

偏壓輔助成核對多晶 CVD 鑽石成長之影響

李世鴻 焦繼葳

大葉大學電機工程學系

彰化縣大村鄉山腳路 112 號

摘要

本研究藉由改變偏壓輔助成核階段中包括偏壓時間、偏壓大小、碳氫濃度比、壓力等各種沉積參數，以探討偏壓輔助成核 (bias-enhanced nucleation, BEN) 對於多晶 CVD (chemical vapor deposition) 鑽石成長的影響，並探討個別參數對於多晶鑽石成長之影響。多晶鑽石是以微波輔助化學氣相沉積 (microwave assisted chemical vapor deposition, MACVD) 來成長，而其結構性質及電子性質則是由掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM)、拉曼光譜 (Raman spectroscopy)、及電導率來進行量測。最佳 BEN 參數組合包括微波功率 (1000W)、反應時間 (1.5hr)、碳氫濃度比 (2.5%)、偏壓 (-100V)、壓力 (50torr) 被採用作為本研究的起點。首先由實驗數據我們可發現，所成長的的鑽石薄膜的結構性質與電子性質之間有一致的趨勢，即拉曼光譜中在波數具有較小的 FWHM (full width height maximum) 與較大峰值背景值比的鑽石薄膜理應具有較佳之鑽石結晶結構，而相對應的電導率則會急遽降低，顯現出本微鑽石半絕緣的性質。而薄膜的成長速率則與薄膜的結構及電子性質之間並沒有明顯的關聯性存在。相較於無 BEN，我們發現無論就結構性質、電子性質或成長速率而言，鑽石薄膜的性質都有明顯改善的現象。我們發現在 BEN 階段中，無論偏壓大小、偏壓時間、碳氫濃度比、壓力等參數都會顯著影響所沉積鑽石薄膜的結構性質及電子性質，並且對不同沉積系統都會有其最佳的參數組合。

關鍵詞：偏壓輔助成核，微波輔助化學氣相沉積，多晶鑽石

The Effects of Bias-Enhanced Nucleation (BEN) on the Growth of Polycrystalline CVD Diamond Films

SHIH-FONG LEE and CHI-WEI CHIAO

Department of Electrical Engineering, Dayeh University

No. 112, Shanjiao Rd., Dacun, Changhua, Taiwan 51591, R.O.C.

ABSTRACT

In this study, process parameters such as the bias voltage, duration, carbon-hydrogen concentration ratio, and pressure during the bias-enhanced nucleation (BEN) stage were varied to study the effects of BEN on the growth of polycrystalline diamond films. A structural and electronic characterization of the diamond films was implemented with scanning electron microscopy (SEM),

Raman spectroscopy and conductivity measurements. The optimum combination of BEN process parameters including microwave power (1000W), BEN duration (1.5 hr), carbon-hydrogen concentration ratio (2.5%), bias voltage (-100V), and pressure (50 torr) was used as the starting point for this study. Our experimental results revealed that the structural and electronic properties are mutually consistent. I.e., diamond films with a smaller FWHM (full width height maximum) and a larger background value in their Raman spectrographs are considered to have better crystalline structures; moreover, their corresponding conductivities exhibiting the semi-insulating property of an intrinsic diamond decrease rapidly. The results also indicated that there is no clear relationship between the growth rate of films and their structural and electronic properties. When compared to diamond films grown without BEN, polycrystalline diamonds grown with BEN all exhibit definite improvement in structural and electronic properties as well as in their growth rates. Furthermore, it was found that the bias voltage and duration, the carbon-hydrogen concentration ratio, and the pressure during the BEN stage can affect the structural and electronic properties of deposited diamond films; moreover, depending on the deposition system design, there is an optimum combination of process parameters that yields the best polycrystalline diamond films.

Key Words: bias-enhanced nucleation (BEN), microwave-assisted chemical-vapor deposition (MACVD), polycrystalline diamond

一、簡介

90年代初期，Yugo、Stoner等人 [4, 5] 成功地以負偏壓 (negative bias) 效應鍍出高指向性、高品質的鑽石薄膜。他們認為負偏壓會造成碳物種之動能增加，有效的撞擊矽基板，造成 β -SiC 生成，如此降低了表面能障與晶格之差異，因此可成長方向性佳的鑽石薄膜。Stoner 等人 [4] 更進一步發現，當除去負偏壓時，在基板上不再有鑽石成核，而只會在原有的鑽石核進行成長過程。在偏壓輔助成核中，矽基板上可以偵測到 SiC (碳化矽) 的存在，而在 SiC 與鑽石核中間會存在少部分的非晶碳成份，因此他們相信這些非晶碳成份對鑽石會有一定的影響。

在 Stöckel 等人 [3] 的研究中，發現 SiC 會先形成於矽基板上，而碳會被次植入 (subplantation) 到 SiC 之中造成過飽和 (supersaturation) 的碳層，然後在 SiC 中會形成與 SiC 相關方向性的鑽石核。最後在負偏壓的情況下 SiC 會被蝕刻，使得上述存在 SiC 中的鑽石成核中心 (nucleation centers) 暴露到表面，然後接著以這些鑽石核為基礎進行鑽石成長。Stöckel 等人 [2] 觀察到在微波電漿輔助 CVD (chemical vapor deposition) 的偏壓成核過程中的偏壓電流與電漿的形狀，基板表面的化學與結晶特性及成核密度皆有關係。他們發現鑽石成核時，在基板表面上會有很亮的電漿鞘 (plasma sheath) 形成，同時這電漿鞘會提高鑽石的成核。在沒有電漿鞘的區域就不會有鑽石核形成，偏壓輔助成核時

