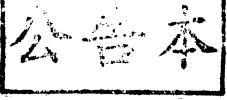


發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94140493

※申請日期：94 年 11 月 17 日

※IPC 分類：C23C16/27, H01L29/12

一、發明名稱：

(中) 高配向鑽石膜，其製造方法及具有高配向鑽石膜之電子裝置

(英) Highly-oriented diamond film, method for manufacturing the same,
and electronic device having highly-oriented diamond film

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 神戶製鋼所股份有限公司
(英) KOBE STEEL, LTD.

代表人：(中) 1. 犬伏泰夫

(英) 1. INUBUSHI, YASUO

地 址：(中) 日本國兵庫縣神戶市中央區脇濱町二丁目一〇番二六號

(英) 10-26, Wakinohama-cho 2-chome, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo
651-8585 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 橫田嘉宏
(英) YOKOTA, YOSHIHIRO國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓 名：(中) 林和志
(英) HAYASHI, KAZUSHI國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN3. 姓 名：(中) 橘武史
(英) TACHIBANA, TAKESHI國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4.姓 名：(中)小橋宏司
(英)KOBASHI, KOJI
國 籍：(中)日本
(英)JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.日本 ; 2004/11/29 ; 2004-344860 ☒ 有主張優先權
- 2.日本 ; 2005/09/08 ; 2005-261335 ☒ 有主張優先權

4.姓 名：(中)小橋宏司
(英)KOBASHI, KOJI
國 籍：(中)日本
(英)JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.日本 ; 2004/11/29 ; 2004-344860 ☒ 有主張優先權
- 2.日本 ; 2005/09/08 ; 2005-261335 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於其晶粒為高配向的高配向鑽石膜，其製造方法，及具有高配向鑽石膜之電子裝置。明確言之，本案係關於適用於電子裝置如電晶體和二極體的高配向鑽石膜，其製造方法，及具有該高配向鑽石膜之電子裝置。

【先前技術】

從廣義上來說，高配向鑽石膜是一種多晶薄膜，但其晶粒的生長方向與面內（in-plane）方向係各自定向於一個方向，且其表面係呈一系列平坦（001）晶面的特性狀態。因此，高配向鑽石膜係已知其表面附近的晶體缺陷密度低於一般的多晶薄膜，且表面附近的載子移動率（carrier mobility）比一般多晶薄膜高出兩位數值。因此，咸信高配向鑽石膜適用於電子裝置中，例如用於利用橫向載子移動率的場效電晶體中。

此類高配向鑽石膜可藉由例如，在含有甲烷氣體的氣相中，對矽基質施以微波輻射同時施加負偏壓而形成（US 5,523,160）。此外在文獻 B.Dishler, C.Wild, eds. Low-Pressure Synthetic Diamond, 1998:153-158（在下文中稱為非專利文獻）中提到具有平坦表面之異質磊晶鑽石膜的製備方法。在此方法中，在對基質施加偏壓後，係於 3.9 至 4.5 微米/小時的速率進行鑽石的主要[001]生長（第一生長），以改善晶粒的配向程度，然後在 2 微米/小時或

(2)

更低的速率進行表面-平坦化生長（第二生長），以將表面平坦化。

然而上述的習用技術存在以下的一些問題。在具有鑽石膜的電子裝置如電晶體中，裝置的性能會隨著鑽石晶粒尺寸的增大而改善。例如，在應用於電晶體方面，由於閘極長度通常為 30 至 100 微米，所以高配向鑽石膜必須具有至少 30 微米，較佳為 100 微米或更大的晶粒尺寸。當高配向鑽石膜係以如上述非專利文獻中所揭示的方法製備時，在所述的第一生長中，鑽石晶體係以柱狀形式生長而逐漸增加晶粒尺寸。然而由於增加速率低，為確保晶粒尺寸達 30 微米或更大，便需要較大厚度的膜，這是一個問題。

此外，具有平坦表面的鑽石膜是理想的。但在上述非專利文獻所提到的方法中，在所述第二生長中的鑽石係在 [111] 配向上的生長速率高於 [001] 配向的情況下合成。因此，即使突出的非配向晶體是微小的，但該非配向晶體仍顯著地生長。當將含有非配向晶體的高配向鑽石膜施加於電子裝置作為基質時，係在將一薄膜磊晶沈積於該鑽石膜上以供摻雜之後，才藉由拋光處理將表面平坦化以防止因拋光所引起的內部損壞。如此會引發非配向晶體部份的生長區域中的變化。由於雜質在不同生長區域有著不同的分佈係數，因此當磊晶生長的薄膜與雜質摻雜時，非配向晶體部份與其他部份各有彼此不同的雜質含量。這對於裝置移動性而言是不理想的。因此當進行上述非專利文獻中所

(3)

述之方法時，其第一生長必須進行至非配向晶體不再突出爲止。結果，這種方法無法形成較薄的膜，例如厚度爲 50 微米或更小的薄膜，這又是一個問題。

上述非專利文獻揭示：厚度爲 5 微米或更小的平滑鑽石膜可藉由使用有利的 SiC 膜作爲緩衝層而形成。然而在此情況中，晶粒平均尺寸對膜厚度之比（晶粒平均尺寸 / 膜厚度）仍爲 1/2 或更低，所以仍需要大的膜厚度才能產生 30 微米或更大的平均晶粒尺寸。這個問題迄今仍未解決。

【發明內容】

發明概述

本發明係鑑於上述問題而完成。因此，本發明的一個目的在於提供一種高配向鑽石膜，其表面平坦且不含非配向晶體，而且儘管薄膜厚度小於習知薄膜之厚度，仍具有大晶粒尺寸。本發明的另一目的在於提供該高配向鑽石膜的製造方法及具有該高配向鑽石膜的電子裝置。

根據本發明第一方面的高配向鑽石膜包括以 {111} 區域生長而沈積的第一鑽石層，和沈積在第一鑽石層上以 {100} 區域生長而使晶粒尺寸隨著與第一鑽石層的距離而增加的第二鑽石層，其中

第二鑽石層表面的平均晶粒尺寸表示爲 D_a （微米）；在第一鑽石層和第二鑽石層邊界上的第一鑽石層的平均晶粒尺寸或當該邊界不平行於第二鑽石層表面時，在最靠

(4)

近該邊界且與第二鑽石層表面平行的橫截面上的第一鑽石層的平均晶粒尺寸表示為 D_b (微米)；且從第二鑽石層表面到該邊界或橫截面的距離表示為 L (微米)，其中

由下示數學公式計算的晶粒尺寸增加率 M (%) 為 50 % 或更高：

$$M = \{ (D_a - D_b) / L \} \times 100 \quad \dots \dots (1) \quad .$$

在本發明中，由於晶粒尺寸迅速增加，使得晶粒尺寸增加率 M 為 50 % 或更高，所以可產生具有大晶粒尺寸但膜厚度小於習知薄膜的高配向鑽石膜。此外，因為該高配向鑽石膜具有在以 $\{111\}$ 區域生長而沈積的第一鑽石層上之以 $\{100\}$ 區域生長而沈積的第二鑽石層，所以其表面是平坦的且幾乎不含非配向晶體。因此不需要使表面平坦化的程序，例如拋光。再者，用於電子裝置中的該高配向鑽石膜不會阻礙電荷的傳導。此外，即使鑽石係以磊晶方式沈積於該高配向鑽石膜的表面上，也不會發生雜質含量的變動；因此可產生表面平坦的鑽石磊晶薄膜。

在第二鑽石層側的第一鑽石層表層可形成為使相鄰晶粒之尤拉角 (Euler angle) $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ 之間的差值 $\{\Delta\alpha, \Delta\beta, \Delta\gamma\}$ 為 $|\Delta\alpha| \leq 1^\circ, |\Delta\beta| \leq 1^\circ$, 及 $|\Delta\gamma| \leq 1^\circ$ 。藉此，第二鑽石層可以在第一鑽石層上沈積而使表面平坦且幾乎不含非配向晶體。在此，尤拉角 $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ 為顯示晶粒之晶體配向的數值。

(5)

