

國立交通大學

材料科學與工程研究所

博士論文

偏壓法生長方向性鑽石薄膜之研究

**The Study of Growth of Oriented Diamond Films by
Bias Method**

研究生：張德富

指導教授：張立教授

中華民國九十七年一月

偏壓法生長方向性鑽石薄膜之研究

學生：張德富

指導教授：張立

國立交通大學材料科學與工程研究所博士班

摘 要

本實驗利用偏壓輔助孕核微波電漿化學氣相沉積法，於矽、鍺及矽鍺基材上合成鑽石，探討偏壓法生長方向性鑽石薄膜之研究。我們依偏壓輔助孕核的形式及基材種類的不同將論文分為三個主題來加以探討。第一個主題是探討鑽石在矽鍺基材上的成長。鑽石在矽基材上面的成長已有相當多的研究，但對於矽鍺基材則幾乎沒有相關的文獻可供參考。在這個主題中，我們用超高真空鍍膜機所沉積的矽鍺薄膜做為基材，進行鑽石沉積，所得到的結果利用掃描式電子顯微鏡、Raman 光譜儀及穿透式電子顯微鏡進行分析。由分析的結果可以得知鑽石於矽鍺基材上的成核密度高於 10^9cm^{-2} ，而且一樣可以得到高方向性的(100)鑽石薄膜，而鑽石與基材界面可同時觀察到鑽石直接生長在 SiGe 基材上及 β 碳化矽的形成。第二個主題則是探討鑽石在鍺基材上的成長，鍺的溶碳率低，且不易與碳形成碳化物，使用鍺做為基材是期望能利用基材的特性，輔助鑽石在基材上的成核狀況。在利用各種不同條件進行鑽石的成長度可發現，在未加偏壓的情況下，鑽石在鍺基材上的成核密度約 10^8cm^{-2} 左右，比矽及矽鍺基材高出約 3 個 order 左右，且鑽石的晶形呈現出(111) 的織構。利用 Raman 光譜儀的分析，可發現鑽石的品質相當好，而透過穿透式電子顯微鏡的分析，則會發現鑽石與鍺基材存在有(111)鑽石|| (100)鍺的方位關係，且於其界面中存在一層石

墨層。鑽石與鍺基材的接著性極差，經過 120 分鐘的生長後，會形成連續性的鑽石薄膜，但極容易剝落，這應該與其膨脹系數差異太大及石墨界面層的存在有著相當大的關係。最後一個主題則是要討論正偏壓法對鑽石生長的影響。此實驗於矽基材上施加正偏壓進行鑽石輔助孕核，結果發現正偏壓法可成功地提高鑽石的成核密度至 $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 以上。於成核後利用選擇方向性鑽石成長的方式，可同時得到(100)及(111)方向性鑽石薄膜。藉由 XRD 的分析結果可發現在長時間生長後(111)及(100)鑽石的比例有顯著的增加。利用穿透式電子顯微鏡及電子損失能譜儀的分析，可發現基材表面相當平整，且在鑽石與矽基材的界面間存在一非晶質碳。



The Study of Growth of Oriented Diamond Films by Bias Method

Student : Te-Fu Chang

Advisor : Prof. Li Chang

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Diamond films were synthesized on Si, Ge and $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ substrates by bias-enhanced nucleation in microwave plasma chemical vapor deposition. In this work, we have studied growth of oriented diamond films on various substrates by bias method. The dissertation is divided into three parts which show the effects of various bias method and substrates on diamond nucleation and growth.

In first part of the dissertation, we focus on the growth of diamond on SiGe substrate. Diamond growth on Si substrates has been studied intensively, however, the study of diamond growth on SiGe substrate is rare. In this part, on SiGe thin films for diamond growth were deposited by ultra high vacuum chemical vapor deposition. Scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy were used to characterize the nucleation density, morphology, quality of diamond, and the interface between diamond and substrate. The results show that the nucleation density of diamond is higher than 10^9cm^{-2} , and (100) oriented diamond films can be achieved on SiGe substrates. Diamond can either directly grow on SiGe substrates, or on β -SiC interlayer.

The second part of the dissertation, diamond growth on germanium substrate is studied. The solubility of carbon in germanium is very low, and germanium with carbon was hardly to form a carbide. The purpose of using germanium as the substrate is to enhance the nucleation density of diamonds. By using various parameters to deposit diamond on germanium, it was observed that the nucleation density of diamond grains can be achieved to 10^8cm^{-2} without a bias applied, which was almost 3 orders higher than that on Si. The (111) textured diamond grains were observed. Raman spectrum results have shown the quality of diamond is good. Through the analysis of transmission electron microscopy, the orientation relationship, (111) diamond || (100) Ge, can be observed, and a graphite interlayer was also observed between diamond and germanium. After 120 minutes growth of diamond, a continuous diamond film was formed on germanium substrate, however, the film was easily peeled off from the substrate because of the poor adhesion between diamond and germanium. It could be resulted from the existence of graphite layer and the large difference in thermal expansion coefficients between diamond and germanium.

The last part of the dissertation, the influence of diamond growth by positive bias method was discussed. The positive bias was applied to Si substrates, and a nucleation density is higher than 10^9cm^{-2} was achieved. The X-ray diffraction results shown that the ratio of (111) and (100) diamond grains were increased after long period growth, and oriented (111) and (100) diamonds can be achieved on Si (111) and Si (100) substrate, respectively. Observation from transmission electron microscope images and electron energy loss spectrum, the silicon surface is smooth, and an amorphous interlayer exists between diamond and Si.

誌謝

博士學位的取得要感謝的人非常多，在這段時間接受大家的照顧與幫忙得以順利完成學業，真的非常感謝。

在求學的這段期間，我最感謝的莫過於指導教授 張立老師，從碩士班到博士班這長達將近十年的時間，老師豐富的學養及治學嚴謹的態度，一直是我所追求的榜樣，老師在研究上的指導及生活上的包容與關懷，使我得以完成博士學業，真的非常感謝老師。

感謝陳福榮教授在我求學期間提供儀器上的支援，並在最後的博士學位口試中提供建議。此外，亦感謝潘扶民教授、郭正次教授、黃振昌教授及黃柏仁教授於口試時提供寶貴的意見。

俊安，我的同學兼好友，謝謝你在實驗上及生活上的照顧與幫忙，在這段時間對我的支持與鼓勵，並於最後階段的督促與提醒，使我能在最後一刻取得學位，真的很謝謝你。

嘉良，博士班的同學兼同居好友，謝謝你持續不斷的支持與鼓勵，在這段期間於學業及生活上的討論分享，讓我在視野上更加的寬廣。

謝謝親樺學姊、仕鴻學長及迪弘學長，在我初進交大時，提供學業上的建議及幫忙，使我的研究能夠順利進行。懋榮、順發及坤霖，謝謝你們在交大這段期間所提供的協助與幫忙。謝謝致宇在口試期間，所提供的協助，使我口試得以順利進行。厚光、志坤、岳翰、志光、英皓、佳玲、明雁、智偉、文豪及實驗室所有的學弟妹們，謝謝你們在各方面所提供的協助與幫忙。

謝謝交通大學陳家富教授及國家毫微米實驗室許瓊姿小姐提供儀器上的支援。

謝謝陳仁君學長及呂正良博士在工作上及生活上的照顧與提攜。

感謝家人包含爸爸、媽媽、大哥、大姐、二姐及二哥在精神的支持與鼓勵，使我能持續學業的完成。特別要感謝的是二姐麗基及二姐夫坤淋在這段期間幫忙照顧小女芷瑜，讓我在工作上及課業上無後顧之憂，得以完成學位。

最後我要感謝摯愛玉容及小女芷瑜，妳們是我這段期間最重要的精神支柱，特別是玉容，更是讓我能順利取得博士學位不可或缺的小幫手，在未來的日子裡，我會更加珍惜及照顧這個家庭，謝謝妳。



目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
目錄	vii
表目錄	xi
圖目錄	xii
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 鑽石之基本結構.....	1
1.3 鑽石於工業上的應用.....	5
1.4 論文概要.....	7
參考文獻	9
第二章 文獻回顧.....	10
2.1 前言.....	10
2.2 微波電漿化學氣相沉積法用於鑽石的生長.....	10
2.3 鑽石的成核與成長理論.....	12
2.3.1 同質成核.....	12
2.3.2 異質成核.....	13
2.3.3 鑽石的成長.....	14
2.4 提高鑽石孕核的方法.....	18
2.4.1 基材刮痕法.....	18
2.4.2 碳化法(carburization).....	19
2.4.3 偏壓輔助成核法(bias-enhanced nucleation, BEN).....	20
2.5 方向性鑽石的成長.....	23

2.6	研究動機.....	30
	參考文獻	31
第三章	實驗儀器與分析方法.....	37
3.1	實驗流程.....	37
3.2	實驗設備系統.....	39
3.3	實驗方法.....	41
3.3.1	基材製備方法.....	41
3.3.2	基材的分析結果.....	41
3.3.3	試片前處理.....	43
3.3.4	鑽石沈積實驗步驟.....	43
3.3.5	TEM 試片製備.....	46
3.4	試片之觀察與分析方法.....	48
3.4.1	掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM).....	48
3.4.2	X 光繞射分析儀(X-ray diffractometer, XRD)	49
3.4.3	拉曼光譜儀.....	49
3.4.4	穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)	50
3.4.5	能量散佈光譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS) ...	50
3.4.6	電子能量損失能譜儀(Electon Energy Loss Spetropy)	51
第四章	負偏壓法於矽鍺(100)基材上沉積鑽石薄膜.....	52
4.1	前言.....	52
4.2	鑽石沉積前氫電漿前處理對矽鍺基材表面之影響.....	52
4.3	不同成長時間下，高方向性(100)鑽石的生長.....	54
4.4	鑽石於孕核初期之研究.....	56
4.5	偏壓後經短時間成長之鑽石	62
4.6	長時間成長之鑽石薄膜.....	65

4.7	結論.....	69
參考文獻	70
第五章	負偏壓輔助法於鍺(100)基材上沉積鑽石薄膜.....	72
5.1	前言.....	72
5.2	不同條件下鑽石於鍺基材上的成長.....	73
5.2.1	偏壓大小及偏壓濃度對鑽石成長的影響.....	73
5.2.2	微波功率大小對鑽石成長的影響.....	77
5.2.3	成長濃度對鑽石成長的影響.....	85
5.3	自然生長條件下, 鑽石與鍺基材之界面研究.....	87
5.3.1	高功率下自然生長鑽石與鍺基材界面的觀察.....	87
5.3.2	低功率下自然生長鑽石與鍺基材界面的觀察.....	93
5.4	施加偏壓下, 鑽石與鍺基材之界面研究.....	96
5.5	鑽石於鍺基材生長之均勻性.....	99
5.6	連續性鑽石薄膜的生長.....	104
5.7	結論.....	108
參考文獻	109
第六章	正偏壓法於矽(100)及矽(111)基材上沉積方向性鑽石薄膜.....	112
6.1	前言.....	112
6.2	正偏壓輔助孕核法於矽(100)生長方向性鑽石薄膜.....	112
6.3	正偏壓輔助孕核法於矽(111)基材上生長方向性鑽石薄膜.....	120
6.3.1	試片與電極距離對鑽石生長的影響.....	120
6.3.2	偏壓的時間及大小對鑽石生長的影響.....	124
6.3.3	甲烷濃度對鑽石生長的影響.....	126
6.3.4	長時間鑽石薄膜的生長.....	133
6.4	輝光放電於正偏壓輔助孕核法中所扮演的角色.....	138

6.5	正負偏壓法的比較.....	139
6.6	結論.....	140
參考文獻	142
第七章	總結與未來展望.....	144
7.1	總結.....	144
7.2	未來展望.....	145



表目錄

表 1-1	鑽石的基本特性.....	2
表 1-2	鑽石的材料特性及其相關的應用.....	8
表 3-1	利用超高真空鍍膜機於矽(100)晶圓上沉積矽鍺薄膜之參數	42
表 3-2	負偏壓輔助孕核法於矽鍺基材上生長鑽石所進行之實驗參數.....	47
表 3-3	負偏壓輔助孕核法於鍺基材上生長鑽石所進行之實驗參數	47
表 3-4	正偏壓輔助孕核法於矽基材上生長鑽石所進行之實驗參數	48
表 6-1	正偏壓輔助孕核法於矽(100)基材生長鑽石之實驗參數	113
表 6-2	偏壓階段，不同甲烷濃度，鑽石(111)面與(220)面積分強度比較表.....	129
表 6-3	生長階段，不同甲烷濃度，鑽石(111)面與(220)面積分強度比較表.....	132
表 6-4	經 20 小時長時間生長，鑽石(111)面與(220)面繞射積分強度比較表.....	134

圖目錄

圖 1-1	由碳原子所組成的立方體鑽石結構。.....	3
圖 1-2	(a) 六方晶鑽石結構(Lonsdaleite)，(b) 立方晶鑽石結構(Diamond)	4
圖 1-3	石墨的晶體結構.....	4
圖 2-1	CVD 反應過程示意圖。反應氣體流入反應腔體內，藉由電漿與熱能來活化反應物，將反應物送至基材表面，藉由化學反應沈積鑽石。.....	12
圖 2-2	(a) Van der Drift 所提出”進化選擇機制” (b) Yarbrough 等人[24]的實驗中可以觀察到與進化選擇機制相當吻合的結果，斷面為柱狀結構的鑽石膜。.....	15
圖 2-3	不同的鑽石成長方向參數(α)，呈現出不同的晶體形貌。.....	16
圖 2-4	柱狀結構鑽石的纖構及形貌，會跟甲烷濃度與基材溫度有關 [42]。.....	17
圖 2-5	(a)負偏壓：吸引帶正電的碳離子或離子團向基材加速。(b) 正偏壓：吸引帶負電的電子向基材表面加速並轟擊吸附在基材表面的碳原子或含碳分子。.....	22
圖 2-6	(a)方向性鑽石晶粒生長於 β -碳化矽(100)基材上 (b)鑽石生長於 β -碳化矽(100)基材上的方向性關係圖示.....	23
圖 2-7	β -碳化矽(100)基材經過最佳的 BEN (a)0 分鐘，(b)2 分鐘，(c)5 分鐘，(d)10 分鐘處理後之表面 SEM 影像。.....	25
圖 2-8	鑽石在 β -碳化矽(100)基材上生長的過程，(a)鑽石孕核在 β -碳化矽突出物的溝槽間，(b)第一階段的生長，鑽石沿著溝槽的方向生長，(c) 第二階段的生長，鑽石以垂直的方向生長。.....	26
圖 2-9	沿著[011]晶軸方向所到的鑽石-矽界面區域的高分辨原子影像。.....	27

圖 2-10	截面 SEM 影像 (a) (001)晶面相互結合後所得的高方向鑽石薄膜，(b)圖(a)中箭號所指的放大圖。.....	28
圖 2-11	兩鑽石晶粒成長並互相結合過程的圖示(a)表面錐坑出現在兩相互結合鑽石晶粒的{111}表面晶面上，(b)上方的晶粒會以水平方向生長並覆蓋過下方的晶粒及晶界而形成單晶。...	29
圖 3-1	實驗流程圖.....	38
圖 3-2	NIRIM 管狀式微波電漿化學氣相沉積系統.....	40
圖 3-3	AsTeX 微波電漿化學氣相沉積系統.....	40
圖 3-4	(a)利用 UHV CVD 所沉積出來的矽鍺薄膜厚度約 58nm，(b)矽及矽鍺區域之擇區繞射圖紋，可確定為矽及矽鍺之<100>晶軸，(c)X-ray 能量分散能譜圖，利用軟體進行半定量分析確定矽：鍺之比例為 69%：31%。.....	44
圖 3-5	(a)矽及矽鍺界面之高分辨原子影像，(b)矽區域之 FFT 影像，(c) 矽鍺區域之 FFT 影像，(d)矽 FFT 影像中，左下及右上{111}繞射點之間距，(e)矽鍺 FFT 影像中，左下及右上{111}繞射點之間距。.....	45
圖 4-1	(a)為經過氫電漿清潔後的矽鍺基材的電子顯微鏡影像，可量測出薄膜的厚度為 58nm 左右，圖(b)與 (c)分別是處理後與處理前矽鍺基材的高分辨影。.....	53
圖 4-2	鑽石於矽鍺(100)基材上的成長，經 30 分鐘的偏壓輔助孕核後，分別進行(a) 30 分鐘、(b)2 小時及(c) 4 小時選擇性生長。拉曼光譜於 1332cm^{-1} 有明顯的波峰，而其半高寬分別為 16.6cm^{-1} 、 16.6cm^{-1} 及 13.5cm^{-1} 。.....	54
圖 4-3	鑽石於矽鍺(100)基材上的成長，經 30 分鐘的偏壓輔助孕核後，分別進行(a) 30 分鐘、(b)2 小時及(c) 4 小時選擇性生長。由圖中可看出鑽石成(100)高方向性，而晶粒的大小隨時間加長而變大。由影像可推斷矽鍺(100)晶面 鑽石(100)晶面；矽鍺[011] 鑽石[011]方向。.....	55
圖 4-4	鑽石孕核初期於矽鍺(100)基材上的成長，(a) 矽鍺基材表面之擇區電子繞射圖紋，(b)基材表面之明視野影像，(c) 基材表面之暗視野影像，由影像可看出，經偏壓輔助孕核後基材表面有一層非連續性的 -C 碳化矽界面層。.....	57

圖 4-5	(a)鑽石孕核生長於矽鍺基材上之影像，(b)鑽石與矽鍺基材之擇區電子繞射圖紋。.....	59
圖 4-6	鑽石孕核初期於矽鍺(100)基材上之界面高分辨原子影像。	60
圖 4-7	鑽石孕核初期於β-碳化矽界面層上的成長，(b)區域 A 之 FFT patterns (c) 區域 B 之 FFT patterns 。.....	61
圖 4-8	圖 4-8 鑽石孕核初期於β-碳化矽界面層上之高分辨原子影像。.....	62
圖 4-9	鑽石成長初期於矽鍺(100)基材上的成長 (a) 低倍掃描式電子顯微鏡影像，由影像可推估鑽石之成核密度約 $1.5 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，(b) 高倍掃描式電子顯微鏡影像，由影像可觀察到於 10 分鐘的成長之後，鑽石晶粒已有當好的晶面已出現，且已有部份晶粒呈現出(100)晶面的鑽石，這些晶粒有可能是主要方向性鑽石的來源。.....	63
圖 4-10	鑽石孕核初期於矽鍺(100)基材上的成長 (a) 矽鍺基材表面之電子擇區繞射圖紋，(b)基材表面之明視野影像，(c) 基材表面之暗視野影像，由影像可看出，經偏壓輔助孕核後基材表面有一層非連續性的β-碳化矽界面層。.....	64
圖 4-11	(a)經過 4 小時生長後的鑽石薄膜，由圖可看出鑽石晶粒往上生長而逐漸變大的過程，(b)、(c)與(d)分別為鑽石晶粒在頂端、中間及下方之擇區電子繞射影像。.....	66
圖 4-12	(a)鑽石薄膜之明視野影像，(b)以(220)繞射點貢獻所呈現出來的暗視野影像，由影像可證實鑽石薄膜生長過程 Van der Drift 所提出晶體成長之理論。.....	67
圖 5-1	(a)偏壓大小-200V，偏壓濃度甲烷濃度 3%，(b)偏壓大小-120V，偏壓甲烷濃度 2%時，鑽石於鍺基材上的成長。由影像可看出，鑽石在較低偏壓大小及濃度時會有較好的晶形，且可發現大部分晶形呈現出鑽石(111)晶面。.....	75
圖 5-2	(a)偏壓大小-120V，偏壓濃度甲烷濃度 1%、(b)偏壓大小-150V，偏壓甲烷濃度 1%時及(c)未施加偏壓，甲烷濃度 1%時，鑽石於鍺基材上的成長。觀察後可知道，鑽石在低濃度	

	偏壓條件下，皆有相當不錯的晶形，但較高偏壓的條件下會有較多的十面體及二十面體多重雙晶鑽石出現。……………	76
圖 5-3	微波功率為 300W 時之掃描式電子顯微鏡影像，(a)低倍及(b)高倍影像，分別可看出在此條件下無鑽石孕核的生成，而基材表面明顯的遭到電漿的侵蝕並出現蝕坑。……………	78
圖 5-4	微波功率為 300W 時之(a)穿透式電子顯微鏡影像，(b)擇區繞射圖紋及(c)高分辨原子影像。……………	79
圖 5-5	微波功率為 400W 時，(a)掃描式電子顯微鏡影像，可看出已有含碳的團簇沉積在鍍基材之上(b)拉曼光譜，由光譜在 1493 cm^{-1} 有一明顯之波峰來看，這些團簇應屬於非晶質碳。	81
圖 5-6	微波功率為 400W 時，(a)穿透式電子顯微鏡影像 (b)擇區繞射圖紋，(c)界面處的高分辨原子影像及(d)界面處之 FFT patterns. ……………	82
圖 5-7	微波功率為 500W 時，(a)掃描式電子顯微鏡影像，可看出已有含碳的團簇沉積在鍍基材之上(b)拉曼光譜，由光譜在 1335 cm^{-1} 有一明顯之波峰來看，應為鑽石的波峰。……………	83
圖 5-8	(a)微波功率為 800W 時之拉曼光譜，由光譜在 1333.4 cm^{-1} 有一明顯之波峰來看，應為鑽石的波峰，(b)針對 1200 cm^{-1} - 1800 cm^{-1} 進行分析，除觀察到鑽石的波峰外，亦於 1565 cm^{-1} 處觀察到一微小的波峰。……………	84
圖 5-9	成長濃度為 0.67% 下之(a)掃描式電子鏡影，影像中鑽石晶粒呈現出(111)鑽石晶面，(b)拉曼光普於 1333.8 cm^{-1} 處有明顯之波峰，證實鑽石的存在。……………	86
圖 5-10	利用聚焦離子束製備 TEM 試片，(a)俯視 SEM 影像，矩形方框內為 TEM 試片之薄區範圍，(b)經 FIB 製備後之截面 SEM 影像，其中鑽石晶粒分別標示為 A、B、C、D，(c)低倍之 TEM 影像，晶粒 A~D 與圖 5-8(b)可以互相對應。	88
圖 5-11	(a) 鑽石晶粒 A 之 TEM 影像，由影像可看出有一界面曾存在鑽石與基材之間(b)由高倍率之電子顯微鏡影像可看出，鑽石與基材間存在一石墨(graphite $d_{0002g} = 3.4$ 埃)界面層，(c)為圖(b)方框區域之快速傅立葉轉換(FFT)之影像，由	

	影像可推斷(0002)g $(100)\text{Ge}$ 。.....	89
圖 5-12	鑽石晶粒 C 之 TEM 影像(a)鑽石[011]晶軸之擇區電子繞射圖紋，(b)鍺[011] 晶軸之擇區電子繞射圖紋，(c) 鑽石[011]晶軸下，晶粒 C 之明視野影像，可看出晶粒呈現出相當好之晶形，其中鑽石(111) 鍺(100)晶面，(d) 鍺[011] 晶軸，晶粒 C 之明視野影像，可看出鑽石與基材間亦存在一界面層。.....	90
圖 5-13	(a)晶粒 C 鑽石與鍺基材界面之影像，(b)界面處之高分辨原子影像，影像可看出鑽石由石墨的邊緣處生長出來。.....	92
圖 5-14	(a)晶粒 D 與鍺基材之擇區電子繞射圖紋，(b) 晶粒 D 之影像，其中存在著 2 個不同方位的晶粒，分別為 Grain1 及 Grain2。.....	94
圖 5-15	(a)晶粒 D 中央位置與鍺基材界面處之影像，其中(b)，(c)，(d)分別為 Grain1, Grain2 及鍺基材於方框區域之 FFT 影像。	95
圖 5-16	晶粒 D 中的 Grain1，圖中可看出鑽石直接生長於鍺基材上而無任何介面層的存在。.....	96
圖 5-17	微波功率 500W，甲烷濃度 1%條件下生長 15 分鐘，(a)鑽石與鍺基材之擇區電子繞射圖紋，(b)明視野影像，(d)暗視野影像，由鑽石(111)晶面繞射點貢獻所得到的影像。.....	97
圖 5-18	(a)鑽石與鍺基材界面處之影像，影響中可看出鑽石晶格直接與鍺晶格相接，(b)鍺基材表面處的影像，可看出表面因電漿蝕刻而不平整，基材表面未看出任何沉積物的存在。...	98
圖 5-19	施加偏壓後，鑽石在鍺基材上的生長情形，(a)擇區電子繞射圖紋，(b)明視野影像，(c)暗視野影像。.....	100
圖 5-20	鑽石與鍺基材界面之(a)高分辨原子影像，(b)、(c)及(d)分別是圖 5-18(a)中，鍺基材、石墨及鑽石之 FFT 影像。.....	101
圖 5-21	鑽石晶粒(a)擇區電子繞射圖紋，(b)明視野影像，(c)晶粒中央區域之高倍影像，可看到差排由內向外延伸至晶粒表面。	102
圖 5-22	500W，1%甲烷濃度自然生長試片之 SEM 影像，(a)試片中央(b)試片邊緣。.....	103

圖 5-23	500W, 1%甲烷濃度自然生長條件下, 成核密度與試片位置之關係圖。.....	104
圖 5-24	生長 90 分鐘後, 形成連續性鑽石薄膜, 而薄膜極易自基材剝離.....	105
圖 5-25	薄膜剝離後的狀況, (a)薄膜正面, (b) 薄膜背面, (c)剝離後, 基材表面的影像, (d)~(f)分別為(a)~(c)區域之拉曼光譜。...	106
圖 6-1	偏壓階段甲烷濃度為 4%, 經過(a) 30 分鐘及(b) 4 小時後成長為連續性之鑽石薄膜, 試片表面影像皆呈現出(100)鑽石晶粒的晶形, 由影像可發現, 經 30 分鐘成長後, 鑽石晶粒大小約 200nm, 而經 4 小時成長後, (100)鑽石晶粒大小約 1 μ m。.....	115
圖 6-2	經過 20 小時長時間生長的(100)方向性鑽石薄膜 (a) 試片 C 之表面掃描式電子顯微鏡影像, 由影像可看出鑽石呈現出(100 晶面) 的方向性鑽石膜 (b) 截面掃描式電子顯微鏡影像, 由影像可看出鑽石薄膜厚度約 18 μ m 左右, 且呈現出柱狀晶的結構。.....	116
圖 6-3	試片 C 鑽石薄膜的 X 光繞射圖, 由圖中可看出鑽石的(111)、(220)、(311)及(400)晶面皆有繞射波峰的出現, 其中於 44.3 $^{\circ}$ 及 119.4 $^{\circ}$ 的波峰最為明顯, 其對應的晶面分別為鑽石的(111)及(400)晶面。.....	117
圖 6-4	偏壓階段甲烷濃度為 5%, 經過四小時後成長為連續性之鑽石薄膜, (a) 試片中央之掃描式電子顯微鏡影像, 由影像可看出鑽石呈現出(100)織構 (b) 試片邊緣之掃描式電子顯微鏡影像, 由影像可看出鑽石呈現出(111)織構。.....	118
圖 6-5	鑽石膜與矽基材界面的高分辨穿透式電子顯微鏡的影像。...	119
圖 6-6	於偏壓階段, 改變電極與試片距離所得到鑽石沉積於矽基材之掃描式電子顯微鏡影像 (a) 距離為 3mm (b) 距離為 5mm 及(c)距離為 10mm。.....	122
圖 6-7	於生長階段, 改變電極與試片距離所得到鑽石沉積於矽基材之掃描式電子顯微鏡影像 (a) 距離為 3mm (b) 距離為 5mm 及(c)距離為 10mm。.....	123

