

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

奈米平板鑽石沉積在(111)面向鑽石薄膜之研究

The study of growth of diamond nano-platelets on (111)
textured diamond films



研究生：王炯朝

指導教授：張立博士

中華民國九十六年七月

奈米平板鑽石沉積在(111)面向鑽石薄膜之研究

The study of growth of diamond nano-platelets on (111) textured diamond films

研究生：王炯朝

Student: Chiung-Chao Wang

指導教授：張立

Advisor: Dr. Li Chang

國立交通大學

材料科學與工程研究所



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

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

奈米平板鑽石沉積在(111)面向鑽石薄膜之研究

研究生：王炯朝

指導教授：張立博士

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘要

本實驗主要是利用微波化學氣相沉積法，佐以直流偏壓輔助成核法(BEN)，以 Si (111)為基材，期望能夠得到(111)面向的連續鑽石薄膜。另一方面，根據研究，板狀鑽石的成長跟(111)內的雙晶缺陷有關係。所以藉由沉積大量的板狀鑽石在(111)晶面粒上，希望得到板狀鑽石的規則陣列。

實驗中改變多項沉積參數，包括微波功率、偏壓條件、甲烷濃度等等。不同的條件下，表面形貌以及密度會有明顯的改變。經實驗後發現，在較低的成長濃度以及較低的微波功率之下，可以得到良好的(111)面向鑽石。(111)晶面的密度約為 10^8 cm^{-2} ，尺寸約為 0.3-0.5 μm 之間。

高溫電漿的情況下，得到密度相當高的板狀鑽石，厚度約 4-5 nm。密度約為 10^9 cm^{-2} ，邊長尺寸約為 250-350 nm。經過觀察，發現到有很高比例的直立板狀鑽石，直立的方向跟(111)晶粒內雙晶面排列的方向相當類似。此外，也有許多板狀排列為相互平行或是夾某個特定角度，根據以上的規律性，我們可以推斷(111)晶粒內的雙晶缺陷主導著板狀鑽石的成長。

The study of growth of diamond nano-platelets on (111) textured diamond films

Student: Chiung-Chao Wang

Advisor: Dr. Li Chang

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Growth of continuous and (111) oriented diamond films on Si (111) substrates are demonstrated using Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition with Bias-enhanced Nucleation method. As twins in <111> oriented grains play an important role on the growth of the nano-platelet diamond, they can be used to get regular arrays of platelets in vertically standing-up configurations on the (111) textured films.

Various deposition parameters, including microwave power, bias conditions, and CH₄ concentration have been used to establish optimal conditions for (111) film growth. At lower CH₄ concentration and microwave power, it is found that (111) textured diamond films were achieved as shown by SEM. The density of (111) grains is about 10⁸/cm², and the size is about 0.3-0.5 μm.

High-density nano-platelet diamonds of 4-5 nm thickness were achieved under high-temperature plasma. The density is about 10⁹/cm², and the length is about 250-350 nm. From scanning electron microscopy examination, we found that most of the nano-platelet diamonds stand up vertically on the surface. From the distribution of diamond nano-platelets with their angular values, therefore, it is suggested that twin planes in the (111) oriented diamonds are the decisive factor. There are many platelets arranged parallel to each other or intersected at a specific angle. According to that, we can suppose that the growth of nano-platelet diamonds is governed by twins generated in (111) oriented grain.

誌謝

大凡任何一部作品，皆非一人之言可成；一個人的成就，皆非一人之力所致。這本論文經過了一番努力方始付梓。回想起學生生涯的日子，也是不勝唏噓，六年的日子竟為一瞬。若非眾多貴人之多助，則事皆無以成。

首先，我要對我的指導老師張立教授致上深深的謝意。大學部的時代裡，已經是他的導生，那時候的印象中，僅止於覺得老師是個紳士。幸運地，考上了研究所，得以進入張立實驗室。我並不是一個敏而好學的人，然而老師卻能夠容忍我的愚鈍，從不疾言厲色的訓斥，而是和顏悅色的誘導，並且適時的指點，讓我們在自由的學風之下，完成研究的目標。此外，老師對研究環境的舒適與否，以及我們的身體情況也相當關心。開工的春酒、年終的尾牙甚至畢業的祝賀，老師也總是讓我們酒足飯飽、心滿意足。有時候，老師從國外回來，還會帶些特產與實驗室的所有人分享。到了最後，老師還鉅細靡遺的替我們審視論文，使作品能更臻完整。萬分感謝老師的指導，還有這一切！我也要感謝百忙之中能夠撥冗來擔任口試委員的老師們。黃振昌教授、黃柏仁教授以及潘扶民教授，感謝你們在口試時對於我以及論文的指導。另外也要感謝生科院院長毛仁淡教授，您在極為忙碌的情況下，卻還是陪我侃侃而談，給我許多指引。以及資管所的蔡銘箴教授，您在我剛進交大時給予的許多幫助，學生亦相當感激。

顏志坤學長，是使我能夠順利畢業的恩人之一。對於實驗的操作，他總是不厭其煩的講解，惟恐漏了任何細節。在機台的認識與維護上，他也相當耐心地指導，一起找尋問題之所在，甚至開車載著機台四處奔波維修。研究方向的引導，諸多分析儀器的訓練，也幾乎是他親自操刀。即使他畢業了，也常常關心我們的進度。對於這些幫助，實在是不勝感激之至！

陳厚光學長，相當感謝你對於我剛進實驗室時的啟蒙，使我了解了許多原理以及研究領域的知識，加強了學理上的基礎，也大大助益了論文的寫作。

林智偉學長以及吳岳翰學長，感謝你們替實驗室的公共事務盡心盡力，以及研究經驗的分享。還有，你們泡的茶真的很好喝。

陳維鈞學長，雖然平常要上班較為忙碌，但是卻很熱心的提供研究資源，並且對於維護機台也盡了許多心力，相當感謝。

克彬、東杰以及家豪學長，感謝你們帶著我熟悉實驗室的環境；並且一方面

要忙著做實驗，一方面還要教導我們許多東西，辛苦了！

感謝王尉霖同學，犧牲你許多寶貴的休息時間，替我做試片的分析。

我也非常感謝彭峻彥同學。每當在學業或是分析技術上碰到問題，你總是相當熱心的替我解惑。此外，也從你那邊學會了許多有關電腦軟體的應用，對我來說，這是很難得的收穫！

還有與我一起在實驗室裡，日夜不分地度過最後一段艱苦日子的林珮吟同學。這份互相打氣支持的奮鬥情誼相當可貴；論文的排版製作上，妳也教導了許多有用且高效率的技巧，衷心感謝妳的不吝指教與鼓勵！否則這份論文不知何時才能完工。

感謝實驗夥伴許欣怡同學，藉由一起對機台的摸索，我們才能摸透機器的個性，找到最適合做實驗的方法跟參數。

還要感謝坤安、議森、勝民、原安以及志盛等學弟，因為你們接下了許多實驗室的事務，我們才能無後顧之憂的完成實驗。

也要感謝郭正次實驗室的鄧伊茹學姊，熱心的訓練儀器操作。

日升武機械的鄭琮霖先生、翔名科技的王月鳳小姐以及友慶企業的洪煌石先生，感謝諸位在實驗器材上的襄助。

到了交大將近六年，當然，我還要感謝我的好兄弟兼好室友們，宇翔、宜輝、傳恕、鎮基、冠宇。永遠不會忘記，曾經在足球場上奔跑的日子，得名的欣喜，失敗的落寞，這份革命的情感，我們將永遠共享之。還有名字跟我很像的炯鑫，以及其他所有的朋友，學長姐以及學弟妹們，因為有各位，大學生涯充滿了美好的回憶，研究所的生活也不孤單，謝謝你們的陪伴！

另外，我要特別感謝，待在新竹的日子裡，這些對我來說意義非凡的人。因為機緣，我認識了林烈鴻大哥。為師，他不遺餘力的指導及照顧我：八極武術的強身壯膽、鐵劃銀鉤的大字狂草、做人的道理、知識的傳承。為友，又能車馬衣裘與共，散千金以待客亦不為憾，頗有孟嘗之風、子路之志。對您，我抱著如同對師傅的尊敬與感激！

還有我的師兄魏弘豐，他有著相當專業的材料知識以及鍛造技巧。藉由鍛造刀具，他親自辛苦地指導我實作並且傳授許多有關於冷作、熱處理以及相變化的材料觀念。道場上，他則將所有柔道的技術悉心指導。所有他會的一切，無私且毫無保留的教給我，就像是我的親兄長一般，我很感謝！

烈暉兄，感謝他經常分享運動的經驗跟技巧。也要感謝他的認同以及諸多幫忙。

瑋筠，感謝妳即使在忙碌了一天之後，還是會陪我聊聊天。妳給了我上進的動力跟堅持的勇氣，還有許多無可替代的美好回憶。

最後，我要感謝一路走來始終支持我的家人。感謝父親，總是忍受著身體的病痛，獨自承受著龐大的工作壓力，維持家計，使我衣食無缺，得以專心求學。感謝母親，總是任勞任怨的打理一切，營造最舒適溫暖的家，並全力支持我的決定，使我勇往向前。感謝我的妹妹，日漸懂事的妳替我帶來了不少喜悅。沒有你們，我將不會有今天的成就。

人生之路多崎嶇，而學問之路無窮，求學本是一條不容易的道路。然而因為有了你們，我不再孤獨。有時候，你們是聆聽者，跟我一起承受著快樂與傷悲；有時候，你們是監督者，引導我走上正確的路途。更多的時刻，你們是老師，總是勉勵著我不斷前進，培植我心中的勇氣；我也從你們之中，學習到所有知識跟經驗。

終於拿到了學位，但更重要的是，我認識了你們。任何事情皆無法比擬這份珍貴。謝謝所有的人！



目錄

頁次

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	vi
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xii
第一章 緒論.....	1
1-1 前言	1
1-2 鑽石與石墨	1
1-2-2 石墨	3
1-2-3 類鑽碳(diamond like carbon).....	4
1-3 鑽石的基本性質及其應用	4
1-3-1 熱性質及其應用	4
1-3-2 光學性質及其應用.....	5
1-3-3 高硬度及其應用	5
1-3-4 電子元件的應用	6
1-4 研究動機	7
1-5 論文概要	8
第二章 合成鑽石的文獻回顧.....	12
2-1 早期探索的歷史	12
2-2 高溫高壓(HPHT)以及觸媒技術的成功	12
2-3 震波合成法(shock-wave synthesis).....	13
2-4 化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition)	14
2-4-1 氣相沉積的原理	14
2-4-2 微波電漿化學氣相沉積法(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition,	16
2-4-3 各種類型的微波電漿機台	16
2-4-4 其他形式的 CVD 機台	17

2-5	晶體成長的理論	18
2-5-1	晶面表面能	18
2-5-2	平衡狀態下的晶形	19
2-5-3	階梯結構	20
2-6	鑽石的成核與成長機制	22
2-6-1	成核理論	22
2-6-2	增加成核的方法	23
2-6-3	直流偏壓輔助成核的機制	24
2-7	板狀鑽石成長之理論	26
第三章	製程機台與分析儀器	28
3-1	製程儀器—微波電漿化學氣相沉積	28
3-1	分析儀器以及試片製作	29
3-2-1	分析儀器	29
第四章	(111) 面向鑽石之沉積	32
4-1	前言	32
4-2	實驗操作	32
4-2-1	試片製備	32
4-2-2	上電極、試片基座及其規格	33
4-2-3	實驗步驟	33
4-2-4	鑽石合成之步驟	33
4-2-5	參數之設計	34
4-3	實驗結果觀察及比較	36
4-3-1	成長時間不同之比較	36
4-3-2	偏壓時間不同之比較	38
4-3-3	成長甲烷濃度不同之比較	41
4-3-4	偏壓大小不同之比較	43
4-3-5	成長時間不同之比較 2	45
4-3-6	成長甲烷濃度不同之比較 2	47
4-3-7	偏壓時甲烷濃度之調整	49
4-3-8	成長時微波功率不同之比較	53

4-3-9	試片比較	55
4-3-10	成長現象之探討	58
4-4	結論	59
第五章	鑽石(111)薄膜上進行奈米平板鑽石之成長	60
5-1	前言	60
5-2	平板鑽石之成長機制	60
5-2-1	Hamilton and Seidensticker 成長機制	60
5-2-2	sub-step 的成長機制	62
5-2-3	Monte Carlo simulation	64
5-2-4	高溫電漿的影響	66
5-3	實驗操作	68
5-3-1	試片製備與試片基座規格	68
5-3-2	實驗步驟與參數設計	69
5-4	實驗結果及觀察比較	69
5-4-1	成長濃度不同之影響 - 測試	70
5-4-2	成長時間不同之影響	72
5-4-3	成長時之微波功率不同以及成長時甲烷濃度不同之比較	75
5-4-4	成長時甲烷濃度不同之比較	78
5-4-5	成長時壓力不同之比較	82
5-4-6	成長時壓力以及濃度不同之比較	84
5-4-7	通入氧氣之影響	86
5-4-8	通入氮氣之影響	88
5-4-9	以(111) 面向之鑽石以及不規則鑽石為基材之比較	90
5-5	結論	95
第六章	總結	96
6-1	總結	96
6-2	未來展望	96
	參考文獻	98

圖目錄

圖 1-1 鑽石原子結構圖[1]。.....	2
圖 1-2 鑽石(a)正立方晶，(b)六方晶結構[2]。.....	3
圖 1-3 石墨原子結構圖[2]。.....	3
圖 2-1 碳相圖[8].....	13
圖 2-2 異質成長晶體示意圖。.....	19
圖 2-3 包含階梯的平面。.....	20
圖 2-4 γ -plot。.....	20
圖 2-5 平衡之晶體形狀。.....	20
圖 2-6 階梯以及平面示意圖.....	21
圖 2-7 氣體分子沉積示意圖.....	21
圖 2-8 鍵結示意圖。.....	21
圖 2-9 成核自由能圖。.....	23
圖 2-10 鑽石核種前驅物。.....	23
圖 2-11 偏壓示意圖[40]。.....	25
圖 2-12 磊晶成長機制[1]。.....	25
圖 2-13 電漿分布情形[39]。.....	25
圖 2-14 α 與晶體形狀對照圖[41]。.....	26
圖 2-15 溫度、 CH_4 與晶形對照圖[42]。.....	26
圖 2-16 V 型溝槽示意圖。.....	27
圖 3-1 微波電漿化學氣相沉積機台。.....	31
圖 4-1 圓穹型上電極以及圓形試片基座。.....	34
圖 4-2 尺寸標註圖。.....	35
圖 4-3 電漿分布之光學影像(a) 無上電極，(b) 有上電極。.....	35
圖 4-4 成長時間不同 (a) 120 分鐘，不規則的表面，(b) 60 分鐘，有輕微的面向顯現。.....	37
圖 4-5 偏壓時間不同(a) 1b-5 分鐘，(b) 2-2 分鐘，(c) 3-1 分鐘。.....	40
圖 4-6 成長時 CH_4 濃度不同 (a) 3-2% (b) 5-0.667%。.....	42
圖 4-7 偏壓不同 (a) 5-75V，(b) 6-50V。.....	44

圖 4-8	成長時間不同 (a) 5-60 分鐘, (b) 6-120 分鐘, (c) 7-240 分鐘。	46
圖 4-9	成長時不同 CH ₄ 濃度 (a) 8-0.667%, (b) 10-0.5%, (c) 11-0.334%。	48
圖 4-10	偏壓時不同 CH ₄ 濃度 (a) n1-5%, (b) n2-10%。	51
圖 4-11	偏壓時不同 CH ₄ 濃度 (a) 密度低成長 60 分鐘, 並非連續膜 (b) 密度較高 成長 60 分鐘, 為連續膜, 並有相當清楚之(111)面向。	52
圖 4-12	成長時不同之微波功率 (a) 13-800W, (b) 14-900W, (c) 15-1000W。	54
圖 4-13	(a) 10 號試片, (b) 13 號試片。	56
圖 4-14	XRD 圖 (a)10 號試片, (b) 13 號試片。	57
圖 4-15	Raman 圖形 (a) 10 號試片, (b) 13 號試片。	57
圖 4-16	鑽石(111)面在 Si(111)面上的成長情形(a)成長 3hr, (b)成長 4hr[64]。	58
圖 4-17	從圖 4-13 觀察到的 orientation 區域。	58
圖 5-1	帶有 V 型凹槽的鍍平板晶體, 兩個(111)面的夾角為 141°	60
圖 5-2	Angus 發現的平板鑽石, 平板側面可看見凹槽。	61
圖 5-3	Hirabayashi 利用 CO-H ₂ 長出的平板鑽石, 平板側面有凹槽存在。	61
圖 5-4	平板鑽石之側面 TEM 影像, 可發現到凸角結構以及缺陷[71]。	63
圖 5-5	平板鑽石的 sub-step 模型, 原子先吸附在 100 面上, 進行成長, 當(100)面 皆被覆蓋以後, 就形成了 sub-step, 進而在(111)面上成長[70]。	63
圖 5-6	完美晶體 γ 值對晶形的變化, γ 分別為(a)-0.25(b)0(c)0.3(d)0.5(e)1[72]。	65
圖 5-7	雙晶晶體 γ 值對晶形的變化, γ 分別為 (a) -0.25 (b) 0 (c) 0.3 (d) 0.5 (e) 1[72]。	65
圖 5-8	根據計算, 在碳氫電漿中, 氫原子以及 CH ₃ 的濃度隨距離以及電漿功率變 化趨勢圖[75]。	67
圖 5-9	直立式基座尺寸圖。	68
圖 5-10	電漿籠罩在直立式基座的光學影像。	69
圖 5-11	不同 CH ₄ 濃度 (a) p1-1% (b) p2-0.667% (c) p3-0.5%	71
圖 5-12	不同之成長時間 (a) p4-30min (b) p5-25min (c) p6-20min (d) p7-15min (e) p9-10min。	74
圖 5-13	(a) p4-800W、1%, (b) p9-900W、1%, (c) p10-1000W、1%, (d) p11-1000W、0.667%。	77
圖 5-14	(a) p9-900W、1%, (b) p10-1000W、1%, (c) p12-900W、2%,	80

(d) p13-1000W、2%。.....	80
圖 5-15 面向成長速度、溫度與 CH ₄ 濃度之關係[78]。.....	81
圖 5-16 (a) p10-20torr、CH ₄ 、1% ，(b) p14-25torr、CH ₄ 、1% ，(c) p15-25torr、 CH ₄ 、1.5% ，(d) p16-25torr、CH ₄ 、2%。.....	83
圖 5-17 不同之壓力以及 CH ₄ 濃度 (a) p17-30torr、1.5% ， (b) p18-30torr、2% ，	85
(c) p19-35torr、1.5% ， (d) p20-35torr、2%。.....	85
圖 5-18 1%CH ₄ 加入不同濃度氧氣，(a) p10-0%O ₂ ，(b) p21-0.5%O ₂ ， (c) p22-1%O ₂ ， (d) p23-1.5%O ₂ 。.....	87
圖 5-19 加入不同濃度氮氣，(a) p10-0%N ₂ ，(b) p24-0.5%N ₂ ， (c) p25-1%N ₂ ， (d) p26-1.5%N ₂ 。.....	89
圖 5-20 (a) 鑽石晶粒在{100}晶面及{111}晶面邊緣的擇區繞射，發現在{111}晶 面邊緣有雙晶繞射點伴隨鑽石[110]晶軸的繞射出現。(b) 從晶粒邊緣的暗視野 像來觀察，發現有許多雙晶在{111}表面之下，並且跟原來{111}表面不平行 [80]。.....	91
圖 5-21 (a)單一晶粒內板狀鑽石沿[110]方向排列，.....	91
(b){111}內部的雙晶面示意圖[71]。.....	91
圖 5-22 任意兩{111}面之夾角關係。.....	91
圖 5-23 以(111)texture 鑽石為基材成長之奈米平板鑽石。.....	92
圖 5-24 以凌亂奈米鑽石為基材成長之奈米平板鑽石[71]。.....	92
圖 5-25 同圖 5-23，平行平板鑽石之比較。.....	93
圖 5-26 同圖 5-24[71]，平行平板鑽石之比較。.....	93
圖 5-27 同圖 5-23，平板鑽石夾角之比較。.....	94
圖 5-28 同圖 5-24[71]，平板鑽石夾角之比較。.....	94

表目錄

表 1-1	鑽石與其他材料的導熱係數[9]。	9
表 1-2	鑽石與其他材料的硬度[9]。	10
表 1-3	鑽石的特性以及其應用[10]。	10
表 1-4	鑽石與其他半導體的特性[11]。	11
表 4-1	試片 1a、1b 之參數。	36
表 4-2	試片 1b、2、3、4 之參數。	39
表 4-3	試片 3、5 之參數。	41
表 4-4	試片 5、6、7 之參數。	43
表 4-5	試片 5、8、9。	45
表 4-6	試片 8、10、11 之參數。	47
表 4-7	試片 n1、n2、12、13 之參數。	50
表 4-8	試片 13、14、15 之參數。	53
表 4-9	試片 10、13 之參數。	55
表 4-10	拉曼光譜波數與碳鍵結物種之對照。	55
表 5-1	γ 對於晶形的影響。	64
表 5-2	各類碳氫物種在(111)面上的吸附能[76]。	66
表 5-3	各類碳氫物種在(100)面上的吸附能[76]。	67
表 5-4	試片 p1、p2、p3 之參數。	70
表 5-5	試片 p4、p5、p6、p7、p8 之參數。	73
表 5-6	試片 p4、p9、p10、p11 之參數。	76
表 5-7	試片 p9、p10、p12、p13 之參數。	79
表 5-8	試片 p10、p14、p15、p16 之參數。	82
表 5-9	試片 p17、p18、p19、p20 之參數。	84
表 5-10	試片 p10、p21、p22、p23 之參數。	86
表 5-11	試片 p10、p24、p25、p26 之參數。	88

第一章 緒論

1-1 前言

「鑽石無罪，燦爛其罪」金銀珠寶的本身只是個偶然的存在，然而因為它的燦爛與稀有，成為人人爭奪的對象。鑽石的本身沒有罪惡，卻因人心的貪婪而蒙塵。血鑽石一片中的爭奪與殺戮令人不勝唏噓。在這裡，我們追求的不是鑽石那迷茫的燦爛光輝，而是他的實用價值—能夠真正造福世人的價值所在。

日常生活的應用，如鑽石磨刀石，其高硬度、耐磨損等等性質，使得一把一把的鈍器都能成為嶄新的利刃。僅是一層鍍在金屬上面的鑽石膜，竟有如此能耐！不只磨具，在切割、鑽孔方面，其強悍的能力也是不可小覷。

除此之外，研究光電元件以及半導體材料方面已經行之有年，從矽、鍺等等元素半導體，到III-V族化合物及II-VI族化合物半導體以及多元半導體等等，人們不斷致力於開發更新。而鑽石材料，它擁有一些卓越的性質，比如說很大的能隙、良好的導電導熱性、優異的光學性質，且可以在高溫、高功率、腐蝕性狀態下正常運作，這是其他材料所不能望其項背的。

高溫高壓法可說是鑽石成長法的濫觴。而近十數年來，化學氣相沉積法儼然獨領風騷，並佐以直流偏壓成核，更能夠成長良好品質的鑽石薄膜。

一般的研究較偏重於鑽石在Si(100)上的成長，本實驗則讓鑽石在Si(111)上進行成長，經由適當的參數，我們可以發現有(111)面向的鑽石薄膜。另外一個主題則是利用成長完畢的鑽石薄膜，在其上以高溫電漿球，進行奈米平板鑽石的成長。透過觀察，可發現到具有相當高密度的奈米板狀鑽石。

本章主要對鑽石的基本性質做介紹，並且會涉及到一些應用層面。

1-2 鑽石與石墨

碳擁有三種混成軌域，分別是 sp 、 sp^2 、 sp^3 。依據反應的氣氛以及基材，可以組合成各種的碳化物。基本上，在鑽石成長的反應中，主要是 sp^2 以及 sp^3 兩種型態的碳之間的競爭，即石墨與鑽石。接下來簡略介紹其基本結構。

1-2-1 鑽石的基本結構

在鑽石的結構中(圖 1-1)，每個碳原子都有四個共價鍵結，並且皆為 sp^3 的混成

軌域，彼此之間的夾角為 $109^{\circ}29'$ ，並且擁有很強的鍵結力。鑽石晶格有兩種組成方式，一種是立方晶結構，另一種則是六方晶結構(圖 1-2)。立方晶結構，由於組態比較穩定，所以不管在人工合成鑽石，或者是自然界皆比較常見，其鍵長為 1.54 \AA ，鍵能為 711 kJmol^{-1} 。主要的拉曼峰值訊號在 1332 cm^{-1} 。六方晶結構則較為少見，鍵長為 1.52 \AA ，主要的拉曼峰值訊號在 $1315\text{-}1325 \text{ cm}^{-1}$ 之間。此兩結構皆為(111)最密堆積面，差別在於每層之間的排列順序不同，如(圖 1-3)。立方晶為 ABCABCABC....之排列，六方晶則為 ABABAB....之排列。

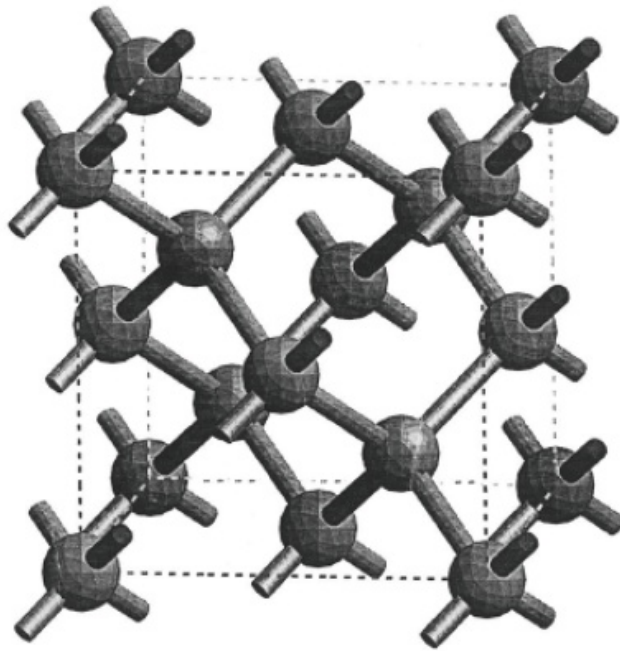


圖 1-1 鑽石原子結構圖[2]。

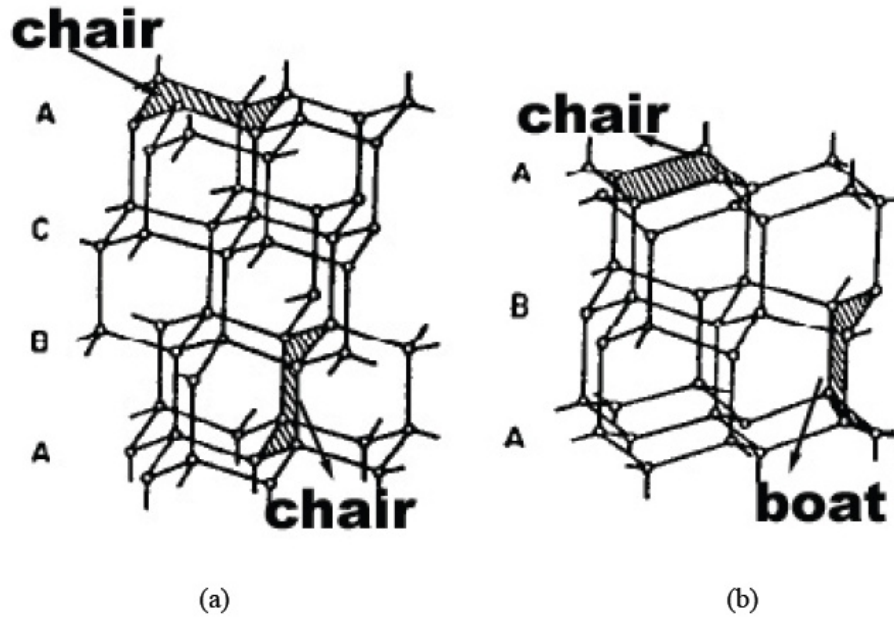


圖 1-2 鑽石(a)正立方晶，(b)六方晶結構[3]。

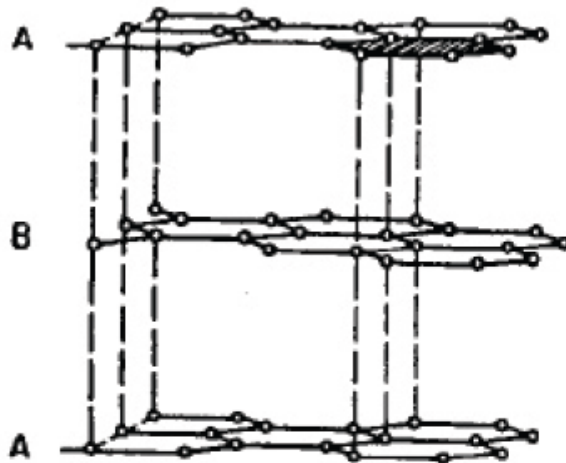


圖 1-3 石墨原子結構圖[3]。

1-2-2 石墨

石墨是種層狀結構(圖 1-3)。在同一層裡，每一個碳原子有三個平面的 sp^2 的混成軌域跟周圍原子相互鍵結，形成一連串的六方結構。這樣的鍵結稱之為 σ 鍵，是強力的共價鍵。彼此之間形成 120° 的夾角，鍵長為 1.41 \AA ，鍵能為 524 kJmol^{-1} 。而第四個碳的鍵結為垂直方向的凡德瓦鍵，稱之為 π 鍵，負責將層與層之間結合起來。有著較長的鍵長 3.35 \AA ，相對的有較弱的鍵能 7 kJmol^{-1} 。

1-2-3 類鑽碳(diamond like carbon)

也可以說是一種類石墨結構。部份碳原子以 sp^2 鍵結，部分則以 sp^3 鍵結。又稱為非晶質碳膜(amorphous carbon films)。由於部分性質近似鑽石，工業界有拿來應用。

1-3 鑽石的基本性質及其應用

鑽石有著相當強壯的共價鍵結，導致了它不平凡的機械及物理性質。高硬度、高密度、良好的導熱性、壓電性、光學性質、低壓縮比等等。它也能夠抵抗嚴苛的化學環境、耐酸耐腐蝕。特性以及應用將陸續介紹於後。

1-3-1 熱性質及其應用

鑽石具有相當卓越的熱性質。相較於金屬來說，鑽石的熱傳遞並非靠電子進行，而是靠晶格振動傳遞熱量。鑽石擁有相當高的德拜溫度(2220 K)，一般而言，絕緣體其導熱係數 κ 的最大值，約在德拜溫度的二十分之一左右，因此鑽石在大約室溫的時候，導熱率不但最大，且遠勝於其他材料[4]。2a 等級的純天然鑽石， κ 可達到 23.5 W/cmK，經由 CVD 製成所得到的鑽石，其 κ 約為 20 W/cmK，是銅的五倍以上。數項因素會影響導熱性質。對於多晶鑽石來說，晶體大小為影響主因；對於柱狀結構成長的鑽石來說，則是以方向性影響為主。垂直方向的 κ_{\perp} 會比平行方向的 κ_{\parallel} 大許多。

高功率的電子元件會在很小的基材面積上面，產生很高的熱量。為了維持其正常運作，有效的散熱冷卻系統是不可或缺的。正因為鑽石有相當高的導熱係數以及絕緣性質，使其成為相當有前瞻性的散熱材料。此外，其熱膨脹係數與矽較為接近，如此一來，可以有效降低基材與元件之間的熱應力，避免元件的破壞。

鑽石的散熱系統已經應用在雷射二極體之上。經由適當的尺寸設計，我們能夠保持雷射二極體在室溫下，進行較大功率以及較長時間的運作。

此外，多晶片模組(MCM)的整合也是一個課題[4]。我們想要利用相同的體積，達到更高的效能，於是將更多的晶片整合到同一個封裝。甚至從二維平面更進一步發展到三維立體空間。可以藉由多層的鑽石薄膜封裝，將內部所產生的驚人熱量傳導到外部，再由外在的冷卻系統冷卻。如此可解決散熱問題，且能進一步增加晶片封裝的密度。

1-3-2 光學性質及其應用

光學應用方面，鑽石也展現了它的優勢。由於具有很大的能隙(5.47 eV)，自由載子難以形成；並且對從遠紅外線到紫外線等光譜範圍內的電磁輻射幾乎是透明的。即使在很高的溫度下，依然能夠保持透明。所以他所造成的光強度衰減也較其他材料為低。

紅外線應用方面，因為鑽石本身除了透明度高以外，還具有高導熱係數及低熱膨脹係數，可以快速傳導由於空氣摩擦所產生的熱量，並且抵抗熱應力所產生的損害；高物理強度以及抗磨損的能力，避免外在惡劣環境的破壞。最具代表性的應用，就是太空探測器或是飛彈探測器上，紅外線探測器外的鑽石窗。在 X-ray 方面，鑽石對其也有相當好的透明性。基於以上的優點，鑽石也可以作為 X-ray 射線管以及 X-ray 探測器的保護窗，藉此保護內部的單晶發射源。此外，對於 X-ray 的光學微影技術，鑽石薄膜也可以作為光罩，這方面正在研究當中。

UV 感測器方面[5, 6]，也是因為它的寬能隙所致。其吸收的光波長會低於 227nm，為 UV 光的範圍。因此其可以吸收 UV 光，產生光電子及電流。可以應用在太陽能感測的方面。



1-3-3 高硬度及其應用

一般而言，對於切割工具來說，我們會有兩個要求：抗磨損能力以及高韌性。陶瓷材料雖然擁有很高的抗磨損能力，韌性卻很低。高純度的單晶鑽石雖然硬度高，卻又容易產生劈裂的現象。所以可採用複合材料的方式，在工業上有著諸多應用。複合材料的應用主要有兩種方式。

一種是鑽石獨立成長(free-standing)技術。將鑽石在基材上進行成長之後，以雷射切割成欲得之形狀，再將基材溶解，得到獨立的鑽石材料。再用銀焊(brazing)技術，將鑽石層焊在硬質合金(cemented carbide)如 WC-Co 的基材之上。主要好處是可以進行大面積的成長，比較無尺寸的限制。若是鑽石產生劈裂之現象，可改以多晶的“Ballas”球狀結構的鑽石作為鍍層。主要是應用在鑽頭以及切割工具方面。

另外一種則是直接將鑽石膜直接鍍在硬質合金之上。合金的成分以及添加物將會影響到物理性質。如鈷基的增加，將會增加延展性卻會使硬度下降。製程跟合金成份的設計，是此種工具的重要考量。

1-3-4 電子元件的應用

除了以上幾點，人們最感興趣的莫過於電子元件的應用。鑽石有著很高的電子及電洞遷移率($4800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $3500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)，這讓它可以成為高頻元件的有效材料。高導熱($20 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)，可以有效的避免元件運作時的過熱問題。由於其具有相當寬的能帶(5.4 eV)，所以他在高溫時的本質載子濃度相當於矽在室溫時的載子濃度；另外，最常摻雜到鑽石裡面的硼原子擁有高的激發能，故可以說鑽石在元件高溫運作時扮演了很重要的角色。