的電漿鞘現象，在電漿鞘區域中基板都會有一層很薄的 SiC 層。在 Stöckel 等人的實驗中發現有很明顯的碳 (C) 的次植入，在 SiC 中形成鑽石成核中心，同時在偏壓下，Si 及 SiC 的蝕刻效應會帶來較多的鑽石成核中心出現在表面。

然而，Garcia 等人 [1] 在矽基板上的偏壓輔助鑽石成核，發現 SiC 的形成與鑽石成核沒有直接的關係，主要是考慮到在表面上碳物種的吸附與擴散的動力學機制。

二、實驗方法

本研究使用微波輔助化學氣相沉積 (microwave assisted chemical vapor deposition, MACVD) 系統來成長多晶鑽石薄膜。MACVD 系統包含有反應氣體輸送系統、真空系統、反應沉積系統、微波電源供應系統以及冷卻循環系統等五個主要系統。圖 1 為化學氣相沉積 (CVD) 鑽石的成長模型圖。反應沉積系統是由石英管、石墨載台 (置於不鏽鋼基座上，放置沉積樣本用的) 以及真空壓力計所組成的。反應室採用高 262mm、內徑 44mm，外徑 48mm 石英管，並置入導波管之空腔 (cavity)。將樣本以伸縮桿 (holder) 調整置於空腔中心位置的石墨載台上 (直徑 39.3mm、厚 7mm)，通入反應氣體氫氣與甲烷，由石英管上方進入真空爐腔，之後被微波振盪解離，在樣品上方產生電漿團。其中以伸縮桿所支撐的基座及樣本載台是不鏽鋼及石墨所組成的，矽基板最大沉積面積為 4cm^2 。而位於反應室旁之導波管有預留一個視

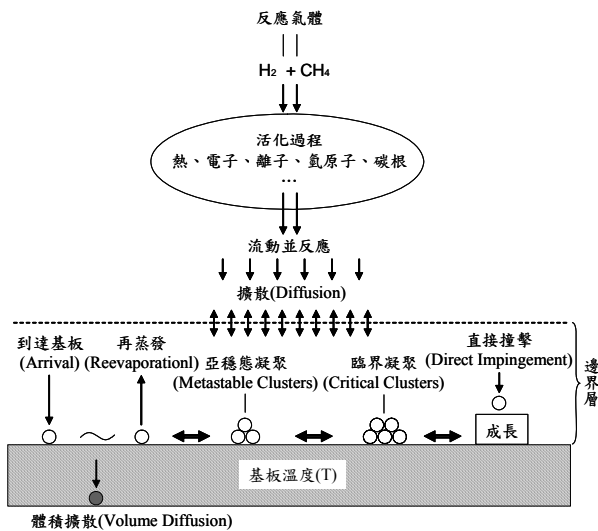


圖 1. 化學氣相沉積 (CVD) 鑽石成長模型

窗以利觀察電漿情形並量測溫度。偏壓系統之設計為在基座加裝一電極，其電壓可控制在 $\pm 180V$ 範圍，其中不鏽鋼基座與伸縮桿中間以不導電的陶瓷做絕緣用以避免短路。

微波電源供應系統是由一個提供微波產生器電源的電源供應器、微波產生器及微波導波管所組成。微波產生器是採用法國 SAIREM 公司所設計製造的 GMP-12T 型微波電源供應器及微波產生系統所組成的，其微波頻率為 $2.45GHz$ ，最大功率 $1200W$ 。微波藉由內層鍍銅之導波管被輸送至石英反應區，藉由調整導波管上的調諧器及柱塞，可使反射波減低至最小，以得到所須之圓形球電漿。循環冷卻系統是由抽水馬達、冷卻水、循環冷卻管路以及儲水桶所組成，目的是在於冷卻鑽石薄膜沉積反應時所產生的高溫。

本研究使用甲烷 (CH_4) 與氫氣 (H_2) 作為反應氣體，反應氣體甲烷及氫氣被解離形成電漿狀態，以利沉積鑽石薄膜的進行。甲烷提供鑽石薄膜所須的碳原子，而大量的氫氣則可蝕刻石墨。反應氣體之流量控制系統是透過質流控制器 (mass flow controller, MFC) 來精確控制，氫氣流量為 $0\sim 200sccm$ ，而甲烷流量為 $0\sim 20sccm$ 。氣體在管路末端被充分混合後，再被導入反應腔之中。真空系統由機械式真空幫浦將真空抽至 $10^{-2}torr$ 以下。機械式真空抽氣幫浦經由金屬真空套管以及真空閥門連接至反應沉積系統，可將反應沉積系統抽真空至成長鑽石薄膜所需的低壓真空。真空閥門則控制成長鑽石薄膜時反應沉積系統內的反應氣體壓力。

