

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

偏壓法於非導體基材成長磊晶鑽石之研究(2/2)

計畫類別： 個別型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2216 - E - 009 - 006 -

執行期間： 88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

計畫主持人：張 立

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立交通大學材料科學工程系

中 華 民 國 89 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

偏壓法於非導體基材成長磊晶鑽石之研究(2/2)

Heteroepitaxial growth of diamond on nonconducting substrates by biasing enhanced method

計畫編號：NSC 89 - 2216 - E - 009 - 006

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：張立 交通大學材料科學工程系

計畫參與人員：張德富、盧俊安、莊坤霖、陳懋榮、陳厚光
交通大學材料科學工程系

一、中文摘要

利用偏壓輔助孕核之微波電漿化學氣相沈積法分別於 6H-SiC (0001) 碳面、GaN 及 Si (001) 單晶基材上成長出織構鑽石薄膜。6H-SiC 與 GaN 單晶基材因導電性差，在微波電漿化學氣相沈積法之環境下施以負偏壓輔助孕核所得成核密度不高，故難以合成連續之鑽石薄膜。在 300V 正偏壓的環境下輔助孕核，結果得到極高的成核密度並可合成連續之鑽石薄膜。拉曼光譜在 1332 cm^{-1} 處有一明顯之峰值，由此可證實鑽石膜的生成。經由掃描式電子顯微鏡在 6H-SiC 與 GaN 基材上觀察得到鑽石膜之表面形態多為 (001) 織構，而在 Si 基材上則可觀察到 (001) 及 (111) 織構之鑽石薄膜，6H-SiC、GaN 及 Si 單晶基材在正偏壓輔助孕核條件下所得鑽石薄膜的成核密度均大於 $1 \times 10^7\text{ cm}^{-2}$ 。最後利用穿透式電子顯微鏡觀察鑽石與基材之界面 TEM 影像，可看出鑽石沈積於 6H-SiC 與 Si 基材的情形。

關鍵詞：正偏壓、微波電漿、鑽石薄膜

Abstract

Diamond growth on 6H-SiC, GaN and Si substrates has been done by biasing enhanced method in microwave plasma chemical vapor deposition. It has been found that negative biasing results in a low nucleation density of diamond, while positive biasing can have a higher density than $1 \times 10^7\text{ cm}^{-2}$. Raman spectroscopy shows diamond characteristic peak at. Scanning electron microscopy shows most of diamond grains are oriented in (100) direction. Cross-sectional transmission electron microscopy also reveals that diamond can directly grow on the SiC and Si substrates.

Keywords: positive bias, microwave plasma, diamond film

二、緣由與目的

鑽石因具有極的高硬度、高導熱係數、極高的絕緣性、高抗酸鹼能力、對輻射線的抵抗力和高能隙等特性，故主要應用的領域有：切削工具、研磨器材、保護層、光學元件、高溫電子元件等應用。微波電漿化學氣相沈積法可用來沈積多晶鑽石薄膜，但若基材未經處理，則一般而言孕核密度接相當低，就矽基材來講，孕核密度不超過 10^5 cm^{-2} [1]。為了提高成核密度，Yugo 等人提出利用偏壓輔助孕核的方式方式，於是可以得到相當高的成核密度[2]。許多人所做的結果，負偏壓有較佳的孕核密度及方向性，正偏壓的結果則較不理想，故正偏壓輔助孕核法很少人投入研究。對 6H-SiC 與 GaN 而言，由於導電性差，故在負偏壓下孕核密度不高，是以本實驗選用 6H-SiC 與 GaN 為基材，冀望能利用正偏壓於導電性差的基材上得到較好的結果。此外亦選用矽單晶作為沈積基材，一方面可作為本實驗之對照，另一方面則可得知在正偏壓的環境下可否得到高密度及高方向性的鑽石薄膜。而在矽基材上成長鑽石時，通常在矽基材與鑽石之間有一層立方晶之碳化矽[3-4]，且此層碳化矽之品質會直接影響鑽石的品質。碳化矽有許多不同晶體結構，其中 6H-SiC 和 3C-SiC 之最密堆積面就晶體學來講是相同的。而在 β -SiC 單晶基材上可直接成長出品

質良好的磊晶鑽石[5-8]，但 β -SiC 單晶基材不易取得，故本實驗選用商用之 6H-SiC 單晶基材來沈積出高品質的鑽石薄膜。GaN 基材上目前為止上無人嘗試，另外 GaN 跟 6H-SiC 都屬於六方晶系之結構，所以鑽石沉積於此兩種基材之結果亦可比較。

