

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 超奈米微晶鑽石(UNCD)薄膜之場發射特性研究(2/3) 期中進度報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 94-2112-M-032-005-  
執行期間：94年08月01日至95年07月31日  
執行單位：淡江大學物理學系

計畫主持人：林諭男

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 96 年 02 月 15 日

# 超奈米微晶鑽石薄膜之場發射特性研究(2/3)

NSC 94-2112-M-032-005

林諭男

淡江大學物理系

在本研究中利用鈦金屬對超音波震盪法進行前處理過程的改善。不同的前處理方法共有三種：鑽石粉震盪法、預鍍鈦層鑽石粉震盪法，以及利用鈦與鑽石混合粉末震盪法。之後並利用微波電漿輔助化學氣相沉積法在經過不同前處理的基板上成長超奈米微晶鑽石薄膜。藉由檢測經過不同前處理後所成長鑽石膜發現，由於使用混合粉末之前處理法，兼具提升基板吸附碳原子的能力，且不會使基板的溶碳量增加，因此為最適合成長 UNCD 的前處理方式。藉由短波拉曼的檢測也可發現，無論使用何種前處理法，均不會對鑽石膜的鍵結結構造成影響。

關鍵字：超奈米微晶鑽石，微波電漿輔助化學氣相沉積法

## 1.前言

鑽石由於具有獨特的物理及化學性質而深具各種應用的潛力，但因鑽石表面能較高，若直接在未經前處理的基板上成長鑽石的密度很低，因此藉由適當的前處理以增加鑽石的成核密度一直是許多研究探討的方向。

由於相較於傳統成長的微米鑽石(MCD)薄膜，超奈米微晶鑽石(UNCD)薄膜因具有較平坦的表面，故更適合於各種電子元件的應用。UNCD 較 MCD 發展較晚，並更為強調鑽石膜的平坦度，因此雖然探討成長 MCD 前處理方式的研究已有很多，但若想適用在 UNCD 的成長，仍須經過適當的改善。

用以成長 MCD 的前處理方式有很多，其中最為大家所使用的方式有二：偏壓輔助成核法(BEN)及超音波震盪法。偏壓輔助成核法的優點在於能快速的得到均勻且很高的成核密度，且藉由對基板電壓電流的監控，能有效控制成核密度及鑽石晶體成長方向[1,2]。其缺點在於基板必須為導電基板，而且不易得到大面積的成核區域。超音波震盪法的優點在於設備簡便，且基板的導電度及大小均不受限。但也由於其設備單純，變因較多，成核密度若想有效提升，仍須經過適當調整。

用以強化超音波震盪法的方式主要有二：預碳化處理法(precarburization)、混合粉末法。預碳化處理法已被許多研究證實能有效提升鑽石的成核密度[3,4,5]，但因為 UNCD 薄膜強調鑽石膜的平坦度，在預碳化的過程中所殘留的小顆粒鑽石晶粒會在之後成長過程中持續成長，因此容易造成膜初期膜面有局部不均勻的鑽石團粒。混合金屬粉末法由 Y. Chakk 等人經過相當程度在實驗及理論的研究[6, 7, 8, 9]，亦證實能有效增加基板的鑽石成核密度。但由於其主要實驗均用以成長 MCD，因此其在經過超音波震盪後所造成的金屬殘留量很高，並由 AFM 證實由於金屬殘留而影響其試片表面粗糙度，如此大量的金屬殘留將不利於 UNCD 的成長。

本實驗分別鑽石粉震盪法、預鍍鈦層鑽石粉震盪法，以及利用鈦與鑽石混合粉末震盪法做為前處理。將使用不同前處理方法的試片，再經過鑽石成長，藉由對試片的檢測，希望能找出適用於 UNCD 成長的最佳方法。

## 2.實驗方法

本實驗所使用的基板為市售 N-type Si(100)基板，分別使用三種不同前處理法之製備方式如下：

(1) 鑽石粉震盪法：將矽基板沉浸於以 0.2 g 的鑽石粉(0.1 $\mu$ m)與 20 g 甲醇所製備之鑽石粉懸浮液中，以超音波震盪器震盪 30 分鐘後，將試片取出並清洗掉試片上之殘留物。

(2) 預鍍鈦層鑽石粉震盪法：將矽基板先以濺鍍法預鍍一層約 400 nm 的鈦層，再將試片沉浸於以 0.2 g 的鑽石粉(0.1 $\mu$ m)與 20 g 甲醇所製備之鑽石粉懸浮液中，以超音波震盪器震盪 30 分鐘後，將試片取出並清洗掉試片上之殘留物。

(3) 混合粉振盪法：將矽基板沉浸於以 0.1 g 的鑽石粉(0.1 $\mu$ m)、0.1 g 的鈦粉(0.1 $\mu$ m)與 20 g 甲醇所製備之鑽石粉懸浮液中，以超音波震盪器震盪 30 分鐘後，將試片取出並清洗掉試片上之殘留物。

將經過不同成核方式處理之試片利用 Iplas 微波電漿輔助化學氣相沉積法(MPECVD)之系統來沉積超奈米微晶鑽石薄膜。輸入功率為 1200 W；反應氣體為 Ar 和 CH<sub>4</sub>，流量分別為 99 及 1 sccm；總壓為 120 torr。相關實驗參數如表一所示。

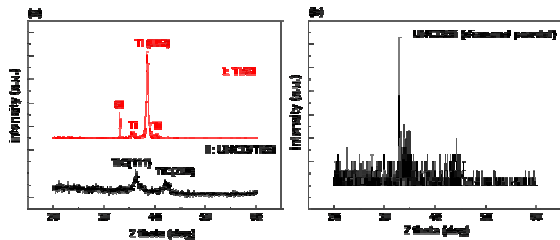
表一、各項實驗條件及參數

前處理法	鑽石粉震盪法	預鍍鈦層鑽石粉震盪法	混合粉振盪法
預鍍層	×	400 nm Ti	×
振盪懸浮液	鑽石粉懸浮液	鑽石粉懸浮液	混合粉末懸浮液
沉積時間(min)	0, 10, 20, 30, 960	0, 10, 20, 30, 480	0, 10, 20, 30, 480

實驗結果應用 X 光繞射儀以檢測鑽石膜與基板介面、掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-6500F)觀察成長後之表面型態及試片各層截面型態、ESCA(PHI 1600)檢測試片表面之成份、SIMS (Cameca IMS. 4f)檢測試片不同深度之成分及表面成分，並以 325 nm 之紫外線短波拉曼光譜儀對於鑽石膜的性質加以檢測。

## 3、結果與討論

分別將以鑽石粉震盪法及預度鈦層鑽石粉震盪法做為前處理之試片，經過 UNCD 成長，是其表層完全覆蓋 UNCD 後，以 X 光繞射儀進行檢測所的光譜如圖一所示。

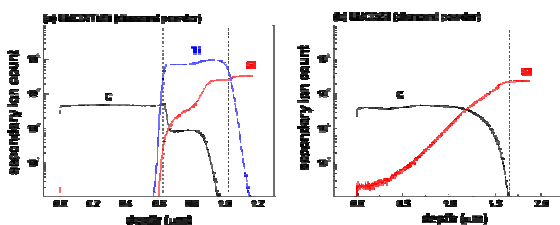


圖一 經過不同前處理方式且在表層完全覆蓋 UNCD 之試片 X 光光譜分析 (a) Ti/Si、UNCD/Ti/Si (b) UNCD/Si 鑽石粉震盪法

由圖一(a)顯示，矽基板在經過濺鍍法鍍上鈦層之後，X 光光譜顯示出矽基板及鈦金屬的訊號，在經過 UNCD 的完全覆蓋後，鈦金屬的訊號隨即消失，取而代之 TiC 的訊號。另外，在經過 UNCD 成長後的試片中並未發現 Si 的訊號，可能是因為上層材料的厚度具有一定的厚度，矽基板已經超過 X 光繞射儀所能測定的深度。