我們使用拉曼光譜 (Raman spectroscopy) 來量測薄膜

中原子間鍵結能量，拉曼光譜是唯一可以確定鑽石結構的指紋量測。在拉曼光譜圖中，在波數 $1332cm^{-1}$ 處是鑽石的特徵峰，而在波數 $1580cm^{-1}$ 附近則是石墨的特徵峰。因此藉由觀察這兩個特徵峰值的相對高度及寬度，就可以推測薄膜品質的好壞。為了獲得數量化的比較，我們從拉曼光譜中計算出每個測試樣本的半高寬 (full width height maximum, FWHM)，以及拉曼光譜中在波數 $1332cm^{-1}$ 處的共價鍵峰值與波數 $1320cm^{-1}$ 之間背景訊號極大值間的比值，並稱之為「峰值背景值比」。此外，我們也使用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 來觀察鑽石薄膜的表面結晶形態及晶粒尺寸。而鑽石薄膜厚度的量測，則是由側面的電子顯微鏡圖依照比例尺的比例來計算得知。

在電性量測方面，我們主要量測鑽石薄膜的電導率。在鑽石薄膜上蒸鍍金屬電極作為量測接點使用。在蒸鍍金屬之前，須先將薄膜的表面導電層蝕刻，以確保所量測的數據為鑽石薄膜本體的電導率。而量測電導率時是使用 Keithley 617 電性儀來提供 $90V$ 電壓並量測電流，再經過計算轉換而求得電導率 σ 。

三、實驗結果及討論

在本實驗中，鑽石薄膜沉積過程主要被分為四個階段，分別是：(1) 拋蝕表面；(2) 偏壓輔助成核；(3) 成長 I 及 (4) 成長 II 階段。拋蝕表面是在預處理後開始成長之前，將基板先置於氫電漿之下拋蝕，以清除基板表面的氧化物及雜質。拋蝕是在下列固定參數下進行： H_2 流量 $160sccm$ 、微波功率 $1000W$ 、壓力 $50torr$ 、時間 $10min$ 。

偏壓輔助成核讓 CVD 鑽石製程有了較容易控制晶粒大小及消除成長初期鑽石膜不夠緻密的問題。在這個成長階段中，我們故意提高碳氫濃度的比值的比例達 2.50% ，使反應腔裡氣體分子的含碳量提高，並在矽基板上外加一偏壓，該偏壓所產生的電場吸引解離的氫原子及碳原子，加速撞擊矽樣本表面，使得在矽基板上鍵結成碳化矽、鑽石核及碳化物層等界面層，使得矽樣本與預先摻雜的鑽石顆粒相互鍵結，鑽石顆粒彼此間的鍵結亦然。

成長階段可分為 I 與 II 兩個階段，其中成長 I 階段的壓力較成長 II 階段來得低。成長 I 階段屬於低溫電漿的階段，亦即電漿中電子溫度遠大於離子溫度，又稱為非平衡電漿；而成長 II 階段則是屬於高溫電漿，又稱為熱平衡電漿的階段。在成長 I 階段中，成核的速率及密度增加，但雜質不易

去除，所成長的顆粒也較小；而在成長 II 階段中，基板溫度較高，所成長的顆粒較大。這是由於成核速率小，而成長速率較大之故，同時結晶性質也較佳。在本研究中，我們將專注於 BEN (bias-enhanced nucleation, 偏壓輔助成核) 階段製程參數的影響，並將成長 I 與 II 階段的參數予以固定。在成長 I 階段的壓力為 50torr，持續時間為 1.5hrs，而在成長 II 階段的壓力則是 100torr，持續時間為 17hrs。其它的參數則都相同，皆為碳氫濃度比 0.625%、微波功率 1000W、無偏壓。這些參數在之前研究中已被驗證為本實驗設備的最佳成長參數。為了探討偏壓輔助成核對於多晶鑽石薄膜成長的影響，我們改變 BEN 時間 (1.0hr、1.5hrs、2.0hrs)、碳氫濃度比 (1.25%、2.5%、3.75%、5.0%)、偏壓 (0V、-50V、-100V、-150V)、壓力 (20torr、50torr、100torr)，並探討個別參數對於多晶鑽石成長之影響。

首先我們在 BEN 階段裡固定微波功率 (1000W)、偏壓大小 (-100V)、碳氫濃度比值 (2.5%)、反應壓力 (50torr)，而改變反應時間，來分析其對鑽石薄膜成長的影響。圖 2 為偏壓時間分別為 1.0hr、1.5hrs、2.0hrs 所得到多晶鑽石之 SEM 圖，圖 3 則是相對應的拉曼光譜圖，而其結果則被整理於表 1 中。當外加偏壓時，該偏壓所產生的電場會吸引解離的氫原子及碳原子，加速撞擊矽樣本表面，使得在矽基板上鍵結成碳化矽、鑽石核及碳化物層等界面層。當偏壓沉積 1.0hr 時，從圖 2 我們可發現前處理預留的鑽石晶種的表面形態已成渾濁且無晶形，從圖 3 也可發現在波數 1180cm^{-1} 有因偏壓而沉積的微晶結構鑽石核，而在波數 1560cm^{-1} 有非晶質碳 (a-C, sp^3)。當 BEN 時間被延長到 1.5hrs 時，微晶結構鑽石核依然存在，但非晶質碳卻消失了。我們推斷在這 1.5hrs 內，氫原子持續地在反應過程中扮演蝕刻碳鍵的角色，因時間的增加而能充分的形成 sp^3 之 C-H 於表面，因而穩定了鑽石之成長。觀察表 1 量測數據，此時不僅鑽石薄膜的結構 (FWHM、峰值背景值比) 獲得改善，電導率也顯著地降低。

