

第三章 實驗方法與步驟

3.1 鑽石薄膜製備

3.1.1 化學氣相沉積成長鑽石薄膜的原理

微波電將化學氣相沉積法是一種不需要電極和發熱體的電將蒸鍍系統，由磁控管(magnetron) 所產生之微波經由導波管(waveguide) 傳輸至反應室後，調節終點端的位置，使微波輸入波與反應波不停的來動作，而產生穩定且固定的駐波。微波本身所具有的能量，一方面將通入反應室的氣體分子激發成離子態而形成電漿，另一方面將電磁能轉變為熱能，並直接加熱基板。微波電漿與其它低溫電漿產生方式相同，其產生是經由微波放電(discharge) 所獲得，其中電子、離子和中性粒子溫度並不相同(電子約 104K，離子及中性粒子皆小 500K)，其狀態因氣體的壓力、電場強度、放電電流等而改變，也因裝置形狀而異[29]。

3.1.2 鑽石薄膜的製作

實驗中用來當作電極的鑽石薄膜以微波電漿輔助氣相沈積(MPE-CVD)法製備。MPECVD 鍍膜系統型號為 ASTeX 5400，其磁控管產生之微波源頻率 2.45 GHz，最高功率可達 5 kW；產生的微波經由導波管進入共振腔，在共振腔中游離氣體產生電漿，以鍍鑽石薄膜。

鍍膜使用的矽基板為電阻係數 10~50 Ω -cm 之(100)方向 p 型矽晶片；清洗過程先用超音波震盪在 H₂O/Methanol (1:1)中清洗，以氮氣

吹乾後，再以丙酮(acetone)擦拭。鑽石薄膜的製備皆採用二階段方式：包括偏壓輔助成核(bias-enhanced nucleation, BEN)過程及薄膜之成長(growth)。以下為詳細鍍膜步驟流程：

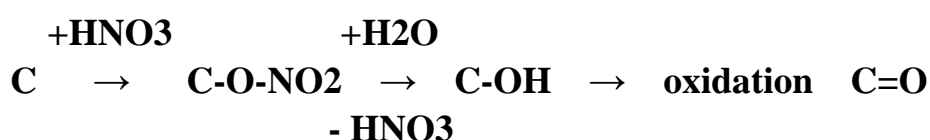
1. 以 ASTeX 5400 MPE-CVD 成長不同晶粒大小 (A、B、C、D) 樣品：
2. 成長鑽石薄膜的基板：電阻係數 1~5 Ω -cm 之(100)方向 P 型矽晶片。
3. 清洗過程：基板(substrates)先用超音波震盪在 H₂O/Methanol (1:1) 中。
4. 置入腔體中的冷卻升降之機台座上 (cooling stage)。
5. 機械幫浦抽真空到 10⁻³ torr 以下。
6. 通入 H₂，以自動壓力控制器(APC)將腔體控制在 15 torr。
7. 開啟 ASTeX 5400 MPE-CVD 微波源
8. 待機 5 分鐘後通入功率 500 W 之微波，調整使微波反射最小，此時即產生電漿。然後一邊升高腔體內 H₂ 壓力，一邊升高微波功率，直到微波功率到達 1500W，H₂ 壓力 50 torr。
9. 通入甲烷(CH₄)流量 18sccm 停留 15 分鐘，增加矽基板表面的碳濃度，以利後續的成核過程。
10. 繼續升高微波功率至 2500 W，氣體總壓 70 torr。
11. 維持 CH₄ 流量 18 sccm，H₂ 流量 300 sccm 施加直流電壓-100 V 的負偏壓於基板上，作偏壓輔助成核。
12. 減小直流電壓-50 V 的負偏壓於基板上，進行薄膜之成長。

以 Iplas MPCVD 系統成長不同氮摻雜的 UNCD 樣品：

1. 將經過前處理之試片置入腔體後預抽真空 10 分鐘，以抽除殘餘腔體內之殘氣。
2. 將所需的氫氣及最低流量的甲烷通入腔體，持壓於 2 torr 時通入微波點燃電漿。
3. 待電漿穩定後，調整甲烷流量至鍍膜流量。
4. 穩定升壓至 80 torr 後，緩慢升壓至工作壓力，其間緩增微波功率至鍍膜功率。
5. 升壓至工作壓力後開始計時，直至所需之鍍膜時間。

