

# 國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

(100)矽基材上立方晶碳化矽層對方向性鑽石形成之  
影響

The effect of cubic SiC on formation of oriented diamonds on  
Si(100) substrates

研究生：許欣怡

指導教授：張立 博士

中華民國九十六年七月

**(100)矽基材上立方晶碳化矽層對方向性鑽石形成之影響**

The effect of cubic SiC on formation of oriented on Si(100)  
substrates

研 究 生：許欣怡

**Student : Hsin-Yi Hui**

指 導 教 授：張 立

**Advisor : Li Chang**



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

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 六 年 七 月

# (100)矽基材上立方晶碳化矽層對方向性鑽石形成之影響

研究生：許欣怡

指導教授：張立博士

國立交通大學 材料科學與工程研究所

## 摘要

本論文主要探討以微波電漿化學氣相沉積(MPCVD)立方晶碳化矽( $\beta$ -SiC)及鑽石薄膜的形成過程，並分析其晶向分布。論文第一部分主要探討製程參數對於碳化矽層形成之影響，藉由使用不同的反應氣體、微波功率的大小、偏壓時間的長短，以此控制 $\beta$ -SiC層的形成。第二部分則是藉由所製成之性質佳的 $\beta$ -SiC，以控制反應氣體濃度及製程溫度，成長方向性鑽石薄膜，並探討製成之 $\beta$ -SiC對方向性鑽石膜成長關聯性

在碳化矽製程部分，藉由上電極的使用，以丙烷和氫氣作為氣體源，碳化加熱 Si(100)基材，使表面覆蓋一層碳化層，接續對基材施以負偏壓輔助碳化矽形成。經由改變偏壓階段的微波功率及偏壓時間可以控制 $\beta$ -SiC的成份比例、顆粒尺寸及排列密度。分析技術方面，應用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察表面形貌及顆粒尺寸；X光繞射儀(XRD)及X光光電子能譜儀(XPS)分析結構相與化學組成；穿透式電子顯微鏡(TEM)分析 $\beta$ -SiC與矽基材介面的關係。 $\beta$ -SiC形貌呈長條形島狀物，長寬尺寸各為 $0.2\mu\text{m}$ 及 $0.1\mu\text{m}$ 。

在鑽石薄膜成長部分，以甲烷和氫氣作為反應氣體，比較基材在電漿球的不同位置及不同的甲烷濃度對於方向性鑽石膜成長的影響。利用SEM、XRD及Raman光譜儀對鑽石膜作表面形貌、晶向及鍵結情形作

分析，並對前製程製備之碳化矽層與鑽石膜成長的影響作分析與討論。

藉由具有<100>織構的  $\beta$ -SiC，在適宜的成長溫度，即 700°C 及甲烷濃度 1% 的沉積條件下，可以在 1 小時的成長過程得到磊晶比例高達 38% 且具有<100>織構的高品質鑽石薄膜。



# **The effect of cubic-SiC on formation of oriented diamonds on Si(100) substrates**

**Student : Hsin-Yi Hui**

**Advisor : Dr. Li Chang**

Department of Materials Science and Engineering  
National Chao Tung University

## **Abstract**

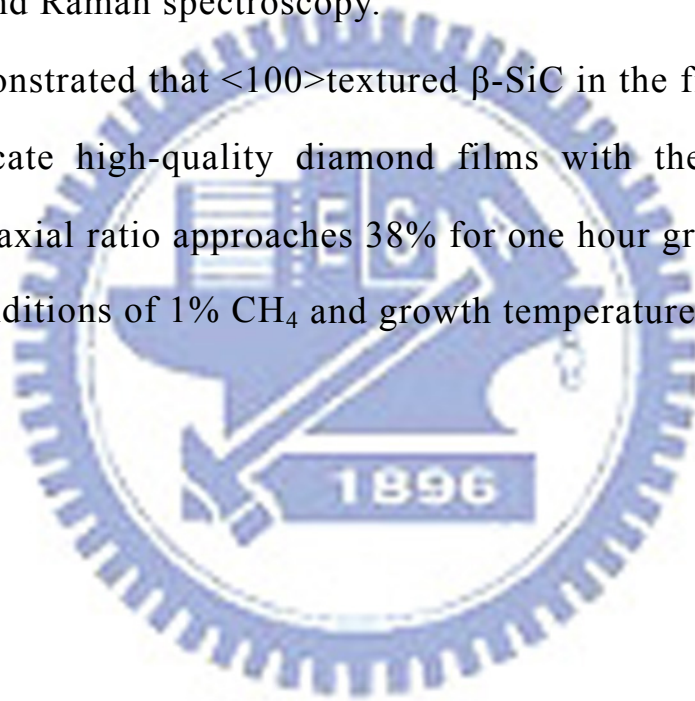
This dissertation focuses on the study of formation of cubic SiC ( $\beta$ -SiC) and oriented diamond film by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD). In the first part of the dissertation, the main focus is on formation of  $\beta$ -SiC buffer layer using various deposition parameters including precursors, microwave power, and bias time. In the second part, the fabricated  $\beta$ -SiC was used as the substrate for the study of growth of oriented diamonds.

Before SiC growth, carburization MPCVD had been performed using propane and methane as carbon sources. The  $\langle 100 \rangle$   $\beta$ -SiC layers on Si(100) substrates were synthesized by MPCVD using a mixture of propane and hydrogen gases as precursors with the application of a negative bias on the specimen. The morphology, crystallinity and chemical bonding after  $\beta$ -SiC formation on Si substrates were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and transmission electron microscopy (TEM). It is

found that the microwave power and the bias time have great influence on the formation of  $\alpha$ -SiC and  $\beta$ -SiC phases, their sizes and the density. The  $\beta$ -SiC islands exhibit a stripe morphology with width and length of  $0.2\mu\text{m}$  and  $0.1\mu\text{m}$ , respectively.

In the diamond thin film growth process, only methane in hydrogen was used as reacted gases. Temperature and methane concentration are the major factors affecting oriented diamond growth based on the results of SEM, XRD, and Raman spectroscopy.

It is demonstrated that  $\langle 100 \rangle$ -textured  $\beta$ -SiC in the first process can be used to fabricate high-quality diamond films with the  $\langle 100 \rangle$ -texture in which the epitaxial ratio approaches 38% for one hour growth under proper deposition conditions of 1%  $\text{CH}_4$  and growth temperature at  $700^\circ\text{C}$ .



## 誌謝

在碩士班的兩年內，能夠在張立老師的實驗室做研究及學習真的是件很幸運的事，有對於研究很執著的老師殷殷指導，以及實驗室學長、同學及學弟們的照顧與關心，使我碩士班的生活很快樂也學到很多東西。

能夠取得碩士學位首先我要感激我的指導老師張立老師，他在研究給予我很多的指導，使我到有脈可循地進行我的研究。感謝實驗室的俊安、岳翰、家豪、東杰及厚光學長們的關懷及指導，鑽石組大哥阿坤學長給予我實驗上很多寶貴的建議與協助，使我突破窘境；峻彥、炯朝及珮吟我的同學們，大家從碩一入學後就一起修課一起學習儀器，感情特別地好。特別還要感謝峻彥給予我在 TEM 及 XPS 分析上的協助，感謝剛進來實驗室的尉霖不厭其煩地教我製備 TEM 試片及陪我修 pips；議森在 AFM 分析的幫忙，坤安、勝民、原安及志宇為我奔波雜事，使我省事不少。特別還要感謝潘扶民實驗室的建融與智傑在 XPS 及 AES 上的幫忙，讓我如期完成我的論文。再來，還有我的一堆好友，玲麗、君如、心韻、婉琪、婷婷及伊茹學姊不斷地給我鼓勵，在我最低潮的時候拉了我一把。

最後我要感謝的是給予我生命的父母，沒有他們殷勤教導，給我無壓力的生活環境唸書學習，使我能夠順利念完碩士班，希望能夠在畢業後能多些時間陪陪他們。

# 目 錄

	頁次
中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	iii
誌 謝 .....	v
目 錄 .....	vi
表 目 錄 .....	x
圖 目 錄 .....	xi
<b>第一章 緒論</b> .....	<b>1</b>
1.1 前言 .....	1
1.2 鑽石的基本性質與應用 .....	2
1.2.1 鑽石的結構 .....	2
1.2.2 鑽石的基本性質 .....	3
1.2.3 鑽石的應用 .....	4
1.3 論文概要 .....	8
<b>第二章 文獻回顧</b> .....	<b>9</b>
2.1 碳的結構 .....	9
2.1.1 鑽石結構 .....	9
2.1.2 石墨結構 .....	10
2.1.3 類鑽碳結構 .....	10
2.1.4 巴克球結構 .....	10
2.1.5 奈米碳管結構 .....	11
2.2 人工合成鑽石之沿革 .....	14
2.2.1 高溫高壓法 .....	14



2.2.2 觸媒高溫高壓法.....	15
2.2.3 震波法.....	15
2.2.4 化學氣相沉積法.....	16
2.2.5 微波電漿化學氣相沉積技術.....	20
2.3 碳化矽的相關文獻回顧.....	22
2.3.1 碳化矽的分類.....	22
2.3.2 碳化矽的製程方法.....	24
2.3.3 以 CVD 系統沉積的立方晶碳化矽之形成.....	26
2.4 CVD 鑽石成核成長機制.....	27
2.4.1 鑽石反應機制.....	27
2.4.2 鑽石成核機制.....	28
2.4.3 鑽石成長機制.....	29
2.4.4 電漿溫度對鑽石薄膜製程之影響.....	31
2.5 提高成核密度的方法.....	33
2.5.1 刮痕法.....	33
2.5.2 種晶法.....	33
2.5.3 離子佈值法.....	32
2.5.4 碳化法.....	33
2.5.5 偏壓輔助成核法.....	34
2.6 在 $\beta$ -SiC 上成長鑽石薄膜的文獻回顧.....	36
2.6.1 在 $\beta$ -SiC 基材上成長鑽石薄膜.....	36
2.6.2 $\beta$ -SiC 與鑽石磊晶關係的證實.....	39
2.7 研究動機.....	41
<b>第三章 實驗方法與步驟...</b> .....	<b>42</b>
3.1 實驗流程.....	42

3.2 製程設備.....	43
3.3 實驗步驟.....	46
3.3.1 碳化矽( $\beta$ -SiC)層的製程步驟.....	46
3.3.2 鑽石薄膜的製程步驟.....	47
3.4 分析儀器.....	48
3.4.1 掃描式電子顯微鏡.....	48
3.4.1 X 光繞射儀.....	49
3.4.3 X 光光電子能譜儀.....	50
3.4.4 拉曼光譜儀.....	52
3.4.5 原子力顯微鏡.....	53
3.4.6 穿透式電子顯微鏡.....	53
3.4.7 TEM 試片的製備.....	54
<b>第四章 碳化矽之成長及製程.....</b>	<b>56</b>
4.1 前言.....	56
4.2 流程介紹.....	57
4.3 碳化階段.....	58
4.3.1 碳化層的存在.....	58
4.3.2 甲烷與丙烷在碳化過程之表面形貌分析-AFM 及 SEM 分 析.....	61
4.3.3 甲烷與丙烷在碳化過程之 XPS 分析.....	64
4.4 偏壓階段.....	69
4.4.1 碳化矽層的形成.....	69
4.4.2 偏壓階段通甲烷或丙烷對碳化矽形成之影響.....	76
4.5 改變偏壓階段之微波功率對於碳化矽層形成之影響.....	80
4.5.1 實驗參數設定.....	80

4. 5. 2 SEM 之分析.....	81
4. 5. 3 XRD 之分析.....	83
4. 5. 4 XPS 之分析.....	86
4. 5. 5 偏壓階段改變微波功率之總結.....	89
4. 6 改變偏壓階段之時間對於碳化矽層形成之影響.....	90
4. 6. 1 實驗參數設定.....	90
4. 6. 2 SEM 之分析.....	90
4. 6. 3 XRD 之分析.....	94
4. 6. 4 XPS 之分析.....	97
4. 6. 5 偏壓階段改變偏壓時間之總結.....	99
4. 7 碳化矽層與矽基材界面之關係.....	100
4. 8 對於碳化矽形成機制之推論.....	104
4. 9 結論.....	105
<b>第五章 高方向性鑽石膜之成長.....</b>	<b>107</b>
5. 1 前言.....	107
5. 2 實驗流程.....	107
5. 3 實驗結果與討論.....	109
5. 3. 1 沿用上電極製程之分析結果.....	109
5. 3. 2 取掉上電極製程之分析結果.....	109
5. 3. 3 以偏壓階段 30 sec、1 min 及 3 min 所製備的碳化矽層作鑽石膜成長.....	118
5. 4 結論.....	128
<b>第六章 結論.....</b>	<b>129</b>
<b>參考文獻.....</b>	<b>132</b>
<b>附錄一.....</b>	<b>140</b>

# 表目錄

	頁次
表 1-1 鑽石的優越性質及其實例.....	7
表 1-2 鑽石、 $\beta$ -SiC 及矽的性質比較.....	7
表 2-1 不同 CVD 合成法的特性比較表.....	19
表 2-2 碳化矽幾種常見的 Polytype 及其命名規則.....	23
表 2-3 以 MPCVD 在 $\beta$ -SiC 上長 HOD 的實驗參數.....	38
表 3-1 拉曼光譜波數與碳物種之關係.....	52
表 4-1 碳化階段通以丙烷/甲烷之實驗參數.....	60
表 4-2 丙烷裂解後可能之氣體活性基反應.....	68
表 4-3 偏壓階段通以丙烷/甲烷之實驗參數.....	69
表 4-4 XPS C(1s)之各鍵結訊號相對偏移值.....	78
表 4-5 偏壓階段以不同微波功率之實驗參數.....	80
表 4-6 偏壓階段在不同微波功率下，碳化矽顆粒的尺寸、排列整齊 度之比較及鑽石核種之成核密度大小.....	83
表 4-7 $\beta$ -SiC 在 XRD 分析的各訊號峰強度比例及晶面取向.....	85
表 4-8 偏壓階段改變偏壓時間之實驗參數.....	90
表 4-9 微波功率 900W，不同偏壓時間下之碳化矽顆粒的尺寸及鑽 石核種之成核密度大小.....	93
表 4-10 $\beta$ -SiC 在 XRD 分析的各訊號峰強度比例及晶面取向.....	96
表 5-1 取掉上電極製程，以不同甲烷濃度作鑽石成長之實驗參數...	115

# 圖目錄

	頁次
圖 1-1 鑽石的應用.....	6
圖 1-2 鑽石立方結構.....	3
圖 1-3 鑽石結構與石墨結構示意圖.....	3
圖 2-1 碳的溫度和壓力相圖.....	12
圖 2-2 碳六十的結構.....	13
圖 2-3 奈米碳管的結構.....	13
圖 2-4 鑽石結構與石墨結構.....	13
圖 2-5 (a) Bridgman 壓缸棒管式(piston-cylinder)。(b)無壓缸對頂式 (Bridgman Anvils)的高壓機構圖.....	15
圖 2-6 一般在低壓化學氣相沉積系統中主要反應的示意圖.....	18
圖 2-7 NIRIM 所發表的微波電漿輔助化學氣相沉積系統.....	21
圖 2-8 ASTeX 的微波電漿輔助化學氣相沉積系統.....	22
圖 2-9 碳化矽之立體結構圖.....	23
圖 2-10 常見的 SiC Polytype 堆疊方式.....	24
圖 2-11 氫活性基與鑽石成長面的反應.....	28
圖 2-12 鑽石成核成長過程之示意圖.....	29
圖 2-13 成長參數 $\alpha$ 與鑽石晶體形貌的關係圖.....	30
圖 2-14 甲烷與基材溫度對鑽石晶體結構的關係圖.....	32
圖 2-15 基材溫度影響薄膜結構合成之模型圖 (a) 高溫狀態,(b) 低溫 狀態.....	32
圖 2-16 Stoner 等人對鑽石核種在矽基材成核的示意圖.....	36
圖 2-17 Stoner 等人在 $\beta$ -SiC 成長所得的高方向性鑽石(HOD).....	37
圖 2-18 顯示 Volmer-Weber growth of diamond films on $\beta$ -SiC(001)	

	(a) 核在 $\beta$ -SiC protrusions 間的溝槽裡(dark area), (b)鑽石沿著溝槽成長.....	38
圖 2-19	經 BEN 處理後的 $\beta$ -SiC(001)表面 SEM 圖.....	39
圖 2-20	鑽石核種在 $\beta$ -SiC(100)成長的過程圖.....	39
圖 2-21	矽基材上成長 HOD 的 SEM 影像, 膜厚為 $6.5\mu\text{m}$ .....	40
圖 2-22	HOD 晶粒合併 (a) plan-view SEM 影像, (b) cross-section SEM 影像.....	40
圖 2-23	鑽石/矽磊晶之 cross-section HRTEM 影像.....	40
圖 3-1	理想的 HOD 製程流程.....	43
圖 3-2	ASTeX 1.5kW 微波電漿輔助化學氣相沈積系統.....	45
圖 3-3	上電極.....	47
圖 3-4	上電極擺放的位置示意圖.....	48
圖 3-5	XPS 光電子產生過程示意圖.....	51
圖 4-1	實驗流程圖.....	57
圖 4-2	以低濃度甲烷及丙烷碳化矽基材之 XRD 分析結果 (a) 甲烷; (b) 丙烷.....	60
圖 4-3	(a) 矽基材表面經甲烷濃度 0.66%碳化加熱一小時之 AFM 圖 (b) 矽基材表面經丙烷濃度 0.66%碳化加熱一小時之 AFM 圖 (c) 矽基材表面經甲烷濃度 0.66%碳化加熱一小時之 RMS 值 (d) 矽基材表面經丙烷濃度 0.66%碳化加熱一小時之 RMS 值.....	62 63
圖 4-4	各別以甲烷及丙烷碳化後的表面形貌之 SEM 圖(倍率 9K), 各別為(a)甲烷 (b)丙烷.....	64
圖 4-5	碳化後表面白色顆粒的 AES 成份分析圖 (a) 對照之 SEM 圖, (b) 以丙烷作碳化後白色顆粒之歐傑電子微分能譜, (c) 以甲烷作碳化後白色顆粒之歐傑電子微分能譜.....	64

圖 4-6	分別以 0.66%的甲烷及丙烷作碳化之 XPS C(1s)圖譜.....	67
圖 4-7	分別以 0.66%的甲烷及丙烷作碳化之 XPS Si(2p)圖譜.....	67
圖 4-8	碳化階段以丙烷 0.66%，(a) 偏壓階段試片以 5%甲烷濃度和 偏壓 1 分鐘之 SEM 影像，(b)是圖(a)的放大圖.....	72
圖 4-9	碳化階段以丙烷 0.66%，(a) 偏壓階段試片以 1.66%甲烷濃度 和偏壓 1 分鐘之 SEM 影像，(b)是圖(a)的放大圖.....	73
圖 4-10	以 1.66%甲烷濃度，偏壓 1 分鐘之 XRD 測量結果.....	74
圖 4-11	以 1.66%丙烷濃度，偏壓 1 分鐘之 XRD 測量結果.....	74
圖 4-12	成長速率與溫度倒數(1/T)之關係圖.....	75
圖 4-13	$\beta$ -SiC 及 $\alpha$ -SiC 的單位結構示意圖.....	75
圖 4-14	(a) 試片以 1.66%丙烷濃度和偏壓 1 分鐘之 SEM 影像，(b)是 圖(a)的傾斜俯視 30°放大圖.....	77
圖 4-15	在偏壓階段分別通以 1.66%的甲烷及丙烷之 XPS C(1s)圖譜..	78
圖 4-16	在偏壓階段分別通以 1.66%的甲烷及丙烷之 XPS C(1s)圖譜之 分峰分析結果，(a) 甲烷 (b) 丙烷.....	79
圖 4-17	偏壓階段在不同微波功率之 SEM 圖。(a)(b)為 1000W，(c)(d) 為 900W，(e)(f)為 800W，(g)(h)為 700W.....	82
圖 4-18	偏壓階段在不同的微波功率下之 XRD 分析圖，由上而下為 700W、800W、900W、1000W.....	85
圖 4-19	偏壓階段在不同微波功率之 XPS-C(1s)能譜圖.....	87
圖 4-20	偏壓階段在不同微波功率下，XPS C(1s)圖譜之分峰分析結 果，(a)-(d)分別為 1000W、900W、800W、700W.....	88
圖 4-21	微波功率 900W，偏壓階段在不同的偏壓時間下之 SEM 分析 圖。(a)(b)為 30 sec，(c)(d)為 1 min，(e)(f)為 3 min.....	91
圖 4-22	微波功率 1000W，偏壓階段在不同的偏壓時間下之 SEM 分析 圖。(a)(b)為 3 min，(c)(d)為 1 min.....	92

圖 4-23	偏壓階段以微波功率 900W，在不同的偏壓時間下之 XRD 分析圖，由上而下為偏壓時間 3min、1min、30sec.....	95
圖 4-24	偏壓階段以微波功率 1000W，在不同的偏壓時間下之 XRD 分析圖，由上而下為偏壓時間 5min、3min、1min.....	95
圖 4-25	偏壓階段在不同偏壓時間的條件下之 XPS-C(1s)能譜圖.....	97
圖 4-26	偏壓階段在不同偏壓時間下，XPS C(1s)圖譜之分峰分析結果，(a)-(c)分別為 3min、1min、30sec.....	98
圖 4-27	偏壓階段以微波功率 800W，偏壓時間 1 分鐘之 cross-section TEM 分析圖，(a)以 Si[011]為軸向的繞射圖形 (b)明視野影像.....	101
圖 4-28	偏壓階段以微波功率 800W，偏壓時間 1 分鐘之 HRTEM 之分析圖。(a)經 IFFT 處理後之 HRTEM 影像 (b)經 FFT 處理後之 DP.....	102
圖 4-29	偏壓階段以微波功率 800W，偏壓時間 3 分鐘之 SEM 及 TEM 對照圖，左圖為 SEM(倍率 180K)放大圖，右圖為 TEM 影像.....	102
圖 4-30	偏壓階段以微波功率 800W，偏壓時間 3 分鐘之碳化矽的 cross-section TEM 圖 (a) 明視野影像，(b) 暗視野影像.....	103
圖 4-31	偏壓階段以微波功率 800W，偏壓時間 3 分鐘之 cross-section TEM 低倍率明視野影像圖，右下小圖為以 Si [011]為軸向的繞射圖形.....	103
圖 5-1	鑽石成長製程之流程圖.....	108
圖 5-2	沿用上電極製程，(a) 1.5% (b) 2.0% 甲烷濃度成長鑽石膜之 SEM 圖.....	109
圖 5-3	取掉上電極製程，在不同載台高度的條件下之 SEM 分析圖，	



	(a)(b) Stage height: 40.0, (c)(d) Stage height: 50.0, (e)(f) Stage height: 60.0.....	111
圖 5-4	基材與電漿中心距離的變化 $z$ (cm) 造成電漿溫度於載台表面變化之分佈變化相對關係。(a) 載台於一般正常位置向電漿中心拉遠, (b) 載台於一般正常位置, (c) 載台於一般正常位置向電漿中心靠近。.....	112
圖 5-5	取掉上電極製程, 在不同載台的高度下之拉曼光譜分析圖...	113
圖 5-6	當 C-H 解離過快形成之 $C_2H_2$ 參與鑽石合成反應形成 $sp^2$ 石墨結構之過程.....	113
圖 5-7	取掉上電極製程, 在不同甲烷濃度的條件下之 SEM 分析圖, (a)(b) 濃度 2.0%, (c)(d) 濃度 1.5%, (e)(f) 濃度 1.0%.....	116
圖 5-8	取掉上電極製程, 在不同甲烷濃度下之拉曼光譜分析圖.....	117
圖 5-9	有明顯高低差異之(100) textured 鑽石膜層.....	117
圖 5-10	(a)-(c) 為偏壓時間 30sec 之碳化矽層試片成長之 SEM 分析圖, (a)-(c) 為試片中心到邊緣區域不同的區域的表面形貌; (d)-(f) 為偏壓時間 1 min 之碳化矽層試片成長之 SEM 分析圖, (d)-(f) 為試片中心到邊緣區域不同的區域的表面形貌.....	119
圖 5-11	(a)(c)(e) 分別為偏壓時間 30sec、1min、3min 時, 碳化矽層試片之表面形貌(倍率為 12K), (b)(d)(f) 分別為試片經成長鑽石膜過程, 表面之形貌(倍率為 20K).....	120
圖 5-12	(a)(b)(c) 分別為偏壓時間 30sec、1min、3min 時, 所成長之鑽石膜的拉曼分析圖.....	122
圖 5-13	偏壓 30sec 之碳化矽層試片所成長之鑽石薄膜之 XRD 分析圖	124
圖 5-14	偏壓 1min 之碳化矽層試片所成長之鑽石薄膜之 XRD 分析圖	124
圖 5-15	鑽石薄膜之 cross-section TEM, (a) 橫截面影像, (b) 以	

Dia[110]為軸向之 SAD..... 125

圖 5-16 HRTEM 之影像，小圖為 FFT 繞射圖形..... 126



# 第一章 緒論

---

## 1.1 前言[1][3-5]

「鑽石可以衍生出好幾個兆元產業，善用鑽石科技，足以讓台灣成為亞太製造中心！」國際知名鑽石科技專家、中國砂輪鑽石科技中心總經理宋健民大聲疾呼。中研院院士毛河光也預言：「珠寶其實是鑽石最沒有價值的部分，未來鑽石在工業上的應用，產值將會是珠寶的好幾百倍。」。在科技應用上鑽石因具有許多的優異的物理和化學特性，高硬度(hardness)、極高導熱係數(thermal conductivity)、高光學穿透率(infrared transparency)及較大能帶間隙(band gap)，使得鑽石無論在光學及半導體電子元件上有極廣的運用，目前有把鑽石導入矽晶太陽能電池的開發正在著手，可見鑽石在科技領域的熾熱發展性。關於鑽石的基本性質與應用領域關係圖 1-1<sup>[1]</sup>、表 1-1<sup>[1]</sup>。

矽晶圓廣為應用在電子元件上且容易取得，所以近數十年來，鑽石沉積在矽基材上的相關研究相當廣泛，許多研究室對鑽石沉積的機制也有相當的研究，雖然仍有一些未解的地方。自 1991 年 Yugo 等人<sup>[3]</sup>首先提出以偏壓輔助成核法(bias-enhanced nucleation; BEN)後，BEN 法便成為鑽石在異質基材成核的主流技術，但是 BEN 成核機制到目前仍不清楚，相關的文獻都有相當的推測，卻沒有確切的證明可以證實推測。在矽基材上沉積鑽石薄膜，在中間會形成碳化矽層，其碳化矽為立方晶系結構，不過它的方向性及分布對於後續鑽石核種的形成有某種程度的影響，一般很少對於此緩

衝層形成機制作研究探討，本論文以 MPCVD 製程品質較佳的碳化矽( $\beta$ -SiC)層，不同於傳統通矽烷類氣體、烷類及氫氣等氣體，必須在高製程溫度下製備碳化矽層<sup>[4][5]</sup>，而改以微波電漿氣相沉積方式一機製程來成長碳化矽( $\beta$ -SiC)層，後續成長高方向性磊晶鑽石薄膜。

## 1.2 鑽石的基本性質與應用

### 1.2.1 鑽石的結構[6-7]

鑽石由碳原子所組成的，碳原子位於元素週期表之上方(第一排)，原子序為 6，故原子半徑相當小，僅 1.54Å，可在單位體積內容納相當多的碳原子，再者碳原子位於 IV 族，鑽石內僅有碳原子不含其他成份，故可全由四價之共價鍵所鍵結，為  $sp^3$  鍵結方式，形成一個由兩個緊密之 F.C.C 結構交錯而成，如圖 1-2<sup>[6]</sup>所示，我們稱此結構為鑽石立方結構(Diamond cubic, D.C)。

石墨和鑽石一樣亦為碳的同素異形體，不過是碳原子以  $sp^2$  鍵結成六重對稱的層狀結構。最密堆積平面是由六個碳原子的群組環所構成，且層跟層間鍵結是藉凡得瓦力作用相互連結在一起，因此層與層間為弱鍵結。總言之，石墨是由碳分層的平面結構，而鑽石卻像是立體網狀結構，如圖 1-3<sup>[7]</sup>所示。

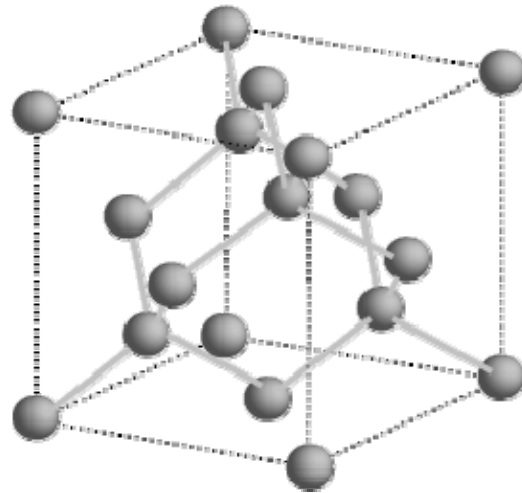


圖 1-2 鑽石立方結構

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>

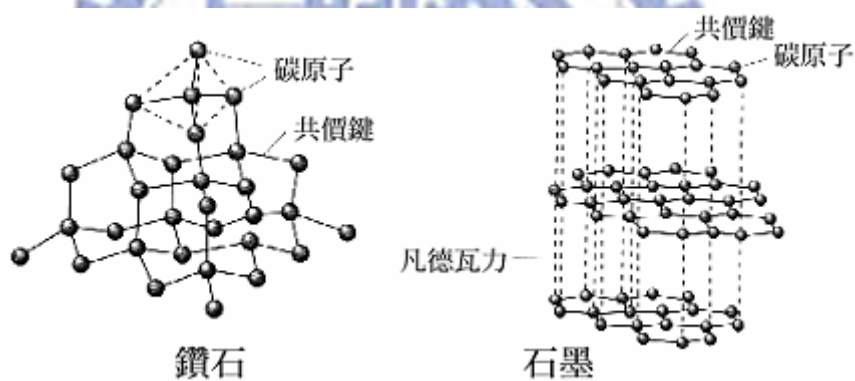


圖 1-3 鑽石結構及石墨結構示意圖

<http://www.bud.org.tw/answer/0104/010465.htm>

### 1.2.2 鑽石的基本性質[8-9]

鑽石因其高的折射率及優良的透光度，因此被人們視為寶物，又因為具有許多極端優越的性質：在機械性質方面，有最高的硬度(ca.90 GPa)，抗壓強度( $1.2 \times 10^{12} \text{ Nm}^{-2}$ )位居所有材料之冠，極佳的耐蝕性、導熱速率( $2 \times 10^3 \text{ Wm/K}$ )、聲傳速率(17.5 km/s)、透光範圍(可以穿透可見光、X光、紫外光

及大部分的紅外光)、負陰電性、表面光滑度(在空氣中之摩擦係數為0.035~0.15),且耐高溫、抗輻射及良好的絕緣性質(電阻係數 $10^{12}\sim 10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$ )。另外,鑽石具有很高的能帶間隙(5.45 eV)、很高的介電強度( $10^6\text{ V/cm}$ )、很高的電子遷移率( $4,500\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ )與電洞遷移率( $3,800\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ )、擁有非常高的崩潰電場和極佳的高頻反應特性。目前已被廣泛應用至傳統的切削工具及研磨材料。近來,隨著化學氣相沉積(CVD)技術的發展,使得鑽石的應用擴展至高頻通訊產業、光電產業的散熱元件與光學元件以及鑽石半導體等等。應用方面會於下一節 1.2.3 做簡單的介紹。

### 1.2.3 鑽石的應用[9-11]

了解了許多鑽石的獨特優異性質,以下將列出一些鑽石在各方面的應用:(如圖 1-1<sup>[1]</sup>所示)

#### (1) 切削、耐磨損、研磨器材:

鑽石工具由於硬度高,最適合切削非鐵系金屬或非金屬類之難切削材料(例如複合材料、陶瓷材料、玻璃等),同時其切割效率佳。就做為切削工具而言,因具優越耐磨性,可維持銳利形狀,應用在高品質的精密加工,例如鏡面切削的超精密加工。加上其與生物組織間之摩擦係數低,並且能夠磨出極鋒利平滑之鋒刃,故操作使用靈活,用於醫學治療的手術刀,適於作眼科、腦科及皮膚移植等手術。另外,也運用於所有種類的刀具(車刀,微鑽頭,端銑刀,鉋刀),及各式零件(鑄模,壓模,沖壓)上。

#### (2) 聲學產品:

鑽石擁有最高之表面聲波傳遞(SAW)速率,使得傳輸的頻率提高 2-3

倍，增加資料傳輸量，表面聲波元件目前廣泛地運用在光通訊及行動通訊產品。鑽石的應用有助於提高表面聲波之傳速，利於製作 GHz 以上的高頻率濾波器。

### (3) 熱導產品、散熱元件：

鑽石是所有已知材料中熱的最佳導體。在室溫下，一塊完美的鑽石單晶體，其導熱能力是最佳金屬導體銀或銅的五倍以上。鑽石和金屬的導熱方式不同，是利用傳送聲波的相同方式：將振動由一個粒子傳送到次一個粒子。在鑽石中此一過程特別有效，因為粒子（碳原子）的質量輕，同時將原子連結在一起的力又強，恰好適於傳送振動。所以說鑽石是用聲子(振動能的量子)來導熱的。另外鑽石也可作為電路板上的散熱元件。

### (4) 光學應用：

鑽石具有良好的透光性，在分析儀器上可作為高穿透率的鑽石鏡片；除此之外，又加上其耐磨性及抗蝕性，在國防上的夜視鏡（如坦克車的描準儀及偵察機的照相機），在晚上觀察不僅景物清晰，而且鏡面雖經長期使用也沒有被刮損之虞，連王水也無法腐蝕，因此鍍鑽石膜的鏡片可長年使用。另外，鑽石為極佳的雷射光源，在醫學上可作高頻脈衝雷射源等。

### (5) 半導體元件：

鑽石本身就可以發展出許多高附加價值產品，例如鑽石半導體、場發射平面顯示器（FED）以及鑽石 LED 等。鑽石半導體不僅運算速度快，而且較耐溫（鑽石和  $\beta$ -SiC 皆大於  $700^{\circ}\text{C}$ ，矽低於  $300^{\circ}\text{C}$ ，砷化鎵低於  $400^{\circ}\text{C}$ ），可參考表 1-2，同時散熱性為所有材料最高者。另外，鑽石晶圓開發也是目前學者及業者積極研究的課題，其中包含鑽石鍍膜技術與平坦化加工技

術，平坦化加工技術發展著重在兩個方向，分別為鑽石基板大尺寸化以及表面粗度微細化。而高頻、高密度和高效率的電子元件所需的鑽石晶圓，其技術方面將由多晶鑽石薄膜往單晶鑽石薄膜技術發展，未來極可能使鑽石晶圓成為繼矽晶圓、矽鍺晶圓、三五族晶圓等之後成為下一代最具競爭力之半導體晶圓材料。

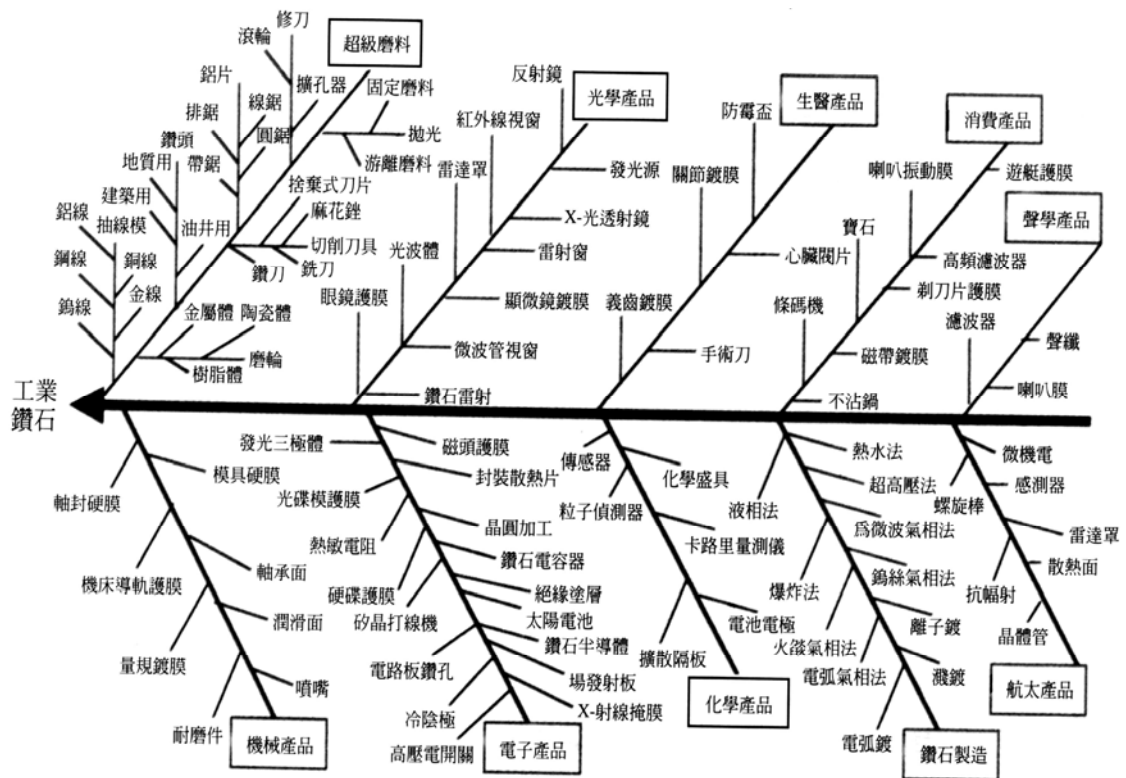


圖 1-1 鑽石的應用<sup>[1]</sup>



表 1-1 鑽石的優越性質及其實例<sup>[2]</sup>

性質	數值	應用實例
最大抗壓強度	>110Gpa	高壓頂錘
最高聲傳速率	$1.8 \times 10^4$ m/s	喇叭聲膜
最快之熱傳率	20W/cm-K	散熱薄片
最大硬度	$10000 \text{Kgmm}^{-2}$	超級磨料
最快電孔移動性	$1800 \text{cm}^2/\text{V-s}$	半導體片
高電阻值	$10^{23}$	絕緣電阻
低動摩擦係數	0.03	高速軸承
高折射率	2.42	鑽石飾物
低熱膨脹率	$1.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	矽晶墊片

表 1-2 鑽石、 $\beta$ -SiC 及矽的性質比較<sup>[2]</sup>

性質	鑽石	$\beta$ -SiC	矽
晶格常數(Å)	3.567	4.358	5.430
硬度(kg/mm <sup>2</sup> )	10000	3500	1000
密度(g/cm <sup>3</sup> )	3.515	3.216	2.328
燃點(°C)	4000	2540	1420
熱脹係數( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	1.1	4.7	2.6
熱傳導率(W/cmK)	20	5	1.5
能隙(eV)	5.45	3.0	1.1
飽和電子速率( $\times 10^7$ cm/s)	2.7	2.5	1.0
負電荷(電子)遷移率( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	4500	400	1500
正電荷(電洞)遷移率( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	3800	50	600
臨界電場( $\times 10^5$ V/cm)	100	40	3
介電常數	5.5	9.7	11.8
電阻係數	$10^{23}$	$10^{15}$	1000
折射率	2.42	2.65	3.5

### 1.3 論文概要

第二章：碳化矽及鑽石結構與性質作介紹，以及前人相關的製程方法及研究的回顧整理。

第三章：將對實驗的設計及方法作介紹，包含製程設備及分析儀器的介紹。

第四章：碳化矽製程的方法，探討不同製程參數對於碳化矽形成的影響及相關分析。

第五章：以上一章分析結果得到較好的碳化矽層，接續作方向性鑽石膜的成長，並對成長得之鑽石膜與製備之碳化矽層的關聯性作相關分析與討論。

第六章：將碳化矽製程與方向性鑽石成長部分的結果作結論的探討，以及未來的展望。



## 第二章 文獻回顧

### 2.1 碳的結構

碳為自然界中相當獨特的一種元素，在常溫常壓下，石墨為碳的最穩定形式，當壓力高至約大氣壓力的六萬倍及溫度超過 1500°C 時，鑽石是最穩定存在的相，天然鑽石也是類似壓力下形成的結晶形式。圖 2.1 所示為碳的相圖，不同溫度與壓力下，碳呈現出不同結構形式，而大致可分為晶質碳與非晶質碳。晶質碳結構主要有鑽石(Diamond)、石墨(Graphite)、巴克球(Bucky Ball)及奈米碳管(Carbon Nano Tubes)，而非晶質碳結構主要為類鑽石(Diamond Like Carbon)、高分子碳(Polymeric Carbon)。

#### 2.1.1 鑽石結構[12]

鑽石屬於面心立方結構(Face-centered Cubic structure，簡稱 F.C.C)。如圖 2-4 左，每一碳與碳的鍵結均是單鍵(sp<sup>3</sup> 鍵結)，鍵長為 1.54 Å，密度 3.515g/cm<sup>3</sup>，鍵能為 711kJ/mol。鑽石中之碳原子是互相共價結合(Covalent Bonding)，每一碳原子外圍之四個價電子與其最相鄰之四個碳原子之價電子互相構成完整共價三度空間結合。原子與原子間形成強大的共價鍵結合，如此不僅使鑽石具有高硬度，亦使鑽石具有極高的熔點。由碳相圖 2.1<sup>[12]</sup>可知，鑽石僅在高壓下為穩定相，在常溫常壓下為亞穩定相(Meta-Stable Phase)；然而由鑽石結構回復至石墨相所需要的活化能相當大，故鑽石在常溫下仍可保持其狀態。

### 2.1.2 石墨結構

石墨為六方最密堆積結構(Hexagonal Close Packed structure，簡稱 H.C.P)，如圖 2-4 右，同時擁有雙鍵及單鍵，是碳在常溫常壓下最穩定的型態，碳原子以三個  $sp^2$  結成六重對稱的層狀結構，留下一個電子為鍵結，此電子在三個軌域中游走，並與相鄰的碳原子結合成  $\pi$  電子，結構類似苯環中六個碳原子所形成的  $\pi$  電子共振模式，造成石墨在層與層之間形成導體。層內碳原子與其鄰近之三個碳原子以  $sp^2$  混成軌域形成  $\sigma$  鍵，而另一未使用的 P 軌域則與相鄰碳原子未使用的 P 軌域形成  $\pi$  鍵。石墨的高導電特性 ( $10\Omega\text{-cm}$ ) 即是  $\pi$  鍵所造成的。

### 2.1.3 類鑽碳結構

非晶質碳為一種類石墨結構，若部分碳原子以  $sp^2$  鍵結，而其他原子以近似  $sp^3$  鍵結合，此種混合無序的結構稱為非晶質碳膜(Amorphous Carbon Films)，又可依  $sp^3/sp^2$  比例分兩類：

- (1)  $sp^3/sp^2$  比超過 1 為非晶質鑽石，又稱類鑽碳(Diamond Like Carbon, DLC)
- (2)  $sp^3/sp^2$  比低於 1 為非晶質石墨，又稱類石墨碳(Graphite Like Carbon, GLC)

### 2.1.4 巴克球結構[13]

$C_{60}$ (Buckminsterfullerene)簡稱巴克球(Bucky Ball)，其結構示意如圖 2-2。在 1985 年史莫利 (Smalley) 和及柯爾 (Curl) 進行研究，以雷射聚焦

於石墨上，使石墨汽化，形成一系列含偶數個碳原子的碳簇，再通入氬氣流導引碳簇穿過針孔射入質譜儀，進而偵測其分子量，結果發現在某些條件下，僅僅產生了分子量各為 720 的  $C_{60}$  及 840 的  $C_{70}$  這兩種碳簇。1990 年物理學家克瑞茲默 (Wolfgang Kratschmer) 及霍夫曼 (Donald Huffman) 等人以石墨作電極，在 100mmHg 氬氣壓力下，藉電弧放電法使石墨轉成碳灰，再透過有機合成進行毫克量級之量產。 $C_{60}$  為良好的電子受體，其與鹼金屬反應產生具有高溫超導的特性，甚至可將超導臨界溫度直接提升到 117K<sup>[13]</sup>。

### 2.1.5 奈米碳管結構

奈米碳管(CNTs)，如圖 2-3，其結構相當於把石墨的平面組織捲成管狀，日本科學家飯島澄男在合成碳六十分子時發現了「奈米碳管」。這種由碳原子排列而成的管子，是目前自然界中最細的管子，強度佳又柔軟，具有韌性，導電性好，又有極佳的電子特性，是很重要的奈米材料。

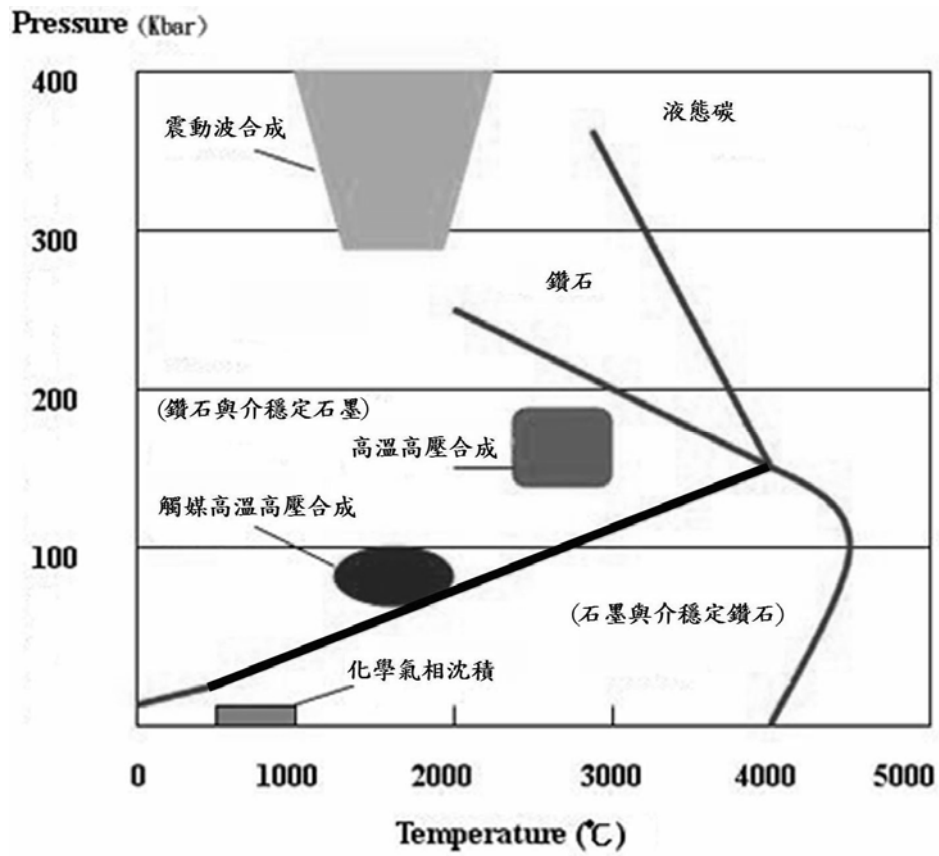


圖 2-1 碳的溫度和壓力相圖。根據人工合成鑽石技術，可以將相圖劃分成四個區域<sup>[12]</sup>。



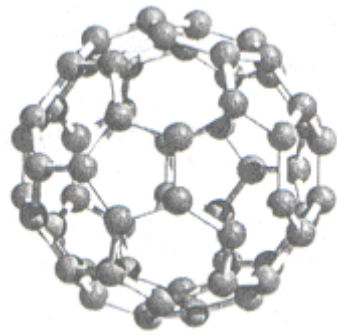


圖 2-2 碳六十的結構

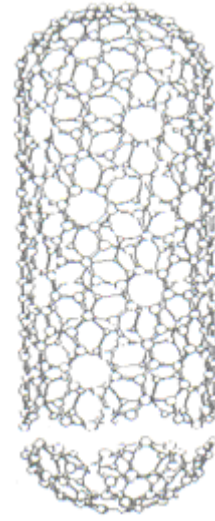
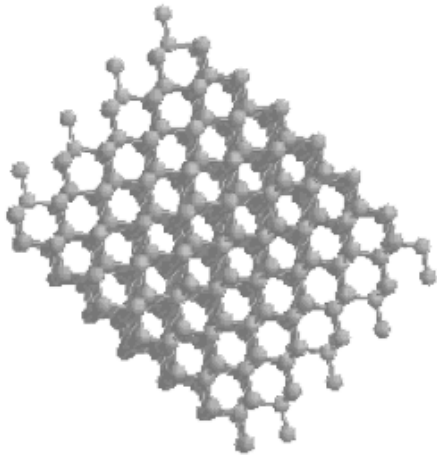
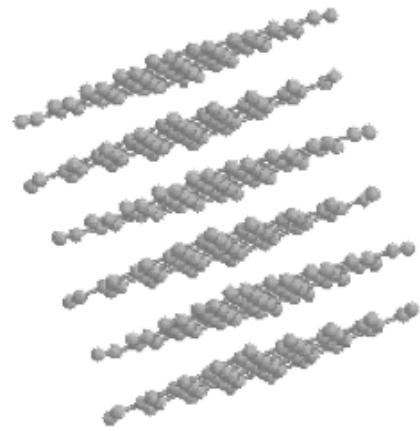


