

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

氮摻雜超奈米晶鑽石膜光性與電性傳導研究

Optical and electrical transport of nitrogen doped
ultrananocrystalline diamond

研究生：彭詩翔

指導教授：孫建文 博士

中華民國一百年九月

氮摻雜超奈米晶鑽石膜光性與電性傳導研究

Optical and electrical transport of nitrogen doped ultrananocrystalline
diamond

研究生：彭詩翔

Student : Shih-Shang Peng

指導教授：孫建文 博士

Adviser : Dr. Kien-wen Sun

國立交通大學

應用化學系碩士班



Submitted to M.S. program, Department of Applied Chemistry
College of Science
National Chiao Tung University
In Partial Fulfillment of the Requirements
For the degree of
Master of Science
In
Applied Chemistry
August 2010
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年九月

氮摻雜超奈米晶鑽石膜光性與電性傳導研究

學生：彭詩翔

指導教授：孫建文 博士

國立交通大學

應用化學系碩士班

摘要

本實驗主要研究微波輔助化學氣相沉積(MPECVD)成長的氮摻雜超奈米晶鑽石膜(N-doped UNCD)的導電機制。利用拉曼光譜分析成長得到的 N-doped UNCD，可得到明顯的 D、G band 以及 1150cm^{-1} 的 UNCD 特徵峰。然而藉由 PL 光譜分析時，卻看不見 Nitrogen vacancy 的放光，因此初步推測氮並無進入晶粒，而是存在於晶界。我們將試片做霍爾量測，證明其為 N 型半導體，其載子濃度高達 $10^{19}\sim 10^{20}/\text{cm}^3$ ，從場效電晶體(Field Effect Transistor)的量測裡可以得知，電性並不受閘極偏壓影響，因為其摻雜濃度過高，晶界比例上升，大大提升 N-doped UNCD 的導電度，使其擁有類金屬特性。最後從變溫電性量測中得知，此一 N-doped UNCD 薄膜在溫度在 220K 以上電子傳導是透過熱傳導，溫度 220K 以下是透過跳躍方式在導電，而傳導的機制是 Mott's Hopping ($m=3+1$)三維跳躍模式進行，而傳導的自由電子則是在晶界中 $\text{C}-\text{N } \sigma^*$ 、 $\text{C}-\text{N } \pi^*$ 、 $\text{C}-\text{N } \sigma^*$ 所提供。

Optical and electrical transport of nitrogen doped ultrananocrystalline diamond

Student : Shih-Shang Peng

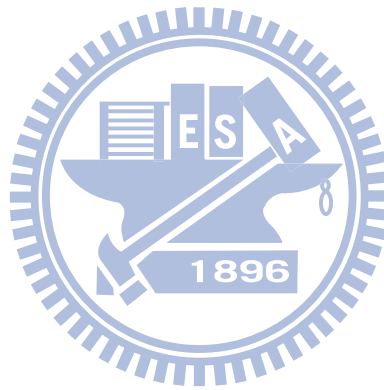
Adviser : Dr. Kien-wen Sun

M.S. program ,Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

In this study, the conduction mechanism of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films (N-doped UNCD) grown by microwave-assisted chemical vapor deposition (MPECVD) was investigated. From Raman spectroscopy analysis, the N-doped UNCD film shows significant D, G band and the 1150cm^{-1} characteristic peaks. From photoluminescence measurements we found no characteristic light emission of the nitrogen vacancy in the PL spectra of N-doped UNCD films. Therefore, the doped nitrogen atoms did not enter the grains, but only existed in the grain boundary. From the Hall measurement, the N-doped UNCD film was proven to be heavily doped n-type semiconductor with a carrier concentration as high as $10^{19} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$. Furthermore, we fabricated a field effect transistor (FET) structure on the N-doped UNCD film. From the transconductance measurements, we found that the electrical conductivity of N-doped UNCD film could not modulated by the gate bias. Such results are attributed to the high carrier

concentration and the metallic conduction behavior of N-doped UNCD films. Finally, from the variable temperature electrical measurements, we conclude that the N-doped UNCD films exhibit thermionic conduction at a temperature above 220K. At a temperature below 220K, the hopping conduction is responsible for the carrier transport and it can be modeled with Mott`s hopping model where the free conducting electrons are provided from the grain boundaries $C=N \sigma^*$, $C=N \pi^*$ and $C-N \sigma^*$.



致謝

首先我要好好的感謝自己的指導老師孫建文教授，他讓我知道做實驗是可以輕鬆又可以學到很多很多很多的東西，原本只是化學系的學生，竟然可以了解製程與電子元件到這種地步，這兩年下來讓自己像是飽滿得稻穗，正因為飽滿而彎下稻梗，學識淵博卻又懂得謙卑。我也要感謝所有實驗室的學長和我的朋友以及家人們，怕家人擔心實驗研究的辛苦，而選擇自己一個人咬緊牙關撐下去，在這段過程中，學長以及朋友給了我莫大的支持與幫助，剛進這領域甚麼都不懂的我，靠著學長們一步一步的帶領，儀器的教學及知識的傳承，學長們不辭辛苦的一字一句的講解，眾多儀器的使用，老柯學長都會親力親為，需要蝕刻還是甚麼長膜的都是全心全意的幫忙，長的膜又平又漂亮，但我看到的不單單只是一片晶片，而是滿滿汗水以及對於學弟無私的付出。育麟學長在微影系統的教學以及論文的指導上真是怎麼數也數不清，材料的認識，研究的結果也是要利用學長的東西來加以佐證，在我的理論上就像是一個易立不搖得基石在支撐著，在碎碎念的背後，我看見一個學長盼著學弟能成為獨當一面的大樹。政元學長在 SEM 和 E-GUN 上的幫忙也是我能完成這篇論文的不可或缺的成功因素，就如同牛頓站在巨人的肩膀上，沒有學長就沒有丹尼，這篇論文中以及少之又少的咪挺次數裡，學長拍的圖，讓我度過了多少難關。除了

感謝還是感謝。昭凱學長在一次的嚴肅的教導中讓我知道我的實驗方針是錯誤的，要如何改進，讓我開始重新的省思，我該怎麼做，在迷惘的時候推你一把，一個境界上的轉換，從不知所措到柳暗花明，正可為心靈導師，在 FIB 上的幫忙如點石成金一般，雖然只是短短一條線，卻能化腐朽為神奇。還有跟我一起同高中同大學的宇涵學姐，我的論文也有一大部分是參考你的論文然後融會貫通之後才能寫出來的，學姐在的時候就在幫忙學弟了，人畢業了還不忘繼續給予支持，學弟緊記在心。我的朋友派克，中英摘要的指導、晶片的提供，半導體知識的教學，還有咪挺和口試的時候怎麼說，都不遺餘力的告訴我，縱使工作回來和我被殺爆的時候也不會記恨，只要一有問題一通電話，傳道解惑也，捨派克其誰。我的兩個朋友林建弘和莊嘉銘，在研究的過程中，提供機台的量測，可是量也不是你們幫我量是你們 LAB 的同學何同學，雖然一張圖都沒有放進來，但看在你們被我殺爆的份上還是寫一下你們感謝一下。還有阿路幫了我幾次在文書軟體上的數據處理，讓我省了一大堆時間，在這篇論文裡，圖目錄可是你的幫忙才有辦法不花幾分鐘就完成了，也是深深的感激你。大學同學裡柳和達爾在我忙到昏天暗地的時候還向我請教三國，但我知道你們是想能從我身上學到更多的神乎其技，所以那個 RP 看了沒，看到我怎麼接了沒，慢慢學有朝一日會是你的，在戰爭的世界裡，背負著戰友們的眾

望，當隊友一一在你面前倒下時，他們唯一希望的就是我能為他們復仇，我沒讓他們失望，我成功將勝利帶給戰友，雙殺、三殺、五殺，我說過我要把郭家的冰河 4+1 殺寫進論文(兩條冰河死 4 個一個寒冰爆殺掉另一個)，所以我是指導者，我願意教學我願意給予你們指導，就像是學長在我研究上給我的幫助一樣，我能給的，我能教的我會毫不保留教給你們，但是你們能從我身上學到多少，就要看個人資質了，千萬不要像土蛋跟蔡孟勳一樣，玩這麼久還這麼爛，每次打都問東問西，尤其是蔡孟勳還害我被當掉材料化學特論，人生的汙點就是被你弄的，還贏我一千塊。還有林新欽選對研究方向就拿翹了，七月中就看不見人，但是還算有良心一起攤 LAB 請吃飯的錢，雖然三不五時就罵我低級，有時候還是會給一些正面的意見。一篇論文的完成，真得是需要教授學長及朋友們的幫忙，單單靠我自己一個人是無法做到的，正所謂團結才是力量，這份榮耀有 90% 是屬於你們的。

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	vii
圖目錄.....	viii

目錄

第一章 緒論.....	1
1-1 前言-奈米科技.....	1
1-2 鑽石膜的簡介.....	3
1-3 氮摻雜超奈米晶鑽石膜.....	6
1-4 FET(Field Effect Transistor)工作原理與種類.....	9
1-5 研究動機.....	11
第二章 實驗技術與原理.....	15
2-1 電子束微影.....	15
2-1-1 微影技術與電子束微影.....	15
2-1-2 電子束微影系統(Electron Beam Lithography System).....	17
2-2 反應式離子蝕刻(Reactive Ion Etching).....	19
2-3 拉曼散射光譜.....	21
2-3-1 拉曼散射光譜.....	21
2-3-2 共軛焦顯微技術.....	24
第三章 實驗方式與製程.....	35
3.1 氮摻雜超奈米晶鑽石製程.....	35
3-2 不同氮摻雜濃度晶片對於拉曼及 PL 之製程.....	38
3-3 氮摻雜奈米晶鑽石膜之霍爾量測與變溫片電阻量測晶片製程.....	39

3-4 氮摻雜超奈米晶鑽石膜場效電晶體製作(頂閘極之製作)	41
第四章 實驗結果與討論	54
4-1 拉曼光譜與 PL 量測	54
4-2 霍爾量測結果	57
4-3 場效電晶體(Field Effect Transistor, FET)製作與量測結果	60
4-4 氮摻雜超奈米晶鑽石膜變溫系統電性量測	63
第五章 結果與討論	83
參考文獻	85

圖目錄

圖 1.1 天然鑽石晶體結構	12
圖 1.2 不同濃度氮摻雜在不同激發光下的 Raman 圖譜	12
(a) 波長 514.5nm (b) 波長 413.1nm	12
圖 1.3 不同氮摻雜濃度 UNCD，分別為(a) 0、(b) 5、(c) 15、(d) 20 N ₂ %的 TEM 圖	13
圖 1.4 (a)N 型半導體場效示意圖、(b) P 型半導體場效示意圖	14
圖 1.5 (a)底閘極，頂接觸結構 (bottom-gate, top-contact)，(b)底閘極， 底接觸結構(bottom-gate, bottom-contact)，(c)頂閘極，底接觸結構 (top-gate, bottom-contact)	14
圖 2.1 光源波長與製程微小化的趨勢圖	27
圖 2.2 電子束微影基本製程示意圖	28
圖 2.3 電子光學柱的組成	29
圖 2.4 電子束微影系統(ELS-7500EX)	30
圖 2.5 電漿在直流與交流電場中示意圖	30
圖 2.6 HDP-RIE 機台	31
圖 2.7 感應耦合式電漿產生示意圖	32
圖 2.8 拉曼光譜示意圖	32
圖 2.9 Rayleigh 散射、anti-Stokes 散射和 Stokes 散射的能階躍遷	33
圖 2.10 共軛焦顯微鏡原理及組成	34
圖 3.1 共聚焦 Raman 及 PL 量測。	45
圖 3.2 十字形貼法避免側壁金屬連結造成短路	45
圖 3.3 電子槍蒸鍍系統操作介面	46
圖 3.4 電子槍蒸鍍系統腔體內部	46
圖 3.5 四角鍍上金屬電極	47

圖 3.6 晶片貼黏在陶磁板上.....	47
圖 3.7 打金線機.....	48
圖 3.8 霍爾量測的 stage.....	48
圖 3.9 霍爾量測機台(左右兩個圓圈提供磁場).....	49
圖 3.10 片電阻量測及變溫量測機台.....	49
圖 3.11 WECAS 設計 Source and Drain 電極圖案.....	50
圖 3.12 將周圍貼上耐熱膠帶避免側壁黏貼到金屬再成短路.....	50
圖 3.13 交通大學奈米科技中心 PECVD 系統.....	51
圖 3.14 WECAS 設計 Gate 電極圖案.....	51
圖 3.15 WECAS 下 頂閘極 FET 示意圖.....	52
圖 3.16 FIB(Focused Ion Beam)鍍閘極金屬.....	52
圖 3.17 已完成頂閘極 FET 結構之晶片.....	53
圖 4.1 光源 488nm 拉曼光譜.....	68
圖 4.2 光源 532nm 拉曼光譜.....	68
圖 4.3 光源 488nm PL 光譜圖.....	69
圖 4.4 光源 532nm PL 光譜圖.....	69
圖 4.5 α -step 相對高度差值 y 軸單位為 \AA ，相差高度約為 300nm.....	70
圖 4.6 Cross Section SEM 蝕刻面交界處.....	70
圖 4.7 Cross Section SEM 蝕刻面交界處放大圖.....	71
圖 4.8 光學顯微鏡下 蝕刻面交界圖(mapping 區).....	71
圖 4.9 拉曼光譜 mapping 蝕刻交界處.....	72
圖 4.10 氮摻雜超奈米晶鑽石膜 5% 霍爾量測圖.....	72
圖 4.11 氮摻雜超奈米晶鑽石膜 10% 霍爾量測圖.....	73
圖 4.12 氮摻雜超奈米晶鑽石膜 15% 霍爾量測圖.....	73
圖 4.13 氮摻雜超奈米晶鑽石膜 20% 霍爾量測圖.....	74
圖 4.14 氮摻雜超奈米晶鑽石膜 25% 霍爾量測圖.....	74
圖 4.15 SEM 下 FET 完成圖.....	75
圖 4.16 SEM 下 FET 完成圖放大 1.....	75
圖 4.17 SEM 下 FET 完成圖放大 2.....	76
圖 4.18 FIB 的 SEM 下 FET 完成圖放大 3.....	76
圖 4.19 SEM 下無 Pt 電極遮罩下蝕刻後.....	77
圖 4.20 MESA 與 MESA 之間的漏電圖.....	77
圖 4.21 頂閘極與汲極源極之間的漏電圖.....	78
圖 4.22 頂閘極無偏壓下汲極與源極之間電性圖.....	78
圖 4.23 頂閘極偏壓從 0 ~ 40V 下汲極與源極之間電性圖.....	79
圖 4.24 頂閘極偏壓從 0 ~ -40V 下汲極與源極之間電性圖.....	79
圖 4.25 常溫下濃度 20%摻雜之片電阻量測.....	80
圖 4.27 濃度 20%摻雜導電率與溫度導數做圖.....	81

圖 4.28 濃度 20%兩段傳導機制之活化能81
圖 4.29 濃度 20%溫度 220k 以下跳躍機制 $d=3+1$ 之 fitting.....82



第一章 緒論

1-1 前言-奈米科技

「底下還有廣大空間」(There's plenty of room at the bottom) 是物理學家理查·費曼(Richard P. Feynman)在1959 年美國加州理工學院物理學年會上所發表的專題演講，他預言人類將製造出微小尺寸的元件和機器，可以將二十四大本的大英百科全書全寫在一個針尖上，甚至可達到操縱原子的可能，發展出新的科學領域，至此開啟了人們對於奈米科技的興趣，而在一九八二年， G. Binin g和H.Rochrer發明了可觀測原子尺度的掃描穿隧顯微儀(Scanning Tunneling Microscope, STM)，使人類的觀察視野更進一步到達原子等級的物質，也更加促進了奈米科技的發展。

「奈米」(nanometer)為十的負九次方米(10^{-9} m)，約為人類頭髮直徑的八萬分之一，相當於十個氫原子之直徑長(10^{-10} m)[1]。當一物質結構的特徵尺寸介於1-100 nm 時，定義為奈米材料，此時已不能再用巨觀現象來解釋，物質會受到表面效應、小尺寸效應、量子尺寸效應、量子侷限效應(quantum confinement effect)、量子穿隧效應等影響，而產生許多新的特性，例如熔點、磁性、光性、導熱性、導電性以及化學性質等皆不同於傳統材料，且具有顆粒尺寸小、比表面積大、表面能高、表面原子所占比例大等特點，以此為基礎，操作、控制原子或分子組合成新的奈米尺度結構，以展現新功能和用途，並加以應用，此即為奈米科技的意義，而有別於傳統科技由大縮小(top down)的製程，奈米科技則是由小作大(bottom up)。

奈米科技包含的領域非常廣泛，從基礎科學乃至應用科學，包括

物理、化學、材料、光電、生物、微電子、環境及醫藥等，其對產業衝擊之大，也被視為是第四波的工業革命，妥善應用奈米科技，將大幅增進人類生活福祉和科技水平。



1-2 鑽石膜的簡介

鑽石為碳的同素異構物，它的原子排列結構是碳原子排列成面心立方晶體結構加上面心立方晶體上的碳原子都向 $[1/4, 1/4, 1/4]$ 方向位移後組合而成，屬於空間群(space group) $Fd3m$ 結構，圖 1.1。單位晶包的邊長為 0.3567nm ，C-C 鍵結間距為 0.1545nm ，密度為 3.515g/cm^3 [1]。鑽石較石墨不穩定，但在特定條件下其轉換為石墨的速率是可以忽略不計的。

鑽石是為人們所熟知的為其極致的物理特性，這是由於其具有強固的共價鍵結構，特別是它具有最強硬度(12000kg/mm^2)和最高的導熱度(20W/cm K)[2-4]，這些特性決定了許多商業上的應用。目前也有許多相關文獻，經由一些硼，氮等元素的摻雜，將可使鑽石具有半金屬特性。此外，鑽石具有優異的光學特性，兼具廣波長穿透性，從紫外光到紅外線波長的光皆可穿透鑽石，這使得其色澤是純透清澈。一些雜質和缺陷會使得鑽石呈現出不同的顏色，如：藍色(硼)、黃色(氮)、棕色、紫色、粉紅、橘色或紅色。鑽石也具有高的分光能力，這項特性可以將光分成不同顏色。

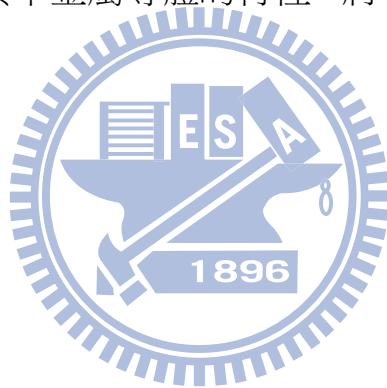
大部分的鑽石在高溫高壓的環境下形成，位於地底 140 到 190 公里深的地方形成。含碳的礦物為何成鑽石膜的主要原料，然而形成鑽石需要 10 到 33 億年的時間，但這也顯現了鑽石的珍貴。鑽石可在高

溫高壓環境下經由人工合成[4]。

鑽石具有卓越的物理[5]和化學特性，可以有不同的應用，但由於鑽石價格昂貴，得之不易，因此無形中也就限制它的應用。若能經由人工合成方法，其成本將相對降低。人工鑽石起源於 1955 年美國奇異公司，根據 Bridgeman 的理論在高溫高壓仿自然鑽的合成環境下，成功合成人工鑽石[6]。1962 年，Eversol 等人利用鑽石晶種在氣相的氣氛中成功的合成鑽石[7]。1968 年俄國科學家 Angus 等人[8]，首次在低溫介穩態下，使用化學氣相沉積鑽石、石墨和非晶質碳的混合物，也是首次在非鑽石晶種上進行沉積，開啟了在低壓化學氣相沉積法沉積鑽石的可能性，使得許多科學家紛紛投入這塊領域，希望經由人工合成的方法得到高純度、高硬度、高應用價值的人工鑽石。鑽石為 sp^3 鍵結結構，依其結構分類可以分為單晶和多晶。使用 CVD 沉積鑽石膜。若用晶粒大小分類人工鑽石可以分為微米晶鑽石膜(MCD)、奈米晶鑽石膜(NCD)、超奈米微晶鑽石膜(UNCD)；微晶鑽石膜(MCD)的晶粒大小約為 0.5 到 $10\mu m$ ，由於晶粒較大，晶界所佔的比例小，比較接近鑽石的特性。但由於鑽石的表面能高，在成長時會傾向於形成特定晶粒，以降低表面能，故其表面粗糙度高約 400nm 到 $1\mu m$ 。奈米晶鑽石膜(NCD)的晶粒大小為 50 到 100nm，藉由調整 Ar/H₂ 的比例調整晶粒大小鑽石膜的表面粗糙度為 50-100nm，因為晶粒較 MCD 來

的小，故晶界所佔的比例相對提升，其特性介於 MCD 和 UNCD 之間。
UNCD 晶粒大小為 2-5nm，表面粗糙度 20-40nm，故表面平整[9-10]，
但由於其晶粒最小，晶界所佔的比例較大。

鑽石是在自然界中唯一具有負電子親和力材料，其高熱導係數，
高崩潰電壓等特性為理想的電子場發射材料所具有的特質，不過鑽石
本身並不導電，故電子無法有效的傳導試片表面。若經由適當的摻雜
一些元素，例如：氮、硼，使鑽石導電，則其電子場發射的起始電壓
將有效的被降低，且其半金屬導體的特性，將可以將其應用在電極和
生物感測器等方面。



1-3 氮摻雜超奈米晶鑽石膜

使用化學氣相沉積微米晶鑽石膜，由於鑽石的表面能大且其晶粒為微米級大小，易形成顆面結構，表面粗糙度大。為了使其表面平整必須進行人為拋光，但由於鑽石化學性質穩定且硬度大，進行拋光並不容易，有鑑於此，在沉積鑽石膜時，可藉由改變通入的氫氣含量調整晶粒大小[11-14]，有效改良鑽石膜表面平整度的問題。當完全使用氫氣取代氮氣，沉積出來得鑽石膜晶粒大小為奈米級 2-5nm 表面粗糙度為 20-40nm，為相當平整的鑽石表面。當晶粒大小從微米級變成奈米級時，晶界和晶粒的比例明顯提升，晶界由 sp^3 和 sp^2 鍵結混和組成，當晶界增加， sp^2 鍵結將增加，這促使我們考慮所得到的鑽石膜其鑽石(sp^3)鍵結的含量是否足夠高，使其物性和化性還能維持和鑽石相當的品質，以下將針對 UNCD 特性作一系列探討。

首先，由拉曼分析 UNCD，使用不同波長的光源，發現鑽石特徵峰 1332cm^{-1} 峰值，隨著波長變短而漸趨明顯，這是由於可見光對拉曼對 sp^2 鍵結的敏銳程度較 sp^3 鍵結要來的強 50-230 倍[15]，故可見光拉曼光譜，鑽石特徵峰並不明顯，且有 sp^2 鍵結特徵峰 1350cm^{-1} (D-band)和 1580cm^{-1} (G-band)，隨著拉曼光源波長變短，能量變強，對於 sp^3 鍵結的敏感度將會增加，故在 UV Raman 光譜，可觀察到 1332cm^{-1} [15-16]鑽石特徵峰，使用可見光波長， 1150cm^{-1} 有一峰

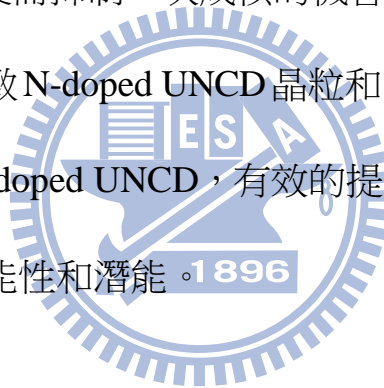
值，可用來當 UNCD 特徵峰簡易判斷方法。圖 1.2[17]。

使用穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) HRTEM 為最直接的檢測方法，可以直接得到晶格影像 (lattice image)。經由 HRTEM 分析可觀測到晶粒大小約 2-5nm，晶界約為 0.1-1nm，且無發現明顯得非晶質碳鍵結和石墨，故可得知所沉積出來的 UNCD，是由純度非常高的鑽石結構組成。

使用化學氣相沉積 UNCD，將可得到表面相當平整且純度相當高的鑽石膜，同時其具有許多卓越的特性，例如：較低的磨耗係數、電化學特性、以及場發特性變好，故 UNCD 將有很大的潛力應用於各領域。

在沉積鑽石膜時，也可以經由適當的摻雜使鑽石膜具有半導體特性，相關文獻指出，沉積微米晶鑽石時，若通入氫氣於反應氣體中，沉積所得的鑽石膜導電率並不能有效的提升，這是由於氫氣摻雜混入鑽石結構中，其產生的新能階，位於導帶的下方 1.7eV[18-19]，因此並不能經由熱效應有效得提供電子。使用氫氣取代部分的氫氣沉積 UNCD，當加入的氫氣含量佔 20% 鑽石膜的導電度可以有效的提升至 $143(\Omega\text{cm})^{-1}$ 。使用霍爾量測氫摻雜鑽石膜，載子濃度約為 $(10^{19}-10^{20})/\text{cm}^3$ 且量測出來的結果為負號可知其為 n-type，相關研究指出這是因為氫混入晶界中，導致一些缺陷和 sp^2 鍵結增加，若使用按

場像去觀測鑽石晶粒的分布，當晶粒小於 2-16nm 時，將會產生晶粒重疊的問題，故使用 HRTEM 分析鑽石膜特性，當通入氮氣從 0% 增加到 20% 時，鑽石晶粒平均直徑由 4nm 變大到 16nm，且觀察到摻雜的 UNCD 其晶界明顯變大從 0.5nm 到 2.2nm[20]。圖 1.3。分子動力模擬(Molecular dynamics simulation)顯示經由能量的觀點，氮混入晶界將比晶粒在能量上容易 3-5eV。當通入氮氣沉積 UNCD，產生得電漿有 C₂ 和 CN[21]，經由分子動力模擬[22]，模擬 UNCD 的成長，CN 並不幫助鑽石沉積，反而抑制二次成核的機會，導致鑽石晶粒變大。上述機制被認為是導致 N-doped UNCD 晶粒和晶界變大的主要原因。故可以經由適當的 N-doped UNCD，有效的提升鑽石膜導電度，增加其在各方面應用的可能性和潛能。



