

## 中文摘要

### 於氮化鋁/矽基板上沉積鑽石之研究

研究生：陳昱長

指導教授：張立 博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

本論文是以成長於 Si(111) 晶片上，具有平坦表面的 *c*-plane 氮化鋁做為基板，探討利用微波電漿化學氣相沉積法將鑽石沉積在氮化鋁上的可能性以及不同製程條件對於鑽石成核、成長的影響，並嘗試沉積表面粗糙度低之鑽石薄膜，以利日後於元件散熱之應用。微波電漿化學氣相沉積之氣體源有氫氣與甲烷，因此論文第一部分為觀察氫電漿對氮化鋁蝕刻的效應，藉由改變不同氫電漿製程條件，並比較氫電漿製程前後氮化鋁厚度、表面形貌、表面粗糙度等性質的變化，從了解造成氮化鋁蝕刻效應的主要因素，而得到氮化鋁蝕刻程度輕微而得以成長鑽石的電漿條件。第二部分為在氮化鋁上的成長鑽石，分別用功率為 6 kW 以及 1.5 kW 之 MPCVD 系統沉積鑽石膜，透過改變試片前處理條件與製程參數，觀察鑽石膜成核與成長情況，並沉積高平整度之微米晶鑽石膜。

氮化鋁於氫電漿中蝕刻效應的部分，主要以 6 kW MPCVD 機台進行，並從掃描式電子顯微鏡(SEM)與原子力顯微鏡(AFM)觀察製程前後氮化鋁之厚度、表面形貌以及表面粗糙度變化，以判斷氮化鋁遭受蝕刻的程度。

實驗結果顯示，增加微波功率與氬氣壓力，會使氮化鋁蝕刻效應加劇，當氬電漿製程參數降低至 800 W、30 Torr 時，氮化鋁蝕刻程度輕微，故以此作為 MPCVD 沉積鑽石參考的主要製程參數。

鑽石薄膜於氮化鋁上的沉積分別在功率不同之系統進行。首先在 6 kW MPCVD 機台進行鑽石成長，嘗試種晶法(seeding)、碳化法以及刮痕法來提升鑽石在氮化鋁上之成核密度，其中最有效的方式為以奈米鑽石作為成核點的種晶法。SEM 觀察種晶法之實驗結果，發現氮化鋁表面上寬度與深度約 30- 40 nm 且均勻分佈的縫隙，可篩選掉尺寸為數百奈米以上的奈米鑽石團聚物，使尺寸小於 40 nm 的奈米鑽石均勻分佈在氮化鋁表面而作為成核點，進而得以成長厚度均勻之多晶鑽石薄膜。在各種壓力、功率、甲烷濃度條件沉積所得之鑽石，藉由 SEM 與 AFM 進行鑽石膜表面形貌、厚度以及粗糙度之觀察與分析，以 6 kW MPCVD 系統成長之多晶鑽石薄膜在成長速率約 130 nm/hr、厚度 1  $\mu\text{m}$  時，表面粗糙度約 60 nm。在 1.5 kW MPCVD 機台進行鑽石膜的沉積之實驗結果，發現在鑽石膜厚度約 6  $\mu\text{m}$  時，表面形成覆蓋面積比例達 70 % 以上的(100)面，且具有 40 nm 以下的粗糙度。若更進一步變更沉積條件，以低甲烷濃度(0.5 %)沉積 1 小時，在鑽石膜厚度為 800 nm 時，表面粗糙度達到 30 nm 以內。此外，從拉曼光譜的結果可以評估鑽石膜的品質，而品質跟熱傳導的關係亦於論文中加以討論。

## 英文摘要

### **The study of diamond growth on AlN/Si substrate**

Student : Yu-Chang Chen

Adivisor : Dr. Li Chang

Institute of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

#### **Abstract**

This thesis focuses on diamond film deposition on smooth *c*-plane AlN/Si(111) substrate by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) with various deposition conditions to obtain good film quality and smooth surface. The MPCVD conditions were varied with power, pressure, and gas mixture of methane and hydrogen. This thesis divides into two parts: the first part is concerned with the etching effect of hydrogen plasma on AlN, and the second part deals with diamond growth on AlN.

For etching of AlN by hydrogen plasma on it is found that AlN films can be easily etched away by hydrogen plasma at high power and high pressure conditions. In order to understand the degree of etching of AlN, various hydrogen plasma conditions had been explored, and comparison of the thickness, surface morphology, surface roughness of AlN before and after hydrogen plasma treatment was also made based on characterization of scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The condition for which the hydrogen plasma had almost an insignificant effect on AlN was established to be at 800W and 30 torr.

For diamond growth on AlN/Si, two MPCVD systems with different power

were used: one was 6 kW and the other was 1.5 kW. Different pre-treatments and deposition parameters were performed in order to obtain effective nucleation on smooth AlN surface and to grow a continuous film of diamond with low surface roughness. Among various pretreatment methods including scratching, carburization, and seeding, it is found that seeding with nanodiamond powders is the most effective way to enhance diamond nucleation on AlN because there are many shallow grooves on the AlN film surface where nanodiamond particles in a size  $< 40$  nm can be trapped and act as nuclei for further diamond growth. Furthermore, as the seeding concentration increases, the grain size in a diamond film is reduced, resulting in lower surface roughness. The growth rate and roughness of diamond film deposited in the 6 kW MPCVD reactor can be 130 nm/hr and 60 nm for thickness in 1  $\mu\text{m}$ , while a 6  $\mu\text{m}$  thick diamond film in (100) orientation can be deposited with roughness lower than 40 nm in the 1.5 kW MPCVD one. . Further reduction of surface roughness to 30 nm on a thin  $\langle 110 \rangle$ -textured diamond film in 800 nm thickness can be obtained with the MPCVD condition using 0.5 %  $\text{CH}_4$  concentration. Also, the film quality has been evaluated with Raman spectroscopy, and its relation with thermal conductivity is discussed.

## 致謝

大學畢業以前，我的夢想一直是做一個錄音室和演唱會的樂手，該上課的時間，我都在練鼓，也沒有買過任何一本教科書，三餐都吃麵包，因為錢要拿來買樂器，所以成績一直吊車尾，這樣的我，能考上研究所並順利畢業，真的很幸運，我要感謝的人真的太多了。

感謝我的指導老師 張立教授，在研究上給予我很多的指導，並讓我有充分的獨立思考與表達想法的空間。

特別感謝實驗室的致宇學長總是不厭其煩與我討論各種問題，教導我做事情與待人處事的態度，並辛苦地協助我校訂論文。

感謝研究所期間所有不管在研究上或生活上幫助過我的學長姐、學弟妹及同學:實驗室的峻彥學長、珮吟學姐、志盛學長、岳翰學長、議森學長、坤安學長、Hien 學姐、維鈞學長、怡鏞學姐、子鈞學長、雅雯學姐、伶容學姐、秉勳學長、心如、冠達;動物園的小杰、潮潮、小羊、睫毛、拔刺、賈斯汀、牛博，文字已不足以表達我的感謝，認識你們讓我的靈魂更成熟完整。

感謝我的團員:堯堯、光光、雅雅、蘿蘿、唐唐、YOYO，第一次跟音樂 Tone 這麼不合的人組團這麼久，維繫著我們的應該是酒精吧。

感謝 RHCP、Foo fighters、萬能青年旅店、張懸支撐著我。

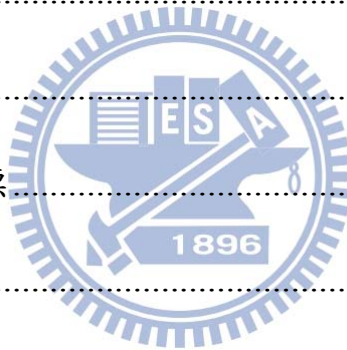
感謝我的家人與小質，讓我在考研究所期間覺得自己並不孤獨。

感謝一路陪伴的曲可筠，讓我體會到幸福就是簡單知足，謝謝妳。

最後感謝天，這兩年並沒有讓我眼睛混濁，也沒有磨掉原本存在我心裡的東西，GOGO!

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
致謝.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	X
表目錄.....	XVII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機與目標.....	3
1.3 論文主要內容.....	4
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 鑽石的結構、性質與應用.....	5
2.1.1 鑽石的結構.....	5
2.1.2 鑽石的性質與應用.....	8
2.2 氮化鋁的結構、基本性質與應用.....	12
2.3 鑽石成長方法.....	14
2.4 CVD鑽石的成核與成長.....	25
2.4.1 氫氣在沉積鑽石過程中扮演的角色.....	25



2.4.2	鑽石的成核.....	27
2.4.3	提高鑽石成核密度的方法.....	28
2.4.4	鑽石的成長.....	31
2.5	在氮化鋁上成長鑽石薄膜的相關研究.....	35
2.6	降低鑽石表面粗糙度的方式.....	41
2.7	鑽石結構與導熱性質的關係.....	46
第三章	實驗流程與設備.....	49
3.1	氮化鋁於矽晶片 ( 1 1 1 ) 上的磊晶成長.....	49
3.1.1	成長氮化鋁薄膜之製程步驟.....	49
3.1.2	成長氮化鋁薄膜之製程設備 — 金屬有機物化學氣相沉積系統.....	52
3.2	鑽石成長.....	53
3.2.1	氮化鋁的篩選.....	54
3.2.2	成長鑽石的製程步驟.....	59
3.2.3	成長鑽石之製程設備 — 微波電漿化學氣相沉積系統.....	61
3.2.4	鉬基座.....	64
3.2.5	6 kW MPCVD系統溫度之測試.....	65
3.3	材料分析技術與設備.....	66
3.3.1	掃描式電子顯微鏡(SEM).....	66
3.3.2	原子力顯微鏡(AFM).....	66

3.3.3	拉曼光譜儀(RAMAN)	68
3.3.4	X光繞射儀(XRD)	70
第四章 氫電漿對氮化鋁之影響		73
4.1	前言	73
4.2	氮化鋁薄膜於氫電漿中反應情形	75
4.2.1	氫電漿處理對氮化鋁薄膜表面形貌與厚度的影響	75
4.2.2	微波電漿功率與壓力與對於氮化鋁薄膜蝕刻的影響	79
4.3	結論	85
第五章 鑽石於氮化鋁基板上的成長		86
5.1	前言	86
5.2	碳化法輔助鑽石成核	87
5.3	奈米鑽石粉末之分析	90
5.3.1	奈米鑽石粉末之Raman光譜分析	90
5.3.2	奈米鑽石粉末之X光繞射與TEM分析	91
5.4	6 kW微波電漿化學氣相沉積系統成長鑽石	94
5.4.1	種晶法在氮化鋁薄膜上成長鑽石的機制	94
5.4.2	種晶法在氮化鋁與矽基板上成長鑽石的差異	102
5.4.3	甲烷濃度對氮化鋁上鑽石成長的影響	103
5.4.4	奈米鑽石顆粒在氫電漿中的穩定性	105





5.4.5	奈米鑽石懸浮液濃度對鑽石成長之影響.....	108
5.4.6	MPCVD成長參數對鑽石表面粗糙度之影響.....	115
5.4.7	氫氣對氮化鋁上成長鑽石之影響.....	117
5.4.8	6kW MPCVD成長之鑽石薄膜分析結果.....	120
5.4.9	氮化鋁在鑽石成長前後的性質變化.....	124
5.5	1.5 kW微波電漿化學氣相沉積系統成長鑽石.....	128
5.5.1	以 1.5kW MPCVD系統成長鑽石薄膜的差異.....	128
5.5.2	奈米鑽石懸浮液與甲烷濃度的影響.....	132
5.5.3	鑽石薄膜表面粗糙度之改善.....	136
5.6	在氮化矽上與氮化鋁上成長鑽石的差異.....	140
5.7	綜合結果與討論.....	143
第六章	結論.....	146
附錄一	Gatan DigitalMicrograph使用方式.....	149
	參考文獻.....	151

## 圖目錄

圖 2.1	鑽石晶體結構.....	6
圖 2.2	不同排列方式之鑽石結構，(A)立方晶結構，(B)六方晶結構.....	6
圖 2.3	碳的壓力-溫度相圖.....	7
圖 2.4	石墨結構圖.....	7
圖 2.5	氮化鋁的 Wurtzite 結構示意圖.....	13
圖 2.6	壓缸棒管式與無壓缸對頂式的高壓機構圖.....	16
圖 2.7	環帶式(Belt Apparatus)高壓機.....	16
圖 2.8	六面頂技術合成鑽石.....	17
圖 2.9	金屬觸媒對石墨結構的影響.....	18
圖 2.10	化學氣相沉積原理圖.....	20
圖 2.11	HFCVD 示意圖.....	20
圖 2.12	NIRIM 型微波電漿化學氣相沉積系統.....	23
圖 2.13	ASTeX 公司的微波電漿化學氣相沉積系統.....	23
圖 2.14	CVD 成長鑽石的連續反應示意圖.....	27
圖 2.15	氣相中收集到之鑽石核種 TEM 影像.....	28
圖 2.16	鑽石晶面成長示意圖.....	33
圖 2.17	晶體形狀與成長參數 $\alpha$ 的對照圖.....	33
圖 2.18	甲烷濃度、基板溫度與成長參數對應之鑽石形貌圖.....	34

圖 2.19	Wild 等人以電腦模擬多晶鑽石的成長情況.....	34
圖 2.20	鑽石沉積於鎳基板之拉曼圖譜，(a)無氮化鋁緩衝層，(b)以氮化鋁作為緩衝層.....	39
圖 2.21	鑽石沉積於 WC 基板之拉曼圖譜，(a)以氮化鋁作為緩衝層，(b)無氮化鋁緩衝層.....	39
圖 2.22	於矽基板背面成長 AlN/Diamond 結構示意圖.....	40
圖 2.23	奈米鑽石膜沉積於 InAlN/GaN 之 HEMT 結構示意圖.....	40
圖 2.24	氫離子蝕刻對於鑽石表面形貌與粗糙度影響之 SEM 影像.....	42
圖 2.25	以電腦模擬鑽石以不同 $\alpha$ 值成長的二階段成長模式.....	43
圖 2.26	以二階段成長方式降低鑽石膜之表面粗糙度.....	43
圖 2.27	Seo 等人以二階段方式成長鑽石之結果.....	44
圖 2.28	通入 2% Ar 與 99% Ar 所成長出之鑽石膜表面形貌.....	45
圖 2.29	以 MPCVD 方式成長鑽石過程中，改變氫氣在反應物種中的比例之結果.....	46
圖 2.30	高方向性的鑽石膜、柱狀晶結構多晶鑽石膜以及奈米鑽石膜的垂直、側向熱傳導係數的差異.....	48
圖 2.31	柱狀晶結構多晶鑽石膜導熱係數與晶粒尺寸、膜厚之關係.....	48
圖 3.1	MOCVD 成長氮化鋁薄膜的製程步驟示意圖.....	51
圖 3.2	用以沉積氮化鋁緩衝層之 MOCVD 設備主要結構示意圖.....	53

圖 3.3	鑽石成長流程圖.....	54
圖 3.4	氮化鋁薄膜經過奈米鑽石種晶法處理後之 AFM 影像.....	57
圖 3.5	於不同條件下成長的氮化鋁薄膜之 SEM 表面影像.....	58
圖 3.6	氮化鋁試片 C、D、E、F 的 XRD (2 $\theta$ - $\theta$ scan)繞射圖形.....	59
圖 3.7	MPCVD 工作示意圖.....	63
圖 3.8	本實驗所使用之 6 kW MPCVD 系統操作流程圖.....	64
圖 3.9	可提升電漿密度之錐型鉬基座與平坦鉬基座示意圖.....	65
圖 3.10	6 kW MPCVD 在不同功率下，其溫度與壓力關係圖.....	65
圖 3.11	AFM 探針構造示意圖.....	68
圖 3.12	Bruker AXS D8 Discover XRD 結構示意圖.....	71
圖 4.1	氮化鎵與氮化鋁薄膜於高溫氫氣氛下之分解速率.....	74
圖 4.2	氮化鋁薄膜於氫電漿處理前後之 SEM 表面形貌影像.....	77
圖 4.3	氮化鋁薄膜於氫電漿處理前後之 SEM 橫截面影像.....	77
圖 4.4	氮化鋁薄膜於氫電漿處理前後之 AFM 影像.....	78
圖 4.5	氮化鋁薄膜經過 30 分鐘的氫電漿處理後之表面 SEM 影像.....	78
圖 4.6	氮化鎵於氫電漿中反應後之(A)薄膜表面與(B)橫截面影像.....	79
圖 4.7	以 SEM 與 EDS 檢驗氫電漿對於氮化鋁薄膜之蝕刻效應.....	79
圖 4.8	不同 MPCVD 製程壓力下，氮化鋁薄膜的(A) 蝕刻速率與微波功率關係圖，(B) 表面粗糙度(Rrms)與微波功率關係圖.....	82

圖 4.9	氮化鋁試片 C-3 經過 800 W、80 Torr 氫電漿處理之 SEM 表面與橫截面影像.....	83
圖 4.10	氮化鋁試片 C-7 (1200 W、30 Torr)之 SEM 表面與橫截面影像..	83
圖 4.11	不同 MPCVD 微波功率下，氮化鋁薄膜的(A) 蝕刻速率與壓力關係圖，(B) 表面粗糙度(Rrms)與壓力關係圖 .....	84
圖 5.1	以鑽石筆於試片上製造刮痕後再成長鑽石之 SEM 影像.....	87
圖 5.2	碳化法成長鑽石後之試片表面 SEM 影像.....	89
圖 5.3	奈米鑽石粉末之拉曼分析圖譜.....	91
圖 5.4	奈米鑽石粉末的 XRD 2θ-θ 分析結果.....	93
圖 5.5	奈米鑽石的 TEM 明視野影像.....	94
圖 5.6	奈米鑽石之結構模型.....	94
圖 5.7	奈米鑽石團聚現象之 SEM 影像 .....	98
圖 5.8	氮化鋁薄膜經過 seeding 以及酒精清洗 3 分鐘後之表面 SEM 影像.....	99
圖 5.9	氮化鋁薄膜經過 seeding 以及酒精清洗 3 分鐘後之表面 AFM 影像.....	99
圖 5.10	氮化鋁薄膜經過 seeding 之後，以 MPCVD 成長半小時之 SEM 影像.....	100
圖 5.11	同一氮化鋁基板位置之 SEM 定位拍攝影像 .....	101
圖 5.12	以 800 W、30 Torr、2 % CH <sub>4</sub> 的 MPCVD 成長條件連續成長 8 小	

	時後所形成之連續鑽石膜的 SEM 影像 .....	102
圖 5.13	以 800 W、30 torr、2 %CH <sub>4</sub> 的 MPCVD 成長條件分別於(A)矽基板以及(B)氮化鋁基板上連續成長 4 小時後之 SEM 表面影像..	103
圖 5.14	氮化鋁試片分別以(A) 0.5 %、(B) 1 %以及(C) 2 %之不同甲烷濃度條件，連續成長 8 小時後之試片表面 SEM 影像 .....	105
圖 5.15	不同的氫電漿前處理時間對鑽石成長的影響 .....	107
圖 5.16	以 in-situ XPS 觀察氫電漿處理前後以及成長前後，各鍵結強度面積比例的改變 .....	108
圖 5.17	以不同濃度的鑽石懸浮液進行 seeding，再以相同之 MPCVD 參數連續成長鑽石 4 小時後之 SEM 影像.....	111
圖 5.18	以不同濃度的鑽石懸浮液進行 seeding，再以相同之 MPCVD 參數成長鑽石 8 小時後之 SEM 橫截面影像.....	112
圖 5.19	以不同濃度之奈米鑽石懸浮液 seeding 後成長 8 小時之試片表面粗糙度與懸浮液濃度關係圖 .....	114
圖 5.20	於不同壓力下所成長之鑽石薄膜表面粗糙度 .....	116
圖 5.21	於不同甲烷濃度下所成長之鑽石薄膜表面粗糙度 .....	116
圖 5.22	以相同 MPCVD 條件成長不同時間之鑽石薄膜表面粗糙度 .....	117
圖 5.23	於不同功率下所成長之試片表面 SEM 影像 .....	117
圖 5.24	不同氫氣通入比例所成長之氮化鋁試片表面 SEM 影像 .....	120

圖 5.25	編號 F-52 之試片經過 MPCVD 成長 8 小時後的拉曼光譜 .....	122
圖 5.26	編號 F-52 之試片經過 MPCVD 分別成長(A) 8 小時與(B) 4 小時後的鑽石膜與氮化鋁界面之 SEM 橫截面影像 .....	123
圖 5.27	(A)成長 4 小時之試片經過 5 次附著力試驗後之 SEM 表面影像， (B)成長 8 小時之試片進行 1 次附著力試驗後之 SEM 表面影像.....	123
圖 5.28	以不同濃度的奈米鑽石懸浮液 seeding 後再成長 8 小時之鑽石與氮化鋁界面的 SEM 影像 .....	124
圖 5.29	氮化鋁薄膜於 MPCVD 鑽石成長前後的 AFM 分析結果 .....	125
圖 5.30	氮化鋁(002) XRD 繞射訊號在鑽石成長前、成長 4 小時與 8 小時後，各階段之 $2\theta$ 變化.....	126
圖 5.31	氮化鋁(002) XRD 繞射訊號在鑽石成長前、成長 4 小時與 8 小時後，各階段之 rocking curve 半高寬變化 .....	127
圖 5.32	試片編號為 D-26 之氮化鋁薄膜，使用 1.5 kW MPCVD 系統連續進行 4 小時的鑽石成長後，鑽石薄膜之(A)表面 SEM 影像，(B)拉曼光譜.....	130
圖 5.33	編號 D-32 之試片於 MPCVD 鑽石成長後之各項分析結果，(A) SEM 表面影像，(B) SEM 橫截面影像，(C) XRD 圖譜，(D)拉曼光譜，(E) AFM 影像.....	131

圖 5.34	以表 5.7 中試片 D-32 之相同參數(只將奈米鑽石懸浮液濃度降為 0.25%)所成長之鑽石膜分析結果.....	134
圖 5.35	使用不同甲烷濃度所成長之鑽石薄膜的表面形貌，(A) 4%，(B) 3%，(C) 2%，(D) 0.5 %.....	135
圖 5.36	以表 5.8 中 0.5 % 甲烷濃度成長 4 小時之試片 E-14 的各項分析結果，(A) SEM 橫截面影像，(B) AFM 影像，(C) 拉曼光譜 .....	138
圖 5.37	以表 5.8 中 0.5 % 甲烷濃度成長 1 小時之試片分析結果，(A) SEM 橫截面影像，(B) AFM 影像，(C) 拉曼光譜 .....	139
圖 5.38	鑽石熱傳導係數與其拉曼 1332 $\text{cm}^{-1}$ peak 半高寬關係圖.....	140
圖 5.39	奈米鑽石膜之熱傳導係數跟晶粒尺寸之關係 .....	144
圖 A	以 Gatan DigitalMicrograph 調整縫隙與晶粒的對比.....	149
圖 B	以 Gatan DigitalMicrograph 計算氮化鋁表面存在的縫隙面積占總面積比例之結果.....	150



## 表目錄

表 2.1	鑽石各種基本性質 .....	11
表 2.2	各種切削用工具之材料性質比較 .....	11
表 2.3	常見的半導體材料的各種特性比較 .....	12
表 2.4	氮化鋁的各種特性 .....	14
表 2.5	幾種主要成長鑽石膜方法之特性比較 .....	24
表 2.6	單晶鑽石與 CVD 鑽石之特性比較 .....	24
表 3.1	MOCVD 成長氮化鋁薄膜的成長參數 .....	51
表 3.2	氮化鋁試片 A-F 之表面粗糙度( $R_{rms}$ )、縫隙面積、縫隙深度與 XRD rocking curve AlN(002) 繞射訊號的半高寬 .....	58
表 3.3	1.5 kW 與 6 kW MPCVD 各種氣體流量上限 .....	62
表 3.4	AFM 探針規格 .....	68
表 3.5	各種不同鍵結形態的碳物種拉曼光譜峰值 .....	70
表 3.6	Si 的拉曼光譜訊號 .....	70
表 3.7	AlN 的拉曼光譜訊號 .....	70
表 3.8	矽、氮化鋁、鑽石之 XRD 2 $\theta$ 訊號峰位置 .....	72
表 4.1	6 kW MPCVD 之氫電漿蝕刻參數 .....	75
表 4.2	MPCVD 氫電漿處理之製程參數 .....	81
表 5.1	碳化法成長鑽石之製程參數 .....	89

表 5.2	不同甲烷濃度之 MPCVD 成長參數 .....	104
表 5.3	不同氫電漿前處理時間之 MPCVD 參數 .....	107
表 5.4	不同的奈米鑽石懸浮液濃度與 MPCVD 成長參數 .....	108
表 5.5	經不同濃度的奈米鑽石懸浮液 seeding 後成長之試片，其鑽石覆蓋面積之比例、厚度與表面粗糙度( $R_{rms}$ ) .....	114
表 5.6	不同的氫氣通入比例與 MPCVD 成長參數 .....	119
表 5.7	於氮化鋁薄膜上，以 1.5 kW MPCVD 進行鑽石成長之成長參數	130
表 5.8	改變甲烷濃度之實驗參數 .....	135
表 5.9	在氮化矽上成長鑽石之各種試片前處理方式與成長出之鑽石覆蓋面積比例 .....	142



# 第一章 緒論

## 1.1 前言

希臘字 "Adamas" 的意思是不可征服和不滅，這是 Diamond 一字的來源。在古代，鑽石另外的意思為魔法、健康、保護、毒藥，還有代表財富、繁榮、地位、永久的愛，它們也是外國帝王的象徵。中研院院士毛河光博士曾表示：「二十世紀最重要的發明是電腦，二十一世界最重要的發明是會長大的鑽石，有一天價廉物美的鑽石會取代矽在半導體中的角色，矽谷會變成鑽石谷，將使人類科技進入另一世界」。鑽石具有較大的能帶間隙、高光學穿透率、以及極高的導熱係數等特性，使得鑽石無論在光學與半導體電子元件上的運用相當廣泛，但目前大尺寸的鑽石晶圓尚未能普遍生產，因此，大部分的研究主要是在其他異質的基板上沉積鑽石膜，以此代替鑽石晶圓的功效。例如在矽(Si)基板上成長鑽石薄膜，這是因為矽晶圓取得容易，且被廣泛應用於半導體元件上。但由於目前合成鑽石薄膜主要使用的化學氣相沉積法，容易造成矽基板表面的蝕刻，並不利於半導體元件之應用，因此過去有許多的研究會於矽基板與鑽石膜之間使用緩衝層，以達到保護矽基板的目的，並有效提升鑽石的成核密度。

另一方面，氮化鎵(GaN)擁有許多吸引人的材料電子特性，如寬能隙(3.45 eV)、高崩潰電場( $5 \times 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$ )、異質界面(AlGaN/GaN)經調變摻雜後可達到高電子遷移率( $1500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )等，這些特性可以滿足高頻高功率元件

之需求，因此氮化鎵在高頻的功率元件上發展迅速。但當元件在高功率下運作時，產生的大量熱能若無法適時排出，將使元件溫度升高，此機制稱為自發熱效應(self-heating effect)。此效應降低了元件在高功率下的特性，因此，需藉由導熱性極佳之材料作為元件之基板或是覆於元件之上，將熱能自元件底部或頂部導出，才能充分展現其高功率的元件特性。

此外，由於矽具有低成本以及高導熱係數之優點，所以近幾年來國內外紛紛積極發展氮化鎵成長在矽基板之技術。然而，在氮化鎵與矽基板之間存在著較大的晶格不匹配性(lattice mismatch)，以及熱膨脹係數差異大等問題，導致不易形成品質好的磊晶氮化鎵層，再加上氮化鎵直接成長於矽基板上，鎵原子易在高溫下與矽原子反應，產生矽基板蝕刻的問題，以上因素皆限制了高頻高功率元件的性能。而氮化鋁(AlN)擁有高硬度、高熱穩定性、高化學鈍性、高熱傳導係數的特性，且其結構與氮化鎵相近，因此一般常以氮化鋁作為氮化鎵成長於矽基板上的緩衝層，以提升氮化鎵之磊晶品質，或是將氮化鋁覆於氮化鎵之上，提升元件的熱導性。再者，鑽石擁有所有材料中最高的導熱係數，且為電絕緣，使其極具成為高功率元件散熱基板的潛力。

因此從元件的散熱特性上考量，若能將品質較佳之鑽石薄膜沉積於具有平坦表面的氮化鋁上，形成鑽石/氮化鋁/氮化鎵的結構，不但可大幅拓展鑽石在元件散熱方面的應用，且極具深入研究探討的價值。

## 1.2 研究動機與目標

過去在氮化鋁上成長鑽石之研究較少，且大多是使用熱燈絲化學氣相沉積法(Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD)進行，但熱燈絲法存在著鎢絲易變形、脆化，產生之污染物易掉落至基材表面，進而造成所沉積之鑽石膜品質較差、較不均勻等問題。此外，由於鑽石具有極高的表面能，不易成核於表面平坦之異質基板上，因此過去將鑽石沉積於氮化鋁上的研究，較少探討鑽石在氮化鋁上的成核成長行為，且大多是以濺鍍法形成表面不平整的氮化鋁層，並配合刮痕法以提升鑽石在氮化鋁上之成核密度。但元件中與氮化鎵結合之氮化鋁層具有相對平坦的表面，因此，若將鑽石與氮化鋁結合以提升元件的導熱性，則必須將品質較佳的鑽石沉積於具有平坦表面的氮化鋁上，同時，沉積出之鑽石膜必須具有較高的表面平整度，以利於進一步的製程。因此本論文用以沉積鑽石膜之氮化鋁基板是使用金屬有機化學氣相沉積法(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)成長於 2 吋矽晶片(111)上之具有平坦表面的 *c* 面氮化鋁，並利用微波電漿化學氣相沉積法(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD)於氮化鋁上成長鑽石，探討氮化鋁於氫電漿中的反應行為以及鑽石於氮化鋁上的成核與成長特性，並藉由參數之調控，於適合元件應用之厚度範圍內成長出表面較為平整之鑽石薄膜，以利於日後在半導體元件上的應用。

### 1.3 論文主要內容

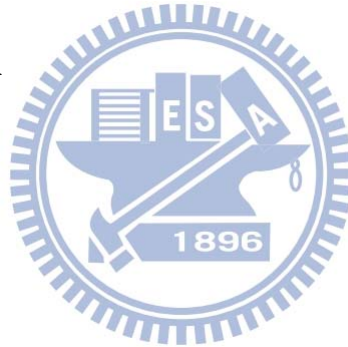
第二章：鑽石與氮化鋁的結構與性質介紹，以及前人相關的製程方法與研究的回顧整理。

第三章：介紹實驗流程、製程設備以及實驗所使用的分析儀器。

第四章：探討在微波電漿化學氣相沉積系統中，氫電漿對氮化鋁造成之影響及相關分析。

第五章：將鑽石膜沉積於AlN/Si結構之基板上，並探討鑽石在氮化鋁上的成核與成長，以及各種製程參數對鑽石成長的影響。

第六章：綜合結果與結論



## 第二章 文獻回顧

本章介紹的內容包含鑽石及氮化鋁的基本性質與應用、鑽石薄膜沉積的方式以及過去對於鑽石成長在氮化鋁上的相關研究。

### 2.1 鑽石的結構、性質與應用

#### 2.1.1 鑽石的結構

鑽石是由兩個面心立方結構(Face-centered cubic structure, FCC)相互交錯、緊密接合而成，其密度為  $3.5 \text{ g/cm}^3$ ，原子堆積因子為 34 %。鑽石的結構如圖 2.1 所示[1]，晶格常數  $a = 3.567 \text{ \AA}$ ，空間群(space group)為  $Fd3m$ 。每個原始晶胞(primitive unit cell)中包含 2 個碳原子，而每個碳原子之間是以  $sp^3$  的共價形式鍵結，鍵長為  $1.54 \text{ \AA}$ ，鍵能為  $711 \text{ kJ/mol}$ 。自然界中存在的鑽石成分是由 98.9 %  $^{12}\text{C}$  和 1.1 %  $^{13}\text{C}$  同位素所組成，拉曼光譜訊號分別位於  $1332 \text{ cm}^{-1}$  及  $1284 \text{ cm}^{-1}$ 。而除了晶體結構排列方式是沿  $\langle 111 \rangle$  方向為 ABCABC... 排列的立方晶形態鑽石之外，也存在著排列方式為 ABAB... 的六方晶鑽石，如圖 2.2 所示[1]。在粉末鑽石的 X 光繞射(X-ray diffraction) 訊號中，強度最強的為(111)，其  $2\theta$  角度為  $43.917^\circ$ [2]。由碳的相圖(圖 2.3) [3] 可知，在常溫常壓下，碳的穩定相為石墨，鑽石則為介穩相(Meta-stable phase)。石墨的結構為六方最密堆積(Hexagonal close-packed structure,

HCP)，是碳原子以三個  $sp^2$  鍵結成六重對稱的平面層狀結構，層與層之間則是以微弱的凡德瓦爾力(van der Waals' forces)相連結，圖 2.4 為其結構示意圖[4]。但從熱力學的觀點來看，在常溫常壓下，鑽石和石墨的自由能差異相當大(2.9 kJ/mole)，即兩相要相互轉換所需跨越的能障(energy barrier)相當大，因此，在高溫高壓下利用各種人工方式所合成的鑽石於常溫常壓下仍得以保持穩定。

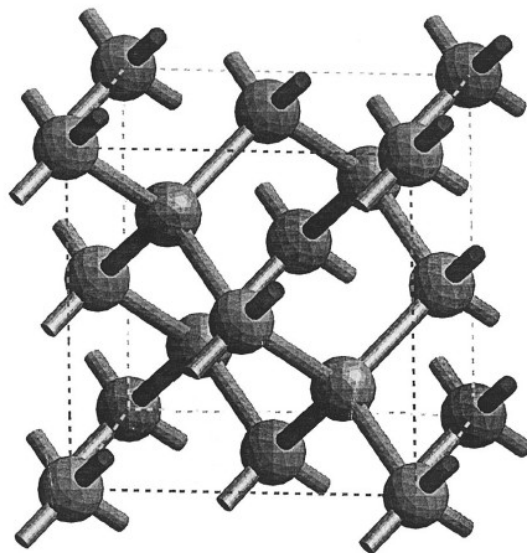


圖 2.1 鑽石晶體結構[1]。

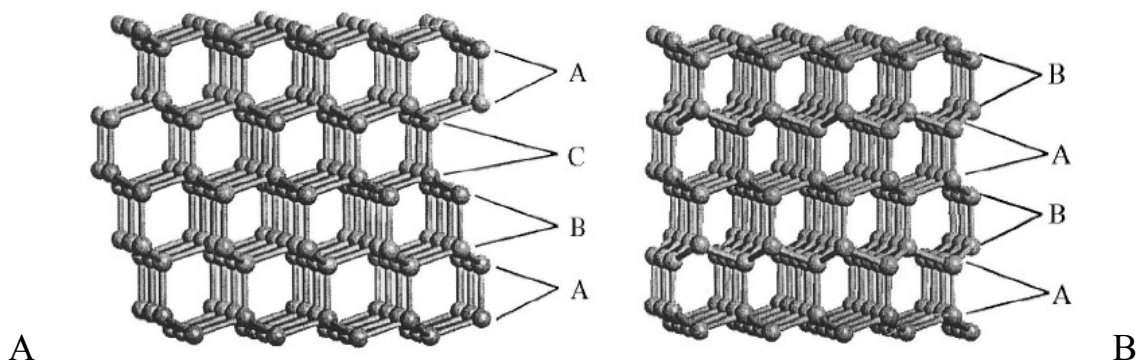


圖 2.2 不同排列方式之鑽石結構，(A)立方晶結構，(B)六方晶結構[1]。



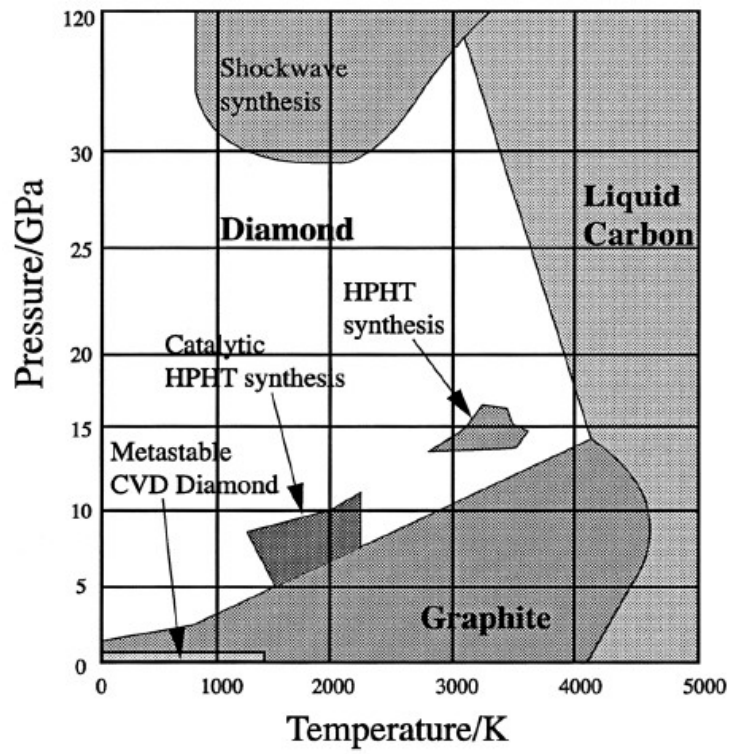


圖 2.3 碳的壓力-溫度相圖[3]。

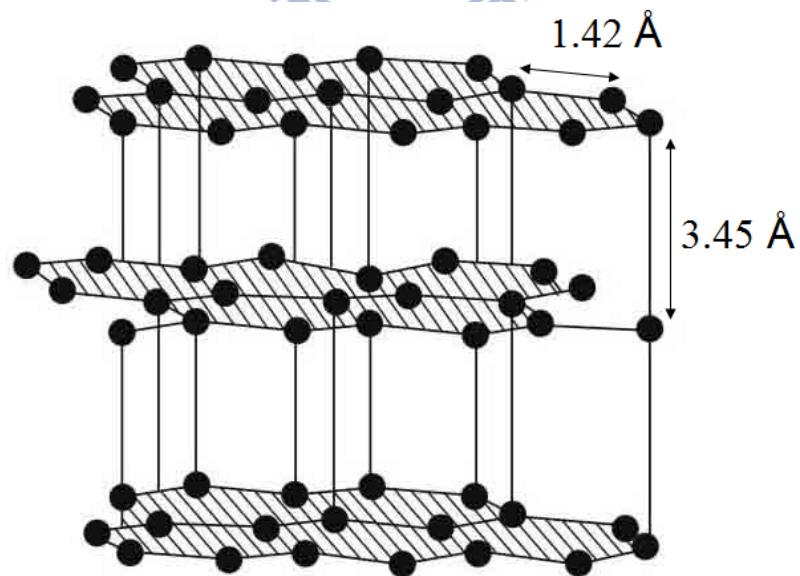


圖 2.4 石墨結構圖[4]。

## 2.1.2 鑽石的性質與應用

鑽石擁有許多優越的特性，例如極高的介電強度(106 V/cm)、較大的能帶間隙(5.45 eV)、高電子遷移率(4500 cm<sup>2</sup>/V·s)與電洞遷移率(3800 cm<sup>2</sup>/V·s)、非常高的崩潰電場(10 MV/cm)和極佳的高頻反應特性。在機械性質方面，鑽石擁有最高硬度(Vickers hardness: 50-140 GPa)、極佳的耐磨性、高強度(1.2 × 10<sup>12</sup> Nm<sup>-2</sup>)，以及極高的潤滑性(空氣中的摩擦係數約為0.035-0.15)。此外，鑽石也具有非常高的導熱係數(2 × 10<sup>3</sup> W/mK)、高折射率及優良的透光性，並且耐高溫、抗輻射以及具有良好的絕緣性質(電阻係數：10<sup>12</sup>-10<sup>16</sup> Ω-cm)。鑽石其他的一些基本性質，可參見表 2.1[5]。由於上述的優越性質，使鑽石得以廣泛地應用在各領域上。相較於傳統上主要應用鑽石之高硬度於磨耗與切削材料，鑽石在聲、光、熱部份的優越性質也使之逐漸地發展應用於半導體產業。以下將進一步分項說明鑽石在各方面的應用：

### (1) 切削、研磨與耐磨損工具：

利用鑽石擁有的極高硬度和抗壓強度，將鑽石被覆於切削工具上，可大幅降低切削高硬度材料的困難度，但若於切削過程中會產生高溫，則易造成碳原子的擴散，故較不利於切削溶碳度高的材料，如鐵、鈷、鎳等。

表 2.2 列舉出各種用於切削之材料性質的比較[6]。此外，鑽石的耐磨耗特

性除了可增加切削工具的壽命之外，也可維持切削工具銳利的形狀，使其能被應用於需要高品質、高精密性的用途，例如外科手術刀。

## (2) 光學應用：

鑽石因為具有優異的透光性，可見光、紫外光、X 光以及大部分的紅外光皆可穿透鑽石，再加上擁有較寬的能帶，不易產生因為光激發而衰減的現象，故可用於分析儀器的鏡片上。加上其耐磨性及抗蝕性，目前等級較高的光學鏡片上亦會鍍上鑽石薄膜以防止刮痕的產生。並且由於鏡面可長期使用亦無被刮損之虞，因此在軍事的用途上更為廣泛，如坦克車的瞄準儀以及偵察機上的照相機等。此外鑽石具有極佳的散熱性質，能避免因熱而造成的輻射傷害，因此可為極穩定的雷射光源，在醫學上可作為高頻脈衝雷射源等。

## (3) 聲波產品

鑽石擁有最快的表面聲波(Surface Acoustic Wave, SAW)傳遞速率(超過 10000 m/s)，能使傳輸頻率提升 2~3 倍，大幅增加資料的傳輸量。以氮化鋁/鑽石結構製成的表面聲波元件，目前已廣泛地運用在光通訊及行動通訊產品上，藉由鑽石的聲波特性的，將有利於製作頻率為 GHz 以上的高頻濾波器。

#### (4) 熱導產品與散熱元件

鑽石的導熱係數是所有已知材料中最高的( $2 \times 10^3$  W/mK)，比目前工業上常作為散熱使用的銅還要高出五倍。會有如此驚人的熱傳導主要是因為鑽石和一般金屬的導熱方式不同，鑽石的導熱方式和傳送聲波的方式相同，是將熱所產生的晶格振動經由一個碳原子傳送到下一個碳原子。由於碳原子的質量輕，同時鑽石內原子連結在一起的作用力又強，恰好適於傳送振動，故此一過程在鑽石中特別快速有效，所以說鑽石是經由聲子(振動能的量子)的移動來導熱的。因此，有許多研究是透過在基板上沉積一層高品質且平整的鑽石薄膜來提升熱導性，並應用於高功率元件。其中，Jagannadham 等人的研究顯示，鑽石與氮化鋁兩者搭配的結構，能更進一步提升熱導效果[7]，並且元件的整體性質亦不會受到太大影響。

#### (5) 半導體元件

鑽石具有很高的電阻係數、導熱係數、崩潰電壓、電子飽和速度、以及電洞遷移率，因此在高溫高頻及高功率的電子元件應用上，鑽石扮演著重要角色。若能進一步將鑽石做為半導體元件的基板，除了可以比矽晶片更耐高溫(鑽石可耐高溫至 $>700^{\circ}\text{C}$ ，矽則是低於 $300^{\circ}\text{C}$ )之外，電子電路使用時所產生的熱量，可有效且迅速地發散出去，免除另外加裝一套冷卻系統的累贅。但至目前為止，由於矽基板的廉價以及易加工性，使得鑽石在一

般半導體產業上仍不具有商業效益。儘管如此，鑽石本身就可以發展出許多高附加價值的產品，例如奈米鑽石粉末可用於生醫藥物釋放，奈米鑽石柱可用於場發射平面顯示器（FED）以及鑽石 LED，表 2.3 為目前常見的半導體材料的各種特性比較[8]。

表 2.1 鑽石各種基本性質[5]

Hardness	10,000	kg/mm <sup>2</sup>
Strength, tensile	>1.2	GPa
Strength, compressive	>110	GPa
Sound velocity	18,000	m/s
Density	3.52	g/cm <sup>3</sup>
Young's modulus	1220	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

表 2.2 各種切削用工具之材料性質比較[6]

切削刀具材料比較表									
材質material		Mono Diamond	CO PCD	si PCD	PCBN	Si3N4	SiC	WC	Steel
屬性properties									
Density	g/cm3	3.52	3.8~4.10	3.4	4~4.20	3.2	3	15	7.8
密度									
Knoop Hardness	kg/mm2	8000~9000	5000~8000	5000	2700~3200	1800	2200	1500	560
錾氏硬度									
Toughness	Mpam-2	3.4	6.1~8.9	6.9	4.1~7.2	6.4	4	11	48
韌性									
Compression Strength	Mpa	2000	7700	4200	3800	6800	7000	5400	1850
壓縮強度									
Tensile strength	Mpa	2600	1300	600	500	470	400	1100	1780
拉伸強度									
Thermal Expansion	10-6/°C	0.8~4.8	1.5~3.8	3.8	3.5~4.2	3.5	3.8	4.3~5.6	11.2~14.3
熱膨脹係數									
Thermal Conductivity	w/mk	800~1200	560	120	150	30	40	80	50
導熱係數									
Friction		0.05~0.10	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.8
摩擦係數									

表 2.3 常見的半導體材料的各種特性比較[8]

	鑽石	矽	砷化鎵	氮化鎵
能隙(eV)	5.45	1.11	1.43	3.39
熱導率(W/cm · K)	20.9	1.51	0.54	1.3
介電常數	5.68	11.8	12.8	a: 9.5 c: 10.4
電子遷移率 (cm <sup>2</sup> /V · s)	4500	1350	8600	1500
電洞遷移率 (cm <sup>2</sup> /V · s)	3800	480	400	400
飽和速率 10 <sup>7</sup> cm/s	2.5	1.0	2.0	2.7
崩潰電壓 (10 <sup>5</sup> V/cm)	100	3	4	20
折射率	2.42	3.45	3.4	2.4

## 2.2 氮化鋁的結構、基本性質與應用

氮化鋁是一種穩定的陶瓷材料，亦是重要的III族半導體，其原子間主要以共價鍵相連，常見的結構為如圖 2.5 的wurtzite結構[9]，與硫化鋅、纖鋅礦同形態。此結構的空間群為P6<sub>3</sub>mc，晶格常數： $a = 3.112 \text{ \AA}$ ； $c = 4.982 \text{ \AA}$ 。晶体呈白色或灰色，熔點高(2200°C)，能穩定存在於高溫的惰性氣氛下。由

於其具有高機械強度與密度，並且絕緣不導電，故常被應用作為保護鍍層。其能隙寬(6.2 eV)且熱導係數比目前常用的氧化鋁基板高出 4-8 倍，使其適用於高頻、高功率元件的散熱基板以及表面聲波元件，可大幅提升元件壽命。另一方面，當於矽晶片上磊晶成長氮化鎵時，由於彼此晶格間的不匹配性，導致在氮化鎵與矽基板介面間易產生大量差排，除了降低氮化鎵的品質之外，此差排會往上延伸到薄膜表面，將會降低材料中的載子遷移率。此外，由於鎵原子與矽原子很容易在高溫下產生反應，造成矽基板的熔融蝕刻問題(Meltback etching)[10]，因此若於氮化鎵與矽基板間加入了氮化鋁作為緩衝層，則不但可以減少差排，提升磊晶品質，同時也可以避免矽基板的蝕刻問題，進而提升整體元件性質。除此之外，氮化鋁亦可做為藍寶石單晶基板上成長氮化鎵之緩衝層，氮化鋁的各種性質如表 2.4[11]。

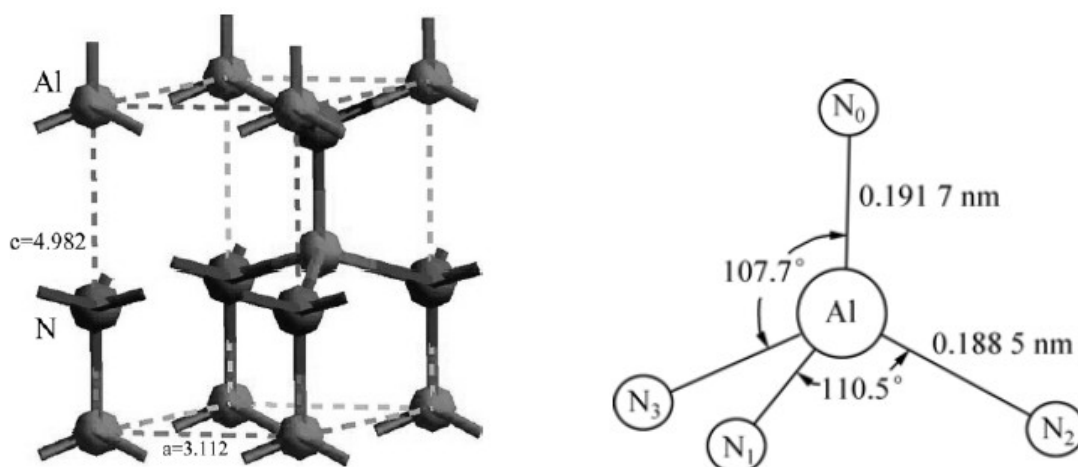


圖 2.5 Wurtzite 氮化鋁的結構示意圖[9]。

表 2.4 氮化鋁的各種特性[11]。

Properties	
Molecular formula	AlN
Molar mass	40.9882 g/mol
Appearance	white to pale-yellow solid
Density	3.260 g/cm <sup>3</sup>
Melting point	2200 °C
Boiling point	2517 °C (decomp)
Solubility in water	decomposes
Band gap	6.2 eV (direct)
Electron mobility	~300 cm <sup>2</sup> /(V·s)
Thermal conductivity	285 W/(m·K)
Refractive index ( $n_D$ )	1.9–2.2
Structure	
Crystal structure	Wurtzite
Space group	$C_{6v}^4-P6_3mc$
Coordination geometry	Tetrahedral
Thermochemistry	
Specific heat capacity	740 J·Kq <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Thermal expansion coefficient	4.5 × 10 <sup>-6</sup> /°C



