

第二章 文獻探討

2-1 碳膜種類與碳的相變化

2-1-1 碳膜的分類

有含碳的膜，都稱為碳膜。只是因為碳原子能以 SP^1 、 SP^2 、 SP^3 三種不同鍵結形式存在，就 SP^1 、 SP^2 、 SP^3 鍵結的含量不同，區分出碳膜的種類：

(1) 鑽石膜：

膜內以 SP^3 鍵結的結晶碳原子含量超過 99%，同時含 1%以內的氫原子或是百分之百都是 SP^3 鍵結的結晶性碳原子，稱之為鑽石膜。

(2) 類鑽石膜：

膜內同時有 SP^2 及 SP^3 鍵結之碳原子並含有 50%的氫原子，並且 SP^3 鍵結的含量比 SP^2 高且其晶體結構為非晶質狀態，稱之為類鑽石薄膜 (diamond-like films)。

(3) 類石墨膜：

膜內同時有 SP^2 及 SP^3 鍵結之碳原子並含有 50%的氫原子，並且 SP^3 鍵結的含量比 SP^2 鍵結低且其晶體結構為非晶質狀態，則稱之為類石墨薄膜 (graphite-like films)。

(4) 類高分子膜：

碳膜內含有大量的SP¹鍵結同時約含有 50%的氫原子，稱之類高分子膜。

2-1-2 碳的相變化

碳原子能以SP¹、SP²、SP³等三種鍵結存在，而形成物理和化學特性差異極大的碳、石墨及鑽石。從相圖上來看(如圖 2-1 所示)，在常溫常壓下，石墨為碳最穩定的相，而鑽石必須在高溫(2000°C~4000°C)高壓(200~400 kbar)的環境下才是穩定相，因此早期研究鑽石的科學家乃利用高溫高壓的方式來合成鑽石。舉一個熱力學上的運算來說明:在 298K 1atm之下，石墨為安定相。假設石墨會在P atm 時產生相變化，由熱力學觀點，此時石墨與鑽石有一樣的自由能。假設已知條件為:

$$H_{298}(\text{Graphite}) - H_{298}(\text{Diamond}) = -454 \text{ cal/mole}$$

$$S_{298}(\text{Graphite}) = 1.37 \text{ cal/K-mole}$$

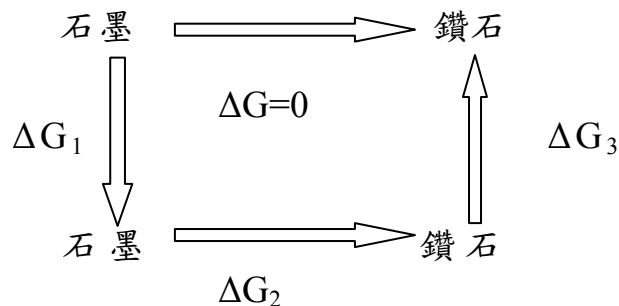
$$S_{298}(\text{Diamond}) = 0.58 \text{ cal/K-mole}$$

The density of graphite at 298K is 2.22 gram/cm³.

The density of diamond at 298K is 3.52 gram/cm³.

$$P = P \text{ atm}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$



$$\Delta G_p = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 0$$

$$\Delta G_1 = \int_p^1 V(\text{graphite}) dp \quad ;$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} = 454 - 298(0.58 - 1.37) = 689.42 \text{ (cal/mole)}$$

$$\Delta G_3 = \int_p^1 V(\text{diamond}) dp \quad \text{代回 } \Delta G_p = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 0$$

$$\text{則 } \int_p^1 \frac{12}{2.22} dp + 689.42 \times 41.293 + \int_1^p \frac{12}{3.52} dp = 0$$

得 $P = 14261 \text{ atm}$ 此壓力為石墨轉鑽石的相變化壓力，由此證明鑽石在高溫高壓下為穩定的物質。

2-2 高溫高壓合成技術

鑽石在高溫高壓下為穩定相，藉此理論早期的科學家都傾向以超高壓與超高溫裝置去合成鑽石。較著名的如哈佛大學的 Bridgman 在 1935 年發明的壓缸棒管式 (piston-cylinder) 及無壓缸對頂式 (Bridgman Anvils) 的高壓機構 (如圖 2-2 所示)。而無壓缸對頂式更是一下子把壓力提升至 3 萬個大氣壓，Bridgman 更在 1946 年抱走一個諾貝爾獎，但是很可惜的是 Bridgman 的研究因為二次世界大戰而終止。在 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]。由此鑽石的高溫高壓合成一時蔚為風潮，美國的通用電氣公司 (奇異) 與瑞典的通用電氣公司 (ASEA)，相繼投入研發人工鑽石的研發行列。那時的合成機構都是以超高壓的頂壓機，在加熱後產生高溫高壓合成鑽石。全世界第一個人工合成鑽石的公司應該是 ASEA，只是陰錯陽差而讓奇異領先發表，那時合成的機構

圖可參考(如圖 2-3 所示)，後續美國的杜邦在 1961 年也以爆炸法成功合成鑽石。即使高溫高壓可以合成人工鑽，但複雜且笨重的加壓機構卻增添使用上的麻煩，更遑論可以運用在其他方面的使用。

2-2-1 高溫高壓技術之理論探討

壓力是力除以面積，也可以看成單位體積內所含的能量，因此壓力可視為能量密度的一種單位。壓力的表示在公制(SI)單位上為Pa(Pascal)，即一個Pa等於一牛頓除以一平方公尺。在一般的大氣壓力之下，一個大氣壓力約等於 1.01325×10^5 Pa，而 1 Atm 約等於 1 Bar。在超高壓裝置裡的界定，通常在大於一千個或是一百萬個Bar，稱為超高壓力。壓力的效應與溫度通常相反，比如提高壓力那物體的體機會縮小；相對地提高溫度那物體的體機會變大。以碳為例子，加壓會把石墨變鑽石，但是加溫則會把鑽石還原成石墨。一般而言，固態的物質在受壓時，其內部的缺陷(如空孔)會慢慢減少，甚至平時為脆性的物質，在受壓時因為原子的鏈的方向性變差，所以變成塑性。當壓力再繼續加大時，物質不同原子間的體積以及鍵能差異會變低、原子的配位數會增加、原子的堆積將更為緊密，熱力學上的entropy將降低，物質將更為安定。石墨主要由 sp^2 的 basal plane 所組成的六角網狀結構，其層序可為 AAA..... 的 1H、ABA..... 的 2H、以及 ABC..... 的 3R(如圖 2-4 所示)。一般而言，石墨約含有 85% 的 2H 和 15% 的 3R。1H 的石墨因為層和層間的 π 電子互相排斥，所以就能量上是不穩定的，一般較為少見。1H 層面上的碳原子與其鄰近層上的碳原子都可對應，在高壓作用之下，平面六角形的 1H 可以對摺

成船形(boat)。摺向上一半的碳原子可與上層銜接，另一半維持平面的碳原子則與另一個平面層銜接，最後形成所謂的六方鑽石構造。另一個高壓下石墨結構轉換的機制為 3R 的轉換，3R 的石墨層面上一半的碳原子與上層碳原子對應，另一半的碳原子與下層對應。在高壓的作用之下，3R 的石墨層會被彎摺成椅子狀的立方鑽石結構。由此可見，1H 層面的石墨可對摺成船狀的六方鑽石結構；3R 的石墨可以彎摺成椅狀的立方鑽石結構(如圖 2-5 所示)[16]。

2-2-2 觸媒在高溫高壓技術的作用

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降低製程溫度，並提高鑽石品質[3]。其中最主要的原因是催化劑的存在可以有效地降低鑽石合成的活化能降低，同時可以調整石墨的組織，達到碳原子重組的目的。石墨與觸媒的關係是非常有趣的，觸媒不可以和石墨的碳原子產生化合物，同時又必須有把碳原子打散的能力。石墨與觸媒接觸時，石墨會進行再結晶並將其原來的結構滑移成 3R 的層序，之後會彎摺成椅子狀的立方鑽石結構(如圖 2-6 所示)。碳原子溶解於觸媒中的濃度正比於觸媒催化的能力，因此觸媒的催化能力越好，所能一次彎摺的碳原子團便越大。如欲比較不同的觸媒在成核、成長、低熔點的效益參照(如表 2-1 所示)。

2-3 低溫低壓技術

低溫低壓技術的討論裡，分別討論化學氣相沈積(chemical vapor

deposition)與物理氣相沈積技術(physical vapor deposition)。這兩者技術之間的差異，主要是決定於反應物至產物間的反應差異。當反應物是經由化學作用產生新的物質時，稱這一個系統是為化學氣相沈積系統。同理而論，當沒有新的物質產生，稱這一個系統為物理氣相沈積。這裡主要的重點是放在現今有哪一些技術運用在鑽石合成上面，並就其合成機構的差異，討論其優缺點。

2-3-1 化學氣相沉積

由於鑽石是由碳原子所組成，所以進行化學反應的反應物就必須含有碳原子。而這一些含碳的物質可以是甲烷、脂肪族、芳香族的碳氫化合物、乙醇、酮和一氧化碳。其中以甲烷為最常使用的氣體，主要的原因與其碳原子結構有關，在這裡就不多做敘述。根據觀察，在化學氣相沈積系統要合成鑽石首先的條件是先產生不平衡的氣相，而產生不平衡的氣相就必須經由氣相活化法。一般而言，氣相的活化法可以經由下列三種方式：

- (1) 外部加熱法 (如熱燈絲)
- (2) 電漿活化法 (如微波電漿法)
- (3) 熱與化學活化法的結合(如火焰化學氣相沈積法)

由於要把氣體活化就必須給能量，就能量的觀點可劃分為三種形式：

- (1) 熱燈絲法(hot filament CVD)，簡稱 HFCVD[5][6][17]。
- (2) 電漿補助法(plasma assisted CVD)，簡稱 PACVD[7][18][19]。
- (3) 火焰(燃燒)CVD[20][21]。

以下就熱燈絲法、電漿補助法、火焰(燃燒)CVD 與其他較先進的 CVD 來討論其基本機構與特性。

(1) 熱燈絲化學氣相沈積(HFCVD)

藉由加熱燈絲達 2000~2400°C，接著通入氣體進行熱裂解產生非平衡氣相物質(機構如圖 2-7 所示)。這一個技術主要是由Matsumoto發明，這一個機構可以說是最簡單且最具再現性的機構，同時也是首先可以在不同基材上連續成長鑽石膜的機構[17][18]。在HFCVD的系統裡，甲烷與氫氣的體積比為 0.1~2 vol%，腔體壓力為 10~100 torr，而燈絲的材料可以是W、Ta、Mo、或Re。在氣體通過高熱的燈絲之後，氫氣變成原子氫。而(CH₄)甲烷氣則可能進行熱的裂解變成CH₃⁺及CH₂²⁺的離子根或是再與氫氣形成安定的碳氫化合物如C₂H₂、C₂H₄與C₂H₆。在HFCVD系統裡，鑽石可以被沈積在不同的基材，如Si、Mo與二氧化矽等等.....。基材與燈絲的距離大約是 0.5~2 公分左右，基材的溫度大約可以保持在 700~1000°C 之間。HFCVD的沈積率一般在 0.3~20 um h⁻¹，最大的沈積面積可達 400 cm²，如欲更加提升沈積率則可在腔體中通入氧、一氧化碳、水.....。HFCVD是很好的一個沈積系統，尤其是對大面積的沈積物件而言，但是HFCVD本身亦有許多使用上的缺點。比如說燈絲本身的壽命與安定性，或者是污染的問題都是HFCVD的缺點。當燈絲本身在高熱的狀態，非常容易受到腐蝕作用或生成碳化物，導致燈絲的溫度分佈不均。這樣的一個影響就會使得所沈積之鑽石膜不均勻，同時燈絲本身的金屬揮發物也是一個重要的污染源，這都使得HFCVD在一些要求極端嚴苛的鍍膜條件

上受到使用的限制。

Sawabe and Inuzuka 發展傳統的 HFCVD 加上偏壓裝置，企圖增加鑽石成核率與品質[22]。加偏壓的效用不只可以把石墨活化使之參與反應，更可以把靠近基材的碳氫化合物給分解掉，增進鑽石膜的品質與增加鑽石的成核密度[23]。但是加偏壓的電壓值也是有一個上限的，在實驗的觀察上過高的偏壓值反而會使得鑽石膜的品質下降。

(2) 電漿輔助法(plasma assisted CVD)

氫氣的存在在所有化學氣相沈積鑽石的系統裡可視為一種觸媒，但是如何把所有通入腔體的氫氣裂解，產生非平衡的氣相態則是另一個關鍵。對氣體分子施加一個能量，使氣體分子離子化並產生輝光放電(glow discharge)的情形，這一個離子化的氣體稱之為電漿(plasma)。電漿的能量源可以有許多種，比如微波、射頻、直流電場，而電漿又可分為冷電漿(或稱非等溫;非平衡電漿)與熱電漿(或稱等溫;平衡電漿)，有關電漿的詳細分類可參考(如表 2-2 所示)。表 2-2 裡的輝光放電的電漿一般通常在一個低壓力且高頻率電場中產生，比如本實驗使用的微波電漿就是在這樣一個環境下產生。原本中性的氣體分子會被離子化，產生帶負電的電子與帶正電的離子團。由於電子與離子的質量不同，因此與高頻電場作用後的能量也不會相同，因此電漿的能量狀態就不會是平衡的，溫度當然也不會是每個地方都一樣，稱之為冷或非平衡電漿。在冷電漿環境下，氫氣分子被游離化的比例一般不會超過 10%，就能量的效益上是較差的一個機構。表 2-2 中另一個電弧放電(arc-jet)所產生的電