1-4 FET(Field Effect Transistor)工作原理與種類

一般場效電晶體(field effect transistor，簡稱 FET)和雙極電晶體一樣都有三隻接腳，不過工作原理卻完全不同。FET 的控制接腳稱為閘極(gate ,G)，顧名思義閘極的功用就如同水壩的閘門；而水壩上方的水庫可以提供水，對應到 FET 的另一接腳稱做源極 (source, S)；水壩下方水的出口，對應到 FET 的第三隻腳稱為汲極(drain, D)；而水流就對應到電流。不過半導體中的電流可以是電子流或電洞流，利用電子流來工作的稱為 n 通道場效電晶體(n-channel FET)，利用電洞流來工作的稱為 p 通道場效電晶體(p-channel FET)。n 通道 FET 的源極提供電子，經過 n 型通道(channel)，到達汲極，電流方向是由汲極流向源極；p 通道 FET 的源極則提供電洞，經過 p 型通道(channel)，到達汲極，電流方向是由源極流向汲極。通道的特性和其附近的電場有關，圖 1.4，該電場可由閘極的電位來控制，故此類電晶體稱為場效電晶體。一般電晶體所需要的三種構造如上述所提源極、汲極和閘極，源極和汲極用的是金屬與我們所要量測的半導體做歐姆接觸(ohmic contact)，而閘極可以往半導體的上方製作(頂接觸,top contact)或著是下方製作(底接觸,bottom contact)，圖 1.5，中間需要一個不導電的材料當作電容來控制電場的大小，進而改變半導體的電流。

在奈米晶薄膜鑽石的製作，大多數還是以用 CVD(Chemical Vapor Deposition)來製作，而 CVD 種類也有很多種，最常用的還是以 PECVD 為主(Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition)。而一般以 CVD 製作的鑽石膜表面其結構是以氫端(H-terminal)為主，在完全無摻雜的情況下，其半導體特性是 P 型半導體，然而硼摻雜的鑽石膜已有較多人研究與探討，包含在 FET 上製作亦然，先以長一層鑽石膜厚度依個人實驗會做不同的調整，然後在上層再摻雜硼元素。視整體情況而定是要以頂接觸形式製作 FET 還是以底接觸型式製作 FET。進而設計自己的 patterns 將 FET 效果表現到最佳化。



1-5 研究動機

UNCD 具有優越的物理和化學特性，但由其幾近絕緣，因此在應用方面有所侷限。但是我們可以透過摻雜一些元素使其導電性變好。然而硼摻雜的 UNCD 已有明確的文獻探討其電性以及物性，證實其為 P 型鑽石膜，而氮摻雜的 UNCD 經由氮取代碳的位置所產生的能階位於導帶的下方 1.7eV ，故電子無法經由熱效應有效的提供，但經由電性量測其片電阻值可以達到 $138\Omega/\text{square}$ ，隨著氮摻雜的比例上升，其晶界的比例與缺陷會越來越多，而晶界多以 sp^2 為主，所以導電度的上升究竟是因為晶界的貢獻還是因為氮摻雜所提供的電子在導電，其導電機制沒有完整的理論去解釋之。本實驗會以 Raman 和 PL 先測其圖譜，然後以霍爾量測方式得知氮摻雜濃度和電子遷移率確定其半導體型為何。從 FET 的製作與量測討論其能階，因為較少的研究是將氮摻雜的鑽石膜製作成 FET，所以我想試著將其製作成 FET，由於 FET 是屬於多道製程，每一道製程都必須找到最佳的參數才能製程一個完整的 FET。結合 FET 與光譜量測結果去探討這些摻雜的超奈米晶鑽石膜的特性，透過變溫電性量測去探討其導電的機制為何。

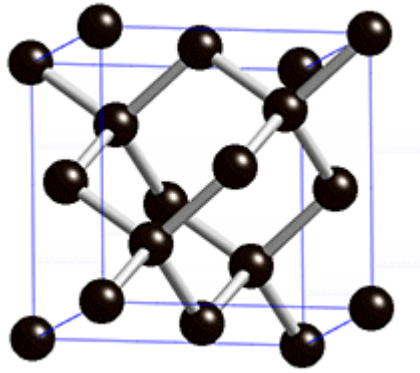


圖 1.1 天然鑽石晶體結構

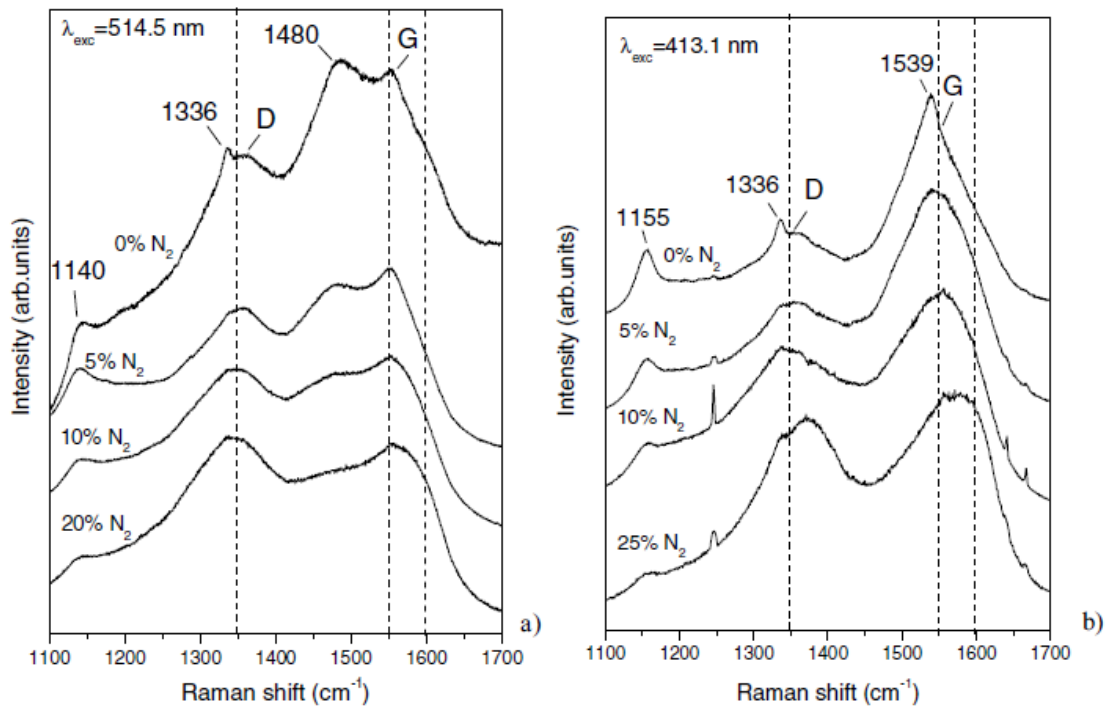


圖 1.2 不同濃度氮摻雜在不同激發光下的 Raman 圖譜

(a) 波長 514.5nm (b) 波長 413.1nm

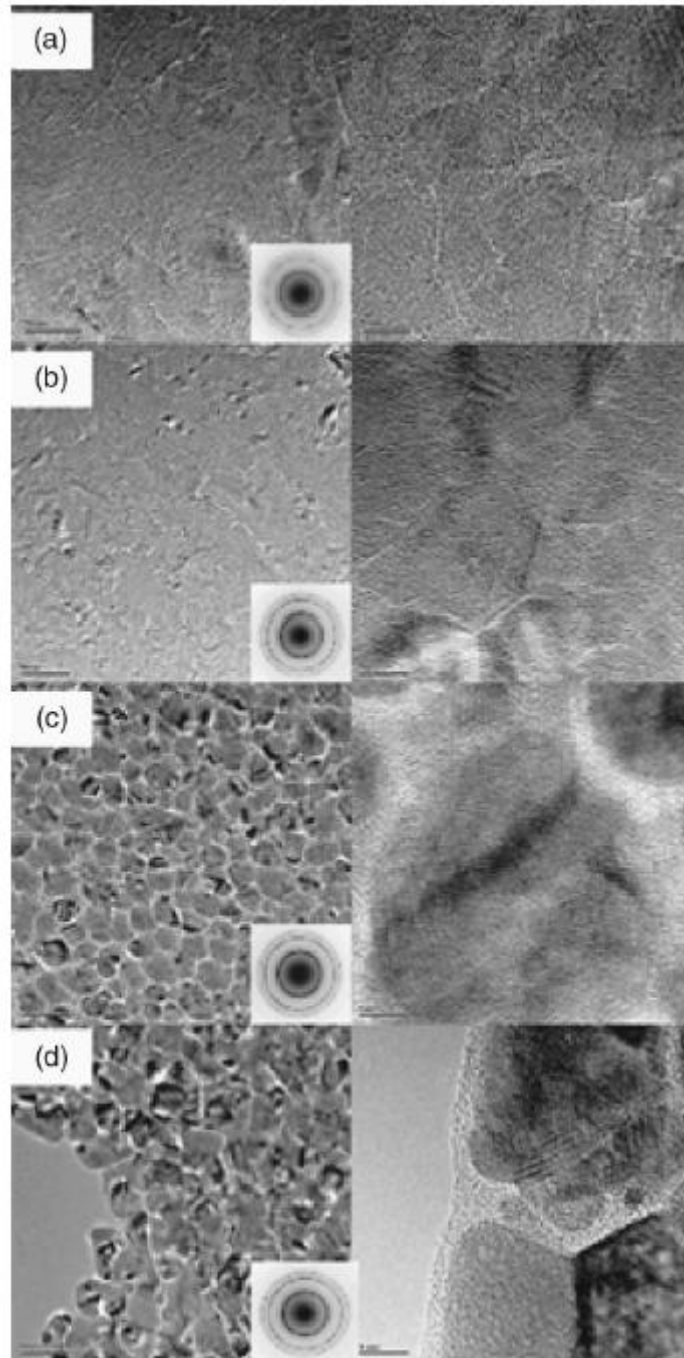


圖 1.3 不同氮摻雜濃度 UNCD，分別為(a) 0、(b) 5、(c) 15、(d) 20 N₂%
的 TEM 圖

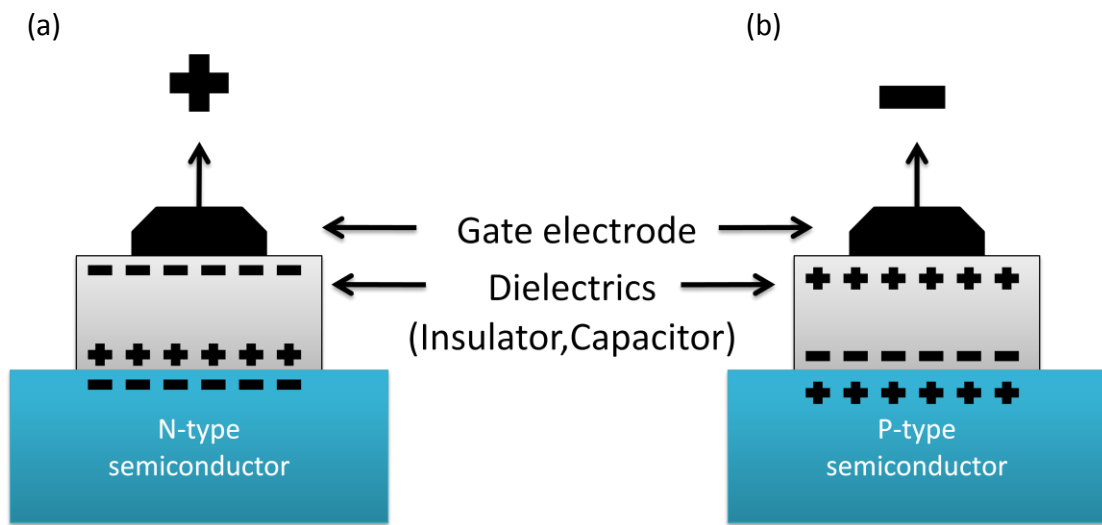


圖 1.4 (a)N 型半導體場效示意圖、(b) P 型半導體場效示意圖

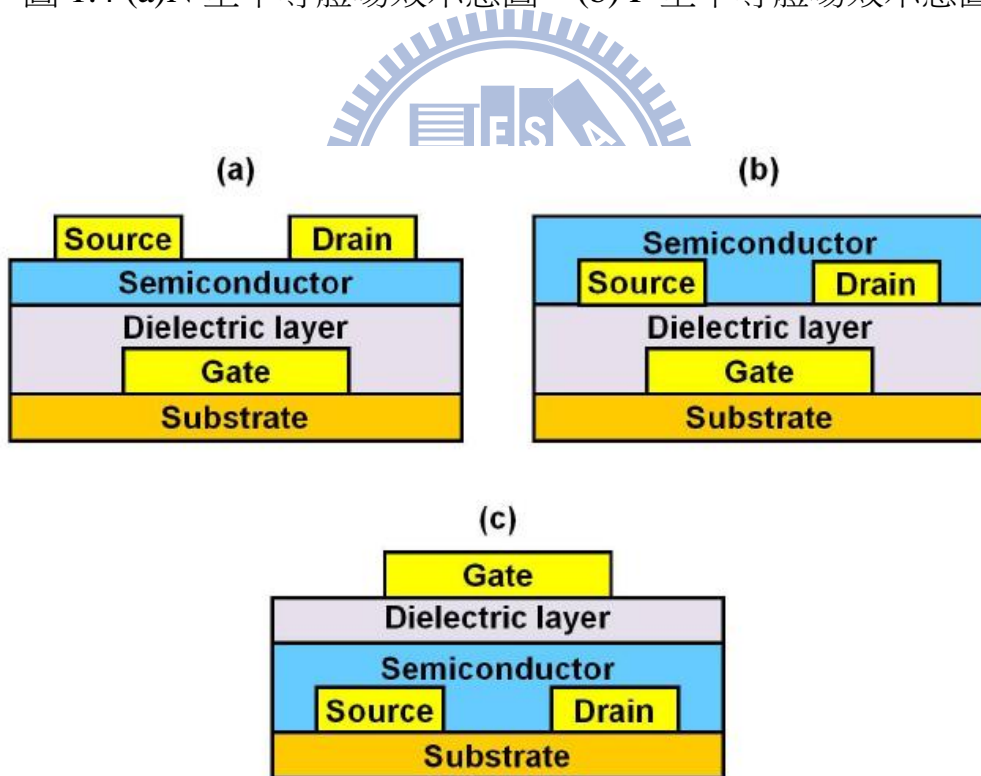


圖 1.5 (a)底閘極，頂接觸結構 (bottom-gate, top-contact)，(b)底閘極，
底接觸結構(bottom-gate, bottom-contact)，(c)頂閘極，底接觸結構
(top-gate, bottom-contact)

第二章 實驗技術與原理

2-1 電子束微影

2-1-1 微影技術與電子束微影

微影 (Lithography)、氧化 (Oxidation)、蝕刻 (Etching)、擴散 (Diffusion)、沉積 (Deposition)，是一般半導體製程的幾個主要步驟，而微影製程是其中最為關鍵的技術，定義了圖案的精確度和微小化，根據統計，一家晶圓廠內跟微影製成相關的經費超過全部預算的百分之三十，可看出微影技術對整個積體電路製程的重要性。如果我們能在有限大小的晶圓寫出更多圖案，不僅可以提高元件密度，更能增進產值，故微影技術也是整個半導體工業發展水平的指標。傳統的光學微影需選用適當的曝光光源、光罩(mask)以及步進系統來完成，光學微影具有產量大、良率高以及低成本等優點，故為現今微影技術的主流。根據雷利準則(Rayleigh criterion)，光學系統所能區分的最小寬度為解析度(resolution)，和波長(λ)以及數值孔徑(NA)有關， $Resolution=K1\lambda/NA$ ($K1$ 為製程參數)，故我們可藉由選擇更短的波長和較大的數值孔徑來增加解析度，但因數值孔徑的大小有一定的限制，較好的方法是選擇短波長的曝光光源，舉例來說，光學微影所選用的

曝光波長，已經從G-line(436nm) 、I-line (365 nm) 、KrF (248 nm), ArF (193nm/DUV) 、F₂ (157 nm/VUV) 發展到Ar₂(126nm)圖2.1[23]。

但由於曝光波長的限制，傳統的光學微影即將到達極限，故需開發新的微影技術來取代原本的光學微影，一些更適合小尺寸的微影技術不斷被開發，例如極紫外光微影(extreme UV lithography)、聚焦式離子束(focus ion beam,FIB)、X光微影(X-ray lithography,XRL) 和奈米壓印微影(nanoimprint lithography)、電子束微影(electron beam lithography)和離子束微影(ion beam lithography)等[24]。其中，電子束微影的波長為深紫外光的數千分之一，因而具有極高解析度，且不需使用光罩，故電子束微影在下個世代的微影技術中占有不可或缺的角色。



2-1-2 電子束微影系統(Electron Beam Lithography System)

電子束微影是用帶高能的電子群，經電磁裝置控制方向後，照射於塗布光阻的基版上，經過軟烤和顯影等步驟，使圖案顯現出來，基本製程圖2.2。根據德布洛伊(de Broglie)物質波公式，

$$\begin{aligned}\lambda &= h/P = h / (2mE_K)^{1/2} \\ &= h / (2mqV)^{1/2} \\ &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} / (2 \times 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \times \underline{X} \text{ eV})^{1/2} \\ &= 1.23 \text{ nm} / (\underline{X})^{1/2}\end{aligned}$$

其中 λ 為電子束的波長， h 為普朗克常數， P 為動量， q 為電子電荷， m 為電子質量， V 為加速電壓。當電子的加速電壓為10kV時，物質波波長0.012nm，解析度遠比傳統光學微影系統高出許多。電子束微影的主要組成為電子光學柱，包含電子槍(Electron Gun)、開關(Blanking)、聚焦透鏡(Condense Lens)、像差校正器(Stigmator)、物鏡(Objective Lens)、偏折器(Deflector)、電子偵測器(Electron Detector)及移動平台(Stage Driver)等圖2.3[25]，電子光學柱為高真空狀態，主要用來產生均勻分布的電子束，經由適當的成像系統控制電子束大小及位置後，投射至基版上。而電子束的發射原有熱游離發射(Thermoionic Emission)、場發射(Field Emission)與蕭特基(Schottky)發射，其中蕭特基發射結合了熱游離發射和場發射的優點，且電子束

小、穩定度高、雜訊低，故為現今主要的電子束發射原，不同電子束發射原的比較[26]。

在此我使用國立交通大學奈米科技中心的電子束微影系統 (Electron Beam Lithography System)，型號為ELS-7500EX，由日本 ELIONIX Inc.所製造，電子槍為氧化鋯/鎢(ZrO/W)蕭特基場發射源，加速電壓可達50kV，最小線寬可至10nm。圖2.4[27]。



2-2 反應式離子蝕刻(Reactive Ion Etching)

電漿是由部份解離的氣體及等量的帶正、負電荷粒子所組成，其中所含的氣體具高度的活性，它是利用外加電場的驅動而形成，並且會產生輝光放電(Glow Discharge)現象。電漿的產生可藉由直流(DC)偏壓或交流射頻(RF)偏壓下的電場形成，圖2.5，而在電漿中的電子來源通常有二：一為分子或原子解離後所產生的電子，另一則為離子撞擊電極所產生的二次電子(Secondary Electron)，在直流(DC)電場下產生的電漿其電子源主要以二次電子為主，而交流射頻(RF)電場下產生的電漿其電子源則以分子或原子解離後所產生的電子為主。

本實驗用的是HDP-RIE (high density plasma Reaction Ion Etching) 圖2.6，高密度電漿反應離子蝕刻機高密度電漿的基本原則為讓自由電子在反應腔體內所滯留的時間變長，如此一來便能增加自由電子與氣體分子間的碰撞機率，電漿的解離程度才能提高。增加自由電子在反應腔體內所滯留時間的方法可為1.加入固定的磁場。2.利用磁場來形成環狀的電場。3.採用低速電場。因此高密度電漿源有很多種，其中感應耦合式電漿蝕刻機是本機台產生電漿的方式，圖2.7。在一般的活性離子蝕刻系統，離子密度非常低，因此反應主要掌控於自由基(Radicals)；而在高密度電漿蝕刻系統中，離子密度與活性基密度相近，因此反應可能掌控於離子。

高密度電漿蝕刻的優點為1.低壓下操作，離子的平均自由徑大，則離子有很好的方向性、高離子密度使得離子主控蝕刻過程，因此可減少甚至不需要聚合物(Polymer)的側壁保護(Passivation)，製程將變得更乾淨，且蝕刻後的輪廓更具非等向性。2.高離子密度可減少直流偏壓之使用，因而降低或消除電漿所導致的元件損傷，而蝕刻速率也因離子密度的增加而增加。



2-3 拉曼散射光譜

2-3-1 拉曼散射光譜

當入射光束照射到某物質，入射光子與分子碰撞，光子因動量改變而向四面八方散射。大部分光子都是發生彈性碰撞，也就是說散射光子的頻率和入射光子相同，並沒有發生能量交換，這種散射稱為瑞利散射(Rayleigh scattering)。然而，有一小部份的散射光子會和入射光子的頻率不同，當碰撞發生時，聲子和光波發生交互作用，有些光子會將部份能量給予分子，使分子處於轉動、振動或是純轉動、純振動的狀態，因此光子的頻率就會減小，散射光的頻率小於入射光；然而如果分子一開始便處於轉動、振動或是純轉動、純振動的狀態，則與光子碰撞後將會把能量給予光子，使得分子本身回復到基態，如此一來，散射光的頻率會大於入射光，這種因能量不足而使分子發生電子能階躍遷的非彈性碰撞現象稱為拉曼散射(Raman scattering)，是由印度科學家V. C. Raman在1928年發現，並於1931年獲得諾貝爾物理獎。

我們可以用古典力學的觀點來說明拉曼散射，當一個等方性(isotropic)的分子置於電場 \vec{E} 時，分子會產生偶極矩 \vec{P} ； $\vec{P} = \alpha \vec{E}$ 。此時，電場和偶極矩之方向均指向同一方向，極化率 α 為一純量。但如

果電場是由頻率 ν_0 之電磁波所產生，則 $\mathbf{E} = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$ ， $\mathbf{P} = \alpha \times \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$ ， E_0 為電場之振幅。如果分子的極化率隨時間改變（分子以頻率 ν_k 轉動或振動），則極化率變為： $\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi\nu_k t$ ，其中 α_0 為平衡時的極化率，而 $\Delta\alpha$ 則為其最大改變量。帶入極化率並積化和差後，偶極矩變為：

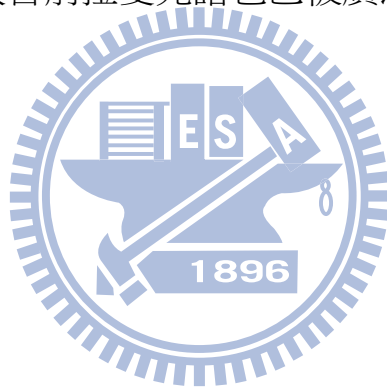
$$p = [\alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi\nu_k t] E_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + 1/2 (\Delta\alpha) E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t]$$

其中 ν_0 、 $\nu_0 + \nu_k$ 、 $\nu_0 - \nu_k$ 分別表示瑞利散射、反史托克散射(anti-Stokes scattering)和史托克散射(Stokes scattering)，圖 2.8。

反史托散射和史托散射都屬於電磁輻射受物質的分子散射所產生的拉曼散射現象。史托散射是當入射光子激發低能階的聲子時，光子給予聲子能量，使聲子躍遷到高能階，並放射出能量變小、波長變長的光子；而反史托散射則是聲子原本處在高能階狀態，與入射光子碰撞後，聲子失去能量而躍遷至較低的能態上。圖2.9[28]。

一般來說，反史托散射發生的機率比史托散射小很多，故反史托線強度也相對弱很多，因此我們量測一般只看史托光譜的部份。拉曼散射的譜線位移量通常是以 cm^{-1} 的波數（wave number）來表示，其中拉曼譜線的波數值和入射光譜線波數值的差值就稱為拉曼位移(Raman shift)。而值得一提的是，不論是史托克譜線或是反史托克譜線，同類的聲子的拉曼譜線移位量是一個固定的數值，不會隨著不同

的入射光頻率而有所不同。拉曼光譜初期由於光源不佳、光譜強度低，導致量測困難，故並未普及，直至1964年，開始將雷射應用於拉曼散射光譜的測定，雷射的可聚焦特性使拉曼光譜可運用在定量分析極小的樣品。又因電子儀器的進步，使微弱信號得以放大，光譜可以即時顯示，此外，新型偵測器、顯微技術、光纖導光系統、高功能電腦系統的引入，更使拉曼光譜具有更多的發展的空間。使用拉曼光譜的優點包括樣品需求量少、對於水的訊號干擾不靈敏、具有環境靈敏度和對樣品不具破壞性，故目前拉曼光譜也已被廣泛的運用在生物系統的量測上。



2-3-2 共軛焦顯微技術

早在1884年Ernest Abbe就已提出因光波繞射的限制，使傳統光學顯微鏡的解析力有限[29]，而Marvin Minsky在1957年提出「共焦」可以有效提高光學顯微鏡的解析力，但當時由於沒有適當的光源以及相呼應的電腦系統，故一直無法付諸實行。直到1969年，Paul Davidovits和M. David Egger 使用5 mW 的He-Ne 雷射當光源，建構了第一台可以應用的共軛焦顯微鏡系統[30]，之後經過不斷的嘗試與改進，才於1987年推出商業化的共軛焦顯微鏡。

我們由Fraunhoffer 繞射條件可以計算出傳統光學顯微鏡的最小解析範圍d，必須符合：

$$d \geq \frac{1.22 \times \lambda}{2 \times n \times \sin \theta} = 0.61 \frac{\lambda}{NA}$$

其中 λ 是光波長、 n 為折射係數、 θ 是光孔徑半角，而 NA 則是透鏡數值孔徑(numerical aperture, NA)，所以對於傳統顯微鏡，要提高解析度就必須採用較短波長的光源和增大數值孔徑。又數值孔徑 $NA = n \sin \theta$ ，所以提使用高折射係數的介質以及選用光孔徑半角大的物鏡，都可以提高 NA 值。

共軛焦指的是顯微鏡的物鏡(objective)焦點和聚焦透鏡(focusing lens)的焦點位置互相對稱，樣本與影像的聚焦為點對點對稱，圖2.10[31]。一雷射光束經由物鏡聚焦於焦平面後，再自焦平面產生反

射光，反射光經分光鏡 (beam splitter) 分光和聚焦透鏡的聚焦，通過光路中的共焦針孔(con-focal pin hole)將反射光導入光偵測器(photon detector)中以偵測反射光強度，進行光譜分析。而雷射光源在激發聚焦平面(Focus plane)樣品的同時，也會照射到物鏡聚焦平面以外的區域(Reference plane)並且產生訊號，其中共焦針孔的設置可以有效阻擋來自物鏡聚焦區域以外的反射光源，並更加精確的取得聚焦平面上的訊號，如此一來，可得到比傳統光學顯微鏡更加清晰的訊號及更好的鑑別率。經過計算共焦顯微鏡的橫向解析力 d 表示為:

$$d = 0.5 \frac{\lambda}{NA}$$

共焦顯微鏡的橫向解析力優於傳統的光學顯微鏡，主要是由於共焦針孔的裝置，可以排除聚焦平面以外的訊號，並提高影像的鑑別度，而共焦顯微鏡的縱向解析力主要來自光源在縱軸方向的深度，以下式表示之:

$$Z_{\min} = \frac{2\lambda\eta}{(NA)^2}$$

其中 η 為聚焦面介質的折射係數。以傳統顯微鏡對樣品作觀測，當其偏離焦平面時，會產生散焦的情況，對焦平面所產生的影像造成干擾，而此時影像中心的強度亦會隨著降低，但經共焦顯微鏡所取得影像的強度隨散焦距離的變化則比傳統顯微鏡劇烈得多。並配合掃描式共焦顯微鏡系統獨特的共焦針孔僅擷取聚焦面上所產生的影像及訊號，若

