

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

鑲埋矽基量子點之鑽石(111)同質磊晶成長

Homoepitaxial growth of (111) diamond with embedded

silicon-based quantum dots

研究生：宋冠達

指導教授：張立教授

中華民國一百零二年十月

鑲埋矽基量子點之鑽石(111)同質磊晶成長

Homoepitaxial growth of (111) diamond with embedded
silicon-based quantum dots

研究生：宋冠達

Student : Kuan-Ta Sung

指導教授：張立

Advisor : Li Chang

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

A Thesis

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

Master

In

Materials Science and Engineering

October 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年十月

鑲埋矽基量子點之鑽石(111)同質磊晶成長

研究生：宋冠達

指導教授：張立 博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

摘要

本論文製備矽基量子點於鑲埋(111)面同質磊晶鑽石膜，並分析與探討相關之性質。第一部份以磁控濺鍍製備(Magnetron Sputtering)的 SiO_x 薄膜於(111)單晶鑽石基板，並分析薄膜組成及其經過電漿處理後的形貌、性質變化。第二部份為濺鍍的 SiO_x 薄膜在鑽石膜成長時，經由電漿蝕刻並被鑽石覆蓋而變成矽基量子點。除了探討 CVD 鑽石膜性質，也探討矽基量子點之光致發光(PL)發光性質。

SiO_x 薄膜是以 Ar 電漿濺鍍 Si 靶材而形成，利用 X 光能量散射光譜(EDS)、拉曼光譜(Raman)與 X 光繞射(XRD)分析 SiO_x 薄膜的性質與成分。(111)單晶鑽石基板上的 SiO_x 薄膜經過進行不同時間之氫電漿處理後，由掃描式電子顯微鏡(SEM)的影像觀察顯示 SiO_x 薄膜會被蝕刻成顆粒狀，且隨蝕刻時間越長顆粒尺寸越小；在拉曼光譜上，隨著氫電漿處理時間越長，非晶矽 480cm^{-1} 波峰強度越弱。

在 SiO_x 薄膜上以化學氣相沉積(CVD)鑽石膜之後，以穿透式電子顯微鏡(TEM)及掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)得知 SiO_x 埋在鑽石膜

底下，尺寸約 4 nm 大小，形成非晶量子點，而鑽石膜以側向接合成長，形成同質磊晶。鑲埋矽基量子點使 CVD 鑽石膜品質略微下降，對鑽石膜的應力調整具有效果，但不顯著。針對量子點的成分比例，以 $\sim 1 \text{ \AA}$ 電子束進行 STEM-EDS 分析出成分為 $\text{SiO}_{0.6}$ 。PL 測量鑲埋於鑽石膜中之 SiO_x 量子點的發光性質，發現在 510-536 nm 波長出現發光峰；量子點尺寸較大，則 PL 發光波長較長，這種尺寸對 PL 發光波長的變化符合量子侷限效應(Quantum Confinement Effect)。



Homoepitaxial growth of (111) diamond with embedded silicon-based quantum dots

Student : Kuan-Ta Sung

Advisor : Dr. Li Chang

Institute of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

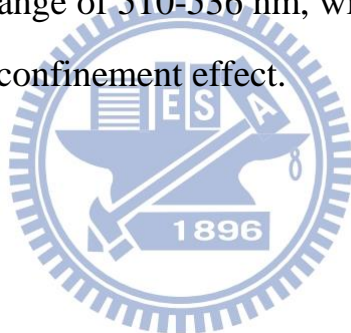
Abstract

This thesis focuses on growth of (111) homoepitaxial diamond films with embedded silicon-based quantum dots (QDs) and analyses of related properties. The first part of this thesis deals with SiO_x film deposited by magnetron sputtering, and the evolution of SiO_x after treatment of hydrogen plasma. The second part emphasizes on Si-based QDs, which are transformed from SiO_x after diamond film growth. Properties of CVD diamond film and silicon-based QDs are analyzed and discussed as well.

First of all, sputtered SiO_x films were obtained after sputtering a Si target with Ar plasma in high vacuum. The films were characterized with scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, photoluminescence (PL), and X-ray diffraction analysis (XRD) for crystallinity and chemical compositions. The SiO_x films deposited on the surface of single crystalline diamond (111) substrate exhibited particle-like morphology after hydrogen plasma treatment. The particle size decrease with increasing the duration of hydrogen plasma treatment.

After growth of CVD diamond films, the amorphous SiO_x quantum dots (QDs) around 4nm in size were formed and embedded in diamond as

shown by transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM). Also, TEM and XRD results show that the deposited diamond films in homoepitaxy are grown through epitaxial lateral overgrowth (ELO) on SiO_x QDs. The quality of diamond films was slightly decreased by embedded QDs; however, the QDs have a small but significant effect on relaxation of film stress which may result in formation of cracks in diamond film in thicker films than those grown on substrate without SiO_x coating. Sub-angstrom probe STEM-EDS analyses reveal that the embedded QDs have a composition of $\text{SiO}_{0.6}$. PL measurements show that the emission peak from the QDs exhibit blue shift in the wavelength range of 510-536 nm, with the decrease of the QD size due to the quantum confinement effect.



誌謝

碩士兩年中，無論做事方法還是待人處事都進步了不少。透過做研究的訓練，讓我在做事時能更完善的考慮各種可能性，得到最正確的結果。很幸運地身邊總是充滿樂於幫助我的人。坤安學長總是在實驗的第一步時就已經想好接下來的許多可能性供我參考，伶容學姊幫我在大半夜的時候做 FIB，岳翰學長 TEM 的協助，還有致宇、志盛、Hien、子鈞、怡鎔、議森、珮吟都毫不吝嗇地分享自己的知識供我解決實驗上的問題，守諒、家郡替我分擔工安的繁瑣事宜，有了大家的幫助才成就了現在的我。最後十分感謝實驗室的大家長 張立老師的指導，提供這樣一個成長磨練的環境。



目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
致謝	v
目錄.....	vi
表目錄	x
圖目錄	xi
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	2
2.1 鑽石的結構與特性	2
2.1.1 鑽石的結構	2
2.1.2 鑽石的特性.....	4
2.2 人工合成鑽石的技術	5
2.2.1 高溫高壓法 (HPHT)	6
2.2.2 震波法 (Shock-wave synthesis)	7
2.2.3 化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)	8
2.2.4 微波電漿化學氣相沉積法 (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD)	10
2.3 鑽石的成核與成長	12



2.3.1 均質成核與異質成核	12
2.3.2 高方向性的鑽石膜	13
2.4 CVD 鑽石磊晶原理與應用	15
2.4.1 磊晶鑽石膜	15
2.4.2 鑽石同質磊晶成長	15
2.4.3 (111)同質磊晶鑽石膜優缺點	17
2.4.4 鑽石膜的側向成長	20
2.5 矽量子點的性質與應用	23
2.6 研究動機	27
2.7 參考文獻	28
第三章 實驗流程與設備	31
3.1 實驗流程	31
3.2 鑽石的挑選	31
3.3 鑽石的酸洗	34
3.4 以氫電漿對鑽石進行前處理	34
3.5 製程儀器	35
3.5.1 磁控濺鍍 (Magnetron Sputtering)	35
3.5.2 微波化學氣相沉積 (MPCVD)	38
3.5.2.1 MPCVD 系統	38



3.5.2.2 1.5 kW 機台操作流程	40
3.5.2.3 5 kW 機台操作流程	41
3.5.3 MPCVD 系統溫度量測	41
3.6 分析儀器設備	43
3.6.1 掃描式電子顯微鏡	43
3.6.2 微拉曼光譜儀	43
3.6.3 光致發光光譜儀	44
3.6.4 原子力顯微鏡	45
3.6.5 X 光繞射儀	45
3.6.6 聚焦離子束	46
3.6.7 球面像差修正掃描穿透式電子顯微鏡	47
3.7 參考文獻	47
第四章 矽氧化物薄膜濺鍍	48
4.1 濺鍍速率測試	48
4.2 矽氧化物薄膜成分比例	51
4.3 不同矽氧化物膜厚對表面的影響	59
4.4 氫電漿蝕刻對矽氧化物薄膜的影響	65
4.5 結論	74
4.6 參考文獻	75



第五章 矽基量子點的形成及鑽石膜磊晶成長與分析	76
5.1 鑽石膜的成長	76
5.2 鑽石膜與基板界面.....	89
5.3 鑽石膜應力分析	92
5.3.1 鑽石膜拉曼光譜分析	92
5.3.2 鑽石膜 XRD 分析與倒空間 mapping (RSM).....	95
5.4 鑽石膜中的矽基量子點	99
5.4.1 矽基量子點的分析	99
5.4.2 不同製程溫度對矽基量子點的影響	101
5.4.3 不同矽氧化物膜厚對矽基量子點的影響	103
5.5 結論	109
5.6 參考文獻	110
第六章 總結與未來研究	111

表目錄

表 2.1 鑽石的分類與比較	8
表 2.2 單晶鑽石與CVD鑽石性質比較	11
表 3.1 氫電漿處理前後 RMS 粗糙度變化	35
表 3.2 碳的拉曼峰值	44
表 3.3 鑽石和矽的理論繞射角度	46
表 4.1 DTSA 軟體使用參數	52
表 4.2 濺鍍 SiO _x 薄膜於鑽石基板前後的表面 RMS 粗糙度變化 ...	63
表 5.1 利用 RSM 分析成長 8 小時鑽石膜變化情形	98
表 5.2 矽基量子點尺寸與對應之 PL 發光波長	108



圖目錄

圖 2.1 鑽石的結構	3
圖 2.2 石墨的結構	3
圖 2.3 碳的壓力-溫度相圖	6
圖 2.4 (A)六面頂壓技術示意圖，(B)兩種催化劑類型	7
圖 2.5 化學氣相沉積法示意圖	9
圖 2.6 NIRIM 發表的石英管 MPCVD	10
圖 2.7 ASTeX 發表的 MPCVD	11
圖 2.8 Frenklach 等人收集到的鑽石顆粒	13
圖 2.9 鑽石晶面成長示意圖	14
圖 2.10 α 值與鑽石形貌關係	14
圖 2.11 甲烷濃度及工作溫度對鑽石晶面的影響	14
圖 2.12 鑽石各晶面成核示意圖	16
圖 2.13 鑽石(111)面的 step 成長	16
圖 2.14 鑽石膜裂痕影像	18
圖 2.15 微米拉曼縱深分析	19
圖 2.16 以 SiO_2 當 mask 成長氮化鎵薄膜	21
圖 2.17 比較有無 SiN_x 之氮化鎵薄膜產生的裂痕	21
圖 2.18 銱 pattern 的製備與鑽石膜成長	22

圖 2.19 分段鍍奈米金粒鑲埋於(111)面鑽石膜中 TEM 影像	22
圖 2.20 量子點不連續能階示意圖	25
圖 2.21 Zhang 等人濺鍍 SiO _x 薄膜結構圖	25
圖 2.22 Zhang 等人對 SiO _x 薄膜進行不同時間退火的拉曼光譜	26
圖 2.23 Rodriguez 等人觀測不同 NH ₃ 流量產生的矽量子點	26
圖 2.24 Botti 等人說明矽量子點尺寸與其能隙的關係	27
圖 3.1 本實驗所用的鑽石基板	32
圖 3.2 單晶鑽石不同晶面 OM 影像	33
圖 3.3 濺鍍示意圖	37
圖 3.4 (A)濺鍍均勻區的測試，(B)鑽石試片放置方式	37
圖 3.5 MPCVD 示意圖	39
圖 3.6 (A)鉬基座尺寸示意圖，(B)鑽石試片放置於鉬基座	40
圖 3.7 MPCVD 系統溫度	42
圖 3.8 PL 試片放置示意圖.....	44
圖 3.9 Bruker D8 HRXRD 配置圖	46
圖 4.1 濺鍍速率測試結果	50
圖 4.2 確認成分比例的 SiO _x 薄膜試片示意圖	54
圖 4.3 SiO _x 薄膜試片表面 SEM 影像	54
圖 4.4 SiO _x 薄膜試片截面影像及 Si 與 O 的 EDS mapping	55

圖 4.5 SiO ₂ 薄膜試片截面影像及 Si 與 O 的 EDS mapping	56
圖 4.6 EDS 分析比較	57
圖 4.7 SiO _x 薄膜試片與 SiO ₂ 薄膜試片的拉曼光譜比較	57
圖 4.8 SiO _x 薄膜試片的 PL 光譜	58
圖 4.9 SiO _x 薄膜試片與 SiO ₂ 薄膜試片的 XRD 分析比較	58
圖 4.10 濺鍍 SiO _x 於鑽石基板表面的 SEM 影像	62
圖 4.11 濺鍍 15 分鐘 SiO _x 薄膜的鑽石試片 SEM 剖面圖	63
圖 4.12 不同濺鍍時間的 SiO _x 表面 AFM 量測	64
圖 4.13 氫電漿蝕刻 SiO _x 薄膜示意圖	67
圖 4.14 氫電漿蝕刻 SiO _x 薄膜厚度變化	68
圖 4.15 氫電漿蝕刻 SiO _x 薄膜表面變化	72
圖 4.16 蝕刻 10 分鐘後表面顆粒之 EDS 及對 Si 與 O 的 mapping ..	72
圖 4.17 不同時間氫電漿蝕刻 AFM 量測	73
圖 4.18 不同氫電漿蝕刻時間的 XRD 分析比較	73
圖 4.19 不同氫電漿蝕刻時間的拉曼光譜比較	74
圖 5.1 1.5 kW 機台成長 1 小時鑽石膜 SEM 影像	78
圖 5.2 1.5 kW 機台成長之鑽石膜及其中之矽基量子點	82
圖 5.3 5 kW 機台成長 2 小時鑽石 SEM 影像	83
圖 5.4 5 kW 機台成長之鑽石膜及其中之矽基量子點.....	88

圖 5.5 在 TEM 影像不同位置之 FFT 繞射圖形	91
圖 5.6 不同 5 kW 機台鑽石膜成長時間拉曼光譜比較	94
圖 5.7 5 kW 機台成長 12 小時鑽石膜中的裂痕	94
圖 5.8 不同成長時間鑽石膜 XRD $2\theta/\omega$ 分析	96
圖 5.9 不同成長時間鑽石膜 Rocking curve	97
圖 5.10 成長 8 小時鑽石膜 XRD curve fitting	97
圖 5.11 不同成長時間鑽石 RSM 分析	98
圖 5.12 矽基量子點的 STEM-EDS 分析	100
圖 5.13 不同處的 STEM-EDS spectrum	100
圖 5.14 在 SiO_x 薄膜上以不同機台成長鑽石膜示意圖	102
圖 5.15 在 SiO_x 薄膜上以不同機台鑽石膜的拉曼光譜比較圖 ...	102
圖 5.16 在 SiO_x 薄膜上以不同功率成長鑽石膜的 PL 光譜比較圖 .	103
圖 5.17 在不同膜厚 SiO_x 薄膜上成長鑽石膜示意圖	104
圖 5.18 量子點尺寸量法	105
圖 5.19 在不同膜厚 SiO_x 薄膜上成長鑽石膜的拉曼光譜比較圖 ..	105
圖 5.20 在不同膜厚 SiO_x 薄膜上成長鑽石膜的 PL 光譜比較圖 ..	106
圖 5.21 不同濺鍍時間下鑲埋於鑽石膜中的矽基量子點尺寸分布 .	108

第一章 緒論

鑽石是目前自然界存在最硬的物質，早期人們利用其高硬度特性運用在切銷工具上，日後科學家陸續發現鑽石其他優異性質，如高導熱、抗腐蝕、高折射及高能隙等等，這些特質被運用在高效能電子元件中。自 17 世紀以來，科學家以各種方式合成鑽石，無論高溫高壓合成法(HPHT)、震波合成法(shock-wave synthesis)、化學氣相沉積法等等(chemical vapor deposition, CVD)，目的都是為了以低成本合成高品質鑽石，而鑽石的應用與合成將於文獻回顧中介紹。為了得到更厚、品質更好的鑽石膜，科學家開始以同質磊晶技術生產鑽石膜，但(111)同質磊晶鑽石膜技術仍有待改善，這正是本研究欲改善的目標。

矽是目前半導體工業主流材料，而隨著奈米技術日漸成熟，矽獨特的光學性質逐漸被發現，當矽縮小到量子點尺寸時，會展現出不同於塊材的性質，藉由調控量子點尺寸可以改變其光學性質，這種特性被運用在固態照明、太陽能電池及生物標記等方面，而最重要的是矽量子點能與矽基半導體做技術的整合。

本研究利用 HPHT 法製備的(111)面單晶鑽石進行同質磊晶鑽石膜成長，並在其中鑲埋矽基量子點，研究鑽石膜的性質與矽基量子點的發光特性。

第二章 文獻回顧

本章介紹鑽石的結構、性質及應用，與人工鑽石合成法的演變、鑽石膜的成核成長及同質磊晶鑽石膜的研究現況。

2.1 鑽石的結構與特性

2.1.1 鑽石的結構

鑽石由碳的 sp^3 與另外四個碳原子間形成的共價鍵所組成，如圖 2.1 所示鍵能 711 kJ/mol，鍵長 1.54 Å，鍵角為 109.5°，密度 3.52 g/cm³，熔點約 3815°C。鑽石的晶格常數為 3.567 Å，由兩個面心立方結構 (Face-centered structure, FCC) 所組成，如圖 2.1 所示 [1]。碳元素在自然界的穩定態為石墨，鑽石為介穩定態，如圖所示。兩者在常溫常壓下的自由能差極大，若要兩相間相互轉換，唯有在高溫高壓下才能達成。石墨由碳的 sp^2 軌域組成，如圖 2.2 所示 [2]，鍵能 7 kJ/mol，鍵長 3.55 Å，密度 2.09~2.23 g/cm³，呈層狀結構、層與層間為較弱的凡得瓦力 (Van der Waals force)，所以容易一層一層剝落裂痕。

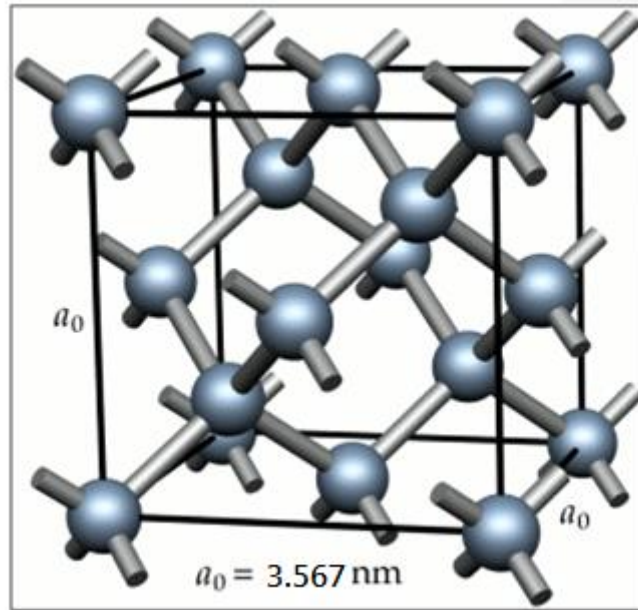


圖 2.1 鑽石的結構 [1]。

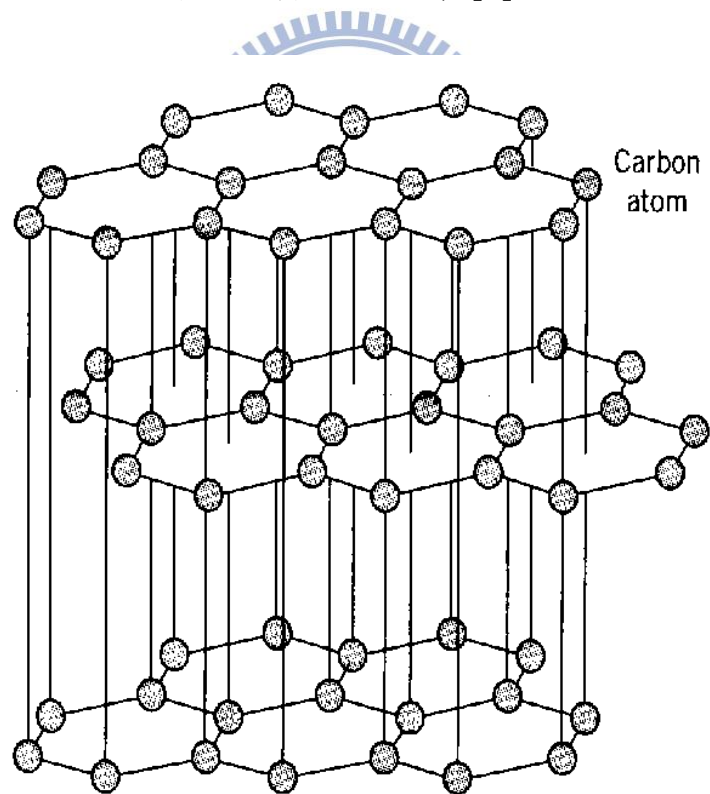


圖 2.2 石墨的結構 [2]。

2.1.2 鑽石的特性

鑽石許多突出的物理特性被廣泛運用於各種產品之中。鑽石為目前已知在自然界中存在最堅硬的物質，又擁有良好的耐磨性、高導熱係數($2 \times 10^3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、絕佳的絕緣性質($10^{15}\sim 10^{18} \Omega\cdot\text{cm}$)、較大的能隙(5.45 eV) 等等，除了傳統應用於切削工具外，也逐漸被應用於先進的半導體產業。以下列出幾項鑽石的應用：

切削、磨耗工具

鑽石的高硬度、低磨耗性可以取代傳統以金屬或合金製成的刀具，切削時產生的高溫也可以其良好的導熱性質解決。電腦零件的應用如碟片、讀寫頭的磨耗層。在醫學上，以鑽石製成的高品質刀具應用的腦部、眼科、心臟等精密手術之中。

散熱元件

相較於工業上最使用的散熱材料—銅，鑽石的導熱係數($2 \times 10^3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)為銅的五倍。鑽石的散熱方式是以原子振動的聲子(Phonon)傳遞，比金屬來得快速，且鑽石比熱小，不會像金屬材料有蓄積熱能的情形，廣泛於運用在電子元件及各種散熱產品之中。

半導體元件

由於鑽石的成本及加工性，在一般矽基板產業中並沒有大量被運用，但其特性如高電子電洞遷移率、高崩潰電壓、抗輻射能力強等等，可被運用於場發射元件、高效率電子元件中，得到比傳統矽基板元件更高的品質。n-type 電性鑽石膜更是光電元件的一大突破，被運用在 LED 及太陽能電池上。

2.2 人工合成鑽石的技術

如圖 2.3 所示 [3]，以熱力學觀點來看，鑽石必須在高溫高壓下才能順利合成出來，如高溫高壓法、震波法等等，但這種方式製作的鑽石尺寸較小，通常用來做磨耗工具用，若要更進一步使用在電子元件上，怎麼製作大面積且平整的鑽石膜為一大課題，故發展出化學氣相沉積法，以相對低溫低壓的方法合成鑽石。後來更延伸出微波電漿沉積法，以得到更適合應用在電子元件上的人工鑽石。

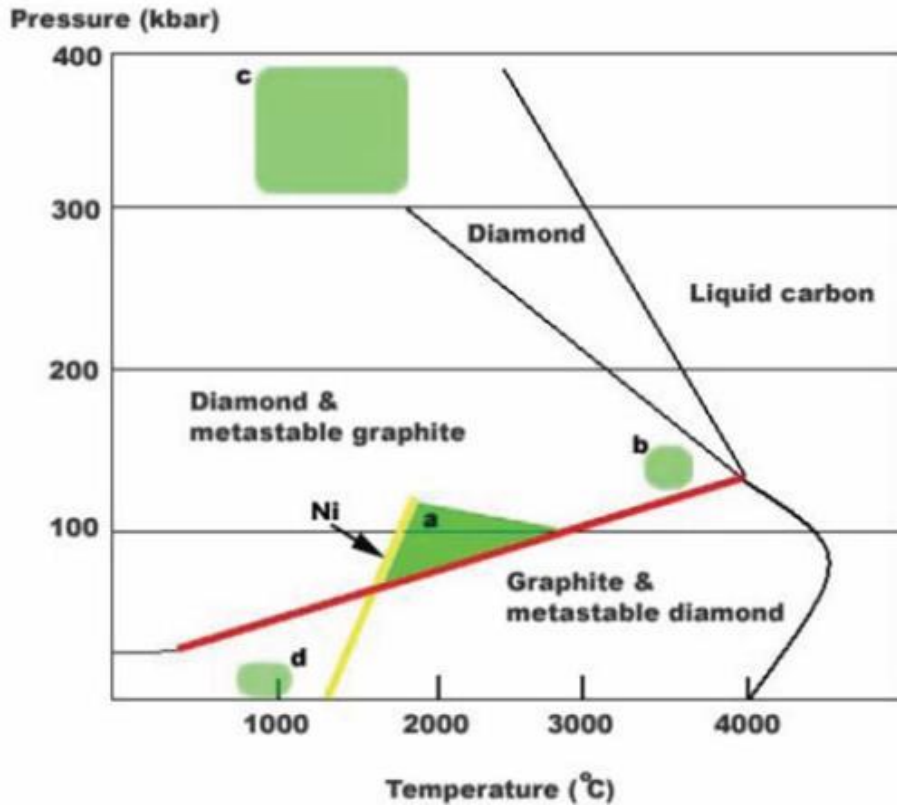


圖 2.3 碳的壓力-溫度相圖 [3]。

2.2.1 高溫高壓法 (HPHT)

鑽石的合成必須在高溫高壓下才能達成。史上第一顆人工合成鑽石是由瑞典的通用電氣公司(ASEA)製作，以過氧化鋇加鎂金屬做為燃燒劑來產生高溫環境，缺點是此高溫環境在燃燒劑耗盡後就無法持續，實用性不高。奇異公司(GE)後來把 ASEA 的設備改良，成為現今高溫高壓法合成鑽石的重要設備—六面頂壓機，如圖 2.4 所示 [4]，以兩種類型的石墨混合觸媒來合成鑽石。因在大氣中作業，製成的鑽石會含有氮雜質，呈黃色透明 [4]。

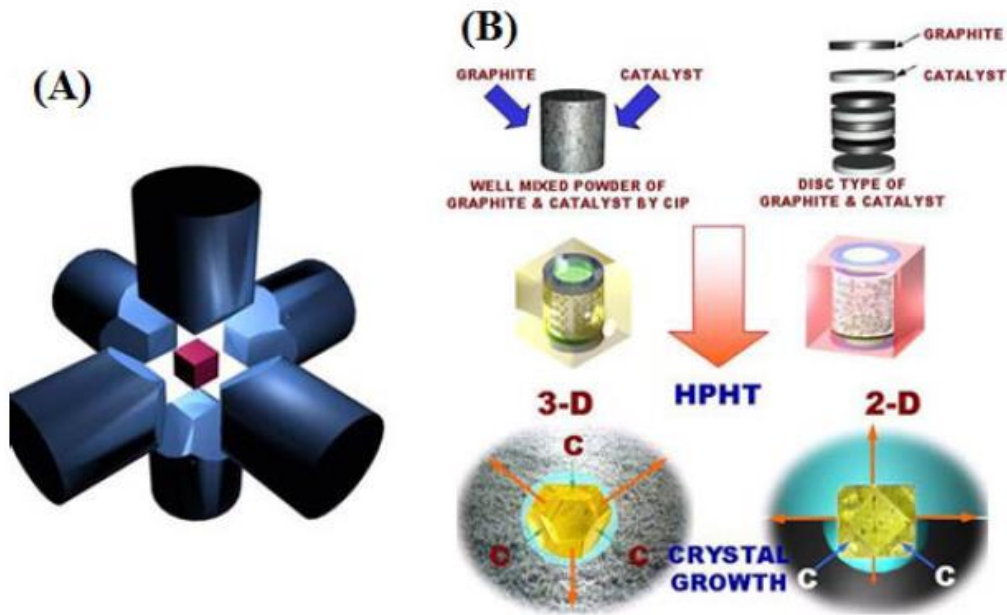


圖 2.4 (A)六面頂壓技術示意圖，(B)兩種催化劑類型 [4]。

2.2.2 震波法 (Shock-wave synthesis)

1960 年代美國杜邦(DuPont)與蘇聯發展出一種不需要觸媒即可合成出人工鑽石的技術—爆炸法，利用爆炸瞬間產生的高溫高壓把石墨轉換成鑽石。由於爆炸的高溫，使碳原子熔解並快速凝固成較穩定鑽石相，再藉由添加銅粉等散熱物質快速降溫，由圖 2.3 平衡相圖 [3]，低溫低壓環境使鑽石微粒不會再回復到石墨態。

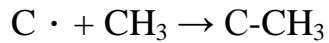
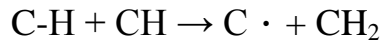
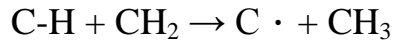
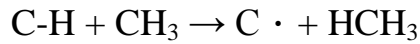
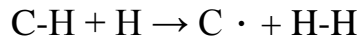
由以上兩種方法製成的人工鑽石尺寸較小，實際的應用大多侷限在切割、磨耗材料，但在研究晶體成長方面，此類人工鑽石仍是理想的單晶基板。本實驗所使用的單晶鑽石基本是高溫高壓合成法中分類的 Type Ib，而表 2.1 為人造鑽石分類及比較 [4]。

表 2.1 鑽石的分類與比較 [4]。

TYPES		TYPE I			TYPE II	
		I _a	I _b		II _a	II _b
ABUNDANCE IN NATURAL DIAMOND		~98%	<0.1%		1~2%	<0.1%
SYNTHETIC DIAMOND		NOT SYNTHESIZED	SYNTHETIC POWDER	SYNTHETIC SINGLE CRYSTAL	SYNTHETIC SINGLE CRYSTAL	SYNTHETIC SINGLE CRYSTAL
IMPURITIES	NITROGEN (PPM)	~2x10 ³	10 ² ~10 ³	1~10 ²	~1 HIGH PURITY	~1 PLATELET FORM
	OTHERS (PPM)	-	DISPERSED			
		PLATELET FORM	SOLVENT METALS 10 ³ ~10 ⁶	-	-	BORON ~100
COLORS		CLEAR-YELLOW	GREEN-BROWN	YELLOW	COLORLESS	BLUE
ELECTRIC RESISTIVITY (Ω · Cm)		10 ⁴ ~10 ¹⁶		10 ¹⁶	10 ¹⁶	10~10 ⁴
		INSULATOR			-	SEMICONDUCTOR P TYPE
THERMAL CONDUCTIVITY (W/m ² K)		800	800~1,600	2,000	2,000	-

2.2.3 化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)

化學氣相沉積法是一個低壓合成鑽石的方法，以氫氣及甲烷的混合氣體做為反應氣體，藉由熱裂解及電漿將反應氣體解離成碳氫基及氫原子，這些粒子附著在基材表面進行一連串的吸附、鍵結及蝕刻，隨後進行成核與成長，如圖 2.5 所示 [5]。氫氣在反應過程中的變化如下式 [6]，C· 為碳的自由基：



由上式可得知氫原子可讓碳原子在沉積之前保持 sp^3 結構，而接連的脫氫反應會讓鑽石成長面上出現未鍵結位置，此時甲烷基填入此位置鑽石便進行成長，故氫原子在鑽石的薄膜成長中扮演極重要的角色。

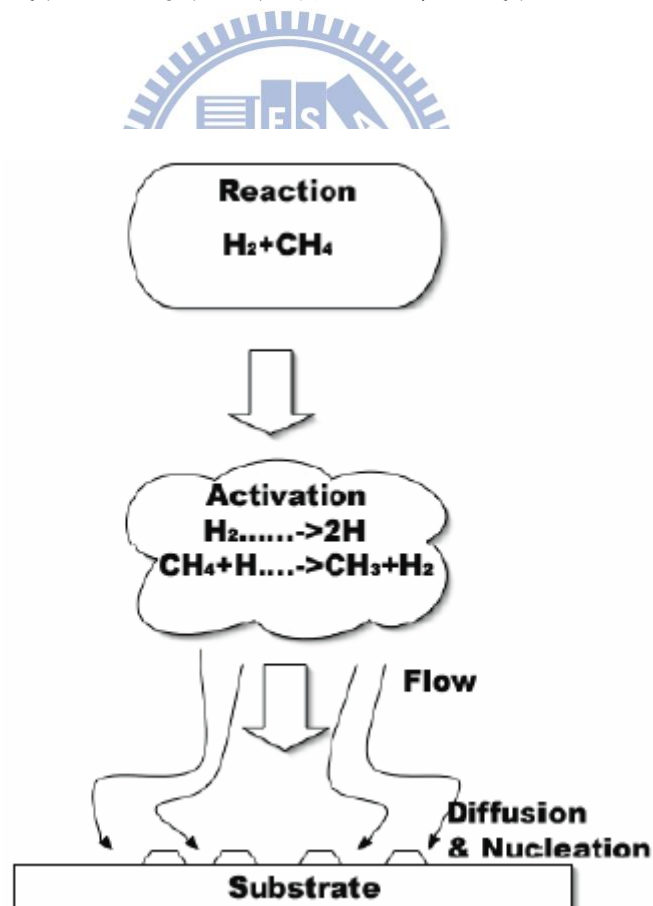


圖 2.5 化學氣相沉積法示意圖 [5]。

2.2.4 微波電漿化學氣相沉積法 (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD)

本研究所使用的是微波電漿化學氣相沉積法，利用微波作為電漿激發源，高頻電磁場對電子加速對氣體分子進行碰撞，使之解離，當系統內的物種的產生與消耗達平衡時即可產生穩定的電漿，無電極造成的污染，用以成長高品質薄膜。最初微波電漿的構造是以石英管當作腔體，如圖 2.6 所示 [7]，但在成長鑽石中，氫電漿會蝕刻石英管壁造成污染。隨後 ASTeX 發展出不鏽鋼製的腔體，解決污染的問題。本研究即是使用 ASTeX 所生產的 MPCVD 系統，如圖 2.7 所示 [7]。

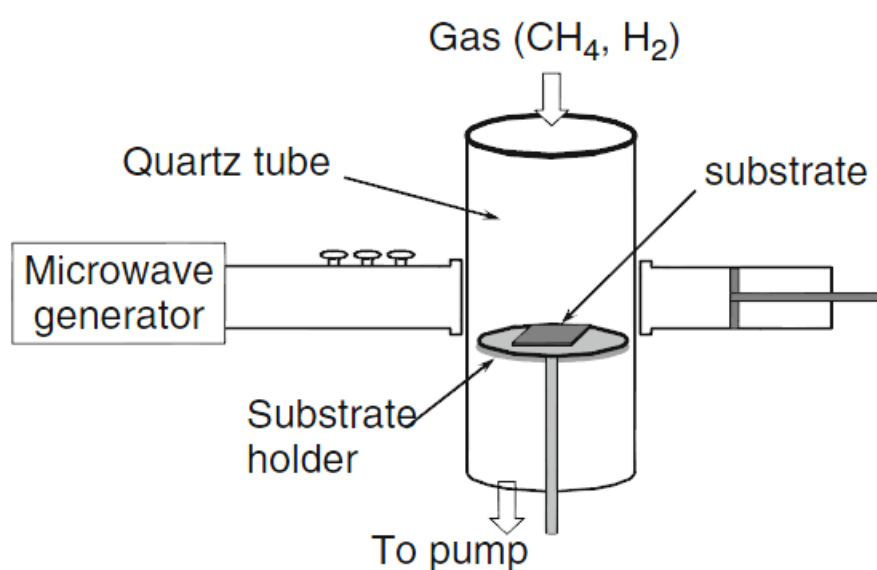


圖 2.6 NIRIM 發表的石英管 MPCVD [7]。

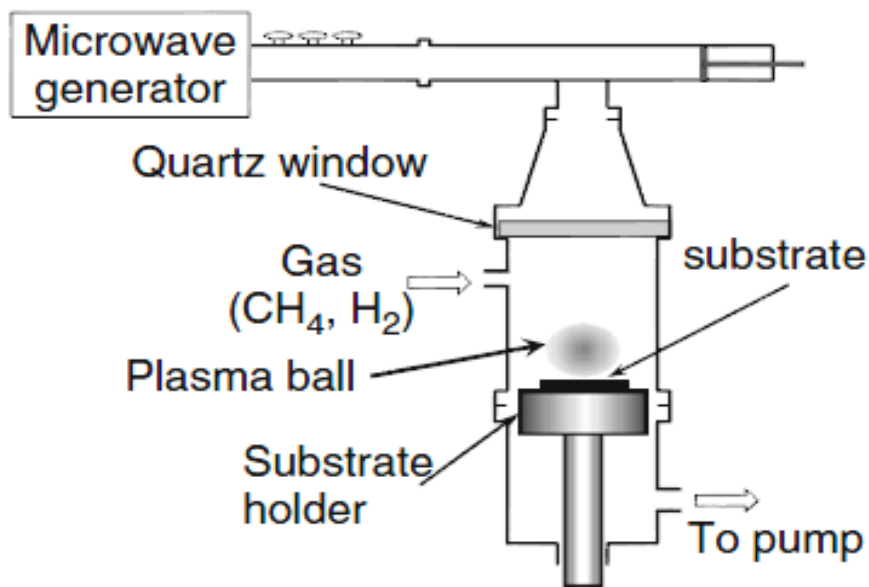


圖 2.7 ASTeX 發表的 MPCVD [7]。

表 2.2 單晶鑽石與 CVD 鑽石性質比較 [1][8]。

	CVD 鑽石	單晶鑽石
Density (g/cm ³)	3.515	3.515
Thermal conductivity at 25°C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	2100	2200
Band gap (eV)	5.45	5.45
Electrical resistivity (Ωcm)	10 ¹² -10 ¹⁶	10 ¹⁶
Dielectric constant at 45MHz-20GHz	5.6	5.7
Young's modulus (GPa)	820-1200	910-1250
Hole mobility (cm ² /Vs)	1000	3800
Electron mobility (cm ² /Vs)	1800	4500
Vickers hardness (GPa)	50-100	57-104

2.3 鑽石的成核與成長

在 CVD 鑽石膜的成長中，腔體中的碳氫氣體經電漿反應解離成活性基，它們在氣相中(均質成核)或落在基板上(異質成核)成核，待核成長至臨界值大小後便會穩定地持續成長。

2.3.1 均質成核與異質成核

均質成核(Homogeneous nucleation)是指在電漿反應過程中，直接在氣相中直接形成鑽石顆粒。早期科學家十分想了解碳氫氣體間的反應促成鑽石成核的機制，Dejaguin 與 Fedoseev 的古典成核理論，推測鑽石在氣相中成核的可行性 [9]，隨後 Matsumoto 等人提出的鑽石成核前驅物 [10]，Mituna 說明在含有甲烷、氫、氮、氫氣的射頻電場中，甲烷分解促使鑽石成核。直到 1989 年 Frenklach 等人直接在氣相中收集到約 50nm 大小的鑽石顆粒，如圖 2.10 所示 [11]，證實了成核理論。異質成核(Heterogeneous nucleation)是指在非鑽石基板上的缺陷、界面等地方成核，故基板表面形貌、溫度皆會影響異質成核狀況，而吸附的原子團聚集到大於臨界(critical radius)此吋後便會穩定存在並持續成長。

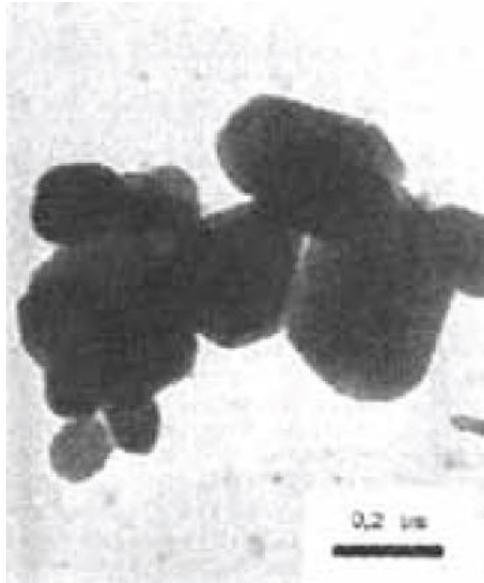


圖 2.8 Frenklach 等人收集到的鑽石顆粒 [11]。

2.3.2 高方向性的鑽石膜

鑽石成長是在過飽和氫原子的環境下進行，膜的表面若是以氫原子當終端基，便會降低表面能使之穩定。若要持續成長，必須使鑽石膜表面的氫原子移除，產生高能量的懸鍵再向上接上碳氫鍵以持續成長。因此各氣體濃度比例、溫度、工作壓力在成長鑽石膜時皆扮演重要角色。一般來說晶體晶體成長較快的面會消失，留下成長較慢的面，如圖 2.9 所示 [12]。依鑽石在不同晶面方向成長速率，Wild 等人定義出鑽石成長方向參數 α ， $\alpha = \sqrt{3} V_{100} / V_{111}$ ， V_{100} 及 V_{111} 分別代表鑽石(100)面和(111)面的成長速率， α 值與鑽石形貌的關係如圖 2.10 [13]。甲烷濃度及工作溫度會影響鑽石晶面，如圖 2.11 所示，顯示要成長(111)面必須具備高溫、低甲烷濃度的條件 [14-16]。

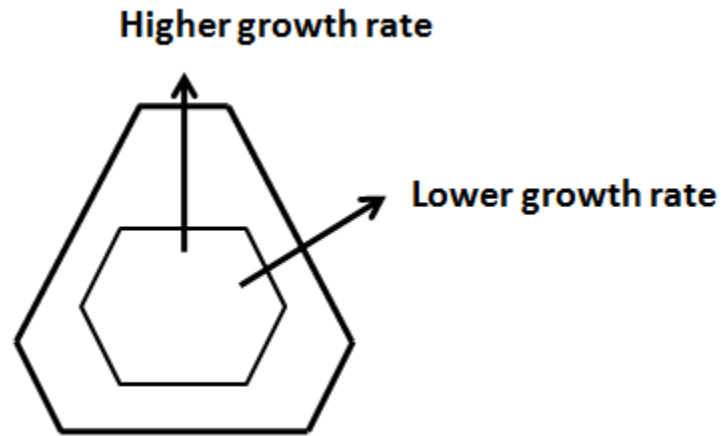


圖 2.9 鑽石晶面成長示意圖 [12]。

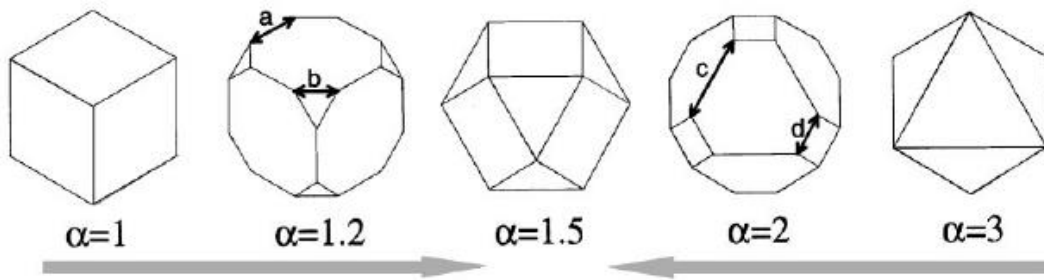


圖 2.10 α 值與鑽石形貌關係 [13]。

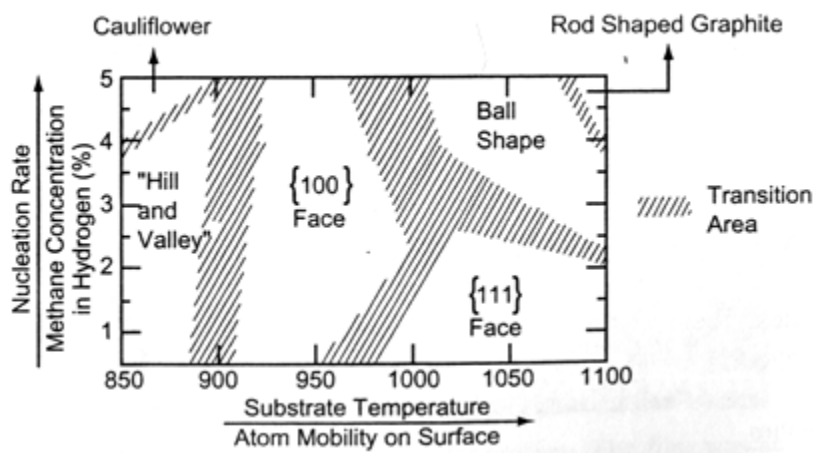



圖 2.11 甲烷濃度及工作溫度對鑽石晶面的影響 [14-16]。

2.4 CVD 鑽石磊晶原理與應用

2.4.1 磊晶鑽石膜

薄膜成長方面與基板有特定方向關係稱為磊晶(epitaxy)，而在鑽石方面，以單晶鑽石當基板進行鑽石薄膜沉積稱為同質磊晶(Homoepitaxy)，而異質磊晶(Heteroepitaxy)是指在矽晶圓等非鑽石基板上進行鑽石沉積。以 CVD 成長同質磊晶鑽石膜的優點，除了得到高品質的鑽石膜外，最大的優點是藉由沉積過程中摻雜不同元素，使鑽石膜成為半導體，可以被運用在高效率電子元件中。