由圖一(b)所示，已經過鑽石粉懸浮液震盪之矽基板再經過 UNCD 完全覆蓋後，由 X 光光譜中僅能得到矽基板的訊號，這表示 UNCD 由於晶粒過小，在 X 光繞射光譜中不易取得訊號。

將以鑽石粉震盪法及預度鈦層鑽石粉震盪法做為前處理之試片，經過 UNCD 成長，將其表層完全覆蓋 UNCD 後，以 SIMS 檢測試片縱深二次離子訊號如圖二所示。

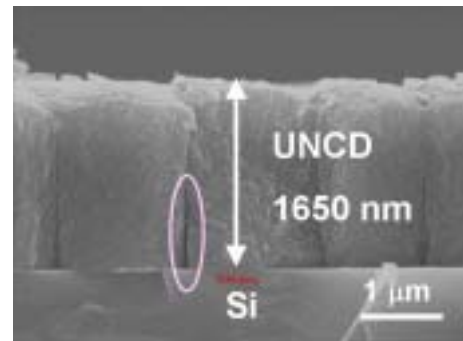


圖二 經過不同前處理方式且在表層完全覆蓋 UNCD 之試片 SIMS 縱深分析之結果 (a) Ti/Si、UNCD/Ti/Si (b) UNCD/Si 鑽石粉震盪法

由圖二(a)所顯示，在成長 UNCD 之前所預鍍的鈦層，在成長 UNCD 的過程中發生了變化。一方面上層鑽石膜所含的碳原子往下進入了鈦金屬層，另一方面矽基板中所含的矽原子也向上進入鈦層。由圖中顯示，當碳原子進入鈦層後，會與鈦金屬形成一穩定比例的組成總成比例的化合物應為，再與圖一之 X 光繞射光譜進行比對後，可以確定此固定總成比例的化合物應為 TiC。由鑽石成長溫度約為 700°C 時比對相圖並由 TiC 的密度計算可知，在此區域內碳原子飽和濃度約為 0.47 g/cm<sup>3</sup>。由矽基板向上進入鈦層的矽原子，亦可由圖中顯示出其與鈦原子間亦有一固定組成，但此組成在 X 光繞射光譜中卻沒有展現出特殊的訊號。

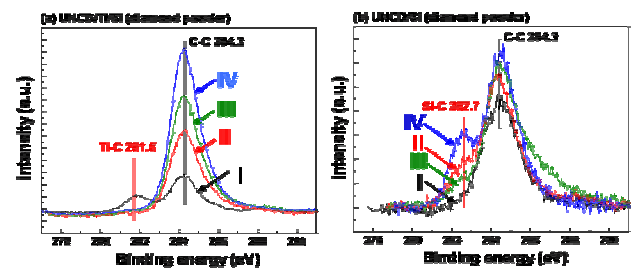
是否因為其深度較深，造成訊號較弱而為雜訊所覆蓋仍需做進一步的檢測。

由圖二(b)所示，在矽基板與鑽石膜的介面間沒有發現存在一層明顯的固定組成化合物，但卻有很大一段距離的原子重疊出現區。若與經過 16 小時沉積 UNCD 試片之截面的 SEM 加以比對(圖三)發現，成長於矽基板上之鑽石團粒間一直會存在有空隙，且空隙由上至下依序變寬，也由於鑽石團粒間存在有如此之關係，會使由試片表面向下侵蝕已進行檢測時，會得到越來越強的矽原子訊號，但因仍在鑽石層間，因此碳原子的訊號一直維持固定不變，直至鑽石膜與矽基板之介面，碳原子訊號消失而矽原子訊號達最強。因此可知，在 UNCD 的成長條件中，碳原子要進入矽基板的能力並不強。



圖三 以鑽石粉震盪法經前處理之矽基板經過 16 小時 UNCD 沉積之試片

由不同前處理法之 ESCA C(1s) 光譜中顯示，發現預鍍鈦金屬的基板表面在十分鐘內碳原子所顯示的組成已由 Ti-C 鍵訊號完全轉換為 C-C 鍵訊號(圖四(a))，這表示試片表層的碳原子濃度已經達到飽和，因此試片表面的碳原子只與其他碳原子形成鍵結，而不與鈦原子形成鍵結。使用單純鑽石粉懸浮液震盪的試片在三十分鐘之內卻一直存在有 Si-C 與 C-C 訊號，這表示在成長時間 30 分鐘內，矽基板表層一直無法達到飽和狀態。

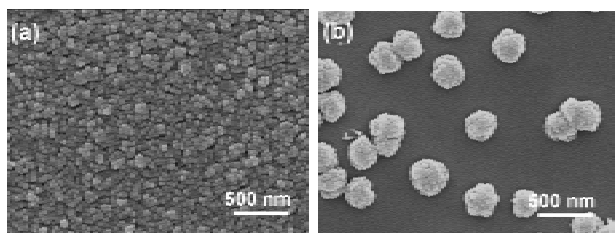


圖四 以不同前處理法成長 UNCD 後之表面 ESCA C(1s) 光譜(a) 預鍍鈦層鑽石粉震盪法(b) 鑽石粉震盪法

由於碳原子在基板表層形成飽和狀態的時間取決於兩項因素，一是基板吸附碳原子的能力，另一是基板對碳原子的飽和溶解度。由之前 SIMS 縱深二次離子強度分佈可知，鈦金屬對碳原子的溶解度遠大於矽基板，但卻由圖四的結果發現，碳原子在鈦金屬上形成飽和的時間遠遠快於矽基板，由此證明，鈦對於碳原

子的吸附能力遠大於矽。

預鍍鈦層的試片在所成長四個不同時間的試片中可以發現(圖四(a))，C 原子的鍵結狀態逐漸由 Ti-C 轉變為 C-C，意即 Ti-C 訊號強度漸減，C-C 訊號強度漸增。單純使用鑽石粉震盪法之試片在 30 分鐘成長時間內 Si-C 與 C-C 鍵之強度卻一直互有高低。由 SEM(圖五(b))可發現，經過 30 分鐘的 UNCD 成長後，單純使用鑽石粉懸浮液作前處理的試片在大多數的區域仍為矽基板，這是由於矽基板對於碳原子的吸附能力很弱，因此在成長時間內，基板一直無法完全吸附碳原子，因此 C-C 強度的增加取決於已經吸附的碳原子的區域持續吸附新的碳原子，Si-C 強度的增加取決於仍未吸附碳的矽原子陸續吸附碳原子。



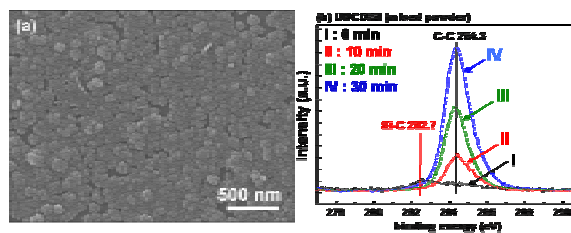
圖五 經過成長 UNCD30 分鐘(a) 預度鈦層強化震盪法(b) 鑽石粉震盪法

由圖五所示，在經過 30 分鐘鑽石成長後，以預度鈦層鑽石粉震盪法所得到的成核密度較鑽石粉震盪法為高，且鑽石團粒較小，因此其上之鑽石團粒與基板之邊界也較不易區分；在矽基板上成核的鑽石團粒除較大且密度低外，其與基板的界線也頗為分明。

由於鈦金屬對於碳原子的吸附力強，因此在整個試片表面均能快速吸附碳原子，並使基板表面快速達到飽和而提供鑽石晶粒成核的環境，因此可以得到較均勻且成核密度較高的結果。矽基板對碳原子的吸附能力較弱，相對而言，碳原子會傾向於在已經吸附碳的試片表面繼續吸附，因此所得到的鑽石團粒密度低但顆粒較大。