接著我們推測，若再將 BEN 時間延長至 2.0hrs 或更長，是不是就會更好呢？然而當我們嘗試將 BEN 階段的偏壓時間延長至 2.0hrs 時，卻發現並非如此。當偏壓過程時間太長，則會在原鑽石核晶種上繼續成核，造成所謂「二次成核現象」(second nucleation)，形成如圖 1 所見的形態，且由圖 3 來看，在波數 990cm^{-1} 的矽-碳 (Si-C) 鍵結變得較為明顯。這是因為在碳氫濃度比為 2.50% 且長時間的偏壓環

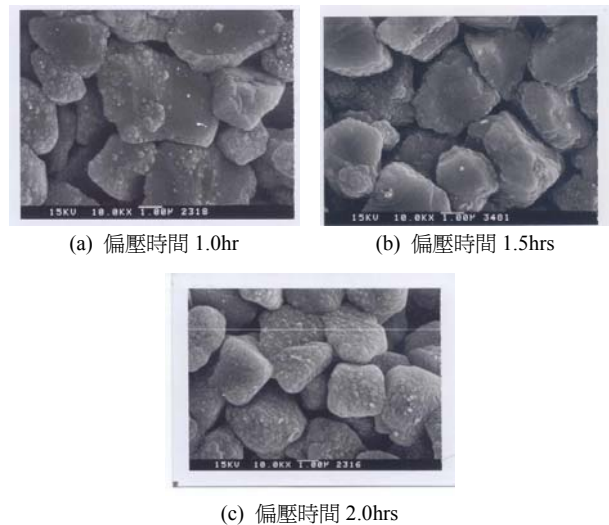


圖 2. 改變 BEN 的偏壓時間所得到多晶鑽石之 SEM 圖

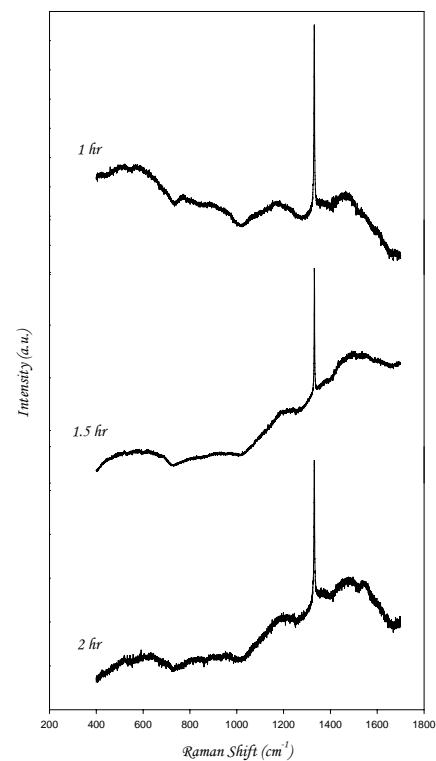


圖 3. 改變 BEN 的偏壓時間所得到多晶鑽石之拉曼光譜圖

表 1. 改變 BEN 的偏壓時間對鑽石薄膜的影響

時間 (hr)	FWHM (cm^{-1})	峰值背景值比	電導率 ($\Omega\text{-cm}$) ⁻¹	薄膜厚度 (μm)
2.0	4.2297	1.0981	4.8314×10^{-10}	5.5721
1.5	2.2211	3.4427	2.1898×10^{-11}	4.5821
1.0	2.7174	1.8798	2.3484×10^{-8}	3.3036

境下，大量碳的取代及插入在矽結晶結構組成中造成缺陷（波數 475cm^{-1} 及 495cm^{-1} ），並且與矽-碳鍵結（波數 990cm^{-1} ）同時並存。

從表 1 的量測數據，亦可看出 BEN 階段偏壓 2.0hrs 的樣本，其薄膜品質（FWHM、峰值背景值比）相較於偏壓 1.0hr 及 1.5hrs 的樣本，則顯得不理想，雖然電導率相較於 1.5hr 的薄膜只增加 22 倍左右。而 BEN 階段偏壓 2.0hrs 的薄膜厚度也因長時間大量碳的取代及插入，使得薄膜厚度相較於 1.5hrs 增加了 $0.99\mu\text{m}$ 。

甲烷為鑽石成相之碳源，由於甲烷濃度的改變，將會影響到甲烷與氫氣被裂解成活性基的量，而造成薄膜性質的差異。因此，再來我們在 BEN 階段裡固定、微波功率（1000W）、偏壓大小（-100V）、反應壓力（50torr）及時間（1.5hrs），而改變碳氫濃度比值，來分析其對鑽石薄膜成長的影響。本實驗設定甲烷濃度 1.25~5.00%，在其它條件不變的情況下，探討甲烷濃度對鑽石薄膜成核與成長的影響。圖 4 當 BEN 階段的碳氫濃度比分別為 1.25%、2.50%、3.75%、5.00% 所得到多晶鑽石之 SEM 圖，圖 5 則是相對應的拉曼光譜圖，而其結果被整理於表 2 中。

由圖 4 可看到，當降低甲烷濃度時，薄膜呈現鑽石晶形良好的結晶形態，而隨著甲烷濃度的增加，結晶之表面形態逐漸模糊。從表 2 的量測數據我們得知，隨著甲烷濃度增大（碳氫濃度比增加），其半高寬（FWHM）也增大，因此薄膜之品質隨著甲烷濃度的增加而劣化。由圖 5 之拉曼光譜更可得到證明。當甲烷濃度低時，其鑽石的拉曼吸收峰相當