我們逐步移動聚焦平面，則可得到樣品其深淺不同的切面影像及訊號，將這些切面的影像訊號經過電腦處理之後，即可重組出相對應的三度空間影像訊號。

在此我使用的是國立交通大學奈米科技中心的共軛焦顯微鏡，型號為LabRAM HR800，由法國HORIBA JOBIN YVON 公司所製造，內建633nmHe-Ne雷射，光偵測器有兩種，一是SYMPHONY公司的CCD(Charge Coupled Device)偵測器，另一個是In/Ga/As photo diode。CCD是屬於液態氮冷卻(LN₂ cooling)，工作的範圍從200nm~1000nm，工作效率最佳的位置在700nm附近，而最低可偵測至200nm的UV光波段。而In/Ga/As photo diode所針對的量測波段是900nm~1700nm的近紅外光(NIR)波段。透過兩台光偵測器讓我們可以蒐集200nm~1700nm的訊號，提供我們做為分析的依據。另外還搭配了一個步進式的移動平台，再加上用壓電材料控制Z軸的物鏡，可做XY二維平面掃描或XYZ三維深度切片的掃描，並配合電腦處理即可在不壞樣品的情況下得到三度空間形貌或是分析樣品深度切面的訊號。

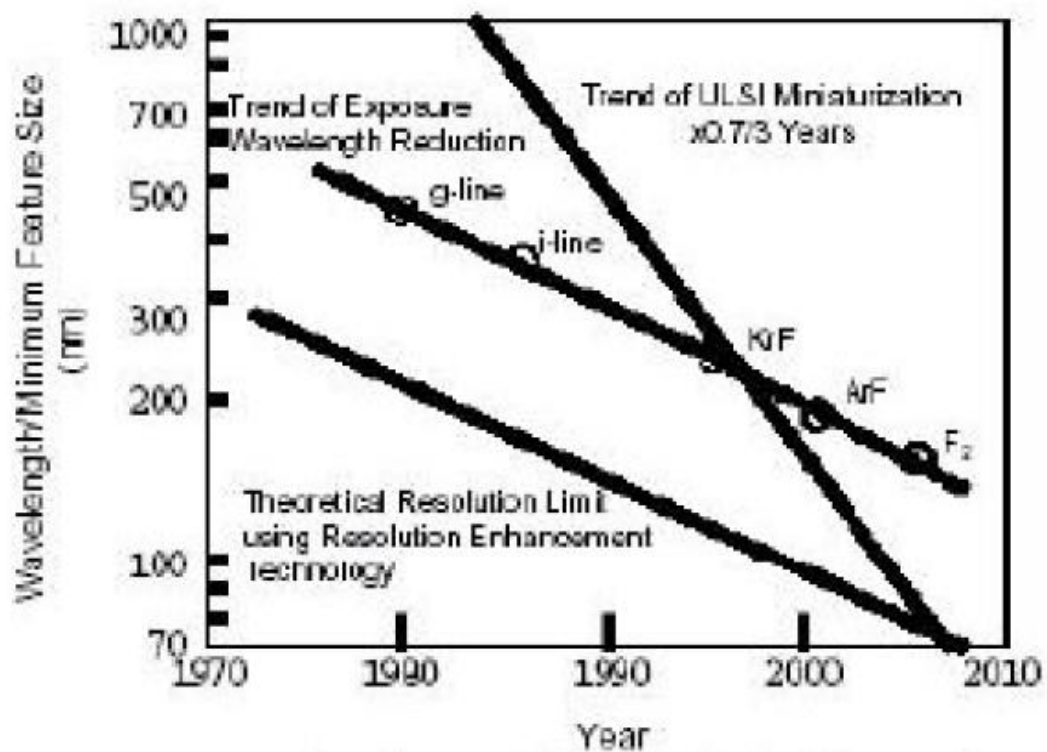


圖 2.1 光源波長與製程微小化的趨勢圖



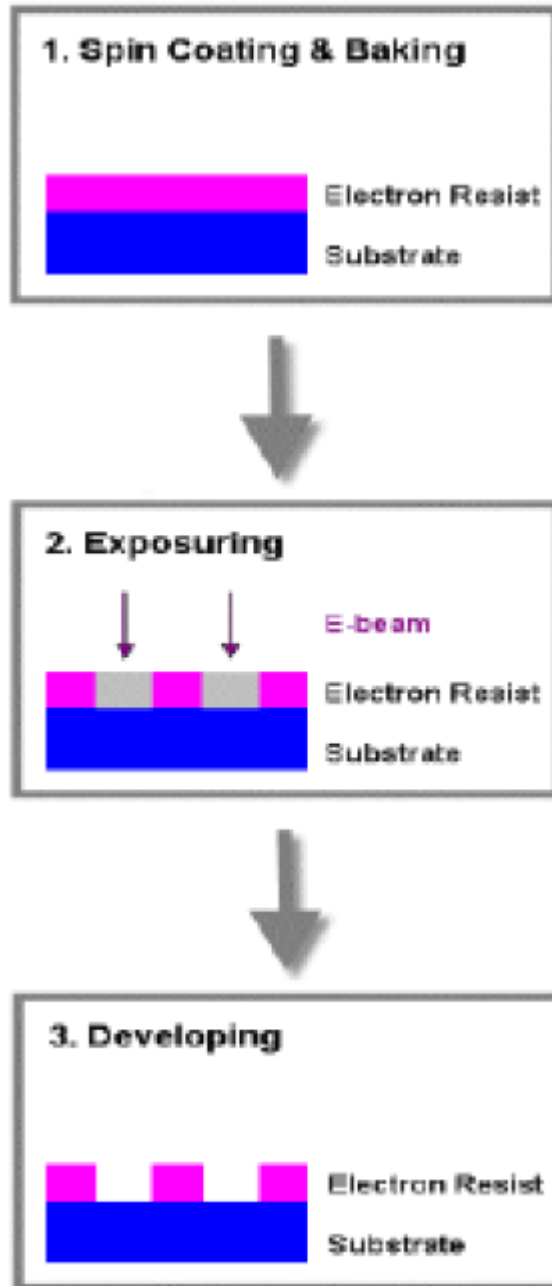


圖 2.2 電子束微影基本製程示意圖

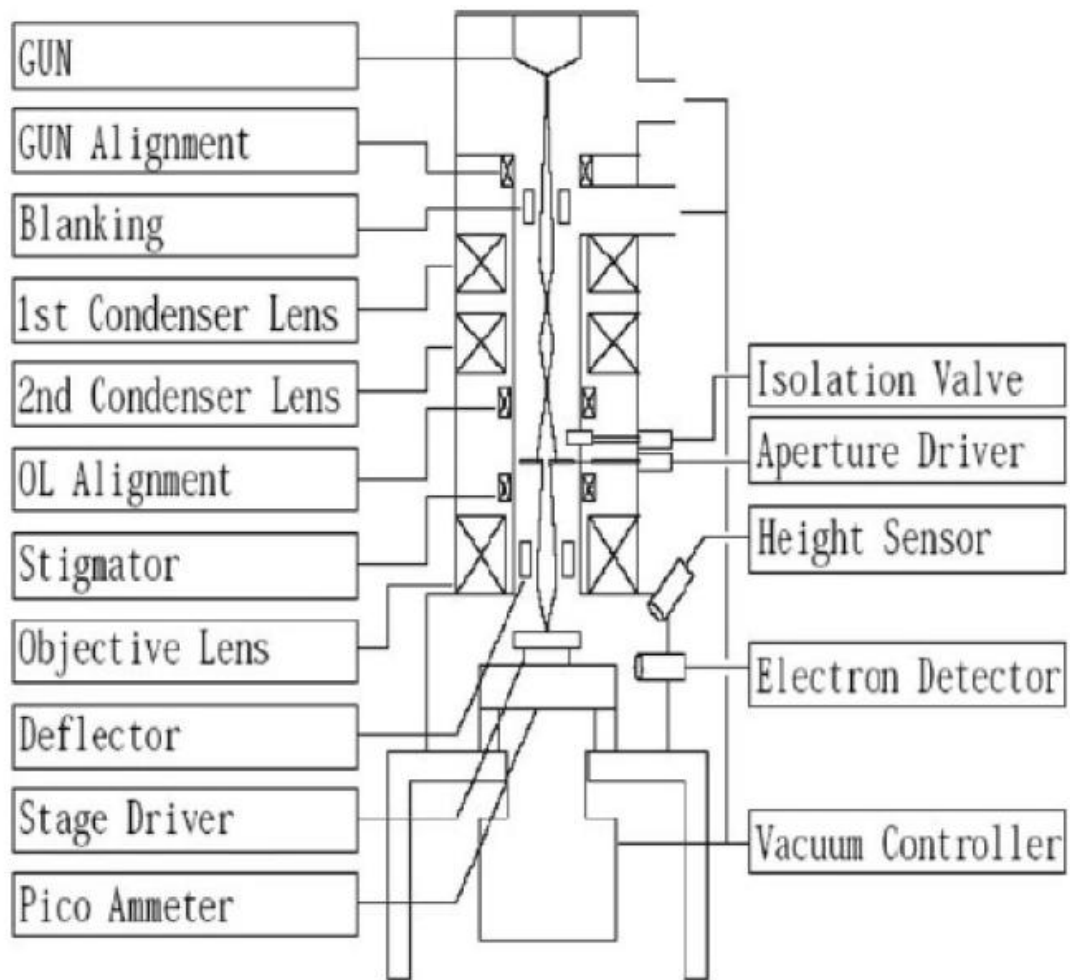


圖 2.3 電子光學柱的組成



圖 2.4 電子束微影系統(ELS-7500EX)

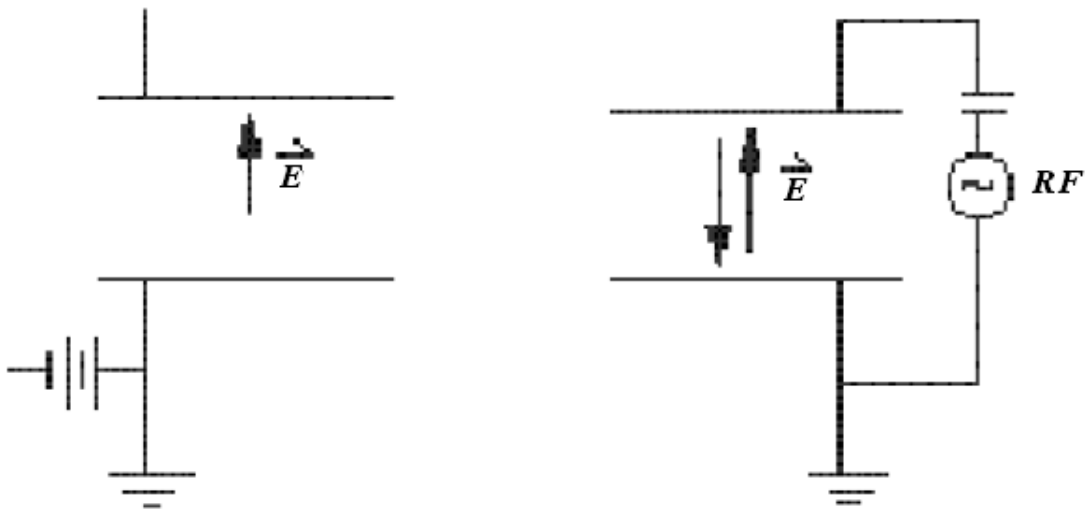


圖 2.5 電漿在直流與交流電場中示意圖



圖 2.6 HDP-RIE 機台

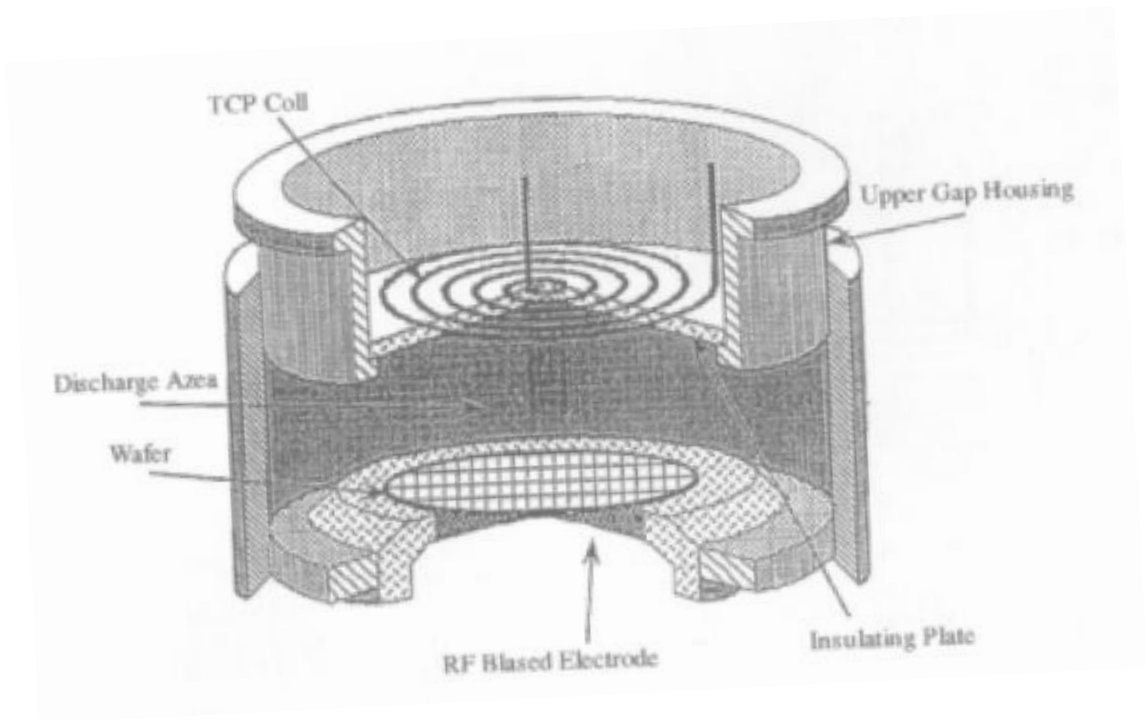


圖 2.7 感應耦合式電漿產生示意圖

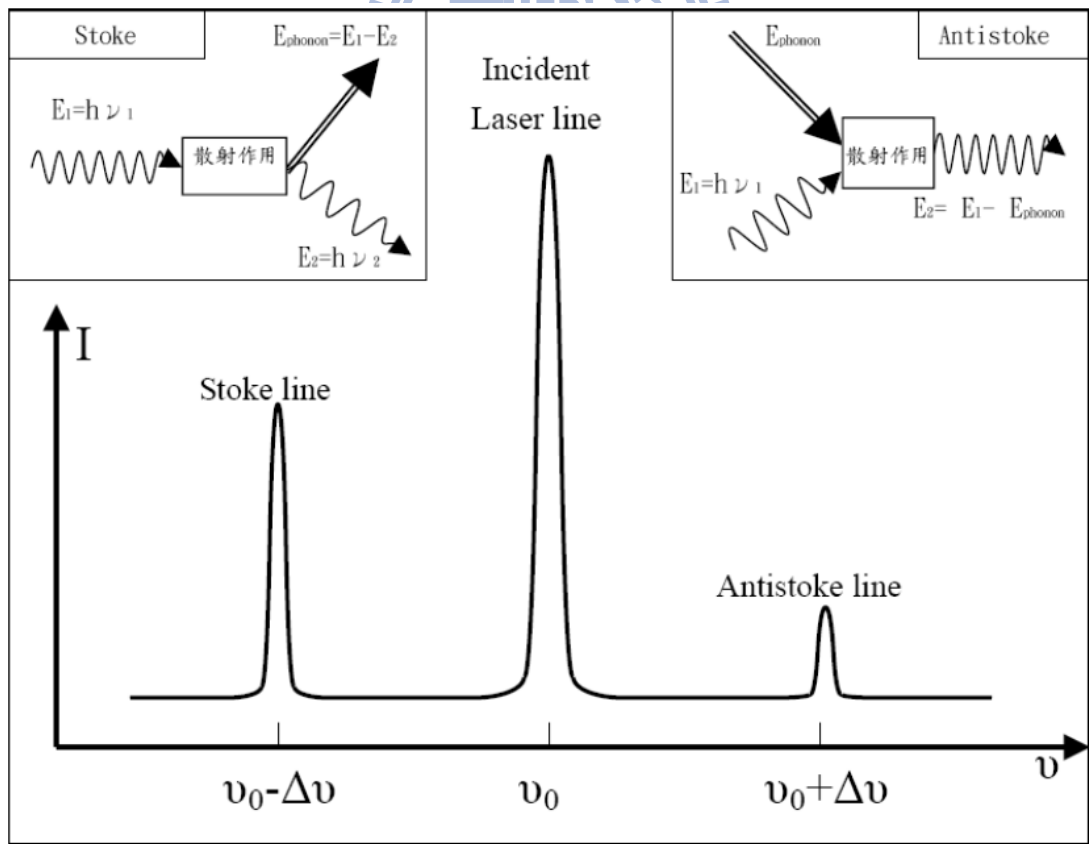


圖 2.8 拉曼光譜示意圖

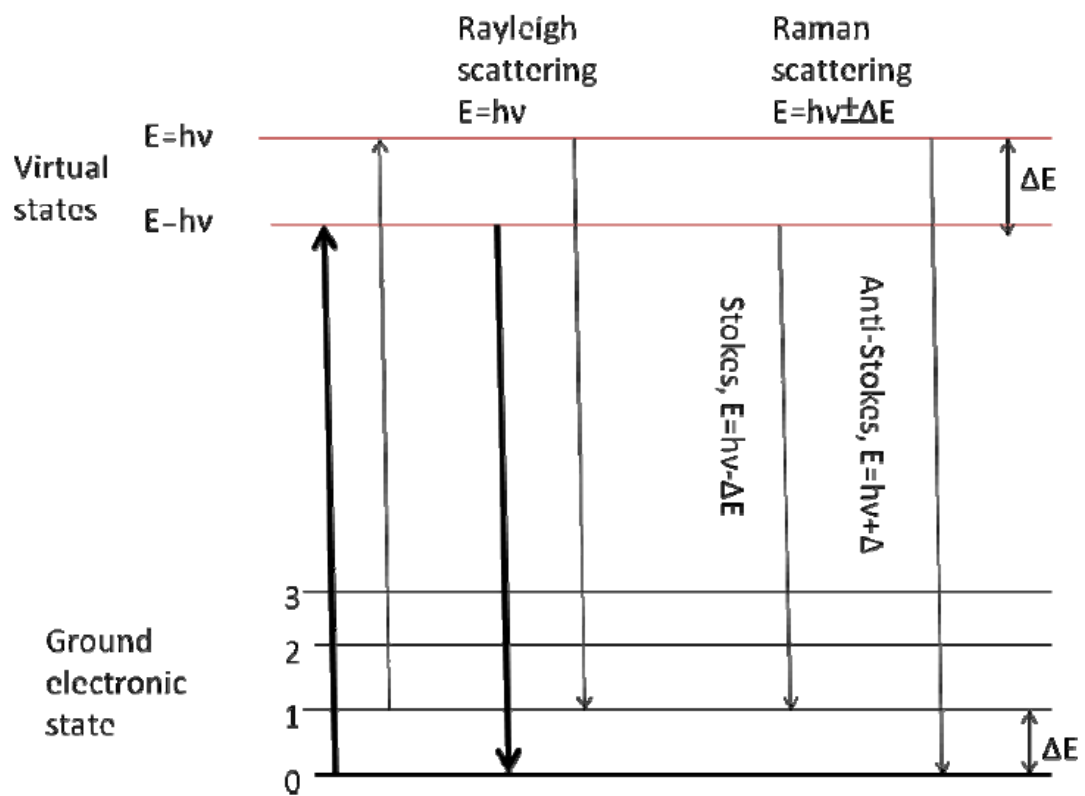


圖2.9 Rayleigh散射、anti-Stokes散射和Stokes散射的能階躍遷



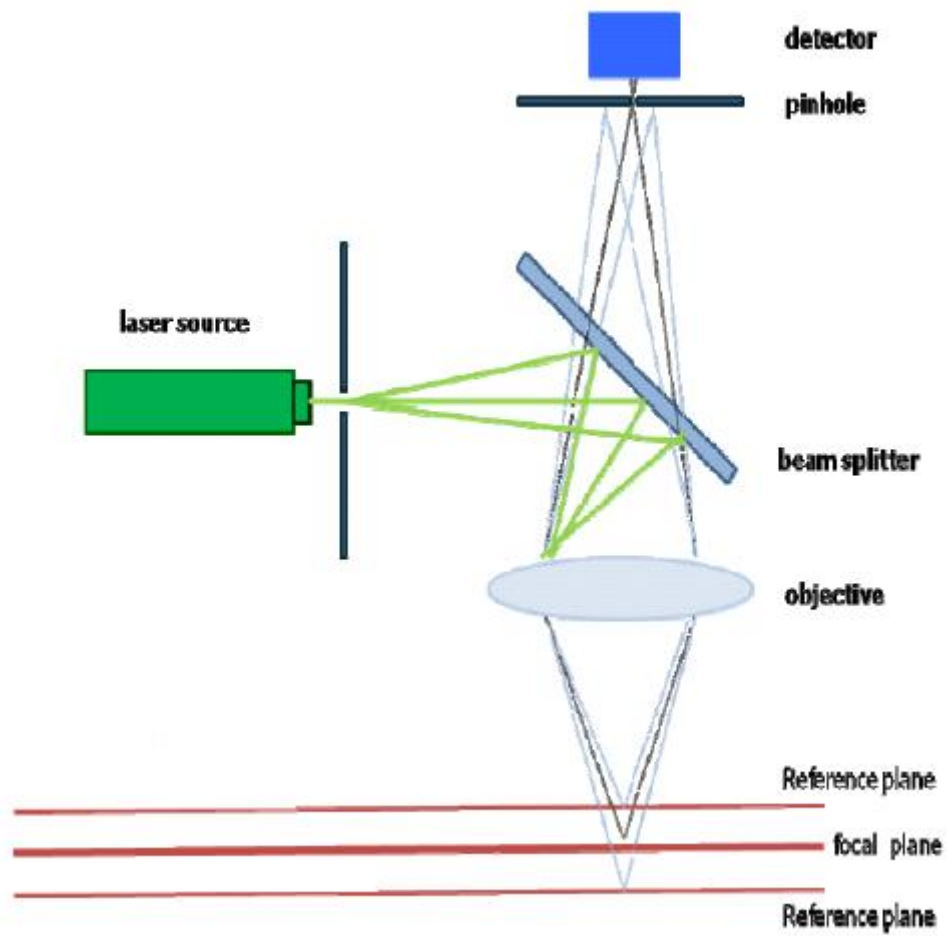


圖 2.10 共軛焦顯微鏡原理及組成

第三章 實驗方式與製程

3.1 氮摻雜超奈米晶鑽石製程

我所用的鑽石膜晶片是來自清華大學材料科學與工程學系教授戴念華與淡江大學林諭男教授所共同指導的博士班學生所長的。

沉積UNCD前，須對矽基板表面進行孕核處理。在本實驗中使用超音波震盪進行前處理，超音波震盪為目前最常使用的方法。

UNCD需要在基板上形成高密度的成核位置，以沉積UNCD，所以本實驗使用鈦粉末加鑽石粉末的混合溶液；再混合液裡加入適量鈦粉末，鈦會和電漿中的碳化合物，形成TiC的相，將使超奈米的鑽石膜的成核反應較為容易發生。

首先，先將矽基板放入丙酮溶液中，使用超音波震盪十分鐘，再將其置入鑽石粉末和鈦粉末的混合溶液中，以超音波震盪45分鐘，再將試片取出，用蒸餾水沖洗，分批放入兩瓶甲醇溶液當中，分別震盪一分鐘，取出試片，用氮氣槍噴乾；混和溶液的鑽石粉末，是由FACT公司所提供，顆粒大小為5nm，鑽石粉末、鈦金屬粉末和甲醇以重量百分比1:1:100(wt%)的比例混合。

本實驗使用微波輔助化學氣相沉積(MPECVD)系統沉積UNCD，主要腔體由德國IPLAS公司所設計。此系統具最大功率為2kW的

2.45GHz微波源，磁控管產生的TE₁₀₀模態由耦合器(coupler)經由主要腔體周圍的五個寬度約半波長線形狹隙天線(slot antenna)輸入腔體，共振腔尺寸設計為僅容許單一膜態(TM₁₀₂)，利用此微波能量將共振腔中的氣體游離產生電漿，此系統的基板載台可置換成加熱器，最高溫可達800°C。

使用系統前，先用IPA清理腔體內部，將已孕核完成的試片置入基板載台上，確定試片位於基板載台中央，觀上腔體，以機械幫浦抽氣10分鐘後，使腔體的真空度小於0.1torr，隨後通入流量分別為99和1sccm的氫氣和甲烷；若長膜條件需要通入氮氣，則調整氫氣流量，使參予反應的氣體總流量達100sccm。設定壓力值為2torr，微波能量為600W，調整反射調整器(E-H tuner)將反射能量降至最低(~10%)，確定電漿已點起後，增加腔體壓力至30torr，將甲烷流量調至工作條件，如1sccm，繼續將腔體壓力上升至80torr，此時打開加熱器，等待10分鐘，使其溫度達到平衡，將壓力及微波能量上升至工作條件，開始計時沉積時間，在腔體壓力上升期間隨時調整反射能量使其保持最低(~1%)，完成成長階段後，將加熱器關閉、甲烷流量降至最低、微波能量降至600W，之後停止微波輸入，此時電將熄滅，關閉氣體，並將腔體抽至底壓，等溫度降至150°C以下，打開腔體取出試片。取出試片後為了清除成長時沉積於石英管上的碳黑汙染，以微波能量

600W在腔體壓力0.5torr、氧氣及氮氣流量分別為20sccm及80sccm的條件下，清潔石英管10分鐘。因為我的試片為濃度20%，製程我氮摻雜晶片的人又不一樣，所以MPECVD的氮氣、甲烷、氮氣流量比例、微波能量和腔體壓力，都略有差異。