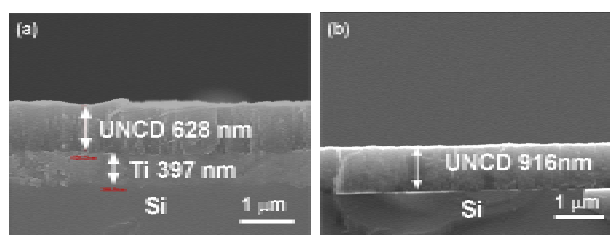
由於鈦原子對碳的吸附力較弱，但對碳的溶解力卻很強，對於我們成長鑽石薄膜而言，希望藉由基板對碳原子的快速吸附能力使基板易於取得鑽石成長所需之碳源，但卻不希望基板對碳的溶解力過強而使基板所獲得的碳原子多溶於基板，因此，選擇使用矽基板，但卻在超音波震盪的過程中加入鈦粉。

由圖六(a)之結果可知，利用混合粉末震盪法做為前處理能有效增加鑽石的成核密度，在經過 30 分鐘的鑽石成長後，除了少數鑽石團粒的間隙之外，基板幾乎已被鑽石所覆蓋。再由圖六(b)所示，由 ESCA 檢測 C(1s)之圖譜可知，試片表面只存有 C-C 訊號，而 Si-C 訊號已消失，這表示基板表面在十分鐘即已快速達到飽和。



圖六 以混合粉末震盪法處理之矽基板(a)經過 30 分鐘成長 UNCD SEM 影像(b)不同成長時間表面 ESCA C(1s)圖譜

以預鍍鈦層法及混合粉末超音波震盪法製作之試片分別經過 480 分鐘的鑽石膜成長過程所得到的試片截面 SEM 影像如圖七所示。由於鈦基板的飽和溶碳量過高，因此在同樣的成長時間下，在使用混合粉末震盪法的矽基板上能成長較厚的鑽石膜。

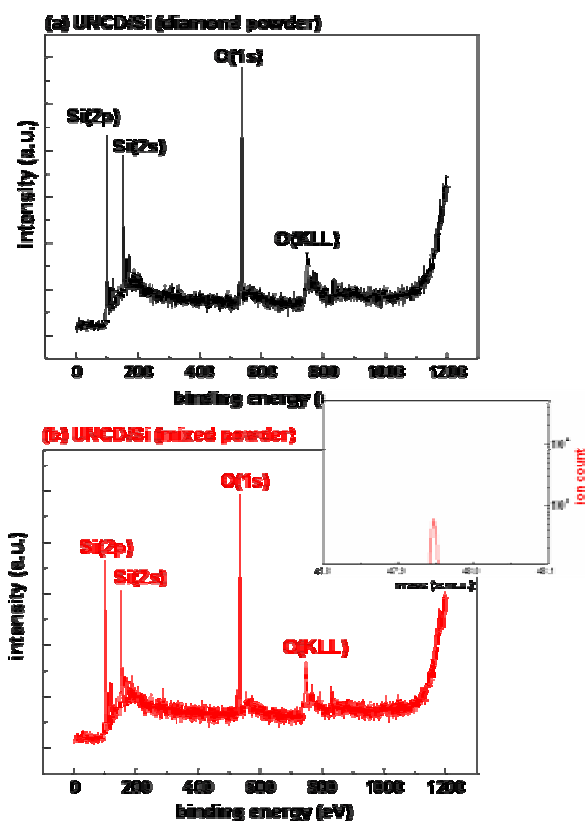


圖七 不同前處理法之基板經過 480 分鐘成長 UNCD SEM 影像(a) 預鍍鈦層鑽石粉震盪法(b)混合粉末震盪法

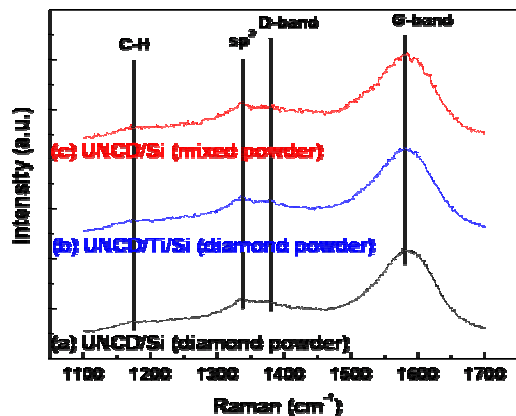
為了證實混合粉末震盪法所以能有效改善鑽石於基板上成核密度的原因，分別對經過鑽石粉震盪法及混合粉末震盪法之試片進行檢測，結果如圖八所示。由圖八之 ESCA 總圖譜可知，無論使用鑽石粉末做超音波震盪或是以混合粉末做超音波震盪，由於試片在經過震盪後，均經過清洗過程，因此 ESCA 的總圖譜均顯示只有矽和氧的訊號，無論是碳或是鈦，在 ESCA 的檢測中均無法得到訊號。藉由 SIMS 表面質譜的檢測，在經由混合粉末震盪的試片表面，在原子質量為 47.9 a.m.u.的位置，出現了屬於鈦的訊號。由此證明，藉由混合粉末震盪之基板上確實會存留有微量的鈦原子，但是由於殘餘量很低不容易檢測到。

藉由波長為 325 nm 之 UV Raman 光譜測檢測以不同前處理所得之鑽石薄膜結果如圖九所示。由圖中顯示主要訊號有四，分別為 UNCD 晶界上碳氫鍵結之震動模式出現在  $1160\text{ cm}^{-1}$  左右、碳原子  $\text{sp}^2$  鍵結之 G-band ( $1580\text{ cm}^{-1}$ )、無續碳之 D-band ( $1350\text{ cm}^{-1}$ )，以及由  $\text{sp}^3$  所主導的  $1332\text{ cm}^{-1}$  訊號。由圖中結果所示，無論使用何種前處理方式，其  $1332\text{ cm}^{-1}$  訊號與其他訊號強度相比，沒有發現有明顯的不同，由此證明無論使用何種前處理方式，均不會對於其上之鑽石薄膜的鍵結結構造成太大的影響。





圖八 不同前處理法之基板之ESCA總圖譜(a) 預鍍鈦層鑽石粉震盪法(b)混合粉末震盪法(插圖為 SIMS 二次離子表面鈦原子訊號)



圖九 不同前處理法之基板表層經 UNCD 完全覆蓋之基板 UV Raman(325 nm)光譜分析(a)鑽石粉震盪法 (b) 預鍍鈦層鑽石粉震盪法(c)混合粉末震盪法

## 4、結論

由預鍍鈦層鑽石粉震盪法與鑽石粉震盪法的 SEM 影像及 ESCA 表面分析比較發現，由於鈦對碳原子的吸附能力較強，可使試片表層快速達到碳原子飽和的效果，如此即可使鑽石成核密度較高，並均勻的分布在試片表層。但藉由 SIMS 縱深成分分析及 X 光繞射分析所得知，鈦基板的飽和溶碳力很高如此會使基板所吸附的碳原子均耗費在與基板反應，而不會用於鑽石膜的成長。

為改善基板碳原子的吸附能力並同時減少基板的溶碳力，因此選用矽基板並以混合粉末震盪法做為前處理。經過改善的試片經由 SEM 及 ESCA 表面分析可證明，經過處理基板確實能有效增加鑽石成核密度並改善均勻性，而且也經由截面 SEM 影像證實其在相同鑽石成長時間內能得到較厚的鑽石薄膜。另外，藉由 SIMS 表面質譜的分析，也可證明混合粉末震盪法所以能有效增加基板吸附碳原子的能力，確實是由於超音波震盪過程中鈦金屬殘留的原因。