場發射的應用

鑽石本身在高溫下是很穩定的材料，所以拿來當作場發射源很理想。它也有很良好的二次電子係數，並具有高負電子親和力(NEA)，可以拿來作為電子倍增系統的材料，應用在光電倍增管等領域；或是低電場驅動元件。如今已知的應用有將鑽石顆粒鍍在矽結構的基材上作為發射源。

聲學元件

表面聲波電子元件(Surface Acoustic Wave Devices)現今有廣泛的應用，表面波乃指在物體表面傳遞的聲波，其元件有幾項好處：聲波比電磁波的傳播速度要小5個數量級；同頻率之下，波長也會短5個數量級，故元件體積將大幅縮小；信號的轉換和傳遞是在壓電材料表面進行，只需在元件表面進行處理即可，且對於信號的控制處理也很方便。

鑽石擁有相當優秀的聲學特性。首先，他有著極高的彈性常數，不易變形，且聲速在鑽石內傳遞極快；良好的壓電特性，如高耦合常數(coupling constant)，在應變與電能之間有很高的轉換率，且不會因此產生變形而影響元件。高導熱性，所以在高溫也能正常運作。

除此之外，對於聲學材料的應用，在雜質控制或是高結晶性方面的製程並不那麼要求，多晶的薄膜即可充份使用。

在基本的用途上，如能量轉換器、帶通濾波器(bandpass filter)、放大器等等。而隨著時代進步，資訊量暴增，大量的資料傳輸是必須的。在手機、衛星等等的無線通訊，需要高頻元件的支援。

感測器

一般對於溫度感測器來說，有幾個要求：對溫度變化很敏感、高溫具有穩定性、很寬的測量範圍、不易受外在環境影響、很短的回應時間等等。鑽石擁有以

上特性，並且能夠忍受嚴苛的環境，所以能夠做精準的溫度量測，並應用在各個領域，比如說航空、實驗器材等等。

壓電效應通常應用在壓力以及加速度的感測器。最耳熟能詳的例子就是汽車的安全氣囊。一般的感測器無法在高溫工作，然而在某些領域必須在高溫高壓下應用，此時鑽石就能表現出良好的壓電效應[7]。

在壓力感測上，鑽石壓電感測器放在矽或其他材料的隔膜之上[8]，當外界施加壓力，會因壓電效應而產生微小電流，傳導到外接電路。可以經由輸出的電壓值，對應到相對的壓力值。若隔膜基材改成以鑽石材料，則性質更佳，更可承受瞬間增加的更大壓力。

半導體元件

早在 1980 年代，就有人預言鑽石具有可以成為電子元件材料的潛力。由於它本身優良的性質，故可以運用在兩方面：高功率元件、高溫度工作元件。我們對於元件有幾個期待：單晶結構、低缺陷、低雜質、平滑的表面、容易摻入所需元素以及對濃度進行控制。目前摻入硼原子成為 p 型半導體的技術較為成熟，其他的摻雜元素尚在研究當中，其他品質要求也正由製程不斷改善中。

所應用的元件包括 p-n 接面二極體、蕭特基二極體、場效電晶體 MOSFET、MESFET、MISFET、JMET、Surface Channel FET) 等等。其中蕭特基二極體相當引人注目。因為鑽石具有很大的能帶，且摻雜元素具有很高的激發能，加上良導熱性，所以相當適合在高溫或高功率時運作。很高的崩潰電壓，意味著它只有很小的漏電流，並能夠穩定的運作。良好的剛性以及壓電特性，可使其成為優秀的高頻元件。

元件在高溫時的運作，可能導致切換速率下降，如高功率電晶體(power MOSFET)的通道電阻常常會因為溫度升高而跟著增加，這樣也使得在元件中 pn-接面的功率損耗增加。鑽石的高導熱性可以有效散熱，避免熱損壞(thermal runaway)，延長壽命。

1-4 研究動機

目前研究鑽石薄膜合成的領域裡面，較少有研究成長(111)面向鑽石的成果。由於其表面較為不安定，所以會產生雙晶、二次成核等等缺陷。故沒辦法得到大量的(111)面向鑽石。偏壓輔助成核法可以在Si上面大量成核，並且有良好的均勻

性。嘗試使用上電極在(111)晶面上沉積鑽石，期望能夠得到均勻(111)面。

奈米板狀鑽石的成長機制至今尚未明朗，僅能嘗試推論其與雙晶缺陷有關聯。由於沒有直接的證據可以證明，所以希望能藉著把板狀鑽石沉積在(111)面向的鑽石上，觀察彼此之間的相依關係，進一步去證明這個論點。並且希望藉此研究，在未來能夠生長出規則的奈米板狀陣列，

1-5 論文概要

本論文主要分為五章。第二章主要是敘述鑽石合成的沿革、現今的技術，以及晶體成核、成長的理論。第三章裡面，介紹微波電漿機臺各部作用以及分析儀器之作用與原理。第四章的主題則是利用 MPCVD，在 Si (111)上面進行鑽石沉積，並得到(111)面向的鑽石薄膜。第五章則是以(111)面向的鑽石薄膜為基材，在其上面生長板狀鑽石；並且就板狀鑽石跟(111)鑽石薄膜的成長關係進行探討。第六章，則是總結。



表 1-1 鑽石與其他材料的導熱係數[9]。

<i>Materials</i>	<i>Thermal conductivity (Watts/cm²-°C)</i>
Diamond (Type II)	20.00
Boron nitride (theory)	13.00
Beryllium oxide	3.70-5.90
Water	5.61
Silicon carbide	4.90
Silver	4.18
Copper	3.80
Aluminum nitride	3.70
Gold	3.11
Aluminum	2.38
Tungsten	1.70
Silicon	1.50
Oil, Transformer	1.36
Iron	0.82
Graphite	0.80-2.50
Palladium	0.70
Tin	0.65
Gallium arsenide	0.46
Germanium	0.28
Titanium	0.20
Quartz	0.07-0.14
Indium arsenide	0.07

表 1-2 鑽石與其他材料的硬度[9]。

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

表 1-3 鑽石的特性以及其應用[10]。

	Tooling	High-power/ temperature electronics	Sensors	Field emission devices	Light-emitting diode/lasers
Wide bandgap		v	v		v
Extreme mechanical hardness	v		v		
High bulk modulus/low compressibility	v	v	v		
Negative electron affinity				v	
Corrosion resistant	v		v		
Short-wavelength emitter					v

表 1-4 鑽石與其他半導體的特性[11]。

	Si	GaAs	SiC(3C)	SiC(4H)	SiC(6H)	GaN	Diamond
Band gap(ev)	1.11	1.43	2.23	3.26	2.86	3.39	5.47
Transition	Indirect	Direct	Indirect	Indirect	Indirect	Direct	Indirect
Lattice constant(Å)	5.431	5.653	4.359	a=3.073	a=3.08 c=15.1	a=3.19 c=5.19	3.567
Density(g/cm ³)	2.42	5.32	3.16	3.16	3.16	6.1	3.52
Thermal conductivity (W/cm · K)	1.51	0.54	4.9	4.9	4.9	1.3	20.9
Dielectric constant	11.8	12.8	9.72	9.6	a:9.66 c:10.03	a:9.5 c:10.03	5.68
Mobility Electron (cm ² /V · s)	1350	8600	1000	900	450	900	4500
Mobility Hole (cm ² /V · s)	480	400	50	100	50	400	3800
Saturation velocity (10 ⁷ cm/s)	1.0	2.0	2.7	2.7	2.0	2.7	2.5 (electron) 1(hole)
Breakdown field (10 ⁵ V/cm)	3	4	30	30	30	20	100
Refractive index	3.45	3.4	2.48		2.65-2.69	2.4	2.42

第二章 合成鑽石的文獻回顧

由於鑽石的珍貴以及稀少，所以促使著科學家一直嘗試著要合成它。十八世紀以來，對於鑽石的研究仍不斷持續的進行，以下將對鑽石合成的歷史以及方法略做介紹。

2-1 早期探索的歷史

早在 1772 年，法國化學家 Lavoisier 就利用鑽石置入充滿氧氣的玻璃瓶中燃燒的實驗，發現產物為二氧化碳，進而推論鑽石與木炭具有相同的成分。到了 1796 年，英國化學家 Tennant 重複此實驗，並且發現等重量的木炭與鑽石經過燃燒會產生等體積的二氧化碳氣體，因而證明鑽石只是碳元素的同素異形體。之後，在十九世紀陸續有人設法製造鑽石，並且聲稱製造成功，然而根據現在的知識來判斷，當時的方法無法得到製造鑽石所需的高溫高壓，真實性備受懷疑。英國科學家 Parsons 則嘗試以造船用的壓力設備進行實驗，可惜並未成功。

2-2 高溫高壓(HPHT)以及觸媒技術的成功

從碳相圖(圖 2-1)可以觀察到，壓力高至六萬倍大氣壓以及 1500°C 以上，鑽石為穩定相。而根據常理來講，鑽石既由碳組成，它的密度(3.5g/cm³)又比其他的碳(如石墨)的密度(2.25g/cm³)高出許多，可以想見碳在受到高壓時可能轉化成鑽石。美國哈佛大學的 Bridgman 教授，曾因研究高壓技術而在 1946 年獲得諾貝爾獎。他設計了一種由兩個壓砧對壓的單軸對頂壓機，壓力可以達到三萬個大氣壓以上，並且達到 3000°C 以上的工作溫度，可惜仍未得到鑽石。

1953 年，位在瑞典的 ASEA 公司出現了重大突破[12]。Von Platen 所帶領的團隊設計出六面對壓機，並且佐以化學燃燒劑，製造出 2670 °C 及超過八萬個大氣壓的高溫高壓環境，成功製造出鑽石。

另一方面，美國的通用電器公司(General Electric Company)，其下有一部門致力於人工鑽石合成。他們就 Bridgman 的裝置加以改良，在兩面頂壓錘之間，增加了由高強度合金碳化鎢所製成的壓缸，並在其外由數圈年輪式的鋼圈緊緊箍住，大大提升所能容忍之壓力，又稱之為帶狀裝置(Belt Apparatus)。利用電阻加熱，並加入觸媒，包括硫化鐵、鉭(Ta)以及石墨。在高溫高壓狀態下(1,600 °C 及 70000

atm)，鈦先與硫化鐵反應形成硫化鈦，還原出來的鐵成為熔化石墨的助熔劑，熔化的石墨在壓力的驅動下逐漸結晶出鑽石(高壓碳之穩定相)。1954年 Tracy Hall，成功的合成鑽石，並在1955年發表結果[13]。除了鐵之外，鎳、鈷、鉻、鉑、鐵-鎳、鐵-鈷等等，都能有效降低製程溫度且提升品質。之後，奇異公司獲得25年的專利權。

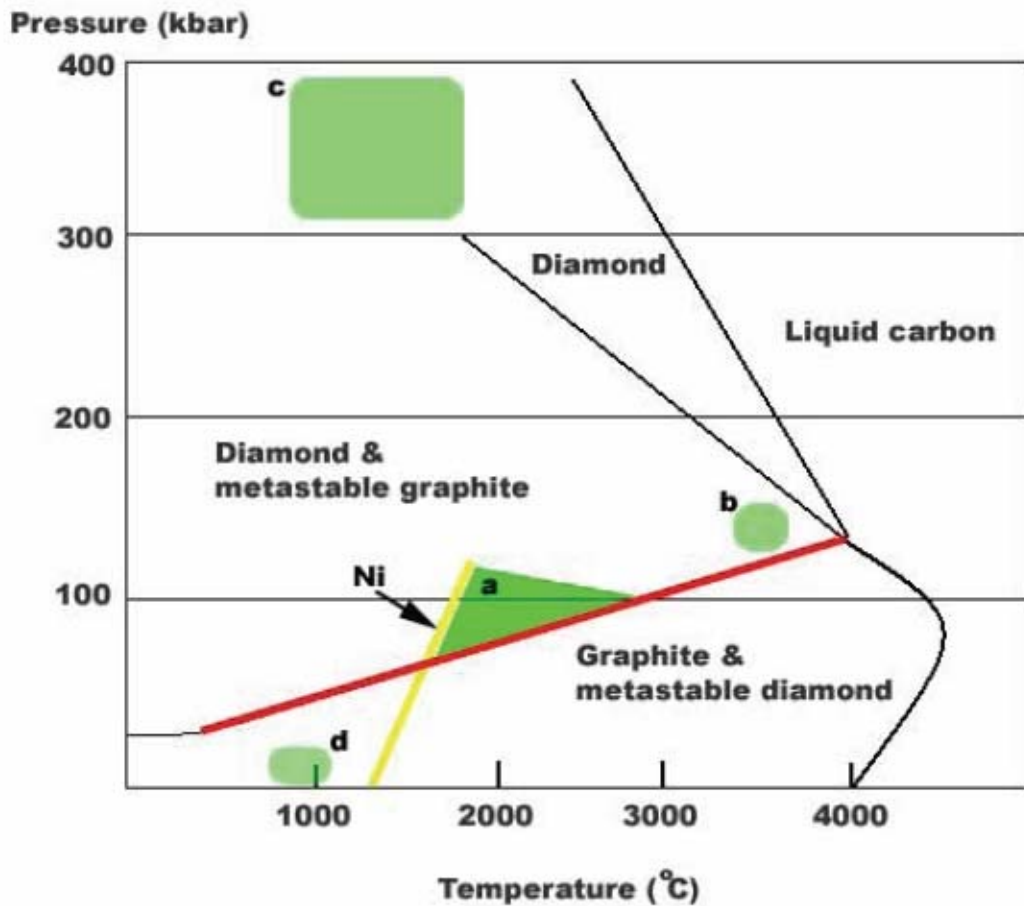


圖 2-1 碳相圖[9]

2-3 震波合成法(shock-wave synthesis)

到了1961年，美國杜邦公司(Du Pont)發表了一種在高溫高壓下，不需要觸媒的合成鑽石技術[14]。先將石墨與散熱物質如銅粉，壓製成棒狀，並塞入鋼瓶。置於適當地帶如礦坑。在周圍放滿炸藥並引爆之。反應溫度約在1,000°C，壓力可以高達30000~40000 atm。雖然爆炸的威力極大，但也僅止於瞬間，故合成之鑽石十分微細，尺寸分布約為1-20 nm左右。為了避免反應過後，處於低壓高溫的狀態，會使鑽石變回石墨，所以才置入散熱物質，使溫度能迅速下降。至於合成的原因，

可能是瞬間的高溫高壓使石墨轉變而成，也可能是分解的碳自由基過度飽和凝結成碳滴並轉變為鑽石微粒。

2-4 化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition)

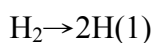
雖然前述之方法，可以成功合成出鑽石，然而要達到高溫高壓，所要求的昂貴設備以及危險性皆非一般實驗可比擬。震波合成所得到的奈米級鑽石粉粒，也無法應用在電子元件上。因此，化學氣相沉積法順應而生。在高溫高壓法發展的同時，此法也大約在進行研究。六零年代的時候，在美國的W.G.Eversole成功的開發一種新製程[15]，利用碳氫類或是一氧化碳、二氧化碳等等的混合氣體，在基材上合成鑽石，最大的特徵就是在低溫低壓下進行。之後，B.V.Derjaguin[16]和J.C.Angus[17]各自與其團隊也發展了低壓成長法。共同的特性就是他們以鑽石碎粒為基材，在超過1000 °C以及50 atm之下，讓鑽石跟石墨同時成長。所以要常常中斷製程，並通入氫氣以去除石墨，是為成長和移除這兩個動作的循環。1964年，貝爾實驗室的J.J.Lander和J.Morrison發現到，大概900至1300 °C時，通入氫氣成長可以抑制鑽石轉變成石墨，大大的增進成長速率[18]。到了1978年，在美國的E.C.Vickery，使用95%的氫氣和小於5%的碳氫物的混合氣體進行成長，成功的將成長以及移除石墨的兩個過程整合為單一的步驟[19]。然而，有兩個亟需解決的問題。首先是以鑽石粉粒為基材所費不貲，另外就是成長速率過慢，實用性並不大。Derjaguin和Angus後來發現到氫原子在鑽石成長中扮演著關鍵的腳色，因為它可以對石墨進行侵蝕，確保鑽石的成核與成長，並在不同的基材上長出了鑽石，速率也提升到1 μmhr^{-1} [20]。隨後，前蘇聯的科學家發現，在過飽和的氫原子環境裡，直接解離氫氣以及碳氫物，可得到大規模且連續的碳原子沉積，並且可以將石墨侵蝕掉，大大提高成長速率。利用這個概念，熱燈絲法(Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD)、微波電漿沉積法(Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD)等等隨後發展出來。

2-4-1 氣相沉積的原理

在談到MPCVD之前，先對鑽石氣相沉積的原理做個介紹。從圖2-1知道，鑽石在高溫高壓時才是穩定相，在低溫低壓下是介穩定相。那麼為何平常的鑽石，不會返回石墨相呢？因為鑽石返回石墨相，需要相當大的活化能。但是在氣相沉積的環境中，既然有碳氫基，自然兩者都會形成。因此可以說，氣相合成鑽石乃是

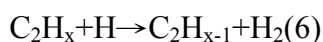
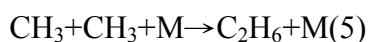
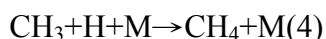
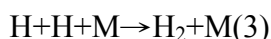
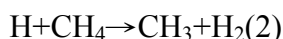
石墨與鑽石的互相消長。

一開始氫氣經由熱燈絲或者是電漿，產生裂解

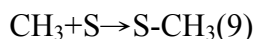
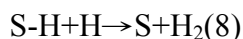
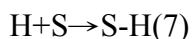


自由的氫基產生以後，會繼續進行幾個自發性的反應[21]。

In gas phase



On substrate(S)



可以看到氫原子扮演幾種角色。反應(2)中，可以促使產生 CH_3 ，然後反應(9)中，使 CH_3 跟試片表面結合，逐漸形成鑽石。形成的過程裡，如反應(7)，氫離子可以氫化試片表面，即穩定維持鑽石的 sp_3 鍵結，避免石墨形成。之後，如反應(8)，可再度吸附表面的氫原子，以繼續形成鑽石。若是氫離子濃度不夠，代表碳氫物質碰撞的機會增高，則易造成反應(5)的相關反應，產生 C_2H_6 或是 C_2H_x 等等物質，再藉由反應(6)，很快就轉化成 C_2H_2 的石墨結構。

CH_3 藉由(1)而產生， C_2H_2 藉由(5)(6)而產生，在形成鑽石的反應當中，究竟是誰在主導？參與反應的主要碳氫離子為 CH_3 、 C_2H_2 、 C_2H_4 三種，可以列出簡單的平衡式[22]：



其濃度比例主要與輸入氣體的C/H比值有關，並非氣體的種類[22, 23]。換句話說，即與其碳當量有關。最主要反應的離子，還是以 CH_3 為主[24-26]。詳細將在第五章說明。

2-4-2 微波電漿化學氣相沉積法(Microwave Plasma Chemical Deposition, MPCVD)

本實驗主要是用MPCVD的方法進行鑽石沉積。於1980年代，由日本的NIRIM所研發[27]。主要配備為中空的石英管連結到導波管，產生微波導入石英管，產生氫—甲烷電漿，製造適當的氣氛使鑽石生長。後來AsTex公司將石英管改變位置，離開電漿以及基板，避免蝕刻而污染，改以不銹鋼腔體。利用微波電源供應器調整功率，由磁控管導入微波進入腔體。由於電磁場高頻率的震盪，將能量傳遞給電子。電子受到加熱，具有很大的動能，接下來對中性氣體分子進行碰撞。如此反覆進行，使中性物質獲得很大的能量，進一步解離，產生活性很大的反應物。

事實上，MPCVD所產生的微波，本身很難讓氣體分子解離。主要是因為氣體分子的質量較大，沒有辦法隨著電場迅速的震動。這些少量解離的氣體分子，我們稱之為“冷電漿”。而由於電子質量相當小，所以可以隨著場的震盪而反應，藉以獲得能量，這些高能電子我們稱之為“熱電漿”。熱電子主要的作用就是對腔體內的中性分子進行反覆的碰撞，將能量傳遞給他們以解離。MPCVD裡面，主要是靠中性分子之間的碰撞，才能產生較大量的氣體解離。而離子化的程度，則會受到振動頻率的影響。

MPCVD受到歡迎的主要原因，是因為其易於操作，不會佔太大的空間，高功率以及高沉積速率，直到現在還是相當受研究者的歡迎，並且繼續發展成各種形式。

2-4-3 各種類型的微波電漿機台

1. NIRIM型的反應器

由石英管壁配合導波管。鍍膜的尺寸約為 1 cm^2 左右，一般操作條件為 $P = 30\text{ torr}$ 、 $P_w = 300\text{-}400\text{ W}$ 、 $c = 0.5\% \text{ CH}_4/\text{H}_2$ 、 $\text{flow rate} = 100\text{sccm}$ ，操作的溫度約能到達 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。可以外加直流偏壓輔助。有幾個缺點：生長面積過小、侵蝕腔壁造成污染、無準確控溫裝置等等。

2. 高壓微波成長機台

為了克服NIRIM設計的限制，出現了新的設計，由ASTeX推出。改變的地方主要在於，本來的石英管壁改變成金屬的腔體，通過微波(2.45GHz)的地方再由石英罩覆蓋。試片基座連接到加熱器，因此可以進行控溫。最大功率1.5

kW的機台，其鍍膜尺寸約為五公分，一般操作條件為 $P = 40\text{torr}$ 、 $P_w = 1000-1200\text{ W}$ 、 $c = 0.5-3\% \text{ CH}_4/\text{H}_2$ ，基座的溫度可以保持在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。另外還有5kW、8kW、100kW等等形式。

3. Electron Cyclotron Resonance Plasma, ECR

同樣是利用2.45GHz的微波使中性氣體解離，另外再外加一磁場於腔體，使電子產生圓周運動。當電子的運動角頻率與微波的波向量變化頻率相同時，則達到"電子迴旋共振"的情形，此時電子最有效的吸收微波能量，更能有效的達成解離氣體的效果，不需要刻意增加工作壓力，以增加溫度給予電子能量。他有許多好處，比如只需在低壓之下工作，故各種粒子平均自由徑高，對於電子可得到較高的動能，可有效碰撞氣體分子；氣體離子之間不會亂碰撞，故可以均勻沉積；也不會造成不必要的汙染粒子(如腔壁粒子等)。工作溫度相對也較低，故可以廣泛地沉積在各種材料之上，如不耐高溫的材料等等。鍍膜表面也不容易受到高能離子所破壞。然而它有很大的限制，就是沉積速率過慢。在 10 mTorr 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下，其速率約為 $0.04\text{ }\mu\text{m/hr}$ 。

4. 微波電漿火炬系統(The Microwave Torch Reactor)

如同MPCVD的方式，但是在常壓下維持電漿。常壓下的氣體分子濃度較高，所以有著很小的反應腔。不斷通入渦流氣體，可以維持電漿的穩定操作，並且有效冷卻高溫的裝置。其有幾個好處，首先是它可以維持在很高的微波功率，其次由於電極與反應腔是分開的，所以可以避免電極汙染，基座溫度也比較不會受到電漿影響，故能夠精確的控溫。其可以進行大面積的沉積，但是並沒有那麼快的沉積速率，約在 $0.2\text{ }\mu\text{m/hr}$ 以下。

2-4-4 其他形式的 CVD 機台

熱燈絲型(Hot Filament)：

主要由W或是Ta做為燈絲，加熱到 $1900-2200\text{ }^\circ\text{C}$ 。工作壓力約在 $20-30\text{torr}$ ，可以施加直流偏壓。

DC plasma CVD reactor：

以陰極射線管，解離大量的電子，具有很高的工作壓力以及電漿密度。一般操作大概為： $P = 100\text{torr}$ ， $\text{voltage} = 1\text{ kV}$ 、 $\text{current} = 10\text{ mA}$ 、 $c = 5\% \text{ CH}_4/\text{H}_2$ 。可達到很高的沉積速率，約 $10\text{ }\mu\text{m/h}$ 。

2-5 晶體成長的理論

自然界所發生的物理化學反應，有趨向最小能量的趨勢，晶體成長亦然。無論是怎樣的成長形式，都只是為了使結構達到最穩定的情況。

2-5-1 晶面表面能

物體之間，會有三相的轉換。新相的形成，皆會形成液滴、晶體，其會產生新體積跟表面積，在不同相之間就會有表面張力存在。所謂的平衡狀態，就是相之間的壓力以及表面張力達到平衡。如果不平衡，就會產生過飽和 (supersaturation)，也就是兩項之間的化學潛能差 $\Delta\mu = k_B T \log(p/p_e)$ ，這是驅使一切化學反應的驅動力 (driving force)。

考慮由氣相形成晶體，乃是由氣體中的原子與晶面的原子結合而成，不同的面向會有不同的原子排列，影響到表面能以及鍵結的情況。

若是晶體成長後，會有體積的改變以及表面能的增加。考慮在定壓定容的系統內，達到平衡時：

$$dF = -P_v dV - P_c dV_c + \sum_n \sigma_n dA_n = 0$$

(F: Helmholtz free energy)

經過推導，可以得到

$$P_c - P_v = \frac{2 \sigma_n}{h_n}$$

σ_n 代表特定晶面的表面能， h_n 代表晶體中心到達晶體表面的距離。 $P_c - P_v$ 跟晶向無關，故可導出，對於不同的晶面來說：

$$\frac{\sigma_n}{h_n} = \text{const} \quad \text{Wulff's rule}$$

若是考慮生長在基材(圖2-2)之上，則：

$$\frac{\sigma_n}{h_n} = \frac{\sigma_m - \beta}{h_m} = \text{const} \quad \beta : \text{specific adhesion energy}$$

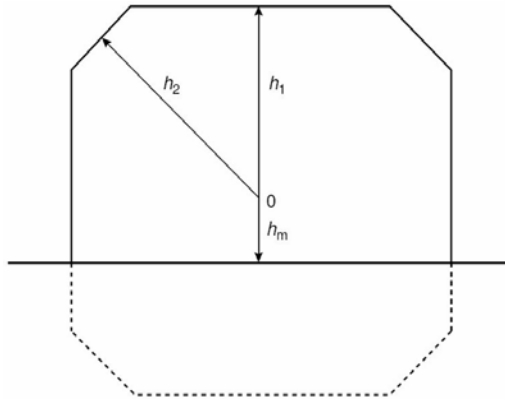


圖 2-2 異質成長晶體示意圖。

h_1 對應到(100)晶面， h_2 對應到(111)晶面，故可知，(100)面向的表面能大於(111)面向；如果將第一層原子跟第二層原子的鍵結作用力考慮進去計算，更可以印證這個結果。在化學反應當中，後者也屬於較不安定的表面，本身會產生許多缺陷，也比較容易被侵蝕，並提供了許多二次成核的地方。要呈現大量完整的晶體(111)面向，較為不容易。

2-5-2 平衡狀態下的晶形

假設每個表面包含了平面以及階梯(圖2-3)，則表面能包含了平面表面能以及階梯表面能。不同的角度也因此會對應到不同的表面能。我們利用極座標，可以畫出角度對表面能的三維圖形— γ plot(圖2-4)。

接下來，要決定平衡時晶體的形狀。Herring利用了Wulff construction在 γ plot上面決定晶體平衡之形狀(圖2-5)。

從Herring's formula，可以判斷晶面的形貌。

$$\Delta\mu = \frac{v_c}{R_1} \left[\sigma(\theta) + \frac{d^2\sigma(\theta)}{d\theta_1^2} \right] + \frac{v_c}{R_2} \left[\sigma(\theta) + \frac{d^2\sigma(\theta)}{d\theta_2^2} \right] \quad \text{Herring's formula}$$

$$\sigma_n^* = \sigma + \frac{d^2\sigma(\theta)}{d\theta_n^2} \quad \text{stiffness}$$

stiffness決定了晶體的表面結構。見到圖2-4 γ plot的座標，當 σ 對應到奇異點的時候，其二次微分項會趨近於無限大。然而 $\Delta\mu$ 必須為有限值，所以 R_1 、 R_2 必須為一無限大的值，即代表其為平面，曲率為零。在奇異點以外的曲線上，stiffness為一有限值，因此 R_1 、 R_2 也會是有限值，所以可能為粗糙的表面，比如說step，或是原子級的粗糙面。當stiffness = 0的時候，因為 $\Delta\mu$ 必須為有限值，所以 R_1 、 R_2 皆為0。

此時代表表面邊緣或凸面的型態。

但是這個公式，只適用於在晶體上面每個地方過飽合度皆為一樣的時候。事實上，由於環境的不同、參數的不同、晶面的異相性、晶體內含的缺陷，會造成不同的反應氛圍，而得到不同的過飽和度以及不平衡的反應情況。也就是說，某些條件會造成 $\Delta\mu$ 的分布不均勻，因而會捨棄完美晶體的形貌，產生特殊的晶形。如板狀晶體等等，此部份則會牽扯到動力學的範疇。

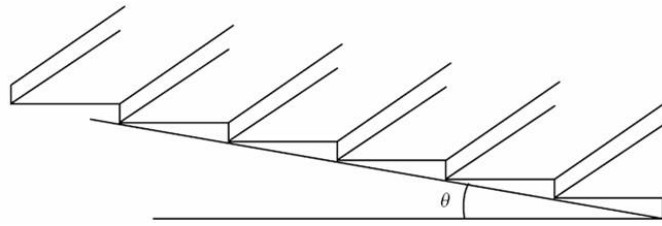


圖 2-3 包含階梯的平面。

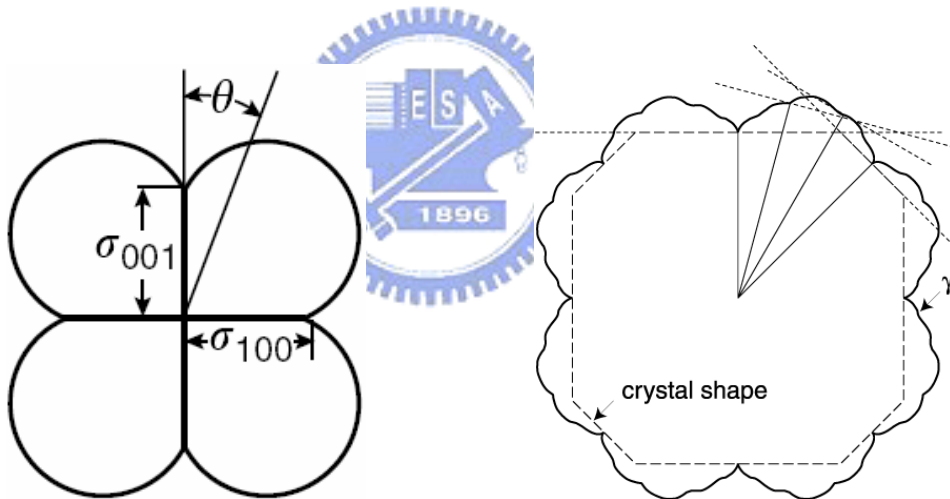


圖2-4 γ -plot。

圖2-5 平衡之晶體形狀。

2-5-3 階梯結構

上一節提到，假設表面為階梯與平面組成；並且經過計算，當stiffness為一有限值時，會有階梯形貌出現。到底怎樣的晶面才是穩定的呢？如圖2-6，假設有兩種平面。一種是平坦的，另外一種則是有階梯。經過簡單的計算，發現前面能量較高。因此可以說，原來假設含有階梯的平面是穩定的。

一般來說，長晶會有兩種形式(圖2-7)。一種是氣體分子一接近晶體表面，立

即被吸附，進行沉積反應，通常是發生在較高溫高壓下，氣體分子平均自由徑短，碰撞頻率頻繁，沉積的品質通常較差。另一種則是經由擴散在表面階梯上反應。通常我們會控制條件，進行後者反應。因為原子在晶體表面擴散，可以使表面更為平坦。為何會發生後者的反應？由於晶體成長會趨於能量的最低值，而經由表面擴散到steps或是kinks而鍵結所釋放的能量會大於直接沉積在表面的能量差，故達到更穩定的狀態。

以鍵結的觀點來看，如圖2-8，平坦表面上面的原子只有一個不飽和鍵，而step甚至是kink上面有兩個以上的未飽和鍵。所以與後者結合，可以放出更多的能量，整體的能量會趨於更低值。因此，step以及kink上的反應，在薄膜的沉積中是不可或缺的。其沉積速率也會較其他位置快。

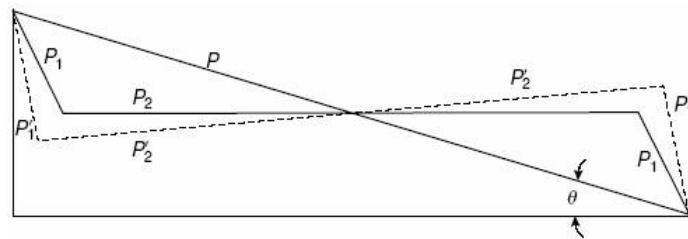


圖 2-6 階梯以及平面示意圖

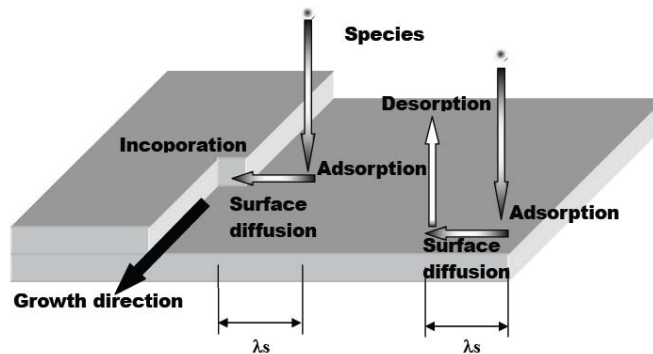


圖 2-7 氣體分子沉積示意圖

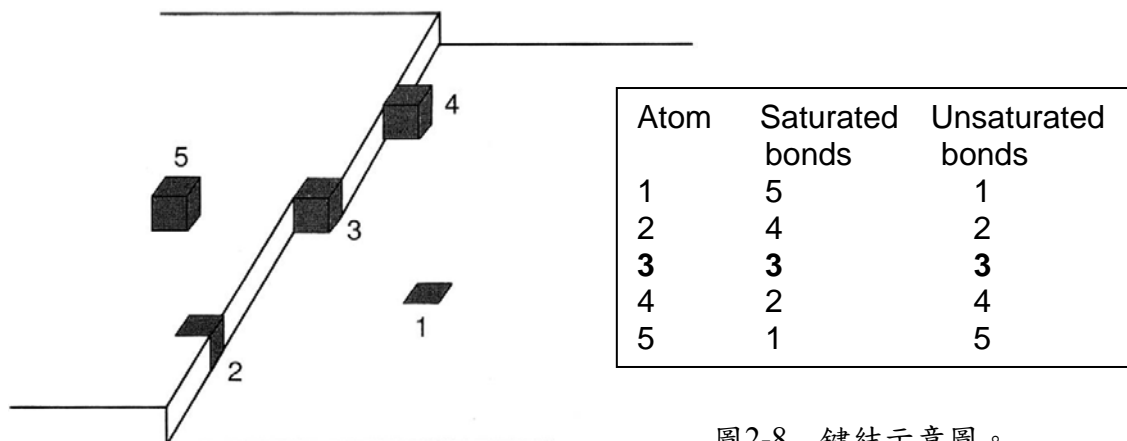


圖2-8 鍵結示意圖。

2-6 鑽石的成核與成長機制

2-6-1 成核理論

成長晶體之前，必須先形成核種。形成核種前後的自由能差，主要是由兩相前後的體積自由能差以及介面能構成。在電漿的氛圍裏面，解離出許多碳氫物。這些活性物聚集在一起形成叢集。如圖2-9當叢集的原子數持續上升，則自由能跟著增加。到了臨界尺寸，此時自由能有最大值，越過以後，自由能下降，原本不穩定的胚形成穩定的核種，傾向持續成長。若是在胚的階段，吸附速率小於脫離速率，則胚會傾向於消失。

