

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

6.1 前言

在本章節中，我們主要將討論正偏壓輔助孕核法用於矽(100)及(111)基材上的鑽石薄膜的成長。如第二章文獻回顧中曾討論過，自 Yogo 等人提出偏壓輔助孕核法後[1]，許多研究學者也陸續利用此法來提高鑽石於異質基材上的孕核密度[2-8]，而一些研究結果顯示負偏壓法相較於正偏壓法可得到較高的成核密度[6]，這是導因於含碳的物種大部分屬於帶正電荷的離子，是以當施加負偏壓時，含碳物種會因電極的吸引而直接與基材產生反應；但相對的，由於是利用電場直接吸引含碳離子，也會因離子直接撞擊基材表面而導致基材表面產生損傷及蝕刻的現象。對於異質磊晶鑽石薄膜來說，基材的損傷除可能導致鑽石生長時會伴隨缺陷(如雙晶、疊差及差排等)的形成外，亦可能會影響後續鑽石薄膜的品質。此外，對於正偏壓輔助孕核法相關的文獻討論相當少[6]，且亦未有研究學者曾利用正偏壓輔助孕核法生長出高方向性的鑽石薄膜。我們希望藉由此實驗，除了利用正偏壓得到高方向性的鑽石薄膜外，更希望藉此詳細探討正偏壓輔助孕核法對鑽石成核的影響及其成長機制。

6.2 正偏壓輔助孕核法於矽(100)生長方向性鑽石薄膜

在本節中我們將重點放在正偏壓輔助孕核法於矽(100)基材上的成長。鑽石於矽(100)上的成長在許多文獻中曾被提及，而且都有相當不錯的結果。在此實驗中，我們主要改變微波功率、反應腔體壓力、生長階段及偏壓階段時的甲烷濃度及偏壓的大小，最後利用掃描式電子顯微鏡的分析，

從中找出較適合的條件。而在這些實驗中，我們發現利用正偏壓法在矽(100)基最佳的成長參數如下：

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

試片編號	偏壓大小 (V)	偏壓濃度 (CH ₄ %)	偏壓時間 (min)	成長濃度 (CH ₄ %)	成長時間 (hr)
試片 A	+300	4%	20	0.667	0.5
試片 B					4
試片 C					20

表 6-1 為以正偏壓輔助孕核法在矽(100)基材上成長鑽石薄膜的條件。在實驗中，微波電漿的功率固定為 500W，所施加的偏壓固定為+300V，而偏壓階段及生長階段的甲烷濃度分別為 4%及 0.667%，施加正偏壓的大小為 300V，而偏壓施加時間為 20 分鐘，經過偏壓輔助孕核之後，分別進行不同時間的鑽石膜成長。試片 A、B 及 C 分別為經過 30 分鐘、4 小時及 20 小時生長後的試片。圖 6-1(a)為試片 A 的鑽石薄膜表面掃瞄式電子顯微鏡影像。在試片 A 中，在施加的偏壓後，鑽石生長的時間控制在 30 分鐘，目的是為了要更準確地觀察出鑽石於成長初期的成核密度及鑽石晶粒的晶形。由影像可發現，偏壓後成長 30 分鐘的試片已有連續性鑽石薄膜的形成，成核密度約 $6.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。觀察鑽石晶粒的表面可發現，大部分鑽石晶粒呈現(100)鑽石的織構。仔細觀察(100)晶面的鑽石晶粒，發現有部份的鑽石晶粒其方向是一致的，其密度約 $2.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 左右，約佔總成核密度的 3.7%。由此影像的結果可得到，而此條件下所得到鑽石之成核密度相當高，且具有相當

比例的(100)方向性鑽石晶粒。圖 6-1(b)為試片 B 之掃描式電子顯微鏡影，由影像中可以很容易看出鑽石薄膜的表面形態亦呈現出(100)鑽石薄膜的織構，利用此影像進行成核密度的分析，可推算出在此條件下，鑽石薄膜的成核密度大於 $1.1 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 。而鑽石的晶粒大小最大約 $1 \mu\text{m}$ 左右，仔細觀察成長後的晶粒，可發現呈現(100)織構的大晶粒是由數個晶粒所合併而成。由圖 6-1 的結果可知，試片 A 的(100)方向性鑽石，在經過 4 小時的成長後，晶粒會成長最後會合併在一起，這與 Wild[9]等人及 Jiang 等人[10]所提出的結果相吻合，即鑽石晶粒在經過長時間生長後，晶粒與晶粒間會有晶粒結合(coalescence)與覆蓋成長(overgrowth)的現象，生長條件較適合的鑽石晶粒及成長速度較快的晶面，會覆蓋住生長速度較慢的晶粒及晶面而持續生長，而晶面相同的晶粒會彼此相互接合在一起而形成更大的晶粒。由相關文獻及試片 A 及 B 的結果可以得知，此條件相當適合(100)方向性鑽石的生長。我們選擇同樣的實驗條件進行長時間的生長，成長時間由 30 分鐘提高至 20 小時，詳細的生長條件如表 6-1 中的試片 C。圖 6-2(a)為鑽石於矽基材上生長 20 小時後的掃描式電子顯微鏡的影像。由影像中可觀察到，經過了 20 小時的成長，原來僅 3.7 % 的(100)方向性鑽石的晶粒，經過了選擇性生長的方式，明顯的成長並彼此合併成更大的晶粒，而這些晶粒的大小約 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 左右。鑽石晶粒所呈現出正方形的形狀，藉由一些文獻中所得到的類似的結果可推斷，此鑽石薄膜為高方向性的(100)鑽石薄膜[2-8,11]。圖 6-2(b)為此鑽石薄膜的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 $18 \mu\text{m}$ 左右，且呈現出柱狀晶的結構。而由此影像來推算其成長速率平均 $0.9 \mu\text{m/h}$ 左右，與鑽石於矽鍍基材上的生長為 $0.6 \mu\text{m/h}$ 相比較，在此條件下的生長速率快約 1.5 倍左右。觀察鑽石薄膜與矽基材之的界面，可發現界面處相當平坦。而鑽石薄膜的晶粒大小從底部至薄膜表面逐漸變大，且由圖 6-3 X-ray 繞射分析結果來看，鑽石晶粒 (111)晶面與(400)晶面之繞射峰值

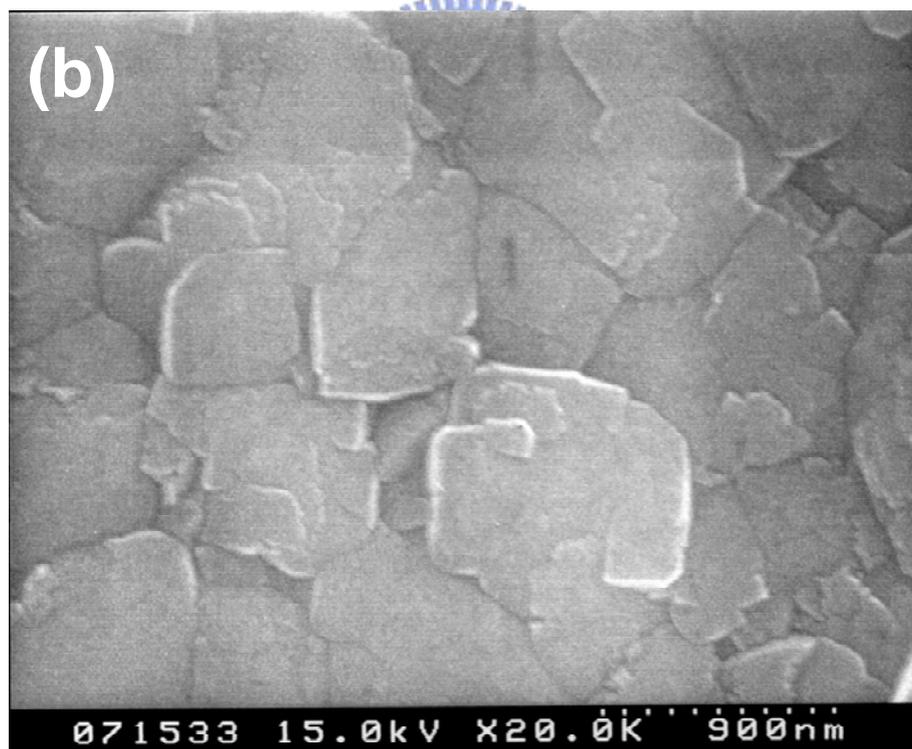
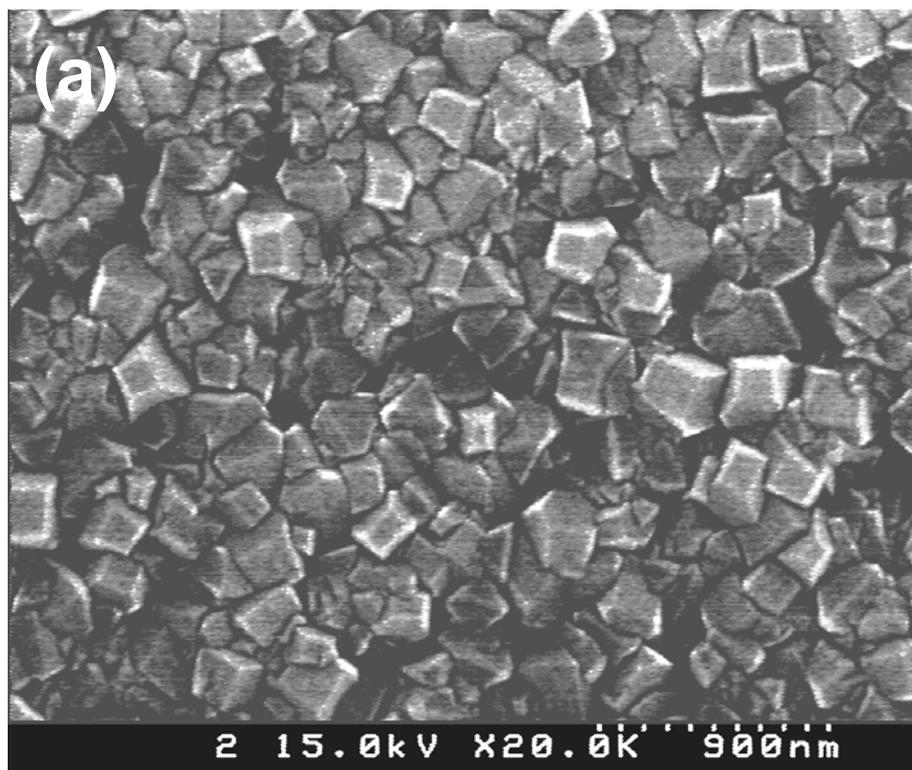


圖 6-1 偏壓階段甲烷濃度為 4%，經過(a) 30 分鐘及(b) 4 小時後成長為連續性之鑽石薄膜，試片表面影像皆呈現出(100)鑽石晶粒的晶形，由影像可發現，經 30 分鐘成長後，鑽石晶粒大小約 200nm，而經 4 小時成長後，(100)鑽石晶粒大小約 1 μ m。

