

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานการวิจัย

การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมี  
เสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่ไมโครเวฟ

Synthesis of Diamond films  
by  
Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

ชื่อผู้วิจัย 1. นายวิชาญ เตชิตธีระ  
2. นายวราวุฒิ เถาถัดตา

RCH  
TK  
7871-15  
D53  
Q544ก

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 116836 ค. 1  
วันเดือนปี ๖ ส.ค. 2554

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดินหรือรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2553

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

b. 123275x  
i. ....

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2553 คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทคัดย่อ

ระบบการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่มีความถี่ไมโครเวฟที่ได้ทำการพัฒนาขึ้นที่ห้องปฏิบัติการฟิสิกส์พื้นผิวและเลเซอร์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล. ประกอบขึ้นด้วย แมกเนตรอน ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดคลื่นความถี่ 2.45 กิกะเฮิร์ต ติดตั้งอยู่บนท่อนำคลื่นสี่เหลี่ยมขนาดมาตรฐาน WR340 โหมดของคลื่นจะถูกเปลี่ยนด้วยชุดปรับเปลี่ยนโหมดที่ติดตั้งไว้เป็นส่วนหนึ่งของท่อนำคลื่นทรงกระบอกก่อนที่คลื่นจะเคลื่อนที่เข้าสู่แชมเบอร์ของพลาสมา ชุดแทนเล็อน 2 ตัว จะถูกติดตั้งเข้ากับด้านท้ายของท่อนำคลื่นทั้งสอง ทำหน้าที่ในการปรับความยาวของท่อนำคลื่น และ ชุดปรับสลับ 3 แห่งอัตโนมัติ พร้อมด้วยเครื่องวัดกำลังงานคลื่นไมโครเวฟโดยติดตั้งไว้ระหว่างแมกเนตรอนกับแหล่งกำเนิดพลาสมา ทำหน้าที่ในการปรับความสมดุลของอิมพีแดนซ์ระหว่างแมกเนตรอนกับแหล่งกำเนิดพลาสมา แชมเบอร์ของพลาสมามีลักษณะเป็นโดมทำมาจากแก้วควอทซ์ วางอยู่บนฐานโลหะซึ่งจะถูกประกบเข้ากับท่อนำคลื่นทรงกระบอก ฐานรองรับซึ่งเป็นแผ่นซิลิกอนจะถูกวางอยู่บนตัวจับถือฐานรองรับซึ่งทำมาจากแก้วควอทซ์ด้วยเช่นกัน พลาสมาที่เกิดขึ้นเป็นพลาสมาผสมของก๊าซมีเทนและก๊าซไฮโดรเจน อนุภาคภายในแหล่งกำเนิดพลาสมาจะถูกตรวจวัดด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีของการเปล่งแสงภายใต้อุณหภูมิและสภาพพื้นผิวของฐานรองรับที่เหมาะสม อะตอมของคาร์บอนจะเรียงตัวกันจนเป็นฟิล์มบางเพชรบนพื้นผิวฐานรองรับ การจัดเตรียมพื้นผิวของฐานรองรับจึงเป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ ในงานวิจัยนี้ การจัดเตรียมพื้นผิวทำได้โดยการขัดด้วยผงขัดเพชรด้วยกัน 2 วิธี คือ การขัดโดยใช้มือ และ การขัดโดยการเขย่าด้วยอัลตราโซนิค การตรวจวัดลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของฟิล์มบางเพชรทำได้โดยการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการกระเจิงของรามาน ตามลำดับ จากการทดสอบการปลูกฟิล์มบางเพชร พบว่า ที่อัตราส่วนการไหลของก๊าซมีเทนเทียบกับก๊าซไฮโดรเจนมากกว่า 4% นั้น จะส่งผลทำให้ได้ฟิล์มที่มีขนาดของเกรนระดับนาโน เรียกว่า ผลึกเพชรระดับนาโน เมื่ออัตราส่วนมีค่าลดลงจาก 4.2% เป็น 1.5% เป็นผลทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนจากโครงสร้างที่ประกอบด้วยเม็ดผลึกเล็ก ๆ เป็นโครงสร้างที่มีเม็ดผลึกใหญ่ขึ้นและเรียงตัวเป็นลำในแนวตั้งฉากกับพื้นผิวรวมทั้ง เกิดพีคของรามานที่แสดงความเป็นเพชรที่ตำแหน่ง  $1333\text{ cm}^{-1}$

## Abstract

The experimental system for synthesizing the diamond films by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) technique has been developed at Surface Physics and Laser Laboratory, Department of Physics, KMITL. The microwave power was generated by a 2.45 GHz magnetron located at one end of a rectangular waveguide WR340. The mode converter being a section of a cylindrical waveguide couples microwave energy into the plasma chamber. The quartz plasma chamber was placed on a stainless steel based plate attached to the one end of cylindrical waveguide. At each the other end of both of waveguides was equipped with a movable tuning plunger for adjusting the length of the waveguide cavity. The impedance matching was controlled by an automatic three-stub tuner with a power meter which was included on the section of the rectangular waveguide between the magnetron and the plasma source. The silicon wafer used as a substrate was placed on a quartz substrate holder in the chamber. Optical emission spectroscopy technique was employed to monitor various species generated in the  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  plasma. The diamond film could be formed under moderately elevated temperature of the substrate pretreated surface by abrasion methods with diamond powder before growth process. The substrate surface was pretreated with two different methods: hand-scratching and ultrasonic-scratching. The surface morphology and grain size of diamond film were observed by FE-SEM and the film quality was evaluated by Raman scattering. The results of diamond film growth by the laboratory-made MPECVD system have shown that the decreasing in the ratio of methane to hydrogen from 4.2% to 1.5% causes to the change in the grain size of crystalline structure from grainy structure to columnar structure. The SEM images show that when the ratio was to be 4.2%, the diamond film was found to be nanocrystalline diamond film confirmed by Raman spectra. Furthermore, the decrease in the ratio to be 1.5% leads to the presence of the Raman peak of crystalline diamond at  $1333\text{ cm}^{-1}$ .

## สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	i
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	iii
สารบัญเรื่อง.....	iv
สารบัญตาราง.....	v
สารบัญรูป.....	vi
บทที่ 1 บทนำ.....	2
บทที่ 2 หลักการและทฤษฎีพื้นฐานการเกิดฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิค CVD.....	4
2.1 การปลูกฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิค.....	4
2.2 Plasma Activation of the Gas Phase.....	4
2.3 Diamond nucleation และ ผลของสภาพพื้นผิว.....	6
2.4 ผลของเงื่อนไขในการปลูกฟิล์ม.....	8
2.5 In Situ Diagnostic by Optical Emission Spectroscopy (OES).....	8
บทที่ 3 การพัฒนาและปรับปรุงระบบปลูกฟิล์มเพชรด้วยเทคนิค การสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาความถี่คลื่นไมโครเวฟ(MPECVD).....	11
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	19
4.1 การวิเคราะห์พลาสมาด้วยเทคนิค OES.....	19
4.2 การเตรียมพื้นผิว.....	24
4.3 การวิเคราะห์ผลของฟิล์มด้วย FE-SEM และ Raman.....	26
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงาน.....	29
ภาคผนวก.....	30
เอกสารอ้างอิง.....	36

## สารบัญตาราง

ตารางที่

หน้า

1. ความยาวคลื่นขององค์ประกอบของอนุภาคของพลาสมาผสม  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  ที่เกิดการเปล่งแสงและสามารถวัดได้ด้วย OES

22



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1 ไโคะแกรมโครงสร้างของระบบปลูกฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิค CVD.....	4
2 แผนภาพกระบวนการเชิงเคมีที่ปรากฏในระบบปลูกฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิค CVD.....	5
3 ระบบการปลูกฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมี เสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่คลื่นไมโครเวฟ.....	11
4 ไโคะแกรมวงจรไฟฟ้าของแหล่งจ่ายกำลังของ magnetron ที่ใช้งานทั่วไป.....	13
5 วงจรไฟฟ้าของแหล่งจ่ายกำลังงานของ magnetron เมื่อแยก transformer ออกเป็น 2 ตัว โดยสามารถปรับค่า AC Voltage ของ H.V. Transformer ได้.....	13
6 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังงานของคลื่นไมโครเวฟที่ถูกส่งผ่านไปยังแหล่งกำเนิดพลาสมา กับ AC Voltage ของ H.V. Transformer ที่ตัวเก็บประจุต่าง ๆ.....	14
7 ระบบปลูกฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมี เสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่คลื่นไมโครเวฟ (MPECVD) ที่ได้ทำการสร้าง และพัฒนาขึ้นที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์พื้นผิวและเลเซอร์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล.....	15
8 (a) – (b) ลักษณะของท่อนำก๊าซที่ไม่เหมาะสมต่อระบบการปลูกฟิล์ม (c) ภาพถ่าย SEM ขนาดความหนาของฟิล์ม ที่ได้จากระบบการปลูกฟิล์มที่ใช้ท่อนำก๊าซในรูป 8(a) (d) – (e) ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มที่ได้จากระบบการปลูกฟิล์มที่ใช้ท่อนำก๊าซในรูป 8(c) (f) ท่อนำก๊าซที่มีลักษณะเป็นท่อตรง และ เทอร์โมคัพเปิดซึ่งจะสัมผัสอยู่ด้านหลังของฐานรอง.....	16
9 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และ อุณหภูมิของฐานรอง ซึ่งวางจมอยู่ในแหล่งกำเนิดพลาสมา กับกำลังงานของคลื่นไมโครเวฟ ที่ถูกดูดกลืนด้วยพลาสมาของไฮโดรเจน ที่ความดัน 50 มิลลิบาร์.....	17
10 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มการเปล่งแสงของไฮโดรเจน กับกำลังงานของคลื่นไมโครเวฟที่ถูกดูดกลืนโดยพลาสมาของไฮโดรเจน ที่ความดัน 50 มิลลิบาร์.....	18
11 สเปกตรัมของพลาสมาไฮโดรเจน ที่ $P_{\text{absorbed}} = 600 \text{ W}$ , $P_{\text{chamber}} = 150 \text{ mbar}$ , $\text{CH}_4 = 0 \text{ sccm}$ และ $\text{H}_2 = 200 \text{ sccm}$ (ภาพเล็ก : สเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 200 – 1000 nm).....	19

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
12	20
13	21
14	22
15	24
16	25
17	26
18	27
19	28

## รายงานผลวิจัยโครงการ

### การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกตะกอนไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่ไมโครเวฟ Synthesis of Diamond films by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

การดำเนินงานภายใต้โครงการวิจัย การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกตะกอนไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่ไมโครเวฟ (MPECVD) มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบางเพชรลงบนฐานรองซิลิกอนด้วยเทคนิคการตกตะกอนไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่ไมโครเวฟ 2.45 GHz ด้วยระบบที่สร้างและพัฒนาขึ้นเอง โดยต้องทำการออกแบบและสร้างระบบปลูกฟิล์มเพชรพร้อมทั้งศึกษาพารามิเตอร์ของพลาสมาในขณะที่ทำการปลูกฟิล์ม เพื่อทำการหาพารามิเตอร์ของพลาสมาที่เหมาะสม รวมทั้งทำการประเมินคุณภาพของฟิล์มบางเพชรที่ได้ด้วยการถ่ายภาพ SEM เพื่อสังเกตลักษณะพื้นผิว และ ใช้ เทคนิค Raman Scattering เพื่อทำการวัดองค์ประกอบของฟิล์ม นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาถึงหลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการดำเนินวิจัยภายใต้โครงการดังกล่าว โดยผลการศึกษาและดำเนินงานวิจัยในช่วงระยะเวลา 1 ปี (ตุลาคม 2552 – กันยายน 2553) มีรายละเอียดดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 1

### บทนำ

เพชรเป็นอัญมณีล้ำค่าและมีราคาแพง นอกจากใช้เป็นเครื่องประดับแล้วเพชรยังเป็นวัสดุที่มีสมบัติเชิงฟิสิกส์ที่ซับซ้อนหลายประการ เช่น เพชรเป็นวัสดุที่มีความแข็ง (hardness) มากที่สุดเท่าที่มนุษย์รู้จัก คือ มีความแข็งประมาณ  $10,000 \text{ kg/mm}^2$  จึงทนทานต่อการขีดขูดได้ดี (เพชรมีความแข็งมากกว่าทั้งสแตนคาร์ไบด์ประมาณ 5 เท่า) มีความเหนียว (toughness) สูง โดยมีค่าประมาณ  $1200 \text{ GPa}$  ทำให้ไม่เปราะแตกง่าย (โดยทั่วไปวัสดุที่มีความแข็งมักจะเปราะ เพชรมีความเหนียวมากกว่าแก้วควอตซ์ประมาณ 10 เท่า และมากกว่าเหล็กกล้าประมาณ 5 เท่า) เพชรมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงมาก คือ มีสภาพต้านทานประมาณ  $1 \times 10^{16} \text{ ohm-cm}$  (มีสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงกว่าแก้วประมาณหนึ่งล้านล้านเท่า) แต่เป็นตัวนำความร้อนที่ดีที่สุดเท่าที่มนุษย์รู้จัก โดยมีสภาพนำความร้อน  $20.0 \text{ W/cm}^\circ\text{C}$  ซึ่งโดยทั่วไปวัสดุที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าจะนำความร้อนได้ต่ำ เช่น แก้วควอตซ์ซึ่งมีสภาพเป็นฉนวนใกล้เคียงกับเพชร (สภาพต้านทานประมาณ  $7.5 \times 10^{15} \text{ ohm-cm}$ ) แต่นำความร้อนได้ต่ำกว่าเพชรประมาณ 200 เท่า ในทางตรงข้ามวัสดุที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีมักจะนำความร้อนได้ดีด้วย เช่น โลหะชนิดต่าง ๆ ได้แก่ เงินและทองแดง เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามโลหะเงินซึ่งทราบกันดีว่าเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีที่สุดยังมีการนำความร้อนได้ต่ำกว่าเพชรถึงประมาณ 5 เท่า นอกจากนี้เพชรยังโปร่งแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมากตั้งแต่ย่านอัลตราไวโอเล็ตจนถึงย่านอินฟราเรด

จากสมบัติพิเศษหลายประการดังกล่าวจึงสามารถใช้ประโยชน์จากเพชรได้ในหลายรูปแบบ เช่น ใช้เป็นเครื่องมือ (Tool) ในการตัด บดและเจาะ ที่ต้องการความทนทานสูง ใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าและตัวถ่ายเทความร้อน (heat exchanger) ของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เมื่อมีการเจือสารด้วยชนิดและปริมาณที่เหมาะสม เพชรจะสามารถเปลี่ยนสภาพการนำไฟฟ้าจากฉนวนไปเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) และสามารถสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีสมบัติพิเศษซึ่งไม่สามารถทำได้จากสารกึ่งตัวนำซิลิกอนที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เช่น ไดโอดเปล่งแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ต เป็นต้น เพชรมีสมบัติไม่เปียกน้ำ (hydrophobic) ไม่เป็นพิษและไม่สึกกร่อน (corrosion-free) จึงเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับทำอวัยวะเทียม เช่น ลิ้นหัวใจเทียม เป็นต้น นอกจากนี้ยังเปลี่ยนสถานะเป็นตัวนำยิ่งยวด (superconductor) ได้ที่อุณหภูมิ  $7.4 \text{ K} (-265.6 \text{ }^\circ\text{C})$  แต่ด้วยข้อจำกัดเนื่องจากเพชรเป็นวัสดุหายากในธรรมชาติและราคาแพง จึงมีการใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีค่อนข้างน้อย อย่างไรก็ตาม ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคการปลูกฟิล์มบางเพชรได้สำเร็จ สามารถสร้างฟิล์มบางเพชรบนวัสดุฐานรองได้หลากหลายชนิดและมีการประยุกต์ใช้งานใหม่ ๆ เกิดขึ้นมากมายอย่างไม่เคยทำได้มาก่อน

ปัจจุบันมีกลุ่มวิจัยหลายกลุ่มในประเทศไทยที่สามารถสังเคราะห์ฟิล์มบางเพชรได้สำเร็จ เช่น กลุ่มวิจัยของ รศ. สมศักดิ์ เขียวศิริกุล และคณะ จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ สจล. กลุ่มวิจัยของ รศ.ดร.วิทยา อมรกิจบำรุง และคณะ จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และกลุ่มวิจัยของ ผศ.ดร.บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์บรรยง และคณะ จากคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นต้น กลุ่มวิจัยเหล่านี้ใช้การปลูกฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น เทคนิคเอกซเรย์เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรรมใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การตกสะสมไอเชิงเคมีชนิดลวดความร้อน (HFCVD) เทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่วิทยุ (RF-PCVD) และ เทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่ไมโครเวฟ (MPECVD) เป็นต้น แต่ส่วนใหญ่จะสังเคราะห์ฟิล์มบางเพชรโดยการควบคุมสภาวะเริ่มต้น ได้แก่ สภาพของฐานรอง (substrate) และสภาวะของระบบ เช่น อุณหภูมิของฐานรอง ความดัน และ ชนิดกับส่วนผสมของก๊าซที่ใช้ เป็นต้น จากนั้นจึงนำฟิล์มเพชรที่ได้มาศึกษาสมบัติด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น SEM, XRD และ Raman spectroscopy เป็นต้น

โครงการวิจัยนี้เป็นการนำเสนอการสังเคราะห์ฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่ไมโครเวฟ โดยเน้นการศึกษาผลของไมโครเวฟที่ทำให้ ก๊าซมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) และก๊าซไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) แตกตัวเป็นพลาสมา ซึ่งเชื่อว่าปริมาณของ  $\text{CH}_3$  และ อะตอมไฮโดรเจน (H) ในพลาสมาจะมีผลโดยตรงต่ออัตราการปลูกและคุณภาพของฟิล์มบางเพชร การศึกษาพารามิเตอร์ของพลาสมาสามารถทำได้โดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของการเปล่งแสง (Optical Emission Spectroscopy, OES) ผลการศึกษานี้จะทำให้เข้าใจกลไกของการเกิดฟิล์มเพชรตั้งแต่จุดเริ่ม ได้แก่ การเกิดนิวคลีเอชัน จนกระทั่งพัฒนาเป็นผลึกเพชรและนำไปสู่การพัฒนาเทคโนโลยีการเคลือบผิวให้มีคุณสมบัติตามที่ต้องการได้

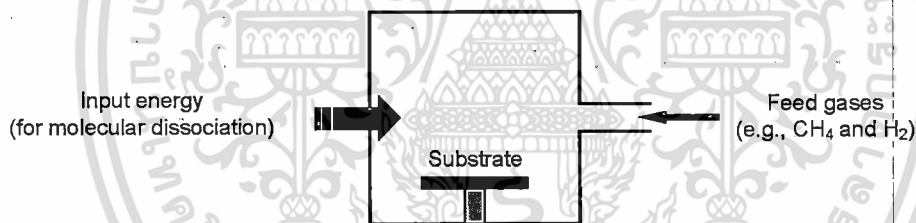


## บทที่ 2

### หลักการและทฤษฎีพื้นฐานการเกิดฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิค CVD

#### 2.1 การปลูกฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิค CVD

เทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) โดยชื่อแล้วเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีของก๊าซที่เกิดขึ้นเหนือพื้นผิวที่เป็นของแข็ง ผลของปฏิกิริยาเคมีจะทำให้เกิดของแข็งตกลงและจับตัวบนพื้นผิวที่รองรับ (substrate) นั้น การปลูกฟิล์มเพชรด้วยเทคนิค CVD ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ตัวอาศัยก๊าซซึ่งโมเลกุลของก๊าซนี้มีอะตอมของคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เรียกก๊าซนี้ว่า ก๊าซนำ (precursor gas) ส่วนที่สองคือการทำให้อะตอมของก๊าซนี้แตกตัว ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น ใช้ความร้อนจากลวดร้อน (hot filament) เรียกเทคนิคนี้ว่า Hot filament CVD, HFCVD และใช้สนามไฟฟ้า เช่น คลื่นไมโครเวฟ เรียกเทคนิคนี้ว่า Microwave plasma-enhanced CVD, MPECVD เป็นต้น แต่ละเทคนิคจะมีรายละเอียดที่แตกต่างกันแต่มีจุดประสงค์เดียวกันคือต้องการได้ฟิล์มเพชรแทนที่จะเป็นแกรไฟต์ ไดอะแกรมโครงสร้างของระบบปลูกฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิค CVD ดังรูปที่ 1 ใช้ก๊าซมีเทน (methane,  $\text{CH}_4$ ) เป็นก๊าซนำ ก๊าซมีเทนนี้จะถูกเจือจางด้วยก๊าซไฮโดรเจนในอัตราส่วน 1%vol.  $\text{CH}_4$  อะตอมของคาร์บอนในโมเลกุลของมีเทนจะแตกออกและจะเรียงตัวเป็นฟิล์มบางเพชรบนพื้นผิวที่เป็นฐานรอง เช่น แผ่นซิลิกอน เป็นต้น