成核分成均質成核以及異質成核。對於大部分的研究來說，多著重於異質成核，或是討論鑽石如何在基材上沉積，只有少數的研究針對氣相均質成核。相較於異質，均質顯得困難許多，然而有證據顯示，鑽石是會發生的。

Derjaguin根據古典的成核理論[28]，推論出鑽石的均質氣相成核是可行的。Matsumoto和Matsui指出[29]，成核的初期胚種，可能為三種的籠狀結構，如圖2-10。第一種的adamantane， $C_{10}H_{16}$ ，為鑽石的最小單位結構。而另外兩種tetracyclododecane、hexacyclopentadecane，被認為是五重對稱的雙晶鑽石核種。Angus則認為船型的鍵結，比較是真正的核種，因為其有較多的含量，及更有利的位置讓新原子加入。Mitura的報告說明[30]，在擁有甲烷、氫、氮、氫氣的射頻電場裡，鑽石由甲烷分解成核。類似地，Frenklach也發表了[31]，在MWPACVD裡，通入碳氫氣體、氫或氧氣的氣氛中，經由分析技術，可發現鑽石晶種。

異質成核則對於各種基材進行嘗試。在基材的選擇方面，主要會選擇低碳擴散係數的材料。因為高碳擴散係數的材料，碳原子會快速的擴散到基材內部，不利於成核[32]。另外一個考量則是形成碳化物的能力。碳化物可以阻止碳原子繼續擴散，容易達到碳飽和的狀態，利於成核。Mo就是相當好的材料，因此選擇它作為試片基座的材料。

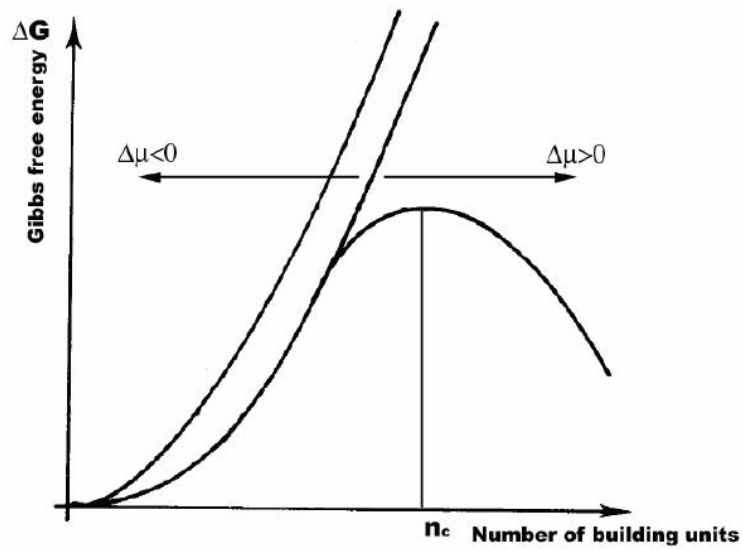


圖 2-9 成核自由能圖。

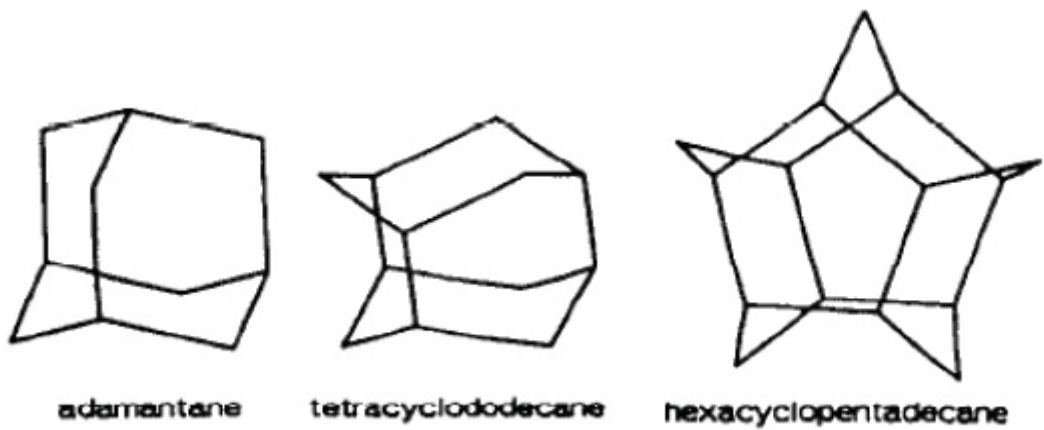


圖 2-10 鑽石核種前驅物。

2-6-2 增加成核的方法

經過鏡面拋光過的矽晶圓，鑽石難以成核，因此發展出許多方法來增加成核密度。

1. 種晶法：

此法為將鑽石晶種，塗佈於基板之上，再進行氣相沉積。

2. 刮痕法：

使用鑽石粉末[33]、鑽石膏、SiC、cBN、Cu、不鏽鋼、ZrB₂、Al₂O₃等等，在試片上均勻製造刮痕，提供成核位置，成核密度約10⁸cm⁻²。若是將鑽石粉末加入酒精，並以超音波震盪製造刮痕，密度可到達10⁹-10¹⁰，可以將許多鑽

石粉末嵌入已經粗糙的基材，作為核種。但是粉末的排列是任意方向，所以面向的均一性較為不佳。

3. 低壓成核法：

在約0.02 torr的低壓下進行成核[34]。因為氣體分子會有較大的自由徑，減少彼此碰撞，能量較高，可以很良好的沉積在基材之上。沉積密度約 10^{10} - 10^{11} cm⁻²。

4. 離子佈值法：

利用高能之離子，植入試片表面。創造一個缺陷位置，可以讓碳氫活性物反應，並且成核成長下去[35]。然而這同樣屬於破壞性的方法，植入之位置跟原本試片並無一致方向性，沒辦法達到高品質之薄膜。

5. 直流偏壓輔助成核法(Bias-enhanced Nucleation, BEN)：

由於Si的表面能，以及其與鑽石的晶格差異，導致很難在上面成核。1991年，Yugo et al.[36]利用導入直流偏壓，達到高密度的成核，約為 10^9 - 10^{10} cm⁻²。如今的技術，可以達到 10^{10} - 10^{11} cm⁻²。當基材施以負偏壓，將吸引正離子轟擊基材表面(圖2-11)，可以清除表面之污染，以及使碳氫物種叢集，進一步成核。另外，亦可施以正偏壓，吸引電子轟擊，對試片表面會有較低的損壞[37]。本實驗將採取負偏壓輔助成核。

2-6-3 直流偏壓輔助成核的機制

BEN能大幅度的提升成核密度，其機制則有許多看法：

Elemental surface mechanisms：當氫離子受到負偏壓，撞擊在試片上，將Si之間的鍵結破壞，產生利於Si-C鍵結的位置[38]。當C在基材上面飽和的時候，就可以開始成核。然而這無法解釋為何會有texture跟HOD的出現。

Subplantation：另一個說法為碳氫離子獲得很高能量，植入Si基材，形成 β -SiC的叢集。當碳容量達到飽和的時候， β -SiC跟Si形成磊晶的關係[39]，並且sp³的鍵結在SiC上面形成，於是HOD會慢慢形成。氫原子在此處則可以移除sp²鍵結，打斷鑽石跟基材非同相的較弱鍵結。

Subcutaneous：同樣形成叢集SiC，等到基材碳濃度達到飽和，形成許多島狀的 β -SiC。由於過多的C原子，於是在島狀內部形成鑽石的核種(圖2-12)，並且磊晶在島狀內部[1]。 β -SiC繼續被電漿侵蝕，露出鑽石，並且繼續成長。

至於偏壓時的電漿情況，研究指出，乃是微波電漿與二次電漿共同形成[1]。二次電漿的位置會隨著時間而變化，從試片外圍往內部移動(圖2-13)。而外部有較強的成核能力，甚至會導致許多二次成核。若是偏壓不夠大或是時間不夠久，常常會造成中央的空乏區。

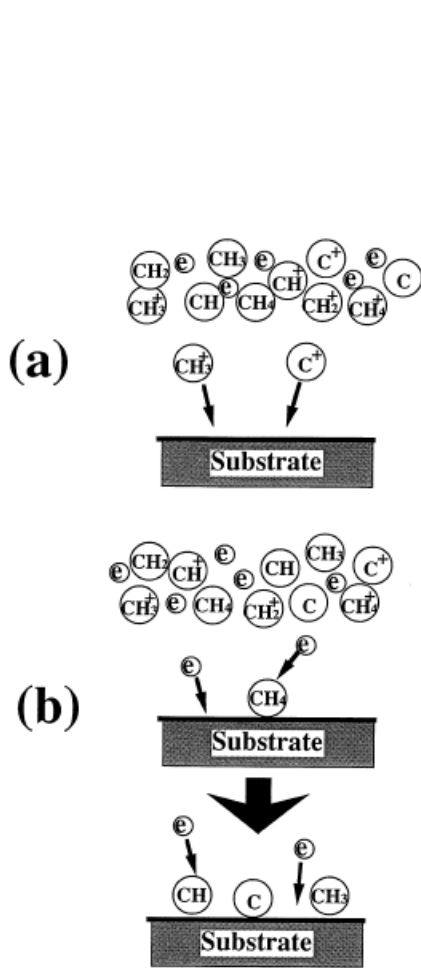


圖2-11 偏壓示意圖[40]。

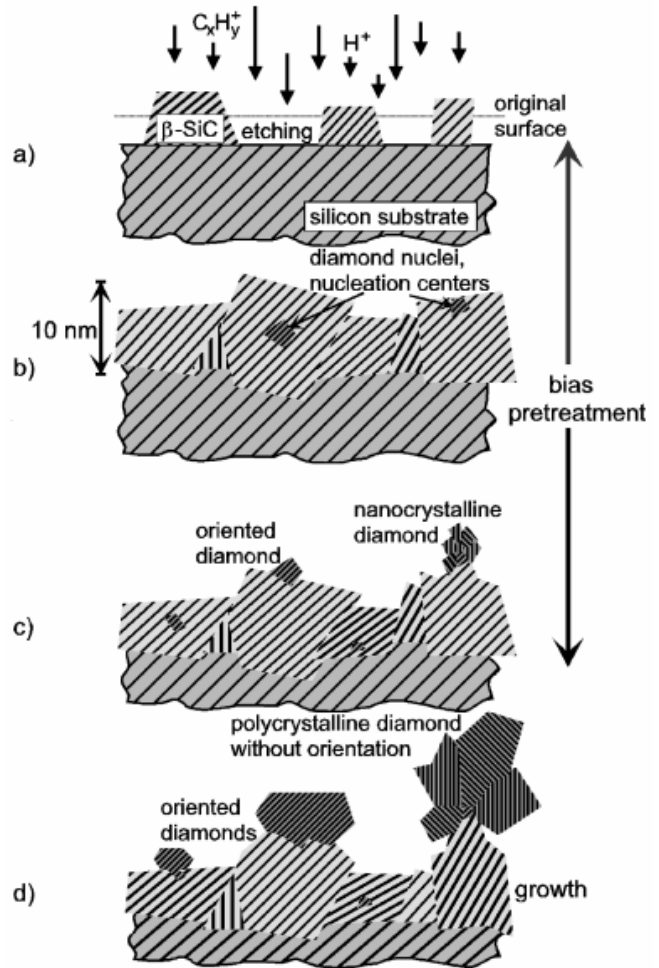


圖2-12 磊晶成長機制[1]。

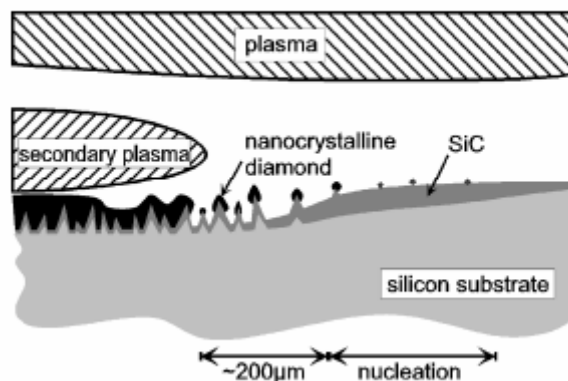


圖 2-13 電漿分布情形[1]。

2-7 板狀鑽石成長之理論

簡單說來，晶體的形貌，乃是各晶面成長速度不同而出現的結果。碳氫氣體的濃度決定了不同碳氫物質裂解的程度；氣氛的溫度壓力，決定腔體內氣體分子的行動軌跡與反應速率。在綜合影響之下，會出現不同面向的趨勢。定義一個參數， $\alpha = \sqrt{3}v(100)/v(111)$ ，圖2-14為 α 跟完美晶體形狀的對照圖，圖2-15為 CH_4 濃度、溫度對應到 α 的關係圖。

在2-4-3節提到，晶體並非都趨向完美晶體，在某些情況下會產生特殊的形狀。假如現在 $\{111\}/\{111\}$ 形成一個溝槽(圖2-16)，則其位置上會有許多不飽和鍵結，原子容易被吸附上去，並且有較旁邊快的成長速率。如此重複下去，就會出現突出或是板狀的型態。至於其詳細理論則於第五章討論之。

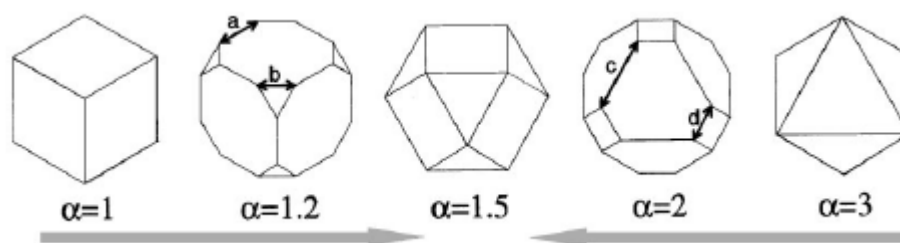


圖 2-14 α 與晶體形狀對照圖[41]。

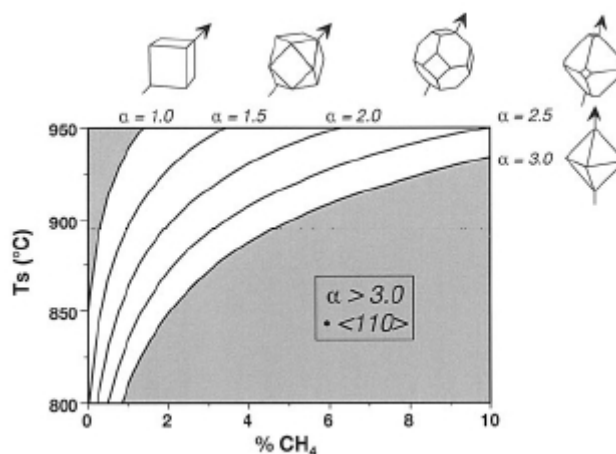


圖 2-15 溫度、 CH_4 與晶形對照圖[42]。

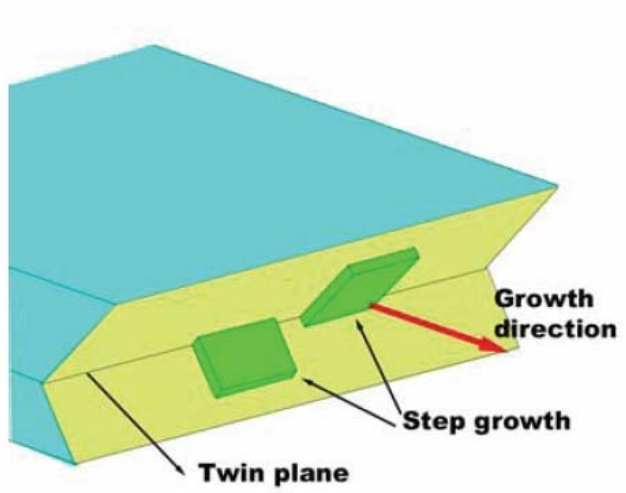


圖 2-16 V 型溝槽示意圖。



第三章 製程機台與分析儀器

3-1 製程儀器—微波電漿化學氣相沉積

製程設備介紹

圖 1 所示為本實驗室之微波電漿輔助化學氣相沉積系統，機型為 ASTeX 1.5kW，由 ASTeX 公司所開發之鑽石薄膜沉積系統。系統的主要部分，分述如下：

1. 微波產生器(Microwave generator)

主要功用為產生微波，最大功率可以加至 1500 W。微波產生器藉由磁控管 (Magnetron) 可產生頻率為 2.45 GHz 的微波。

2. 波導管(Wave guide)

微波產生後，一開始是在方形波導管中傳遞，最後透過轉換天線 (antenna) 把微波導入圓形的不鏽鋼腔體內。波導管上有三根調整旋鈕，可以調整金屬棒伸入波導管中的深度來調整微波的相位，使微波能以駐波的型態出現，且在反應腔體中的微波振幅能達到最大，使電漿球可以在腔體中央產生。

3. 循環器(Circulator)

此裝備的功用是能把從腔體反射回來的微波轉到 dummy load 而將反射微波吸收掉，以避免 magnetron 遭反射微波傷害。為達更佳 magnetron 的保護效果，可微調波導管上之三根旋鈕使反射微波降至最低(<0.25%)。

4. 氣體反應室(Chamber)

由雙層不鏽鋼所製成，可以耐高溫。上方以石英罩隔絕，下方為可以升降的不鏽鋼基座，在上方和旁邊有目視孔可以觀察電漿的情形。使用石英罩的原因是石英本身可以承受高溫且對微波的吸收非常小，因此常被使用來作為真空腔體和微波源間的窗口 (window)，使微波的傳導更有效率。

5. 反應氣體輸送系統(Multi-gas controller)

由 MKS 所製造的質流控制器，以 multi-gas controller 控制氣體流量，可以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。

6. 壓力控制與真空系統(Pressure controller and vacuum system)

壓力的控制系統同為 MKS 公司所製造，可控制碟型閘閥門的角度來調整壓力

值。真空系統主要由機械幫浦所構成，可以抽真空至 0.01 Torr 左右。

7. 偏壓裝置(DC power supply)

本機台亦有加設直流偏壓系統(LABORATORY DC power supply GPR 50H10D)，可輸出最大電壓為 450 V，在進行鑽石沉積時，施加負偏壓，可增加鑽石沉積密度且可改善鑽石品質。

8. 冷卻裝置(Cooling system)

以循環水帶走腔體因吸收電漿所產生之熱量，以維持反應腔壁的溫度，除此之外，還要維持磁控管和 dummy load 的溫度，避免溫度過高，對系統造成傷害。本冷卻系統在平時沒點燃電漿的情形下，設定持溫為 25 °C；當電漿點燃時所設定的溫度為 20 °C。

3-1 分析儀器以及試片製作

3-2-1 分析儀器

掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)

SEM 是本實驗中，使用頻率最高的分析儀器。優點在於其有很高的放大倍率，景深很深，對於表面形貌的觀察相當實用，如破斷面、磨損面、塗鍍層結構、夾雜物等等之觀察。

電子束之於磁場，猶如光之於玻璃透鏡。當電子束穿過電磁透鏡，經由調整可以達到放大或縮小的效果。其基本構造為，由電子槍發射出電子束，經過一組電磁透鏡聚焦後，由光圈孔徑選擇電子束尺寸後，再經由另一組電磁透鏡聚焦，打在試片上。藉由電子所產生的二次訊號，可以獲得試片的表面形貌。二次訊號主要有二次電子、反射電子、歐傑電子、特性X-ray、陰極激發光等等。SEM主要是利用二次電子成像(SEI)或是背向散射電子成像(BEI)來觀察。二次電子是因為經由電子束的撞擊，而逸出的弱鍵結電子。入射電子能量增加，散反射出來的量越多。然而到達一定程度則開始遞減。因為能量越高，入射越深，但是二次電子的反射卻因路徑變長而受阻礙，所以其對表面形貌很敏感。其為低能量電子，觀測深度約為50~500 Å。背向散射電子，則是屬於高能量電子。其為入射之電子束，經由試片內部原子核散射作用所逸出之電子，故能量高，且較不易受到路徑長短之干擾。主要是受到元素不同之影響。可說是原子序的對比影像。主要可以用來

觀察表面平坦但有不同元素組成的試片。但由於散射的關係，其解析度則不如 SEI。此外，在 SEM 可以加裝陰極激發光的偵測器(cathodoluminescence, CL)，偵測鍵結訊號及發光特性；加裝 X-ray 偵測器，可做微區元素分析(EDX)；電子背向散射繞射(Electron Back-Scattered Diffraction; EBSD)的偵測器，則可做微區的結晶取向分析。此處所用之機台為 JOEL JSM 6500 熱場發以及 JEOL JSM-6700 冷場發 SEM，用以觀察試片之表面形貌。

拉曼光譜儀(Raman spectrometer)

當光束入射到一個物體裡面，產生散射，此光子的能量增加或減少，造成頻率的改變，稱為拉曼散射(Raman scattering)。能量的改變差，主要是被晶格中的分子所吸收，造成晶格的震動或轉動。可以利用拉曼光譜來判定結晶性質以及原子間鍵結的訊息。此處所用的為 Horiba Jobin Yvon 出產的 Labram HR-800，使用 Ar 雷射光源，波長 514.5 nm，用以量測鑽石的品質。

X-ray 繞射儀(X-ray diffractometer)

當高速電子撞擊到靶材的時候，其巨大的動能遭受到阻擋，產生能量衰減，而衰減的部份，則以光的形式放出。此時的光，以連續波長的方式放出，跟受擊靶材的種類無關。另一方面，靶材的原子受到電子撞擊而離子化，其內層電子被激發，外層的電子則趁此時跳入內層。不同能軌之間的能量差，則以光的形式放出，此即我們所用的 x-ray，也稱為特性 x-ray (characteristic x-ray)。當入射光滿足布拉格條件的時候，會產生繞射現象。若滿足某些消光條件的話，繞射點則不會出現。根據得到角度與波峰的關係，我們可以推論結晶取向以及結晶程度。本實驗使用的為 Simens D5000 X-ray 繞射儀，靶材為銅靶($K_{\alpha} \lambda = 0.154050 \text{ nm}$)，用以量測鑽石之結晶情況。

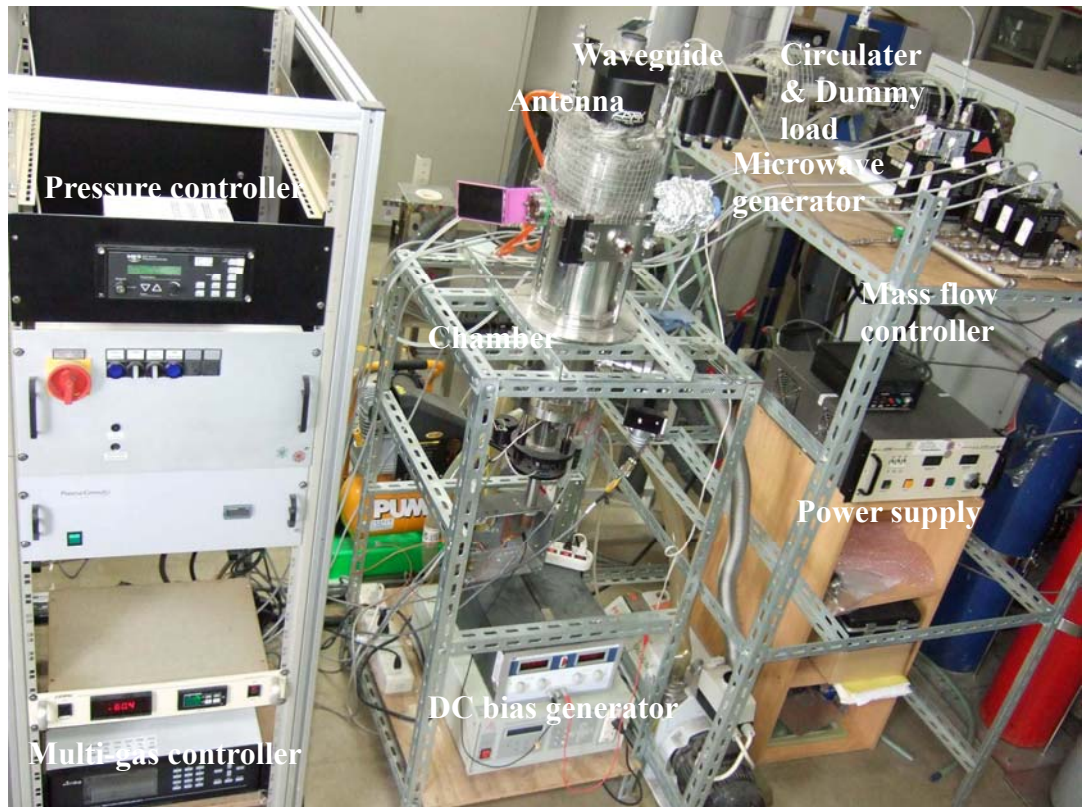


圖 3-1 微波電漿化學氣相沉積機台。



第四章 (111) 面向鑽石之沉積

4-1 前言

就目前研究鑽石的領域來講，多著重於(100)面的成長，(100)的 HOD 成長在 β -SiC[43]或是 Si(100)[44, 45]上，已經有相當的研究成果。(111)面向的晶體，有較低的表面能，容易產生缺陷如雙晶等等，以致於較易發生二次成核的現象，使表面凌亂而較不平整。

根據文獻，有以 Ni[46, 47]、Co[48]金屬為基材，利用高溫退火使其轉變為 fcc 晶格並產生一 Ni-C-H 或 Co-C-H 的介質層，抑制石墨成長，再進行沉積。也有利用 Pt[49, 50]、Pd[51]為基材，經由冷作以及高溫退火轉變為 fcc 晶格，經由刮痕成核，再應用 MPCVD 成長，可以得到良好的(111) texture 甚至是 HOD。

6H-SiC 也是很受到歡迎的材料，因為其與鑽石有著較小的晶格差異(13.4%)。根據研究，發現在 6H-SiC 上，藉由 BEN 成核，可以成功長出鑽石磊晶[52]。之後更有利用 positive-BEN 或是 negative-BEN[53]輔佐，成功得到(111)面向的鑽石。

cBN 跟 Si 的晶格差異更低，只有 1.3%，利用 DC plasma CVD 亦可以得到良好結果[54]。然而缺點在於大面積的 cBN 難以生長[55]。

至於 Si(111)的基材，Schreck[56]和 Yugo[57]成功的利用 BEN，以 MPCVD 沉積出磊晶鑽石。之後則有使用 positive-BEN 長出(111)texture 的鑽石膜[58]。

HFCVD 方面則有利用刮痕法，以成長(111)的鑽石[59, 60]。

此外，亦有利用將 Pt、GaN 鍍在 sapphire 上為基材成長(111)面向的鑽石。

在本次實驗中，偏壓階段主要使用上電極輔助成核，不管在成核或是成長方面，都可以加速氣體分子與基材之間的反應，縮短製程時間；並且不會對試片造成破壞，得到鑽石(111) texture。

4-2 實驗操作

4-2-1 試片製備

實驗之前，將進行試片製備的步驟：

1. 取 6 吋經 RCA clean 後之(111)矽晶圓，將其裁切成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。
2. 置入丙酮，經超音波震盪清洗，以氮氣吹乾。

3. 置入酒精，經超音波震盪清洗，以氬氣吹乾。
4. 立即置入氣體反應室內進行鑽石沉積。

4-2-2 上電極、試片基座及其規格

本組實驗之實驗基座，將採用本實驗室顏志坤博士所設計之圓穹形上電極以及圓盤形試片基座(圖 4-1,圖 4-2)。圖 4-3 則為電漿在腔體內的分布狀況。

4-2-3 實驗步驟

前置作業：

1. 冷卻水溫度設置在 19 °C
2. 將廢片置入反應腔體，打開抽氣幫浦抽真空至 10^{-2} 以下。
3. 通入氬氣，將壓力設定在 10 torr，打開微波產生器，將功率設在 300 W，此時已產生電漿。
4. 將壓力設定在 20 torr，將功率設定在 500 W。
5. 持續調整功率至 800 W，以電漿對腔體內進行清潔並且熱機，加熱十分鐘。
6. 功率降低至零，以氬氣冷卻。
7. 將正式試片置入反應腔體，並重複 3-5 之動作

正式作業：

1. 前處理：將功率調高至 800 W，設定甲烷濃度，加熱 20 分鐘。
2. 偏壓：將功率降低至 600 W，設定甲烷濃度及功率，打開直流電源供應器，設定電壓。
3. 成長：設定甲烷濃度及功率，進行成長。
4. 功率降低至零，以氬氣冷卻清潔。
5. 抽真空，關閉閘門，抽真空至 10^{-2} 以下
6. 破真空，取出試片。

4-2-4 鑽石合成之步驟

1. 前處理：前處理有幾個目的。主要是使能夠達到成核溫度，約 860 °C 以上 [61]，讓試片表面能夠順利與氣體中的離子反應。另外，氬離子能夠帶走試片表面的不潔物，達到清潔之功用。通入甲烷則是為了避免純氬電漿過度侵蝕試片，維

持表面的平整性[62]，可能是因為有一層碳膜覆蓋所保護，如此對於磊晶成長較有幫助。

2. 偏壓：如前面所提，此步驟為決定性的關鍵。對於未經過刮痕處理的拋光晶面，鑽石難以在上面進行成核。自從 1990 年 Yugo 發明了負偏壓法以後[36]，成核密度大幅度的提升。負極接至試片基座，正極接至上電極，施以直流偏壓。不同的時間與不同的電壓將會影響成核的結果。

3. 成長：此階段將進行鑽石的沉積，不同的甲烷濃度以及不同的成長時間將會影響表面形貌。

4-2-5 參數之設計

由於本實驗採用 Si (111)作為成長之基材，所以跟一般 Si (100)為基材之成長參數會有所不同。此處的實驗參數，是參考實驗室以 Si (100)為基材成長鑽石之參數，再進行調整而成。

實驗將分幾個方面比較：偏壓大小、偏壓時間、成長濃度、成長時間、成長時的微波功率。最後將結果進行比較之後，選出較佳之參數，並對其做進一步分析與比較。



圖 4-1 圓穹型上電極以及圓形試片基座。

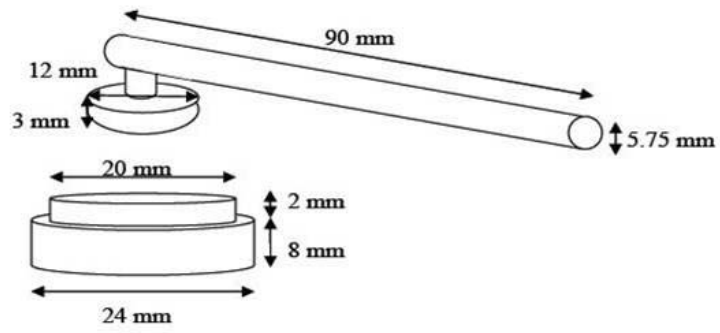


圖 4-2 尺寸標註圖。

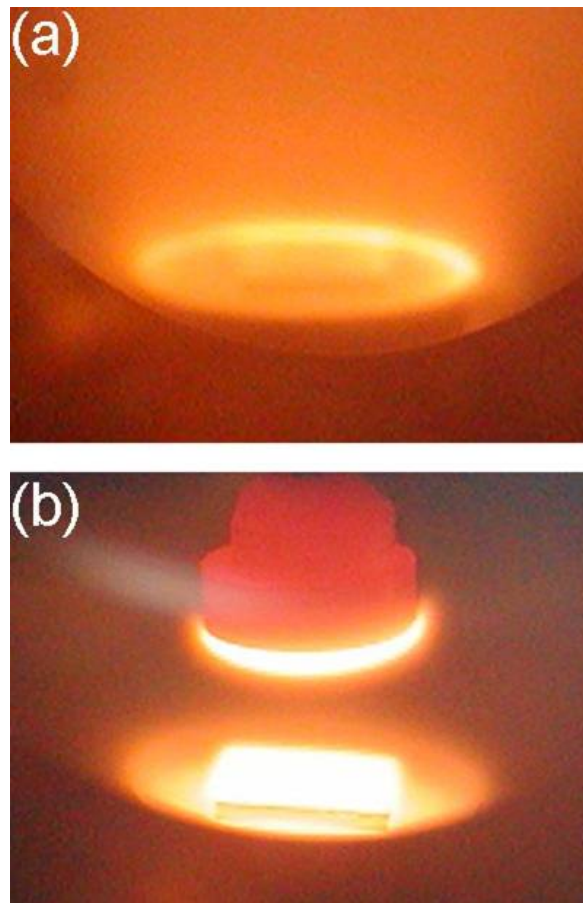


圖 4-3 電漿分布之光學影像(a) 無上電極，(b) 有上電極。

4-3 實驗結果觀察及比較

4-3-1 成長時間不同之比較

一開始是參考以 Si (100) 為基材成長鑽石之參數，但是對於在 Si (111) 基材上之生長狀況並不熟悉，故採用較長之偏壓時間皆 5 分鐘，以期能夠順利生成鑽石膜。一開始僅對於成長時間進行修改，試片編號 1a、1b 成長時間分別為 120 分鐘、60 分鐘(表 4-1)。如圖 4-4(a)所示，為成長 120 分鐘試片之 SEM 圖像。觀察可發現到，表面形貌相當粗糙，並且有許多島狀平面。觀察試片較旁邊之區域，可看見縫隙以及球狀輪廓，故推測此鑽石層為花椰菜型態互相推擠而成。而圖 4-4(b)為成長 60 分鐘之試片的情形，成長時間僅為其一半，但是可以明顯觀察到(111)以及(100) texture。