圖 2-3 奈米碳管的結構



**Diamond lattice**



**Graphite lattice**

<http://www.bris.ac.uk/Depts/Chemistry/MOTM/diamond/diamond.htm>

圖 2-4 鑽石結構與石墨結構

## 2.2 人工合成鑽石之沿革

### 2.2.1 高溫高壓法(HTHP)[1][14]

由碳相圖可知鑽石形成必須在高溫高壓二者條件兼備下才為穩定相，因此早期的科學家首先自然想到如何設計一個能產生高溫高壓的設備去合成鑽石。首先嘗試的是在 1935 年，哈佛大學的 Bridgman 教授發明的壓缸棒管式(piston-cylinder)及無壓缸對頂式(Bridgman Anvils)的高壓設備機構，如圖 2-5<sup>[1]</sup>所示。此二種設備機構可快速將壓力提升至三萬個大氣壓(約 30kbar)，雖然並沒有成功合成鑽石，不過後續的研究也是因改良他的設備得以成功。

在 1955 年美國通用電器公司(General Electric Company)，在一般都簡稱 G.E.(台灣音譯奇異公司)。奇異公司的研發部門有一個研究小組致力於合成鑽石的研究，他們改良了設備製作出可配合高溫的高壓利器，使用的原料包含硫化鐵、金屬鉭(Ta)以及石墨。在高溫高壓狀態下(1,600°C/70 kbar)，鉭先與硫化鐵反應形成硫化鉭，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<sup>[14]</sup>。但是實際上第一顆合成鑽石早在 1953 年就出現在歐洲，瑞典的通用電器公司(ASEA)採用燃燒劑(過氧化鉬加金屬鎂)，以化學反應產生高溫環境。燃燒劑雖可以產生更高的溫度，但由於燃燒劑有一定的壽命，燃燒完畢，高溫條件便無法持續，因此合成鑽石的有效時間每一次只有幾分鐘而已。ASEA 合成鑽石的溫度、壓力條件是 2,670°C 及 80~90kbar。當時因為設備結構複雜且實用性不高，因此未對外宣佈。奇異公司於 1960 年後將 ASEA 的設備加以簡化改良，使之成



為全世界高壓合成鑽石的重要設備。

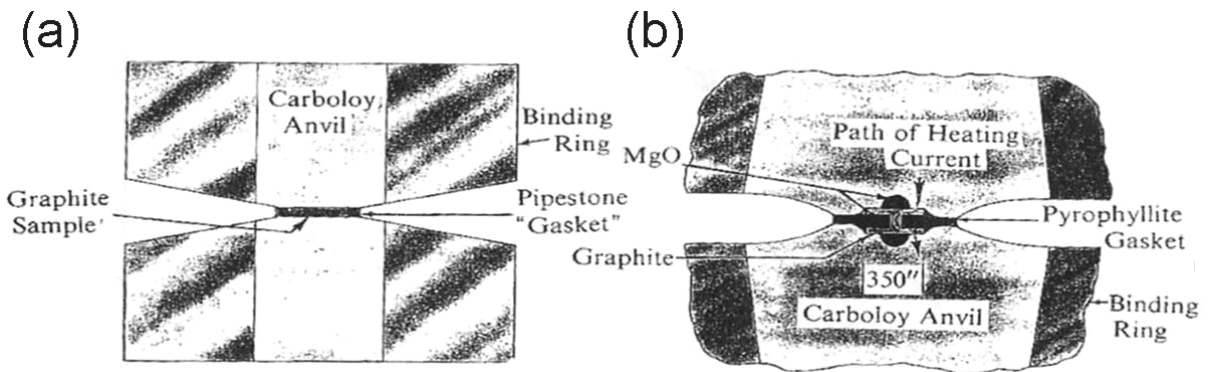


圖 2-5 (a) Bridgman 壓缸棒管式(piston-cylinder)。(b)無壓缸對頂式(Bridgman Anvils)的高壓機構圖<sup>[1]</sup>。

### 2.2.2 觸媒高溫高壓法

在 1953 年由 Liander 與 Lundbale 發現合成鑽石時添加溶劑觸媒(Fe、Co 和 Ni)可以有效的降低高溫高壓製程的溫度，並提高鑽石品質。奇異公司在 1955 年宣布的鑽石合成技術須使用鐵、鎳等過渡元素當作助熔劑，即是參考 Liander 和 Lundbale 的製程方式。溶劑觸媒的功用有如催化劑一樣可以降低鑽石合成的活化能，且可以調整石墨的組織，達到碳原子重組的效果。在高溫高壓的環境下，這些觸媒金屬會被融化，它對石墨有相當高的溶解度，但對鑽石的溶解度卻相當低，因此鑽石得以從液相析出。

### 2.2.3 震波法(Shock-wave synthesis)

1961 年美國杜邦公司(Du Pont)研發出一種不需加觸媒，直接在高溫高壓下把石墨轉換成鑽石的技術。杜邦合成鑽石的溫度仍在 1,000°C 左右，不

過採用的是爆炸法，壓力可達到 300~400kbar，比奇異公司的 60~70kbar 高出許多，此時製程條件可參考圖 2-1 碳相圖對應之區域。炸藥引爆的壓力極大，碳原子在此時會瞬間熔解，並且非常快速凝固形成較穩定的相-鑽石，只是一般由於壓力在瞬間消失，而溫度並沒有像壓力那樣快速下降，剛剛形成的微粒鑽石有可能因為低壓高溫的作用又變回石墨。為了防止這種反應，在震波法中，須把散熱物質如銅粉混入石墨原料中，那麼在壓力消失時，溫度也可以迅速下降，使新生成的鑽石不至於轉變回石墨。

#### 2.2.4 化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition)[8][15-19]

早在 1955 年由美國奇異公司首開先例，成功地利用高溫高壓法合成鑽石。1960 年美國的杜邦公司更是以爆炸法生成微粒鑽石，但是以上所合成的鑽石缺陷多，且型態尺寸不易控制，於是以前以低溫低壓方式在不同基材上沉積鑽石膜的化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)，其反應示意圖如圖 2-6<sup>[20]</sup>，便成為主要研究的主流。1968 年 Hibshman 首先發現氫氣可使碳維持  $sp^3$  鍵結方式長出鑽石，之後 1971 年美國的 Angus 首次以加熱鎢絲分解氫原子與甲烷，沉積於鑽石核種上，且發現氫可使得沉積之石墨進行分解，游離為碳原子後才可以持續鑽石的成長<sup>[15]</sup>。1976 年蘇俄更是成功地使用 HFCVD 方式首次在非鑽石基材上成核鑽石，即異質成核鑽石之首開先例。於 1982 年日本 Matsumoto 更進一步的應用微波電漿、直流電弧、電漿輔助等方式合成鑽石。以下對各種化學氣相沉積法作簡單介紹：

##### (1) 熱燈絲化學氣相沉積法(HFCVD)

將鎢絲兩側通一電壓，加熱鎢絲到 1,800~2,400°C，並在其下方置一基板，溫度控制在 600~1,000°C，通入氫氣與甲烷。當反應氣體通過熱燈絲即產生裂解反應，壓力控制在數十托耳左右，產生大量 CH<sub>3</sub> 自由基，而氫氣可抑制石墨的形成，使薄膜結構維持 sp<sup>3</sup> 鍵結方式，最後在基材上生成鑽石。以 HFCVD 合成鑽石的優點為設備簡單、沉積速率快、製程原理易掌控，請可在大面積基材上成長鑽石，其缺點為製程時基板所須之溫度很高，鎢絲易變形、變脆、下垂，不能摻入揮發性物質，沉積層不均勻。

#### (2) 微波電漿化學氣相沉積法(MWCVD)

由微波產生器產生 2.54GHz 微波，經波導管進入反應腔體，在基材上產生駐波，並激發氫氣產生電漿球，由此電漿分解甲烷形成自由基在基材上沉積鑽石。此一設備的優點是微波電漿穩定，可長時間操作，再現性良好，基板所需之溫度低，沉積薄膜均勻品質佳，但有生長速率低，沉積面積小等缺點。此法將在下一小節詳加探討。

#### (3) 高週波電漿化學氣相沉積法(RF plasma CVD)

利用 RF 產生器，產生 13.56MHz 的高週波，使反應室產生電將與更高濃度的自由基，加速基材上鑽石的沉積速率。

#### (4) 電子迴旋共振微波電漿化學氣相沉積法(ECR+MWCVD)

除了微波產生器外，在反應室外放置電磁鐵，產生 875 高斯的磁場，使腔體內產生電子迴旋現象，此一反應配合著電漿的產生，可提高氣體反應速率，增加自由基濃度，進而使得沉積速率變快。此法之優點為可藉由控制電磁場強度的方式，使得電漿反應區變大，增加沉

積面積。

其他 CVD 鑽石合成法如表 2-1<sup>[8]</sup>所示：

無論以何種 CVD 技術來成長鑽石薄膜，都有一些共同點：

- (a) 氣相物種必須具有活性
- (b) 氣相物種必須包含各種碳氫物種
- (c) 在氣相中必須含有可抑制非  $sp^3$  鍵結碳的物種，如氫原子。

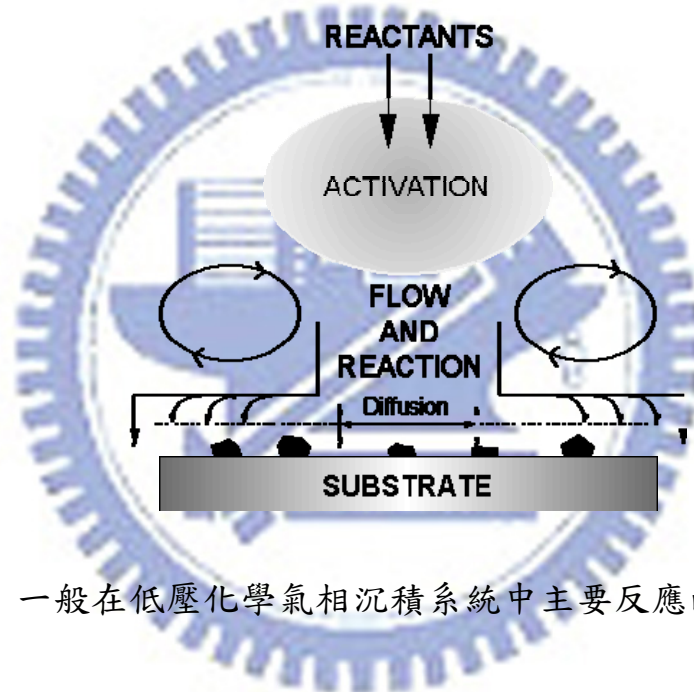


圖 2-6 一般在低壓化學氣相沉積系統中主要反應的示意圖<sup>[20]</sup>。

表 2-1 不同 CVD 合成法的特性比較表<sup>[8]</sup>

Method	Rate ( $\mu\text{m h}^{-1}$ )	Area ( $\text{cm}^2$ )	Quality (Raman)	Substrate material	advantage	disadvantage
Hot filament	0.3-40	100-400	+++	Si、Mo、Silica、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	Simple、large area	contamination、stability
DC discharge (low P)	< 0.1	70	+	Si、Mo、Silica、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	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, 1atm)	30-500	3-78	+++	Mo	Rate	Stability、homogeneity
Microwave (0.9-2.45GHz)	1 (low P) 30 (high P)	40	+++	Si、Mo、Silica、WC...	Quality、area、stability	Rate
Microwave (ECR 2.45GHz)	0.1	< 40	-/+	Si	Area、low P	Quality、rate、cost、contamination
Flame (combustion)	30-200	1-100	+++	TiN、Si、Mo、 $\text{Al}_2\text{O}_3$	Simple、rate	Stability、uniformity
ps: - = poor quality , +++ = excellent quality						

## 2.2.5 微波電漿化學氣相沉積法(MWCVD)[21]

本論文以微波電漿氣相沉積法作製程，在這小節對微波電漿作介紹。電漿的產生為系統中電子因高電場而加速，電子的動能隨之增加，此一具有高動能之電子稱為高能電子。高能電子在移動過程中與氣體分子發生碰撞，同時發生能量轉移，其中碰撞方式分為彈性碰撞(elastic collision)和非彈性碰撞(inelastic collision)兩種。當高能電子與氣體分子彈性碰撞時，能量轉移量與質量成反比，因此進行彈性碰撞時電子僅能轉移非常少的能量給氣體分子，此能量太低以致於無法將任何氣體分子游離或解離。若電子與氣體分子行非彈性碰撞，則電子的動能幾乎百分之百轉移成氣體分子的內能，此能量若足夠，便可將氣體分子激發(excitation)、解離(dissociation)、或游離(ionization)成為介穩態分子(metastable)、自由基(radical)、或離子(ion)等具有高活性的粒子，而這種電子、自由基、離子、激發態分子及氣體分子同時存在的狀態就稱為電漿狀態。電漿中的粒子以帶電性區分可歸納為三類：(a)帶正電的離子 (b)帶負電的電子及陰電性離子 (c)中性的原子、自由基及介穩態粒子。依氣體放電的壓力與電漿溫度，可分為高溫電漿與低溫電漿。從常壓到約 100torr 時，電子的速度被高密度的氣體分子吸收轉為熱能，電子無法充分加速，系統的氣體溫度與電子溫度達到平衡，此即高溫電漿。而在 100torr 以下的低壓系統中，以各中形式的能量來激發系統中的分子，使之變為激發態而成電漿，當壓力達到 100~0.1torr 時電子能量可達數個電子伏特(eV)，此以放電(Discharge)所得之電漿為低溫電漿。本論文操作的電漿狀態為後者低溫電漿。

在 1982~1983 年，日本國立無機材料研究院 NIRIM (The National

Institute for Research in Inorganic Materials)以微波法在製程中產生氫原子，使得鑽石沉積速率比熱燈絲法提升  $1\mu\text{m/hr}$ ，且石墨相亦被大幅地抑制，但 NIRIM-type 的機台在基材伸入電漿時，無法純粹藉由改變電漿的參數來控制基材溫度的高低。(機台如圖 2-7<sup>[21]</sup>所示)。而 ASTeX 公司則改善此點，減低電漿在加熱基材的一些影響，以電漿參數的控制有效地改變基材溫度。(機台如圖 2-8 所示)。本實驗採用的是 ASTeX MW PACVD 系統，以 2.45GHz 高週波微波作為電漿激發源。

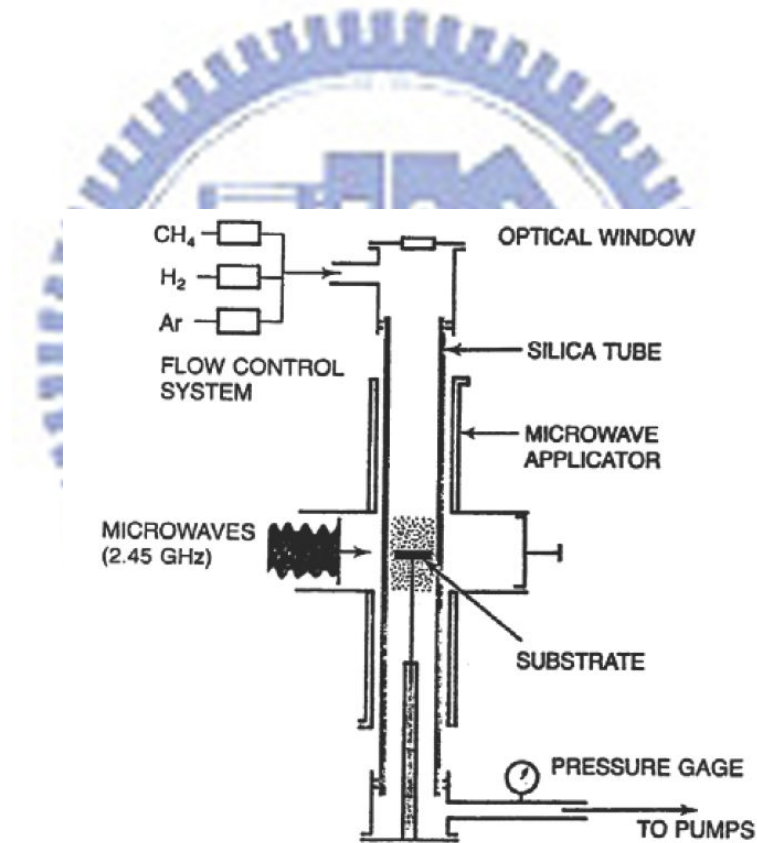


圖 2-7 NIRIM 所發表的微波電漿輔助化學氣相沉積系統<sup>[21]</sup>。

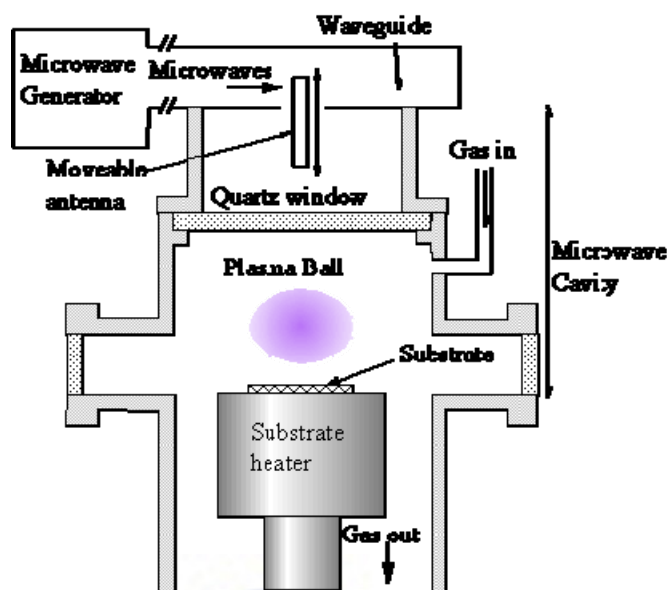


圖 2-8 ASTeX 的微波電漿輔助化學氣相沉積系統。

## 2.3 碳化矽的相關文獻回顧

在 Si 基材上成長鑽石薄膜，經由分析結果可得在界面會有一碳化矽層存在，且為  $\beta$ -SiC 層。此節將單獨對碳化矽的結構及製程方式作簡單介紹，會著重於  $\beta$ -SiC 的探討。

### 2.3.1 碳化矽的分類[22-25]

碳化矽為一個高度共價鍵結的材料，其中離子鍵僅占 12%，其結構由兩個價數皆為 4 的矽與碳所組成，如圖 2-9 所示，每一碳原子周圍連接四個矽，每一個矽原子周圍連接四個碳，形成閃鋅礦結構，可視為兩組 F.C.C 之晶格結構交錯而成。

碳化矽有超過 200 多種的 Polytype，主要依結構與堆疊排列的差異來區分，其結構可以六方晶系座標來表示，如圖 2-10，大致來說它是由許多最密堆積平面堆疊而成的，有 ABCABCABC... 的堆疊方式(形成 3C-SiC,



$\beta$ -SiC)，也有 ABABAB...如 H.C.P 的堆疊方式等等，表 2-2 列出碳化矽幾種常見的 Polytype 及其命名規則。但在眾多的 Polytype 中因其材料性質、電性及製程元件的難易，僅有幾種在科技應用方面有所發展，例如： $\beta$ -SiC、6H-SiC 及 4H-SiC。

表 2-2 碳化矽幾種常見的 Polytype 及其命名規則<sup>[23]</sup>

Ramsdell notation	ABC notation
3 C	A B C
2 H	A B
4 H	A B C B
6 H	A B C A C B
1 5 R	A B C B A C A B A C B C A C B
2 1 R	A B C A C B A C A B C B A C B C A B A C B
3 3 R	A B C A C B A B C A C B C A B A C B C A B A C A B C B A C A B C B
5 1 R	A B C A C B A B C A C B A B C A C B C A B A C B C A B A C B C A B A C A B C B A C A B C B A C A B C B A C A B C B

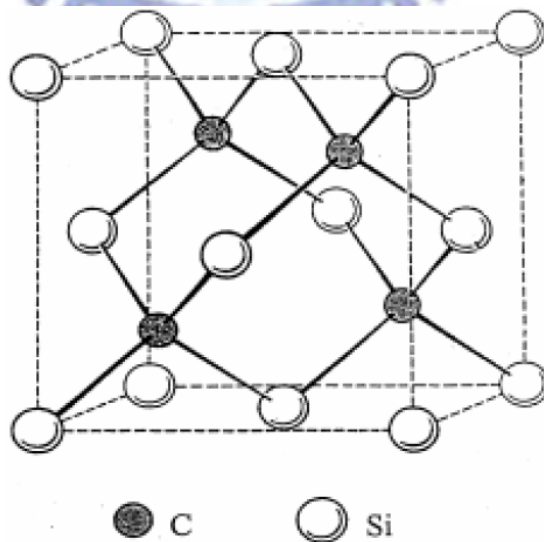
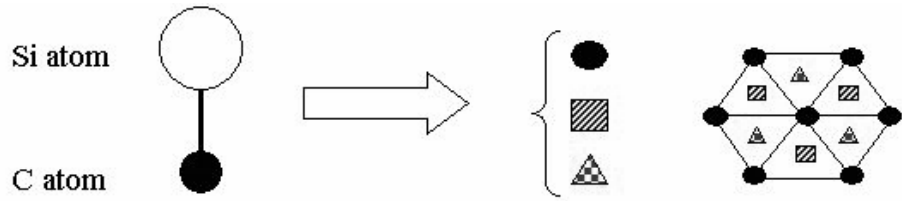


圖 2-9 碳化矽之立體結構圖



Regards the SiC binding as a unit.  
Units in different arrangement with different shapes.

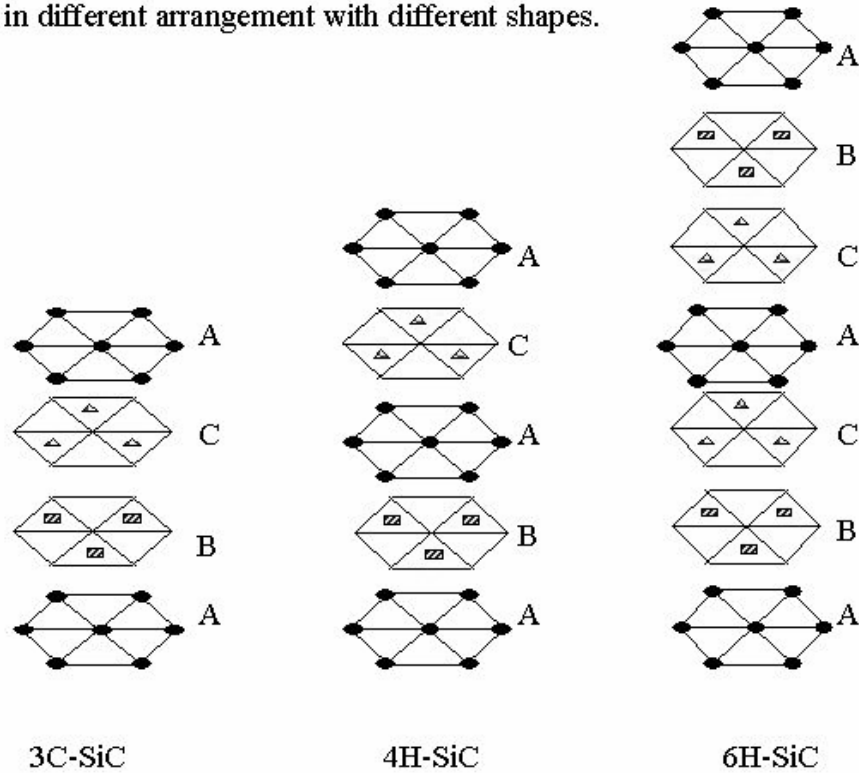


圖 2-10 常見的 SiC Polytype 堆疊方式<sup>[22]</sup>

### 2.3.2 碳化矽的製程方法[4][26-33]

碳化矽目前常見的製程方法為昇華法(Sublimation method)及化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition)。

昇華法基本上是以物理氣相傳送來成長碳化矽塊材。在 1955 年由 Lely 所發展的，當時以 Lely 方式成長  $\alpha$ -SiC，尺寸小且形狀不規則，很難應用在半導體元件上<sup>[26]</sup>。1978 年之後，Tairov-Tsvetkov 發展出 modified Lely method，藉由含碳及矽原料的氣相傳送，令其蒸氣直接在腔體內的碳化矽

晶種上成長碳化矽單晶<sup>[27][28]</sup>。此法主要在製造 4H-SiC 及 6H-SiC 晶片，不過至今由於技術限制的問題，尺寸大小仍為 3 吋，另外其所製作出的  $\alpha$ -SiC 亦容易發生大至數個微米的微管(micropipe)缺陷，會影響到元件的效能<sup>[29]</sup>。

化學氣相沉積法，所需的操作溫度較昇華法低很多，亦比昇華法更適合來成長大面積的碳化矽晶片。以 CVD 方式分解  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  或是混合  $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$  可以得到結晶度較高之  $\beta$ -SiC。由於 3C-SiC 的晶格常數為  $4.36\text{\AA}$  與 Si 的晶格常數  $5.43\text{\AA}$  之間的晶格不匹配(lattice mismatch)約 20%，因此無法成功在 Si 成長 3C-SiC 磊晶層。直到 1980 年 Nishino 等人<sup>[30]</sup>提出以一個緩衝層的概念來解決晶格不匹配的問題，他們以含碳的氣體物種來碳化 Si 的表面形成緩衝層來調整 3C-SiC 與 Si 的晶格及熱膨脹係數的不同，這樣的過程即為「碳化(carbonization)」。一般以丙烷( $\text{C}_3\text{H}_8$ )來碳化 Si 表面形成一層薄的 SiC 緩衝層(buffer layer)，之後再導入  $\text{SiH}_4$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  反應成長磊晶 3C-SiC。

以  $\text{SiH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ -CVD 系統成長 3C-SiC 是目前常用的方法，不過仍就有些缺點：在碳化過程中，由於溫度接近 Si 熔點( $>1,300^\circ\text{C}$ )致使 Si 基材表面的矽原子往外擴散(out-diffusion)因而在 Si/SiC 界面產生孔洞，影響到磊晶的品質及元件效能<sup>[4]</sup>。另外一個問題則是  $\text{SiH}_4$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  裂解溫度的差異( $\text{SiH}_4$  在  $500\sim 600^\circ\text{C}$  即可裂解， $\text{C}_3\text{H}_8$  必須要  $1,200^\circ\text{C}$  以上)，這使氣相沉積很難得到當量組成的 SiC 薄膜。研究學者後來改以其他碳氫物種作為碳源欲改善此問題，如  $\text{C}_2\text{H}_2$ <sup>[31]</sup>、 $\text{CH}_4$ <sup>[32]</sup>、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ <sup>[33]</sup> 等等。本論文不以一般  $\text{SiH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ -CVD 系統成長 3C-SiC 緩衝層(buffer layer)，用意在於希望能夠在微波電漿系統作成長 3C-SiC，接續成長鑽石薄膜，以一機製程為目的。

### 2.3.3 以 CVD 系統沉積的立方晶碳化矽之形成[4][34-36][79]

除了 2.3.2 節提到的 Hot Filament CVD (HFCVD)利用高溫裂解通入 precursor (矽烷類及甲烷、丙烷或乙炔)控制腔體內 Si 及 C 的比例沉積立方晶碳化矽( $\beta$ -SiC)，其由於高製程溫度造成沉積膜層的缺陷及基材的 Si 原子表面擴散的問題<sup>[4]</sup>。其他製程方法還有 Atmospheric-pressure CVD (APCVD)、Molecular Beam Epitaxy(MBE)及 Plasma-Enhanced CVD (PECVD)，其中以 MBE 及 PECVD 最為常見。

APCVD 系統主要是藉由高製程溫度使氫原子分別與矽烷類的 Si 原子及烷類的 C 原子反應成 Si-H $\cdot$ 及 C-H $\cdot$ 原子團，後續的一連串原子團反應產生大量的 Si $\cdot$ 、SiH $\cdot$ 、SiH<sub>2</sub> $\cdot$ 、C $\cdot$ 及 CH $\cdot$ 活性基交互作用反應，最後沉積於基材表面形成碳化矽膜，以 APCVD 系統製程的大多為多晶碳化矽 (polycrystalline  $\beta$ -SiC)<sup>[34-35]</sup>。

PECVD 系統為電漿輔助沉積製程，仍以矽烷類、氫氣及甲烷、丙烷或乙炔等氣體作 precursor，其最大的優點在於利用電漿原理產生大量的氣體活性基(SiH $\cdot$ 、SiH<sub>2</sub> $\cdot$ 、CH $\cdot$ 、CH<sub>2</sub> $\cdot$ 、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>等)，藉由彼此間的激烈碰撞游離其他的氣體分子，高能量的碳氫物種在基材表面沉積、擴散而形成碳化矽，藉由電漿的控制可以不必過高的製程溫度即可形成  $\beta$ -SiC<sup>[36]</sup>。以上的方法皆存在由於高溫所造成的缺陷密度的問題，使得  $\beta$ -SiC 基材的價格昂貴和取得不易。

MBE 則是目前成長立方晶碳化矽品質最佳的方法，其利用真空蒸鍍方式把甲基矽烷、二甲基矽烷或是四甲基矽烷等作為熱原子源以物理蒸鍍方式在基材表面形成 2D layer 的  $\beta$ -SiC，其最大的優點為可以準確地控制薄膜

厚度，但薄膜的均勻度很難控制為最大的缺點<sup>[79]</sup>。

## 2.4 CVD 鑽石成核成長機制

### 2.4.1 鑽石反應機制<sup>[37-40]</sup>

CVD 合成鑽石薄膜，是利用各種形式的能量活化甲烷及氫氣，使氫氣及甲烷所產生的碳氫鍵結及氫原子，造成內部的化學鍵結斷裂，促使新鍵生成，進而沉積出鑽石薄膜。在 2.2.4 節有提到欲沉積鑽石膜，必須抑制非  $sp^3$  鍵結出現，因為  $sp^2$  及  $sp^3$  皆會在反應過程中出現，又因 CVD 低溫低壓環境下，石墨為穩定相，造成所得產物會偏向石墨膜。因此於 1963 年後 Lander<sup>[37]</sup> 等人添加大量的氫氣改善此現象，其反應如下：<sup>[38][39]</sup>

Hydrogen abstraction & Methyl radical addition



由以上反應式可得知氫原子可讓碳原子在沉積之前保持  $sp^3$  結構，氫原子的確在鑽石薄膜成長扮演很重要的角色，一連串的脫氫反應造成鑽石成長面上出現未鍵結的位置，若氫原子在填入此未鍵結位置時，則仍維持鑽石結構，只有在甲烷基填滿此未鍵結才會繼續促使成長，如圖 2-11<sup>[40]</sup> 所示。

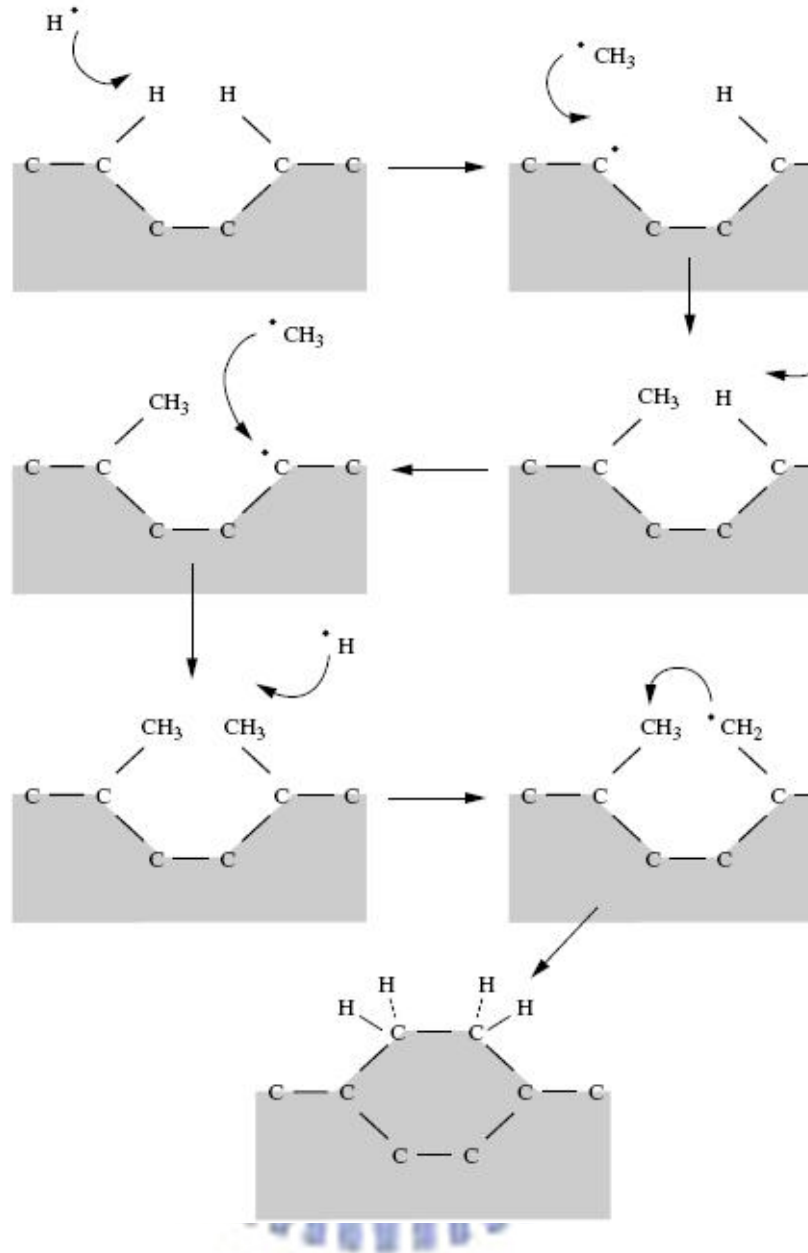


圖 2-11 氫活性基與鑽石成長面的反應<sup>[39]</sup>。

## 2.4.2 鑽石成核機制[1]

鑽石 CVD 成核成長的示意圖，如圖 2-12<sup>[1]</sup>。通入的碳氫物種經由電漿及高溫作用，解離出許多的碳氫活性基( $CH_3$ 、 $CH_2$ 、 $CH$ 、 $C$ 、 $C_xH_y$ )。這些活性基會在氣相及基材表面將會聚集形成原子團(cluster)，當原子團尺寸達到某一特定尺寸時，會以穩定的何種存在並持續成長，此過程即所謂的「成核」。

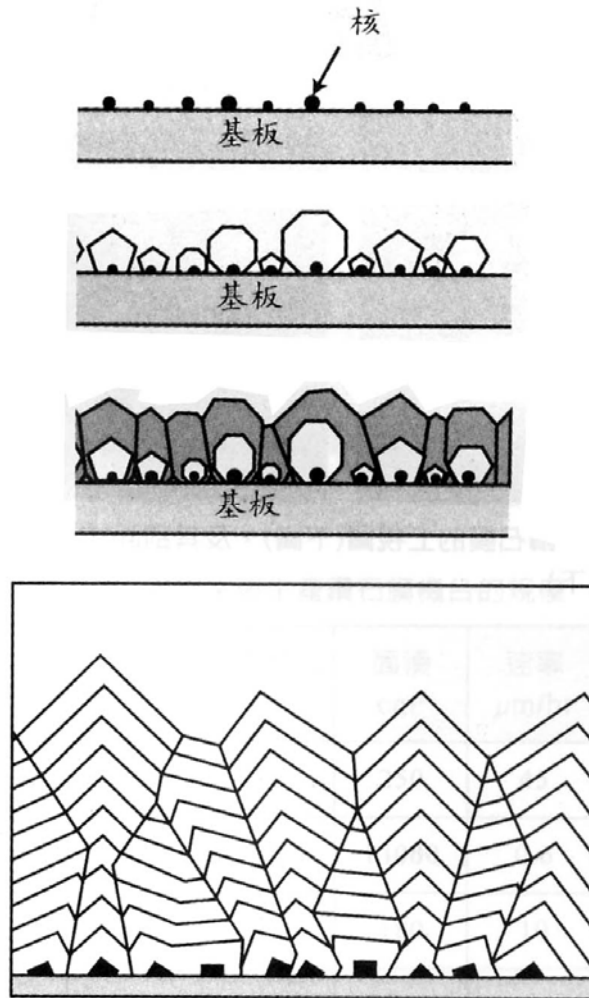


圖 2-12 鑽石成核成長過程之示意圖<sup>[1]</sup>。

### 2.4.3 鑽石成長機制[41-51]

就晶體成長而言，生長快速的晶面會消失，最後晶體會呈現生長較慢的晶面形貌。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}面的鑽石立方體(cubic diamond)與{110}的鑽石立方體<sup>[41]</sup>。Wild 等人根據鑽石在不同面方向成長速率的比值，定義出鑽石成長方向參數  $\alpha$ ， $\alpha = \sqrt{3} (V_{100}/V_{111})$ 。  $V_{100}$  及  $V_{111}$  分別代表鑽石在 {100}和{111}面方向的成長速率。鑽石的成長溫度與甲烷濃度會決定鑽石

的哪一個面生長速率的快慢， $\alpha$  值與鑽石形貌的對照，可參考圖 2-13<sup>[42]</sup>。Spitzyn 等人推論鑽石(100)面的生長速率與成長溫度成反比，所以低溫時鑽石晶體會呈現八面體。意指低溫時鑽石(100)面生長快速，則(111)面會被呈現出來，此時  $V_{100}/V_{111} \geq \sqrt{3}$ 。在高溫時，鑽石(100)面生長緩慢，所以(100)面會被呈現出來，形成立方晶體，此時  $V_{100}/V_{111} \leq \sqrt{3}/3$ 。而介於中間溫度時，即  $V_{100}/V_{111} = \sqrt{3}/2$ ，呈現的晶體為立方八面體<sup>[43][44]</sup>。參考圖 2-14<sup>[45]</sup>，此外改變甲烷與氫氣之混合比例在低甲烷濃度且於較高的基材溫度下，鑽石會趨於<110>織構，相反地，甲烷與氫氣之比例在高甲烷濃度且於較低的基材溫度下，鑽石晶形會趨於正八面體的發展趨勢。在矽基材上沈積鑽石分別定義不同的成長參數  $\alpha$  與鑽石形貌的關係。當  $\alpha \leq 1.5$ ，鑽石膜會產生<110>的織構(texture)；當  $1.5 \leq \alpha \leq 3$  時，織構的方位會由<110>變成<100>；當  $\alpha \geq 3$  時，鑽石膜傾向無方位的生長，鑽石膜的品質因此變差。

鑽石磊晶成長方面，生長的晶體與基材有一定的方位關係，稱之為磊晶(epitaxy)。鑽石的磊晶生長在低壓製程中，目前沈積在 cBN 單晶基材<sup>[46]</sup>、SiC<sup>[47]</sup>、Si<sup>[48][49]</sup> 和 Ir<sup>[50][51]</sup> ... 等，已被證明可以形成良好的磊晶鑽石膜。鑽石成長在非鑽石基材，由於晶格不匹配(lattice mismatch)，造成界面存在應力及應變能(strain energy)的差異，因此大多材料都在鑽石與基材界面形成碳化物層，緩衝鑽石與基材的差異，其對鑽石方向性成長有所影響。

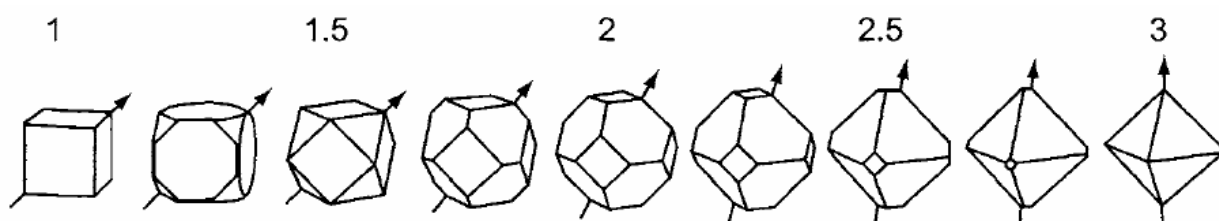


圖 2-13 成長參數  $\alpha$  與鑽石晶體形貌的關係圖<sup>[42]</sup>。



#### 2.4.4 電漿溫度對鑽石薄膜製程之影響[42][45]

由 2.2.5 節可知電漿的產生為一高能量之氣體分子相互碰撞，釋放出電子，使中性物質解離為離子或是根種。因此電漿溫度是取決於製程參數的設定：輸入之微波功率、工作壓力及氣體流量比例等。一般來說，較高的微波功率及壓力，其微波功率密度、電子密度及電子溫度愈高，即電漿溫度愈高，使得烷類及氫氣裂解速率過快，形成大量的碳原子及碳原子團 (C-H• 及 H•)，提升物種彼此碰撞的機率，造成大量的 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 等易形成 sp<sup>2</sup> 石墨物質的原子團出現<sup>[42]</sup>。相反地，較低的微波功率及壓力，使的烷基的 C-H 鍵結及氫氣的 H-H 鍵結解離速率較緩和，取而代之的是大量有助於 sp<sup>3</sup> 鑽石結構的 CH<sub>3</sub>• 原子團<sup>[45]</sup>。因此在合成鑽石薄膜時，微波功率及工作壓力可決定烷基之 C-H 鍵結及氫氣之 H-H 鍵結的解離速率的高低，並且對薄膜成長的品質亦造成影響。

本論文使用的 ASTeX type 2.45GHz 之微波電漿氣相沉積系統即藉由產生的電漿來加熱基材，使基材達到製程之溫度。此外，基材溫度會隨著電漿中氣體溫度成正比變化，比較在較高溫與低溫時所成長之膜層結構的不同。當基材溫度較高溫時，沉積粒子中，高能量粒子數目較低溫者多，此時基材表面粒子沉積率很低，沉積吸附於基材上之粒子有足夠的能量在基材表面進行擴散作用，最後得以形成單晶膜層，如圖 2-15(a)所示；相反地，當基材溫度較低溫時，基材表面粒子沉積率較高，但沉積於基材上之粒子不具有足夠的能量在基材表面進行擴散作用，直接進行沉積作用，故最後將形成島狀(Island)結構膜層，如圖 2-15(b)<sup>[42]</sup>。

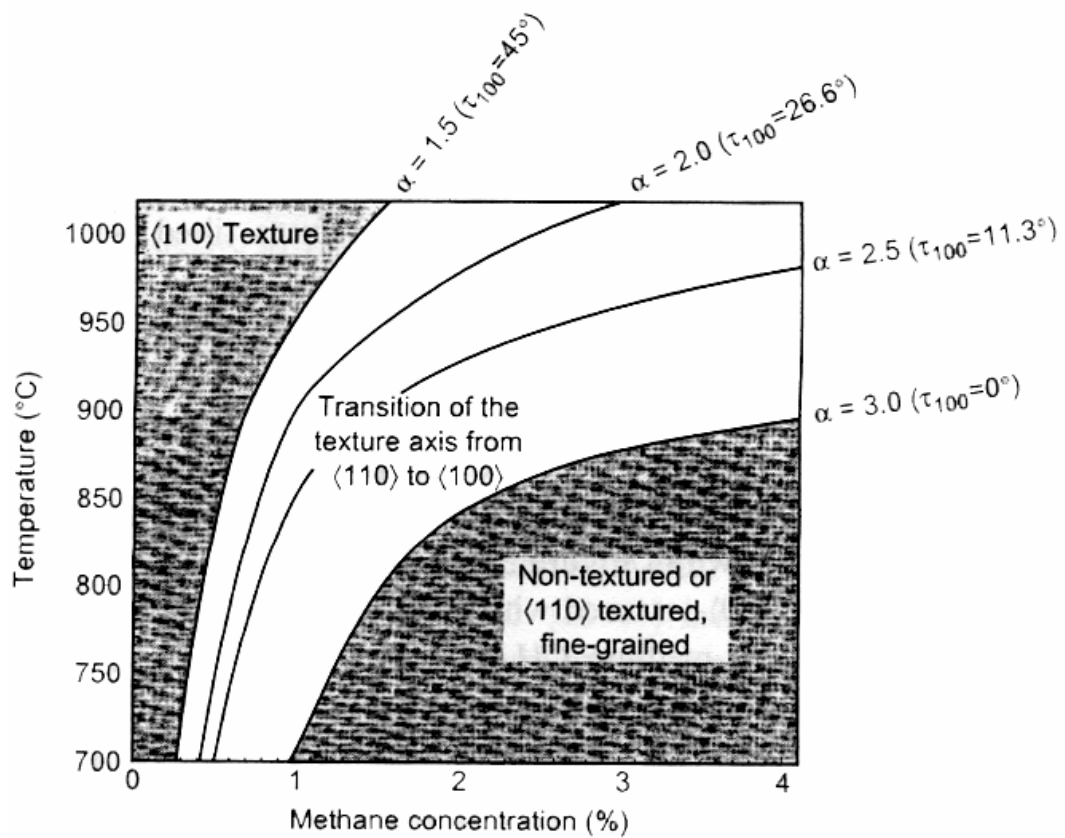


圖 2-14 甲烷與基材溫度對鑽石晶體結構的關係圖<sup>[45]</sup>

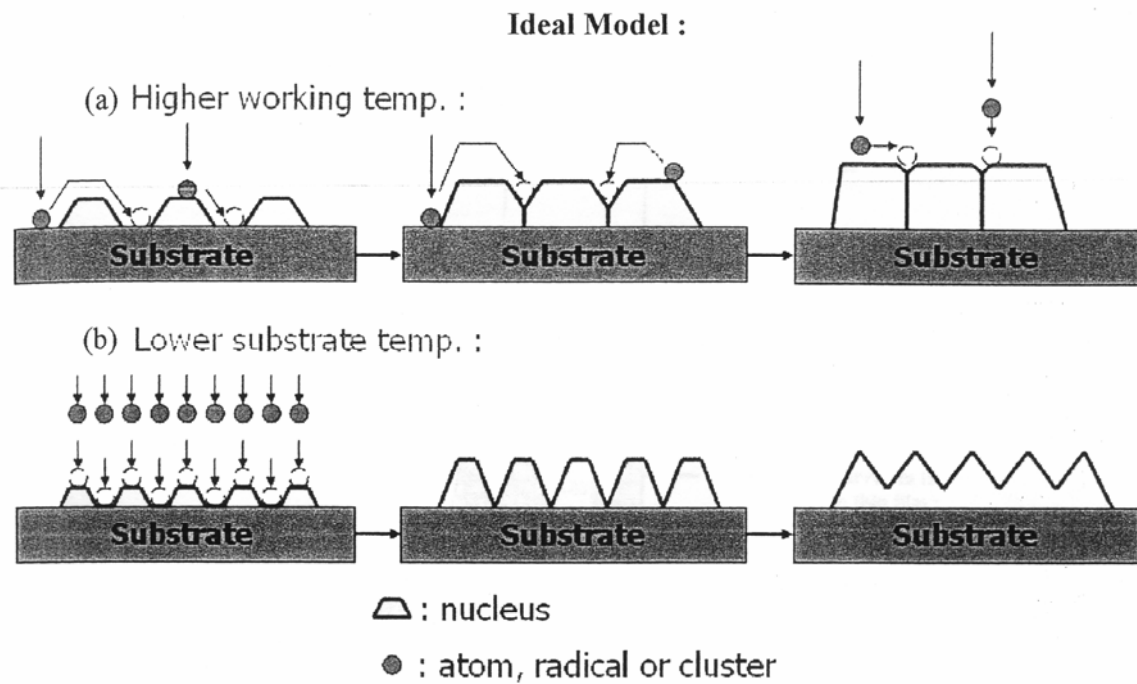


圖 2-15 基材溫度影響薄膜結構合成之模型圖 (a) 高溫狀態, (b) 低溫狀態。

## 2.5 提高成核密度的方法

以單純的 CVD 法製程，成核密度很低，導致後續難以成長高品質的鑽石薄膜。欲提高成核密度，前人有使用過刮痕法、種晶法、離子佈植法、碳化法及目前最常用的偏壓輔助成核法(BEN)，本實驗即採 BEN 來提高鑽石成核密度，以下會對 BEN 作詳細的介紹。

