

第一章 緒論

“鑽石恆久遠，一顆永流傳”，這是一句大家耳熟能詳的廣告詞，但是鑽石的運用絕不僅止於裝飾。事實上在工業界裡，無論傳統的切削工具上的鑽石塗佈，或是高頻元件鑽石薄膜的運用，甚至是有取代半導體業矽基材的可能。這些都印證了鑽石對人類科技與生活上的貢獻，這一切都是因為鑽石本身有著自然界裡無可取代的優異特性。鑽石原屬於深藏地下的炭質，經過億萬年擠壓蘊藏而成。礦物名稱叫金剛石，英文名稱 Diamond 源自於希臘語 Adamant；意思是指難以征服。

伴隨著人類科技文明的向前演進，鑽石的結構與優異性質早被科學家研究得非常透徹，同時鑽石的革命更是伴隨著理論的探討與工業技術的進步不斷的在我們的科技領域裡蔓延。在人工合成鑽石上，1954 年奇異公司即在 2760 °C 及 10 萬大氣壓之下合成鑽石顆粒[1]。1955 年，美國奇異公司首先在高壓裝置中，利用金屬觸媒成功的合成人造鑽石，自此創造人造鑽石的開端[2]。而高溫高壓合成鑽石第一個突破是在 1953 年由 H. Liander 與 Lundbale 發現加入溶劑觸媒(Fe、Co、Ni)可以在高溫高壓合成鑽石時有效的將低製程溫度，並提高鑽石品質[3]。低溫低壓合成鑽石的突破是在 1949 年九月 9 日，任職於美國聯合碳化物公司(Linde Division of Union Carbide corporation)的 W. G. Eversole 嘗試在低溫低壓下以一氧化碳為合成氣體，在鑽石基材上合成介穩態相的鑽石[4]。之後 W. G. Eversole 更是在 1958 年順

利取得鑽石合成的專利。繼W. G. Eversole之後，又有許多的學者陸續的投入鑽石合成的領域，比較著名的有 Matsumoto et al [5][6] 所發展的 Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD)，可在低溫低壓下合成再現性高的鑽石，但污染與燈絲壽命使得HFCVD在使用上仍有限制。在微波電漿合成方面，比較著名的是Kamo et al[7] 所發展的Micro Wave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (MPACVD)，這方法後來成為合成鑽石最常用的方法。主要是因為MPACVD可以允許長時間的沈積，同時可以沈積在較大的基材，且效能高、效率好!這是比較著名的鑽石合成開路先鋒，之後又有許多不同的機構如DCPACVD、RFPACVD等.....都是再改良後的合成機構。由於鑽石它的優異特性，使得鑽石在許多的運用方面都找到屬於它揮灑的舞臺，這不也是中國砂輪宋健民博士常說的:揮別陶瓷時代，迎向鑽石世紀!



人類分析技術的進步使得對材料的基本結構組織有了更進一步的瞭解，而鑽石的人工合成，便不再是空談!! 物質的特性都直接與其內部的結構與鍵結有關係，碳原子外面有四個價電子可以化合，這些價電子可以 SP^0 、 SP^1 、 SP^2 、 SP^3 的軌道去混成。因此，鑽石的碳源可以是 SP^0 、 SP^1 、 SP^2 、 SP^3 。碳原子可以形成鑽石與石墨兩種同質異構物(如圖 1-1 所示)，其中石墨是以 SP^2 共價鍵結形成六角網狀層(Basal plane)。雖有堅固的平面結構，但網目之C-C 距離為 1.42 \AA 較鑽石之C-C 結合距離 1.54 \AA 為短，其積層間距離為 3.35 \AA ，在石墨與C 軸平行的方向，會形成層狀剝離，石墨