2.4.2 鑽石同質磊晶成長



在微波電漿化學系統中，電漿中的物種交互碰撞產生 CH_3 游離分子，其吸附在鑽石基材上的活性位(active site)造成鑽石膜的成長。碳原子連結四個鍵結後為穩定態，在成長鑽石的環境中(低濃度甲烷)其中一鍵結大都為碳氫鍵，故將 CH_3 分子與鑽石基板的鍵結有三種情形：(1)碳原子與鑽石基板只有一個鍵結，為表面位置(surface site)化學吸附；(2)碳原子與基板有兩個鍵結，為轉折位置(kink site)化學吸附；(3)與基板三個鍵結，極為碳的穩定態，成為鑽石基板的一部分，即鑽石成長。各個晶面成核部份如圖 2.12，在(111)面上至少需要三個碳原子才能進行成核，在(110)上成長需要兩個碳原子，而在(100)

面上僅需要一個碳原子即可進行成核成長，單由甲烷基的鍵結來判斷，可以推斷(100)面的成長速度最快，(110)面次之，(111)面成長速率最慢。考慮電漿的蝕刻，Cheng 等人發現，可知氫電漿對(100)面的作用與蝕刻會比(110)以及(111)面大，所以 $\langle 110 \rangle$ 為最快速的成長方向。圖 2.13(a)為鑽石(111)面之 step 與(110)面的結構圖，由於 step 往 [110] 方向成長較快，step 的高低差隨著成長而下降，如圖 2.13(b)。

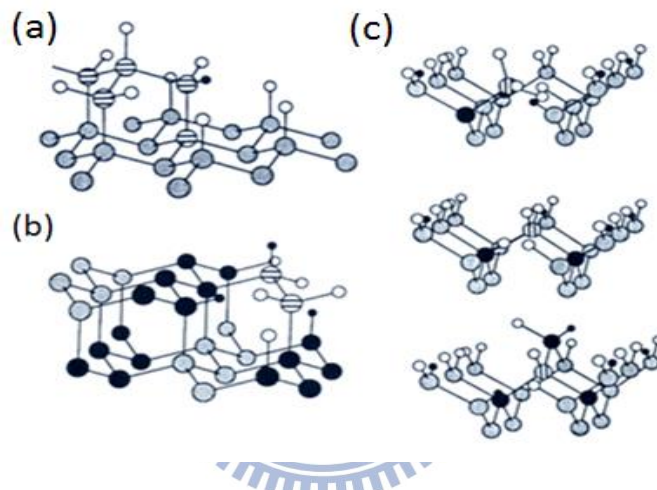


圖 2.12 鑽石各晶面成核示意圖 (a)鑽石(111)面，(b)鑽石(110)面，(c)鑽石(100)面。

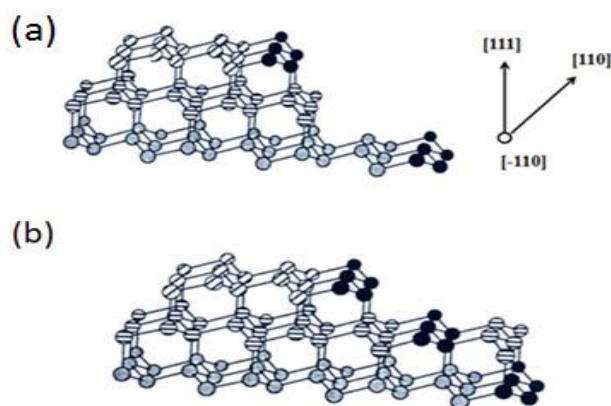


圖 2.13 鑽石(111)面的 step 成長 (a)未成長，(b)step 以[110]方向成長。

2.4.3 (111)同質磊晶鑽石膜優缺點

本實驗研究(111)面同質磊晶鑽石膜，除了(111)面擁有最大原子堆積密度、最高硬度之外，最主要的原因是 n-type 電性鑽石膜較易於(111)膜中成長出，而磷(phosphorus)的摻雜在其他晶面上效率太低。

但是相較於以 CVD 法製作 10 mm² 的(100)單晶鑽石，(111)單晶鑽石最大尺寸僅 2.5 mm²，多數製程會被限制。除了基板尺寸，(111)面鑽石膜品質及厚度也是一大考驗。Chu 等人利用 HFCVD，比較成長於單晶鑽石(100)、(111)及(110)三個晶面的鑽石膜，發現(111)面擁有較多的雜質及較高的疊差密度，在成長高品質鑽石膜方面較困難 [17]，而 Badzian 等人指出在(111)面鑽石成長過程中，其晶格常數 (lattice constant) 會隨著成長時間而增加，使得鑽石膜的排列較為混亂，缺陷密度也慢慢上升，以至於再成長至微米厚度之後難以繼續維持磊晶型式，而變成多晶型式的鑽石膜 [18]。

在鑽石膜成長中，降低雜質避免影響膜品質也十分重要，在成長高品質(100)面鑽石膜時，只要使用少量的烴(hydrocarbon)與氣體混合便能得到。但(111)面鑽石膜時卻常發現由內部應力所造成的裂痕，如圖 2.14 所示 [19]，這些裂痕來自氣氛中的氮、碳、石墨相等所造成的缺陷。為了瞭解鑽石膜的應力情形，Mermoux 設計了一系列的鑽石膜應力測量實驗，由圖 2.15 [20]，在固定厚度的試片下做

為微拉曼縱深量測，發現從基板表面至鑽石膜表面拉曼訊號往左偏移，表示基板表面受壓應力(compressive stress)，而鑽石膜表面受張應力(tensile stress)。一般直接成長的(111)同質磊晶鑽石膜，大約到 $5\mu\text{m}$ 便會產生裂痕，有研究指出可藉由通入氧氣可帶走雜質避免裂痕產生 [21]，或是降低基板溫度減少缺陷造成的裂痕 [22~24]。

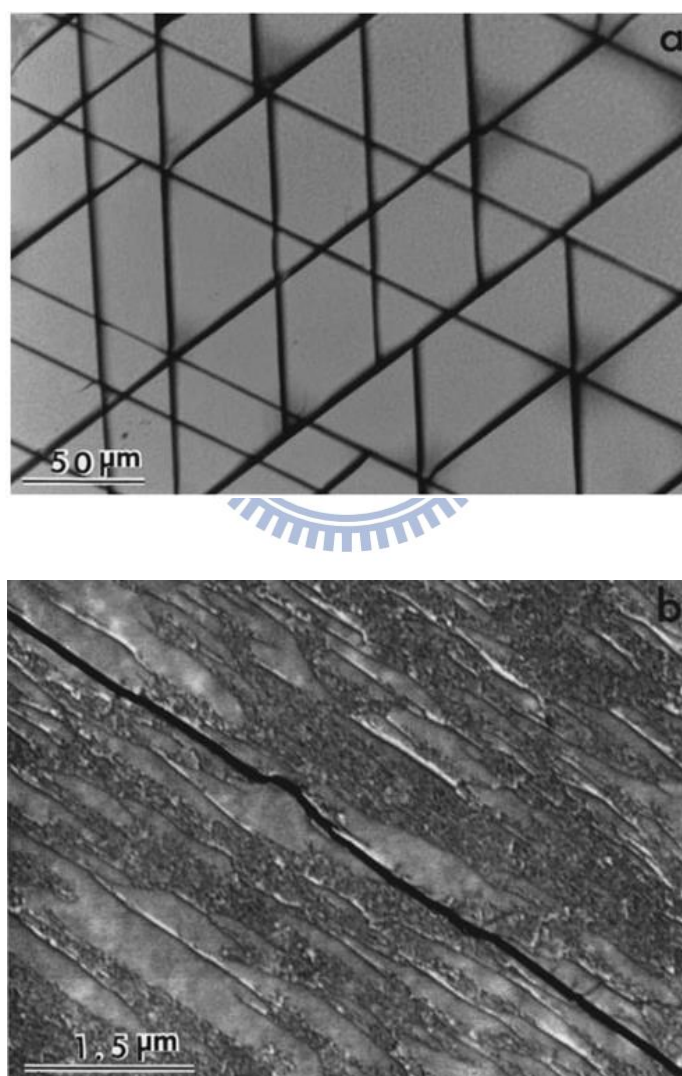


圖 2.14 鑽石膜裂痕影像 [19]。

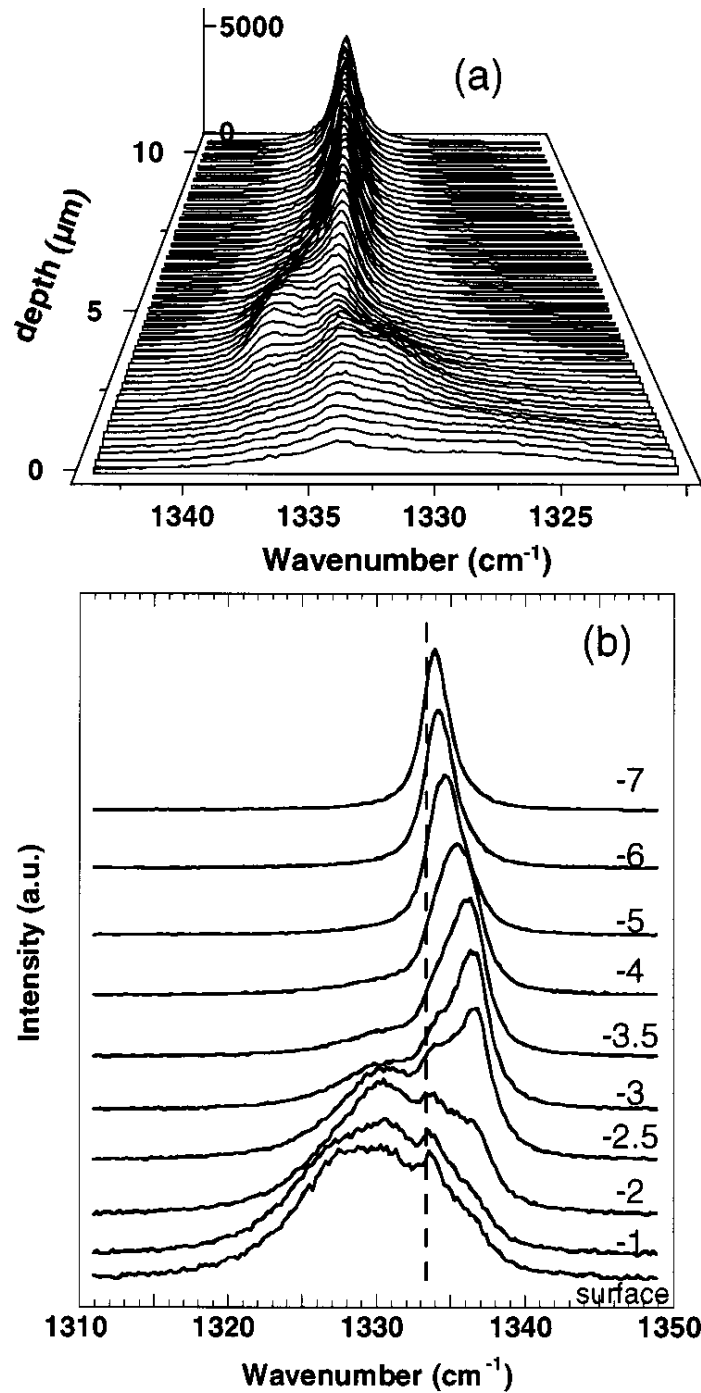


圖 2.15 (a)微米拉曼縱深分析(111)面鑽石膜 (10 μm 厚) (b)由圖(a)擷取出的二維圖譜 [20]。

2.4.4 鑽石膜的側向成長

為了解決鑽石膜的裂痕問題，發展出利用 mask 令鑽石膜進行側向成長接合的技術。側向成長的技術最早應用在氮化鎵上，Nam 等人在氮化鎵的製程中，利用 SiO_2 當作 mask 進行側向成長(Epitaxial Lateral Overgrowth, ELO)，如圖 2.16 所示 [25]，可有效降低差排密度，且成長出 Roughness 僅 0.23 nm 的氮化鎵磊晶薄膜，Yun 等人則是利用雙層 SiN_x 做為 mask，如圖 2.17 所示 [26]，抑制成長到 8 μm 氮化鎵上產生的裂痕。

磊晶成長中，利用 mask 的技術可提升膜的品質，應用在鑽石薄膜方面，Ando 等人在金屬銦 $\text{Ir}(001)/\text{MgO}(001)$ 上成長鑽石膜，利用銦的 pattern 進行側向成長，發現無論是半高寬還是成長速率，側向成長皆優於垂直成長，異質磊晶缺陷密度也有效降低，如圖 2.18 所示 [27]。在(111)面鑽石膜方面，過去文獻以分段鍍奈米金粒鑲埋於(111)面鑽石膜中，結構如圖 2.19 所示，結果得到品質佳的同質磊晶鑽石及有效抑制鑽石膜裂痕的產生 [28]。

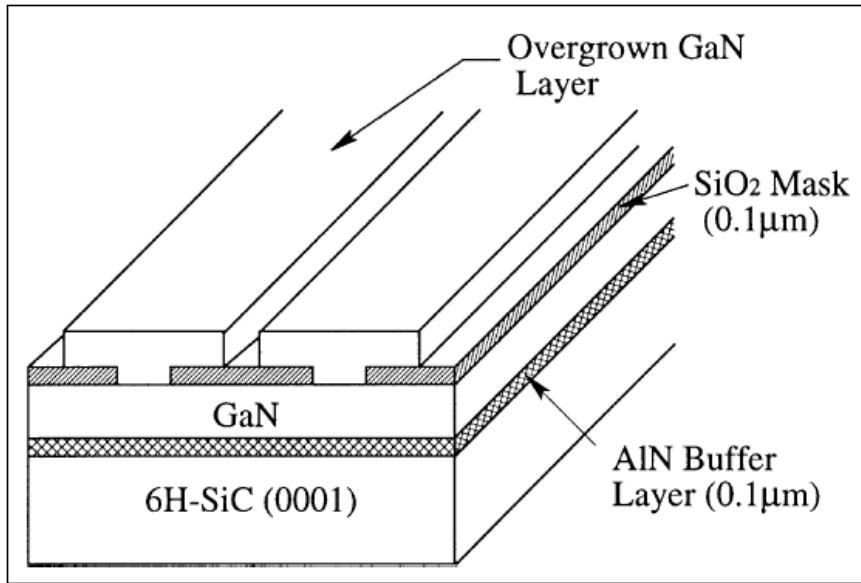


圖 2.16 以 SiO₂ 當 mask 成長氮化鎵薄膜 [25]。

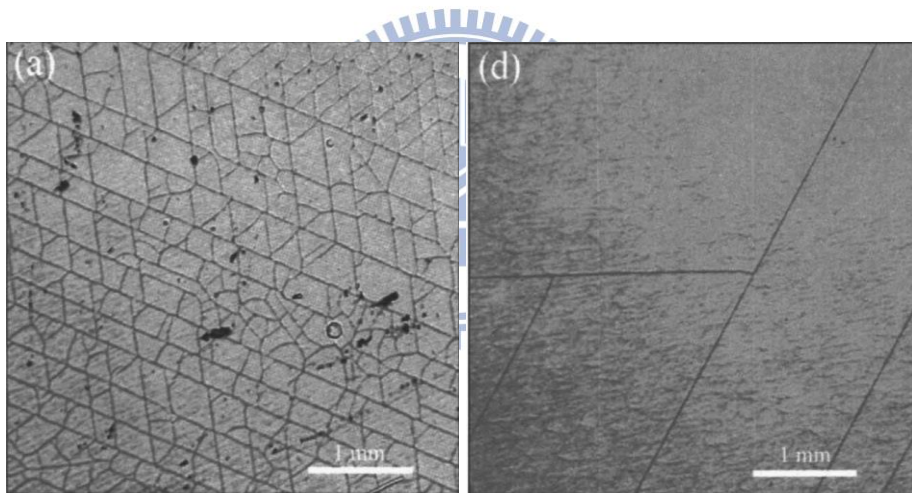


圖 2.17 比較有無 SiN_x 之氮化鎵薄膜產生的裂痕 [26]。

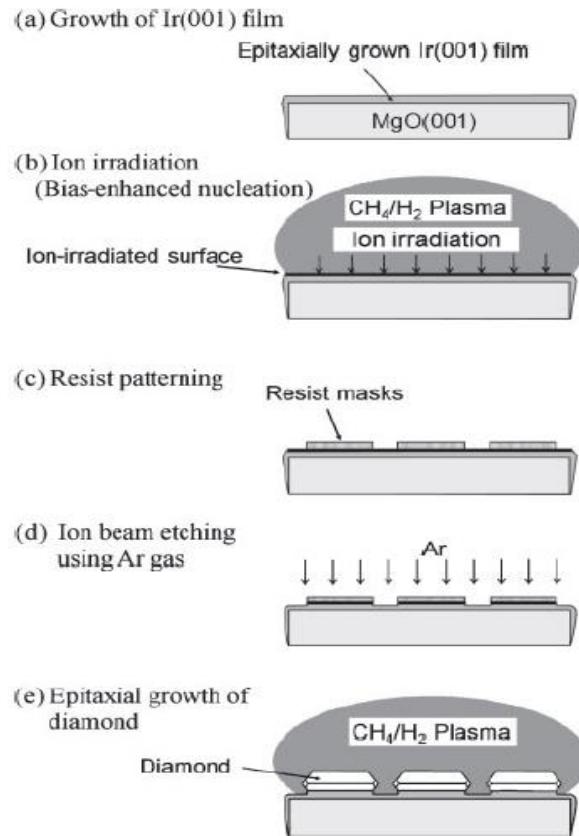


圖 2.18 鉱 pattern 的製備與鑽石膜成長 [27]。

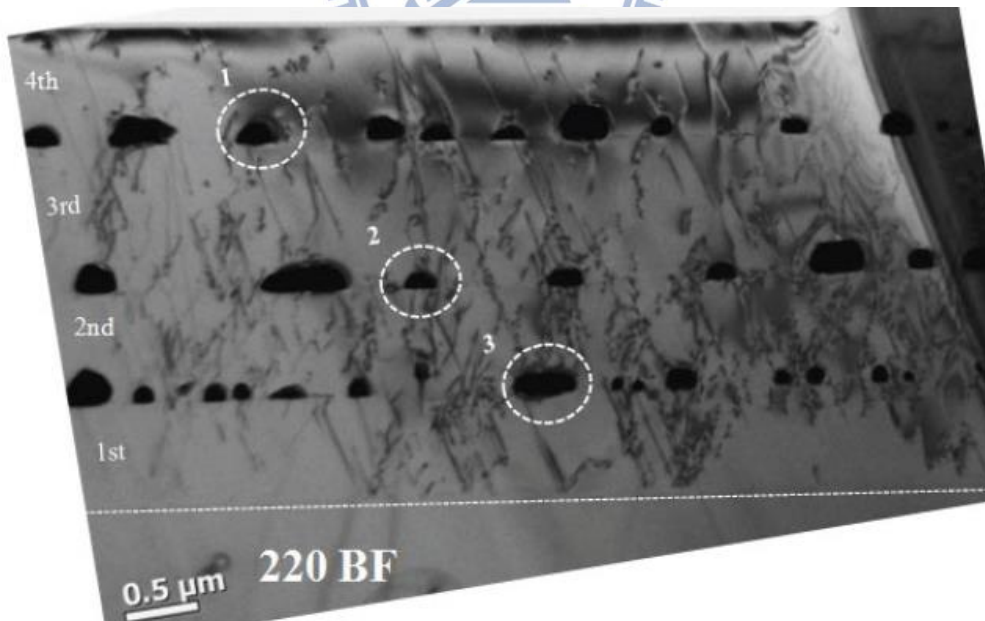


圖 2.19 分段鍍奈米金粒鑲埋於(111)面鑽石膜中 TEM 影像，黑色顆粒為奈米金粒 [28]。

2.5 矽量子點的性質與應用

矽，原子序 14，密度 2.329 g/cm^3 ，熔點 $1414 \text{ }^\circ\text{C}$ ，面心立方結構 (Face-centered structure, FCC)，晶格常數為 5.43 \AA ，間接能隙 1.12 eV ，為地殼含量第二豐富的元素。矽為間接能隙半導體，其導電帶底部和價電帶頂端在能量-動量座標上會處在不同的動量值，故當電子從傳導帶落到價帶時，能量多以聲子(Phonon)形式釋放，發光效率不如砷化鎵這類的直接能隙半導體。

近年來隨著奈米技術成熟，量子點特殊的性質逐漸被發現。所謂量子點是指材料的三維尺寸皆小於其費米波長(Fermi wavelength)，它的大小決定於材料本身，而矽的費米波長為 5 nm 。由於電子在量子點中的運動受限，所以量子侷限效應(quantum confinement effect)使材料在塊材中的連續能帶變成類似原子的不連續能階，如圖 2.20 所示 [29]。當矽縮小至量子點形式時，間接能隙會轉變成直接能隙，發光效率得到提升，再藉由尺寸的調控，矽量子點的能隙分布在 $1.5\text{-}3.0 \text{ eV}$ ，這樣的特性被運用在 LED 照明、太陽能電池、生物標記等方面，同時可以跟矽基半導體做電性與光學性質的技術整合。

量子點的製備方法有化學溶膠法(chemical colloidal method)、微影蝕刻法(lithography and etching)與熱退火法(annealing)等等，其中熱退火法用化學氣相沉積(CVD)或濺鍍(sputter)，再以適當的退火

(annealing)製備出尺寸單一且高密度的量子點。Zhang 等人以磁控濺鍍在 p-type(100)矽晶圓上沉積 SiO_x 薄膜，藉由改變製程氣體的比例，薄膜中會含有不同尺寸的矽量子點，結構如圖 2.21 所示。再由不同製程氣體比例及退火時間做拉曼光譜的分析，如圖 2.22 所示 [30]，圖譜中 180 cm^{-1} (TA band)、 480 cm^{-1} (TO band)兩個波峰來自非晶矽量子點，而這些量子點是由 SiO_x 薄經退火後析出。

除了在 SiO_x 薄膜製備矽量子點，許多研究在能隙較小的 SiN 薄膜中製備矽量子點，Rodriguez 等人在 $\text{SiN}_x\text{:Cl}$ 薄膜中製備矽量子點，以不同的 NH_3 流量改變量子點尺寸，如圖 2.23 所示 [31]。Botti 等人則是在多晶鑽石薄膜中鑲埋矽量子點，說明量子點尺寸與其能隙的關係，如圖 2.24 所示 [32]，顯示藉由調控不同尺寸的矽量子點，可得到不同的光致發光光譜(PL)。

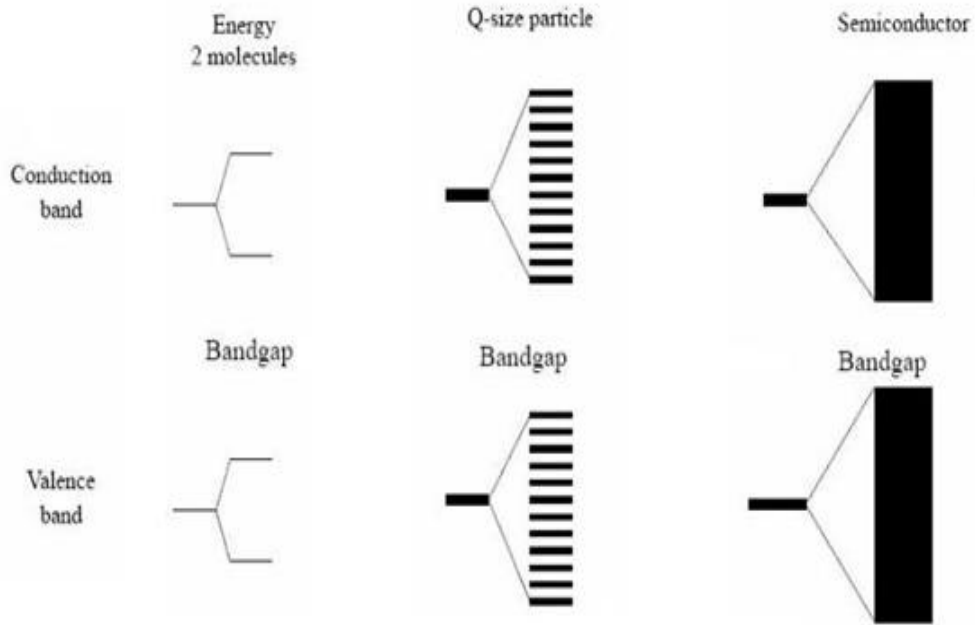


圖 2.20 量子點不連續能階示意圖 [29]。

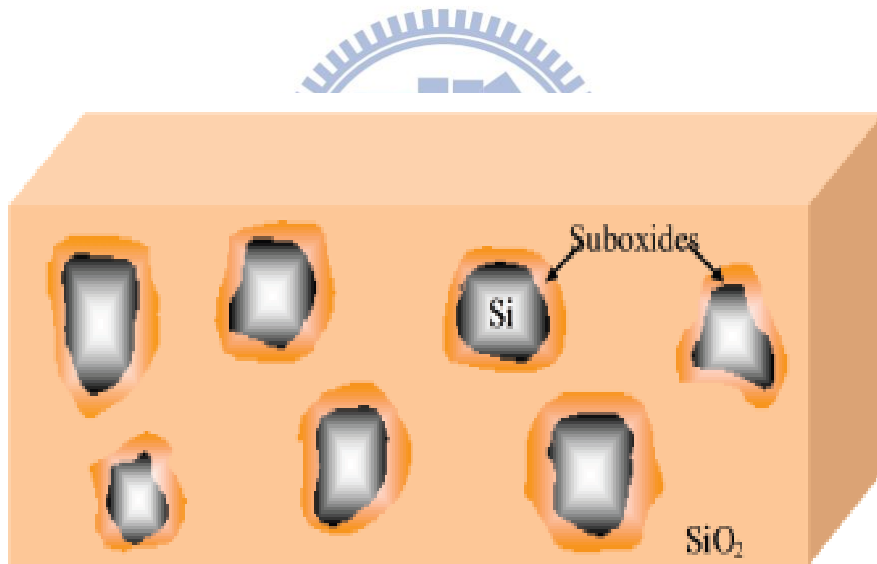


圖 2.21 Zhang 等人濺鍍 SiO_x 薄膜結構圖 [30]。

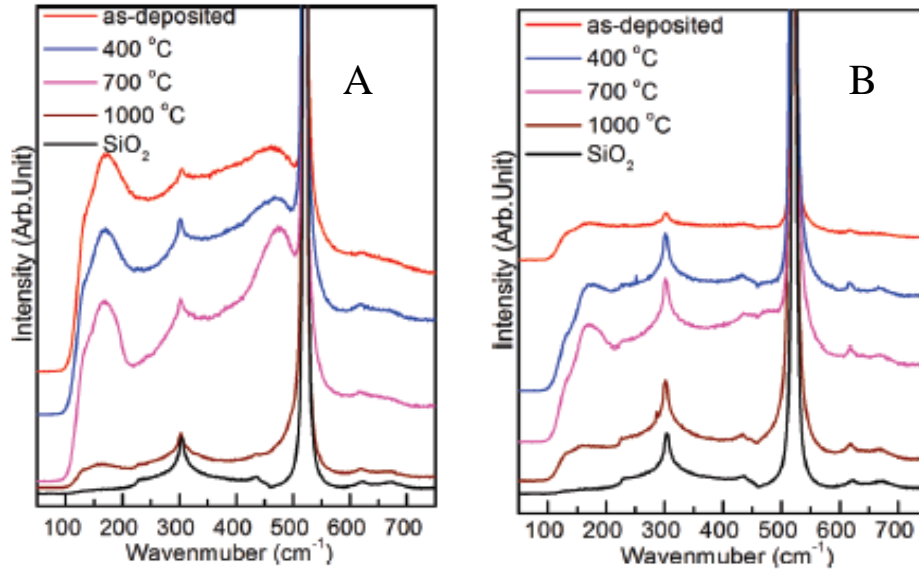


圖 2.22 Zhang 等人對 SiO_x 薄膜進行不同時間退火的拉曼光譜 (A)

$\text{SiO}_{0.6}$ 試片，(B) $\text{SiO}_{1.4}$ 試片 [30]。

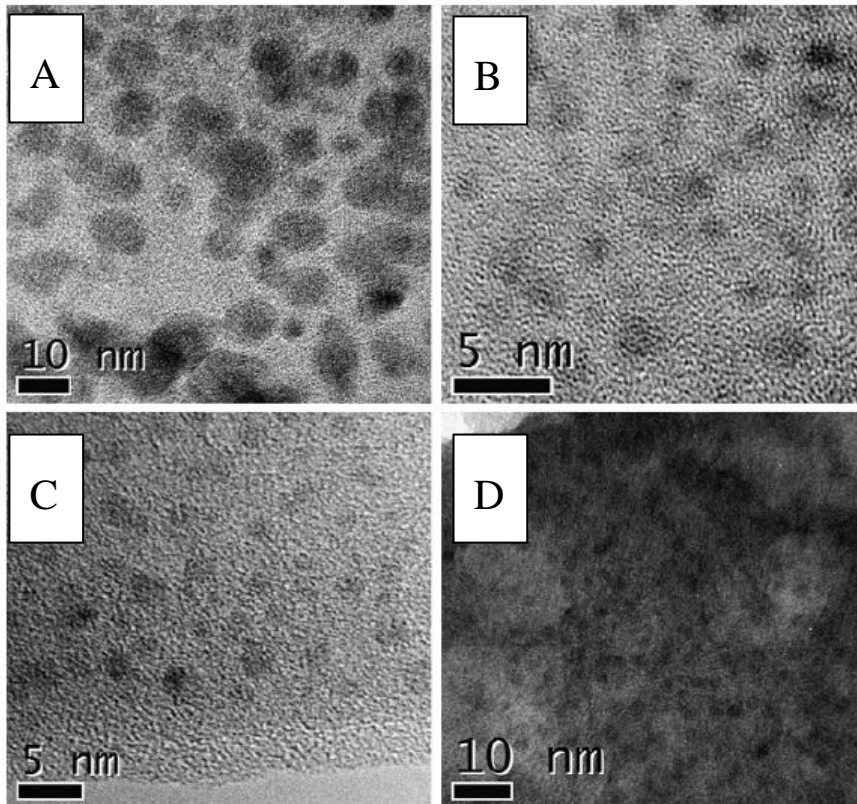


圖 2.23 Rodriguez 等人以 HRTEM 觀測不同 NH_3 流量產生的矽量子點

(A) 50sccm，(B) 100sccm，(C) 200sccm，(D) 300sccm [31]。

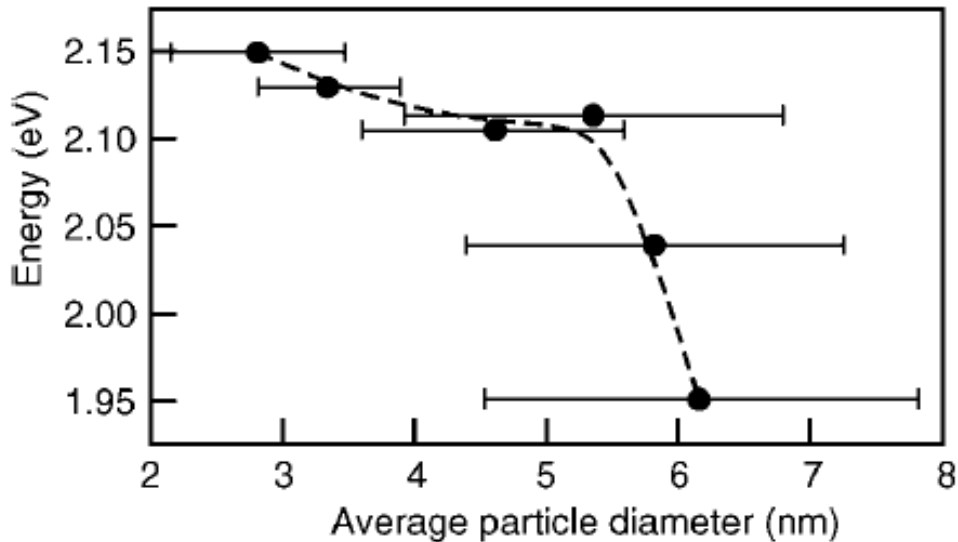


圖 2.24 Botti 等人說明矽量子點尺寸與其能隙的關係 [32]。

2.6 研究動機

在 2.4.4 節中提到奈米金粒對(111)面鑽石膜的裂痕有抑制的效果，故本實驗鑲埋矽基量子點在(111)面鑽石膜中，研究是否有與鑲埋金粒相似的作用，以得到更厚、更高品質的(111)面鑽石膜。而在 2.5 節中提到，多晶鑽石膜的寬能隙不影響矽量子點的量子侷限效應，故本研究將矽基量子點鑲埋在更高品質的同質磊晶鑽石膜中，一方面藉量子點增益鑽石的光學性質，一方面利用鑽石膜的覆蓋阻絕環境的汙染，避免量子點的結構遭破壞而失去原有的光學性質。

2.7 參考文獻

- [1] <http://www.e6cvd.com/>
- [2] <http://www.astarmathsandphysics.com/>
- [3] J. B. Wang, G. W. Yang, "Phase transformation between diamond and graphite in preparation of diamonds by pulsed-laser induced liquid-solid interface reaction", Journal of Physics, 11, 1999.
- [4] [http:// factdiamond.com.tw/](http://factdiamond.com.tw/)
- [5] Robert F. Davis, Diamond films and coating development, properties, and applications, Noyes publications, Park Ridge, New Jersey, 1992.
- [6] W. L. Hsu, "Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition: Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interactions", Journal of Applied Physics, 72, pp. 3102-3109, 1992.
- [7] M. Hiramatsu, M. Hori, Carbon nanowalls synthesis and emerging applications, Springer, 2010.
- [8] H. Liu, D. S. Dandy, "Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments", Diamond and Related Materials, 4, pp. 1173-1188, 1995.
- [9] B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, "The synthesis of diamond at low pressure", Scientific American, 233, 1975.
- [10] S. Matsumoto, Y. matsui, "Electron microscopic observation of diamond particle grown from the vapor phase", Journal of Material Science, 18, 1983.
- [11] M. frenklach, et al., "Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase", Journal of Applied Physics, 66, 1989.
- [12] H. G. Chen, L. Chang, "Growth of diamond nanoplatelets on nanocrystalline diamond substrates", Diamond and Related Materials, 18, pp.141-145, 2009.
- [13] P. Koidl, et al., "Study of morphological behavior of single diamond crystals" , Applications of Diamond Films and Related Materials, 87, 1993.
- [14] W. Zhu, et al., "Morphological phenomena of CVD diamond (Part I)", Diamond Optics, 1325 , 1990.
- [15] K. Kobashi, Diamond films: chemical vapor deposition for oriented and heteroepitaxial growth, Elsevier Science, 2005.

- [16] C. Wild, et al., "Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology", Diamond and Related Materials, 3, pp. 373-381, 1994.
- [17] C. J. Chu, et al., "Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces Carbon - 13 studies", Journal of Applied Physics Letters, 61, pp. 1393-1395, 1992.
- [18] A. Badzian and T. Badzian, "Diamond homoepitaxy by chemical vapor deposition", Diamond and Related Materials, 2, pp. 147-157, 1993.
- [19] I. Sakaguchi, et al., "Suppression of surface cracks on (111) homoepitaxial diamond through impurity limitation by oxygen addition", Journal of Applied Physics Letters, 73, pp. 2675-2677, 1998.
- [20] M. Mermoux, et al., "Micro-Raman scattering from undoped and phosphorous-doped (111) homoepitaxial diamond films: Stress imaging of cracks", Journal of Applied Physics, 97, 2005.
- [21] I. Sakaguchi, et al., "Silicon incorporation into chemical vapor deposition diamond: A role of oxygen", Journal of Applied Physics Letters, 71, pp. 629-631, 1997.
- [22] A. Tajani, et al., "Strains and cracks in undoped and phosphorus-doped {111} homoepitaxial diamond films", physica status solidi (a), 199, pp. 87-91, 2003.
- [23] C. Tavares, et al., "Effects of RIE treatments for {111} diamond substrates on the growth of P-doped diamond thin films", physica status solidi (a), 202, pp. 2129-2133, 2005.
- [24] M. Mermoux, et al., "Raman characterization of boron-doped {111} homoepitaxial diamond layers", Diamond and Related Materials, 15, pp. 572-576, 2006.
- [25] O. Nam, et al., "Lateral Epitaxial Overgrowth of GaN Films on SiO₂ Areas via Metal organic Vapor Phase Epitaxy", Journal of Electronic Materials, 27, pp. 233-237, 1998.
- [26] F. Yun, et al., "Efficacy of single and double SiN interlayers on defect reduction in GaN overlayers grown by organometallic vapor-phase epitaxy", Journal of Applied Physics, 98, 2005.
- [27] Y. Ando, et al., "Epitaxial lateral overgrowth of diamonds on iridium by patterned nucleation and growth method", Journal of Applied Physics, 51, 2012.

- [28] 吳秉勳，「奈米金粒鑲埋於鑽石(111)面之同質磊晶成長」，國立交通大學，碩士論文，民國 100 年。
- [29] Fox M., Optical Property of Solids, Oxford, New York, 2001.
- [30] Wa Li Zhang, et al., "Microstructure of Magnetron Sputtered Amorphous SiO_x Films: Formation of Amorphous Si Core-Shell Nanoclusters", Journal of Physical Chemistry C, 114, pp. 2414-2420, 2010.
- [31] A. Rodriguez, et al., "Photoluminescence mechanisms in silicon quantum dots embedded in nanometric chlorinated-silicon nitride films", Journal of Luminescence, 132, pp. 2385-2389, 2012.
- [32] S. Botti, et al., "Silicon quantum dots in diamond matrix: a new synthesis route", Applied Organometallic Chemistry, 15, pp. 388-392, 2001.