第二鑽石層表面的平均晶粒尺寸較佳為 30 微米或更大，更佳為 100 微米或更大。藉此可改善施用該高配向鑽石膜之電晶體的性能。

第二鑽石層的表面可由 (100) 平面構成。藉此可平坦化表面。

根據本發明第二方面的製備高配向鑽石膜的方法包括：

藉由化學蒸氣沈積法以鑽石晶體之 {111} 區域生長將第一鑽石層沈積在基質上的步驟；及

藉由化學蒸氣沈積法使用含有含碳氣體和氧氣的原料氣體混合物，以鑽石晶體的 {100} 區域生長而在第一鑽石層上沈積第二鑽石層的步驟，其中

該原料氣體的氣體壓力為 133 hPa 或更高；

該原料氣體組成係定為使碳原子的量（莫耳）與氧原子的量（莫耳）之差值除以總氣體分子的量（莫耳）所計算出的數值為 -0.2×10^{-2} 或更高，且氧原子的量（莫耳）對碳原子的量（莫耳）的比例（O/C）為 1.2 或更低；且

基質溫度為高於 750°C 且低於 1000°C。

在本發明中，可藉由在沈積第二鑽石層時將氣相組成的條件最適化，而減少第二鑽石層中的缺陷並將平均晶粒尺寸增加率增高至 50% 或更高。

在該高配向鑽石膜製造方法中，當原料氣體組成係使碳原子的量（莫耳）與氧原子的量（莫耳）之差值除以總氣體分子的量（莫耳）所計算出的數值為 1.0×10^{-2} 或更高

(6)

，或使氧原子的量（莫耳）對碳原子的量（莫耳）的比例（O/C）為 0.5 或更低時，在沈積第二鑽石層的步驟中的基質溫度可為介於 750 與 900℃ 之間。藉此可抑制第二鑽石層中缺陷的發生。

第二鑽石層可藉由電漿蒸氣沈積法或熱絲蒸氣沈積法（hot-filament vapor deposition method）予以沈積。藉此可減少在第二鑽石層表面中的非配向晶體。

在沈積第一鑽石層的步驟中，在基質表面上可形成配向鑽石晶核。然後，可藉由化學蒸氣沈積法使用不含氧氣的原料氣體混合物，以鑽石晶體的 {111} 區域生長將第一鑽石層沈積於基質上。

在沈積第二鑽石層的步驟中，可逐漸或逐步（stepwise）提高氧氣比率，而以鑽石晶體的 {100} 區域生長沈積第二鑽石層。藉此可以在晶粒尺寸的增加與生長速率間取得適當平衡之下有效率地沈積第二鑽石層。

根據本發明第三方面的鑽石電子裝置包括上述的高配向鑽石膜。

根據本發明，由於該鑽石電子裝置具有上述的高配向鑽石膜，因此與習知鑽石電子裝置相比，其性能可改善且成本可降低。

該電子裝置可為，例如電晶體。

根據本發明，晶粒尺寸迅速增大而使晶粒尺寸增加率 M 達到 50% 或更高。因此，晶粒尺寸可增大但膜厚度仍小於習知薄膜。第二鑽石層係以 {100} 區域生長而沈積在以

(7)

{111}區域生長所沈積的第一鑽石層上。因此可產生表面平坦且不含非配向晶體的高配向鑽石膜。

較佳體系之說明

現將參照所附圖式詳細說明根據本發明體系的高配向鑽石膜。圖 1 顯示本發明一個體系的高配向鑽石膜。在圖 1 中，非配向晶體以細影線表示以便於檢視。如圖 1 中所示，此體系的高配向鑽石膜包括具有實質上恆定之晶粒尺寸的第一鑽石層 1 和在該第一鑽石層 1 之上的第二鑽石層 2。該第二鑽石層 2 包括其晶粒尺寸隨著與第一鑽石層 1 之距離而增加的部份。出現在第二鑽石層表面中的鑽石晶體係藉由第一鑽石層與第二鑽石層間之邊界上的晶體以 50 % 或更高的晶粒尺寸增加率連續生長所形成。

該鑽石層 1 主要以鑽石晶體的 {111} 區域生長而沈積在基質 3 上，該基質係由矽、鎳、鉑、銥、鈮、藍寶石、氮化鎵、碳化矽、鈦酸鋁、或類似物所製成。在此情況中，當各相鄰晶粒之尤拉角 $\{\alpha_1, \beta_1, \gamma_1\}$ 與 $\{\alpha_2, \beta_2, \gamma_2\}$ 之間的差值 $\{(\alpha_1 - \alpha_2), (\beta_1 - \beta_2), (\gamma_1 - \gamma_2)\}$ 定義為 $\{\Delta\alpha, \Delta\beta, \Delta\gamma\}$ 時，在鑽石層 2 側的鑽石層 1 的表層較佳為具有如下之差值： $|\Delta\alpha| \leq 1^\circ$ ， $|\Delta\beta| \leq 1^\circ$ ，及 $|\Delta\gamma| \leq 1^\circ$ 。藉此可將具有幾乎不含非配向晶體之平坦表面的鑽石層 2 沈積在鑽石層 1 上。該表層相當於在厚度方向上距離在鑽石層 2 側的鑽石層 1 的表面至少 50 微米的鑽石層 1。

鑽石層 2 係主要以鑽石晶體的 {100} 區域生長而沈積

(8)

。其表面，即此體系的高配向鑽石膜的表面，係為由（100）晶面所構成的平坦表面。該第二鑽石層 2 的表面較佳為在除晶粒邊界外的部份具有 100 奈米或更小的平均粗糙度 R_a 。在此體系中的平均粗糙度 R_a 係根據 JIS B0601 所得者：即算術平均粗糙度 R_a 。鑽石層 2 主要由配向晶體 4 所構成，且其表面幾乎不含非配向晶體 5。鑽石層 2 表面的平均晶粒尺寸為 30 微米或更大。其晶粒尺寸可增加至約 10 毫米，但以 100 微米至 1 毫米的晶粒尺寸為佳。

在此體系的高配向鑽石膜中，在第二鑽石層 2 表面的平均晶粒尺寸以 D_a （微米）表示。當第一鑽石層 1 和第二鑽石層 2 的邊界（如圖 1 中之 A-A 線所示）平行於第二鑽石層 2 的表面時，在該邊界上的第一鑽石層 1 的平均晶粒尺寸以 D_b （微米）表示。當該邊界不平行於第二鑽石層 2 的表面時，則以平行於第二鑽石層 2 表面且最靠近第一鑽石層 1 之邊界的橫截面上的第一鑽石層 1 平均晶粒尺寸表示為 D_b （微米）。而且由第二鑽石層 2 的表面到該邊界或橫截面（A-A 線）的距離以 L （微米）表示。在本發明中，藉由使用 D_a 、 D_b 和 L 之下示公式（1）所計算出的晶粒尺寸增加率 M （%）為 50% 或更高。較大的晶粒尺寸增加率 M 是較為理想的。在此體系的高配向鑽石膜中，藉由調整製造條件可獲得約 500% 的晶粒尺寸增加率 M 。就與薄膜沈積速率平衡的觀點而言，該晶粒尺寸增加率 M 較佳為 60% 至 500%，更佳為 60% 至 200%。

(9)

$$M = \{ (D_a - D_b) / L \} \times 100 \quad \dots \dots (1)$$

現將說明製造此體系之高配向鑽石膜的方法。圖 2A 至 2E 為顯示此體系依處理順序製造高配向鑽石膜的方法的示意圖。在圖 2C 至 2E 中，非配向晶體以細影線表示以便於檢視。首先，參見圖 2A 所示，製備由矽、鎳、鉑、銻、鈮、藍寶石、氮化鎵、碳化矽、鈦酸鋁、或類似物所製成的基質 3。然後，參見圖 2B 所示，在曝露於甲烷及氫氣電漿之下對基質 3 施加偏壓，以在基質 3 表面上形成配向鑽石晶核 7。

參見圖 2C 所示，藉由化學蒸氣沈積（CVD）方法使用甲烷和氫的氣體混合物作為原料氣體，在基質 3 上進行鑽石的 {111} 區域生長。如此抑制了非配向晶體的生長，並使得非配向晶體 5 與配向晶體 4 在高度上有所差異；因此沈積出其表層中相鄰晶粒之尤拉角間的差值 $\{\Delta \alpha, \Delta \beta, \Delta \gamma\}$ 為 $|\Delta \alpha| \leq 1^\circ$, $|\Delta \beta| \leq 1^\circ$, 及 $|\Delta \gamma| \leq 1^\circ$ 的鑽石層 1。藉由具有這種結構的鑽石層 1，可有效地增大待沈積於鑽石層 1 上之鑽石層 2 的晶粒尺寸。