偏壓可以加快核種的產生，然而過長的時間可能造成部分鑽石晶粒的成長，並於其上再度成核，如此生長之晶粒，將會有不規則之面向。因此將嘗試調整偏壓時間。



表 4-1 試片 1a、1b 之參數。

1a	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	5
growth	600		20	2	120

1b	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	5
growth	600		20	2	60

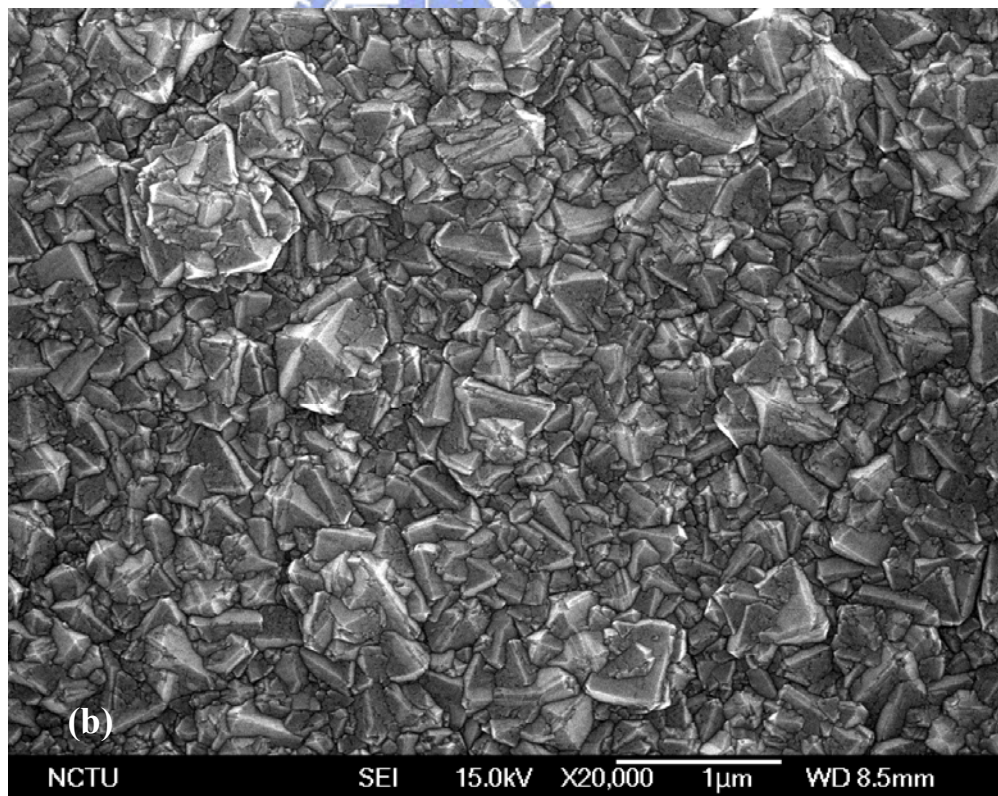
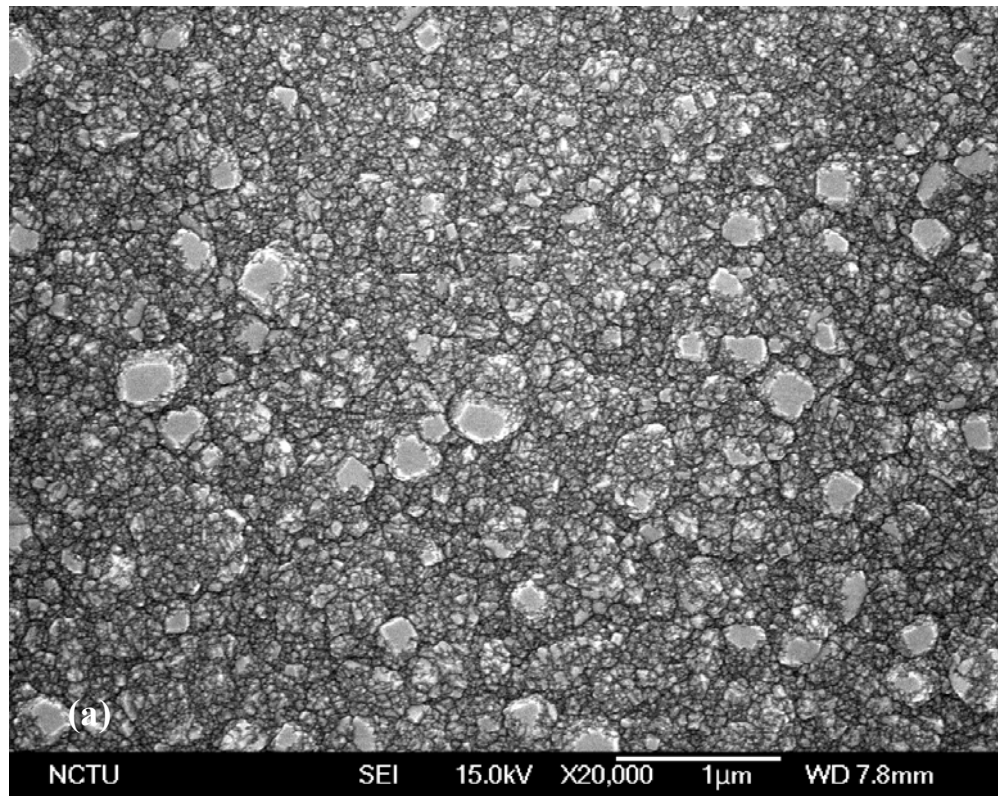


圖 4-4 成長時間不同 (a) 120 分鐘，不規則的表面，(b) 60 分鐘，有輕微的面向顯現。

4-3-2 偏壓時間不同之比較

由於試片 1b 號有著比較良好的表面形貌，所以接下來以 1b 號參數為基準進行調整。這次著重於改變偏壓時間，分別從 5 分鐘改為 2 分鐘、1 分鐘、0.5 分鐘，對應到試片 2、3、4 號(表 4-2)。SEM 結果(圖 4-5)可以發現，偏壓 2 分鐘與 1 分鐘有著差不多的成長密度，並且皆呈現花椰菜的形貌。偏壓 0.5 分鐘則完全無成長。

偏壓可以促使正離子轟擊試片，並且使碳原子叢集，或許因為過短的時間，來不及使叢集的原子數目達到成核的臨界值，而再度分開並回到氣氛當中，致使無成長之情形。

無論偏壓 1 分鐘或 2 分鐘，皆可以達到高密度的成長，然而為了盡量避免二次成核以及對試片的破壞，故選擇時間較短的 1 分鐘為較佳參數。此外，雖然皆為花椰菜形貌，但在此處推測，應該與偏壓情況無關，而可能與成長時之甲烷濃度有關。下一組實驗將以 3 號試片參數為調整基準，改變成長時甲烷濃度，以探索表面形貌與濃度之關係。



表 4-2 試片 1b、2、3、4 之參數。

1b	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	5
growth	600		20	2	60

2	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	2
growth	600		20	2	60

3	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	2	60

4	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	0.5
growth	600		20	2	60

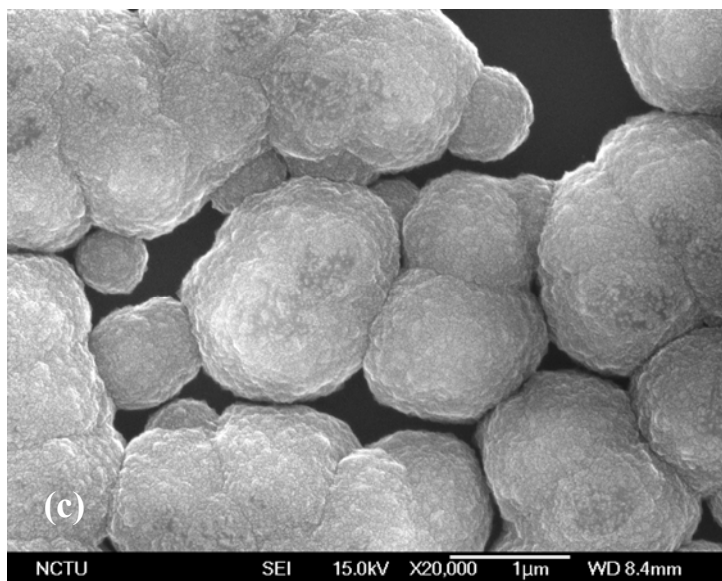
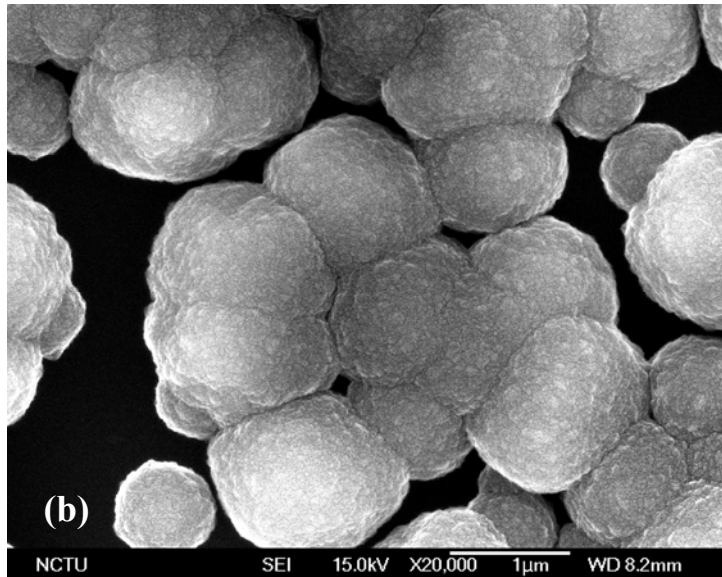
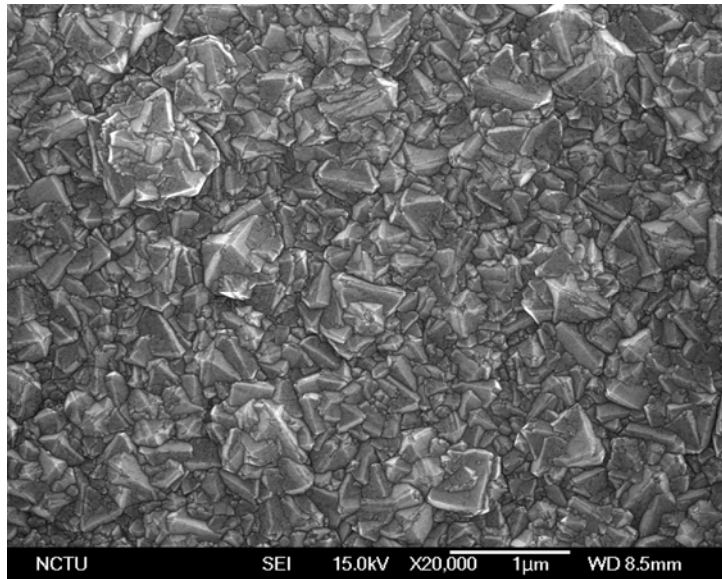


圖 4-5 偏壓時間不同(a) 1b-5 分鐘， (b) 2-2 分鐘， (c) 3-1 分鐘。

4-3-3 成長甲烷濃度不同之比較

從圖 2-15 當中，可知道甲烷濃度的改變將會影響到表面形貌，因此對於試片 5 號，將甲烷濃度調整為 0.667% 進行成長(表 4-3)，並做觀察。如圖 4-6，從 2% 以及 0.667% 的比較看來，已經有從花椰菜形貌轉變成特定晶面的趨勢，但是晶體的表面依然相當的粗糙。為了改善這種情形，將繼續對參數進行改變。下組將採用 5 號的參數進行調整。

表 4-3 試片 3、5 之參數。

3	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	2	60

5	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	0.667	60

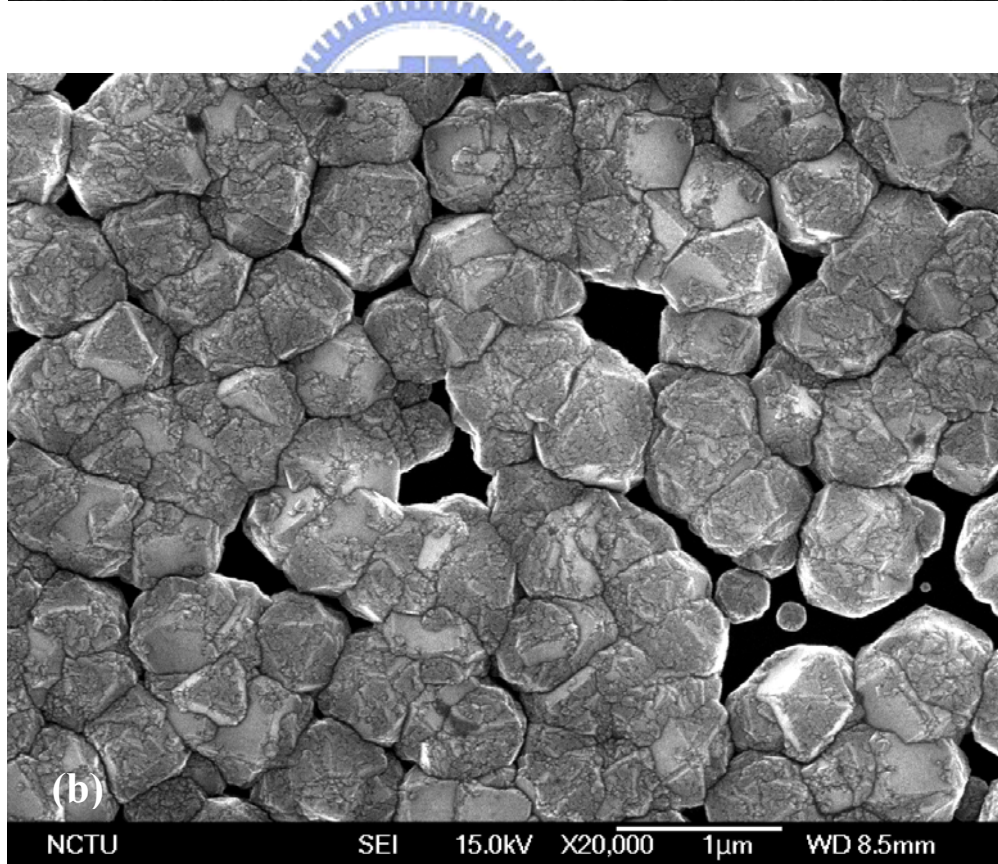
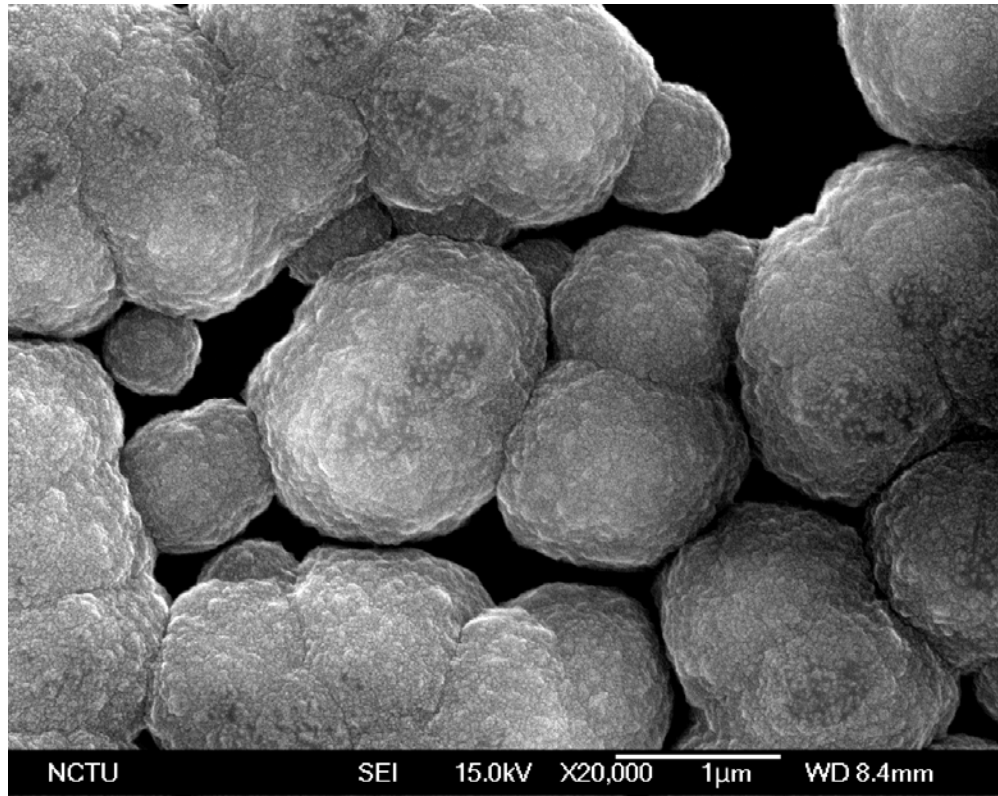


圖 4-6 成長時 CH_4 濃度不同 (a) 3-2% (b) 5-0.667%。

4-3-4 偏壓大小不同之比較

前面已經對偏壓時間進行調整，那麼，偏壓大小的改變的影響又是為何呢？以 5 號為基準，將 6 號、7 號的偏壓大小，分別改變為-50 V、-100 V(表 4-4)。從 SEM(圖 4-7)可發現到-50 V 的密度，相當稀疏。-100 V 的試片則幾乎沒有鑽石成長，僅僅在試片的邊緣才有稀疏的晶粒聚集。或許可以推測為，由於偏壓過高，正離子獲得過高的能量，將原本叢集的的原子群轟擊破壞，所以成核密度才那麼低。

從 4-3-2 以及本節，了解到偏壓時間以及大小，將會直接明顯地影響到整個成核成長的密度，而偏壓大小-75 V 以及時間 1 分鐘是目前最佳的偏壓參數。因此，繼續採用 5 號試片的結果。

表 4-4 試片 5、6、7 之參數。

5	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	0.667	60

6	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-50	20	5	1
growth	600		20	0.667	60

7	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-100	20	5	1
growth	600		20	0.667	60

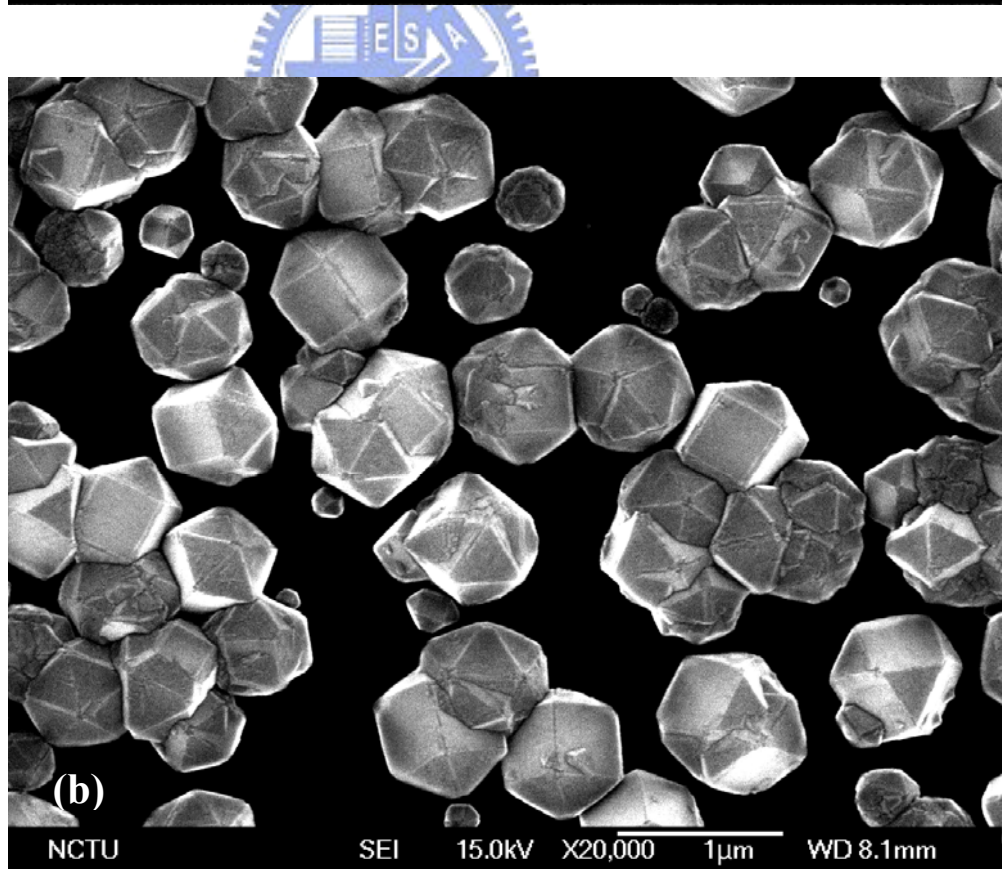
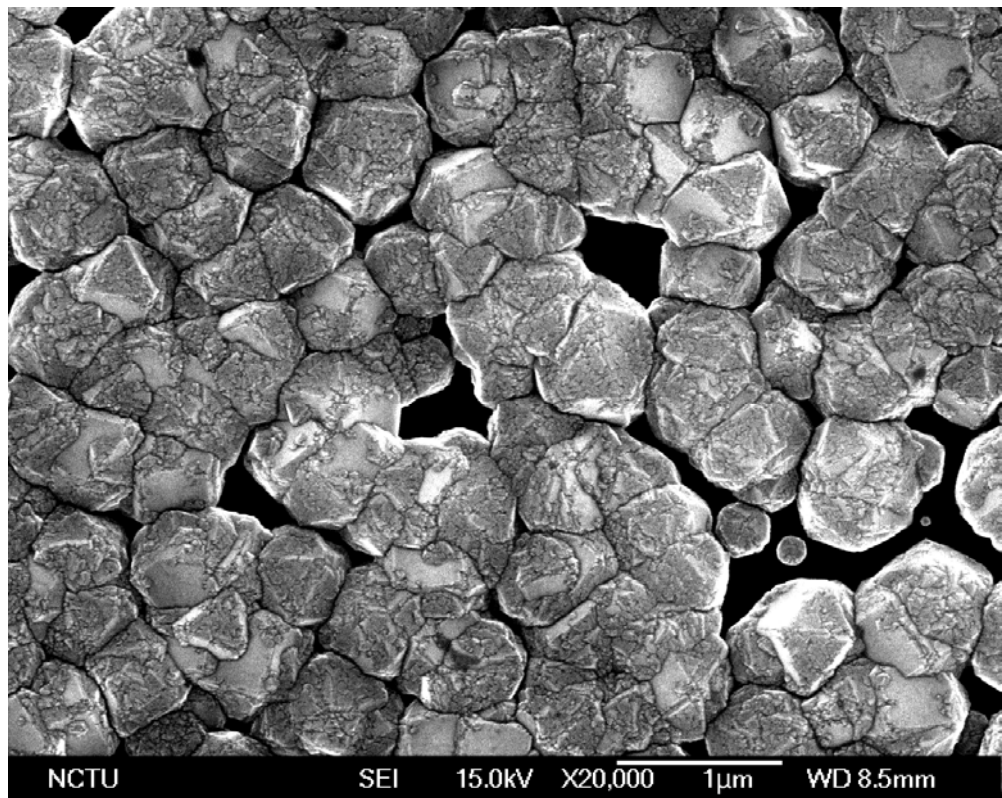


圖 4-7 偏壓不同 (a) 5-75V，(b) 6-50V。

4-3-5 成長時間不同之比較 2

從 5 號試片已經可以發現到鑽石(111)的晶面，然而表面還是過於粗糙；此外，目前的成長並沒有得到完整的連續膜，推測可能是成長時間不足，無法使相鄰晶粒連在一起。所以要再度對於成長時間進行調整。相比於 5 號試片的成長 1 小時，採用了 8 號成長 120 分鐘、9 號 240 分鐘(表 4-5)。成長 120 分鐘的試片得到了連續的薄膜層(圖 4-8)，雖然多少可以觀察到(111)晶面，然而表面卻顯得更加紊亂。至於成長 240 分鐘一樣是連續薄膜層，表面亦相當紊亂，除此之外，還多了許多二度成核再成長的晶粒。由此節以及 4-3-1 節的結果，可以知道過長的成長時間，會使表面的良好 texture 消失。

表 4-5 試片 5、8、9。

5	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	0.667	60
8	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	0.667	120
9	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	0.667	240

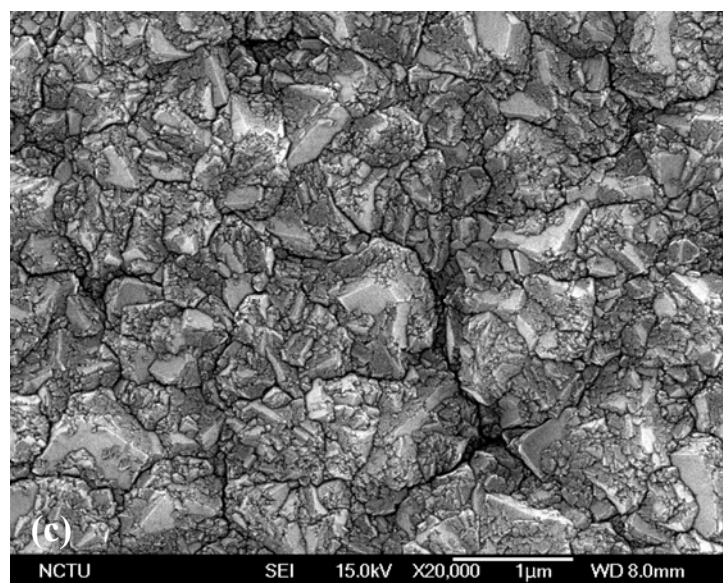
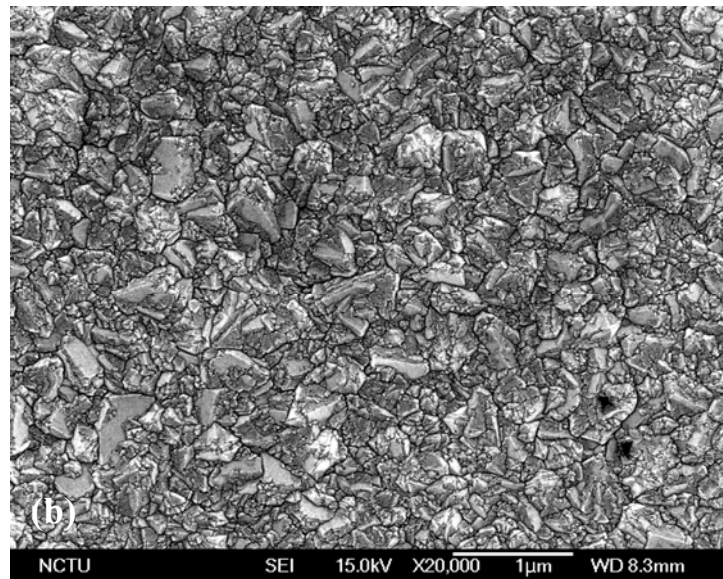
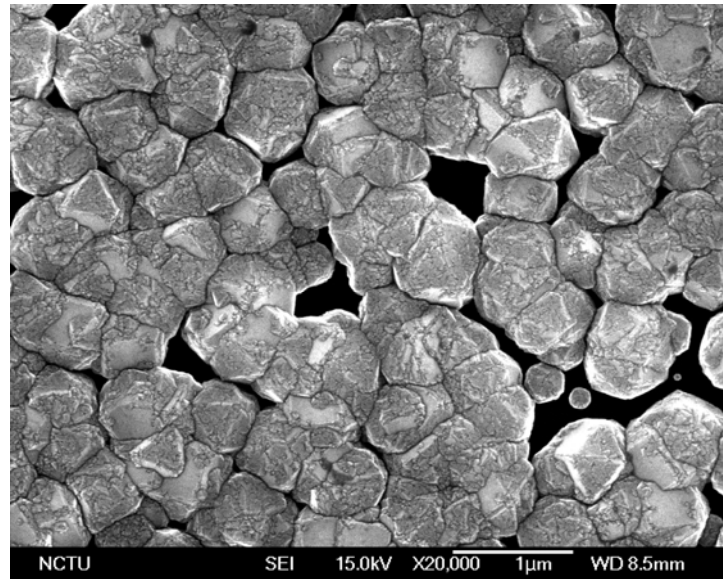


圖 4-8 成長時間不同 (a) 5-60 分鐘，(b) 6-120 分鐘，(c) 7-240 分鐘。

4-3-6 成長甲烷濃度不同之比較 2

從 8 號試片，已經可以得到連續膜。現在想要得到(111)的晶面，於是比照 4-3-3 節，嘗試對成長濃度做調整。從前面結果發現濃度降低，可以得到更好的表面，所以分別把甲烷濃度調整為：試片 10 號 0.5%、試片 11 號 0.334%(表 4-6)。從 SEM 影像(圖 4-9)觀察到，0.5%不但為連續膜，且擁有明顯的(111)texture，為目前得到品質最佳的試片。0.334%亦擁有良好的表面形貌，然而密度較低，無法得到連續膜，但若時間加長，應可形成連續膜，可能亦有更好的 texture。比較結果，成長濃度的確影響晶面甚鉅，隨著濃度增加，氣氛中的活性分子亦增加，更容易與鑽石面上之缺陷進行反應，產生較紊亂的形貌。而過高的濃度將使鑽石變成花椰菜型態，適當濃度則可得到品質較好的鑽石。

表 4-6 試片 8、10、11 之參數。

8	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	0.667	120

10	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	0.5	120

11	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	0.334	120

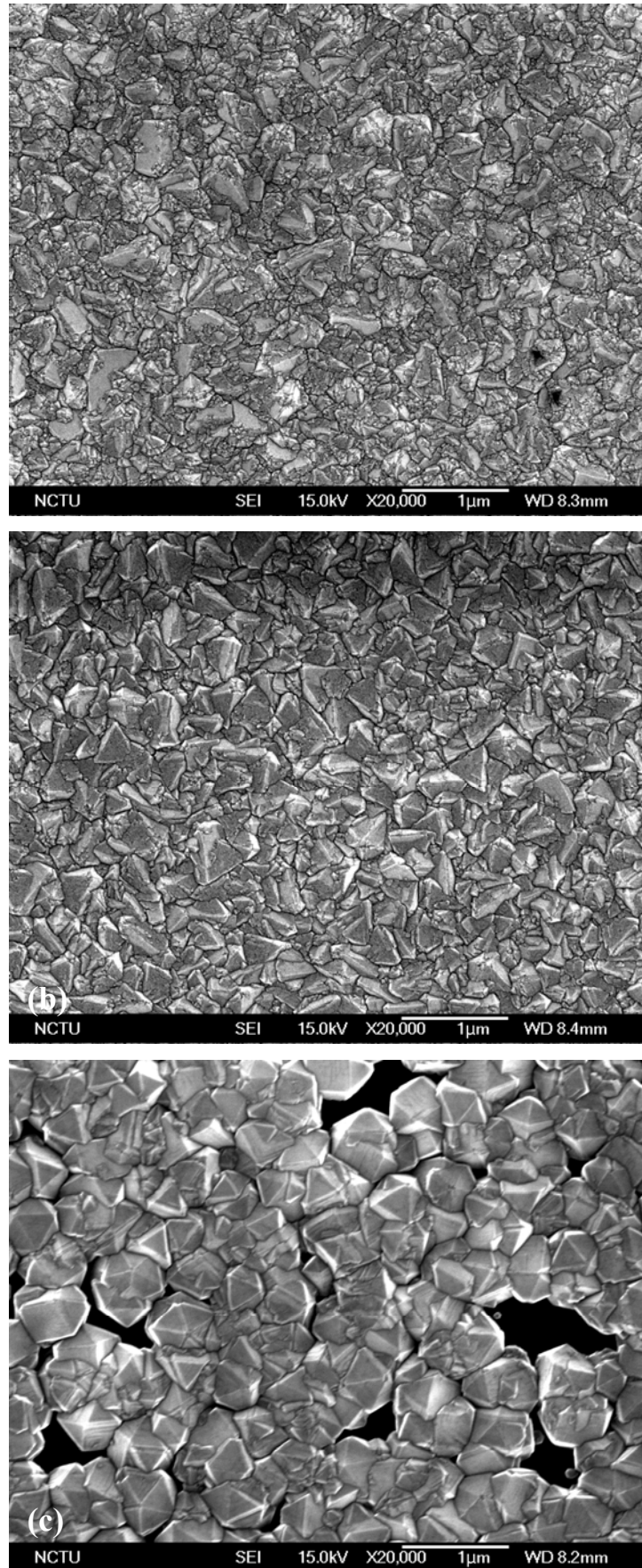


圖 4-9 成長時不同 CH_4 濃度 (a) 8-0.667% , (b) 10-0.5% , (c) 11-0.334% 。

4-3-7 偏壓時甲烷濃度之調整

就基本觀察而言，10 號為目前較為成功之試片。然而，是否能夠設法縮短製程時間？若能提高成核密度，應該相對上就可以縮短薄膜成長時間。為了提高成核密度，試著在偏壓階段通入更高的甲烷濃度。此組實驗於偏壓完成後，先行以 SEM 進行觀察，觀察其成核狀況。圖 4-10 為成核情況的 SEM 影像，分別為 n1、n2 兩個試片，對應到 5%、10% 的甲烷進行偏壓(表 4-7)。可以看到，隨著濃度的提昇，成核密度有顯著的增加。n1 核種密度為 $1.3 \times 10^9 \text{cm}^2$ ，n2 則為 $7.2 \times 10^9 \text{cm}^2$ ，約為四倍的差距。

接著將進行 n1、n2 的試片成長。成長時間皆為 60 分鐘，分別為試片 12、13 號(表 4-8)。從 SEM 影像(圖 4-11)可以看到，12 號有良好的(111)晶面。但是如同 5 號一般，成長時間不夠長，所以無法形成連續薄膜。13 號則能令人得到比較滿意的結果，有明顯的(111)面存在，並且為連續薄膜。成長時間，則較 10 號試片為短。



表 4-7 試片 n1、n2、12、13 之參數。

n1	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1

n2	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	10	1

12	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	0.5	60

13	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	10	1
growth	600		20	0.5	60

