

國立交通大學
材料科學與工程學系
博士論文

二維奈米平板鑽石之合成及其微結構分析之研究

Synthesis and Microstructural Investigation of 2-Dimension

Diamond Nanoplatelets

研究生：盧俊安

指導教授：張立博士

中華民國九十五年七月

二維奈米平板鑽石之合成及其微結構分析之研究
Synthesis and Microstructural Investigation of 2-Dimension
Diamond Nanoplatelets

研究生：盧俊安

Student : Chun-An Lu

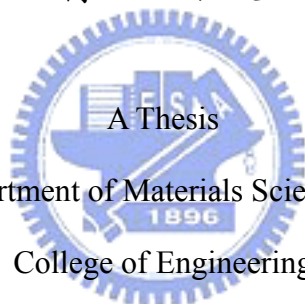
指導教授：張立

Advisor : Li Chang

國立交通大學

材料科學與工程學系

博士論文



Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Materials Science and Engineering

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

二維奈米平板鑽石之合成及其微結構分析之研究

學生：盧俊安

指導教授：張立 博士

國立交通大學材料科學與工程學系博士班

摘 要

本研究主要是利用微波電漿化學氣相沉積系統中於高溫(大於 1100°C)及 $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.667\%$ 氣氛中合成二維奈米平板鑽石。分別依照試片在沉積過程中擺設方式不同，探討合成的條件與溫度效應。

第一種是直立式之基材擺放(基材垂直於基座)，其目的是為了使反應的基材表面與側向電極之間被電漿完全覆蓋。這個研究除了探討二維奈米平板鑽石的合成，也針對不同基材(Fe/diamond/Si、diamond/Si 及 Fe/Si)的影響做比較，最後針對在不同電漿球位置作用下合成碳同素異形體做探討。合成之後利用掃描式電子顯微鏡及穿透式電子顯微鏡、擇區繞射等來觀察試片表面形態並定義其晶體特徵。從觀察到的沉積物分布，表面可分成三個不同的區域。試片表面最上層(靠近電漿球中心較高溫處， $> 1100^\circ\text{C}$)所觀察到為平板狀物表面形態多為六邊形，其平均厚度約為 20-60 nm，邊長從 100 nm 至 500 nm 不等，其表面方位大多為 $\langle 110 \rangle$ 鑽石單晶。中間層(溫度較低處，約 1000-1100°C)表面除了可觀察到奈米級平板狀鑽石還可以發現一些奈米碳粒(nano-particle)包覆在純鐵外圍，至於最下層(在電漿邊緣，為最低溫處，約 900°C)則可觀察到奈米鑽石粒、奈米碳管與鐵包覆其中的奈米碳粒。

第二種方式以矽基材(100)為試片平躺於基座上，直接伸入電漿球中心合成二維六方奈米平板鑽石，溫度約在 1100 °C 以上。由 SEM 與 TEM 的觀察中可以清楚的看到奈米平板鑽石形成，形狀近似六邊形，其厚度大約在 20-30nm，尺寸大約是幾百的奈米。從 TEM 的分析，發現這些奈米平板單晶鑽石其軸向除了有 $\langle 110 \rangle$ 外，還有 $\langle 111 \rangle$ 特徵之平板鑽石。我們也分析側向結構了解奈米平板鑽石側向生長機制。



Synthesis and Microstructural Investigation of 2-Dimension Diamond Nanoplatelets

student : Chun-An Lu

Advisors : Dr. Li Chang

Department of Material Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Diamond crystallites in 2-dimension nanoplatelet morphology were synthesized in a microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) system using a CH_4/H_2 gas mixture with a ratio of 0.667% at relative high temperature (over 1100°C). In this work, we have studied the synthesis conditions of diamond nanoplatelets with the temperature effect using the geometry of specimen positions relative to the plasma during the deposition process.

In the first part of the dissertation, we used substrates in a special position which were standing-up on the holder and allowed it to be entirely embedded within the plasma ball in MPCVD. The influence of various substrates on the deposition of diamond nanoplatelets with the formation of carbon allotrope at different plasma ball deposition was investigated. Surface morphology and crystalline characteristics were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and selected area diffraction (SAD). According to the distribution of the deposits, it can be divided into three distinct areas with respect to different heights on the specimen. The top area of the specimen which is near the center of the plasma ball (temperature $> 1100^\circ\text{C}$) is full of diamond nanoplatelets on the surface. These diamond

nanoplatelets are hexagonal single crystallites with a thickness of 20-60 nm and side length of several hundred nanometers. TEM examination shows that the diamond nanoplatelets are oriented in $\langle 110 \rangle$. In the middle portion (lower temperature around 1000-1100 °C) it is found that there exist diamond nanoplatelets with some nano-particles which contain Fe and carbon. Three carbon allotrope including nano-diamonds, carbon nano-particles and carbon nano-tubes are coexisted in the lowest area near the edge of plasma ball where the temperature is the lowest, about 900 °C.

In the second part of the dissertation, the substrate in a horizontal position was embedded within the plasma ball close to its center where a high temperature above 1100 °C was reached during the deposition. SEM and TEM observations clearly show that the diamond nanoplatelets exhibit hexagonal-shaped morphologies, and the thickness and the length are measured to be around 20-30 nm and several hundred nanometers, respectively. TEM with selected area electron diffraction shows that each platelet is a single crystalline diamond. In addition to $\langle 110 \rangle$ oriented diamond nanoplatelets, it is found another type of diamond platelets which have $\langle 111 \rangle$ orientation. Based on TEM observations in a side-view direction, it is understood the lateral growth mechanism of the $\langle 111 \rangle$ diamond nanoplatelets.

誌謝

博士這個學位對我來說如果只靠自己的努力是沒有辦法完成的，這一路上得到太多人的幫忙，雖然時間不算短，但總算在大家的幫忙與鼓勵下順利完成了，謝謝您們。

張立 教授，我的指導教授，一個我在博士班生涯中最重要的人，說不完的感謝，感謝老師給的是一個獨立自由的研究空間，無止盡的學習，無限大的包容，這種種的付出對我來說已經超出一個指導教授對學生的照顧。也因為老師對學生的不放棄，最後才能順利完成博士學業。謝謝老師。

張德富，博士班中最重要的同學兼好友，不管在生活上或是實驗上，都是你一路的扶持與幫忙，有你一路相挺，才能堅持到最後，謝謝你。我一直都記得”要一起畢業”這句最常掛在我們嘴邊的話。

黃穩駿，一起生活的學弟，分析上所需要的資源，常常得靠你幫忙，生活上，也受你照顧很多，謝謝你一直為我加油打氣。

厚光、志坤、岳翰、英皓等學弟，因為領域較近，常偷偷以學長的身份請你們幫忙很多事，不管在專業、在電腦等各方面，都麻煩你們很多，謝謝你們的幫忙。

致宇、明雁、家豪、佳玲、虹蓓等學弟妹，生活方面常常依賴你們，因為你們，博士班的生活更多采。

智偉、東杰及所有實驗室的學弟學妹們，謝謝你們在各方面的協助與幫忙。除了實驗室的學弟妹外，其他實驗室的伙伴，志偉、國仁等在實驗上及生活上都受到你們很多照顧，也在這裡說聲謝謝。

豆豆、義松、正隆、育褶好友們，在博士班的生活中，謝謝你們這些年的鼓勵與陪伴，謝謝你們。

最後，我要感謝我的家人，包含了爸爸、媽媽、哥哥及大嫂，謝謝你們無私的包容與支持，一路上陪我走到現在，謝謝您們。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 鑽石的特性.....	1
1.2.1 鑽石晶體結構.....	2
1.2.2 石墨晶體結構.....	2
1.2.3 鑽石的特性與應用.....	5
1.3 論文概要.....	11
1.4 參考文獻.....	12
第二章 文獻回顧.....	13
2.1 化學氣相沉積法合成鑽石.....	13
2.1.1 碳相圖.....	13
2.1.2 化學氣相沉積法.....	13
2.1.3 電漿輔助化學氣相沉積法.....	15
2.1.4 微波電漿輔助化學氣相沈積技術.....	16
2.2 鑽石之成核與成長.....	19
2.2.1 鑽石成核、成長與二次成核的過程.....	19
2.2.2 鑽石成核.....	20

2.2.3 鑽石成長.....	23
2.3 鑽石晶體之成長.....	26
2.3.1 三維晶體成長.....	26
2.3.2 鑽石的三維晶體型態.....	28
2.3.3 二維晶體成長.....	28
2.3.4 鑽石的二維晶體型態.....	31
2.3.5 一維奈米結構鑽石.....	32
2.3.6 零維奈米結構鑽石.....	35
2.4 雙晶鑽石.....	37
2.5 VLS 機制合成鑽石.....	40
2.6 研究動機.....	43
2.7 參考文獻.....	44
第三章 側向成長二維奈米平板鑽石之研究.....	52
3.1 前言.....	52
3.2 實驗設備與方法.....	52
3.2.1 實驗流程.....	53
3.2.2 實驗設備.....	53
3.2.3 實驗方法.....	58
3.3 實驗結果與討論.....	64
3.3.1 試片與電漿球位置之觀察.....	64
3.3.2 Fe/diamond/Si 基材.....	65
3.3.3 Fe/ Si 基材.....	81
3.3.4 diamond/Si 基材.....	86
3.4 結論.....	91
參考文獻.....	92

第四章 水平成長二維奈米平板鑽石之研究.....	93
4.1 前言.....	93
4.2 實驗方法.....	93
4.3 實驗結果與討論.....	96
4.3.1 掃描式電子顯微鏡表面形態觀察.....	96
4.3.2 穿透式電子顯微鏡分析.....	102
4.4 沉積時間與奈米平板鑽石表面形態探討.....	115
4.5 奈米平板鑽石.....	122
4.5.1 <011>奈米平板鑽石.....	122
4.5.2 <111>奈米平板鑽石.....	122
4.6 結論.....	126
參考文獻.....	127
第五章 結論.....	129



表目錄

表 1-1 鑽石基本特性.....	7
表 1-2 鑽石跟其他材料硬度質比較.....	8
表 1-3 鑽石跟其他材料摩擦係數.....	9
表 1-4 鑽石跟其他材料的熱傳導係數的比較.....	10
表 3-1 實驗基材種類.....	52
表 3-2 側向合成奈米平板鑽石參數表.....	62
表 4-1 奈米平板鑽石沉積反應參數.....	95
表 4-2 不同沉積時間之實驗參數表.....	115



圖目錄

圖 1.1 面心立方晶體鑽石結構.....	3
圖 1.2 (a)立方晶鑽石原子結構與 (b)六方晶鑽石的原子結構.....	4
圖 1.3 石墨的原子結構.....	4
圖 2.1 碳的壓力及溫度的相圖.....	14
圖 2.2 低壓化學氣相沉積系統反應示意圖.....	15
圖 2.3 微波電漿輔助化學氣相沉積系統.....	18
圖 2.4 ASTeX 微波電漿輔助化學氣相沉積系統.....	18
圖 2.5 Van der Drift 於 1967 年提出的進化選擇機制.....	23
圖 2.6 用來描述鑽石 {100}/{111} 晶面成長速率比值的形狀參數.....	25
圖 2.7 三維晶體成長方向示意圖.....	27
圖 2.8 晶面成長示意圖.....	28
圖 2.9 晶體表面表面階梯.....	29
圖 2.10 平板雙晶是透過雙晶凹角結構來側向成長.....	30
圖 2.11 平板側面結構.....	30
圖 2.12 (a)(b)利用鋁陽極模板來成長多晶的鑽石圓柱.....	32
圖 2.13 (a)(b)長時間氫電漿處理之後的一維鑽石單晶奈米線.....	33
圖 2.14 空氣電漿對鑽石基材蝕刻而獲得鑽石奈米鬚晶.....	34
圖 2.15 (a)利用反應離子蝕刻製作出鑽石奈米柱陣列。(b)在氫電漿處理過程，鑽石奈米線的成長。(c)是經過氫電漿處理過後，將原本奈米圓柱轉換為奈米方柱.....	34
圖 2.16 電子束誘發 carbon-onion，使轉變成奈米鑽石.....	36
圖 2.17 在 Si {100} 基材上利用偏壓輔助孕核成長鑽石.....	36
圖 2.18 (a)十面體多雙晶晶粒鑽石 (b)二十面體多雙晶晶粒鑽石.....	37
圖 2.19 (a)雙晶繞射點伴隨鑽石 [110] 晶軸的繞射出現。(b)暗視野觀察，有	

許多雙晶在{111}表面之下.....	38
圖 2.20 (a)Kasu 等人在鑽石{111}基材上進行均質磊晶上成長，發現成長在 上面的雙晶並不跟原先{111}晶材平行。(b)由於雜質原子造成在 {111}晶面上產生雙晶，並使得雙晶無法跟基材表面{111}平行.....	39
圖 3.1 側向合成奈米平板鑽石實驗流程圖.....	54
圖 3.2 ASTeX 微波電漿化學氣相沉積系統示意圖.....	55
圖 3.3 本論文所採用 ASTeX 微波電漿化學氣相沉積系統.....	55
圖 3.4 側向合成奈米平板鑽石特製基座示意圖.....	61
圖 3.5 合成鑽石過程中試片與電漿相對位置.....	65
圖 3.6 試片反應前 SEM 表面形貌.....	67
圖 3.7 沉積鑽石後試片表面形態分佈示意圖.....	67
圖 3.8 (a)試片 A 區 SEM 觀察之表面形態，僅奈米平板沉積鑽石存在；(b) 為同一區域高倍率下表面形貌.....	68
圖 3.9 (a)為試片 B 區 SEM 觀察之表面形態，除了奈米平板鑽石，還有些 奈米顆粒；(b)為同一區域高倍率下表面形貌.....	70
圖 3.10 (a)試片 C 區 SEM 觀察之表面形態，有奈米鑽石顆粒及碳管；(b) 為同一區域高倍率下表面形貌.....	71
圖 3.11 (a)奈米平板鑽石明視野影像；(b)為其以[011]為軸向擇區繞射圖；(c) 為圈選圖(b)白色箭頭 111 所產生暗視野影像.....	73
圖 3.12 (a)奈米平板鑽石明視野影像，白色箭頭處回其雙晶缺陷；(b)圖為 以鑽石[110]軸向擇區繞射圖.....	74
圖 3.13 為元素二維分佈影像(Elemental Mapping)；(a)為碳元素的分佈區 域；(b)為鐵元素分佈區域；(c)則是將(a)圖及(b)圖疊圖做比較.....	76
圖 3.14 (a)低能量損失區能譜，33 eV 為一個鑽石特性能損位置；(b)針對奈 米鐵粒進行 Fe L-edge 內層軌域的損失能譜；(c)carbon K-edge 內層	

軌域損失能譜比較，分別於奈米平板鑽石與純鑽石上取得.....	78
圖 3.15 (a)為明視野影像；(b)是以[011]為軸向的 bcc Fe 擇區繞射圖；(c)為 暗場相影像，圈選圖 (b)中 bcc 鐵 $01\bar{1}$ 繞射點產生.....	80
圖 3.16 試片表面上方最靠近電漿球位置產生大量奈米平板鑽石.....	83
圖 3.17 奈米平板鑽石獨立存在且直立插在試片表面.....	83
圖 3.18 SEM 觀察試片表面，(a)為低倍率下的表面形貌，可看到奈米平板 鑽石與奈米碳管；(b)在高倍率下除了鑽石與碳管還可發現鐵粒碳粒 的存在.....	84
圖 3.19 (a)試片下方可觀察到許多球體物質存在；(b)將倍率升高可觀察 到球體是由許多奈米鑽石所組成.....	85
圖 3.20 鑽石基材表面形貌.....	86
圖 3.21 (a)反應後試片表面於 SEM 觀察結果；(b) SEM 觀察表面不平整形 貌.....	88
圖 3.22 不同區域所觀察到表面形貌並不相同(a)此區奈米平板鑽石是垂直 於表面(b)此區奈米平板鑽石的表面平行試片表面.....	89
圖 3.23 (a)此區奈米平板鑽石排列整齊；(b)高倍下可觀察到近似六邊形奈米 平板鑽石.....	90
圖 4.1 將試片伸入電漿成長示意圖.....	94
圖 4.2 沉積時，試片伸入電漿反應之平視圖.....	97
圖 4.3 沉積時，試片伸入電漿反應之俯視圖.....	97
圖 4.4 試片中心表面奈米平板鑽石分佈情形 SEM 影像.....	98
圖 4.5 試片中心表面奈米平板鑽石形態高倍率 SEM 影像.....	98
圖 4.6 試片中心表面奈米平板鑽石分佈情形 SEM 影像.....	100
圖 4.7 試片邊緣表面奈米平板鑽石高倍率 SEM 影像.....	100
圖 4.8 沉積後表面奈米平板鑽石分佈情形，較亮區為密度高區域.....	101

圖 4.9 奈米平板鑽石 TEM 明視野影像(低倍).....	103
圖 4.10 (a)奈米平板鑽石 TEM 明視野影像(高倍), (b)3D 影像圖.....	103
圖 4.11 奈米平板鑽石在[011]晶軸下之擇區繞射圖(SAD).....	105
圖 4.12 在[011]晶軸下, 對繞射點 111 所作的暗視野影像.....	105
圖 4.13 HRTEM 影像, 其所觀察的範圍是奈米平板鑽石 {111} 邊緣位置, 即 圖 4.10 白色環所圈的位置, 左下角為快速富利葉轉換的 SAD.....	106
圖 4.14 奈米平板鑽石 TEM 明視野影像.....	106
圖 4.15 奈米平板鑽石在[111]晶軸下之擇區繞射圖(SAD).....	107
圖 4.16 圈選 $\bar{2}02$ 繞射點所產生 TEM 暗視野影像.....	107
圖 4.17 奈米平板鑽石側面 TEM 明視野影像.....	109
圖 4.18 對應圖 4.17 的繞射圖形, 軸向為[110].....	109
圖 4.19 TEM 暗視野影像, 圈選鑽石 111 繞射點, 可觀察到多層結構.....	110
圖 4.20 J.C. Angus 所發現的鑽石平板雙晶體.....	111
圖 4.21 每個平板鑽石邊緣可觀察到凹溝.....	111
圖 4.22 圖 4.17 高倍率下左邊邊緣情形, 可觀察到許多不同方向的面....	112
圖 4.23 圖 4.17 高倍率下左邊邊緣表面情形.....	112
圖 4.24 針對聚集物體(aggregate)區域的 TEM 明視野影相, 左上角內圖為 針對箭頭所指處的奈米平板鑽石所產生的繞射圖形.....	114
圖 4.25 由鑽石 111 環狀繞射點所成像的暗視野影像.....	114
圖 4.26 沉積 30 分鐘後奈米平板鑽石分佈情形.....	116
圖 4.27 沉積 30 分鐘後奈米平板鑽石表面形貌.....	116
圖 4.28 沉積 30 分鐘後奈米平板鑽石高倍率表面形貌.....	116
圖 4.29 沉積 60 分鐘後奈米平板鑽石分佈情形.....	118
圖 4.30 沉積 60 分鐘後奈米平板鑽石表面形貌.....	118
圖 4.31 沉積 60 分鐘後奈米平板鑽石二次成核表面形貌.....	118

圖 4.32 沉積 90 分鐘後奈米平板鑽石分佈情形.....	119
圖 4.33 沉積 90 分鐘後奈米平板鑽石表面形貌.....	119
圖 4.34 沉積 90 分鐘後奈米平板鑽石二次成核表面形貌，平板鑽石二次成核發生在表面.....	120
圖 4.35 沉積 90 分鐘後奈米平板鑽石二次成核表面形貌，平板鑽石二次成核發生在側邊.....	120
圖 4.36 沉積時間與奈米平板鑽石尺寸及厚度比較圖.....	121
圖 4.37 (a)近箭頭形微米鑽石結構，(b)近六邊形奈米平板鑽石結構.....	123
圖 4.38 近箭頭形鑽石原子[110]方向投影原子模型.....	123
圖 4.39 spinel-type 近箭頭形雙晶與晶體間之方向示意圖.....	124
圖 4.40 (a) 晶體成長從{100}開始，之後延伸到{100}-{111}凸脊樑脊時會出現次階梯結構；(b) 次階梯結構只需要兩個碳原子就可以形成穩定鍵結，進一步成長。	125



第一章

緒論

1.1 前言

鑽石又稱"寶石之王"，是高檔寶石中的最珍貴者。鑽石的礦物名稱為金剛石，其英文名稱 diamond,來源於希臘文 adamas，意為最硬的東西。金剛石是地球上存在時間最長的石頭，是永恒存在的標誌。所以才會有廣告詞"鑽石恆久遠，一顆永流傳"的出現。

鑽石除了被用來珍藏跟象徵地位外，其優異的性質也非其他材料所以可以比擬的。自從西元 1797 年，英國化學家 S. Tennant 發現鑽石為碳的同素異形體之後，許多科學家即不斷研究如何在實驗室中合成鑽石，直到 1954 年美國奇異公司成功的將碳(石墨)在高溫高壓法下轉變成鑽石。1957 年奇異公司更推出商業用之人工鑽石。這樣的製程方式統稱為 HPHT(High Pressure and High Temperature)。

在 1976 年代，蘇聯科學家 Derjaguin 實驗室利用化學輸送反應法 (Chemical Transport Reaction, CTR) 在低於大氣壓下合成人工鑽石，從此開始了低壓合成鑽石的時代。之後日本 Matsumoto et al 實驗室所發展出的 Hot Filament Chemical Vapor Deposition(HFCVD)熱燈絲化學氣相沉積法，Kamo et al 所發展的 Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition(MPACVD)微波電漿輔助化學氣相沉積等方法，皆為低溫低壓合成鑽石最常使用的方法。本論文所採用的鑽石成長技術即微波電漿輔助化學氣相沉積技術，第二章節會針對此技術做更詳細的介紹。

1-2 鑽石的特性

在這個章節，將探討鑽石的特性其分別從晶體結構、物理及化學性質

與鑽石的應用[1-5]。

1-2-1 鑽石晶體結構

鑽石的化學組成爲碳 (carbon, C)元素。從鑽石的晶格結構來觀察，每個碳原子皆以 sp^3 共價鍵方式與其他四個相鄰的碳原子混成鍵結，形成四面體的結構 (Tetrahedral)。每個碳原子的鍵結長度是 0.154 nm。鍵能爲 711 KJ/mol。基本上鑽石有兩種晶體結構，面心立方的晶體結構與六方對稱結構。最常見的鑽石晶體結構是面心立方的晶體結構，如圖 1.1 所示。八顆碳原子在單位晶胞角落的位置及有六顆碳原子在面心的位置，四顆碳原子在單位晶胞內。其晶格常數爲 0.356 nm。其結構上極爲緻密，鍵結力極強，不易被打斷，造就鑽石有最堅硬的性質。另一種六方對稱結構鑽石，這類型複形態鑽石晶體，相較於面心立方晶體結構，在自然界以及一般人工合成的鑽石都極爲稀少，其結構最大的不同在於面心立方晶體結構從其最緊密堆積平面 {111} 面來觀察，每層 {111} 面就類似石墨結構有六個碳原子的群組環所組成，且與上層及向下層錯褶就形成如同椅子(chair)般的結構，如圖 1-2(a) 陰影所示。沿著每一個 $\langle 111 \rangle$ 方向，其堆積週期爲 AaBbCcAaBbCcAaBbCc，而且結合層跟層之間的組群環以椅子(chair)結構來結合。在六方對稱鑽石則是在 AaBbCc 其中有一層多轉 60° 則最緊密堆積面堆疊的週期變成 AaBbAaBbAaBb，此時結合層跟層之間的組群環則以船舟(boat)結構來連結，如圖 1-2 (b)。這樣堆疊形式的碳晶體中的碳原子彼此仍以 sp^3 鍵結合，只是層跟層間的組群環內的碳原子間的鍵結方向改變。

1.2.2 石墨晶體結構

石墨的化學組成亦爲碳元素，故石墨與鑽石同爲碳的同素異形體。從石墨的晶格結構來看是由 sp^2 軌域混成方式鍵結。用 σ 共價鍵和平面上相鄰的三個碳原子鍵結，形成連續的平面六角形結構，同一平面上碳原子鍵

與鍵的夾角為 120° 。共價鍵成度為 0.141 nm ，鍵能為 524 KJ/mol 。平面層之間相互平行，層與層之間鍵結是以微弱的凡得瓦 π 鍵結合，鍵長為 0.355 nm ，鍵能只有 7 KJ/mol ，而堆疊週期則是以 ABABAB 的順序來堆疊。

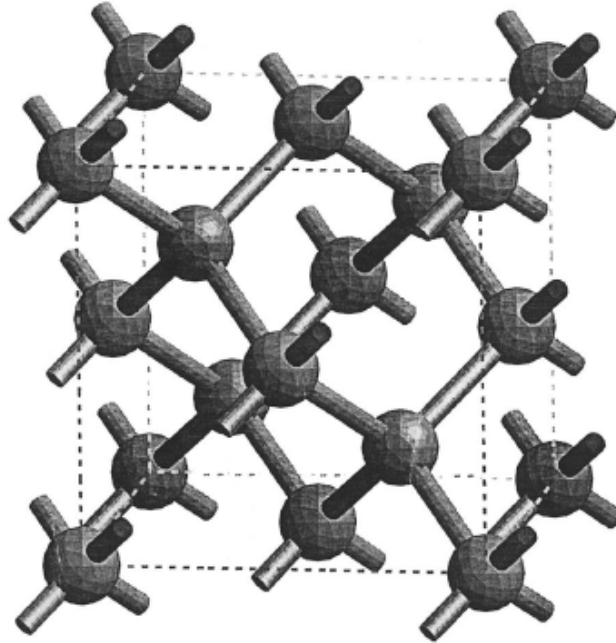


圖 1-1 面心立方晶體鑽石結構。[1]

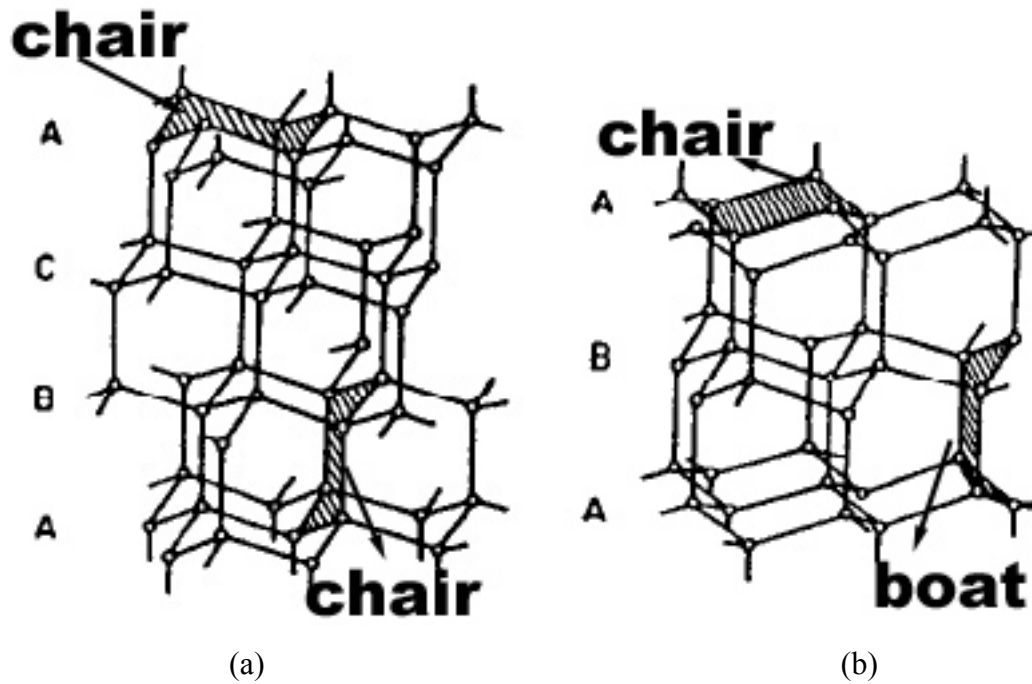


圖 1.2 (a) 立方晶鑽石原子結構。每層由椅子型的群組環所組成，層跟層間也是以椅子結構來結合。(b) 六方晶鑽石的原子結構。每層由椅子型的群組環所組成，層跟層之間是以船舟結構來結合。[3]

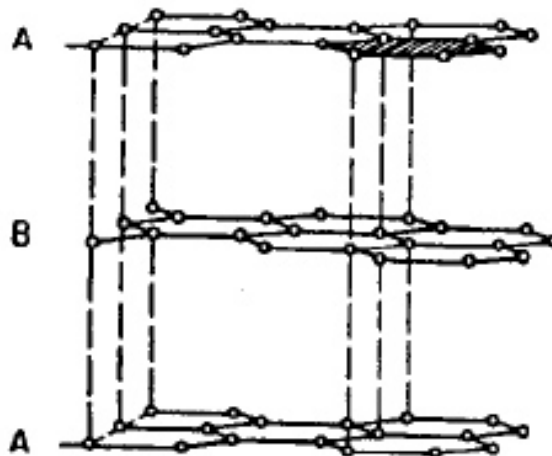


圖 1.3 石墨的原子結構。每層是由平坦的六個碳原子的群組環所構成。[3]

1-2-3 鑽石的特性與應用

鑽石同時兼具許多在目前已存在的材料無法比擬的優異性質，如具有極高的硬度、強抗壓、極高的絕緣性等等，表 1.1 即為鑽石的基本性質。將依其性質有各種不同的應用。

1. 切削材、研磨材、耐磨耗材、耐酸鹼腐蝕及防止擴散的保護層：

由於其硬度高、耐磨耗且抗腐蝕因此可以應用於如：手術刀、工業用切割刀具、鑽石砂紙、電路板鑽頭、軸承與閥的耐磨層、硬碟機碟片與讀寫頭的耐磨層。表 1.2 及 1.3 鑽石跟其他材料硬度及摩擦係數比較。在耐酸鹼及防擴散特性則大多用在及盛裝危險化學藥劑的容器的保護層或防止鈉離子擴散與晶舟的保護層。

2. 光電元件方面：

由於鑽石的能隙很大，可用於開關元件及輻射偵測計數器；因具有很低的飽和電阻值，亦可用於紫外光的感測元件、

3. 光學鍍膜方面：

鑽石擁有非常高的光學穿透性且其低膨脹係數，熱傳導係數高(甚至是金屬銅的五倍，表 1.4 為鑽石與其他材料熱傳係數之比較)。因此非常適合於光學視窗，尤其是應用於高功率的雷射共振腔與透視窗；因其具輻射線抵抗力，故亦可用於 X-ray 的透視窗，紫外光至紅外光頻率範圍的透視窗等。

4. 散熱元件方面：

由於鑽石具有很高的熱導係數與電阻值，可作為電路元件或電路板上的散熱元件或散熱板。

5. 音響元件方面：

由於鑽石具有很高的材料剛性，質輕且聲音傳播的速率高，高頻震動的特性優於一般材料，因很適合作為揚聲器的震動膜片。

6. 高溫電子元件方面：

在高溫電子元件應用方面，以矽為基材所製成的元件，在溫度約 200 °C 時就會失效無法使用，而由鑽石所製成的元件，最高的工作溫度可以達到 650°C，且由於鑽石經摻雜質後的活化能很高(大於 0.3eV)，所以當溫度升高時，電子和電洞的數目都會大幅增加，因此反而在高溫下(100°C~600°C)，鑽石所製成的元件反而有較為適用。另外在太空中使用時也可以對於紫外線等輻射造成的傷害有所抵抗，故可以用於惡劣的環境當中。

7. 電子元件方面:

鑽石具有很高的介電強度、耐高溫及最佳的熱傳導性，因此適合用於高功率電晶體元件、高功率微波元件及光電壓轉換元件；高頻反應特別靈敏，可用於高頻場效電晶體；對於輻射抵抗力強，不易因輻射損傷或離子佈值而造成電阻值驟降，可用於電阻元件；有很好的電能儲存特性，可用於電容元件。電子與電洞遷移率高，再加上鑽石擁有高崩潰電場，因此在高頻及高電場的元件應用深具潛力。將來或許會因為製造技術成熟，製造成本降低，便能廣泛應用於半導體積體電路上。

表 1.1 鑽石基本特性[5]

Property	Value	Units
Hardness	10,000	kg/mm ²
Strength, tensile	>1.2	GPa
Strength, compressive	>110	GPa
Sound velocity	18,000	m/s
Density	3.52	g/cm ³
Young's modulus	1.22	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
Electron mobility	2,000	cm ² /V-s
Hole mobility	1,800	cm ² /V-s
Electron saturated velocity	27,000,000	cm/s
Hole saturated velocity	10,000,000	cm/s
Work function	small and negative	On [111] surface
Bandgap	5.45	eV
Resistivity	10 ¹³ - 10 ¹⁶	Ohm-cm

表 1-2 鑽石跟其他材料硬度質比較。[2]

<i>Materials</i>	Knoop Hardness (kg/mm²) (298 K)
Diamond	5700~10400
Cubic BN	4500
Boron carbide	2250
Tungsten carbide	2190
Titanium carbide	2190
Aluminum oxide	2000
Silicon carbide	1875~3980
Titanium nitride	1800
Case hardened steel	800
High carbon steel	400
Copper	40

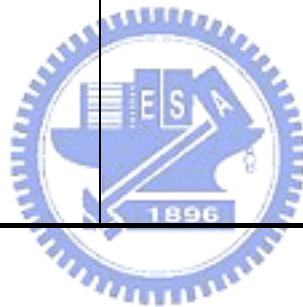


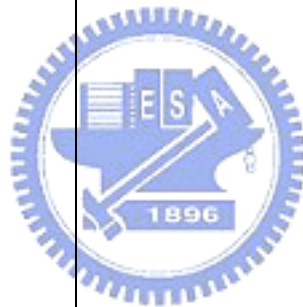
表 1-3 鑽石跟其他材料摩擦係數。[2]

<i>Materials</i>	Friction coefficient
Diamond	0.05
Teflon	0.05
Metals (lubricated)	0.10
Graphite	0.10
Tungsten carbide	0.20
Sapphire	0.20
Nickel (bare)	0.70
Iron (bare)	1.00
Aluminum	1.30
Lead	1.50



表 1-4 鑽石跟其他材料的熱傳導係數的比較。[2]

<i>Materials</i>	Thermal conductivity (Watts/cm-°C)
Diamond (Type II)	20.00
Boron nitride (theory)	13.00
Beryllium oxide	3.70-5.90
Water	5.61
Silicon carbide	4.90
Silver	4.18
Copper	3.80
Aluminum nitride	3.70
Gold	3.11
Aluminum	2.38
Tungsten	1.70
Silicon	1.50
Oil, Transformer	1.36
Iron	0.82
Graphite	0.80-2.50
Palladium	0.70
Tin	0.65
Gallium arsenide	0.46
Germanium	0.28
Titanium	0.20
Quartz	0.07-0.14



1.3 論文概要

本論文使用微波電漿輔助化學氣相沉積(Microwave Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition)合成二維奈米平板鑽石之研究。第二章中，文獻回顧的部份會探討鑽石合成理論及二維晶體成長及奈米結構鑽石相關文獻。在第三章，將介紹在各種基材上，利用側向基材擺放成長於高溫微波電漿化學氣相沉積法合成的二維奈米平板鑽石，並探討基材對於奈米平板鑽石沉積的影響。並且透過分析儀器的觀察其表面形貌其特性分析。第四章則將使用矽基材 MPCVD 系統中成長二維奈米平板鑽石之研究，與第三章最大的區別在於基材種類與基材的擺放方式，除了完整的分析之外，將從晶體成長的觀點，來探討奈米平板鑽石成長機制。第五章是結論。



References:

- [1] S. T. Lee, Z. Lin, X. Jiang, CVD diamond films: nucleation and growth, Mater. Sci. Eng. R, 25 (1999) 123.
- [2] Robert F. Davis, Diamond Films and Coatings Development, Properties, and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1992.
- [3] Huimin Liu and David S. Dandy, Diamond Chemical Vapor Deposition Nucleation and Early Growth Stages, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1995.
- [4] A. Lettington and J. W. Steeds, Thin Film Diamond, Chapman & Hall, New York, 1994.
- [5] <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/diamond/diamprop.htm>



第二章

文獻回顧

2.1 化學氣相沉積法合成鑽石

2.1.1 碳相圖

在這個章節中，我們首先要回顧的是低壓化學氣相合成鑽石文獻，先從碳的相圖中去探討鑽石與石墨分別穩定存在環境間的關係。圖 2.1 為碳的相圖 [1]，橫軸為溫度，縱軸為壓力。在這張圖中首先看圖中最粗的這條線為鑽石及石墨相變化的界線，我們可以發現碳在常溫常壓的條件下的狀態，最穩定相是石墨，而鑽石以介穩態(metastable)存在。但是鑽石之所以可以存在常壓常溫中最主要是因為鑽石轉化成石墨所需要克服的能障相當高，使得鑽石可與石墨共存。反過來說在粗線之上，可以發現鑽石為穩定相而石墨則反而是介穩相。因此在合成條件有所偏差的時候除了鑽石合成外，也可以發現到石墨的殘留存在。

在這張圖也標示四個區域，分別對應不同鑽石合成製程的區域。其中 A、B 區為高溫高壓法，而 C 區為震波法(shock wave)，而 D 區則對應到低壓區的鑽石合成技術，也就是所謂氣相合成鑽石。在這裡我們將僅針對論文相關的氣相合成鑽石加以探討，其他方法則省略。

2.1.2 化學氣相沉積法(CVD method)

化學氣相沉積法合成鑽石 (圖 2.2)，首先將反應氣體(氫氣與甲烷)通入腔體中，藉由持續提供能量(加熱、電漿反應)對反應氣體產生氣相活化(gas phase activation)，使氣體原子、原子團、分子、分子團、活性根及離子處於較高的能量狀態，藉由對流與擴散等方式在接近基材附近的局部區域產生氣相

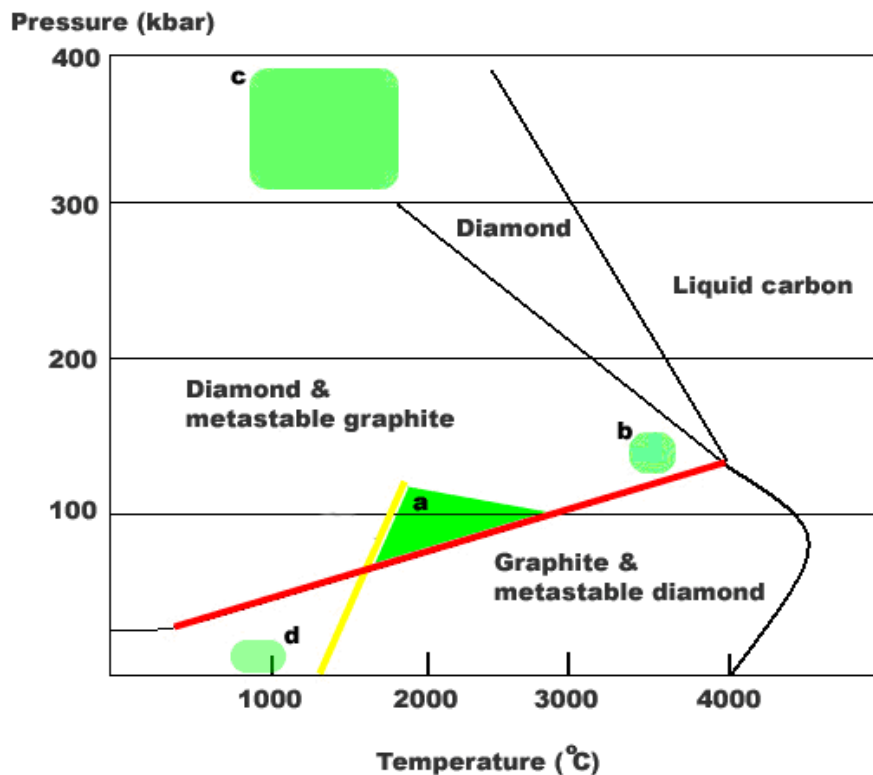


圖 2.1 為碳的壓力及溫度的相圖。 [1]

非平衡反應(gas phase non-equilibrium reaction)包含了吸附、遷移、熱脫附、鍵結、蝕刻等反應，然後在基材上沉積碳原子，最後產生鑽石[2]。

化學氣相沉積法的分類有很多種，有依氣相活化方式來分類[2]，大概可以分為外部加熱法(external heating method)，如熱燈絲化學氣相沉積法；電漿活化法(plasma assisted CVD)，最具代表的便是電漿輔助化學氣相沉積法，還有熱能與化學活化法(thermal and chemical activation method)，如火焰加熱化學氣相沉積法。

若是依所提供能量進行反應的方法來分類的話，則可分為四大類 [2-3]，分別為熱能輔助化學氣相沉積法(thermal enhanced CVD method)，電漿輔助化學氣相沉積法(plasma assisted CVD)；火焰加熱化學氣相沉積法(flame CVD)及多重方式混成化學氣相沉積法(hybrid-techniques combined CVD)。 接下來 我們將針對電漿輔助化學氣相沉積法做較完整的介紹。