對鑽石層 1 的厚度沒有任何限制，只要能達成鑽石晶體的足夠配向程度即可。然而就產生厚度較小但平均晶粒尺寸大的高配向鑽石膜而言，以較薄的鑽石層 1 為佳。對鑽石層 1 的表面狀態也沒有任何限制。例如，其表面可以是與基質 3 表面平行的主要為 (100) 晶面的平坦表面，

(10)

也可以是具有<100>方向峰頂的金字塔型狀態。

如圖 2D 和 2E 所示，鑽石層 2 係藉由 CVD 方法以甲烷、氫和氧的氣體混合物作為原料氣體，以鑽石的{100}區域生長而沈積於鑽石層 1 上。在 CVD 方法中，當表面具有微觀粗糙度時，在凸起部分的生長速率是與凹陷部分的生長速率不同的。最理想的 CVD 方法的實例是電漿 CVD 方法，其中電場趨向聚集於凸起部分，因此在凸起部分的鑽石生長速率高於凹陷部分的生長速率。也可使用熱絲 CVD 方法，其中藉由施加偏壓使電場趨向聚集於凸起部分，因此在凸起部分的鑽石生長速率高於凹陷部分的生長速率。

在此階段，原料氣體的壓力係維持在 133 hPa 或更高。在沈積鑽石層 2 時，待沈積的鑽石層 2 的晶粒尺寸隨著氣體壓力的增加而增大。原料氣體的壓力可為大氣壓 1013 hPa 左右，但以 267 hPa 或更低的原料氣體壓力較佳。圖 3A 和 3B 為當氣體壓力低於 130 hPa（即非本發明範圍）時，依處理順序顯示鑽石層 2 之薄膜沈積狀態的示意圖。當氣體壓力低於 133 hPa 時，原料氣體中的活性分子和活性原子（下文中概稱為活性物種）的自由徑（free path）長。因此活性物種會到達表面而不受表面微觀粗糙度的實質影響。如圖 3A 所示，電漿 6 平均地涵蓋鑽石層 1 的表面，因而跟隨著鑽石層 1 表面上所形成的粗糙度。因此，溫度差異減少且生長速率變得相同。其結果是如圖 3B 所示，無論是配向晶體 4 還是非配向晶體 5 均一同生長，因

(11)

此在鑽石膜的表面也出現許多非配向晶體 5，以致表面平坦度下降。此外，晶體尺寸增加率亦降低。

另一方面，當如本發明此體系中所示，氣體壓力為等於或高於 133 hPa 時，活性物種的自由徑短。一般而言，電漿與鑽石膜之間的電極分佈具有聚焦於凸起部分的性質。在根據此體系的高配向鑽石膜製造方法中，由於活性物種的自由徑短，所以如圖 2D 所示，活性物種幾乎無法到達凹陷部分。因此，在凹陷部分由於電漿 6 變弱而降低溫度，使得凹陷部分的生長速率降低。另一方面，由於大量的活性物種到達凸起部分而升高溫度，使得凸起部分的生長速率增加。其結果是晶體在凹陷部分（即在非配向晶體 5 上）並不生長，而在凸起部分（即在配向晶體 4 上）則生長變大。然而僅以此條件，會增大晶體的高度差異而無法達成表面的平坦化。但表面上晶體高度差異的增加，可藉由調整原料氣體中的氧含量而予以抑制。當凸起部分的高度變高時，凸起部分的溫度也隨之升得太高，例如超過 1000℃。藉由使用不含氧原子的原料氣體，在凸起部分會開始生長非鑽石碳、微晶鑽石及雙晶鑽石。另一方面，氧對鑽石層中所產生的缺陷具有蝕刻作用，而且這種作用會隨著溫度的升高而增加。因此，如圖 2E 所示，當原料氣體如此體系中所示係含有足量的氧原子時，便可抑制鑽石層中非鑽石碳、微晶鑽石及雙晶鑽石的發生。其結果是鑽石層表面的粗糙度不會成長至大於高度差異的程度；因此使表面平坦化。

(12)

在此階段，下層鑽石層 1 的形狀是十分重要的。因為鑽石層 1 是在 $\langle 100 \rangle$ 方向上的生長速率最快的條件下合成，所以每個晶體都會具有頂端在 $\langle 100 \rangle$ 方向上的金字塔形狀。然而，每個晶體的 $\langle 100 \rangle$ 方向相對於基質均有 $\pm 5^\circ$ 之內的傾斜。咸信這是由於矽和鑽石的晶格常數差異所引起的。由於在 $\langle 100 \rangle$ 方向上的生長速率被認為是恆定的，所以具有相對於基質表面的最高頂端的晶體並沒有傾斜。當沈積鑽石層 2 時，具有較高頂端的晶體生長較快。因此，沒有傾斜的晶體優先生長並增大晶粒尺寸。然後，只有沒有傾斜的晶體進一步生長而在晶粒邊界處彼此接觸。這便容易造成多數晶體的接合，從而加速增大晶粒尺寸。

此外，鑽石層 2 沈積期間的原料氣體組成和基質溫度也會對薄膜性質造成影響。因此，在此體系的高配向鑽石膜的製備方法中，原料氣體組成係較佳定為使碳原子 [C] 的量（莫耳）與氧原子 [O] 的量（莫耳）之差值除以總氣體分子 $[\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2]$ 的量（莫耳）所計算出的數值，即 $([\text{C}] - [\text{O}]) / [\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2]$ ，為 -0.2×10^{-2} 或更高，且氧原子 [O] 的量（莫耳）對碳原子 [C] 的量（莫耳）的比例，即 $[\text{O}] / [\text{C}]$ ，為 1.2 或更低。明確言之，較佳的 $([\text{C}] - [\text{O}]) / [\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2]$ 之範圍為 0 到 0.04，且較佳的 $[\text{O}] / [\text{C}]$ 範圍為 0 到 1.00。基質溫度為高於 750°C 並低於 1000°C 。然而，當碳原子 [C] 的量（莫耳）與氧原子 [O] 的量（莫耳）之差值除以總氣體分子 $[\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2]$ 的量（莫耳）所計算出的數值為 1.0×10^{-2} 或更高時，或當氧原子 [O] 的量（莫耳）

(13)

對碳原子 [C] 的量 (莫耳) 的比例 ($[O]/[C]$) 為 0.5 或更低時，基質溫度的上限為 900°C 。

圖 4 為顯示原料氣體、基質溫度和鑽石層 2 的薄膜性質之間的關係圖，其中橫坐標為 $([C]-[O])/(\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{O}_2)$ 且縱坐標為基質溫度。圖 5 為顯示原料氣體、基質溫度和鑽石層 2 的薄膜性質之間的關係圖，其中橫坐標為 $[O]/[C]$ 且縱坐標為基質溫度。如圖 4 和圖 5 所示，當 $([C]-[O])/[\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{O}_2]$ 低於 -0.2×10^{-2} 時或當 $[O]/[C]$ 高於 1.2 時，鑽石在 $\{100\}$ 區域生長期間被蝕刻，而鑽石層 2 無法沈積。當基質溫度為 750°C 或更低時，薄膜的沈積速率低於 0.4 微米/小時。因此製造成本增加，同時鑽石在 $\{100\}$ 區域生長期間被蝕刻，而鑽石層 2 無法沈積。反之，當基質溫度為 1000°C 或更高時，在鑽石層 2 中會產生雙晶或微晶而增加缺陷；這是不實用的。當 $([C]-[O])/[\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{O}_2]$ 為 1.0×10^{-2} 或更高時或當 $[O]/[C]$ 為 0.5 或更低時，將基質溫度提高至高於 900°C ，會在鑽石層 2 中產生雙晶而增加缺陷。

