

รายงานฉบับสมบูรณ์

(1 ธันวาคม 2537-30 พฤศจิกายน 2540)

ผลของชั้นออกไซด์บนหน้าผิว (100) ของเพชรต่อคุณภาพของฟิล์มบางของเพชร
ที่เตรียมโดยวิธีอีพิตอกซ์สภาวะไอ

ผศ.ดร. วิทยา อมรกิจบำรุง

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

รายงานฉบับสมบูรณ์

(1 ธันวาคม 2537-30 พฤศจิกายน 2540)

ผลของชั้นออกไซด์บนหน้าผลึก (100) ของเพชรต่อคุณภาพของฟิล์มบางของเพชร
ที่เตรียมโดยวิธีอีพิแทกซ์สภาวะไอ

ผศ.ดร. วิทยา อมรกิจบำรุง

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชรจนสามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ คือเตรียมได้ทั้งวิธี HF-CVD และ AC-CVD หรือเป็นวิธี Hybrid คือทำทั้งสองวิธีพร้อม ๆ กัน เป็นระบบที่สามารถตรวจวัด partial pressure ของแก๊สผสม เช่น CH_4 , H_2 , และ O_2 อีกทั้งเปลี่ยนสารตัวอย่างอันใหม่ได้ โดยที่ไม่ต้องหยุดเดินเครื่องทำสุญญากาศ เพราะมี load-lock system นอกจากนี้ยังสามารถวัดอุณหภูมิของ hot filament, substrate ได้จากภายนอกด้วย optical pyrometer ทำให้มีโอกาสเปลี่ยน ตัวแปรต่างๆ ได้กว้างขึ้นทั้งอุณหภูมิ, ความดัน, อัตราการไหลของแก๊ส, ส่วนผสมของแก๊ส ทำให้การเตรียมฟิล์มบางของเพชรมีโอกาสทำซ้ำ (reproducible) ได้ในอนาคต และได้ทดสอบระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชรโดยใช้สารตัวอย่างจำนวน 31 ตัวอย่าง พบว่าการเกิดฟิล์มบางของเพชรบนแผ่นเพชรโดยวิธีอีพิแทกซีสภาวะไอ (vapour phase epitaxy : VPE) ขึ้นกับปริมาณชั้นออกไซด์ที่เหลืออยู่ และวิธีการกำจัดชั้นออกไซด์ แต่เนื่องจากจำนวนตัวอย่างที่ใช้ยังน้อยจึงยังไม่พบเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเกิดอีพิแทกซีอย่างสมบูรณ์ จะต้องใช้สารตัวอย่างมากกว่านี้เพื่อเปลี่ยนตัวแปรให้ถี่ลงเรื่อยๆ จนพบเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเกิดอีพิแทกซีอย่างสมบูรณ์

Abstract

In this study a system for the efficient production of diamond thin film was produced. Films could be produced both by Hot Filament Chemical Vapour Deposition (HF-CVD) and Alternating Current Assisted Chemical Vapour Deposition (AC-CVD), or by a hybrid of two methods at the same time. It is a system which can measure the partial pressure of mixed gases, such as methane, hydrogen and oxygen. The sample can be also be changed without losing the vacuum because it is incorporates a load-lock system. Apart from this, the temperature of the hot-filament and the substrate can be measured externally using an optical pyrometer. This allows greater possible variation of parameters- temperature, pressure, ratio of gas flows and constitution of gas mixture. This will allow the production of thin films of diamond repeatably in the future and 31 samples of diamond thin film have been prepared throughout the project. It has been found that the production of diamond thin film on diamond substrate by Vapour Phase Epitaxy (VPE) depends on the amount of oxide layer and the method of removing the oxide layer. However, since the number of samples is small, the optimal parameters for perfect epitaxy have not yet been found. More samples need to be prepared in order to more finely tune the parameters which are involved to find the optimum set of parameters.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ผู้ดำเนินการวิจัยได้รับทุนพัฒนานักวิจัย (เมธีวิจัย สกว.) จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ตามสัญญาเลขที่ RSA/20/2537 ระหว่างวันที่ 1 ธันวาคม 2537 -วันที่ 30 พฤศจิกายน 2540 และเงินสมทบจากมหาวิทยาลัยขอนแก่น ผู้ดำเนินการวิจัยขอขอบคุณแหล่งเงินทุนวิจัยทั้ง 2 แหล่งเป็นอย่างสูง

นอกจากนี้ยังได้รับความอนุเคราะห์ให้ใช้เครื่อง X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS)

ที่ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยได้รับความช่วยเหลือจากนักศึกษาปริญญาโท คือนายจรัล ทรัพย์เสรี ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ตลอดงานวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์วิเคราะห์สารตัวอย่างด้วย Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) โดย ดร.ปัญญา ธนบุญสมบัติ และนายอภิชาติ เหล็กงาม และวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วย Laser Raman Microprobe Spectrometer โดย ดร. ศรัณย์

โปษยจินดา และนายชิตกนก ภัคดีแจ่มใส

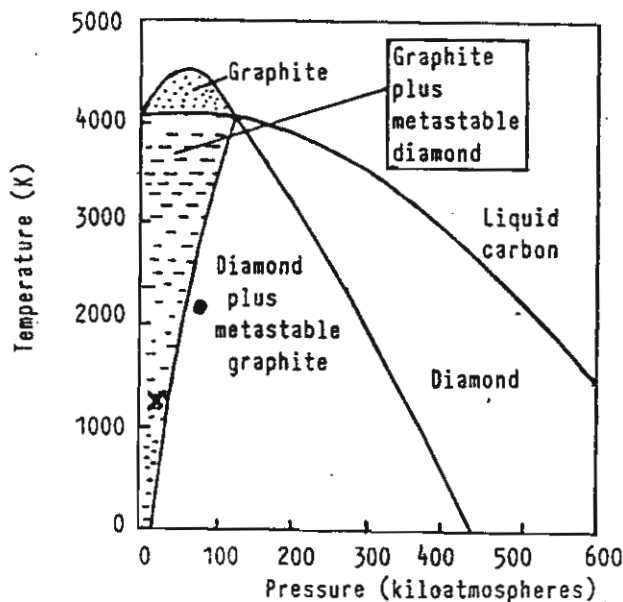
และขอขอบคุณนักศึกษาปริญญาตรีฟิสิกส์ ชั้นปีที่ 4 ปีการศึกษา 2539 ที่ได้ร่วมงานวิจัยนี้โดยเป็นส่วนหนึ่งของการเรียนวิชา โครงการพิเศษ 1 และ 2 คือนางสาวองค์อร คอพล, นางสาวปาริฉัตร จงปัดนา, นางสาวหทัยกาญจน์ ไขแสงจันทร์, นางสาวอรสุดา เสียงล้ำ และนางสาววัชรภรณ์ สีสทน เป็นกลุ่มผู้ที่มีส่วนช่วยในการ handle แผ่นเพชรที่มีขนาดเล็กมากได้สำเร็จ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ii
กิตติกรรมประกาศ	iii
บทนำ	1
บทที่ 1 การพัฒนาระบบสุญญากาศ	4
บทที่ 2 การตรวจหาชั้นนอกไซด์บนผิวเพชร	7
บทที่ 3 การเตรียมอีพ็อกซีสภาวะไอของเพชร	12
บทที่ 4 การตรวจสอบคุณสมบัติฟิล์มบางของเพชร	19
สรุปและวิจารณ์ผล	25
บรรณานุกรม	29
ภาคผนวก	30

บทนำ

คาร์บอนมีโครงสร้างผลึกหลัก 2 แบบคือ hexagonal เรียกว่า กราไฟท์ และ face-centered cubic ที่มีอะตอมที่ตำแหน่ง $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบเพชร (diamond structure) จึงเรียกว่าเพชร (diamond) ตามไดอะแกรมสถานะของคาร์บอนที่ขึ้นกับความดันและอุณหภูมิ (pressure-temperature phase diagram of carbon) ในรูปที่ 1 ที่ตำแหน่ง (•) เป็นบริเวณที่คาร์บอนอยู่ในสถานะเพชรเสถียร (stable diamond) ร่วมกับ กราไฟท์กึ่งเสถียร (metastable graphite) มีค่าความดันประมาณ 5.5×10^3 เท่าของบรรยากาศ และอุณหภูมิประมาณ 2300°K ซึ่งเป็นช่วงค่าความดันและอุณหภูมิสูงมาก การสังเคราะห์เพชรโดยการเปลี่ยนสถานะจากกราไฟท์เป็นเพชรในช่วงค่าความดันและอุณหภูมิแถบนี้จึงเรียกว่า การสังเคราะห์เพชรด้วยเทคนิคความดันสูงและอุณหภูมิสูง (high pressure and high temperature diamond synthesis) ประสบผลสำเร็จครั้งแรกเมื่อ ค.ศ. 1955 โดยนักวิจัยของบริษัทอี¹ ประเทศสหรัฐอเมริกา



รูปที่ 1 ไดอะแกรมสถานะของคาร์บอนที่ขึ้นกับความดันและอุณหภูมิ

ในรูปที่ 1 ที่ตำแหน่ง (X) เป็นบริเวณที่คาร์บอนอยู่ในสภาวะกราฟไฟต์เสถียร (stable graphite) ร่วมกับ เพชร กึ่งเสถียร (metastable diamond) เป็นบริเวณที่มีค่าความดันน้อยกว่า 1 บรรยากาศ และอุณหภูมิประมาณ 1300°K ดังนั้นการสังเคราะห์เพชรในช่วงความดันที่ต่ำกว่า 1 บรรยากาศ จึงเป็นการเปลี่ยนสถานะของ คาร์บอนในสภาวะไอให้เป็นเพชร จึงต้องอาศัย seed เพื่อให้คาร์บอนมาเกาะเกิดคาร์บอนมีโครงสร้างแบบ เพชร โดยที่ seed จะต้องมีความคล้ายๆ เพชร เช่น ซิลิกอน, ซิลิกอนคาร์ไบด์ หรือ เพชร การสังเคราะห์ เพชรวิธีนี้เรียกว่า เทคนิคความดันต่ำ (low pressure synthesis) ซึ่งประสบผลสำเร็จครั้งแรกเมื่อ ค.ศ. 1956 โดยนักวิจัยของสถาบันฟิสิกส์เคมี (Institute of Physical Chemistry)² ประเทศรัสเซีย การสังเคราะห์เพชรที่ ต้องใช้ seed เรียกว่า อีพิแทกซี (epitaxy)

การเตรียมฟิล์มบาง (thin film) แบบอีพิแทกซี (epitaxy) เป็นการเตรียมฟิล์มบางบนแผ่นรองรับ (substrate) ให้ได้โครงสร้างผลึก (crystal structure) เหมือนกันคือ มีการเรียงตัวของอะตอมของสารฟิล์มบางต่อ ขึ้นบนแผ่นรองรับซึ่งต่อกันด้วยพันธะเคมี (chemical bonding) ถ้าสารฟิล์มบางและสารแผ่นรองรับ เป็นสาร เดียวกัน เรียกว่า homoepitaxy แต่ถ้าเป็นสารต่างชนิดกันเรียกว่า heteroepitaxy การเกิดอีพิแทกซีฟิล์มบาง (epitaxial thin film) เกิดขึ้นได้จากการเปลี่ยนสถานะของสาร ถ้าเกิดจากการเปลี่ยนสถานะจากของเหลว เรียกว่า liquid phase epitaxy ถ้าเกิดจากการเปลี่ยนสถานะแก๊ส, ไอ เรียกว่า อีพิแทกซีสภาวะไอ (vapour phase epitaxy) ถ้าเกิดจากลำโมเลกุล (molecular beam) เรียกว่า อีพิแทกซีลำโมเลกุล (molecular beam epitaxy)

เพื่อให้ได้ฟิล์มเพชรที่ดีกว่าแผ่นเพชรที่รองรับ สามารถนำไปวิจัยและพัฒนาต่อไปในการนำไปใช้ ประโยชน์เป็น semiconducting devices ให้ได้นั้น จะต้องได้ฟิล์มเพชรบนแผ่นเพชรที่มีการเกิดแบบ homoepitaxial diamond thin film ที่มีความสมบูรณ์ และสม่ำเสมอตลอดทั่วทั้งแผ่น ซึ่งในการเตรียมเพื่อให้ได้ ฟิล์มเพชรบนแผ่นเพชรดังกล่าวนี้ จะประสบปัญหาในการเตรียมผิวเพชร (surface treatment) ซึ่งประกอบ ด้วยกระบวนการทำความสะอาดแผ่นเพชรที่รองรับก่อนที่จะนำเข้าไปอยู่ในระบบการเตรียมฟิล์มบางของ เพชร (diamond thin film) ที่มีขั้นตอนการล้างสารประเภทไขมันที่อาจจะเกิดจากขบวนการทำ cutting และ polishing จากโรงงานผลิตด้วย acetone, methanol, น้ำสะอาดมาก (18 megaohm-cm, resistivity) ตามด้วยการกัด (etching) ด้วยกรดผสมระหว่าง H_2SO_4 และ HNO_3 เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่เป็นกราฟไฟต์และโลหะต่าง ๆ แล้วล้างด้วยน้ำสะอาดมาก

แม้ว่าจะเตรียมผิวเพชรให้สะอาดก่อนนำเข้าไปอยู่ในระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชรแล้ว แต่ผิว เพชรยังปกคลุม (covered) ด้วยชั้นออกไซด์ (oxide layer) อยู่³ ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัดชั้นออกไซด์ขณะแผ่น เพชรอยู่ในระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชร ซึ่งทำกันหลายวิธีแต่วิธีที่นิยมใช้มี 4 วิธี คือ 1) การใช้รังสี ความร้อนจากไส้ทั้งสเต็มร้อน (hot tungsten filament) 2) การใช้รังสีความร้อนจากเลเซอร์ คาร์บอนไดออกไซด์ 3) การใช้ความร้อนจากแผ่นให้ความร้อน (heater plate) 4) การกัดด้วยไฮดรอกซีล

(argon ion etching) ซึ่ง สองวิธีแรกเป็นการให้ความร้อนจากผิวด้านหน้าของแผ่นเพชรเพื่อกำจัดชั้นออกไซด์ แต่เนื่องจากเพชรนำความร้อนได้ดีจึงต้องใช้ความร้อนที่มากพอจึงจะกำจัดชั้นออกไซด์ได้ วิธีให้ความร้อนจากแผ่นให้ความร้อนเป็นการทำให้ผิวเพชรร้อนจากด้านหลัง แล้วกระจายมาที่ผิวด้านหน้าในการกำจัดชั้นออกไซด์ ซึ่งต้องหลีกเลี่ยงการรบกวนจากสิ่งแปลกปลอมอื่น ๆ ที่เป็นส่วนประกอบของแผ่นให้ความร้อน สำหรับวิธีการกำจัดชั้นออกไซด์ด้วยการกัดด้วยออรอนอาร์กอน เป็นการกัดด้วยการถ่ายเทโมเมนตัม (momentum transfer) ซึ่งมีข้อดี คือไม่ทำให้ผิวเพชรร้อนมาก จึงเป็นวิธีที่ใช่มากในการศึกษาผิวของสารด้วย Auger Electron และ X-ray Photoelectron

ในการเตรียมฟิล์มบางของเพชรผู้วิจัยได้ใช้วิธีการกัดด้วยออรอนอาร์กอนมาใช้ในการกำจัดชั้นออกไซด์บนผิวเพชร ซึ่งเป็นวิธีกำจัดชั้นออกไซด์ที่มีความร้อนเกิดขึ้นบ้างโดยไม่ทำให้ผิวเพชรร้อนมาก ถึงแม้จะร้อนบ้างก็เป็นการร้อนเฉพาะผิวด้านหน้าเท่านั้น ซึ่งน่าจะเป็นผลดีถ้าเกิดขึ้นได้ในขณะเตรียมฟิล์มบางของเพชรด้วยเทคนิค AC-Assisted Chemical Vapour Deposition (AC-CVD) เปรียบเทียบกับวิธีการกำจัดชั้นออกไซด์แบบใส่ทั้งเต็นร้อน ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้มากในการเตรียมฟิล์มบางของเพชรด้วยเทคนิค Hot Tungsten Filament Chemical Vapour Deposition (HF-CVD)

ซึ่งในการวิจัยดังกล่าวผู้วิจัยได้ดำเนินงานดังนี้

- 1) การพัฒนาระบบสุญญากาศสำหรับงานวิจัย metal evaporation ทัว ๆ ไปเป็นระบบการเตรียมฟิล์มเพชรแบบ AC-CVD และแบบ HF-CVD
- 2) การตรวจหาชั้นออกไซด์บนผิวเพชรและระหว่างฟิล์มบางของเพชรและแผ่นเพชรด้วยวิธี X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
- 3) การเตรียมฟิล์มบางของเพชรแบบ VPE ด้วยเทคนิค HF-CVD และ AC-CVD บนแผ่นซิลิกอนเพื่อทดสอบระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชร และบนแผ่นเพชรที่มีการกำจัดชั้นออกไซด์ด้วยการใช้รังสีความร้อนจากไส้ทั้งเต็นร้อน และการกัดด้วยออรอนอาร์กอน
- 4) การตรวจสอบคุณสมบัติฟิล์มบางของเพชรด้วย Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), X-Ray Diffractometer (XRD), X-Ray Diffraction Topography (XDT), Laser Raman Micro-Probe Spectroscopy

