

第四章 實驗結果與討論

在多晶矽的基材上沈積多晶鑽石顆粒，其目的是可以藉由單一個試片在微波電漿環境下沈積鑽石進行更為單純與客觀的分析。由於多晶矽的每一個晶粒表面方位不同，沈積鑽石之後便有極大的沈積差異。在本章實驗結果方面，描述沈積鑽石之後的結果並比較多晶矽基材上鑽石生長的差異性如鑽石形貌、鑽石密度、分佈情形、界面層分析等...。各項實驗結果是經過許多次的實驗後，將數據與觀察之影像加以分析整後所得，並非只有進行單一次實驗而定，目的是希望可以更客觀的說明鑽石沉積的差異性完全是因多晶矽方位所造成。此外亦設計了一些對照組，希望可以更明確的佐證所得到的推論是正確的。

4-1 負偏壓時甲烷濃度變化的影響

標準總流量 300 sccm 下，在負偏壓時改變甲烷濃度(甲烷濃度 1、2、3、4 %，參數如表 3-4 試片 A、表 3-5 試片 B、表 3-6 試片 C、表 3-7 試片 D 所示)，觀察鑽石成核生長是否會因甲烷濃度改變在不同矽晶面上而有差異。觀察重點在低鑽石成核區域，分析在哪一個矽方位上不容易沈積鑽石，同時計算鑽石成核密度與觀察高密度與低密度區域鑽石顆粒的形貌。

4-1-1 試片 A 的分析

負偏壓時 3 sccm(1% CH₄)的甲烷流量下(參數如表 3-4),經MPCVD合成鑽石之後,觀察試片表面情形。

1.SEM 分析:

圖 4-1 為試片邊緣的表面情形,由圖上可知幾乎沒有的鑽石成核(鑽石顆粒在 SEM 下會形成白點)存在。圖 4-2 為試片雷射點周圍表面的情形,由於試片表面幾乎沒有鑽石成核,所以本試片不做鑽石形貌與密度的分析。

4-1-2 試片 B 的分析

負偏壓時以甲烷流量 6 sccm(2% CH₄),如參數表 3-5 進行MPCVD。

1.SEM 分析:

觀察到試片只有邊緣有白色晶體形成,顯示有鑽石成核如圖 4-3 所示。之後將試片作雷射標誌,如圖 4-4 所示為雷射標誌 |、||、|||、||||(以下簡稱 B-1、B-2、B-3、B-4)。分別觀察不同雷射標誌附近的花瓣圖形上鑽石的形貌,發現高密度鑽石形貌相近,低密度鑽石形貌相近分別如圖 4-5、圖 4-6 所示。由這四組花瓣圖形上得知無論高密度與低密度區域的鑽石大多具有 (111)的結晶面,且高密度區域的鑽石有較多二次成核現象。

2.低密度鑽石成核區域的 EBSD 取向分析:

圖 4-7 為 B-1 的花瓣圖形內,低密度區域做 EBSD 分析的位置點。圖

4-8 為 EBSD 分析完之後，多晶矽的晶向在標準立體投影圖上的位置。由此投影圖可以得知，大多數的晶向是靠近 Si(111)，此表示鑽石較不易在 Si(111)上成核。圖 4-9 為 B-2 的花瓣圖形內，鑽石低密度區域做 EBSD 分析的位置點。圖 4-10 為 EBSD 分析完之後，多晶矽的方位在標準立體投影圖上的位置。低密度區域的矽方位分佈在這一個立體投影圖上較為混亂，但是由圖上可以肯定鑽石低密度的矽晶體方位並不會接近 Si(100)。圖 4-11 為 B-4 的花瓣圖形內，低密度區域做 EBSD 分析的位置點。圖 4-12 為 EBSD 分析完之後，多晶矽的晶向在標準立體投影圖上的位置。由圖上可知矽的方位較接近 Si(110)，亦顯示鑽石低密度的區域的矽晶體方位不會是 Si(100)。

3. 高密度鑽石成核區域的 EBSD 取向分析:

圖 4-13、4-14 為 B-1 的花瓣圖形上，高密度區域右上方分析點位置與分析方位後在投影圖上的位置。圖 4-15、4-16 為 B-1 的花瓣圖形左下方分析點位置與分析方位後投影圖上的位置，由比較可知鑽石高密度區域是較為接近 Si(100)的方位。圖 4-17 為 B-2 的花瓣圖形內，一部份高密度區域做 EBSD 分析的位置點。圖 4-18 為 EBSD 分析完之後，多晶矽的方位在標準立體投影圖。由此投影圖可以得知即使在不同的取樣位置，高密度區域有傾向 Si(100)的趨勢，顯示鑽石極易在 Si(100)上成核。B-4 的花瓣圖形上也有類似之現象，如圖 4-19 至圖 4-22，鑽石高密度區域是接近 Si(100)的方位。儘管 EBSD 的解析度(0.1~0.5 μm)在本試片高鑽石成核區域仍為有效，但是

考量訊號有可能被遮蔽(由於試片傾斜 70 度)或判斷錯誤(由於鑽石與矽結構相近)，另設計一個實驗流程(如圖 3-26)，以確認鑽石高密度區域下的矽晶向。

4.成核密度分析:

這裡的觀察重點放在試片B所分析的花瓣區域內，分析最靠近Si(100)、Si(110)、Si(111)的區域上面，鑽石成核密度為何。首先計算高密度鑽石成核區域的密度，取樣的位置為B-1(圖 4-13 中分析點 3~6 的區域)與B-4(圖 4-19 中分析點 4~6 與圖 4-21 中分析點 4~6 的區域)的鑽石高密度區域，經EBSD分析該區域的矽方位接近Si(100)。鑽石低密度區域之取樣位置為B-1(圖 4-7 中分析點 1~6 與 11~15 的區域)，靠近Si(111); B-2(圖 4-9 中分析點 1-4 的區域)與B-4(圖 4-11 中分析點 5~9 的區域)，靠近Si(110)。經計算所得結果如表 4-1，Si(100)平均鑽石成核密度為 1.8×10^8 [n/(cm)²]、在Si(110)的平均鑽石成核密度 4.5×10^7 [n/(cm)²]、在Si(111)的平均鑽石成核密度為 1.6×10^7 [n/(cm)²]，顯示鑽石成核的密度在不同的矽基材晶向上有Si(100) > Si(110) > Si(111)的趨勢。

4-1-3 試片 C 的分析

1.SEM 分析:

負偏壓時以甲烷流量 9 sccm(3% CH₄)，如參數表 3-6，進行MPCVD合成鑽石。鑽石沈積後，發現試片表面顏色較暗，且有彩色的條紋，顯示表面有沈積一層較厚的鑽石膜。經過SEM觀察，發現試片邊緣已經成鑽石連續膜(圖

4-23)，試片中心尚未成連續膜(圖 4-24)。之後依照觀察試片B的方法，作上雷射標誌點後觀察不同區域的鑽石形貌，發現即使在同一個花瓣圖形上，鑽石沈積的密度相異甚大。觀察四組雷射附近花瓣圖形上的鑽石形貌，發現鑽石高密度區域形貌相近，低密度形貌相近如圖 4-25、圖 4-26 所示。

2. 低密度鑽石成核區域的 EBSD 取向分析:

試片C上面選雷射點C-2、C-3、C-4，作EBSD分析定出基材方位，得到各組的取樣點位置與分析後的方位分佈由圖 4-27 與圖 4-32 所示，觀察得到低密度區域下的矽方位皆靠近Si(110)與Si(111)。在觀察C4 附近時有發現一組近六邊形的空乏區域夾雜在鑽石膜間，如圖 4-33。經EBSD分析得到該晶體方位為靠近Si(111)(如圖 4-34)，這樣直接的證據說明了Si(111)、Si(110)不易沈積鑽石。之後對低密度區域做密度分析，詳見表 4-2。可見靠近Si(110)方位上沈積的鑽石密度是高於靠近Si(111)的。至於高鑽石密度區域已經成為連續膜，所以無法直接做EBSD分析。因此欲分析此方位必須經由不同的實驗設計來進行，這一部分稍後再討論。比較試片B (2%CH₄)、試片C (3%CH₄)的鑽石在相同方位的密度，顯示甲烷濃度的提高會增加鑽石成核的密度。且就Si(110)和Si(111)方位上的鑽石密度，即使在不同濃度之下，鑽石密度在Si(110)>Si(111) 的趨勢卻是不變的事實。

4-1-4 試片 D 的分析

負偏壓時以 12 sccm(4% CH₄) 的甲烷流量(參數如表 3-7)沈積鑽石，SEM觀察發現鑽石已呈現連續膜，試片邊緣的情形如圖 4-35 所示，且試片

中心已經佈滿鑽石。之後將試片打上雷射標誌，分別分析不同位置之鑽石沈積差異。雷射標誌 |(簡稱D-1)所選取之花瓣圖案如圖 4-36 所示，顯示不管高低密度區域的鑽石已經形成鑽石連續膜。

1.SEM 分析:

將圖 4-36 低密度區域放大後如圖 4-37 所示，高密度區域如圖 4-38 所示。圖 4-39 顯示高低密度區域的交界處(虛線位置)鑽石成長差異，放大如圖 4-40 中可判斷高密度區域的鑽石顆粒尺寸較小，低密度區域的鑽石顆粒尺寸較大。推論可能是因高密度區域上的鑽石核種過多，導致鑽石顆粒間互相推擠所造成。低密度區域上的鑽石由於尚未過飽和，所以仍有足夠空間產生較大尺寸的鑽石。此外，高密度鑽石成核區域表面有許多的微晶鑽石，其尺寸細微，主要的晶面為(111)。



4-1-5 綜合討論

藉由負偏壓時甲烷流量每變化 3sccm (1%CH₄、2%CH₄、3%CH₄、4%CH₄)，在鑽石沈積之後，輔以EBSD分析低密度鑽石區域之矽基材方位，得到矽方位訊息。由試片B、C的分析中得知，無論在哪一種甲烷濃度之下Si(111)與Si(110)是比較不易沈積鑽石的，而其中又以Si(111)鑽石沈積密度最低，鑽石成核密度在不同矽方位上的關係由高至低為: Si(100) > Si(110) > Si(111)。由圖 4-41 與 4-42 的結合，更可以直接看出由於矽基材方位影響鑽石成核密度的關係，往Si(100)的方位上，鑽石密度有變高的趨勢。在負偏壓時甲烷濃度增加對鑽石晶形沒有明顯的改變，大部份多晶體鑽石都以(111)