## 2.3 鑽石成長方法

雖然鑽石因為轉換成石墨所需跨越的能障很大，故可以在常溫常壓下穩定存在，但由碳的相圖(圖 2.3)以及熱力學觀點可知，鑽石的合成必須要在相對高溫高壓的條件下才可以順利進行，故早期人工合成鑽石的開端自然就是以高溫高壓的條件進行。之後為了提生合成效率以及降低製程溫度、成本，衍生出各種合成鑽石的方式，利如觸媒高溫高壓法以及利用爆炸方式成長鑽石的震波法。但由以上方式所製造出的鑽石有著尺寸小、品質差等問題，其應用被限制在耐磨耗及散熱方面，若要進一步應用鑽石於半導體元件，必須發展出更平整且品質佳的鑽石薄膜，因此，發展出了能



在相對低溫低壓下沉積鑽石的化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)。以下將介紹一般合成鑽石所常用的方法。

### (1) 高溫高壓法(High pressure and high temperature method, HPHT method)

早在 1935 年，哈佛大學的 Bridgman 教授對於合成鑽石做出了初步的嘗試，根據鑽石在高溫高壓下為穩定相的概念，設計出能快速將壓力升到三萬大氣壓力的壓缸棒管式(Piston-cylinder)及無壓缸對頂式(Bridgman Anvils)的高壓設備機構，其機構圖如圖 2.6 所示[12]。雖然並沒有成功合成鑽石，但為後續鑽石成長的研究奠立良好基礎。1955 年美國通用電氣公司(General Electric Company, 簡稱 GE, 奇異公司)將 Bridgman 教授的兩種設計結合成環帶式(Belt Apparatus)高壓機，結構如圖 2.7[13]，使用包含硫化鐵、金屬鉭(Ta)和石墨做為原料，在高溫高壓狀態下(2000°C, 70 Gpa)，鉭先和硫化鐵反應形成硫化鉭，還原出的鐵成為熔化石墨的助熔劑，而熔化的石墨在壓力的驅動下逐漸結晶出鑽石[14]。但是實際上第一顆合成鑽石，早在 1953 年就由瑞典的通用電氣公司(ASEA)採用燃燒劑(過氧化鉬加金屬鎂)，以化學反應製造高溫環境而成功產生。但高溫環境持續的時間取決於燃燒劑的壽命，因此燃燒劑雖可以產生更高的溫度，但由於燃燒劑壽命短，一旦燃燒完畢，高溫條件便無法持續，因此合成鑽石的有效時間每一次只有幾分鐘而已。當時因為設備結構複雜且實用性不高，因此未對外宣佈。至 2010 年為止，超過 90% 的人造鑽石都在中國大陸製造，而目前用以製造

恆定高壓之鑽石合成環境的設備為液壓機，包括六面頂壓機和兩面頂壓機。但 2000 年後，兩面頂壓機因成本考量，已降低生產量並逐漸停產。而六面頂壓機是利用兩種不同石墨混合觸媒的方式來生產人造鑽石，其示意圖如圖 2.8 所示[15]。六面頂壓機生產出來的人造鑽石主要以粒徑大約在 30/40 mesh 至 80/100 mesh 為主，其粒徑相當於 150 - 600  $\mu\text{m}$ ，這類鑽石主要應用於切割、鑽孔或磨削工具等。

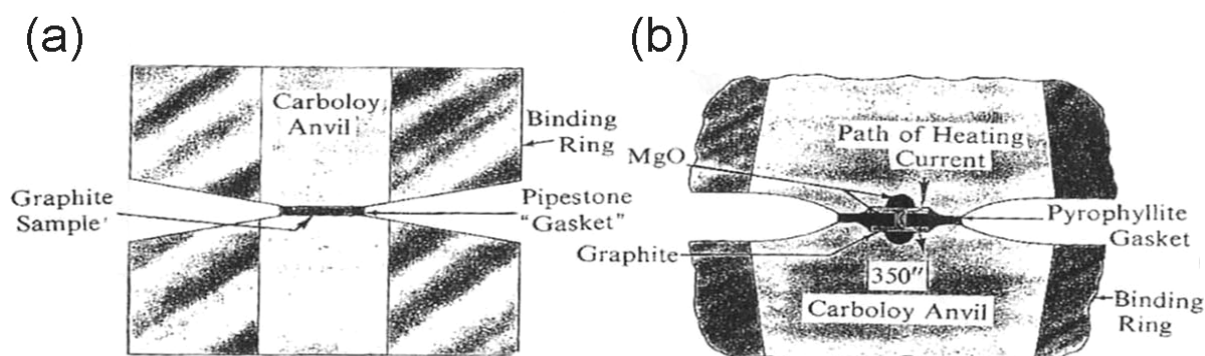


圖 2.6 (a) Bridgman 壓缸棒管式 (Piston-cylinder)，(b) 無壓缸對頂式 (Bridgman Anvils) 的高壓機構圖[12]。

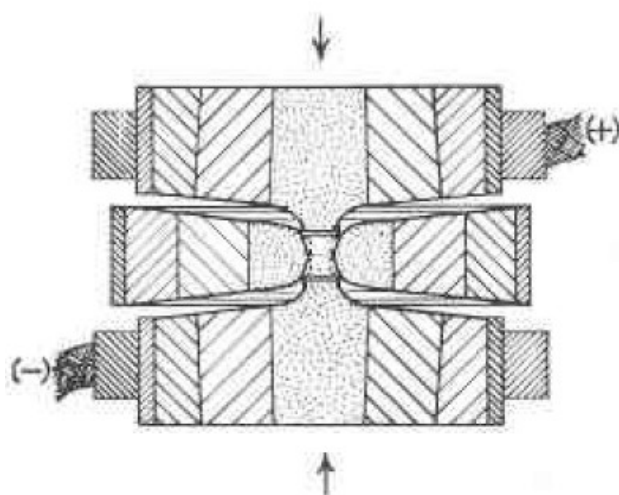


圖 2.7 1955 年，General Electric Company 設計之環帶式 (Belt Apparatus) 高壓機[13]。

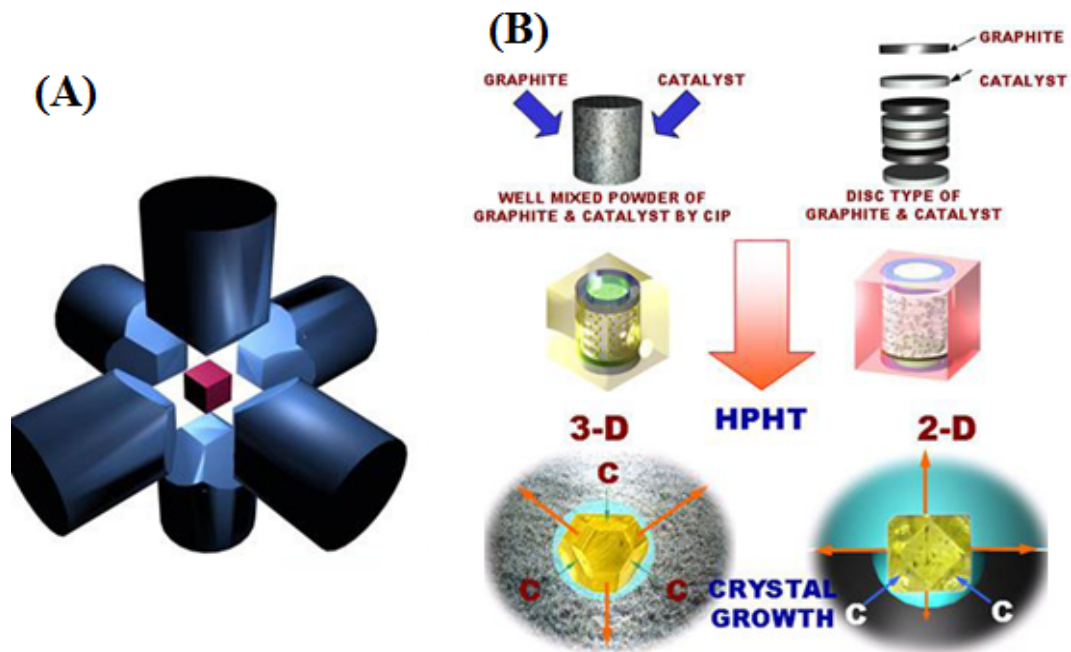


圖 2.8 六面頂技術合成鑽石 (A) 六面頂壓機作用示意圖。(B) 六面頂技術合成鑽石之兩種方式[15]。

在 1953 年，Liander 與 Lundbale 發現合成鑽石時添加溶劑觸媒(Fe、Co 和 Ni)可有效的降低高溫高壓製程所需的溫度並提高鑽石品質。溶劑觸媒的功用如同催化劑，可降低鑽石合成的活化能，並調整石墨組織達到碳原子重組的效果，如圖 2.9[12]。在高溫高壓的環境下，觸媒金屬會被融化，由於其對石墨有相當高的溶解度，但對鑽石的溶解度相當低，因此鑽石可從液相析出。下列為依照金屬對碳的溶解度所做的分類：

- (1) 碳溶解度低或不會與碳產生反應：金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、鉛(Pb) 等。
- (2) 對碳有良好的溶解度且與碳反應：白金(Pt)、鈀(Pd)、銠(Rh)、鎳(Ni)、鐵(Fe) 等。

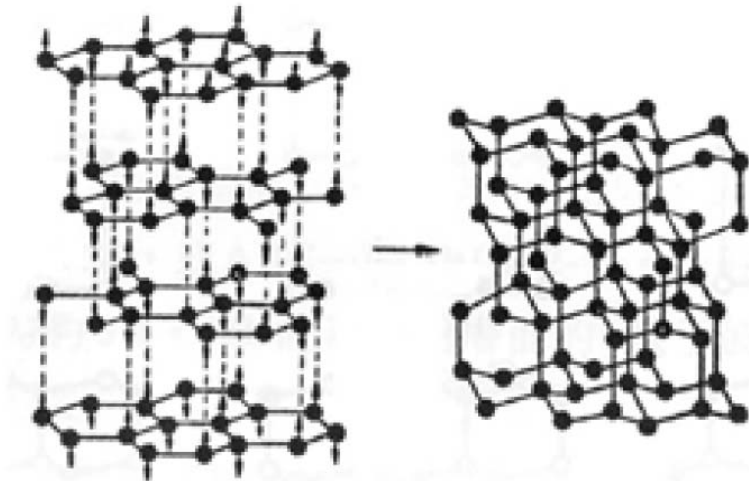


圖 2.9 金屬觸媒可以把石墨結構摺成鑽石結構，石墨六個碳原子一半向上一半向下並與下層對應形成立體鑽石結構 [12]。

## (2) 震波法

1961 年美國杜邦公司(Du Pont)利用爆炸法做出一種不需加觸媒 [16]，直接在高溫高壓下把石墨轉換成鑽石的技術。其乃利用爆炸瞬間的高溫(約為  $1000^{\circ}\text{C}$  左右)，而壓力高達到 300 - 400 kbar，使石墨瞬間熔解，並且快速凝固形成較穩定的鑽石相。由於壓力快速降至大氣壓，而溫度下降較慢的原因，此時形成的鑽石所處的環境是屬於石墨為穩定相的區域，如圖 2.3 所示，微粒鑽石會因為低壓高溫的作用又變回石墨。為了防止石墨化，在震波法中，須把散熱物質如銅粉等混入石墨原料中，在壓力消失時，溫度也可藉由導熱較快的物質將熱迅速吸收或導引離開，使新生成的鑽石不至於迅速轉變回石墨。

### (3) 化學氣相沉積法

早期使用的合成鑽石方式，如高溫高壓法、震波法等，所合成出來的鑽石不但缺陷多，且形態尺寸不易控制，因此，合成鑽石的研究方向，轉為以相對低溫低壓的方式，在不同基材上沉積鑽石薄膜，即所謂的化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)。其原理是以氫氣與甲烷的混合氣體為反應氣體，透過熱裂解或是電漿反應，將甲烷與氫氣解離成高活性的碳氫基、氫原子以及氫離子，隨後這些粒子以擴散的方式抵達基板，並在基板表面進行一連串的吸附、遷移、熱脫附、鍵結以及蝕刻過程，隨後進行成核與成長，反應之副產物或未參與反應的氣體則被抽氣裝置抽走，如圖 2.10 所示[17]。CVD 鑽石起源於 50 年代，在美國、俄羅斯和日本的研究人員分別開始進行相關的研究工作。Eversole 於 60 年代第一次以熱裂解的方式，在低壓力環境下合成出鑽石[18]。其方式為先通入碳氫氣進行裂解成長，再通入氫氣以去除成長過程中伴隨產生的石墨相。此方式的缺點除了需分階段進行外，成長速率也相當緩慢(約 1 nm/h)。Angus 等人在 1971 年發現氫原子對於石墨比對於鑽石有較強的分解性，這個重要的發現使得在 1970 年代中期，Derjaguin 等人在異質基板上成長鑽石的速率得以大幅提升至  $> 1 \mu\text{m/h}$ 。於此之後，各種 CVD 成長鑽石的方式迅速發展，如 HFCVD，其示意圖如圖 2.11[19]。其原理為利用施加電壓來加熱鎢絲，同時通入甲烷與氫氣之反應氣體，經由熱燈絲分解成碳氫活性基以生成鑽

石，以及氫原子來抑制石墨的生成並維持薄膜結構為  $sp^3$  鍵結，進而在基板上生成鑽石。HFCVD 的優點為設備簡單，沉積速率快且可在大面積基板上成長鑽石，但也存在某些缺點，例如：製程溫度高、燈絲易變形變脆、沉積層不均勻及品質控制不易等。

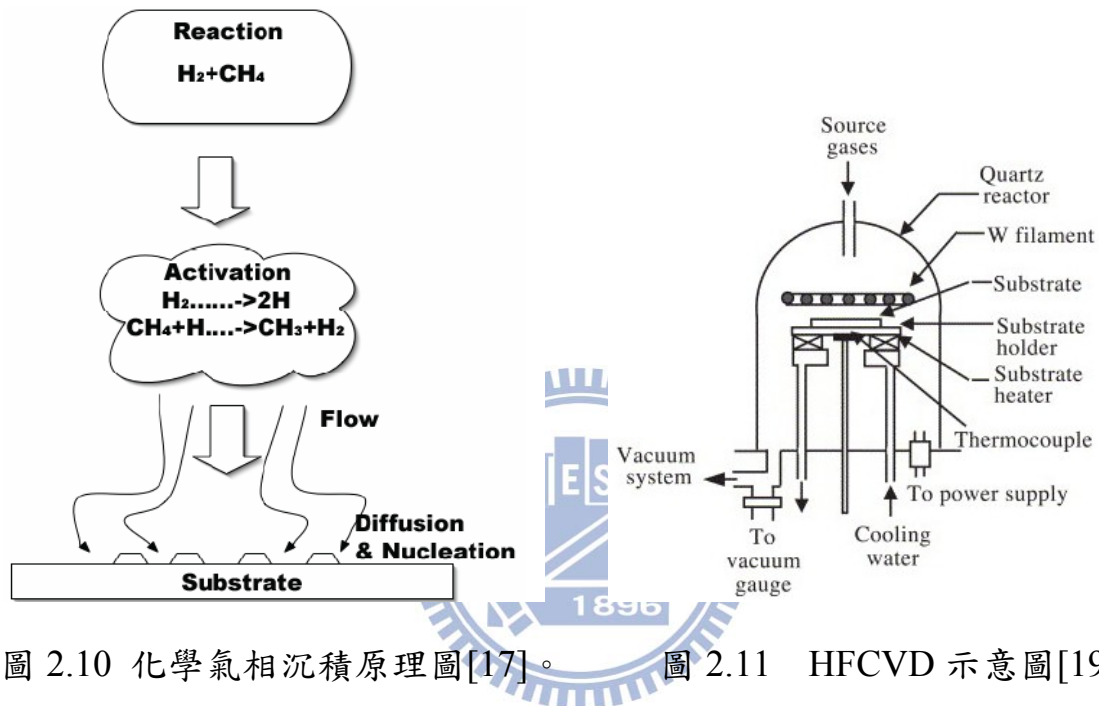


圖 2.10 化學氣相沉積原理圖[17]。 圖 2.11 HFCVD 示意圖[19]。


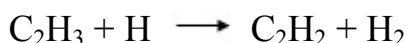
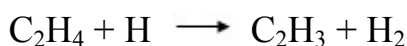
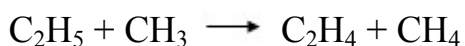
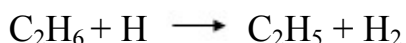
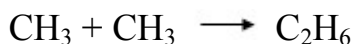
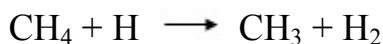
#### (4) 微波電漿化學氣相沉積法

因本實驗所使用的沉積鑽石方式為微波電漿化學氣相沉積法，故特別對此方式進行較為詳細的介紹。首先，電漿的產生是因為系統中電子在高電場作用下而加速，形成具有高動能的高能電子。高能電子在移動的過程中與氣體分子發生彈性與非彈性碰撞，其中，在非彈性碰撞下，電子的動能幾乎可完全轉移給氣體分子。當此能量足夠時，便可使氣體分子發生激發、解離、游離的現象，產生出介穩分子、自由基或是離子等具有高活性

的粒子，而這種自由基、電子、離子、激發態分子等氣體分子同時存在的狀態即稱為電漿狀態。1980年代，日本無機材料研究所NIRIM (The National Institute for Research in Inorganic Materials, 現為NIMS)以微波電漿方式在製程中產生氫原子，大幅抑制石墨相的產生並提升鑽石沉積速率。其MPCVD機台構造是以外層包覆金屬罩的石英管當作腔體，透過方形金屬波導管將磁控管產生之微波導入到石英管內，利用波導管終端之活塞(plunger)調整出恰當的相位，可將微波調整成駐波的情況，且使石英管內之試片座上方微波相位為電磁場振幅最大之情形，進而使電漿在石英管內的鉬金屬試片座上方被誘發出，如圖2.12所示[20]。但此型機台要準確控制電漿的位置較為困難，因此在成長鑽石的過程當中，大量的氫原子易蝕刻石英管管壁，產生SiO<sub>2</sub>的蒸氣而影響鑽石的成長。並且NIRIM型MPCVD的裝置雖然簡易，但受限於波導管的尺寸與駐波的分佈，成膜尺寸要大面積化較困難。之後，美國ASTeX公司發展出不鏽鋼型MPCVD腔體，改善了石英管壁污染與成膜面積限制的問題，並利用轉換器將方形導波管內的微波轉換成能導入圓形不鏽鋼腔體內的微波。本研究即是使用ASTeX公司所生產的不鏽鋼腔體的MPCVD系統，以2.45 GHz的微波作為電漿激發源，結構示意圖如圖2.13[21]，其中電漿會吸附於基座形成球狀電漿，球心位置溫度最高可達數千度。

綜合目前鑽石合成的方法，可以發現 CH<sub>3</sub> 是透過甲烷分子與氫原子

間的碰撞時，氫原子帶走甲烷分子中的一個氫原子而產生，碳氫物種則在一連串의 交互碰撞中而形成。在成長鑽石的過程中，大部分反應如下[22]：



MPCVD的優點包括可以允許長時間的沉積、雜質少、所需的基板溫度較低且製程再現性佳等，而相較於其他形式之CVD(如: HFCVD)，MPCVD可產生較高的電漿密度( $10^{11}$ - $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ )且雜質汙染少，故可得到相對均勻且品質佳的鑽石薄膜。再者，由於晶界的存在將會阻礙熱的傳導，單晶鑽石的熱傳導率為多晶鑽石的數倍之多，即品質是決定鑽石散熱能力的重要因素，故若要將成長之鑽石膜應用於元件散熱，能沉積出較佳品質之鑽石膜的MPCVD是最佳的選擇。表2.5為比較幾種成長鑽石膜的CVD方法之特性[8]，表2.6則為單晶鑽石與CVD鑽石的各項特性比較[20]。



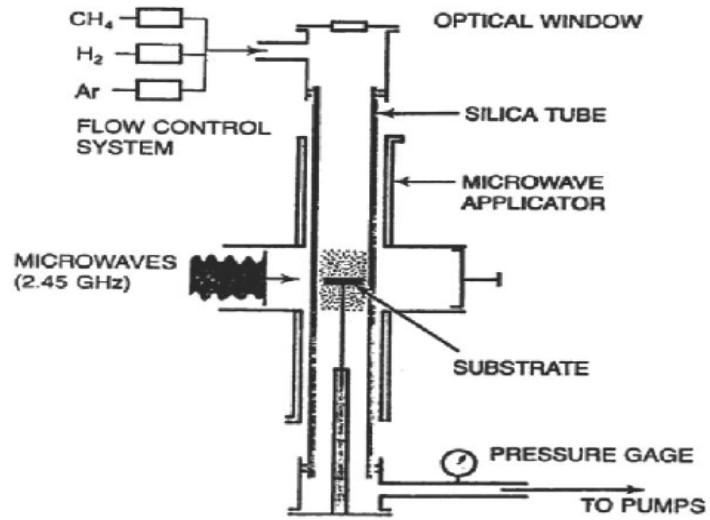


圖 2.12 NIRIM 型微波電漿化學氣相沉積系統[20]。

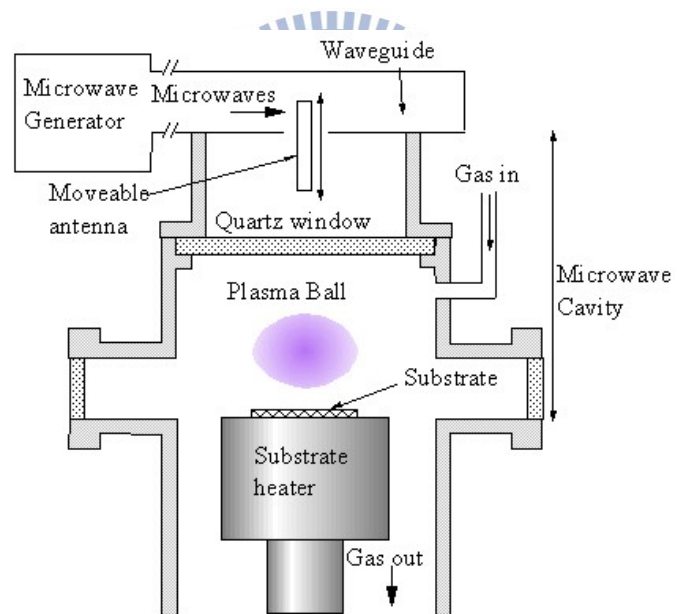


圖 2.13 ASTeX 公司的微波電漿化學氣相沉積系統[21]。

表 2.5 幾種主要成長鑽石膜方法之特性比較[8]。

Method	Rate ( $\mu\text{m h}^{-1}$ )	Area ( $\text{cm}^2$ )	Quality* (Raman)	Substrate material	Advantage
Hot-filament	0.3 - 40	100 - 2000	+++	Si, Mo, silica, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.	Simple, large area
Microwave (0.9 - 2.45GHz)	1(low P) 30(high P)	40 - 700	+++	Si, Mo, silica, WC, etc.	Quality, area, stability
Microwave (ECR 2.45 GHz)	0.1	< 40	-/+	Si	Area, low P

表 2.6 單晶鑽石與 CVD 鑽石之特性比較 [20]。

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

## 2.4 CVD鑽石的成核與成長

由前面章節的介紹可知，CVD 鑽石合成的過程，是利用不同形式的能量活化所通入的甲烷與氫氣，使之形成碳氫活性基與氫原子，並產生內部化學鍵斷裂或形成新鍵的一連串反應，進而在基板(異質成核)或直接在氣相中(同質成核)形成原子團，當原子團尺寸達臨界值後，便會穩定存在並繼續成長。由於低壓氣相沉積法種類繁多，在鑽石膜沉積大抵上有下列幾個共通點：

- (1) 氣相物種必須具有活性。
- (2) 氣相物種必須包含各種碳氫物種。
- (3) 沉積高品質鑽石膜必須有抑制  $sp^2$  的物種，例如氫、氧。

### 2.4.1 氫氣在沉積鑽石過程中扮演的角色

由於石墨在 CVD 的相對低溫低壓環境下為穩定相，而氫原子對於石墨相比對於鑽石有較強的分解性，能有效減少於成長鑽石過程中  $sp^2$  鍵結的形成，因此目前成長鑽石主要是利用過飽和氫原子的環境來抑制石墨相的產生。氫原子屬於高反應性物種，所以大部分合成後的鑽石表面皆以氫原子作為終端基(*terminal group*)，降低鑽石表面能，藉以穩定鑽石的結構。但若要繼續成長，勢必需要利用電漿氣氛中的各種反應物種與此終端基反應，使鑽石產生表面高活性斷鍵，使此斷鍵能繼續結合碳氫鍵而成長。氫在鑽

石成長過程中產生的反應如下:[23]



由反應式 2.1 至 2.4 可知，以氫原子作為終端基的鑽石表面在接觸到各種反應活性基(如  $\text{H}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{CH}_2\cdot$ 、 $\text{CH}\cdot$ )後，碳氫鍵結被破壞，一連串的脫氫反應會造成鑽石成長面上出現未鍵結的碳原子。但藉由氣氛中過飽和的氫原子再填入此懸鍵位置，避免未鍵結的碳原子直接與甲基( $\text{CH}_3\cdot$ )以外的反應活性基接觸，而維持了鑽石的  $\text{sp}^3$  結構，只有在甲基( $\text{CH}_3\cdot$ )填入此未鍵結位置時才會以  $\text{sp}^3$  鍵結形式繼續成長，如式 2.5 所示。圖 2.14 為鑽石成長的連續反應示意圖[24]，即為上述反應式的重覆反應，反應活性基(圖中以  $\text{H}\cdot$  代表)重複地進行脫氫反應使碳原子裸露，當碳原子接觸到甲基時，便可以鑽石形式成長，故氫氣在沉積鑽石膜的過程是相當重要的反應氣體。



核，意指在異質基材上包含各類型的缺陷、雜質及界面處進行成核。一般而言，原子團會吸附於異質基材表面並開始聚集，當尺寸大於臨界尺寸時，此原子團會穩定存在，即為核種。由於氣相均質成核對薄膜的影響不大，而異質成核的反應主要是發生在試片的表面上，因此在製程上就要考慮基材表面狀況，如溫度、氣氛等[26]。

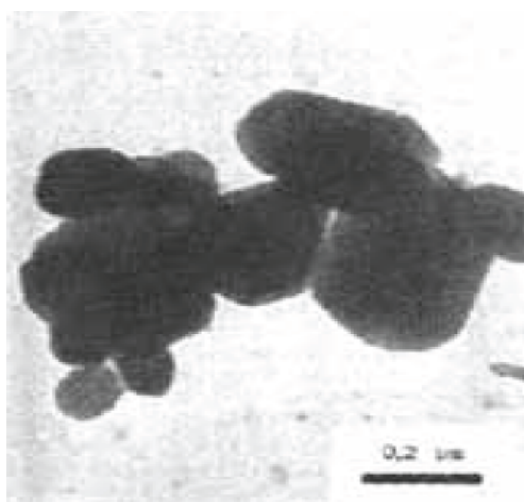


圖 2.15 氣相中收集到之鑽石核種 TEM 影像 [26]。

### 2.4.3 提高鑽石成核密度的方法

由於鑽石具有極高的表面自由能(5.3 (111) - 9.2 (100) J/cm<sup>2</sup>)[8]及鍵能，組成碳原子間結合力大於碳原子與基材間結合力，使得鑽石在異質基材表面成核相當困難，且鑽石膜容易以島狀模式成長，造成薄膜品質不佳或表面不平整。而在異質基材(Si)表面不經任何處理的情況下，鑽石成核密度約只有 10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup>/cm<sup>2</sup>。因此，過去發展出各種提高成核密度的方式，如刮痕法、種晶法、離子佈植法、碳化法以及偏壓輔助成核法，各種方法介紹如下：

### (1) 刮痕法(Scratching)

以物理性方式使堅硬的顆粒(如硼化物、氮化物、矽化物、氧化鋁和鑽石等)直接研磨基材表面，導致基材表面產生大量刮痕，提高了表面能，故使鑽石核種能較容易在此表面缺陷上形成，提升了成核密度。雖然此方法對於增加鑽石成核密度來說是一種簡單且有效的方式，但此方法會嚴重傷害基材表面，而且成核點雜亂無序，使得成長出的鑽石膜無法具有較平整的表面，限制了其在光學或電子元件上的應用。

### (2) 離子佈植法(Ion implantation)

將具有能量的離子植入基材以增加其表面缺陷，藉此提高基材表面能，使鑽石核種較易形成。過去曾以混合氣體( $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ )離子源，在 Si(100) 基材上進行離子佈植，可以有效增加鑽石成核密度[27]，但鑽石核種是以嵌入的方式出現在非晶碳化層中，因此不易形成具有方向性的高品質薄膜。

### (3) 碳化法(Carburization)

Stoner 等人於 1992 年提出，在使用 MPCVD 及偏壓輔助成核法成長鑽石膜時，會有一層  $\beta\text{-SiC}$  先形成於矽基材表面，之後鑽石核種才產生。因此，在 1993 年進一步提出碳化法，目的是在偏壓步驟前，於矽基材表面先生成  $\beta\text{-SiC}$  層，將能促使鑽石核種更容易生成，且形成方向性更好的鑽石膜[28]。但過去使用碳化法提升成核密度的結果並不一致，故此方式是否能真正促進鑽石成核密度仍受爭議，而清大工科所陳志堅碩士論文中提及此碳化層

會在碳化一段時間後消失，即碳化後的現象並非很穩定[29]。

#### (4) 種晶法(Seeding)

將鑽石較易成核於其上的顆粒，如鑽石晶種、Si、cBN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC 等，以物理方式(沉浸、噴灑、旋佈...等)均勻地分佈在基材表面，以增加鑽石的成核密度。其優點為相對於刮痕法並不會造成基材表面的嚴重傷害，因此，在基材表面相對平坦的情況下，較有可能形成表面粗糙度低的微米尺寸鑽石薄膜。

#### (5) 偏壓輔助成核法(Bias-enhanced nucleation, BEN)

1991 年，Yugo 等人首先提出直流偏壓輔助成核法可將鑽石成核密度提高至  $10^8 - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [30]，其中基板必須具有良好的導電性，而施加負偏壓於基板對成核密度提升的效果較正偏壓好。以負偏壓為例，其方式為利用基板上所加之負電位吸引帶正電的碳氫根原子團向基板聚集，且施加偏壓時所提供的能量可使這些正離子產生類似離子佈植之效應，並可持續在基板上移動一段時間，因此有效地降低成核時所需之能量。但這些離子的撞擊，仍會造成基材表面一定程度的損傷，且 BEN 的過程並不穩定，不易獲得均勻的鑽石膜，故 BEN 對於成長鑽石膜存在一定的限制。

本實驗目標為於平坦氮化鋁試片上成長低表面粗糙度之鑽石膜，因此會造成氮化鋁表面粗化、損傷的刮痕法與 BEN 法較不適用，而是先採用碳化法與種晶法，期望能提升鑽石成核密度。



#### 2.4.4 鑽石的成長

一般的晶體成長，成長較快速的晶面會消失，呈現出的晶面形貌為成長較慢的晶面，示意圖如圖 2.16[31]。而在鑽石的成長中，因為(110)面成長最快速，所以呈現的晶面大部分為(111)和(100)，即一般鑽石成長時晶面的呈現，主要是依據(111)和(100)的相對成長速率來決定。根據 Wulff 定律 [32]，鑽石晶體最安定的為{111}的八面體結構，再來是{100}與{110}的立方體結構。Wild 等人根據鑽石不同晶面成長速率的比值，定義出鑽石成長方向參數 $\alpha$ ， $\alpha = \sqrt{3} (v_{100} / v_{111})$ ， $v_{100}$  及  $v_{111}$  分別代表鑽石在{100}和{111}面的成長速率。 $\alpha$ 值與其相對應的鑽石形貌對照圖，如圖 2.17 所示 [33]。而(100)與(111)成長速率的快慢，可由鑽石的成長溫度與甲烷濃度決定，當低溫、高甲烷濃度時，鑽石沿<100>方向成長快速， $\alpha$ 值大，趨向形成呈現(111)面、具有<100>織構傾向的正八面體結構鑽石膜。反之，若鑽石的成長溫度高且甲烷濃度低時，鑽石沿<100>方向成長緩慢， $\alpha$ 值小，鑽石膜呈現出(100)面，具有<110>織構傾向。圖 2.18[34]為藉由在矽基材上沉積鑽石並改變基材溫度與甲烷濃度，來說明不同的成長參數 $\alpha$ 值與鑽石形貌的關係。當 $\alpha \leq 1.5$ ，鑽石膜會產生<110>織構；當 $1.5 \leq \alpha \leq 3$ ，會由<110>織構轉為<100>織構；當 $\alpha \geq 3$ 時，鑽石膜傾向無方位的成長且品質差。

相較於(100)面，(111)面擁有較多缺陷以及雙晶的存在[35]，並有較多

的雜質，例如氫、氮等原子，因此在成長高品質膜方面較(100)面困難。Badzian 等人[36]更指出，(111)鑽石在成長過程中晶格常數(lattice constant)會隨著成長時間而增加，造成鑽石膜的排列趨於混亂，缺陷增加並開始聚集，在成長至微米厚度後會難以維持磊晶情形，進而演變成多晶鑽石膜。Wild 等人以電腦模擬多晶鑽石膜在不同厚度下的成長情況[37]，圖 2.19(A)為不同取向之晶粒在成核成長初期各晶面因成長速率不同而相互競爭的情況，表面可同時觀察到與基板表面接近平行的(100)面，以及傾斜的(111)面，表面粗糙度大。而圖 2.19(B)為透過參數調整，成長至一定厚度後，鑽石膜呈現了具有平整(100)面的柱狀晶結構。因此，(100)面除了缺陷少、品質佳之外，理論上也較易形成平整的表面，但要在較薄厚度下便使大面積(100)面覆蓋基材表面並不容易，即要在較薄厚度下透過成長(100)面來降低鑽石膜表面粗糙度存在一定的困難度。

而各晶面成長速率可透過鑽石同質磊晶的成長得知，Chu 等人分別在單晶鑽石(100)、(111)及(110)三個晶面上，利用 HFCVD 進行鑽石膜之成長，得到(100)、(111)及(110)面的成長速率分別為 0.4、0.5 以及 1.3  $\mu\text{m}/\text{h}$  [38]。由圖 2.14 的鑽石成長連續反應示意圖可知，鑽石膜是透過甲基( $\text{CH}_3$ )與鑽石基材上的活性位(active site)產生鍵結進而成核成長，故考慮在不同晶面上成核所需碳原子數，則(111)面上至少需要三個碳原子才能進行成核，在(110)面上成核需要兩個碳原子[14]，而在(100)面上只需要一個碳原

子即可進行成核成長[39]。因此單由甲基鍵結來判斷，應是(100)面的成長速度最快，(110)面次之，(111)面成長速率最慢。但鑽石的成長是在過飽和氫氣氛中進行，因此必須考慮氫電漿對於各晶面蝕刻速率的不同。Cheng等人分別對單晶鑽石(100)、(110)及(111)面進行氫電漿蝕刻，發現 40%的(100)面經過氫電漿蝕刻後會轉變為(111)晶面，而(110)面只有約 10 %的轉變，(111)面還是保持原來的晶面[40]。由此可知氫電漿對(100)面的蝕刻作用比(110)以及(111)面強烈，所以在實驗的觀察下， $\langle 110 \rangle$ 為成長最快速的方向，即鑽石膜較容易呈現出(111)和(100)面。

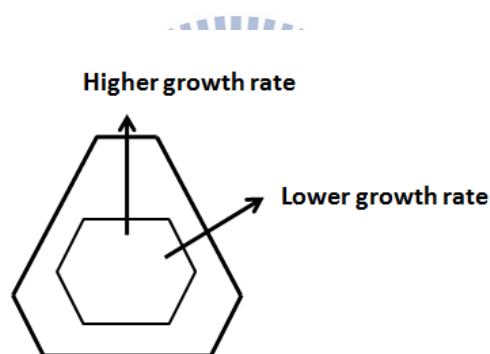


圖 2.16 鑽石晶面成長示意圖，長得較快的晶面消失，呈現出長得較慢的晶面[31]。

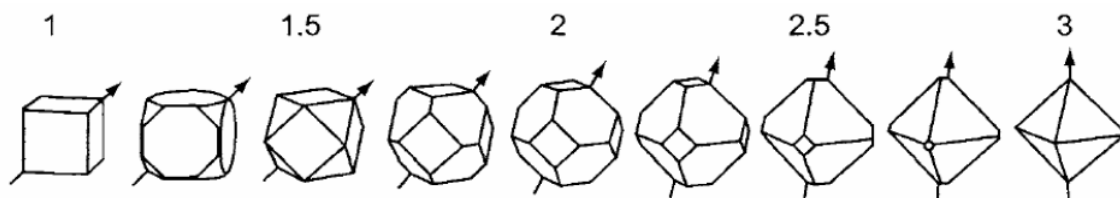


圖 2.17 晶體形狀與成長參數  $\alpha$  的對照圖，箭頭方向為成長速度最快的方向[33]。

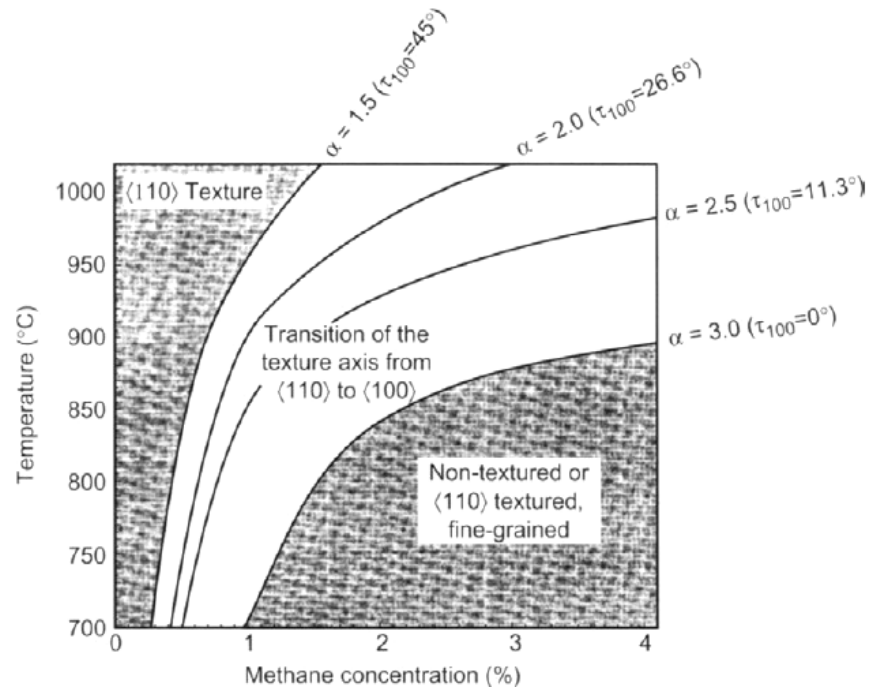


圖 2.18 甲烷濃度、基板溫度與成長參數對應之鑽石形貌圖[34]。

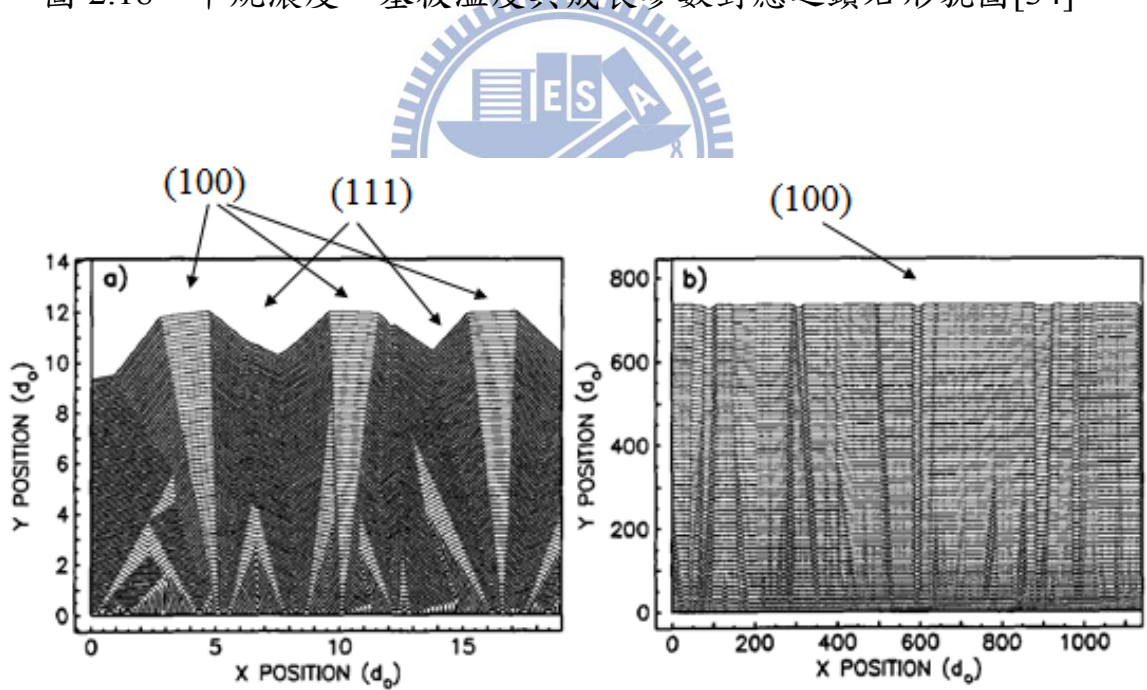


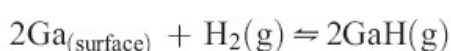
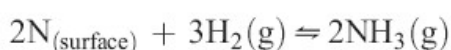
圖 2.19 以電腦模擬多晶鑽石的成長情況[37]:(a) 厚度較薄時的多晶鑽石成長情況，各晶面相互競爭。(b) 厚度較厚時的多晶鑽石成長情況，表面呈現平整之(100)面。其中  $d_0$  為鑽石核種間平均距離。

## 2.5 在氮化鋁上成長鑽石薄膜的相關研究

鑽石沉積於非鑽石基板上時，若基材表面沒有經過任何特殊前處理的情況下，鑽石核種密度低，很難沉積出連續之鑽石薄膜。並且由於熱膨脹係數的差異，在冷卻過程產生相對大的熱應力，易產生裂痕或是剝離，因此限制了鑽石的品質與應用性。又因鑽石在非鑽石基板上的成長，一開始在表面可能會有碳化層的形成，此碳化層可促進鑽石的成長並釋放界面應力，但碳化層與基板間的擴散作用會降低表面的碳濃度，不利於鑽石成核。因此，Kumar 等人對於在薄膜與基板間置入緩衝層進行一系列的研究 [41]，期望於緩衝層上形成碳化層提升鑽石成核密度，並同時藉由緩衝層抑制碳擴散至基板，以維持緩衝層表面之碳濃度。其所使用的緩衝層包括氮化鋁、氮化鈦、碳化鎢，研究顯示這些緩衝層的使用有利於改善鑽石在矽基板的成核速率與沉積速度。研究的結果顯示這些緩衝層的使用有利於改善鑽石在矽基板的成核速率與沉積速度。此外，Godbole 等人利用氮化鋁作為緩衝層，以熱燈絲化學氣相沉積法將鑽石沉積於鎳基板上，發現可提升成核密度及附著性。並且透過拉曼圖譜的比較，發現以氮化鋁作為緩衝層所成長之鑽石膜，可有效限制碳在薄膜與基板間的擴散並抑制石墨相的產生。其拉曼光譜中  $1332\text{ cm}^{-1}$  之鑽石  $\text{sp}^3$  峰值窄，且  $1580\text{ cm}^{-1}$  處之石墨  $\text{sp}^2$  峰值相當微弱，如圖 2.20(b)所示。而直接成長於鎳基板上之鑽石拉曼圖譜顯示出明顯之 D-band ( $1350\text{ cm}^{-1}$ )與 G-band ( $1580\text{ cm}^{-1}$ )，且鑽石峰值相對

寬，如圖 2.20(a)所示，證實了以氮化鋁作為緩衝層，可抑制石墨相的產生，並提升鑽石的品質[42]。Wang 等人於 WC 基板上沉積鑽石時同樣也觀察到氮化鋁有同樣的作用，如圖 2.21 所示[43]。

再者，由於元件於高功率運作時產生的自發熱效應(self-heating effect)會損害元件性能並減少元件壽命，因此元件的散熱特性是極為重要的考慮因素。自發熱效應是指當元件在高功率下運作時，產生的大量熱能若無法適時排出，將使元件溫度升高，此機制稱為自發熱效應。鑽石的導熱係數為所有材料中最高的，而鑽石與氮化鎵的結合，被認為是能有效提升元件導熱性質的方式，因此，過去有人曾嘗試於氮化鎵表面進行鑽石沉積[44][45]。May 等人利用熱燈絲化學氣相沉積法將鑽石沉積於氮化鎵上的研究顯示，當鑽石的沉積溫度 $>600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時，氮化鎵會發生以下反應[45]:



即氮化鎵會在高溫下發生分解。儘管可以透過氮氣的通入來稍微抑制此分解反應，但所形成的鑽石品質差、孔隙多且附著性差。若是在較低溫下將鑽石沉積於氮化鎵上，則又會有成核成長速率緩慢的問題。

氮化鋁具有高硬度、高熱穩定性、高化學鈍性，並且可阻礙碳的擴散，使其適合作為成長鑽石的緩衝層。此外，氮化鋁也常作為氮化鎵成長於矽基板上的緩衝層，這是由於氮化鎵與矽基板之間，存在著較大的晶格不匹

配性、熱膨脹係數差異大等問題，導致不易形成品質好的磊晶氮化鎵層，限制了高頻高功率元件的性能。再加上氮化鋁的高熱傳導性，應能降低元件的自發熱效應，因此，開始有研究嘗試將鑽石與氮化鋁做一結合，並探討其界面熱阻與整體熱散性[46][47]。Yoganand 等人將氮化鋁與鑽石成長於矽基板背面，如圖 2.22(A)[47]，其中氮化鋁薄膜是以 DC 反應性磁控濺鍍的方式於 600°C 成長，鑽石薄膜則是以微波電漿化學沉積法於 900°C 成長，並以 Infrared thermography 測試晶片的熱散性質，以及於 1000°C 以上的高溫氧化測試其穩定性。結果顯示，結合了 AlN/Diamond 的矽晶片相較於單一矽晶片以及只結合單一氮化鋁或鑽石都有較佳的熱散性質，如圖 2.22(B)所示，且整體元件性質並沒有受到 AlN/Diamond 結構的導入而有太大改變。但由圖 2.22(C)可觀察到，其鑽石膜表面極為不平整，似乎並非一厚度均勻的連續鑽石膜。

另一個鑽石散熱特性的重要應用在高電子遷移率電晶體 (High electron mobility transistor, HEMT) 高功率元件上。利用將一高能隙與一低能隙半導體材料結合，形成異質界面通道，載子利用高低能隙材料之導電帶間能帶差進入低能隙半導體，並在低能隙半導體之導電帶上形成二維電子氣 (Two-dimensional electron gas, 2DEG)，使其載子遷移率及密度均大幅提升，且元件於高頻下(4 GHz)的功率密度可達 12.1 W/mm[48]。Alomari 等人成功的以熱燈絲化學氣相沉積法將厚度約 500 nm 的奈米鑽石膜沉積於

InAlN/GaN 之 HEMT 結構上[49]，如圖 2.23 所示，其中，在 InAlN 與奈米鑽石層間，以 SiO<sub>2</sub> 作為 HEMT 結構之介電鈍化層與成長鑽石過程中氫之擴散阻障層。結果顯示，元件的各種特性並沒有因為成長鑽石的高溫而有所改變，且鑽石層的披覆可有效地把熱能自元件頂部逸散出，將有助於元件特性的表現。然而奈米鑽石存在大量的晶界與非晶碳相阻礙聲子的傳遞，作為導熱層仍有其熱傳導的限制，其導熱能力通常低於多晶及單晶鑽石膜。

綜合過去在氮化鋁上成長鑽石的研究結果，鑽石大多是成核於不平整的氮化鋁表面，成長之鑽石膜厚度並不均勻，表面粗糙度大，並不利於半導體元件的製程，再者，以 MPCVD 成長的鑽石膜品質佳且再現性高，但過去很少研究是以 MPCVD 的方式於氮化鋁上成長鑽石，並探討其成核與成長行為以及製程參數對鑽石成長的影響，若能對上述問題有深入的了解，或許能更進一步提升鑽石/氮化鋁結構在半導體元件上的應用性。