3-2 不同氮摻雜濃度晶片對於拉曼及 PL 之製程

由於氮摻雜UNCD對於拉曼與PL已有人做過研究[35]，晶片在製程上不需特別經過處理。本實驗拉曼與PL光譜所用的晶片是清華大學材料科學與工程學系已經畢業的碩班學生林宜潔所長，在她論文內有提到有找到最佳長氮摻雜奈米晶鑽石薄膜參數，以此條件下去製作。MPECVD腔體內壓力為110torr、以及載台高度4cm，改變通入真空腔體內氮氣的含量從3.5%~25% ($N_2 : Ar : CH_4 = 3.5 \sim 25 : 94.5 \sim 73 : 2$)，固定其他沉積參數微波能量為1400W，腔體壓力設定110torr、載台的溫度為800⁰C，通入的反應氣體分別是氫氣、氮氣和甲烷，氫氣的含量將隨氮氣得增加而相對減少，使得氫氣、氮氣和甲烷的含量百分比加起來恰為100%，沉積時間為40分鐘。晶片製作好後，將其破片放置在有共聚焦系統的Raman以及PL機台量測其光譜圖(LabRam HR)，校正圖譜是用Si wafer在拉曼520cm⁻¹有吸收當作基準，以此量測我們的氮摻雜奈米晶鑽石薄膜，圖3.1。

3-3 氮摻雜奈米晶鑽石膜之霍爾量測與變溫片電阻量測晶片製程

霍爾量測是判斷半導體材料特性的一種方式，不同於光譜製程，在Si wafer與氮摻雜奈米晶鑽石薄膜之間 必須有一層絕緣層以確保量測到的電性圖是只有氮摻雜奈米晶鑽石薄膜而不會連同基板的特性一起量測進去。製作方式如下：

1. 將已經長好各種濃度氮摻雜奈米晶鑽石薄膜試片，破其正方形0.5cmX0.5cm。
2. 將破片放置在DENVILLE的桌上型離心機260D上，滴上PMMA520正光阻。
3. 離心機轉速前10秒為500rpm，後60秒2000rpm。(此光阻厚度為平均為500nm)。
4. 再以棉花棒沾上丙酮將四個角落擦拭掉光阻。
5. 用耐熱膠帶以十字架方式將晶片貼在擋片上(此貼法是避免金屬從側壁相連造成短路)，圖3.2。
6. 放入國立交通大學奈米科技中心的電子槍蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)中，廠牌及型號：(ULVAC EBX-8C)圖3.3~4。
7. 蒸鍍Ti/Pd/Au 約為 Ti30nm、Pd30nm、Au240nm。
8. 將試片置入丙酮中超音波震盪(power 75%，持續兩分鐘，此步驟是為了避免lift off時間過久，造成丙酮可能揮發乾掉，導致金屬倒

黏)圖3.5。

9. 將試片以雙面膠帶黏貼在陶瓷基板上，圖3.6。


10.用打金線機將四個角落的金屬拉金線到陶瓷板上的金屬作以連結，
圖3.7。

11.再將陶瓷板上的電極用錫線焊在霍爾量測專用的stage上面，圖
3.8。

12.將stage置入機台磁場正中央，圖3.9。

13.開始量測。

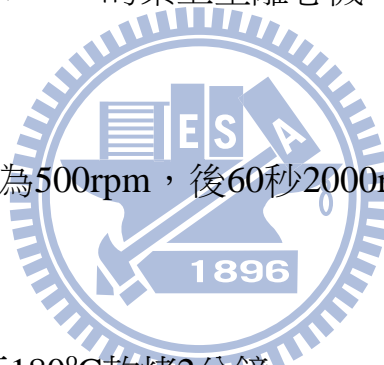
而本實驗有做變溫片電阻量測，實驗前置步驟也與上述雷同，只是不需要焊在陶瓷板上，步驟如下

- 
1. 破片破成正方形0.5cmX0.5cm。
 2. 將其試片如同上述霍爾量測一樣鍍好電極。
 3. 直接放入變溫腔體中。
 4. 抽真空(真空度達 2×10^{-2} torr)。
 5. 通入液態氮氣體使得腔體內溫度先達到80k(溫控儀Lakeshore 321
控制溫度)。
 6. 四個電極分別下探針。
 7. 開始量測，圖3.10。

3-4 氮摻雜超奈米晶鑽石膜場效電晶體製作(頂閘極之製作)

場效電晶體製作方式，在此實驗中我做成頂閘極接觸的方式(top contact):

1. 將一般Si wafer晶片先長上一層絕緣的超奈米晶鑽石薄膜(isolation UNCD)厚度約為500nm避免量測時電流經由底部流竄掉。
2. 在長20%氮摻雜超奈米晶鑽石薄膜約500nm厚。
3. 將其破片成2cmX2cm大小以內。
4. 將破片放置在DENVILLE的桌上型離心機260D上，滴上PMMA520正光阻。
5. 離心機轉速前10秒為500rpm，後60秒2000rpm。(此光阻厚度為平均為500nm)。
6. 再用hot plate加熱至180°C軟烤2分鐘。
7. 使用WECAS繪圖程式設計圖形，我會將後續所需的電極圖形都先畫好。
8. 把晶片置於電子束微影的移動平台，推進電子光學柱的真空腔體中，進行曝光。加速電壓固定在50kV，電流大小為600pA，並利用電腦來控制曝光時間、座標位置等得到製作圖形的最佳化參數。
9. 圖案為相對的凸字型圖形，中間間距長4 μm ，電極寬度20 μm ，圖



3.11[32]。

- 10.把曝光完成後的樣品浸於顯影液中(MIBK:IPA=3:1)4分鐘，將未曝光區域的光阻去除，以完成圖案轉移，並用異丙醇沖洗，最後用氮氣槍吹乾。
- 11.將試片貼黏在擋片上，為了避免漏電貼黏方式有所不同，圖3.12。
- 12.放入國立交通大學奈米科技中心的電子槍蒸鍍系統(E-Gun Evaporator)中，廠牌及型號：(ULVAC EBX-8C)。
- 13.蒸鍍Al(80nm)當作電極(我們使用的HPD-RIE 金不能進入，所以蒸鍍Al當作我們電極，也可以當作蝕刻的擋板)。
- 14.將試片置入丙酮中超音波震盪(power 75%，持續兩分鐘)。
- 15.將試片用氮氣槍吹乾。
- 16.我們使用交通大學奈米科技中心PECVD，圖3.13，將晶片長上SiO_x當作閘極的絕緣層，為了避免漏電，SiO_x厚度約為400nm。
- 17.接著製作頂閘極的金屬。
- 18.將破片放置在DENVILLE的桌上型離心機260D上，滴上PMMA520正光阻。
- 19.離心機轉速前10秒為500rpm，後60秒2000rpm。(此光阻厚度為平均為500nm)。
- 20.再用hot plate加熱至180°C軟烤2分鐘。

- 21.把晶片置於電子束微影的移動平台，推進電子光學柱的真空腔體中，進行曝光。加速電壓固定在50kV，電流大小為600pA。
- 22.圖案為140 μm X140 μm 的金屬pad，圖3.14。
- 23.為了第二道製程方便，直接把金屬pad寫在離中心點距離35 μm 處（不需要做校準）。
- 24.E-beam寫入位置如圖，圖3.15。
- 25.同上顯影方式。
- 26.黏貼晶片在擋片上的方法也如上。
- 27.放入E-gun中，蒸鍍Al(厚度為80nm)。
- 28.Lift off（浸入丙酮超音波震盪POWER75%兩分鐘）。
- 29.使用FIB(Focused Ion Beam)鋪上top gate金屬拉到下探針的金屬pad上，圖3.16。
- 30.用Pt鋪長35 μm 、寬1 μm 、厚度350nm。
- 31.鋪完top gate，進入最後製程，乾蝕刻將電極周圍絕緣。
- 32.使用交大奈米科技中心HDP-RIE蝕刻SiO_x以及氮摻雜超奈米晶鑽石膜。
- 33.黏貼在擋片上，放入HDP-RIE腔體內。
- 34.蝕刻SiO_x(ICP POWER 400W、bias50V、壓力10mtorr、CHF₃40sccm、Ar40sccm，持續10分鐘，蝕刻厚度約為400nm)[33-34]為了確定SiO_x

能蝕刻完全，所以會稍微延長蝕刻時間2~3分鐘，蝕刻SiO_x的電漿並不會影響鑽石膜以及Al電極以及Pt電極。

35.接著蝕刻氮摻雜超奈米晶鑽石(ICP power 600W、bias120V、壓力10mtorr、O₂70sccm、Ar10sccm)由於每次長膜厚度並不一致所以蝕刻時間也不相同，蝕刻約為400nm/1min，也都會刻意延長蝕刻時間，蝕刻鑽石膜的電漿並不會破壞Al電極及Pt電極，蝕刻完成後取出試片，圖3.17。

36.開始量測



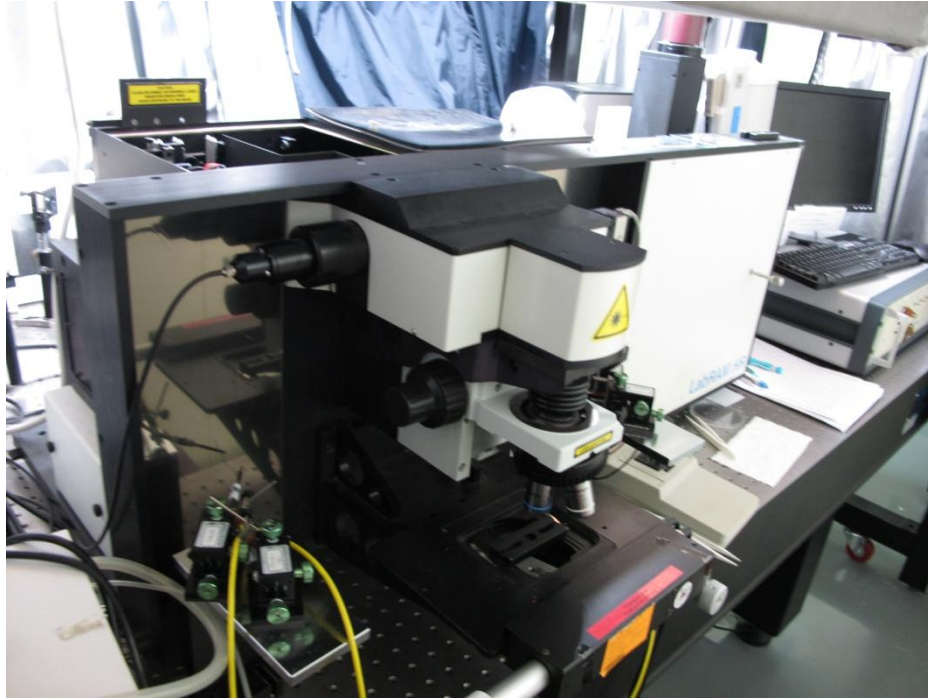


圖 3.1 共聚焦 Raman 及 PL 量測。

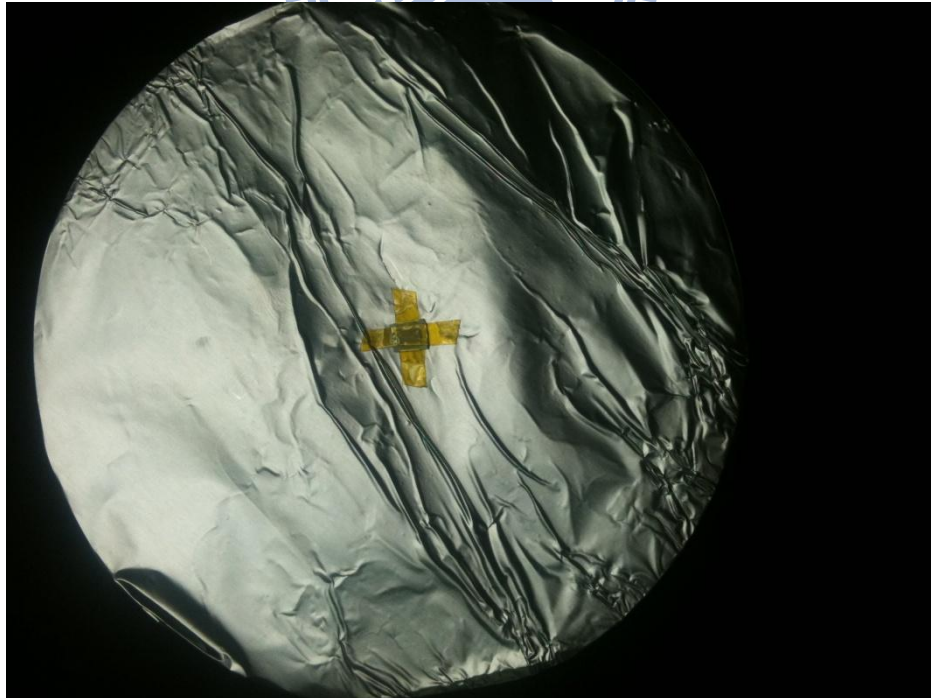


圖 3.2 十字形貼法避免側壁金屬連結造成短路



圖 3.3 電子槍蒸鍍系統操作介面



圖 3.4 電子槍蒸鍍系統腔體內部



圖 3.5 四角鍍上金屬電極

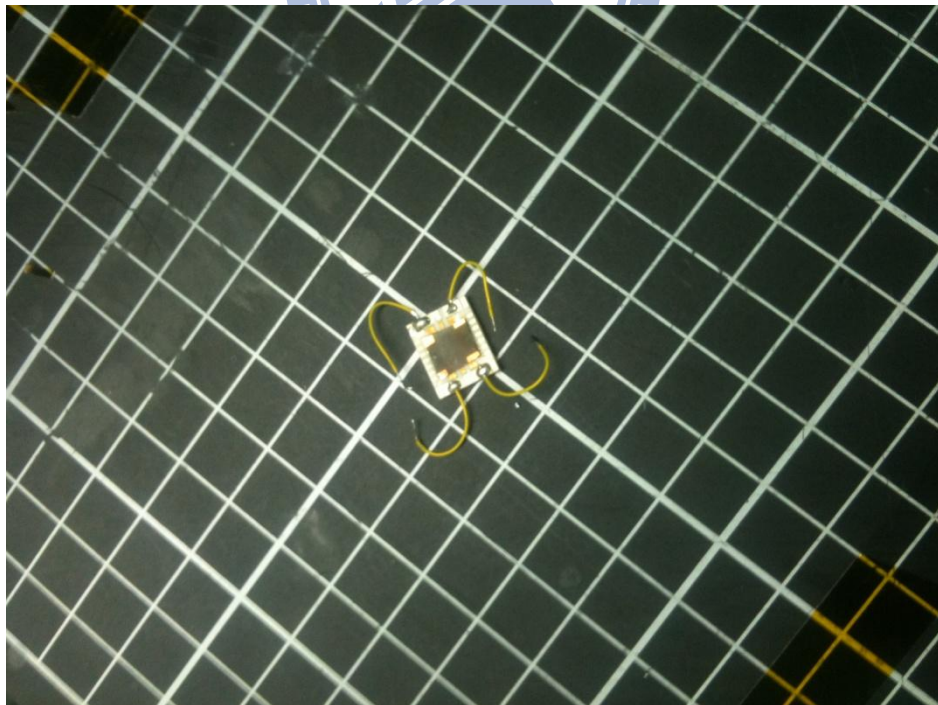


圖 3.6 晶片貼黏在陶磁板上



圖 3.7 打金線機

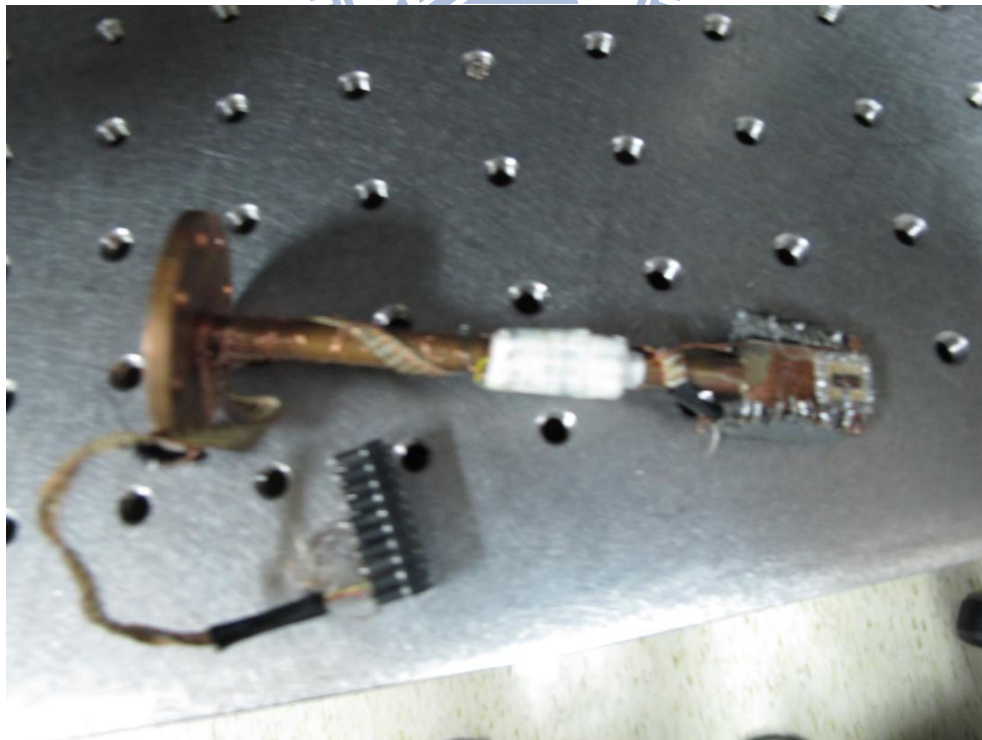


圖 3.8 霍爾量測的 stage



圖 3.9 霍爾量測機台(左右兩個圓圈提供磁場)

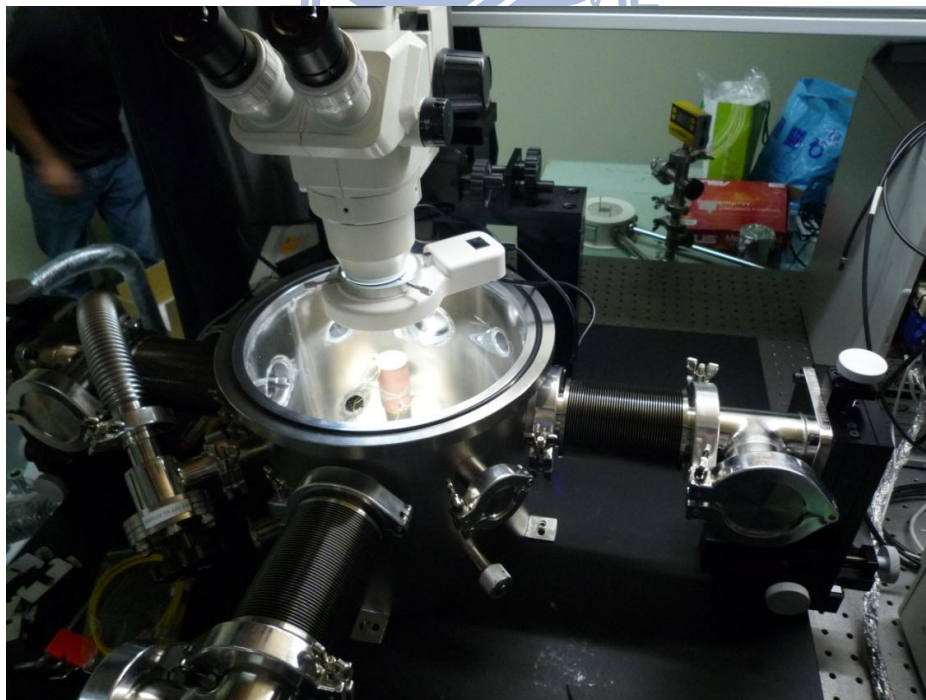


圖 3.10 片電阻量測及變溫量測機台

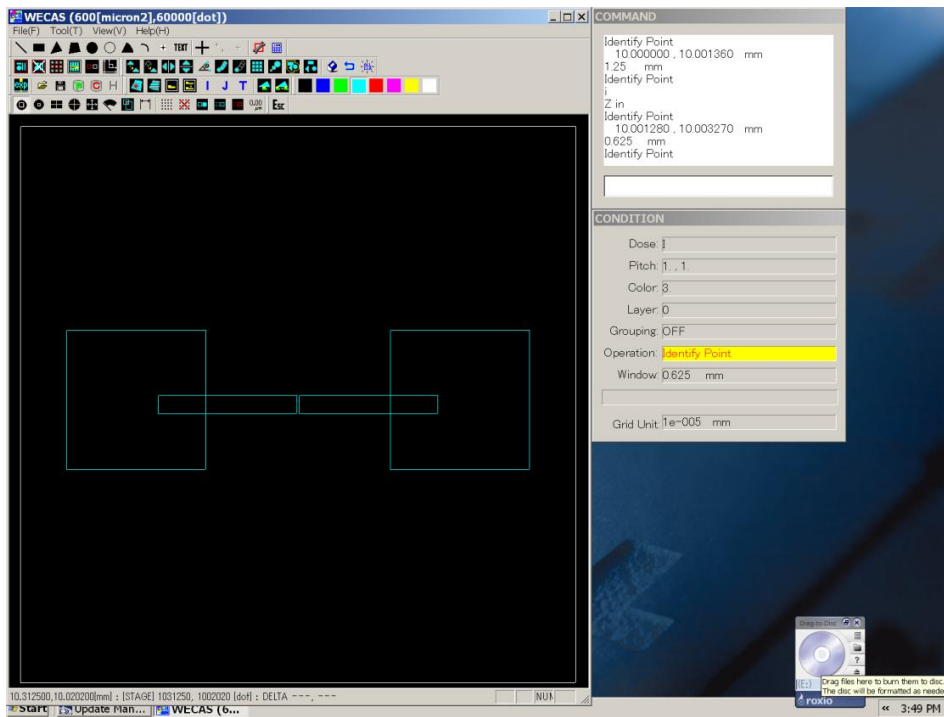


圖 3.11 WECAS 設計 Source and Drain 電極圖案

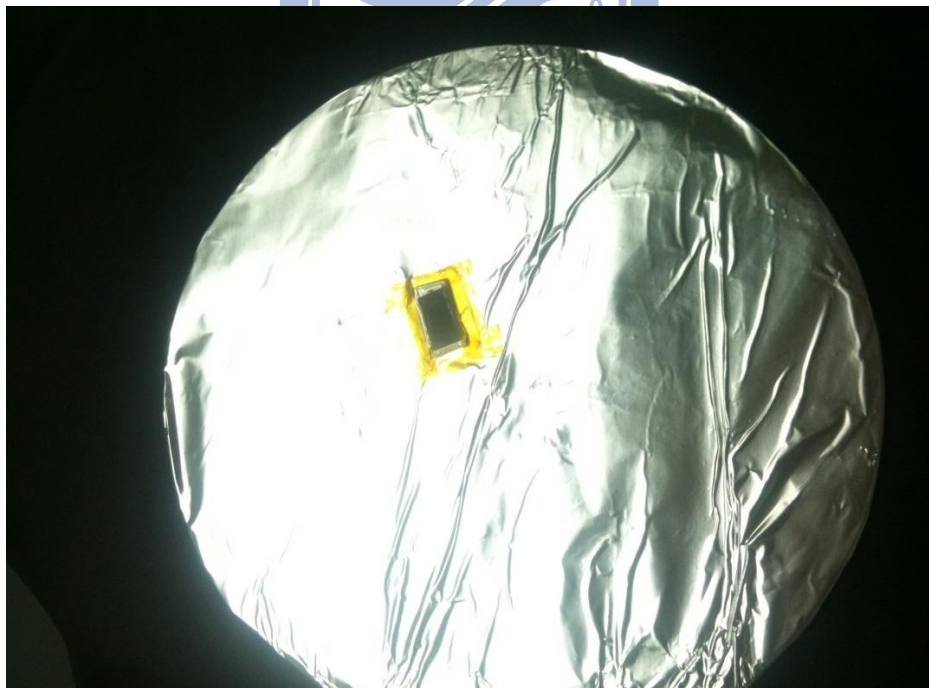


圖 3.12 將周圍貼上耐熱膠帶避免側壁黏貼到金屬再成短路



圖 3.13 交通大學奈米科技中心 PECVD 系統

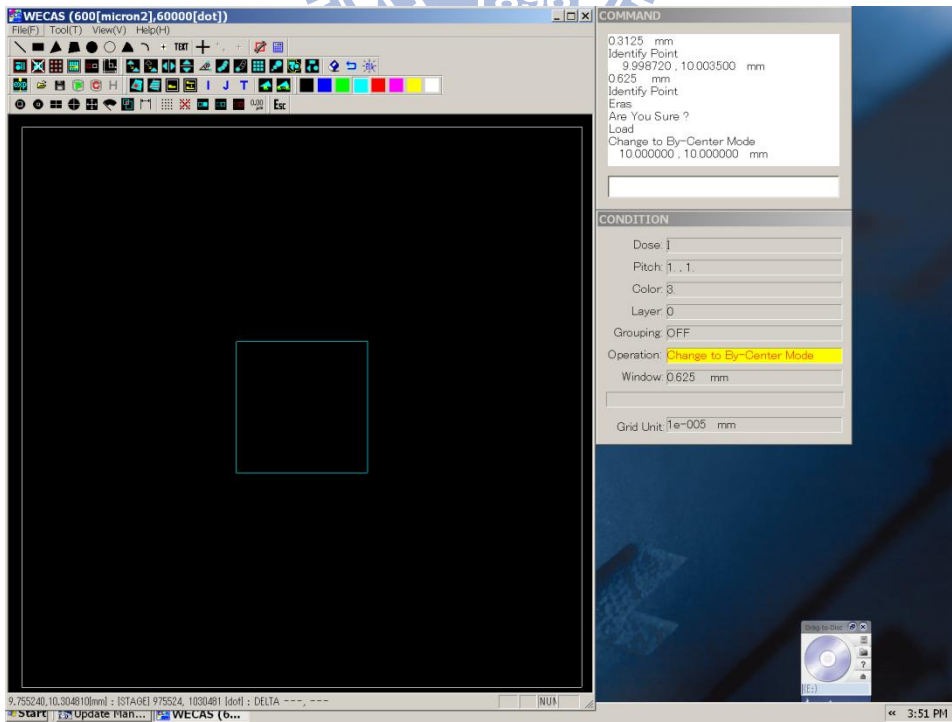


圖 3.14 WECAS 設計 Gate 電極圖案

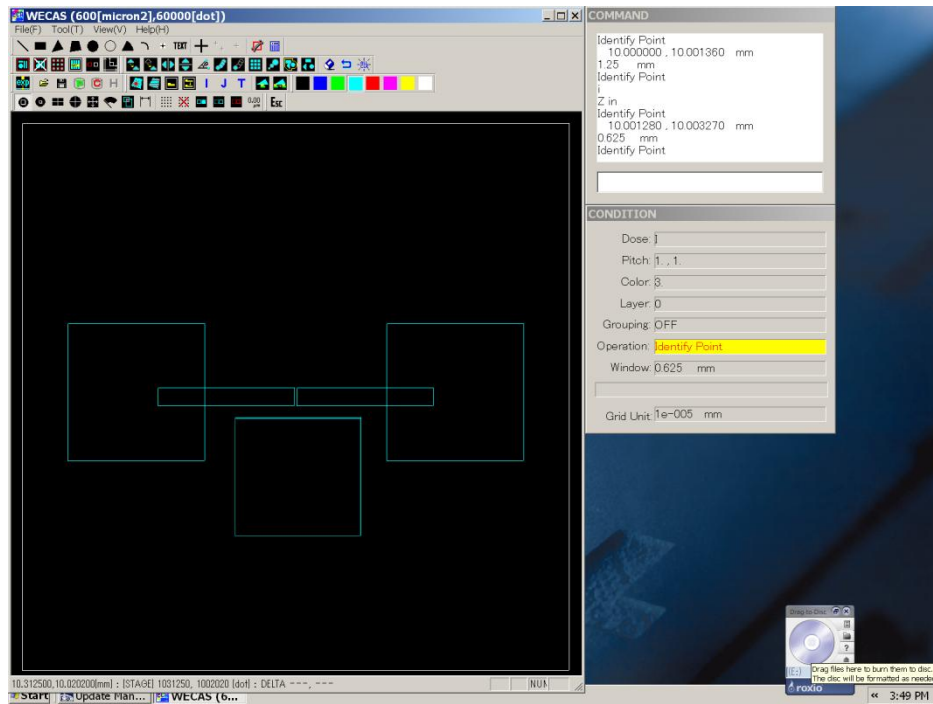


圖 3.15 WECAS 下 頂閘極 FET 示意圖



圖 3.16 FIB(Focused Ion Beam)鍍閘極金屬



圖 3.17 已完成頂閘極 FET 結構之晶片

第四章 實驗結果與討論

4-1 拉曼光譜與 PL 量測

拿到試片時，先以拉曼做定性的分析，將晶片放置在我們共聚焦系統量測其拉曼以及 PL，我們先以 Si 晶片校正其拉曼位置，我們用紅光雷射 633nm 打在晶片上，收其反射光波段在 520cm^{-1} 有吸收，以此校正拉曼吸收。

