

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

交流偏壓對鑽石成核影響之研究

**The Effect of Alternating Current Biasing  
on Diamond Nucleation on Si (100) Substrate**

研究生：何克彬

指導教授：張立博士

中華民國九十四年八月

交流偏壓對鑽石成核影響之研究

**The Effect of Alternating Current Biasing  
on Diamond Nucleation on Si (100) Substrate**

研究生：何克彬

Student : Ko-Ping Ho

指導教授：張立博士

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 of Science

In Materials Science and Engineering

August 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年八月

# 交流偏壓對鑽石成核影響之研究

研究生：何克彬

指導教授：張立 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

## 中文摘要

本實驗以交流偏壓輔助成核在微波電漿化學氣相沉積設備中合成鑽石膜於單晶矽 (100) 之基材上，主要探討交流訊號對鑽石成核是否有異於一般負偏壓之效果。藉由掃描式電子顯微鏡 (SEM)、原子力顯微鏡 (AFM)、穿透式電子顯微鏡 (TEM)、Raman 光譜儀等分析技術，試圖瞭解交流偏壓成核成長鑽石膜後在高方向性鑽石 (highly oriented diamond, HOD) 的比例、鑽石膜均勻性以及鑽石品質上的表現是否獲得改進。

實驗中先以一般負偏壓所能達之最佳偏壓成核參數 (2 % CH<sub>4</sub>/-200 V bias/17 min) 做為對照組，並以此參數同時加上交流訊號成核成長鑽石膜。從交流偏壓大小及時間的變化之實驗中發現 2 % CH<sub>4</sub>/-200±50 V/21 min，可以得到 31% HOD。從 DC BEN 及 DC/AC BEN 這兩組結果互相比較，觀察到加上交流訊號對於鑽石成核的情況在 HOD 及均勻性的表現上與一般負偏壓比較，只有少許的改

進。以 TEM 觀察介面情況發現鑽石核種與基材間存在一層與基材有磊晶關係的  $\beta$ -SiC，與一般負偏壓成核的情況相仿。磊晶之鑽石核種呈現尖錐狀，具有  $\{111\}$  之晶面，經過成長過程，發展成側向尺寸較大且表面為  $\{100\}$  晶面之鑽石晶粒。另外，在研究中我們可以發現的是，交流訊號可大幅增加最佳偏壓時間的範圍，並且明顯的減少  $sp^2$  鍵結之碳含量，對鑽石品質有正面的影響。



# The Effect of Alternating Current Biasing on Diamond Nucleation on Si (100) Substrate

Student: Ko-Ping Ho

Advisor: Dr. Li Chang

Department of Materials Science and Engineering  
National Chao Tung University

## Abstract

In this work, diamond films were synthesized on silicon (100) substrate by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) via bias-enhanced nucleation (BEN) using direct current (DC) with alternating current (AC) on Si (100) substrate. Examination of the highly oriented diamond (HOD) percentage, uniformity and quality of the diamond films in comparison with those synthesized via DC bias were carried out using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM), and Raman spectrometry.

It is found that the optimum condition for DC bias enhanced nucleation (BEN) is performed with 2 % CH<sub>4</sub> concentration at the bias voltage of -200 V for 17 min, which produced 28 % HOD. The DC BEN pretreatment simultaneously added with AC biasing (60 Hz frequency and AC voltage of 35.4 V<sub>rms</sub>, 50 V peak to peak) for various time with 2 % CH<sub>4</sub> concentration were employed for diamond deposition. It is shown that 31% HOD can be reached, which have slight increase over those

synthesized by the DC BEN. However, the Raman spectra shows that the amount of  $sp^2$  carbon species in the diamond films with AC biasing have significantly decreased, implying better film quality. Also application of the AC biasing allows the wider range of bias time for diamond deposition of similar HOD and uniformity. TEM examination shows that epitaxial  $\beta$ -SiC exists at the interface between the diamond nucleation and Si substrate. The epitaxial diamond nuclei have pyramid-like morphology with  $\{111\}$  facets, and evolve into surface morphology of rectangular shape with larger lateral size during the following growth.



## 誌謝

轉眼碩班兩年已悄然度過。拿到學位的過程雖不算艱辛，但也並非無風無雨。幸好有家人以及師長朋友的指導、支持與陪伴，讓我最後仍是能順利畢業。

張立老師，我的指導教授。他教導我正確的實驗方向及方法，在嚴謹的研究態度外，同時亦給我一些為人處事上的建議，尤其老師這樣的學者典範，最讓我由衷的敬佩與感激。實驗室的研究夥伴們也給我精神與實質上的支持與鼓勵，德富、俊安、厚光、致宇、阿坤、智偉、岳翰、已經畢業的佳玲與英皓以及實驗室的同學 BoBo，感謝在實驗、理論、分析以及人生上的幫助與建議；學弟妹東杰、家豪、炯朝、峻彥以及欣怡，你們的主動支援讓我在最後階段無後顧之憂的完成論文；一些研究所的好同學，BoBo、筱芸、鳥人、書萍，尤其多年的室友兼好友蘇俊榮，你們的陪伴、督促與鼓勵，更是我繼續向前的推動力；羽球隊教練廖威彰老師、學長許智揚、怪獸、壕哥等人，以及可愛的學弟妹們，這些人不時的關心也都讓我永誌難忘。另外在我實驗分析窒礙難行的關頭，葛裕逢學長、彭泰彥學長、高中同學薛森鴻、球友王勝雄等，這些人所伸出的援手我將銘記在心。最後仍是要感謝我的家人，沒有你們的默默支持我便沒有機會以及能力完成這一段旅程。

以上提到或者遺漏未曾提到的，都是我一路至今的貴人，在此感謝各位在所有方面的幫助與教導，才能造就今日的我，謝謝你們。

# 目錄

中文摘要.....	i
Abstract.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	ix
圖目錄.....	xi
<b>Chapter 1</b> <b>緒論</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapter 2</b> <b>文獻回顧</b> .....	<b>8</b>
2.1      人工合成鑽石之沿革 .....	8
2.1.1      高溫高壓技術 (HTHP).....	8
2.1.2      震波技術 .....	8
2.1.3      低壓化學氣相沉積技術 (CVD).....	9
2.2      CVD 成核法 .....	11
2.2.1      刮痕法 (Scratching).....	11
2.2.2      種晶法 (Seeding).....	12
2.2.3      離子佈植法 (Ion Implantation) .....	12
2.2.4      碳化法 (Carburization).....	12

2.3	偏壓輔助成核法 (Bias Enhanced nucleation , BEN).....	12
2.3.1	直流負偏壓 (Direct Current Negative Bias) .....	13
2.3.2	直流正偏壓 (Direct Current Positive Bias).....	14
2.3.3	交流偏壓 (Alternating Current Bias , AC Bias).....	14
2.4	鑽石成核機制 .....	16
2.4.1	Elemental surface mechanisms .....	16
2.4.2	Subplantation mechanisms.....	16
2.5	鑽石成長機制 .....	17
2.6	研究動機 .....	18
<b>Chapter 3</b>	<b>實驗設備、流程及分析方法.....</b>	<b>29</b>
3.1	製程設備 .....	29
3.2	實驗流程 .....	31
3.2.1	試片備製.....	31
3.2.2	沉積鑽石膜之流程.....	31
3.2.3	實驗配置.....	32
3.3	分析設備 .....	32
3.4	分析軟體 .....	36
<b>Chapter 4</b>	<b>結果與討論 .....</b>	<b>44</b>
4.1	以正偏壓孕核成長鑽石膜 .....	44

4.1.1	參數設計 .....	44
4.1.2	實驗觀察與討論 .....	44
4.2	以負偏壓孕核成長鑽石膜 .....	45
4.2.1	參數設計 .....	45
4.2.2	實驗觀察與討論 .....	46
4.3	負偏壓與交流偏壓同時施加孕核成長鑽石膜 .....	47
4.3.1	參數設計 .....	47
4.3.2	實驗觀察與討論 .....	48
4.4	直流與交流 BEN 之比較與討論 .....	50
<b>Chapter 5</b>	<b>結論 .....</b>	<b>89</b>
	<b>參考資料 .....</b>	<b>91</b>



## 表目錄

表 1-1 鑽石性質與其運用領域.....	3
表 1-2 鑽石之基本性質.....	4
表 1-3 矽與鑽石一些基本性質的比較.....	5
表 2-1 幾種 CVD 特性與優、缺點比較.....	19
表 2-2 專利報告之詳細參數表.....	20
表 3-1 養鉬基座之參數表.....	38
表 3-2 拉曼光譜波數與碳物種之關係.....	38
表 4-1 試片 1 之參數表.....	57
表 4-2 試片 2 之參數表.....	57
表 4-3 試片 3 之參數表.....	57
表 4-4 試片 4 之參數表.....	58
表 4-5 試片 5 之參數表.....	58
表 4-6 試片 6, 7, 8, 9, 10, 11 之參數表.....	58
表 4-7 試片 12, 13, 14, 15 之參數表.....	59
表 4-8 試片 16 之參數表.....	59
表 4-9 試片 17, 18, 19 之參數表.....	59
表 4-10 試片 20, 21, 22, 23 之參數表.....	60

表 4-11 試片 24 之參數表 .....	60
表 4-12 試片編號及重要參數對照表 .....	61
表 4-13 Fitting parameters of D-band and G-band of the DLC film deposited at different bias voltages .....	62



## 圖目錄

圖 1-1 (a) 鑽石 $Fd\bar{3}m$ 結構, (b) $sp^3$ 鍵結示意圖。 [http://phycomp.technion.ac.il/~anastasy/teza/teza/node3.html]	6
圖 1-2 鑽石的應用。	7
圖 2-1 (a) 石墨片狀結構與, (b) $sp^2$ 鍵結示意圖。 [http://phycomp.technion.ac.il/~anastasy/teza/teza/node3.html]	21
圖 2-2 碳相圖及不同合成技術之工作區間。	21
圖 2-3 P. Bridgman 壓缸棒管式 (piston-cylinder) 及無壓缸對頂式 (Bridgman Anvils) 的高壓機構圖。	22
圖 2-4 以化學氣相沉積鑽石時, 在 Si 基材表面的可能反應。	22
圖 2-5 ASTeX MW PACVD 設備示意圖。	23
圖 2-6 NIRIM 所發表的微波電漿輔助化學氣相沉積系統。	23
圖 2-7 以不同偏壓成核鑽石之模型示意圖。(a) 基材施以負偏壓, (b) 基材施以正偏壓。	24
圖 2-8 偏壓與頻率對在 $SiO_2$ 上成核密度的影響。	24
圖 2-9 生長參數 ( $\alpha$ ) 與鑽石形貌的關係圖。	25
圖 2-10 鑽石成長過程的示意圖。	25
圖 2-11 HFCVD 中兩鎢電極架設於矽基材兩側之示意圖。	26
圖 2-12 Floeter 等人所使用的交流偏壓波形。	26

圖 2-13 (a) 試片中央, (b) 距試片中央 10 mm 之位置。 .....	26
圖 2-14 試片位置與成核密度間之關係。 .....	27
圖 2-15 Stoner 等人以單晶 $\beta$ -SiC 為基材所成長的磊晶鑽石膜 .....	27
圖 2-16 Jiang 等人於 Si (100) 基材上合成高方向性鑽石膜 .....	28
圖 2-17 The morphology and chemical state of the substrate at the front of the secondary plasma as it advances over the substrate .....	28
圖 3-1 微波電漿化學氣相沉積系統實照。 .....	39
圖 3-2 合成鑽石膜之流程簡圖。 .....	39
圖 3-3 實驗配置一簡圖。 .....	40
圖 3-4 實驗配置二簡圖。 .....	40
圖 3-5 配置一架設於反應腔體內之示意圖。 .....	41
圖 3-6 配置二架設於反應腔體內之示意圖。 .....	41
圖 3-7 軟體 ImageJ 中對圖像做 Threshold 之選項位置。 .....	42
圖 3-8 軟體 ImageJ 中對圖像做 Threshold 之另一選項位置。 ....	42
圖 3-9 軟體 ImageJ 中 (a) Analyze Particles 之視窗選項, (b) 輸出 之 Summary 資料。 .....	43
圖 4-1 當配置上電極時加熱階段後之基材表面形貌 (a) SEM, (b) AFM (Rms: 2.786 nm)。 .....	63
圖 4-2 試片 1 (偏壓時上電極距試片 20 mm) 之 SEM 影像。 .....	64
圖 4-3 試片 2 (+100 V/電極距試片 15 mm) 之 SEM 影像。 .....	64

圖 4-4 試片 3 (+250 V/上電極距試片 5 mm) 之 SEM 影像。 .....	64
圖 4-5 試片 4 (+250 V/電極距試片 20 mm) 之 SEM 影像。 .....	65
圖 4-6 試片 5 (+250 V/電極距試片 20 mm) 之 SEM 影像。 .....	66
圖 4-7 基材正偏壓製程後，上電極所堆積之碳膜。 .....	67
圖 4-8 上電極積碳之 SEM 表面形貌分析。 .....	67
圖 4-9 -250 V BEN: (a) 4 %, (b) 3 %, (c) 2 %; -200 V BEN: (d) 4 %, (e) 3 %, (f) 2 %。試片編號分別為 (a) 6, (b) 7, (c) 8, (d) 9, (e) 10, (f) 11。 .....	68
圖 4-10 試片 12 (-200 V/17 min) 不同位置之 SEM 影像。 .....	69
圖 4-11 試片 13 (-200 V/19 min) 不同位置之 SEM 影像。 .....	70
圖 4-12 試片 14 (-200 V/21 min) 不同位置 SEM 影像。 .....	71
圖 4-13 試片 15 (-200 V/23 min) 不同位置之 SEM 影像。 .....	72
圖 4-14 試片 16 (-100±50 V/with upper electrode) 之 SEM 影像。 .....	73
圖 4-15 試片 17 (-125±125 V/80 min) 不同位置之 SEM 影像。 .....	74
圖 4-16 試片 18 (-150±100 V/65 min) 不同位置之 SEM 影像。 .....	75
圖 4-17 試片 19 (-175±75 V/40 min) 不同位置之 SEM 影像。 .....	76
圖 4-18 試片 20 (-200±50 V/19 min) 不同位置之 SEM 影像。 .....	77
圖 4-19 試片 21 (-200±50 V/21 min) 不同位置之 SEM 影像。 .....	78
圖 4-20 試片 22 (-200±50 V/23 min) 不同位置之 SEM 影像。 .....	79

圖 4-21 試片 23 (-200±50 V/25 min) 不同位置之 SEM 影像。	80
圖 4-22 編號 12 與 21 試片中心 Raman 光譜比較圖。	81
圖 4-23 試片 24 (-200±50/21 min/without growth) 之 AFM 影像。	81
圖 4-24 試片 24 (-200±50/21 min/without growth) 之 AFM 影像。	82
圖 4-25 試片 24 (-200±50/21 min/without growth) 之 SEM 影像。	82
圖 4-26 試片 24 (-200±50/21 min/without growth) 之橫截面 TEM 分析位置一 (a) SAD, (b) 低倍率 image, (c)高倍率 image。	83
圖 4-27 試片 24 (-200±50/21 min/without growth) 之橫截面 TEM 分析位置二 (a) SAD, (b) 低倍率 image, (c) 高倍率 image。	84
圖 4-28 試片 21 (-200±50 V/21 min) 傾斜 70° 之 SEM 影像。	85
圖 4-29 試片 21 (-200 ±50 V/21 min) 傾斜 20° 之高倍率 SEM 影 像。	85
圖 4-30 以 FIB 製作之試片 21 (-200±50 V/21 min) 之橫截面 TEM 分析 (a) 鑽石之 SAD, (b) Si 基材之繞射圖形, (c) BF 及 DF image。	86
圖 4-31 成核試片周圍核種的花椰菜形貌。	87

圖 4-32 (a)  $-200 \pm 50$  V 偏壓時狀況, (b)  $-200$  V 偏壓時狀況。 .....88



## Chapter 1 緒論

鑽石，因它的稀有與美麗成為珍貴的寶石，在科技工業上更由於其多種優異的物理及化學特性而令人嚮往。高硬度 (hardness)、強度 (strength) 與低磨耗係數，使鑽石能應用在切削工具 (cutting tool) 以及其他耐磨耗的器具上；高光學穿透率，因此鑽石非常適合應用在光學視窗方面，而雷射視窗便是目前在市場上可見的產品。其他有關鑽石的基本性質與應用領域關係詳見圖 1-2<sup>[1]</sup>、表 1-1<sup>[2]</sup>及表 1-2<sup>[3][32]</sup>。其中值得注意的是，鑽石的高能量間隙 (band gap)、高電子親和力 (electron affinity) 以及極高的熱傳導係數 (thermal conductivity)，更是令人們將鑽石視為許多在高功率及高溫度下作業之電子元件的理想材料。

然而，雖然鑽石的電性適合於電子元件應用，但在異質基材 (heterosubstrate) 上沉積高品質 (high quality) 及高方向性的鑽石膜 (highly oriented diamond film) 並不容易。由於目前在微電子元件上應用最多的基材材料便是矽 (Silicon)，故鑽石在矽基材上沉積這項議題數十年來被廣泛的研究。儘管矽的晶體結構、共價鍵結與鑽石同是  $Fd\bar{3}m$ 、 $sp^3$  (圖 1-1)，晶格常數的差異卻使得 lattice misfit 高達 52.2%，這樣的 misfit 使得鑽石在矽這樣的異質基材上的困難度大大提升。另外表面自由能的差異也使鑽石在矽基材上趨於三維島狀 (3D island) 的成長，也就使鑽石難以在矽基材上成膜 (表 1-3<sup>[4]</sup>)。是故，十數年來的研究文獻中，絕大部分都是為了尋找鑽石在矽基材上成核機制，藉此了解並改善鑽石在矽基材上磊晶 (heteroepitaxy) 成核的限制。尤其自 1991 年 S. Yugo 等人年首先提出以偏壓輔助成核法 (Bias Enhanced Nucleation, BEN) 後<sup>[5]</sup>，偏壓輔助成核法便成為增加在異質基材上鑽石的成核密度的主流技術，在偏壓時的成核機制也就特別受到專注。不幸

的是，鑽石核種微小，除在觀測上會有極大的困難外，在偏壓成核過程中是否有暫態的物種產生更是無法藉由目前的分析技術觀察。故鑽石膜的偏壓成核與初期成長機制仍存在下列幾項問題<sup>[4]</sup>：

- 1) 適合的成核位置？
- 2) 鑽石前驅物種 (precursor) 與化學結構反應？
- 3) 基材表面結構缺陷 (defects) 的影響？

稍後在 2.4 小節介紹的，便是學者們在試圖合理解釋這些問題的前提下，所提出的數種鑽石在異質基材上偏壓成核的機制與模型。

而本論文將以不同的偏壓方法，如交流偏壓 (AC bias) 或甚至同時施加直流與交流偏壓來成核成長鑽石膜，以期能得到更高比例高方向性的鑽石膜 (Highly oriented diamond, HOD)。此外，更試圖藉文獻中曾經提出的成核理論以及利用實驗來討論驗證交流偏壓對成核成長高方向鑽石膜是否有正面的幫助。



表 1-1 鑽石性質與其運用領域<sup>[2]</sup>

Application area	Application examples	Physical properties of diamond utilized in the applications
Grinding/ Cutting tools	Inserts Twist drills Whetstones Industrial knives Circuit-board drills Oil drilling tools Slitter blades Surgical scalpels Saws	Great hardness Great wear resistance High strength and rigidity Good lubricating properties General chemical inertness
Wear parts	Bearings Jet-nozzle coatings Slurry valves Extrusion dies Abrasive pump seals Computer disk coatings Engine parts Mechanical implants Ball bearings Drawing dies Textile machinery	Great hardness Great wear resistance High strength and rigidity Good lubricating properties General chemical inertness
Acoustical coatings	Speaker diaphragms	High sound propagation speed High stiffness Low weight
Diffusion/ Corrosion protection	Crucibles Ion barriers (sodium) Fiber coating Reaction vessels	General chemical inertness High strength and rigidity Good temperature resistance
Optical coatings	Laser protection Fiber optics X-ray windows Anti reflection UV to IR windows Radomes	Transparency from UV Through visible into IR Good radiation resistance
Photonic devices	Radiation detectors Switches	Large band-gap
Thermal management	Heat-sink diodes Heat-sink PC boards Thermal printers Target heat-sinks	High thermal conductivity High electrical resistors
Semiconductor devices	High-power transistors High-power microwave Photovoltaic elements Resistors Capacitors Field-effect transistors UV sensors Integrated circuit	High dielectric strength High thermal conductivity Good temperature resistance Good radiation resistance High power capacity High frequency performance Low saturation resistance

表 1-2 鑽石之基本性質<sup>[3][32]</sup>

鑽石的基本性質		CVD 合成鑽石	天然或單晶鑽石
化學特性	化學成分	C	
	化學鍵結	sp <sup>3</sup> 共價鍵	
	晶格常數 (Lattice constant, Å)	3.567	
	表面能 (Surface energy, J.m <sup>-2</sup> )	5.3 (111) ~ 9.2 (100)	
物理特性	密度 (Density, g.cm <sup>-3</sup> )	2.8 ~ 3.51	3.515
	熔點 (Melting point, °C)	3057	
	熱容量 (Thermal capacity, J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	6.12	6.195
	硬度 (Vickers hardness, GPa)	50 ~ 100	57 ~ 104
機械性質	楊氏係數 (Young's modulus, GPa)	820 ~ 900	910 ~ 1250
	磨耗係數 (Coefficient of friction, in air)	0.035 ~ 0.3	0.05 ~ 0.15
熱傳特性	熱傳導係數 (Thermal conductivity, W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	2100	2200
	熱膨脹係數 (Thermal expansion coefficient, x10 <sup>-6</sup> .°C <sup>-1</sup> )	~2.0	0.8 - 1.2
電性	電阻係數 (Resistivity, Ω.cm)	10 <sup>12</sup> ~ 10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>
	載體移動係數 (Carrier mobility, cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup> , electron/hole)	4500/3800 <sup>[32]</sup>	2200/1600
	介電常數 (Dielectric constant, 45MHz ~ 20GHz)	5.6	5.7
	介電強度 (Dielectric strength, V.cm <sup>-1</sup> )	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>
	能隙 (Band gap, eV)	5.45	5.45
光學特性	折射率 (Refraction index, at 10 μm)	2.34 ~ 2.42	2.40

表 1-3 矽與鑽石一些基本性質的比較<sup>[4]</sup>

Crystal parameters governing the diamond growth on Silicon substrate.		
	Si	Diamond
Crystalline structure	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
Lattice parameter (nm)	0.543	0.356
Misfit (%)	52.2	-
Thermal expansion coef. (ppm °C)	7.6	0.8
Surface free energy (111) plane ( $Jm^{-2}$ )	1.46	5.30
Melting temperature (°C)	1420	4000



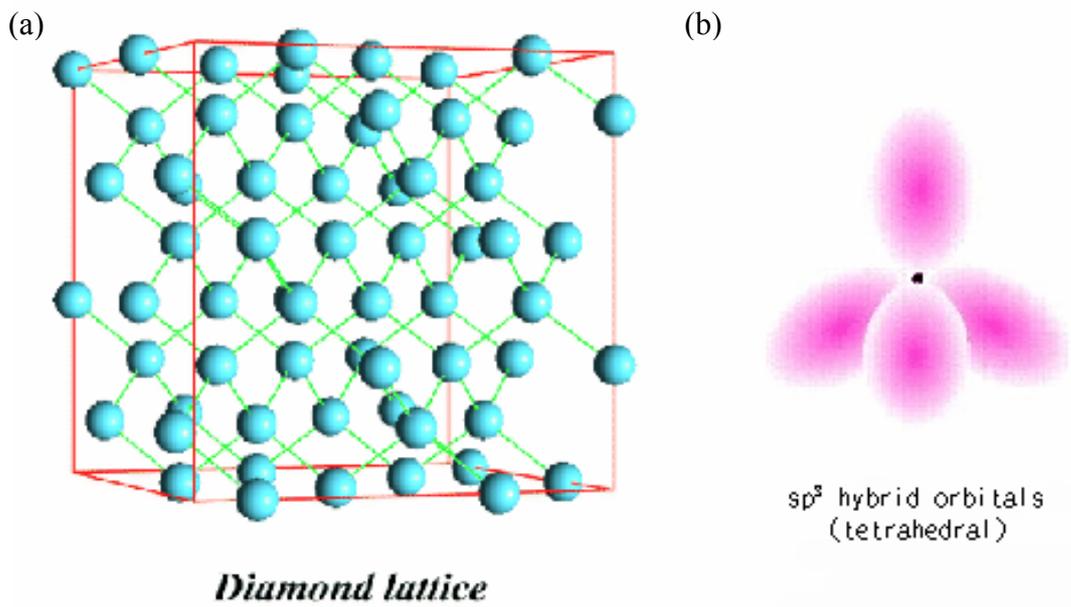


圖 1-1 (a) 鑽石  $Fd\bar{3}m$  結構, (b)  $sp^3$  鍵結示意圖。

[<http://phycomp.technion.ac.il/~anastasy/teza/teza/node3.html>]



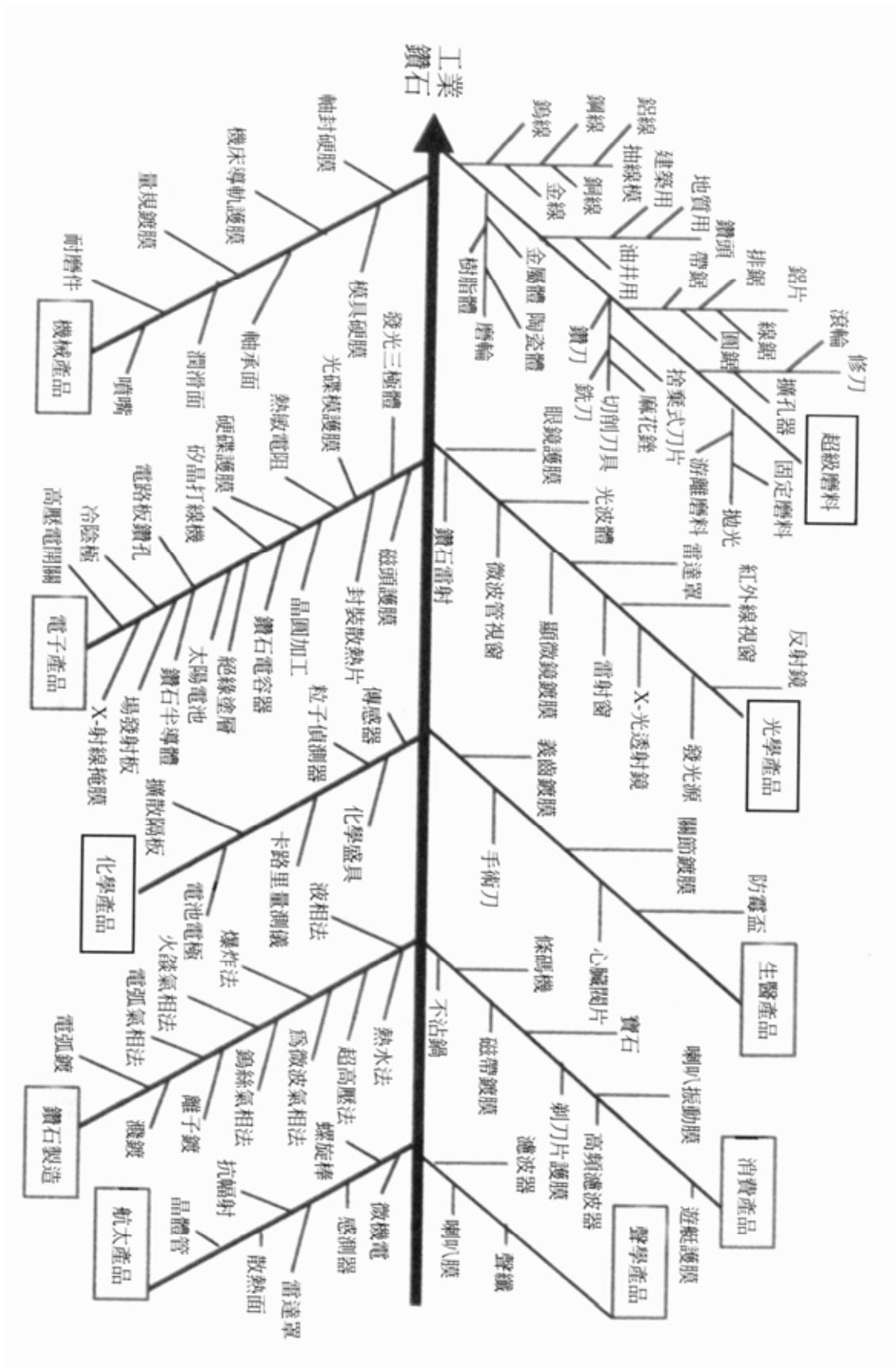


圖 1-2 鑽石的應用<sup>[1]</sup>。

## Chapter 2 文獻回顧

### 2.1 人工合成鑽石之沿革

西元 1772 年，法國與英國科學家相繼提出鑽石的成分純粹是碳，其後又由發明 X-ray 繞射的 Bragg 父子證明鑽石與石墨 (graphite) 的不同點就在原子結構的差異 (石墨為  $sp^2$  鍵結，其結構與鍵結示意圖 2-1)。此後，人們才曉得以碳源來嘗試合成鑽石。圖 2-2<sup>[2]</sup> 所示的碳相圖便包含以不同的合成鑽石方法所分隔的區塊，以下將會對圖中不同的技術做簡略介紹。

#### 2.1.1 高溫高壓技術 (HTHP)

在碳相圖中可見得，鑽石相對石墨而言是在高溫高壓下的穩定相，故早期科學家自然的想到利用超高溫及高壓來合成鑽石。首先嘗試的例子便是 1935 年的 P. Bridgman 發明了壓缸捧管式 (piston-cylinder) 及無壓缸對頂式 (Bridgman Anvils) 的高壓設備機構 (圖 2-3<sup>[1]</sup>)。這樣的機構能將壓力提升至三萬個大氣壓 (約 30 kbar)，最後雖然沒能成功合成鑽石，但其後的研究團隊便是經由改良這樣的設備才能成功。

第一個成功合成鑽石的應該是瑞典的通用電器公司 (ASEA)，但在 1955 年第一個發表的卻是美國奇異電器公司 (GE)。奇異公司不僅使用高壓機構，更加入 1953 年由 H. Liander 與 Lundbale 的發現來合成鑽石。H. Liander 等人提出加入溶劑觸媒 (如 鎳 Ni) 可以大幅降低高溫高壓鑽石合成的活化能，這也代表著製程時以較低溫度與壓力便可合成鑽石。

#### 2.1.2 震波技術

1961 年，P. S. DeCarli 等人提出以爆炸的震波產生瞬間可觀的高壓高溫來合成鑽石<sup>[8]</sup>，故震波技術也稱爆炸震波合成法 (shock-wave

synthesis)。可參照圖 2-2 得知爆炸法對應到碳相圖中的高溫高壓區域。這樣的技術在發明之後持續被改進，聯合化學 (Allied Chemical) 與杜邦公司 (Du Pont Co.) 也相繼取得相關專利。

儘管高溫高壓下的鑽石合成是可行的，但高溫高壓法笨重的加壓設備以及能源的耗損都是不經濟的。再加上合成出的鑽石都只是微小的鑽石晶粒 (平均尺寸約 0.25mm)，大部份用途只能做為工業磨料或散熱元件，並無法滿足微電子元件在異質基材上鍍膜的需求，同時這也正是化學氣相沉積法得以普遍發展的原因。

### 2.1.3 低壓化學氣相沉積技術 (CVD)

目前用以合成鑽石的化學氣相沉積技術一般都以甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 與氫氣 ( $\text{H}_2$ ) 做為反應氣體。其原理是利用加熱或電漿對反應氣體進行裂解，成為原子氫及各種高反應性碳氫自由基。這些物質會在基材表面上進行一連串吸附 (adsorption)、脫附 (desorption)、表面擴散 (surface diffusion)、鍵結 (bonding) 或是蝕刻 (etching) 等反應<sup>[4]</sup>，如圖 2-4。只要參數控制得宜，便能合成品質良好的鑽石膜。

化學氣相沉積法最早是由 W.G. Eversole 在 1960 年代開發成功<sup>[9]</sup>。他利用高溫爐導入碳氫氣氛，以熱裂解的方式產生活性碳氫物種來進行鑽石合成。另一方面，J.C. Angus 在 1959 年提出在低壓環境下能合成介穩態的鑽石<sup>[10]</sup>，但他的方法是同時將石墨與鑽石鍍到鑽石種晶顆粒上，因為石墨相並不是所希望得到的產物，因此必須時常中斷製程，通入氫氣來清除或氧化所產生的石墨相產物。這使得製程繁雜困難，鑽石膜成長速度低於  $0.1 \mu\text{m/hr}$ <sup>[3]</sup>。

而在 J.C. Angus 的後續研究中發現在電漿中的氫原子 (atomic hydrogen) 能侵蝕石墨，抑制石墨相的生成，同時會提高在非鑽石基材上鑽石膜的成核密度與成長速度。後來前蘇聯科學家發現利用放電

(electrical discharge) 或是熱燈絲法可以很容易產生大量的氫原子並且也很容易導入鑽石成長的碳氫環境中，並以此裝置來驗證 Angus 所提出的概念。1982 ~ 1983 年，日本國立無機材料研究院 NIRIM (The National Institute for Research in Inorganic Materials) 除熱燈絲法外更以微波法在製程中產生氫原子，使得鑽石沉積速率大大提升到 1  $\mu$  m/hr，而且石墨相可以大幅被抑制<sup>[33]</sup> (圖 2-6<sup>[12]</sup>)。從此化學氣相沈積技術就被廣泛被用在鑽石薄膜的合成以及被用來從事鑽石成長的氣相化學的研究。W.J. Zhang 及 X. Jiang 等人在 1999 年則發現了氫離子 ( $H^+$ ) 除了有蝕刻的效果外，還對於鑽石方向性的成長有所影響<sup>[11]</sup>。