面存在，推測影響比較大的應該是製程中鑽石生長階段的甲烷濃度與溫度。甲烷濃度對每一矽方位上的鑽石成核密度影響甚多，實驗中觀察到甲烷濃度增加，鑽石成核密度亦增加。

4-2 鑽石高成核密度之矽晶向分析

雖然上述之結果已經看出在 Si(100)上鑽石成核速率最快，然而由於 EBSD 的鑑別率限制，因此仍無法很客觀的說 Si(100)矽晶向上容易成長高密度的鑽石微粒。因此，必須藉由不同的實驗設計來求證花瓣圖案上哪一個矽晶面易沈積鑽石。其實驗設計如圖 3-26 所示。在鑽石沈積前先行得到雷射標誌附近一組花瓣圖案的 COM 圖，沈積鑽石後在回到原來分析的花瓣圖案上將影像做重疊，如此便可以客觀的說明高密度區域下的真正矽晶向為何。

4-2-1 實驗參數設計

以表 3-8 與表 3-9 的參數，分別以負偏壓時高濃度與低濃度的甲烷濃度進行鑽石沈積。試圖判斷在鑽石不同甲烷濃度，不同多晶矽基材上的沈積差異。以試片編號 HDA-1 (high density analysis-1) 進行如表 3-8 的參數(負偏壓下 2.4% CH₄)，得到鑽石連續膜。以編號 HDA-2 進行如表 3-9 的參數(負偏壓下 2% CH₄)，得到鑽石不連續膜。

1. 試片 HDA-1 與 HDA-2 的雷射標誌情形:

研磨拋光後的矽晶試片 HDA-1 與 HDA-2 尺寸約為 5×7 mm，將試片放

入雷射標誌儀中作雷射標誌，示意圖如圖 4-43 所示。雷射標誌接距離邊緣 1.5 mm 處，而雷射點則每 0.5 mm 作一雷射點。因此雷射標誌 1-1 所代表之意義為雷射標誌 | 後的第一個雷射點，其他則同理推論。

2. 試片 HDA-1 沈積鑽石前的 EBSD 取向分析:

前面有提到，在操作 EBSD 時由於加大電壓與電流密度，此時由於通道效應使得晶粒的方位便會顯現出來。利用這一個特性在雷射標誌 1-1、2-4、3-5 附近取樣對稱性較佳的花瓣圖案以 EBSD 分析，分別得到 COM 圖與矽方位分佈圖 4-44、4-45(雷射標誌 1-1); 4-46、4-47(雷射標誌 2-4); 4-48、4-49(雷射標誌 3-5)，注意圖上面多晶矽的晶向位置將有助於了解後續分析。標誌 1-1 中的矽方位分佈在 Si(111)、Si(110)、Si(100)，標誌 2-4 中的矽方位分佈在 Si(111)、Si(100)，標誌 3-5 中的矽方位分佈在 Si(110)、Si(100)。

3. 試片 HDA-1 沈積鑽石後的 SEM 分析:

負偏壓時 2.4% 的甲烷濃度會形成連續鑽石膜於試片 HDA-1，沈積鑽石後所幸雷射標誌仍然清楚存在，這將有助於回到原來 EBSD 分析的矽晶粒位置。將試片傾斜 70 度且放大倍率至作 EBSD 時之影像倍率，目的是為了可以模仿作 EBSD 時所擷取的影像，之後找到雷射標誌 1-1、2-4、3-5，擷取 SEM 影像，並將之前做的 EBSD orientation mapping diagram 重疊至 SEM 影像得到如圖 4-50、4-51、4-52 所示。由圖中可知不同矽晶向上的鑽石膜高低不一。由圖 4-50 中可以得知，在 Si(100)與 Si(110)的鑽石膜是較高的，其兩方位所夾中間位置(藍色區域)Si(111)相對是較低的。由圖 4-52 中可以

得知鑽石膜在 Si(100)相對於 Si(110)是比較高，這裡的實驗結果只能說由圖形上得知 Si(100)上鑽石膜高度最高，緊接著 Si(110)，然後是 Si(111)。原因是不知道底下多晶矽基材的高低起伏情形是否因氫電漿對不同矽方位的蝕刻效率不同而變化，所以不能妄下定論說鑽石在那一個矽晶向上面成長速率最快。至於如何判斷在不同矽晶向上鑽石膜生長的速率，將進一步藉 TEM 做更深入的研究。

4. 試片 HDA-2 沈積鑽石前的 EBSD 分析:

將試片打上如圖 4-43 的雷射標誌圖，然後在基材上先取得花瓣圖案的 COM 圖，分別在雷射 2-3、2-6、3-2 附近取得矽方位資料。雷射 2-3、2-6、3-2 的 COM 圖與矽方位分佈圖分別為圖 4-53、4-54 ； 4-55、4-56 ； 4-57、4-58。雷射 2-3 的矽方位分佈大部份靠近 Si(100)與 Si(110)，雷射 2-6 的矽方位分佈在靠近 Si(111)、Si(110)與 Si(100)，雷射 3-2 的矽方位亦分佈在靠近三個低指數面。