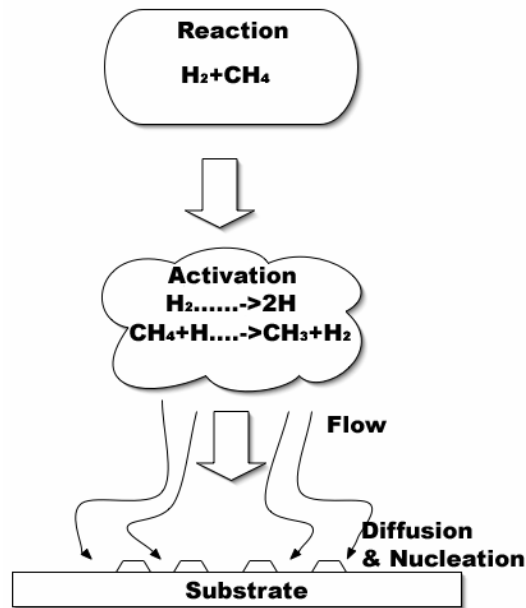


圖 2.2 低壓化學氣相沉積系統反應示意圖。[4]

2.1.3 電漿輔助化學氣相沉積法

電漿輔助化學氣相沉積法，其主要是在系統中提供能量，將反應腔體內的氣體激發成電漿態，其反應氣體通常為氫氣及有機氣體，其解離成氫原子、碳氫根及激態活性氫原子，碳原子經擴散吸附在基材上，進行鑽石的沉積。

電漿依照形成的溫度可分為冷電漿與熱電漿[1]，分別描述於下：

(1) 冷電漿(cold plasma)、非等溫電漿及非平衡電漿：

在低壓力及低於 1 torr，電子擁有高動能，且溫度在 5000-10000 K 下，而離子因為質量大，無法跟上電場交替變化的頻率，而處在一個相對的低溫度(室溫-1000 K)及低能量下，即電漿溫度低。因此造成電子離子溫度不同，即稱為非等溫或非平衡電漿。

(2) 熱電漿(hot plasma)、等溫電漿與平衡電漿

在高壓力下(指高於 100 torr)，屬於電場低交替頻率的環境下，電子離子的運動速度與頻率便會接近，皆處在高能量及高溫度下，也就是電漿的溫度高，電子與離子溫度都處在 5000-100000 K 的高溫度下，稱為等溫電漿

或平衡電漿。

電漿輔助化學氣相沉積法大概可分為下列幾種：化學傳輸反應化學氣相沉積法 (chemical transport reaction method, CRT method)、直流電極電漿化學氣相沉積法(direct-current plasma-assisted CVD)、無線電射頻電漿化學氣相沉積法(radio-frequency plasma-assisted CVD)、微波電漿化學氣相沉積法(microwave plasma-assisted CVD)、電子迴旋共振微波電漿化學氣相沉積法(electron cyclotron resonance microwave plasma-assisted CVD)及高壓電漿化學氣相沉積法(high-pressure microwave plasma-assisted CVD)。 下一個章節文獻將針對我們所使用的系統，微波電漿化學氣相沉積法做完整的介紹。

2.1.4 微波電漿輔助化學氣相沉積技術

微波電漿化學氣相法不管是在學術研究或是在業界都被廣為採用，其主要是具有下列幾項優點：

1. 系統穩定，鍍膜品質佳，雜質較少且製程的再現性佳，具工業生產能力。
2. 電子可經由碰撞提供能量，沉積溫度可降低。且具有較佳的能源使用效率。
3. 設備取得容易且操作簡單、成本較低。

微波電漿產生原理其實跟一般射頻(radio-frequency)電漿類似，只是其是利用 2.45 GHz 的微波做為電漿的激發源。反應氣體通常為氫氣，並通入有機氣體為碳源，有機氣體和氫氣分別被解離為化學活性較強的氫離子和碳氫根及激態活性氫原子，碳原子經擴散且吸附於基板材料上，形成鑽石結構的原子團，進而長成鑽石。 McMaster 實驗室[5]利用質譜儀進行電漿中物種分析，發現在電漿中含有 C_2H_2 、 CH_4 、 CH_3 及

H 等物種，微波電漿裝置的構造如圖 2.3 所示，圖中整個腔體是根石英管，由金屬罩包覆，經由方形金屬的波導管將微波傳遞到石英管裡，且在石英管內的反應試片座上方微波相位產生剛好是電磁場振幅最大，使電漿在石英管內的鉬金屬試片座上方被誘發出。採用石英管為腔體的主要材料是因為石英可耐高溫至 1200 °C 左右且本身不會吸收微波。但在電漿反應過程中氫原子極為容易對石英管壁進行蝕刻，使產生 SiO 的蒸氣，易造成製程的污染。本研究所使用的微波電漿化學氣相沉積系統為後來美商應用科學技術(ASTeX)公司所發展出不鏽鋼型的微波電漿化學氣相沈積腔體，由於為了能將微波導入不鏽鋼腔體，他們採用適當的天線將方形波導管內的微波轉換成能導入圓形不鏽鋼腔體內的微波，見圖 2.4。



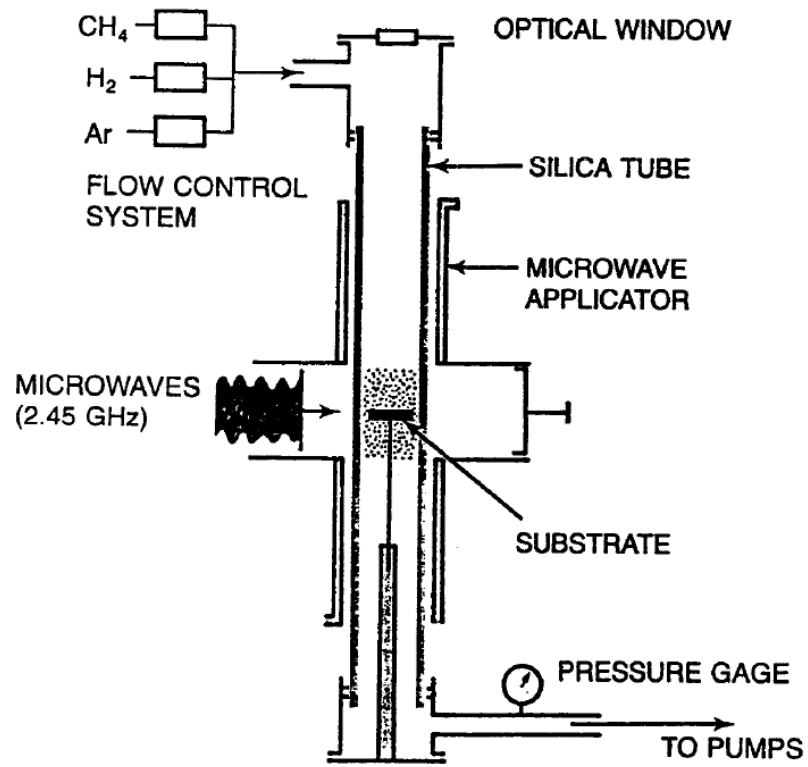


圖 2.3 微波電漿輔助化學氣相沉積系統 [1]

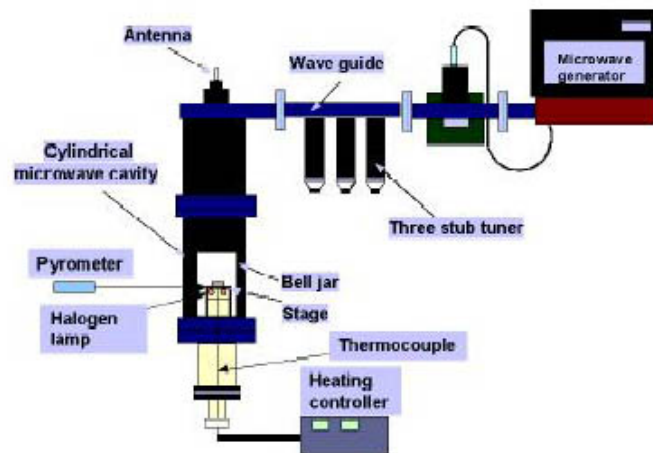


圖 2.4 ASTeX 微波電漿輔助化學氣相沉積系統

2.2 鑽石之成核與成長

在這個章節，將簡單探討鑽石的成核與成長，其中鑽石成核的可分為同質成核(homogeneous nucleation)與異質成核(heterogeneous nucleation)，除了成核分類外，也將回顧偏壓輔助成核法(bias-enhanced nucleation, BEN)，鑽石成長的部份則將說明鑽石的成長及二次成核的機制。

2.2.1 鑽石成核、成長與二次成核的過程

藉由 J. Singh 依據實驗與 HRTEM 觀察得到的結果，鑽石成核、成長與二次成核的過程可能是 [20]：

- (1). 碳原子的聚集在基材表面形成原子團 (clusters)，並因為受熱獲得能量，鍵結方式由 sp^1 變為 sp^2 。
- (2). 因為氫原子對於不穩定鍵結的 sp^1 與 sp^2 碳原子持續侵蝕 (etching)，碳原子鍵結逐漸改變由 $sp^1 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^3$ ，形成非結晶碳相 (amorphous carbon phase)。
- (3). 在非結晶碳層中，形成 sp^3 碳結晶相，形成鑽石核種，因為鑽石(111)面表面能最小，因此傾向生成 (111) 面的鑽石核種。
- (4). 鑽石晶粒開始成長，開始的形狀是半球狀 (hemisphere)，內部是有序 (ordered) 的鑽石結晶，外層披覆一層無序 (disordered) 的非晶碳層，氣相中不斷有 sp^3 的原子團 (cluster) 加入此層，同時此非晶碳層的原子會向內部已結晶層擴散，提供晶體成長所需的碳原子，使晶粒成長變大。
- (5). 鑽石晶粒持續成長，在長到臨界大小 (critical size) 之前，都是維持半球狀。
- (6). 鑽石晶粒成長超過臨界大小之後，由於鑽石晶體表面的缺陷，例如點

缺陷 (point defects)、疊差 (stacking faults) 與雙晶面 (twins) 等，會逐漸由半球狀變成面狀晶體結構 (faceted crystallographic shape) 此即一次鑽石 (primary diamond crystal) 顆粒。

- (7). 最外層的無序非晶碳層厚度依照鍍膜條件約在 8-14 nm，由於成長氣氛濃度不是完全均勻，所以此層無序非晶碳層的厚度也不是完全相同的。當局部區域的無序非晶碳層厚度超過臨界厚度(critical thickness)15 nm 之後，因為沒有足夠的額外熱能在短時間內用更高的擴散速度驅使碳原子向內擴散，過飽和的無序非晶矽層碳原子便依照先前所述的步驟向外二次再結晶(secondary recrystallization)孕生新的二次核種，此即二次成核 (secondary nucleation)，長成新的二次鑽石 (secondary diamond) 顆粒。

2.2.2 鑽石成核

所謂的成核，是指反應氣體在經由電漿作用下，解離出許多碳氫活性基，而在基材表面將會聚集形成小的原子團(cluster)，當原成長到某一特定的尺寸，將會以穩定的核種存在並持續成長。

(1)同質氣相成核[2]

同質成核是指以相同的元素凝聚形成核種，在鑽石合成中所說的元素就是碳元素，而不是以異質為成核的核心或在異質基材表面上藉異質核種繼續成長，稱之為同質成核。要達到這種要求，只有先在氣相反應中就已經先有微細的鑽石核種顆粒形成，無論最後此氣相成核所有的同質核種是落在同質或異質的基材表面繼續成長，均視為同質成核。

在 80 年代初期，Derjaguin 與 Fedoseev 曾依據古典成核理論，推測鑽石均質成核的可能性 [6]。在 Matsumoto 與 Matsui 等人也有類似的理論推測，指出在氣相中的碳氫化合物極有可能是具有鑽石結構的碳原子匯聚

的小型原子團，在經過反應之後可能在氣相中形成同質鑽石核種[7]。在 Mitura 的研究中提到由 CH_4 、 H_2 、 N_2 、Ar 等組成的反應氣體中， CH_4 會分解而生成鑽石顆粒。可是到目前為止，仍然不是很確定，主要原因是均質的鑽石核種非常小以及數量也非常少，觀察不易。另外在鑽石成長過程，在游離態的氣相中，對於內部反應物種的分析仍然相當困難。在化學氣相沈積鑽石，雖然證實確實有均質成核的發生，但是對整個薄膜的成長影響卻是非常微小，主要的反應還是發生在試片表面上，並且深受試片表面基材狀況的影響而有所變化。

(2) 異質成核 (Heterogeneous nucleation)

異質成核 (Heterogeneous nucleation) 為在異質基材上，經由異質基材的表面缺陷位置、斷鍵位置，或者是與基材材質不同的異質顆粒 (Particle) 位置，形成新的鑽石核種，以繼續成長鑽石的現象，此一現象一般是發生在基材的表面上，不同於之前的氣相成核，因此屬於表面成核。

在 Yarbrough 及 Messier 的論文[8][9]中提到影響鑽石異質成核的因素有七種：

- (1) 基材表面的缺陷，例如：空孔 (Vacancy) [9][10]、差排 (Dislocation)、晶體成長螺紋 (Growth Spirals)、階差位置 (Steps)、V 形凹槽 (Reenty Grooves)、晶界 (Grain Boundary) 與雙晶 (Twins) 等。
- (2) 抑制生成的石墨相生成的氫氣 (H_2)。
- (3) 自由能 (free energy)。
- (4) 表面能 (surface energy)。
- (5) 介面能 (interface energy)。
- (6) 晶格常數差距 (lattice constant) 或 mismatch。
- (7) 是否有飽和或過飽和的 sp^3 碳鍵結。

從以上結論來看，要在鑽石基材上成長鑽石，因為鍍膜與基材有完全相同的晶格常數與表面能，因此並不困難[6,12-14]。

然而在非鑽石異質基材上要成長鑽石時，因鑽石與基材的晶格常數與表面能都不同，若基材表面不經過處理，通常成核密度會非常低。因此若要增加鑽石的成核密度，可考慮在基材表面製造刮痕 (scratch)，產生缺陷 (defect)，提高基材表面能，增加成核的位置。例如：差排、晶體成長螺紋、階差位置、V 型劈入凹槽、晶界、雙晶這些位置，均可有利於初期鑽石的成核，因為在這些位置的表面能比鄰近區域高。

製造刮痕可採用不同的刮痕方式或以不同材質的粉粒去刮基材表面，成核的效果也會不一樣。因為粉粒會殘留在基材表面，形成新的成核位置，不同的材質其表面性質也會不同，因此成核密度也會有差異[14-16]。

刮痕法在 1991 年後被取代，因為 Yugo 等人[17]成功的以輔偏壓成核法大幅提高在異質基材的成核密度。在此方法中，不同的加偏壓方式會吸引不同極性的帶電粒子撞擊氣體及基材表面，加負偏壓時吸引帶正電的碳離子或離子團撞擊基材表面；加正偏壓時則是吸引帶負電的電子向基材表面加速並轟擊吸附在基材表面的碳原子或含碳分子，因此所得到的成核效果並不一樣。

S. Yugo 等人雖然提出此輔偏壓成核法成功提高成核密度，卻無法令人滿意的說明輔偏壓成核的機制，至今仍有許多人欲從實驗中去確認驗證成核機制 [18-19]，但是仍無法清楚完整的解釋此機制。

成核的詳細機制驗證的困難有一部份是因為機台的限制，比如成核現象觀察因為 SEM 解析度不夠高變得困難，初期那些太小的核種並不容易藉由 SEM 觀察。而製作 TEM 試片觀察介面時，又因為只能觀察到存留下來的結果，而不容易觀察到短暫存在的暫態現象。

2.2.3 鑽石成長 (growth)

Van der Drift 於 1967 年提出了進化選擇機制(the evolutionary selection mechanism) [21]。此機制解釋了鑽石在氣相沈積 (vapor deposition) 成長過程中，一部份的晶體顆粒會長得比較快，並且吞噬鄰近長得比較慢的鑽石顆粒，最後影響鑽石膜的成長方向 (growth orientation) (或又稱為織構 (texture)) 的現象。

以斷面的二維空間為例，如圖 2.5 所示，假設沿著基材面的方向，表面擴散 (surface diffusion) 方式完全不受限制，虛線代表晶粒之間的晶界 (Intercrystal boundaries)，實線代表鑽石膜晶粒的最外層邊界 (the crystal front) (Intercrystal boundaries)，實線代表鑽石膜晶粒的最外層邊界 (the crystal front)，剛開始時基材上等距離散佈著任意方向的立方鑽石核種晶粒，假設 x 代表相鄰的鑽石核種晶粒開始接合在一起 (coalescence of adjacent nuclei) 所需的最短時間，圖中分別顯示 $t=x$ ， $t=5x$ 及 $t=25x$ 三個不同時間的鑽石膜晶粒最外層邊界的位置與形狀。可以看出，只有成長最快速方向的晶粒最後會留存下來，通常這些晶粒的方向幾乎垂直基材表面方向，於是形成柱狀鑽石晶粒結構 (columnar structure or fiber structure)，在 Yarbrough 等人的實驗中可以觀察到與進化選擇機制相當吻合的結果。

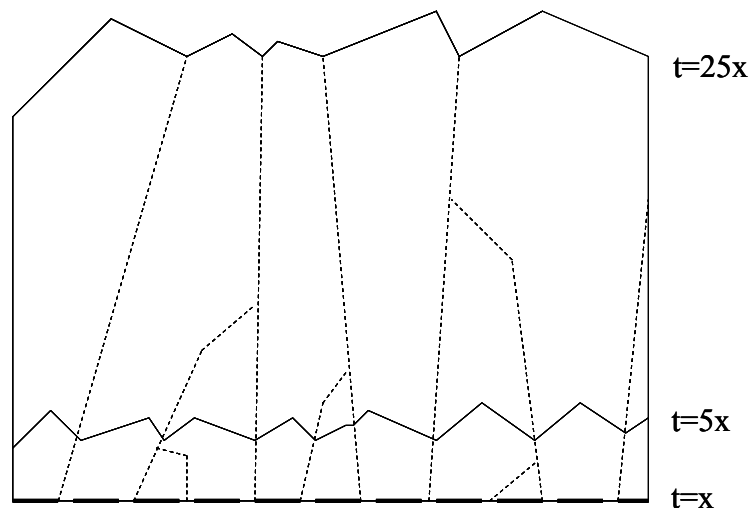


圖 2.5 Van der Drift 於 1967 年提出的進化選擇機制 (the evolutionary selection mechanism)。

K. V. Ravi 在低壓、高成長速率的鑽石厚膜 (thick diamond films) 或鑽石板膜 (thick diamond slabs) 成長過程中，發現鑽石晶粒彼此間的成長的速率並不相同，彼此間有生存競爭 (competition) 的關係存在，因此會影響到鑽石最後的膜面品質或形貌的穩定性 (morphological stability)。他觀察到由高成長速率所得到的鑽石膜面通常是比較差的，即形貌不穩定性 (morphological instability)，其可能的機制是：

- (1) 假設鑽石膜在最初期是形貌穩定的 (morphological stability)，鑽石膜面均勻 (uniform)、無空孔缺陷 (void-free) 與緻密 (dense films)。
- (2) 隨著鑽石膜逐漸成長，鑽石膜最上層形貌慢慢開始出現不穩定，有些晶粒成長較快，會比較容易接近高溫與高濃度的氣體氣氛，會越變越大，比較小的晶粒因為受到競爭遮蔽 (competitive shadowing) 的影響，較難接近高濃度的氣體氣氛，成長速率緩慢。
- (3) 比較大顆的鑽石晶粒因為接近高溫與高濃度的氣體氣氛，會持續變大。
- (4) 受到氧化成分 (oxidizing species) 與較高的表面溫度影響，比較大顆的鑽石晶粒會持續橫向成長 (lateral growth)，更加劇競爭遮蔽 (competitive shadowing) 的效果，使小顆粒鑽石表面因為受到遮蔽影響，只能接觸較低溫度與較低濃度的氣體氣氛，在其周圍只能生成非鑽石相 (non-diamond phases) (例如類鑽探膜)。

鑽石膜的織構 (texture) 和形貌 (morphology) 與鑽石膜的成長條件如氣氛、壓力、溫度等有密切關係。C. Wild 等人根據實驗觀察 {100} Si 基材上柱狀結構 (strongly fiber-texture) 鑽石膜、{100} Si 基材上異質磊晶織構 (heteroepitaxial texture) 鑽石膜、{100} 鑽石基材上同質磊晶織構 (homoepitaxial texture) 鑽石膜在不同面方向成長速度的比值的結果，定義了鑽石成長方向參數，以描述氣相化學沈積鑽石的外型。

此鑽石成長方向參數 (the growth parameter α) 的定義為：

$\alpha = \sqrt{3} \cdot (v_{100}/v_{111})$ ；其中 v_{100} 及 v_{111} 分別代表鑽石在 $\{100\}$ 面及 $\{111\}$ 面方向的成長速率。選擇 $\{100\}$ 及 $\{111\}$ 兩晶面的原因是因為鑽石大部分是由此兩晶面所構成的立方八面體 (cubo-octahedral)。式中， $\{100\}$ 面方向成長速度置於分子，是因為鑽石在 $\{100\}$ 面方向的結構缺陷比在 $\{111\}$ 面方向要少。

圖 2.6 並對此參數詳加定義：

在 $1 \leq \alpha \leq 1.5$

$$\alpha = \frac{a + \sqrt{2}b}{a + \frac{2}{3}\sqrt{2}b}$$

在 $1.5 \leq \alpha \leq 3$

$$\alpha = 3 \frac{c+d}{c+2d}$$

其中 a 跟 d 是 $\{100\}$ 面及 $\{111\}$ 面的交界的邊長，而 b 及 c 是 $\{111\}$ 及 $\{111\}$ 面的交界的邊長。

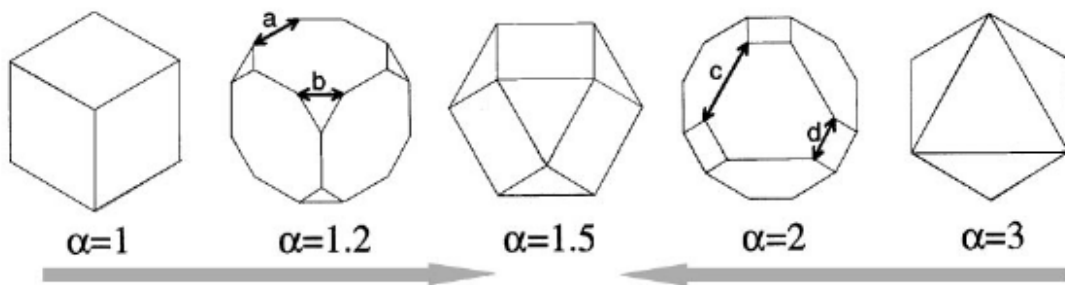


圖 2.6 用來描述鑽石 $\{100\}/\{111\}$ 晶面成長速率比值的形狀參數 (values)。[22]

他們並根據觀察結果描述鑽石膜的織構 (texture) 和形貌 (morphology) 與鑽石膜的成長條件之間的關係，而得到一個結論：改變鑽石成長時的溫

度或甲烷 (CH₄) 的濃度可以影響最後鑽石成長的方向。

雖然，現在已經有人在鑽石[23-25]、C-BN、SiC 與 Si 基材上分別成長出方向性不錯的鑽石膜，但是在其他材料的基材上欲成長方向性不錯的鑽石膜仍相當困難，主要是因為對於鑽石在不同基材上成核與成長的機制仍未完全釐清。

2.3 鑽石晶體之成長

本節將根據材料結構的維度來將鑽石奈米結構進行分類，分別對這些結構的相關文獻研究進行介紹。

2.3.1 三維晶體成長

晶體所呈現的形狀 (Shape) 有兩種模式：一種是平衡狀態下的形狀 (Equilibrium Shape)，一種是成長過後穩定的形狀 (Growth Shape)。

如果我們忽略掉晶體內的應變能 (Strain Energy)，則晶體的形狀是由表面自由能 (Surface Free Energy) 所決定，使晶體能夠在最低總自由能下的平衡狀態存在。公式如下[26]：

$$\int_A \gamma dA = \text{a minimum}$$

其中 γ 為表面自由能 (Surface Free Energy)，A 為面積。

當表面自由能具等向性 (Isotropic) 時，則晶體的平衡狀態下的形狀為圓球形 (Sphere)，因為固定晶體尺寸時圓球形狀所具有的表面積為最小，因此所得到的總自由能也最小。當表面自由能隨著晶體表面的方向而不同時，則晶體平衡狀態的形狀可以由 γ -plot 機制來決定[27]。

在固相-氣相 (solid-vapor) 系統中，晶體成核成長的步驟大概如下[29]：首先，反應物經由氣相傳送到氣固相邊界層。然後反應物再經由沈積或擴散傳送到基材表面。有些反應物會吸附 (Adsorption) 於基材表面，同時

也有些許的反應物會離開（Desorption）基材表面。吸附在基材上的反應物在基材表面進行表面擴散。之後，反應物逐漸聚集形成核種。核種因此成長越來越大，當核種的大小超過了臨界尺寸（Critical Size）後，即開始晶體成長。

此時晶體成長可以分為受擴散控制（Diffusion Controlled）的成長以及受界面控制（Interface Controlled）的成長。而要能夠成長出具有晶面型態（Facet Morphology）的晶體，則要靠受界面控制的成長。

界面控制成長的方式如圖 2.7 所示：首先，沈積的反應物在晶體表面直接填入或經過表面擴散而進入台階位置（Steps）邊緣的突出部位（Ledges）的位置進行突出部位成長。當台階位置邊緣的突出部位被填滿後，台階成長就沿著平行晶面的方向進行。當晶面上的台階成長結束後，晶體便沿著垂直晶面方向成長。因此晶體的界面控制成長速率可說是由台階的成核速率與成長速率所決定。

晶體成長時，每個晶面的成長速率不相同的話，當晶體持續成長，成長的時間越久，單顆晶體上成長速率慢的晶面會持續增加。到最後面積最大的就是這些成長速度較慢的面 [29]。如圖 2.8 所示。

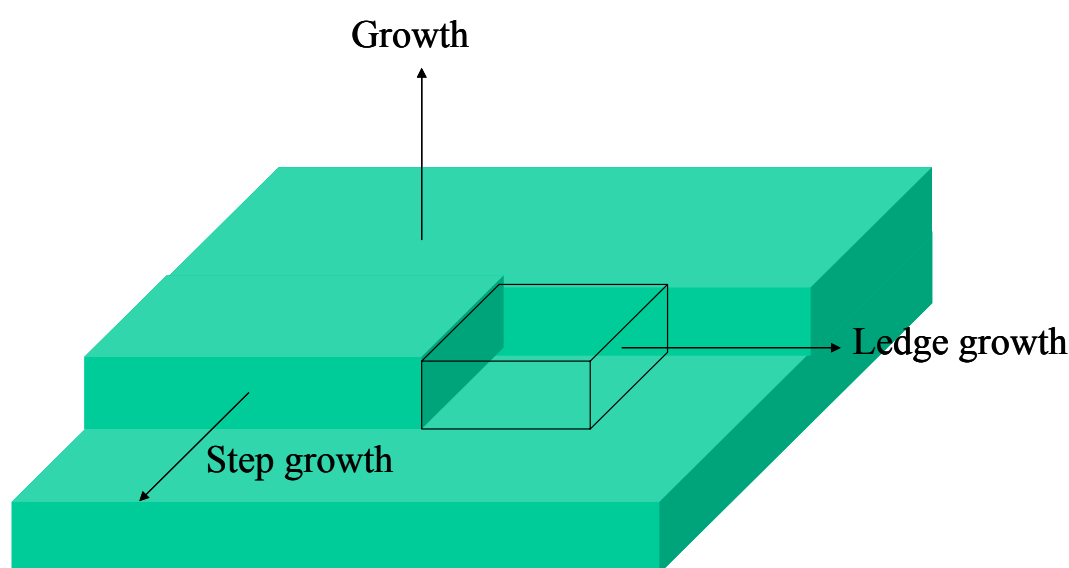


圖 2.7 三維晶體成長方向示意圖

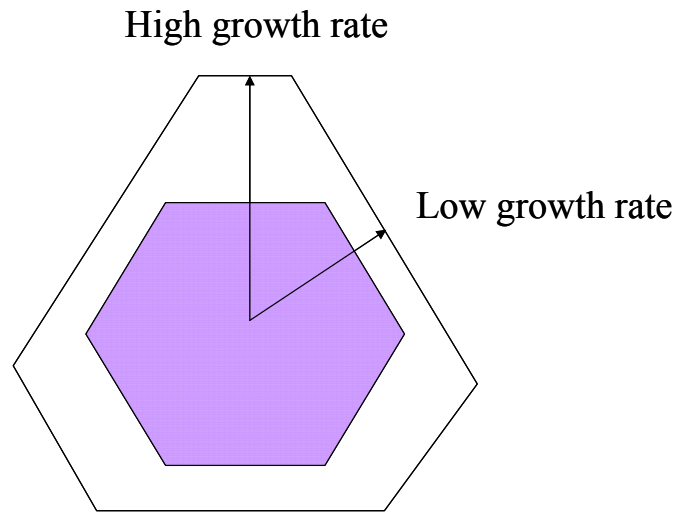


圖 2.8 晶面成長示意圖，成長速度越慢的晶面面積越大

2.3.2 鑽石的三維晶體型態

要決定鑽石的三維晶體型態，我們需要由之前鑽石成長方向參數的定義： $\alpha = \sqrt{3} \cdot (v_{100}/v_{111})$ 著手（其中 v_{100} 及 v_{111} 分別代表鑽石在 $\{100\}$ 面及 $\{111\}$ 面方向的成長速率）。藉由控制 α 值以獲得所需要的晶體形狀，當 $\alpha \leq 1.5$ 時， $\{111\}$ 晶面成長的速度較快，當 $1.5 \leq \alpha \leq 3$ 時， $\{100\}$ 晶面成長的速度較快，因此形狀會有所不同。 α 值的大小可由製程參數控制， α 值會隨著通入的甲烷濃度增加而增加，且隨著基材溫度的上升而減少。 α 值的大小對應到單顆鑽石晶體型態如圖 2.6 所示，當 $\alpha = 1$ 時晶體形狀為立方體（cube）， $\alpha = 3$ 時晶體形狀為八面體（Octahedron），而 $\alpha = 1.5$ 時晶體形狀為 14 面體（cubo-octahedron）。我們也可以由已經完成成長階段的晶體求出其 α ，而瞭解晶體成長時 $\{111\}$ 與 $\{100\}$ 晶面成長的相對速率[30]。

2.3.3 二維晶體成長

二維成長雙晶平板狀晶體（twinned platelets）有廣泛的應用，故而長久以來一直有相關的研究。鍍（Germanium）的雙晶平板狀晶體則很早已

經被應用在生產電子元件上，爾後在螢石、銀的滷化物等也都發現雙晶平板狀晶體。

要解釋這些二維的晶體成長模式，可參考 1960 年時 Hamilton and Seidensticker 提出雙晶面在晶體內部而影響晶體成長的成長機制 (Twin-plane-reentrant-edge(TPRE) growth Mechanism) [31]，其模型如圖 2.9 所示。晶體成長時，如果表面出現雙晶面的話，雙晶面會產生一條可永久存在 (self-perpetuating) 的台階，成為晶體成長的優先位置，使得晶體側向成長較為優先發生，因此會產生二維晶體成長而形成片狀晶體如圖 2.10 所示。

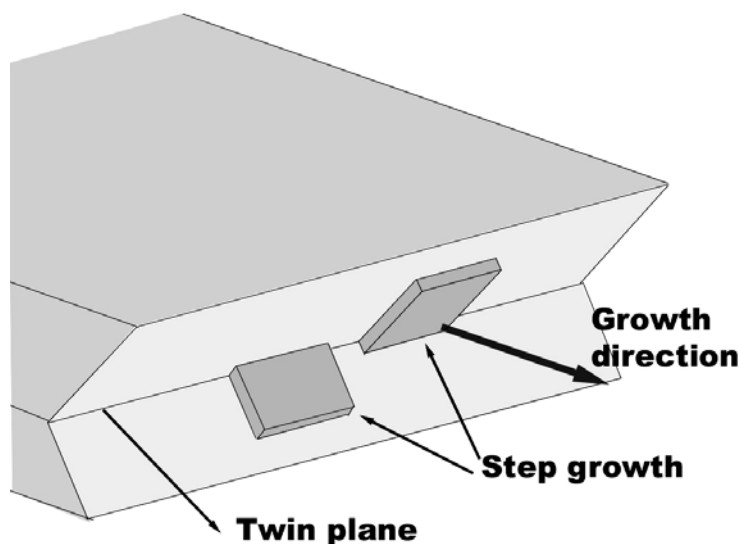


圖 2-9 由於在雙晶面跟晶體表面相接處，會出現一凹角的結構。

由於凹角結構幾何造成可以持續使表面階梯在晶體表面得以持續生成並持續成長(self-perpetuation growth)。

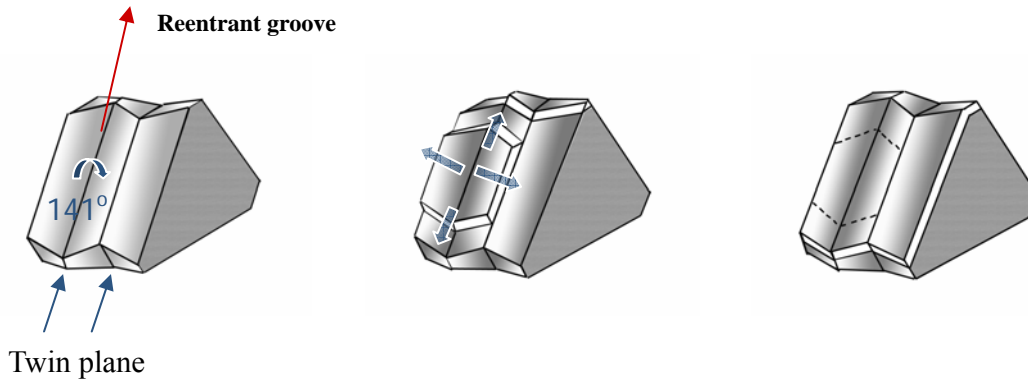


圖 2.10 平板雙晶是透過雙晶凹角結構來加速平板側向成長方向

Hamilton and Seidensticker 藉由觀察鎳的雙晶面平板晶體提出平板雙晶成長模型，如圖 2.11 所示，當鎳其內部含有兩個或更多的 $\{111\}$ 雙晶面，其側邊晶面構造是 $\{111\}/\{111\}/\{111\}$ 結構，其中具有夾角為 141.1° 的凹槽結構 (Reentrant Grooves) 與夾角 218.9° 的脊狀結構 (Ridge)。由於凹角結構幾何的關係，導致外來反應物與凹角上周圍原子的配位數 (鍵結數) 較一般平坦晶面還要高，所以在凹角處有較高的成核機會。而此凹角結構因為一直維持著，故表面階梯在晶體表面會持續生成，也造成平行於雙晶面的速率會遠高於其他平坦的晶面，而產生一些獨特的晶體形貌。另外，因為晶體成長的條件是被控制在表面反應動力學限制模式，所以晶面的成長速率會取決於在該晶面上二維度成核的速率。

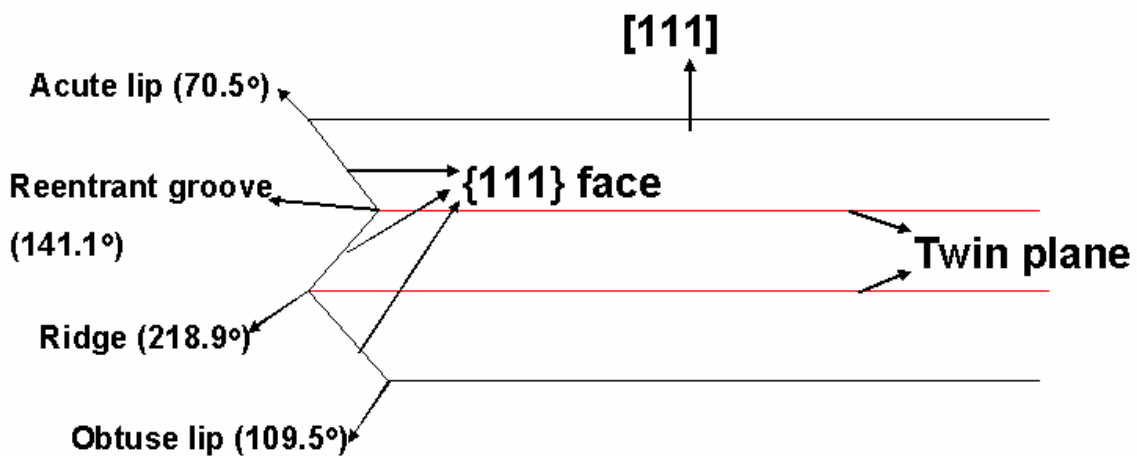


圖 2-11 平板側面結構。

Jagannathan 則 1993 年時根據對銀的鹵化物結構雙晶平板晶體研究而提出 $\{111\}/\{100\}/\{111\}$ 的平板晶體側面結構[32]，此結構具有夾角為 195.8° 的脊狀結構與夾角為 164.2° 的突出部位結構，這兩種平板狀晶體側面結構的側向成長亦受雙晶結構所影響。

在平板狀晶體的成長機制上一直未有完全信服的定論，引發了許多研究學者的探討[33-34]。也有人利用模擬來驗證晶體成長的過程，比如 2002 年時 Lee 與 Hwang 等人[35]使用蒙地卡羅模擬法 (Monte Carlo simulation) 來模擬成長，他們認為平板晶體的側面結構除了有 $\{111\}$ 的晶面而也會有 $\{100\}$ 的晶面。

2.3.4 鑽石的二維晶體型態

在鑽石晶體中，類似 Hamilton 提出的鍍平板狀晶體，此種平板雙晶體也曾發表過。1992 年時 Angus 等人曾經在微波電漿輔助化學沉積鑽石的初步階段觀察到六角型的鑽石平板伴隨其他鑽石晶粒生成[36]，其所觀察到最小的鑽石平板最長直徑為 $2.5\mu\text{m}$ ，且在鑽石平板的側面觀察到平行於六邊形面的凹槽結構。他們使用模擬的方式推測晶體內部含有多重疊差 (multiple stacking errors) 缺陷與平行 $\{111\}$ 晶面的雙晶面，這些使得晶體側邊具有凹槽結構，而根據 Hamilton and Seidensticker 的理論，造成晶體呈平板狀成長。之後，Hirabayashi 等人在利用 $\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_2$ 焰合成鑽石時，當 $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 比率提高時，也會發現有類似以 $\{111\}$ 二維平板結構成長的鑽石[37-38]，並且在平板的側面亦發現有凹槽結構。雖然這些鑽石平板曾經被觀察過，可是數量都不多。文獻至今仍未有人能夠穩定且大量的成長出平板鑽石。

2.3.5 一維奈米結構鑽石

現今一般做場發射元件的材料都選用奈米碳管，但近來 Barnard 研究模擬指出鑽石奈米線可以擁有比同樣直徑大小之奈米碳管還高的強度 [39-40]，除了優異的機械性質，更由於鑽石表面是氫終端基，使得鑽石擁有負電子親和性(negative electron affinity)的特性，適合做出優異的場發射元件。使得一維奈米結構鑽石的應用更形寬廣。

早在 1968 年，Derjaguin 等人[41]曾發表了在鑽石單晶基材上成長鑽石鬚晶(whiskers)。只是因為控制鬚晶尺寸技術尚未成熟，尚無法控制其成長方向，且一直未被其他人證實。

