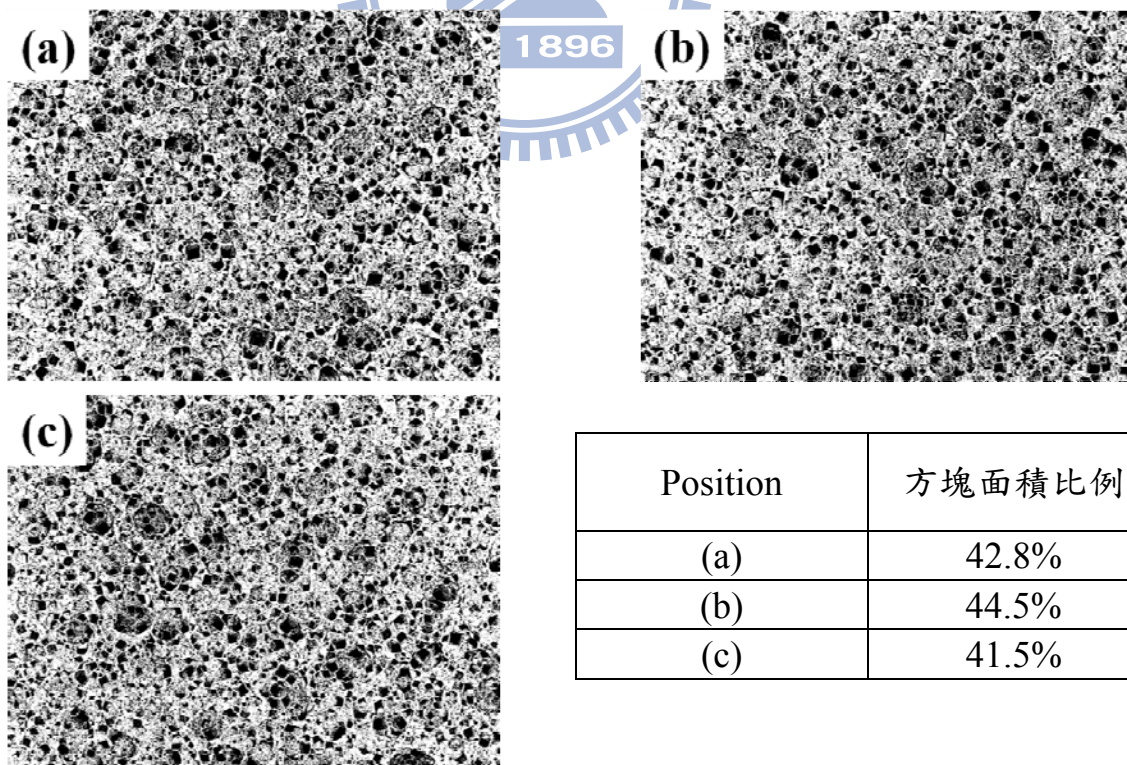


圖 5-16 鑽石在 20 Hz 製程 TiN 上成長以 ImageJ 計算的結果。

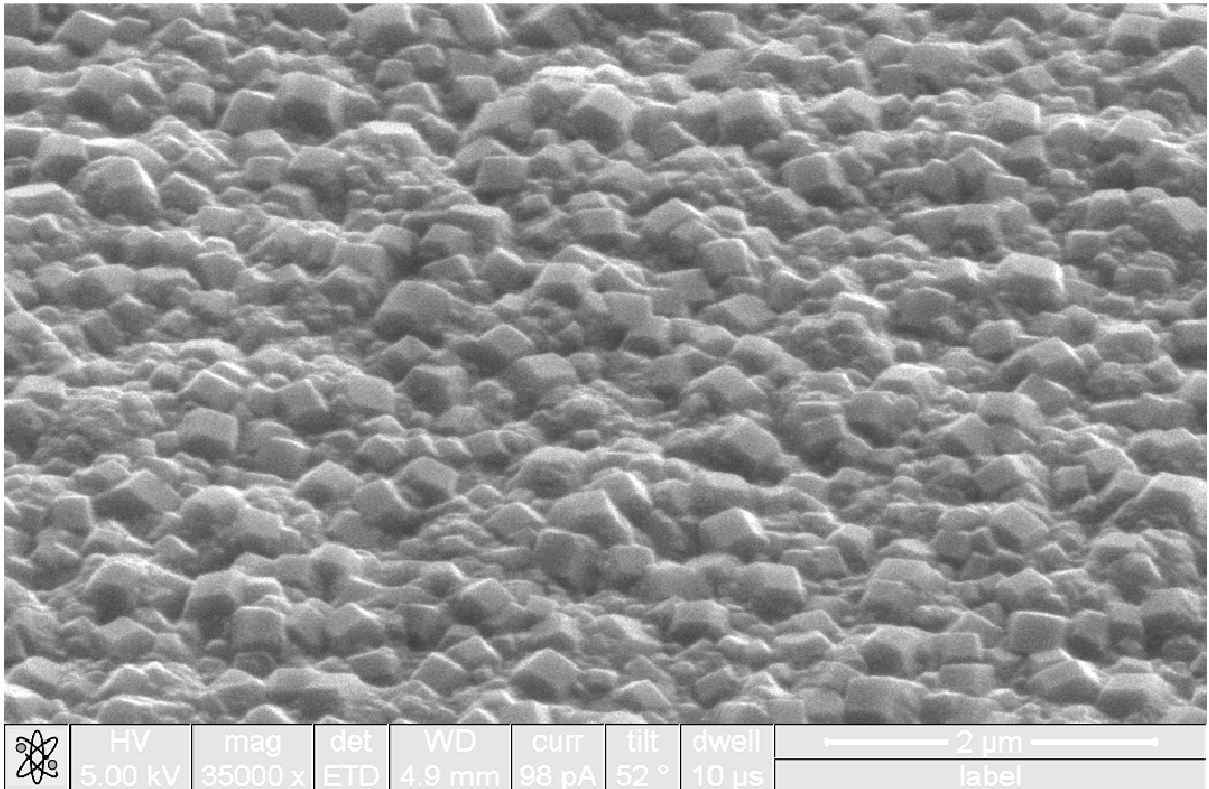


圖 5-17 鑽石在 10 Hz TiN/Si 上成長之傾斜 52° SEM 影像

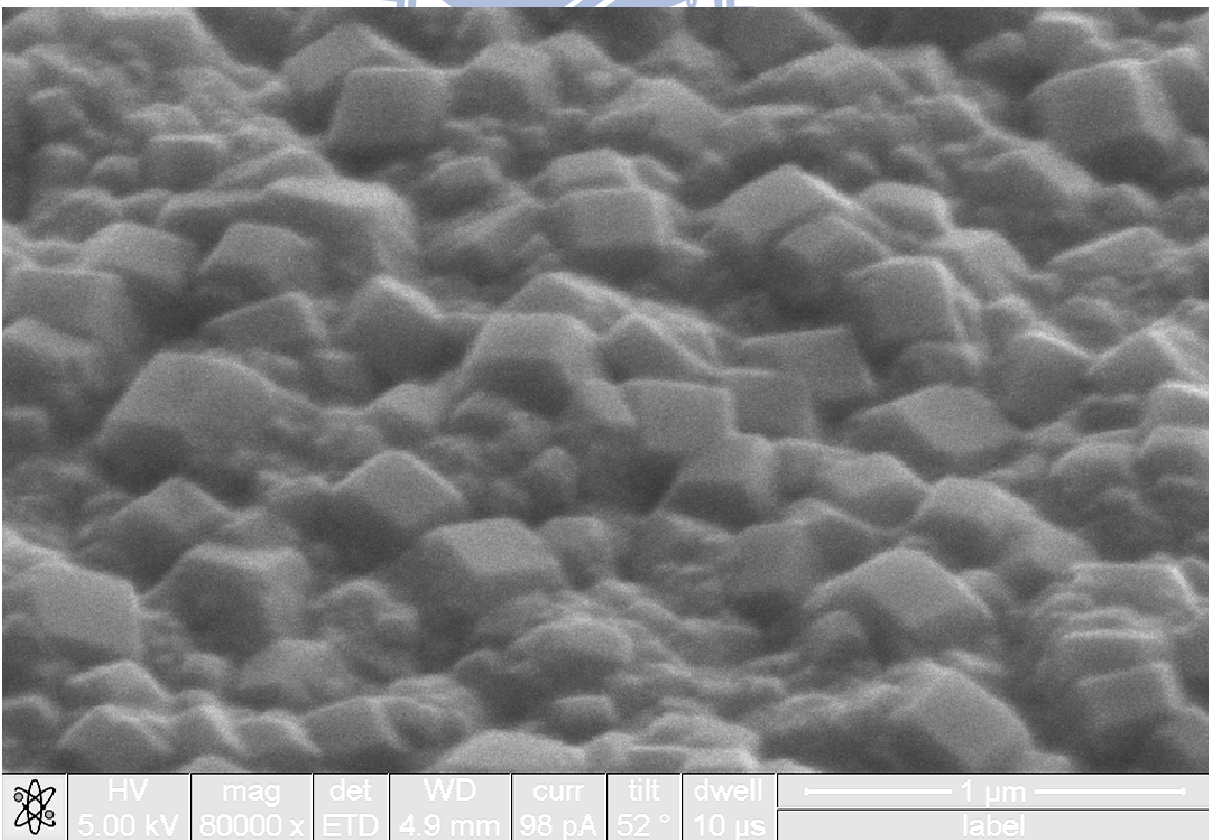


圖 5-18 鑽石在 10 Hz TiN/Si 上成長之傾斜 52° SEM 高倍影像

5.3.2 Raman 光譜分析

圖 5-17 為不同雷射頻率製程 TiN/Si 上成長鑽石的拉曼分析圖譜，我們可看到雷射頻率 10 Hz 的試片在 1332 cm^{-1} 處有明顯的 peak，顯示其碳鍵結為 sp^3 ，然而其他兩者皆無明顯 peak，表示雷射頻率 10 Hz 的試片其鑽石品質較其他兩者佳。

以 5 Hz 和 20 Hz 的試片圖譜來看，5 Hz 的圖譜在 1480 cm^{-1} 處有一高峰，表示其 sp^2 鍵結較多，強度高於 1332 cm^{-1} 處，其鑽石品質較差。而 20 Hz 的圖譜在 1520 cm^{-1} 處有一高峰，顯示其 sp^2 石墨成份高，碳鍵結多為 sp^2 ，鑽石的合成過程中有大量的石墨生成，鑽石的品質不佳。