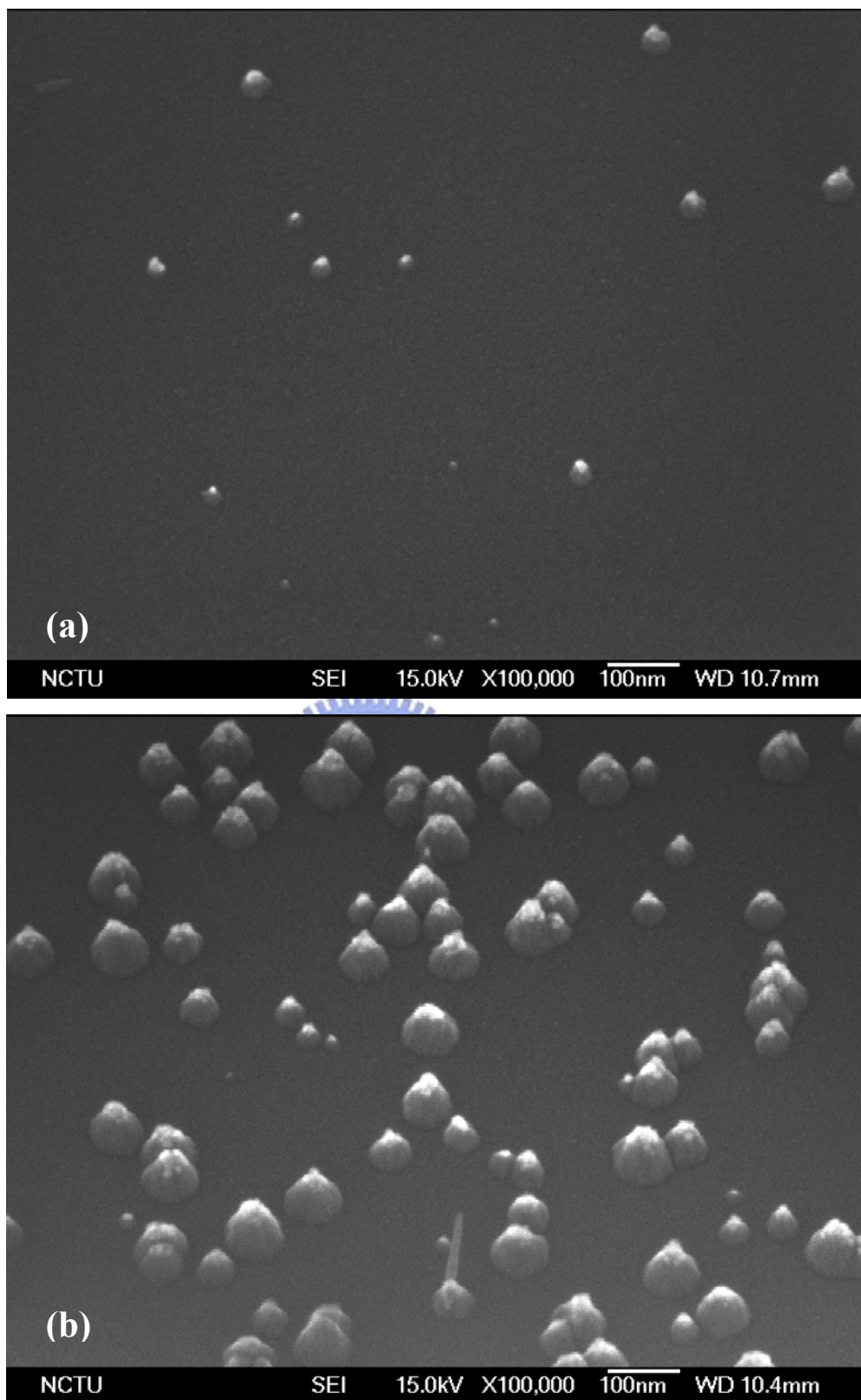


圖 4-10 偏壓時不同 CH_4 濃度 (a) n1-5% , (b) n2-10% 。

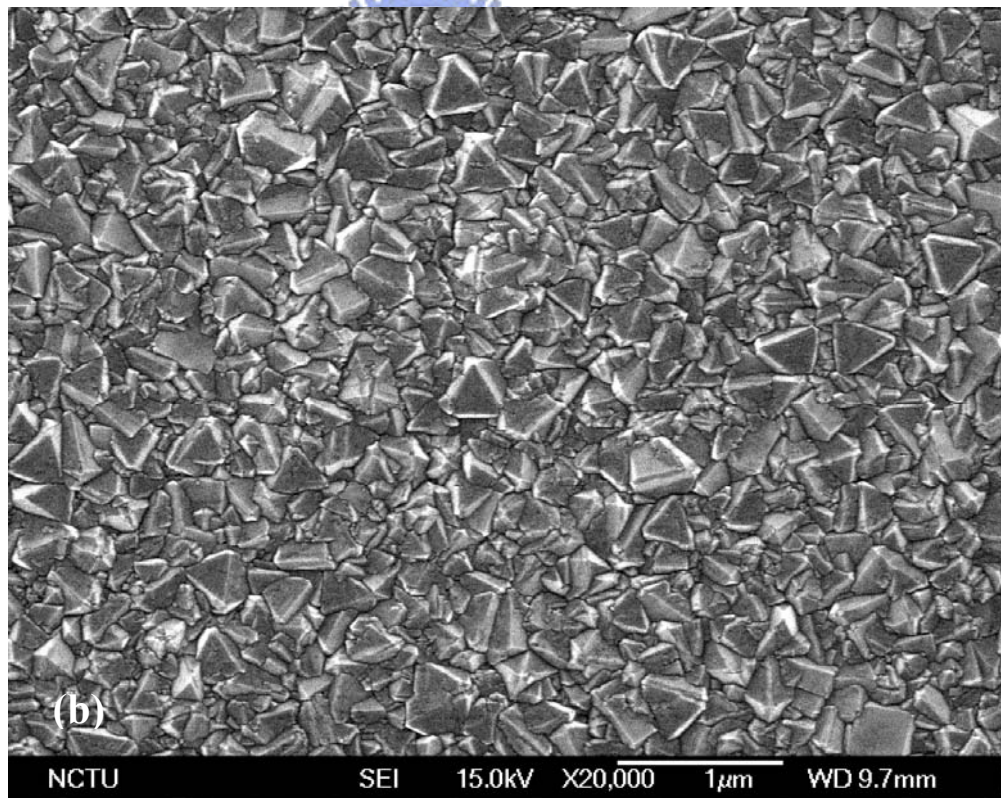
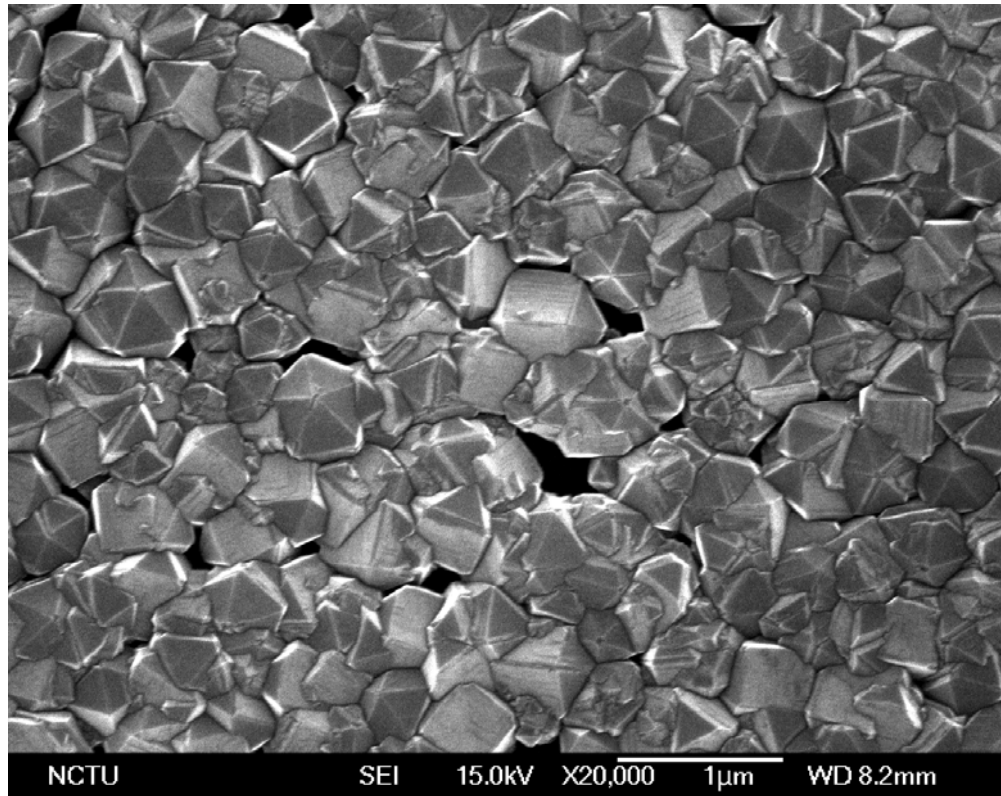


圖 4-11 偏壓時不同 CH_4 濃度 (a) 密度低成長 60 分鐘，並非連續膜 (b) 密度較高成長 60 分鐘，為連續膜，並有相當清楚之(111)面向。

4-3-8 成長時微波功率不同之比較

微波功率直接影響到反應腔體內的溫度，而溫度將會影響到鑽石各晶面成長的速率，如前面圖 2-15 所示，溫度以及甲烷濃度對應到成長面向的關係。所以試著改變成長階段時的微波功率，觀察其形貌變化。以 13 號為基準，分別將試片 14、15 號試片微波功率改為 800W、900W(表 4-8)。從結果(圖 4-12)發現到有顯著的差異。較為高溫的成長環境，將使薄膜表面呈現鑽石(100)的晶面，並且隨著瓦數的提高，(100)晶面的數量也將增加。

表 4-8 試片 13、14、15 之參數。

13	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	10	1
growth	600		20	0.5	60

14	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	10	1
growth	800		20	0.5	60

15	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	10	1
growth	900		20	0.5	60

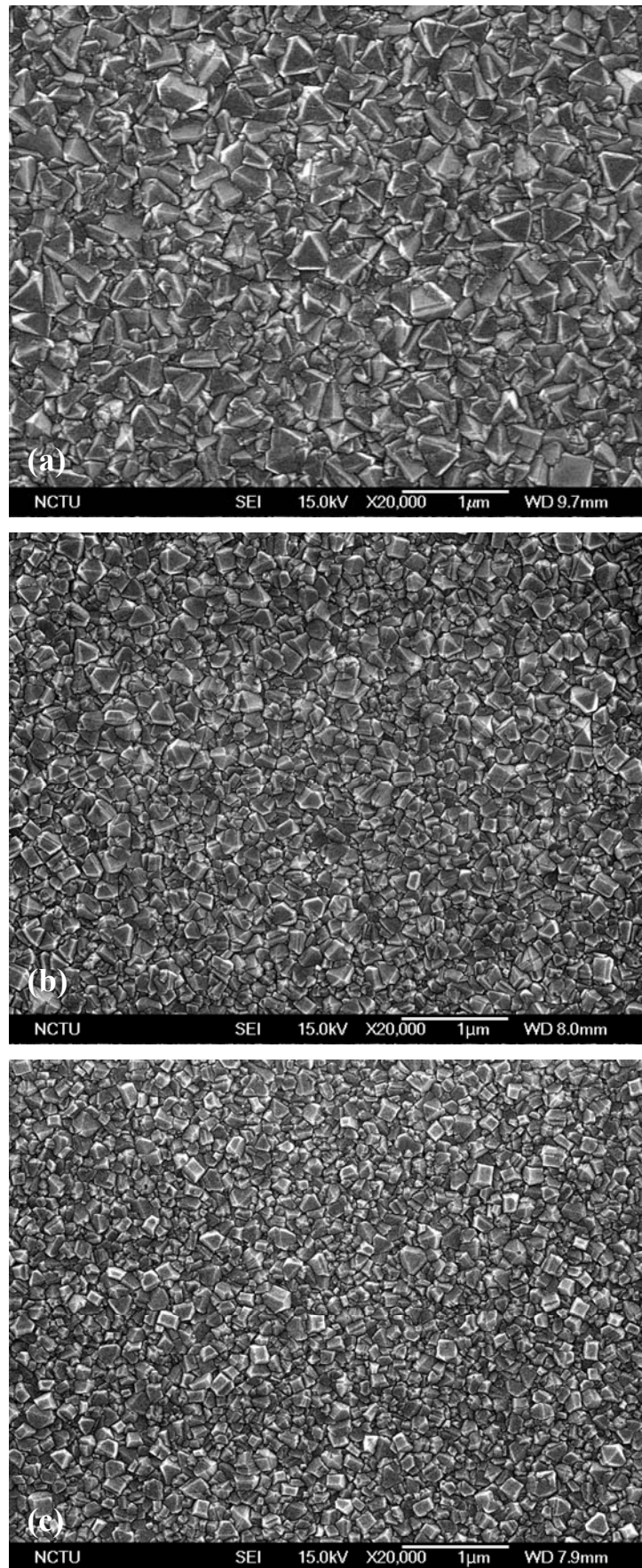


圖 4-12 成長時不同之微波功率 (a) 13-800W，(b) 14-900W，(c) 15-1000W。

4-3-9 試片比較

因為 10 號以及 13 號可以得到較良好的形貌，所以對其進行比較。從 XRD 結果(圖 4-14)可以看到，兩者在 $2\theta = 43.9^\circ$ 皆有明顯的鑽石(111)峰值。10 號試片 XRD peak 積分強度 $I_{220}/I_{111} = 0.24$ ，13 號 $I_{220}/I_{111} = 0.23$ 。從 SEM(圖 4-13)約略估算，10 號試片(111)面向晶粒的密度為 $6.1 \times 10^7/\text{cm}^2$ ，13 號則為 $1.1 \times 10^8/\text{cm}^2$ ，顯然後者的(111)texture 更為強烈。拉曼(圖 4-15)在 1332 cm^{-1} 也顯示明顯的鑽石峰值，但是皆有石墨的訊號出現[63]。在 1150 cm^{-1} 附近則有奈米鑽石的峰值出現[63]。C 不同構造的拉曼值對照表如表 4-11。

表 4-9 試片 10、13 之參數。

10	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	5	1
growth	600		20	0.5	120
13	Power (W)	DC (V)	Pressure (torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
pretreat	800		20	2	20
biasing	600	-75	20	10	1
growth	600		20	0.5	60

表 4-10 拉曼光譜波數與碳鍵結物種之對照。

Carbon species	
1150 cm^{-1}	Nanodiamond or trans-polyacetylene ν_1 -band (C=C)
1332 cm^{-1}	Diamond (sp^3 鍵結)
1350 cm^{-1}	Graphite D-band (sp^2 鍵結)
1450 cm^{-1}	Trans-polyacetylene ν_3 -band (C=C)
$1580\sim 1600\text{ cm}^{-1}$	Graphite G-band (sp^2 鍵結)

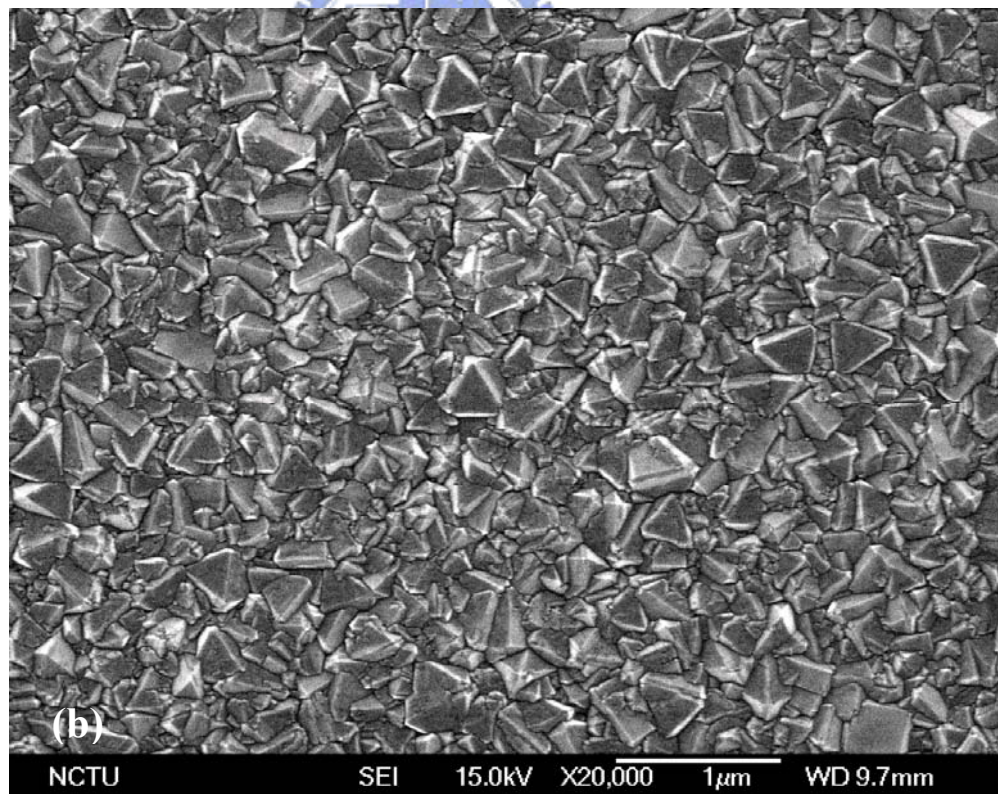
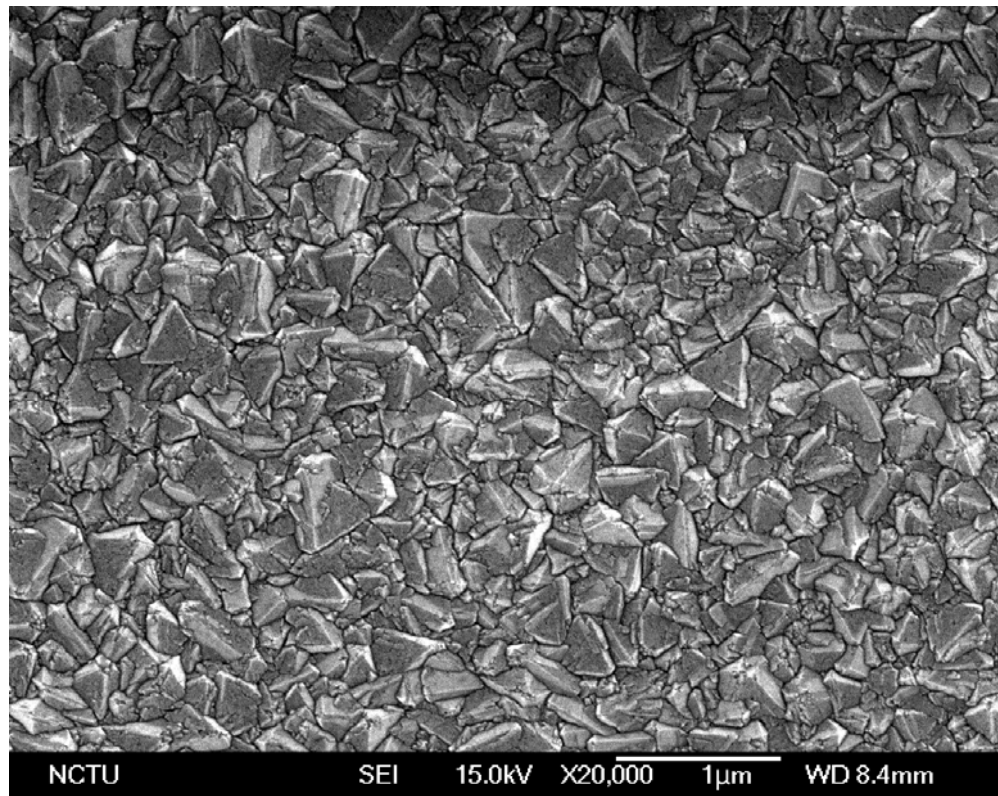


圖 4-13 (a) 10 號試片，(b) 13 號試片。

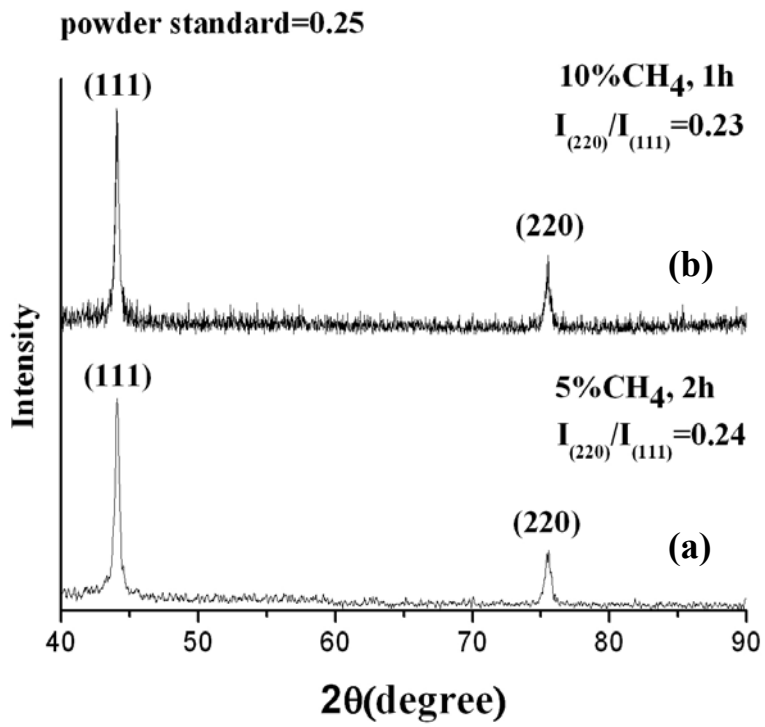


圖 4-14 XRD 圖 (a)10 號試片，(b) 13 號試片。

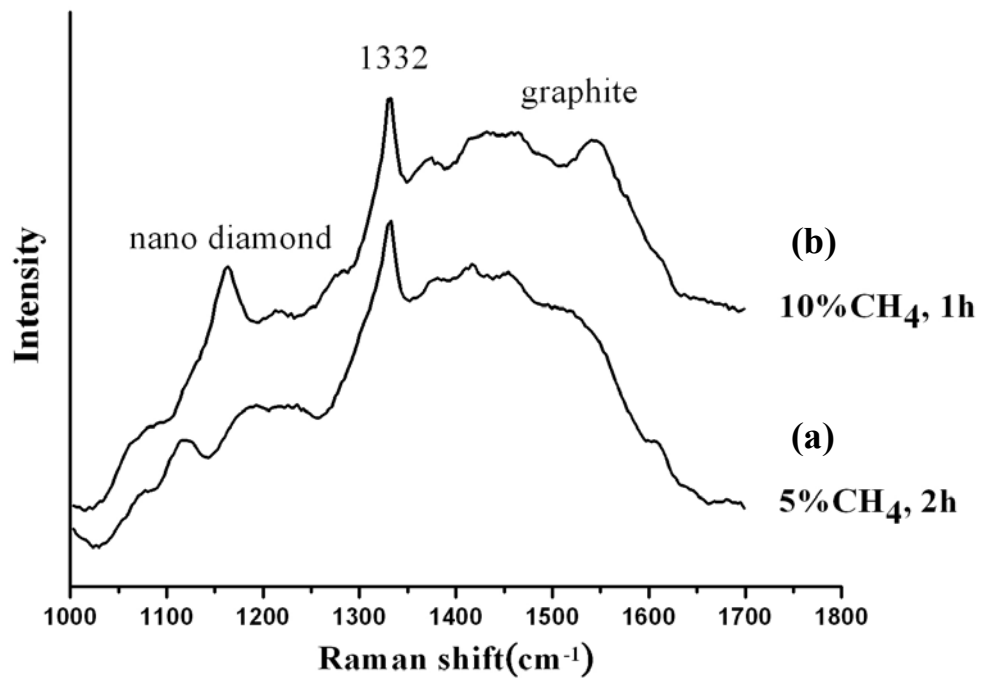


圖 4-15 Raman 圖形 (a) 10 號試片，(b) 13 號試片。

4-3-10 成長現象之探討

關於鑽石(111)在 Si(111)上面的成長，曾經有人做過觀察。短時間的成長，可以得到良好的晶形。然而經過長時間的成長，晶體表面將顯得崎嶇不平[64](圖 4-16)。跟本實驗獲得的結果有相似之處。

另外，仔細觀察圖 4-13，可以發現到一些 orientation 的區域(圖 4-17)，但是比例很低。可能是隨著成長時間的增長，經由推擠或是二次成核等等作用，使得整齊排列的晶體產生變形或是表面粗糙化。最後剩下未受影響到的部份，才能觀察到 orientation 的現象。

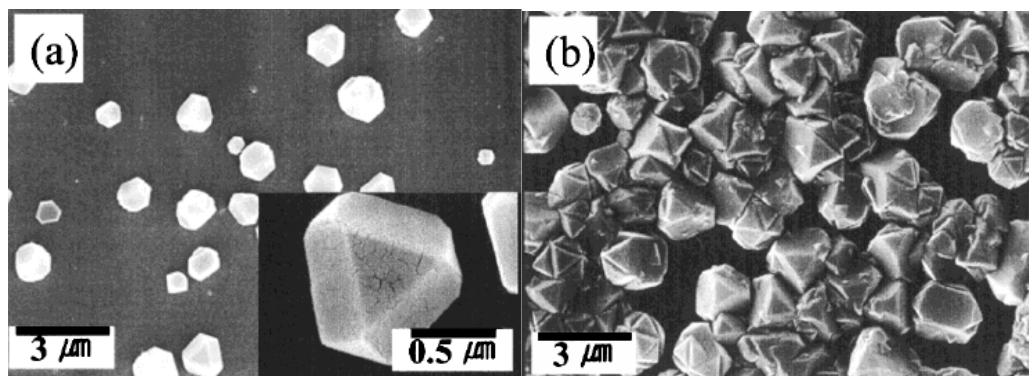


圖 4-16 鑽石(111)面在 Si(111)面上的成長情形(a)成長 3hr，(b)成長 4hr[64]。

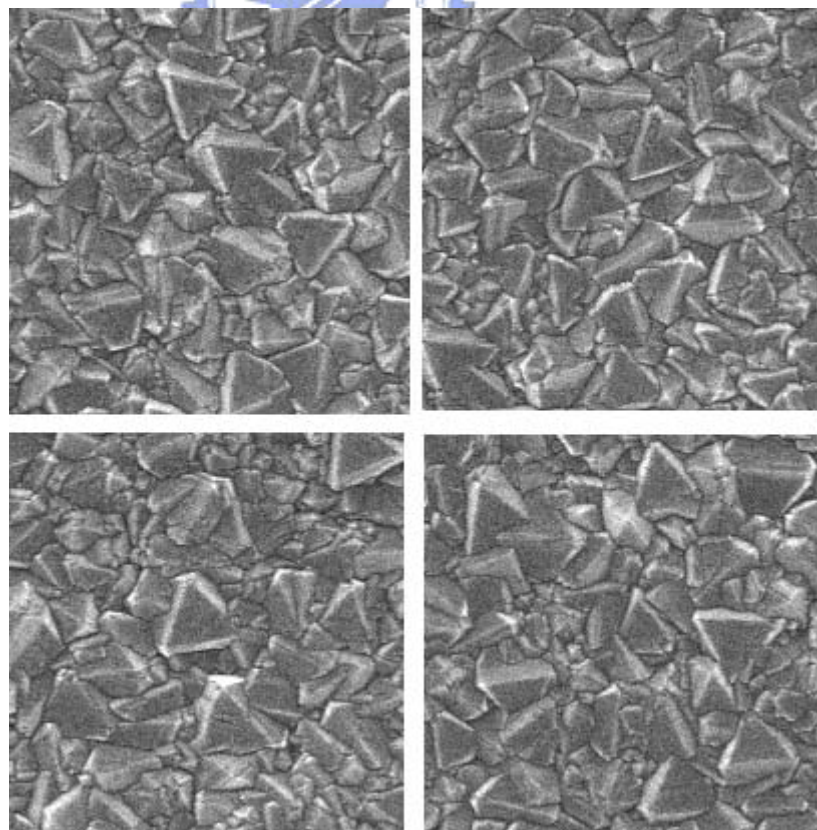


圖 4-17 從圖 4-13 觀察到的 orientation 區域。

4-4 結論

本實驗中，對於各種參數進行了改變，大致可以歸納出以下的結果：

1. 過長的沉積時間將造成表面的凌亂，
2. 過高的 CH_4 濃度將造成表面的凌亂，
3. 過高的偏壓無法成核，
4. 過低的偏壓成核密度很低，
5. 太短的偏壓成核密度很低，
6. 較高的微波功率降造成(100)面向的出現，功率越強，(100)越明顯。

對於得到(111)面向的晶體，形成的趨勢：

1. 較低的微波功率進行成長，即比較低溫之下，
2. 較低的 CH_4 濃度。

由於本身結構的問題，(111)面向較難得到。在控制參數方面，顯得較為困難。但是本實驗除了致力得到(111)面向之外，也著重在縮短製程時間。偏壓成核階段應用上電極，僅需 1 分鐘的時間，即可有 10^9 cm^{-2} 以上的密度。沉積時間也因此可以縮短至 60 分鐘，相較於動輒 3、4 個小時的時間，顯得更有效率。並且不需要經過複雜或是破壞性的操作動作，比如說高溫退火或是刮痕法。

當然，在品質以及面向方面，仍有待改進。參數的調整自然不在話下，但另一方面，對於溫度的精確控制、上電極的形狀質量、或是偏壓的時間大小等等，或許也都是應該繼續嘗試的方法。

第五章 鑽石(111)薄膜上進行奈米平板鑽石之成長

5-1 前言

在特殊條件下所長出的板狀鑽石，其與(111)面向的鑽石之間，似乎有一定的排列關係。因此，承上一章之結果，將利用(111)texture之鑽石薄膜為基材，進行板狀鑽石之成長。並且觀察其與一般以雜亂的鑽石薄膜為基材成長的板狀鑽石，在型態上有何不同。進一步驗證兩者之間的相互關係。

5-2 平板鑽石之成長機制

完美的晶體成長，會隨著成長環境跟條件的不同，顯現出相異的面向。然而有缺陷的晶體，則有可能出現板狀的型態。第二章提到，若晶體中有缺陷的存在，譬如兩個不同{111}面所形成的雙晶面，會呈現特別的成長晶形。接下來將介紹形成雙晶面的理論。

5-2-1 Hamilton and Seidensticker 成長機制

1965 年的時候，Hamilton and Seidensticker 根據對鍺平板晶體的觀察，提出成長的理論[65]。不同面上交接形成的雙晶面，將會產生一個凹槽(圖 5-1)，此缺陷部份會產生更高的配位數，原子更容易附著於其上，形成穩定的鍵結。故而在此位置上會有較其他位置更快的成長速度。如此週而復始地成長，會造成特殊的晶體形貌，一如平板形晶體。

1992 年，Angus 首先發表了六角形平板鑽石的形成[66]。之後，Hirabayashi 也合成了平板狀的鑽石[67, 68]。這兩者都在平板的側面發現了凹槽的結構，如圖 5-2、圖 5-3 所示，說明了其皆符合 Hamilton 等人所提出的機制。

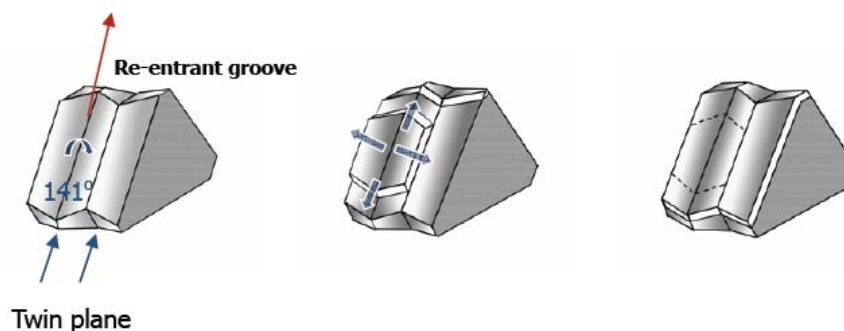


圖 5-1 帶有 V 型凹槽的鍺平板晶體，兩個(111)面的夾角為 141°

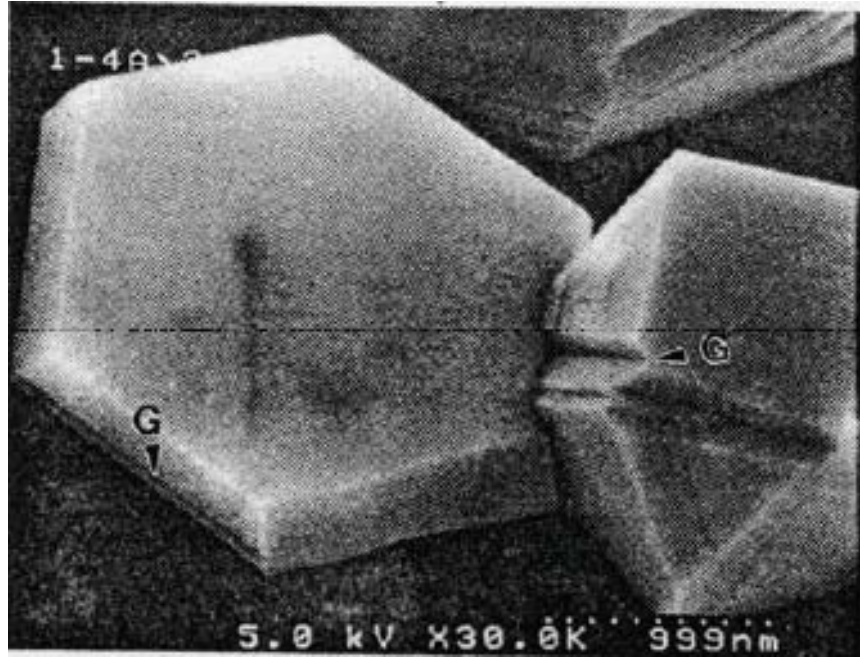


圖 5-2 Angus 發現的平板鑽石，平板側面可看見凹槽。

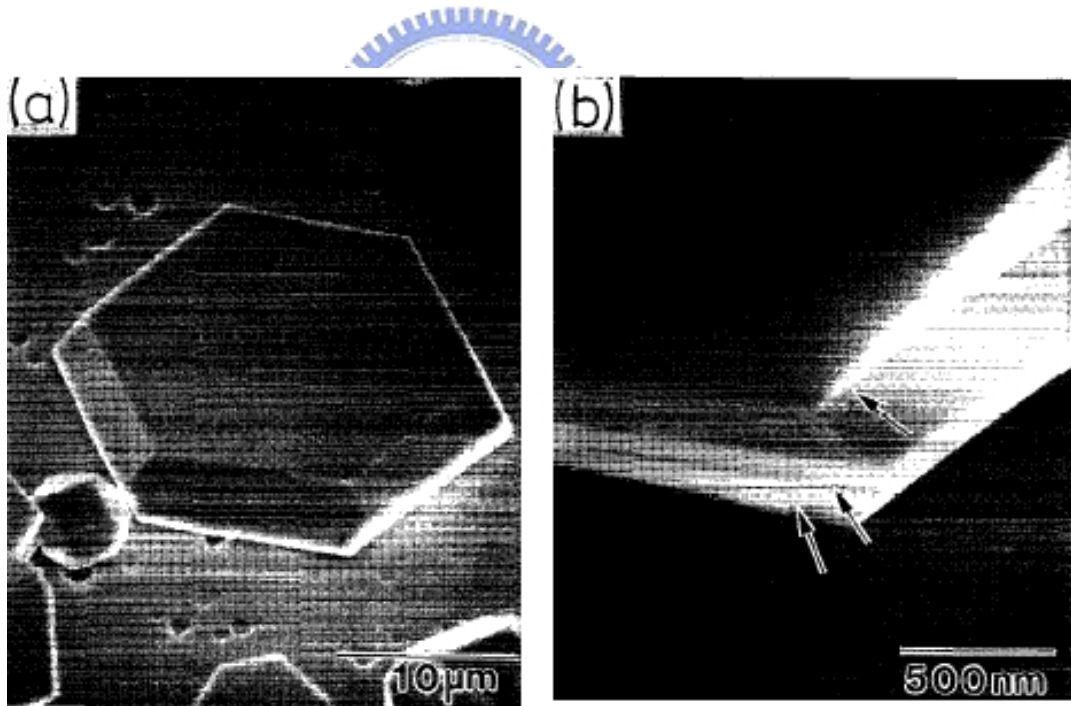


圖 5-3 Hirabayashi 利用 CO-H₂ 長出的平板鑽石，平板側面有凹槽存在。

5-2-2 sub-step 的成長機制

然而，並非所有板狀晶體皆依循這個模式，根據 Jagannathan 等人對平板銀鹵化物的觀察[69]，發現板狀側邊並非 $\{111\}/\{111\}$ 的雙晶凹槽，而是 $\{100\}/\{111\}$ 的凸角結構。Ming 對於此種平板成長提出了 sub-step 的理論[70]。

本實驗室陳厚光博士對於奈米平板鑽石的觀察[71]，也發現到類似的結構(圖 5-4)。以下將參考陳厚光博士的鑽石平板圖形，並依據 Ming 的理論進行說明。在此之前，將先假設(100)晶面的成長速率遠大於(111)晶面，之後將會對此假設作解釋。

如圖 5-5，可以看到在平板的側面，由(100)、(100)、(111)、(100)晶面所組成。(100)晶面較容易成核，並且以 step 的方式延伸成長。進行到雙晶界面的時候，(100)、(111)交界處會形成所謂的 sub-step，其高度約為原先 step 的三分之一。如同 step 的成長機制，sub-step 在(111)進一步延伸成長，如此持續不斷，達到平板晶體的成長。