第三章 實驗流程與設備

本章介紹實驗流程，包括實驗步驟、鑽石基板挑選、製程儀器與分析儀器的介紹與操作方式。

3.1 實驗流程

本實驗主要分為三大部分，第一部份為基板的製備，包含單晶鑽石的挑選及清潔基板表面的步驟。第二部份製程儀器，CVD 鑽石膜之沉積使用 1.5 kW、5 kW 微波電漿化學氣相沉積系統(MPCVD)， SiO_x 薄膜的沉積使用磁控濺鍍(Magnetron Sputtering)。第三部份為本實驗所使用的各類分析儀器。



3.2 鑽石的挑選

本實驗所使用的單晶鑽石基板為 FACT 公司所提供的 YK-9L，分類為 Ib 的含氮人造鑽石，尺寸約為 1 mm^3 ，如圖 3.1 所示。由於這些人造鑽石為高溫高壓法製成，其品質不一致，為確保實驗的準確性，製程用的鑽石必須經過挑選。在 OM 下的觀察，本實驗使用三角形或六角形朝上的(111)面，而非方形的(100)面，如圖 3.2 所示，並避免晶面上由非晶碳(amorphous carbon)雜質的黑色區塊，表面盡量光滑平整。接著進行拉曼光譜的檢測，鑽石波峰之半高寬越窄表示品質越優良，利於實驗。

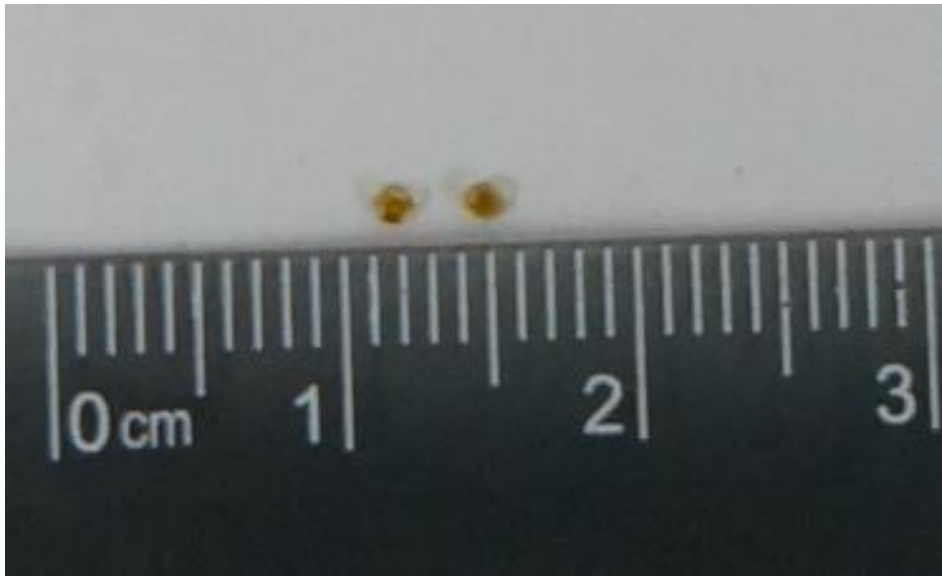
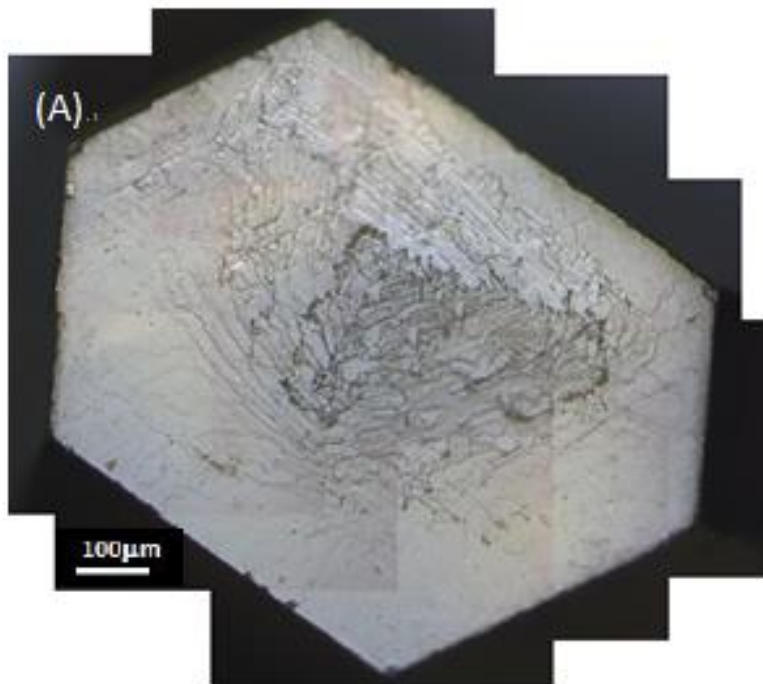


圖 3.1 本實驗所用的鑽石基板。



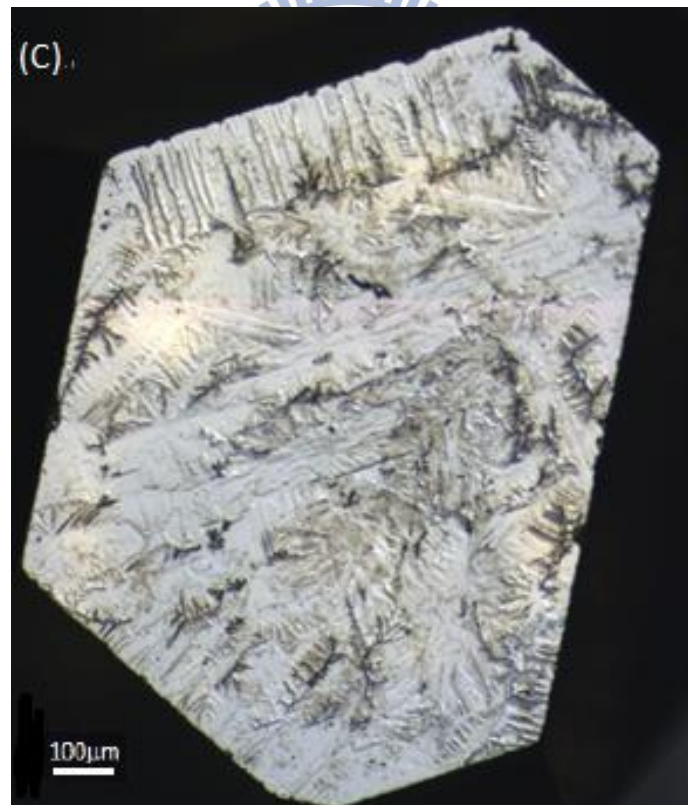
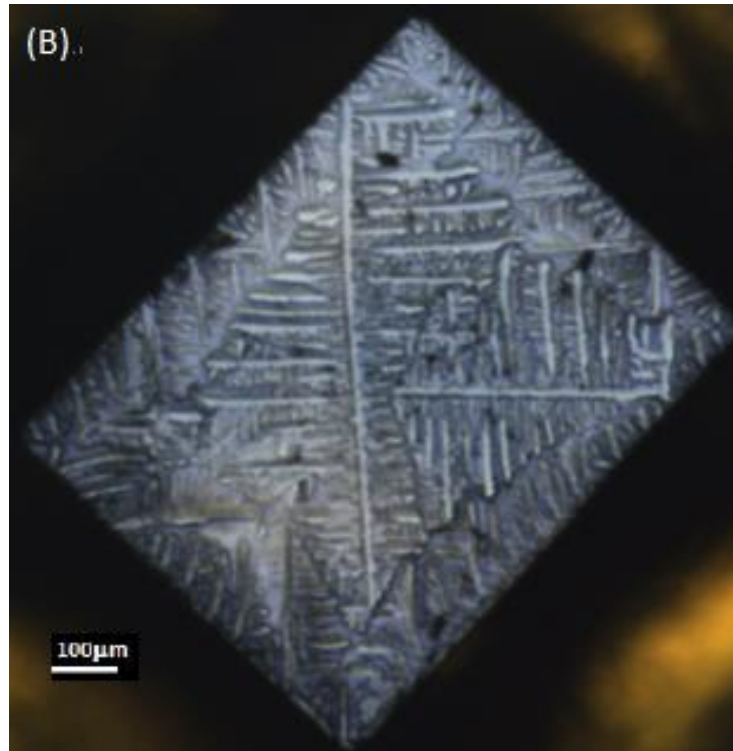


圖 3.2 單晶鑽石不同晶面 OM 影像 (A) (111)面，(B) (100)面，(C)雜質較多的表面。

3.3 鑽石的酸洗

本研究所使用的是 HPHT 鑽石，故其表面富含鐵、鎳等重金屬雜質，必須以酸液進行氧化還原反應去除，步驟如下：

- (1) 以 1：3 的 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 比例配置 20 ml 的強酸溶液。
- (2) 將強酸溶液加熱至 290 °C 並浸泡鑽石三十分鐘。
- (3) 將鑽石置於丙酮中以超音波震盪十分鐘，去除表面殘留的強酸。
- (4) 將鑽石置於甲醇中以超音波震盪十分鐘，去除表面殘留的丙酮。
- (5) 以氮氣槍吹乾鑽石表面。

3.4 以氫電漿對鑽石進行前處理

氫電漿可以去除鑽石表面的非晶碳雜質及殘留的丙酮、甲醇，但過高功率的蝕刻會影響鑽石表面平整度，故使用 1.5 kW MPCVD 機台，分別以 400 W、700 W、1000 W 三種不同功率進行一小時的氫電漿處理，製程氣體為 H_2 ，流量 300 sccm，壓力 10 torr。以 AFM 對試片表面做量測，處理前後的表面 RMS 粗糙度如表 3.1 所示，700 W、1000 W 兩組參數對表面的蝕刻過大以致於粗糙度上升，而 400 W 的處理能讓表面趨於平緩，故本實驗以 400 W 進行一小時的氫電漿處理作為鑽石基板的前置作業。

表 3.1 氫電漿處理前後單晶鑽石基板表面 RMS 粗糙度變化。

	400 W	700 W	1000 W
處理前粗糙度	31.02 nm	24.11 nm	15.23 nm
處理後粗糙度	24.71 nm	31.63 nm	20.81 nm
變化率	-20.32%	+31.12%	+36.84%

3.5 製程儀器：

試片前處理後進行濺鍍 SiO_x 薄膜及鑽石膜沉積，濺鍍 SiO_x 薄膜的部分以磁控濺鍍(Magnetron Sputtering)進行，而鑽石膜沉積則以微波電漿化學氣相沉積法(MPCVD)進行，以下介紹各製程儀器及使用的步驟、參數。

3.5.1 磁控濺鍍 (Magnetron Sputtering)

本實驗使用 AST 公司的 Psur-100HC 雙靶磁控濺鍍系統，真空度 5×10^{-6} torr，製程氣體為 Ar，靶材為兩吋(100) p-type 矽晶圓。經後續實驗分析後，發現所鍍的薄膜含有大量的氧，故稱此製程為濺鍍 SiO_x 薄膜。使用射頻 RF 漸鍍避免靶材累積正電荷。磁控濺鍍是在真空中以高電壓輝光放電產生 Ar 電漿，並外加一磁場使離子飛向陰極轟擊靶材表面，使靶材之原子或分子射出沉積在基板上。為了使濺鍍下來

的原子有更高的 mobility 以得到更高品質的 SiO_x 薄膜，溫度設定在 550°C ，操作流程如下：

- (1) 置入試片，待機台真空讀數下降至 $5 \sim 6 \times 10^{-6}$ torr。
- (2) 設定冰水機 17°C ，heater 溫度設定在 550°C ，持溫 30 分鐘。
- (3) 設定流量 25 sccm 通入 Ar 氣體，待氣壓讀數穩定。
- (4) 開啟 RF，設定功率 50 W 點起電漿，關閉檔板清潔靶材 15 分鐘。
- (5) 打開檔板，開始濺鍍。
- (6) 濺鍍完成，關閉氣流及 heater，待下降至室溫取出試片。

為了確保製程的準確性，必須先確定濺鍍均勻區。先在腔體中放入一片四吋矽晶圓，按照上述步驟濺鍍 SiO_x 薄膜三個小時，從矽晶圓上色澤的環狀分佈，可得知靠近靶材的圓形區塊濺鍍最平均，此處便為本實驗製程的試片放置區域。鑽石基板放置於該區域後，以若干矽晶圓圍住試片，以免機台抽真空時鑽石試片掉落，如圖 3.4 所示。

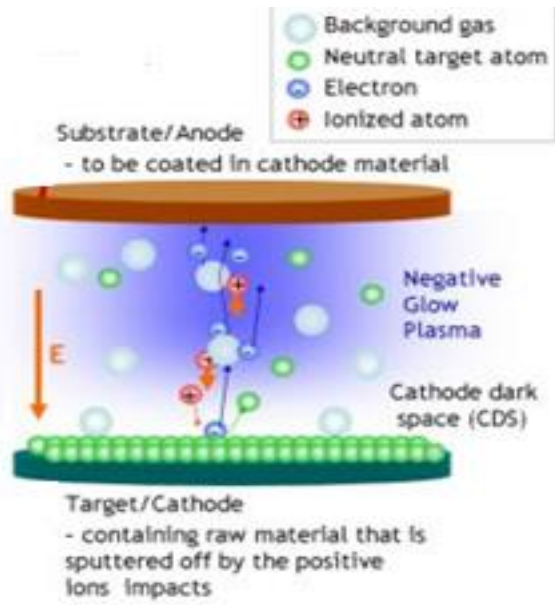


圖 3.3 濺鍍示意圖 [1]。

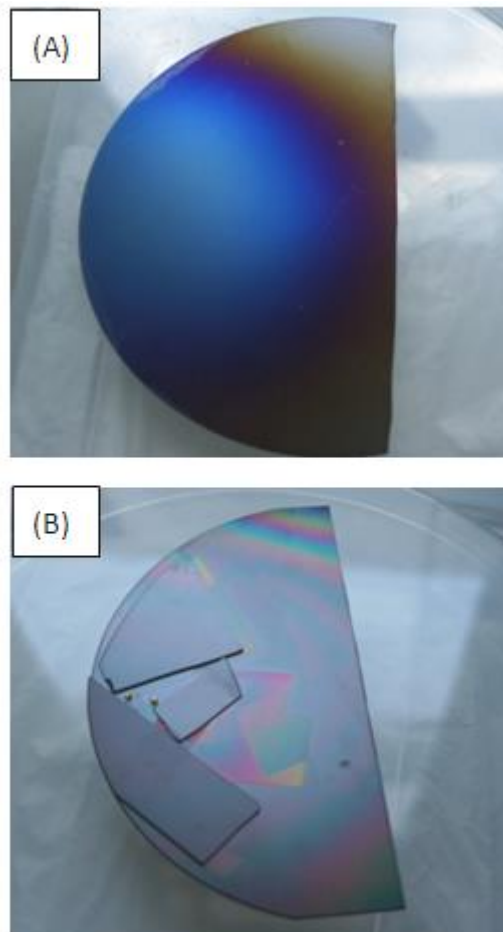


圖 3.4 (A)濺鍍均勻區的測試，(B)鑽石試片放置方式。

3.5.2 微波化學氣相沉積 (MPCVD)

本實驗使用兩台微波電漿化學氣相沉積系統，如示意圖 3.5 [2]，1.5 kW 機台用在初步於 SiO_x 薄膜上覆蓋鑽石膜的測試，而 5 kW 機台用於成長高品質鑽石膜；鑽石基板直接置於鉬基座上，其尺寸與放置如圖 3.6 所示。MPCVD 系統構造介紹及操作流程如下：

3.5.2.1 MPCVD 系統

(1) 微波產生器(Microwave Generator)

主要功能為產生微波，由微波從磁控管(Magnetron)產生出來。

(2) 波導管(Wave Guide)

微波產生後於此方形波導管中傳遞，最後透過轉換天線將微波導入圓柱形的反應腔體內。波導管上有三個調整旋鈕(tuners)，可藉由調整金屬棒伸入微波行經的波導管中的深度來調整微波的相位，使微波能以駐波的形式出現，微波振幅能達到最大，使得電漿球產生於反應腔體的中央位置。

(3) 氣體反應室(Chamber)

由雙層不鏽鋼所製程，可耐高溫。上方以石英罩隔絕，下方為可以升降的不鏽鋼基座，在四周有觀景窗可以觀察電漿的情形。

(4) 反應氣體傳送系統

MKS 公司製造的質流控制器(Mass Flow Controller)，控制氣體流量，控制氣瓶流出的甲烷與氫氣的流量，並在氣體混合管內混合後再送入反應室內。

(5) 壓力控制與真空系統

壓力控制系統同為 MKS 公司所製造，藉以控制蝴蝶閥的角度來調整壓力值。真空系統由機械式真空幫浦構成。

(6) 冷卻裝置

以循環冰水帶走電漿運作時產生的熱量，以維持反應腔體的溫度。5 kW 機台的冷卻水接在試片座底下，可迅速帶走熱量。

(7) 試片座

放置承載鑽石的鉬基座，並從腔體四周的觀景窗查看鑽石是否有移動、翻面，以及電漿球的色澤與位置。

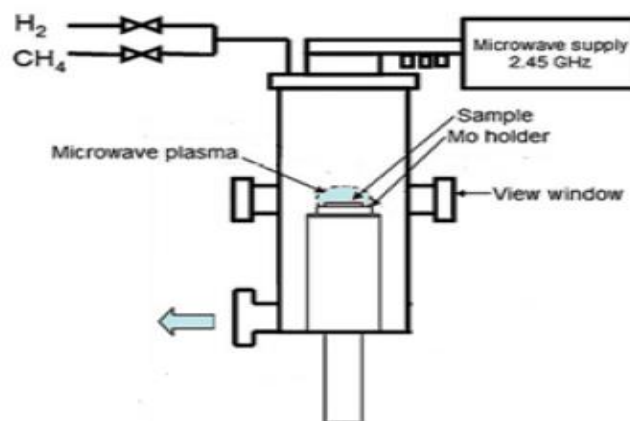


圖 3.5 MPCVD 示意圖 [2]。

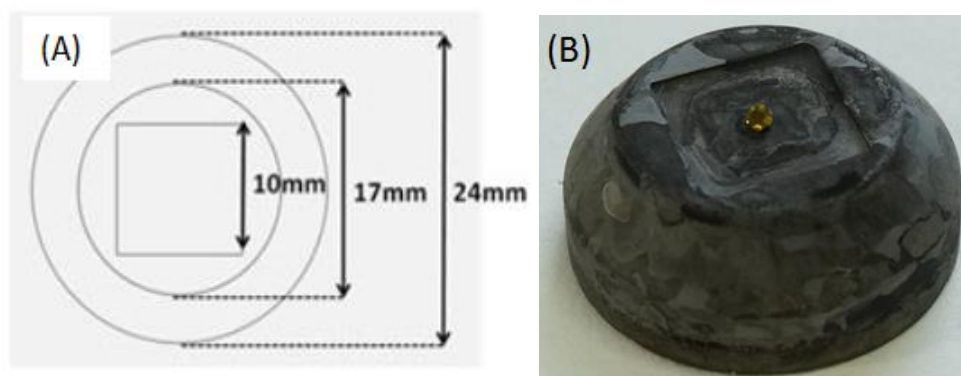


圖 3.6 (A)鉬基座尺寸示意圖，(B)鑽石試片放置於鉬基座。

3.5.2.2 1.5 kW 機台操作流程

- (1) 啟動冰水機，待下降至 18°C。
- (2) 破真空後置入試片，緩慢抽真空至 0.01 torr，避免鑽石受氣流影響而翻面，設定基座高度至刻度 65。
- (3) 分別通入氫氣 298.5 sccm、甲烷 1.5 sccm，壓力 10 torr，設定功率 400 W，調整 tuner 使反射功率下降，點起電漿。
- (4) 一邊提升功率、壓力，一邊調整 tuner 使反射功率維持在 0，待升至 1000 W、75 torr，製程開始。
- (5) 製程結束，關閉甲烷，氫氣設定 300 sccm，轉動旋鈕使壓力緩慢下降至 10 torr，用少許氫氣加速冷卻。
- (6) 待冷卻至室溫，破真空取出試片。

3.5.2.3 5 kW 機台操作流程

- (1) 啟動冰水機，待下降至 15°C。
- (2) 破真空後置入試片，緩慢抽真空至 0.3 torr，避免鑽石受氣流影響而翻面，設定基座高度至刻度 25。
- (3) 機台 POWER 打開暖機，通入氫氣 298.5 sccm、甲烷 1.5 sccm，壓力 20 torr，維持 30 分鐘使氣流達平衡。
- (4) 設定功率 400 W 點起電漿，一邊提升功率、壓力，一邊調整 tuner 使反射功率維持在 0，待升至 1300 W、80 torr，製程開始。
- (5) 製程結束，關閉甲烷，氫氣，抽走殘餘氣體。
- (6) 待冷卻至室溫，破真空取出試片。



3.5.3 MPCVD 系統溫度量測

實驗開始前必須先了解系統的製程溫度，故將兩台 MPCVD 點起電漿，分別升到三組不同微波功率，待機台溫度讀數穩定後以紅外線測溫槍對鉬載台的表面做溫度的量測，微波功率對溫度的關係如圖 3.7 所示。雖然 5 kW 機台可以得到較高基板溫度，但是相對的鑽石沉積速率較慢。

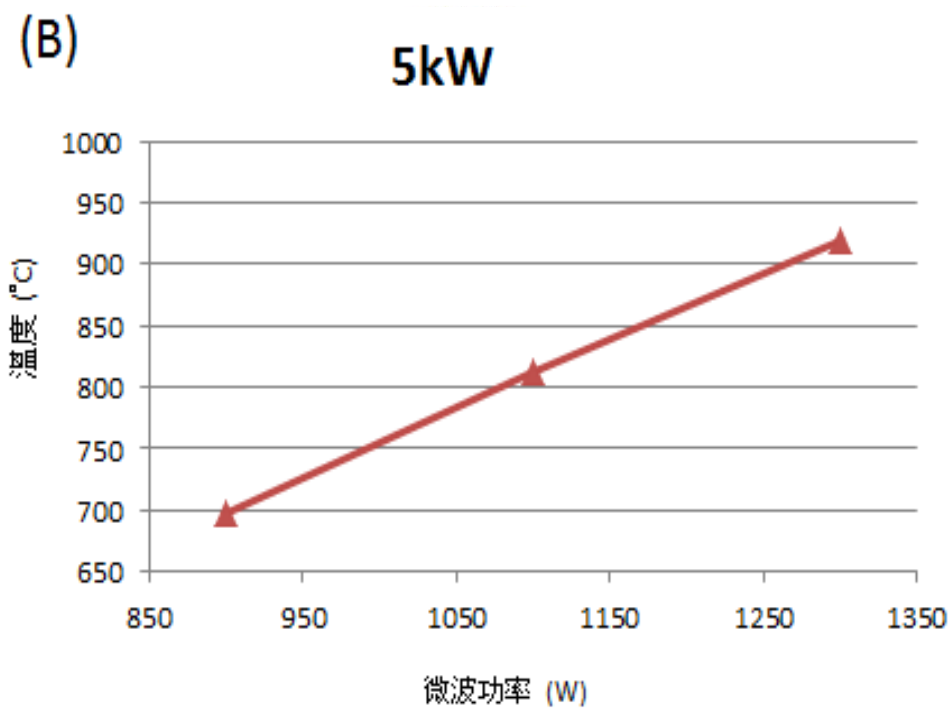
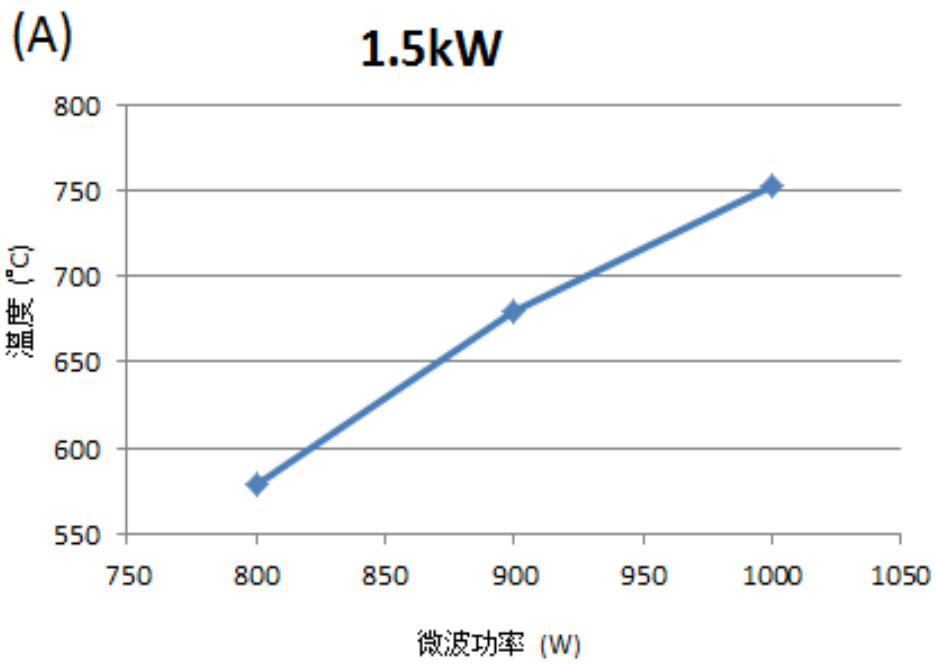


圖 3.7 MPCVD 系統溫度 (A) 1.5 kW 機台，(B) 5 kW 機台。

3.6 分析儀器設備

本節介紹本實驗所用的分析儀器，包含其型號、操作方式、參數與使用目的。

3.6.1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

本實驗使用交大材料系的 JEOL JSM-6700F 冷場發射式電子顯微鏡，加裝 Oxford SDD X 光能量散譜儀 (EDS)，工作壓力為 9.63×10^{-5} Pa，工作距離 8 mm，probe current 為 8 mA，以矽晶圓為基板時工作電壓 15 kV，而以鑽石為基板及 EDS 分析時工作電壓 5 kV。主要觀察的是 SiO_x 薄膜及鑽石膜的表面形貌，而 EDS 則是用來做微區定性、定量及元素分佈分析。由於基板材料鑽石是絕緣體，在使用 SEM 時電子的累積會造成影像模糊，在試片上表面貼銅膠可以減緩影像模糊的情形。

3.6.2 微拉曼光譜儀 (Micro Raman Spectroscopy)

本實驗所使用的微拉曼光譜儀交大材料系的 Horiba Jobin Yvon Labram HR800，光源為 Ar 雷射，波長為 514.5 nm。量測目的為確認在鑽石膜的成長中是否有碳的結晶或非結晶相的形成，以及 SiO_x 在不同處理下其波峰的變化；縮小共軛聚焦孔徑(confocal hole)以得到較淺層的訊號，並進行 $1300 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 的掃瞄，分析鑽石膜所受的應力。表為常見的碳鍵結。此外，亦可用拉曼光譜判定 Si 的結晶性。

表 3.2 碳的拉曼峰值。

Wavenumber(cm^{-1})	Carbon type
1150	Nanodiamond
1324~1326	Strained CVD diamond film
1332	Diamond (sp^3 bond)
1350	D-band (sp^2 bond)
1580~1600	Graphite G-band (sp^2 bond)

3.6.3 光致發光光譜儀 (Photoluminescence Spectrometer, PL)

本實驗所使用的光致發光光譜儀為交大材料系的 Horiba Jobin Yvon iHR320，激發源為 325 nm He-Cd 雷射，工作電壓 700 V， $0.5^\circ/\text{step}$ ，偵測範圍 350~700 nm，配合 2400 gr/mm 光柵。目的是量測 SiO_x 薄膜不同處理下其光致發光波峰的變化。由於鑽石基板尺寸較小(約 1 mm^3)，先將鑽石黏貼於玻片上，再連玻片一起黏到載台上，接著移動載台使光源能垂直入射欲觀測表面的中心，如圖 3.8 所示。

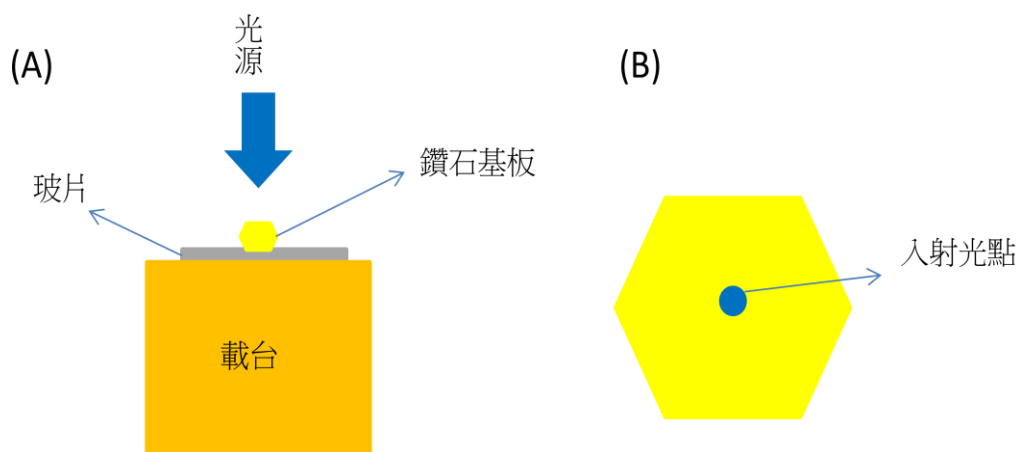


圖 3.8 (A)PL 試片放置示意圖，(B)光源移至於鑽石基板上表面的中心。

3.6.4 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

本實驗使用 Veeco 公司的 Innova Scanning Probe Microscope，模式選用敲擊式(Tapping Mode)，掃描範圍 1~100 μm ，探針為 Budget Sensors 的 silicon AFM Probes Tap 300Al-G，共振頻率 300kHz。探討鑽石膜表面情形及不同處理下的 SiO_x 薄膜粗糙度的變化。為了確保實驗準確性，試片處理前後所量測的位置必須一致，故在初次量測時利用機台的 CCD 影像做定位，隨後的量測就依先前的定位影像為基準，做下針位置的調整。

3.6.5 X 光繞射儀 (X-Ray Diffraction, XRD)

初步掃描本實驗使用交大材料系的 Bruker D2 Phser，工作電壓 30 kV，工作電流 10 mA， $0.05^\circ / \text{step}$ ，靶材為銅靶(K_α 波長約 1.5418 \AA ， K_β 為 1.3922 \AA)，選用 $2\theta/\theta$ scan 模式，對 SiO_x 薄膜偵測來判斷其結晶性。由於鑽石試片尺寸小，故先在 holder 上先放一片玻片，再將試片置於上方，如此非晶質玻片不但不影響 XRD 分析，還能避免偵測底下固定用黏土的訊號。當濺鍍的 SiO_x 薄膜較薄時使用交大材料系的 Bruker D8 HRXRD，使用小角度 X 光繞射(SAD)以避免鑽石基板訊號蓋過 SiO_x 薄膜訊號。鑽石膜應力分析方面，使用交大奈米科技中心的高解析度 X 光繞射儀，型號為 Bede-D1，使用參數為 40 kV、

40 mA，入射光源出口搭載單光器，藉撞擊 silicon(220)晶體兩次使入射源收斂純化，detector 前端搭載 dual channel analyzer crystal 過濾多餘雜訊。用以判斷成長後的鑽石膜品質，搭配 Reciprocal space mapping (RSM)量測其晶格變化及受力情形。

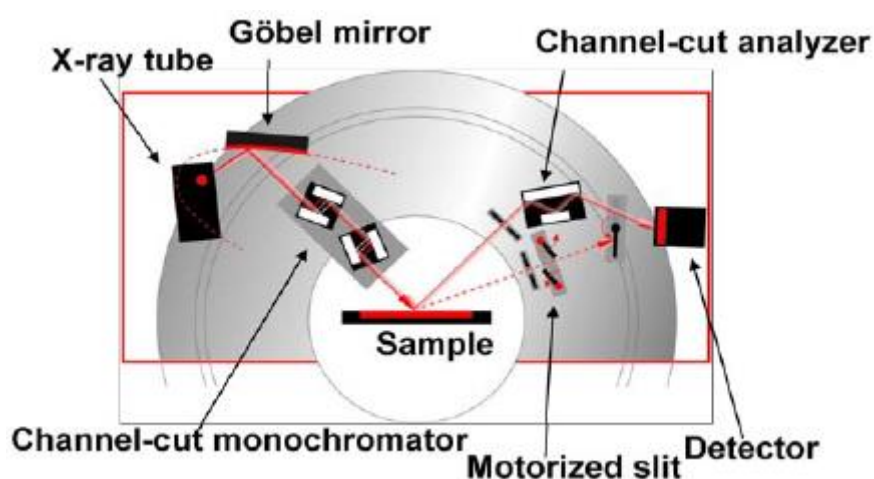


圖 3.9 Bruker D8 HRXRD 配置圖 [4]。

表 3.3 鑽石和矽的理論繞射角度(單位:度)。

hkl 面	(111)	(220)	(311)	(400)
Diamond	43.917	75.304	91.498	119.526
Silicon	28.443	47.303	56.122	69.132

3.6.6 聚焦離子束 (Focused Ion Beam, FIB)

由於鑽石的硬度十分高，無法以一般切削工具來加工，故使用 FIB 來製作 TEM 試片。本實用所使用的是交大貴儀系統的 FEI-Nova 200 dual-beam FIB，離子束來源為液態金屬鎵(Ga)，SEM 加速電壓為

30 kV, 離子束電壓為 5~30 kV, SEM 解析度 1.5 nm、FIB 解析度 7 nm, 工作距離為 0.50 cm。粗切時離子束參數設定為 30 kV、20 nA, 細修時為 30 kV、0.3~1 nA。使用目的在於量測 CVD 鑽石膜厚、SiO_x 薄膜膜厚與製備 TEM 試片。

3.6.7 球面像差修正掃描穿透式電子顯微鏡 (Spherical Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscope)

本實驗使用交大貴儀的 JEM-ARM 200F, 電子槍為 Schottky Emission Gun (FEG)、TEM information 解析度為 0.072 nm、STEM BF 解析度為 0.136 nm、STEM HAADF 解析度為 0.082 nm、X 光能量散佈分析儀(EDS) : Oxford MAX80 Si drift detector (SDD), Energy resolution 127 eV。使用參數為加速電壓 200 kV、illumination mode 為 SPOT-8C、CL aperture : 40 μm、Camera length 為 8cm、Exp time 為 64 μsec / pixel。HRTEM 影像用來觀察 CVD 鑽石膜成長情形、鑽石膜與鑲埋其中的矽基量子點的接面關係, 而 STEM BF 及 STEM HAADF 利用原子序不同產生對比, 觀察矽基量子點的形貌與尺寸。

3.7 參考文獻

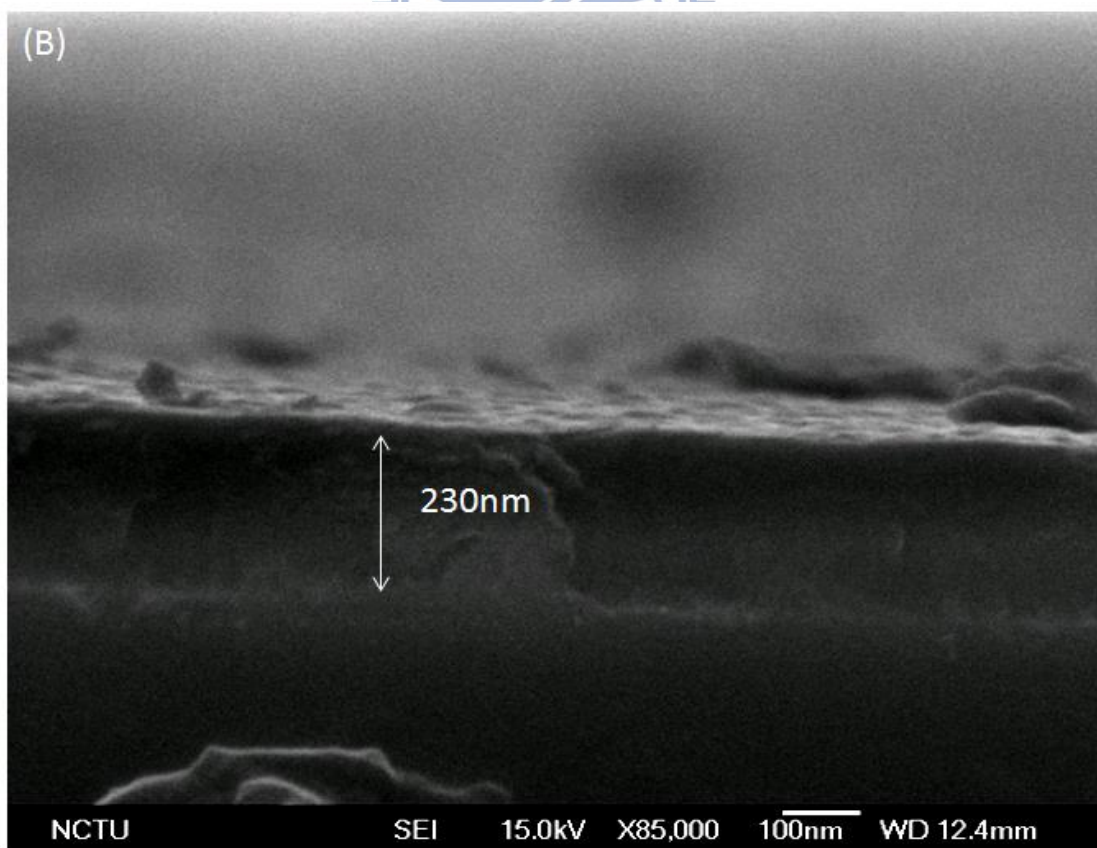
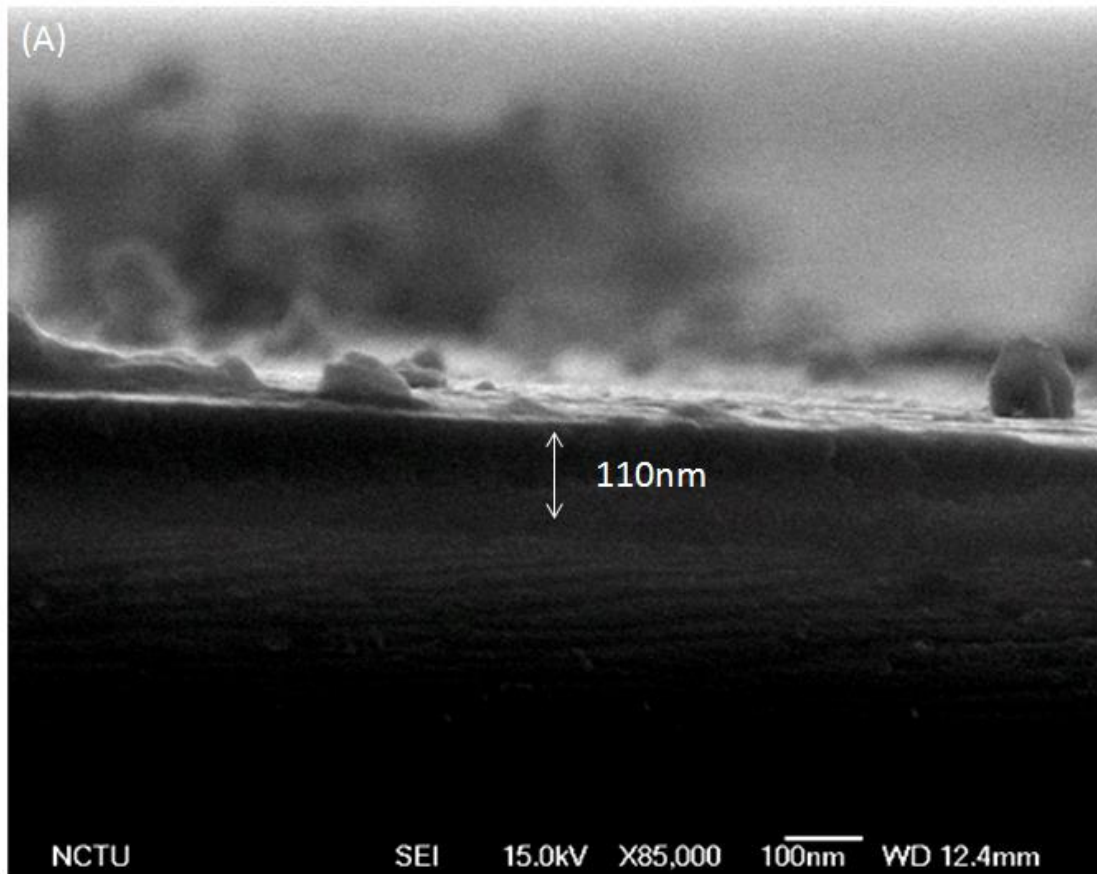
- [1] <http://www.etafilm.com.tw/>
- [2] M. Hiramatsu, M. Hori, Carbon Nanowalls Synthesis and Emerging applications, Springer, 2010.
- [3] <http://www.horiba.com/>
- [4] <http://www.bruker.com/>

第四章 矽氧化物薄膜濺鍍

本章探討在濺鍍 SiO_x 薄膜在鑽石(111)面上的成分比例分析，並製備不同濺鍍的膜厚、以氫電漿進行蝕刻探討對 SiO_x 薄膜的影響。

4.1 濺鍍速率測試

首先先確認藉由磁控濺鍍 SiO_x 薄膜的速率，然而本實驗所使用的單晶鑽石基板粒徑僅為 1 mm^3 ，在量測膜厚上較為不便，於是改用尺寸約 1 cm^2 的矽晶圓當基板進行此測試，可從 SEM cross-section 影像上來觀測 SiO_x 膜厚。雖然在矽晶圓上與在鑽石上的濺鍍速率略有差異，但仍可以作為初步的鍍率判定。首先將 4 吋矽晶圓切成約 1 cm^2 後，分別以丙酮、甲醇溶液進行 10 分鐘的超音波清潔，再以氮氣槍吹乾，置入磁控濺鍍機腔體進行濺鍍製程。本測試分別在矽晶圓上進行 15 分鐘、30 分鐘與 45 分鐘三組不同時間的濺鍍製程，之後再破片藉由 SEM cross-section 影像測量膜厚，如圖 4.1 所示，厚度分別為 110 nm、230 nm、310 nm，經換算後得知其濺鍍速率約 7.3 nm/min。



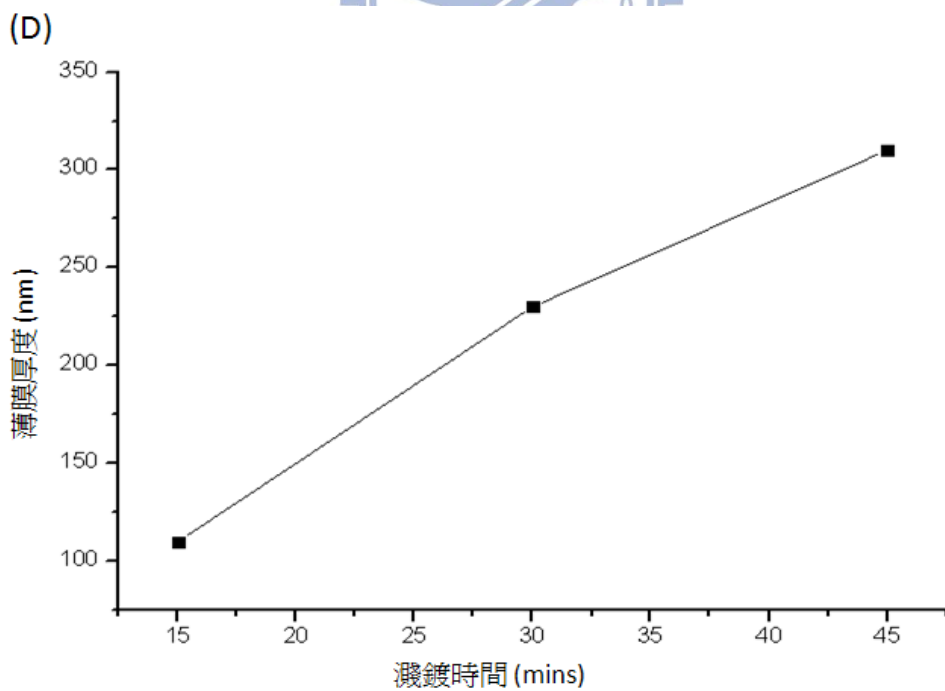
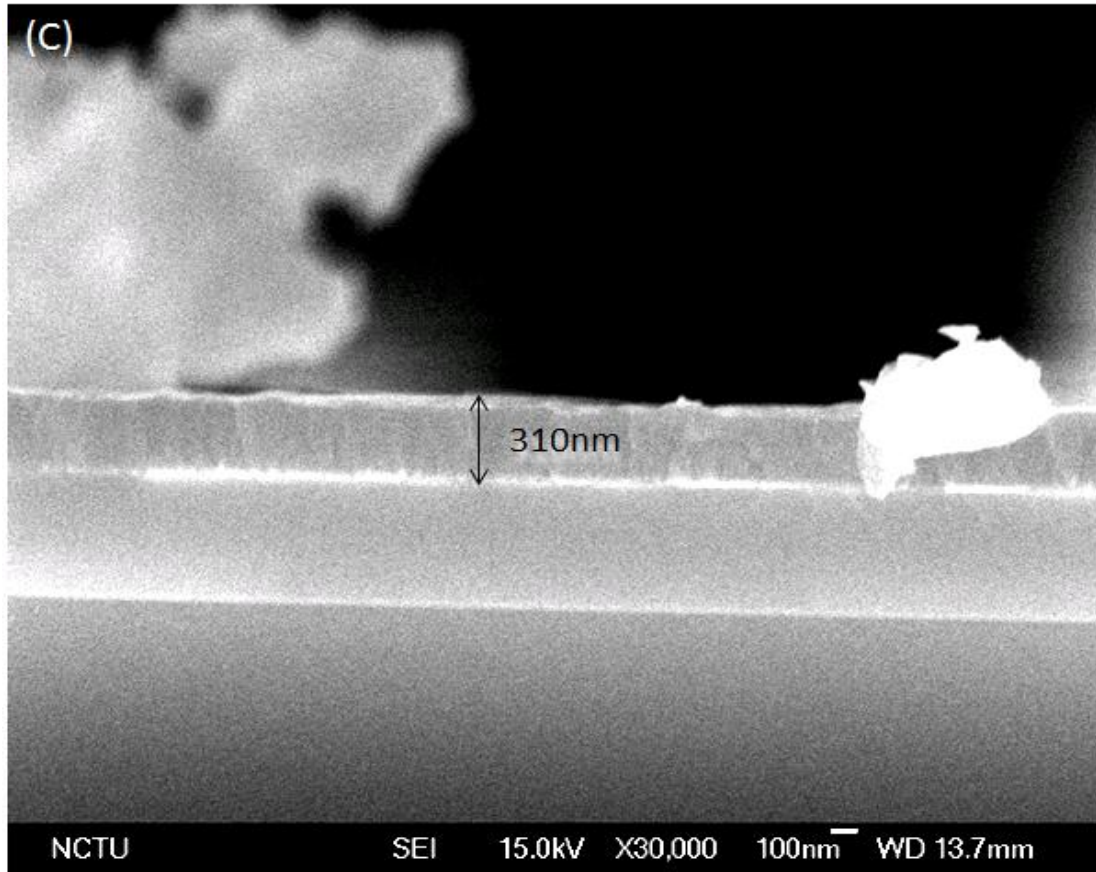