ซึ่งรายละเอียดจะได้กล่าวในแต่ละบทต่อไป

บทที่ 1

การพัฒนาระบบสุญญากาศ

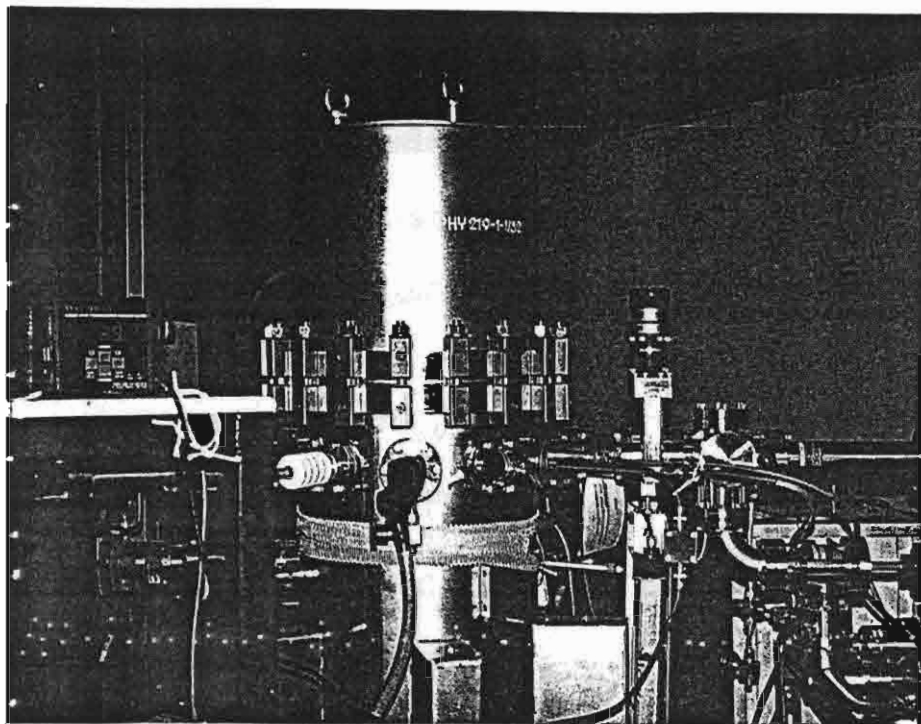
เนื่องจากการเตรียมฟิล์มบางของเพชรยังอยู่ในขั้นตอนของการวิจัยในห้องปฏิบัติการวิจัยเป็นส่วนใหญ่ ความต้องการระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชรของแต่ละกลุ่มวิจัยจึงแตกต่างกันขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพในการวิจัย และความเชื่อมั่น ถึงแม้มีการผลิตระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชรออกจำหน่ายบ้าง แต่ราคาแพงมาก เช่น ระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชร โดยเทคนิค microwave plasma assisted chemical vapour deposition (MPA-CVD) ⁴ ที่ได้รับการยอมรับว่าอัตราการ deposition 5 micron / ชั่วโมง แต่ระบบดังกล่าวมีราคาประมาณ 10 ล้านบาท และได้ฟิล์มบางของเพชรแบบ polycrystalline หรือ preferred-oriented epitaxial ทั้ง heteroepitaxial และ homoepitaxial ฟิล์มบางของเพชรที่เตรียมได้จึงยังไม่สมบูรณ์และสม่ำเสมอ (perfect and homogeneous)

เพื่อให้ได้ฟิล์มบางของเพชรที่สมบูรณ์และสม่ำเสมอซึ่งเป็นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้พัฒนาระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชรขึ้นเอง จากระบบ metal evaporation ที่มีอยู่เดิมแต่มีความสามารถทำสุญญากาศได้ต่ำสุดประมาณ 10^{-6} millibar ซึ่งเป็นความดันต่ำสุด (ultimate pressure) หรือความดันพื้นฐาน (base pressure) ของระบบสุญญากาศที่ใช้เตรียมฟิล์มบางของโลหะโดยวิธีระเหย ทั่ว ๆ ไป ที่ระดับความดัน 10^{-6} millibar อุณหภูมิ 300°K ศิววิสุตที่สะอาดจะถูกปกคลุมด้วยออกไซด์ 1 ชั้นอะตอมภายใน 3-4 วินาที ดังนั้นจึงไม่มีโอกาสได้พบผิวเพชรที่ปราศจากออกไซด์ในระบบสุญญากาศที่ความดันประมาณ 10^{-6} millibar จึงมีความจำเป็นต้องพัฒนาระบบสุญญากาศให้ต่ำกว่านี้ประมาณ 100 เท่าคือที่ความดัน 10^{-8} millibar เพื่อจะได้มีเวลา 5-6 นาที ในการปรับระบบเพื่อให้เริ่มเกิดฟิล์มบางของเพชร

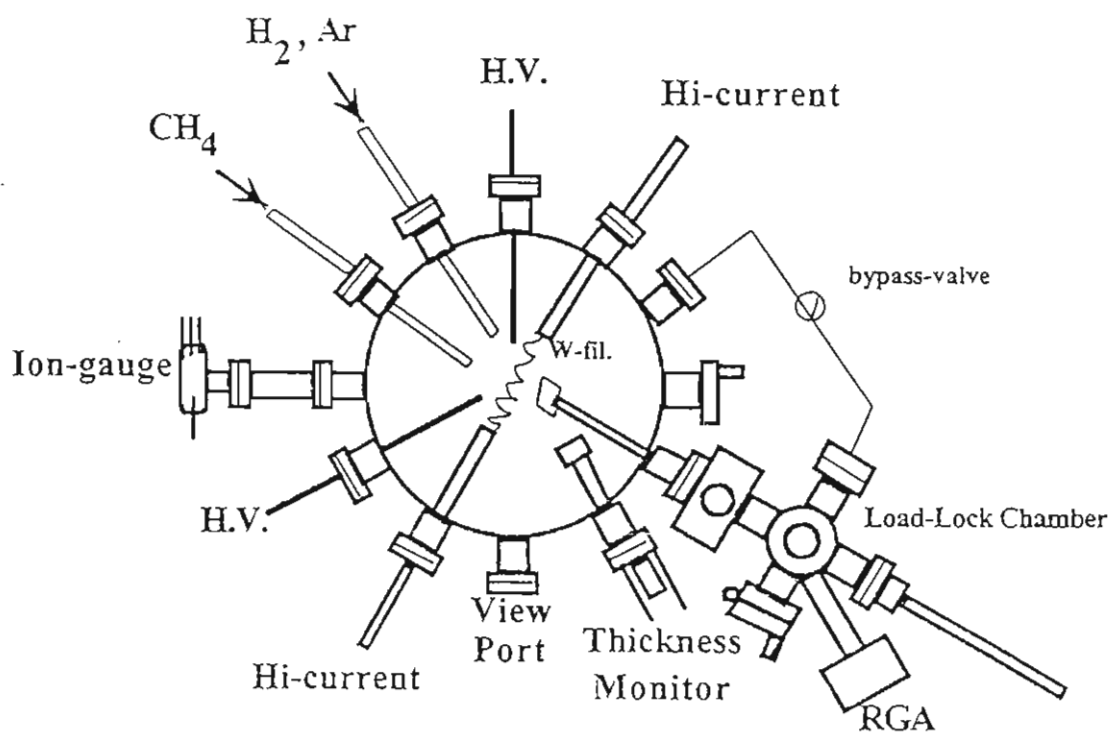
ผู้วิจัยได้พัฒนาระบบสุญญากาศที่ทำงานด้วย turbomolecular pump ร่วมกับ rotary pump ซึ่งได้ความดันต่ำสุดประมาณ 10^{-6} millibar ให้เป็นระบบสุญญากาศที่เหมาะสมกับงานวิจัยด้าน diamond thin film deposition โดยการทำงานร่วมกันของ titanium sublimation pump และ turbomolecular pump และ diffusion pump และ rotary pump ทำให้ได้ความดันต่ำสุดประมาณ 10^{-8} millibar และได้ติดตั้งระบบการส่ง sample หรือ diamond substrate ผ่าน load-lock system ที่ทำงานแยกอิสระด้วย turbomolecular pump ร่วมกับ rotary pump อีกชุดหนึ่ง ซึ่งระบบสุญญากาศสำหรับ load-lock system ชุดนี้ทำหน้าที่ดังนี้

- 1) สำหรับ load แผ่น diamond substrate ขณะที่ระบบเตรียมฟิล์มเพชรอยู่ที่ความดัน 10^{-8} millibar
- 2) สำหรับการทำงานของ Residual Gas Analyzer (RGA) เพื่อตรวจวัด relative partial pressure ของ gases ที่ใช้หรือเกี่ยวข้อง เช่น H_2 , CH_4 , O_2 , H_2O
- 3) สำหรับช่วยปรับความดันในระบบเตรียมฟิล์มบางของเพชรสู่สมดุลที่ความดันที่ต้องการ

นอกจากนี้ยังได้ติดตั้งตัวตรวจวัด (monitors) ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มบางของเพชร เช่น mass flow rate controller สำหรับแก๊ส CH_4 และแก๊ส H_2 , RGA, thermocouple, optical pyrometer, thickness monitor แสดงระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชรที่ได้พัฒนา ดังรูปที่ 2 (a) และ (b)



รูปที่ 2 (a) ภาพถ่ายระบบเตรียมฟิล์มบางของเพชรที่ได้พัฒนาขึ้น



รูปที่ 2 (b) ภาพไอโซแกรมมองจากด้านบนของระบบเตรียมฟิล์มบางของเพชร

คุณลักษณะของระบบเตรียมฟิล์มบางของเพชรที่ได้พัฒนาขึ้น เป็นดังนี้

1. ความดันต่ำสุดบริเวณใกล้ vacuum pump 2.5×10^{-9} millibar
 ความดันต่ำสุดบริเวณที่เตรียมฟิล์มบางของเพชร 2.5×10^{-8} millibar
2. ช่วงความดันและอุณหภูมิขณะเตรียมฟิล์มบางของเพชร
 - เทคนิค HF-CVD; 5.2×10^{-3} - 8.0×10^{-1} millibar
 520°C - 340°C (วัดด้วย thermocouple)
 - เทคนิค AC-CVD; 2.1×10^{-1} - 3.0×10^{-2} millibar
 50°C - 35°C (วัดด้วย thermocouple)
3. ไส้ทั้งสเต็มร้อน อุณหภูมิ 1100°C (วัดด้วย optical pyrometer)
4. อัตราการไหลของแก๊ส CH_4 และ H_2
 - แก๊ส CH_4 0.29 - 1.43 sccm
 - แก๊ส H_2 141 - 249 sccm
 (sccm = standard cubic centrimeter per minutes; standard = 1 atmosphere, 27°C)

บทที่ 2

การตรวจหาชั้นออกไซด์บนผิวเพชร

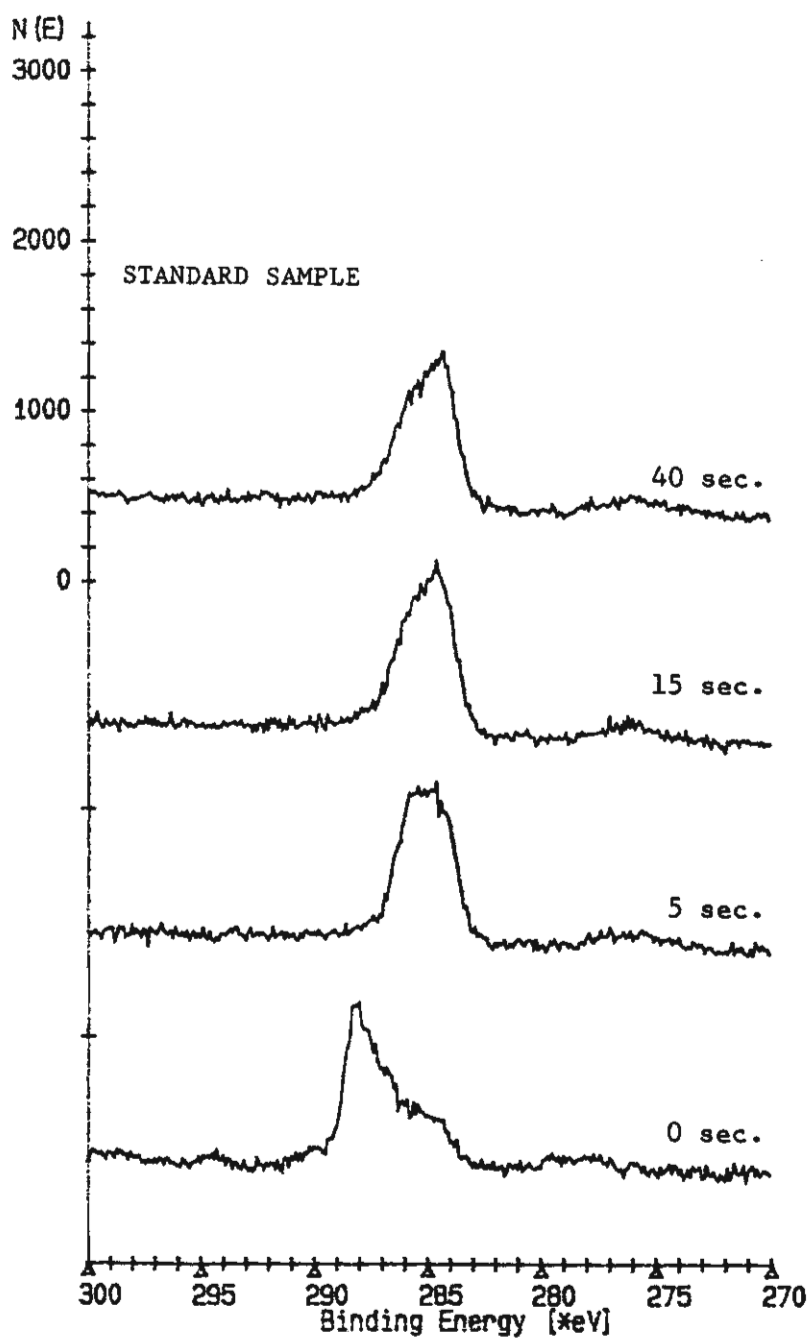
เพชรเป็นสารที่ไม่ยอมทำปฏิกิริยากับสารอื่นได้ง่าย ๆ จึงมีความคงทนต่อกรด ด่าง และความร้อน ทำให้มีปัญหาที่น่าสงสัยว่าบนผิวเพชรมีชั้นออกไซด์อยู่เหมือนกับสารอื่น ๆ ทั่ว ๆ ไปหรือไม่ จึงควรมีการตรวจสอบผิวเพชรเมื่อเราต้องการทำฟิล์มบางของเพชรบนแผ่นเพชรแบบ homoepitaxial เพราะในการเตรียมฟิล์มบางบนแผ่นรองรับแบบ epitaxial ในกรณีสารอื่น ๆ นั้นเราต้องกำจัดชั้นออกไซด์ที่ผิวของแผ่นรองรับก่อน การเตรียมฟิล์มบางจึงจะประสบผลสำเร็จ เพราะอะตอมของสารที่เป็นฟิล์มบางจะต้องมีอันตรกิริยากับเนื้อสารของแผ่นรองรับโดยตรง จึงจะเกิดการต่อกันเป็นโครงสร้างผลึกเหมือนแผ่นรองรับอย่างสมบูรณ์ เกิดฟิล์มบางแบบอพิแทกซ์ที่สมบูรณ์พอ ๆ กับแผ่นรองรับหรือสมบูรณ์กว่าแผ่นรองรับขึ้นได้

แต่ในการเตรียมฟิล์มเพชรแบบ heteroepitaxial และ homoepitaxial ด้วยวิธี plasma assisted chemical vapour deposition บางครั้งได้มีการใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวช่วยให้อัตราการเกิดฟิล์มบางของเพชรเร็วขึ้น ทำให้เกิดความสงสัยขึ้นว่าแก๊สออกซิเจนทำหน้าที่ช่วย etching ผลึกเพชรที่ไม่สมบูรณ์ หรือเป็นตัวช่วยยึด (stabilized) ผลึกเพชรที่ไม่สมบูรณ์เพื่อให้ฟิล์มบางของเพชรเกิดขึ้นต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ ไม่สิ้นสุด ถ้าเราไม่หยุดกระบวนการเตรียมฟิล์มบางของเพชร