參見圖 1 所示，鑽石層 1 係以 $\{111\}$ 區域生長而沈積，且具有實質均一的晶粒尺寸。鑽石層 2 係以 $\{100\}$ 區域生長而沈積在鑽石層 1 上，使得鑽石層 2 的晶粒尺寸隨著與鑽石層 1 的距離而增大。因此產生包括鑽石層 1 和沈積在鑽石層 1 上之鑽石層 2 的高配向鑽石膜。鑽石層 1 和鑽石層 2 係分別以 $\{111\}$ 區域生長和 $\{100\}$ 區域生長而沈積，這可以由陰極發光光譜加以證實。明確言之，在陰極發光

(14)

光譜中，在 420 至 440 奈米具有峰值且半寬度約為 70 奈米之被稱為 A 帶的發光帶，微弱地出現於 {111} 區域生長中，但強烈地出現於 {111} 區域生長中。因此，在此體系的高配向鑽石膜的陰極發光光譜中，鑽石層 1 中幾乎觀察不到 A 帶，且 575 奈米中心值是顯著的。另一方面，在鑽石層 2 中 A 帶出現強度則大於 575 奈米中心值。這證明了鑽石層 1 係以 {111} 區域生長而沈積，且鑽石層 2 係以 {100} 區域生長而沈積。

現將說明第二鑽石層 2 的沈積。在 {100} 區域生長的開始階段，從生長速率的角度來說，低含量氧是較為理想的。當開始階段存在有高含量氧時，生長速率緩慢。然而，若生長速率太快，則晶粒尺寸無法足量增大。因此藉由考量這些因素而控制氧含量，該第二鑽石層也可以鑽石晶體的 {100} 區域生長而沈積。藉由在開始階段使用低含量氧氣（O/C），然後逐漸或逐步增加氧氣含量，可以生長速率與晶粒尺寸增大二者之間平衡的方式有效率地沈積第二鑽石層。

此體系的高配向鑽石膜的表面是平坦且幾乎不含非配向晶體的，因此無需將表面平坦化的處理，如拋光。此外，用於電子裝置中的該高配向鑽石膜也不會阻礙電荷的傳導。而且，即使在該高配向鑽石膜的表面上再磊晶沈積一鑽石膜，也不會發生雜質含量的變化，而且沈積後的鑽石膜表面平坦度也沒有損失。因此該高配向鑽石膜具有此類有利效益。再者，此體系的高配向鑽石膜具有 50 微米或

(15)

更大的大平均晶粒尺寸，而且晶粒尺寸迅速增大，使得晶粒尺寸增加率 M 為 50% 或更高，因此可產生具有大晶粒尺寸但厚度小於習用薄膜的高配向鑽石膜。所以此體系的高配向鑽石膜適用於其中晶粒邊界及非配向晶體會引發性能降低的電子裝置中，例如電晶體和二極體，而且亦適於用作光透射窗（light-transmission windows）。應用該高配向鑽石膜可達成性能的改善及製造成本的降低。

【實施方式】

實施例

現將參照實施例與在本發明範圍外之比較實施例的比較來說明本發明的有利功效。

第一試驗

首先將說明第一試驗的結果。將具有由（100）晶面所構成之表面的矽基質置於微波 CVD 系統中，並在 650℃ 的基質溫度及 2 體積 % 甲烷和 98 體積 % 氫的氣體混合物流（壓力 33 hPa 且流速為 300 標準立方公分 / 分鐘（sccm））下，予以微波輻射 15 分鐘。此時，微波輸入功率為 1 千瓦，然後稍加控制以維持基質溫度為 650℃。同時對矽基質施加負偏壓，以流通 10 毫安培 / 平方公分之電流。如此在矽基質表面上形成配向鑽石晶核。

然後，藉由使用 2 體積 % 甲烷和 98 體積 % 氫的氣體混合物作為原料氣體，在基質溫度 800 至 850℃ 下，於壓力

(16)

為 160 hPa 及流速為 400 標準立方公分/分鐘 (sccm) 的原料氣體流下，以微波 CVD 系統，在矽基質上以鑽石晶體的 {111} 區域生長而沈積厚度為約 2 至 8 微米的鑽石層。此鑽石層的晶粒尺寸實質上為均一的。

藉由使用甲烷、氫和氧的氣體混合物作為原料氣體，在下表 1 所示的條件下，將以 {100} 區域生長的鑽石晶體，沈積在該以 {111} 區域生長沈積所得之鑽石層上，而製備實施例 1 至 16 和比較實施例 1 至 9 的鑽石膜。此時，原料氣體的壓力為 160 hPa 且整體氣體的流速為 400 標準立方公分/分鐘 (sccm)。對沈積速率、晶粒尺寸增加率、及所得鑽石膜的表面狀態加以評估。結果示於下表 1 中。

表 1

	膜形成條件					評估結果		
	CH ₄ 流速 (SCCM)	O ₂ 流速 (SCCM)	[O]/ [C]	([C]-[O])/ [CH ₄ +O ₂ + H ₂]	基質 溫度 (°C)	膜形成速 率(微米/ 小時)	晶粒尺 寸增加 率(%)	表面 狀態
實施 例 1	5.0	0.50	0.20	1.00×10^{-2}	754	0.4	72	晶粒尺寸增大
實施 例 2	5.0	1.50	0.60	0.50×10^{-2}	950	1.7	112	晶粒尺寸增大
實施 例 3	5.0	2.50	1.00	0.00	969	0.6	93	晶粒尺寸增大
實施 例 4	10.0	1.50	0.30	1.74×10^{-2}	840	0.7	65	晶粒尺寸增大
實施 例 5	15.0	2.50	0.33	2.48×10^{-2}	851	1.0	76	晶粒尺寸增大
實施 例 6	10.0	0.50	0.10	2.25×10^{-2}	821	15.0	59	晶粒尺寸增大
實施 例 7	10.0	1.00	0.20	2.00×10^{-2}	821	12.3	72	晶粒尺寸增大
實施 例 8	10.0	1.20	0.24	1.89×10^{-2}	821	9.1	79	晶粒尺寸增大
實施 例 9	10.0	2.00	0.40	1.49×10^{-2}	830	7.8	86	晶粒尺寸增大
實施 例 10	10.0	4.00	0.80	0.50×10^{-2}	900	1.0	98	晶粒尺寸增大
實施 例 11	35.0	10.00	0.57	3.66×10^{-2}	820	17.3	74	晶粒尺寸增大
實施 例 12	6.0	1.80	0.60	0.60×10^{-2}	870	1.1	59	晶粒尺寸增大
實施 例 13	15.0	7.50	1.00	0.00	850	0.7	68	晶粒尺寸增大
實施 例 14	7.5	2.25	0.60	0.75×10^{-2}	800	2.1	65	晶粒尺寸增大
實施 例 15	40.0	14.00	0.70	2.90×10^{-2}	800	6.5	70	晶粒尺寸增大
比較實 施例 1	10.0	0.50	0.10	2.25×10^{-2}	958	5.6	43	有雙晶存在
比較實 施例 2	10.0	2.50	0.50	1.24×10^{-2}	920	5.1	22	有雙晶存在
比較實 施例 3	15.0	0.50	0.07	3.50×10^{-2}	940	11.1	19	有雙晶存在
比較實 施例 4	15.0	1.50	0.20	2.99×10^{-2}	906	6.8	22	有雙晶存在
比較實 施例 5	5.0	1.50	0.60	0.50×10^{-2}	750	-	-	晶體被蝕刻
比較實 施例 6	5.0	2.50	1.00	0.00	750	-	-	晶體被蝕刻
比較實 施例 7	5.0	3.00	1.20	-0.25×10^{-2}	800	-	-	晶體被蝕刻
比較實 施例 8	5.0	3.00	1.20	-0.25×10^{-2}	900	-	-	晶體被蝕刻
比較實 施例 9	10.0	1.00	0.20	2.00×10^{-2}	700	-	-	晶體被蝕刻

(18)