三、結果與討論

實驗分別在 6H-SiC (0001) 礮面、與 GaN 及 Si(001) 面單晶基材上進行鑽石薄膜之沈積，其中 6H-SiC 由 Sterling Semiconductor 公司所提供，試片大小為 3 mm x 10 mm，表面為 (0001) 礮面之鏡面拋光；GaN 試片則是用 MOCVD 成長出；而 Si 則為 (001) 面之鏡面拋光，試片大小為 10 mm x 10 mm。試片在進行沈積前先用氫氟酸清洗試片表面已去除氧化層，並用丙酮清洗試片表面 10 分鐘去除碳氫化合物，再送進微波電漿化學氣象沈積之裝置內進行沈積。裝置之微波源為 2.45 GHz 之微波產生器，使用之氣體則為氫氣和甲烷，試片置於 Mo 基座上，正上方懸掛一直徑 2 cm 之 Mo 圓盤做為正電極，二者距離為 3 mm，沈積條件詳見表一。

| 基材 參數 | 6H-SiC(礮面)、GaN、Si |
|--------------------------|-------------------|
| 功率 (W) | 500 |
| 壓力 (torr) | 20 |
| 偏壓大小 (V) | +300 |
| 偏壓濃度 (CH ₄ %) | 4 - 5 |
| 偏壓時間 (min) | 20 - 30 |
| 成長濃度 (CH ₄ %) | 0.5 - 1 |
| 成長時間 (hrs) | 4 |

沈積後之試片，利用 SEM、拉曼光譜及 TEM 進行分析，SEM 用來觀察試片之表面形態、估計試片厚度及計算孕核密度，拉曼光譜則可證實鑽石的存在及分析鑽石之品質，最後利用 TEM 觀察鑽石與基材之界面情形。

圖 1 為基材是 6H-SiC，偏壓時甲烷濃度 5%，偏壓時間 20 分鐘之試片，圖 1a 為鑽石薄膜之截面 SEM 影像，影像可量測出鑽石薄膜之厚度約 2.35 μm ，由成長時間為 4 小時來推算，其沈積速率每小時約 0.5-0.6 μm ，由影像可看出鑽石薄膜為柱狀

晶結構。平均晶粒尺寸約 350nm，相當於成核密度為 $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。圖 1b 為其拉曼光譜圖，由圖可看出在 1332 cm^{-1} 處有一明顯之峰值，故可確定其為鑽石。

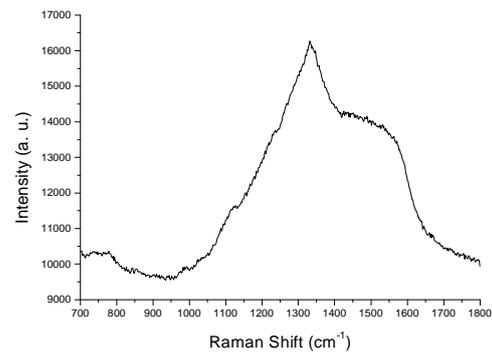
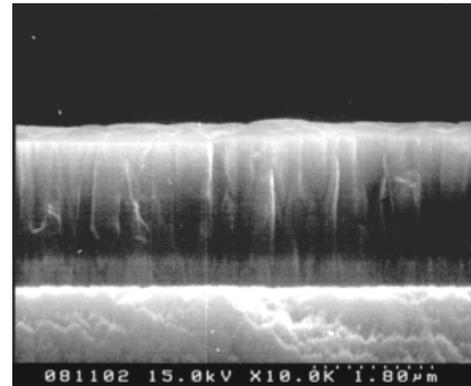


圖 1 基材為 6H-SiC，偏壓濃度 5%，偏壓時間 20 分鐘之試片。(a) 截面 SEM 影像 (b) 拉曼光譜

圖 2 為 6H-SiC 為基材之試片，圖 2a 及圖 2b 分別為偏壓時間 30 分鐘及 20 分鐘之 SEM 影像，其中我們可清楚觀察到二者均呈現出鑽石 (001) 的織構方向，而其成核密度皆大於 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。由影像可觀察到，大部分晶粒成長面平行於基材，其與基材的方位關係為 6H-SiC (0001) 面 // 鑽石 (001) 面。比較二者發現，偏壓時間 30 分鐘的試片鑽石晶粒尺寸較大，且成核密度較高。而二者之鑽石晶粒方向性排列都不是很明顯，故應為多晶之鑽石薄膜。

圖 3 基材為 (001) 矽晶片之試片之中央處之 SEM 影像，呈現出鑽石 (001) 面，成核密度大於 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 。

圖 4 左邊為基材是 6H-SiC，偏壓時甲烷濃度 5%/偏壓時間 30 分鐘之試片截面 TEM 影像，影像顯示出鑽石直接沈積於 6H-SiC 基材上。右圖為基材是 Si 的試片之截面 TEM 影像，結果亦顯示出鑽石直接沈積於 Si 單晶上。

圖 5 是 GaN 基材上於偏壓階段用 4%CH₄ 成長階段 0.5% CH₄ 所得到的鑽石影像，成核密度約 10⁸ cm⁻²，有很明顯方形晶粒出現，其方向多呈 100 面。之所以有較 SiC 整齊之結果，可能是因為 CH₄ 濃度較低的緣故。