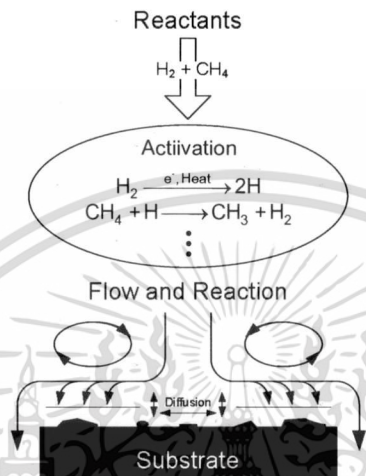
รูปที่ 1 ไดอะแกรมโครงสร้างของระบบปลูกฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิค CVD

สำหรับในโครงการวิจัยนี้ได้เลือกเทคนิค MPECVD มาประยุกต์ใช้ในการปลูกฟิล์มบางเพชร เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ไม่มีขั้วไฟฟ้าของแหล่งกำเนิดคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอยู่ภายในแหล่งกำเนิดพลาสมา จึงทำให้ไม่เกิดสิ่งปนเปื้อน นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังสามารถทำให้เกิดหลายชนิดเกิดการแตกตัวเป็นไอออนได้โดยไม่ต้องใช้แรงดันไฟฟ้าสูง

#### 2.2 Plasma Activation of the Gas Phase

ในกระบวนการปลูกฟิล์มบางเพชรด้วยระบบ CVD พลังงานเชิงไฟฟ้าหรือพลังงานอิสระเชิงเคมีจะถูกป้อนแก่ระบบเพื่อวัตถุประสงค์ 2 ประการ คือ ประการแรก เพื่อทำให้ก๊าซนำไฮโดรคาร์บอนแตกตัวเป็นโมเลกุลย่อย ๆ ซึ่งพร้อมที่จะตกสะสมบนพื้นผิวของฐานรอง ประการที่สอง เพื่อทำให้โมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนแตกตัวเป็นไฮโดรเจนในสภาวะของอะตอม (atomic hydrogen) พลังงานจากสนามไฟฟ้าของคลื่นไมโครเวฟจะทำให้ก๊าซแตกตัวเป็นพลาสมา โดยเริ่มที่การทำให้อิเล็กตรอนเกิดการสั่น พลังงานของการสั่นนี้จะทำให้ก๊าซร้อนขึ้น พลังงานความร้อนร่วมกับการถูกชนด้วยอิเล็กตรอนจะทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนแยกตัวออกเป็นอะตอมรวมถึงไอออนของไฮโดรเจน พลังงานจากอะตอมไฮโดรเจนจะถูกเอกลำเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่งผ่านไปยังโมเลกุลของก๊าซไฮโดรคาร์บอน ทำให้เกิดการแยกตัวเป็นโมเลกุลย่อย ๆ เรียกกระบวนการดังกล่าวว่า **dehydrogenation** อนุภาคเหล่านี้จะเคลื่อนไปยังพื้นผิวของฐานรองโดยการไหลและการแพร่ ดังแสดงในรูปที่ 2 ที่บริเวณพื้นผิวอาจมีกระบวนการเกิดขึ้นได้หลายกระบวนการ เช่น การดูดซับ (**adsorption**) การหลุดออก (**desorption**) การแพร่ไปตามพื้นผิวหรือแพร่เข้าสู่ใต้พื้นผิว กระบวนการเหล่านี้เป็นฟังก์ชันที่ซับซ้อนกับอุณหภูมิของพื้นผิว โครงสร้าง และองค์ประกอบของพื้นผิว



รูปที่ 2 แผนภาพกระบวนการเชิงเคมีที่ปรากฏในระบบปลูกฟิล์มบางเพชรด้วยเทคนิค CVD

กระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นภายในแหล่งกำเนิดพลาสมา (**plasma chemistry**) เป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มที่เกิดขึ้นอย่างมาก แต่เนื่องจากพลาสมาที่เกิดเนื่องจากการแตกตัวของก๊าซผสมนั้น เป็นกระบวนการที่ค่อนข้างยุ่งยากและซับซ้อนมาก การแตกตัวของโมเลกุลมีเทนจาก  $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH$  นั้นสามารถเกิดขึ้นได้เนื่องจากทั้งการชนด้วยอิเล็กตรอน หรือ การเข้าชนกันระหว่างไอออนกับโมเลกุล หรือ เกิดจาก **dehydrogenation process** ก็ได้ ดังนั้น เงื่อนไขในการกำเนิดพลาสมาได้แก่ กำลังงานของคลื่นไมโครเวฟ อัตราการไหลของก๊าซแต่ละชนิด อัตราสวนของก๊าซผสม รวมทั้งความดันภายใน **plasma chamber** จะส่งผลต่อทั้งชนิดและจำนวนของอนุภาคที่มีอยู่ภายในแหล่งกำเนิดพลาสมา

ถึงแม้ว่ากระบวนการปลูกฟิล์มบางเพชรต้องการให้เกิดการแตกตัวของโมเลกุลของมีเทน เพื่อให้ได้อะตอมของคาร์บอนนั้น แต่อย่างไรก็ตามปริมาณของ **radical** ที่เกิดจากการแตกตัวของมีเทน ( **$CH_x$  radicals**) ที่มากจนเกินไปจะส่งผลทำให้ได้ฟิล์มคาร์บอนที่มีองค์ประกอบของแกรไฟต์มากขึ้น อัตราส่วนระหว่าง  **$CH_x$  radicals** กับ **H atom** ที่เหมาะสมจะส่งผลทำให้ฟิล์มที่มีคุณภาพดี และอัตราการปลูกที่สูง ทั้งนี้เนื่องจาก โครงสร้างทางโมเลกุลของอะตอมของคาร์บอนสามารถเกิด **hybridization** ได้ทั้ง 3 แบบ คือ  **$sp$ -**,  **$sp^2$ -** และ  **$sp^3$ -hybridizations** โดยคาร์บอนที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบ  **$sp^3$ -hybridization** จะมีคุณสมบัติเป็นเพชร ในขณะที่  **$sp^2$ -hybridization** จะแสดงคุณสมบัติเป็นแกรไฟต์ ซึ่งในระหว่างขบวนการการปลูกฟิล์มบางเพชรจะมีอะตอมของคาร์บอนที่เป็นทั้ง  **$sp^2$**  และ  **$sp^3$  - hybridizations** เกิดขึ้นบนฐานรองรับ แต่อย่างไรก็ตาม อะตอมไฮโดรเจนสามารถกีดกันฟิล์มคาร์บอนของ  **$sp^2$ -** ได้ด้วยอัตราที่เร็วกว่า  **$sp^3$ -** ด้วยเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สาเหตุดังกล่าวนี้ ในระบบที่มีปริมาณของอะตอมไฮโดรเจนมาก แก๊สมีเทนน้อยจะสามารถปลูกฟิล์มที่มีอัตราส่วนของคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็น  $sp^3$ -hybridization ได้สูงกว่า แต่อัตราการปลูกช้ากว่าด้วย นอกจากนี้พื้นผิวรองรับโดยเฉพาะแผ่นซิลิกอน ส่วนมากจะเกิด defect ที่เป็น dangling bond อยู่บนพื้นผิว ทำให้ง่ายต่อการเกิดพันธะใหม่กับคาร์บอน โดยเฉพาะ  $sp^2$ -hybridization การปกคลุมพื้นผิวของฐานรองรับไว้ด้วยอะตอมของไฮโดรเจนจะช่วยทำให้อะตอมของคาร์บอนบนพื้นผิวและที่ตกลงมาเกิดพันธะทางเคมีที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^3$ -hybridization

### 2.3 Diamond nucleation และ ผลของสภาพพื้นผิว

นอกจากชนิดและจำนวนของอนุภาคภายในแหล่งกำเนิดพลาสมาที่มีผลต่อสภาพของฟิล์มที่เกิดขึ้น โดยปรากฏการณ์หลังจากที่โมเลกุลของมีเทนเกิดการแตกตัวออกเป็นอะตอมของคาร์บอนแล้วตกลงบนฐานรองรับนั้นจะเกิดการดูดซับอยู่บนพื้นผิวนั้น อะตอมที่ถูกดูดซับอาจหลุดออกจากพื้นผิวกลับสู่สถานะก๊าซหรืออาจเกิดการแพร่ไปตามพื้นผิวหรืออาจเกิดการรวมตัวกันทางเคมีกับอะตอมอื่นบนพื้นผิวนั้นขึ้นอยู่กับสภาพบนพื้นผิวนั้นเอง จากผลการวิจัยเป็นที่ยอมรับกันว่า การควบคุมปรากฏการณ์บนพื้นผิวดังกล่าว โดยเฉพาะการควบคุมสภาวะบนพื้นผิวในตอนเริ่มต้นก่อนที่จะพัฒนาต่อไปเป็นผลึกเพชรและฟิล์มบางเพชรนั้น ซึ่งก็คือการควบคุมปรากฏการณ์พื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับการเกิดนิวเคลียสของเพชรนั่นเอง การควบคุมปรากฏการณ์การเกิดนิวเคลียสของเพชรมีความสัมพันธ์โดยตรงต่อโครงสร้างผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline film) ขนาดของเกรน (grain size) ตลอดจนการเกิดโพรงระดับนาโน ระดับไมโครและระดับแมกโครในเนื้อฟิล์ม ซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมบัติการนำความร้อนและสมบัติเชิงแสงของฟิล์มเพชร อย่างไรก็ตามการปลูกฟิล์มบางเพชรบนฐานรองรับที่ไม่ใช่เพชร เช่น ซิลิกอนเวเฟอร์ กระบวนการเกิดนิวเคลียสจะช้ามากและความหนาแน่นของนิวเคลียสจะต่ำมาก นอกเสียจากว่าจะมีกระบวนการ การจัดเตรียมพื้นผิว (surface pretreatment) ซึ่งการจัดเตรียมพื้นผิวนั้นมีจุดประสงค์คือ เพื่อทำให้เกิดจุดบกพร่อง (defect) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง vacant site ขึ้นบนพื้นผิว ทั้งนี้เนื่องจาก vacant site ดังกล่าว จะส่งผลทำให้อะตอมที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวนั้นเกิดการแพร่ไปตามพื้นผิวมากกว่าที่จะหลุดออกไปจากพื้นผิว ซึ่งขบวนการแพร่ของอะตอมดังกล่าวสามารถอธิบายได้ด้วย Kinetic Theory โดยอาศัย Boltzmann distribution จะได้ว่า

$$J = \frac{1}{6} v \exp - \frac{E_m}{k_B T} \cdot \exp - \frac{E_f}{k_B T} (C a_0)$$

เมื่อ

J	คือ ฟลักซ์ของอะตอม
v	คือ lattice frequency
$E_m$	คือ พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมกับอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกัน
$E_f$	คือ พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมกับ site
C	คือ ความหนาแน่นของอะตอมบนพื้นผิว
T	คือ อุณหภูมิของพื้นผิว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการ อธิบายได้ว่า อะตอมสามารถเกิดการแพร่ได้ ก็ต่อเมื่อ เกิดความแตกต่างของความหนาแน่นของอะตอมบนพื้นผิว และ เมื่ออะตอมเกิดการแพร่ไปยัง site ใหม่ แต่จะยึดเกาะอยู่บน site ใหม่ นั้นได้ถ้า site นั้นอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น และ นอกจากนี้ อะตอมจะสามารถหลุดออกจาก site เดิม ได้ก็ต่อเมื่อ อะตอมนั้นจะต้องเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวที่มีอยู่กับอะตอมรอบข้าง โดยจำนวนครั้งต่อวินาทีที่อะตอมสามารถแพร่เข้าถึง activated state ได้ มีค่าเป็น  $v \exp - \frac{E_m}{k_B T}$  ซึ่ง  $v$  ความถี่ในการสั่นของแลตทิซ ซึ่งอะตอมที่เกาะอยู่บนแลตทิซจะสั่นความถี่เดียวกัน แลตทิซจะสั่นด้วยความถี่ประมาณ  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  การสั่นความถี่นี้เพียง 2 - 3 รอบจะส่งผลทำให้อะตอมมีแอมพลิจูดมากพอที่จะกระโดดข้ามไปยังแลตทิซใกล้เคียงได้ ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้จะเกิดมากขึ้น ถ้าแลตทิซที่อยู่ใกล้เคียงกับอะตอมที่จะเกิดการแพร่นั้นเป็น vacant site โดยสัดส่วนของ vacant site ต่อ total site ทั้งหมดบนพื้นผิว มีค่าเป็น  $f = \exp - \frac{E_f}{k_B T}$  จากสมการนี้เห็นได้ว่า vacancy นั้นมีความสำคัญมากในกระบวนการการปลูกฟิล์มโดยเฉพาะอย่างยิ่งกระบวนการที่ต้องอาศัยการแพร่

โดยทั่วไปการเกิดฟิล์มบางเพชรประกอบด้วย 5 ขั้นตอน ได้แก่ (1) ช่วงเวลาฟักตัว (incubation period) (2) การเกิดนิวเคลียสบนพื้นผิว (3) การสิ้นสุดของการเกิดนิวเคลียสซึ่งตามด้วยการขยายตัวของเม็ดผลึกเดี่ยวๆ (4) การรวมตัวกันของเม็ดผลึกเดี่ยวข้างเคียง และ (5) การเกิดเป็นเนื้อฟิล์มต่อเนื่อง โดยก่อนการเกิดนิวเคลียส ระบบจะอยู่ในระยะฟักตัวเป็นระยะเวลาตั้งแต่ระดับนาที่จนถึงระดับชั่วโมง ขึ้นกับการทำ surface pretreatment ก่อนการปลูกฟิล์ม และเงื่อนไขในการปลูก เมื่อสิ้นสุดกระบวนการเกิดนิวเคลียส จะเกิดการขยายตัวของเม็ดผลึกเดี่ยวและมีพัฒนาการจากผลึกกลมเป็นผลึกที่มีเหลี่ยมเนื่องจากความเร็วในการแพร่ของอะตอมของคาร์บอนบนพื้นผิวรอบข้างในทิศทางต่าง ๆ มีค่าไม่เท่ากัน ผลึกจะขยายขนาดใหญ่ขึ้นจนเกิดการชนกันกับผลึกรอบข้างจึงเกิดเป็น grain boundaries และขยายตัวต่อไปจนเกิดเป็นฟิล์มต่อเนื่องเป็นเนื้อเดียว ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะเป็นตัวกำหนดความหนาสุดท้าย ขนาดเฉลี่ยของผลึก ความสม่ำเสมอ การยึดติดบนฐานรอง และความเรียบของฟิล์ม โดยทั่วไปแล้ว ความหนาแน่นของนิวเคลียสสูงจะทำให้เนื้อฟิล์มที่มีความเรียบและสม่ำเสมอ ในระดับอะตอมกระบวนการเกิดนิวเคลียสจึงเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ต่อไปนี้

- อะตอมของก๊าซเคลื่อนที่เข้าชนพื้นผิวของฐานรองและเกิดการดูดซับบนพื้นผิว
- อะตอมที่ถูกดูดซับอาจหลุดออกจากพื้นผิวกลับสู่สถานะที่เป็นก๊าซหรืออาจเกิดการแพร่ไปตามพื้นผิวหรือแพร่เข้าไปในเนื้อของฐานรองหรืออาจเกิดการรวมตัวทางเคมีกับอะตอมอื่นบนพื้นผิว
- เมื่อเวลาผ่านไปความหนาแน่นของอะตอมที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวจะมากขึ้น และเกิดการรวมตัวกันของอะตอมรอบข้าง เกิดเป็นกลุ่มอะตอม (cluster)
- กลุ่มอะตอมอาจโตขึ้นหรือเล็กลงขึ้นกับเสถียรภาพเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ อัตราการดูดซับจากสถานะก๊าซ และการแพร่จากพื้นผิวรอบข้าง
- เมื่อขนาดของกลุ่มอะตอมมีค่าถึงขนาดวิกฤติ (critical size) จะเกิดสภาวะเสถียรเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ และสามารถขยายตัวต่อไปได้เรื่อยเมื่อมีอะตอมใหม่ถูกดูดซับเข้ามา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นที่ยอมรับกันว่าชนิดของวัสดุฐานรองและกระบวนการทำ surface pretreatment มีผลอย่างมากต่อสมบัติของฟิล์มที่ได้ ดังได้กล่าวข้างต้น คุณสมบัติสำคัญที่จะนำไปสู่การปลูกฟิล์มที่มีคุณภาพ คือ ความหนาแน่นและอัตราการเกิดนิวเคลียสบนพื้นผิวของฐานรอง มีการพัฒนาเทคนิคต่าง ๆ ที่สามารถช่วยเพิ่มความหนาแน่นและอัตราการเกิดนิวเคลียส นั่นคือการทำ surface pretreatment ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะสามารถเพิ่มขึ้นจากน้อยกว่า  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  บนพื้นผิวปกติเป็น  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  บนพื้นผิวที่ทำ surface pretreatment โดยการขูดขีดพื้นผิว (scratch) การทำ surface pretreatment เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและอัตราการเกิดนิวเคลียสสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ (1) การขูดขีดด้วยของมีคม (2) seeding ด้วยผงเพชรหรือผงเซรามิกส์ (3) การไบอัสด้วยศักย์ไฟฟ้า (4) การปกคลุมพื้นผิวด้วยฟิล์มแกรไฟท์ (5) การเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางบางชนิด เช่น a-C, cBN, SiC เป็นต้น (6) การยิงฝัังไอออน (7) การยิงด้วยเลเซอร์ และ (8) การแช่ใน ultrasonic bath ที่มีผงเพชรแขวนลอยในเมทานอล เป็นต้น

#### 2.4 ผลของเงื่อนไขในการปลูกฟิล์ม

จากที่กล่าวมา เห็นได้ว่า พารามิเตอร์ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของฟิล์ม เกิดขึ้นเนื่องจาก 2 กรณีหลัก ๆ ด้วยกัน คือ ชนิดและความหนาแน่นของอนุภาค รวมทั้งกระบวนการทางเคมี (plasma chemistry) ที่เกิดภายในแหล่งกำเนิดพลาสมาด้วย และ คุณสมบัติและสภาพของพื้นผิวของฐานรอง โดย เงื่อนไขในการปลูกฟิล์ม เช่น อุณหภูมิของฐานรอง ความดันและ องค์ประกอบของอนุภาคในพลาสมา ที่เหมาะสมต่อขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสอาจไม่เหมาะสมต่อขั้นตอนการเกิดฟิล์มก็ได้ จากผลการทดลองที่ผ่านมาพบว่าอุณหภูมิของฐานรองจะมีผลต่อความหนาแน่นของนิวเคลียสอย่างมาก ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $820\text{-}850 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะลดลงอย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะมีค่าในระดับ  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  และมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ  $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$  อย่างไรก็ตาม บนฐานรองที่เป็นเพชร นิวเคลียสของสามารถเกิดขึ้นได้ถึงแม้ว่าอุณหภูมิของฐานรองจะต่ำเพียง  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$