接著將我拿到的氮摻雜奈米晶鑽石膜試片從摻雜濃度 3.5%~25% 在 532nm 及 488nm 雷射下測其拉曼光譜，由圖 4.1~4.2 可知，這與文獻上的圖譜並無差別，氮摻雜超奈米晶鑽石膜隨著摻雜的濃度過一個值之後，其摻雜並不會改變其拉曼訊號， 1350cm^{-1} 、 1550cm^{-1} 分別為鑽石膜的 D band 及 G band，文獻記載 D、G band 為鑽石膜 sp^2 之拉曼吸收[35]，如果以用較短波長的光源當激發，例如 UV 光，可以看見鑽石 sp^3 的訊號 1332cm^{-1} 的峰值，而圖中 1150cm^{-1} 有許多相關研究指出為 UNCD 的特徵峰，而隨著摻雜濃度的上升， 1150cm^{-1} ，也會漸漸消失[35]。而在 PL 圖譜中，晶片種類為氮摻雜奈米晶鑽石膜，從文獻中可以知道，其超奈米晶鑽石粒外面有包覆一層 sp^2 層，而隨著氮摻雜濃度的提升，晶粒會越來越小，而晶界也會越來越多，晶界就是由一堆 sp^2 所組成，這些氮如果有進到晶粒內部的話，可以在 575nm

和 637nm 附近看到 Nitrogen vacancy 的 broad band 放光，而從 PL 圖譜中圖 4.3~4.4 得知，各個濃度在激發光源 488nm 以及 532nm 在 575nm 和 637nm 附近並無看見 Nitrogen vacancy 的發光，懷疑這些氮並無進入晶粒中，而是只有在晶界裡，又因其氮進在晶界中比進入晶粒裡能量上小 3~5eV[36]。可以由接下來的 FET 實驗來測得氮有無進入晶核中。

由於之後製作 FET 的時候會用到電漿蝕刻，所以我必須試蝕刻參數，判斷鑽石膜是否有蝕刻乾淨有無殘留，我初步用的方法是用 α -step 儀器來判斷蝕刻的相對深度，而蝕刻完的片子，我會以 raman 以及電性量測確定，有無達到蝕刻的效果。

由於每台 RIE 機台的設定都不一樣，所以一些蝕刻參數的細節也不盡相同，找到蝕刻鑽石的相關研究後，試著調控自己機台的參數，以能達到蝕刻的最佳化，就交通大學奈米科技中心的 HDP-RIE 來說，我試了兩種蝕刻參數如下：

1. ICP power 600W、bias120V、壓力 10mtorr、O₂70sccm、Ar10sccm
2. ICP power 600W、bias120V、壓力 10mtorr、O₂60sccm、Ar10sccm

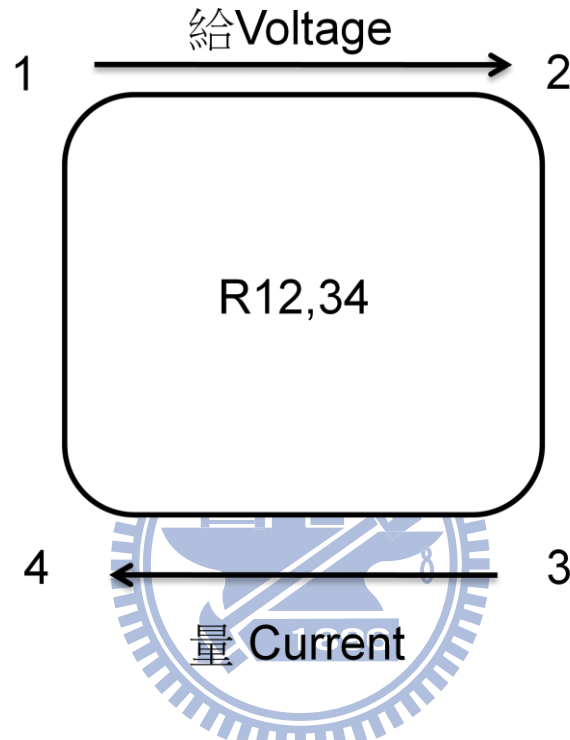
其中文獻中[33-34]有提到當氧氣過一個值以後蝕刻效果就會下降。我將已知厚度的鑽石膜以膠帶黏貼當作遮罩的情況下去蝕刻，由圖 4.5 可得知，我將厚度 300nm 的 N-doped UNCD 蝕刻過後，由 α -step 掃過

得知其相對高度也為 300nm，而我將蝕刻過後的面，放在 Raman 系統量測，可看得出來 D、G band 已經明顯下降很多，從 cross section SEM 看來，以這兩種蝕刻參數，確實可以把鑽石膜蝕刻掉，從 SEM 圖 4.6~4.7 看來確實如此，其中斜面部分為不完全蝕刻的斜面，我另外有做 Raman 的 mapping，mapping 區域為光學顯微鏡下的區域，圖 4.8，左側為鑽石膜被保護無蝕刻的區域，中間顏色較深的部分為蝕刻的不完全的斜面，而最右邊區域為蝕刻完全只剩基板的面，從圖 4.9 可以看出來經過氧電漿蝕刻過後的側壁，其 1332cm^{-1} 的訊號會顯得較強，推估應該為氧電漿將包裹在鑽石晶粒外的 sp^2 層有被蝕刻掉的跡象，才會讓鑽石晶粒 sp^3 的訊號變強。



4-2 霍爾量測結果

我將底部有絕緣層的各个濃度氮摻雜超奈米晶鑽石膜拿去做霍爾量測，經由公式計算得知其載子形態、摻雜濃度和載子遷移率:



$$R_{\text{vertical}} = \frac{R_{12,34} + R_{34,12} + R_{21,43} + R_{43,21}}{4}$$

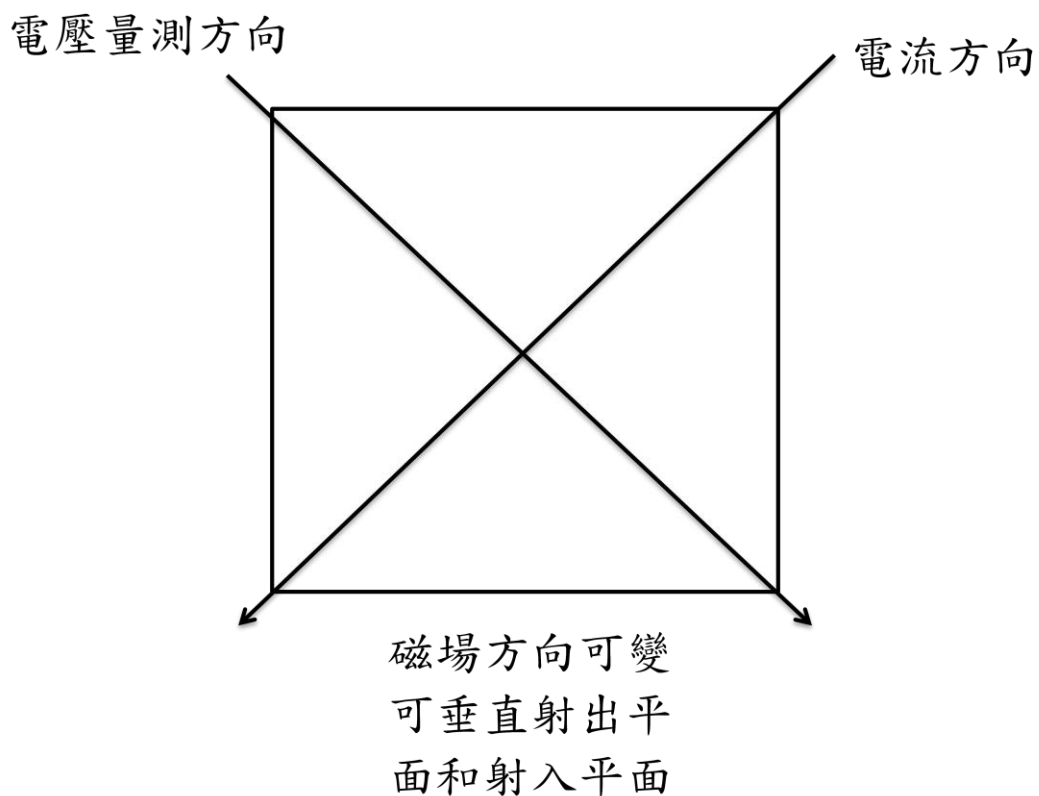
$R_{\text{vertical}} = R_{\text{horizontal}} = R_s$ (因為試片為正方形 vertical 和 horizontal 的值一樣)

$$R_s = \frac{\pi R}{\ln 2}$$

$$n_s = \frac{I}{\frac{dV}{dB} \times e} \times 10^{-4}$$

$$\mu_m = \frac{1}{qn_s R_s}$$

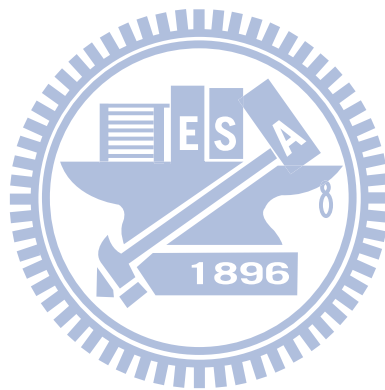
其原理是將晶片至於磁場中央，在量測過程中，磁場會慢慢的改變，然而晶片與磁場放置方向是垂直的，其電流輸入方向與電壓量測方向互為垂直，N型半導體或著P型半導體，在磁場控制下，載子會偏移，使得量測的電壓值上升或著下降。



偏移的載子若為電子(N型)在正磁場射出平面時，電壓值會下降；如果偏移載子若為電洞(P型)在正磁場射出平面時，電壓值會上升。以此來界定氮摻雜奈米晶鑽石膜導電型態為何。

從量測圖 4.10~4.14 可知 5%~25%皆為 N 型半導體的電性，可知

其為電子為主要載子，帶入上方公式可分別得到其載子濃度以及載子遷移率，5%以上的載子濃度都介於 10^{19} ~ 10^{20} 次方，載子遷移率介於 3~20 以內，其值都與相關研究上無太大差別，而摻雜濃度越高時，其電子遷移率反而會下降，這為一般量測之結果。我們可以得知試片已有電子當作我們的主要載子，而這些電子是否為氮進入晶體中，在 donor-level 1.7eV 的地方產生的新能階[37]。我們可以從 FET 的設計量測中印證。



4-3 場效電晶體(Field Effect Transistor, FET)製作與量測結果

頂閘極之 FET 的製作，將 Si 試片上先長上一層絕緣的超奈米晶鑽石薄膜層(UNCD)約厚度 500nm，然後再長一層 20%的氮摻雜的超奈米晶鑽石薄膜(N-doped UNCD)，先用電子束微影(E-beam)寫上汲極和源極兩個電極，其形狀為兩個凸字型電極相對，中間只有 $20\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ 的通道，寫了 8 組電極上去，此是為了避免有電極顯影失敗或是金屬在 lift off 失敗，使用交通大學奈米科技中心電子槍蒸鍍(E-gun)蒸鍍鋁電極，lift off 過後，將寫上電極的晶片放入交通大學奈米科技中心的電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)系統中沉積，閘極所需的絕緣層，我們長的薄膜為 SiO_x ，厚度為 400nm。由於我們閘極電極是用聚焦離子束(FIB)系統鍍上一條 Pt 介於汲極和源極之間，此閘極 Pt 過細只有 $1\mu\text{m}$ 所以必須額外做一塊電極用來方便下針，為了 FIB 儀器與 E-beam 儀器方便考量，我將電極用 E-beam 寫在距離通道中心下方 $100\mu\text{m}$ 處，長寬為 $140\mu\text{m}\times 140\mu\text{m}$ ，寫好閘極電極再將晶片放入 FIB 儀器中，鋪上 Pt 金屬寬 $1\mu\text{m}$ 、長 $35\mu\text{m}$ 、厚 350nm。接著是製程的最後一部蝕刻，將晶片放入交通大學奈米科技中心的 HDP-RIE(高密度電漿活性離子蝕刻)，先蝕刻 SiO_x 因為頂閘極有 Al[33-34]和 Pt 保護住下方 SiO_x ，又因為乾蝕刻為非等相性蝕刻，受偏壓控制只會蝕刻垂直方向，所以沒被 Pt 和 Al 保護住的部分會被蝕

刻掉，蝕刻完 SiO_x 之後接著蝕刻鑽石膜因為導電層的鑽石膜約有 500nm 後，為了避免蝕刻不乾淨造成電流亂竄，所以將蝕刻時間拉長為 20 分鐘，約蝕刻厚度為 800nm，試片完成後從 SEM 圖 4.15 可以看出來中間大電極為頂閘極，左右兩側的大電極為汲極和源極，放大倍率可以看出來 FIB 舖上的頂閘極 Pt，Pt 以下的 SiO_x 和鑽石膜在保護之下，沒被蝕刻到，圖 4.16~4.18，而在 Pt 電極左右各約 500nm 的部分受到 Pt 影響並沒有很線性，而有一組對照組，沒受到 Pt 保護的 SiO_x 和鑽石膜，就由於汲極與源極之間距離過寬，中間部分蝕刻完全，圖 4.19，從以上的 SEM 圖可以看出來蝕刻 SiO_x 和鑽石膜，並不會影響 Pt 和 Al。

將完成之試片放入電性量測的機台中(安捷倫 B1500A)，從 MESA 與 MESA 之間可看出來其漏電量遠比電極之間的漏電小，圖 4.20，再則從頂閘極到兩組電極的漏電量也遠小於電極之間的漏電，圖 4.21，故可以確定電流的流向只被侷限在汲極與源極之間，接著就是量測看是否有 FET 特性，圖 4.22~4.24，我們將頂閘極偏壓從 0V 增加到 40V(選正偏壓是因為試片為 N 型半導體)，可以看出來其電性並沒有因為給正偏壓而提升汲極與源極之間的電流量，反之，頂閘極偏壓給負的，也無法使之空乏，從能帶上來說明意指其費米能階已經太接近於導帶，原因為先前霍爾量測其載子濃度已經高達 20 次方，

而一般的半導體摻雜濃度都是在 10^{18} 次方以下，從這觀點看來，可以推測氮並無進入晶核中，只有在晶界裡，如果在晶核中其費米能階與導帶的差值有 1.7eV [37]，在電場的控制下，應可以改變其電流值，可是從電性圖並無看到這點，所以可以推測其電流傳導的路徑是經由，包裹在晶粒外的 SP^2 的團聚物 $\text{C—N } \sigma^*$ 、 $\text{C—N } \pi^*$ 、 $\text{C—N } \sigma^*$ 所提供的。而這些 SP^2 的團聚物是如何將電子傳導的我們用變溫實驗觀察其傳導機制。



4-4 氮摻雜超奈米晶鑽石膜變溫系統電性量測

其製作方式與霍爾量測的製作方是一樣，將四個角落鍍上電極 [38]，只是不需要將之放置在陶磁板上，直接進入安捷倫 B1500A 的量測系統，此系統可以做變溫電性量測，低溫可以到 80K，將低溫系統架好後，將腔體內開始抽真空到 10^{-2} torr，抽真空的目的是為了避免低溫時，水氣的凝結使基板上結冰影響量測結果。

我們在室溫先量測一次片電阻，圖 4.25，將量測到的片電阻值帶入公式：

電阻率=片電阻 X 厚度

而我們鑽石膜的導電層厚度約為 500nm 換成 CGS 制的單位， 5×10^{-5} 公分帶入公式算得：

$$\text{電阻率}(\Omega\text{-cm})=138.29(\Omega/\text{square}) \times 5 \times 10^{-5}(\text{cm})=6.9 \times 10^{-3}(\Omega\text{-cm})$$

換算成導電率

$$\text{導電率}=1/\text{電阻率}=1/6.9 \times 10^{-3}(\Omega\text{-cm})=138.29(\Omega\text{-cm})^{-1}$$

一般半導體電阻率是 $10^{-3} \sim 10^{10}(\Omega\text{-cm})$ 之間，導電率就是倒數 $10^3 \sim 10^{-10}(\Omega\text{-cm})^{-1}$ 之間我們在室溫量測到的值已經是在半導體與導體邊緣的值，已經有類金屬的性質，將之作變溫量測，先將溫度降至 80K 之後升溫每 20K 量測一次其片電阻值，終點為是溫 300K，圖 4.26，從圖中可以看出來，電阻隨著溫度上升而下降，這點仍有半導體特性。

將所有量測到的數據換算成導電率取自然對數對溫度 $1000/T$ 做圖與其他研究的電性圖做比較，由於我們溫度只有降到 $80K$ 所以前半段部分濃度 20% 與文獻上記載大略相同[36,39]，從變溫實驗中也可算得電子傳遞的活化能為多少，從熱活化傳輸理論擬合，溫度與電阻值遵循：

$$R = R_0 e^{\frac{E_a}{k_b T}}$$

其中 R_0 為電阻常數， E_a 代表活化能(activation energy)， k_b 為波茲曼常數(Boltzmann's constant)

將上式取自然對數：

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{E_a}{k_b T}$$

電阻率與導電率為導數關係，所以直接把導電率 σ 帶入 R 值中得：

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 + \frac{E_a}{k_b T}$$

所以將我們做的變溫實驗值導電率對溫度做後，所得的斜率值為 $\frac{E_a}{k_b}$ ，

又我們變溫量測中有兩段斜率，分別對這兩段斜率值求其活化能 E_a ，

$E_a = \text{斜率值} \times 1.38 \times 10^{-23}$ (波茲曼常數) $\times 1.6 \times 10^{-19}$ (電子電量)

圖 4.27~圖 4.28，在溫度 $220K$ 以上的活化能為 $22meV$ ，而 $220K$ 以下的活化能為 $2meV$ 由這情形得知電子傳導有兩種路徑，在 $220K$ 以上傳導為熱傳導機制，其電子經由熱能提供能量使電子跳至導帶傳導 (band conduction)，而在 $220K$ 以下的為電子跳躍的模式(hopping)在導

電[36,39,40]，在低溫區域時，導電電子被局限在費米能階附近，只能藉由吸收聲子的能量進行跳躍傳導，其跳躍的能階並不是導帶，而是一連串鄰近能階的跳躍(nearest-neighbour hopping)，Mott 提到電子的跳躍傳導為一種機率[41]，他提出此式子

$$P \sim \exp \left[-2\alpha R' - \frac{W}{kT} \right]$$

其中 α 為類氫原子核的波函數， R' 為兩能階上的距離 $R'(r, \theta, \phi)$ ， W 為活化能，而 Apsley 和 Hughes 這兩人把 Mott 的式子應用在 amorphous 系統中[42]，他們認為 R 和 W 彼此之間是隨機且不互相影響的所以可以將 R' 和 W 合併為一個變數 R ， $R = 2\alpha R' + \frac{W}{kT}$ ，帶入上式得

$$P \sim \exp [-R]$$

而導電率為一連串的跳躍，而這些跳躍皆為最近的能階上的躍遷，所以 R 寫成 $\overline{R_{nn}}$ ($\overline{R_{nn}}$ ，平均最近鄰近能階的距離)，將上式改寫成

$$\sigma = \exp (-\overline{R_{nn}})$$

因為費米能階附近的電子每一個都能做跳躍所以利用統計熱力學的概念將那附近的電子以集合方式寫成 $N(R)$ ，又因電子在跳躍時有 (r, θ, ϕ) 三種選擇加上 W 活化能總共有四種選擇，將式子寫成:

$$N(R) = KR^{d+1}$$

K 為一長數， $K = \frac{N\pi kT}{3X2^d \alpha^d}$ ，而 d 為空間的三個維度 (r, θ, ϕ) ，如果是三維就是 $d=3$ 、二維是 $d=2$ 、一維是 $d=1$ ，加 1 是 W 活化能項。而電子跳躍為一種機率，故可以將之透過統計熱力學方式寫成機率的式子

$P_{nn}(R) = \frac{\partial N(R)}{\partial R} \exp[-N(R)]$ ，將此式積分可得最近鄰近的能階分部

$$\overline{R_{nn}} = \int_0^{\infty} (d+1)KR^{d+1} \exp(-KR^{d+1})dR$$

我們可以式子做簡單的代換 t ， $t = KR^{d+1}$ 將式子帶入 Gamma function(Gamma function 是一種普遍應用在處理運算機率和統計的方程式)

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$$

經由代數學運算後

$$\overline{R_{nn}} = \frac{\Gamma(\frac{d+2}{d+1})}{\frac{1}{K^{d+1}}} \text{ 得}$$

$$\sigma \propto \exp(T^{-\frac{1}{d+1}})$$

所以導電度可以寫成

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(T_0/T)^{1/d+1}}$$

$d+1$ 在 amorphous 系統中為 $d=3$ ，所以將上式取自然對數可得:

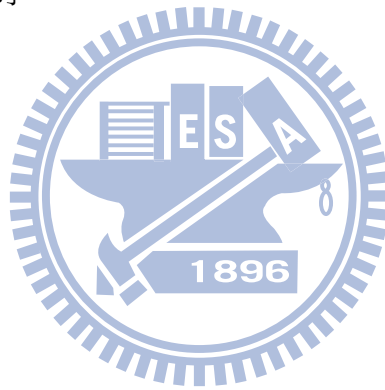
$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (T_0/T)^{1/d+1}$$

從量測到的數據中溫度 220K 以下的導電率取自然對數對 $1/T^{1/3+1}$ 做

圖，圖 4.29，可以得到一條非常線性的斜線，非常吻合三維的跳躍模式，從這個公式看來，其電子在晶界中傳遞在不同溫度是以不同傳導模式在傳導，溫度高於 220K 時是以熱能使電子在導帶上傳導，而溫度低於 220K 時，是以跳躍模式在傳遞電子。與其他探討 hopping 機



制的氮摻雜鑽石膜研究做比較，在 ref.[43]文獻中提到其氮摻雜的濃度為 7.9%，此研究是將 hopping fitting 的溫度從室溫昇溫到 550K，此段範圍並不是 hopping 模式在傳導電子而是以熱傳導機制在導電，所以在 fitting 上 ref.[43]應該降溫做 hopping 才能吻合。而另一篇 ref.[44]中，提到當鑽石濃度高過 10% 以上其導電機制是差不多的，其中 ref.[44]有做 10% 室溫降溫到 4.2K hopping fitting 也吻合我做的 20% 的 Mott's three dimension，由此更可以佐證氮摻雜超奈米晶鑽石膜在低溫下的導電機制。