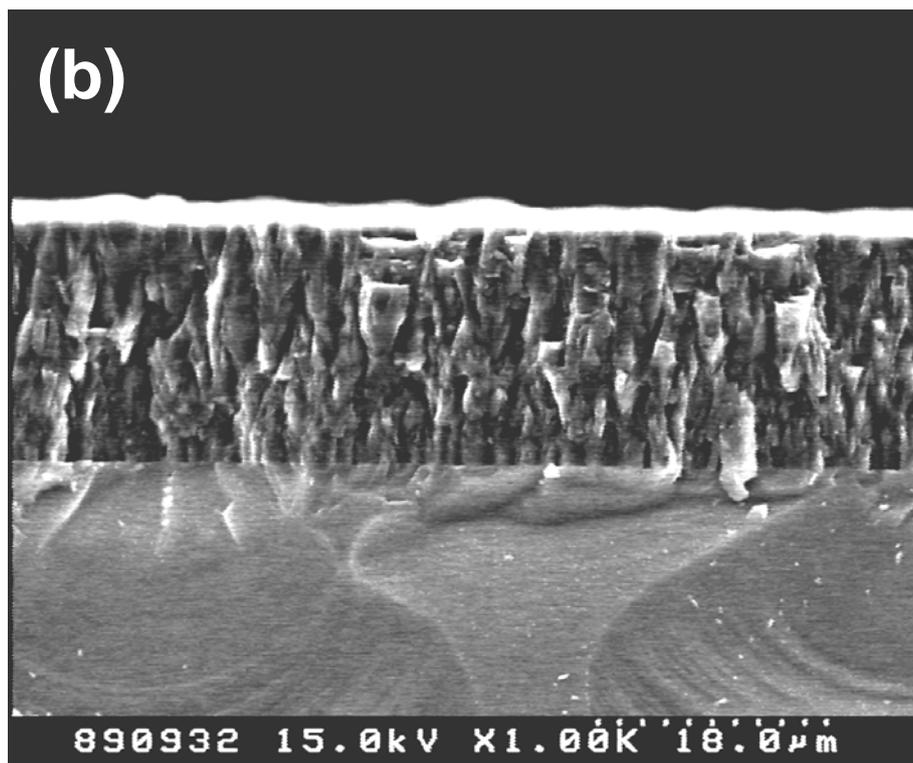
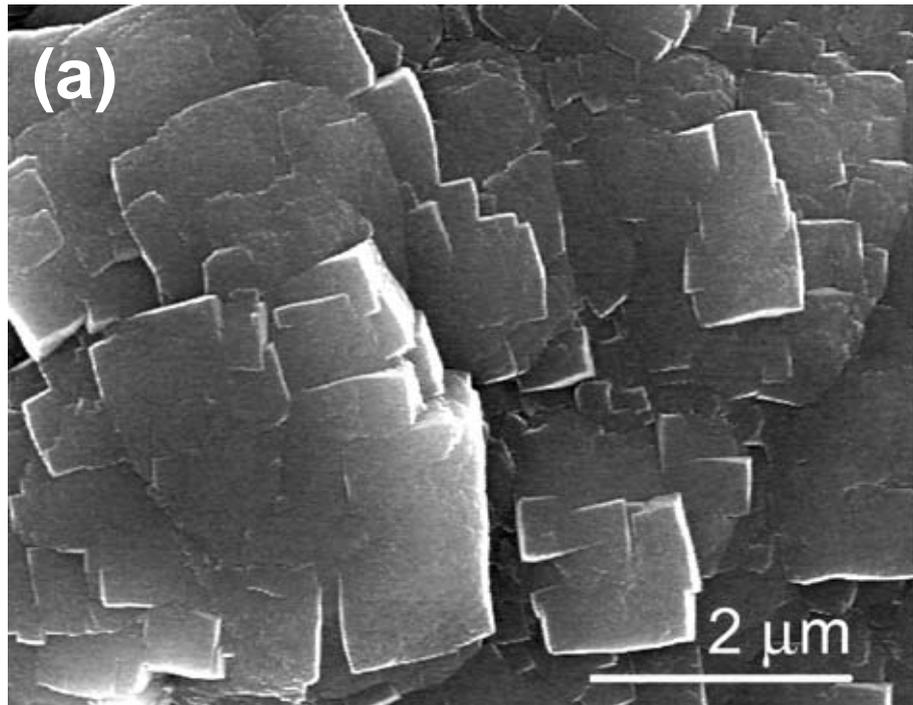


圖 6-2 經過 20 小時長時間生長的(100)方向性鑽石薄膜 (a) 試片 C 之表面掃描式電子顯微鏡影像，由影像可看出鑽石呈現出(100 晶面) 的方向性鑽石薄膜 (b) 截面掃描式電子顯微鏡影像，由影像可看出鑽石薄膜厚度約 18 μm 左右，且呈現出柱狀晶的結構。

積分強度比例為 100:8 來看，可發現(400)晶面強度明顯的增加。由 X 光繞射圖的結果顯示此鑽石膜為具(100)優選方向的鑽石膜。這個結果與圖 6-2(a)所得到的結果是一致的。圖 6-4(a)為試片 C 的截面穿透式電子顯微鏡影像。由圖可看出鑽石生長在矽基材上的微結構圖，影像中顯示出鑽石晶粒經成長後發展出柱狀晶的結構，且鑽石與基材間的界面是十分平坦的。觀察圖 6-2(b)截面 SEM 影像，在接近界面處之鑽石晶粒大小約 30~50nm 左右由此結果可推算出鑽石初始成核密度約 10^{10} cm^{-2} 。另外，仔細觀察圖 6-4(a)影像界面處，會發現鑽石與矽基材的界面間有一層很薄的界面層。特別要注意的是，一般會在負偏壓條件下會觀察到界面處因應變所產生的對比，在正偏壓條件下並不會觀察到。而圖 6-4(b)為針對鑽石與矽基材界面處的擇區繞射圖紋。由圖紋中繞射點可知道已將試片傾轉至矽<011>晶軸，而擇區繞射光圈的大小約 $0.5\mu\text{m}$ 。從繞射圖紋中可看出，

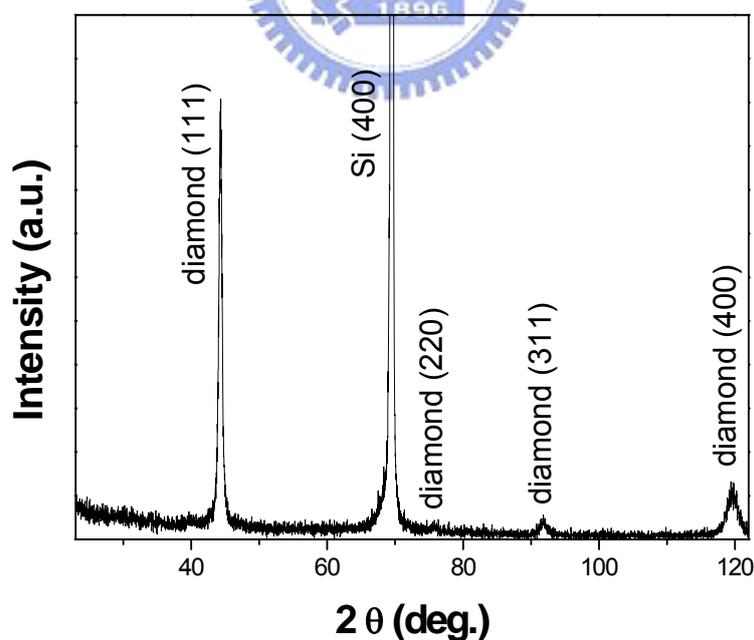


圖 6-3 試片 C 鑽石薄膜的 X 光繞射圖，由圖中可看出鑽石的(111)、(220)、(311)及(400)晶面皆有繞射波峰的出現，其中於 44.3° 及 119.4° 的波峰最為明顯，其對應的晶面分別為鑽石的(111)及(400)晶面。

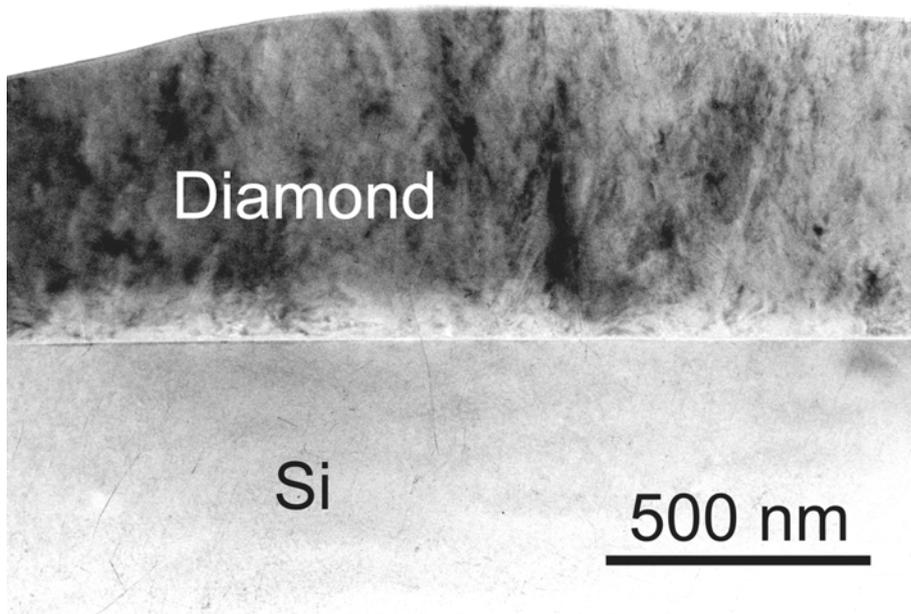
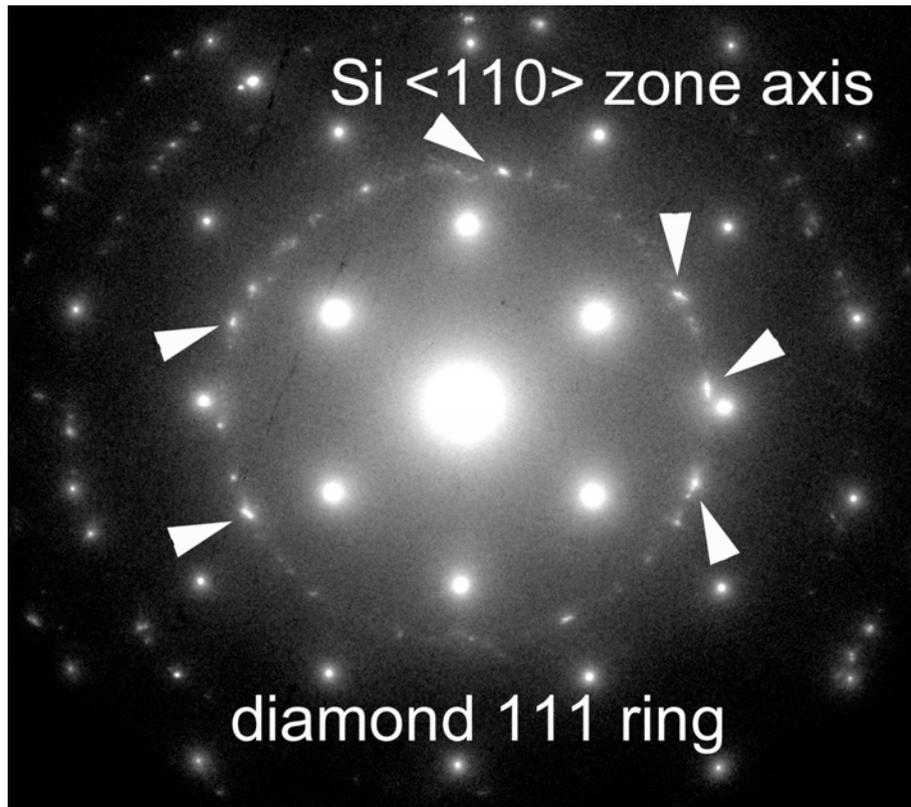


圖 6-4 偏壓階段甲烷濃度為 5%，經過四小時後成長為連續性之鑽石薄膜，
 (a) 試片中央之掃描式電子顯微鏡影像，由影像可看出鑽石呈現出(100)織構
 (b) 試片邊緣之掃描式電子顯微鏡影像，由影像可看出鑽石呈現出(111)織構。

環狀部分的繞射點經分析後可確定為鑽石 111 晶面的繞射環，這顯示出在起始成核階段，鑽石的織構特性並不顯著。然而，從鑽石 111 繞射環中可以看到一些繞射強度較強的繞射點，如圖 6-4(b)中的箭號所示，可由此判斷在成核階段仍有部份比例的鑽石晶核是有方向性的。圖 6-5 為鑽石膜與矽基材界面的高分辨穿透式電子顯微鏡的影像。其中鑽石的原子晶格與基材晶格間清楚的呈現出一層約 7~10nm 厚的非晶質界面層，而鑽石與基材間的方向錯位約 30° 左右。此外，仔細觀察基材表面，可以發現其平坦度相當好，表面粗糙度不會超過 1nm。而針對此界面層進行電子能量損失光譜的分析，確定其中的成份為碳。