最後藉由短波拉曼證明，無論使用何種前處理方式，均不會對成長後之鑽石薄膜鍵結結構造成太大的影響。

## 5、參考文獻

1. S. T. Lee, H. Y. Peng, X. T. Zhou, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, Y. Lifshitz, Science 287, 104-105, (2000)
2. Lee, Yen-Chih; Lin, Su-Jien; Pradhan, Debabrata; Lin, I-Nan, Diamond and Related Materials 15, 353-356(2006).
3. S. D. Wolter, B. R. Stoner, J. T. Glass, P. J. Ellis, D. S. Buhaenko, C. E. Jenkin, and P. Southworth, Appl. Phys. Lett. 62, 1215-1217 (1993)
4. D. Michau, B. Tanguy, G. Demazeau, M. Coizi, R. Cavagnat, Diamond and Related Materials 2, 19-23(1993).
5. D.M. Bhusari, J.R. Yang, T.Y. Wang, K.H. Chen, S.T. Lin, L.C. Chen, Materials Letter 36, 279-283 (1998).
6. Y. Chakk, R. Brener, and A. Hoffman, Appl. Phys. Lett. 66(21), 2819-2821(1995).
7. R. Shima, Y. Chakk, A. Hoffman, Carbon 38, 1839-1843(2000).
8. R. Shima, Y. Chakk, A. Hoffman, Diamond and Related Materials 5, 286- (1996).
9. R. Shima, Y. Chakk, A. Hoffman, Diamond and Related Materials 6(5-7), 681- (1997).



# 第一部分：參加應用鑽石/奈米碳材 (*Applied Diamond Conference*)會議 心得報告

報告者:林諭男

日期 :2005 年 5 月 14 日至 5 月 19 日

地點 :Argonne National Laboratory,  
(Chicago, USA)

:

姓 名	林諭男	會議期間	2005.05.15~2005.05.19
會議名稱	中文：應用鑽石/奈米碳材會議		
	英文：8 <sup>th</sup> International Conference on Application of Diamond and Related Material/ 1 <sup>st</sup> Nano Carbon Joint Conference		

#### 行程摘要：

**5/13 (五)** PM 19:50 搭乘長榮航空 BR 0018 班機於 5/13(五)PM 15:55 抵達舊金山，並於舊金山機場附近的 Red Roof Inn 停留一晚。

**5/14 (六)** AM 10:03 搭乘美國航空 AA 1486 班機於 PM 16:05 抵達芝加哥，從機場搭乘接駁巴士前往開會地點 Argonne National Laboratory (ANL)，在大會期間將會住在 ANL 的 Guest House。

**5/15 (日)** 今天是會議開始的第一天，早上並沒有議程，一行人抽空在 ANL 熟悉環境，PM 1:00 開始有一個 Workshop，主要是由 ANL 的研究團隊報告他們的研究成果以及他們所擁有的研究設備及技術，希望能有更多優秀的研究團隊提出好的 proposal，並來使用這些研究設備及技術，一起將鑽石領域朝實際應用的方向發展。我覺得這是一種很好的分享觀念，因為要把學術研究朝實際應用的方向發展，其中的一個關鍵就是在於把不同的技術加以整合，但是往往學術界只專精在其中的某個部份，例如：材料、物理特性量測或是元件製作能力，因為唯有專精才能追求卓越，但是唯有整合才能真正邁向應用。ANL 是在世界上最好的鑽石研究團隊之一，他們的成功不只在於他們擁有極豐富的研究資源、人才，也因為他們願意無私的與其它研究團隊合作(包括提供樣品及量測設備)。在這次會議中可以發現許多其它研究團隊的研究成果都直接或間接的與 ANL 有極高度的連結性，可見得他們並不只是口頭上講講，也有確實的實踐。在這一天聽到許多有關鑽石的可能應用，包括微機電、生醫、感測器等方面，實在是受益良多。PM 5:00 Workshop 結束，前往大廳完成註冊，拿取之後幾天的議程，簡單的用完晚餐後，就回到住的地方研究接下來幾天有興趣的幾個議題。

**5/16 (一)** 今天有 4 個 Oral section，主題分別為

**I. Application/Devices: General;**

**II. Defects and Doping;**

**III. Application/Devices : MEMS;**

**IV. Mechanical, Tribology, and Protective Applications.**

下午並有一個 Poster Section，由於一行人有好幾個 Poster 的發表，由於這次場地空間足夠，因此原本分成兩部份發表的 Poster，也就可以一次安置妥當，因此上午在會議開始前就趁空將 Poster 安置妥當。由於今天的主題比較偏向應用及機械性質，與我們團隊所做的方向比較不同，因此得到了許多寶貴的基本常識，也了解到鑽石有許多不同的應用機會，但是除了擁有良好的特性之外，要邁向實際應用還需要考慮許多不同的層面。像是在 Section III 的第一個 invited talk 是由 University of Michigan 的教授報告，整個報告中並不只強調鑽石材料的優點，也提到了其它的競爭技術，在某些應用上鑽石雖然有較佳的特性，但是考量到成本、製程難度後，卻是其它的材料及技術占有優勢，但在某些特別的應用上，鑽石材料還是有它的潛在價值。像這樣的報告不只提升我們的學術知識，也提供了不同的思考方向，不致於落入見樹不見林的困境。

5/17 (二) 今天同樣有 4 個 Oral Section，主題分別為

**V Application/Devices: Electronics;**

**VI. Application/Devices: Vacuum Electronics, Electron Emission, and Electronics;**

**VII. Application/Devices: Sensors, Surface Properties;**

**VIII. Synthesis, Production and Scale-up ,**

今天依然是鑽石材料的各種應用，由於今天的主題與本實驗室的研究比較接近，因此收獲良多，了解到別人比我們強的地方，也了解我們的機會所在，我們在鑽石材料的製作方面仍然有很大的機會可以位在領先群中，但是在部份的元件製作及分析工具上，並不是我們的專長所在，應該要尋求更多的合作對象，專注在自己擅長的領域。下午在大會的安排下，很開心的到芝加哥的市區遊覽，也品嚐了久違的中國菜。

5/18 (三) 今天有 3 個 Oral Section，分別是

**IX. Synthesis and Growth Mechanism I;**

**X. Synthesis and Growth Mechanism II;**

**XI. Materials Integration.**

今天的主題也比較集中在材料的部份，也是我們擅長的領域，雖然不全然是我們有做過的題目，但是聽起來仍感到比較熟悉，也了解到一些新的碳材成長技術，以及最新的發展。晚上是這次大會的晚宴(Banquet)，在用餐後，大會請了一個珠寶博物館的研究人員來演講，主題是博物館內的藍鑽「希望之心」的歷史，他們如何從歷史的研究中，找出這顆寶石的出處，以及其中的故事，雖然這個演講與鑽石技術並沒有太大的相關性，但是在一堆技術報告後，從人文的觀點來切入探討鑽石材料，這也是不同的思考



角度。

**5/19 (四)** 這是大會的最後一天，有 4 個 Oral Section，分別是

**XII. Electrochemistry;**

**XIII. Theory and Modeling;**

**XIV. Business Models and Development;**

**XV. HPHT Synthesis, Treatments, Gems, and Application ,**

但是因為我們班機時間的關係，因此我們只能聽完其中的第一個 Section，就要搭乘接駁巴士前往芝加哥機場，並於 PM 2:54 搭乘美國航空 AA 1835 離開芝加哥，也結束這一次的會議行程。