延續這些實驗基礎開發出近代許多不同的 CVD 技術，採用的前驅氣體 (precursor) 大部分為甲烷與氫氣。如熱燈絲 CVD (hot filament CVD, HFCVD)、直流電漿輔助 CVD (direct current plasma-assisted CVD, DC PACVD)、射頻電漿輔助 CVD (radio frequency plasma-assisted CVD, RF PACVD)、微波電漿輔助 CVD (microwave plasma-assisted CVD, MW PACVD 或 MPCVD) 以及電子迴旋共振微波電漿輔助 CVD (electron cyclotron resonance microwave plasma-assisted CVD, ECR MW PACVD) 等。如此多的 CVD 技術，不外乎是直接使用外加能量 (高溫或雷射) 或將反應物游離成電漿的方式使氣相的碳氫物種解離為活性的離子或原子，且在此氣相中還必須包含能抑制非  $sp^3$  碳的物種，如氫原子。多種不同 CVD 在成長鑽石膜的優缺點比較可見表 2-1<sup>[3]</sup>。

本論文採用的是 ASTeX MW PACVD 系統 (圖 2-5)。故在此對微波電漿系統做較為詳細的說明。微波電漿產生原理是利用 2.45 GHz 的高周波微波做為電漿的激發源。由於高頻電磁場會對電子進行震盪加速，由於電子的震盪加速，會對氣相中的分子或是中性物種 (neutral) 造成激烈的碰撞 (electron-neutrals collision)，由於藉由氣體分子間及電子頻繁的碰撞，來累積獲取足夠的能量，進而使得氣體分子再進一步被解

離 (dissociation) 或游離 (ionization) 而形成電漿態。由於電漿內游離的離子、中性粒子與電子的質量差距太大，使得高頻電磁場對不同物種的加速力量不同。電子較輕，故易受電磁場加速，擁有較大的動能，亦即溫度較高 (5000 ~ 10000K)；離子質量大，無法跟上電磁場交替變化的頻率，動能較低，溫度也就較低 (室溫 ~ 1000K)。就因為有電漿中有不同溫度的粒子存在，故微波電漿被歸類為非等溫或非平衡電漿 (non-isothermal or non-equilibrium plasma)。

前面曾提及首先使用微波電漿游離氫氣及碳氫氣體來進行鑽石成長的是在 80 年代的 NIRIM，而 MPCVD 之所以在近幾年來廣泛的被學術界以及工業界採用，除了表 2-1 所示的優點之外，其較佳的能源使用效率與擁有大面積鍍膜的潛力也是主要的原因。

## 2.2 CVD 成核法

一般以 CVD 沉積鑽石膜的成核方法有：刮痕法、種晶法、離子佈植法、碳化法以及最常見的偏壓輔助成核法。此一小節將略對刮痕、種晶、離子佈植以及碳化法四種鑽石成核方法略作介紹，偏壓輔助成核法則會在下一小節作詳細描述。

### 2.2.1 刮痕法 (Scratching)

刮痕法對增加鑽石成核密度來說是一項簡單且有效的方法。此方法是將堅硬的粉末顆粒，如 BN、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、鑽石…等顆粒浸泡於懸浮液中，以超音波震盪的方式研磨基材表面，在基材表面產生大量刮痕，增加表面能，故能使鑽石核種能在刮痕這樣的表面缺陷上形成；或者遺留在基材表面的顆粒也能進而成為鑽石成核點，亦能增加成核密度。但由於此一方法會嚴重傷害基材表面，使得成長出的鑽石膜無法用於電子元件上。

## 2.2.2 種晶法 (Seeding)

種晶法是以鑽石晶種、Si、cBN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC...等顆粒用物理方法，如沉浸、旋佈、噴灑...等均勻塗佈在基材表面，以增加鑽石成核密度與磊晶方向性成長的可能性。此一方法的優點相對於刮痕法來說便是不會增加對基材表面的傷害。

## 2.2.3 離子佈植法 (Ion Implantation)

離子佈植法採用 Kaufman 混合 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 氣體離子源，以低能量 (80-200 eV) 轟擊基材表面，導致非晶的 (amorphous) 碳化相伴隨著奈米鑽石顆粒產生。然而這樣的方法雖能增加成核密度，但鑽石核種卻是以嵌入的方式出現在此非晶的碳化層中。因此，鑽石與基材的晶向關係並不佳，亦即此方法並不能提供電子元件所需方向性良好的鑽石膜 (highly oriented diamond film)<sup>[4]</sup>。

## 2.2.4 碳化法 (Carburization)

1992 年，B. R. Stoner 等人提出以 MPCVD 及偏壓輔助成核法成長鑽石膜時，會先在矽基材表面形成一層  $\beta$ -SiC，然後才有鑽石核種產生<sup>[6]</sup>，故 Stoner 等人便曾以  $\beta$ -SiC 單晶做為基材成功合成磊晶鑽石膜 (圖 4-15<sup>[6]</sup>)。 $\beta$ -SiC 的晶格常數 (0.436 nm) 恰介於鑽石與矽基材之間 (如表 1-3<sup>[4]</sup>)，故若在偏壓步驟之前加上碳化來令  $\beta$ -SiC 生成，形成鑽石與矽基材間的緩衝層 (buffer layer)，或能促使鑽石核種更易生成，且形成方向性更佳的鑽石膜。但此一步驟是否能促進鑽石成核密度仍受爭議，X. Jiang 等人便發現鑽石可直接磊晶於矽基材上，不一定要經過此一碳化過程<sup>[7]</sup>。

## 2.3 偏壓輔助成核法 (Bias Enhanced nucleation, BEN)

S. Yugo 等人在 1991 年首先提出以偏壓輔助成核法來提高鑽石成

核密度<sup>[5]</sup>，此外 X. Jiang 等人在 1993 年也提出以負偏壓在 Si (001) 的基材上做成核成長，能得到高方向性的鑽石膜 (圖 2-16)<sup>[13]</sup>。故以 MPCVD 藉偏壓輔助成核技術合成鑽石膜，這項製程技術提出後被廣泛研究應用，迄今已得到  $10^9$ - $10^{10}$  cm<sup>-2</sup> 的成核密度且成長後方向性良好的鑽石膜。此節將分別介紹 MPCVD 中使用正偏壓、負偏壓以及交流偏壓成核成長鑽石膜目前的進展。

### 2.3.1 直流負偏壓 (Direct Current Negative Bias)

在 MPCVD 中對基材加上負偏壓促進鑽石成核，藉此合成鑽石膜是目前相當常見的一種方式。經過許多人的研究驗證，負偏壓不僅能增加成核密度，適當的偏壓大小也有助獲得方向性及品質更佳的鑽石膜。許多文獻中也指出最佳的偏壓大小約在 -200 V，偏壓時間與偏壓時的甲烷濃度分別為 10 min 與 2%。在進行偏壓處理之前通常會加上碳化，以幫助偏壓成核的進行。若用以上條件進行偏壓成核，並以 1% 甲烷濃度進行後續的鑽石膜成長階段，合成出鑽石膜的高方向性比例 (HOD) 能達到 50% 左右。而在這樣的例子中，通常都能觀察到鑽石與基材之間存在一層  $\beta$ -SiC<sup>[6]</sup>。此外，由於一般的負偏壓成核成長鑽石膜都會由於在試片上成核順序不同，一般是由試片外圍向內成核，而造成鑽石膜厚差異使得肉眼觀察到的色澤會形成環狀條紋的形貌。這也是說明試片外圍一般皆是多次成核後再經後續成長所得的鑽石膜，相對的試片內圈所形成的鑽石膜則較有機會是一次成核成長而成。正因如此，負偏壓成核成長而得之鑽石膜在膜厚、表面形貌與鑽石膜品質，在試片上的分布都會有不均勻的狀況。在文獻中，就曾對電漿情況與成核狀況做出觀察，圖 2-17<sup>[40]</sup> 說明了在施加負偏壓的過程中會由試片邊緣開始產生一二次電漿的輝光區域，並漸漸由試片邊緣擴散至試片中心點，鑽石則會在這二次電漿的前端約 200  $\mu$ m 處開始成核。在負偏壓成核均勻

性方面，L.C. Chen 等人藉觀察 BEN 時電流-時間之圖形尋找最合適的偏壓時間，使得最後的鑽石膜不會有環狀條紋產生，最後他們達到可在直徑一寸範圍內長成均勻的鑽石膜<sup>[35]</sup>。負偏壓的成核機制在 2.4 節中將做相關介紹。

### 2.3.2 直流正偏壓 (Direct Current Positive Bias)

對基材加正偏壓是另一個極端的偏壓成核選擇。然而，正偏壓成核的機制與負偏壓截然不同。正偏壓的成核一般認為是由於電漿中的電子受施以正偏壓的基材吸引而對基材做電子浴 (electron shower)，也就是說電子藉正偏壓加速，而轟擊基材上吸附的碳氫粒子，使碳氫粒子分解為活性粒子，進而有機會沉積鑽石核種於基材上<sup>[14]</sup>。以負偏壓及正偏壓成核之示意圖可見圖 2-7<sup>[15]</sup>。M.J. Chiang 等人對多種影響鑽石成核的參數做出研究<sup>[16]</sup>。在他們的實驗中，除了基材施以正偏壓外，跟一般負偏壓的最佳參數較為不同的是，他們採用約 30% 的高濃度甲烷做 BEN 步驟。結果在 +200 V ~ +300 V 之間偏壓 5 min 便能達到約  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  的高成核密度。儘管因為高濃度甲烷使得偏壓後基材表面出現大量非晶質碳層 (amorphous carbon)，但若再加以偏壓後的成長階段，仍能得到品質不差且擁有 (100) 方向性的鑽石膜。且由於基材正偏壓時所吸引的電子，比起負偏壓時吸引的陰離子質量約小四個數量級，故以正偏壓成核後的鑽石-基材之間能維持較平整的介面。

### 2.3.3 交流偏壓 (Alternating Current Bias, AC Bias)

在 Si (100) 矽單晶上成核成長高方向性的鑽石膜方面，S. D. Wolter 等人做了一些相關的研究<sup>[19][20][21]</sup>。首先他在 1996 年提出以 MPCVD 成長鑽石膜時，在成核階段對 Si (100) 基材加上交流偏壓再經後續成長，最後能達到超過 50% 的 HOD，這樣的成果與一般的直流負偏壓成核比較起來，更增加了鑽石於 Si 單晶基材上異質磊晶的展望性。

2002 年，S. D. Wolter 更發現雖然使用交流偏壓做鑽石成核所需的成膜時間約是直流負偏壓的四倍，但卻可以省略一般直流負偏壓之前的碳化步驟，並得到與一般負偏壓相同或更高的 HOD。此一發現便顯示交流偏壓成核有助簡化製程步驟。

在德國的另一個研究團隊，A. Floeter 等人 1998 年在文獻提出以交流偏壓成核在  $30 \text{ cm}^2$  大小的面積中得到密度  $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  排列整齊的鑽石結晶<sup>[34]</sup>。經過後續控制參數進行鑽石膜成長，可在面積  $20 \text{ cm}^2$  內皆得到 (100) 高方向性的鑽石膜。A. Floeter 等人便以此基礎在 2000 年發表一篇專利文件<sup>[31]</sup>。他們利用如圖 2-12 的偏壓波型 (sinusoidal, half-wave rectified) 進行成核，偏壓頻率為 10 Hz，在經過 5 小時的成長沉積後得到鑽石膜表面形貌如圖 2-13 (a) (試片中央) 及圖 2-13 (b) (離試片中央 10 mm 的位置) 所示，且他們的報告指出距試片 20 mm 遠的距離都能有相當均勻的成核密度，如圖 2-14。此項專利的詳細參數如表 2-2。

無論負偏壓或者正偏壓成核方法最終的目標都是為了能夠成長高方向性的鑽石薄膜，當然以交流偏壓成核也不例外。然而，M. Y. Mao 等人則發現了以交流偏壓成長鑽石膜的另一個可能性<sup>[18]</sup>。他們提出以交流偏壓成核能在絕緣體上成核成長鑽石薄膜，此項發現克服一般直流偏壓成核法無法在絕緣體上形成鑽石核種的議題，同時也拓展了鑽石在高溫半導體元件上的應用與發展。在他們的研究中是以 MPCVD 在  $\text{SiO}_2$  拋光表面上進行鑽石的合成，詳細偏壓參數為：微波功率 700 W，甲烷濃度 10%，偏壓方面則是在 -60 V 的直流偏壓同時加上一交流訊號，此交流訊號的振幅為 50 V ( $-60 \pm 50 \text{ V}$ )，且當頻率高於 10 kHz 便能得到飽合的成核密度 (約  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ )。此研究中有關偏壓頻率與大小對成核密度的關係可見圖 2-8<sup>[18]</sup>。

雖然有以上數個研究團隊做出交流偏壓成核成長鑽石膜的研究，但

提出的大多是成果的展現。在以交流偏壓進行 BEN 時的機制是否有所不同等問題方面之討論，則只在此一些文獻中簡略帶過，並未特別提出強調。

## 2.4 鑽石成核機制

在矽基材上 BEN 的機制受到相當廣泛的研究，但至今仍然有一些問題有待解釋：a) 適合的鑽石成核點，b) 鑽石前驅物的結構機制，c) 表面缺陷對於成核所扮演的角色。由於鑽石偏壓成核牽涉許多可能的化學及物理機制（如圖 2-4），存在的這些問題，只能就現有證據目前提出一些模型嘗試解釋。偏壓時離子轟擊對鑽石成核的影響主要分為 elemental surface 與 subplantation 兩種機制。

### 2.4.1 Elemental surface mechanisms

具有能量的離子對物種在基材表面上的擴散有相當大的幫助，而且高能離子轟擊可以因為斷裂的 C-H 鍵結而增加了形成 C-C 鍵結的機會，亦即增加了成核的位置。此外，亦有文獻指出具動能的  $\text{CH}_3^+$  離子能轟擊出基材的矽原子並在原處形成凹洞，鑽石便在能這樣的凹洞中成核，這樣的機制也有助於增加成核點<sup>[26]</sup>。綜合以上兩種推測，可說是離子轟擊而造成鑽石核種與基材表面的接觸面積增加，進而增加適合鑽石成核的幾何位置，這些位置中有些能提供形成與基材排列良好具有方位性的核種，但也有些只能提供形成排列沒有規律的鑽石核種<sup>[27]</sup>。

### 2.4.2 Subplantation mechanisms

Subplantation 是另一種有助於成核的機制。含碳的離子物種因為受偏壓加速而轟擊基材表面時，有可能會有植入的現象而使基材表面的碳物種飽和，並造成在表面形成非晶質的碳層、石墨層或是形成與基材有磊晶關係的  $\beta\text{-SiC}$  島狀結晶物<sup>[28, 29]</sup>。而後續帶有能量的碳離子就易於這些碳層或  $\beta\text{-SiC}$  結晶中形成  $\text{sp}^3$  叢聚，並成為鑽石核種。碳物種離

子的 Subplantation 需要較高的離子能量 (最小動能約 30 eV) 才足以使其植入矽基材中, 文獻中曾以蒙地卡羅模擬 (Monte Carlo simulations) 的方式得到當偏壓值約為 -200 V 時, 平均的離子能量分佈於 10 eV ~ 20 eV 之間, 最高離子能量約為 40 eV ~ 50 eV 之間<sup>[36]</sup>。由於一般實驗上所得到的最佳偏壓值恰約為 -200 V, 故這樣的數據印證了實驗上所得到的結果。而對於這些  $C_xH_y^+$  不同的碳物種要在矽基材上形成  $sp^3$  的叢聚, 亦即鑽石成核則需要約 70 ~ 90 eV 的離子能量<sup>[37]</sup>。

另外, 除了離子轟擊有助成核外, Q. Chen 等人還提出另一種想法, 他們宣稱 Electron-Emission-Enhancement (EEE) 機制才是真正影響成核的最重要原因<sup>[30]</sup>。他們在 HFCVD 中架設兩在表面鍍上一層類鑽膜的鎢電極於矽基材兩側 (如圖 2-11), 而非一般將電壓直接跨於單一電極與基材之間。當這樣的裝置進行偏壓成核時, 在電極兩端可量測到約 200 mA 的電流值, 偏壓後得到與一般偏壓配置相仿的成核密度 (約  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ )。這樣的實驗證明了 EEE 同樣是一種有效的鑽石成核方法, 成核可能的機制則是電子在偏壓發射時撞擊腔體中氣氛使氣體游離比率增加, 進而加大在矽基材上成為鑽石核種的機會。

## 2.5 鑽石成長機制

就晶體形貌的演化, 生長快速的晶面會消失, 而生長慢的晶面則會被呈現出來。根據 Wulff 定律, 鑽石晶體最安定的為  $\{111\}$  面的鑽石八面體 (octahedral diamond), 緊接著是  $\{100\}$  的鑽石立方體 (cubic diamond) 與  $\{110\}$  的鑽石立方體<sup>[22]</sup>。Wild 等人定義鑽石生長參數 ( $\alpha$ ),  $\alpha = \sqrt{3} (V_{100}/V_{111})$ 。  $V_{100}$  代表鑽石 (100) 面的生長速率,  $V_{111}$  代表鑽石 (111) 面的生長速率。鑽石的生長溫度與甲烷濃度會直接決定鑽石的哪一個面生長速率的快慢,  $\alpha$  值與鑽石形貌的對照可以參考圖 2-9 所示。在 Wild 等人的研究當中, 在矽基材上沉積鑽石分別定義不同的

生長參數 ( $\alpha$ ) 與鑽石形貌的關係。當  $\alpha < 1.5$ ，鑽石膜會產生  $\langle 110 \rangle$  的織構；當  $1.5 < \alpha < 3$  時，織構的方位會由  $\langle 110 \rangle$  轉向  $\langle 100 \rangle$ ；當  $\alpha > 3$  時，會導致鑽石膜傾向無方位的生長，鑽石膜的品質因此破壞<sup>[23]</sup>。

另外，Van der Drift 推論演化性選擇 (evolutionary selection) 生長機制，解釋了為何任意排列的多晶鑽石為何會傾向有方向性的生長<sup>[24]</sup>。在垂直基材方向上的晶體其生長速率是最快的，而生長較快的晶體會吞噬較慢的晶粒，最後形成有方向性的生長晶體，即所謂的織構 (texture)，其機構可參考圖 2-10 所示。基於 Van der Drift 的機制，Wild 等人曾以電腦模擬鑽石的生長情形。研究發現鑽石 (111) 面在鑽石膜表面的  $\langle 110 \rangle$  方向生長最為快速<sup>[25]</sup>。鑽石的方向性生長，使得鑽石可以實際的被運用在電子元件當中，近年來由於製程技術的進步實現織構的鑽石膜的可能。藉由滲碳 (carburization) 的預處理與加偏壓增加成核密度處理 (bias enhanced nucleation process)，可以先形成磊晶  $\beta$ -SiC 的碳化層，之後生長的鑽石即以同一個方向生長形成柱狀的織構。研究亦發現在製程中加入氧氣或氮氣有助於改善織構程度，實際的實驗觀察中加入氮氣可以得到  $\{100\}$  面  $\langle 100 \rangle$  方向生長的鑽石膜。

## 2.6 研究動機

如同 2.3.3 小節所述，交流偏壓成核方面的成核機制以及其對後續成長鑽石膜是否有正面影響在文獻中較不受強調。只有 S. D. Wolter 曾略微提及交流偏壓的成核或許是負偏壓與碳化在脈衝 (pulse) 電壓作用下同時進行，故不經過碳化也能做出與負偏壓成核相似的結果，亦即約 50% 的 HOD<sup>[20]</sup>。本研究試圖藉改變實驗配置以及參數，先對基本的正偏壓、負偏壓之 BEN 成長鑽石膜作探討，最後與交流偏壓之 BEN 所得之鑽石膜依循文獻中提及的方向，例如均勻性以及 HOD 面積比例做比較，試圖了解交流偏壓成核之影響。

表 2-1 幾種 CVD 特性與優、缺點比較<sup>[3]</sup>

Typical Technical Data and Characteristics of Diamond CVD Techniques						
Method	Rate ( $\mu\text{mh}^{-1}$ )	Area ( $\text{cm}^2$ )	Quality* (Raman)	Substrate material	Advantage	Disadvantage
Hot-filament	0.3 – 40	100 – 400	+++	Si, Mo, silica, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.	Simple, large area	Contamination, stability
DC discharge (low P)	<0.1	70	+	Si, Mo, silica, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.	Simple, area	Quality, rate
DC discharge (medium P)	20 – 250	<2	+++	Si, Mo, $\text{Al}_2\text{O}_3$	Rate, quality	Area
DC plasma jet	10 – 930	2 – 100	+++	Mo, Si, W, Ta, Cu, Ni, Ti, stainless steel	Highest rate, quality	Stability, homogeneity
RF (low P)	<0.1	1 – 10	-/+	Si, Mo, silica, BN, Ni	Scale-up	Quality, rate, contamination
RF (thermal, 1 atm)	30 – 500	3 – 78	+++	Mo	Rate	Stability, homogeneity
Microwave (0.9 – 2.45 GHz)	1 (low P) 30 (high P)	40	+++	Si, Mo, silica, WC, etc.	Quality, area, stability	Rate
Microwave (ECR 2.45 GHz)	0.1	<40	-/+	Si	Area, low P	Quality, rate cost, contamination
Flame (combustion)	30 – 200	1 – 100	+++	Si, Mo, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiN	Simple, rate	Stability, uniformity

表 2-2 專利報告之詳細參數表<sup>[31]</sup>

Sample 5	Etching	Bias Treatment	Growth
Bias Voltage	—	sinudoidal, half-wave rectified	—
Bias Voltage Value	—	0 V to -230 V	—
Bias Frequency	0	10 Hz	0
H <sub>2</sub> in sccm	1,500	1,500	1,500
CH <sub>4</sub> in %	—	0.7	1.7
N <sub>2</sub> in ppm	5	50	51
O <sub>2</sub> in ppm	5	25	
Microwave power in W	2,500	2,500	2,500
Temperature in ° C.	810	872	750
pressure in mbar	25	35	19
Time in min	5	20	300



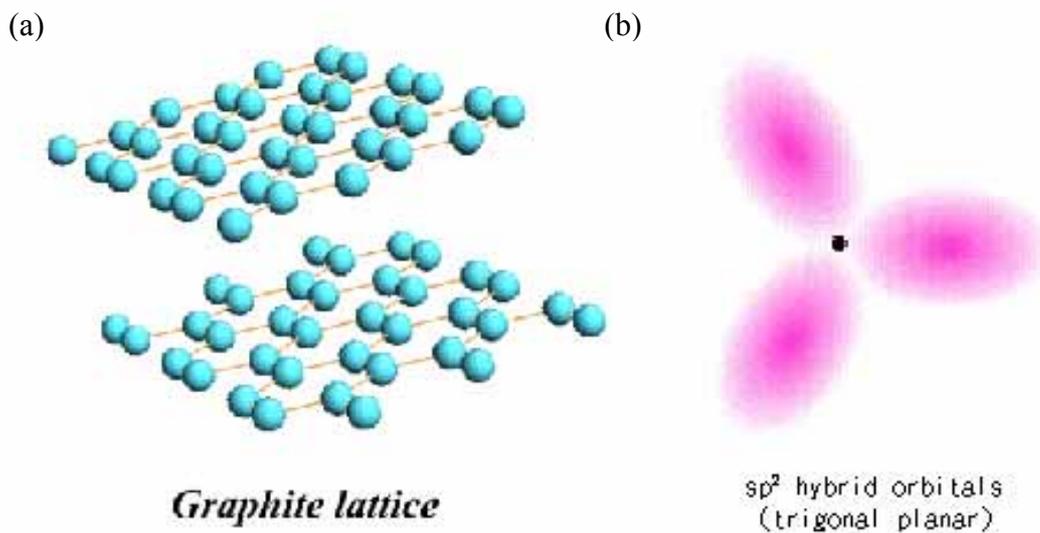


圖 2-1 (a) 石墨片狀結構與, (b)  $sp^2$  鍵結示意圖。  
[\[http://phycomp.technion.ac.il/~anastasy/teza/teza/node3.html\]](http://phycomp.technion.ac.il/~anastasy/teza/teza/node3.html)

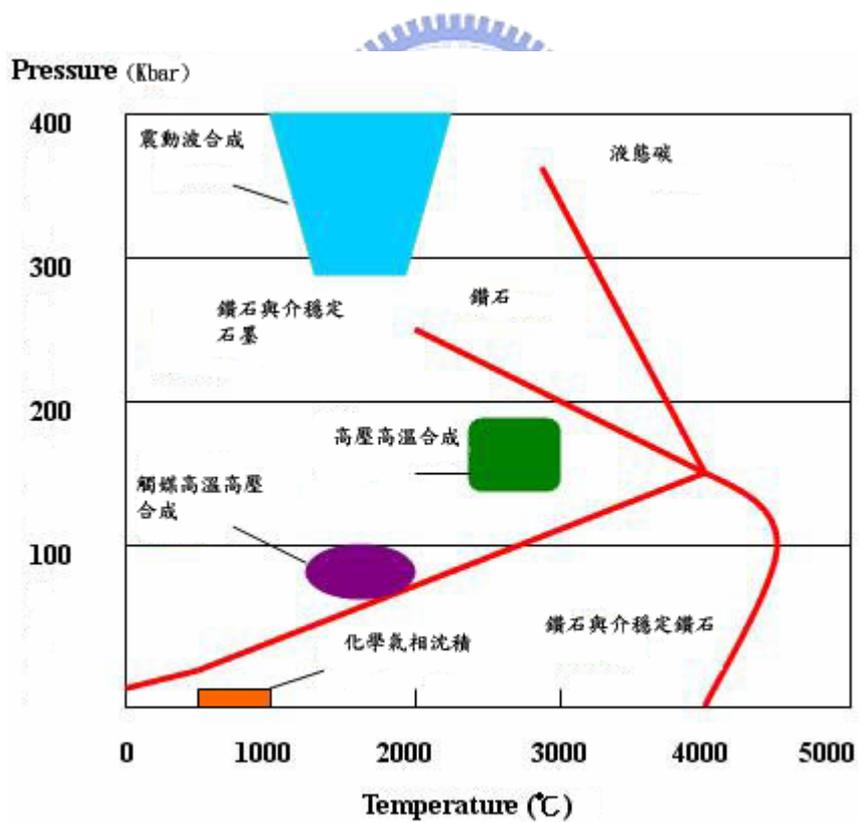


圖 2-2 碳相圖及不同合成技術之工作區間<sup>[2]</sup>。

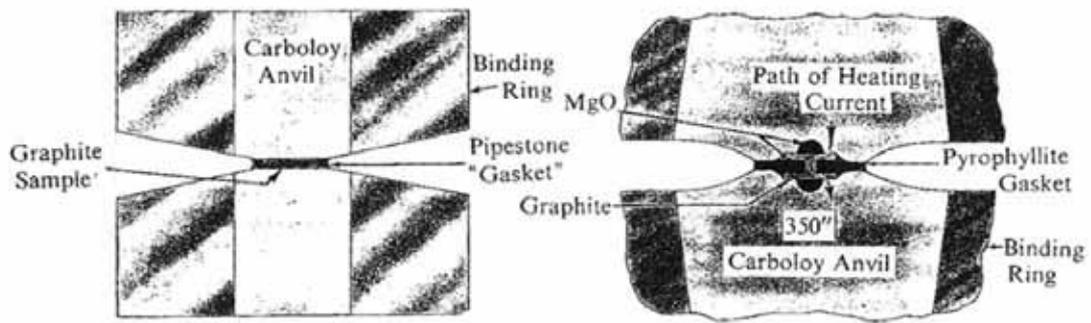


圖 2-3 P. Bridgman 壓缸棒管式 (piston-cylinder) 及無壓缸對頂式 (Bridgman Anvils) 的高壓機構圖<sup>[1]</sup>。