圖 4.1 濺鍍速率測試結果 (A)濺鍍 15 分鐘，(B)濺鍍 30 分鐘，(C)濺鍍 45 分鐘，(D)濺鍍速率曲線。

4.2 矽氧化物薄膜成分比例分析

本實驗所用的磁控濺鍍所使用的製程氣體中並沒有加入氧氣，但由於機台本身在真空度上的限制(10^{-6} torr)、載台的加熱溫度(550°C)及矽對氧的高活性，被轟擊掉落的矽原子可能在掉落到基板之前，就與殘留的氧氣產生反應形成矽氧化物，故必須分析此薄膜的成分比例。由於殘留的氧氣量有限，被濺鍍出來的矽原子並不會全部氧化形成 SiO_2 ，所以推測矽氧化物薄膜成分比例可能為 SiO_x ($0 < x < 2$)。為了進一步確認，在矽晶圓上以 E-gun 鍍上非晶 SiO_2 薄膜，作為對照組與本實驗磁控濺鍍 SiO_x 薄膜進行比較。

為了確保成分比例分析準確， SiO_x 薄膜必須均勻且具有一定厚度，以免被基板訊號蓋過而影響成分判定。由 4.1 節中得知，濺鍍在破片矽晶圓上的沉積速率約為 7.3 nm/min ，因此濺鍍 180 分鐘製備一厚度為 $1 \mu\text{m}$ 的試片，結構如圖 4.2 所示。由 SEM 影像進行觀察，如圖 4.3 所示， SiO_x 薄膜表面呈平坦連續膜，破片後觀察其 SEM cross-section 影像，該薄膜厚度跟預期的 $1 \mu\text{m}$ 相近，顯示其濺鍍速率呈線性分布。接著對鍍膜區塊進行 EDS mapping 分析，如圖 4.4 所示，Si 與 O 訊號有大部的區域重疊，但這有可能是試片的原生氧化層，故無法藉此明確判別此 SiO_x 薄膜的成分比例。為此以一厚度相近且基板同為矽晶圓的 SiO_2 試片，比較兩者的 EDS 能譜，由其 Si、O 強

度比例可推估 SiO_x 薄膜的成分比例。圖 4.5 為 SiO_2 薄膜試片截面及 EDS mapping 結果，由 E-gun 製備的對照組 SiO_2 試片厚度亦約為 1 μm ，再比較兩者的 EDS 能譜，如圖 4.6 所示， SiO_2 薄膜的 Si、O 強度比例約為 1:1，而 SiO_x 薄膜則約為 1.4:1，顯示在本實驗濺鍍的矽氧化物薄膜中，O 的比例較 SiO_2 少，成分比例為 SiO_x ($0 < x < 2$)。上述 EDS 能譜，以美國 NIST DTSA 軟體模擬，結果顯示 $0.7 < x < 1$ ，而 DTSA 軟體參數設定如表 4.1。

表 4.1 DTSA 軟體使用參數

Window type	Moxtek AP 3.3	
Position	Elevation angle (degree)	35
	Azimuthal angle (degree)	0
	Optimal working distance (mm)	10
	Sample-to-detector distance (mm)	57.5
Crystal parameters	Detector area (mm^2)	10
	Dead layer (μm)	0.03
	Thickness (mm)	5
Configuration	Number of channels	2048
	Zero strobe discriminator (eV)	0
Base performance	Zero strobe discriminator (eV)	5
	Zero offset (eV)	0.8
	Resolution (eV)	133

為了進一步證明上述結果，另外進行拉曼光譜、PL 光譜及 XRD 分析。由圖 4.7 所示， SiO_x 薄膜的拉曼光譜在 180 cm^{-1} (TA band)、 300 、 420 、 480 cm^{-1} (TO band) 處有基板訊號外的波峰，與 Zhang 等人同樣以濺鍍方式製備 SiO_x 薄膜的拉曼光譜相似(如圖 2.22 所示)，故本實驗的濺鍍薄膜成分同為 SiO_x ，為矽與矽氧化物共存，而上述的波峰即為非晶矽的貢獻，即 Si-Si 鍵佔多數，而 Si-O 鍵較少，因此可視為非晶矽中有氧摻入，亦可寫成 $a\text{-Si:O}$ 。

圖 4.8 的 PL 光譜部分，PL 發光波峰約在 600 nm 附近，而矽晶圓基板能隙 1.1 eV 理論上在可見光波段不會有 PL 波峰，故 600 nm 附近的波峰來自 SiO_x 薄膜。

圖 4.9 的 XRD 分析方面，以 D2 Phaser 的 $\theta/2\theta$ 模式掃描 $10^\circ\sim 90^\circ$ ，除了基板訊號 Si(400) 的波峰外沒有其他訊號，顯示濺鍍之 SiO_x 薄膜可能為非晶質。



圖 4.2 確認成分比例的 SiO_x 薄膜試片示意圖。

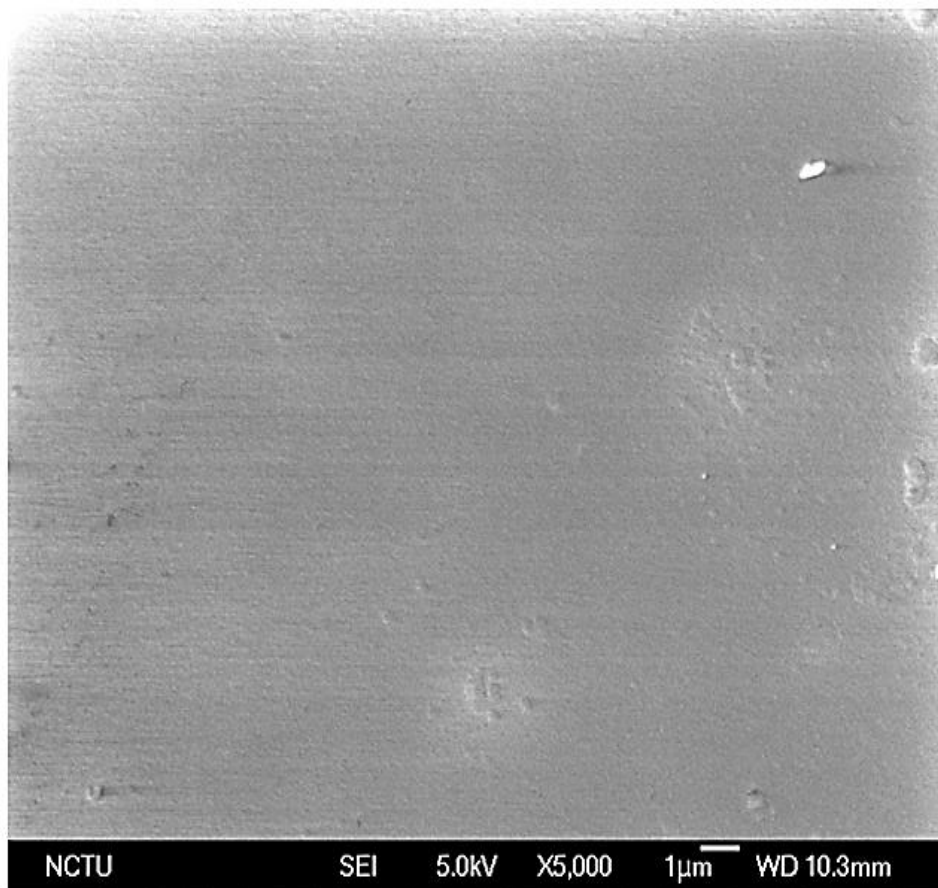


圖 4.3 SiO_x 薄膜試片表面 SEM 影像。

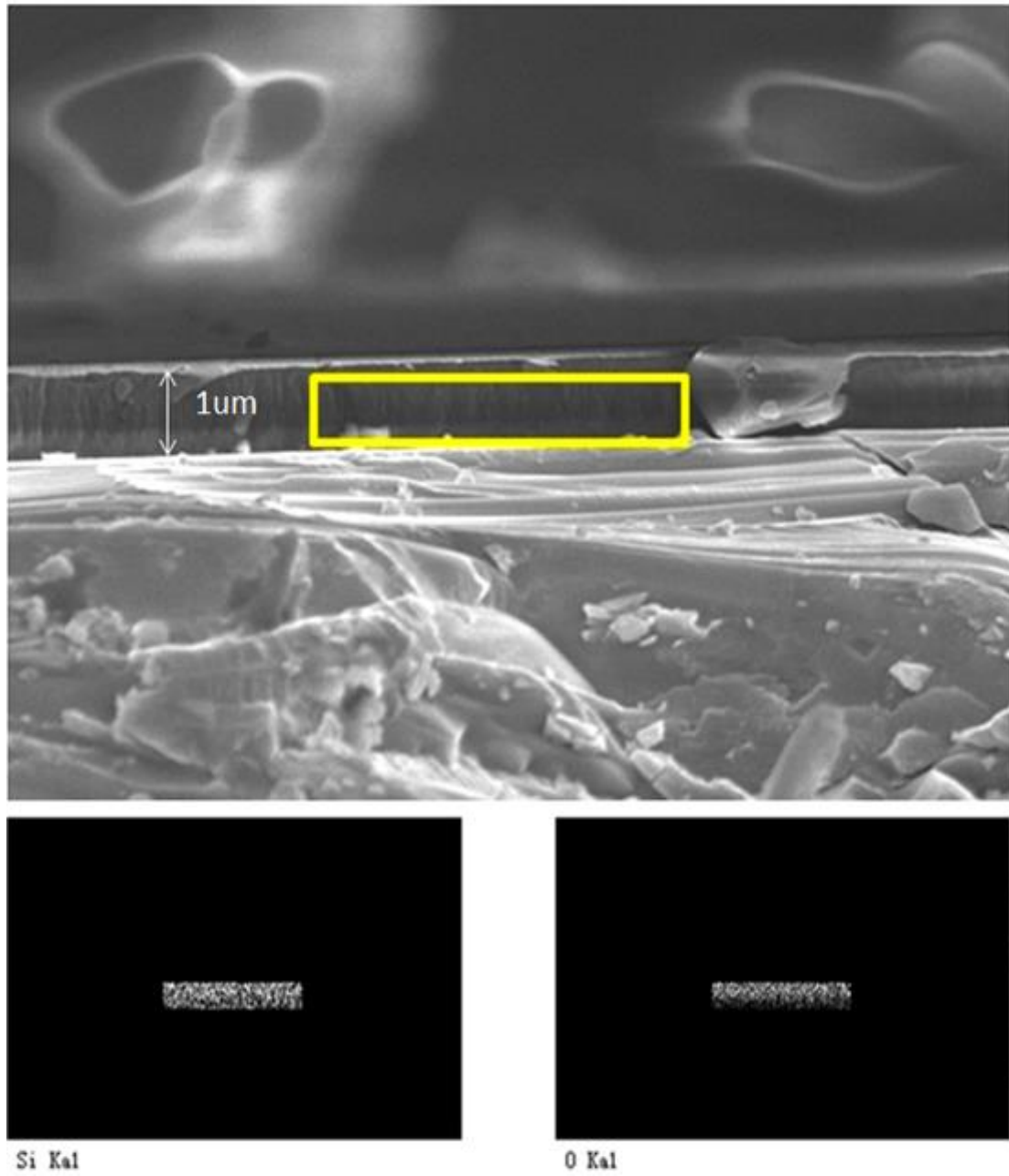


圖 4.4 SiO_x 薄膜試片截面影像及 Si 與 O 的 EDS mapping。

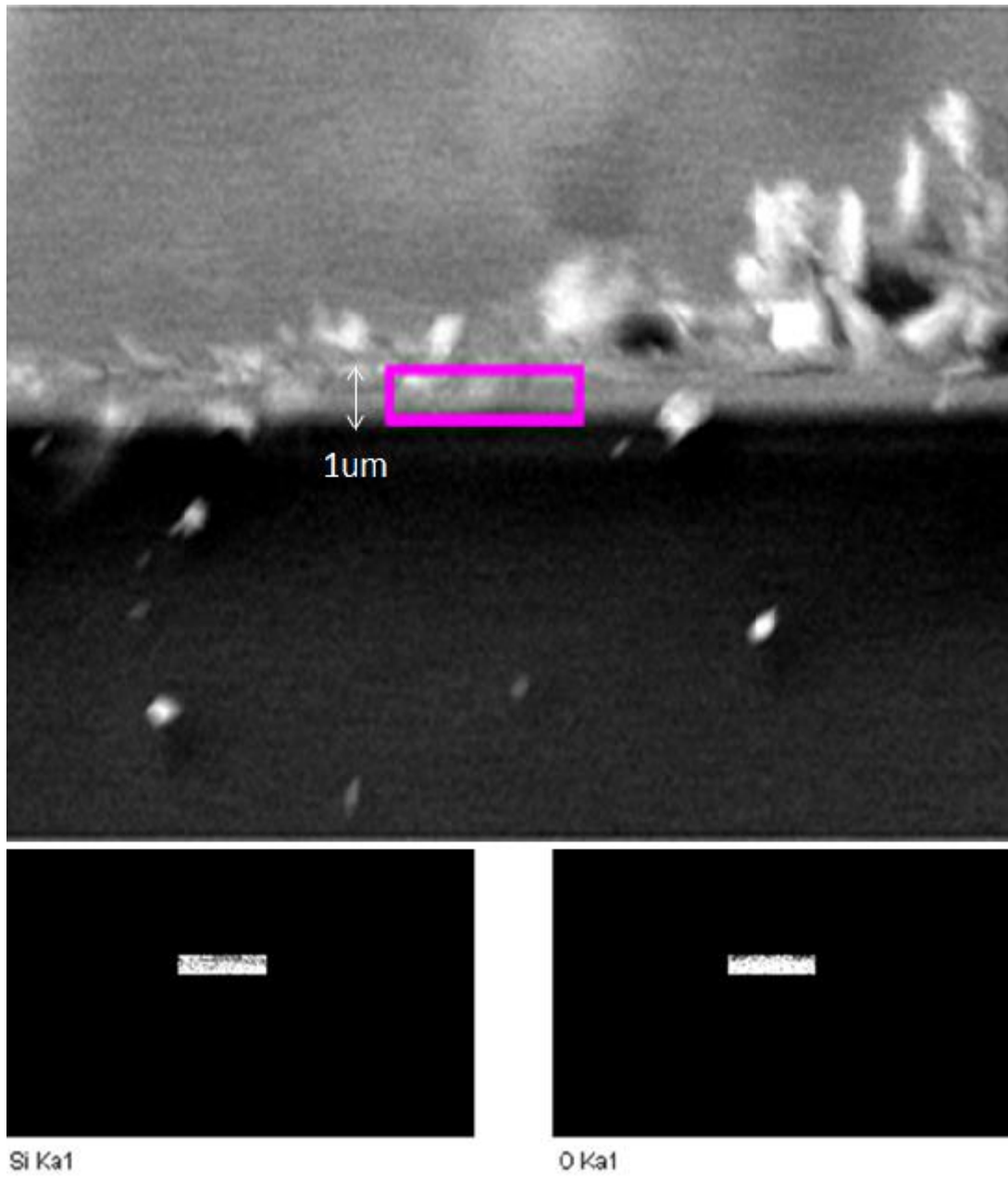


圖 4.5 SiO₂ 薄膜試片截面影像及 Si 與 O 的 EDS mapping。

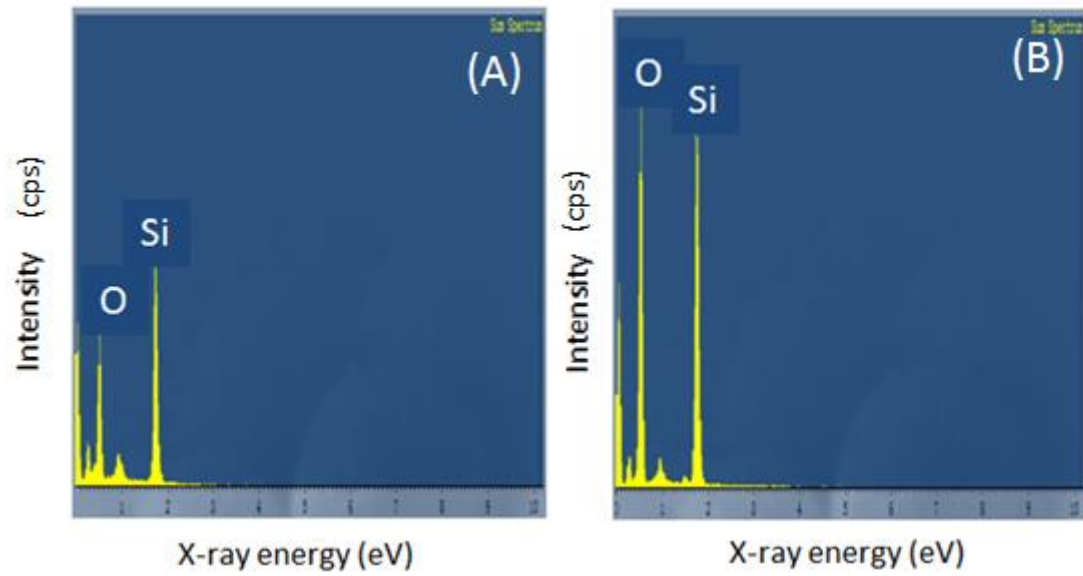


圖 4.6 EDS 分析比較 (A) SiO_x 薄膜，(B) SiO_2 薄膜。

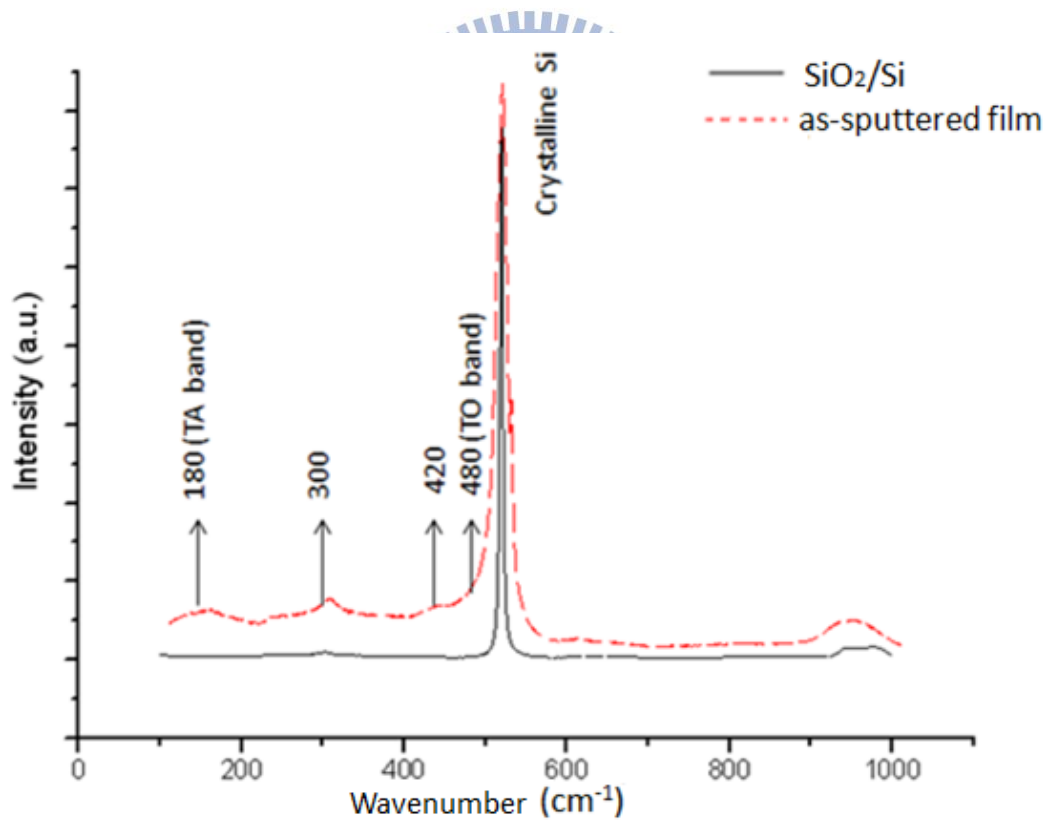


圖 4.7 SiO_x 薄膜試片與 SiO_2 薄膜試片的拉曼光譜比較。

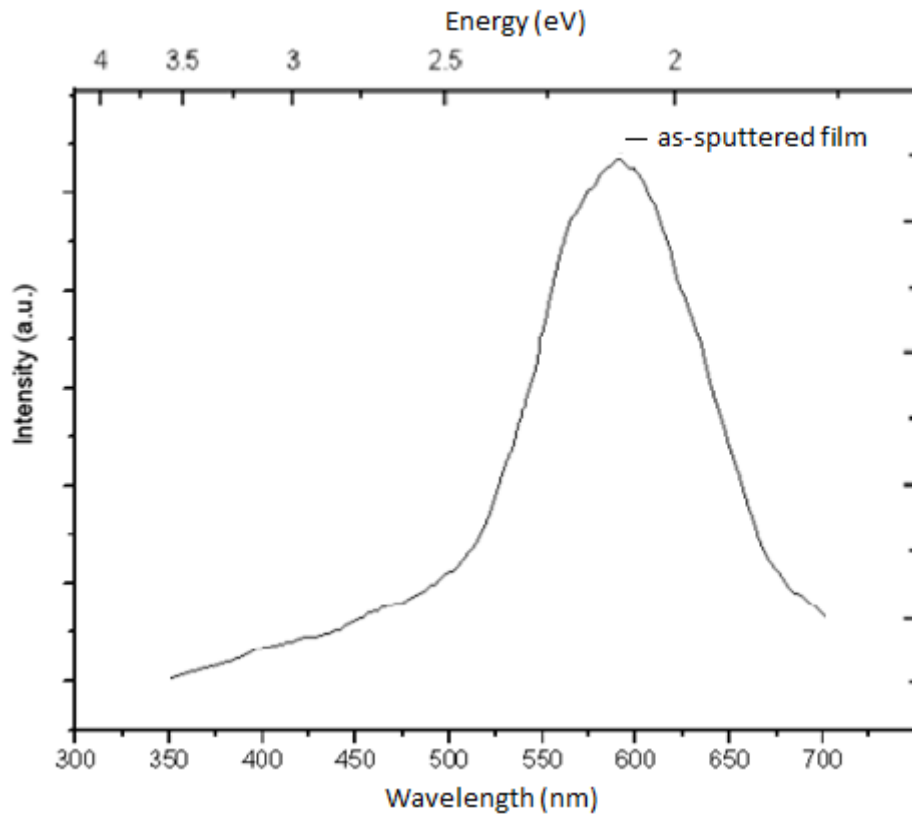


圖 4.8 SiO_x 薄膜試片的 PL 光譜。

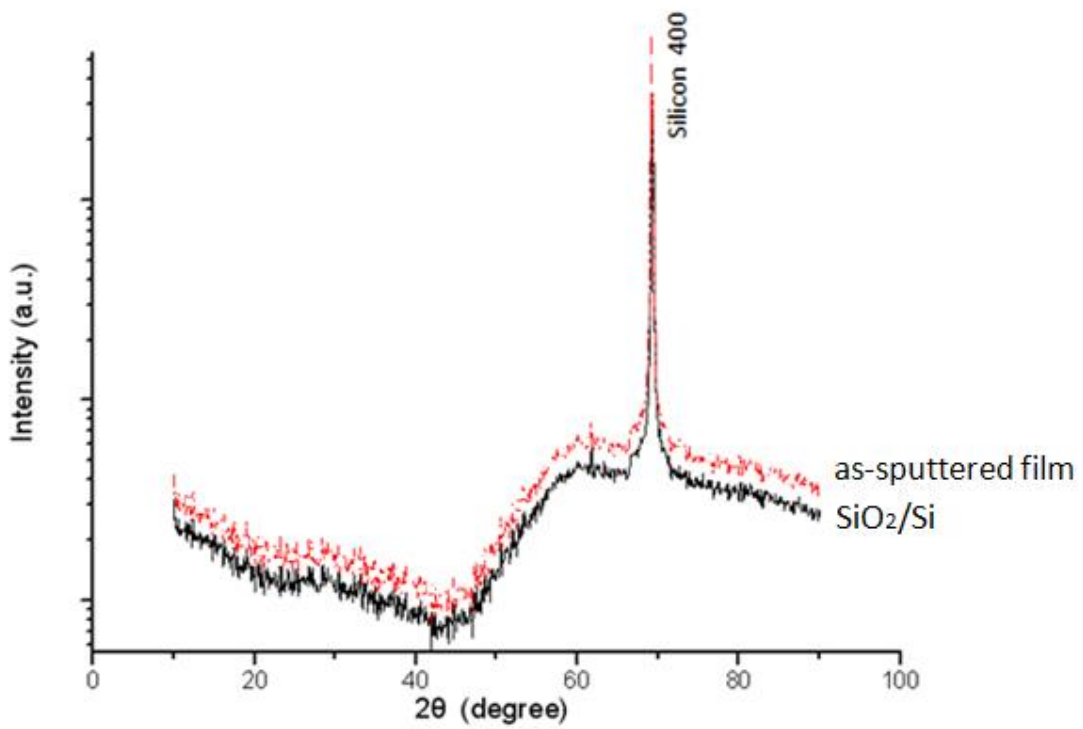


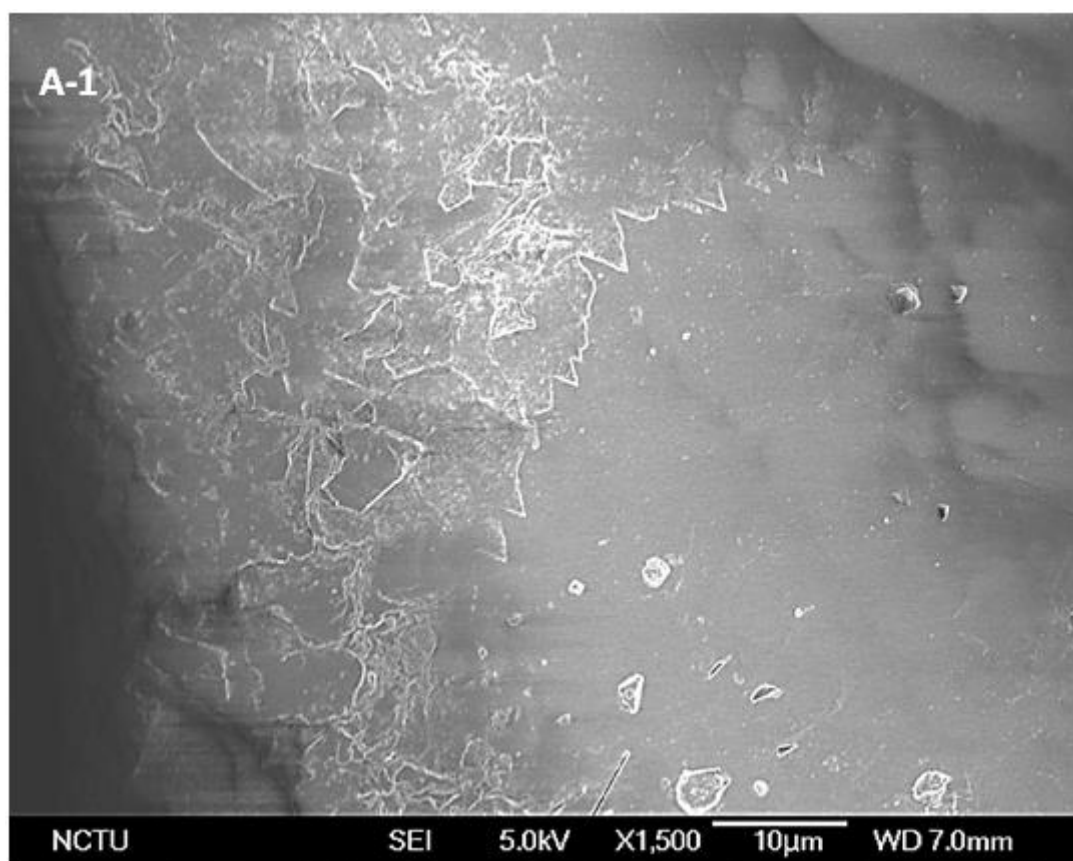
圖 4.9 SiO_x 薄膜試片與 SiO_2 薄膜試片的 XRD 分析比較。

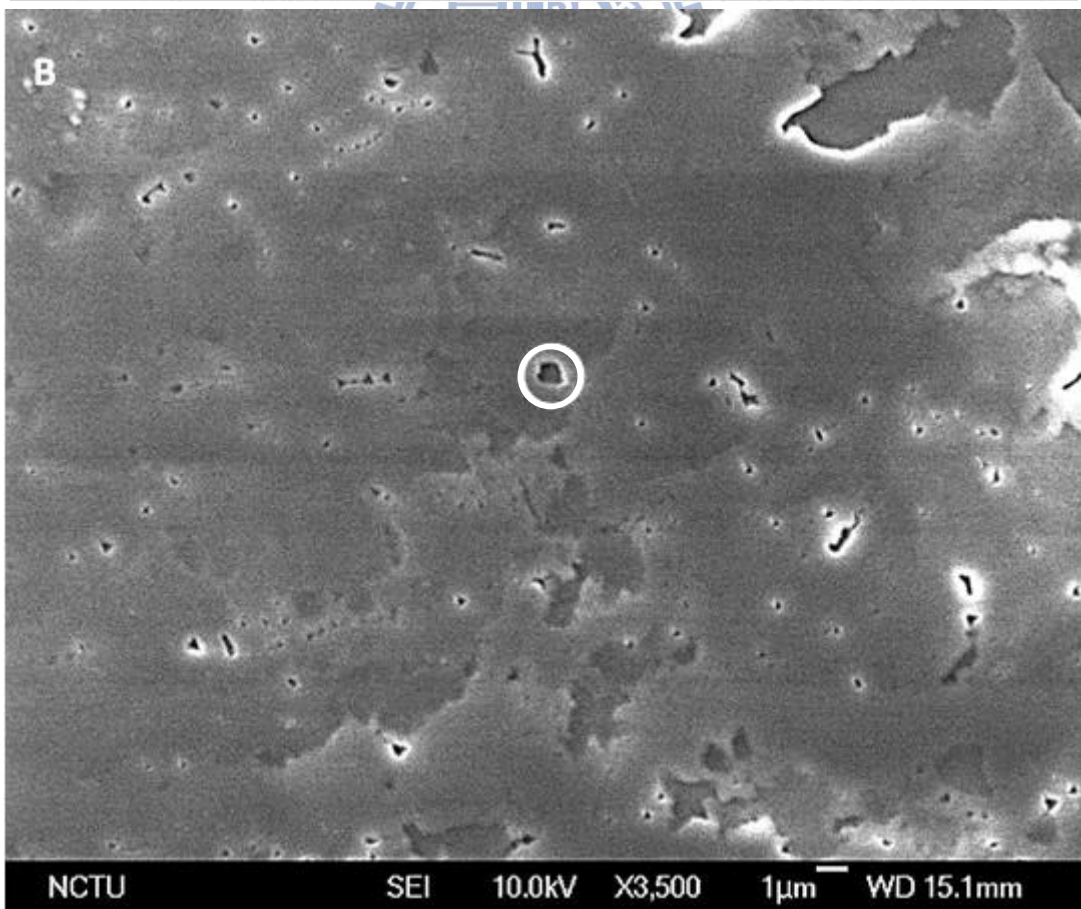
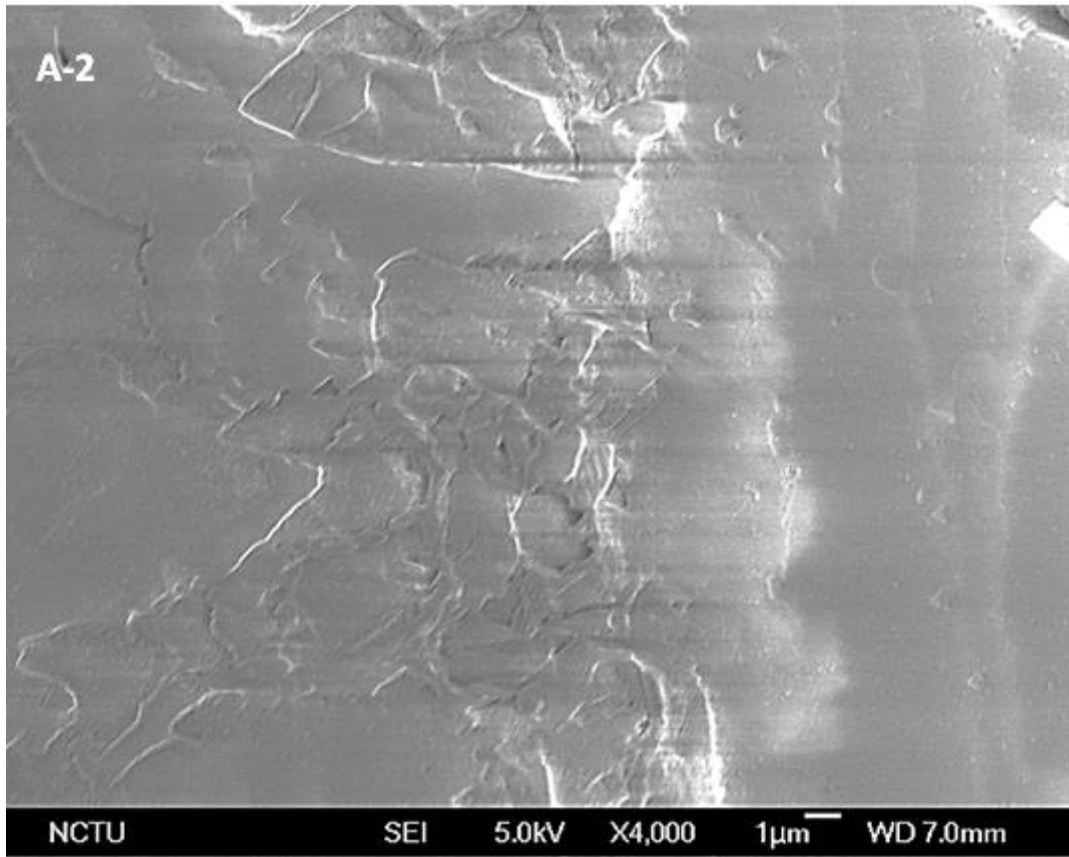
4.3 不同矽氧化物膜厚對表面的影響

本節討論不同 SiO_x 膜厚對鑽石基板表面的影響，準備三組鑽石試片，分別濺鍍 15、30、45 分鐘，再分別取其表面 SEM 影像及鍍膜前後的 AFM 分析，討論在不同濺鍍厚度對表面形貌的影響。由圖 4.10 的 SEM 影像可發現，濺鍍 15 分鐘試片的表面粗糙，而突出的三角形是原來鑽石基板的表面形貌，顯示鍍膜厚度不高，導致底下鑽石基板原貌都可觀察到；濺鍍 30 分鐘試片表面有許多階差，推測是由底下鑽石基板表面的高低差形貌，經 SiO_x 薄膜覆蓋後所演變來的，而三角型凹孔(如圈選處所示)為氬電漿前處理所留下；濺鍍 45 分鐘試片表面平緩且略有起伏，底下鑽石基板原有特徵已不存在，而氬電漿前處理所留下的凹孔(如圈選處所示)被濺鍍物填起，深度較 30 分鐘濺鍍後留下的凹孔來得淺。由上述結果，顯示隨著濺鍍時間拉長，表面會趨於平緩。圖 4.11 為濺鍍 15 分鐘的試片，以 FIB 切割後拍攝的 SEM cross-section 影像，上方淺色部分為保護薄膜的 Pt 層，深色對比為 SiO_x 薄膜，膜厚約為 45 nm，相較於 4.1 節濺鍍在矽晶圓上的 110 nm 膜厚，兩者差異在於濺鍍 SiO_x 薄膜在鑽石上為異質成長，其速率比在矽晶圓上的同質成長來的慢所造成。

接著以 AFM 分別量測濺鍍 SiO_x 薄膜前後的試片，表面濺鍍前後的 RMS 粗糙度如表 4.2。再由圖 4.12 可發現，濺鍍 15 分鐘的試片，

原先表面的凹孔在濺鍍後被 SiO_x 薄膜填平，但仍不平整；濺鍍 30 分鐘的試片，表面凹孔被濺鍍的 SiO_x 薄膜填得略為平整；濺鍍 45 分鐘的試片，原來凹凸不平的表面變成起伏僅 10 nm 左右的平整表面。上述分析說明濺鍍 SiO_x 薄膜可降低表面粗糙度，其中又以 45 分鐘的濺鍍時間效果最佳，與先前 SEM 影像相符。





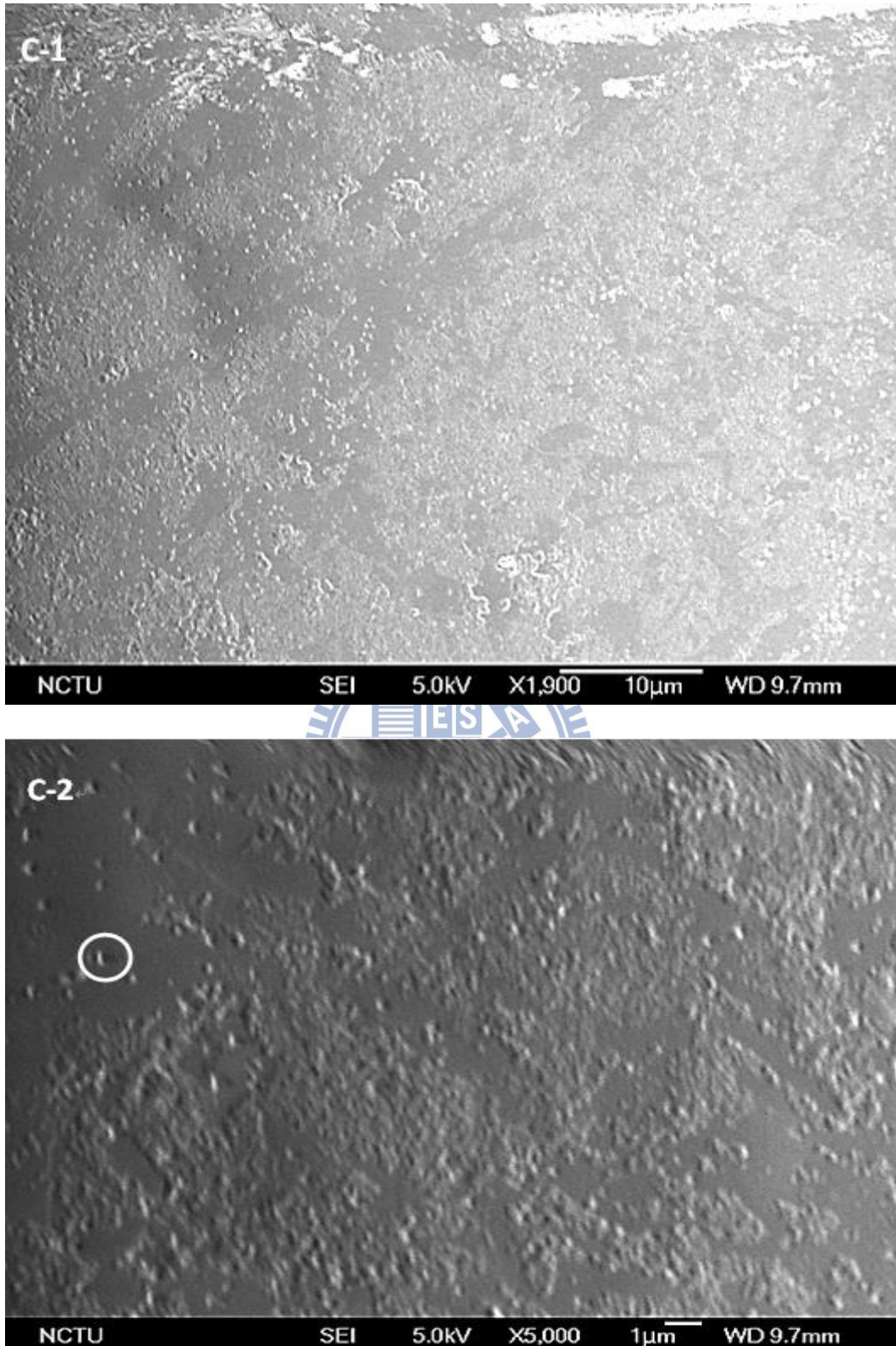


圖 4.10 濺鍍 SiO_x 於鑽石基板表面的 SEM 影像。濺鍍 SiO_x 時間：(A)

15 分鐘，(B) 30 分鐘，(C) 45 分鐘。

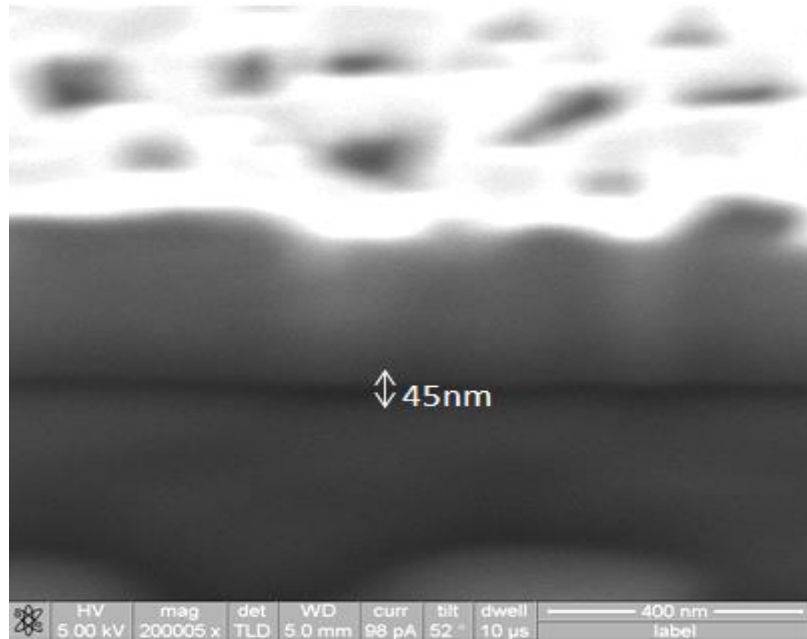


圖 4.11 濺鍍 15 分鐘 SiO_x 薄膜的鑽石試片 SEM 剖面圖。

表 4.2 濺鍍 SiO_x 薄膜於鑽石基板前後的表面 RMS 粗糙度變化。

	15 分鐘	30 分鐘	45 分鐘
濺鍍前	42.5 nm	26.4 nm	39.2 nm
濺鍍後	23.1 nm	9.6 nm	7.7 nm
改變率	-45.65%	-63.6%	-80.63%