### 2.5.1 刮痕法(Scratching)

此法對增加成核密度為一項簡單且有效的方法，以堅硬的顆粒(如硼化物、氮化物、矽化物、氧化鋁和鑽石)浸泡於懸浮液中，然後以超音波震盪使顆粒撞擊基材表面，使基材表面產生許多刮痕，表面能也隨之增加，故使鑽石核種較容易在此表面缺陷上形成，或是殘留在基材表面的顆粒也可成為鑽石成核點，亦能增加成核密度。不過此法易造成基材表面的損傷，成核點雜亂無序，無法成長出高品質的鑽石薄膜。

### 2.5.2 種晶法(Seeding)

將鑽石晶種、Si、cBN、 $\text{Al}_3\text{O}_3$ 、SiC 等顆粒，以物理方法均勻塗抹在基材表面，以增加鑽石的成核密度。其優點為比起刮痕法不會損壞基材表面。

### 2.5.3 離子佈植法(Ion implantation)[52]

離子佈植可以提高基材的表面能，使鑽石更容易成核。此法會導致產生非晶形碳(amorphous carbon)的出現，並且造成奈米鑽石顆粒的形成，而鑽石核種是以嵌入的方式出現在非晶形碳層中<sup>[52]</sup>。此法的缺點為鑽石核種與基材晶向並無關係，故無法形成高方向性的鑽石薄膜。

### 2.5.4 碳化法(Carburization)[53-54]

1992 年，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>[53]</sup>。前面曾提到  $\beta$ -SiC 的晶格常數(0.436 nm)，介於鑽石與矽基材(0.543 nm)，因此 Stoner 等人主張在偏壓階段之前作碳化的步驟，可使  $\beta$ -SiC 生成，形成鑽石與矽基材的緩衝層(buffer layer)，或者促使鑽石核種更易生成，且形成方向性更佳的鑽石膜。但此步驟是否能真正促進鑽石成核密度仍受爭議，在 1995 年，Jiang 等人便發現鑽石可直接磊晶於矽基材上，不一定要經過碳化的步驟過程<sup>[54]</sup>。

### 2.5.5 偏壓輔助成核法(Bias Enhanced nucleation, BEN)[3][47-48][55-63]

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>[3]</sup>，此外 Jiang 等人在 1993 年也提出以負偏壓在 Si (001)的基材上作成核成長，可得到高方向性的鑽石薄膜<sup>[48]</sup>。故以 MPCVD 藉偏壓輔助成核技術核成鑽石膜已被廣泛地被研究應用，成核密度可達  $10^9$ - $10^{10}$   $\text{cm}^{-2}$ 。

Stoner 等人描述在負偏壓的過程中，會有一層  $\beta$ -SiC 和非晶形的碳產生，代表  $\beta$ -SiC 能幫助鑽石成核在 Si 上，因為它能減少鑽石和 Si 間晶格的差異(mismatch)，參考圖 2-16<sup>[47]</sup>。因此日本學者 Kawarada 等人對於在  $\beta$ -SiC 上成核成長鑽石薄膜做了一番研究，其中他們也以 BEN 方法成功長出磊晶鑽石膜<sup>[55][56]</sup>。關於在  $\beta$ -SiC 上成長鑽石的討論會於 2.6 節作詳細介紹。但實際上 BEN 法的機制雖然受到廣泛的研究，至今仍有些尚未釐清的細節：(a) 適合的鑽石成核點、(b)鑽石前驅物(precursor)的結構、(c)表面缺陷對於成核所扮演的角色、(d)鑽石核種的臨界尺寸<sup>[56]</sup>。由於 BEN 法牽涉許多的物理及化學機制於其中，只能就現有證據提出一些較合理的模型嘗試去解釋。在

偏壓時離子轟擊對鑽石成核的影響，主要分為 elemental surface 與 subplantation 兩種機制來解釋。

### (1) Elemental surface mechanisms

高能離子的轟擊可以使 C-H 鍵結斷裂而增加了形成 C-C 鍵結的機率，即增加了成核的位置。此外亦有文獻指出具動能的  $\text{CH}_3^+$  離子轟擊矽基材表面，使 Si 原子被打出來而在原處形成凹洞，使鑽石在凹洞中異質成核<sup>[57]</sup>。此兩種推論皆表示離子轟擊有如刮痕法使用的顆粒一般，使基材表面產生許多缺陷處，增加適合鑽石成核位置，亦會有可提供形成與基材排列良好且具方向性的核種<sup>[58]</sup>。

### (2) Subplantation mechanisms

含碳的離子物種因為受到偏壓加速而轟擊基材表面，因為離子具高動量、高能量而植入基材，使基材表面形成碳飽和層，並在表面形成非晶質的碳層<sup>[59]</sup>、石墨層<sup>[60]</sup>，或者形成與基材有磊晶關係的  $\beta\text{-SiC}$  島狀結晶物<sup>[61]</sup>。而這些表面的碳原子因為具有能量，容易在這些碳層或是  $\beta\text{-SiC}$  中形成  $\text{sp}^3$  叢聚(cluster)，並成為鑽石晶種。

大致上 BEN 法的影響可以歸類如下：<sup>[62-63]</sup>

- (a) 由電漿噴濺出來的轟擊碳原子大多為石墨碳，或是來自沉積碳物種中之  $\text{sp}^2$  鍵結的碳原子。
- (b) 碳離子和來自基材的矽原子結合成 SiC，在基材表面形成薄薄一層的碳飽和層。
- (c) 氫原子具有蝕刻石墨碳的功用，且消除表面碳原子的懸鍵，使  $\text{sp}^2$  鍵結轉變為  $\text{sp}^3$  鍵結。

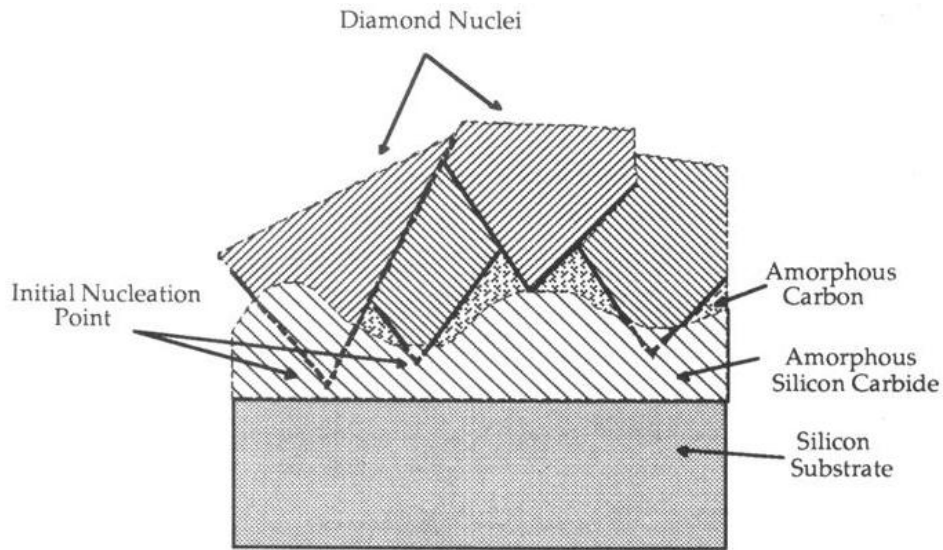


圖 2-16 Stoner 等人對鑽石核種在矽基材成核的示意圖<sup>[47]</sup>。

## 2.6 在 $\beta$ -SiC 上成長鑽石薄膜的文獻回顧

### 2.6.1 在 $\beta$ -SiC 基材上成長鑽石薄膜<sup>[55-56][64-66]</sup>

前面幾節有提到  $\beta$ -SiC 的晶格常數介與矽與鑽石之間，故為良好的緩衝層(buffer layer)利於高方向性鑽石薄膜的成長。利用此優點，Stoner 等人以偏壓輔助成核(BEN)方式，控制成長條件為高鑽石品質、低二次成核的條件下，在  $\beta$ -SiC 上成長 HOD(high oriented diamond)，結果如圖 2-17<sup>[65]</sup>所示。他利用  $0.1\mu\text{m}$  的鑽石顆粒作超音波震盪後，接續通氧氣使表面氧化，以去除因鑽石顆粒造成的表面損壞，以達表面的平整，再以氫氟酸(HF)去除氧化物，接續作 BEN 成核成長，成功地得到 HOD<sup>[65]</sup>。另外 Kawarada 等人利用較低的偏壓，及降低成長階段甲烷的濃度，得到極高方向性的 HOD。X-ray 繞射極圖(pole figure)之半高寬小於  $1^\circ$ <sup>[56]</sup>。

另外有其他的學者針對鑽石(100)方向性側向成長機制做相關研究，見表 2-3 所列及其參數設定<sup>[55][56][64][65]</sup>。參照圖 2-19<sup>[66]</sup>，發現一開始會在基材

表面形成相互垂直的白色條狀物，隨後鑽石核種沿著條狀物的排列方向成核，實際上觀察可知鑽石核種於突起物區域的凹陷處成核，且沿著凹槽延伸方向 $[\bar{1}10]$ 或 $[110]$ 成長，接續再往垂直 $[\bar{1}10]$ 或 $[110]$ 的方向成長變大。過程機制可參考圖 2-18<sup>[66]</sup>、圖 2-20<sup>[66]</sup>所示。

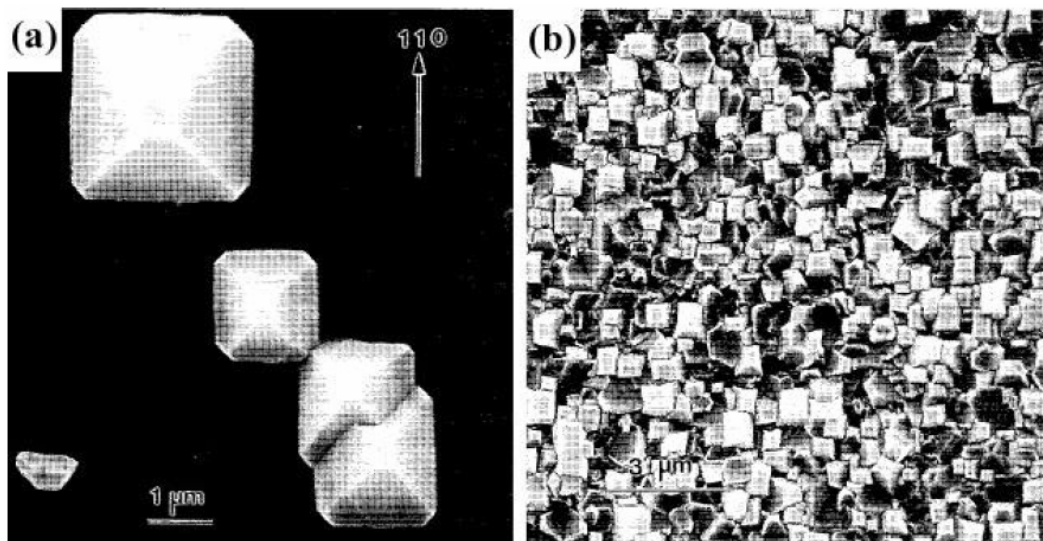


圖 2-17 Stoner 等人在  $\beta$ -SiC 成長所得的高方向性鑽石(HOD)<sup>[65]</sup>。

表 2-3 以 MPCVD 在  $\beta$ -SiC 上長 HOD 的實驗參數<sup>[55][56][64][65]</sup>

實驗參數	Stoner et al.	Kohl et al.	Kawarada et al.	Kawarada et al.
成核				
微波功率(W)	600	?	?	?
氣體壓力(torr)	15	22.5~37.5	50	37.5
總流量(sccm)	1000	?	?	?
基板溫度(°C)	650	?	900	800
%CH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub>	2	4	2	1.2~2
偏壓條件	-250V/100~150mA/ 30min	-250~-350V	-50V/5min	0~-180V
成長 1				
微波功率(W)	600	?	?	?
氣體壓力(torr)	25	22.5~37.5	50	27.5
總流量(sccm)	1000	?	?	?
基板溫度(°C)	650~700	?	840	675~700
%CH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub>	0.5	0.5~1.5	5%CH <sub>4</sub> 5%CO	1.2
成長 2				
微波功率(W)			?	?
氣體壓力(torr)			50	37.5
總流量(sccm)	×	×	?	?
基板溫度(°C)			840	725~800
%CH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub>			10%CO	0.8~1.2

註一：Kawarada et al. 採用分段式成長條件控制成長參數  $\alpha$  形成 HOD，條件 1 可使(100)晶面成長較(111)晶面快，而條件 2 則使(111)晶面成長較(100)晶面快。

註二：Kawarada et al. 為了穩定(100)成長條件，再成長時加入 50ppm 的 N<sub>2</sub>，條件 1 可促進(100)優選晶粒生成，而條件 2 則是使(100)晶面變大。

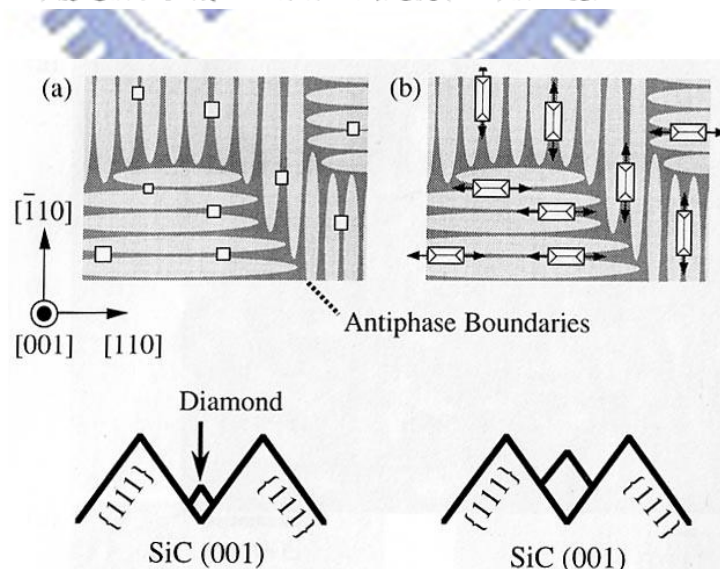


圖 2-18 顯示 Volmer-Weber growth of diamond films on  $\beta$ -SiC(001) (a)鑽石成核在  $\beta$ -SiC protrusions 間的溝槽裡(dark area)，(b)鑽石沿著溝槽成長<sup>[66]</sup>



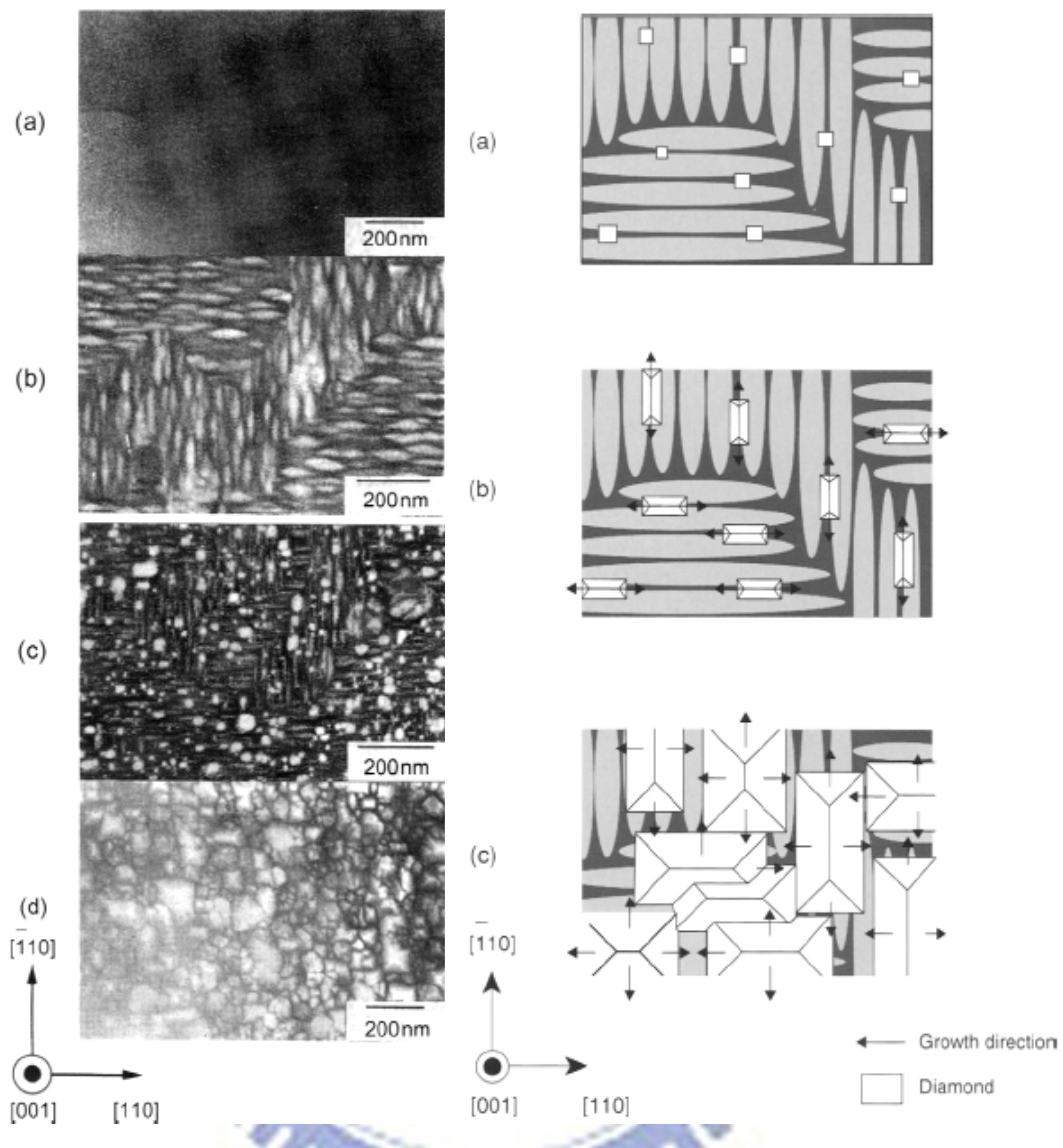


圖 2-19 (左圖) 經 BEN 處理後的  $\beta$ -SiC(001) 表面 SEM 圖<sup>[66]</sup>。

圖 2-20 (右圖) 鑽石核種在  $\beta$ -SiC(100) 成長的過程圖<sup>[66]</sup>。

### 2.6.2 $\beta$ -SiC 與鑽石磊晶關係的證實<sup>[47-48][49][55-56][65][67]</sup>

在 Stoner 等人<sup>[47][49][65]</sup>及 Kawarada 等人<sup>[55][56]</sup>利用 BEN 法成功地在  $\beta$ -SiC 基材上得到 HOD 之後，Jiang 等人<sup>[47][48]</sup>對矽基板施加負偏壓，以 MPCVD 也得到 HOD，結果如圖 2-21<sup>[48]</sup>所示有些許的高落差區域，鍍膜厚度(6.5 $\mu$ m)並不足以使高方向性(100)晶粒進行合併，不過當膜厚達 10 $\mu$ m 時，發現有

高方向性(100)晶粒合併現象，如圖 2-22<sup>[67]</sup>所示。其後 Jiang 等人由 cross-section HRTEM 分析結果確實鑽石與矽可以在極薄的 SiC 緩衝層存在下，產生磊晶現象，見圖 2-23<sup>[67]</sup>呈現的 cross-section HRTEM 影像。

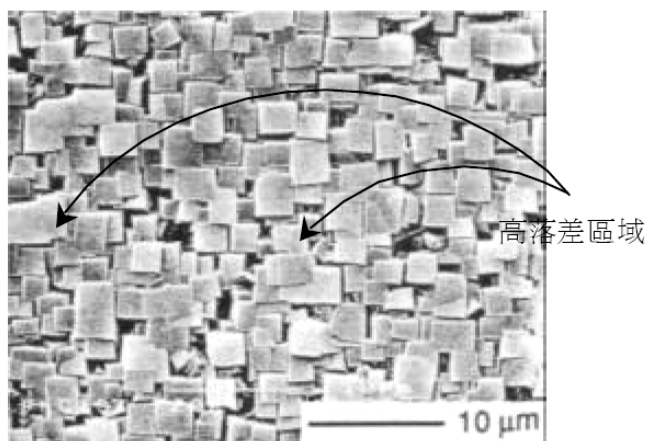


圖 2-21 矽基材上成長 HOD 的 SEM 影像，膜厚為  $6.5 \mu\text{m}$ <sup>[48]</sup>

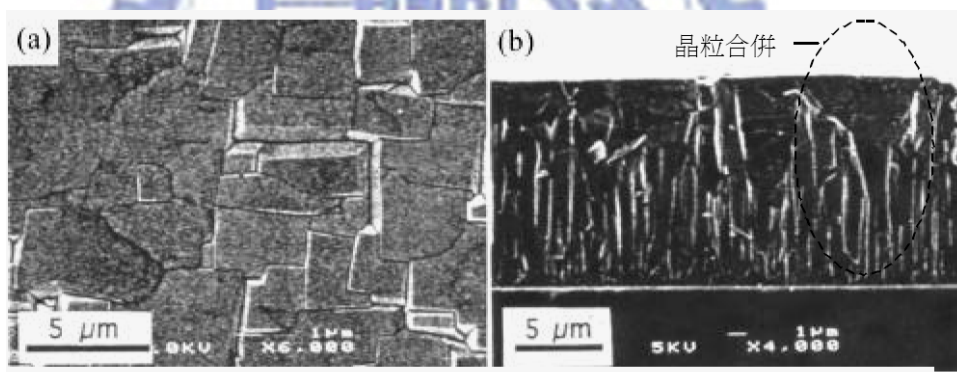


圖 2-22 HOD 晶粒合併 (a) plan-view SEM 影像，(b) cross-section SEM 影像<sup>[67]</sup>

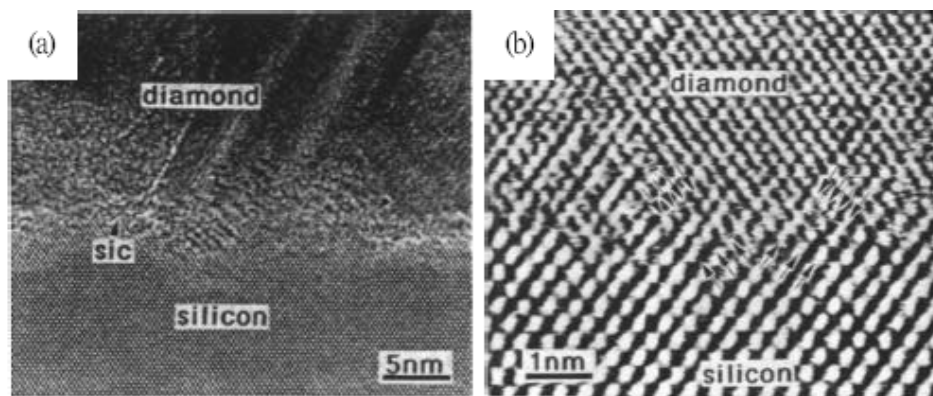


圖 2-23 鑽石/矽磊晶之 cross-section HRTEM 影像<sup>[67]</sup>

## 2.7 研究動機

偏壓輔助成核法(BEN)在鑽石薄膜製程上已是目前最普遍提高成核密度的方法，成核密度可達  $10^8 - 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ，其中的機制目前還有些未釐清的地方，而碳化矽( $\beta\text{-SiC}$ )也被證實在偏壓過程中會形成<sup>[47]</sup>。矽(Silicon)由於價格便宜且容易取得，早已成為目前電子元件上應用最多材料，雖然矽和鑽石有相同的晶體結構( $Fd\bar{3}m$ )和共價鍵結( $sp^3$ )，但其晶格常數之差異卻造成和鑽石晶格不匹配(lattice misfit) 高達 52%左右，造成鑽石在矽基材沉積非常不易。碳化矽作為鑽石與矽基材的緩衝層(Buffer layer)可減緩兩者之間的晶格不匹配的問題，對於高方向性鑽石膜(HOD)製程有很大的幫助。以上幾點足足證實了碳化矽層的重要性。

本論文以微波電漿化學氣相沉積(MPCVD)系統先控制碳化矽層( $\beta\text{-SiC}$ )的形成，得到磊晶的碳化矽層，探討其形成機制及分析其結構性質。再者，利用製程得到的已覆蓋碳化矽層之矽基材成長高方向性的鑽石薄膜。在 2.3.2 節及 2.3.3 節中提到的碳化矽製程方法鮮少用 MPCVD 作製程，但由於 MPCVD 有成長高品質鑽石的特性，因此藉由碳化矽緩衝層的控制，相信可使磊晶鑽石膜之生成率提高許多倍。

## 第三章 實驗設計與方法

---

### 3.1 實驗流程

製程中所使用的試片基材為 p-type (100) 矽晶片，將其置入 2.45GHz 的微波電漿沉積(MPCVD)系統內，利用控制面板設定微波功率、通入反應氣體的流量及比例、系統工作壓力以及基材載台的高度，於參數設定後先進行碳化加熱階段一小時，使基材溫度達到 650°C 以上，隨後改變製程參數進行偏壓輔助成核(BEN)階段，此階段為止碳化矽(SiC)層的製程告一段落。後續再調整鑽石成長的製程參數，開始進行鑽石薄膜的沉積。理想的高方向性鑽石膜(HOD)製程流程圖可參考圖 3-1。

對於所完成的鑽石薄膜製程試片將進行各種薄膜結構及特性上的分析，如掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察表面形貌，穿透式電子顯微鏡(TEM)作薄膜的結構及磊晶分析及判斷，以拉曼光譜(Raman Spectrum)進行試片結構及鍵結分析，以 X 光繞射(X-Ray Diffraction，簡稱 XRD)作晶格及結構分析，以及 X 光光電子能譜(X-ray Photoelectron Spectrum，簡稱 XPS)作薄膜層之成份及原子鍵結強度的分析。分析儀器於 3.4 節會有詳盡的介紹。

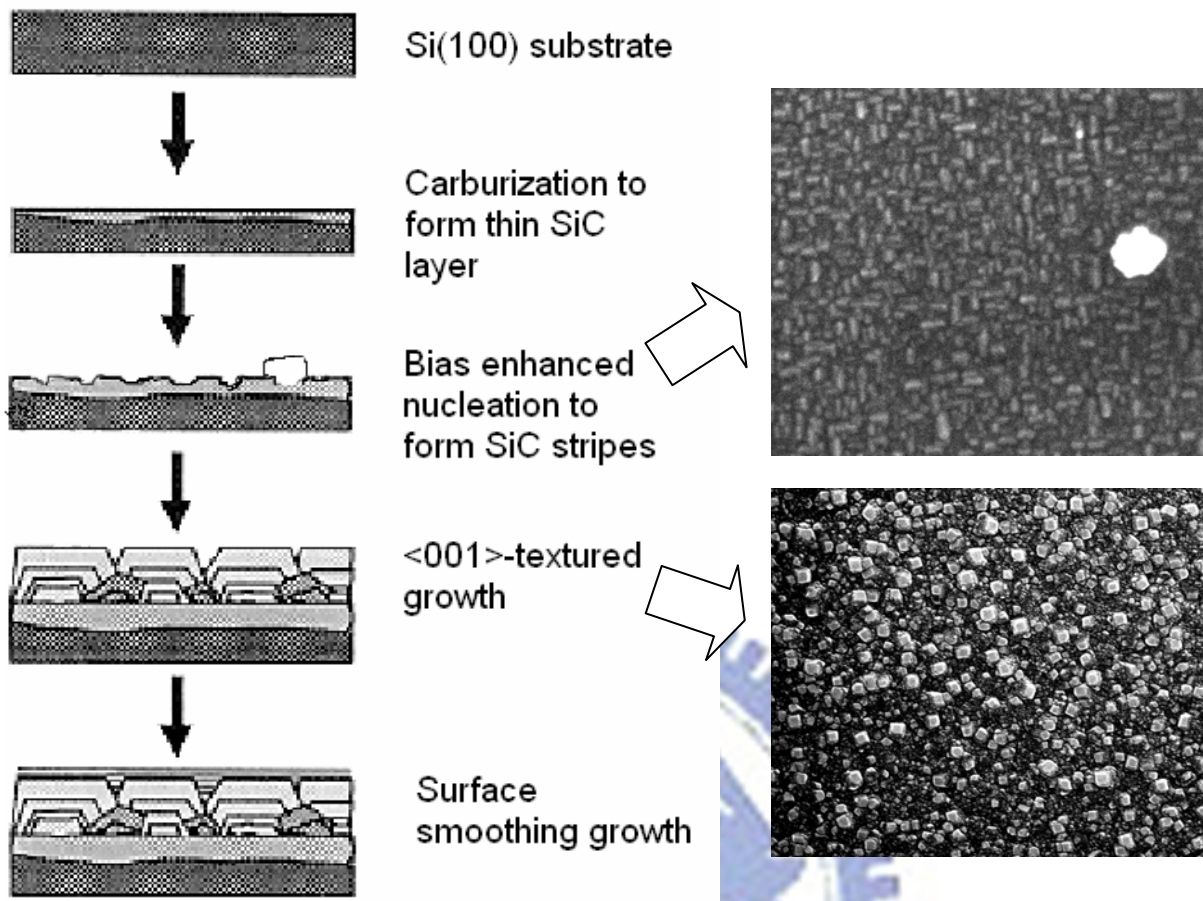


圖 3-1 理想的 HOD 製程流程

### 3.2 製程設備

本實驗採用 ASTeX 微波電漿輔助化學氣相沉積系統，如圖 3-2 所示。機型為 ASTeX 1.5 kW，整個系統主要部分於下列介紹：

(1) 微波產生器(Microwave Generator)：

主要功能為產生微波，最大功率可加至 1.5 kW，產生頻率為 2.45 GHz 的微波。微波從磁控管(Magnetron)中產生出來。

(2) 波導管(Wave Guide)：

微波產生後於此方形波導管中傳遞，最後透過轉換天線(antenna)將微波導入圓柱形的反應腔體內。波導管上有三個調整旋鈕(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到最大，使得電漿球產生於反應腔體的中央。

(3) 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。

(4) 氣體反應室：

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) 反應氣體傳送系統：

由 MKS 公司所製造的質流控制器(mass flow controller)，以 multi-gas controller(model:147BPCS) 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。

(6) 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  $10^{-2}$  Torr 以下。(氫氣流量 0~500 sccm，甲烷流量 0~20 sccm，丙烷流量 0~5.5 sccm)

(7) 偏壓裝置：

本機台有加設直流偏壓系統(LABORATORY DC power supply GPR 50H10D)，可輸出最大電壓為 450 Volt，在進行鑽石沈積時，可施加偏壓以增加鑽石沈積密度與改善鑽石品質。

(8) 冷卻裝置：

以循環水帶走電漿所造成的熱量，維持反應腔體的溫度。本冷卻系統於沒操作實驗時，設定持溫為 25 °C；當點燃電漿時所設定的溫度為 19 °C。

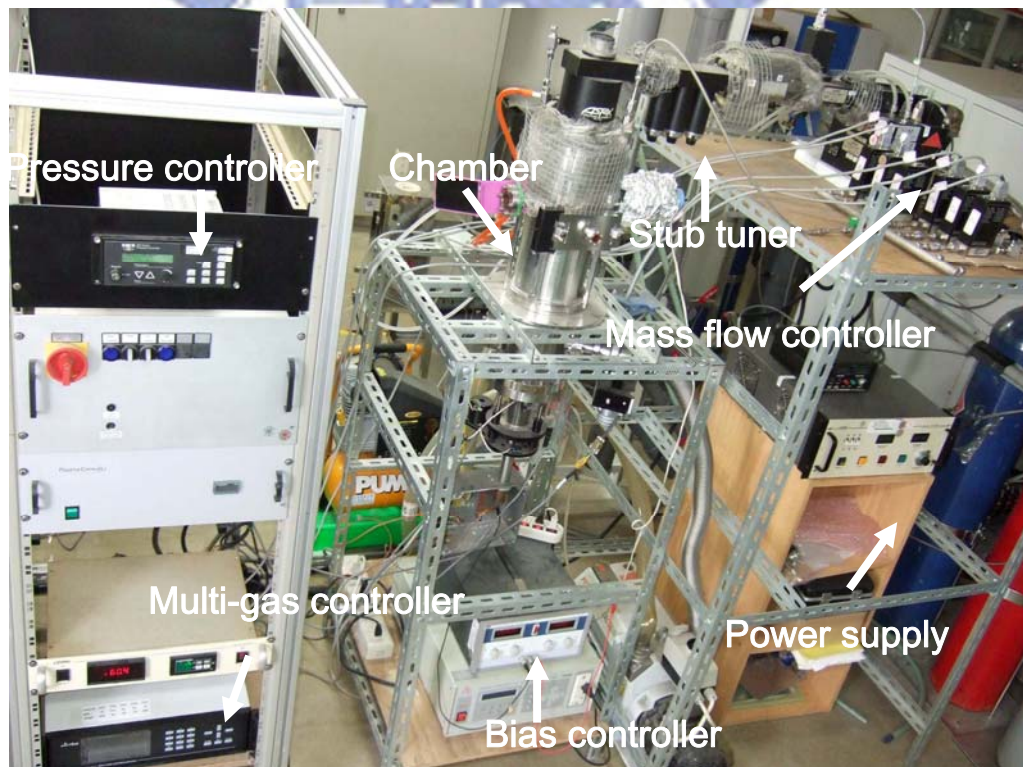


圖 3-2 ASTeX 1.5 kW 微波電漿輔助化學氣相沈積系統<sup>[64]</sup>

### 3.3 實驗步驟

本實驗主要分兩階段製程，前面階段以碳化矽製程為主，後續階段再通以甲烷及氫氣作鑽石薄膜的成長。

#### 3.3.1 碳化矽( $\beta$ -SiC)層的製程步驟

- (1) 將 RCA clean 後之 p-type (100)矽晶圓切割成 1 cm x 1 cm 大小，分別以丙酮及酒精經超音波震盪清洗 5 分鐘以去除基材表面的附著物。
- (2) 把基材置於鉬基座上，一起置入腔體內。另外將上電極固定於腔體某個特定位置，基材必須要置於上電極正對準位置。(上電極擺放的位置如圖 3-4)
- (3) 設定載台的高度至刻度 65，抽真空。
- (4) 設定製程所須之氣體(丙烷及氫氣)的流量，以 10 Torr 預流 2 分鐘，使基材保持在穩定的製程氣氛下。
- (5) 調整微波功率到 800W，腔體壓力控制在 25 Torr，調整 Turner 使反射功率到最小。此為碳化加熱(Carburization)階段，持續時間為 60 分鐘，溫度可達 650°C 以上。
- (6) 提高載台的高度至 60，使其接近上電極，改變氣體流量及微波功率，在特定的短時間內施加負偏壓，此為偏壓輔助成核(BEN)階段。至此碳化矽層製程完畢。
- (7) 關掉電漿，關閉除了氫氣以外之氣體的質流控制器，利用氫氣流動加速試片的冷卻速率。
- (8) 破真空，取出試片，作相關分析。

註(一)： 上電極(如圖 3-3)乃由實驗室畢業的學長<sup>[65]</sup>製作而成的，目的在於



吸引電漿球於上電極周圍，且可降低二次電漿對鑽石沉積的影響，使基材可在均勻電漿內作用。

註(二)：本實驗所用之丙烷為 4N 高純度丙烷( $C_3H_8$ )。

### 3.3.2 鑽石薄膜的製程步驟

- (1) 將披覆碳化矽層之矽基材，置於鉬基座上，置入腔體內中央位置，此時拿掉上電極。
- (2) 設定載台高度，抽真空。
- (3) 設定鑽石膜製程所須之氣體(甲烷及氫氣)的流量。
- (4) 調整微波功率 800W，腔體壓力控制在 20 Torr，調整 Turner 使反射功率到最小。此時開始進行鑽石薄膜之沉積，亦為鑽石成長(Growth)階段。
- (5) 關掉電漿，關閉除了氫氣以外之氣體的質流控制器，利用氫氣流動加速試片的冷卻速率。
- (6) 破真空，取出試片，作相關分析。

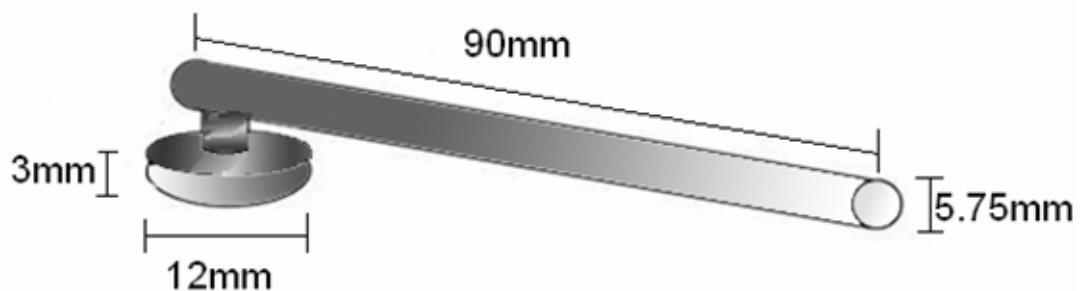


圖 3-3 上電極<sup>[68]</sup>

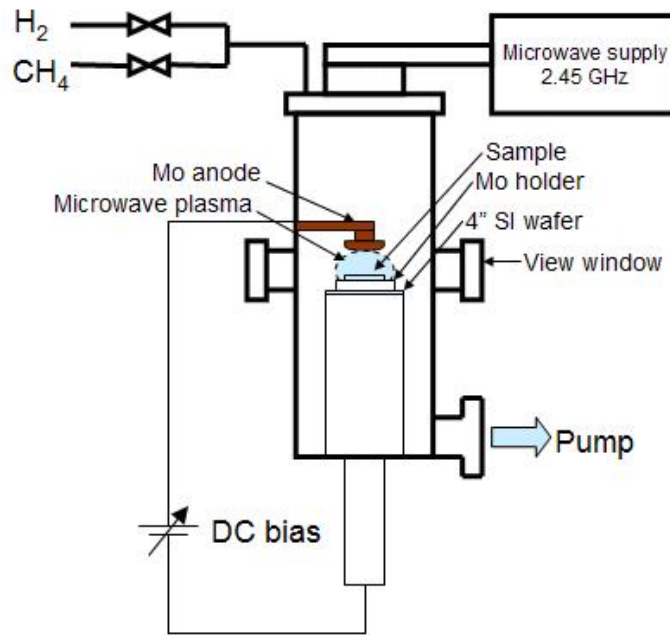


圖 3-4 上電極擺放的位置示意圖<sup>[68]</sup>

### 3.4 分析儀器

#### 3.4.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)

在各類材料分析中，掃描式電子顯微鏡應是目前使用率最高的分析技術，如觀察薄膜表面形貌、量測膜厚、顆粒尺寸及密度等等，可說是一個最直接且簡便的工具。其主要的工作原理是藉由電子槍外加一加速電壓使電子束產生，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。一般掃描式電子顯微鏡所偵測的訊號為二次電子(SE)與背向散射電子(BSE)，由於二次電子是微弱鍵結電子，因此只有在距離試片表面 50~500 Å 的範圍的二次電子才有機會逃出來表面被偵測

到，所以二次電子數量會受材料表面起伏影響，因而二次電子影像可觀察到試片表面的表面形貌(morphology)。

本實驗所使用之 SEM 為 JEOL JSM-6700F Schottky 場發射 SEM，主要目的在觀察碳化矽及鑽石膜的表面形貌。一般使用的加速電壓為 15 kV，但由於鑽石膜導電性不好，會有電荷蓄積的現象，使影像變差，可藉由降低加速電壓至 10 kV，或是在試片表面鍍上一層薄薄的金/鉑膜，改善電荷蓄積的問題。

### 3.4.2 X 光繞射儀(XRD)

XRD 為一般經常使用的晶體結構鑑定技術，其試片製備簡單，且為非破壞性分析。一般 XRD 所使用之 X 光來源分為兩種：

- (1) 帶有高能量的電子撞擊靶材，能量產生轉移所放出的 X 光；
- (2) 電子加速所產生的光子。

就前者來說，所產生的 X 光又可分為特徵 X 光及連續 X 光。特徵 X 光其來源為高能量電子撞擊靶材，入射電子將靶材原子之內層軌域電子激發，外層軌域電子填入內層，電子在兩個軌域間躍遷之能量以 X 光的形式放出，不同原子、不同軌域組合其所放出能量不同，故名為特徵 X 光。連續 X 光來源為電子進入靶材後，電子速度快速降低所釋放出能量，因不涉及能階轉換，X 光為連續光譜。XRD 的分析原理是使用一特定波長 X 光照射試片，試片中某些晶體之結晶面與入射光夾  $\theta$  角 (Bragg's angle)，而此角度必須符合布拉格定律： $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ ， $n$  為整數倍， $\lambda$  為 X 光波長。入射光會被此結晶面所繞射，被晶面所繞射之 X 光會形成中心角不同之圓錐狀，若將

計數管沿試片中心旋轉時，X 光之強度會以  $2\theta$  之函數記錄起來，將  $2\theta$  值帶入布拉格繞射公式即可求出繞射晶面的面間距  $d_{hkl}$ ，最後比對晶體資料可鑑定待測物的晶體結構。

本實驗所使用的 XRD 為系上的 SEIMENS D5000 系統，靶材為 Cu 靶 ( $\text{Cu K}\alpha \lambda = 1.54\text{\AA}$ )。由於實驗中是以 Si(100)作基材，故量測時會避開單晶( $2\theta = 69.12^\circ$ )，所製程的碳化矽層試片分兩段  $20^\circ\sim 65^\circ$ 、 $75^\circ\sim 90^\circ$ 作 XRD 量測。而鑽石膜試片由於系上 SEIMENS D5000 系統的角度限制，故另外使用國家實驗研究院-儀器科技中心的 SEIMENS D5000 XRD 系統作低掠角  $\theta = 1^\circ$  的 detector scan 量測，可測得鑽石薄膜(400)的繞射峰。

### 3.4.3 X 光光電子能譜儀(XPS)

X 光光電子能譜儀，其乃利用  $\text{Mg K}\alpha$  入射 X 光束，其光束直徑約 1 mm，可以藉此來分析材料表面各種元素的化學狀態及鍵結狀況。因其化學分析的功能，也稱為「電子能譜化學分析儀」(Electron Spectroscopy for Chemical Analyzer, ESCA)。

XPS 的光電子產生原理是利用原子受到 X 光照射後，若 X 光能量大於內層 Z 軌域電子束縛能  $E_z$ ，則 Z 電子可被游離成為自由電子，此即是光電子，因能量守恆原理，故光電子動能可由下式表示：

當原子受到 X 光照射，若 X 光能量大於內層 Z 軌域電子束縛能， $E_z$ ，則 Z 電子可被游離成為自由電子，此即是光電子，由於是以 X 光激發光電子，所以此光電效應稱之為 X 光光電子能譜，因能量守恆原理，故光電子動能可由下式表示：(如圖 3-5 所示)

$$E_k = h\nu - E_Z \quad (E_k: \text{光電子動能}; h: \text{Planck 常數}; \nu: \text{X 光頻率})$$

又因光電子發射自固態表面，故考慮電子脫離固體表面位能束縛的功函數  $\omega$ ，於是  $E_k = h\nu - E_Z - \omega$ 。由於各元素有不同的特定電子束縛能， $E_Z$  因元素種類的變化而不同，故檢測光電子的動能可以鑑定試片的元素種類、組成及化學態。

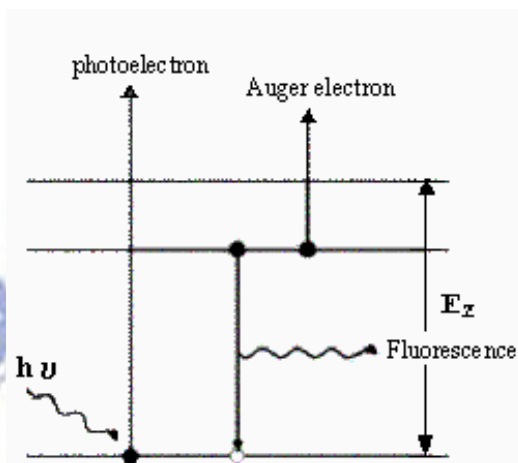


圖 3-5 XPS 光電子產生過程示意圖

本實驗採用之 XPS 分析儀器為，型號 VG Scientific, Microlab 350F。利用  $Mg K_{\alpha}$  入射 X 光束，能量為 1253.6 eV，解析度為 0.01 eV，分析前會先以  $Ar^+$  清潔試片表面 5 秒，減少表面氧化層的影響。本論文藉由 XPS 分析作碳[C(1s)]與矽[Si(2p)]的化學組態分析以判別碳化矽層是否存在。另外以譜峰曲線配湊軟體 XPS Peak 41 作 XPS 之分峰分析(curve-fitting)，以 Shirley type 去除背景值，並根據參考文獻[81-84]的 curve-fitting data base 以鎖定束縛能(binding energy)及半高寬(FWHM)的方式作譜峰分離，以計量個別訊號峰值的強度及峰值下面積比(即成份含量比)，評估所形成之碳化矽層成份品質。