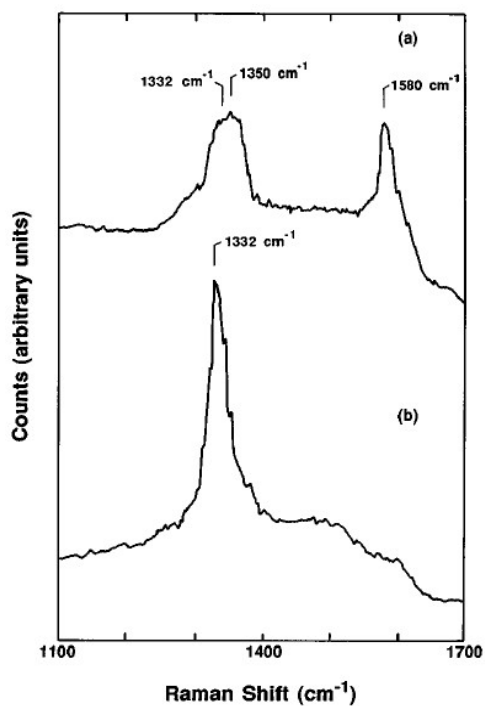


圖 2.20 鑽石沉積於鎳基板之拉曼圖譜，(a)無氮化鋁緩衝層，(b)以氮化鋁作為緩衝層[42]。此結果說明了以氮化鋁作為緩衝層，可抑制石墨相的產生，並提升鑽石的品質。

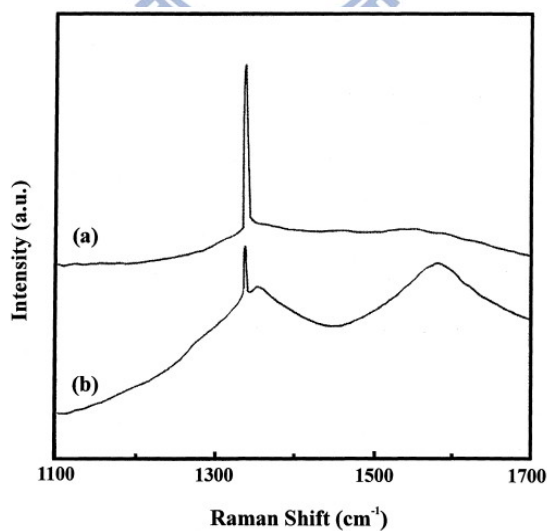


圖 2.21 鑽石沉積於 WC 基板之拉曼圖譜，(a)以氮化鋁作為緩衝層，(b)無氮化鋁緩衝層[43]。

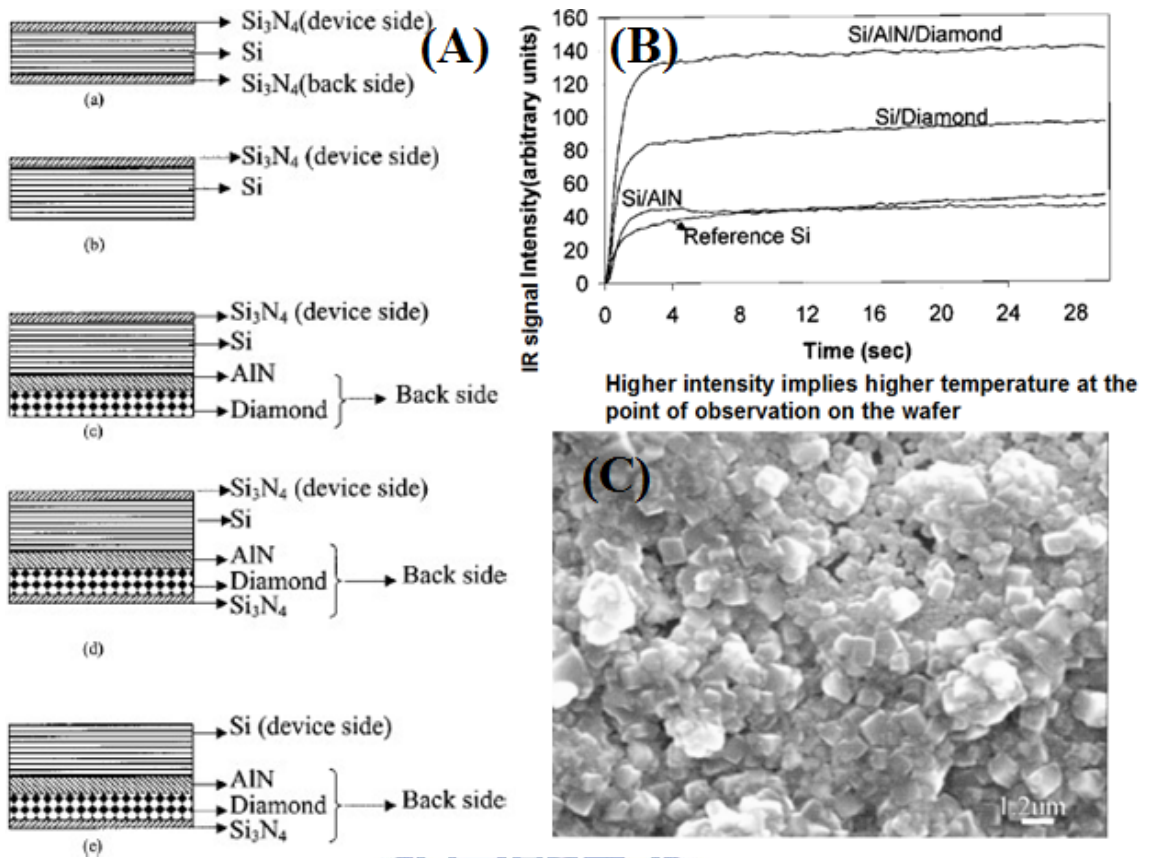


圖 2.22 於矽基板背面成長 AlN/Diamond 結構之(A) 製程順序，(B) IR 量測散熱特性結果及(C) 鑽石膜表面形貌[47]。

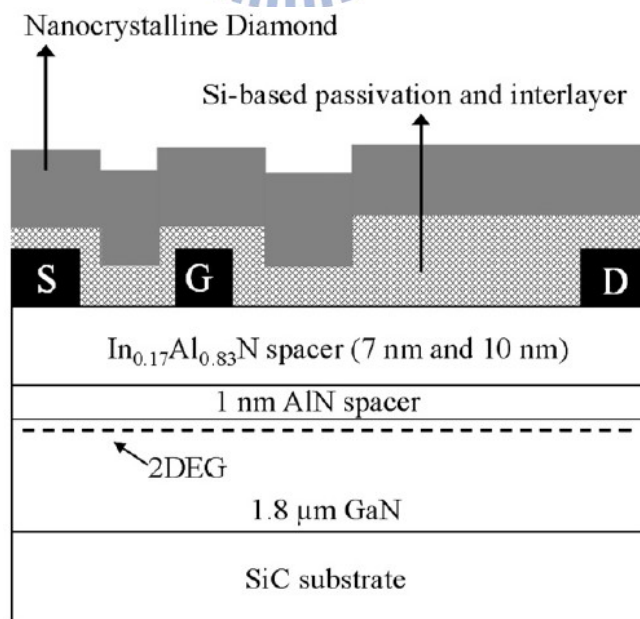


圖 2.23 奈米鑽石膜沉積於 InAlN/GaN 之 HEMT 結構示意圖[49]。

## 2.6 降低鑽石表面粗糙度的方式

鑽石具有需多優異的物理、化學性質，但現今半導體元件尺寸已達奈米等級，鑽石膜表面粗糙度若無法降低，便無法將之導入半導體相關製程，而限制了鑽石於元件上之應用。有鑑於此，有許多研磨拋光鑽石表面的方式持續發展中[50]，但這些方式耗時且花費貴，因此，直接由 CVD 的過程中，降低鑽石之表面粗糙度將是十分可行的方向。常見的方式有：

### (1) 氫電漿蝕刻

具有(001)優選取向的鑽石薄膜相較於(111)或是隨機取向的鑽石膜，較易形成表面平整、缺陷少的高品質鑽石膜[51]。Jiang 等人利用電漿中形成的氫離子撞擊、修飾成長出之鑽石表面，發現鑽石的表面形貌、結晶性、性質都會有所改變[52]。而根據氫離子對於非(001)優選取向的晶粒的蝕刻效應大於具(001)優選取向的晶粒[53]，Su 等人利用在成長階段施以負偏壓之氫氣處理，可以大幅改變鑽石表面形貌並將表面粗糙度由 345 nm 降至 74 nm，如圖 2.24[54]，此外，Küttel 等人的研究也顯示，在(111)面鑽石上進行氫電漿處理可以提升薄膜的平整度[55]。

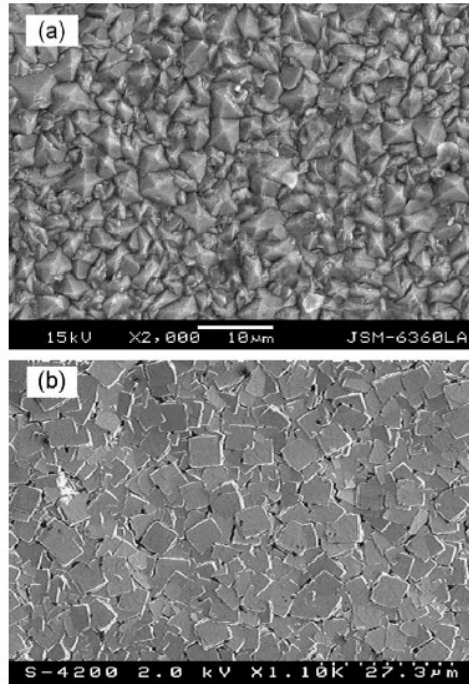


圖 2.24 氫離子蝕刻對於鑽石表面形貌與粗糙度影響之 SEM 影像，(a)無氫處理，(b)施以-250 V 負偏壓氫處理[54]。

## (2) 二階段成長

Norgard 等人根據鑽石成長模型與鑽石成長方向參數  $\alpha$ ，以電腦模擬鑽石以不同  $\alpha$  值成長的二階段成長模式，如圖 2.25 所示[56]。其結果顯示若要以二階段方式成長低表面粗糙度的(100)鑽石薄膜，第一階段必須提高甲烷濃度與/或降低基板溫度(提高  $\alpha$  值)，使鑽石沿  $\langle 100 \rangle$  成長快速，並成長較長時間，以建立具有很強  $\langle 100 \rangle$  織構程度的鑽石膜。此時鑽石膜表面形貌為較粗糙的角錐形貌，所以第二階段再降低甲烷濃度或提高基板溫度( $\alpha$  值減小)，使鑽石薄膜表面呈現出方形之(100)面。結果顯示二階段的方式可明顯減少鑽石薄膜表面粗糙度，如圖 2.26[56]所示，第二階段之後所量測到

之表面粗糙度明顯下降。Seo 等人同樣利用二階段成長模式，在總製程時間 4 小時內，藉由第二階段提高微波電漿功率(由 500 W 增加至 800 W)，使鑽石膜表面粗糙度下降。而其表面粗糙度與第一階段製程時間的長短有關，如圖 2.27 所示，第一階段時間約占總製程時間的 80 %時，可得到較低表面粗糙度之薄膜，但藉由觀察其鑽石膜之 SEM 圖，似乎含有大量非鑽石成分[57]。

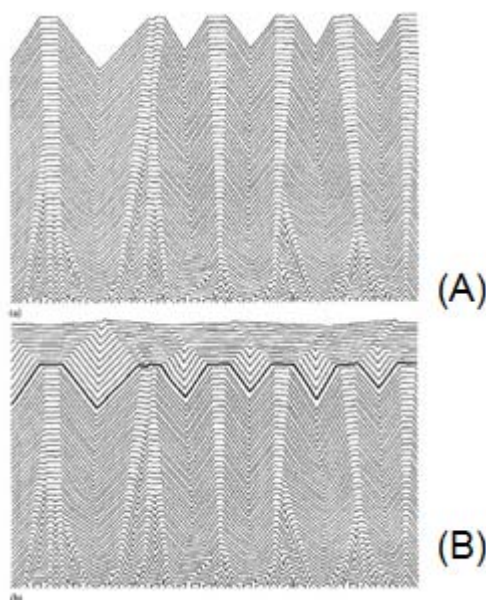


圖 2.25 以電腦模擬鑽石以不同  $\alpha$  值成長的二階段成長模式：(A)  $\alpha=2.85$ ，(B)  $\alpha=1.5$ [56]。

Surface roughness after the first and second step			
Position	First step $R_a$ (nm)	Second step $R_a$ (nm)	Decrease in surface roughness (%)
1	$255 \pm 8$	$200 \pm 11$	21
2	$259 \pm 9$	$211 \pm 10$	18
3 <sup>a</sup>	$244 \pm 9$	$161 \pm 11$	34
4	$200 \pm 9$	$172 \pm 10$	14
5	$142 \pm 10^b$		

圖 2.26 以二階段成長方式降低鑽石膜之表面粗糙度[56]。

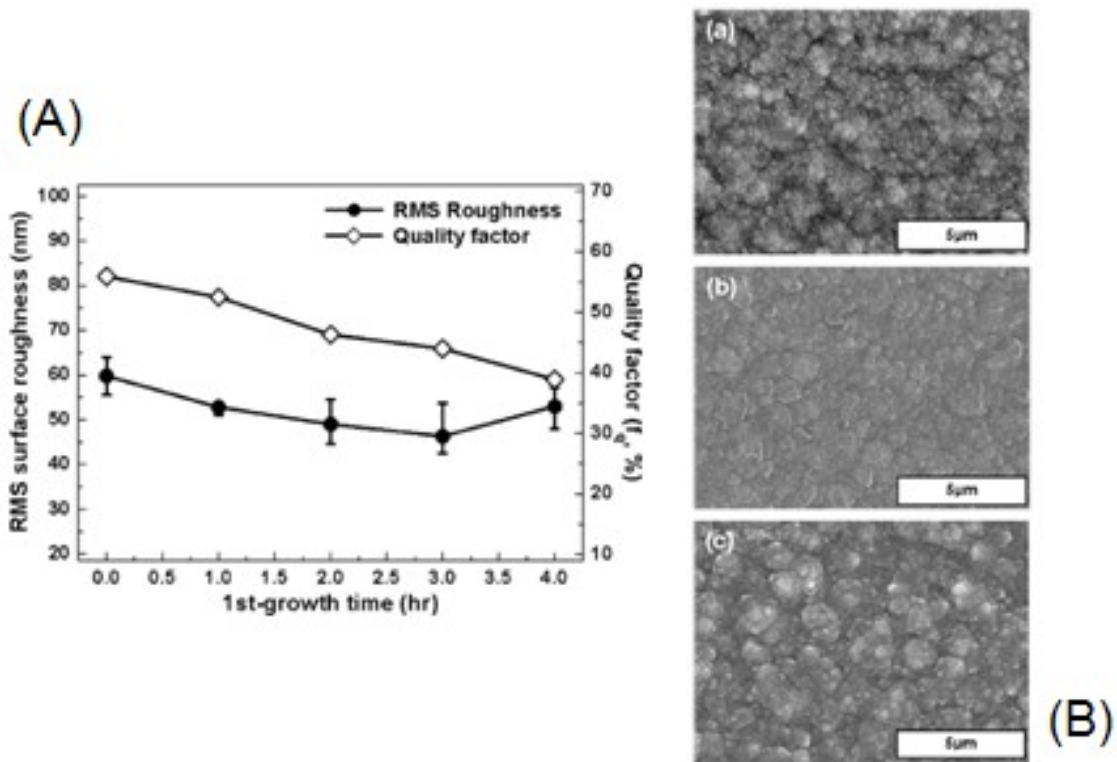


圖 2.27 Seo 等人以二階段方式成長鑽石之結果：(A)鑽石膜表面粗糙度及薄膜品質與第一階段時間長短之關係，(B)以不同第一階段時間成長之鑽石膜表面形貌對照圖，(a)第一階段 1 h，(b)第一階段 3 h，(c)第一階段成長 4 h[57]。

### (3) 成長奈米鑽石

目前在各種異質基板上所能成長之鑽石薄膜依然是以多晶薄膜為主，其表面形貌具有明顯的晶面(facet)菱線與菱角，造成鑽石膜表面粗糙不平。而奈米鑽石因為晶粒遠小於多晶鑽石薄膜，表面粗糙度大幅下降，且不太隨厚度的增加而上升。一般來說，通入大量(比例 > 90 %)的氫氣，主要的反應物種會由甲基轉變為 C<sub>2</sub> 自由基，導致形成的鑽石尺寸為奈米等級。Zhou[58]等人改變氫氣在反應物種中的比例(2 - 99 %)，以微波電漿化學沉

積法成長鑽石，當氬氣比例達 90 % 以上時，鑽石的表面形貌由微米尺寸的多晶鑽石轉為奈米鑽石，如圖 2.28 所示。此外，實驗顯示成長出的鑽石膜其表面粗糙度隨氬氣比例升高而降低，大量的氬氣通入可將表面粗糙度在相同厚度下，由 425 nm 降至 18 nm，如圖 2.29(A)所示。而由圖 2.29(B)之拉曼圖譜可知，在氬氣比例低於 40 % 時，非鑽石相比比例並不高，鑽石 1332  $\text{cm}^{-1}$  的峰值也沒有明顯變寬，顯示了少量的氬氣對於多晶鑽石膜的品質影響並不明顯。奈米鑽石雖然可大幅降低表面粗糙度，但大量的晶界對於鑽石膜的熱傳導性較為不利，因此，若要維持鑽石膜品質並降低微米尺寸多晶鑽石膜的表面粗糙度，通入少量的氬氣或許是一有效方式。

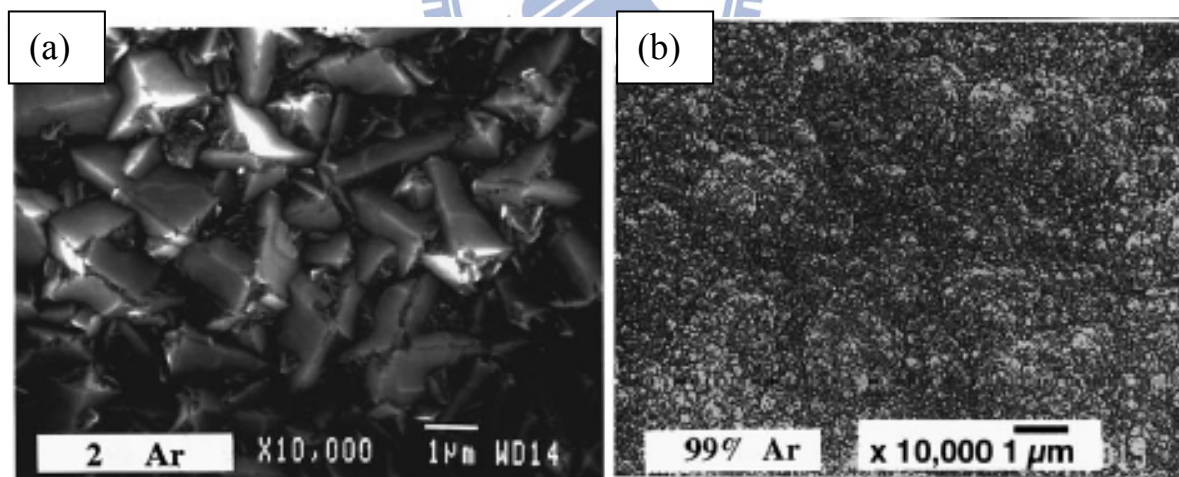


圖 2.28 通入 2 % Ar 與 99 % Ar 所成長出之鑽石膜表面形貌：(a) 2 %，(b) 99 % [58]。

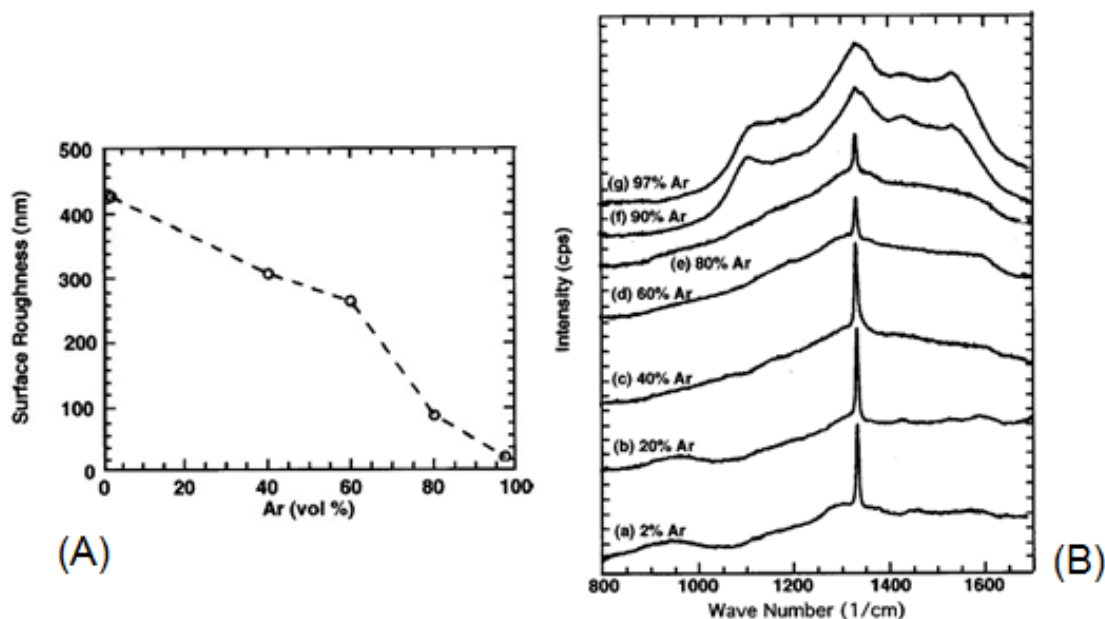


圖 2.29 以 MPCVD 方式成長鑽石過程中，改變氬氣在反應物種中的比例之

結果，(A)鑽石膜表面粗糙度與氬氣比例之關係，(B)不同氬氣比例

所成長出之鑽石拉曼圖譜[58]。

## 2.7 鑽石結構與導熱性質的關係

鑽石的導熱方式是以聲子來傳遞熱能，因此，鑽石膜中存在的晶界、缺陷、雜質皆會造成聲子的散射[59]，阻礙其熱傳。單晶鑽石由於其結構與鍵結特性，使其在室溫時聲子散射機率低，因此具有極高的導熱係數 ( $2.0 \times 10^3$  W/mK)，約為銅的五倍，但大面積的高品質單晶鑽石薄膜取得不易。目前於異質基板上成長之鑽石膜仍以多晶薄膜為主，其導熱係數低於單晶鑽石膜，雖然已有研究指出，可成長出導熱係數達單晶鑽石 85 % ( $1.7 \times 10^3$  W/mK)之多晶鑽石膜[59]，但目前一般 CVD 鑽石膜的導熱係數大多還是介於 500-1200 W/mK 之間。Verhoeven 等人[60]利用 MPCVD 分別成



長高方向性的鑽石膜、具有柱狀晶結構的多晶鑽石膜以及奈米鑽石膜，其中高方向性鑽石膜與柱狀晶結構鑽石膜的導熱係數呈現很大的異向性，其垂直表面方向的導熱係數( $K_{\perp}$ )分別約為平行表面方向導熱係數( $K_{\parallel}$ )的 9 倍與 18 倍之多，這是由於側向的聲子熱傳遞受到較多晶界與缺陷散射的結果，而奈米鑽石的導熱係數則相對具有均向性。整體而言，高方向性鑽石膜的導熱係數最高，奈米鑽石最低，但三者之導熱係數皆遠小於單晶鑽石膜，如圖 2.30 所示[60]。

此外，多晶鑽石膜的導熱也受到晶粒大小與厚度的影響，Graebner 等人以相同沉積條件成長不同厚度的柱狀晶結構鑽石薄膜，分別量測其導熱係數，並透過公式轉換求得不同厚度處的鑽石膜導熱係數。晶粒大小、鑽石膜厚度與導熱係數的關係分別如圖 2.31(A)、(B)所示，結果顯示鑽石膜導熱係數隨厚度與晶粒尺寸的增加而上升。同時透過觀察柱狀晶結構可發現，離基板表面越遠的晶粒越大，因此使晶界散射聲子的效應下降，提升了導熱係數。當鑽石膜厚度達 350  $\mu\text{m}$  時，表層的鑽石膜具有與單晶鑽石接近的導熱係數[61]。

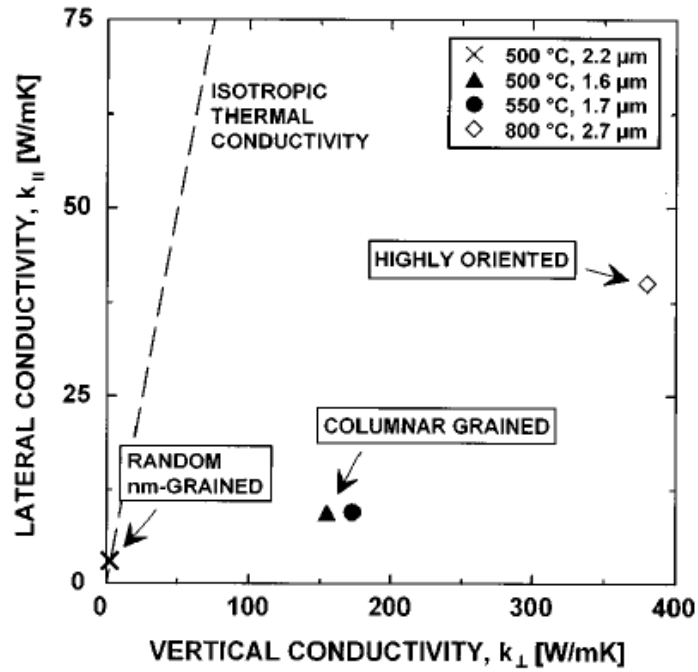


圖 2.30 高方向性的鑽石膜、柱狀晶結構多晶鑽石膜以及奈米鑽石膜的垂直、側向熱傳導係數的差異[60]。

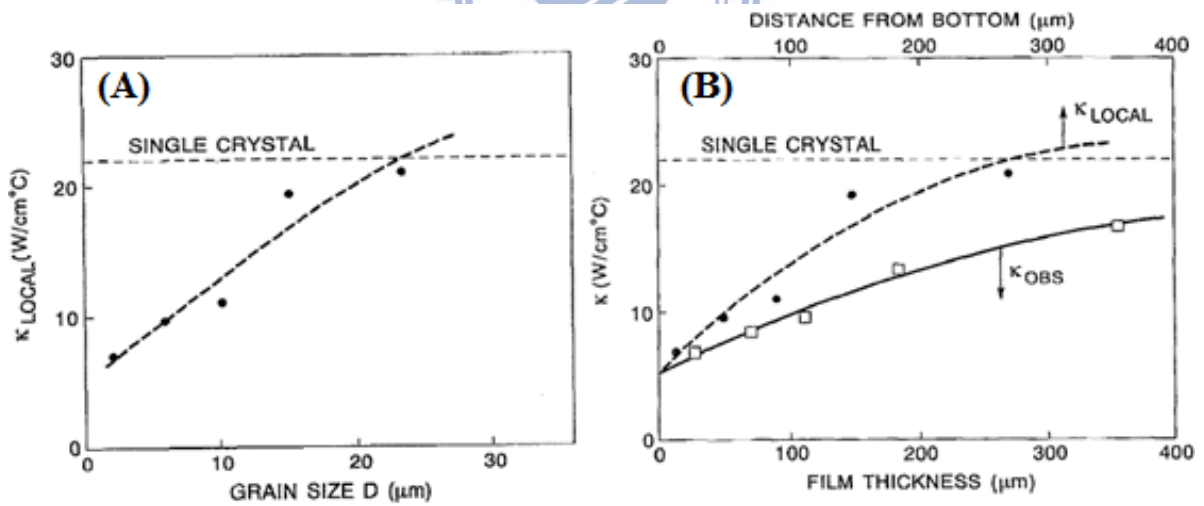


圖 2.31 柱狀晶結構多晶鑽石膜導熱係數與晶粒尺寸、膜厚之關係：(A)晶粒尺寸越大，導熱係數越高，(B) 薄膜厚度越大，導熱係數越高。其中  $K_{local}$  為透過公式轉換得出鑽石膜不同厚度處的導熱係數， $K_{OBS}$  則為實際量測出之鑽石膜導熱係數[61]。

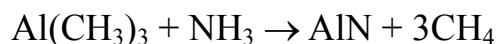
## 第三章 實驗流程與設備

本章主要分為三部分，第一部分為氮化鋁緩衝層的磊晶成長，包含成長氮化鋁的流程與設備，第二部分為鑽石的成長，將依序介紹氮化鋁試片的挑選、成長鑽石的流程與設備，並於本章最後介紹本研究中所使用的各種分析儀器與分析技術。

### 3.1 氮化鋁於矽晶片(111)上的磊晶成長

#### 3.1.1 成長氮化鋁薄膜之製程步驟

本實驗所選用的氮化鋁試片是由本實驗室陳致宇博士與林珮吟學姐所提供，沉積方法採用金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)，經由 MOCVD 系統於 2 吋 Si(111)晶圓上成長氮化鋁薄膜。所採用的成長方式為兩階段式成長：第一階段為低溫氮化鋁(LT-AIN)成核層的成長，採用相對低溫的製程，使氣體分子較易停留於基板上，以利於成核；第二階段為高溫氮化鋁(HT-AIN)薄膜的成長，使用高溫磊晶製程，目的為成長出品質較佳的氮化鋁薄膜。成長氮化鋁薄膜所使用的金屬有機前驅物為 TMAI (trimethylaluminum,  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ )，其與氨氣( $\text{NH}_3$ )之化學反應如下：



成長過程中所使用的壓力範圍為 50-300 Torr；基板溫度：LT-AIN 860 °C，HT-AIN 則在 1010 °C；V/III 比 ~ 700； $\text{NH}_3$  流量為 2000 sccm； $\text{H}_2$  為 TMAI 之載氣(carrier gas)，流量為 10,000 sccm。表 3.1 為本實驗用以成長鑽石之

氮化鋁緩衝層試片 C、D、E、F 之成長參數。MOCVD 製程步驟與溫度之關係如圖 3.1 所示。相關實驗步驟說明如下：

- (1) 將 p-type (111) 的 2 吋矽晶圓以 1% HF 蝕刻 1 分鐘，去除矽晶圓表面的原生氧化層(native oxide)。
- (2) 將矽晶圓試片放入 MOCVD 腔體中抽真空，在成長氮化鋁之前，先在約 1000 °C 的氫氣氣氛下進行 10 分鐘的 thermal clean，移除表面的污染物與原生氧化層。
- (3) 降溫至第一階段製程溫度(Step 1, 約 860°C)並達穩定後，先通入 TMAI 作為 Al 的來源，目的是使 Si 表面先與 Al 形成鍵結，避免大量非晶氮化矽的形成而影響氮化鋁的磊晶品質。待 TMAI 通入 15 秒之後，緊接著通入 NH<sub>3</sub> 以反應形成 AlN 薄膜。NH<sub>3</sub> 與 TMAI 的流量分別固定為 2000 與 177 sccm，第一階段成長 LT-AlN 薄膜的製程時間為 6 分鐘。
- (4) 升溫至第二階段製程溫度(Step 2, 約 1010°C)並達穩定後，與成長 LT-AlN 薄膜的步驟相同，於通入 TMAI 15 秒後才通入 NH<sub>3</sub>，成長時間為 60 分鐘，NH<sub>3</sub> 與 TMAI 的流量則與第一階段同樣固定為 2000 與 177 sccm。
- (5) 停止通入 TMAI，以約 56 °C/min 的冷卻速率冷卻至

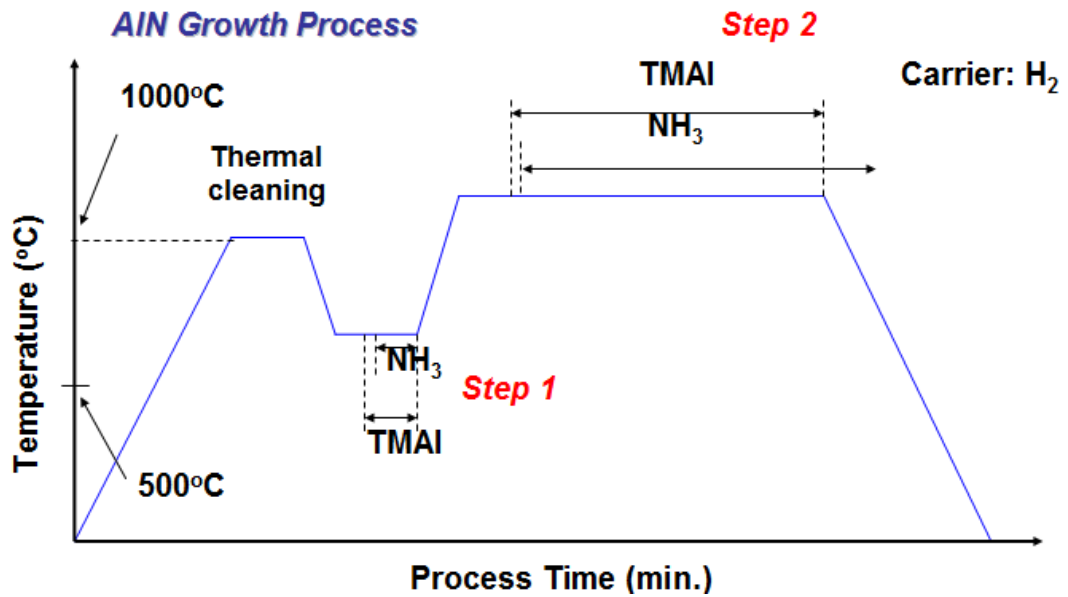


圖 3.1 MOCVD 成長氮化鋁薄膜的製程步驟示意圖。

表 3.1 MOCVD 成長氮化鋁薄膜的成長參數。

Step 1. TMA Pre-flow (0.25 min) + Nitridation (6 min)						
	Temp. (°C)	Pressure (torr)	Rotation (rpm)	H <sub>2</sub> (sccm)	NH <sub>3</sub> /TMA (sccm)	V/III
C	700	50	800	10k	2000 / 177	700
D	860	50	800	10k	2000 / 177	700
E	860	300	800	10k	2000 / 177	700
F	860	150	800	10k	2000 / 177	700
Step 2. TMA Pre-flow (0.25 min) + Nitridation (60 min)						
	Temp. (°C)	Pressure (torr)	Rotation (rpm)	H <sub>2</sub> (sccm)	NH <sub>3</sub> /TMA (sccm)	V/III
C	1010	50	800	10k	2000 / 177	700
D	1010	50	800	10k	2000 / 177	700
E	1010	300	800	10k	2000 / 177	700
F	1010	150	800	10k	2000 / 177	700

### 3.1.2 成長氮化鋁薄膜之製程設備 — 金屬有機物化學氣相沉積系統

金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)是在反應腔體內，藉由通入之五族金屬原料和三族氫化物，經熱分解後產生適當的化學反應，最後將反應後之生成物沉積在基板表面的沉積技術。本實驗中成長氮化鋁緩衝層所使用的設備是本系張翼老師實驗室經過改良後的 MOCVD 系統，原型號為 VEECO/EMCORE D180。其設備主要結構之示意圖如圖 3.2 所示，包含真空幫浦、反應腔體、氣體流量控制器、腔體內的晶圓承載盤以及加熱器等。而反應腔體內各項製程參數的設定以及氣體流量配送，則由電腦程式來加以控制，並可經由內聯的光學量測系統來進行包含膜厚、表面粗糙度及基板溫度等的現場監測。所通入之有機前驅物須先經汽化，再由輸送氣體(本實驗之輸送氣體為  $H_2$ )推送至腔體內，經高溫分解後進行反應，進而沉積薄膜於基板。此外，加熱系統是由環繞在基板承載盤(susceptor)下方的 RF (Radio Frequency)加熱線圈產生高頻感應，與外層鍍上碳化矽之石墨承載盤的碳原子發生共振，藉由原子的震盪加熱承載盤。但基板與承載盤間存在接觸熱阻，造成基板邊緣與中心有些許溫度上的差異。而承載盤可由馬達驅動旋轉，使沉積之薄膜厚度均勻化。

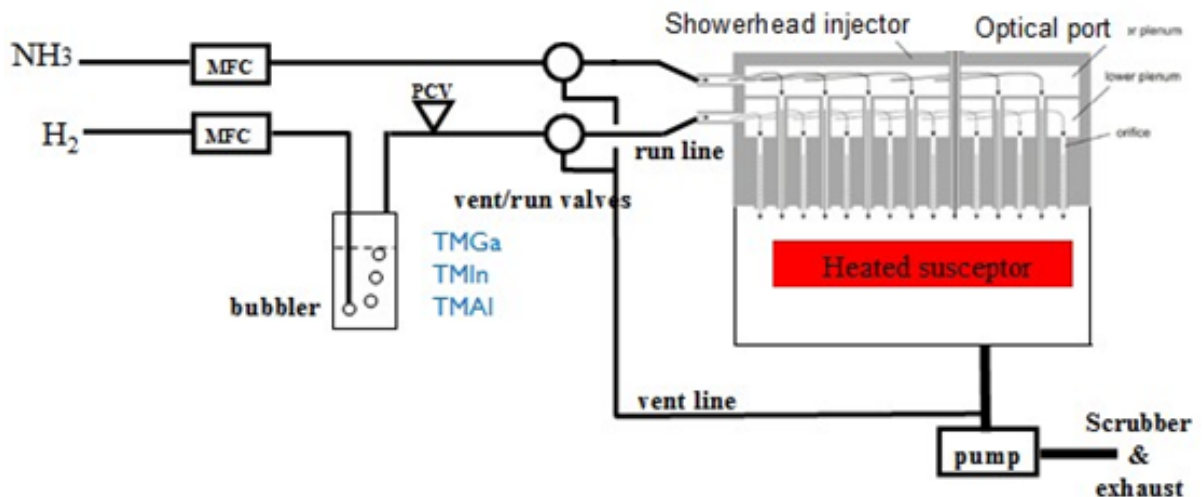


圖 3.2 用以沉積氮化鋁緩衝層之 MOCVD 設備主要結構示意圖。

### 3.2 鑽石成長

本實驗之鑽石成長流程包含三大部分，第一部分為氮化鋁基板的篩選，包括對氮化鋁試片進行掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)、原子力顯微鏡(Atomic force microscope, AFM)、X 光繞射儀(X-ray diffraction, XRD) 的觀察與分析，以篩選出較為合適的氮化鋁試片當作成長鑽石的基板。第二部分為試片的前處理以及利用 MPCVD 成長鑽石薄膜，第三部分則將對於 MPCVD 成長過後的試片進行薄膜表面形貌觀察與材料性質分析，使用的分析儀器包括 SEM、AFM、XRD 以及拉曼光譜儀(Raman Spectroscopy)。實驗流程如圖 3.3 所示。本節將依序介紹氮化鋁試片的篩選過程以及成長鑽石的流程與設備。

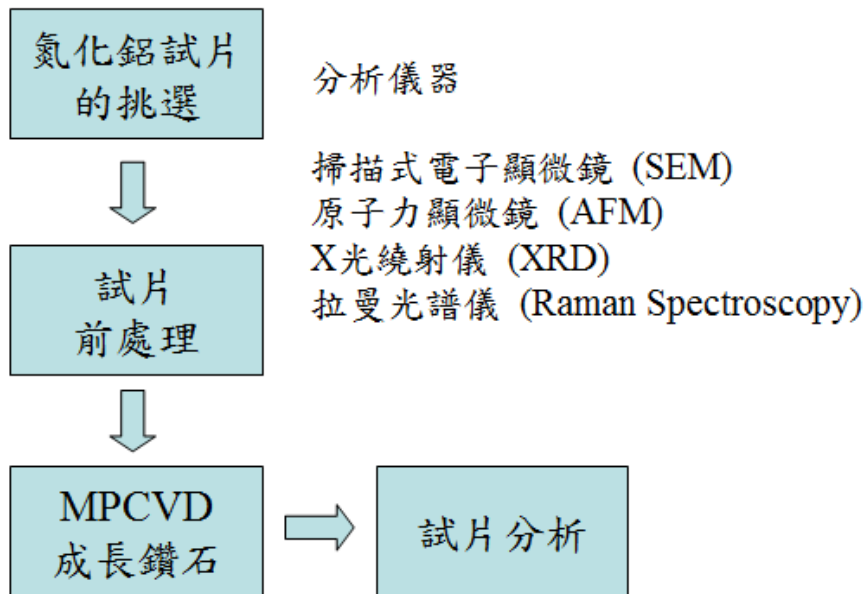


圖 3.3 鑽石成長流程圖

### 3.2.1 氮化鋁的篩選

本實驗成長鑽石所使用的氮化鋁基板，是利用金屬有機化學氣相沉積系統(MOCVD)在 2 吋 Si (111)晶圓上成長出具有 c 軸優選取向的氮化鋁磊晶薄膜。由於製程條件的不同，可能會造成氮化鋁薄膜本身的品質、表面形貌以及表面粗糙度等性質有所些微的不同。為了減少這些額外的影響因素，在成長鑽石前，需要先對氮化鋁薄膜進行篩選，使用以成長鑽石之氮化鋁基板各性質具有一致性。挑選的主要依據有三，分別是表面形貌、粗糙度以及薄膜成長的優選取向與品質。

#### (1) 表面形貌

因本實驗使用奈米鑽石種晶法(seeding)的方式來成核，若氮化鋁薄膜的表面存在著許多能讓奈米鑽石停留的縫隙，則預期將可有助於鑽石的成



核。如圖 3.4 之 AFM 影像所示，黑色箭頭所指即為卡入縫隙的奈米鑽石顆粒。而縫隙面積的多寡及平均深度也會影響到成核和成長的結果，故必須挑選表面形貌相似的氮化鋁薄膜。

## (2) 表面粗糙度

鑽石膜表面粗糙度若太大，將會對其應用有所限制，而鑽石膜的表面粗糙度又與氮化鋁薄膜的表面粗糙度息息相關，故必須挑選平整且表面粗糙度相近的氮化鋁薄膜。

## (3) 薄膜成長的優選取向與磊晶品質

雖然本研究中的氮化鋁薄膜主要是作為成長鑽石的緩衝層之用，但其磊晶方向與品質亦有可能會影響到後續鑽石膜的成長狀況，故將選擇具高度優選取向及品質一致的氮化鋁薄膜。

圖 3.5 為於不同 MOCVD 製程條件下所成長的氮化鋁薄膜表面形貌的比較，試片 C、D、E、F 之成長參數請見表 3.1。由圖中可以明顯觀察出試片 C、D、E、F 的表面形貌較為相似，表面皆有寬約 30-40 nm 的縫隙均勻分佈。相較之下，試片 A 的表面為不平整、表面起伏較大的堆疊形貌，而試片 B 則是晶粒彼此之間的接合(coalescence)程度較為不完全，呈現出顆粒狀晶粒之表面形貌。利用 Gatan Digital Micrograph 軟體處理上述的 SEM 影像，可以計算出試片 B、C、D、E、F 表面縫隙面積佔整個表面總面積的比例(詳細使用步驟請參見附錄一)，並利用 NanoScope\_Analysis 軟體分析出

各試片縫隙的平均深度，以及經由原子力顯微鏡在掃描範圍為  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  下所得出的各試片表面均方根粗糙度 (root-mean-square roughness,  $R_{\text{rms}}$ )，其中試片 A 之表面形貌已與其他試片差異太大，故無計算縫隙面積與深度之必要。在薄膜厚度方面，以 SEM 觀察各試片橫截面影像，並以軟體量測各試片多點厚度後取其平均，得出試片 C、D、E、F 厚度分別約為 130 nm、100 nm、60 nm、55 nm。不過由於本實驗使用奈米鑽石做為成核點來成長鑽石膜，因此氮化鋁薄膜的厚度對鑽石在氮化鋁上成核的影響相對而言比較小。各種分析結果整理於表 3.2，由表 3.2 可知，試片 B、C、D、E、F 的表面粗糙度接近，介於 4-14 nm 之間，而相較之下試片 A 則具有差距較大的表面粗糙度(25 nm)。試片 B、C、D、E、F 表面皆具有寬度約 30-40 nm 之縫隙，但試片 B 之縫隙面積占總面積比例接近 30%，與試片 C、D、E、F (~14%)於比例上有較明顯的落差，並且縫隙平均深度超過 50 nm，也與 C、D、E、F 的 10-30 nm 差異較大。因此，於本研究中試片 A 與試片 B 將不被採用為成長鑽石的基板。再進一步將試片 C、D、E、F 以 XRD 進行  $2\theta$ -scan，確認其磊晶成長方向，step size 為  $0.03^\circ$ ，圖 3.6 為其分析結果。由於成長氮化鋁的矽基板之(111)晶面與基板表面偏差 4 度(miscut  $4^\circ$  along  $\langle 110 \rangle$ )，即倒空間中 Si(111)的點的位置會產生偏移，且 diffuse scattering 效應的存在，會造成倒空間中 Si(111)的點拉長或變寬，使其繞射峰在強度接近背景訊號處會呈現寬化的現象。因此，當 miscut 傾斜方向為 omega 方向

時，由於解析度較傾斜  $\chi$  方向佳， $2\theta$ - $\theta$  scan 路徑只交會到倒空間中 Si(111) 因 diffuse scattering 效應而寬化的點的邊緣，導致位於  $28.443^\circ$  (JCPDS card #895012) 的基板訊號微弱且較寬。而由圖可知，除了矽基板(111)位於  $2\theta = 28.4^\circ$  的訊號之外，只在  $2\theta = 36.1^\circ$  以及  $76.5^\circ$  處觀察到 AlN 的(002)及(004)的訊號，而  $2\theta = 32.5^\circ$  的位置上存在的微弱訊號為銅之  $K_\beta$  光源與 AlN(002)繞射產生之訊號。由此結果可得知試片 C、D、E、F 皆具有 c 軸優選取向，且半高寬相近，分別為  $2.38^\circ$ 、 $1.94^\circ$ 、 $2.48^\circ$ 、 $2.17^\circ$ ，表示各試片品質具有一致性，故本實驗是選用試片 C、D、E、F 做為成長鑽石之基板。

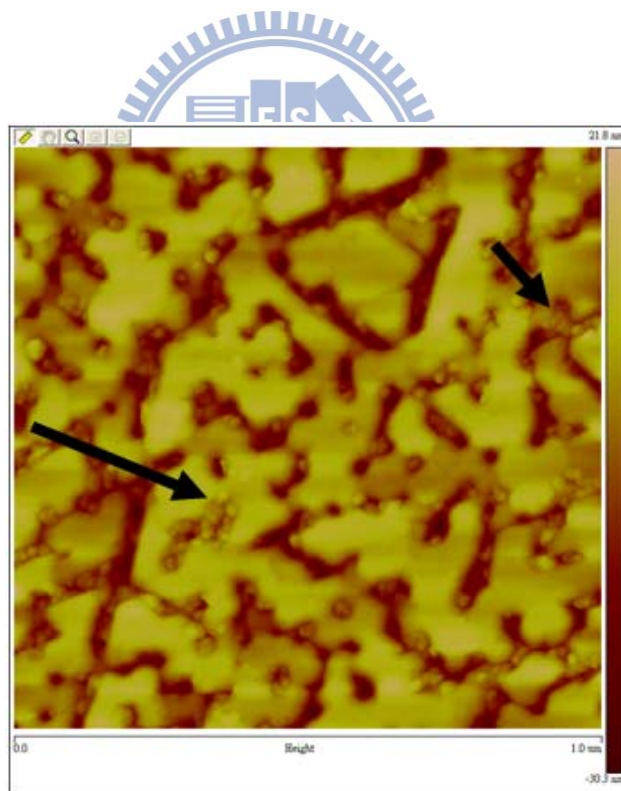


圖 3.4 AlN 薄膜經過奈米鑽石種晶法處理後之 AFM 影像，黑色箭頭所標示位置為卡入 AlN 表面縫隙中的奈米鑽石顆粒。

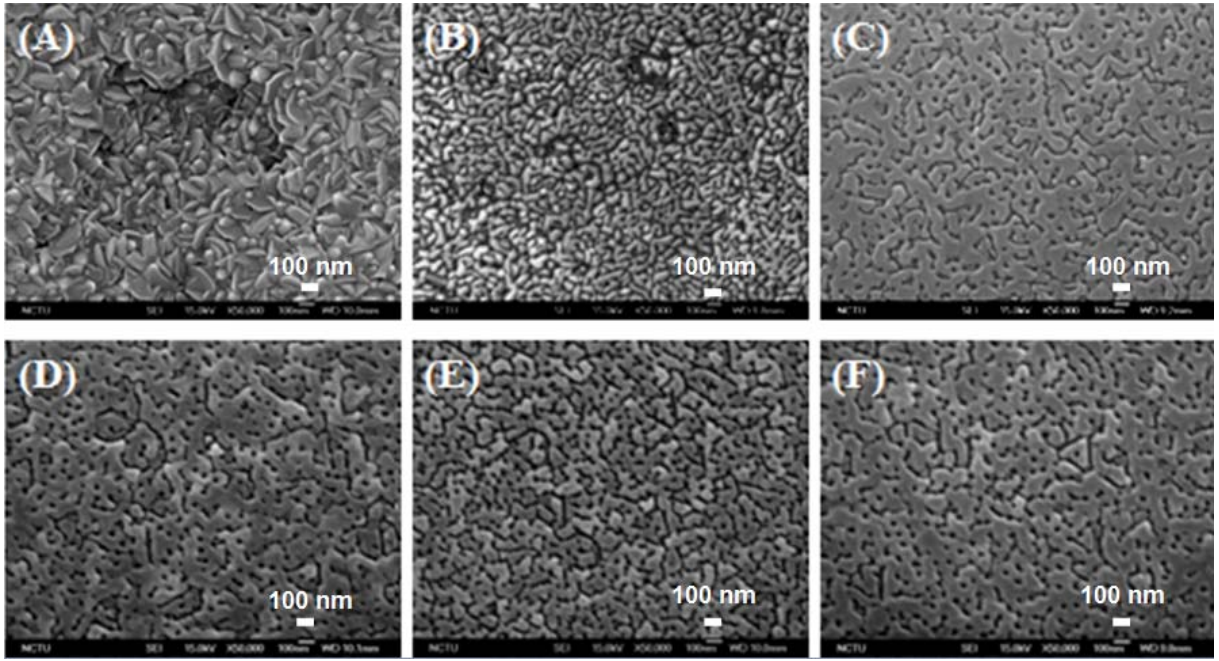


圖 3.5 於不同成長條件下的氮化鋁薄膜(A-F)表面之掃描式電子顯微鏡影像。

表 3.2 氮化鋁試片 A-F 之表面粗糙度( $R_{rms}$ )、縫隙面積、縫隙深度與 XRD rocking curve AlN(002) 繞射訊號的半高寬。