อัตราการเกิดนิวเคลียสจะแปรผกผันกับความดันของก๊าซ อัตราการเกิดนิวเคลียสจะลดลง 3-4 เท่า เมื่อความดันเพิ่มจาก 2 ทอริ เป็น 5 ทอริ นอกจากนี้ยังพบว่า ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ  $\text{CH}_4$  องค์ประกอบของก๊าซไม่ได้มีอิทธิพลต่อความหนาแน่นของนิวเคลียสเท่านั้นแต่ยังมีผลต่อพฤติกรรมการเกิดของนิวเคลียสและโครงสร้างเชิงผลึกของฟิล์มอีกด้วย ในกรณีที่มืองค์ประกอบของ  $\text{CH}_4$  ต่ำ ( $<0.5\%$ ) นิวเคลียสจะสิ้นสุดก่อนที่จะเกิดเต็มพื้นที่แล้วตามด้วยการขยายตัวของผลึก ทำให้ได้ผลึกคุณภาพสูง มีความเป็นเหลี่ยมสูงและแยกตัวกัน ในขณะที่เมื่อมีองค์ประกอบของ  $\text{CH}_4$  สูง (1-2%) เม็ดผลึกจะขยายตัวมากจนปิดกั้นการเพิ่มขนาดของเม็ดผลึกอื่น ๆ ก่อนที่นิวเคลียสจะสิ้นสุด ผลข้างเคียงอีกประการหนึ่งของการมีองค์ประกอบของ  $\text{CH}_4$  สูงในระบบคือ ทำให้เกิดองค์ประกอบของแกรไฟต์ในฟิล์มเพชรสูง

#### 2.5 In Situ Diagnostic by Optical Emission Spectroscopy (OES)

ในระบบ plasma CVD เทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบและพารามิเตอร์ของพลาสมาคือ เทคนิคสเปกโทรสโคปีของการเปล่งแสง (optical emission spectroscopy, OES) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ไม่รบกวนระบบ การวิเคราะห์สเปกตรัมของพลาสมาจะทำให้ทราบชนิดและปริมาณของอนุภาคที่เป็นองค์ประกอบในพลาสมา เช่น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องค์ประกอบของ  $C_2$  ในพลาสมา จะตรวจพบได้จากการเปล่งแสงของพลาสมาที่มีความยาวคลื่น 516.3 nm ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อมีอัตราส่วน  $CH_4/H_2$  สูง (>5% vol.  $CH_4$ ) องค์ประกอบของ  $C_2$  ในระบบจะทำให้ฟิล์มที่ได้มีองค์ประกอบของแกรไฟต์สูงและเป็น amorphous diamond-like carbon องค์ประกอบของ CH และ  $H_\gamma$  ในพลาสมาซึ่งเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 431.5 nm และ 434.1 nm จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับคุณภาพของฟิล์มที่ได้ อัตราส่วนของก๊าซ  $CH_4/H_2$  ที่ลดลงจะเป็นผลให้อัตราส่วนของความเข้มของการเปล่งแสง CH/ $H_\gamma$  เพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลโดยตรงต่อการปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มเพชรที่ได้

เทคนิค OES เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการการเปล่งของอนุภาค ความเข้มของการเปล่งจึงมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความหนาแน่นของอนุภาคชนิดนั้นๆ ความหนาแน่นและอุณหภูมิของอิเล็กตรอนภายในแหล่งพลาสมา ดังสมการ

$$I_x(i \rightarrow j) = C_x k_{xi} n_e N_x g(\lambda)$$

เมื่อ

$C_x$	คือ	ค่าคงที่ โดยเป็นฟังก์ชันกับเงื่อนไขในการกำเนิดพลาสมา เช่น ความดัน กำลังงาน สนามไฟฟ้า หรือ ชนิดของแก๊ส
$k_{xi}$	คือ	อัตราคงที่ในการกระตุ้นอนุภาคชนิด x ไปยังสถานะ i
$n_e$	คือ	ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่มีอยู่ในแหล่งกำเนิดพลาสมา
$N_x$	คือ	ความหนาแน่นของอนุภาคชนิด x
$g(\lambda)$	คือ	โอกาสความน่าจะเป็นที่โฟตอนที่เปล่งออกมาจะถูกวัด

อัตราส่วนของความเข้มของแสงที่เปล่งของออกมาสามารถเขียนได้ว่า

$$\frac{I_1}{I_2} \approx \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \left(\frac{N_1}{N_2}\right)$$

สำหรับอะตอมหรือโมเลกุลชนิดเดียวกันแล้ว อัตราส่วนของความเข้มแสง เช่น  $\frac{I_{H\beta}}{I_{H\gamma}}$  หรือ  $\frac{I_{H\gamma}}{I_{H\alpha}}$  จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอัตราส่วนของอัตราคงที่ในการกระตุ้นอนุภาคนั้นให้อยู่ในสถานะถูกกระตุ้น ซึ่งก็คือค่า  $k_{xi}$  ค่านี้มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอน ซึ่งก็คือ อุณหภูมิของอิเล็กตรอนในแหล่งกำเนิดพลาสมานั้นเอง ในขณะที่อัตราส่วนของความเข้มแสงของอะตอมหรือโมเลกุลต่างชนิดกันจะแปรผันตรงกับทั้งอัตราส่วนของอัตราคงที่ในการกระตุ้นอนุภาคนั้นให้อยู่ในสถานะถูกกระตุ้น และ อัตราส่วนความหนาแน่นของอนุภาคทั้งสอง แต่ถ้าอนุภาคทั้งสองมีค่าพลังงานในการกระตุ้นจากสถานะพื้นไปยังสถานะถูกกระตุ้นใกล้เคียงกันแล้ว อัตราส่วนของความเข้มแสงก็จะแปรผันตรงกับความหนาแน่นของอนุภาคซึ่งเป็นค่าความหนาแน่นอนุภาคสัมพันธ์เท่านั้น

อัตราการปลูกฟิล์ม ความสม่ำเสมอ โครงสร้างของพื้นผิวตลอดจนสมบัติเชิงความร้อนและเชิงกลของฟิล์มเพชร ขึ้นกับสถานะของก๊าซเฟสเหนือพื้นผิวของฐานรองรับอันได้แก่ องค์ประกอบ อุณหภูมิและการไหลของก๊าซ อย่างมาก ด้วยเทคนิค OES อุณหภูมิอิเล็กตรอนและความหนาแน่นของ methane radicals สามารถถูกวัดในรูปของอัตราส่วนของความเข้มของการเปล่งแสง การศึกษาอัตราส่วนของความเข้มของการเปล่งแสงเหล่านี้โดยเทคนิค OES ที่เงื่อนไขการปลูก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟิล์มต่าง ๆ เช่น กระแสพลาสมา อุณหภูมิฐานรองและความดัน ทำให้สามารถทราบเงื่อนไขในการปลูกฟิล์มเพชรบนฐานรองซิลิกอนที่มีอุณหภูมิที่ระดับ  $200\text{ }^{\circ}\text{C} - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ได้

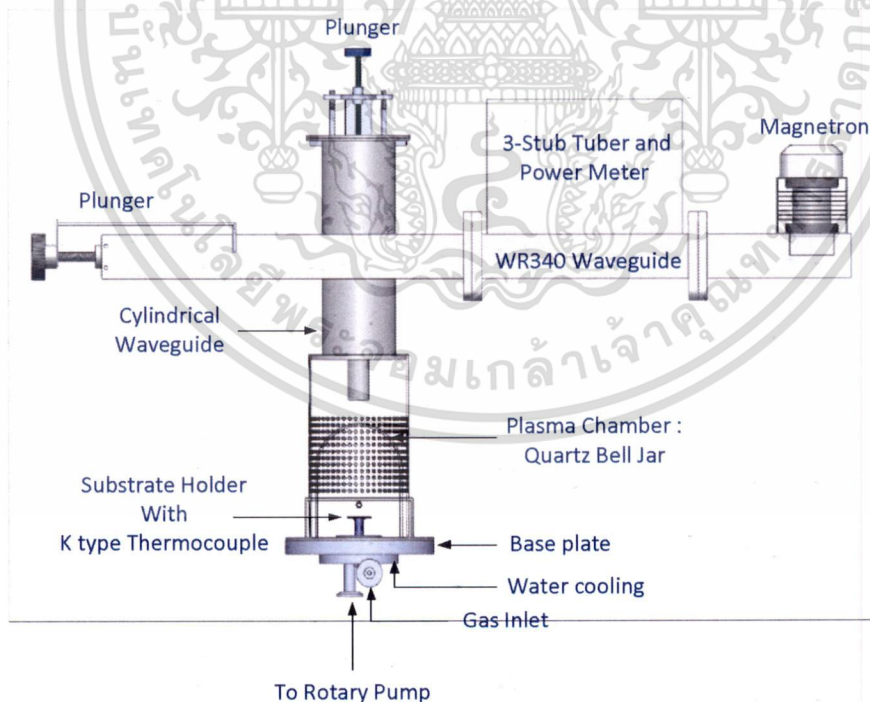
การศึกษาอิทธิพลของไฮโดรเจนต่อการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรผลึกนาโนจากพลาสมาผสม  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  สามารถทำได้โดยเทคนิค OES การมีอยู่และความหนาแน่นของอะตอมไฮโดรเจนและโมเลกุลไฮโดรเจนแสดงได้จากผลการวัดการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น  $656\text{ nm}$  ( $\text{H}_\beta$ ) และ  $610\text{ nm}$  ตามลำดับ จากการศึกษาพบว่า กรณีที่พลาสมาผสม  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  ที่สัดส่วนของไฮโดรเจนต่ำ จะมีองค์ประกอบของ  $\text{C}_2\text{H}_x$ ,  $\text{C}_3\text{H}_x$ ,  $\text{C}_4\text{H}_x$  รวมทั้ง  $\text{CH}_x$  สูงในพลาสมาซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญต่อการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรผลึกนาโน

การศึกษ้อัตราการปลูกฟิล์มเพชรจากพลาสมาผสม  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$  ที่ความดันสูง โดยการวัด OES ของ CN ( $388\text{ nm}$ ),  $\text{C}_2$  ( $516.3\text{ nm}$ ) และ CH ( $431.5\text{ nm}$ ) พบว่าการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่นเหล่านี้สูงขึ้นเป็นผลมาจากความหนาแน่นของพลาสมาที่สูงขึ้นตามความดันของระบบที่สูงขึ้น และเป็นผลให้อัตราการปลูกฟิล์มสูงขึ้นตามไปด้วย อย่างไรก็ตาม พบว่าอัตราการปลูกฟิล์มสูงสุดจะเกิดขึ้นที่ความดันค่าหนึ่งซึ่งมีความดันที่ทำให้การเปล่งแสงของอะตอมไฮโดรเจนที่ความยาวคลื่น  $656\text{ nm}$  ( $\text{H}_\gamma$ ) ไม่เปลี่ยนแปลงตามความดันอีกต่อไป นอกจากนี้ เมื่อมีการสแกน OES เพื่อตรวจสอบการกระจายตัวของสารเปล่งแสงในแนวตั้งและแนวนอน จะทำให้สามารถศึกษาผลที่มีต่อความสม่ำเสมอของฟิล์มเพชรได้ด้วย

### บทที่ 3

## การพัฒนาและปรับปรุงระบบปลูกฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมี เสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่คลื่นไมโครเวฟ (MPECVD)

ระบบการปลูกฟิล์มเพชรที่ได้ทำการสร้างและพัฒนาขึ้นภายใต้โครงการวิจัย ณ ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์พื้นผิว และเลเซอร์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬ. นี้เป็น ระบบการปลูกฟิล์มเพชรโดยอาศัยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่คลื่นไมโครเวฟ หรือ ที่นิยมเรียกกันว่า MPECVD (Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) แสดงดังรูปที่ 3 โดยมีแมกเนตรอนเป็นแหล่งกำเนิดคลื่นไมโครเวฟความถี่ 2.45 GHz กำลังคลื่นสูงสุด 900 W หลังจากนั้น คลื่นไมโครเวฟจะเคลื่อนที่ตามท่อนำคลื่นสี่เหลี่ยมขนาด WR340 (WR340 rectangular waveguide) ด้วย  $TE_{106}$  mode แล้วถูกเปลี่ยนเป็น  $TE_{11}$  mode ด้วยส่วนของท่อนำคลื่นทรงกระบอก (cylindrical waveguide) ท่อนำคลื่นทั้งสองนี้ทำมาจากโลหะสแตนเลส พลังงานของคลื่นไมโครเวฟจะถูกดูดกลืนด้วยอิเล็กตรอนที่มีอยู่ภายใน Plasma Chamber ซึ่งมีลักษณะเป็น Bell Jar ทำจากแก้วควอทซ์ ขนาด I.D. 45 mm ความหนา 1.5 mm และ มีความสูง 140 mm วางอยู่บน Based plate พร้อมชุดระบายความร้อนด้วยน้ำ เพื่อป้องกันความเสียหายที่จะเกิดขึ้นกับ Viton O- ring เนื่องจากความร้อน โดย O-ring นี้มีหน้าที่ seal สูญญากาศระหว่าง based plate กับ plasma chamber โดยในขณะที่ขบวนการปลูกฟิล์ม based plate นี้จะถูกยึดเข้ากับท่อนำคลื่นทรงกระบอก



รูปที่ 3 ระบบการปลูกฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่คลื่นไมโครเวฟ

นอกจากนั้น เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพในการดูดกลืนพลังงานคลื่นมากที่สุดนั้น จึงได้ทำการติดตั้ง plunger ไว้กับ ส่วนท้ายของท่อนำคลื่นสี่เหลี่ยมและท่อนำคลื่นทรงกระบอก โดยการปรับเลื่อนตำแหน่งของ plunger ทั้งสองนี้ จะทำให้ ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดสภาวะความเป็น resonance cavity ของทั้งท่อนำทั้งสอง แต่อย่างไรก็ตาม การปรับจูนความต้านทานระหว่างแหล่งกำเนิดคลื่น ซึ่งก็คือ magnetron กับ load ซึ่งเป็น plasma source นั้น ยังมีความจำเป็นอยู่มาก โดย impedance matching ระหว่าง magnetron กับ plasma source สามารถปรับจูนได้ด้วย 3 – Stub Tuner ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของท่อนำคลื่นสี่เหลี่ยม โดยพลังงานของคลื่นไมโครเวฟจาก magnetron ที่ถูกส่งผ่านไปยังแหล่งกำเนิดพลาสมาจะถูกวัดด้วย power meter

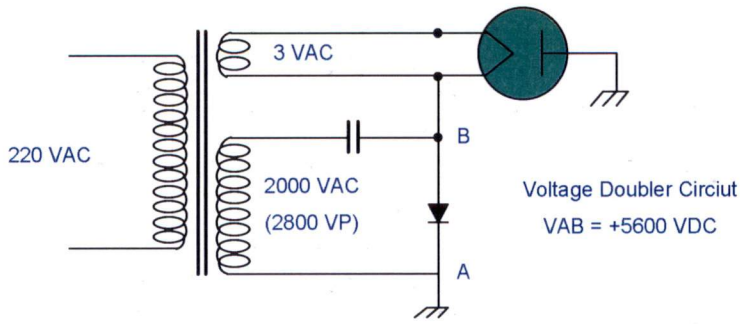
Plasma chamber จะถูกปั๊มเป็นสุญญากาศระดับความดัน  $10^{-3}$  mbar ด้วย rotary pump ผ่านทางด้านใต้ฐานของ based plate ทั้ง แก๊สไฮโดรเจนและมีเทนที่ทำการป้อนเข้าสู่ plasma chamber จะถูกควบคุมอัตราการไหลด้วย mass flow controllers และ ความดันภายใน chamber จะถูกควบคุมด้วย throttle valve ที่ถูกติดตั้งไว้ระหว่าง rotary pump กับ plasma chamber โดยฐานรองสำหรับรองรับฟิล์มนั้น จะถูกวางไว้บน substrate holder ซึ่งทำจากแก้วควอทซ์ โดยมี thermocouple สัมผัสอยู่ด้านหลังของฐานรอง ฐานรองจะมีอุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องจากการเหนี่ยวนำของคลื่นไมโครเวฟร่วมกับการเคลื่อนที่เข้าชนของอนุภาคที่มีอยู่ภายในแหล่งกำเนิดพลาสมา

ในเบื้องต้นการพัฒนากระบวนการปลูกฟิล์มเพชรด้วยเทคนิค MPECVD นั้น มีหลักการในการพัฒนาที่สำคัญประการหนึ่ง คือ การประยุกต์ใช้แหล่งกำเนิดคลื่นไมโครเวฟชนิด magnetron ที่ใช้กันทั่วไปกับเตาไมโครเวฟให้สามารถทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดพลังงาน เพื่อให้แก๊สแตกตัวเป็นพลาสมา เนื่องจากมีราคาถูกมากเมื่อเทียบกับแหล่งกำเนิดไมโครเวฟชนิดอื่นและยังหาได้ง่าย ซึ่ง magnetron ที่ใช้ในเตาไมโครเวฟที่ใช้กันทั่วไปและเลือกนำมาใช้งานวิจัยนี้จะมีกำลังงานประมาณ 900 W ซึ่งกำลังงานของคลื่นไมโครเวฟเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์ม เนื่องจากกำลังงานของคลื่นนั้นมีผลโดยตรงกับอัตราการแตกตัวและชนิดของ radical ภายในแหล่งกำเนิดพลาสมา รวมทั้งอุณหภูมิของฐานรอง

จากการศึกษาพบว่า magnetron ในสภาวะการทำงานปกติจะมีกระแส filament ประมาณ 10 A และมีความต่างศักย์ระหว่าง anode และ cathode ประมาณ 5600 VDC ด้วยวงจรทางไฟฟ้าของแหล่งจ่ายกำลังงาน (power supply) ดังแสดงในรูปที่ 4 โดยจำนวนของอิเล็กตรอนที่หลุดออกจาก filament ที่ร้อนจะแปรผันตามกระแสที่ไหลผ่าน filament อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ผ่านสนามแม่เหล็กไปยัง anode และอิเล็กตรอนเหล่านี้จะแผ่พลังงานออกมาในรูปของคลื่นไมโครเวฟ โดยกำลังงานของคลื่นไมโครเวฟที่ได้จะแปรผันตามจำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งไปยัง anode ดังนั้นการลดกำลังงานของ magnetron สามารถทำได้ 2 วิธี คือ

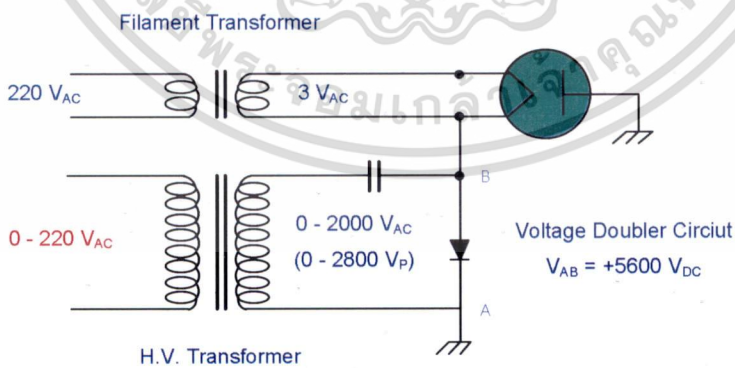
- ลดกระแสที่จ่ายให้กับ filament
- ลดความต่างศักย์ระหว่าง anode กับ cathode

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



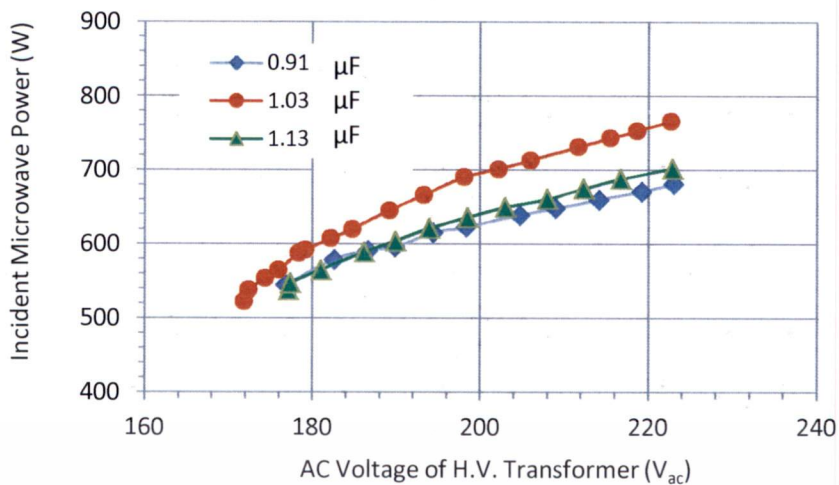
รูปที่ 4 โดอะแกรมวงจรไฟฟ้าของแหล่งจ่ายกำลังของ magnetron ที่ใช้งานทั่วไป