如表 1 中所示，雖然 $[O]/[C]$ 為 0.5 或更低，但其中基質溫度高於 900°C 之比較實施例 1-4 的鑽石膜表面中含有雙晶。在其中基質溫度為 750°C 或更低之比較實施例 5、6 及 9 的鑽石膜中，在 $\{100\}$ 區域生長期間鑽石被蝕刻，以致於鑽石層沒有沈積在以 $\{111\}$ 區域生長所製備的鑽石層上。此外，在其中 $([C]-[O]) / (CH_4 + H_2 + O_2)$ 低於 0.2×10^{-2} 之比較實施例 7 和 8 的鑽石膜中，同樣在 $\{100\}$ 區域生長期間鑽石被蝕刻，以致於鑽石層沒有沈積在以 $\{111\}$ 區域生長所製備的鑽石層上。另一方面，所有實施例 1 至 15 的鑽石膜均展現高於 50% 的晶粒尺寸增加率，且平均增加率為 70%，最高增加率為 112%（實施例 2）。在這些鑽石膜的表面中均沒有觀察到非配向情況，且表面均是平坦的。此外，甚至最低的薄膜沈積速率也有 0.4 微米/小時（實施例 1），且最高的薄膜沈積速率為 17.3 微米/小時（實施例 11）。

在比較實施例 10 中，在除了原料氣體壓力為 67 hPa 之外與實施例 6、7 和 8 相同的條件下，以鑽石晶體的 $\{100\}$ 區域生長將鑽石層沈積於以鑽石晶體的 $\{111\}$ 區域生長所沈積的各鑽石層上。所得鑽石膜的表面都是平坦的，但是晶粒尺寸沒有實質增大，而且在表面中觀察到一些非配向晶體。此外，其薄膜的沈積速率為 0.3 微米/小時或更低。

第二試驗

(19)

接下來將說明第二試驗的結果。以和第一試驗相同的方法和條件，以 $\{111\}$ 區域生長將鑽石晶體沈積在矽基質上，然後在表 1 所示的實施例 6 的相同條件下，以 $\{100\}$ 區域生長將鑽石晶體沈積在先前所得的鑽石層上。然後在表 1 所示的實施例 7 的相同條件下，以 $\{100\}$ 區域生長繼續沈積鑽石晶體。觀察晶粒尺寸的變化。圖 6 為此試驗之高配向鑽石膜的掃描電子顯微鏡（SEM）照片（ $\times 350$ ）。如圖 6 所示，在矽基質 13 上所沈積的第一鑽石層 11 的晶粒尺寸 r_{11} 平均約為 3 微米。當第二鑽石層 12 的膜厚度為 8 微米時，晶粒尺寸 r_{12} 增加到 8 微米（晶粒尺寸增加率約為 60%）且表面是平坦的。再者，在相同條件下，沈積薄膜直到膜厚度為 25 微米，但晶粒尺寸增加率降低。此外，在修正條件下，在鑽石層 12 上沈積第三鑽石層時，晶粒尺寸再度開始增大，且平均晶粒尺寸增加到 35 微米（晶粒尺寸增加率為 68%）直到膜厚度為約 40 微米。然後晶粒尺寸增加率降低。最後產生平均晶粒尺寸 35 微米且表面平坦而幾乎不含非配向晶體的高配向鑽石膜。

第三試驗

接下來將說明第三試驗的結果。對表 1 所示的實施例 8 的鑽石膜進行橫截面觀察及陰極發光測定。圖 7A 為實施例 8 鑽石膜的橫截面 SEM 照片（ $\times 250$ ），圖 7B 為陰極發光影像（ $\times 250$ ）。圖 8 為實施例 8 鑽石膜之陰極發光光譜圖，其中橫坐標為波長，縱坐標為強度。如圖 7A 所示

(20)

，實施例 8 鑽石膜具有在鑽石層 21 之上的鑽石層 22。鑽石層 22 的晶粒尺寸隨著生長而增大，而鑽石層 21 的晶粒尺寸則為實質均一的。此外，在圖 7A 中，上層的鑽石層 22 被觀察到有兩層，但這不是薄膜性質的改變。這是因觀察時充電所引起的。

在圖 7B 所示的陰極發光影像中，白色部分為波長 431 奈米的發射光。如圖 7B 所示，上層的鑽石層 22 明顯發光，而下層的鑽石層 21 則幾乎不發光。此外如圖 8 所示，上層的鑽石層 22 主要發出波長 431 奈米的光，且輕微發出波長 575 奈米中心值的光。另一方面，下層的鑽石層 21 幾乎不發出波長 431 奈米的光，而只發出波長 575 奈米中心值的光。這也證實了下層鑽石層 21 主要是以 {111} 區域生長而沈積，而上層鑽石層 22 主要是以 {100} 區域生長而沈積。

因此，本發明的高配向鑽石膜適用於電子裝置中，如電晶體和二極體，而且亦適於用作光透射窗。

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明一個體系的高配向鑽石膜的橫截面圖。

圖 2A 至 2E 為根據本發明一個體系依處理順序顯示高配向鑽石膜之製造方法的示意圖。

圖 3A 和 3B 為當氣體壓力低於 130 hPa（即非本發明範圍）時，依處理順序顯示鑽石層 2 之薄膜狀態的示意圖。

(21)

圖 4 為顯示原料氣體、基質溫度和鑽石層 2 的薄膜性質之間的關係圖，其中橫坐標為 $([C]-[O]) / (CH_4+H_2+O_2)$ ，縱坐標為基質溫度。

圖 5 為顯示原料氣體、基質溫度和鑽石層 2 的薄膜性質之間的關係圖，其中橫坐標為 $[O]/[C]$ ，縱坐標為基質溫度。

圖 6 為本發明第二試驗的高配向鑽石膜的照片（SEM 照片： $\times 350$ ）。

圖 7A 為本發明實施例 8 的鑽石膜的橫截面照片（SEM 照片： $\times 250$ ），且圖 7B 為該鑽石膜的陰極發光影像的照片（ $\times 250$ ）。

圖 8 顯示實施例 8 之鑽石膜的陰極發光光譜，其中橫坐標為波長，縱坐標為強度。

【主要元件符號說明】

1：第一鑽石層

2：第二鑽石層

3：基質

4：配向晶體

5：非配向晶體

A-A：邊界（橫截面）

Da：第二鑽石層 2 在表面上的平均晶粒尺寸

Db：第一鑽石層 1 在邊界上的平均晶粒尺寸

L：鑽石層 2 表面與邊界的距離

(22)

- 1 : 鑽石層
- 2 : 鑽石層
- 3 : 基質
- 4 : 配向晶體
- 5 : 非配向晶體
- 6 : 電漿
- 7 : 配向鑽石晶核

五、中文發明摘要

發明之名稱：高配向鑽石膜，其製造方法及具有高配向鑽石膜之電子裝置

本案提供一種具有平坦表面但在表面上不含非配向晶體的高配向鑽石膜，其可製備如下：藉由化學蒸氣沈積(CVD)方法使用甲烷和氫氣的氣體混合物作為原料氣體，以鑽石晶體的{111}區域生長，而將第一鑽石層沈積於基質上，然後藉由電漿 CVD 方法使用甲烷、氫氣和氧氣的氣體混合物作為原料氣體，在原料氣體的壓力為 133 hPa 或更高的條件下，以鑽石晶體的{100}區域生長，而將第二鑽石層沈積於該第一鑽石層上；其中沈積第二鑽石層時所用原料氣體的組成係定為使 $([C]-[O])/[CH_4+H_2+O_2]$ 為 -0.2×10^{-2} 或更高且 $[O]/[C]$ 為 1.2 或更低；且基質溫度為介於 750 與 1000°C 之間。

六、英文發明摘要

HIGHLY-ORIENTED DIAMOND FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE
發明之名稱： SAME, AND ELECTRONIC DEVICE HAVING HIGHLY-ORIENTED DIAMOND
FILM

A highly-oriented diamond film which has a flat surface but does not have non-oriented crystals in the surface can be provided by depositing a first diamond layer on a substrate by {111} sector growth of diamond crystals by a CVD method using a gaseous mixture of methane and hydrogen as material gas, and then depositing a second diamond layer on the first diamond layer by {100} sector growth of diamond crystals by a plasma CVD method using a gaseous mixture of methane, hydrogen, and oxygen as material gas under the conditions that the pressure of the material gas is 133 hPa or more; the material gas composition is determined such that $([C] - [O])/[CH_4 + H_2 + O_2]$ is -0.2×10^{-2} or more and $[O]/[C]$ is 1.2 or less; and the substrate temperature is between 750°C and 1000°C.