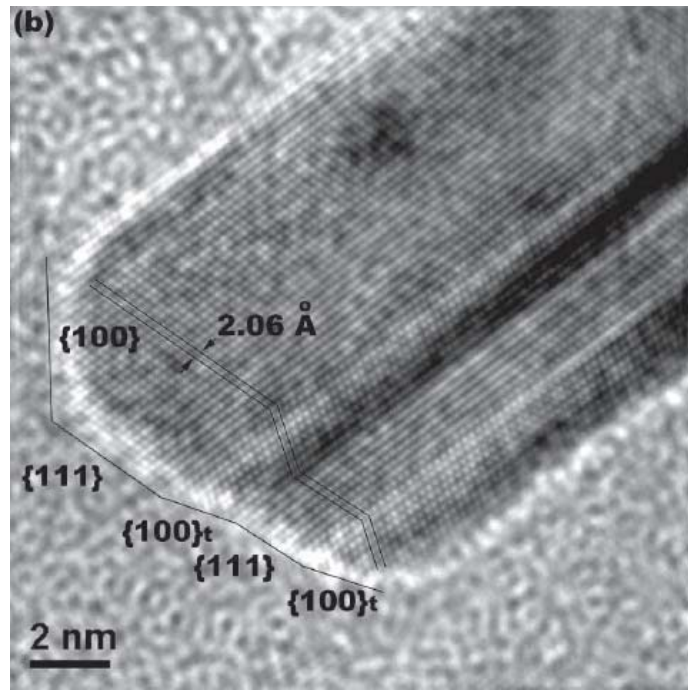


圖 5-4 平板鑽石之側面 TEM 影像，可發現到凸角結構以及缺陷[71]。

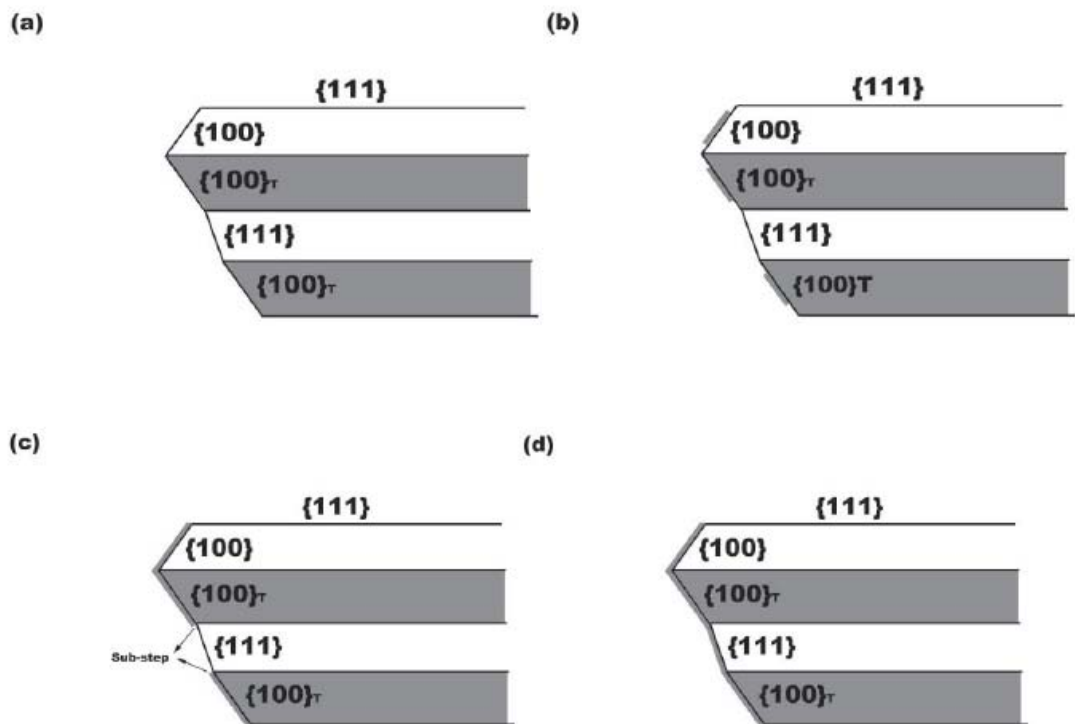


圖 5-5 平板鑽石的 sub-step 模型，原子先吸附在 100 面上，進行成長，當(100)面皆被覆蓋以後，就形成了 sub-step，進而在(111)面上成長[70]。

5-2-3 Monte Carlo simulation

根據晶體成長的理論，晶體所呈現的表面型態，與 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 等各面向的成長速度有關係。以 Monte Carlo 模擬[72]，考慮最近與次近原子的作用力，得到不同面的表面能比值，並且對應到不同的晶體形貌。圖 5-6 為一般 fcc 完美晶體的形貌。圖 5-7 則為雙晶 fcc 晶體的形貌。令 $R=\gamma_{\{111\}}/\gamma_{\{100\}}$ ，其值為(a)往(e)遞增。當 $\gamma=-0.25\sim 0.3$ ，此時 $\{100\}$ 有相當快的成長速率，完美晶體會呈現 $\{111\}$ 的八面體，雙晶晶體則有著 $\{111\}/\{111\}$ 的雙晶面，且為平板狀。當 $\gamma=0.3$ ， $\{100\}$ 成長速率稍減，所以開始顯現其面向，但仍高於 $\{111\}$ 面之速率。此時的完美晶體為 $\{111\}$ 以及 $\{100\}$ 面所圍成的立方八面體。而雙晶晶體，其雙晶面變成 $\{100\}/\{100\}/\{111\}$ ，依然為板狀型態。當 γ 持續上升，成長速率 $\{100\}\leq\{100\}$ ，晶型逐漸趨向三維八面體。歸納出如表 5-1：

表 5-1 γ 對於晶形的影響。

γ	晶面成長速率	雙晶面	完美晶體	雙晶晶體
-0.25~0	$\{100\} > \{111\}$	$\{111\}/\{111\}$	$\{111\}$ 八面體	板狀
0.3	$\{100\} > \{111\}$	$\{100\}/\{100\}/\{111\}$	$\{111\}\{100\}$ 八面體	板狀
0.5	$\{100\} \approx \{111\}$	$\{100\}/\{111\}/\{111\}$	$\{111\}\{100\}$ 八面體	非板狀
1.0	$\{100\} < \{111\}$	X	$\{100\}$ 八面體	非板狀

因此，無論是 Hamilton 等人提出的機制，或是 sub-step 的平板成長機制，皆是在 $\{100\}$ 成長速率大於 $\{111\}$ 的時候發生。

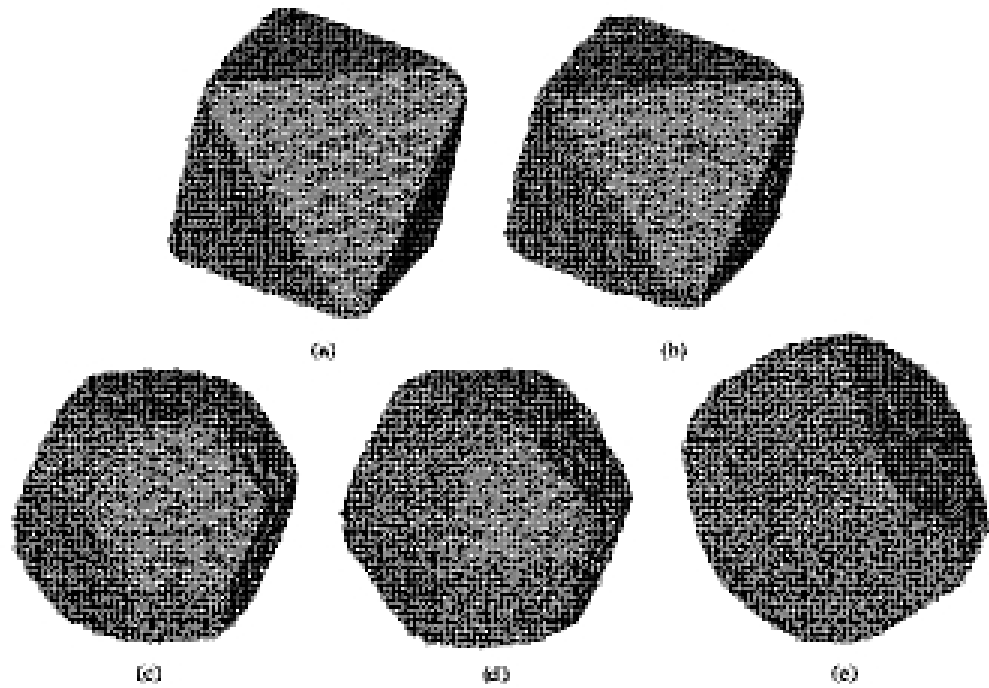


圖 5-6 完美晶體 γ 值對晶形的變化， γ 分別為(a)-0.25(b)0(c)0.3(d)0.5(e)1[72]。

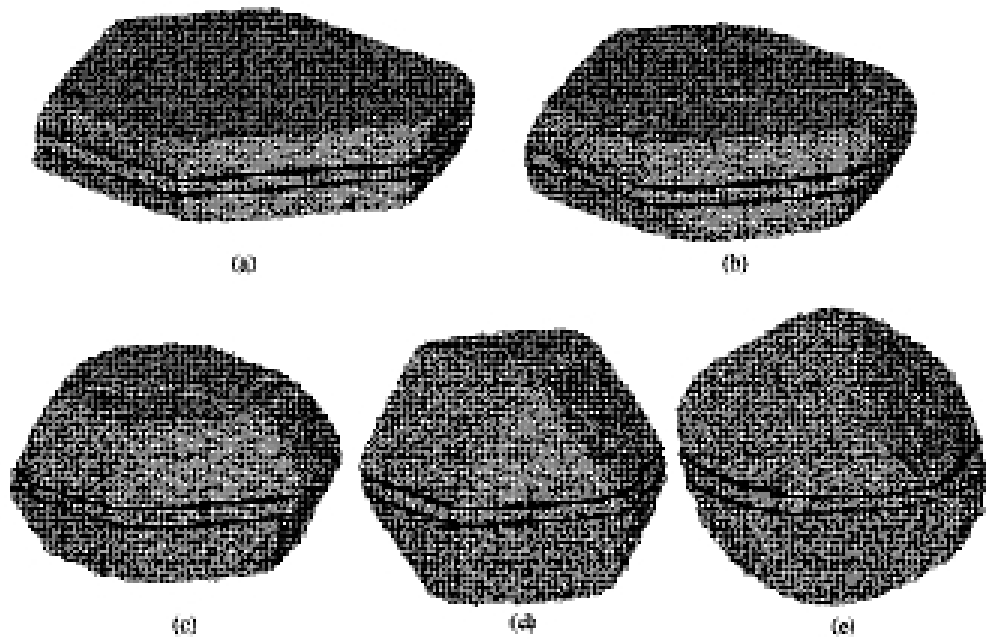


圖 5-7 雙晶晶體 γ 值對晶形的變化， γ 分別為 (a) -0.25 (b) 0 (c) 0.3 (d) 0.5 (e) 1[72]。

5-2-4 高溫電漿的影響

前面曾經提到電漿內部的組成，包含了 H、CH₃、C₂H₂ 等物質。究竟這些不同的活性物種跟鑽石各晶面的成長有何關係？M.P.D'Evelyn 曾針對此問題做出實驗 [73, 74]。他設計了一套系統，藉以獲得純粹為 CH₃ 或是 C₂H₂ 的反應環境。他們發現到，當純粹通入 CH₄ 沉積鑽石的時候，{100}跟{100}的面向同時平均存在，代表 CH₃ 對於鑽石 {100}、{111}的成長速率相差不遠。但是在只通入 C₂H₂ 的時候，發現只剩下{111}的面向。由此可知，CH₃ 對於{100}、{111}的成長皆有貢獻，而 C₂H₂ 則只對於{100}有所影響。後來 Gicquel 等人利用 OES 以及 Raman 來分析電漿物種對鑽石膜品質的影響[75]，發現高濃度的氫原子以及高[CH₃]/[C₂H₂]的條件才能得到高品質的鑽石。

根據 Alfonso 動力學的計算[76]，對於鑽石 {111}，C₂H₂ 的吸附能太大，無法形成鍵結，見表 5-2。所以雖然電漿中比例最高的物種為 C₂H₂，卻對{111}成長無所助益。對於鑽石 {100}，計算結果顯示 CH₃、C₂H₂ 皆可形成鍵結(表 5-3)，對成長皆有幫助，但是 C₂H₂ 的吸附係數還是遠低於 CH₃，故此對於整個鑽石成長的過程，CH₃ 還是主要的因素。

接下來，參考 Gicquel 的計算結果[75]，如圖 5-8。若是將微波功率提高，或是將試片往電漿中心移動，溫度必定大幅提高。當低功率的時候，試片越深入電漿，CH₃ 的濃度越高；高功率的時候，結果則相反。此外，C₂H₂ 的分布不會隨著電漿功率以及位置而改變，並且含量最高[76, 77]。

由前可知，{111}只對 CH₃ 有反應，但是在高溫電漿的環境下，CH₃ 卻大量的減少，而且高溫氫電漿的蝕刻效果更趨強烈，造成{111}面向的成長速率下降。另一方面，CH₃ 在{100}各位置的吸附能都比{111}高，並且還有 C₂H₂ 可以參與貢獻，綜合以上推論，或許可以解釋高溫電漿裡{100}成長速率高於{111}的原因。

表 5-2 各類碳氫物種在(111)面上的吸附能[76]。

Daimond (111)	Adsorption energy
CH ₃	2.68
C ₂ H	7.05
CH ₂	3.76
C ₂ H ₂	No bonding

表 5-3 各類碳氫物種在(100)面上的吸附能[76]。

Flat {100} diamond	Adsorption Energy (ev)	S _A step	Adsorption energy (ev)	S _B step	Adsorption energy (ev)
CH ₃	3.36	CH ₃	3.76	CH ₃	3.46
C ₂ H ₂ (bridge)	2.89	C ₂ H ₂	2.87	C ₂ H ₂ (bridge)	2.88
C ₂ H ₂ (trough[110])	4.91			C ₂ H ₂ (trough [110])	4.22
C ₂ H ₂ (trough[1-10])	4.17				

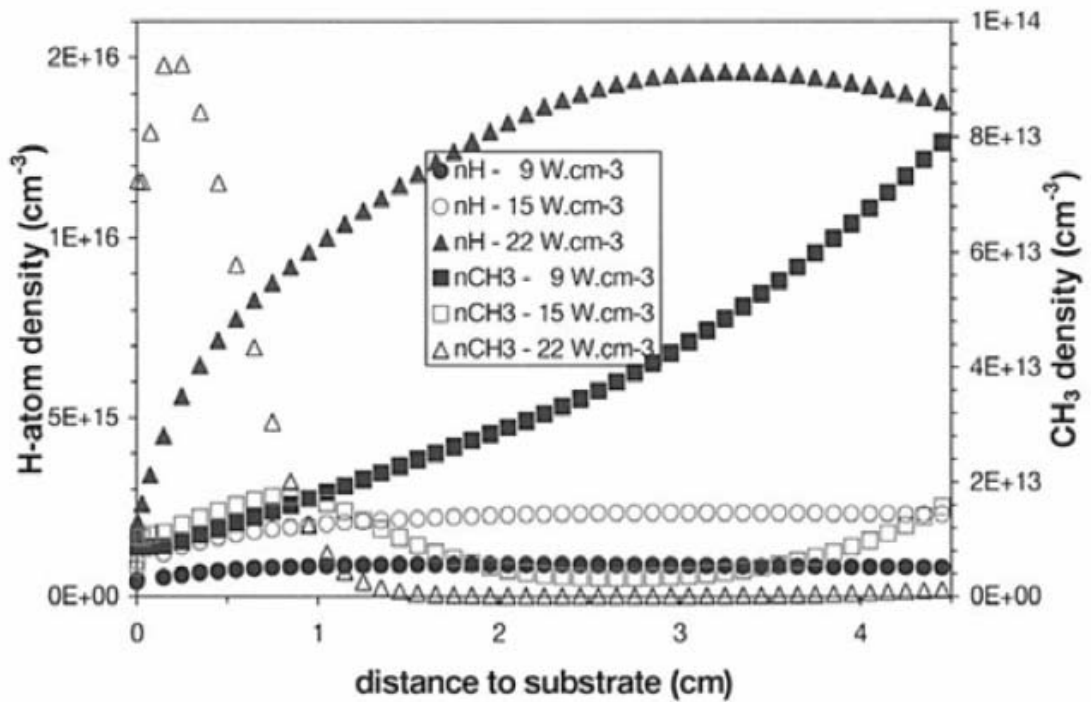


圖 5-8 根據計算，在碳氫電漿中，氫原子以及 CH₃ 的濃度隨距離以及電漿功率變化趨勢圖[75]。

5-3 實驗操作

5-3-1 試片製備與試片基座規格

實驗之前，將進行試片製備的步驟：

- 1.將(111)texture 之鑽石薄膜試片，等切為四塊，約為 $0.25 \times 0.25 \text{ cm}^2$
- 2.置入丙酮，經超音波震盪清洗，以氮氣吹乾
- 3.置入酒精，經超音波震盪清洗，以氮氣吹乾
- 4.立即置入氣體反應室內進行鑽石沉積

由 5-2-4 的結果，為了要生長出板狀鑽石，必須達到高溫電漿的環境。於是應用一個直立式的基座(圖 5-9)，將試片直接伸入電漿(圖 5-10)。

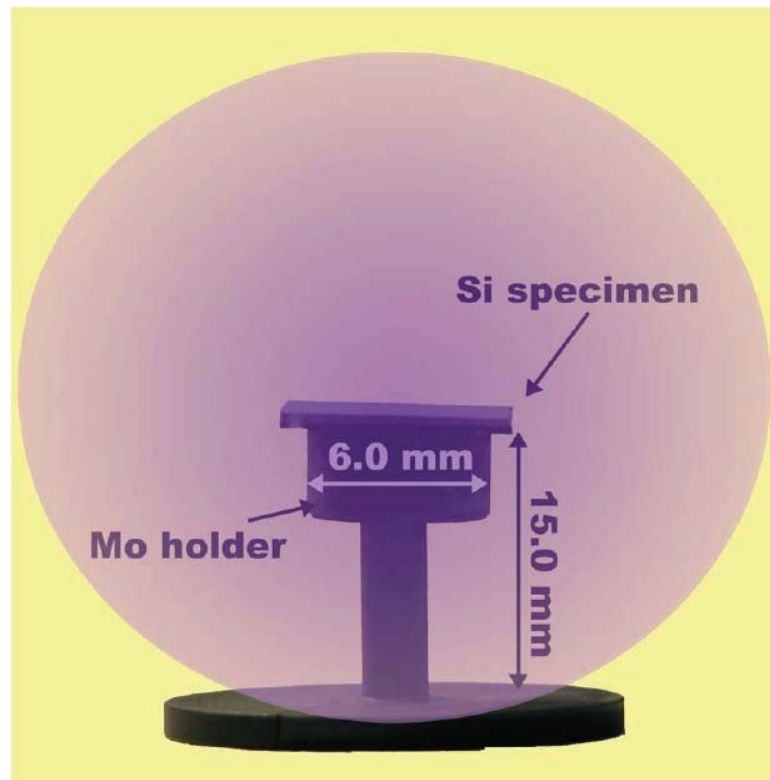


圖 5-9 直立式基座尺寸圖。

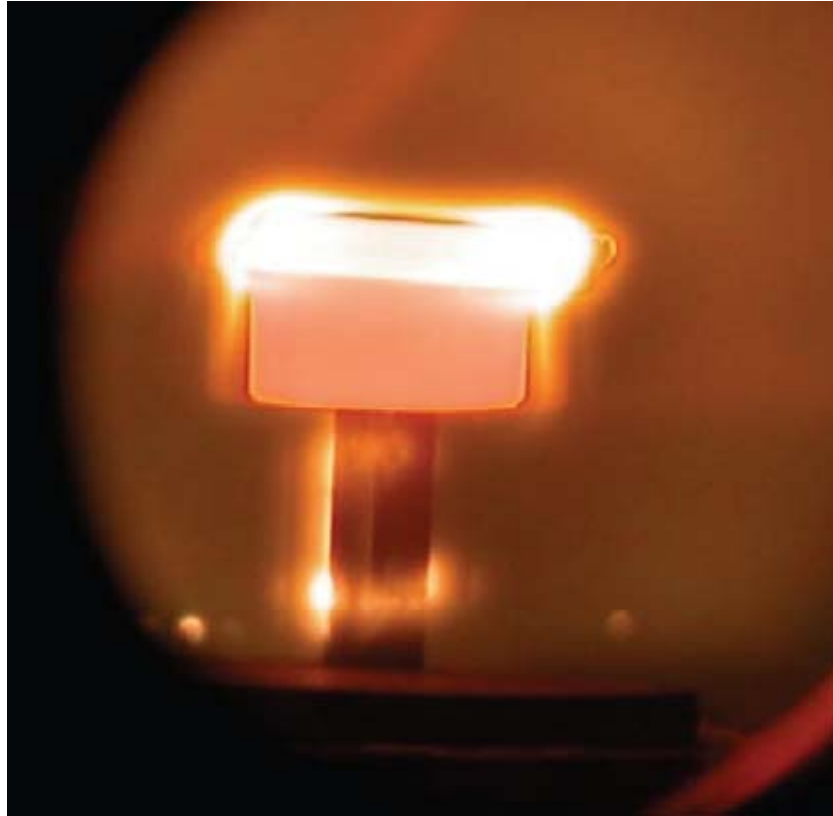


圖 5-10 電漿籠罩在直立式基座的光學影像。

5-3-2 實驗步驟與參數設計

前置作業：

同上一章

正式作業：

- 1.前處理：以功率 500W，加熱五分鐘
- 2.成長：將功率調高至 1000W，設定氣體濃度，成長三十分鐘。
- 3.功率降低至零，以氫氣冷卻清潔。
- 5.抽真空，關閉閥門，抽真空至 10^{-2} 以下
- 6.破真空，取出試片。

為了達到高溫電漿的環境，將以高微波功率以及較高壓力的參數來進行實驗。

5-4 實驗結果及觀察比較

本小節內，將進行兩步驟的實驗。第一步驟，先將第四章的 3 號具有花椰菜形貌之試片，等切為四小塊，再進行板狀鑽石之成長。因為多晶鑽石有較多晶格

缺陷，易於成核，故先嘗試之。第二步驟，乃是使用有較佳(111)texture 的試片 13 號為基材，等切為四塊，再進行板狀鑽石之沉積。

5-4-1 成長濃度不同之影響 - 測試

在第一步驟的測試，想找到適合的參數。藉由改變成長的 CH₄ 濃度，觀察其成長狀況。參數如表 5-4。先以 500W 的氫電漿加熱五分鐘，p1、p2、p3 分別採取甲烷濃度 1%、0.667%、0.5%，以 800 W 皆成長 30 分鐘。從 SEM 結果(圖 5-11) 可以發現幾個情形。濃度為 1% 的可以很明顯看到具有板狀鑽石的成長，而 0.5% 則無板狀鑽石的產生，故可以說，板狀鑽石的成長密度隨著濃度成正比。但是這些板狀鑽石的尺寸並不大，並且在板狀邊緣處，會發現到不規則的鋸齒狀。為了得到規則六角形狀的板狀，接下來將對溫度或濃度或成長時間做調整。

表 5-4 試片 p1、p2、p3 之參數。

p1	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	800	20	1	30

p2	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	800	20	0.667	30

p3	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	800	20	0.5	30

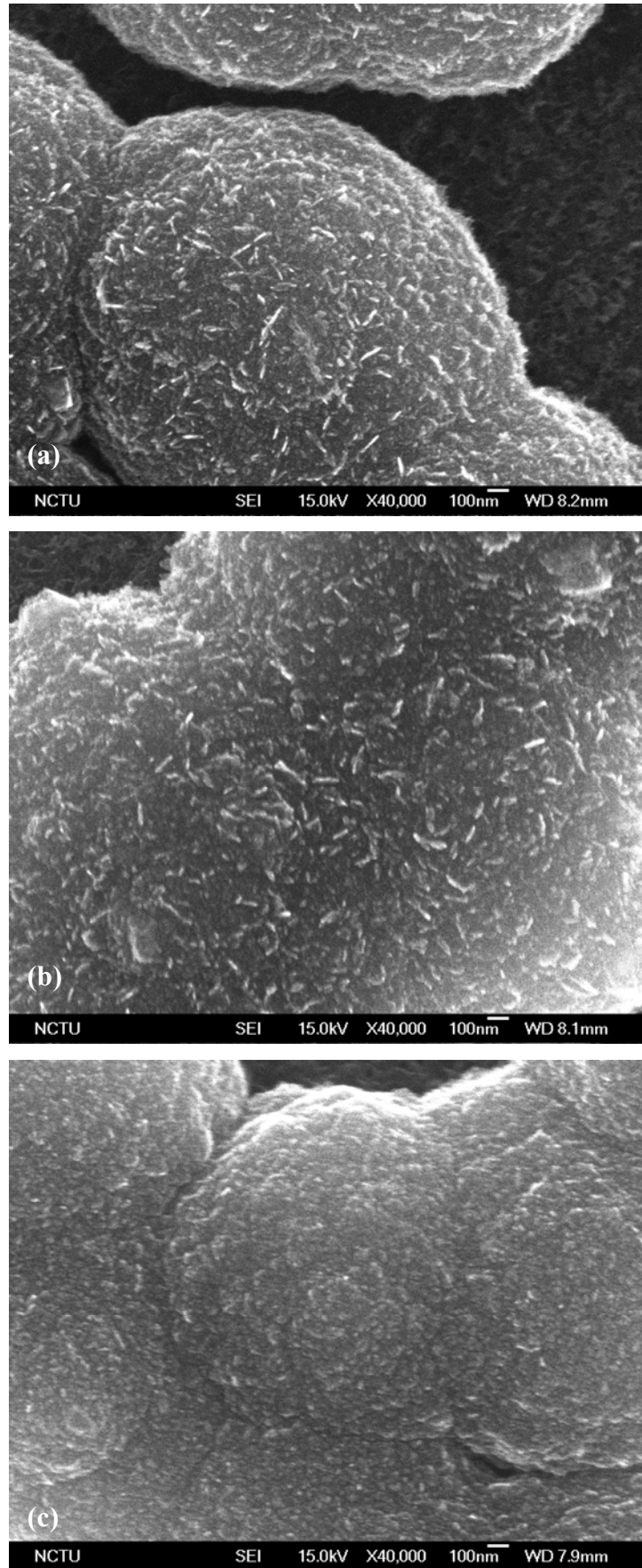


圖 5-11 不同 CH₄ 濃度 (a) p1-1% (b) p2-0.667% (c) p3-0.5%

5-4-2 成長時間不同之影響

第二步驟裡，將正式以具有(111)texture 的鑽石膜為基材進行成長。以等切過的 13 號試片為基材，同樣經過氫電漿加熱之後，以 800W、甲烷濃度 1%，分別對試片 p4、p5、p6、p7、p8，進行 30、25、20、15、10 min 的成長(表 5-5)。我們可以從圖中發現(圖 5-12)，平板的尺寸很明顯地隨著時間減少而縮小，但是平板的外圍鋸齒依然存在，故推測鋸齒狀並非成長時間過久所導致，而是初期即形成。而 10 min 則因為時間太短，幾乎看不見板狀的存在。下一組實驗將對成長時之微波功率進行調整。

另外，亦可看到有許多(100)面的島狀出現。在較高溫的電漿情況下，雖然(100)的成長速度大於(111)，但這個速率的差異還沒大到某種程度，致使 sub-step 形成較不易。故一方面形成板狀，一方面也由於(100)有較快成長速度而持續晶粒的成長；並且，高溫侵蝕情況比較嚴重，非(100)晶面受到侵蝕的影響較大，所以會造成其快速的側向成長，故呈現(100)面向。



表 5-5 試片 p4、p5、p6、p7、p8 之參數。

p4	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	800	20	0.5	30

p5	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	800	20	0.5	25

p6	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	800	20	0.5	20

p7	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	800	20	0.5	15

p8	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	800	20	0.5	10

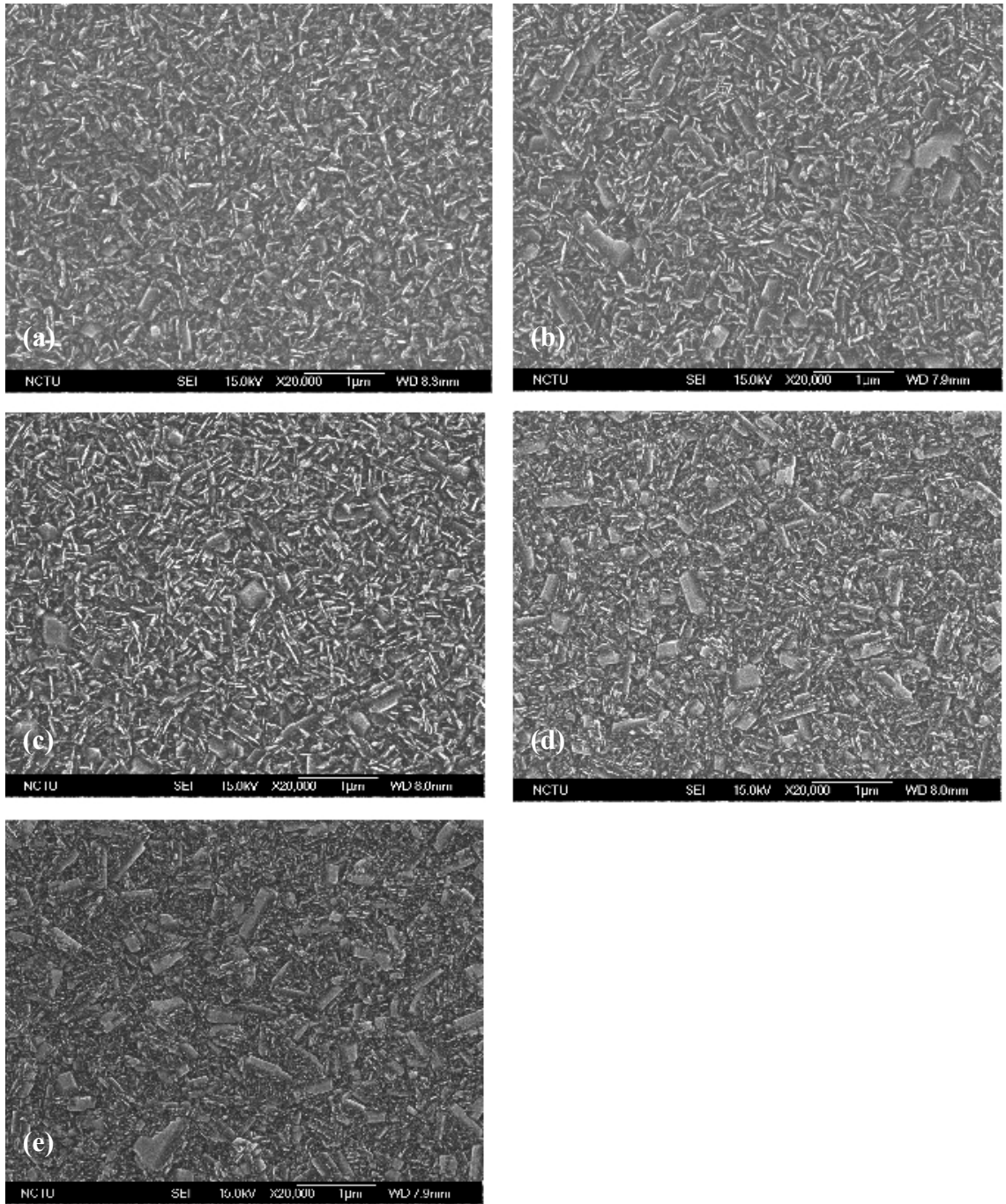


圖 5-12 不同之成長時間 (a) p4 - 30min (b) p5 - 25min (c) p6 - 20min (d) p7 - 15min
(e) p9 - 10min。

5-4-3 成長時之微波功率不同以及成長時甲烷濃度不同之比較

以 800 W 成長的 p4 為基準，分別將試片 p9、p10 之成長微波功率調高至 900 W、1000 W(表 5-6)。微波功率與溫度有直接的關係，經過觀察(圖 5-13)，兩者並無明顯差異。

但是相較於以 800 W 成長的試片，發現到瓦數較高的 900 W、1000 W，其板狀鑽石的尺寸較大，厚度也較薄。依照 5-1 節的推論，溫度越高， CH_3 的濃度越小，(100)成長速率越快，越容易形成 sub-step 的機制，根據 5-1-3 節的模擬，平板會變成更接近二維的板狀。至於先前之島狀物並未觀察到，推測可能是溫度進一步提升，使(100)與(111)晶面的成長速率相差更多，驅動力上升，板狀成長的速率大大提高，因此並不會形成島狀。

而 p10，0.667%與 p11，1%成長時甲烷濃度不同之比較，無明顯之差異存在。



表 5-6 試片 p4、p9、p10、p11 之參數。

p4	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	800	20	1	30

p9	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	900	20	1	30

p10	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1	30

p11	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	0.667	30

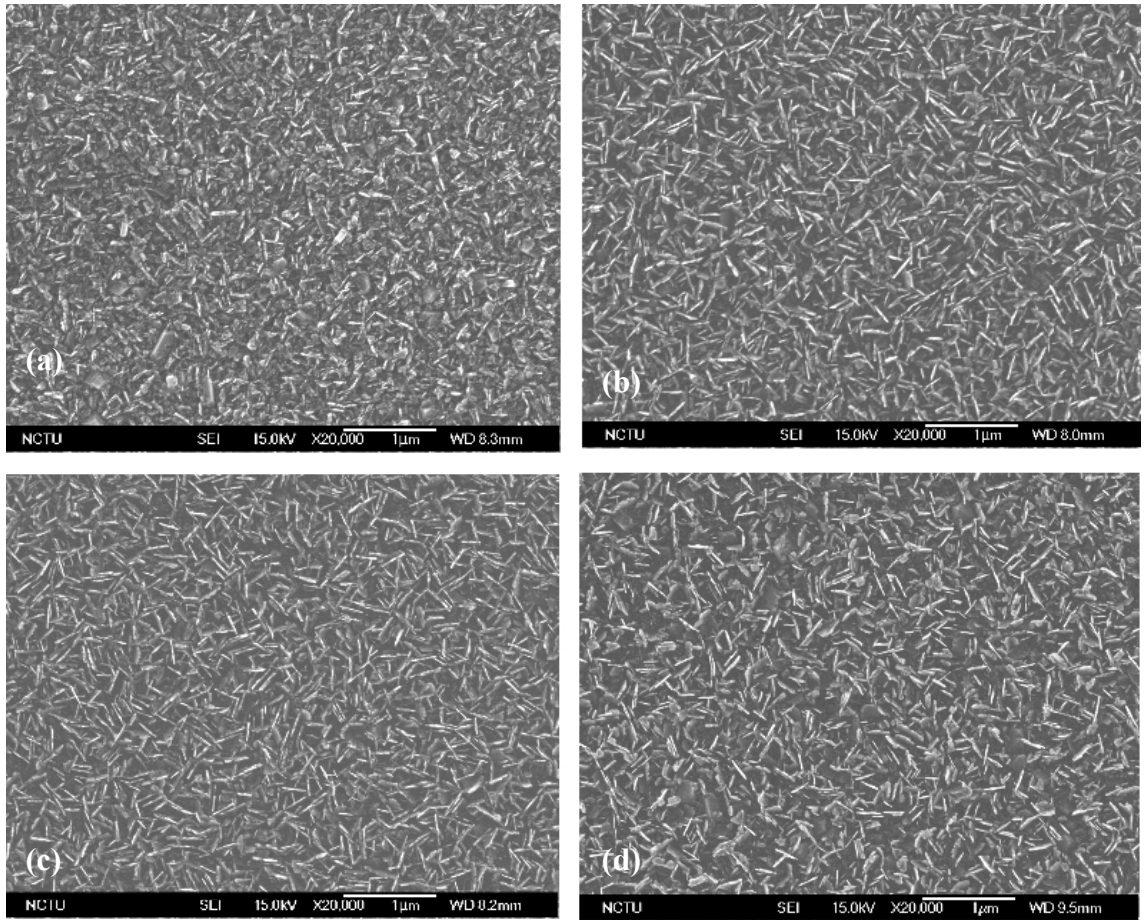


圖 5-13 (a) p4 - 800W、1% ， (b) p9 - 900W、1% ， (c) p10 - 1000W、1% ， (d) p11 - 1000W、0.667% 。