因此，我們可知當 TiN 的薄膜品質愈好時，其成長的鑽石膜品質與之成正比。

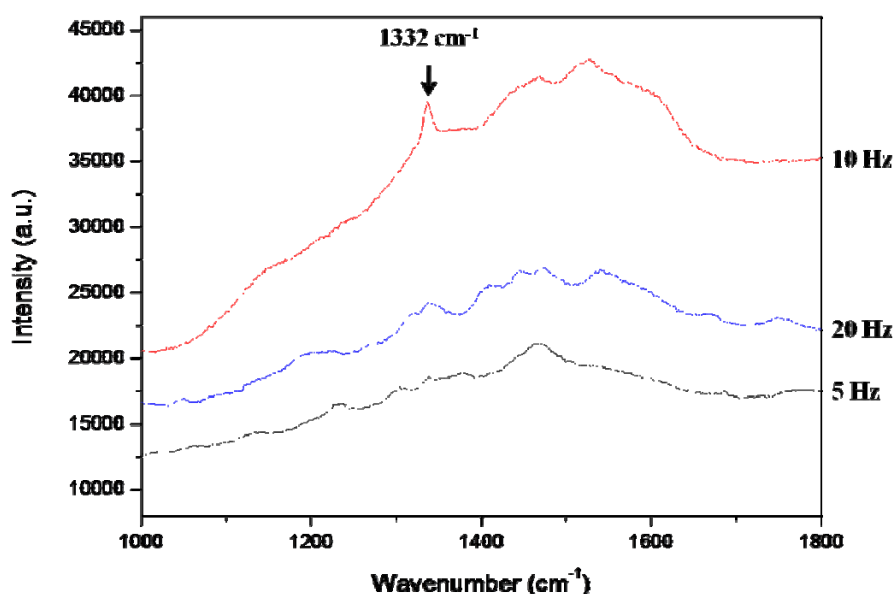


圖 5-19 鑽石在不同雷射頻率製程 TiN 上成長之 Raman 分析圖譜。

5.3.3 鑽石膜的 TEM 分析

從前面的分析結果可知，雷射頻率 10 Hz 製程的 TiN/Si 上所成長的鑽石薄膜品質最佳，方塊面積比例最高，因此將之以 FIB 切下試片去作 TEM 分析，先在選定的鑽石表面上鍍一層 Pt，以 30 kV 鎵離子束切除選定範圍前後，得到一長度 5 μm ，薄區厚度約 50 nm。

圖 5-20(a)與(b)為明視野影像和 SAD 圖形，鑽石膜厚約為 0.9 μm ，從 SAD 圖形可知，鑽石薄膜為多晶結構，並非單一方向性薄膜。圖 5-20(a)中白色箭頭所指平面可對應到鑽石薄膜 SEM 影像中所觀察到方塊之方形表面。圖 5-21(a) 為針對特定鑽石晶粒調整至 $[011]$ 區軸下所得之 SAD 圖形，在沿著繞射條件為 $g = 11\bar{1}$ 、每三分之一週期處出現較暗繞射點，同時發現延伸之亮線，此兩者為鑽石中常見之面缺陷，如雙晶或疊差所造成。圖 5-21(b)為圖 5-21(a)相對應之明視野影像，可看出某一特定晶粒呈現較黑之對比。圖 5-21(c)為圈選圖 5-21(a)繞射圖形中鑽石(200)晶面之繞射點所得之暗視野影像，暗視野影像中亮區裡左側有許多黑線，為鑽石中的面缺陷。並且能從暗視野影像中得知，鑽石晶粒並非直接從 TiN 表面向上成長，而是從鑽石成核層表面成長出來的。比對圖 5-21(a)到(c)可得知該晶粒表面箭頭所指之特定平面為(100)，長度約為 300 nm，晶粒表面左側較不平整面接近 $(11\bar{1})$ 。比對橫截面 TEM 影像和傾斜 52°之 SEM 影像，可確定 SEM 中所觀察到的方塊為(100)平面。

圖 5-22 為 EELS mapping 結果，圖 5-23 為 EDS mapping 結果，由於 EELS 對於輕元素較靈敏，對重元素較不靈敏，EDS 則與之相反，因此我們使用 EELS 偵測 C、N、Si 元素，使用 EDS 偵測 C、Ti、Si 元素。從兩者 mapping 結果交互比對可知，最上層為碳，中間為 TiN，基板為 Si，TiN 的 N 沒有擴散到鑽石當中，為明顯的三層結構。

TiN 膜厚約為 250 nm，與前述 4.2.3 小節所得之 TiN 膜厚差異不大，鑽石和 TiN 的界面看起來十分平整，可見在電漿中 TiN 並沒有被蝕刻掉，達到保護矽基板表面之目的。



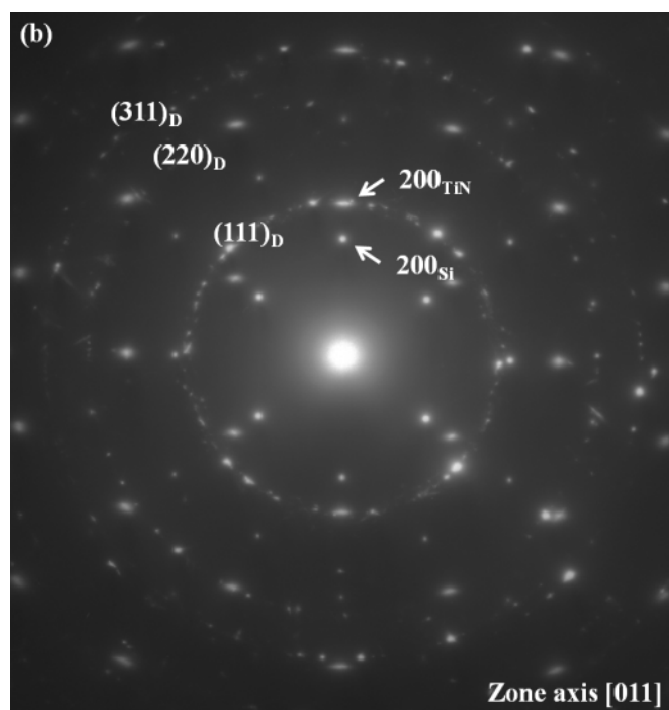
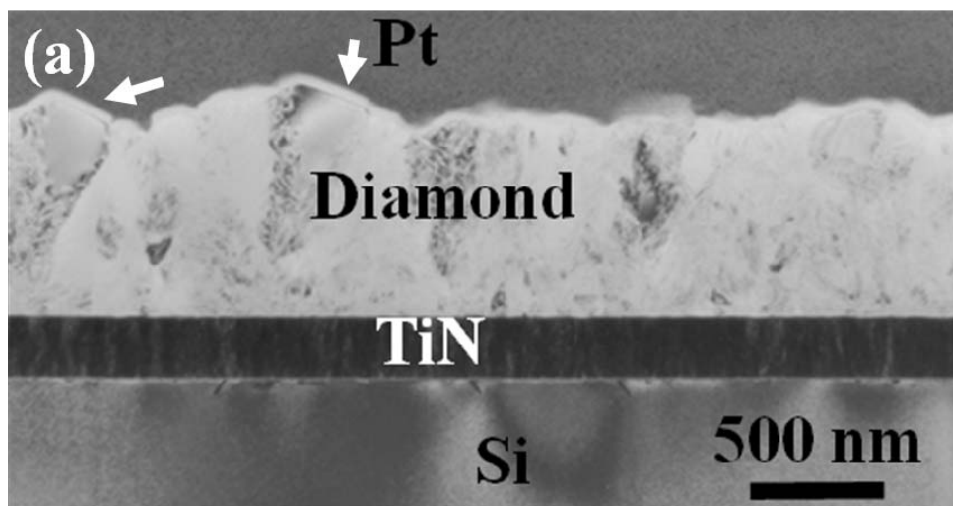