的密度為 2.26g/cm^3 。而鑽石是以 SP^3 共價鍵結形成緊密堆積的晶格結構，且其原子半徑較小，原子間結合性較強，因此較其他材料堅硬如，鑽石的密度為 3.515g/cm^3 。一般常見的鑽石結晶，為 $\{111\}$ 平面至八面體，或混有 $\{111\}$ 及 $\{100\}$ 平面的十二面體， $\{100\}$ 面之六面體並不多見。而在主要格子方向的原子配列，結晶面的原子密度依序 $\{111\} > \{100\} > \{110\}$ 。六方礦碳鑽石與立方鑽石的晶體結構比較(如圖 1-2 所示)，鑽石的優異結構使得鑽石得以運用在一些極端的條件下運用，鑽石是目前材料界中硬度最高的超硬材料(硬度 29500kgf/mm^2)、在抗酸鹼的環境中使用、有優異的熱傳導效率(熱傳導係數 20W/cm.K)、極高的絕緣性(電阻為 $10^{16}\Omega\text{-cm}$)、優良的抗輻射物質[8]、高能帶($E_g=5.5\text{ev}$)、極高的電子遷移率($1900\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)、極高的電洞遷移率($1600\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)[9]、低介電常數、高的電子飽和速度($2 \times 10^7\text{cm/s}$)[8]、高的崩潰電場($10^6 \sim 10^7\text{V/cm}$)[10].....有關單晶鑽石與CVD合成鑽石的特性詳細比較(如表 1-1 所示)[68]。

鑽石具有良好的性質，以下簡單的敘述一下鑽石的運用：

(一) 超硬的研磨與切削材料

刀具的壽命一直是加工業界最在意的重點，在刀具上鍍上鑽石膜不僅可以增加使用上的壽命，更可改善切削品質。在研磨方面，鑽石砂紙的使用壽命更是一般砂砂紙壽命的好幾倍!此外手術刀、鑽頭、滾輪、拋光液.....皆會因為加入鑽石，而使的使用上更顯效益。

(二) 聲學產品

鍍上鑽石膜的超高音單體，可以發出頻率高達 35KHz 的超高頻，使得高音的詮釋更為清晰響亮。原本價格低廉的震動膜鍍上鑽石後，價格翻升了數十倍，頓時成為專業音響玩家級的夢幻逸品。前面亦有提到鑽石濾波器，這也是鑽石鍍膜的另一項運用。

(三) 光學運用

理論上鑽石可發出極短波長的紫外光與藍光，因此可以是很好的短波長光源。此外亦是雷射光的最佳光源，因為它有極佳的散熱可避免熱所造成的核心損傷。在軍事運用上可作雷達罩，在醫學上可作高頻脈衝雷射源，在分析儀器上可作為高穿透率的鑽石鏡片。

(四) 電子產品運用

以鑽石為基板所作成長波長雷射二極體，具有極佳的散熱率!假使鑽石鍍膜的耗費降低，假以時日在需要快速散熱的被動電子元件上必能量產化。在主動電子元件上，由於鑽石的能隙為 5.5eV，遠大於矽(1.1eV)及砷化鎵(1.43eV)，所以特別適用於高溫的電子元件上面。1987 年 Geis 等人以鑽石膜作成的場效電晶體，其工作溫度是 510°C[11]。而 Gildenblat 等人以鑽石膜所製成的蕭基二極體，工作溫度可達 580°C[12]，在這溫度下其他的材料早已經不堪使用了。鑽石可以承受高的電場強度，並減少信號的延遲時間，所以非常適合作為高頻率與高功率的主動式電子元件。鑽石 Johnson 指數高達 8200，意指它的高頻率功率放大器之經濟價值很高[13]。

(五)其他運用

鑽石的運用除了上述的一些運用之外，尚還包括在航太業、生醫產品、民生消費產品等.....更詳細的資料如圖 1-3。此外，如欲瞭解鑽石的運用是源自於鑽石的哪種特性，可以參考(如表 1-2 所示)。人工合成鑽石的技術雖然發展已有一段時間，但是有些關鍵技術尚無法突破，以下簡單介紹未來鑽石合成的挑戰：

(一) 大面積且高品質單晶鑽石薄膜的合成

雖然鑽石可以在不同的基材上面合成，但是大部分的鑽石膜都會容易形成多晶體的鑽石微粒。因此如何成功的以異直磊晶生長(heteroepitaxial growth)，形成良好的整合關係界面，仍將是未來需努力的一個方向。另一個問題是產業都必須考量產品效益的問題，尤其在半導體產業上，如何在一個晶圓上製作出較多的晶片(chip)，也是一個無可避免的趨勢!現今的鑽石鍍膜技術即使可以合成磊晶關係的鑽石膜，但是總是無法達到大面積，且品質穩定的要求。

(二) 摻雜技術的控制

鑽石的晶體結構非常完美，每一個碳原子以 sp^3 和另外四個碳原子緊密結合。鑽石的energy gap 為 5.5 eV，因此要使其導電就必須克服這一個能障，也因為這一個能障非常大，所以鑽石是個優良的絕緣體。但是鑽石如欲運用在電子元件中，鑽石薄膜的導電性就變得非常重要。摻雜(doping)是