	A	B	C	D	E	F
$R_{rms}$	25.1 nm	13.9 nm	5.12 nm	3.79 nm	11.3 nm	10.9 nm
縫隙面積/總面積	—	0.28	0.14	0.12	0.14	0.14
縫隙平均深度	—	53 nm	14.6 nm	15.3 nm	19.4 nm	21.9 nm
薄膜厚度	—	—	130 nm	100 nm	60 nm	55 nm
XRC FWHM	—	—	2.38°	1.94°	2.48°	2.17°

(氮化鋁基板的篩選過程中，試片 A 在  $R_{rms}$  與表面形貌便與其他試片有較大差異，而試片 B 在縫隙平均深度與其他試片有明顯落差，故便不進行下一步分析與篩選)

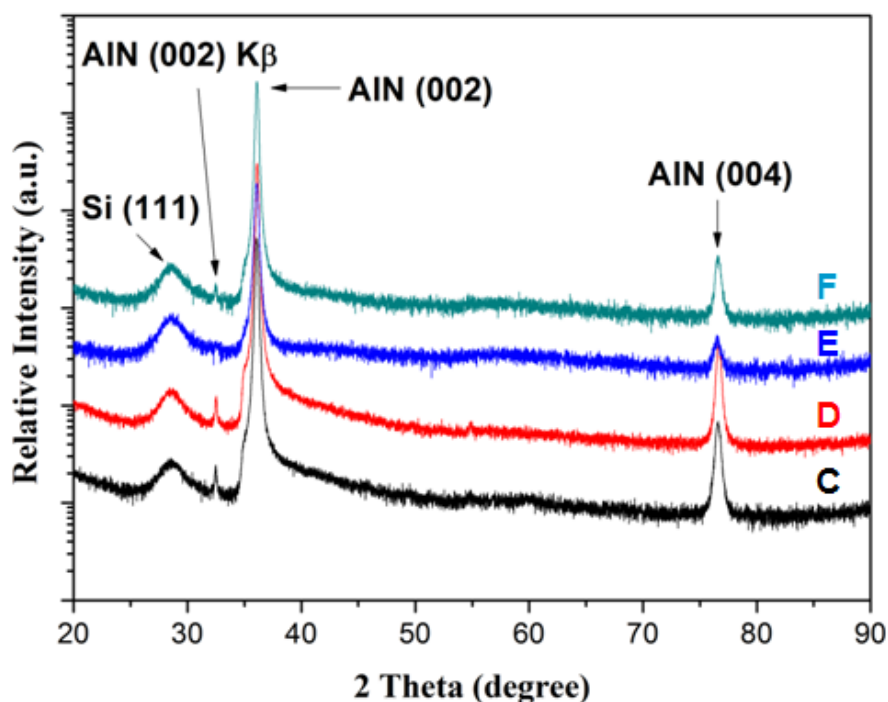


圖 3.6 氮化鋁試片 C、D、E、F 的 XRD ( $2\theta$ -scan) 繞射圖形。

### 3.2.2 成長鑽石的製程步驟

本研究使用微波電漿化學氣相沉積法(MPCVD)來成長鑽石薄膜，相關之實驗步驟說明如下：

- (1) 配置不同濃度的奈米鑽石粉末溶液 (將不同重量的奈米鑽石粉末加入純度為 99.5%的酒精 20 毫升)，並以超音波振盪 10 分鐘，使其混合均勻。
- (2) 將試片切成約  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ，先後以丙酮、甲醇於超音波振盪器(Branson 1510 Ultrasonic Cleaner)中分別清洗 10 分鐘，再以去離子水(DI water)清洗 3 分鐘之後，置入奈米鑽石粉末溶液中振盪 10 分鐘(seeding)，使大尺寸(>100 nm)的奈米鑽石團聚顆粒停留在試片表面，並使較為

分散且顆粒尺寸小於氮化鋁表面縫隙寬度(約 30-40 nm)的奈米鑽石填入縫隙。

- (3) 將 30 ml 的酒精倒入於 100 毫升的燒杯內，再將試片放入，以超音波振盪器振盪 3 分鐘，將在試片表面上團聚成數微米大小且分佈不均的奈米鑽石清除。藉由氮化鋁表面分佈均勻，寬度、深度約 30-40 nm 的縫隙，使停留在試片表面的奈米鑽石之大小及分佈都較為均勻。
- (4) 將鉬基座置於丙酮中，以超音波振盪器清洗 15 分鐘後，將試片置於鉬基座上並放入 MPCVD 腔體中。抽真空至 0.2 Torr 以下，以氫氣流量為 300 sccm，於功率 700 W、壓力 20 Torr 的純氫電漿條件下，清理試片表面 5 分鐘，用以去除試片表面殘留的污染物，並活化試片表面。
- (5) 調整不同的 MPCVD 製程參數，成長鑽石薄膜。
- (6) 冷卻至室溫後取出試片。

上述步驟為以 6 kW MPCVD 系統成長鑽石之步驟，而 1.5 kW 系統的製程步驟與其類似，主要差異為：

- (1) 1.5 kW MPCVD 系統的腔體真空可抽至 0.02 Torr 以下。

使用 1.5 kW MPCVD 系統成長鑽石時，氫電漿前處理的製程參數為 400 W、10 Torr、10 分鐘，氫氣流量同樣為 300 sccm。

### 3.2.3 成長鑽石之製程設備 — 微波電漿化學氣相沉積系統

本實驗採用機型為 ASTeX 之 2.54 GHz 微波電漿輔助化學氣相沉積系統來進行鑽石薄膜的成長，依功率可分為為 5 kW 及 1 kW 型。由於目前所使用之微波產生器可產生之最大功率為 6 kW 與 1.5 kW，因此以下以 6 kW 及 1.5 kW 代表說明實驗所使用之 MPCVD，其工作示意圖如圖 3.7 所示。6 kW MPCVD 之操作順序如圖 3.8 所示，1.5 kW 系統的操作順序則與 6 kW 系統的雷同。以下就 MPCVD 系統各別主要的裝置來加以介紹：

#### (1) 微波產生器(Microwave Generator)：

主要功能為從磁控管(Magnetron)中產生出頻率為 2.45 GHz 的微波，最大功率可分別升至 6 kW 以及 1.5 kW。

#### (2) 波導管(Waveguide)：

微波產生後於此方形波導管中傳遞，隨後微波導入圓柱形的反應腔體內。波導管上方有三個調整微波相位的旋鈕(stub tuners)，是藉由調整金屬棒伸入微波行經的波導管中的深度來使微波能以駐波的形式出現，並讓反應腔體中的微波振幅能達到最大，使得電漿球可產生於反應腔體的中央位置。

#### (3) 循環器(Circulator)：

此裝備能將從腔體反射回來的微波轉移到 dummy load，進而將反射微波吸收，以避免讓反射之微波傷害磁控管。

(4) 氣體反應室：

是由雙層不鏽鋼所製成，可以耐高溫。其上方以石英罩隔絕，這是因為石英本身除了可以耐高溫之外，而且對微波的吸收非常小，因此常被使用作為真空腔體和微波源間的窗口(window)，使微波的傳導更有效率。下方為可以升降的不鏽鋼基座，在腔體的前後左右皆有目視孔(viewport)可以觀察腔體內電漿的情形。

(5) 反應氣體傳送系統：

由 MKS 公司所製造的質流控制器(mass flow controller)，以 multi-gas controller (model: 147BPCS)控制由氣瓶流出的甲烷、氫氣、氮氣以及氬氣的流量，並在氣體混合管內混合後再送入反應室內。表 3.2 列出 1.5 kW 與 6 kW MPCVD 各種氣體流量的上限值。

表 3.3 1.5 kW 與 6 kW MPCVD 各種氣體流量上限

氣體 MPCVD	氫氣 (sccm)	甲烷 (sccm)	氮氣 (sccm)	氬氣(sccm)
1.5 kW	500	20	20	500
6 kW	1000	100	5	300

(6) 壓力控制與真空系統：

壓力的控制系統同為 MKS 公司所製造，藉著控制節流碟型閥門的角度來調整腔體內的壓力值。真空系統主要由真空幫浦(PFEIFFER, model:



P275140203)所構成，6 kW MPCVD 之真空值可達 0.2 Torr 以下，而 1.5 kW MPCVD 則可抽至 0.01 Torr 以下。

(7) 冷卻裝置：

以循環之純水帶走電漿產生後所殘留在腔體的熱能，此外，也須維持磁控管與 dummy load 的溫度，避免因溫度過高而對系統造成傷害。本冷卻系統於實驗進行時設定為 15°C。

(8) 試片載台：

將成長了氮化鋁緩衝層的矽基板直接置放於鉬基座上，並從腔體旁的目視孔觀看鉬基座是否位於腔體的正中央。6 kW MPCVD 系統之 stage 刻度顯示為 35 的高度位置時，為適合觀察試片的位置，15 的位置為適合剛開始產生電漿的位置，而成長鑽石時的 stage 位置為 25。1.5 kW MPCVD 系統產生電漿與成長鑽石時之 stage 位置皆固定為 65。其中刻度數字越小，代表 stage 位置越接近反應腔體頂部。

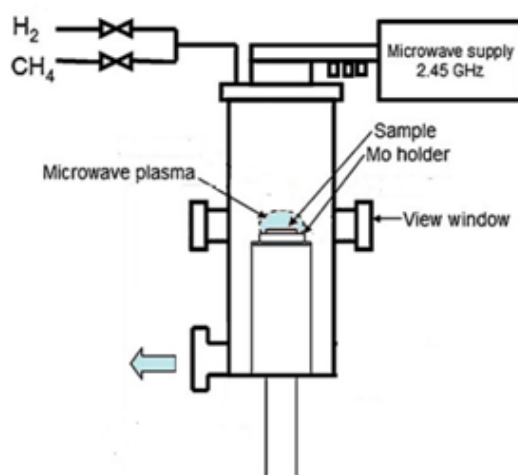


圖 3.7 MPCVD 工作示意圖。



圖 3.8 本實驗所使用之 6 kW MPCVD 系統操作流程圖。

### 3.2.4 鉬基座

於 CVD 成長鑽石時所使用的鉬基座，有時候會使用能讓電漿更加集中，提升電漿密度，進而提升鑽石成核密度的錐型鉬基座。如圖 3.9(A)、(B) 所示，A 為俯視圖，B 為側視圖，其外部造型為圓形錐台，而於錐台頂部中心有一個 10 mm × 10 mm 之方形凹槽用以擺置試片。但由於在實驗過程中，發現電漿密度過大，會容易對氮化鋁緩衝層造成強烈的蝕刻效應，故本實驗所使用的鉬基座為一平坦的圓形鉬基座，如圖 3.9(C)所示。每次實驗結束後，鉬基座的表面也會產生鑽石膜的沉積，可能會造成試片表面鑽石的成核不均勻，故每次實驗前，須將鉬基座進行噴砂清理，以確保每次實驗的情況相同。

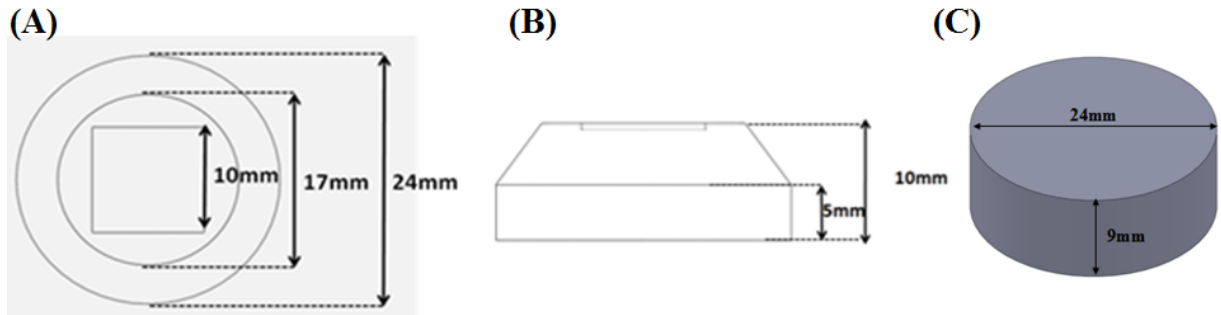


圖 3.9 可提升電漿密度之錐型鉬基座俯視圖(A)與側視圖(B)，(C)則為平坦之鉬基座。

### 3.2.5 6 kW MPCVD 系統溫度之測試

在實驗之前我們必須先瞭解本實驗所使用 6 kW MPCVD 系統在特定製程功率與壓力下所對應之溫度，首先將冷卻系統固定在 15°C，以氫氣產生電漿後，再透過改變功率與氣氛壓力，並配合紅外線光學測溫器(pyrometer)偵測試片表面的溫度，藉此可以預先了解未來在使用 6 kW MPCVD 系統成長鑽石時所需之適當的參數條件範圍。測試的結果如圖 3.10 所示，由圖可知，當提高功率或是氣氛壓力皆會使得試片表面的溫度升高。

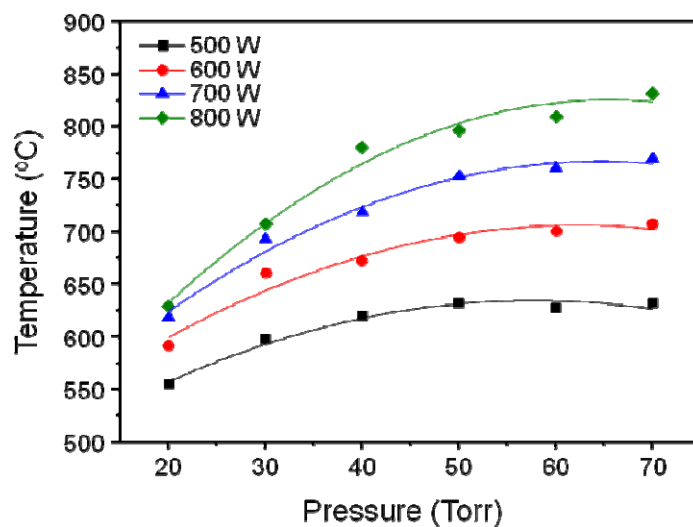


圖 3.10 6 kW MPCVD 在不同功率下，其溫度與壓力關係圖。

### 3.3 材料分析技術與設備

本節介紹本實驗所使用的分析儀器，包含儀器廠牌型號、工作參數與使用目的。

#### 3.3.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡為常用於觀察薄膜表面形貌，量測膜厚、顆粒尺寸及密度的分析儀器，其透過電磁透鏡將電子束聚焦於試片表面，透過偵測從表面逃逸出之二次電子訊號來進行試片表面形貌的觀察。本實驗中所使用的掃描式電子顯微鏡為交大材料系貴重儀器的JEOL JSM-6500F熱場發射SEM，外加X光能譜散佈分析儀(EDS, Inca x-sight model 7557 Oxford Instrument)。常使用的工作電壓以 15 kV為主，probe current為  $3 \times 10^{-11}$  A，工作距離為 10 mm，主要目的為觀察氮化鋁試片與鑽石膜之表面形貌以及厚度變化。但由於氮化鋁與鑽石的導電性較差，在SEM觀察的過程中，易產生電荷累積的放電問題，造成觀察上的困擾。因此，除了使用導電性較好的銅膠跨接於試片邊緣或角落之外，也可以同時配合降低工作電壓至 5 kV，或是傾斜試片等方式來減少電荷累積之問題，同時，本實驗之試片情況也可透過縮短工作距離至 8 mm或 6 mm來提升影像解析度。

#### 3.3.2 原子力顯微鏡(AFM)

AFM是利用探針之針尖與試片表面產生之力交互作用，使非常柔軟的

探針懸臂產生偏折，此時用微小之雷射光照射探針的懸臂背面，並產生一反射光，再以雷射光相位偵測器來記錄雷射光偏移之變化，將此訊號經由電路計算，回饋至掃描裝置上，來控制探針與待測物之相對位置。AFM的操作模式依照探針與試片表面作用的不同可分三類：(1)接觸式(contact mode)；(2)非接觸式(Non-contact mode)；(3)敲擊式(tapping mode)。本實驗中所使用的AFM為交大材料系之Veeco diInnova™ AFM，使用的模式為敲擊式，掃描範圍皆為 $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ，表面粗糙度皆為表面均方根粗糙度( $R_{\text{rms}}$ )。所使用之探針型號為Tap300Al-G，探針材質為矽，並鍍上厚度30 nm的鋁層以增加反射。其構造及規格尺寸如圖3.11與表3.4所示[62]，其中圖3.12(A)為探針側視圖，探針長度為 $17\ \mu\text{m}$ ，半徑 $<10\ \text{nm}$ ，圖(B)則為懸臂背視圖，探針力常數為 $40\ \text{N/m}$ ，頻率 $300\ \text{kHz}$ 。使用AFM的主要目的為量測氮化鋁薄膜經過氫電漿蝕刻前後，表面粗糙度的變化與沉積之鑽石薄膜表面均方根粗糙度( $R_{\text{rms}}$ )。 $R_{\text{rms}}$ 的量測是根據將一影像以一水平基準面切割，將基準面上下兩平面體積相同之處，設其Z軸位置為原點 $Z_0$ ，探針敲擊試片表面所得各點之Z軸高度皆相對於此 $Z_0$ 得出，進而將 $R_{\text{rms}}$ 定義為：

$$\frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{(Z_i - Z_{\text{ave}})^2}}{n}$$

其中 $n$ 為探針敲擊表面的總次數，即取樣總數， $Z_i$ 為第 $i$ 點取樣所得之相對Z軸高度， $Z_{\text{ave}}$ 為平均高度( $Z_{\text{ave}} =$  探針所取各點之Z軸高度總合/取點數)。

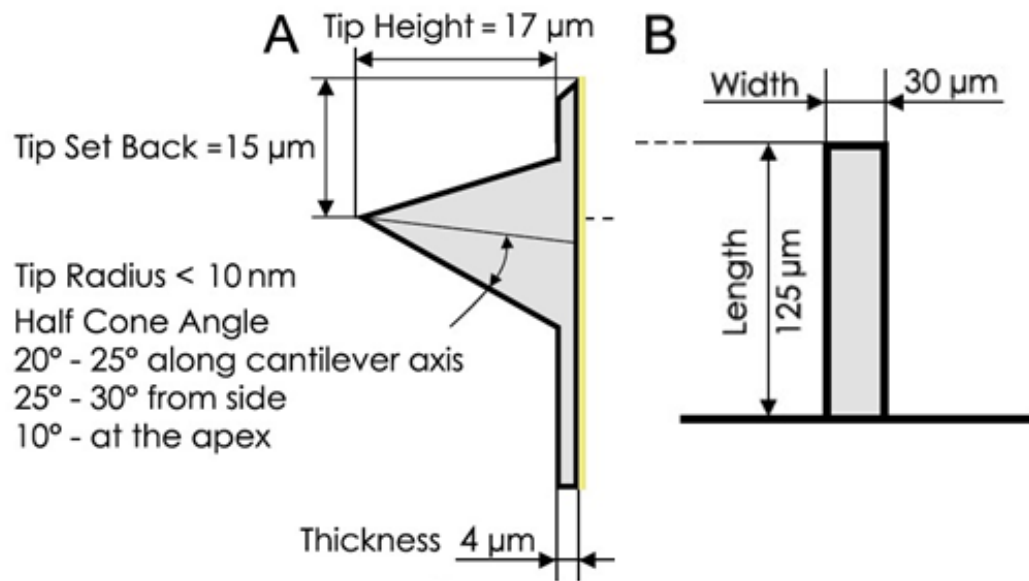


圖3.11 AFM探針構造示意圖，(A) 探針側視圖，(B) 懸臂背視圖[62]。

表3.4 AFM探針規格[62]

	Typical Values	Range
Resonant Frequency	300 kHz	+/- 100 kHz
Force Constant	40 N/m	20 - 75 N/m
Cantilever Length	125 μm	+/- 10 μm
Mean Width	30 μm	+/- 5 μm
Thickness	4 μm	+/- 1 μm
Tip Height	17 μm	+/- 2 μm
Tip Set Back	15 μm	+/- 5 μm
Tip Radius	< 10 nm	

### 3.3.3 拉曼光譜儀(RAMAN)

拉曼光譜儀是利用光學顯微鏡導入 He-Ne(632 nm)或 Ar(514.5 nm)雷射光源，藉由雷射光子以非彈性碰撞撞擊材料表面淺層區域，造成淺層分子震動，進而達到激發態，隨後返回基態，而此過程中造成的能量差異使散

射光子產生，而透過此現象來檢測分子震動的光譜，即稱為拉曼光譜。本實驗分析試片所使用的拉曼光譜儀為本系所有之 Micro 拉曼光譜儀(Horiba Jobin Yvon, Labram HR 800)，使用的光源為 Ar 雷射光源，主要目的為分析碳的結晶或非晶物質的成分，並透過鑽石位於  $1332\text{ cm}^{-1}$  處的訊號峰半高寬量測，約略估計出鑽石薄膜的熱傳導係數範圍，此訊號峰的半高寬的量測是以軟體 QuickGraph 直接進行峰位擬合所得出。若是結晶性較佳的鑽石  $sp^3$  結構(C-C)，其於  $1332\text{ cm}^{-1}$  之拉曼訊號峰值窄且強，若是偏向石墨之  $sp^2$  鍵結形態，其拉曼訊號位置為  $1580\text{ cm}^{-1}$ 。其他碳物種的拉曼光譜訊號範圍可參考表 3.5，而表 3.6 與 3.7 分別列出 Si 與 AlN 常見的拉曼光譜訊號峰位置。操作拉曼光譜儀時，先以光學顯微鏡將雷射光聚焦於試片表面待測處，光源尺寸可縮至數  $\mu\text{m}$ ，再設定其他操作參數進行試片分析，並可視情況調整共軛聚焦孔徑(confocal hole)的大小。不同的 confocal hole 大小有其對應的最佳焦距面，因此可透過調整 confocal hole，來改變聚焦平面與試片表面的距離。較小的 confocal hole 可以獲得相對較多來自於薄膜貢獻的訊號，反之，較大的 confocal hole 會使得所偵測到拉曼光譜訊號主要來自於基板。

表 3.5 各種不同鍵結形態的碳物種拉曼光譜峰值[63]

Wavenumber( $\text{cm}^{-1}$ )	Different carbon species
1150	Nanodiamond or trans-polyacetylene band ( C=C )
1324~1326	Strained CVD Diamond film
1332	Diamond ( $\text{sp}^3$ 鍵結 )
1350	D-band ( $\text{sp}^2$ 鍵結 )
1580~1600	Graphite G-band ( $\text{sp}^2$ 鍵結 )

表3.6 Si的拉曼光譜訊號[64]

Wavenumber( $\text{cm}^{-1}$ )	Silicon
$520.2 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$	Silicon first order
$950 \text{ cm}^{-1}$	Silicon second order

表3.7 AlN的拉曼光譜訊號[65]

Mode	Wavenumber( $\text{cm}^{-1}$ )	Experiments(T=300K)	Experiments(T=6 K)
	E2 (low)		$248.6 \text{ cm}^{-1}$
A1 (TO)		$611.0 \text{ cm}^{-1}$	$613.8 \text{ cm}^{-1}$
E1 (TO)		$670.8 \text{ cm}^{-1}$	$673.4 \text{ cm}^{-1}$
E2(high)		$657.4 \text{ cm}^{-1}$	$660.0 \text{ cm}^{-1}$
A1(LO)		$890.0 \text{ cm}^{-1}$	$894.0 \text{ cm}^{-1}$
E1(LO)		$912.0 \text{ cm}^{-1}$	$917.0 \text{ cm}^{-1}$

### 3.3.4 X光繞射儀(XRD)

X光是以加速電子轟擊金屬靶材，將靶材中位於原子內層軌域的電子



激發游離，同時外層電子軌域的電子填補內層導致的能量釋放而產生的。

XRD的分析原理即為使用一特定波長X光照射試片，當試片中晶體的某些結晶面與入射光夾角 $\theta$ 符合布拉格定律( $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ ,  $n$ 為整數,  $\lambda$ 為X光波長,  $d$ 為此結晶面的間距)時, 使X光產生繞射, 此繞射X光強度以 $2\theta$ 之函數記錄, 比對晶體資料庫JCPDS card(或PDF file)可鑑定受測物的晶體結構, 將 $\theta$ 值帶入布拉格繞射公式, 則可求出產生繞射之晶面的平面間距 $d_{hkl}$ 。本實驗中用於 $2\theta$ - $\omega$  scan的XRD機台為系上的Bruker AXS D2 PHASER, 靶材為銅靶( $K_{\alpha}$ 平均波長為 $1.54184 \text{ \AA}$ ,  $K_{\beta}$ 波長為 $1.39225 \text{ \AA}$ ), 掃描範圍為 $25^{\circ}$ - $125^{\circ}$ 。主要目的為初步鑑定鑽石薄膜具有的晶面, 並藉由各訊號的強度比來判斷鑽石膜是否具有優選取向。此外, 氮化鋁試片在成長鑽石前後的Rocking curve以及 $2\theta$ 位置的改變與否則是以本系的Bruker AXS D8 Discover進行, 其儀器結構示意圖如圖3.12所示。光源產生後, 先通過Göbel mirror, 使光束平行入射試片, 與試片作用後之繞射光束依序通過 $0.6 \text{ mm}$ 的slit、鎳金屬片(過濾 $K_{\beta}$ 光)以及 $0.2 \text{ mm}$ 之slit, 最後進入detector。進行 $2\theta$ - $\omega$  scan與Rocking curve時, step size分別為 $0.01^{\circ}$ 與 $0.005^{\circ}$ , 操作電壓及電流為 $20 \text{ kV}$ 、 $5 \text{ mA}$ 。

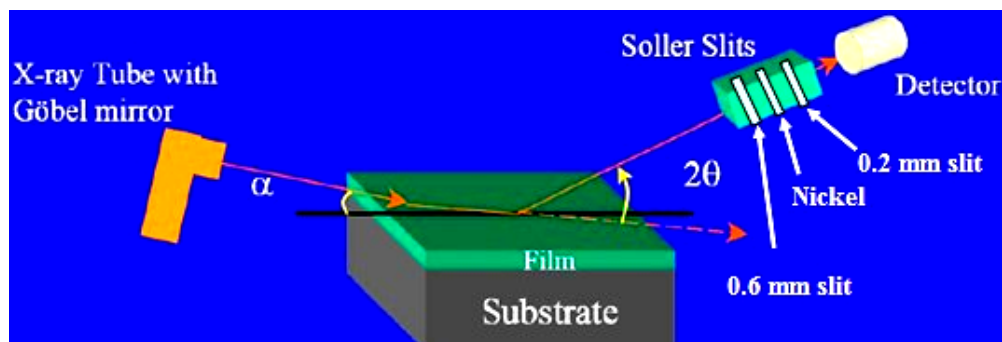


圖3.12 Bruker AXS D8 Discover XRD結構示意圖。

表3.8 矽、氮化鋁、鑽石之XRD 2θ 訊號峰位置。

AlN	晶面	(100)	(002)	(101)	(110)
	2θ	33.095°	36.02°	37.808°	59.116°
	d (Å)	2.70	2.49	2.38	1.56
Diamond	晶面	(111)	(220)	(311)	(400)
	2θ	43.914°	75.298°	91.491°	119.51°
	d (Å)	2.06	1.26	1.08	0.89
Si	晶面	(111)	(220)	(311)	(400)
	2θ	28.443°	47.304°	56.123°	69.131°
	d (Å)	3.14	1.92	1.64	1.36

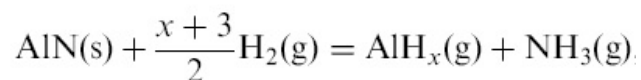
參考資料: JCPDS card #893446(AlN)、#060675(Diamond)、#895012(Si)



## 第四章 氫電漿對氮化鋁之影響

### 4.1 前言

一般使用MPCVD來沉積鑽石薄膜的基板溫度約為700-1200°C，而通入的製程氣體約有98-99%為氫氣，因此，儘管AlN具有高熔點(2200°C)，但在氫電漿的環境之下，AlN薄膜是否也能一直保持穩定狀態，則是我們首先須面臨與探討的問題。Kumagai等人曾探討以MOVPE成長之氮化鋁薄膜(0001)面，在高溫(1100-1400°C)且不同氣氛下(H<sub>2</sub>、He、H<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub>)之分解行為[66]。氮化鋁之(0001)面因構成原子不同而具有兩種極性：Al-face或是N-face，因此不同極性之氮化鋁(0001)面的分解情況也會有所不同。其研究的結果顯示，氮化鋁在高於1200°C之氫氣氛下，不論是具有哪種極性之表面，均會根據下式開始產生分解：



而Al-face的氮化鋁薄膜分解速率較N-face的慢，且氮化鋁薄膜在He或是H<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub>氣氛中，分解情況並不明顯。此外，氮化鋁薄膜的分解溫度遠高於氮化鎵薄膜，如圖4.1所示，顯示氮化鋁薄膜於高溫氫氣氛下明顯較氮化鎵薄膜來得穩定。Panyukova等人也根據氮化鋁結構，以及鋁、氮原子自表面脫離所需能量等資料，配合理論計算而得到類似之結果[67]。

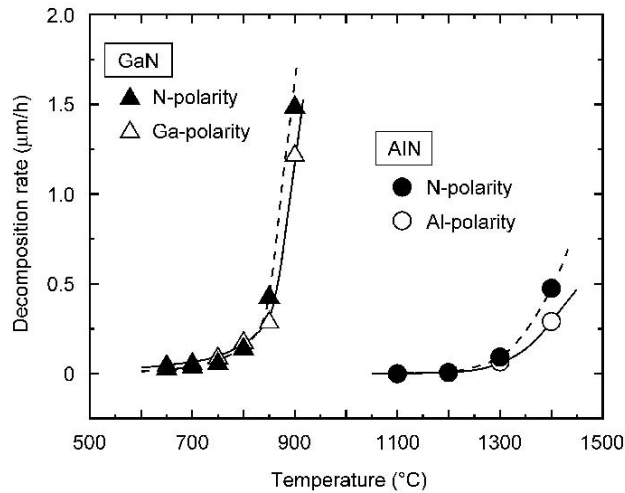


圖4.1 氮化鎵與氮化鋁薄膜於高溫氫氣氛下之分解速率[66]。

根據前人之研究結果，氮化鋁在含有大量氫氣環境下較易產生分解，而本實驗是使用微波電漿化學沉積系統於氮化鋁薄膜上沉積鑽石膜，腔體中所產生之氫電漿含有大量反應性更強烈的活性氫自由基與氫離子，因此，氮化鋁薄膜有可能在比 1200°C 更低的溫度即產生蝕刻現象。然而，根據基材溫度與薄膜表面形貌的關係，當基材溫度較高時，吸附在表面之反應物種有足夠能量做遷移，可形成相對平整且品質較佳之薄膜。因此，必須先了解氮化鋁薄膜在微波電漿化學沉積系統中，同時可以獲得較佳薄膜品質且不會發生蝕刻現象之適當參數範圍。本章首先將說明在氫電漿處理後所觀察到氮化鋁薄膜之表面形貌、厚度以及表面粗糙度的變化，隨後探討 MPCVD 的微波功率、壓力等製程條件的變化對氮化鋁薄膜在氫電漿中所造成的影響。

## 4.2 氮化鋁薄膜於氫電漿中反應情形

根據圖 3.10 之成長溫度與功率、壓力之間的關係可推知，當 6 kW MPCVD 系統參數為 1200 W、80 Torr 的條件下，溫度應可達到 1200 °C 以上，即文獻[64]中所提到的氮化鋁薄膜於氫氣氛中之分解溫度，故可藉由此 MPCVD 條件來觀察氮化鋁薄膜之分解情形，詳細之製程參數請參見表 4.1。

表 4.1 6 kW MPCVD 之氫電漿蝕刻參數

功率	壓力	氫氣流量	基座位置	時間
1200 W	80 torr	400 sccm	25	2 hr

### 4.2.1 氫電漿處理對氮化鋁薄膜表面形貌與厚度的影響

在 1200 W、80 Torr、氫氣流量為 400 sccm 的處理條件下，對氮化鋁試片連續進行 2 小時的氫電漿處理，處理前後之 SEM 影像如圖 4.2 及圖 4.3 所示，圖 4.4 則為其 AFM 分析結果。由 SEM 與 AFM 影像可知，氮化鋁薄膜於氫電漿處理之前，原始厚度約為 130 nm，表面粗糙度為 5.68 nm，雖然晶粒間的接合程度大，但於薄膜表面仍均勻分布著深度與寬度約 30-40 nm 尚未完全接合的縫隙，縫隙面積佔總面積的 14%。經過氫電漿處理之後，表面產生寬度約數百奈米的孔洞(圖 4.2(B))，殘留下來的氮化鋁薄膜厚度剩約 70 nm (圖 4.3(B))，甚至矽基板也出現了深度為數十奈米的凹孔，凹孔面積佔總面積比例高達 66%，表面粗糙度也因此大幅增加到 46.3 nm。若縮短氫電漿處理時間(30 分鐘)，則可在氮化鋁薄膜表面上觀察到類似六邊形之

蝕孔形貌，如圖 4.5 所示。由圖 4.5 計算出蝕孔密度約為  $10^8/\text{cm}^2$ ，但根據氮化鋁試片之 XRC 半高寬( $2.38^\circ$ )，差排密度應遠高於  $10^8/\text{cm}^2$ ，因此，兩者並無直接之對應關係。這或許是因為氮化鋁表面縫隙的能量高，蝕刻效應也容易發生於此處，即蝕孔並非完全產生自差排處，且經過 30 分鐘的蝕刻，蝕孔間的聚合使計算出之蝕孔密度降低。本實驗室瑞吉尼(Tiwari)博士先前曾經將成長在藍寶石基板上的氮化鎵薄膜置於 MPCVD 的氫電漿中，並觀察其反應以及表面形貌的變化。根據其研究結果可知，在較輕微的氫電漿作用下，由於氮化鎵本身結構的關係以及 N、Ga 原子與氫反應之難易程度不同，使得氮化鎵薄膜表面會被蝕刻出六角錐之蝕孔，如圖 4.6 所示[68]。而氮化鋁與氮化鎵皆為 Wurtzite 結構，在高溫氫電漿的作用之下，氮化鋁薄膜的表面應也同樣會被蝕刻出六角錐之蝕孔形貌。但經過長時間的氫電漿處理卻會使得氮化鋁薄膜遭受到嚴重的蝕刻，六角錐蝕孔的蝕刻形貌已擴大成圓形凹孔，同時也讓表面變得十分粗糙。

此外，若先以一片矽晶片遮蓋住氮化鋁試片的一半，再置入 MPCVD 腔體內，以相同的氫電漿條件(表 4.1)處理之後，利用 SEM 與 EDS 分別對有經矽晶片遮蓋與未遮蓋的兩區域進行分析。其中經矽晶片遮蓋的區域(即未直接接觸到氫電漿的氮化鋁區域)，SEM 影像(圖 4.7 左)顯示其仍然保持與原始氮化鋁相似的表面形貌，而直接接觸到氫電漿的氮化鋁區域，似乎只殘留少部分氮化鋁(圖 4.7 右)，可直接觀察到裸露出的矽基板。以 EDS

量測矽晶片覆蓋區域的結果如圖 4.7 左，可觀察到明顯的 Al、N 訊號，然而針對無矽晶片覆蓋的區域(SEM 影像中較暗的區域)，則沒有明顯的 Al、N 之訊號，並且 Si 的 K line 訊號強度變高。由上述的分析結果可知，於此 CVD 條件下的氫電漿對氮化鋁薄膜會產生激烈的蝕刻效應，而根據氮化鋁在氫氣氛中分解之反應，若要減緩氮化鋁分解的情況，必須先降低電漿中氫原子與氫離子的密度，因此下節將探討氫電漿製程功率與壓力對氮化鋁蝕刻現象的影響。

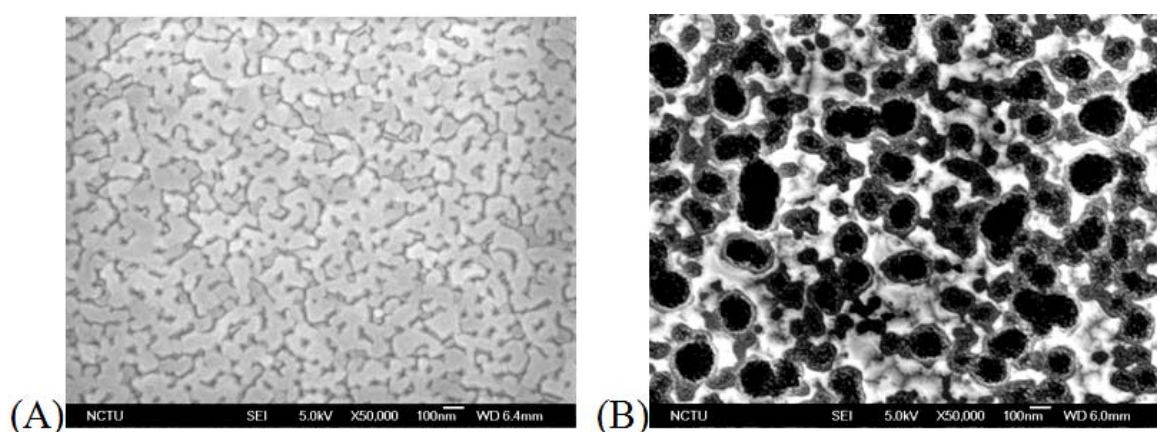


圖 4.2 氮化鋁薄膜於氫電漿處理前(A)與處理後(B)之 SEM 表面形貌影像。

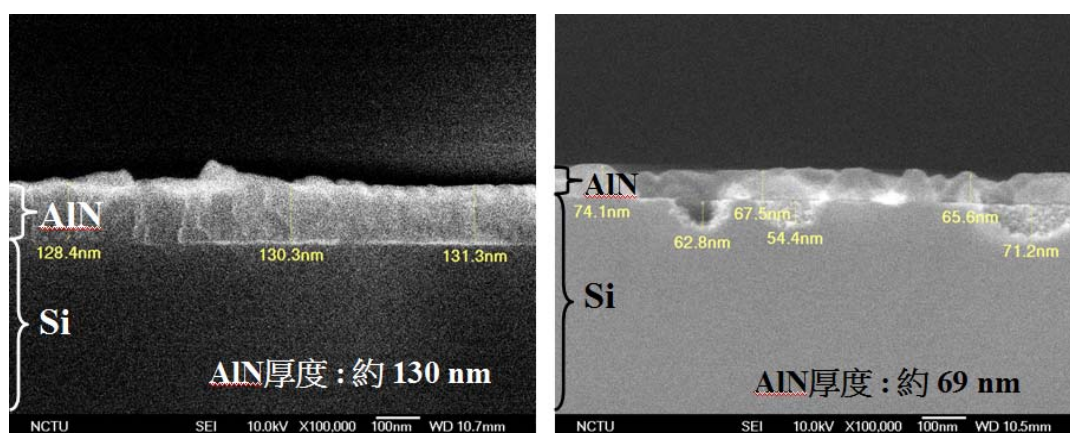


圖 4.3 氮化鋁薄膜於氫電漿處理前(A)與處理後(B)之 SEM 橫截面影像。

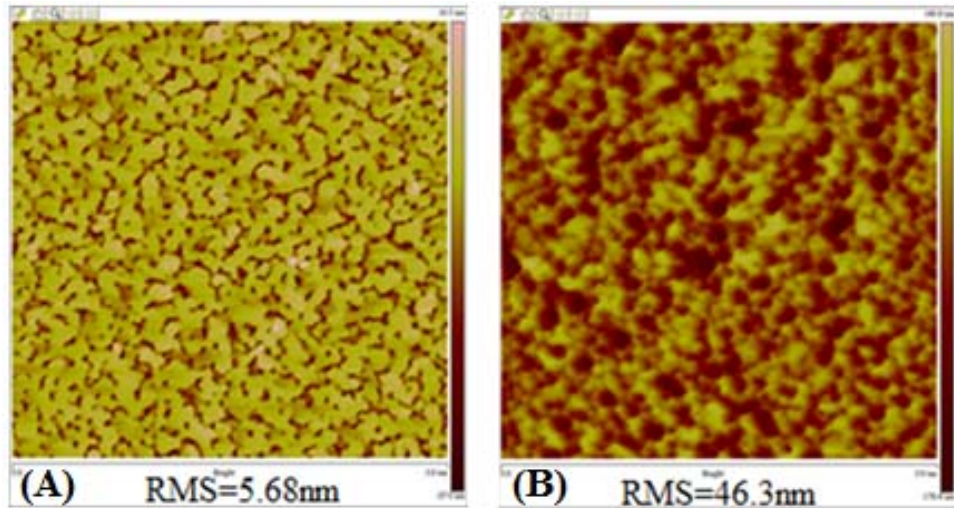


圖 4.4 氮化鋁薄膜於氫電漿處理前(A)與處理後(B)之 AFM 影像。(掃描範圍： $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ )

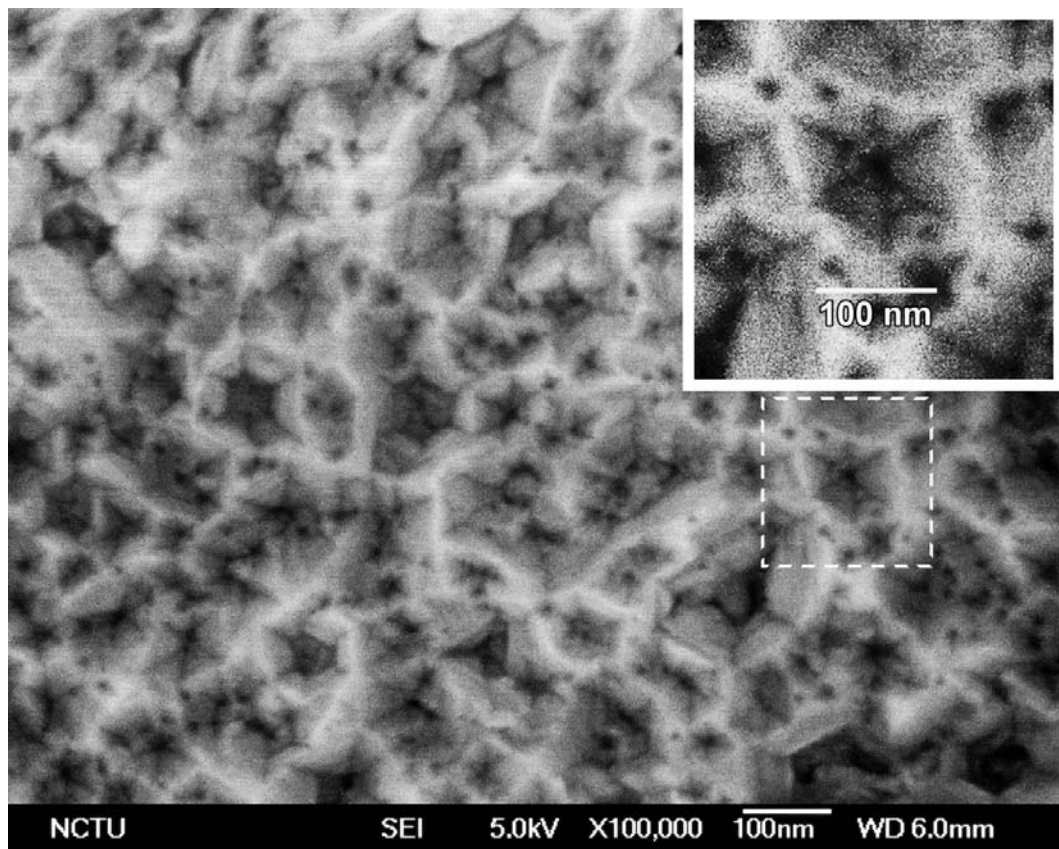


圖 4.5 氮化鋁薄膜經過 30 分鐘的氫電漿處理後之表面 SEM 影像，氫電漿處理的條件為 1200 W、80 torr，氫氣流量 400 sccm。右上圖為白框內區域之放大圖。



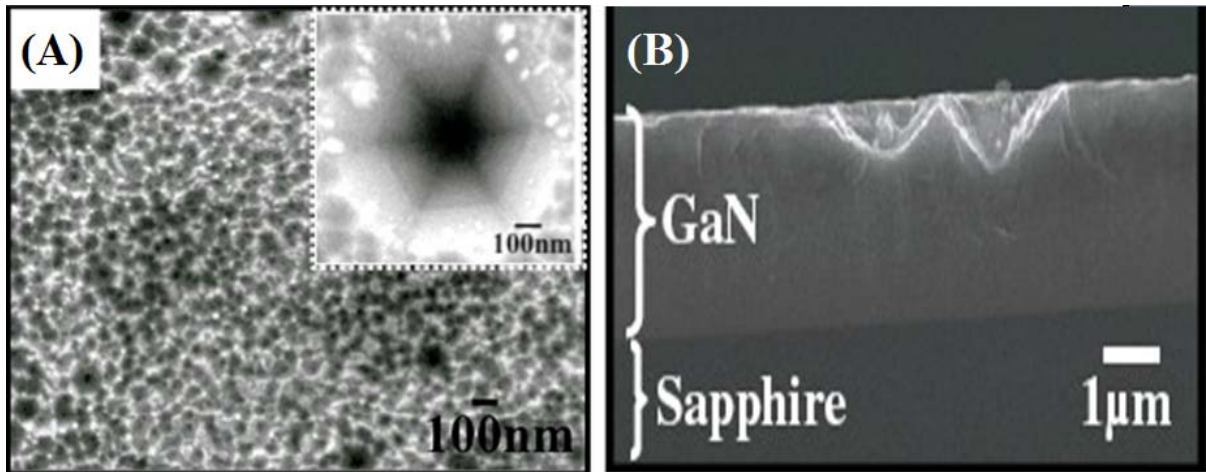


圖 4.6 氮化鎵於氫電漿中反應後之(A)薄膜表面與(B)橫截面影像[68]。

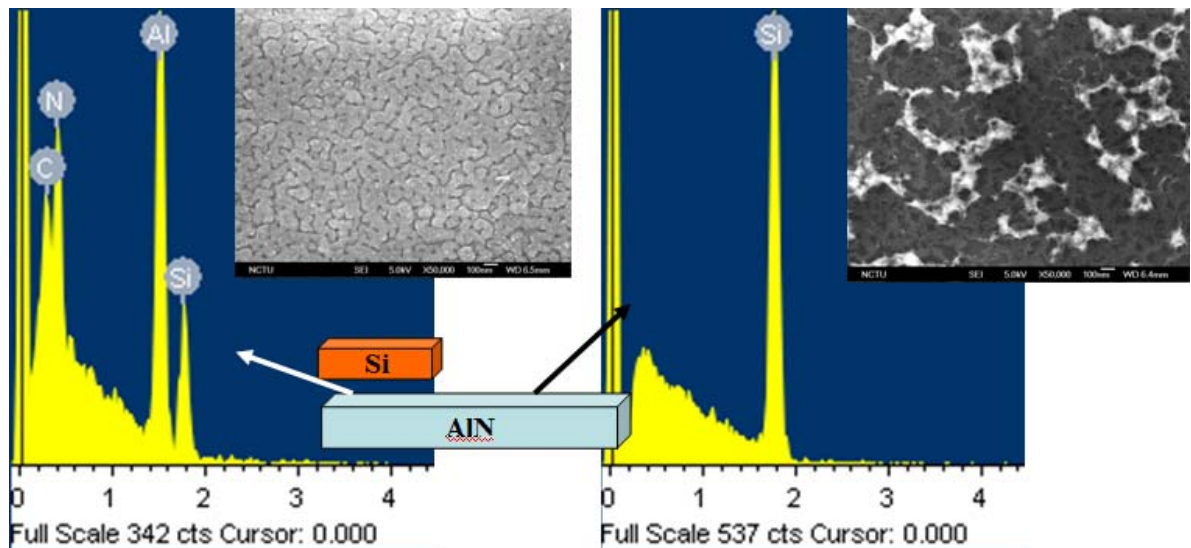


圖 4.7 以 SEM 與 EDS 檢驗氫電漿對於氮化鋁薄膜之蝕刻效應。在 MPCVD 的製程過程中以矽晶片覆蓋的區域其表面形貌保持原樣，且 EDS 分析結果有明顯的 Al、N 訊號。

#### 4.2.2 微波電漿功率與壓力與對於氮化鋁薄膜蝕刻的影響

由上節的實驗結果，我們知道不適當的氫電漿製程條件將會對氮化鋁薄膜會產生激烈的蝕刻效應，因此在本章節裡，將藉由微波電漿系統功率

與壓力之調整，探討其對氮化鋁薄膜的影響，並找出適合的氫電漿製程條件範圍。評估的方式主要是利用 SEM 與 AFM 觀察在各種 MPCVD 參數下，氮化鋁薄膜於氫電漿處理前後之表面形貌、厚度以及表面粗糙度的變化，所使用的氮化鋁試片為 3.1.1 節(氮化鋁的篩選)中的試片 C，而使用之氫電漿製程參數如表 4.2 所示。