การลดกระแสที่จ่ายให้ filament จะทำให้มีอิเล็กตรอนหลุดออกมาน้อยลงจึงทำให้กำลังของคลื่นไมโครเวฟลดลงได้ แต่จากการศึกษาพบว่าเมื่อลดกระแส filament ลงถึงระดับหนึ่งจะทำให้ magnetron หยุดทำงาน จึงไม่สามารถลดกำลังของไมโครเวฟได้ต่ำกว่าที่ต้องการ ส่วนการลดความต่างศักย์ระหว่าง anode และ cathode นั้นโดยยังคงให้กระแส filament คงเดิมนั้นจะทำให้จำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งไปยัง anode มีปริมาณลดลง ซึ่งจะเป็นผลให้กำลังงานของคลื่นไมโครเวฟลดลงเช่นกัน และจากการทดลองพบว่าสามารถลดกำลังของไมโครเวฟให้ต่ำลงมาได้ตามต้องการโดยไม่ทำให้ magnetron หยุดทำงานแต่อย่างใด ดังนั้นการควบคุมกำลังของคลื่นไมโครเวฟในงานวิจัยนี้จึงใช้วิธีควบคุมความต่างศักย์ระหว่าง anode กับ cathode แทนการควบคุมกระแส filament แต่เนื่องจาก transformer ที่จ่ายไฟให้แก่ filament และขั้ว anode ของ magnetron มีขด primary ขดเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 4 การลดโวลเตจที่ขด primary จึงไม่เพียงแต่เป็นการลดความต่างศักย์ระหว่าง anode กับ cathode เท่านั้นแต่ยังเป็นการลดกระแส filament ด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงออกแบบวงจรไฟฟ้าโดยใช้ transformer แยกกัน 2 ตัว โดยให้ขด primary ของ transformer สำหรับ filament มีโวลเตจคงที่ ส่วนโวลเตจของขด primary ของ transformer สำหรับ anode สามารถปรับค่าได้ตั้งแต่ 0 – 220 VAC โดยใช้ variac ดังแสดงรูปที่ 5



รูปที่ 5 วงจรไฟฟ้าของแหล่งจ่ายกำลังงานของ magnetron เมื่อแยก transformer ออกเป็น 2 ตัว โดยสามารถปรับค่า AC Voltage ของ H.V. Transformer ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

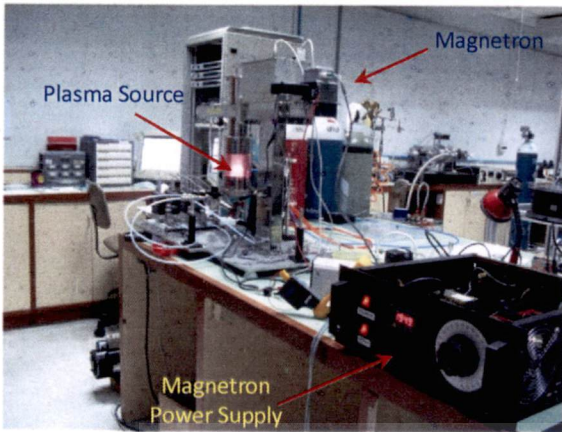


รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังงานของคลื่นไมโครเวฟที่ถูกส่งผ่านไปยังแหล่งกำเนิดพลาสมา กับ AC Voltage ของ H.V. Transformer เมื่อวงจรไฟฟ้าของแหล่งจ่ายกำลังงานของ magnetron ถูกต่อด้วยตัวเก็บประจุที่มีค่าแตกต่างกัน 3 ค่า และพลาสมานั้นเกิดขึ้นเนื่องจาก  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ที่ mass flow 2/198sccm ที่ ความดัน 200 mbar

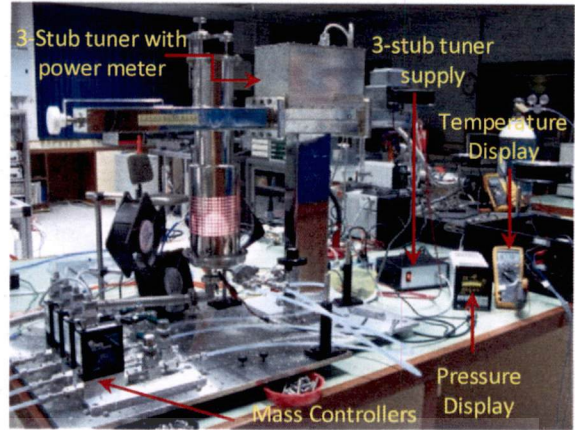
จากกราฟ เห็นได้ว่า ตัวเก็บประจุที่มีค่าเก็บประจุ 1.03  $\mu\text{F}$  นั้นส่งผลทำให้แหล่งจ่ายกำลังงานของ magnetron มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยเมื่อทำการปรับ AC voltage ให้กับ H.V. Transformer 223 V<sub>ac</sub> คลื่นไมโครเวฟจาก magnetron สามารถส่งผ่านไปยังแหล่งกำเนิดพลาสมาได้สูงถึง 765 W ในขณะที่เมื่อทำการต่อตัวเก็บประจุด้วยค่า 0.91  $\mu\text{F}$  และ 1.13  $\mu\text{F}$  ให้กับวงจรไฟฟ้าของแหล่งจ่าย พบว่ามีกำลังงานของคลื่นไมโครเวฟเพียง 700 W และ 680 W ถูกส่งผ่านไปยังแหล่งกำเนิดพลาสมาได้

ในตอนเริ่มต้น ระบบการปลูกฟิล์มและชุดเครื่องมือต่าง ๆ ถูกจัดวางไว้เพียงบนโต๊ะภายในห้องปฏิบัติการ ดังรูปที่ 7 (a) – (b) ซึ่งทำให้เกิดไม่ความสะดวกและความผิดพลาดได้ง่ายต่อการทำงาน โดยเฉพาะจะต้องทำการยก based plate เข้าประกบกับ cylindrical waveguide ด้วยมือ ซึ่งทำให้ฐานรองซึ่งวางอยู่บน substrate holder ดังรูปที่ 8 นั้น ร่วงหล่นได้ง่าย ส่งผลทำให้เกิดความสกปรกขึ้นบนพื้นผิว จึงได้ทำการออกแบบชุดขับเคลื่อน based plate และ ติดตั้งระบบทั้งหมดเข้ากับชุด aluminum profile ดังรูปที่ 7 (c)-(d) ซึ่งทำให้สามารถเลื่อน base plate เข้าประกบกับ cylindrical waveguide ดังรูปที่ 7(e) – (f) ได้ง่ายและสะดวกขึ้นมาก

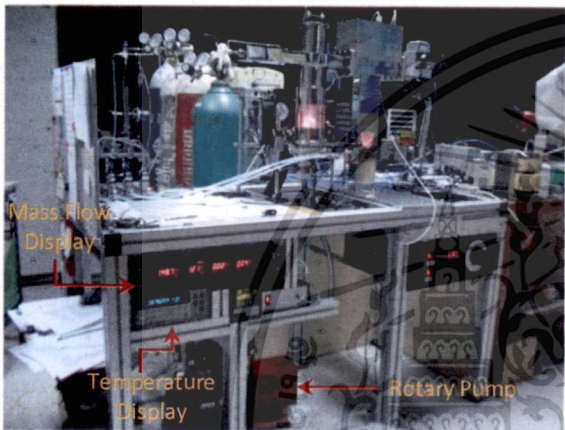
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



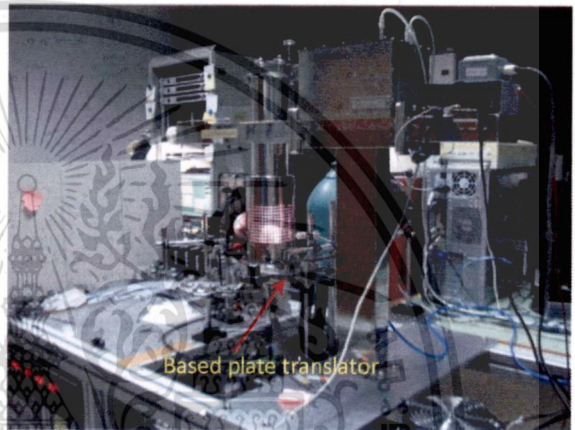
(a)



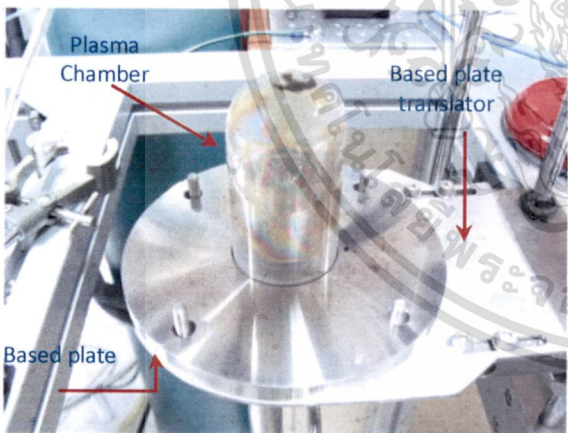
(b)



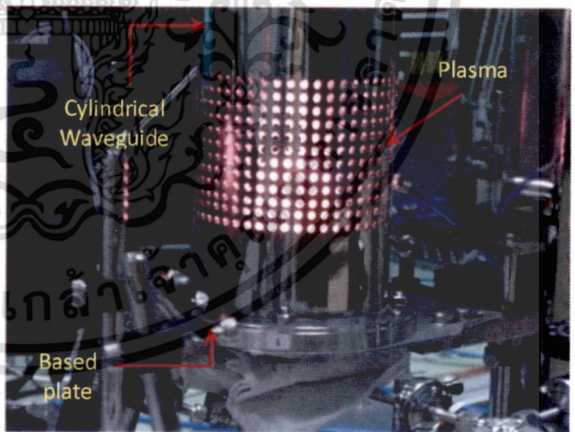
(c)



(d)



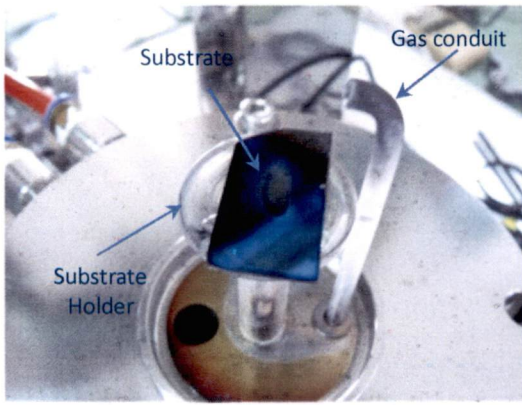
(e)



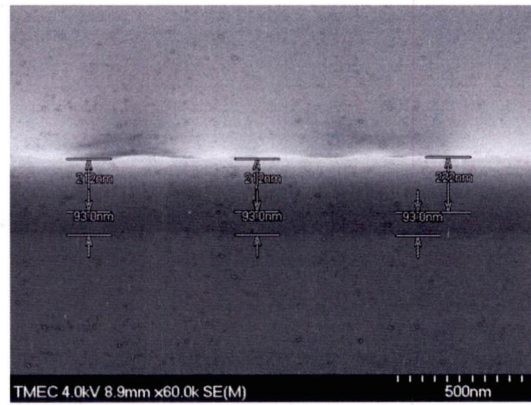
(f)

รูปที่ 7 ระบบปลูกฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่คลื่นไมโครเวฟ (MPECVD) ที่ได้ทำการสร้างและพัฒนาขึ้นที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์พื้นผิวและเลเซอร์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล.

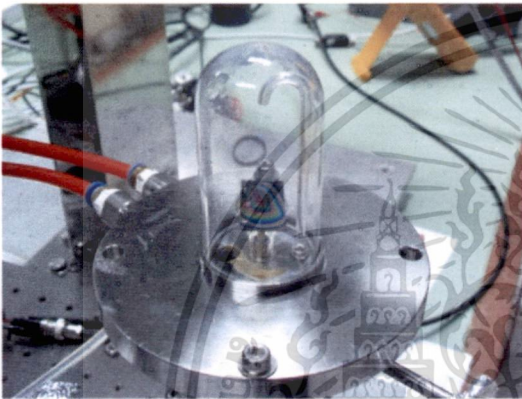
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



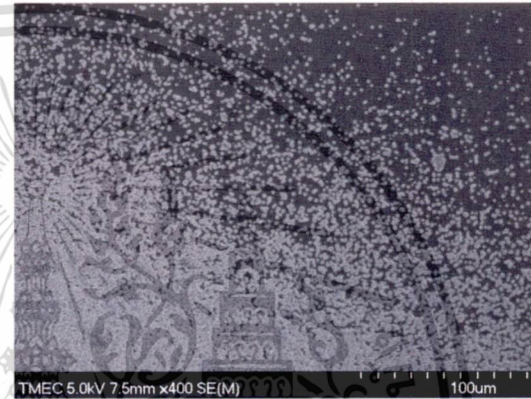
(a)



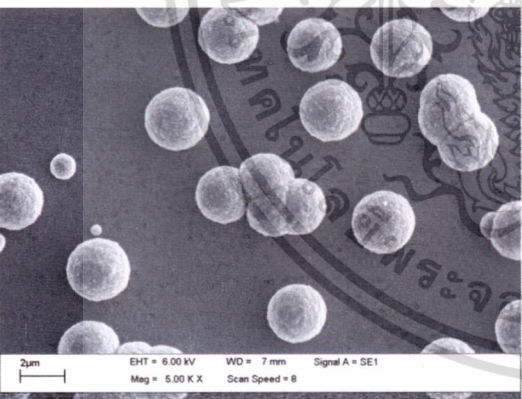
(b)



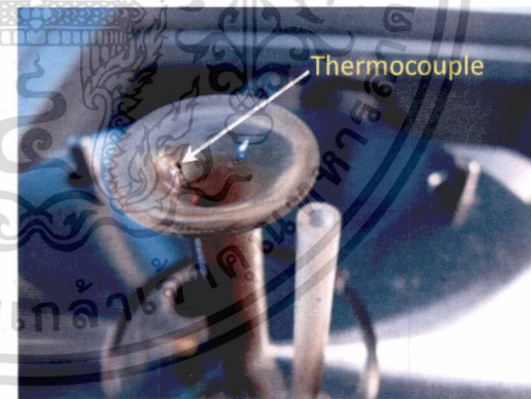
(c)



(d)



(e)



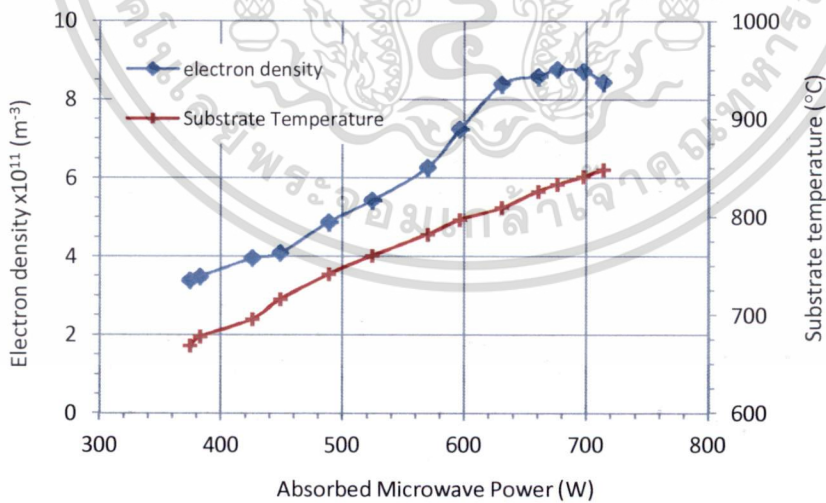
(f)

- รูปที่ 8 (a) – (b) ลักษณะของท่อนำก๊าซที่ไม่เหมาะสมต่อระบบการปลูกฟิล์ม  
 (c) ภาพถ่าย SEM ขนาดความหนาของฟิล์มที่ได้จากระบบการปลูกฟิล์มที่ใช้ท่อนำก๊าซในรูป (a)  
 (d) – (e) ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มที่ได้จากระบบการปลูกฟิล์มที่ใช้ท่อนำก๊าซในรูป (c)  
 (f) ท่อนำก๊าซที่มีลักษณะเป็นท่อตรง และ เทอร์โมคัพเปิลซึ่งจะสัมผัสอยู่ด้านหลังของฐานรอง

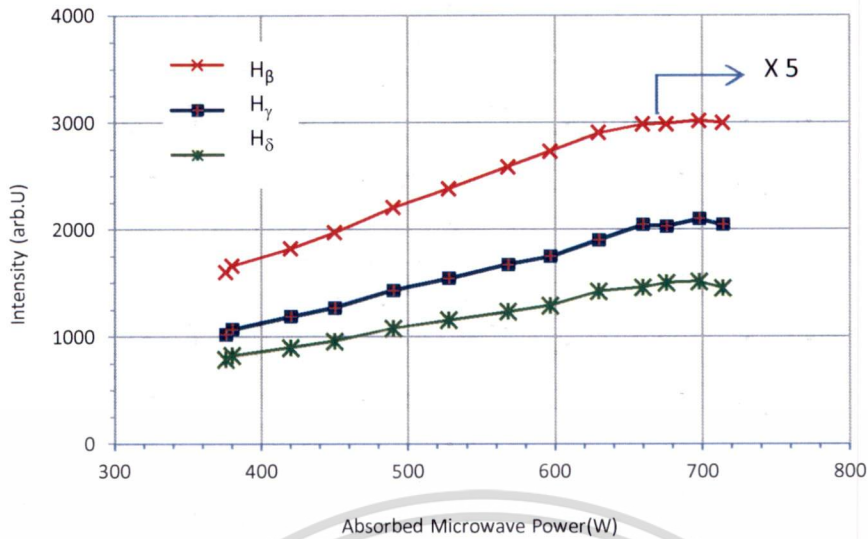
สำหรับในกระบวนการการปลูกฟิล์มด้วยเทคนิค plasma CVD ลักษณะการไหลเวียนของแก๊สภายใน plasma chamber ยังเป็นพารามิเตอร์ที่มีอิทธิพลต่อความสม่ำเสมอของฟิล์มและอัตราการปลูก วิธีการนำแก๊สเข้าสู่ระบบจึงเป็นไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างหนึ่งระบบที่ต้องมีการออกแบบให้เหมาะสม สำหรับการปลูกฟิล์มเพชรด้วยพลาสมาผสมระหว่าง  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  นั้น อัตราการไหลของ  $\text{H}_2$  ค่อนข้างสูงมาก ( $>100$  sccm) เมื่อเทียบกับขนาดของ plasma chamber ที่มีขนาด I.D. เพียง 45 mm เท่านั้น ซึ่งจะทำให้เกิดการเคลื่อนตัวของก๊าซในลักษณะปั่นป่วน (turbulent flow) ซึ่งเป็นรูปแบบการไหลของก๊าซ ในลักษณะนี้ทำให้อะตอมที่ตกลงบนพื้นผิวของฐานมีพลังงานจลน์มากจนไม่สามารถยึดเกาะกับ site บนพื้นผิวได้ โดยเฉพาะที่หน้าแก๊สที่มีลักษณะดังรูปที่ 8 (a) มีผลทำให้ฟิล์มบนฐานรองมีความหนาเพียง 200 – 300 nm เท่านั้น ดังรูปที่ 8(b) ในขณะที่ที่หน้าแก๊สในลักษณะโค้งงอลง ดังรูปที่ 8(c) ซึ่งทำให้ก๊าซพุ่งเข้าใส่พื้นผิวฐานรองโดยตรง จึงทำให้เม็ดผลึกเพชรที่ตกลงบนพื้นผิวดังกล่าวเคลื่อนตัวออกไปบริเวณรอบ ๆ ดังรูปที่ 8(d) และ ขยายภาพของเม็ดฟิล์มให้ใหญ่ขึ้นก็จะพบว่าฟิล์มนั้นมีลักษณะที่เรียกว่า califlower ซึ่งเป็นลักษณะของฟิล์มเพชรที่มีขนาดเกรนเล็กมากระดับ nanocrystalline แสดงดังรูปที่ 8(e) แต่ในการใช้ที่หน้าแก๊สในลักษณะโค้งงอนี้ พบว่า ทุกครั้งที่ทำการปลูกฟิล์มไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของเม็ดผลึกให้เหมือนกันทุกครั้งได้ โดยลักษณะของที่หน้าแก๊สที่เหมาะสมพบว่ามีลักษณะเป็นท่อตรงสูงจากพื้นผิวของฐานรอง ดังรูปที่ 8(f)