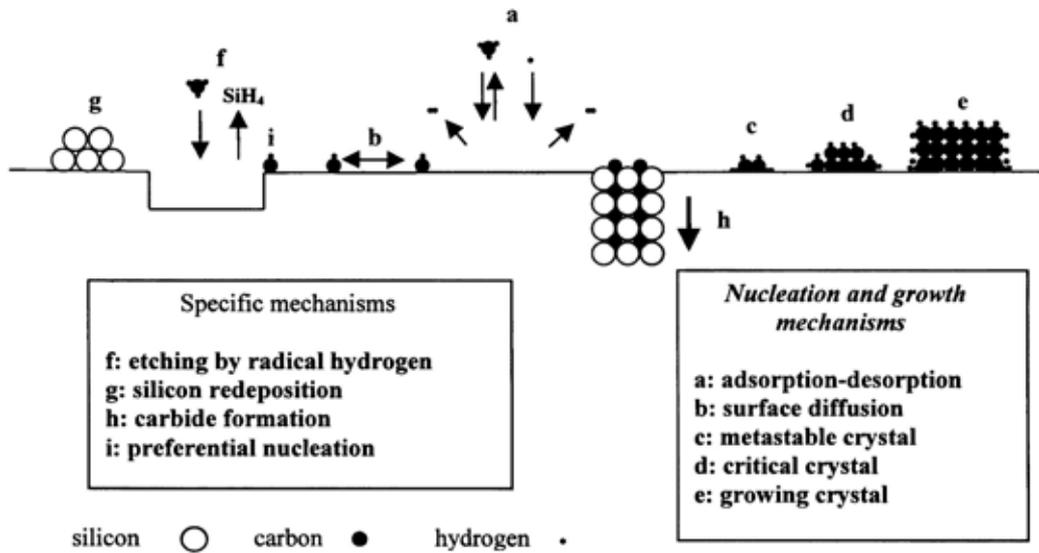


圖 2-4 以化學氣相沉積鑽石時，在 Si 基材表面的可能反應<sup>[4]</sup>。

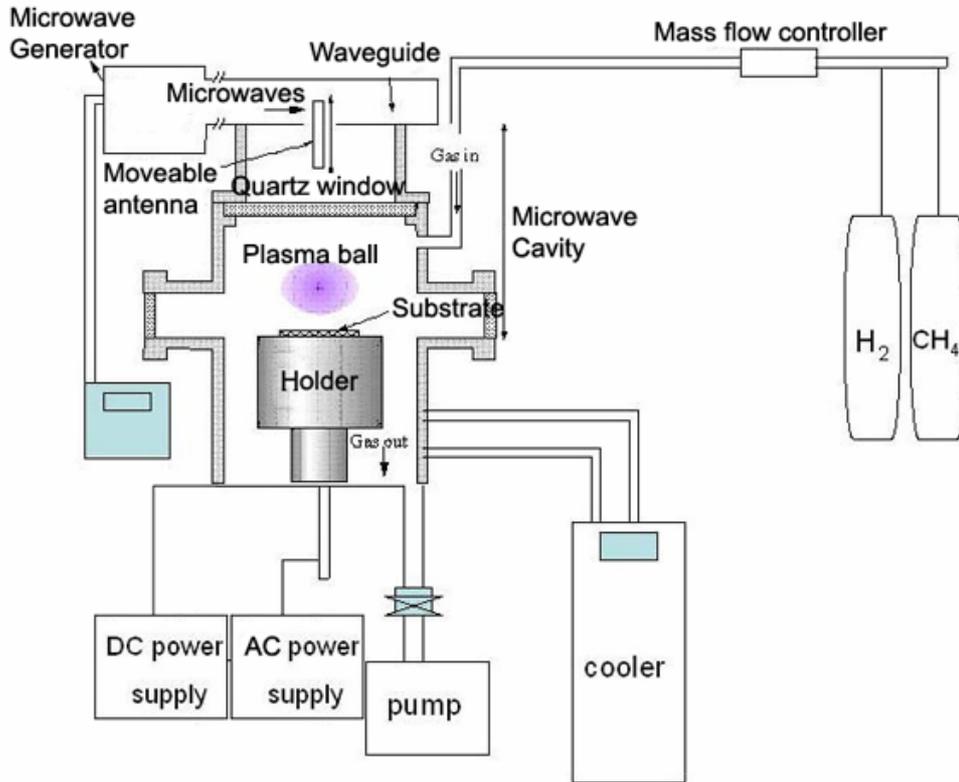


圖 2-5 ASTeX MW PACVD 設備示意圖。

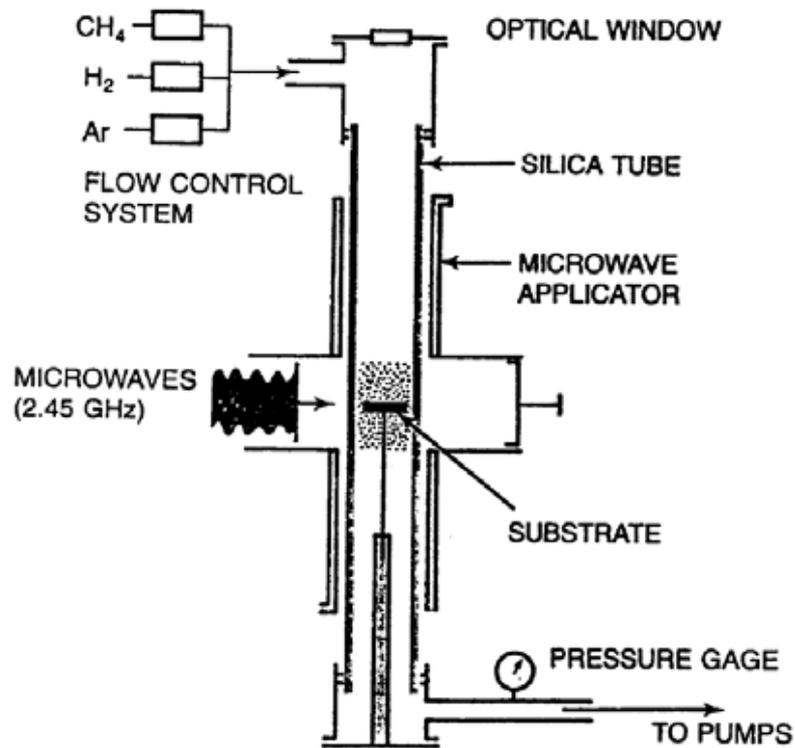


圖 2-6 NIRIM 所發表的微波電漿輔助化學氣相沉積系統<sup>[12]</sup>。

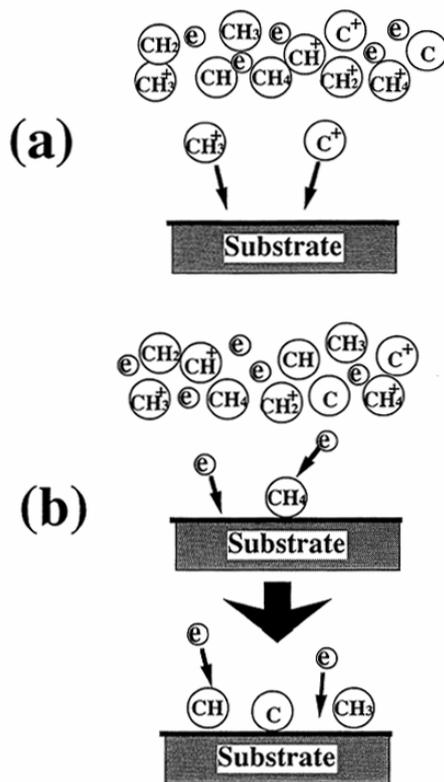


圖 2-7 以不同偏壓成核鑽石之模型示意圖。(a) 基材施以負偏壓, (b) 基材施以正偏壓<sup>[15]</sup>。

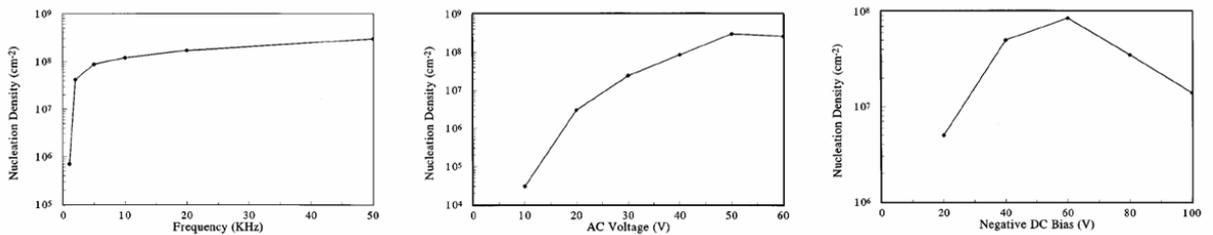


圖 2-8 偏壓與頻率對在 SiO<sub>2</sub> 上成核密度的影響<sup>[18]</sup>。

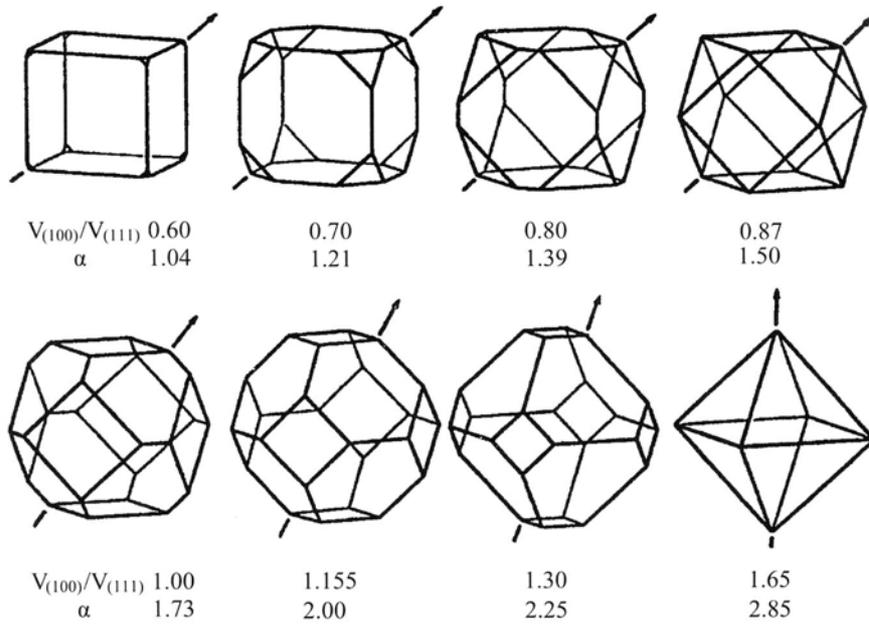


圖 2-9 生長參數 ( $\alpha$ ) 與鑽石形貌的關係圖<sup>[23]</sup>。

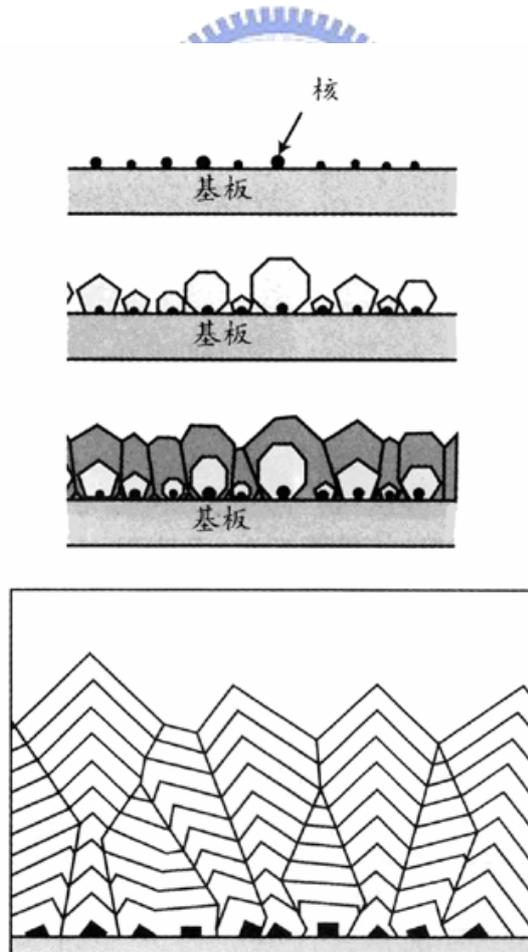


圖 2-10 鑽石成長過程的示意圖<sup>[1]</sup>。

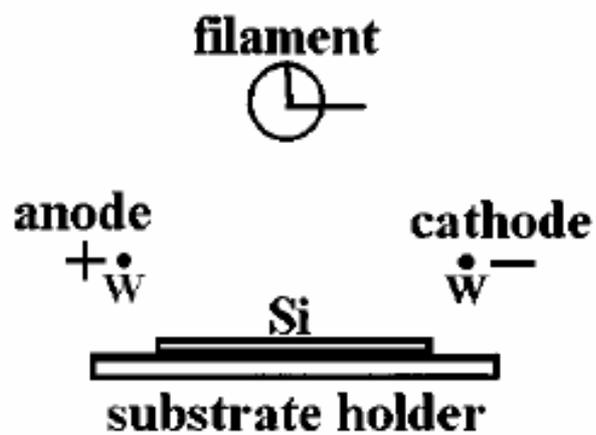


圖 2-11 HFCVD 中兩鎢電極架設於矽基材兩側之示意圖<sup>[30]</sup>。

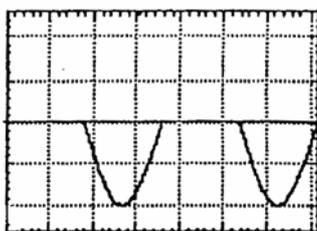


圖 2-12 Floeter 等人所使用的交流偏壓波型<sup>[31]</sup>。

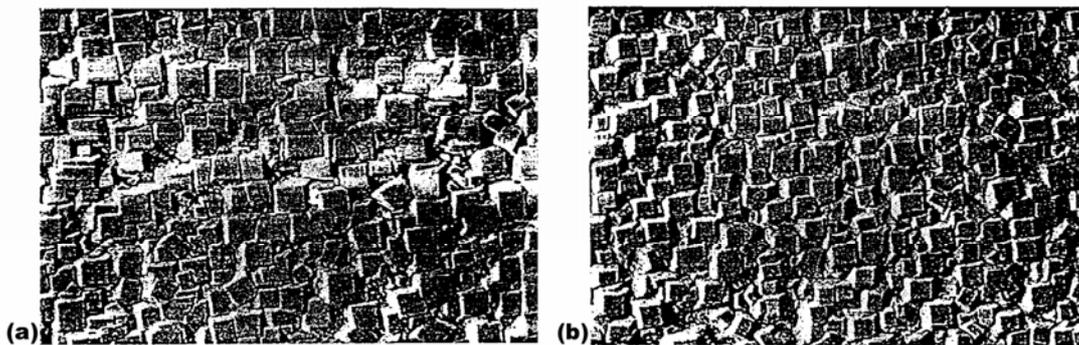


圖 2-13 (a) 試片中央, (b) 距試片中央 10 mm 之位置<sup>[31]</sup>。

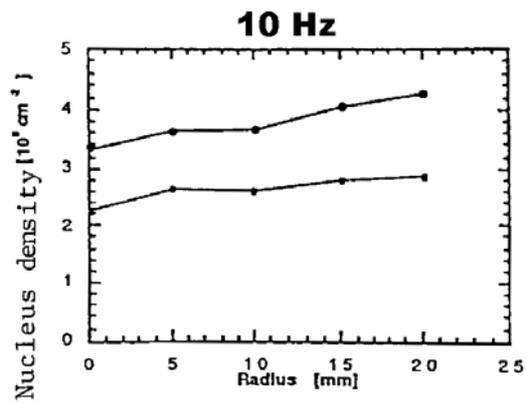


圖 2-14 試片位置與成核密度間之關係<sup>[31]</sup>。

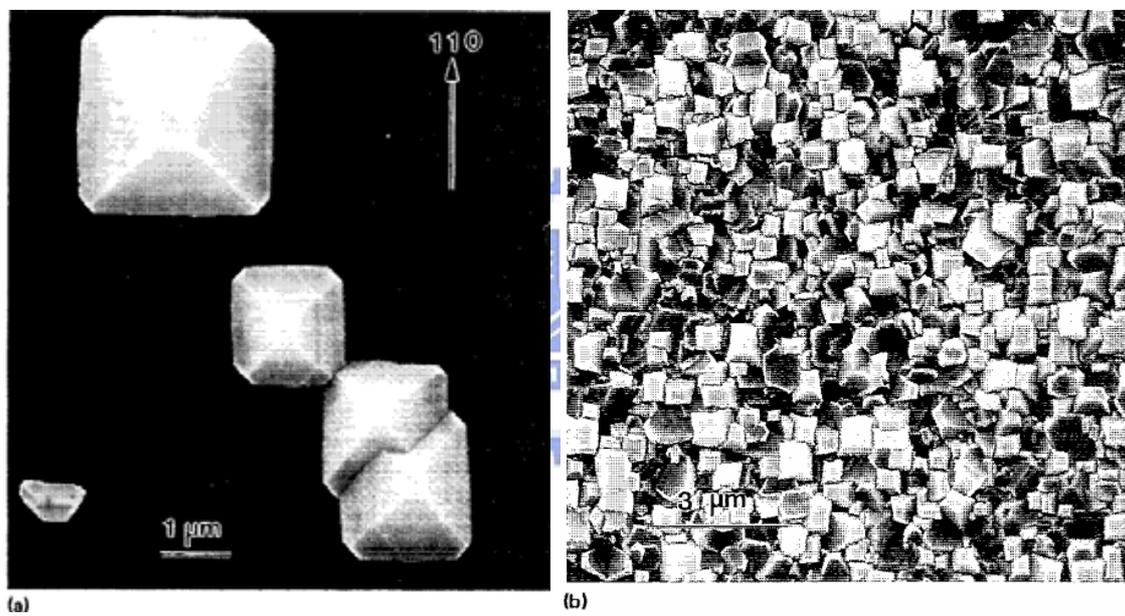


圖 2-15 Stoner 等人以單晶  $\beta$ -SiC 為基材所成長的磊晶鑽石膜<sup>[6]</sup>



10  $\mu\text{m}$

圖 2-16 Jiang 等人於 Si (100) 基材上合成高方向性鑽石膜<sup>[13]</sup>

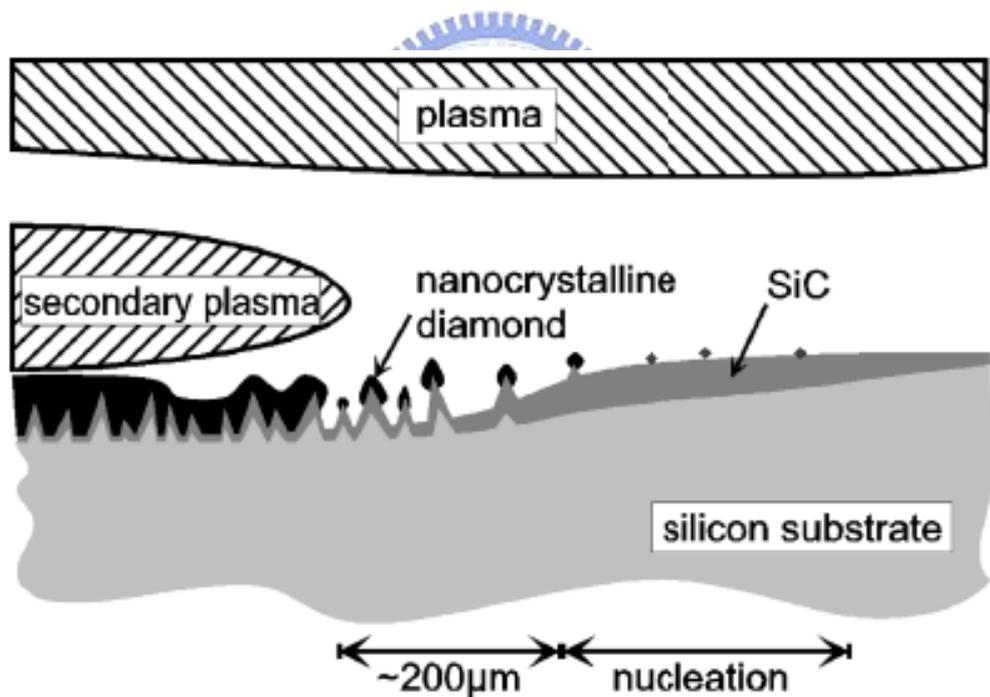


圖 2-17 The morphology and chemical state of the substrate at the front of the secondary plasma as it advances over the substrate<sup>[40]</sup>

## Chapter 3 實驗設備、流程及分析方法

### 3.1 製程設備

本實驗採用 ASTeX 微波電漿輔助化學氣相沉積系統。以下將分述這項製程設備主要部份 (圖 2-5 或圖 3-1)。

#### 微波產生器 (Microwave Generator)

微波產生器 (model: AX 2115-2 Rev 1D) 藉由磁控管 (magnetron) (model: SXRHC 0190-09265 Rev P1) 產生 2.45 GHz 頻率的微波，最大功率輸出可達 1500 W。

#### 波導管 (Waveguide)

微波產生後於此方形波導管中傳遞，最後透過轉換天線 (antenna) 將微波導入圓形的不鏽鋼反應腔體內。波導管上有三個調整旋鈕 (stub 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，且反應腔體中的微波振幅能達最大，使得電漿火球產生於反應腔體的中央。

#### 循環器 (Circulator)

此裝備能將從腔體反射回來的微波轉到 dummy load 而將反射微波吸收，以防止反射微波傷害磁控管。

#### 氣體反應室

氣體反應室由不鏽鋼所製成，可承受高溫。上方以石英罩隔絕，下方為可以升降的不鏽鋼基座，在上方和旁邊等數個視窗可以目視觀察電漿球的情形。採用石英罩的目的是由於石英本身可以承受高溫，最重要的是石英本身對於微波的吸收非常小，因此被做為真空腔體跟微波源間的窗口 (window)，以利微波傳導入反應腔體。

## 反應氣體輸送系統

由 MKS 公司所製造的質流控制器 (mass flow controller)，以 multi gas controller (model: 147B-PCS) 控制氣體流量，將由氣瓶流出的甲烷與氫氣混合後送入反應室內產生電漿。甲烷所使用的質流控制器最大流量為 20 sccm 精確度  $\pm 1.0\%$  of F.S. (model: 1179A21CR1BV--S)，氫氣則使用最大流量為 500 sccm 之質流控制器  $\pm 1.0\%$  of F.S. (model: 1179A52CR1BV--S)。

## 壓力控制與真空系統

壓力的控制系統同為 MKS 公司所製造，藉以控制節流碟型閥門的角度來調整壓力值。真空系統主要由真空幫浦 (PFEIFFER, model: P275140203) 所構成，可達真空值 0.01 Torr 以下。

## 偏壓裝置

本機台加設直流偏壓系統 (LABORATORY DC power supply GPR 50H10D)，可輸出最大電壓為 450 Volt；交流偏壓系統 (All Power Model: AXP-1005, programmable power source)，可輸出波型為正弦波之電壓，可輸出電壓範圍為  $0 \sim 300 V_{\text{rms}}$  ( $0 \sim \pm 300\sqrt{2}$ )，頻率範圍為 45.0  $\sim$  999.9 Hz。交流偏壓的高低峰值與  $V_{\text{rms}}$  有  $\sqrt{2}$  這樣倍率的差距，例如  $V_{\text{rms}} = 100$  時偏壓峰值為  $100\sqrt{2} V$ ，大約是 141.4 V。這代表交流偏壓是在 +141.4 與 -141.4 V 之間震盪，在後續實驗中將會表達為  $\pm 141.4 V$ 。頻率方面，在本實驗的參數中只採用的 50 Hz 與 60 Hz 兩組頻率作研究。在進行鑽石沉積時可藉以上偏壓裝置施加偏壓，以增加鑽石沉積密度與改善鑽石品質。

## 冷卻裝置

以循環水帶走電漿所造成的熱量，維持反應腔壁的溫度。本冷卻系統在平時沒點燃電漿的情形下，設定持溫為 25 ；當電漿點燃時所設

定的溫度為 21 。

## 3.2 實驗流程

本實驗進行流程可大略以圖 3-2 來表示，以下文字也將分述各項目細節。

### 3.2.1 試片備製

先將 RCA clean 後之 {100} p-type silicon 單晶晶圓切割成 10 mm x 10 mm 大小，之後分別以丙酮及酒精以超音波各震盪清洗十分鐘以去除基材表面之附著顆粒。清洗後以氮氣槍吹乾，立即置入氣體反應室中進行鑽石膜沉積。

### 3.2.2 沉積鑽石膜之流程

#### 養鉬基座之流程

養鉬基座是指在合成鑽石之前在以鉬基座上先沉積一層碳化物(碳化鉬、鑽石、石墨...) 在鉬基座上。由於鉬基座上的碳化層的厚度及均勻性會直接影響置於鉬基座上基材沉積鑽石的品質與均勻性，故為確保每次實驗的參數固定以便維持再現性，在每次沉積鑽石之前都必須先用水砂紙將上一次製程過後殘留在鉬基座上的碳層研磨清除，再用丙酮與酒精以超音波震盪清洗鉬基座後，重新對鉬基座做養鉬處理，接下來才進行下一步合成鑽石膜的流程。養鉬基座的參數如表 3-1。

#### 合成鑽石膜之流程

以微波電漿合成鑽石膜程序可分為：氫電漿加熱 (Heat)、碳化 (Carburization)、偏壓輔助成核 (BEN) 以及成長 (Growth) 等四個步驟。氫電漿加熱步驟主要有兩項目的：一為加熱基材至適宜鑽石成核成長的溫度 (800 °C) 以上；二是因氫電漿的蝕刻能力能夠移除矽基材上的原生氧化層，而達到清潔基材表面的效果。碳化後的偏壓輔助成核階

段是目前用以增加成核密度、改善鑽石品質一項廣泛使用的技術。本實驗將使用不同偏壓，包含正偏壓、負偏壓、交流偏壓，觀察鑽石膜成核成長的狀況。最後成長步驟使用 1 % 的甲烷濃度，因著鑽石不同晶面的表面能關係擇優成長，最後希望能形成 (100) 形貌之鑽石連續膜。

### 3.2.3 實驗配置

本實驗在做不同的偏壓成核方法時有不同的配置，配置如下：

#### 配置一

如圖 3-3 所示，此一配置是在鑽石成核與成長時皆在鉬基座上方加上一弧狀形貌的鉬製上電極棒。這樣的電極棒的特殊弧狀形貌使電漿能均勻壟罩試片上。

#### 配置二

如圖 3-4 所示，配置二與配置一不同之處除了少了上電極棒外，在鉬基座上也加了養鉬處理。

以上的兩項配置依照不同實驗需求，如圖 3-5 與圖 3-6 般架設於反應腔體內。

## 3.3 分析設備

### 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡主要的工作原理為電子槍外加 0.5 ~ 30 KV 的加速電壓使電子槍產生電子束，經過三組電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚焦成一點後照射在試片上。當電子束與試片表面作用後會激發出來各種訊號，包括二次電子、背向散射電子、穿透電子、繞射電子、歐傑電子、非彈性碰撞電子，特性 X 光、螢光等，掃描式電子顯微鏡便是偵測其中的二次電子來形成影像 (secondary electron image, SEI)。由於二次電子微弱鍵結電子，因此只有在距離試片表面 50 ~ 500 Å 的範圍內的二次電子才有機會逃出表面而被偵測到，因此透過

二次電子影像可觀察到試片表面的表面型態 (morphology)。本實驗所使用的 SEM 設備有二，一為國家奈米元件實驗室之冷場發射電子顯微鏡 (Hitachi S-4000)，使用的加速電壓大小為 25 keV。二為國立交通大學貴重儀器使用中心所有之熱場發射電子顯微鏡 (JEOL JSM-6500F)。這項儀器一般使用的加速電壓為 15 keV，但由於鑽石膜的導電性不佳，蓄積電荷會使影像漆黑，故可調整加速電壓至 10 keV 或更低以改善蓄積電荷的狀況，使觀察鑽石膜形貌更加容易。還可利用鍍金/鉑機在不影響原有表面形貌的前提下，在試片表面上沉積一層金膜或鉑膜，沉積時間設定約 30 秒鐘。但若該試片仍需以其他儀器做後續分析，便要盡量避免濺鍍這一層導電薄膜，或者只切割一小部分的試片來鍍金/鉑，以免影響後續分析資料的正確性。

### **穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)**

其原理是利用高能量電子束穿透過試片過程中與樣品作用後所得到的訊號，藉由三種對比方式來觀察樣品影像，此三種對比方式為：質量厚度對比 (mass-thickness contrast)、繞射對比 (diffraction contrast) 及相對比 (phase contrast)。當觀察非晶質 (amorphous) 材料時，第一種成像非常重要。而在分析晶體材料時，則主要要藉由繞射對比來成像，還可以透過擇區繞射技術 (selected area diffraction, SAD) 來分析晶體結構及缺陷。而高解析影像則是透過相對比來成像。本實驗使用國立交通大學貴重儀器使用中心型號 Philips TECNAI 20 之 LaB<sub>6</sub> 熱燈絲穿透式電子顯微鏡，加速電壓 200 keV。

由於作 TEM 觀察必須要使試片能讓電子束穿透以作觀察，故試片備製方面對於 TEM 分析而言相當重要。在本實驗中所做的 TEM 分析以橫截面 (cross section) 試片為主。備製方法主要分為人工研磨以及 FIB (focused ion beam) 兩種，分述如下：

## 人工研磨製備

先以鑽石筆將試片切成適當大小，採用三明治的夾法，利用樹脂接著劑（G1 Epoxy）將試片中欲觀察的面對貼，並在對貼試片的兩側分別貼上相同大小的 Si 試片做為墊片，其目的在保護及平衡中間的試片，以避免在研磨時因磨耗速率太快造成欲觀察的部分脫落。以燕尾夾將對貼後的試片小心夾緊後，放置在加熱盤（Hot plate）上加熱約六十分鐘使接著劑能完全凝固。將切好的試片放在加熱盤上與載玻片以熱融膠黏合，再依次用 180、400、800、1200、2400 及 4000 號的碳化矽砂紙由粗磨逐漸細磨，每道砂紙更換時機在於將上道砂紙的刮痕去掉。再完成 4000 號的研磨時，改用鑽石砂紙研磨依序 3、1 及 0.5  $\mu$  m 的鑽石砂紙研磨最後可獲得如鏡面般無刮痕的表面。然後取下試片換第二面，再以如同第一面研磨程序研磨試片，當試片很薄時可以透出紅光後，即以鑽石砂紙拋光一邊去除刮痕一邊讓透光區在擴大，到最後介面會完全在透光區中。在以外徑 3mm，內徑 2mm  $\times$  1mm 的銅環用 AB 膠黏著於已磨薄的試片上，此時銅環中空部分必須圈住欲觀察的界面處，等待約兩個小時 AB 膠乾後，用筆刀將超出銅環邊緣的試片切除。接下來將試片浸泡於丙酮（Acetone）溶液中溶去熱熔膠，讓試片與載玻片分離後以便取出試片。最後以離子減薄機（Gatan Precision Ion Polishing System 691, PIPS）修薄試片，使用 double mode 的狀態，先用高角度 6°，能量 4.0 keV 電流約 25 ~ 30 mA 的氬離子束修薄，約 5~10 min，視試片研磨情況，再改以低角度 4°，能量 3.5 keV，電流約 15 ~ 20 mA 的氬離子束，並同時維持旋轉試片的方式，細修試片約 1~3 min，試片便可以置入電子顯微鏡中觀察。

## FIB 試片製備

- (a) 將試片放入旋轉塗佈機內，之後滴上高分子膠（SOG）。目的在於固定鑽石顆粒，塗佈完成之後放在加熱臺上以 150 加熱 90 分鐘，

SOG 膠的厚度約 0.34  $\mu\text{m}$  左右。

- (b) 將欲觀察之區域，先行以 SEM 檢視相對位置。
- (c) 將試片放入 FIB 內，之後蒸鍍上一層 Pt 導電層 (厚度約 1.4  $\mu\text{m}$ ) 以增加導電率。鍍層完成後，找出欲切除之位置。此時亦決定了試片的厚度及長度，先行把試片兩邊慢慢去除，此時會剩下一個薄片，之後再把其他尚黏在基材的區域小心切下，實際的情況可過程中，必須注意離子束的能量控制，盡量避免損傷試片，影響觀察品質。而切割的尺寸一般厚度為 120 nm 以下、長寬為欲觀察面積而定，一般而言欲作良好的觀察，則切割厚度相對應該減少，但也應避免試片彎曲 (bending) 造成觀察失效。本實驗的試片厚度在 120 nm 以下、長度約為 20  $\mu\text{m}$  左右、寬度約為 10  $\mu\text{m}$  左右。
- (d) 切割後的試片，在 SEM 下，以玻璃針藉靜電力將 TEM 試片吸取後放入有碳膜的銅網上，如此便完成試片製作。

### 拉曼光譜儀 (Raman Spectrometry)

拉曼光譜是根據 Raman 在 1928 年時提出拉曼散射原理來量測試片的化學成分及分子鍵結。所謂拉曼散射是指，當入射一單射光，跟晶體作用時，最後散射回來的光的頻率跟原先入射光的頻率不一樣，這個能量差異主要是由於入射光被分子吸收。這些吸收能量，會激發試片分子，使分子會產生不同模式震動 (vibration) 或是旋轉 (rotation)。這些特徵都反應出所分析試片分子的鍵結及結構，因此可以做為試片材料鍵結的分析。本實驗使用的是交通大學材料所擁有的 Micro 拉曼光譜儀 (Horiba Jobin Yvon, type: Labram HR 800) 內建 He/Ne 雷射光源，波長為 632.8 nm。操作時以外掛之光學顯微鏡 (Olympus U-5RE-2, 最高放大倍率 1000 x) 對準試片，以將雷射光束聚焦至數  $\mu\text{m}$  大小 (估計值)。軟體設定參數: Laser: 632.8; Filter: no filter; Hole: 300  $\mu\text{m}$ ; Time: 3 x, 5 sec; Options: 1200, x100。若是操作時發現訊號太弱，可將

Hole 值調高或將 Time 之時間拉長。拉曼光譜的波數與碳物種之關係如表 3-2<sup>[17]</sup>。

### 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM)

AFM 是 scanning probe microscopy (SPM) 的一種，其原理是利用光學的方法來量測探針與試片表面的作用力（接觸力、凡德瓦力、靜電力、磁力…等）大小，以觀察樣品表面凹凸粗糙的狀況。而光學偵測法是以雷射打在與探針銜接的懸臂上，利用反射雷射所偏移的角度觀測其受力彎折位移的情況再轉換成電流，輸入反饋回路，進而得到表面粗糙的形貌。實驗中所使用的是國家奈米元件實驗室之 Digital Instruments DI 5000 之原子力探針顯微鏡，採用拍擊模式作探測 (tapping mode)。

### 3.4 分析軟體

在本實驗分析資料時會用到一些常見的軟體工具，比如使用 Photoshop 對各項儀器所得影像 (SEM 影像、TEM 影像、AFM 影像) 做處理、以 Origin 對拉曼光學圖譜做描繪調整以及 curve fit 的工作等...