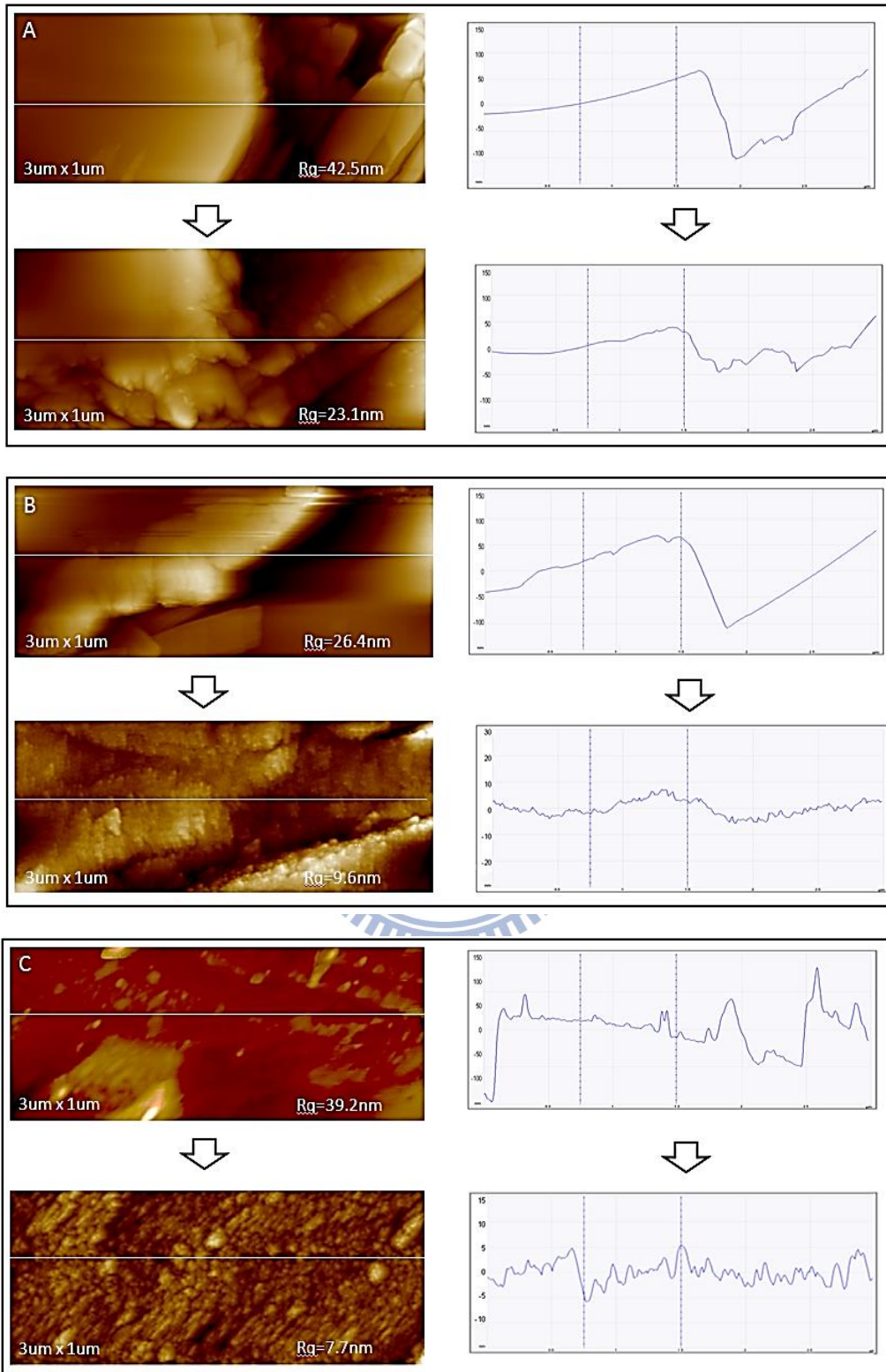


圖 4.12 不同濺鍍時間的 SiO_x 表面 AFM 量測 (A) 15 分鐘，(B) 30 分鐘，(C) 45 分鐘。

4.4 氫電漿蝕刻對矽氧化物薄膜的影響

由於後續製程會在 SiO_x 薄膜上進行鑽石膜沉積，且鑽石膜是以碳氫電漿(H_2 : 99.5%、 CH_4 : 0.5%)進行沉積，故本節以純氫電漿(H_2 : 100%)處理 SiO_x 薄膜，探討 SiO_x 薄膜受氫電漿處理的變化，藉此預測在 SiO_x 薄膜上沉積鑽石膜時， SiO_x 薄膜受碳氫電漿處理的變化。(若直接使用碳氫電漿處理 SiO_x 薄膜，電漿中多餘的碳會影響分析，故先以純氫電漿做處理)。本節以小功率的 1.5 kW 機台進行此測試，所使用參數為 1000 W、75 torr 及 300 sccm，製程溫度約為 750°C 。本節將以濺鍍 45 分鐘後的試片分別做 5 分鐘及 10 分鐘氫電漿蝕刻，如示意圖 4.13，探討 SiO_x 薄膜受氫電漿蝕刻的變化。

蝕刻速率方面，製備一濺鍍 45 分鐘 SiO_x 薄膜的 1 cm^2 矽晶圓試片，方便以 SEM cross-section 影像測量膜厚，如圖 4.14 所示，原先膜厚 310 nm 的試片經過兩組不同時間氫電漿蝕刻，厚度分別變為 275 nm 及 250 nm，經換算後氫電漿蝕刻速率約為 6 nm/min。

另一組試片濺鍍 45 分鐘 SiO_x 薄膜在鑽石基板上，分析氫電漿處理前後表面形貌變化。由 SEM 影像，如圖 4.15 所示，原本較平整的表面出現顆粒狀，隨蝕刻時間變長，顆粒部分的直徑變小，5 分鐘氫電漿蝕刻後約 150 nm、10 分鐘氫電漿蝕刻後約 80 nm。從上述結果，可以預期蝕刻時間越長，表面顆粒狀尺寸越小。

如圖 4.16 所示，對氫電漿蝕刻 10 分鐘後對表面顆粒做 EDS 分析，在其 EDS spectrum 中，Si/O 強度比例約 1.6 : 1，對照在 4.3 節中未經處理的 Si/O 強度 1.4 : 1，可能是因為 Si-O 被蝕刻掉的速率大於 Si-Si，才會導致 Si/O 強度比值的上升。

AFM 分析方面，如圖 4.17 所示，原先濺鍍後略為平整的表面被蝕刻成顆粒狀的表面，隨著氫電漿蝕刻時間增加，顆粒部分的高低差越大，原先約 5 nm，蝕刻 5 分鐘後變成約 10 nm，10 分鐘則變為 15 nm。

XRD 分析方面為了避免受鑽石基板的訊號影響，我們以 Bruker D8 的低掠角 X 光繞射(SAD)做分析，掃描範圍 5° ~ 70° 。如圖 4.18 所示，除了鑽石(111) (43.917°)及固定試片的膠帶(26° 及 53° 附近)之外，沒有額外的波峰出現，顯示 SiO_x 薄膜仍為非晶質。未結晶推測跟製程溫度太低有關，本製程溫度約 750°C ，如圖 3.7 所示，與文獻中一般非晶矽的結晶溫度 1100°C 差異太大所造成 [1]。

拉曼光譜方面，如圖 4.19 所示，濺鍍後未處理的 SiO_x 薄膜拉曼圖譜主要有兩個波峰， 180 cm^{-1} (TA band)及 480 cm^{-1} (TO band)，跟 4.2 節中的結果類似，這些波峰為非晶矽的貢獻。而隨著蝕刻時間的增加，兩波峰的強度逐漸下降，藉此得知氫電漿的蝕刻使非晶矽總含量減少。

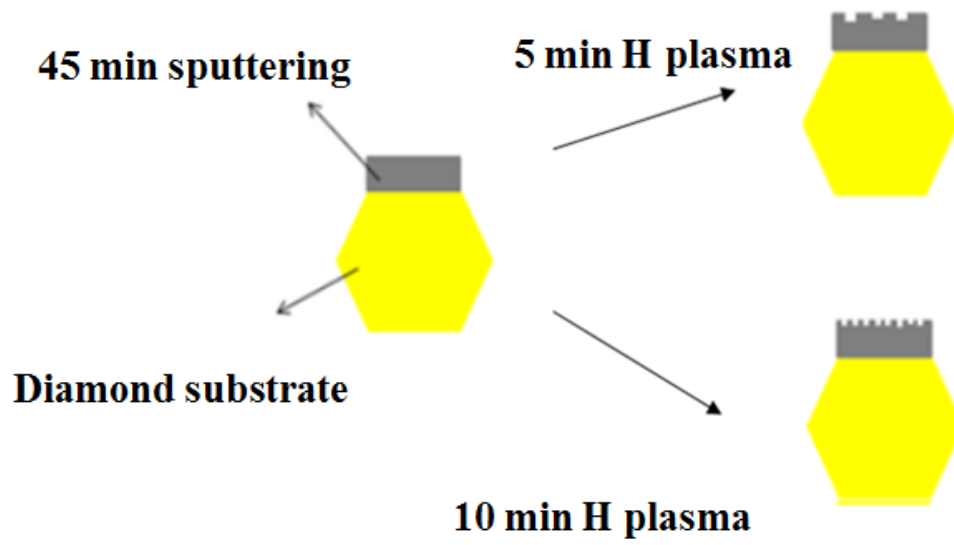
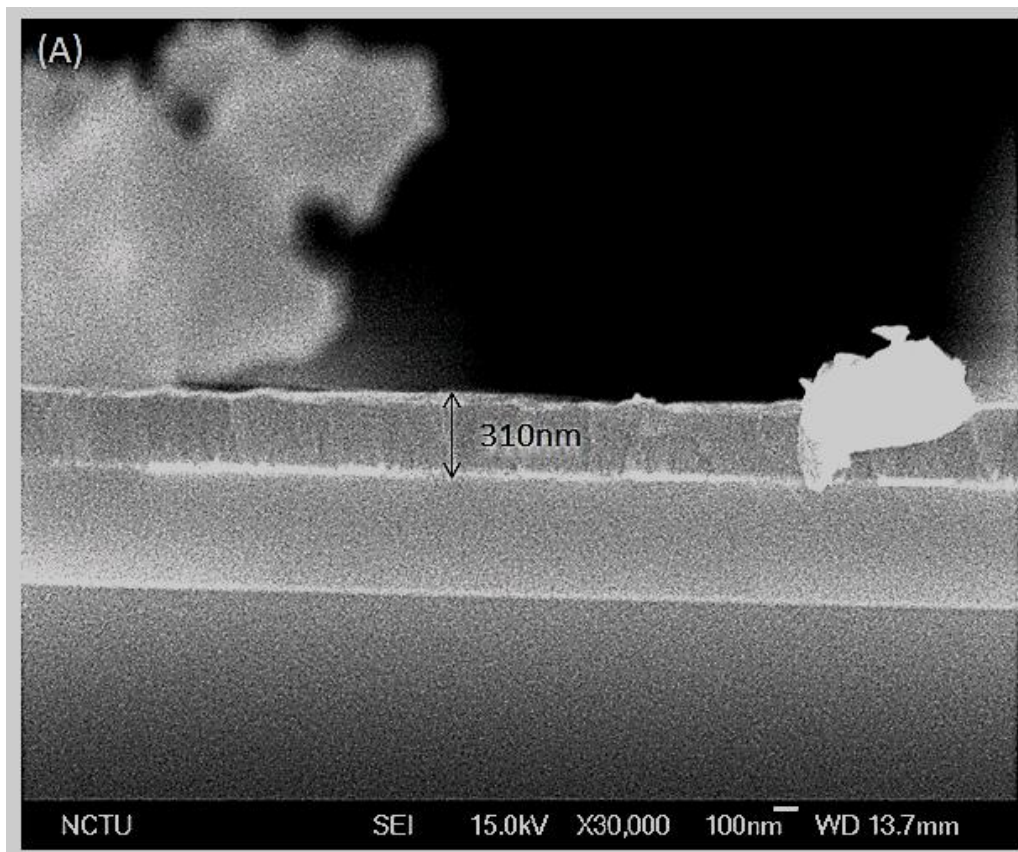


圖 4.13 氫電漿蝕刻 SiO_x 薄膜示意圖。



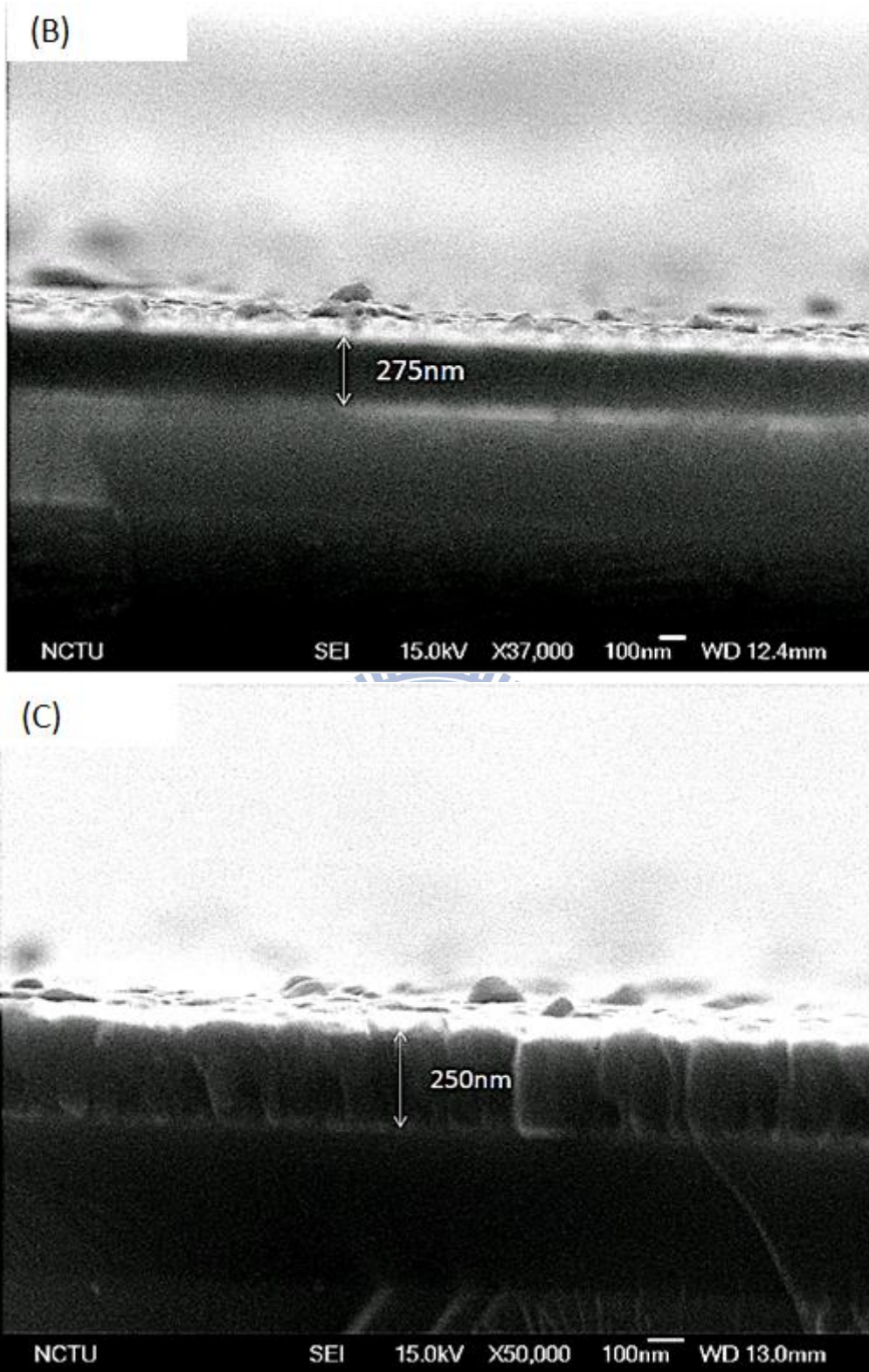
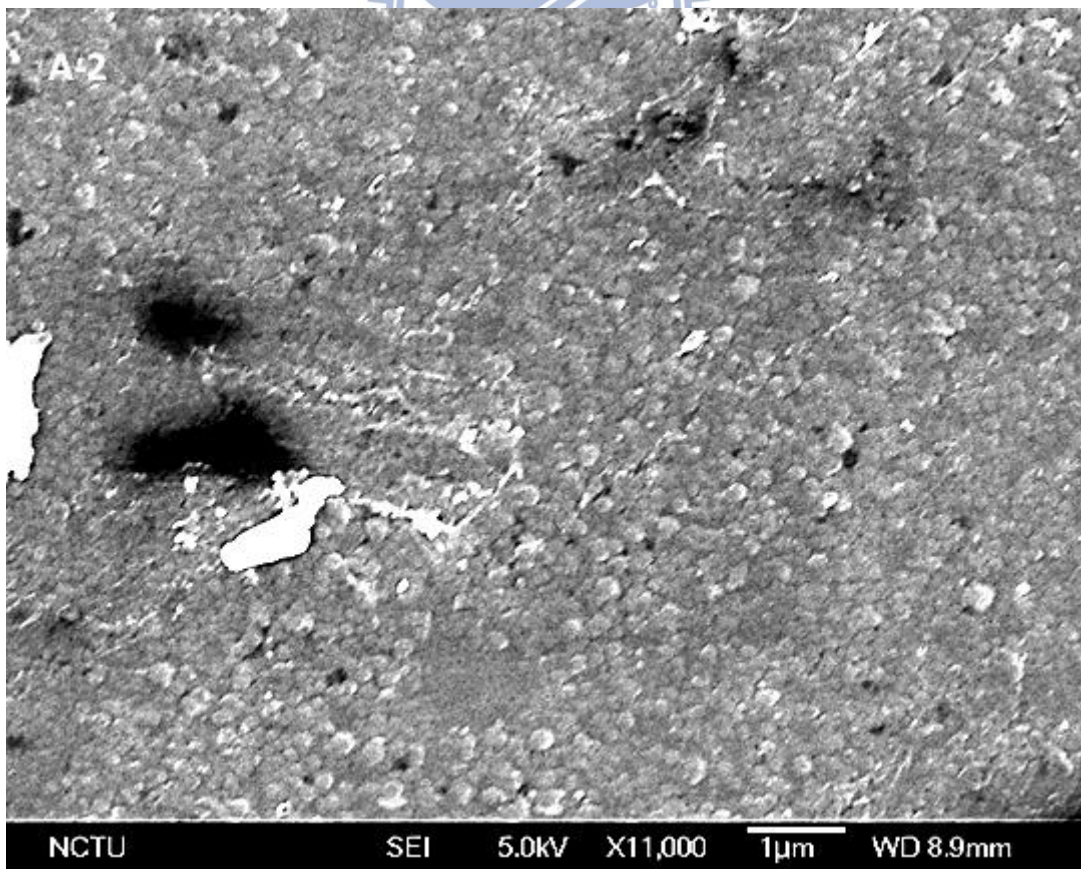
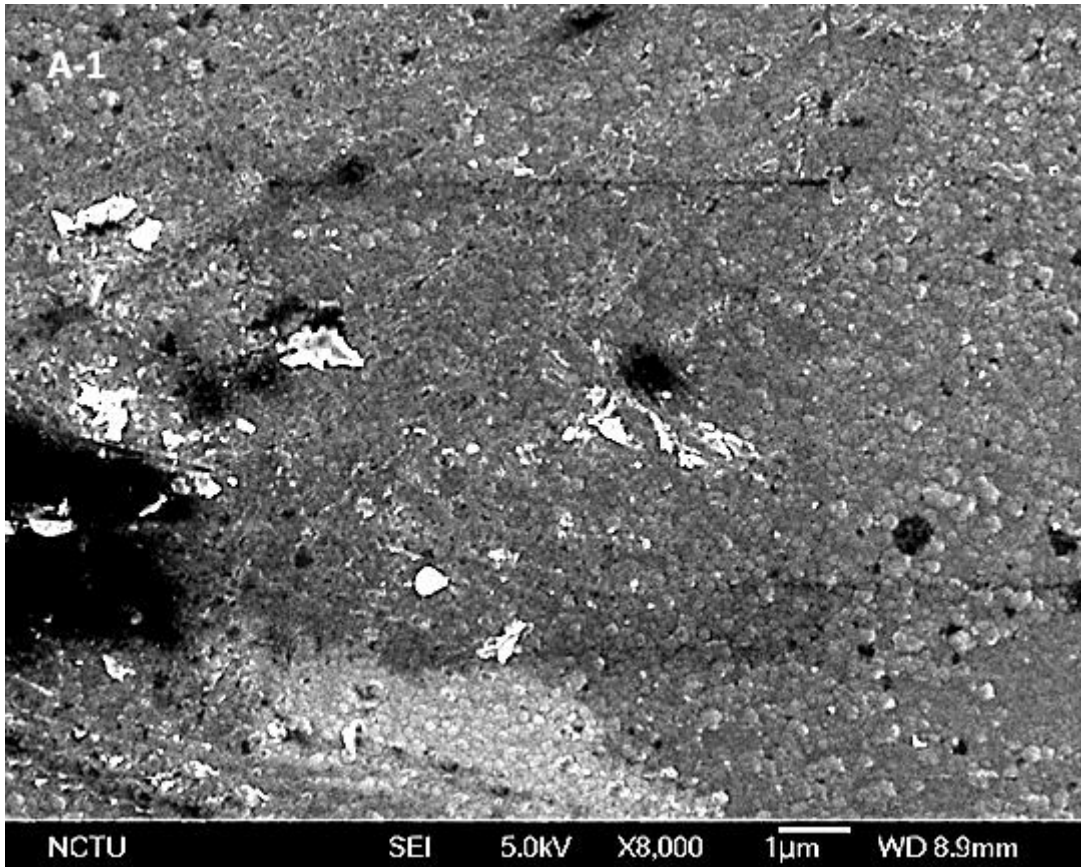
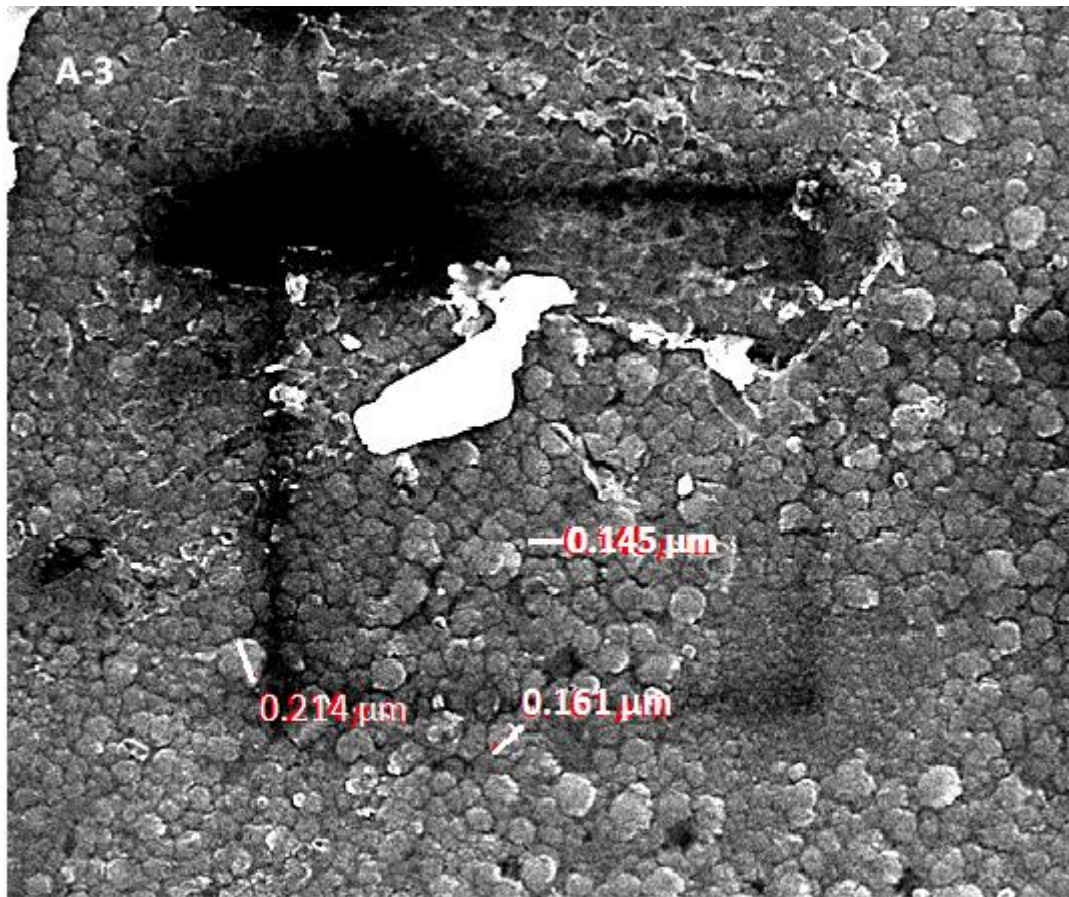
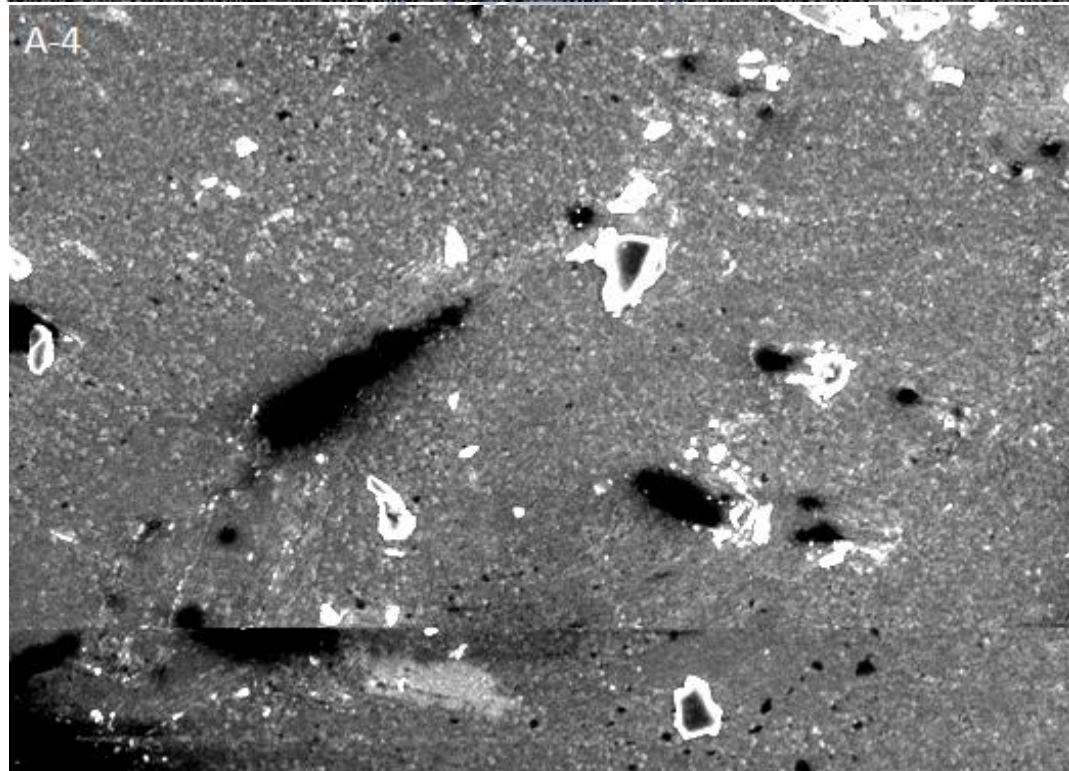


圖 4.14 氫電漿蝕刻 SiO_x 薄膜厚度變化 (A)濺鍍後未處理，(B)氫電漿蝕刻 5 分鐘，(C)氫電漿蝕刻 10 分鐘。

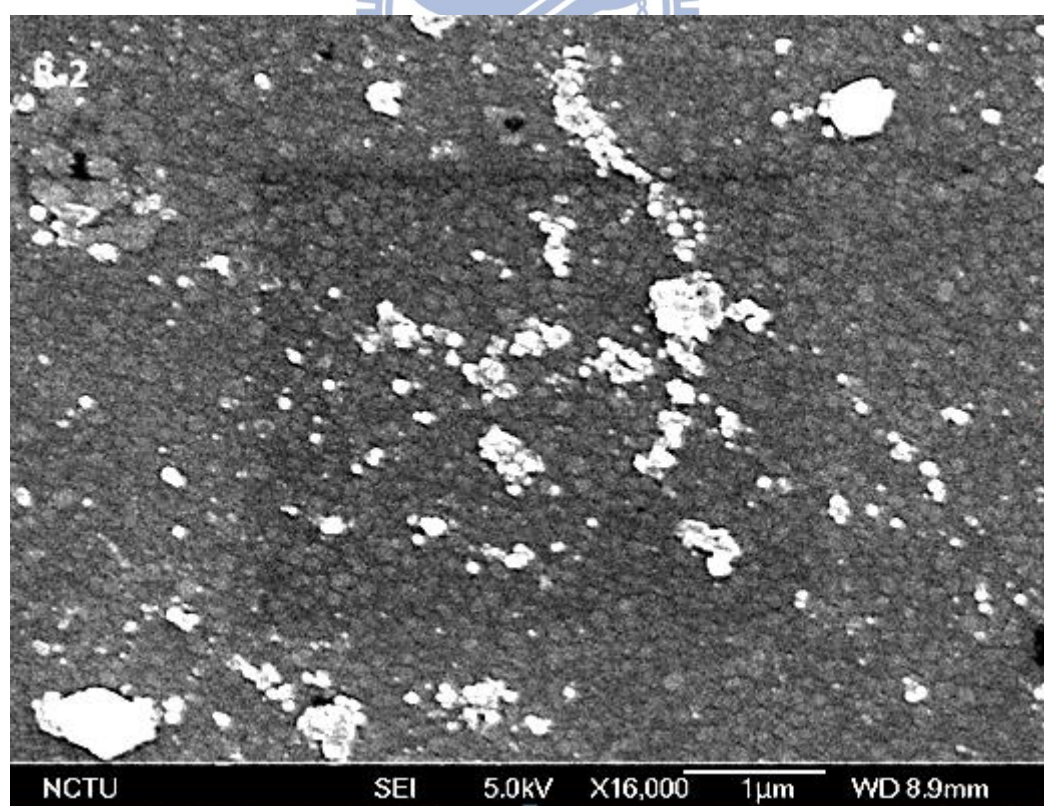
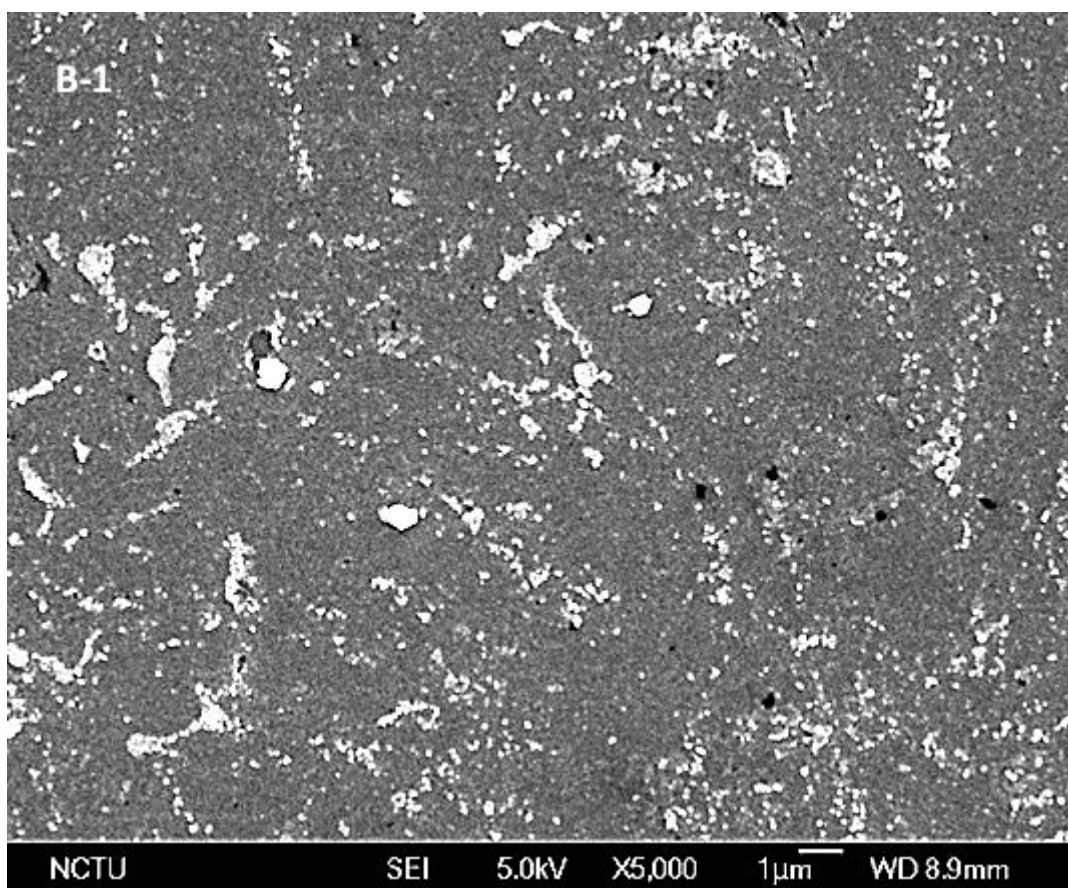




NCTU SEI 5.0kV X20,000 1 μm WD 8.9mm



NCTU SEI 5.0kV X3,000 1 μm WD 8.9mm



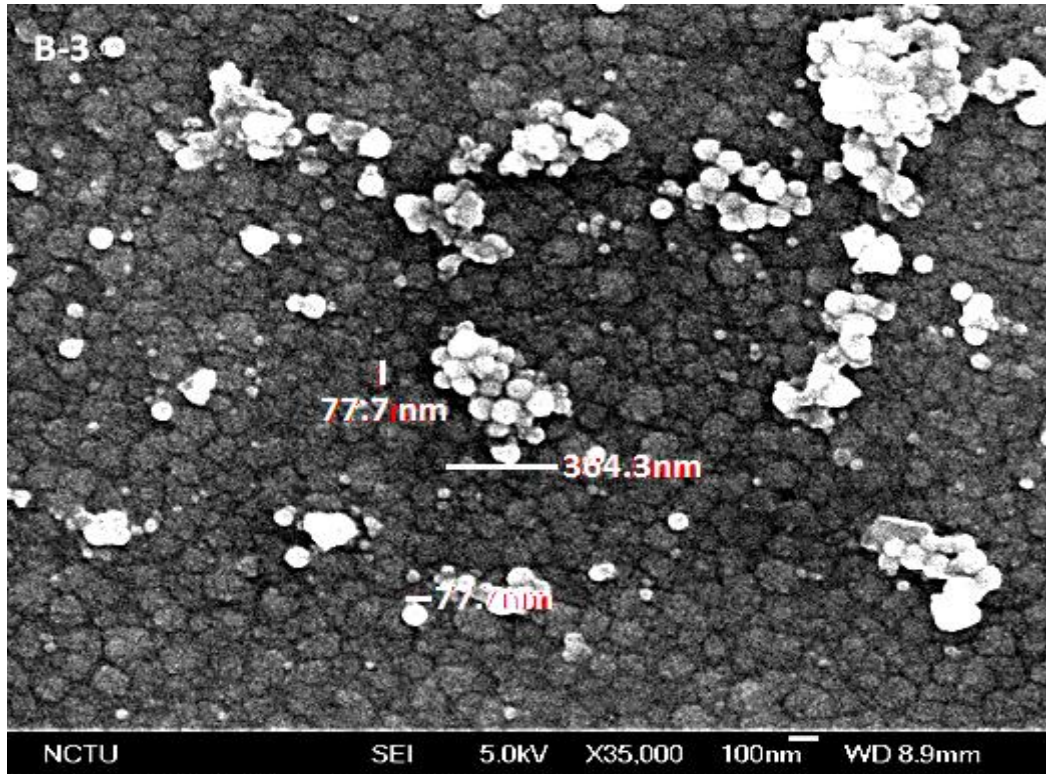


圖 4.15 氬電漿蝕刻 SiO_x 薄膜表面變化 (A)蝕刻 5 分鐘，(B)蝕刻 10 分鐘。

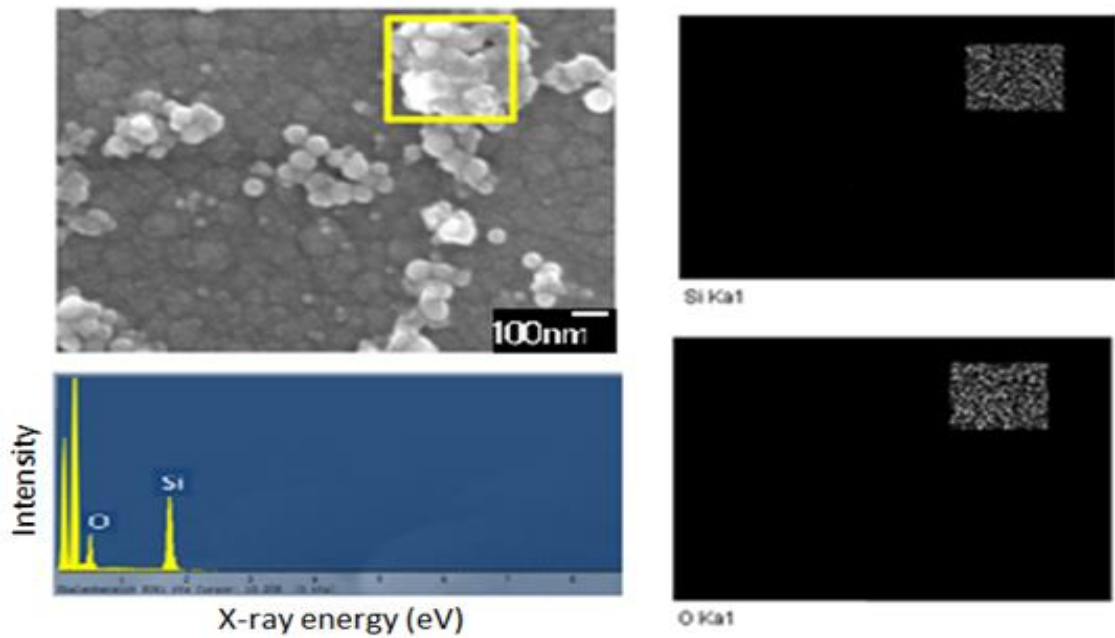


圖 4.16 蝕刻 10 分鐘後表面顆粒之 EDS 及對 Si 與 O 的 mapping。

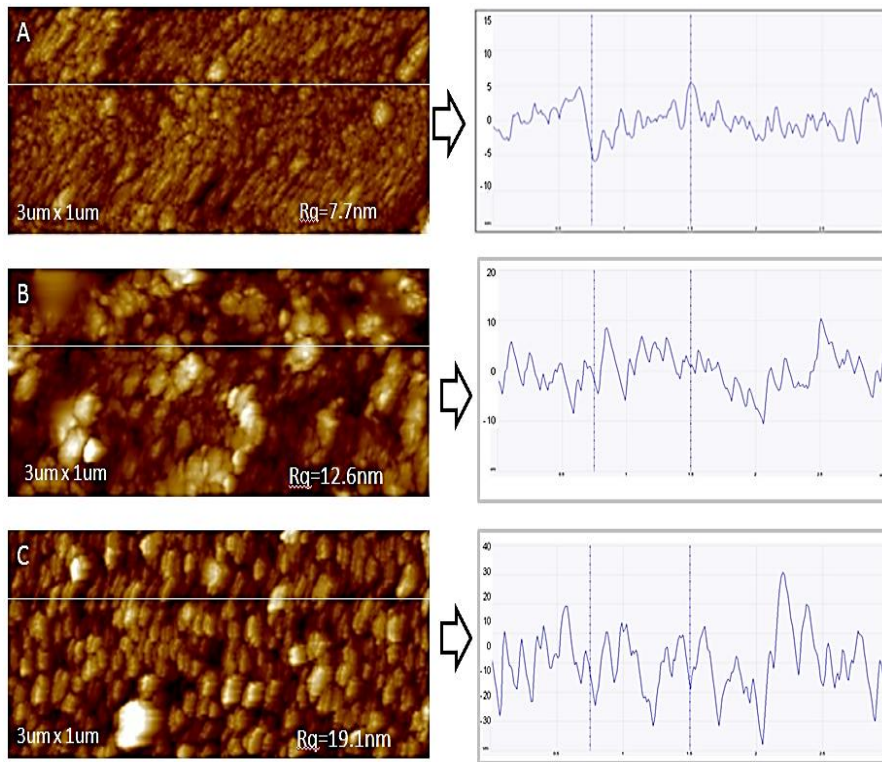


圖 4.17 不同時間氫電漿蝕刻 AFM 量測 (A)未處理，(B)蝕刻 5 分鐘，(C)蝕刻 10 分鐘。

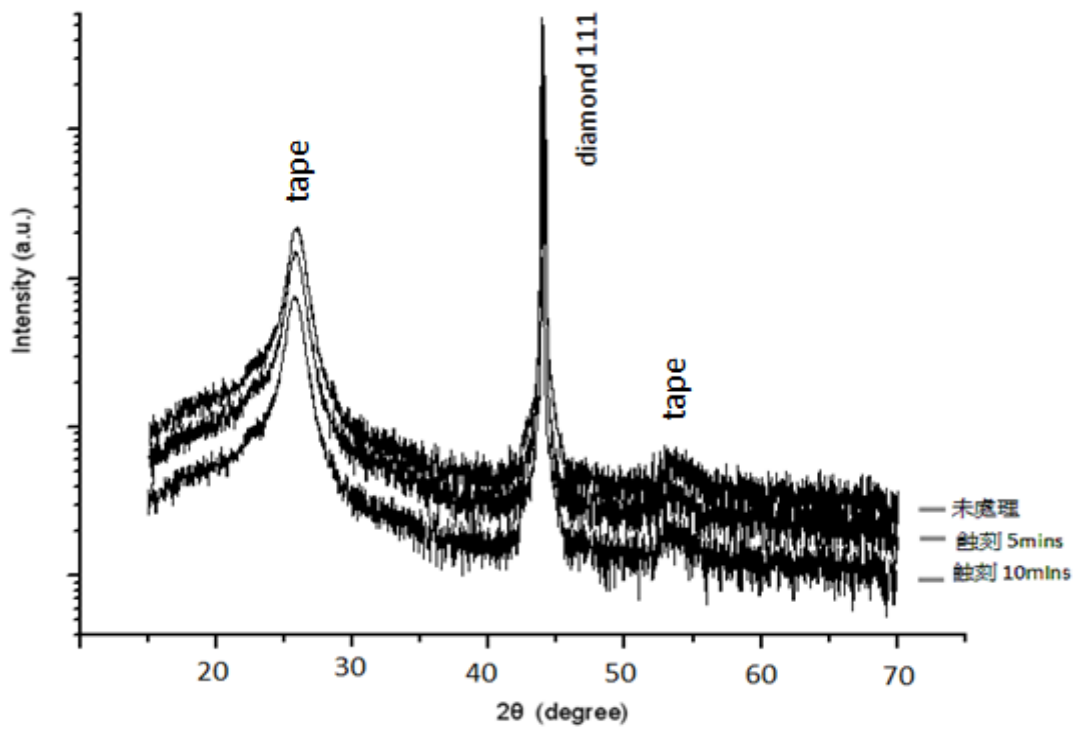


圖 4.18 不同氫電漿蝕刻時間的 XRD 分析比較。

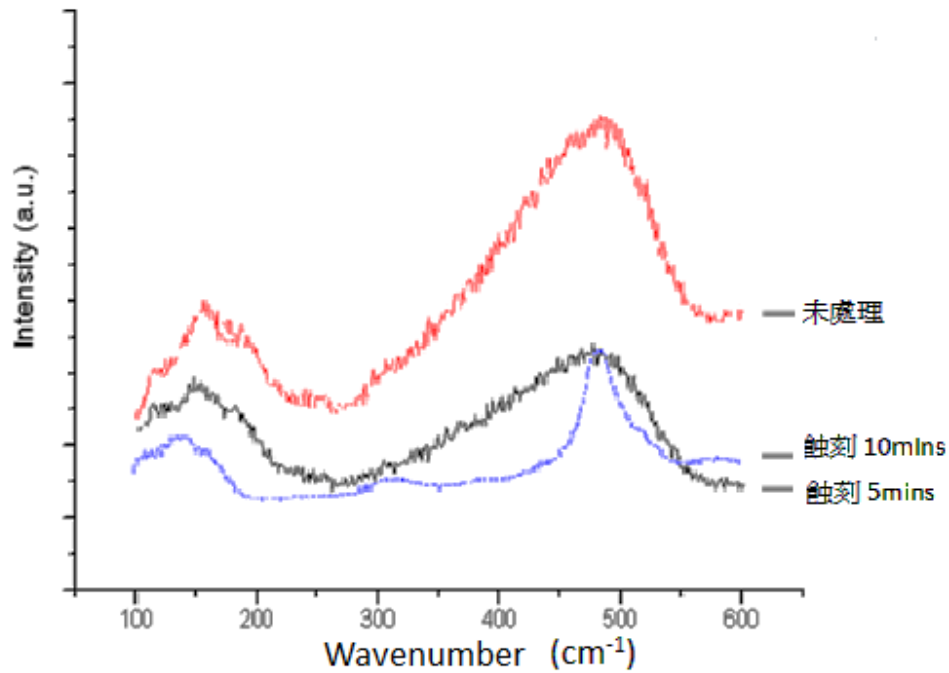


圖 4.19 不同氫電漿蝕刻時間的拉曼光譜比較。

4.5 結論

本章探討濺鍍 SiO_x 薄膜的性質，包含其成分比例及對氫電漿處理的變化，由上述實驗得到下列結論：

- (1) 濺鍍時間越長， SiO_x 薄膜表面越平整。
- (2) 濺鍍之 SiO_x 薄膜成分為 Si 及 O，成分比例為 SiO_x ， $0.7 < x < 1$ 。
- (3) 拉曼光譜 180 nm^{-1} 、 480 nm^{-1} 波峰，顯示有非晶矽的鍵結。
- (4) 氫電漿蝕刻造成 SiO_x 薄膜成分比例改變，Si / O 比值上升，顯示 O 較 Si 易受氫電漿蝕刻。
- (5) 氫電漿蝕刻後 SiO_x 薄膜表面呈顆粒狀，且蝕刻時間越長表面顆粒的尺寸越小。

4.6 參考文獻

- [1] O. Debie, et al., "Structural and optical characterization of pure Si-rich nitride thin films", Nanoscale Research Letters , 8, 31, 2013.
- [2] M. Molinari, et al, "Visible photoluminescence in amorphous SiO_x thin films prepared by silicon evaporation under a molecular oxygen atmosphere", Applied physics Letters,88 ,22, 2003.
- [3] J. Alberto Luna López, et al., "Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO_x films", Nanoscale Research Letters, 7, 604, 2012.