圖 4.8 為不同製程壓力下，氮化鋁薄膜的蝕刻速率、表面粗糙度( $R_{rms}$ )與微波功率之關係圖。由圖可知，當固定壓力而改變功率時，氮化鋁薄膜的蝕刻速率隨著功率升高而增加，即膜厚隨著功率的升高而減少，而表面粗糙度則是隨著功率升高而增加。這裡的蝕刻速率是以氮化鋁原始厚度(130 nm)減去蝕刻後的厚度，再除以蝕刻時間(2 hr)所計算得出。蝕刻後的厚度是以 SEM 拍攝橫截面影像，以軟體量測多區域厚度之平均值，其中，當蝕刻參數為 1200 W、80 Torr 時，蝕刻速率約為 21 nm/hr。由圖 4.8 可知，而當壓力為 80 Torr 時，功率必須降至 800 W，氮化鋁之厚度才沒有明顯減少，但其 SEM 的量測結果(圖 4.9)顯示表面依然存在蝕刻產生的斜面與凹孔，表面粗糙度也從 5.7 nm 上升到 27.4 nm，類似的情況在試片 C-5 (1000 W、50 Torr)、C-6 (800 W、50 Torr) 也可觀察到。而在壓力 30 Torr 下，即使功率高達 1200 W (試片 C-7)，厚度、表面形貌及表面粗糙度皆沒有太明顯變化，如圖 4.10 之 SEM 表面形貌與厚度影像。

另一方面，在固定功率下，藉由改變製程壓力來了解壓力大小對於氮

化鋁分解的影響。實驗顯示，壓力對於氮化鋁蝕刻效應之影響類似於功率。當壓力增大時，氮化鋁薄膜的厚度也隨之減少，表面粗糙度增加。蝕刻速率、表面粗糙度( $R_{rms}$ )與壓力之間的關係如圖 4.11 所示。

Hsu 之研究顯示[69]，電漿中氫原子與氫離子濃度主要決定於電漿密度，而電漿密度為電漿中粒子數除以電漿球的體積( $cm^3$ )，越高的功率可以解離更多的氣體分子，增加電漿中的粒子數，而壓力的大小可決定電漿球的體積，因此影響氮化鋁薄膜於氫電漿中是否會產生分解行為的主要因素即為微波功率與壓力。提升微波功率或提高壓力皆可造成電漿密度的增加，因此加速了氮化鋁的分解，如同上述之實驗結果。由整個實驗結果可以歸納出氫電漿製程參數必須調降至 800 W、30 Torr，氮化鋁試片的蝕刻現象才較為和緩。

表 4.2 MPCVD 氫電漿處理之製程參數

試片編號	壓力(Torr)	功率(W)	流量 (sccm)	時間 (hr)
C-1	80	1200	400	2
C-2	80	1000	400	2
C-3	80	800	400	2
C-4	50	1200	400	2
C-5	50	1000	400	2
C-6	50	800	400	2
C-7	30	1200	400	2
C-8	30	1000	400	2
C-9	30	800	400	2

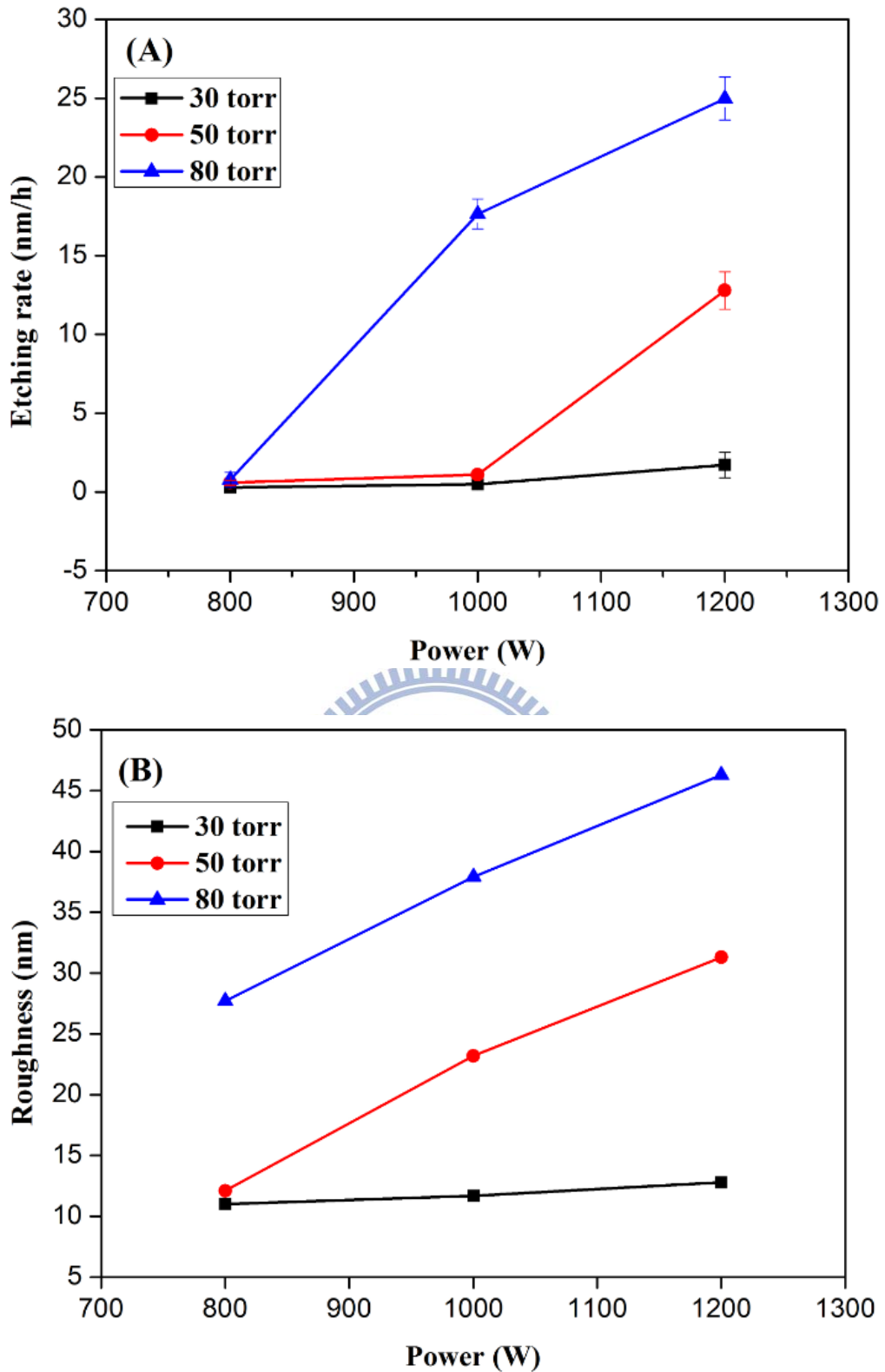


圖 4.8 不同 MPCVD 製程壓力下，氮化鋁薄膜的(A) 蝕刻速率與微波功率關係圖，(B) 表面粗糙度( $R_{rms}$ )與微波功率關係圖。

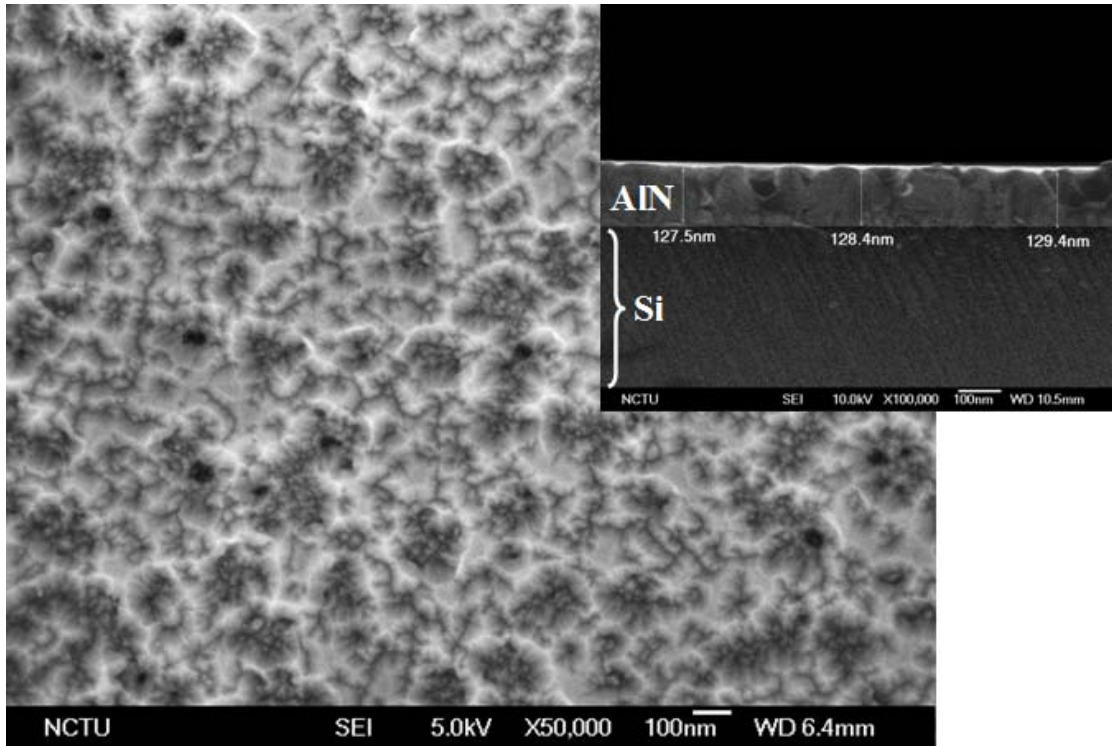


圖 4.9 氮化鋁試片 C-3 (800 W、80 Torr)之 SEM 表面與橫截面影像。

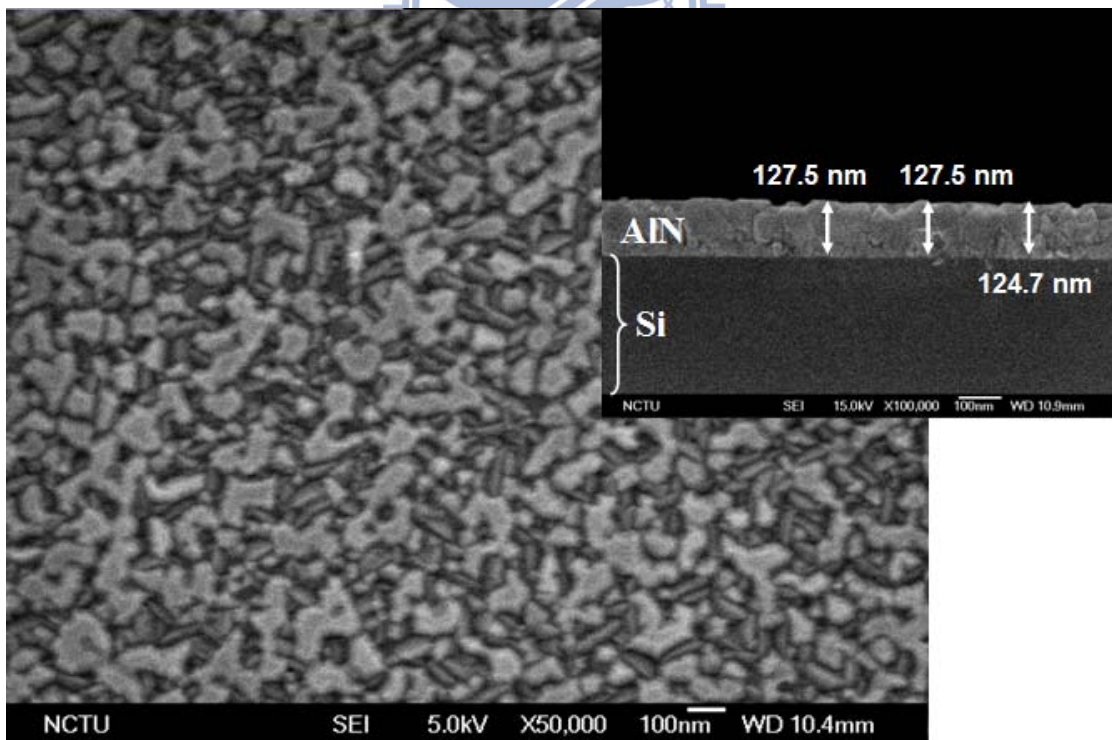


圖 4.10 氮化鋁試片 C-7 (1200 W、30 Torr)之 SEM 表面與橫截面影像。

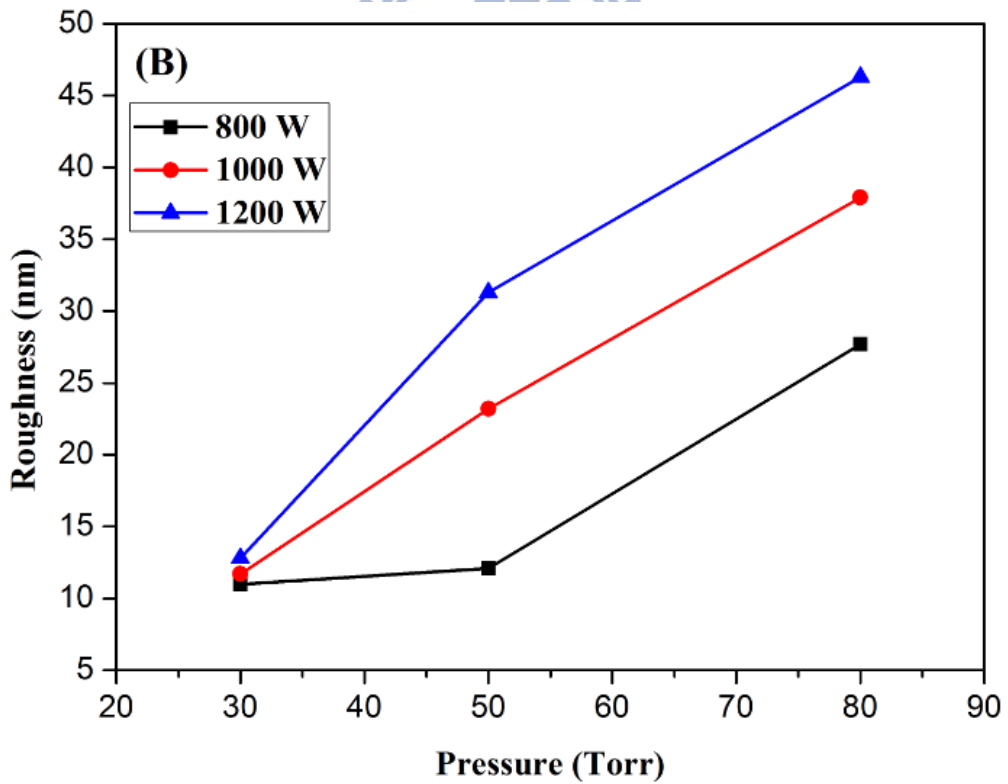
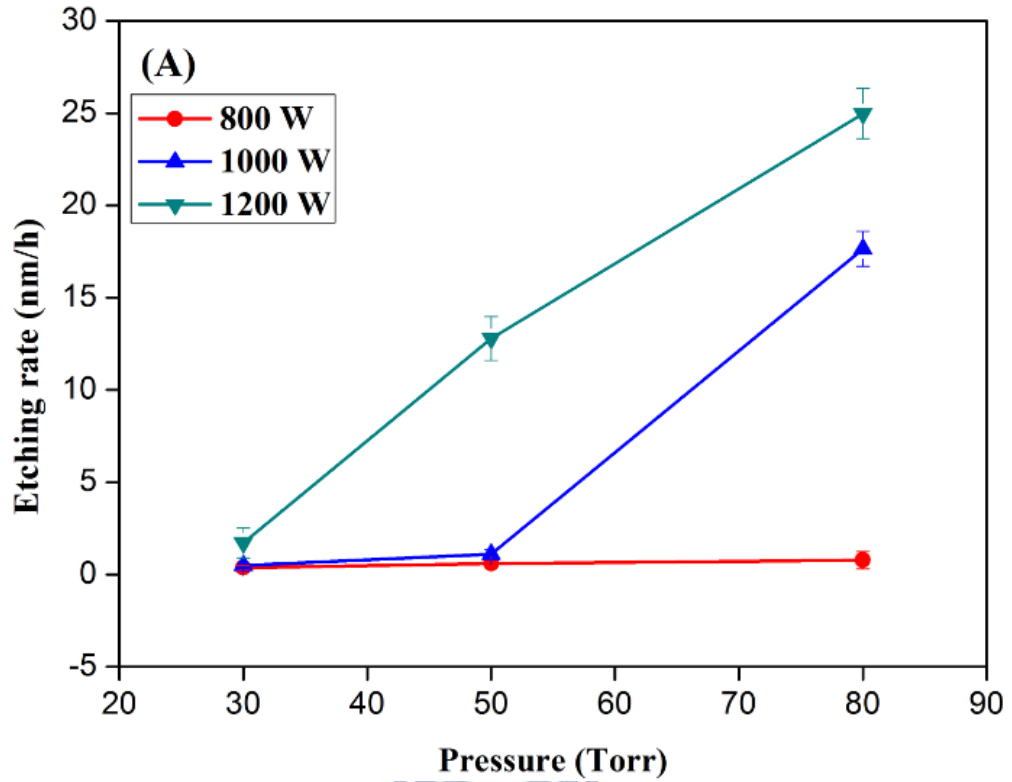


圖 4.11 不同 MPCVD 微波功率下，氮化鋁薄膜的(A) 蝕刻速率與壓力關係圖，(B) 表面粗糙度( $R_{rms}$ )與壓力關係圖。

### 4.3 結論

氮化鋁雖然具有高熔點(2200°C)，但在氫氣氛下卻較真空中更易分解。而在微波電漿化學沉積系統中，由於存在大量反應性更強烈的原子及離子，因此更加容易受到蝕刻，此結果造成在氮化鋁上成長鑽石的參數可調控範圍相對較小。經由實驗結果得知，800 W、30 Torr 是氮化鋁薄膜受到蝕刻較輕微的參數。當微波功率與氣氛壓力增加時，氮化鋁的蝕刻效應會顯著提升。



## 第五章 鑽石於氮化鋁基板上的成長

### 5.1 前言

鑽石具有很大的表面能[5.3(111) - 9.2(100)J/cm<sup>2</sup>]，造成其不易成核於異質基板上，而 AlN 的表面能為  $6.95 \times 10^{-4}$  J/cm<sup>2</sup>[70]，因此要在氮化鋁薄膜上沉積鑽石首先面臨的就是成核問題，即必須有效提升其成核密度。一般在提升鑽石成核密度的方式中，最常用的方式為刮痕法、種晶法、碳化法與偏壓輔助成核法。其中刮痕法會對基板表面造成損害，使表面粗糙度增加，並不符合本實驗期望於平坦的氮化鋁基板表面上成長鑽石的目的，且經過簡易的刮痕測試，直接以鑽石筆於氮化鋁試片上製造出寬度約為 10 μm 的刮痕，之後再以 MPCVD 進行鑽石成長(成長條件為 800 W、30 torr、2 % 甲烷濃度)，由 SEM 分析結果(圖 5.1)可知，非但會嚴重破壞氮化鋁薄膜。並且無法形成具有晶形之鑽石顆粒。此外，由上章節的結果可知，氮化鋁在氫電漿中易受到蝕刻而造成表面的不平整，若使用偏壓輔助成核的方式，極有可能使氮化鋁的蝕刻效應更加強烈，再者，氮化鋁導電性不佳，施加直流偏壓並無明顯效果。另一方面，若仔細觀察氮化鋁基板的表面，則可發現其分佈著許多未接合完全的縫隙，或許能以此直接作為成核位置，因此，本實驗主要測試之成核方式為對氮化鋁基板表面平整度影響較小的碳化法及種晶法。其中以奈米鑽石作為成核點的種晶法，可以有效地使鑽石在 AlN 上成長出連續膜。



本章內容包括在氮化鋁薄膜上以碳化法與種晶法輔助成長鑽石的結果，並探討在氮化鋁上利用種晶法輔助鑽石孕核的機制以及不同的 MPCVD 製程條件對其成核成長的影響。其中，也將對於種晶法所使用之奈米鑽石粉末進行分析，並了解奈米鑽石於氫電漿中的穩定性。根據 1.5 kW 與 6 kW MPCVD 成長鑽石的結果分別進行討論與比較，藉以成長出具有低表面粗糙度、高品質的微米尺寸鑽石膜。

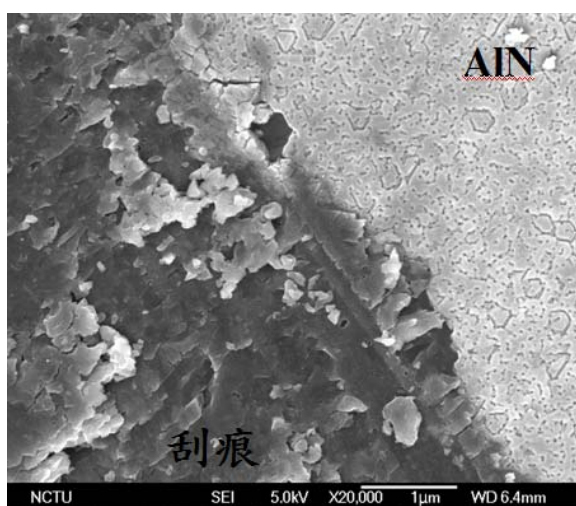


圖 5.1 以鑽石筆於試片上製造刮痕後再成長鑽石之 SEM 影像。圖右上角為 AlN 薄膜，左下角為刮痕所在位置。

## 5.2 碳化法輔助鑽石成核

鑽石不易成核於異質基板上，但若是基板與碳容易產生鍵結，進而形成碳化物，則鑽石較有機會成核於碳化物上。由於碳與鋁有機會形成鋁的碳化物  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ，因此嘗試先以高甲烷濃度的 CVD 製程條件來增加氮化鋁表面之碳濃度，期望於表面先形成碳化物，再以第二階段較低的甲烷濃度條

件來成長高品質鑽石膜。第一階段碳化參數如表 5.1 所示，而根據第四章之結果，功率與壓力過高會造成氮化鋁被嚴重蝕刻，因此，碳化所使用功率為 1000 W 以下，壓力則為 50 Torr 以下，並使用 > 2 % 的高甲烷濃度來進行碳化。第二階段的成長參數則是將甲烷濃度降至 0.5 %，其餘參數與第一階段相同，以 6 kW MPCVD 連續成長 1 小時。各試片成長後的表面形貌可分為兩類，以圖 5.2 之(A)與(B)二圖作為代表來加以說明。圖 5.2(A)為試片 E-9 以 1000 W、50 Torr 經過一小時的高甲烷濃度(2 %)碳化與一小時的低甲烷濃度(0.5 %)成長後之表面 SEM 影像，與原先的氮化鋁薄膜表面相較之下，碳化成長後的表面氮化鋁覆蓋面積明顯地減少，並且沒有觀察到鑽石顆粒或核種的存在。圖 5.2(B)為試片 C-31 以 800 W、30 Torr、5 % 之甲烷濃度碳化及 0.5 % 甲烷濃度成長各一小時後的 SEM 影像，雖無明顯之蝕刻現象，但表面同樣幾乎無鑽石顆粒的產生，成核密度均相當低。其中，除了試片 E-10 表面形貌與 E-9 類似，可觀察到較明顯蝕刻效應外，其餘試片表面形貌皆接近 C-31 之氮化鋁原始表面形貌，而試片 E-9 與 E-10 相似的蝕刻形貌應可歸因於其功率高且壓力大之製程條件所造成的結果。然而，就目前所使用之碳化與成長條件而言，其結果皆無法有效地在氮化鋁薄膜表面形成大量鑽石核種。

Hiraoka 等人以 *ab initio* 分子軌域理論計算來說明氫自由基與金屬有機前驅物 TMAI 之間的反應關係[71]，根據其結果，氫自由基容易打斷 Al-C

鍵結。因此在充滿氫自由基的氫電漿環境中，鋁的碳化物將很有可能不易形成，進而造成以碳化法輔助鑽石成核的失效。

表 5.1 碳化法成長鑽石之製程參數。(碳化與成長的時間各為 1 小時)

參數 試片	功率 (W)	壓力 (Torr)	碳化階段 甲烷濃度 (%)	氫氣流量 (sccm)	成長階段 甲烷濃度 (%)	表面形貌 所對應之 SEM 影像
E-9	1000	50	2	300	0.5	圖 5.2 (A)
E-10	1000	50	5	300	0.5	圖 5.2 (A)
E-12	1000	30	2	300	0.5	圖 5.2 (B)
E-13	1000	30	5	300	0.5	圖 5.2 (B)
C-26	800	50	2	300	0.5	圖 5.2 (B)
C-27	800	50	5	300	0.5	圖 5.2 (B)
C-30	800	30	2	300	0.5	圖 5.2 (B)
C-31	800	30	5	300	0.5	圖 5.2 (B)

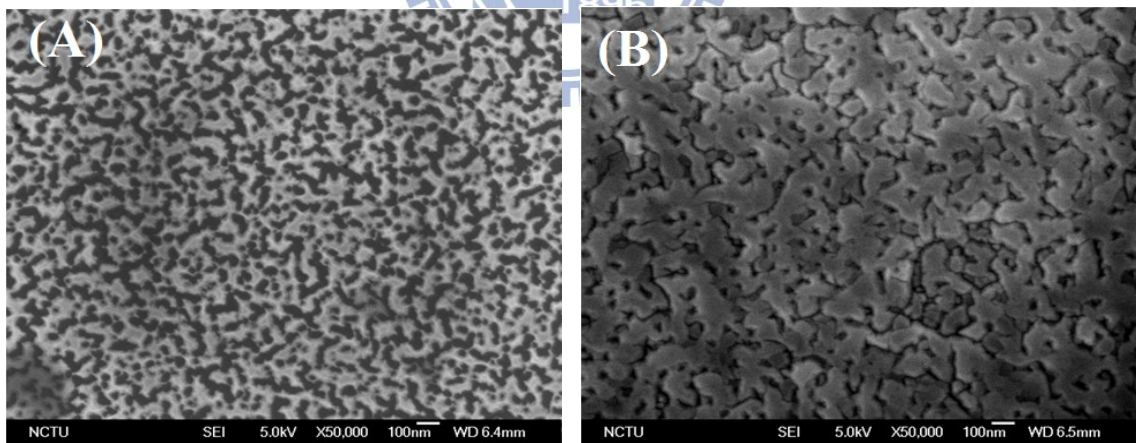


圖 5.2 碳化法成長鑽石後之試片表面 SEM 影像，(A) 試片 E-9，(B) 試片 C-31。

### 5.3 奈米鑽石粉末之分析

過去有許多 seeding 之實驗是以奈米鑽石做為種晶，因此也有許多對於奈米鑽石的分析研究[72-77]，但以爆炸方式合成之奈米鑽石，其品質、尺寸不一，故在使用前，仍須先透過一些儀器的分析來鑑定所使用的奈米鑽石粉末，本節將針對實驗所使用之奈米鑽石粉末進行相關的分析與了解。

#### 5.3.1 奈米鑽石粉末之Raman光譜分析

圖 5.3 為本實驗中所使用的奈米鑽石之 Raman 光譜分析結果，其中，分析時所使用的雷射光源為 514.5 nm 之 Ar 雷射。一般鑽石與石墨塊材結晶相的拉曼峰值分別位於  $1332\text{ cm}^{-1}$  與  $1580\text{ cm}^{-1}$  處，然而，將本實驗之 Raman 光譜分析結果去除背景雜訊之後，卻明顯的在  $1322\text{ cm}^{-1}$  處觀察到一半高寬較窄，但不對稱之波峰存在。此外，在  $1150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1620\text{ cm}^{-1}$  及  $1230\text{ cm}^{-1}$  處的位置，皆有觀察到較寬的訊號峰存在。根據過去文獻指出[72][78][79]，奈米鑽石的  $1322\text{ cm}^{-1}$  訊號峰是由於結晶尺寸下降，造成鑽石  $1332\text{ cm}^{-1}$  的訊號峰向低頻率處偏移且寬化的結果，而因為奈米鑽石是以爆炸法合成，導致其除了  $\text{sp}^3$  鍵結的鑽石結晶相之外，可能還包含了許多不同鍵結形式的結晶與非晶碳相( $1620\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{ cm}^{-1}$ )，或是奈米鑽石特徵( $1150\text{ cm}^{-1}$ )等，皆有可能存在。其中  $1620\text{ cm}^{-1}$  的拉曼訊號峰除了來自  $\text{sp}^2$  鍵結之外，由於奈米鑽石外層包覆非  $\text{sp}^3$  鍵結的碳層，表面易吸附空氣中的 O-H 基，因此有

文獻透過觀察此拉曼訊號峰隨溫度改變而造成的位置偏移情況來說明  $1620\text{ cm}^{-1}$  的訊號峰同時包含來自  $\text{sp}^2$  鍵結與 O-H 鍵結振動的貢獻[80]。因此，本實驗之奈米鑽石 Raman 光譜分析結果同樣說明了在此奈米鑽石粉末的結構當中，同時包含了鑽石與非鑽石之結晶或非晶相，並且鑽石相(diamond phase)比例遠較非鑽石相(non-diamond phase)要來得多，此 Raman 分析結果與過去之文獻結果類似。

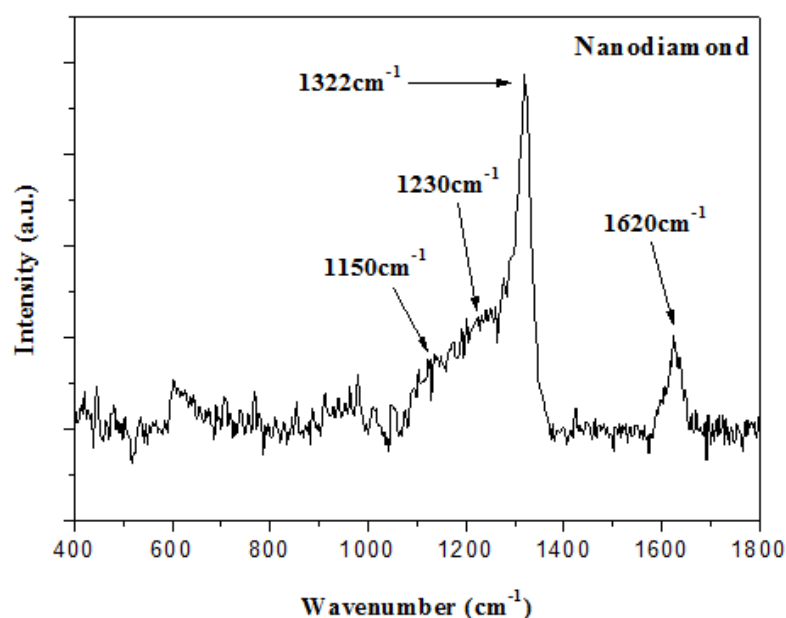


圖 5.3 奈米鑽石粉末之拉曼分析圖譜。

### 5.3.2 奈米鑽石粉末之X光繞射與TEM分析

圖 5.4 為奈米鑽石粉末的 XRD  $2\theta$  scan 分析結果，分別在  $2\theta$  為  $43.8^\circ$ 、 $75.3^\circ$ 、 $91.5^\circ$ 、 $119.6^\circ$  處有明顯的 X 光繞射訊號，其所對應之晶面分別為鑽石之(111)、(200)、(311)、(400)。各繞射訊號之積分強度比為  $1:0.19:0.16:0.04$ ，接近 JCPDS card (#060675)裡所提供的各晶面強度比 ( $1:0.25:0.16:$

0.08)。此外，分別利用鑽石(111)、(200)、(311)繞射峰之半高寬 2.12°、2.66°、4.08°，配合 Scherrer 方程式的計算，可分別得出奈米鑽石之平均尺寸為 4 nm、3.8 nm、2.8 nm。Scherrer 方程式所適用的晶粒尺寸範圍約為 100 nm 以下[81]，若超過此範圍，則會有較大誤差，因此可用於奈米鑽石粉末的尺寸估算。Scherrer 方程式如下：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{式 5.1})$$

其中，D 為平均晶粒大小， $\lambda$  為入射 X 光之波長，在此為銅  $K_{\alpha}$  平均波長 (1.54184 Å)， $\beta$  為繞射峰之半高寬， $\theta$  為繞射角，K 為形狀因子，一般為常數 0.9。由於晶粒尺寸、應變及儀器分析限制等因素皆會影響繞射峰之半高寬，且形狀因子需根據晶粒形狀而做修正，而此處得出之晶粒尺寸為忽略應變及儀器對繞射峰半高寬的影響，且形狀因子皆以 0.9 做粗略估算的結果，因此導致不同晶面繞射峰計算出之晶粒尺寸彼此間約有 1 nm 之誤差。此奈米鑽石之 XRD 繞射圖形及根據此繞射圖形得出之奈米鑽石尺寸(約 3-4 nm)與其他文獻中所提到對奈米鑽石所做的 XRD 分析結果類似[77]。

另一方面，亦使用 TEM 來觀察奈米鑽石的微觀影像。TEM 試片的製備是以 0.1 g 的奈米鑽石粉末與 20 ml 的酒精混合後，以滴管汲取並滴至銅網上，待酒精揮發後再進入 TEM 中進行觀察。其結果如圖 5.5 所示，圖中近似圓形外型的部分即為奈米鑽石顆粒。經量測後可知，奈米鑽石的粒徑尺寸接近 10 nm，大於以 X 光繞射分析之結果。文獻中曾指出奈米鑽石的

結構為中心具有  $sp^3$  鍵結形式之結晶鑽石，而其外圍易包覆著數層以非晶為主的石墨層，其結構模型如圖 5.6 所示[74]，圖中箭頭所指的部分即為奈米鑽石中具有  $sp^3$  鍵結的核心部分。由於只有中心的結晶相能造成 X 光的繞射，而從 TEM 影像中是觀察到整體尺寸，故以 TEM 觀察到的粒徑尺寸大於 XRD 分析之結果。

綜合 XRD 與 TEM 對於本實驗所使用的奈米鑽石的尺寸分析結果，其尺寸約為 5-10 nm。

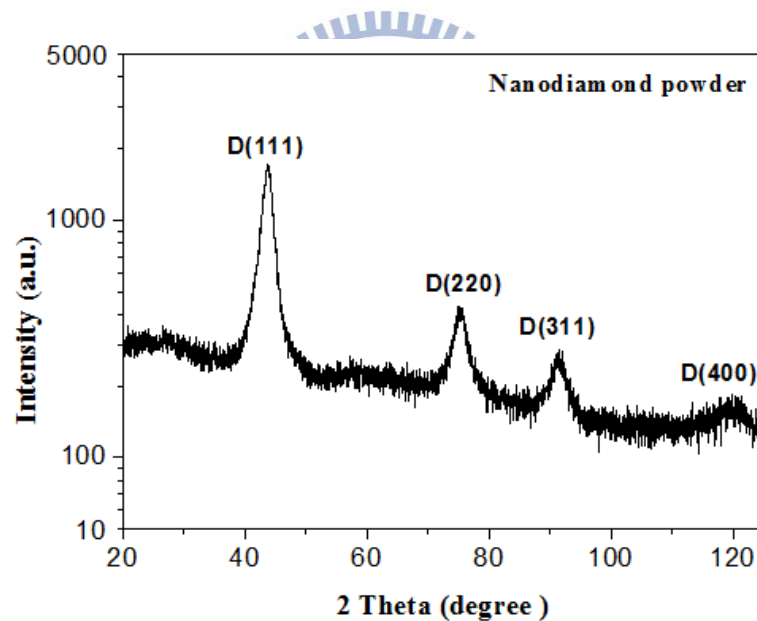


圖 5.4 奈米鑽石粉末的 XRD 2θ 分析結果。

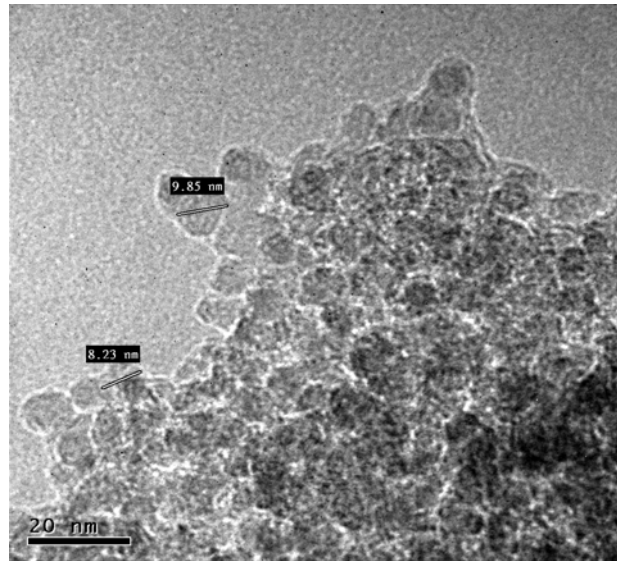


圖 5.5 奈米鑽石的 TEM 明視野影像(bright-field image)。

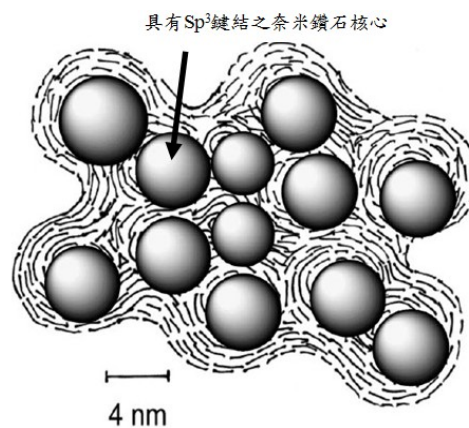


圖 5.6 奈米鑽石之結構模型[74]。圖中箭頭所指為奈米鑽石中具有  $sp^3$  鍵結的核心部分，外圍則由非晶之石墨層所包覆。

## 5.4 6 kW微波電漿化學氣相沉積系統成長鑽石

### 5.4.1 種晶法在氮化鋁薄膜上成長鑽石的機制

由 5.1 與 5.2 節可知，在氮化鋁表面透過製造刮痕與碳化的方式仍然不易成核，故必須使奈米鑽石顆粒有效地停留在氮化鋁薄膜表面作為成核點，但奈米鑽石粉末始終存在著團聚的問題，其團聚物的尺寸可高達數微



米，並且表面團聚物的分佈極為不均。圖 5.7(A、B)為將氮化鋁試片置入奈米鑽石與酒精混合之懸浮液中，進行超音波震盪後，不經其他清洗程序而直接以 SEM 拍攝之表面影像，可明顯觀察到奈米鑽石的團聚，而此團聚現象會導致後續的鑽石成長相當不均勻(圖 5.7(C))。雖然過去已經發展出許多超分散技術[82][83]，但這些技術通常會受限於時效或者是某些操作條件，而且耗時費力。因此，本實驗所採取之 seeding 順序為首先以各種不同重量之奈米鑽石粉末與 20 ml 酒精(99.5 %)混合形成 seeding 專用之鑽石懸浮溶液，並以超音波振盪器振盪 10 分鐘使其混合均勻。將試片置入懸浮液中同樣進行振盪 10 分鐘，之後再將試片置於酒精中，進行超音波振盪 3 分鐘，洗去表面數微米大尺寸的奈米鑽石團聚物，最後以去離子水振盪清洗試片 3 分鐘，並以高壓氮氣槍吹乾試片。藉由氮化鋁薄膜表面均勻分佈、寬度約為 30 - 40 nm 的縫隙，可篩選掉尺寸大於 40 nm 以上的團聚物。圖 5.8 為 seeding 後，經過酒精與去離子水清洗後的氮化鋁薄膜表面 SEM 影像，由圖 5.8(A)之低倍率影像中並沒有發現到尺寸為微米大小之大團聚物，但由高倍率影像(圖 5.8(B))則可知，雖然在表面較為平坦的地方同樣無鑽石團聚物的存在，但於表面縫隙處(如黑色箭頭所指之位置)卻可發現有較小尺寸之奈米鑽石顆粒嵌入縫隙中。而藉由 AFM 的分析結果(圖 5.9)可知，嵌入縫隙中的奈米鑽石尺寸約 10 - 30 nm，其值略小於縫隙的寬度。由上述之結果可知，奈米縫隙的存在將得以讓 seeding 後之奈米鑽石小顆粒有效停留於氮化

鋁薄膜的表面。

圖 5.10 為氮化鋁薄膜利用上述方式 seeding 後，再以 MPCVD 成長半小時的 SEM 影像，所使用的成長參數為 800 W、30 Torr，2 % 甲烷濃度(此條件下的氫電漿蝕刻程度較為輕微)。圖中的白色小亮點為鑽石顆粒，仔細觀察後可發現，只有縫隙中存在著鑽石顆粒，而其他平坦的表面於 MPCVD 成長後，則仍無任何鑽石顆粒或核種的形成，此與 5.2 節中使用碳化法無法成核的結果相同。

而透過 SEM 定位拍攝的結果，將可用來了解使用 seeding 的方式在氮化鋁薄膜上成長鑽石的機制。圖 5.11(A)與(B)顯示同一氮化鋁試片經過 MPCVD 成長後的表面形貌，而圖(B)為圖(A)之試片再以 MPCVD 成長一小時後之 SEM 影像。圖 5.11 中以黑圈所圈選的位置具有相同之形貌特徵，因此可確認拍攝點為相同位置。此外，再經由比較圖 5.11 (C)、(D)中以方框所標示之區域內鑽石顆粒的尺寸以及位置，可知經 MPCVD 成長 2 小時後於圖(C)相同位置的鑽石顆粒明顯增大許多。而比較圖(C)、(D)中的三角形區域可知，在圖(C)中原本觀察不到鑽石顆粒的位置，再經過一小時的成長後，即有明顯的鑽石顆粒存在，而此鑽石顆粒產生的位置仍為縫隙處。由以上之觀察結果，我們認為使用種晶法在氮化鋁薄膜上成核並以 MPCVD 成長鑽石的可能機制為：於鑽石成長初期，嵌入縫隙的奈米鑽石有一部分受到氫電漿的蝕刻而無法長大，另一部分則因先接觸到碳氫反應物而自縫

隙中開始成長。但由於縫隙具有 30 - 40 nm 不等的深度，因此，儘管縫隙中裸露並接觸到氫電漿的奈米鑽石顆粒可能受到蝕刻以致無法成長，但鑲埋在縫隙深處的鑽石核種仍然有機會在蝕刻與成長的競爭下，最後接觸到碳氫反應物而開始增加本身尺寸。另一方面，由於此法所造成之奈米鑽石顆粒的分佈遠比其有團聚物存在時要來得均勻許多，因此於長時間的 CVD 成長後，將可以有效形成相對均勻之鑽石連續膜，如圖 5.12 所示，其成長條件為 800 W、30 Torr，2 % 甲烷濃度，成長 8 小時。



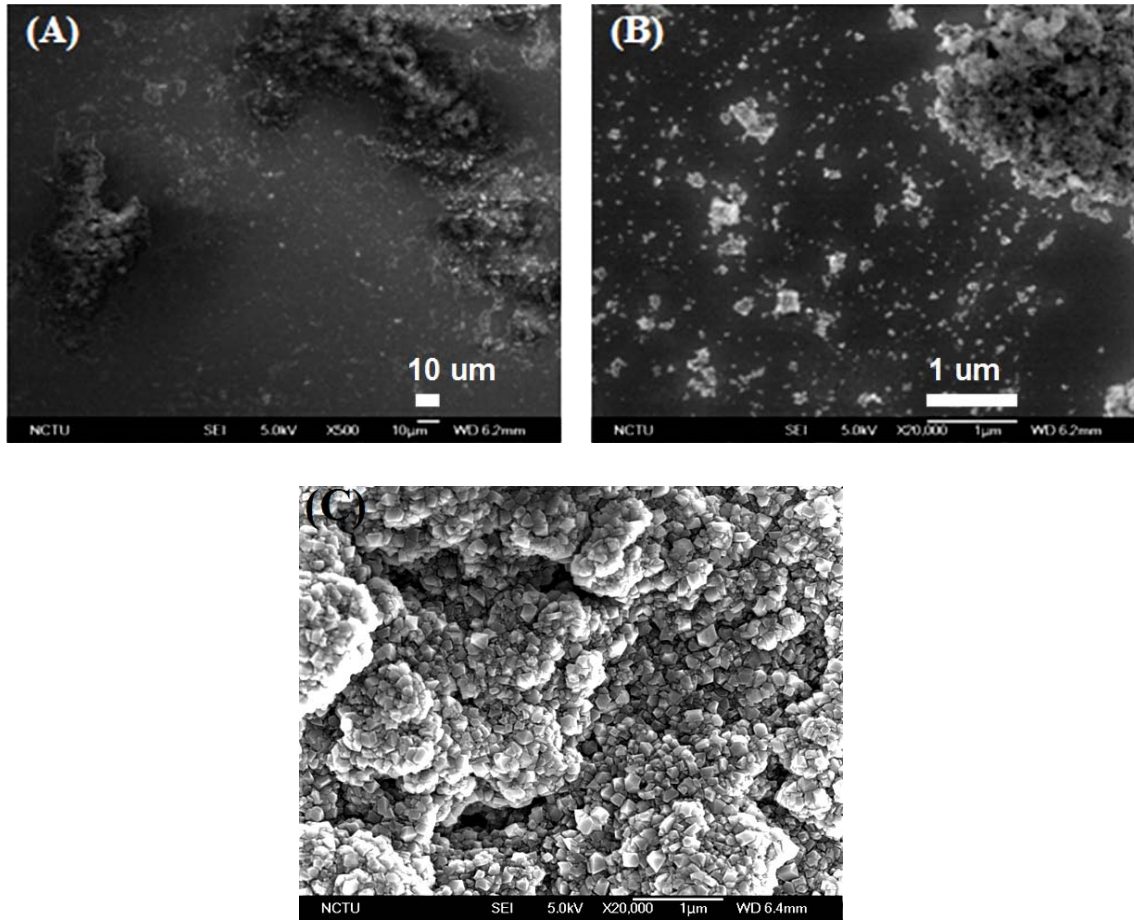


圖 5.7 奈米鑽石團聚現象之 SEM 影像，(A) 低倍率(500 X)影像，(B) 高倍率(20,000 X)影像。(C)則為成長鑽石膜後之 SEM 影像(成長條件為 800 W、30 Torr、2 % 甲烷濃度，成長 1 小時)。

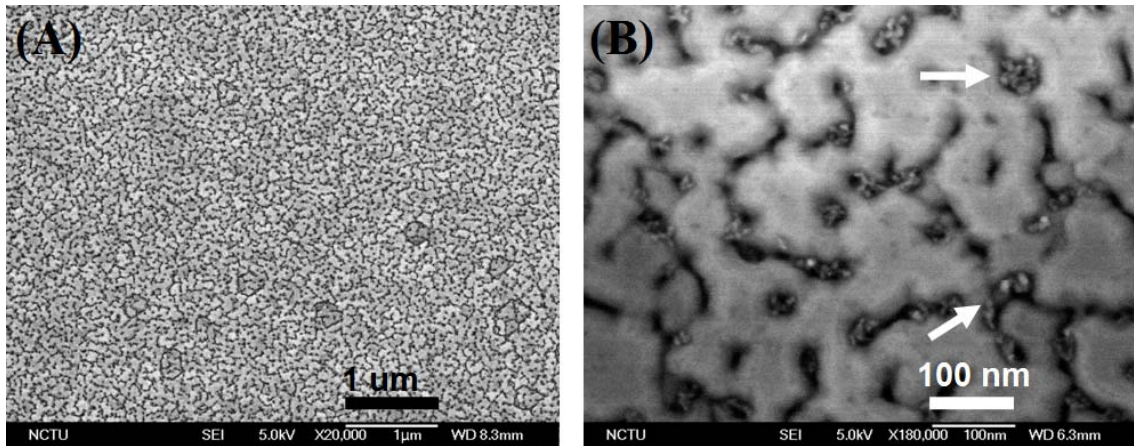


圖 5.8 氮化鋁薄膜經過 seeding 以及酒精清洗 3 分鐘後之表面 SEM 影像，(A) 放大倍率為 20,000 X 的影像，(B) 放大倍率為 10,000 X 的影像。圖(A)顯示以酒精清洗後，表面已無明顯大尺寸團聚物的存在，圖(B)箭頭所指位置則為陷入縫隙中之奈米鑽石顆粒。