漿，它是在較高壓力環境下在兩個電極之間施加一個非常高的電壓，然後通入氣體後在兩電極間產生電漿。在這樣高的電場強度，同時頻率卻很低的電極間，氣體分子游離之後，電子與離子會有足夠的時間與電場作用獲得相同的能量，電漿內的溫度溫度將更為平均，稱之為熱或平衡電漿。電弧放電對氫氣的解離率可以達到 99%，效率可以說是非常的高。就上述的討論，可以把現今常使用的電漿區分成四個主要的種類(如表 2-3 所示)，以下就表 2-3 所列四種電漿化學氣相沈積系統稍微的介紹其機構與特性。

非等溫系統(Non-isothermal system)

1. 微波電漿化學氣相沈積系統(MPCVD)

微波電漿系統主要是由Kamo所開發[7]，是現今沈積鑽石常用的一個系統。MPCVD可以允許長時間的沈積，同時又可以得到穩定且再現性佳的高品質鑽石膜，主要是MPCVD的電漿密度高，能量利用效率很好。MPCVD的機構圖可參考(如圖 2-8 所示)，一般甲烷與氫氣的體積比為 0.2~2%，腔體壓力為 10~100 torr，而微波產生器的頻率一般為 2.45GHz。在這樣的一個微波電漿環境之下，基材(Si、Mo、WC...)會被加熱至 800~1000°C。MPCVD的最大缺點即是它的沈積效率，即使目前最大的沈積率可以達到 30 $\mu\text{m h}^{-1}$ ，但是品質卻變得不佳；早期另一個缺點就是MPCVD無法沈積均勻且大面積的鑽石薄膜，就研究顯示最大且均勻的尺寸限制在直徑 5 公分的基材上[24]，但目前的沈積尺寸可達 6 吋直徑的基材。Hirose and Terasawa研究顯示，在甲烷與氫氣之外通入含氧的氣體可以增加沈積率與較佳的鑽石膜，但是也有

可能直接影響到電漿的穩定性[25]。微波電漿也可以由電子迴旋加速震盪器產生(electron-cyclotron-resonance 簡稱ECR)，其機構(如圖 2-9 所示)，ECR產生的電漿可以減少電漿對基材所造成之損傷。ECR微波電漿系統的工作壓力較低，溫度也較一般微波來得低，所以可得到較佳的鑽石膜。但另一方面，過慢的沈積率與昂貴的設備成本又將是另一個使用上的限制考量。

2. 直流電漿化學氣相沈積系統(DC PACVD)

在基材與其他電極間加入偏壓，使得電漿在基材上方被激發，其機構圖(如圖 2-10 所示)，直流電漿化學氣相沈積系統主要由日本的科學家Suzuki等人所發展[26]。DC PACVD系統中基材被固定在正極的位置，藉以吸引電子轟擊在基材上方形成電漿，藉此沈積鑽石；研究顯示當基材被固定在負極時，基材容易沈積石墨或是碳化物，而非鑽石。DC PACVD的系統可以沈積較大面積的鑽石膜，但是沈積率很低($< 0.1 \mu\text{m h}^{-1}$)，使得這樣的設計無法實際運用在工業界，而只能在實驗室內研究使用。

3. 射頻電漿化學氣相沉積系統(RF PACVD)

RF PACVD 也是屬於輝光放電電漿的一種系統，其機構圖如 2-11 所示，主要是在 1985 年由 Matsumoto 等人所開發[27]。射頻電漿化學氣相沈積系統其工作環境是一個低壓(約 1 torr)與高頻率(13.56 MHz)，高的電場可以把氣體分子完全游離，所以可以沈積較大面積的鑽石膜，但過低的沈積率與不佳的鑽石膜品質(易產生 DLC 類鑽薄膜)卻是本系統最大的缺點。

等溫系統(Isothermal system)

1. 直流熱電漿化學氣相沉積系統(DC thermal plasma CVD)

前面把電漿分為等溫(即熱或平衡電漿)與非等溫(即冷或非平衡電漿)，主要是由電漿內被激發的電子或離子的能量狀態去區分。直流熱電漿化學氣相沈積系統就是屬於等溫電漿系統的一種，其機構圖如圖 2-12 此系統主要由 Kurihara 等人於 1988 年所開發，主要是藉著電弧產生超高溫以提高氣體的游離率[28]。直流電漿化學氣相沈積系統(DC PACVD)與本系統的差異在於本系統的基材是不與電極接觸。分離的正負極先產生強電場把通入的混合氣(氫氣與氫氣)游離產生電漿後噴往基材上方與甲烷再作混合，這樣的機制可以產生大量且活性極高的原子氫與碳原子基。由於電漿是以高速率被噴射在基材上，所以本系統的沈積率非常的高(可達 930umh^{-1})[29]。

2. 射頻熱電漿化學氣相沉積系統(RF thermal plasma CVD)

射頻熱電漿化學氣相沈積系統與直流熱電漿化學氣相沈積系統的腔體內的反應機制相似，屬於等溫電漿的一個系統。這一個系統主要是由 Matsumoto 等人於 1987 年所開發[19]，其機構圖如 2-13 所示。這一個系統的沈積速率非常的高(可達 $300\sim 500\text{umh}^{-1}$)，但電漿噴嘴的污染與品質的難控制是最大的缺點。因此如何得到高品質且大面積的鑽石膜便引起後人熱烈的投入研究，Kohzaki 等人聲稱可以沉積率 $30\ \mu\text{m h}^{-1}$ 得到面積 $78\ \text{cm}^2$ 的均勻鑽石膜[30]。

(3) 火焰燃燒化學氣相沉積系統(Flame CVD)

把氧氣與乙炔氣體等比例的混合產生火焰，在一般大氣壓力下燃燒合成鑽石，這一個機構主要是由 Hirose 在 1988 年所開發[20]，其機構圖可參

考圖 2-14。火焰燃燒化學氣相沈積系統的沉積率可達 $100\sim 200\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ，藉由精確控制乙炔與氧氣的比例，燃燒產生高溫的火焰(大於 2000°C)直接噴射在基材上方，由於含碳的氣體被活化而成為鑽石沈積的前導質。本機構由於設計與使用上的容易，同時沈積速率亦很大，為本機構的優點。但另一方面，過小的沈積面積、基材使用上的限制(須耐高溫)、過低的成核密度、與過高的花費均是本機構的缺點。以上介紹的部分是有關化學氣相的部分，有關上述系統的特性與優缺點可以歸納並參考表 2-4。

2-3-2 物理氣相沉積(physical vapor deposition 簡稱 PVD)

物理氣相沉積技術即是以物理的方法把單一個碳原子氣化後加速射向基材，如果碳原子動能過高則會形成離子植入;相反地，如果動能不足則會形成石墨或是碳泥[16]。但是如果入射的力道適中，則碳原子會附著在基材表面並堆積形成類鑽石薄膜(DLC)，其示意圖可參考圖 2-15。PVD 鍍膜有三種基本型式，即蒸鍍、濺鍍與射鍍，其示意圖可參考圖 2-16，其原理方法可參考表 2-5。PVD 沈積鑽石時除了被轟擊區的少數碳原子外，其他的碳原子都處在真空低壓下，而且溫度很低，所以是個低溫低壓介穩態生長鑽石的方法。由於基材本身溫度不高，所以碳原子擴散不易，因此所沈積之鑽石膜內部的碳原子排列也是短程有序，甚至含有大量的氫原子，故稱類鑽石薄膜。PVD 的沉積率不高(小於 $1\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)，所以一般適用在不要求膜厚(小於 $3\mu\text{m}$)的機件上使用，同時由於工作溫度不高，因此用途廣泛，有關上述各合成鑽石的技術與其工作壓力與溫度參考圖 2-17。

2-3-3 氫氣在低溫低壓系統下合成鑽石的角色

在高溫高壓系統下合成鑽石，加入金屬觸媒有助於降低製程壓力與溫度並提升鑽石的品質，減少石墨相的產生。同樣地，在化學氣相沈積系統裡加入氫氣也有異曲同工之處。1966年，美國貝爾電話實驗室(Bell Telephone Laboratories)的Lander與Morrison發現製程溫度在 $900^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 時，製程中加入氫氣可以抑制石墨的形成，提升鑽石膜的品質，最後留下介穩態的鑽石膜。Derjaguin與Angus兩支研究團隊的研究中發現，電漿中的氫原子會侵蝕石墨，同時會提高在非鑽石基材上鑽石膜的成核密度與成長速率，這一個發現在化學氣相沈積鑽石的技術上為一個重要的里程碑。近幾年的研究中，Harris及Weiner就針對這一個現象嘗試以反應動力學提出解釋[31]。Zhang及Jiang發現氫離子(H^+)有侵蝕(etching)的效果之外，同時也對鑽石膜的生長方向有所影響[32]。因此以化學氣相沈積鑽石膜的關鍵即在於氫氣的控制，假使我們先以具DLC結構的碳氫氣體(例如甲烷)作為先驅，然後將這一些單原子的懸浮鑽石聯結成多原子的固態鑽石。在這一些碳原子尚未找到適當的位置之前，氫氣便扮演類似觸媒的角色，碳原子與氫原子不段斷分分合合，這樣碳原子就可以一直保持 sp^3 的鑽石鍵結直到沈積出鑽石結構為止。氫原子也可以隨時把析出的石墨氣化成甲烷，減少鑽石內石墨鍵結的含量並提升鑽石品質，其示意圖可參考圖2-18。碳源濃度決定鑽石膜的生長速率，但是碳原子的濃度太高時氫原子會因無法維護鑽石結構而析出石墨，其示意圖可參考圖2-19。氫原子被活化

的比例與其濃度並無直接的關係，但是與製程溫度卻息息相關，溫度越高則比例越高，越低則比例越低。

2-4 CVD 鑽石的成核與成長理論探討

利用 CVD 沈積鑽石為目前業界常用的方法，CVD 沈積的鑽石是先在基材上先成核，然後在基材上由小變大成為晶粒，其示意圖可參考圖 2-20。至於鑽石是如何在基材上成核成長至目前有兩個主要不同的成核理論，分別為同質成核 (homogeneous nucleation) 與異質成核 (heterogeneous nucleation)。所謂同質成核即是指鑽石的核種是在氣相中形成，然後降落在基材後繼續沈積生長；而異質成核則是直接在基材上成核生長，以下回顧並探討這兩個理論。



2-4-1 同質成核理論(homogeneous nucleation theory)

同質成核理論是指相同的元素聚集形成核種，儘管落在不同質的基材上，還是稱之為同質成核。因此，在化學氣相系統合成鑽石時，以同質成核理論去判定即是指在混合氣體中即有鑽石核種形成，Derjaguin 與 Fedoseev 便依據古典成核理論預測同質成核的可能性[33][34]。此外，Matsumoto 與 Matsui 也有類似的理論預測，認為氣相中的碳氫化合物 (adamantane、tetracyclododecane、hexacyclopentadecane) 非常有可能是具有鑽石結構的碳原子團，經過一連串的凝聚後形成小型的鑽石核種[35]。對 adamantane 而言， $C_{10}H_{16}$ 呈現鑽石結構中碳原子的最小結合體，可形成 chair

structure ; 而tetracyclododecane與hexacyclopentadecane 可能是雙晶鑽石的胚，胚成長後形成五軸對稱的鑽石微粒，參考圖 2-21 所示。實驗的觀察中確實可以發現氣相中的確有鑽石晶粒，但是這樣的一個理論卻仍無法被廣大的鑽石研究學者所採信。原因是假使同質成核為鑽石成核的主要過程，那麼即使在不同基材上應該也可以得到相近的鑽石成核密度。但實際的觀察並非如此，以矽基材為例，有經過鑽石研磨的矽基材其鑽石成核密度將會大幅的提升，這無非是間接否定了同質成核為主要的鑽石成核過程。

2-4-2 異質成核理論(heterogeneous nucleation theory)

異質成核理論就是所謂的表面成核理論，簡單的說就是在異質基材上或是異質顆粒上形成鑽石核種，稱為異質成核(heterogeneous nucleation)。由於鑽石的表面能極高，就能量觀點當基材的表面能高時，鑽石便容易成核。而基材的能量高的位置如斷鍵、缺陷、晶界、刮痕、差排、突起的差階...等便容易成核生長鑽石，此外基材表面能(free energy)、基材與鑽石間的介面能(interface energy)與不匹配性(mismatch)、以及氣體氛圍中氫氣的比例，都將直接或間接的影響異質成核的狀況。一般而言，在實驗的觀察中可以在化學氣相沈積鑽石時發現幾個不同的階段：

- 一. 核種形成前的潛伏期(incubation period)
- 二. 基材表面上個別 3-D 核的形成
- 三. 表面成核結束，緊接著核生長
- 四. 個別的核成長合併形成連續膜

五. 連續膜生長增厚

潛伏期的時間長短可以由幾分鐘甚至到數小時，而潛伏期長短與基材材料、表面情況、與沈積參數有直接的關係。簡而言之，基材越適合鑽石成核，則潛伏期就越短。當時間與成核密度增加，則表面成核便終止。假使以原子的觀點來看表面成核，表面成核包含下列幾種特性：