3.2 鑽石薄膜表面酸化處理

由 MPCVD 方式所成長的鑽石薄膜，其表面通常會存在著些許的非鑽石成分，故常利用 H₂SO₄ 等酸性溶液對鑽石薄膜表面做清洗，以除去非鑽石成分，提高薄膜品質。經過 H₂SO₄+HNO₃ 混合溶液處理後，鑽石薄膜表面會有氧原子吸附的情形[14]。



酸化處理的細部過程如下：

1. 將裁切完成的試樣(50mm × 50mm)置於丙酮溶液中，以超音波震盪洗淨十分鐘。
2. 以甲醇溶液沖洗步驟一的試片後，再浸於甲醇溶液中以超音波震盪洗淨十分鐘。
3. 以去離子水沖洗步驟二的試片後，再浸於去離子水中以超音波震盪洗淨十分鐘。
4. 將濃度 98%的濃硫酸 10ml 與濃度 60%的硝酸溶液 5ml

($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 = 3:1$) 混和後，將試片放入混和液中於加熱器上加熱 20 分鐘。

5. 將加熱過後的試片靜置於混和液中 24 小時。
6. 將靜置後的試片取出，再依步驟 1、2、3 的清洗程序將試片清洗乾淨。
7. 將酸化處理完成的試片以氮氣吹乾，置入保存盒中。

3.3 拉曼光譜(Raman spectroscopy)量測

拉曼散射實驗主要原理為：收集激發光入射樣品後所產生的散射光，經過拉曼光譜儀 (Spectrometer) 將散射光在空間上解析後，投射在陣列 CCD Detector 上並取得拉曼光譜。如圖 3.1 Raman Spectrometer 簡圖所示可以以較簡易之觀念了解拉曼光譜儀的設計原理。

1. 利用氬離子雷射 (Argon Ion laser) 的雷射光通過中心波長為 514.5nm 的濾波片 (Bandpass Filter) 以確保雷射激發光在激發樣品時的中心波長限定在 514.5nm。再通過中心波長為 514.5nm(325nm) 的 Dichroic Mirror，並進入專門設計用來做微米拉曼量測的 Video Camera，通過倍率 100 倍的物鏡 (Objective Lens) 後聚焦在樣品表面，當 514.5nm(325nm) 的雷射光撞擊樣品並激發樣品中的電子後，散射出來的光即含有我們要收集的拉曼線 (Raman Line)
2. 樣品被 514.5nm(325nm) laser 所激發出來的光在經由物鏡的收集而離開 Video Camera，雷射經過 Dichroic Mirror 對全波長的反射面後被導入光譜儀 (Raman Spectrometer)，在光譜儀中被光柵

(Grating) 在空間上展開之後進入 CCD 陣列的 Detector，並得到 Absolute Raman Spectrum。

3. CCD Array Detector 將收集到的訊號傳達至控制的電腦，由電腦來將 Absolute Raman Spectrum 的 Raman Line 改為 Raman Shift Spectrum 的 Raman Shift
4. 設定每一個 Data 的取樣時間（積分時間）長短，取樣時間的長短除了與樣品本身物理特性有關，也與雷射強度有關。在不會破壞樣品的前提下，雷射強度越強，越容易激發樣品、越能縮短取樣時間。