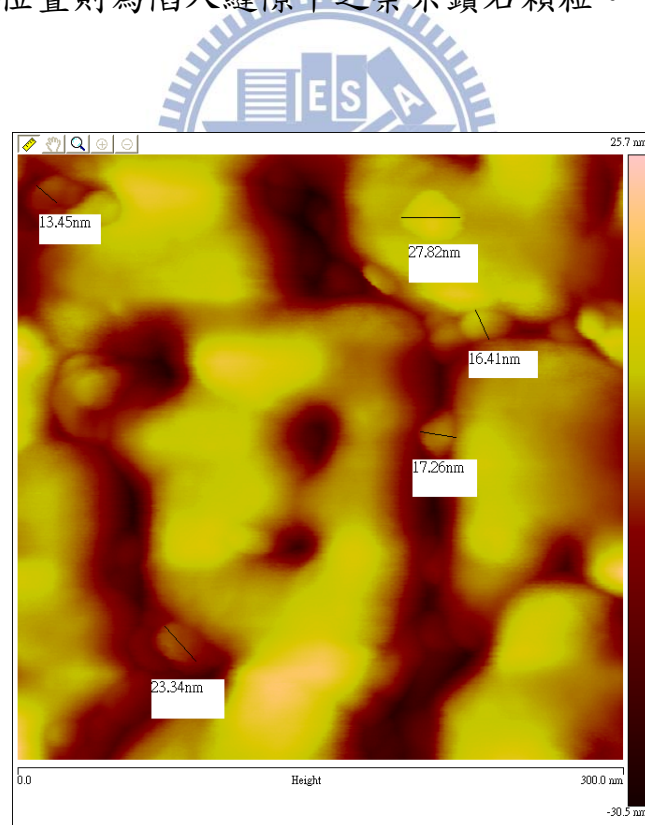


圖 5.9 氮化鋁薄膜經過 seeding 以及酒精清洗 3 分鐘後之表面 AFM 影像，掃描範圍為 300 nm × 300 nm。

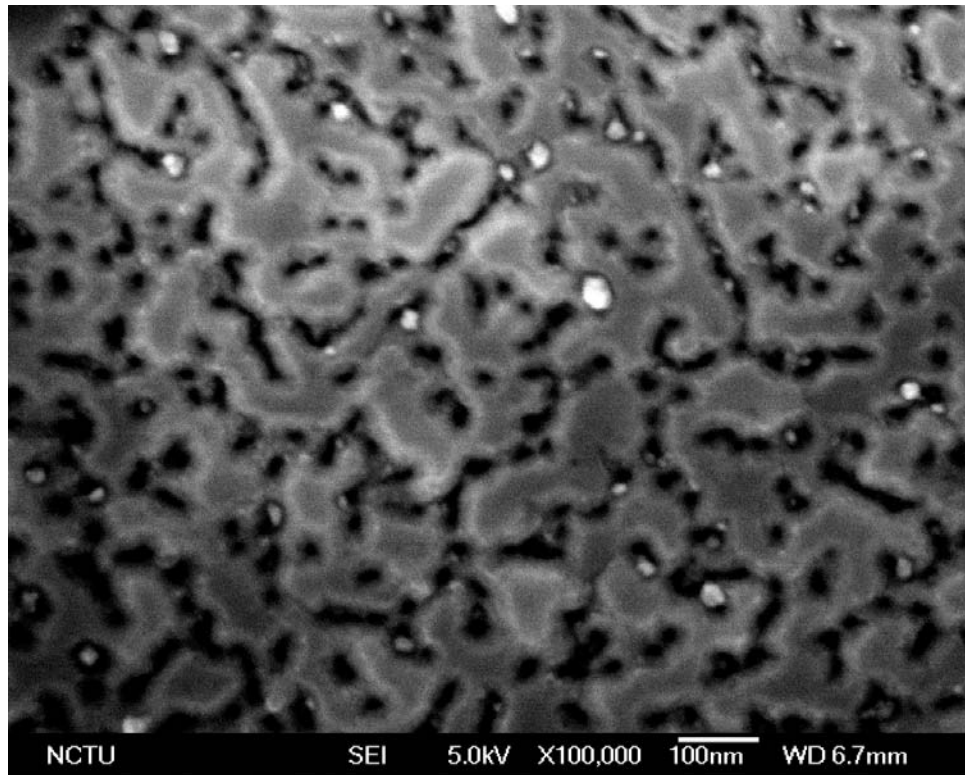


圖 5.10 氮化鋁薄膜經過 seeding 之後，以 MPCVD 成長半小時之 SEM 影像，圖中之白色亮點為鑽石顆粒。

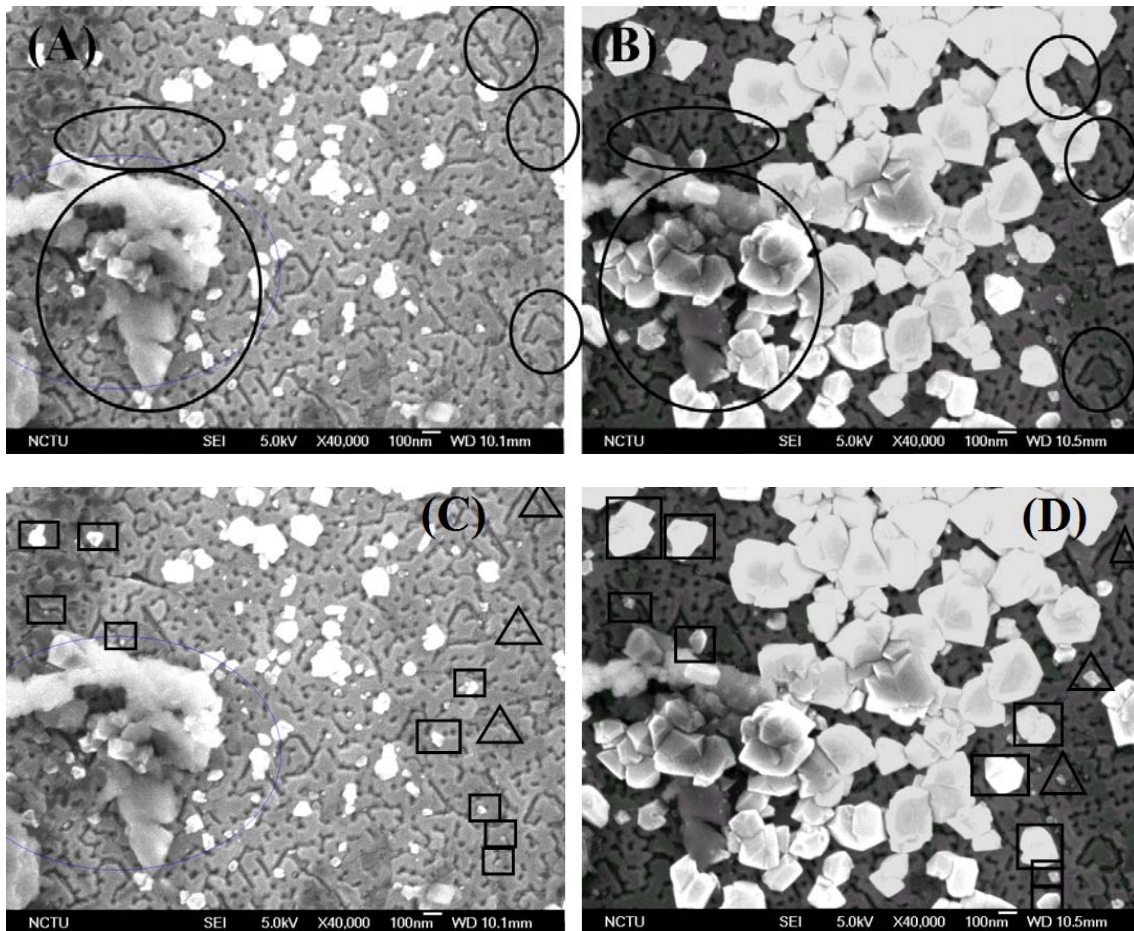


圖 5.11 同一氮化鋁基板位置之 SEM 定位拍攝，透過比較(A)與(B)之黑圈內的同一氮化鋁形貌特徵來確認拍攝點為相同位置，(A) 經成長 1 小時後，(B) 經成長 2 小時後。透過比較(C) 成長 1 小時與(D) 成長 2 小時的試片相對應位置上之鑽石成長情況以了解鑽石於氮化鋁上之成核成長機制。□區域用以表示相同位置上之鑽石顆粒的尺寸變化，△區域則顯示原本觀察不到鑽石顆粒的位置，再成長 1 小時後有鑽石顆粒的形成。

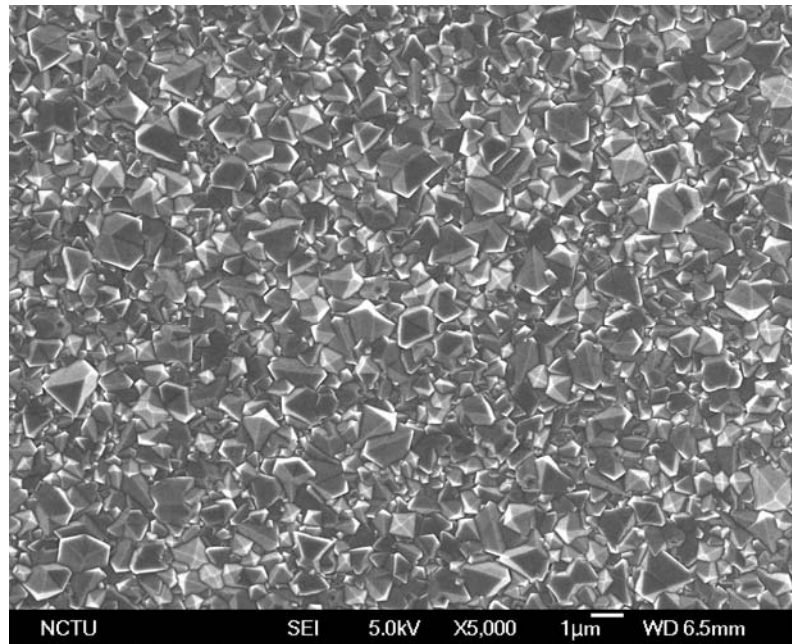


圖 5.12 以 800 W、30 Torr、2 %  $\text{CH}_4$  的 MPCVD 成長條件連續成長 8 小時後所形成之連續鑽石膜的 SEM 影像。

#### 5.4.2 種晶法在氮化鋁與矽基板上成長鑽石的差異

氫電漿可能對矽基板造成蝕刻現象以缺陷的增加[84]，並且矽基板經過 seeding 後，若是不經過一道酒精清洗的程序，則奈米鑽石團聚的情形將十分嚴重，如此於 MPCVD 成長時形成之鑽石膜將類似於圖 5.7(C)，相當不均勻。因此，為了比較鑽石在氮化鋁以及矽基板上以 seeding 方式成核以及後續成長的情況，首先將(111)之矽基板在成長前先於 1% 的 HF 內浸泡 1 分鐘，以去除表面的原生氧化層。之後將矽基板與氮化鋁(試片編號為 F-20)同樣經比例為 0.05 g 奈米鑽石粉末/20 ml 酒精之鑽石懸浮溶液 seeding 後，皆以酒精清洗 3 分鐘，並以相同的 MPCVD 條件(800 W、30 Torr、2 %  $\text{CH}_4$ )成長鑽石，來比較鑽石於兩者間之成核密度。圖 5.13 為矽基板與氮化鋁經



seeding 後，再經 MPCVD 連續成長 4 小時後之 SEM 影像。由圖可知，當以酒精清除掉矽基板表面大部分的奈米鑽石團聚物後，由於矽基板為光滑平整的表面，只有少量的奈米鑽石得以停留在表面，因此，鑽石於矽基板上成核密度相當低，約為  $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。而氮化鋁上由於存在均勻分佈的縫隙可嵌住奈米鑽石，增加成核點，並篩選掉奈米鑽石的團聚物，因此經成長後之鑽石不但分佈較為均勻，而且密度增加為  $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，遠高於在矽基板上所成長的鑽石成核密度近兩個級數之多。

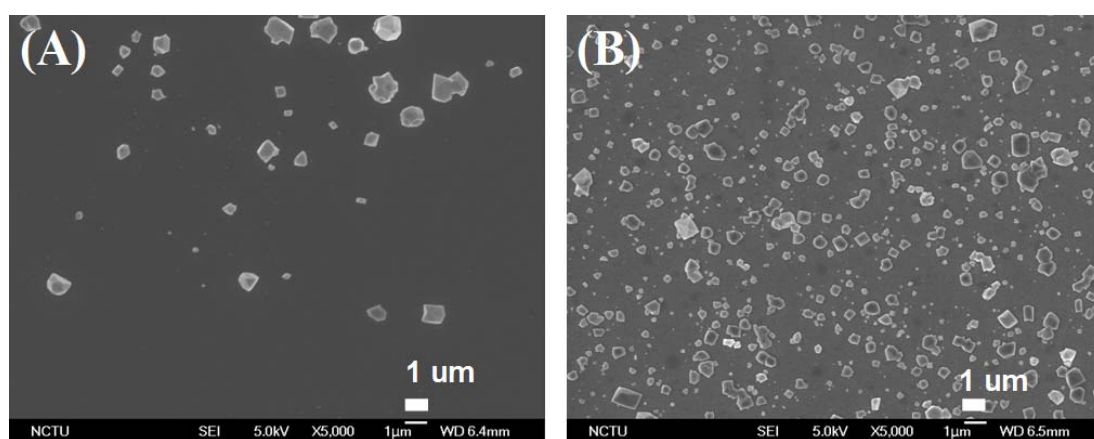


圖 5.13 以 800 W、30 torr、2 %CH<sub>4</sub> 的 MPCVD 成長條件分別於(A)矽基板以及(B)氮化鋁基板上連續成長 4 小時後之 SEM 表面影像。

#### 5.4.3 甲烷濃度對氮化鋁上鑽石成長的影響

甲烷濃度在鑽石的成長中扮演非常重要的角色，其可以決定鑽石膜之成長參數  $\alpha$ ，進而決定表面形貌甚至成長方向，如圖 2.15 所示。因此，首先改變 6 kW MPCVD 系統於成長中之甲烷濃度觀察其對鑽石成長的影響。表 5.2 為比較不同甲烷濃度所使用的成長參數，seeding 之溶液皆為 0.05 g 鑽石粉

末與 20 ml 酒精之混合溶液，並且在成長前皆以 700 W、20 Torr、300 sccm 的氫電漿進行 10 分鐘之試片前處理，以去除表面殘留的污染物以及活化表面。圖 5.14(A)、(B)、(C)分別為使用甲烷濃度 0.5、1、2 %的條件連續成長 8 小時後氮化鋁試片表面之 SEM 影像，由圖可知，以 0.5 %甲烷濃度的條件所成長之試片，即使在沉積相當長的時間之後，試片表面仍然幾乎觀察不到任何具晶形之鑽石顆粒。這可能是因為其反應之碳氫物種數太少，即奈米鑽石在還沒接觸到足夠數量之碳氫物種之前，便先受到氫電漿蝕刻而無法成長。而鑽石顆粒密度基本上隨所使用的甲烷濃度上升而增加，但以 ASTeX 6 kW MPCVD 系統成長出之鑽石皆為不具特定優選方向的多晶鑽石，甲烷濃度的改變似乎只對成核密度有較明顯之影響。此外，若使用 1 % 以下的甲烷濃度條件來成長鑽石，在經過 8 小時後的長時間成長仍然無法形成連續膜，由圖 5.14 (B)的分析結果可知，其密度為  $3.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。

表 5.2 不同甲烷濃度之 MPCVD 成長參數

編號	鑽石懸浮液濃度 (粉末重量/酒精)	功率 (W)	壓力 (Torr)	CH <sub>4</sub> (%)	Seeding 時間 (min.)	成長時間 (h)
F-19	0.05 g / 20 ml = 0.25 g/ml	800	30	0.5	10	8
F-23	0.05 g / 20 ml = 0.25 g/ml	800	30	1	10	8
F-29	0.05 g / 20 ml = 0.25 g/ml	800	30	2	10	8

(Seeding 時間: 試片於奈米鑽石懸浮溶液中的超音波振盪時間)

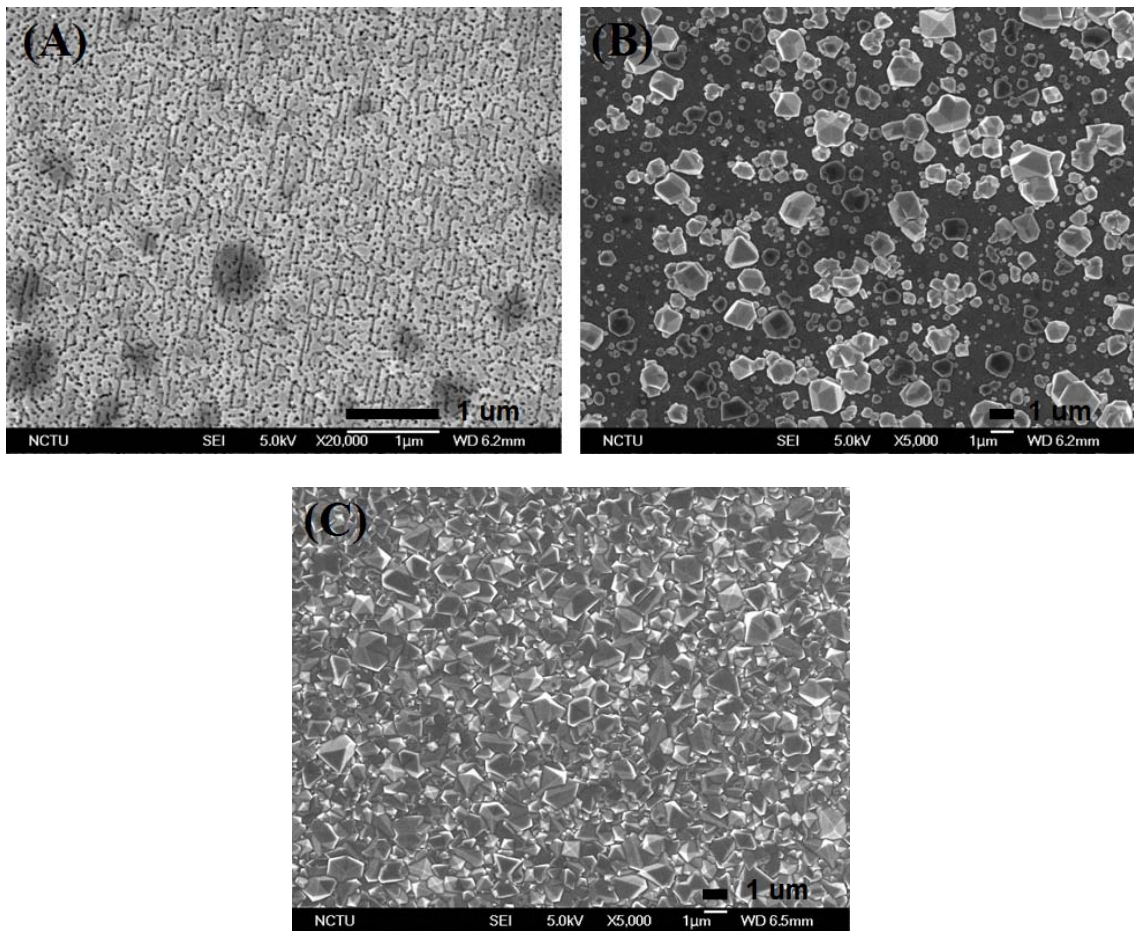


圖 5.14 氮化鋁試片分別以(A) 0.5 %、(B) 1 %以及(C) 2 %之不同甲烷濃度條件，連續成長 8 小時後之試片表面 SEM 影像。鑽石顆粒的密度隨甲烷濃度上升而增加。

#### 5.4.4 奈米鑽石顆粒在氫電漿中的穩定性

由 5.4.3 節可知，儘管氮化鋁表面之縫隙可使較多的奈米鑽石停留，提升成核密度，形成相對均勻之鑽石膜。但於較低之甲烷濃度條件下即使經過長時間的成長後仍然無法形成連續膜，有可能是因為嵌入縫隙的奈米鑽石顆粒在氫電漿中穩定性不佳，容易被蝕刻而導致沒有足夠的核種當作成核位置。因此，本節將改變不同的氫電漿前處理時間，觀察鑽石之成核密

度，以檢視奈米鑽石顆粒在氫電漿製程下的穩定性。表 5.3 為不同氫電漿前處理時間所使用之 MPCVD 參數，後續的成長參數則與 5.4.2 節中的試片 F-20 相同(800 W、30 Torr、2 % CH<sub>4</sub>)，成長時間為 4 小時，並將其成長後之結果與試片 F-20 比較。結果如圖 5.15 之 SEM 影像所示，明顯地，鑽石顆粒之密度隨著氫電漿前處理時間的增加而明顯下降。在氫電漿處理時間為 10 分鐘與 30 分鐘的試片，其密度分別為  $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  與  $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，而當氫電漿的處理時間拉長為 60 分鐘，於其試片表面幾乎已觀察不到鑽石顆粒的形成，而此條件下，氮化鋁表面形貌並沒有改變，可見奈米鑽石顆粒在氫電漿中的穩定性不佳，氫電漿的前處理時間對鑽石的成核密度有很大的影響。

Arnault 等人[85]也曾利用矽基板進行奈米鑽石粉末之 seeding，並以 in-situ XPS 觀察氫電漿處理前後以及鑽石成長前後 C 之 sp<sup>2</sup> 與 sp<sup>3</sup> 鍵結強度的改變，其各鍵結之 XPS 峰值強度面積比例於各階段的變化整理於圖 5.16。在條件為 550 W、30 hPa 之氫電漿中分別處理 5 分鐘與 15 分鐘後，sp<sup>2</sup> 與 sp<sup>3</sup> 鍵結強度皆劇烈下降，顯示氫電漿對兩者均有很強烈地作用產生。而在成長鑽石之後，sp<sup>3</sup> 鍵結強度面積比例之增加明顯較 sp<sup>2</sup> 鍵結高，而成為最主要之鍵結。其結果同樣也說明了以 seeding 的方式成長鑽石，氫電漿前處理的時間對於成核密度有很大的影響。

表 5.3 不同氫電漿前處理時間之 MPCVD 參數

試片編號	功率 (W)	壓力 (Torr)	氫氣流量 (sccm)	時間 (min.)
F-20	700	20	300	10
F-34	700	20	300	30
F-35	700	20	300	60

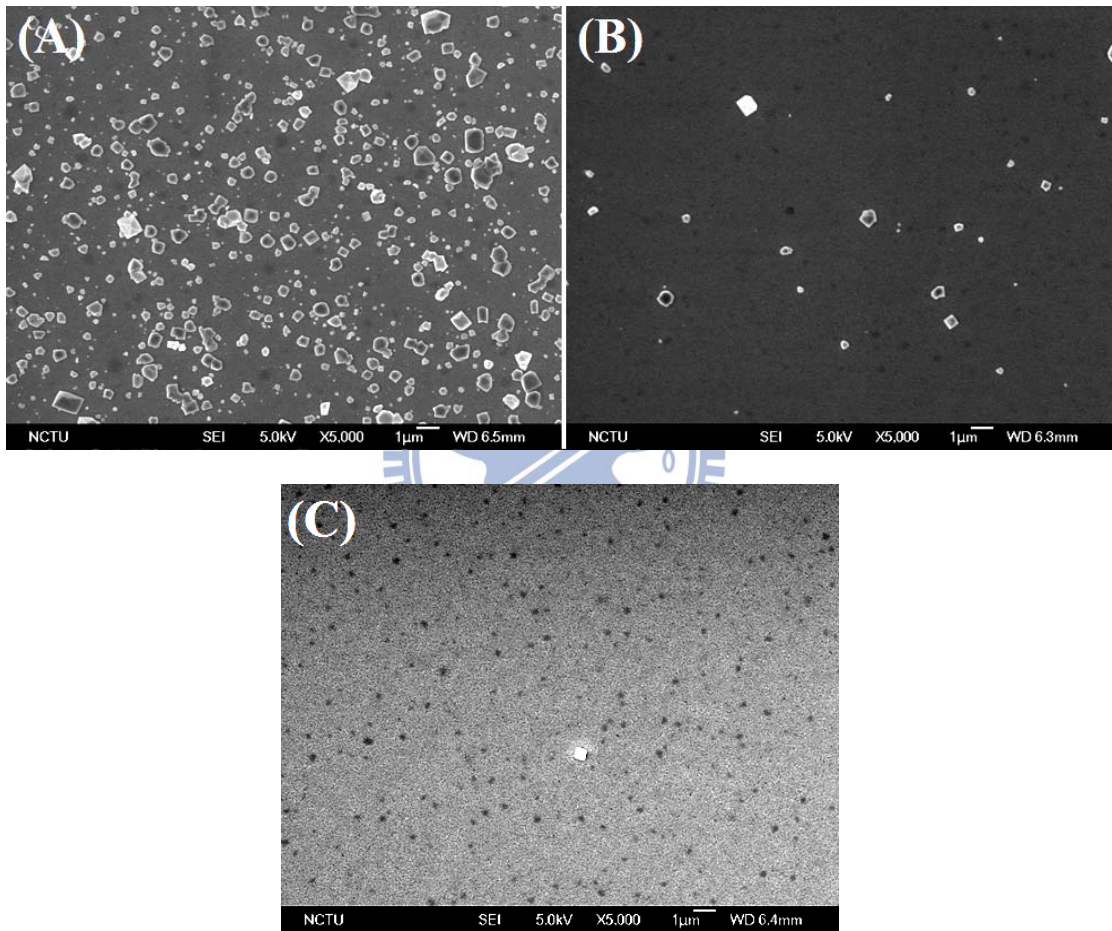


圖 5.15 不同的氫電漿前處理時間對鑽石成長的影響，(A) 10 分鐘，密度  $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，(B) 30 分鐘，密度  $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ，(C) 60 分鐘。

XPS ratios  $P_i/C_{total}$  for each peak at the C 1s core level after H<sub>2</sub> plasma at T=993 K, the main components are indicated in bold characters

	283.3 eV SiC	284.5 eV Si-O-C	285 eV C-C sp <sup>2</sup>	285.8 eV C-C sp <sup>3</sup>	286.5 eV C-OH	287.4 eV C-O-C	288.2 eV C=O
Initial	-	-	<b>20</b>	<b>31</b>	<b>21</b>	<b>18</b>	<b>8</b>
H <sub>2</sub> 5 min	4	-	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>38</b>	<b>35</b>	<b>14</b>
Growth 5 min	6	-	-	<b>82</b>	<b>11</b>	-	-
Initial	-	5	<b>20</b>	<b>27</b>	<b>21</b>	<b>17</b>	<b>8</b>
H <sub>2</sub> 15 min	4	4	<b>&lt;1</b>	<b>3</b>	<b>20</b>	<b>35</b>	<b>21</b>
Growth 5 min	6	-	<b>3</b>	<b>73</b>	<b>12</b>	<b>1</b>	<b>&lt;1</b>

圖 5.16 以 in-situ XPS 觀察氫電漿處理前後以及成長前後，各鍵結強度面積比例的改變[85]。其製程順序為分別進行 5 分鐘與 15 分鐘的氫電漿前處理後再各自進行 5 分鐘的鑽石成長。

#### 5.4.5 奈米鑽石懸浮液濃度對鑽石成長之影響

根據 5.4.1 節的結果，氮化鋁薄膜表面上均勻分佈著寬度約 30-40 nm 的縫隙，可嵌入小尺寸的奈米鑽石顆粒以作為後續成長鑽石薄膜的基礎，本節將進一步探討以不同濃度的奈米鑽石懸浮液進行 seeding 對於鑽石成長的影響。鑽石懸浮液的配置方式為將不同重量之奈米鑽石粉末與 20 ml 之酒精(純度為 99.5%)混合而成，本節實驗中所使用之奈米鑽石重量與成長參數如表 5.4 所示。

表 5.4 不同的奈米鑽石懸浮液濃度與 MPCVD 成長參數。

編號	懸浮液濃度(粉末重量/酒精)	功率 (W)	壓力 (Torr)	CH <sub>4</sub> 濃度 (%)	成長時間 (h)
F-20	0.05 g / 20 ml = 0.25 g/ml	800	30	2	4
F-21	0.10 g / 20 ml = 0.5 g/ml	800	30	2	4
F-22	0.20 g / 20 ml = 1 g/ml	800	30	2	4
F-33	0.40 g / 20 ml = 2 g/ml	800	30	2	4
F-52	0.60 g / 20 ml = 3 g/ml	800	30	2	4

### (1) 奈米鑽石懸浮液濃度對鑽石成核密度與成長速率之影響

圖 5.17 為以不同濃度之鑽石懸浮液 seeding，再以相同的 MPCVD 參數連續成長 4 小時後之試片表面 SEM 影像，利用 Gatan DigitalMicrograph 軟體處理 SEM 影像，並計算出氮化鋁試片表面被鑽石覆蓋之面積比例與成核密度。由表 5.5 所列之計算結果可知，鑽石覆蓋面積比例在奈米鑽石懸浮溶液的濃度為 0.25 g/ml 與 0.5 g/ml 時相近，約占總面積的 30%，密度分別為  $1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  與  $2.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。而當鑽石懸浮液濃度增加至 1 g/ml 時，其所得之鑽石覆蓋面積大幅增加至 77%，密度約為  $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。使用鑽石懸浮液濃度為 2 g/ml 與 3 g/ml 之試片，在 MPCVD 成長 4 小時後已可形成連續膜。因此，若要固定在 4 小時之內進行鑽石成長，奈米鑽石懸浮溶液的濃度須大於 2 g/ml 為佳，否則極有可能無法形成連續之鑽石膜。

由於以較低濃度之奈米鑽石懸浮液(低於 2 g/ml) seeding 的試片在以 MPCVD 成長 4 小時後，尚未形成連續膜，無法觀察其厚度而得到成長速率，因此將各試片再成長 4 小時後(共 8 小時)，以 SEM 觀察其橫截面影像，並取多區域量測出平均厚度，結果如圖 5.18 所顯示，鑽石膜的厚度隨懸浮液濃度增加而增加。以濃度 0.25、0.5、1、2、3 g/ml 之懸浮液 seeding 之試片，成長 8 小時後鑽石膜厚度分別約為 700、753、946、948、1073 nm，膜厚在濃度為 0.5 g/ml 與 1 g/ml 之間有大幅落差，此結果與鑽石覆蓋面積比例同樣在濃度 1 g/ml 時之明顯增加可相對照。以濃度 3 g/ml 之鑽石懸浮液

seeding 後成長的試片，其成長速率最快，約可達 130 nm/h。各試片成長 8 小時後之平均厚度亦列於表 5.5 中。由以上結果可知，可利用改變奈米鑽石懸浮液之濃度，以提升停留在縫隙中的核種數目，進而可縮短形成鑽石連續膜所需之時間。





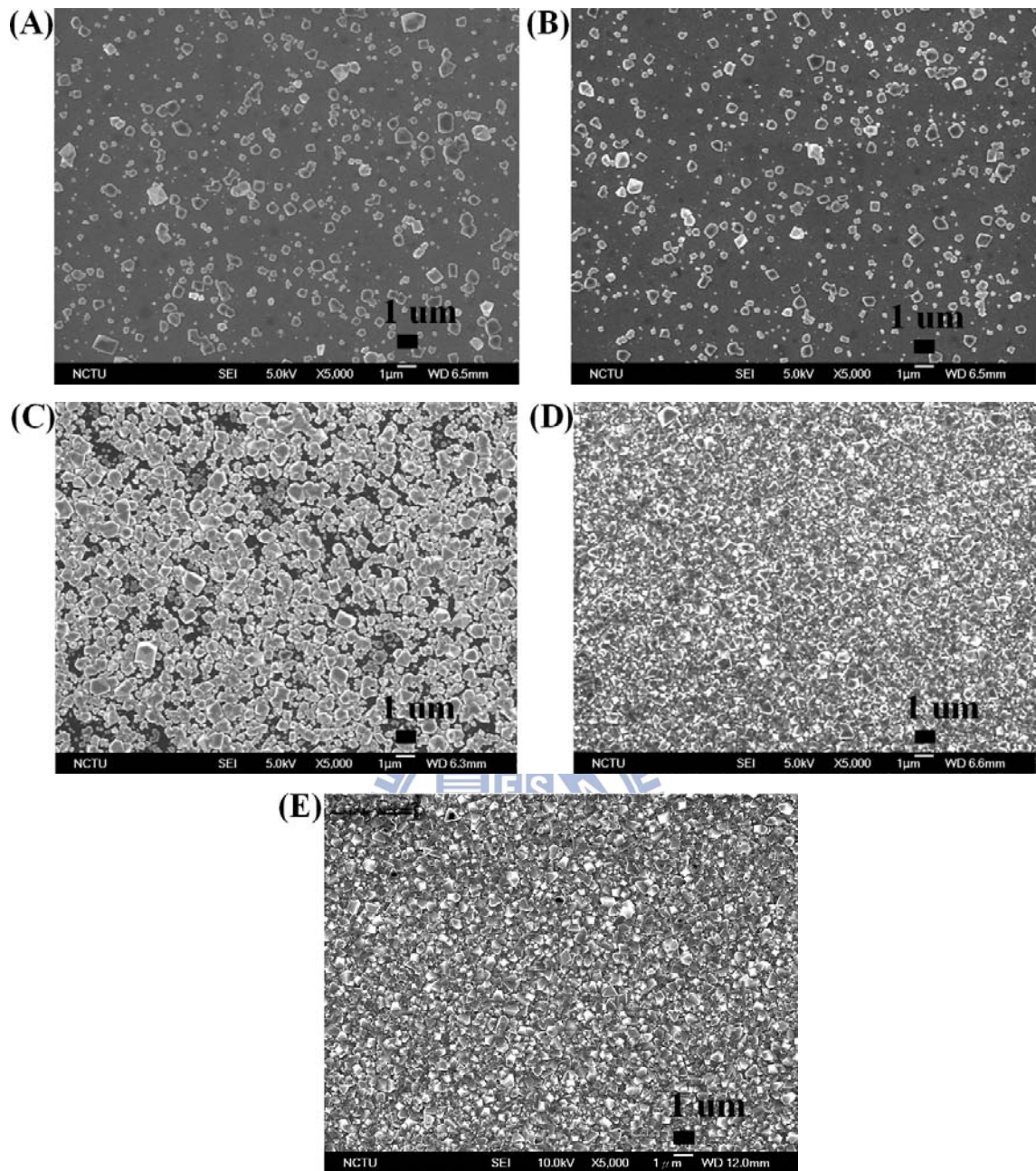


圖 5.17 以不同濃度的鑽石懸浮液進行 seeding，再以相同之 MPCVD 參數連續成長鑽石 4 小時後之 SEM 影像。所使用之鑽石懸浮液濃度為 (A) 0.25 g/ml，(B) 0.5 g/ml，(C) 1 g/ml，(D) 2 g/ml，(E) 3 g/ml。

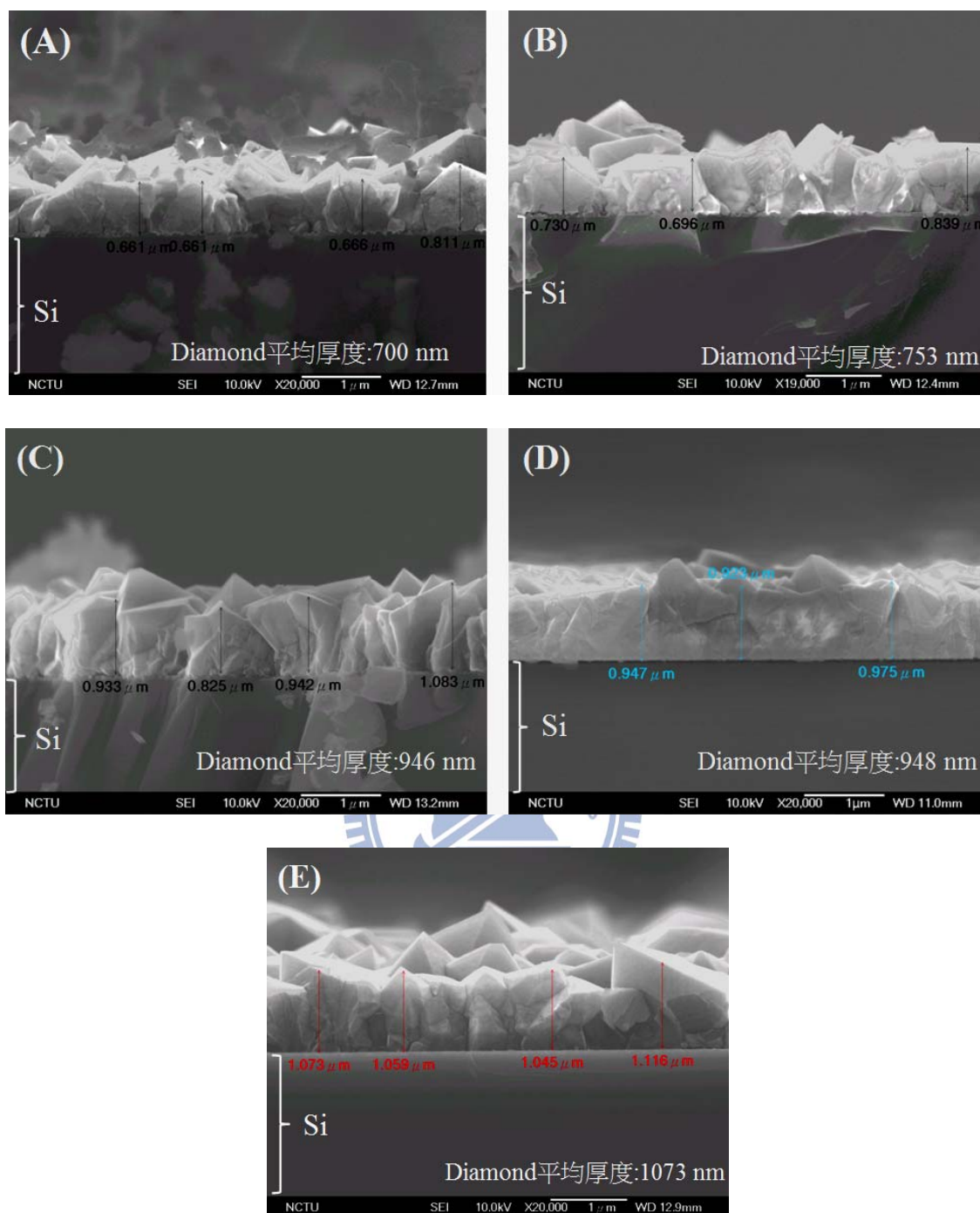


圖 5.18 以不同濃度的鑽石懸浮液進行 seeding，再以相同之 MPCVD 參數成長鑽石 8 小時後之 SEM 橫截面影像。鑽石懸浮液濃度為(A) 0.25 g/ml、(B) 0.5 g/ml、(C) 1 g/ml、(D) 2 g/ml、(E) 3 g/ml，所對應之薄膜厚度依序分別為 700 nm、753 nm、946 nm、948 nm、1073 nm。

## (2) 奈米鑽石懸浮液濃度對鑽石表面粗糙度之影響

由上述結果可知，增加奈米鑽石懸浮液的濃度，可提升鑽石在氮化鋁薄膜上的成核密度，因此將表 5.4 中使用濃度為 0.25 - 3 g/ml 的奈米鑽石懸浮液進行 seeding 與 MPCVD 成長之試片，以 AFM 測得各試片之表面粗糙度，以了解使用不同奈米鑽石懸浮液濃度對鑽石膜表面粗糙度之影響。由於多數的試片在 MPCVD 成長 4 小時後，尚未形成連續膜，故表面粗糙度的量測為各試片成長 8 小時後之結果，其量測結果列於表 5.5。圖 5.19 為各試片的表面粗糙度與奈米鑽石懸浮液濃度之關係圖，由結果可觀察出，以濃度 0.25 g/ml 與 0.5 g/ml seeding 之試片其表面粗糙度較大且數值接近，分別為 92.5 nm 與 97.8 nm。而表面粗糙度在當使用懸浮液濃度為 0.5 g/ml 與 1 g/ml 之間時，產生大幅度下降，約可降至 75 nm 左右。而濃度 1 g/ml 與 2 g/ml 之表面粗糙度數值又十分接近，此趨勢同樣在成核密度與薄膜厚度上皆可觀察到。整體而言，表面粗糙度隨奈米鑽石懸浮液的濃度增加而下降。造成此結果的可能原因為，在相同的 MPCVD 製程參數下，假設單一核種的成長速率皆相同，而以較高濃度的鑽石懸浮液進行 seeding 後成長之試片，其成核密度高，因此相較於成核密度低之試片，在單位面積、單位時間內同時開始成長的核種數亦較多。此時，相鄰之晶粒在較短時間內相遇之機會大，因而限制了彼此的成長，導致晶粒尺寸較小且為數較多，晶粒與晶粒間接合處高低落差較小，根據表面粗糙度之定義，便可得到較小之表面

粗糙度。

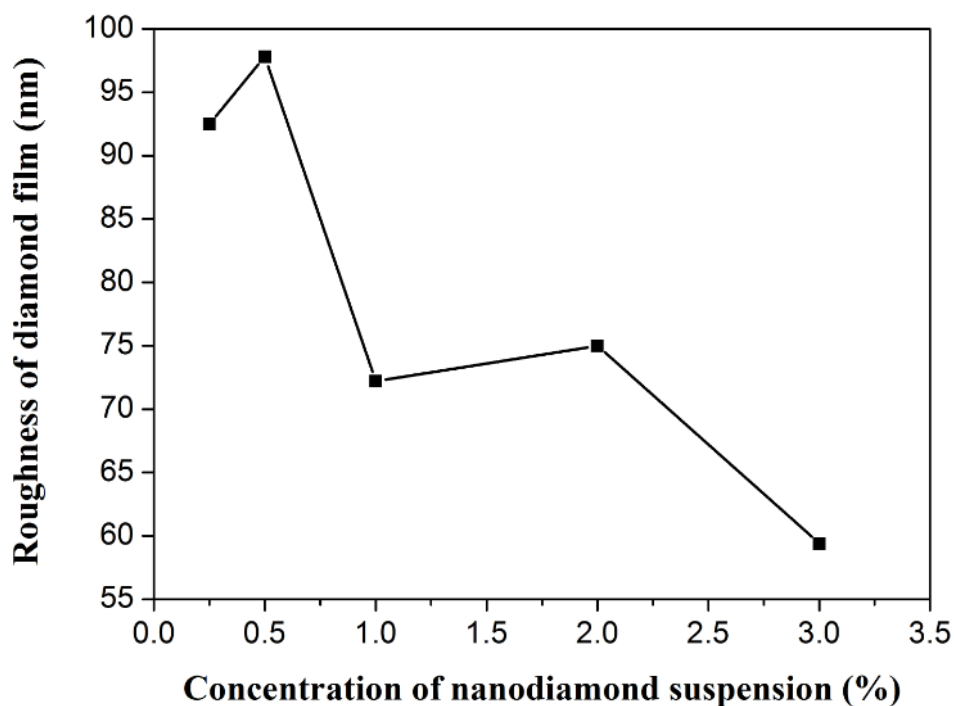


圖 5.19 以不同濃度之奈米鑽石懸浮液 seeding 後成長 8 小時之試片表面粗糙度與懸浮液濃度關係圖。掃描範圍為  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ，每一試片皆於 2 點不同位置進行掃描取其平均值。

表 5.5 經不同濃度的奈米鑽石懸浮液 seeding 後成長之試片，其鑽石覆蓋面積之比例、厚度與表面粗糙度( $R_{\text{rms}}$ )。

奈米鑽石懸浮液濃度 (g/ml)	成長 4 h 之鑽石覆蓋面積比例 (%)	成長 8 h 之鑽石膜厚 (nm)	成長 8 h 之鑽石膜 $R_{\text{rms}}$ (nm)
0.25	32.5	700	92.5
0.5	30.7	753	97.5
1	77.3	946	72.2
2	100	948	75
3	100	1073	59.4

#### 5.4.6 MPCVD 成長參數對鑽石表面粗糙度之影響

本節將改變不同的 MPCVD 成長參數(壓力、甲烷濃度、成長時間、功率)來進行鑽石薄膜的成長，並以敲擊式 AFM 在  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  的掃描範圍內進行掃描分析，比較鑽石薄膜成長後的表面粗糙度。其中是以 800 W、30 Torr、2 % 甲烷濃度做為調整依據，根據此參數，一次只調整一個參數進行實驗，參數變動的範圍是根據第四章的實驗結果，選擇氮化鋁薄膜的蝕刻情況較為和緩之參數範圍，其各項結果分別如圖 5.20(不同壓力)、5.21(不同甲烷濃度)、5.22(不同成長時間)、5.23(不同功率)所示，主要可分成兩個部份來探討。首先，由圖 5.20-22 之 AFM 結果顯示，不論是提高壓力、甲烷濃度或是 MPCVD 成長的時間，均會得到晶粒尺寸較大之鑽石薄膜。其中，又以改變壓力所造成的晶粒尺寸變化最為明顯。另一方面，當所成長的鑽石薄膜晶粒尺寸越大，其表面粗糙度也變得越大。這是由於在相同的成長時間內，以較高之壓力或是較高甲烷濃度成長，因反應物種數多，各晶粒以島狀形式快速成長，使得晶粒尺寸較大，而形成平坦度較差的薄膜表面。當成長時間越長，晶粒成長越大，晶粒與周圍晶界的高低落差較大，粗糙度便會上升。因此，在成長厚度為微米尺寸之多晶鑽石膜時，影響其表面粗糙度之主要因素為晶粒尺寸，並且可藉由 MPCVD 成長參數上的調控，來影響鑽石薄膜表面的平整性。而在微波功率方面，由圖 5.23 可知提高功率將造成氫電漿對奈米鑽石蝕刻速率加快，導致成核密度下降，因此在經

過 4 小時的成長時間之後仍然無法形成連續膜。

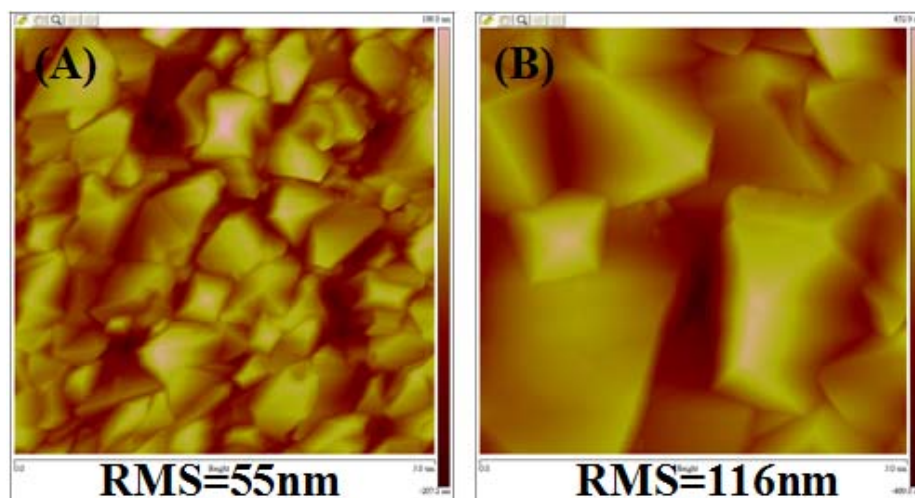


圖 5.20 於不同壓力下所成長之鑽石薄膜表面粗糙度，(A) 30 Torr，(B) 50 Torr。微波功率與甲烷濃度固定為 800 W、2 %。

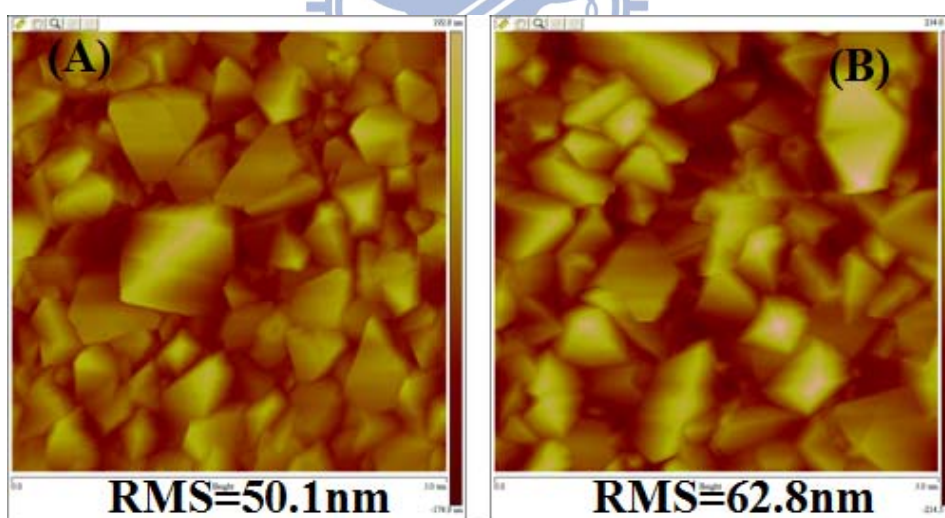


圖 5.21 於不同甲烷濃度下所成長之鑽石薄膜表面粗糙度，(A) 2 %，(B) 4 %。微波功率與壓力固定為 800 W、30 Torr。

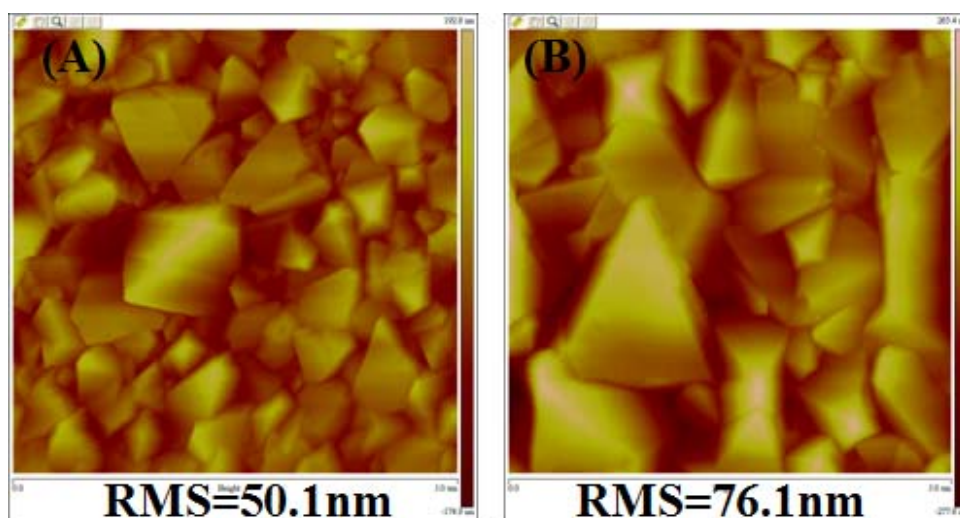


圖 5.22 以 800 W、30 Torr、2 % 甲烷濃度的 MPCVD 條件，分別連續成長(A) 4 小時及(B) 8 小時後之鑽石薄膜表面粗糙度。

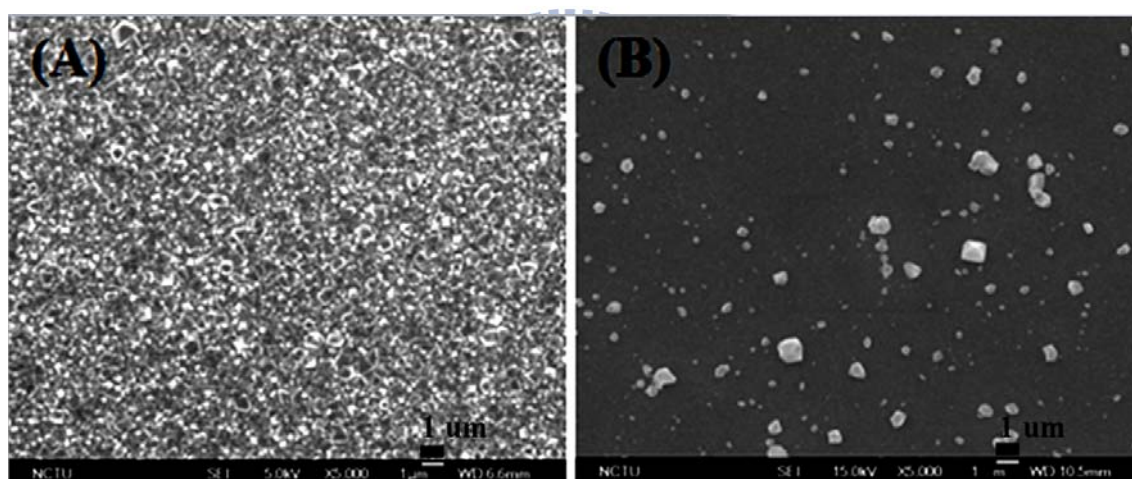


圖 5.23 於不同功率下所成長之試片表面 SEM 影像，(A) 800 W，(B) 1000 W。壓力與甲烷濃度固定為 30 Torr、2 %。

#### 5.4.7 氫氣對氮化鋁上成長鑽石之影響

由前人之研究結果顯示，在矽基板上利用 seeding 的方式成核，並進一步以 MPCVD 成長鑽石時，若同時通入一定比例範圍內之氫氣，將有助於提升鑽石成長速率、降低表面粗糙度，並且能保有高比例的鑽石相[58][86]。