- 一. 碳原子自氣體氛圍中射向基材，並被基材吸收或是彈回腔體
- 二. 被吸收的碳原子有可能脫離或是在表面進行擴散作用，進而進入基材或是與其他的表面原子鍵結
- 三. 當時間增加，表面吸附的原子越來越多便形成原子團，原子團可能成長或是衰退
- 四. 理論上原子團大於臨界成核尺寸時，此原子團才有機會變成核

以上敘述有關表面異質成核的階段與特性只是一個粗略的解說，但詳細在基材上發生的碳原子如何變成鑽石的過程仍無法詳細觀察，主要是受限在觀察儀器的使用。SEM 無法觀察太小的核種，且無法對變化中的過程作一個有效確實的紀錄，TEM 觀察界面時，又因為只能觀察結果，一樣無法提供一個客觀的觀察。因此，成核的機制至今仍有許多尚未明瞭的地方。儘管如此，仍有許多的鑽石研究團隊以理論或是觀察間接推導碳原子是如何成核最終成為鑽石的過程。Singh 以 HRTEM 分析實驗的結果，認為鑽石的成核在界面層為類鑽無序碳膜(diamond like amorphous carbon layer)上的成核過程應為下述，同時亦推導二次成核機制[36]。

- 一. 碳原子團在表面形成，而鍵結結構由 sp^1 變成 sp^2
- 二. sp^2 鍵結變成穩定的 sp^3 鍵結，同時由於高能的活性氫原子和基材的交互作用提供源源不斷的能量使得 $sp^1 \Rightarrow sp^2 \Rightarrow sp^3$ 的變化可以不斷進行，並形成非結晶碳相(amorphous carbon phase)。由於氫原子對 sp^1 和 sp^2 的蝕刻效率比 sp^3 快，因此 sp^3 鍵結的碳原子被保存下來，形成一個碳 sp^3 鍵結需要 10^4 個氫原子。
- 三. 自無序區域的 sp^3 鍵結變成鑽石 sp^3 鍵結，此時在非結晶碳層中也包含了化學作用如:氫原子的吸收與脫離。在結晶化個過程中，由於鑽石(111)面的表面能最小，因此容易形成(111)面的鑽石核種[37]。
- 四. 鑽石微晶開始成長前都是半球狀(hemisphere)，內部為有序的鑽石結晶，外部為無序的非結晶碳層。由於外層無序碳相的碳原子濃度較高，所以向內部擴散。因此結晶區域變大，鑽石晶粒生長。
- 五. 在達到臨界尺寸前，鑽石微粒都呈現半球形。當鑽石繼續生長超過臨界尺寸後，便開始進行平面化結晶(faceted crystallization)。由於鑽石表面的雙晶或疊差所造成的平面化過程，稱之為一次鑽石成核。
- 六. 上述無序碳層的厚度約在 8-14 nm，此時若腔體的氣體濃度分部不均，則無序碳層的沉積也將不均勻。當某些區域的厚度超過 15 nm，會因為沒有足夠的能量驅使碳原子擴散進入有序區，則過飽和的碳原子便會在此無序碳層過厚的區域向外進行在結晶。結晶的步驟則和上述一次鑽石成核的步驟相同，稱之為二次再結晶(secondary recrystallization)或

二次成核(secondary nucleation)。一般而言，鑽石的鍍膜是不願意見到二次成核的發生，因為二次成核會破壞膜的特性與品質。

有關上述鑽石成核與二次成核的過程，可以參考圖 2-22。許多的實驗證實鑽石的結晶體並非直接落在基材表面，而是一個非結晶的中間層(interlayer)上孕育出來[38][39]。因此有界面層的存在，才有鑽石成核的可能，所以界面層的形成也可以說是鑽石成核的一個階段。但界面層的種類有許多如; diamond like amorphous carbon (DLC、a-c、a - C:H)、金屬碳化物、石墨...等。界面層的種類與基材種類、預處理、製程條件有關，因此有必要在進一步介紹不同界面層上的成核情況。先介紹金屬碳化物所形成的界面層上的鑽石成核情況，通常高熔點的金屬碳化物是碳與矽、鉬、鈮、鎢所形成的。Badzian and Badzian認為鑽石是在矽基材上的 β -SiC 界面層上成核，之後更有許多的實驗以HFCVD與MPCVD合成鑽石都發現了這一個現象，這也印證了Badzian and Badzian的說法[40]。Lux 和Haubner 比較不同基材(Ti、Hf、Nb、Ta、Mo)上面鑽石成核與生長的情況，發現界面層的形成與碳原子的擴散率(diffusion coefficient)有很大的關係。碳原子擴散率越大，則容易形成均勻的界面層，因此鑽石的成核速率變慢，主要是因為沒有局部區域過飽和碳原子誘發鑽石成核。在Ti基材上，由於碳原子的擴散率最高，所以鑽石成核所需的潛伏期越長。在Mo基材上，由於容易形成 Mo_2C 的緩衝層(buffer layer)抑制碳原子擴散，導致局部易產生碳原子濃度過飽和驅使鑽石成核。除此之外，碳原子與基材的化學鍵結也會影響鑽石的成核

與生長情形。有關鑽石在金屬碳化物上成核的情況，可分為下列幾個步驟。

一. 一開始碳原子經由表面擴散進入基材表面

二. 剛開始時表面的碳原子濃度不高，所以碳會一直堆積並進行體擴散，之後碳化層會增厚。

三. 當碳化層的厚度增加，則碳的傳導率變差，進而在表面開始堆積產生碳原子團。當此碳原子團達到臨界尺寸時，鑽石便開始成核。

有關上述的鑽石在金屬碳化物上面的成核生長情形，參考圖 2-23 所示 [70]。之後又有許多學者如 Williams 等人提出反證，說明 SiC 並非鑽石成核的唯一機構[41]。因此只能保守的說，中間層的存在對鑽石成核是有其必要性的，但是仍不足以說明鑽石的成核。另一個情況是當界面層為石墨的情況，一般而言，石墨容易在 Ni 和 Pt 上形成。有許多研究中提到石墨粉 (graphite powder)、石墨纖維(graphite fiber)、石墨盤(graphite disk)、石墨膜 (graphite film)皆可以有效的提升鑽石成核[42][43][44][45]。在石墨界面層上的鑽石成核情況如下所述，石墨一開始會凝聚在基材表面，且石墨的主要面(1100)會被氫化。之後鑽石主要會在這一個面上產生，由其石墨相中有疊差或是其他缺陷時，鑽石核通常由此產生。通常鑽石與石墨間會有一定的相對關係，鑽石(111)平行石墨(0001);鑽石(110)平行石墨(1120)。有關石墨為界面層時的成核情況，可以參考由 Belton 和 Schemig's 所作的實驗 [46]。他們分別在 Ni 和 Pt 基材上鍍上鑽石，分別比較有刮痕與無刮痕基材上面石墨所扮演的角色，並進一步推論鑽石的成核情況，詳細的內容不多

作介紹，但可參考圖 2-24 與 2-25 所示。異質成核的部分以不同界面層上的鑽石微晶成核來解釋，希望可以由這一些文獻中了解何為異質成核。

2-4-3 鑽石的生長

在討論完鑽石的成核理論之後，緊接著討論鑽石的生長。晶體的生長決定最後晶體的形貌，因此有必要對鑽石的生長機制作進一步的了解。以下分三個部分來討論，分別為(A): 鑽石形貌的演化；(B)鑽石磊晶生長；(C): 鑽石方向性生長。

(A) 鑽石形貌的演化：

鑽石的尺寸大小會與生長的時間成正比，這是無庸置疑的，但是形貌上的變化卻直接與製程的參數有直接的關係。就晶體形貌的演化，生長快速的晶面會消失，而生長慢的晶面則會被呈現出來。根據 Wulff 定律，鑽石晶體最安定的為{111}面的鑽石八面體(octahedral diamond)，緊接著是{100}的鑽石立方體(cubic diamond)與{110}的鑽石立方體[47]。Wild 等人定義鑽石生長參數(α)， $\alpha = \sqrt{3} (V_{100}/V_{111})$ 。 V_{100} 代表鑽石(100)面的生長速率， V_{111} 代表鑽石(111)面的生長速率。鑽石的生長溫度與甲烷濃度會直接決定鑽石的哪一個面生長速率的快慢， α 值與鑽石形貌的對照可以參考圖 2-26 所示。由 Spitzyn 等人推論鑽石(100)面的生長速率與生長溫度成反比，因此低溫時鑽石晶體會呈現八面體。意即低溫時鑽石(100)面生長快速，則(111)面會被呈現出來，此時 $V_{100}/V_{111} \geq \sqrt{3}$ 。在高溫時，鑽石(100)面生長緩慢，所以(100)面會被呈現出來，形成立方晶體，此時 $V_{100}/V_{111} \leq \sqrt{3}/3$ 。而介於中間

溫度時，即 $V_{100}/V_{111}=\sqrt{3}/2$ ，呈現的晶體為立方八面體[48]。此外甲烷濃度亦會決定鑽石的形貌，甲烷濃度與鑽石(100)面生長率成反比，反之與鑽石(111)面成正比。因此低濃度的甲烷會產生鑽石(111)面，高濃度則會產生鑽石(100)面。在Wild等人的研究當中，在矽基材上沈積鑽石分別定義不同的生長參數(α)與鑽石形貌的關係。當 $\alpha \leq 1.5$ ，鑽石膜會產生 $\langle 110 \rangle$ 的織構；當 $1.5 \leq \alpha \leq 3$ 時，織構的方位會由 $\langle 110 \rangle$ 轉向 $\langle 100 \rangle$ ；當 $\alpha \geq 3$ 時，會導致鑽石膜傾向無方位的生長，鑽石膜的品質因此破壞。

(B) 鑽石磊晶生長

沈積的晶體與基材有一定的方位關係，稱之為磊晶(epitaxy)。鑽石的磊晶生長在低壓製程中，沈積在鑽石或是cBN單晶基材上被證實可以形成良好的磊晶鑽石膜。異質磊晶(heteroepitaxial)的生長，是增加鑽石膜可以在電子元件運用上的關鍵技術。異質磊晶的困難在於基材的結構與晶格常數和鑽石相異甚大，目前發現只有少數的過渡金屬與陶瓷(Ni、Cu、Fe、cBN)，因為晶格差異度(lattice mismatch)小於5%，所以可以得到比較好的異質磊晶。另一個異質磊晶的障礙，為鑽石與異質基材間存在的界面差異性(misfit)與界面存在的應變能(strain energy)，皆會阻止形成有方向性的鑽石核生長。因此如何改善基材表面的情況或是藉由不同的製程條件是比較有機會獲得良好的鑽石磊晶，如Sato 等人以低濃度的甲烷(小於0.9% in H₂)在MPCVD系統中順利地在Ni基材上合成磊晶鑽石膜[49]。Badzian 等人在Ni基材沈積鑽石之前先在Ni基材上形成鎳氫化合物，因氫的存在可以有效的抑制石墨相

中間層的形成，之後沈積的鑽石膜方向性提升形成異質磊晶鑽石膜。

(C) 鑽石方向性生長

演化性選擇(evolutionary selection)生長機制，由 Van der Drift 所推論，他解釋了為何任意排列的多晶鑽石為何會傾向有方向性的生長[50]。在垂直基材方向上的晶體其生長速率是最快的，而生長較快的晶體會吞噬長的較慢的晶體，最後形成有方向性的生長晶體，即所謂的織構(texture)，其機構可參考圖 2-20 所示。基於 Van der Drift 的機制，Wild 等人曾以電腦模擬鑽石的生長情形。研究發現鑽石(111)面在鑽石膜表面的 $\langle 110 \rangle$ 方向生長最為快速[51]。鑽石的方向性生長，使得鑽石可以實際的被運用在電子元件當中，近年來由於製程技術的進步實現織構的鑽石膜的可能。藉由滲碳(carburization)的預處理與加偏壓增加成核密度處理(bias enhanced nucleation process)，可以先形成磊晶 β -SiC 的碳化層，之後生長的鑽石即以同一個方向生長形成柱狀的織構。研究亦發現在製程中加入氧氣或氮氣有助於改善織構程度，實際的實驗觀察中加入氮氣可以得到 $\{100\}$ 面 $\langle 100 \rangle$ 方向生長的鑽石膜。

2-4-4 影響鑽石膜生長的因子

(一) 表面能(surface energy)

表面能的單位為單位面積上的能量(如 J/m^2)，而表面張力的單位為單位

長度上的力(如N/m)。將表面張力的分子與分母各乘上m，則 $N \cdot m / m \cdot m$ 等於 J / m^2 ，所以表面能可以視為表面張力，亦即形成一個新的表面所須之能或力。晶體的表面能在不同面上就不一樣，而表面能的大小可以直接決定這一個表面形成的難易程度。鑽石在(111)面的表面能最小，因此(111)面的鑽石最容易形成。

(二) 晶格差異性(lattice mismatch)

mismatch 的定義是： $mismatch = (a_d - a_s) / a_s$ ； a_d 是代表鑽石某方向的晶格常數， a_s 是基材某方向的晶格常數。在非鑽石基材上沈積鑽石，界面便存在著晶格的不匹配性。當界面整合性較高時，即mismatch小的時候，那麼鑽石便容易形成異質磊晶。