第五章 矽基量子點的形成及鑽石膜磊晶成長與分析

本章在 SiO_x 薄膜上進行鑽石膜的成長，發現 SiO_x 薄膜變成量子點形式鑲埋於鑽石膜中，因此針對鑽石膜的形貌與所受應力、界面情形及矽基量子點的特性加以分析與探討。

5.1 鑽石膜的成長

本節先以微波功率較低為 1.5 kW 機台做 SiO_x 薄膜上進行鑽石膜的測試。先在單晶鑽石基板上濺鍍 45 分鐘 SiO_x 薄膜後再進行 1 小時鑽石膜成長(膜厚約 1 μm)，而使用參數為 1000 W、75 torr 及 0.5% 甲烷濃度。

如圖 5.1 SEM 影像所示，顯示濺鍍 SiO_x 薄膜對 1.5 kW 機台鑽石膜的表面形貌沒有明顯影響。接著做 TEM 分析，觀察膜的截面影像及界面情形，先在試片上鍍上一層 Pt (約 300 nm)作為保護，再以 FIB 製備 TEM 試片。如圖 5.2 (A) TEM 影像所示，鑽石膜厚度約為 1 μm ，而三角形條紋為 CVD 鑽石膜的缺陷，顯示製程溫度較低(約 750°C)的 1.5 kW 機台所成長的鑽石膜有許多差排缺陷，其品質較差。再由圖 5.2 (B) HRTEM 影像，較暗的對比(質量厚度對比)顆粒為由 SiO_x 薄膜演變成量子點(將於後面小節證實)，圖 5.2 B-2 亦很明顯的看出只有鑽石之晶格條紋(lattice fringe)，無矽晶之晶格條紋，也無觀察到

因晶體重疊而呈現的 Moiré 條紋，因此可判斷量子點為非晶，而鑽石膜則從顆粒之間的空隙以同質磊晶方式成長出，再以側向接合成長鑽石膜，並覆蓋過矽量子點的上方，具橫向磊晶覆蓋成長行為 (epitaxial lateral overgrowth, ELO)，結果與 2.4.4 節中提及的奈米金粒鑲埋於鑽石膜中情形類似，矽基量子點對(111)面同質磊晶鑽石膜成長模式無重大影響。接著圖 5.2 C-1-2 與 C-2-2 的 STEM-HAADF 影像，呈現原子序對比，量子點含有 Si，因此其平均原子序比碳($Z = 6$)更大，故 HAADF 影像則呈現較亮的對比，跟 TEM 觀察的結果相符。

上述分析證實了 1.5 kW 機台的鑽石膜不受 SiO_x 薄膜影響，故再以 5 kW 機台成長兩小時鑽石膜(膜厚約 $1 \mu\text{m}$)探討結果是否相似。而 5 kW 機台使用參數為 1300W、80torr 及 0.5% 甲烷濃度。

由圖 5.3 SEM 影像所示，顯示顯示濺鍍 SiO_x 薄膜對 5 kW 機台鑽石膜的表面形貌沒有明顯影響。由圖 5.4 (A) TEM 影像所示，鑽石膜厚度約為 $1 \mu\text{m}$ ，但 5 kW 機台鑽石膜的部分不像 1.5 kW 機台鑽石膜在影像上有明顯缺陷線條，由此顯示 5 kW 機台成長的鑽石膜品質優於 1.5 kW 機台的鑽石膜。再由圖 5.4 (B) HRTEM 影像，鑽石膜一樣是以側向接合成長，跟 1.5 kW 機台鑽石膜結果相同，顯示濺鍍 SiO_x 薄膜不影響 5 kW 機台同質磊晶鑽石膜的成長。而圖 5.4 C-1-1、C-2-1 與 C-3-1 的 STEM-BF 影像，及圖 5.4 C-1-2、C-2-2 與 C-3-2 的

STEM-HAADF 影像，結果與上述 1.5 kW 相同，由影像對比得知量子點含有 Si。上述 STEM 影像中(如圖 5.4 (C-2-2))散亂分佈的訊號為以 FIB 製備試片時留下的 Ga 汙染在 TEM 試片表面上形成非晶 Ga 氧化物，呈現明亮的顆粒對比。

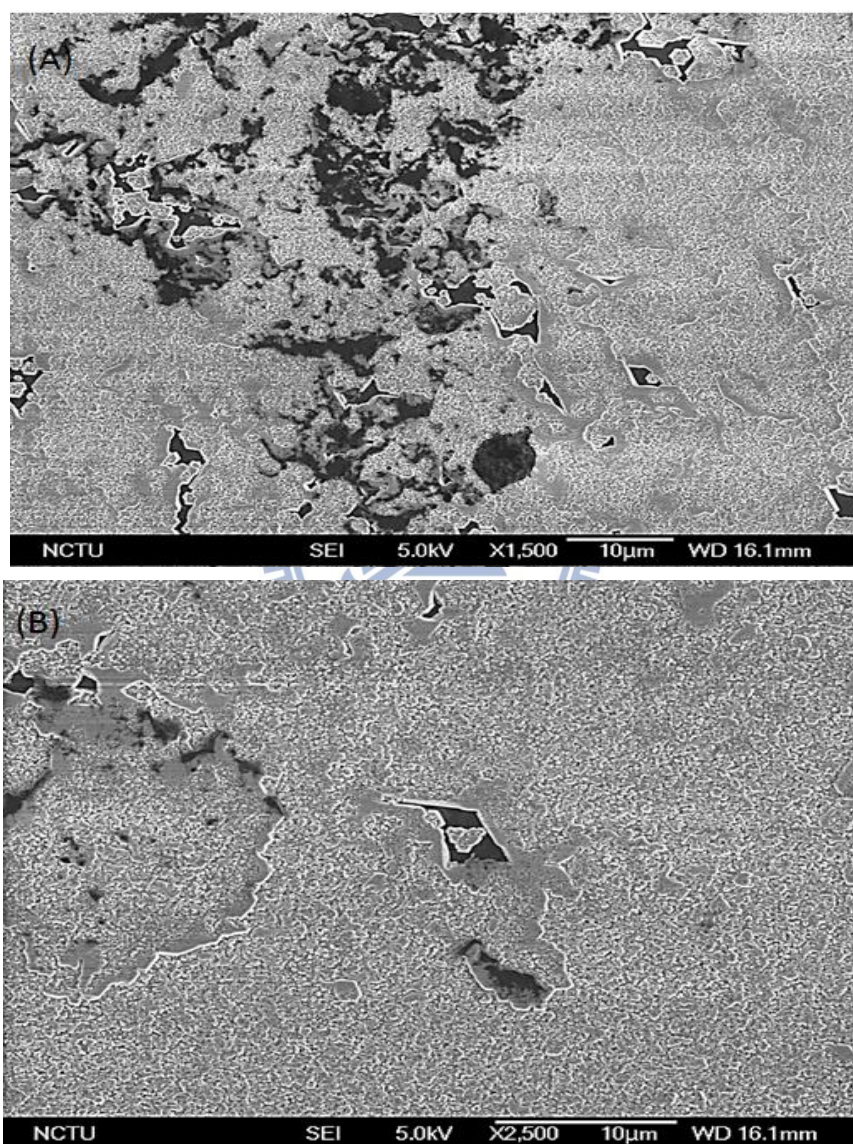
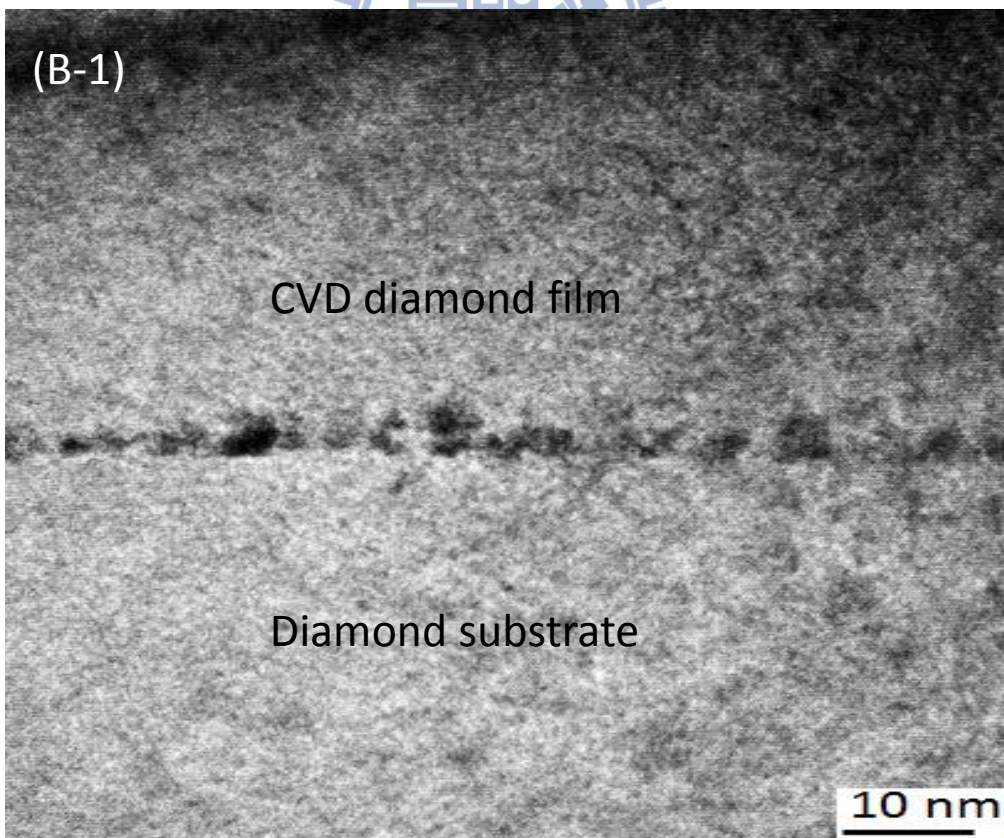
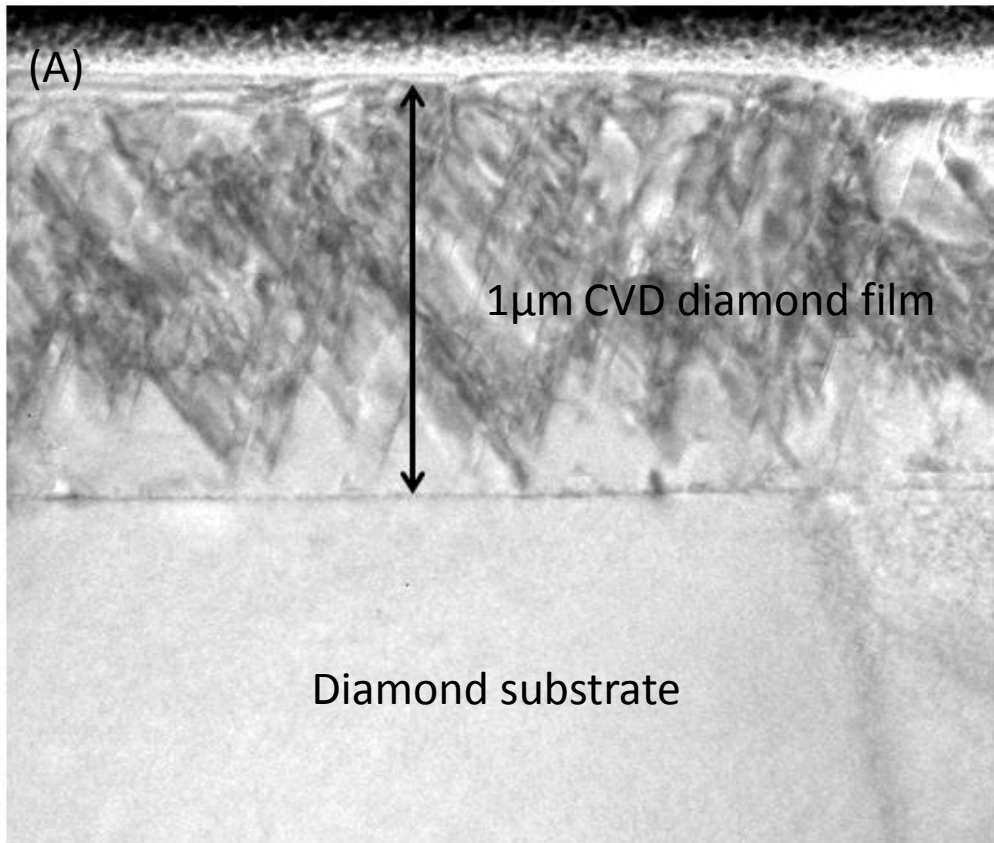
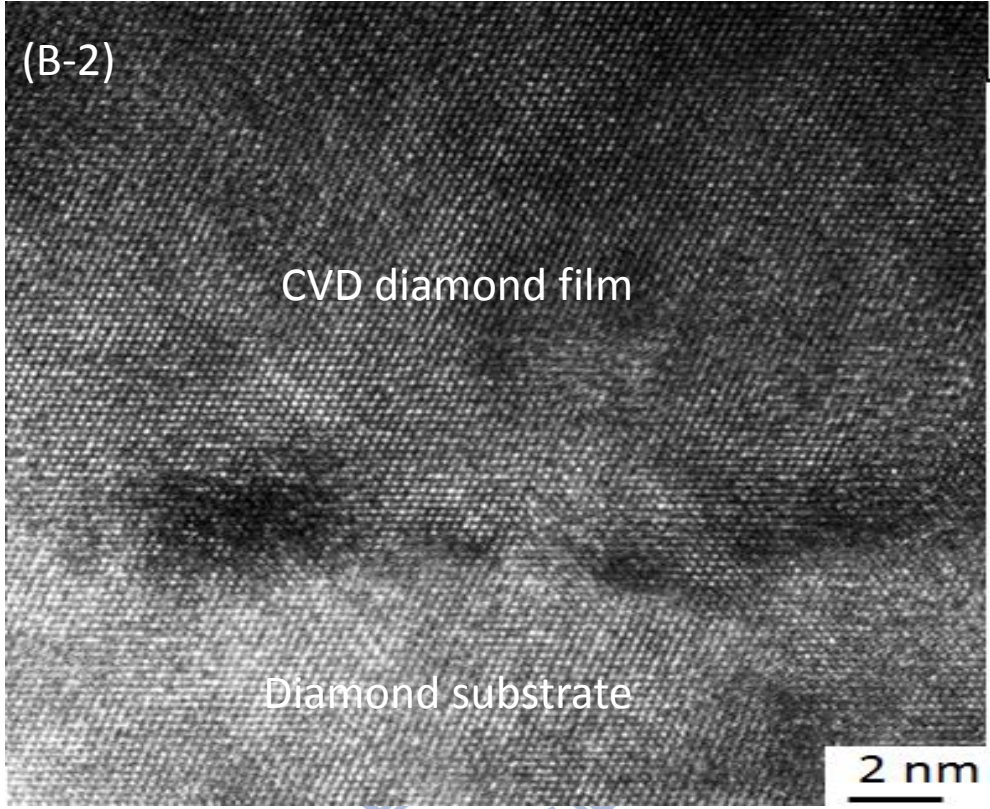


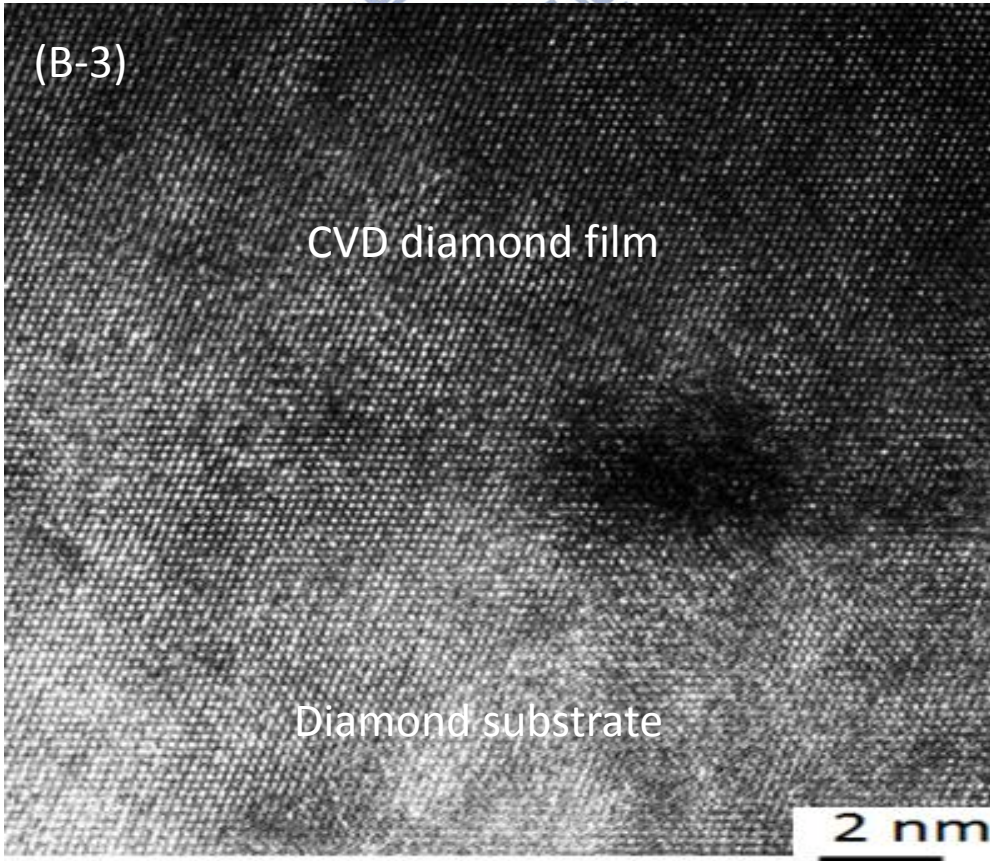
圖 5.1 1.5 kW 機台成長 1 小時鑽石膜 SEM 影像 (A)濺鍍 SiO_x 薄膜後成長，(B)直接成長。

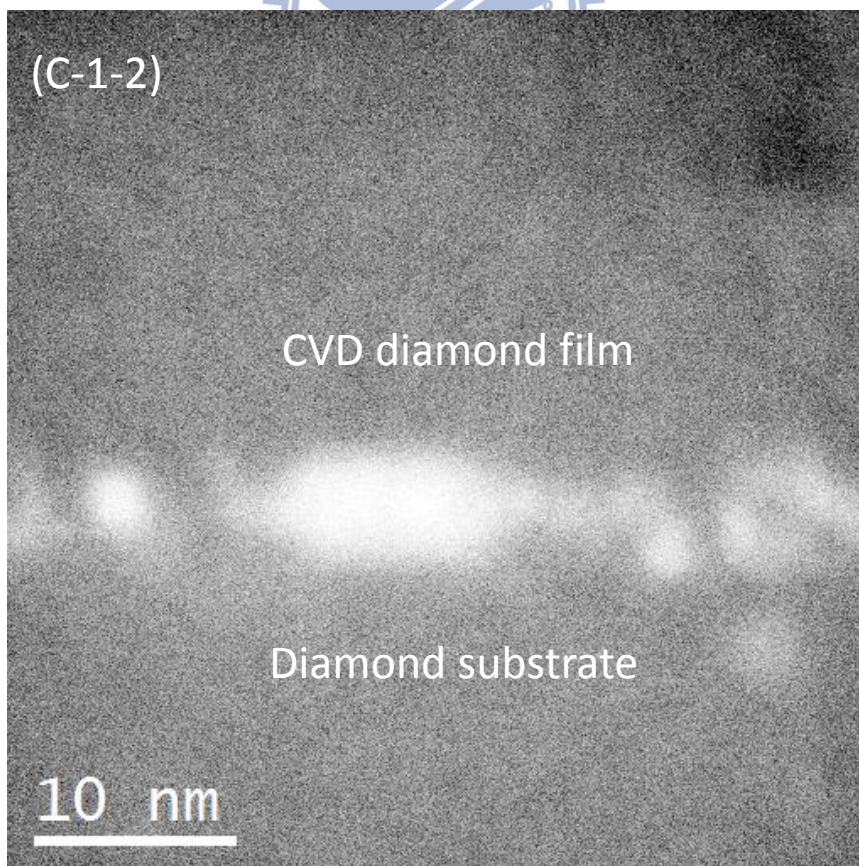
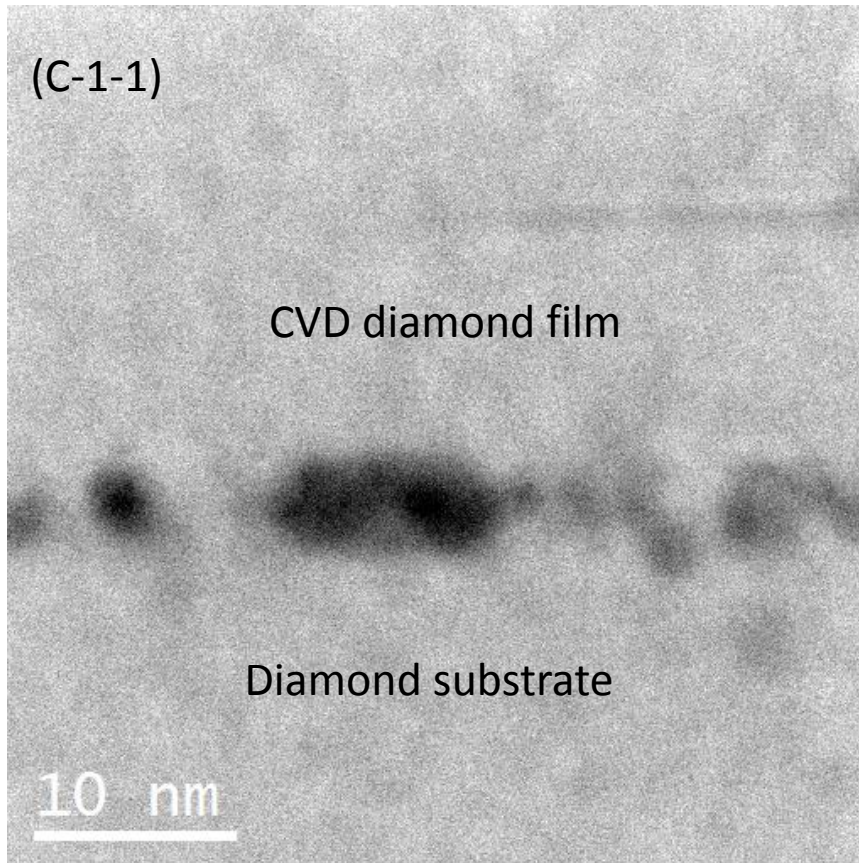


(B-2)



(B-3)





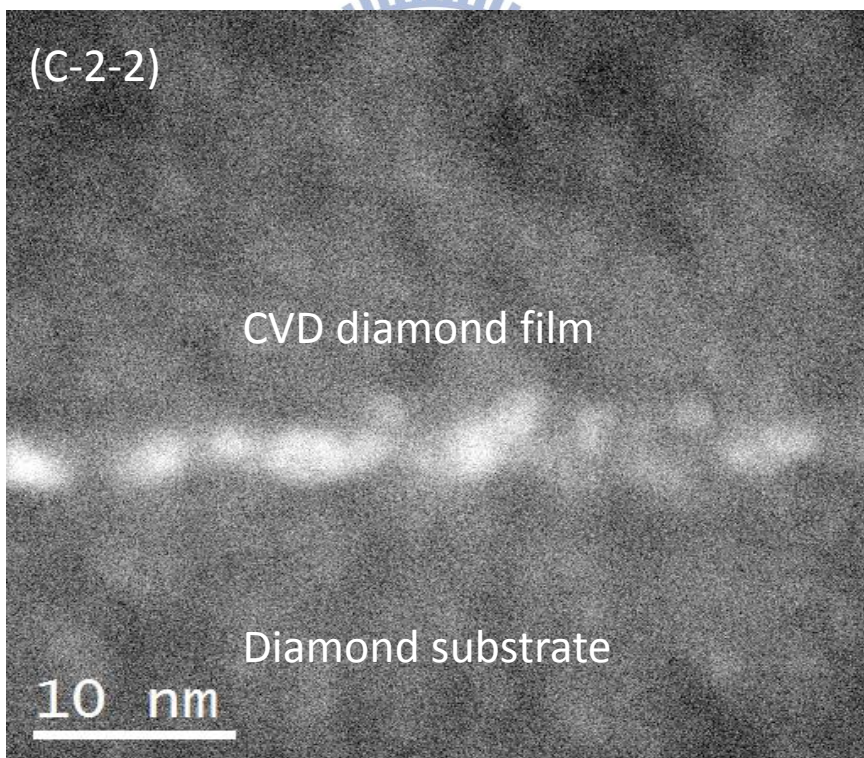
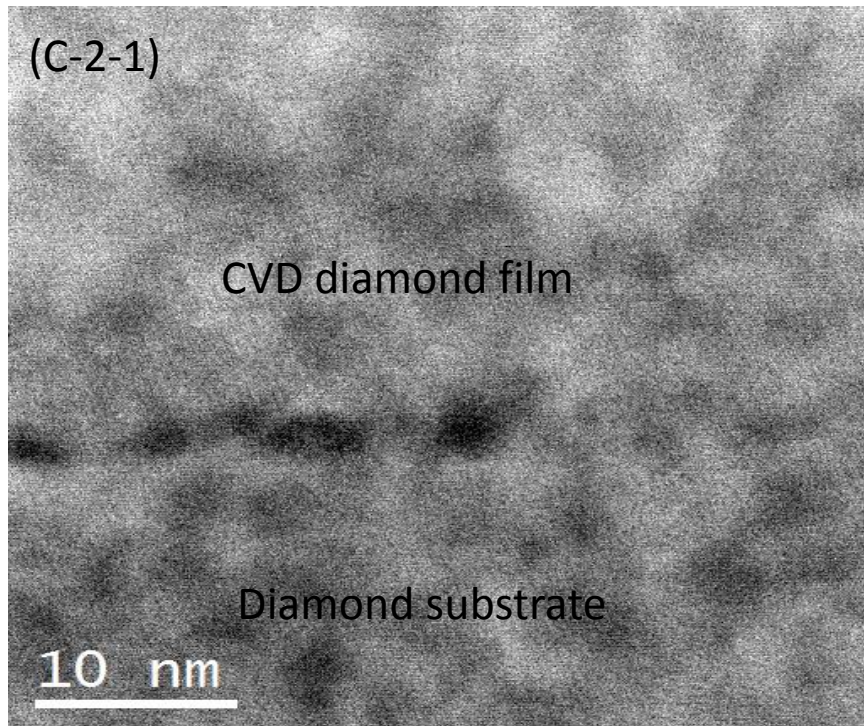


圖 5.2 1.5 kW 機台成長之鑽石膜及其中之矽基量子點 (A)低倍 TEM BF 影像，(B)高倍 HRTEM 影像，(C) STEM-BF 影像(1-1 與 2-1)與 HAADF 影像(1-2 與 2-2)。Zone axis // $\langle 110 \rangle$ 。

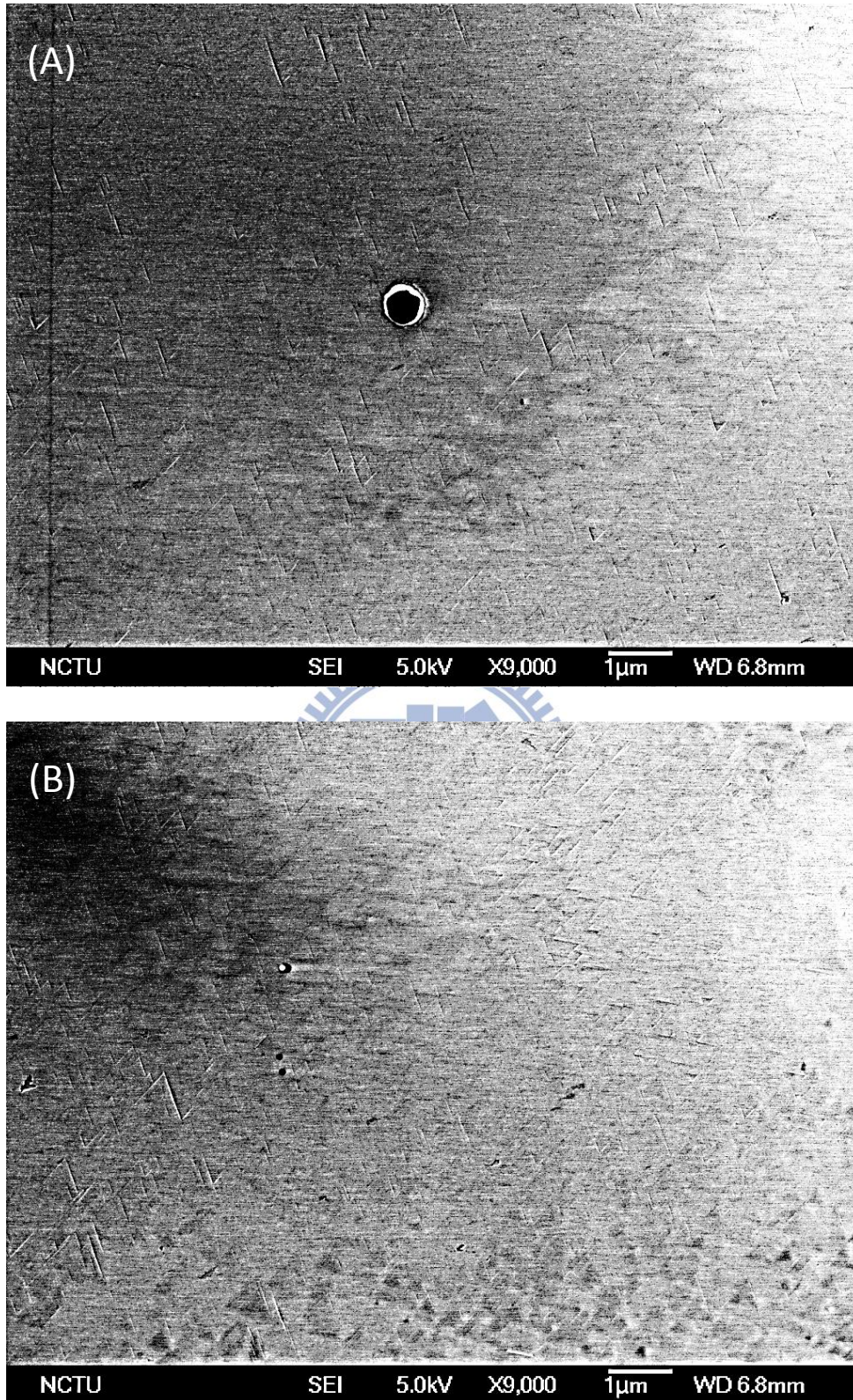
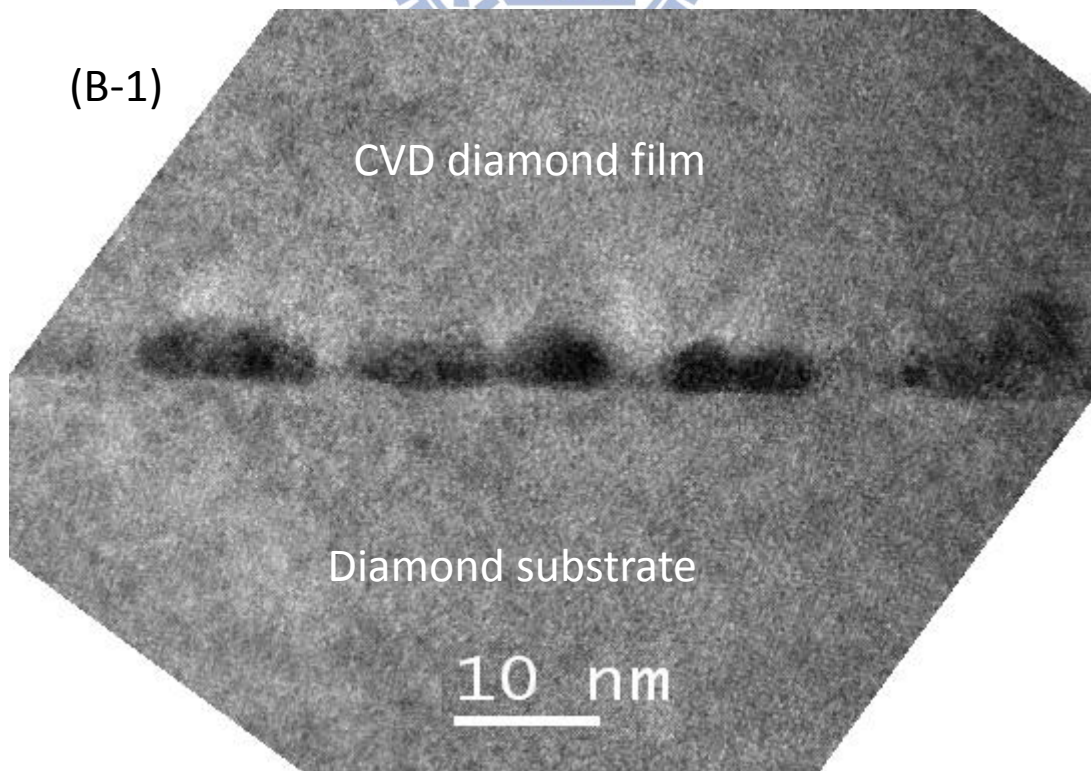
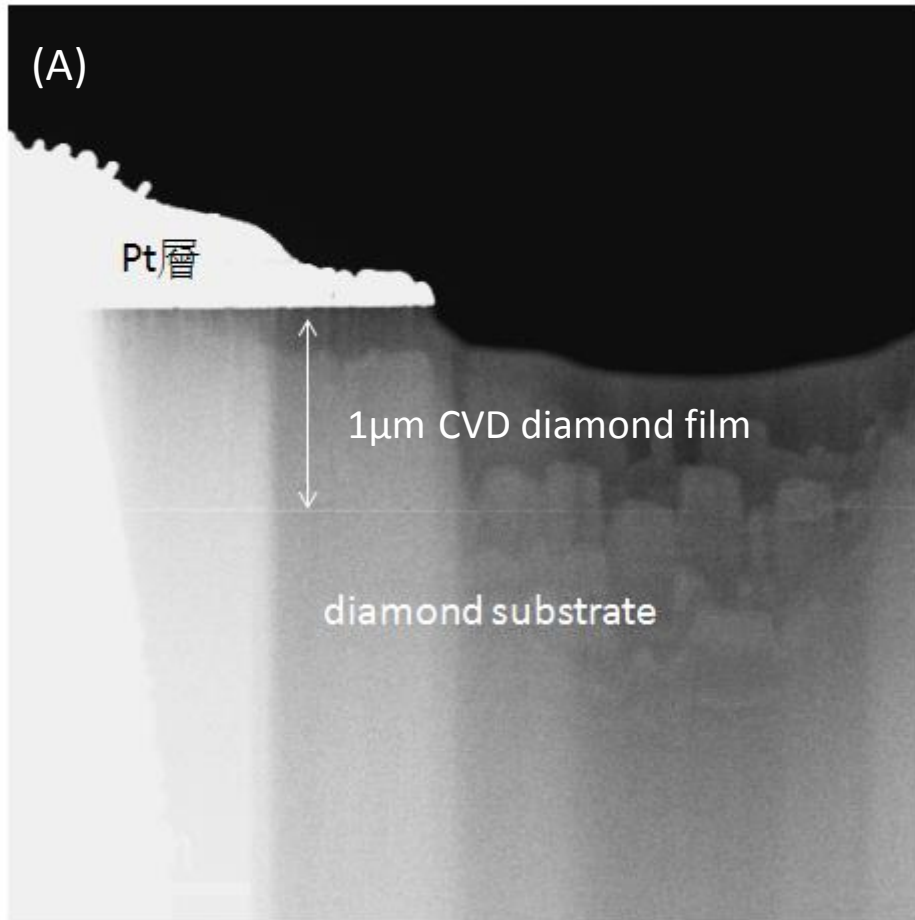
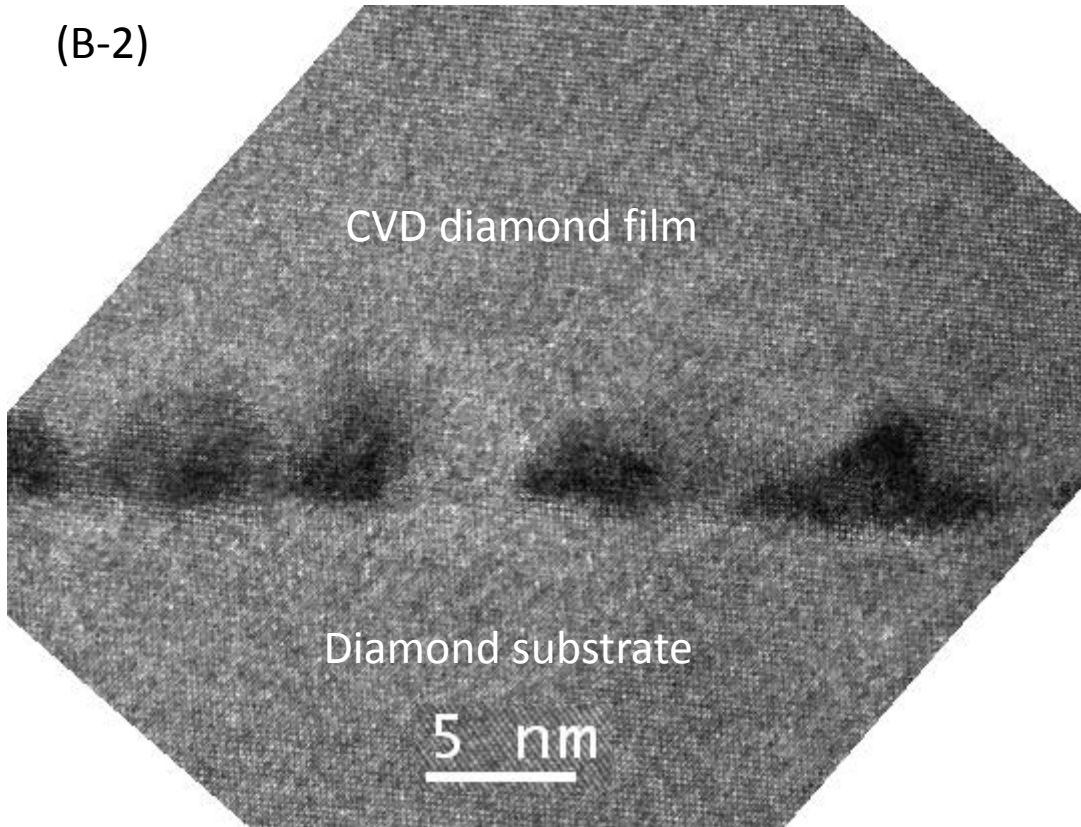


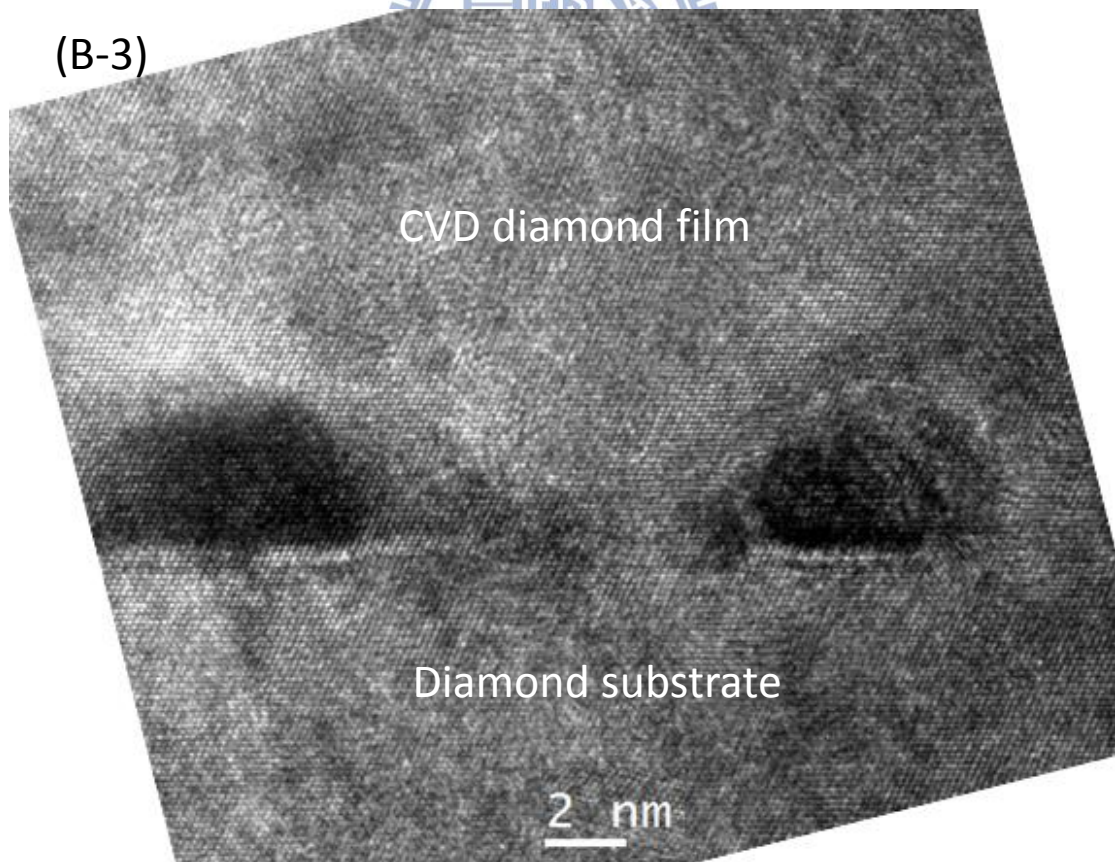
圖 5.3 5 kW 機台成長 2 小時鑽石 SEM 影像 (A) 濺鍍 SiO_x 薄膜後成長，(B) 直接成長。