5. 試片 HDA-2 沈積鑽石後的 EBSD 分析:

試片 HDA-2 負偏壓時的甲烷流量為 6 sccm(2% CH₄)，且加偏壓與鑽石生長時間不長(30 分鐘)，所以鑽石仍以顆粒型式存在。由於鑽石成核密度不高，所以我們仍大膽的以 EBSD 做 area mapping 直接檢測之前已經取樣的花瓣圖案。COM 圖如圖 4-59、4-60、4-61 所示，分別為雷射標誌 2-3、2-6、3-2 附近花瓣圖案沈積鑽石後的樣貌。由圖 4-59 中的紅色區塊[Si(100)]與綠色區[Si(110)]，可以看出鑽石在 Si(100)上的成核密度是較高的。此外檢視圖

4-60，觀察圖上紅色、綠色、藍色區域更可以直接看到鑽石成核密度在由高至低依序是Si(100) > Si(110) > Si(111)的情況。

4-2-2 綜合討論

在本實驗的設計之下，HDA-1 鑽石連續膜的花瓣圖形上，觀察膜的高低起伏，發現鑽石膜最高處下面的基材為 Si(100)，其次是 Si(110)、Si(111)。在試片 HDA-2 上由沈積鑽石前後的圖形重疊，可以直接說明鑽石在多晶矽上的成核密度由高至低分別是: Si(100) > Si(110) > Si(111)。藉由這樣的實驗設計，可以迴避因為 EBSD 解析度的不足或判斷的錯誤造成分析的失效。由於此分析目的只在於定出高密度鑽石成核區域下的矽方位，因此對於鑽石成核密度沒有做進一步的計算。



4-3 鑽石膜的粗糙度與品質分析

4-3-1 AFM 分析

以試片E進行鑽石膜的粗糙度與品質分析，實驗參數與試片D一樣，均以負偏壓時甲烷流量 12 sccm(4% CH₄)沈積鑽石。在進行沈積鑽石前，先把試片E打上雷射標誌並擷取COM圖，如圖 4-62(雷射標誌 1-7 的位置)所示。之後沈積鑽石，至AFM下藉雷射點找到先前的花瓣圖，然後以矽探針偵測不同矽方位上鑽石膜的粗糙度。圖 4-63 顯示區域一靠近Si(100)方位上鑽石膜的平均粗糙度(Ra)為 29.2 nm、圖 4-63 區域二顯示靠近Si(110)上鑽石膜的平均粗糙度為 68.8 nm、圖 4-63 區域三顯示靠近Si(111)上鑽石膜的平均粗糙度

為 77.7 nm。這樣一個結果，推測是由於在Si(100)上有大量的鑽石膜成核，當區域內鑽石達飽和後即互相推擠鑽石顆粒停止往橫向生長，因此鑽石尺寸被限制，形成顆粒微細的鑽石連續膜，尤其在鑽石表面有微細的鑽石晶體使鑽石膜粗糙度變小。而在Si(111)上情形恰好不同，較低的鑽石成核密度，使得飽和時的鑽石膜內有尺寸較大鑽石顆粒，所以造成較大的鑽石膜粗糙度。而在Si(110)的鑽石成核密度恰好介於中間，所以膜內的鑽石尺寸不大不小，因此粗糙度也介於中間。Bohr-Ran Hung 等人曾做過類似的實驗，藉由不同的偏壓值(0 ~ -450 V)對P-type的矽基材施以負偏壓，觀察鑽石密度及形貌的變化[62]。論文中提到施加大的偏壓值有助於鑽石密度的增加，而顆粒較大的鑽石膜較顆粒較小的鑽石膜表面的粗糙度來得大。由於矽探針的硬度比鑽石小，所以為了避免探針掃描後磨損造成資料判定錯誤，由圖 4-39 上的鑽石密度、尺寸與表面形貌來判斷並印證之前的說法是正確的。

4-3-2 鑽石膜 Raman 分析

在試片E雷射標誌的位置，分別對同一個區域上的鑽石做拉曼分析，在同一個區域上取三個不同的位置的拉曼光譜，藉以分析鑽石的組成。由於雷射標誌 1-7 內正好有三個軸向的方位(參考圖 4-62)，所以對這一個花瓣取樣更為便利。拉曼的氬雷射(514.5 nm)光源經過收斂後尺寸可小於 1 μm ，在單一方位矽基材上數個微米平方的範圍裡尚為可信。經過檢測在Si(100)上檢測所得的拉曼光譜圖如圖 4-64 所示，圖中 1150cm^{-1} 表示奈米鑽石的存在