**發表論文：**這次同行的有四位學生，共發表八篇論文（二篇Oral、六篇Poster）

**Oral Presentation:**

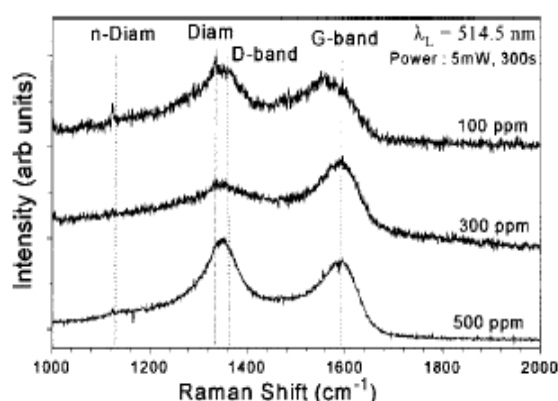
1. I-Nan Lin, Yi-Ping Chou, Tom T. Chen and Hsiu-Fung Cheng; **“Local electron field emission properties of the nanodiamond films measured using scanning tunneling microscopic technique”**.
2. Y.K. Liu, P.L. Tso, I.N. Lin, Y. Tzeng, and Y.F. Chen **“Comparative study of nucleation processes for the growth of nanocrystalline diamond”**

**Poster presentation:**

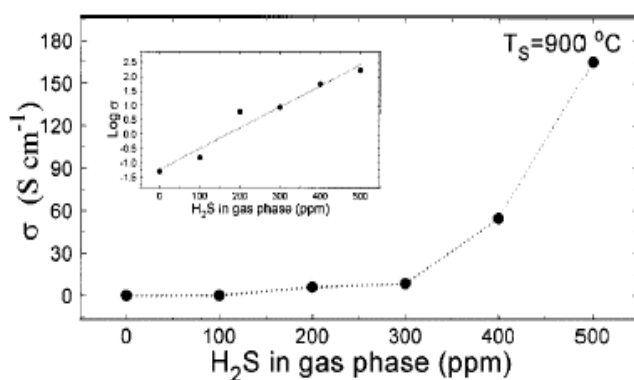
3. Ying-Chieh Chen, Chia-Yun Chen, Nyan-Hwa Tai, Yen-Chih Lee, Su-Jien Lin and I-Nan Lin; **“Characteristics of ultra-nano-crystalline diamond films grown on the porous anodic alumina template”**.
4. Hsiu-Fung Cheng, Yen-Chih Lee, Su-Jien Lin and I-Nan Lin; **“Effect of Granular structure on the electron field emission properties of nanodiamond films”**.
5. Cheng-Hsien Chou, Yung-Chen Lin, Jin-Hua Huang, Nyan Hwa Tai, and I-Nan Lin; **“Growth of high quality AlN on diamond using Ti buffer layer”**.
6. Cheng-Hsien Chou, Yen-Chih Lee, Jin-Hua Huang, Su-Jien Lin and I-Nan Lin; **“High frequency surface acoustic wave device fabricated by using AlN-UNCD thin films”**.
7. Yen-Chih Lee, Su-Jien Lin and I-Nan Lin; **“Improvement on the growth of ultrananocrystalline diamond by using pre-nucleation technique”**.
8. Li-Ju Chen, Nyan-Hwa Tai, Chi-Young Lee, Yen-Chih Lee, Su-Jien Lin and I-Nan Lin; **“Effect of nucleation methods On characteristics of low temperature deposited ultrananocrystalline diamond”**.

**參加會議心得：**這次會議有許多是美國著名大學及研究單位參與發表，有許多非常精采之論文，茲舉例如下：

- 一、Puerto Rico 大學物理系的 S. Gupta 等人在 Appl. Phys. Lett., Vol. 81, No. 2, 8 July 2002 發表的”**Electrical conductivity studies of chemical vapor deposited sulfur-incorporated nanocomposite carbon thin films**”中提到，利用 HFCVD 之方式，在 900°C 下利用 H<sub>2</sub>S 的氣體可以使得 carbon thin films 的 D-band 以及 G-band 強度提高如圖一所示，並且在流量之濃度提高到 500ppm 時，可明顯看出導電率上升至 150Ωcm<sup>-1</sup> 如圖二。



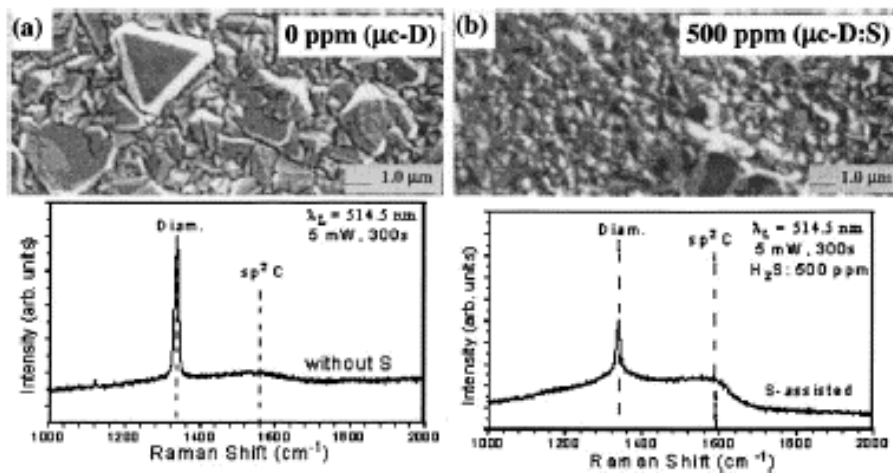
圖一 900°C 成長 carbon thin films 時改變 H<sub>2</sub>S 氣體濃度之 Raman 圖譜



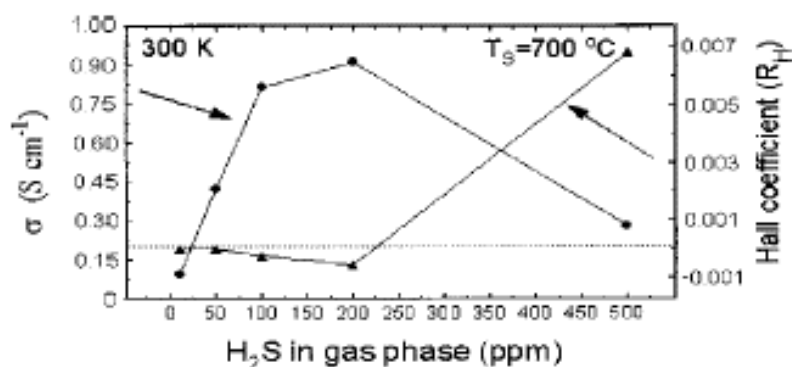
圖二 carbon thin films 之導電度變化

- 二、Puerto Rico 大學物理系的 S. Gupta 等人在 Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 3, 21 July 2003 則又發表了”**Room-temperature electrical conductivity studies of sulfur-modified microcrystalline diamond thin films**”論文，利用 HFCVD 成長 micro-crystallinity 的鑽石並利用不同濃度的 H<sub>2</sub>S 的氣體改變鑽石的表面形貌如圖三，並且也可改變鑽石之導電度，在 200ppm 之濃度時其導電度可達 1Ωcm<sup>-1</sup> 而此時為 n-type 特性，但是在 H<sub>2</sub>S 濃度達到 500ppm 時導電度反而下降，並且改變為