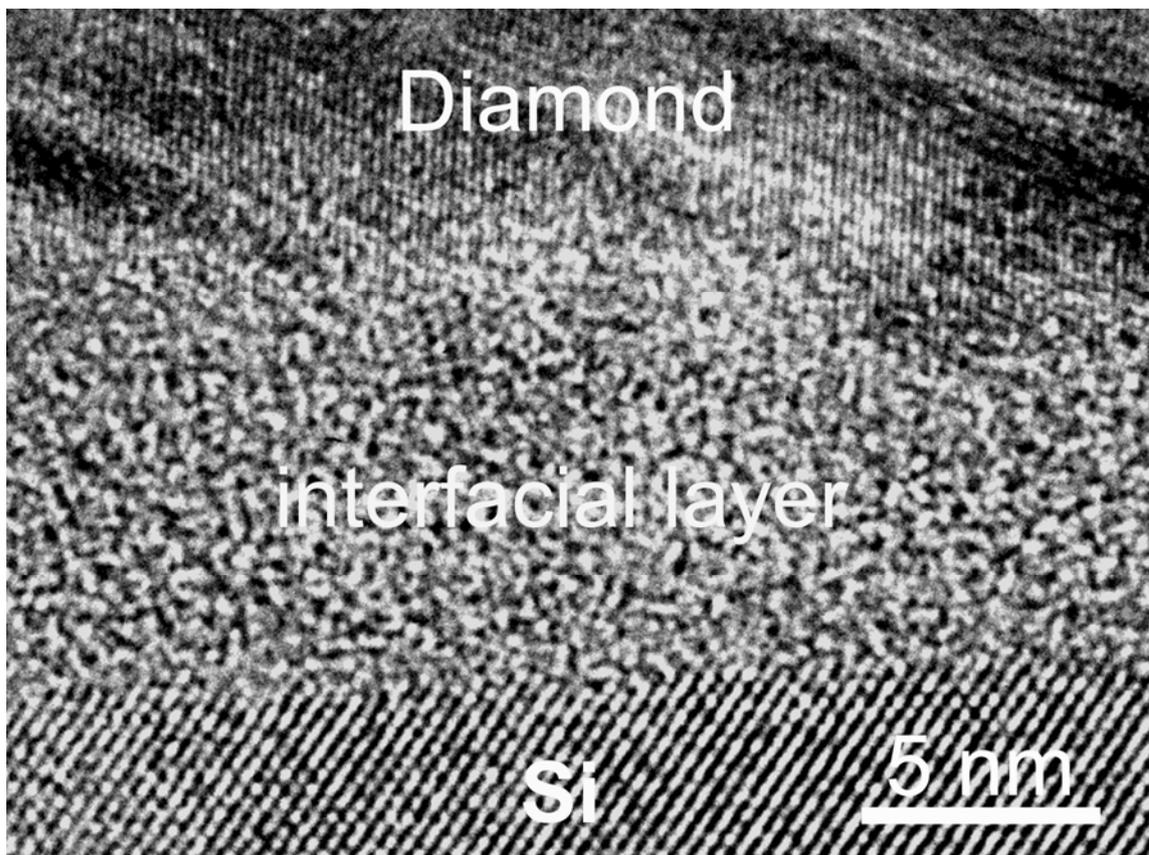


圖 6-5 鑽石膜與矽基材界面的高分辨穿透式電子顯微鏡的影像。

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

在本節中將利用正偏壓輔助孕核法於矽(111)基材上進行高方向性鑽石的成長。鑽石於矽(111)上的成長在許多文獻中鮮少被提及。我們在這實驗中，將針對製程的各項參數對鑽石合成的影響進行討論。其中微波功率(500W)及腔體的反應壓力(20torr)是固定的，主要是因為經過實驗後發現在此條件下生長出的鑽石會有較佳的結果。而我們將針對以下各項參數進行討論：1.偏壓階段及生長階段-試片與電極的距離、2.偏壓的時間及大小及3.生長階段及偏壓階段時的甲烷濃度，針對上述的製程結果，我們將利用掃描式電子顯微鏡的進行成核密度與鑽石晶形的分析，而 X-ray 晶格繞射圖則用來鑑定鑽石的結構並定出鑽石各晶面在薄膜中的比例，最後如同在矽(100)基材生長鑽石一樣，找出實驗較適合的條件進行長時間生長，並利用穿透式電子顯微鏡進行成長界面的分析。



6.3.1 試片與電極距離對鑽石生長的影響

偏壓階段

這個部分我們將探討於偏壓階段改變試片與電極距離(我們用 D_{s-e} 來表示)鑽石孕核的影響，詳細實驗參數如下：

氫電漿清潔階段： CH_4 0% in H_2 ，10 min， $D_{s-e} = 10$ mm

偏壓階段： +300V， CH_4 4% in H_2 ，20 min， $D_{s-e} = 3、5 \& 10$ mm

成長階段： CH_4 0.33% in H_2 ，150 min， $D_{s-e} = 5$ mm

在同樣的偏壓狀態下改變試片與電極的距離，其結果如圖 6-6(a)、(b)及(c) 掃描式電子顯微鏡的影像所示。圖 6-6(a)為距離 3mm 時所得到的結果，成核密度約 $2.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，而鑽石晶粒呈現(111)的織構，而晶粒的大小約 500nm 左右，是以經過了 150 分鐘的成長後，已有連續性鑽石薄膜的生成。圖 6-6(b)

為距離 5mm 時所得到的結果，在此條件下鑽石於矽(111)基材的成核密度約 $5.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ，而鑽石晶粒大小約 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 左右，由影像觀察得知並無連續膜的形成。圖 6-6(c) 為距離 10mm 時所得的結果，成核密度約 $4.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，鑽石晶粒大小約 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。由這個結果可以知道，當試片與電極距離越接近，成核密度越高，這個結果可由前一節的結果加以說明。如同我們對偏壓時電漿形態的說明，當施加偏壓時，試片與電極距離必須接近到一定的程度，才會出現輝光放電的現象，我們觀察到當 D_{s-e} 距離為 10mm 時，試片與電極間無輝光放電的現象產生，而 D_{s-e} 為 5mm 時已約略可以觀察到輝光放電的現象，但觀察到的形態較不顯著，而當 D_{s-e} 距離接近到 3mm 時，可以明顯的觀察到，試片與電極間已出現相當清楚的正電圓柱，也就是輝光放電的現象最明顯的時候。我們由這個結果可以清楚的了解到，當試片與電極距離越接近，則在其間的電漿所承受到的電場也隨之增加，也就是當施加的偏壓大小固定時，電場強度與兩電極間的距離時呈反比的，這可以解釋為何當試片與電極距離越接近時，輝光放電的效應越明顯，且鑽石的成核密度越高的原因。

成長階段

這個部分我們將探討於成長階段改變試片與電極距離(以 D_{s-e} 表示)對鑽石晶粒及晶形生長的影響，詳細實驗參數如下：

氫電漿清潔： CH_4 0% in H_2 ，10 min， $D_{s-e} = 10 \text{ mm}$

偏壓階段： +300V， CH_4 4% in H_2 ，20 min， $D_{s-e} = \underline{3} \text{ mm}$

成長階段： CH_4 0.33% in H_2 ，150 min， $D_{s-e} = \underline{3}$ 、5 & 10 mm

我們於偏壓階段，將試片與電極距離控制在 3mm，如同前面的實驗的結果，在此條件下施加偏壓，可得到連續性的鑽石薄膜，其結果如圖 6-7(a)、(b) 及(c)所示。當 $D_{s-e} = 3 \text{ mm}$ (如圖 6-7(a))，鑽石薄膜呈現出(100)的織構，隨著距離拉遠至當 $D_{s-e} = 5 \text{ mm}$ 時，鑽石薄膜的晶形逐漸轉變成(111)的織構，而

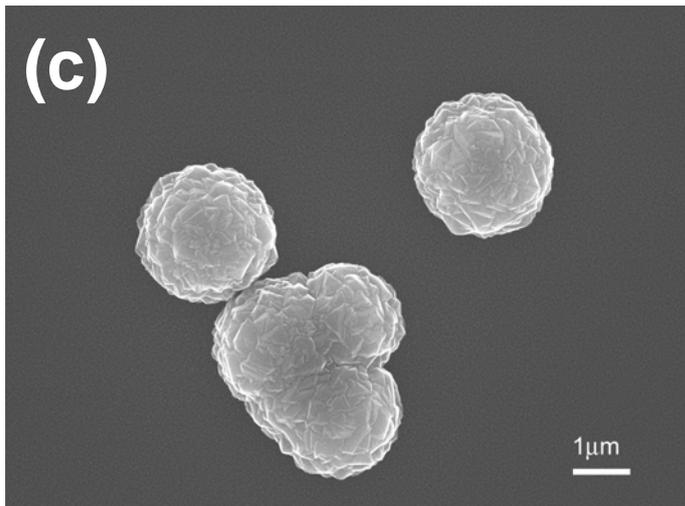
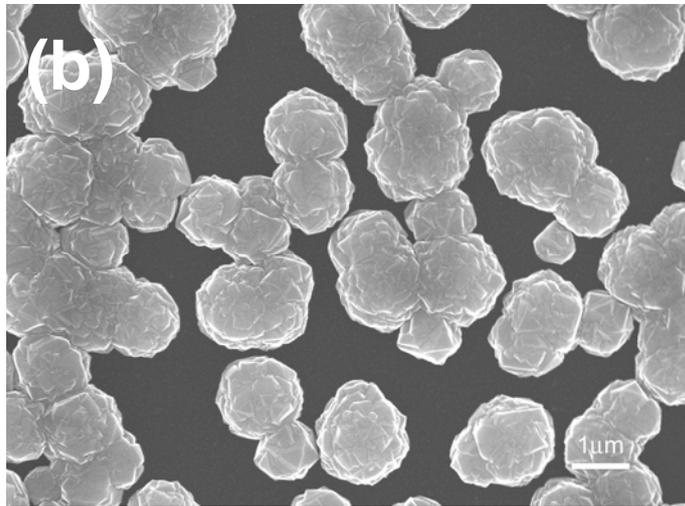
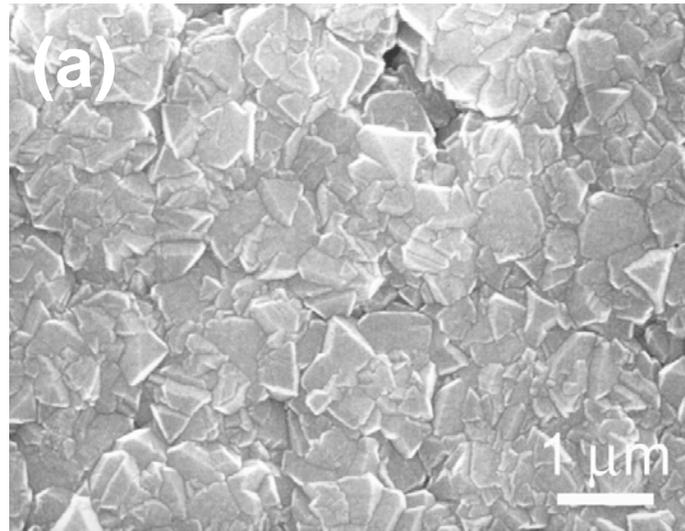


圖 6-6 於偏壓階段，改變電極與試片距離所得到鑽石沉積於矽基材之掃描式電子顯微鏡影像 (a) 距離為 3mm (b) 距離為 5mm 及(c)距離為 10mm。