圖 5-20 鑽石膜的 TEM 分析結果，(a)明視野影像，(b)SAD 影像。

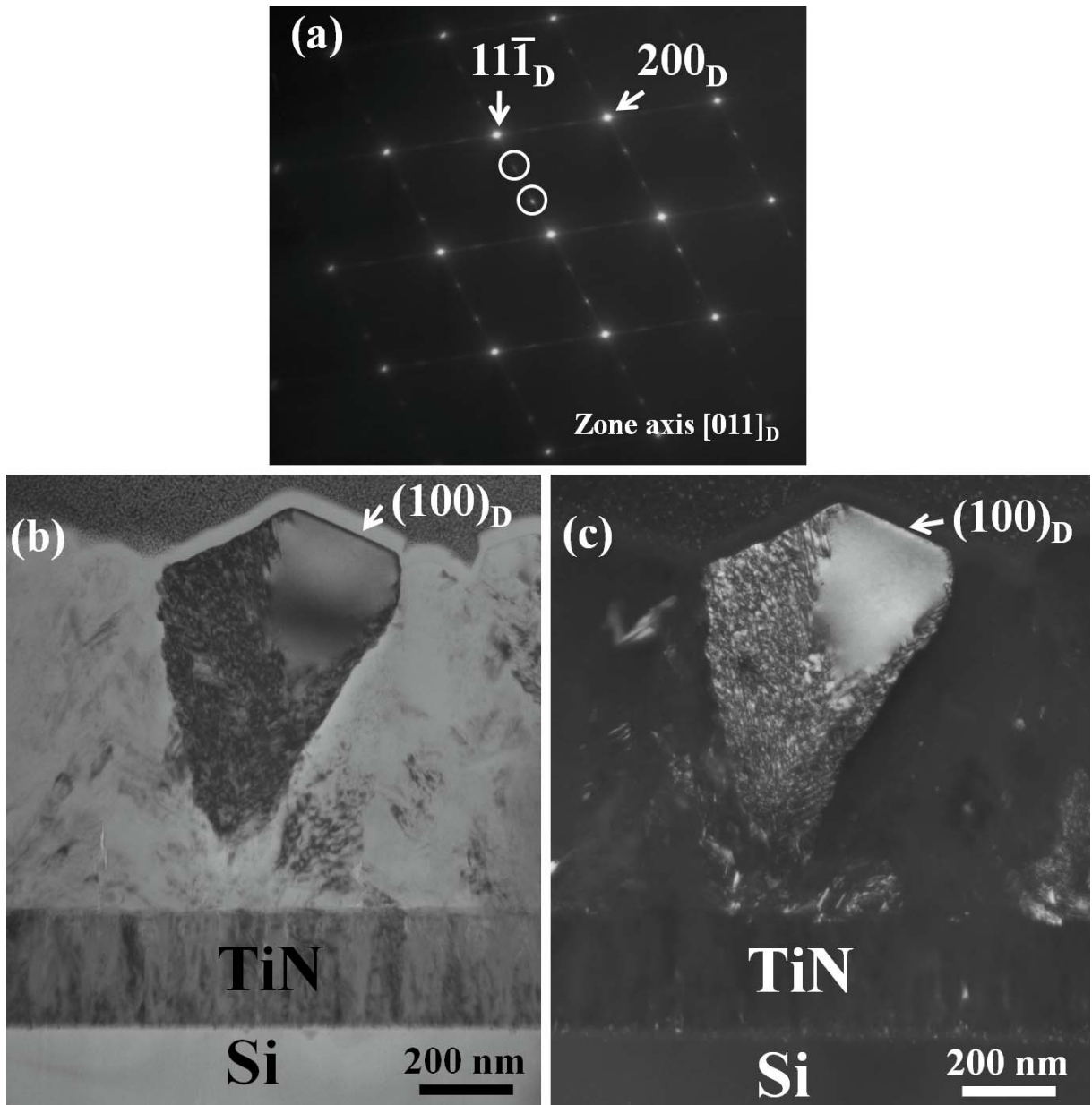


圖 5-21 (a)將特定鑽石晶粒調整至 $[011]$ 區軸下之繞射圖。(b) 圖 5-19 (a)所得之明視野影像，(c) 圈選圖 5-19 (a)中鑽石 200 繞射點所得之暗視影像。

