

人造鑽石的合成及應用

鑽石是一種外形璀璨亮麗、質地堅硬的寶石，常用以象徵永恆的愛情。但是你知道鑽石除了在高壓高溫下天然形成外，還能夠以人工方式在低於大氣壓力下合成並應用到日常生活中嗎？

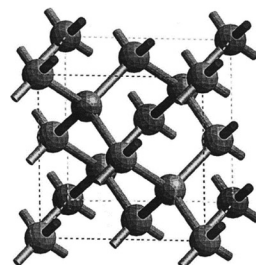
■ 曾永華、陳柏穎、鄭宇明、游銘永

鑽石一詞源自於希臘語「Adamas」，意思是「堅不可摧」。的確，鑽石是已知自然界中硬度最高的物質，在常溫下，除了用另一顆鑽石外，其他的物質都無法刮傷鑽石表面。除此之外，鑽石還有許多優異的物理、化學及光學特性，有些甚至是已知物質中最優異的，像是熱傳導率、聲速、楊氏模數、光折射係數等。

鑽石優異的性質使其應用頗具潛力，舉凡超級磨料、聲學產品、光學產品、生醫應用、航太科技，甚至在半導體工業，鑽石的前景都被看好。然而地球上所能開採到的大顆粒、高品質天然鑽石甚為稀少且昂貴，至於人工高壓高溫下合成的鑽石，則受限於設備能承受高壓的面積，以致無法生產大面積或大顆粒的鑽石。可合成大面積鑽石薄膜的化學氣相沉積技術因而開啟了鑽石研究的大門，鑽石薄膜的製造科技也因而突飛猛進。

鑽石簡介

鑽石的結構 鑽石的礦物學學名是金剛石。我們看到的天然鑽石，都是在地底深處高溫高壓的環境中形成的。鑽石由碳元素所組成，成分跟鉛筆芯—石墨—一樣，不過因鍵結方式不同，以致產生不同的特性。天然鑽石的每個碳元素都連接另外 4 個碳元素，形成 sp^3 鍵結的正四面體，結構無限延伸。由於碳的 4 個電子已分別和緊鄰的 4 個碳原子共用，而沒有多餘的自由電子，因此無法有效導電。常溫下沒有摻雜質的鑽石電阻值很高，是良好的絕緣體。



鑽石的晶格結構

鑽石是已知自然界中硬度最高的物質，它還有許多優異的物理、化學及光學特性，使其應用頗具潛力。

地球上所能開採到的大顆粒、高品質天然鑽石甚為稀少且昂貴，可合成大面積鑽石薄膜的化學氣相沉積技術因而開啟了鑽石研究的大門。

天然鑽石的分類 天然鑽石根據其所含雜質種類與濃度可分為 4 種形態，分別是 I a、I b、II a 及 II b。I a 形態的鑽石大多透明無色或淡黃色，所含的氮雜質濃度最高，約為 10^{20} cm^{-3} ，大約 98% 的天然鑽石都屬於這個形態。I b 形態的鑽石一般呈深黃色或棕色，含氮量約為 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，約占天然鑽石的 0.1%。

II a 形態的鑽石透明無色，純度最高，僅含 10^{18} cm^{-3} 的氮雜質，其熱傳導係數是天然鑽石中最高的，達 26 Watt / K-cm ，且電阻值也在 $10^{12} \Omega\text{-cm}$ 以上，是甚佳的絕緣體，其產量約占天然鑽石的 1.8%。II b 形態的鑽石則呈淡藍色或灰色，所含雜質是硼，濃度約為 10^{17} cm^{-3} 。由於硼比碳少 1 個電子，導致鑽石的電洞濃度增加，因此 II b 形態的鑽石屬 p 型半導體，其電洞移動率約為 $1,500 \text{ cm}^2 / \text{V-sec}$ 。這種形態的鑽石相當稀有，僅占天然鑽石的 0.1%。