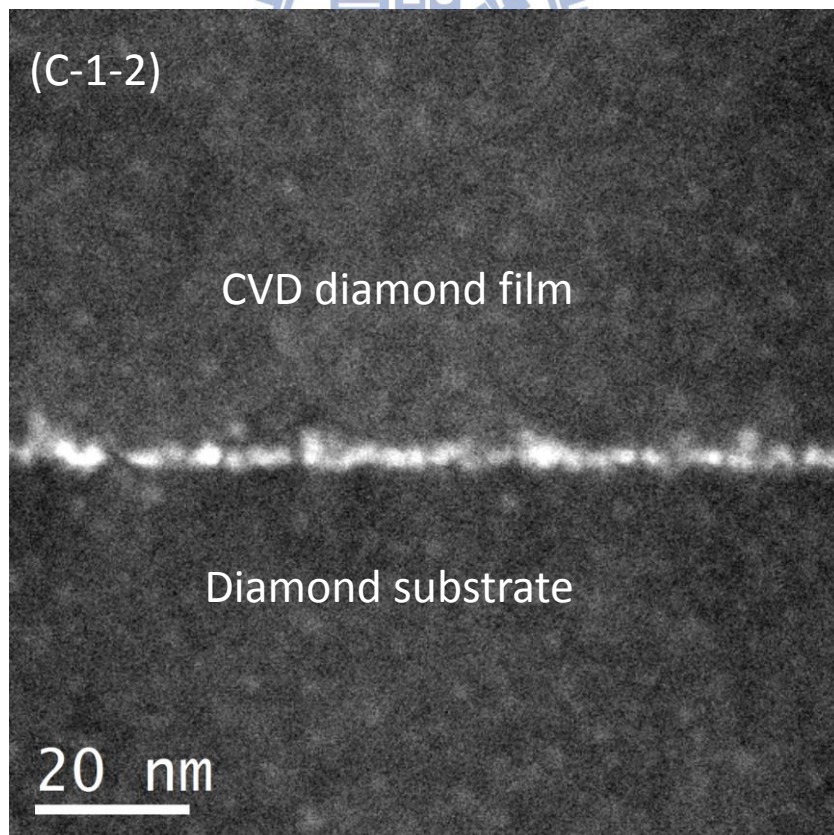
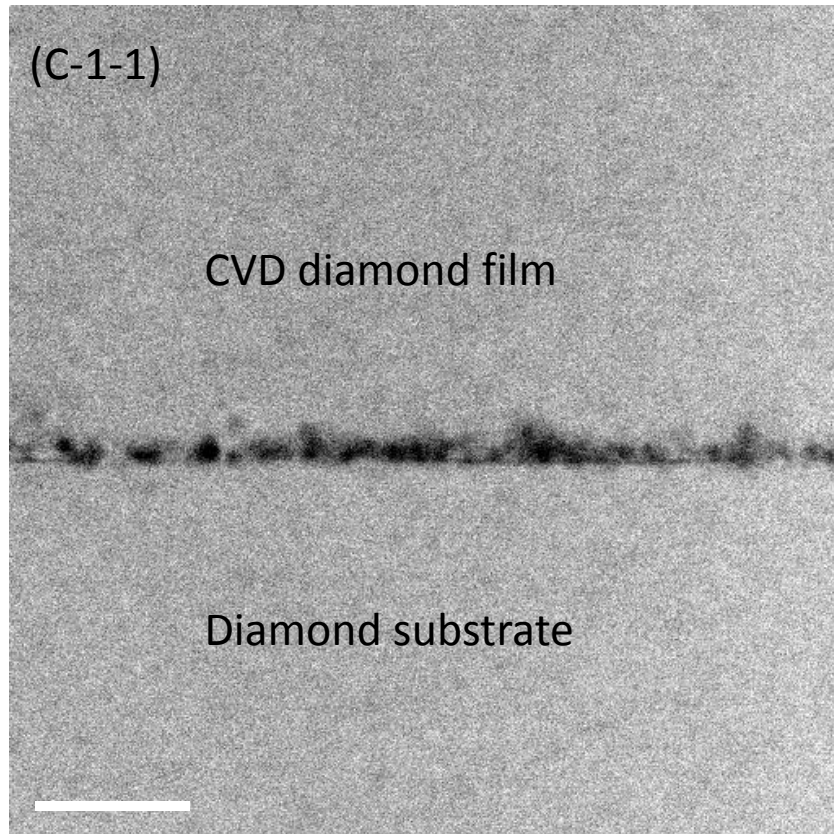


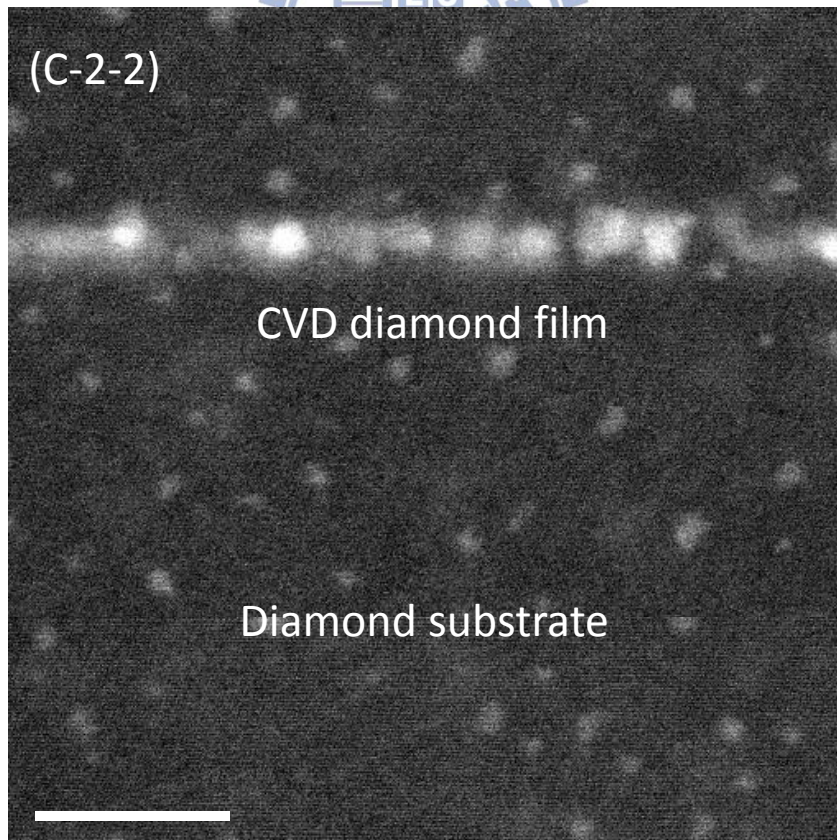
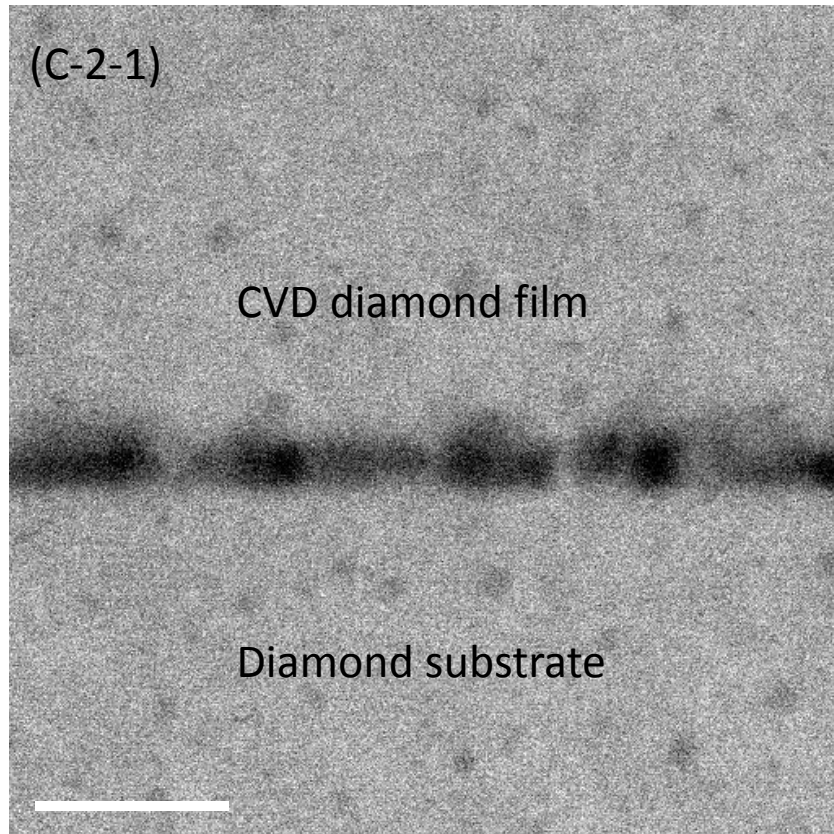
(B-2)



(B-3)







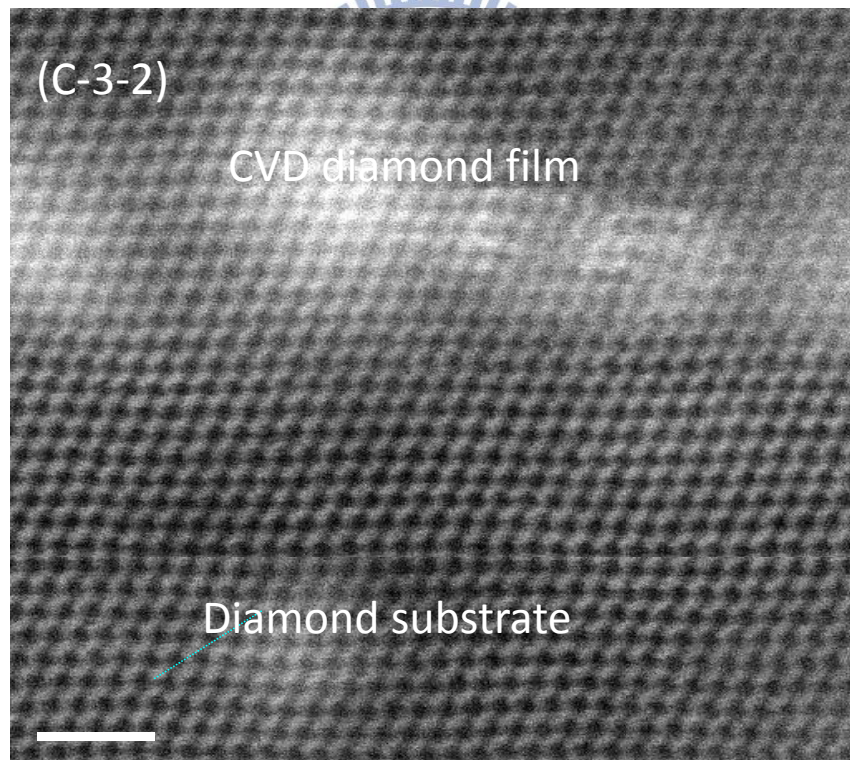
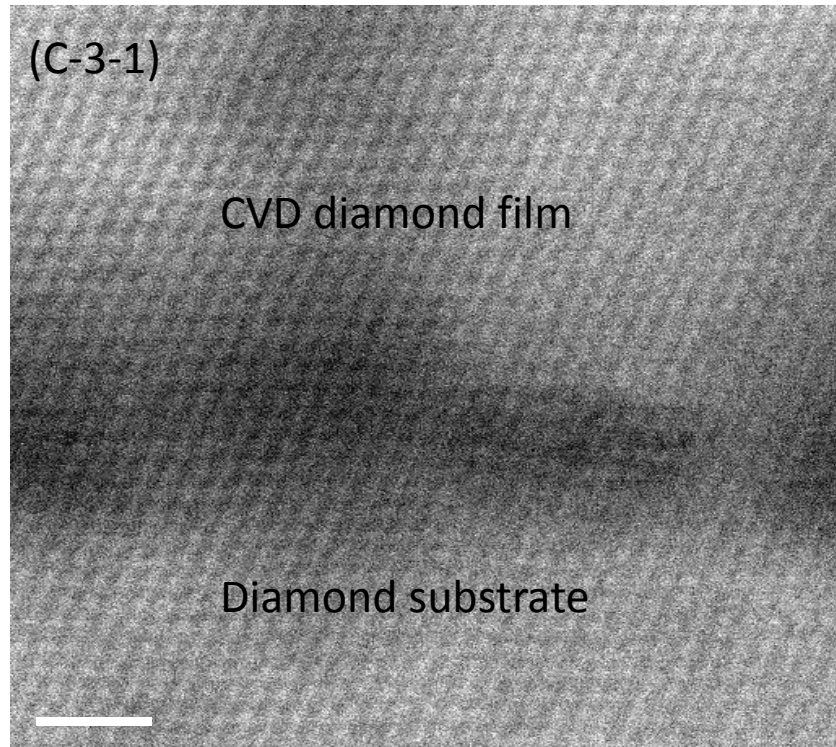
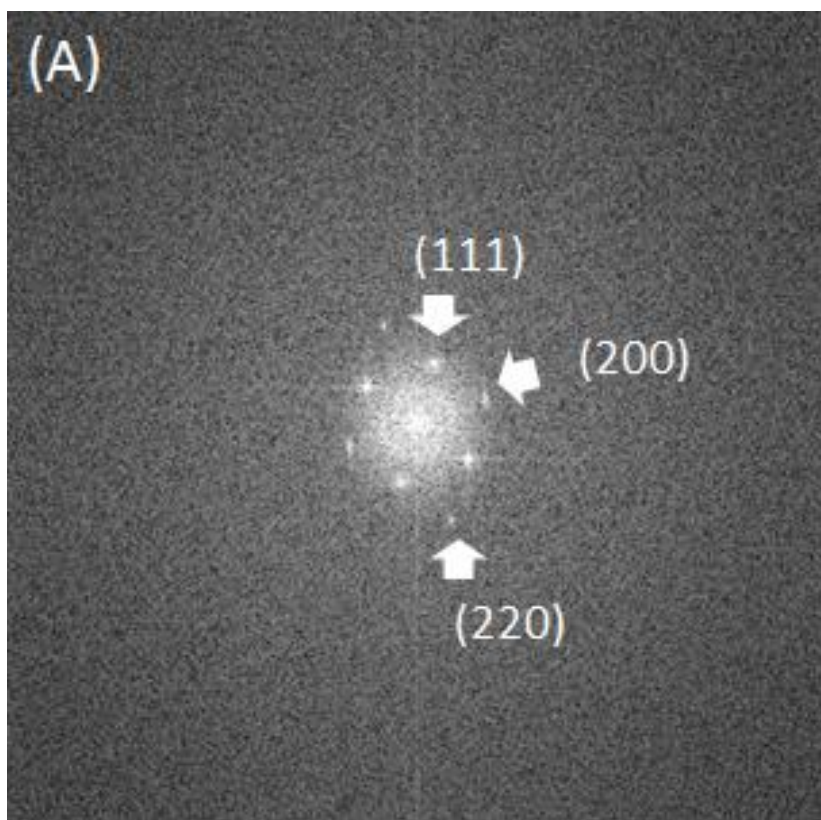
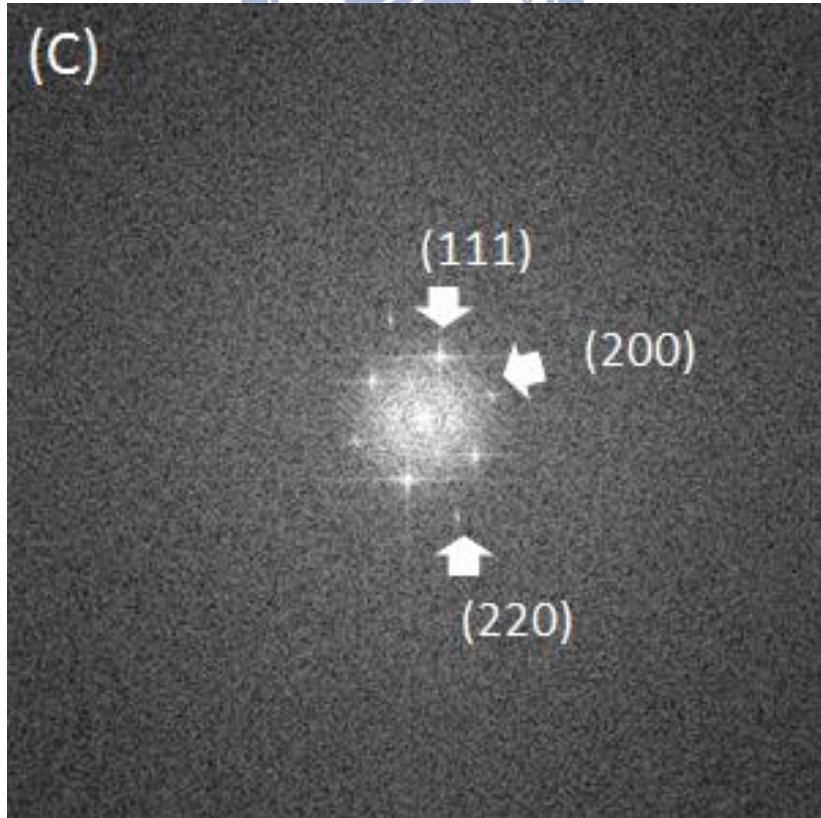
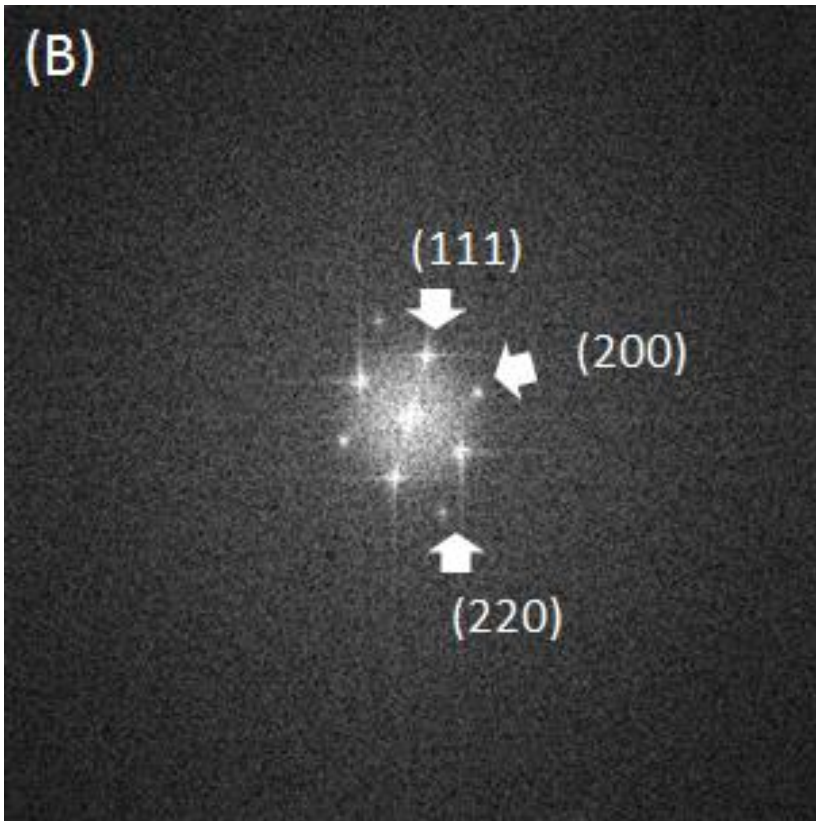


圖 5.4 5 kW 機台成長之鑽石膜及其中之矽基量子點 (A)低倍 TEM 影像, (B)高倍 HRTEM 影像, (C) STEM-BF 影像(1-1、2-1 與 3-1)與 HAAD 影像(1-2、2-2 與 3-2)。Zone axis // $\langle 110 \rangle$ 。

5.2 鑽石膜與基板界面

承接上一節，針對 5 kW 機台成長鑽石膜的試片，分析鑽石膜與基板的界面，分別在基板處、矽基量子點處與鑽石膜處圈選做 Fast Fourier Transform (FFT) 而得的繞射圖形。結果如圖 5.5 所示，三處的繞射圖形沒有太大差異，除鑽石繞射點之外，無其他繞射點出現，顯示 CVD 鑽石膜仍為磊晶形式，且量子點為非晶。





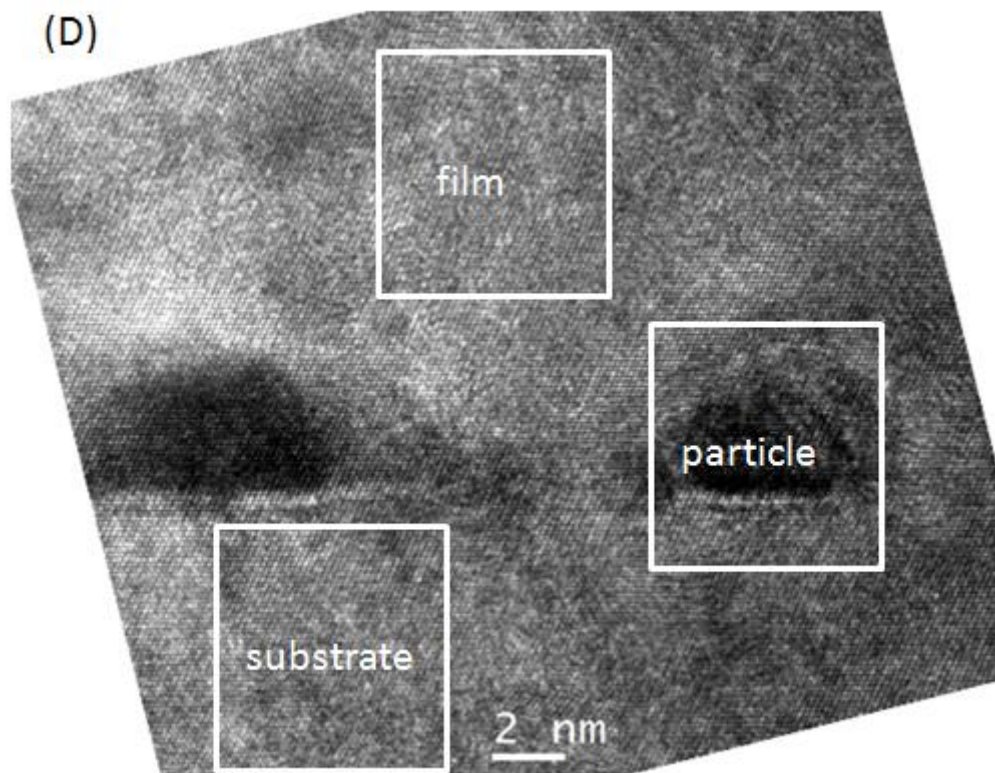


圖 5.5 在 HRTEM 影像不同位置之 FFT 繞射圖形 (A)基板處，(B)矽基量子點處，(C)鑽石膜處，(D)圈選位置。

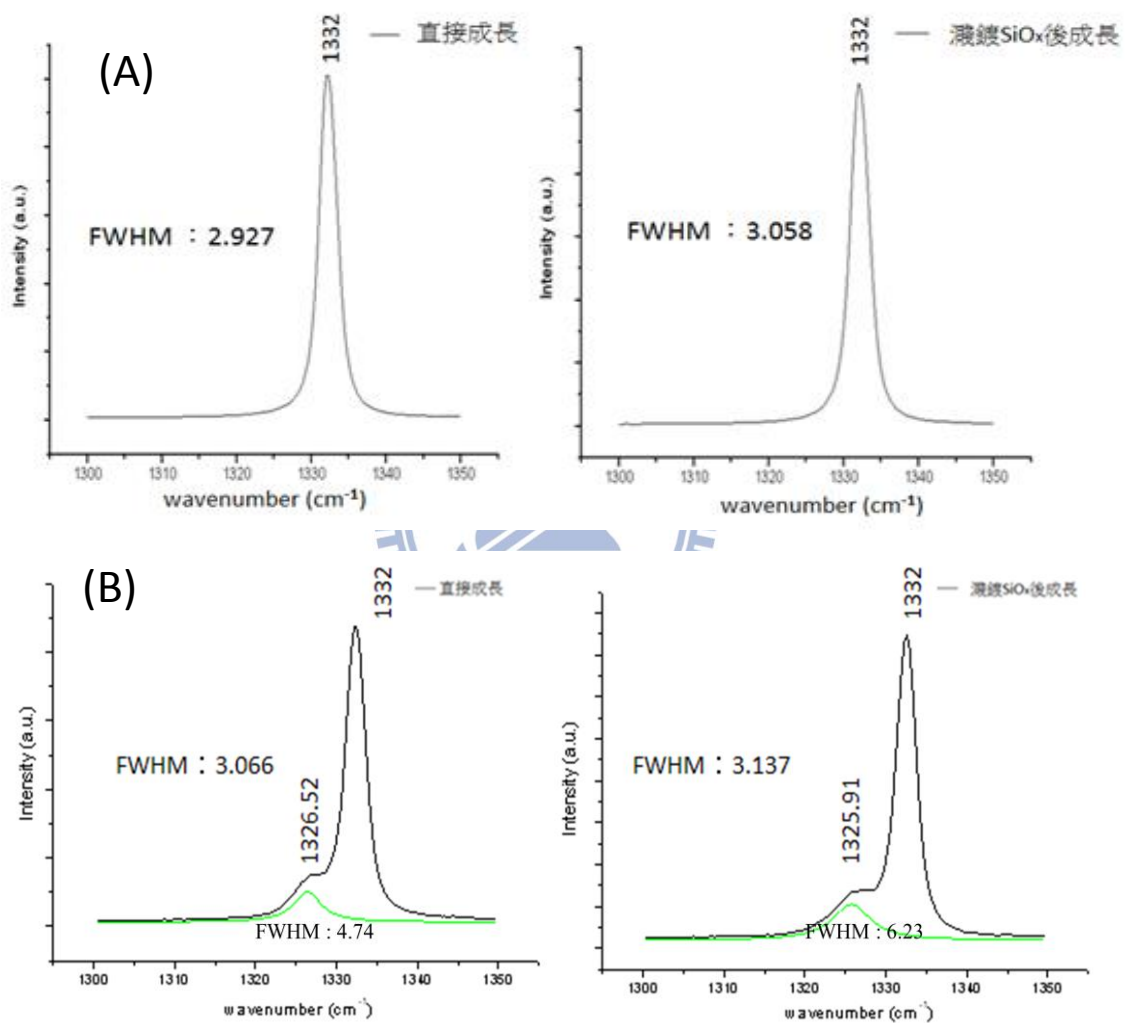
5.3 鑽石膜應力分析

本節以拉曼光譜與 XRD 分析，探討在濺鍍 45 分鐘 SiO_x 薄膜後以 5 kW 機台成長 2 小時、8 小時、12 小時鑽石膜的薄膜應力情形。

5.3.1 鑽石膜拉曼光譜分析

為了了解鑽石膜的應力，將拉曼光譜儀的 confocal hole 調整至 100 μm 再進行分析，比較直接成長鑽石膜及濺鍍 SiO_x 薄膜後再成長鑽石膜的差異。結果如圖 5.6 所示，3 組濺鍍 SiO_x 薄膜後再成長的鑽石膜半高寬皆比直接成長的鑽石膜大，顯示膜品質略差。在成長 8 小時鑽石膜的拉曼光譜中， 1325 cm^{-1} 附近的波峰代表鑽石膜受張應力，造成鍵結振動往低頻率偏移所造成，而文獻中提及 1 GPa 之鑽石膜應力所對應到的拉曼光譜位移為 3.2 cm^{-1} [1]，而鑽石主訊號峰為 1332 cm^{-1} ，經計算後直接成長 8 小時鑽石膜所受的張應力約為 1.71 GPa，而濺鍍後再成長 8 小時的鑽石膜所受的張應力約為 1.90 GPa。當鑽石膜成長時間增加到 12 小時，拉曼光譜上鑽石主訊號峰 1332 cm^{-1} 左邊的波峰完全消失，濺鍍後成長的鑽石膜在光譜上留下小幅包狀波峰，顯示仍有少部分殘留應力，而直接成長的鑽石膜在光譜上幾乎只剩 1332 cm^{-1} 主訊號峰，顯示鑽石膜在成長 8 小時到 12 小時之間有裂痕產生，大部分受張應力的晶格藉此釋放應力，因此對成長 12 小時鑽石膜作表面形貌觀察，如圖 5.7 所示，OM 影像下沒有明顯的裂痕，

但在 SEM 影像中無論濺鍍 SiO_x 薄膜後成長還是直接成長，兩者表面上皆可觀察到裂痕的存在。上述分析顯示鑲埋矽基量子點對鑽石膜應力具調整效果，但不顯著。



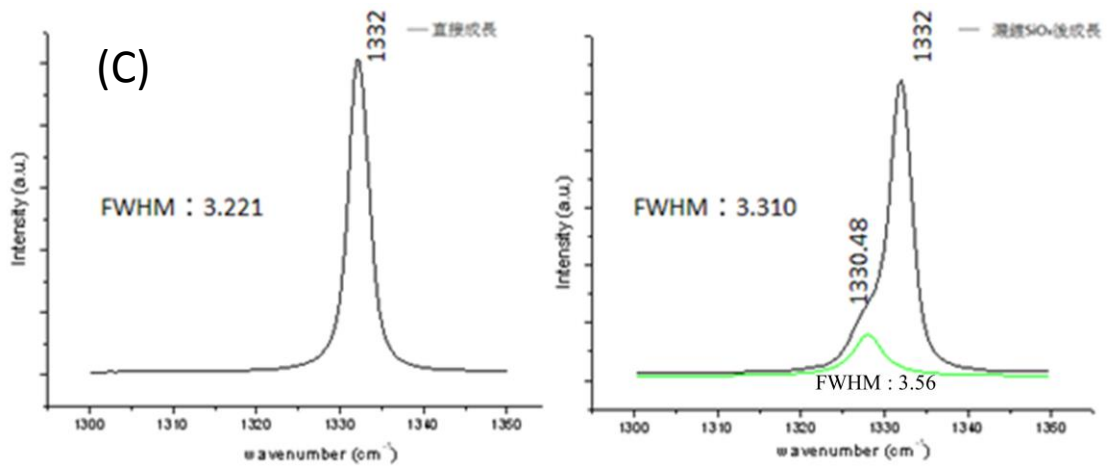


圖 5.6 不同 5 kW 機台鑽石膜成長時間拉曼光譜比較 (A) 2 小時，(B) 8 小時，(C) 12 小時。左邊為直接成長鑽石拉曼光譜，右邊鍍有 SiO_x

之拉曼光譜。

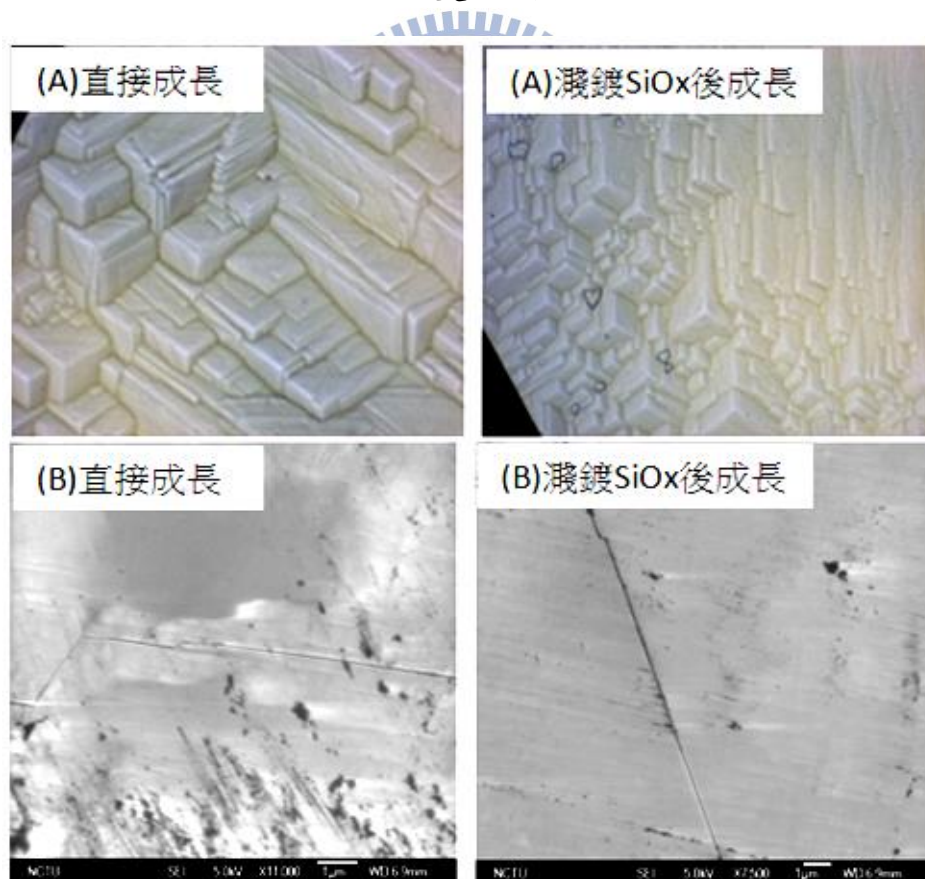


圖 5.7 5 kW 機台成長 12 小時鑽石膜的表面影像 (A) OM 影像，(B)

SEM 影像。

5.3.2 鑽石膜 XRD 分析與倒空間 mapping (RSM)

由前一節得知 5 kW 機台成長 12 小時鑽石膜已出現裂痕，本節以 XRD $2\theta/\omega$ 繞射及 Rocking curve 分析在 45 分鐘 SiO_x 薄膜上成長 2 小時、8 小時的鑽石膜品質，再以 RSM 分析鑽石膜所受應力。

由圖 5.8 的 XRD $2\theta/\omega$ 繞射分析，成長 8 小時鑽石膜的試片在鑽石(111)波峰 43.917° 的左邊出現一包狀波峰，顯示鑽石膜的垂直表面方向的平面間距增大，呈現受張應力的狀態，跟拉曼光譜分析之結果一致。由圖 5.9 的 Rocking curve 分析，本實驗鑽石基板的半高寬約為 22 arcsec，經過成長 2 小時、8 小時鑽石膜後半高寬分別增加為 24 arcsec 及 33 arcsec，雖然鑽石膜品質略微下降，但半高寬增幅僅 50%，顯示本實驗的鑽石膜品質仍為磊晶等級。針對成長 8 小時的鑽石膜作 XRD curve fitting，如圖 5.10 所示，其波峰約在 43.858° ，經過換算後鑽石膜的(111)平面間距變化率為 +0.117%。

由圖 5.11 的鑽石非對稱面(220) RSM 分析，成長 2 小時的鑽石膜僅有基板的訊號，顯示所受的應力微弱，與拉曼光譜分析一致。成長 8 小時的鑽石膜在基板訊號的右下方出現鑽石膜的訊號(圈選處)，顯示鑽石膜在垂直方向與水平方向皆受張應力。若以鑽石體模數(bulk modulus, B) 443 GPa 及 dilatation $= \Delta V/V = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = 0.00109 + 0.00100 + 0.00125 = 0.00343$ (假設 x 方向 $\langle 112 \rangle$ 跟 y 方向 $\langle 110 \rangle$ 的應

變相等，z 方向// $\langle 111 \rangle$ ，則靜壓(hydrostatic pressure) = $B \times \Delta V/V = 1.52 \text{ GPa}$ ，造成的拉曼波峰位移 = $1332 - (3.2 \times 1.52) = 1327.14 \text{ cm}^{-1}$ ，若再加上 shear 的影響，則拉曼波峰偏移(singlet)至 1325.91 cm^{-1} ，數據如表 5.1 所示 [2]。對照上一節，由 RSM 分析得到的應力值(約 1.52 GPa)與拉曼光譜分析得到的應力值(約 1.90 GPa)接近，而些微的差異可能來自：(1)拉曼光譜相對於 XRD 繞射是屬於較局部的觀察，(2)機台自身的誤差。

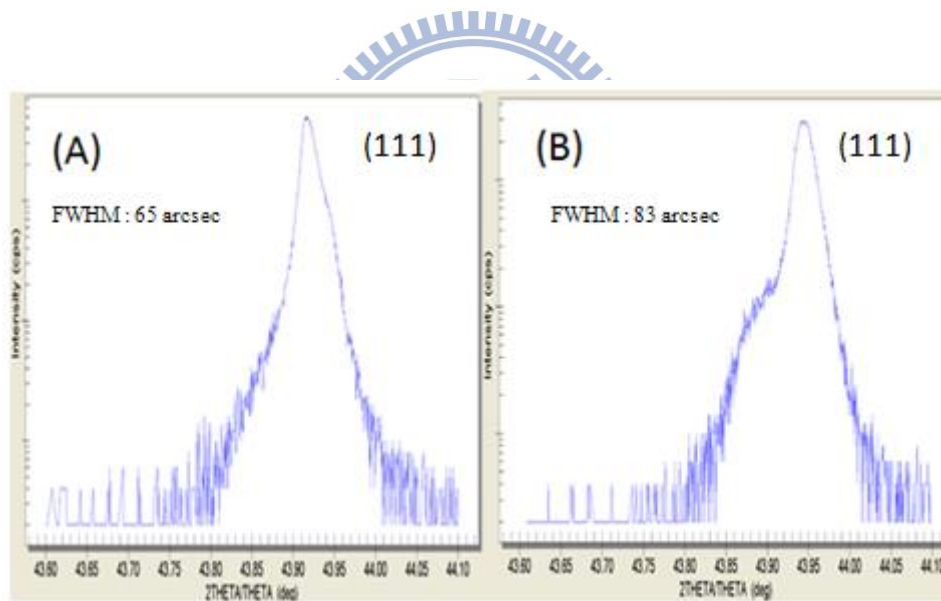


圖 5.8 不同成長時間鑽石膜 XRD $2\theta/\omega$ 分析 (A) 2 小時，(B) 8 小時。

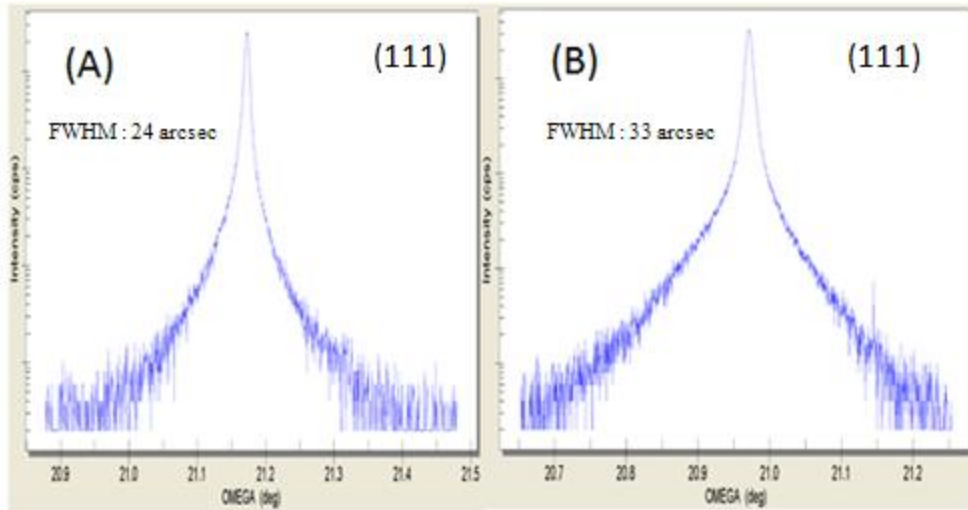


圖 5.9 不同成長時間鑽石膜 Rocking curve (A) 2 小時，(B) 8 小時。

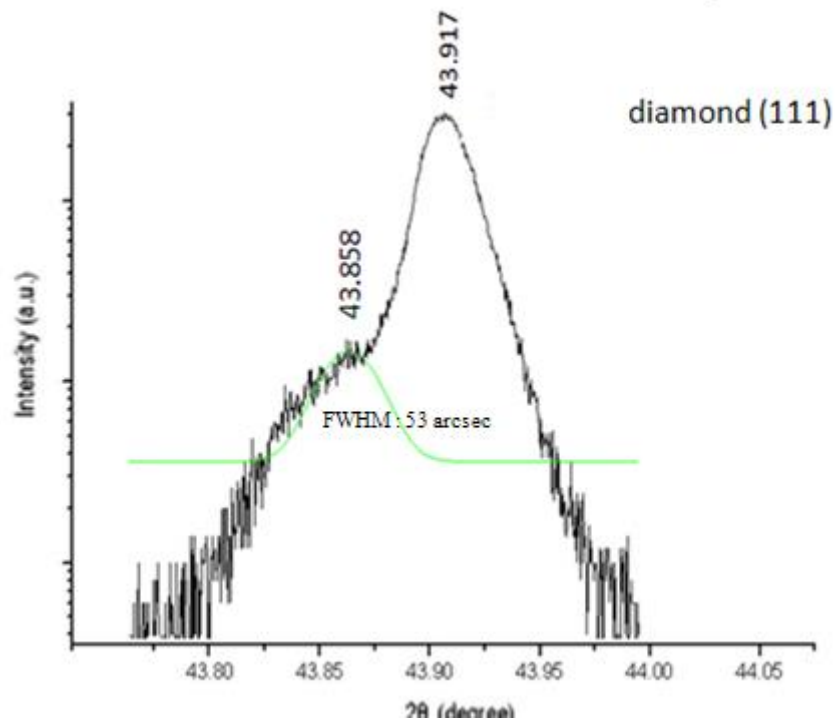


圖 5.10 成長 8 小時鑽石膜 XRD curve fitting。

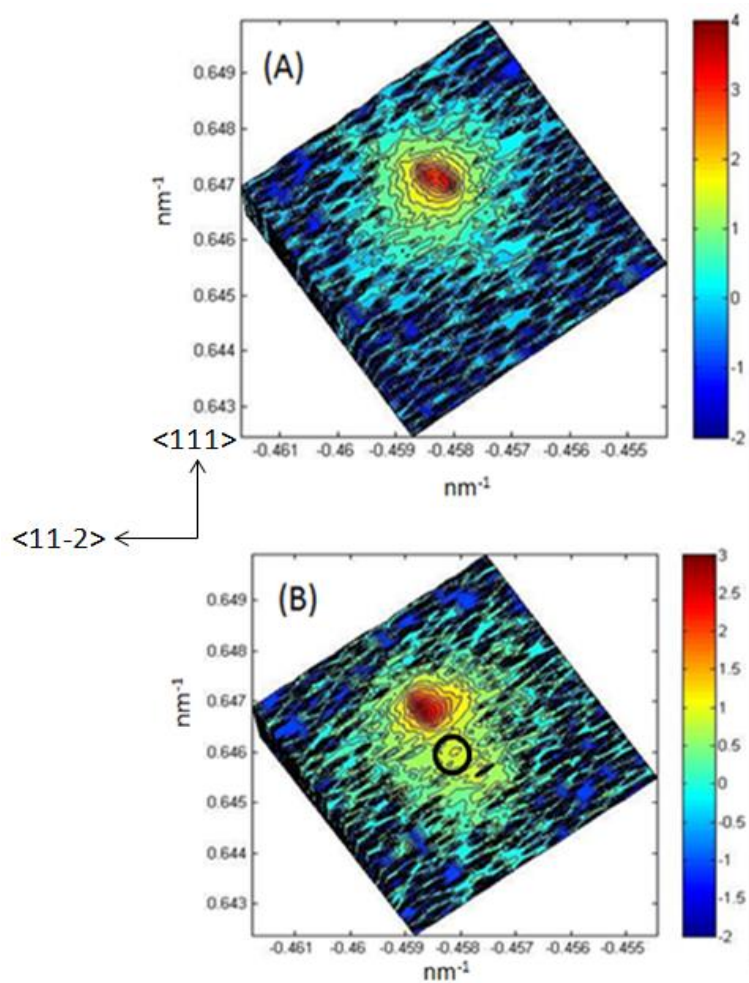


圖 5.11 不同成長時間鑽石(220)RSM分析 (A) 2 小時，(B) 8 小時。

表 5.1 利用 RSM 分析成長 8 小時鑽石膜變化情形。

方向	鑽石<111>方向	鑽石<11-2>方向
Q 基板訊號(nm^{-1})	0.64673	-0.45885
Q 鑽石膜訊號(nm^{-1})	0.64592	-0.45835
平面間距 d 變化率	+0.125%	+0.109%
體積變化率 $\Delta V/V = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})$	0.343%	
應力值	+1.52 GPa	