實驗中較為特別的是在對 SEM 影像計算 HOD 面積比例時，會用到一項美國國家衛生研究院 (National Institutes of Health, NIH) 所提供之公用軟體 (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>)，稱為 ImageJ。處理方面必須先將所得的 SEM 圖形中 (100) 面之晶粒對比加強，以 ImageJ 開啟之後，利用上方工具列之選項 Image → Adjust → Threshold (圖 3-7) 或者 Process → Binary → Threshold (圖 3-8) 對影像做處理，最後使得 (100) 晶粒跟其他晶面方位之晶粒圖像對比能明顯區隔開。做完 Threshold 處理後再以工具列中的 Analyze → Analyze Particles → 設定視窗中欲計算的晶粒大小範圍，在視窗中間 Show 的部份可選擇輸出 Outlines 或者 Masks 的影像來與原始影像比對，由此確認以軟體圈選的晶粒是否

與原始影像中欲計算的 (100) 面位置數量相同，其他選項則視需求勾選。在本實驗中只勾選 Summarize 以求得下一章節中提及的 HOD 比例 (area fraction)。圖 3-9 (a) 即為 ImageJ Analyze Particles 視窗及圖 3-9 (b) 軟體輸出的結果。



表 3-1 養鉬基座之參數表

	Heat	Bias
Power (W)	500	800
CH <sub>4</sub> concentration (volume %)	0	4
Time (min)	5	60
Pressure (torr)	20	20
Substrate bias voltage (V)	0	-200

表 3-2 拉曼光譜波數與碳物種之關係<sup>[17]</sup>

Wavenumber	Different carbon species
1150 cm <sup>-1</sup>	Nanodiamond or trans-polyacetylene $\nu_1$ -band (C=C)
1332 cm <sup>-1</sup>	Diamond (sp <sup>3</sup> 鍵結)
1350 cm <sup>-1</sup>	Graphite D-band (sp <sup>2</sup> 鍵結)
~ 1450 cm <sup>-1</sup>	Trans-polyacetylene $\nu_3$ -band (C=C)
1580 ~ 1600 cm <sup>-1</sup>	Graphite G-band (sp <sup>2</sup> 鍵結)

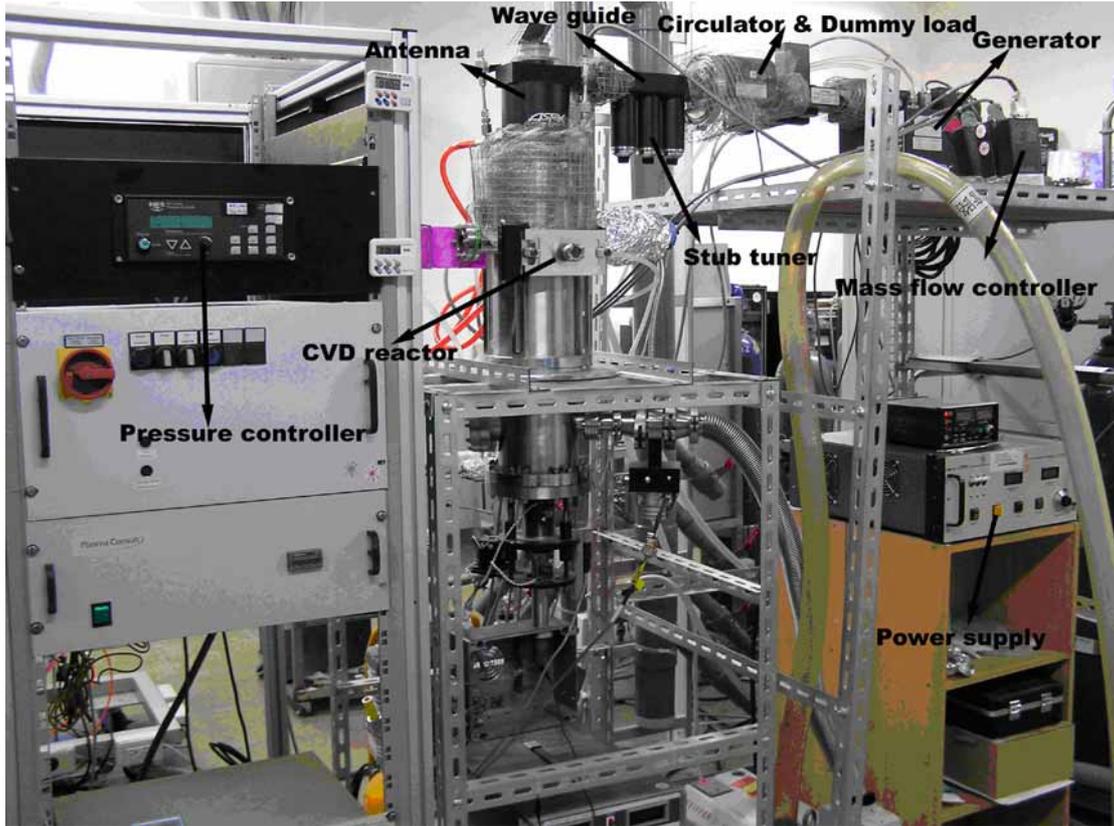


圖 3-1 微波電漿化學氣相沉積系統實照。

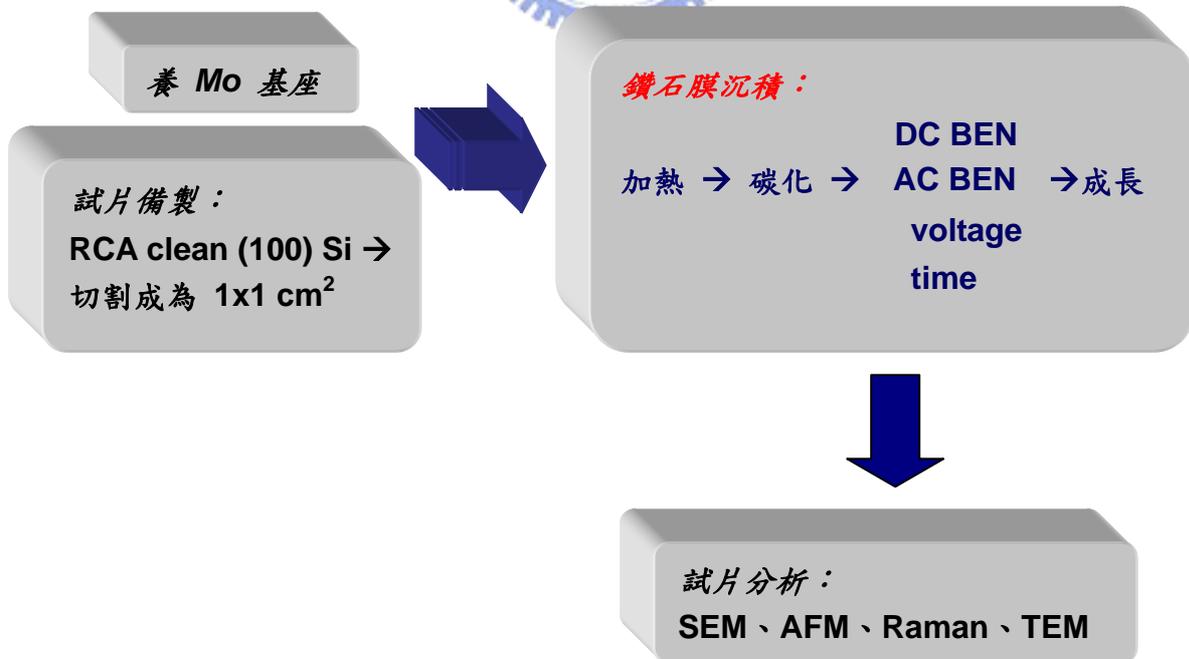


圖 3-2 合成鑽石膜之流程簡圖。

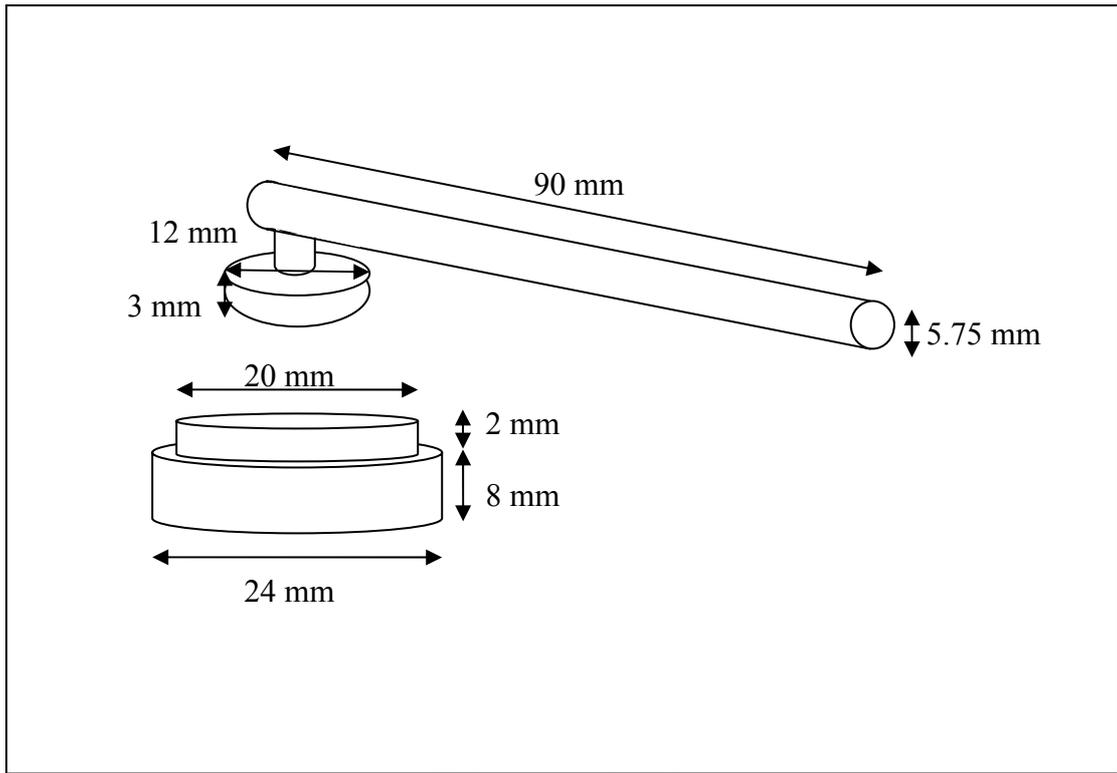


圖 3-3 實驗配置一簡圖。

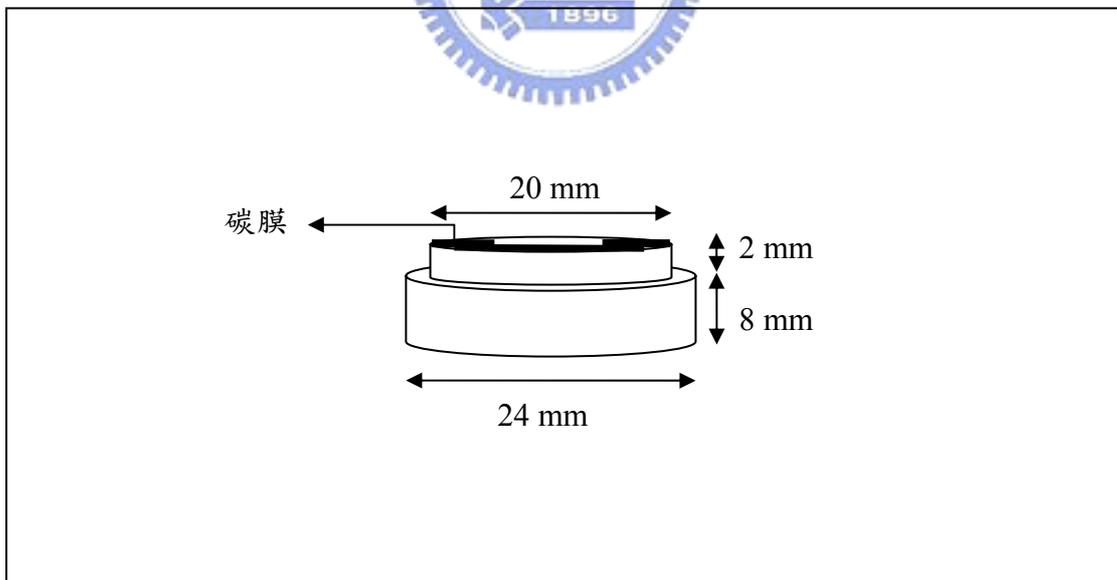


圖 3-4 實驗配置二簡圖。

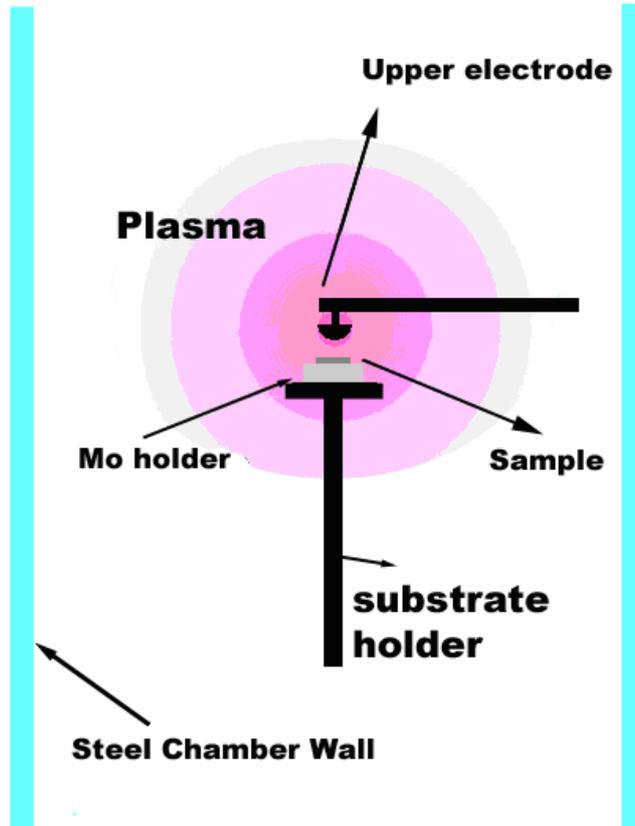


圖 3-5 配置一架設於反應腔體內之示意圖。

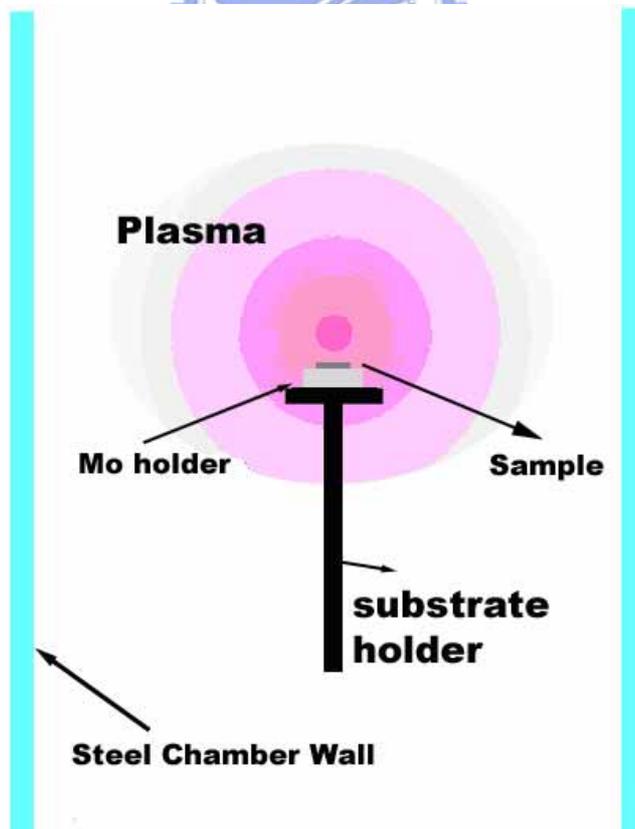


圖 3-6 配置二架設於反應腔體內之示意圖。

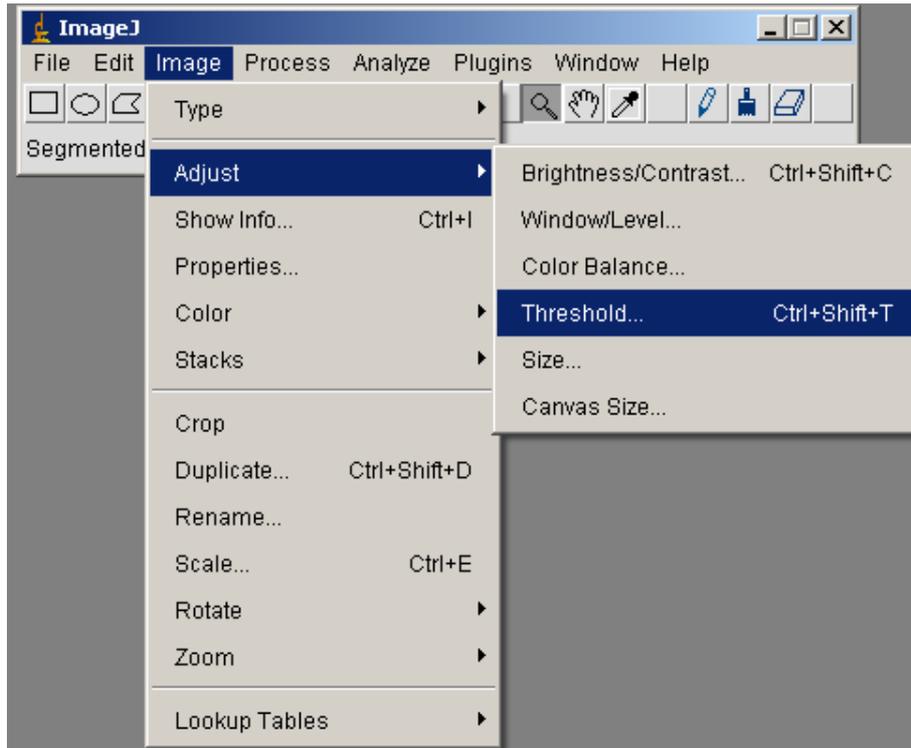


圖 3-7 軟體 ImageJ 中對圖像做 Threshold 之選項位置。

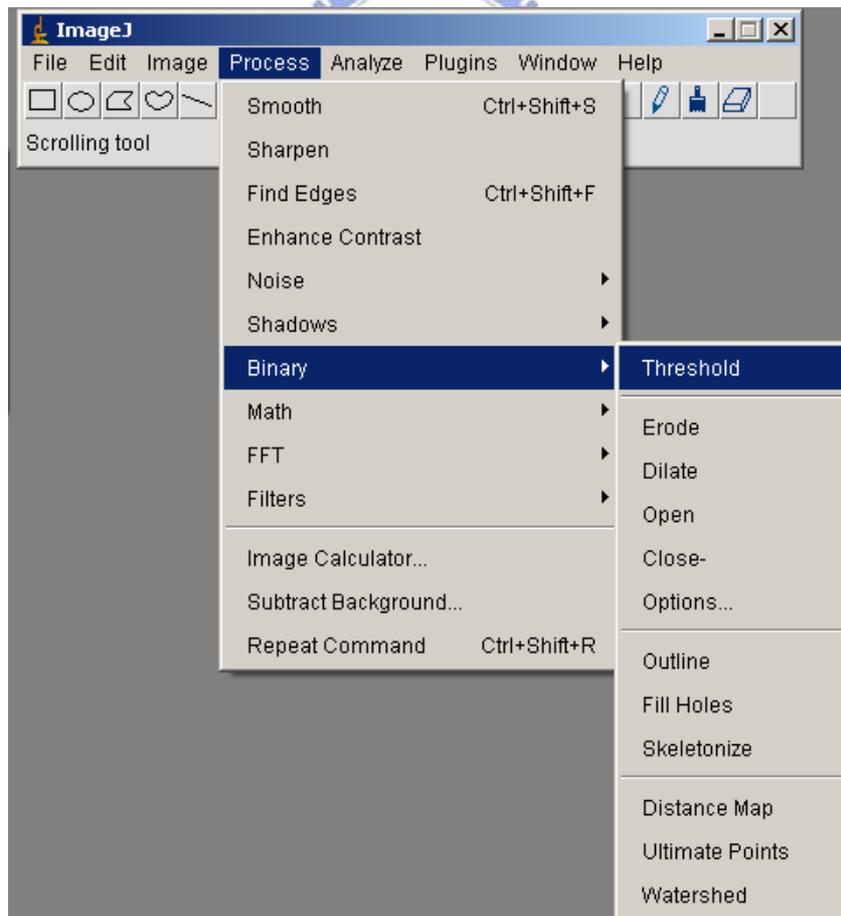


圖 3-8 軟體 ImageJ 中對圖像做 Threshold 之另一選項位置。

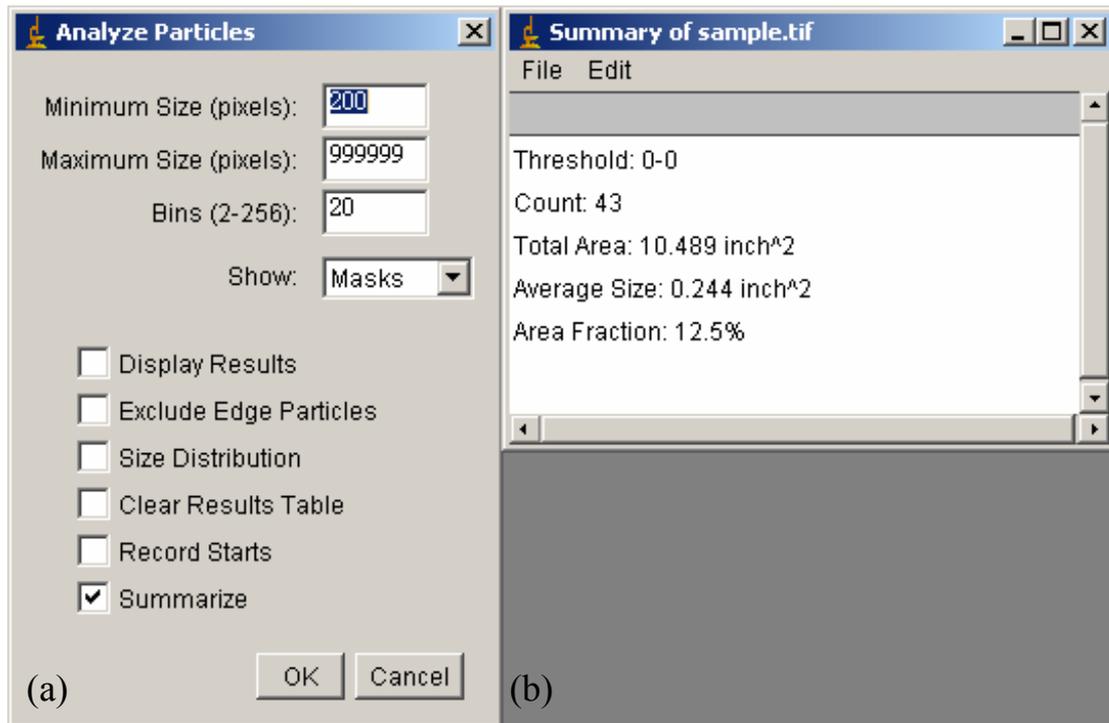


圖 3-9 軟體 ImageJ 中 (a) Analyze Particles 之視窗選項, (b) 輸出之 Summary 資料。



## Chapter 4 結果與討論

由於交流訊號在偏壓中也包含正的部分 (positive portion)，故在本實驗中為探求交流訊號對於成核有何特殊影響，在 4.1 小節先提及正偏壓影響孕核成長鑽石膜的狀況；4.2 小節則試圖找出實驗器材以負偏壓孕核的最佳參數；4.3 及 4.4 小節則對同時施加一交流訊號於負偏壓上之成核及後續成長之鑽石膜與一般負偏壓的孕核成長情況做比較，並試圖以現有機制來解釋其不同的成核狀況。

### 4.1 以正偏壓孕核成長鑽石膜

#### 4.1.1 參數設計

當對基材施以正偏壓卻無架設上電極時，偏壓時量測到的電流值趨近零，亦即是說這樣的偏壓效果相當小，故此一小節實驗是採用配置一架設於反應腔體內 (圖 3-5)。實驗中架設的上電極棒是由實驗室學長顏志坤學長所設計，這樣具有特殊弧狀的上電極能聚引電漿並使其均勻分布於試片上。但也由於這樣的聚引效果，使基材表面在加熱階段時與一般未加上電極的情形比較起來，基材表面會有著略為嚴重的蝕刻痕跡。圖 4-1 的 SEM 及 AFM 圖形說明加熱階段後表面遭蝕刻的情況，AFM 圖形表示了表面粗糙度到達約 3 nm (RMS)。而更因為這樣特殊設計的弧狀電極，實驗參數也會與一般施加基材正偏壓的偏壓參數不同。此一組實驗參數便是參考顏志坤學長以此種上電極做基材負偏壓成核的參數做修改，詳細實驗參數如表 4-1、4-2、4-3、4-4 以及表 4-5。

#### 4.1.2 實驗觀察與討論

圖 4-2、4-3 與圖 4-4 分別是試片 1、2 以及試片 3 的 SEM 表面形貌分析圖。這三組試片參數在 BEN 階段所施加的偏壓大小皆為 +100 V。試片 1 以及試片 2 在偏壓時上電極距基材距離分別為 20

mm 與 15 mm，在 SEM 表面形貌上可得見這兩組參數都只在基材上留下電漿蝕刻矽基材 (100) 面的特徵，而沒有鑽石的成核。相對試片 3 在偏壓時上電極距基材表面只有 5 mm，最後由 SEM 圖上計算，可達到  $1.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  的鑽石成核密度，由這些觀察可知電極距基材距離對鑽石成核密度影響甚鉅。

這樣的結果在試片 4 (圖 4-5) 與試片 5 (圖 4-6) 的 SEM 觀察中也可得到印證。試片 4 及試片 5 在 BEN 階段施加的甲烷濃度為 3%，偏壓大小為 +250 V，偏壓時分別距上電極 20 mm 與 15 mm。此兩組參數在偏壓後經過 20 min 的偏壓成核以及後續 1% 甲烷濃度 30 min 的成長，發現試片 4 (距上電極 20 mm) 只有些許的鑽石成核 (圖 4-5 (a))，相對試片 5 (距上電極 15 mm) 則有高許多的鑽石成核 (圖 4-6 (a))。同時可能由於偏壓時間增長而造成二次成核，在高倍率的 SEM 觀察下發現鑽石顆粒有著花椰菜 (cauliflower) 的形貌 (圖 4-5 (b))，圖 4-6 (a)。

此小節最初即提到當未加上電極時正偏壓的偏壓成核效率相當低，故在後續設計參數上會以直流同時加上交流訊號的方式施加偏壓，以將整個偏壓大小移動至零電位以下，例如偏壓大小  $-125 \pm 125 \text{ V} = 0 \sim -250 \text{ V}$ 。此舉即是去除原本交流偏壓的正偏壓部分。另外，在這一小節實驗中有趣的是，由於特殊形貌的鉬製上電極相對基材而言為負偏壓，故電漿中游離而帶正電的碳物種會受此偏壓吸引而沉積在弧狀上電極的表面。圖 4-7 為上電極上的積碳狀況，圖 4-8 為此一碳膜的 SEM 表面形貌。

## 4.2 以負偏壓孕核成長鑽石膜

### 4.2.1 參數設計

這一小節實驗採用配置與前一小節不同，除了去除上電極外，在用

以置放試片的鉬基座還以 3.2.2 小節所提及的養鉬基座動作在鉬基座上沉積一層碳膜之後才進行後續之實驗流程 (如圖 3-6)。此小節主要目的是為找出儀器的最佳負偏壓合成鑽石膜的參數，以便與後續實驗做出比較，故使用一般文獻中所見的負偏壓參數 (偏壓大小 -200 V 或 -250 V；甲烷濃度 2 %、3 %、4 %) 來調整。試片 6 至 15 主要嘗試的參數如表 4-6 及表 4-7。

#### 4.2.2 實驗觀察與討論

圖 4-9 中共有 試片編號 6 至 11 共六組參數經不同的偏壓及甲烷濃度做成核階段後，皆以 1 % 的甲烷濃度做後續 60 min 的鑽石膜成長階段。在此，偏壓時間皆是以鑽石成核成長後能在試片上形成連續膜為原則。試片 6、7、8 分別是以 4 %、3 %、2 % 以及 -250 V 做 BEN 階段；試片 9、10、11 分別是以 4 %、3 %、2 % 以及 -200 V 做 BEN 階段。結果以 -200 V 及 2 % 甲烷濃度做偏壓階段所沉積鑽石膜與基材具有最佳的方向性關係，跟常見的負偏壓最佳參數相仿。

根據以上，得知 -200 V 與 2 % 甲烷為偏壓階段之最佳參數。圖 4-10 至 圖 4-13 則是以這樣最佳的參數分別搭配 17 min、21 min、23 min 以及 25 min 幾種偏壓時間，以了解直流偏壓所能成膜的最佳時間長短。圖 4-10 為試片 12 不同位置之表面形貌 SEM 分析圖。試片 12 偏壓時間為 17 min，圖 4-10 (a) 是基材上鑽石膜中心點的 SEM 圖，而圖 4-10 (b)、圖 4-10 (c)、圖 4-10 (d) 分別是距離中心點 1 mm、2 mm、3 mm 之 SEM 影像。試片 12 (-200 V/17 min) 中心點的 (100) HOD 比例為 29.2 %，這是以軟體 Image J 所計算的鑽石形貌為 (100) 面之面積比率。而由此四個位置的 SEM 圖形觀察可發現一直到距試片中心點 2 mm 的 (c) 位置還有 (100) 的晶面，但距中心點 3 mm 的 (d) 位置幾乎沒有 (100) 的晶面存在。再以肉眼觀察各試片色澤，也就是 (e)

圖，發現鑽石膜會呈現環狀條紋對稱，最內圈同色澤的區域直徑約為 4 mm。形成環狀條紋的原因稍後會在 4.4 小節中再做論述。故我們可說直流偏壓 17 min 後再經 60 min 成長階段，在試片中心附近直徑約 4 mm 內的表面形貌是均勻的，而且此均勻的區域恰與鑽石環狀條紋最內圈的範圍相仿。在同樣的條件下，圖 4-11 (試片 13) 是直流偏壓 19 min 與 60 min 成長的 SEM 表面形貌以及肉眼觀察的試片色澤。鑽石膜環狀條紋的中心點 HOD 比例可達 28%，且同樣在試片中心附近直徑約 4 mm 內的表面形貌是均勻的。圖 4-12 (試片 14) 偏壓時間為 21 min，鑽石膜環狀條紋中心 HOD 比例只達 12.6%。在此就已經發現直流偏壓時間達 21 min 或更長時間的試片，連環狀條紋的中心點，其表面形貌都已趨於混亂，(100) 面的面積比率與前兩組偏壓時間比較起來明顯下降。在均勻性的肉眼觀察上也可發現最內圈的環狀條紋範圍明顯縮小 (圖 4-12 (e))，不同位置的 SEM 影像也可說明在距環狀條紋中心約 2 mm 處之鑽石膜表面形貌便只能看到相當少的 (100) 面晶粒。故偏壓時間增長對 HOD 及均勻性會有負面的影響。圖 4-13 (試片 15) 是偏壓 23 min 之試片，環狀條紋之中心點 HOD 比例約為 12.5%，不同位置的 SEM 影像狀況大致上與偏壓時間為 21 min 之試片 14 相同，肉眼所見最內圈環狀條紋範圍有則更為縮小的趨勢。

綜觀以上用 -200 V 負偏壓，甲烷濃度 2% 下做不同時間 BEN 的實驗結果，得到沉積的鑽石膜只能在偏壓時間為 17~19 min 之間達到較高的 HOD 比例且較佳的均勻性的結論。

### 4.3 負偏壓與交流偏壓同時施加孕核成長鑽石膜

#### 4.3.1 參數設計

在這一部分的實驗，採用了兩種實驗配置。

當使用實驗配置一 (外加上電極，圖 3-5) 時，參數方面仍參考實

驗室顏志坤學長的研究做修改。不同的是外加大小為 50 V 之交流訊號同時施加於原本的直流負偏壓上，使偏壓期間的偏壓大小是在 -150 ~ -50 V 之間震盪 ( $-100 \pm 50$  V)。詳細參數如表 4-8。

使用實驗配置二 (不加上電極且養鉬基座，圖 3-6)時，以直流負偏壓成核成長鑽石的最佳參數為基礎，再另外加上不同大小的交流訊號做研究，偏壓時間同樣以能長成鑽石膜為原則。此部分詳細參數如表 4-9 與表 4-10。在這項配置上嘗試了多組參數可供比對，以便更了解交流訊號對於鑽石成核的影響。

首先表 4-9 所示之參數，目的是研究有關交流偏壓振幅方面對於偏壓成核影響。由於在直流負偏壓成核時最佳偏壓大小是 -200 V，故在直流同時施加交流偏壓的偏壓峰值 (偏壓大小之最高點) 最初曾設定在 -200 V，比如說： $-100 \pm 100$  V，亦即偏壓值在 0 ~ -200 V 之間震盪。根據文獻中，這樣的偏壓大小所需成膜偏壓時間約為一般直流負偏壓的四倍<sup>[21]</sup>。故在本實驗中預估的偏壓時間可能約為 68 min (-200 V 偏壓只需 17 min 便能成膜)，但實驗後發現偏壓時間超過 120 min 卻仍只有少量鑽石成核。最後便將偏壓峰值設定在 -250 V，偏壓進行時間仍以在試片中心成膜為原則。此組參數偏壓大小分別有： $-125 \pm 125$  V (試片 17，偏壓時間 80 min)； $-150 \pm 100$  V (試片 18，偏壓時間 65 min)； $-175 \pm 75$  V (試片 19，偏壓時間 40 min)； $-200 \pm 50$  V (試片 20，偏壓時間 19 min)。

表 4-10 則是試片 20、21、22、23 以  $-200 \pm 50$  V 做為偏壓大小，偏壓時間分別為 19 min、21 min、23 min、25 min 做 BEN 的詳細參數表，研究不同偏壓時間對於最後成長過後的鑽石膜形貌是否有所不同。

### 4.3.2 實驗觀察與討論

表 4-8、圖 4-14 (試片 16， $-100 \pm 50$  V) 就是採用實驗配置一使用

上電極所做的直流同時施加交流偏壓孕核成長過後而成的 SEM 表面形貌。圖片中可見成核密度雖高，但晶面呈現不規則且有多次成核的現象。由於實驗時間有限，以實驗配置一嘗試直流同時施加交流偏壓的參數並不多，也因此尚未找到適宜的參數能使鑽石在矽基材上成為高方向性的鑽石膜。

接下來則使用未加上電極之實驗配置二作多組不同的實驗。圖 4-15、4-16、4-17 分別是試片 17：偏壓  $-125 \pm 125$  V 80 min、試片 18：偏壓  $-150 \pm 100$  V 65 min、試片 19：偏壓  $-175 \pm 75$  V 40 min 後經成長 60 min 所成的鑽石膜，在各試片不同位置的 SEM 表面形貌，以及鑽石膜在基材上所形成，用肉眼即可見到之環狀條紋。由環狀條紋看來，當振幅越小，也就是偏壓越接近純 DC bias 時，環狀條紋的數量便越少，條紋寬度則越大，環狀條紋最內圈的範圍也越大。在鑽石膜的 SEM 影像而言，三組試片之環狀條紋中心都只能達到約 20% 的 HOD。

若以相同的直流偏壓加上不同交流 pulse 偏壓大小做不同之偏壓時間，觀察結果如圖 4-18~4-21 所示。圖 4-18、4-19、4-20、4-21 分別是試片 20、21、22、23 的 SEM 表面形貌分析圖與環狀條紋分布狀況，這四組參數分別是以  $-200 \pm 50$  V 的偏壓大小分別做 19、21、23、25 min 的 BEN。可由各試片的 (e) 圖看出四組試片環狀條紋的分布相當類似，最內圈的範圍大小也大致相同，再對照每組試片的 (a)~(d) 小圖，仍觀察到各試片在 4 mm 直徑範圍內皆有鑽石 (100) 的表面形貌。故以  $-200 \pm 50$  V 的偏壓大小進行 19~25 min 鑽石膜 BEN，再經 60 min 的成長可得 4 mm 直徑範圍內均勻的鑽石膜。且在試片 20、21、22、23 的中心點的 HOD 分別為 27.1%、31.9%、28.6%、26.4%。

從以上的結果可發現雖然加上交流偏壓成長高方向性大面積均勻鑽石膜的目標看來並沒有明顯的改善，且交流偏壓對成核效率較低，需要加上較長的偏壓時間才能在試片中心形成鑽石膜。但在形成較均勻的

高 HOD 比例鑽石膜偏壓時間範圍 (19 ~ 25 min) 則明顯較直流 BEN (17 ~ 19 min) 大。這項優點可以降低製程在時間控制上的困難度，並藉此提升實驗的再現性。

#### 4.4 直流與交流 BEN 之比較與討論

##### 均勻性及 HOD 的比較

根據以上實驗觀察，比較合成出 HOD 比例最大且環狀條紋最內圈之範圍最大之參數。在 DC BEN 來說是以 -200 V、2 % 甲烷濃度做偏壓時間 17 min，緊接著 1 % 甲烷濃度、60 min 的成長 (表 4-7，試片 12)，可以得到環狀條紋最內圈相同色澤的範圍直徑約為 4 mm 大小。這樣均勻性的結果與 SEM 在此試片上不同位置所得之影像相符合 (圖 4-10)，亦即在 4 mm 範圍內皆能觀察到鑽石 (100) 晶面，故我們可說在 DC BEN 可合成在直徑 4 mm 範圍內均勻的鑽石膜。由 SEM 觀察還可計算出在中心點 HOD 比例為 29.2 %。