圖 6-8	相同的偏壓大小，施加偏壓分別經過(a) 10 分鐘 (b) 20 分鐘及(c) 30 分鐘後，鑽石孕核沉積於矽(111)基材之掃描式電子顯微鏡影像。.....	125
圖 6-9	不同偏壓大小，鑽石沉積於矽基材之掃描式電子顯微鏡影像 (a) +100V (b)+200V 及(c) +300V。.....	127
圖 6-10	偏壓階段，不同甲烷濃度，鑽石沉積於矽(111)基材之掃描式電子顯微鏡影像 (a) 2% (b) 3%及(c) 4%。.....	128
圖 6-11	偏壓階段，不同甲烷濃度，鑽石沉積於矽(111)基材之 X-ray 繞射結果 (a) 2% (b) 3%及(c) 4%。.....	130
圖 6-12	生長階段，不同甲烷濃度，鑽石沉積於矽(111)基材之掃描式電子顯微鏡影像 (a) 0.33% (b) 1%及(c) 2%。.....	131
圖 6-13	生長階段，不同甲烷濃度 (a) 0.33% (b) 1%及(c) 2%，鑽石薄膜沉積於矽(111)基材之 X-ray 繞射圖。.....	132
圖 6-14	經過 20 小時的生長，方向性(111)鑽石薄膜生長於矽(111) 基材上。.....	133
圖 6-15	經 20 小時長時間生長(111)鑽石薄膜之 X-ray 繞射結果。...	134
圖 6-16	(a)鑽石與矽基材界面之 XTEM 影像，(b)為(a)之擇區電子繞射圖紋，將試片再利用離子剪薄機修薄後，(c) 為鑽石與矽 基材之擇區電子繞射圖紋，(d)為修薄後界面之 XTEM 影 像，由影像可看出存在一非晶質界面層。.....	136
圖 6-17	(a)為界面之高分辨原子影像，由影像可看出界面層約 5nm 左右，(b)針對基材與界面進行電子損失能譜分析，可確定 界面層為一非晶質碳。.....	137
圖 6-18	微波電漿化學氣相沉積系統中,施加正偏壓時,電漿形貌示意 圖.....	138

第一章 緒論

1.1 前言

鑽石擁有許多相當優越的物理及化學性質，如具有高硬度 (10^4 Kg/mm^2)、高能隙(5.45eV)、高導熱係數 ($20 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$)、高的材料強度 (Strength tensile $>1.2\text{GPa}$, Strength compressive $> 102 \text{ GPa}$)與剛性、極佳的絕緣性 (電阻係數 $10^{13}\sim 10^{16} \Omega\text{-cm}$)、極高的聲音傳播速率、極廣範圍(紫外光至紅外光頻)的光穿透性、高抗酸鹼能力及輻射抵抗力、高的介電強度 (10^7V/cm)、高的電子遷移速率 ($1350\sim 4500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)[1]與電洞遷移速率 ($480\sim 3800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)以及很好的高頻反應特性等,這些優異的特性(如表 1-1 所列) [2],使鑽石於傳統工業及半導體工業上具備有極大應用潛力。而鑽石的性質,與鑽石的基本結構有關,我們於 1.2 節會針對鑽石及其他碳的同素異形體進行基本結構的介紹。鑽石的許多優越特性,於工業上的應用潛力極大,我們於 1.3 節將對鑽石性質及其於工業上的相關的應用進行簡單的介紹。鑽石薄膜應用於電子元件上,其先決條件是需得到磊晶鑽石薄膜,而本篇論文則是運用偏壓法於異質基材上成長高方向性的鑽石薄膜,並對成核及成長的過程中進行討論,希望藉此能更瞭解方向性鑽石於異質基材上的成長機制,於 1.4 節中將描述本論文的研究主題及綱要。

1.2 鑽石之基本結構

圖 1-1 為鑽石單位晶胞的示意圖[3],其主要的化學組成為碳原子,鑽石結構可視為兩個面心立方結構沿著對角線的方向位移 $(1/4,1/4,1/4)a$ 的距離並重疊在一起的雙面心結構,其中 a 表示為單位晶胞的晶格常數。碳原子以 SP^3 鍵結的方式相鄰的四個碳原子鍵結成四面體 (tetrahedral),形成緊

表 1-1 鑽石的基本特性[2]

Property	Value	Units
Hardness	10,000	kg/mm ²
Strength, tensile	>1.2	GPa
Strength, compressive	>110	GPa
Sound velocity	18,000	m/s
Density	3.52	g/cm ³
Young's modulus	1.22	GPa
Poisson's ratio	0.2	Dimensionless
Thermal expansion coefficient	0.0000011	/K
Thermal conductivity	20.0	W/cm-K
Thermal shock parameter	30,000,000	W/m
Debye temperature	2,200	K
Optical index of refraction (at 591 nm)	2.41	Dimensionless
Optical transmissivity (from nm to far IR)	225	Dimensionless
Loss tangent at 40 Hz	0.0006	Dimensionless
Dielectric constant	5.7	Dimensionless
Dielectric strength	10,000,000	V/cm
Electron mobility	4500	cm ² /V-s
Hole mobility	3800	cm ² /V-s
Electron saturated velocity	27,000,000	cm/s
Hole saturated velocity	10,000,000	cm/s
Work function	small and negative	On [111] surface
Bandgap	5.45	eV
Resistivity	10 ¹³ - 10 ¹⁶	Ohm-cm

密的三度空間共價鍵晶體結構。這個結構導致鑽石的鍵結極強，其鍵能為 711 KJ/mol, 鍵結長度為 1.54 Å，而鍵與鍵之間的夾角為 109.28°。而鑽石依照原子堆疊順序的不同，分別會有六方晶體結構及立方體結構，如圖 1-2(a) 及(b)所示[4]。六方晶體結構存在數量較少，於自然界中的六方礦碳 (Mineral lonsdaleite) 裡可以發現。這兩種結構都是用由六個碳原子所形成的綳摺面 (puckered planes) 飽和碳環 (saturated carbon rings) 以不同的堆疊順序堆疊而成。立方對稱結構的晶體結構的堆疊順序為 ABCABC...，具有較低的能量，而六方晶體結構堆疊順序為 ABABAB...，而立方晶體與六晶體於結構比較，每個碳原子約有 0.1~0.2 eV/C·atom 之能量差異，所以一般於自然界或人工鑽石大多以立方對稱結構存在。

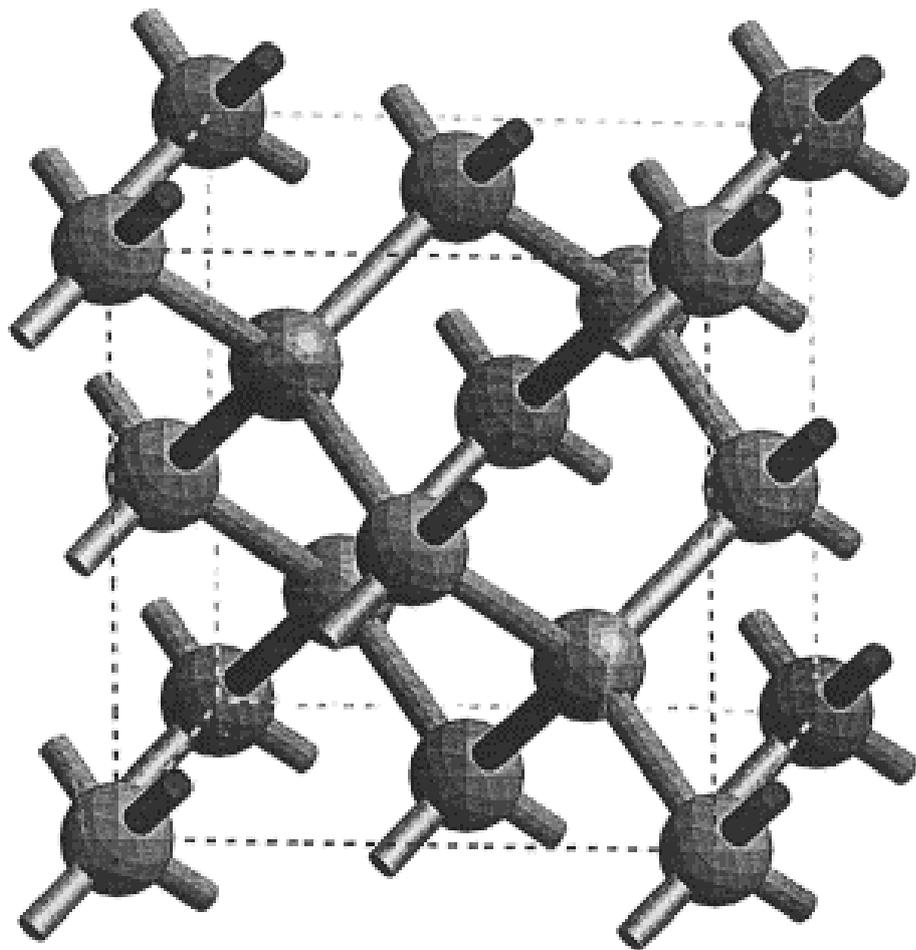


圖 1-1 由碳原子所組成的立方體鑽石結構。[3]

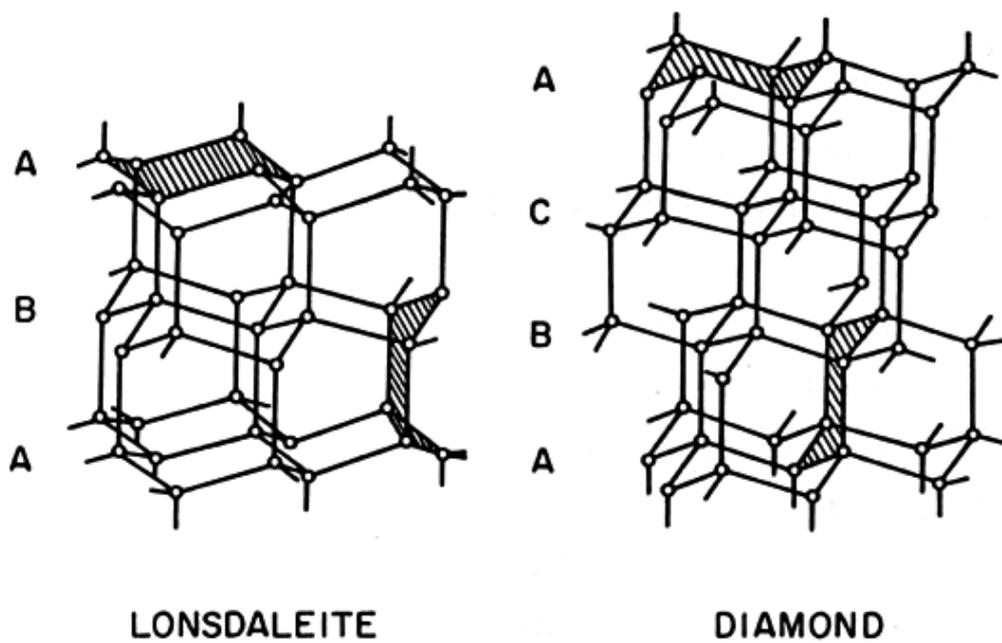


圖 1-2 (a) 六方晶鑽石結構(Lonsdaleite)，(b) 立方晶鑽石結構 (Diamond)。[4]

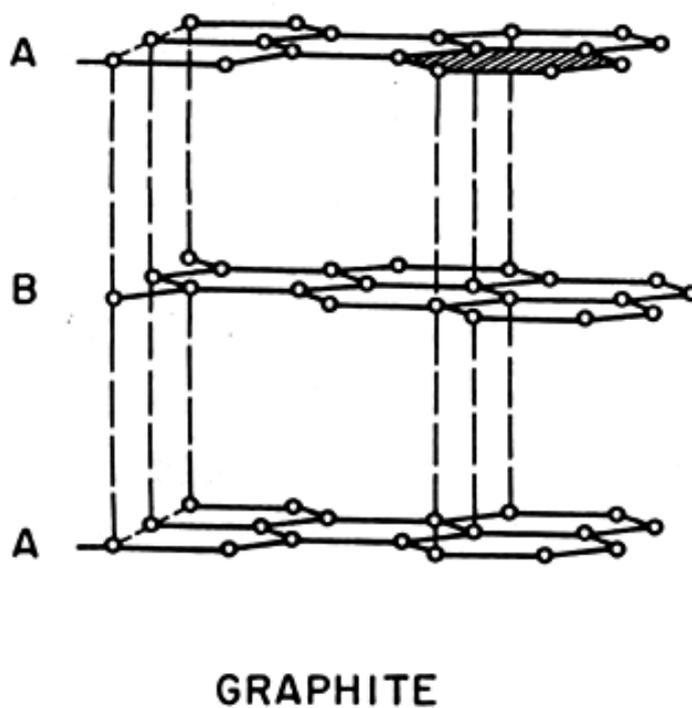


圖 1-3 石墨的晶體結構。[4]

而石墨亦為碳元素的同素異形體，由其晶格結構來看，其是以 SP^2 的混成鍵結方式，與平面上相鄰的三個碳原子相互鍵結在一起，形成六個碳原子所組成的環狀碳結構，如圖 1-3 所示[4]。同一平面上碳原子鍵與鍵之間的夾角為 120° ，鍵能為 524 KJ/mol 低於鑽石的鍵結，原子間的鍵結長度為 1.41 \AA 。石墨平面層與層之間相互平行，兩層平面之間的碳原子是以凡得瓦爾 π 鍵 (van der Waals π bonds) 進行鍵結，鍵長為 3.35 \AA ，鍵能只有 7 KJ/mol 。而其堆疊順序為 ABABAB...。

1.3 鑽石於工業上的應用

表 1-2 為鑽石的特性及其相關的應用，對於鑽石於工業上的應用將於下列作一個簡單的敘述：

1. 切削、研磨及耐磨耗工具的應用：

鑽石硬度高且耐磨耗性佳，可以應用在：手術刀，工業用切割刀具、鑽石砂紙、電路板鑽頭、鑽油井用鑽頭、軸承與閥的耐磨層、硬碟機碟片與讀寫頭的耐磨層

2. 抗腐蝕及阻障層的應用：

鑽石具酸鹼等化學抗腐蝕因此以及可以作為盛裝危險化學藥劑的容器的保護層或防止鈉離子擴散與晶舟的保護層。

3. 光電元件上的應用：

由於鑽石的能隙大(5.45eV)，故可用於開關元件及輻射偵測計數器且因其具有很低的飽和電阻值，亦可用於紫外光的感測元件。

4. 光學鍍膜上的應用：

鑽石具輻射抵抗性，可應用於 X-ray 偵測器的窗材；且其透光性佳，可應用於廣頻範圍(紫外光至紅外光)的窗材；鑽石的熱膨脹係數非常低且熱導係數高，又具有優異的機械性質，故適合用於高功率的雷射

共振腔與透視窗材。

5. 散熱元件上的應用：

由於鑽石具有很高的導熱係數與電阻值，因此可作為電路元件或電路板上的散熱元件或散熱板。

6. 聲波元件上的應用：

鑽石具高材料剛性，聲音在鑽石傳播的速率高，高頻震動的特性優於一般材料，因此適合做為揚聲器的震動膜片。

7. 高溫電子元件上的應用：

高溫電子元件應用方面，鑽石所製成的元件，工作溫度最高的可以到達 510°C [5]，相對之下，以矽為基材所製成的元件，於溫度高於 300°C 時就會失效無法使用 [6]，且鑽石經摻雜雜質後的活化能很高，所以當溫度升高時，電子和電洞的數目都會大幅增加，因此反而在高溫作業環境下 (100°C - 600°C)，鑽石所製成的元件會有較佳的工作效率。

8. 高頻電子元件方面：

因為鑽石具有很高的崩潰電壓、電洞遷移率、電子飽和速度等優點，因此很適合用於高功率、高頻率的電子元件；且鑽石對於輻射抵抗力強，不易因輻射損傷或離子佈值而造成電阻值驟降，可用於電阻元件。

雖然鑽石擁有許相當優越的特性，但這些特性相對的也會在製程上帶來許多的困擾，例如鑽石優異的機械特性就會使得鑽石本身在加工上十分困難，而鑽石的高表面能使得鑽石在異質基材上難以磊晶生長。目前鑽石應用於半導體方面所遭遇的兩大難題為：

(1) 於異質基材上成長單晶或磊晶鑽石膜生成不易。

(2) N 型鑽石薄膜的製備困難；鑽石結構緊密，晶體內空隙小，所以磷難以植入；而氮則因外層電子束縛能高 (1.7 eV)，因以能提供的額外電子有限，故亦不適合用於鑽石膜中的摻雜。

1.4 論文概要

經過上述對鑽石的特性及相關應用的介紹後，我們可以知道，鑽石於機械特性方面的應用可說已發展的相當成熟，但在半導體方面的應用仍遭遇到很大的瓶頸，其中一項就是大面積的磊晶或單晶鑽石薄膜不易合成。要得到磊晶鑽石前首先必須於異質基材上合成高方向性的鑽石薄膜，而鑽石於異質基材上的沉積成核密度通常不高，因此必須藉助其它方法輔助並提升鑽石的孕核。其中最廣受歡迎的是偏壓輔助孕核法(BEN)，而藉由鑽石於不同基材的沉積並研究其成核與成長的過程，將有助於我們了解偏壓輔助孕核法如何讓鑽石成核於不同基材上的機制，進而找出合成高方向性鑽石的方法。

本論文主要在於探討鑽石在矽鍺及鍺基材上的生長機制及正負偏壓法對鑽石成核的影響。其中第一部分是希望藉由鑽石不同基材的生長狀況，了解基材特性對鑽石成核及成長的影響；第二部份則是希望透過正偏壓於矽基材上的生長，詳細探討正負偏壓的差異性，並從中找出較適合生長高方向性鑽石的方法。而本論文的內容大致可描述如下：於第二章中主要回顧以化學氣相沉積法合成人工鑽石相關文獻，而回顧重點將著重在偏壓法相關理論及方向性鑽石薄膜相關的成長理論；第三章則對實驗方法及相關分析儀器進行簡單的介紹；第四章則將討論以負偏壓法在矽鍺基材上生長高方向性鑽石薄膜；第五章則是探討鑽石於鍺機材上的生長，我們將探討於不同功率、不同甲烷濃度及偏壓大小等參數對鑽石於鍺基材上成核與成長的影響；第六章則是利用正偏壓法分別於矽(100)及矽(111)基材上生長出方向性的鑽石薄膜，並藉由實驗的結果討論正負偏壓法對於鑽石成核的影響，而最後將再第七章做整部論文的總結。

表 1-2 鑽石的材料特性及其相關的應用[7]

Materials properties	Applications
Hardness and anti-abrasiveness	AFM probe, MEMS (micro-relays, acceleration sensors, micro-gripper), coating on surgery scalpels, coating on cutting tools, tab tools
High thermal conductivity	Heat sinks for semiconductor lasers, power ICs, and multi-yip modules, heater for inkjet head, flow sensors
Transparency	Windows for infrared lasers and gyrotrons, optical lenses
Absorption of UV light	UV sensor
Radiation hardness	Detectors for neutrons and a particles, X-ray lithography masks
Large band gap	UV radiation devices for sterilization, light sources for UV microscopes and displays
High electronic properties	High-power, high-frequency transistors, high-voltage diodes, ion sensors, active heat sinks, gas sensors, and thermistors
Field emission of electrons	Flat panel displays, electron beam lithography, transmission wave tubes, electron guns, micro X-ray sources
Chemical electrodes	Materials sensors, biosensors, electrochemical decomposition of organic materials, electrodes for organic synthesis
Biocompatibility	DNA tips, bioreactors, micro-reactors



參考文獻

1. J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe and G. A. Scarsbrook, "High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond", Science **297** 1670 (2002).
2. K. E. Spear and J. P. Dismukes, "Synthetic Diamond - Emerging CVD Science and Technology", Wiley, NY, (1994).
3. S. T. Lee, Z. Lin and X. Jiang, "CVD Diamond Films: Nucleation and Growth", Mater. Sci. Eng. R. **25**, 123 (1999).
4. H. Liu and D. S. Dandy, "Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages", Noyes Publications, New Jersey, 1995.
5. M. W. Geis, D. D. Rathman, D. J. Eerlich, R. A. Murphy and W. T. Lindly, IEEE Electron Device Lett. **8**, 341 (1987).
6. J. Beason and R. B. Patterson, III, Proceedings of the 1981 Houston Conference on High- Temperature Electronics and Instrumentation, IEEE, New York, p. 101 (1981).
7. B. Dischler and C. Wild, "Low-Pressure Synthetic Diamond: Manufacturing and Applications", Springer, Berlin,(1998).

第二章 文獻回顧

2.1 前言

化學氣相沉積法是於低壓下的氣相環境下進行鑽石薄膜的沉積，而依照所提供的能量形式及腔體的設計的不同，於低溫低壓的環境下進行鑽石薄膜的沉積的 CVD 方法大致有下列幾種：熱 CVD (thermal CVD)、直流電漿 CVD (DC plasma CVD)、射頻電漿 CVD (Radio frequency plasma CVD)、微波電漿 CVD (microwave plasma CVD) 及其他如植入法等，而於本實驗中，我們主要利用微波電漿 CVD 進行鑽石薄膜的沉積，於 2.2 節中，我們會針對此法的原理及特性做一簡單的介紹。鑽石於化學氣相的狀態下的成核與成長，一直是許多研究學者相當感興趣的，而目前也有研究提出相關鑽石成核與成長的相關理論，我們在 2.3 節將對低壓下鑽石成核與成長做一理論的介紹。鑽石於異質基材上的孕核密度不高，是以有許多提高孕核密度的方法被使用，其中以偏壓法被廣泛使用，我們將於 2.4 節針對偏壓法於鑽石的生長進行詳細的說明。於 2.5 節中，我們將對至目前為止，成功生長出方向性鑽石的文獻進行回顧，最後於 2.6 節中將說明本實驗的研究動機。

2.2 微波電漿化學氣相沉積法用於鑽石的生長

利用化學氣相沉積法成長鑽石，最早由 Eversole 於 1960 年所提出 [1-4]，其原理主要是藉由持續性地提供能量(加熱或電磁波)給反應氣體，使其產生氣相活化的現象 (gas phase activation)，讓氣體中的原子及原子團、分子及分子團、活性自由基及離子持續地處於較高的能量狀態，經由不斷地供應反應氣體，使接近基材附近的局部區域產生非平衡氣相反應，進行持續性地吸附、遷移、脫附、表面擴散、鍵結及蝕刻等反應過程，一般而

言，合成鑽石所使用的反應氣體多為氫氣及甲烷的混合氣體，藉由含碳氣體的解離，讓碳原子沈積於基材上而生成鑽石，其反應過程如圖 2-1 所示 [4]。而微波電漿化學氣相沉積法於 1983 年，首先由日本國家無機材料研究所(National Institute for Research in Inorganic Materials, NIRIM)Kamo 等人[5]所發展出來，而其所設計的形式主要以石英管做為為反應腔體，除了沉積體積受到限制外，更會有石英管因電漿的侵蝕而產生矽與氧的汙染問題，而隨後 Bachmann 及 ASTeX 發展出” Bell jar” 的腔體形式，以不鏽鋼材料取代石英管，解決了沉積面積及汙染的問題。微波電漿化學氣相沉積其反應過程大致如下：在壓力為 10~100 torr 反應腔體環境中，通入氫氣與甲烷等反應氣體，使用 2.45GHz 的微波頻率產生的電磁波做為電漿的激發來源，微波持續送入反應腔內產生駐波，而駐波中的高頻電磁場會對電子進行震盪加速，其震盪的結果會使氣體中的粒子，如分子或中性物種等造成激烈的碰撞，當氣體分子獲得足夠的能量時會被進一步的激發而形成電漿，進而使含碳物種能沉積於基材上形成鑽石。電漿中的粒子，如電子、離子及中性粒子等，因彼此的質量不同，受電磁場加速後所得到的動能會因質量而有所差異；電子因質量輕，經電磁場加速後獲得較大的動能，因此產生的溫度較高，約 5000-10000K；而離子的質量較大，因此動能低，相對所產生的溫度也較低，約 1000K，因此一般由微波所產生的電漿為冷電漿或非平衡電漿。微波電漿 CVD 法近年來廣泛被學術界與業界採用[6-20]，主要是因為其具有以下優點：

- (1) 鍍膜品質佳、雜質少與製程再現性高。
- (2) 能源使用效率較高。
- (3) 設備取得容易。
- (4) 未來具有於大面積基材上鍍膜的潛力。

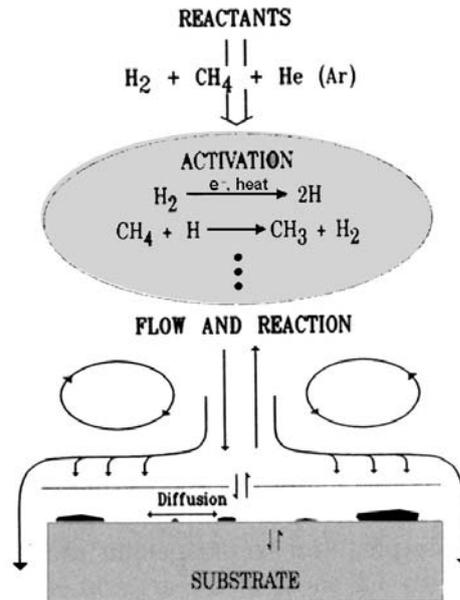


圖 2-1 CVD 反應過程示意圖。反應氣體流入反應腔體內，藉由電漿與熱能來活化反應物，將反應物送至基材表面，藉由化學反應沈積鑽石[4]。

2.3 鑽石的成核與成長理論



2.3.1 同質成核

同質成核是指相同的元素於氣相中直接凝聚而形成核種，而不是藉由異質成核或在異質基材表面上藉異質核種繼續成長稱之。換言之，在氣相反應中如已先有微細的鑽石核種顆粒生成，不論最後此氣相成核所的同質核種是落在同質或異質的基材表面繼續成長，均可視為是同質成核。Derjaguin 與 Fedoseev [21]於 1975 年依據古典成核理論，預測此種同質成核理論是有可能存在的。在 Matsumoto 與 Matsui [22]也有相似的理論預測，其認為氣相中由碳原子匯聚而成的小型原子團極有可能具有鑽石結構，且經過反應之後可能於氣相中形成鑽石核種。在 Mitura [23]於實驗中觀察到，由甲烷、氫氣、氮氣及氬氣組成的反應氣體中，甲烷會分解並結合生成鑽石顆粒。雖然說，在氣相中先形成的鑽石核種有可能落到基材表面形成核種，並提