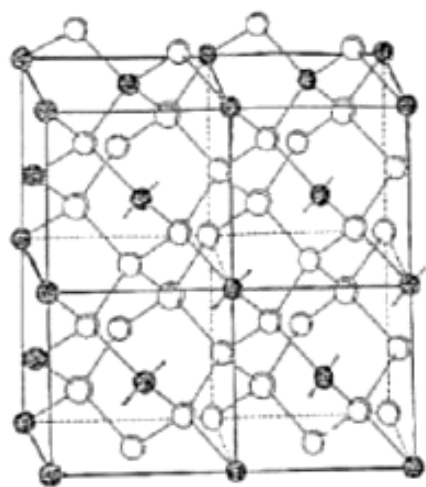
改變材料電性的一項先進技術，藉由摻雜質的量可以使鑽石有機會成為鑽石半導體。在實際的嘗試上，摻雜五價的原子形成所謂N型半導體；或是加入三價的原子形成所謂P型半導體。實驗顯示加入三價的硼原子，由於硼原子與碳原子大小相似，所以可以得到優良的電性控制。雖然摻雜硼的鑽石膜需要相當大的熱遊離能才可以導電，但相對的來說它也特別適合用來作高溫下操作的電子元件，但在N型的摻雜上就一直遇到了瓶頸。以磷原子而言，由於磷原子和碳原子大小相差甚大，所以容易造成晶格變形，無法有效的達到摻雜效果。就目前的技術而言，儘管法國國家科學研究中心的Jacques Chevallier聲稱可以合成N型的鑽石膜，但是其原因仍然不明!所以至今，N型的鑽石膜仍無法獲得一個有效的控制。

(三)鑽石的蝕刻與加工技術

由於鑽石優異的化學抗蝕性，使的一般在半導體界常用微影蝕刻的技術不再能使用，而鑽石膜如欲圖案化，發展另一個技術勢在必行。鑽石雖然堅硬，但是延展性不佳亦是事實，此缺點在高頻通訊元件上就變得相當嚴重!假使要把鑽石膜運用在高頻通訊元件上，鑽石薄膜延性加工與製程技術應用於表面聲波元件將是必須的。工研院機械所研發的高頻元件鑽石薄膜延性加工與製程技術，從首創之硬脆材料延脆性轉換（Brittle-Ductile Transition；BDT）理論分析、創新輪磨加工機制分析與最佳化、新創觸媒砂輪輔助鑽石薄膜加工機制到首創觸媒反應式鑽石薄膜延性加工雛形機，層層深

入，最後從微觀的材料移除機制切入，利用觸媒反應原理，設計特殊觸媒砂輪必須滿足可保護觸媒砂輪中之鑽石磨粒並且具有加工鑽石薄膜晶圓之能力[14]。

總觀上述，鑽石的合成與運用仍有相當大的進步空間。假以時日，如果可以精確有效的控制鑽石膜的合成，那麼對產業界，尤其是半導體業的助益將是無遠弗屆的！現今對於鑽石介穩態成核成長的瞭解與控制非常的有限，所以仍然無法去突破控制上的困難。主要的原因非常的多，包括實驗參數的設定、觀察技術上的困難、電漿作用機制的不明……這些都將是急需瞭解的課題。在本次的實驗中，以微波電漿化學氣相沈積系統在高純度的多晶矽基材沈積鑽石，並同時觀察因為基材取向的差異對鑽石沈積時的影響。實驗儀器包括 **XRD**、**SEM**、**EBSD**、**EDS**、**AFM**、**FIB**、**TEM** 與 **Raman spectroscopy**，觀察方向包括鑽石晶粒分佈、鑽石結晶形貌分析、鑽石與基材界面層分析、及探討基材取向差異對鑽石成核密度的影響...等，這是進行本次實驗最大的方向，希望為日後的研究建立一份有用的資料以供參考。