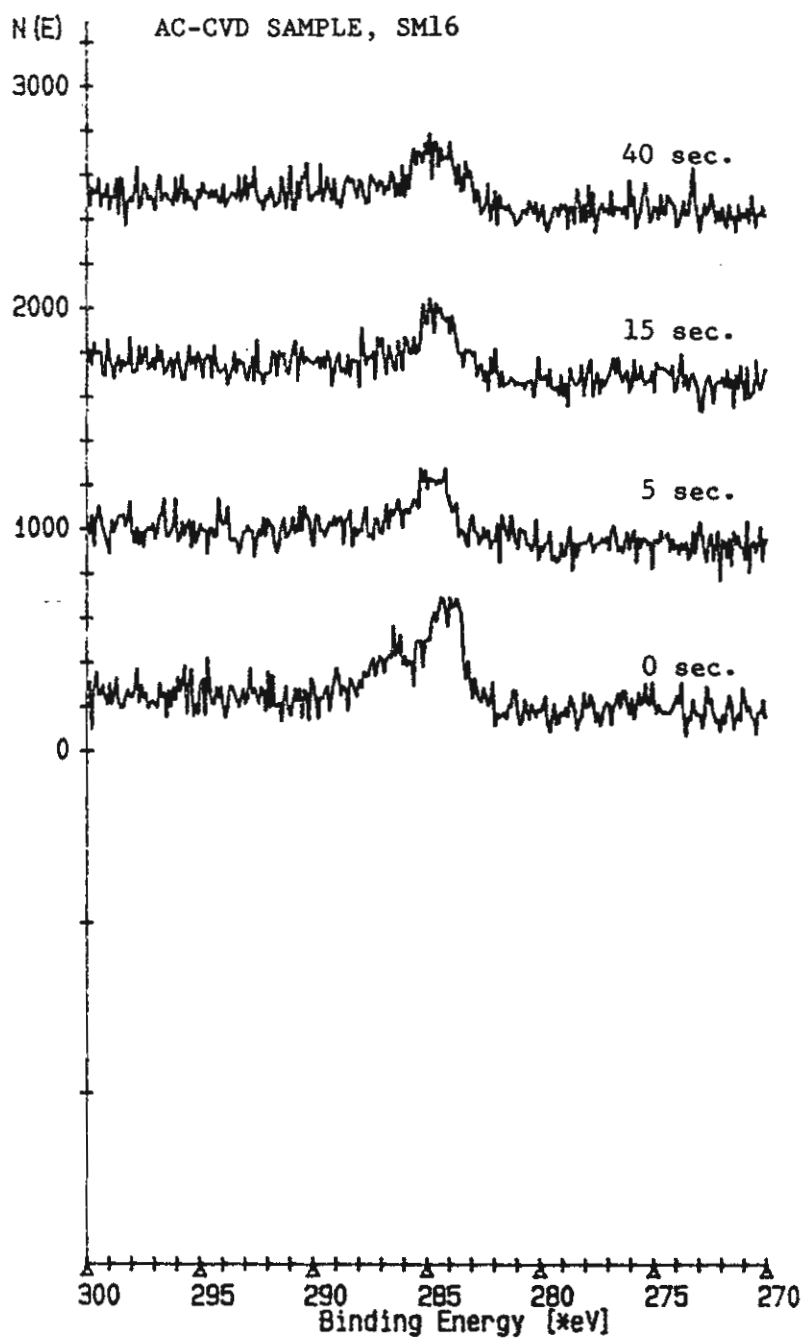
ดังนั้น ส่วนหนึ่งของงานวิจัยนี้จึงได้ใช้เครื่อง X-Ray Photoelectron Spectrometer(XPS) ที่ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศึกษาผิวของเพชรก่อนการเตรียมฟิล์มบางของเพชรและหลังการเตรียมฟิล์มบางของเพชรทั้งวิธี AC-CVD และ HF-CVD

เครื่อง XPS ขณะตรวจสอบชั้นออกไซด์บนผิวเพชรอยู่ที่ความดันประมาณ 1×10^{-9} millibar และมีระบบ sputtering ด้วยอิออนอาร์กอนที่แรงดันไฟฟ้า 500 โวลต์, กระแสไฟฟ้า 8.6 mA จากข้อมูลของบริษัท JEOL ที่ผลิตเครื่อง XPS ที่ผู้วิจัยใช้ ให้ข้อมูล etching rate ของ $\text{SiO}_2 \sim 250 \text{ \AA}^{\circ}/\text{min}$ แต่ไม่มีข้อมูล etching rate ของ CO, CO_2 จึงใช้ข้อมูลจาก Kert J. Lesker Co.⁵ สำหรับ ion etching source คือ etching rate ของ Carbon $40 \text{ \AA}^{\circ}/\text{min}$ และ etching rate ของ $\text{SiO}_2 \sim 450 \text{ \AA}^{\circ}/\text{min}$ ผู้วิจัยจึงได้ประมาณ etching rate ของ C, CO, CO_2 สำหรับการศึกษาชั้นออกไซด์บนผิวเพชร $\sim 22 \text{ \AA}^{\circ}/\text{min}$

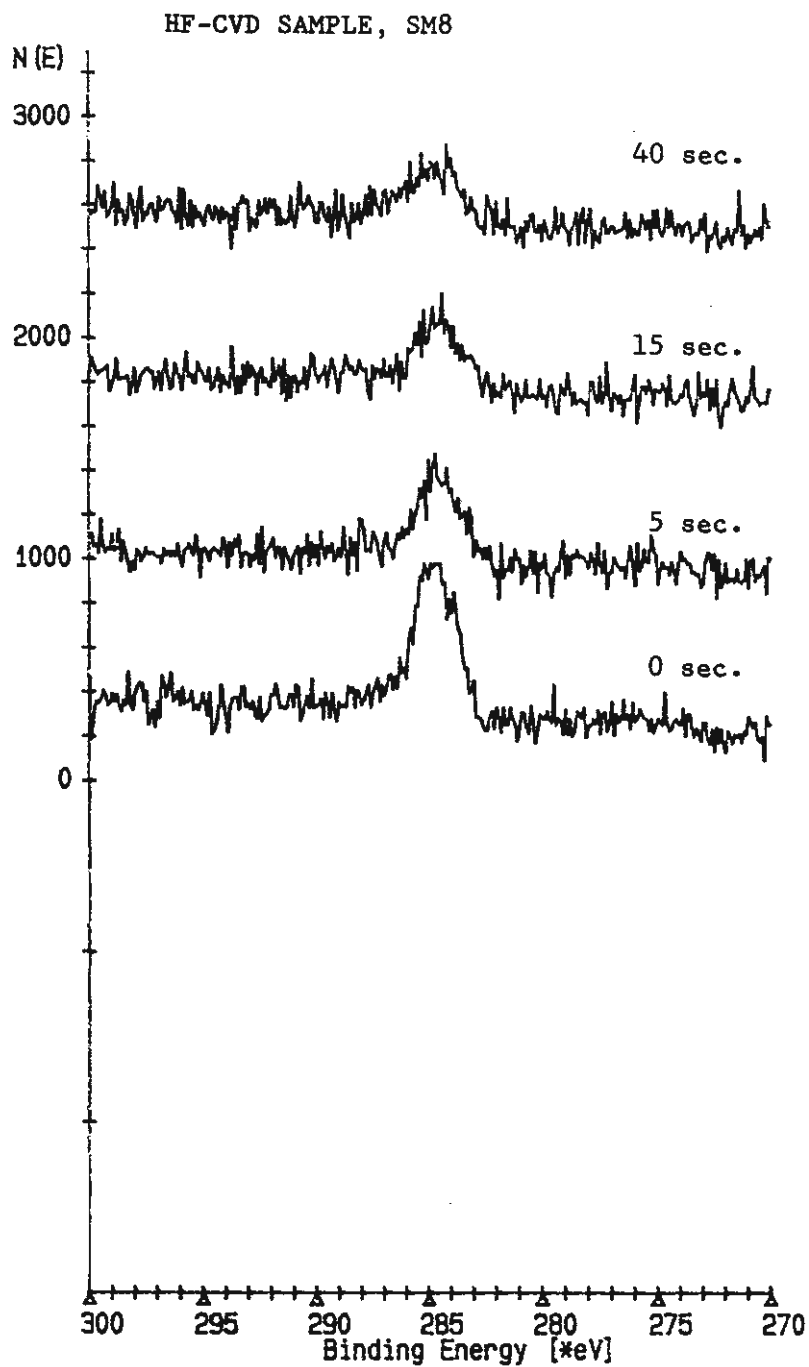
ผู้วิจัยได้ใช้เพชรสังเคราะห์ที่ผลิตโดยบริษัท ซุมิโคโม ประเทศญี่ปุ่น ขนาดกว้าง x ยาว x หนา = 5 มม. x 5 มม. x 0.3 มม. ศึกษาชั้นออกไซด์ก่อนทำการเตรียมฟิล์มบางของเพชร ได้ผล XPS spectrographs ดังรูปที่ 3 ที่ cumulative etching time 0,5,15,40 วินาที จะเห็นว่าก่อน etching (cumulative etching time 0) มี peak ของ C-O bonding $\sim 288 \text{ eV}$ แต่ที่ cumulative etching time 15 วินาที เริ่มไม่พบชั้นออกไซด์ทำให้ประมาณชั้นออกไซด์บนผิวเพชรได้ $5.5 \text{ \AA}^{\circ}$



รูปที่ 3 XPS spectrographs ของแผ่นเพชรที่ยังไม่ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางของเพชร
cumulative etching times ที่ 0 , 5 , 15 , 40 วินาที



รูปที่ 4 XPS spectrographs ของแผ่นเพชรหลังจากการเตรียมฟิล์มบางของเพชร โดยวิธี AC-CVD
cumulative etching times ที่ 0 , 5 , 15 , 40 วินาที



รูปที่ 5 XPS spectrographs ของแผ่นเพชรหลังจากการเตรียมฟิล์มบางของเพชรโดยวิธี HF-CVD
cumulative etching times ที่ 0 , 5 , 15 , 40 วินาที

และใช้แผ่นเพชรสังเคราะห์ที่ผลิตโดยบริษัท ซุมิโตโม ประเทศญี่ปุ่นเช่นกัน ขนาดกว้าง x ยาว x หนา = 1.5 มม. x 1.5 มม. x 0.3 มม. ศึกษาชั้นออกไซด์หลังจากการเตรียมฟิล์มบางของเพชร โดยวิธี AC-CVD และวิธี HF-CVD ได้ผล XPS spectrographs ดังรูปที่ 4 และรูปที่ 5 ตามลำดับ

ในรูปที่ 4 จะเห็นว่าในการเตรียมฟิล์มบางของเพชร โดยวิธี AC-CVD พบ peak ของ hydrocarbon ที่ 286.6 eV, peak C-O ที่ 288 eV แต่หลังจาก cumulative etching time 5 วินาที ไม่พบ peak C-O แต่ peak ของ hydrocarbon ยังพบอยู่ทำให้คาดได้ว่ามีการเกิดฟิล์มบางของเพชรและมี hydrogen ช่วย stabilized โครงสร้างของเพชร หลังจาก cumulative etching time 15 วินาที และ 40 วินาที ไม่พบ peak C-O อีกแล้ว พบแต่ peak ของ hydrocarbon 286.6 eV อยู่ร่วมกับ peak C-C 284-285 eV

ในรูปที่ 5 จะเห็นว่าในการเตรียมฟิล์มบางของเพชร โดยวิธี HF-CVD ไม่พบ peak C-O เด่นชัด อาจจะถูก peak ของ hydrocarbon บังอยู่ และพบ peak C-C อยู่ร่วมกับ peak ของ hydrocarbon เช่นเดียวกับรูปที่ 4 แต่มีที่น่าสังเกตคือ หลังจาก etching นาน 40 วินาที ฐาน peak ด้าน binding energy ค่าสูง กว้างออกอาจจะเป็นเนื่องจากมี C-O peak ที่ผิว diamond substrate ที่กำจัดออกไม่หมดโดยวิธี Hot Filament ก็เป็นไปได้ก็มี peak C-O ที่ 288 eV ทำให้ฐาน peak กว้างขึ้นนั่นเอง แต่ยังไม่สามารถสรุปยืนยันแน่นอนได้เนื่องจาก quality ของ peak ไม่เด่นพอเนื่องจากขนาดของ diamond substrate เล็กเกินไป คือขนาดกว้าง x ยาว x หนา = 1.5 มม. x 1.5 มม. x 0.3 มม. แต่เครื่อง XPS ที่ใช้ศึกษานี้ได้ถูกออกแบบมาเพื่อใช้กับ specimen ขนาดกว้าง x ยาว = 10 มม. x 10 มม. คงจะต้องปรับปรุงการทดลองให้มีความน่าเชื่อถือมากขึ้นต่อไปในอนาคต เช่น ใช้แผ่นเพชรขนาดใหญ่ขึ้น หรือใช้เพชรขนาดเล็กมาเรียงกันให้มีพื้นที่มากขึ้น เป็นต้น

บทที่ 3

การเตรียมอีพิแทกซ์สภาวะไอของฟิล์มเพชร

ในการเตรียมอีพิแทกซ์สภาวะไอ (vapour phase epitaxy, VPE) ของฟิล์มเพชร ผู้วิจัยได้ใช้แผ่นซิลิกอนหน้าผลึก (100) ขนาด กว้าง x ยาว x หนา = 10 มม. x 10 มม. x 0.3 มม. จำนวน 9 ตัวอย่าง เพื่อเป็นการทดสอบระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชรที่ได้พัฒนาขึ้น แต่เตรียมด้วยวิธี HF-CVD ; Si-no.1-5 ระบบทำสุญญากาศได้ต่ำสุด $\sim 3 \times 10^{-6}$ millibar เนื่องจากยังไม่มี titanium sublimation pump (TSP), Si-no.1, ใช้ methanol เป็นแหล่งให้คาร์บอน, Si-no.2 ใช้ CH_4 อย่างเดียว อัตราการไหล 1 ลิตร/นาที่, ความดัน 7×10^{-3} millibar, ใช้เวลาในการ deposition 50 ชั่วโมง, ก่อนนำแผ่นซิลิกอนเข้าสู่ระบบมีการ etching ด้วยกรด Lactic : HNO_3 : HF = 25 : 4 : 1 โดยปริมาตร นาน 10 นาที แล้วล้างด้วยน้ำสะอาด 18 mega-ohm-cm เป่าแห้งด้วยแก๊ส N_2 , Si-no.6-9 ระบบทำสุญญากาศสามารถทำสุญญากาศได้ต่ำสุด $\sim 3 \times 10^{-7}$ millibar สรุปเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางของเพชรบนแผ่นซิลิกอนหน้าผลึก (100) จำนวน 9 ตัวอย่างนี้ ในตารางที่ 1

ภายหลังได้พัฒนาให้ระบบการเตรียมฟิล์มเพชร สามารถทำสุญญากาศได้ต่ำสุด $\sim 2 \times 10^{-8}$ millibar เนื่องจากใช้ copper gasket แทนยาง viton ที่ sealing ของ main chamber นอกจากนี้ยังสามารถวัดอัตราส่วนของ partial pressure ของแก๊ส H_2 , CH_4 , O_2 ด้วย Residual Gas Analyzer (RGA) และได้ใช้แผ่นเพชรหน้าผลึก (100) ขนาด กว้าง x ยาว x หนา = 1.5 มม. x 1.5 มม. x 0.3 มม. จำนวน 12 ตัวอย่าง สรุปเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางของเพชรบนแผ่นเพชรหน้าผลึก (100) จำนวน 12 ตัวอย่างนี้ ในตารางที่ 2 แสดง RGA mass spectrograph ขณะความดันที่ main chamber ทำสุญญากาศได้ต่ำสุดในรูปที่ 6 และแสดง RGA mass spectrograph ขณะที่กำลังเตรียมฟิล์มบางของเพชรในรูปที่ 7 ในตารางที่ 2 สารตัวอย่างหลังจาก sample no. SM9 ระบบสามารถปรับอัตราการไหลของแก๊ส CH_4 และ H_2 ได้ละเอียด คือ แก๊ส $\text{CH}_4 \sim 0.29\text{--}1.43$ sccm, แก๊ส $\text{H}_2 \sim 141\text{--}249$ sccm เนื่องจากได้ติดตั้ง Gas Flow Rate Controller เข้ากับระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชรเรียบร้อยแล้ว, ก่อนนำแผ่นเพชรเข้าสู่ระบบมีการ etching ด้วยกรด H_2SO_4 : HNO_3 = 9:1 โดยปริมาตร ขณะที่กรดผสมถูกคัมให้เดือด, etching นาน 1 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยน้ำสะอาด 18 mega-ohm-cm, เป่าแห้งด้วยแก๊ส N_2