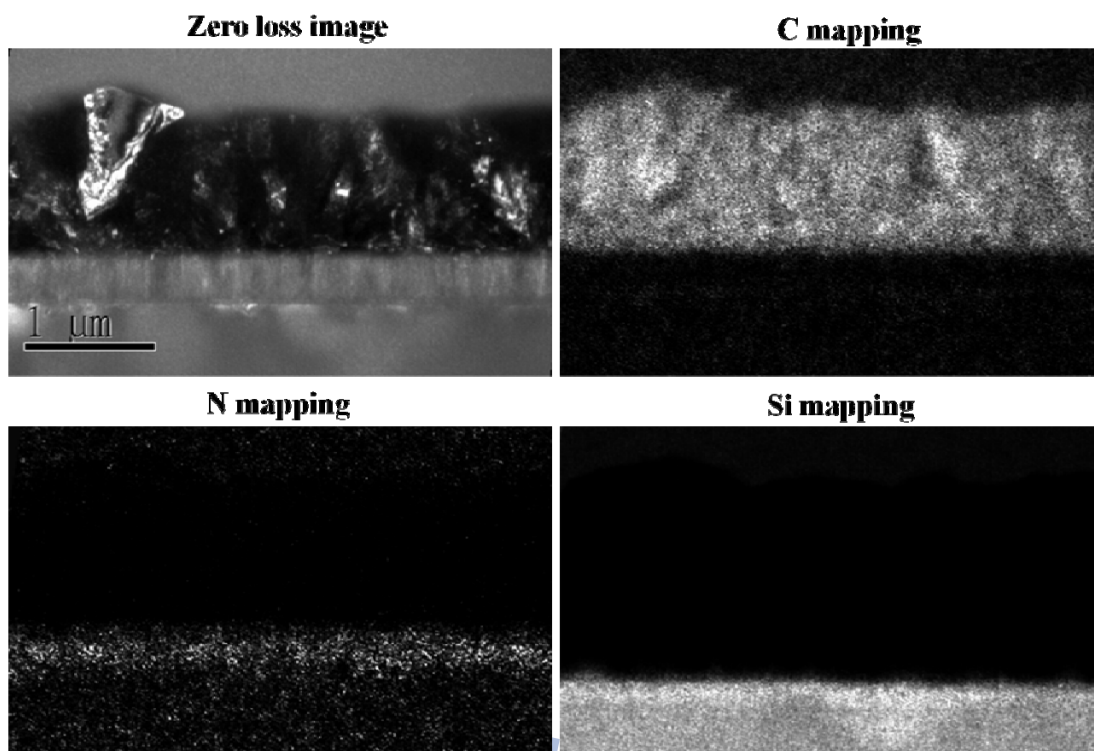


圖 5-22 EELS mapping。

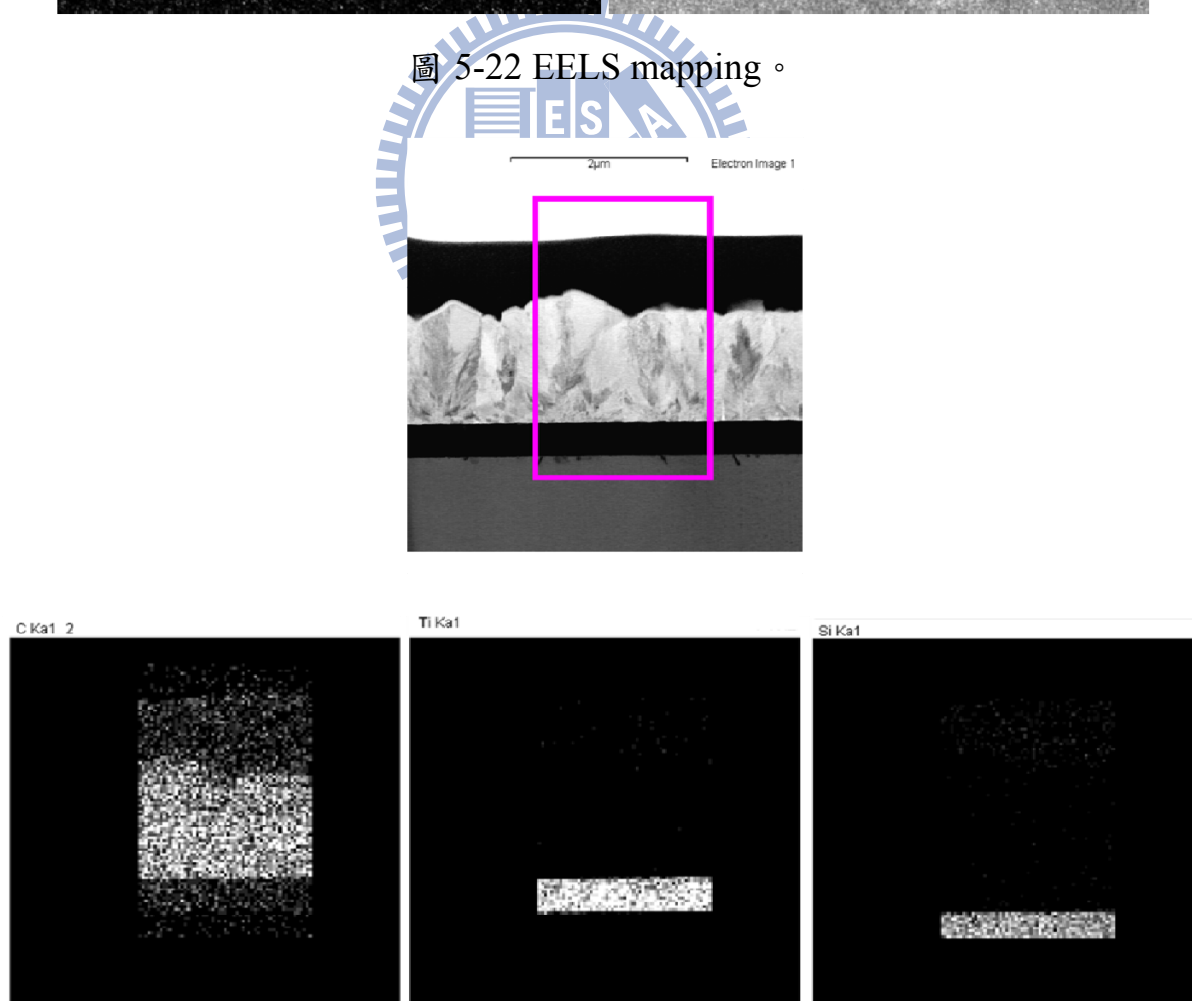


圖 5-23 EDS mapping，區域為長方形圈出之範圍。

5.4 結論

TiN 在氫電漿中，表面所覆蓋的 TiO_2 能被氫電漿還原蝕刻，使 TiN 露出表面，造成顏色轉變為金黃色。經過氫電漿的反應後，TiN 的表面並沒有太大的粗糙度改變，可保護矽基板表面不受損傷，有利於磊晶鑽石成長。

在相同成長條件下，在 TiN 緩衝層上成長之鑽石可成膜，但在矽基板上成長之鑽石仍未成膜，可知 TiN 緩衝層的引用，有助於鑽石的成核密度增加。

在不同磊晶程度的 TiN 薄膜上成長鑽石，以 ImageJ 計算其方塊面積所佔比例來比較 $\langle 100 \rangle$ 織構之鑽石膜品質，從計算結果可知當 TiN 磊晶程度較佳時， $\langle 100 \rangle$ 織構比例較高。從拉曼光譜分析來看，在品質較佳的 TiN 薄膜上成長之鑽石 sp^2 鍵結較少、鑽石品質較佳。然而，從傾斜之 SEM 來看，鑽石方塊並非以水平面朝上，且 TEM 分析結果可知成長出 (100) 面之晶粒並非從 TiN 表面直接成長，而是從成核層表面長出，方向並非朝上。因此，若欲得到 (100) 磊晶鑽石膜應從成核時間和成核條件改進。

第六章 結論

本研究主要探討鑽石在具有 TiN 緩衝層的矽晶片上成長的情況，證實 TiN 緩衝層的引用有助於鑽石的磊晶成長。論文分為兩部分：前半部為脈衝雷射沉積 TiN 在 Si 上的情形，藉由不同氮氣製程和不同的雷射頻率來得到 TiN/Si(100)磊晶結構。後半部為微波電漿化學氣相沉積高方向性鑽石的製程，利用前面得到的 TiN/Si(100)磊晶結構，探討 TiN 緩衝層對鑽石成核與成長的影響。以下就這兩部分從前述兩章等分析之結果，綜合結論分別敘述。

氮化鈦緩衝層製程

- (1) 通入氮氣易使氧氣進入形成 TiO_2 ，且因為氣體分子使粒子散射而降低沉積速率，應在製程中避免通入氮氣的步驟。