(三) 製程氣體氛圍與溫度

CVD 合成鑽石的晶體形貌由生長動力學決定，即由鑽石生長參數(α)所決定。生長快速的晶面會消失，生長慢的晶面反而會被保留下來。就 CVD 合成鑽石而言，{111}鑽石八面體常見於高溫低甲烷濃度；反之{100}鑽石立方體常見於低溫高甲烷濃度，生長參數與鑽石形貌的關係如圖 2-26。

2-5 提高鑽石成核密度的方法

2-5-1 刮痕法(scratching)

此方法為最被常用，原因不外乎設備簡單即可操作。以堅硬的顆粒(如

硼化物、氮化物、矽化物、鑽石...)產生刮痕，而鑽石極易在刮痕或表面缺陷上成核。在增加成核密度的原因上，即使研磨之大小與外形相異，但卻會造成相同的結果。此說明和植入的顆粒化學性質有關，而和研磨後的表面特性較無關。

2-5-2 種晶法(seeding)

以物理方法如沉浸、旋佈、噴灑...將鑽石晶種、Si、cBN、 Al_2O_3 、SiC...等，增加鑽石的成核密度與磊晶方向性生長的可能性，種晶法的另一個好處是不會增加對基材的傷害。

2-5-3 偏壓法(biasing)

儘管刮痕法或種晶法可以增加鑽石的成核密度，但終究會造成基材表面的受損或是污染。偏壓法是在基材上施加一個電場，藉以吸引帶電之離子，增加沈積的速率與成核密度。Kato et al. 自實驗結果中觀察到幾點現象[52]:

- 一. 正偏壓或負偏壓對增加鑽石的成核密度都是有效的。
- 二. 低壓高甲烷濃度下，施加大的負偏壓可以提升鑽石成核密度。
- 三. 等值的負偏壓對增加鑽石的成核密度為正偏壓的 10~1000 倍。

陽離子在負偏壓下被吸引至 Si 表面而造成粗糙的表面，原因為陽離子團的轟擊能量較陰離子團大，因此對表面粗糙要求較高的情形下，正偏壓是一個較適當的處理方式。有關偏壓下的成核理論推導，Stoner et al.推導出一個在矽基材施加偏壓的機制[53]。論文中提到幾點，分述如下:

- 一. 負偏壓下，會增加陽離子如: C^+ 、 CH^+ 、 CH^{2+} 、 CH^{3+} 、 $C_XH^+_Y$ 到基材表面，增加碳原子濃度在某區域裡的飽和速度。造成一層非晶碳在SiC上，而此非晶碳會形成區域性的小碳叢以利鑽石成核。
- 二. 在離子轟擊之下，基材的表面能量增加，同時造成基材表面吸附物的移動率上升。
- 三. 減少或抑制氧化物的形成，如氧化矽的形成。
- 四. 偏壓會提升基材表面離子碰撞和提升表面能量，而解離更多的碳氫化合物與原子氫。

2-5-4 離子佈植(ion implantation)

離子佈植可以提高基材的表面能，使鑽石可以更容易成核。以碳離子佈植在銅的基材上，經實驗證實可以有效的增加鑽石成核密度。至於其他上有幾種增加成核密度的方法有：鍍膜披覆法、脈衝雷射法、觸媒法...皆可以有效的提升鑽石成核密度。

2-6 鑽石在不同方位矽基材上的沈積差異

沈積物與基材間的界面關係可分為整合性(coherent)、半整合性(semi-coherent)、非整合性(in-coherent)的關係。這其中的界定與界面的不齊度(misfit)有關，當 $\text{misfit} > 25\%$ ，則界面為非整合性界面。不同的基材會與沈積物形成不同的界面，再微觀一點來說即使在同一種性質的基材上，由於基材晶向的不同，其基材表面的原子堆疊情形便不一樣。由以上推論，

對同一性質的基材而言，不同的晶向對同一種沈積物就會表現不同的沈積性質。Takeshi Hara 等人曾以脈衝雷射的方法沈積鑽石在不同取向的鑽石基材上，試圖觀察在不同氣體氛圍下，基材取向對鑽石沈積的影響[54]。實驗證實在氧氣體氛圍 (50 mtorr)下沈積一小時，沈積速率為 18 nm/min。在鑽石基材(100)上面沈積正立方鑽石晶體氛圍如圖 2-27-(a)所示、在鑽石基材(111)上面會沈積金字塔狀的鑽石晶體如圖 2-27-(b)所示、在鑽石基材(110)上面會沈積柱狀的鑽石晶體如圖 2-27-(c)所示。在氫氣體氛圍 (4 torr)下沈積一小時，在不同鑽石基材取向之下就沒有明顯差別，都形成平坦的鑽石膜。由此可知，在氧氣體氛圍下，鑽石的晶體形貌(大小、形狀、晶體品質)受到鑽石基材的晶向影響甚大。Chang 等人亦做過在不同基材取向上以微波電漿化學氣相沈積鑽石的實驗，實驗發現由於邊緣效應，在基材不同位置上，鑽石的沈積型態亦不同[55]。在矽基材(110)上面發現有孛晶鑽石的存在，且在基材中心位置發現 Dia<110>/Si<110>。在矽基材(111)的中心位置，則發現了 Dia<111>/Si<111>的關係。在矽基材(100)上則發現，在基材的不同位置下界面層的結構性質會因試片位置的不同而不同。Borges 等人以三個不同晶向的單晶矽基材在 MPCVD 沈積鑽石後，討論其鑽石膜與基材的黏著性為何[56]。鑽石微粒(grain size:20-40 μ m)溶入丙酮後進行超音波震盪的預處理，之後沈積鑽石並進行分析。實驗顯示，就鑽石膜在不同方位上的黏著性而言依是：Si(100) > Si(110) > Si(111)，這樣的趨勢也和鑽石在這三個基材上面的成核密度相同。此實驗中也做了氫電漿對這三個不同取向

基材的侵蝕分析，結果發現氫電漿對 Si(100)的侵蝕最為嚴重，最不嚴重的是 Si(111)，而 Si(110)居中。可見不同矽的方位在鑽石沈積時影響甚大，本實驗的重點就是探討基材方位對鑽石沈積的影響。多晶矽基材上面存在許多的晶面，由於切割試片的方向正好把凝固時所造成的多面體結構 (polyhedral structure)截斷，因此在試片表面上就形成花瓣狀的圖案。花瓣圖案尺寸都是數十微米的大小，因此對於鑽石微晶而言是一個很大的沈積範圍。微波電漿本身就不是一個很均衡的狀態，電漿球下不同的沈積區域就會有不同的沈積狀態，尤其負偏壓時所見試片邊緣輝光放電情形嚴重，更會加重鑽石沈積時不均勻性造成分析的不客觀性。欲客觀的觀察因為試片的晶向對鑽石沈積的影響，必須把觀察範圍限定在一個客觀的範圍內。多晶矽有許多的晶向，沈積鑽石之後，就在已知矽基材晶向的情況下分析鑽石形貌差異、鑽石沈積密度、鑽石品質分析、鑽石膜粗糙度分析、鑽石與基材界面分析...等。之後藉著討論氫電漿環境之下對不同矽基材取向的侵蝕影響，試著推論甲烷加入後因矽基材方位差異對鑽石沈積的影響。

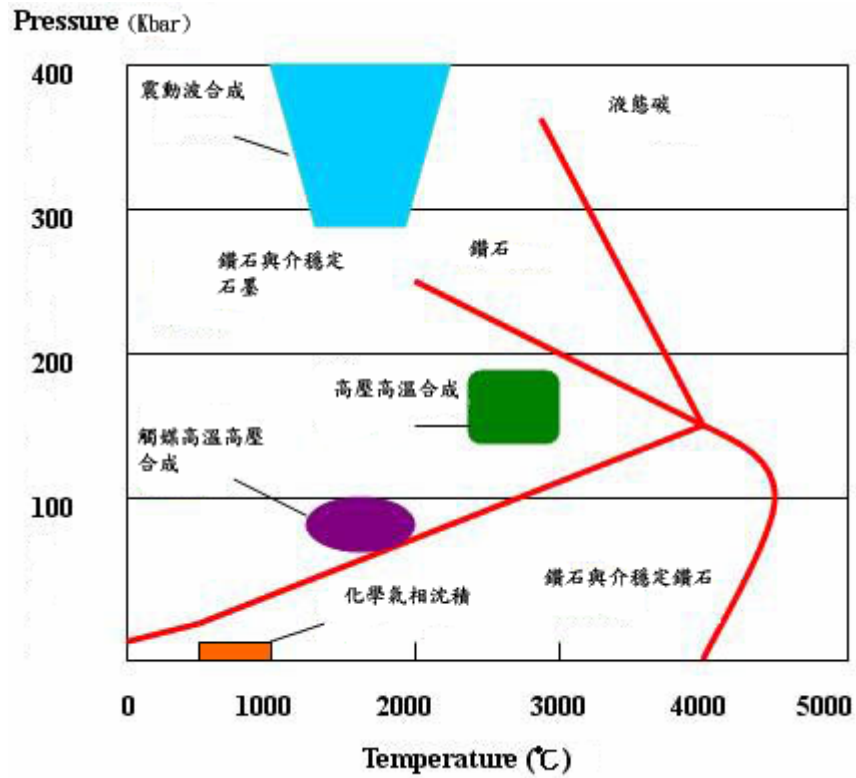


圖 2-1 碳的相圖與鑽石合成的工作區間圖[67]

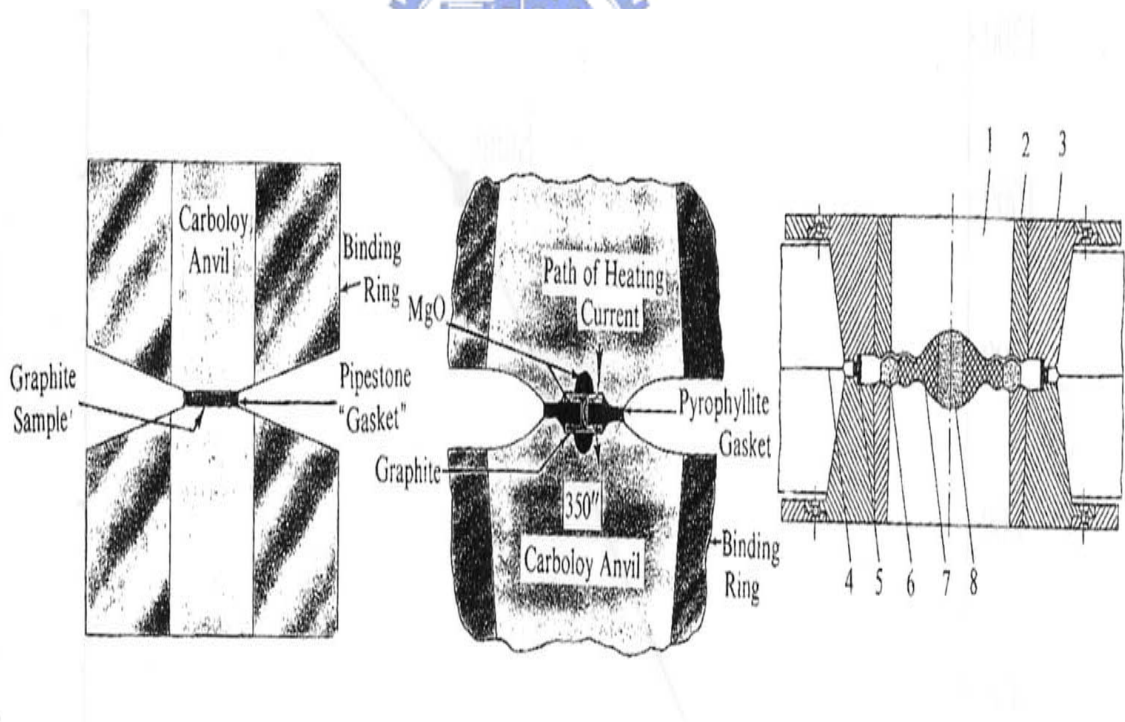


圖 2-2 P. Bridgman 壓缸棒管式 (piston-cylinder) 及無壓缸對頂式 (Bridgman Anvils) 的高壓機構圖 [16]

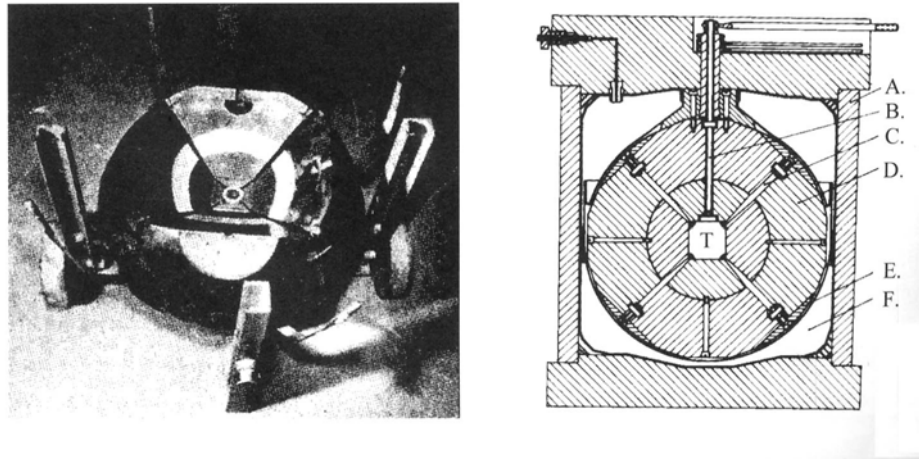


圖 2-3 ASEA 合成鑽石的機構圖[16]