และได้เตรียมฟิล์มบางของเพชรด้วยเทคนิค HF-CVD บนแผ่นเพชรหน้าผลึก (100) ขนาด กว้าง x ยาว x หนา = 2.5 มม. x 2.5 มม. x 0.3 มม. จำนวน 10 แผ่น สรุปเงื่อนไขการเตรียมในตารางที่ 3 ขณะนี้ระบบการเตรียมฟิล์มเพชรสามารถวัดอุณหภูมิแผ่นเพชรและ hot tungsten filament

ตารางที่ 1 แสดงเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางของเพชรบนแผ่นซิลิกอนหน้าผลึก (100) ขนาด กว้างxยาวxหนา =10 มม.x10 มม.x0.3 มม.จำนวน 9 ตัวอย่าง

Date (loaded)	Sample No.	Base Pressure (torr)	Surface Treatment	Deposition Technique	Deposition Time	Deposition Pressure (mbar)	Hydrogen Partial Pressure	Methane Partial Pressure	Oxygen Partial Pressure
24 พ.ค. 38	Si-1	-----	24 hr. heat	HF-CVD	3hr.	5×10^{-2}	-----	-----	-----
9 มิ.ย. 38	Si-2	-----	8hr. heat	HF-CVD	49hr.	7×10^{-3}	-----	-----	-----
7 ก.ย. 38	Si-3	5.7×10^{-6}	12hr. heat	HF-CVD	38hr.	6×10^{-3}	-----	-----	-----
18 ต.ค. 38	Si-4	2.4×10^{-7}	5hr. heat	HF-CVD	17hr.	3×10^{-2}	-----	-----	-----
26 พ.ค. 38	Si-5	5.7×10^{-6}	0 min. heat	HF-CVD	96hr.	$(7-8) \times 10^{-2}$	-----	-----	-----
10 ม.ค. 39	Si-6	2.9×10^{-7}	19 hr. heat	HF-CVD	96hr.	$(1-9) \times 10^{-2}$	-----	-----	-----
27 ม.ค. 39	Si-7	2.9×10^{-7}	13 hr. heat	HF-CVD	13hr.3min.	$(3-6) \times 10^{-2}$	-----	-----	-----
1 ก.พ. 39	Si-8	5.1×10^{-7}	19 hr. heat	HF-CVD	3hr.20min.	$(.01-6.2) \times 10^{-6}$	-----	-----	-----
4 ก.พ. 39	Si-9	7.9×10^{-7}	4 hr. heat	HF-CVD	3hr.55min.	$(0.9-1.7) \times 10^{-6}$	-----	-----	-----

HF-CVD=Hot Filament Chemical Vapour Deposition , 760 torr = 1000 millibar

ตารางที่ 2 แสดงเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางของเพชรบนแผ่นเพชรหน้าผลึก (100) ขนาด กว้างxยาวxหนา =1.5 มม.x1.5มม.x0.3มม.จำนวน 12 ตัวอย่าง

Date (loaded)	Sample No.	Base Pressure (torr)	Surface Treatment	Deposition Technique	Deposition Time	Deposition Pressure (mbar)	Hydrogen Partial Pressure	Methane Partial Pressure	Oxygen Partial Pressure
19 มี.ค. 39	SM1	3.5×10^{-8}	0 min. heat	HF-CVD	7hr.24min.	3.8×10^{-0}	1.968×10^{-5}	1.499×10^{-6}	7.141×10^{-10}
19 ก.ย. 39	SM4	3.6×10^{-8}	15 min. Ar	AC-CVD	10hr.	2.1×10^{-1}	-----	-----	-----
23 ก.ย. 39	SM7	7.7×10^{-8}	30 min. Ar	AC-CVD	10hr.	4.1×10^{-1}	-----	-----	-----
26 ก.ย. 39	SM6	6.1×10^{-8}	15 min. Ar	HF-CVD	5hr.	4.7×10^{-1}	5.009×10^{-6}	9.003×10^{-7}	1.809×10^{-9}
27 ก.ย. 39	SM5	5.9×10^{-8}	30 min. heat	HF-CVD	5hr.	5.2×10^{-3}	6.191×10^{-6}	1.511×10^{-6}	1.285×10^{-9}
2 ต.ค. 39	SM8	1.9×10^{-8}	60 min. heat	HF-CVD	5hr.	5.7×10^{-3}	6.654×10^{-6}	1.197×10^{-7}	1.237×10^{-9}
3 ต.ค. 39	SM12	7.8×10^{-8}	30 min. heat	HF-CVD	5hr.	4.9×10^{-2}	5.472×10^{-6}	4.250×10^{-7}	1.047×10^{-9}
5 ต.ค. 39	SM14	7.8×10^{-8}	30 min. heat	HF-CVD	5hr.	4.3×10^{-1}	7.117×10^{-6}	1.635×10^{-7}	9.997×10^{-10}
8 ต.ค. 39	SM13	3.1×10^{-8}	30 min. Ar	AC-CVD	5hr.	4.7×10^{-1}	1.049×10^{-5}	2.279×10^{-6}	4.284×10^{-10}
17 ต.ค. 39	SM9	1.8×10^{-8}	15 min. Ar	AC-CVD	5hr.	7.6×10^{-1}	4.740×10^{-6}	2.713×10^{-9}	1.904×10^{-10}
30 ต.ค. 39	SM15	2.8×10^{-8}	45 min. Ar	AC-CVD	5hr.	3.0×10^{-2}	2.559×10^{-6}	5.841×10^{-8}	3.332×10^{-10}
12 พ.ย. 39	SM16	2.1×10^{-8}	60 min. Ar	AC-CVD	5hr.	2.4×10^{-2}	1.055×10^{-6}	2.123×10^{-8}	6.665×10^{-10}

HF-CVD=Hot Filament Chemical Vapour Deposition

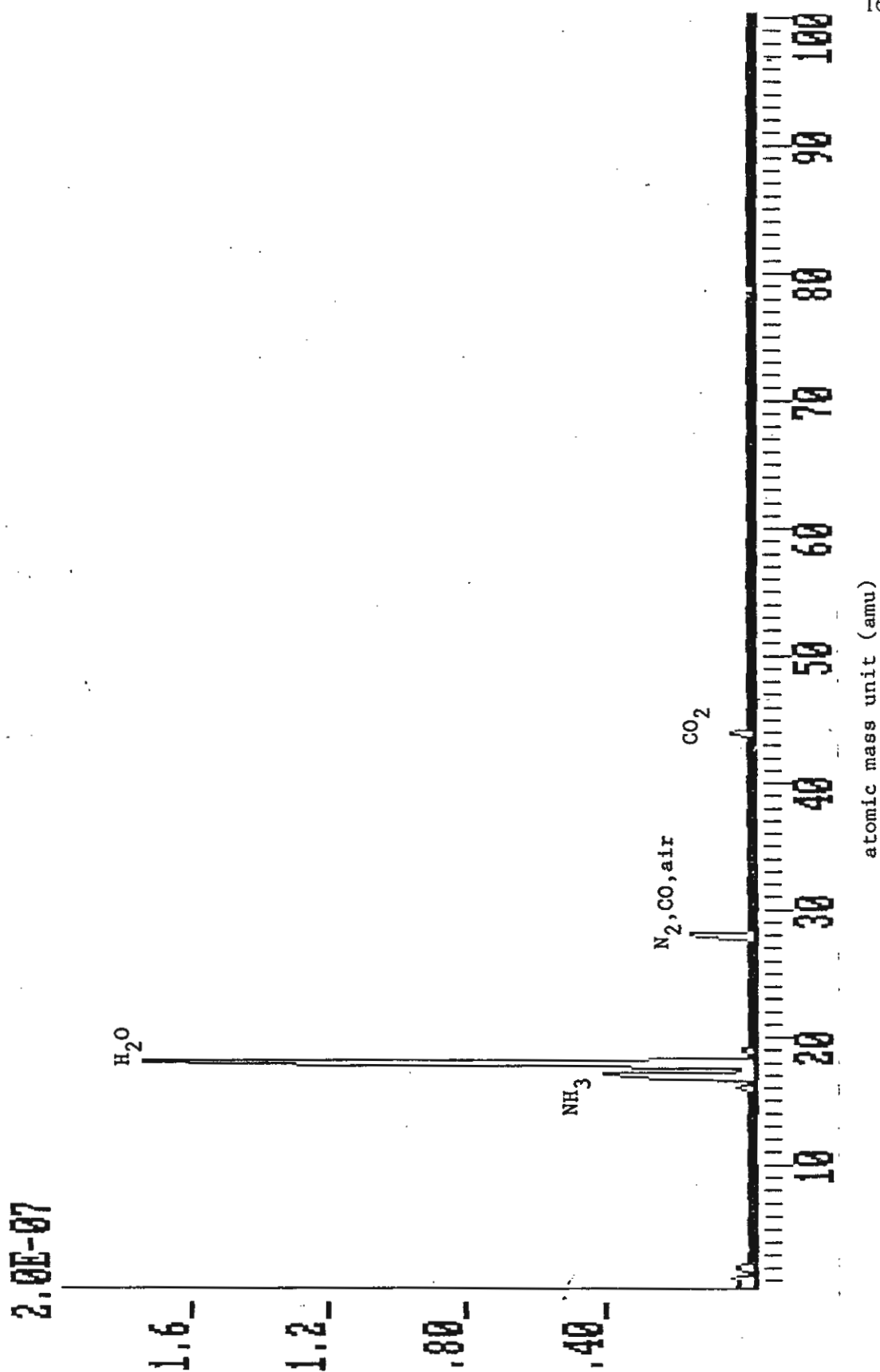
AC-CVD=Alternating Current Chemical Vapour Deposition

ตารางที่ 3 แสดงเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางของเพอร์บบนแผ่นเพชรหน้าหลัก (100) ขนาด กว้างxยาวxหนา =2.5 มม.x2.5มม.x0.3มม.จำนวน 10 ตัวอย่าง

Date (loaded)	Sample No.	Base Pressure (torr)	Surface Treatment	Deposition Technique	Deposition Time	Deposition Pressure (mbar)	Hydrogen Partial Pressure	Methane Partial Pressure	Oxygen Partial Pressure
30 มิ.ย. 40	SM2.5-1	3.0×10^{-6}	1 hr. heat	HF-CVD	5hr.	1.4×10^{-4}	-----	$\sim 5.6 \times 10^{-6}$	-----
30 ส.ค. 40	SM2.5-2	2.8×10^{-8}	14 hr. heat	HF-CVD	6hr.	8.0×10^{-1}	8.19×10^{-6}	4.200×10^{-7}	8.569×10^{-10}
2 ก.ย. 40	SM2.5-3	1.5×10^{-7}	0 min. heat	HF-CVD	12hr.	4.5×10^{-1}	2.413×10^{-6}	2.077×10^{-7}	9.521×10^{-10}
8 ก.ย. 40	SM2.5-4	4.1×10^{-8}	5 min. heat	HF-CVD	12hr.	7.0×10^{-0}	1.245×10^{-5}	1.233×10^{-7}	5.712×10^{-10}
9 ก.ย. 40	SM2.5-5	1.5×10^{-7}	10 min. heat	HF-CVD	20hr.	9.2×10^{-1}	2.108×10^{-5}	8.159×10^{-8}	3.332×10^{-10}
11 ก.ย. 40	SM2.5-6	2.8×10^{-7}	10 min. heat	HF-CVD	12hr.	4.0×10^{-1}	1.794×10^{-5}	1.008×10^{-7}	2.856×10^{-10}
12 ก.ย. 40	SM2.5-7	1.5×10^{-7}	0 min. heat	HF-CVD	24hr.	4.7×10^{-1}	1.903×10^{-5}	6.303×10^{-8}	4.284×10^{-10}
15 ก.ย. 40	SM2.5-8	2.4×10^{-7}	10 min. heat	HF-CVD	100hr.	1.0×10^{-0}	2.686×10^{-5}	1.477×10^{-7}	3.332×10^{-10}
20 ก.ย. 40	SM2.5-9	1.5×10^{-7}	0 min heat	HF-CVD	50hr.	1.0×10^{-0}	2.681×10^{-5}	1.662×10^{-7}	3.332×10^{-10}
24 ก.ย. 40	SM2.5-10	4.9×10^{-8}	5 min. heat	HF-CVD	25hr.	1.0×10^{-0}	2.418×10^{-6}	1.310×10^{-7}	5.141×10^{-9}

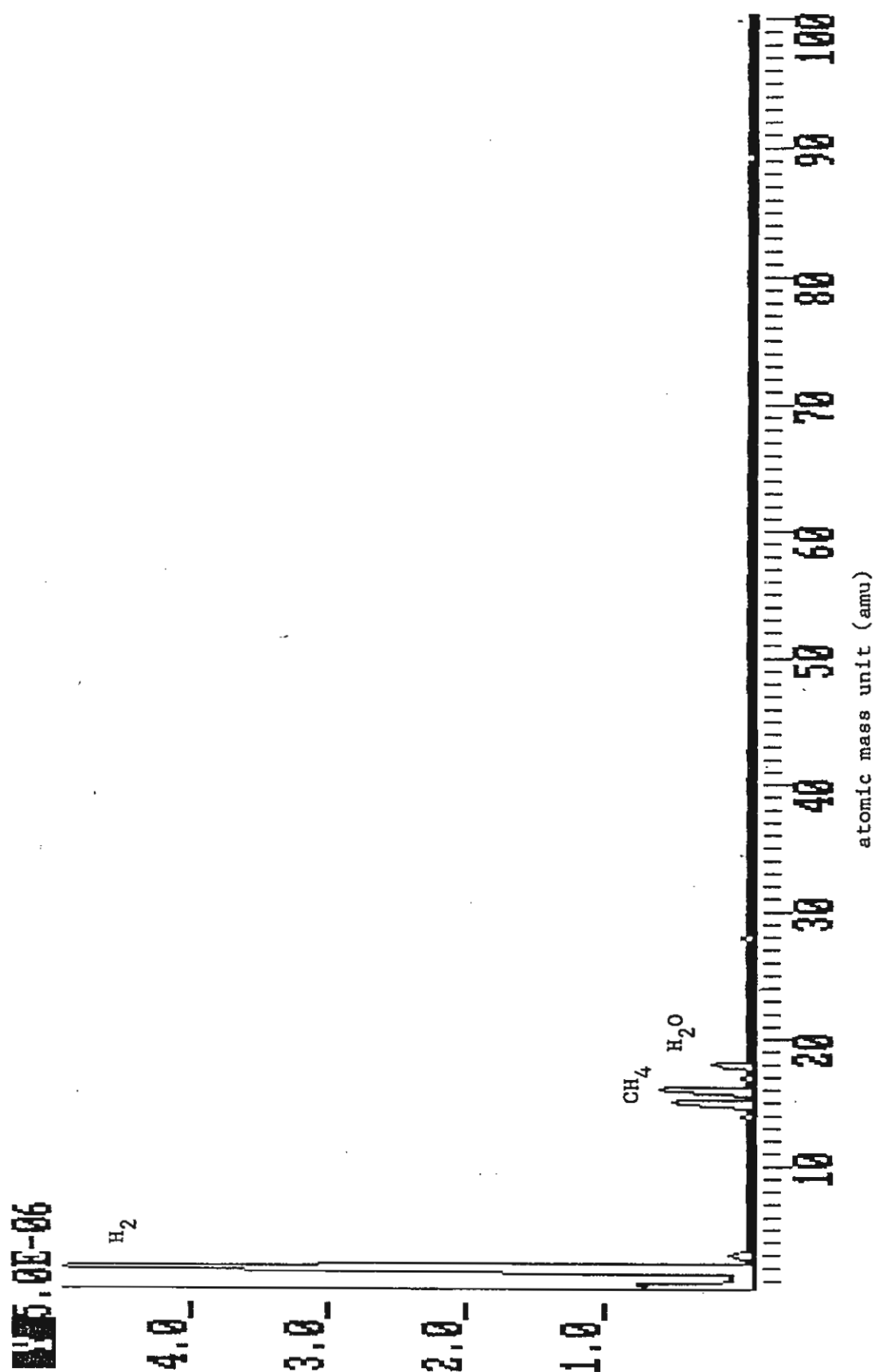
HF-CVD=Hot Filament Chemical Vapour Deposition

TOT PRES 2.8E-07 | DISP SPEC A | SCAN SPEC A | 11/ 6/96 21:59



รูปที่ 6 RGA mass spectrograph ขณะที่มีความดันที่ main chamber ทำสุญญากาศได้ดีที่สุด