5-4-4 成長時甲烷濃度不同之比較

另一方面，嘗試著改變甲烷濃度，以發現濃度與板狀鑽石成長的關連性。p12 號、p13 號試片，設計讓其在 900 W、1000 W，甲烷濃度 2% 時成長(表 5-7)。經過 p9 與 p12，p10 與 p13 的互相比較(圖 5-14)，發現到甲烷濃度越高，板狀尺寸越大，而鋸齒狀依然存在。p9、p10 板狀寬度約為 250-300 nm，p12、p13 約為 350-400 nm。板狀厚度約為 4-5 nm。

前面提過，根據 Jae 等人的模擬，無論是 $\{111\}/\{111\}$ 凹角結構，或者是 $\{100\}/\{111\}$ 凸角結構，發生平板雙晶的條件，都是在高 $\{100\}$ 的成長速率之下。從圖 5-6、圖 5-7 可以看出， $\{100\}$ 成長速率越快，平板將越趨近於二維。

圖 2-15 則顯示甲烷濃度、溫度對於 α 值的關係。當甲烷濃度提升， α 也會提升。再對照到圖 5-15[78]，為溫度、成長速率對於甲烷濃度的曲線。在 650°C 以上，假如濃度提高，則 $v_{\{100\}}/v_{\{111\}}$ 也會上升。以上皆說明了(100)面向的成長速率會隨 CH₄ 濃度增高而提昇。

在晶體成長中，驅動力乃是促使成長的因素。如 2-4-1 節所提到，氣-固相變化驅動力的基本公式 $\Delta\mu = k_B T \log(p/p_c)$ ， p 為沉積物在氣相中的分壓。當通入之 CH₄ 濃度增加，即分壓上升，可預期 CH₃、C₂H₂ 之分壓也將隨之上升。 p 上升，驅動力增加，反應勢必更快。並且，平板側面凸角位置，皆為相當有利的成長位置，更易於鍵結或是 sub-step 的成長，所以平板的尺寸會更快速的增大。至於平板的正面位置不需要去考慮，因為那並不有利於成長。

依此結果簡單推論：

甲烷濃度的提升，導致 $\{100\}$ 成長速率增快，於是板狀更趨近二維。這也意味著，sub-step 的加快形成，尺寸更快速增大。

表 5-7 試片 p9、p10、p12、p13 之參數。

p9	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	900	20	1	30

p10	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1	30

p12	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	900	20	2	30

p13	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	2	30

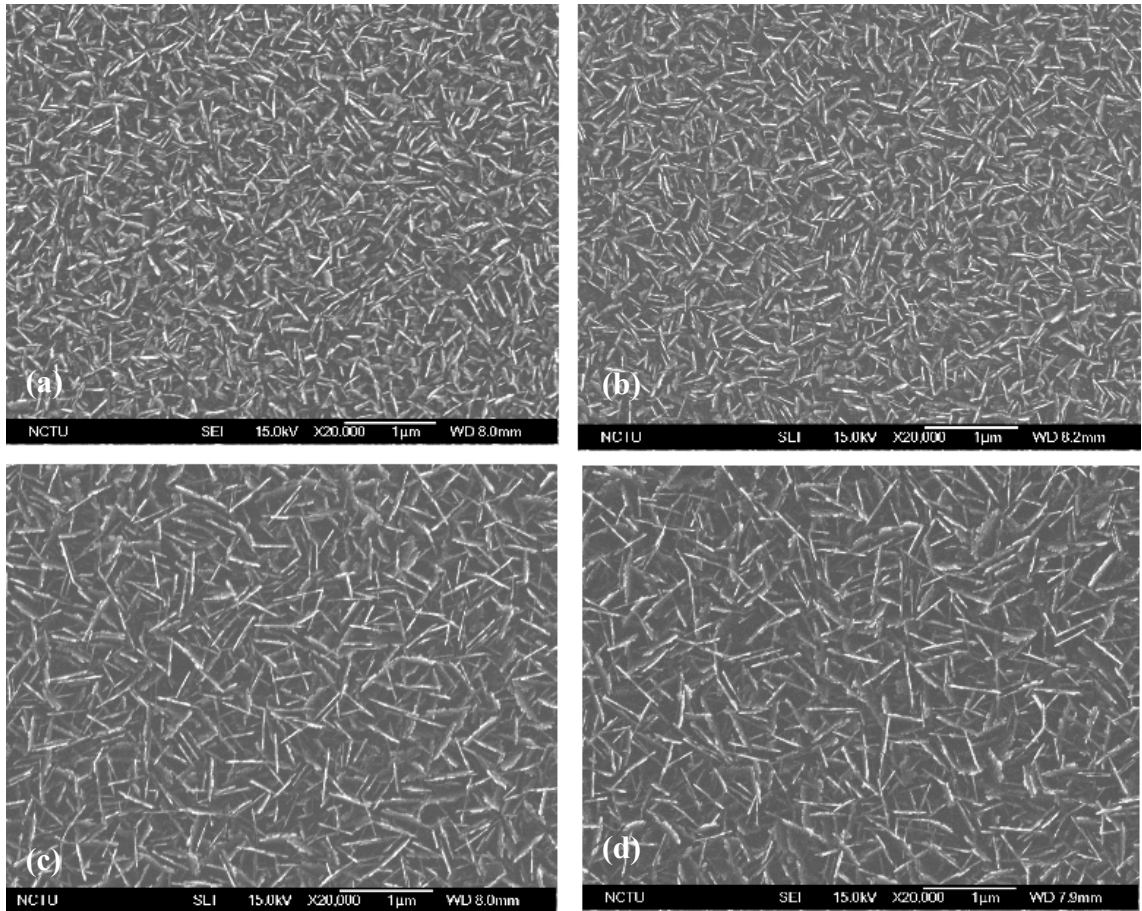


圖 5-14 (a) p9 - 900W、1% ，(b) p10 - 1000W、1% ，(c) p12 - 900W、2% ，
(d) p13 - 1000W、2% 。

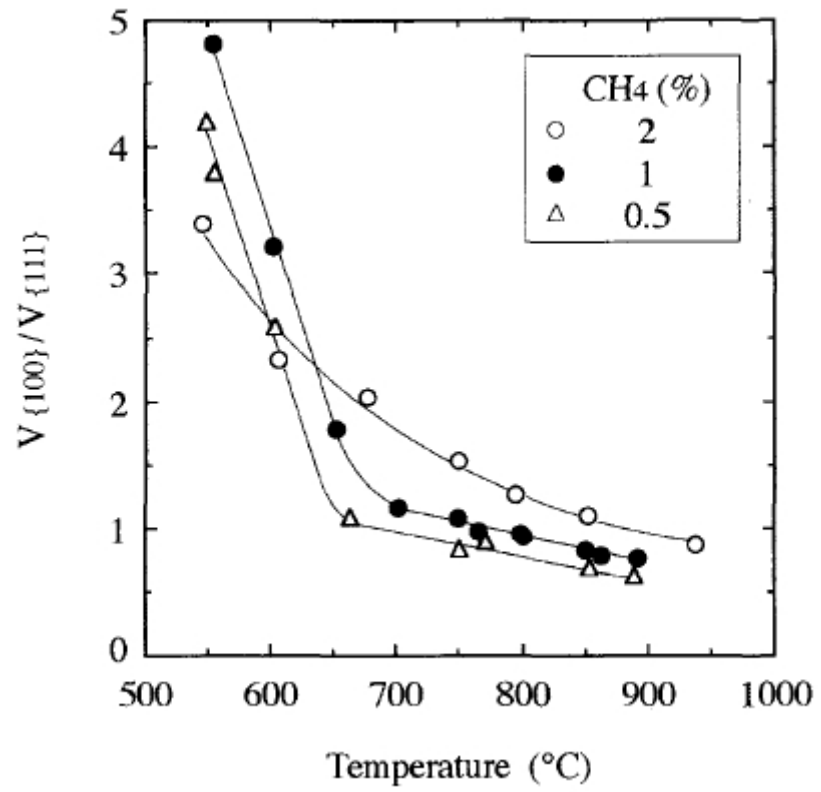


圖 5-15 面向成長速度、溫度與 CH₄ 濃度之關係[78]。



5-4-5 成長時壓力不同之比較

壓力也會影響到反應腔體內的溫度。故將 p14 試片引用 p10 的參數，但是將壓力修改至 25 torr(表 5-8)。從 SEM 的分析，似乎由於溫度壓力的提高，使得板狀的密度大大減少(圖 5-16)，然而卻發現到有一定數量的規則六角形的平板鑽石，表示鋸齒狀的情況有被壓抑。

表 5-8 試片 p10、p14、p15、p16 之參數。

p10	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1	30

p14	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	25	1	30

p15	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5min
growth	1000	25	1.5	30min

p16	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	25	2	30

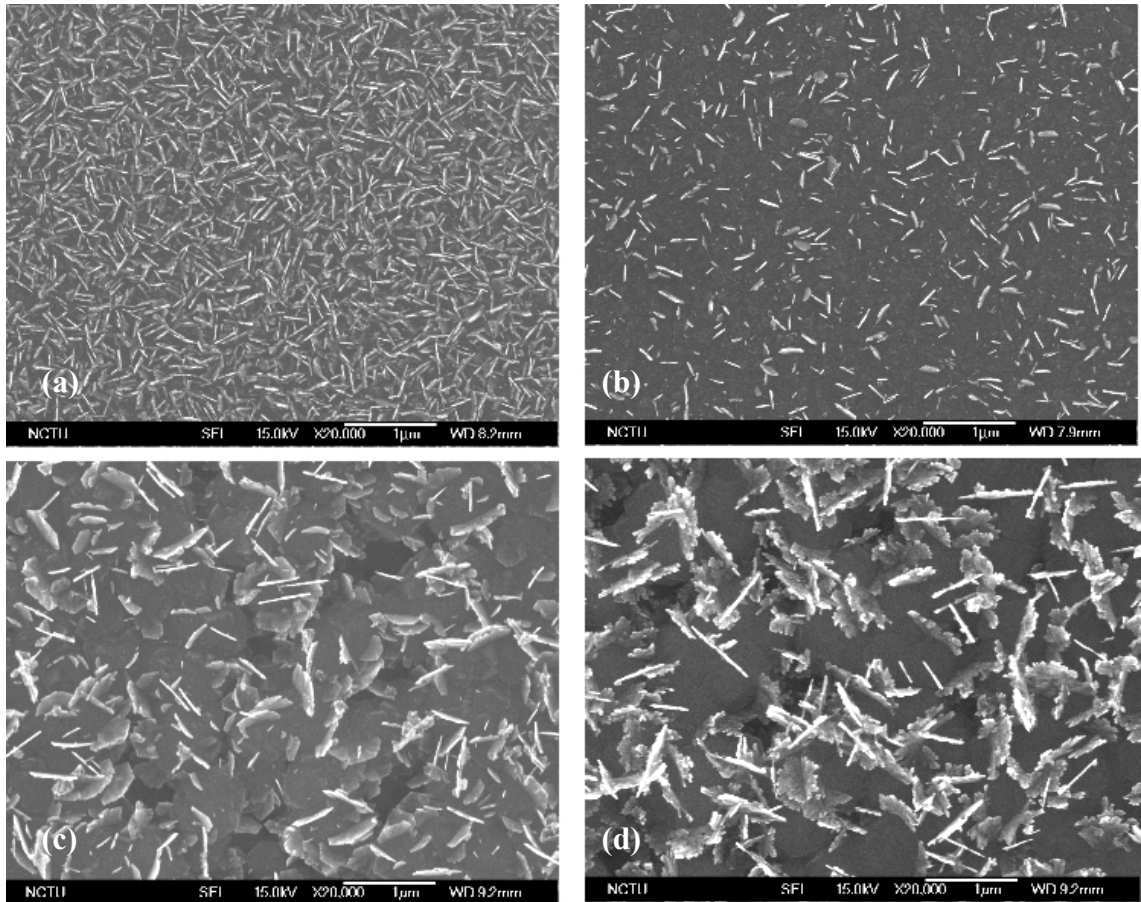


圖 5-16 (a) p10 - 20 torr、1% CH₄，(b) p14 - 25torr、1% CH₄，(c) p15 - 25torr、1.5%CH₄，(d) p16 - 25torr、2%CH₄。

5-4-6 成長時壓力以及濃度不同之比較

為了提升密度，增加成核能力及成長速度，於是提高了甲烷濃度。從文獻[71]我們知道，板狀的成長乃是溫度與甲烷濃度的互相制衡，所以除了提高濃度，此處更進一步增加壓力。逐步增加 5torr 的壓力，設計四組參數(表 5-9)。分別為壓力/成長濃度，p17：30 torr/1.5%、 p18：30 torr/2%、 p19：35 torr/1.5%、 p20：35 torr/2%。發現到甲烷 1.5%的 p17 與 p18 皆無板狀鑽石，經過比較(圖 5-17)，可以推測為甲烷濃度過低。p18、p20 雖然皆有東西形成，但 p16 的板狀鑽石相當稀疏，且品質不佳；而 p18 則有許多不規則物形成，並且有顆粒物存在，皆非理想之結果。

表 5-9 試片 p17、p18、p19、p20 之參數。

p17	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	30	1.5	30

p18	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	30	2	30

p19	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	35	1.5	30

p20	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time (min)
Pretreat	500	20		5
growth	1000	35	2	30

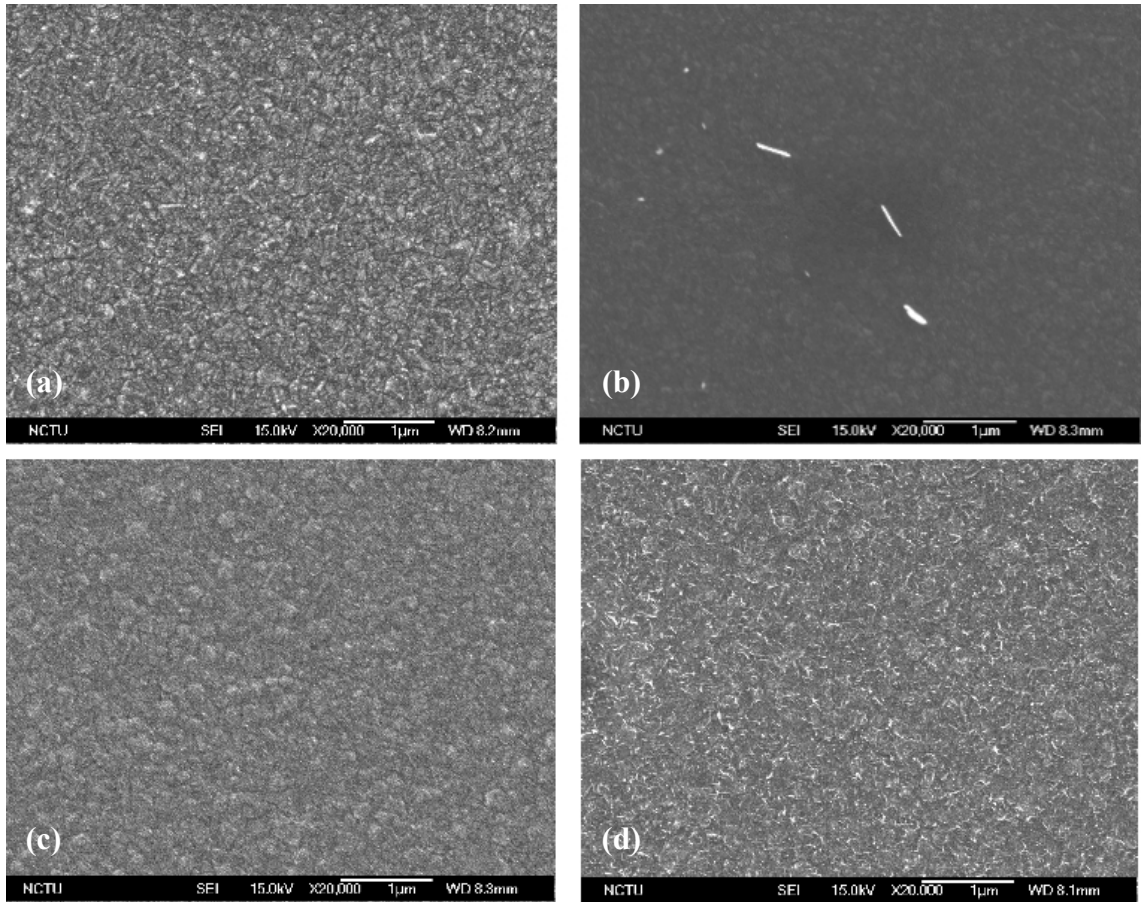


圖 5-17 不同之壓力以及 CH_4 濃度 (a) p17 - 30 torr、1.5%，(b) p18 - 30 torr、2%，
(c) p19 - 35 torr、1.5%，(d) p20 - 35 torr、2%。

5-4-7 通入氧氣之影響

在鑽石沉積的過程中，也有許多將氧氣通入碳氫電漿中的作法。此時氧所扮演的角色如同氫離子，將不好的部份侵蝕掉，壓抑不良的二次成核[79]。嘗試加入氧氣，希望對板狀鑽石的形狀有所改善。我們以 p10 為基準，設計了 p21、p22、p23 三個試片，分別在成長過程中，通入 0.5%、1%、1.5% 的氧氣(表 5-10)。比較 0% O₂ 以及 0.5% O₂，發現無顯著變化(圖 5-18)。至於 1% O₂、1.5% O₂，則無板狀形成。一方面可能是因為氧氣過高、CH₄ 濃度較低，抑制板狀的成核；另一方面可能是溫度的降低，導致無板狀出現。

表 5-10 試片 p10、p21、p22、p23 之參數。

p10	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1	30

p21	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1CH ₄ 0.5O ₂	30

p22	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1CH ₄ 1O ₂	30

p23	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1CH ₄ 1.5O ₂	30

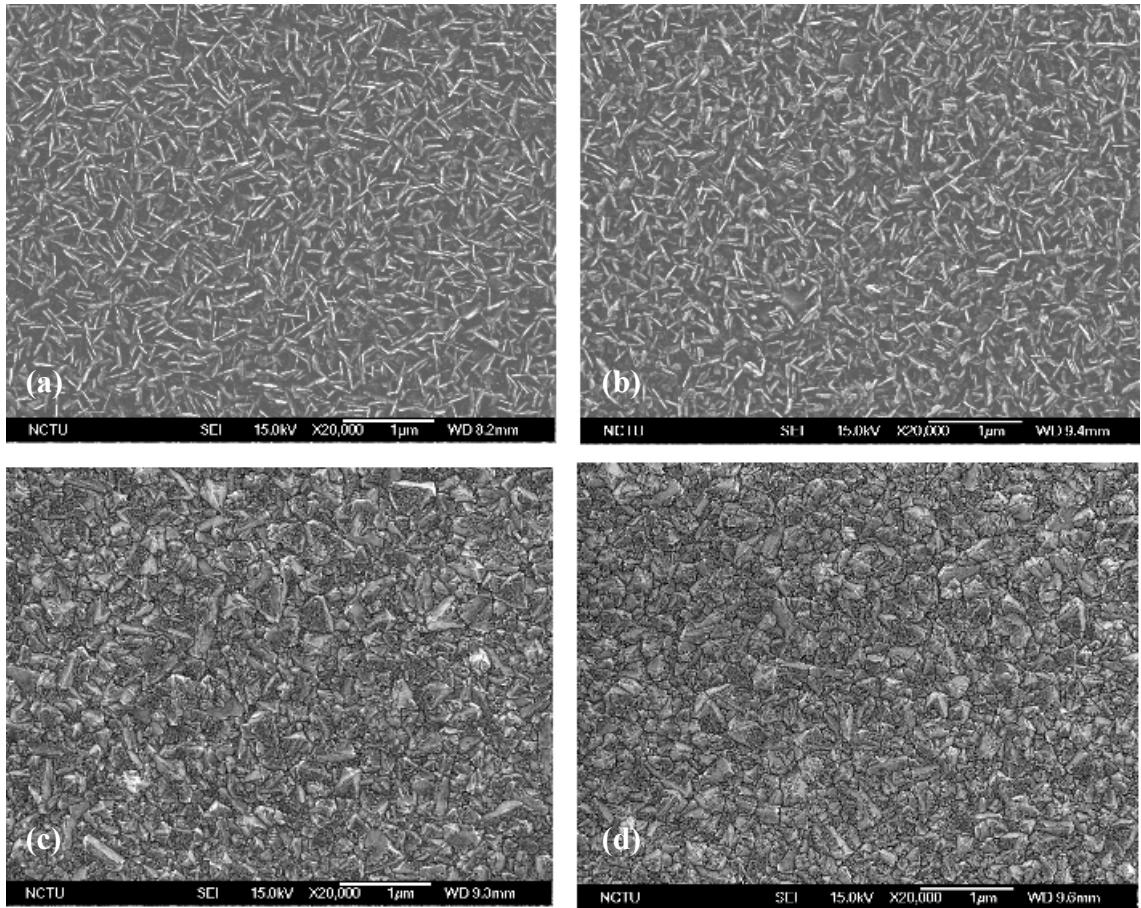


圖 5-18 1% CH₄ 加入不同濃度氧氣：(a) p10-0% O₂，(b) p21-0.5% O₂，(c) p22-1% O₂，(d) p23-1.5% O₂。

5-4-8 通入氮氣之影響

如上一節，這次分別將 p24、p25、p26 通入 0.5%、1%、1.5% 的氮氣(表 5-11)，但從表面形貌上面，並未觀察到明顯的改變(圖 5-19)。

表 5-11 試片 p10、p24、p25、p26 之參數。

p10	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1	30

p24	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1CH ₄ 0.5N ₂	30

p25	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1CH ₄ 1N ₂	30

p26	Power(W)	Pressure(torr)	CH ₄ (%)	Time(min)
pretreat	500	20		5
growth	1000	20	1 CH ₄ 1.5N ₂	30

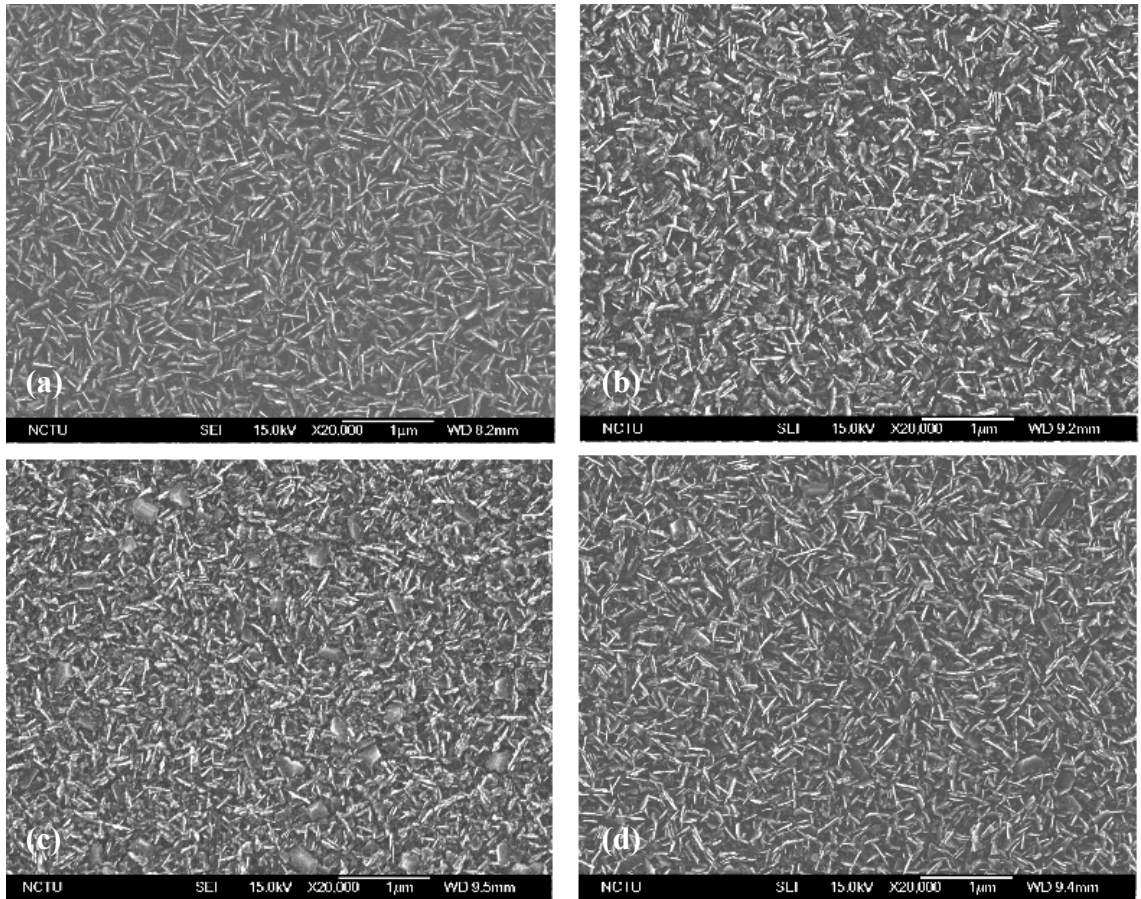


圖 5-19 加入不同濃度氮氣，(a) p10-0% N_2 ，(b) p24-0.5% N_2 ，(c) p25-1% N_2 ，(d) p26-1.5% N_2 。

5-4-9 以(111) 面向之鑽石以及不規則鑽石為基材之比較

如同前面敘述的，根據 Hamilton and Seidensticker 當年所提出的理論，在晶體缺陷的凹角處，也就是雙晶面的交接地帶，有更高的配位數，所以比其他的平坦晶面，更容易鍵結成長。根據文獻，經過 TEM 的觀察，知道(111)面向的晶體之內，會有較多的雙晶缺陷(圖 5-20)[80]，並且其雙晶面並不會與原來的晶體(111)面平行，而是以接近垂直的方式存在。根據本實驗室陳厚光博士的實驗結果，觀察到大多数的鑽石奈米平板只在鑽石(111)面上成長，並且會與(111)面內的雙晶面平行(圖 5-21)。然而，這是以單一鑽石晶粒以及不規則多晶鑽石為基材的觀察結果。如果改用(111) texture 的鑽石薄膜為生長基材，會是怎樣的結果？若根據前面的理論推測，應該會發現許多接近直立之板狀鑽石存在。

圖 5-23 為本實驗在(111)面向上所生長之板狀鑽石，圖 5-24 為陳厚光博士在多晶鑽石膜上生長之板狀鑽石。我們統計出所有平板鑽石之數量，然後將接近垂直影像面以及略為偏斜之板狀鑽石定義為直立的板狀鑽石，進而計算直立平板佔平板總數的百分比。由此，可以得到前者之直立百分比為 84%，後者直立平板百分比則為 56%，很明顯的發現，前者之直立密度高過後者許多，符合當初的預測。

此外，從 TEM 知道(111)面向的鑽石內部有許多平行的雙晶面。再觀察剛剛兩張 SEM 圖，圖 5-25 可以看到許多平行的板狀鑽石排列，而圖 5-26 則幾乎無這種情況。可以再度推斷這些雙晶面的方向跟板狀鑽石有平行關係。

最後一項，則是夾角的觀察。從圖 5-22，我們知道在同一晶粒內的雙晶，為任一{111}族，交角為 70.5 度。然而為了避免角度之誤差以及取樣之不準確性，對圖 5-23 之取樣限制在：先選擇一組平行之平板，再從中選一個看是否有跟別的平板夾角 70.5 度，可容忍的誤差在 ± 5 度以內。經過比較，觀察到圖 5-27 有許多的平行平板的確與其他平板夾角為 70.5 度左右。然而圖 5-28 則無此種情形。

由比對觀察以及定量的計算結果，可以進一步的確定，在(111)面的雙晶缺陷，的確是造成平板鑽石的成長主因。

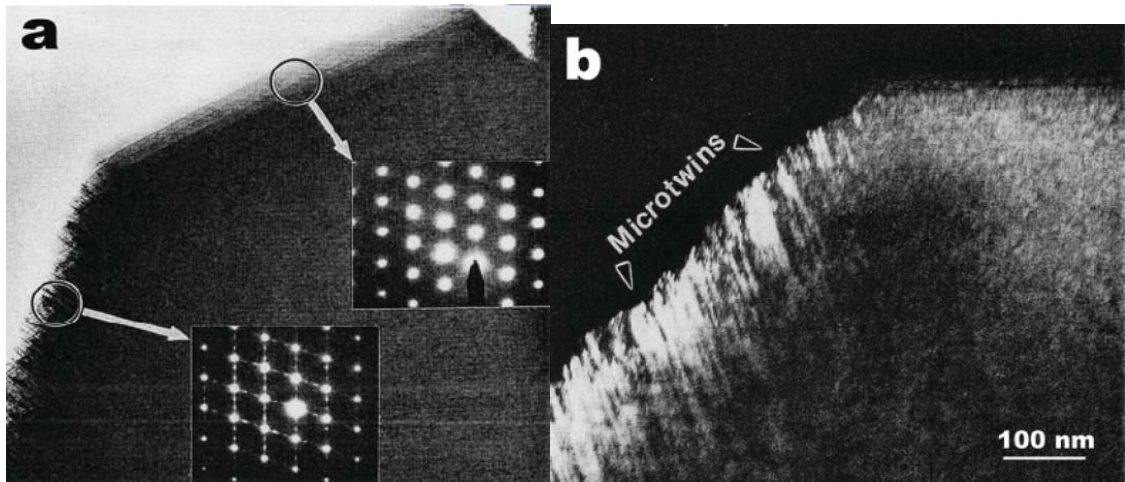


圖 5-20 (a) 鑽石晶粒在 $\{100\}$ 晶面及 $\{111\}$ 晶面邊緣的擇區繞射，發現在 $\{111\}$ 晶面邊緣有雙晶繞射點伴隨鑽石 $[110]$ 晶軸的繞射出現。(b) 從晶粒邊緣的暗視野像來觀察，發現有許多雙晶在 $\{111\}$ 表面之下，並且跟原來 $\{111\}$ 表面不平行[80]。