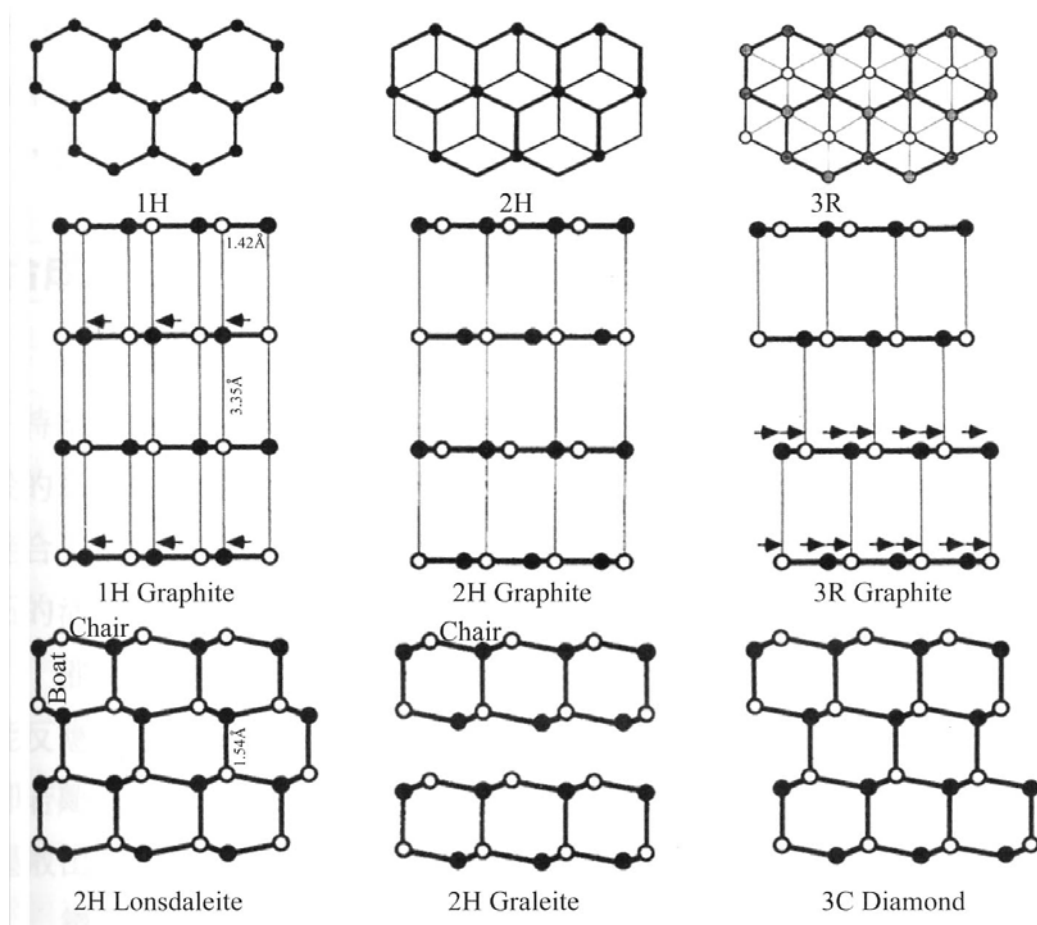


圖 2-4 石墨層序的三種型態及在高壓彎摺後的結構圖。圖最上面為石墨層的平面，中間圖示石墨的層序，下圖為石墨彎摺後的鑽石。圓圈顯示碳原子的上或下都有對應的原子[16]

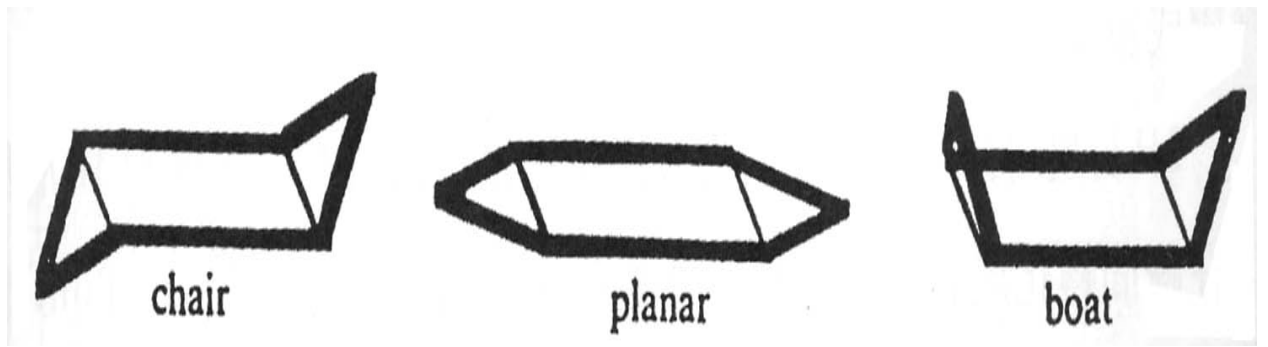


圖 2-5 平面石墨(planar)的兩個角可以對摺成船狀(boat)或椅狀(chair)。其中船狀為六方鑽石的構造，椅狀為立方鑽石的構造[16]

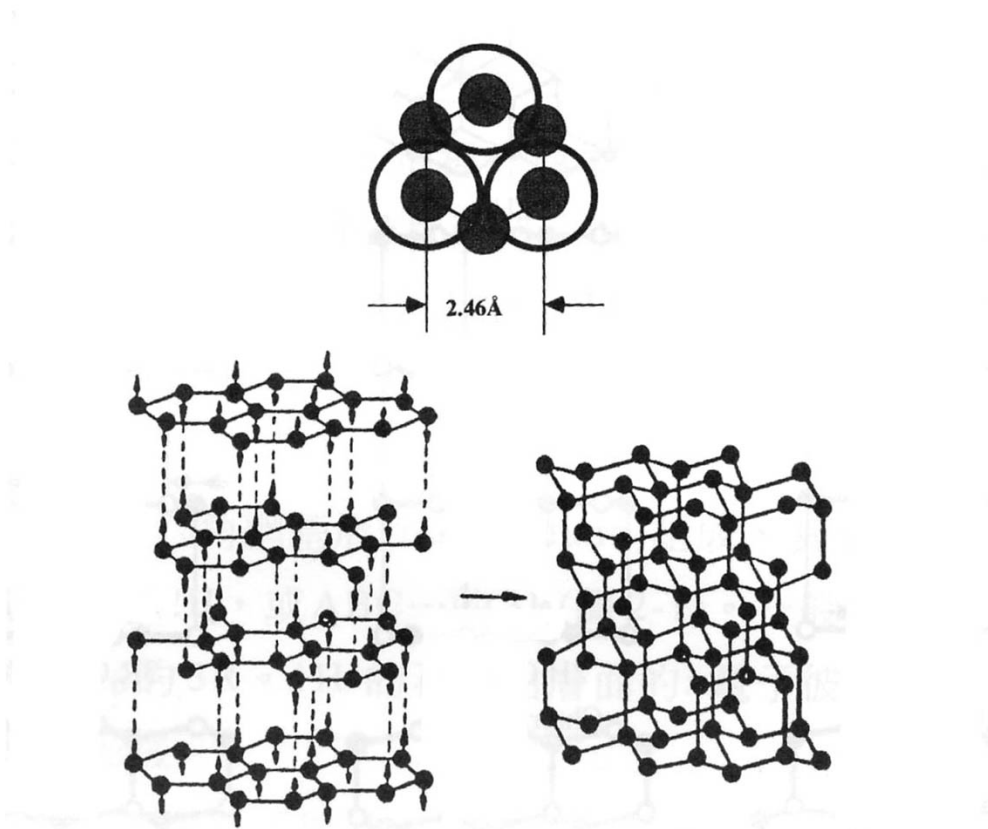


圖 2-6 熔融的金屬觸媒可以把 3R 的菱形石墨彎摺成鑽石，觸媒會吸引一半的碳原子向上，另一半向下移動並與下層對應的碳原子結合形成鑽石鍵。下方圖所示。上圖中觸媒原子較大，可對準隔粒的碳原子[16]

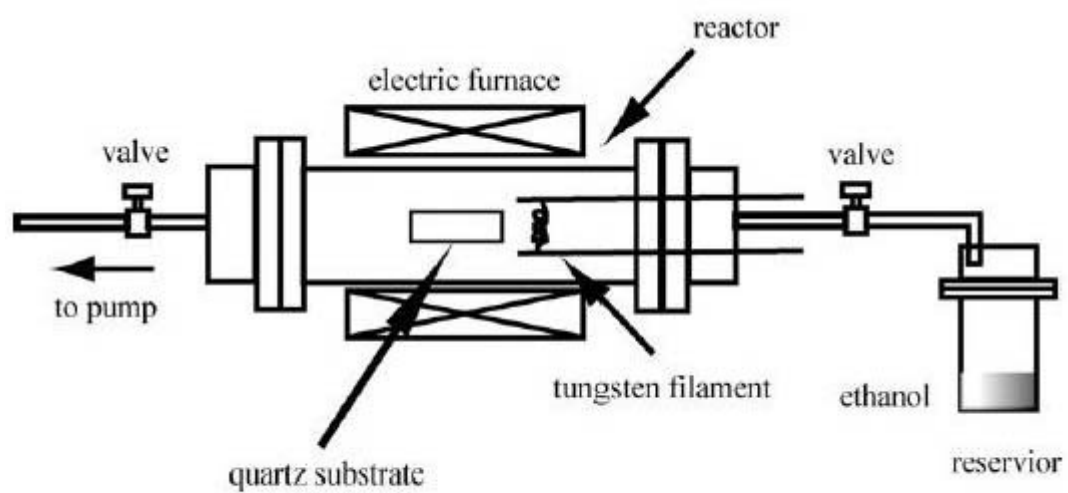


圖 2-7 HFCVD 之機構圖[5]

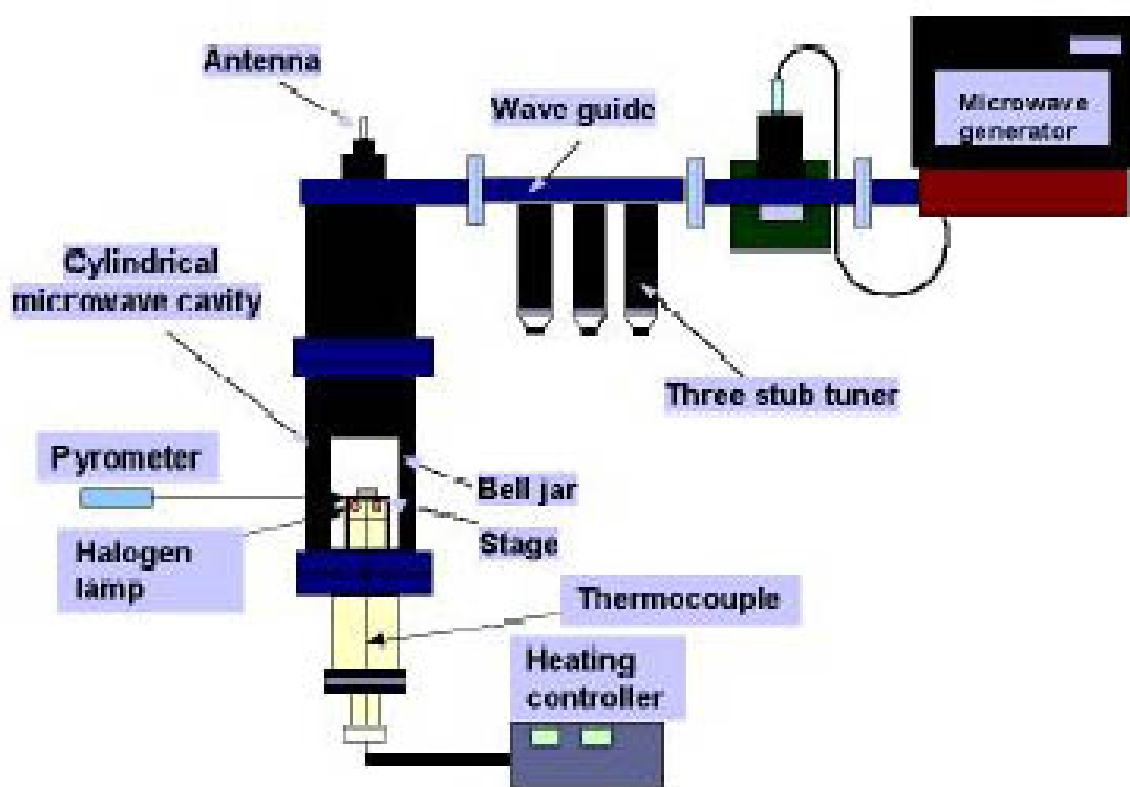


圖 2-8 MPCVD 之機構圖[7]