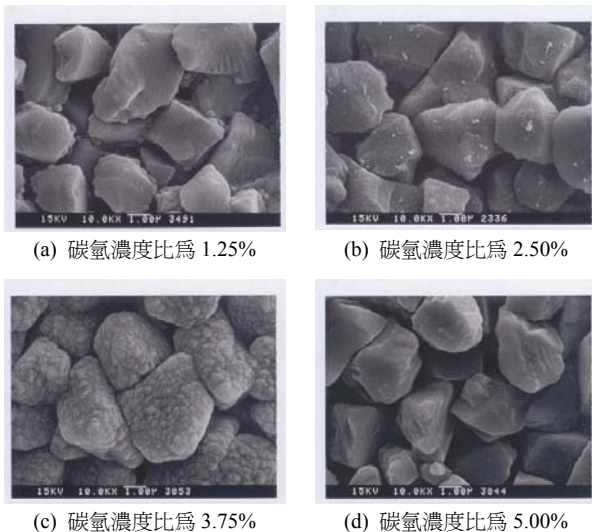


圖 4. 改變 BEN 的碳氫濃度比所得到多晶鑽石之 SEM 圖

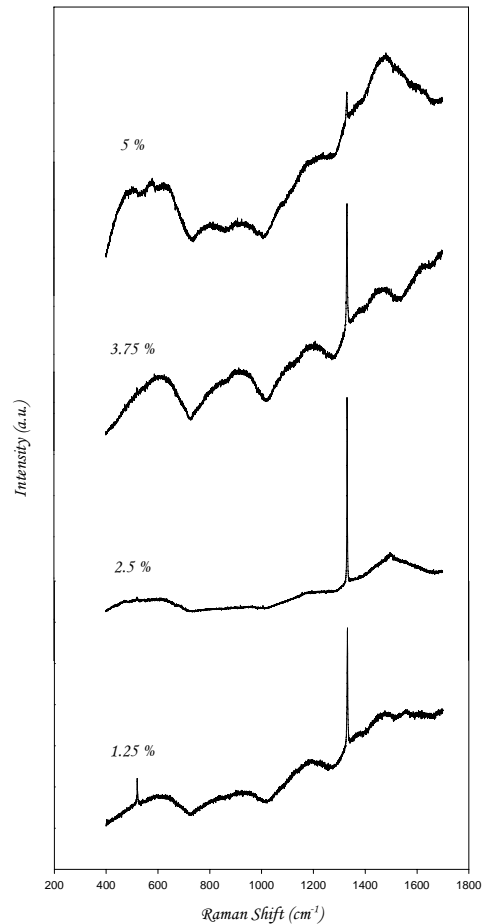


圖 5. 改變 BEN 的碳氫濃度比所得到多晶鑽石之拉曼光譜圖

表 2. 改變 BEN 的碳氫濃度比對鑽石薄膜的影響

碳氫濃度比	FWHM (cm^{-1})	峰值背景值比	電導率 ($\Omega\text{-cm}$) ⁻¹	薄膜厚度 (μm)
5.00 %	4.2296	1.1351	5.7874×10^{-6}	2.7910
3.75 %	3.6153	1.2969	3.7643×10^{-8}	3.4328
2.50 %	2.2211	3.4427	2.1898×10^{-11}	4.5821
1.25 %	3.0718	1.5927	1.8857×10^{-9}	4.1791

陡峭，然而隨著甲烷濃度的增加，鑽石的吸收峰逐漸變的不明顯，而且鑽石相之石墨及非晶質碳的含量相對的提高，亦使得峰值背景值比也相對的降低。然而從表 2 的量測數據發現，對過低的甲烷濃度，其鑽石薄膜的 FWHM 不減反增，顯示其薄膜品質也會降低。

甲烷濃度的增減，也相對的影響其電導率。因為隨甲烷濃度的提高，甲烷受電漿裂解的量增加，而氫氣受到電漿作用的量相對減少，所以彼此之相對比例增大，造成氫原子活性基去除薄膜中石墨及非晶質碳較不完全，於是造成薄膜中之石墨及非晶質碳殘餘量相對地增加，其峰值背景值比相對

減小，電導率也相對的提高。實驗發現（表 2），電導率在 BEN 階段的碳氫濃度比為 2.50% 時會有一最小值 $2.1898 \times 10^{-11} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ ，然而隨著 BEN 階段的甲烷濃度持續增加，電導率因過量的碳滲入而明顯的提升，故鑽石薄膜的品質及電導率隨甲烷濃度的增加而明顯地變差。

至於碳氫濃度比對鑽石顆粒成長速率的影響方面，隨著碳氫濃度比的增加，薄膜之成長速率也逐漸變快，於 2.5% 時有一最大值（表 2），之後又漸變慢。在低碳氫濃度比時，成長速率隨碳氫濃度比增加而增加的原因，在於此時樣本表面受到氫原子活性基脫氫作用，產生大量懸空鍵，正足以提供給碳氫活性根種吸附鍵結，故甲烷濃度提高成長速率亦隨之提高。但當甲烷濃度進一步提高時，一方面薄膜表面之懸空鍵無法充足地讓碳氫活性根種吸附鍵結，而使薄膜成長緩慢，而另一方面此時之氫活性基無法有效地去除薄膜中之石墨及非晶質碳，而不利於鑽石的成長，因此成長速率反而會隨甲烷濃度的增加而變慢。