以這樣的參數為基礎，在 BEN 再加上交流訊號，在本實驗中所能得到的最佳參數是  $-200 \pm 50$  V、2 % 甲烷濃度、偏壓時間 21 min，緊接著 1 % 甲烷濃度、60 min 的成長 (表 4-10，試片 21)。在均勻性方面仍由肉眼及 SEM 中觀察得到在 4 mm 範圍內均勻的鑽石膜，且試片中心 HOD 比例為 31.9 % (圖 4-19)，相較上述 DC BEN 的 HOD 比例約為 29.2 % (圖 4-11)。

再比較試片 17、18、19 三組參數，此三組參數是在 BEN 時使用不同大小之交流偏壓訊號，偏壓分別是  $-125 \pm 125$  V、 $-150 \pm 100$  V 以及  $-175 \pm 75$  V (表 4-9)。這三組試片的觀察上可見雖然仍可以得到不錯的 HOD 比例 (約為 20 %) 但最內圈的環狀條紋範圍卻明顯變小 (圖 4-15、4-16、4-17)。故固定偏壓峰值而加大震幅並無法合成均勻性更加的鑽石膜。

由數據上的觀察得到結論，在一般的直流偏壓上外加交流訊號的情況下進行 BEN 所合成之鑽石膜，在均勻性方面並沒有明顯的改進，但控制適當的振幅大小則能夠得到略高的 HOD 比例。故在合成大面積高方向性鑽石膜的長足目標方面，交流偏壓或許能在高方向性鑽石膜方面得到進展。

### 加上交流訊號之成核

在 4.3 小節中最後曾提及外加交流訊號於直流偏壓上能使獲得高方向性鑽石膜的偏壓時間範圍明顯增大，而這可以降低製程在時間控制上的困難度。而雖然直流與直流外加交流偏壓的製程在 HOD 比例比較上並無顯著提升，但在試片 12 (-200 V/17 min BEN) 及試片 21 (-200±50 V/21 min BEN) 試片中心的 Raman 光譜圖卻可以比較得知加交流訊號可以使  $sp^2$  的比率大大降低。圖 4-22 即為兩組參數試片中心點之 Raman 光譜圖比較，其中  $1332\text{ cm}^{-1}$  處都有明顯的鑽石  $sp^3$  訊號，但試片 21 的圖譜中  $1580\text{ cm}^{-1}$  處的平滑曲線代表  $sp^2$  的含量明顯較試片 12 為低。這也代表交流訊號對鑽石膜的品質有提升的效果。

為了解交流訊號對成核究竟有何影響，故設計一組無後續的成長階段之參數如表 4-11 (試片 24)。這組參數在  $-200\text{V} \pm 50\text{ V}/21\text{ min}$  的 BEN 階段後便停止，試圖以此觀察直流外加交流訊號在 BEN 階段後所形成的鑽石核種是否異於一般直流偏壓之情況。

圖 4-23 及圖 4-24 皆是對試片 24 之中心位置所做的 AFM 影像，其中可見鑽石核種的粒徑大小約在 30 ~ 80 nm 之間，核種高度則在 100 nm 左右。圖 4-25 則是對此試片所作之 SEM 影像，經計算成核密度約為  $2.5 \times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ ，其表面形貌與也能與 AFM 所得影像對應。然而這樣的結果與一般文獻所見之直流偏壓成核後之表面形貌相差無幾。圖 4-26 及圖 4-27 為試片 24 兩個不同位置之橫截面 TEM 分析，在圖 4-26 (a) 與圖 4-27 (a) 的擇區繞射圖形 (selected area

diffraction, SAD) 中可見鑽石 {111} 繞射點與矽 {111} 之繞射點排列於相同的直線上，這代表該鑽石核種的與矽基材有磊晶關係，而另外有些鑽石 {111} 繞射點則偏離該直線約有 30° 之多，這則是說明仍然有些鑽石晶粒與基材間的排列關係並不佳。在鑽石 {111} 與矽基材 {111} 繞射點之間還可觀察到強度較弱的  $\beta$ -SiC 繞射訊號，由繞射訊號的位置看來， $\beta$ -SiC 也與矽基材有磊晶關係。這兩個不同位置 4-26 (c), 4-27 (c) 圖下方是以物鏡光圈圈定鑽石 {111} 繞射點所得之 dark-field 影像，由於物鏡光圈大小且鑽石 {111} 與 SiC {111} 之繞射點位置過於接近，在圈定時難免將兩繞射訊號一起圈入，故在 dark-field 影像中不只能見到磊晶的鑽石核種與附近基材間的影像對比關係，也能看到明顯介面之間有磊晶關係的 SiC 層。另外，(b) 小圖各是兩個位置低倍率的 bright-field 影像，圖中約可見到十個左右的鑽石核種，其中只有一個至兩個核種是與基材有磊晶關係。這項觀察在兩個位置的 (c) 圖下方 dark-field 影像中也可得見只有一個鑽石核種有著明亮的對比，這也證明與基材有磊晶關係的繞射點是由該鑽石核種所貢獻。另外值得注意的是這些鑽石具有明顯的刻面 (facets)，大部分是 {111} 面。表示在 BEN 過程中鑽石 [100] 方向的成長速度相對 [111] 面而言還快，故會在晶種上呈現 {111} 的刻面。

現已得到鑽石核種與矽基材磊晶的比率大概介於 10% ~ 20% 之間，為了驗證這樣的鑽石核種成長後便在表面得到 (100) 面的表面形貌，故利用離子聚焦顯微鏡 (focused ion beam, FIB, 台灣積體電路公司的葛裕逢學長提供協助) 對圖 4-29 (試片 21, -200V $\pm$ 50 V/21 min/60 min growth) 中 (100) 形貌之晶粒，沿著方形鑽石之邊長方向做切割而製成 TEM 試片。圖 4-28 與圖 4-29 分別為試片 21 低倍率傾斜 70° 以及高倍率傾斜 20° 所得之 SEM 影像。圖 4-30 是對該試片所做的 TEM 分析結果。圖 4-30 (a) 是對於鑽石 <110> zone 軸所作的 SAD

圖形，其中可以見到鑽石晶粒中常見的雙晶 (twin) 繞射點。圖 4-30 (b) 是與 (a) 在同樣的電子束方向對矽基材所拍攝的繞射圖形，發現與穿透電子束與矽基材  $\langle 110 \rangle$  pole 之間有一角度的差異，這也代表該鑽石晶粒與矽基材間有一旋轉 (rotation) 的關係。圖 4-30 (c) 是該晶粒的 bright-field (上) 以及 dark-field (下) 影像，其中 dark-field 影像是由物鏡光圈圈定鑽石  $\{111\}$  繞射點而成的影像。影像中可以觀察到  $\langle 100 \rangle$  方向之鑽石從介面位置成長出，在成長過程中側向尺寸逐漸變大，且缺陷也明顯隨之減少。雖然此 FIB 試片上的十數顆晶粒中並沒有發現與基材磊晶關係良好的鑽石晶粒，不過仍可從影像中觀察到鑽石晶粒與介面銜接，也證明鑽石晶粒的確是由原本的核種所成長而得。

### 交流偏壓成核的論述

在談論此主題之前必須先了解一般負偏壓 BEN 的情況。在 4.2.2 小節曾經提及以負偏壓 BEN 後成長所得之鑽石膜在肉眼觀察可見環狀條紋，而此環狀條紋的形成或許跟以下兩項原因有關。

第一，由於試片置於圓柱型反應腔體的中心位置，而當負偏壓施加於試片上時，較靠近腔體管壁的部份，也就是試片的周圍會有較大的電場。試片周圍與中心的電場差異使得試片邊緣成核速度較試片中心點快，故當試片中心點有足夠的成核密度時，在中心點外圍的成核密度、核種尺寸都會更大，且核種上也大多有因多次成核而形成花椰菜的形貌，這些花椰菜形貌的核種粒徑大約超過 100 nm。圖 4-31 便是試片周圍偏壓成核後所得的 SEM 影像，表面形貌正與上述相同。就因為中心與外圍的成核密度、成核尺寸以及核種表面形貌皆有不同，故經成長過後可以見到鑽石膜有著環狀條紋的色澤產生。

第二，由於施加負偏壓時的實驗配置是將試片置於作過養鉬處理的鉬基座中心做 BEN，所以根據 EEE 成核理論<sup>[30]</sup>，鉬基座上的碳膜在偏壓施加時會有場發射電子散出，進而轟擊電漿氣氛中的碳物種粒子而

使其解離，這些解離的碳正離子便因試片上所帶的負偏壓隨即轟擊至試片上，進而增加成核的機會。由於試片周圍與碳膜較為接近，故讓試片周圍成核較早，也就會有較高的成核密度、尺寸以及核種會有花椰菜的形貌在試片周圍產生，當然這也同樣造成了試片上的環狀條紋。此外，由於在試片周圍會先形成鑽石核種，這些先形成的核種或許也會因為貢獻電子的發散而使這些核種遭到破壞，故試片周圍沉積出鑽石膜的品質自然較差。

實驗中當在同時施加交流訊號做偏壓，最後合成的鑽石膜仍有環狀條紋產生。再由各項實驗觀察，包含 AFM、SEM 的表面形貌分析，TEM 介面分析看來，加上交流訊號對於最後成核成長鑽石膜的結果跟一般負偏壓並無特異，這也即是說明成核機制或許與一般負偏壓 BEN 相同，故在 HOD 比例及均勻性表現上也沒有獲得很大的進展，這觀察與文獻上所報導的結果類似<sup>[21]</sup>。而 Raman 光譜圖 (圖 4-22) 的結果則指出加上交流訊號能夠抑制  $sp^2$  之鍵結生成，其原因可能由於  $H^+$  為質量較輕，故在交流偏壓 pulse 進行的過程中，較易對電壓的波動反應，也因此較一般負偏壓有更多的機會去與基材表面接觸，更藉以抑制  $sp^2$  鍵結，故這便使得交流偏壓對成長高品質的鑽石膜或有幫助。關於  $H^+$  之離子能量，在文獻中也有提及  $H^+$  在 -200 V 偏壓施加時的能量分佈是 10~ 150 eV<sup>[38]</sup>。而在本實驗在施加 AC pulse 於 DC 偏壓上時，偏壓大小是 -150 ~ -250 V (-200 ± 50 V)，由此可見得  $H^+$  在本實驗 AC pulse 的施加下會有更高的能量範圍分布，這便可能導致  $H^+$  較有機會與基材接觸而抑制  $sp^2$  鍵結。再者，另有文獻對於不同偏壓下所形成的類碳膜 (diamond like crystal film, DLC film) 做 Raman 光譜之分析<sup>[39]</sup>。發現在 -150 V 偏壓下所合成的類碳膜擁有較高的  $I_D/I_G$  比 (表 4-13<sup>[39]</sup>)，亦即代表著  $I_D$  較高或者  $I_G$  較低，雖然此文獻中亦指出 -250 V 的 BEN 階段會使得  $I_D/I_G$  比降低，但降低的值並不多，所以 -150 V

偏壓對  $I_D/I_G$  比所能造成的影響或許  $-250\text{ V}$  為大。故這文獻或可佐證為何在施加  $-150 \sim -250\text{ V}$  的偏壓時，合成的鑽石膜會在  $1580\text{ cm}^{-1}$  處有較低的強度（本實驗中不同 BEN 所合成的鑽石膜在  $1350\text{ cm}^{-1}$  之  $I_D$  變化並不明顯）。

另外在負偏壓施加時，電漿球在試片周圍會有很明顯的 sheath 產生，倘若加上一交流訊號，這樣的 sheath 亮度便會變弱。圖 4-32 (a) 觀察可見當施加  $-200 \pm 50\text{ V}$  偏壓時電漿有較不明顯的 sheath，相對圖 4-32 (b) 為施加  $-200\text{ V}$  之偏壓，電漿之 sheath 則相當明顯。由這樣的證據可推知交流偏壓在成核的效率來說會較直流偏壓為低，故成膜的偏壓時間會加長是可以預期的。在 2.4.2 小節中曾說明文獻中提及當  $-200\text{ V}$  偏壓時，電漿中離子動能分佈大約在  $10\text{ eV} \sim 20\text{ eV}$  之間，最高離子能量約為  $40\text{ eV} \sim 50\text{ eV}$  之間，以前述電漿球 sheath 的狀況來看，可以推測當同時施加交流偏壓時會使整體離子動能分佈會降低，同時也會有較廣泛的離子動能分佈，且由於仍能形成連續的鑽石膜，故可以推知當這樣的偏壓施加時仍有部分離子擁有足夠的動能來進行 Subplantation 機制做鑽石成核（形成  $sp^3$  叢聚的  $C_xH_y^+$  能量約需  $70 - 90\text{ eV}^{[37]}$ ）。這樣的結果在實驗中兩種不同偏壓成核的時間長短比較下也可以得到驗證，雖然  $-200 \pm 50\text{ V}$  的偏壓需要較為長的時間才能在試片中心形成連續鑽石膜，但形成的鑽石膜除了前面提及的  $sp^2$  訊號較低外，其餘如表面形貌等分析與  $-200\text{ V}$  偏壓合成之鑽石膜無異。還值得注意的是的負偏壓成核所能得到的最佳鑽石膜的時間範圍相當短（ $17 \sim 19\text{ min}$ ），約只有兩分鐘，故在製程上需要精準的控制。相對的，若加上交流訊號，最佳偏壓時間範圍約為六分鐘，大幅拉長了最佳時間範圍有三倍之多（ $19 \sim 25\text{ min}$ ）。就以上所觀察之 sheath 情形與成核效率、離子動能關係看來，或許是因為一般負偏壓在離子直接轟擊的過程中雖然有效促進成核，但若偏壓時間過久，也有相當高的機會破壞基材甚至已

經形成的核種。若是加上一交流訊號，雖使得成核效率變低，但較小較廣的離子動能分佈使得偏壓的時間控制可以不需如此精確。也就使得最佳偏壓時間範圍得以拉長。



表 4-1 試片 1 之參數表

Sample No. 1	Heat	Bias	Growth
Power (W)	800	500	500
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	0/300	12/288	3/297
Time (min)	10	2	30
Pressure (torr)	20	20	20
DC bias (V)	0	100	0
Distance from electrode (mm)	20	20	20

表 4-2 試片 2 之參數表

Sample No. 2	Heat	Bias	Growth
Power (W)	800	500	500
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	0/300	12/288	3/297
Time (min)	10	2	30
Pressure (torr)	20	20	20
DC bias (V)	0	100	0
Distance from electrode (mm)t	20	15	20

表 4-3 試片 3 之參數表

Sample No. 3	Heat	Bias	Growth
Power (W)	800	500	500
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	0/300	12/288	3/297
Time (min)	10	2	30
Pressure (torr)	20	20	20
DC bias (V)	0	100	0
Distance from electrode (mm)	20	5	20

表 4-4 試片 4 之參數表

Sample No. 4	Heat	Bias	Growth
Power (W)	800	500	500
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	0/300	9/291	3/297
Time (min)	10	20	30
Pressure (torr)	20	20	20
DC bias (V)	0	250	0
Distance from electrode (mm)	20	20	20

表 4-5 試片 5 之參數表

Sample No. 5	Heat	Bias	Growth
Power (W)	800	500	500
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	0/300	9/291	3/297
Time (min)	10	20	30
Pressure (torr)	20	20	20
DC bias (V)	0	250	0
Distance from electrode (mm)	20	15	20

表 4-6 試片 6, 7, 8, 9, 10, 11 之參數表

Sample No. 6, 7, 8, 9, 10, 11	Heat	Pre-C	Bias	Growth
Power (W)	800	800	800	800
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	0/300	6/294	12/288, 9/291, 6/294	3/297
Time (min)	5	60	20	60
Pressure (torr)	20	20	20	20
DC bias (V)	0	0	-250, -200	0

表 4-7 試片 12, 13, 14, 15 之參數表

Sample No. 12, 13, 14, 15	Heat	Pre-C	Bias	Growth
Power (W)	800	800	800	750
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	0/300	6/294	6/294	3/297
Time (min)	5	60	17, 19, 21, 23	60
Pressure (torr)	20	20	20	20
DC bias (V)	0	0	-200	0

表 4-8 試片 16 之參數表

Sample No. 16	Heat	Bias	Growth
Power (W)	800	500	500
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	6/294	12/288	2/298
Time (min)	10	5	30
Pressure (torr)	20	20	20
DC bias (V)	0	-100	0
AC bias V/F (V <sub>rms</sub> /Hz)	0	35.4/60	0
Distance from electrode (mm)	20	10	20

表 4-9 試片 17, 18, 19 之參數表

Sample No. 17, 18, 19	Heat	Pre-C	Bias	Growth
Power (W)	800	800	800	750
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	0/300	6/294	6/294	3/297
Time (min)	5	60	80, 65, 40	60
Pressure (torr)	20	20	20	20
DC bias (V)	0	0	-125, -150, -175	0
AC bias V/F (V <sub>rms</sub> /Hz)	0	0	88.4, 70.4, 53.1/60	0

表 4-10 試片 20, 21, 22, 23 之參數表

Sample No. 20, 21, 22, 23	Heat	Pre-C	Bias	Growth
Power (W)	800	800	800	750
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	0/300	6/294	6/294	3/297
Time (min)	5	60	19, 21, 23, 25	60
Pressure (torr)	20	20	20	20
DC bias (V)	0	0	-200	0
AC bias V/F (V <sub>rms</sub> /Hz)	0	0	35.4/60	0

表 4-11 試片 24 之參數表

Sample No. 20, 21, 22, 23	Heat	Pre-C	Bias
Power (W)	800	800	800
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	0/300	6/294	6/294
Time (min)	5	60	21
Pressure (torr)	20	20	20
DC bias (V)	0	0	-200
AC bias V/F (V <sub>rms</sub> /Hz)	0	0	35.4/60

表 4-12 試片編號及重要參數對照表

試片 編號	上電極 / 距 試片 (mm)	BEN CH <sub>4</sub> 濃度 (%)	BEN 偏壓大小 (Volt)	BEN 時間 (min)	Growth 時間 (min)
1	O/20	4	100	2	30
2	O/15	4	100	2	30
3	O/5	4	100	2	30
4	O/20	3	250	20	30
5	O/15	3	250	20	30
6	X	4	-250	20	60
7	X	3	-250	20	60
8	X	2	-250	20	60
9	X	4	-200	20	60
10	X	3	-200	20	60
11	X	2	-200	20	60
12	X	2	-200	17	60
13	X	2	-200	19	60
14	X	2	-200	21	60
15	X	2	-200	23	60
16	O/10	4	-100±50	5	30
17	X	2	-125±125	80	60
18	X	2	-150±100	65	60
19	X	2	-175±75	40	60
20	X	2	-200±50	19	60
21	X	2	-200±50	21	60
22	X	2	-200±50	23	60
23	X	2	-200±50	25	60
24	X	2	-200±50	21	0

表 4-13 Fitting parameters of D-band and G-band of the DLC film deposited at different bias voltages<sup>[39]</sup>

Sample number	Bias voltage (V)	Peak position (cm <sup>-1</sup> )		Peak width (cm <sup>-1</sup> )		<i>R</i> ( <i>I<sub>D</sub></i> / <i>I<sub>G</sub></i> )
		D-band	G-band	D-band	G-band	
DLC 14	-150	1343	1597	186	88	0.742
DLC 12	-200	1355	1605	104	108	0.393
DLC 15	-250	1353	1587	226	91	0.239
DLC 16	-300	1410	1598	244	66	0.586



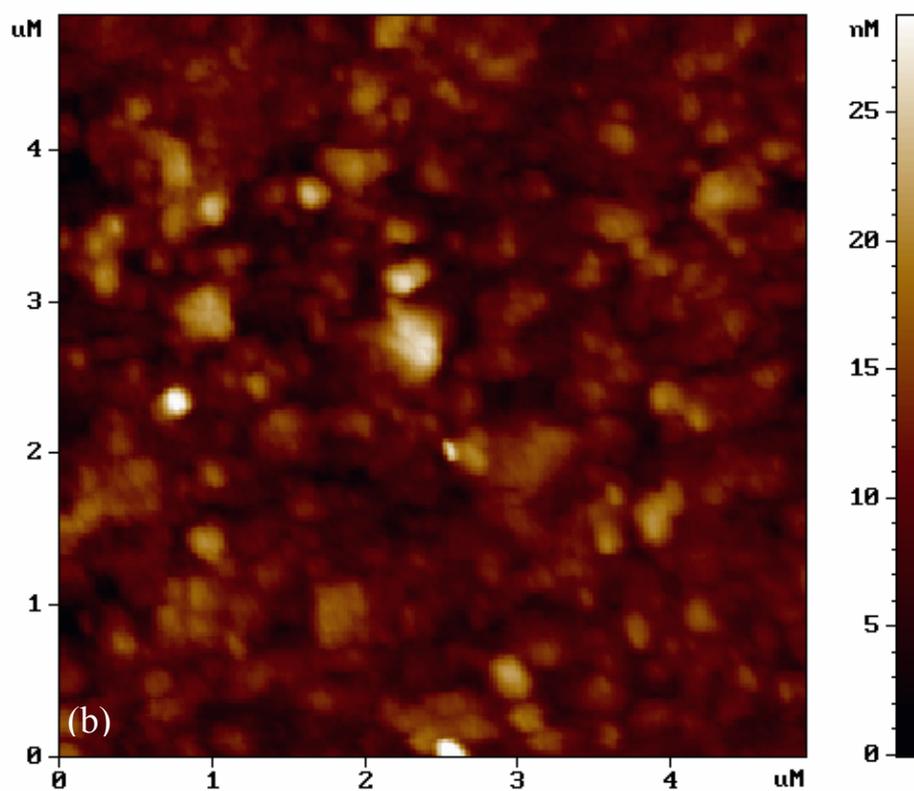
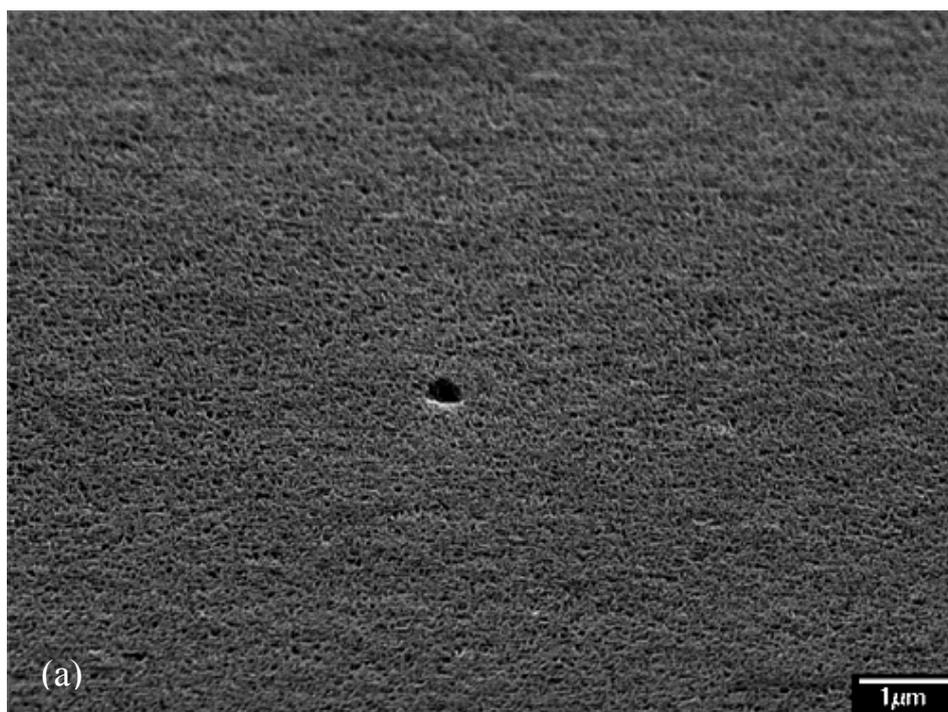


圖 4-1 當配置上電極時加熱階段後之基材表面形貌 (a) SEM, (b) AFM (Rms: 2.786 nm)。

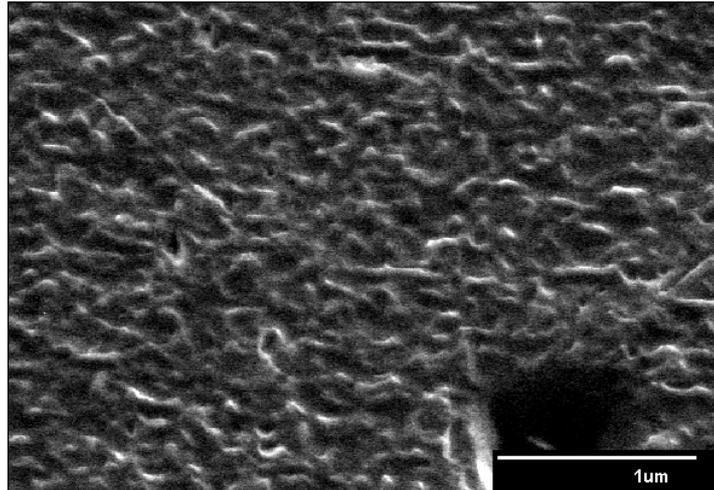


圖 4-2 試片 1 (偏壓時上電極距試片 20 mm)之 SEM 影像。

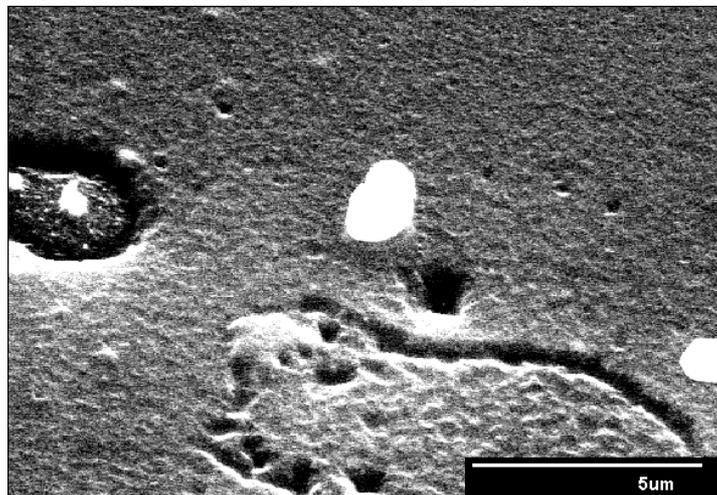


圖 4-3 試片 2 (+100 V/電極距試片 15 mm) 之 SEM 影像。

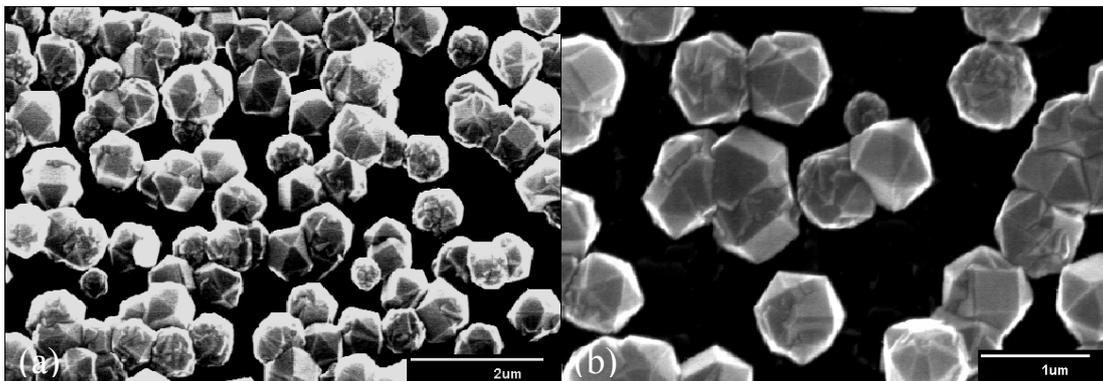


圖 4-4 試片 3 (+250 V/上電極距試片 5 mm) 之 SEM 影像。

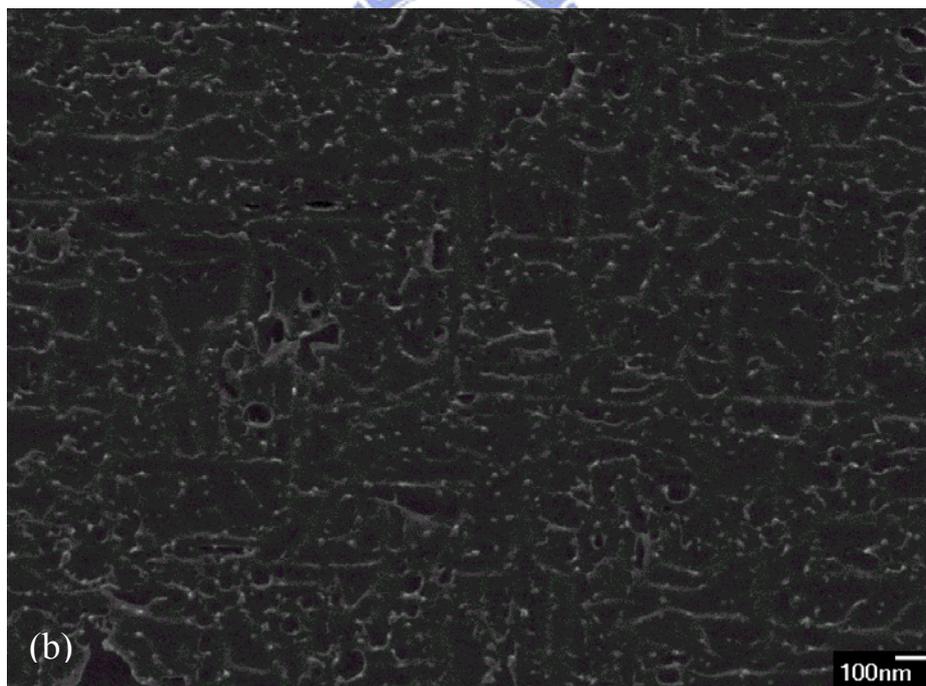
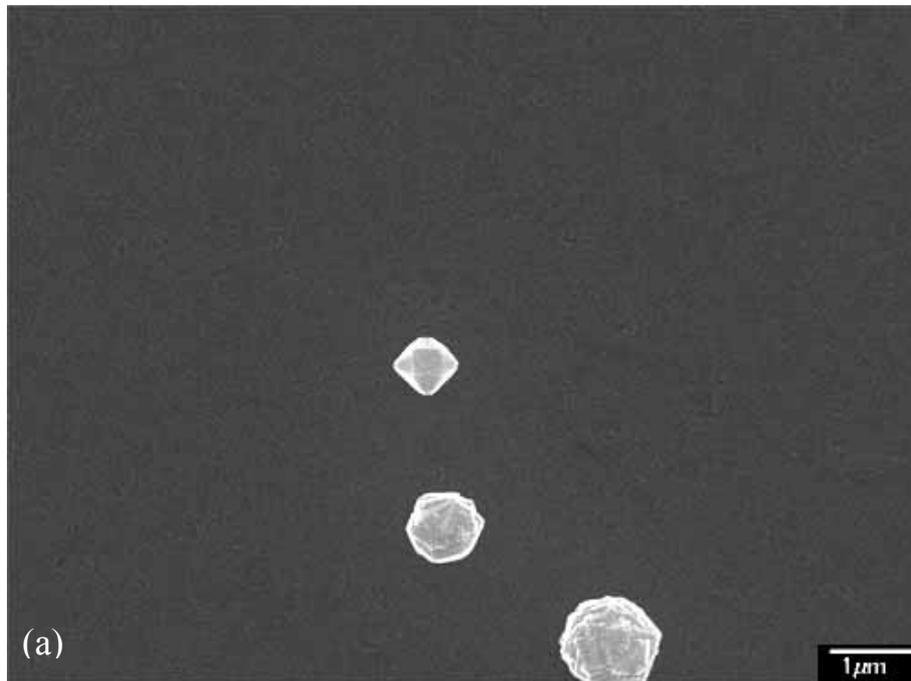