高基材上鑽石的成核密度，但是氣相中生成的鑽石核種密度並不高，由此可以推測同質成核並非鑽石異質基材孕核的主要機制。

2.3.2 異質成核

所謂異質成核，是鑽石直接在異質基材上的表面斷鍵、缺陷、或者是於不同於基材材質的異質顆粒處形成鑽石核種，並持續成長的現象。此現象大多是發生於基材的表面上，不同於同質成核是於氣相成核，因此屬於表面成核。在 Yarbrough 及 Messier[24,25]的論文中提到影響鑽石異質成核的因素有：

1. 基材表面的缺陷（例如：空孔[25,26]）、
2. 抑制石墨相生成的氫氣（ H_2 ）
3. 自由能（free energy）
4. 表面能（surface energy）
5. 介面能（Interface energy）
6. 晶格常數差距（lattice mismatch）
7. 是否有飽和或過飽和的 sp^3 碳鍵結。

多數的實驗的觀察發現[27-29]，於鑽石基材上生長鑽石，因基材的性質，如晶格常數、熱膨脹係數、表面能等與要沉積的薄膜式完全一致的，因此沉積過程並不困難。但是在非鑽石的異質基材上要成長鑽石時，若基材表面不經過前處理，成核密度通常會非常地低。而為了要提高鑽石於異質基材上的成核密度，通常會以人工的方式在基材表面上製造刮痕以產生缺陷，藉以提高基材表面能來增加成核的位置。所以基材表面的晶體缺陷，皆為有利於鑽石初期成核的位置。主要因為在這些位置的表面能比鄰近位置高，鑽石較易在這些位置上成核。不同的刮痕方式或不同材質的粉粒進

行基材表面的前處理時，所產生的成核效果也會不一樣。由於研磨粉粒會殘留在基材表面，形成新的成核位置，不同的材質的粉粒其表面能會不同，因此成核密度也會有其差異性[30-33]。而當 Yugo 等人[7]以輔偏壓成核法大幅地提高在異質基材的成核密度之後，會造成基材表面嚴重損傷的刮痕法便隨之被取代。以施加偏壓方式會吸引不同極性的帶電粒子撞擊氣體與基材表面，雖然 Yugo 等人[7, 34]嘗試去解釋或證明輔偏成核的相關機制，其他人也從實驗觀察中試著找尋確切的答案[12,16-17,35-39]，但是仍然無法清楚解釋清楚的成核機制。同時由於掃描式電子顯微鏡於解析度上的極限，核種太小時無法藉由掃描式電子顯微鏡進行分析觀察[37]，使成核初期的現象變得極為難以觀察。而穿透式電子顯微鏡解析度雖然較高，但是在製作 TEM 試片，因為是屬於破壞性分析，而且只能觀察到最後存留下來的結果，完整的成核過程無法完整顯現，致使在 TEM 進行觀察時就變得極為困難[40]。受限於觀察上的困難，詳細的成核機制至今仍有許多未知的問題仍無法被清楚的解釋。

2.3.3 鑽石的成長 (growth)

1967 年 Van der Drift 對於薄膜晶粒成長的解釋稱為進化選擇機制 (the evolutionary selection mechanism) 可應用於鑽石在氣相沈積成長過程中[41]，部份的鑽石晶體生長速度較快，且吞噬鄰近長得較慢的鑽石晶粒，最後影響鑽石膜的成長方向，形成織構 (texture) 的現象。如圖 2-2(a)所示，以二維空間的斷面為例，假設沿著基材面的方向，表面擴散方式完全不受限制，剛開始時基材上等距離散佈著任意方向的立方鑽石核種晶粒，假設 x 代表相鄰的鑽石核種晶粒開始接合在一起 (coalescence of adjacent nuclei) 所需的最短時間，虛線代表晶粒之間的晶界 (Intercrystal boundaries)，實線

代表鑽石膜晶粒的最外層邊界，圖中 $t=x$ ， $t=5x$ 及 $t=25x$ 三個分別顯示不同時間鑽石薄膜晶粒最外層邊界的位置與形狀。可以看出，只有成長最快速方向的晶粒最後會留存下來，通常這些晶粒的方向幾乎垂直基材表面方向，於是形成柱狀鑽石晶粒結構 (columnar structure or fiber structure)，圖 2-2(b) 為 Yarbrough 等人[24]於實驗中可以觀察到與進化選擇機制相當吻合的結果。

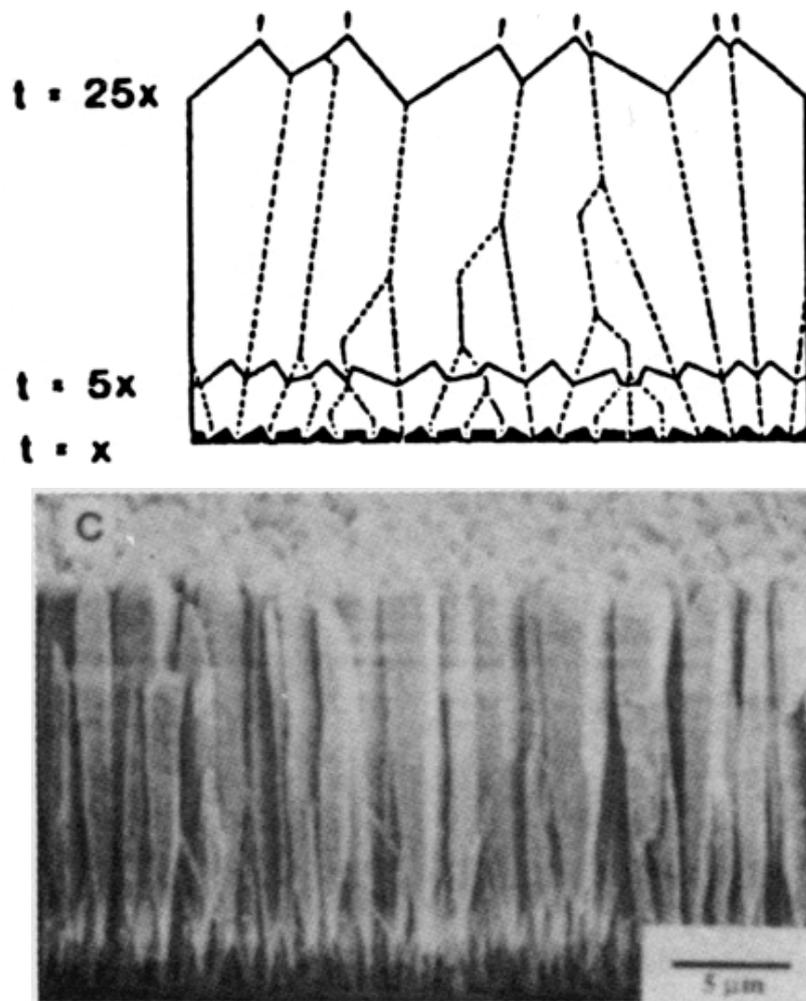


圖 2-2 (a) Van der Drift 所提出”進化選擇機制” (the evolutionary selection mechanism) [41] (b) Yarbrough 等人 [24]於實驗中可以觀察到與進化選擇機制相當吻合的結果，斷面為柱狀結構的鑽石膜。

鑽石膜的織構 (texture) 和形貌 (morphology) 與鑽石膜的成長條件有密切的關係。而晶體成長的形狀與沉積的參數條件會有相關性，主要取決於<100>晶面及<111>晶面成長速率的比例。C. Wild 等人[42]將鑽石的生長形狀定義為成長參數 α ，其中 $\alpha = (v_{100}/v_{111}) \cdot \sqrt{3}$ ，如圖 2-3 所示，其中 α 值從 1-3 逐漸增加時，晶體的形態會從立方體逐漸轉變成立方八面體，最後形成八面體。當 α 值大於 1.5 時，所得到的{111}晶面會較為粗糙，而當 α 值小於 1.5 時，所得到的{111}晶面則較為平整。

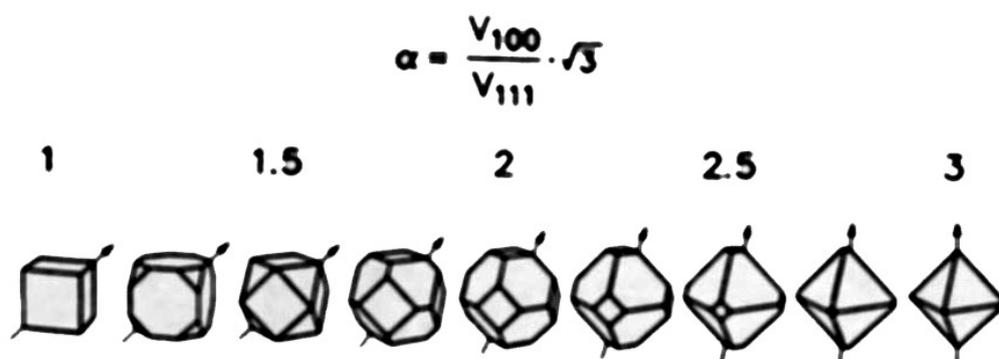


圖 2-3 不同的鑽石成長方向參數(α)，呈現出不同的晶體形貌。[42]

而 Wild 等人依不同的成長參數，對鑽石薄膜的織構和形態進行定量的研究。他們主要將方向性鑽石薄膜區分成三種類型，(1)strongly fiber-textured films, (2) epitaxially textured films grown on {100}Si, (3)homoepitaxial films grown on {100} diamond。其中{100}的晶體表面較{111}面會有比較少的結構缺陷，他們藉由新的成長參數 α 值的引進，用來控制鑽石晶粒成長時的晶體微結構(織構及方向) 及鑽石薄膜表面形態。如圖 2-4 所示，圖中分別定義出三個不同的成長區間，當低濃度的甲烷及較高的基材溫度進行反應時，此時 α 值小於 1.5，則鑽石薄膜會呈現出

$\langle 110 \rangle$ 的織構，而高甲烷濃度及較低的基材溫度進行反應時，此時 α 值會大於3，鑽石薄膜會呈現出較為混亂而無方向性的表面形態。而當濃度及溫度介於中間值時，此時 α 值介於1.5至3之間，這時候的鑽石薄膜則會呈現出 $\langle 110 \rangle$ 及 $\langle 100 \rangle$ 並存的織構。從上述的結果可以得知，基材的溫度及氣體成分可以說是影響薄膜織構及表面形態相當重要的因素。藉由這兩種參數的導入，可以控制薄膜織構表面形態，抑制雙晶的形成，成長出 $\{100\}$ 晶面的鑽石。圖2-4中 τ_{100} 參數代表 $\langle 100 \rangle$ 方向傾斜偏離基材法線方向的角度。

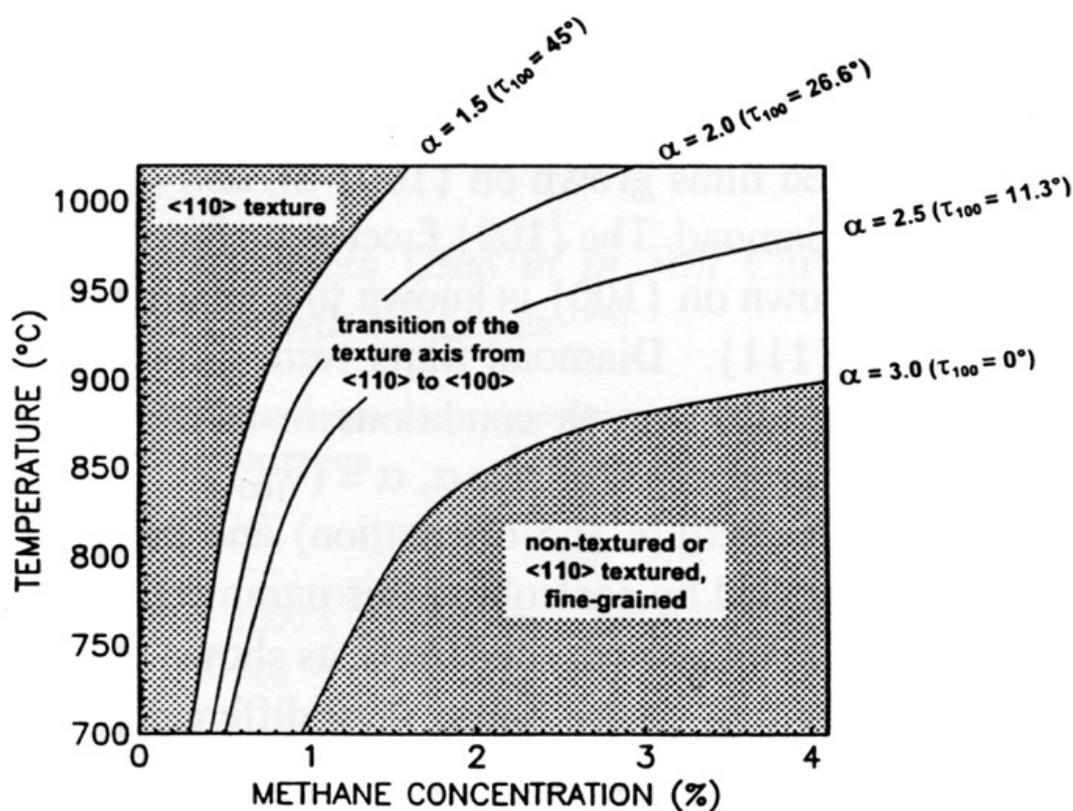


圖 2-4 柱狀結構鑽石的織構及形貌，會跟甲烷濃度與基材溫度有關[42]。

2.4 提高鑽石孕核的方法

早期在成長鑽石膜時，常常會遇到一個相當棘手的問題，就是鑽石膜成核的密度太低。當基材未作過任何前處理時，不管使用何種製程，成核密度都很難超過 10^5 cm^{-2} ，主要的原因應該是基材的晶格常數與鑽石的不匹配(mismatch 或 misfit)以及鑽石具有極高的表面自由能(surface free energy)所導致。有人嘗試使用不同的基材去成長鑽石膜，但成核密度一樣很低，有人嘗試將基材做些前處理，結果發現可以大幅提高成核密度，於是三種方法，最常被用來提高鑽石的成核密度，如下所示：

2.4.1 基材刮痕法 (substrate scratching method)

有人用鑽石粉末或其他材質的粉末（像是 C-BN，SiC， Al_2O_3 等等）在成長鑽石膜之前先研磨基材 (scratching)，發現可以大幅提升鑽石的成核密度到 $10^6 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。研磨的方式可以直接用粉末加以拋光研磨 (polishing pretreatment)，或將粉末浸泡在懸浮液中，用超音波震盪器 (ultrasonic vibrator) 加以超音波震盪研磨 (ultrasonic pretreatment)，後者因為在刮痕條件控制與再現性的考量上，優於前者，較常被採用來研磨基材，產生刮痕。研磨基材表面之後，造成成核密度提高的原因可能為：

- (1) 刮痕頂端因處於表面最高的位置，因此可接觸到較高的反應物種濃度，因此含碳濃度較高故較易成核。
- (2) 經過研磨後的表面鍵結會大幅改變，具有較高的表面能，且斷鍵的位置增加，更多成核點因此產生。

而基材經研磨後，於表面上所殘留鑽石或其他材料的粉末顆粒，可作為成核的晶核 (seeding seeds)，鍍膜時此核種會繼續成長或可增加成核的密度。但這種方法會嚴重損傷表面，無法用於光學或電子元件上，因此不為工業界所採用。

2.4.2 碳化法 (carburization)

這個方法是在 1993 年由 Stoner 等人所提出，目的是為了在矽基材上成長一碳化層或是碳化矽，取代價格昂貴的單晶 β -SiC 基材，在加偏壓步驟之前先作碳化這一步驟，可以得到方向性不錯的鑽石膜。

在 1989 年時，William 和 Glass[43]使用 XTEM 發現在矽基材上成長鑽石膜時會有碳化矽層的存在，於是在 1990 年有人嘗試直接用碳化矽基材去成長鑽石膜，但結果不甚理想。

到了 1992 年，Stoner 等人[8]用微波電漿氣相沈積法 (CVD) 及偏壓輔助成核法 (bias-enhanced nucleation, BEN) 成長鑽石膜，在使用 SEM、HRTEM、XPS 和 Raman Spectroscopy 等分析儀器分析實驗結果時，發現在加偏壓的過程中，會先在矽基材表面形成一層 β -SiC，然後才會有鑽石孕核出現，因此 β -SiC 究竟在鑽石膜成核與成長初期階段扮演何種角色，值得研究。

後來 Stoner 等人曾經使用單晶的 β -SiC 基材來成長鑽石膜，不過在當時 β -SiC 等 SiC 單晶晶體成長的技術尚不成熟，單晶的 β -SiC 基材非常昂貴，因此沒有再進行後續的研究，反而在成長鑽石膜的過程中保留了碳化這個步驟。

不過，關於碳化步驟可以提高鑽石的成核密度，也有人持不同的看法。1995 年 Jiang 等人發現鑽石可以直接磊晶於矽基材上，不一定要經過碳化的步驟才能提高鑽石的成核密度。1993 年，Csencsits 等人[44]認為在鑽石與基材之間會生成非晶碳層 (amorphous carbon)。清大工科所陳志堅學長[40]於 1994 年實驗所得到的結果發現碳化矽層會在碳化一段時間之後消失，表示碳化後產生碳化矽層的這種現象似乎不是一定可以觀察到，所以碳化矽中間層在碳化過程中究竟扮演何種角色，是個值得探討的問題。

2.4.3 偏壓輔助成核法 (bias-enhanced nucleation, BEN)

早期研究鑽石薄膜的生長時，提高鑽石的成核密度多會使用刮痕法 (scratching) 或植晶法 (seeding) 來提升鑽石的成核密度。但是這些方法會嚴重損傷基材的表面或造成基材表面的汙染，因此進行方向性鑽石薄膜的生長時較少被使用。Yugo 等人 [7] 於 1991 年時，利用偏壓輔助成核法 (bias-enhanced nucleation, BEN) 進行鑽石的成核與成長，結果成功的將成核密度提升到 $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。雖然偏壓輔助成核法，因加速電子或離子撞擊試片表面，對基材的表面造成離子次植 (subimplantation) 入效應所產生的損傷，但基材表面的損傷程度及汙染程度上遠小於刮痕法及植晶法所造成的影響，這是為何偏壓輔助成核法受到後續的研究學者相當重視的主要原因。

在加偏壓時，偏壓電源的選擇可以分為直流和交流兩類。直流偏壓電源多半用於導電性良好的導體基材，所產生的偏壓電場極性不會隨著時間改變。交流偏壓電源則多半使用在導電性差或非導體基材，所產生的偏壓電場極性會隨著時間作一定頻率的交替改變。因為導電性差或非導體基材，在固定極性的偏壓電場下作用一段時間之後，會因電荷無法接地而產生蓄積電荷的問題，形成一個蓄積電場，會對電漿與基材之間帶電粒子產生排斥的作用，影響鑽石膜的成長。若電場極性隨著時間作固定頻率的改變，可以避免蓄積電荷的問題。

直流偏壓電源又可再分成正偏壓和負偏壓兩種加偏壓的方式，Katoh 等人利用正負偏壓微波電漿化學氣相法沉積鑽石於鏡面拋光的矽基材上 [10]。藉由施加於基材上的正偏壓或負偏壓，鑽石的成核密度可以得到 6 個數量級的增加。同時得到下列幾項結論：

1. 正偏壓及負偏壓皆可有效提高鑽石的成核密度。
2. 低壓力高甲烷濃度或高的偏壓值可得到較高的成核密度。

3. 在相同的偏壓值下，負偏壓的成核密度高於正偏壓的 2 個數量級。

雖然如此，但由於負偏壓會吸引正離子撞擊基材，而導致基材表面的損傷。相反的，正偏壓則會得到較平坦的表面。就此結論來說，正偏壓是比較適合作為試片前處理的方式。

對於藉由偏壓法提升成核密度的機制，如圖 2-5 所示，在矽基材下，偏壓所扮演的角色如下：

1. 增加含碳物種之基材表面。
2. 藉由離子轟擊的效應傳輸較高的能量到表面，提升了含碳物種於表面的移動能力。
3. 減少及避免氧化物於基材表面的形成。
4. 基材表面反應的提升，增加離子與中性粒子的撞擊，並且提高了基材上方電漿球 sheath 區域的能量，導致基材表面含碳物種及氫原子的解離。

圖 2-5(a)所示，在使用負偏壓電源時，上電極接正電位或高電位，基材接負電位或低電位，主要是利用基材上所加的負電位或低電位來吸引帶正電的碳氫根原子團向基材聚集，而且偏壓所提供的能量可以使這些正離子產生類似較低能量的離子佈植效應，並可以持續在基材上移動一段距離，這些帶有能量的粒子可以有效的降低成核時所需能量的門檻，但是這些粒子會轟擊基材，因此會對於基材表面造成某種程度的損傷，若是對於膜面粗糙度品質要求標準很高時，是不被允許的。

若是使用正偏壓電源，如圖 2-5(b)，則是加速電子去轟擊吸附在基材表面的甲烷 (CH_4) 或原子團，因為 CH_4 要分解 CH_3^+ 和 H^+ 或者是原子團要繼續分解，所需要的能量不會太高，又由於是電子入射基材，電子的質量遠低於離子或帶電原子團，撞擊時對基材表面的原子影響較小，所以不會對於基材表面造成太大的損傷。

一般的實驗結果顯示，在長鑽石膜時加負偏壓時，對於成核密度的影響比加正偏壓的效果來得好。在 1990 年時，Yugo 等人的實驗就發現在不同甲烷濃度下，使用正負偏壓，然後去量測其鑽石膜的成核密度，結果發現負偏壓的成核密度高過正偏壓約為兩個數量級，因此一般大部分的研究都以加負偏壓為主。

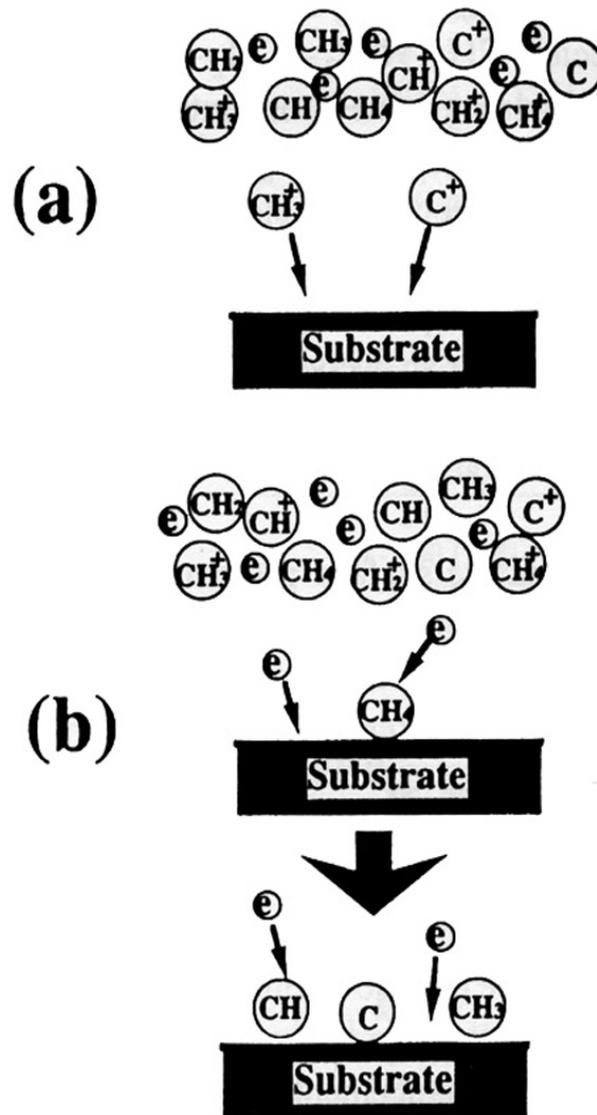


圖 2-5 (a)負偏壓：吸引帶正電的碳離子或離子團向基材加速。(b)正偏壓：吸引帶負電的電子向基材表面加速並轟擊吸附在基材表面的碳原子或含碳分子[10]。

2.5 方向性鑽石的成長

為了讓鑽石薄膜可以應用在高溫高功率的電子元件上，成長磊晶鑽石薄膜於異質基材上是必要的。而在形成磊晶鑽石前，必須在鑽石孕核初期即有一定數量的方向性鑽石孕核存在，並利用選擇性生長，讓這些具有方向性的孕核持續成長並結合在一起，形成具有高方向性的鑽石薄膜。最後薄膜內的缺陷如雙晶、疊差、晶界、差排等，隨成長的時間而逐漸減少，最後形成磊晶鑽石薄膜。Stoner 和 Glass[45]首先於生長在 1 吋矽(100)晶圓上的 β -碳化矽上成長出具有高度方向性的鑽石晶粒及薄膜，如圖 2-6 所示，大部分的鑽石晶粒具有相同的方向性，其中鑽石 {100} 晶面 \parallel β -碳化矽 {100} 晶面，鑽石 [110] 方向 \parallel β -碳化矽 [110] 方向，這個結果令人感到非常訝異，主要因為碳化矽的晶格常數為 4.36\AA ，鑽石的晶格常數為 3.56\AA ，兩者的晶格錯位(lattice mismatch)高達 20% 左右，在晶格常數差異如此大的情況下，還可以得到方向性排列的鑽石，這樣的結果是令人感到相當有興趣的。