อะตอมของไฮโดรเจนมีหน้าที่สำคัญด้วยกันหลายประการในกระบวนการปลูกฟิล์มเพชร ในพลาสมาของไฮโดรเจน การแตกตัวเป็นไอออนของก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นเนื่องจาก electron impact ionization เป็นหลัก ฉะนั้น ความหนาของอิเล็กตรอนภายในแหล่งกำเนิดพลาสมาจึงมีผลโดยตรงต่อความหนาแน่นของอะตอมไฮโดรเจน ซึ่งจากการวัดความหนาแน่นของอิเล็กตรอนด้วย plasma impedance measurement (ไม่ขอกล่าวรายละเอียด ณ ที่นี้) พบว่า ความเข้มการเปล่งแสงของอะตอมไฮโดรเจนมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในพลาสมา ดังผลการวัดแสดงดังกราฟรูปที่ 9 และ 10



รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และ อุณหภูมิของฐานรองซึ่งวางจมอยู่ในแหล่งกำเนิดพลาสมา กับกำลังงานของคลื่นไมโครเวฟที่ถูกดูดกลืนด้วยพลาสมาของไฮโดรเจน ที่ความดัน 50 มิลลิบาร์



รูปที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มการเปล่งแสงของไฮโดรเจนกับกำลังงานของคลื่นไมโครเวฟ ที่ถูกดูดกลืนโดยพลาสมาของไฮโดรเจน ที่ความดัน 50 มิลลิบาร์

จากกราฟทั้งสองรูปแสดงให้เห็นว่า เมื่อพลังงานคลื่นไมโครเวฟที่พลาสมาดูดกลืนมีค่าเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 300 ถึง 630 W เห็นได้ว่า ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากขึ้น และ ความเข้มการเปล่งแสงของอะตอมไฮโดรเจนมากขึ้นตามด้วยเช่นกัน แต่เมื่อพลังงานคลื่นไมโครเวฟดังกล่าวมีค่ามากกว่า 630 W จะพบว่าทั้งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าค่อนข้างคงที่ ในขณะที่พบว่าการเปล่งแสงของอะตอมไฮโดรเจนก็มีค่าคงที่ด้วยเช่นกัน จากพฤติกรรมดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า จำนวนอิเล็กตรอนมีความสัมพันธ์โดยตรงต่ออัตราการการแตกตัวเป็นอะตอมไฮโดรเจนของพลาสมาไฮโดรเจน นอกจากนี้จากกราฟรูปที่ 9 ยังแสดงให้เห็นว่าเมื่อพลังงานคลื่นไมโครเวฟที่ถูกดูดกลืนมีค่ามากขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิของฐานรองมีค่าเพิ่มขึ้นตามด้วยเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากในระบบการปลูกฟิล์มที่ได้พัฒนาขึ้นมาใหม่อุณหภูมิของฐานรองจะสูงขึ้นได้ด้วยการเหนี่ยวนำของคลื่นไมโครเวฟรวมกับการเคลื่อนที่เข้าของอนุภาคภายในพลาสมา นั่นเอง

จากผลการทดลองข้างต้นนี้แสดงให้เห็นว่า ถึงแม้ว่าแมกเนตรอนที่นำมาใช้งานจะสามารถจ่ายกำลังงานได้เพียง 900 W (ตามรายละเอียดของสินค้า) นั้น ก็ตาม ด้วยกำลังงานของคลื่นไมโครเวฟที่ถูกแหล่งกำเนิดพลาสมาดูดกลืนเข้าไปนั้น ก็สามารถทำให้อุณหภูมิของฐานรองมีค่าสูงมากถึง 850°C ซึ่งเพียงพอกับเงื่อนไขการปลูกฟิล์ม และจากการทดลองแสดงให้เห็นว่า ถึงแม้กำลังคลื่นไมโครเวฟที่ถูกดูดกลืนจะมีค่ามากกว่า 630 W ก็ตาม แต่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนถือว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ถ้าเพิ่มกำลังของคลื่นไมโครเวฟขึ้นอีกอาจส่งผลเสียหายต่อ Viton o-ring ซึ่งทำหน้าที่ในการซีลสุญญากาศถึงแม้ว่าจะมีระบบระบายความร้อนด้วยน้ำก็ตาม ประกอบกับแมกเนตรอนที่สามารถให้กำลังงานคลื่นได้มากถึง 2 kW นั้นไม่สามารถติดตั้งเข้ากับท่อนำคลื่นที่ใช้อยู่ในปัจจุบันซึ่งจะต้องมีการออกแบบใหม่และทดสอบประสิทธิภาพ ซึ่งต้องใช้เวลาค่อนข้างมากรวมทั้งใช้งบประมาณค่อนข้างสูง ทางกลุ่มนักวิจัยจึงได้ดำเนินการวิจัยด้วยระบบเดิมไปก่อน

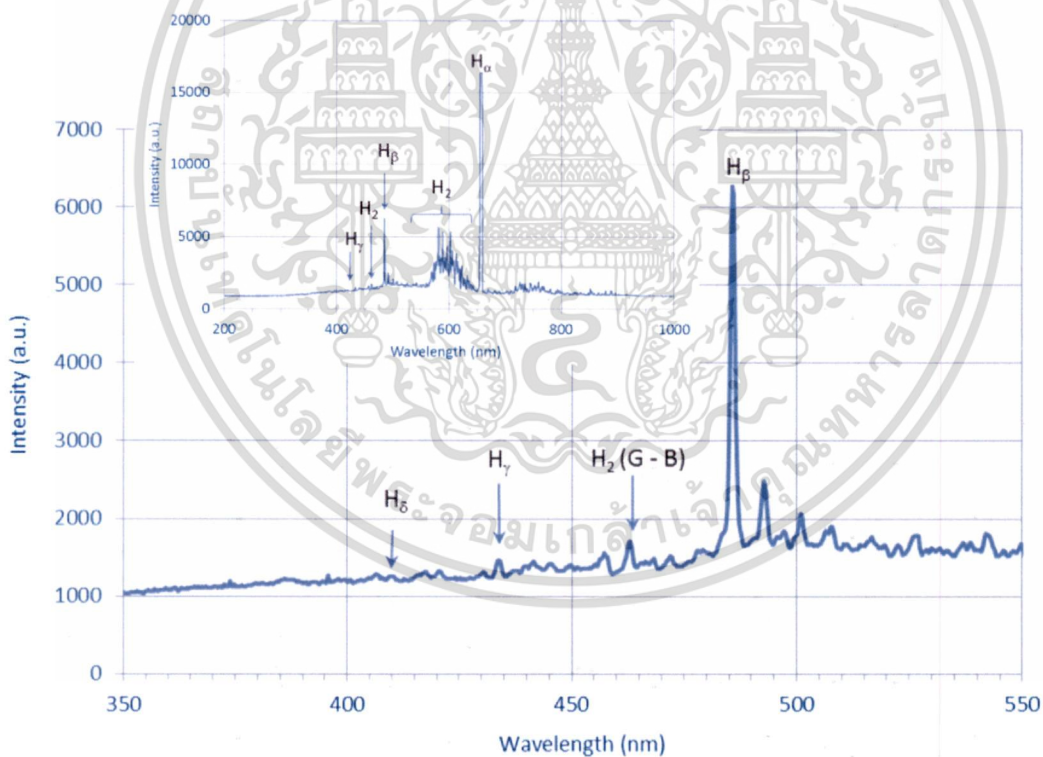
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

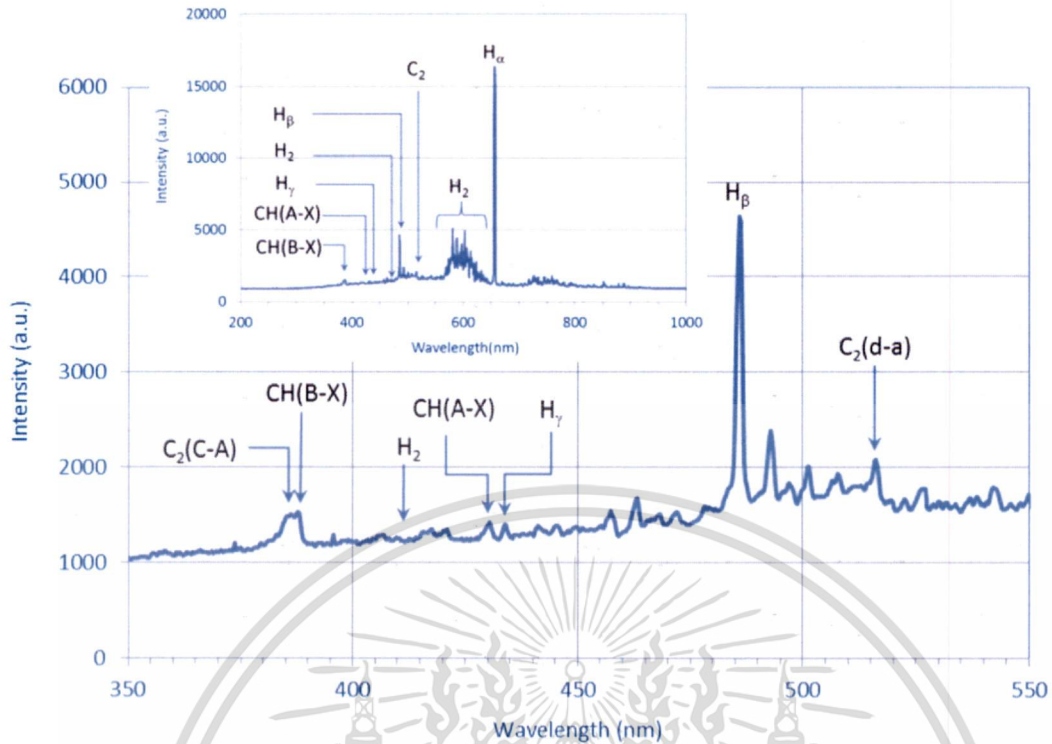
#### 4.1 การวิเคราะห์พลาสมาด้วยเทคนิค OES

องค์ประกอบของอนุภาคภายในแหล่งกำเนิดพลาสมาเป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่สามารถส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติของฟิล์มเป็นอย่างมาก ดังได้กล่าวมาในข้างต้น สำหรับในงานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคสเปกโทรสโคปีของการเปล่งแสงของอนุภาคภายในแหล่งกำเนิดพลาสมาไปใช้ในการศึกษาชนิดและความหนาแน่นสัมพันธ์ของอนุภาค ซึ่งความเข้มในการเปล่งแสงของอนุภาคมีค่าแปรผันโดยตรงกับความหนาแน่นของอนุภาคชนิดนั้น ๆ และ อุณหภูมิและความหนาแน่นของอิเล็กตรอนภายในแหล่งกำเนิดพลาสมา ซึ่งถ้าทั้งอุณหภูมิและความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าคงที่ ความเข้มของการเปล่งแสงก็จะมีค่าขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอนุภาคชนิดนั้น ๆ เท่านั้น การศึกษาการปลูกฟิล์มเพชรด้วยพลาสมาผสมของก๊าซ  $\text{CH}_4$  และ  $\text{H}_2$  นั้น อัตราส่วนของแก๊สจะผลอย่างมากต่อจำนวนและชนิดของอนุภาค โดยสเปกตรัมของพลาสมาไฮโดรเจน ที่  $\text{H}_2$  200 sccm และ พลาสมาผสมของ  $\text{CH}_4 - \text{H}_2$  ที่อัตราส่วน 4.0 : 196 sccm เป็นดังกราฟรูปที่ 11 และ 12 ตามลำดับ



รูปที่ 11 สเปกตรัมของพลาสมาไฮโดรเจน ที่  $P_{\text{absorbed}} = 600 \text{ W}$ ,  $P_{\text{chamber}} = 150 \text{ mbar}$ ,  $\text{CH}_4 = 0 \text{ sccm}$  และ  $\text{H}_2 = 200 \text{ sccm}$  (ภาพเล็ก : สเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 200 – 1000 nm)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

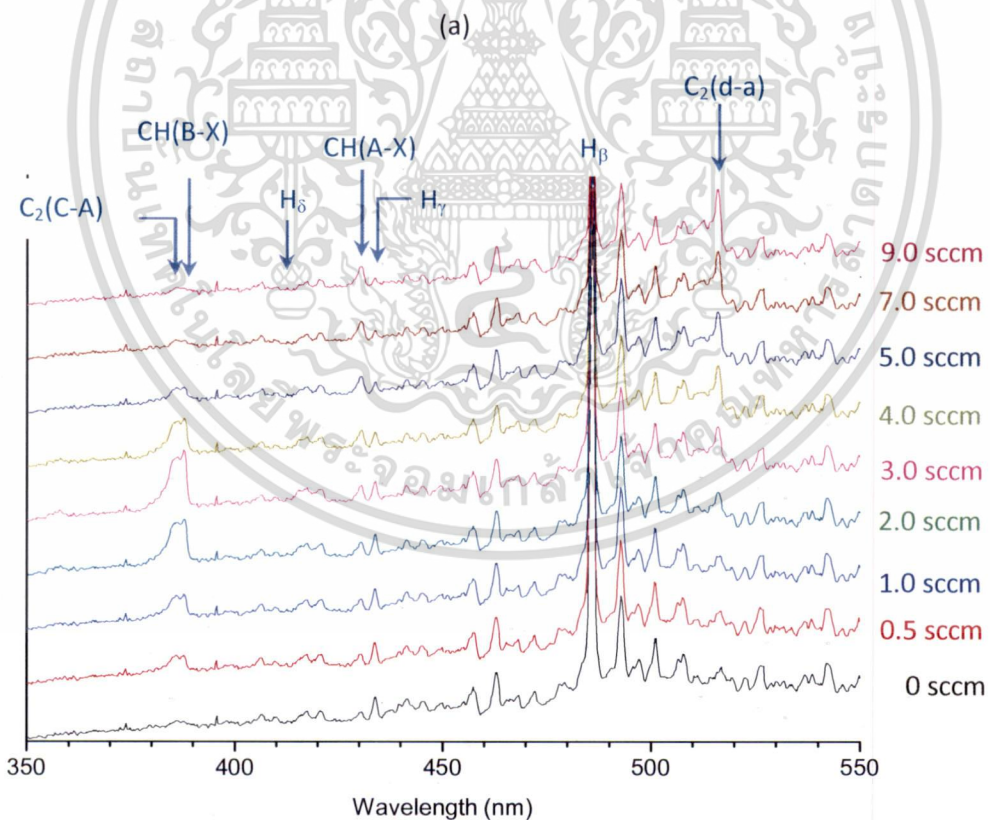
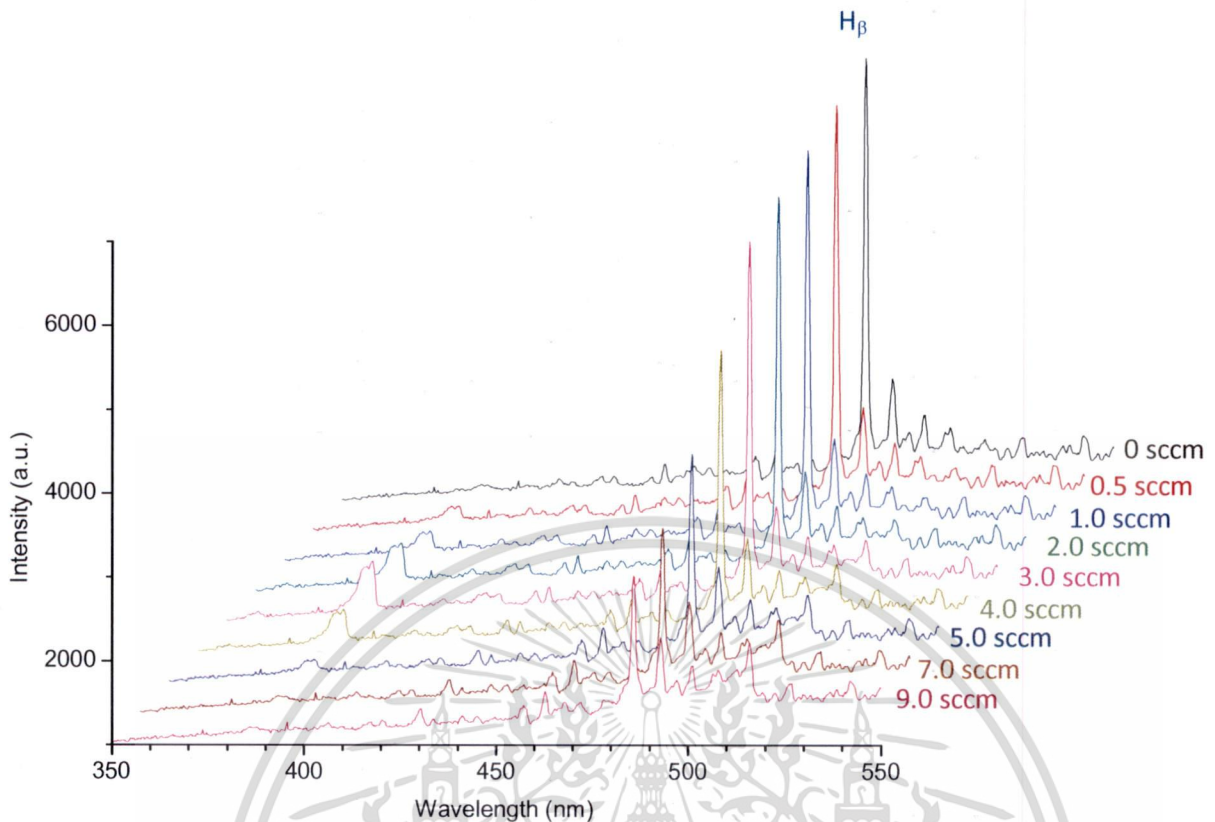


รูปที่ 12 สเปกตรัมของพลาสมาผสม  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  เมื่อ  $\text{CH}_4$  4 sccm และ  $\text{H}_2$  196 sccm

จากกราฟทั้งสองเห็นได้ว่า พลาสมาไฮโดรเจน นั้นให้สเปกตรัมหลัก ๆ ได้แก่ Balmer series และ  $\text{H}_2$  โดยความเข้มของ Balmer series ของ  $\text{H}_\alpha$  นั้นมีความเข้มที่สูงมากจนเกิดการอิ่มตัวของตัวตรวจวัดเชิงแสง ในที่นี้จึงพิจารณาเฉพาะความเข้มของ  $\text{H}_\beta$ ,  $\text{H}_\gamma$  และ  $\text{H}_\delta$  เท่านั้น เมื่ออัตราการไหลของมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 4 sccm ในขณะที่อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนลดลงจาก 200 sccm เป็น 196 sccm ก็จะพบว่า ความเข้มของสเปกตรัมของไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะ  $\text{C}_2$  (C-X)  $\text{CH(B-X)}$  และ  $\text{CH(A-X)}$  ที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 385.0, 387.0 และ 431.5 nm ตามลำดับเกิดขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน นอกจากนี้ยังพบว่า เกิด Diatomic carbon หรือที่นิยมเรียกกันว่า  $\text{C}_2$  Swan band (d-a) ที่ตำแหน่งพีค 516.3 nm โดยยังคงมีสเปกตรัมของไฮโดรเจนเกิดขึ้นเช่นเดิมแต่จะมีความเข้มของการเปล่งแสงลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน ความแตกต่างของสเปกตรัมพลาสมาไฮโดรเจนกับพลาสมาผสม  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  ที่อัตราการไหลของ  $\text{CH}_4$  ค่าต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 13