因此，本節實驗將嘗試於 MPCVD 成長鑽石的製程中，通入不同比例之氫氣，觀察其對於在氮化鋁薄膜上成長鑽石是否也有著類似的影響。

根據前面的實驗結果，具有最快成長速率與最小表面粗糙度的 MPCVD 成長參數為 800 W、30 Torr、甲烷濃度 2%，seeding 所用之鑽石懸浮液濃度為 3 g/ml，以此條件並同時分別通入 10% 與 30% 之氫氣來進行鑽石成長，詳細的製程參數如表 5.6 所示。實驗結果如圖 5.24 之 SEM 影像所示，很明顯地，氫氣的通入不但沒有增加鑽石的成長速率，反而大幅降低其成核密度，使得成長 4 小時後，無法形成連續鑽石膜，並且隨著氫氣通入的比例越高，鑽石的成核密度越低。未通入氫氣之試片其成核密度高於  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，而通入 10% 與 30% 氫氣之試片成核密度分別減少為  $4.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 、 $4.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。此結果與文獻中所提到在矽基板上成長鑽石時，通入氫氣的效果完全不同。

有研究指出[58][86]，當通入的氫氣流量低於總氣體流量約 30% 時，由於氫離子碰撞截面大，會使甲烷與氫氣的解離率增加，提高了電漿中碳氫自由基與氫活性基的濃度，進而使鑽石的成長速率提升。而由於氣氛中氫氣比例遠高於甲烷，再加上 H-H 鍵能(104 kcal/mol)與 CH<sub>3</sub>-H 鍵能(103 kcal/mol)相近，即兩者分別裂解為氫活性基與甲基所需能量接近。因此，當氫氣比例低時，Ar、H<sub>2</sub> 與 CH<sub>4</sub> 的混合電漿中氫活性基所增加的數量應高於甲烷基。而當氫氣通入比例提高到約 50% 時，電漿中產生大量的 C<sub>2</sub> 自由



基，此時由於氫氣通入的比例降低，電漿中所解離出之氫自由基濃度以不足以維持鑽石以  $sp^3$  鍵結持續成長，導致鑽石形貌出現明顯改變。

根據上述說明，通入少量氫氣，造成鑽石在氮化鋁薄膜上成核密度降低的可能原因為當少量氫氣通入後，增加電漿中氫活性基濃度，對於奈米鑽石的蝕刻效應增加。而根據 5.4.4 節之實驗結果，奈米鑽石在氫電漿中穩定性並不佳，因此，10 % 與 30 % 的氫氣通入，反而造成鑽石成核密度的降低。此外，Ar 離子也可能在反應過程中，將嵌入縫隙的奈米鑽石核種撞擊出來，而被真空幫浦抽走，導致鑽石成核點的減少。過去在矽基板上成長鑽石的製程中通入氫氣卻仍然可以成長出鑽石膜的原因，有可能是因為這些研究皆是使用較大尺寸 (~0.1  $\mu\text{m}$ ) 的鑽石顆粒在矽基板表面製造微刮痕的方式成核，同時，在 seeding 之後，並沒有將停留在表面的鑽石核種清洗掉，故在表面仍具有大量成核點的情況下，通入氫氣所造成的蝕刻效應便不足以嚴重影響到鑽石的成長。

表 5.6 不同的氫氣通入比例與 MPCVD 成長參數。

試片 編號	鑽石懸浮液濃度 (g/ml)	功率 (W)	壓力 (Torr)	甲烷濃度 (%)	氫氣比例 (%)	成長時間 (h)
F-52	3	800	30	2	0	4
F-60	3	800	30	2	10	4
F-62	3	800	30	2	30	4

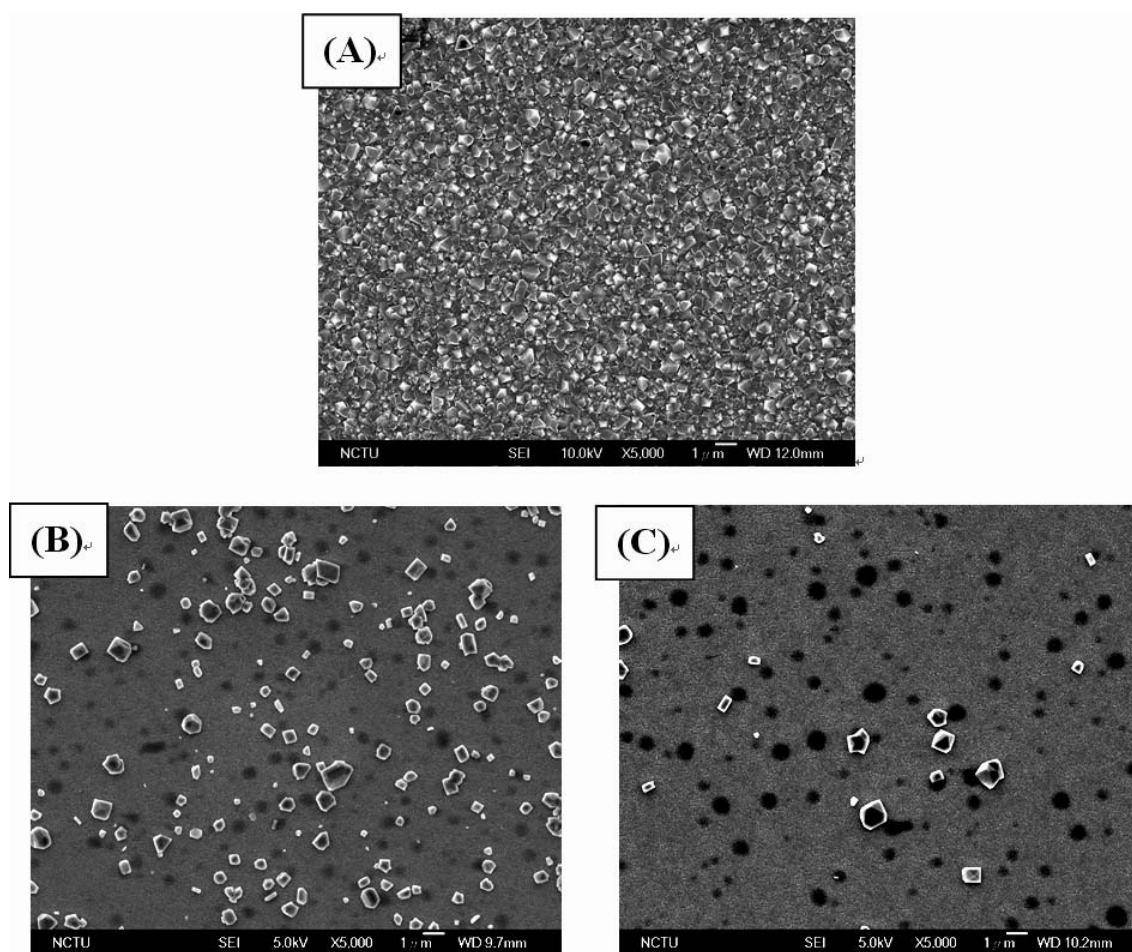


圖 5.24 不同氫氣通入比例所成長之氮化鋁試片表面 SEM 影像，(A) 無氫氣通入，(B) 10 % 氫氣，(C) 30 % 氫氣。MPCVD 的成長參數如表 5.6 所示。

#### 5.4.8 6kW MPCVD 成長之鑽石薄膜分析結果

由前幾節之分析結果可知，表 5.4 中編號為 F-52 之試片在成長 8 小時後，鑽石薄膜的厚度約為 1  $\mu\text{m}$  (請參見圖 5.18 (E))，表面粗糙度約 60 nm，是以 6 kW MPCVD 系統在調變各項參數後所得到具有最快成長速率且最低表面粗糙度之成長條件。其拉曼光譜分析的結果如圖 5.25 示，可觀察到 1150

$\text{cm}^{-1}$  處存在相對微弱的奈米鑽石訊號峰及分佈在  $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  的非鑽石相的碳訊號。由圖可知，使用此成長參數所成長出之鑽石薄膜， $1332\text{ cm}^{-1}$  訊號(鑽石相)之半高寬窄( $6.06\text{ cm}^{-1}$ )且強度比例高，顯示其具有相對較佳品質。圖 5.26(A)為成長 8 小時後(鑽石膜厚約  $1\text{ }\mu\text{m}$ )的鑽石膜與氮化鋁界面之 SEM 橫截面影像，由圖中可觀察到，在鑽石膜與氮化鋁之間存在一層黑色對比，但由該試片在成長 4 小時後(鑽石膜厚約  $300\text{ nm}$ )之 SEM 影像中並沒有觀察到此層黑色界面，如圖 5.26(B)所示，因此推測應為氮化鋁與鑽石膜間應力在厚度達約  $1\text{ }\mu\text{m}$  時超過臨界值，而使鑽石膜於界面處開始產生分離。

為了更進一步確認鑽石薄膜的附著狀況，使用型號為 Scotch® Magic™ 810 Tape 的 3M 膠帶對成長 4 小時與 8 小時之試片進行簡易的薄膜附著力試驗。試驗方式為將 3M 膠帶黏貼於薄膜表面後再撕開，若膠帶黏貼面已有沾粘上薄膜的痕跡，或是發現薄膜表面已有撕裂破損之痕跡，則代表薄膜已有剝離的現象產生。反之，則表示薄膜仍然穩定附著於基材上，後續可再反覆進行多次之測試，並以 SEM 觀察經附著力試驗後的試片表面，以確認測試的結果。如圖 5.27 所示，圖(A)為成長 4 小時之試片在經過 5 次附著力試驗後之 SEM 表面影像，仍可清楚觀察到完整的鑽石薄膜表面，顯示其薄膜的附著性良好。而圖(B)則為成長 8 小時之試片進行 1 次附著力試驗後之 SEM 表面影像，經過比對，此與該試片尚未成長鑽石之原始氮化鋁薄膜表面形貌相同，可確認其表面已無鑽石膜殘留，因此鑽石薄膜是沿著其與

氮化鋁之界面而分離的。另一方面，由於使用濃度較低( $< 2 \text{ g/ml}$ )的奈米鑽石懸浮液 seeding 後再以相同 CVD 條件成長 8 小時後的其他試片(鑽石膜的厚度較薄，約  $0.7 - 0.9 \mu\text{m}$ )，在鑽石膜與氮化鋁之界面處均無觀察到鑽石膜分離之現象，如圖 5.28 所示。經過多次的驗證，以 6 kW MPCVD 系統所成長之鑽石薄膜，當其薄膜厚度達  $1 \mu\text{m}$  左右時，便可能會產生鑽石膜與氮化鋁界面分離的情況。其中圖 5.28(C)與(D)皆具有接近  $1 \mu\text{m}$  的厚度，但只有圖 5.28(D)之試片觀察到鑽石膜分離的現象，其可能的原因為所使用之 MPCVD 系統冷卻速率並不穩定，再者，所成長之鑽石膜為表面粗糙之多晶鑽石膜，以 SEM 觀察之厚度為平均值，存在一定之誤差，且將試片破片進行 SEM 觀察時的施力不均等各種因素造成的些微影響，皆有可能在鑽石膜厚度已接近與氮化鋁分離的臨界厚度時產生不同的結果。

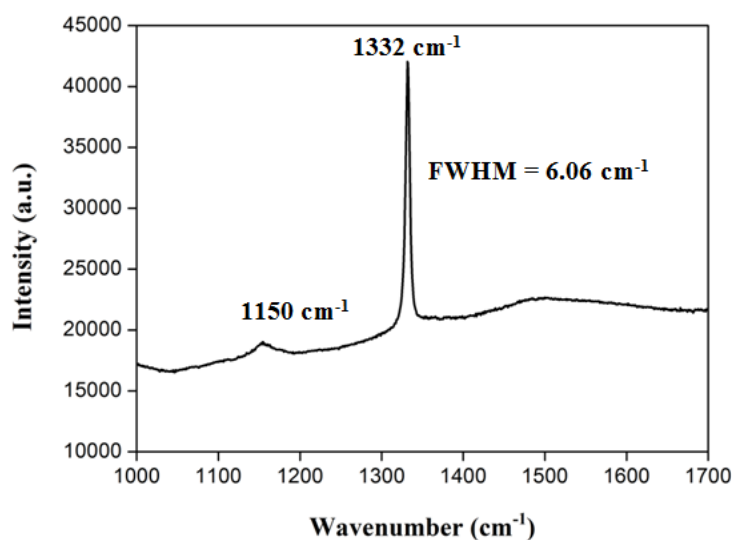


圖 5.25 編號 F-52 之試片經過 MPCVD 成長 8 小時後的拉曼光譜。

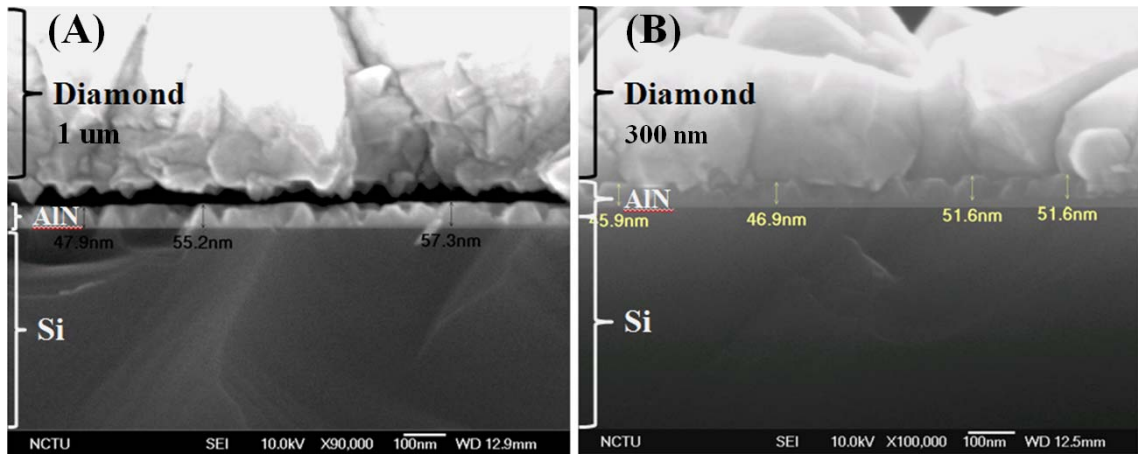


圖 5.26 編號 F-52 之試片經過 MPCVD 分別成長(A) 8 小時與(B) 4 小時後的鑽石膜與氮化鋁界面之 SEM 橫截面影像。其中，只有成長 8 小時之試片觀察到鑽石膜與氮化鋁有分離的現象。

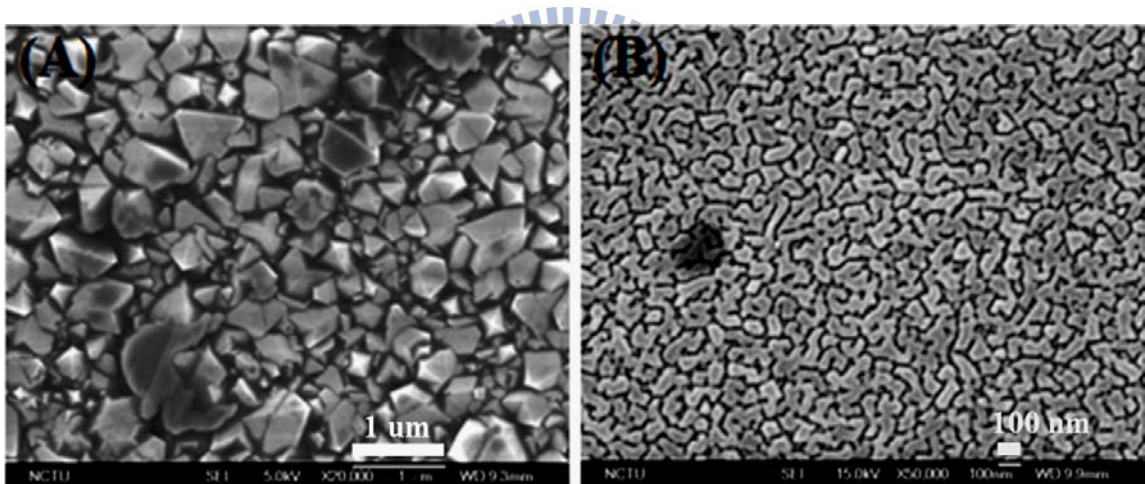


圖 5.27 (A)成長 4 小時之試片經過 5 次附著力試驗後之 SEM 表面影像，(B) 成長 8 小時之試片進行 1 次附著力試驗後之 SEM 表面影像。檢視其表面形貌後可知，成長 8 小時後的鑽石薄膜已完全與氮化鋁分離。

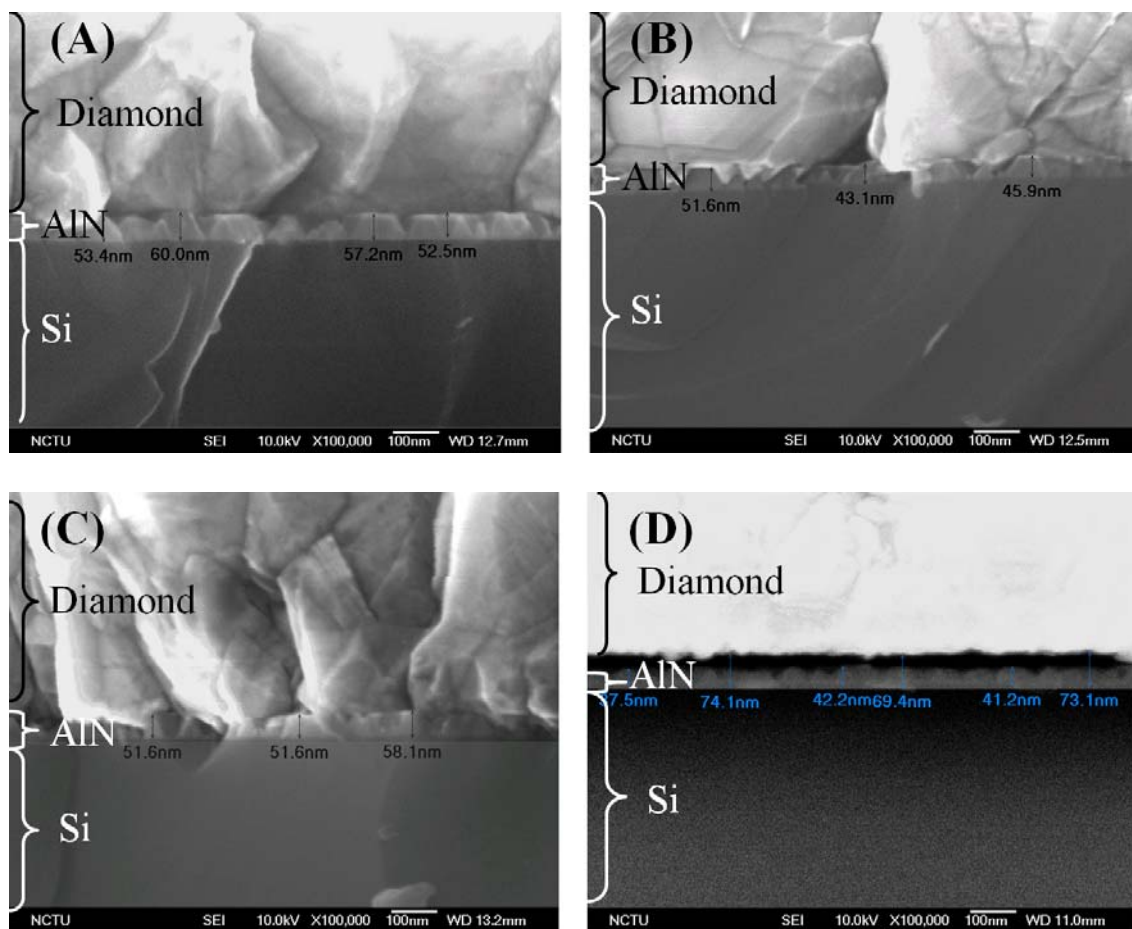


圖 5.28 以不同濃度的奈米鑽石懸浮液 seeding 後再成長 8 小時之鑽石與氮化鋁界面的 SEM 影像。奈米鑽石懸浮液之濃度分別為(A) 0.25 g/ml、(B) 0.5 g/ml、(C) 1 g/ml 以及(D) 2 g/ml。所對應之鑽石膜厚度依序為(A) 700 nm、(B) 753 nm、(C) 946 nm 以及(D) 948 nm。

#### 5.4.9 氮化鋁在鑽石成長前後的性質變化

利用當鑽石薄膜成長達到一定厚度後，可以 3M 膠帶將其由界面處剝離的特性，藉此分析鑽石薄膜剝離後的氮化鋁薄膜，以了解氮化鋁在成長鑽石膜前後的性質是否有所改變。

### (1) 氮化鋁薄膜表面粗糙度的變化:

圖 5.29(A)為氮化鋁試片於鑽石成長前之表面粗糙度，圖(B)則為以試片編號 F-52 之參數條件以 MPCVD 成長 8 小時，再將鑽石膜剝離後所量測到之 AFM 結果。相較之下，鑽石膜剝離後的氮化鋁表面粗糙度幾乎沒有改變。

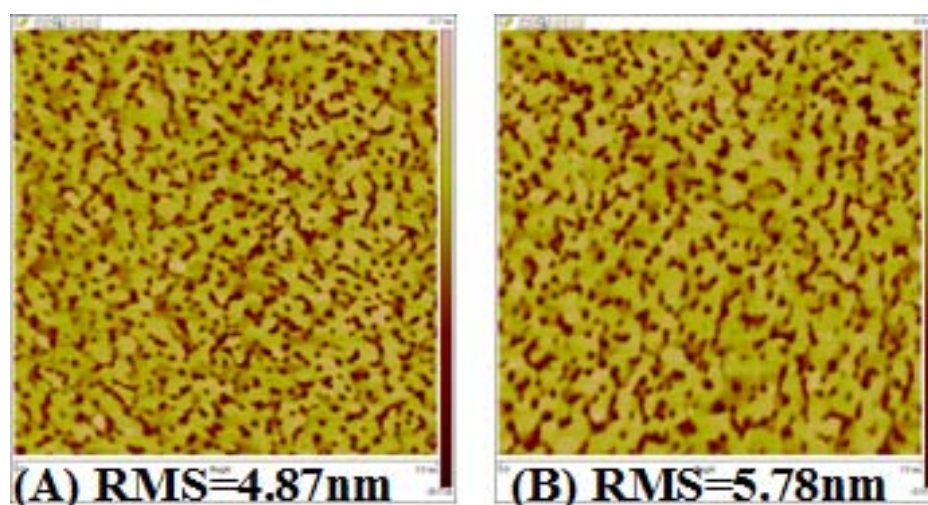


圖 5.29 氮化鋁薄膜於 MPCVD 鑽石成長前後的 AFM 分析結果。(A) MPCVD 鑽石成長前，(B) MPCVD 成長鑽石 8 小時後，再將氮化鋁薄膜上方之鑽石膜剝離。(掃描範圍:  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ )。

### (2) 氮化鋁薄膜晶品質的變化

透過 XRD 分析氮化鋁(002)繞射訊號之  $2\theta$  位置變化，可了解鑽石成長對於氮化鋁薄膜之晶格常數及結構是否造成影響，故同樣以 XRD 進行量測。由圖 5.30(A)的量測結果可知，在成長鑽石之前，氮化鋁(002)繞射訊號的  $2\theta$  值為  $36.18^\circ$ ，而在成長 4 小時後與 8 小時(鑽石膜剝離)後， $2\theta$  值分別位移至  $36.14^\circ$  與  $36.12^\circ$ ，其中  $36.02^\circ$ (垂直線處)則是根據 JCPDS card

(#893446) 所得到之氮化鋁(002)  $2\theta$  值。由於在鑽石成長前後氮化鋁(002)之 XRD  $2\theta$  值皆大於  $36.02^\circ$ ，並且隨成長鑽石的時間增加而越來越接近  $36.02^\circ$ ，因此推測氮化鋁薄膜成長於矽基板上時，水平方向之拉伸應力的存在使其  $c$  軸平面間距受到壓縮，而在經 MPCVD 高溫製程( $800 - 1000^\circ\text{C}$ )後，可能使部分應力釋放，以至於 XRD 量測到之(002)  $2\theta$  值越來越接近 JCPDS card 之理論值。再者，根據 JCPDS card (#893446)，氮化鋁其他強度較強之繞射峰皆位於  $2\theta$  範圍  $30^\circ$ - $40^\circ$  之間((100)  $33.095^\circ$ 、(101)  $37.808^\circ$ )，而圖 5.30(B) 為  $2\theta$  範圍  $30^\circ$ - $40^\circ$  的  $2\theta$ - $\theta$  掃描結果，顯示除了氮化鋁(002)之外，並沒有其他氮化鋁晶面的繞射峰產生，即鑽石的成長並沒有改變氮化鋁薄膜的磊晶特徵。

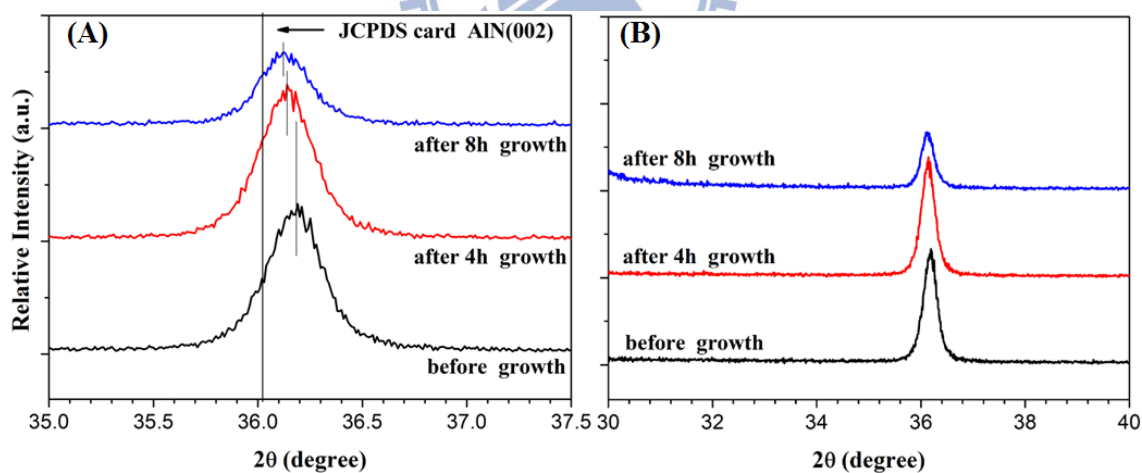


圖 5.30 (A) 氮化鋁(002) XRD 繞射訊號在鑽石成長前、成長 4 小時與 8 小時後之變化，其  $2\theta$  依序分別為  $36.18^\circ$ 、 $36.14^\circ$  以及  $36.12^\circ$ ，直線為根據 JCPDS card (#893446) 所得到之氮化鋁(002)的  $2\theta$  位置 ( $36.02^\circ$ )。 (B)  $2\theta$  範圍  $30^\circ$ - $40^\circ$  的  $2\theta$ - $\theta$  掃描結果，顯示氮化鋁薄膜維持磊晶結構。



### (3) 氮化鋁薄膜磊晶品質的變化

為了了解氮化鋁薄膜的磊晶品質在成長鑽石的各階段是否發生改變，便以 XRD 於鑽石成長前、成長 4 小時以及 8 小時後(剝離鑽石膜)進行 Rocking curve 的量測。由於矽基板為(111)面斜切(miscut)  $4^\circ$ ，故在校正後，須先將 detector 移置 Si(111)之  $2\theta$  位置  $28.443^\circ$  處，再將 chi 角傾斜  $4^\circ$  後，進行 phi 掃描，將 Si(111)轉為 normal 面，進行  $2\theta$ - $\theta$  scan 而得出氮化鋁(002)之  $2\theta$  位置之後，將 detector 移至此位置，再交替進行多次  $\omega$ -scan 與  $2\theta$ - $\theta$  scan，以得到相對準確之氮化鋁(002)繞射訊號半高寬。量測結果如圖 5.31 所示，氮化鋁(002) rocking curve 的半高寬幾乎沒有明顯的變化，顯示氮化鋁薄膜的磊晶品質並沒有因為鑽石的成長或 MPCVD 的電漿製程而有明顯的改變。

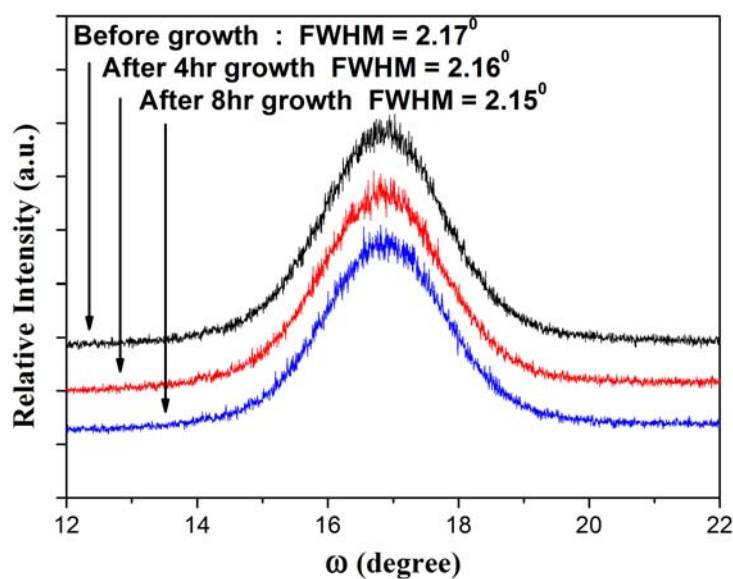


圖 5.31 氮化鋁(002) XRD 繞射訊號在鑽石成長前、成長 4 小時與 8 小時後，各階段之 rocking curve 半高寬變化。

因此，根據以上分析討論的結果，在 800 W、30 Torr、2 % CH<sub>4</sub> 濃度的 MPCVD 條件下，以 seeding 的方式於氮化鋁薄膜上成長鑽石，對氮化鋁薄膜之表面粗糙度、磊晶品質與結構皆沒有太大的影響。

## 5.5 1.5 kW微波電漿化學氣相沉積系統成長鑽石

本節將以低功率 1.5 kW MPCVD 系統同樣於氮化鋁薄膜上進行鑽石薄膜的成長，藉由對成長後之鑽石薄膜的分析結果比較，了解使用高、低功率 MPCVD 系統在成長鑽石上的差異，並找出適合 1.5 kW MPCVD 系統的最佳鑽石成長參數。

### 5.5.1 以 1.5kW MPCVD 系統成長鑽石薄膜的差異

使用前面所討論之 6 kW MPCVD 系統最佳鑽石成長參數(對於氮化鋁薄膜而言)，於 1.5 kW MPCVD 內成長鑽石薄膜(見表 5.7，試片編號為 D-26)，並對成長後之鑽石薄膜進行 SEM 的觀察與 Raman 光譜分析。圖 5.32(A)為其鑽石成長後之表面 SEM 影像，由圖中並無法觀察到如 6 kW MPCVD 以相同條件參數所成長之鑽石薄膜的表面形貌特徵(大尺寸晶粒與清晰的晶粒輪廓，如圖 5.12 所示)，反而是呈現出類似奈米鑽石或是非晶碳的沉積物。透過拉曼光譜的分析結果(圖 5.32(B))可知，以此參數於 1.5 kW MPCVD 成長之薄膜含有大量非鑽石相，包含很高比例的 D-band (1350 cm<sup>-1</sup>)、G-band (1580 cm<sup>-1</sup>)以及奈米鑽石(1150 cm<sup>-1</sup>)與 trans-polyacetylene 相

( $1450\text{ cm}^{-1}$ )。然而，當將此參數條件之壓力提高為 50 Torr (表 5.7 中之試片編號 D-32)時，所成長之鑽石薄膜的表面形貌、鑽石結構與成長速率等方面均發生很大的變化，其分析結果如圖 5.33 所示。由圖 5.33(A)之 SEM 影像中可清楚看到鑽石薄膜的表面由許多邊長約  $0.8 - 1\ \mu\text{m}$  的方形(100)面所構成，而將 SEM 的倍率放大並仔細觀察後可發現，於各方形平面之間存在著類似圖 5.32(A)的形貌特徵。由圖 5.33(B)可知，經連續成長 4 小時後鑽石薄膜的厚度約為  $6\ \mu\text{m}$ ，其鑽石薄膜的成長速率約達  $1.5\ \mu\text{m/h}$ ，比使用 6 kW MPCVD 系統在相同的成長條件下要快上近 10 倍。由 XRD 的分析結果(圖 5.33(C))可發現到晶面強度比例相對於理論比例大之(400) 繞射訊號，顯示其具有高度{100}的優選特性。而其拉曼光譜(圖 5.33(D))分析也說明了的確存在著大量的奈米鑽石與非鑽石相，但其代表鑽石相之  $1332\text{ cm}^{-1}$  的訊號強度卻也相對地增強了許多。因此，對於 1.5 kW MPCVD 系統而言，提高製程壓力可以有效地改善鑽石薄膜成長的結晶性。此外，雖然此參數成長出之鑽石膜表面觀察到許多(100)面，但晶粒間尚未接合完全，其表面粗糙度約為  $80\text{ nm}$ ，如圖 5.33(E)之 AFM 影像所示。

1.5 kW 與 6 kW MPCVD 以相同參數(800 W、30 Torr、2 %  $\text{CH}_4$  濃度)所成長出之鑽石薄膜在薄膜特性與成長速率上皆有很大的差異，造成此結果的原因可能為 6 kW MPCVD 相對於 1.5 kW 屬高功率 MPCVD 系統，因此適合進行功率較高之製程。其功率產生器(Power generator)啟動時之最低

功率已達 700 W，因此 800 W 的功率條件可能不在其原先機台設計之最佳製程條件範圍內，而且反射功率最低只可調至 15 W，因此實際功率與輸出功率並不一致，當使用功率低時，其相對之影響將更為明顯。而 800 W 相對於 1.5 kW MPCVD 來說，應是較穩定且適宜的功率條件，加上 1.5 kW 系統的反射功率可降至 0，基於上述之可能原因而導致此兩台 MPCVD 系統雖使用相同的 CVD 參數，但所成長出之鑽石薄膜卻有明顯的差異。

表 5.7 於氮化鋁薄膜上，以 1.5 kW MPCVD 進行鑽石成長之成長參數

試片編號	奈米鑽石懸浮液濃度 (g/ml)	功率 (W)	壓力 (Torr)	甲烷濃度 (%)	成長時間 (h)
D-26	3	800	30	2	4
D-32	3	800	50	2	4

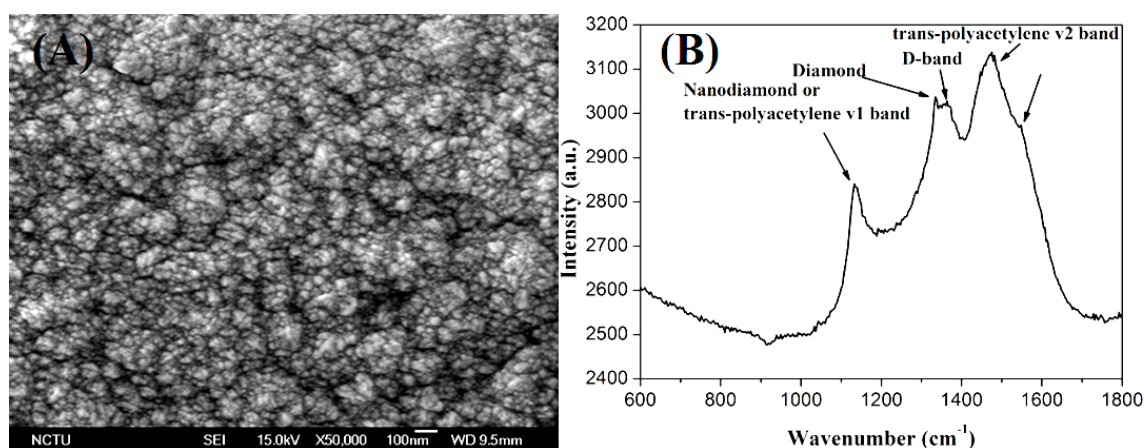


圖 5.32 試片編號為 D-26 之氮化鋁薄膜，使用 1.5 kW MPCVD 系統連續進行 4 小時的鑽石成長後，鑽石薄膜之(A)表面 SEM 影像，(B)拉曼光譜。MPCVD 成長條件請參照表 5.7。

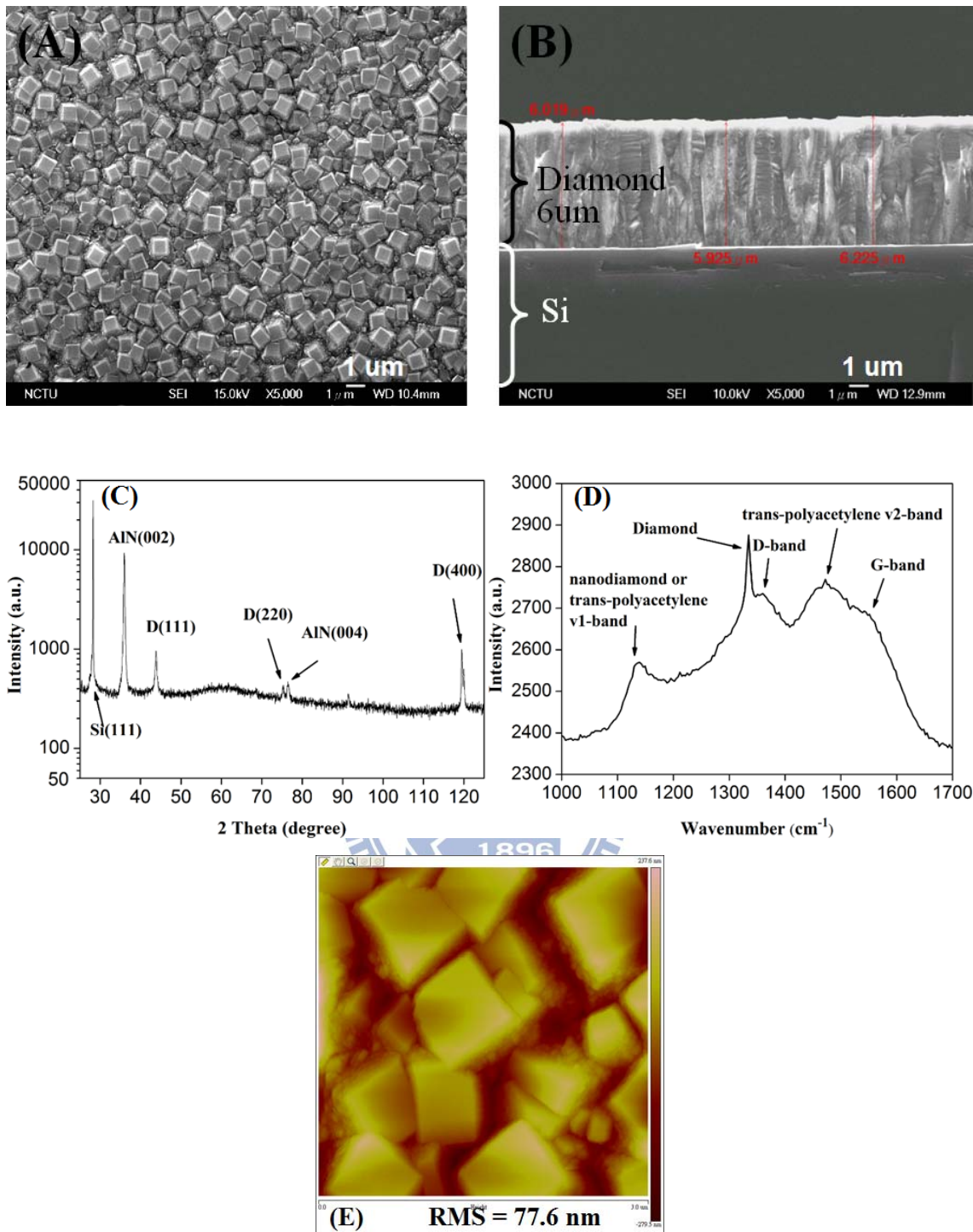


圖 5.33 編號 D-32 之試片於 MPCVD 鑽石成長後之各項分析結果，(A) SEM 表面影像，(B) SEM 橫截面影像，(C) XRD 圖譜，(D) 拉曼光譜，(E) AFM 影像。MPCVD 成長條件請參照表 5.7

### 5.5.2 奈米鑽石懸浮液與甲烷濃度的影響

將奈米鑽石懸浮液的濃度降低至 0.25 g/ml，以相同的方式對氮化鋁試片進行 seeding 的步驟，之後再使用表 5.7 中試片 D-32 之 MPCVD 參數來成長鑽石薄膜。結果發現，經過 4 小時的 MPCVD 成長後，鑽石薄膜的厚度一樣約 6  $\mu\text{m}$ ，代表其薄膜的成長速率並不會受到 seeding 時鑽石懸浮液的濃度之影響。然而，由 Raman 光譜與 SEM 影像(圖 5.34)可知，使用濃度為 0.25 g/ml 的奈米鑽石懸浮液來進行 seeding 可大幅減少鑽石薄膜中原本存在於(100)面邊界之非鑽石相的比例，同時方形晶面的尺寸增大(邊長約 1.5 - 2  $\mu\text{m}$ )，使其於整體表面中所佔之面積增加，進而使表面粗糙度下降至 < 40 nm。以較低濃度之鑽石懸浮液進行 seeding 後成長的試片，由於停留在氮化鋁表面的核種數較少，成長後形成之晶粒大、晶界少，因此非  $\text{sp}^3$  鍵結的比例較低。此外，根據圖 5.6 之奈米鑽石結構模型，其外層是被非晶之石墨或其他非  $\text{sp}^3$  鍵結之碳層包覆，當 seeding 的奈米鑽石懸浮液濃度較為高時，停留在氮化鋁薄膜表面之縫隙內的奈米鑽石核種數量較多，很多核種在尚未被氫電漿清除外層的碳層前，就可能因先接觸到碳氫反應物種而成長，即沉積物是從非  $\text{sp}^3$  鍵結之碳層上成長。當降低 seeding 濃度時，碳氫物種從非  $\text{sp}^3$  鍵結之碳層開始成長的機會下降，使得沉積物可以於更多數具  $\text{sp}^3$  鍵結形式之核心鑽石晶種上持續以  $\text{sp}^3$  鍵結形式成長，因此降低了非鑽石相的比例，更導致(100)面得以延展聚合，降低了整體的表面粗糙度。不過，

成長至 6  $\mu\text{m}$  的薄膜厚度仍會產生很大的薄膜應力，使鑽石與氮化鋁之間產生分離的現象。接下來將固定以 0.25 g/ml 之奈米鑽石懸浮溶液進行 seeding，而改變 MPCVD 成長時的甲烷濃度，用以了解此 CVD 參數對於在氮化鋁薄膜上成長鑽石薄膜的影響。

改變甲烷濃度之實驗參數請參見表 5.8。圖 5.35 為不同甲烷濃度所對應之鑽石薄膜的 SEM 表面形貌，由圖(A)-(D)可知，4 %之甲烷濃度過高，二次成核嚴重而形成如花椰菜之表面形貌。而方形(100)面在使用甲烷濃度為 3 %時出現，且其面積占總面積比例隨甲烷濃度接近 2 %而越來越大，當甲烷濃度為 2 %時，方形面積幾乎占總面積的 70 %以上。但當甲烷濃度降至 0.5 %時，表面形貌產生很大變化，偏向形成<110>織構的鑽石薄膜。因此，以 1.5 kW 於氮化鋁基板上成長鑽石，甲烷濃度的改變對其表面形貌有極大的影響。

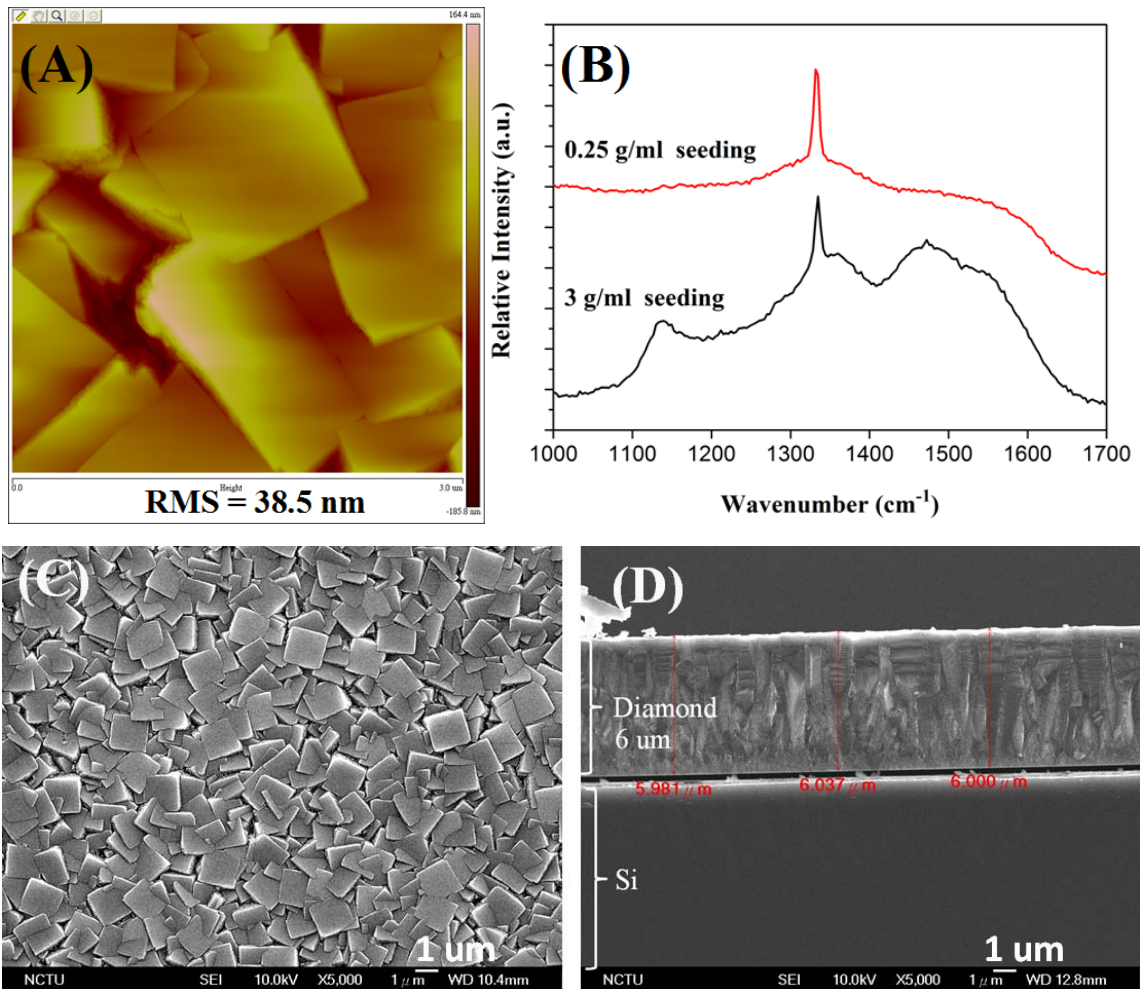


圖 5.34 以表 5.7 中試片 D-32 之相同參數(只將奈米鑽石懸浮液濃度降為 0.25%)所成長之鑽石膜分析結果，(A)AFM 影像(掃描範圍為  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ )，(B)使用不同奈米鑽石懸浮液濃度而成長之鑽石膜的拉曼光譜比較，(C)SEM 表面影像，(D)SEM 橫截面影像。