### 3.4.4 拉曼光譜儀(Raman Spectrometry)

拉曼光譜儀其乃利用光學顯微鏡導入 He-Ne (632 nm)或 Ar (514.5 nm) 雷射光源，藉由雷射光光子以非彈性碰撞撞擊材料表面淺層區域，造成淺層區分子振動達到激態，隨後瞬間又返回基態，在此過程中的能量差將導致散射光子的產生，透過此光散射現象來測定分子振動的光譜，稱為拉曼光譜。拉曼散射量測光子能量的改變，及分子的能階差，拉曼位移的產生即是分子振動態的改變。拉曼光譜對於碳素的結晶或是非晶質之成份分析有相當大的效用，通常結晶性較佳的鑽石結構，其在  $1332\text{ cm}^{-1}$  處會有一極窄且訊號強度高的峰值出現，此即為結構中碳之  $\text{sp}^3$  鍵結型態成份(C-C)，而石墨之  $\text{sp}^2$  碳鍵結型態成份之峰值則出現在  $1580\text{ cm}^{-1}$ 。其他碳物種的拉曼光譜波數可參考表 3-1。

本實驗使用的是系上所有的 Micro 拉曼光譜儀(Horiba Jobin Yvon，type：Labram HR 800)。使用 Ar 雷射光源，操作時必須以光學顯微鏡將雷射光聚焦於試片待測位置上，可聚焦至數  $\mu\text{m}$  大小，然後設定好偵測參數：Laser: 514.5; Filter: 10% ; Hole:  $200\ \mu\text{m}$  ; Time:  $3\times 10\text{ sec}$ (作 3 次疊加，每次 10 秒)。可視訊號實際情況作 Hole 及 Filter 作調整。

表 3-1 拉曼光譜波數與碳物種之關係<sup>[66]</sup>

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

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

AFM 屬於掃描探針顯微鏡(Scanning Probe Microscopy, SPM)的一種，藉由檢測微小的探針與試片表面交互作用之訊號，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波等等，獲得試片表面訊息。AFM 具有原子級解像能力，可以應用於種材料表面檢測，並能在真空、氣體或液體環境中操作。主要原理係藉由針尖與試片間的原子作用力，使懸臂樑產生微細位移，以測得表面結構形狀。AFM 操作模式可分為三類：

- (1) 接觸式(Contact mode)：利用探針與試片間的排斥力得到原子影像，缺點為易傷害試片表面。
- (2) 非接觸式(Non-contact mode)：利用探針與試片間的凡得瓦力得到原子影像，缺點為凡得瓦力對距離較不敏感，解析度較差。
- (3) 敲擊式(Tapping mode)：由非接觸式改良而來，將探針與試片距離加近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸試片，由於試片的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用回饋電路控制方式取得高度原子影像。

本實驗是利用國家奈米實驗室(NDL)之 Digital Instruments D5000 之原子力顯微鏡，採用敲擊式(Tapping mode)，來檢測試片於碳化加熱階段通同濃度甲烷或丙烷造成試片表面粗糙度的影響。

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

TEM 的原理是利用將高能量的電子束穿透過試片過程中，電子束會與試片產生作用。一般而言，影像的成像主要藉由三種對比方式來成像：質量厚度對比(mass-thickness contrast)、繞射對比(diffraction contrast)和相對比

(phase contrast)。在分析晶體材料時，主要是藉由繞射對比來成像，且可應用擇區繞射技術(Selected Area Diffraction, SAD)來分析晶體結構和缺陷。高解析影像(High Resolution image, HR image)則是利用相對比來成像，為穿透電子束和繞射電子束相互干涉的結果，可以觀測到原子級尺度之影像。

本實驗使用的是 Philips TECNAI 20 熱游離式 TEM，加入電壓為 200 kV，主要用來分析碳化矽層與矽基材的磊晶關係，及判別鑽石於碳化矽層上成核的相對位置及界面情形。

### 3.4.7 TEM 試片的製備

欲觀察試片之界面狀況，必須要製備 TEM 橫截面式(Cross-section)試片，以下將簡單介紹製備的方法：

#### (1) 裁切及黏貼試片：

以鑽石筆將試片切成約 2 mm × 3 mm 之大小，利用樹脂接著劑(G1 Epoxy)將試片欲觀察的面對貼，以長尾夾將對貼後的試片小心夾緊，再放置在加熱板(Hot plate)上烘熱約 30~60 分鐘(視所配的 G1 Epoxy 之比例，一般來說用量[凝固劑:稀釋劑]=1:7，加熱 30 分鐘即可；[凝固劑:稀釋劑]=1:10，需要加熱 60 分鐘才能完全凝固)。

#### (2) 基準面的研磨：

將烘烤後凝固的試片以熱融膠黏在載玻片上，再以雙面膠把固定在載玻片上的試片一同黏至同心圓柱輔助夾具上。依序用 240、400、800、1200、2500 及 4000 號水砂紙由粗磨逐漸細磨，每道砂紙的更換時機為能將上道的刮痕去除為準。然後改用鑽石砂紙來研磨，依序 3、1 及 0.5 μm 的



鑽石砂紙研磨最後可獲得鏡面無刮痕的表面。

(3) 換面研磨：

加熱取下試片換至第二面，將基準面以熱熔膠黏至載玻片上，以雙面膠黏住試片所在的載玻片背面，以手控制試片第二面的水平研磨，同基準面研磨程序，最後磨至試片欲分析之界面透出紅光為止。

(4) 上銅環：

使用外徑為 3 mm，2 mm × 1 mm 的銅環用 AB 膠黏著於已磨薄之試片上，此時銅環中空部分必須圈住欲觀察的界面處，等待 AB 膠乾後，以筆刀將超過銅環邊緣的試片去除。隨後浸泡於丙酮溶液中溶去熱融膠，使試片與載玻片分離，取下銅環。

(5) 以離子減薄機修薄試片：

以離子減薄機(Gatan Precision Ion Polish System 691, PIPS)修薄試片，使用 double mode 的狀態，先用高角度 6°，能量 4.5 keV，低轉速 3 rpm 的氬離子束修薄，後再以低角度 5°，能量 3.5 keV，高轉速 5 rpm 打穿界面，如此界面便有四個薄區可供 TEM 分析。

## 第四章 碳化矽之成長與製程

---

### 4.1 前言

在第二章(2.6 節)有提到 Stoner 等人<sup>[65]</sup>、Kohl<sup>[66]</sup>等人及 Kawarada 等人<sup>[55][56]</sup>於  $\beta$ -SiC (3C-SiC) 基材上長高方向性鑽石膜(HOD)的研究， $\beta$ -SiC 的晶格常數(4.36 Å)介於矽(5.43 Å)及鑽石(3.56 Å)晶格常數之間，在矽基材上沉積鑽石膜可能會在界面處產生一層薄薄的碳化矽( $\beta$ -SiC 層)，且其與矽基材有磊晶的關係存在<sup>[67]</sup>。但由於 3C-SiC 與矽基材晶格不匹配約 20%，磊晶成長時容易有缺陷的生成，如疊差(stacking fault)及差排(misfit dislocation)，加上熱膨脹係數的差異，使得 SiC/Si 磊晶薄膜取得不易，且價錢昂貴，故有許多的學者對於此層的製程作了許多相關的改善與研究<sup>[30-33]</sup>。本論文製程之碳化矽主要的功用在於對方向性鑽石成長效率的提升，重點在於碳化矽與矽基材的磊晶關係存在， $\beta$ -SiC (100)之晶面取向及成份含碳量多寡。

本章先就碳化階段以不同的氣體源(甲烷及丙烷)對於形成的碳化層作成份跟表面性質的探討，再來以偏壓輔助的方式成長碳化矽膜層，分別就所通之氣體種類、微波功率大小及偏壓時間長短對碳化矽層的形成之影響作分析及研究。

## 4.2 流程介紹

在第三章(3.2 節)將實驗步驟作了敘述，碳化矽層的製程分為兩階段：碳化加熱階段(Carburization)及偏壓階段(Bias)。碳化加熱階段主要目的為以碳氫電漿加熱基材至欲製程之溫度，並在基材表面覆蓋一層碳膜，或是其他碳化物層；偏壓階段主要目的是藉由 BEN 方式形成條紋狀整齊垂直水平排列的碳化矽層。實驗流程圖如圖 4-1 所示。

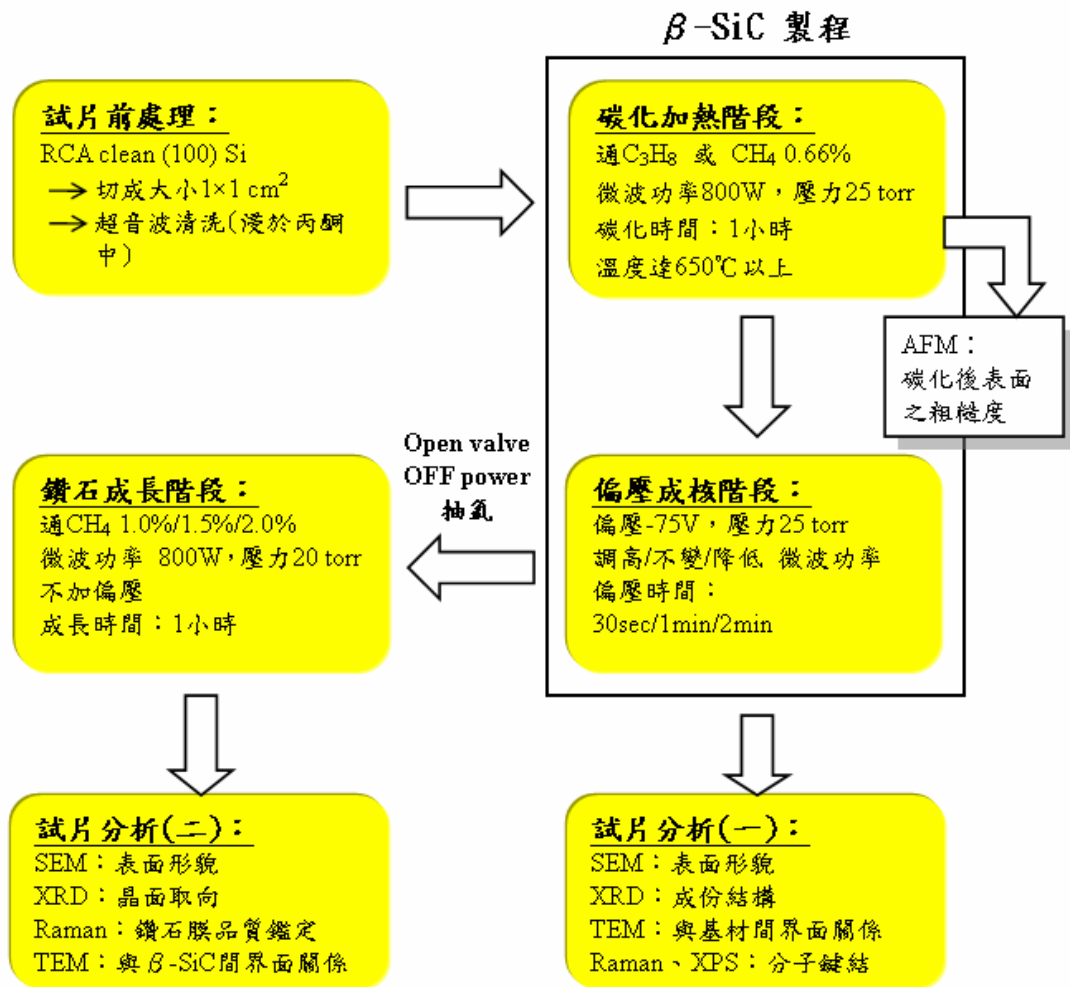


圖 4-1 實驗流程圖

## 4.3 碳化階段

### 4.3.1 碳化層的存在

從許多文獻可知，以三階段(three step)方式成長鑽石膜，首先的第一步驟就是作碳化加熱，實際上有許多已證實碳化階段確實有碳層存在，有非晶質碳(a-C)及碳化矽( $\alpha$ -SiC、 $\beta$ -SiC)<sup>[60-62][69]</sup>。而在先前顏志坤博士的論文中提及，在碳氫電漿加熱下，基材表面並無碳化層存在，純粹為電漿蝕刻(Plasma-etching)現象<sup>[68]</sup>。

針對碳化階段，以甲烷及丙烷各 0.66% (2 sccm)作碳化一小時，溫度以紅外線測溫器測得溫度約 650 °C 左右，表 4-1 為碳化階段不同氣體之實驗參數。作了 XRD 及 XPS 分析表面經過碳化後的成份結構及鍵結，以此確認碳化層存在與否。

使用低濃度(0.66 %)甲烷作碳化，由 XRD 圖 4-2 可知會出現 Graphite : (200)、(211)、(110)， $\beta$ -SiC : (111)、(200)、(220)及  $\alpha$ -SiC 的訊號。由 XPS 能譜圖亦可證實 Si-C 鍵結及 C-C 鍵結的存在。綜合以上分析結果可得碳化過程有碳化層在表面形成，對於不同氣體碳化之影響會於 4.3.3 節作討論。對於  $\alpha$ -SiC 的形成會於 4.4.1 節討論。

前人實驗以高甲烷濃度 2 % (6 sccm)作碳氫電漿加熱，所得之結果為矽基材被氫電漿蝕刻<sup>[68]</sup>，而本論文以低濃度 0.66 % (2 sccm)作碳化則也證實有碳化層的存在，其差異原因是由於氫氣較烷類易裂解，形成活性基(radicals)，故在電漿產生初期氫活性基(H•)比碳(氫)活性基(C•、CH•、CH<sub>2</sub>•、

$\text{CH}_3\cdot$ 或  $\text{C}_2\text{H}_2\cdot$ )占的比例高。前面第二章(2.4.4 節)有提到除了微波功率、工作壓力會影響電漿溫度外，氣體流量比例亦會影響電漿溫度，通以 2%的甲烷，使其  $\text{CH}_4$  之 C-H 解離較慢，使得  $\text{H}\cdot$ 大量轟擊矽基材表面，使基材表面蝕刻成圓錐狀(cone-shaped)，而後碳氫活性基便會於錐狀物上沉積形成  $\beta\text{-SiC}$  及 a-C，此時  $\text{H}\cdot$ 仍持續蝕刻，於錐狀物上的 a-C 保護了  $\beta\text{-SiC}$  及矽基材<sup>[66]</sup>，減緩被蝕刻之程度。而以低濃度 0.66%甲烷作碳化，因其甲烷/氫氣比例降低，使得氫氣大量裂解為高能量的  $\text{H}\cdot$ ，其與少量的烷類氣體分子激烈碰撞，能量轉移下，使碳氫活性基在電漿初期解離速率升高。在  $\text{H}\cdot$ 對基材表面之轟擊與碳氫活性基沉積吸附於基材表面兩相作用下，在適當的微波功率(800 W)及壓力(25 torr)下，碳氫活性基沉積速率大於  $\text{H}\cdot$ 對基材之蝕刻速率時，基材表面即會形成薄薄的碳化層(包含  $\beta\text{-SiC}$  及 graphite)。

表 4-1 碳化階段通以丙烷/甲烷之實驗參數

	Carburization	Carburization
Power (W)	800	800
Pressure (torr)	25	25
Kinds of gas & conc.	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 0.66 %	CH <sub>4</sub> 0.66 %
Bias voltage (V)	×	×
Flow rate (sccm)	300	300
Duration (min)	60	60
Substrate temp. (°C)	700-750	650-700

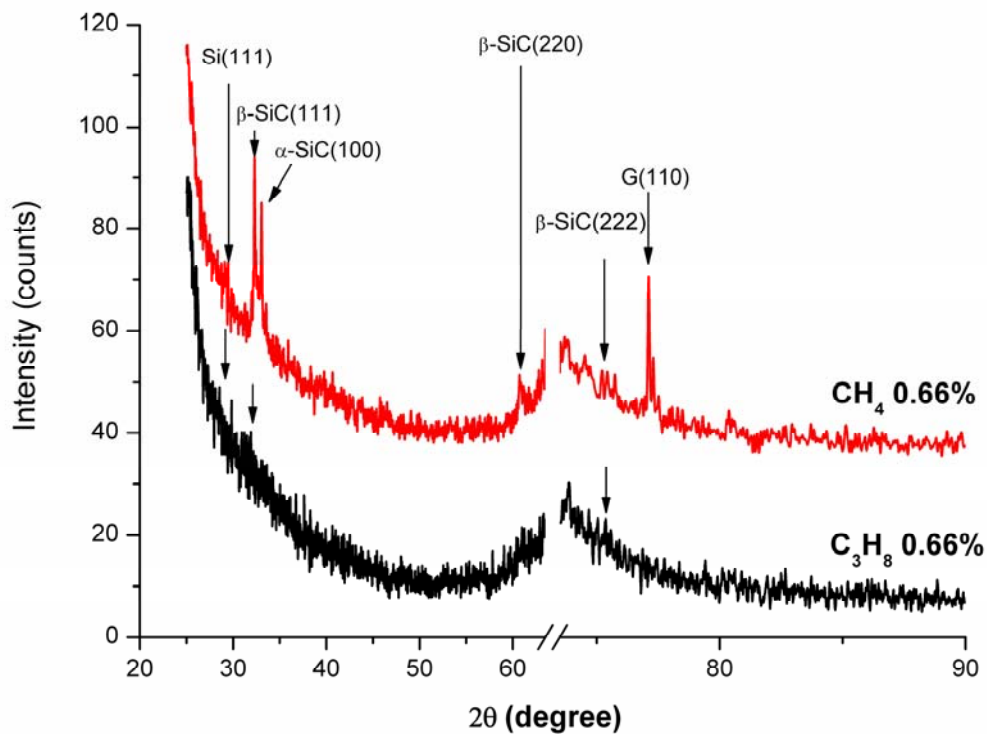


圖 4-2 以低濃度甲烷及丙烷碳化矽基材之 XRD 分析結果(a)甲烷 (b)丙烷。

### 4.3.2 甲烷與丙烷在碳化過程之表面形貌分析-AFM 及 SEM 分析

圖 4-3(a)(b)分別為以甲烷及丙烷作碳化之 AFM 3D 立體示意圖，由圖中可以明顯觀察到，以甲烷作碳化時，表面顆粒的排列並無方向性；以丙烷作碳化時，表面顆粒呈  $1\mu\text{m}$  長條狀沿著特定的方向排列。圖 4-3(c)(d)為 AFM 之上視圖，圖中的白色方框區域為無顆粒的區域，我們選擇此區域量測均方根粗糙度 (RMS 值)，以丙烷 0.66% 作碳化之平均 RMS (Rq) = 0.29 nm；以甲烷 0.66% 作碳化之平均 RMS (Rq) = 0.45 nm，由 3D 立體示意圖亦可明顯觀察到表面之差異。

由圖 4-4 之 SEM 圖可知：以丙烷 0.66% 作碳化時，表面除了一些顆粒外，其餘的地方皆很平整。矽基材表面在高倍率下可觀察到蝕孔(etch pits)及分布密度約  $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  的顆粒(如圖 4-4 之 SEM 圖)，此為  $\text{H}\cdot$  對矽基材表面蝕刻的結果。

對於以不同碳源氣體碳化所產生的白色顆粒作歐傑電子能譜(AES)成份分析，結果如圖 4-5(b)(c)所示，可以由微分能譜對照 C(KLL)歐傑電子訊號譜線有明顯清楚的形狀作比對，圖 4-5(b)顯示為以丙烷作碳化的結果，C(KLL)對應之動能為 251.2 eV，證實白色顆粒為石墨鍵結形態，而非自然成核的鑽石晶粒；圖 4-5(c)顯示為以甲烷作碳化的結果，其 C(KLL)對應之動能為 261.6eV，證實白色顆粒為碳化矽鍵結形態，此結果與 XRD 分析結果相符合。

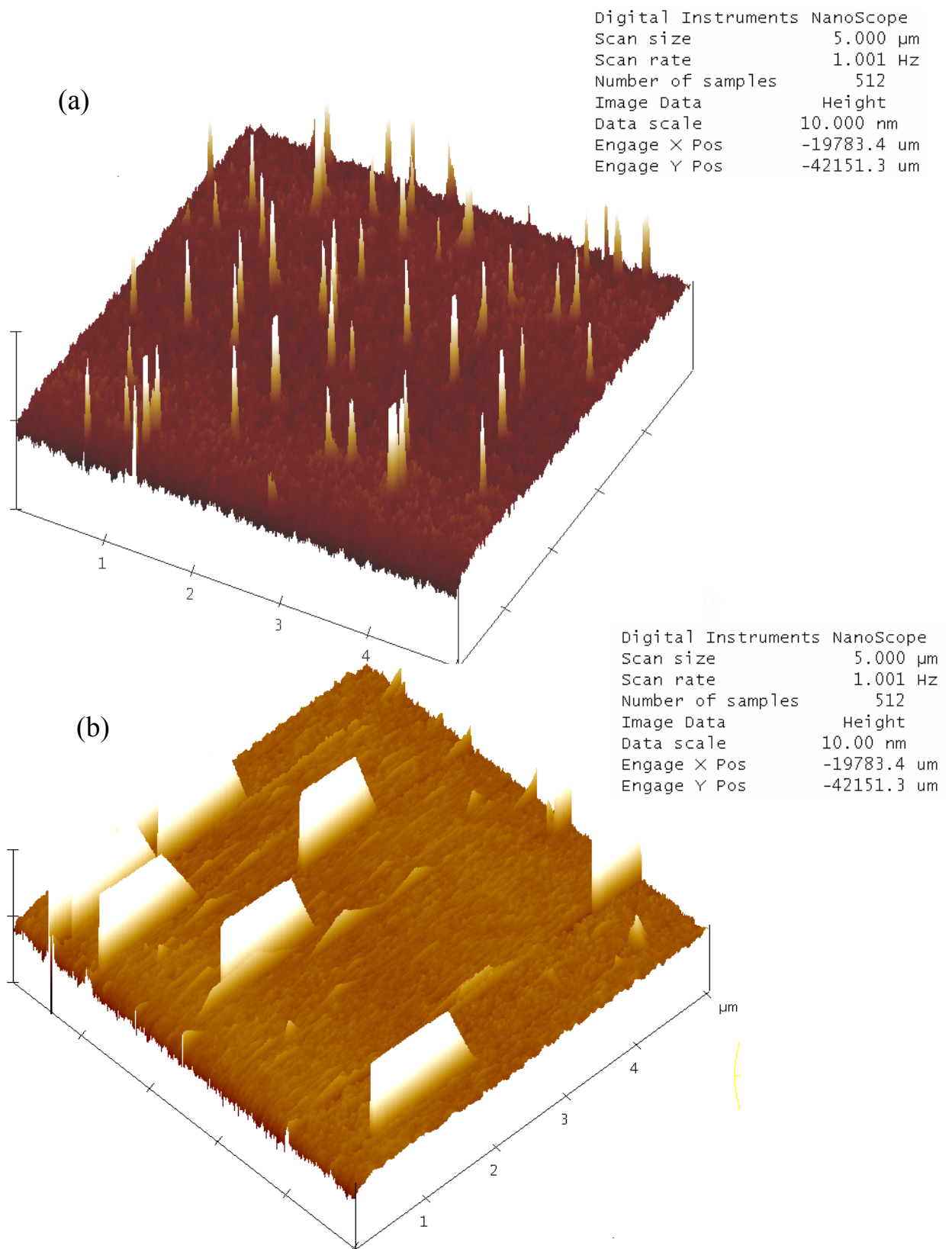


圖 4-3 (a) 矽基材表面經甲烷濃度 0.66 % 碳化加熱一小時之 AFM 圖。  
 (b) 矽基材表面經丙烷濃度 0.66 % 碳化加熱一小時之 AFM 圖。



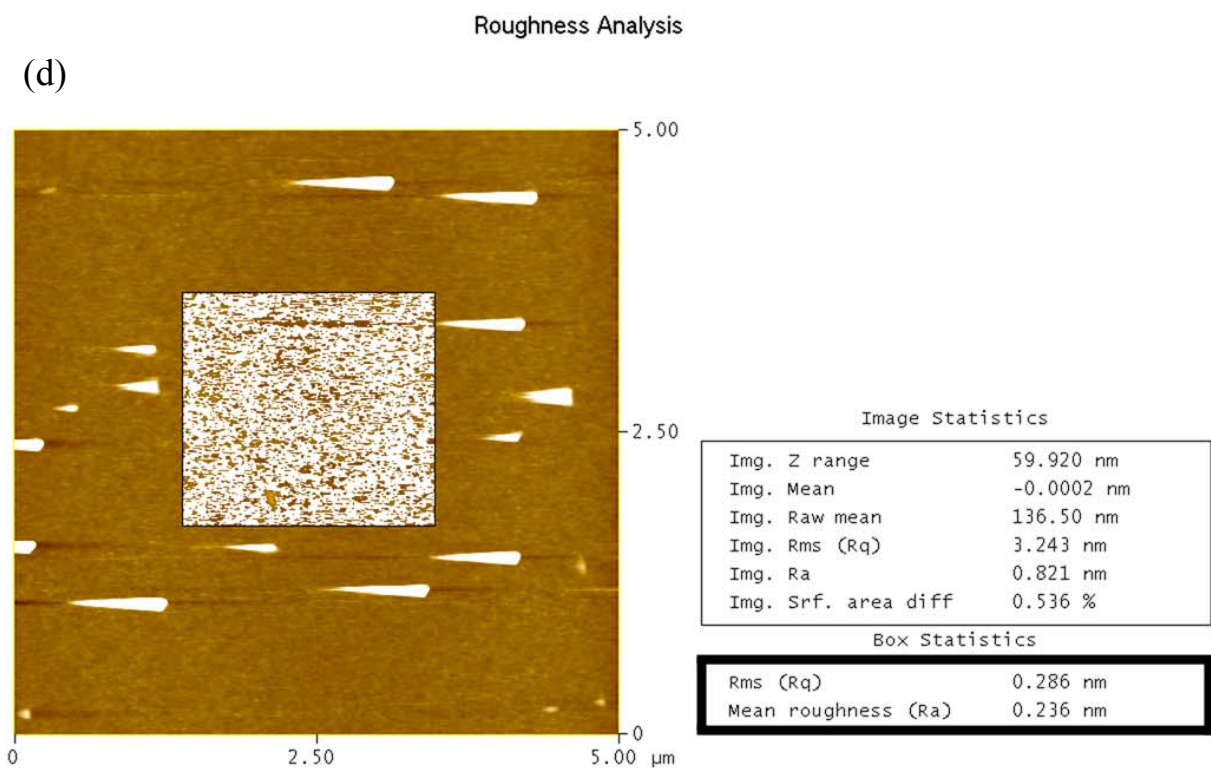
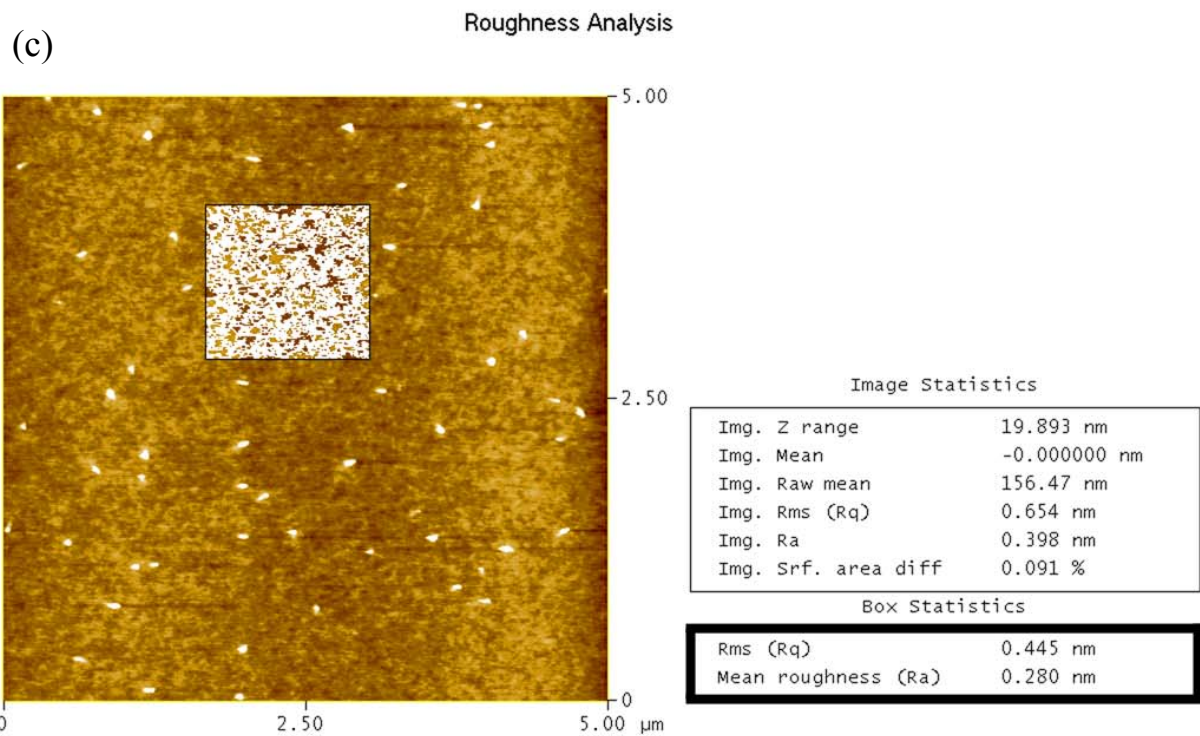


圖 4-3 (c) 矽基材表面經甲烷濃度 0.66 % 碳化加熱一小時之 RMS 值(Rq)  
 (d) 矽基材表面經丙烷濃度 0.66 % 碳化加熱一小時之 RMS 值(Rq)  
 (白色方框區域為無顆粒區域，RMS 值量測所取的區域)。

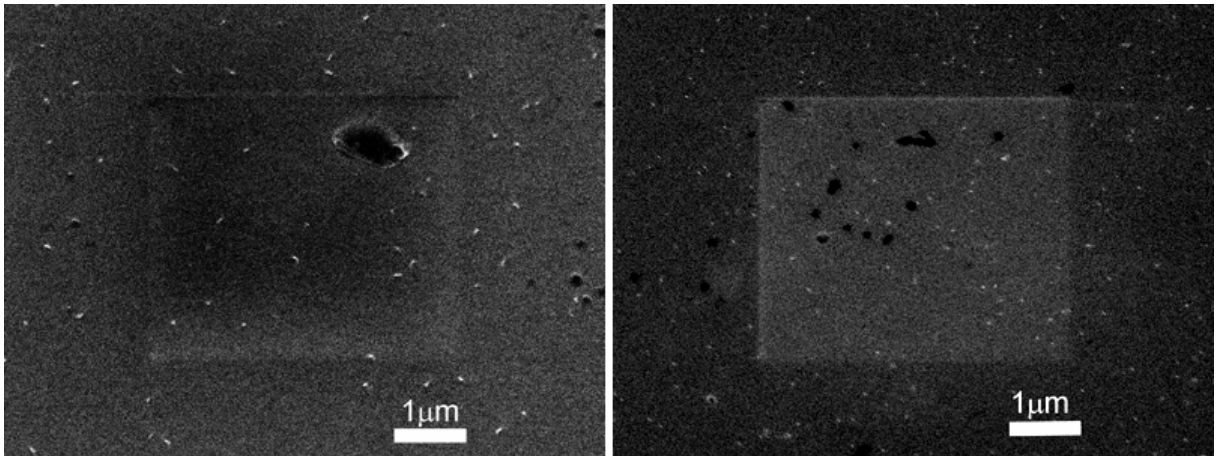


圖 4-4 各別以甲烷及丙烷碳化後的表面形貌之 SEM 圖(倍率 9K)，各別為(a) 甲烷 (b) 丙烷。

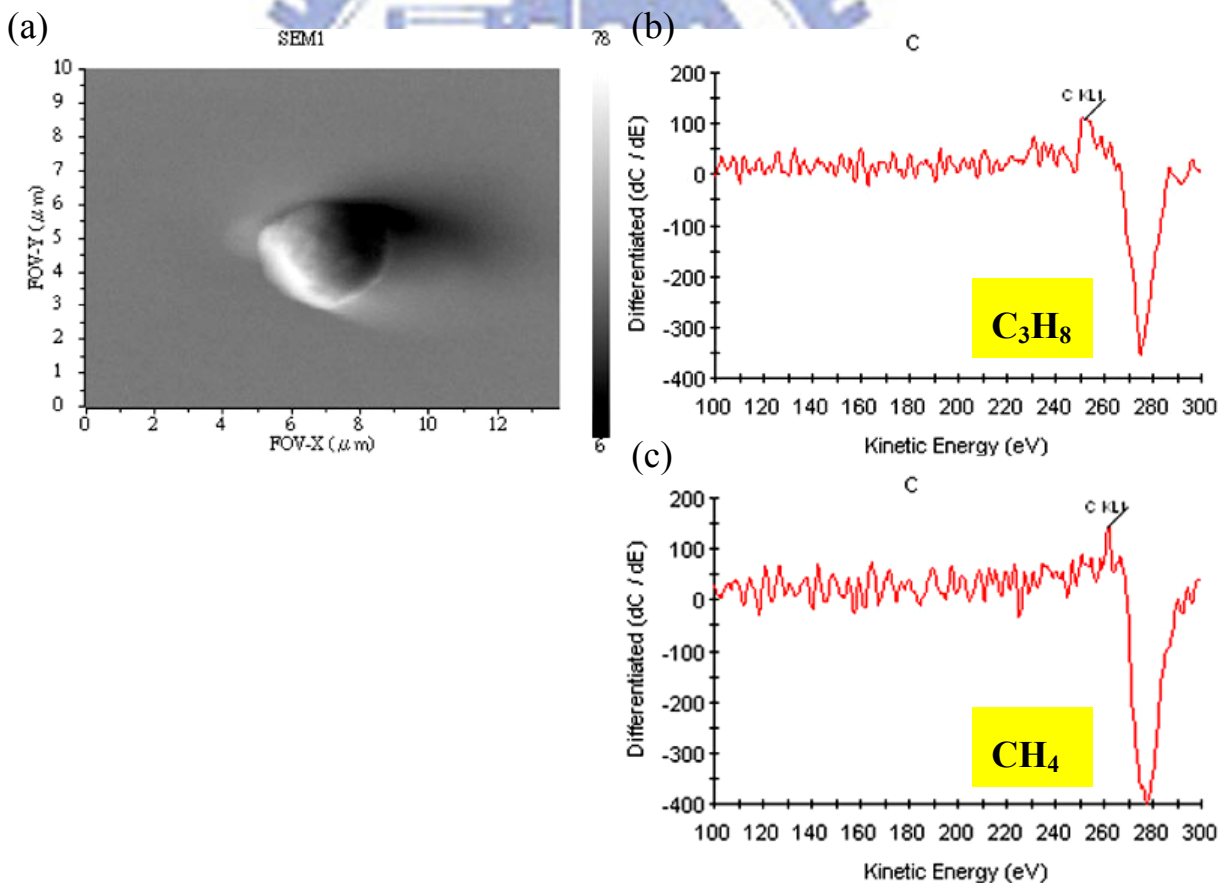


圖 4-5 碳化後表面白色顆粒的 AES 成份分析圖 (a) 對照之 SEM 圖，(b) 以丙烷作碳化後白色顆粒之歐傑電子微分能譜，(c) 以甲烷作碳化後白色顆粒之歐傑電子微分能譜。

### 4.3.3 甲烷與丙烷在碳化過程之 XPS 分析

由圖 4-6 C(1s)能譜圖中可知，以甲烷作碳化的條件下，C-Si 鍵結訊號峰值(283.2 eV)相對於 C-C 鍵結訊號峰值(284.6 eV)強，C(1s)之光電子訊號峰是由 C-Si(283.2 eV)、C-C(284.6 eV)及 C-O-H(286.4 eV)疊加而成，C-O-H 的訊號來自於表面氧化層的影響，由於分析前對表面僅僅以 Ar<sup>+</sup>清潔 5 秒鐘，因而表面氧化層依舊會有峰值出現。以丙烷作碳化的條件下，C-Si 鍵結及 C-C 鍵結之訊號峰值強度比例差不多，也因表面氧化層影響有 C-O-H 的訊號的出現。以上分析結果和 XRD 分析結果相符，以甲烷作碳化所得的碳化層成分具有 C-Si 鍵結的碳化矽(carbide)及 C-C 鍵結的碳(a-C 或 graphite)；以丙烷作碳化所得的碳化層成分所含 C-Si 鍵結的碳化矽與 C-C 鍵結的碳比例差不多。與甲烷比較下，在碳化階段丙烷所形成的碳化層 graphite 的成分較多。

由圖 4-7 Si(2p)能譜圖中比較以甲烷作碳化時，Si-Si(99.2eV)與 Si-C(100.5 eV)鍵結訊號峰值相對強度大；以丙烷作碳化時，Si-Si(99.2 eV)與 Si-C(100.5 eV)鍵結訊號峰值則差異較小。此結果表示以丙烷作碳化時，丙烷的沉積量較多，形成較厚的碳化層緩和矽基材被蝕刻的程度，符合 AFM 分析的結果。

碳化層的形成主要是決定於電漿中碳物種及氫氣的裂解情形，換句話說也就是經過一系列氣體活性基(radicals)相互碰撞反應及傳遞能量，隨後再沉積或吸附在基材表面，期間基材的氫原子亦會隨著基材溫度擴散表面，

甚至與 H• 鍵結進入電漿氣氛中形成 SiH、SiH<sub>2</sub>、SiH<sub>3</sub> 等變成矽烷類活性基 [69][70]。丙烷 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 除了有 C-H 鍵結還有 C-C 鍵結，裂解後得到的碳氫活性基(radicals)又會與電漿中其他的活性基反應，或是再度裂解為其他活性基，反應大致可參考表 4-2<sup>[72-74]</sup> 所列舉。因此以丙烷作碳化加熱時，電漿中所產生的 radicals 種類較以甲烷作碳化時繁多，沉積量也較甲烷多，在碳化階段以微波功率 800 W 的條件下，參考表 4-2，根據 Arrhenius equation  $k=AT_g^\beta \exp(-\Delta E/T_g)$ ，丙烷裂解後由於 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>• → C<sub>2</sub>H• + H 的 ΔE 較高，ΔE 值的大小可以決定反應的速率及反應可行性，因此丙烷裂解後主要的 radicals 以 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>• 及 CH<sub>3</sub>• 為主，CH<sub>3</sub>• 容易形成 sp<sup>3</sup> 鍵結物質(如碳化矽及鑽石)，這樣的推論可輔助 XPS 及 AFM 分析所得的結果，所形成之碳化層具有易生成碳化矽 (Carbide) 的成分，且由於沉積量多因此足以保護底下的矽基材，緩和被氫電漿蝕刻的程度。

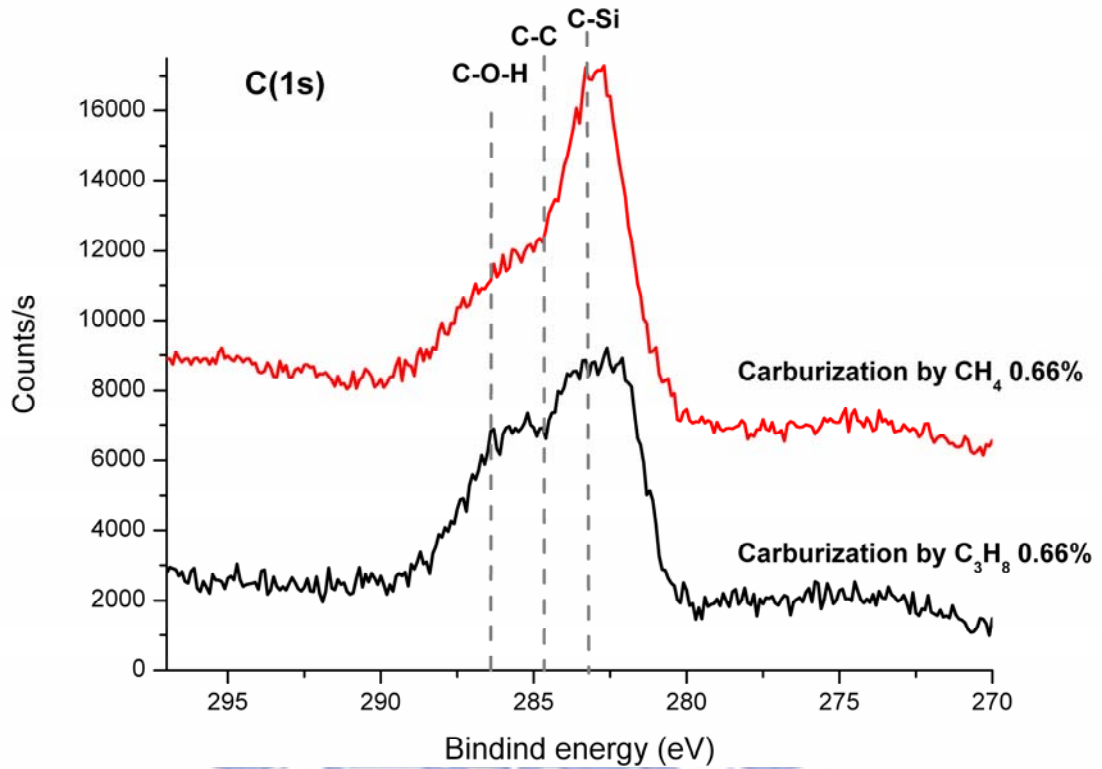


圖 4-6 分別以 0.66 % 的甲烷及丙烷作碳化之 XPS C(1s)圖譜。

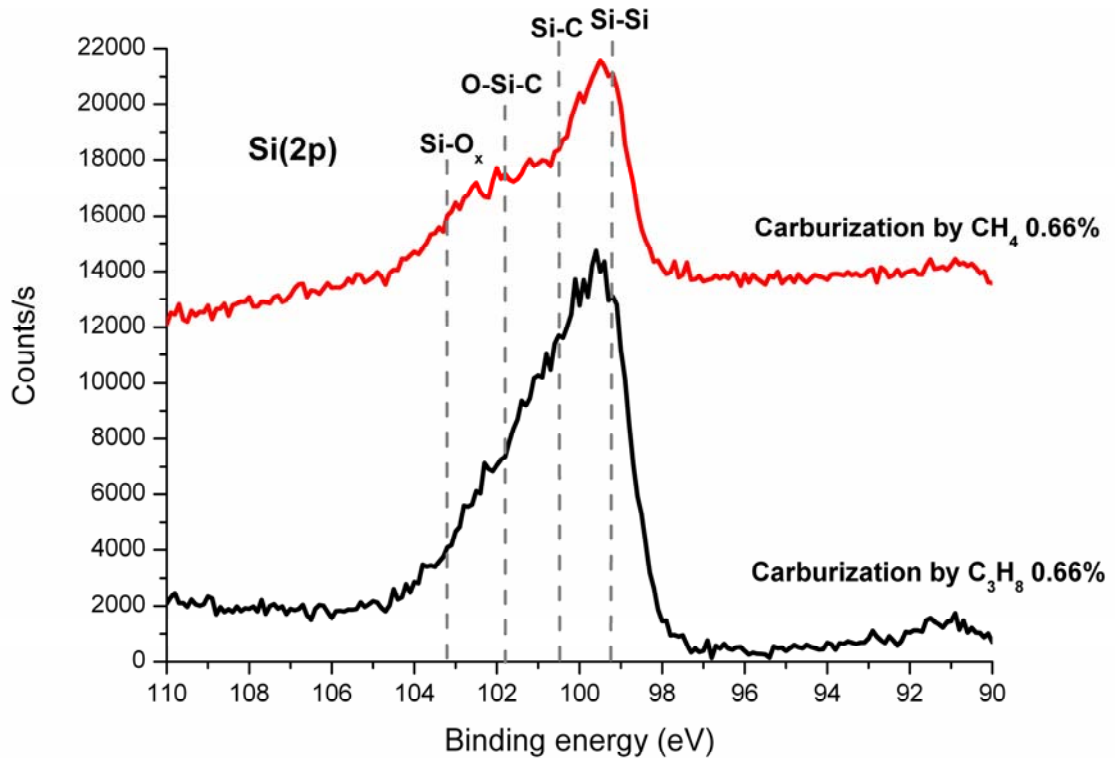


圖 4-7 分別以 0.66 % 的甲烷及丙烷作碳化之 XPS Si(2p)圖譜。

表 4-2 丙烷裂解後可能之氣體活性基反應<sup>[72-74]</sup>

R No	Unimolecular reactions	A(l/s)	$\beta$	$\Delta E(K)$
1	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_5 + CH_3$	$2.3 \times 10^{22}$	-1.8	44.637
2	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	$1.4 \times 10^8$	1.19	18.772
3	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$1.4 \times 10^{12}$	0.44	44.670
4	$C_2H_2 \rightarrow C_2H + H$	$1.8 \times 10^{15}$	0	62.445
5	$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	$8.3 \times 10^{13}$	0	52.246
R No	Bimolecular reactions	A(cm <sup>3</sup> /s)	$\beta$	$\Delta E(K)$
6	$CH + CH \rightarrow C_2H_2$	$2.0 \times 10^{-10}$	0	0
7	$CH_3 + C \rightarrow C_2H_2 + H$	$8.3 \times 10^{-11}$	0	0
8	$C_2H + H \rightarrow C_2H_2$	$3.0 \times 10^{-10}$	0	0
9	$C_2H + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H$	$1.9 \times 10^{-11}$	0	1450
10	$C_2H + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + CH$	$3.0 \times 10^{-11}$	0	0
11	$C_2H + CH_4 \rightarrow C_2H_2 + CH_3$	$3.0 \times 10^{-12}$	0	250
12	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$	$1.4 \times 10^{-15}$	1.49	499
13	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_3 + H_2$	$2.2 \times 10^{-18}$	2.53	6160
14	$C_2H_4 + CH_3 \rightarrow C_2H_3 + CH_4$	$1.1 \times 10^{-11}$	0	34300
15	$C_2H_4 + C_2H_2 \rightarrow 2 * C_2H_3$	$1.1 \times 10^{-23}$	3.7	4780
16	$C_2H_4 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + C_2H_5$	$8.0 \times 10^{-10}$	0	36000
17	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$3.0 \times 10^{-12}$	0	0
18	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6$	$6.0 \times 10^{-11}$	0	0
19	$C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H$	$5.1 \times 10^{-24}$	3.6	4253
20	$C_2H_5 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$3.3 \times 10^{-11}$	0.5	0
21	$C_2H_5 + CH_3 \rightarrow C_3H_8$	$7.4 \times 10^{-11}$	0.	0
22	$C_2H_5 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 + CH_3$	$1.4 \times 10^{-22}$	4.14	6322
23	$C_2H_5 + C_2H \rightarrow C_2H_2 + C_2H_4$	$3.0 \times 10^{-12}$	0	0
24	$C_2H_5 + C_2H_2 \rightarrow C_2H + C_2H_6$	$4.5 \times 10^{-13}$	0	11800
25	$C_2H_5 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_6$	$8.0 \times 10^{-13}$	0	0
26	$C_2H_5 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_3$	$1.1 \times 10^{-21}$	3.13	9063
27	$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	$1.2 \times 10^{-11}$	0	540
28	$C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$	$2.4 \times 10^{-15}$	1.5	3730
29	$C_2H_6 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + CH_4$	$2.5 \times 10^{-31}$	6.0	3730
30	$C_2H_6 + C_2H \rightarrow C_2H_2 + C_2H_5$	$6.0 \times 10^{-12}$	0	0
31	$C_2H_6 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5$	$1.0 \times 10^{-21}$	3.3	5285