其次，我們在 BEN 階段裡固定碳氫濃度比值(2.50%)、微波功率(1000W)、反應壓力(50torr)及時間(1.5hrs)，而改變偏壓大小的差別，來分析其對鑽石薄膜成長的影響。圖 6 是當 BEN 階段的偏壓分別為 0V、-50V、-100V、及 -150V 所得到多晶鑽石之 SEM 圖，圖 7 則是相對應的拉曼光譜圖，而其結果則被整理於表 3 中。

從圖 6 我們可以看出鑽石成泡沫狀，而從圖 7 可以觀察到碳的取代及插入在矽結晶結構組成中造成的缺陷（波數 475cm^{-1} 及 495cm^{-1} ）。其中讓我們驚訝的是，只會出現在偏壓輔助成核初期的多孔矽（波數 630cm^{-1} ）竟然也會出現在

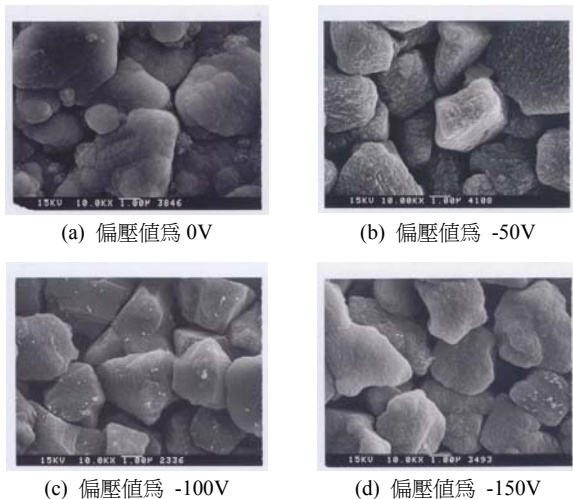


圖 6. 改變 BEN 的偏壓大小所得到多晶鑽石之 SEM 圖

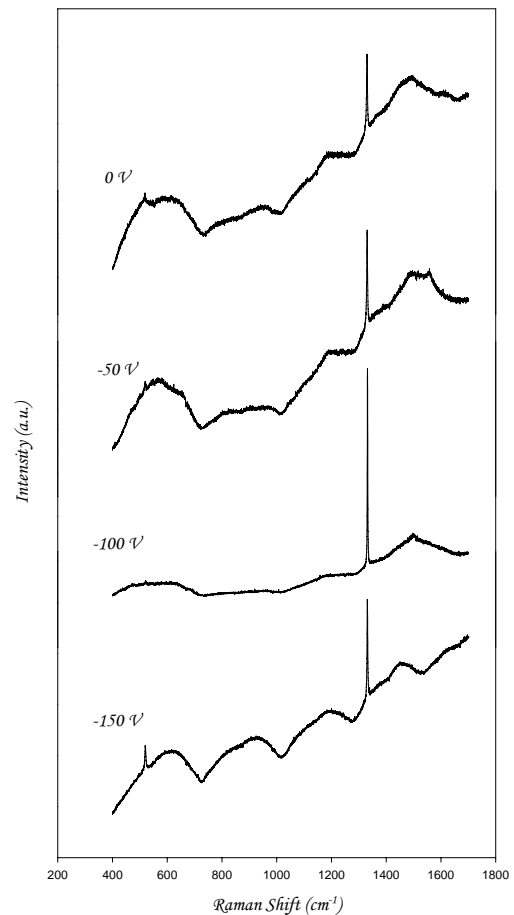


圖 7. 改變 BEN 的偏壓大小所得到多晶鑽石之拉曼光譜圖

表 3. 改變 BEN 的偏壓大小對鑽石薄膜的影響

偏壓 (V)	FWHM (cm^{-1})	峰值背景值比	電導率($\Omega\text{-cm}$) ⁻¹	薄膜厚度 (μm)
0	3.6643	1.3573	2.6085×10^{-7}	5.2447
-50	3.9698	1.6096	1.6418×10^{-9}	5.2173
-100	2.2211	3.4427	2.1898×10^{-11}	4.5821
-150	3.2136	1.4955	1.7025×10^{-8}	4.5138

無偏壓狀態下，並與碳化矽（波數 990cm^{-1} ）同時並存，因為其中多孔矽或孔洞（voids）造成的原因是電漿中碳氫離子受到偏壓的影響而對矽基板蝕刻所造成的。

這樣的現象，我們解釋為樣本的前處理因有預留鑽石晶種，因此在微波輔助化學氣相沉積系統中預留的鑽石晶種在矽樣本上會有些微類似偏壓輔助成核般的偏壓放電現象或另一個二次電漿態存在鑽石薄膜的上方。而鑽石薄膜具有負電子親和力（negative electron affinity, NEA）之效應，所以鑽石晶種及初生成的鑽石薄膜表面會發射出大量電子到電漿中繼續解離出更多的 H^+ 、 CH^+ 、 C^+ 等離子，並沉積在矽

樣本表面上。因此，碳化矽及多孔矽峰值最高點處應是矽基板的表面，這可從拉曼光譜上位於波數 520cm^{-1} 的矽的特徵光譜得到證明。

當外加一 (-50V) 偏壓時，從圖 6 我們可看出鑽石晶粒的表面形態明顯地清晰許多，而從圖 7 可觀察到對應於非晶質碳 (a-C, sp^3) 沉積的波數 1560cm^{-1} 特徵峰，其它拉曼光譜曲線跟 BEN 階段外加 0V 的拉曼光譜曲線很接近，沒什麼太大變化。然而從表 3 的量測數據來看，峰值背景值比及電導率已經獲得改善。