註: $x // \langle 112 \rangle$, $y // \langle 110 \rangle$, $z // \langle 111 \rangle$

5.4 鑽石膜中的矽基量子點

本節探討在 TEM 影像中觀察到鑲埋在鑽石膜裡的量子點，藉 STEM-EDS 分析其成分，再由不同鑽石膜成長功率、濺鍍不同 SiO_x 膜厚比較量子點尺寸、性質變化。

5.4.1 矽基量子點的分析

由 5.1 節中圖 5.2 及圖 5.4 的 TEM 影像，發現在鑽石膜成長後，濺鍍的 SiO_x 薄膜變成量子點形式鑲埋於鑽石膜中，藉 STEM-EDS 的 Line Scan 確認其成分，如圖 5.11 所示，在對比較亮的量子點處，EDS 中 Si 訊號較高、O 次之，而到對比較暗的鑽石膜處 Si、O 的訊號一起下降，顯示這些量子點的成分主要為 Si，另一成份為 O，為矽基量子點。再以 STEM-EDS 做定量分析，但由於整體訊號不高，機台背景值必須考慮進去，因此掃描基板處與當做背景值。如圖 5.12 所示，背景值強度占量子點處強度約十分之一。接著在圖 5.12(A)選出 5 個對比較強的點(箭頭處)，取此 5 點的 EDS spectrum 平均值，再經過換算後，矽基量子點成分比例為 $\text{SiO}_{0.6}$ 。另外由圖 5.4 (B-3)量子點處沒有晶格條紋，及 5.2 節中沒有鑽石之外的繞射點，可以證實矽基量子點為非晶質。

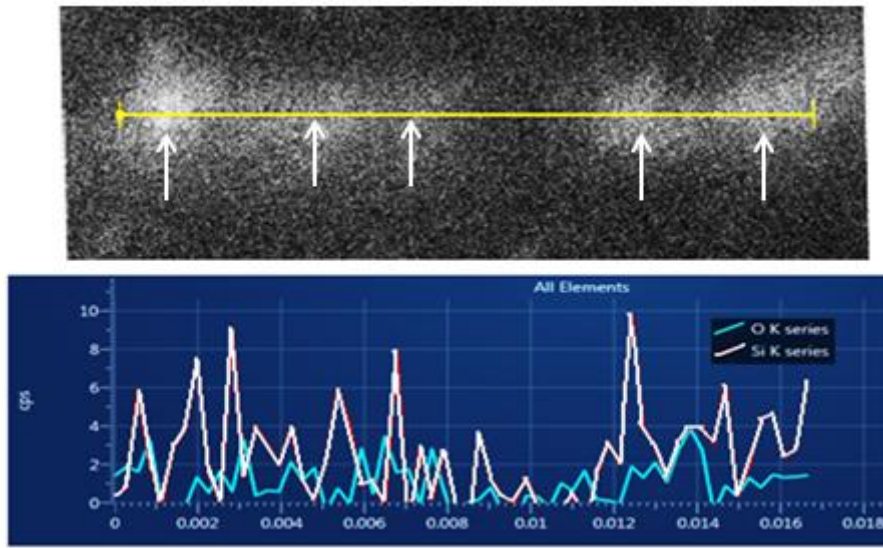


圖 5.12 矽基量子點的 STEM-EDS 分析 (A)STEM ADF 影像，(B)對應的 Line Profile。

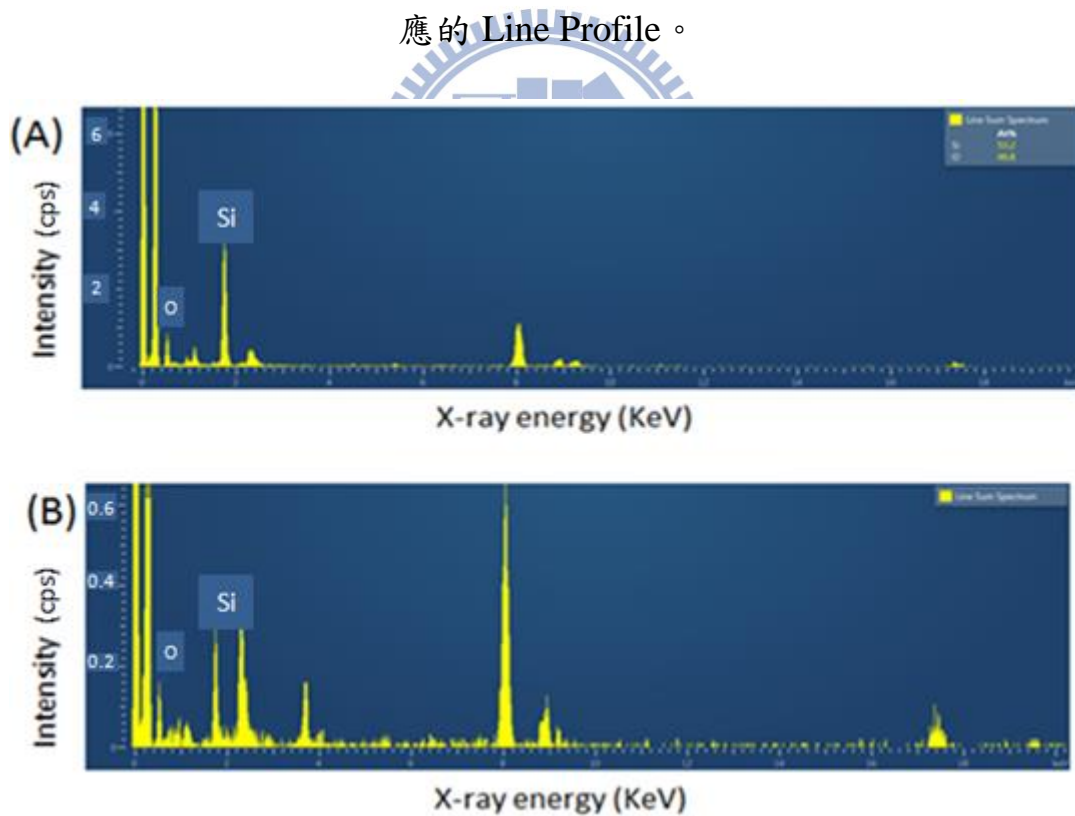


圖 5.13 不同處的 STEM-EDS spectrum (A)矽基量子點處，(B)基板處。

5.4.2 不同製程溫度對矽基量子點的影響

在 3.5 節中提到，本實驗使用兩台微波功率不同的 MPCVD，分別是 1.5 kW 及 5 kW，5kW 機台的製程溫度較高，以之成長高品質鑽石膜，而本節將探討不同機台對矽基量子點的影響。將兩個已濺鍍 45 分鐘 SiO_x 薄膜的鑽石試片分別置入 1.5 kW 機台及 5 kW 機台中，分別成長厚度約 $1\mu\text{m}$ 的鑽石膜，分析兩性質的差異，如圖 5.14 所示。1.5 kW 機台使用的成長參數為 1000 W、75 torr 及 0.5% 甲烷濃度，成長 1 小時，而 5 kW 機台為 1300 W、80 torr 及 0.5% 甲烷濃度，成長 2 小時。

接著由拉曼光譜分析，如圖 5.15 所示，只剩 480cm^{-1} 附近的 TO band 較明顯，且以 5kW 機台成長的鑽石膜強度略高。由圖 5.16 的 PL 光譜，主要波峰有兩處，400 nm 附近的波峰來自鑽石基板 [3] 或光源自身訊號，另一波峰位置分別在 524 nm 及 525 nm，且 5 kW 機台的強度較高。純鑽石膜只在 400 nm 有波峰，顯示 525 nm 附近的波峰來自矽基量子點。回顧 4.2 節， SiO_x ($0.7 < x < 1$) 薄膜的 PL 發光波長在 600 nm 附近，當其變成量子點形式並被鑽石膜覆蓋後，其 PL 發光波長位置偏移至 525 nm 附近，這種由尺寸縮小造成波峰藍移的現象，可用量子侷限效應(Quantum Confinement Effect)來解釋之。上述拉曼光譜與 PL 光譜中，5 kW 機台強度皆略高，顯示以 5 kW 機台

成長鑽石膜的試片中非晶矽含量較高。

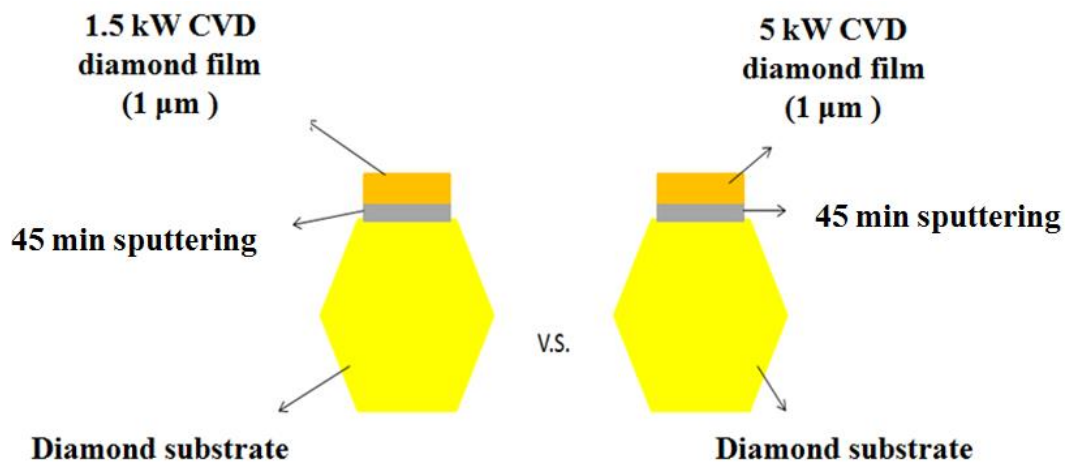


圖 5.14 在 SiO_x 薄膜上以不同溫度成長鑽石膜示意圖。

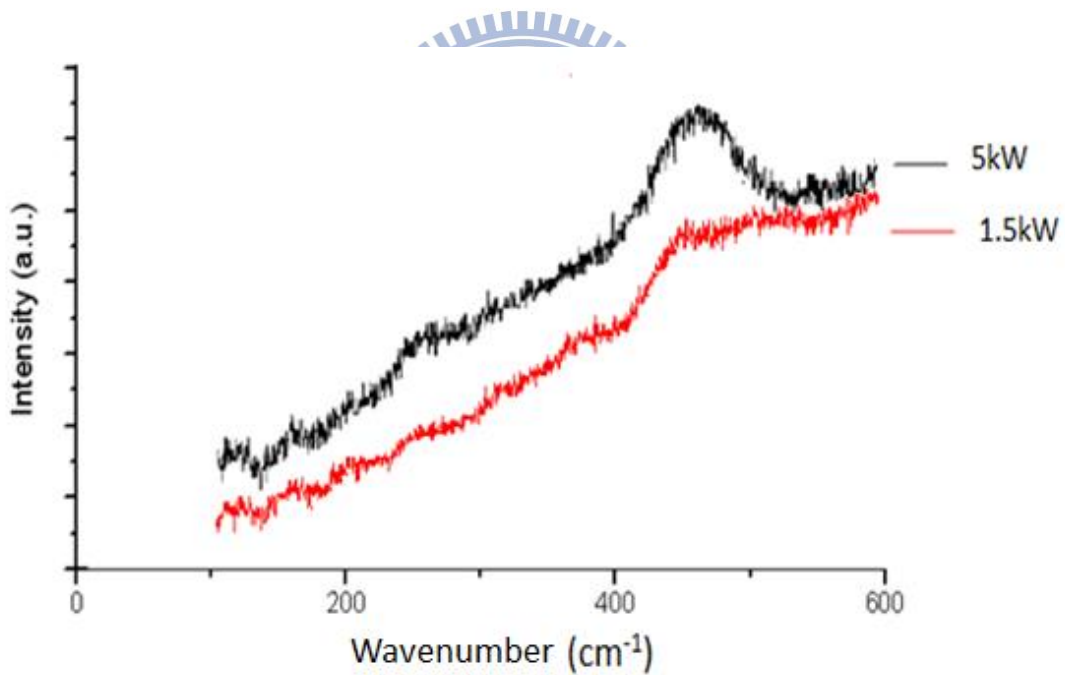


圖 5.15 在 SiO_x 薄膜上以不同溫度成長鑽石膜的拉曼光譜比較圖。

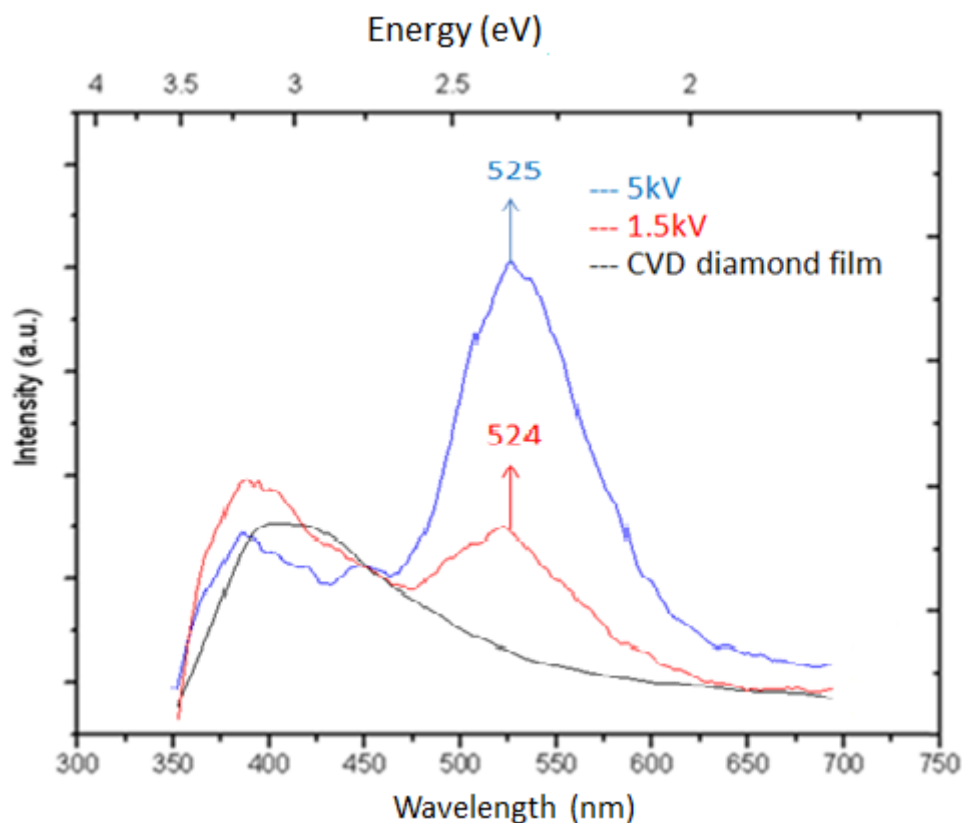


圖 5.16 在 SiO_x 薄膜上以不同溫度成長鑽石膜的 PL 光譜比較圖。

5.4.3 不同矽氧化物膜厚對矽基量子點的影響

根據文獻改變量子點的尺寸便可改變其能隙 [4]，為此調整濺鍍時間研究是否能改變鑲埋的矽基量子點尺寸。本節以 15 分鐘、30 分鐘、45 分鐘及 90 分鐘 4 組不同的濺鍍時間，再以 1.5 kW 機台成長 $1 \mu\text{m}$ 厚度的鑽石膜，如圖 5.17 所示，再以 TEM 影像各取 25 個邊緣較明顯的量子點作尺寸分布，量測方法如圖 5.18 所示。

由圖 5.19 拉曼光譜圖，發現較顯著的波峰只剩 480 cm^{-1} 附近的 TO band，其餘波峰皆消失，尤其是濺鍍時間 15 分鐘、30 分鐘的兩

組試片，其拉曼光譜上幾乎沒有起伏。TO band 的強度大致上與濺鍍時間成正比，濺鍍時間越長拉曼強度越高，顯示鑲埋在鑽石膜裡的含有較多量的非晶矽基量子點。

由 PL 光譜，如圖 5.20 所示，除了濺鍍時間 15 分鐘的試片沒有明顯波峰之外，其他 3 組試片皆出現了明顯波峰，而且隨著濺鍍時間加長，其波峰由 510 nm、524 nm 變為 536 nm，由上一節分析我們得知 PL 發光的成因來自鑲埋在鑽石膜中的矽基量子點，配合圖 5.21 的尺寸分布圖，發現波峰位置隨著尺寸縮小而藍移，而這種現象則可用量子侷限效應(Quantum Confinement Effect)來解釋：濺鍍時間越長，鑲埋在鑽石膜中的量子點尺寸越大，其能隙會縮小導致 PL 發光波長變長。

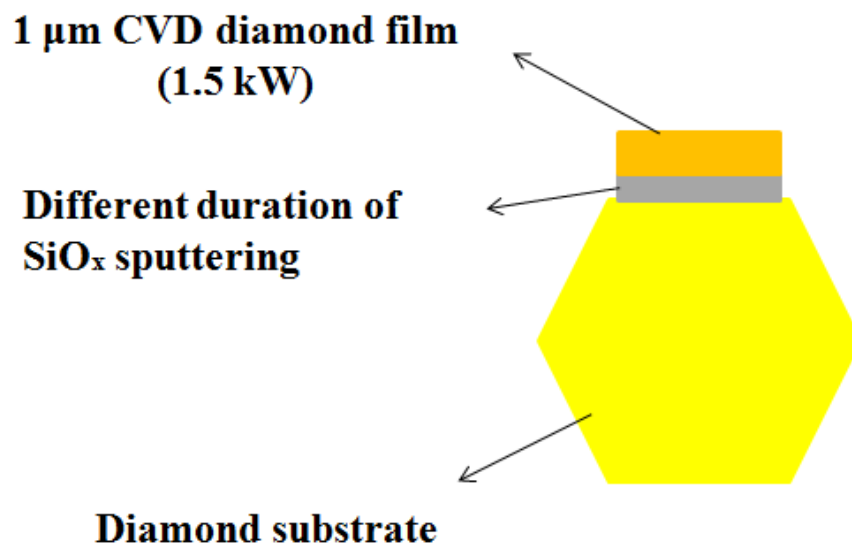


圖 5.17 在不同膜厚 SiO_x 薄膜上成長鑽石膜示意圖。

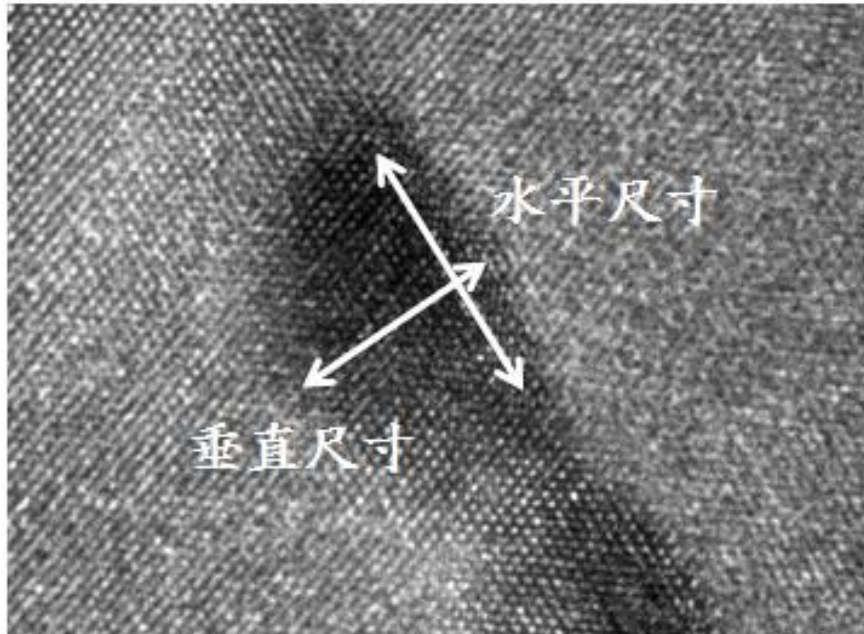


圖 5.18 量子點尺寸量法。

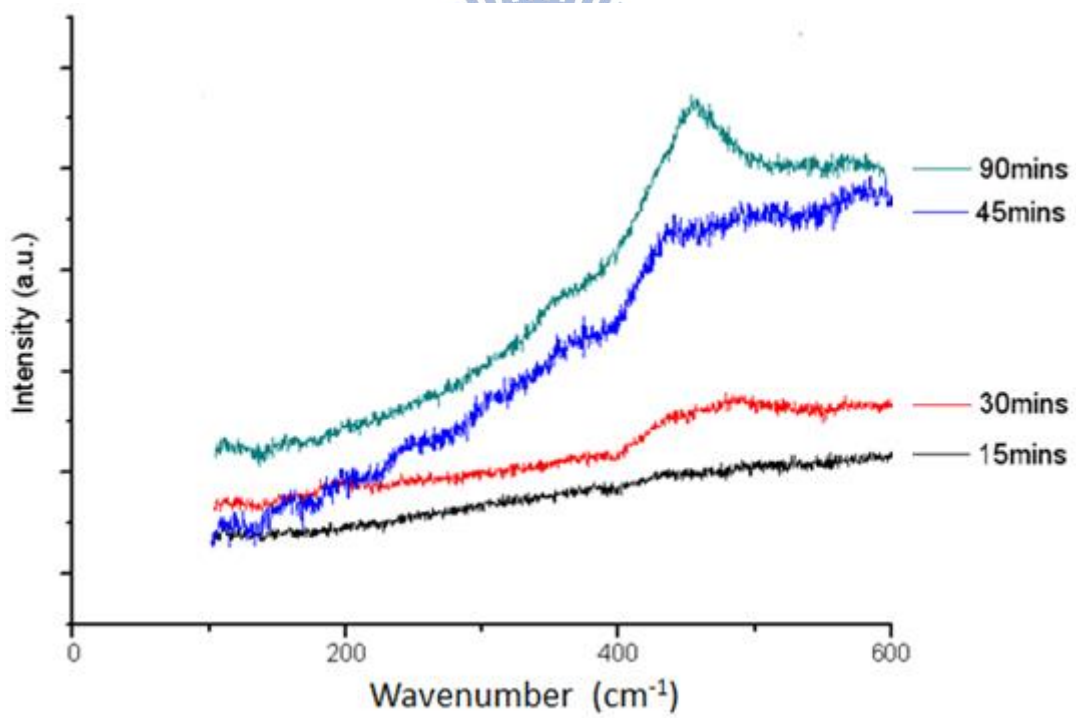


圖 5.19 在不同膜厚 SiO_x 薄膜上成長鑽石膜的拉曼光譜比較圖。

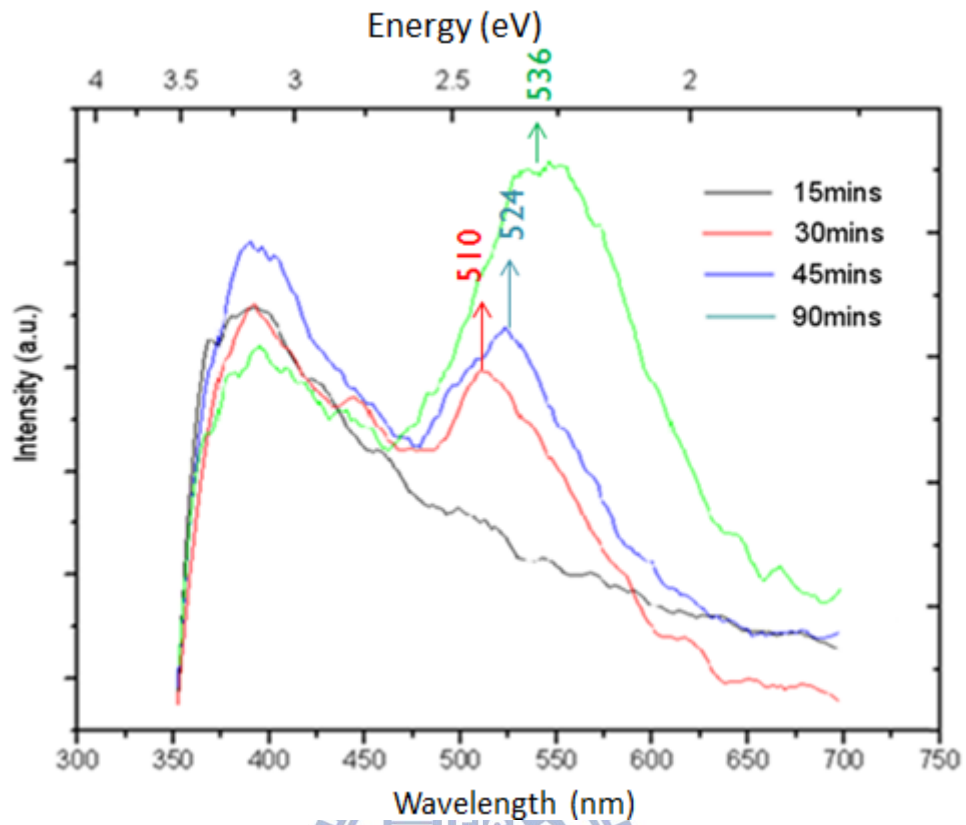
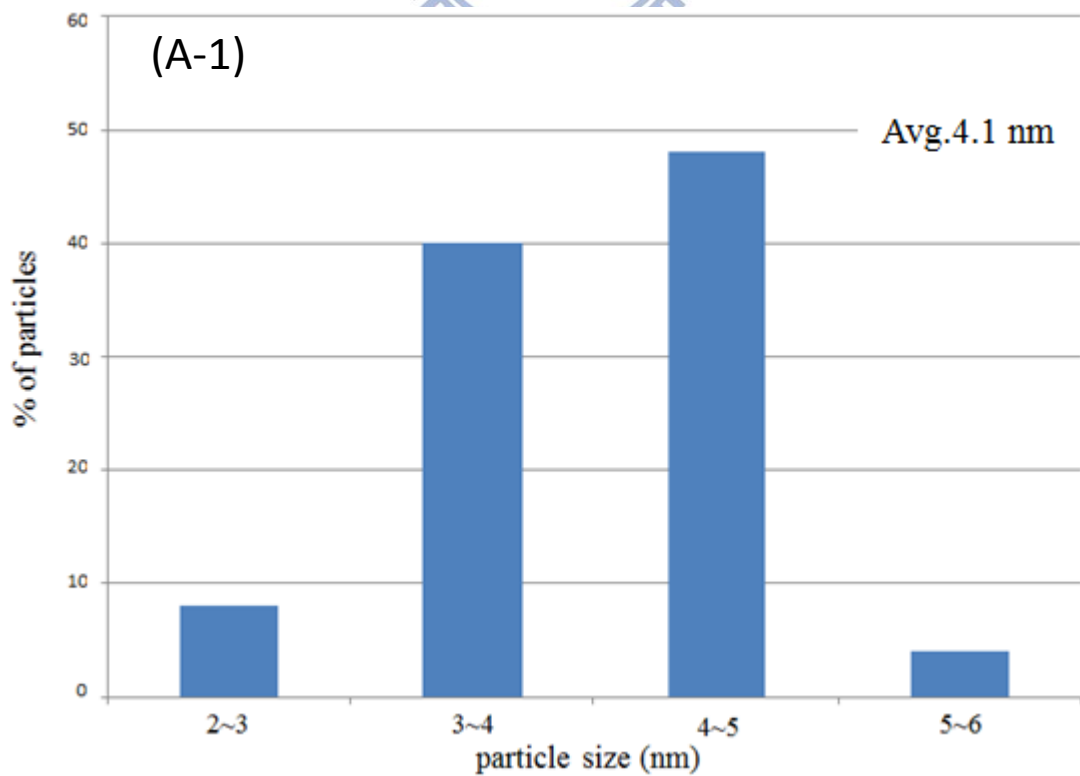
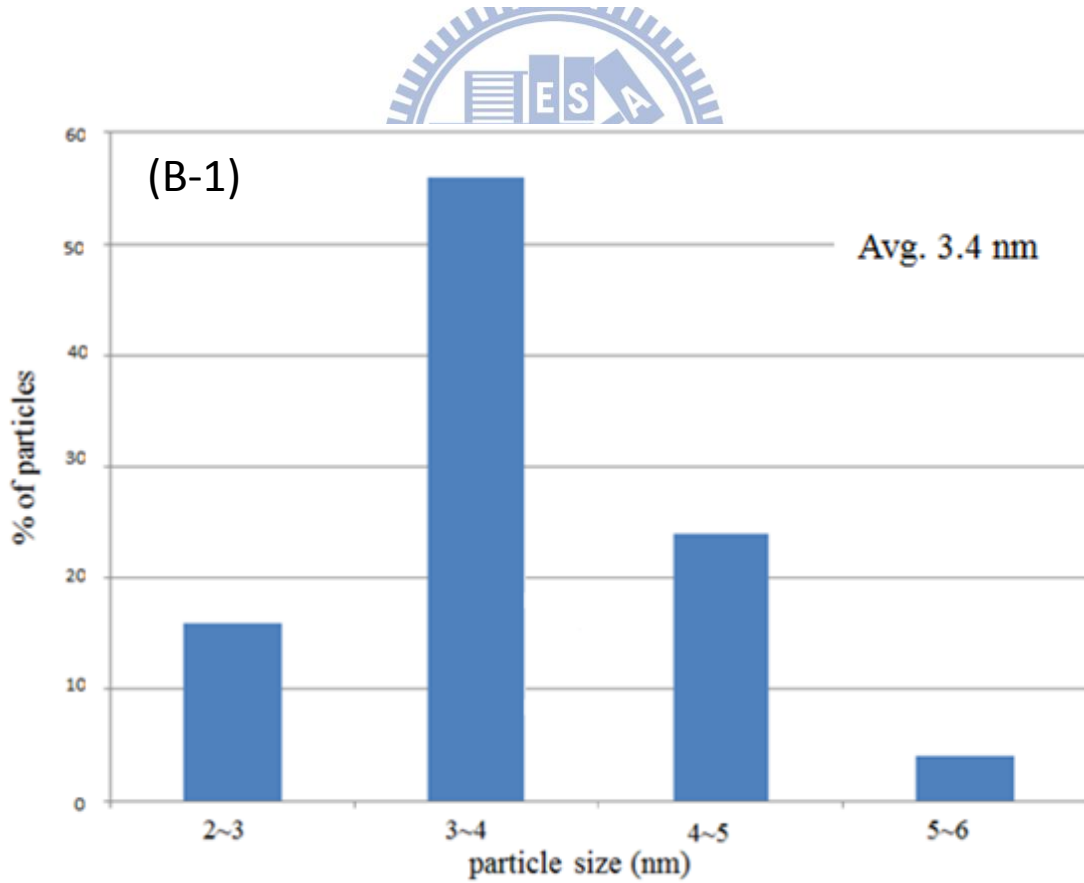
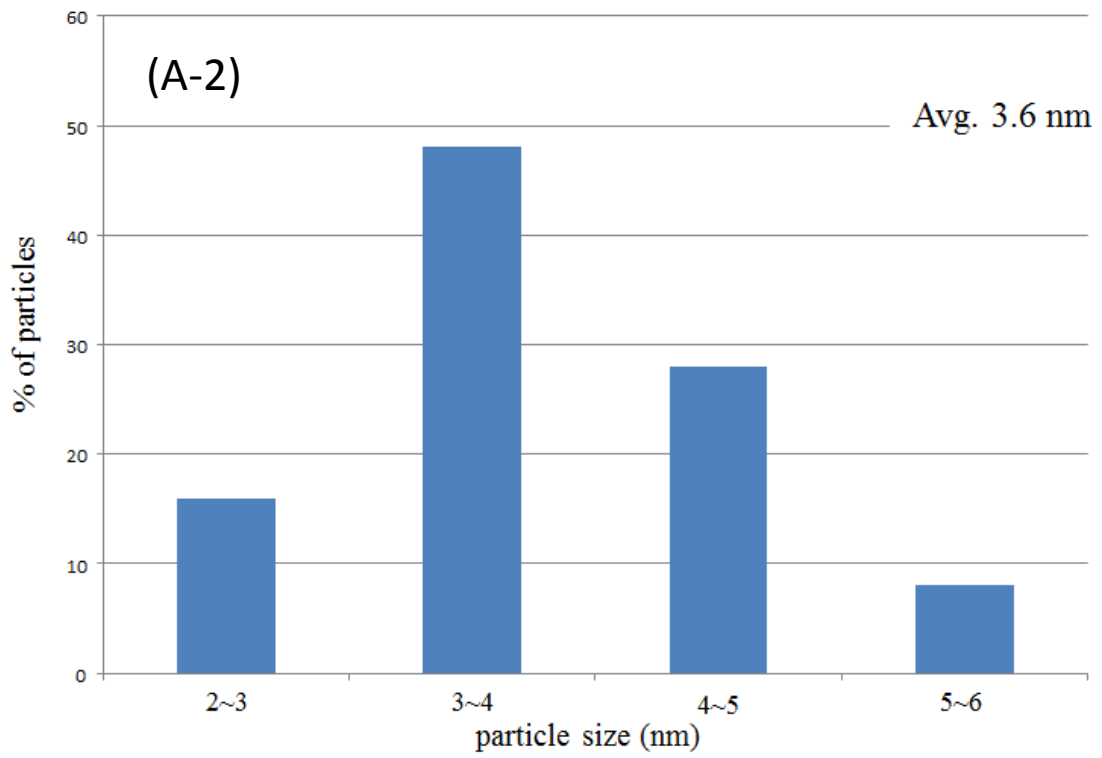


圖 5.20 在不同膜厚 SiO_x 薄膜上成長鑽石膜的 PL 光譜比較圖。





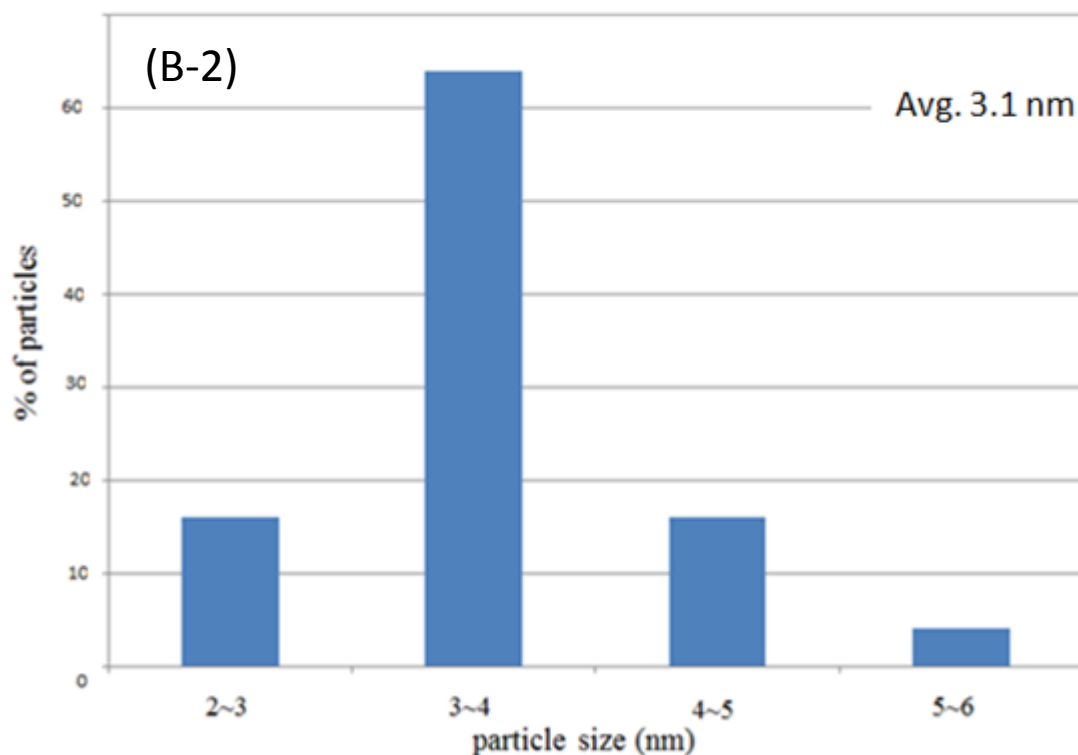


圖 5.21 不同濺鍍時間下鑲埋於鑽石膜中的矽基量子點尺寸分布
 (A-1)濺鍍 90 分鐘水平尺寸，(A-2)濺鍍 90 分鐘垂直尺寸，(B-1) 濺鍍
 45 分鐘水平尺寸，(B-2) 濺鍍 45 分鐘垂直尺寸。

表 5.2 矽基量子點尺寸與對應之 PL 發光波長

SiOx sputtering duration	30 min	45 min	90 min
Average QD size	3.0 ± 0.1 nm	3.25 ± 0.1 nm	3.85 ± 0.5 nm
PL peak (nm)	510	524	536
Energy (eV)	2.431	2.366	2.313

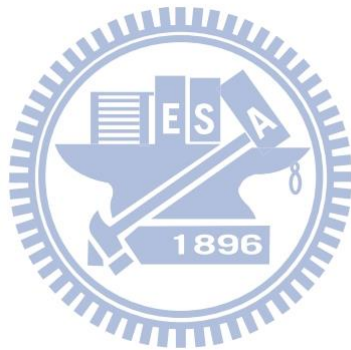
5.5 結論

本章探討在鑲埋矽基量子點的鑽石膜，包含鑽石膜的形貌和應力、界面情形及矽基量子點的性質，由上述實驗得到下列結論：

- (1) 鑲埋矽基量子點不影響同質磊晶鑽石膜的成長。
- (2) 鑽石膜的品質因鑲埋矽基量子點略為下降。
- (3) 矽基量子點對鑽石應力有調整效果但不顯著。
- (4) 矽基量子點(尺寸 3 ~ 4 nm)成分以 Si 及 O 為主，且為非晶質，比例 $\text{SiO}_{0.6}$ 。
- (5) 濺鍍同樣膜厚的 SiO_x 薄膜，以較高製程溫度成長鑽石膜，在拉曼光譜及 PL 光譜上強度較高。
- (6) SiO_x 薄膜濺鍍時間越長，鑲埋矽基量子點尺寸越大(3.1 ~ 4.1 nm)，對應的 PL 發光波長越長(510 ~ 536 nm)

5.6 參考文獻

- [1] M. H. Grimsditch, et al., "Effect of uniaxial stress on the zone center-optical phonon of diamond", Physical Review B, 18, pp. 901, 1978.
- [2] M. Mermoux, et al., "Micro-Raman scattering from undoped and phosphorous-doped (111) homoepitaxial diamond films: Stress imaging of cracks", Applied Physics, 97, 2005.
- [3] A. M. Zaitev, Optical Properties of Diamond, Springer, 2001
- [4] Y. T. Chen, "Size Effect on the Photoluminescence Shift in Wide Band-Gap Material: A Case Study of SiO₂-Nanoparticles ", Tamkang Journal of Science and Engineering, 5, 2, pp. 99-106, 2002
- [5] Z. T. Kang, "Synthesis of silicon quantum dot buried SiO_x films with controlled luminescent properties for solid-state lighting", Nanotechnology, 17, pp. 4477-4482, 2006



第六章 總結與未來研究

本研究第一部分以磁控濺鍍(Magnetron Sputtering)沉積 SiO_x 薄膜在(111)單晶鑽石基板上，藉由 EDS、拉曼光譜、PL 光譜分析 SiO_x 薄膜的成分組成為 SiO_x ($0.7 < x < 1$)。再藉由 SEM、AFM 分析經氫電漿蝕刻後之 SiO_x 薄膜，發現薄膜表面呈顆粒狀，且蝕刻時間越長顆粒尺寸越小。第二部分以微波電漿化學氣相沉積(MPCVD)在 SiO_x 薄膜上成長同質磊晶鑽石膜，鑽石膜以側向成長方式經由合併而形成磊晶。以 HRTEM 及 STEM-HAADF 影像觀察鑲埋於鑽石膜中的量子點，證實量子點為非晶，尺寸約為 4 nm，以 STEM-EDS 分析量子點成分比例約為 $\text{SiO}_{0.6}$ ，證實這些矽基量子點是由 SiO_x 薄膜轉變而來。XRD 繞射、拉曼光譜得知鑲埋矽基量子點的鑽石膜應力可達 1.5-1.9 GPa，表示量子點對應力調整仍有效果；當鑽石膜厚度達 4 ~ 6 μm ，表面可觀察到裂痕產生；鑽石膜品質因矽基量子點而略微下降。拉曼光譜與 PL 光譜分析，得知濺鍍同樣膜厚的 SiO_x 薄膜，以製程溫度較高但是鑽石沉積速率較低的機台成長鑽石膜其強度較高。藉由濺鍍不同膜厚的 SiO_x 薄膜，可得到不同的矽基量子點尺寸，發現在 PL 光譜上的發光波長隨量子點尺寸變小而產生藍移。

本論文之製程仍有繼續延伸的部份可供研究，首先是改變製程條件，研究是否能得到更小(~ 1 nm)或更大(~ 5 nm)的量子點。第二，

以退火處理或更高的沉積溫度進行實驗，研究鑲埋的量子點是否有結晶的情形。最後，本實驗的量子點中含有大量的氧，藉改變沉積條件研究是否能得到由純 Si 構成的量子點。