為了得到有方向性的鑽石一維結構，Masuda [42]等人利用鋁陽極模板來成長多晶的鑽石圓柱，見圖 2-12(a-b)。藉此亦得到均勻的尺寸及長度。

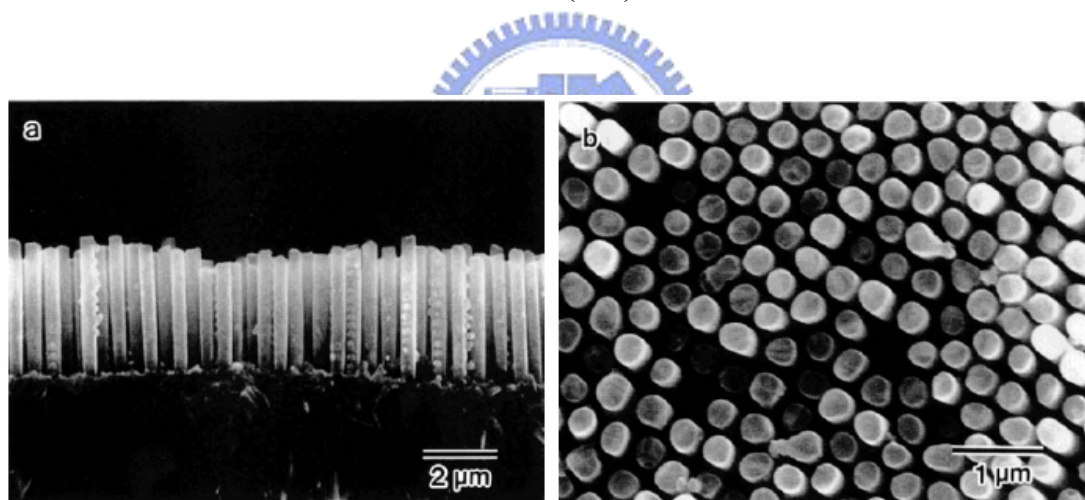


圖 2-12 (a)(b) Masuda 利用鋁陽極模板來成長多晶的鑽石圓柱。

而 Sun 等人則利用拉長氫電漿處理 MWCNT 的時間來獲得一維單晶鑽石，當電漿處理時間拉長超過 20 小時，其尺寸約 10~15 nm 左右，見圖 2.13(a-b) [43-44]。

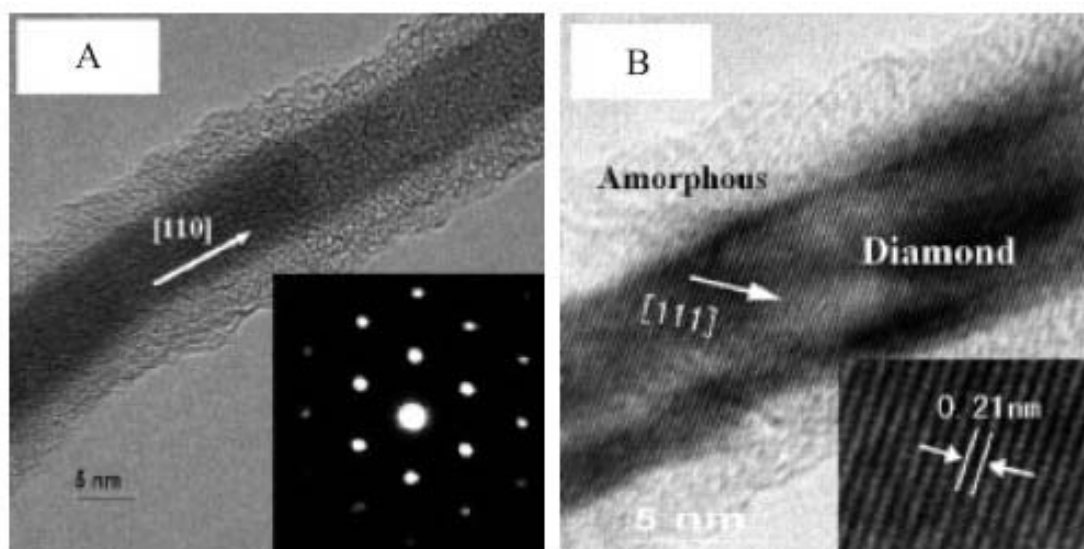


圖 2.13 (a)(b) Sun 將 MWNT 經過長時間氫電漿處理之後，所產生的一維鑽石單晶奈米線。

除了以上由下向上法(Bottom-Up)來合成一維奈米鑽石結構的方式以外，也有人嘗試利用由上向下法(Top-Down)來合成鑽石奈米柱或是線。Baik 等人[45]以多晶鑽石膜作為基材，以空氣電漿(air plasma)蝕刻的方式而獲得鑽石奈米鬚晶，見圖 2-14。平均直徑 60 nm，長約可達約 2 μm 。

和 Baik 利用奈米鉬球當保護層而蝕刻的方式不同，Ando 等人則進一步在鑽石 {100} 單晶上，利用微影技術製做 hard mask。搭配反應式離子蝕刻技術(RIE)蝕刻製作出鑽石奈米鬚晶陣列[46] (圖 2-15(a))。再繼續利用氫電漿對這些鑽石鬚晶處理，這些鬚晶會繼續自行成長(圖 2-15 (b))，最後這些原本圓柱狀的鬚晶會形成由 {100} 晶面所圍成平均直徑約 50~200 nm 的奈米方柱(圖 2-15(c))。

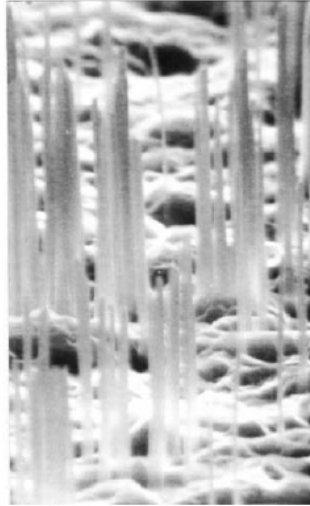


圖 2-14 Baik 等人以多晶鑽石膜作為基材，利用空氣電漿對鑽石基材蝕刻而獲得鑽石奈米鬚晶。

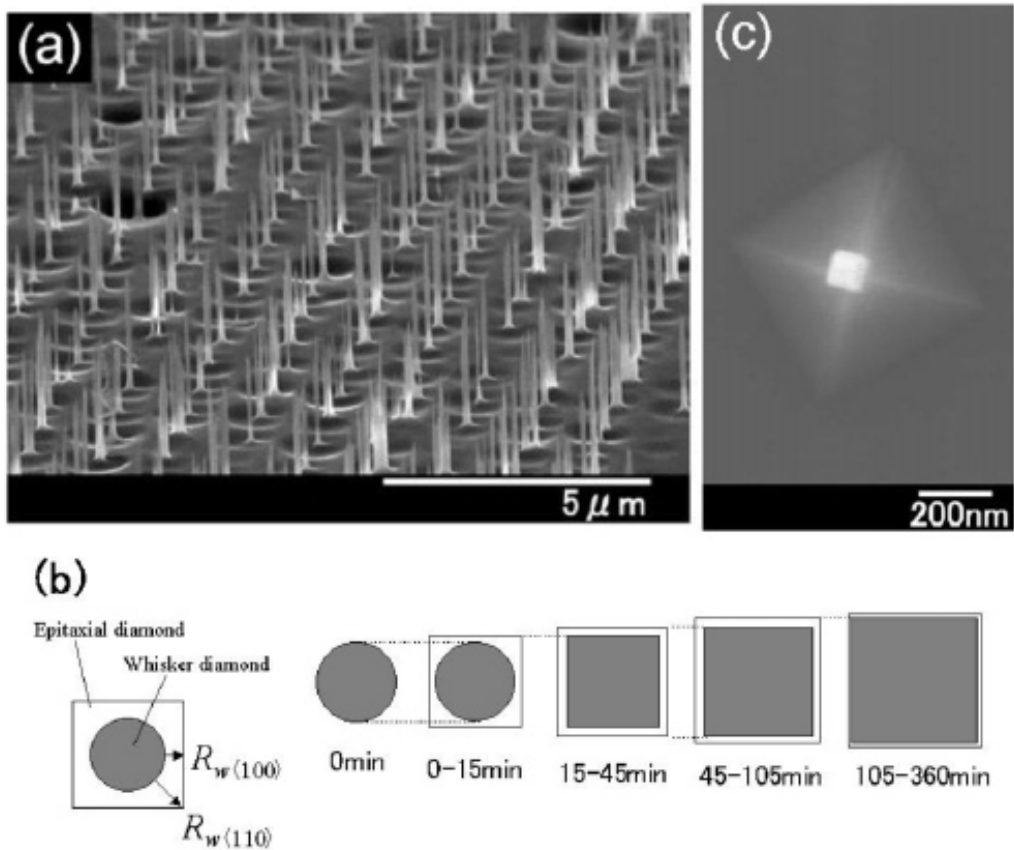


圖 2-15 (a) Ando 在鑽石單晶基材上，利用反應離子蝕刻製作出鑽石奈米柱陣列。(b)在氫電漿處理過程，鑽石奈米線的成長。(c)是經過氫電漿處理過後，可以將原本奈米圓柱轉換為奈米方柱。

2.3.6 零維奈米結構鑽石

由於在奈米尺度許多物理現象會進入量子領域而呈現與塊材截然不同的特性，科學家也相信奈米鑽石的穩定性會因為尺寸效應或是因為表面效應，造成跟在塊材時完全不同的表現。

Badziag 等人提出當尺寸小於臨界尺寸，表面被佈滿氫終端基的奈米鑽石有可能會比同尺寸的石墨還要穩定 [47]。最近 Barnard 則提出一個尺寸和穩定相之間的推論 [48]，她計算出來結果是，從 0-1.9 nm 這尺度是富勒烯為最穩定相；在 1.9-5.2 nm 則是鑽石；而尺寸在大於 5.2 nm 之後則是石墨相是最穩定。因此如果鑽石尺度在小於 1.9 nm 時，這時最穩定的碳並不是鑽石，而是富勒烯(fullerenes)。

為得到奈米鑽石，Barnard 他亦曾經嘗試利用電子束誘發在加熱到 700 °C 的 carbon-onion 轉換成鑽石，如圖 2-16 [49-50]。並且發現，這相變化是可逆，鑽石在經過加熱退火，又會變回 carbon-onion。

另一個常用的方法則是化學氣相沉積過程利用直流偏壓輔助孕核法成核(DC bias enhanced nucleation)的鑽石。如圖 2.17，Lee 在矽單晶基材上施加直流偏壓，由於偏壓作用，電漿中碳氫離子及氫離子被吸引而下加以轟擊基材，形成跟矽單晶基材磊晶的鑽石核種 [51]。

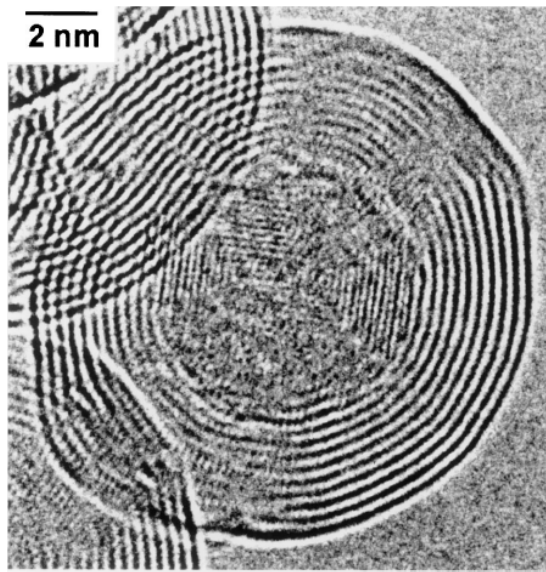


圖 2.16 Barnard 利用電子束誘發加熱到 700 °C 的 carbon-onion，使轉變成奈米鑽石[49-50]。

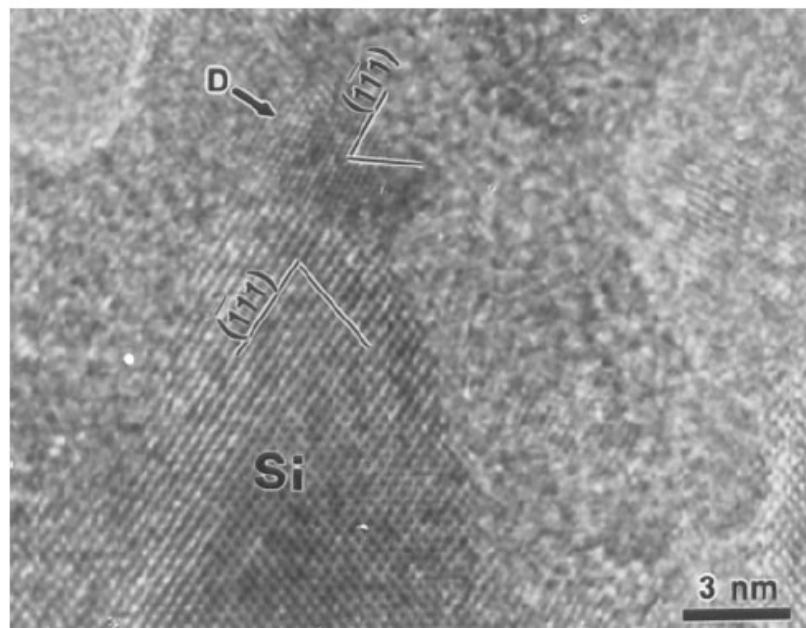


圖 2.17 在 Si {100} 基材上利用偏壓輔助孕核成長鑽石。該鑽石核種跟 Si 基材呈現磊晶的關係[51]。

2.4 雙晶鑽石(multi-twin diamond)

從之前章節的討論，我們知道缺陷往往會造成晶體形貌的改變。而在透過化學氣相沉積法所沉積的鑽石中，雙晶是最常被觀察到的缺陷。這會使得原本八面體單晶鑽石會變成十面體(圖 2-18(a))或二十面體(圖 2-18(b))(decahedral 及 icosahedral)。這些十面體或是二十面體鑽石，都是由原先呈現類五重對稱(pseudo-fivefold symmetry)的多雙晶顆粒(multi-twinned particle, 簡稱 MTP)開始成長 [52]。

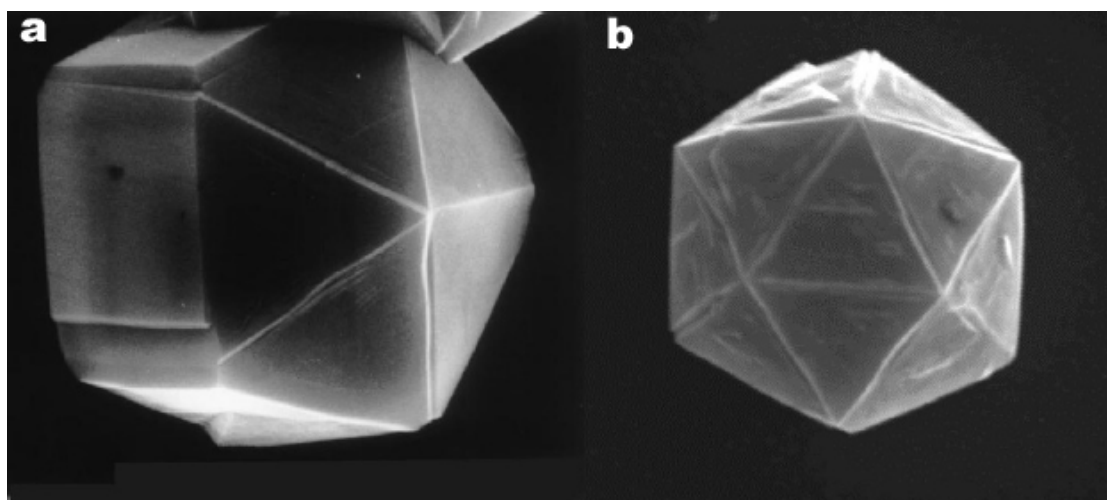


圖 2-18 (a)為典型十面體多雙晶晶粒鑽石。(b) 為典型二十面體多雙晶晶粒鑽石。[23]

我們經常可以發現雙晶會存在於 CVD 鑽石薄膜內部，造成原本完美立方八面體的鑽石，在原先晶面上形成一些突出或粗糙的形貌。Wang 等人 [53]，利用 TEM 的技術，從電子繞射及暗視野影像觀察，在 $\{111\}$ 晶面邊緣的選區繞射圖中發現有雙晶的繞射點，並且在暗視野的圖中， $\{111\}$ 晶面邊緣有許多跟表面不平行反而跟其他 $\{111\}$ 平面族的晶面平行的雙晶。這說明了在 CVD 鑽石晶粒中，雙晶等缺陷大多存在 $\{111\}$ 晶面邊緣之下，而反觀 $\{100\}$ 晶面之下的區域，缺陷則非常少(見圖 2-19(a-b))。根據比例尺，可以發現這些雙晶層間間距非常小，並且密度非常高。

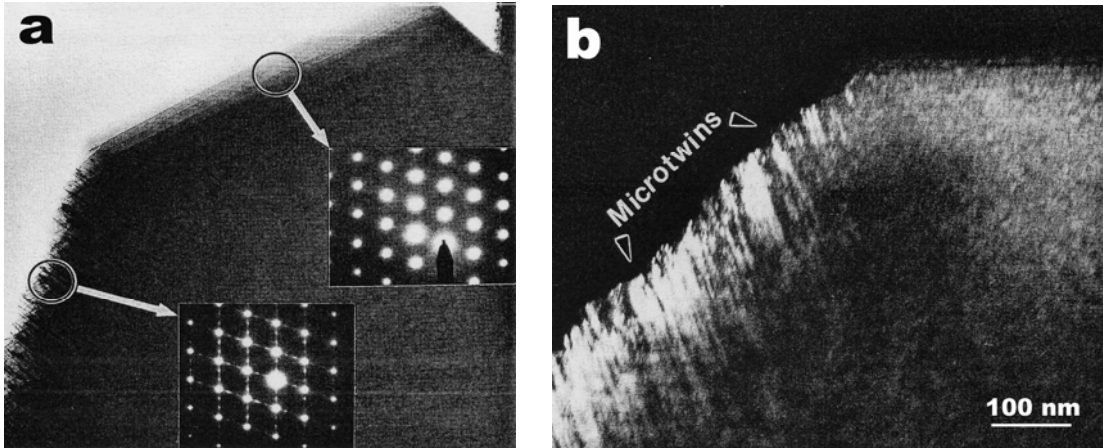
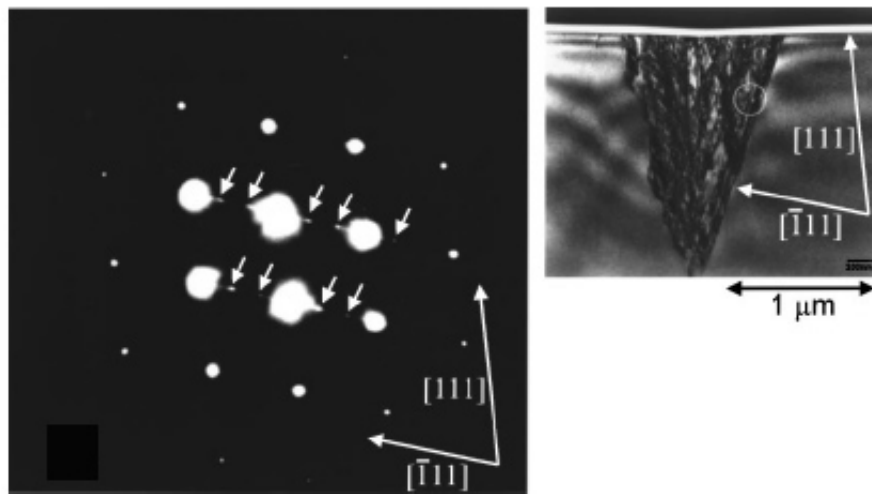


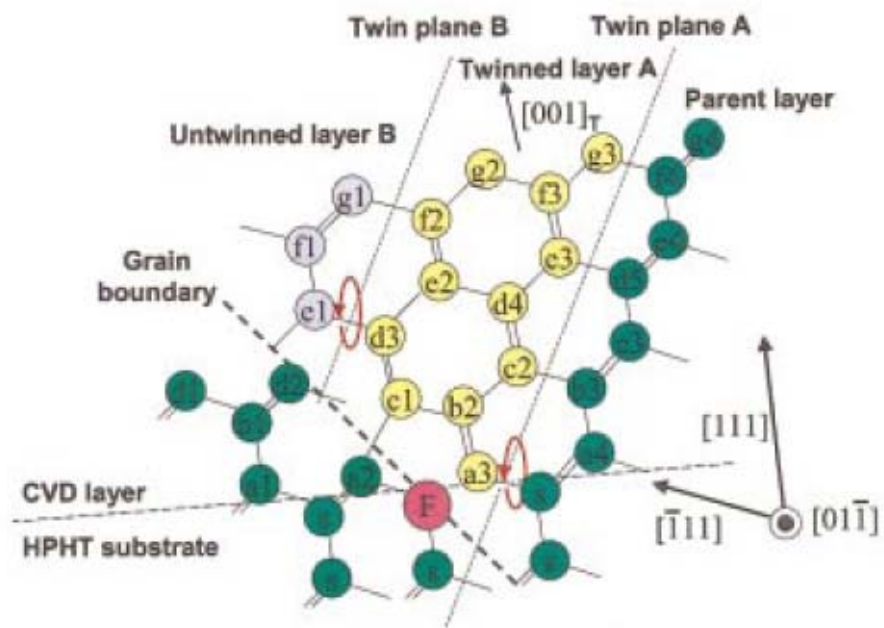
圖 2-19 (a) Wang 等人從分別從鑽石晶粒 $\{100\}$ 晶面及 $\{111\}$ 晶面邊緣取擇區繞射，發現在 $\{111\}$ 晶面邊緣有雙晶繞射點伴隨鑽石 $[110]$ 晶軸的繞射出現。(b) 從暗視野來觀察，可以發現有許多雙晶在 $\{111\}$ 表面之下，並且跟原來 $\{111\}$ 表面不平行。[27]

利用 TEM 觀測的還有 Kasu 等人，他們在 $\{111\}$ 單晶鑽石上成長鑽石 [28]，也發現，在上面的雙晶不會跟原先 $\{111\}$ 平面平行(如圖 2-20(a))。他們相信，是由於在製程中，存在一些雜質而導致雙晶的產生，如圖 2-20(b) 所示。

雙晶的產生使得鑽石成長為二維平板狀，1992 年，Angus 首先發表平板狀的二維鑽石 [36]。他們透過微波電漿輔助化學氣相沉積法成長鑽石時，發現在鑽石晶粒旁，散佈了少量六角形的平板鑽石，並且在每片鑽石邊緣觀察到有一凹槽(reentrant groove)。證實平板鑽石的成長是透過 Hamilton and Seidensticker 的成長理論來進行。



(a)



(b)

圖 2-20 (a) Kasu 等人在鑽石 $\{111\}$ 基材上進行均質磊晶上成長，發現成長在上面的雙晶並不跟原先 $\{111\}$ 晶材平行。(b) 他們提出由於雜質原子造成在 $\{111\}$ 晶面上產生雙晶，並使得雙晶無法跟基材表面 $\{111\}$ 平行。[28]

2.5 VLS 機制合成鑽石

從之前的討論，我們知道基材的選擇是合成鑽石的重要關鍵。除了取得容易且價格便宜的矽基材外，我們也會藉由一些特殊需求的材料特性來選擇基材的種類，這些特性包含了材料的熱膨脹係數、表面能、晶格的匹配性、中間層的形成及對碳的溶解度等各因素。在 1996 年時 Haubaner 等人提出幾種基材的分類[55][56]。歸納為三類：

第一類為不會與碳產生反應及對碳溶解度極低的物質。這類的金屬代表有金(Au)、銀(Ag)、鉛(Pb)、鍺(Ge)、銅(Cu)、鋁(Al)。這些材料合成鑽石的過程，不會有碳化層的形成，也因此造成鑽石薄膜與基材表面的附著性不佳。

第二類為與碳元素易產生反應及對碳溶解度高的物質。此類的材料包含有白金、鈮、銻、鎳、鐵等。當以這些材料為基材時，在合成鑽石的過程中，碳元素會因擴散進入基材形成所謂的固溶，碳原子可以擴散進入其八面體孔隙中，而較小的氫原子則可佔據四面體的孔隙，因此碳原子及氫原子，在此類熔融金屬內形成近甲烷的結構，也因此碳原子的電子軌域可形成鑽石 sp^3 結構，當這些過飽和的碳析出時，即提供了鑽石最佳的成核位置。

第三類為基材表面會形成碳化物的物質。比如鉭(Ta)、鉻(Cr)、鉬(Mo)、鎢(W)、鈷(Co)、鎳(Ni)、鈦(Ti)等。

為了解決固態基材合成鑽石所會出現的熱膨脹係數、晶格匹配性、對碳的溶解度、表面能、中間層的形成等問題，1993 年賓州大學 Roy 等人所提出來一種異於傳統之高溫高壓法及低溫氣相合成法的鑽石合成分式，其原理主要是結合了傳統之高溫高壓與低壓氣相合成介穩態鑽石法

[57-58]。

在高溫高壓法中，其發源主要來自 1954 年美國奇異公司發現加入金屬催化劑可大幅的降低形成鑽石的溫度與壓力，這些催化劑大都為鐵族 (VIIIb 族) 的過渡元素，這些過渡金屬在高溫高壓融熔狀態時可以溶解石墨，過飽合的石墨碳原子可經由溶解金屬的催化形成鑽石，由於石墨的高溶解度，因此石墨可以不斷的溶入溶劑金屬中，而鑽石則不斷被析出。

1996 年 Sugano 等人[59]曾發表若是添加 50wt%Co-50wt%Fe 和 66wt%Fe-34wt%Ni 合金於 HPHT 系統中，將可大幅降低鑽石成核的活化能障及降低反應溫度及壓力，因而使得鑽石顆粒尺寸變更大。

除了鐵族之外，Iizuka 等人[60]也在實驗時添加 Ni-Ti、Ni-Nb 及 Fe-B 合金於 HPHT；1998 年 Eugen Pavel 等人[61]在更是提出在 HPHT 系統中催化劑所扮演的角色並探討其所形成的機制。

在 90 年代賓州大學發展出液相合成介穩態鑽石研究。此種方法結合了高溫高壓與低壓氣相合成介穩態鑽石法，主要是於低壓下加入大量的氫原子於熔融金屬中，碳源則是固態碳，利用氫原子及熔融金屬的雙重催化合成出鑽石。他們將此稱為 LPSSS(Low Pressure Solid Source)。

Roy 實驗室於 1993 年發表低壓液相合成介穩態鑽石之構想，他們利用 MPECVD 系統，固態碳為碳源，加入少量鑽石粉末為成核劑，混合塗在 Si 基板上，當加熱溫度在 500-1000 °C，發現鑽石每小時可成長 5-10 mm。同年，亦是在 MPECVD 系統中，碳源還是固態碳，加入 1-2 wt% 金屬 (Mo, Cu, Ni) 在 99% 氫 + 2% 甲烷氛圍，溫度在 600-1000 °C 下，成功的合成介穩態鑽石，同時並提出 LPSSS 鑽石生長方式[62]。

Jou 等人於 1994 年利用 PECVD 系統，在純氫環境下，以固態碳源生長出鑽石膜於基材上，其所利用的方法是以石墨為一陰極並當做碳源，將試片置於陽極上，反應壓力為 100 mTorr，氣體為純氫，加入直流電源 1.0 A

及 450V，試片溫度控制在 700-850 °C，實驗結果成功在不同基材表面上成長鑽石膜[63]。

Roy 在 1995 年證實在加入 10-15%Ag 或 Au 和石墨均勻混合，在溫度 780-1000 °C，反應壓力 100 Torr 純氫電漿下，可觀察到介穩態鑽石，而提出在金屬熔點上下可合成介穩態鑽石，1996 年更提出液相合成介穩態鑽石之假設機制[64]。

在上面的文獻回顧當中，其實已經導入了液態基材的概念，所謂的液態基材就是指在合成鑽石的過程中，其所處在的製程溫度下，基材的表面為液態形式。

低壓液相合成法為液態基材的方法，使用固態碳源與金屬混合，這些金屬需為對碳有溶解度的金屬(如鐵、鎳)。然後，用微波電漿系統解離氫氣並加溫形成融熔的 $Me_xC_yH_z$ 合金。在碳原子與氫原子的價電子混合成 sp^3 結構後，且金屬對石墨的溶解度遠大於對鑽石的溶解度，因此鑽石會在金屬的表面析出，且解離的氫氣會將 sp^2 鍵結的碳侵蝕(etching)，使鑽石持續在金屬表面析出成長。

利用液態基材取代傳統的固態基材，除了可以改善先前所提的熱膨脹係數、晶格匹配性、表面能、對碳的溶解度等問題外，還包含了各種優點，比如：能促進碳原子的聚集，形成有利用鑽石合成的環境。另外，因為鑽石在液態中與基材間的鍵結力較弱，在成長過程中鑽石能聚集在一起的機率較高。還有，液態中氫原子會溶入基材中，對於碳的溶解度也會大幅提高。

2.6 研究動機

最初的研究，原本是想利用前面我們回顧的液態基材的原理及氣相-液相-固相法(VLS)法[65]，所謂 VLS 法，主要是同樣與鑽石有相同晶體結構的 Si 及 Ge，在高溫下會先形成液滴狀，且擁有較高的溶解度。在氣氛中的物種隨後會溶入液滴中，當液相中固溶的濃度達到一定程度，固相晶體會溫度較低跟基材介面析出成長，可獲得一維度奈米結構材料。當初為了克服能讓鐵金屬在微波電漿系統中順利液化來達到溶入大量的碳原子，當碳含量過飽和時，鑽石晶體會從這些熔融過渡元素金屬中析出。所以在實驗設計上有了將試片伸入高溫度電漿的想法。

雖然結果沒有如預期生長出一維奈米鑽石結構，卻意外生長出二維奈米平板狀鑽石，也因此，將研究方向調整至此，我們利用掃描式電子顯微鏡級穿透式電子顯微鏡的觀察，結合晶體缺陷、晶體成長及鑽石成長等理論，希望能夠了解奈米級的二維平板狀鑽石的生長機制。

References:

- [1] Robert F. Davis, "Diamond Films and Coatings Development, Properties, and Applications", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1992.
- [2] H. Liu and D. S. Dandy, "Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages", Noyes Publications. New Jersey. 1995
- [3] Edited by K. E. Spear and J. P. Dismukes, "Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994, pp.3-90, 390-393
- [4] W. G. Eversole, Synthesis of diamond, U. S. Patent, 3,030,188 (April 17, 1962).
- [5] M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, C. Fox, "Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH₄ versus C₂H₂", Diamond Relat. Mater., 4 (1995) 1000.
- [6] B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, "The synthesis of diamond at low pressure", Scientific American, 5 233 (1975) pp.102.
- [7] S. Matsumoto, Y. Matsui, "Electron microscopic observation of diamond particle grown from the vapor phase", J. Mater. Sci., 18 (1983) 1785.
- [8] W. A. Yarbrough and Russell Messier, "Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond", Science, 247 4943 (1990) pp.688-696.

- [9] W. A Yarbrough, “Current research problems and opportunities in the vapor phase synthesis of diamond and cubic boron nitride”, J. Vac. Sci. Technol. A, 39 (1991) pp.1145-1152
- [10] J. F. Parins, “Non-CVD method of diamond growth at low pressure”, Diamond Relat. Mater., 2 (1993) pp.646-655.
- [11] J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko, “Growth of diamond seed crystals by vapor deposition”, J. Appl. Phys., 39 6 (1968) pp.2915-2922.
- [12] A. Badrezj and T. Badrezj, “Diamond homoepitaxy by chemical vapor deposition”, Diamond Relat. Mater., 2 (1993) pp.147-157.
- [13] M. I. Landstrass, M. A. Plano, M. A. Moreno, S. McWilliams, L. S. Pan, D. R. Kania and S. Han, “Device properties of homoepitaxially grown diamond”, Diamond Relat. Mater., 2 (1993) pp.1033-1037.
- [14] C. Lai, J. B. Wachtmn, Jr., G. H. Sigel, Jr. and P. Lu. etc. “Effects of substrate pretreatments on growth of polycrystalline diamond thin films on Si(100) substrates”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 280 (1993) pp.689-694.
- [15] H. Meada, S. Ilari and S. Masuda, etc. “Effect of substrate pretreatment on diamond deposition”, Diamond Relat. Mater., 2 (1993) pp.758-761.
- [16] P. Karve, S. R. SainKar and S. T. Kshirsagar, “Role of Surface features in CVD diamond nucleation on surface-pretreated substrates”, Mater. Lett., 34 (1998) pp.387-391.

- [17] S. Yugo, T. Kanai T. Kimura and T. Muto, “Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, 58 10 (1991) pp.1036-1038.
- [18] S. Yugo, T. Kanai and T. Kimura, “Nucleation mechanisms of diamond in plasma chemical vapor deposition”, *Diamond Relat. Mater.*, 2 (1992) pp.328-332.
- [19]. S. Yugo, N. Nakamura and T. Kimura, “Analysis of heteroepitaxial mechanism of diamond grown by chemical vapor deposition”, *Diamond Relat. Mater.*, 7 (1998) pp.1017-1020.
- [20] J. Singh, “Nucleation and growth mechanism of diamond during hot-filament chemical vapor deposition”, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) pp.2761-2766.
- [21] Van Der Drift A. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. *Philips Research Reports*. 1967;**22**:267–288.
- [22] J. Bühler, Y. Prior, Study of morphological behavior of single diamond crystals, *J. Crystal Growth*, 209 (2000) 779.
- [23] A. Badrezj and T. Badrezj, “Diamond homoepitaxy by chemical vapor deposition”, *Diamond Relat. Mater.*, 2 (1993) pp.147-157.
- [24] J. –P. Vitton, J. –J. Garenne and S. Truchet, “High quality homoepitaxial growth of diamond films”, *Diamond Relat. Mater.*, 2 (1993) pp.713-717.

- [25] M. I. Landstrass, M. A. Plano, and S. Han, etc. “Device properties of homoepitaxially grown diamond”, *Diamond Relat. Mater.*, 2 (1993) pp.1033-1037.
- [26] A. Kelly, G. W. Groves and P. Kidd, “Crystallography and Crystal Defects” John Wiley & Sons; Revised edition, 2000
- [27] C. Herring, “Some theorems on the free energies of crystal surfaces”, *Phys. Rev.*, 82, 87 (1951).
- [28] S.Y. Cho, Master Thesis, Synthesis of Diamond Nanoplatelets and Silicon Whiskers by Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor deposition Department of Materials Science and Engineering, National Chiao Tung University, 2003.
- [29] A. K. Jena and M. C. Chaturvedi, “Phase Transformation in Materials”, Prentice Hall, New Jersey, 1992.
- [30] David S. Dandy and Michael E. Coltrin, “Diamond Thin Films Handbook”, Chapter 4 J. Asmussen & Reinhard, Editors Marcel Dekker, Inc.
- [31] D.R. Hamilton and R.G. Seidensticker, Propagation mechanism of germanium dendrites, *J. Appl. Phys.*, 31, (1960) 31.
- [32] R. Jagannathan, R. V. Meththa, J. A. Timmons, and D. L. Black, “Anisotropic growth of twinned cubic crystals”, *Phys Rev. B* 48 (1993) pp.13261.
- [33] Benjamin W. van de Waal, “Comment on Anisotropic growth of twinned

cubic crystals”, Phys Rev. B 51 (1993) pp.8653.

[34] Seshadri Jagannathan, S. Chen, R. V. Mehta and R. Jagannathan, “Direct observation of rough – smooth structure in silver halides by high – resolution electron microscopy”, Phys Rev. B 53 (1993) pp.9.

[35] Jae-Wook Lee, Nong M. Hwang and Doh-Yeon Kim, “Growth morphology of perfect and twinned face-centered-cubic crystals by Monte Carlo simulation”, J. Cryst. Growth 250 (2003) 538-545.

[36] J. C. Angus, M. Sunkara, S. R. Sahaida, J. T. Glass, Twinning and faceting in early stage of diamond growth by chemical vapor deposition, J. Mater. Res., 7 (1992) 3001.

[37] K. Hirabayashi, T. Kimura, Y. Hirose, Morphology of flattened diamond crystals synthesized by the oxy-acetylene flame method, Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 354.

[38] K. Hirabayashi, S. Matsumoto, Flattened diamond crystals synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition in a CO-H₂ system, J. Appl. Phys., 75 (1994) 1151.

[39] A. S. Barnard, Structural properties of diamond nanowires: theoretical predictions and experimental progress, Rev. Adv. Mater. Sci., 6 (2004) 94.

[40] O. Shenderova, D. Brenner, R. S. Ruoff, Would Diamond Nanorods Be Stronger than Fullerene Nanotubes, Nano Lett., 3 (2003) 805.

[41] B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich and A. V. Lavrentyev, J.

Cryst. Growth, 1968, 2, 380.

[42]H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. N. Rao, A. Fujishima, Synthesis of Well-Aligned Diamond Nanocylinders, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 247.

[43]L. T. Sun, J. L. Gong, Z. Y. Zhu, D. Z. Zhu, S. X. He, Z. X. Wang, Y. Chen, G. Hu, Nanocrystalline diamond from carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 2901.

[44]L. Sun, J. Gong, D. Zhu, Z. Zhu, S. He, Diamond nanorods from carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, 16 (2004) 1849.

[45]E. S. Baik, Y. J. Baik, S. W. Lee, D. Jeon, Fabrication of diamond nano-whiskers, *Thin Solid Films*, 377-378 (2000) 295.

[46]Y. Ando, Y. Nishibayashi, A. Sawabe, 'Nano-rods' of single crystalline diamond, *Diamond Relat. Mater.*, 13 (2004) 633.

[47]P. Badziag, W. S. Veowoerd, W. P. Ellis, N. R. Greiner, Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite, *Nature*, 343 (1990) 244.

[48]A. S. Barnard, S. P. Russo, I. K. Snook, Size dependent phase stability of carbon nanoparticles: Nanodiamond versus fullerenes, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 5094.

[49]M. Zaiser, F. Banhart, Radiation-Induced Transformation of Graphite to Diamond, *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) 3680.

- [50]M. Zaiser, Y. Lyutovich, F. Banhart, Irradiation-induced transformation of graphite to diamond: A quantitative study, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 3058.
- [51]S. T. Lee, H. Y. Peng, X. T. Zhou, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, Y. Lifshitz, A Nucleation Site and Mechanism Leading to Epitaxial Growth of Diamond Films, *Science*, 287 (2000) 104.
- [52]J. Bühler, Y. Prior, Study of morphological behavior of single diamond crystals, *J. Crystal Growth*, 209 (2000) 779.
- [53]Z. L. Wang, J. Bentley, R. E. Clausing, L. Heatherly, L. L. Horton, Direct correlation of microtwin distribution with growth face morphology of CVD diamond films by a novel TEM technique, *J. Mater. Res.*, 9 (1994) 1552.
- [54]M. Kasu, T. Makimoto, W. Ebert, E. Kohn, Formation of stacking faults containing microtwins in (111) chemical-vapor-deposited diamond homoepitaxial layers, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 3465.
- [55]J. C. Angus, M. Sunkara, S. R. Sahaida, J. T. Glass, “Twinning and faceting in early stage of diamond growth by chemical vapor deposition”, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 3001-3009.
- [56]R. Haubner, A. Lindlbauer, B. Lux, “Diamond nucleation and growth on refractory metals using microwave plasma deposition”, *J. of Refractory Metals & Hard Materials* 14, (1996) 119-125.
- [57]R. Roy, K. A. Cherian, J. P. Cheng, A. Badzian, C. Langlade, H. Dewan, W. Drawl, Precipitation of diamond from $Me_xC_yH_z$ solutions at 1 ATM, *Mat. Res. Innovat.*, 1 (1997) 117.

- [58]R. Roy, “Diamond Synthesis beyond HPHT and CVD” Gorham Conf. On CVD Diamond (1996).
- [59]T. Sugano, N. Ohashi, T. Tsurumi and O. Fukunaga, “Pressure and temperature region of diamond formation in systems graphite and Fe containing alloy”, *Diamond Relat. Mater.*, 5 (1996) 29-33.
- [60]M. Iizuka, H. Ikawa and O. Fukunaga, “Nucleation and growth of diamond using Ni-Ti, Ni-Nb and Fe-B alloy as solvents”, *Diamond Relat. Mater.*, 5 (1996) 38-42.
- [61]E. Pavel, “Combinative mechanism of HP-HT catalytic synthesis of diamond”, *Physica B*, 245 (1998) 288-292.
- [62]R. Roy, H. S. Dewan and P. Ravindranathan, “Diamond Synthesis via a Low-Pressure Solid-State-Source-Process”, *Mat. Res. Bull.*, 28 (1993) 861-866.
- [63]S. Jou, H. J. Doerr and R. F. Bunshah, “Diamond coatings from a solid carbon source”, *Thin Solid Films*, 253 (1994) 95-102.
- [64]R. Roy, H. S. Dewan and J. P. Cheng, etc. “Precipitation of diamond from metallic liquids below 1 atm”, *Mater. Lett.*, 25 (1995) 191-193.
- [65]R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, 4 (1964) 89.