圖 4-5 試片 4 (+250 V/電極距試片 20 mm) 之 SEM 影像。

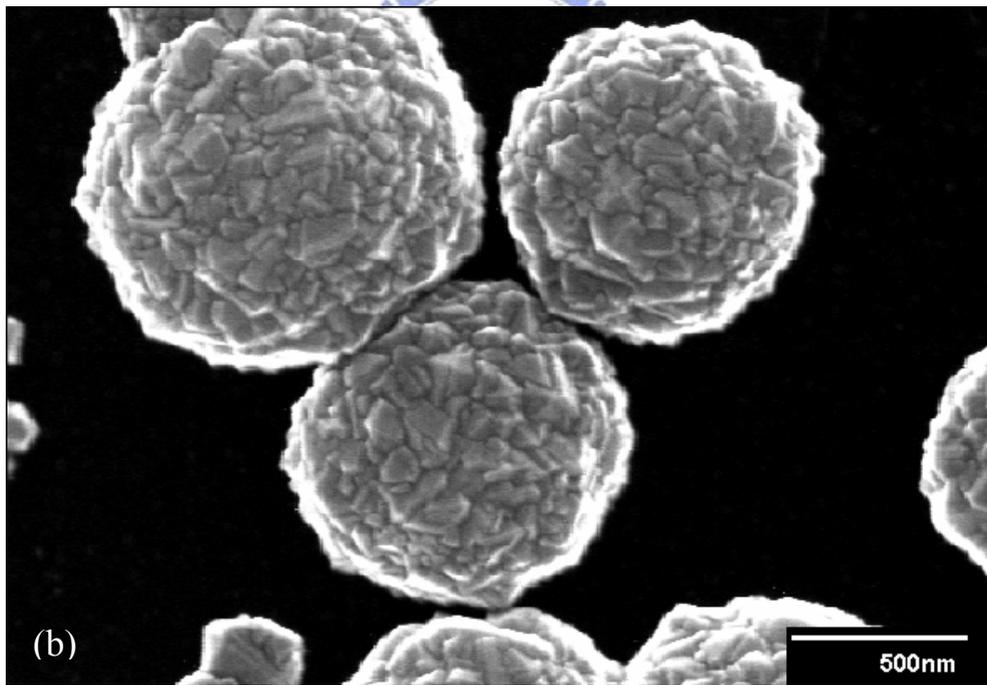
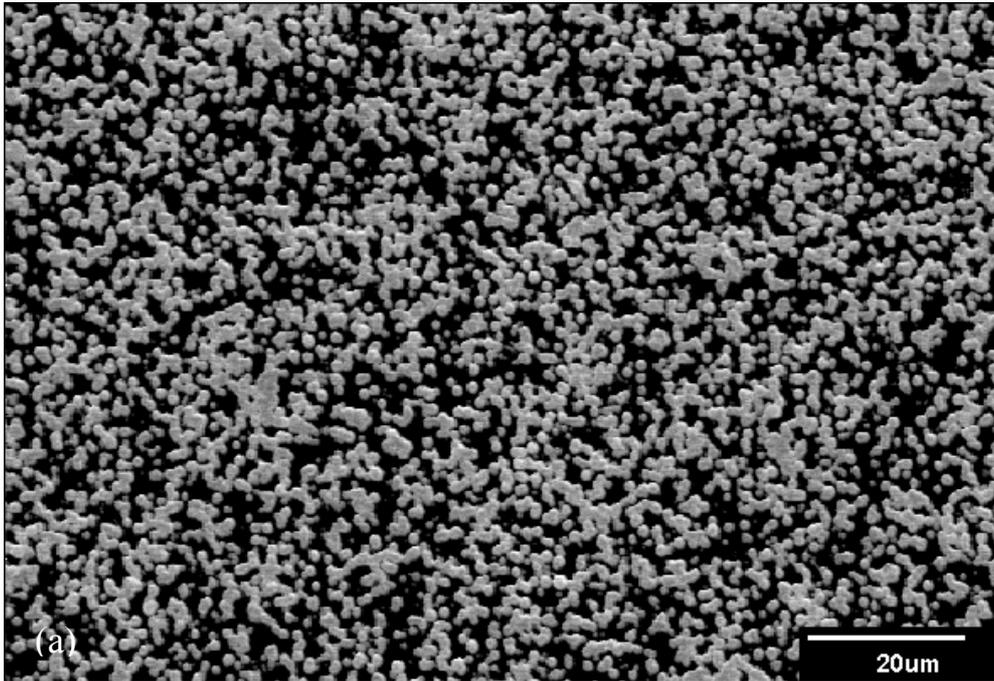


圖 4-6 試片 5 (+250 V/電極距試片 20 mm) 之 SEM 影像。



圖 4-7 基材正偏壓製程後，上電極所堆積之碳膜。

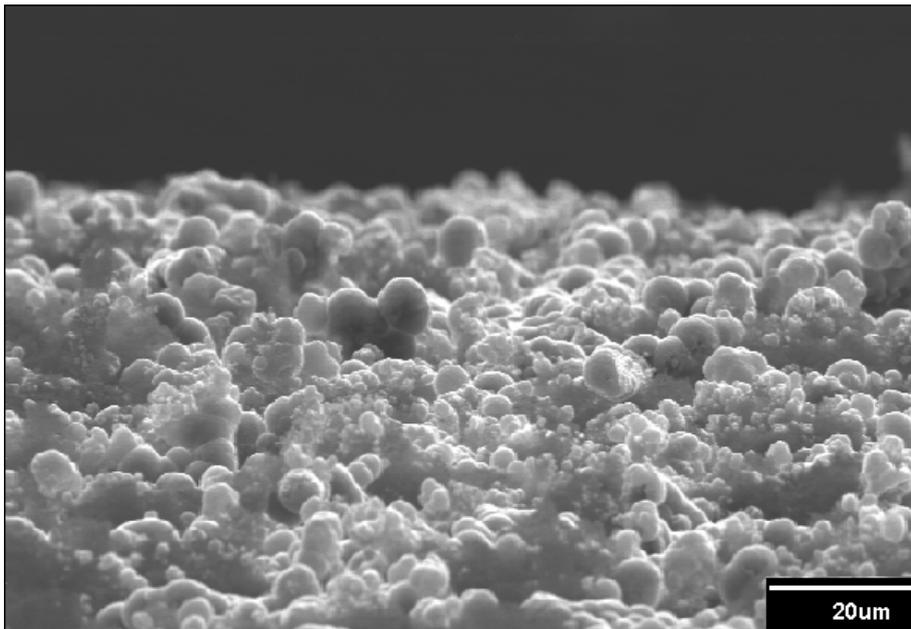


圖 4-8 上電極積碳之 SEM 表面形貌分析。

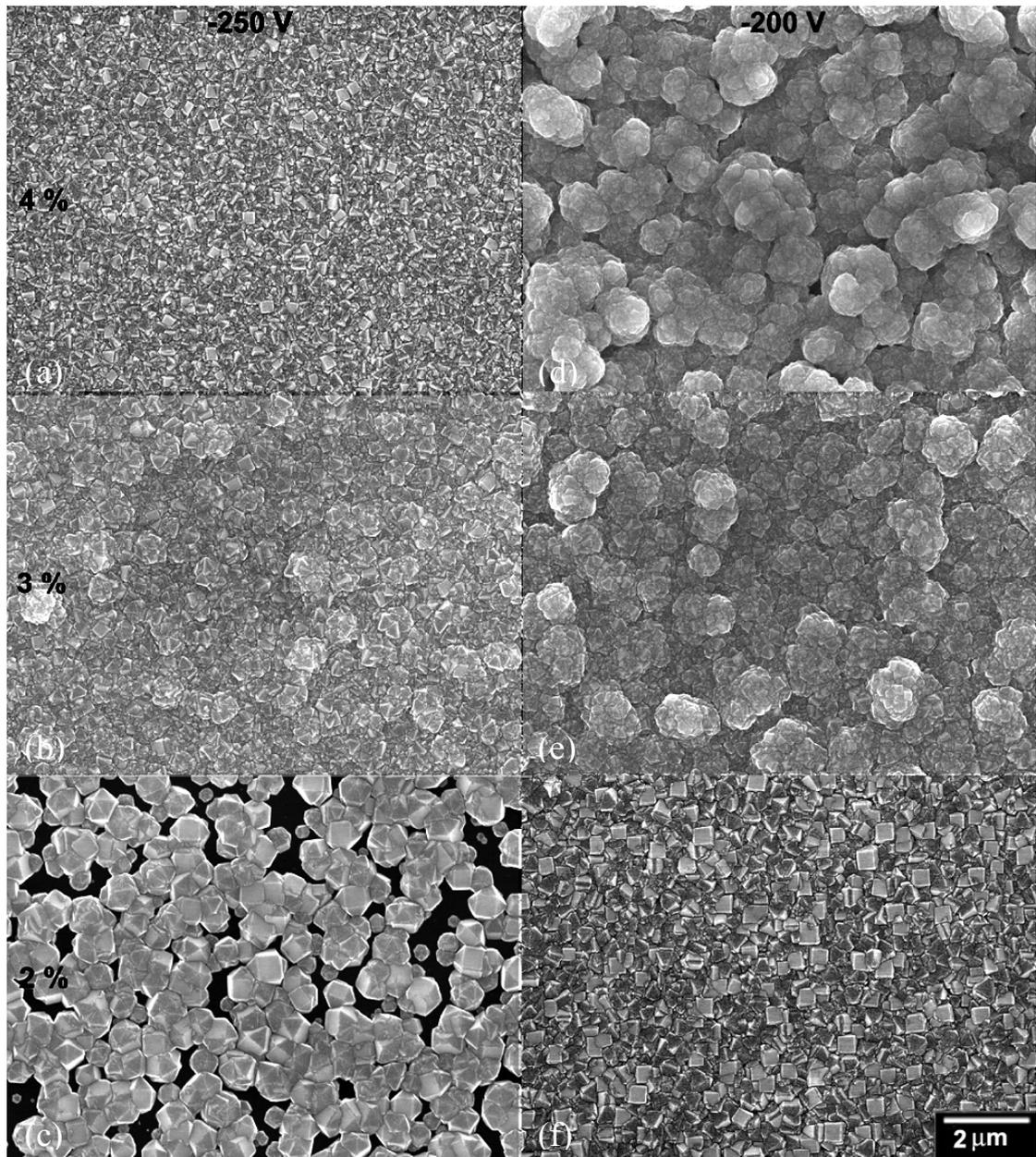


圖 4-9 -250 V BEN : (a) 4 % , (b) 3 % , (c) 2 % ; -200 V BEN : (d) 4 % , (e) 3 % , (f) 2 % 。試片編號分別為 (a) 6 , (b) 7 , (c) 8 , (d) 9 , (e) 10 , (f) 11 。

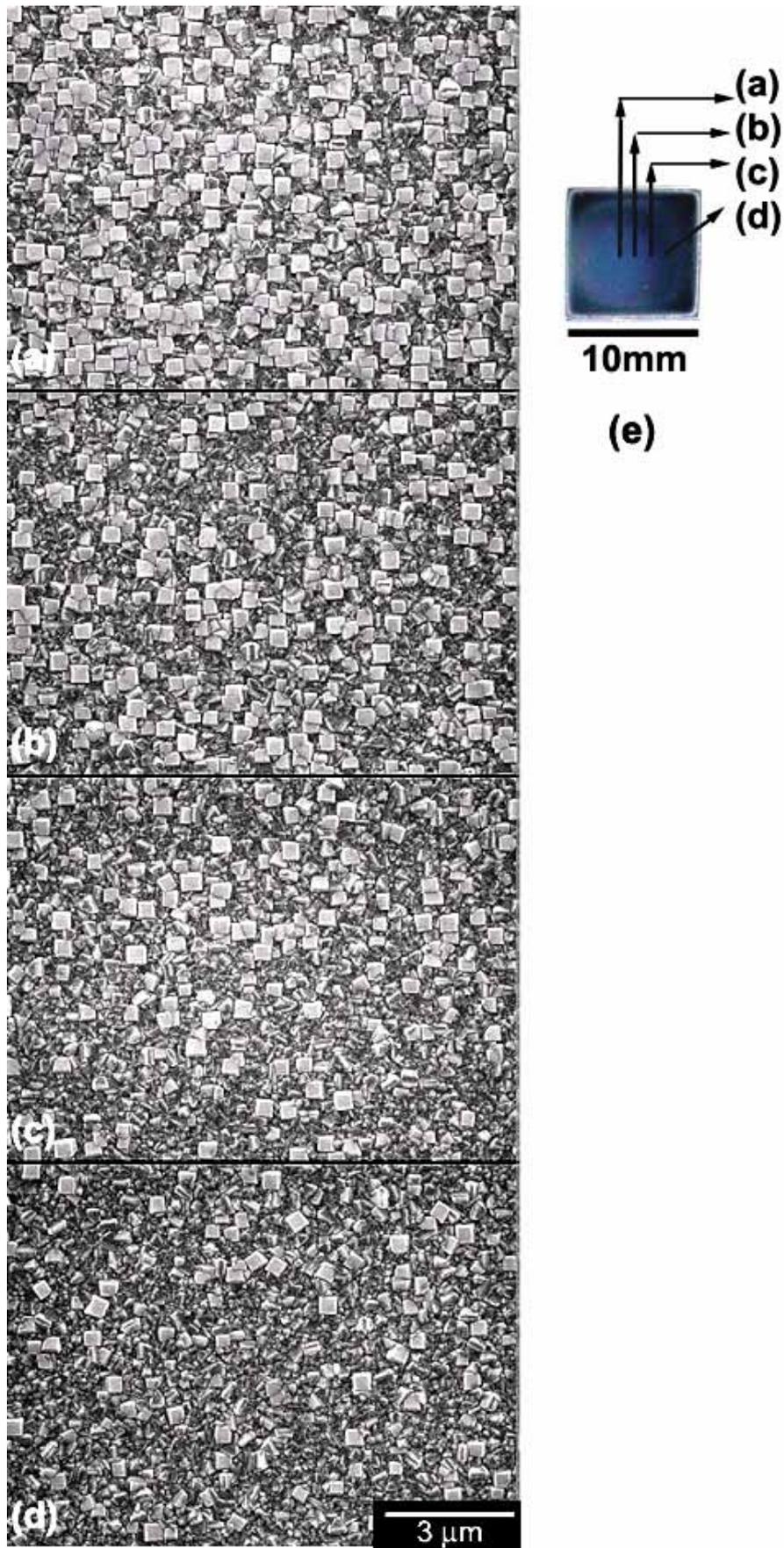


圖 4-10 試片 12 (-200 V/17 min) 不同位置之 SEM 影像。

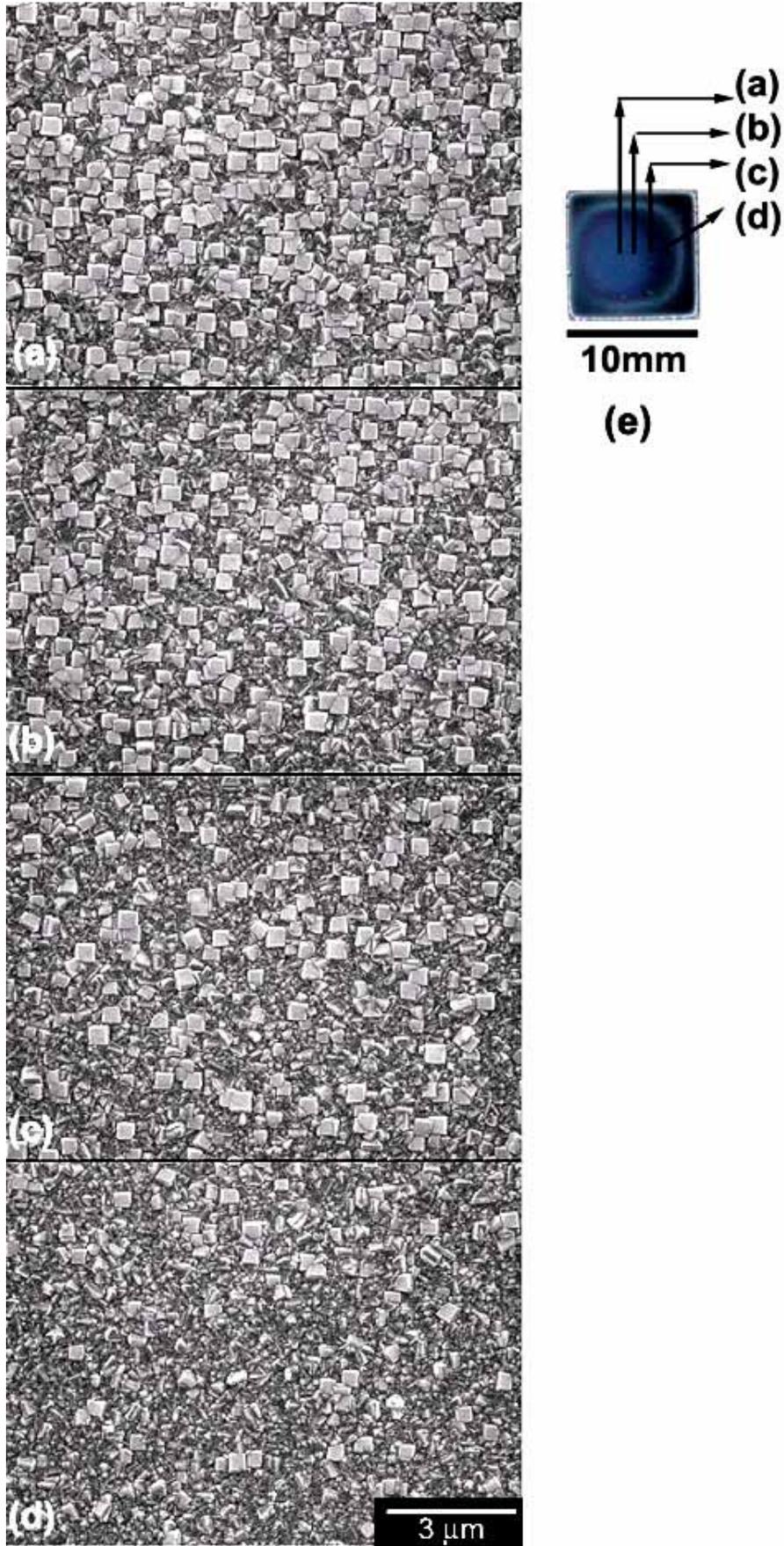


圖 4-11 試片 13 (-200 V/19 min) 不同位置之 SEM 影像。

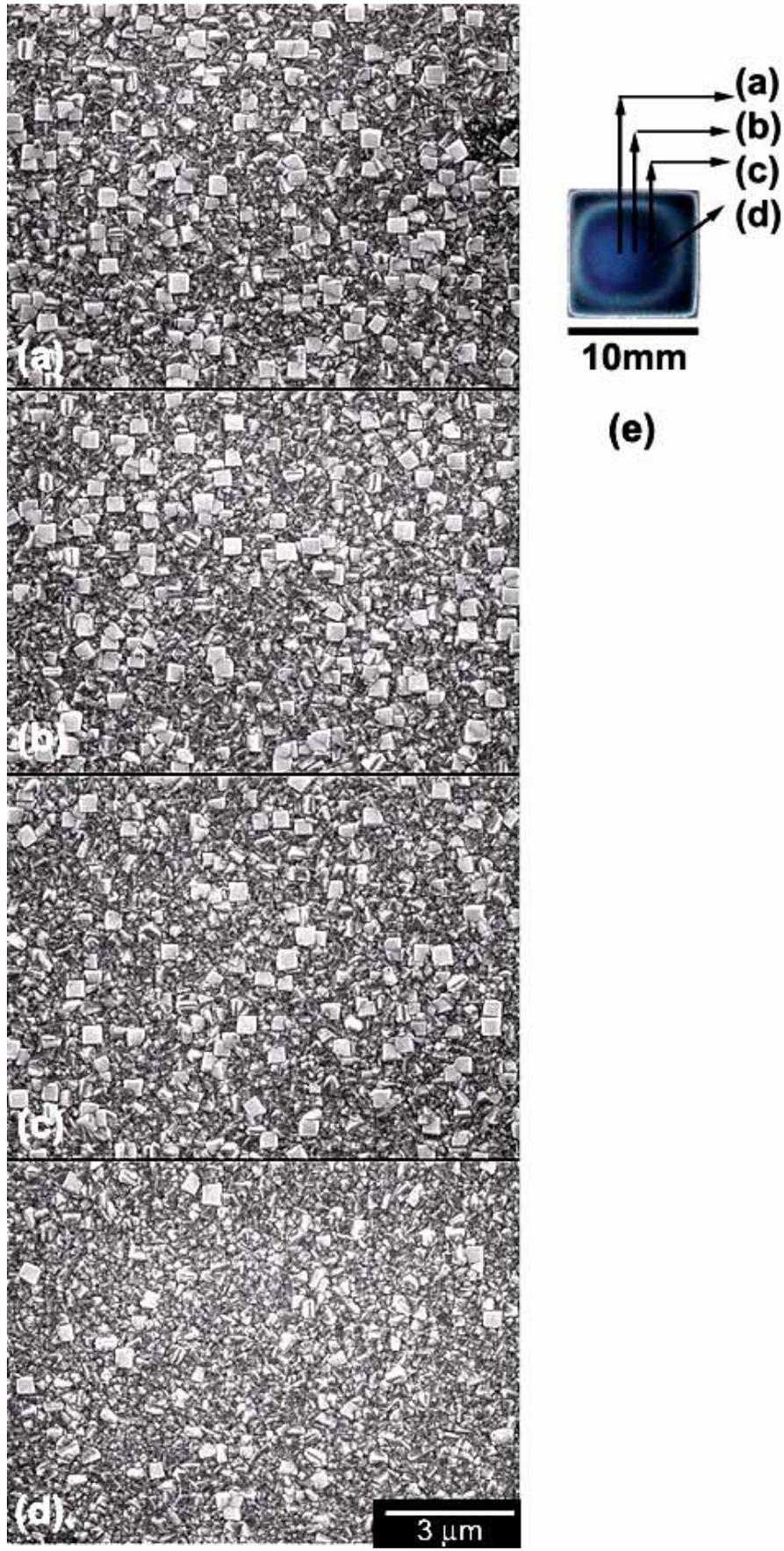


圖 4-12 試片 14 (-200 V/21 min) 不同位置 SEM 影像。

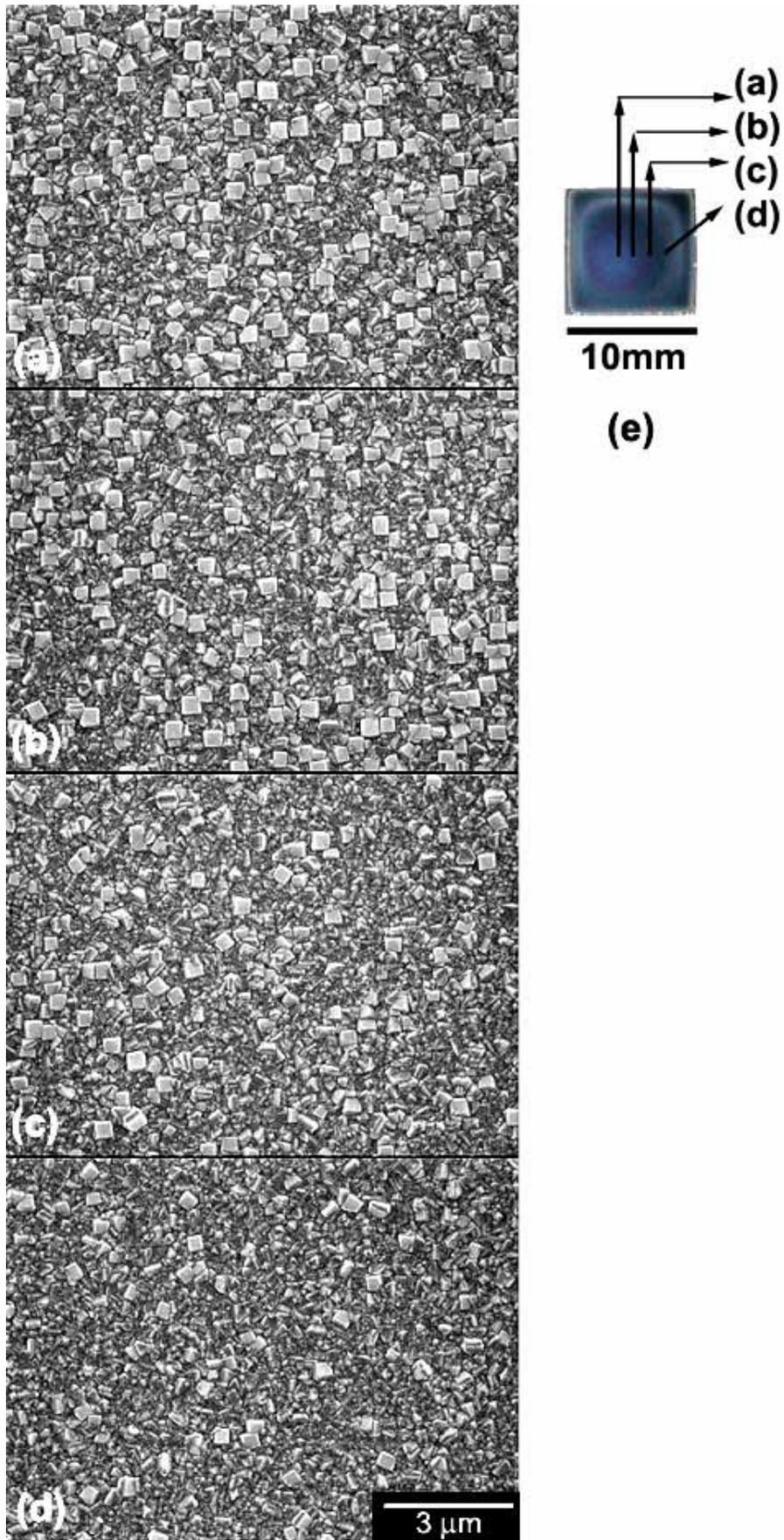


圖 4-13 試片 15 (-200 V/23 min) 不同位置之 SEM 影像。

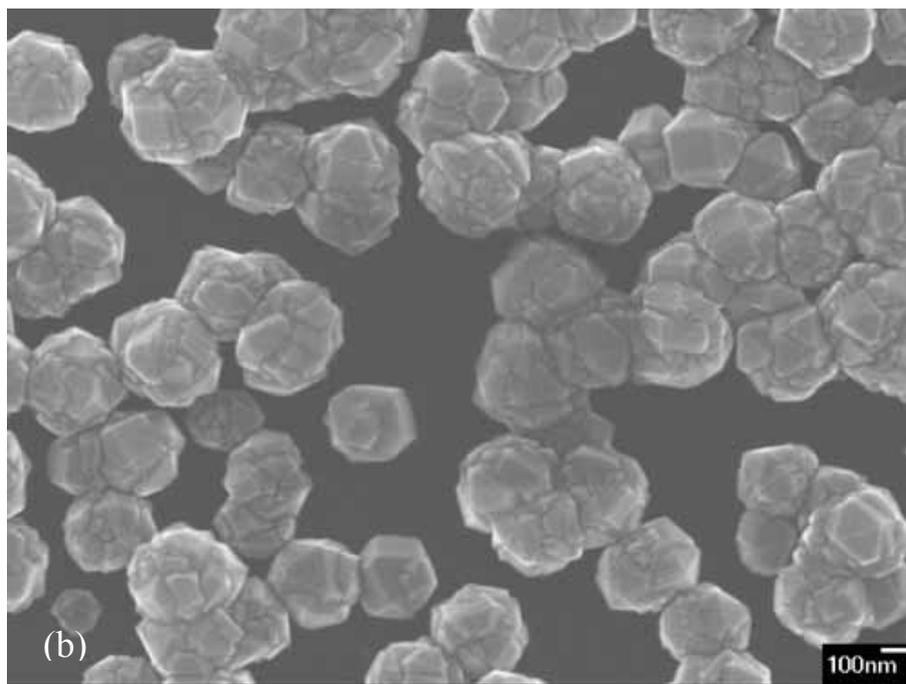
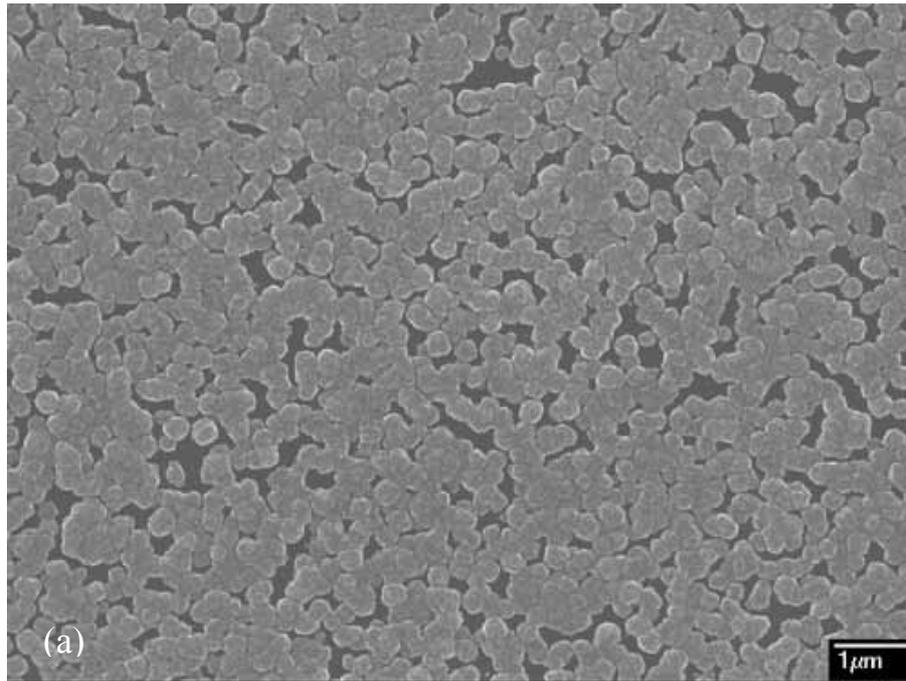