人造鑽石的演進

鑽石成分解析 雖然鑽石擁有許多優異的特性，應用的領域也相當廣泛，但高昂的價格令人卻步，因此科學家積極研究如何以人工的方式合成鑽石。1797 年，英國化學家特南特（Smithson Tennant, 1761-1815）在純氧中燃燒鑽石，僅得到二氧化碳氣體與近乎看不到的灰燼，初步證實鑽石僅是由碳元素緊密排列而成。

高溫高壓法製備人造鑽石 19 世紀初，科學家開始模擬鑽石的生長環境，希望藉由高溫高壓的方式合成人造鑽石。蘇格蘭化學家韓內（James B. Hannay, 1855-1931）、法國

化學家摩乙森（Henri Moissan, 1852-1907），以及英國科學家帕森斯（Charles A. Parsons, 1854-1931）等人都做過類似的實驗，可惜都宣告失敗。

直到 1953 年，瑞典通用電機公司的馮普拉屯（Baltzar von Platen, 1898-1984）藉由燃燒劑（過氧化鋇加鎂）所產生的化學反應模擬高溫高壓的環境，成功地在攝氏 2,670 度及 80 ~ 90 Kbar 壓力下合成了第一顆人造鑽石，可惜當時並未發表這項成果與申請專利。

後來在 1954 年，美國奇異研究中心由物理化學家霍爾（Howard Tracy Hall, 1919-2008）博士所帶領的團隊，利用石墨搭配過渡金屬鉬（Ta）及硫化鐵在高溫（攝氏 1,600 度）高壓（70 Kbar）的狀態下，使鉬與硫化鐵反應形成硫化鉬，還原出來的鐵則成為石墨的助熔劑，成功地合成了人造鑽石。奇異公司敏銳地發覺了人造鑽石的應用潛力，因此在隔年馬上舉行發表會，領先瑞典的通用電機公司取得人造鑽石的專利製造權，從此人造鑽石在學術界掀起了一波研究熱潮。

化學氣相沉積法製備人造鑽石 但是高溫高壓法合成人造鑽石有其局限性，合成的鑽石顆粒也較小，大多應用在工業研磨切割上。因此在 19 世紀中後葉，陸續有科學家研究如何把鑽石沉積在想要應用的物體表面，化學氣相沉積法（chemical vapor deposition, CVD）就是最多人嘗試的方式。

由於鑽石在高溫高壓的環境中才是碳的穩定晶相，在低壓環境中，鑽石的晶相屬於亞穩態，碳的另一種同素異構物—石

墨一則是較為穩定的晶相，因此低壓所合成出來的物質大多是石墨、煤灰等。直到1952年，美國聯合碳化物公司的愛佛索（William G. Eversole）才成功地以化學氣相沉積法合成出鑽石薄膜，可惜這種方式沉積速率很慢，另一方面高溫高壓法又已經進入量產的階段，因此化學氣相沉積法逐漸被人淡忘。

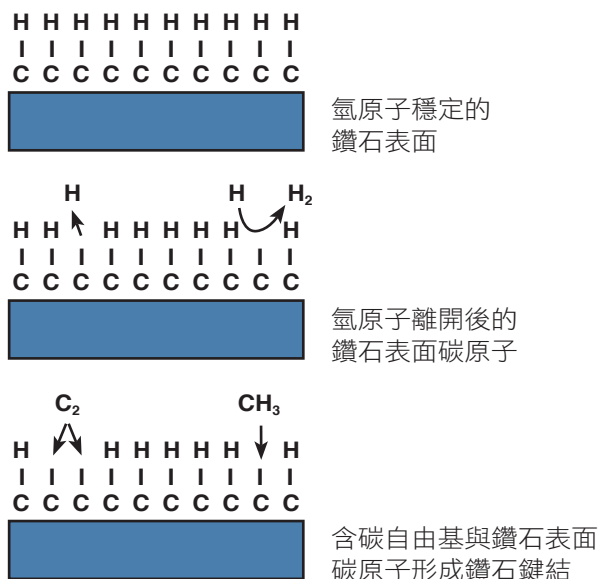
直到1981年，俄國科學家斯必真（Boris Spitsyn）首先發現氫原子在化學氣相沉積鑽石上的關鍵角色。隨後，日本國家無機材料研究所的研究團隊也重覆了化學氣相沉積鑽石的實驗，並在沉積速率方面有了突破，達到每小時約1微米，各國才又重新投入這個研究領域，並發展出各種不同的化學氣相沉積技術。