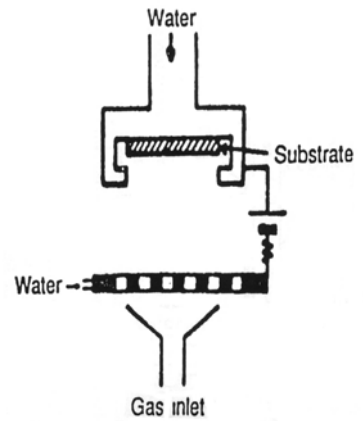
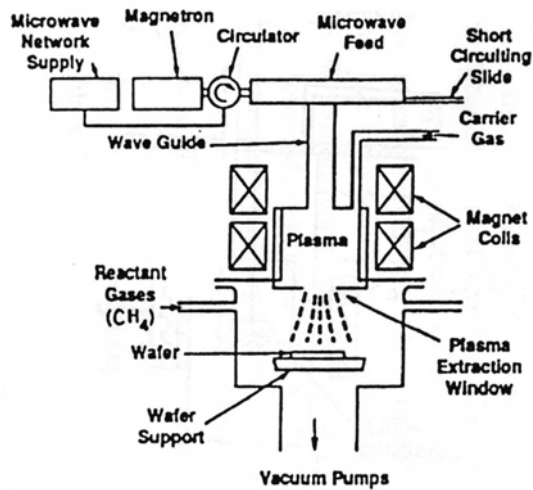


圖 2-9 ECR MPCVD 之機構圖[69] 圖 2-10 DC PACVD 之機構圖[26]

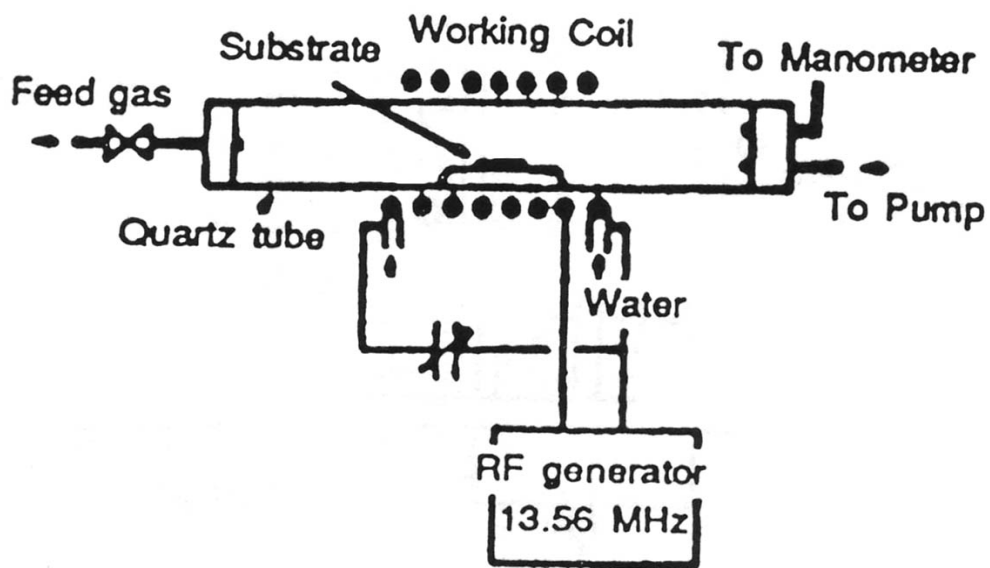


圖 2-11 RF CVD 之機構圖[27]

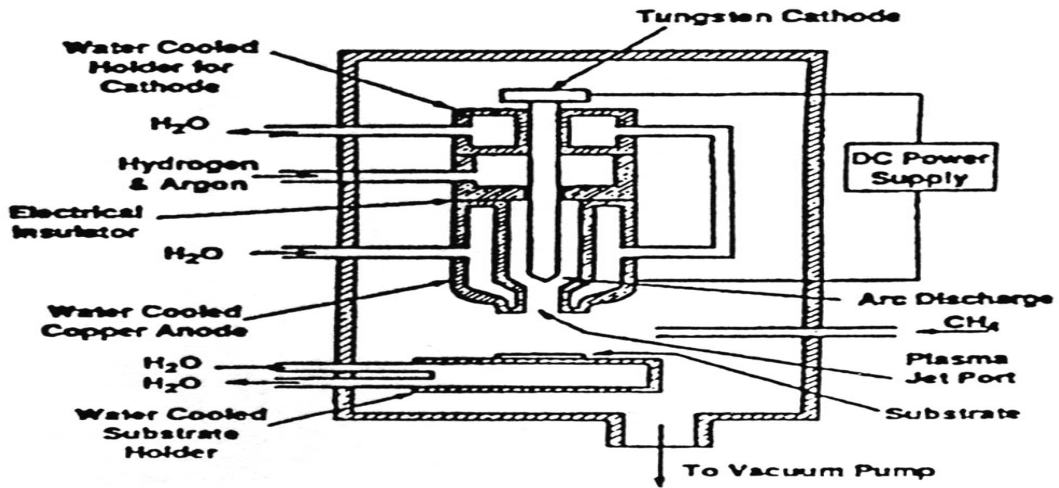


圖 2-12 DC thermal CVD 之機構圖[28]

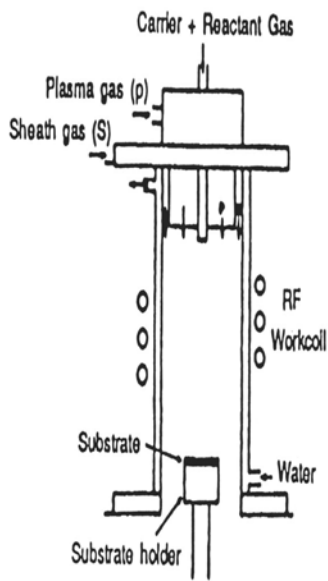


圖 2-13 RF thermal CVD 之機構圖[19]

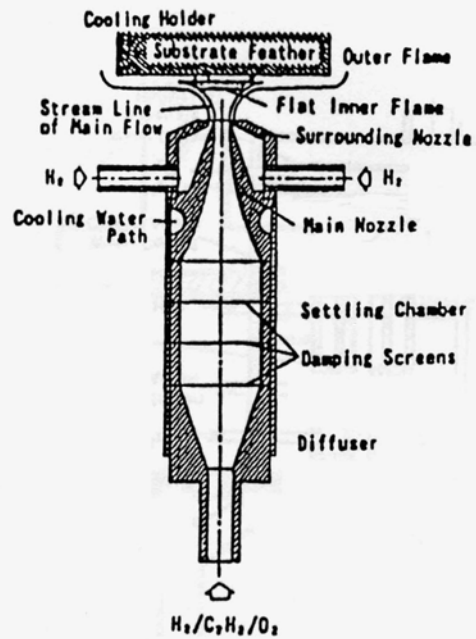


圖 2-14 Flame CVD 之機構圖[20]

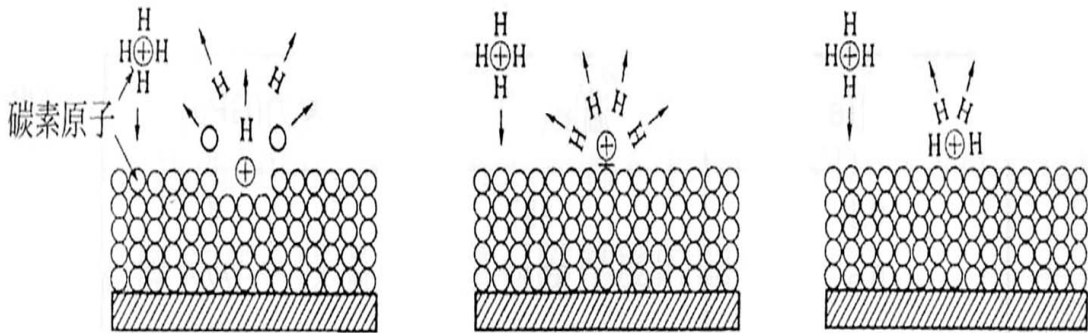


圖 2-15 甲烷離子轟擊基材的能量太大(如左)及能量太小(如右)都不能產生鑽石，只有能量適中的時候才會附著在基材上形成鑽石[16]

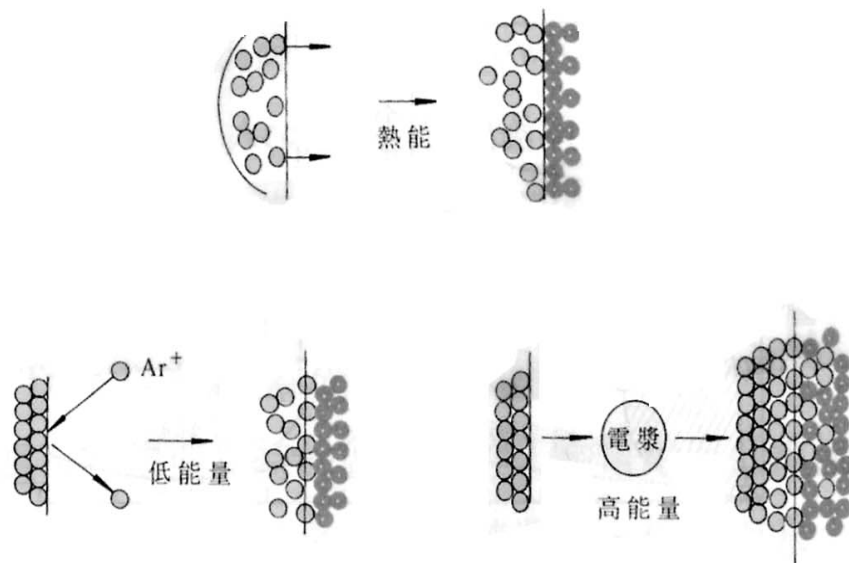


圖 2-16 PVD 鍍膜的三種基本方法，蒸鍍(上圖)為以熱能驅使原子使黏附在基材上、濺鍍(左下圖)以高能離子撞擊靶材使之濺出而沈積在基材上、射鍍(右下圖)則以低能量離子直接射在基材上[16]

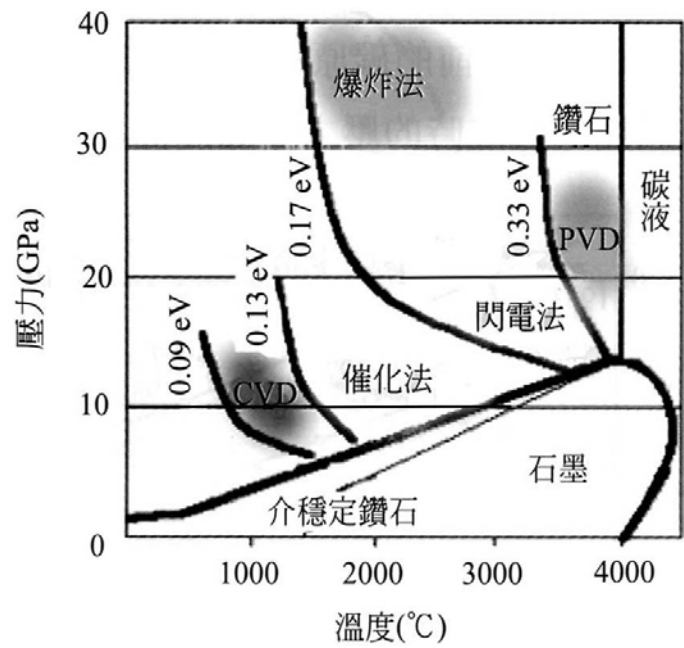


圖 2-17 不同合成路徑的動力學合成區[16]

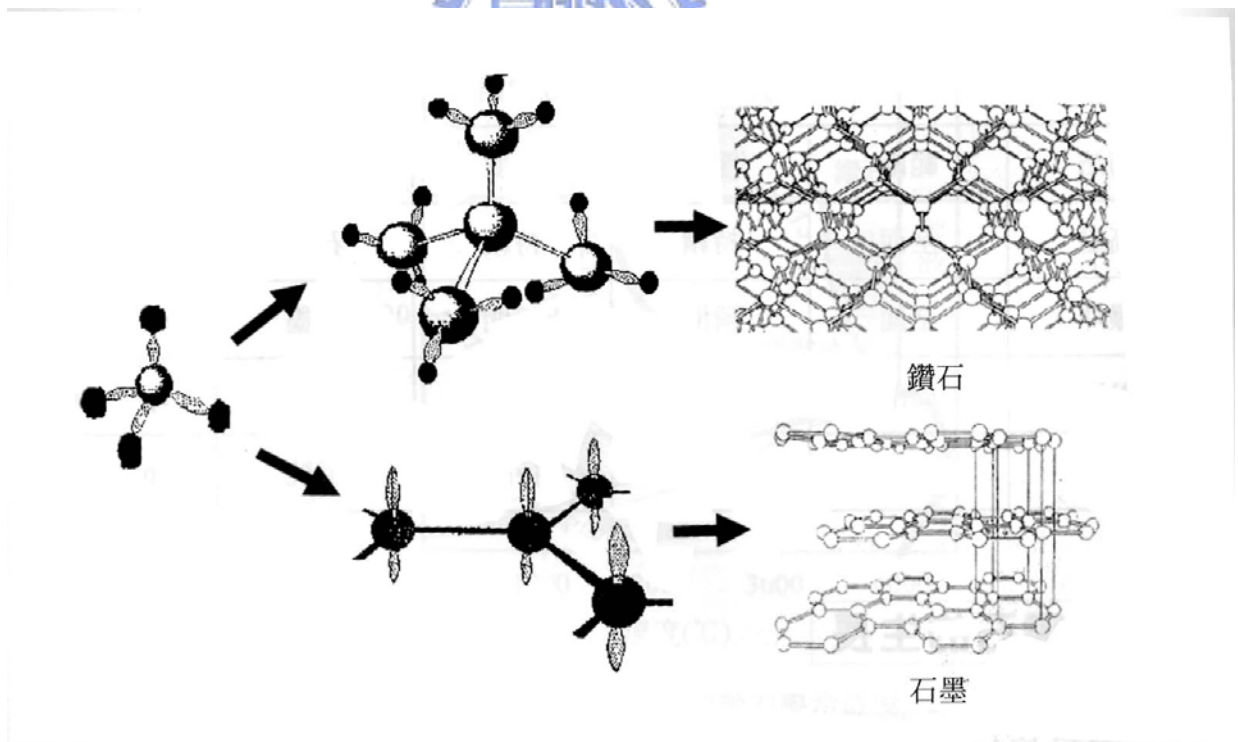


圖 2-18 甲烷分解時，若有氫原子存在可形成鑽石結構，形成連續膜。氫原子亦會把石墨氣化成甲烷，因此鑽石膜可連續生長[16]