圖 1

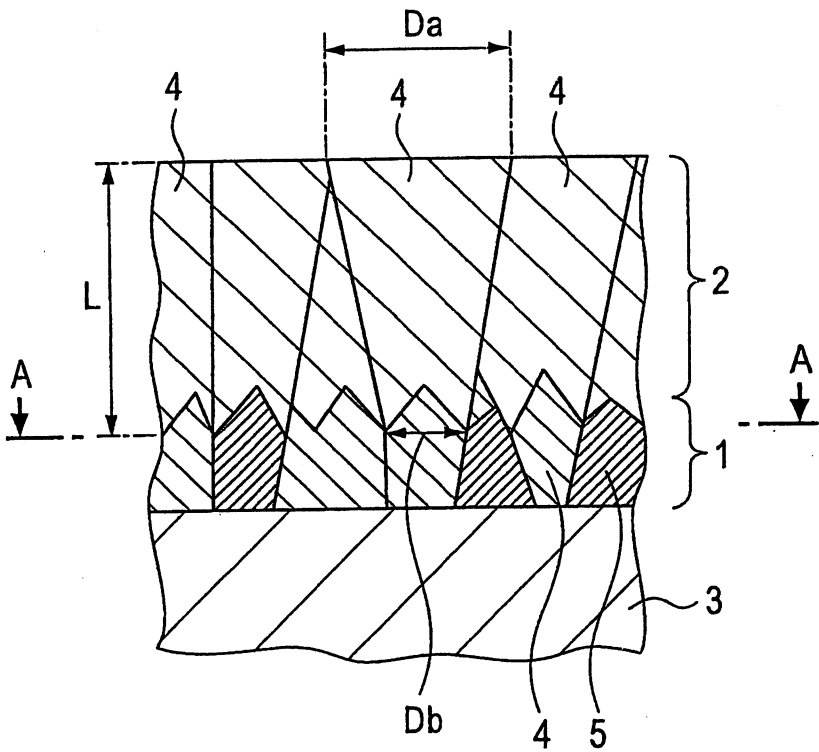


圖 2A

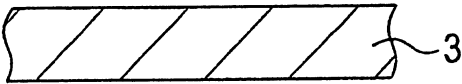


圖 2B

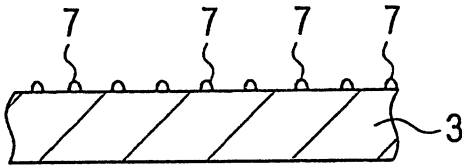


圖 2C

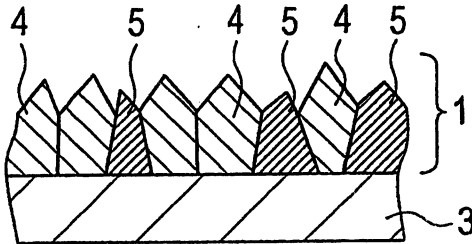


圖 2D

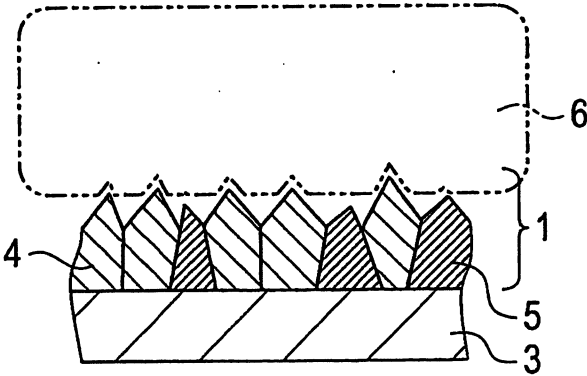


圖 2E

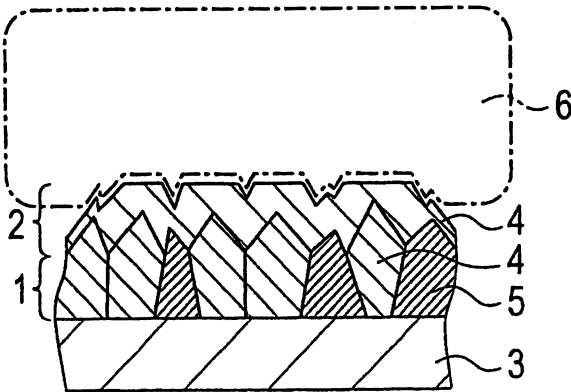


圖 3A

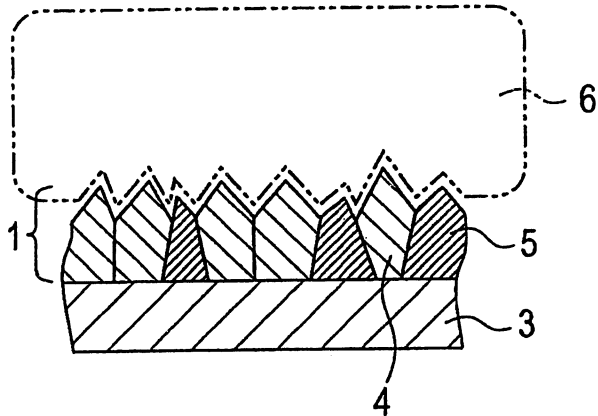


圖 3B

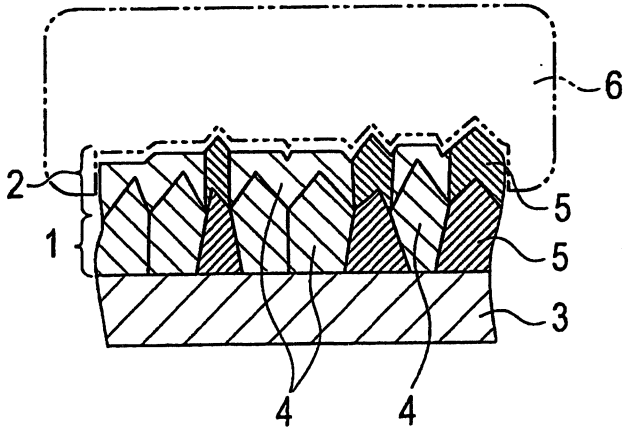


圖 4

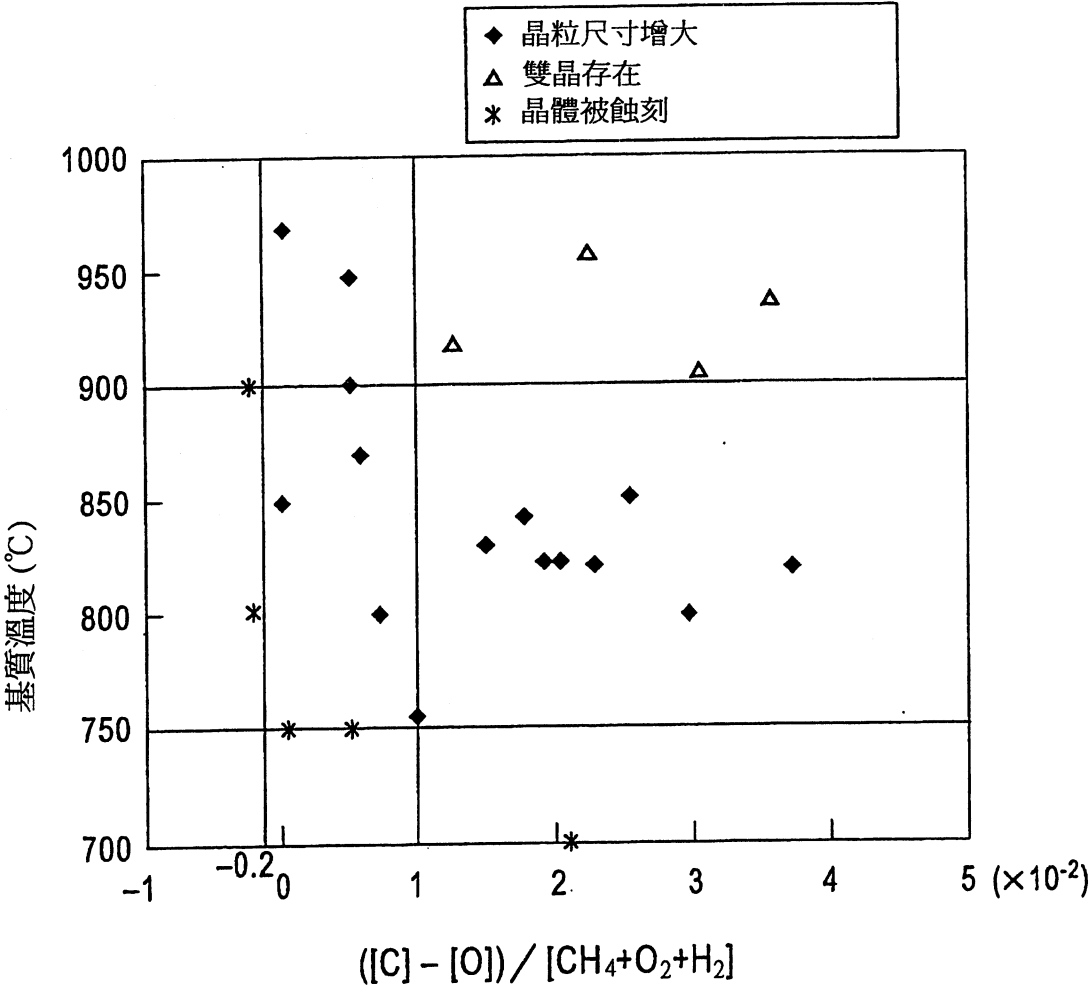


圖5

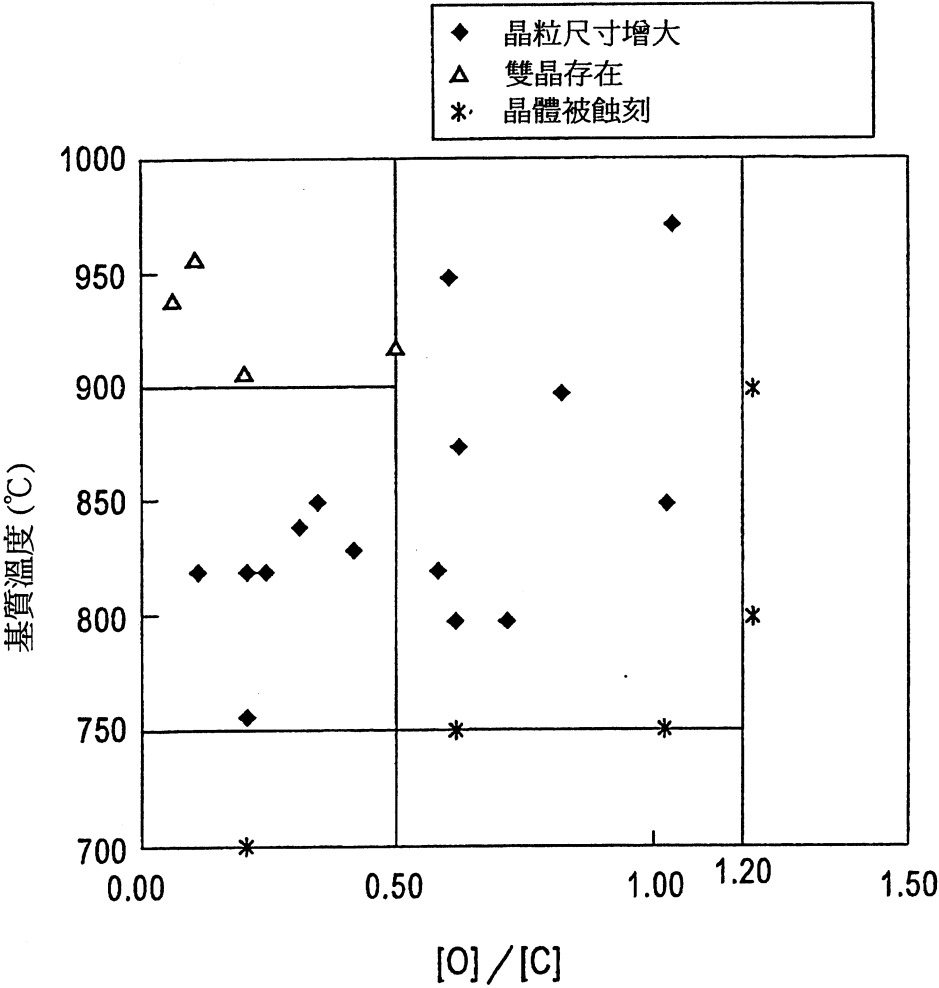


圖 6

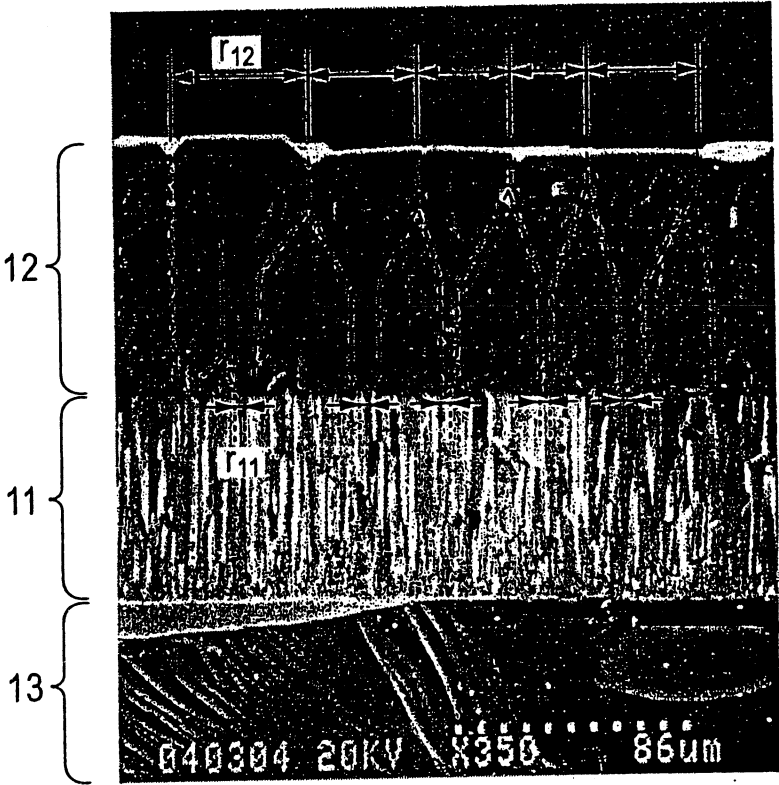


圖 7A

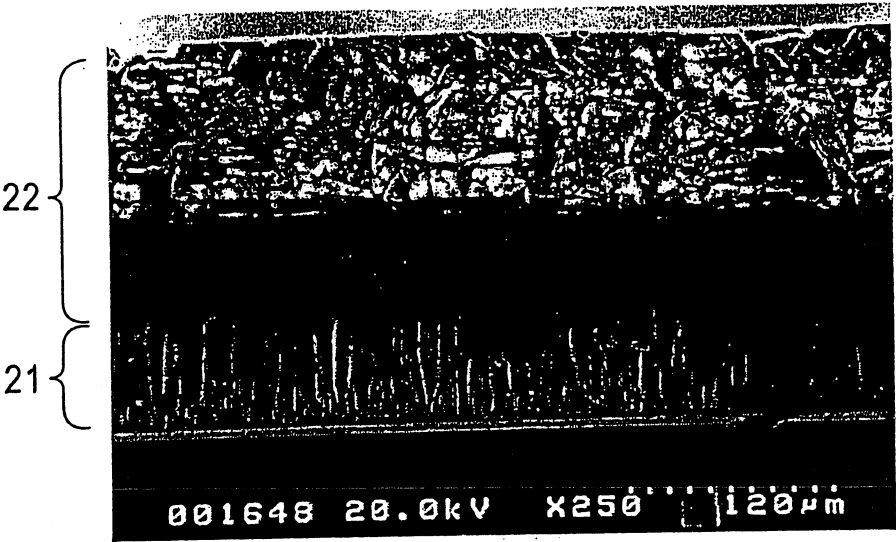


圖 7B

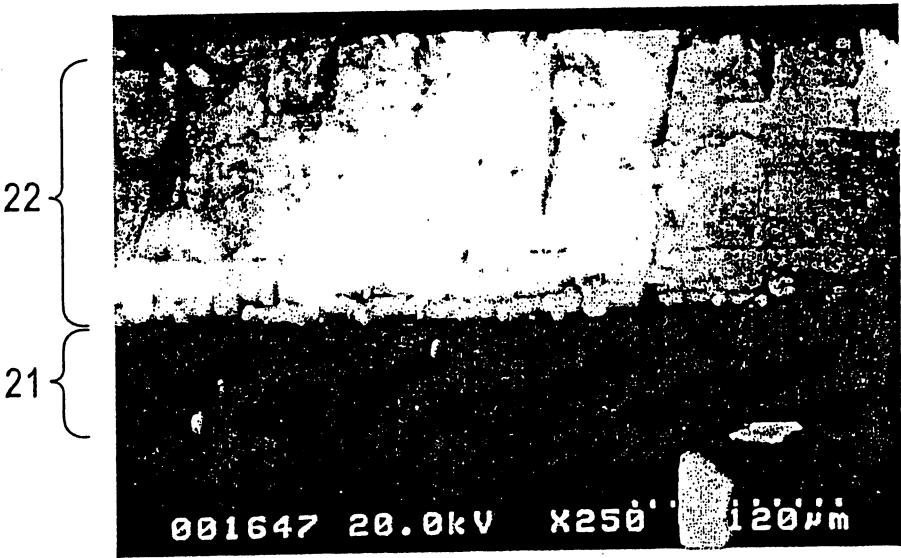
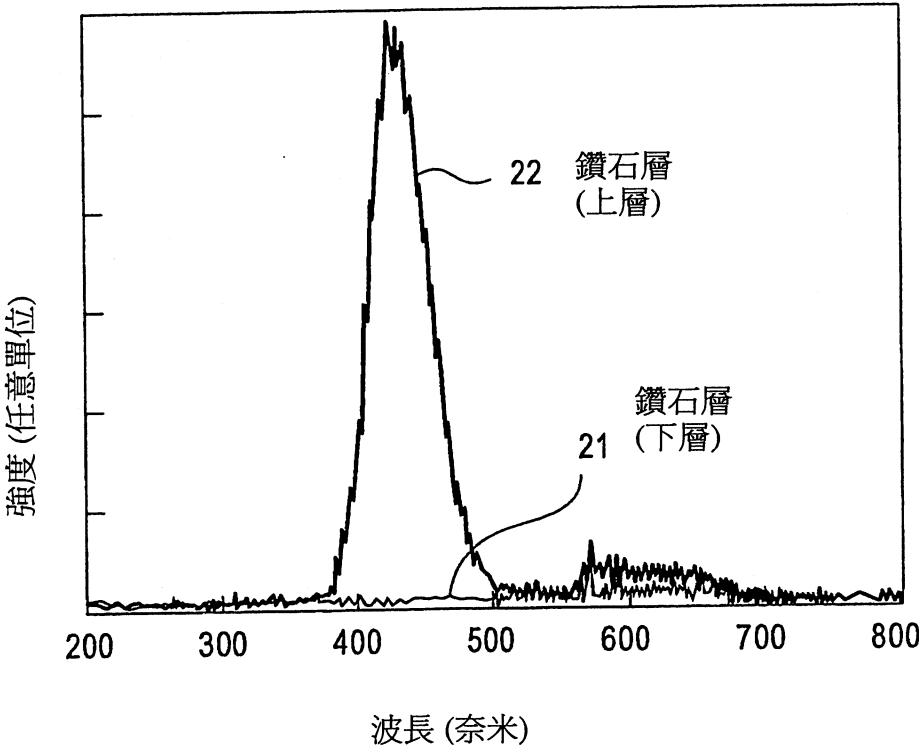


圖 8



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1：第一鑽石層

2：第二鑽石層

3：基質

4：配向晶體

5：非配向晶體

A-A：邊界(橫截面)

Da：第二鑽石層 2 在表面上的平均晶粒尺寸

Db：第一鑽石層 1 在邊界上的平均晶粒尺寸

L：鑽石層 2 表面與邊界的距離

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