表 5.8 改變甲烷濃度之實驗參數

試片 編號	奈米鑽石懸浮液濃度 (g/ml)	功率 (W)	壓力 (Torr)	甲烷濃度 (%)	成長時間 (h)
E-12	0.25	800	50	4	4
E-13	0.25	800	50	3	4
E-16	0.25	800	50	2	4
E-14	0.25	800	50	0.5	4

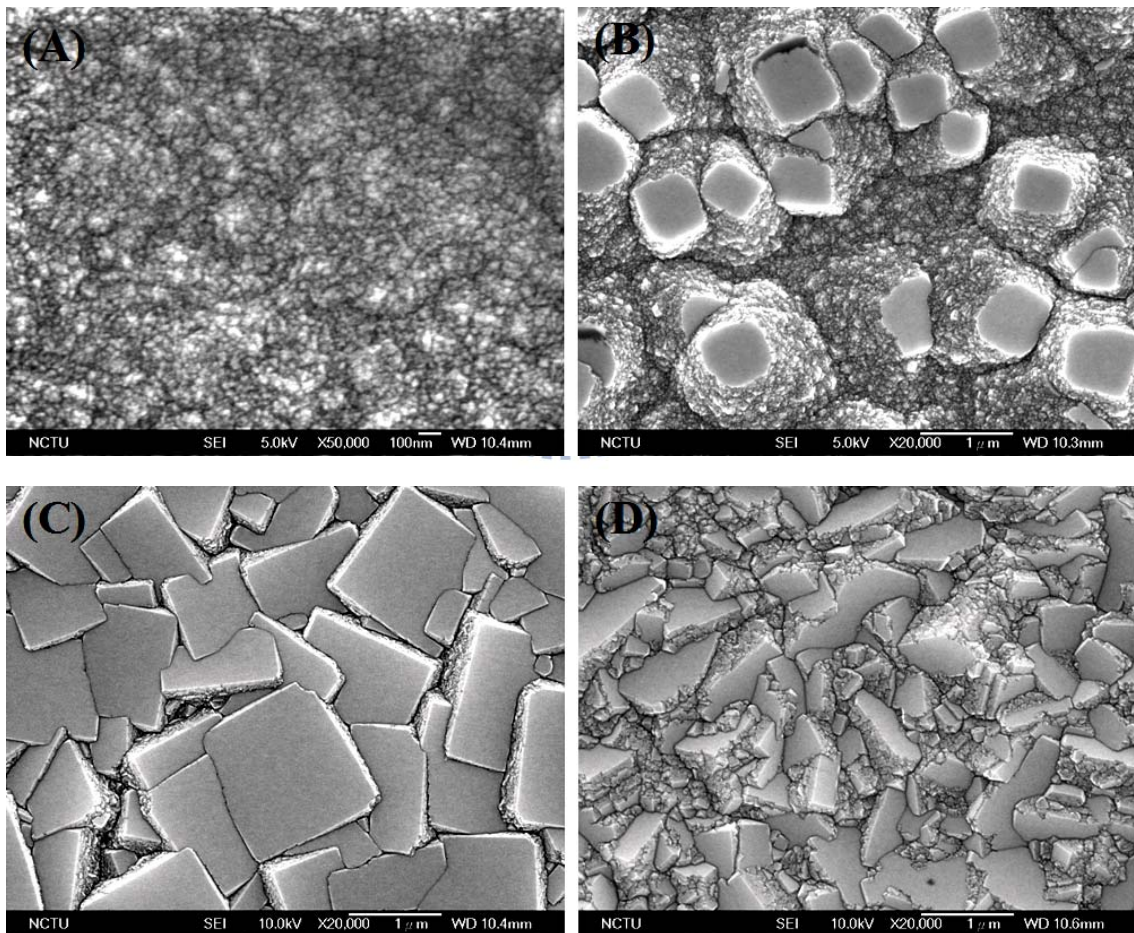


圖 5.35 使用不同甲烷濃度所成長之鑽石薄膜的表面形貌，(A) 4%，(B) 3%，(C) 2%，(D) 0.5%。

### 5.5.3 鑽石薄膜表面粗糙度之改善

對上一節中所提到，以 0.5 % 甲烷濃度成長 4 小時之試片 E-14 進行 SEM、AFM、Raman 等分析，結果如圖 5.36 所示。SEM 橫截面顯示鑽石薄膜厚度約為 4  $\mu\text{m}$ ，並且鑽石與氮化鋁之界面沒有分離現象。此外，由 SEM 放大倍率後之影像中可清楚觀察到鑽石自氮化鋁表面之縫隙長出。拉曼光譜(圖 5.36(C))顯示其非鑽石相之比例低，而在 4  $\mu\text{m}$  的鑽石膜厚下，其表面粗糙度只有 33 nm。而 Alomari 等人於 HEMT 結構上沉積鑽石以提升元件熱導性的研究中[48]，所沉積的鑽石膜厚約為 500 nm，因此進一步以此參數改為成長一小時，使其厚度(約 800 nm)接近元件應用上所需求之厚度(圖 5.37(A))。對其進行 AFM 分析後發現，其表面粗糙度可低於 30 nm 以下，如圖 5.37(B)所示，而其鑽石之拉曼訊號半高寬約 10  $\text{cm}^{-1}$ (圖 5.37(C))，顯示仍具有不錯之品質。以 1.5 kW 成長之鑽石膜由於成長速率快，存在較多的非鑽石相，因此其 1332  $\text{cm}^{-1}$  拉曼訊號峰半高寬較 6 kW 成長之鑽石膜寬，但這些非鑽石相的存在可做為應力緩衝層，使得 1.5 kW 成長之鑽石膜厚度可達 4  $\mu\text{m}$  而不會與氮化鋁分離。此外，由於鑽石膜品質是影響熱傳導之重要因素，因此過去有文獻[33]對於以 MPCVD 成長之鑽石膜其拉曼 peak 半高寬與熱傳導係數間關係進行探討，結果顯示熱傳導係數隨 1332  $\text{cm}^{-1}$  之鑽石拉曼 peak 半高寬變寬而下降，如圖 5.38 所示。而本實驗具有高平整度之鑽石膜其 1332  $\text{cm}^{-1}$  peak 半高寬約為 10  $\text{cm}^{-1}$ (圖 5.37(C))，其可能的熱傳導係

數對應於圖 5.38 上以虛線所圈選的位置，約為 5 - 7 W/cm · K。

根據 2.7 節，多晶鑽石的導熱係數雖高於奈米尺寸鑽石，但因晶粒尺寸較大，導致鑽石膜表面較不平整，限制了其在半導體元件的應用性。本實驗透過各項製程參數的調整，成功地在氮化鋁薄膜上成長出高平整度的多晶鑽石薄膜，相關研究成果將有助於提升多晶鑽石膜於半導體元件上的應用性。



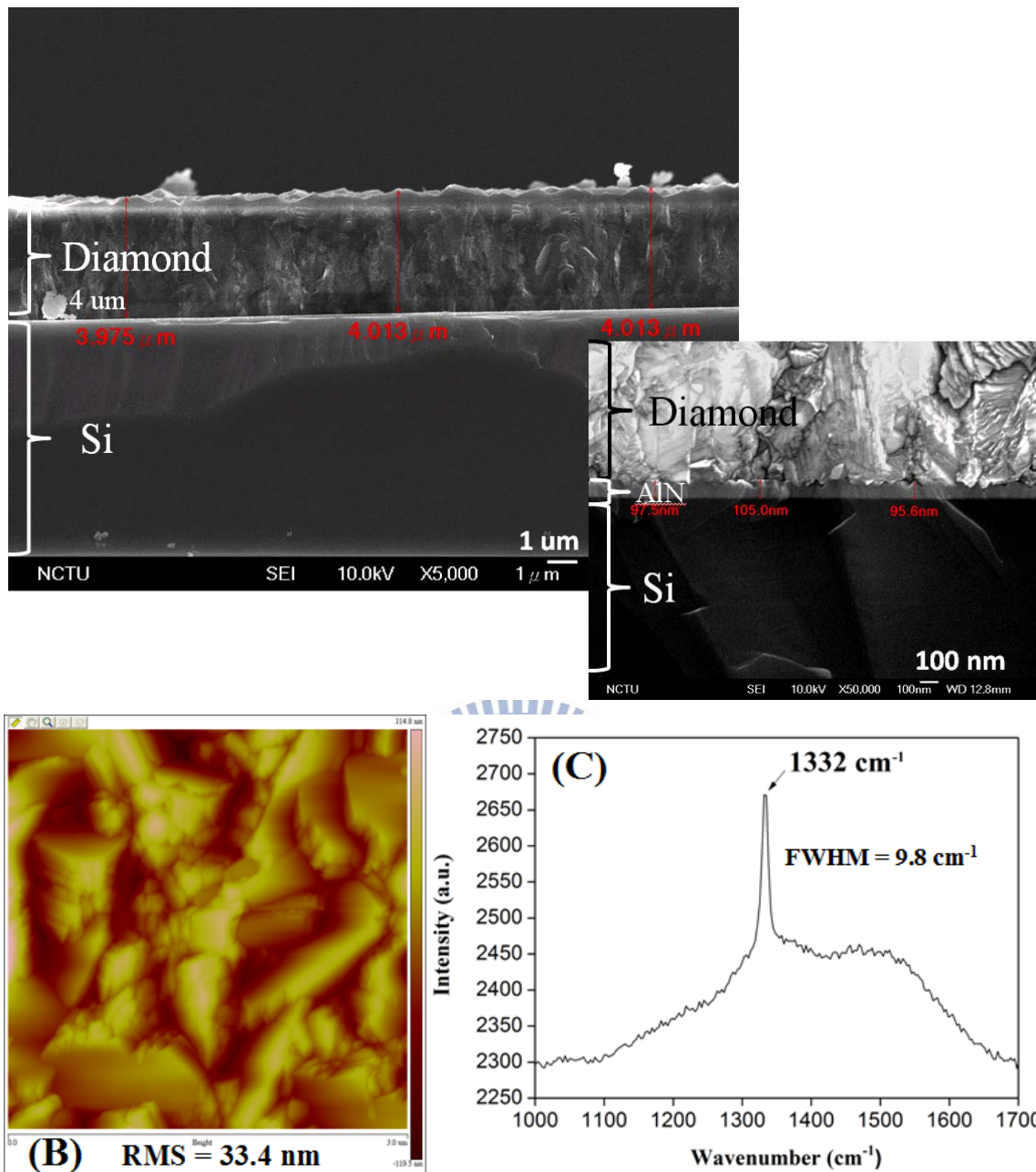


圖 5.36 以表 5.8 中 0.5 % 甲烷濃度成長 4 小時之試片 E-14 的各項分析結果，(A) SEM 橫截面影像，(B) AFM 影像，(C) 拉曼光譜。

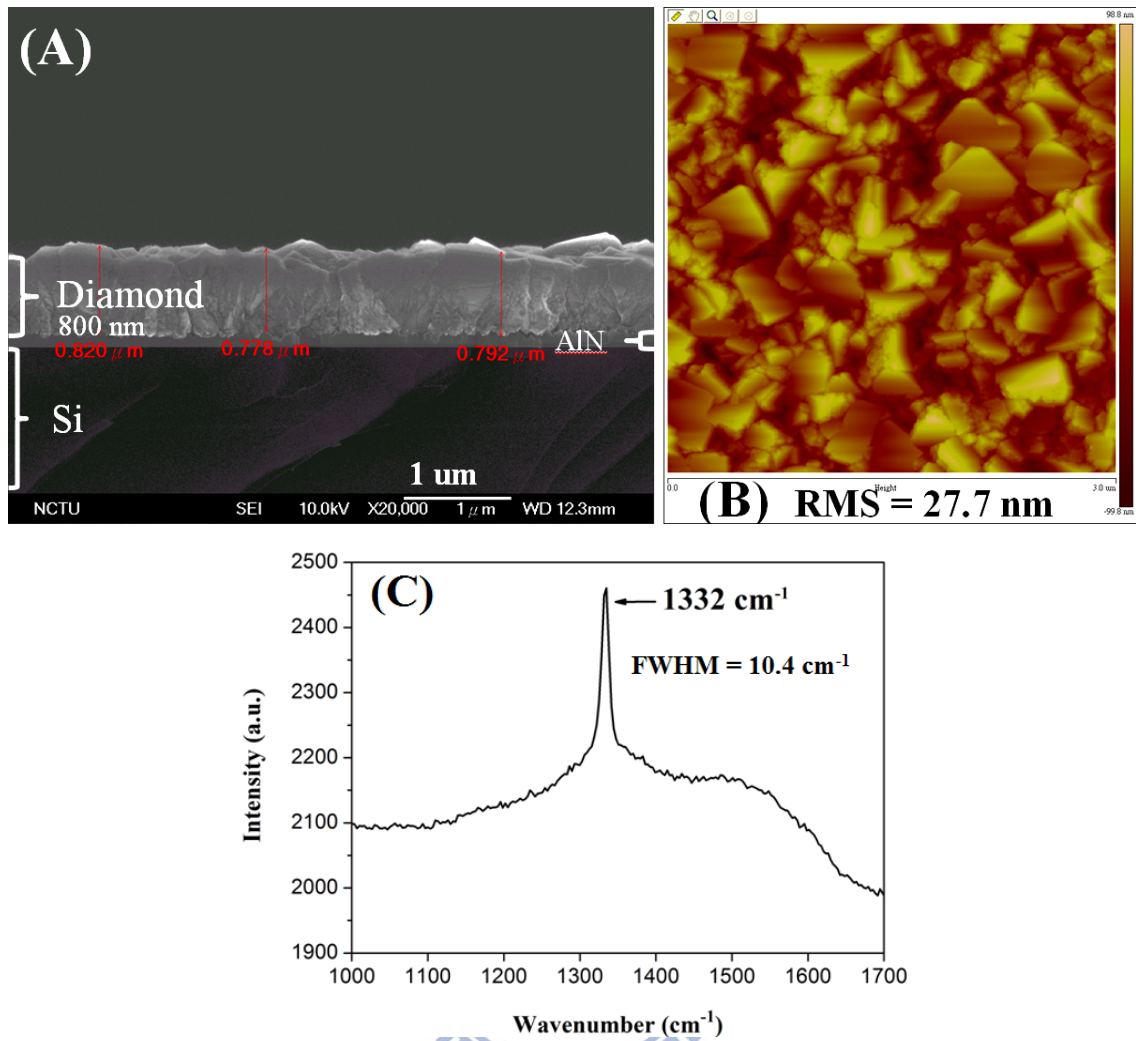


圖 5.37 以表 5.8 中 0.5 % 甲烷濃度成長 1 小時之試片分析結果，(A) SEM 橫截面影像，(B) AFM 影像，(C) 拉曼光譜。

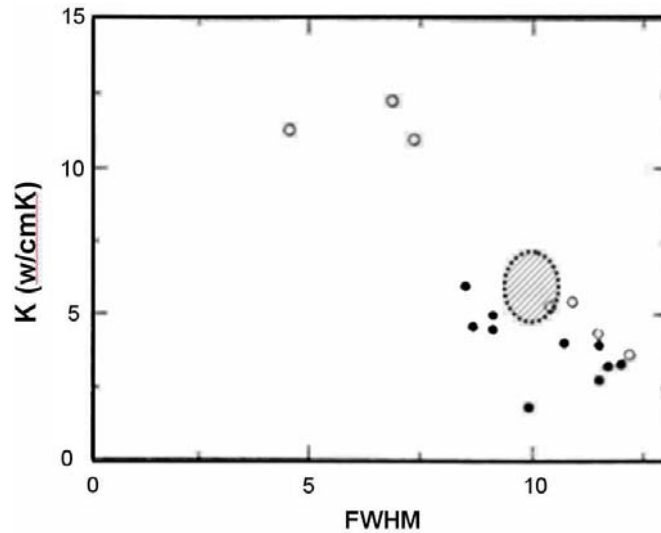


圖 5.38 鑽石熱傳導係數與其拉曼  $1332\text{ cm}^{-1}$  peak 半高寬關係圖[33]。

以虛線所圈選處為本研究中高平整度鑽石膜其可能之熱傳導係數。其中○為文獻[87]之結果，●為文獻[88]之結果。

## 5.6 在氮化矽上與氮化鋁上成長鑽石的差異

氮化矽在一些性質上與氮化鋁相近，如熱膨脹係數、密度、分解溫度以及鍵結形態(共價鍵)...等，因此本章節將介紹過去於一些文獻中所提到在氮化矽上成長鑽石的研究結果，並與本實驗相互比較。

Salvadori[89]等人測試各種試片前處理方式(表 5.9 Substrate preparation method 中 a-k)對鑽石在氮化矽表面成核密度的影響，MPCVD 的使用參數為 840 W、100 Torr、 $\text{CH}_4$  濃度 0.1%，成長時間為 24 小時。根據表中所列鑽石覆蓋表面之面積比例結果，只有試片(a)、(b)、(c)與(i)可形成連續膜，顯示在氮化矽上提升鑽石成核密度較有效的方式僅有刮痕法與種晶法。

Hermanns[90]等人同樣利用 MPCVD 將鑽石成長於氮化矽上，其所使用

提升成鑽石核密度之方式為刮痕法。實驗結果顯示，氫活性基會蝕刻氮化矽的表面，分別與 Si、N 形成  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{NH}_3$  等物種，因此在氮化矽表面可觀察到明顯之蝕孔，而鑽石可利用此蝕孔作為成核位置，但對整體成核密度貢獻並不大。

綜合以上結果，鑽石於具有平整表面的氮化矽與氮化鋁上皆不易成核，並且氮化矽與氮化鋁都會受到氫電漿的蝕刻，對於成長高平整度的鑽石薄膜產生不利之影響。而氮化矽分解溫度與氮化鋁接近，若能使氮化矽具有與氮化鋁類似之表面形貌，以縫隙篩選掉奈米鑽石團聚物並使核種均勻分布，則本實驗在氮化鋁上成長鑽石之方式與參數將對於在氮化矽上成長較高平整度之鑽石膜有所實質上的幫助。



表 5.9 在氮化矽上成長鑽石之各種試片前處理方式與鑽石覆蓋面積  
比例[89]

Substrate preparation method		Coverage (%)
(a)	Surface polished with 1 $\mu\text{m}$ diamond powder	100
(b)	Same as (a), seeded with diamond powder (particle size up to 1 $\mu\text{m}$ ) sprinkled onto the sample	100
(c)	Same as (a), surface rubbed with graphite	100
(d)	Same as (a), ion implanted with carbon (ion energy 30 keV)	30
(e)	Same as (a), ion implanted with silicon, followed by implantation with carbon	30
(f)	Same as (a), ion implanted with platinum	70
(g)	Same as (a), followed by low energy (about 50 eV) deposition of a 200 $\text{\AA}$ thick SiC layer	85
(h)	Same as (a), followed by SiC deposition as in (g), followed by sprinkling diamond powder as in (b)	95
(i)	Unpolished surface seeded with diamond powder as in(b)	100
(j)	Unpolished surface rubbed with graphite as in (b)	40
(k)	No treatment	25



## 5.7 綜合結果與討論

由於氮化鋁薄膜表面易受氫電漿的蝕刻作用而影響到鑽石的成核，因此本實驗分別嘗試以刮痕、碳化法以及種晶法來提高鑽石於氮化鋁薄膜表面之成核密度。實驗結果顯示，除種晶法外，其餘方式對於成核密度的提升並不明顯。而種晶法可透過氮化鋁薄膜表面均勻分佈且寬度小於 40 nm 的縫隙，使停留在氮化鋁表面的奈米鑽石顆粒均勻分佈並篩選掉奈米鑽石團聚物，因此可成長出具有均勻厚度的鑽石膜。最後分別透過 6 kW 與 1.5 kW MPCVD(依功率產生器所能產生之最大功率區分)系統上參數的調整，了解各項參數對於在氮化鋁上成長鑽石薄膜的影響。

6 kW 系統的部分，成長出的多晶鑽石膜其拉曼  $1332\text{ cm}^{-1}$  訊號峰之半高寬約  $6\text{ cm}^{-1}$ ，且當 seeding 所使用之奈米鑽石懸浮液濃度由 0.25 g/ml 增加至 3 g/ml 時， $R_{\text{rms}}$  可由近 100 nm 降至 60 nm，成長速率自 85 nm/h 增為 130 nm/h，但當鑽石膜厚度達約  $1\mu\text{m}$  時，很有可能與氮化鋁產生分離，附著力並不佳。此外，奈米鑽石在氫電漿中並不穩定，易受到蝕刻，因此當甲烷濃度過低、通入低比例氫氣或是提高製程功率皆可能造成奈米鑽石被蝕刻速率大於鑽石成長速率，以致成核密度過低無法形成連續膜。1.5 kW 系統部分，以 800 W、50 Torr、2 % 甲烷濃度為成長參數，可成長出(100)覆蓋面積達總面積 70 % 以上的鑽石膜，表面粗糙度可降至約 40 nm，且成長速率可達  $1.5\ \mu\text{m}/\text{h}$ 。而甲烷濃度降為 0.5 % 時，鑽石膜偏向<110>織構，其拉曼

1332  $\text{cm}^{-1}$  訊號峰之半高寬約 10  $\text{cm}^{-1}$ ，厚度可達 4  $\mu\text{m}$  而不會與氮化鋁分離，且表面粗糙度可降至約 30 nm。此外，根據過去文獻探討鑽石拉曼 1332  $\text{cm}^{-1}$  訊號峰的半高寬與熱傳導係數的關係，本實驗成長出之鑽石膜其熱傳導係數估計約為 5-7  $\text{W/cm} \cdot \text{K}$ ；若依照晶粒大小跟熱傳導係數之關係(圖 5.39)，0.5  $\mu\text{m}$  晶粒之鑽石膜(圖 5.37)熱傳導係數~500  $\text{W/m} \cdot \text{K}$ ，而 1  $\mu\text{m}$  晶粒之鑽石膜(圖 5.34 及 5.36) 熱傳導係數則~700  $\text{W/m} \cdot \text{K}$ 。

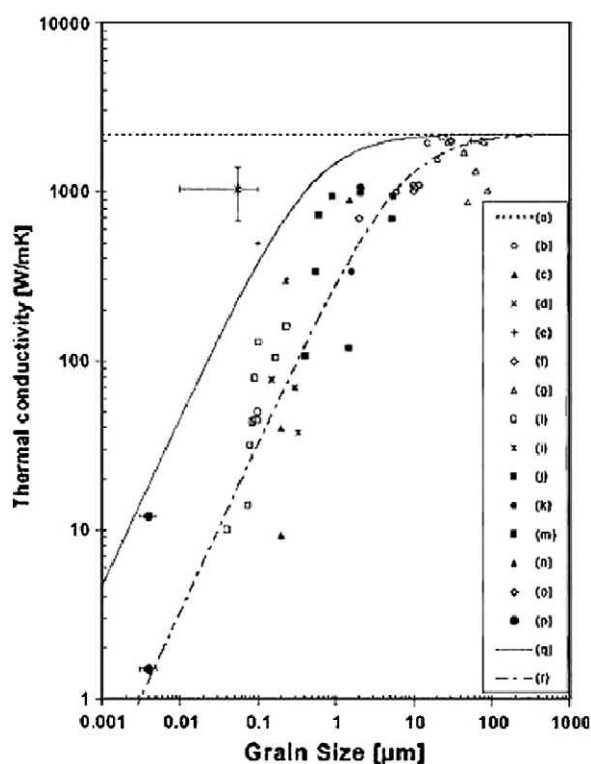


圖 5.39 奈米鑽石膜之熱傳導係數跟晶粒尺寸之關係[91]。

AlN 具有很好的熱穩定性，在 1000°C 以上的高溫，仍可維持不變，在平整之 AlN/Si 基板上若鑽石成核密度足夠大，則鑽石膜在厚度最薄而表面平整且晶粒粗大的情形，將具有最佳化的熱傳性質。

氮化鋁為半導體元件上常見之材料，其與鑽石的結合被認為有助於提

高整體元件導熱性，因此了解鑽石在氮化鋁上的成核與成長特性，並在具有平坦表面的 c-plane 氮化鋁上成長出平整度高的鑽石膜，將有助於提升鑽石於元件上的實用性。

SiC 單晶上製作之 AlGaIn/GaN HEMT 功率密度可達數十  $\text{W}/\text{mm}^2$ ，在操作時自加熱(self-heating)效應，閘極區溫度可達 $\sim 150 - 200^\circ\text{C}$ [92]。然而，要從元件表面導出熱，鑽石膜的厚度約需  $5 - 20 \mu\text{m}$  [93]。從前述之實驗結果可以得知，膜厚  $4 \mu\text{m}$  時，表面粗糙度可以 $< 40 \text{ nm}$  與晶粒尺寸 $> 1 \mu\text{m}$ ，鑽石膜將具有優越的熱傳導性質；然而，維持良好的鑽石/氮化鋁界面的附著性，將是面臨的主要課題。



## 第六章 結論

本論文主要探討鑽石在氮化鋁/矽(111)的基板上成核與成長的情況，並藉由參數之調整，成長表面粗糙度較低且品質佳之鑽石薄膜，以利於日後在半導體元件上之應用。論文分為兩部分：第一部分為氮化鋁於氫電漿中受到蝕刻的情形，藉由參數的調整以了解造成氮化鋁蝕刻的因素，以及氮化鋁於 MPCVD 中分解情形較輕微而得以成長鑽石的參數範圍。第二部分為探討利用種晶法(seeding)於氮化鋁緩衝層上成長鑽石的情況，本章就這兩部分利用 SEM、XRD、Raman 光譜、AFM 之觀察與分析所得結果，加以總結分別論述如下：

### 第一部分：

- (1) 氮化鋁在 MPCVD 系統中會受到氫電漿的蝕刻，而功率與壓力的提升皆會造成氮化鋁蝕刻效應更加強烈，比較氮化鋁反應前後的厚度與表面粗糙度，可證明功率與壓力的提升皆會加速氮化鋁的蝕刻。
- (2) 以不同製程條件測試氮化鋁在氫電漿中的行為，測試條件範圍為功率 800-1200W，壓力 30-80 Torr，可得知氮化鋁於 MPCVD 中蝕刻程度最輕微的製程參數為 800 W、30 Torr。以此參數之氫電漿對氮化鋁進行蝕刻 2 小時，氮化鋁在厚度、表面形貌與表面粗糙度幾乎沒有改變，因此可做為成長鑽石之基本條件。



## 第二部分：

- (1) 分別嘗試在氮化鋁表面製造刮痕、碳化以及種晶(seeding)的方法提升鑽石成核密度，可發現以奈米鑽石做為成核點的種晶法，為提升鑽石於氮化鋁上成核密度的最有效方式。
- (2) 利用氮化鋁表面上寬度約為 30-40 nm 且均勻分布的縫隙可篩選掉大於 40 nm 之奈米鑽石團聚物，使得核種的分佈較均勻，因此得以成長厚度均勻之鑽石膜。
- (3) 奈米鑽石顆粒於氫電漿中穩定性不佳，因此純氫電漿前處理試片時間越長，鑽石成核密度下降。
- (4) 當種晶法所使用之奈米鑽石懸浮液濃度由 0.25 g/ml 增加至 3 g/ml 時， $R_{rms}$  可由近 100 nm 降至 60 nm，成長速率自 85 nm/h 增為 130 nm/h。
- (5) 以 6 kW MPCVD 系統成長之鑽石膜晶粒尺寸可達微米級，拉曼 1332  $cm^{-1}$  訊號峰之半高寬約 6  $cm^{-1}$ ，但與氮化鋁之附著性差，成長至厚度約 1  $\mu m$  便會產生分離。此外，改變甲烷濃度對於表面形貌的影響並不明顯。
- (6) 以 1.5 kW MPCVD 系統成長之鑽石膜，當有效功率為 800 W，壓力為 50 Torr 以及 2 % 甲烷濃度時，可成長出(100)面覆蓋面積大的鑽石膜，當甲烷濃度低至 0.5 % 時，可在較薄厚度內成長出表面粗糙度較低(約 30 nm)之鑽石膜，其拉曼 1332  $cm^{-1}$  訊號峰之半高寬約 10  $cm^{-1}$ 。

## 未來展望與建議

本實驗對於鑽石於氮化鋁/矽(111)之基板上的成核與成長機制、各種製程參數與試片前處理的影響、以及高功率與低功率 MPCVD 成長的結果都有詳盡的介紹，因此，或許能以本實驗之製程條件，將鑽石成長於其他特性與氮化鋁相近之基板，如氮化矽，進一步拓展鑽石應用的層面。



## 附錄一 Gatan DigitalMicrograph 使用方式

**Gatan DigitalMicrograph** 於本論文中的使用時機主要為計算氮化鋁表面存在的縫隙面積占總面積的比例，以確保實驗結果不會因基板狀況差異而受影響，以及計算成長鑽石後，鑽石覆蓋表面之面積，以下以計算氮化鋁縫隙面積比例說明其使用步驟：

- (1) 調整 AFM 之 RGB 影像中縫隙與晶粒的對比:於工具列之 Edit 內選擇 chang data type → Real → Bytes 8 → Brightness → OK，便可得一黑白對比影像，再選擇工具列上 Analysis → Particle → Start Threshold，將對比調整至約 50(圖 A 直線處)，便可將圖上亮度較暗的縫隙與較亮的晶粒影像區分出來。

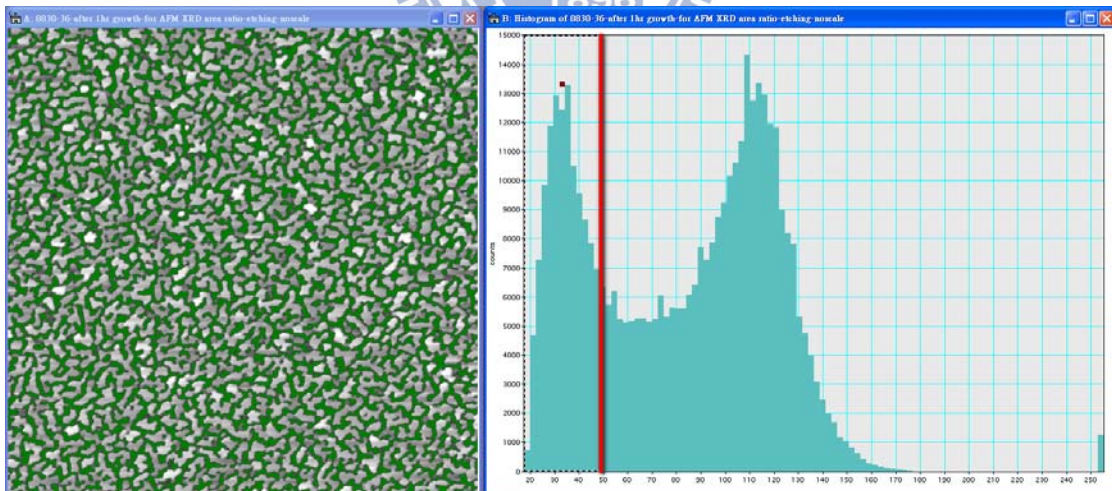


圖 A 調整縫隙與晶粒的對比

(2) 選擇 Analysis→Particle→Find Particles→Analyze Particles，將跳出之視窗

中的 area 欄內數值總數除以整張影像畫素，便可得出對比較深的縫隙面積占總面積的比例，如圖 B 所示。

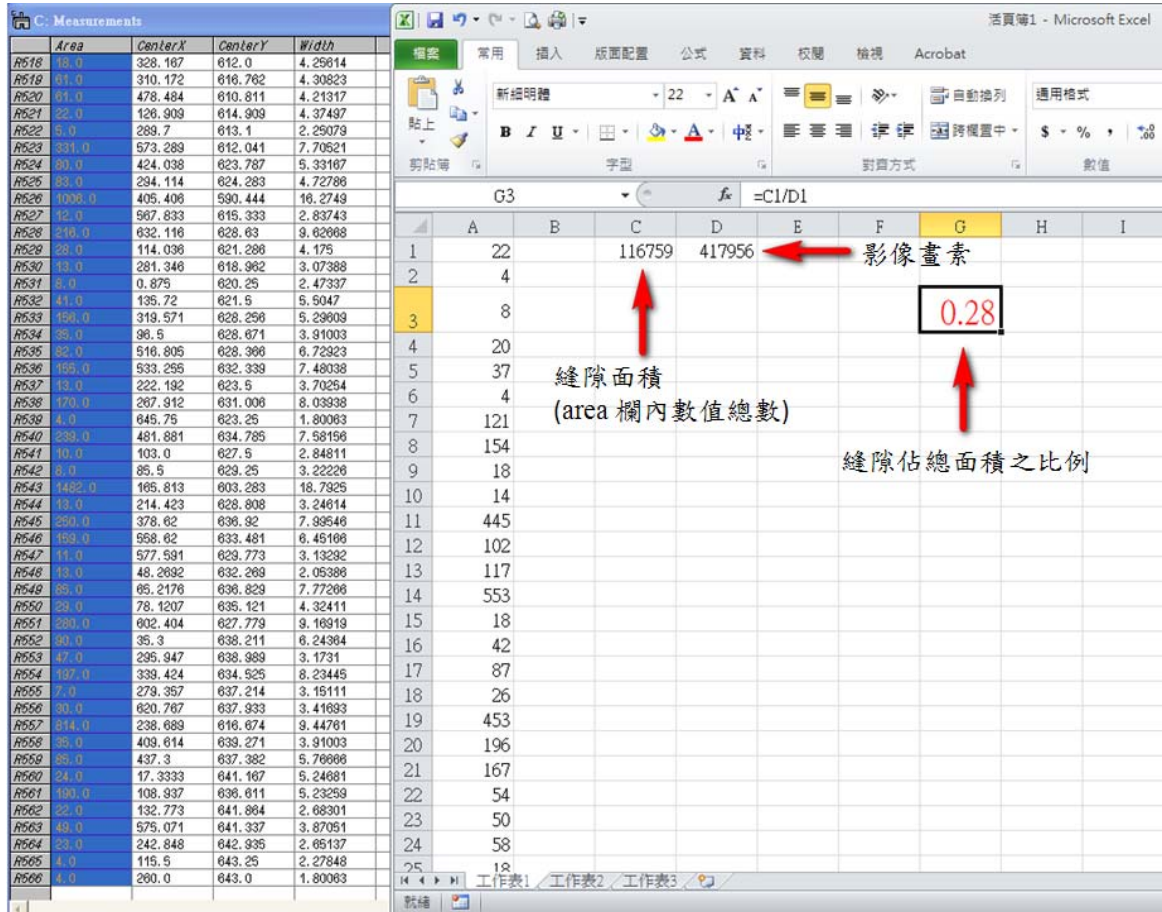


圖 B 以 Gatan DigitalMicrograph 計算氮化鋁表面存在的縫隙面積占總面積比例之結果。



## 參考文獻

- [1] S.T. Lee, Z. D. Lin, et al., "CVD diamond films: nucleation and growth", *Materials Science & Engineering R*, vol. 25, p.p. 123-154, 1999.
- [2] Katsuji Haruna, et al., "Thermal expansion coefficient of synthetic diamond single crystal at low temperatures", *Journal of Applied Physics*, vol. 31, p.p. 2527-2529, 1992.
- [3] A. Erdemir, C. Donnet, "Tribology of Diamond, Diamond like carbon and related films", in: B. Bhushan (Ed.), Modern Tribology Handbook, CRC Press, chapter 24, 2001.
- [4] <http://amuseum.cdstm.cn/AMuseum/crystal/130304.html>
- [5] <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/diamond/diamprop.htm>
- [6] <http://blog.tool-tool.com/>
- [7] K. Jagannadham, " Model of interfacial thermal resistance of diamond composites", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 17, p.p. 373-379, 1999.
- [8] H. Liu, D. S. Dandy, " Diamond Chemical Vapor Deposition Nucleation and Early Growth Stages", William Andrew, USA, 1995.
- [9] D. J. Zhang, et al. " Computational study on carbide and nitride treatments of w-AlN(0001) substrate", *Diamond and Related Materials*, vol. 13, p.p. 425-432, 2004.
- [10] H. Ishikawa, et al., "Thermal stability of GaN on (111) Si substrate.", *Journal of Crystal Growth*, vol. 189, p.p. 178-182, 1998.
- [11] [http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_nitride)
- [12] 宋健民，鑽石合成，初版，全華科技圖書，台北，民國八十九年。

- [13] A. A. Giardini, et al., "Diamond synthesis: observations on the mechanism of formation", *American Mineralogist*, vol. 47, p. 1395, 1962.
- [14] E. K. Spear, J. P. Dismukes, "Synthetic diamond: emerging CVD science and technology", John Wiley, p. 65, 1994.
- [15] 江信(FACT)公司型錄, 2010.
- [16] P. S. DeCarli, J. C. Jamieson, "Formation of diamond by explosive shock", *Science*, vol. 133, p.p. 1821-1822, 1961.
- [17] R. F. Davis, "Diamond Films and Coating Development, Properties, and Applications", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1992.
- [18] W. G. Eversole, "Synthesis of diamond", U. S. Patents, No. 3030188, 1962.
- [19] Y. S. Huang, et al., "Effect of molybdenum on diamond deposition and adhesion", *Thin Solid Films*, vol. 472, p.p. 20-25, 2005.
- [20] H. O. Pierson, "Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes", Noyes Publications, New Jersey, 1993.
- [21] S. M. Leeds, PhD. Thesis, Chemistry Department, Bristol University, 1999.
- [22] W. L. Hsu, "Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition: Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interactions", *Journal of Applied Physics*, vol. 72, p.p. 3102-3109, 1992.
- [23] M. Tsuda, et al., "Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> plasma", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, p.p. 5780-5783, 1986.

- [24] P. M. Gustavo, PhD., Thesis, "Electrochemical Applications of CVD Diamond", 2002.
- [25] B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, " The synthesis of diamond at low pressure", Scientific American, vol. 233, p. 102, 1975.
- [26] M. frenklach, et al., " Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase", Journal of Applied Physics, vol 66, p. 395, 1989.
- [27] M. Y. Liao, et al., "Nanodiamond formation by hot-filament chemical vapor deposition on carbon ions bombarded Si", Journal of Crystal Growth, vol. 236, p.p. 85-89, 2002.
- [28] B. R. Stoner, et al., "Characterization of Bias-Enhanced Nucleation of Diamond on Silicon by Invacuo Surface-Analysis and Transmission Electron Microscopy.", Physical Review B, vol. 45, p.p. 11067-11084, 1992.
- [29] 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。
- [30] S. Yugo, et al, "Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor-deposition.", Applied Physics Letters, vol.58, p.p. 1036-1038, 1991.
- [31] H. G. Chen, L. Chang, "Growth of diamond nanoplatelets on nanocrystalline diamond substrates", Diamond and Related Materials, vol. 18, p.p. 141-145, 2009.
- [32] M. Moore, "Diamond morphology ", Industrial Diamond Review, vol. 2, p. 67, 1985.
- [33] "Handbook of Industrial Diamond and Diamond Films", M. A. Prelas, New York, Marcel Dekker, Inc., 1998.

- [34] Koji Kobashi, "Diamond films: chemical vapor deposition for oriented and heteroepitaxial growth", ELSEVIER, 2005.
- [35] A. V. Hetherington, et al., "Crystalline perfection of chemical vapor-deposited diamond films", Journal of Materials Research, vol. 5, p.p. 1591-1594, 1990.
- [36] A. Badzian and T. Badzian, "Diamond homoepitaxy by chemical vapor deposition", Diamond and Related Materials, vol. 2, p.p. 147-157, 1993.
- [37] C. Wild, et al., "Chemical-vapor-deposition and characterization of smooth (100)-faceted diamond films", Diamond and Related Materials, vol. 2, p.p. 158-168, 1993.
- [38] C. J. Chu. et al., "Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces Carbon-13 studies," Journal of Applied Physics, vol. 70, p.p. 1695 - 1705, 1991
- [39] C. C. Battaile, et al., "Etching effects during the chemical vapor deposition of (100) diamond", The Journal of Chemical Physics, vol. 111, p.p. 4291- 4299, 1999.
- [40] C. L. Cheng, et al., "Direct observation of hydrogen etching anisotropy on diamond single crystal surfaces", Physical Review Letters, vol. 78, p. 3713, 1997.
- [41] A. Kumar, Q. You, et al., "Evaluation of buffer layers for hot filament chemical vapor deposition diamond films on silicon substrates", Thin Solid Films, vol. 308, p.p. 209-214, 1997.
- [42] V. P. Godbole, et al., "Nucleation and growth of diamond films on aluminum nitride coated nickel", Applied Physics Letters, vol. 67, p.p. 1322-1324, 1995.
- [43] W. L. Wang, et al., "Plasma associated diamond nucleation on AlN in

- hot-filament chemical vapor deposition", *Materials Letters*, vol. 44, p.p. 336-340, 2000.
- [44] M. Oba, T. Sugino., "Oriented growth of diamond on (0001) surface of hexagonal GaN", *Diamond and Related Materials*, vol.10, p.p. 1343-1346, 2001.
- [45] P. W. May, et al., "Deposition of CVD diamond onto GaN", *Diamond and Related Materials*, vol. 15, p.p. 526-530, 2006.
- [46] K. Jagannadham, "Model of interfacial thermal resistance of diamond composites", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 17, p.p. 373-379, 1999.
- [47] S. N. Yoganand, K. Jagannadham, et al., "Integrated AlN/diamond heat spreaders for silicon device processing", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 20, p.p. 1974-1982, 2002.
- [48] Kolluri, S., et al., "N-Polar GaN MIS-HEMTs with a 12.1-W/mm continuous-wave output power density at 4 GHz on sapphire substrate", *IEEE Electron Device Letters*, vol. 32, p.p. 635-637, 2011.
- [49] M. Alomari, et al. "Diamond overgrown InAlN/GaN HEMT" *Diamond and Related Materials*, vol. 20, p.p. 604-608, 2011.
- [50] A. P. Malshe, et al., "A review of techniques for polishing and planarizing chemically vapor-deposited (CVD) diamond films and substrates", *Diamond and Related Materials*, vol. 8, p.p. 1198-1213, 1999.
- [51] Y. B. Xia, et al., "Effects of hydrogen ion bombardment and boron doping on (001) polycrystalline diamond films", *Journal of Crystal Growth*, vol. 213, p.p. 328-333, 2000.
- [52] X. Jiang, et al., "Effects of ion bombardment on the nucleation and

- growth of diamond films", *Physical Review B*, vol. 58, pp. 7064-7075, 1998.
- [53] X. Jiang, C. Rickers., "Defect examination of diamond crystals by surface hydrogen-plasma etching.", *Applied Physics Letters*, vol. 75, p.p. 3935-3937, 1999.
- [54] Q. F. Su, et al., "Effects of activated hydrogen etching on surface roughness and optical properties of diamond films", *Scripta Materialia* vol. 54, p.p. 1871-1874, 2006.
- [55] O. M. Kuttel, et al., "The preparation and characterization of low surface roughness (111) and (100) natural diamonds by hydrogen plasma", *Surface Science*, vol. 337, L812-L818, 1995.
- [56] C. Norgard, A. Matthews, "Two-step diamond growth for reduced surface roughness", *Diamond and Related Materials*, vol. 5, p.p. 332-337, 1996.
- [57] S. H.Seo, et al., "Roughness control of polycrystalline diamond films grown by bias-enhanced microwave plasma-assisted CVD", *Diamond and Related Materials*, vol. 12, p.p. 1670-1674, 2003.
- [58] D. Zhou, et al., "Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> microwave plasmas", *Journal of Applied Physics*, vol. 84, p.p. 1981-1989, 1998.
- [59] D. T. Morelli, et al., "Phonon-defect scattering in high thermal-conductivity diamond films", *Applied Physics Letters*, vol. 59, p.p. 2112-2114, 1991.
- [60] H. Verhoeven, et al., "Influence of the microstructure on the thermal properties of thin polycrystalline diamond films", *Applied Physics Letters*, vol. 71, p.p. 1329-1331, 1997.

- [61] J. E. Graebner, et al., "Unusually high thermal-conductivity in diamond films", Applied Physics Letters, vol. 60, p.p. 1576-1578, 1992.
- [62] <http://www.nanoandmore.com/AFM-Probe-Tap300Al-G.html>
- [63] B. R. Huang, et al., "Bias effects on large area polycrystalline diamond films synthesized by the bias enhanced growth technique", Diamond and Related Materials, vol. 12, p. 26, 2003.
- [64] J. H. Parker, et al., "Raman scattering by silicon and germanium", Physical Review, vol. 155, p. 712, 1967.
- [65] V. Y. Davydov, et al., "Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN", Physical Review B, vol. 58, p.p. 12899-12907, 1998.
- [66] Y. Kumagai, et al., "Polarity dependence of AlN {0001} decomposition in flowing H<sub>2</sub>", Journal of Crystal Growth, vol. 305, p.p. 366-371, 2007.
- [67] U. Panyukova, et al., "First principles study of the decomposition processes of AlN in a hydrogen atmosphere", Physica Status Solidi C, vol. 5, p.p. 3042-3044, 2008.
- [68] R. N. Tiwari, L. Chang, "Etching of GaN by microwave plasma of hydrogen", Semiconductor Science and Technology, vol. 25, 035010, 2010.
- [69] W. L. Hsu, "Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition - Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interactions", Journal of Applied Physics, vol. 72, p.p. 3102-3109, 1992.
- [70] Nakajima, K., et al., "Effects of misfit dislocations and AlN buffer layer on the GaInN/GaN phase diagram of the growth mode", Journal of

Applied Physics, vol. 89, p.p. 146-153, 2001.

- [71] Y. S. Hiraoka, M. Mashita, "Ab initio molecular-orbital study on the reaction of trimethylaluminum with an H-radical", Japanese Journal of Applied Physics Part 1, vol. 31, p.p. 3703-3706, 1992.
- [72] A. E. Aleksenskii, et al., "Diamond-graphite phase transition in ultradisperse-diamond clusters", Physics of the Solid State, vol. 39, p.p. 1007-101, 1997.
- [73] O. O. Mykhaylyk, et al., "Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, x-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy", Journal of Applied Physics, vol. 97, 074302-1, 2005.
- [74] A. Kruger, et al., "Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration", Carbon, vol. 43, p.p. 1722-1730, 2005.
- [75] L. A. Bursill, et al., "Size and surface structure of diamond nano-crystals", International Journal of Modern Physics B, vol. 15, p.p. 4087-4102, 2001.
- [76] O. A. Williams, et al., "Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond", Chemical Physics Letters, vol. 445, p.p. 255-258, 2007.
- [77] S. Tomita, et al., "Diamond nanoparticles to carbon onions transformation: X-ray diffraction studies", Carbon, vol. 40, p.p. 1469-1474, 2002.
- [78] M. Yoshikawa, et al., "Raman-scattering from nanometer-sized diamond", Applied Physics Letters, vol. 67, p.p. 694-696, 1995.



- [79] R. Aljishi, G. Dresselhaus, "Lattice-dynamical model for graphite", *Physical Review B*, vol. 26, p.p. 4514-4522, 1982.
- [80] V. Mochalin, et al. "Contribution of Functional Groups to the Raman Spectrum of Nanodiamond Powders" *Chemistry of Materials*, vol. 21, p.p. 273-279, 2009.
- [81] [http://en.wikipedia.org/wiki/Shape\\_factor\\_\(X-ray\\_diffraction\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Shape_factor_(X-ray_diffraction))
- [82] A. Krueger, T. Boedeker, "Deagglomeration and functionalisation of detonation nanodiamond with long alkyl chains", *Diamond and Related Materials*, vol. 17, p.p. 1367-1370, 2008.
- [83] Y. J. Liang, et al., "Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 354, p.p. 23-30, 2011.
- [84] Jeng, S. J., et al., "Hydrogen plasma induced defects in silicon", *Applied Physics Letters*, vol. 53, p.p. 1735-1737, 1988.
- [85] J. C. Arnault, et al., "Diamond nanoseeding on silicon: Stability under H<sub>2</sub> MPCVD exposures and early stages of growth", *Diamond and Related Materials*, vol. 17, p.p. 1143-1149, 2008.
- [86] T. S. Yang, et al., "Growth of faceted, ballas-like and nanocrystalline diamond films deposited in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar MPCVD", *Diamond and Related Materials*, vol. 10, p.p. 2161-2166, 2001.
- [87] J. A. Herb, et al., "First International Symposium on Diamond and Diamond-like Films", *Electrochem. Soc. Proc.*, p.p. 366, 1989.
- [88] J. E. Graebner, et al. "The Thermal-Conductivity of Chemical-Vapor-Deposited Diamond Films on Silicon", *Journal of Applied Physics*, vol. 71, p.p. 3143-3146, 1992.
- [89] M. C. Salvadori, et al., "Diamond growth on silicon nitride by

microwave plasma chemical vapor deposition", *Diamond and Related Materials*, vol. 1, p.p. 818-823, 1992.

- [90] Buchkremer-Hermanns, et al., "Nucleation and early growth of CVD diamond on silicon nitride", *Surface & Coatings Technology*, vol. 98, p.p. 1038-1046, 1998.
- [91] M. A. Angadi, et al.. "Thermal transport and grain boundary conductance in ultrananocrystalline diamond thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 99, 114301, 2006.
- [92] A. Sarua, et al. "Integrated micro-Raman/Infrared thermography probe for monitoring of self-heating in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> transistor structures", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol.53, p.p. 2438-2447, 2006.
- [93] M. Dipalo, et al., "Thick nano-crystalline diamond overgrowth on InAlN/GaN devices for thermal management", *67th Annual Device Research Conference*, Pages: 103-4, 2009.