註：氣體反應之速率常數(Arrhenius constant)  $k = AT_g^\beta \exp(-\Delta E/T_g)$ ， $T_g$  (K)

## 4.4 偏壓階段

經過碳化加熱後，表面覆蓋了一層碳化層，基材溫度也達到 700 °C 以上，開始施加負偏壓於基材上，輔助  $\beta$ -SiC 的形成，即為偏壓輔助成核法 (BEN) 之應用。藉由改變偏壓階段輸入之微波功率、偏壓時間及所通之氣體探討 BEN 對  $\beta$ -SiC 形成的影響。

表 4-3 偏壓階段通以丙烷/甲烷之實驗參數

	Carburization	Bias step
Power (W)	800	800
Pressure (torr)	25	25
Kinds of gas & conc.	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 0.66 %	CH <sub>4</sub> 1.66 % or C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 1.66 %
Bias voltage (V)	×	-75
Flow rate (sccm)	300	300
Duration (min)	60	(70 sec)
Substrate temp. (°C)	700-750	-

### 4.4.1 碳化矽層的形成

經丙烷碳化加熱過後，表面證實有碳層 (SiC & graphite) 存在。再者對基材施以負偏壓，改以甲烷 5 %，功率 900 W，壓力控制 25 torr，偏壓時間 1 分鐘和偏壓大小 -75 V 的條件下，由 SEM 圖(參見圖 4-8)分析可明顯地看到高密度的錐狀物分布，其與先前顏志坤博士論文的結果<sup>[68]</sup>相同。偏壓階

段通以高濃度的烷類會出現圓錐狀 Si-cone，其後鑽石成核於 Si-cone 的 V 型溝槽上，界面處有與矽基材有磊晶關係的碳化矽( $\beta$ -SiC)層出現。本實驗改以較低濃度的甲烷 1.66%，其餘條件皆相同下，得到的結果迥然不同，如圖 4-9 所示，與 Saito 等人於偏壓階段在矽基材通以乙烯及甲烷所得的表面形貌相似<sup>[74]</sup>，有條紋狀之結構形成，其後亦證實為  $\beta$ -SiC 層。由 SEM 可觀察到條紋凸狀物會沿著兩個方向 $[110]$ 或 $[\bar{1}10]$ 延伸，條紋凸狀物以垂直交錯排列在基材表面。

由 XRD 分析以 1.66% 甲烷濃度作偏壓的試片，由 JCPDS 卡比對後，有 Graphite、 $\alpha$ -SiC 及  $\beta$ -SiC，其結果表示表面上所形成之條狀物結構層除了含有  $\alpha$ -SiC 及  $\beta$ -SiC 的成份，還有 graphite 相存在。另外值得注意的是 Si(111) 訊號峰值很強，結果與碳化階段通甲烷之情形相同，氫電漿蝕刻的結果造成 Si(111) 面的出現。XRD 量測結果如圖 4-10 所示。後面幾節將會對碳化矽層的製程作討論及相關改善。

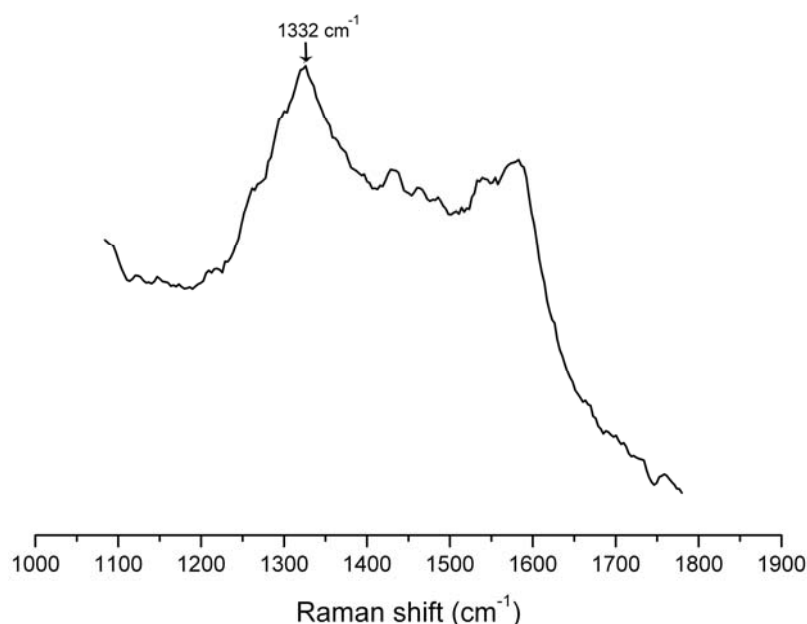
$\alpha$ -SiC 為六方晶(Hexagonal)結構，與  $\beta$ -SiC 鑽石立方晶(Diamond Cubic, D.C)結構，同為最密堆積結構， $\alpha$ -SiC (0001)面與  $\beta$ -SiC(111)面為最密堆積方向， $\alpha$ -SiC 及  $\beta$ -SiC 的結構如圖 4-13 所示。在微波電漿輔助氣相沉積系統，碳化矽的形成是由於電漿中的碳氫物種沉積於基材表面的沉積速率及沉積後物種在基材表面的擴散速率決定碳化矽層的形成結構。一般來說，高溫的情況下主要為擴散速率影響成長速率，低溫的情況下則以沉積速率影響成長速率(關係圖如圖 4-12)。微波電漿功率的提高對於電漿溫度的提升及基材溫度的提升有極大的關係。首先  $\beta$ -SiC 在矽基材表面形成，電漿中的碳氫



活性基( $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{C}_2\text{H}\cdot$ 等)會繼續沉積在  $\beta$ -SiC 及矽基材上，在 2.4.4 節中有提到電漿溫度較低的情況下，碳氫活性基在沉積後無足夠的能量在表面進行熱擴散，沉積於  $\beta$ -SiC(111)面時可能產生疊差(stacking fault)，因而形成  $\alpha$ -SiC， $\alpha$ -SiC(0002)面與  $\beta$ -SiC(111)面在 XRD 繞射圖上的訊號峰為同一峰值；而電漿溫度較高的情況下，粒子會於沉積後繼續於表面擴散至恰當的位置排列，形成  $\beta$ -SiC layer，避免疊差的產生，因此降低了  $\alpha$ -SiC 的形成。

綜合以上的論點，可以知道形成的碳化矽成份會包含  $\beta$ -SiC 及疊差所產生的  $\alpha$ -SiC。一般文獻中通常只報導  $\beta$ -SiC 的形成，只有少數文獻提到  $\alpha$ -SiC 為存在於矽基材及 graphite 的介面層，約  $1.5\sim 2.0\ \mu\text{m}^{[80]}$ 。因此  $\alpha$ -SiC 的含量與 graphite 的成份高低有相關。

註：在 SEM 圖上看到的白色顆粒經由 Raman 分析(如下附圖)可以得到明顯的鑽石  $1332\ \text{cm}^{-1}$  峰值，故為  $\text{sp}^3$  鍵結的鑽石結構物質。



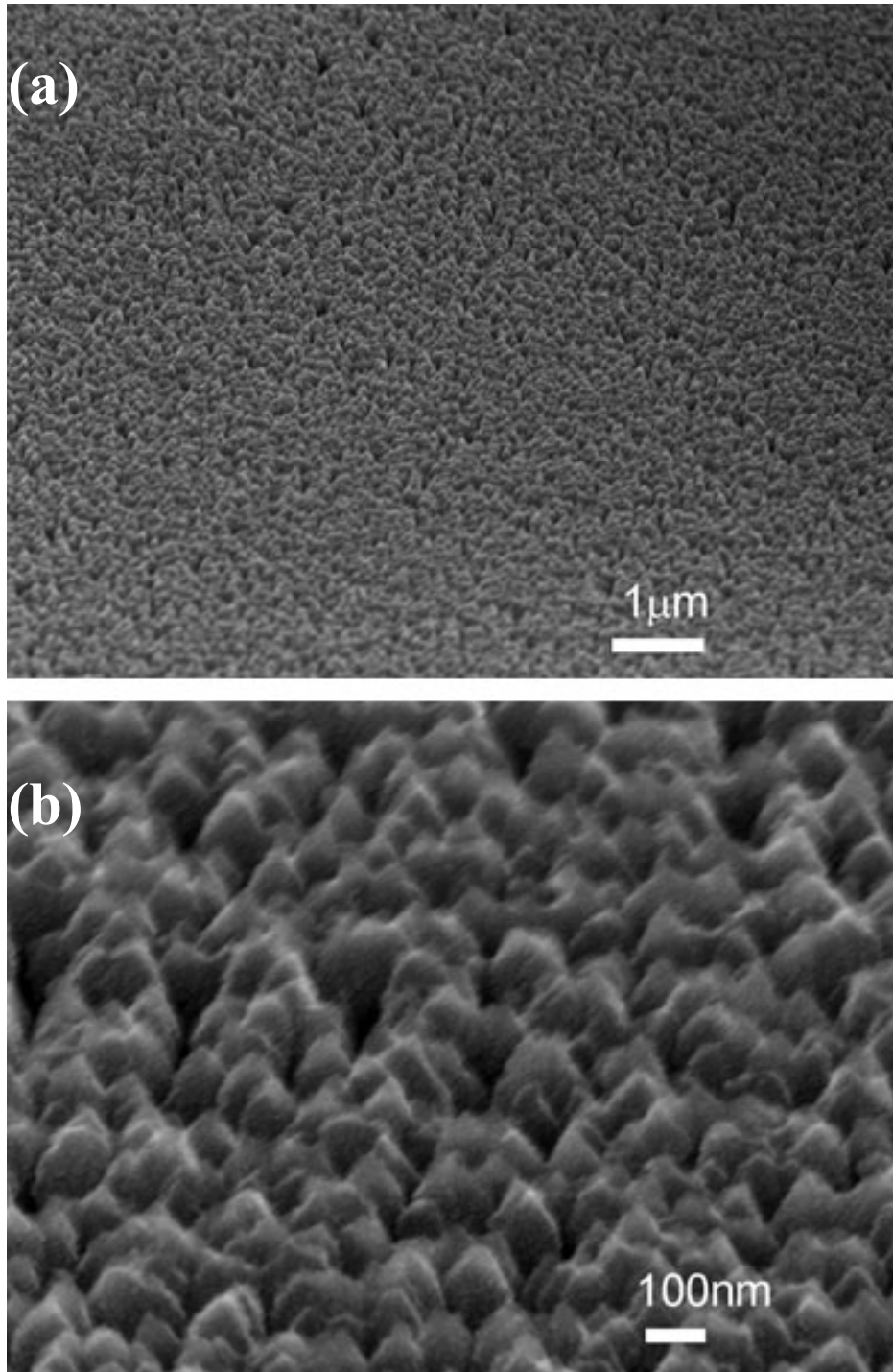


圖 4-8 碳化階段以丙烷 0.66 %，(a) 偏壓階段試片以 5 % 甲烷濃度和偏壓 1 分鐘之 SEM 影像，(b) 是圖(a)的放大圖。

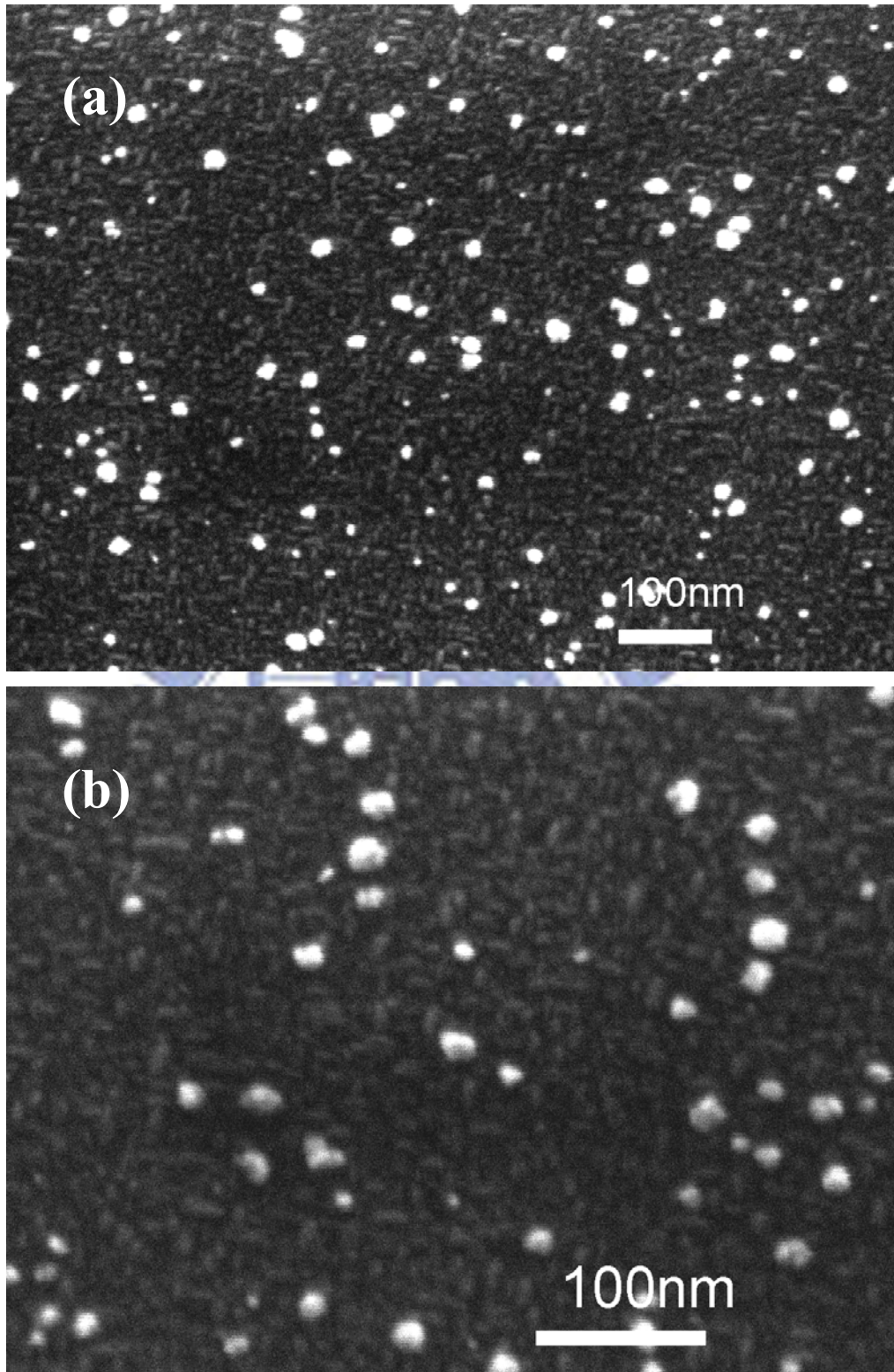


圖 4-9 碳化階段以丙烷 0.66 %，(a) 偏壓階段試片以 1.66 % 甲烷濃度和偏壓 1 分鐘之 SEM 影像，(b) 是圖(a)的放大圖。

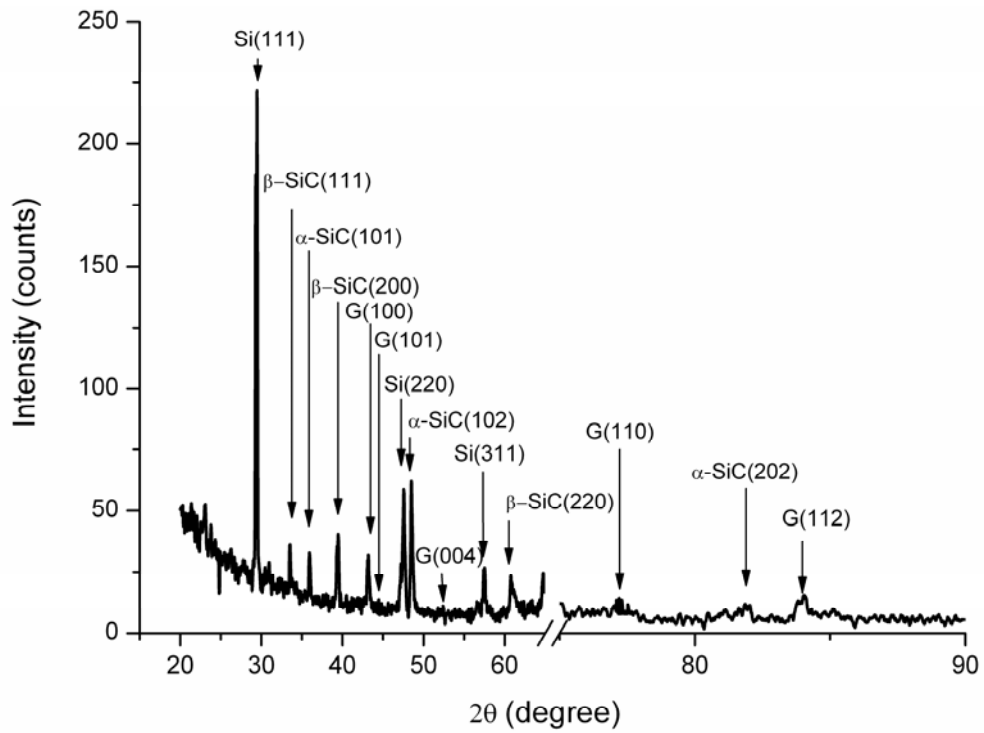


圖 4-10 以 1.66 % 甲烷濃度，偏壓 1 分鐘之 XRD 測量結果。

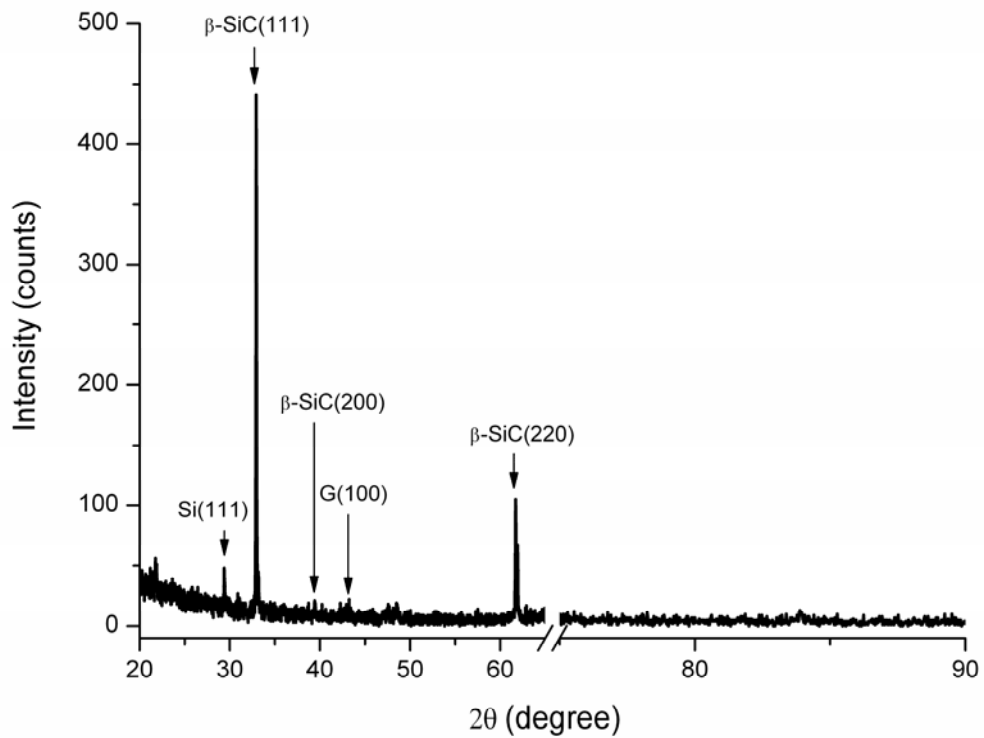


圖 4-11 以 1.66 % 丙烷濃度，偏壓 1 分鐘之 XRD 測量結果。

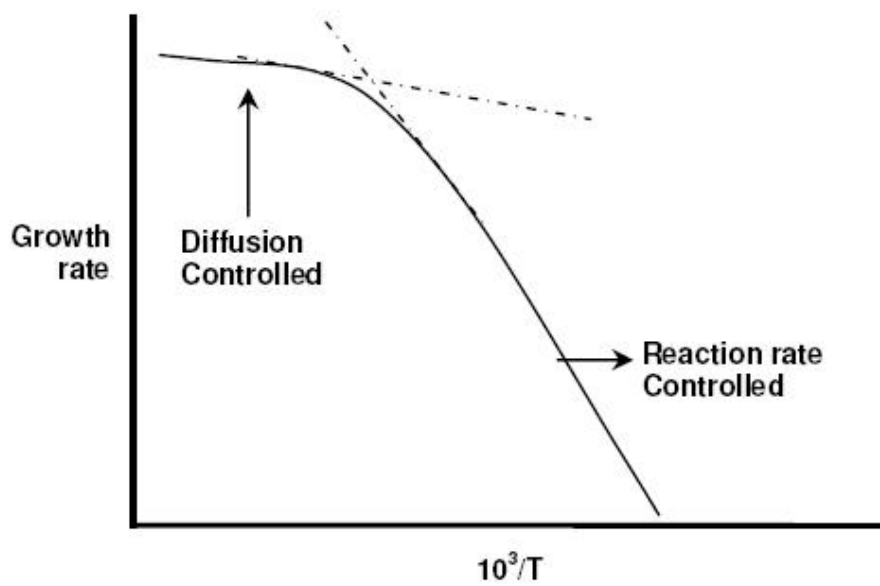


圖 4-12 成長速率與溫度倒數(1/T)之關係圖<sup>[79]</sup>。

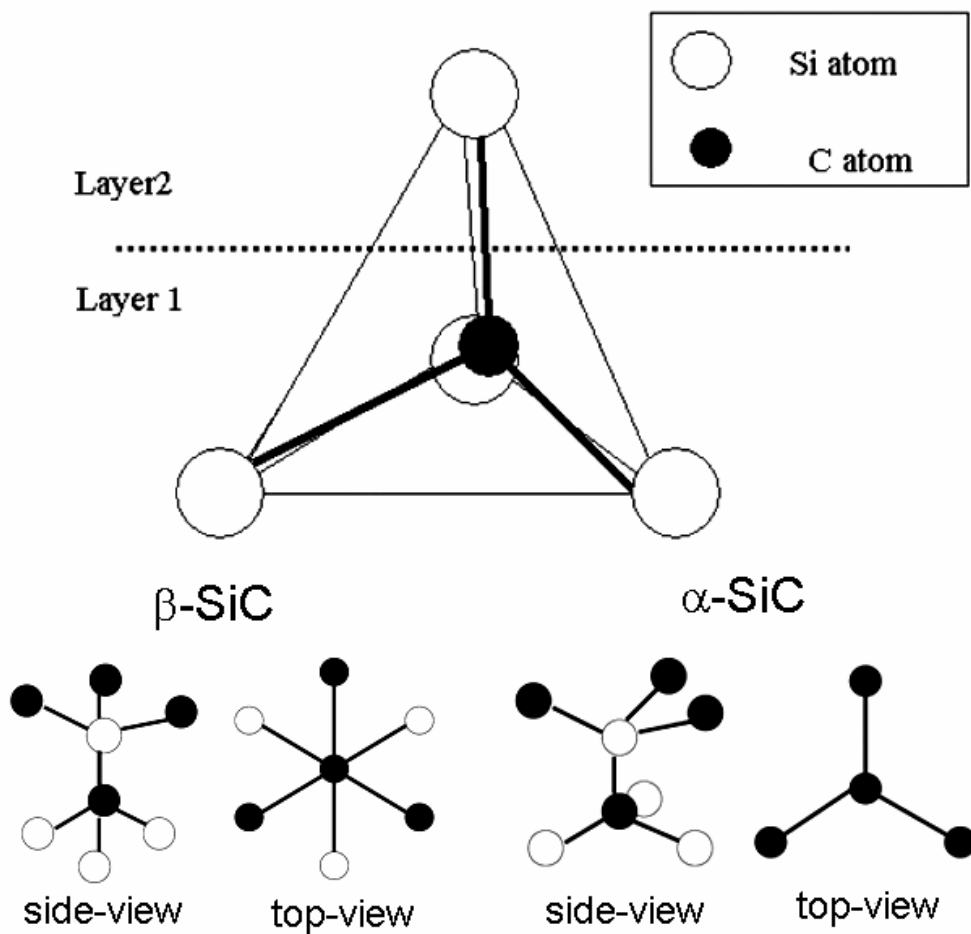


圖 4-13  $\beta$ -SiC 及  $\alpha$ -SiC 的單位結構示意圖。

#### 4.4.2 偏壓階段通甲烷或丙烷對碳化矽形成之影響

偏壓階段通甲烷所得到條紋凸狀物膜層含有  $\alpha$ -SiC 及  $\beta$ -SiC 的成份，由 SEM 圖(圖 4-9)計算其條狀物的平均長寬比為 2:1，條紋物平均尺寸：長為 24 nm，寬為 11 nm，長寬比由等比例的 1:1 到 3:1，因其條狀物形狀近似橢圓形的關係，造成排列較為不緊密，鑽石核種之成核密度為  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。

偏壓階段改以通 1.66 %之丙烷濃度，微波功率 900 W，壓力 25 torr，偏壓時間 1 分鐘及偏壓大小 -75V 的條件下，由 SEM 分析可得相同的條狀物結構，如圖 4-14(a)所示。其條狀物排列密合整齊，平均長寬比 2:1，條狀物平均尺寸：長為 26 nm，寬為 13 nm，鑽石核種之成核密度為  $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。由 XRD 分析(參照圖 4-11)與標準粉末試片作比對，可得知偏壓階段通丙烷所形成之膜層為具有(100)晶面取向之  $\beta$ -SiC。

將偏壓階段通以甲烷及丙烷的試片作 XPS 能譜圖分析比對，如圖 4-15 所示，兩者皆有 C-Si(283.2 eV)及 C-C(284.6 eV)的光電子訊號峰。經分峰處理(curve-fitting)如圖 4-15(a)(b)，由圖 4-16(a)中可觀察到 C-C 訊號峰值較  $\alpha$ -SiC 及  $\beta$ -SiC 之 C-Si 訊號峰強，C-O-Si 及 C-O-H 訊號為表面氧化層所造成。此與 XRD 分析結果可證實偏壓階段通甲烷，表面成份為條紋狀碳化矽層(carbide layer)及石墨碳層(graphite layer)所組成；由圖 4-16(b)得知偏壓階段通丙烷， $\beta$ -SiC 之 C-Si 訊號峰強度很大，仍有 C-C 之訊號峰值出現，根據圖 4-11 XRD 分析結果，可以推斷主要成份為  $\beta$ -SiC。

綜合所有來看，碳化加熱階段採用低濃度 0.66%丙烷作碳化，偏壓階段

通以 1.66 % 丙烷濃度，在偏壓大小  $-75\text{V}$  的條件下，所沉積得到的碳化矽層品質最為佳，我們將對於此條件在 4.5 節作相關細節之研究。

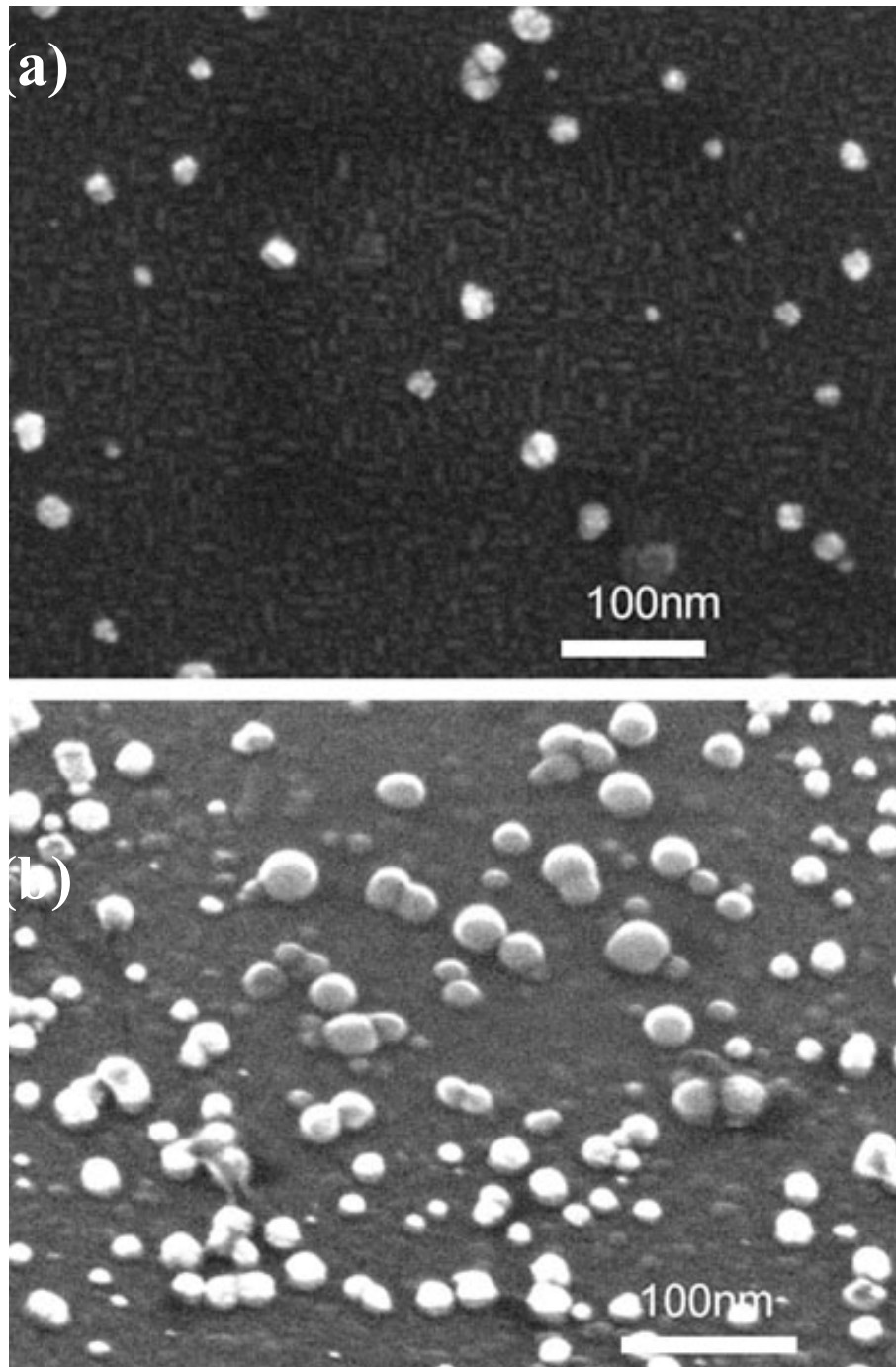


圖 4-14 (a) 試片以 1.66 % 丙烷濃度和偏壓 1 分鐘之 SEM 影像，(b) 是圖(a) 的傾斜俯視  $30^\circ$  放大圖，明顯地可以看到鑽石核種座落在碳化矽層上。

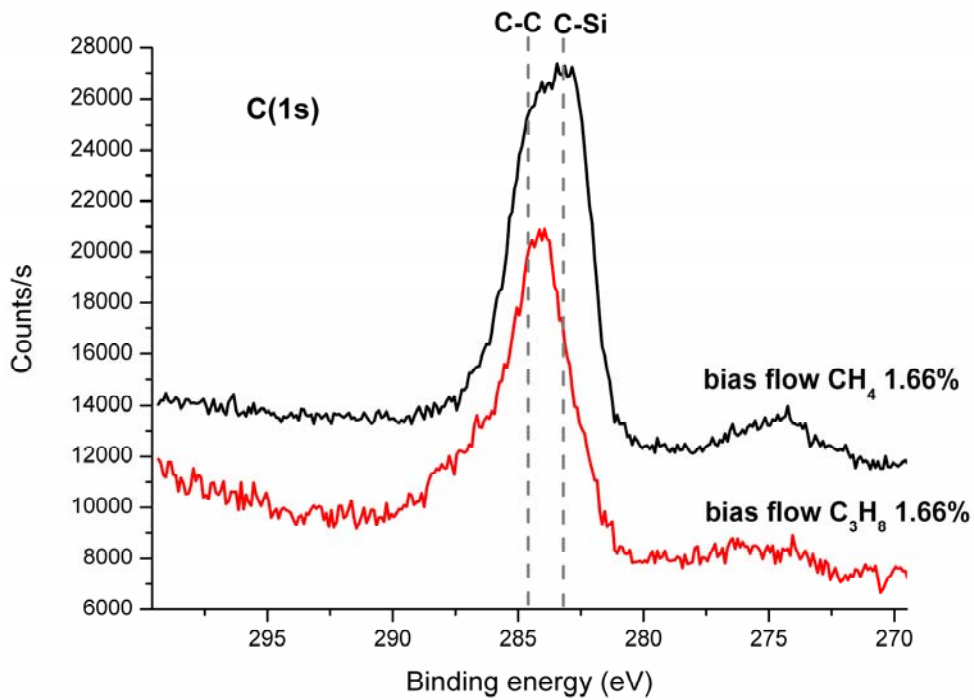


圖 4-15 在偏壓階段分別通以 1.66 % 的甲烷及丙烷之 XPS C(1s) 圖譜。

表 4-4 XPS C(1s) 之各鍵結訊號相對偏移值 (relative binding energy) (以 C-C 284.6 eV 為零)<sup>[81-84]</sup>

Bonding	C-Si ( $\alpha$ -SiC)	C-Si ( $\beta$ -SiC)	C-C	C-O-Si	C-O-H
Chemical shift (eV)	$-2 \pm 0.05$	$-1.35 \pm 0.05$	$0 \pm 0.05$	$0.8 \pm 0.05$	$1.8 \pm 0.05$



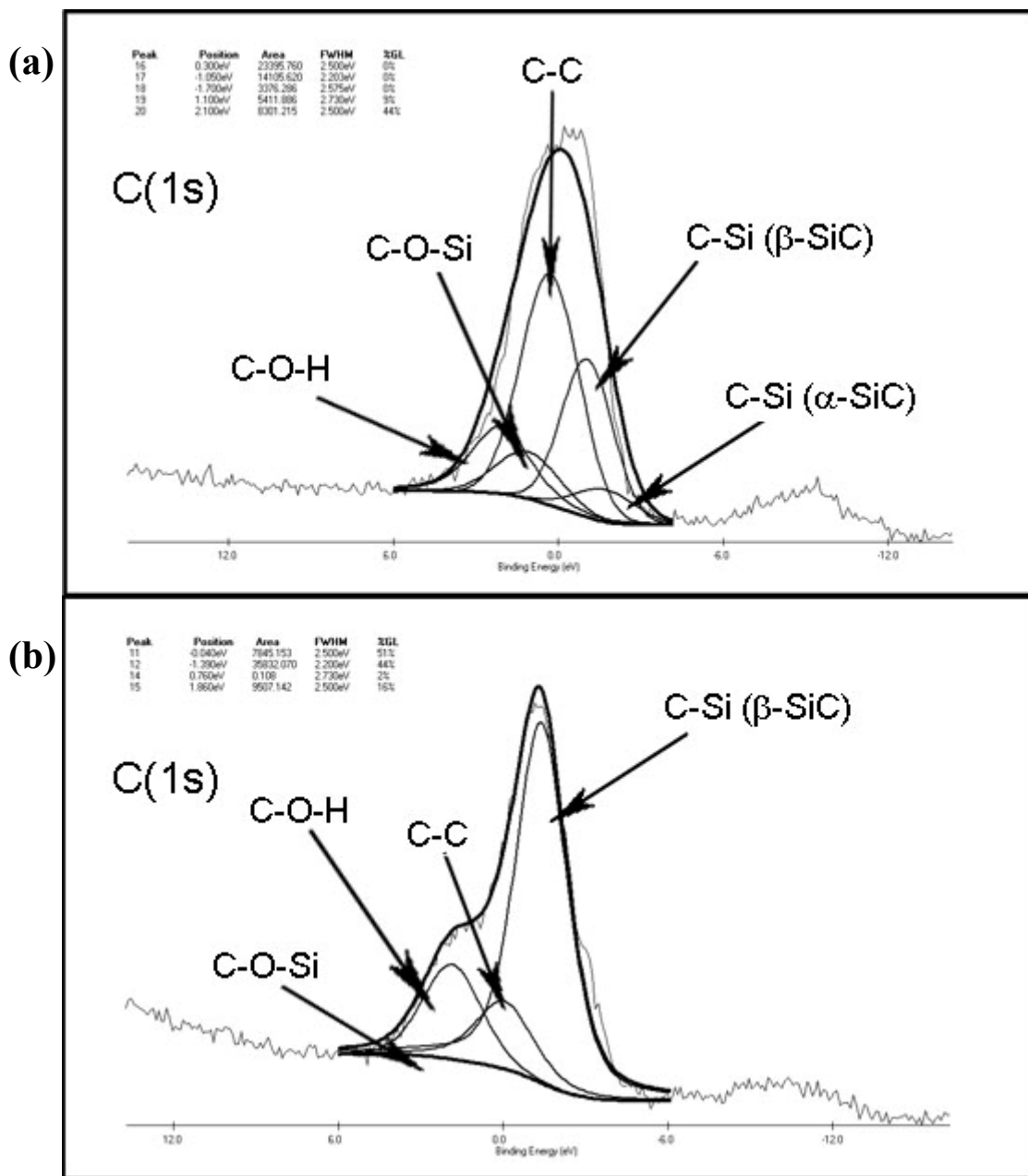


圖 4-16 在偏壓階段分別通以 1.66 % 的甲烷及丙烷之 XPS C(1s) 圖譜之分峰分析結果，(a) 甲烷 (b) 丙烷。

## 4.5 改變偏壓階段之微波功率對於碳化矽層形成之影響

### 4.5.1 實驗參數設定

碳化過程以丙烷濃度 0.66 %，微波功率 800 W，壓力 25 torr，碳化時間 1 小時，偏壓階段以丙烷濃度 1.66 %，壓力 25 torr，偏壓時間 1 分鐘，偏壓大小 -75V，改變偏壓時輸入之微波功率 700 W、800 W、900 W、1000 W。

表 4-5 偏壓階段以不同微波功率之實驗參數

	<b>Carburization</b>	<b>Bias step</b>
Power (W)	<b>800</b>	<b>700、800、900、 1000</b>
Pressure (torr)	<b>25</b>	<b>25</b>
Kinds of gas & conc.	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 0.66%</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 1.66%</b>
Bias voltage (V)	<b>×</b>	<b>-75</b>
Flow rate (sccm)	<b>300</b>	<b>300</b>
Duration (min)	<b>60</b>	<b>1</b>
Substrate temp. (°C)	<b>700-750</b>	<b>-</b>

#### 4.5.2 SEM 之分析

圖 4-17 為在不同微波功率下，碳化矽的 SEM 圖。觀察條紋狀碳化矽排列緊密之狀況，並且計算條紋狀之碳化矽之長寬比例及鑽石核種之成核密度，如表 4-6 所列。可以發現在微波功率 900W 的條件下，碳化矽的顆粒排列的最為整齊，條紋狀結構各沿著[110]或方向延伸，顆粒大小一致性高，顆粒排列密合度最佳。其他條件下的碳化矽顆粒尺寸大小差異皆在 10 nm 上下，長寬比例較小，形狀近鵝卵形。在微波功率 800W 的條件下，雖然顆粒大小的差異很大，不過很明顯可以觀察到長寬比例較大的顆粒和比例較小的顆粒排列得很密合。因為顆粒大小的差異加上緊密的排列，使得表面較為不平整，有許多明顯的溝槽作為鑽石之成核點，使其鑽石核種之成核密度最高。

就鑽石成核密度而言，在微波功率 800W 時成核密度最高，在微波功率 1000W 時最低。在微波功率 800W 的條件下，因其條紋狀碳化矽顆粒大小有差異加上顆粒間的緊密排列，使得表面較為不平整，有許多明顯的溝槽可作為鑽石之成核點，使其鑽石核種之成核密度最高。相反地，在微波功率 1000W 的條件下，其顆粒尺寸差異大，排列密合度卻不佳，無好的成核點供鑽石成核，使其成核密度較低。

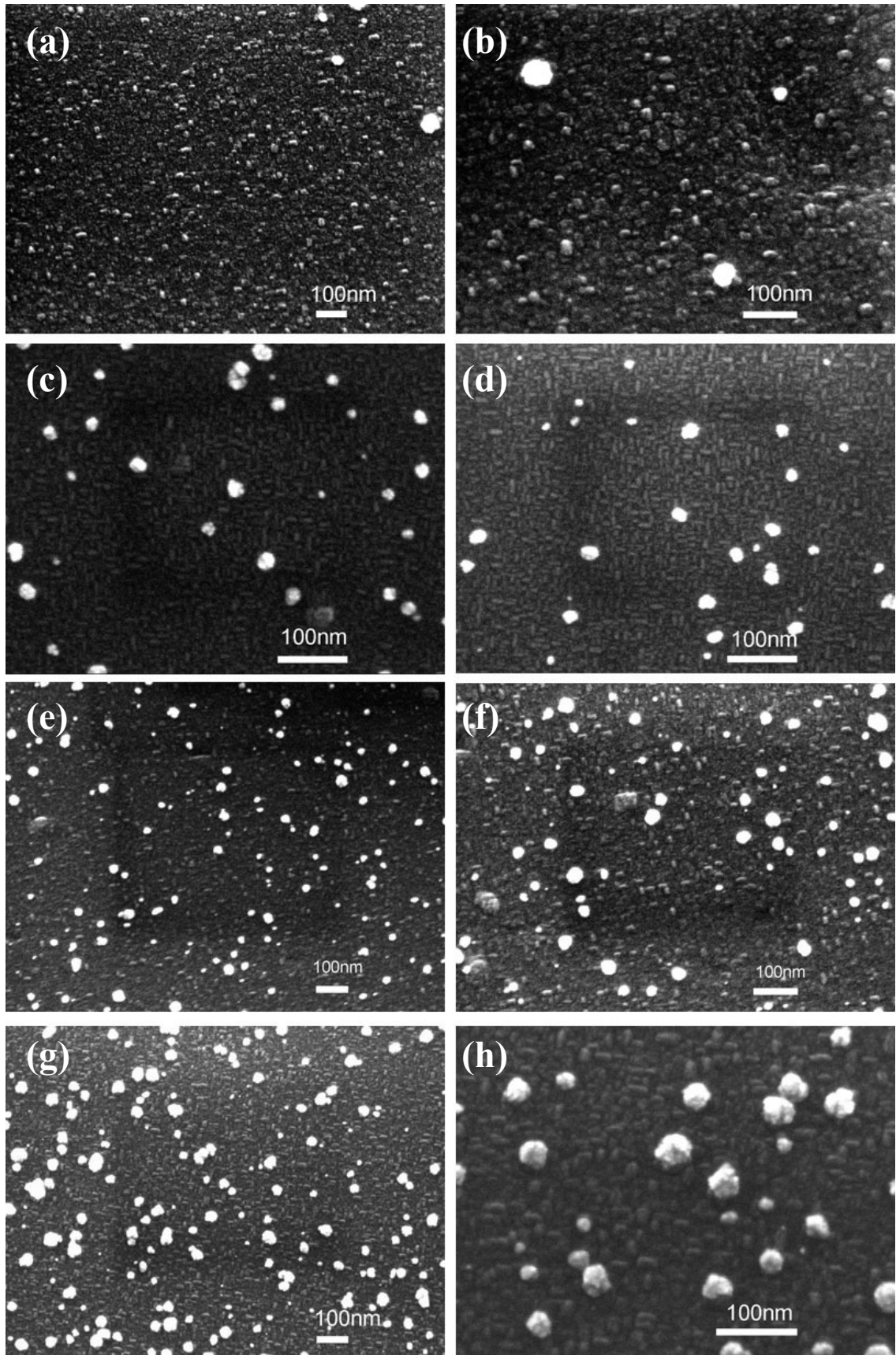


圖 4-17 偏壓階段在不同微波功率之 SEM 分析圖。(a)(b)為 1000W，(c)(d)為 900 W，(e)(f)為 800 W，(g)(h)為 700 W。右半邊為放大影像。

表 4-6 偏壓階段在不同微波功率下，碳化矽顆粒的尺寸、排列整齊度之比較及鑽石核種之成核密度大小

Power (W)	1000	900	800	700
Diamond Nucleation density (cm <sup>-2</sup> )	6 × 10 <sup>8</sup>	6 × 10 <sup>9</sup>	8 × 10 <sup>9</sup>	6 × 10 <sup>9</sup>
Average of L/W ratio	1.4	2.5	1.9	1.7
SiC Average of Grain size (nm)	L 17	L 18	L 18	L 20
	W 12	W 7	W 10	W 12
Rank of ordered arrangement	Bad	Best	Worse	Good

#### 4.5.3 XRD 之分析

圖 4-18 為偏壓階段在不同微波功率之 XRD 分析圖，在不同的微波功率下都會有 β-SiC 的訊號峰。輸入微波功率在 1000 W 以下的條件，其 XRD 圖譜皆有 graphite (101)、(103) 的繞射峰，及 α-SiC (101)、(102)、(202) 的繞射峰，表示偏壓階段的功率大小對於碳化階段形成的碳化層轉化的程度有所不同。較高的微波功率因其電漿溫度過高，使得丙烷直接發生熱裂解，可參考表 4-2 中的氣體活性基反應，由於高能電子較多的情況下，藉由撞擊氫分子解離出來大量的氫原子，此大量的氫原子將使丙烷所產生的碳氫活性基加速裂解，形成大量的碳原子(C•)及碳氫原子團 (CH•、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>•、CH<sub>3</sub>•...、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>•)，與表面之碳化層作用，產生吸附、脫附反應，或是直接沉積於碳化層上，加上大量的氫原子不斷轟擊表面剛沉積之膜層，使得碳化層的成分

經過負偏壓過程後，XRD 分析之表面成份含有  $\beta$ -SiC、 $\alpha$ -SiC 及 Carbon。

當微波功率為 1000W 時，雖然仍有大量的碳原子及碳原子團形成，不過極大量的氫原子將表面剛沉積之蝕刻掉，又由於功率 1000W 的條件下，電漿溫度高，使基材溫度達到高溫，碳化階段形成之 a-C 被氫原子蝕刻掉，保護了  $\beta$ -SiC 層，而  $\beta$ -SiC 層因基材溫度夠高，使得沉積的高能量的碳氫粒子能夠在表面進行擴散作用，使膜層表面不斷在蝕刻與沉積與表面擴散過程中，形成條紋狀的  $\beta$ -SiC 層。

計算  $\beta$ -SiC 各訊號峰的強度比例，與標準粉末試片作對照，參照表 4-7，可得到微波功率 700W、1000W 的條件下，為(220)晶面取向；微波功率 800W、900W 的條件下，為(200)晶面取向。