- (2) 薄膜表面粗糙度和沉積速率隨著雷射頻率增加而減少，因為脈衝頻率愈高、熔融的粒子數愈多，沉積在基板上時沒有足夠時間可移動，且粒子間碰撞機率增加，使得粗糙度和沉積速率下降。
- (3) 最佳製程參數為製程中皆不通入氮氣，雷射頻率為 10 Hz，其薄膜為單一 TiN 結構，膜厚 265 nm，x-ray rocking curve (200) 半高寬為 2.43° ，表面粗糙度 rms 為 3.10 nm，電阻率為 $8.6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。
- (4) 從橫截面 TEM 可以得知不通入氮氣之製程所得之 TiN 為磊晶薄膜；而以氮氣冷卻時，TiN 表面形成 15 nm TiO_2 。

鑽石成長製程

- (1) TiN 薄膜在氫電漿中，表面的 TiO_2 層會被氫電漿還原，使顏色轉變成金黃色，且表面粗糙度並不會改變很多。
- (2) TiN 緩衝層的引用在相同成長條件和時間下，能成長出鑽石連續膜，根據拉曼光譜分析結果可知 TiN 緩衝層有助於改善鑽石品質。
- (3) TiN 磊晶程度愈高，愈有利於 $\langle 100 \rangle$ 織構鑽石膜的成長。由拉曼光譜分析可知鑽石品質與所使用之 TiN 磊晶程度成正比。然而 SEM 中的方塊平面並非水平朝上，鑽石(100)面不是垂直向上，且從 TEM 分析結果可知(100)晶粒並非直接從 TiN 表面長出，而是從成核層表面向上成長。
- (4) TiN 厚度在鑽石成長前後並無多大改變，且鑽石和 TiN 界面平整，表示 TiN 能不被電漿蝕刻、達到保護矽基板表面之目的。
- (5) 以雷射頻率 10 Hz 製程 TiN/Si 為基板所成長之鑽石膜，以 ImageJ 計算 $\langle 100 \rangle$ 織構比例最高為 54.7%。

未來建議與展望

首先，希望使 TiN 表面更為平坦以利於鑽石磊晶成長。其次，調整成核時間與成核條件使鑽石能以(100)面直接從 TiN 表面向上成長，並且使無缺陷的(100)鑽石晶粒成長成較大的晶粒，相信對磊晶鑽石有更好的應用。