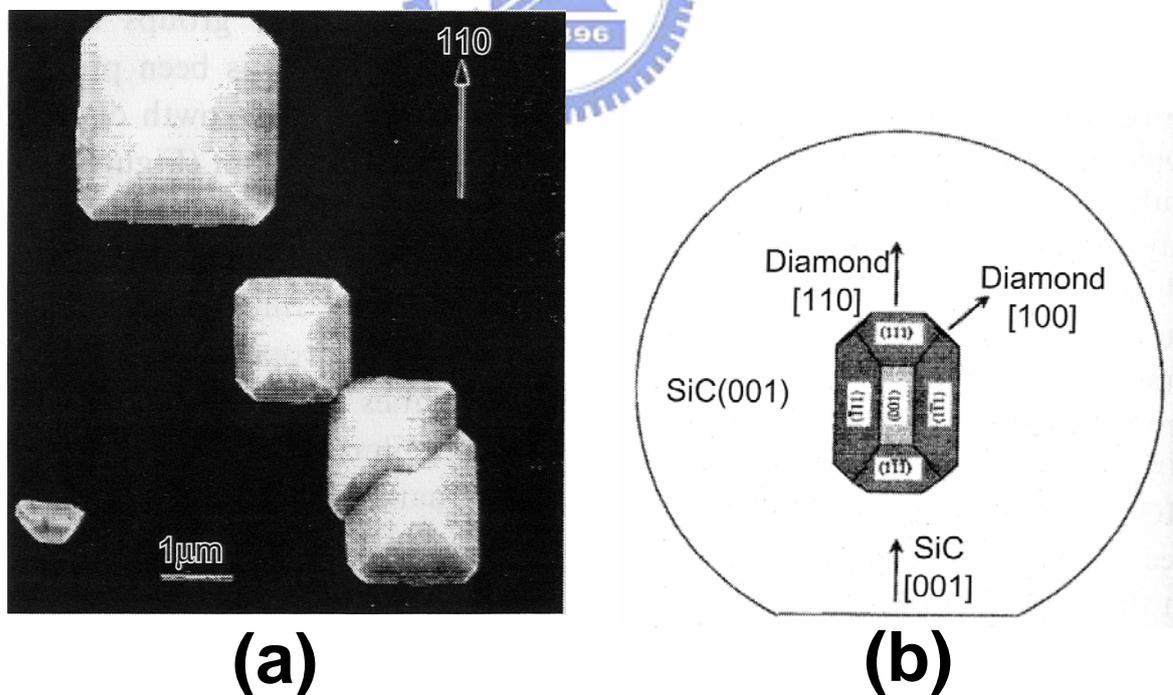


圖 2-6 (a)方向性鑽石晶粒生長於 β -碳化矽(100)基材上 (b)鑽石生長於 β -碳化矽(100)基材上的方向性關係圖示[45]。

Kawarada[46]等人也利用同樣的實驗方式得到了高方向性的鑽石薄膜，由他們的結果顯示在經過 8 個小時生長鑽石薄膜於 β -碳化矽(100)基材，在薄膜厚度小於 $6\mu\text{m}$ 的情況下，鑽石薄膜已有相當程度的結合。在此之前鑽石薄膜必須生長超過 $50\mu\text{m}$ 厚度，才可以得到同樣的結果。而經過他們在最後的生長階段以 $\langle 111 \rangle$ 方向生長的條件下，鑽石的側向成長很快地達成了同樣的結果。而藉由此實驗，同時也觀察到一些有趣的現象。如圖 2-7 所示。圖 2-7(a) 為未經偏壓輔助孕核的基材影像，經過 2 分鐘的偏壓輔助孕核處理後，首先會在圖 2-7(b) 會出現白色條狀物，彼此垂直交錯於基材上形成，再經過 3 分鐘之後的生長，鑽石會沿著這些條狀物的方向逐漸形成孕核，見圖 2-7(c)。而最後整個基材會被方向性鑽石所覆蓋，如圖 2-7(d) 所示。而更詳細的研究結果如圖 2-8 所示。鑽石首先會孕核在鑽石的方向性生長，由突出物區域的波谷處，然後沿著突出物間的溝槽生長，最後以垂直的方向逐漸長大。而後續的研究提出直接在矽基材上以三階段生長法來生長高方向性的鑽石薄膜[47]。他們首先在矽基材表面上進行碳化，再來使用偏壓孕核方式於矽基材上產生鑽石的孕核，最後則是鑽石晶體的方向性成長。而以這種方式，在條件最佳化之後，經過 20 小時的生長可以得到品質相當不錯的高方向性鑽石薄膜，如圖 2-8 所示[48]。相對於高方向性鑽石薄膜必須生長在 β -碳化矽上，Jiang 等人的研究結果顯示，鑽石可直接以面間距比例為 2:3 的方式直接生長在矽基材上，如圖 2-9 穿透式電子顯微鏡影像所顯示，鑽石晶格以近乎完美的方式直接與矽晶格相接，證實了這個結果的可能性。而二階段生長法是直接於矽基材上進行偏壓輔助孕核，孕核後再以方向性生長的方式進行薄膜沉積。以這種方式亦可得到高品質的方向性鑽石薄膜如圖 2-10 所示。他們利用 X-ray 繞射極圖進行分析，其半高寬可小於 2 度。而 Jiang 等人更利用此結果描繪出鑽石晶粒在生長時，晶粒結合及生長的過程。圖 2-11 為晶粒生長過程之示意圖。

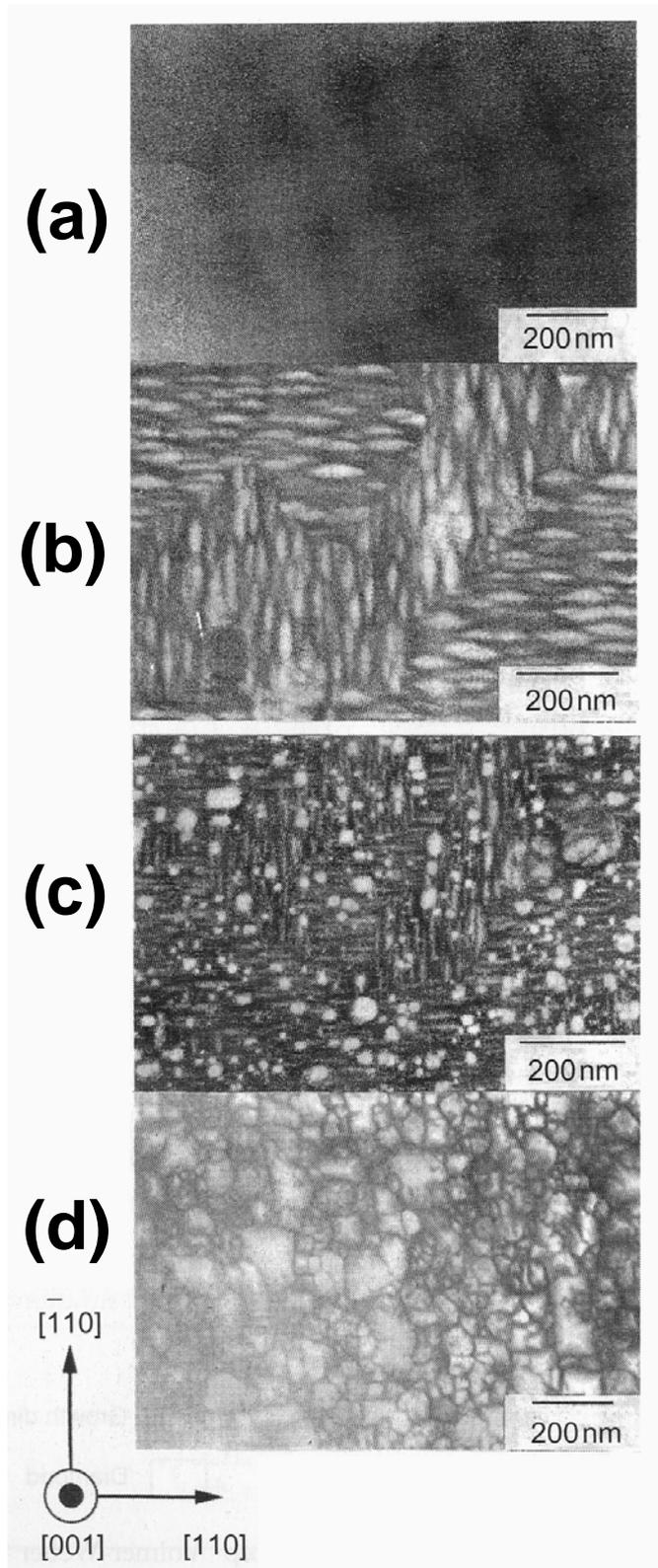


圖 2-7 β -碳化矽(100)基材經過最佳的 BEN (a)0 分鐘， (b)2 分鐘， (c)5 分鐘， (d)10 分鐘處理後之表面 SEM 影像[46]。

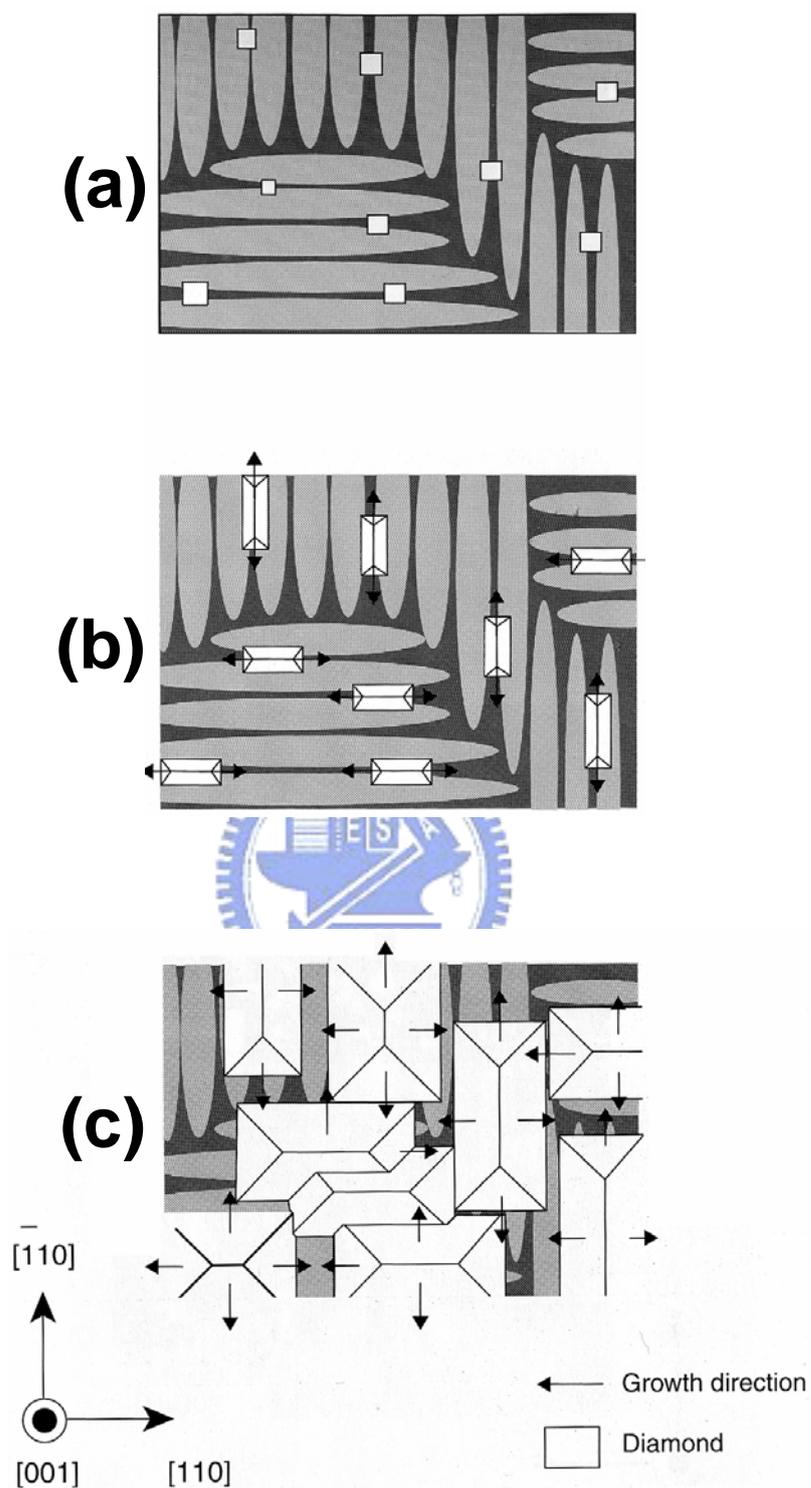


圖 2-8 鑽石在 β -碳化矽(100)基材上生長的過程，(a)鑽石孕核在 β -碳化矽突出物的溝槽間，(b)第一階段的生長，鑽石沿著溝槽的方向生長，(c) 第二階段的生長，鑽石以垂直的方向生長[46]。

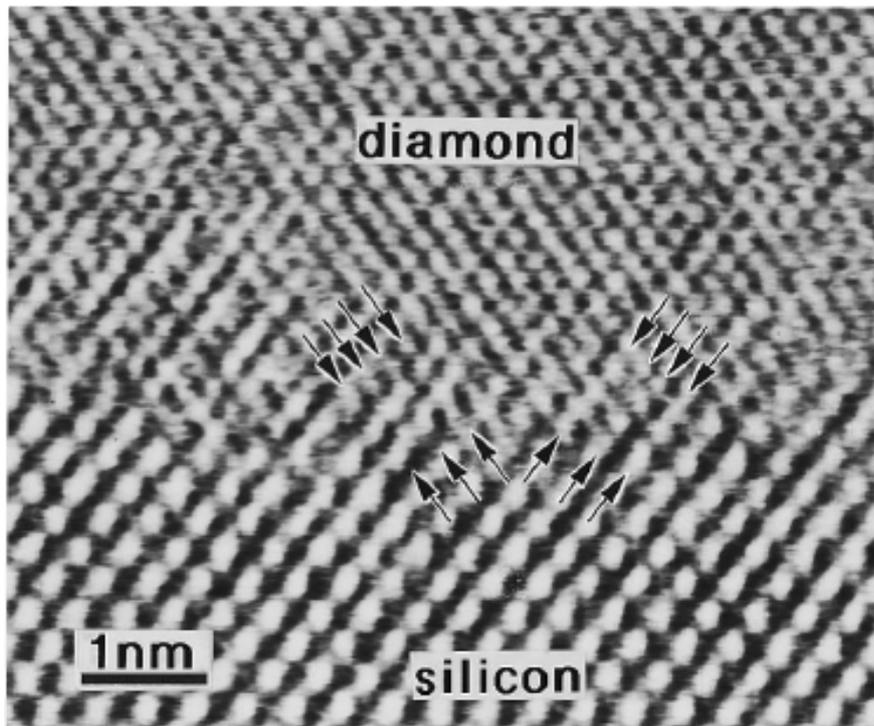


圖 2-9 沿著[011]晶軸方向所到的鑽石-矽界面區域的高分辨原子影像[47]。

圖 2-11(a)顯示，鑽石晶粒晶界的存在與兩晶粒{111}晶面重合時所產生的表面錐坑處，而此錐坑在圖 2-10(b)箭號所指的位置可看出。而隨著晶粒的成長，上方的晶粒會往水平的方向生長，並逐漸覆蓋過此垂直晶界，而形成單晶。我們由以上的文獻可以知道，鑽石在異質基材上要形成磊晶鑽石薄膜，初始鑽石晶粒的成核密度及方向性相當重要，而後續更必須利用方向性生長的方式去控制晶粒成長的狀況，如此才可得到高品質的高方向性鑽石薄膜。

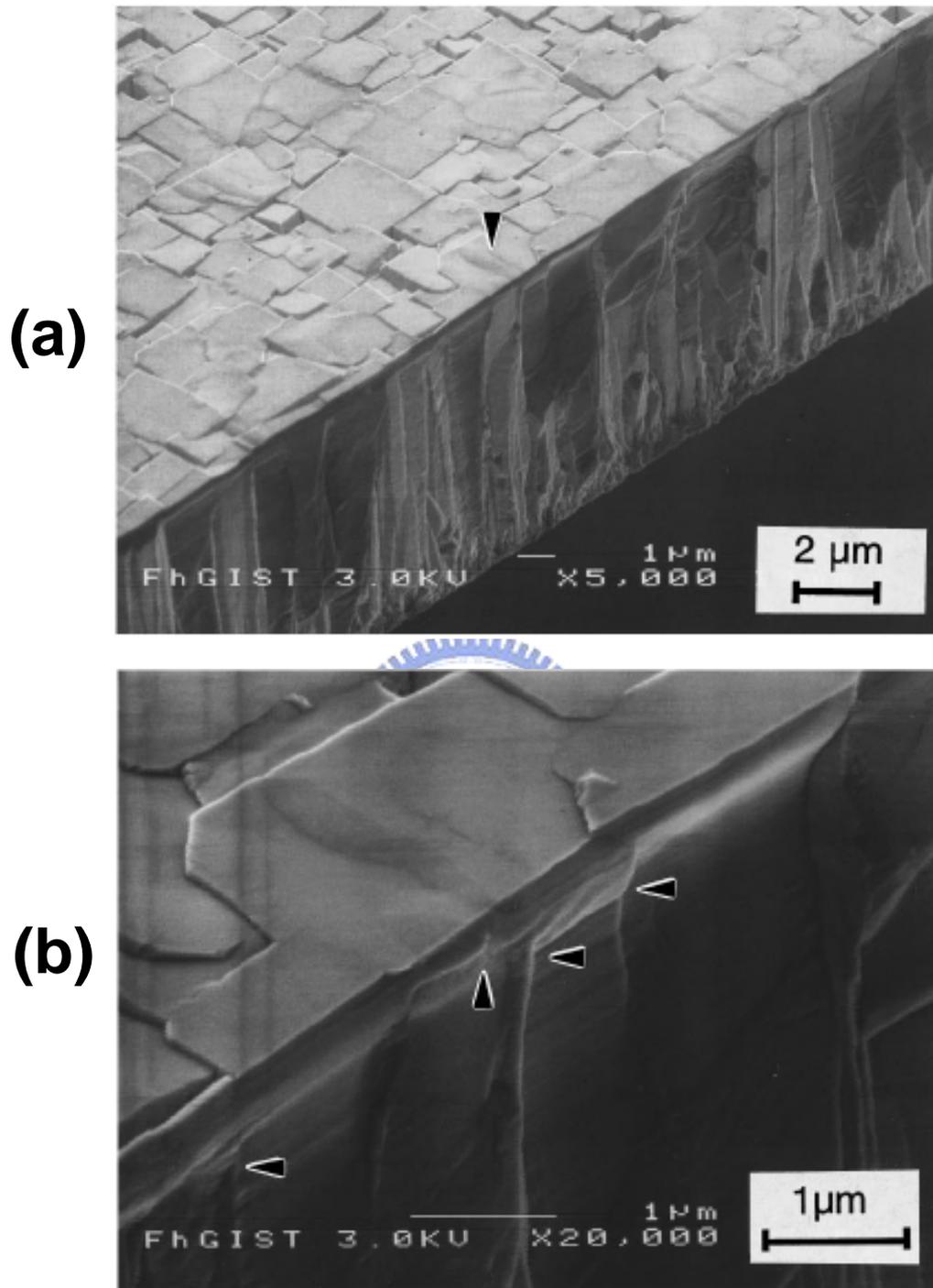
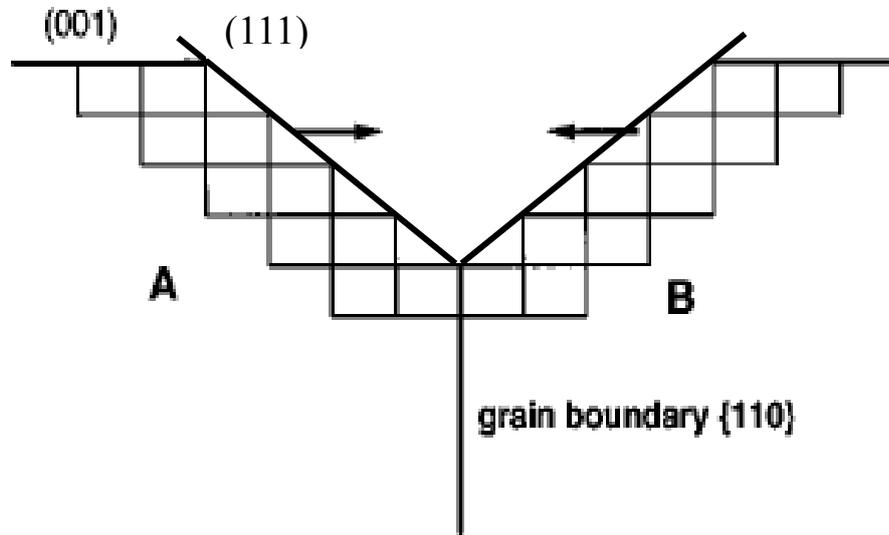


圖 2-10 截面 SEM 影像 (a) (001)晶面相互結合後所得的高方向鑽石薄膜，(b)圖(a)中箭號所指的放大圖[48]。

(a)



(b)

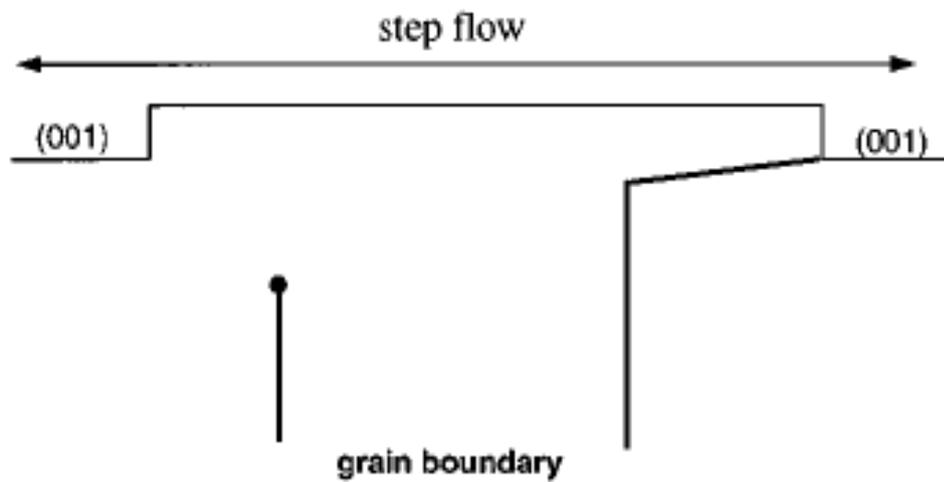


圖2-11 兩鑽石晶粒成長並互相結合過程的圖示(a)表面錐坑出現在兩相互結合鑽石晶粒的 $\{111\}$ 表面晶面上，(b)上方的晶粒會以水平方向生長並覆蓋過下方的晶粒及晶界而形成單晶[48]。

2.6 研究動機

我們在前面的章節中，回顧了鑽石在異質基材上成核與成長的相關文獻，可以知道偏壓輔助孕核法已廣泛的應用在各種不同的異質基材上以提升鑽石的成核密度。而鑽石於異質基材上的沉積，所選擇的基材其基本的性質往往會影響到鑽石成核及磊晶成長的品質。其中諸如晶格常數、表面能、熱膨脹係數、溶碳率及碳化物的生成與否等，皆會有相當程度的影響。我們由其他文獻中可以得知，鑽石可直接以面間距 2:3 比例生長在矽基材上，但由於矽基材易形成碳化矽，會影響鑽石直接沉積於矽基材上，我們在本研究中，希望透過鍍元素的添加，藉由對基材溶碳率的改變，觀察鑽石與基材的界面，是否鑽石可大量的孕核在矽鍍基材上，而碳化矽的生成是否會因鍍元素的加入而有所改變。更進一步，我們直接利用鍍元素作為沉積的基材，希望藉此了解基材溶碳率及碳化物的生成與否對鑽石於異質基材成核的影響。

自 Yugo 提出以偏壓法提升鑽石於異質基材的成核密度之後，一直受到許多研究學者的青睞，而針對直流偏壓法，正偏壓法的使用相較於負偏壓法一直以來較少研究進行討論，而負偏壓雖然可直接吸引正離子提高成核密度，但因離子直接轟擊基材表面，是以相對的基材表面會受到相當程度的損傷。我們於第二部分的實驗中，利用正偏壓分別於矽(100)及(111)基材上成長方性鑽石薄膜，並針對界面進行觀察研究，希望藉此能了解正偏壓輔助孕核法於異質材上的生長機制。

参考文献

1. W. G. Eversole, "Synthesis of Diamond", U. S. Patent, 3,030,188 (April 17, 1962).
2. Robert F. Davis, "Diamond Films and Coatings Development, Properties, and Applications", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, (1992).
3. H. Liu and D. S. Dandy, "Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages", Noyes Publications, New Jersey, (1995).
4. A. Lettington and J. W. Steeds, "Thin Film Diamond", Chapman & Hall For the Royal Society, London, (1994).
5. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, "Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma", J. Cryst. Growth **62**, 642 (1983).
6. W. L. Hsu, "Gas-Phase Kinetics during Microwave Plasma-Assisted Diamond Deposition: Is the Hydrocarbon Product Distribution Dictated by Neutral-Neutral Interactions", J. Appl. Phys. **72**, 3102 (1992).
7. 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).
8. B. R. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter, W. Zhu, Y. C. Wang, F. Davis and J. T. Glass, "Epitaxial Nucleation of Diamond on β -SiC via Bias-Enhanced Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", Diamond Relat Mater. **2**, 142 (1993).
9. X. Jiang, C. P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg and H. J. Füsser, "Epitaxial Diamond Thin Films on (001) Silicon Substrates", Appl. Phys. Lett. **62**, 3438 (1993).

10. M. Katoh, M. Aoki and H. Kawarada, "Plasma-Enhanced Diamond Nucleation on Si", Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L194 (1996).
11. I.-H. Choi, S. Barrat and E. Bauer-Grosse, "Quantitative Characterization Of The True Epitaxial Ratio In The First Stage Of The MPCVD Diamond Synthesis", Diamond Relat. Mater. **12**, 361 (2003).
12. S. Barrat, S. Saada, I. Dieguez and E. Bauer-Grosse, "Diamond Deposition By Chemical Vapor Deposition Process: Study Of The Bias Enhanced Nucleation Step", J. Appl. Phys. **84**, 1870 (1998).
13. M. Schreck, T. Baur and B. Stritzker, "Optical Characterization of the Cathode Plasma Sheath during the Biasing Step for Diamond Nucleation on Silicon", Diamond Relat. Mater. **4**, 553 (1995).
14. W. Kulisch, L. Achermann and B. Sobisch, "On the Mechanisms of Bias Enhanced Nucleation of Diamond", Phys. Status Solid. **A154**, 155 (1996).
15. R. Stöckel, K. Janischowsky, S. Rohmfeld, J. Ristein, M. Hundhausen, and L. Ley, "Diamond Growth during Bias Pre-Treatment in The Microwave CVD of Diamond", Diamond Relat. Mater. **5**, 321 (1996).
16. R. Stöckel, M. Stammler, K. Janischowsky and L. Ley, "Diamond Nucleation under Bias Conditions", J. Appl. Phys. **83**, 531 (1998).
17. R. Beckmann, B. Sobisch, W. Kulisch and C. Rau, "Investigation of the Nucleation Process in Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition of Diamond", Diamond Relat. Mater. **3**, 555 (1994).
18. J. Roberson, J. Gerber, S. Sattel, M. Weiler, K. Lung and H. Ehrhardt, "Mechanism of Bias-Enhanced Nucleation of Diamond on Si", Appl. Phys. Lett. **66**, 3287 (1995).