[75]、 1332 cm^{-1} 代表鑽石存在、 1350 cm^{-1} 代表無序石墨(D-band)、 $1580\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 的區間即所謂G-band。圖 4-64 顯示鑽石膜中含有奈米級微晶鑽石與無序石墨。在Si(110)上的鑽石膜經分析後的情況與Si(100)相近如圖 4-65 所示，在Si(111)上的鑽石膜分析後如圖 4-66 所示。圖 4-66 顯示鑽石的強度增加，且 1150 cm^{-1} 的波峯消失。Kaenel等人曾以拉曼分析鑽石膜中影響 I_G 與 I_D 強度的因子，論文中提到當鑽石膜的晶界越多時，則石墨雜質的含量相對增加[63]。在Si(100)上有大量的鑽石核存在，互相推擠形成微晶鑽石，由於顆粒小形成鑽石膜後便有較多的晶界，因此會有許多的缺陷存在其中如圖 4-67 所示。在Si(111)上的鑽石核種較少，因此生長空間大，形成顆粒較大界面較少的鑽石膜。因此它的缺陷較少，品質較好。



4-4 純氫電漿侵蝕的觀察與討論

將試片 F 施以負偏壓 80V，流量 300 sccm 純的氫電漿進行多晶矽基材的侵蝕比較，侵蝕時間為 30 分鐘。藉由花瓣圖形內不同的矽基材方向，討論在氫電漿侵蝕後觀察基材表面形貌。製程之後，發現試片表面形貌改變，之後將試片以 EBSD 分析方位。這裡發現兩組花瓣圖形，一組是 Si(111)與 Si(100)，另一組是 Si(110)與 Si(100)。在 Si(100)表面的形貌如圖 4-68，Si(111)的表面形貌如圖 4-69，這裡可以明顯看見在 Si(100)表面有較多氫蝕刻後留下的坑洞，而 Si(111)表面上則較少。另一組花瓣圖形上，觀察到 Si(100)表面上氫蝕刻情形如圖 4-70，而 Si(110)上的情形如圖 4-71，明顯的看出 Si(100)

上蝕刻較為嚴重。至於為何圖 4-69 上 Si(111)的蝕刻程度大於圖 4-71 上 Si(110)的蝕刻程度，主要是因為取樣位置不同造成，取樣 Si(111)的位置因邊緣效應而有較激烈的反應。Borges 等人曾研究鑽石膜在不同矽基材方位上的黏性分析，實驗觀察氫電漿對基材造成越粗糙的表面，則鑽石膜的黏性及成核密度越大[56]。由於矽不同方位的表面結構不一樣，因此面對氫電漿侵蝕時的抵抗能力便不一樣。這一個現象在化學濕蝕刻裡也曾發現，Finne 與 Klein 發現蝕刻率: Si(111):Si(110):Si(100)為 1:10:17，但不同的蝕刻液有不同蝕刻速率[64]。蝕刻率和表面能與表面結構有關，O.Than and S. Buttgenbach 曾做過分析，在 Si(100)上面要移除一個矽原子只須打斷兩個鍵結，由於另兩個鍵結是自由的。但是在 Si(110)與 Si(111)上面欲移除一個矽原子則必須打斷三個鍵結，因此 Si(100)被氫電漿蝕刻的情況較嚴重。此外，Si(110)有兩個矽原子正對於蝕刻物質，因此較 Si(111)更易被電漿侵蝕[65]。再者如繼續考慮矽表面的物理特性，硬度與原子堆疊密度[66]。可以推論在 Si(100)表面上的原子堆疊密度最低，因此氫電漿相當容易穿透而深入矽基材中，進而把矽原子移除留下坑洞。Si(111)的原子堆疊密度最高，因此氫原子不易穿入矽基材中與矽作用，所以不易在氫電漿作用後留下坑洞。

4-5 FIB 試片與 TEM 觀察

4-5-1 FIB 試片

將試片 HDA-1 與 HDA-2 在分析完 EBSD 與沈積完鑽石後，藉由觀察發現在 HDA-1 的 1-1(雷射標誌 | 後的第一個點)位置的花瓣圖案上正好有接近 Si(100)、Si(110)、Si(111)三個不同的方位，這樣的情形恰巧也發生在 HDA-2 的 2-6(雷射標誌 || 的第六個點)。因此藉由 FIB 精確的定位可以把這一個區域切下作成 TEM 試片，方便一同測定這三個方位，觀察鑽石與矽基材間的界面層狀況。FIB 試片的製作過程先前已經敘述過，這裡就不再敘述。試片 HDA-1 的切除位置如圖 4-72(白色線條)，圖中線條所夾區域為靠近的矽基材方位，試片在聚焦離子束切除後的情形如圖 4-73，圖中可以看見明顯的鑽石膜，其中試片的點一與點二是切割下來之前以離子束轟擊的標誌點，方便對出基材方位關係。以試片 HDA-2 做同樣的處理方式，試片切割的位置為圖 4-74 圖，離子束切除後的情形如圖 4-75。

4-5-2 TEM 觀察

1. 連續鑽石膜與基材(試片 HDA-1)之 TEM 分析

a. 試片尺寸與矽方位之決定:

試片 HDA-1 切下後的試片尺寸如圖 4-76，由於在切 FIB 試片前有蓋一層 Pt 膜，用以增加導電率及保護下面的待切物，但 Pt 層卻會遮蔽待切物，切割的精確度會因此減少。切割下的試片尺寸約長 17 μm ，寬 7 μm ，厚度