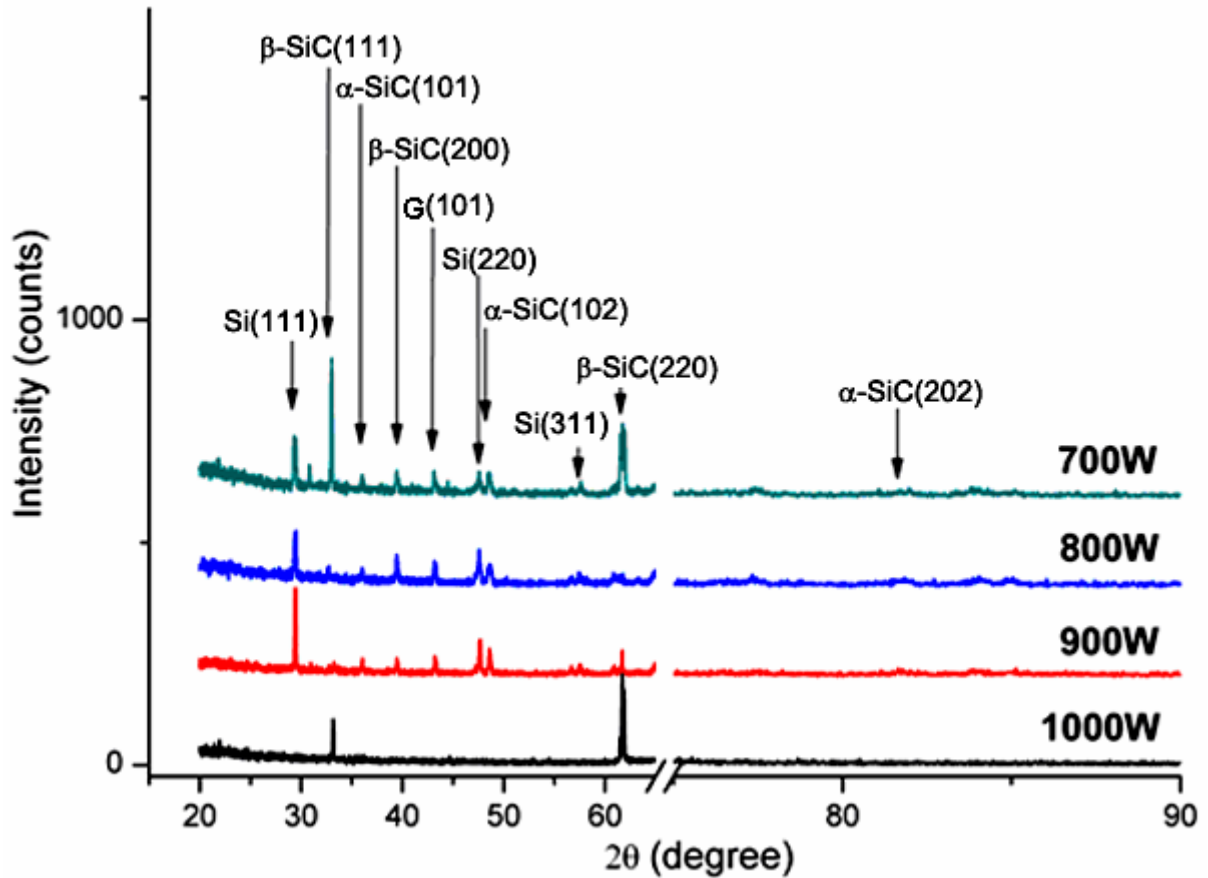


圖 4-18 偏壓階段在不同的微波功率下之 XRD 分析圖，由上而下為 700W、800W、900W、1000W。

表 4-7  $\beta$ -SiC 在 XRD 分析的各訊號峰強度比例及晶面取向

Power (W)	$I_{220}/I_{111}$	$I_{200}/I_{111}$	$I_{200}/I_{220}$	晶面取向
700	0.511	0.167	0.326	(220)
800	0.714	1.726	2.417	(200)
900	2.556	1.554	0.608	(200)
1000	2.260	-	-	(220)
Standard $\beta$ -SiC Powder sample	0.370	0.174	0.470	

#### 4.5.4 XPS 之分析

圖 4-19 為偏壓階段在不同微波功率之 XPS-C(1s)能譜圖，將此作 curve-fitting 處理，得到之結果如下圖 4-20 所示。C-O-H 及 C-O-Si 光電子訊號的產生來自表面氧化層，以 Ar<sup>+</sup>清潔 5 秒鐘後所殘留。很明顯地可以看到在微波功率 700 W 的條件下，C-Si ( $\beta$ -SiC)的訊號峰值強度大， $\alpha$ -SiC 的訊號峰微弱，有強度較小 C-C 訊號峰的出現。參考 4.4.4 節的表 4-2，在偏壓階段以較低的微波功率(700 W)，由於功率值較低，電漿溫度及電漿中的氣體活性基能量偏低，考慮反應的  $\Delta E$  值，形成 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>•的比例減低，主要為 CH<sub>3</sub>•，此活性基有助於 sp<sup>3</sup> 鍵結物質的形成，最後得到  $\beta$ -SiC 成份含量高的膜層。

當偏壓階段提高輸入之微波功率(800 W、900 W)，C-Si 訊號峰值卻降低。計算 C-C 及 C-Si ( $\beta$ -SiC)訊號峰值下面的面積比 Area[C-C]/Area[C-Si]，估計表面的 C-C 及 C-Si ( $\beta$ -SiC)的成份含量：在微波功率 800W 時含量比為 1.3；在微波功率 900 W 時含量比為 1.7。造成此結果的原因在 4.5.3 節中曾提到，較高的微波功率容易造成電漿溫度過高，使得丙烷直接裂解，產生大量 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>•等易形成石墨物質的原子團出現，雖然高能量之氫原子將表面原有的石墨層蝕刻移除，但是原子團在表面又沉積形成另一碳層，因此使得形成膜層中碳化矽的成份比例降低。

當微波功率提升到 1000 W 時，由於極高的功率使得電漿溫度提升，產生的大量氣體活性基激烈碰撞反應下，產生極大的能量，促使各個反應皆



可以克服 $\Delta E$ 能障而進行，因而使大量 $C_2H_2\cdot$ 等易生成 $sp^2$ 鍵結物質的活性基進一步裂解成 $C_2H\cdot$ 、 $C_2H\cdot$ 和 $CH_3\cdot$ 有助於 $sp^3$ 鍵結物質的形成，因此極高的微波功率對於減少碳化矽( $\beta$ -SiC)中含碳成份有相當的作用。

考慮 $\alpha$ -SiC的成分比例，主要可能來自a-C及在 $\beta$ -SiC layer的疊差現象所產生的，在微波功率700 W時，由於電漿溫度較低， $C_2H_2\cdot$ 活性基較少，C-C鍵結成份較少，又因生長速率在低溫下為沉積速率所控制，故 $\alpha$ -SiC的形成主要為疊差所造成的。隨著微波功率的升高，C-C鍵結成份含量變多， $\alpha$ -SiC含量亦隨著C-C鍵結成份含量增加而增加，表示高溫下 $\alpha$ -SiC主要為石墨碳與矽基材產生的介面層產生的。在微波功率1000 W時，C-C鍵結成份由於 $C_2H_2\cdot$ 的裂解而大量減少，因而 $\alpha$ -SiC含量也因此很微量。

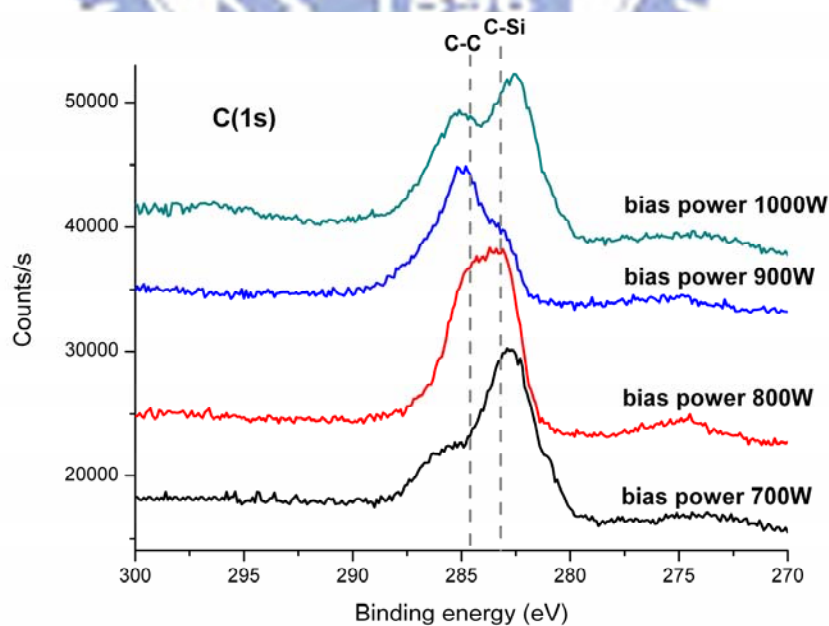


圖 4-19 偏壓階段在不同微波功率之 XPS-C(1s)能譜圖

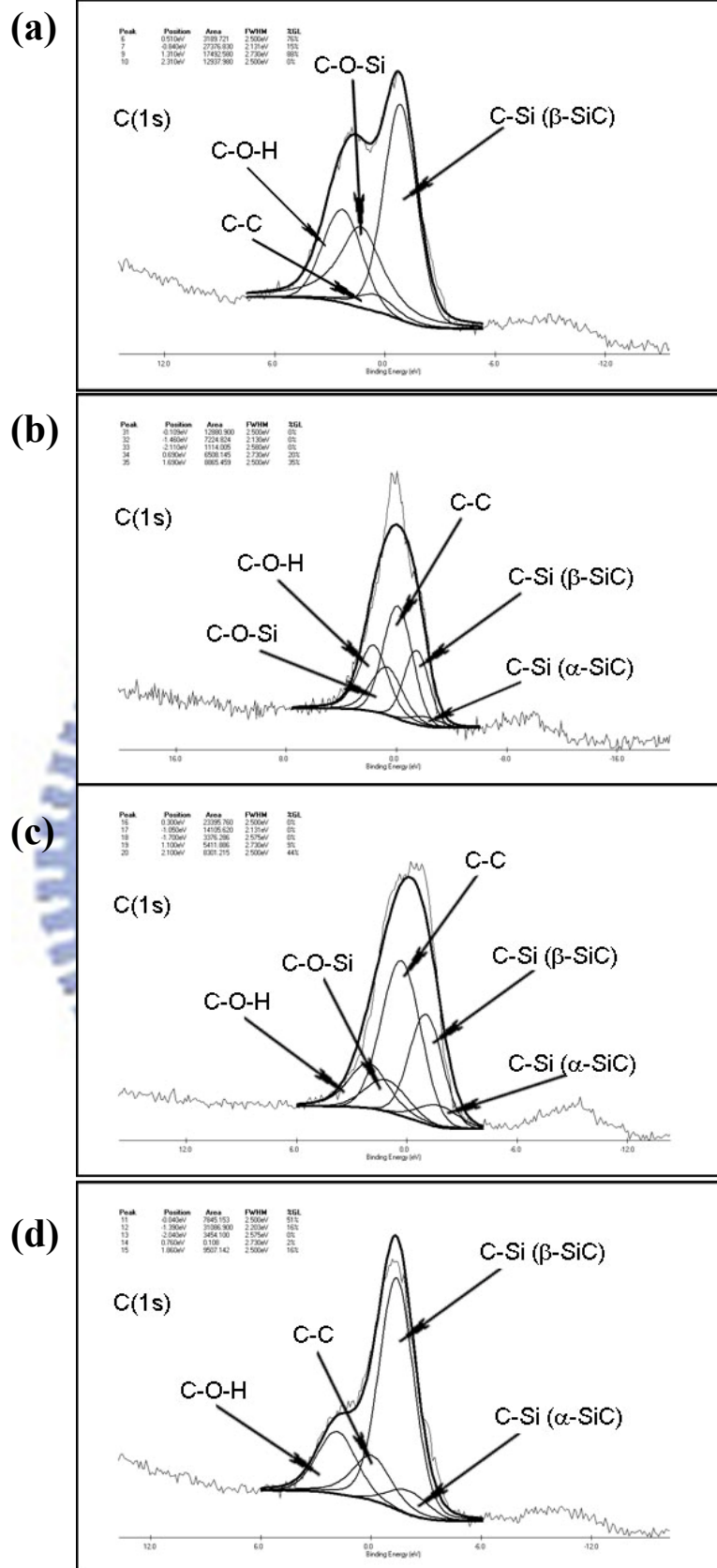


圖 4-20 偏壓階段在不同微波功率下，XPS C(1s)圖譜之分峰分析結果，(a)-(d) 分別為 1000W、900W、800W、700W。

#### 4.5.5 偏壓階段改變微波功率之總結

綜合 4.5.2-4.5.4 節的討論，在微波功率 1000W 的條件下可以得到單成份的  $\beta$ -SiC，具有(220)的晶面取向，但顆粒尺寸差異大，排列紊亂，使得  $\beta$ -SiC 品質偏劣；在微波功率 800W 及 900W 的條件下，成份含有  $\beta$ -SiC 及少量的  $\alpha$ -SiC，其條紋狀顆粒排列緊密，且鑽石之成核密度高， $\beta$ -SiC 具有(100)的晶面取向，所製程的  $\beta$ -SiC 品質較佳。



## 4.6 改變偏壓階段之時間對於碳化矽層形成之影響

### 4.6.1 實驗參數設定

碳化過程以丙烷濃度 0.66 %，微波功率 800 W，壓力 25 torr，碳化時間 1 小時，偏壓階段以丙烷濃度 1.66 %，微波功率為 900 W，壓力 25 torr，偏壓大小 -75V，改變偏壓時間為 30 秒、1 分鐘及 3 分鐘；及微波功率為 1000 W，壓力 25 torr，偏壓大小-75 V，改變偏壓時間為 1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘。

表 4-8 偏壓階段改變偏壓時間之實驗參數

	<b>Carburization</b>	<b>Bias step</b>
Power (W)	<b>800</b>	<b>900/1000</b>
Pressure (torr)	<b>25</b>	<b>25</b>
Kinds of gas & conc.	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 0.66%</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 1.66%</b>
Bias voltage (V)	<b>×</b>	<b>-75</b>
Flow rate (sccm)	<b>300</b>	<b>300</b>
Duration (min)	<b>60</b>	<b>0.5、1、3、5</b>
Substrate temp. (°C)	<b>700-750</b>	<b>-</b>

### 4.6.2 SEM 之分析

圖 4-21、4-22 各為 900 W 及 1000 W 的偏壓階段在不同偏壓時間下之碳化矽的 SEM 分析圖。觀察條紋狀碳化矽在不同偏壓時間排列緊密之狀況，並且計算條紋狀碳化矽之長寬比例及鑽石核種之成核密度，如表 4-9 所列。大致可以得到這樣的結果：

- (1) 條紋狀碳化矽顆粒的長寬比隨著偏壓時間愈長，其比例愈小。
- (2) 偏壓時間愈長，其顆粒尺寸大小差異愈大。
- (3) 偏壓時間愈長，顆粒排列愈緊密，甚至會有堆疊現象產生。
- (4) 偏壓時間愈長，鑽石核種之成核密度愈大。

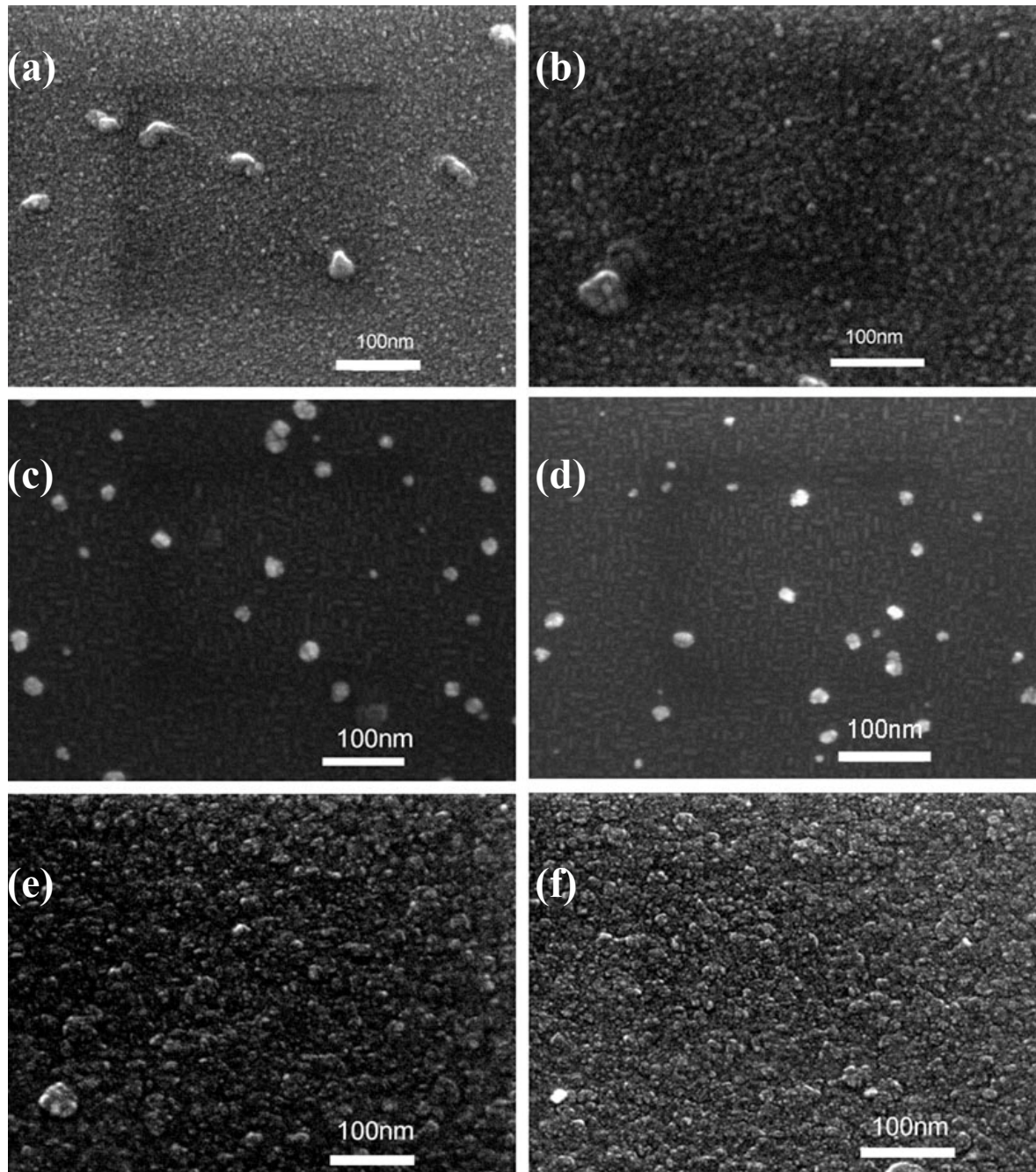


圖 4-21 微波功率 900 W，偏壓階段在不同的偏壓時間下之 SEM 圖。  
(a)(b)為 30 sec，(c)(d)為 1 min，(e)(f)為 3 min。

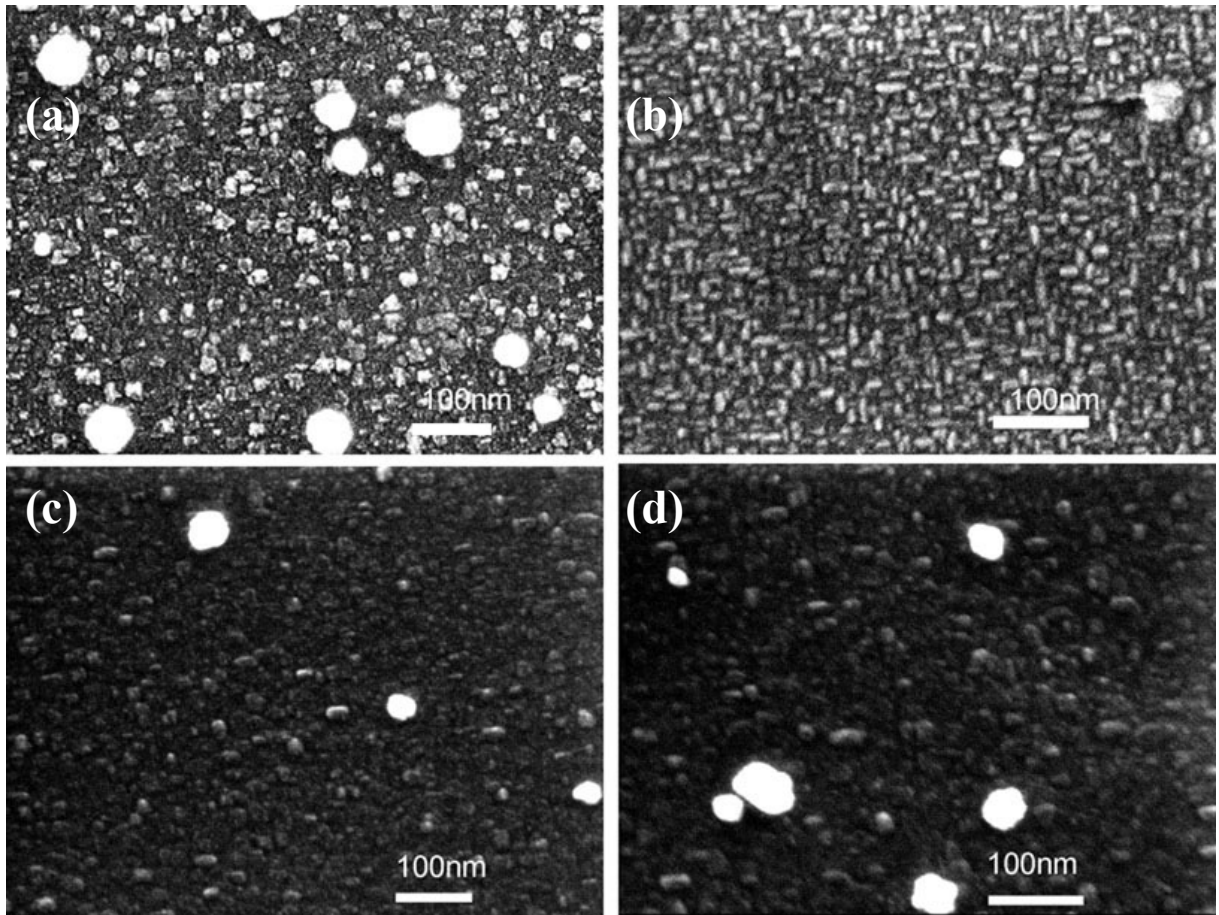


圖 4-22 微波功率 1000 W，偏壓階段在不同的偏壓時間下之 SEM 圖。  
(a)(b)為 3 min，(c)(d)為 1 min。

其中值得注意的是在微波功率 1000 W，偏壓時間 3 min 時，其試片的中央部份與邊緣部份之顆粒表面形貌不同，靠近試片中央部份的區域，顆粒近似方形，尺寸約 30 nm，密度不高，零星排列。其他區域(指非試片中央部份區域)，其顆粒為長條形，尺寸約 45 nm，分布均勻，密合排列。推測可能因為高微波功率造成試片在電漿球內溫度梯度的效應而產生表面形貌的差異。

表 4-9 微波功率 900 W，不同偏壓時間下之碳化矽顆粒的尺寸及鑽石核種之成核密度大小

900W Time (min)		0.5		1		3	
Nucleation density (cm <sup>-2</sup> )		5 × 10 <sup>8</sup>		6 × 10 <sup>9</sup>		2 × 10 <sup>10</sup>	
Average of L/W ratio		3.5		2.5		1.3	
Average of grain size (nm)		L	12	L	23	L	32
SiC		W	4	W	9	W	25
Condition		小顆粒均勻分布		長型條紋顆粒密合均勻排列		顆粒堆疊在一起，使顆粒尺寸增大	
1000W Time (min)		1		3			
Nucleation density (cm <sup>-2</sup> )		6 × 10 <sup>8</sup>		1 × 10 <sup>10</sup>			
Average of L/W ratio		1.3		Center	1.1	Edge	2.2
Average of grain size (nm)		L	23	L	28	L	45
SiC		W	17	W	26	W	20
Condition		小顆粒均勻分布		方形顆粒零星分布		長型條紋顆粒密合均勻排列	

### 4.6.3 XRD 之分析

圖 4-23 為偏壓階段在微波功率 900W 時，在不同偏壓時間下之 XRD 分析圖。從圖中可以明顯得知，隨著偏壓時間的增加到 3 min，表面已沒有 Graphite 的訊號峰。在偏壓 30 sec 及 1 min 的條件下，皆有  $\beta$ -SiC、 $\alpha$ -SiC 及 Graphite；在偏壓 3 min 的條件下，只有  $\beta$ -SiC。經由跟標準粉末試片計算  $\beta$ -SiC 各訊號峰的強度比，參照表 4-10，可知偏壓 1 min 時， $\beta$ -SiC 具有(200)晶面取向。

圖 4-24 為偏壓階段在微波功率 1000 W 時，在不同偏壓時間下之 XRD 繞射圖。在偏壓 1 min 的條件下，有  $\beta$ -SiC (111)、(200)及(220)三個訊號峰，為(111)晶面取向。在偏壓 3 min 的條件下，有  $\beta$ -SiC (111)、(200)及(220)之訊號峰，為(220)晶面取向；在偏壓 5 min 的條件下，則測不到  $\beta$ -SiC(200)的訊號峰，僅有  $\beta$ -SiC(111)及(200)的訊號峰，為(220)晶面取向。 $\beta$ -SiC 各訊號峰的強度比，參照表 4-10。

從 XRD 分析數據可以得到之結果：

- (1) 偏壓時間增加，其表面非  $\beta$ -SiC 之訊號會消失，晶面取向會傾於(220)。
- (2) 在微波功率 1000 W 的條件下，所得的膜層為單純的  $\beta$ -SiC。



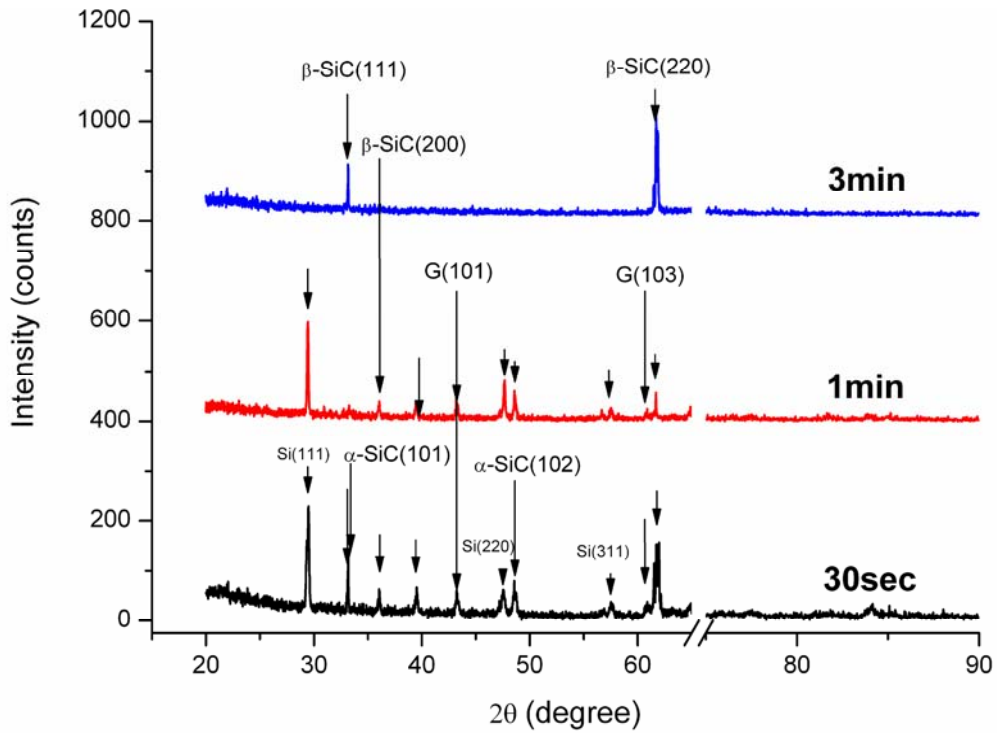


圖 4-23 偏壓階段以微波功率 900 W，在不同的偏壓時間下之 XRD 分析圖，由上而下為偏壓時間 3 min、1 min、30 sec。

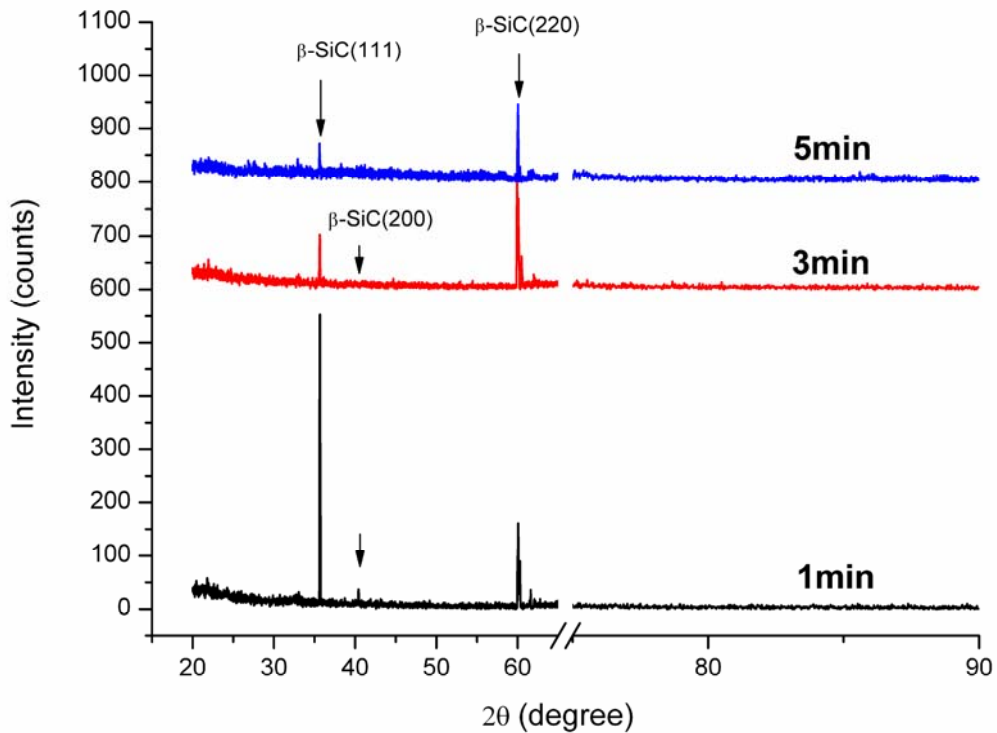


圖 4-24 偏壓階段以微波功率 1000W，在不同的偏壓時間下之 XRD 分析圖，由上而下為偏壓時間 5 min、3 min、1 min。

表 4-10  $\beta$ -SiC 在 XRD 分析的各訊號峰強度比例及晶面取向

900W Time (min)	$I_{220}/I_{111}$	$I_{200}/I_{220}$	晶面取向
3	2.206	-	(220)
1	-	0.741	(200)
0.5	1.339	0.312	(220)
1000W Time (min)	$I_{220}/I_{111}$	$I_{200}/I_{220}$	晶面取向
5	2.432	-	(220)
3	2.158	0.041	(220)
1	0.290	0.192	(111)
<b>Standard <math>\beta</math>-SiC Powder sample</b>	0.370	0.470	

#### 4.6.4 XPS 之分析

圖 4-25 為偏壓階段在不同偏壓時間之 XPS-C(1s)能譜圖，將此作 curve-fitting 處理，得到之結果如下圖 4-26 所示。隨著偏壓時間的增加， $\alpha$ -SiC 的訊號峰值強度變小，即有  $\alpha$ -SiC 的成份含量減低的趨勢。推測的可能為偏壓時間 30 秒時，短時間內電漿中的碳氫活性基快速沉積於基材表面，使沉積之物種在碳化階段含有  $\beta$ -SiC 成份的碳化層上產生疊差，因而促使  $\alpha$ -SiC 的形成。隨著偏壓時間的增加，沉積物種產生表面重建(surface reconstruction)現象，降低沉積後疊差的產生，因此減少  $\alpha$ -SiC 的形成。

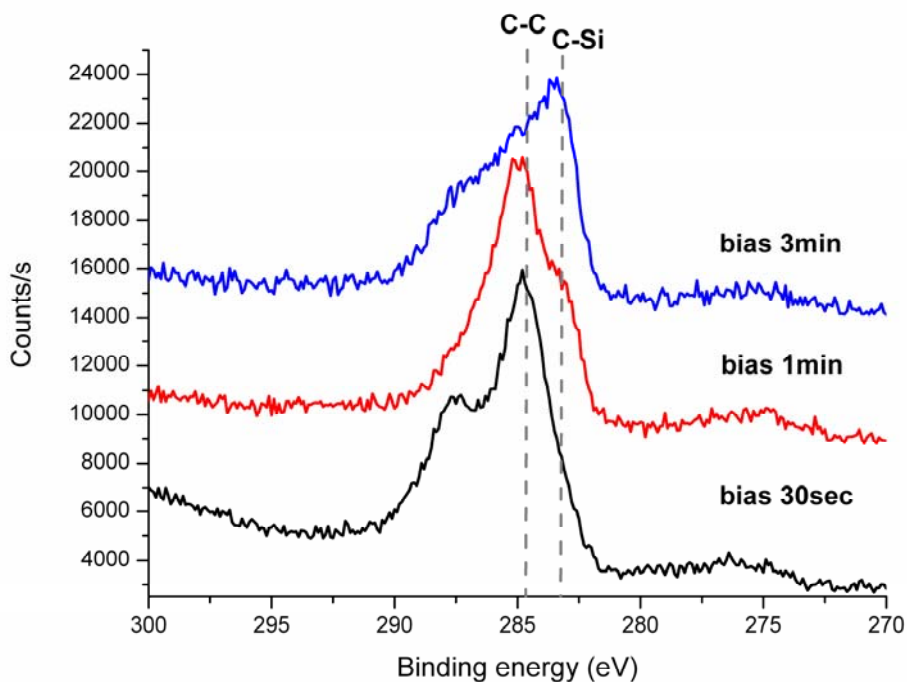
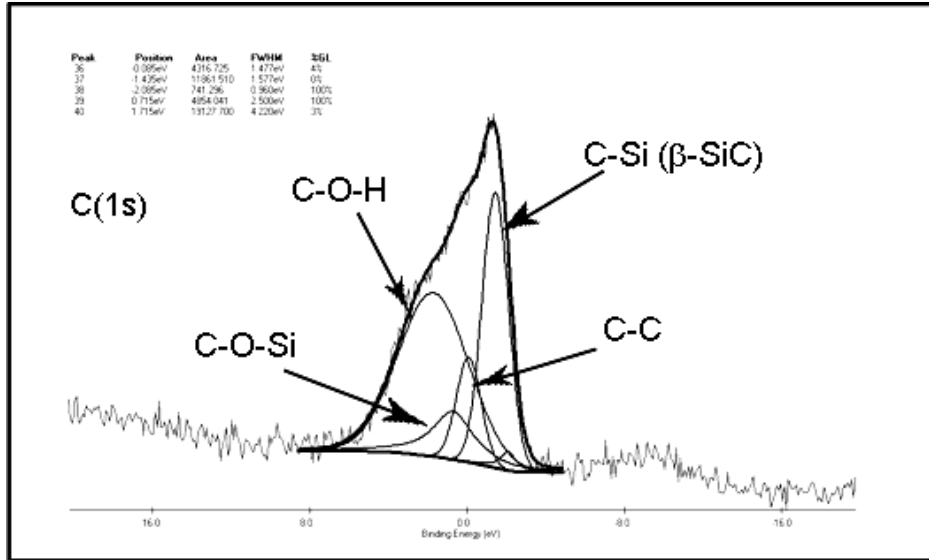
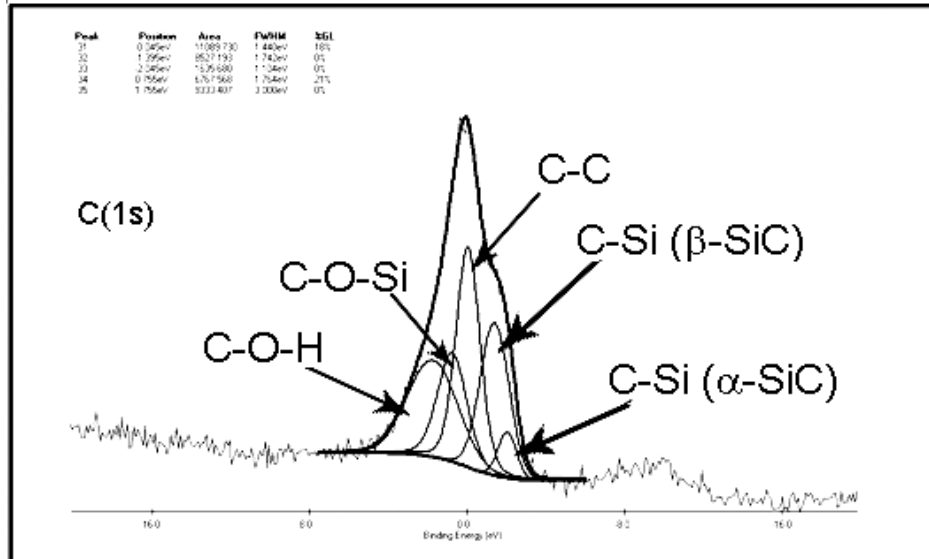


圖 4-25 偏壓階段以微波功率 900W，在不同偏壓時間的條件下之 XPS-C(1s) 能譜。

(a)



(b)



(c)

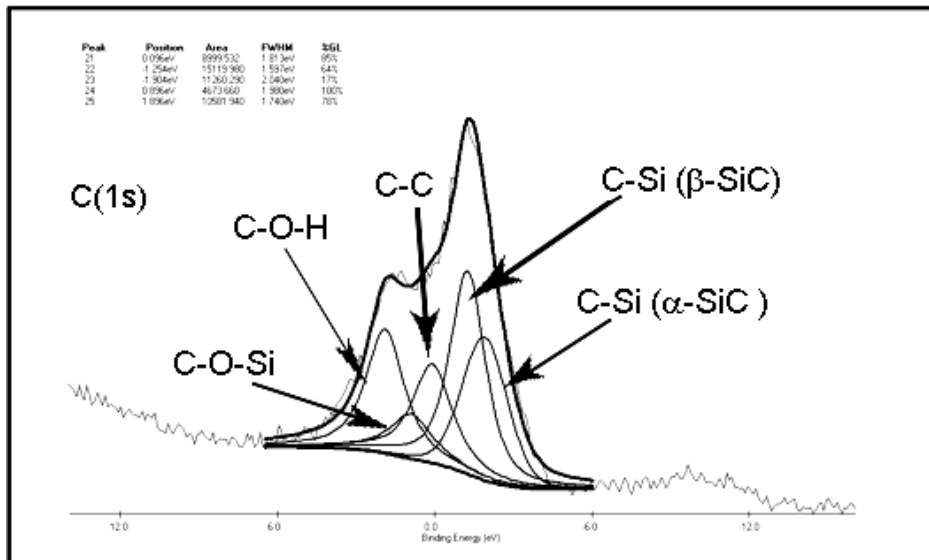


圖 4-26 偏壓階段以微波功率 900W，在不同偏壓時間下，XPS C(1s)圖譜之分峰分析結果，(a)-(c)分別為 3 min、1 min、30 sec。

#### 4.6.5 偏壓階段改變偏壓時間之總結

在偏壓階段的過程中，偏壓時間的長短，對於碳化矽形成有極大的影響，由 SEM 分析可知偏壓時間 30 秒所形成的顆粒尺寸較小，長寬比例接近 1，隨著偏壓時間的增加，尺寸亦隨著增加，顆粒密合度也增高。XRD 及 XPS 分析中得知，偏壓時間愈長，表面之碳層(carbon layer)會漸漸消失，所形成之碳化矽層品質較佳。考慮鑽石的成核密度大小(見表 4-10)，偏壓時間 3 分鐘之成核密度雖高，但其表面碳化矽顆粒尺寸差異大，已有顆粒堆疊一起變大的現象，造成表面的不平整。另外，考慮所形成之  $\beta$ -SiC 的結晶性，偏壓 3 分鐘並無(200)晶面繞射峰出現，此結果可能不利於後續 HOD 之成長。綜合以上分析，推測在偏壓時間 1 分鐘的條件下，所製程的碳化矽層品質最佳。

## 4.7 碳化矽層與矽基材界面之關係

在第二章(2.6 節)提到 Jiang 等人<sup>[48][67]</sup>對矽基板施加負偏壓，以 MPCVD 得到 HOD，也由 cross-section HRTEM 分析結果證實鑽石與矽可以在極薄的 SiC 緩衝層存在下，產生磊晶現象。因此針對本論文所製程之試片也作 cross-section TEM 的分析，以確認藉由控制製程參數所製備的碳化矽膜層是否也與矽基材有磊晶關係存在。

圖 4-27 為偏壓階段以微波功率 800W/偏壓時間 1 分鐘之 cross-section TEM 之明視野影像(Bright-Field image, BF image)及以 Si [011]為軸向的繞射圖(Diffraction Pattern, DP)，從 BF image 可以明顯地觀察到在矽基材表面有  $\beta$ -SiC 在 Si 被蝕刻的凹槽形成，參見圖 4-27(b)可觀察到鑽石核種座落在兩個 SiC 的中間位置，根據先前所作的 SEM 分析可以推論鑽石核種確實成核於長條狀 SiC 顆粒間的溝槽處(grooves)，此結果正合於 Kawarada 等人所提出的鑽石成核於  $\beta$ -SiC (100)的機制<sup>[66]</sup>。圖 4-28(a)為高解析度 TEM (HRTEM) 經反快速傅立葉轉換(IFFT)所成的影像，圖 4-28(b)為 FFT 之繞射圖形。由 HRTEM 影像上之晶格條紋量測，中央上方區域為  $\beta$ -SiC {111}的晶格條紋為(0.25 nm)，往左邊部分區域的晶格條紋為 0.314 nm，經由比對確認中央部份區域為  $\beta$ -SiC，下方區域為 Si {111}的晶格條紋(0.314 nm)，在 Si 與  $\beta$ -SiC 界面處晶格排列整齊，由 DP 中  $\beta$ -SiC {111}的繞射點與基材 Si {111}相對位置，可得知  $\beta$ -SiC {111} // Si{111}，即兩者間具有磊晶的關係。

圖 4-31 為偏壓時間拉長至 3 分鐘之 cross-section TEM 低倍率之 BF

image 及 DP 之分析圖，小圖為以 Si [011] 為軸向之 DP。從 BF image 可觀察到鑽石核種座落在 Si-cone 上之 SiC 所形成的 V 型凹槽上，此結果與顏志坤博士的實驗結果<sup>[68]</sup>相同。

結合 SEM 及 TEM 分析結果(如圖 4-29 所示)可以發現，在偏壓階段，在兩個  $\beta$ -SiC 顆粒間的溝槽(grooves)可能為鑽石核種的成核點。從 TEM 之 DF image(如圖 4-30 所示)可以確認  $\beta$ -SiC 主要在 Si 突出處形成；SEM 影像中  $\beta$ -SiC 呈現三角柱之形狀可能是由於  $\beta$ -SiC 在 Si 突出處形成而產生的。推測隨偏壓時間的增長，電漿中的氫原子  $H\cdot$  因負偏壓的加速作用下，而蝕刻表面能較高的溝槽處，偏壓時間愈長，凹槽處被蝕刻得愈深，沉積於凹槽處的核種難以達到穩定晶粒尺寸，因而又被  $H\cdot$  蝕刻移除，最後凹槽處的核種便消失。取而代之的是在 Si-cone 上之  $\beta$ -SiC 位置成為最佳的鑽石成核點。

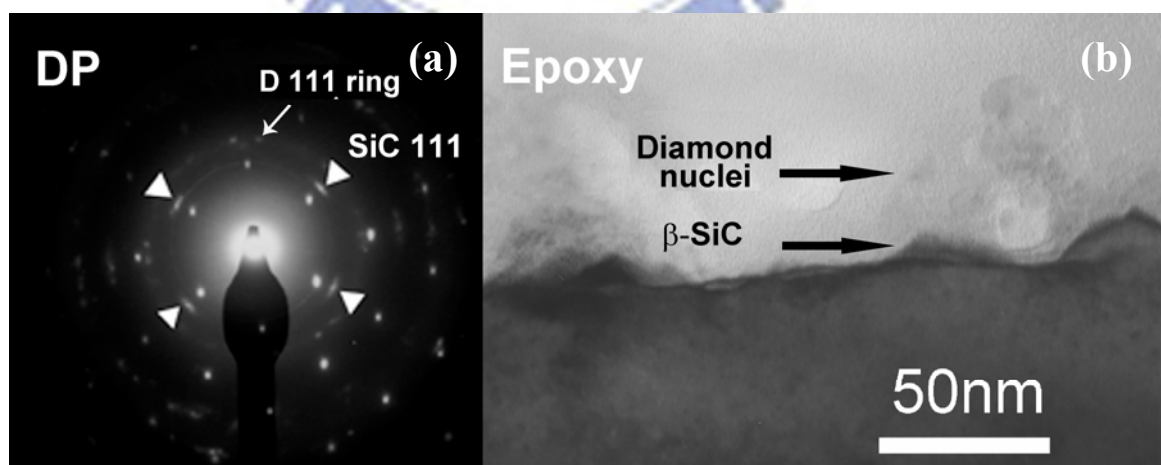


圖 4-27 偏壓階段以微波功率 800W，偏壓時間 1 分鐘之 cross-section TEM 分析圖，(a) 以 Si[011] 為軸向的繞射圖形 (b) 明視野影像。

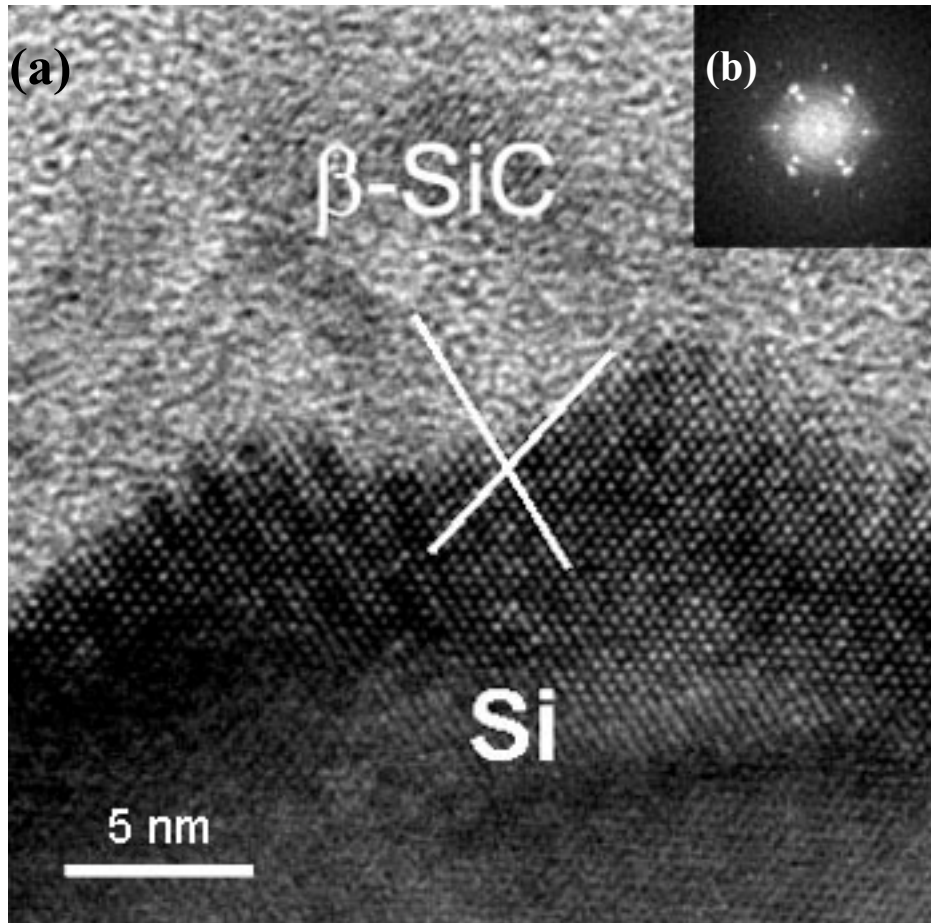


圖 4-28 偏壓階段以微波功率 800 W，偏壓時間 1 分鐘之 HRTEM 之分析圖。  
 (a) 經 IFFT 處理後之 HRTEM 影像 (b) 經 FFT 處理後之 DP。