จากกราฟรูปที่ 13 เห็นได้ว่า เมื่ออัตราการไหลของมีเทนเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมการเปล่งแสงของพลาสมาอย่างเห็นได้ชัดเจน สำหรับพลาสมาผสมระหว่าง  $\text{CH}_4$  และ  $\text{H}_2$  ตำแหน่งของความยาวคลื่นที่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่ออัตราการไหลของมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้น ได้แก่ที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 385.0, 387.0, 410.0, 431.5, 434.1, 462.9, 486.1 และ 516.5 nm ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นตำแหน่งความยาวคลื่นของการเปล่งแสงของ  $\text{C}_2$ (c-a),  $\text{CH(B-X)}$ ,  $\text{H}_\delta$ ,  $\text{CH(A-X)}$ ,  $\text{H}_\gamma$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_\beta$  และ  $\text{C}_2$  ตามลำดับ ซึ่งเป็นองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากการแตกตัวของมีเทน รวมทั้ง diatomic carbon และ อะตอมไฮโดรเจน ซึ่งชนิดและระดับชั้นพลังงานของ radical ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มการเปล่งแสงตามอัตราการไหลของมีเทนที่เปลี่ยนไปแสดงดังตารางที่ 1 และ เมื่อนำความเข้มของการเปล่งแสงของอนุภาคที่แสดงไว้ในตารางมาพล็อตเทียบกับอัตราการไหลของมีเทนได้กราฟดังรูปที่ 14

แม้ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(b)

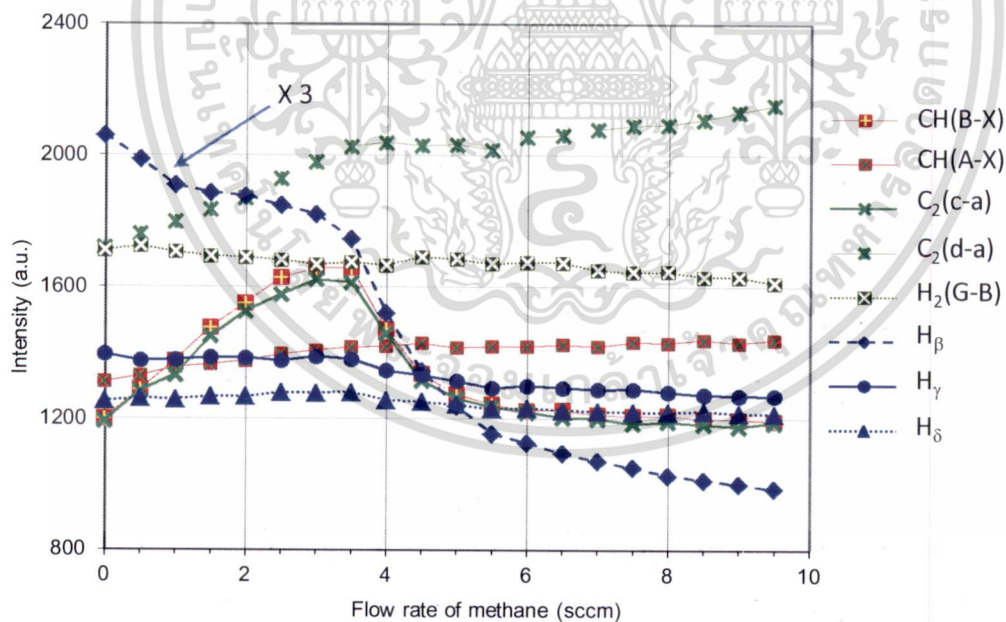
รูปที่ 13 (a) – (b) สเปกตรัมของพลาสมาไฮโดรเจนและพลาสมาผสม  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  ที่อัตราการไหลของมีเทนค่าต่าง ๆ เมื่อความดันภายใน plasma chamber มีค่าเป็น 150 mbar อัตราการไหลรวม 200 sccm และ ที่กำลัง

คลื่นไมโครเวฟ 650 W ได้รับความอนุเคราะห์ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ตารางที่ 1

ความยาวคลื่นขององค์ประกอบของอนุภาคของพลาสมาผสม  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  ที่เกิดการเปล่งแสงและสามารถวัดได้ด้วย OES

Species	Transition	Wavelength (nm)
$\text{H}_\beta$	$n' = 4 \rightarrow n = 2$	486.1
$\text{H}_\gamma$	$n' = 5 \rightarrow n = 2$	434.1
$\text{H}_\delta$	$G'\Sigma_g^+ - B'\Sigma_u^+ n' = 6 \rightarrow n = 2$	410.0
$\text{H}_2$	$G'\Sigma_g^+ - B'\Sigma_u^+$	462.9
CH radical	$B - X (^2\Sigma^- - ^2\Pi) \Delta v = 0$	387.0
CH radical	$A - X (^2\Delta - ^2\Pi) \Delta v = 0$	431.5
$\text{C}_2$	$C - A (\pi_g - \pi_u) \Delta v = 0$	385.0
$\text{C}_2$	$d - a (^3\Pi_g - ^3\Pi_u) \Delta v = -1$	516.5

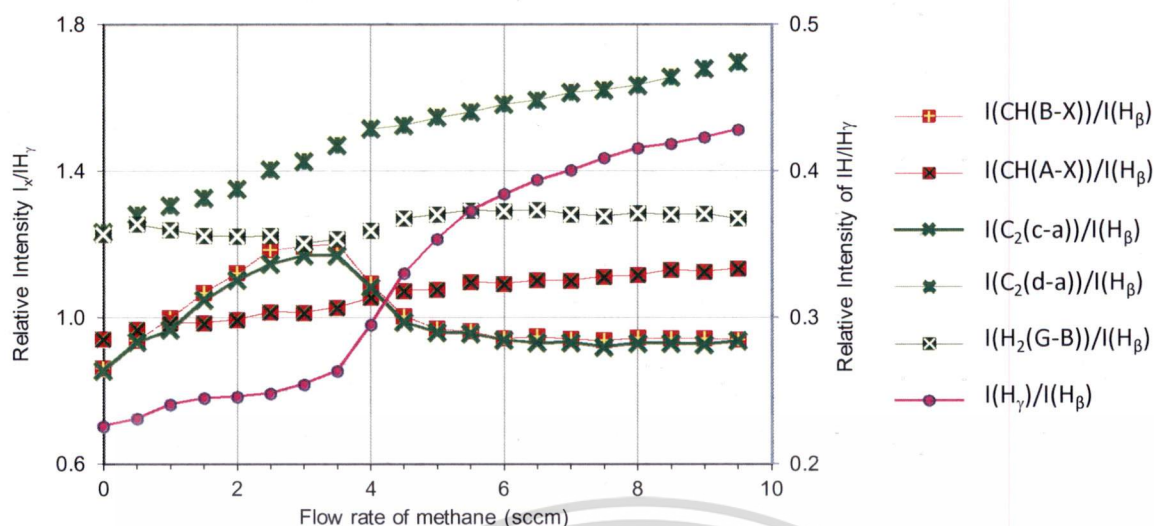


รูปที่ 14 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของการเปล่งแสงของอนุภาคภายในแหล่งกำเนิดพลาสมาผสม  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  กับ อัตราการไหลของมีเทน เมื่อ ความดันภายใน plasma chamber มีค่าเป็น 150 mbar อัตราการไหลรวม 200 sccm และ ที่กำลังคลื่นไมโครเวฟ 650 W

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากกราฟรูปที่ 13 และ 14 เห็นได้ว่าเมื่ออัตราการไหลของมีเทนเพิ่มจาก 0 sccm เป็น 0.5 sccm เท่านั้น ส่งผลทำให้เกิดองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอน CH(B-X) กับ CH(A-X) และ องค์ประกอบของ diatomic carbon C<sub>2</sub> (c-a) ขึ้นภายในแหล่งกำเนิดพลาสมาผสมอย่างชัดเจน และ เมื่ออัตราการไหลของมีเทนเพิ่มขึ้นอีก ความเข้มของการเปล่งแสงทั้ง CH(B-X) และ C<sub>2</sub>(C-A) มีค่าเพิ่มขึ้น แต่จะลดลงเมื่อมีเทนมีค่าเพิ่มสูงกว่า 4.0 sccm ในขณะที่ CH(A-X) มีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการไหลของมีเทนที่เพิ่มขึ้น รวมทั้ง C<sub>2</sub> Swan band จะเริ่มปรากฏอย่างชัดเจนที่อัตราการไหลของมีเทนมากกว่า 4 sccm นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นได้อีกว่า เมื่ออัตราการไหลของมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้นจะส่งผลทำให้อะตอมไฮโดรเจนในแหล่งกำเนิดพลาสมาลดลง ซึ่งสังเกตได้จากพีคของ H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub> และ H<sub>δ</sub> การลดลงของอะตอมไฮโดรเจนเกิดขึ้นได้เนื่องจากสองสาเหตุด้วยกัน คือ มีการใช้อะตอมของไฮโดรเจนไปกับกระบวนการแยกโมเลกุลของมีเทนด้วยปฏิกิริยาที่เรียกว่า dehydrogenation ( $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH$ ) หรืออาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของ electron energy distribution function (EEDF) ภายในพลาสมา จากการสังเกตอุณหภูมิของอิเล็กตรอนซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับอัตราส่วนความเข้มการเปล่งแสง  $I_{H\gamma}/I_{H\beta}$  พบว่า เมื่ออัตราการไหลของมีเทนมีค่าเพิ่มมากขึ้น  $I_{H\gamma}/I_{H\beta}$  อัตราส่วนความเข้มการเปล่งแสง มีค่าเปลี่ยนไปซึ่งได้แสดงไว้ในกราฟรูปที่ 15 ประกอบกับจากการวิเคราะห์พลาสมาด้วย plasma impedance measurement พบว่า ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะมีค่าลดลงเมื่ออัตราการไหลของมีเทนมีค่าเพิ่มขึ้น จากผลการวัดทั้งอุณหภูมิและความหนาแน่นของอิเล็กตรอน แสดงให้เห็นว่า การลดลงของอะตอมไฮโดรเจนเมื่ออัตราการไหลของมีเทนเพิ่มขึ้นเกิดเนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ลดลงไม่ได้เป็นผลเนื่องจากอุณหภูมิของอิเล็กตรอน

เนื่องจากในกระบวนการปลูกฟิล์มเพชรอนุภาคหรือ radical ที่ทำหน้าที่สำคัญในการกำหนดคุณสมบัติของฟิล์ม นั้นได้แก่ CH, C<sub>2</sub> และ H ในการปลูกฟิล์มเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีคุณภาพตามต้องการรวมทั้งอัตราในการปลูกที่ไม่ต่ำมากนัก ชนิดและจำนวนของอนุภาคภายในแหล่งกำเนิดพลาสมาจะต้องมีอัตราส่วนที่เหมาะสม โดยมีรายงานวิจัยรายงานว่าถ้าอัตราส่วนระหว่าง CH/H และ C<sub>2</sub>/H มีค่าน้อยจะทำให้ได้ฟิล์มเพชรที่มีองค์ประกอบของคาร์บอน sp<sup>3</sup> มาก แต่ถ้าอัตราส่วนระหว่าง CH/H มีค่าน้อยเกินไปจะส่งผลอัตราการปลูกที่ต่ำไปด้วย ในขณะที่องค์ประกอบของ sp<sup>3</sup> จะลดลงถ้า CH/H มากขึ้น และ ถ้า C<sub>2</sub>/H มากขึ้นด้วยจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีขนาดของผลึกเล็กมากระดับนาโนเมตร ซึ่งเรียกว่า nanodiamond ซึ่งในที่นี้จะพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของอนุภาคที่สนใจกับ H<sub>γ</sub> นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่างความเข้มแสงของ H<sub>γ</sub> กับ H<sub>β</sub> ( $I_{H\gamma}/I_{H\beta}$ ) มีความสัมพันธ์โดยตรงกับอุณหภูมิของอิเล็กตรอนในแหล่งกำเนิดพลาสมาอีกด้วย โดยอัตราการไหลของมีเทนมีผลต่ออัตราส่วนของอนุภาคชนิดต่าง ๆ กับ H<sub>γ</sub> และ อุณหภูมิของอิเล็กตรอน นั้นแสดงดังกราฟรูปที่ 15



รูปที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของความเข้มการเปล่งแสงของ radical ชนิดต่าง ๆ เทียบกับ  $\text{H}\gamma$  กับอัตราการไหลของมีเทนที่ค่าต่าง ๆ และ ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ  $\text{H}\gamma$  กับ  $\text{H}\beta$  ซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับอุณหภูมิของอิเล็กตรอนในแหล่งกำเนิด

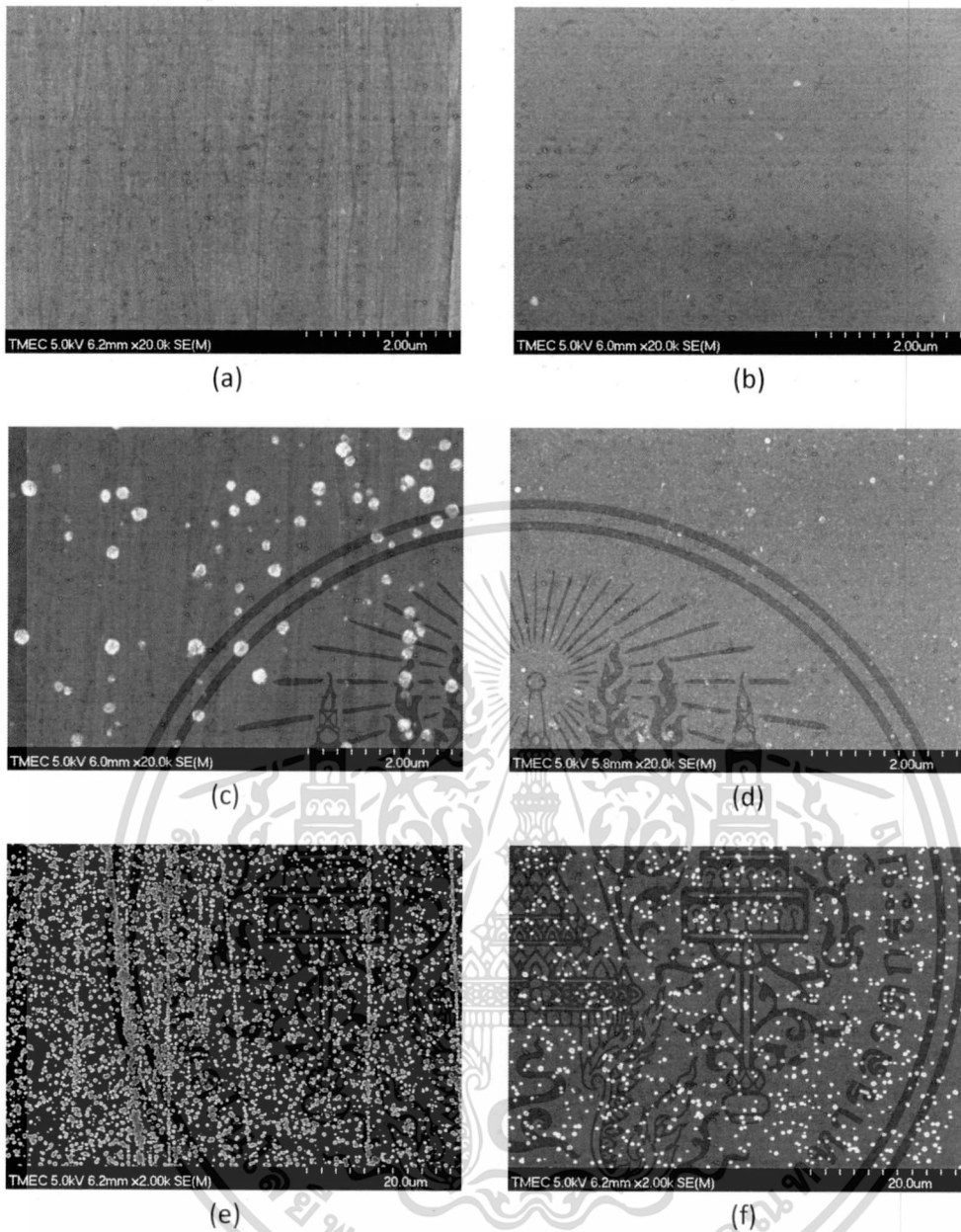
จากกราฟแสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราการไหลของมีเทนเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 3 sccm ทั้งอัตราส่วนของ CH radicals และ  $\text{C}_2$  ที่เทียบกับ  $\text{H}\gamma$  มีค่าเพิ่ม แต่เมื่ออัตราการไหลของมีเทนเพิ่มขึ้นอีก พบว่าอัตราส่วนของ CH(B-X) และ  $\text{C}_2(\text{c-a})$  ที่เทียบกับ  $\text{H}\gamma$  มีค่าลดลง ในขณะที่ อัตราส่วนของ CH(A-X) และ  $\text{C}_2(\text{d-a})$  ที่เทียบกับ  $\text{H}\gamma$  มีค่าเพิ่มขึ้นค่อนข้างเป็นเชิงเส้นกับอัตราการไหลของมีเทน จากการทดลองนี้แสดงให้เห็นเมื่อความเข้มข้นของมีเทนในแหล่งกำเนิดพลาสมามากขึ้นส่งผลทำให้ อัตราส่วนของ CH(A-X) และ  $\text{C}_2(\text{d-a})$  ที่เทียบกับ  $\text{H}\gamma$  มีค่าเพิ่มขึ้น โดยผลของมีเทนที่มีต่อลักษณะของฟิล์มที่ปลูกได้แสดงไว้ในหัวข้อย่อยที่ 4.3

#### 4.2 การเตรียมพื้นผิว

สำหรับการเตรียมพื้นผิวของฐานรองเพื่อทำให้เกิดจุดบกพร่องบนพื้นผิวนั้นทำได้โดยการขัดพื้นผิวของฐานรองด้วยผงขัดเพชร กระบวนการเตรียมพื้นผิวนำมาใช้กับงานวิจัยมีอยู่ 2 วิธี คือ การขัดพื้นผิวด้วยผงขัดเพชรด้วยมือ กับ การขัดพื้นผิวด้วยผงขัดเพชรโดยใช้อัลตราโซนิก การเตรียมพื้นผิวด้วยการขัดผงเพชรด้วยมือ นั้น ทำได้โดยโรยผงเพชรลงบนพื้นผิวพร้อมกันกับหยด isopropyl แล้วทำการขัดเป็นในเป็นแนวเดียวกันตลอดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง สำหรับการขัดพื้นผิวด้วยการใช้อัลตราโซนิก ทำโดยนำแผ่นซิลิกอนที่ต้องการขัดนำไปใส่ในบีกเกอร์ที่มีผงขัดเพชรผสมอยู่กับ isopropyl แล้วจึงนำไปเขย่าด้วยอัลตราโซนิกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากจบกระบวนการเตรียมพื้นผิวเสร็จสิ้นลง แผ่นซิลิกอนจะถูกนำไปทำความสะอาดตามขั้นตอนการทำสะอาดระดับมาตรฐานสำหรับสารกึ่งตัวนำก่อนที่จะนำไปใช้งาน

ลักษณะพื้นผิวของแผ่นซิลิกอนหลักจากผ่านกระบวนการเตรียมพื้นผิวที่ผ่านกระบวนการเตรียมพื้นผิวด้วยกระบวนการทั้งสองก่อนไปใช้งานแสดงดังภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 16 (a)-(b) และ การเรียงตัวของเม็ดผลึกเพชรบนพื้นผิวที่ผ่านกระบวนการจัดเตรียมพื้นผิวทั้ง 2 วิธี หลังจากผ่านกระบวนการปลูกฟิล์มเป็นระยะเวลา 45 และ 60 นาที แสดงดังภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 16(d) – (f)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 16 ผลของการเตรียมพื้นผิวที่มีต่อลักษณะการเกิดนิวคลีไอเซชัน