當偏壓被增加到 -100V 時，從圖 6 我們亦可看出鑽石晶粒的表面形態又相較於 -50V 的更明顯。而從表 3 的量測數據中，可發現其峰值背景值比可達 3.4427，顯示其石墨的成分已經被降至很低，其 FWHM 值為 2.2211cm^{-1} ，間接地使薄膜的電導率降低至 $2.1898 \times 10^{-11}(\Omega\text{-cm})^{-1}$ 。從圖 7 也發現碳的取代及插入在矽結晶結構組成中所造成的缺陷(波數 475cm^{-1} 及 495cm^{-1}) 有明顯的改善，然而還是可以觀察到類鑽石碳膜(波數 1500cm^{-1}) 及微晶結構鑽石(波數 1180cm^{-1}) 的存在。

然而當外加偏壓持續的增加到 -150V 時，因為太高的負偏壓會導致鑽石的石墨化，亦即太高能量的離子動能會使得 sp^3 鍵結轉成 sp^2 鍵結，易產生柱狀的鑽石晶粒，相對的阻礙了鑽石核的生成，可能的原因是因為太高動能的入射離子造成對鑽石核撞擊傷害所導致。因此 BEN 階段外加 -150V 偏壓的鑽石薄膜，從圖 6 的 SEM 圖可觀察到鑽石晶粒的表面形態有受到破壞的現象，而從表 3 的量測數據觀察中，其品質亦明顯走下坡，不僅含石墨的比例增加(峰值背景值比降為 1.4955)，也因此直接影響到電導率增加了 103 倍。

最後，我們在 BEN 階段裡固定碳氫濃度比值(2.50%)、微波功率(1000W)、偏壓大小(-100V)、反應時間(1.5hrs)，而改變反應壓力，以探討 BEN 階段反應壓力的改變對鑽石薄膜之結晶品質、薄膜厚度及電導率所造成的影響。圖 8 為 BEN 階段的反應壓力分別為 20torr、50torr、100torr 所得到多晶鑽石之 SEM 圖，圖 9 則是相對應的拉曼光譜圖，而其結果則被整理於表 4 中。由圖 8 可看出當 BEN 階段反應壓力為 20torr 時，預先殘留的鑽石晶粒可以明顯看出有相互鍵結，然而其表面卻顯得較為模糊。在圖 9 中可觀察到在波數 1500cm^{-1} 處有類鑽膜特徵峰及在波數 1550cm^{-1} 附近的非晶質碳特徵峰，而在波數 1180cm^{-1} 有微晶結構鑽石。此時

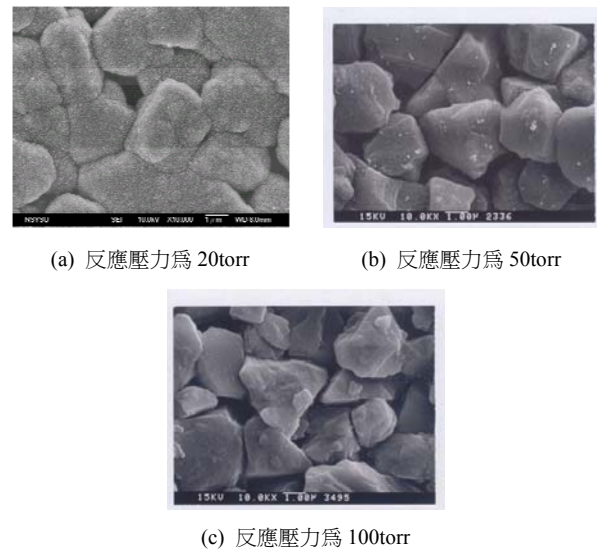


圖 8. 改變 BEN 的反應壓力所得到多晶鑽石之 SEM 圖

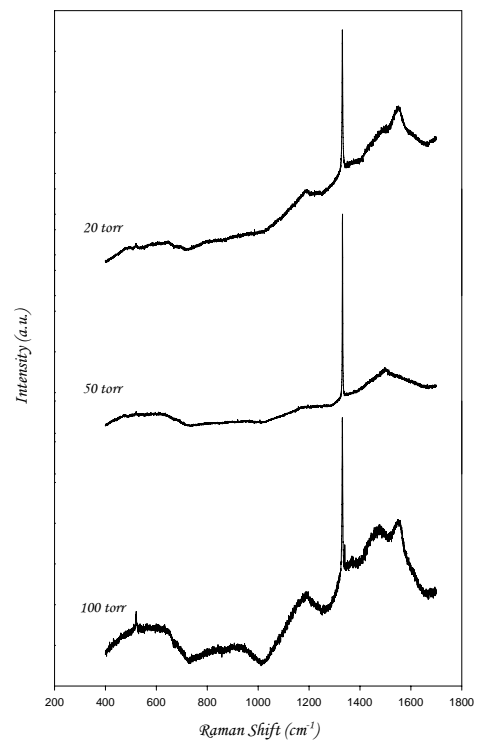


圖 9. 改變 BEN 的反應壓力所得到多晶鑽石之拉曼光譜圖

表 4. 改變 BEN 的反應壓力對鑽石薄膜的影響

壓力 (torr)	FWHM (cm^{-1})	峰值背景值比	電導率 ($\Omega\text{-cm})^{-1}$)	薄膜厚度 (μm)
20	3.1899	1.8601	2.3728×10^{-10}	1.4440
50	2.2211	3.4427	2.1898×10^{-11}	4.5821
100	3.2844	1.5053	4.2529×10^{-9}	4.7015