圖 4-14 試片 16 ( $-100 \pm 50$  V/with upper electrode) 之 SEM 影像。

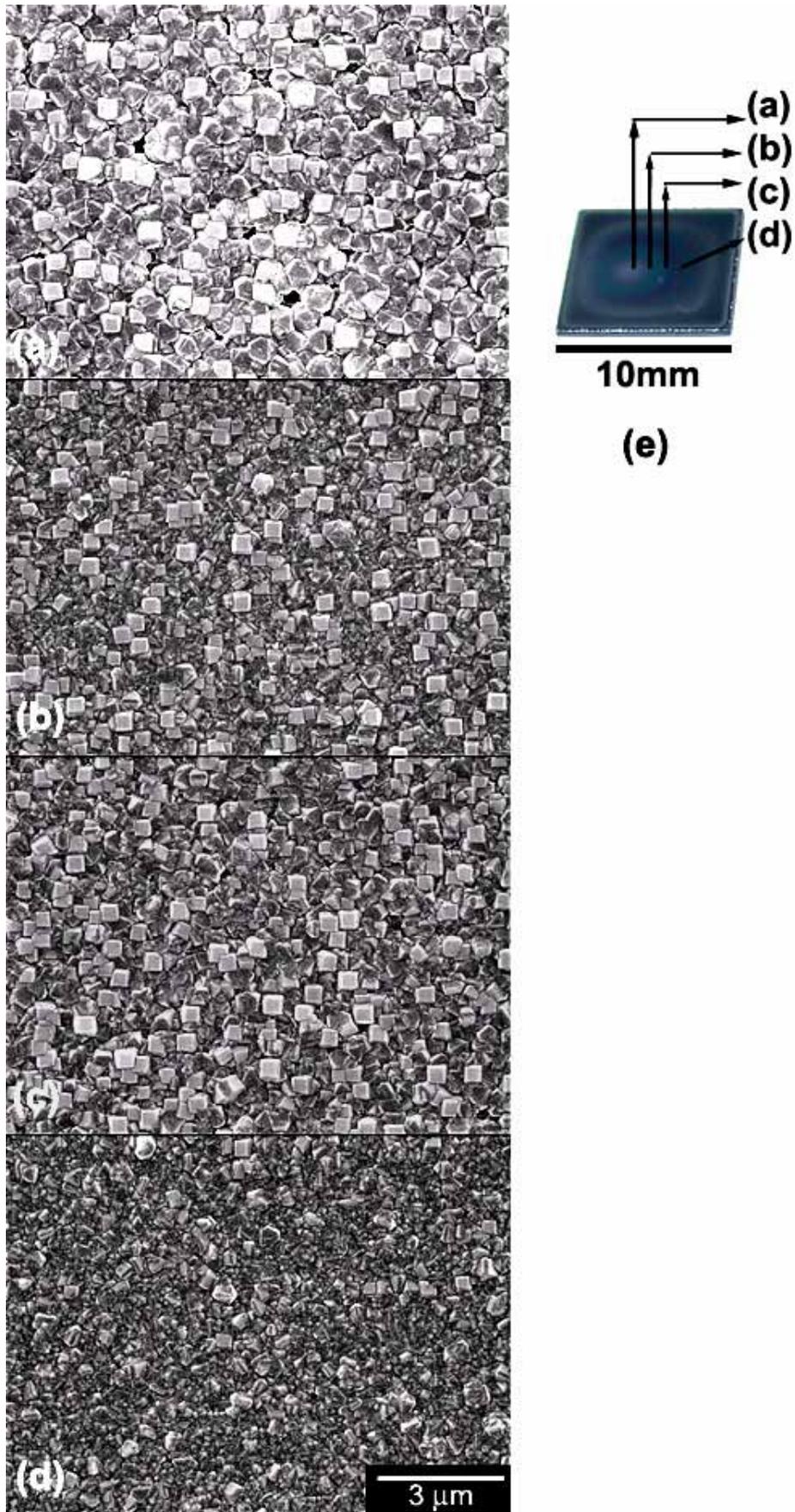


圖 4-15 試片 17 ( $-125 \pm 125$  V/80 min) 不同位置之 SEM 影像。

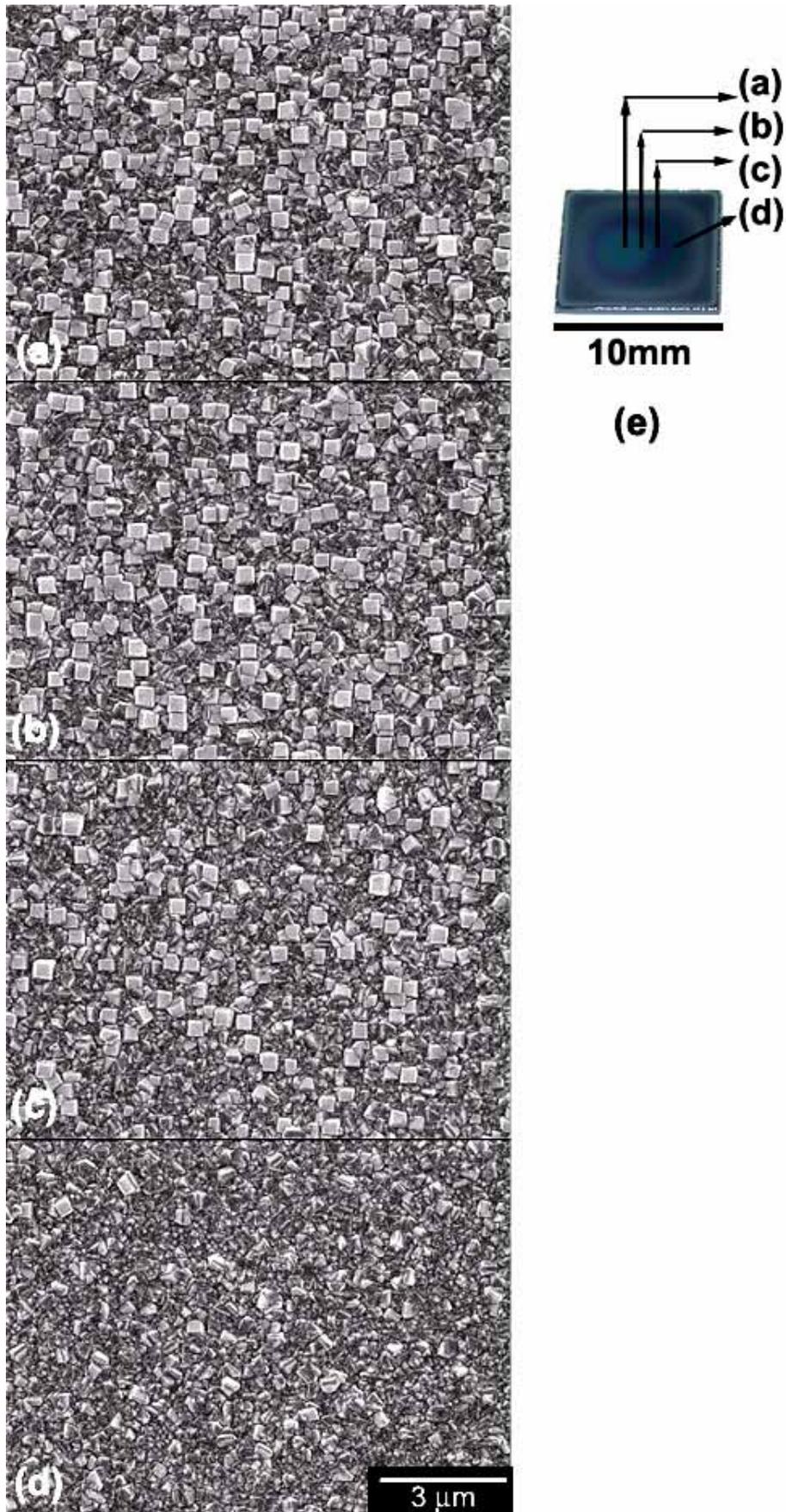


圖 4-16 試片 18 ( $-150 \pm 100$  V/65 min) 不同位置之 SEM 影像。

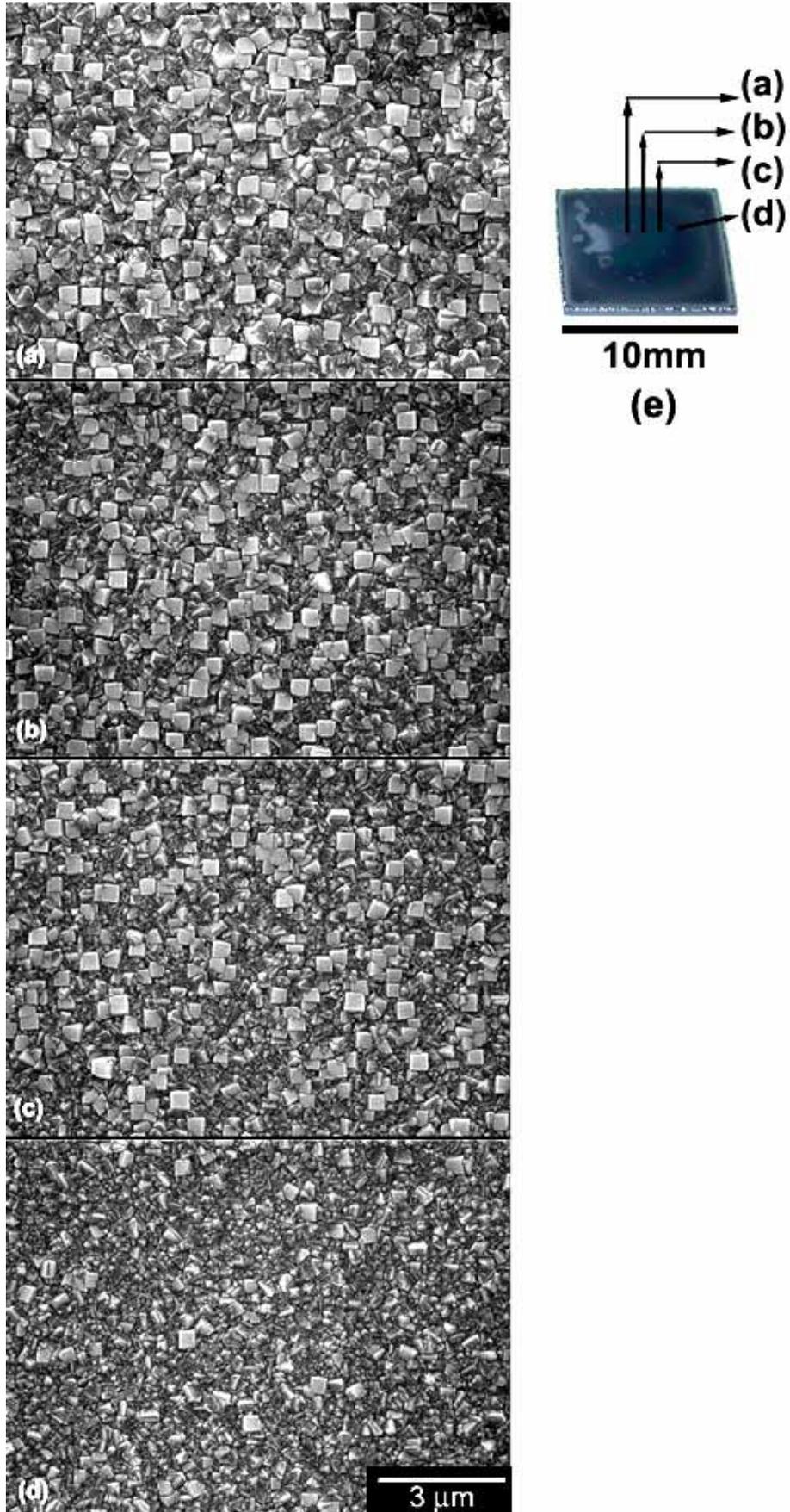


圖 4-17 試片 19 ( $-175 \pm 75$  V/40 min) 不同位置之 SEM 影像。

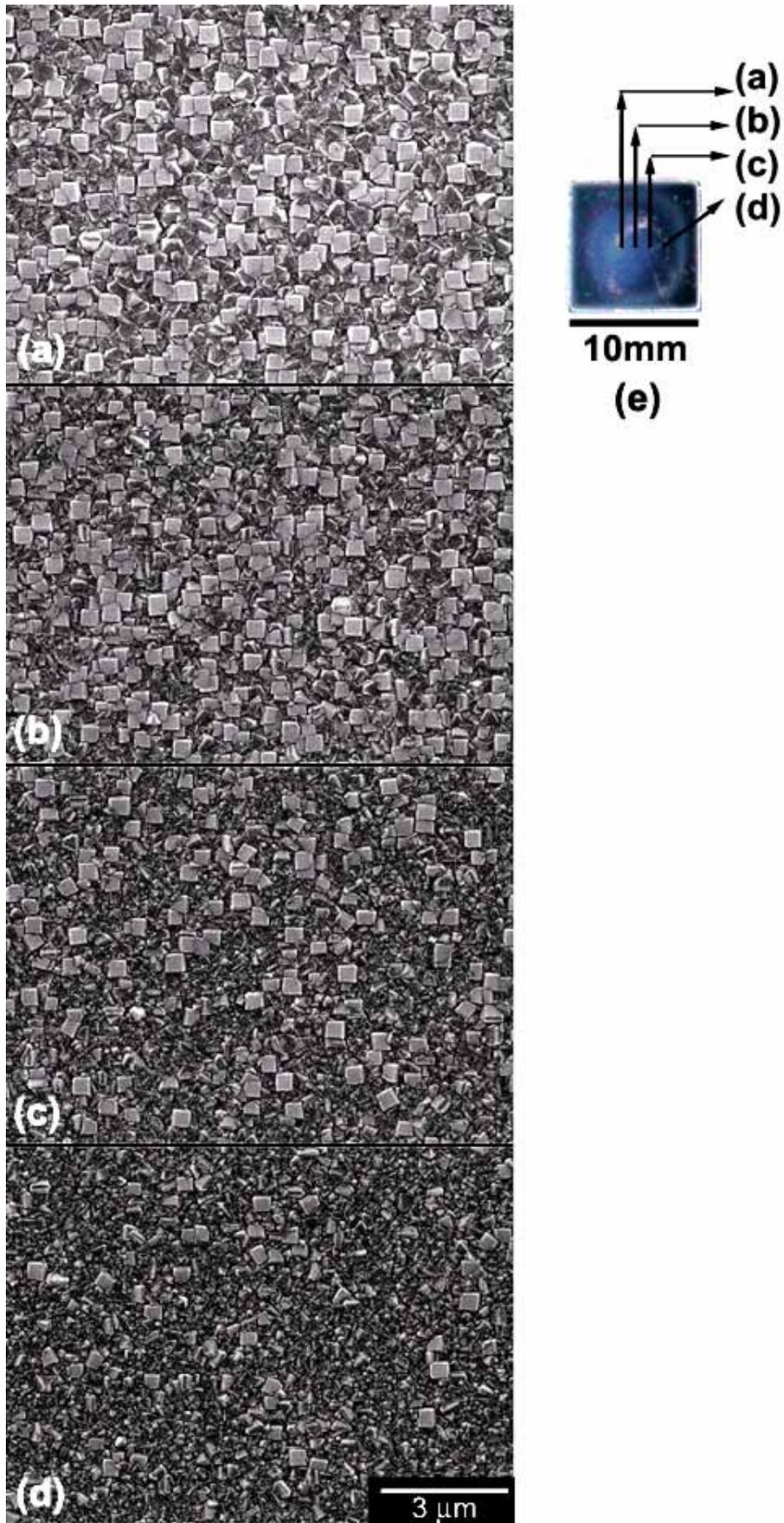


圖 4-18 試片 20 ( $-200 \pm 50$  V/19 min) 不同位置之 SEM 影像。

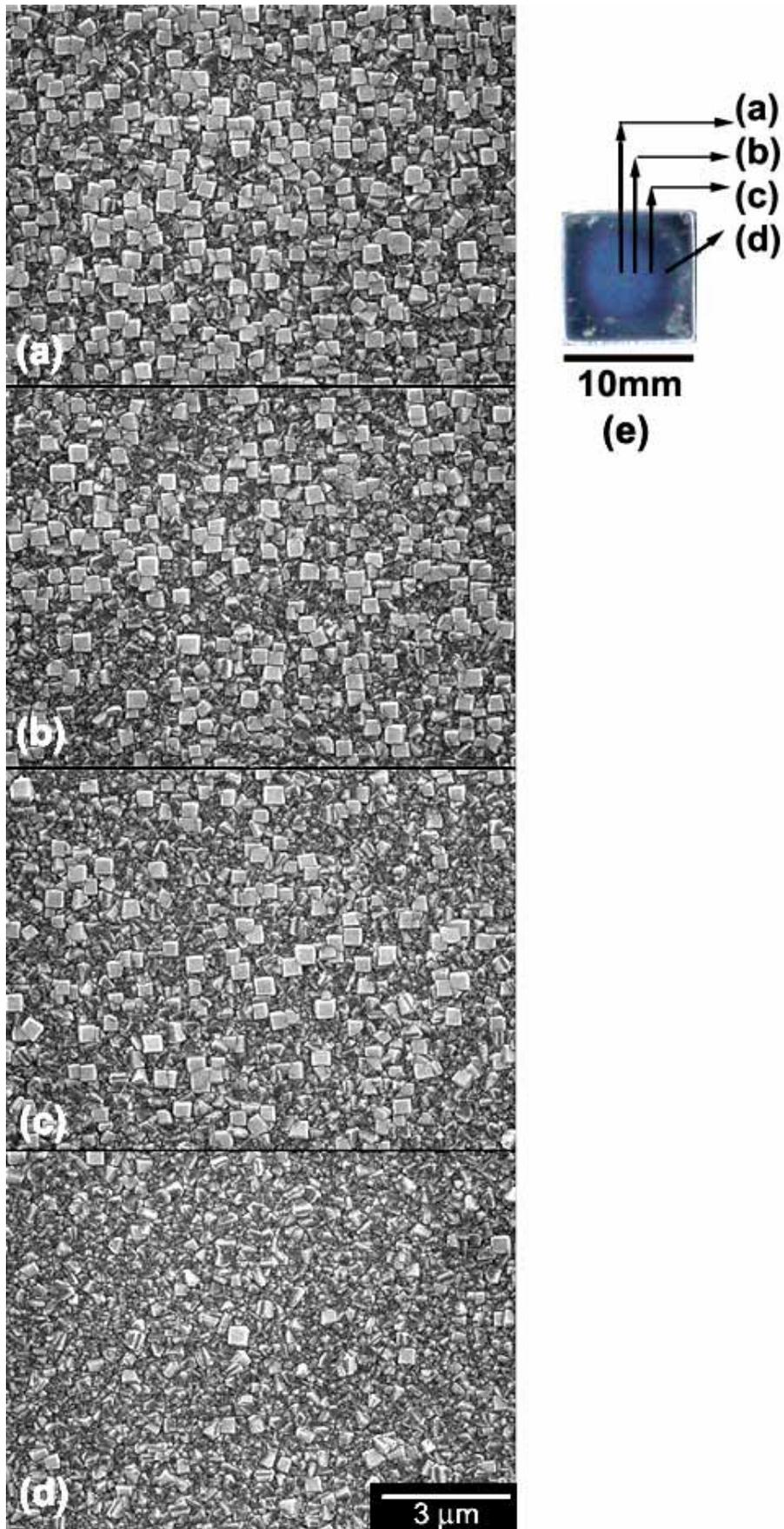


圖 4-19 試片 21 ( $-200 \pm 50$  V/21 min) 不同位置之 SEM 影像。

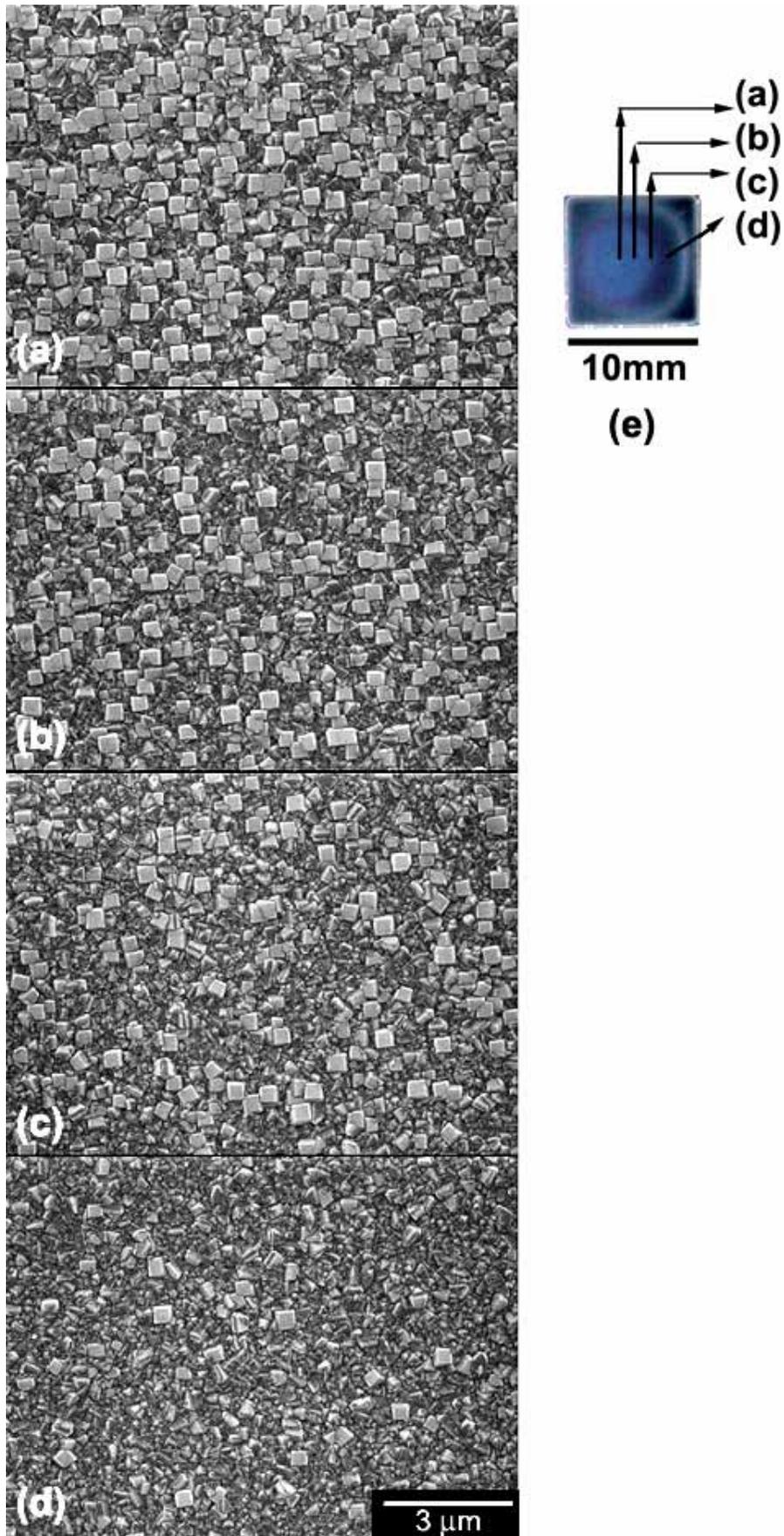


圖 4-20 試片 22 ( $-200 \pm 50$  V/23 min) 不同位置之 SEM 影像。

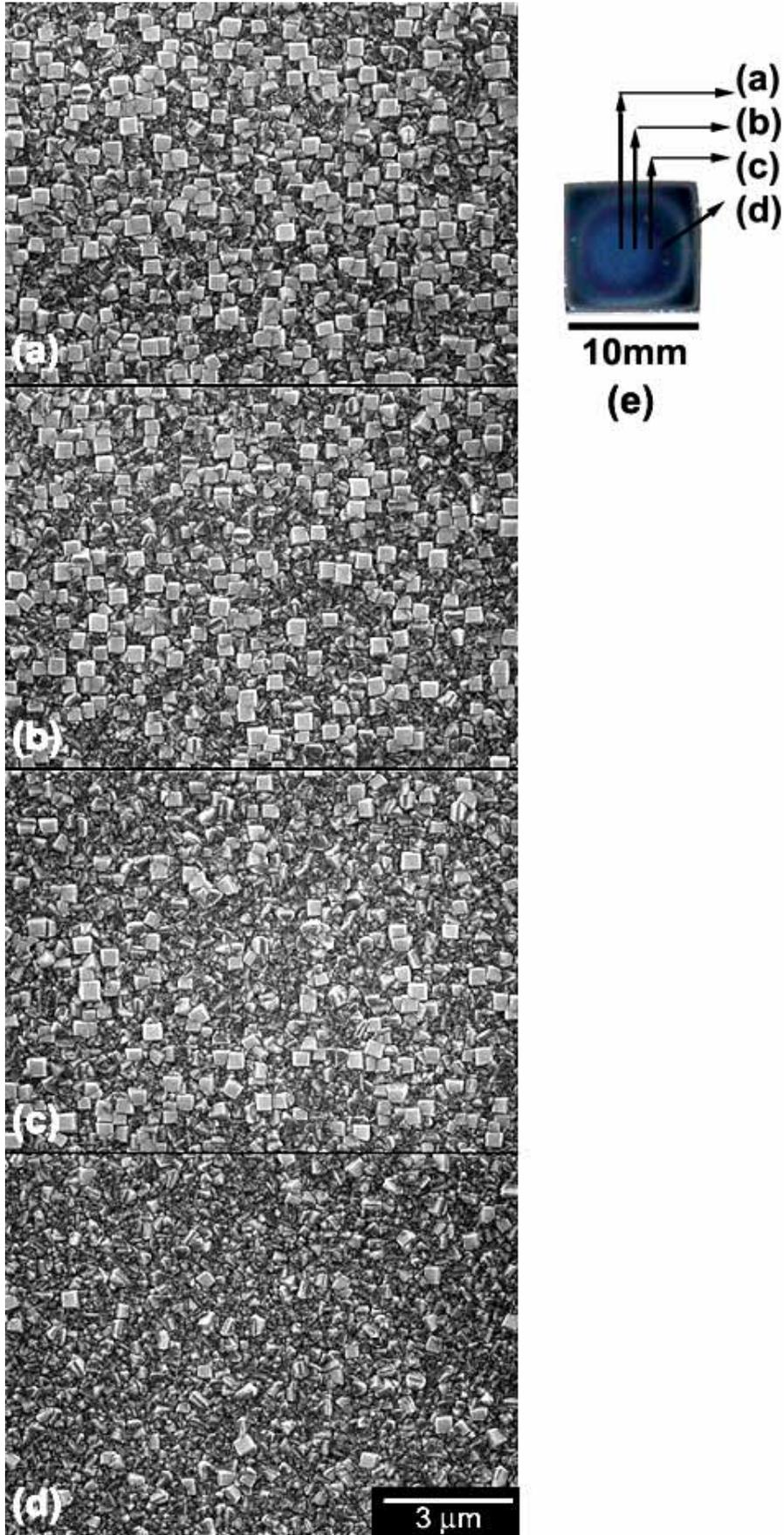


圖 4-21 試片 23 ( $-200 \pm 50$  V/25 min) 不同位置之 SEM 影像。

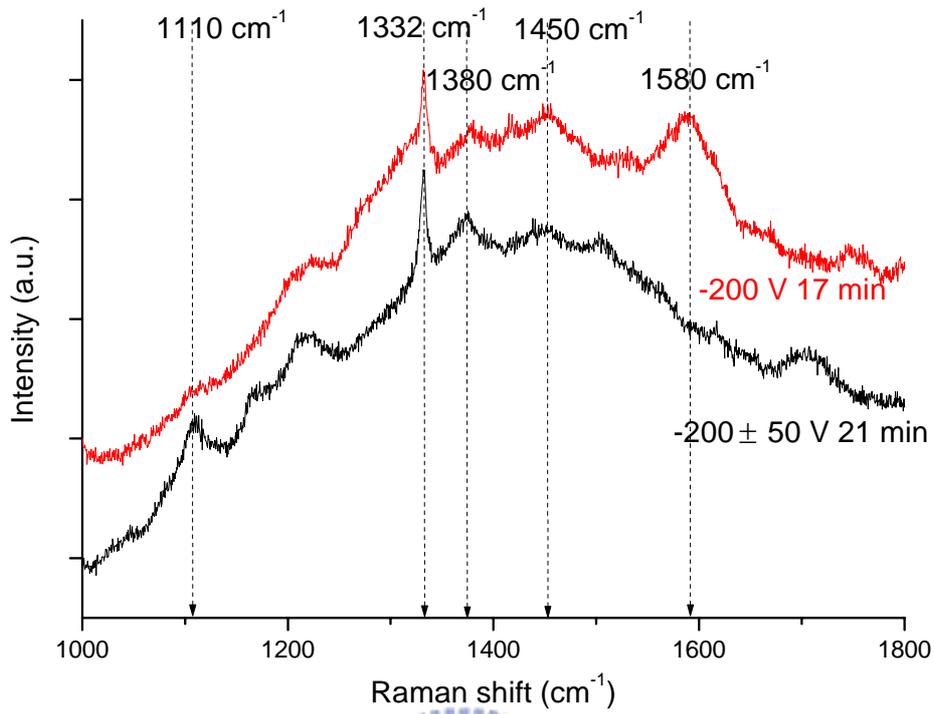


圖 4-22 編號 12 與 21 試片中心 Raman 光譜比較圖。

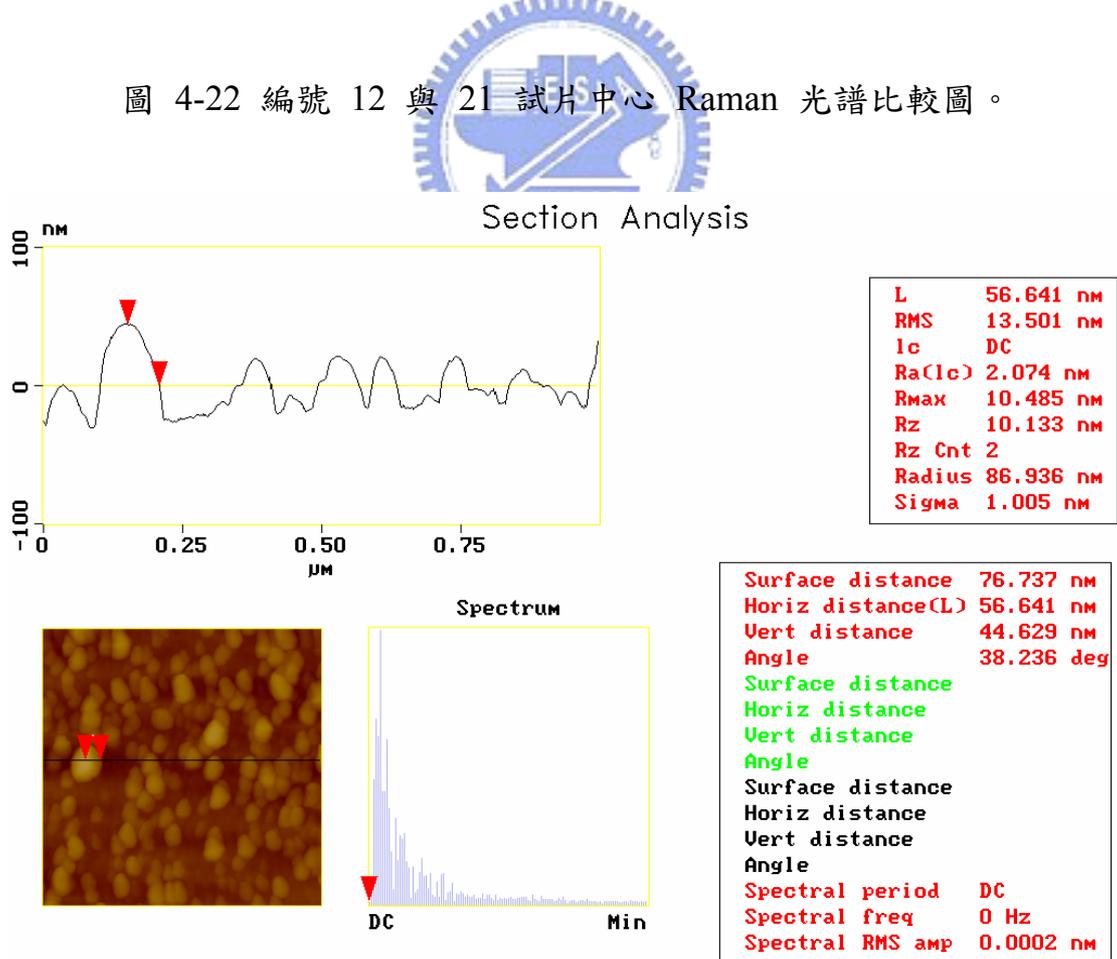


圖 4-23 試片 24 (-200 ± 50/21 min/without growth) 之 AFM 影像。

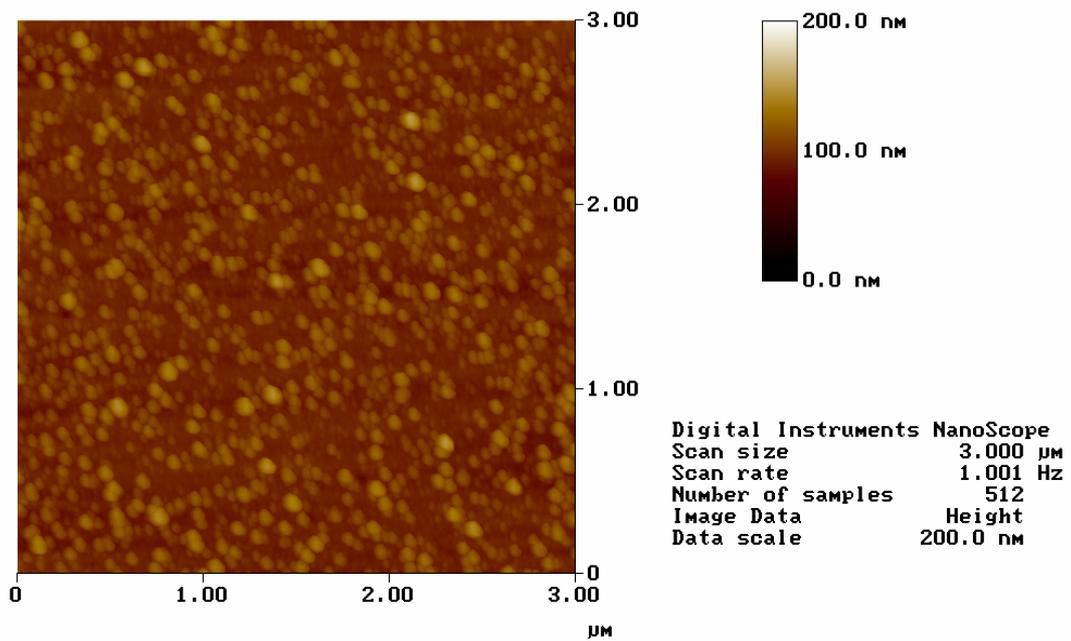


圖 4-24 試片 24 ( $-200 \pm 50/21$  min/without growth) 之 AFM 影像。

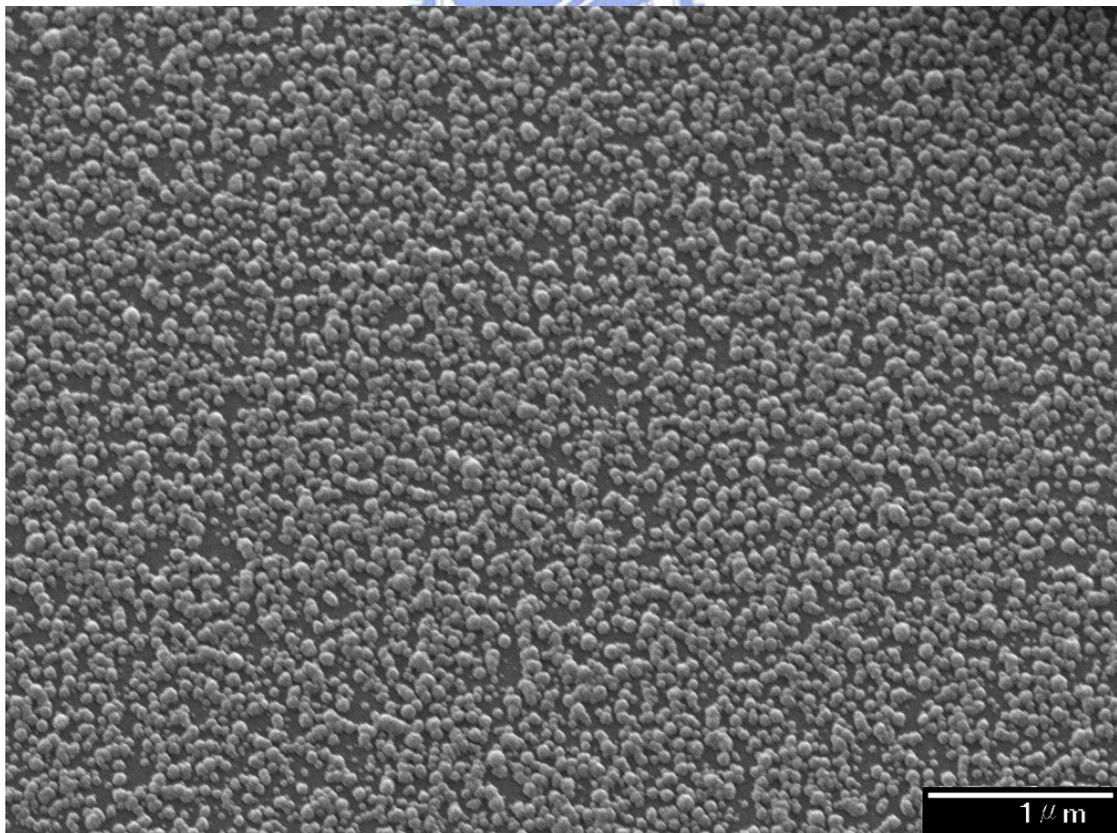


圖 4-25 試片 24 ( $-200 \pm 50/21$  min/without growth) 之 SEM 影像。

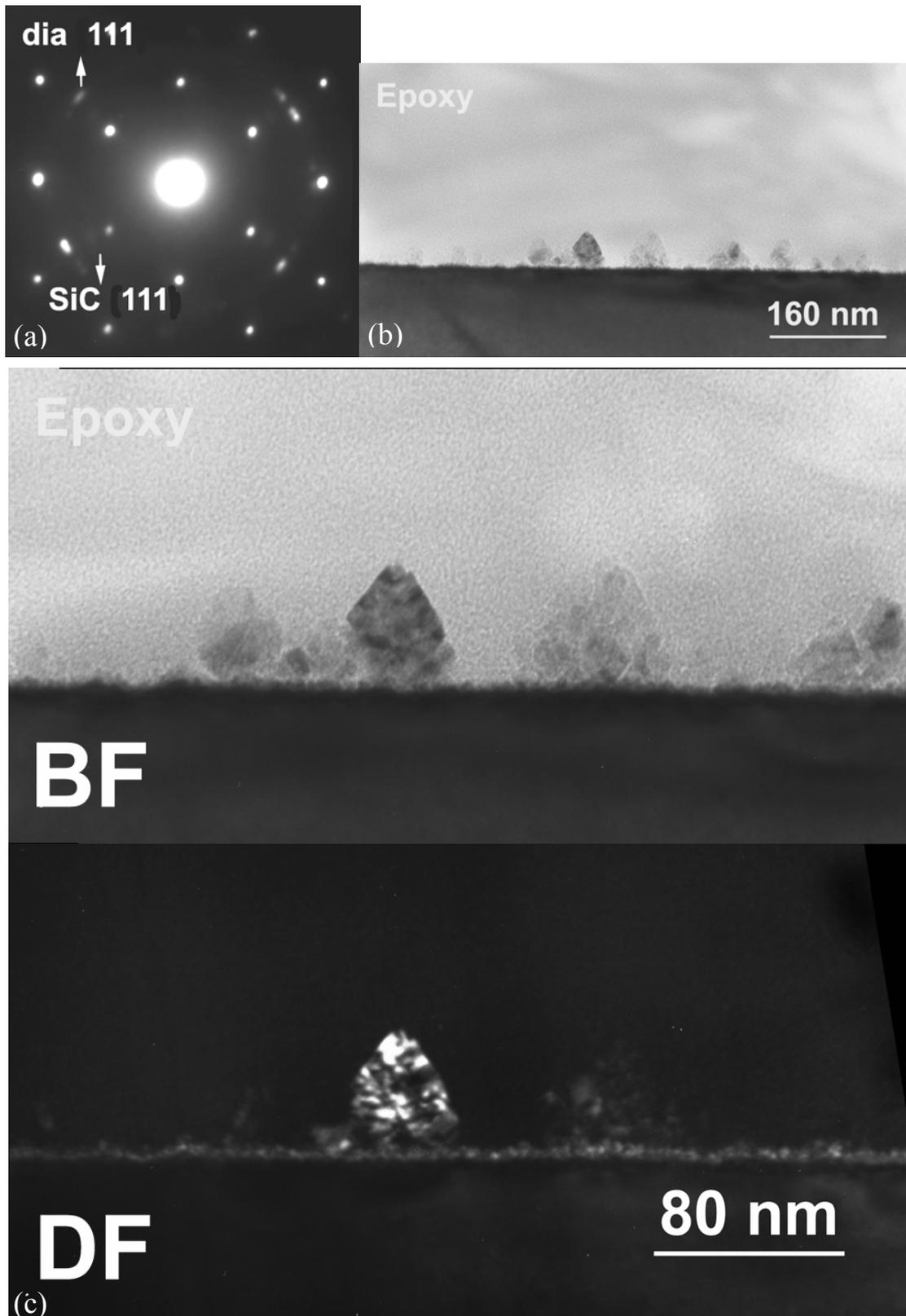


圖 4-26 試片 24 ( $-200 \pm 50/21$  min/without growth) 之橫截面 TEM 分析位置一 (a) SAD, (b) 低倍率 image, (c) 高倍率 image。