第三章

側向成長二維奈米平板鑽石之研究

3.1 前言

在這個章節，將開始進行合成奈米平板鑽石的製成與其微觀分析。實驗主要分為兩種，主要是依照試片在合成過程中擺設方式不同加以分類。第一種是側向基材擺放，之所以將試片擺放成側向，最主要是在合成鑽石的過程中欲添加一側向電極，來增加偏壓成核對鑽石成長的影響，所以在反應腔體內連接一條鉍絲做為側向電極，並將試片立起，將反應的基材表面面向電極約 5 mm，其目的是為了欲反應的基材表面與側向電極之間有電漿存在。詳細的擺設方式將在實驗方法的章節中做描述，另外一實驗則是直接將反應的基材平放在鉍基座(Mo Holder)上直接進行奈米片狀鑽石的合成，其完整的探討將在第四章中加以描述。兩種實驗所使用的基材種類如表 3.1 所示。

表 3.1 實驗基材種類

	基材
側向合成鑽石	Fe(50 nm)/diamond(40 μ m)/Si
	Diamond(40 μ m)/Si
	Fe(50 nm)/Si
水平合成鑽石	Si

3.2 實驗設備與方法

在這個章節當中，將探討成長奈米平板鑽石基材的製備與實驗的

流程、實驗設備及實驗操作步驟與結果的方析方法。

3.2.1 實驗流程

在實驗流程的步驟，大概可以分基材製備，這個部份包含了基材的前處理(清洗)與中間層鍍膜，在系統裝置的部份則含蓋了電極的擺放方式與基座的設計，再來是 MPCVD 合成奈米片狀鑽石，最後則是利用 SEM 與 TEM 進行分析成長後的結果。本實驗之實驗流程圖如圖 3.1 所示。

3.2.2 實驗設備

實驗設備這個單元，將包含兩個部份，分別是製程設備的介紹與分析設備。

製程設備

本實驗所利用合成奈米平板鑽石的系統為微波電漿化學氣相沉積系統(MPECVD)，為 ASTeX 所製造，其示意圖如圖 3.2 所示，而圖 3.3 則是本實驗所使用的 ASTeX 機台。在這個小節，我們將介紹微波電漿化學氣相沉積系統每個部份及其基本功用。

(1) 微波產生系統 (microwave generator)

微波產生系統由德國 ASTeX 所製造，最大輸出功率為 1.25 KW，微波經由磁控管(magnetron)產生，其震盪頻率為 2.45 GHz，微波經由導波管(wave guide)輸送至反應室(reaction chamber)中點燃電漿。

(2) 反應氣體輸送系統

反應氣氣流量的控制主要是由 MKS 質流控制器(Mass Flow Controller)及 MKS 多通路氣體流量控制器(4-channel Readout multi-gas

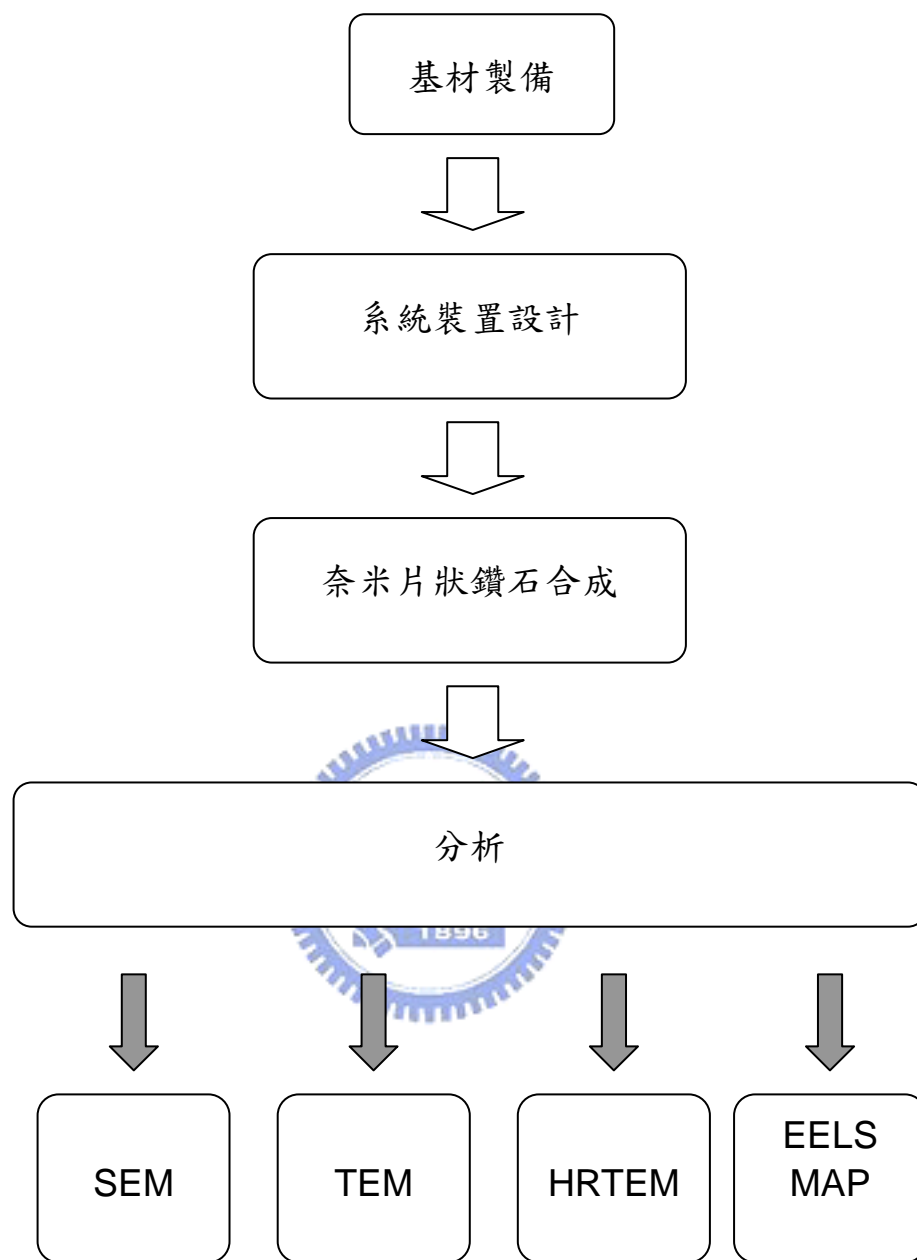


圖 3.1 側向合成奈米平板鑽石實驗流程圖

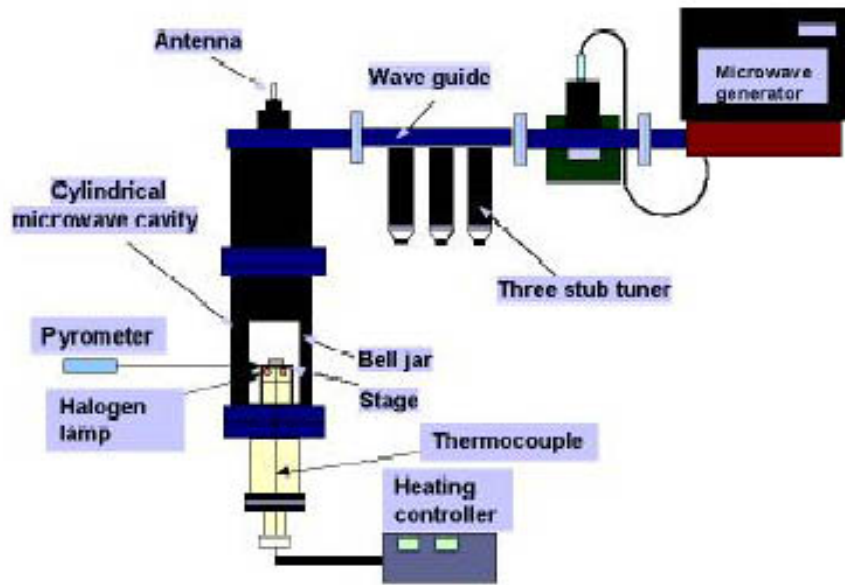


圖 3.2 ASTeX 微波電漿化學氣相沉積系統示意圖

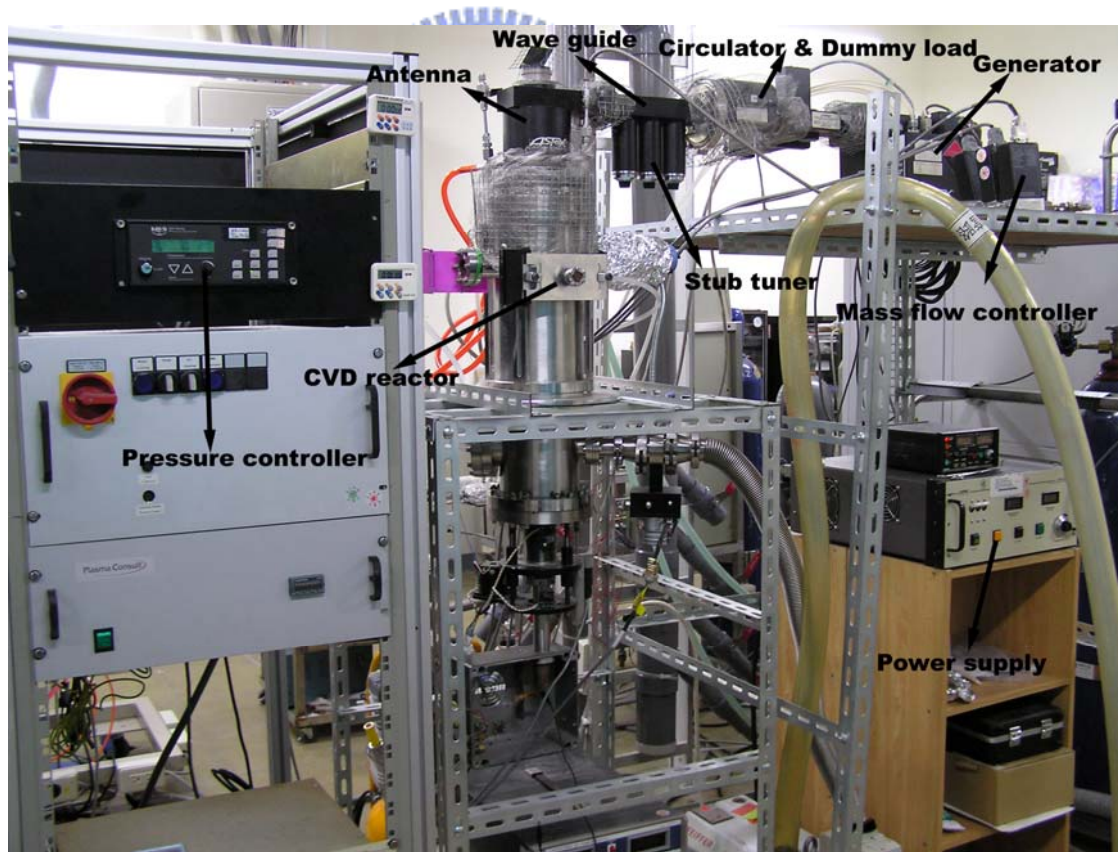


圖 3.3 本論文所採用 ASTeX 微波電漿化學氣相沉積系統[1]

controller)，可將由氣瓶流出的甲烷(CH₄)與氫氣(H₂)混合後送入反應室內。

(3) 氣體反應室

整個氣體反應室是由不鏽鋼所製成，周圍由冷卻水所包覆著，可以承受高溫。上方由石英罩所隔絕，下方則為可升降的不鏽鋼基座，並可連接偏壓裝置。在上方與基座同高度位置前方均有視窗(Window)，可以觀察電漿及試片情形，溫度的量測亦透過此視窗。

(4) 真空系統

反應室內壓力主要是藉由 MKS 所製造的壓力控制系統，以控制節流閥門的角度調整所設定的壓力值。真空系統則是利用一組高馬力機械迴轉式真空幫浦(Oil Rotary Vacuum Pump)作為抽氣幫浦，其約可抽至真空 0.01 torr。

(5) 偏壓裝置

本基台另外加裝一直流偏壓系統(Labortory DC Power Supply GPR 50H10D)。以負偏壓而言，我們將負極的一端接在與載台連接的傳動桿 holder 上，而另一端則接在不鏽鋼反應腔體上，通常 ASTeX 連接偏壓的方式大多採用此方法偏壓連接的方法為一端接，在這個實驗當中，我們另外由反應腔體連接一條 $\phi=0.5$ mm 鉭線(Tantalum Wire)作為一側向電極深入電漿球內接近反應基材。

分析設備

在分析的部份，主要針對生成物的表面形態與微結構之分析，因此主要是利用掃描式電子顯微鏡(SEM)及穿透式電子顯微鏡(TEM)。

(1) 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡主要是利用電子束轟擊試片表面產生二次電子或背向式散射電子，由於二次電子能量小於 50 eV，且僅在試片表面(5- 50 nm)的二次電子可以逃離表面，經由 Everhart-Thornly 偵測器(SEI detector)收集後將訊號放大至 CRT 上，可以獲得物質表面形貌的影像。在本實驗中使用的 SEM 機台為國家奈米元件實驗室 JOEL JSM-6500 型的熱場發射掃描電子顯微鏡及中興大學 JSM 6700 冷場發射掃描式電子顯微鏡，利用 SEM 來觀察奈米平板鑽石的表面形態、尺寸、分佈情形及密度。

(2) 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)見，其原理是利用將高能量的電子束穿透過試片時，電子束與樣品發生作用。一般而言，在 TEM 中觀察樣品影像的成像主要藉由三種對比方式來成像：第一是質量厚度對比(mass-thickness contrast)，第二是繞射對比(diffraction contrast)，第三是相對比(phase contrast)。在觀察非晶質(amorphous)材料影像的時候，主要是利用第一種成像方式。而在分析晶體材料時，則是藉由繞射對比來成像。也可以透過擇區繞射技術(selected area diffraction)分析晶體結構及缺陷。在觀察高解析影像則是透過相對比來成像。藉此分析技術，可以觀察到原子級尺度的影像。所以一直是分析晶體結構(crystal structure)及晶體形貌(crystal morphology)的利器。在本實驗中我們採用交通大學材料系 Philips Tecnai 20 TEM。

(3) 電子能量濾鏡(Energy filter)

由於電子束經過樣品作用，會有一連串能量損失，透過分析這些

電子能量損失的能譜(Electron energy loss spectrum 簡稱 EELS)，除了可以得知樣品成分，分析樣品的化學鍵結(chemical bonding)及電子結構(electron structure)。另外我們可以針對某特定的能損的電子來成像(Energy filtering transmission electron microscopy, EFTEM)，透過影像處理及計算，可以獲得成分元素以及其他物理性質在試片中的分佈的情形。在本研究中，電子能量濾鏡是在裝在 Philips Tecnai 20 上的 Gatan image filter (GIF)。

3.2.3 實驗方法

基材製備

在本實驗當中所使用的基材為 6" (100) 矽晶片，基材的製備主要包含兩個部份，一個是試片的清洗，一個是中間層鍍膜。

(1) 晶片清洗所使用的方法為標準 RCA clean，各步驟如下面所描述：

(a) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ：溶液配製比為 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ ，溶液溫度控制在 120°C ，作用時間為 10 min，其最主要的目的在於去除晶片表面殘留的有機物質。

(b) $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ：溶液配製比為 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1:50$ ，作用溫度為常溫，作用時間以晶片表面不沾水為止，其主要用來去除表面自然生長的氧化層。

(c) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ：其比例為 1 : 4 : 20，溶液溫度設定在 75°C ，反應時間為 10 min，其作用在於去除微塵粒子，有機物及金屬離子。

(d) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ：溶液配製比例為 1 : 1 : 6，溶液溫度為

75°C，製程時間 10 min，在這階段可以去除微塵粒子或金屬離子。

在這四個經過酸液或鹼液的處理後，都必需以去離子水(D.I. Water)清洗 10 min，清洗完畢後利用旋乾機將晶片旋乾。

(2) 中間層鍍膜

在這個實驗當中，我們將準備三種基材，一種是矽基材表面鍍上多晶鑽石膜(Poly-diamond films)後，再鍍上一層 50 nm Fe，也就是 Fe(50 nm)/poly-diamond films(40 μ m)/Si，一種純以多晶鑽石膜為基材及以(100)矽晶片作為基材。

- Fe (50 nm)/poly-diamond films(40 μ m)/Si 基材

將 RCA clean 處理過之 6" wafer 置於熱燈絲微波電漿系統(HFCVD)中進行合成 Poly-diamond films，其所需要的製程時間高達 46 hr，可成長出約 50 nm 厚的多晶鑽石膜，本基材由中國砂輪有限公司張孝國博士所提供。之後試片切成 10.0 mm x 10.0 mm，使用交通大學奈米中心的雙電子槍蒸鍍系統(Dual E-Gun Evaporation System，日商 ULVAC EBX-10C)，在基材上蒸鍍 50 nm Fe。

蒸鍍條件：蒸鍍前壓力 3 x 10⁻⁶ Torr；製程壓力：10⁻⁵ Torr；蒸鍍速率：0.2 A/sec。

- poly-diamond films (40 μ m)/Si 基材

以 Poly-diamond films 為基材，將試片裁切成 10.0 mm x 10.0 mm 後，放入微波電漿系統中進行奈米平板狀鑽石合成。

- Fe(50 nm)/Si

將 50 nm 厚的 Fe 薄膜利用雙電子槍蒸鍍系統鍍在 6" 矽晶片上，之後裁切成 10.0 mm x 10.0 mm 尺寸，放入微波電漿系統中進行奈米平板狀鑽石合成。

基座製備

為了能將試片立起，將反應的面朝向電極，決定使用可以耐高溫且具高塑性的材料來做，因此我們利用鉦絲折成我們所需的基座，利用鉦絲所折成的基座來支撐試片，如圖 3.4 所示。原則上盡量將試片的表面與電極垂直，且試片的表面與電極的距離約為 1.0 - 2.0 mm，試片尺寸為 10.0 x 10.0 mm²，試片的下方則是鉬載片，置於整個 MPCVD 基座的正中央。

奈米平板狀鑽石實驗步驟

首先，將試片與基座置於 MPCVD 反應腔體內，並將電極掛上，待所有相關位置調整好之後，抽真空至約 1.0×10^{-3} torr，並設定反應壓力及氣體流量等各反應參數，便可開始進行化學氣相合成，整個實驗可分為三個主要步驟。

(1) H₂ plasma etching:

將氫氣通入反應室內，至腔體內壓力至 10 torr 時，開啟電漿電源並調至 500 W，其作用時間為 10 min，其最主要的作用利用氫電漿 etching 試片表面，清潔試片表面，其反應溫度大約為 700°C。

(2) 偏壓(bias) 階段:

適當的負偏壓有助於增加鑽石成核密度與鑽石品質，在氫電漿清洗完試片表面後，進行偏壓反應，將整個腔體的壓力調整至 20 torr，其設定在 -200 V，反應時間為 15 min，甲烷的濃度為 4%，也就是氫氣流

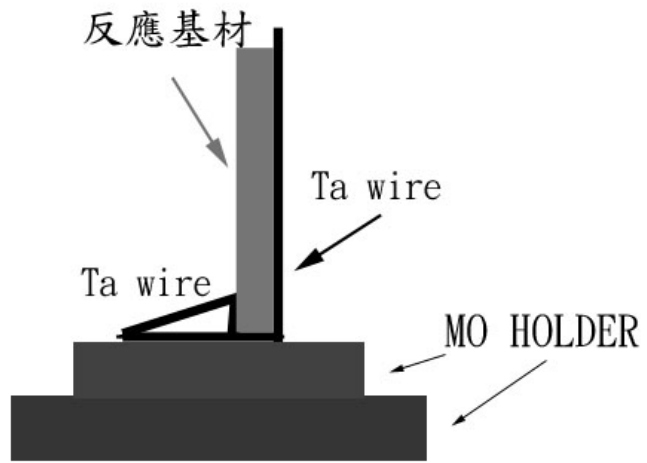


圖 3.4 側向合成奈米平板鑽石特製基座示意圖



量 288 sccm，甲烷流量為 12 sccm。

(3) 成長(growth)階段

待偏壓過程之後，將偏壓關掉，並將甲烷濃度調整至成長階段所需之濃度，進行 10–120 min 成長，待時間到時，關掉微波電漿，微波電源，氣體閥門，等待試片冷卻後取出即完成實驗。

完整的實驗參數如表 3.1 所示。

3-2-5 試片之觀察與分析方法

(1) SEM---表面形態

沉積完鑽石之後的試片，我們第一個分析便是進行表面形貌的觀察，利用 SEM 觀察整個試片的表面形態，包含了外觀，尺寸量測，分佈狀態及密度等分析。



表 3.2 側向合成奈米平板鑽石參數表

Process	Time (min)	Pressure (Torr)	Gas flow (sccm)	Power (W)	Bias (V)
Pretreatment	10	20	H ₂ 300	800	
Nucleation	15	20	H ₂ /CH ₄ = 288:12	800	-200
Growth	30	20	H ₂ /CH ₄ = 298:2	800	

(2) TEM 試片製作

為了進一步了的了解平板鑽石微結構等分析，在 SEM 觀察之後，進行 TEM 的分析，試片的製作上，使用撈取式 TEM 試片製作，首先先準備一個小瓶子，經過基本的清洗後，裝入約 3.0 cc 的甲醇，將成長完奈米平板狀鑽石之試片放入此玻璃瓶，利用超音波振盪器陣盪約 15 min，其作用在使試片上之生成物震下懸浮於溶液中，並使溶液中的生成物均勻的分散開，利用注射用針孔吸取微量溶液滴於含有破洞之碳膜的 TEM 銅網試片上，其選擇有破洞之碳膜銅網而不選擇完整碳膜之銅網最主要是因為所生成的物質多為碳的生成物，避免在 TEM 分析時會有所干擾，所以選擇有破洞的碳膜，而我們在進行 TEM 分析時則會選擇不會被碳膜干擾的區域進行分析。

(3) TEM 微結構分析

利用 TEM 來觀察奈米平板鑽石之尺寸與成份，以繞射圖形 (diffraction pattern) 來分析其顯微結構，缺陷分佈，並且利用電子能量損失譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS) 來鑑定其化學組成，其主要是偵測在原子內層內的電子產生游離化或在其他晶體激發的過程中，喪失一定能量的電子，來做材料化學成份分析，除此之外，也可計算出其厚度，利用 EELS map 來量測其厚度。

3.3 實驗結果與討論

在這個章節中，將探討直立式試片擺設法實驗結果與討論，其中將首先探討在整個製程的過程當中，試片與電漿球的關係，這包含了相對位置與溫度的探討。接著將探討不同基材在合成奈米平板狀鑽石的影响，其基材種類主要有四種，將探討 Fe/diamond/Si 基材， Fe/Si 基材及以 diamond/Si 為基材。

3.3.1 試片與電漿球位置之觀察

在成長鑽石的過程中，由於試片擺放位置的關係，試片所接觸到電漿球密度也不相同，電漿球與試片的相對位置透過視窗觀察，其示意圖如圖 3.5 所示，試片上方的位置恰好位於電漿球的正中央，而試片下方則是較偏離電漿球中心，約與電漿球切齊。由於電漿球中心位置密度較高，也就是溫度較高，在合成鑽石的過程中，試片上方相較於試片其他區域，所呈現的亮度為最亮，尤其是邊緣的部份，在這補充一點，主要將試片依其擺設位置及所觀察到的亮度分成三個區域，由於形狀效應，試片上方兩個邊角的亮度也遠高於其他區域，在實驗的過程當中，也利用紅外線比色測溫槍來量測試片的溫度，發現試片上方區域溫度最高，大於 1100°C ，試片中間的溫度則大約在 $1050\sim 1080^{\circ}\text{C}$ ，而試片下方所量測的溫度約為 1000°C 上下，這樣的結果意味著試片的位置，隨著遠離電漿球中心其亮度會減少，亦即溫度也是隨著下降。另一個結論就是利用試片直立式擺法合成鑽石，其溫度密度分佈是不均勻的。

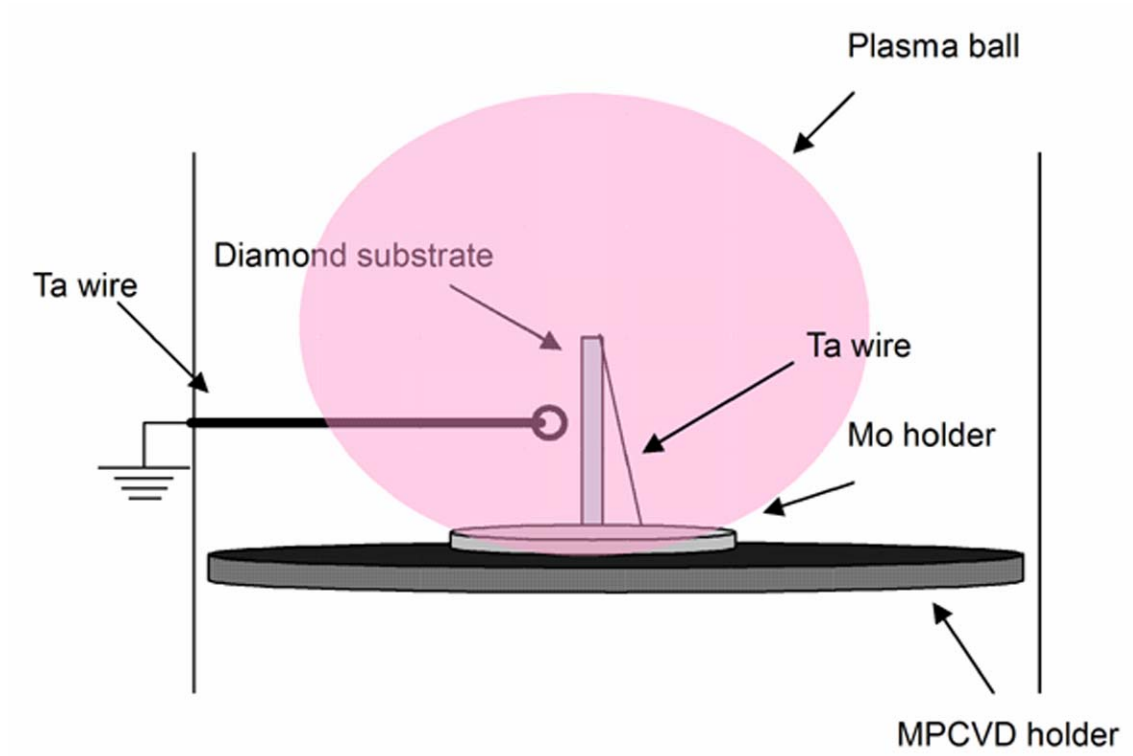


圖 3.5 側向合成鑽石試片與電漿之相對位置



3.3.2 Fe/diamond/Si 基材

首先將探討Fe (50 nm)/poly-diamond films(40 μ m)/Si 基材，其實驗參數如下：

H₂ etching階段：800 Watt，10 torr，300 sccm，0%，10 min

偏壓階段：800 Watt，20 torr，300 sccm，4%，-200V，15 min

成長階段：800 Watt，20 torr，300 sccm，0.667%，30 min。

SEM 表面形態探討

圖 3.6 為試片反應前在 SEM 下所觀察到的影像，鑽石基材鍍上

50 nm 厚的 Fe 薄膜，尺寸非常小且沒有晶形存在，是典型利用雙電子槍蒸鍍系統金屬薄膜表面形態。

成長 30 分鐘後之後，試片表面形態可以清楚觀察到三種不同的區域，分別為試片上中下三個部份，分別以 A、B、C 表示，其示意圖如圖 3.7 所示。其中在成長過程中溫度分佈的變化如上一個小節所提到，A 區所在位置最靠近電漿球中心，因此在成長過程中所量測到的溫度也是最高，B 區的溫度則是其次，C 區所量測的溫度則是這三個區域中最低的。圖 3.8 至圖 3.10 則分別為利用 SEM 觀察此三個區域表面影像。

圖 3.8(a)為試片 A 區所觀察到的情形，可以發現表面形態為交錯的奈米平板狀結構，其所生成的奈米平板狀結構數量相當的多；將倍率升高，則可以觀察到這些奈米片狀結構面形狀為近似六邊形，如圖 3.8(b)所示，其厚度從 20 nm 至 60 nm，且每一邊的長度則大約在 100 至 500 nm 不等。在此區域中除了觀察到平板狀結構外，並沒有觀察到其他生成物在試片表面上。我們也發覺到所有的奈米平板狀物並非平躺在試片的表面，而是立起來彼此交錯存在。在之後進一步分析中可證明這些奈米平板狀結構為鑽石。每一平板之表面似有階梯/平台(step)存在。

接下來在圖 3.9 為試片 B 區域的表面形態，在這個區域當中可以明顯發現除了奈米平板鑽石之外，還可以發現一些奈米尺寸顆粒的存在，圖 3.9(a)為低倍率下表面形態，圖 3.9(b)則為較高倍率下所觀察的情形，可觀察到奈米平板鑽石與奈米顆粒。所觀察到奈米平板鑽石的尺寸與 A 區域的奈米平板鑽石是類似的，而奈米顆粒在之後 TEM 分析中證實為鐵，也就是奈米鐵粒。詳細的情形在 TEM 結果

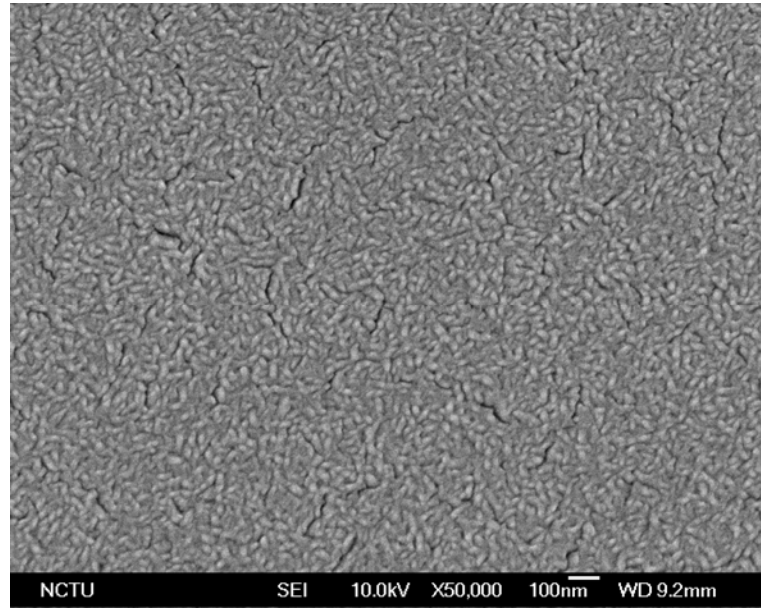


圖 3.6 試片(50nm Fe/diamond/Si)反應前 SEM 表面形貌

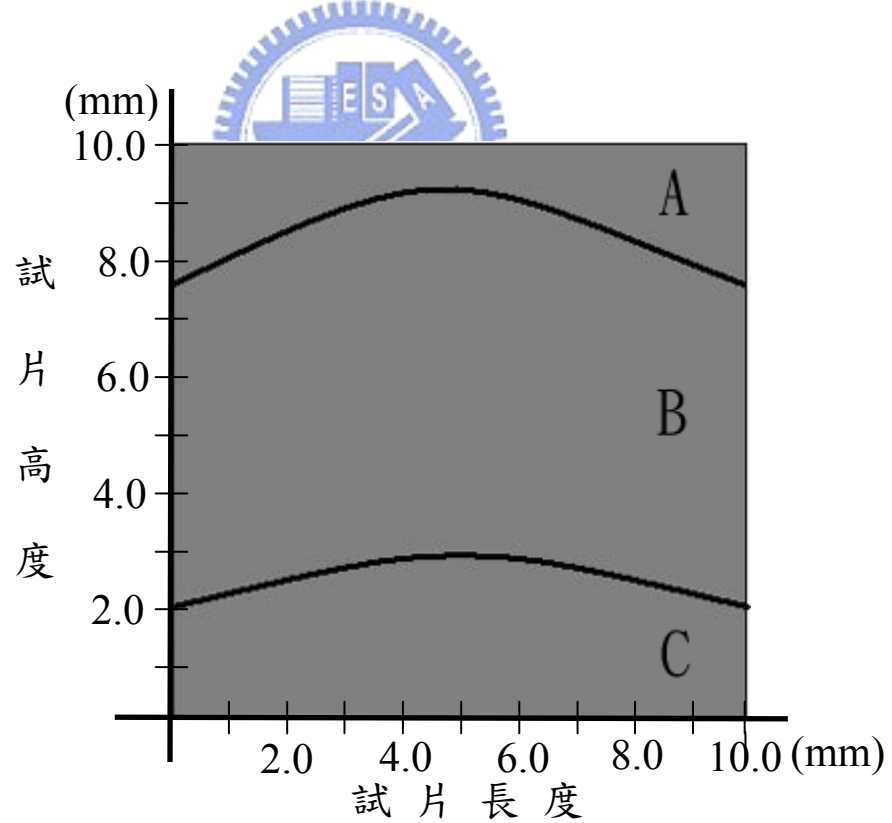


圖 3.7 沉積鑽石後試片表面形態分佈示意圖

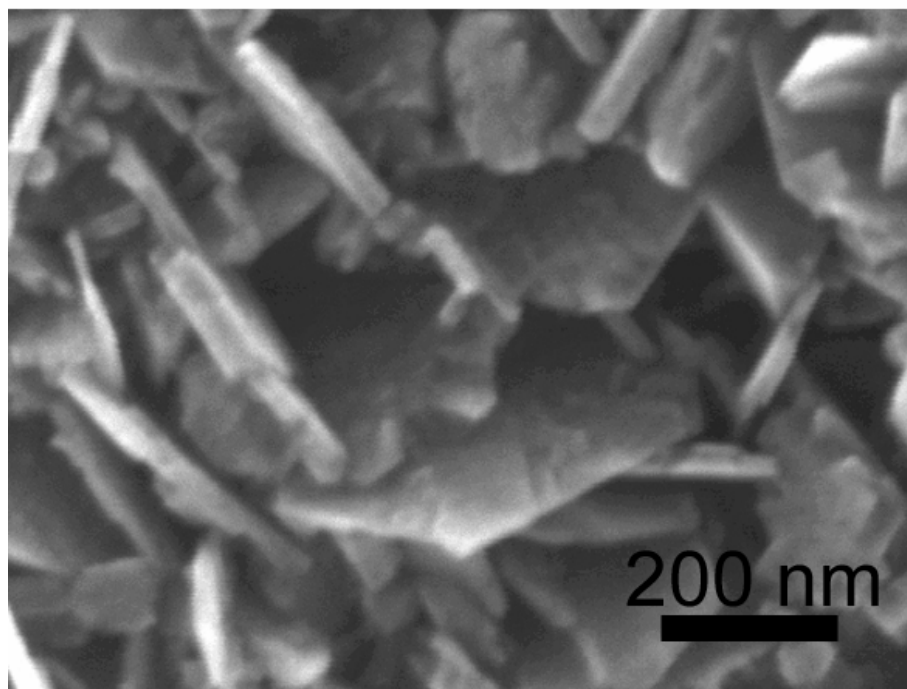
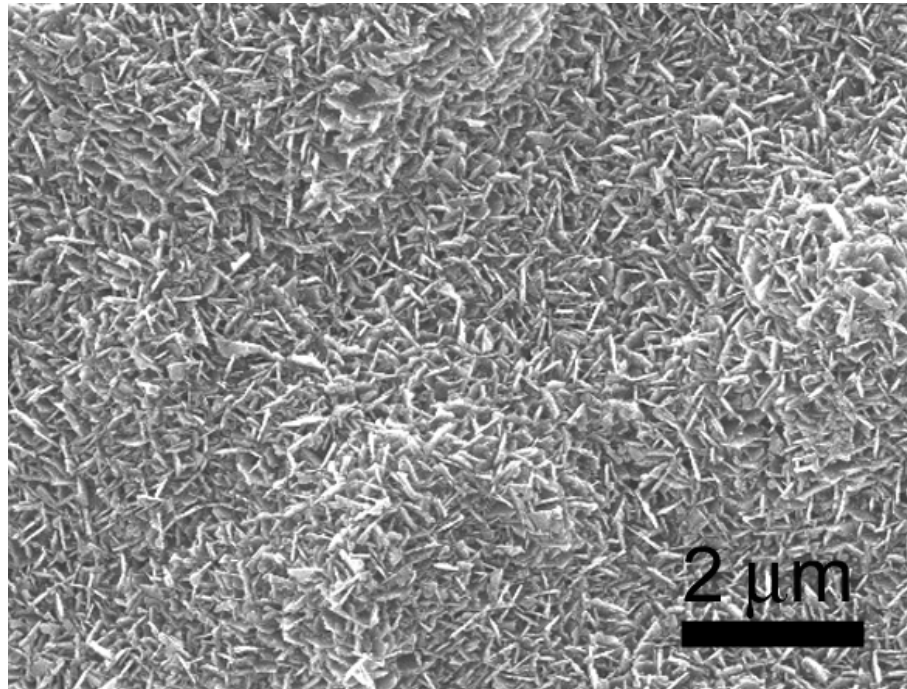


圖 3.8 (a)為試片 A 區 SEM 觀察之表面形態，僅有奈米平板沉積鑽石存在；(b)為同一區域高倍率下表面形貌

中會加以描述。

圖 3.10 為試片 C 區域的表面形態，在這個區域由於作用溫度較低，不再觀察到奈米平板鑽石的存在，取而代之的為奈米顆粒鑽石叢聚，尺寸大小約為幾百奈米長，這些顆粒鑽石表面為尺寸更小的鑽石顆粒所組成，除了奈米鑽石外，表面還有奈米鐵粒與碳管的存在。奈米碳管平均直徑約 15-20 nm，長度均大於 2 μ m。圖 3.10(a)為低倍率下表面形態，圖 3.10(b)則為較高倍率下所觀察的情形。

由這樣的結果我們可以發現試片在立起來的情況下，在不同的電漿球位置會形成不同的沉積物，也就是在同一片試片中因為溫度的不同而會有不一樣的結果。在頂端的部份，亦即靠近電漿球中心的區域，反應時之溫度最高，約在 1100 $^{\circ}$ C 試片表面僅有二維奈米平板狀鑽石交錯形成，隨著離電漿球中心位置越遠，約在 1050 $^{\circ}$ C 開始會有奈米鐵粒的出現，而在電漿球的邊緣溫度最低的區域，約在 1000 $^{\circ}$ C，則會形成奈米顆粒鑽石與奈米碳管及奈米鐵粒共存的組合。僅在 100 $^{\circ}$ C 左右的溫差下，便可觀察到不同的碳沉積形成不同的形態。除了這些沉積物之外，也可以觀察到金屬鐵在整個反應進行完後，試片的最上方並沒有觀察到鐵的存在，可能是因為試片上方的反應溫度過高，鐵與碳形成碳化鐵合金在此溫度下已經熔解成液態，而因重力的作用，流至試片下方。表面觀察完之後我們將利用 TEM 進行微結構的分析與組成探討。

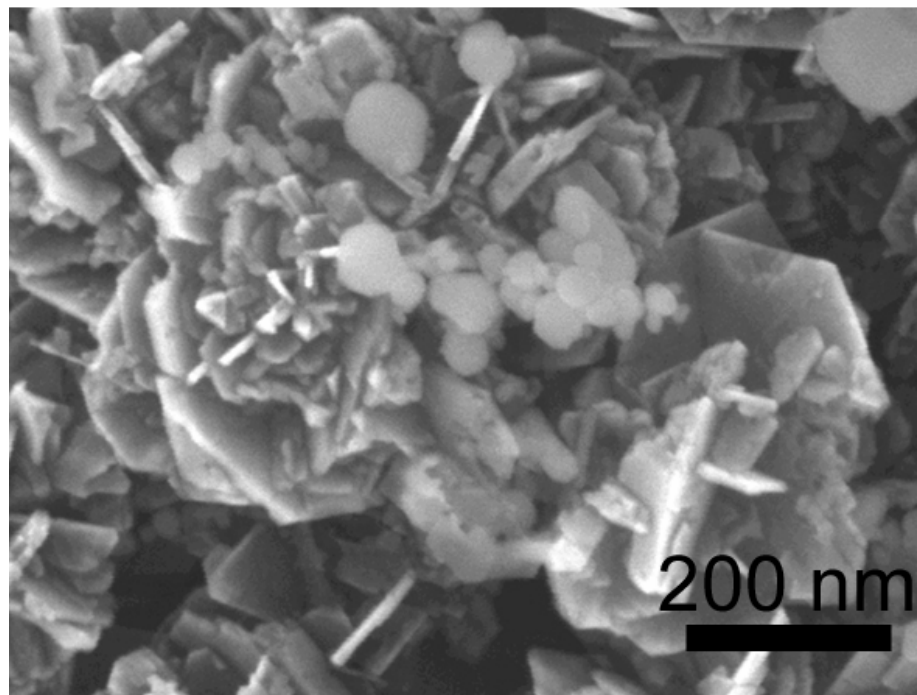
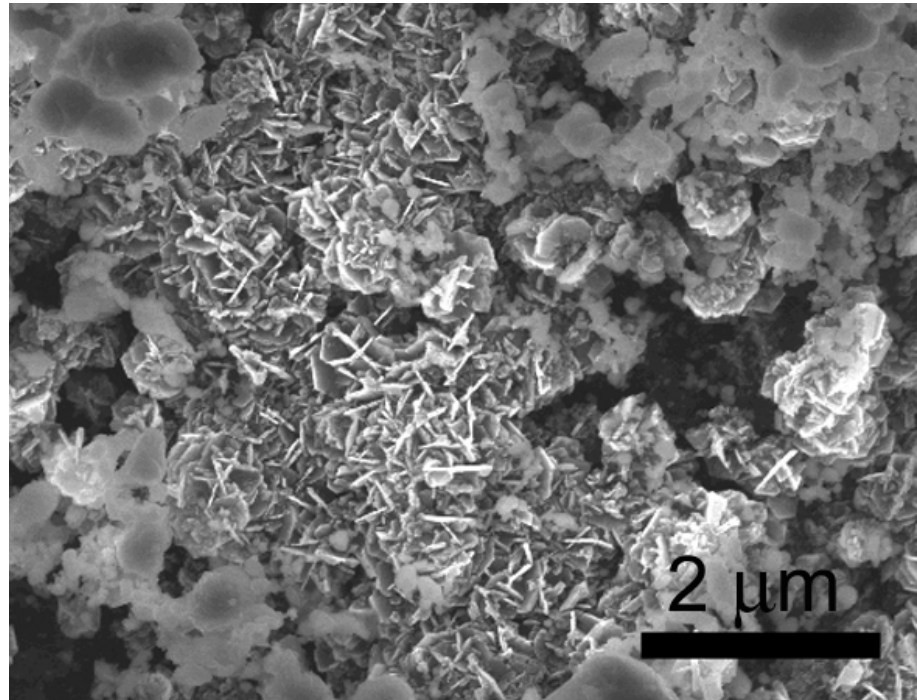