p-type 如圖四, 推測原因可能為: 有過多的 S 累積在 Grain boundary, 甚至有 mid-gap energy state 的存在。

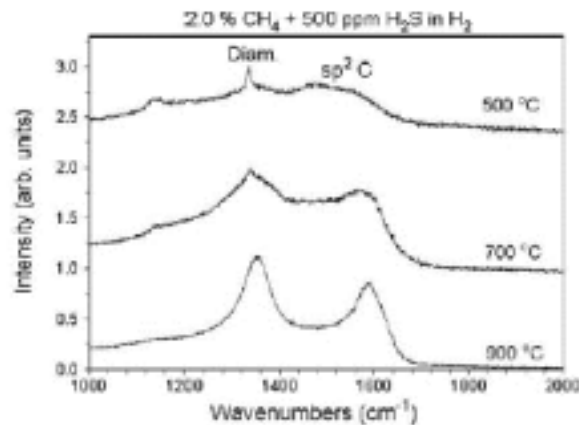


圖三 不同濃度的  $H_2S$  的氣體之表面形貌及 Raman 圖譜變化

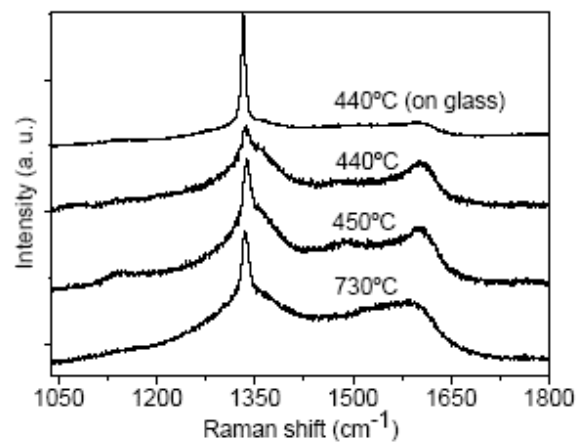


圖四 不同濃度的  $H_2S$  氣體導致微晶鑽石之導電度及霍爾係數變化

三、在這次芝加哥的 ADC 會議中，Puerto Rico 大學的 F. Piazza 等人則發表了 “MICRO-AND NANO-CRYSTALLINE DIAMOND FILM SYNTHESIS AT SUBSTRATE TEMPERATURES SUB  $400^{\circ}C$ ” 利用 2%  $CH_4$  加上 500ppm 之  $H_2S$  之 HFCVD 可在  $400^{\circ}C$ - $500^{\circ}C$  成長出奈米微晶鑽石如圖五，而圖六則是利用 Mo 基板及 glass 基板成長奈米微晶鑽石之 Raman 圖譜，從 carbon thin films  $\rightarrow$  micro-Diamond  $\rightarrow$  nano-Diamond，一系列的鑽石材料之演進以及 S 的參雜，Puerto Rico 大學的研究對於鑽石導電度的提升及元件方面的應用都有助益。

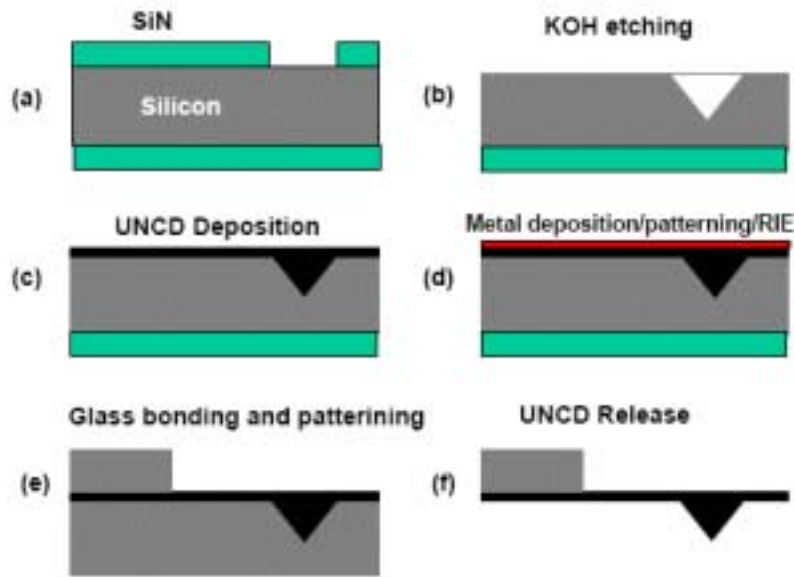


圖五 不同溫度下成長奈米微晶鑽石之 Raman 圖譜變化



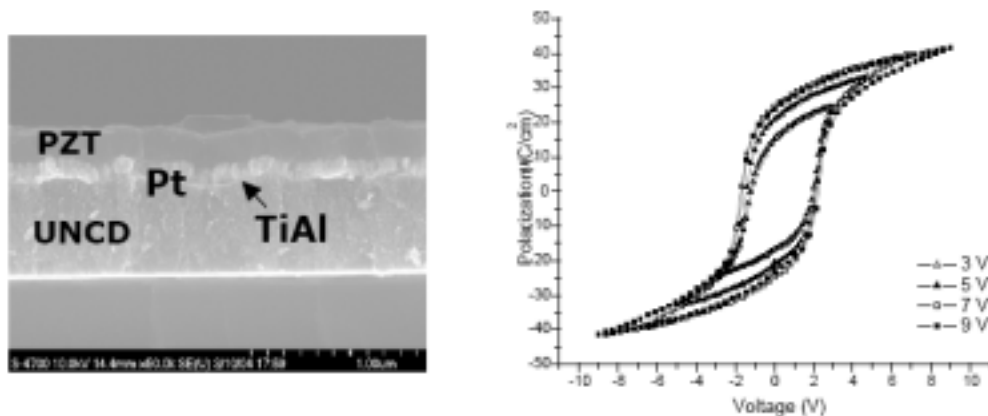
圖六 利用不同基板成長奈米微晶鑽石之 Raman 圖譜變化

四、Wisconsin-Madison 大學工程物理系的 Guoqing Ning 及 Argonne National Laboratory 的 Orlando Auciello 及 John A. Carlisle 等人發表了“**FABRICATION OF ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND ATOMIC FORCE MICROSCOPE PROBES**”利用鑽石優異的機械、化學及耐磨耗等特性來製作 AFM 之探針，而利用 UNCD 是一個理想的選擇，因為其小的晶粒及低面粗糙度並且可以均勻的鍍覆在基板上如圖七，假如可以在製程或材料的改進上得到數個 nanometer 大小之尖端，對於 AFM 之應用上，則可得到穩定使用及不易消耗的探針源，可以針對較硬之材料及活性較大之材料做表面掃描。



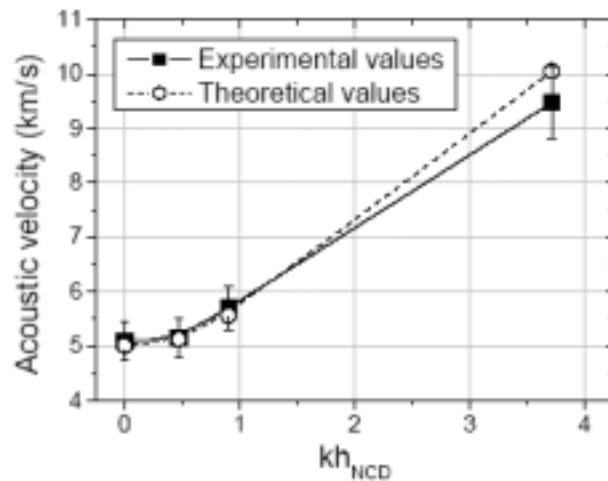
圖七 以 UNCD 製作 AFM 探針之流程

五、Argonne National Lab 的 O. Auciello 等人則發表了”**MATERIALS SCIENCE AND PROCESSING STRATEGIES FOR INTEGRATION OF PIEZOELECTRIC AND ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND (UNCD) THIN FILMS FOR PIEZOACTUATED HYBRID MEMS**” 利用 Ti/Al 的 buffer layer 保護 UNCD 避免氧化以及增加附著性，並且在上面製備 PZT 鐵電薄膜，加電壓後並可量測到其鐵電特性如圖八，如此一來預期在 UNCD 上製作 PIEZOACTUATED HYBRID MEMS 是可行的。