19. H. C. Barshilia, B. R. Mehta and V. D. Vankar, "Growth of Diamond Thin Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Process", J. Mater. Res., **11**, 1019 (1996).
20. H. C. Barshilia, B. R. Mehta and V. D. Vankar, "Growth of Diamond Thin Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Process", J. Mater. Res. **11**, 1019 (1996).
21. B. V. Derjaguin and D. V. Fedoseev, "The Synthesis of Diamond at Low Pressure", Sci. Ameri. **233**, 102 (1975).
22. S. Matsumoto and Y. Matsui, "Electron Microscopic Observation of Diamond Particle Grown from the Vapor Phase", J. Mater. Sci. **18**, 1785 (1983).
23. M. Frenklach, R. Kematich, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps and R. Koba, "Homogeneous Nucleation of Diamond Powder in the Gas Phase", J. Appl. Phys. **66**, 395 (1989).
24. W. A. Yarbrough and Russell Messier, "Current Issues And Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond", Science **247**, 688 (1990).
25. 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).
26. J. F. Parins, "Non-CVD Method of Diamond Growth at Low Pressure", Diamond Relat. Mater. **2**, 646 (1993).
27. A. Badrezj and T. Badrezj, "Diamond Homoepitaxy by Chemical Vapor Deposition", Diamond Relat. Mater. **2**, 147 (1993).
28. J. P. Vitton, J. J. Garenne and S. Truchet, "High Quality Homoepitaxial

- Growth of Diamond Films”, Diamond Relat. Mater. **2**, 713 (1993).
29. M. I. Landstrass, M. A. Plano, M. A. Moreno, S. McWilliams, L. S. Pan, D. R. Kania and S. Han, “Device Properties of Homoepitaxially Grown Diamond”, Diamond Relat. Mater. **2**, 1033 (1993).
30. C. Lai, J. B. Wachtman, Jr., G. H. Sigel, Jr., P. Lu, F. C. Cosandey, G. Rudd, J. L. Oliver and S. H. Garofalini, “Effects of Substrate Pretreatments on Growth of Polycrystalline Diamond Thin Films on Si(100) Substrates”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **280**, 689 (1993).
31. H. Maeda, S. Ikari, S. Masuda, K. Kusakabe and S. Morooka, “Effect of Substrate Pretreatment on Diamond Deposition”, Diamond Relat. Mater. **2**, 758 (1993).
32. P. Karve, S. R. Sainkar and S. T. Kshirsagar, “Role of Surface Features in CVD Diamond Nucleation on Surface-Pretreated Substrates”, Mater. Lett. **34**, 387 (1998).
33. Z. Feng, M. A. Brewer, K. Komvopoulos, I. G. Brown and D. B. Bogy, “Diamond Nucleation on Unscratched Silicon Substrates Coated with Various Non-Diamond Carbon Films by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”, J. Mater. Res. **10**, 165 (1995).
34. S. Yugo, N. Nakamura and T. Kimura, “Analysis of Heteroepitaxial Mechanism of Diamond Grown by Chemical Vapor Deposition”, Diamond Relat. Mater. **7**, 1017 (1998).
35. Y.K. Kim, Y.S. Han and J.Y. Lee, “The Nucleation of Highly Oriented Diamond on Silicon Using a Negative Bias”, Diamond Relat. Mater. **7**, 96 (1998).

36. B. R. Stoner, G.-H. M. Ma, S. D. Wolter and J. T. Glass, “Characterization of Bias-Enhanced Nucleation of Diamond on Silicon by in Vacuo Surface Analysis and Transmission Electron Microscopy”, Phys. Rev. B **45**, 11067 (1992) .
37. S. P. McGinnis, M. A. Kelly and S. B. Hagström, “Evidence of an Energetic Ion Bombardment Mechanism for Bias-Enhanced Nucleation of Diamond”, Appl. Phys. Lett. **66** 3117 (1995).
38. R. Stöckel, K. Janischowsky, S. Rohmfeld, J. Ristein, M. Hundhausen and L. Ley, “Growth of Diamond on Silicon during the Bias Pretreatment in Chemical Vapor Deposition of Polycrystalline Diamond Films”, J. Mater. Res. **10**, 158 (1995).
39. J. Singh, “Nucleation and Growth Mechanism of Diamond During Hot-Filament Chemical Vapour Deposition”, J. Mater. Sci. **29**, 2761 (1994).
40. 陳志堅，「高分辨及能量過濾電鏡研究磊晶鑽石膜成長機制」，國立清華大學工程與系統科學系，碩士論文，民國 84 年。
41. A. Van Der Drift, “Evolutionary Selection, A Principle Governing Growth Orientation in Vapor-Deposited Layers”, Philips Research Reports **22**, 267 (1967).
42. C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert and P. Koidl, “Oriented CVD Diamond Films: Twin Formation, Structure and Morphology”, Diamond Relat. Mater. **3**, 373 (1994).

43. B. E. Williams and J. T. Glass, "Characterization of Diamond Thin Films: Diamond Phase Identification, Surface Morphology, and Defect Structures", J. Mater. Res. **4**, 373 (1989).
44. R. Csencsits, J. Rankie, R. E. Boekenhauer, M. K. Kundmann and B. W. Sheldon, "Diamond Nucleation during Biased Chemical Vapor Deposition", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **280**, 695 (1993) .
45. B. R. Stoner and J. T. Glass, "Textured Diamond Growth on (100) β -SiC via Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", Appl. Phys. Lett. **60**, 698 (1992).
46. T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa and H. Kwarada, "Initial Growth of Heteroepitaxial Diamond on Si(001) Substrates Via Beta-Sic Buffer Layer", Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 4898 (1995).
47. S. D. Wolter, B. R. Stoner, J. T. Glass, P. J. Ellis, D. S. Buhaenko and C.E. Jenkins, "Textured Growth of Diamond on Silicon via Insitu Carburization and Bias-Enhanced Nucleation" Appl. Phys. Lett. **62**, 1215 (1992).
48. B. R. Stoner, S. R. Sahaida, J. P. Bate, P. Southworse and P. J. Ellis, "Highly Oriented, Textured Diamond Films on Silicon via Bias-Enhanced Nucleation and Textured Growth", J. Mater. Res. **8**, 1334 (1989).

第三章 實驗設備與分析方法

本章針對基材的種類及製備方法、鑽石薄膜的成長設備及相關參數的設定及後續對鑽石薄膜分析的相關儀器進行簡單的介紹。在這個研究中，我們主要使用的基材為矽、鍺及矽鍺合金，其中矽及鍺基材是使用鏡面拋光的商用晶圓，其尺寸大小分別為 4 吋及 2 吋，取得方式較為單純；而矽鍺合金則是利用 NDL 的超高真空化學氣相沉積設備進行矽鍺薄膜的成長。鑽石薄膜成長則分別利用管狀式的微波電漿化學氣相沉積系統及 AsTEX 微波電漿化學氣相沉積系統進行生長，設備的型式及相關構造將於本章做一簡單的介紹。最後對主要的分析儀器，掃描式電子顯微鏡(SEM)、拉曼光譜儀(Raman)、X-RAY 繞射光譜儀(XRD)、穿透式電子顯微鏡(TEM)及附加於其上的成份分析設備，X-RAY 能量分散光譜(EDS)及電子損失能譜儀(EELS)進行分析條件的說明。



3.1 實驗流程

本實驗之流程主要分為三個部分：第一部分為基材的製備及前處理；第二個部分是鑽石薄膜的成長，包括實驗參數的設定及 MPCVD 鑽石薄膜的沉積；第三個部份為鑽石薄膜的分析，而鑽石薄膜的分析利用掃描式電子顯微鏡觀察其表面結構，如鑽石的成核密度及分布、鑽石晶粒大小、鑽石晶粒及薄膜晶向的分布及鑽石薄膜厚度等。鑽石薄膜的結構及晶向分析則是利用 XRD 來進行分析鑑定。Raman 光譜儀則用來鑑定鑽石的品質及其他含碳物種，如非晶質碳、石墨及類鑽石於鑽石薄膜中的含量。最後利用穿透式電子顯微鏡觀察鑽石的晶粒大小、鑽石晶粒與基材的方位關係、鑽石與基材間的界面分析並利用 EDS 及 EELS 用來鑑定基材的成份與分佈。實驗流程如圖 3-1 所示。

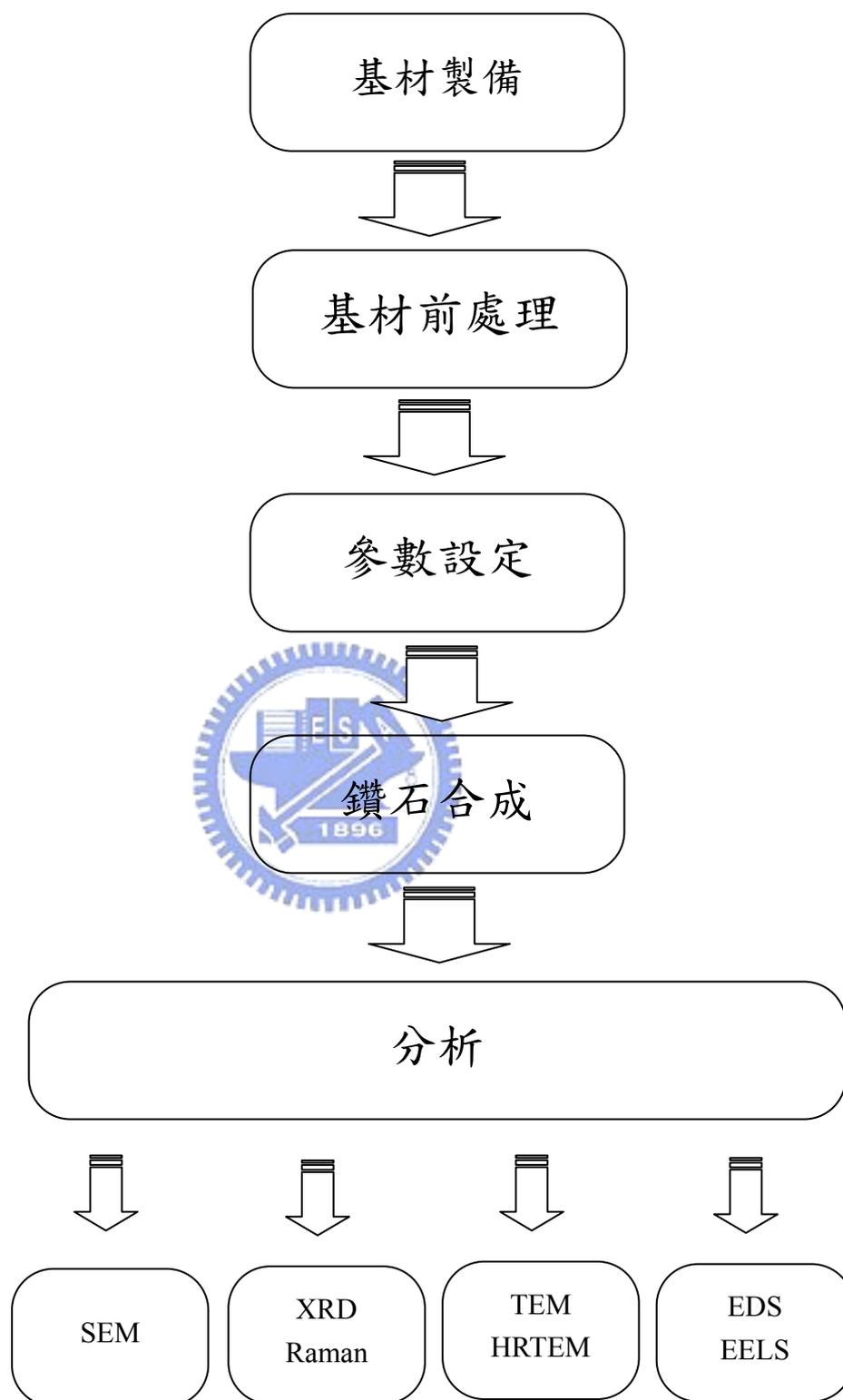


圖 3-1 實驗流程圖

3.2 實驗設備系統

本研究所使用的鑽石膜成長設備為微波電漿輔助化學氣相沉積 (MPCVD) 系統，如圖 3-2 及 3-3 所示，分別為 NIRIM 及 ASTeX 型式的 MPCVD 系統，主要可分為幾部分：

1. 微波產生系統：

由磁控管 (magnetron) 產生震盪頻率為 2.45 GHz 微波，經由波導管 (wave guide) 系統送至反應腔體中 (reaction chamber) 中。

2. 氣體傳送系統：

反應氣體主要為氫氣及甲烷，其流量由質流控制器 (Mass flow controller) 進行控制，並利用多通道氣體流量計 (4-channel readout multi-gas meter) 控制不同的氣體流量進入反應腔體中，經微波激發後產生電漿。

3. 反應腔體：

系統中產生電漿的位置，使用的基材基座為直徑 2cm 的鉬。

4. 真空系統：

使用一組機械迴轉式真空幫浦 (oil rotary pump) 作為抽氣幫浦。

5. 壓力控制系統：

腔體壓力由一壓力感應器所量測，經由壓力自動控制系統來調整節流閥的開關角度，藉以維持反應時所需的腔體壓力。

6. 偏壓裝置：

利用一組直流電源供應器進行偏壓電源的提供。

7. 溫度量測：

使用紅外線測溫槍 (pyrometer) 從基材位置的量測溫度。



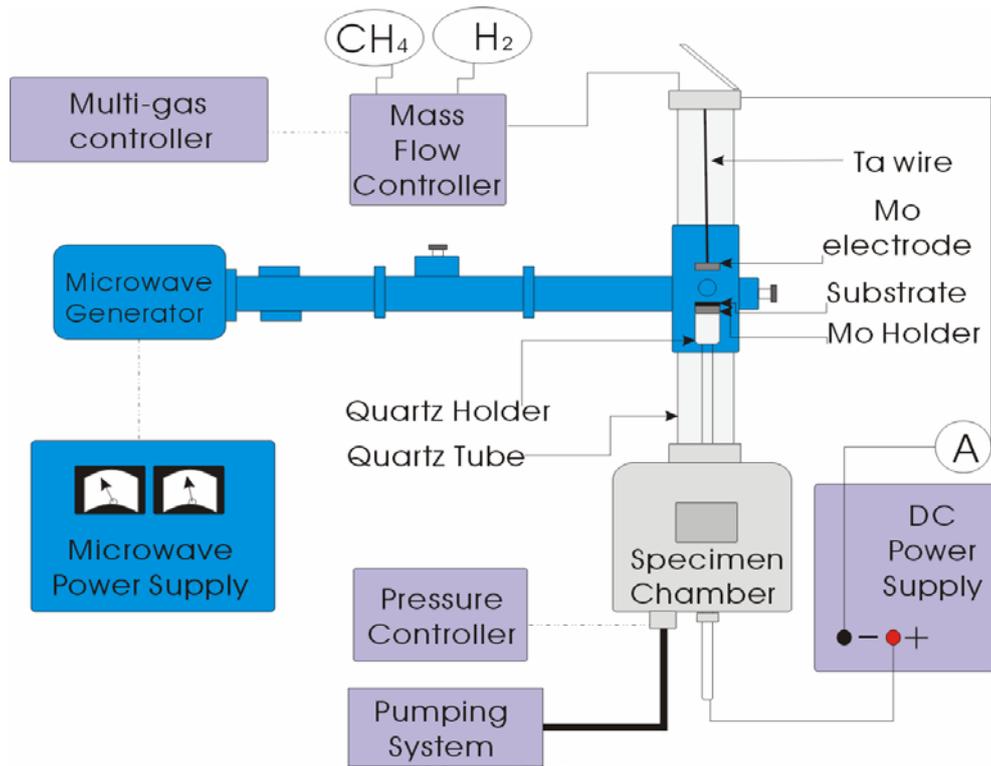


圖 3-2 NIRIM 管狀式微波電漿化學氣相沉積系統

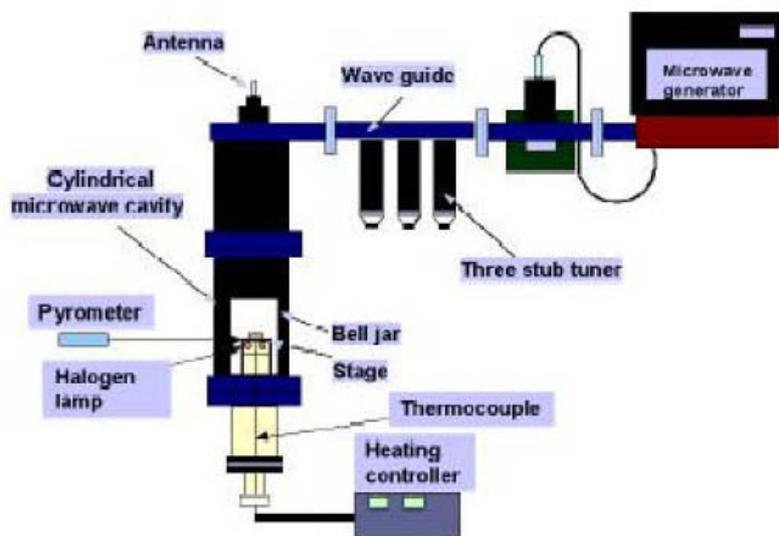


圖 3-3 ASTeX 微波電漿化學氣相沉積系統

3.3 實驗方法

3.3.1 基材製備方法

本實驗成長鑽石膜所使用之為矽、鍺及矽鍺合金，其中矽及鍺基材是使用鏡面拋光的商用晶圓，其尺寸大小分別為 4 吋及 2 吋，利用劈裂法將矽及矽鍺製備成 10mm × 10mm 見方大小，鍺基材製備成 5mm × 5mm 的大小。其中矽鍺基材是利用 NDL 超高真空鍍膜機於 6 吋矽晶圓所沉積得到，其製備方法如下所述：

我們於實驗上所使用的矽鍺基材，是利用國家元件實驗室中的超高真空化學氣相沉基系統所生長出來的，沉基的條件如表 3-1 所示。使用基材為六吋(100)矽晶圓，在進行鍍膜前會進行 RCA Clean 以去除基材表面的有機物及自然氧化物，清潔完畢送入機台內。沉積時腔體內溫度 665°C，壓力為 3.6×10^{-9} torr，通入 Si_2H_6 及 GeH_4 混合氣體流量分別為 1 及 10 sccm 之後，進行 500 秒的沉積，所得到的膜厚依電子顯微鏡的量測為 58nm，與基台預估厚度差異不大。我們將六吋大小的基材利用劈裂的方式將試片製備成 10mm × 10mm 見方的大小後進行鑽石薄膜的沉積。

3.3.2 基材的分析結果

我們利用 NDL 所提供的超高真空化學氣象沉積鍍膜機去沉積矽鍺薄膜，其所使用的反應氣體為 Si_2H_6 : GeH_4 (1 : 10)，沉積時間為 500 秒，由機台設定所推估的沉積厚度約為 60nm。為了能準確的得到矽鍺薄膜厚度及成分的相關訊息，我們進行鑽石薄膜的沉積前分別先利用穿透式電子顯微鏡及 X-ray 能量分散光譜儀進行薄膜厚度、表面粗糙度及其成分的分析。圖 3-1(a)為沉積前的矽鍺薄膜的穿透式電子顯微鏡的影像，由影像可看出，矽鍺薄膜的厚度約 58nm 左右，與沉積機台所推估的厚度相差僅約 2nm。而由圖 3-1(b)的擇區電子繞射圖紋中，則可發現一組接近 <110> 晶軸的繞射點，

表 3-1 利用超高真空鍍膜機於矽(100)晶圓上沉積矽鍺薄膜之參數

基材	6"Si(100)
壓力 (Torr)	3.6×10^{-9}
氣體流量(sccm)	Si ₂ H ₆ : GeH ₄ (1 : 10)
溫度(°C)	665
進行時間 (s)	500
預估膜厚 (nm)	60

經過分析應該屬於矽及矽鍺的[110]晶軸。由此結果可看出，矽鍺薄膜是以相當完美的磊晶方式沉積在矽基材上。而為了能了解沉積前矽鍺薄膜中矽與鍺的比例，我們分別使用 X-ray 能量分散能譜及高分辨電子顯微鏡影像進行薄膜成分及晶格常數的分析。圖 3-4(c)為 X-ray 能量分散能譜，由能譜中可看出，薄膜中的成分主要是矽及鍺元素，利用 EDAX 分析軟體進行薄膜的半定量分析，可得到矽及鍺元素所佔之原子百分比分別約為 69%及 31%左右。而我們再利用高分辨電子顯微鏡影像進行矽鍺晶格常數的推估，圖 3-5(a)為矽及矽鍺界面的高分辨電子顯微鏡影像，我們利用 Digital Micrograph 軟體內所提供的功能，分別於矽區域及矽鍺區域進行快速傅立葉轉換(Fast Fourier Transformation, FFT)，所得到的結果如圖 3-5(b)及 3-5(c)，而圖 3-5(d) 及 3-5(e)則分別是由圖 3-5(b)及 3-5(c)中，左下及右上 111 繞射點所產生的影像強度圖譜，量測圖譜中到兩個繞射點的倒空間距離分別是 6.314/nm 及 6.232/nm。我們已知矽的晶格常數為 5.43Å，利用 $L\lambda=d_1X_1=d_2X_2$ 去計算，得到矽鍺的晶格常數約 5.50Å 左右，我們已知矽與鍺兩元素彼此可以互溶，是以不同成分比例的矽鍺合金之晶格常數可用下式加以推算：

Lattice Constant of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x} = \text{Lattice Constant of Si} \times X + \text{Lattice Constant of Ge} \times (1 - X)$

而我們將求得的矽鍺晶格常數帶入計算，求得矽鍺成分比例為 70：30。這個結果與能量分散光譜所得的結果是非常接近的。

3.3.3 試片前處理

試片進行沉積前，將試片置於丙酮溶液中，以超音波震盪器震盪十分鐘，其主要目的是清除附著在試片表面的有機物及雜質顆粒，經去離子水洗淨烘乾後再浸入 HF 至試片表面不沾水的狀態，確定基材表面的寄生氧化層(native oxide)已去除乾淨，最後再利用去離子水洗淨烘乾。

3.3.4 鑽石沉積實驗步驟

實驗開始時，先將試片置於 MPCVD 反應腔體內，抽真空至約 1×10^{-3} torr，並設定各項參數如反應壓力及氣體流量到各次實驗條件所需之值，便可開始進行化學氣相沉積，成長鑽石膜。本實驗之沉積步驟分為三階段：

1. 氫電漿清潔階段(H_2 plasma clean)：

將氫氣通入反應室內，至腔體內壓力至 10 torr 時，開啟電漿電源並調整至所需功率。等腔體內壓力上升到反應壓力時，調整試片的位置到適當高度，調整微波電漿系統的反射電力至最小，然後進行 5 分鐘之蝕刻，用電漿清潔試片表面。

2. 偏壓輔助孕核階段 (bias-enhanced-nucleation, BEN)：

調整氫氣及甲烷至所需濃度後，施加偏壓至所需大小，開始進行約 0~30 分鐘的偏壓輔助孕核。

3. 成長階段 (texture growth)：

調整微波功率、腔體壓力及所需之甲烷濃度，進行 0-20 小時的成長。

其中各基材的沉積參數分別列於表 3-2、3-3 及 3-4，而正偏壓法於矽基材上的生長，使用直徑為 2cm 的圓形鉬金屬作為上電極，以提升偏壓的效果。

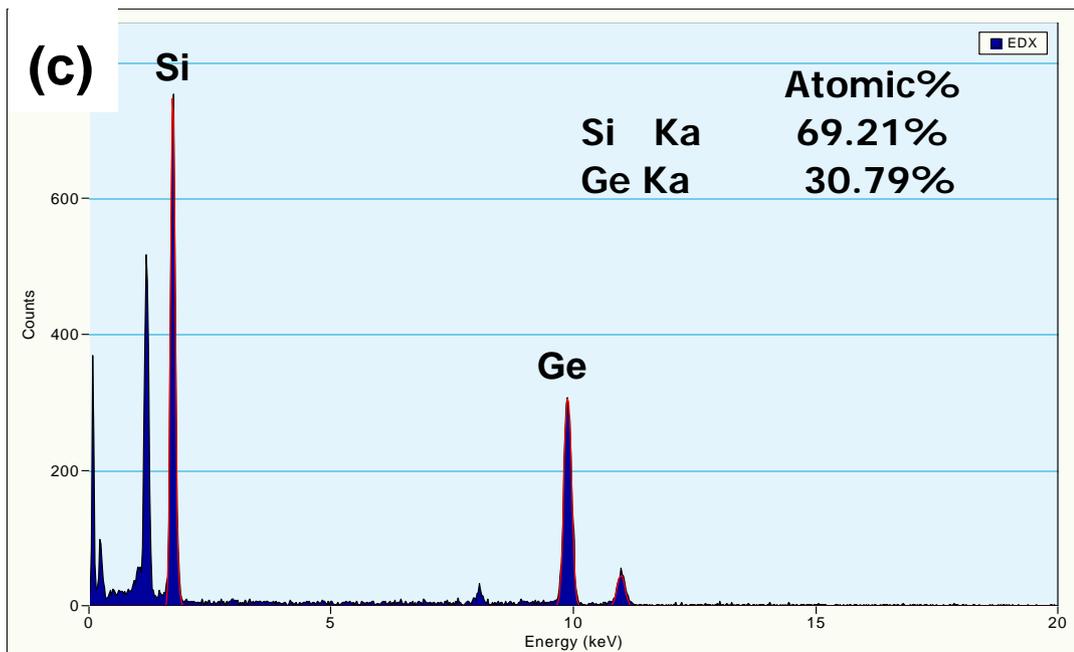
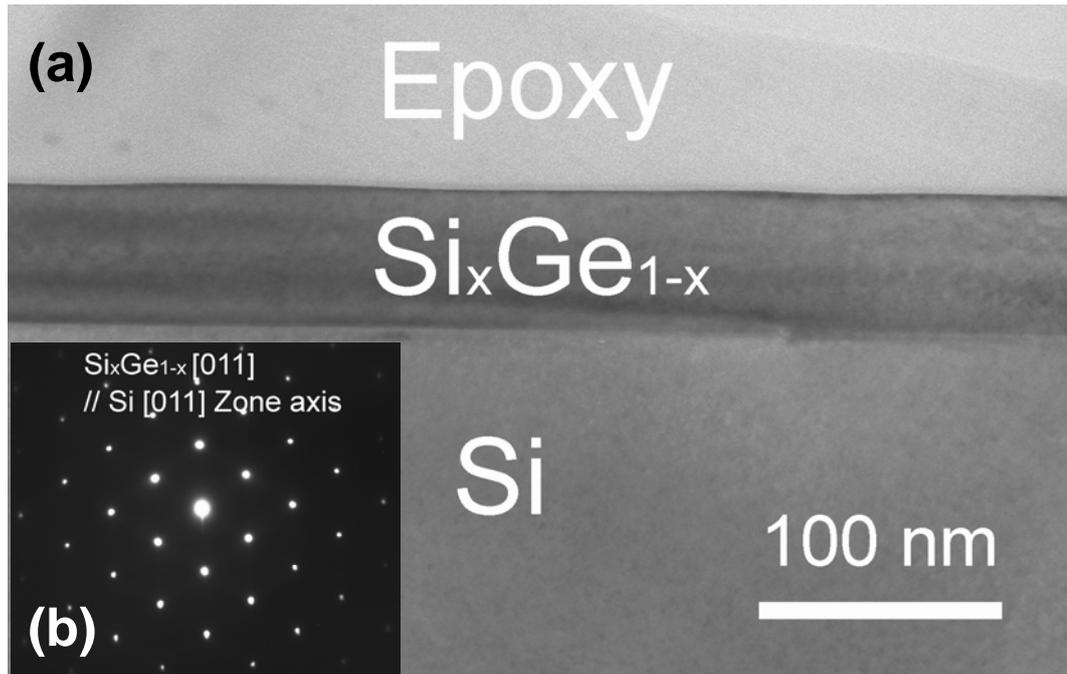