TOT PRES 1.4E-05 | DISP SPEC A | SCAN SPEC A | 10/ 4/96 11:53



รูปที่ 7 RGA mass spectrograph ขณะกำลังเตรียมฟิล์มบางของเพชร

ด้วย optical pyrometer ผ่าน ZnSe window, ก่อนนำแผ่นเพชรเข้าสู่ระบบ มีการล้างแผ่นเพชรด้วย methanol, acetone แล้วเป่าแห้งด้วยลมร้อน การเตรียมฟิล์มบางของเพชรชุดนี้เพื่อทดสอบว่า methanol, acetone ช่วยในการเกิดฟิล์มเพชรหรือไม่ โดยไม่มีการกัดด้วยกรด และเงื่อนไขการเตรียมใกล้เคียงกับงานวิจัยของกลุ่มอื่นที่บอกว่าได้ผลดี โดยมีสมมุติฐานว่าชั้นออกไซด์ไม่มีผลต่อการเกิดฟิล์มเพชรแบบ epitaxial

บทที่ 4

การตรวจสอบคุณสมบัติฟิล์มบางของเพชร

ได้ตรวจสอบคุณสมบัติฟิล์มบางของเพชรด้วย Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), X-Ray Photoelectron Spectrometer, Laser Raman Microprobe Spectrometer, X-Ray Diffractometer (XRD) และ X-Ray Diffraction Topography (XDT) โดยมีรายละเอียด ดังนี้

1) Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

ใช้ FE-SEM ยี่ห้อ JEOL, Model JSM-6301F ที่ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติเพื่อตรวจสอบ surface morphology กับตัวอย่างจำนวน 12 ตัวอย่างคือ SM4, SM7, SM12, SM13, SM15, SM2.5-3, SM2.5-4, SM2.5-5, SM2.5-7, SM2.5-8, SM2.5-9 และ standard (STD) ดังแสดงผลในรูปที่ 8

2. X-Ray Photoelectron Spectrometer (XPS)

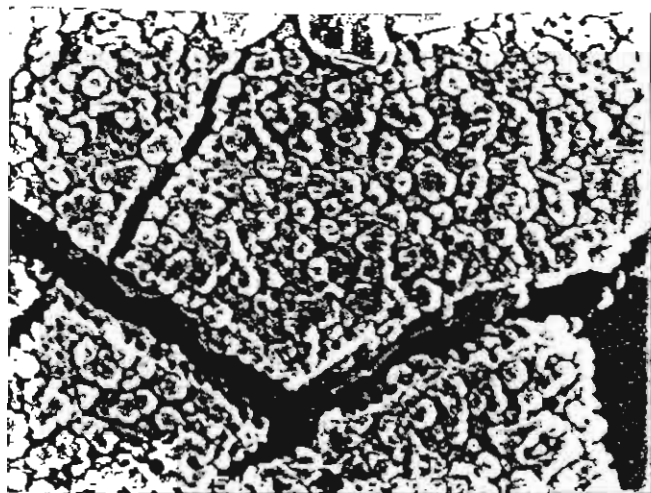
ใช้ XPS ยี่ห้อ JEOL ที่ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อตรวจสอบชั้นออกไซด์ที่ผิวเพชรและ interface กับตัวอย่าง จำนวน 5 ตัวอย่างคือ SM 5, SM 8, SM9, SM16 และ standard ดังแสดงผลใน รูปที่ 3, รูปที่ 4 และรูปที่ 5 ในบทที่ 2 และรูปที่ 9, รูปที่ 10

3. Laser Raman Microprobe Spectrometer

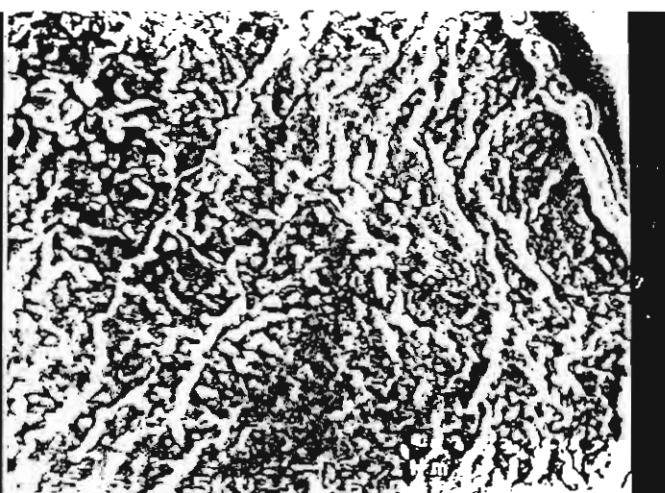
ใช้ Laser Raman Microprobe Spectrometer ยี่ห้อ Renishaw Model Ramascope 2000, ใช้ laser beam จาก laser diode ความยาวคลื่น 782 nm ที่ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ เพื่อตรวจสอบ chemical structure ของฟิล์มบาง, ผลึก ภายใต้กล้องจุลทรรศน์ optics กำลังขยาย 500 เท่า กับตัวอย่าง จำนวน 7 ตัวอย่างคือ SM1, SM4, SM7, SM12, SM13, SM15 และ standard ดังแสดงผลในรูปที่ 11

4. X-Ray Diffractometer (XRD) และ X-Ray Diffraction Topography (XDT)

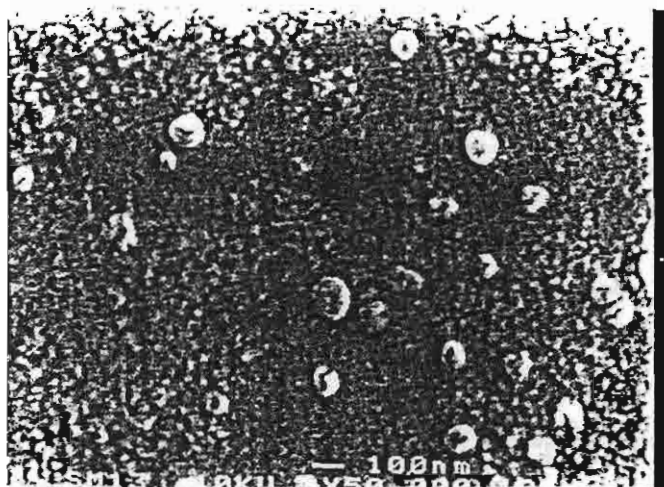
ใช้ X-Ray Diffractometer ยี่ห้อ Philips, รุ่น X' Pert ที่ห้องปฏิบัติการกลางการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และมี Thin Film Attachment สำหรับวิเคราะห์สาร โดยให้ x-rays ที่ถูก diffract ถูกแยก spectrum ผ่าน monochromator แล้วเข้าสู่ x-ray detector เป็น parallel beam ซึ่งออกแบบมาสำหรับการ วิเคราะห์สารฟิล์มบางที่อยู่บนแผ่นรองรับ ทำกับตัวอย่าง จำนวน 1 ตัวอย่างคือ Si-no.2 พบว่ามีการเลื่อน (shift) ของ Si(400), K_{α} peak และพบ peaks ของเพชร และ β -SiC แสดงถึงการเกิด heteroepitaxial จึงได้ตรวจสอบ stress distribution ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction Topography (XDT) โดยการใช้ dental x-ray film เพื่อถ่ายภาพ XDT แบบ Berg-Barret แสดงผลในภาคผนวก



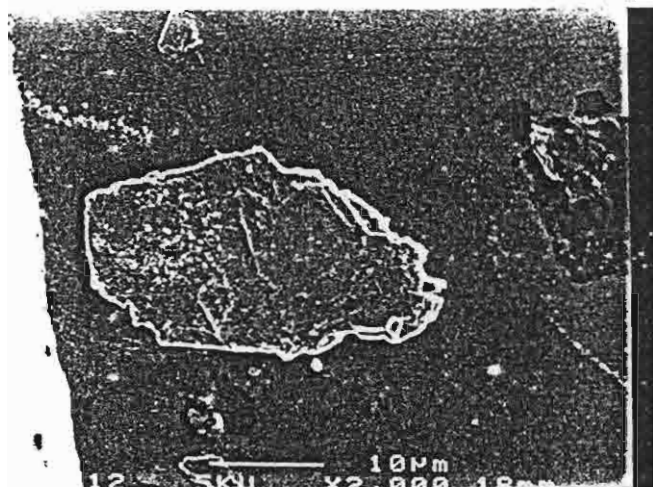
(a) AC-CVD, SM4, 9,000X



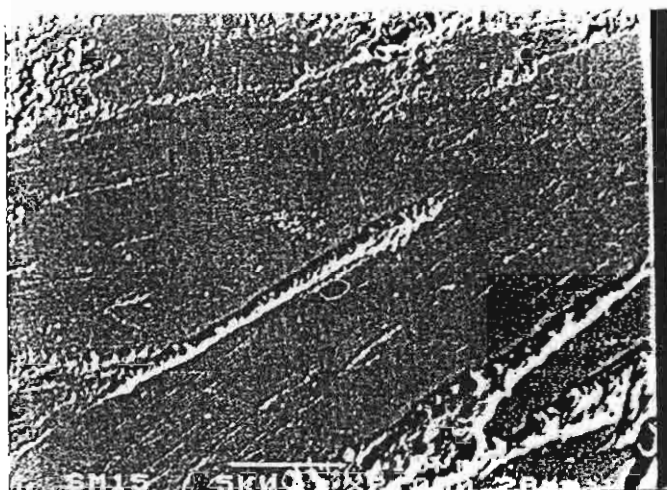
(b) HF-CVD, SM2.5-5, 5,000X



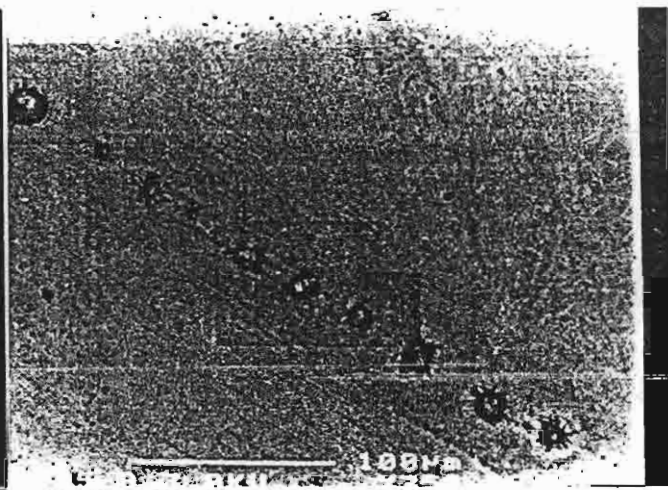
(c) AC-CVD, SM13, 50,000X



(d) HF-CVD, SM12, 2,000X

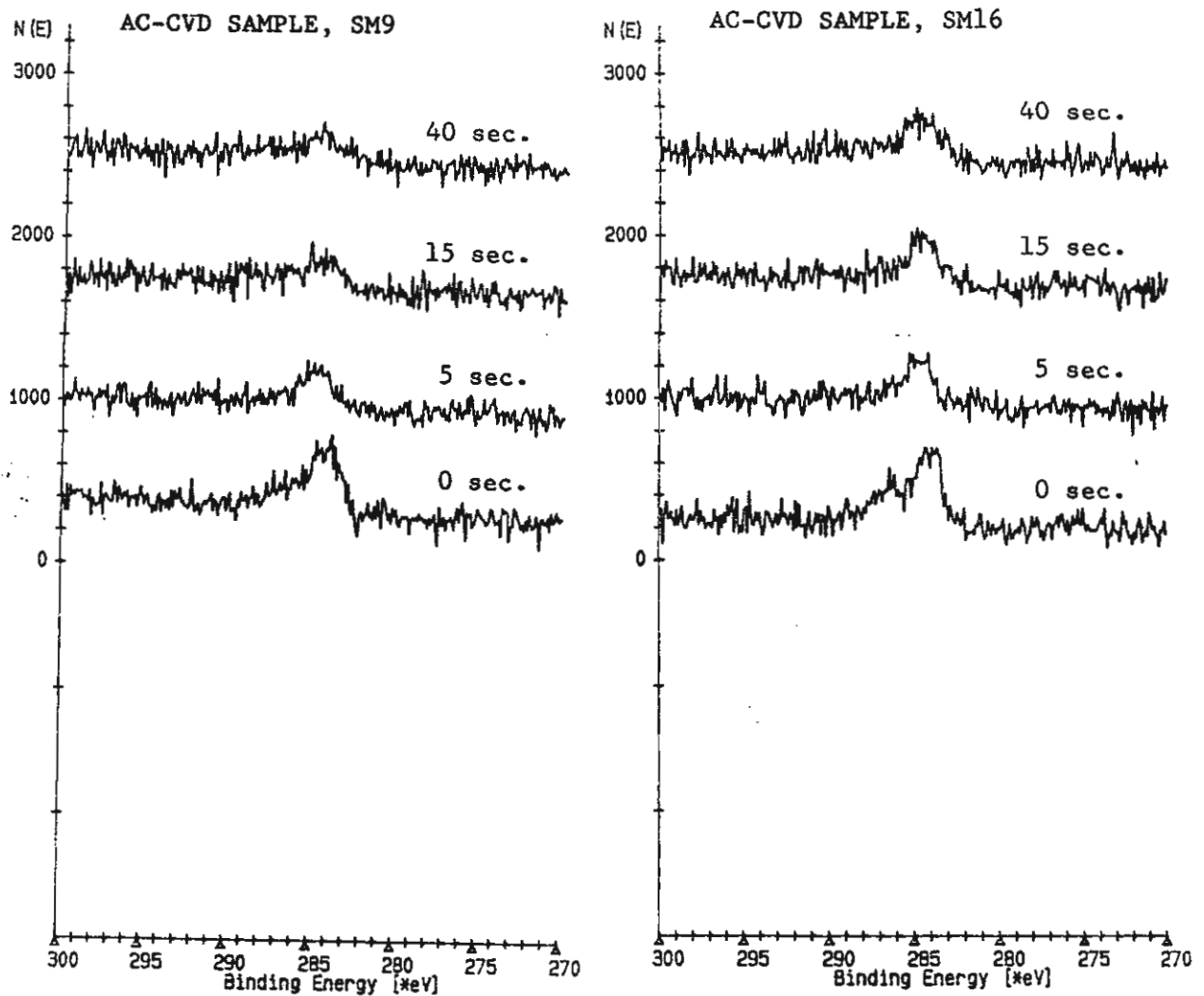


(e) AC-CVD, SM15, 2,000X



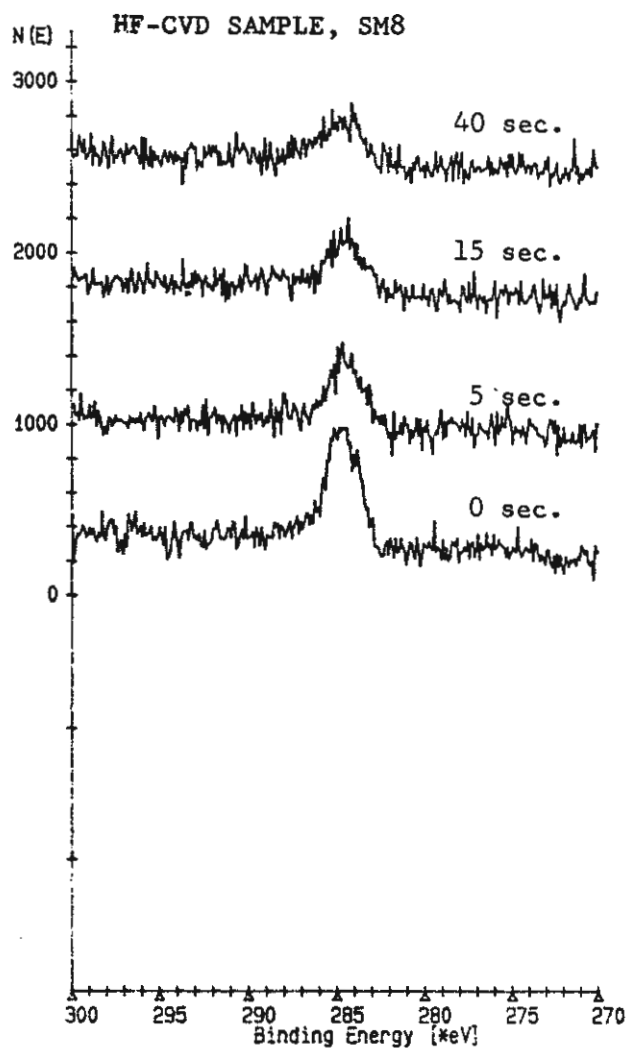
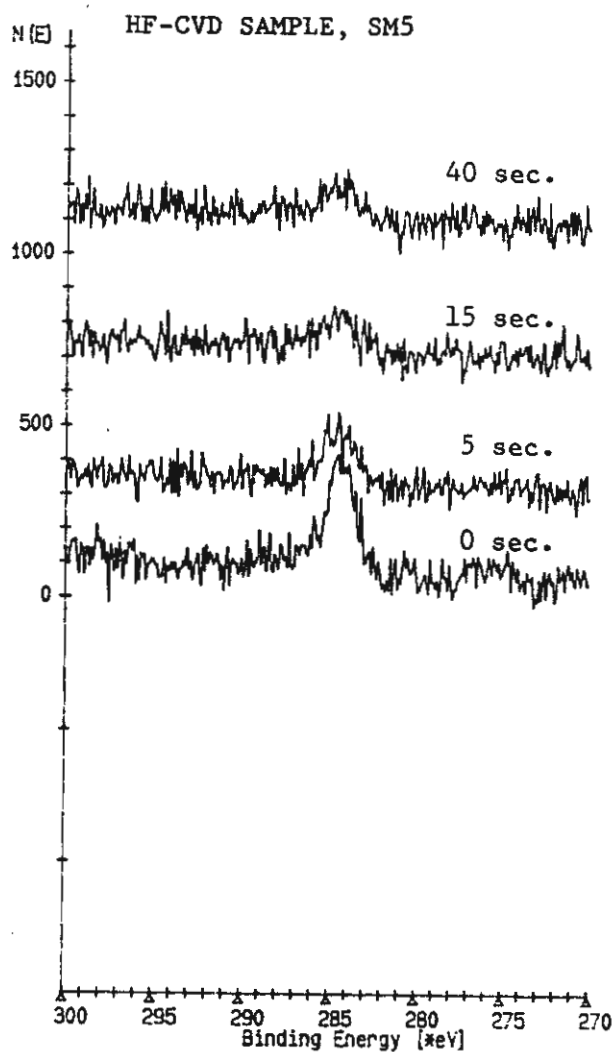
(f) HF-CVD, SM2.5-8, 350X