圖 3.9 (a)為試片 B 區 SEM 觀察之表面形態，除了奈米平板鑽石，還有些奈米顆粒；(b)為同一區域高倍率下表面形貌

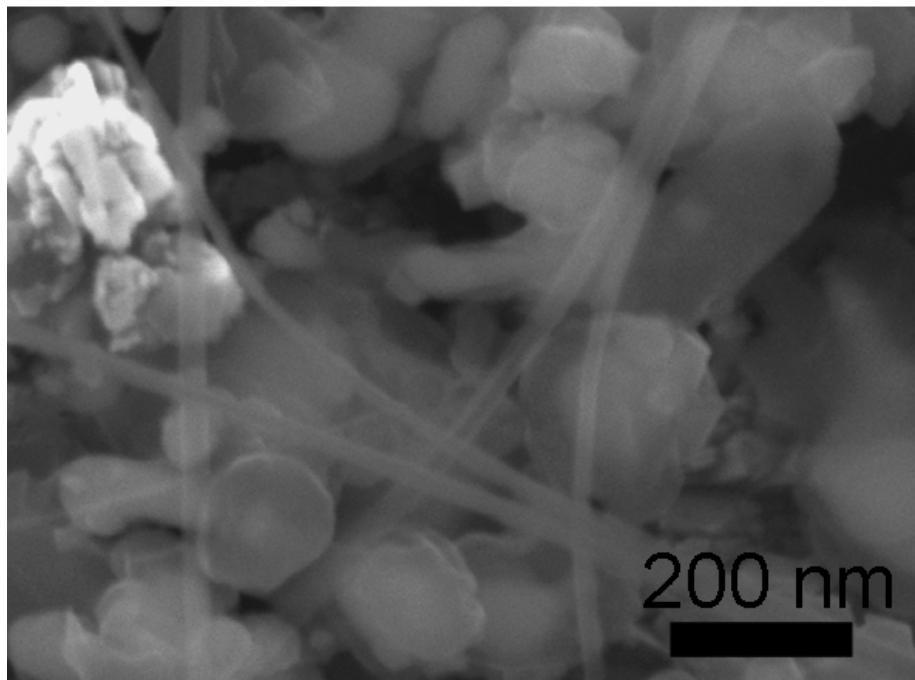
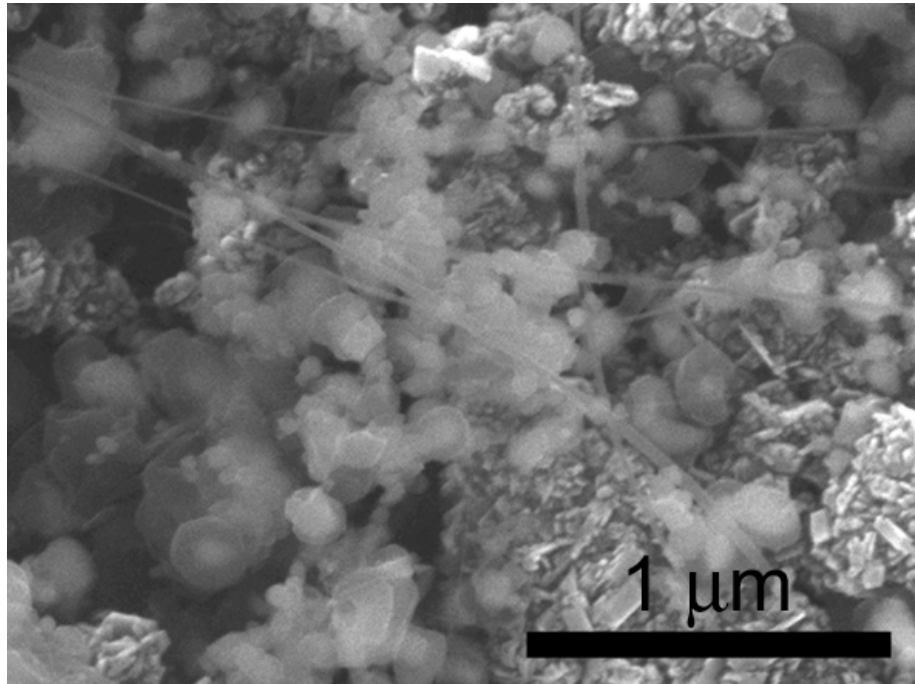


圖 3.10 (a)為試片 C 區 SEM 觀察之表面形態，包奈米鑽石，奈米顆粒及奈米碳管；(b)為同一區域高倍率下表面形貌

TEM 分析

在這個部份將利用穿透式電子顯微鏡對二維奈米平板狀鑽石做進一步的分析，首先先針對試片表面上方區域也就是圖 3.7 中 A 區的範圍，在 TEM 試片所觀察到的結果與 SEM 的結果是相似的，這個區域所觀察到的影像都是近六邊形的平板狀結構，且平板狀結構大多是相互交錯叢聚在一起，圖 3.11(a)為穿透式電子顯微鏡之明視野影像 (bright field (BF) image)，影像中似六邊形平板狀結構，六個邊可清楚的觀察到，由圖 3.11(b)擇區繞射圖分析後確定為鑽石結構，圖 3.11(b)是以平板狀結構物的擇區繞射圖形(SAD, selected area diffraction)，以 [011] 為晶軸方向，可分別觀察到(111)與(200)繞射點，經由計算分析後確定為單晶鑽石特定繞射點。除了可以觀察到六個主要繞射點外，還可以觀察到非常微弱(111)方向的鑽石雙晶缺陷的繞射點。在這個 TEM 試片當中，大部份的平板狀鑽石的平面法向量相當接近 $\langle 110 \rangle$ 方向，因為通常在 TEM 機台內我們僅需傾轉 TEM 試片由 0° 到 $2^\circ \sim 5^\circ$ 即可到達 $\langle 110 \rangle$ 軸向。根據 SAD 的結果可定義出平板狀鑽石的邊法向量分別為 $\langle 002 \rangle$ 及 $\langle 111 \rangle$ 。圖 3.11(c)為暗視野影像(dark-field (DF) image)，是由圖 3.11(b)中白色箭頭所指的 111 繞射點所貢獻，仔細觀察可發現這個平板狀結構似乎是由許多同方向的 subunits 所組成。

圖 3.12 主要是針對試片中間的區域(B 區)進行 TEM 分析，圖 3.12(a)為明視野影像，可以觀察到左下角近似六邊形平板狀晶體結構的存在和右上角一個尺寸約 50-60 nm 的奈米顆粒。近六邊形平板狀晶體經由圖 3.12(b)擇區繞射分析後確定為鑽石結構，圖 3.12(b)為平板狀結構進行擇區繞射所產生的圖形，經過計算分析後以 [110] 為軸向經過計算分

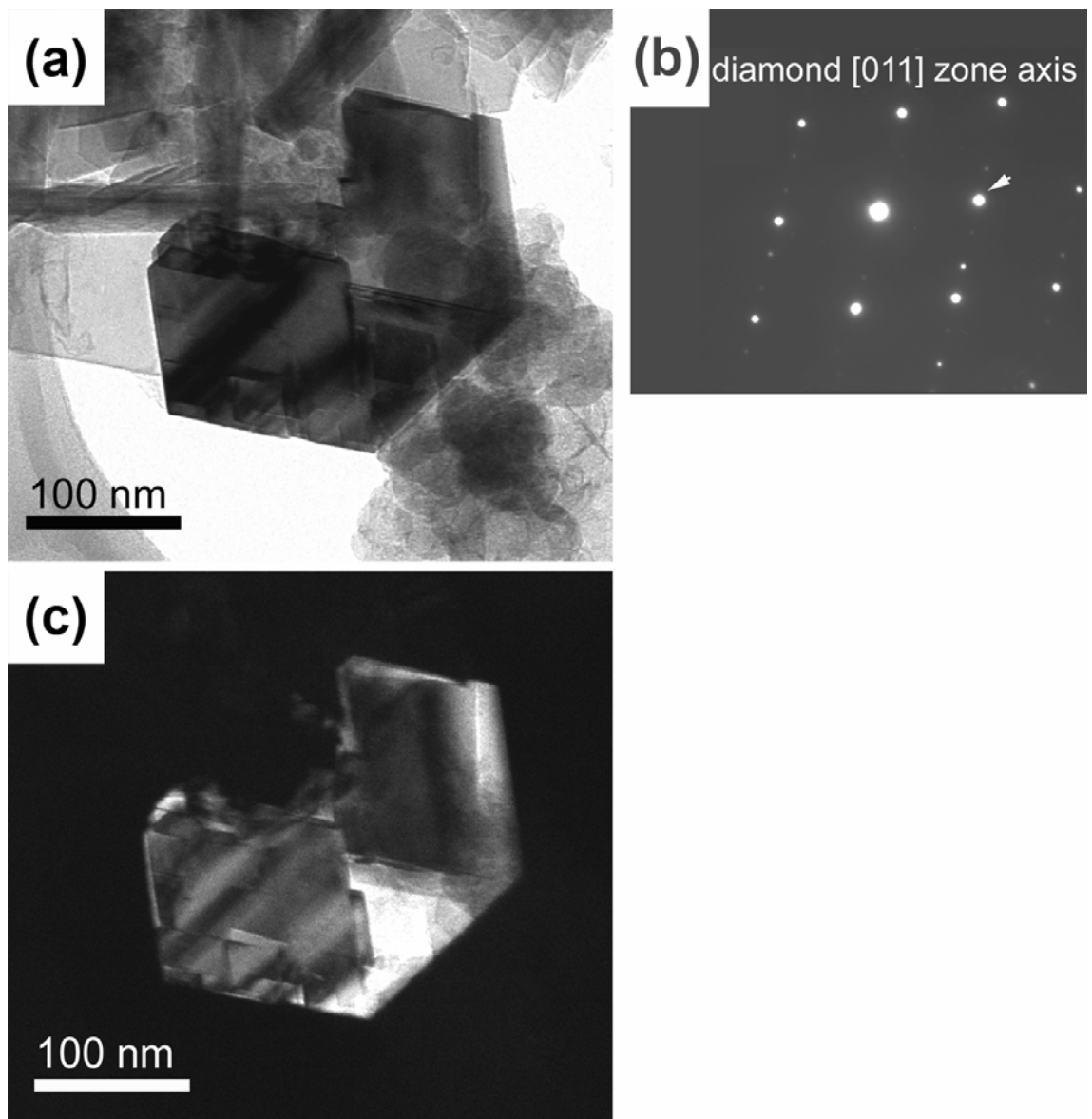


圖 3.11 (a) 奈米平板鑽石明視野影像；(b)為其以[011]為軸向擇區繞射圖；(c)為圈選圖(b)白色箭頭 111 所產生暗視野影像。

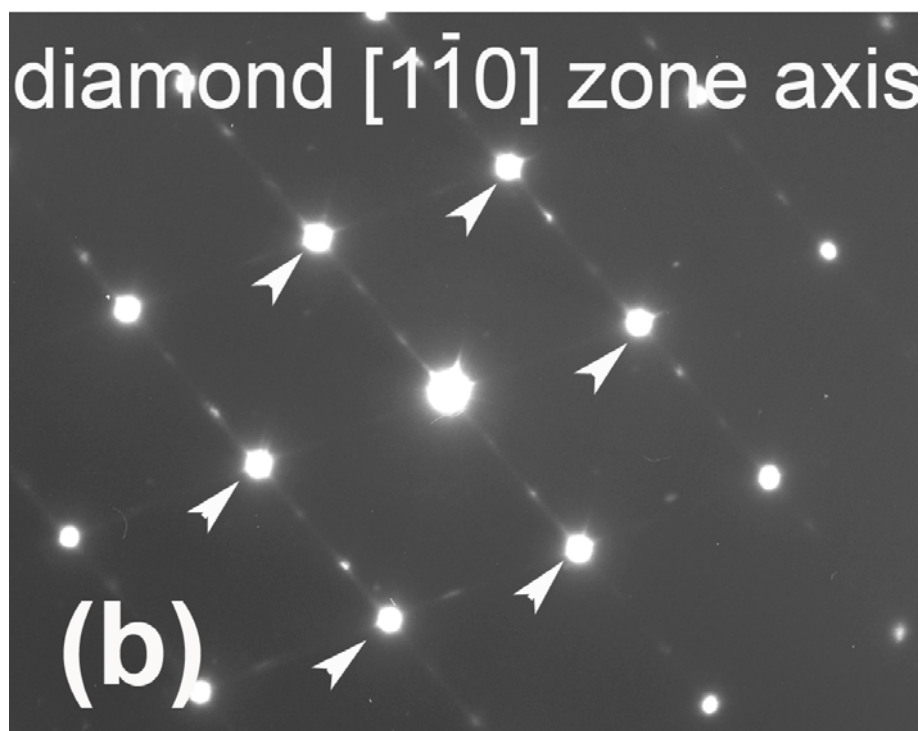
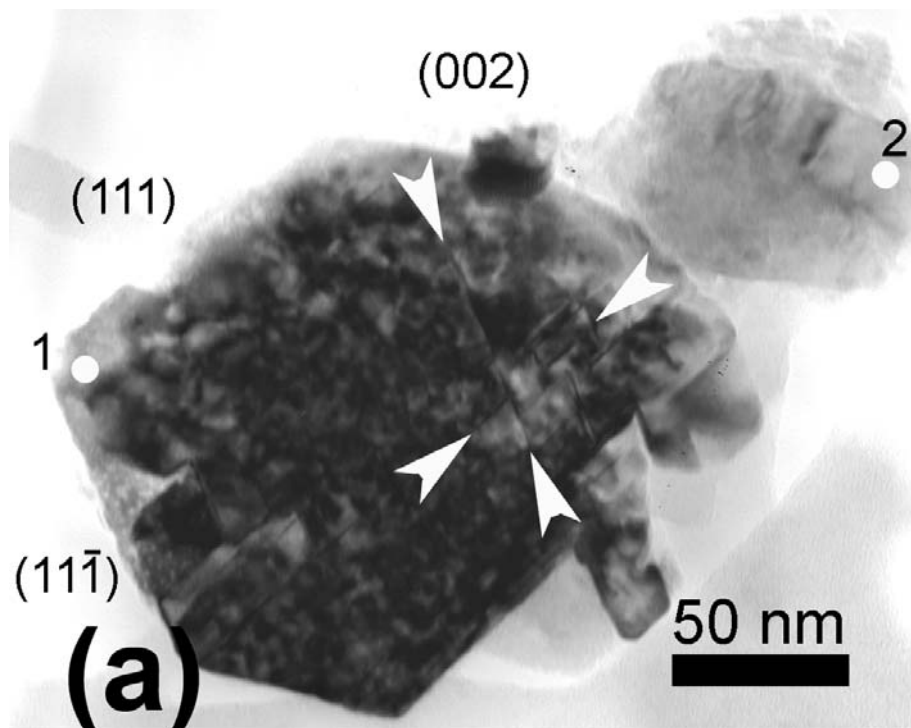


圖 3.12 (a)奈米平板鑽石明視野影像，白色箭頭處回其雙晶缺陷；(b)圖為以鑽石[110]軸向擇區繞射圖。

析後確定為單晶鑽石結構。接著再回到圖 3.12(a)，對照圖 3.12(b)的繞射點，我們定義出幾個明顯的邊法向量。仔細觀察奈米平板狀鑽石對比可以發現許多多重雙晶線(multi-twins)的存在，而這些雙晶都是平行著鑽石{111}向量，這些雙晶所在位置於圖中以白色的箭頭所標示。

接下來將進行元素二維分佈影像(Elemental Mapping)，方法是使用能量選擇光闌讓核損失電子成像，以視窗能量(energy window) 10 eV，分別針對碳元素 k edge (284 eV) 及鐵元素 L edge(708 eV) 核損失能量(core loss) 訊號進行。首先是碳元素分佈影像部份，在圖 3.13(a) 中亮區的部份代表的是碳元素的分佈情形，亮度可代表碳元素含量，在這個圖中依不同的亮度可分為三種，最亮的區域落於平板狀鑽石，除了平板鑽石區域之外，次弱的亮度則是出現在 TEM 銅網試片中的破洞碳膜上，而在右上角的奈米粒則呈現出非常微弱的亮度，也就是代表在這個區域所含的碳元素的量是非常少的。圖 3.13(b) 則是鐵元素分佈影像，依照亮度一樣可以分為三個區域，亮度最強出現在奈米鐵粒區域，而灰色則是分佈在奈米鐵粒的四周，其成份應為碳化鐵，而最暗的部份則是出現在奈米平板鑽石區，在這區域可說是沒有鐵的存在。圖 3.13(c) 則是將圖 3.13(a) 與(b)疊在一起，分別以藍色代表碳元素分佈情形，黃色則是代表鐵元素分佈情形。

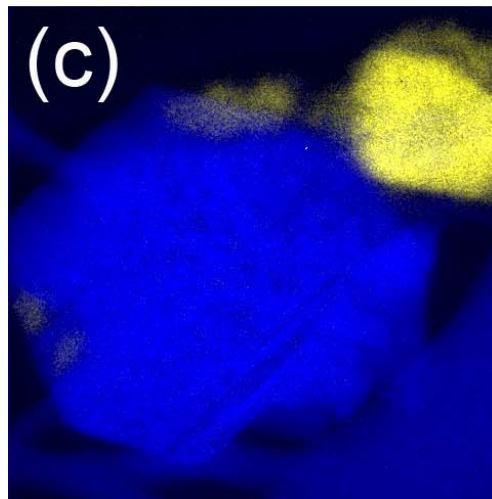
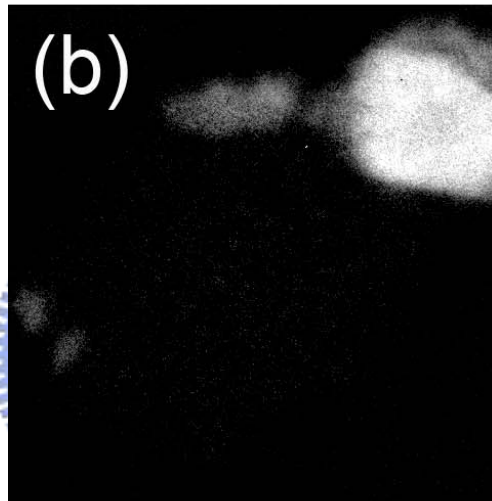
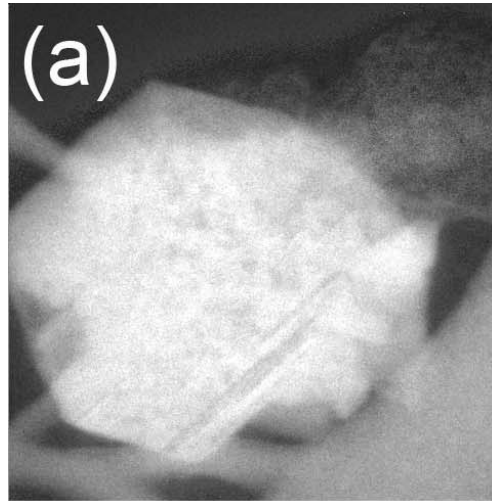


圖 3.13 為元素二維分佈影像(Elemental Mapping)；(a)為碳元素的分佈區域；(b)為鐵元素分佈區域；(c)則是將(a)圖及(b)圖疊圖做比較

接著進行能量損失譜儀(electron energy loss spectroscopy, EELS)分析，EELS 的分析可以分成三個部份。一個是零損失峰(zero loss peak)，這區主要是由未損失能量的電子所組成。一個是低能量損失區(low energy loss region) 低能量損失的能量範圍大致是從 0-50 eV 之間，能用來判定微區元素的化學態。圖 3.14(a)即為一典型的低能量損失區能譜，所作用的位置如圖 3.12(a)中標示為 1 的白色點，能譜中電漿峰(plasmon peak)出現在 33 eV，為一個典型的鑽石特性能損位置。通常我們也可以由 low-ratio 方法，由低能量損失區計算出厚度，其計算出的厚度大約是 43 nm，與 SEM 所量測到的平板狀鑽石厚度相符。最後一部份則是高能量損失區(high energy loss region)，高能量損失區是 50 eV 以上的能譜部份，圖 3.14(b)以 Fe L-edge 內層軌域的損失能譜，這個部份則是針對奈米鐵粒進行，位置在於圖 3-12(a)中標 2 的白點，從圖中分別可觀察到 Fe L3 和 L2-edge 的內層軌域的損失能譜，其分別是位於 708 eV 及 721 eV(white lines)。圖 3-14(c) 是 carbon K-edge 內層軌域的損失能譜的比較圖，是分別於奈米平板狀鑽石與純鑽石比較，主要為鑽石特徵，而他的差異在於強度較低峰值 285 eV 的訊號，也就是代表 sp^2 carbon 的 π 軌域， sp^2 鍵結的產生可能在於電子束照射污染所造成，或是平板表面的殘留之非晶質碳。

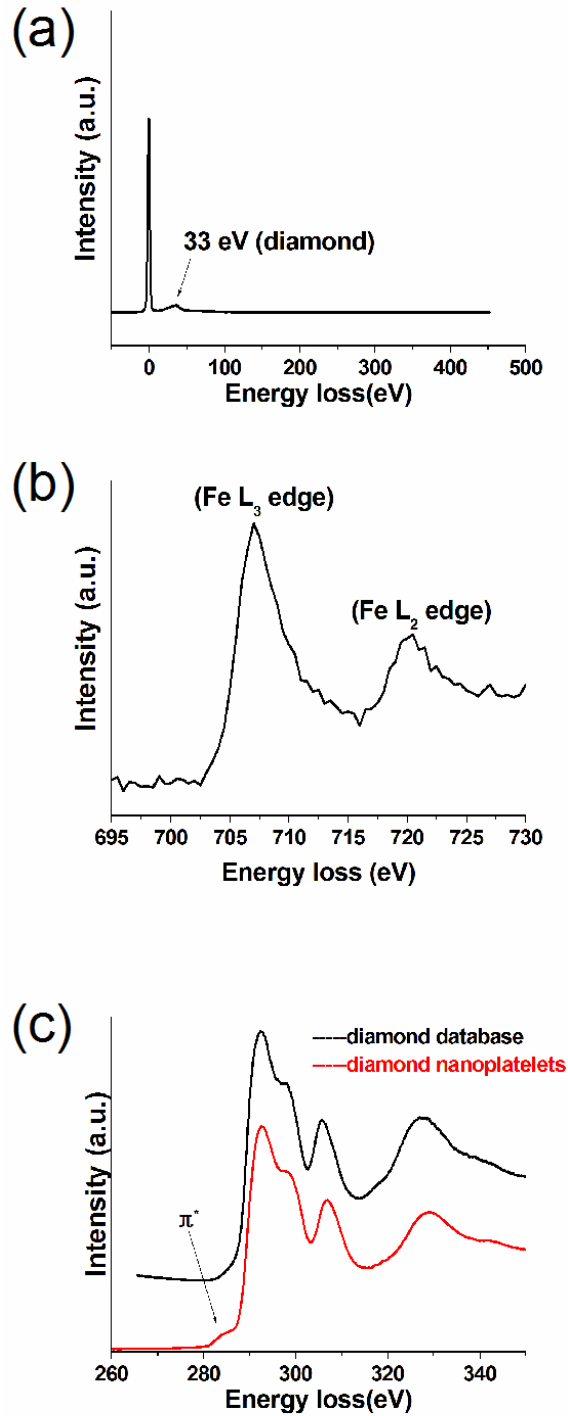


圖 3.14 (a)為低能量損失區能譜，33 eV 為一個典型的鑽石特性能損位置；(b)針對奈米鐵粒進行 Fe L-edge 內層軌域的損失能譜；(c)是 carbon K-edge 內層軌域損失能譜比較，分別於奈米平板鑽石與純鑽石上取得。

為了進一步了解奈米鐵粒，將 TEM 試片由鑽石<110>軸向傾轉至奈米鐵粒的正軸，圖 3.15(a)為明視野影像，其中對比最深的區域為奈米鐵粒。根據圖 3.15(b)的擇區繞射圖形，其中最亮的六個繞射點分別可定義出{111}及{200}，且經過計算之後可確定以[011]為軸向的 bcc 結構的鐵。至於其它的點經過換算之後分別為碳化鐵(Fe₃C)及三氧化二鐵(Fe₂O₃)繞射點，氧化鐵的形成有可能是 TEM 試片中的純鐵在接觸到空氣後所形成，至於碳化鐵的部份則是應該在沉積的過程中純鐵碳化所產生。圖 3.15(c)為暗場相影像，是圈選圖 3.15(b)中 bcc 鐵 011⁻繞射點所產生。圖中可以觀察到對比亮的區域就是右上角的奈米碳粒。

由上面的分析結果，我們得到一些重要的訊息，接下來將做探討。由 SEM 的結果可以發現溫度的變化對於鑽石影響是非常明顯的，在文獻上曾經證明出，在氫氣 100 mbar 及微波能量在 1000W 的腔體內，所產生的電漿球的中心溫度可以達到 2000-3000 °C [2]。以我們的結果來看，根據 SEM 的觀察及測溫槍的量測比對下，合成奈米平板鑽石的區域位置超過 1100°C 的溫度。與一般利用 MPCVD 合成鑽石做比較，其反應溫度範圍在 700°C -900 °C，而這個條件下所觀察到的鑽石外觀大多為三維晶體結構鑽石。

從 1991 年第一篇關於奈米碳管文獻發表至今[3]，已經有相當多的奈米碳管研究，其中合成奈米碳管的合成與其所使用的觸媒、反應溫度及反應氣體種類濃度為相當重要的因素，以觸媒來看，其中最常被廣泛用來當做合成奈米碳管的觸媒為鐵、鈷及鎳等金屬[3-6]。奈米碳管生成的溫度範圍較合成鑽石來的低，約在 600°C -1000°C。當反應溫度超過 1000°C 時，氫電漿將會去侵蝕奈米碳管表面造成傷害而導致所

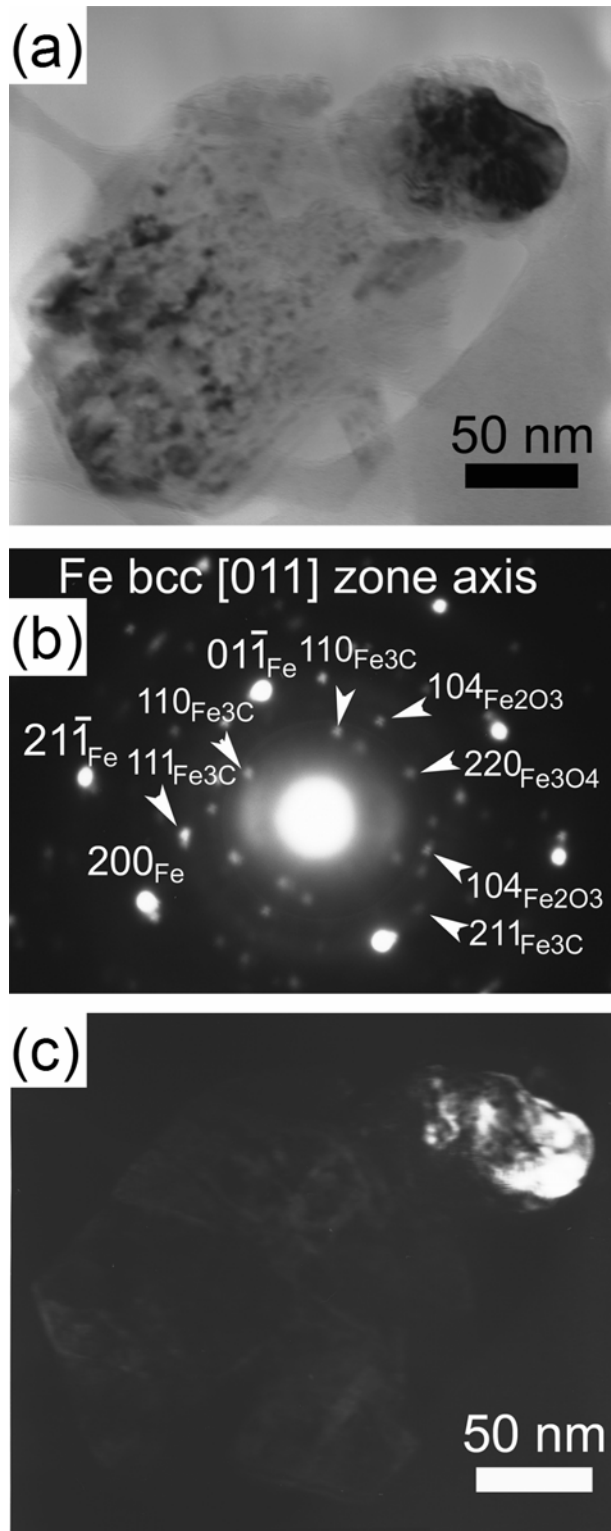


圖 3.15 (a)為明視野影像；(b)是以[011]為軸向的 bcc Fe 擇區繞射圖；(c)為暗場相影像，是圈選圖 (b)中 bcc 鐵 $01\bar{1}$ 繞射點所產生。

生成的奈米碳管品質不佳[4,6]。除此之外，文獻也指出在 1000°C 的反應溫度中奈米碳管成核密度與長度皆會降低，且當反應溫度增加至 1100°C 時，觀察到試片表面出現高缺陷的碳的存在[5]。在我們的研究當中，奈米碳管僅在反應溫度較低的區域(約在 1000°C)形成，而在接近試片的中心也就是溫度中間溫度的區域，並沒發現奈米碳管的形成。取而代之的只有觸媒鐵金屬的存在。在最高溫的區域，也就是試片的上方(接近電漿球中心的位置)，在此區塊僅觀察的到鑽石結構的沉積。因此我們可以下一的結論，在 MPCVD 製程中，在甲烷及氫氣的腔體內，合成鑽石的反應溫度從低溫 900°C 到高溫超過 1200 °C 皆可，其反應溫度區間較大，相較於奈米碳管，在同樣的條件下，只能在較低溫的反應環境下形成。同樣的除了上述的結果之外，我們的研究發現，以一般利用 MPCVD 系統合成奈米碳管的條件，通常是在一個高濃度的甲烷氛圍中，在低溫的環境下合成。但從我們的研究中可以發現到，在合成鑽石的條件之下，當有鐵金屬(觸媒)存在的情況下，溫度約在 1000°C 左右奈米碳管是能在低濃度甲烷的環境中被合成的。

3-3-3 Fe/Si 基材

在 Fe/Diamond/Si 試片中，經過完整分析之後，已大概可以知道於 CVD 系統中合成奈米平板狀鑽石，溫度是一個非常重要的因素，除了溫度之外，基材的種類的影響應該也很大，之前所用的基材包含了三種材料，鐵、鑽石及基矽晶片，這三種材料對於合成鑽石或是碳的化合物都有相當的影響，因此接下來我們將針對不同的基材，探討基材於 CVD 系統中合成奈米片狀鑽石會產生的影響。以下將探討兩種不同基材，分別是 diamond/Si，Fe/Si。整個合成奈米平板鑽石的參數是

固定的。

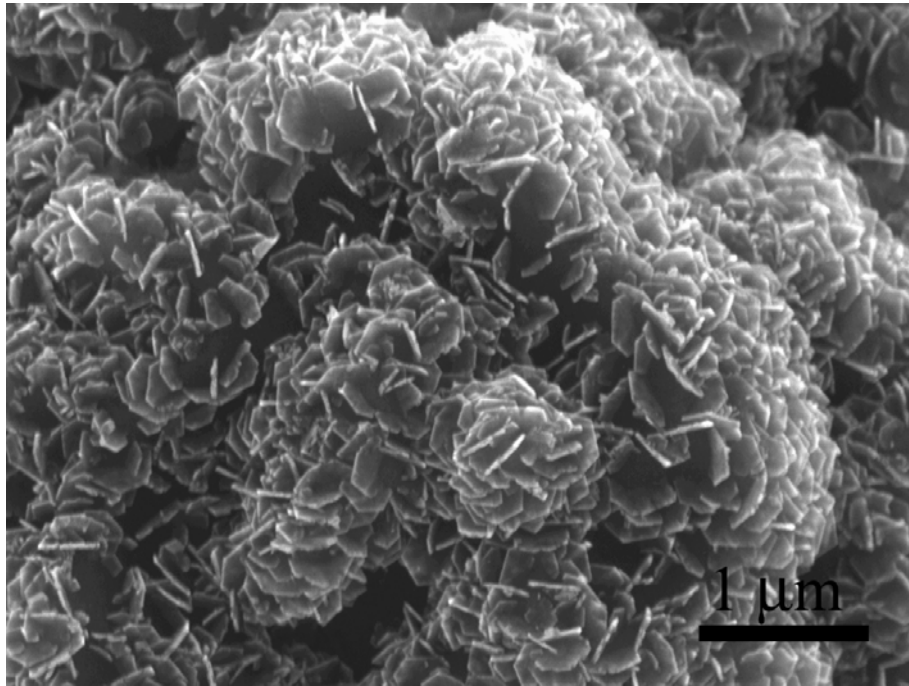
H₂ etching階段：800 Watt，10 torr，300 sccm，0%，10 min

偏壓階段：800 Watt，20 torr，300 sccm，4%，-200V，15 min

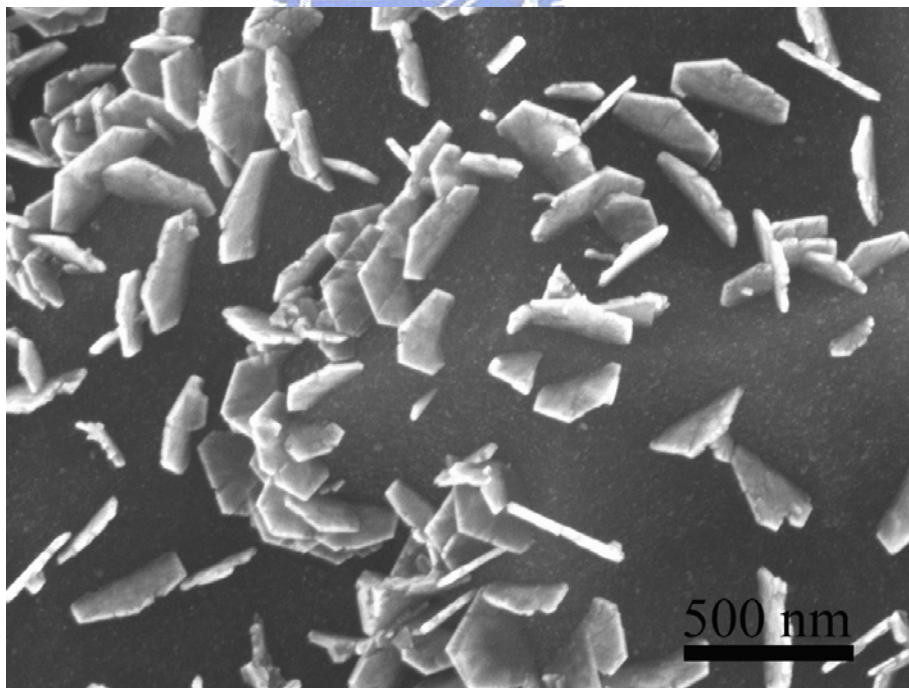
成長階段：800 Watt，20 torr，300 sccm，0.667%，30 min。

製程完成之後，利用 SEM 觀察試片表面，首先是 **Fe(50 nm)/Si** 基材，整個試片的表面經過觀察後，由試片上方到下方還是會觀察到不一樣的表面形態，在試片的上方，所觀察到的表面形貌如圖 3.16 所示，如預期的因為試片的上方是最接近電漿球中心的位置，因此可以發現到大量的奈米平板狀鑽石，奈米平板鑽石間大多是交錯垂直嵌在試片上，且是叢聚在一起，在往試片中間移動，奈米平板鑽石的數量開始減少，在這個區域，可以清楚的看到奈米平板鑽石大多獨立的插在試片表面上(圖 3.17)。接著因為溫度不再這麼高的情況下奈米碳管開始伴隨著奈米平板鑽石出現。如圖 3.18(a)所示，圖 3.18(b)為較高倍的情形，可清楚的觀察邊長尺寸平均約 150-200 nm。在試片最底層的部份則不再觀察到大片的奈米平板鑽石，所取代的是大量的奈米球體，如圖 3.19(a)所示，在高倍率下，圖 3.19(b)，可明顯觀察到這些奈米球體是由許多奈米鑽石所組成，其奈米鑽石的形狀非常多種，有片狀也塊狀的，但皆叢聚在一起，所以在低倍觀察下是以球體形態存在。

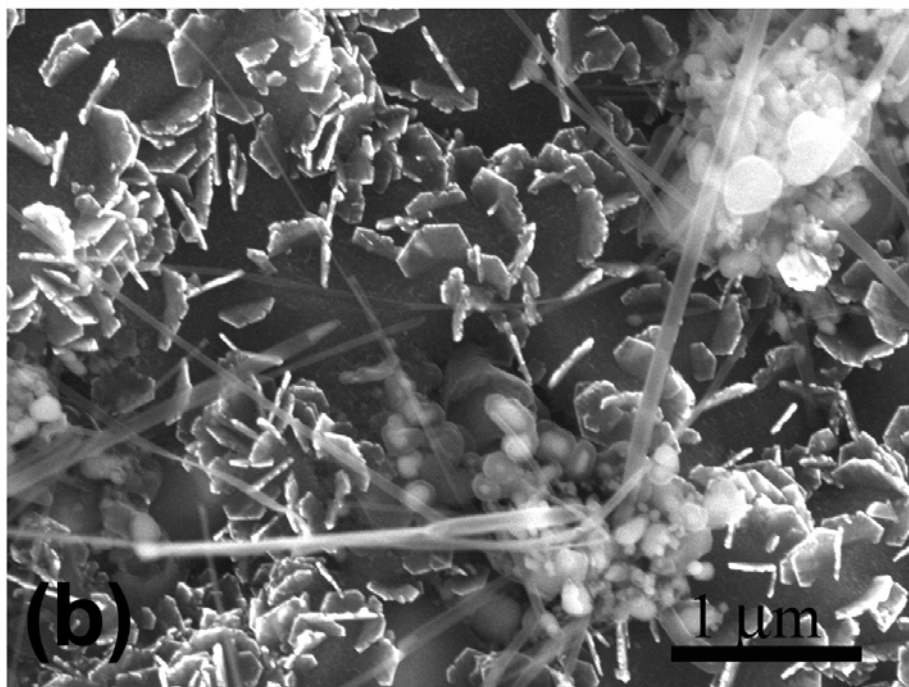
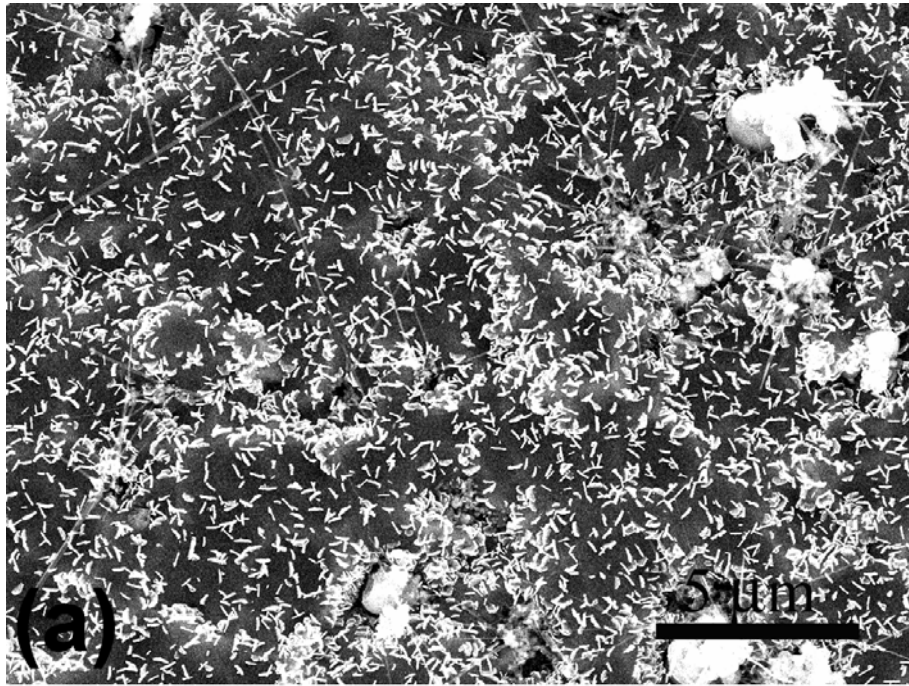
在這個鍍上一層 50 nm 鐵的矽基材上，我們可以發現所有的生成物與 50 nm 鐵鍍在鑽石膜上的結果是類似的，除了奈米平板狀的鑽石形成，隨著溫度的降低，開始會出現因為金屬鐵的催化下產生的碳生成物，如奈米碳管與奈米碳粒及奈米鐵粒等。接下來也將針對鑽石基材上進行同樣的實驗，來觀察表面形態是否相同，也可間接來證實不同基材在同樣的條件下合成奈米平板狀鑽石是否有所影響。