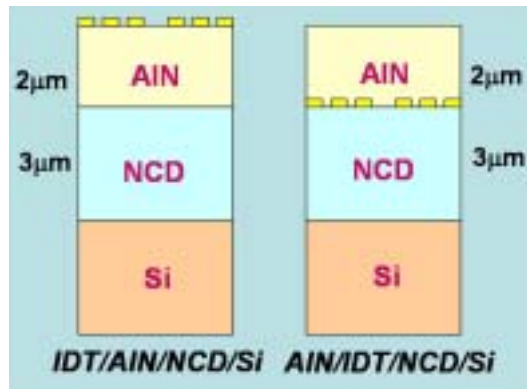


圖八 UNCD 上製作鐵電薄膜並加偏壓量測其鐵電特性

六、在法國的研究團體 F. Bénédic 等人則是發表了”**NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS FOR SURFACE ACOUSTIC WAVE DEVICES**”的論文，在  $k_{\text{NCD}} \geq 4$  的時候聲速上會有較好之表現，整體聲速約為 9500m/s 如圖九， $kt^2$  大約為 1.4%，而結構上則以 IDT/AlN/NCD/Si 會有較好之表現如圖十。



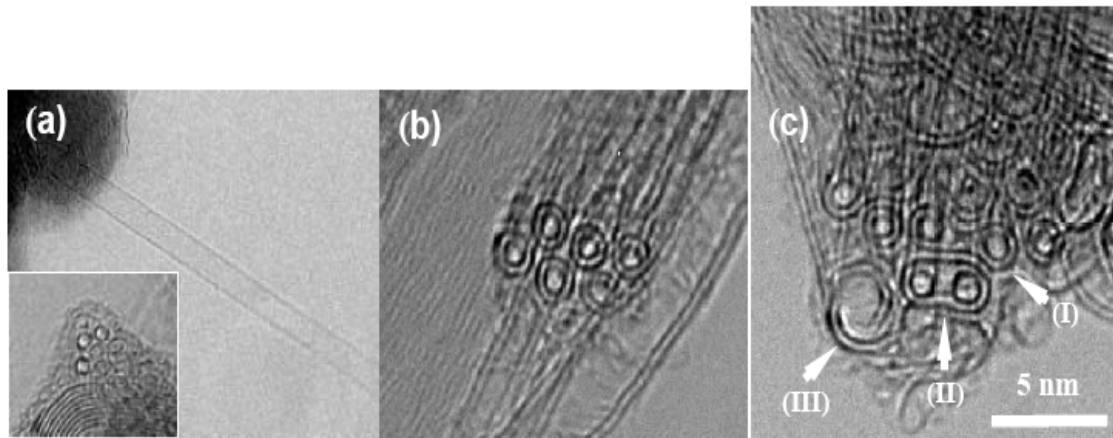
圖九 聲速與  $kh_{NCD}$  之模擬值與實際值



圖十 IDT/AlN/NCD/Si 之結構會有較好之表現

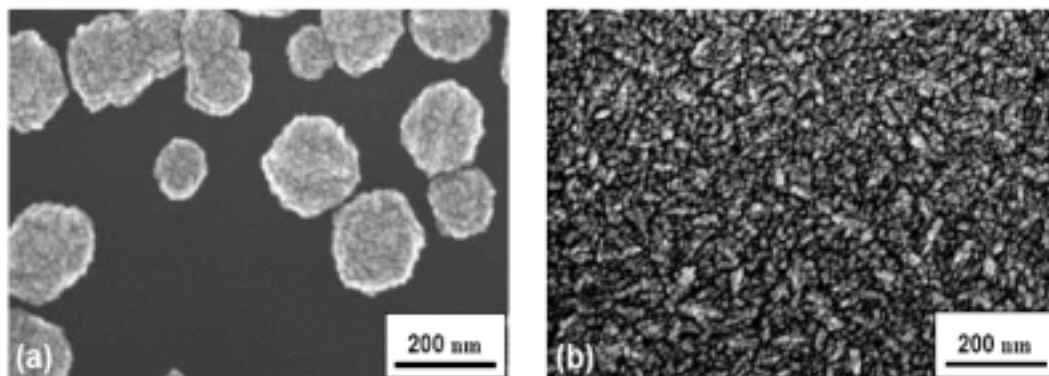
七、日本的 Morinobu Endo 則發表了以” **MASS PRODUCTION, SELECTIVE FORMATION, AND APPLICATIONS OF CARBON NANOTUBES**”論文，由於雙壁碳管(DWNTs)在 thermal 及 chemical 特性上較 SWNTs 穩定，所以現在研究上越來越注意如何合成 DWNTs，先利用  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  在爐管其中一端當 conditioning catalyst，另外以  $\text{Fe}/\text{MgO}$  在爐管中央當催化劑，可以合成 DWNTs，圖十一(a) (b) 為 DWNTs 之 bundle 而(c)圖為退火後之結果。





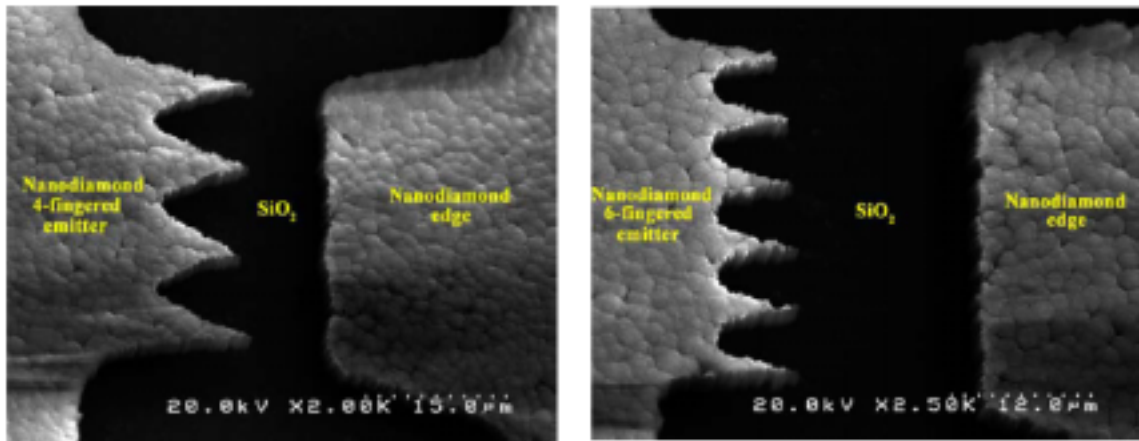
圖十一 DWNTs 之 bundle 及退火後之結果

八、另外 Argonne National Lab 的 Nevin Naguib 等人利用 W 薄膜當孕荷層成長 UNCD，圖十二為(a)沒有 W 薄膜(b) 100Å 的 W 薄膜分別成長 UNCD 之結果，可以看出有 W 薄膜可均勻成長 UNCD，而沒有 W 薄膜成長 UNCD 就非常不均勻，由此可看出 W 薄膜確實有當孕荷層的效果。

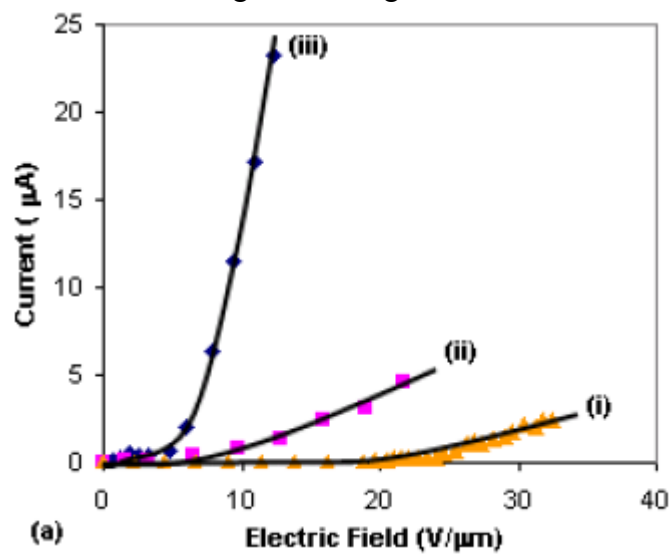


圖十二 (a)沒有 W 薄膜(b) 100Å 的 W 薄膜分別成長 UNCD 之結果

九、Vanderbilt 大學的 W. P. Kang 發表”**GEOMETRICAL FIELD ENHANCEMENT ON MICROPATTERNED NANODIAMOND FILM FOR ELECTRON EMISSIONS**”  
論文利用 UNCD 製作 4-finger 及 6-finger 之 Lateral emitter 如圖十三，而由於 6-finger 之 Lateral emitter 之 aspect ratio 較高，場發之特性也較好，而圖十四中也可看出利用此種形式之 emitter 之發射效果較好。