รูปที่ 8 ภาพจาก FE-SEM ของสารตัวอย่างบางตัว



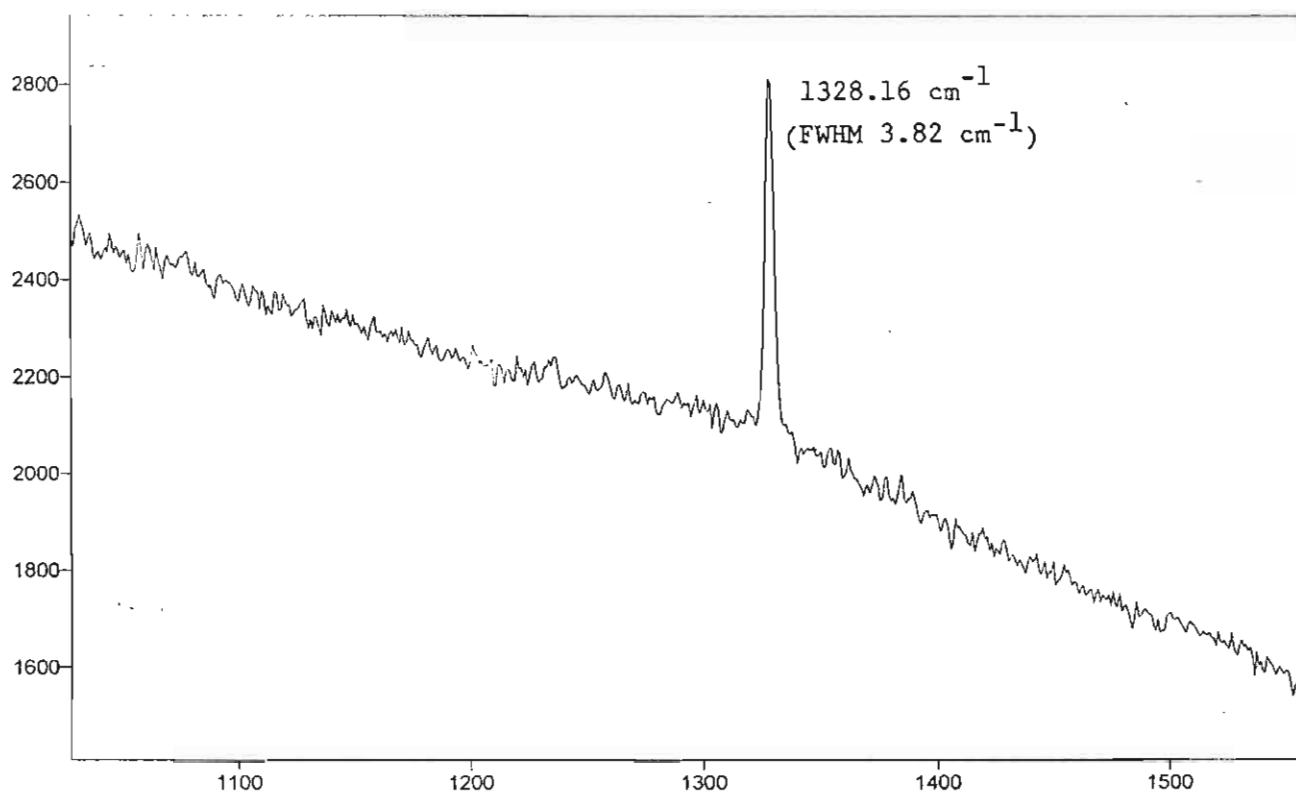
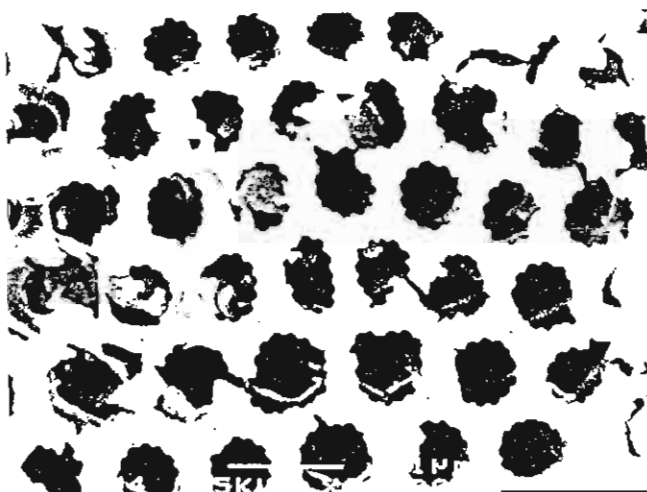
รูปที่ 9 XPS spectrographs ของแผ่นเพชรหลังจากการเตรียมฟิล์มบางของเพชร โดยวิธี

AC-CVD sample no, SM 9, SM16 ; cumulative etching times ที่ 0 , 5 , 15 , 40 วินาที



รูปที่ 10 XPS spectrographs ของแผ่นเพชรหลังจากการเตรียมฟิล์มบางของเพชร โดยวิธี

HF-CVD, sample no. SM5, SM8 ; cumulative etching times ที่ 0 , 5 , 15 , 40 วินาที

Counts / Raman Shift (cm⁻¹)

file # 1 : SM4-1

Paged Y-Zoom CURSOR

8/12/97 11:48 PM Res=None

รูปที่ 11 Laser Raman spectrographs ของสารตัวอย่างบางตัวพร้อมภาพจาก FE-SEM
บริเวณที่ laser beam ตกกระทบ

สรุปและวิจารณ์ผล

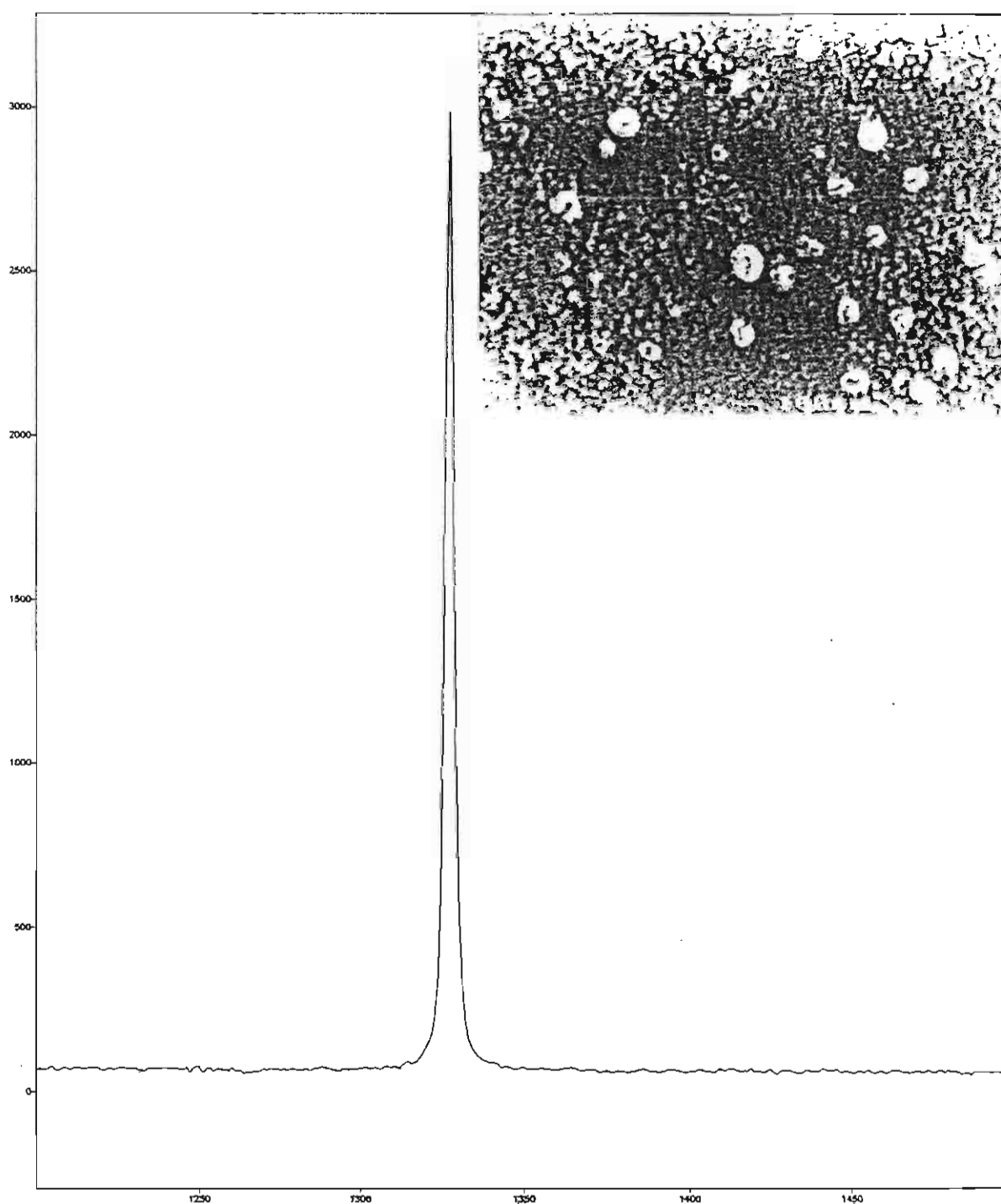
จากผลงานวิจัยสรุปได้ว่าแผ่นเพชรที่ใช้สำหรับเตรียมฟิล์มบางของเพชรมีชั้นออกไซด์บนผิวแผ่นเพชรหนาประมาณ $5-6\text{\AA}$ หรือประมาณไม่เกิน 2 monolayer จากผลการศึกษาชั้นออกไซด์ของแผ่นเพชรที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยกรดผสมระหว่าง H_2SO_4 กับ HNO_3 ก่อนนำเข้าสู่ระบบการเตรียมฟิล์มบางเพชรด้วยวิธี HF-CVD จำนวน 6 ตัวอย่าง ด้วยเครื่อง XPS พบ peak ของ C-O ที่ 288 eV ดังรูปที่ 5 และรูปที่ 10 และจากการ etching ด้วยอซิเจนอาร์กอน ในเครื่อง XPS ที่ เวลา 0,5,15,40 วินาที พบออกซิเจนยังอยู่บนแผ่นเพชร แสดงว่าวิธีการกำจัดชั้นออกไซด์ด้วยวิธีใส่ทั้งสเต็มร้อนที่อุณหภูมิผิวเพชรประมาณ $500-600^\circ\text{C}$ ไม่สามารถกำจัดชั้นออกไซด์ได้หมดสอดคล้องกับผลงานของ B.B Pate³

และจากการศึกษาลักษณะผิว (surface morphology) ของแผ่นเพชรที่ไม่ทำความสะอาดด้วยกรดผสมระหว่าง H_2SO_4 กับ HNO_3 ก่อนนำเข้าสู่ระบบเตรียมฟิล์มเพชรด้วยวิธี HF-CVD ด้วยเครื่อง FE-SEM พบการติดของผลึกเพชรเป็นหย่อม ๆ (island) แสดงการเกิด อีพิแทกซีเป็นจุดๆ เรียกว่า pin hole epitaxy เกิดจากการมีชั้นออกไซด์ปกคลุมเกือบตลอดผิวแผ่นรองรับเพชรเหลือบริเวณที่ไม่มีออกไซด์ปกคลุมเป็นรูเล็กๆทำให้เกิดผลึกเพชรเป็นหย่อม ๆ ดังรูปที่ 8(b) และ 8 (f)

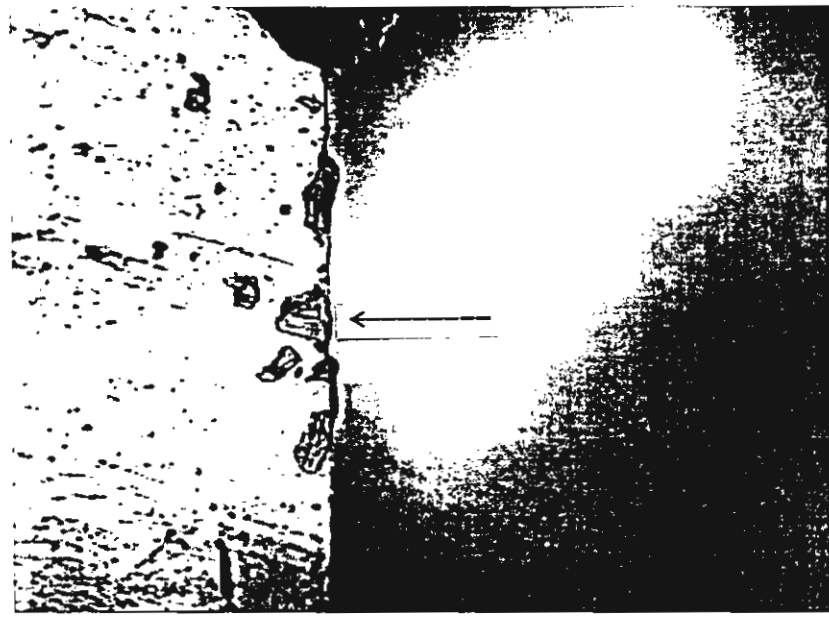
เปรียบเทียบกับ การเตรียมฟิล์มบางของเพชรด้วยวิธี AC-CVD ซึ่งมีการกัดแผ่นเพชรด้วยกรดผสมระหว่าง H_2SO_4 กับ HNO_3 จำนวน 6 ตัวอย่าง ก่อนนำเข้าสู่ระบบการเตรียมฟิล์มบางของเพชร จากผลการศึกษาชั้นของออกไซด์ด้วยเครื่อง XPS ไม่พบ peak ของ C-O และภายหลัง etching ในเครื่อง XPS ที่ เวลา 0,5,15,40 วินาทีก็ไม่พบการฝังตัวของออกซิเจนดังรูปที่ 4 และรูปที่ 9 ที่เป็นเช่นนี้ คงเป็นเพราะขณะเกิดขบวนการ CVD อยู่ นั้น มีอซิเจนที่เกิดจากการ Sputtering จาก คาร์บอนหรือจากไฮโดรเจนเป็นตัวช่วย etching และ stabilized อยู่ตลอดเวลาทำให้ตัวอย่างบางตัวเช่น SM 4 ซึ่งเมื่อนำไปศึกษาการเกิดผลึกพบการเกิด epitaxy รูปร่างคล้ายรังผึ้งดังรูปที่ 8 และยืนยันการเกิดเพชรด้วยผลของ Laser Raman Spectrograph ดังรูปที่ 11 ซึ่งเป็นการเตรียมเพชรรูปร่างเช่นนี้ได้เป็นครั้งแรก ควรพัฒนาให้มีความสมบูรณ์และมีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ต่อไป

มีตัวอย่างที่น่าสนใจคือ ตัวอย่างเบอร์ SM 13 ซึ่งได้มาจากการเตรียมฟิล์มบางของเพชรด้วยวิธี AC-CVD ที่เงื่อนไขความดัน 4.7×10^{-1} millibar อัตราส่วนของความดันย่อยของแก๊ส CH_4 ต่อความดันย่อยของแก๊ส H_2 เป็น 21.72 % และที่เงื่อนไขการกัดด้วยอซิเจนอาร์กอนนาน 30 นาที ก่อนทำ AC-CVD และระยะเวลาการทำ AC-CVD นาน 5 ชั่วโมง มีการติดของฟิล์มบางที่พื้นของแผ่นเพชรอย่างสม่ำเสมอ และมีผลึกเพชรขนาดเล็กมากดังรูปที่ 8 (c) จาก FE -SEM กำลังขยาย 50,000 เท่า ยืนยันการเป็นฟิล์มเพชร โดยผล