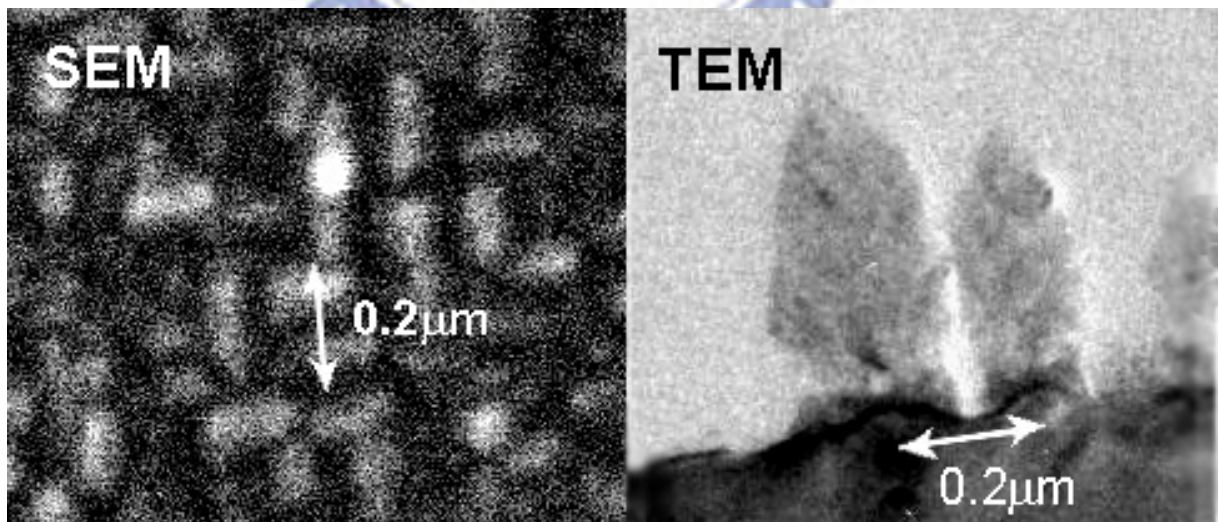


圖 4-29 偏壓階段以微波功率 800 W，偏壓時間 3 分鐘之 SEM 及 TEM 對照圖，左圖為 SEM(倍率 180 K)放大圖，右圖為 TEM 影像。



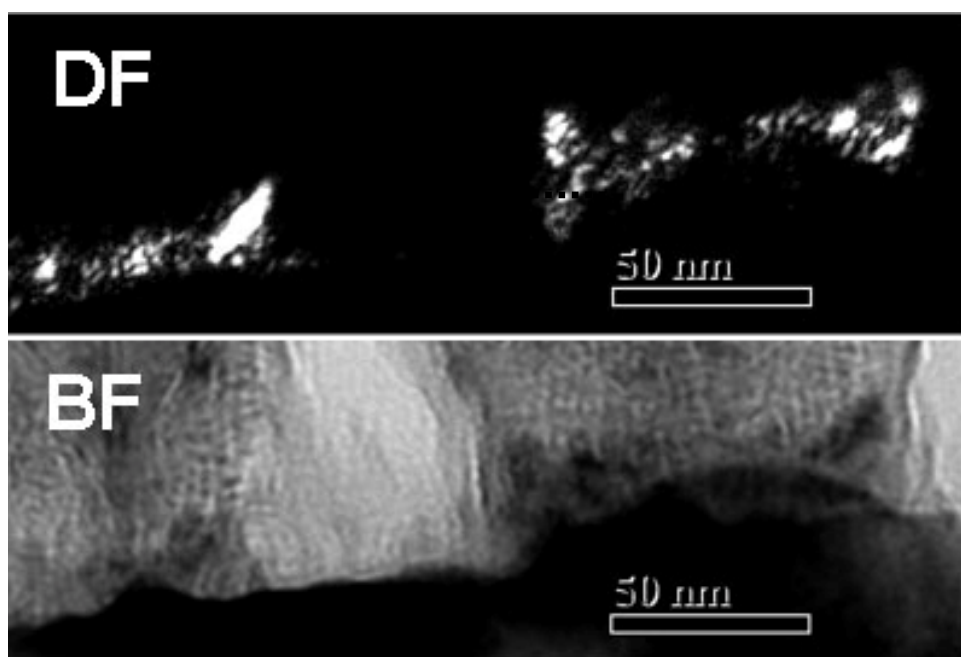


圖 4-30 偏壓階段以微波功率 800W，偏壓時間 3 分鐘之碳化矽的 cross-section TEM 圖 (a) 暗視野影像，(b) 明視野影像。

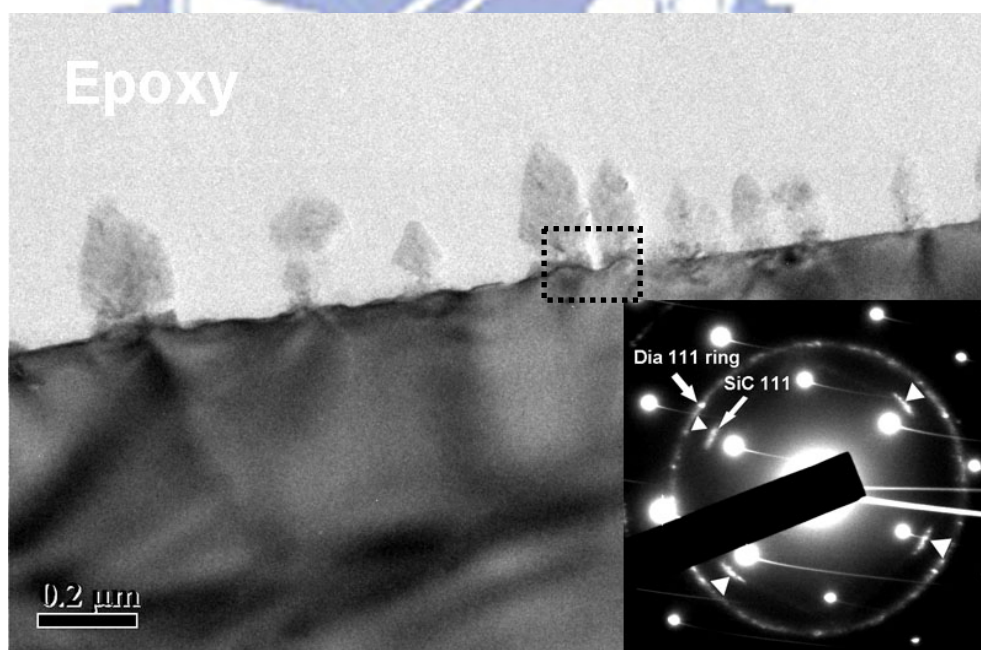
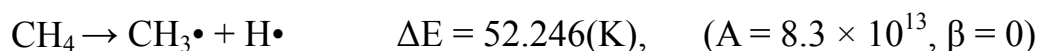
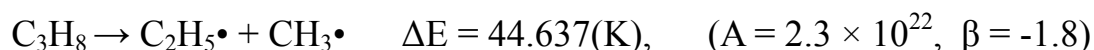


圖 4-31 偏壓階段以微波功率 800W，偏壓時間 3 分鐘之 cross-section TEM 低倍率明視野影像圖，右下小圖為以 Si [011] 為軸向的繞射圖形。

## 4.8 對於碳化矽形成機制之推論

以 Arrhenius 方程式觀點來看(表 4-2)，氣體反應之速率常數  $k$  與  $\Delta E$  值的關係  $k = AT_g^\beta \exp(-\Delta E/T_g)$ ，以丙烷( $C_3H_8$ )及甲烷( $CH_4$ )作為反應氣體：



可以推測丙烷在電漿中解離的程度會較甲烷來的快，且所形成的活性基較為複雜，因此碳氫物種的沉積量較多，減緩氫電漿( $H\cdot$ )對矽基材的蝕刻程度，當解離後的  $C_2H_5\cdot$  再次解離正可以解釋實驗的分析結果。

在碳化階段以丙烷作為碳源所形成的碳化層包含  $\beta$ -SiC 的成份，電漿中的碳氫物種可能在碳化加熱矽基材的同時，也在基材表面被氫原子  $H\cdot$  蝕刻較粗糙的地方成核，形成碳化矽核種。因此碳化過程的時間及丙烷濃度對於碳化矽成核可能有一定的影響。

當對基材施以負偏壓(即偏壓階段)，在碳化階段形成的碳化矽核種會藉由大量的碳氫物種沉積而促使碳化矽( $\beta$ -SiC)的成長。隨著輸入微波功率的不同，會造成電漿中活性基產生狀況的不同，使得電漿溫度隨著改變。一般來說，較高的微波功率會提升電漿溫度，藉此也可得到較高的基材溫度；電漿溫度過高時容易產生  $C_2H_2\cdot$  等易生成  $sp^2$  石墨碳的活性基<sup>[42]</sup>，影響碳化矽的成長。不過在較高的基材溫度條件下，可以使沉積的碳氫物種在表面產生熱擴散，促進  $\beta$ -SiC 的成長。若基材溫度不夠高，碳氫物種於沉積後缺乏足夠的能量在表面擴散重組，因此可能在  $\beta$ -SiC{111} 最密堆積面上產生疊差，使原先鑽石結構的 ABCABC.... 排列變成六方晶(0002)最密堆積面

ABAB...排列，因而造成  $\alpha$ -SiC 的形成。在極高的微波功率下，因為  $C_2H_2$  的進一步裂解為  $C_2H$  及  $H$ ， $C_2H$  有助於  $sp^3$  鍵結物質的成長<sup>[45]</sup>，加上足夠的熱擴散能量，大大降低  $\alpha$ -SiC 的產生，形成的膜層為單成份的  $\beta$ -SiC layer。

就形成之  $\beta$ -SiC 的晶面取向考量，高微波功率及較長的偏壓時間皆因為氫原子  $H$  對表面的蝕刻現象，造成表面的不平整，不利於  $\beta$ -SiC (100) 晶面的成長。

綜合以上的討論及實驗的結果可以判定，當以適當的微波功率 800-900W，偏壓時間控制在不使  $\beta$ -SiC 顆粒產生堆疊現象之前，如此得到的  $\beta$ -SiC 品質較佳，且可能有助於方向性鑽石的成長。

## 4.9 結論

綜合整章製程參數對於碳化矽製程的影響，可以得到幾個結論：

### 碳化階段：

以低濃度 0.66 % 的甲烷及丙烷氣體可以在表面形成一層碳化層。

以甲烷碳化所得的碳化層成份主要為石墨層，而以丙烷碳化所得的碳化層，由於丙烷在電漿中作用得到的活性基種類繁多，使得碳化層成分較為複雜，其中含有  $\beta$ -SiC，物種沉積量較多。也因此以丙烷所得之碳化層有減緩基材被蝕刻的功用，使表面較為平整。

### 偏壓階段：

(1) 通以丙烷作偏壓，可以得到碳化矽成分含量較高的膜層，石墨碳的含量

較低，減少  $sp^2$  鍵結物質影響碳化矽層的品质。

- (2) 微波功率沿用碳化階段的 800W 及 900W 所得到的碳化矽層，顆粒尺寸差異小，排列密合度佳，鑽石成核密度最高，並且皆有(100)晶面取向。
- (3) 在偏壓階段過程，隨著偏壓時間的拉長，碳化矽顆粒的尺寸增加，顆粒排列密合度亦增高，藉由 XPS 分析結果可知偏壓時間愈長，可以使表面 graphite 逐漸消失，所形成之碳化矽品質較佳。
- (4) 由 TEM 分析結果，證實所製程的碳化矽層與矽基材有磊晶的關係，為  $\beta\text{-SiC } \{111\} // \text{Si}\{111\}$ 。碳化矽形成於被蝕刻的 Si 之 V 型凹槽上，鑽石核種座落在 V 型凹槽兩側的  $\beta\text{-SiC } (111)$  面上。



## 第五章 高方向性鑽石膜之成長

### 5.1 前言

鑽石可用於高功率、高頻率且適合高溫下操作之電子元件的半導體材料。非金屬基板材料中，以矽最適合作為成長(100)高方向性鑽石膜的基板材料，但達到半導體之應用，必須要極低的缺陷密度之單晶材料，但矽與鑽石的晶格常數之晶格不匹配(lattice mismatch)高達 52%，碳化矽( $\beta$ -SiC)的晶格常數恰好介於兩者之間可作為緩衝層，且以 BEN 沉積鑽石膜時，在界面處本身就會形成碳化矽介面層。因此  $\beta$ -SiC 在成長高方向性鑽石膜的過程中扮演著很重要的角色。

在第四章中已討論不同的製程參數條件對於碳化矽膜層形成之影響，本章將藉由上一章之製程參數製備一成核密度高且具(200)優選晶向的碳化矽膜層，找到較佳的成長條件，成長高方向性鑽石薄膜。並且探討製備好的  $\beta$ -SiC 與鑽石膜之間成核成長關係。

### 5.2 實驗流程

在 3.2 節有把實驗步驟作了敘述，鑽石膜的製程可分為「沿用上電極製程」及「取掉上電極製程」。「沿用上電極製程」為在碳化矽層製備過程結束後，不需破真空，直接設定成長之製程參數即可開始鑽石膜的成長製程。「取掉上電極製程」為在碳化矽層製備過程結束後，必須破真空取出上電

極，隨即抽真空，調整載台高度，設定好成長之製程參數才可開始鑽石膜的成長。成長過程全以甲烷作製程。實驗流程圖接續圖 4-1，如圖 5-1 所示。

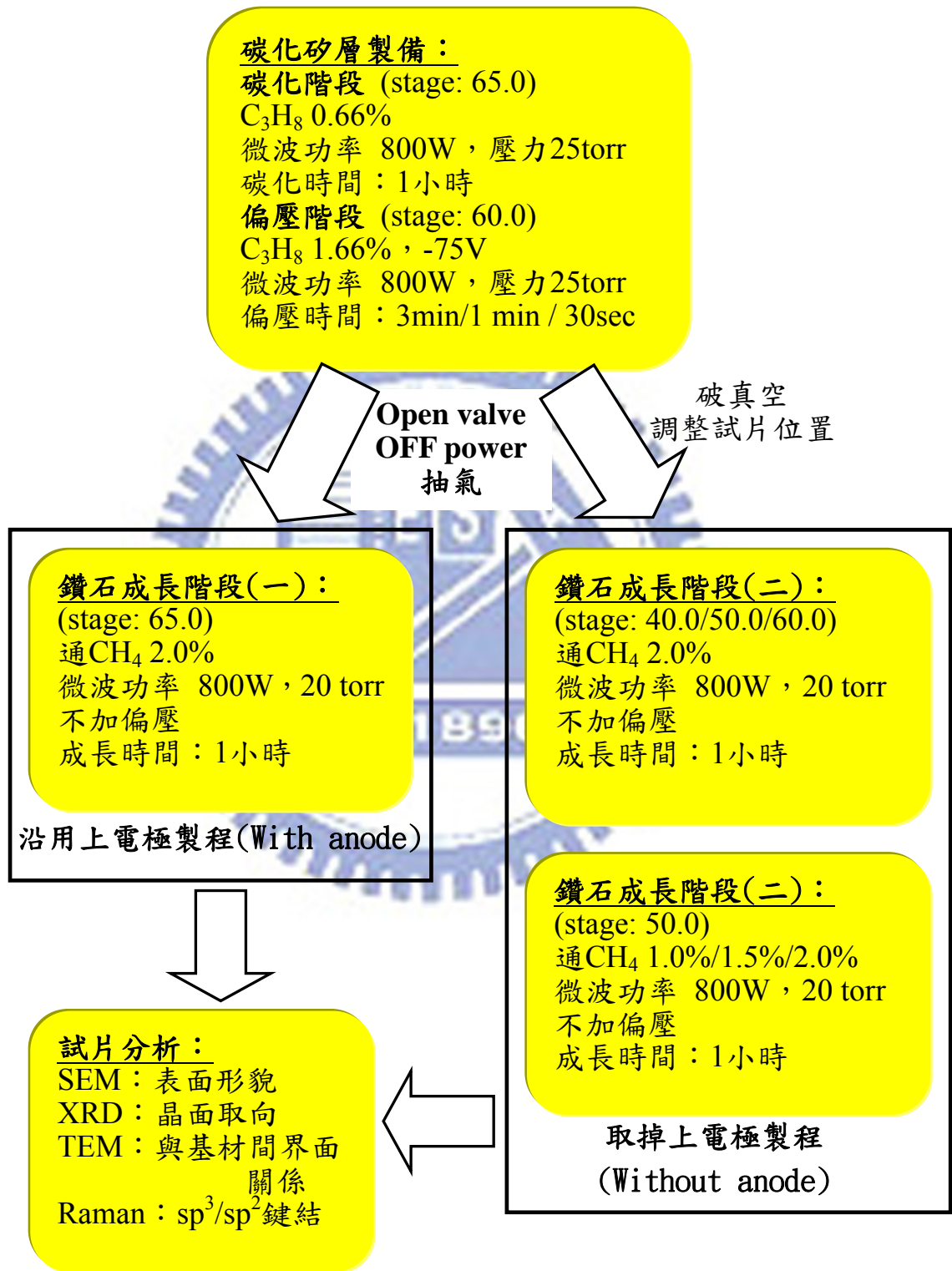
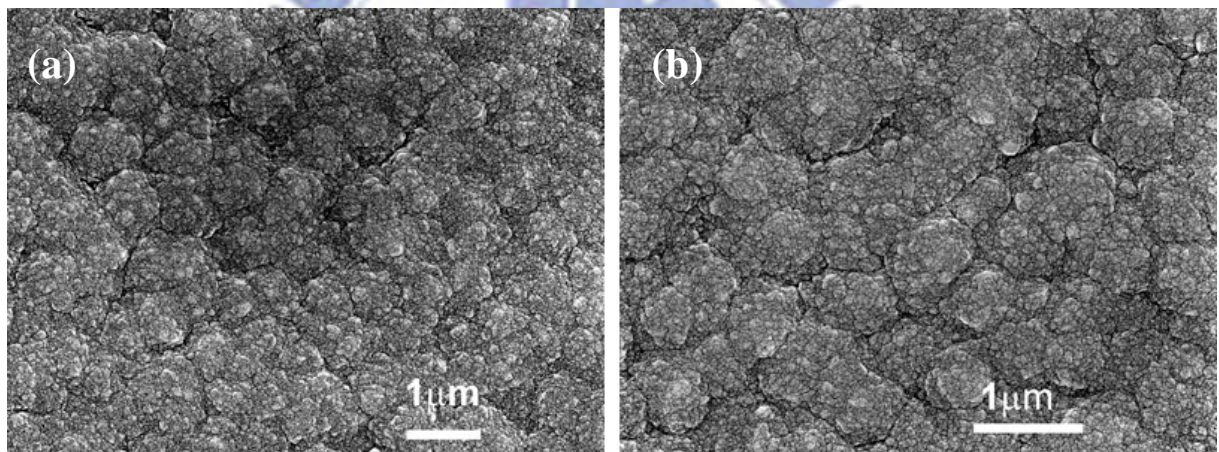


圖 5-1 鑽石成長製程之流程圖。

## 5.3 實驗結果與討論

### 5.3.1 沿用上電極製程之分析結果

由於前製程(碳化矽層的製程)有利用到上電極，因此在鑽石膜成長過程繼續沿用上電極作製程，所沉積之鑽石膜之 SEM 分析圖，如圖 5-2 所示。圖 5-2 (a)(b) 顯示各以甲烷濃度 2% 及 1.5% 作成長，表面形貌的情形，可以發現鑽石顆粒都有著花椰菜(cauliflower)的形貌，無方向性成長。因此在鑽石成長製程中沿用上電極無法得到具有方向性的鑽石。



5-2 沿用上電極製程，(a) 1.5% (b) 2.0% 甲烷濃度成長鑽石膜之 SEM 圖。

### 5.3.2 取掉上電極製程之分析結果

#### (a) 載台高度設定的影響：

取掉上電極過程，必須重新設定載台的高度，刻度數值 60.0 為前製程偏壓階段的高度，載台高度數值愈小，表示高度的提升，基材愈接近電漿球中心距離的位置，電漿溫度也愈高<sup>[74]</sup>，如圖 5-4 所示。分別以甲烷濃度

2%，在不同的載台高度 40.0、50.0、60.0 的條件下作鑽石膜的成長。所得之 SEM 分析圖如圖 5-3 所示，很明顯地看到在載台高度 60.0 的條件下，鑽石顆粒為花椰菜之形貌，在鑽石晶面與晶界間有許多二次成核晶粒的產生，使的鑽石晶行顯得較為紊亂。在載台高度 40.0 的條件下，鑽石顆粒有晶形出現，但因溫度過高造成(100)晶面快速成長，使得晶形較為不完整。在載台高度 50.0 的條件下，鑽石顆粒具有較完整的<100>的晶形出現，製程溫度促使(100)晶面成長速率較緩慢，使(100)晶面可以較完整地呈現出來。作拉曼光譜的分析，結果如圖 5-5 所示，三個條件下，波數在  $1332\text{ cm}^{-1}$  之 D-peak 的半高寬值(FWHM)差不多，而在  $1580\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  的波數區段皆有一強度較高的 G-band 訊號峰值，意味各膜層表面皆存在大量的  $\text{sp}^2$  石墨結構成份。將載台高度 50.0 及 60.0 的拉曼譜峰值作比較，可以發現載台高度 50.0 的條件下之 G-band 訊號值峰較小，表示此條件下所形成之鑽石膜層  $\text{sp}^2$  成份含量最少。

由 SEM 表面形貌及拉曼光譜分析，可推測載台高度愈高，基材愈接近電漿中心位置(stage height: 40.0)，其表面上方的電漿溫度較高，使得甲烷直接裂解產生  $\text{C}_2\text{H}_2\cdot$  活性基，此活性基易於生成  $\text{sp}^2$  石墨結構物質<sup>[42]</sup>，其由於高溫電漿使得氫原子及碳氫活性基大量產生，造成彼此之間的碰撞機率而形成 C=C 及二次成核，造成所沉積之膜層表面成份的  $\text{sp}^2$  數量較多，如圖 5-6 所示。但若載台高度過低(stage height: 60.0)，由於基材表面上方之電漿溫度較低，雖減緩了  $\text{C}_2\text{H}_2\cdot$  活性基的產生，但由於基材溫度高低受到電漿溫度的影響，所沉基的碳氫物種能量較低，使其無法在晶面及晶界間進行擴



散作用，直接沉積至膜層之鑽石核種上，尺寸較大的核種會吸引周圍小顆粒進行粗化作用，達到穩定的尺寸，尺寸較小的核種則可能被電漿中的氫原子蝕刻而脫附回到電漿裡，因此造成沉積膜層呈現花椰菜之形貌。

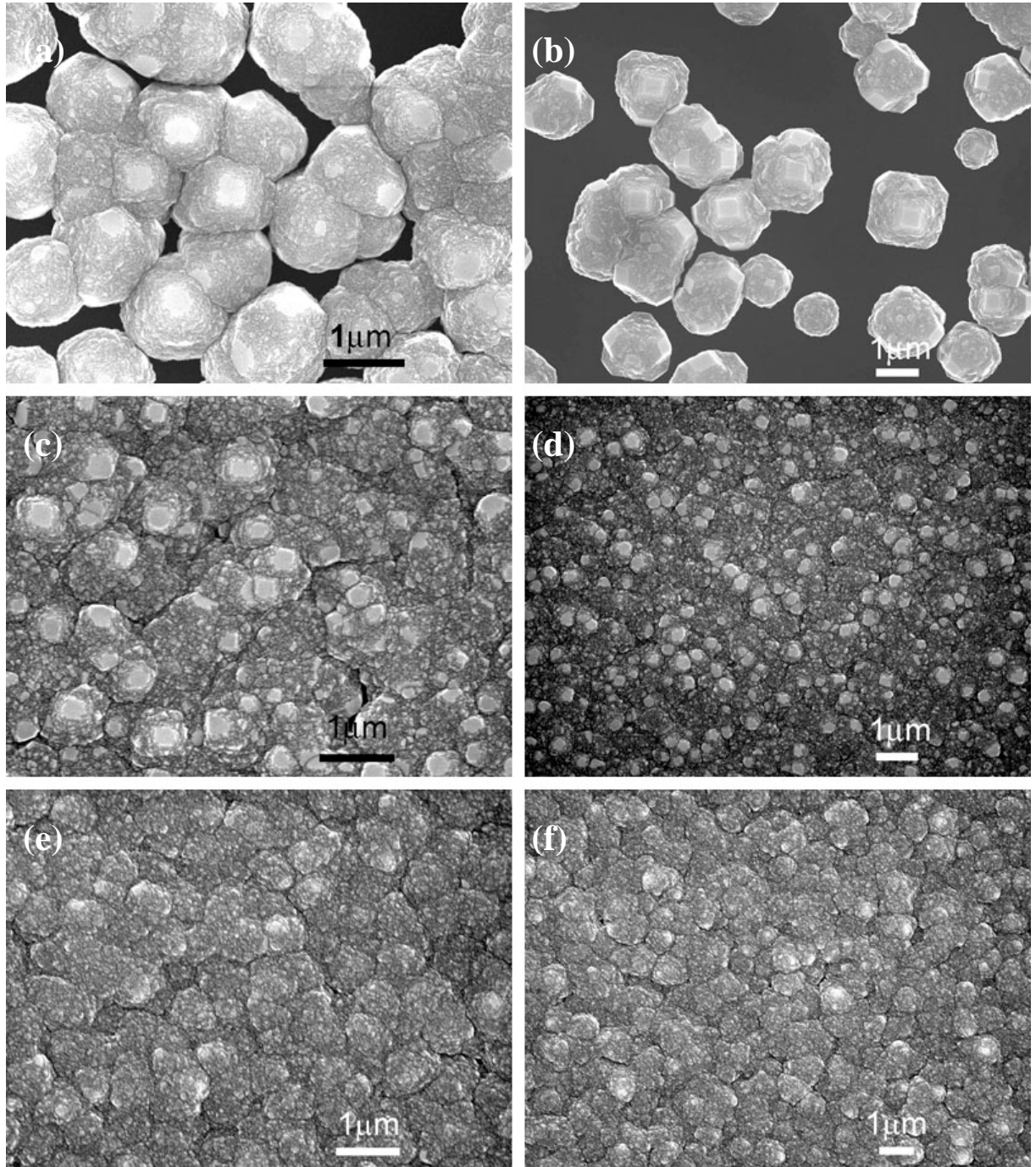


圖 5-3 取掉上電極製程，在不同載台高度的條件下之 SEM 分析圖，(a)(b) Stage height: 40.0，(c)(d) Stage height: 50.0，(e)(f) Stage height: 60.0。

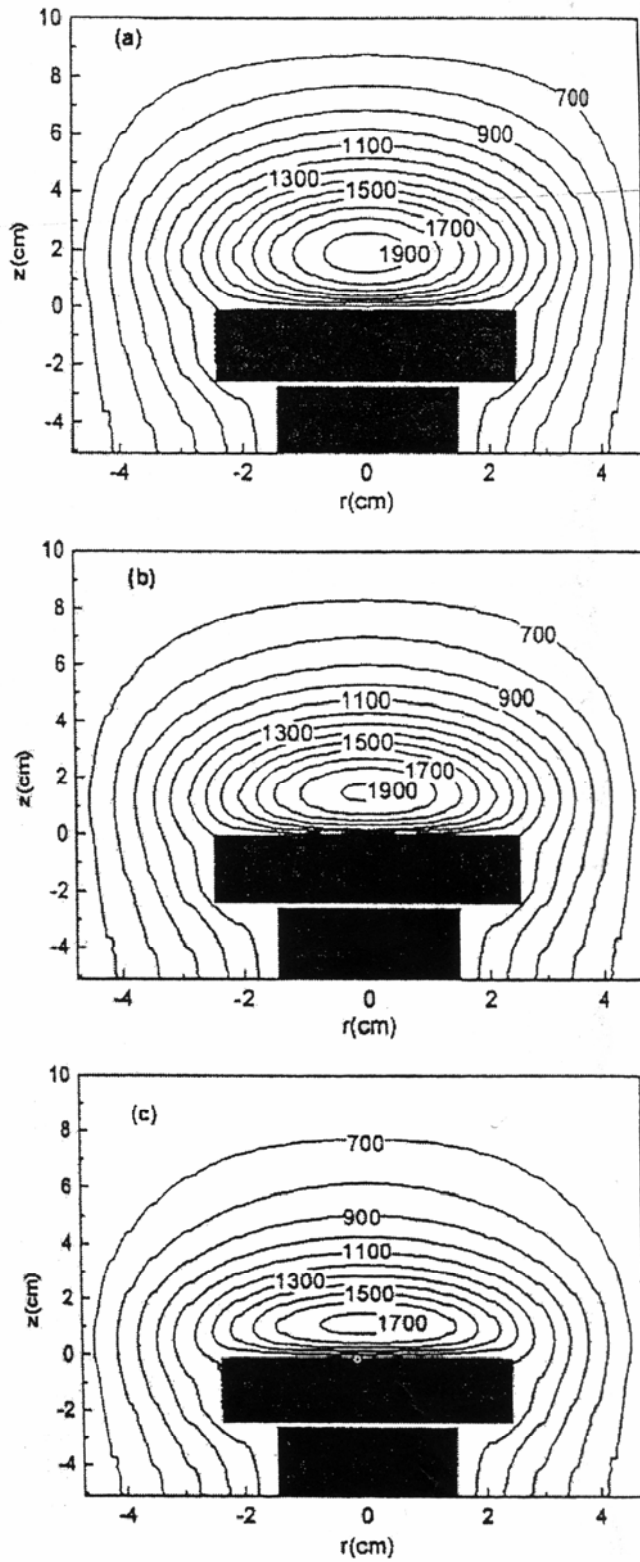


圖 5-4 基材與電漿中心距離的變化  $z$  (cm) 造成電漿溫度於載台表面變化之分佈變化相對關係<sup>[76]</sup>。(a) 載台於一般正常位置向電漿中心拉遠，(b) 載台於一般正常位置，(c) 載台於一般正常位置向電漿中心靠近。

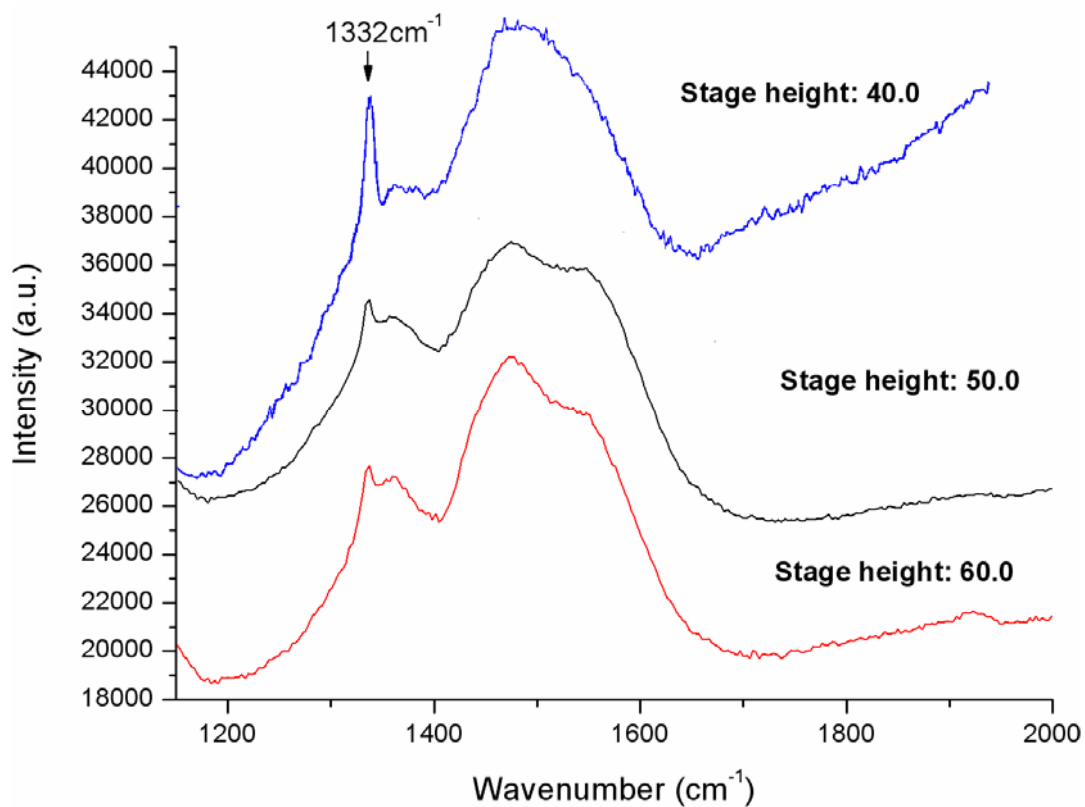


圖 5-5 取掉上電極製程，在不同載台的高度下之拉曼光譜分析圖。

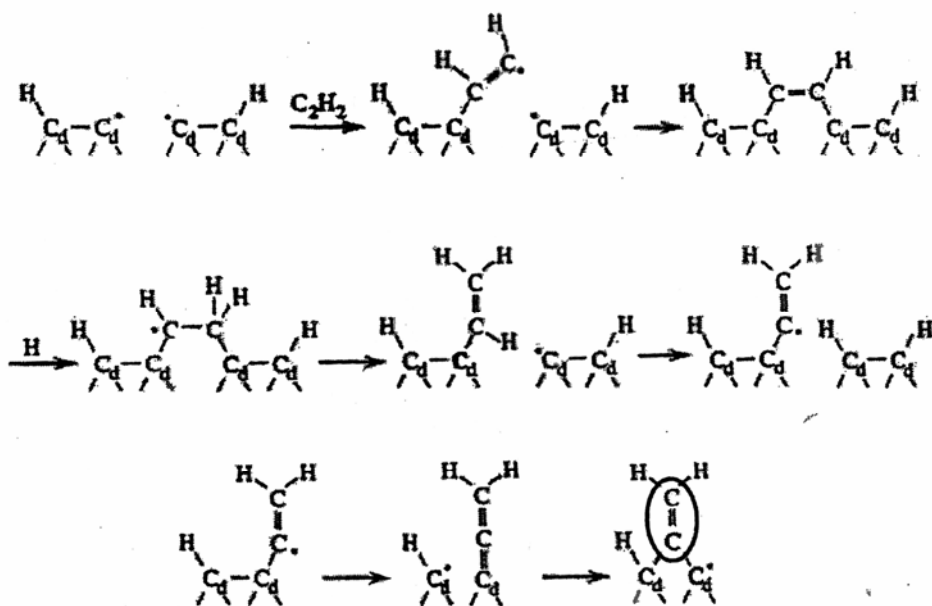


圖 5-6 當 C-H 解離過快形成之 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 參與鑽石合成反應形成 sp<sup>2</sup> 石墨結構之過程<sup>[42]</sup>。

**(b) 甲烷濃度高低之影響：**

以載台高度 50.0 的條件下，分別通以不同甲烷濃度 2.0 %、1.5 %及 1.0 %成長鑽石膜一小時(成長參數之設定如表 5-1 所列)，所得之 SEM 分析圖如圖 5-7 所示，皆可以觀察到膜層呈現出{100}晶向之鑽石晶粒，甲烷濃度 2.0 %時晶粒尺寸較小約為 274 nm，1.5 %時約為 286 nm，1.0 %時約為 300 nm，尺寸差異不大。甲烷濃度愈低，{100}晶向之鑽石晶粒所佔之面積比例會較高，甲烷濃度 2.0 %、1.5 %及 1.0 %所佔之面積比例各約為 0.136、0.223 及 0.341。在甲烷濃度 1.0%的條件下，晶粒之間有高低角度的差異，使得排列較為紊亂。作拉曼光譜的分析，結果如圖 5-8 所示，三個條件下，皆有波數在  $1332\text{ cm}^{-1}$  之 D-peak，隨著甲烷濃度的增加，波數在  $1350\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{sp}^2$  鍵結之 D-band 訊號峰值愈大，波數在  $1580\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  的波數區段之 G-band 訊號峰值也愈大。這表示甲烷濃度的提升會提高  $\text{sp}^2$  鍵結物質的產生。

由 SEM 表面形貌及拉曼光譜分析，得到高甲烷濃度會提高  $\text{sp}^2$  鍵結物質產生，其原因在於烷類流量比例的高低對於電漿溫度會有影響，較低甲烷流量比例的電漿，由於大量的氫原子產生與少量的甲烷氣體相互碰撞，能量的傳遞使得甲烷趨於完全解離變成碳氫活性基( $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{CH}_2\cdot$ 、 $\text{CH}\cdot$ 及  $\text{C}\cdot$ )，因而降低了  $\text{C}_2\text{H}_2\cdot$  活性基的產生率，故也降低了膜層表面成份的  $\text{sp}^2$  含量。由於大量的氫原子及碳氫活性基產生相互激烈碰撞，使得電漿溫度增高，氫原子仍在基材上進行蝕刻作用，高能量的碳氫物種也在表面進行擴散遷移，填補蝕刻後不平整的位置，由於(111)晶面的為最密堆積面，原子

密度最高，使得電漿中之氫原子在(111)面的蝕刻率大於(100)面的蝕刻率，沉基的碳氫物種不斷地擴散至(111)面填補缺陷，加速了(111)晶面的生長速率，使得(111)晶面之面積愈來愈小，形成有(100)晶面取向之鑽石膜層<sup>[76]</sup>。在甲烷濃度 1.0 % 的條件下，其晶粒間的高低角度差的現象，可能因為電漿中大量的氫原子蝕刻速率大於沉積之碳氫物種的擴散速率，造成表面被蝕刻得有許多晶面存在，使得沉積膜層的鑽石顆粒間會有高低角度之差異。(見圖 5-9 之 tilt 30° 之 SEM 分析圖)

表 5-1 取掉上電極製程，以不同甲烷濃度作鑽石成長之實驗參數

CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	1.0	1.5	2.0
Power (W)		800	
Pressure (torr)		20	
Bias voltage (V)		×	
Flow rate (sccm)		300	
Duration (min)		60	
Substrate temp. (°C)	723	697	683

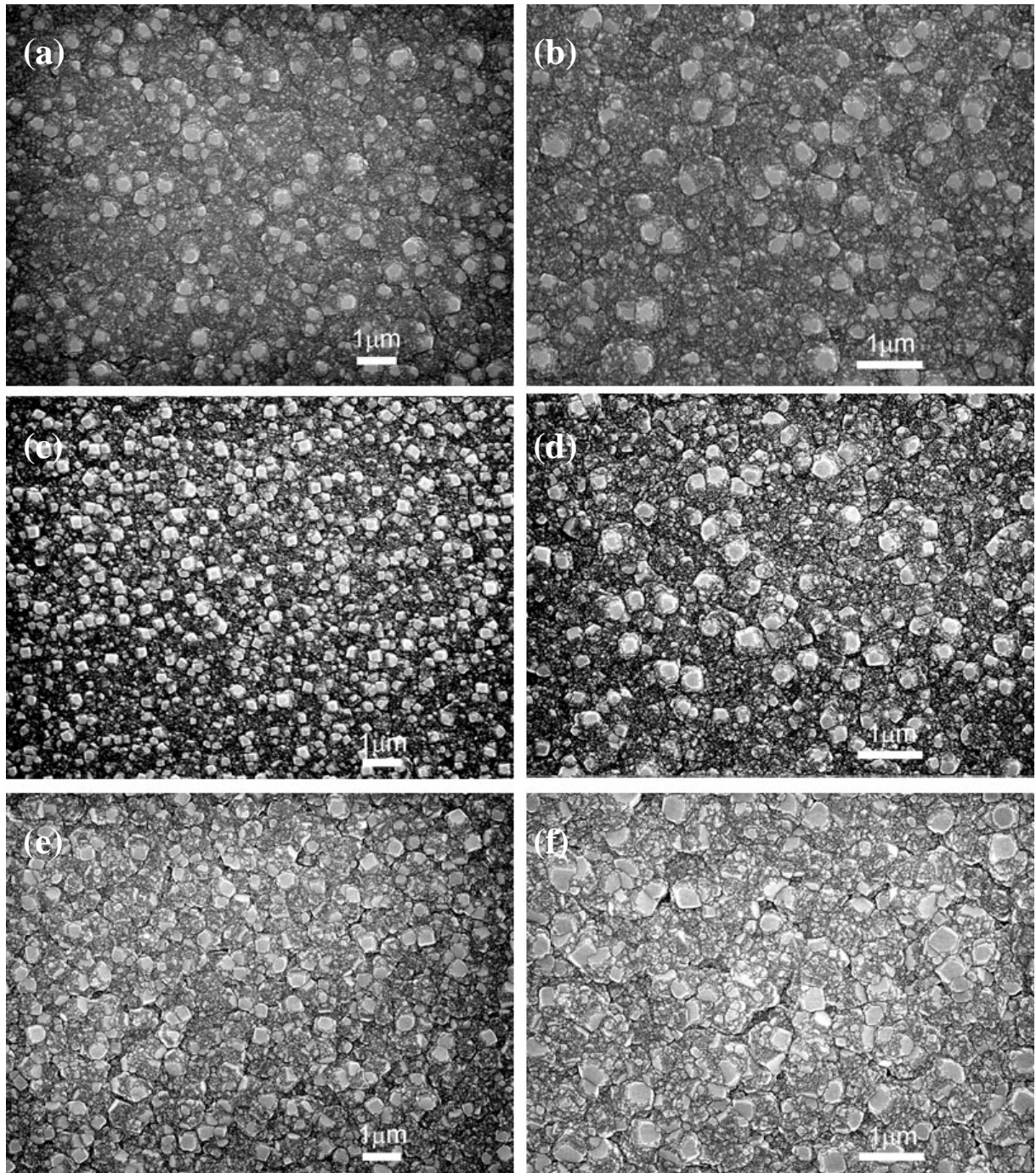


圖 5-7 取掉上電極製程，在不同甲烷濃度的條件下之 SEM 分析圖，(a)(b)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  2.0 %，(c)(d)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  1.5 %，(e)(f)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  1.0 %。

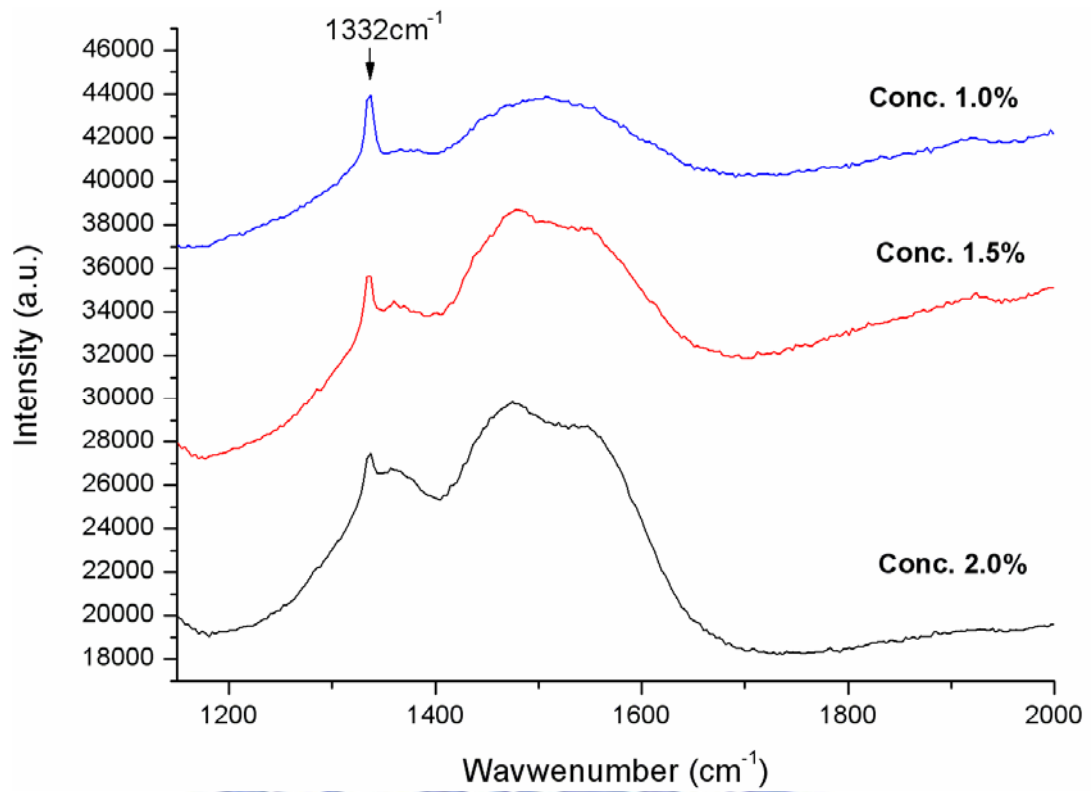


圖 5-8 取掉上電極製程，在不同甲烷濃度下之拉曼光譜分析圖。

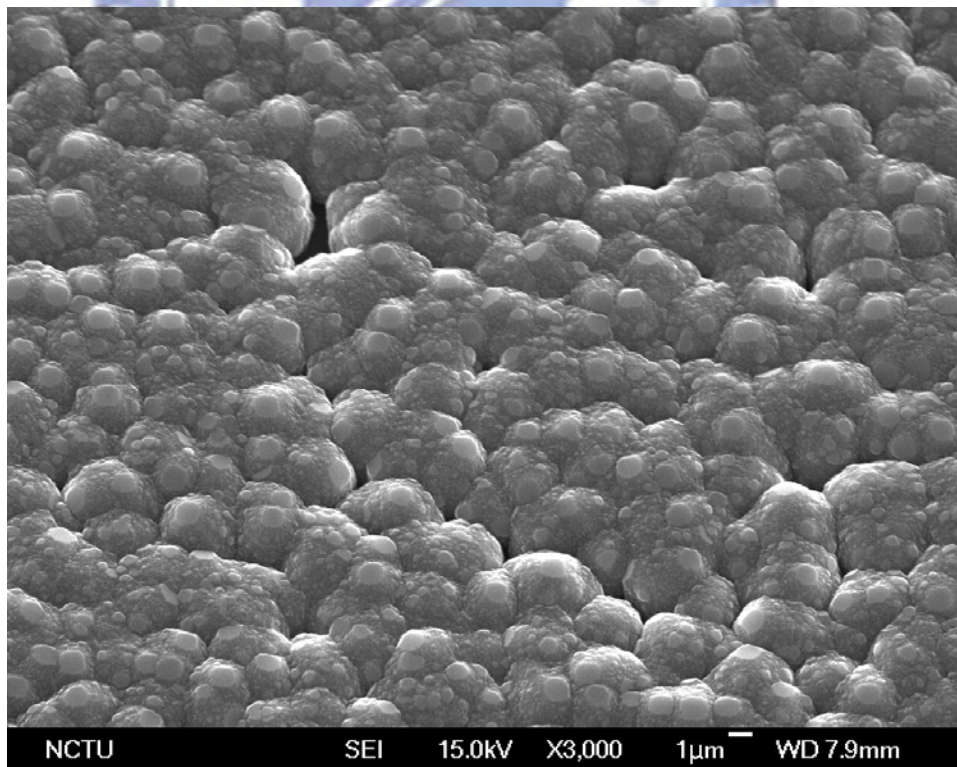


圖 5-9 有明顯高低差異之(100) textured 鑽石膜層。

### 5.3.3 以偏壓階段 30 sec、1 min 及 3 min 所製備的碳化矽層作鑽石膜成長

以上一章討論的偏壓階段不同之偏壓時間對於碳化矽層製程之影響，本節我們將接續以偏壓階段 30 sec、1 min 及 3 min 製備的覆碳化矽層的試片作鑽石成長，並討論在何種條件下的碳化矽膜層對於磊晶鑽石成長具有生成率。