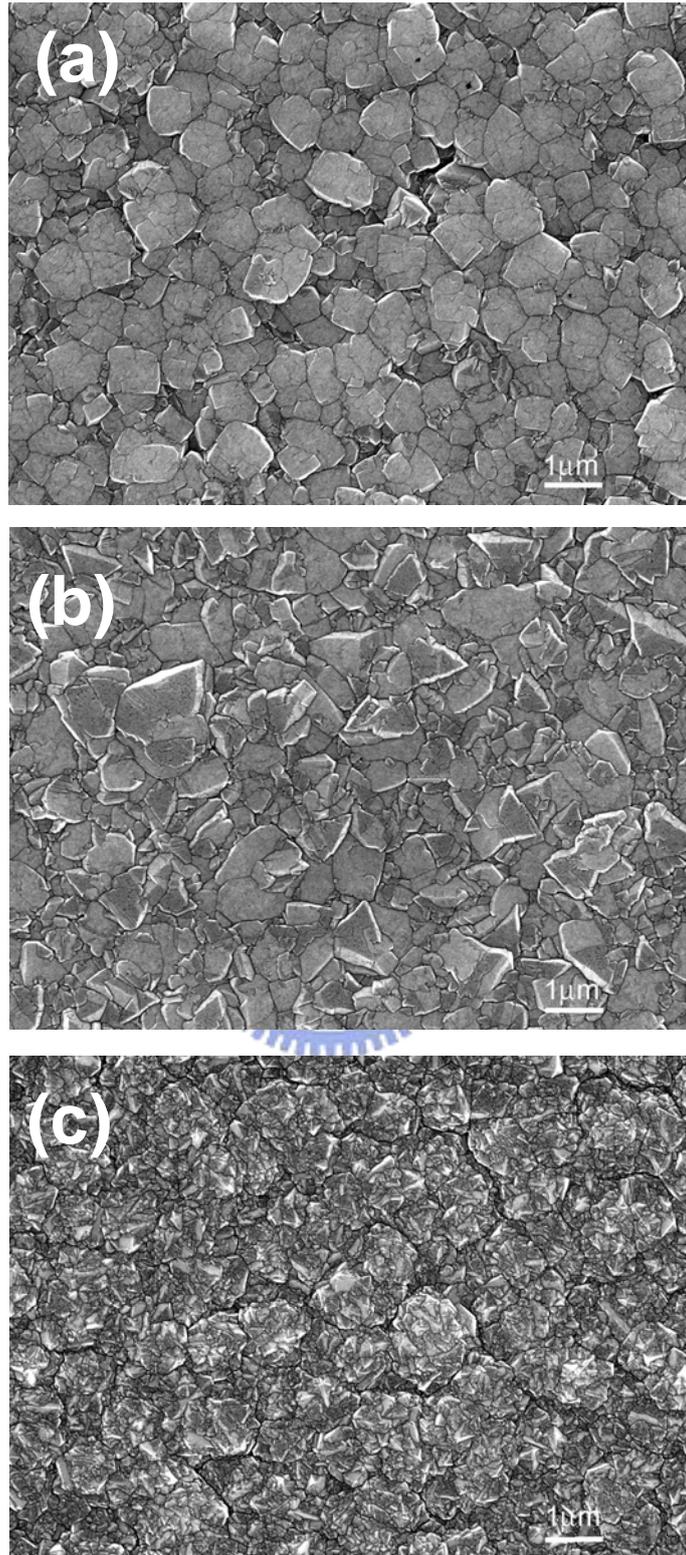


圖 6-7 於生長階段，改變電極與試片距離所得鑽石沉積於矽基材之掃描式電子顯微鏡影像 (a) 距離為 3mm (b) 距離為 5mm 及(c)距離為 10mm。

當距離移至 $D_{s-e}=10$ mm 時，鑽石膜猶如花椰菜鑽石的形態，已無明顯的晶形出現。藉由 c.WILD 所得的實驗結果，我們希望能得到(111)織構的鑽石薄膜($\alpha=1.5$ 的結果)，而當電極距離為 5 mm 時最為符合。這個結果也讓我們知道，電極沉浸於電漿之中，似乎對於電漿本身亦會產生影響，我們可以發現，隨著電極位置的改變， α 值由 1.0 逐漸改變至 1.9，這個說明了雖然成長時的甲烷濃度一樣，但因鉬電極沉浸於電漿中，在某種程度上幫助了含碳物種的解離，是以當試片越接近電極，則參與生長反應的含碳物種濃度越高，這也是為何改變試片與電極的距離會產生不同鑽石晶形的緣故。

6.3.2 偏壓的時間及大小對鑽石生長的影響

偏壓時間

這個部分我們將探討於偏壓時間的長短對鑽石孕核的影響，詳細實驗參數如下：

氫電漿清潔階段： CH_4 0% in H_2 ，10 min， $D_{s-e} = 10$ mm

偏壓階段： +300V， CH_4 4% in H_2 ，10min、20min & 30min， $D_{s-e} = 3$ mm

成長階段： CH_4 0.33% in H_2 ，30 min， $D_{s-e} = 5$ mm

偏壓時間的長短會影響鑽石於異質基材的成核密度，有研究曾提出[1]。在此，進行不同偏壓時間的實驗，主要是要找出較佳正偏壓於矽(111)基材的孕核條件，以利高方向性鑽石薄膜的生成。由圖 6-8(a)的掃描式電子顯微鏡影像中可推估，經過 10 分鐘正偏壓輔助孕核後，鑽石於矽基材的成核密度約 $4.2 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ ，而晶粒的大小約 700nm 左右。當偏壓時間提高至 20 分鐘時，可發現鑽石成核密度可提高至 $4.8 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 以上，而晶粒大小則約 400-500nm，如圖 6-8(b)所示。當偏壓時間到 30 分鐘時，由圖 6-8(c)分析後可發現鑽石的孕核密度可超過 $3 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ ，而晶粒大小僅約 300nm 左右，但同時二次成核的狀況十分的明顯，應該是偏壓時間過長所導致。

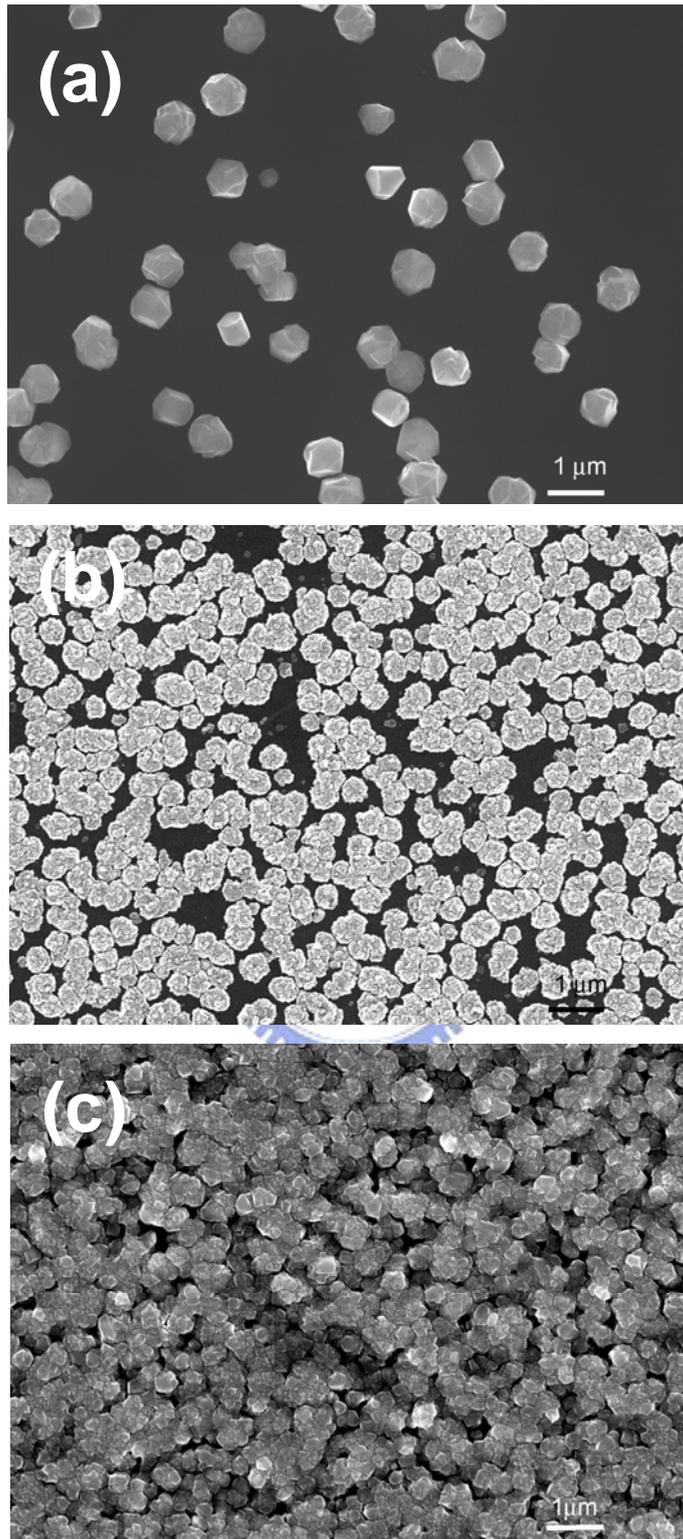


圖 6-8 相同的偏壓大小，施加偏壓分別經過(a) 10 分鐘 (b) 20 分鐘及(c) 30 分鐘後，鑽石孕核沉積於矽(111)基材之掃描式電子顯微鏡影像。

偏壓大小

這個部分我們將探討於偏壓大小對鑽石孕核及晶形的影響，詳細實驗參數如下：

氫電漿清潔階段： CH_4 0% in H_2 ，10 min， $D_{s-e} = 10$ mm

偏壓階段：+100V、+200V & 300V， CH_4 4% in H_2 ，20min， $D_{s-e} = 3$ mm 成

長階段： CH_4 0.33% in H_2 ，150 min， $D_{s-e} = 5$ mm

圖 6-9(a)、(b)及(c)分別為偏壓大小+100V、+200V 及+300V 的掃描式電顯微鏡的影像。由影像的訊息可知，偏壓+100V 條件下所生長的鑽石未能形成連續膜，應該是成核的密度不足所導致。而施加+200V 及+300V 的試片皆形成連續膜，但比較兩者的影像可發現，偏壓為+200V 所得到鑽石薄膜較為平坦，相較之下，+300V 的試片表面粗糙度則較大，這應該是施加偏壓太大使鑽石二次孕核所導致。



6.3.3 甲烷濃度對鑽石生長的影響

偏壓階段

這個部分我們將探討於偏壓階段改變甲烷濃度以控制初期鑽石晶粒的晶形及優選方向，詳細實驗參數如下：

氫電漿清潔階段： CH_4 0% in H_2 ，10 min， $D_{s-e} = 10$ mm

偏壓階段：+300V， CH_4 2、3 & 4% in H_2 ，20 min， $D_{s-e} = 3$ mm

成長階段： CH_4 0.33% in H_2 ，150 min， $D_{s-e} = 5$ mm

藉由圖 6-10(a)、(b)及(C)的結果，我們可知在此條件下，偏壓濃度在 2~4% 的範圍內皆可得到連續性的鑽石膜，且鑽石的晶形皆有呈現出 (111) 的織構，而鑽石的晶粒則隨著偏壓濃度的增加而逐漸變大。對於掃描式電子顯微鏡的結果，只能看出鑽石薄膜的表面形態，為了能更準確的定出鑽石各晶面在鑽石薄膜中的含量，於是三個試片分別進行了 X-ray 晶格繞射分析，