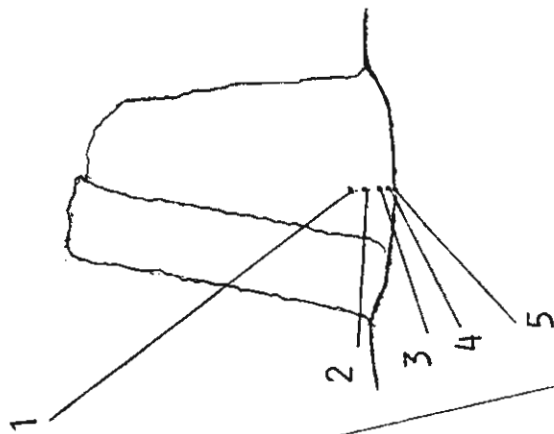
ของ Laser Raman Spectrograph ดังรูปที่ 12 และที่ขอบตัวอย่างเบอร์ SM 13 ตามรูป 13 (a) แสดงภาพถ่ายที่มีการติคของผลึกที่ขอบของแผ่นเพชรที่รองรับ (diamond substrate) ยืนยันการเป็นผลึกเพชร โดยผลของ Laser Raman Spectrographs ในรูปที่ 13 (c) ที่ตำแหน่ง 1,2,3,4,5..... ของผลึกเพชร



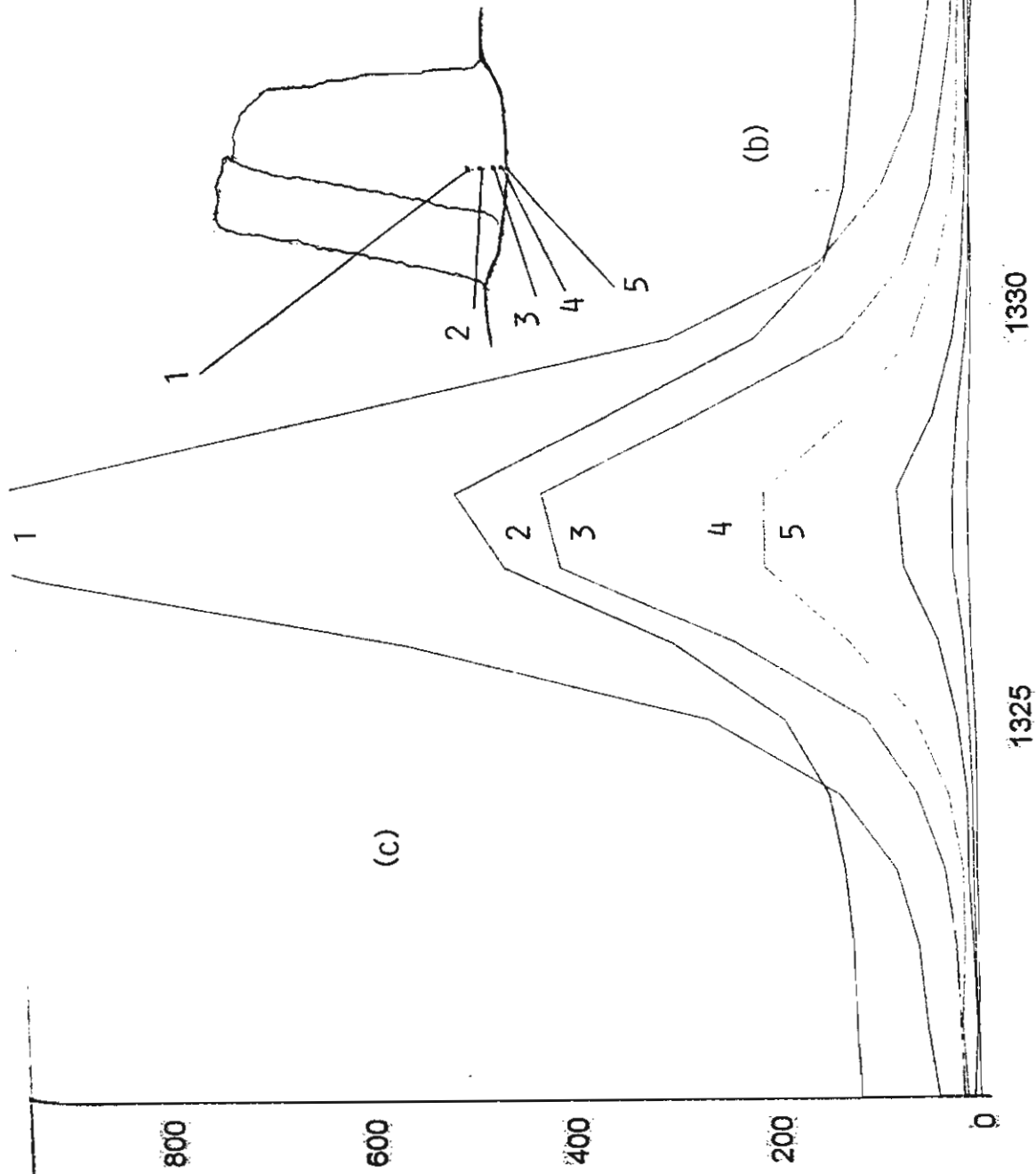
รูปที่ 12 Laser Raman spectrographs ของตัวอย่างเบอร์ SM13 ที่เตรียมด้วยวิธี AC-CVD ซึ่งมีการติดของฟิล์มบางสม่ำเสมอเป็นส่วนใหญ่ พร้อมภาพจาก FE-SEM กำลังขยาย 50,000 เท่า บริเวณที่ laser beam ตกกระทบ



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 13 (a) ภาพถ่ายของตัวอย่างเบอร์ SM 13 หลังการเตรียมฟิล์มบางของเพชรด้วยวิธี AC-CVD จาก optical microscope กำลังขยาย 500 X ของเครื่อง Laser Raman Spectrometer แสดง
 ผลึกเพชรที่ขอบของแผ่นเพชรรองรับ 13 (b) โคอะแกรมขยายแสดงตำแหน่งที่ Laser beam ตกกระทบบนผลึกเพชร ของตัวอย่างเบอร์ SM (13) ที่จุด 1, 2, 3, 4, 5, 13 (c) แสดงผลจาก Laser
 Raman Spectrographs ของตัวอย่างเบอร์ SM 13 ที่ laser beam ตกกระทบบนผลึกเพชร ในรูป 13 (a) ที่ตำแหน่ง 1, 2, 3, 4, 5, ตามโคอะแกรมในรูป 13 (c)

บรรณานุกรม

1. Bundy, F.P., H.T. Hall., H.M. Strong, and R.H. Wentorf, Jr., "Man-Made Diamonds",
Nature **176**, 51 (1955)
2. Spitsyn, B.V., L.L. Bouilov, and B.V. Derjaguin, Prog. Crystal Growth and Charact.
17 (1988) pp. 79-170
3. Pate,B.B. , Surface Science **165** (1986) pp. 83-142
4. Naoji Fujimori, Takahiro Imai, Hideki Nakahata, Hiromu Shiomi, and Yoshiki
Nishibayashi, Material Research Society Symposium Proceeding, Vol. 162,
copyright 1990, pp.23-33.
5. Kurt J. Lesker Company Catalog, Vacuum Products,copyright 1996, page 17-46.
6. Vittaya Amornkitbamrung, Stress and Strain in Heteroepitaxial Diamond Thin Film on Si, in :
T.S.Sudarshan, K.A.Khor and M.Jeandin, Editors. Surface Modification Technologies X.
Published in 1977 by The Institute of Materials, 1, Carton House Terrace, London SW1Y
5DB,U.K., Book No. 668: pp.561-569.

ภาคผนวก

SURFACE MODIFICATION TECHNOLOGIES X

Proceedings of the Tenth International Conference on
Surface Modification Technologies
held in Singapore
September 2-4, 1996

Editors (Proceedings)

T. S. Sudarshan

Materials Modification Inc.
2929-P1, Eskridge Road
Fairfax, VA 22031, U.S.A.

K. A. Khor

School of Mechanical & Production Engineering
Nanyang Technological University
Singapore 639798

M. Jeandin

Ecole des Mines de Paris
Centre des Matériaux P.M. FOURT
B.P. 87, 91003 Evry Cedex, France



The Institute of Materials
London

Book No. 668

Published in 1997 by
The Institute of Materials
1, Carlton House Terrace
London SW1Y 5DB, U.K.

© The Institute of Materials 1997

ISBN 1-86125-022-3

Also available from The Institute of Materials

Surface Modification Technologies V
Surface Modification Technologies VII
Surface Modification Technologies VIII
Surface Modification Technologies IX

Typeset, printed and bound in India by
Emptek Inc., 70 Little's Road, Scarborough, Ontario M1B 5E2, Canada

Stress and Strain in Heteroepitaxial Diamond Thin Film on Si (100)

Vittaya Amornkitbamrung

Department of Physics

Faculty of Science

Khon Kaen University

Khon Kaen 40002, Thailand

Abstract

Diamond thin film was deposited on the silicon (100) face substrates using hot tungsten filament decomposed methane gas in a high vacuum chamber. The deposition conditions were 10^{-3} , 10^{-2} , and 10^{-1} millibar pressures and 49, 13, and 3 hours deposition times respectively. The thin films were analysed by a parallel beam x-ray diffractometer. The diffracting planes of diamond thin films were (111), (220), (222) and (400). The (111), (220) planes were diffracted at a Bragg angle higher than the standard values, but the (400) plane was a good match to the standard. These results indicate that there is crystal structure distortion in the directions which are parallel to the (100) plane of the silicon substrate due to lattice mismatch between diamond and silicon. The thickest diamond sample was around 225 Å calculated from peak broadening of the diamond x-ray diffraction peaks (111), (220), (400). The compressive stress was about 3100 GPa calculating from peak shift plot of silicon x-ray diffraction peak (311). The x-ray diffraction topographic technique simplified from Berg-Barret technique showed the stress distribution over the sample from silicon diffraction plane (311). The lower diamond thin film thickness sample was analysed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that the thickness was about 50 Å. The XPS results showed SiC and SiO₂ peaks from the interface region. Most samples were investigated by ultraviolet-visible spectrophotometer (1100-200 nm) using reflectance which showed the absorption edges at approximately 220 nm correspond to the 5.4 eV energy gap of diamond.

1.0 Introduction

Diamond thin films and diamond-like carbon (DLC) thin films which have perfect crystal structure and appropriate size are most desirable in numerous applications. Epitaxial layers of diamond thin films and DLC thin films are most desired in electronic and optical application.

Good epitaxial preparation is dependent on the properties of substrates i.e. lattice matching, crystal perfection, surface treatment etc. The most suitable substrate (for lattice matching) for diamond thin film deposition is diamond, but in using diamond substrate there are a few serious problems i.e. crystal perfection and surface treatment. Suitable diamond size, 5x5x0.3 mm is quite expensive. The substrate material which has high crystal perfection, well-known surface treatment and proper size is silicon. Therefore, heteroepitaxial diamond thin films on silicon substrates are very interesting and popular for diamond and DLC research. Most techniques for surface treatment or cleaning silicon substrates involve diamond powder scratching or ultrasonic cleaning with diamond-powder suspended in organic compound solvent such as acetone or methanol. These treatments have been believed to enhance nucleation density during diamond deposition. Therefore, most results are in polycrystalline diamond form, highly oriented crystallites of diamond, local heteroepitaxial film because of surface damage from mechanical surface treatment. These results are one-dimensional heteroepitaxial, it is non two-dimensional heteroepitaxial; layer by layer deposition. If they are two-dimensional heteroepitaxial, we should detect stress and strain in the diamond thin film, interface layer and substrate because of high lattice mismatch between diamond ($a = 3.5667 \text{ \AA}$) and silicon ($a = 5.4309 \text{ \AA}$). If δ is the parameter which indicates the order of lattice mismatch.¹

$$\delta = [(a_{\text{epitaxial layer}} - a_{\text{substrate}}) / a_{\text{substrate}}] \times 100\%$$

In the tensile stress case, the substrate creates tensile stresses in the epitaxial layer, given $\delta = \delta_t$ i.e. δ is negative. In the case of diamond on silicon, δ_t can be shown to be:

$$\delta_t = [(3.5667 - 5.4309) / 5.4309] \times 100\% = -34\%$$

In the compressive stress case, the substrate compresses the epitaxial layer, given $\delta = \delta_c$ i.e. δ is positive. In the case of diamond on silicon it may be two unit cells of diamond are compressed into one unit cell of silicon, δ_c can be shown to be:

$$\delta_c = [(2(3.5667) - 5.4309) / 5.4309] \times 100\% = 31\%$$

It is clear that $(\delta_t) > (\delta_c)$, therefore the heteroepitaxial diamond thin film should induce compressive stress rather than tensile stress.

In this paper, we present the preparation of diamond thin film on Si (100) by hot tungsten filament chemical vapour deposition, the highest thickness thin film sample was characterized using x-ray diffraction and Berg - Barrett x-ray diffraction

topography.² The stress and strain were investigated by peak shift and peak broadening plots.³ The lower thickness thin film sample was analysed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Most of all samples were investigated by ultraviolet-visible spectrophotometry.

2.0 Experimental Procedures

The Si (100) wafer size 4 inches in diameter 0.45 mm in thickness was sectioned into specimens 15x10 mm and cleaned with acetone and methanol in an ultrasonic cleaner for 1 hour in each solvent, rinsed with deionized water, and dried with dry nitrogen. The clean Si substrate was etched by lactic acid: HNO_3 : HF = 25:4:1 by volume for 10 minutes and rinsed with deionized water until neutralized, then dried with dry nitrogen. The Si substrate was put into a vacuum chamber evacuated to 10^{-7} millibar by combined titanium sublimation and turbomolecular pump, and the substrate "in situ" thermally cleaned by hot tungsten filament. The diamond thin film deposition was performed by decomposition of methane gas, purity 99.9%. During deposition, the pressure was maintained in the ranges of 10^{-3} , 10^{-2} , and 10^{-1} millibar, for 49, 13, and 3 hour deposition times, respectively.

The thin film was analysed by a parallel beam x-ray diffractometer, using power 40 kV, 35 mA from Cu anode x-ray tube, with divergence slit width 1° . The sample was set in the orientation for the (001) plane of the silicon plate. The result is shown in Figure 1(a and b), for the 49 hours deposited on the time sample. But in the lower deposited time samples we used x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to analyse surface and interface compositions. We used ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrophotometry to investigate the reflectivity of thin films.

Stress and strain were investigated from silicon diffraction peak (311) using incident x-ray beam at the fixed angles between $2.00^\circ - 2.45^\circ$ by increment 0.05° in each step. The results are shown in Figure 2. At the same time we took x-ray diffraction topographs in some incident x-ray beam fixed angle at $\psi = 2.40^\circ$, took topograph at the $2\theta = 55.830^\circ$, exposure time 45 minutes use Kodak dental x-ray film. The result is shown in Figure 3. This x-ray diffraction topographic technique is based on the Berg-Barret technique.

3.0 Results

In Figure 1(a), we can identify the diffraction peaks of the thin film as (111), (220), (222) and (400) of diamond. Consider the equation for strain analysis by peak broadening.³

$$\cos\theta \Delta(2\theta) = (0.9 \lambda / h) + 2(\Delta d / d_0) \sin\theta$$

where θ = Bragg angle, $\Delta(2\theta)$ = peak width (FWHM) in radian, λ = wavelength of x-rays = $1.5406 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$), h = thin film thickness, Δd = d-spacing difference

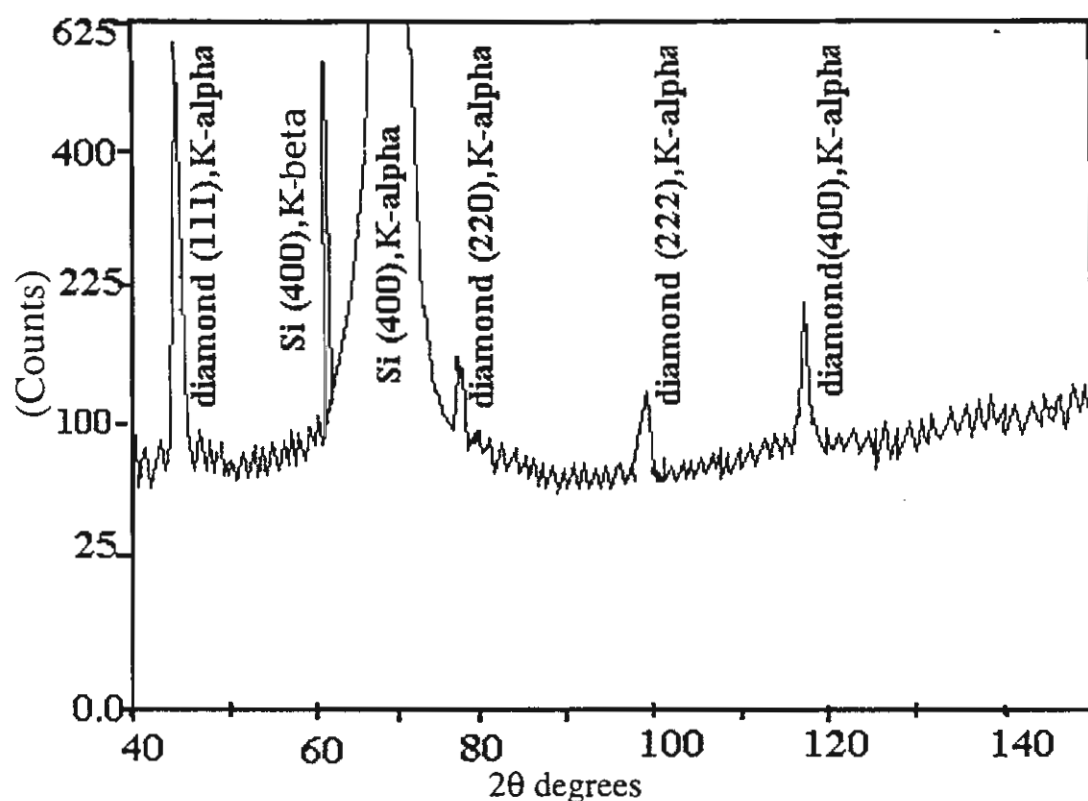


Figure 1a: X-ray diffractogram of diamond heteroepitaxial thin film on Si (100) with the x-ray beam incident on the entire sample 15x10 mm.