圖 3-4 (a)利用 UHV CVD 所沉積出來的矽鍺薄膜厚度約 58nm，(b)矽及矽鍺區域之擇區繞射圖紋，可確定為矽及矽鍺之<100>晶軸，(c)X-ray 能量分散能譜圖，利用軟體進行半定量分析確定矽：鍺之比例為 69%：31%。

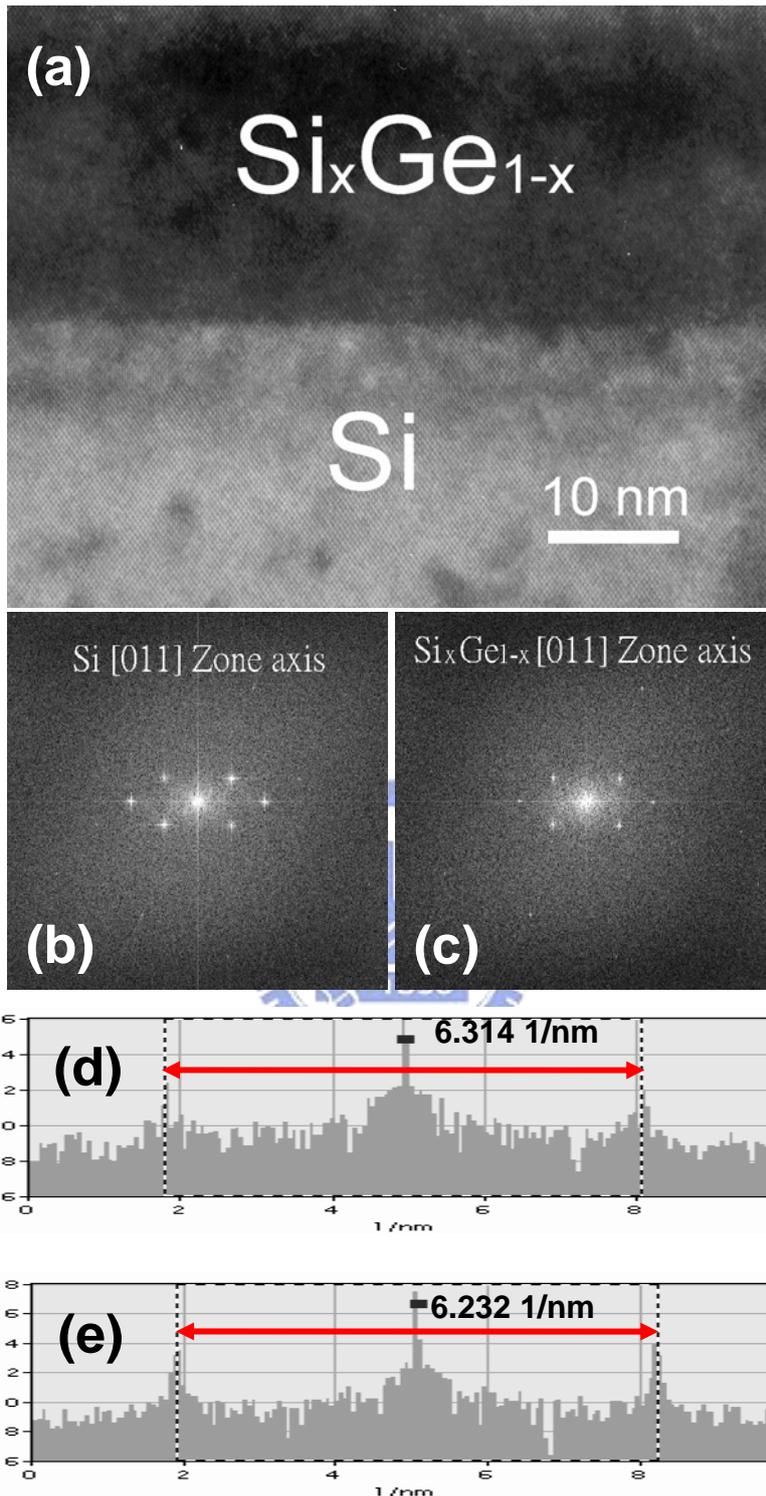


圖 3-5 (a)矽及矽鍺界面之高分辨原子影像，(b)矽區域之 FFT 影像，(c)矽鍺區域之 FFT 影像，(d)矽 FFT 影像中，左下及右上{111}繞射點之間距，(e)矽鍺 FFT 影像中，左下及右上{111}繞射點之間距。

3.3.5 TEM 試片製備

手工研磨製備方式

TEM 是電子束穿透試片作用後產生的影像，是以試片的厚度會影響試片的觀察，一般而言試片必須小於 1000\AA 才会有較佳的結果。TEM 試片載台僅容納的直徑為 3mm 的試片，欲得到小且薄的試片，在經人工研磨後，可藉助於離子減薄機，利用氬離子轟擊試片使之變薄。TEM 橫截面試片製作的步驟如下：

1. 將試片裁切 $5\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的大小。
2. 利用三明治的夾法將試片及墊片以環氧樹脂 (G1 epoxy) 進行接著。
3. 使用碳化矽或鑽石砂紙將試片研磨至 $10\mu\text{m}$ 以下，再以鑽石膏拋光至近鏡面。
4. 將試片黏著於外徑 3 mm 的銅環上。
5. 以離子削薄機 (ion milling)，利用 3.5 keV 的氬離子束轟擊試片，直至欲觀察的界面出現薄區為止。

聚焦離子束 (focused ion beam, FIB)

聚焦離子束是利用液態的鎵離子做為光源，經高壓加速後，藉由靜電透鏡進行離子束收斂及聚焦的作用，進行影像觀察、蝕刻及沉積等各種動作。我們使用 Fei Strata 400 雙束聚焦離子束製備 TEM 試片，首先在欲觀察區域的表面度上一層保護層 (Pt 或 carbon)，避免試片製備的過程中被離子束所損傷，在利用離子束進行蝕刻，製備出試片大小約長 $12\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ，厚度約 100nm 的試片，利用毛細玻璃針以靜電吸附 (lift out) 的方式將試片放置在鍍碳銅網上以進行觀察。

表 3-2 負偏壓輔助孕核法於矽鍍基材上生長鑽石所進行之實驗參數

沉積階段 參數種類	氫電漿清潔	偏壓階段	成長階段
功 率 (W)	800		
壓 力 (Torr)	20		
偏壓大小 (V)	0~80	0~200	x
甲烷濃度 (%)	x	2~4	0.33~1
氣體流量(sccm)	200		300
進行時間 (min)	10	0~30	0~240

表 3-3 負偏壓輔助孕核法於鍍基材上生長鑽石所進行之實驗參數

沉積階段 參數種類	氫電漿清潔	偏壓階段	成長階段
功 率 (W)	300~800		
壓 力 (Torr)	8~20		
偏壓大小 (V)	0~80	0~200	x
甲烷濃度 (%)	x	0~3	0.33~1
氣體流量 (sccm)	300		
進行時間 (min)	10	0~30	30~240

表 3-4 正偏壓輔助孕核法於矽基材上生長鑽石所進行之實驗參數

參數種類 \ 沉積階段	氫電漿清潔	偏壓階段	成長階段
功 率 (W)	500		
壓 力 (Torr)	20		
偏壓大小 (V)	x	0~+300	x
甲烷濃度 (%)	x	2~4	0.33~2
氣體流量 (sccm)	300		
進行時間 (min)	10	10~30	30~240
電極與試片之距離 (mm)	5	3~10	3~10

3.4 試片之觀察與分析方法

3.4.1 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡是利用電子槍施加一加速電壓產生電子束，經電磁透鏡進行聚焦的動作，最後利用電磁線圈控制電子束掃描欲觀察的區域，產生二次電子後由偵測器接收後產生影像。電子束撞擊材料表面會產生二次電子及背向散射電子，藉由偵測器偵測訊號強弱以獲得物質表面形貌的影像。本實驗使用交通大學材料所 JEOL JSM-6500F、國家毫微米元件實驗室的 Hitachi S4000 場發射電子顯微鏡及清華大學工科所 JEOLJSM-6330F 場發射電子顯微鏡來觀察鑽石薄膜表面的形貌。利用掃描式電子顯微鏡除

可觀察鑽石的表面形態，如鑽石晶粒晶形、成核密度、晶粒大小及膜厚等相關的訊息。

3.4.2 X 光繞射分析儀 (X-ray diffractometer, XRD)

X 光繞射儀屬於晶體結構的分析儀器，其原理是以特定波長之 X 光源照射材料表面來產生 X 光繞射，而產生繞射的條件是必須符合布拉格定律 (Bragg's Law)，即 $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ，其中 n 為整數， λ 為 X 光源波長，而則 d 為晶體的晶格面間距。對於不同成分與結構的材料會產生其特性的 X 光光譜，可藉由分析實驗所得到的特性光譜，經由比對現有的特性光譜資料庫，來得到待測材料成分與結構。本實驗利用交通大學材料所 Siemens D5000 X 光繞射分析儀，其發射源為 $\text{CuK}\alpha$ 之單頻光源波長為 0.1542 nm，來得到 X 光光譜，利用國際粉末繞射標準聯席委員會 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 所建立的繞射檔案資料庫 (powders diffraction file, PDF) 進行比對，則可得知材料成分與結構。

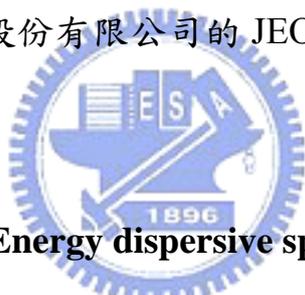
3.4.3 拉曼光譜儀

拉曼光譜原理為當材料受到一單色光源如雷射光照射時會產生所謂拉曼效應 (Raman 於 1928 年所提出)，部分入射光會與材料分子間產生能量之交換而使材料分子由基礎電子狀態提升到激發態，當其返回基態時，部分能量會保留在材料中導致散射光的頻率小於入射光的頻率，由此散射輻射即可得拉曼光譜。由於不同材料的分子所產生的散射光的頻率不一樣，因此我們可藉由不同的波峰位置來斷定其鍵結組成，另外由波峰的半高寬以及強度可得知該物種的含量及品質。拉曼光譜儀在鑑定鑽石品質方面為一項有力的工具，其可以輕易分辨出 sp^2 及 sp^3 之碳鍵結，拉曼光譜散射頻率與含碳組成物相關位置為：1150 cm^{-1} (微晶鑽石)、1332 cm^{-1} (鑽石)、1350 cm^{-1} (D band)、1580-1600 cm^{-1} (G band)、1360-1590 cm^{-1} (非晶質碳) 及 1530 cm^{-1} (類鑽

石非晶質碳)。

3.4.4 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

穿透式電子顯微鏡是利用高能量電子束穿透材料，而電子束會與試片產生作用(彈性散射與非彈性散射)。藉由一些電磁透鏡的組合，聚焦透鏡、物鏡透鏡、中間鏡及投影鏡將與試片作用後電子束進行聚焦及放大的動作而產生影像。藉由電子顯微鏡可以觀察材料的內部結構與組成的訊息。本實驗利用電子顯微鏡觀察鑽石的晶體結構，晶體形貌、晶體與基材的界面關係及晶體與基材的方位關係等。主要使用交通大學大貴重儀器中心 Philips Tecnai 20、清華大學工科所 JEOL 2010F TEM、國家毫微米實驗室 JEOL 2010F TEM 及茂德科技股份有限公司的 JEOL JEM-2500SE TEM 進行試片的分析及觀察。



3.4.5 能量散佈光譜儀 (Energy dispersive spectrometer, EDS)

能量散佈光譜儀是利用電子束與試片作用時會產生特徵波長 X 光，產生的 X 光由偵測器接收，偵測器內有一矽(鋰)的半導體晶體，當其接受 X 光能量 (光子)，晶體會受激發而產生電子與電洞對，藉由外部電壓使得電子與電洞移動產生脈衝，最後經由多頻道分析器 (multichannel analyzer, MCA) 計數。不同的元素具有不同的特徵波長 X 光能量，藉此可以判斷試片中所含的元素的成分及含量，是相當便捷的成方分析工具。我們主要使用交通大學大貴重儀器中心 Philips Tecnai 20、清華大學工科所 JEOL 2010F TEM、國家毫微米實驗室 JEOL 2010F TEM 及茂德科技股份有限公司的 JEOL JEM-2500SE TEM 的能量散佈光譜儀 (energy dispersive spectrometer, EDS)，進行特定區域的組成成分的定性分析。

3.4.6 電子能量損失能譜儀(Electron Energy Loss Spectropy)

電子束與試片作用時，會有一連串的能量損失，藉由電磁稜鏡可將不同能量損失的電子區分出來，進而得知樣品的成分、化學鍵結及電子結構等，此種損失能譜稱之為電子能量損失能譜(Electron Energy Loss Spectrum；EELS)，而一般能譜中一能量的損失大小可分成三個區域，分別為零損失峰、電漿子能損及核損失區域，而電子能量損失能譜儀搭配能量過濾器可擷取元素分布影像(Element mapping)。



第四章 負偏壓法於矽鍺(100)基材上沉積鑽石薄膜

4.1 前言

鑽石在矽基材上的成長有許多研究曾做過相當深入的報導[1-14]，由於矽基材會形成碳化物且其對碳相當的溶解度，是以其在未經任何前處理的狀況下，鑽石於矽基材上的成核密度約僅有 10^4cm^{-2} 左右，為了能提高鑽石於矽基材上的成核密度，需利用一些輔助成核的方法如偏壓輔助孕核法以提高其成核密度[7]。而在本實驗中，是期望能利用矽鍺基材的特性，因其晶格常數與矽相當接近，加上鍺元素的加入可能有助於減少碳化物的形成及降低基材本身的溶碳率，除可提高鑽石於矽鍺基材上的成核密度外並可減少成長初期碳化物的形成。於此實驗中，我們除了希望能於矽鍺基材上成長出高方向性的鑽石薄膜之外，更希望能利用穿透式電子顯微鏡，觀察到鑽石於成長初期是否可以直接生長在矽鍺基材之上。

4.2 鑽石沉積前氫電漿前處理對矽鍺基材表面之影響

在進行鑽石薄膜沉積前，於試片表面進行氫電漿的前處理是相當重要的，主要是要去除附著在基材表面的有機物質及在基材表面形成的自然氧化層，避免非晶質氧化層影響鑽石生長的結果。在我們的實驗中，除了氫電漿之外，我們同時於基材端施加約-80V 的偏壓以增強氫電漿對基材表面的清潔。但是清潔基材表面的同時，是否會造成表面損傷是我們所顧慮的。而圖 4-1(a)為經過氫電漿清潔後的矽鍺基材的電子顯微鏡影像，我們由影像可量測出薄膜的厚度為 58nm 左右，這與原始沉積的矽鍺薄膜的厚度是一樣的。而圖 4-1(b)與 4-1(c)分別是處理後與處理前矽鍺基材的高分辨影像，由影像可看出，處理後的表面仍維持相當好，不至於會對後續鑽石膜的沉積造成影響。

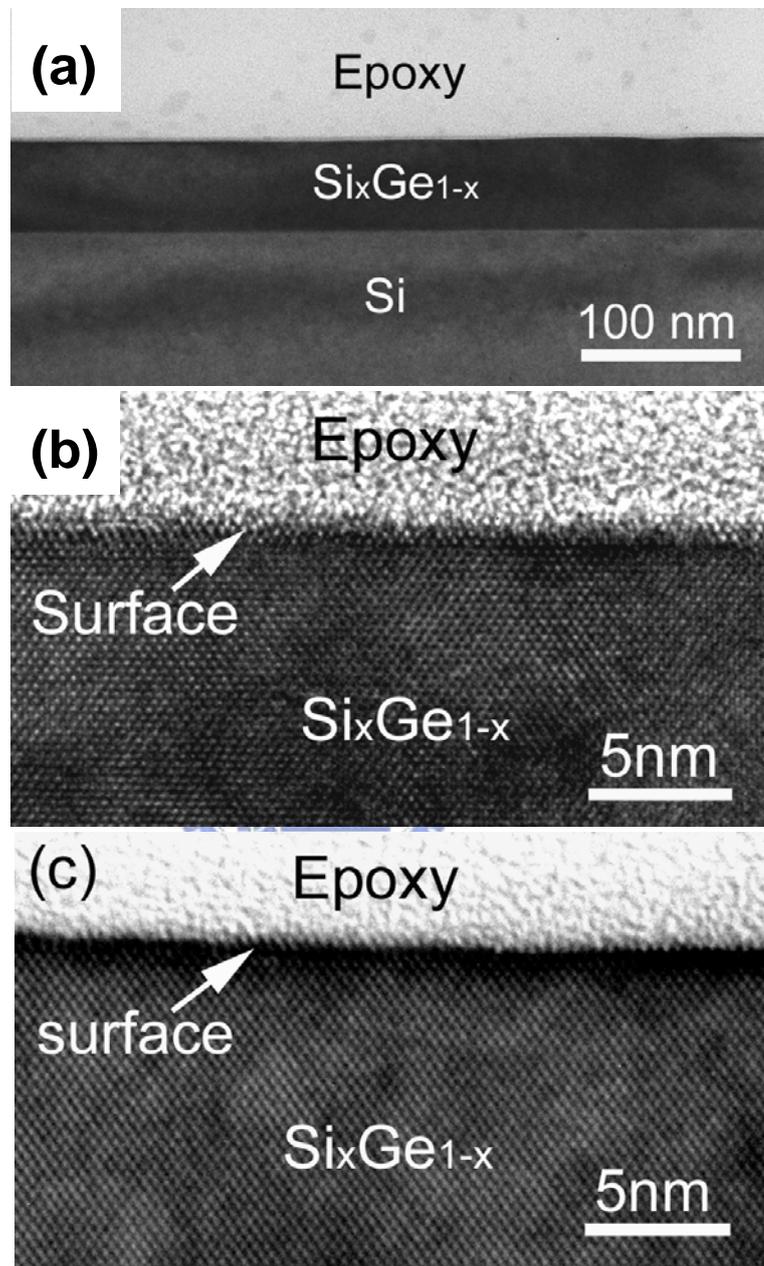


圖 4-1 (a)為經過氫電漿清潔後的矽鍺基材的電子顯微鏡影像，可量測出薄膜的厚度為 58nm 左右，圖(b)與 (c)分別是處理後與處理前矽鍺基材的高分辨影像。

4.3 不同成長時間下，高方向性(100)鑽石的生長

圖 4-2 為拉曼光譜的鑑定結果，圖 4-2 (a)、(b)及(c)分別是沉積 30 分鐘、2 小時及 4 小時所得到的拉曼光譜，光譜中於 1332cm^{-1} 有一明顯的波峰，證實鑽石薄膜的存在。利用 Origin 資料處理軟體進行分析，可以分別得到不同時間所沉積出的鑽石薄膜其半高寬(FWHM)分別為 16.6cm^{-1} (30 分鐘)、 16.6cm^{-1} (2 小時)和 13.5cm^{-1} (4 小時)，此結果顯示鑽石薄膜在經過長時間的沉積之後，其鑽石薄膜的品質有得到相當程度的改善。圖 4-3(a)、(b)及(c)分別是 30 分鐘、2 小時及 4 小時沉積後，鑽石薄膜的掃瞄式電子顯微鏡的影像。由圖 4-3(a)可觀察出，在此條件下所生成的鑽石薄膜其所呈現的晶粒形式，已有相當部份的鑽石晶粒呈現出(100)鑽石的優選方向，而此均勻區域的分布範圍約在試片中央區域的外圍處，佔試片面積約 28%左右，利用此影像推估而得的鑽石晶粒的成核密度約 $2\times 10^9\text{cm}^{-2}$ 左右，其(100)晶粒

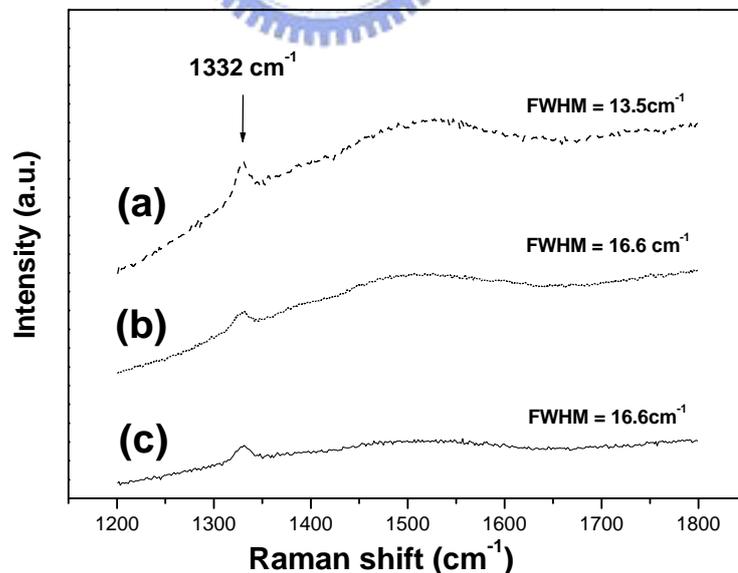


圖 4-2 鑽石於矽鍍(100)基材上的成長，經 30 分鐘的偏壓輔助孕核後，分別進行(a) 30 分鐘、(b)2 小時及(c) 4 小時選擇性生長。拉曼光譜於 1332cm^{-1} 有明顯的波峰，而其半高寬分別為 16.6cm^{-1} 、 16.6cm^{-1} 及 13.5cm^{-1} 。

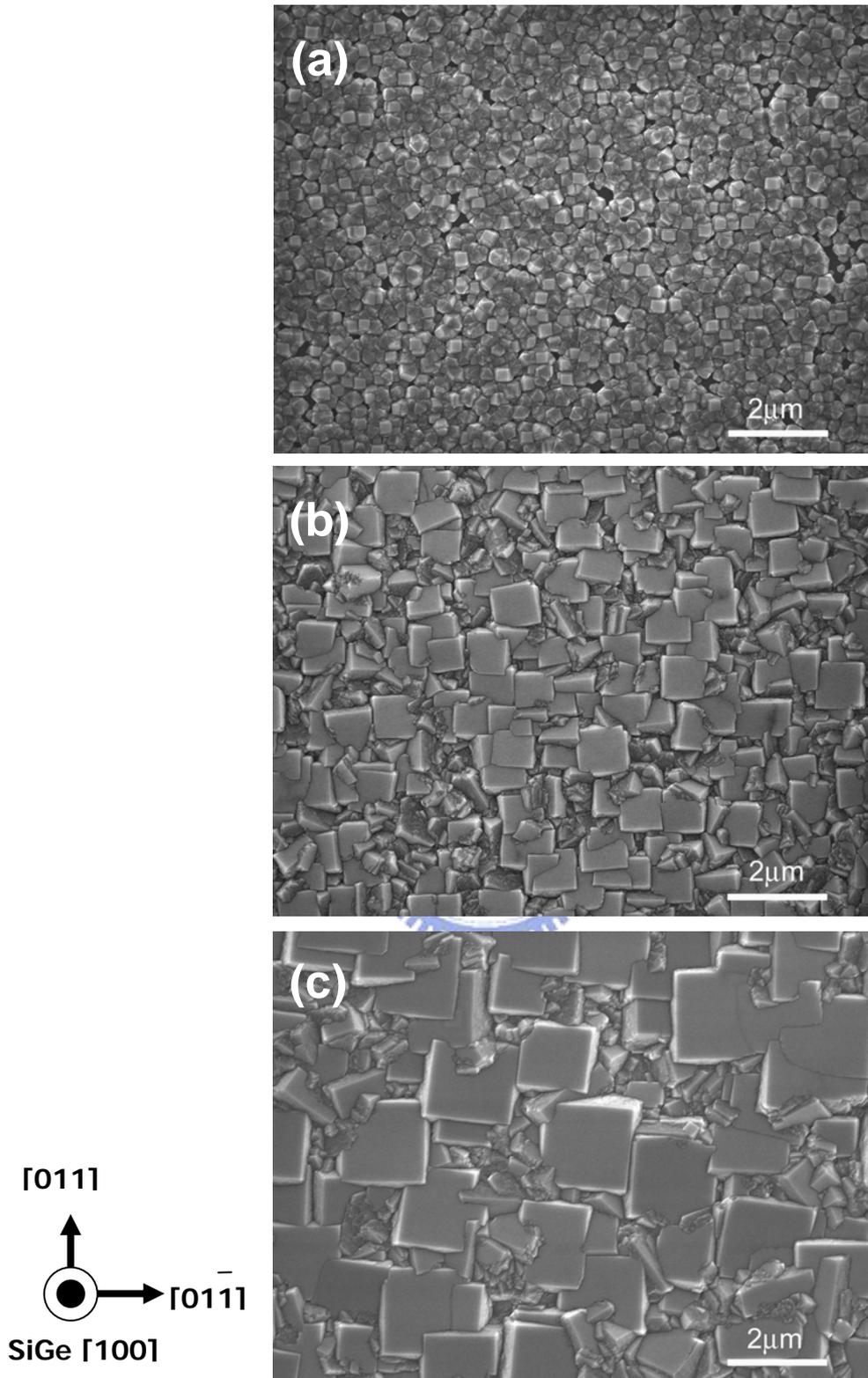
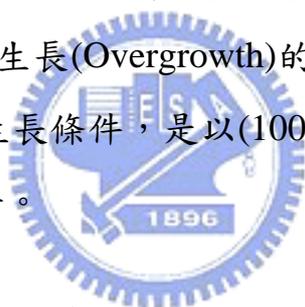


圖 4-3 鑽石於矽鍺(100)基材上的成長，經 30 分鐘的偏壓輔助孕核後，分別進行(a) 30 分鐘、(b)2 小時及(c) 4 小時選擇性生長。由圖中可看出鑽石成(100)高方向性，而晶粒的大小隨時間加長而變大。由影像可推斷矽鍺(100)晶面 \parallel 鑽石(100)晶面；矽鍺[011] \parallel 鑽石[011]方向。