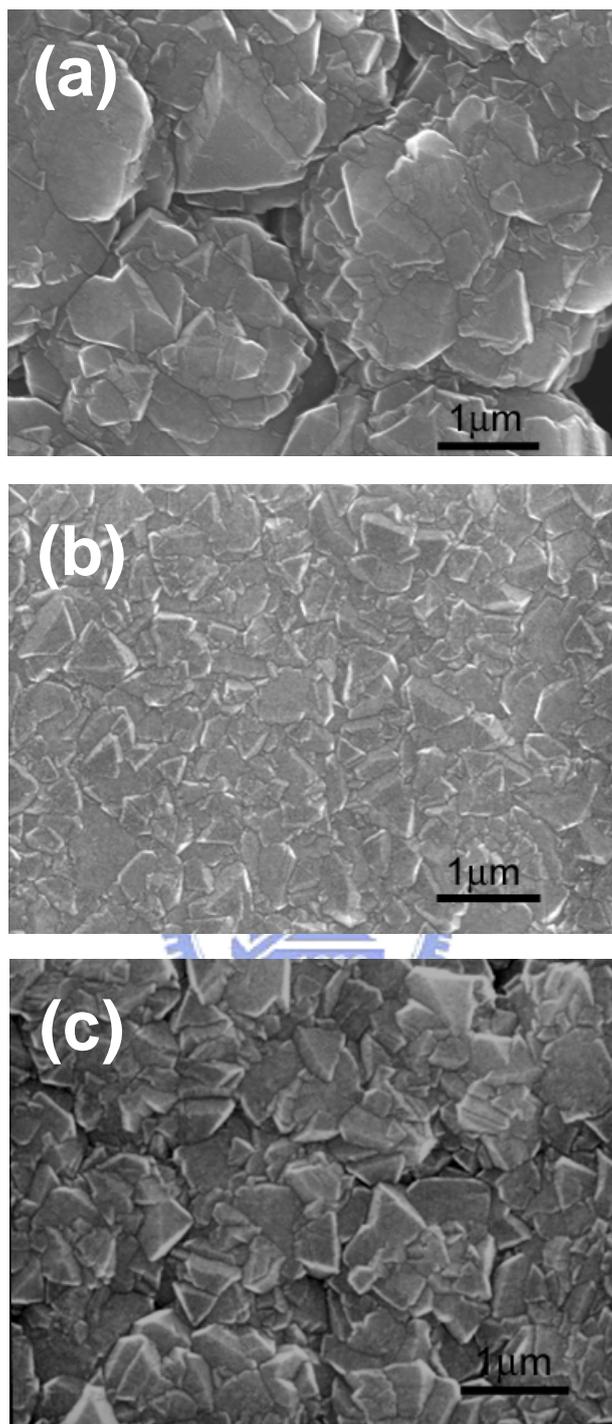


圖 6-9 不同偏壓大小，鑽石沉積於矽基材之掃描式電子顯微鏡影像 (a) +100V (b)+200V 及(c) +300V。

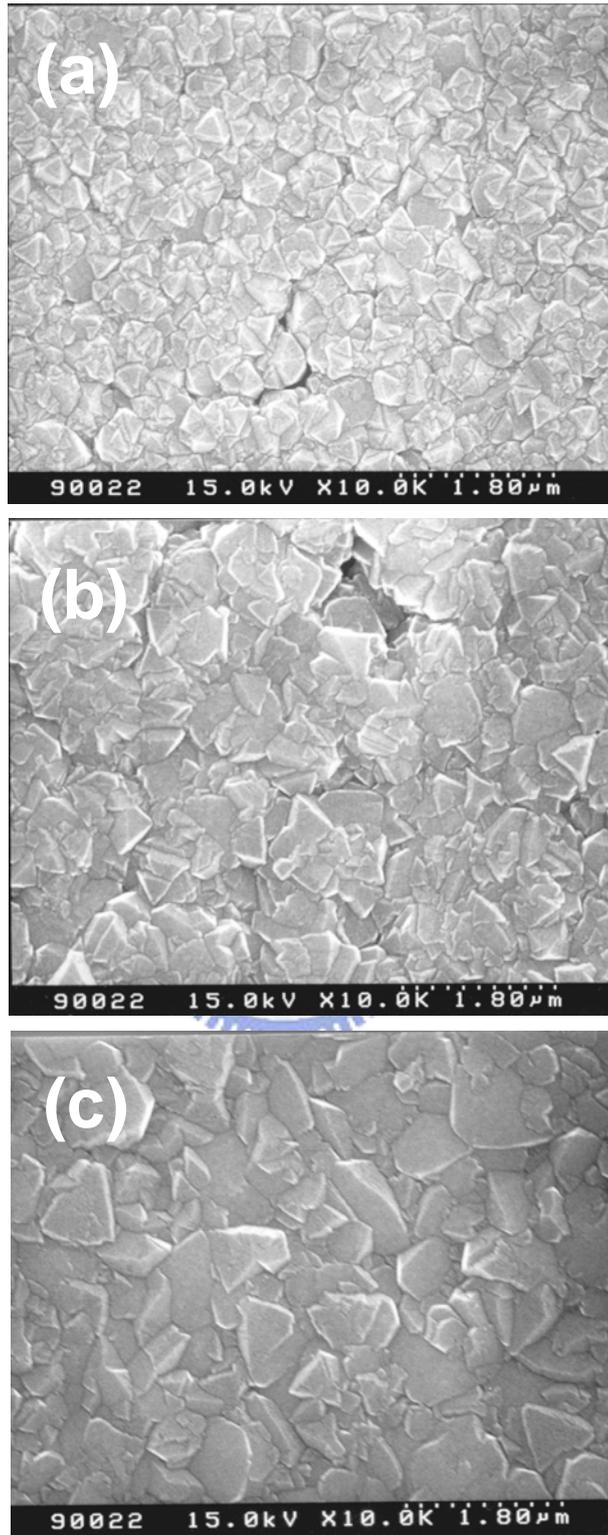


圖 6-10 偏壓階段，不同甲烷濃度，鑽石沉積於矽(111)基材之掃描式電子顯微鏡影像 (a) 2% (b) 3% 及(c) 4%。

所得到的結果如圖 6-11(a)、(b)及(c)所示，分別在 2θ 角為 44.3° 、 75.6° 及 91.8° 的位置有較明顯的波峰出現，對應到鑽石的晶面則分別為(111)、(220)及(311)面。此結果証實鑽石結構的存在。為了更進一步的分析各晶面的含量，我們利用 Origin 軟體對各晶面的波峰進行積分，所得到的結果如表 6-2 所列出，我們主要比較(111)面與(220)晶面的峰值積分強度，結果可發現偏壓濃度 2%、3%及 4%所得(111)與(220)的峰值積分強度比例分別為 100 : 29.85、100 : 17.12 及 100 : 29.18。而從查詢 JCPDS 資料檔案多晶鑽石(111)與(220)鑽石比例為 100:25 來加以比較，可發現 3%條件下的(111)晶面強度明顯較其他兩個條件所得到的結果為高。由 X 光繞射圖的結果顯示此鑽石膜為具有較多(111)方向的鑽石薄膜。

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

	Diamond (111)	Diamond (220)	Ratio (111)/(220)
4%	100	29.18	3.42
3%	100	17.12	5.84
2%	100	29.85	3.35
JCPDS	100	25	4

成長階段

成長階段改變甲烷濃度以進行選擇性生長進而控制鑽石成核後成長的晶形及優選方向，詳細實驗參數如下：

氫電漿清潔階段： CH_4 0% in H_2 ，10 min， $D_{s-e} = 10$ mm

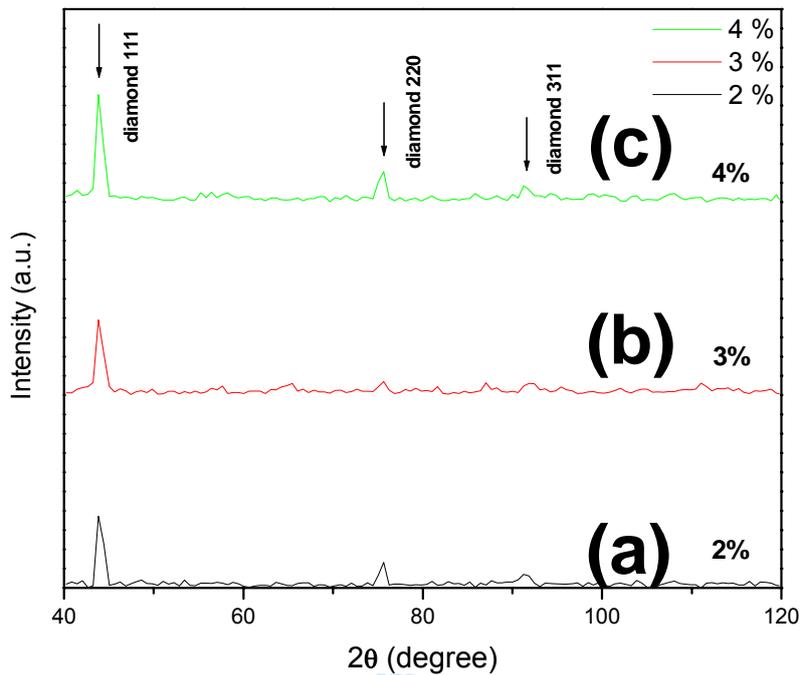


圖 6-11 偏壓階段，不同甲烷濃度，鑽石沉積於矽(111)基材之 X-ray 繞射結果 (a) 2% (b) 3% 及 (c) 4%。

偏壓階段： +300V， CH₄ 3% in H₂， 20 min， D_{s-e} = 3 mm

成長階段： CH₄ 0.33%、1% & 2% in H₂， 150 min， D_{s-e} = 5 mm

圖 6-12(a)、(b)及(C)分別為成長階段的甲烷濃度 0.33%、1%及 2%的影像，在 0.33%時，鑽石膜可觀察到較明顯的(111)晶面，隨著甲烷濃度提高至 1%，鑽石的晶面出現較無規則的晶形，當甲烷濃度持續提高至 2%時，會發現鑽石膜已無較明顯之晶面出現。而由 X-ray 晶格繞射分析所得到的結果，如圖 6-13(a)、(b)及(c)所示，一樣有明顯的波峰在 2θ角為 44.3°、75.6° 及 91.8° 的位置出現，同樣對應到鑽石的(111)、(220)及(311) 晶面。比較(111)面與(220)晶面的積分強度，結果可發現偏壓濃度 0.33%及 2%所得到(111)與(220)晶面的峰值積分強度分別為 100：29.18 及 100：26.62，而 1%成長所得到(111)與(220)晶面的積分強度則為 100：54.08。可知道甲烷濃度為 1%時，其(111)與(220)晶面的積分強度比 JCPDS 資料檔案多晶鑽石(111)與(220)鑽石比例為 100:25 還高，因此較適合(110)面鑽石的生長，而 0.33%及