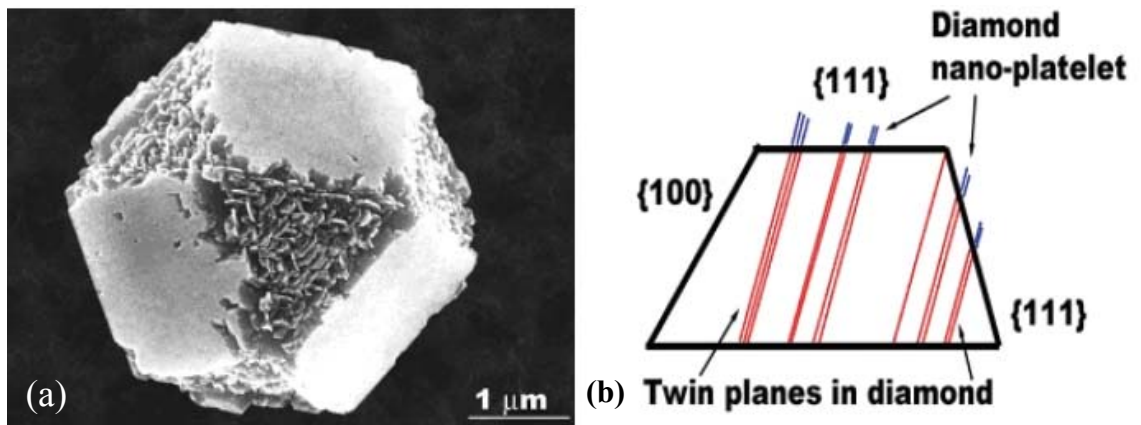


圖 5-21 (a)單一晶粒內板狀鑽石沿 $[110]$ 方向排列，
(b) $\{111\}$ 內部的雙晶面示意圖[71]。

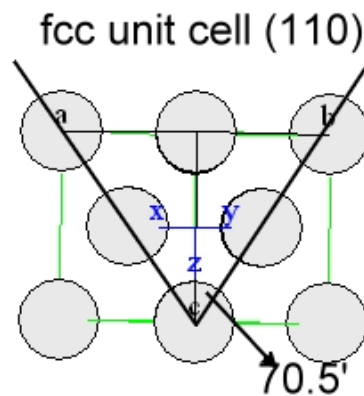


圖 5-22 任意兩 $\{111\}$ 面之夾角關係。

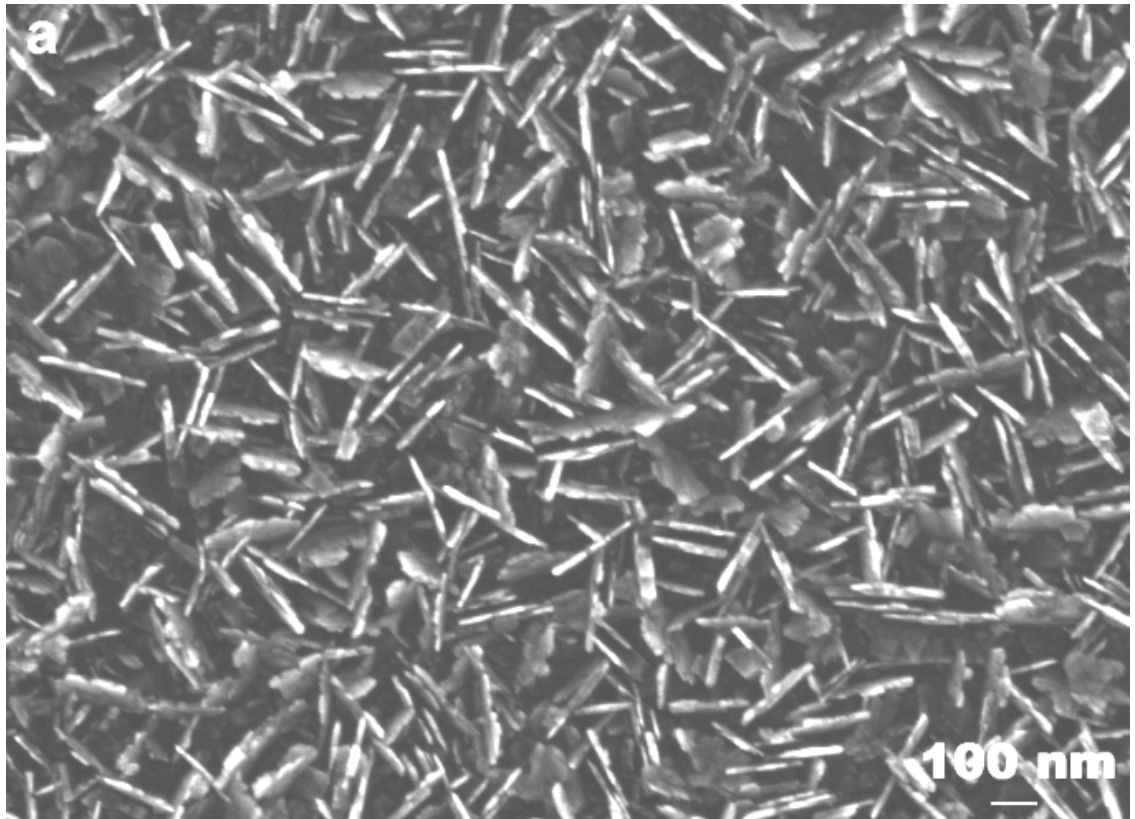


圖 5-23 以(111)texture 鑽石為基材成長之奈米平板鑽石。

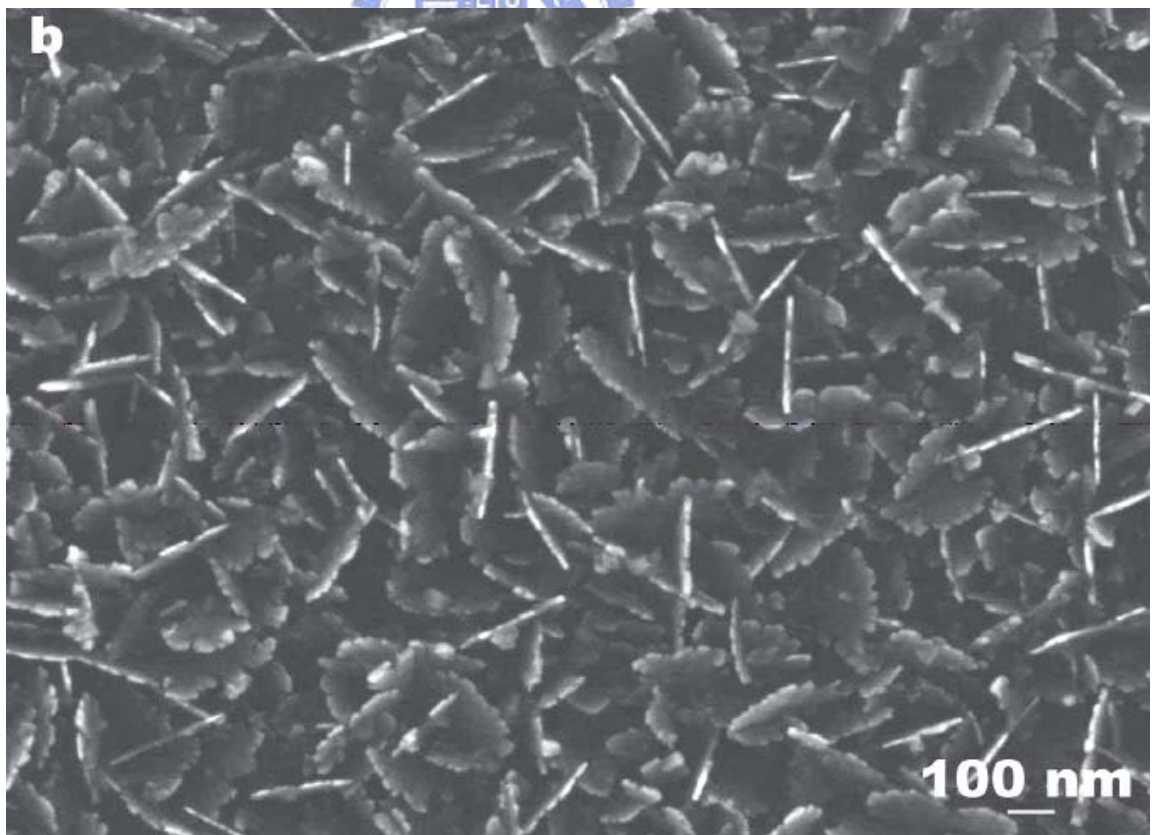


圖 5-24 以凌亂奈米鑽石為基材成長之奈米平板鑽石[71]。

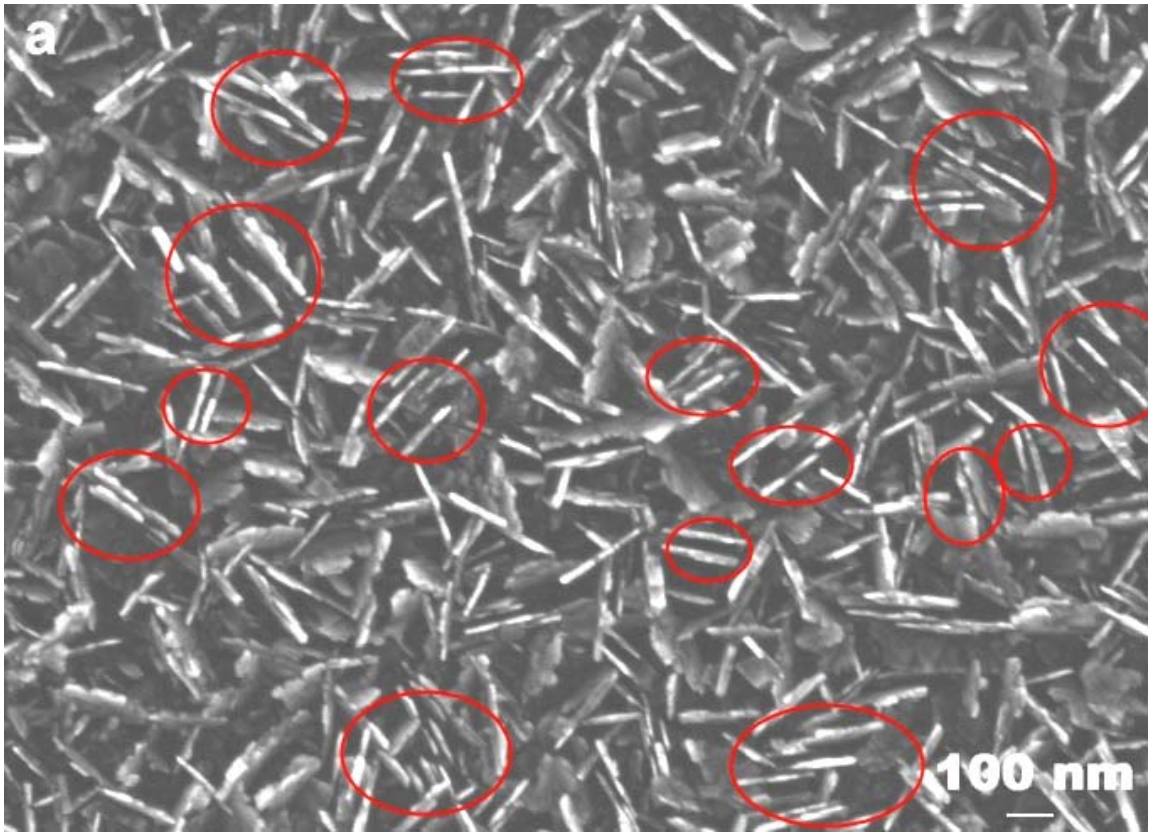


圖 5-25 同圖 5-23，平行平板鑽石之比較。

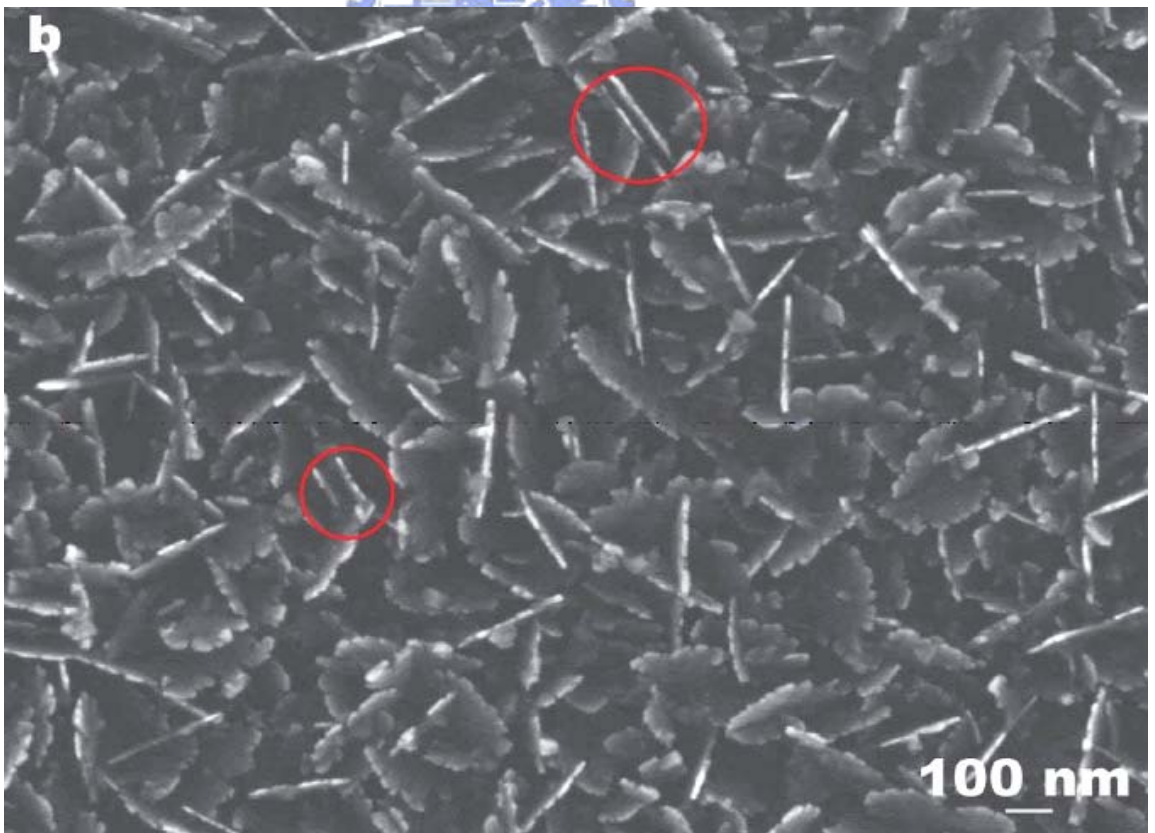


圖 5-26 同圖 5-24[71]，平行平板鑽石之比較。

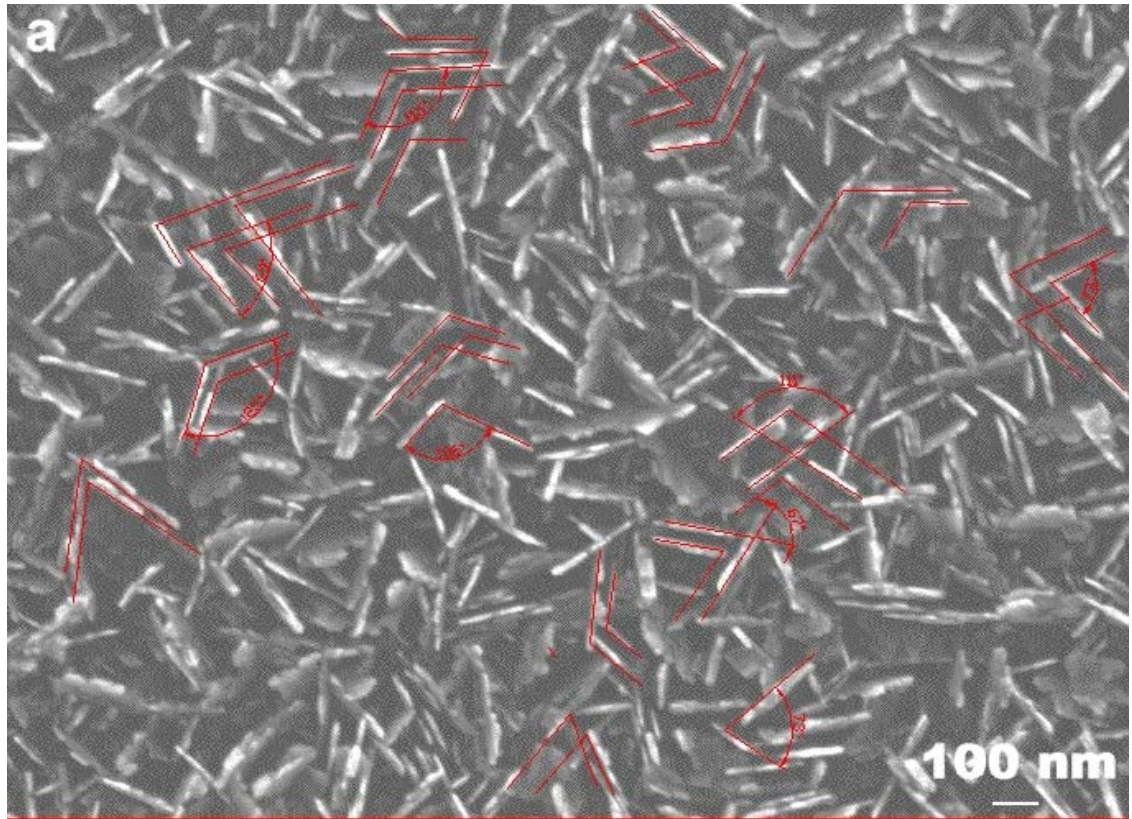


圖 5-27 同圖 5-23，平板鑽石夾角之比較。

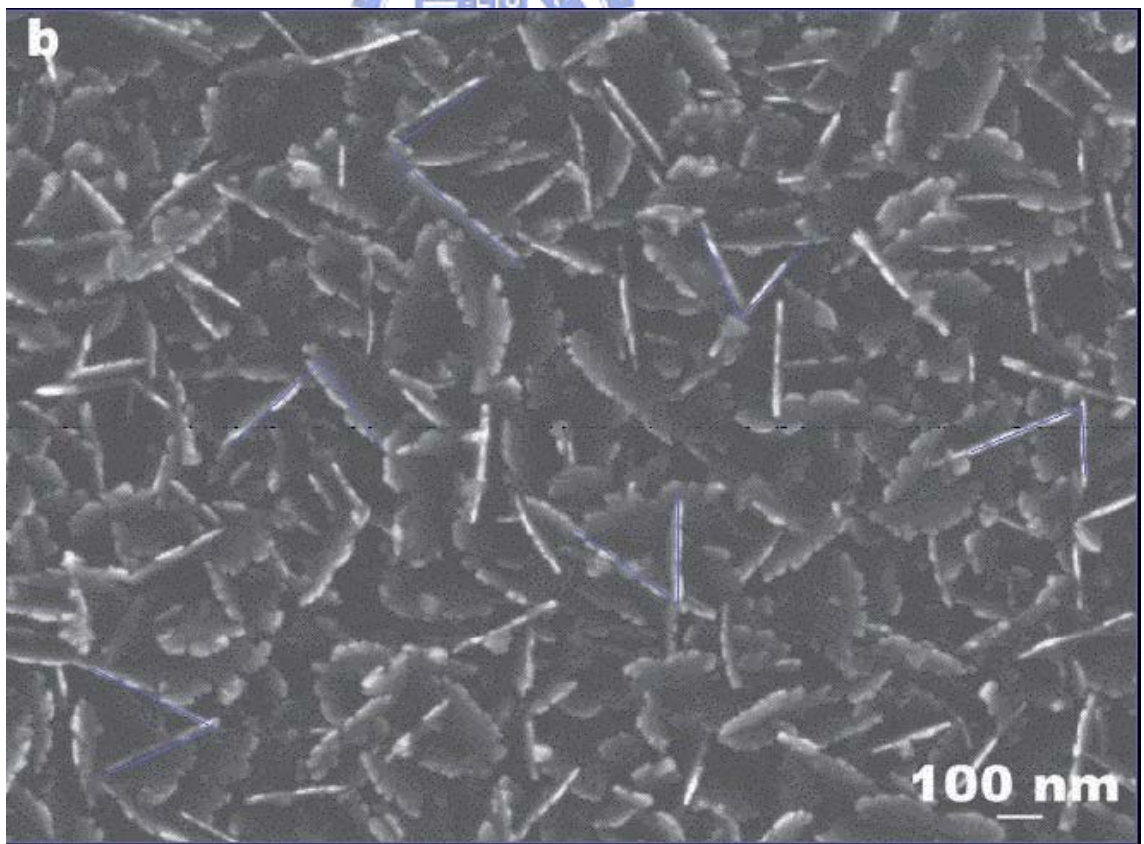


圖 5-28 同圖 5-24[71]，平板鑽石夾角之比較。

5-5 結論

在高溫以及將試片深入電漿的情況下，得到了密度很高的板狀鑽石。根據調整參數的結果，可以得到幾個結論：

1. 成長階段將微波功率調高，可以得到更趨近二維、尺寸越大的板狀鑽石。
2. 壓力調高，可以得到較為規則的六角形板狀鑽石，然而過高的壓力，會造成板狀鑽石的無法成長。
3. 適當的將 CH_4 濃度調高，可以使板狀鑽石尺寸更大且更趨近二維的形式。
4. 板狀邊緣的鋸齒狀並非在成長末期才出現，而是初期就會發生，參數影響應當才是主要原因。
5. 稍低的功率會造成(100)的島狀出現。

電漿內的鑽石成長，是侵蝕與成長同時進行。適當的高溫環境，可以加速板狀鑽石的成長，然而太過高溫的情況，會使得板狀鑽石無法成核。若溫度降低，(100)的成長速率下降，意味著其與(111)面的成長速率相差沒那麼大，則 sub-step 的機制無法形成，因此會減緩板狀鑽石的成長速度，並且加寬其厚度；而此時(100)的成長速率還是大於(111)，於是造成島狀的形成。甲烷濃度也跟成長有關，濃度的增加可以加速板狀的成長，然而二次成核的情形卻會更加嚴重。

另一方面，以(111)texture 成長板狀鑽石，確實可以發現其與(111)面向鑽石的關係。由於(111)面向的晶體裡面，會含有比較多的雙晶結構，也因此容易造成新的成核成長位置。從定性的觀察以及定量的分析比較，可以大膽推論板狀晶體的形成，的確與(111)面向上的雙晶缺陷有關聯。

第六章 總結

6-1 總結

綜合第四章、第五章的實驗結果與觀察，可以得出以下的結論：

藉由偏壓輔助成核法，可以成功在 Si(111) 基材上生長鑽石。但是偏壓的情況乃是成長與否的最關鍵條件。能量太高，將會破壞成核的叢集原子，無法成核；能量太低，則又無法跨越能障並順利成核。在成長階段，最主要影響表面形貌的乃是甲烷濃度。過高的甲烷濃度將會使氫原子的濃度降低，降低蝕刻作用，使表面增加許多不必要之成核點，顯得紊亂。當微波功率提高，將會看到原來的三角形晶面消失，相信這是因為晶面的生長速率受到溫度的影響。因此，要得到(111) 面向的鑽石，宜要在低溫以及低甲烷濃度的情況下進行。

板狀鑽石之成長，在 800W 時，有許多明顯的(100) 島狀物出現，代表在高溫的時候，(100) 面成長速率會隨溫度增加；而島狀在較低溫的電漿中，並不會出現。另外，此時出現之板狀物較不扁平。若功率提高，則溫度進一步上升，1000W 之板狀鑽石呈現更趨近二維的形式，(100) 面成長速率也跟著上升，所以依據 sub-step 的模式，生成平板的條件是在(100) 面成長速率比較快的情況較為有利。

在(111) 面向的 CVD 鑽石晶體中，有著比較多的雙晶缺陷，且雙晶方向有接近直立於原來(111) 面的現象。比較兩組試片：一組是以(111) 面向之鑽石薄膜為基材成長之板狀鑽石，另一片則是以雜亂之不規則奈米鑽石薄膜為基材。結果經過兩者定量比對後發現，前者有較高的直立百分比。知道同一晶體內任意兩{111} 的雙晶面夾角約為 70.5 度，前者的確也發現到許多夾角 70 度之平板排列。故可依此推斷，(111) 面向鑽石內的雙晶缺陷，是貢獻板狀鑽石成長的另一主因。

6-2 未來展望

合成鑽石是一項悠久的技術與學問。隨著技術的發展，鑽石也能以各種型態被合成。如、奈米單晶鑽石、奈米鑽石鬚晶、奈米線、以及奈米平板鑽石等等。隨著結構的細緻化，這些奈米級的單晶鑽石也可以應用於各方面。不管是在微機電、感測器、場發射等等領域都可以大放異彩。

(111) 面向鑽石的內部缺陷，的確使得(111) 晶面不容易大量呈現。但這或許也是它等待發展的地方。雙晶缺陷可以提供一個良好的成核點，可以應用這天然的

“模具”，塑造出不同型貌的鑽石晶體。奈米平板鑽石也很有應用潛力，比如說作為成長晶種或是元件方面的應用。

尚有許多未知的性質等待發掘探索，相信在未來會有更多的應用。



參考文獻

- [1] Stammer R. Stöckel, M., Janischowsky, K., Ley., L., Albrecht, M. & Stunk, H.P., "Diamond nucleation under bias conditions," J. App. Phys., 83 531 (1998).
- [2] X. Jiang Z. Lin S. T. Lee, "CVD diamond films: nucleation and growth," Mater. Sci. Eng. R., 25 123 (1999).
- [3] Huimin Liu and David S. Dandy, "Diamond Chemical Vapor Deposition Nucleation and Early Growth Stages," Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, (1995).
- [4] R. C. Eden, "Application of diamond substrates for advanced high density packaging," Diamond Rel. Mater., 2 1051-58 (1993).
- [5] A. Tardieu J. Achard, A. Kanaev, A. Gicquel, M.C. Castex, Y. Yokota, K. Hayashi, T. Tachibana, K. Kobashi, "UV Schottky photodiode on boron-doped CVD diamond films," Diamond and Related Mater, 11 423 (2003).
- [6] A.I. Rukovishnikov V.I. Polyakov, L.A. Avdeeva, Z.E. Kunkova, V.P. Varnin, I.G. Teremetskaya, V.G. Ralchenko, "UV Schottky photodiode on boron-doped CVD diamond films," Diamond & Related Materials, 15 1972-75 (2006).
- [7] M.A. Tamor M. Aslam I. Taher, T. J. Potter and R. C. Elder, "Piezoresistive microsensors using p-type CVD diamond films," Sensors and Actuators, 45 35-43 (1994).
- [8] and E. Obermeier O. Dorsch M. Werner, "High-temperature pressure sensor using p-type diamond piezoresistors," Diamond Rel. Mater., 4 873 (1995).
- [9] Robert F. Davis, "Diamond Films and Coatings Development, Properties, and Applications," Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, (1992).
- [10] et al Bernhard Dischler, "Low-Pressure Synthetic Diamond Manufacturing and Applications," Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 364 (1998).
- [11] Koji Kobashi, "Diamond Films," Elsevier Ltd., 300 (2005).
- [12] H. Liander, ASEA JI, 28 [97-98] (1992).
- [13] H. T. Hall, "Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the 'Belt'," Rev. Sci. Instr., 31 125 (1960).

- [14] P. S. DeCarli and J. C. Jamieson, "Formation of Diamond by Explosive Shock," Science, 133 182 (1961).
- [15] W. G. Eversole, Synthesis of diamond, U.S. Patents 3,030,187, and 3,030,188 (1962).
- [16] B. V. Spitzyn D. V. Fedoseev B. V. Derjaguin, D. V. Lukyanovich, B. V. Ryabov, and A. V. Lavrentev, "Filamentary diamond crystals," J. Cryst. Growth, 2 [380-384] (1968).
- [17] and W. S. Stanko H. A. Will J. C. Angus, "Growth of diamond seed crystals by vapor deposition," J. Appl. Phys., 39 [2915-2922] (1968).
- [18] J. J. Lander and J. Morrison, "Low energy electron diffraction study of the (111) diamond surface," Surf. Sci., 4 [3] 241 (1966).
- [19] R. Messier and P. K. Bachmann, "Emerging technology of diamond thin films," C&EN, 67 [20] (1989).
- [20] J. C. Angus, "History and current status of diamond growth at metastable conditions," in Proc. First Int. Symp. on Diamond and Diamond-like Films, Pennington, New Jersey, Electrochem Soc., 1-13 (1989).
- [21] A. Lettington et al., "Thin Film Diamond," Chapman & hall for The Royal Society., 4 (1992).
- [22] T. Mitomo T. Ohta, E. Kondoh, and K. Ohtsuka, "An investigation of product distributions in microwave plasma for diamond growth," J. Appl. Phys., 70 [8] 4532-39 (1991).
- [23] L. Hsu Wen Mark C. McMaster, Michael E. Coltrin, David S. Dandy, Ciaran Fox, "Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH₄ versus C₂H₂," Diamond and Related Materials, 4 [7] 1000-08 (1995).
- [24] Stephen J. Harris, "Mechanism for diamond growth from methyl radicals," Appl. Phys. Lett., 56 [23] (1990).
- [25] M. P. D'Evelyn C. J. Chu, R. H. Hange, and J. L. Margrave, "Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition: Carbon-13 studies," J. Appl. Phys., 71

[3] (1992).

[26] and Frank M. Cerio Wayne A. Weimer Curtis E. Johnson, "Efficiency of methane and acetylene in forming diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition," *J. Mater. Res.*, 7 [6] (1992).

[27] M. Kamo Y. Sato S. Matsumoto, N. Setaka, "Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21 183 (1982).

[28] B. V. Spitzyn D. V. Fedoseev B. V. Derjaguin, D. V. Lukyanovich, B. V. Ryabov, and A. V. Lavrentev, "The synthesis of diamond at low pressure," *Scientific America*, 233 102 (1975).

[29] Y. Matsui S. Matsumoto, "Electron microscopic observation of diamond particle grown from the vapor phase," *J. Mater. Sci.*, 18 1785 (1983).

[30] S. Mitura, "Nucleation of diamond powder particles in an RF methane plasma," *J. Cryst. Growth*, 80 417 (1987).

[31] D. Huang R. Kematick M. Frenklach, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. Koba, "Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase," *J. Appl. Phys.*, 66 395 (1989).

[32] P. O. Joffreau R. Haubner, B. Lux, "Low pressure diamond growth on refractory metals," *Int. J. Ref. Hard Metals*, 7 186 (1988).

[33] T. Yoshida and K. Akashi Y. Kojima K. Mitsuda, "The growth of diamond in microwave plasma under low pressure," *Sci.*, 22 1557 (1987).

[34] Zhangda Lin Y. W. Lam S. T. Lee, Yan Chen, Qjin Chen, "Pressure effect on diamond nucleation in a hot-filament CVD system," *Phys. Rev. B*, 55 15937 (1997).

[35] QijinChen Xiaowei Su Jie Yang, Zhangda Lin, "Si + implantation: A pretreatment method for diamond nucleation on a Si wafer," *Appl. Phys. Lett.*, 66 [24] 3284 (1995).

[36] T. Kimura T. Kanai S. Yugo, T. Muto, "Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, 58 1036 (1991).

[37] Te-Fu Chang Li Chang, "Diamond deposition on Si (111) and carbon face 6H-SiC (0001) substrates by positively biased pretreatment," *Diamond and Related Materials*, 11 [509-512] (2002).

- [38] Ma B.R. Stoner, G-H.M., Wolter, S.D. & Glass, J.T., "Characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on silicon by invacuo surface analysis and transmission electron microscopy," *Phys. Rev. B*, 45 11067 (1992).
- [39] L. Ley R. Stöckel M. Stammer, M. Albrecht, and H. P. Strunk, "Diamond nucleation on silicon during bias treatment in chemical vapour deposition as analysed by electron microscopy," *Diam. Relat. Mater.*, 6 747 (1997).
- [40] M. Aoki and H. Kawarada M. Katoh, "Plasma-enhanced diamond nucleation on Si," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 194 (1996).
- [41] Y. Prior J. Bühler, "Study of morphological behavior of single diamond crystals," *J. Crystal Growth*, 209 779 (2000).
- [42] and P. Koidl N. Herres C. Wild, "Texture formation in polycrystalline diamond films," *J. Appl. Phys.*, 68 793 (1990).
- [43] and H. Nagasawa T. Suesada H. Kawarada, "Heteroepitaxial growth of smooth and continuous diamond thin films on silicon substrates via high quality silicon carbide buffer layers," *Appl. Phys. Lett.*, 66 583 (1995).
- [44] X. Jiang and C.-P. Klages, "Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon," *Diamond Relat. Mater.*, 2 1112 (1993).
- [45] J. P. Bade S. Sahaida B. R. Stoner, P. Southworth, and P. J. Ellis, "Textured diamond growth on (100) p-SiC via microwave plasma chemical vapor deposition," *J. Mater. Res.*, 8 1334 (1993).
- [46] and J. T. Glass W. Zhu P. C. Yang, "Nucleation of oriented diamond films on nickel substrates," *J. Mater. Res.*, 8 1773 (1993).
- [47] and J. T. Glass P. C. Yang W. Zhu, "Oriented diamond films grown on nickel substrates," *Appl. Phys. Lett.*, 63 1640 (1993).
- [48] Peichun Yang Denise A. Tucker Wei Liu, and Jeffrey T. Glass, "Nucleation of oriented diamond particles on cobalt substrates," *J. Appl. Phys.*, 78 (1995).
- [49] Yoshihiro Shintani, "Growth of highly (111)-oriented, highly coalesced diamond films on platinum (111) surface: A possibility of heteroepitaxy," *J. Mater. Res.*, 11 [12] (1996).

- [50] Koichi Miyata Yoshihiro Yokota Takeshi Tachibana, Takashi Onishi, and Koji Kobashi, Masayoshi Tarutani, Yoshizo Takai, and Ryuichi Shimizu, Yoshihiro Shintani, "Diamond films heteroepitaxially grown on platinum (111)," *PHYSICAL REVIEW B*, 56 [24] (1997).
- [51] Susumu Ikeda and Masamitsu Nagano, "Deposition of (111) oriented Diamond Films on Palladium by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 882-84 (1999).
- [52] J.L. Chen T.S. Lin L. Chang, F.R. Chen, "Transmission electron microscopy study of diamond nucleation on 6H-SiC single crystal with possibility of epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, 62 344 (1993).
- [53] Stanislav Lilov and Shigehiro Nishino Yasuaki Hayashi Xi Li, "Bias-enhanced Nucleation of Oriented Diamond on Singlecrystalline 6H-SiC Substrates," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 1370-73 (1997).
- [54] Satoshi Koizumi and Tadao Inuzuka, "Initial Growth Process of Epitaxial Diamond Thin Films on cBN single Crystal," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 3920-27 (1993).
- [55] W. A. Yarbrough, "Current research problems and opportunities in the vapor phase synthesis of diamond and cubic boron nitride," *J. Vac. Sci. Technol.*, 9 1145 (1991).
- [56] S. Geier R. Hessmer M. Schreck, B. Rauschenbach and B. Stritzker, "Structural characterization of diamond films grown epitaxially on silicon," *Diamond Relat. Mater.*, 3 510 (1994).
- [57] T. Kimura N. Nakamura S. Yugo, "Analysis of heteroepitaxial mechanism of diamond grown by chemical vapor deposition," *Diamond Relat. Mater.*, 7 1017 (1998).
- [58] T. F. Chang L. Chang, "Growth of highly-oriented diamond films on 6H-SiC (0001) and Si(111) substrates and the effect of carburization," *Diamond Relat. Mater.*, 11 509 (2002).
- [59] V. Buck G. F. Zhang, "A simple method to grow textured (1 1 1) diamond thin films in a hot-filament CVD system," *Applied Surface Science*, 207 121-27 (2003).
- [60] Jie Yang Yan Chen Qijin Chen, Zhangda Lin, "Oriented and textured growth of (111) diamond on silicon using hot filament chemical vapour deposition," *Thin Solid*

Films, 274 160-64 (1996).

[61] and R. Messier W. Drawl Y. Hayashi, "Temperature dependence of nucleation density of chemical vapor deposition diamond," Jpn. J. Appl. Phys., 31 193-96 (1992).

[62] and F. Le Normand S. Hubert J. C. Arnault, "Silicon Etching during the HFCVD Diamond Growth," J. Phys. Chem. B, 102 4856-64 (1998).

[63] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Origin of the 1150-cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond," Phys. Rev. B, 63 121405 (2001).

[64] Jong-Lam Lee Hyuk-Ju Ryu, and Jung Ho Je, "Near Perfect Heteroepitaxy of Diamond Islands on Si(111)," Chem. Vap. Deposition, 7 [1] (2001).

[65] D.R. Hamilton and R.G. Seidensticker, "Propagation mechanism of germanium dendrites," J. Appl. Phys., 31 (1960).

[66] John C. Angus and Mahendra Sunkara, "Twinning and faceting in early stages of diamond growth by chemical vapor deposition," J. Mater. Res., 7 [11] (1992).

[67] Keiji Hirabayashi Akeshi Kimura and Yoichi Hirose, "Morphology of flattened diamond crystals synthesized by the oxy-acetylene flame method," Appl. Phys. Lett., 62 [4] (1993).

[68] Keiji Hirabayashi Seiichiro Matsumoto, "Flattened diamond crystals synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition in a CO-H₂ system," J. Appl. Phys., 75 [2] (1994).

[69] J. A. Timmons and D. L. Black R. V. Mehta R. Jagannathan, "Anisotropic growth of twinned cubic crystals," Phys. Rev. B, 48 13261 (1993).

[70] N. B. Ming and I. Sunagawa, "Twin lamellae as possible self-perpetuating step sources," J. Cryst. Growth, 87 13 (1988).

[71] 陳厚光, "奈米平板鑽石成長及基材晶向對鑽石異質成核影響之研究," 國立交通大學博士論文, (2005).

[72] Doh-Yeon Kim Nong M. Hwang Jae-Wook Lee, "Growth morphology of perfect and twinned face-centered-cubic crystals by Monte Carlo simulation," Journal of Crystal Growth, 250 538-45 (2003).

[73] L. R. Martin J. D. Graham M. P. D'Evelyn, "(100) versus (111) diamond growth

- from methyl radicals and/or acetylene," J. Crystal Growth, 231 506 (2001).
- [74] L. R. Martin J. D. Graham M. P. D'Evelyn, "The role of methyl radicals and acetylene in (100) vs. (111) diamond growth," Diamond Relat. Mater., 10 1627 (2001).
- [75] K. Hassouni F. Silva A. Gicquel, "Diamond growth mechanism in various environments," J. Electrochem. Soc., 147 2218 (2000).
- [76] D. A. Drabold S. H. Yang D. Alfonso, "Ab initio studies of hydrocarbon adsorption on stepped diamond surfaces," Phys. Rev. B, 50 15369 (1994).
- [77] S. Farhat O. Leroy K. Hassouni, A. Gicquel, "Modeling of H₂ and H₂/CH₄ Moderate-Pressure Microwave Plasma Used for Diamond Deposition," Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18 [3] (1998).
- [78] Miki Irie Kyo Ohtsubo Hideaki Maeda, Nobutaka Ohya, Katsuki Kusakabe, and Shigeharu Morooka, "Determination of diamond (100) and (111) growth rate and formation of highly oriented diamond film by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition," J. Mater. Res., 10 [12] (1995).
- [79] David N. Belton and Steven J. Schmieg, "Nucleation of chemically vapor deposited diamond on platinum and nickel substrates," Thin Solid Films, 212 68-80 (1992).
- [80] R. E. Clausing J. Bentley Z. L. Wang, L. Heatherly, and L. L. Horton, "Direct correlation of microtwin distribution with growth face morphology of CVD diamond films by a novel TEM technique," J. Mater. Res., 9 [6] (1994).