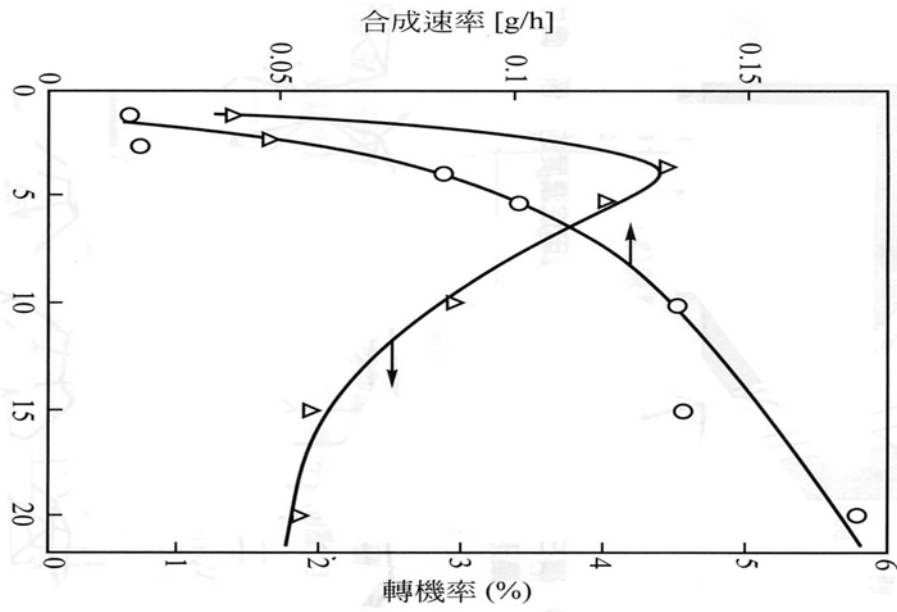


圖 2-19 鑽石成長速率及碳源轉化比率和甲烷濃度的關係[16]

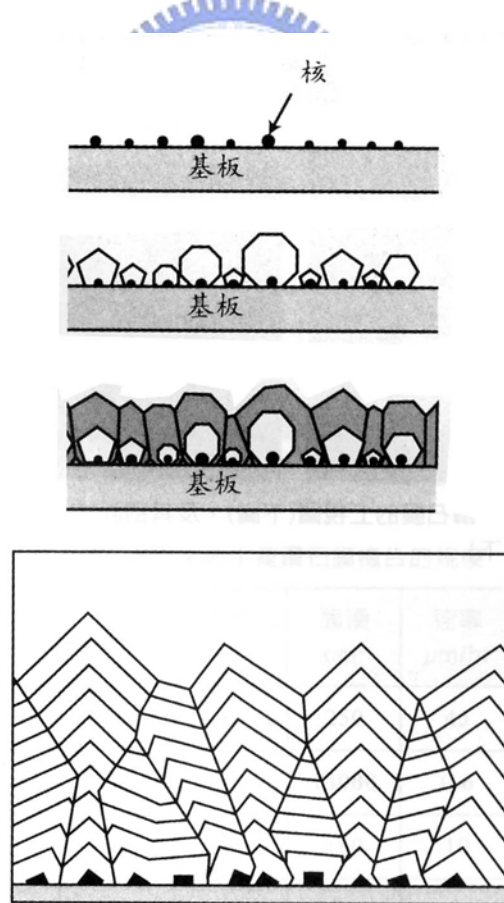


圖 2-20 鑽石成長過程的示意圖[16]

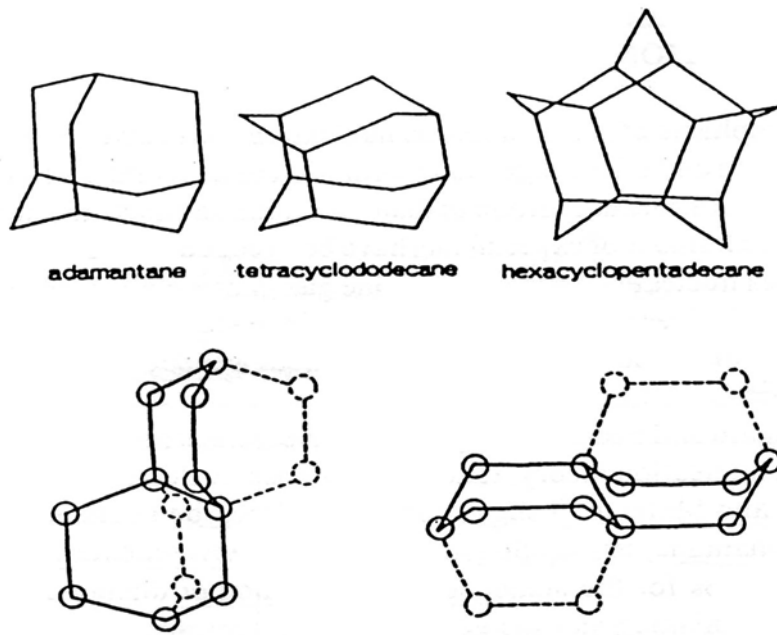


圖 2-21 均質成核理論中氣體分子轉化成鑽石結構的示意圖[35]

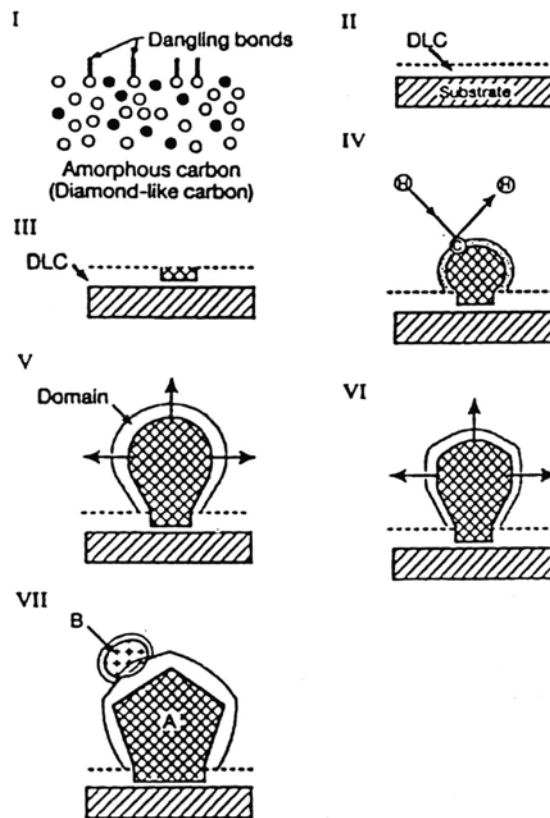


圖 2-22 異質成核與二次成核示意圖[36]。

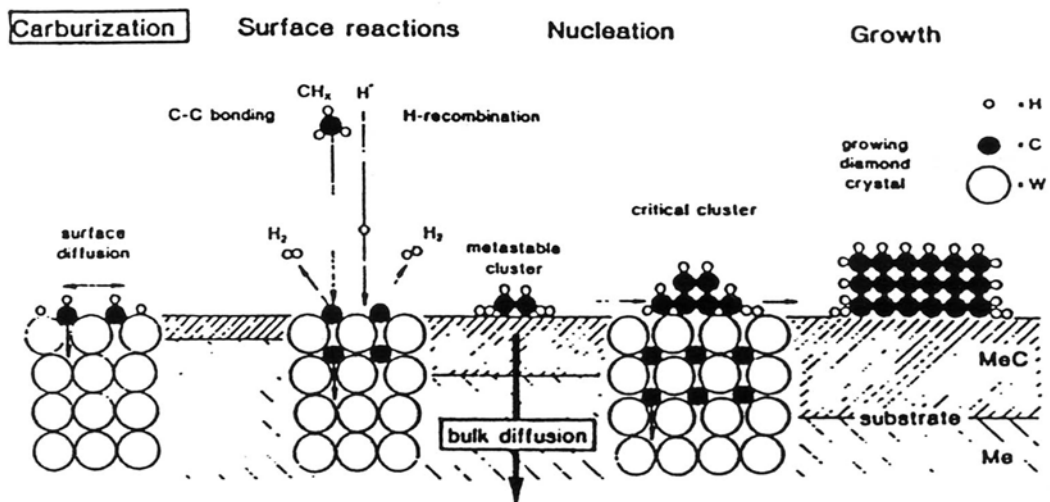


圖 2-23 鑽石在碳化層上成核生長之示意圖[70]