晶面的大小約 200nm 左右。以同樣條件進行 2 小時及 4 小時的沉積，其結果如圖 4-3(b)及(c)所示，鑽石晶粒大小由原先的 200nm 分別變成 1 μ m 及 2 μ m 的大小。所推算而得的晶粒密度分別 1.1 $\times 10^8$ 及 3.8 $\times 10^7$ cm⁻² 左右。而鑽石晶粒側向成長速率約 0.5-0.6 μ m/h 左右。進一步利用晶粒面積去計算，(100) 鑽石晶粒於 30 分鐘成長後所佔鑽石薄膜表面面積的比例約 7.4%，而經過 4 小時的成長後，其所佔面積增加到了 64% 左右，而利用(100)方向性鑽石去推估，30 分鐘的(100)鑽石的晶粒密度約 3 $\times 10^8$ cm⁻²，經過 4 小時成長之後，其(100)鑽石的晶粒密度約 1.5 $\times 10^7$ cm⁻²。由這些結果顯示，鑽石薄膜在經 4 小時成長之後，初期有方向性的(100) 鑽石晶粒數目會減少將近僅剩 5%，但其所佔面積卻增加至 64%。這個結果可利用 Wild 等人[15] 和 Jiang 等人[6]所作的研究加以解釋。經過長時間生長後，鑽石的晶粒數目會因為晶粒結合(Coalescence)與覆蓋生長(Overgrowth)的因素而逐漸減少，且因我們使用適合(100)晶粒的優選生長條件，是以(100)晶面的鑽石晶粒會逐漸擴張，且鑽石品質亦會隨著變好。



4.4 鑽石於孕核初期之研究

為了了解鑽石初期在矽鍺基材上孕核的狀況，我們將經過-200V，30 分鐘的偏壓輔助孕核處理尚未形成連續性鑽石薄膜的試片進行穿透式電子顯微鏡的觀察。為了避免孕核後的試片表面在製備 TEM 試片時受到破壞，我們先於此試片表面上鍍上氮化矽作為保護層。圖 4-6(a)為矽鍺基材表面區域之電子擇區繞射圖紋，由圖紋中可知試片已傾轉至矽鍺[011]晶軸上，且觀察到 β -碳化矽的繞射點及鑽石的繞射點同時存在，其中 β -碳化矽的 $\langle 111 \rangle$ 繞射點以約 5° 的範圍分布與矽鍺基材 $\langle 111 \rangle$ 繞射點呈現出平行關係，我們可以由此推測出 β -碳化矽應該以接近約 5° 範圍的方向錯位(misorientation)生長在矽鍺(100)基材上。由繞射圖紋中也可看到不連續的鑽石 $\langle 111 \rangle$ 繞射

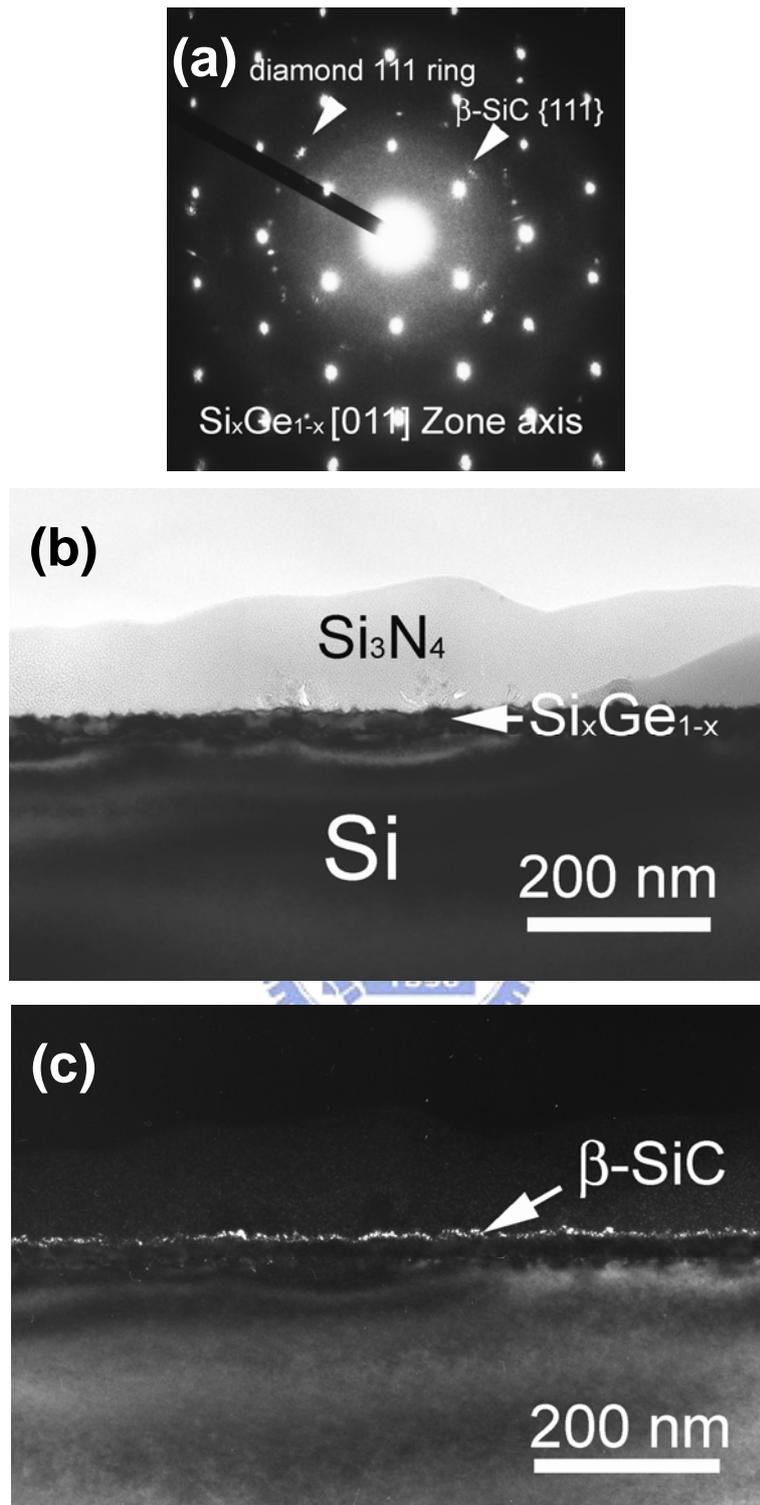


圖 4-4 鑽石孕核初期於矽鍺(100)基材上的成長，(a) 矽鍺基材表面之擇區電子繞射圖紋，(b) 基材表面之明視野影像，(c) 基材表面之暗視野影像，由影像可看出，經偏壓輔助孕核後基材表面有一層非連續性的 β -碳化矽界面層。

環，可以知道經過偏壓階段後，基材表面上已有鑽石孕核的形成。圖 4-4(b) 及(c)分別為基材表面之明視野及暗視野影像，暗視野影像主要是利用圖 4-4(a)擇區電子繞射圖紋中右上角之 β -碳化矽(111)繞射點貢獻所得到的。我們由暗視野的影像可清楚看出， β -碳化矽均勻的分布在矽鍺基材的表面，形成一層不連續的 β -碳化矽。緊接著我們針對基材表面進行鑽石晶粒的觀察，我們在高倍率的狀況下觀察數個鑽石孕核，可以發現一個共同的特徵，就是所有的鑽石晶粒在高分辨電子顯微鏡的觀察下皆呈現出明顯的{111}晶面。圖 4-5(a)為鑽石生長在矽鍺基材上的影像，由圖 4-5(b)的電子繞射圖紋來看，鑽石[011]||矽鍺[011]晶軸，且鑽石的(100)||矽鍺(100)晶面，可知道鑽石是以磊晶的方式生長在矽鍺基材上。另外由圖 4-5(a)我們可以觀察到經過偏壓輔助孕核的階段後，矽鍺基材的厚度由原本的 58nm 變為約 30-40nm，基材厚度減少約 20nm 左右，同時可看出基材表面粗糙不平，這應該是基材表面在偏壓施加的階段，受到正離子撞擊產生蝕刻現象所造成。圖 4-6 為鑽石與矽鍺基材界面之高分辨原子影像，影像利用 DigitalMicrograph 軟體中 HRTEM Filter 的功能將影像中的雜訊過濾掉，由圖中可清楚看出鑽石直接生長在矽鍺基材上且鑽石的{111}與矽鍺{111}晶面是以面間距比例為 2:3 的方式相接在一起，這與 Jiang 等人[5]研究鑽石於矽基材上的成長所觀察到的結果是非常類似的。我們在同樣的 TEM 試片下觀察不同的鑽石晶粒，如圖 4-7(a)所示，鑽石晶粒與圖 4-5(a)一樣是生長在矽鍺基材突起的位置，利用快速傅立葉轉換分析鑽石與基材的界面，見圖 4-7(b)及(c)。圖 4-7(b) 及(c)分別為圖 4-7(a)中區域 A 及區域 B 經過 FFT 處理之後所得到之倒空間影像，由影像的分析結果可看出， β -碳化矽存在於矽鍺基材表面上且與矽鍺基材有磊晶的關係。其中圖 4-7(c)可觀察到鑽石也是以磊晶的方式生長在 β -碳化矽之上。而同時觀察圖 4-6 與 4-7(a)，可發現鑽石與 β -碳化矽主要都生長在基材表面接近隆起的位置。更進一步地觀察圖 4-6 可發現，隆起處的基

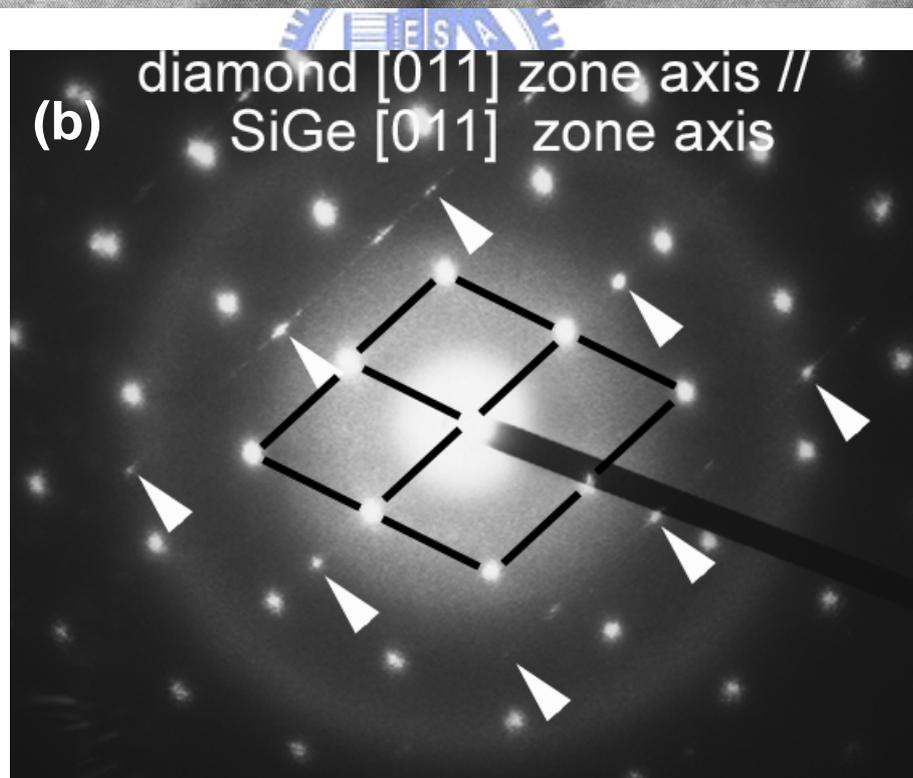
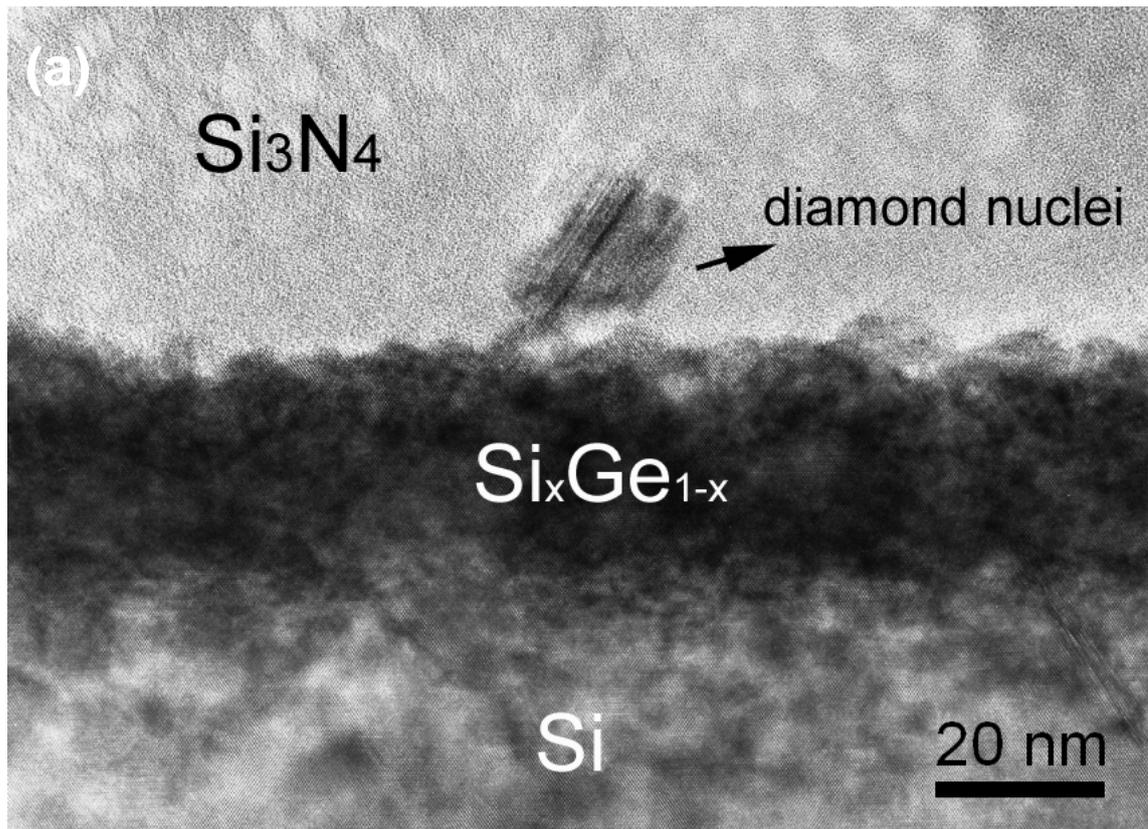


圖 4-5 (a)鑽石孕核生長於矽鍺基材上之影像，(b)鑽石與矽鍺基材之擇區電子繞射圖紋。

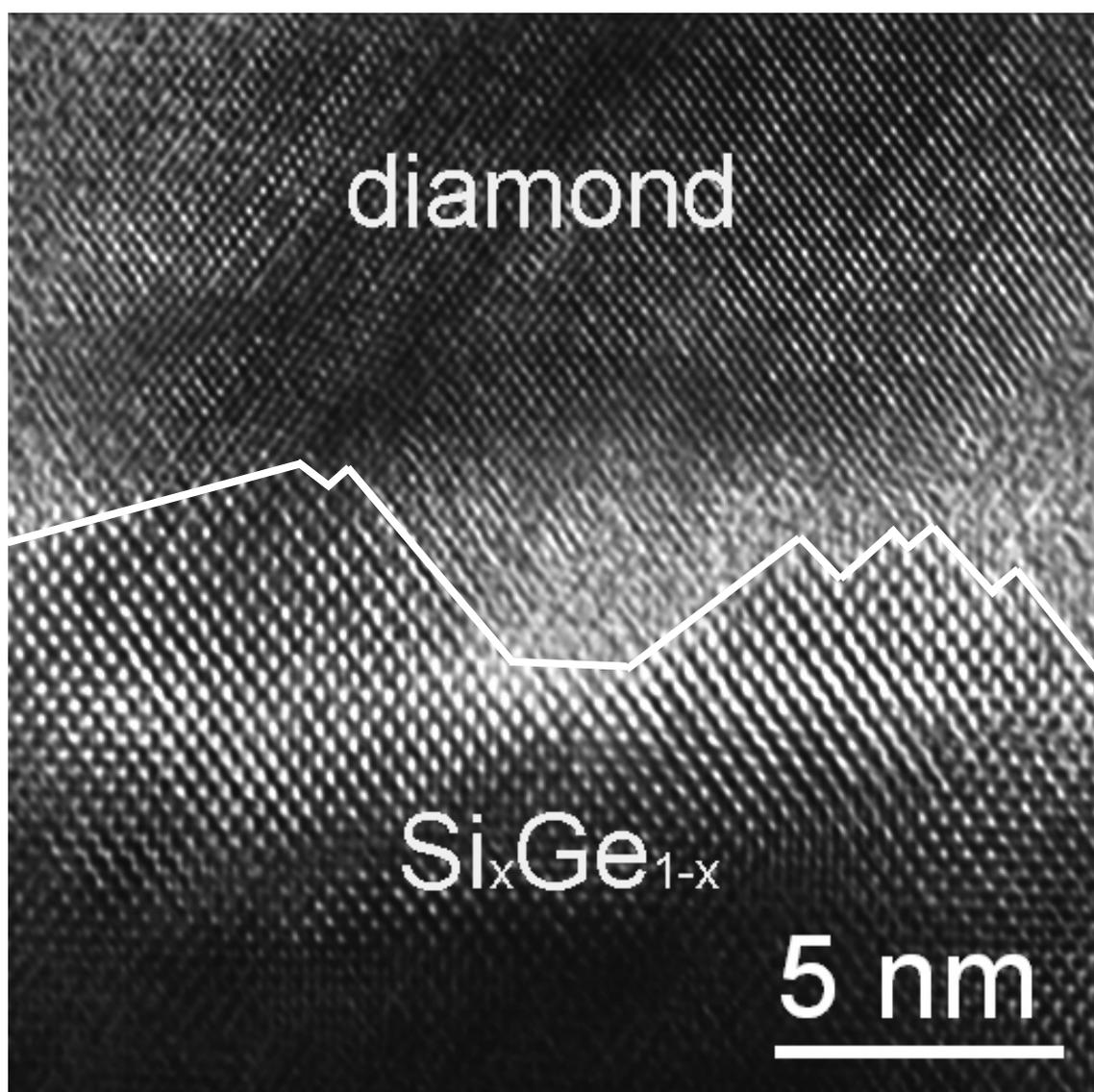


圖 4-6 鑽石孕核初期於矽鍺(100)基材上之界面高分辨原子影像。

材頂端表面呈現凹陷的形狀，且基材凹陷處亦可以看出鑽石晶格影像的存在，這個結果可以推測基材表面的凹陷處應該是鑽石主要的孕核位置。這個結果與Lee等人[16]及Kawarada等人[11]認為鑽石是在矽及碳化矽的階梯(steps)處產生孕核結果是一致的。而鑽石晶粒的大小由不同區域觀察起來平均大小約 10-20nm

左右。

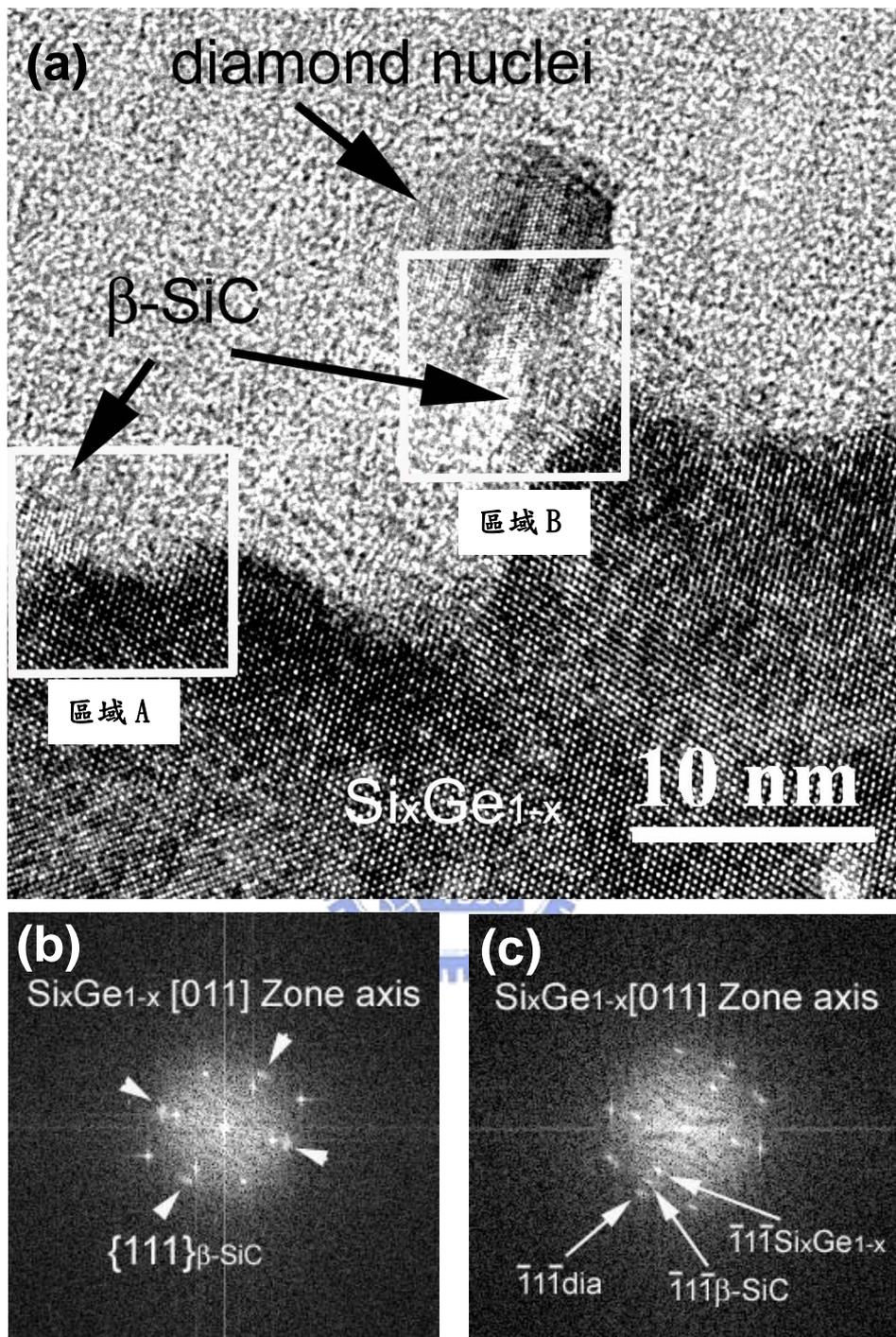


圖 4-7 (a) 鑽石孕核初期於 β -碳化矽界面層上的成長，(b)區域 A 之 FFT patterns (c) 區域 B 之 FFT patterns。

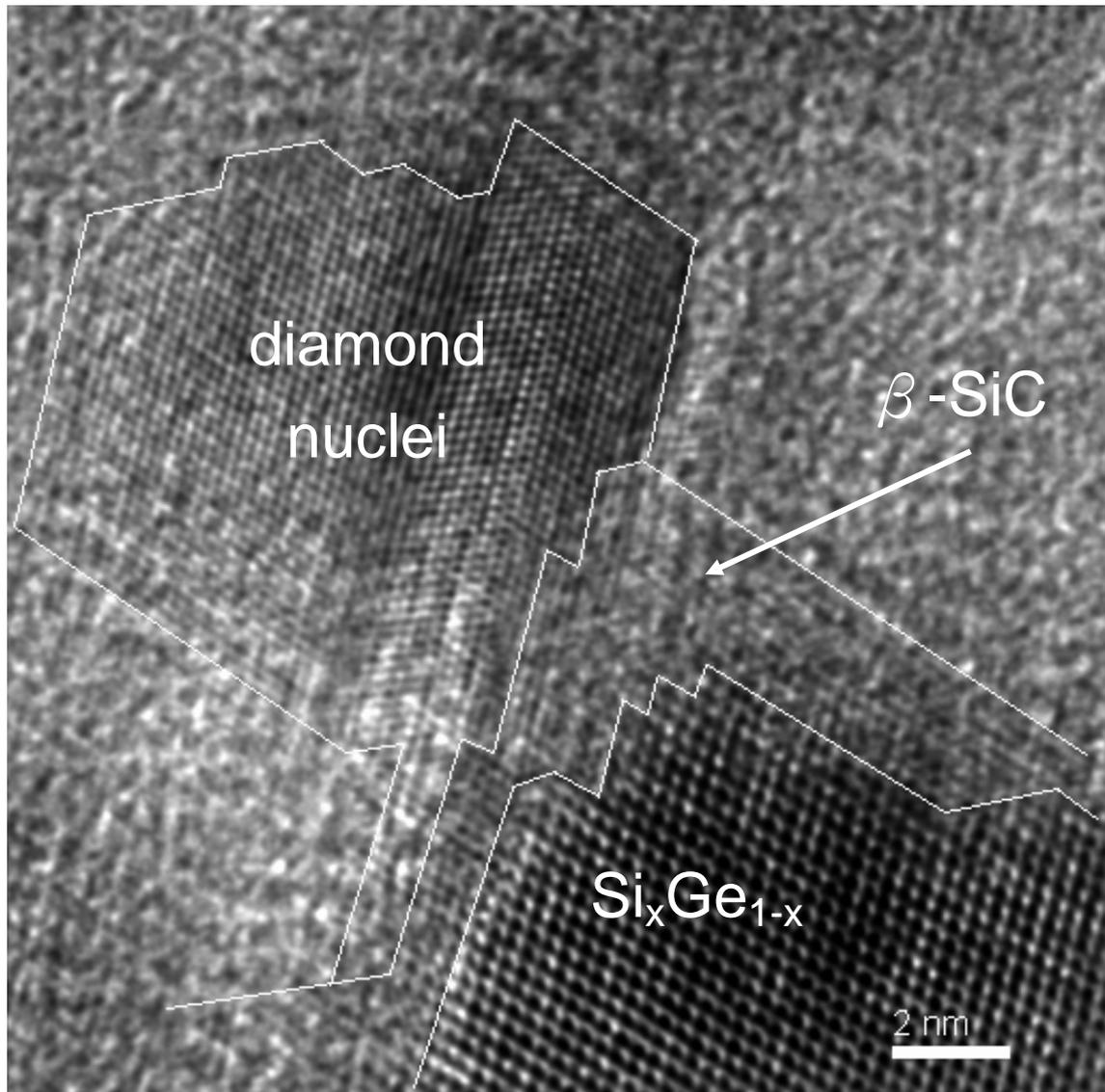


圖 4-8 鑽石孕核初期於 β -碳化矽界面層上之高分辨原子影像。

4.5 偏壓後經短時間成長之鑽石

本章節主要了解鑽石於偏壓後，生長初期鑽石晶粒的成長狀況，我們將試片經過偏壓輔助孕核處理進行約 10 分鐘的選擇性生長觀察，藉由成長初期的晶粒可以幫助了解晶面形成的過程。圖 4-9 為鑽石晶粒於矽鍺(100)基材上成長初期所得到的影像，由圖 4-9(a)可推估鑽石之成核密度約