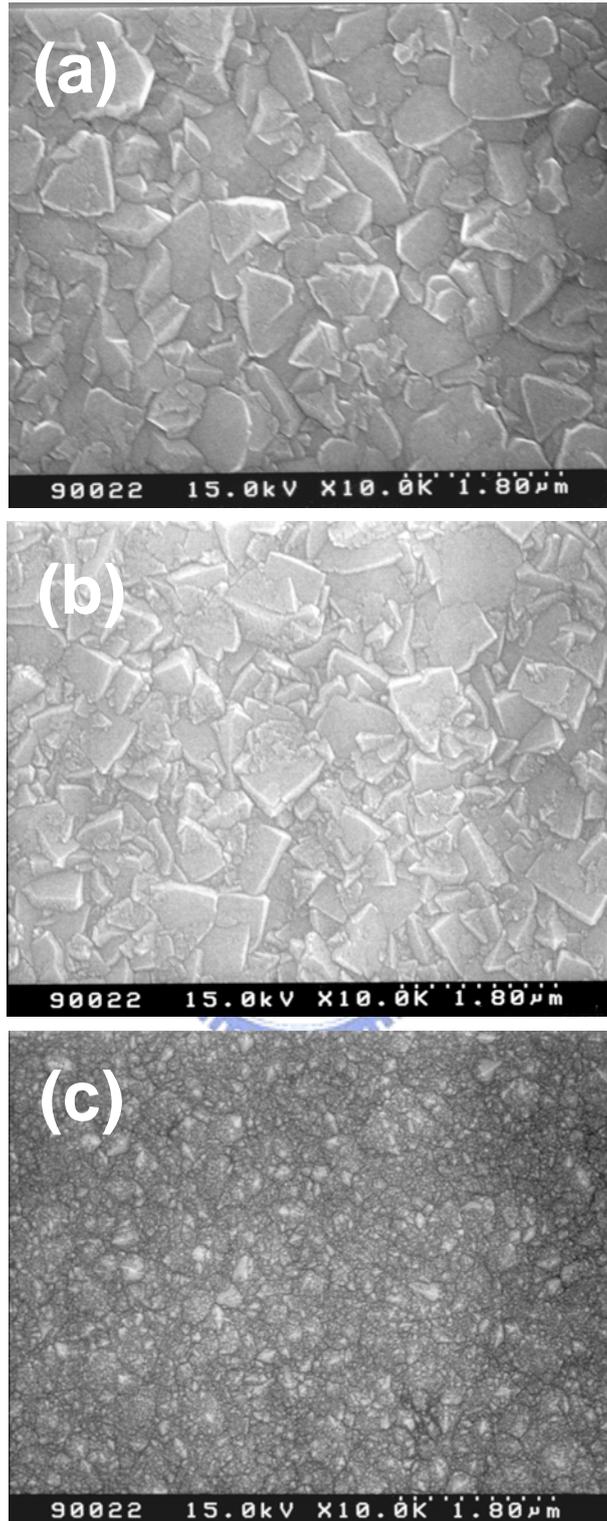


圖 6-12 生長階段，不同甲烷濃度，鑽石沉積於矽(111)基材之掃描式電子顯微鏡影像 (a) 0.33% (b) 1%及(c) 2%。

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

	Diamond (111)	Diamond (220)	Ratio (111)/(220)
2%	100	26.62	3.76
1%	100	54.08	1.82
0.33%	100	29.18	3.42
JCPDS	100	25	4

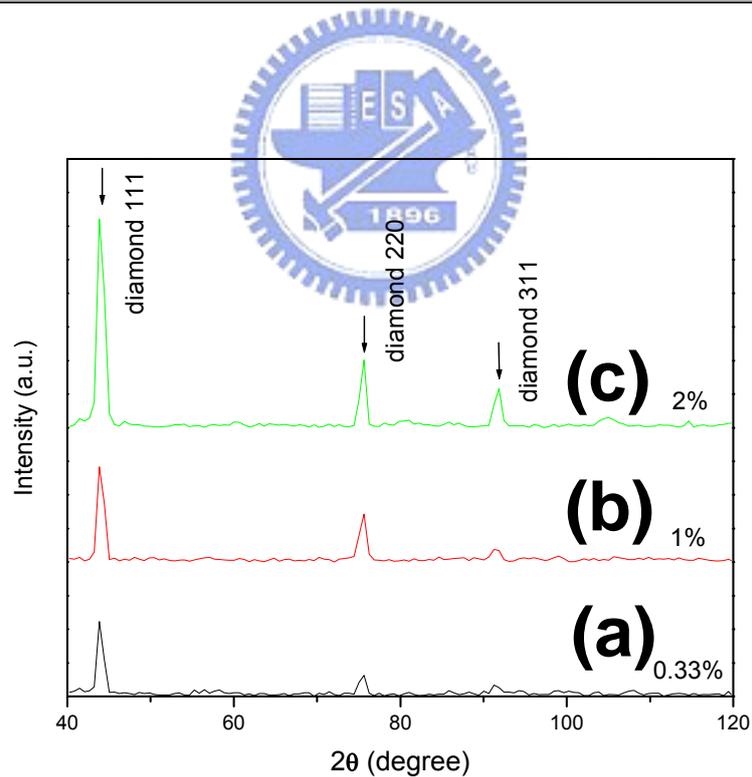


圖 6-13 生長階段，不同甲烷濃度 (a) 0.33% (b) 1%及(c) 2%，鑽石薄膜沉積於矽(111)基材之 X-ray 繞射圖。

2%的繞射結果相當接近，但由掃描式電子顯微鏡的結果來看，生長濃度為0.33%時，較容易得到鑽石(111)面的織構。

6.3.4 長時間鑽石薄膜的生長

我們由前一節的各種參數所得到的結果總結出一組較佳的條件以進行長時間的生長，參數條件如下：

氫電漿清潔階段： CH_4 0% in H_2 ，10 min， $D_{s-e} = 10$ mm

偏壓階段： +200V， CH_4 3% in H_2 ，20 min， $D_{s-e} = 3$ mm

成長階段： CH_4 0.33% in H_2 ，20 hr， $D_{s-e} = 5$ mm

以此條件經過 20 小時的生長後，利用掃描式電子顯微鏡的觀察，如圖 6-14 所示，可明顯的看出鑽石薄膜擁有(111)的方向性，而晶粒的形態應該是由數個晶粒相互結合而成，其結果與在矽(100)基材上的生長相當類似。圖 6-15

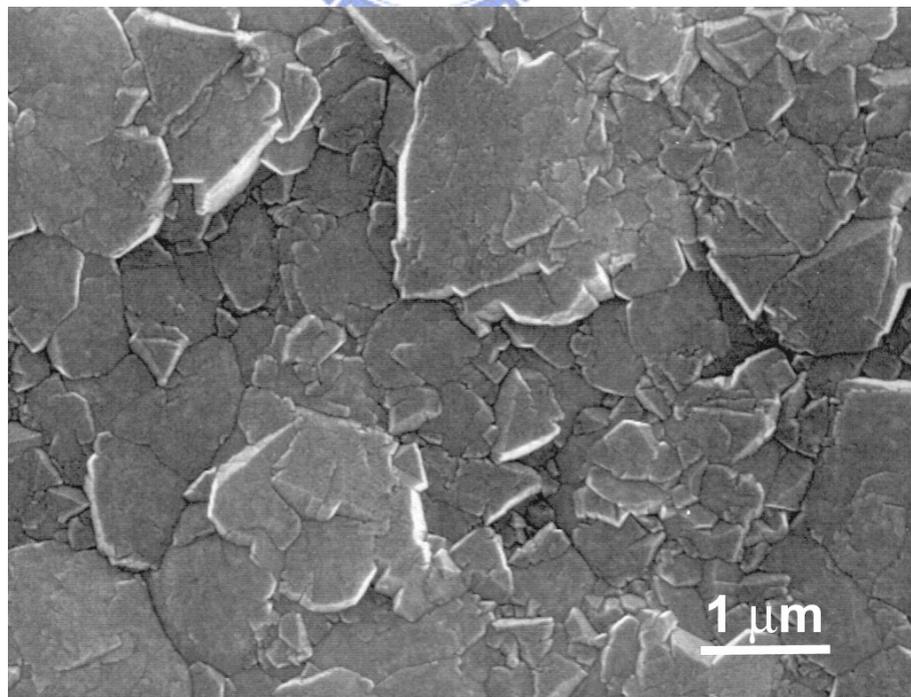


圖 6-14 經過 20 小時的生長，方向性(111)鑽石薄膜生長於矽(111)基材上。

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

	Diamond (111)	Diamond (220)	Ratio (111)/(220)
20 小時	100	10	10
JCPDS	100	25	4

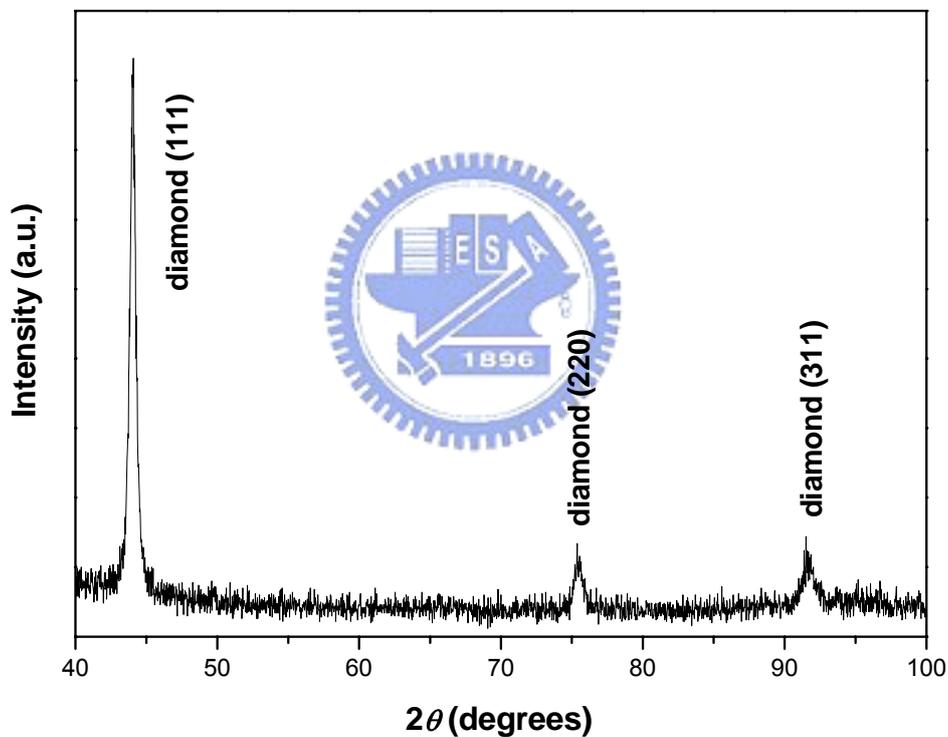


圖 6-15 經 20 小時長時間生長(111)鑽石薄膜之 X-ray 繞射結果。

為鑽石膜的 X 光繞射圖，由圖中可看出鑽石的(111)、(220)、(311)晶面皆有繞射波峰的出現，同樣比較其中(111)及(220)的晶面的積分強度。發現(111)晶面與(220)晶面的強度比為 100:10，與查詢 JCPDS 資料檔案多晶鑽石(111)

與(220)鑽石比例為 100:25 來看，可發現(111)晶面強度明顯的增加許多。此結果顯示以此條件生長的鑽石膜為具(111)晶面優選方向。這個結果與圖 6-14 所得到的結果是一致的。圖 6-16(a)為鑽石與矽基材之截面 TEM 影像，由影像可看出基材維持相當平整，但因試片太厚未能分辨出鑽石是否直接生長於矽基材上或存在有界面層，由圖 6-16(b)箭號所指的為鑽石{111}的繞射環，其中有幾個繞射點強度較強，應該較多比例的(111)鑽石晶粒，且鑽石(111)∥矽(111)晶面，而在圖紋中未看到有其他繞射點的存在。為了能更清楚地觀察生長界面，我們利用離子減薄機將試片再修薄，圖 6-16(c)及(d)為修薄後之擇區電子繞射圖紋及界面之 XTEM 影像，由圖紋可看出{111}鑽石繞射環已消失，取而代之的是幾個{111}繞射點，這說明在生長初期已有鑽石晶粒具有(111)的方向性。而圖 6-16(d)則可看出一非晶質層存在於界面中，且基材表面仍維持相當之平整度。圖 6-17(a)為界面處之高分辨原子影像，由影像可看出非晶質層的厚度約 5nm 左右，利用電子損失能譜加以鑑定，見圖 6-17(b)，可看出界面層除了碳 K 邊刃的訊號外，並無矽的訊號，我們由此可判斷此界面層為非晶質碳，這個結果與鑽石在(100)基材上的生長相當類似。