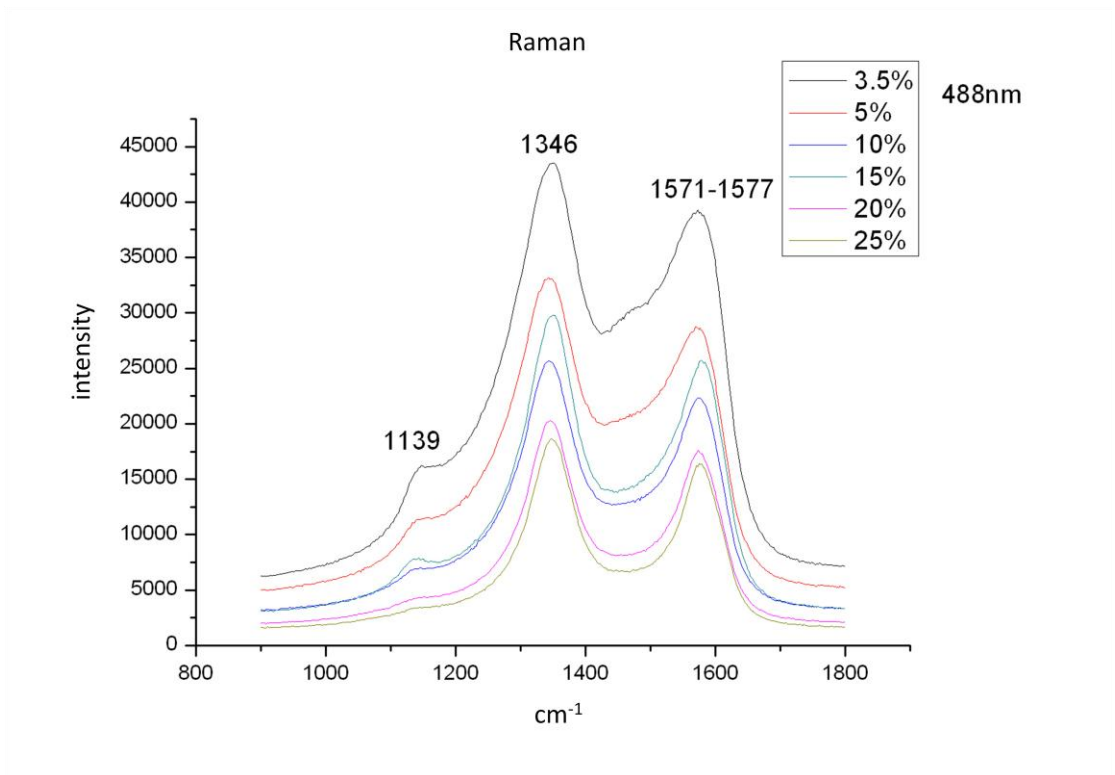


圖 4.1 光源 488nm 拉曼光譜

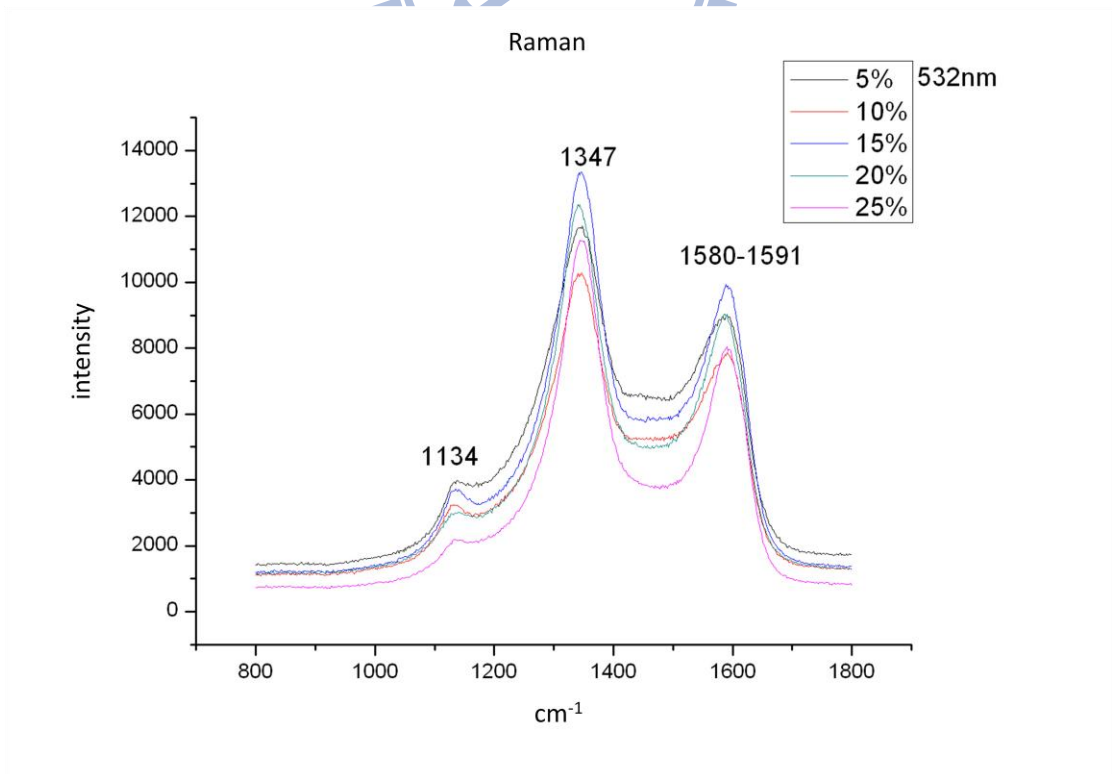


圖 4.2 光源 532nm 拉曼光譜

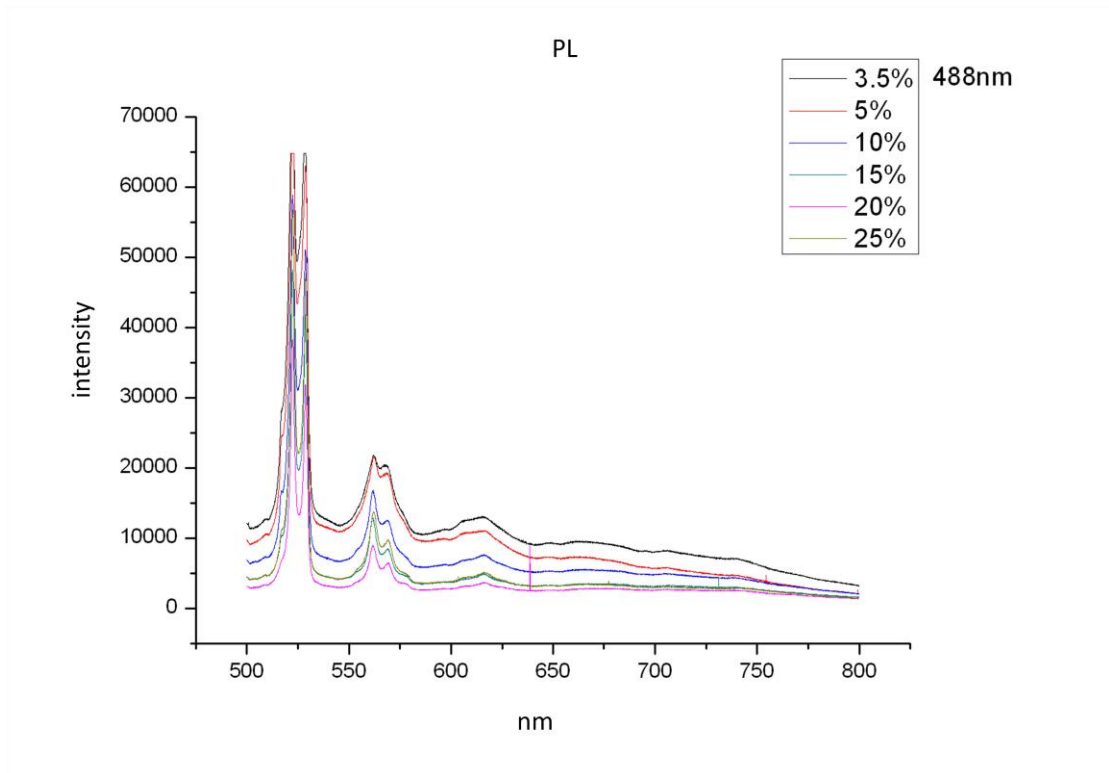


圖 4.3 光源 488nm PL 光譜圖

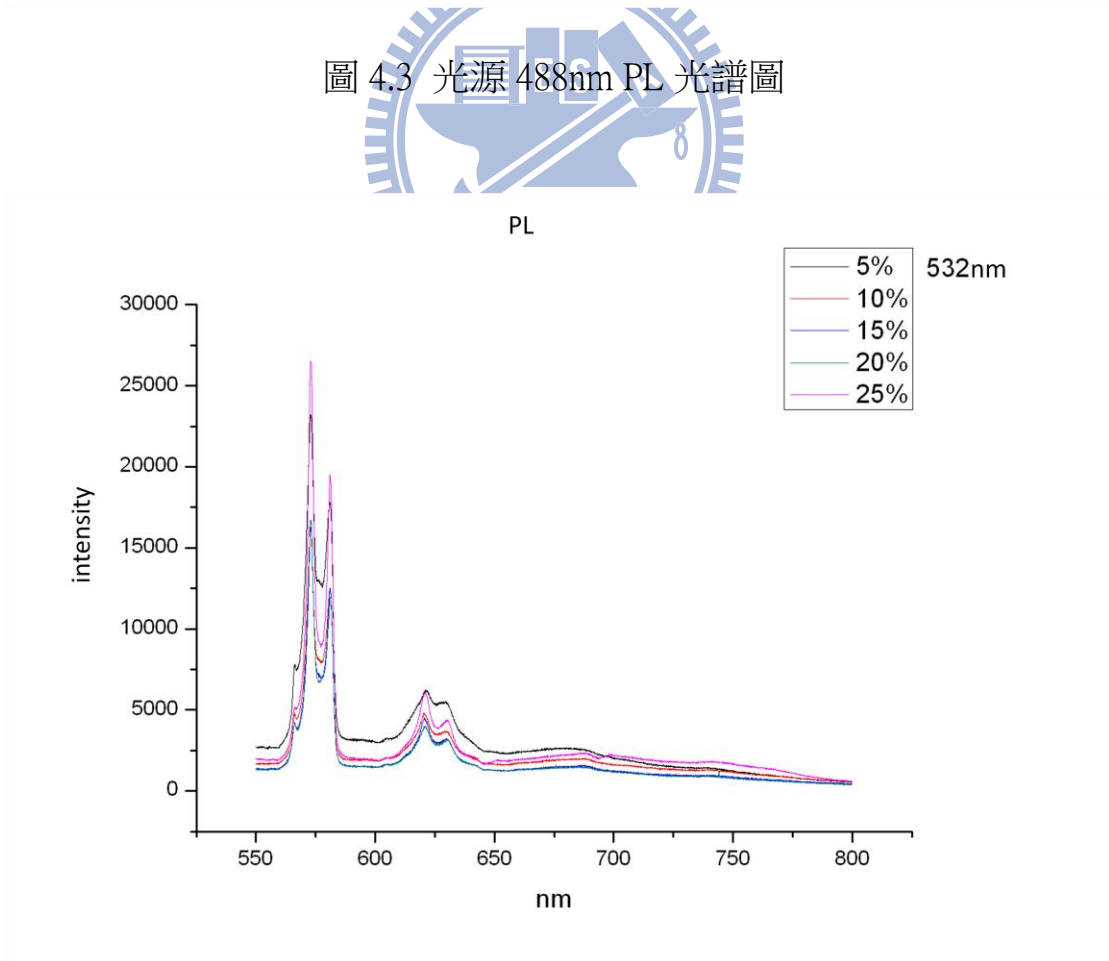


圖 4.4 光源 532nm PL 光譜圖

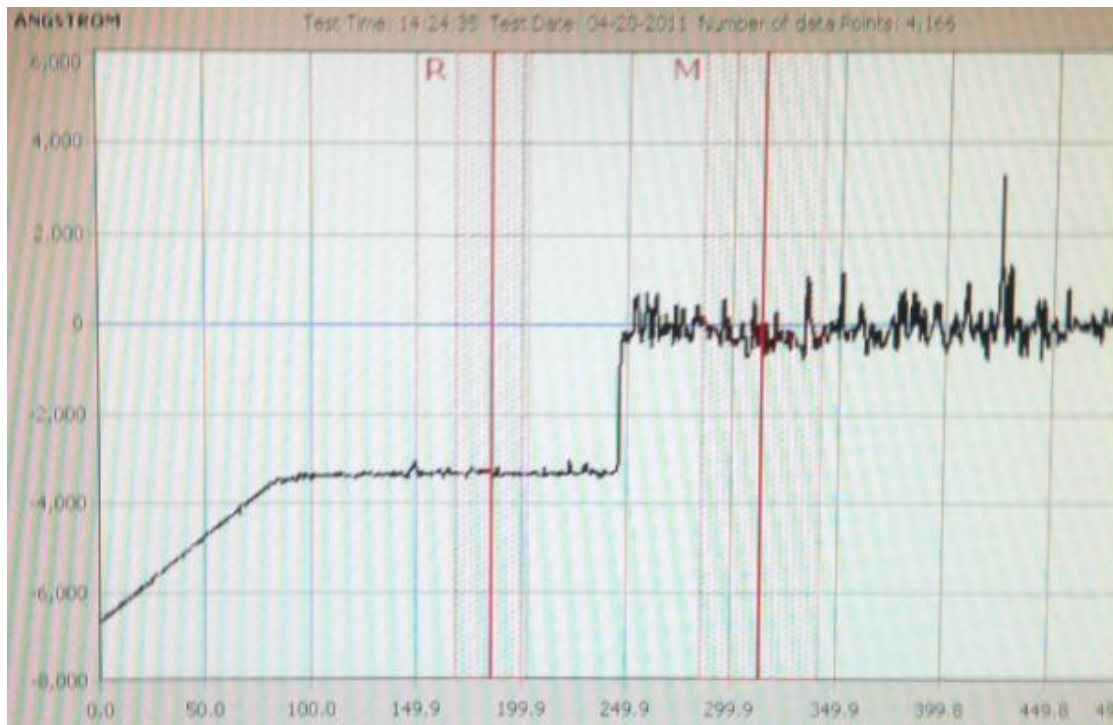


圖 4.5 α -step 相對高度差值 y 軸單位為 Å，相差高度約為 300nm

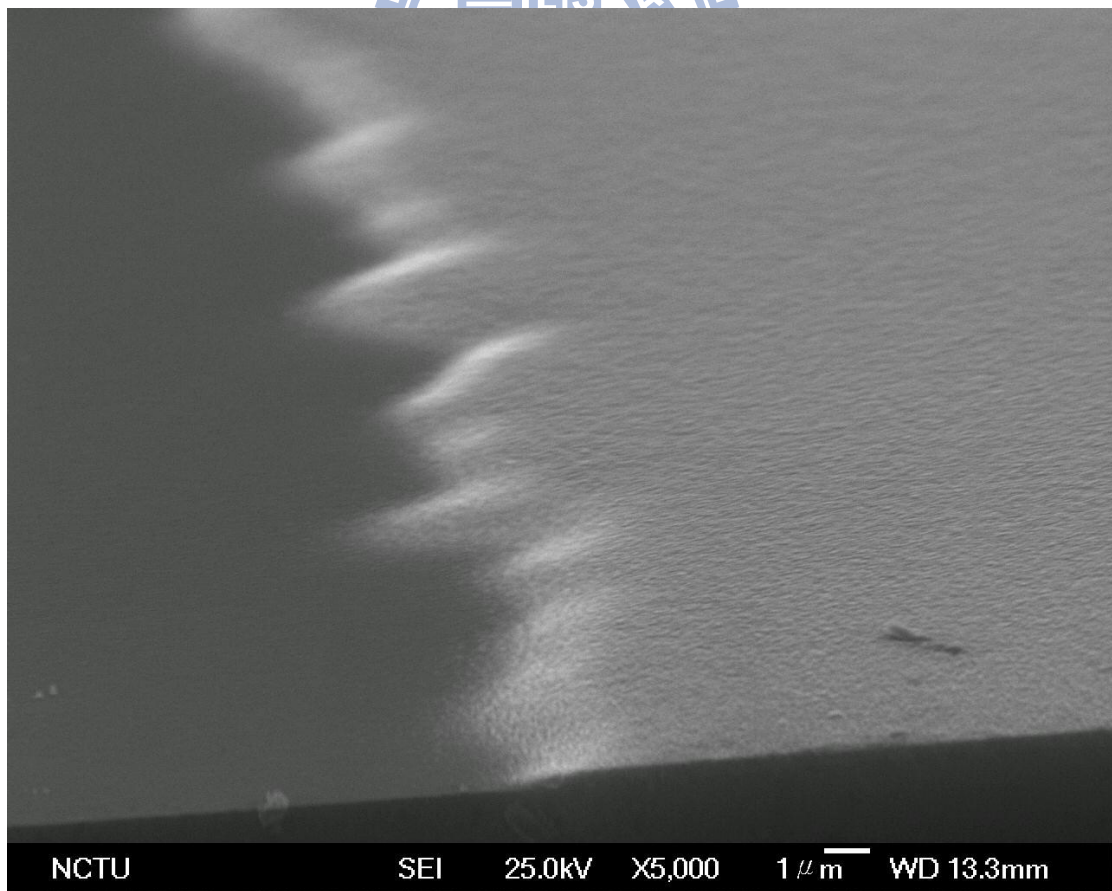


圖 4.6 Cross Section SEM 蝕刻面交界處

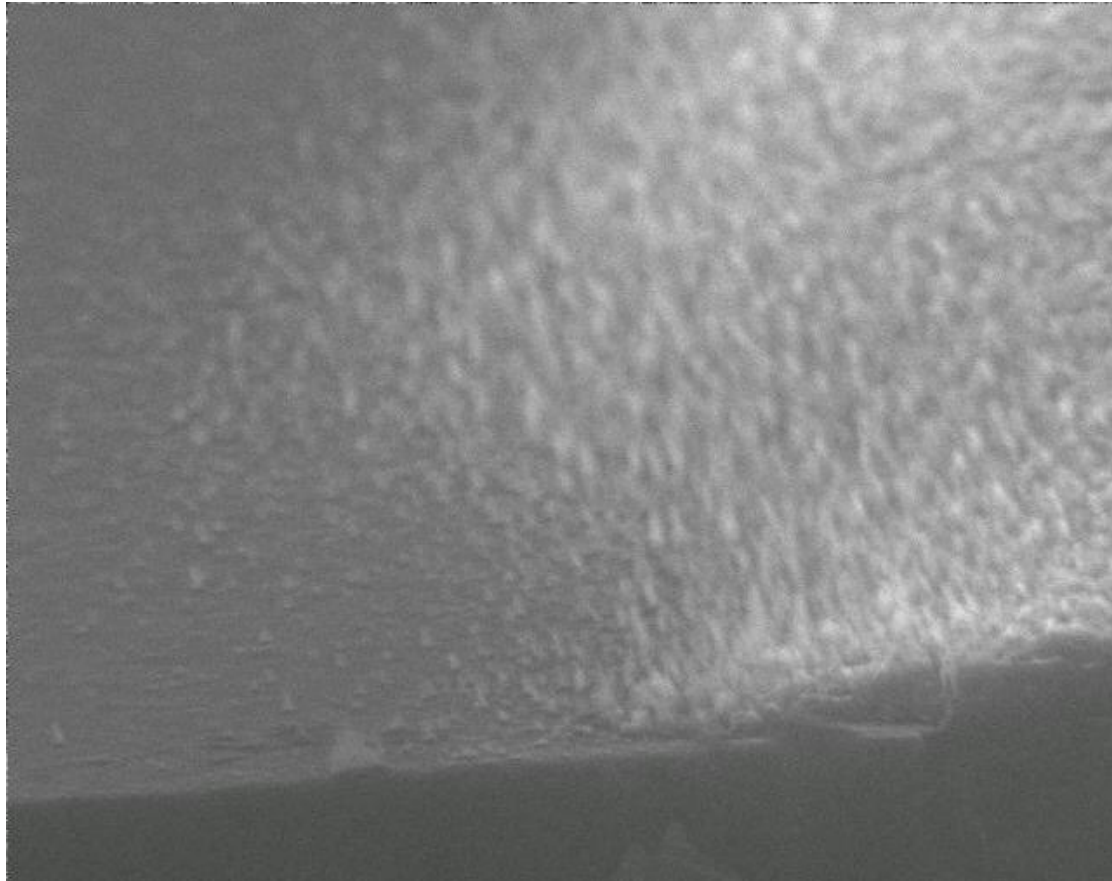


圖 4.7 Cross Section SEM 蝕刻面交界處放大圖

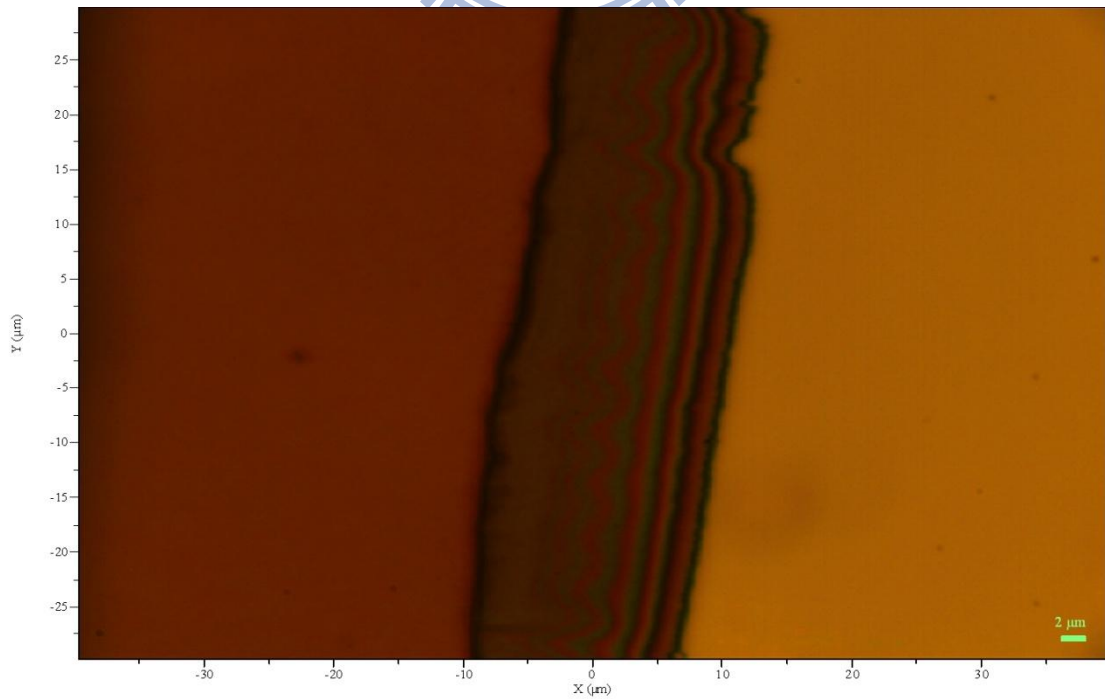


圖 4.8 光學顯微鏡下 蝕刻面交界圖(mapping 區)