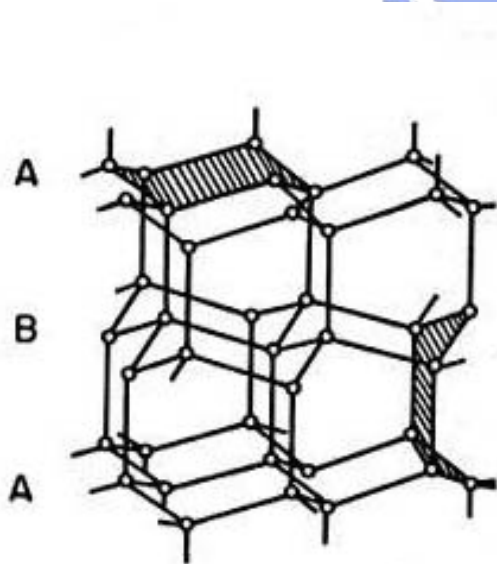


鑽石

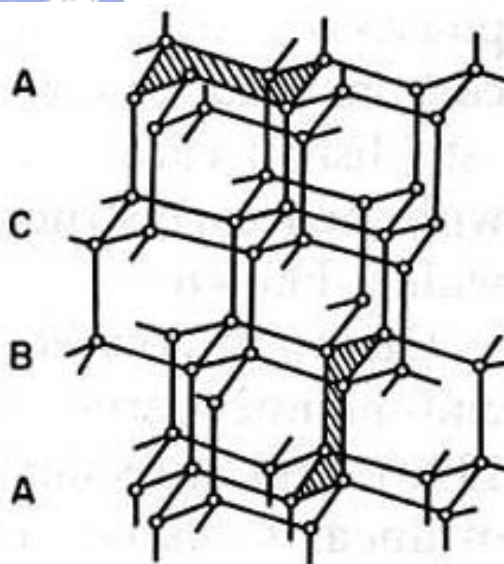


石墨

圖 1-1 鑽石與石墨同質異構物之結構



LONSDALEITE



DIAMOND

圖 1-2 六方碳礦與立方鑽石之晶體結構

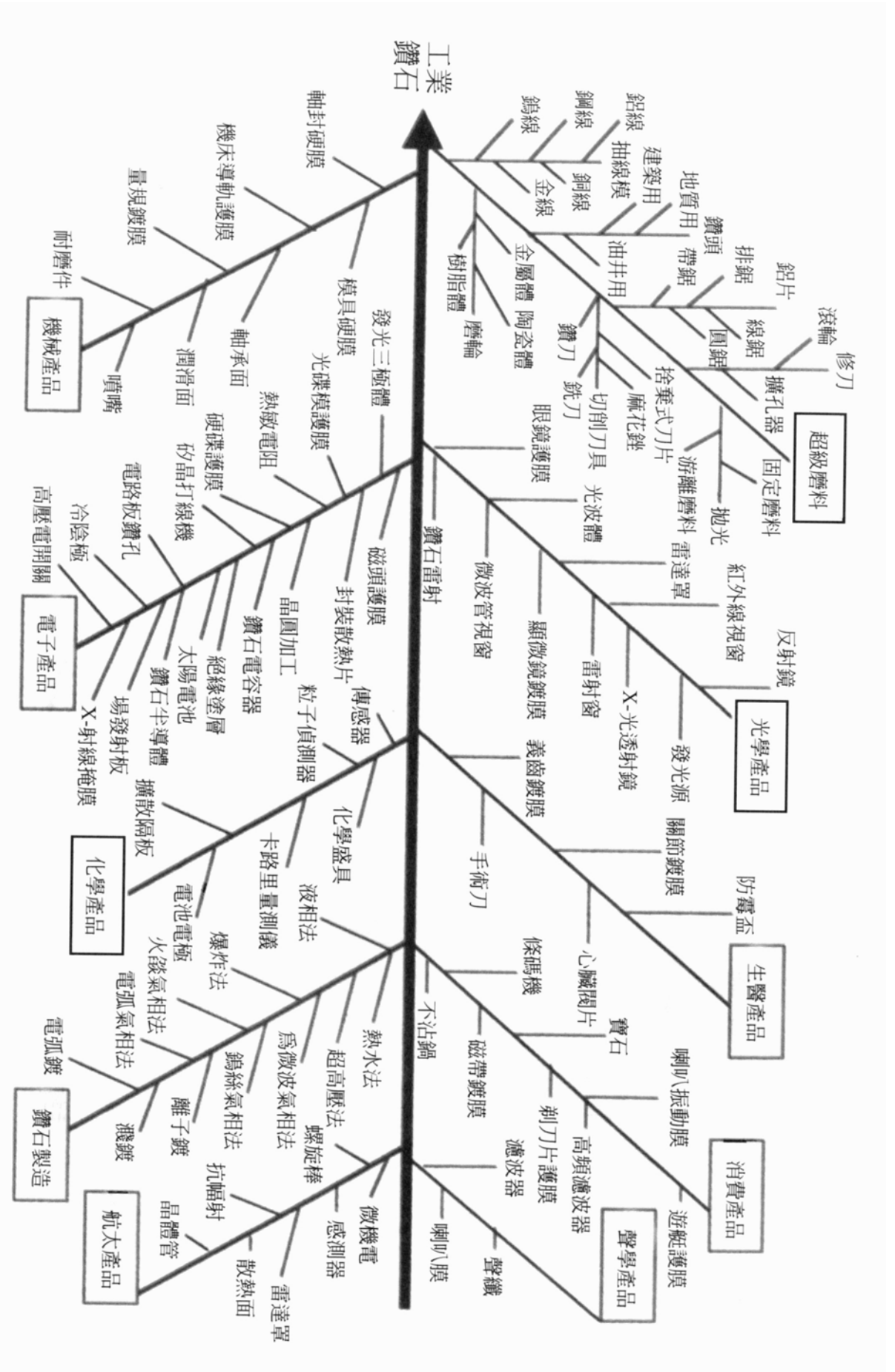


圖 1-3 鑽石的應用 [16]

表 1.1 CVD 鑽石與單晶鑽石性質比較表[68]

	CVD Diamond	Single-crystal Diamond
Density (g/ cm³)	2.8-3.51	3.515
Thermal capacity at 27°C(J mol⁻¹ K⁻¹)	6.12	6.195
Standard entropy at 27°C(J mol⁻¹ K⁻¹)		2.428
Standard enthalpy of formation at 27°C(J mol⁻¹)		1.844
Effective Debye temperature at 0-827°C(k)		1860±10
Thermal conductivity at 25°C(W m⁻¹K⁻¹)	2100	2200
Thermal expansion coefficient at 25-200°C(×10⁻⁶°C⁻¹)	2.0	0.8-1.2
Band gap (eV)	5.45	5.45
Electrical resistivity (Ω cm)	10¹²-10¹⁶	10¹⁶
Dielectric constant at 45 Mhz to 20 GHz	5.6	5.7
Dielectric strength (Vcm⁻¹)	10⁶	10⁶
Loss tangent at 45 Mhz to 20 GHz	<0.0001	
Saturated electron velocity (×10⁷ cm s⁻¹)	2.7	2.7
Electron mobility (n) (cm² V⁻¹ s⁻¹)	1350-1500	2200
Positive hole mobility (p) (cm² V⁻¹ s⁻¹)	480	1600
Young's Modulus (GPa)	820-900	910-1250
Compress strength (GPa)		8.68-16.53
Poisson's ratio		0.1-0.16
Coefficient of friction in air	0.035-0.3	0.05-0.15
Vickers hardness (GPa) (varies with different orientation)	50-100	57-104
Index of refraction at 10 μm	2.34-2.42	2.4

表 1-2 鑽石運用與鑽石性質的關聯[67]

Application areas	Application examples	Physical properties of diamond utilized in the applications