該鑽石薄膜的量測數據(表 4)中的 FWHM 為 3.1899cm^{-1} ，峰值背景值比為 1.8601，電導率為 $2.3728 \times 10^{-10}(\Omega\text{-cm})^{-1}$ ，然而其薄膜厚度卻僅有 $1.444\mu\text{m}$ 。

當 BEN 階段反應壓力被提升為 50torr 時，從圖 8 可看出，預先殘留的鑽石晶粒明顯的清晰許多。在圖 9 中依然可以觀察到些微的微晶結構鑽石 (1180cm^{-1}) 及明顯的類鑽石 (1500cm^{-1}) 特徵值，然而相較於 BEN 階段反應壓力 20torr 時已略顯改善。此時該鑽石薄膜的量測數據(表 4)中的 FWHM 由 3.1899cm^{-1} 縮小為 2.2211cm^{-1} ，峰值背景值比亦由 1.8601 改善為 3.4427，其薄膜厚度增加為 $4.5821\mu\text{m}$ ，電導率亦獲得改善而降低了 10 倍 ($2.1898 \times 10^{-11} \Omega\text{-cm}^{-1}$)。這是因反應壓力的增加使得氣體的線流速率減小，且在電漿區中滯留時間增長，因而反應氣體之解離較完全，故可產生較高濃度的反應氣體自由基，增加了鑽石薄膜的成長速率，並改善鑽石薄膜的品質。

然而當 BEN 階段反應壓力被提升至 100torr 時，由圖 8 的 SEM 表面形態可看出，此時預先殘留的鑽石晶粒雖然比 50torr 的鑽石晶粒更明顯，看起來似乎會更好，然而從圖 9 的拉曼頻譜分析中，在 $1450\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 及 1550cm^{-1} 附近亦可觀察到類鑽石或非晶質碳結構，其微晶結構鑽石(波數 1180cm^{-1}) 相較於 20、50torr 的特徵值亦顯得明顯。在表 4 中，FWHM 增寬為 3.2844cm^{-1} 說明薄膜結晶品質變差，而峰值背景值比降為 1.5053 則表示含石墨量增加。雖然鑽石薄膜厚度增加為 $4.7015\mu\text{m}$ ，然而因過多的石墨及碳化物，使得電導率增加了 194 倍(為 $4.2529 \times 10^{-9} \Omega\text{-cm}^{-1}$)。可能的解釋乃是當壓力提升時，分子間的平均自由路徑會大幅縮短，分子間碰撞的頻率增加，因而氣相中粒子的再結合的機率相對的增加，造成到達基板的活性基的濃度降低，並減低了氣相中氫原子的濃度，使鑽石薄膜品質因而降低。

四、結論

本研究藉由改變偏壓輔助成核階段中包括偏壓時間、偏壓大小、碳氫濃度比、壓力等各種沉積參數，並量測所沉積鑽石薄膜的結構性質(SEM、拉曼光譜)及電子性質(電導率)，以探討偏壓輔助成核對於多晶 CVD 鑽石成長的影響。

首先由實驗數據我們可發現，所成長的鑽石薄膜的結構性質與電子性質之間有一致的趨勢，即拉曼光譜中在波數具有較小的 FWHM 與較大峰值背景值比的鑽石薄膜理應具有較佳之鑽石結晶結構，而相對應的電導率則會急遽降低，顯現出本徵鑽石半絕緣的性質。而薄膜的成長速率則與薄膜的結構及電子性質之間並沒有明顯的關聯性存在。

相較於無 BEN，我們發現無論就結構性質、電子性質或成長速率而言，鑽石薄膜的性質都有明顯改善的現象。我們發現在 BEN 階段中，無論偏壓大小、偏壓時間、碳氫濃度比、壓力等參數都會顯著影響所沉積鑽石薄膜的結構性質及電子性質，並且對不同沉積系統都會有其最佳的參數組合。

參考文獻

1. Garcia, M. M., I. Jimenez, O. Sanchez, C. Gomez-Aleixandre and L. Vazquez (2000) Model of the bias-enhanced nucleation of diamond on silicon based on atomic force microscopy and x-ray-absorption studies. *Physical Review B*, 61(15), 10383.
2. Stöckel, R., K. Janischowsky, S. Rohmfeld, J. Ristein, M. Hundhausen and L. Ley (1996) Growth of diamond on silicon during the bias pretreatment in chemical vapor deposition of polycrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*, 79(2), 768-772.
3. Stöckel, R., M. Stammler, K. Janischowsky, L. Ley, M. Albrecht and H. P. Strunk (1998) Diamond nucleation under bias conditions. *Journal of Applied Physics*, 83(1), 531-535.
4. Stoner, B. R., G. H. M. Ma, S. D. Wolter and J. T. Glass (1992) Characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on silicon by invacuo surface analysis and transmission electron microscopy. *Physical Review B*, 45(19), 11067-11084.
5. Yugo, S., T. Kanai, T. Kimura and T. Muto (1991) Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 58(10), 1036-1038.

收件：95.01.11 修正：95.03.20 接受：95.06.08