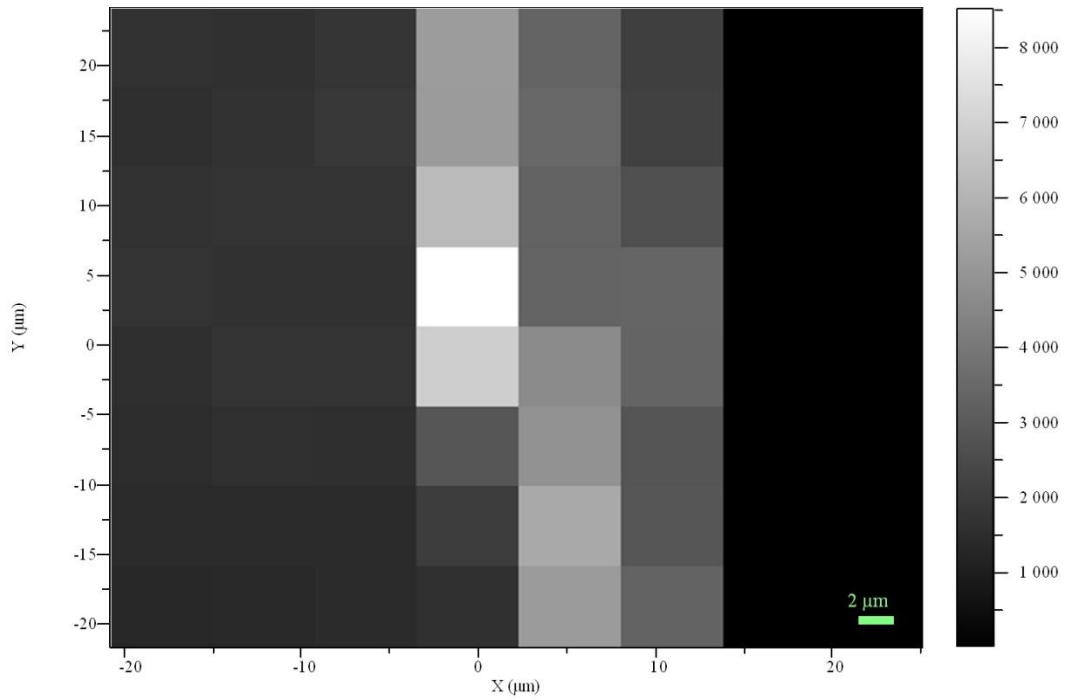


圖 4.9 拉曼光譜 mapping 蝕刻交界處

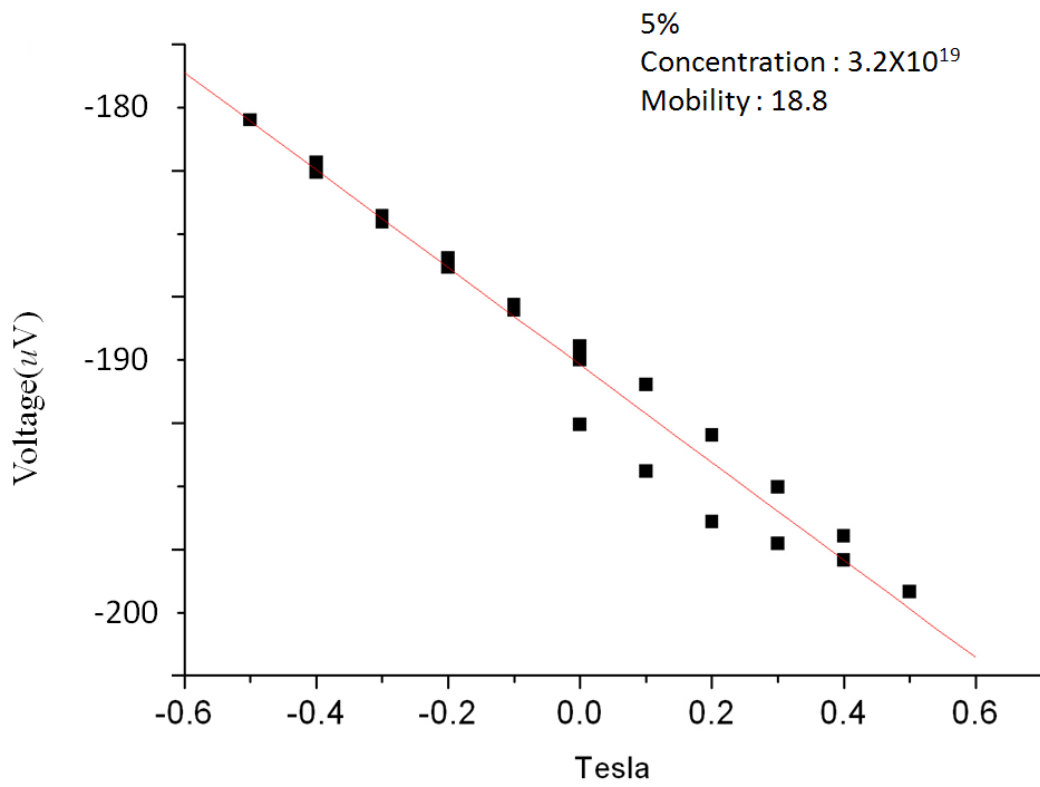


圖 4.10 氮摻雜超奈米晶鑽石膜 5% 霍爾量測圖

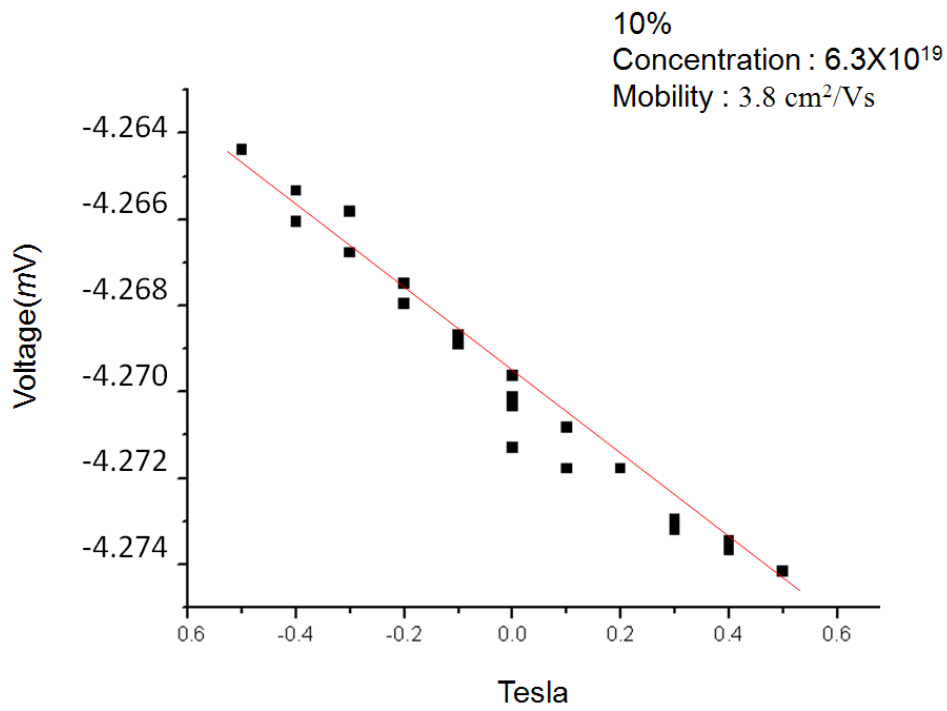


圖 4.11 氮摻雜超奈米晶鑽石膜 10% 霍爾量測圖

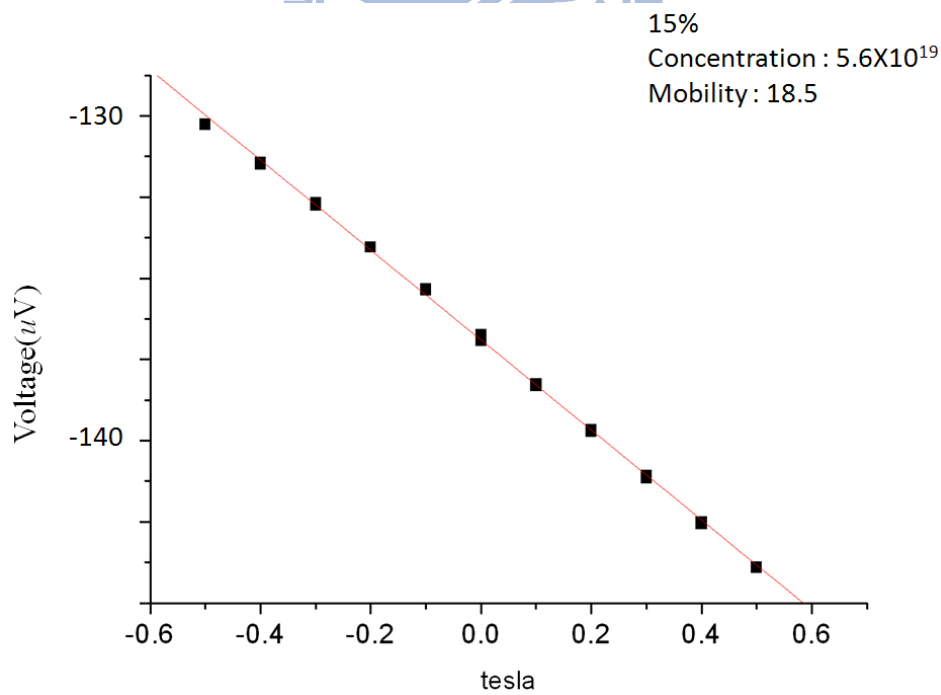


圖 4.12 氮摻雜超奈米晶鑽石膜 15% 霍爾量測圖

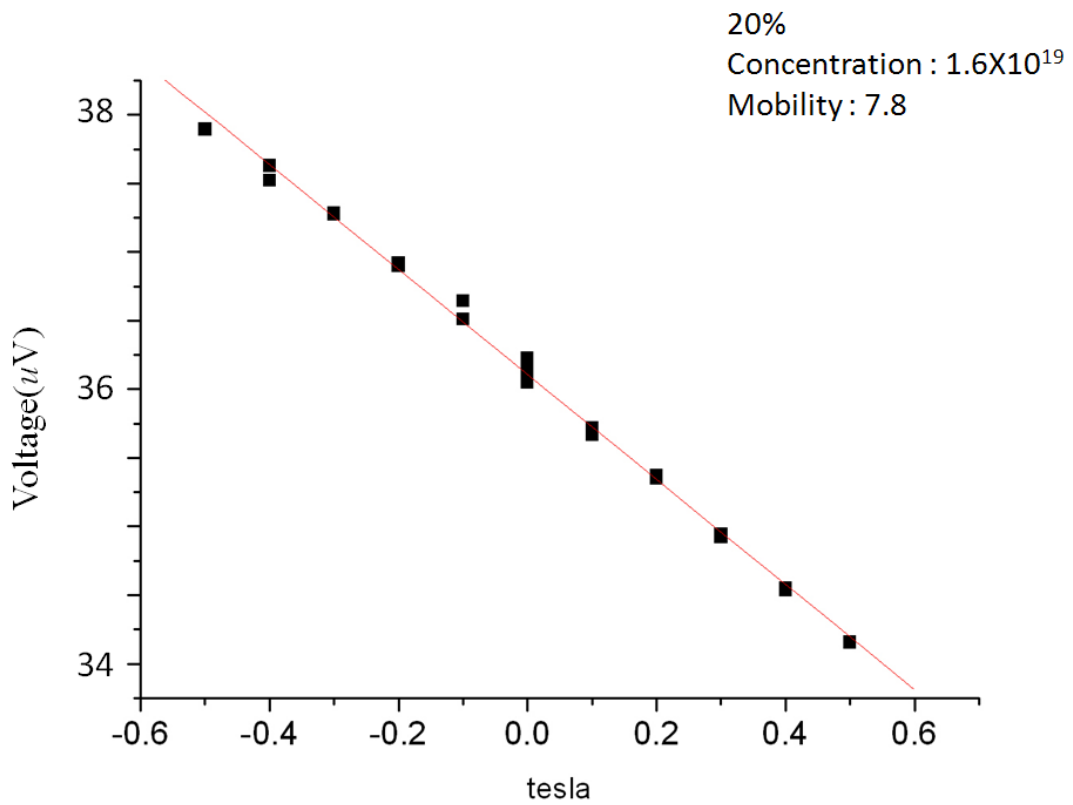


圖 4.13 氮摻雜超奈米晶鑽石膜 20% 霍爾量測圖

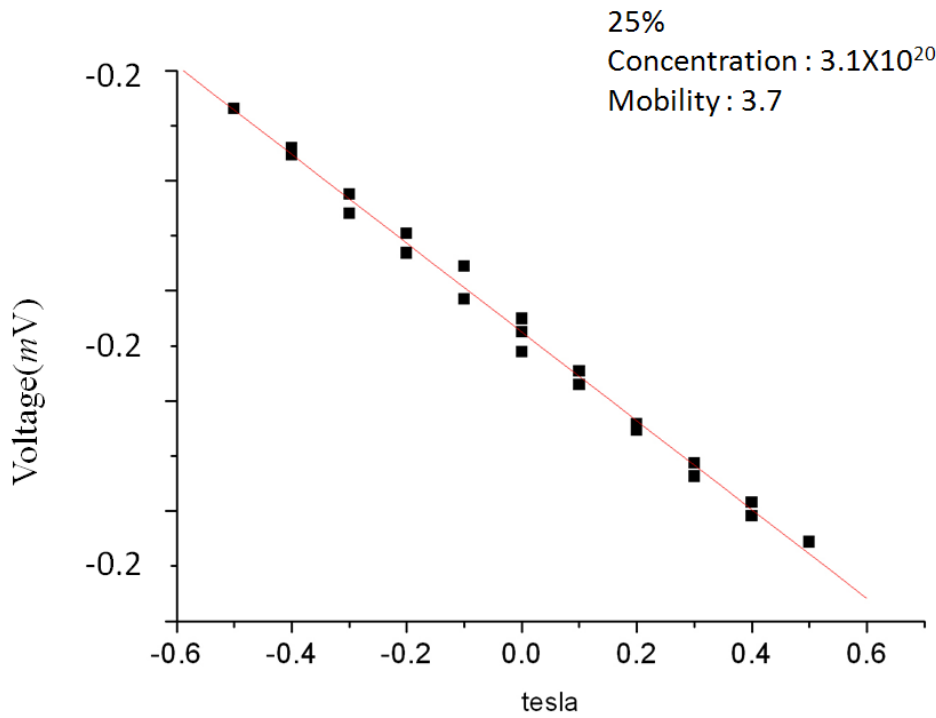


圖 4.14 氮摻雜超奈米晶鑽石膜 25% 霍爾量測圖

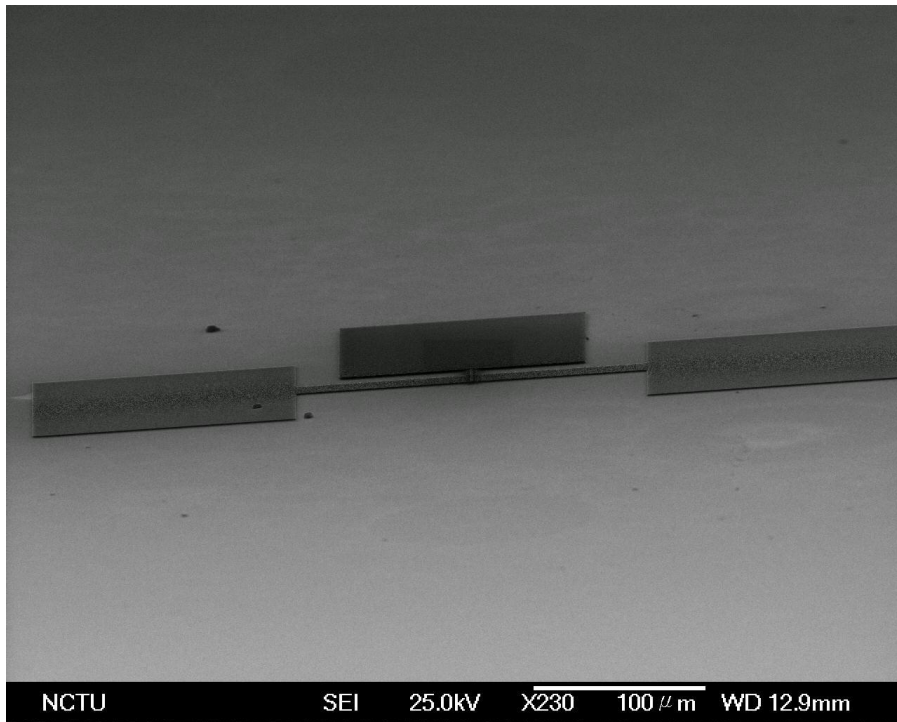


圖 4.15 SEM 下 FET 完成圖

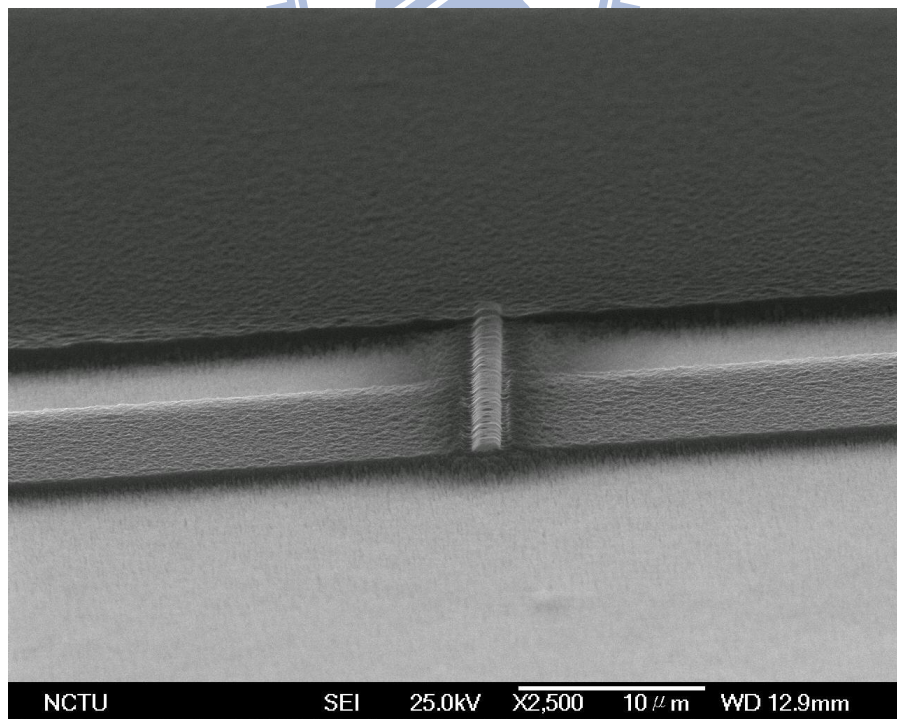


圖 4.16 SEM 下 FET 完成圖放大 1

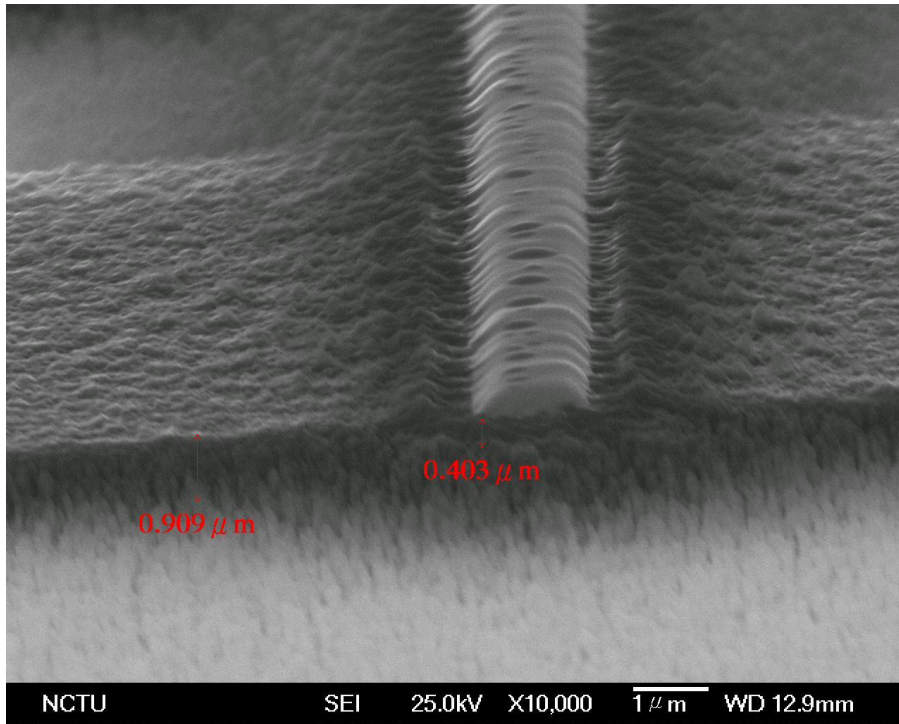


圖 4.17 SEM 下 FET 完成圖放大 2

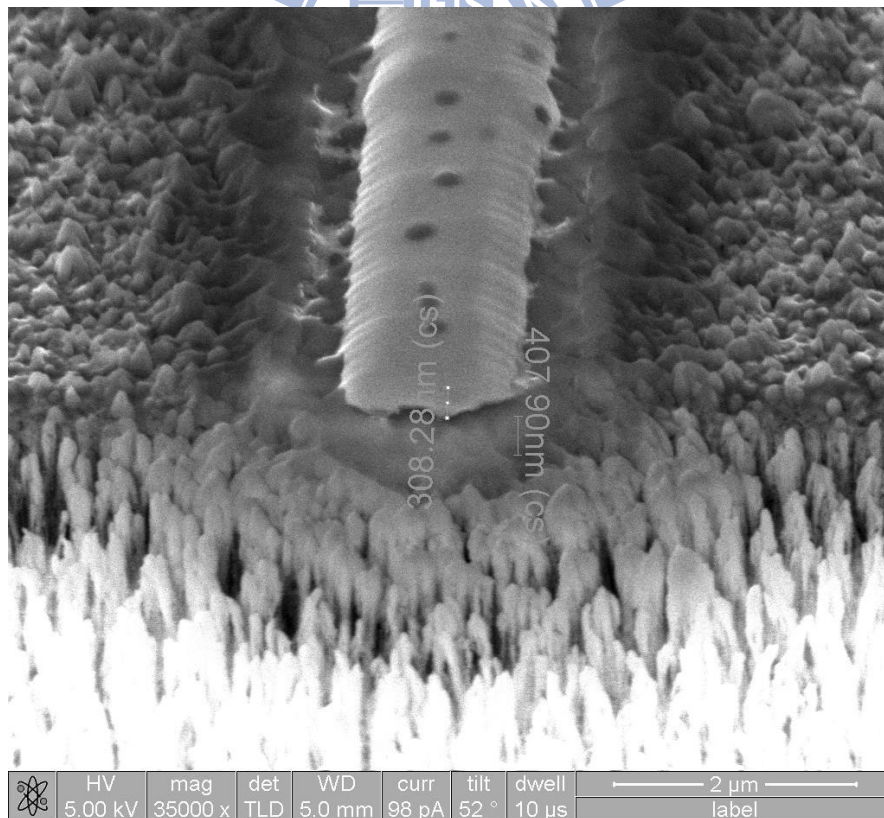


圖 4.18 FIB 的 SEM 下 FET 完成圖放大 3

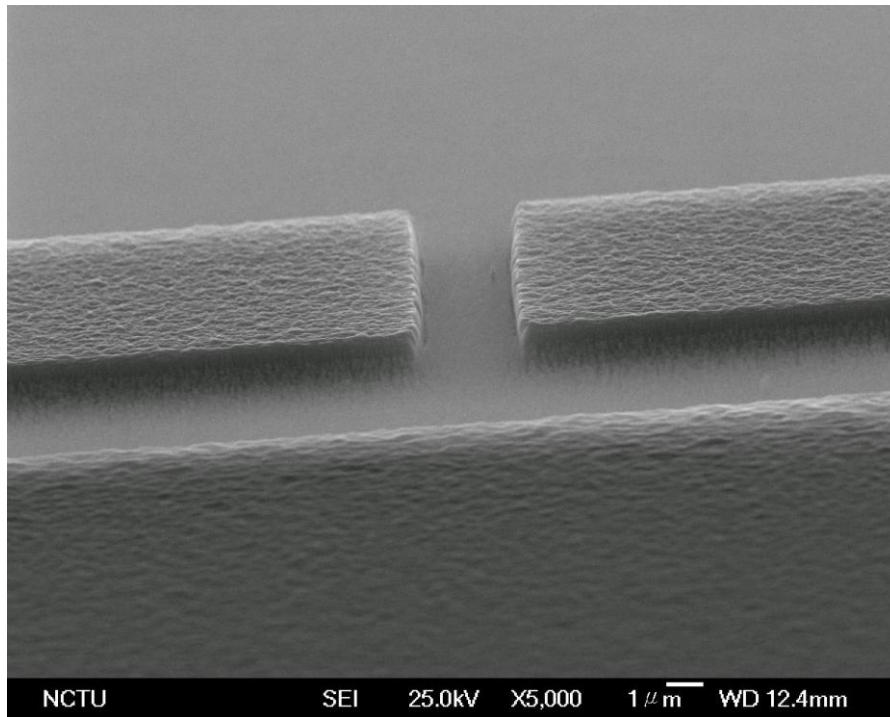


圖 4.19 SEM 下無 Pt 電極遮罩下蝕刻後

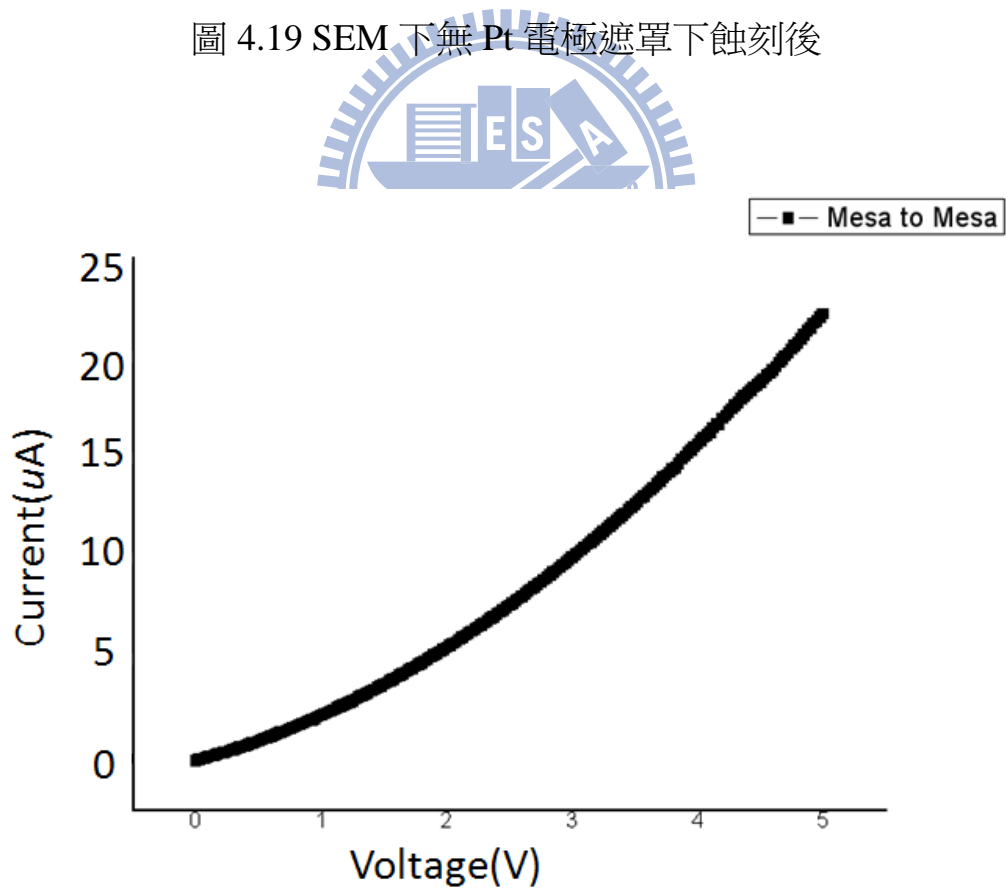


圖 4.20 MESA 與 MESA 之間的漏電圖

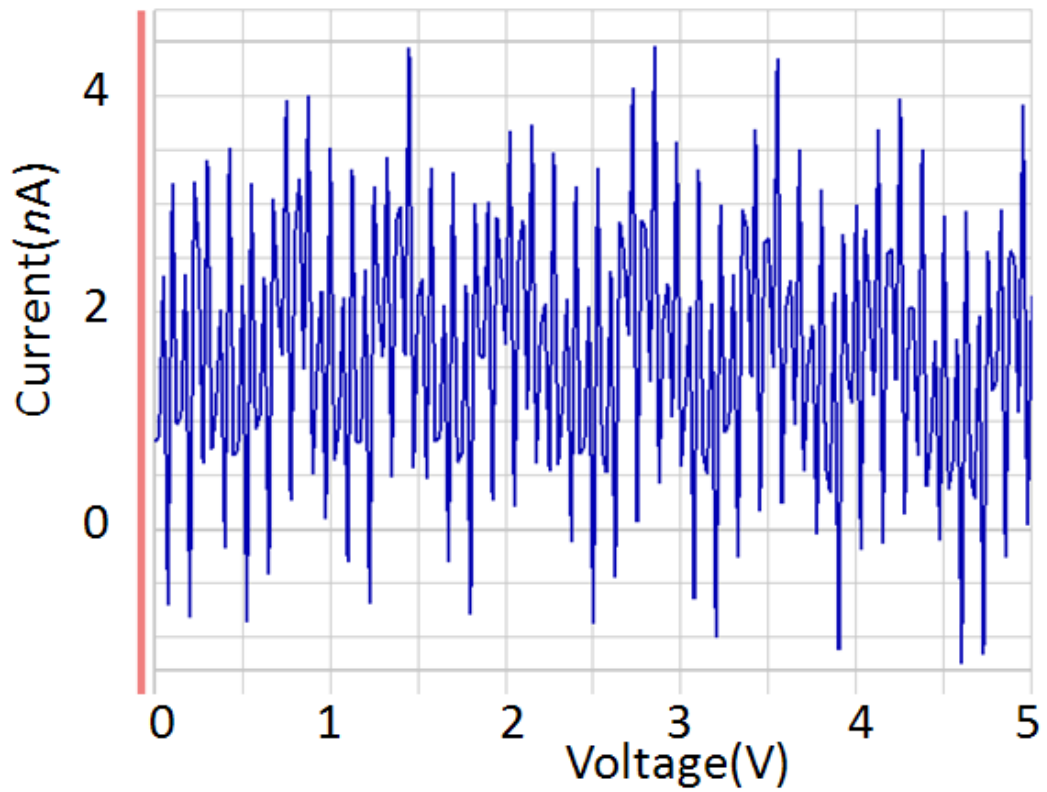


圖 4.21 頂閘極與汲極源極之間的漏電圖

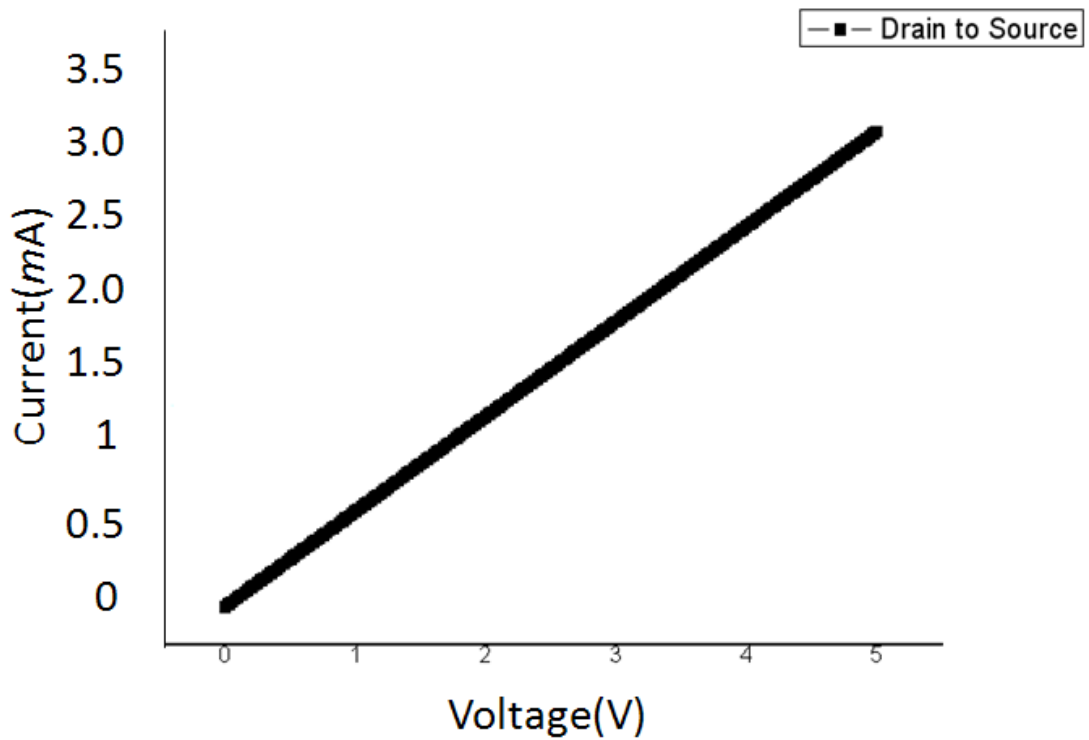


圖 4.22 頂閘極無偏壓下汲極與源極之間電性圖

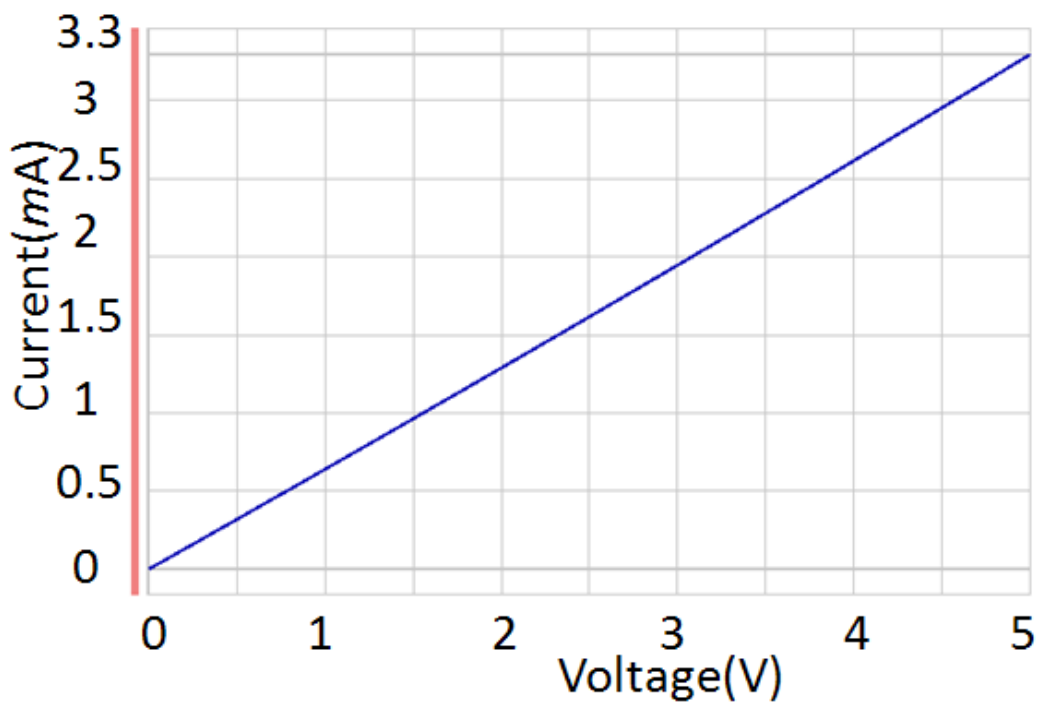


圖 4.23 頂閘極偏壓從 0 ~ 40V 下汲極與源極之間電性圖

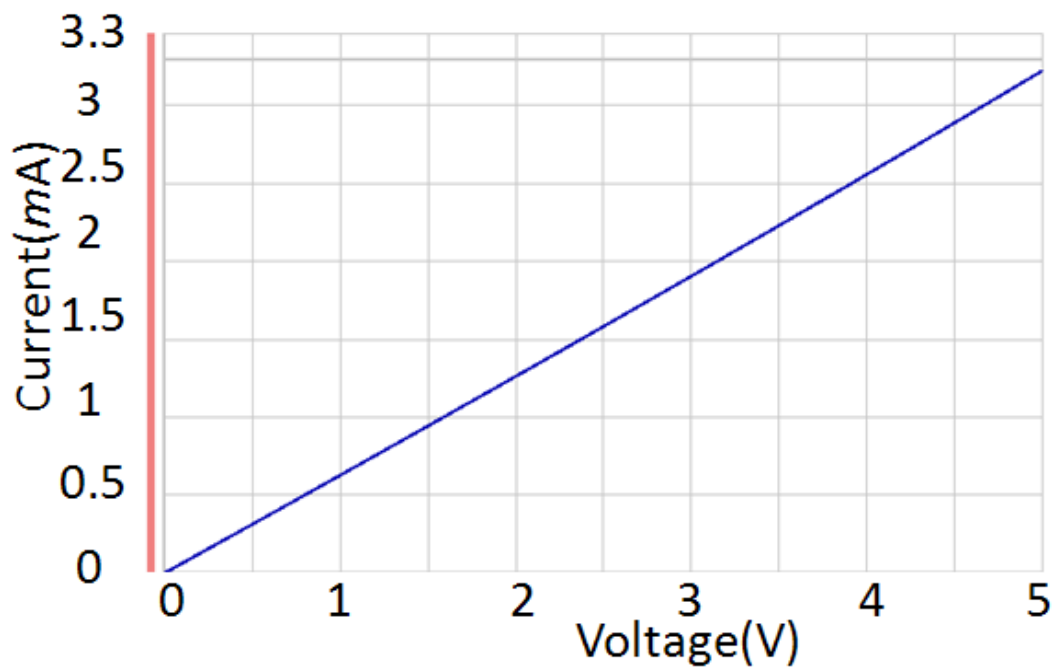


圖 4.24 頂閘極偏壓從 0 ~ -40V 下汲極與源極之間電性圖

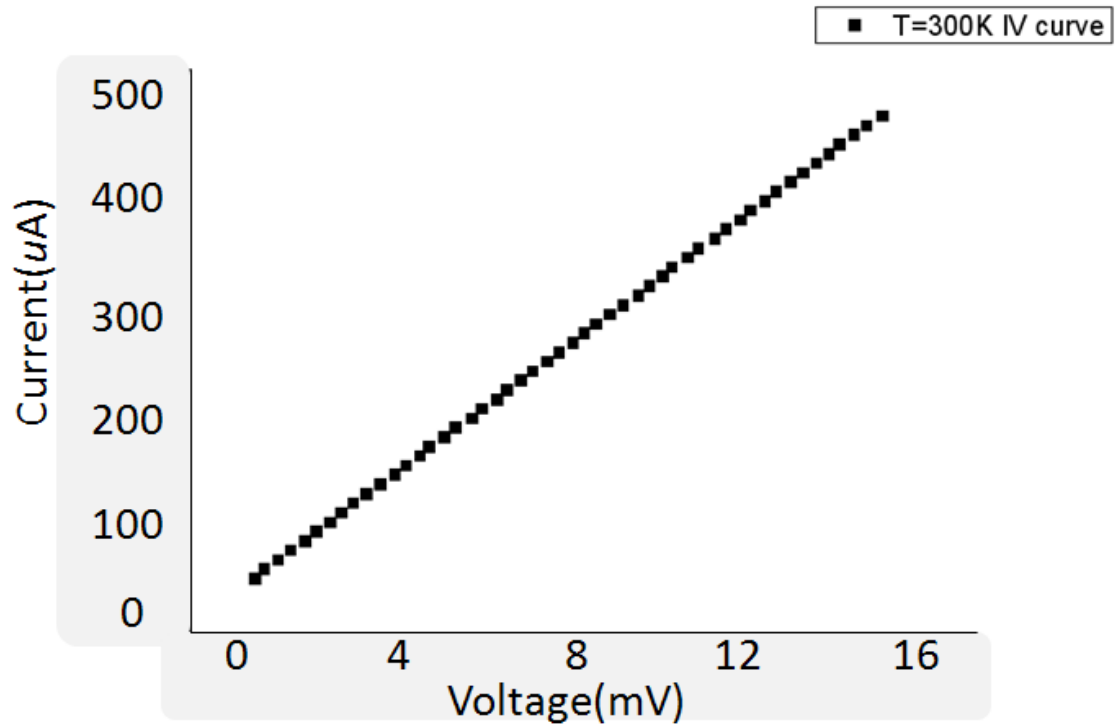


圖 4.25 常溫下濃度 20% 摻雜之片電阻量測

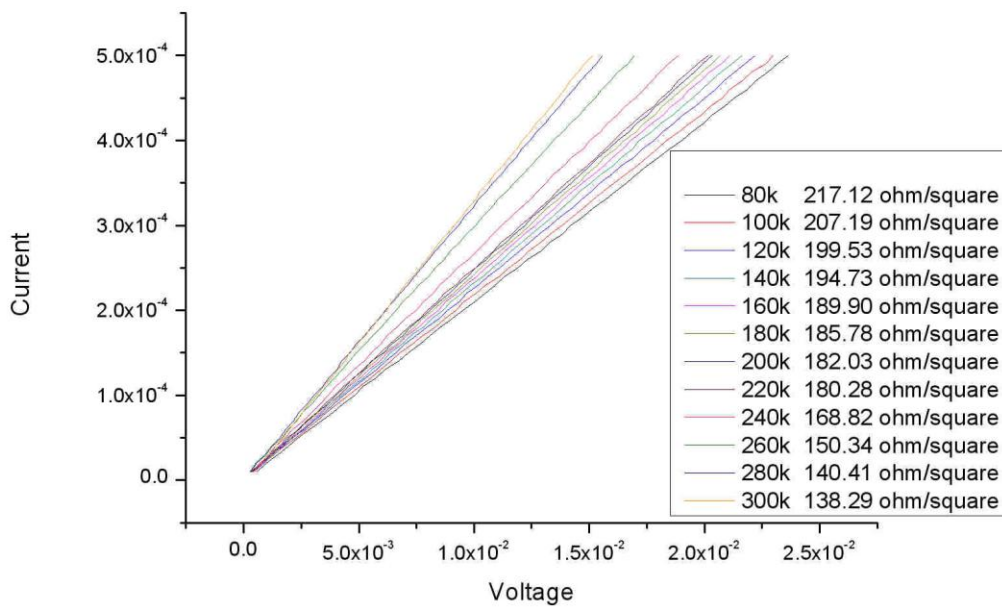


圖 4.26 溫度 80k~300k 變溫濃度 20% 摻雜片電阻量測

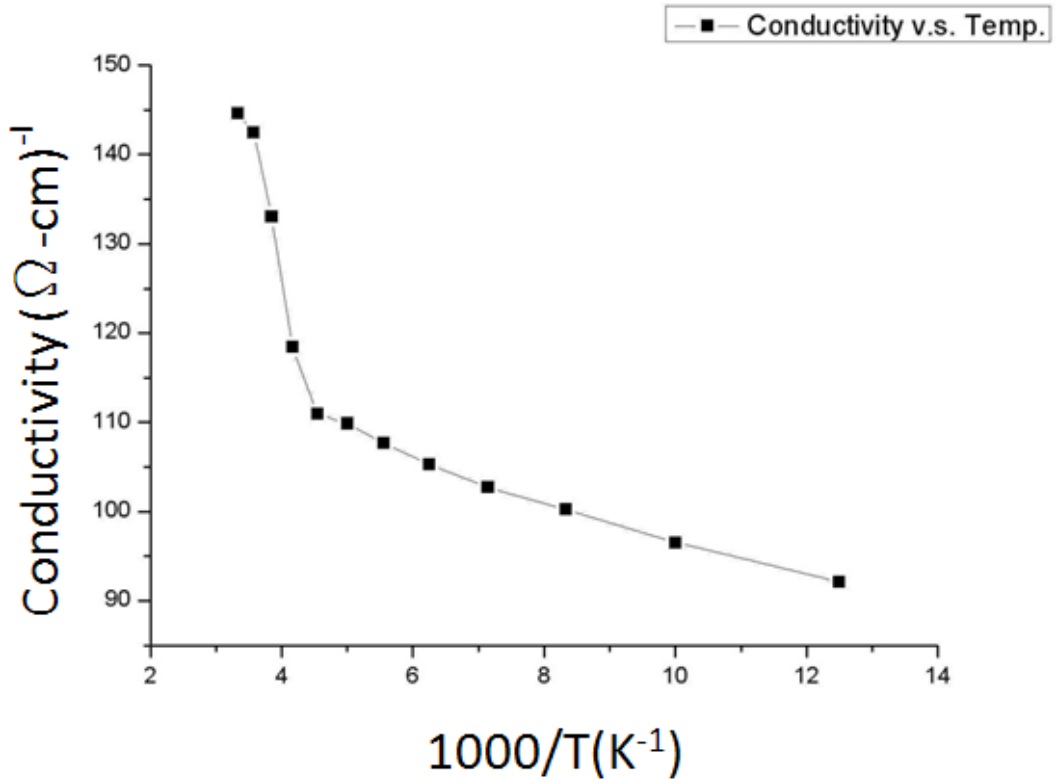


圖 4.27 濃度 20% 摻雜導電率與溫度導數做圖

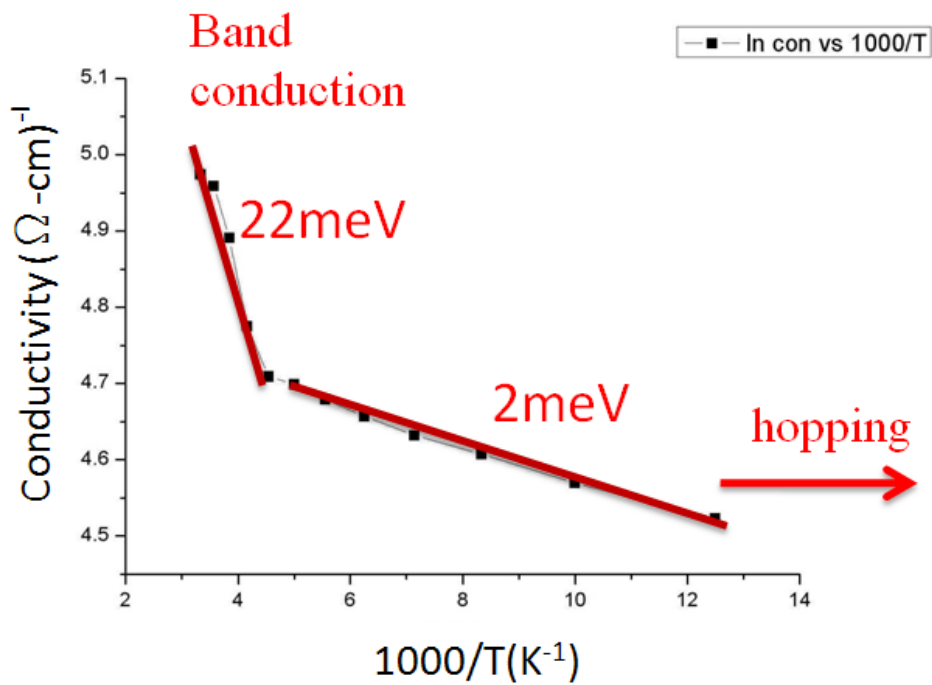


圖 4.28 濃度 20% 兩段傳導機制之活化能

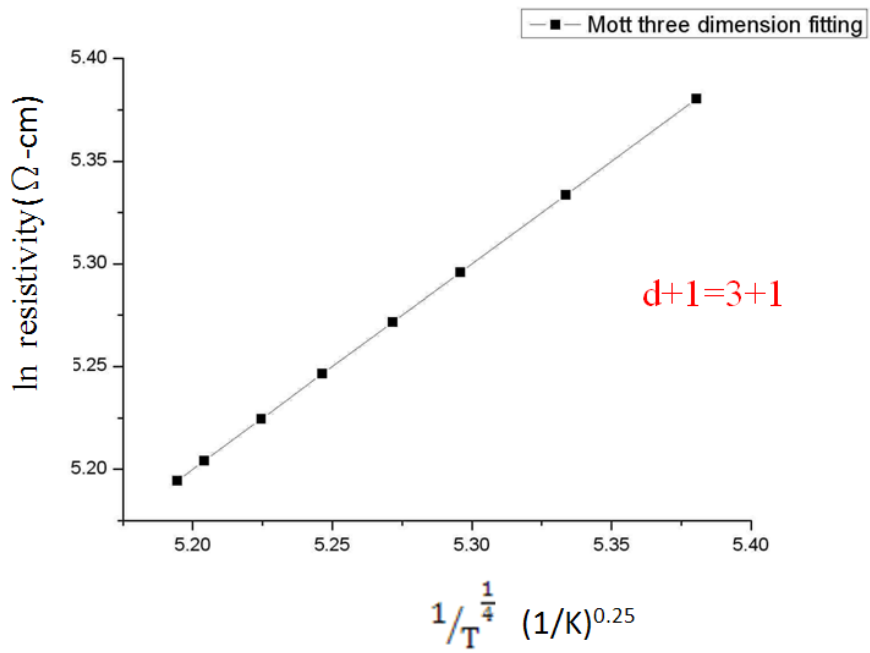


圖 4.29 濃度 20% 溫度 220k 以下跳躍機制 $d=3+1$ 之 fitting



第五章 結果與討論

我將氮摻雜超奈米晶鑽石薄膜，做了光性上的量測可得其拉曼和 PL 光譜圖，在拉曼光譜中，可以看出來除了有明顯的 D band 和 G band 以外，也可以看到 UNCD 的特徵峰在 1150cm^{-1} ，而鑽石特徵峰 1332cm^{-1} 被 D band 包裹住，文獻上記載如果用波長較短的光源如:UV 光方可以將 1332cm^{-1} 的峰值打出來，而 PL 光譜圖中沒有看到 Nitrogen vacancy 在 575nm 和 637nm 的放光，推測其氮摻雜並無進入鑽石晶粒中，而可能存在鑽石晶界裡。從 FET 量測中可得知，其摻雜並無在導帶下有 1.7eV 的摻雜能階，其摻雜能階非常接近導帶，因為從霍爾量測中可以知道其載子濃度已經高達 $10^{18}\sim 10^{20}$ 次方每立方公分，載子濃度過高，氮摻雜奈米晶鑽石膜的費米能階與金屬費米能階拉平時，電子已經很容易從導帶流向金屬，此元件已經是個開路狀態，其電流是經由晶界的非晶形 sp^2 結構在傳導電子，已經不受電場控制，故可與光譜圖比較氮並無進入晶粒中相互印證，將氮摻雜超奈米晶鑽石膜做變溫電性量測，可知其電子傳遞的活化能，在 220k 以上為熱傳導機制，在 220K 以下為 Mott(d=4)的最近鄰近跳躍模式在傳遞電子，而這些在非晶形中提供電子的成分為 SP^2 的團聚物 $C-N \sigma^*$ 、 $C-N \pi^*$ 、 $C-N \sigma^*$ ，如果想要在氮摻奈米晶鑽石膜裡看到場效特性，必須先降低其載子濃度，使其低於 10^{18} 次方每立方公分。

如果想要看出氮摻雜超奈米晶鑽石膜的場效特性，必須降低其摻雜濃度使之低於 10^{18} 以下才有可能，在製程方面，也要確定氮是以一個氮原子模式進入晶核中，而不是以氮氣形式進入晶核內和存在晶界裡，這樣才能看出其 Nitrogen vacancy 在 PL 上的放光，也能確定電子傳導是藉由氮摻雜進入晶核中，造成的摻雜能階使電子能跳躍到導帶上方傳導，可以利用吸收光譜圖測得其真正摻雜的能階差。



參考文獻

- [1] R.F.Davis,"Diamond films and coating :development ,properties ,and application ,"Noyes publications,1993.
- [2] H.Liu and D.S.Dandy,"Diamond chemical vapor deposition : Nucleation and Early Growth Stage,"Noyes Publications,1993.
- [3] B.Dischler and C.Wild,"Low pressure synthetic diamond: manufacturing and applications"Springer,1998.
- [4]E.I.Erlich and W.Dan Hausel,"Diamond deposite,"Society for Mining,Metallurgy,and Exploration,2002.
- [5]P.W.May,"CVD diamond:a new technology for the future?,"Endeavour,vol.19,pp.101-106,1995.
- [6]P,W.Bridgman,"Synthetic diamonds,"Scientific American,vol. 193,1955.
- [7]W.G.Eversole,"U.S. Patent No.3,030,188,"1962.
- [8]J.C.Angus, et al.,,"Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition,"Applied Physics Letters,vol.39,p.4,1968.
- [9]F.Cleri, et al.,,"On the electrical activity of sp²-bonded grain boundaries in nanocrystalline diamond" Europhysics Letters,vol.49,1999.
- [10]A.R.Krauss, et al.,,"Ultrananocrystalline diamond thn films for MEMS and moving mechanical assembly devices,"Diamond and Related Materials,vol.10,pp.1952-1961,2001.
- [11] A.R.Krauss, et al.,,"Fullerenes as precursors for diamond film growth without hydrogen or oxygen additions,"Applied Physics Letters,vol.89.2001.

- [12]T.G.,et al.,”Temperature dependence of the growth rate for nanocrystalline diamond films deposited from an Ar/CH₄ microwave plasma,”Applied Physics Letters,vol.73,1998.
- [13]J.R. Rabeau,et al.,”The role of C₂ in nanocrystalline diamond growth,”Applied Physics Letters,vol.96,p.6724,2004.
- [14]N.Dubrovinskaia,et al.,”Nanocrystalline diamond synthesized from C₆₀,”Diamond and Related Material,vol.14,pp.16-22,2005.