由以上的結果可以知道，利用正偏壓輔助孕核法可以在 6H-SiC、GaN 及 Si 單晶基材上成功的長出鑽石薄膜，且孕核密度皆大於 1x10⁷ cm⁻²，但由方向性上來看，仍看不出正偏壓對方向性的影響，這有可能是因為電子撞擊試片表面而非離子的緣故。未來的目標則將放在利用正偏壓改善其成核方向，配合方向性成長，於 6H-SiC 及矽單晶基材長出磊晶之鑽石薄膜。

四、計畫成果自評

本計畫嘗試在非導體基材上成長鑽石結果顯示偏壓法是可行的方式，但是必須用正偏壓而非負偏壓。雖然射頻偏壓無法嘗試，但是成果仍可做到磊晶於 SiC 與 GaN 之上，另外也在銅與 CoSi₂/Si 等基材上鍍鑽石探討偏壓條件對鑽石成核之影響，並就上述之結果整理已投稿於國際期刊兩篇，另撰寫中的有兩篇。參與之碩博士生計有 5 位。

五、參考文獻

1. B. R. Stoner, G. H. M. Ma, S. D. Wolter, and J. T. Glass, Phys. Rev. B, 45(1992) 11067.
2. S.Yugo, T. Kimura and T. Kanai, Diamond and Related Materials, 2,(1992)328.
3. H. Maeda, M. Irie, T. Hino, K. Kusakabe and S.Morooka,J.Mater. Res.,10(1995)158.
4. W. Kulisch, L. Ackermann, and B. Sobisch, Phys. Stat. Sol. (a), 154(1996)15.
5. B. R. Stoner and J. T. Glass, Appl. Phys. Lett., 60(1992)698.
6. H. Kawarada, T. Suesada, and H. Nagasawa, Appl. Phys. Lett.,66(1995)583.
7. T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa, and H. Kawarada, Jpn. J. Appl. Phys.,34(1995)4898.
8. H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl, and H. Nagasawa, J. Appl. Phys.,81(1997)3490.

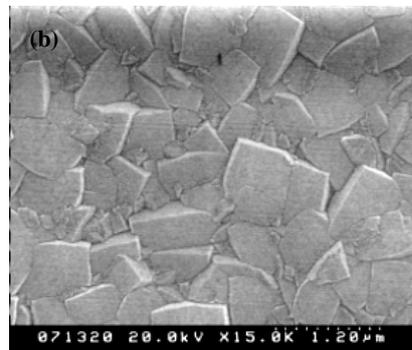
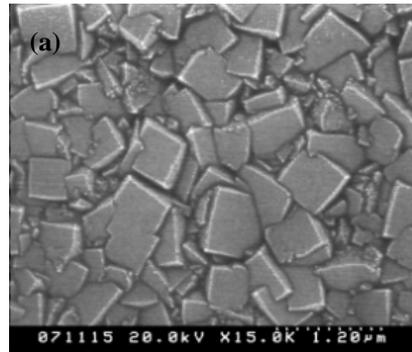


圖 2 基材為 6H-SiC 之試片(a) 偏壓 30 分鐘 (b) 偏壓 20 分鐘 之 SEM 影像

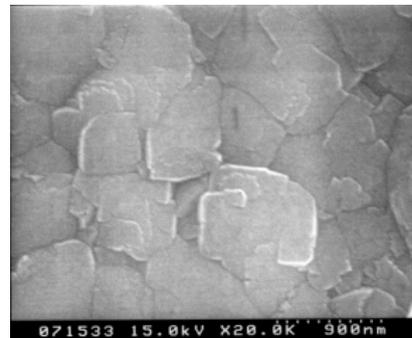


圖 3 Si 基材中央之 SEM 影像

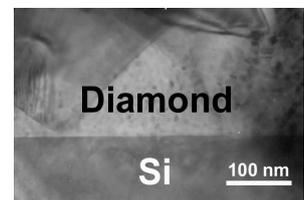
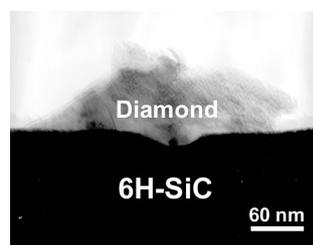


圖 4 XTEM 影像

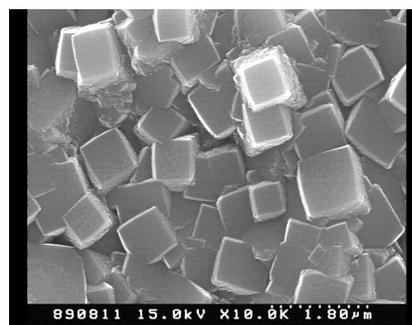


圖 5 GaN 基材上之鑽石 SEM 影像