3.16 SEM 試片表面上方最靠近電漿球位置產生大量奈米平板鑽石



3.17 SEM 中觀察到奈米平板鑽石獨立存在且直立插在試片表面。



3.18 SEM 觀察試片表面，(a)為低倍率下的表面形貌，可看到奈米平板鑽石與奈米碳管；在高倍率(b)下除了鑽石與碳管還可發現鐵粒碳粒的存在。

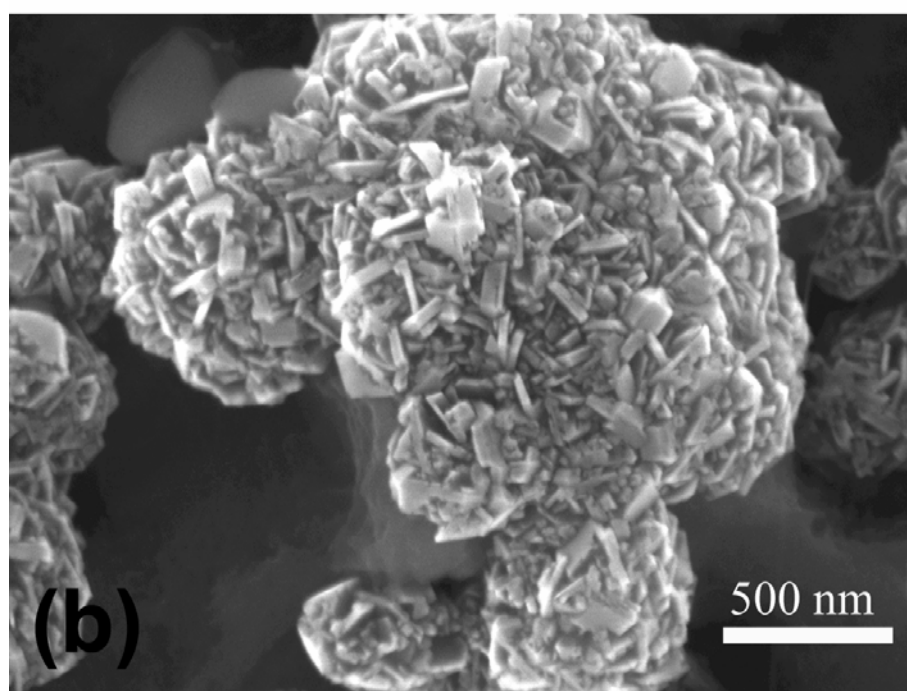
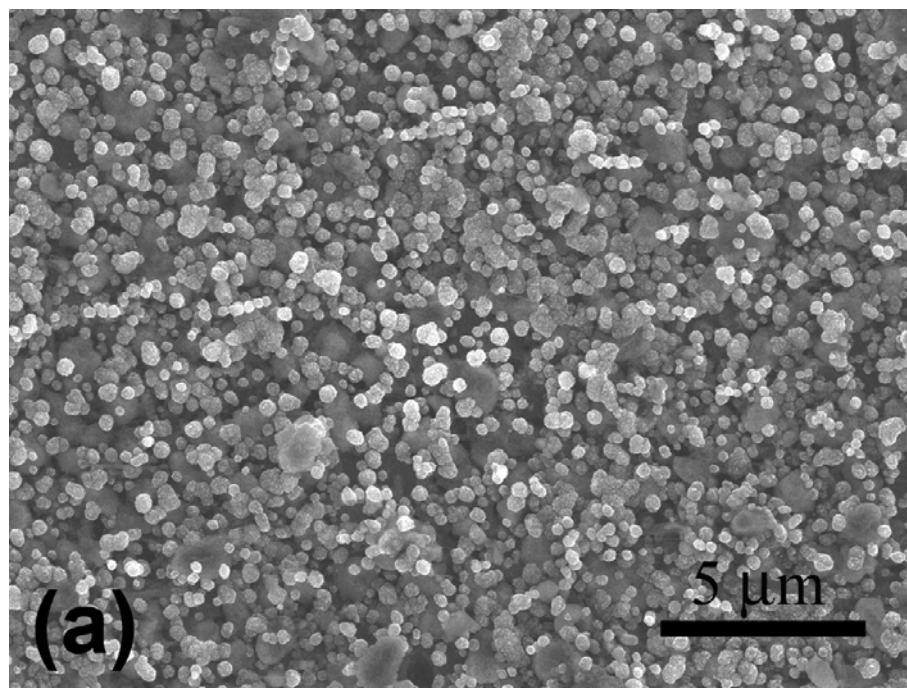


圖 3.19 (a)試片下方可觀察到許多球體物質存在；將倍率升高(b)可觀察到球體是由許多尺寸更小的奈米鑽石所組成。

3-3-4 Diamond/Si 基材

接下來這個章節，我們將利用鑽石基材進行奈米平板狀鑽石探討，鑽石基材主要是在利用HFCVD於矽晶片上成長厚度為 40 μm 多晶鑽石膜，其試片大小10 mm x 10 mm，圖3.20為鑽石基材表面形態，晶形明顯，尺寸約為5-10 μm ，其表面形貌基本上由 $\{100\}$ 及 $\{111\}$ 面所構成的。之後將鑽石基材置於MPCVD中進行實驗，其擺放方式與反應參數與其他基材相同：

H2 etching階段：800 Watt，10 torr，300 sccm，0%，10 min

偏壓階段：800 Watt，20 torr，300 sccm，4%，-200V，15 min

成長階段：800 Watt，20 torr，300 sccm，0.667%，30 min。

整個反應進行完之後，利用 SEM 觀察試片表面，首先先以低倍率觀察整個表面形態，很明顯的可以觀察到試片表面呈現不平整形態，

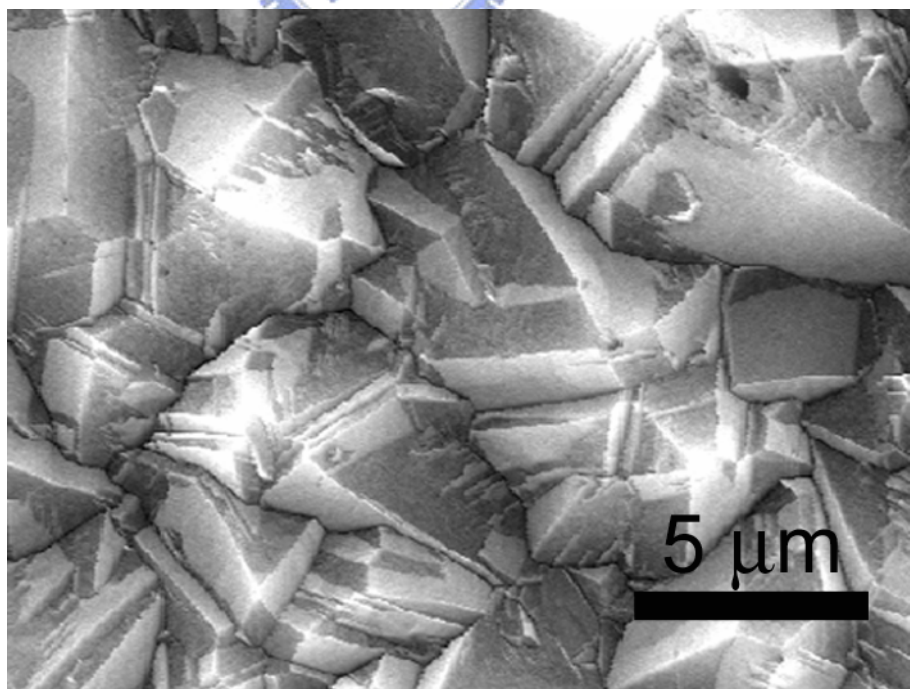


圖 3.20 鑽石基材表面形貌

如圖 3.21(a)，試片表面有些區域還可以看到原本鑽石的晶形，有些則是完全看不出原本的晶形(如圖 3.21(b)所示)。我們將倍率再拉高，發現到這些外表呈現不平整的表面，卻觀察到具有方向性排列的奈米平板鑽石，如圖 3.22，(a)所觀察到的表面為立起來的平板鑽石；而(b)則是平躺的奈米平板鑽石。這些奈米平板鑽石是有規則性排列的，可能與其鑽石基材原本的晶面方向有關。圖 3.23(a)可觀察其奈米平板狀鑽石排列方向相當一致，尤其是正中間有一區塊，平板狀鑽石為近六邊形結構，其有三個邊外露，另外三個邊鑲埋在基材中，可以由更高倍率的圖片中看出，如圖 3.23(b)所示，在這張 SEM 中，平均平板鑽石的尺寸大約是 150-200 nm，兩邊的夾角約 120° 。

鑽石基材與其它基材最大的不同，是反應過後奈米平板狀鑽石的分布情形，依照之前所使用的非鑽石基材，其所合成的奈米平板狀鑽石的分布主要是取決於試片所在的溫度氛圍，溫度越高的區域，奈米平板鑽石出現的機率就越高，但沒有特定的排列方向。

鑽石基材則不然，由鑽石基材所合成出的奈米平板鑽石，其分布較廣，整個試片都可以觀察到奈米平板鑽石，雖然不是沉積滿整個試片，但很明顯受溫度因素控制較小。且所觀察到的平板鑽石，鑽石叢聚的方式是以同一個方向排列，而從同一方向排列的奈米平板鑽石分布面積來看，與鑽石基材原本的鑽石晶面面積相似，換句話說，也就是奈米平板鑽石的排列方向與鑽石基材的鑽石晶面有關，有些平面所生成的奈米平板狀鑽石所觀察到的是平躺的表面，有些基材鑽石表面所形成的奈米平板狀鑽石則是觀察到立起來的面，排列也是相當的一致，不同的鑽石基材的晶面，會形成不同排列方向的奈米平板鑽石面。

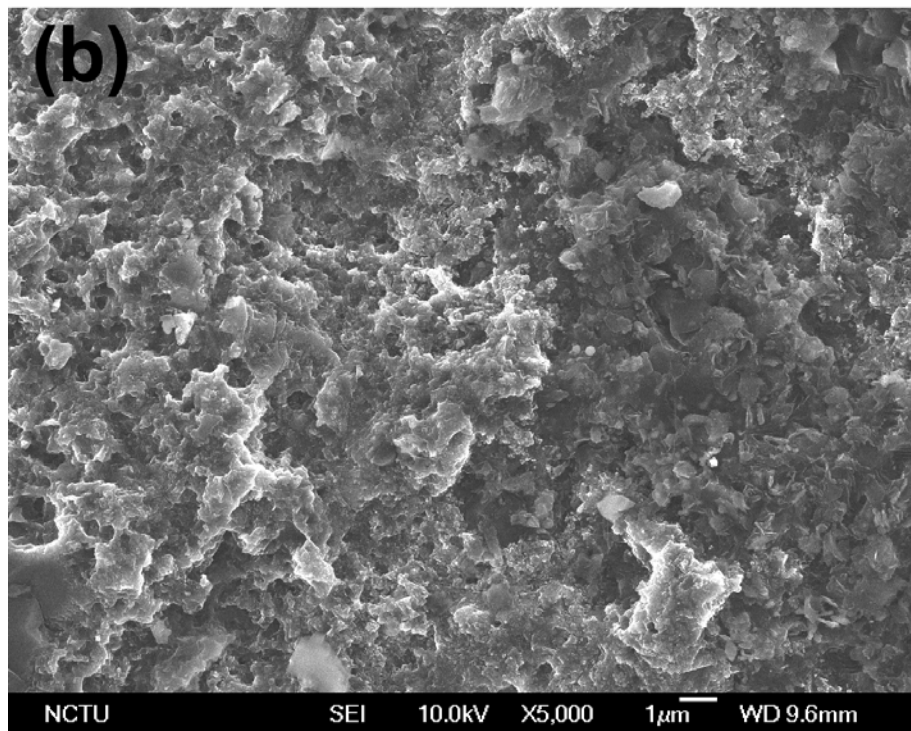
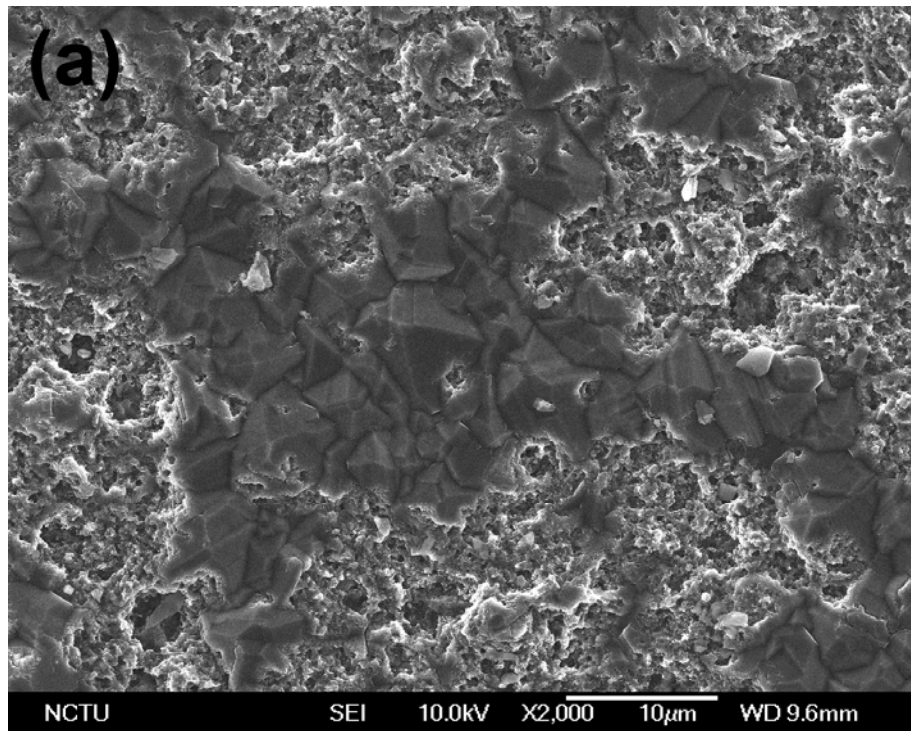


圖 3-21 (a)反應後試片表面於 SEM 觀察結果，一部份鑽石表面形態不變，一部份不平整表面(b)SEM 觀察不平整表面形貌

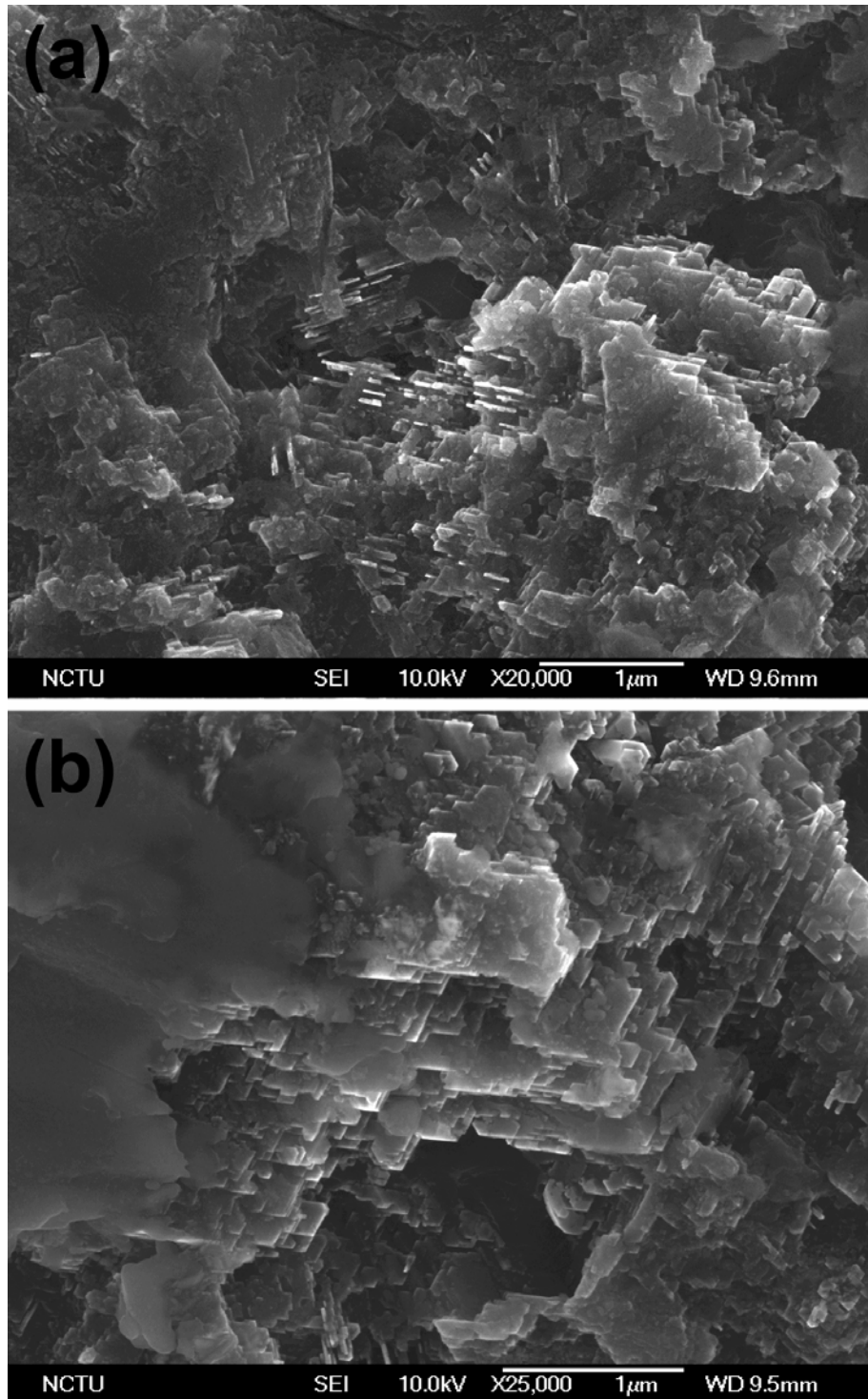


圖 3.22 不同區域所觀察到表面形貌並不相同(a)此區奈米平板鑽石是垂直於表面(b)此區奈米平板鑽石的表面平行試片表面

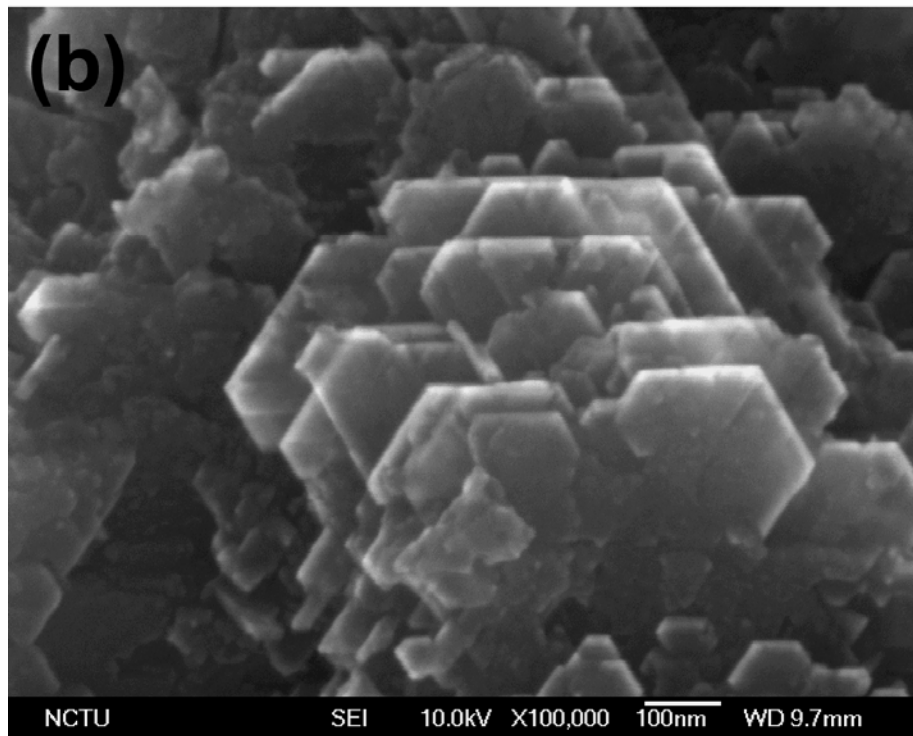
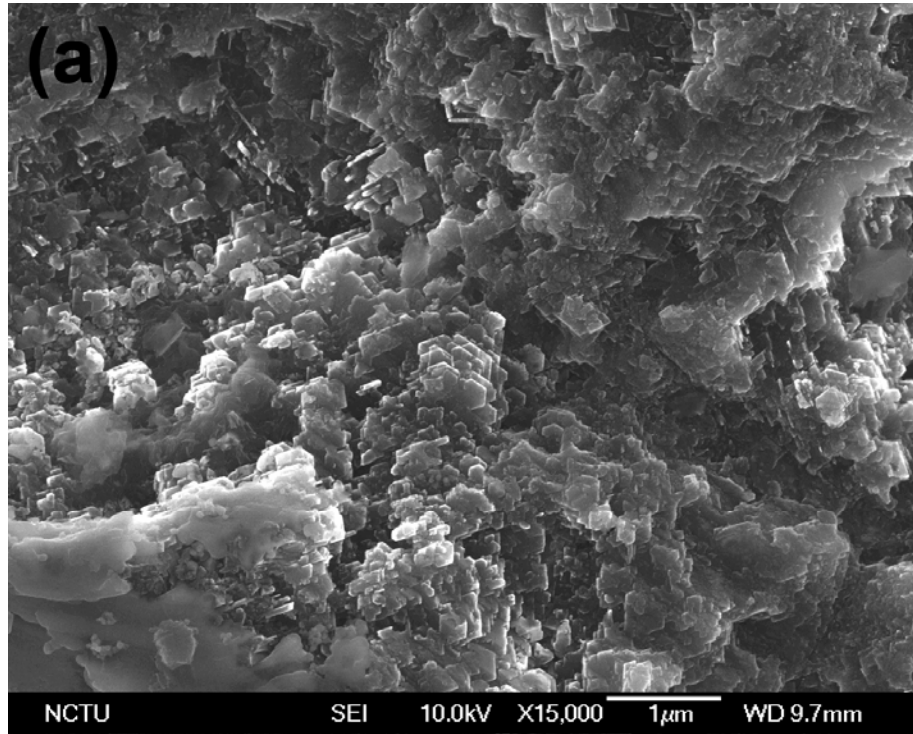


圖 3.23(a)此區奈米平板鑽石排列整齊；高倍下(b)可觀察到近似六邊形奈米平板鑽石，夾角為 120° ，邊長度約為 150-200nm

3.4 結論

從以上的實驗結果，可以得到下列各點：

1. 於 MPCVD 系統中，試片利用側向擺放法，可成功合成奈米平板鑽石。而合成的奈米平板鑽石具有六角形的特徵，其厚度約為 20-30 nm，尺寸邊長約為 100-200 nm。且奈米平板鑽石的合成，在各個方向形成，有垂直於表面，也有以斜方向成長之奈米平板鑽石。
2. 影響二維奈米平板鑽石合成首要條件為溫度，不管基材種類，奈米平板鑽石合成的溫度條件為 1200°C，即試片位置接近電漿球中心。至少在這樣的高溫環境下才能觀察到奈米平板鑽石的存在。
3. 鐵金屬的影響：在 Fe(50nm)/diamond/Si 試片中可以觀察到在反應過後試片上方(A 區)並沒有發現到鐵金屬的存在，只有奈米平板鑽石的存在。而有鐵金屬存在的區域(B 區及 C 區)，因為溫度較低（約在 900-1000°C），且金屬鐵扮演觸媒的角色，誘發碳管的形成，因此在這兩個區域，除了可以觀察到鑽石晶體之外，還有碳管存在，造成鑽石與碳管共存。
4. 在這樣一個低濃度甲烷(CH₄=0.667%)的環境下，只要有鐵金屬觸媒的存在，溫度低於 1000°C 的條件，在 MPCVD 中有奈米碳管的形成。
5. 比較這兩個試片 Fe(50nm)/Si 與 diamond/Si，探討鑽石基材對於奈米平板鑽石合成的影響，同樣的條件沉積過後，可以觀察到鑽石基材對於奈米平板鑽石最大的的影響在於所沉積的奈米平板鑽石的生長方向性。在鑽石基材每一個不同的晶面，所沉積的奈米平板鑽石排列的方向也不相同。

References:

- [1] H. G. Chen, Doctor of Philosophy Thesis, The Growth of Diamond Nano-platelets and Substrate Orientation Effect on Diamond Heterogeneous Nucleation, Department of Materials Science and Engineering, National Chiao Tung University, 2005
- [2] H. Rau, B. Trafford, A Microwave Plasma Ball Reactor-Experiment and Simulation, J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990) 1637.
- [3] S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, Nature 354 (1991) 56.
- [4] C. Wei, K. Cho, D. Srivastava, Temperature and Strain-Rate Dependent Plastic Deformation of Carbon Nanotube, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 677, (2001) AA6.5.
- [5] H. Cui, G. Eres, J.Y. Howe, A. Puretkzy, M. Varela, D.B. Geohegan, D.H. Lowndes, Growth Behavior of Carbon Nanotubes on Multilayered Metal catalyst Film in Chemical Vapor Deposition, Chem. Phys. Lett. 374 (2003) 222.
- [6] Ch. Täschner, F. Pácal, A. Leonhardt, P. Spatenka, K. Bastsch, A. Graff, R. Kaltfen, Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes by DC Plasma-Enhanced Hot Filament CVD, Surface and Coating Tech. 174-175 (2003) 81.

第四章

水平成長二維奈米平板鑽石之研究

4.1 前言

在前面一個章節中，我們無意中發現利用側向電極於 MPCVD 系統中可以合成二維奈米平板鑽石，經過討論的結果，我們發現溫度是影響奈米平板鑽石合成最重要的因素，也探討了不同種類的基材對於合成二維奈米平板鑽石的影響。因此，在這個階段我們將直接將試片平躺，試片直接伸入電漿球中心。達到高溫的基本要求，在試片準備方面與上一章相同，所有流程都沒有改變，試片則是採用矽基材。

4.2 實驗方法

在這個章節當中，成長奈米平板鑽石基材的製備與實驗的流程與上個章節相同、實驗設備一樣是 ASTeX 機台(圖 3.3)及實驗操作步驟與結果的分析方法皆與前一章相同，唯一最大的不同在於試片擺放方式。基材主要處理方式是將 6" {100} 矽單晶矽晶圓經過 RCA Clean 處理過後，將試片切成 10.0 mm x 10.0 mm 備用。

首先我們將試片置於特製的鉬基座上，於 MPCVD 系統中的擺放位置如圖 4.1 所示，在反應過程當中，粉紅色所代表的為氫電漿球，試片所在的位置大約在電漿球的中央偏下一點，試片大小為 10.0x10.0mm²，鉬基座尺寸為一半徑為 3.0 mm Mo 盤上離基座距離為 15.0 mm，這個改良式的鉬製的基座，能使試片得已伸入電漿球內達到所需要的溫度。整個基座在腔體內是置於四寸晶片底盤的正中央。將試片置於電漿其實與上一個章節方式相同，也就是透過較高的製程壓力及較大的輸入微波功率來產生高溫高

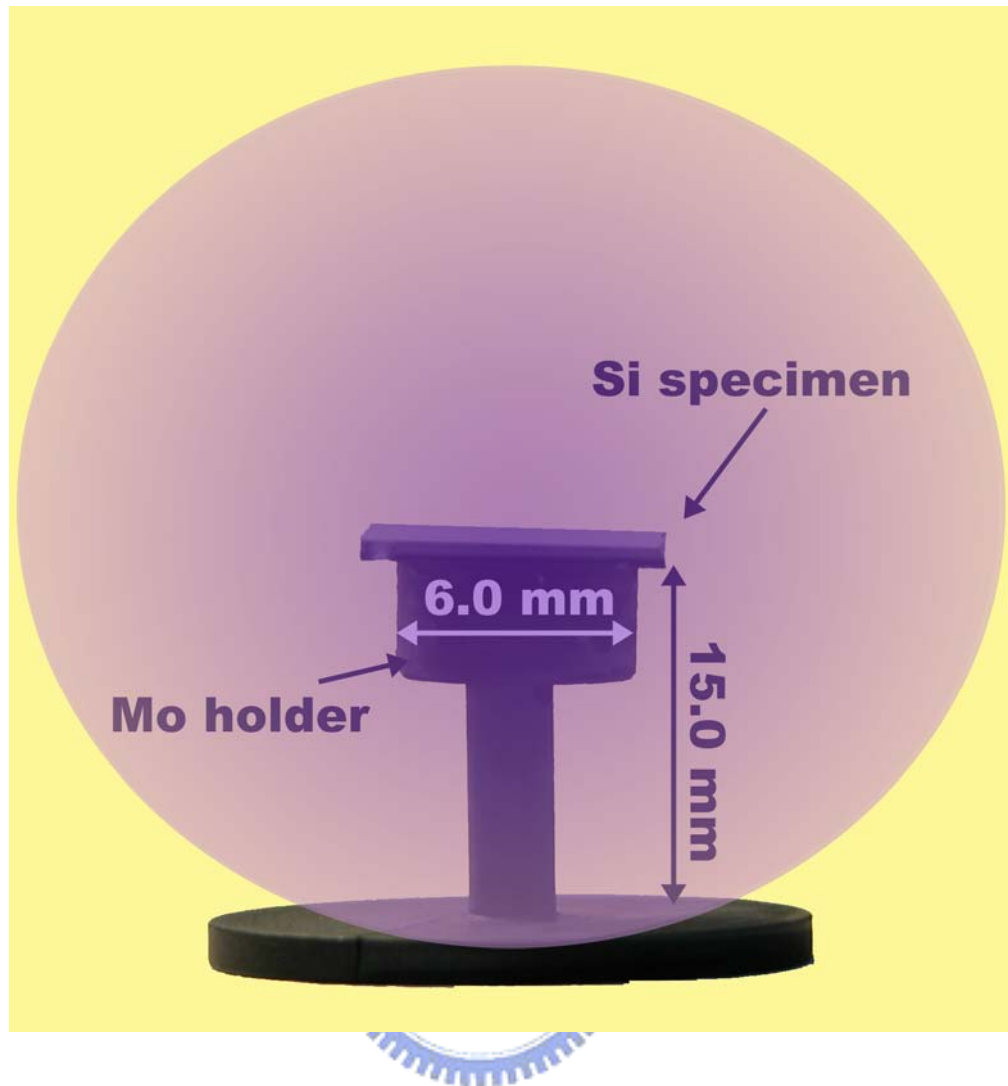


圖 4.1 試片與鉬基座伸入電漿成長示意圖

密度的電漿，試片在電漿中溫度可達到 1100 °C 以上，並以此高溫來進行成長。

實驗步驟將基材置於鉬基座後，送入反應腔體中，調整所需位置後，關閉閥門，抽真空至 1.0×10^{-3} Torr，並設定各項參數，如反應壓力及氣體流量至設定之值，便可開始進行實驗，實驗主要還是分成三個步驟，分別是氫氣加熱還原反應，其主要目的在於藉由氫氣電漿蝕刻(etching)將試片表面的氧化層清除，並提高反應基材的溫度。接下來是偏壓輔助孕核階段，加熱

結束後通入甲烷氣體，調整氫氣與甲烷的比例至所需濃度後，打開直流偏壓至設定值，進行約 15 分鐘的偏壓輔助成核階段。待成核階段完成後，調整氣體比例後進行奈米平板鑽石的合成，待成長完成之後，將微波電源關閉，將氣體流量關閉，抽真空，等待冷卻即完成。表 4-1 為反應參數。

表 4.1 奈米平板鑽石沉積反應參數

Process	Time (min)	Pressure (Torr)	Gas flow (sccm)	Power (W)	Bias (V)
Pretreatment	10	20	H ₂ 300	800	
Nucleation	15	20	H ₂ /CH ₄ = 288:12	800	-200
Growth	30	20	H ₂ /CH ₄ = 298:2	800	

反應的過程中，以測溫槍量測各位置的相對溫度，實驗完成後，利用 SEM 觀察試片表面形貌及奈米平板鑽石分佈情形，進一步的分析則是利用 TEM 分析其結構等性質。

TEM 的分析試片的製作上，使用撈取式 TEM 試片製作，首先先準備一個小瓶子，經過基本的清洗後，裝入約 3.0 cc 的甲醇，將成長完奈米平板狀鑽石之試片放入此玻璃瓶，利用超音波振盪器陣盪約 15 min，其作用在使試片上之沉積物震下懸浮於溶液中，並使溶液中的沉積物均勻的分散開，利用注射用針孔吸取微量溶液滴於含有破洞之碳膜的 TEM 銅網試片上，其選擇有破洞之碳膜銅網而不選擇完整碳膜之銅網最主要是因為所生成的物質多為碳的生成物，避免在 TEM 分析時會有所干擾，所以選擇有破洞的碳膜，而我們在進行 TEM 分析時則會選擇不會被碳膜干擾的區域進行分析。

4.3 實驗結果與討論

在實驗進行的當中，我們利用數位相機將反應時的情形拍下來，圖 4.2 為鑽石合成時從視窗所拍攝的情形，可以觀察到試片因為最接近電漿球中心，且形狀效應的關係，所以亮度呈現最亮，除了試片之外，大部份的鉬基座也因為沉浸在電漿球中而明亮，但隨著遠離電漿球中心，亮度隨之遞減；若是從機台上方視窗透過鏡子反射(圖 4.3)，可以觀察到實驗進行時試片表面形態，很明顯的觀察到試片的四個角因為形狀效應所呈現亮度最強，越接近試片中心，其亮度越暗，這與之後我們利用 SEM 觀察試片的表面形態，奈米平板鑽石分佈情形相關。在下一個小節將探討利用 SEM 觀察表面形態情形。

4.3.1 掃描式電子顯微鏡表面形態觀察

我們將反應完之試片經過 SEM 觀察其表面形態，試片表面沉積物並不均勻其密度由內至外增加，較中心的部份幾乎沒有平板狀生成物產生，越靠近試片四周開始有平板狀物的出現。圖 4.4 中所示為沉積完後較靠試片中心的表面情形，圖 4.4 為低倍率表面形態，在這個區域當中，可以觀察到少量的沉積物沉積在試片表面(亮對比)，而這些沉積物尺寸大約是 $\sim 0.3 \mu\text{m}$ size，而這些沉積物在試片的分佈情形是較散亂的。我們針對這些高對比的沉積物調至高倍率下觀察(圖 4.5)，發現這些平板狀的生成物是以叢聚的方式沉積在一起，很難觀察到單一平板狀沉積物存在，而這些平板狀沉積物從外觀來看為一似六邊形形狀，經過量測，這些平板狀沉積物厚度在 10-30 nm，而六個邊的長度則是小於 200 nm。由圖 4.5 中我們也可以發現到這些平板狀沉積物有一部份似乎是平躺在基材表面且有些則是垂直嵌入於基材上。

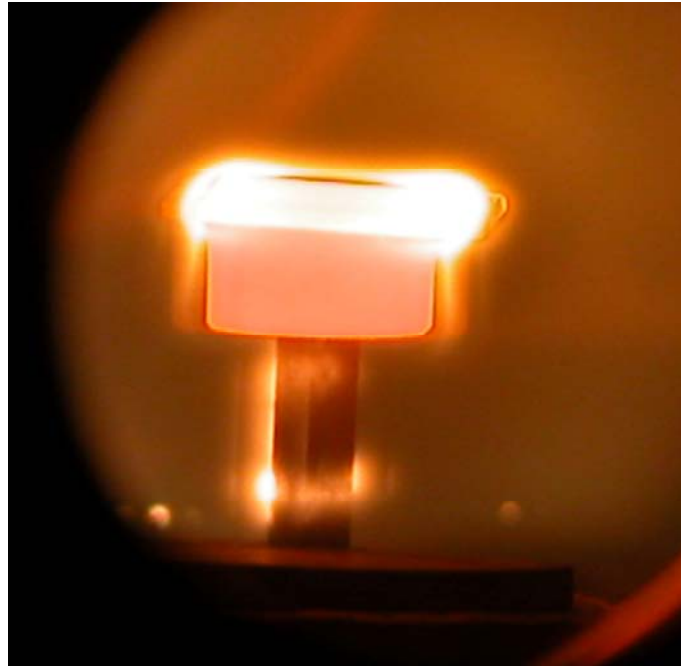


圖 4.2 沉積時，試片伸入電漿反應之平視圖

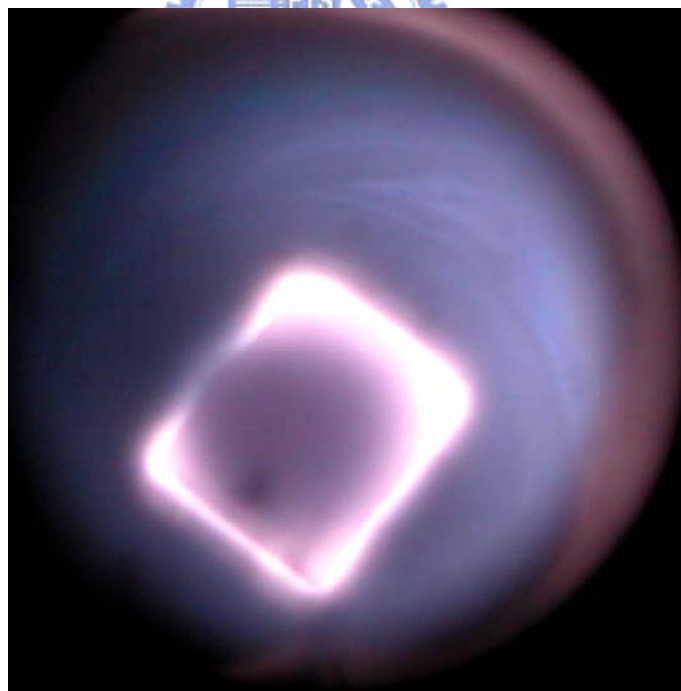


圖 4.3 沉積時，試片伸入電漿反應之俯視圖

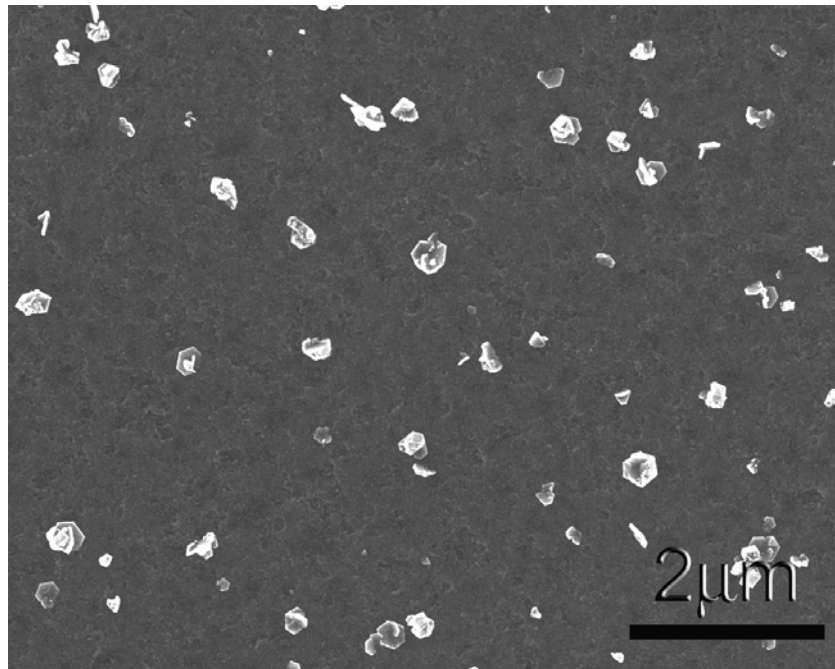


圖 4.4 試片中心表面奈米平板鑽石分佈情形 SEM 影像

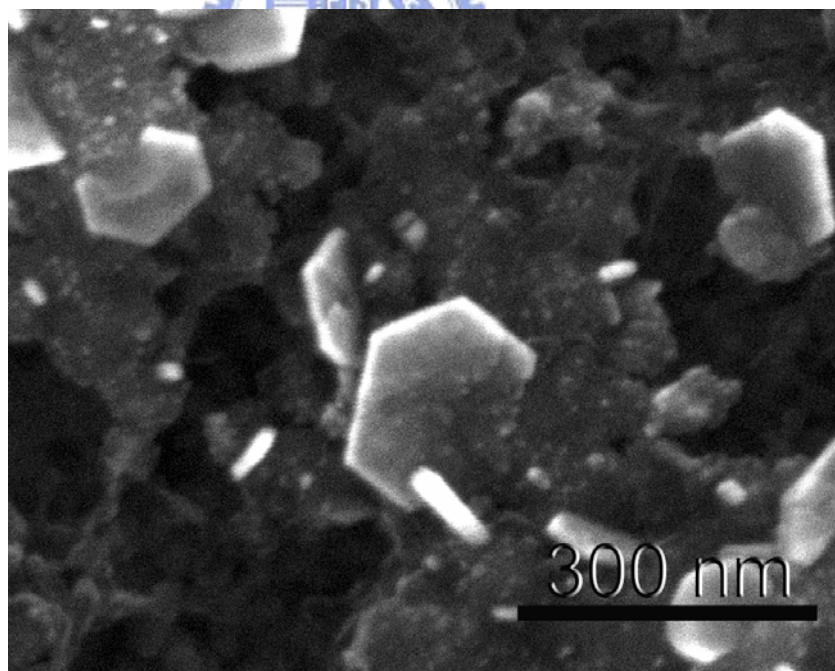


圖 4.5 試片中心表面奈米平板鑽石形態高倍率 SEM 影像

在試片的四個角落則呈現不一樣的表面形態，圖 4.6 所呈現的是基材四個角落區域所觀察到的情形。在這個區域當中我們觀察到大量且互相交錯的奈米平板沉積物，而且是非常均勻分佈於試片四個角落的表面。圖 4.7 為高倍下所觀察到的表面形貌，在這個區域所觀察到的奈米平板沉積物其尺寸與試片中心所觀察到的沉積物相似(圖 4.4)，厚度 10-30 nm，邊長約 150-200 nm。大約計算分佈在角落區域的奈米平板沉積物密度遠超過 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。