十、申請專利範圍

附件一

第 94140493 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 97 年 6 月 6 日修正

1. 一種高配向鑽石膜，其包含以 {111} 區域生長而沈積的第一鑽石層，和沈積在該第一鑽石層上以 {100} 區域生長而使晶粒尺寸隨著與第一鑽石層的距離而增加的第二鑽石層，其中

該第二鑽石層表面的平均晶粒尺寸表示為 D_a （微米）；在該第一鑽石層和第二鑽石層邊界上的第一鑽石層的平均晶粒尺寸或當該邊界不平行於第二鑽石層表面時，在最靠近該邊界且與第二鑽石層表面平行的橫截面上的第一鑽石層的平均晶粒尺寸表示為 D_b （微米）；且從第二鑽石層表面到該邊界或橫截面的距離表示為 L （微米），其中

由下示數學公式計算的晶粒尺寸增加率 M （%）為 50 % 或更高：

$$M = \{ (D_a - D_b) / L \} \times 100 \quad .$$

2. 如申請專利範圍第 1 項之高配向鑽石膜，其中在第二鑽石層側的第一鑽石層表層中相鄰晶粒之尤拉角（

Euler angle) $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ 之間的差值 $\{\Delta\alpha, \Delta\beta, \Delta\gamma\}$ 爲 $|\Delta\alpha| \leq 1^\circ$, $|\Delta\beta| \leq 1^\circ$, 及 $|\Delta\gamma| \leq 1^\circ$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之高配向鑽石膜，其中第二鑽石層表面的平均晶粒尺寸爲 30 微米或更大。

4. 如申請專利範圍第 3 項之高配向鑽石膜，其中第二鑽石層表面的平均晶粒尺寸爲 100 微米或更大。

5. 如申請專利範圍第 1 項之高配向鑽石膜，其中第二鑽石層的表面爲 (100) 晶面。