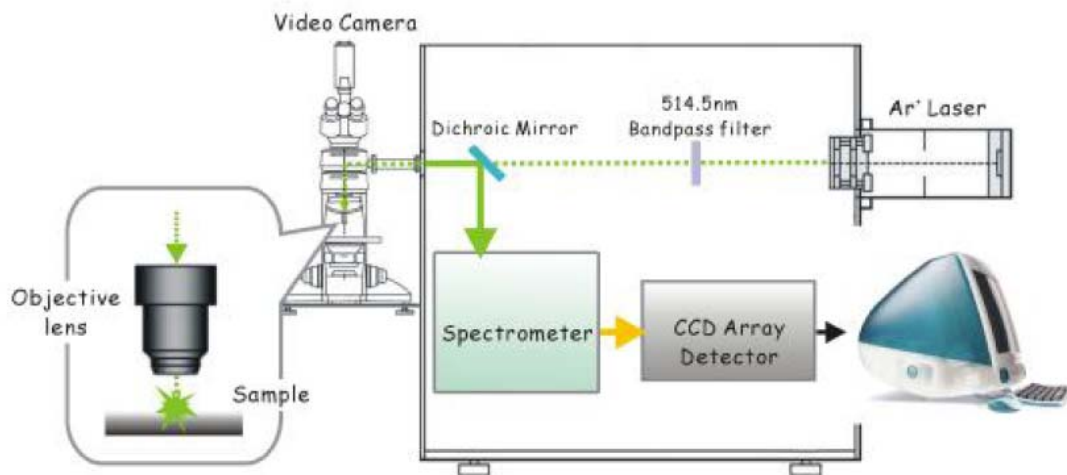


圖 3.1 拉曼光譜儀簡單示意圖[30]

3.4 紅外線光譜 (FTIR) 量測

在傅立葉轉換紅外線光譜儀中 (Fourier transform infrared spectrometer; FTIR)，多數商用儀器採用 Michelson 干涉儀為主要儀器組件，系統如圖 3.2 所示。光源發出的輻射光束經由分光片 (beam splitter) 後分為兩道光束，分別射至固定鏡面及活動鏡面後再回到分裂片並通過樣品槽至偵檢器。而活動鏡面則由一線性驅動馬達加以移動，並造成干涉圖案。

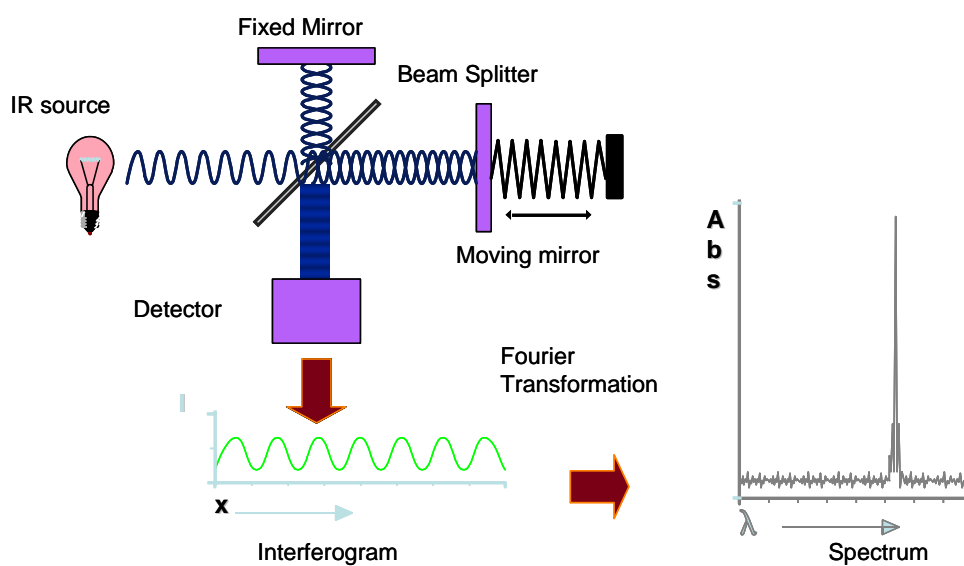


圖 3.2 Michelson 式干涉儀 (FT-IR/NIR) 之基本設計原理

3.5 功函數(workfunction)量測

3.5.1 測量原理

如圖 3.3 所示，當 UV 光照射到樣品的表面時，電子會吸收部分的入射光能量而被激發出來，當這些光電子被激發出來朝著偵測器行進幾個微米的距離後（這稱為電子在空氣中的平均自由路徑”Mean free path of electron in air”，接著電子撞擊到氧原子後形成氧離子(O_2^-)並且飄移至陽極(A)，中間會經過消除柵(Suppressor Grid)與停止柵(Quenching Grid)。藉著提高正電壓來增強電場，並且使電子加速到達陽極，這些被加速的電子能量提高為原來的 $10^5 \sim 10^7$ 倍並且碰撞陽極後產生一個脈衝訊號(pulse signal)，最後透過前置放大器輸出(V_s)。當低能量電子計數器接收到脈衝訊號後，控制器會改變消除柵(GS)與停止柵(GQ)的電壓。提高停止柵(GQ)與陽極間的電壓可以阻止電子對陽極的碰撞。消除柵可以捕捉碰撞過程中所產生的正離子，並且可以防止在電子碰撞陽極後其餘的電子進入偵測器中。