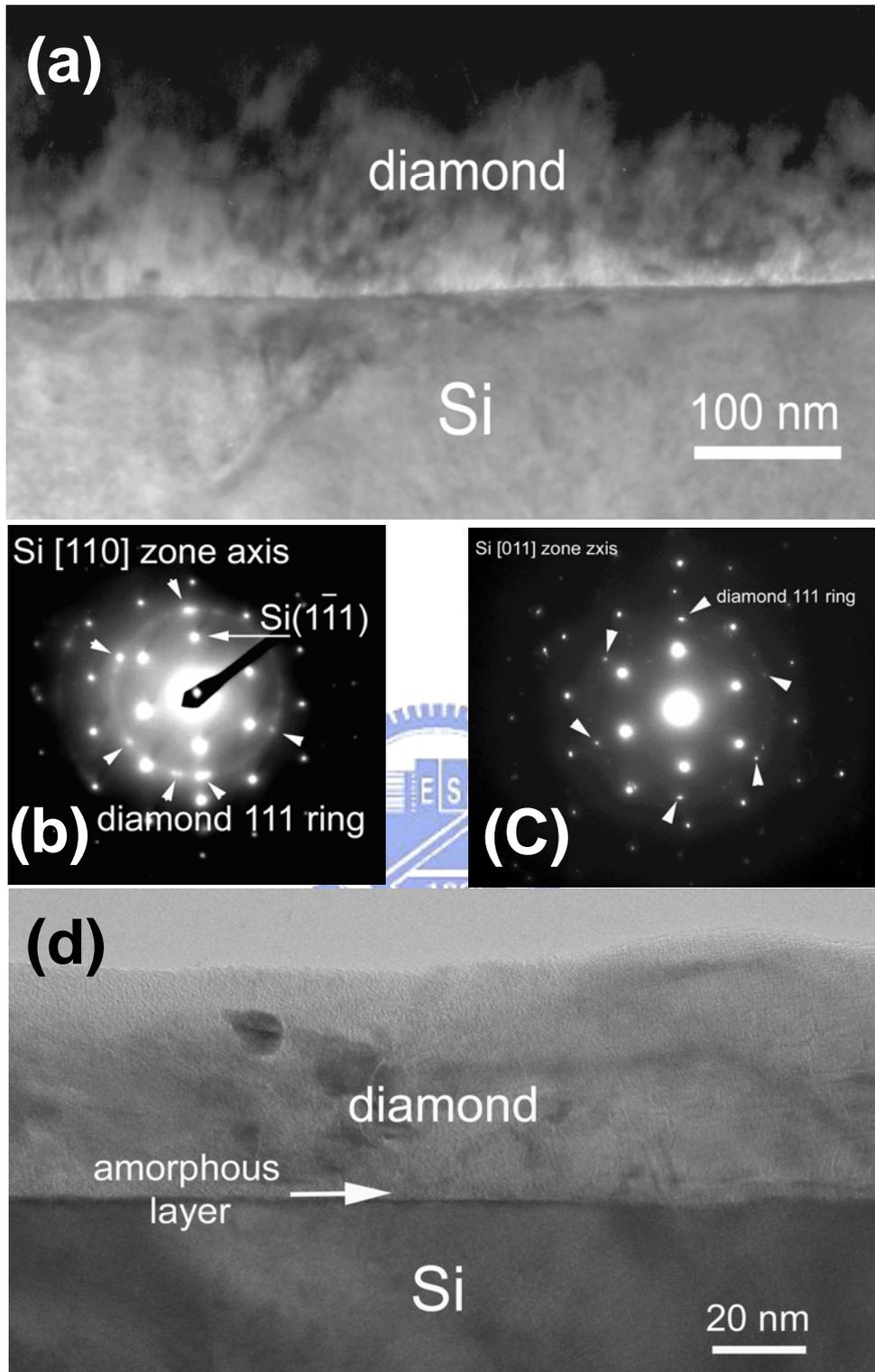


圖 6-16 (a)鑽石與矽基材界面之 XTEM 影像，(b)為(a)之擇區電子繞射圖紋，將試片再利用離子剪薄機修薄後，(c) 為鑽石與矽基材之擇區電子繞射圖紋，(d)為修薄後界面之 XTEM 影像，由影像可看出存在一非晶質界面層。

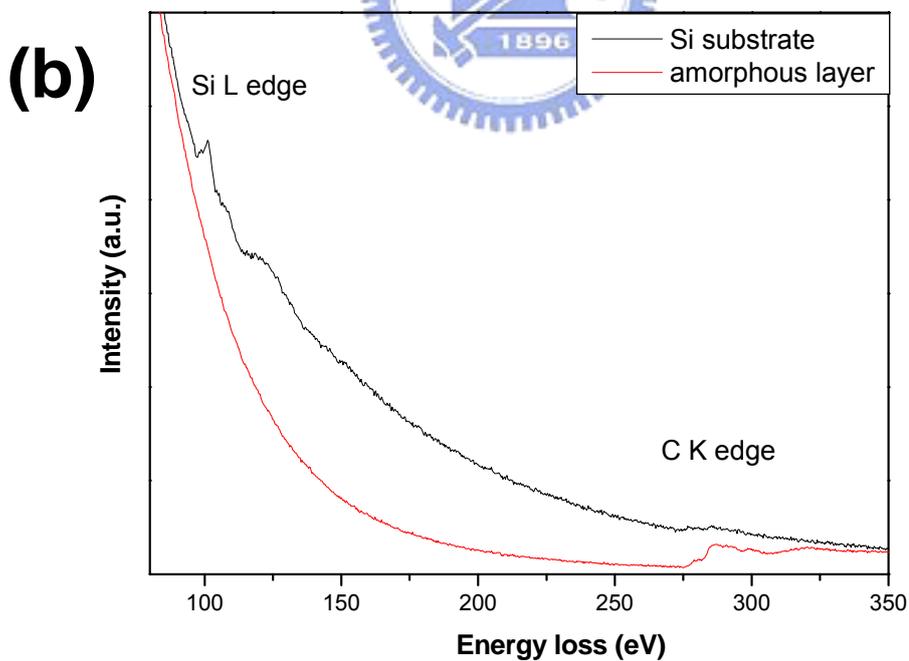
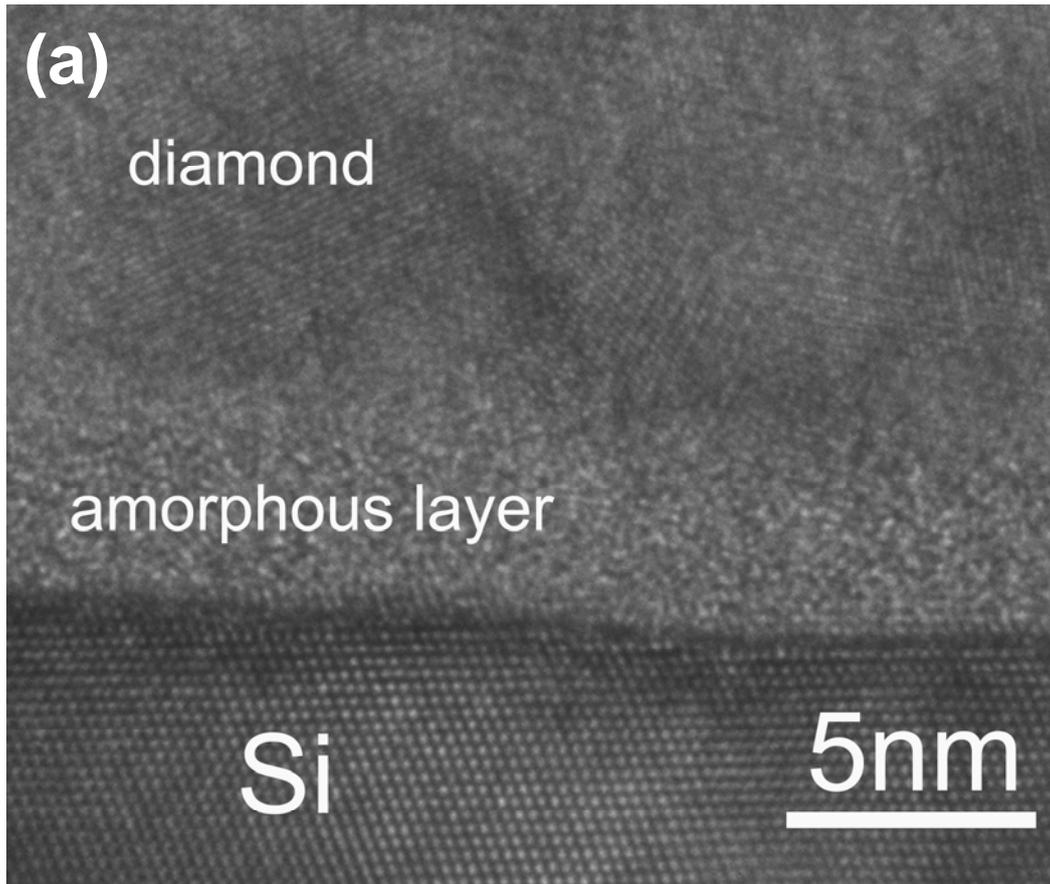


圖 6-17 (a)為界面之高分辨原子影像，由影像可看出界面層約 5nm 左右，(b)針對基材與界面進行電子損失能譜分析，可確定界面層為一非晶質碳。

6.4 輝光放電於正偏壓輔助孕核法中所扮演的角色

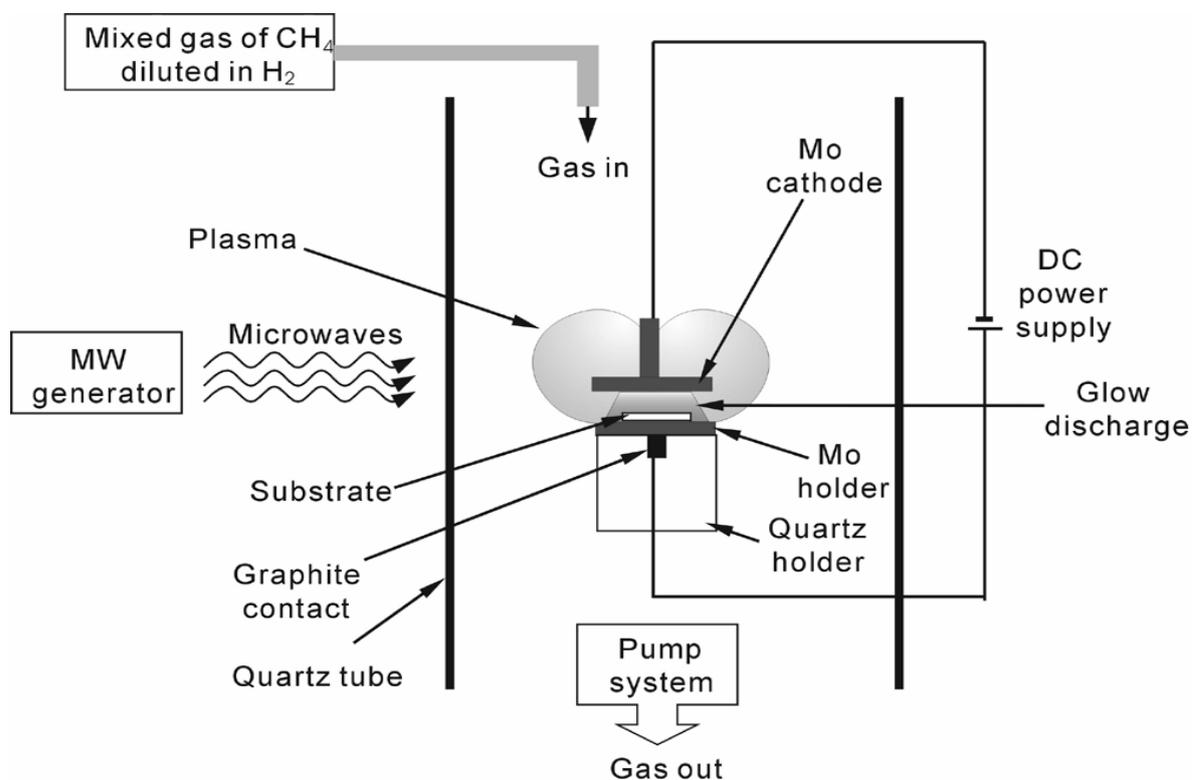


圖 6-18 微波電漿化學氣相沉積系統中,施加正偏壓時,電漿形貌示意圖

圖 6-18 為於微波電漿化學氣象沉積反應器中施加正直流偏壓的條件下，電漿球在電極及偏壓作用下，因電極本身及電場的影響而造成其形態改變的示意圖。於示意圖中，反應腔體為直徑 50mm 的石英管。在抽完真空之後，反應氣體(4% 甲烷於氫氣中)先行導入反應腔體中，待氣體完全導入腔體並穩定之後，開啟 2.45 GHz 的微波供應器，並將功率設定為 500W，於產生電漿之後，利用電漿調節器將反射功率調整至零，使所得到的電漿為 500W 功率所產生的電漿球。經過氫電漿清潔基材表面之後，將 4% 甲烷導入反應器中，待流量穩定之後，於矽基材上施加一正 300V 之偏壓。而其中電極與基材基座皆為直徑 2cm 的鉬所製備而成的。於正偏壓施加的期間，當基材基座與電極的距離接近到約 3~5mm 左右時，在兩者之間會出現紫色的輝光放電(glow discharge)中，出現在兩電極板間的正電圓柱(positive column)如同