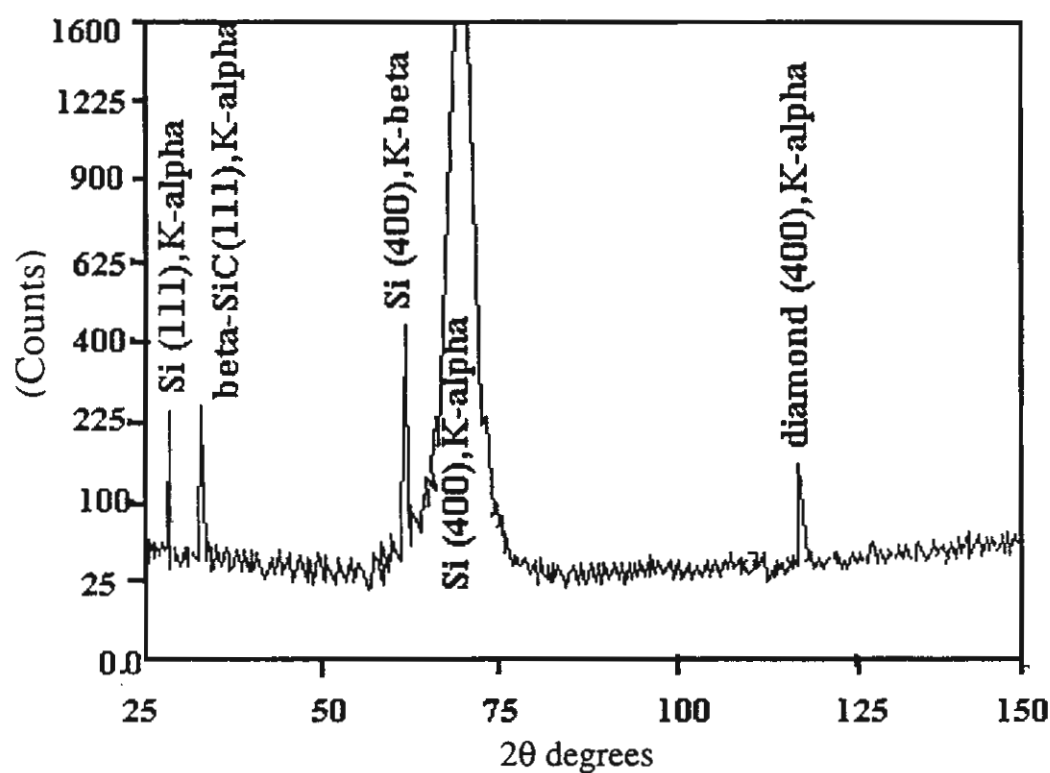


Figure 1b: X-ray diffractogram from the same sample used in Figure 1(a) but with the x-ray beam incident on the central of the sample 5 x 5 mm.

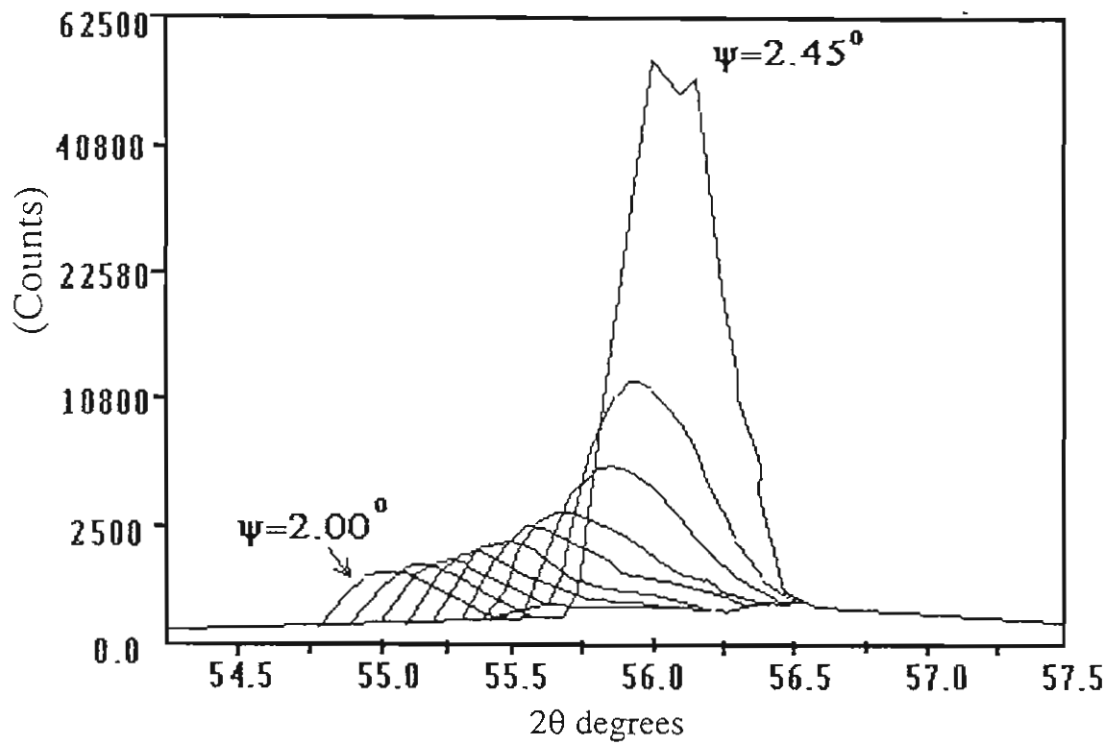


Figure 2: (311) Si peaks at different incident beam angle between 2.00° - 2.45° with $\Delta\psi$ equal to 0.05° .

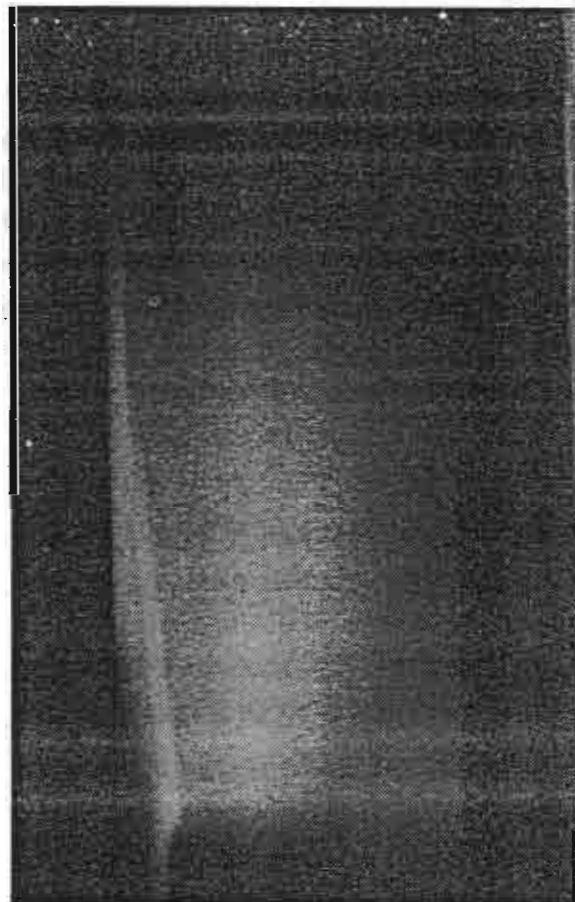


Figure 3: X-ray diffraction topograph at the incident x-ray beam, $\psi = 2.40^\circ$, taken at $2\theta = 55.830^\circ$, and 45 minutes exposure time.

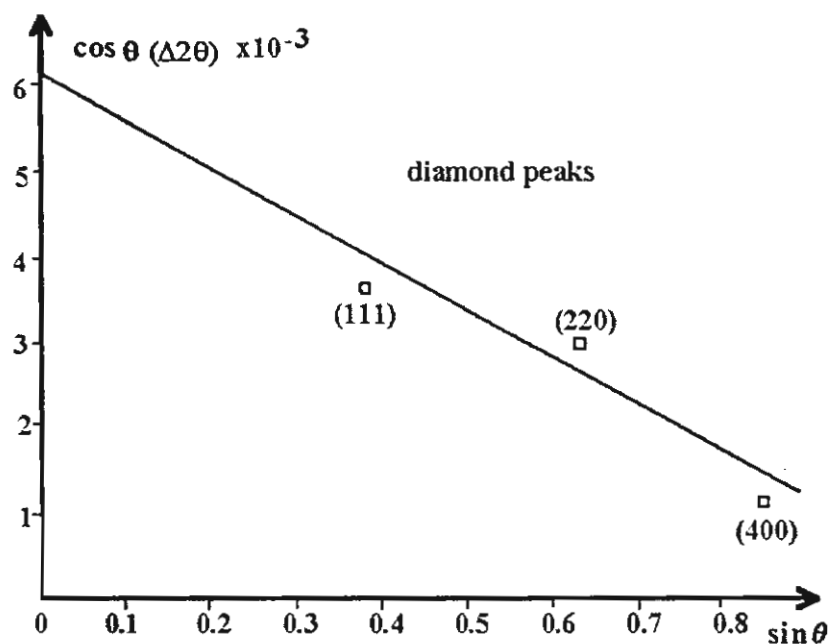


Figure 4: Peak broadening plot of the diamond peaks (111), (220) and (400) from the x-ray diffractogram in Figure 1a.

between measurement and ASTM-standard = $d - d_o$, d_o = standard d -spacing. If we plot $\cos \theta \Delta (2\theta)$ vs. $\sin \theta$ of peaks (111), (220) and (400), excluding peak (222) because it is the second order of (111) diffraction peak, we obtain a straight line as shown in Figure 4. The graph has negative slope, which means there is compressive stress in the diamond thin film and graph intersect the ordinate axis at 6.13×10^{-3} which is equal $(0.9 \lambda/h)$ corresponding to a film thickness around 225 Å. Considering Figure 2, we can analyse that there is stress due to the observed peak shift, by considering the equation which governs stress and strain by peak shift plot³ as

$$\frac{d_{\psi} - d_o}{d_o} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma \sin^2 \psi$$

where ψ = incident x-ray beam angle with respect to the sample surface, d_{ψ} = d -spacing calculated from the peak which corresponds to the incident x-ray beam angle with respect to sample surface, ν = Poisson's ratio = 0.28 for silicon,⁴ E = Young's modulus = 16.7×10^{10} Pa for silicon.⁵ By plotting the graph using the relation between $(d_{\psi} - d_o) / d_o$ and $\sin^2 \psi$ as shown in Figure 5, we obtain a slope of -23.8 which is equal to

$$\frac{1 + \nu}{E} \sigma$$

By substituting ν and E for silicon we obtain a stress, σ , equal to -3100 GPa, the minus sign indicates compressive stress which corresponds to about 3×10^7 atm.

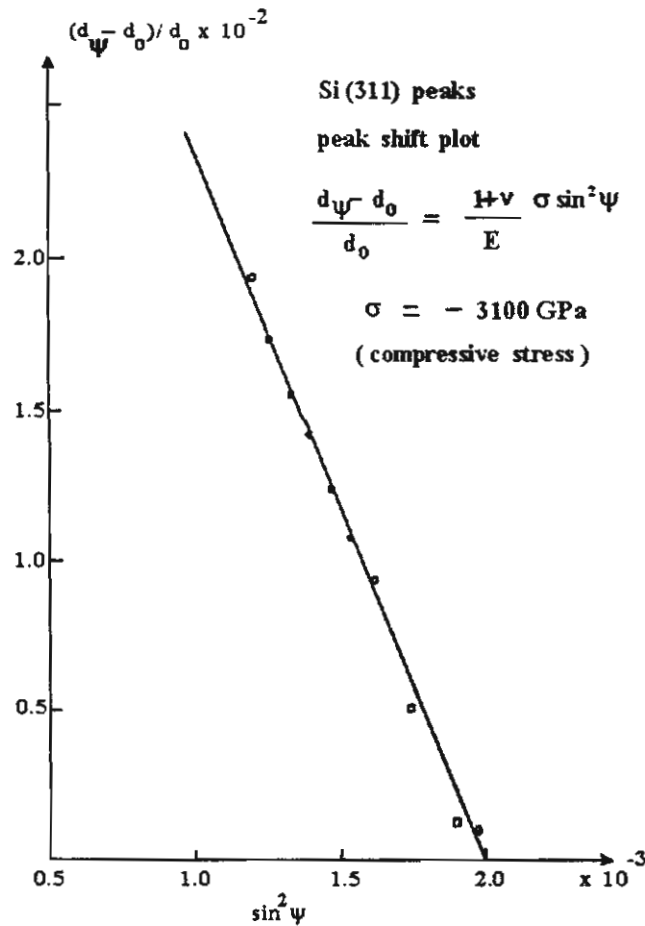


Figure 5: Peak shift plot of the peaks (311) Si at incident beam angles between 2.00° - 2.45° with $\Delta\psi$ equal to 0.05° as shown in figure 2.

Figure 3 shows the distribution of stress which is high in the centre of the sample and gradually decreases toward the rim.

The x-ray diffractograms from Figure 1(a-b) were analysed by calculating d-spacings and indexing as shown in Table 1 and Table 2 respectively.

The XPS results showed the SiC (283.4 eV) and SiO₂ (103.5 eV) peaks from the interface region. This position SiC (283.4 eV) peak had been shown to indicate the β - SiC phase by RHEED.⁶ The UV-VIS results showed that absorption edges nearly 220 nm correspond to 5.4 eV energy gap of diamond.

4.0 Discussion and Conclusions

In the homogeneous area we proved that a β - SiC interface layer is necessary to get high quality diamond heteroepitaxial thin films on Si(100) wafers. The stress observed from the (311) Si diffracted peak shift plot is about 30 million times atmospheric pressure which stabilizes the diamond film because that is the stable range for the diamond phase of carbon in the pressure temperature phase diagram.

Table 1. X-ray Beam Incident on Entire Sample, d-Spacings, ASTM Standard Values, Observed Values and Difference Values (Observed - Standard)

Material (hkl)	ASTM Standard A°	Observed Values A°	Observed -ASTM A°
Diamond (111), K _α	2.060	2.0116	-0.0484
Silicon (400), K _β	1.357	1.3483	-0.0084
Silicon (400), K _α	1.357	1.3517	-0.0053
Diamond (220), K _α	1.261	1.2165	-0.045
Diamond (222), K _α	1.030	1.0109	-0.0191
Diamond (400), K _α	0.8916	0.9034	+0.0118

Table 2. X-ray Beam Incident on Center of Sample 5x5 mm, d-Spacing Values in the Same Sample and the Same Meaning as in Table 1

Material (hkl)	ASTM Standard A°	Observed Values A°	Observed -ASTM A°
Si (111)	3.138	3.0361	-0.1019
β-SiC (111)	2.510	2.6845	+0.1745
Diamond (111)	2.060	2.0076	-0.0524
Si (400)	1.357	1.3484	-0.0086
Diamond (400)	0.8916	0.9030	+0.0114

5.0 Acknowledgment

This research was funded by the Thailand Research Fund (TRF) under Contract No. RSA/20/2537.

6.0 References

1. M. ILEGEMS: 'Properties of III-V Layers,' *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, E.H.C. Parker, ed., Plenum Publishing Corporation, 1985, 83-142.
2. B.D. CULLITY: *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, MA, 1978, 102.