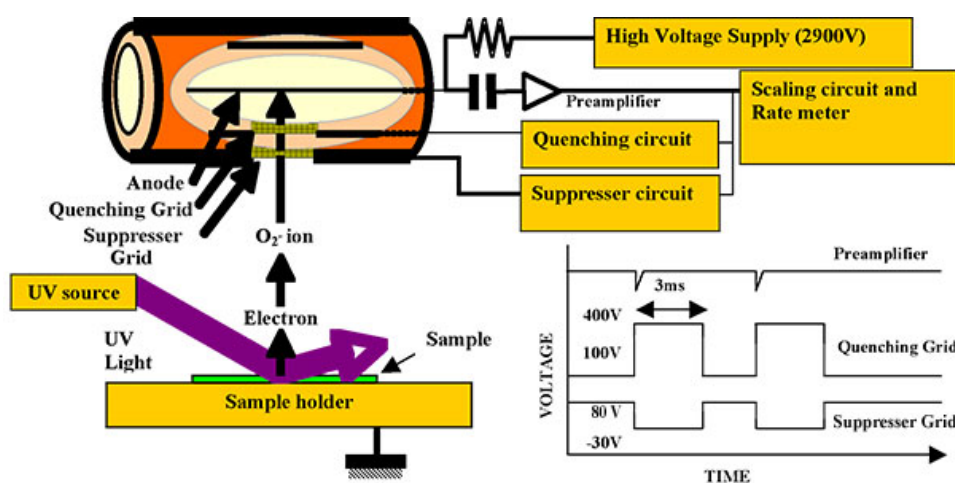


圖 3.3 AC-2 光電子光譜儀工作原理

表 3.1 Specification of AC-2

| | |
|------------------------|---|
| Model | AC-2 |
| Measurement principle | Low energy electron counter method |
| Energy scan range | 3.4-6.2eV (364-200nm) |
| Measuring time | 10sec / 1energy point |
| Light source | Deuterium lamp |
| Spot area | 4×4mm |
| Spectrometer | Grating type monochrometer |
| Sample | 50mm square, Thickness 10mm |
| Temperature / Humidity | 15-35 degree Less than 60%RH |
| Power | AC100V, 50/60Hz, 5A(MAX) |
| Outer dimensions | AC-2LC1 (Light source part) Approx. 600(W) x 310(H) x 450(D)mm AC-2DC1 (Measuring part) Approx. 600(W) x 360(H) x 450(D)mm |
| Weight | AC-2LC1 (Light source part) Approx. 40kg AC-2DC1 (Measuring part) Approx. 50kg |

3.5.2 測量步驟及分析

AC-2 包含有重氫燈、分光儀、計數器、控制器、X-Z 移動平台與個人電腦。

儀器所使用光源為重氫燈(D₂ lamp)，所產生 200~300nm 的光束必須藉著分光儀(spectrometer)選擇特定波長的 UV 光。這些特定波長的 UV 光照射到材料，使得光電子由材料表面(可能幾個埃至幾百個埃的深度)被激發，這原理與光電效應是相同的。

發射出的光電子強度(Yield)是由計數器所偵測，其數據由電腦螢幕輸出而且以 AC-2 軟體來分析數據。當材料表面連續增加能量的紫外光光子撞擊時，光電子在某一特定能階值會開始被激發出，而被計數器所偵測到，此一能階值就稱為光電子功函數(Photoelectron Workfunction)，簡稱功函數(Workfunction)。