6. 一種製造高配向鑽石膜的方法，該方法包含：

藉由化學蒸氣沈積法以鑽石晶體的 {111} 區域生長將第一鑽石層沈積在基質上的步驟；及

藉由化學蒸氣沈積法使用含有含碳氣體和氧氣的原料氣體混合物，以鑽石晶體的 {100} 區域生長而在該第一鑽石層上沈積第二鑽石層的步驟，其中

該原料氣體的氣體壓力爲 133 hPa 或更高；

該原料氣體組成係定爲使碳原子的量（莫耳）與氧原子的量（莫耳）之差值除以總氣體分子的量（莫耳）所計算出的數值爲 -0.2×10^{-2} 或更高，且氧原子的量（莫耳）對碳原子的量（莫耳）的比例（O/C）爲 1.2 或更低；且

基質溫度爲高於 750°C 且低於 1000°C。

7. 如申請專利範圍第 6 項之製造高配向鑽石膜的方法，其中當原料氣體組成係使碳原子的量（莫耳）與氧原子的量（莫耳）之差值除以總氣體分子的量（莫耳）所計算出的數值爲 1.0×10^{-2} 或更高，或使氧原子的量（莫耳）

對碳原子的量（莫耳）的比例（O/C）為 0.5 或更低時，在該沈積第二鑽石層的步驟中的基質溫度高於 750℃ 但不超過 900℃。

8．如申請專利範圍第 6 項之製造高配向鑽石膜的方法，其中該第二鑽石層係藉由電漿蒸氣沈積法或熱絲蒸氣沈積法（hot-filament vapor deposition method）予以沈積。

9．如申請專利範圍第 6 項之製造高配向鑽石膜的方法，其中沈積第一鑽石層的步驟係進行如下：在基質表面上形成配向鑽石晶核，然後藉由化學蒸氣沈積法使用不含氧氣的原料氣體混合物，以鑽石晶體的 {111} 區域生長將第一鑽石層沈積於基質上。

10．如申請專利範圍第 6 項之製造高配向鑽石膜的方法，其中在沈積第二鑽石層的步驟中，係以鑽石晶體的 {100} 區域生長，並同時逐漸或逐步（stepwise）提高氧氣比率，而沈積第二鑽石層。

11．如申請專利範圍第 1 項之高配向鑽石膜，其係用於電子裝置。

12．如申請專利範圍第 11 項之高配向鑽石膜，其中該電子裝置為電晶體。