約為 100 nm 左右。由於切割下的多晶矽試片必須再一次確認矽基材的方位關係才得以解釋鑽石膜與基材的關係，所以雙重確認是非常重要的。由於矽基材不是完美的低指數單晶，尤其在試片傾轉至某依方位的 zone axis 取得此區的 SAD 繞射圖後欲解出沈積鑽石面的矽方位實為困難。因此唯有藉著部份區域可靠的繞射與試片的特徵對照出該區域矽基材的方位，在 TEM 裡對 HDA-1 試片中靠近標誌點二上方的矽基材與鑽石界面圈選 SAD 取得該區繞射圖與影像，之後依這一個方法由標誌點二依序把試片上的晶粒依序定出所在區域。經由上述方法解出不同矽基材晶粒(G1~G5)在本試片的分佈可參考圖 4-76，其中用以解出試片矽方位分佈的 SAD 區域為 G4 與 G5。圖 4-76 中的 G4 較高倍率的 TEM 影像為 4-77，圖中可見雙晶存在，對這一個區域的基材與鑽石界面取 SAD 得到如圖 4-78 所示。圖 4-76 的 G4 晶粒平面的法向量方向與界面 SAD 圖的 $\langle 110 \rangle$ 方向繞射點恰好相交，因此可以定出 G4 的方位為 $\langle 110 \rangle$ 。G5 在 EBSD 的位置為高指數面，如圖 4-79。界面放大如圖 4-80，由圖中所對應的 G5 平面法向量與界面 SAD 繞射圖(圖 4-81)中的 $[-3\ 1\ -1]$ 的夾角不會超過 5 度，這樣的誤差在 G5 所對應的矽方位(圖 4-82)與 $[-3\ 1\ -1]$ 在標準立體投影圖中的位置來看是合理的。同時再確認基材位置上的離子束標誌，標誌二靠近 Si(110)，標誌一靠近 $[-3\ 1\ -1]$ 的方位，藉由這三個特徵便可以定出試片的方位。其中 G1 靠近 Si(110)、G2 靠近 Si(111)、G3 靠近 Si(100)、G4 靠近 Si(110)、G5 為高指數靠近 Si(3 11)，因此同一個試片上有許多不同方位可以分析，這是最大的好處。

b.不同矽方位的鑽石形態分析:

在 G1 與 G2 上的鑽石型貌如圖 4-83，由圖可見在 G1 上的鑽石膜高度明顯較高，且 G1 上的鑽石形成長條柱狀的結構。G2 上的鑽石膜高度較低，且形狀較為矮胖，這現象與之前推論高密度鑽石核會互相推擠的現象是一致的。經量測 G1 的鑽石高度為 366 nm，G2 的鑽石高度為 274 nm，可見在靠近 Si(110)方位的基材上鑽石成長速率較靠近 Si(111)方位快。此外圖 4-84 為 G3 晶粒上的鑽石膜形貌，由圖中可見其生長形貌和 G1 上的鑽石膜形貌類似，都是長條柱狀結構，經量測其高度為 437 nm。因此可見鑽石膜在靠近 Si(100)的成長速率最快，其次是靠近 Si(110)，成長速率最慢則是靠近 Si(111)方位。另一個證據是觀察基材在不同方位上的高低起伏情況，沒有因為氫電漿蝕刻而產生高低差，只是表面粗糙度有所不同，前面曾提到鑽石膜 SEM 影像亦可觀察到鑽石膜沈積在 Si(100)方位上最厚的現象。此外，圖 4-84 中觀察到基材表面有嚴重的凹洞現象，這是氫電漿侵蝕的證據，同時試片表面有許多的缺陷(可能是雙晶、疊差、或差排)，這些缺陷存在於表面是否亦有可能與氫電漿做不同的反應之後間接影響鑽石成核成長，或許必須再經由實驗驗證。鑽石與鑽石間的矽基材有凹洞存在，研判應該是在鑽石成長過程中，由於鑽石會保護下方矽基材不被氫電漿侵蝕，所以沒有鑽石成長的地方就會被吃出一個凹洞。

c.不同矽方位基材與鑽石界面分析:

欲觀察HR影像，最佳的狀態必須踩至Si <110>的正軸，由於多晶矽基

材本身的方位不是低指數方位，因此在有限的傾轉角下，某些晶粒是無法看到清楚的HR影像，這是試片實際上觀察的困難。首先觀察G1(靠近Si(110)方位的矽晶粒)，高倍HR影像如圖 4-85。界面的FFT圖如 4-86 所示，可見Si(111)與SiC(111)的繞射點。接著觀察G3(靠近Si(100)方位)的位置如圖 4-87，經FFT轉換後觀察繞射點狀況，對稱點為雙晶如圖 4-88，顯示圖中在基材內部看見的線條為雙晶。對不同位置做觀察，發現鑽石與基材間的界面存在一層碳化層，圖 4-89 所示。圖 4-90 為界面的FFT圖，繞射圖上面可以看出有Si(111)與SiC(111)的繞射點，此碳化矽厚度約 5-8 nm。對G4 界面(靠近Si(110)方位)取HR影像，如圖 4-91 所示。界面的FFT圖如圖 4-92 所示，由不同的矽晶粒與鑽石間的界面分析，可以知道 2.4 % 甲烷濃度流量下，在基材方位為Si(100)與Si(110)上都會形成碳化矽中間層，且繞射圖形上顯示為結晶的SiC₁₁₁。可惜的是本試片沒有能取到Si(111)方位界面的HR影像，這是一大缺憾。

d. 試片 HDA-1 綜合討論:

以較高濃度 2.4% 下，負偏壓 35 分鐘進行鑽石沈積，形成鑽石薄膜於多晶矽基材上。由於基材方位的影響，因此鑽石沈積後情形有所不同。不同方位的矽基材原子堆疊情形不一，Si(100)的原子堆疊最鬆散，最緊密的是Si(111)。由於本多晶矽基材是由高溫凝固的組織，凝固後會有許多的缺陷存在其中，因此和完美的矽原子堆疊還是有所差異。鑽石極易在表面能高的基材成核，事實上第一次試切FIB試片時，就已經觀察到一個現象。當雙

晶與基材表面接合時，這一個方位的基材上，總是有很多的鑽石成核，如圖 4-93。研判造成這樣的差異是由於甲烷離子在解離後比較容易在這一些缺陷找到穩定的位置來沈積，所以造成沈積鑽石密度的不同。此外考量矽的結構，Si(100)最軟，所以無論是研磨或是氫電漿蝕刻都比較容易造成損傷，甚至形成小凹洞。微小的區域上碳原子濃度比較容易形成區域過飽和，因此鑽石比較容易在這一個小區域上開始成核。由於碳在矽基材上的擴散速率不高($1.9 \text{ cm}^2/\text{s}$)，那麼在不同方位上假使有不同的斷鍵密度，那麼碳氫離子團會非常容易和斷鍵接合，最終形成碳化物。由於碳和矽原子鍵結時，氫電漿會選擇蝕刻矽原子造成區域碳濃度過飽和而形成鑽石核種，這樣的推論應為合理。至於雙晶在每一個矽晶面上存在，且存在差異為何，這已超乎本實驗研究的方向。



2. 不連續鑽石膜與基材(試片 HDA-2)之 TEM 分析

a. 試片尺寸與矽方位之決定:

HDA-2 的試片長度 $13.2 \mu\text{m}$ ，寬度 $7.5 \mu\text{m}$ ，如圖 4-94 所示。之後必須對不同的矽晶粒定出成長鑽石的方位，由於本試片內的矽方位皆不是低指數面(圖 4-56)，因此欲以試片傾轉後取得的 SAD 圖來解出沈積鑽石面的方位是相當困難的。所以在試片切除過程中，要特別留意一些特徵以避免定位的失效。對照圖 4-75、4-94，圖 4-75 為試片切除前的形貌，其長度約為 $16.3 \mu\text{m}$ ，明顯的在最後兩邊的切除過程中各削去一部份，由於圖 4-75 中試片左邊的矽基材上有明顯較多的鑽石沈積，因此研判對應到圖 4-94 中試片

左上那兩顆鑽石，這一個方位是靠近 Si(100)位置。之後把圖 4-94 和圖 4-60 比較，發現在 Si(111)面上沒沈積鑽石，這也和試片上的情況相符。由於有些區域並沒沈積鑽石，所以本試片只分析 G1、G2、G3、G4 四顆晶粒，對應到方位關係為：G1 靠近 Si(100)、G2 靠近 Si(111)、G3 靠近 Si(110)、G4 靠近 Si(10 4 11)高指數面。

b. 不同矽方位的鑽石形態分析：

首先分析 G1[靠近 Si(100)]晶粒上的鑽石型貌，如圖 4-95。圖中可看出鑽石的平面，且無二次成核，品質較高濃度發現的菜花狀鑽石好。G2[靠近 Si(111)]上無鑽石成核，這樣直接的證據說明了在靠近 Si(111)的方位上，鑽石較不易成核。G3 方位靠近 Si(110)，有兩顆鑽石沈積，左邊鑽石形貌如圖 4-96 所示，有明顯之刻面(facet)，右邊如圖 4-97 所示，較無明顯之刻面。顯示即使在同一個方位上，鑽石晶體的形貌差異性仍大。G4 上的鑽石形貌如圖 4-98，圖中鑽石晶界夾角較大，晶體品質不佳。

c. 不同矽方位基材與鑽石界面分析：

由於方位限制，因此在G1 晶粒上無法做HR影像的觀察，所以對成核點與基材間的界面情形做分析，如圖 4-99 所示，圖中可見接近鑽石成核點的位置下的基材表面較為粗糙。G2 上無鑽石核，且矽表面非常平整，因此不做界面分析。G2 表面平坦，基材內部亦可觀察到缺陷(圖 4-100)，但是基材上卻沒有明顯的鑽石沈積，顯示此濃度(2%CH₄)下不易產生鑽石核，顯示雙晶缺陷並非影響鑽石成核的主要因素，甲烷濃度的影響也不可以忽略。G3