數據的輸出以 XY 軸的形式呈現，X 軸代表 UV 光的能量，Y 軸代表標準化後的光電子強度(Yield^N, Y)，利用斜率與背景水平線的交叉點所對應的 X 軸座標為量測到的功函數值。

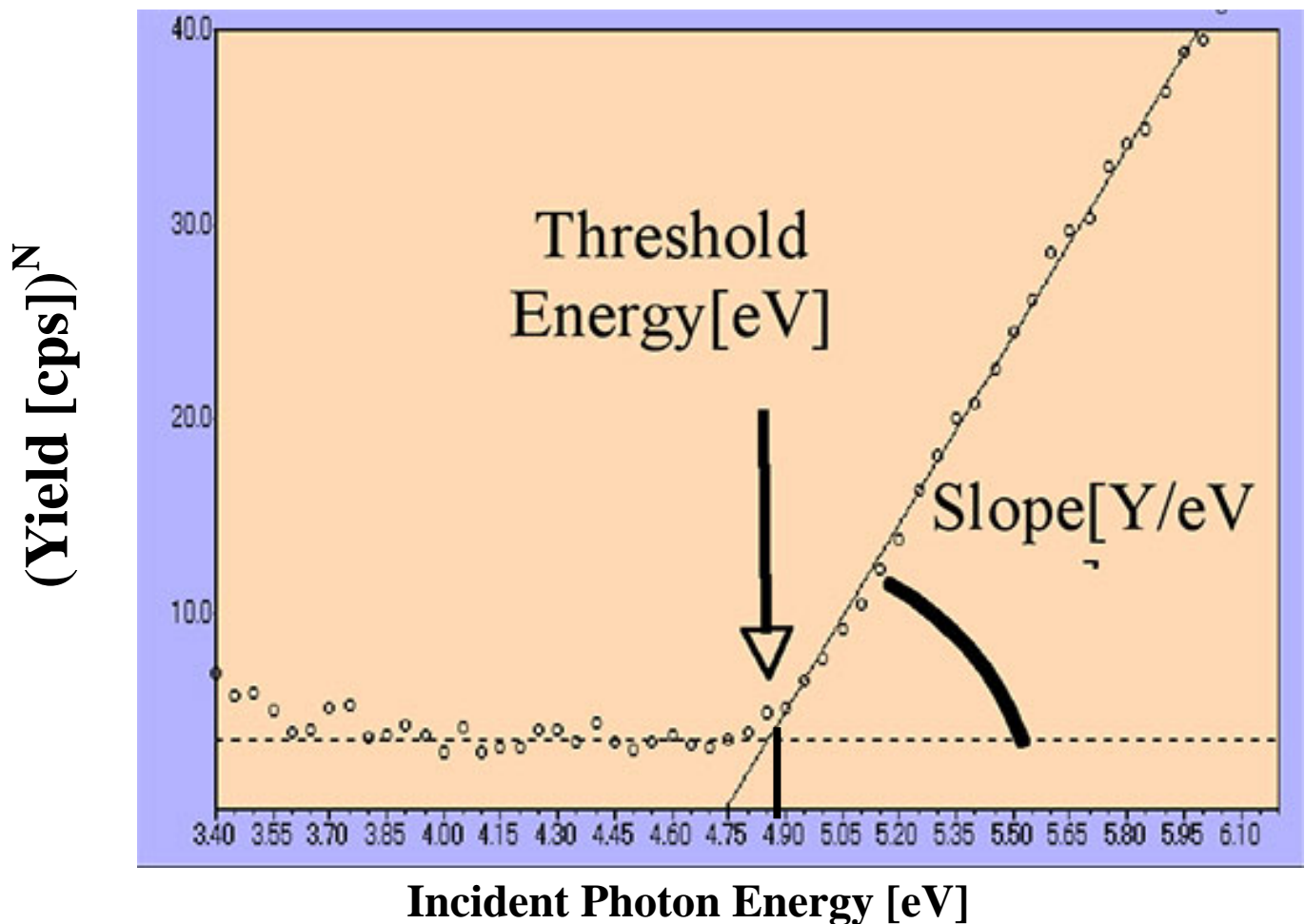


圖 3.4 AC-2 功函數的軟體分析