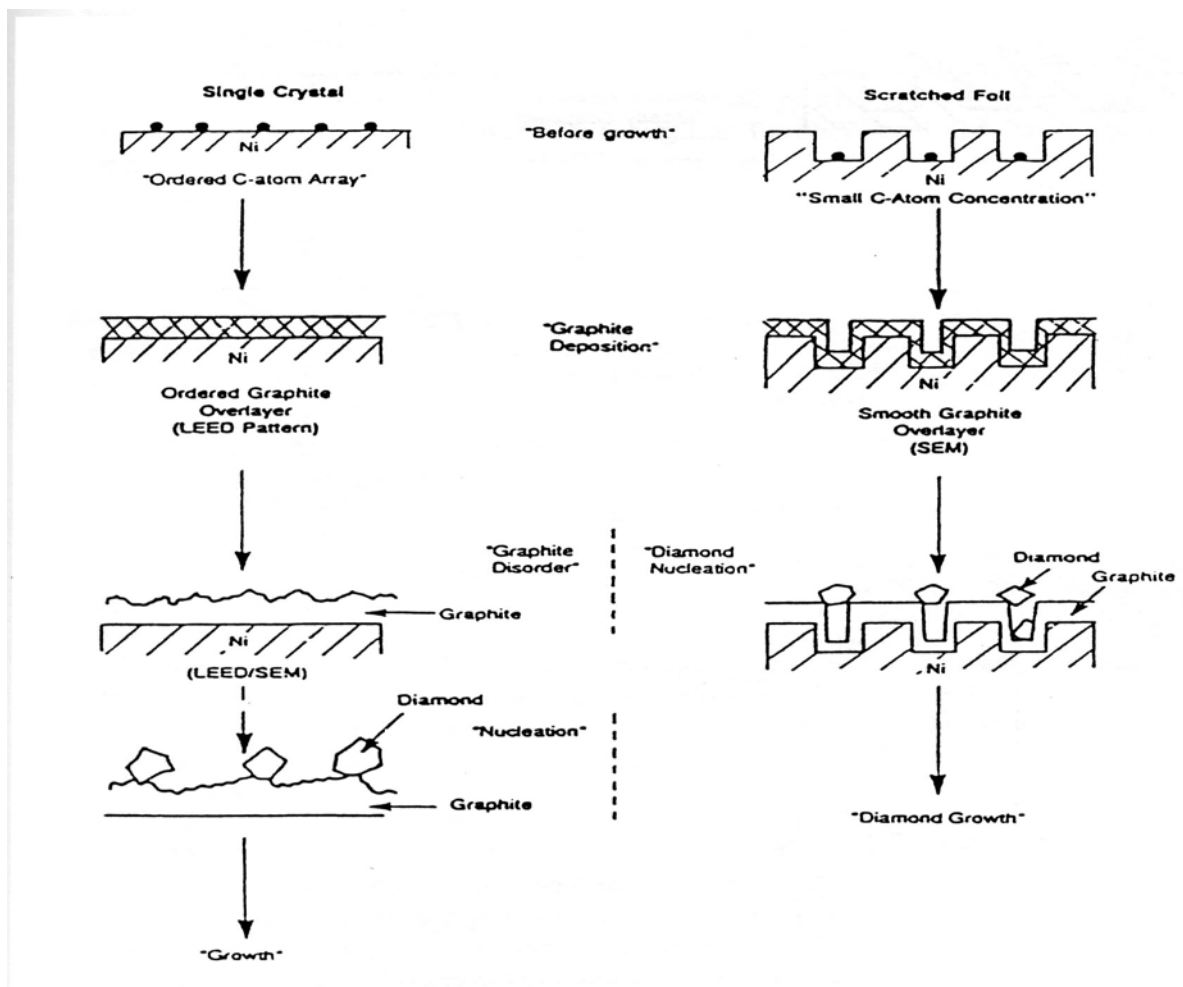


圖 2-24 鎳基材表面情形不同時，石墨影響鑽石生長的情形圖[46]。

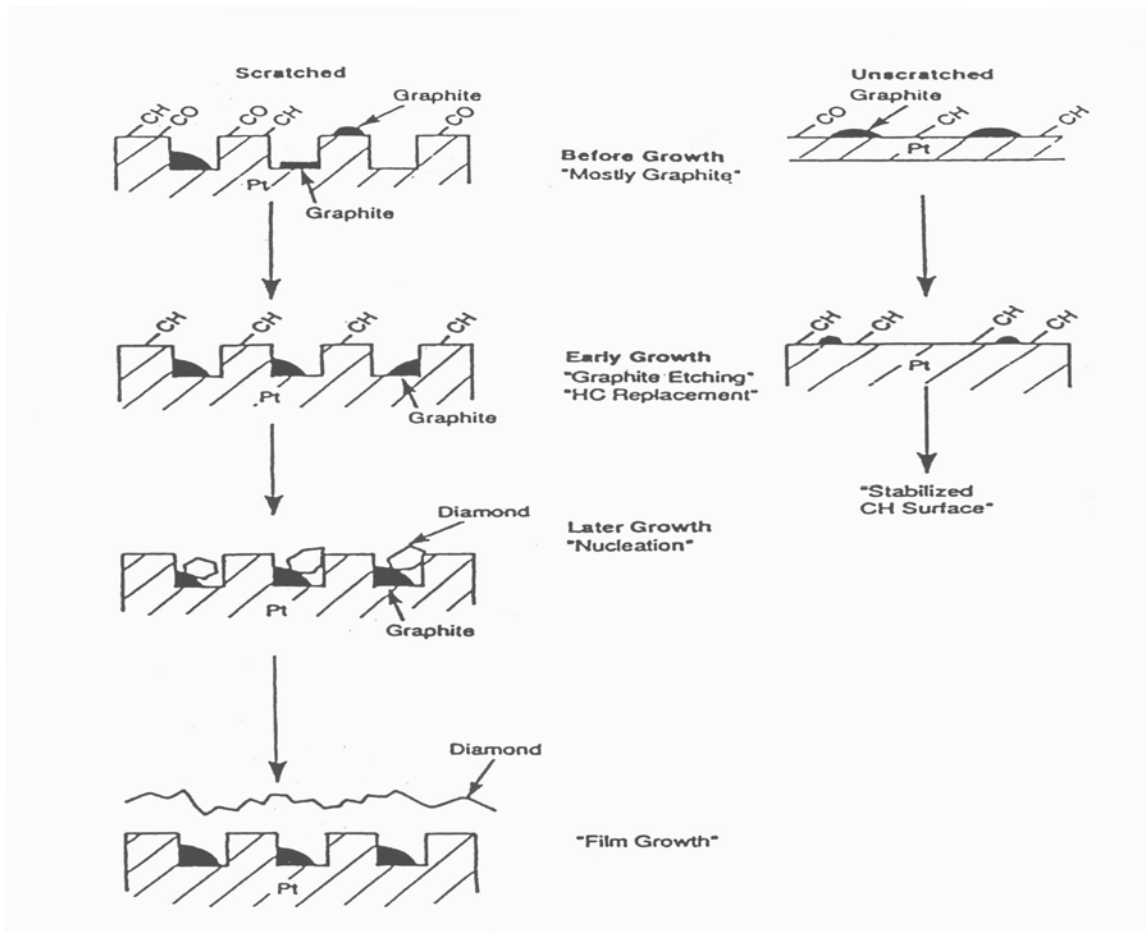


圖 2-25 鉑基材表面情形不同時，石墨影響鑽石生長的情形圖[46]。

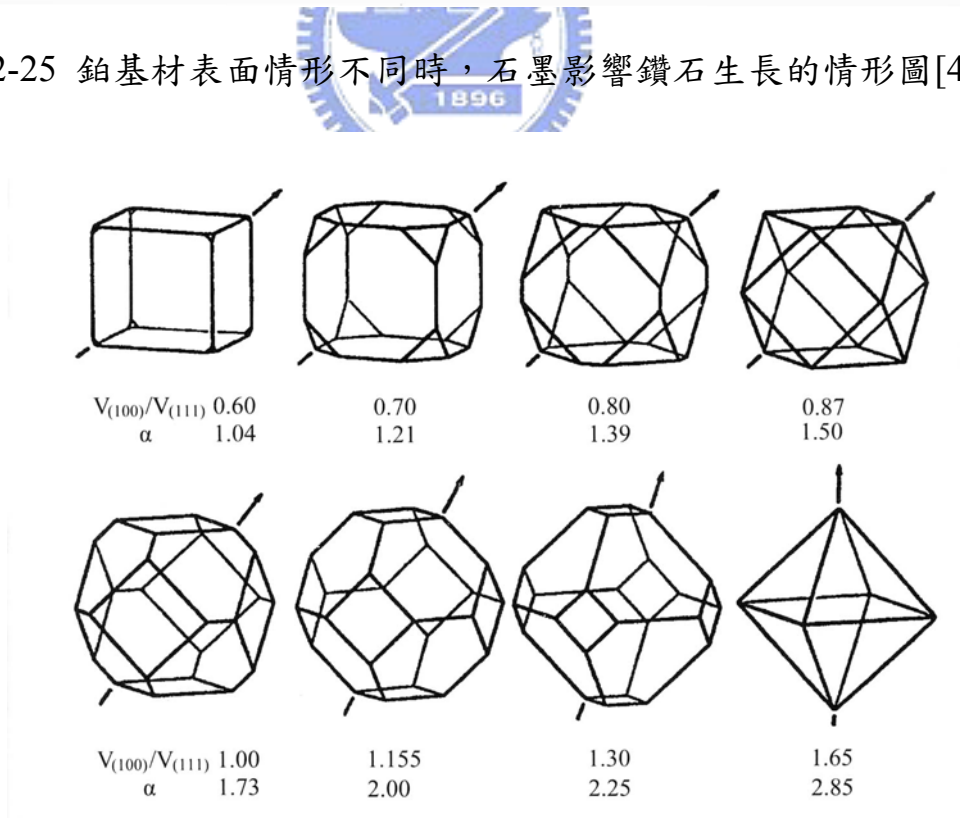


圖 2-26 生長參數(α)與鑽石形貌的關係圖[71]

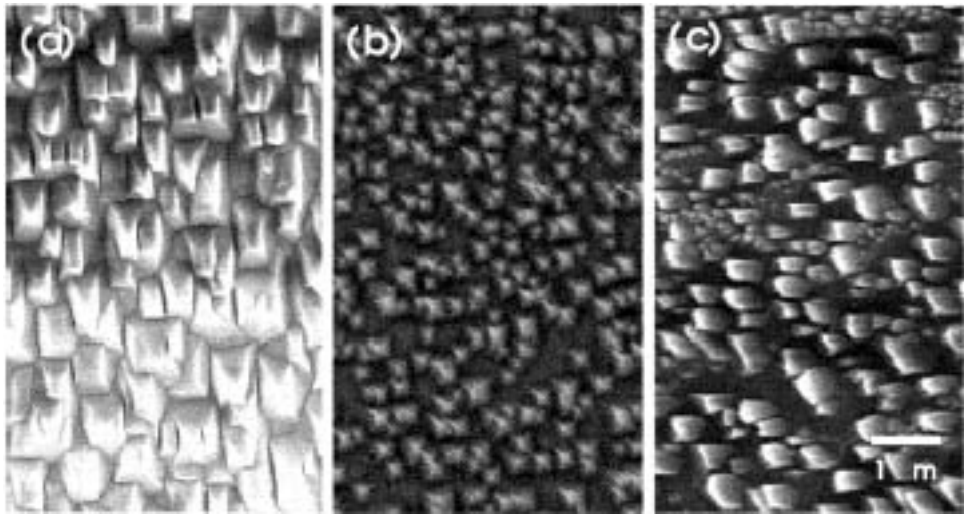


圖 2-27 氧圍氛下不同方位矽基材之鑽石生長差異圖[54]。



表 2-1 觸媒催化能力的比較表[16]

Rank	Nucleation	Growth	Transition	Merit
1	Cr	Ir	Fe	Co
2	Fe	Ni	Co	Fe
3	Tc	Co	Ir	Mn
4	Mo	Os	Os	Ni
5	Co	Rh	Tc	Cr
6	Mn	Fe	Ni	Ir
7	Re	Ru	Ru	Te
8	Os	Tc	Mn	Ru
9	W	Mn	Re	Rh
10	Ru	Pd	Cr	Os
11	V	Re	Rh	Mo
12	Nb	Pt	Mo	Re
13	Ir	Mo	W	V
14	Ni	Cr	V	Pd
15	Ta	W	Nb	Pt
16	Rh	V	Pd	W
17	Ti	Nb	Pt	Nb
18	Hf	Ta	Ta	Ta
19	Zr	Ti	Ti	Ti
20	Pd	Hf	Hf	Zr
21	Pt	Zr	Zr	Hf
22	Sc	Cu	Sc	Sc
23	Y	Au	Y	La
24	La	Ag	La	Y
25	Cu	Sc	Cu	Cu
26	Au	Y	Au	Ag
27	Ag	La	Ag	Au
28	Zn	Zn	Zn	Zn
29	Cd	Cd	Cd	Cd
30	Hg	Hg	Hg	Hg

表 2-2 等溫與非等溫電漿工作環境的差異表[68]

	Glow discharge	Arc-jet
Plasma type	Non-isothermal (non-equilibrium)	Isothermal (equilibrium)
Frequency	50 KHz -3.45 MHz 2.45 GHz (microwave)	~ 1 MHz
Power	1 - 100 kW	1 kW - 20 MW
Electron concentration	$10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	10^{14} cm^{-3}
Pressure	2 -100 torr	100 torr – 1 atm
Electron temperature	10^4 K	10^4 K
Ion temperature	500 K	10^4 K

表 2-3 四種主要電漿化學沈積系統的分類表[7][18][19][26][27][28]

Non-isothermal	
(a) Microwave Plasma - MWPACVD [7][18]	<ul style="list-style-type: none"> ● Magnetic field at high pressure ● ECR (< 0.1 torr)
(b) Direct Current Plasma – DCPACVD[26]	<ul style="list-style-type: none"> ● Capacitively coupled ● Hollow cathode discharge
(c) Radio Frequency Plasma –RFPACVD[27]	<ul style="list-style-type: none"> ● Inductively coupled ● Capacitively coupled
Isothermal	
(d) Thermal plasma CVD[19][28]	<ul style="list-style-type: none"> ● DC plasma torch ● RF plasma torch ● Vacuum arc

表 2-4 不同 CVD 合成法的特性比較表[24][30]

Method	Rate ($\mu\text{m h}^{-1}$)	Area (cm^2)	Quality (Raman)	Substrate material	advantage	disadvantage
Hot filament	0.3-40	100-400	+++	Si、Mo、 Silica、 Al_2O_3	Simple、 large area	contamination 、 stability
DC discharge (low P)	< 0.1	70	+	Si、Mo、 Silica、 Al_2O_3	Simple、 area	Quality、rate
DC discharge (medium P)	20-250	< 2	+++	Si、Mo、 Al_2O_3	Rate、 quality	Area
DC plasma jet	10-930	2-100	+++	Mo、Si、 W、Ta、 Cu、Ni、 Ti、stainless steel	Highest rate、 quality	stability、 homogeneity
RF (low P)	< 0.1	1-10	-/+	Si、Mo、 Silica、 BN、Ni	Scale up	Quality、rate、 contamination
RF (thermal,1atm)	30-500	3-78	+++	Mo	Rate	Stability、 homogeneity
Microwave (0.9-2.45 GHz)	1 (low P) 30(high P)	40	+++	Si、Mo、 Silica、 WC...	Quality、 area、 stability	Rate
Microwave (ECR2.45GHz)	0.1	< 40	-/+	Si	Area、 low P	Quality、rate、 cost、 contamination
Flame (combustion)	30-200	1-100	+++	TiN、Si、 Mo、 Al_2O_3	Simple、 rate	Stability、 uniformity
◇ - = poor quality ， +++ = excellent quality						

表 2-5 PVD 的種類與方法比較表[16]

原理	方法
蒸鍍 · 原子介質	蒸鍍(一般的)反應性蒸鍍 電場蒸鍍 瞬時蒸鍍 反應性電場蒸鍍 氣體散射蒸鍍 離子束蒸鍍
射鍍 · 離子介質	離子鍍(一般的) 熱陰極離子鍍(AIP) 低壓離子鍍 低壓反應性離子鍍 中空陰極放電離子鍍(HCD) 反應性 HCD 活性反應離子鍍(ARE) 低壓等離子沉積(LPPD) 離子氮化、離子滲透 高頻離子鍍 多弧離子鍍 冷電弧陰及離子鍍(CAPD) 熱燈絲等離子槍離子鍍 集團等離子鍍(ICB)
濺鍍 · 離子介質	濺射(一般的但包括二極、三極、四極濺射) 反應性濺射 反應性濺射 高頻濺射(RF 濺射) 反應性高頻濺射(反應性 RF 濺射) 磁控濺射 偏壓濺射 非對稱性交流濺射 離子束濺射 液相濺射 磁控濺射離子鍍