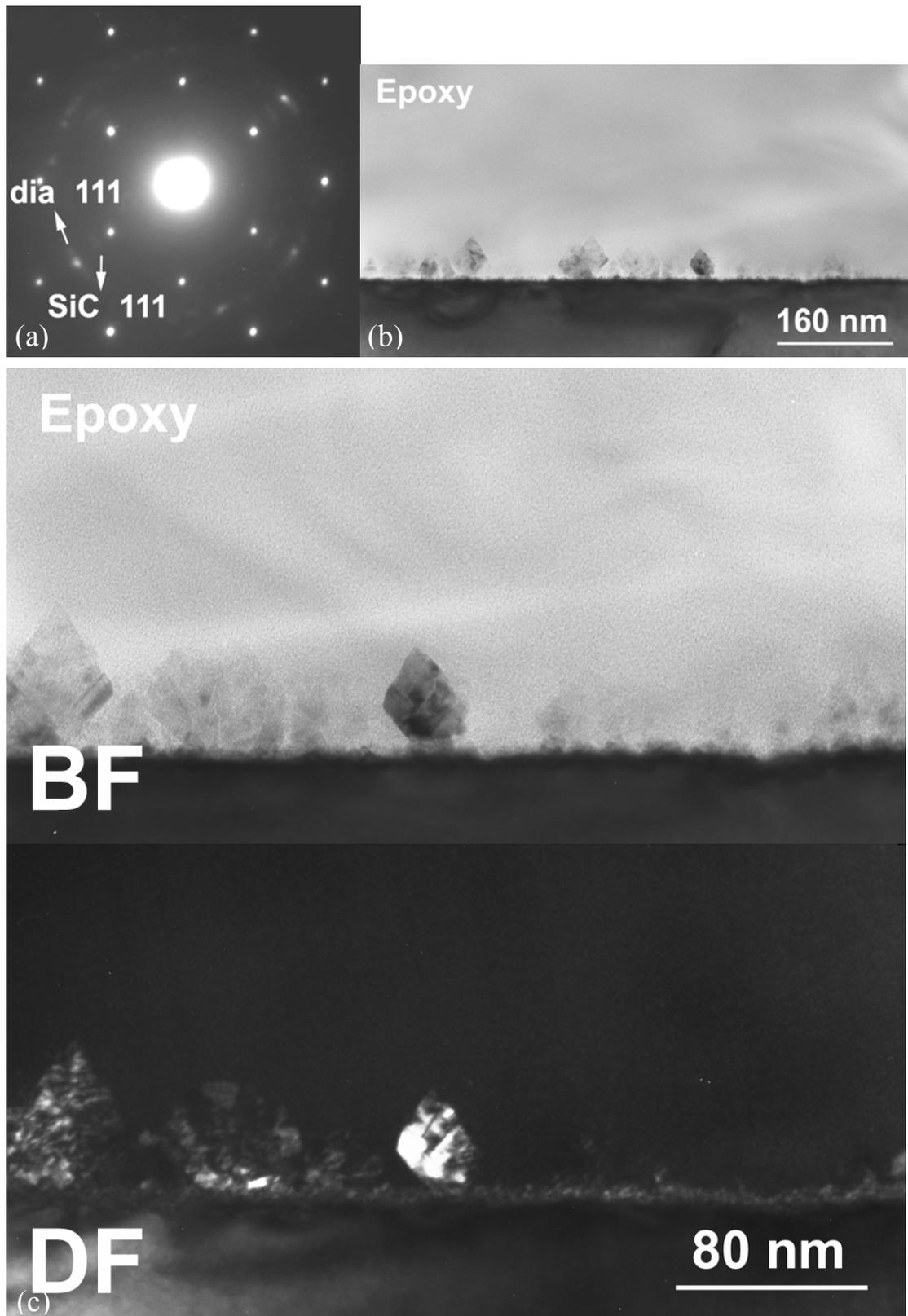


圖 4-27 試片 24 ( $-200 \pm 50/21$  min/without growth) 之橫截面 TEM 分析位置二 (a) SAD, (b) 低倍率 image, (c) 高倍率 image。

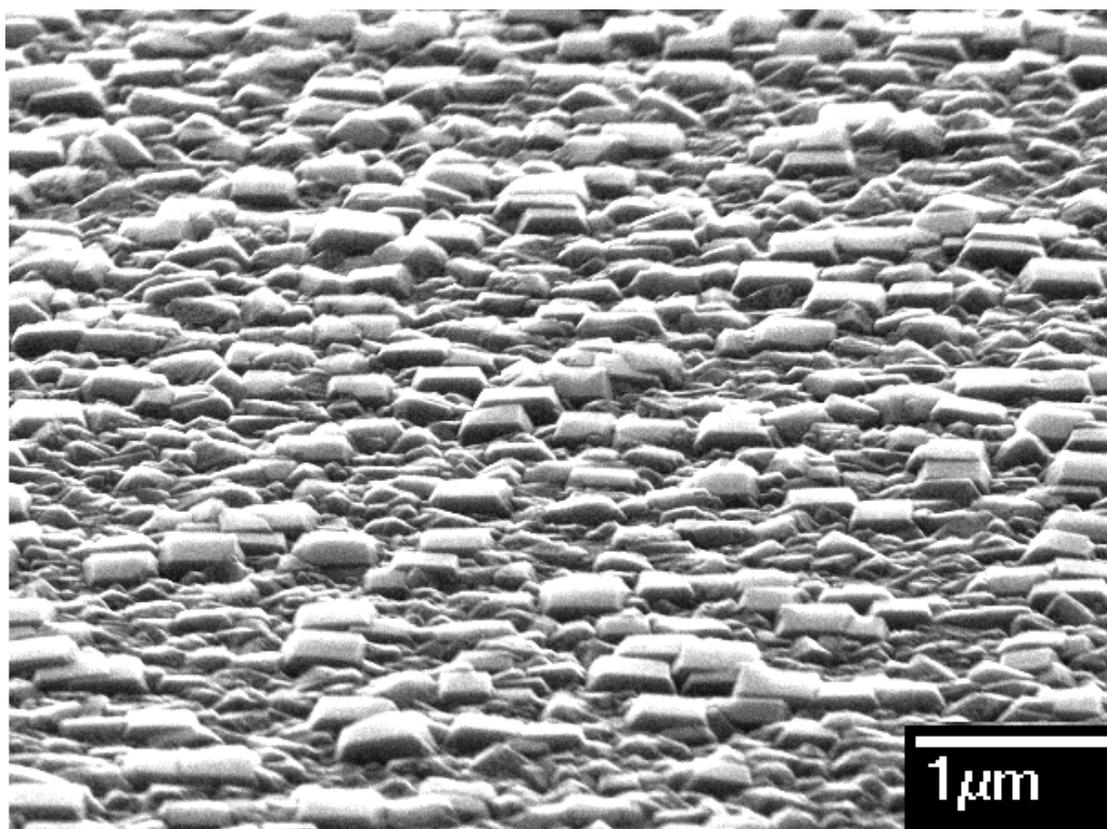


圖 4-28 試片 21 ( $-200 \pm 50$  V/21 min) 傾斜  $70^\circ$  之 SEM 影像。

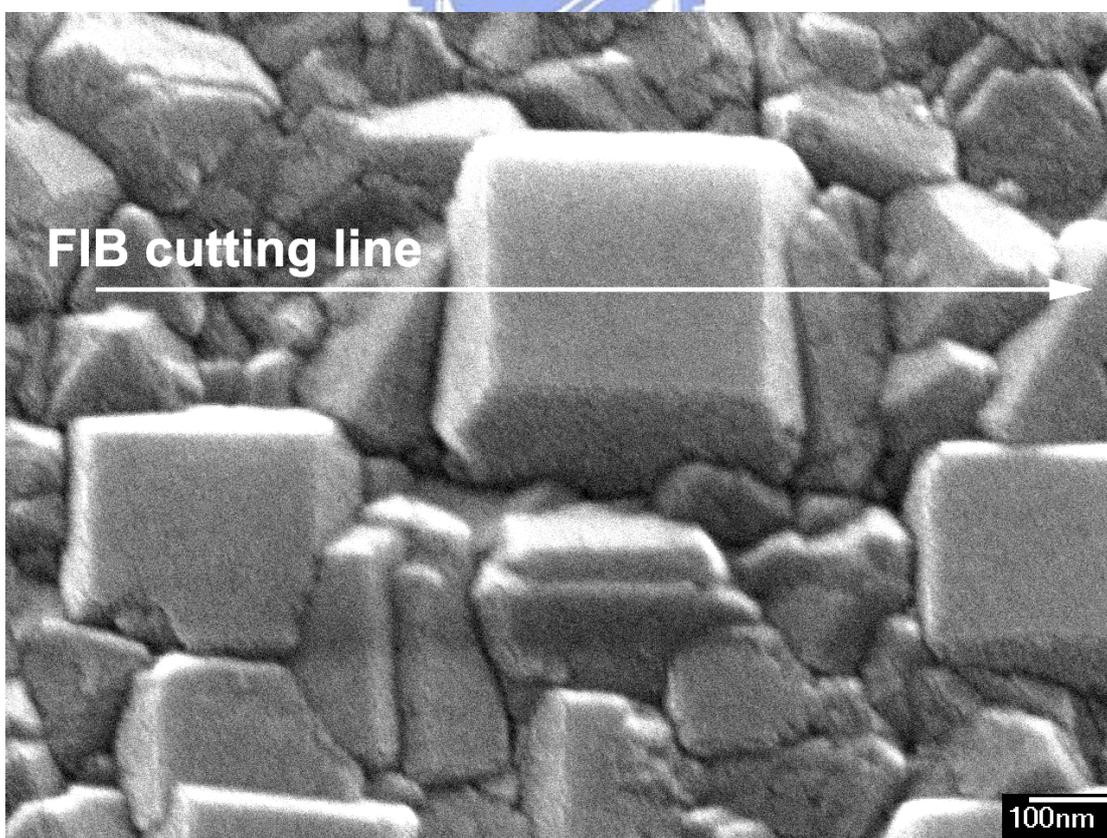


圖 4-29 試片 21 ( $-200 \pm 50$  V/21 min) 傾斜  $20^\circ$  之高倍率 SEM 影像。

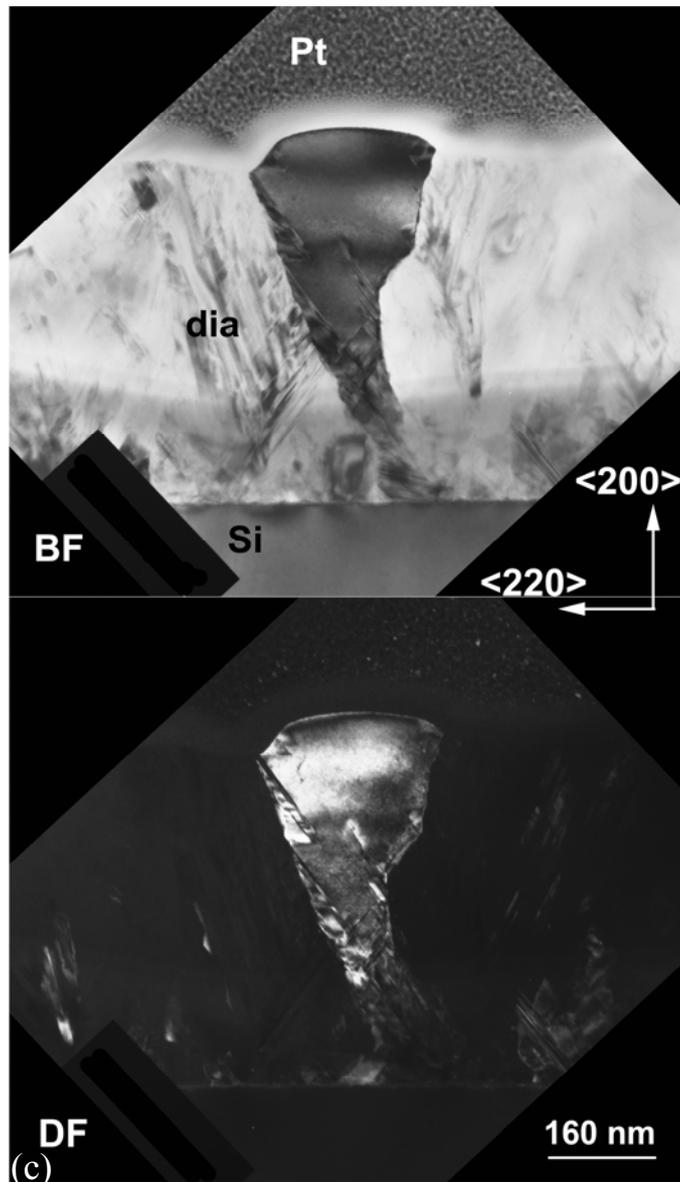
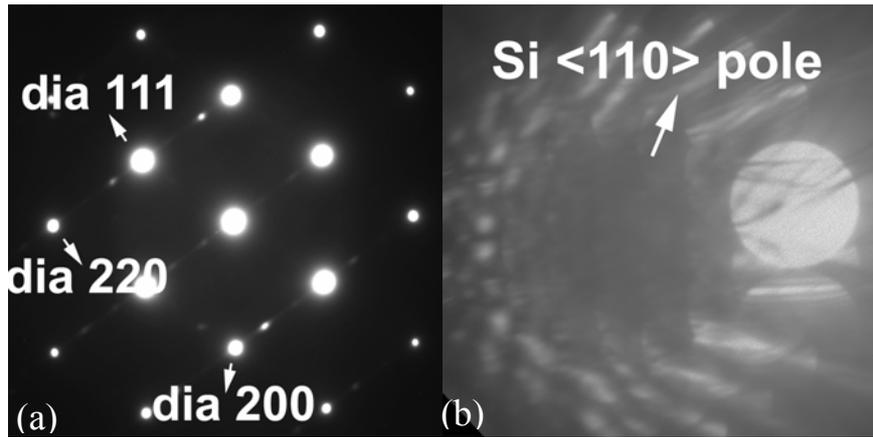


圖 4-30 以 FIB 製作之試片 21 ( $-200 \pm 50$  V/21 min) 之橫截面 TEM 分析 (a) 鑽石之 SAD, (b) Si 基材之繞射圖形, (c) BF 及 DF image。

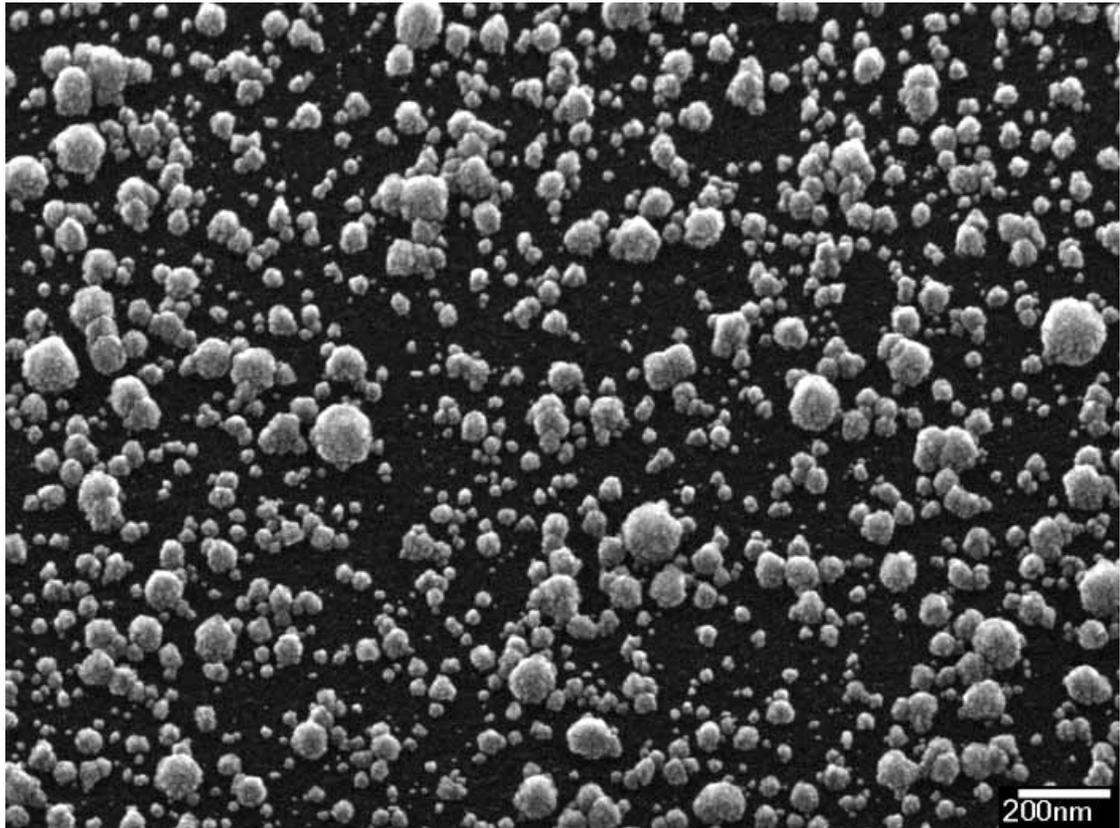


圖 4-31 成核試片周圍核種的花椰菜形貌。



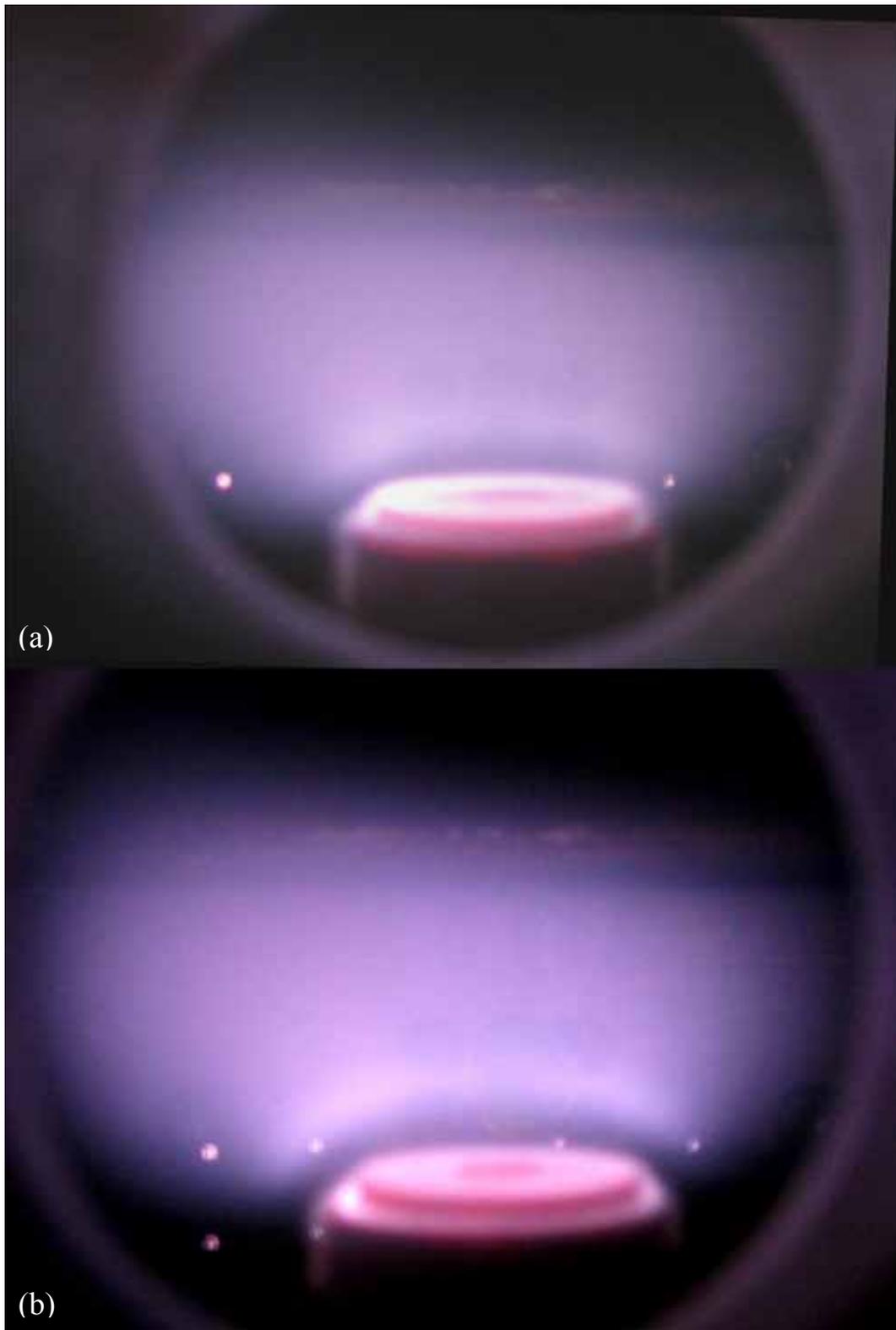


圖 4-32 (a)  $-200 \pm 50 \text{ V}$  偏壓時狀況, (b)  $-200 \text{ V}$  偏壓時狀況。

## Chapter 5 結論

從實驗結果可以歸納出以偏壓法成核法 (BEN) 微波電漿化學氣相沉積鑽石，有下列 4 點。

- I. 在以上電極做正偏壓 BEN 的實驗中電極距試片距離與鑽石的成核密度呈反比關係。
- II. 負偏壓 DC BEN 的實驗中並未使用上電極，且鉬基座有加上養鉬處理，可以得到再現性。以 2 % CH<sub>4</sub> 濃度做 17 min -200V 之 BEN，緊接 1 % CH<sub>4</sub> 成長鑽石膜，為合成 HOD 比例鑽石膜之最佳參數，能得到 4 mm 直徑內均勻 (試片面積 10×10 mm<sup>2</sup>) 且在中心位置有著 29.2 % 的 HOD 比例。最佳偏壓時間範圍介於 17~19 min 之間。
- III. DC 與 AC 偏壓同時加於基材之偏壓法(DC/AC BEN) 但未使用上電極且加鉬基座養鉬處理的實驗方面，2 % CH<sub>4</sub> 濃度，固定偏壓峰值 (-250 V) 而調整不同 AC 震幅做 BEN 對於鑽石膜之 HOD 比例表現並無明顯影響。若以 2 % CH<sub>4</sub> 濃度 -200±50 V 做不同時間之 BEN，可發現同時上加 AC pulse 訊號於原本之 DC 負偏壓上，最佳偏壓時間是為 21 min，經後續 1 % CH<sub>4</sub> 濃度成長，可得到直徑 4 mm 內均勻 (試片面積 10×10 mm<sup>2</sup>) 且 HOD 比例達 31.9 % 之鑽石膜，在均勻性及 HOD 比例的結果看來，與一般 DC 負偏壓相差無幾。不過加上 AC pulse 後，却能提升最佳偏壓時間範圍至 19~25 min，是 DC BEN 的最佳偏壓時間範圍的三倍，此便是說明 AC pulse 訊號能降低對偏壓時間控制的精準度，更因此提升了合成鑽石膜的再現性。再由 Raman 光譜圖中可觀察得知 AC pulse 偏壓可以抑制 sp<sup>2</sup> 鍵結，故對提升鑽石膜品質有正面幫助。

IV. 鑽石成核於磊晶於矽單晶基材之  $\beta$ -SiC，形狀呈似金字塔形狀，具有  $\{111\}$  晶面，經過後續成長後，可發展成具有  $\{100\}$  晶面且形狀為方型之鑽石晶粒。



## 參考資料

- [1] 宋健民, “鑽石合成”
- [2] Edited by A. Lettington and J.W. Steeds, “Thin Film Diamond”, Chapman & Hall for the Royal Society, London, 1994.
- [3] H. Liu and D.S. Dandy, “Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages”, Noyes Publications, New Jersey, 1995.
- [4] J.C. Arnault, “Highly oriented diamond films on heterosubstrates: Current state of the art and remaining challenges”, Surface Review and Letters **10**, 127 (2003).
- [5] 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**, 1036 (1991)
- [6] B.R. Stoner, G.-H.M. Ma, S.D. Wolter and J.T. Glass, “Characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on silicon by in vacuo surface analysis and transmission electron microscopy”, Phys. Rev. B **45**, 11067 (1992).
- [7] C.L. Jia, K. Urban and X. Jiang, “Heteroepitaxial diamond films on silicon (100): Interface structure and crystallographic relations between film and substrate”, Phys. Rev. B **52**, 5164 (1995).
- [8] P.S. DeCarli and J.C. Jamieson, Science **133**, 182 (1961).
- [9] W.G. Eversole, U. S. Patent, 3,030,188 (April 17, 1962).
- [10] Edited by K.E. Spear and J.P. Dismukes, “Synthetic Diamond Emerging CVD Science and Technology”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 3-90, 390-393 (1994).

- [11] W.J. Zhang and X. Jiang, "The contribution of  $H^+$  ion etching during the initial deposition stage to the orientation grade of diamond films", *Thin Solid Films* **348**, 84 (1999).
- [12] R.F. Davis, "Diamond Films and Coatings Development, Properties, and Applications", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1992.
- [13] X. Jiang, C.P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg and H.J. Füsser, "Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates", *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3438 (1993).
- [14] S. Yugo, T. Kimura, T. Muto, "Effects of electric field on the growth of diamond by microwave plasma CVD", *Vacuum* **41** 1364 (1990).
- [15] M. Katoh, M. Aoki, and H. Kawarada, "Plasma-enhanced diamond nucleation on Si", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(2A): L194(1996).
- [16] M.J. Chiang, M.H. Hon, "Enhanced nucleation of diamond films assisted by positive dc bias", *Thin Solid Films* **389**, 69 (2001).
- [17] B.-R Huang, C.-T Chia, M.-C Chang, C.-L Cheng, "Bias effects on large area polycrystalline diamond films synthesized by the bias enhanced growth technique", *Diamond and Related Materials* **12**, 26 (2003).
- [18] M.Y. Mao, X.F. Jin, T.P. Wang, J.F. Xie, S.S. Tan, W.Y. Wang, X.K. Zhang and Z.C. Zhuang, "Generation of diamond nuclei on amorphous  $SiO_2$  by alternating-current bias microwave plasma chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **66**, 16 (1995).
- [19] S.D. Wolter, T.H. Borst, A. Vescan, and E. Kohn "The nucleation of highly oriented diamond on silicon via an alternating current substrate bias", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3558 (1996)
- [20] S.D. Wolter, F. Okuzumi, J.T. Prater, and Z. Sitar "AC vs. DC

- Bias-Enhanced Nucleation of Highly Oriented Diamond on Silicon (100)", *Journal of The Electrochemical Society*, **149** G114 (2002).
- [21] S.D. Wolter, F. Okuzumi, J.T. Prater, Z. Sitar "Bias frequency, waveform and duty-cycle effects on the bias-enhanced nucleation of epitaxial diamond", *Thin Solid Films* **440**, 145 (2003).
- [22] M. Moore, *Ind. Dia. Rev.*, 2:67 (1985).
- [23] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Muller-Sebert, and P. Koidl, "Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology", *Diamond Relat. Mater.* **3**, 373 (1994).
- [24] A. van der Drift, "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapor deposited layers", *Philips Res. Repts.* **22**, 267 (1967).
- [25] C. Wild, N. Herres, and P. Koidl, "Texture formation in polycrystalline diamond films", *J. Appl. Phys.* **68**(3), 973 (1990).
- [26] B.B. Wang, W.L. Wang, L. Liao and J.L. Xiao, "Experimental and theoretical studies of diamond nucleation on silicon by biased hot filament chemical vapor deposition", *Phys. Rev.* **B63**, 085412 (2001).
- [27] W.J. Zhang, X.S. Sun, H.Y. Peng, N. Wang, C.S. Lee, I. Bello, and S.T. Lee, "Diamond nucleation enhancement by direct low-energy ion-beam deposition", *Phys. Rev.* **B61**, 5579 (2000).
- [28] M. Stammer, R. Stöckel, L. Ley, M. Albrecht and H.P. Strunk, "Diamond nucleation on silicon during bias treatment in chemical vapour deposition as analysed by electron microscopy", *Diamond Relat. Mater.* **6**, 747 (1997).
- [29] J. Robertson, J. Gerber, S. Sattel, M. Weiler, K. Jung, and H. Ehrhardt, "Mechanism of bias-enhanced nucleation of diamond on Si", *appl.*

- Phys. Lett. **66**, 3287 (1995).
- [30] Q. Chen and Z. Lin, “Electron-emission-enhanced diamond nucleation on Si by hot filament chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett. **68**, 2450 (1996).
- [31] A. Floeter, H. Guettler, G. Schulz, R. Zachai, P.B. Gluche, E. Kohn, P. Ziemann, “Growth substrate having growth nuclei made of diamonds and/or diamond-like carbon arranged on its growth surface as well as process for a uniform nucleation on the growth substrate”, United States Patent, patent number: 6,037,240 (2000).
- [32] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, S.E. Coe, and G.A. Scarsbrook, “High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond” Science 297, 1670 (2002).
- [33] <http://labplpc.dlut.edu.cn/lectures/lecture1.pdf>
- [34] A. Floeter, H. Guettler, G. Schulz, D. Steinbach, C. Lutz-Elsner, R. Zachai, A. Bergmaier, G. Dollinger, “The nucleation and growth of large area, highly oriented diamond films on silicon substrates” Diamond Relat. Mater. **7**, 283 (1998).
- [35] L.C. Chen, C.C. Juan, J.Y. Wu, K.H. Chen, and J.W. Teng, “On the optimized nucleation of near-single-crystal CVD diamond film”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **416**, 81 (1996).
- [36] S.P. McGinnis, M.A. Kelly and S.B. Hagström, “Evidence of an energetic ion bombardment mechanism for bias-enhanced nucleation of diamond”, Appl. Phys. Lett. **66**, 3117 (1995).
- [37] J. Gerber, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, J. Robertson, “Experimental characterisation of bias-enhanced nucleation of diamond on Si”,

- Diamond Relat. Mater. **4**, 559 (1995).
- [38] S. Ka'tai, A. Kova'ts, I. Maros, P. Dea'k, "Ion energy distributions and their evolution during bias-enhanced nucleation of chemical vapor deposition of diamond", Diamond Relat. Mater. **9**, 317 (2000).
- [39] M. Pandey, D. Bhattacharyya, D.S. Patil, K. Ramachandran, N. Venkatramani, A.K. Dua, "Structural and optical properties of diamond like carbon films", Journal of Alloys and Compounds **386**, 296 (2005).
- [40] R. Stöckel, M. Stammer, K. Janischowsky, and L. Ley, "Diamond nucleation under bias conditions", J. Appl. Phys. **83**, 531 (1998).