參考文獻

- [1] 宋健民，鑽石合成，初版，全華科技圖書，台北，民國八十九年。
- [2] A. Kumar et al., “Evaluation of buffer layers for hot filament chemical vapor deposition diamond films on silicon substrates”, Thin Solid Films, 308, pp. 209-214, 1997.
- [3] P. K. Bachmann et al., “Emerging technology of diamond thin films”, C&EN, 67, pp. 24-39, May 1989.
- [4] H. Liu and D. S. Dandy, “Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments”, Diamond and Related Materials, 4, pp.1173-1188, September 1995.
- [5] H. Okamoto, “N-Ti”, Journal of Phase Equilibria, 14, pp. 536, August 1993.
- [6] H. T. Hall, “Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the Belt”, Rev. Sci. Instr., 31, pp. 125-131, February 1960.
- [7] M. Tsuda et al., “Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in CH₄-H₂ plasma”, J. Am. Chem. Soc., 108, pp. 5780-5783, 1986
- [8] M. Tsuda et al., “The Importance of the Positively Charged Surface for the Epitaxial Growth of Diamonds at Low Pressure”, Jpn. J. Appl. Phys., 26, pp. 527-529, April 1987.
- [9] H. Liu and D.S. Dandy, Diamond Chemical Vapor Deposition, Noyes Publications, New Jersey, 1995.
- [10] H. O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
- [11] S. Yugo et al., “The Importance of the Positively Charged Surface for the Epitaxial Growth of Diamonds at Low Pressure”, Appl. Phys. Lett., 58, pp. 1036-1038, December 1990.
- [12] Y. Bar-Yam and T.D. Moustakas, “Defect-induced stabilization of diamond films”, Nature, 342, pp. 786-787, December 1989.
- [13] S. Yugo et al., “Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett., 58, pp. 1036-1038, March 1991.
- [14] J. Narayan et al., “Epitaxial growth of TiN films on (100) silicon substrates by laser physical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett., 61, pp. 1290-1292, July 1992.
- [15] H. Xin et al., “The effect of laser surface nitriding with a spinning laser beam on the wear resistance of commercial purity titanium”, J. Mater.

- Sci., 31, pp. 22-30, January 1996.
- [16] E. D'Anna et al., "Synthesis of pure titanium nitride layers by multipulse excimer laser irradiation of titanium foils in a nitrogen-containing atmosphere", J. Appl. Phys., 69, pp. 1687-1696, February 1991.
- [17] J. E. Greene et al., "Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett., 67, pp. 2928-2930, November 1995.
- [18] L. Hultman et al., "High-flux low-energy (≈ 20 eV) N^{+2} ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: Effects on microstructure and preferred orientation", J. Appl. Phys., 78, pp. 5395-5404, July 1995.
- [19] M. Kawamura et al., "Characterization of TiN films prepared by rf sputtering using metal and compound targets", Vacuum, 51, pp. 377-380, February 1998.
- [20] R. Banerjee et al., "Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films", Thin Solid Film, 405, pp. 64-72, 2002.
- [21] J. H. Huang et al., "Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of nanocrystalline TiN thin films produced by unbalanced magnetron sputtering", Surface & Coatings Technology, 191, pp. 17-24, July 2004.
- [22] X. Chen and J. Mazumder, "Laser chemical-vapor deposition of titanium nitride", Phys. Rev. B, 52, pp. 5947-5952, August 1995.
- [23] U. C. Oh and J. H. Je, "Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films", J. Appl. Phys., 74, pp. 1692-1696, April 1993.
- [24] I. N. Mihailescu et al., "A parametric study of the deposition of the TiN thin films by laser reactive ablation of titanium targets in nitrogen: the roles of the total gas pressure and the contaminations with oxides", J. Mater. Sci., 31, pp. 2909-2915, November 1995.
- [25] N. Biunno et al., "Low-temperature processing of titanium nitride films by laser physical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., 54, pp. 1519-1521, February 1989.
- [26] R. Chowdhury et al., "Characteristic of titanium nitride films grown by

- pulsed laser deposition”, J. Mater. Res., 11, pp. 1458-1469, June 1996.
- [27] S. Xu et al., “Preferred growth of epitaxial TiN thin film on silicon substrate by pulsed laser deposition”, J. Mater. Res., 33, pp. 1777-1782, 1998.
- [28] A. Giardini et al., “Titanium nitride thin films deposited by reactive pulsed-laser ablation in RF plasma”, Surface and Coatings Technology, 151, pp. 315-319, 2002.
- [29] B. Major et al., “Pulsed laser deposition of advanced titanium nitride thin layers”, Surface and Coatings Technology, 180, pp. 580-584, 2004.
- [30] H.D. Gu et al., “Room-temperature growth of high-purity titanium nitride by laser ablation of titanium in a nitrogen atmosphere”, Surface & Coatings Technology, 110, pp. 153-157, August 1998.
- [31] O. Contreras et al., “Interface analysis of CVD diamond on TiN surfaces”, Appl. Surf. Sci., 58, pp. 236-245, June 2000.
- [32] C. Wild et al., “Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films”, Diamond and Related Materials, 2, pp. 158-168, March 1993.
- [33] C. Wild et al., “Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology”, Diamond and Related Materials, 3, pp. 373-381, April 1994.
- [34] Q. Chen et al., “Synthesis of oriented textured diamond films on silicon via hot filament chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett., 67, pp. 1853-1855, July 1995.
- [35] R. D. Vispute et al., “Pulsed laser deposition and characterization of epitaxial Cu/TiN/Si(100) heterostructures”, Appl. Phys. Lett., 65, pp. 2565-2567, November 1994.
- [36] A.A. Shaik et al., “Effect of early methane introduction on the properties of nano-seeded MPCVD-diamond films”, Thin Solid Films, 355, pp. 139-145, 1999.
- [37] M. Y. Liao et al., “Nanodiamond formation by hot-filament chemical vapor deposition on carbon ions bombarded Si”, Journal of Crystal Growth, 236, pp. 85-89, November 2001.
- [38] J.J. Lee et al., “Enhanced nucleation density of chemical vapor deposition diamonds by using interlayer”, J. Mater. Res., 12, pp. 657-664, March 1997.
- [39] W. Kulisch et al., “Nanocrystalline diamond growth on different substrates”, Thin Solid Films, 515, pp. 1005-1010, November 2006.
- [40] P.R. Chalker et al., “Nucleation and growth of CVD diamond on