#### (a) SEM 之分析

三個試片的鑽石成長條件皆為：載台高度 50.0，微波功率 800W，工作壓力 20 torr，甲烷濃度 1.5%，成長一小時。SEM 分析的結果如圖 5-10、圖 5-11 所示。圖 5-10 對整個試片中央位置到邊緣位置作鑽石膜表面形貌之比較，可以明顯發現偏壓階段 1 min 製備的試片其均勻性最好，(100)晶面所佔之面積百分比高達 57%；偏壓階段 30 sec 製備的試片，(100)晶面所佔之面積百分比為 22%；偏壓階段 3 min 製備的試片，(100)晶面所佔之面積百分比則只有 12%。圖 5-11 是將所用之碳化矽層試片對應其鑽石膜成長情形，參考表 4-9，偏壓時間 1 min 的顆粒尺寸差異小，且排列密合度佳，成核密度高，其後續成長所製程的鑽石膜方向性最良好，計算無角度偏移正方形方塊的面積比(即為磊晶面積比)可高達 38%，因此可以推論碳化矽顆粒的大小差異及排列的密合度對於成長均勻的高方向性鑽石薄膜有很大的影響，



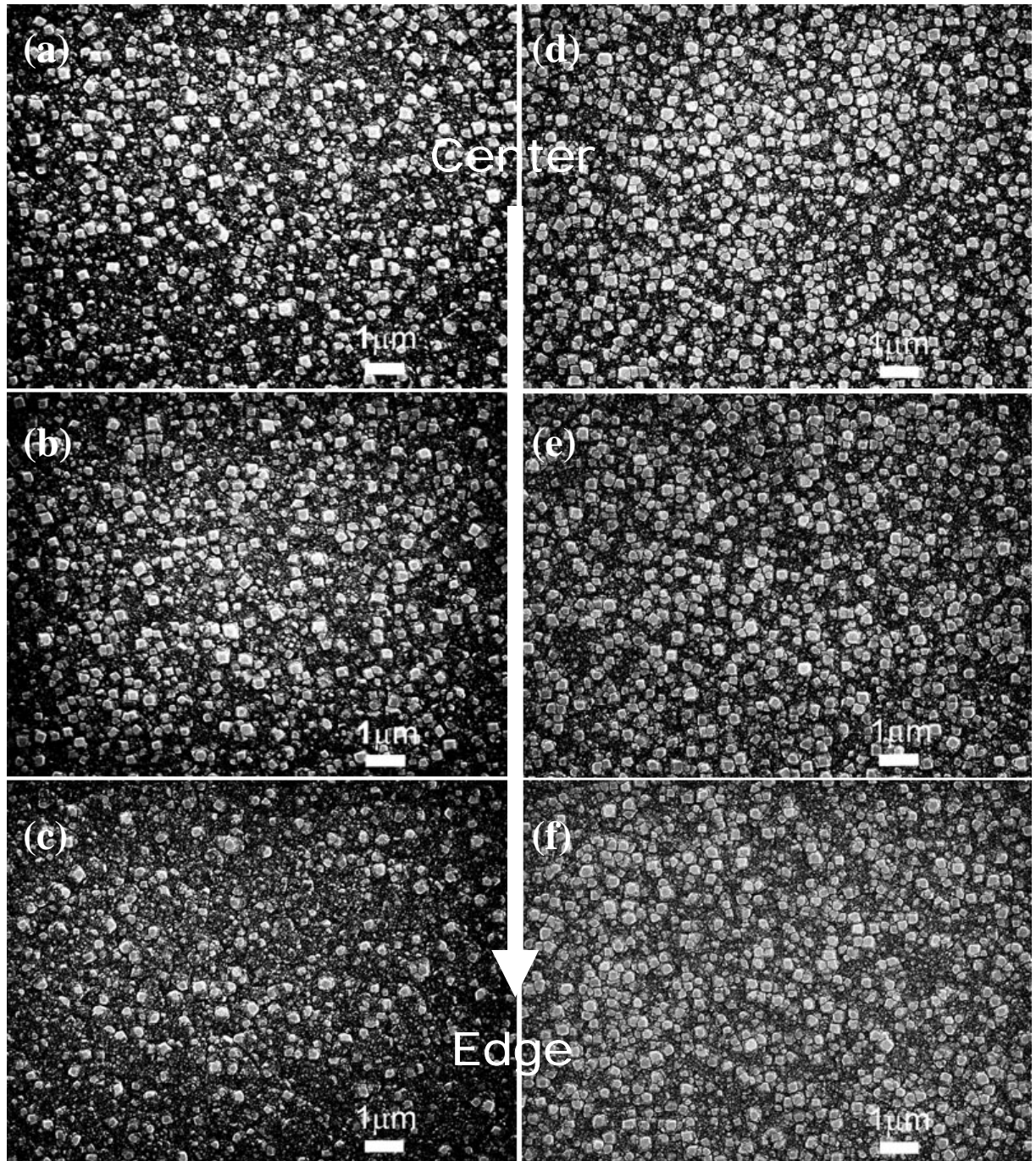


圖 5-10 (a)-(c)為偏壓時間 30 sec 之碳化矽層試片成長之 SEM 分析圖，(a)-(c) 為試片中心到邊緣區域不同的區域的表面形貌；(d)-(f) 為偏壓時間 1 min 之碳化矽層試片成長之 SEM 分析圖，(d)-(f)為試片中心到邊緣區域不同的區域的表面形貌。

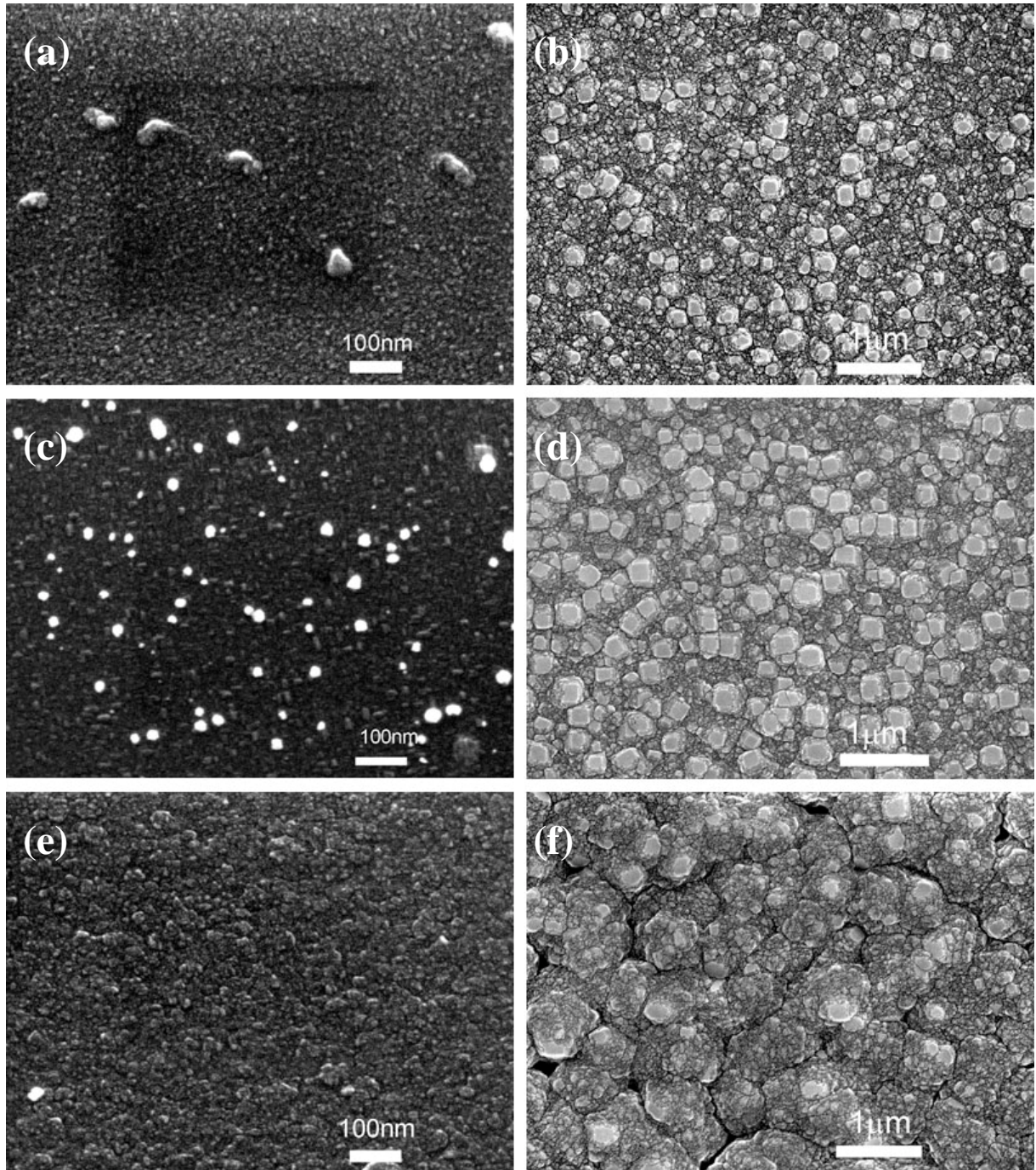


圖 5-11 (a)(c)(e)分別為偏壓時間 30 sec、1 min、3 min 時，碳化矽層試片之表面形貌(倍率為 12K)，(b)(d)(f)分別為試片經成長鑽石膜過程，表面之形貌(倍率為 20K)。

## (b) 拉曼光譜之分析

將三個試片作拉曼光譜分析，結果如圖 5-12。偏壓時間 1 min 之碳化矽層試片所成長之鑽石膜在波數  $1332\text{ cm}^{-1}$  之 D-peak 訊號峰值較其他條件強，且在波數  $1350\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{sp}^2$  鍵結之 D-band 訊號峰值沒有出現，波數在  $1580\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  的波數區段之 G-band 訊號峰值較其他條件低。

偏壓時間較短之碳化矽層試片(30sec)，波數在  $1350\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{sp}^2$  鍵結之 D-band 會出現及波數在  $1580\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  波數區段之 G-band 訊號峰值較強的原因，可推測是由於碳化矽層在短時間的偏壓作用下，電漿中的  $\text{H}\cdot$  原子蝕刻速率，無法完全移除碳化階段所生成的石墨碳層，使基材表面在偏壓製程完畢後仍有石墨殘留成份於形成的碳化矽層中，造成後續鑽石膜的成長受到碳化矽層中的  $\text{sp}^2$  鍵結成份影響。

偏壓時間較長之碳化矽層(3 min)，有較強的  $\text{sp}^2$  鍵結之 D-band 及 G-band 訊號峰值，推測可能由於偏壓時間過長所造成之二次成核現象，可見圖 5-11(e)圖所示，表面之碳化矽顆粒大小尺寸差異大，排列紊亂。

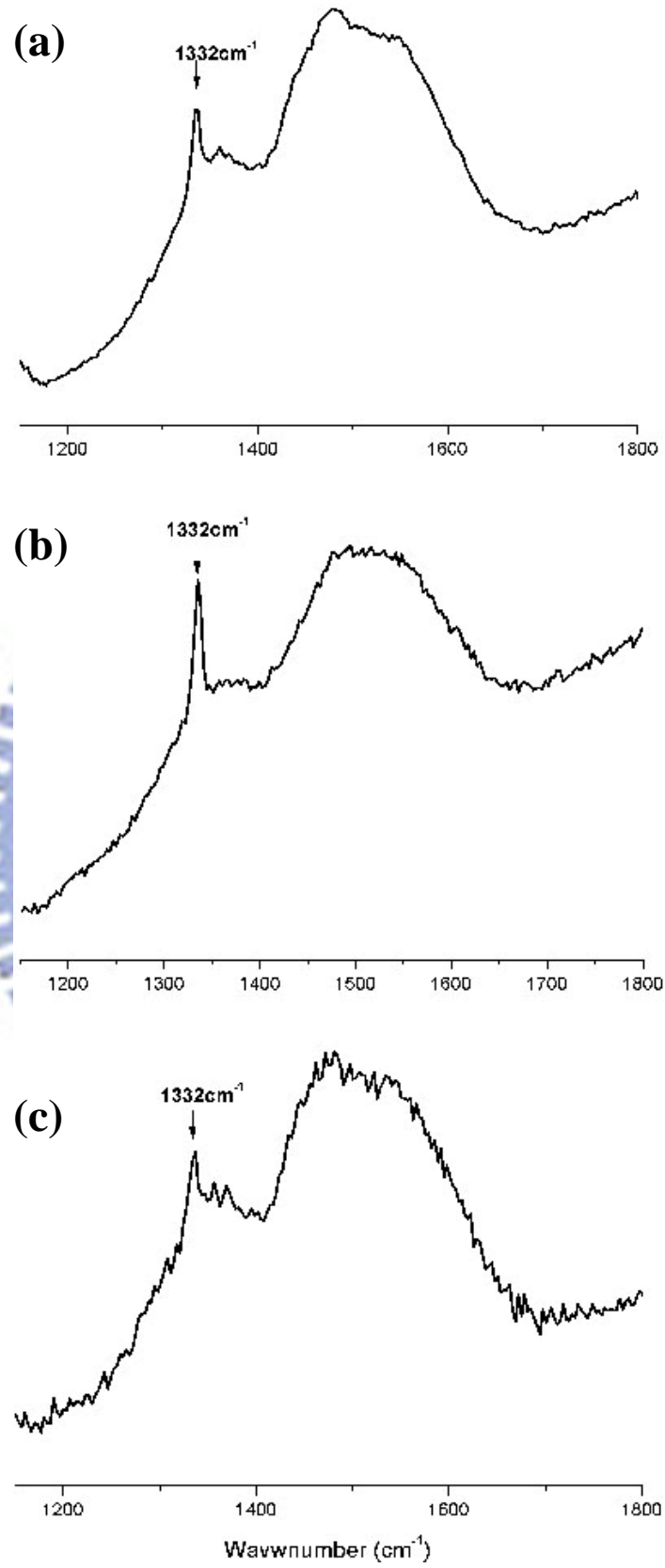


圖 5-12 (a)(b)(c)分別為經偏壓時間 30 sec、1 min、3 min 階段後，所成長之鑽石膜的拉曼分析圖。

### (c) XRD 之晶向分析

圖 5-13 為偏壓時間 30 sec 之碳化矽層試片所成長之鑽石膜的 XRD 分析圖，表面成分除了有鑽石的四個訊號峰外，還有  $2\theta = 94.16^\circ$  的訊號峰 ( $d\text{-spacing} = 0.772\text{\AA}$ )，其繞射峰值比除了鑽石 D(111) 的繞射峰值弱外，皆比其他訊號強，表示此未知物質對於鑽石膜有絕對的影響。將鑽石膜之 D(111) 繞射峰與 D(220) 繞射峰強度比 0.193，比對標準的粉末繞射強度  $D(220)/D(111) = 0.25$  作比對，其值小於 0.25，因此可判定此條件下之碳化矽層試片所成長的膜層(111)晶面取向之鑽石膜。

圖 5-14 為偏壓時間 1 min 之碳化矽層試片所成長之鑽石膜的 XRD 分析圖，其  $D(400)/D(111) = 0.050 > 0.038$  (標準粉末繞射強度  $D(400)/D(111)$  之比值)，表面無石墨碳訊號值的出現，此條件下之碳化矽層試片所成長的膜層為(100)晶面取向之鑽石膜。

註：在圖 5-13 中，在  $2\theta = 94.16^\circ$  之  $d\text{-spacing}$  為  $0.772\text{\AA}$ 。

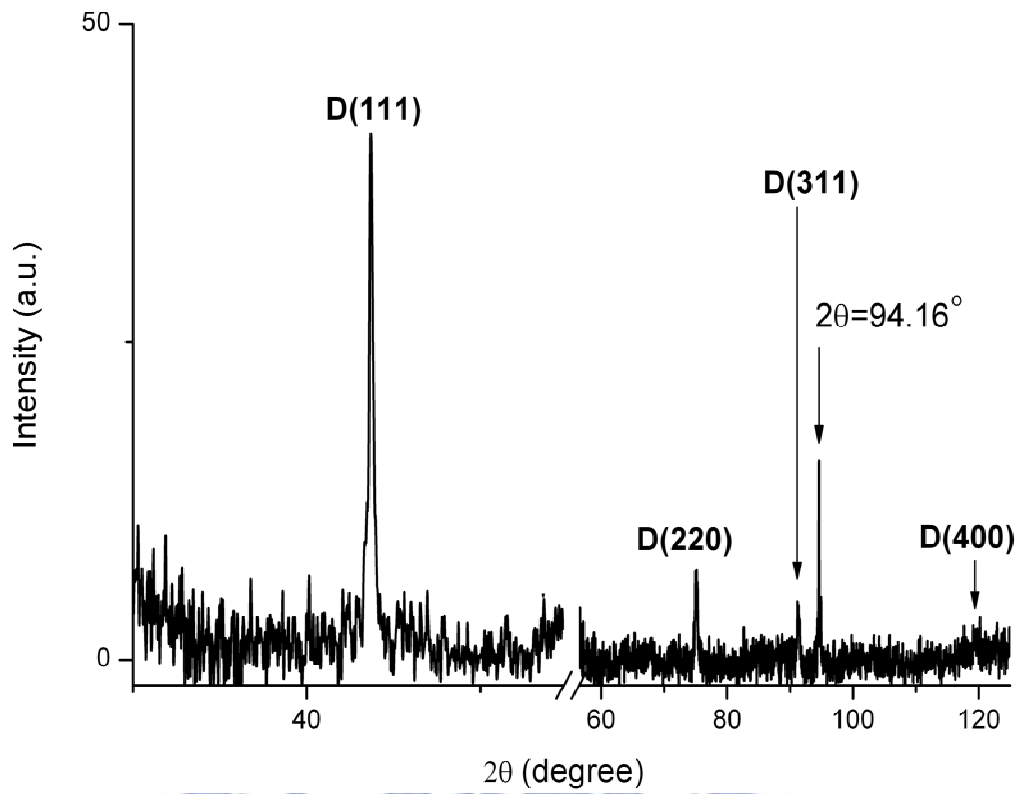


圖 5-13 經偏壓階段 30 sec 之碳化矽層試片所成長之鑽石薄膜之 XRD 分析。

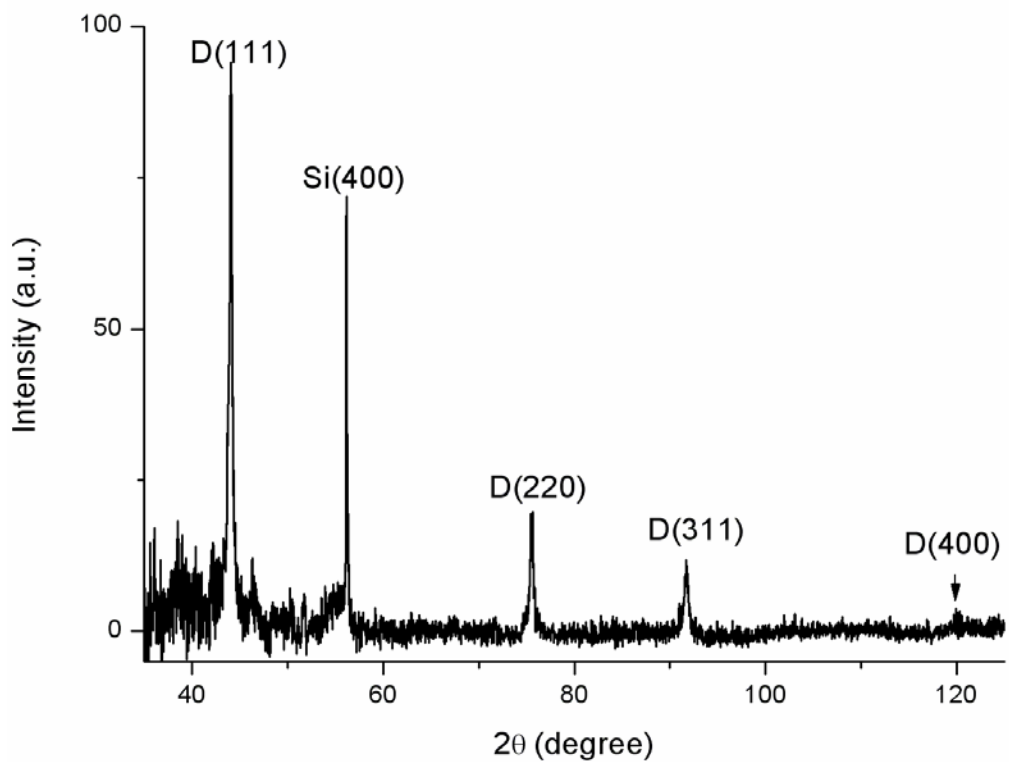


圖 5-14 經偏壓階段 1 min 之碳化矽層試片所成長之鑽石薄膜之 XRD 分析。

#### (d) TEM 之分析

對成長出具有 $\langle 100 \rangle$  texture 之鑽石薄膜作 cross-section TEM 分析，圖 5-15(a)為鑽石薄膜的橫截面影像，可以明顯看到鑽石 Dia (100)與矽基材 Si(100)晶面平行，薄膜厚度約為  $0.8 \mu\text{m}$ 。圖 5-15(b)為對鑽石薄膜以 Dia [110] 軸向所做的擇區繞射圖形(SAD)，可以看到有疊差(stacking fault)的繞射點的產生，由圖 5-16 之 HRTEM 可以看到鑽石膜的晶格以 ABC 三個為一個單位週期性沿著[111]及 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向排列。由圖 5-15(a)可以看到 Dia (100)晶面兩側有 Dia (111)晶面形成，表示(111)面成長速率較快，最後得到具有 $\langle 100 \rangle$  texture 的鑽石薄膜。

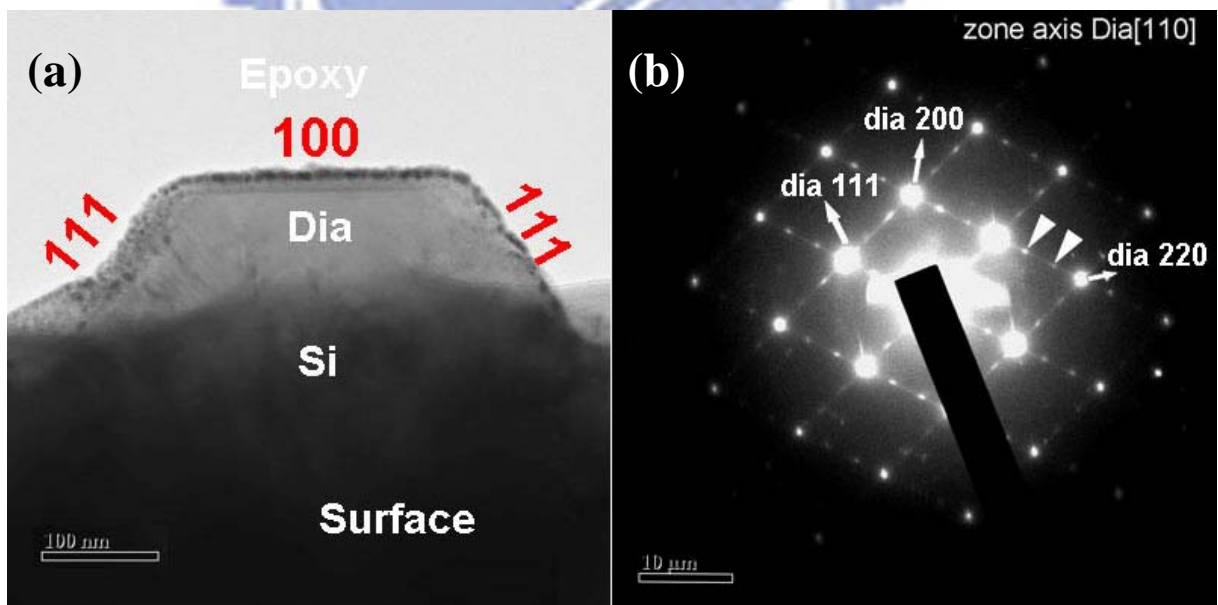


圖 5-15 鑽石薄膜之 cross-section TEM，(a) 橫截面影像，(b) 以 Dia [110] 為軸向之 SAD。

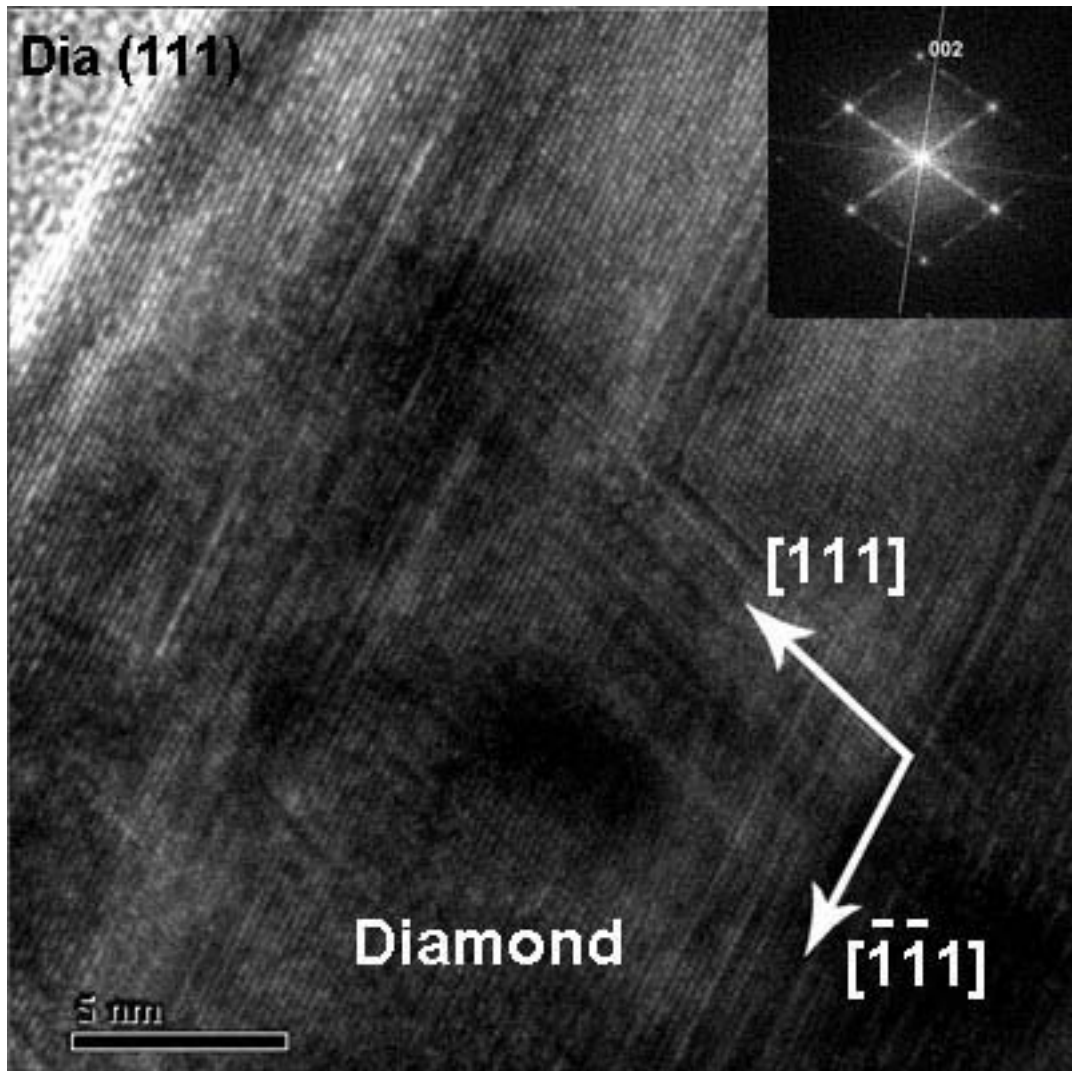


圖 5-16 HRTEM 之影像，小圖為 FFT 繞射圖形。

### (e) 結論

由以上的分析可以整理出幾個結論：

- (1) 從 SEM 分析來看，由不同偏壓時間之碳化矽層試片來成長鑽石膜，可以得到有  $\langle 100 \rangle$  texture 之鑽石薄膜。碳化矽層試片以偏壓時間 1 min 的條件下，所得到之鑽石薄膜之 (100) 晶面所佔的面積比例最高且為均勻膜層。
- (2) 從拉曼光譜分析來看，碳化矽層試片以偏壓時間 1 min 的條件下，其  $sp^2$  鍵結之 D-band 及 G-band 訊號峰值較低，輔以 XRD 分析結果可證實其鑽



石薄膜品質較好。

(3)從 XRD 分析來看，偏壓時間 30 sec 的條件下，所得之鑽石膜為(111)晶面取向；偏壓時間 1 min 的條件下所得之鑽石膜為(100)晶面取向。

(4)從 TEM 分析可知，(100)晶面鑽石晶粒內部有疊差的產生。

(5)前面曾討論甲烷濃度對於鑽石(100)面及(111)面成長的影響<sup>[75]</sup>，本實驗製程所使用之甲烷濃度 1.5 %可能對於(111)面成長速率提升還不夠，使得還是有許多小鑽石結晶顆粒的產生，影響鑽石薄膜的品質。



## 5.4 結論

沿用上電極製程優點在於不需破腔體真空取出上電極，就可以繼續鑽石膜的製程，但由 5.3.1 節證明「沿用上電極製程」傾於無方向性鑽石膜 (non-oriented diamond films) 的形成。改以「取掉上電極製程」可以改善其缺點。在適當的載台高度(即適當的電漿溫度)和適量的甲烷濃度作成長，可以得到具有好的方向性的鑽石膜。

以製備好之碳化矽層作鑽石膜的成長，經過實驗的證明，確實可以提高鑽石膜層  $\langle 100 \rangle$  texture 之比例，但要沉積高方向性磊晶鑽石膜，必須解決幾個問題：減少小顆鑽石晶粒的產生，及降低鑽石膜中  $sp^2$  石墨碳成份的比例，可能必須在上一章討論的碳化矽層的製程中，控制所形成之碳化矽膜層的石墨碳含量為最低，或是完全為  $\beta$ -SiC 的成分，這樣才能使後續的鑽石膜能在沒有  $sp^2$  鍵結物質影響下，成功地成長為高方向性鑽石薄膜(HOD)。

## 第六章 結論

本研究主要探討碳化矽層的製程及其對鑽石膜成長的影響，證實在微波電漿化學氣相沉積連續製程中可以在(001)矽基材上成長出磊晶之立方晶 SiC 層，並於其上成長出<001>方向之鑽石。論文分為兩大部分：前面部分為碳化矽層的製程，主要是藉由對矽基材與鑽石間的碳化矽層的控制，調整微波功率、偏壓時間大小，使此層的顆粒尺寸差異、排列密合度及鑽石成核密度達到最佳的鑽石成核狀態；後面部分為高方向性鑽石膜的製程，主要利用前製程的碳化矽層作鑽石膜的成長，探討不同的條件下的碳化矽層對於鑽石膜成長之影響。以下就這兩部分之結論分別敘述。

### 碳化矽層製程：

可分為兩個階段製程：碳化加熱階段及偏壓形成階段，藉由上電極的使用作製程。由實驗中可以得到下列結論：

- (1) 碳化階段通以低濃度丙烷可以得到含有 Si-C 鍵結成份的碳化層。
- (2) 偏壓階段以丙烷作碳源有助於提升高品質  $\beta$ -SiC 的成長，降低沉積膜層中石墨碳的比例。
- (3) 偏壓階段隨著微波功率的提高，提高製程的溫度，促使沉積物種的表面熱擴散(thermal diffusion)及表面重建(surface construction)，減少了  $\alpha$ -SiC 的形成，促使單相的  $\beta$ -SiC 成長。
- (4) 在適宜的微波功率(800W-900W)及短時間(約 1 分鐘)的施加負偏壓，最

有利於 $\langle 100 \rangle$ 織構的  $\beta$ -SiC 形成。

- (5) 由 TEM 分析結果，證實所製程的碳化矽層與矽基材有磊晶的關係，為  $\beta$ -SiC  $\{111\} // \text{Si}\{111\}$ 。

#### 鑽石膜製程：

由實驗中可以得到幾個結論：

- (1) 在適當的載台高度(即適當的電漿溫度)，和適量的甲烷濃度作一小時的成長，可以得到磊晶比例高達 38%的(100)高方向性鑽石膜。
- (2) 以製備好具有 $\langle 100 \rangle$ texture 之碳化矽層作鑽石膜的成長，經過實驗的證明，確實可以提高鑽石膜層 $\langle 100 \rangle$ texture 之比例，但要沉積高方向性磊晶鑽石膜，必須降低鑽石膜中  $sp^2$  石墨碳成份的比例，可能必須在碳化矽層的製程中，控制所形成之碳化矽膜層的石墨碳含量為最低，或是完全為  $\beta$ -SiC 的成分，這樣才能使後續的鑽石膜能在沒有  $sp^2$  鍵結物質影響下，成功地成長為高方向性鑽石薄膜(HOD)。
- (3) 鑽石  $\{111\}$  晶面及  $\{100\}$  晶面的成長速率，會影響鑽石成長方向參數  $\alpha$  值，在本實驗中製程  $\beta$ -SiC 具有(100)晶面取向，根據 Kawarada 等人實驗結果所建立的鑽石於  $\beta$ -SiC 上成核成長機制之模型(圖 2-20)，有利於鑽石(100)面的成長，但由於製程得到的碳化矽層中尚含有  $\alpha$ -SiC 及石墨碳的成份，因而造成(100)晶面鑽石晶粒內部有疊差的產生，影響到方向性鑽石的成長。

### 未來建議與展望：

在實驗中所製成的碳化矽膜層皆具有兩個<110>方向的 domains，表示鑽石核種會沿著兩個方向延伸成長，若是能夠藉由裁切製成的碳化矽，或是藉由改變製程參數來控制，其變成只有一種 domain，相信對於方向性鑽石的成長率會大大地提升。



## 參考文獻

- [1] 宋健民, “鑽石合成”。
- [2] 宋健民, “超硬材料”, 全華圖書, 台北市, 89 年。
- [3] S. Yugo, T. Kamai, T. Kimura and T. Muto, “Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1036 (1991).
- [4] J. Powell, L. Matus, M. Kuczmariski, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1558 (1987).
- [5] J. Graul, E. Wargner, *Appl. Phys. Lett.*, 21, 67 (1972).
- [6] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>
- [7] <http://www.bud.org.tw/answer/0104/010465.htm>
- [8] H. Liu and D. Dandy, “Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages”, Noyes Publications, New Jersey (1995).
- [9] 陳培麗, 「鑽石及類鑽薄膜簡介」, 科儀新知, 第 2 期, 82-91 頁, 民國 80 年 10 月。
- [10] *Emerging Technologies no.25*, “Diamond Films Evaluating the Technology and Opportunities”, published by Technical Insights, Inc., Englewood/Fort Lee, NJ.
- [11] Michael Shur, “Physics of Semiconductor Devices”, Prentice-Hall (1990).
- [12] P. Bachmann and R. Messier, *C&EN* (1989).
- [13] R. Nemanich et al., “Raman scattering characterization of carbon bonding

in diamond and diamond-like thin films”, J. Vac. Sci. Technol. A, 6, 178 (1988).

[14] H. Hall, “Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the Belt”, Rev. Sci. Instr. 31, 125 (1960).

[15] 蔡明興, “化學氣相沉積鑽石薄膜與其光學性質之研究”國立台灣大學碩士論文, 民國 81 年。

[16] J. Wu, R. Huang, L. Wen, C. Shi “Enhancement of the HFCVD diamond growth process by directed gas flow” Mater. Lett., 32, 143-146 (1997).

[17] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka “Vapor deposition of diamond particle from methane” Jpn. J. Appl. Phys., 21, 4, L832-L837 (1982).

[18] F. Cerio and W. Weimer “Electrostatic probe measurements for microwave plasma-assisted chemical vapor deposition of diamond ” American Institute of Physics Appl. Phys. Lett. 59, 175-179 (2001).

[19] Y. Mitsuda, K. Tanaka and T. Yoshida “American Institute of Physics” Appl. Phys. 67 , 3694-3608 (1990).

[20] Robert F. Davis, Diamond Films and Coatings Development, Properties, and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1992).

[21] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, “Vapor Deposition of diamond particles from Methane”, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L183 (1982).

[22] 董法揆, “雷射誘發經過裂解的乙烯以化學氣相沉積法成長碳化矽及氧

化鎢合成物之拉曼光譜研究” 國立東華大學碩士論文，民國 94 年。

- [23] 李文鴻, “電子迴旋共振化學氣相沉積碳化矽薄膜之低溫成長研究” 國立台灣科技大學博士論文, 民國 90 年。
- [24] F. Normand, J. Arnult, S. Pecoraro, J. Werckmann, “Formation of  $\beta$ -SiC nanocrystals on Si(111) monocrystal during the HFCVD of diamond” *Applied Surface Science*, 177, 298-302 (2001).
- [25] D. Dimitro, D. Papadimitriou, G. Beshkov “Spectroscopic characterization of thin SiC films ” *Diamond and Related Materials*, 8, 1148-1151 (1999).
- [26] J. Lely: *Ber Deut. Keram. Ges.*, 32, 229 (1995).
- [27] Yu. Tairo, and V. Tsvetkov, *J. Crystal Growth*, 43, 209 (1987).
- [28] Yu. Tairo, and V. Tsvetkov, *J. Crystal Growth*, 52, 146 (1981).
- [29] P. Neudeck and J. Powell, *IEEE electron Device Letter*, 15, 63 (1994).
- [30] S. Nishino, Y. Hazuki, H. Matsunami, and T. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2674 (1980).
- [31] L. Hong and C. Wu, *J. CICE*, 31, 79 (2000).
- [32] P. Liaw and R. Davis, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 642 (1985).
- [33] P. Rai-Choudhury, H. Formiguchi, and *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1440 (1969).
- [34] Y. Jungheum, David S. Dandy, *Diamond and Related Mater.*, 9, 439-445 (2000).
- [35] C. Wu, A. J. Fleischman, C. Zorman and M. Mehregany, *Mater. Sci. Forum*,



179, 264-268 (1998).

- [36] B. Wang, W. Liu, G. Wang, B. Liao, J. Wang, M. Zhu, H. Wang and H. Yan, *Material Science and Engineering B98*, 190-192 (2003).
- [37] J. Lander, J. Momsom, *J. Chem. Phys.*, 34, 1403 (1963).
- [38] M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa, "Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> plasma", *J. Am. Ceram.Soc.*, 108, 5780 (1986).
- [39] M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa, "The importance of the positively changed surface for epitaxial growth of diamond at low pressure ", *Jan. J. Appl. Phys.*, 26, 5, 527 (1987).
- [40] I. Watanabe and K. Sugata, "Diamond film synthesized by microwave plasma CVD of ethyl alcohol, etc." *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 ,8, 1397 (1988).
- [41] M. Moore, *Ind. Dia. Rev.* 2, 67 (1985).
- [42] Mark A. Prelas et al., *Handbook of Industrial Diamond and Diamond Films*, New York: Marcel Dekker, Inc., pp10-41, 929-927 (1998).
- [43] B. Spitzyn, and B. Derjaguin, "Problems of Physics and Technology of Wide-Gap Semiconductors", *Akad. Nauk SSSR, Leningrad.*, 22 (1979).
- [44] B. Spitzyn, L. Bouilov, and B. Derjaguin, "Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces", *J. Crystal Growth.* 52, 219 (1981).
- [45] Alix Gicquel et al., "CVD diamond films: from growth to applications", *Current Applied Physics*,, 479-496 (2001).
- [46] S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka and, K. Suzuki, "Epitaxial growth of

diamond thin films on cubic boron nitride {111} surfaces by dc plasma chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* 57, 563 (1990).

- [47] B. Stoner, G. Ma, S. Wolter, W. Zhu, Y. Wang, F. Davis, and J. Glass, “Epitaxial nucleation of diamond on  $\beta$  – SiC via bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition”, *Diamond Relat Mater.* 2, 142 (1993).
- [48] X. Jiang, C. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, and H. Füsser, “Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates”, *Appl. Phys. Lett.* 62, 3438 (1993).
- [49] B. Fox, B. Stoner, D. Malta and P. Ellis, “Epitaxial nucleation, growth and characterization of highly oriented, (100)-textured diamond films on silicon”, *Diamond Related Mater.* 3, 382 (1994).
- [50] K. Ohtsuka, K. Suzuki, A. Sawabe, and T. Inuzuka, “Epitaxial growth of diamond on Iridium”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L1072 (1996).
- [51] K. Ohtsuka, H. Fukuda, K. Suzuki, and A. Sawabe, “Fabrication of epitaxial diamond thin film on Iridium”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L1214 (1997).
- [52] M. Liao, X. Meng, X. Zhou, J. Hu, and Z. Wang, “Nano diamond formation by hot-filament chemical vapor deposition on carbon ions bombarded Si”, *J. Cryst. Growth.* 236, 85 (2002).
- [53] B. Stoner, G. Ma, S. Wolter, and J. 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).

- [54] C. 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).
- [55] H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl and H. Nagasawa, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 583 (1995).
- [56] H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl and H. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, 81, 3490 (1997).
- [57] J. Arnault, “Highly oriented diamond films on heterosubstrates: Current state of the art and remaining challenges”, *Surface Review and Letters*. 10, 127 (2003).
- [58] B. Wang, W. Wang, L. Liao, and J. Xiao, “Experimental and theoretical studies of diamond nucleation on silicon by biased hot filament chemical vapor deposition”, *Phys. Rev. B.* 63, 085412 (2001).
- [59] W. Zhang, X. Sun, H. Peng, N. Wang, C. Lee, I. Bello, and S. Lee, “Diamond nucleation enhancement by direct low-energy ion-beam deposition”, *Phys. Rev. B.* 61, 5579 (2000).
- [60] W. Zhang, X. Sun, H. Peng, N. Wang, C. Lee, I. Bello, and S. Lee, “Diamond nucleation enhancement by direct low-energy ion-beam deposition”, *Phys. Rev. B.* 61, 5579 (2000).
- [61] M. Stammler, R. Stöckel, L. Ley, M. Albrecht, and H. Strunk, “Diamond nucleation on silicon during bias treatment in chemical vapour deposition

as analyzed by electron microscopy”, *Diamond and Related Mater.* 6, 747 (1997).

[62] P. Dennig, and D. Stevenson, “Influence of substrate topography on the nucleation of diamond thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1562 (1991).

[63] S. Yugo, T. Kimura and T. Kanai, *Diamond and Related Mater.*, 2, 328 (1992).

[64] G. Kinchin, & R. Peace, *Rep. Prog. Phys.*, 18, 1 (1955).

[65] B. Stoner and J. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 698 (1992).

[66] T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 4948 (1995).

[67] X. Jiang and C. L. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, 67, p1197 (1995)

[68] 顏志坤, “偏壓輔助化學氣相沉積鑽石-成核和成長之研究” 國立交通大學博士論文, 民國 95 年。

[69] T. Yamamoto, T. Maki and T. Kobayashim, *Appl. Surf. Science*, 117/118, 582-586 (1997).

[70] J. Perrin, O. Leroy, and M. Bordage, *Contrib., Plasma. Phys.* 36, 3 (1996).

[71] M. Kushner, *J. Appl. Phys.*, 91, 114 (1989).

[72] W. Tsang and R. Hampton, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15, 1087 (1986).

[73] J. Legrand, A. Diamy, R. Hrash and V. Hrachova, *Vacuum*, 50, 491 (1998).

[74] C. Pintassilgo, J. Loureiro, G. Cernogora and M. Touzeau, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8, 463 (1999).

- [75] T. Saito, S. Tsuruga, H. Maeda, K. Kusakabe and S. Morooka, *Diamond and Related Mater.*, 6, 688 (1997).
- [76] Jes Asmussen, D. Reinhard, *Diamond Films Handbook*, New York: Marcel Dekker, Inc., p29, p295 (2002).
- [77] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, and P. Koidl, “Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology”, *Diamond Relat Mater.*, 3, 373 (1994).
- [78] C. Sanchez and J. Sibener, “Low-Temperature Growth of Epitaxial  $\beta$ -SiC on Si(100) Using Supersonic Molecular Beams of Methylsilane”, *J. Phys. Chem. B*, 106, 8019-8028 (2002).
- [79] W. Thompson, “Introduction to Transport Phenomena”, Prentice Hall, Upper Saddle River, N. J (2000).
- [80] L. Chang, F. Chen, C. Chen and T. Lin, *Diamond and Related Mater.*, 5, 1282 (1996).
- [81] T. Yamamoto, C. Sato, M. Mogi, I. Tanaka and H. Adachi, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 135, 21-25 (2004).
- [82] D. Dunham, S. Mehlberg and S. Chamberlin, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21, 4 (2003).
- [83] M. Silly, J. Roy, H. Enriquez and P. Soukiassian, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 22, 4 (2004).
- [84] J. Arnault, S. Saada, S. Delclos, L. Intiso, *Diamond and Related Mater.*, 16, 690-694 (2007).

**附錄一 (Cu K $\alpha$  1.54Å)**

<b><math>\beta</math>-SiC (3C-SiC)</b>		<b><math>\alpha</math>-SiC (2H-SiC)</b>		<b>Diamond</b>		<b>Carbon(Graphite)</b>		<b>Silicon</b>	
晶格常數		晶格常數		晶格常數		晶格常數		晶格常數	
a=4.359Å		a=3.081Å c=5.031Å		a=3.526Å		a=2.465Å c=6.721Å		a=5.430Å	
繞射平面		繞射平面		繞射平面		繞射平面		繞射平面	
$2\theta$	結晶面	$2\theta$	結晶面	$2\theta$	結晶面	$2\theta$	結晶面	$2\theta$	結晶面
33.142	111	32.549	100	43.929	111	26.624	002	28.574	111
40.418	200	35.865	101	75.397	220	42.499	100	47.531	220
61.229	220	49.774	102	92.124	311	44.867	101	56.400	311
71.843	311	59.994	110	119.93	400	50.840	102	59.150	222
75.562	222	65.712	103			54.085	004	69.489	400
90.095	400	70.521	200			60.085	103	76.786	331
100.882	331	71.783	112			71.754	104	88.534	422
104.524	420	73.347	201			77.770	110		
120.145	422	81.667	202			83.926	112		
		84.970	104			85.721	105		
						87.381	006		
						94.441	201		