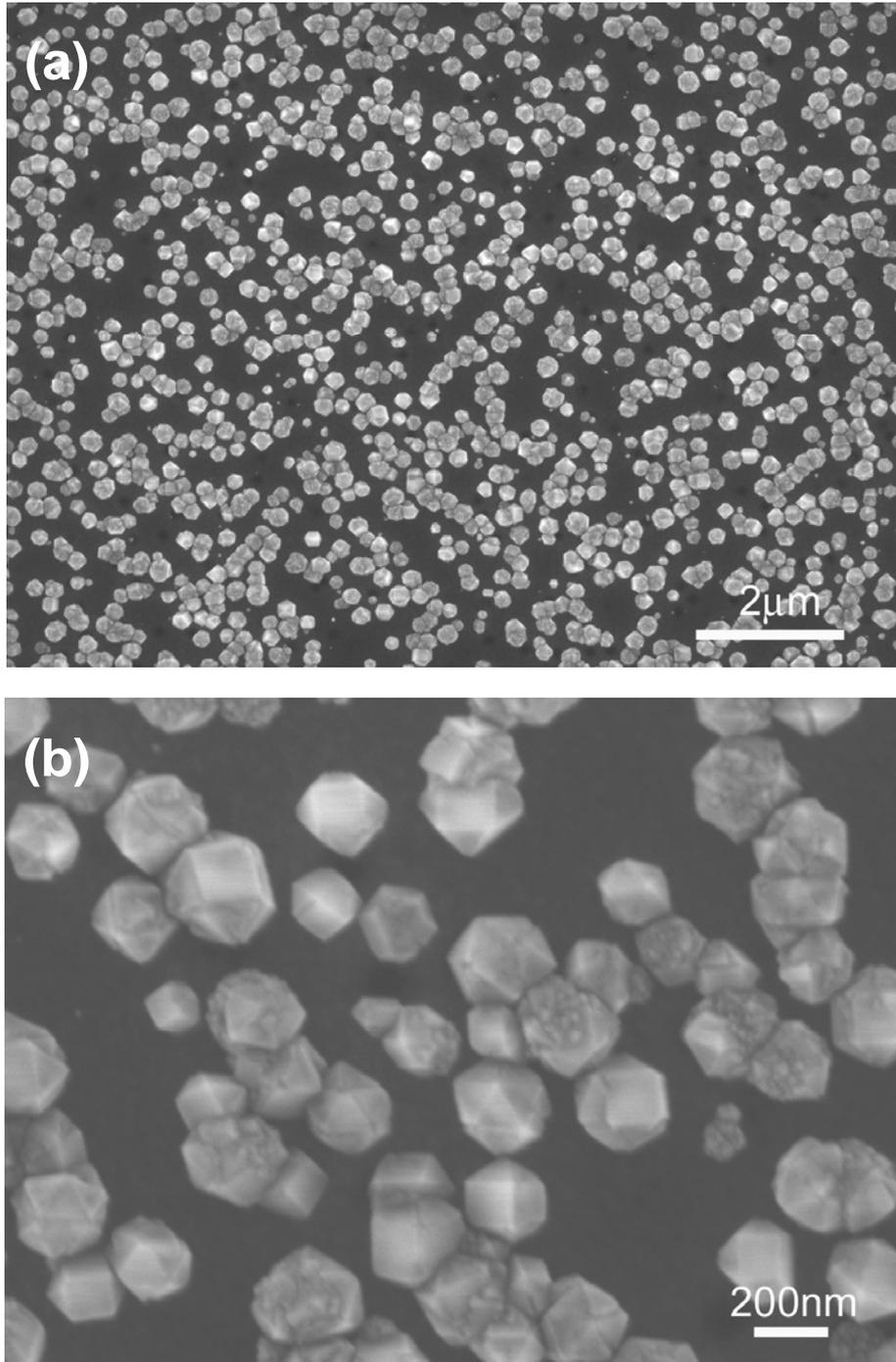


圖 4-9 鑽石成長初期於矽鍺(100)基材上的成長 (a) 低倍掃描式電子顯微鏡影像，由影像可推估鑽石之成核密度約 $1.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，(b) 高倍掃描式電子顯微鏡影像，由影像可觀察到於 10 分鐘的成長之後，鑽石晶粒已有當好的晶面已出現，且已有部份晶粒呈現出(100)晶面的鑽石，這些晶粒有可能是主要方向性鑽石的來源。

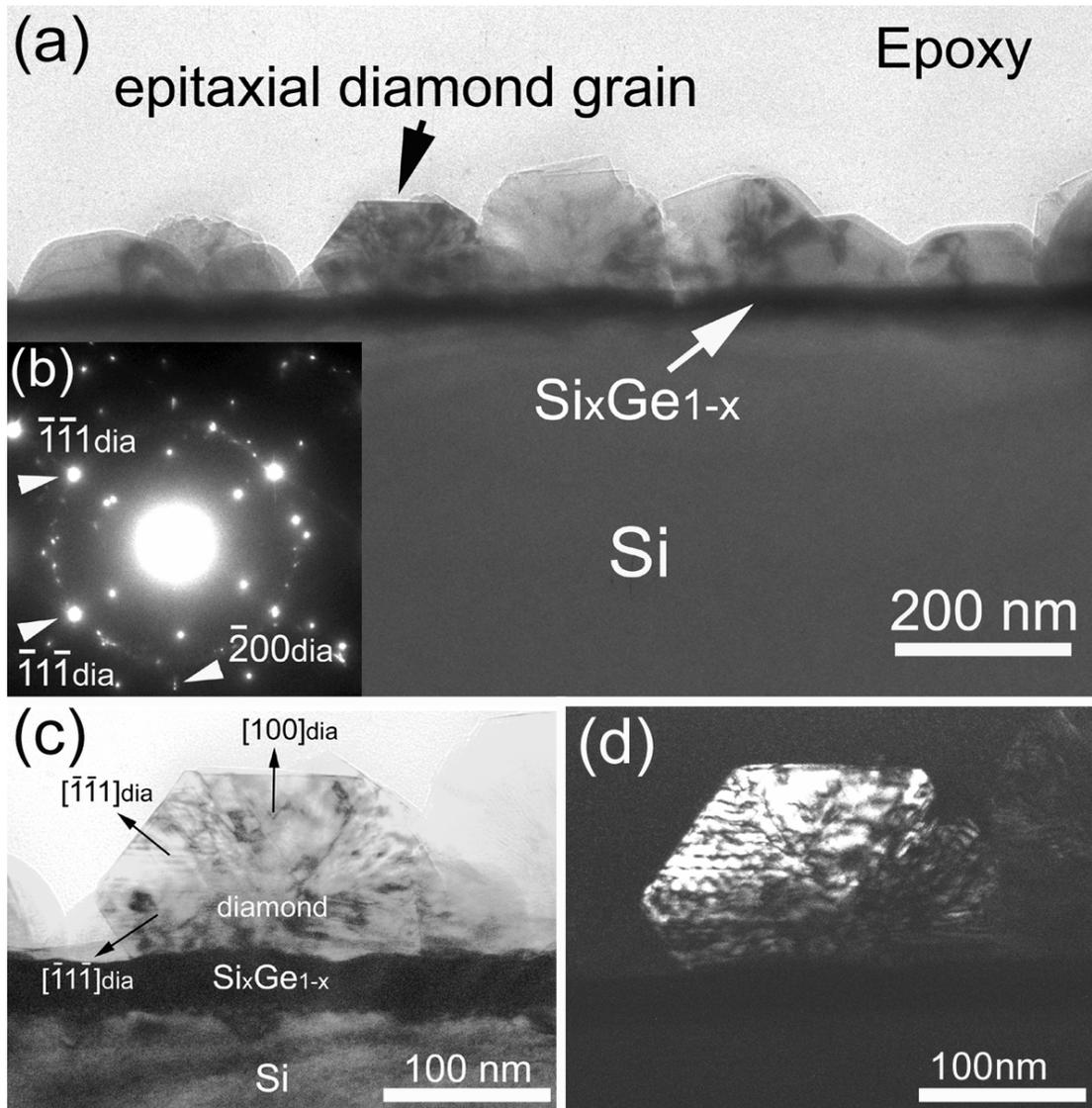


圖 4-10 鑽石孕核初期於矽鍺(100)基材上的成長 (a) 矽鍺基材表面之電子擇區繞射圖紋，(b) 基材表面之明視野影像，(c) 基材表面之暗視野影像，由影像可看出，經偏壓輔助孕核後基材表面有一層非連續性的 - 碳化矽界面層。

$1.5 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，而晶粒粒徑的分布均勻，但尚未形成連續性的鑽石薄膜。由圖 4-9 (b) 的影像可觀察到於 10 分鐘的成長之後，鑽石晶粒已發展出相當好的晶形，部份鑽石晶粒呈現出(100)晶面，這些晶粒有可能是主要(100)方向性鑽石的來源。圖 4-10 (a) 為截面的穿透式電子顯微鏡的影像，由影像可分析，鑽石的晶粒大小約 100nm，且有影像可觀察出，經短時間成長的鑽石晶粒很快的發展出明顯的鑽石晶面，且有部分的晶粒的表面平行{100}晶

面。由圖 4-10 (a)推估而得的成核密度約為 $1.4 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，這與由圖 4-9 (a) 掃描式電子顯微鏡影線所得到的結果是一致的。圖 4-10 (b)為圖 4-10(a)中箭號所指的鑽石晶粒與矽鍍基材的擇區繞射圖紋，由圖紋中可看出，除了鑽石的{111}晶面的繞射環外，還存在一組較亮的繞射點，經分析後可發現其方位關係為鑽石[011]晶軸與矽鍍[011]晶軸平行，而鑽石的(100)晶面與矽鍍基材(100)晶面接近平行，由此結果可推知，這顆鑽石晶粒與矽鍍基材呈現出磊晶關係。圖 4-10 (c)為磊晶鑽石的高倍影像，由影像可看出，除了晶粒上方的晶面為(100)面外，其他各晶面接對應到鑽石的{111}晶面。而圖 4-10(d)為磊晶鑽石的暗視野影像，影像主要是圖 4-10 (b)中(-1-11) 鑽石的繞射點所貢獻，這也証實了圖 4-10(b)中強度較高的繞射點主要是由磊晶鑽石所貢獻出來的。由上述結果可以知道，鑽石晶粒在生長初期已發展出相當良好的晶面，而優選方向的鑽石呈現出相當良好的八面體結構，也可由此知道，形成高方向性鑽石薄膜的晶粒，在起始階段跟基材必須要有一定磊晶的關係。



4.6 長時間成長之鑽石薄膜

我們由圖4-2(a)及圖4-3(c)的結果可看出，經長時間選擇性生長的鑽石，其(100)優選方向越來越明顯，且鑽石的品質也因長時間的生長而變的更好，我們希望能了解鑽石在經過長時間生長時其晶粒成長的過程，並了解為何鑽石薄膜的品質會隨著成長時間的增長而逐漸變好，我們仍透過穿透式電子顯微鏡的觀察來加以分析。圖4-11(a)所顯示的經過4小時的成長後，鑽石晶粒的截面TEM影像，我們觀察到當晶粒接近基材表面之側向晶粒尺寸約300nm，隨著時間增加而持續往上生長而逐漸變大，晶粒在薄膜表面處之側向尺寸約有1.5 μm 左右，而薄膜的厚度約2.4 μm 左右。以4個小時的成長時間

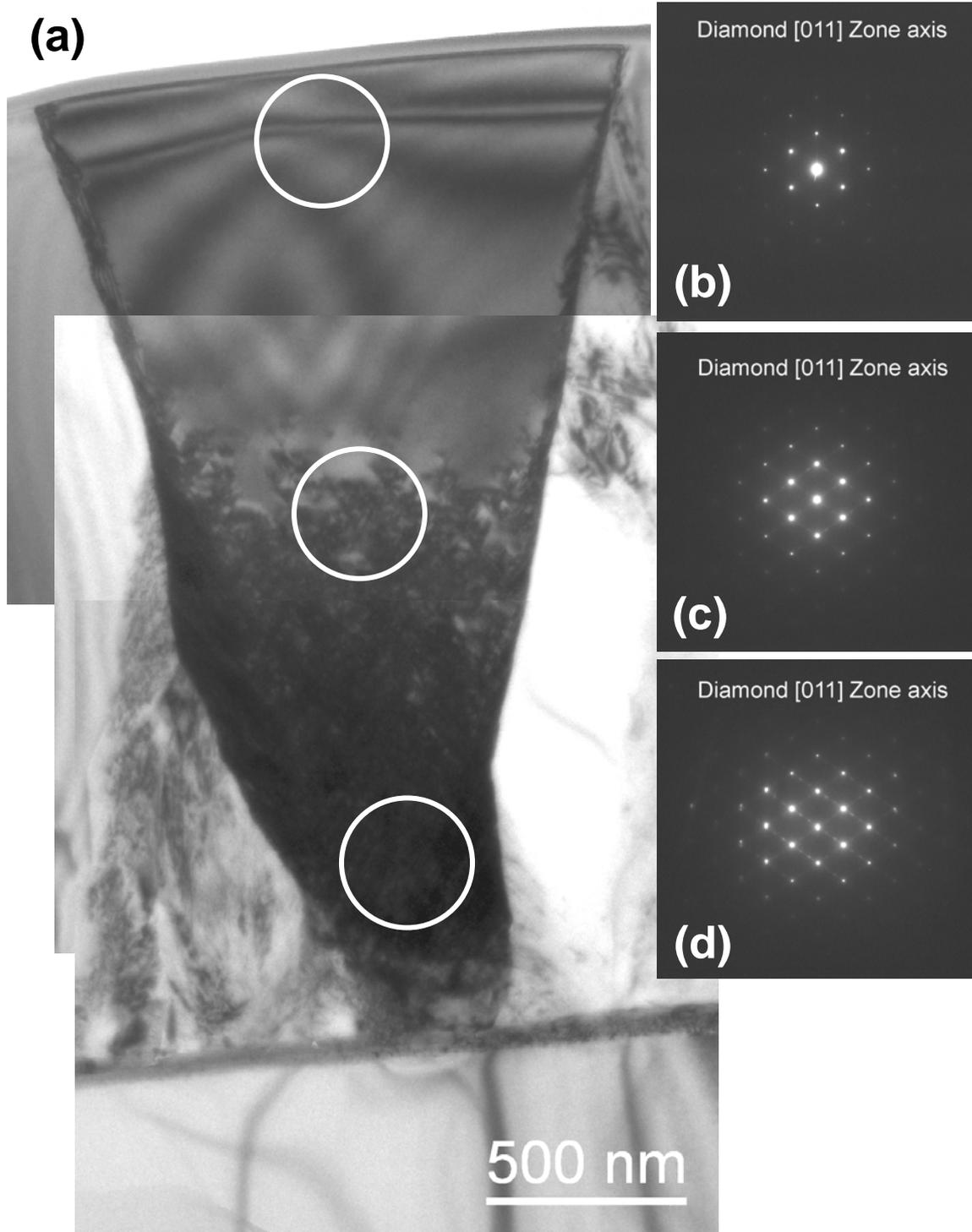


圖 4-11 (a)經過 4 小時生長後的鑽石薄膜，由圖可看出鑽石晶粒往上生長而逐漸變大的過程，(b)、(c)與(d)分別為鑽石晶粒在頂端、中間及下方之擇區電子繞射影像。

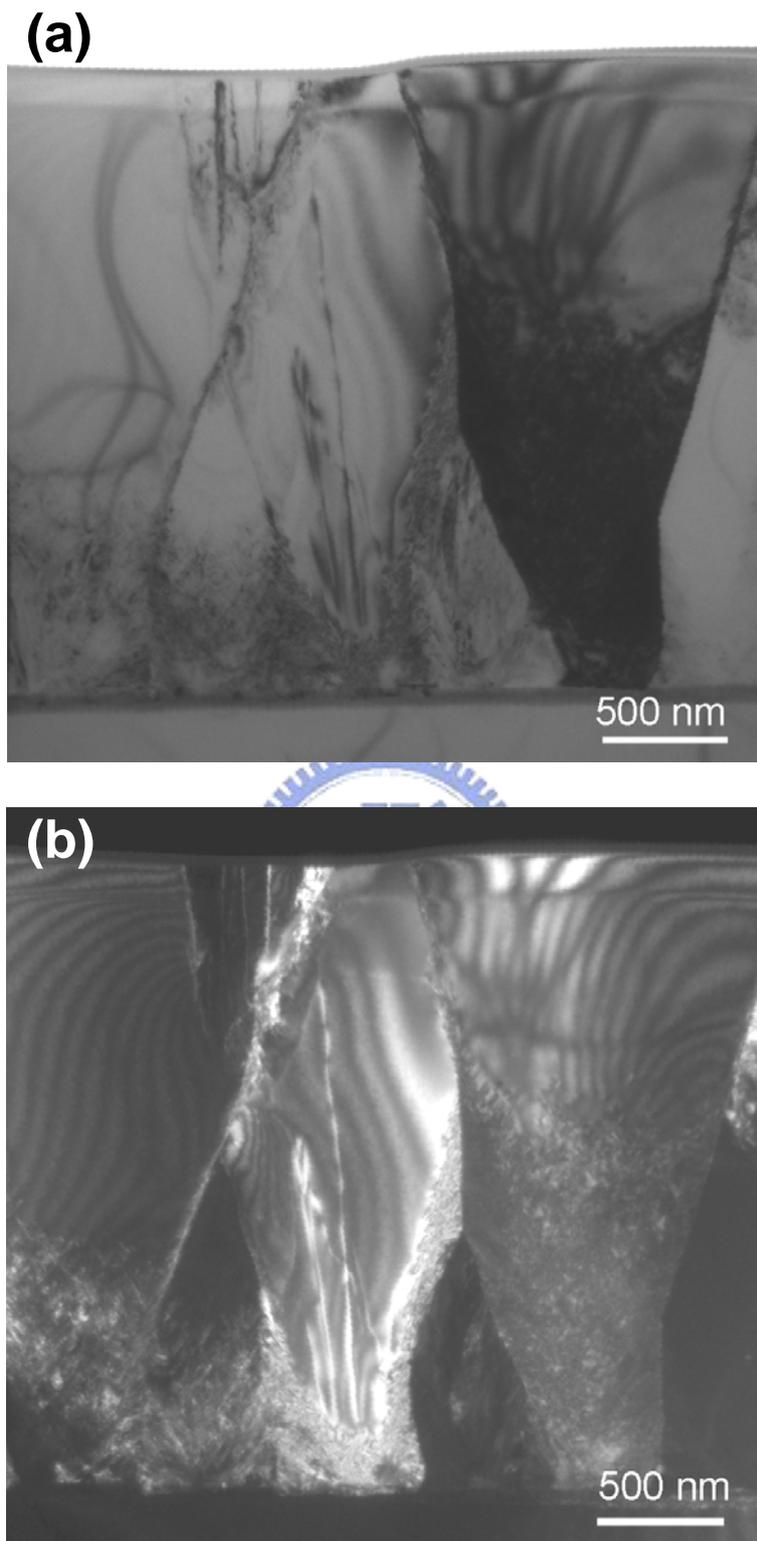


圖 4-12 (a)鑽石薄膜之明視野影像，(b)以(220)繞射點貢獻所呈現出來的暗視野影像，由影像可證實鑽石薄膜生長過程 Van der Drift 所提出晶體成長之理論。

來計算，(100)鑽石在此條件下，其縱向成長速率為 $0.6\mu\text{m}/\text{小時}$ ，側向成長速率約 $0.3\mu\text{m}/\text{h}$ ，與圖4-3中不同成長時間的SEM影像所推估出的側向成長速率為 $0.5\text{-}0.6\mu\text{m}/\text{h}$ 似乎有些出入。但由於SEM影像所觀察的(100)鑽石晶面是經過鑽石晶粒結合與覆蓋生長之後的結果，是以所推估的成長速率有可能鑽石晶粒合併後所得到的結果。我們比較圖4-10(c)之鑽石晶粒，晶粒高度為 100nm ，而晶粒頂部(100)晶面尺寸也約 100nm ，推算出來的縱向及側向晶粒成長時的速度皆為 $0.6\mu\text{m}/\text{小時}$ ，可以知道晶粒成長初期接近等向生長，比較10分鐘及4小時鑽石薄膜可以了解，其縱向成長速度是一致的，而側向成長的速度則會因晶粒成長後，其側向方向的生成會受到其他晶粒的抑制而逐漸變慢。這個現象可以用Van der Drift晶粒成長理論來加以說明[18]。而圖4-11(b)，(c)及(d)分別為圖4-11(a)鑽石晶粒於頂端、中間及下方處之擇區電子繞射影像。我們會發現同樣處於鑽石[011]晶軸下，圖4-11(c)及(d)同時還有其他繞射點的存在，這些繞射點應該是由晶粒中的雙晶缺陷所貢獻，其中圖4-11(d)之缺陷繞射點比圖4-11(c)較為明顯，而圖4-11(b)則僅出現一組鑽石的繞射點，而無其他繞射點的存在。對照圖4-11(a)我們會發現在下方處鑽石晶粒內有相當高密度的雙晶缺陷，而隨著晶粒逐漸成長到了晶粒中間處仍存在雙晶缺陷，但密度逐漸降低。而到了晶粒頂端已觀察不到缺陷的存在。由影像的觀察可以很清楚的看出，成長初期鑽石因為是在異質基材上生長，為了降低生長所需的能量，是以會有缺陷的形成以降低界面間因晶格錯位而產生的應力，而隨著時間的增加，這些缺陷會逐漸消失，而形成品質較佳的鑽石。對照圖4-4拉曼光譜，可以說明為何生長時間較長的鑽石會有較佳之品質，正是因為缺陷於生長過程中逐漸消失的緣故。圖4-12為圖4-11影像中相同位置之低倍率影像，其中圖4-12(a)與 (b)分別為鑽石薄膜的明視野與暗視野影像，其中暗視野影像主要是以鑽石(220)晶面在所產生的繞射點貢獻所呈現出的影像，由影像中可看出三顆鑽石晶粒會有

較亮之影像，而鑽石晶粒皆由基材直接生長晶粒表面，經分析皆為(100)晶面。晶粒生長至表面後彼此重合在一起，而中間兩顆較暗對比之晶粒則僅生長1~1.5 μm 高度左右便不再繼續生長，而這三顆晶粒彼此亮度不同，主要應該是晶粒間彼此仍有一些方位角度的偏差(orientation mismatch)所造成，但已足以說明同樣或接近的(100)晶粒會持續結合(coalescence)及覆蓋生長(overgrowth)，並抑制其他經晶向晶粒的發展而形成高方向性的鑽石薄膜。

4.7 結論

我們藉由上述實驗所進行的分析及觀察可以得到下列幾項結論：

1. 使用負偏壓輔助孕核法可以成功的在矽鍺基材上合成(100)方向性鑽石薄膜，且其成核密度可達 10^9cm^{-2} 以上。
2. 經過負偏壓輔助孕核後，會有一層非連續性的 β -碳化矽在矽鍺基材表面形成，同時也可以觀察到鑽石核種直接生長在矽基材或 β -碳化矽的界面層之上。
3. 磊晶鑽石晶粒與矽鍺基材間存在有下列的關係
鑽石[011] 晶軸||矽鍺[011]晶軸
鑽石(100) 晶面||矽鍺(100)晶面
4. 鑽石晶粒會生長在矽鍺基材表面的凹陷位置。若是其與基材直接相結合的情況，其接合將以{111}面間距比例 2:3 的方式相結合。
5. (100)方向性鑽石在 30 分鐘的沉積後，其所佔面積比例約鑽石薄膜總面積的 7.4%，但在經過 4 小時的生長後，(100)方向性鑽石的比例已可達 64%。

参 考 文 献

1. R. Kohl, C. Wild, N. Herres, P. Koidl, B. R. Stoner and Glass, " Oriented Nucleation and Growth of Diamond Films on Beta-Sic and Si", Appl. Phys. Lett. **63**, 1792 (1993).
2. C.L. Jia, K. Urban and X. Jiang, " Heteroepitaxial Diamond Films on Silicon(001) - Interface Structure and Crystallographic Relations between Film and Substrate", Phys. Rev. B **52**, 5164 (1995).
3. X. Jiang, M. Fryda and C. L. Jia," High Quality Heteroepitaxial Diamond Films on Silicon: Recent Progresses", Diam. Relat. Mater. **9**, 1640 (2000).
4. L. Chang, C. J. Chen, F.R. Chen, S. F. Hu and T. S. Lin," The Effect of Substrate Position on the Orientation and Interfacial Reaction of Epitaxial Diamond on Silicon", Diam. Relat. Mater. **5**, 326 (1996).
5. X. Jiang and C. L. Jia," Direct Local Epitaxy of Diamond on Si(100) and Surface-Roughening-Induced Crystal Misorientation", Phys. Rev. Lett. **84**, 3658 (2000).
6. X. Jiang, K. Schiffmann, C. P. Klages, D. Wittorf, C.L. Jia, U. Urban and W. Jager," Coalescence and Overgrowth of Diamond Grains for Improved Heteroepitaxy on Silicon(001)", J. Appl. Phys. **83**, 2511 (1998).
7. 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).
8. B. R. Stoner, G. -H. M. Ma, S. D. Wolter and J. T. Glass,"Characterization of Bias-Enhanced Nucleation of Diamond on Silicon by Invacuo Surface-Analysis and Transmission Electron-Microscopy", Phys. Rev. B **45**, 11067 (1992).
9. B. R. Stoner and J. T. Glass," Textured Diamond Growth on (100) Beta-Sic via Microwave Plasma Chemical Vapor-Deposition", Appl. Phys. Lett. **60**, 698 (1992).

10. B. R. Stoner, G. -H. M. Ma, S. D. Wolter, W. Zhu, Y.-C. Wang, R. F. Davis and J. T. Glass,” Epitaxial Nucleation of Diamond on Beta-Sic via Bias-Enhanced Microwave Plasma Chemical-Vapor-Deposition ”, Diam. Relat. Mater. **2**, p.142 (1993).
11. H. Kawarada and C. Wild, “Low-Pressure Synthetic Diamond”, Springer, Berlin, (1998).
12. T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa and H. Kawarada,” Initial Growth of Heteroepitaxial Diamond on Si(001) Substrates via Beta-Sic Buffer Layer”, Jpn. J. Appl.Phys. **34**, 4898 (1995).
13. H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl and N. Nagasawa,” Heteroepitaxial Growth of Highly Oriented Diamond on Cubic Silicon Carbide”,J. Appl. Phys. **81**, 3490 (1997).
14. R. Stöckel, M. Stammler, K. Janischowsky, L. Ley, M. Abrecht and H.P.Strunk,” Diamond Nucleation under Bias Conditions”, J. Appl. Phys. **83**, 531 (1998).
15. C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski and R. Brenn,” Chemical-Vapor-Deposition and Characterization of Smooth (100)-Faceted Diamond Films”, Diam. Relat. Mater. **2**, 158 (1993).
16. S. T. Lee, H. Y. Peng, X. T. Zhou, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello and Y. Lifshitz,” A Nucleation Site and Mechanism Leading to Epitaxial Growth of Diamond Films”, Science **287**, 104 (2000).
17. A. Van Der Drift, ”Evolutionary Selection, a Principle Governing Growth Orientation in Vapor-Deposited Layer ”, Philips Research Reports **22**, 267 (1967).