- magnesium oxide (100) and titanium nitride-magnesium oxide (100) surfaces”, Diamond and Related Materials, 3, pp. 393-397, April 1994.
- [41] W.C. Chen et al., “Growth and characterization of diamond films on TiN/Si(100) by microwave plasma chemical vapor deposition”, Diamond and Related Materials, 18, pp. 124-127, October 2008.
- [42] M.Braic et al., “Preparation and characterization of titanium oxy-nitride thin films”, Applied Surface Science, 253, pp. 8210-8214, March 2007.
- [43] B.R. Huang et al., “Bias effects on large area polycrystalline diamond films synthesized by the bias enhanced growth technique”, Diamond and Related Materials, 12, pp. 26-32, January 2003.
- [44] R. D. Vispute et al., “Pulsed Laser Processing of Epitaxial TiN/Si Heterostructures”, Proc. SPIE, 2403, pp. 132-142, February 1995.
- [45] P. R. Willmott et al., “Reactive crossed beam scattering of a Ti plasma and a N₂ pulse in a novel laser ablation method”, J. Appl. Phys., 82, pp. 2082-2092, June 1997.
- [46] J. Hermann et al., “Plasma diagnostics in pulsed laser TiN layer deposition”, J. Appl. Phys., 77, pp. 2928-2936, November 1994.
- [47] C. Grigoriu et al., “Plasma Analysis in the Process of Pulsed Laser Deposition of Aluminium Nitride and Titan Nitride Thin Films”, SPIE, 4068, pp. 226-231, 2000.
- [48] M. He et al., “Preparation of nearly oxygen-free AlN thin films by pulsed laser deposition”, J. Vac. Sci. Technol. A, 16, pp. 2372-2375, August 1998.
- [49] T. M. DiPalma et al., “Composition and gas dynamics of laser ablated AlN plumes”, Applied Surface Science, 86, pp. 68-73, February 1995.
- [50] M. B. Lee et al., “Epitaxial Growth of Highly Crystalline and Conductive Nitride Films by Pulsed Laser Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys., 33, pp. 6308-6311, November 1994.
- [51] S. Niyomsoan et al., “Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films”, Thin Solid Film, 415, pp. 187-194, June 2002.
- [52] M. Franck et al., “Microprobe Raman spectroscopy of TiN coatings oxidized by solar beam heat treatment”, J. Mater. Res., 10, pp. 119-125, January 1995.

附錄一 ImageJ 使用方法

由美國國家衛生研究院(National Institutes of Health, NIH)所提供(<http://rsb.info.nih.gov/ij/>)。以下為我們使用 ImageJ 來計算鑽石方塊面積比例的步驟：

- (1) 調整 SEM 影像中(100)晶粒之對比，在工具列上選 Process → Binary → Make Binary，可得到一黑白對比影像。
- (2) 在工具列上選 Analyze → Analyze Particles...，出現 Analyze Particles 視窗，勾選 Summarize，按下 OK 即開始計算。計算完畢後會跳出另一視窗，即可知道(100)晶粒所佔的面積比例為何。

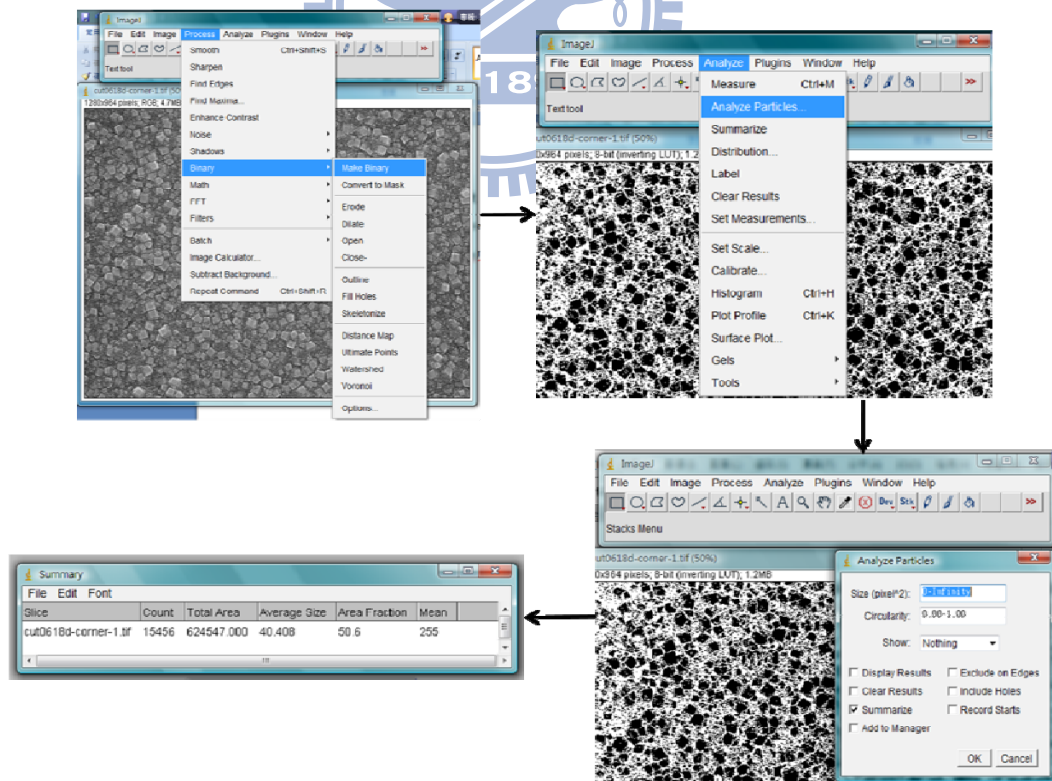


圖 A ImageJ 使用流程圖