圖十三 4-finger 及 6-finger 之 Lateral emitter 結構



圖十四 (i)UNCD(ii)Edge emitter (iii) Lateral emitter 之場發射特性

## **第二部分：參加國際新鑽石科技會議 ( ICNDST-10)心得報告**

**報告人：博士後研究員  
Pradhan Debabrata**

**日期：2005 年 5 月 11 日至 5 月 14 日**

**地點：日本、竺波 (Tsukuba, Japan)**

ICNDST-10 (The 10th International Conference on New Diamond Science and Technology) was held in AIST, Tsukuba, Japan on May 11 – 14, 2005. ICNDST is a bi-annual conference normally held in Japan. Now onwards ICNDST will be held every year in different countries of the world as opposed to the past ICNDSTs that were held every other year in Japan. This is one of the major conferences in the area of diamond and related carbon materials. ICNDST generally focuses on diamond, nano-diamond, diamond-like carbon, amorphous carbon thin films, B-N-C compounds, and selected topics of carbon nanotube that overlap the above-mentioned materials: for instance, synthesis, characterization, field emission and other applications. The main topic of ICNDST-10 was growth; processing; material characterization; opto-electronic properties; device applications; mechanical and thermal properties, electrochemical and biochemical properties and the application orientated work of diamond and other carbonaceous materials. This four days conference had 19 oral sessions. Each session was devoted to a particular topic of research viz. synthesis or characterizations or applications of various types of carbon materials. There were about 20 invited lectures on various topics of carbon materials by internationally renowned scientists and academicians. All of the sessions were started with an invited lecture and most of these invited speakers had spoken on the current research work carried out in their laboratory and latest their findings. In addition to invited lectures, there were around 60 oral presentations and 170 posters presentation by different research groups around the world. More than 200 participants had attended this international conference (ICNDST), which points out the popularity of this conference.

Conference is the first platform to present the latest research carried out in laboratories and it gives fast recognition in the scientific community. It also shows new horizon of research by interaction with other researchers of different background and knowing more about their work. Our group has been working on the growth, characterizations and applications (particularly field emission) of nano-crystalline diamond (NCD) thin films in the last few years. As ICNDST mostly emphasizes on the diamond-related materials, it was an excellent opportunity for us to attend this conference. We had chosen to attend this conference for presenting our own results and to get up-to-date information on the research mostly centered in diamond area by other groups. I have presented two papers entitled “Effect of surface treatment on the electron field emission property of nano-diamond films” (P6-3, Page-198 of conference Abstract book) and “Structural and electrical properties of nanocrystalline diamond heavily doped by nitrogen” (P6-4, Page-199). Full manuscripts of these two works has been submitted to get published in the journal “Diamond and related Materials” after peer review process. The above-mentioned two works I have presented in ICNDST was well appreciated by eminent researchers. They had given few

suggestions on our work to achieve better results and to carry more work. It was indeed very much encouraging for me to discuss personally with many distinguished professors and scientists and know their direct opinion about our work and get useful advice from them.

This time ICNDST-10 had given more emphasis on the *electrochemical properties and the bio application of diamond* in addition to the most recent hot topic, *superconductivity of diamond*. So there was more number of presentations based on these particular areas of diamond research. Till date, electrochemical application of diamond has not been studied to great detail. The main obstacle of using diamond as an electrode is its non-conducting behavior. However, by introducing  $sp^2$  carbon into the diamond matrix or by heavy doping of boron or nitrogen, diamond film can be made conducting and thereby can be used as an electrode in the electrochemical studies. CVD diamond coated electrodes can be used in detection of several toxic gases, pollution control by oxidation of organic compounds into  $CO_2$  at diamond surface in treatment of waste effluent from industries, bio sensors etc. The main attraction of using synthesized diamond films as an electrode over platinum metal is principally due to its low cost and high stability. Inert nature of diamond is widely known and it is stable in very toxic and acidic chemical too. There is no other competent material, which shows a large non-reacting electro chemical window as diamond. So many studies can be performed in that wide range of potential window available in diamond electrode. My previous background on the electrochemistry and my experiences in studying electrochemical properties of amorphous carbon materials helped me to gain more detailed knowledge on this topic. The electrochemical study of nano-crystalline diamond thin film is presently in its primitive stage and has promising area of research in near future. Therefore, ultra-nanocrystalline diamond (which we grow in our laboratory) that has large number of grain boundaries containing conducting carbon can be used for electrochemical studies. Bio-application of diamond materials was another promising research area chosen by conference program committee. CVD diamond coatings are extremely biocompatible and hence diamond film coated bio implants are expected to result in improved performance. ICNDST-10 had few interesting talk on the application of diamond as a biomaterials. However, without prior basic knowledge of biology, it was little hard for me to understand the bio application of diamond.

Another main area of research covered in the conference was electron field emission from different carbon materials. By virtue of the negative electronic affinity of diamond, they are very good materials for field emission applications like flat panel displays. Unlike liquid crystal displays, diamond cold cathode emission displays would have high brightness, have a large viewing angle, and most importantly, have the ability to be scaled up to large dimensions. Field emission remains a hot topic of diamond research since the

negative electron affinity of diamond surface was found out. However, after the discovery of carbon nanotube (CNT), it has generated much hype to use CNT as field emitter because of its higher field enhancement factor, smaller nano size tip and metallic nature. A lower turn-on voltage is normally obtained from CNTs with higher emission current density. One group presented that metal content (metal is used as catalyst to grow CNT) taken in the CNT synthesis greatly influences the FE properties of CNTs (Poster P6-12, Kumar et. al., Page-207 of Abstract book). With increase in metal content (up to an optimum quantity), there is an increase in electron emission along with decrease in the turn-on-voltage. A similar kind of study can be carried out in our laboratory. We can coat silicon surface by different metal like (Fe, Ni, Co) and then pre-treatment of the metal-coated silicon surface by conventional ultrasonication method using diamond powder to create nucleation center prior to UNCD deposition. The resulting product may be mixture of CNT and nano-diamond or composites of these two valuable materials. The effect of metal (lowering of turn-on-voltage and increase of emission current) may be observed in new materials synthesized by above method. Also, composites of CNT and nano-diamond may show better field emission due to their selective properties (negative electron affinity in case of diamond; high field enhancement factor and good conducting nature of CNT) of both materials.

There were few oral presentations, which were directly relevant to the materials (i.e. nanocrystalline diamond film) grown in our laboratory. To name few of such works presented in ICNDST were sulfur doped nanocrystalline diamond (NCD) films for thermionic emitters and their role in energy conversion, lateral field emission diode of nanodiamond, aggregated diamond nanorods and optical, electrical and electro chemical properties of boron doped nanocrystalline diamond films. Most commonly, boron and nitrogen is used for doping. Recent work on sulfur doping and application of sulfur doped NCD film is an interesting research topic. In addition to few oral presentations on NCD work, there were many poster presentations on the area of nano-crystalline diamond thin films.

ICNDST was a most inspiring international conference that I ever attended and it was a great experience to listen many highly intellectual talks by eminent researchers of the world. The conference was thought provoking and many of the discussions questions-answers sessions were brainstorming. Personal interactions and discussions with other researchers open up the new possibility to meliorate my present research work and to start some new domains of research, which can be conducted in our laboratory. In overall the conference was very much fruitful and much informative for me. The ideas, information obtained and knowledge gained from the conference can certainly be utilized in our on-going research and I expect to obtain better results out of it.