截頭的圓錐體存在電極與試片基座之間。由於上電極非常的接近試片基座，所以電極完全沉浸於電漿球之中。而當偏壓施加時，電漿的形態會受到電極的影響而產生扭曲。而在同樣的情況下，對基材施加負偏壓卻無輝光放電的情形發生。而經由掃描式電子顯微鏡觀察不同生長條件的鑽石薄膜發現，此輝光放電的出現對於輔助鑽石孕核是必需存在的。

6.5 正負偏壓法的比較

Kotoh 等人曾提出[6]，在負偏壓的條件下，含碳的正離子會受到電場的吸引而撞擊基材表面，但當施加正偏壓時，則是電子受電場的吸引而撞擊基材表面，然後因基材表面吸引電子而產生一負電位，接著含碳的正離子受負電位的吸引而最後沉積到基材的表面上。雖然正離子與表面電子結合後會形成電中和的現象而使得基材上的負電位消失，但由於我們於基材施加一正偏壓，是以電漿中的電子會持續不斷的受到基材電場吸引而維持一負電位，緊接著再吸引正離子之基材上結合，形成一個循環性的反應過程。而在我們正偏壓輔助孕核的實驗中，當兩電極(上電極及試片基座)足夠接近時，直流輝光放電的現象才會出現在微波電漿球之中。因此，在這項實驗中微波電漿及直流電漿的效應是同時存在的。就之前文獻中可知道，直流電漿沉基鑽石薄膜的速度相當高(可達每小時 $20\mu\text{m}$)，這個原因可能就是造成此實驗中正偏壓可得到高成核密度的原因。在負偏壓的狀況，由於矽基材在偏壓階段會受到正離子的轟擊，所以基材的表面經常會呈現出較粗糙的基材表面，同時也會因此造成基材於接近界面處會有一些殘留應力的存在。相對的，以正偏壓的方式輔助成核，即使偏壓加至+300V，基材表面仍維持相當平坦，這有可能是因為電子對基材所造成的損傷較小的原因。因此，在正偏壓的方法中，高能電子對於提高鑽石成核扮演著極關鍵的角色。在負偏壓的方法中，帶能量的離子轟擊試片表面的次植入效應曾

在解釋偏壓輔助孕核行為的文章中所提出[12-13]。但同樣的情況並不能解釋正偏壓的情形，主要是電子的質量及尺寸都遠小於帶正電的離子，所以不會有次植入效應會在正偏壓的情形下發生。而由圖 6-4(a) 穿透式電子顯微鏡影像中，並沒有出現任何的應變對比可以得到驗證。因此，我們可由此推斷，正偏壓應該是由其他的表面相關效應如電子加熱造成表面擴散的提升或基材表面電場造成更多含碳物種的解離所造成的。而就鑽石的方向性成長而言，在負偏壓的情況是優於正偏壓的，由於負偏壓是直接吸引含碳正離子至基材形成鍵結，故在初期便會有一定比的方向性鑽石孕核生成，由鑽石在矽鍺基材的成長初期便可以看出，在孕核階段會有一部份比例的鑽石孕核直接生長在矽鍺基材上或生長在磊晶的 β -碳化矽界面層上，故使用負偏壓輔助孕核在較短的時間內就可以得到高方向性的鑽石薄膜。正偏壓法在沉積初期會先形成一層非晶質碳的界面層，鑽石孕核並未直接生長在基材上，但在施加偏壓的過程中，由於電場及電漿所產生的效應，仍然會產生一些具有相同或接近同方位的孕核產生，加上利用選擇性生長的條件，是以利用正偏壓同樣可以得到方向性的鑽石薄膜。但由於並非直接利用基材效應來產生方向性孕核，而是間接利用電漿環境及正偏壓所提供的電場來產生方向性孕核，故其生長方向性鑽石薄膜的效果較不如負偏壓法來的明顯。

6.6 結論

依據前面的結果，正偏壓法用於鑽石於矽基材上的生長可以得到下列幾項結論：

1. 利用正偏壓輔助孕核法可成的在矽(111)及矽(100)基材上得到(111)及(100)的方向性鑽石薄膜。
2. 正偏壓可在矽基材上得到 10^9 cm^{-2} 以上的成核密度，其中高能電子對於

提高鑽石成核扮演著極關鍵的角色。

3. 正偏壓法生長鑽石薄膜會形成一層 5-10nm 的非晶質碳界面層。
4. 負偏壓中，帶能量的正離子轟擊試片表面所產生的次植入效應及含碳物種表面擴散為其主要的成核機制。正偏壓則是因電子加熱造成表面含碳物種擴散速度的提升且因高能電子撞擊基材，於表面產生電場造成更多含碳物種的解離，因此提高了鑽石於基材的成核密度。



参 考 文 献

1. S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura and T. Muto, "Generation of Diamond Nuclei by Electric-Field in Plasma Chemical Vapor-Deposition", App. Phys. Lett. **58**, 1036 (1991).
2. 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).
3. B. R. Stoner, G. -H. M. Ma and S. D. Wolter, "Epitaxial Nucleation of Diamond on Beta-Sic via Bias-Enhanced Microwave Plasma Chemical-Vapor-Deposition", Diamond Relat. Mater. **2**, 142 (1993).
4. B. R. Stoner, S. R. Sahaida and J. P. Bade, "Highly Oriented, Textured Diamond Films on Silicon via Bias-Enhanced Nucleation and Textured Growth", J. Mater. Res. **8**, 1334 (1993).
5. 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", Phy. Rev. B **45**, 11067 (1992).
6. M. Katoh, M. Aoki and H. Kawarada, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L196 (1997).
7. X. Jiang and C. P. Klages, "Heteroepitaxial Diamond Growth on (100) Silicon", Diamond Relat. Mater. **2**, 1112 (1993).
8. X. Jiang, M. Frydaa and C. L. Jia, "High Quality Heteroepitaxial Diamond Films on Silicon: Recent Progresses", Diamond Relat. Mater. **9** , 1640 (2000).
9. C. Wild, P. Koidl, W. Muller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl and N. Herres,"Chemical-Vapor-Deposition and Characterization of Smooth (100)-Faceted Diamond Films", Diamond Relat. Mater. **2**, 158 (1993).
10. X. Jiang, K. Schiffmann, C. -P. Klages, D. Wittorf, C. L. Jia, K. Urban and W. Jäger, "Coalescence and Overgrowth of Diamond Grains for Improved Heteroepitaxy on Silicon(001)", J. Appl. Phy. **83**, 2511 (1998).

11. C. L. Jia, K. Urban and X. Jiang, "Heteroepitaxial Diamond Films on Silicon(001) - Interface Structure and Crystallographic Relations Between Film and Substrate", Phy. Rev. B **52**, 5164 (1995).
12. 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).
13. W. J. Zhang, X. S. Sun, H. Y. Peng, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello and S. T. Lee, "Diamond Nucleation Enhancement by Direct Low-Energy Ion-Beam Deposition", Phys. Rev. B **61**, 5579 (2000).



第七章 總結與未來展望

7.1 總結

本論文是利用偏壓輔助孕核法生長方向性鑽石薄膜，藉由分析鑽石薄膜及其生長界面，進行鑽石薄膜生長的研究。我們在矽鍍基材上的生長可發現，鑽石成核及成長的現象跟生長在矽基材的結果非常類似。其成核密度皆可以達到 10^9 cm^{-2} ，同時都可得到 (100) 方向性鑽石薄膜。而在偏壓初期，基材會受到離子撞擊而產生損傷，同時基材表面會與碳反應，於表面形成一層不連續的碳化矽層。鑽石晶核則會生長在基材表面隆起的位置，以面間距 2:3 的比例直接生長在矽基材上或生長在碳化矽上。鑽石於孕核初期已逐漸發展出 {111} 晶面，而隨著時間的增加，在適當的生長條件控制之下，方向性鑽石所佔的比例亦會隨之增加，所觀察到晶粒成長的現象符合 Van Der Drift 所提出的“進化選擇機制”。

鑽石於鍍基材上的生長，在施加偏壓及未施加偏壓的情況下，其成核密度約 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} - 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 左右。鑽石於鍍基材上的生長的過程中，觀察到兩種形式：第一種含碳物種會先於基材表面形成一層石墨層，在電漿的作用下，鑽石的孕核會於石墨上形成，以此種方式形成的鑽石，與基材會有鑽石(111)晶面||鍍(100)晶面的方位關係，在高功率 (800W)的情況下此種鑽石晶粒佔大多數。另一種形式則是鑽石直接生長於鍍基材上，但由於鑽石與鍍的晶格錯位太大，是以鑽石的晶形較無固定的形式，在低功率(500W)下較易觀察到此類鑽石晶粒的存在。而鑽石必須在功率大於 500W 的情況下才會有較佳的品質。而偏壓及生長時的甲烷濃度，會直接影響鑽石的成核密度、晶粒大小的發展及鑽石生成的品質。

利用正偏壓輔助孕核法可成的在矽(111)及矽(100)基材上得到(111)及(100)的方向性鑽石薄膜，正偏壓可在矽基材上得到 10^9 cm^{-2} 以上的成核密

度，其中高能電子對於提高鑽石成核扮演著極關鍵的角色。。而基材表面因為未受到高能離子的撞擊，是以前其基材表面的平整性較進行負偏壓之後的試片為高。而在負偏壓中，帶能量的離子轟擊試片表面的次植入效應及含碳物種的表面擴散機制為主要的成核機制。而正偏壓則是因電子加熱造成表面含碳物種擴散速度的提升且因高能電子撞擊基材，於表面產生電場造成更多含碳物種的解離，因此提高了鑽石於基材的成核密度。

7.2 未來展望

在本論文中，成功地利用負偏壓法於矽鍍基材上合成高方向性鑽石。在這部份的研究中，與鑽石於矽基材上的生長相比較，由於鍍元素加入，可發現要達到相同的成核密度，所需的成核時間較短，應該是矽鍍基材的特性所造成的影響。而比較令人感興趣的是，當鍍的比例再提高時，是否可以降低基材的溶碳率並減少碳化矽層的形成，如此除了縮短鑽石於基材的成核時間、改善偏壓時所造成鑽石成核的不均勻性之外，更可以增加鑽石直接磊晶生長在基材的比例，以縮短成長方向性鑽石所需要的時間，並對鍍元素添加入矽基材的影響有更深入的了解。而鑽石在鍍基材上的生長中，鑽石於基材上成核的均勻性相當好，且鑽石晶粒於成長初期的品質亦相當不錯，但由於界面會有石墨層的生成，故鑽石於鍍基材上的成核密度受到了限制。是否可以利用不同晶面的基材，如鍍(111)基材或非晶質的鍍基材來提高成核密度、改善鑽石晶面的方向性及解決鑽石與基材接著性的問題，仍有待後續的研究進行改善。而在正偏壓法對基材的損傷較小，且亦可以得到方向性鑽石膜，此結果可用於對基材表面平整性要求較高的應用上，如光學鍍膜與 X-ray 窗材等，相信可以得到不錯的結果。