上有兩顆型貌不同的鑽石核，首先對圖 4-96 的鑽石晶體做觀察。其HR影像如圖 4-101 所示，對界面作FFT圖，如圖 4-102，圖中只有Si(111)的繞射點，顯示沒有碳化矽存在。觀察G3 上右方的鑽石與基材界面，如圖 4-103 所示，發現接近鑽石成核位置下的矽基材有稍微凸起來的現象。再經過放大後HR影像如圖 4-104 所示，對這一個區域做FFT後如圖 4-105 所示，只有觀察到矽的繞射，顯示沒有結晶性碳化矽層的存在。這一個現象在Jiang 等人的研究中亦曾觀察到在鑽石成核點與基材接合的界面，基材會有突起來的現象 [74]，而鑽石是直接在此凸起小丘上面直接成核成長，且此處的表面會比較粗糙。Jiang 等人的研究中亦發現在鑽石核兩旁的鑽石內部會有V型交錯的雙晶界存在，這樣的現象會破壞晶體的品質。接著對G4 做分析，低倍率界面影像如圖 4-106 所示。圖中亦發現突起的小丘，且這一個位置大概也就是鑽石成核點的位置。接著做HR觀察，如圖 4-107 界面並沒有看到碳化矽存在的條紋。其FFT圖如 4-108，亦沒有發現碳化矽存在的跡象。

d. 試片 HDA-2 綜合分析:

6sccm 甲烷，施以負偏壓 30 分鐘，沈積鑽石後分析不同矽方位的上鑽石的差異。實驗觀察鑽石成核與基材突起粗糙的位置相近，顯示鑽石由此處成核。鑽石與矽基材間無明顯結晶碳化矽層，鑽石是直接在此處成核後生長。接近 Si(111)方位下的基材內存有許多的雙晶缺陷，但是表面亦無鑽石成核，所以研判雙晶即使在不同矽方位基材出現，影響鑽石成核的程度還是有限的。

4-5-3 試片 HDA-1 與 HDA-2 的綜合比較

在負偏壓時，施以不同濃度，不同偏壓時間，對試片 HDA-1 和 HDA-2 沈積鑽石連續膜與不連續膜。在 FIB 切下欲觀察位置後，以 TEM 分析不同方位基材與鑽石的界面。實驗發現，在連續膜的界面上都有一層結晶碳化矽的存在，不連續膜的鑽石與不同方位矽基材間的界面就沒發現碳化矽的存在。鑽石與不同方位基材間的界面都相當粗糙，且不同方位矽基材內部皆含有許多的雙晶，研判應該是退火下的產物。退火雙晶的對稱性很高，因此應變能較小，實驗觀察即使在 Si(111)上存在雙晶，在經過氫電漿侵蝕後仍然可以保持較平整的表面。顯示雙晶界的存在，並不會是氫原子導入矽基材的唯一通道。況且本實驗在氫電漿加熱階段與鑽石成核階段接施以負偏壓，因此氫離子是直接被射向基材，與自然擴散又有差別。比較圖 4-109，圖中黑色基材區域的基材方位為 Si(111)，白色區域為 Si(110)。明顯的可以看出在鑽石間暴露在氫電漿的基材被蝕刻的情形不同，在 Si(110)表面有較深的凹洞。所以雙晶對成核密度的影響應該是較小，應該有其原因影響鑽石在不同基材上面的成核。在鑽石不連續膜上，發現基材表面的小突起物會直接與鑽石核心相接，表示鑽石是在此處成核。至於連續膜上面所觀察到的碳化矽，在高濃度甲烷與負偏壓的環境下，是容易在矽基材上面形成的產物，因此鑽石是在這一層碳膜上面成核成長。

4-6 總討論

經分析，在多晶矽試片上面沈積鑽石後發現許多因為基材方位造成沈積差異。方位影響最大的是成核密度，鑽石密度最高的是沈積在靠近 Si(100) 方位上，其次是 Si(110)，最低的是 Si(111)。至於鑽石膜的平坦度與組成也和成核密度息息相關，平均平坦度在 Si(100) 上最小，原因是表面有太多的奈米微晶鑽石產生，所以粗糙度較小。許多的缺陷雜質(雙晶、石墨)會在晶界上堆積，因此 Si(100) 上沈積的鑽石膜組成較差。由於氫離子與不同方位上的矽基材會做不同程度的交互作用，尤其負偏壓的作用之下，對基材會造成不同程度之損傷。對 Si(100) 產生較多的斷鍵造成較高的表面能，鑽石易沈積在表面能高的表面，因此在這一個 Si(100) 上會有較高的成核密度。反觀 Si(111) 情況下巧相反，結實的結構使得氫電漿不容易蝕刻，因此表面斷鍵少，表面能量較低，成核密度較低。不同甲烷濃度下，界面情況會有所不同，高甲烷濃度易產生碳化矽，低甲烷濃度下鑽石直接與基材接合後成核成長。雖然碳化矽並非產生鑽石的必要因素，但是碳化矽層的存在卻會增加鑽石的成核密度，原因是碳化層存在時會比較有機會產生區域碳濃度過飽合，最後形成鑽石。有關以上所有推論以圖 4-110 與圖 4-111 來說明，解釋觀察上所得到的結論。圖 4-110 為 Si(100) 基材上鑽石沈積行為，過多的鑽石核產生相互推擠，所以鑽石只能垂直基材生長，形成柱狀結構。大量成核且表面存在許多鑽石微晶，形成平坦鑽石膜。圖 4-111 為 Si(111) 基材鑽石沈積行為，少量的鑽石核進行橫向生長，鑽石膜表面較為粗糙。