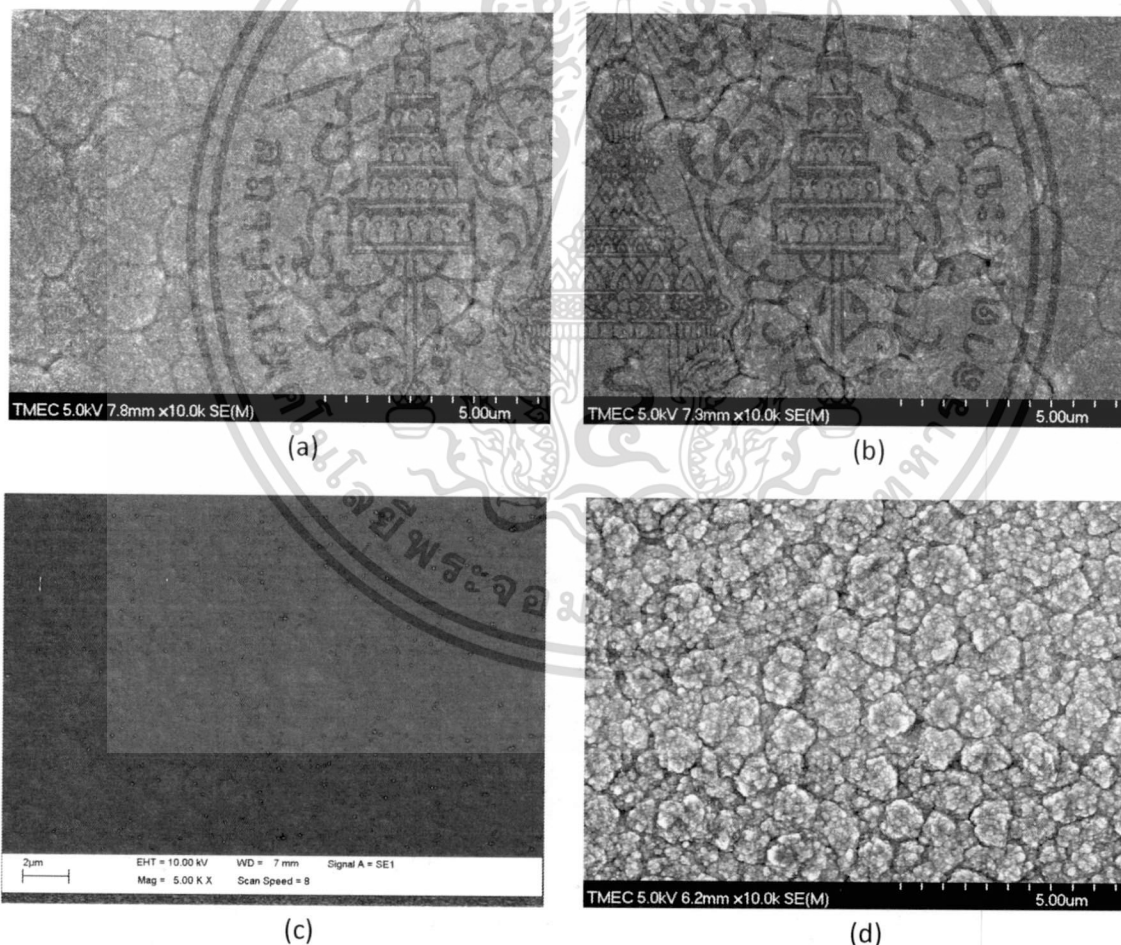
- (a) ลักษณะพื้นผิวที่ผ่านกระบวนการเตรียมพื้นผิวด้วยมือเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง
- (b) ลักษณะพื้นผิวที่ผ่านกระบวนการเตรียมพื้นผิวด้วยการเขย่าด้วยอัลตราโซนิกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- (c) การเรียงตัวของเม็ดผลึกบนพื้นผิวที่ถูกขัดโดยใช้มือ หลังจากผ่านกระบวนการปลูกฟิล์มเป็นเวลา 45 นาที
- (d) การเรียงตัวของเม็ดผลึกบนพื้นผิวที่ถูกขัดโดยอัลตราโซนิก หลังจากผ่านการปลูกฟิล์มเป็นเวลา 45 นาที
- (e) การเรียงตัวของเม็ดผลึกบนพื้นผิวที่ถูกขัดโดยใช้มือ หลังจากผ่านกระบวนการปลูกฟิล์มเป็นเวลา 60 นาที
- (f) การเรียงตัวของเม็ดผลึกบนพื้นผิวที่ถูกขัดโดยอัลตราโซนิก หลังจากผ่านการปลูกฟิล์มเป็นเวลา 60 นาที

จากรูปแสดงให้เห็นว่า การเตรียมพื้นผิวด้วยการขัดพื้นผิวด้วยผงเพชรโดยใช้มือและขัดตามแนวเดียวกันตลอดนั้นจะทำให้เกิดรอยขีดข่วนเป็นทางยาวดั่งรูป และ ตามรอยขีดข่วนที่ลึกมากนั้น จะมีอัตราการเกิดเม็ดผลึกเพชรค่อนข้าง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หนาแน่นกว่าบริเวณอื่น ๆ ในขณะที่การเตรียมพื้นผิวด้วยการขัดด้วยผงเพชรโดยใช้อัลตราโซนิกนั้น จะพบว่า พื้นผิวมีรอยขีดข่วนเป็นจุดเล็ก ๆ กระจายทั่วไปบนพื้นผิว ซึ่งเมื่อนำพื้นผิวดังกล่าวนี้ไปใช้งานก็พบว่าการเกิดเม็ดผลึกเพชรก็อย่างกระจายทั่วไปบนพื้นผิวเช่นเดียวกับลักษณะของรอยขีดข่วน โดยรายละเอียดขั้นตอนการเตรียมพื้นผิวรวมทั้งผลของวิธีการเตรียมพื้นผิวที่มีนิวคลีเอชันของกระบวนการปลูกฟิล์มและผลของฟิล์มที่ได้นั้น ได้กล่าวไว้ในผลงานตีพิมพ์ในหัวข้อ "Effect of Abrasion Methods on Nucleation Density for Growing of Diamond Thin Films by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" ซึ่งได้แนบไว้ในภาคผนวกของรายงานฉบับนี้

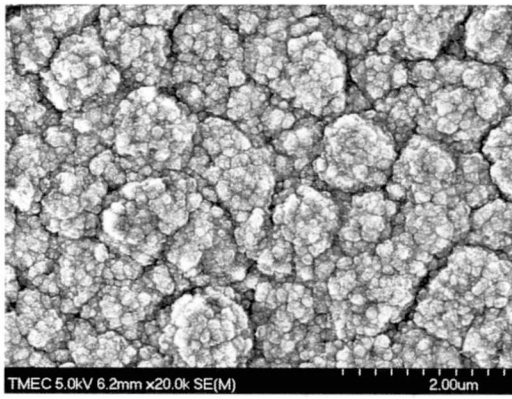
### 4.3 การวิเคราะห์ผลของฟิล์มด้วย FE-SEM และ Raman

ในการประเมินหรือตรวจวัดลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของฟิล์มบางเพชรนั้นสามารถทำได้โดยใช้ FE-SEM และ Raman spectroscopy เนื่องจากอัตราส่วนระหว่างมีเทนกับไฮโดรเจน เป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่สำคัญและมีผลต่อการกำหนดคุณภาพและสภาพพื้นผิวของฟิล์มบางที่ได้เป็นอย่างมาก ในเบื้องต้นนี้จึงได้ทำการปลูกฟิล์มที่อัตราส่วนของ  $\text{CH}_4$  กับ  $\text{H}_2$  ต่างกัน 4 ค่า ด้วยกัน คือ 4.2% , 4.0% , 3.0% และ 1.5% ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่ได้แสดงดังรูปที่ 17

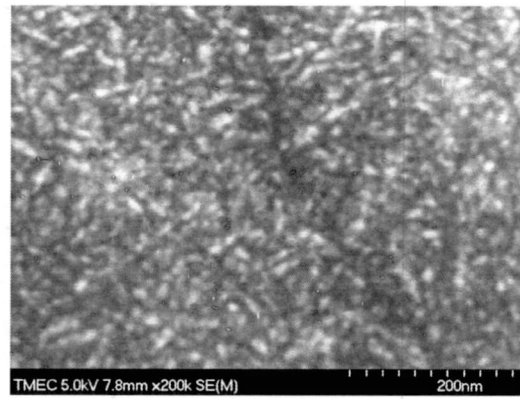


รูปที่ 17 ผลของอัตราส่วนมีเทนที่มีต่อขนาดเกรน (a) 4.2% (b) 4.0% (c) 3.0% และ (d) 1.5%

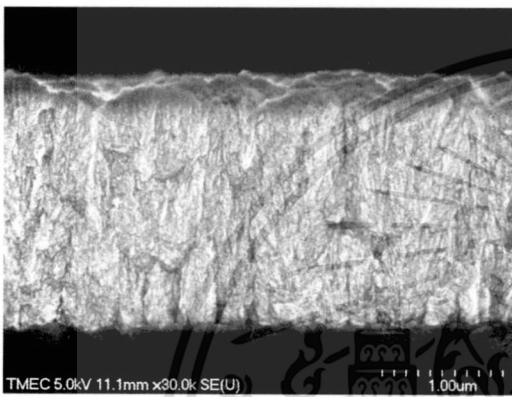
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a)



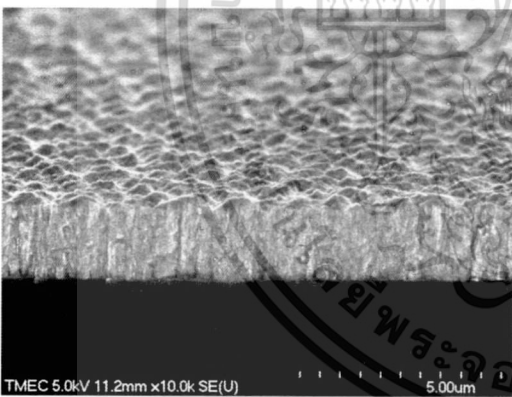
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

รูปที่ 18 ขนาดเกรนของผลึกฟิล์มเพชรที่ลดลงเมื่ออัตราส่วนของมีเทนเพิ่มจาก 1.5% เป็น 4.2%

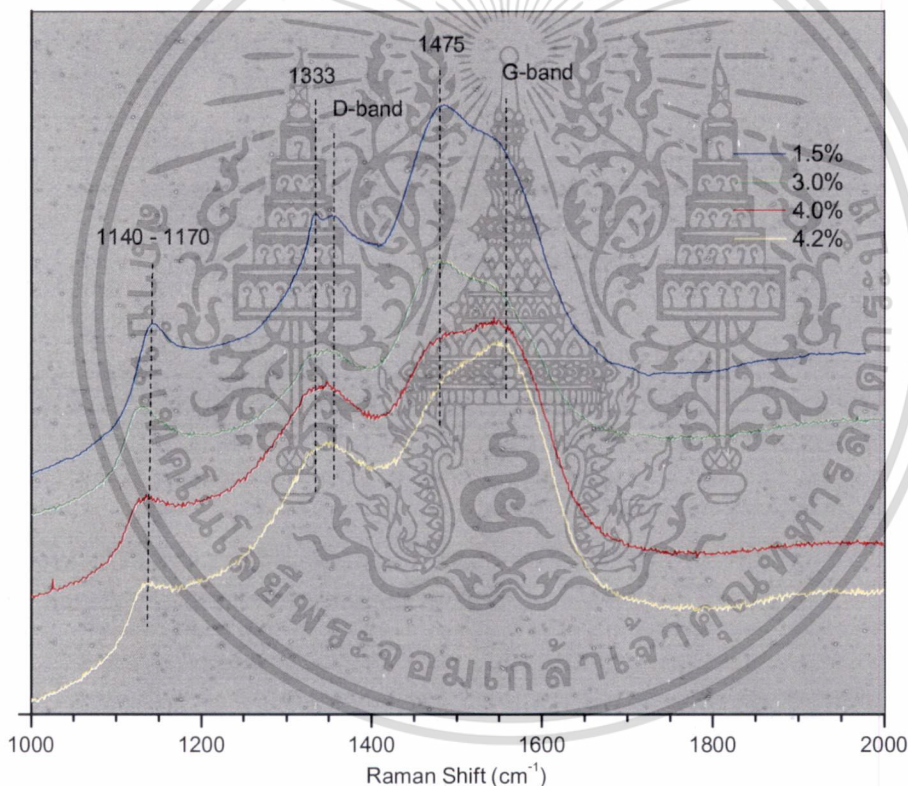
จากรูปที่ 17 สังเกตเห็นได้ว่า เมื่ออัตราส่วนของมีเทนลดลงส่งผลทำให้เกรนของผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น ผลของอัตราส่วนของมีเทนมีต่อขนาดเกรนเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่ออัตราส่วนลดลงจาก 4.2% เหลือเพียง 1.5% เท่านั้น ดังภาพถ่ายขยายดังรูปที่ 18 (a) และ (b) ซึ่งสำหรับฟิล์มที่ปลูกอัตราส่วนของมีเทน 4.2% นั้น พบว่า ถึงแม้ขยายภาพด้วยกำลังขยายสูงถึง 200k เท่า นั้นยังพบว่าพื้นผิวยังมีความเรียบอยู่ และ เมื่อถ่ายภาพตัดขวางเห็นได้ว่า โครงสร้างของผลึกจะเปลี่ยนจาก grainy structure ไปเป็น columnar structure เมื่ออัตราส่วนมีเทนลดลงจาก 4.2 เป็น 1.5% ดังแสดงรูปที่ 18 (c) – (f) ซึ่งสาเหตุของการเปลี่ยนขนาดเกรนและโครงสร้างผลึกเกิดเนื่องจากอัตราส่วนของอนุภาคภายใน

ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลาสติกเปลี่ยนไปเมื่ออัตราส่วนของมีเทนเปลี่ยนไปนั่นเอง ซึ่งได้กล่าวรายละเอียดไว้ในหัวข้อที่ 4.1 การเปลี่ยนอัตราส่วนของมีเทนนี้จึงเป็นปัจจัยและวิธีการหนึ่งที่จะสามารถกำหนดขนาดเกรนของฟิล์มให้มีขนาดตั้งแต่ระดับ microcrystalline structure จนถึง ระดับ nanocrystalline structure ได้

สำหรับองค์ประกอบของฟิล์มซึ่งวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy นั้น แสดงดังรูปที่ 19 ในการวิเคราะห์ผลของฟิล์มเพชรด้วย Raman Scattering นั้นจะมีพีคที่สำคัญอยู่ด้วยกัน 4 ตำแหน่งด้วยกัน คือ

- ตำแหน่งพีคแสดงความเป็นผลึกเพชร :  $1333\text{ cm}^{-1}$
- ตำแหน่งพีคแสดงความเป็นแกรไฟต์มีอยู่ด้วยกัน 2 พีค คือ
  - o แถบกว้างที่ตำแหน่งสูงสุด  $1350\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเรียกว่า D graphite band
  - o แถบกว้างที่ตำแหน่งสูงสุด  $1580\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเรียกว่า G graphite band
- ตำแหน่ง  $1140\text{ cm}^{-1}$  และ  $1475\text{ cm}^{-1}$  จะเกิดขึ้นกับ nano crystalline diamond (NCD)



รูปที่ 19 ผลของอัตราส่วนของมีเทนที่มีต่อ Raman spectra ของฟิล์มบางเพชรซึ่งแสดงดังรูปที่ 17

จาก Raman spectra เห็นได้ว่า เมื่ออัตราส่วนของมีเทนมีค่าเป็น 4.2 % จะเกิดแถบกว้างซึ่งมีจุดกึ่งกลางที่ตำแหน่งสูงสุด  $1350\text{ cm}^{-1}$  และ  $1580\text{ cm}^{-1}$  และ แถบกว้างบริเวณ  $1140 - 1170\text{ cm}^{-1}$  แสดงความเป็นผลึกนาโน และเมื่อลดอัตราส่วนของมีเทนลงเหลือเป็น 3.0% แถบกว้างที่ตำแหน่ง  $1580\text{ cm}^{-1}$  จะเริ่มลดลง ที่ตำแหน่ง  $1585\text{ cm}^{-1}$  หรือ D peak นี้ จะมีความสัมพันธ์กับขนาดเกรนของผลึกแกรไฟต์ แต่จะเกิดพีคแสดงความเป็นผลึกเพชรนาโนที่  $1475\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงว่า สัดส่วน  $sp^2$  content ในเนื้อฟิล์มมีค่าลดลง และเมื่อลดอัตราส่วนของมีเทนลดอีกเหลือเป็น 1.5% จะพบว่าเกิดพีคแสดงความเป็นเพชร ( $sp^3$  content) ที่ตำแหน่ง  $1333\text{ cm}^{-1}$

ไม่ว่าการนี้ใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการดำเนินงาน

การดำเนินงานภายใต้โครงการวิจัย เรื่อง การสังเคราะห์ฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกตะกอนไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่ไมโครเวฟ (MPECVD) ได้ทำการสร้างและพัฒนาระบบการปลูกฟิล์มเพชรด้วยเทคนิคการตกตะกอนไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมาที่ความถี่ไมโครเวฟ โดยใช้แมกเนตรอนขนาด 900 W ซึ่งเป็นอุปกรณ์ชิ้นหนึ่งของเตาไมโครเวฟเป็นแหล่งกำเนิดคลื่นความถี่ 2.45 GHz คลื่นไมโครเวฟจะแพร่ไปตามท่อนำคลื่นสี่เหลี่ยม และ ถูกเปลี่ยนโหมดด้วยท่อนำคลื่นรูปทรงกระบอก แล้วจะเคลื่อนที่เข้าสู่ plasma chamber พลังงานของคลื่นจะถูกดูดกลืนโดยอิเล็กตรอน การแตกตัวของก๊าซภายใน plasma chamber เกิดขึ้นได้จากการถ่ายเทพลังงานของอิเล็กตรอนให้กับอะตอมของก๊าซ

เพื่อให้แมกเนตรอนจ่ายกำลังงานได้เต็มประสิทธิภาพ ยังได้ทำการปรับปรุงแหล่งจ่ายกำลังงานของแมกเนตรอนรวมทั้งระบบทั้งหมดที่ได้วางไว้บนโต๊ะที่มีอยู่ภายในห้องปฏิบัติการ ซึ่งส่งผลต่อความไม่สะดวกในการทำงานนั้น ได้ทำการย้ายเข้าประกอบเป็นชุดบน Aluminum Profile พร้อมทั้งออกแบบระบบการจับยึดและขับเคลื่อน based plated เพื่อความสะดวกในการใช้งาน นอกจากนี้ยังได้ทำการปรับปรุงวิธีการนำก๊าซเข้าสู่ระบบเพื่อควบคุมความสม่ำเสมอของการเกิดฟิล์มบนฐานรอง

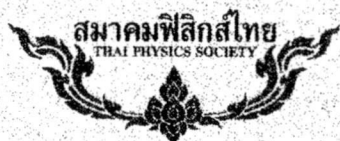
สำหรับฟิล์มเพชรที่ได้ทำการปลูกขึ้นด้วยระบบ plasma CVD ที่สร้างขึ้นนี้ ได้ทำการปลูกลงบนฐานรองที่เป็นแผ่นซิลิกอน ความร้อนของฐานรองเกิดขึ้นเนื่องจากการเหนี่ยวนำของคลื่นไมโครเวฟร่วมกับการเคลื่อนที่เข้าชนของอนุภาคไอออนภายในแหล่งกำเนิดพลาสมา ซึ่งพบว่าเมื่อถ้าวัดคลื่นไมโครเวฟถูกดูดกลืนถึง 720 W จะส่งผลทำให้ฐานรองมีอุณหภูมิสูงมากกว่า 850°C ซึ่งจะถูกวัดด้วย K type thermocouple ก๊าซที่เป็นก๊าซนำนั้นจะใช้เป็นก๊าซมีเทน โดยจะถูกเจือจางเข้ากับก๊าซไฮโดรเจน อัตราการไหลของก๊าซจะถูกควบคุมด้วย mass flow controller กำลังงานงานของคลื่นไมโครเวฟทั้งที่ถูกดูดกลืนและสะท้อนกับเข้าสู่แมกเนตรอนจะถูกวัดด้วย power meter การปรับ impedance matching ปรับได้โดยใช้ Automatic Three Stub Tuner ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของอนุภาคที่เกิดจากการแตกตัวของมีเทนและไฮโดรเจนจะถูกวัดโดยใช้เทคนิค OES

เพื่อให้กระบวนการนิวคลีเอชันเกิดขึ้นในอัตราที่สูง พื้นผิวของฐานรองจะผ่านกระบวนการกำจัดเตรียมพื้นผิว โดยกระบวนการนี้จะทำให้เกิดรอยขีดข่วน ส่งผลทำให้เกิด vacant site ซึ่งทำได้ด้วยการขัดด้วยผงขัดเพชร โดยใช้มือและ ด้วยอัลตราโซนิก นอกจากนี้ยังพบว่า อัตราส่วนผสมระหว่างก๊าซมีเทนกับก๊าซไฮโดรเจนเป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่ส่งผลต่อทั้งขนาดของเกรนและองค์ประกอบของคาร์บอนที่มีอยู่ในเนื้อฟิล์ม ซึ่งจากการทดลองพบว่า เมื่ออัตราส่วนผสมระหว่างมีเทนกับไฮโดรเจนมีค่ามากขึ้นจะส่งผลขนาดเกรนมีขนาดลดลง ในขณะที่องค์ประกอบคาร์บอน  $sp^3$  ก็ลดลงด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



# Thai Journal of Physics

## Series 5

SPC 2009

for Dynamic Society

Cha-am  
Phetchburi, Thailand  
March 19–21, 2009

*Editors*

**V. Amornkitbamrung**

**P. Wanichapichart**

**T. Osotchan**

**P. Songsiriritthigul**

**S. Pimanpang**

**S. Ouantrai**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## EFFECT OF ABRASION METHODS ON NUCLEATION DENSITY FOR GROWING OF DIAMOND THIN FILMS BY MICROWAVE PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

S.T. Khlayboonme\* and W. Thowladda

*Laser and Surface Physics Research Laboratory, Department of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 10520, Thailand*

### Abstract

Diamond thin films were deposited on p-type Si(100) wafers by Bell-jar type microwave plasma enhanced chemical vapor deposition using a gas mixture of  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  (1.5:200 sccm). Deposition was carried out at pressure ranging from 110 - 130 mbar while microwave input power ranged from 650 - 700 W resulting in substrate temperature between 790 °C and 810 °C. In order to examine the effect of pretreatment on the film formation, two methods of substrate-surface abrasion were performed. The substrate surfaces were pretreated with diamond powder by the following two methods: scratching with 1–3  $\mu\text{m}$ -sized diamond powder suspended in isopropyl by ultrasonication and scratching with 0.2–0.5  $\mu\text{m}$ -sized diamond powder by hand. The effect of surface pretreatment on nucleation density and surface morphology were investigated by optical microscope and field emission scanning electron microscope. The results show that the hand-scratching pretreatment can enhance more nucleation than ultrasonic-scratching. The results also reveal that, after 2 hours deposition, continuous diamond films can be formed on the hand-scratched pretreated surface. Film quality was investigated by means of micro-Raman spectroscopy presenting the characteristic diamond peak at 1333  $\text{cm}^{-1}$ . The XRD pattern reveals the presence of diamond (111) and (220) crystallographic planes.