Grinding/cutting tools	inserts 、 twist drills 、 whetstones 、 industrial knives 、 circuit board drills 、 oil drilling tools 、 slitter blades 、 surgical scalpels 、 saws	great hardness 、 great wear resistance 、 high strength and rigidity 、 good lubricating properties 、 general chemical inertness
Wear parts	bearing 、 jet nozzle coatings 、 engine parts 、 mechanical implants 、 ball bearings 、 drawing dies 、 textiles machinery	great hardness 、 great wear resistance 、 high strength and rigidity 、 good lubricating properties 、 general chemical inertness
Acoustical coatings	speaker diaphragms	high sound propagation speed 、 high stiffness 、 low weight
Diffusion/corrosion protection	reaction vessels 、 ion barriers 、 crucibles	general chemical inertness 、 high strength
Optical coating	fiber optics 、 anti reflection 、 X-ray windows	transparency from UV 、 through visible into IR 、 good radiation resistance
Photonic devices	radiation detectors 、 switches	large bandgap
Thermal management	heat sink diodes 、 heat sink PC boards 、 thermal printers 、 target heat sinks	high thermal conductivity 、 high electrical resistivity
Semiconductor devices	high power transistors 、 high power microwave 、 photovoltaic elements 、 resistors 、 capacitors 、 field effect transistors 、 UV sensors 、 integrated circuits	high dielectric strength 、 high thermal conductivity 、 good temperature resistance 、 high power capacity 、 good high frequency performance 、 low saturation resistance