- [15]S.R.Sails,et al.,”Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5nm and 633 nm,”Diamond and Related Materials,vol.5,p.589,1996.
- [16]R.J.Nemanich,et al.,”Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films,”physical Review B,vol63,1988.
- [17]A.C.Ferrari and J. Robertson,”Origin of the 115-cm-10 Raman mode in nanocrystalline diamond,” physical Review B,vol63,p121405,2001.
- [18]P.K.Sitch,el al.,”A study of substitutional nitrogen impurities in chemical vapor deposited diamond,”Applied Physics Letters,vol.83,p.4642.
- [19]V.Baranauskas,et al.,”Nitrogen-doped diamond films,” Applied Physics Letters,vol.85,p.7455,1999.
- [20]J.Birrell,et al.,”Morphology and electronic structure in nitrogen-doped ultracrystalline diamond,” Applied Physics Letters,vol.81,2002.
- [21]S.Bhattacharyya,et al.,”Sythesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultracrystalline diamond films.”

Applied Physics Letters, vol.79, p.1441, 2001.

[22] P. Zapol, et al., "Tight-binding molecular-dynamics simulation of impurities in ultracrystalline diamond grain boundaries." Physical Review B, vol.65, p.045403, 2001.

[23] L.R. Harrott, Proceedings of the 1999 Particle Accelerator Conference, pp,595~599, 1999.

[24] 國立交通大學應用化學系 碩士 王鏡堯”單一奈米鑽石之光學特性研究” .

[25] ELS-7500EX Electron Beam Lithography System Instrument Manual, ELIONIX Inc.

[26] FEI Company Beam Technology Division.

[27] Nano Science & Technology, National Chiao Tung University.

[28] SKOOG, HOLLER, NIEMAN, Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition.

[29] Paul Davidovits M. David Egger Scanning Laser Microscope Nature 1969, 223, 831.

[30] X. Wu, M. Wan, G. Li, Z. Xu, C. Chen, F. Liu, and J. Li, Eur. J. Cancer, "EVIDENCE THAT THE GROWTH-HORMONE RECEPTOR MEDIATES DIFFERENTIATION AND DEVELOPMENT OF THE MAMMARY-GLAND", ENDOCRINOLOGY, 113, 4, , pp, 1602-1608, 2006.

[31] 國立交通大學應用化學系 碩士論文 林柏帆”利用自組裝單層膜技術製造奈米鑽石陣列晶片與其應用:奈米金粒子耦合於陣列晶片的光學量測”.

[32] Makoto Kasu , Kenji Ueda, Hiroyuki Kageshima, Yoshiharu Yamauchi ,Diamond & Related Materials 17 (2008) 741–744.

[33] G.F. Ding, H.P. Mao, Y.L. Cai *, Y.H. Zhang, X. Yao, X.L. Zhao, Diamond & Related Materials 14 (2005) 1543 – 1548.

[34] Nicolaie Moldovana_Advanced Diamond Technologies Inc., Romeoville, Illinois 60446Ralu Divan Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439Hongjun Zeng and John A. Carlisle Advanced Diamond Technologies Inc., Romeoville, Illinois 60446 Nanofabrication of sharp diamond tips by e-beam lithography. and inductively coupled plasma reactive ion etching.

[35] I.I. Vlasov a, E. Goovaerts b, V.G. Ralchenko a, V.I. Konov a, A.V. Khomich c, M.V. Kanzyuba a Diamond & Related Materials 16 (2007) 2074–2077.

[36] S. Bhattacharyya,a O. Auciello, J. Birrell, J. A. Carlisle,b L. A. Curtiss, A. N. Goyette,c D. M. Gruen, A. R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, and P. Zapol APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 79, NUMBER 10 3 SEPTEMBER 2001.

[37]國立清華大學材料科學與工程學系碩士論文 研究生；林宜潔碩士，氮摻雜超奈米晶鑽石膜之製備與場發射和電化學特性之研究。

[38]Kunjal V. Shah, Dmitry Churochkin, Zivayi Chiguvare, and Somnath Bhattacharyya Nano-scale Transport Physics Laboratory, School of Physics and DST/NRF CoESM, University of the Witwatersrand, Private Bag 3 PHYSICAL REVIEW B 82, 184206 _2010_.

[39] Ying Dai,^{1,*} Dadi Dai,² Cuixia Yan,¹ Baibiao Huang,¹ and Shenghao Han¹ PHYSICAL REVIEW B 71, 075421 s2005d.

[40] Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake
Applied Physics Express 3 (2010) 115102.

[41] Mott, N.F. (1969). Phil. Mag. 19: 835.

[42] Apsley, N. and Huges, H.P. (1974). Phil. Mag. 30: 963.

[43] Department of Applied Science for Electronics and
Materials, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

Received August 20, 2010; accepted October 17, 2010; published online
November 5, 2010 Applied Physics Express 3 (2010) 115102

[44] *Department of Physics and Material Science Programme, Indian
Institute of Technology, Kanpur, 208016, India* PHYSICAL REVIEW B
70, 125412 (2004)