### 1. INTRODUCTION

In respect of materials science and engineering, diamond film is one of the most attractive materials because of its extreme properties. The unique properties of diamond have led to increasing interest in the growth of diamond film [1].

Synthesis of diamond at low temperatures is even more challenging because of the difficulties in the nucleation and growth. Microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) is the most widely used technique to grow diamond thin films [2]. Various carbon-containing gases diluted with  $\text{H}_2$  are being used to deposit these films.

It is known that nucleation is a first process and critical step of CVD diamond growth. The nucleation occur with very low probability on non-diamond substrates[3]. The biggest problem of diamond film deposited on mirror-polished nondiamond substrate is that it is more difficult for diamond nucleation due to its higher surface free energy(6-9J/m<sup>2</sup> for low-index faces) than for heterosubstrate[4] and also the relatively low sticking probability of the precursor of diamond nucleation. Therefore, the diamond nucleation density on nondiamond substrate without pretreatment is very low. In order to enhance the diamond nucleation density on heterosubstrates, many pretreatment methods have been developed[4-6].

Due to the nucleation is a key process in CVD diamond deposition, this paper is focused on the effects of scratching

methods on diamond nucleation. Diamond films were synthesized on silicon substrates by means of MPECVD. Three kinds of mirror-polished Si wafer surface were used: non-scratching, ultrasonication in diamond powder suspended in isopropyl and scratching with diamond powder by hand. The nucleation density and nucleation size which are associated with different pretreatments of silicon substrates are presented and discussed in this paper.

### 2. EXPERIMENTAL

#### 2.1 System configuration

A schematic illustration of the experimental apparatus is shown in Fig. 1. A quartz bell jar of 45 mm diameter was used as the deposition chamber. The chamber was placed on a stainless steel base plate attached to the end of cylindrical waveguide. The 800 W, 2.45 GHz magnetron source was coupled to the standard WR340 rectangular waveguide. A 3-stub tuner and power meter are included on the section of waveguide. The mode converter being a section of cylindrical waveguide couples microwave energy into the deposition chamber by means of an antenna.

The chamber was evacuated by a mechanical pump equipped to one port on the base plate. The substrate was placed on the quartz substrate holder in the chamber. The microwave induction heating and the plasma-gas collisions were responsible for the substrate heating without external heater. Substrate temperature was measured by a K-type thermocouple which was fixed at the back of the substrate. Methane and hydrogen gas flow rate were accurately controlled by mass flow controllers.

\*Corresponding author. E-mail: kktipawa@kmitl.ac.th

## 2.2 Sample preparation

Mirror-polished p-type (100)Si, approximately  $15 \times 25 \text{ mm}^2$  in size, was used as substrates. Prior to the surface pretreatments, the substrate surface was first carefully cleaned in a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution to remove organic contaminations. After the pretreatments, the substrate was then immersed in a diluted HF for 2 minutes and followed by a de-ionized water rinse to remove native oxide layer. Finally, the substrate was cleaned with acetone and methanol under ultrasonic agitation for 15 minutes to ensure that the polishing particles were completely removed. After that the substrate was blown dried with high purity nitrogen and introduced into the deposition chamber.

In this work, the substrate surfaces were pretreated with two different methods: ultrasonic-scratching and hand-scratching. By ultrasonic-scratching, the substrates were agitated in an ultrasonic bath containing isopropyl in which a small amount of diamond powder with particle size of 1–3  $\mu\text{m}$  was suspended, for 90 minutes. By hand-scratching, the substrates were polished by hand with diamond powder of 0.2–0.5  $\mu\text{m}$  particle size for 45 minutes.

After the chamber was evacuated to a pressure of  $5 \times 10^{-3}$  mbar, the substrates were etched *in situ* in hydrogen microwave plasma for 20 minutes to remove the native surface oxide layer. Then a gas mixture of  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  with flow rates of 1.5 and 200 sccm, respectively, was introduced into the deposition chamber maintained at pressure ranging from 110–130 mbar. The microwave power was maintained at 650–700 W resulting in the substrate temperature between 790 °C and 800 °C. The formations of diamond nuclei were observed after 15, 30, 60 and 120 minutes depositions.

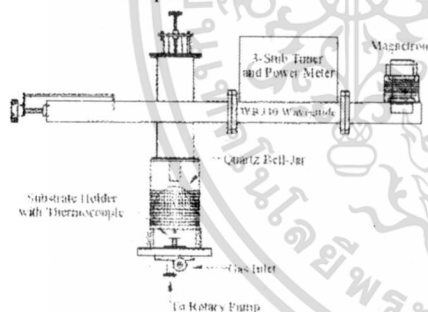


FIGURE 1. Laboratory-made MPECVD System.

## 2.3 Surface analyses

The effects of scratching methods on diamond nucleation and the surface morphology of the diamond films were examined by an optical microscope and Hitachi S-4700 field emission scanning electron microscope (FE-SEM). Nucleation densities were estimated by counting the number of nuclei from FE-SEM images. The average diamond grain size of each diamond film, which was extracted from more than 400 particles, was also determined by FE-SEM. The diamond film quality was evaluated with micro-Raman spectroscopy excited by 488 nm line of an argon ion laser. The crystal quality was investigated by X-ray diffractometer (XRD).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Effects of abrasion methods on surface morphology

In Fig. 2 optical microscope images of the flaws on surfaces pretreated by hand-scratching and ultrasonic-scratching are shown. The surface flaws on the pretreated Si substrates are classified into dents and scratches. The sharp-edged dents sporadically appear on the surfaces which were polished with 1–3  $\mu\text{m}$ -sized diamond powder in ultrasonic bath.

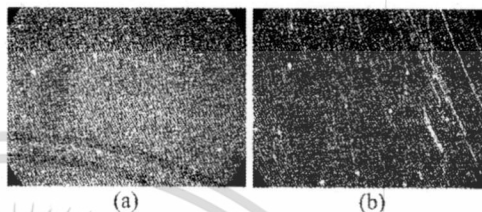


FIGURE 2. Optical microscope images of pretreated surface morphologies of Si substrate (a) Ultrasonic-scratching (b) Hand-scratching

The sharp, narrow, deep, long scratches sporadically appear on the surfaces which were polished with 0.2–0.5  $\mu\text{m}$ -sized diamond powder by hand, and dull-edged dents are also sporadically present.

### 3.2 Deposition time dependence of diamond nucleation density

Fig. 3 shows the SEM images of diamond nuclei after 15, 30, and 60 minutes depositions, respectively, onto the (100) silicon substrates. The substrates in Fig. 3(a)–(c) were pretreated with diamond powder of 1–3  $\mu\text{m}$  particle size in an ultrasonic bath, and meanwhile the substrates in Fig. 3(d)–(f) were pretreated with diamond powder of 0.2–0.5  $\mu\text{m}$  particle size by hand scratching. The nuclei density and particle size were estimated from the SEM micrographs.

The nucleation density and the average particle size as a function of deposition time are illustrated in Fig. 4. The nuclei density after 15 minutes depositions is about  $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  onto the both methods of pretreated surfaces. After 30 minutes deposition onto the ultrasonic pretreated substrate, the nucleation density decreases rapidly to  $9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  and slightly lowers after 60 minutes deposition. Whereas the nucleation density after 30 minutes deposition onto the hand-scratching pretreated substrate decreases to  $7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  before decreases to  $1.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  after 60 minutes deposition.

The SEM images also reveal that the nuclei particle size increases with deposition time. After 15 minutes the particle size was found to be 40 nm on the both of methods of pretreated surfaces. The particle sizes on the ultrasonic pretreated surface increase to 200 and 400 nm after 30 and 60 minutes depositions, respectively. Whereas the nuclei on the hand-scratching pretreated surface were slightly smaller in particle size.

The accretion of particle size meanwhile decreasing in nucleation density reveals the diffusion of nuclei on the surface and the merging of particles simultaneously takes place. Diffusion coefficient of the surface is affected by the

surface topography. The effect of the pretreatment methods on substrate morphology is that hand-scratching can create larger of defect and greater damage having sharper edges and deeper scratches than ultrasonic-scratching. Therefore, the hand-scratching pretreated surface provides more high-energy nucleation sites or active sites and affects higher sticking probability to the precursor of the diamond nucleation.

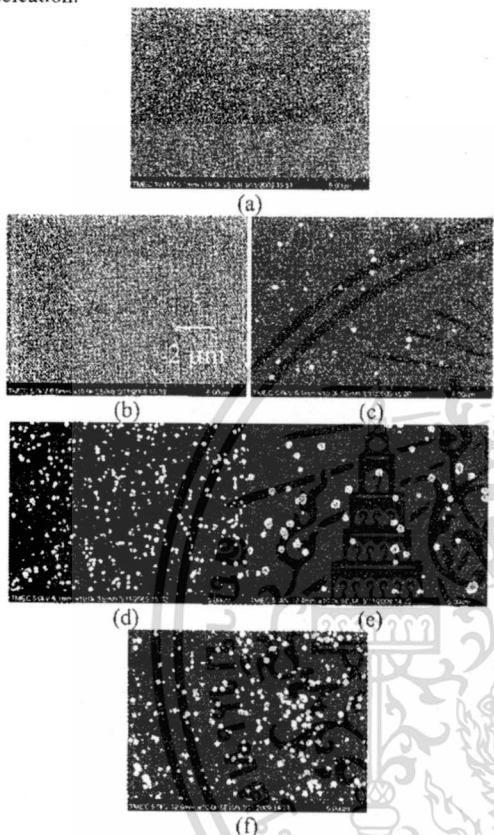


FIGURE 3. Time dependence of nucleation density on Si(100) surface abraded with diamond powder in ultrasonic bath; ((a)–(c)) and by hand-scratching; ((d)–(f)) at different deposition times: (a) and (d) : 15 min, (b) and (e) : 30 min, (c) and (f) : 60 min.

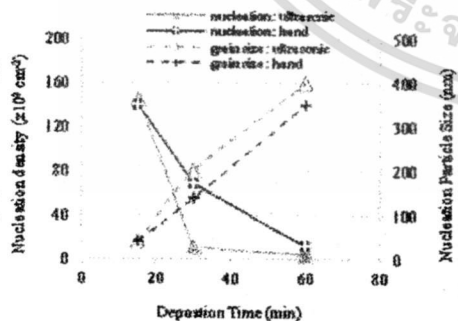


FIGURE 4. Effects of deposition time on the nucleation density and nucleation size of diamond films.

### 3.3 Diamond thin film on silicon substrate

After 2 hours deposition, it was found that the continuous diamond thin films cannot be formed onto the ultrasonic-scratching surface. The isolated diamond crystallites approximately diameter of 500 nm only appear on the surface. This gives rise to either poor adhesion of diamond film coating or less surface energy on the surface. In contrast, it was found that the continuous diamond thin films can be formed onto the hand-scratching pretreated surface after 2 hours deposition as shown in Fig. 5(a). Diamond particles size is more than 500 nm diameter and isolated diamond particles also appear in some region on the surface as shown in Fig. 5(b).

The Raman spectrum of 2 μm thick diamond film after 6 hours deposition onto hand-scratching pretreated Si surface as shown in Fig. 6 clearly demonstrates the presence of the peak at 1333 cm<sup>-1</sup> which is the characteristic peak of bulk diamond rising from sp<sup>3</sup> bond. The 1356 and 1553 cm<sup>-1</sup> peaks are from sp<sup>2</sup> bonds and are commonly known as the D and G modes of graphite respectively [7]. The 1480 cm<sup>-1</sup> peak is from the scattering of the diamond-like mode with sp<sup>3</sup> bond. The 1142 cm<sup>-1</sup> peak is assigned to trans-polyacetylene segments at grain boundaries[8]. The crystal quality of the film was evaluated by XRD. Fig. 7 shows the XRD pattern of this diamond film. The pattern shows the presence of diamond (111) and (220) crystallographic planes.

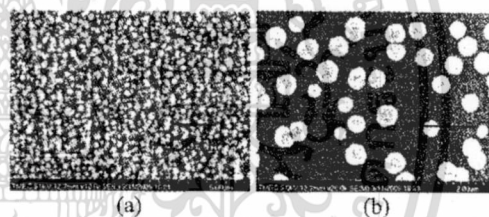


FIGURE 5. Surface morphology (a) and isolated diamond particle (b) after 2 hours deposition onto the hand-scratching pretreated surface.

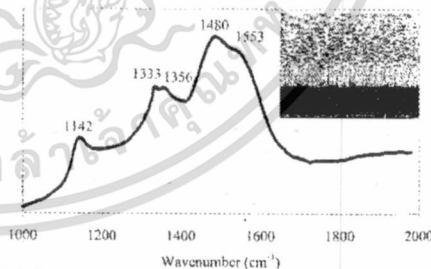


FIGURE 6. Raman spectrum of diamond thin film, inset shows SEM image morphology cross-section of the film after deposition time of 6 hours.

Surface abrasion is a necessary step in the creation of nucleation site for diamond films growth on mirror-polished substrate. Without abrasion, it was found that the nucleation on the surface was barely discovered by FE-SEM.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

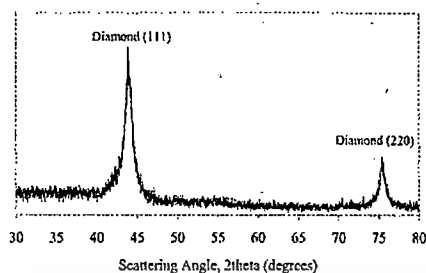


FIGURE 7. XRD pattern of the diamond film.

#### 4. CONCLUSION

The nucleation enhancement applied in this work is based on the use of two different ex-situ pretreatments of mirror-polish silicon substrates. The two different pretreatment methods are as follows: ultrasonic-scratching and hand-scratching. The time dependence studies indicate that the nucleation decreases and particle size increases due to the surface diffusion and the merging of the nucleated particle. SEM, Raman and XRD results indicate that a

diamond film with a thickness of 2  $\mu\text{m}$  and high quality has been obtained. This should provide a guideline for research on the diamond film growth by MPECVD.

#### REFERENCES

- [1] C.P. Klages, *Appl. Phys. A* 56, 513 (1993)
- [2] H. Liu, D.S. Dandy, *Diamond chemical vapor deposition: nucleation and early growth stages*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1995).
- [3] S.T. Lee, Z. Lin, X. Jiang, *Materials Science and Engineering* 25(1999) 123-154.
- [4] K. Byrappa, T. Obachi, *Crystal Growth Technology*, William Andrew Inc., Norwich, New York, USA (2003).
- [5] H. Liu, D.D. Dandy, *Diamond and Related Materials* 4 (1995) 1173
- [6] T. Hao, C. Shi, *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 465
- [7] Rajalakshmi, M., Arora, A. K., Bendre, B. S. et al., *J. Appl. Phys.*, 2000, 87(5): 2445–2448.
- [8] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 121-405.

## เอกสารอ้างอิง

- [1] FP Bundy, HT Hall, HM Strong, RH Wentorf. *Nature* 176:51, 1955.
- [2] S Matsumoto, Y Sato, M Kamo, N Setaka. *Jpn J Appl Phys Part 2* 21:L183, 1982.
- [3] S Matsumoto, Y Sato, M Tsutsumi, N Setaka. *J Mater Sci* 17:3106, 1982.
- [4] M Kamo, Y Sato, S Matsumoto, S Setaka. *J Cryst Growth* 62:642, 1983.
- [5] Y Matsui, S Matsumoto, N Setaka. *J Mater Sci Lett* 2:532, 1983.
- [6] E Hyman, K Tsang, A Drobot, B Lane, J Casey, R Post. *J Vac Sci Technol A* 12:1474, 1994.
- [7] SJ Harris, AM Weiner, TA Perry. *J Appl. Phys* 70:1385, 1991.
- [8] RA Bauer, NM Sbrockey, WE Brower Jr. *J Mater Res* 8:2858, 1993.
- [9] BR Stoner, BE Williams, SD Wolter, K Nishimura, JT Glass. *J Mater Res* 7: 257, 1992.
- [10] O. Topon, V. Amornkitbamrung and T. Burinprakhon, *New Diamond and Frontier Carbon Technol.*, vol.17 No.5 p 221-229, 2007.
- [11] BR Stoner, GHM Ma, SD Wolter, JT Glass. *Phys Rev B* 45:11067, 1992.
- [12] Y Hayashi, W Drawl, R Messier. *Jpn J Appl Phys* 31:L193, 1992.
- [13] S Haq, JA Savage, DL Tunnicliffe. In Y Tzeng, M Yoshikawa, M Murakawa, A Feldman, eds. *Applications of Diamond Films and Related Materials*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991, p 405.
- [14] JW Kim, YJ Baik, KY Eun. In: Y Tzeng, M Yoshikawa, M Murakawa, A Feldman, eds. *Applications of Diamond Films and Related Materials*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991, p 399.
- [15] S. Iizuka, G. Nishimura, R. Ikada and H. Yamaguch, *Diamond and Relat. Mater.*14:279, 2005.
- [16] D Kim, H Lee, J Lee. *J Mater Res* 28:6704, 1993.
- [17] JJ Chang, D Mantei, R Vuppuladhadiam, HE Jackson. *Appl Phys Lett* 59:1170, 1991.
- [18] RC Hyer, M Green, KK Mishra, SC Sharma. *J Mater Sci Lett* 10:515, 1991.
- [19] H. C. Barshilia, B. R. Mehta, and V. D. Vankar. *J. Mater. Res.*, 11:4, 1996
- [20] A.N. Obratsova, A.A. Zolotukhina, A.O. Ustinova, A.P. Volkova, Yu.P. Svirko. *Carbon* 41. CO1-839, 2003
- [21] R. Crisnar, M. Giovanni and R. Henry, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, 7:145, 2006.
- [22] H. Zhou, J. Watanabe, M. Miyake, A. Ogino, M. Nagatsu and R. Zhan, *Diamond and Relat. Mater.* 16:675, 2007.
- [23] Q. Liang, C.Y. Chin, J. Lai, C. Yan, Y. Meng, H. Mao and R.J. Hemley, *Appl. Phys. Lett.*, 94:024103, 2009.
- [24] A. Chingsungnoen, J.I.B. Wilson and V. Amornkitbamrung, *Plasma Source Sci. Technol.* 16:434, 2007