整個試片觀察後可以發現到奈米平板鑽石晶體的沉積從試片中間到四個角落並不均勻，以沉積的密度梯度來看，從中心表面到四個角落表面是越來越增加的。圖 4.8 為奈米平板鑽石沉積後之分佈情形，其中對比亮度最亮的部份為成密度最高的區域，向中心則逐漸遞減。這個結果與我們在沉積過程當中，所量測的試片表面溫度分佈情形是相符合的。利用溫度測量槍從腔體上方鏡子透過反射在試片四個角落所量測的溫度遠超過於 1200°C ，而在試片表面中心量測到的溫度則大約是 1000°C 。溫度高於 1100°C 才會有奈米平板狀鑽石的出現。

我們推測之所以會在四個角落奈米平板鑽石成核密度相當的高是因為在較高溫的作用下導致高的二次電子撞擊造成一個高電場的形成，這就類似有相當強度的偏壓輔助奈米平板鑽石增加成核般的效果。

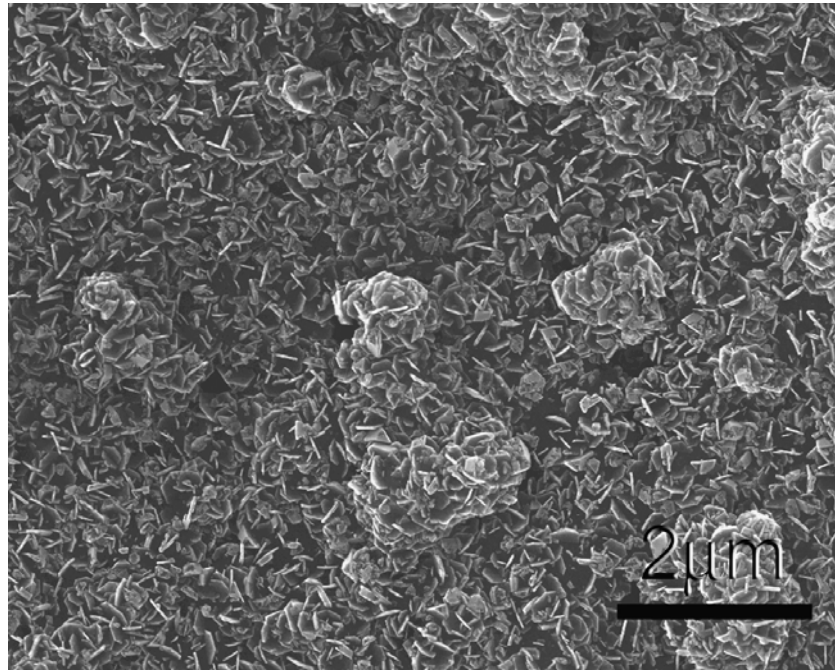


圖 4.6 試片中心表面奈米平板鑽石分佈情形 SEM 影像

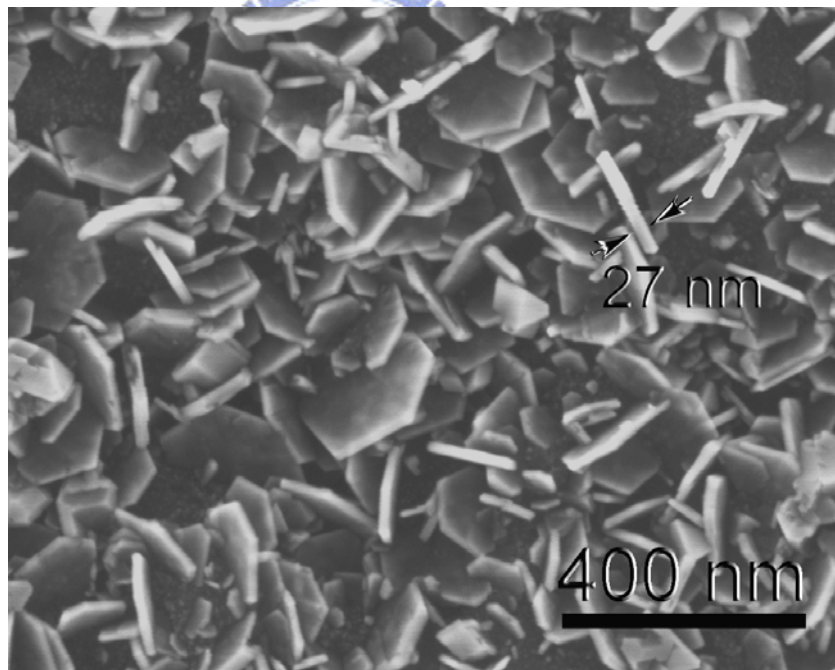


圖 4.7 試片邊緣表面奈米平板鑽石高倍率 SEM 影像

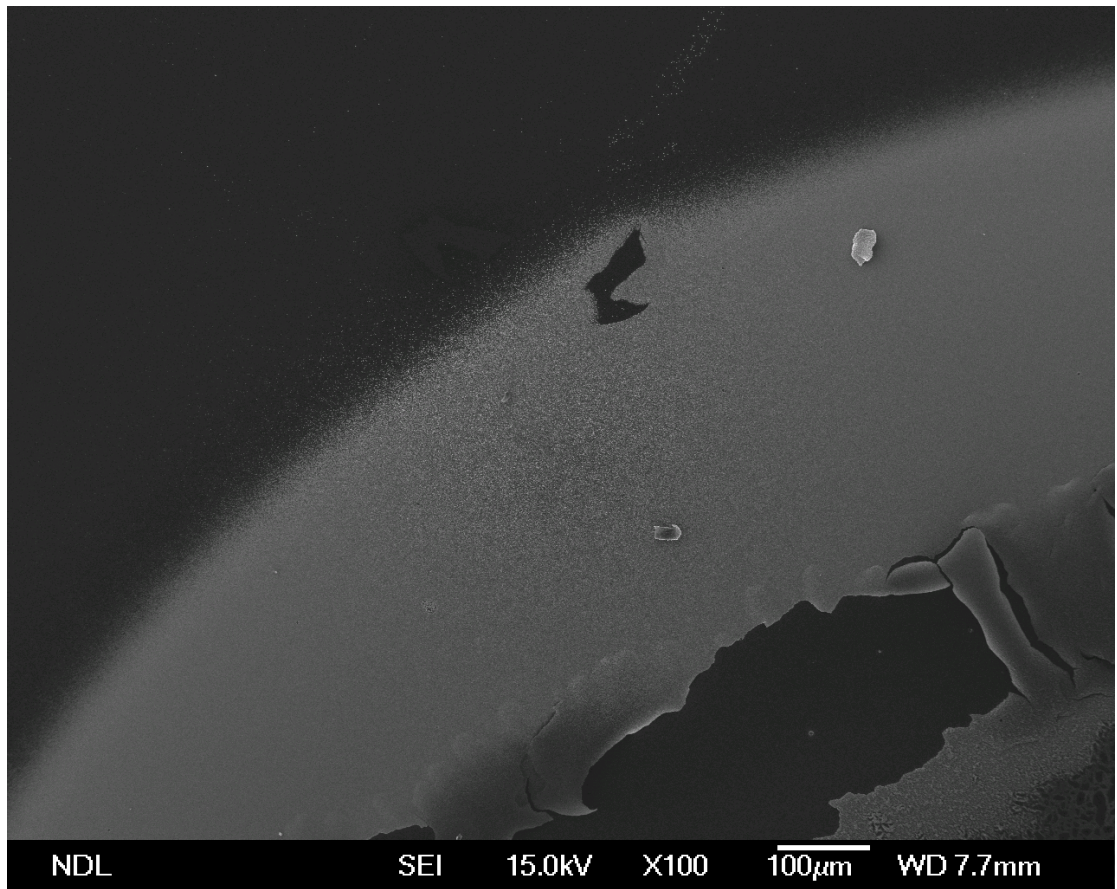


圖 4.8 沉積後表面奈米平板鑽石分佈情形，較亮區為密度高區域

4.3.2 穿透式電子顯微鏡分析

SEM 觀察試面表面形態之後，我們將試片製作成 TEM 試片，將這些觀察到的奈米平板鑽石進行更進一步的結構及晶體分析。在 TEM 試片中觀察中我們發現兩種不同的奈米平板鑽石結構。

其中一種奈米平板鑽石平板的面方向為 $\{110\}$ ，一種為 $\{111\}$ 面。圖4.9為穿透式電子顯微鏡明視野影像，從這個影像當中可以觀察到大多數的奈米平板鑽石是叢聚在一起的。但是在TEM中這個試片中偶爾還是可以觀察到單獨存在的奈米平板鑽石，只是以數量來看相對是較少的。我們也發現大部份交錯的奈米平板鑽石是嵌在聚集物體(aggregate)物質表面，而這個聚集物體經過分析發現存在大量的奈米鑽石，這一部份稍後會做探討。圖4.10(a)為高倍率的明視野影像，從圖中可以很清楚的觀察到奈米平板狀結晶體形貌，此奈米平板晶體為似六邊形，其中一個邊與聚集物體(aggregate)連接在一起，另外五個邊則裸露在外。量測每一個邊長大約是70-150 nm。雖然這六個側邊長度非等長，但量測每相鄰兩個側邊的夾角是 125° and 109° 。這兩個角度在立方結晶結構方向剛好分別是 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 及 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 所夾的角度。利用對比的深淺，可描繪出3D影像，如圖4.10(b)所示。圖4.11是以平板狀物的擇區繞射圖形，以 $[011]$ 為晶軸方向，其中主要的點是由奈米平板物所產生，經過計算後為立方鑽石單晶晶體繞射圖，另外在繞射圖中其他的點則是由週圍的鑽石所貢獻。可分別觀察到 (111) 與 (200) 繞射點，經由計算分析後確定為鑽石繞射點，相對應到圖4.10，可定義出平板狀鑽石每一邊的方向如圖所示。根據擇區繞射圖，可以定義出所觀察到的這個奈米平板鑽石平面法向量為 $\{110\}$ ，而六個邊分別垂直於 $\langle 002 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向。圖4.12為暗視野影像。主要是圈選鑽石110繞射點所形成暗視野影像，圈選的點則在圖中箭頭所示。

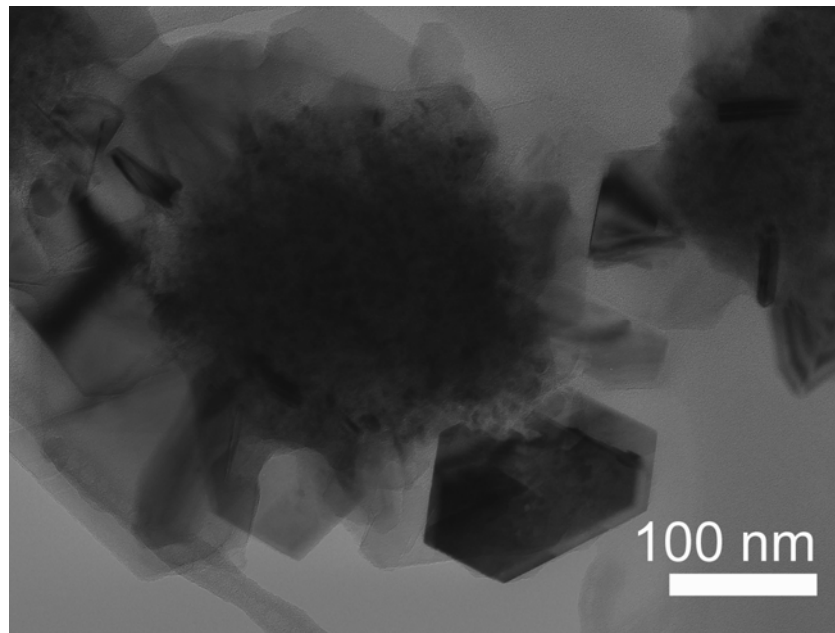


圖4.9 奈米平板鑽石TEM明視野影像(低倍)

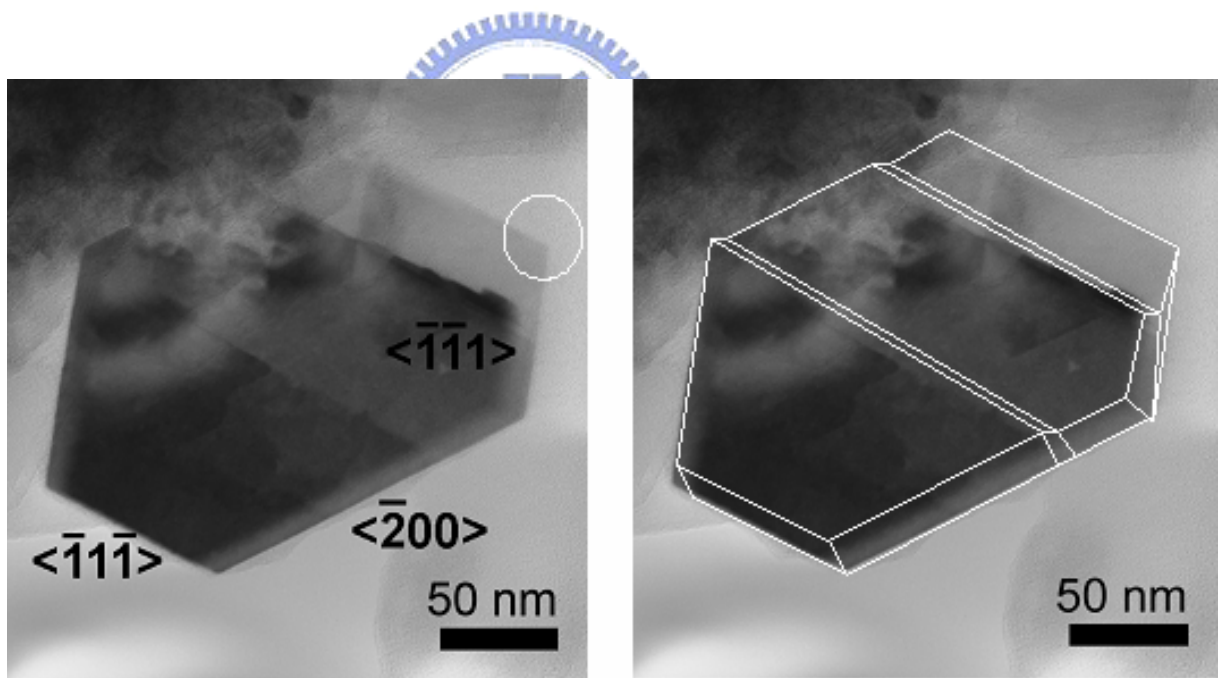


圖4.10 (a)奈米平板鑽石TEM明視野影像(高倍)，(b)3D示意圖

這張暗視野影像與圖4.10明視野影相對比為互補，這也象徵著此奈米平板物為六邊形。由這張圖中也觀察到奈米平板鑽石的 $\{111\}$ 和 $\{002\}$ 的邊成長的相當直。在試片邊緣處(如圖4.10白色圓圈區域)，觀察高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)影像圖4.13。其中鑲在左下角的影像為fast Fourier transformation (FFT) 繞射圖，是以 $[011]$ 為晶軸方向的鑽石繞射圖。影像中呈現出排列情形相當的平坦且可藉由繞射圖定義出 $(\bar{1}11)$ and $(\bar{1}\bar{1}1)$ 也可以從影像中發現在這個區域當中並沒觀察到平面缺陷和差排的存在，我們認為所沉積的奈米平板鑽石的品質還不錯。

在這個TEM試片當中，除了發現以 $[110]$ 軸向的奈米平板鑽石外，也發現另外一個軸向奈米平板鑽石的存在，圖4.14為一明視野影像，影像中可以發現到彼此交錯的奈米平板物叢聚在一起，其分佈的情形與圖4.9的 $[110]$ 軸向奈米平板鑽石類似。圖4.15為此奈米平板鑽石之擇區繞射圖形顯示出為一典型單晶鑽石之繞射圖，然而與圖4.11不同在於是以 $[111]$ 軸向所產生繞射。繞射圖形中的環狀繞射點經過計算後為鑽石繞射點所組成，其主要是周圍的奈米鑽石及奈米片狀鑽石所貢獻。圖4.16為一暗視野影像，主要是圈選 $\bar{2}02$ 繞射點所產生。由此我們可以確認這組 $[111]$ 軸向的繞射圖形是由中間這片奈米平板狀鑽石所產生，再加上經過量測，中心這片奈米平板鑽石的兩個相鄰邊的夾角為 120° 。因此，我們可以確認此奈米平板狀物為軸向 $[111]$ 的奈米平板鑽石。

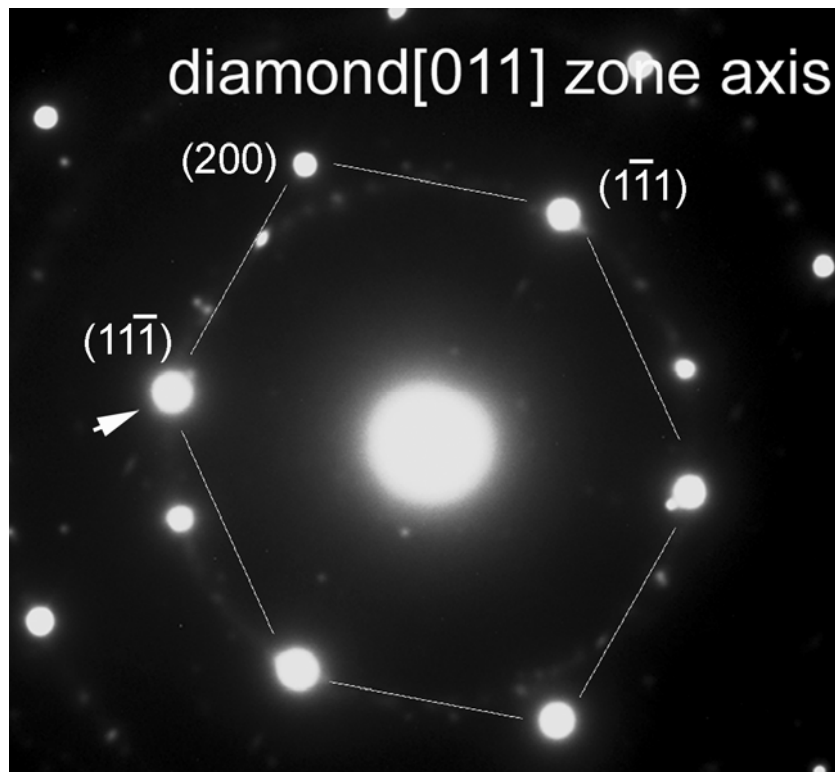


圖4.11 圖4.10奈米平板鑽石在[011]晶軸下之擇區繞射圖(SAD)

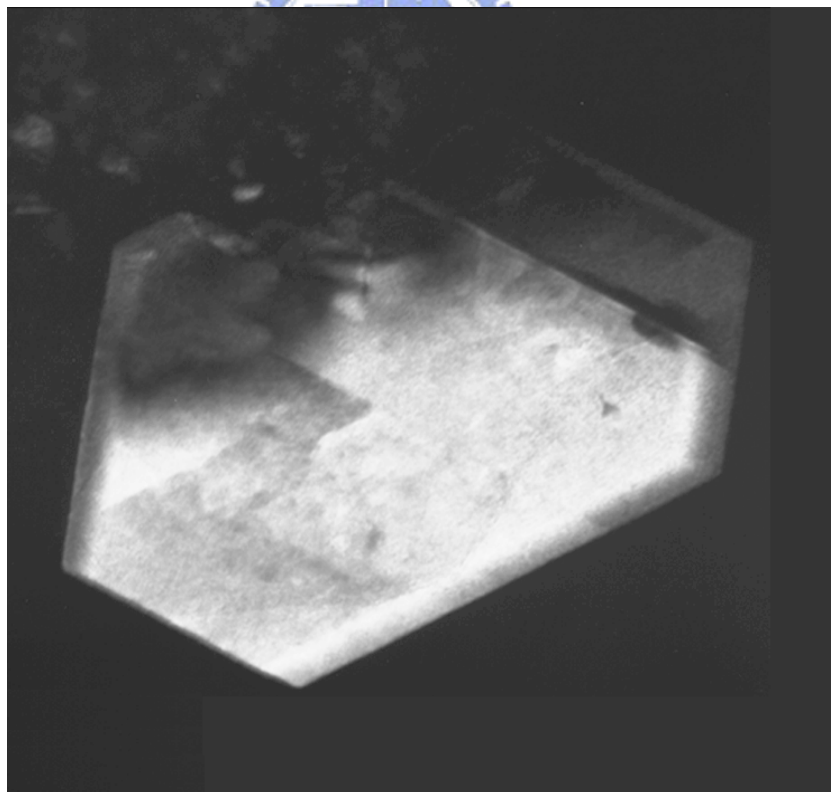


圖4.12 在[011]晶軸下，對繞射點111所作的暗視野影像

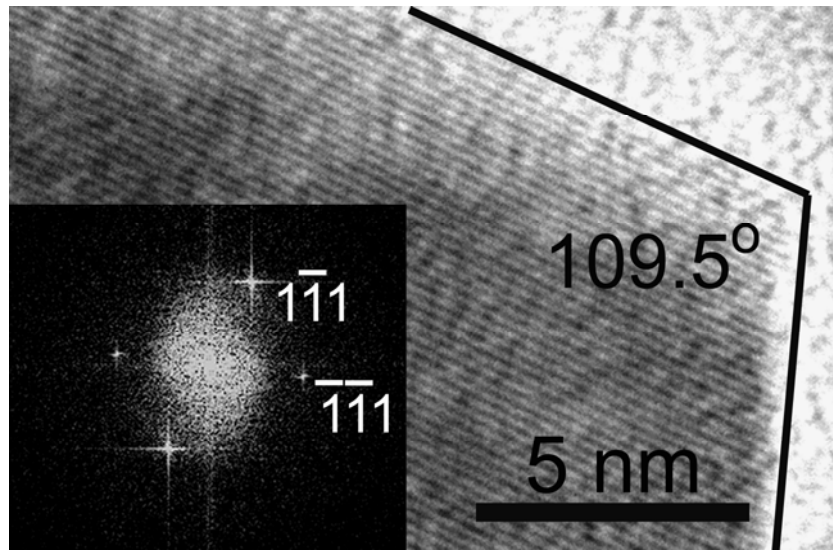


圖4.13 HRTEM影像，其所觀察的範圍是奈米平板鑽石{111}邊緣位置，即圖4.10白色環所圈的位置，左下角為快速富利葉轉換的SAD。

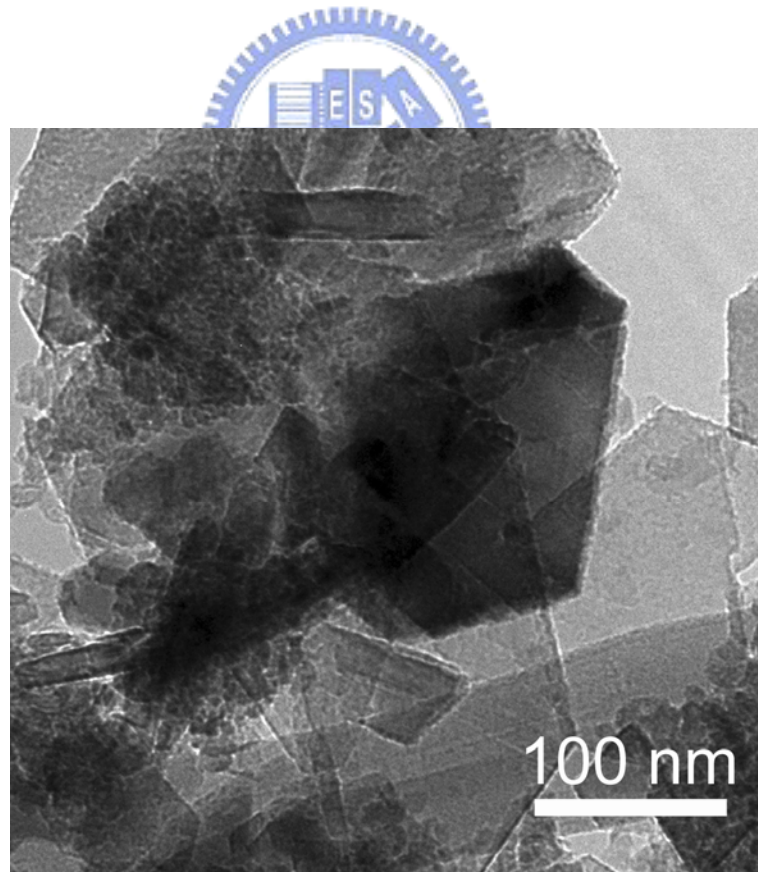


圖4.14 奈米平板鑽石TEM明視野影像

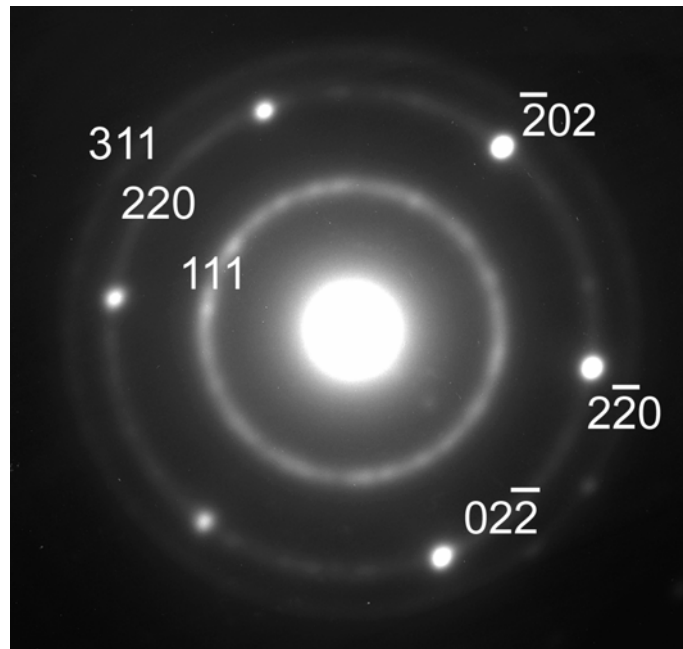


圖4.15 奈米平板鑽石在[111]晶軸下之擇區繞射圖(SAD)

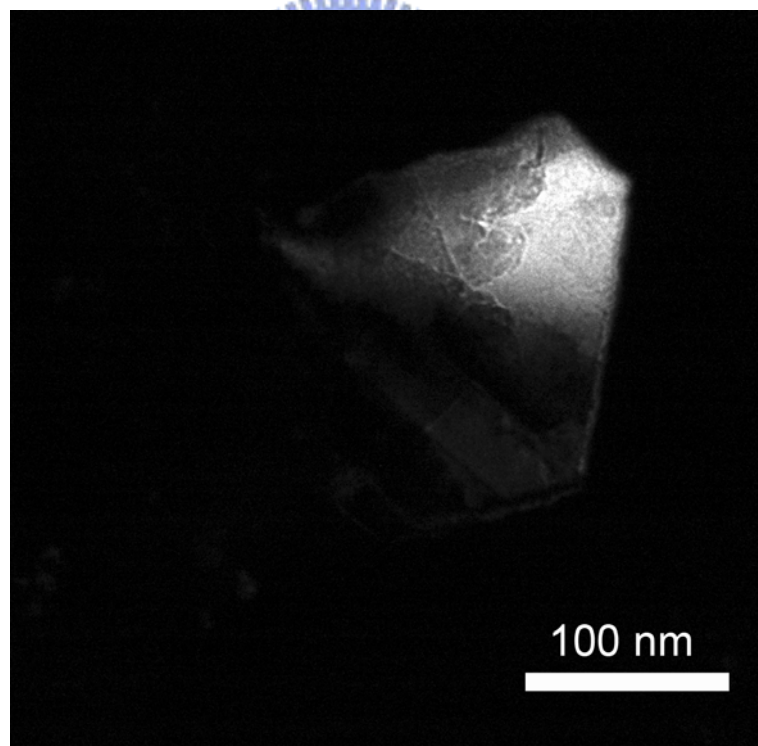


圖4.16 圈選 $\bar{2}02$ 繞射點所產生TEM暗視野影像

在這片TEM試片當中，相對來說，我們觀察到大部份的奈米平板鑽石多為 $\langle 011 \rangle$ 軸向平板鑽石，只有偶爾才會發現軸向的 $\langle 111 \rangle$ 鑽石。因此，可以說大部份所形成的奈米平板狀鑽石大多為 $\langle 011 \rangle$ 軸向的結構。

為了要能夠更清楚的了解二維奈米平板鑽石的成長機制，得需從奈米平板鑽石的測向表面情形去做觀察，進而去了解側向成長過程的關鍵。受於機台的限制，我們很難將TEM試片中所觀察到的奈米平板鑽石直接傾轉 90° 到側向面，因此我們僅能在觀察試片中尋找，看是否有剛好立起來的奈米平板鑽石。

圖4.17為一側向奈米平板狀鑽石的明視野影像，經過量測知道奈米平板鑽石的厚度大約是20 nm，這結果與利用SEM觀察到的尺寸是相同的（如圖4.7），由圖中的對比可以看出雙晶缺陷的存在。

圖4.18為一擇區繞射圖形，經過計算之後可以知道圖中所顯示的為一點型的軸向為 $[110]$ 雙晶鑽石的繞射圖。從繞射圖來觀察，繞射點呈現拉長曳光的相貌，其主要是因為試片及雙晶層平面形狀效應所造成。

圖4.19 TEM暗視野影像，圈選鑽石 111 繞射點，可觀察到多層結構造成，電子束在倒空間中的繞射點，會沿著平面的法向量方向 $[111]$ 拉長。因此，這也可以證明奈米平板鑽石的雙晶平面及平板平面皆平行 $\{111\}$ 。我們相信雙晶的形成在最初成核作用階段發生，而且奈米平板鑽石的側向成長機制與奈米平板鑽石的雙晶側面結構密切相關。類似的雙晶平板結構已經有被發現在一些貴金屬當中，如鍍金屬及鹵化銀材料[1-4]。在同樣利用MPCVD方法合成鑽石中，也有類似的探討，Angus et al曾經提出平板鑽石的研究[5]，但是與我們的論文最大的不同在於其平板鑽石的尺寸是微米尺寸(micrometer scale)，而我們的研究是奈米尺寸(nanometer scale)。最初的發現是在透過微波電漿化學氣相沉積法時，發現在其它鑽石晶粒旁，散佈了

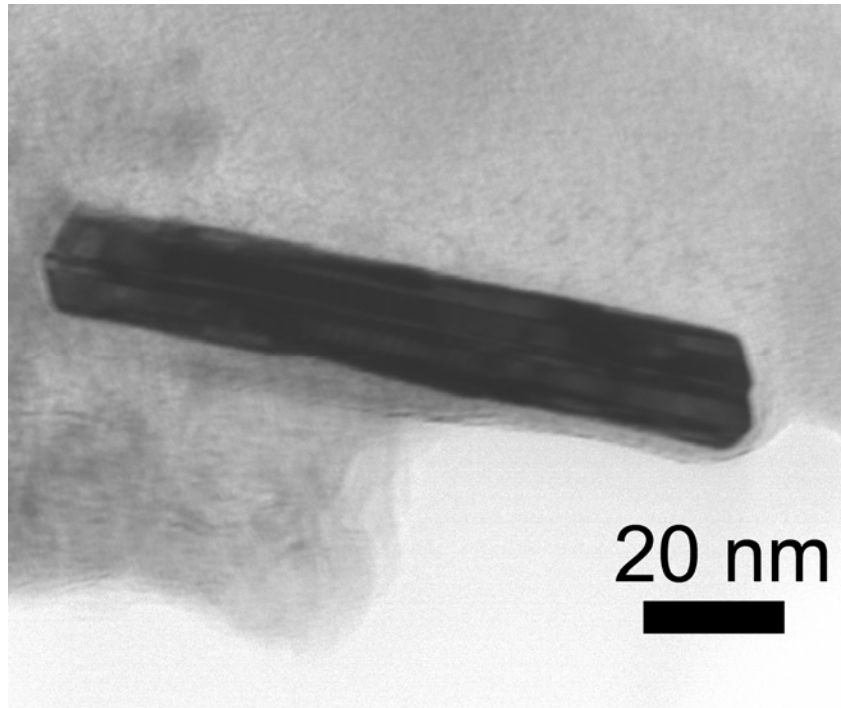


圖4.17 奈米平板鑽石側面TEM明視野影像



圖4.18 對應圖4.17的繞射圖形，軸向為 $[110]$ 。

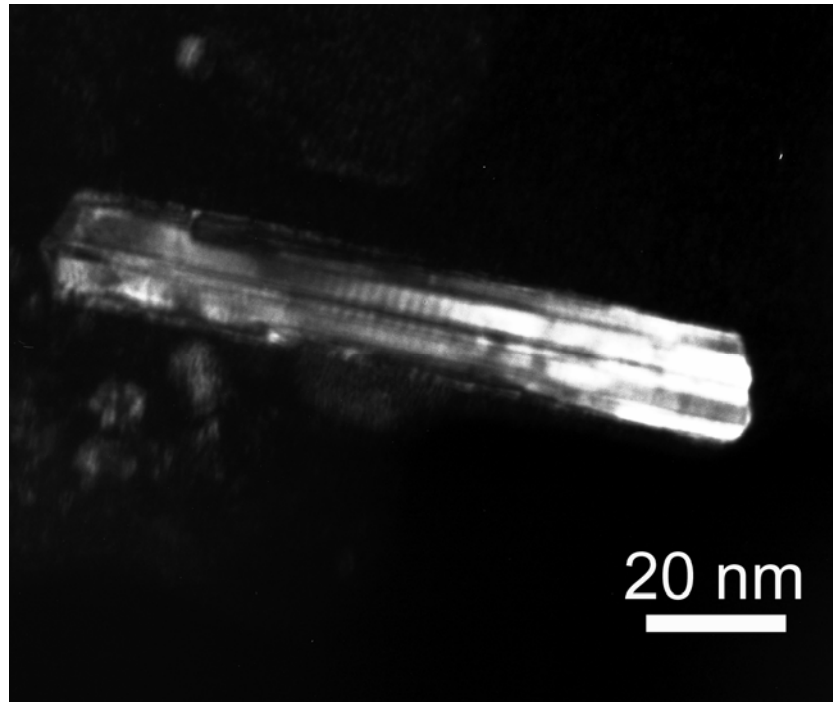


圖4.19是從鑽石111繞射點成像的暗視野影像。從暗視野影像可以清楚的觀察到大約是5 nm 厚度之雙晶薄層，且平行於平板表面。

少量六邊形的平板鑽石，如圖4.20，透過SEM的觀察發現，每片鑽石邊緣有一凹槽(re-entrant groove)，如圖4.21。而這些位置就是雙晶平面與邊緣相交的位置。他們證明說因為這些位置的能量較高，在沉積的時候異質原子較會沉積在這些地方，之後以橫向的方式快速沉積，這就是平板結構形成的原因。我們分別將奈米平板鑽石邊緣兩邊影像放大，如圖4.22及4.23，很明顯的兩邊的結構不相同。根據擇區繞射圖形，我們分別將兩側邊緣的各個面給定義標示出來(標於圖上)。從圖中我們觀察到凹槽角落是由兩個 $\{100\}$ 的面包含雙晶所組成。而這樣的溝槽與一般文獻上合成雙晶平板鑽石並不相同，文獻上指出的所有的雙晶平板鑽石的所有的邊的面皆由 $\{111\}$ 面所組成[5-7]。除了所觀察到的凹槽結構外，我們也可以觀察到在脊狀 (ridge)結構，而這個結構是由 $\{100\}$ and $\{111\}$ 兩個面所組成，在圖中黑色箭頭所示。值得注意的是我們所成長的奈米平板狀鑽石側向結構是由 $\{100\}/\{111\}$ 所組成的脊狀和溝槽結構，與已經報導指出合成平板狀鑽石

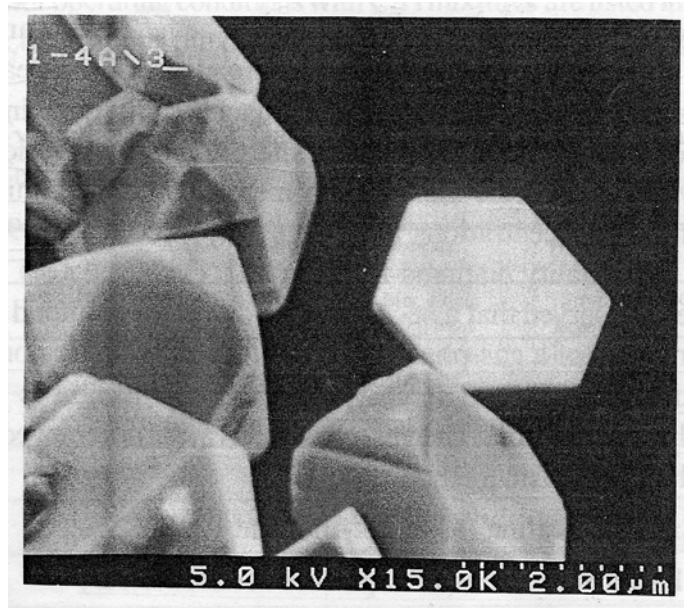


圖4.20 J.C. Angus所發現的鑽石平板雙晶體[11]

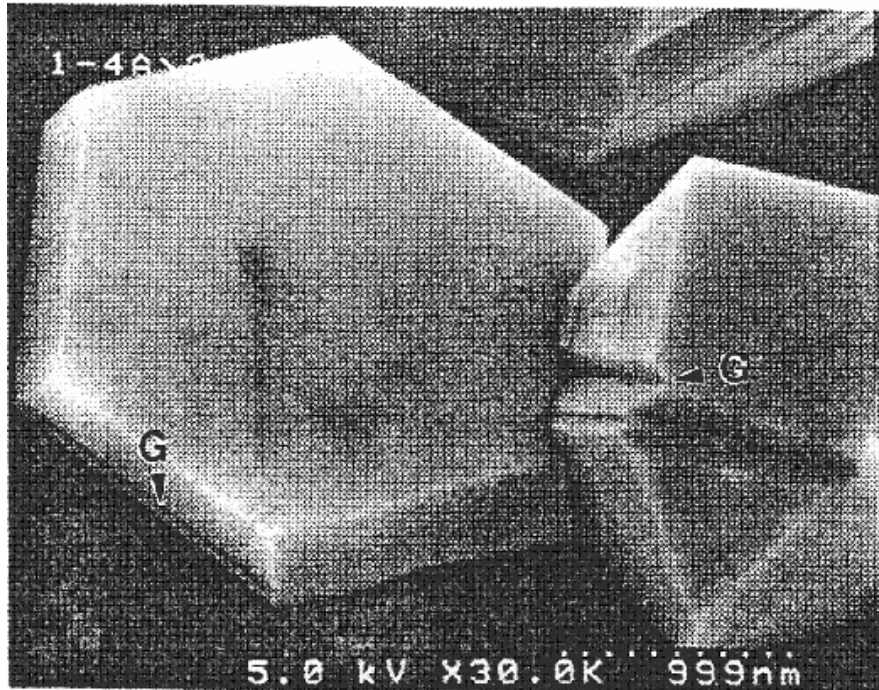


圖4.21 每個平板鑽石邊緣可觀察到凹溝[11]

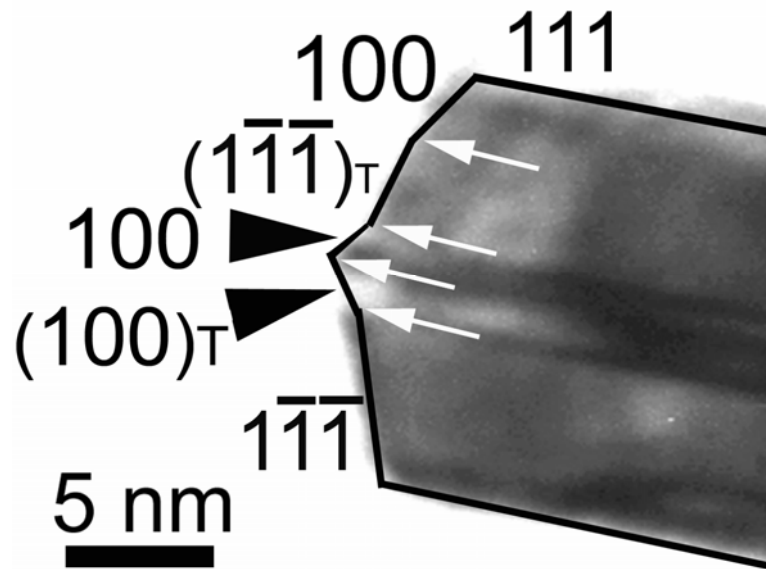


圖4.22 圖4.17高倍率下左邊邊緣情形，可觀察到許多不同方向的面

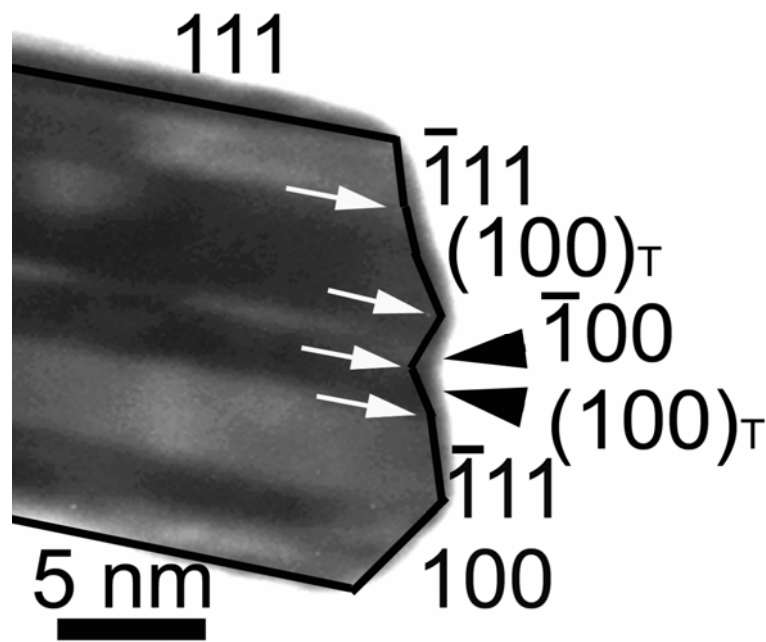


圖4.23 圖4.17高倍率下左邊邊緣表面情形

的文獻所推論的機制並不相同。但是這種所組成的脊狀和溝槽結構卻可以被觀察到在滷化銀的雙晶平板結構中[3-4,8]。這是能夠被確定的，這些類似 $\{100\}/\{111\}$ 脊狀和溝槽的結構是有助於側向晶體成長的，因為這些結構會產生可以永久存在(self-perpetuating)的臺階(step)來源，成為晶體成長優先的位置，造成晶體側向成長較為優先於垂直平板上的速度[16-17]。

除了奈米平板鑽石之外，我們常常可以在 TEM 試片許多觀察過的位置發現到奈米平板鑽石存在的地方通常與一些鑽石組成的聚集物體(aggregate)交錯叢聚在一起。舉例來看圖 4.9，奈米平板狀鑽石的其中一個邊與鑽石所組成的聚集物體連在一起。圖 4.24 為一典型的明視野影像，在這個影像當中，我們可以觀察到許多奈米平板鑽石嵌在一個聚集物體上面，而這個聚集物體是由非常大量的奈米級尺寸鑽石顆粒所組成。圖右上方有一中擇區繞射圖形，在這個擇區繞射中觀察到的環形繞射點是立方晶體鑽石所貢獻。而在環中還有六個特別亮的繞射點則時由圖中白色箭頭所指的奈米平板鑽石所貢獻。圖 4.25 是由鑽石 111 環狀繞射點所成像的暗視野影像。從圖中我們可以觀察到這些對比亮度非常強的奈米級鑽石晶體，其數量相當的多且均勻的分散在這個聚集物體當中。更進一步的回到 SEM 的圖 4.5 來觀察，我們同樣的可以觀察到這些奈米平板鑽石似乎是與下層的奈米級鑽石所組成的聚集物體黏在一起。我們合理的懷疑這些奈米級的鑽石顆粒也許就是奈米平板鑽石成核的位置。至於真正的奈米平板鑽石的成長機制則需要進一步去證實。

對照於過去利用微波電漿化學氣相沉積法所合成的鑽石，溫度的範圍大約在 700 °C to 900 °C，且所沉積的鑽石大多為三維多面體形狀，在我們這一系列的研究當中，在高溫的情況下及適當的反應條件下可以生長出六邊形的奈米平板狀鑽石。同實驗室也有學弟利用不同的條件合成類似的奈

米平板鑽石[9-10]，不管是在任何的條件或是基材上合成奈米平板鑽石，大家共同的條件便是均在高於 1000-1200 °C 高溫下 。

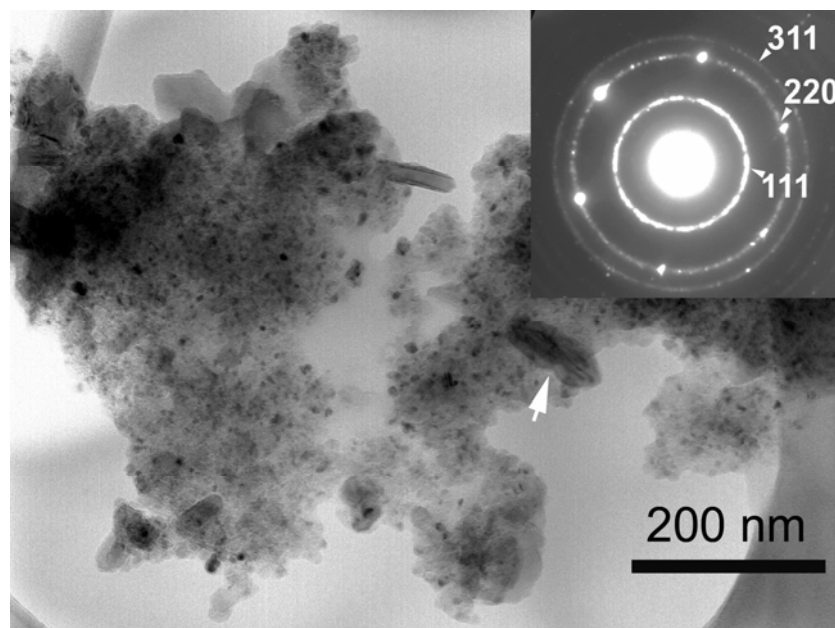


圖 4.24 針對聚集物體(aggregate)區域的 TEM 明視野影相，左上角內圖為針對箭頭所指處的奈米平板鑽石所產生的繞射圖形。

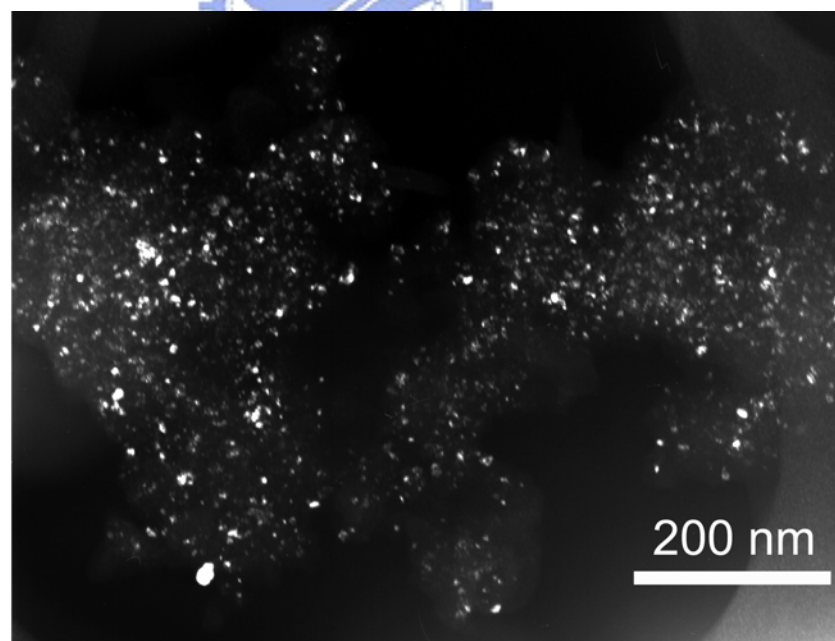


圖 4.25 由鑽石 111 環狀繞射點所成像的暗視野影像。

4.4 沉積時間與奈米平板鑽石表面形態探討

前面一系列的研究當中，我們發現奈米平板鑽石的合成，溫度是最重要的因素，那在這個小節，我們將改變沉積的時間，之所以想要改變沉積的原因有二，第一個是以目前的沉積時間來看，奈米平板鑽石的沉積是不均勻的，那在增加反應時間之後，觀察是否奈米平板鑽石的沉積的面積會增加；第二，在目前條件所觀察到的奈米平板鑽石，由 SEM 觀察，其表面形態大多為完整六邊形結構，在增加時間的情況下，奈米平板鑽石尺寸是否能持續的增加，還是會有新形貌的出現。因此我們設計三種不同的反應時間，分別是 30 分鐘，60 分鐘及 90 分鐘。詳細實驗參數如表 4.2 所示。

我們將先分別利用 SEM 觀察經過不同沉積時間之後的表面形貌，圖 4.26 為沉積分鐘後的表面情形，對比相當亮的區塊則是大量奈米平板鑽石沉積的位置，整個成膜的區塊大約是 300-400 μm ，四個角落的情形接類似，若有稍許的誤差則是試片在沉積前擺設的位置有所偏差。圖 4.27 為較高倍的表面情況，可以很清楚的看到所形成之奈米平板狀鑽石大多為六邊形

表 4.2 不同沉積時間之實驗參數表

Process	Time (min)	Pressure (Torr)	Gas flow (sccm)	Power (W)	Bias (V)
Pretreatment	10	20	H ₂ 300	800	
Nucleation	15	20	H ₂ /CH ₄ = 288:12	800	-200
Growth 1	30				
Growth 2	60	20	H ₂ /CH ₄ = 298:2	800	
Growth 3	90				

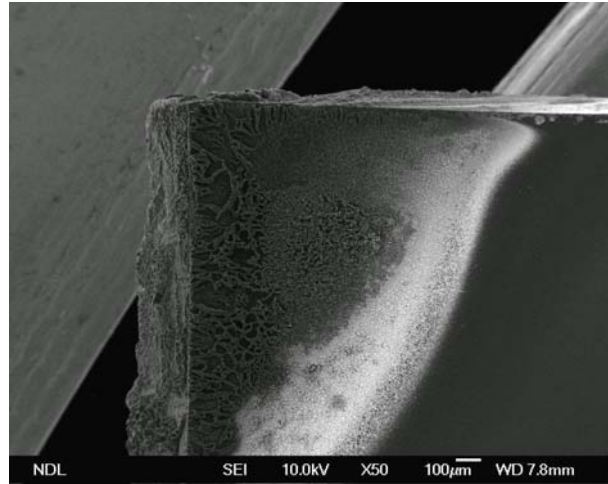


圖 4.26 沉積 30 分鐘後奈米平板鑽石分佈情形

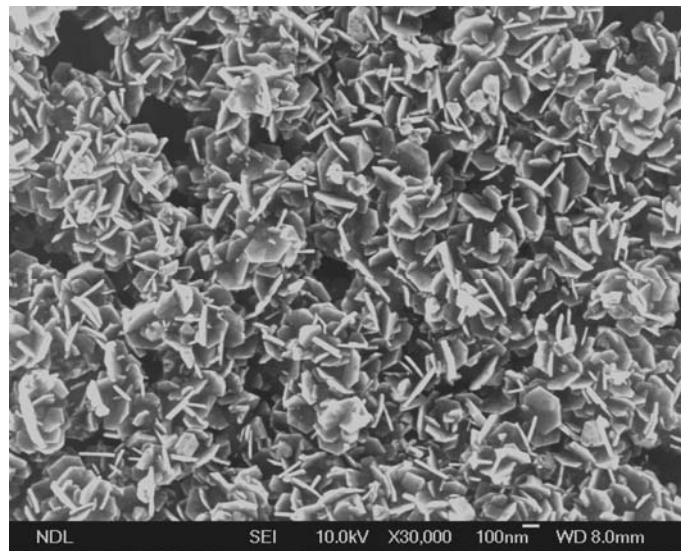


圖 4.27 沉積 30 分鐘後奈米平板鑽石表面形貌

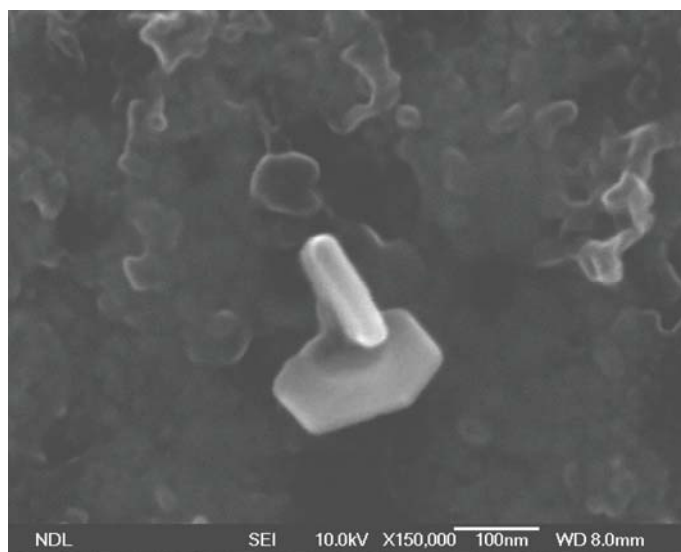


圖 4.28 沉積 30 分鐘後奈米平板鑽石高倍率表面形貌

結構，奈米平板鑽石彼此交錯在一起。由更高倍率的圖(圖 4.28)，觀察到奈米平板鑽石的厚度大 20-30 nm，邊長的長度大約在 80-150nm。

沉積時間為 60 分鐘後，從圖 4.29 中看來，鑽石成膜的區域與 30 分鐘的情形類似，大約也是 300-400 mm，但若以對比亮度來堆鑽石沉積密度，沉積時間加長，沉積鑽石密度增加，但可能因為其它區域溫度不夠，奈米平板鑽石不易沉積在其他低溫區域。從較高倍率情形來看(圖 4.30)，還是可以觀察到六邊形的奈米平板鑽石，但這些奈米平板鑽石除了彼此交錯外，已經有二次成核成長的情形出現，整體看起來有點凌亂，尺寸大小也不平均。圖 4.31 為高倍的情形，可以清楚發現，隨時間的增加，奈米平板鑽石的尺寸也會增加，但是二次成核的機率也增加了，其邊長尺寸約為 200-300 nm，厚度維持在 20-30nm。

最後一組數據為沉積時間 90 分鐘，在經過這麼長的沉積時間後，從低倍 SEM 中可以觀察到(圖 4.32)，鑽石成膜的區域大幅加大了，在 30 分鐘到 60 分鐘期間，成膜區域並沒有明顯變化，但到了 90 分鐘後，從 300-400mm 增加到 850-1300mm，在圖 4.33 較高倍率的情形下，觀察到奈米平板鑽石二次成核的情形相當的明顯，在奈米平板的六個邊上，分別沉積出新的奈米平板鑽石，我們也觀察到二次成核的位置主要有兩個，一個是如圖 4.34 所示，從平板鑽石的面上二次成核，另外一種是從奈米平板鑽石的邊上成核(圖 4.354)，在沉積時間 30-60 分鐘，較不容易觀察到這樣的情形。沉積 90 分鐘後，奈米平板鑽石的厚度大約在 20-30 nm，邊長的尺寸大約在 350-400nm。也就是說，隨著時間的增長，奈米平板鑽石的厚度並不會增加，但會繼續側向成長。

沉積時間對於奈米平板鑽石的影響，主要是來自尺寸的改變，隨著沉積時間的增加，奈米平板鑽石的尺寸也會跟著增加，但僅限於側向成長，其厚度並不會隨著時間改變。但隨著時間的增加，也增加鑽石二次成核的

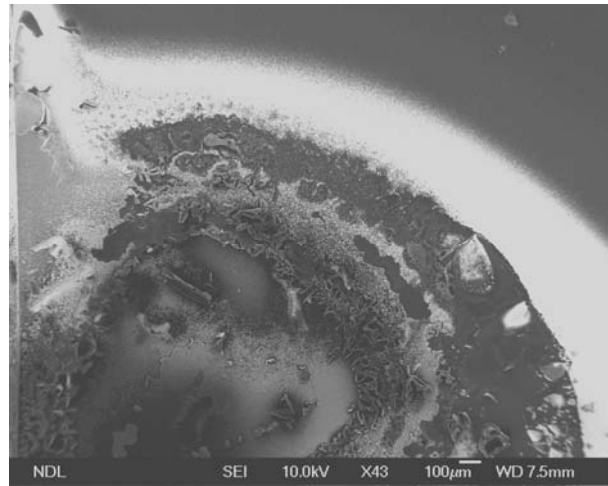


圖 4.29 沉積 60 分鐘後奈米平板鑽石分佈情形



圖 4.30 沉積 60 分鐘後奈米平板鑽石表面形貌

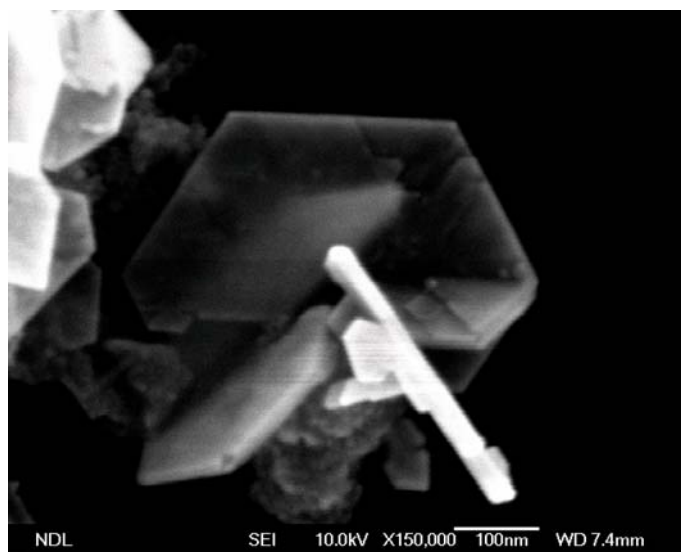


圖 4.31 沉積 60 分鐘後奈米平板鑽石二次成核表面形貌

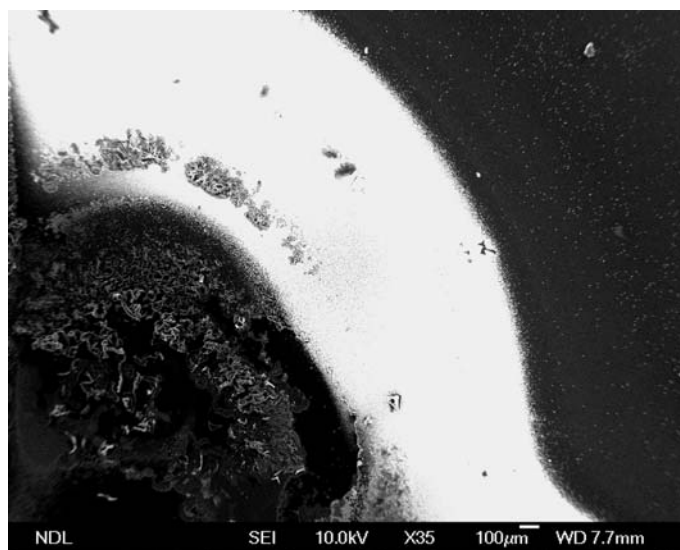


圖 4.32 沉積 90 分鐘後奈米平板鑽石分佈情形

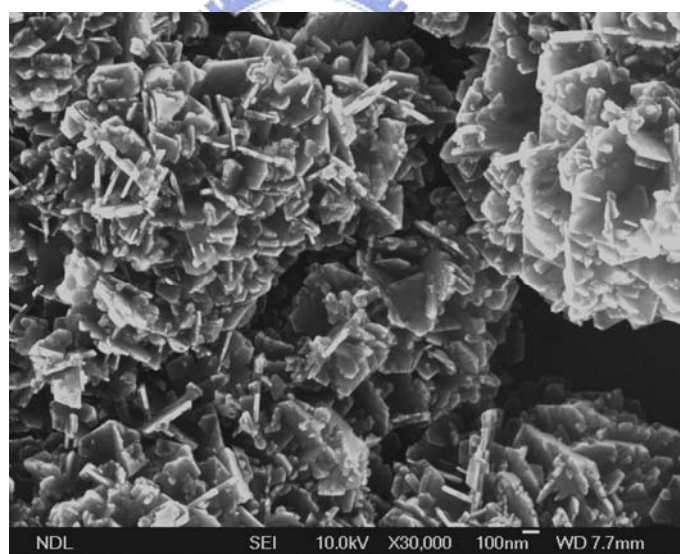


圖 4.33 沉積 90 分鐘後奈米平板鑽石表面形貌

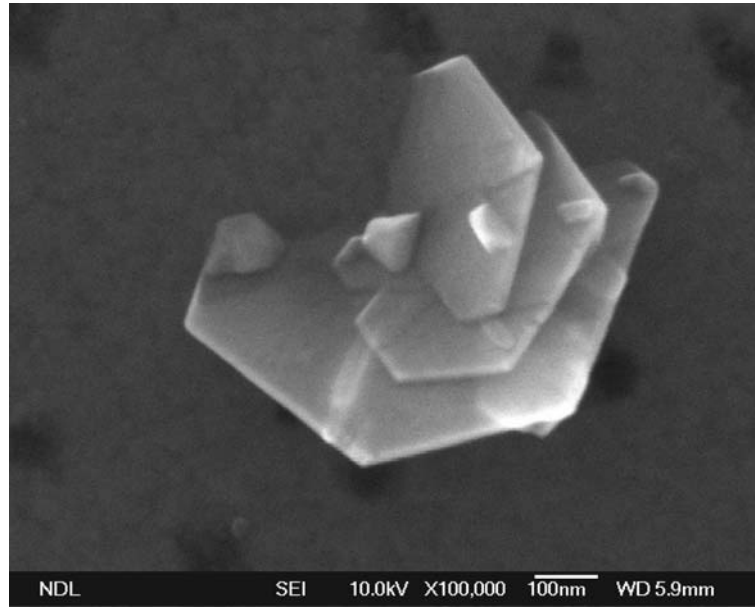


圖 4.34 沉積 90 分鐘後奈米平板鑽石二次成核表面形貌，平板鑽石二次成核發生在表面。

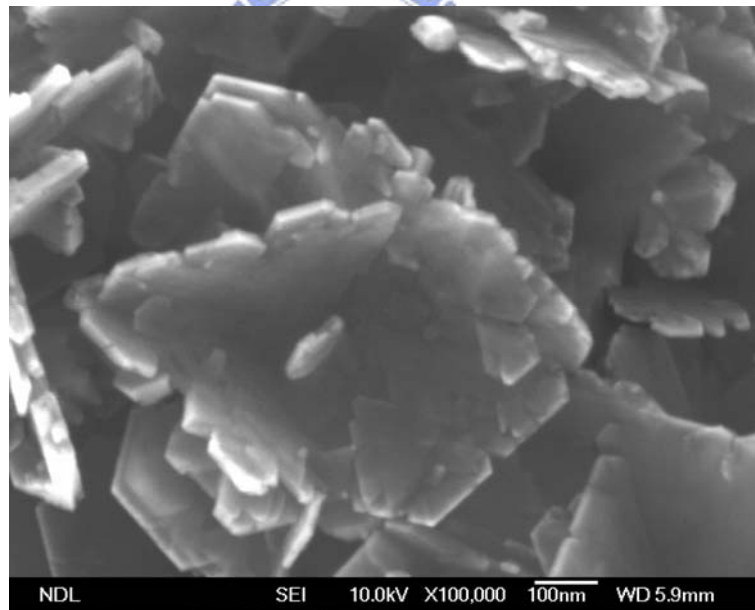


圖 4.35 沉積 90 分鐘後奈米平板鑽石二次成核表面形貌，平板鑽石二次成核發生在側邊。

機會，而二次成核會發生在平板鑽石的平板面及側向面皆有機會。圖 4.36 為沉積時間與奈米平板鑽石改變之比較。

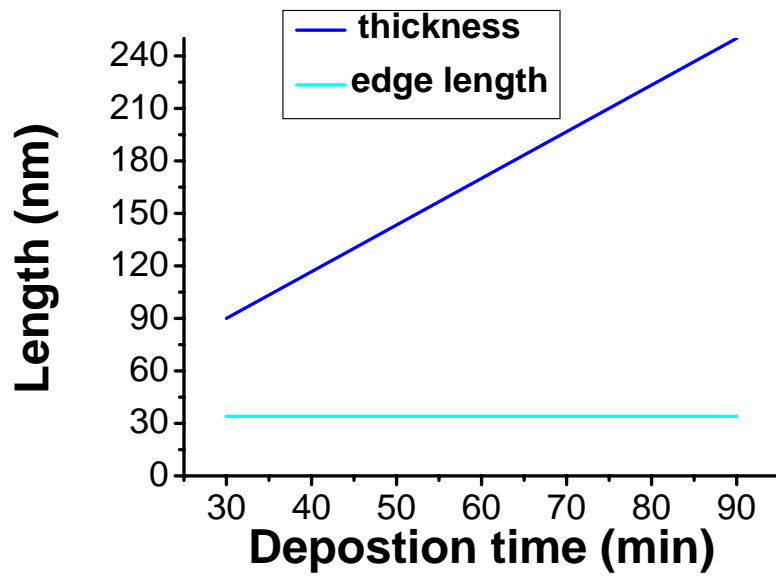


圖 4.36 沉積時間與奈米平板鑽石尺寸及厚度比較圖



4.5 奈米平板鑽石

4.5.1 <011>奈米平板鑽石

從晶體學得知{011}因為成長速度最快，在晶體成長過程中，是不容易觀察到的，但在我們的研究中，卻可以觀察到{110}奈米平板鑽石，推測與鑽石成長的條件有關。Y. Aoki et. al.利用 HFCVD 合成近似箭頭形狀的鑽石結構 [11]，發現與我們的結果相似，也可以觀察到{011}面存在，如圖 4.37 所示，最大的不同在晶體形狀及晶體尺寸，文獻所生成的鑽石為微米級(圖 4.37(a))，我們的尺寸是奈米級(圖 4.37(b))，因為尺寸的不同，用來定方向的方式也不相同，他們是利用 XRD(如圖 4.38)，定義出兩個{110}平面中間是由{111}雙晶面所組成。而平面的兩個邊方向則是{001}面及{111}面所形成。我們方向則是利用 TEM 定義。文獻中指出，在高溫作用下，所觀察到的近似箭頭形狀鑽石結構是由兩個共平面八面體的 spinel-type 雙晶結構所組成，其中八面體的四個面是由{111}所組成，此雙晶結構的存在使得整個鑽石晶體結構{110}較{111}及{001}成長快速，因而最後成長出{110}近似箭頭形狀晶體結構。

4.5.2 <111>奈米平板鑽石

因為{110}晶面會有較快的成長速率，因此必然會先在{110}晶面上，先進行二維成核並進行階梯的擴張與成長。當階梯成長延伸到雙晶凸角樑脊附近時，會產生一個次階梯，如圖 4.40(a)。這時可以發現在圖 4.40(b)中，外來的碳原子在次階梯上，會跟凹角結構一樣，只需要兩個碳原子就可以跟鑽石表面形成穩定的鍵結。而進一步可成長，因此形成平板狀結構。

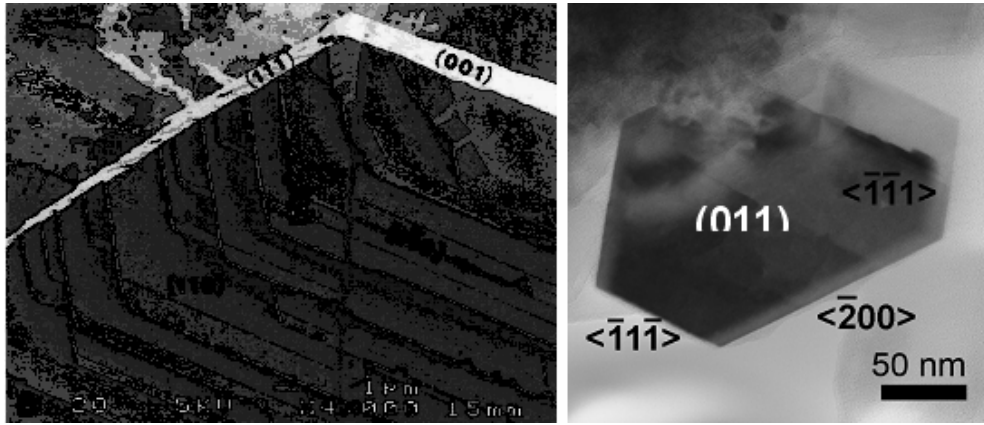


圖 4.37 (a)近箭頭形微米鑽石結構[11]，(b)近六邊形奈米平板鑽石結構

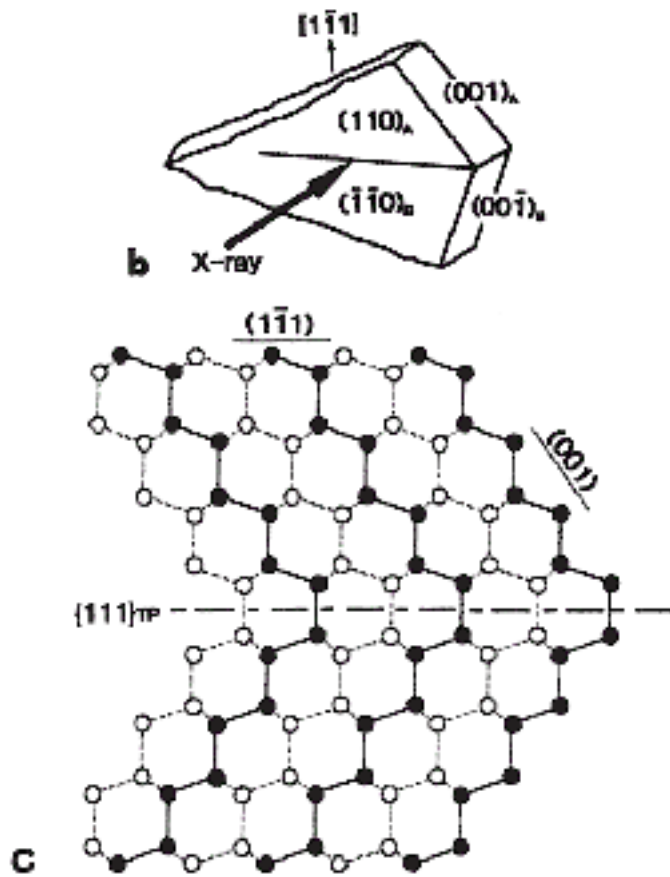


圖 4.38 近箭頭形鑽石原子[110]方向投影原子模型[11]

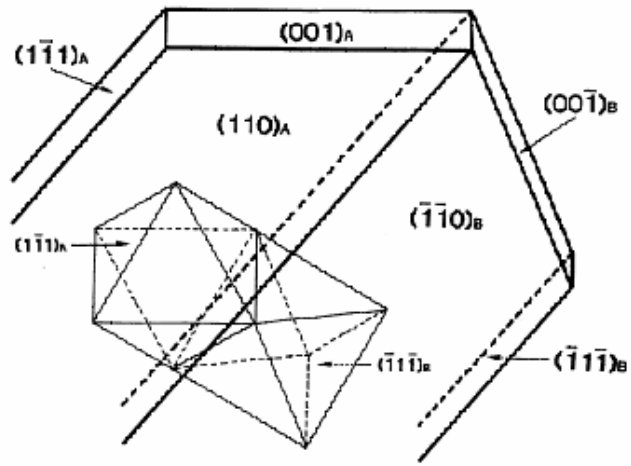


圖 4.39 spinel-type 近箭頭形雙晶與晶體間之方向示意圖[11]



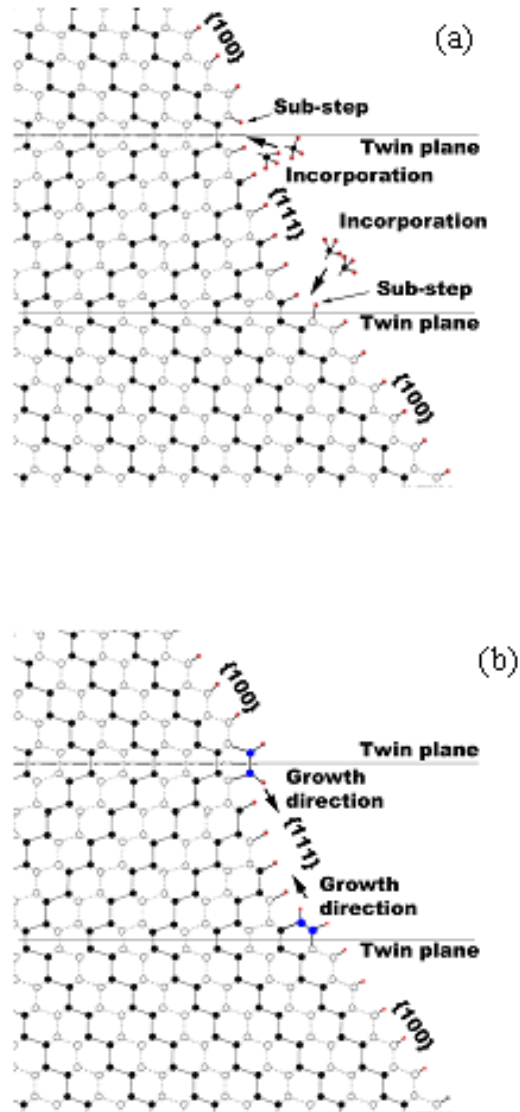


圖 4.40(a) 晶體成長從 $\{100\}$ 開始，之後延伸到 $\{100\}$ - $\{111\}$ 凸脊樑脊時會出現次階梯結構；(b) 次階梯結構只需要兩個碳原子就可以形成穩定鍵結，進一步成長。[10]

4.6 結論

我們成功的矽基材上利用微波電漿化學氣相沉積方法合成六邊形的奈米平板狀鑽石，其主要條件是在 CH_4/H_2 氣體流量濃度在 0.667%，且基材的溫度超過 1100°C 。其所沉積的奈米平板鑽石經過分析觀察後多為 $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ 方位的單晶鑽石結構，而這些六邊形奈米平板鑽石平均厚度約為 20-30 nm，且每一個邊長尺寸大約在幾百個奈米。除此之外，我們也發現到密度相當高的奈米級尺寸的鑽石存在在聚集物當中，而大部份的奈米平板鑽石都與這些聚集物叢聚在一起。

隨著沉積時間的增加，奈米平板鑽石的尺寸也會跟著增加，但是厚度並不會隨著時間增加而有所改變。隨著時間的增加，也會增加奈米平板鑽石二次成核的機會。



References:

- [7] R. W. Berriman, R. H. Herz, *Nature*, 180 (1957) 293.
- [8] R. Jagannathan, R. V. Mehta, J. A. Timmons and D. L. Black, Anisotropic growth of twinned cubic crystals, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 13261.
- [9] G. Bögels, H. Meekes, P. Bennema and D. Bollen, The role of {100} side faces for lateral growth of tabular silver bromide crystals, *J. Cryst. Growth* 191 (1998) 446.
- [10] G. Bögels, H. Meekes, P. Bennema and D. Bollen, Twin formation and morphology of vapour growth silver halide crystals, *Phil. Mag. A*, 79 (1998) 639
- [11] J. C. Angus, M. Sunkara, S. R. Sahaida, J. T. Glass, Twinning and faceting in early stage of diamond growth by chemical vapor deposition, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 3001
- [12] K. Hirabayashi, T. Kimura, Y. Hirose, Morphology of flattened diamond crystals synthesized by the oxy-acetylene flame method, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 354.
- [13] K. Hirabayashi, S. Matsumoto, Flattened diamond crystals synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition in a CO-H₂ system, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 1151
- [14] D.R. Hamilton and R.G. Seidensticker, Propagation mechanism of germanium dendrites, *J. Appl. Phys.*, 31, (1960) 31.
- [15] S.Y. Cho, Master Thesis, Synthesis of Diamond Nanoplatelets and Silicon Whiskers by Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition, Department of Materials Science and Engineering, National Chiao Tung University, 2003.
- [16] H, G. Chen, Doctor of Philosophy Thesis, The Growth of Diamond Nano-platelets and Substrate Orientation Effect on Diamond Heterogeneous

Nucleation, Department of Materials Science and Engineering, National Chiao Tung University, 2005

- [17] Y. Aoki, Y. Mitsuoka, Y. Nakamuta, Arrowhead-like diamond crystals formed by hot-filament chemical vapor deposition, *Diamond Realt. Mater.*, 8(1998) 1310-1314.



第五章

結論

本論文是利用 MPCVD 系統合成二維奈米平板狀鑽石，其主要條件是在 CH_4/H_2 氣體流量濃度在 0.667%，且基材的溫度超過 1100°C 。並利用電子顯微鏡觀察試片表面，並分析其晶體結構及了解其生長機制。所沉積的奈米平板鑽石經過分析觀察後多為 $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ 方位的單晶鑽石結構。奈米平板鑽石形狀近似六角形，厚度約為 20-30 nm，邊長約為 100-200 nm。

生長二維奈米平板鑽石最主要的因素是高溫，反應溫度超過 1200°C 區域，才有奈米平板鑽石的形成。

電子顯微鏡分析後，我們了解到二維奈米平板鑽石大多成核成長在含有大量奈米鑽石的聚集物體(aggregate)表面，經由 TEM 觀察奈米平板鑽石的側向結構。了解其側向生長機制與其本身雙晶缺陷有關。

沉積時間的增加，奈米平板鑽石的尺寸也會跟著增加，但是厚度並不會隨著時間增加而有所改變。隨著時間的增加，也會增加奈米平板鑽石二次成核的機會。二次成核位置發生的位置有兩種，若是以 111 軸向的奈米平板鑽石則因雙晶位置平行表面，因此發生在側向表面(如圖 4.35)，若為 110 軸向的奈米平板鑽石，雙晶出現在試片表面，因此二次成核位置易發生在表面，如圖 4.34。

若是以鑽石當做基材，在沉積之後，鑽石基材表面會呈現不平整的表面，奈米平板鑽石會在這些高缺陷的不平整表面進行成長，且由奈米平板鑽石生長後的表面形態發現，奈米平板鑽石成長的方向與基材本身的晶體方向有關。

在這個實驗我們也證實，在 MPCVD 系統中，因為存在不同溫度梯度的情況下，鑽石與奈米碳管可以在相同的條件環境下，共同沉積在同一個基材表面上；另外，在含有觸媒過渡金屬鐵存在的環境，溫度約在 1000°C

以下，在低濃度甲烷($\text{CH}_4=0.667\%$)的環境下，也有機會合成奈米碳管。