化學氣相沉積法

鑽石成長反應機制 化學氣相法沉積鑽石薄膜的製程氣體，大多由甲烷、氫氣和氫氣以特定比例混合而成。其中最常用的是1%甲烷及99%氫氣的混合氣體，而氫氣常用來稀釋氣體，甚至取代氫氣以達到高鑽石成核密度及其他製程特性。

以甲烷做為碳原子的來源，除了取得容易外，主要是因為它容易解離成碳氫自由基，進而沉積為鑽石薄膜。甲烷的濃度對鑽石薄膜的沉積有很大的影響，濃度過低會使沉積速率極慢，過高則使碳氫自由基來不及反應成為鑽石，而形成石墨或非晶碳，影響了鑽石薄膜的品質。

氫原子則可以減低沉積過程中石墨相的出現，也可促進氣相中碳氫自由基的產生，並活化鑽石表面，以便氣相中的碳氫自由基附著形成鑽石鍵結。

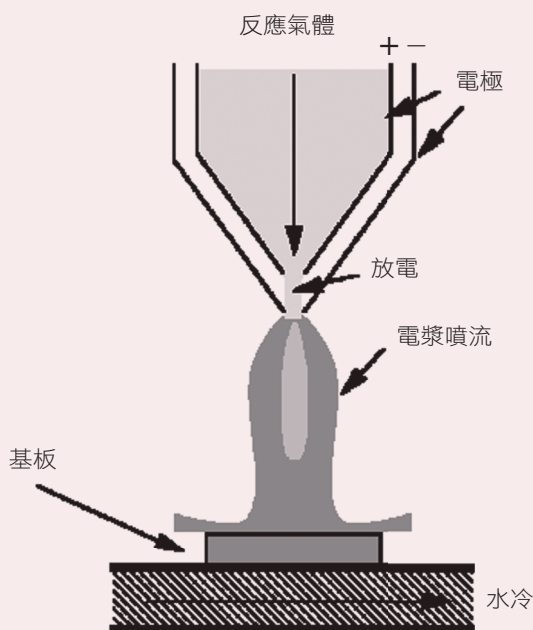


化學氣相沉積的反應機制

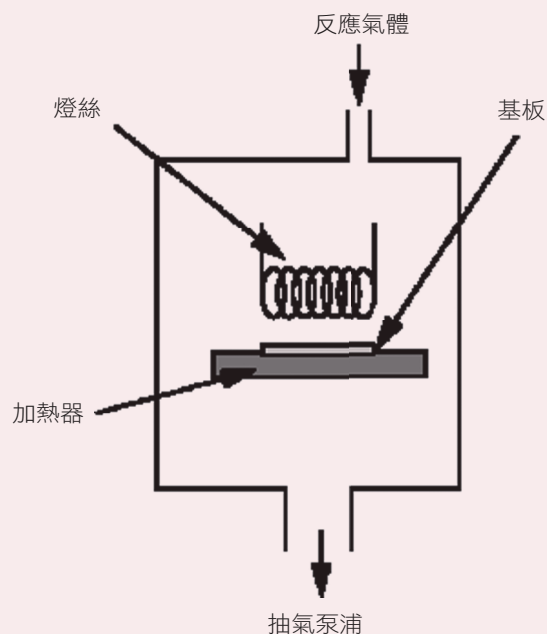
由於鑽石表面的碳原子含有懸浮鍵，在沉積鑽石薄膜的過程中，除了形成碳—碳單鍵（ sp^3 混成軌域）的鑽石之外，還會形成碳—碳雙鍵（ sp^2 混成軌域）的石墨。在低壓環境中，碳—碳雙鍵比碳—碳單鍵穩定，藉由氫原子的幫助可以形成碳氫單鍵，抑制相鄰懸浮鍵形成碳—碳雙鍵，進而抑制鑽石表面的石墨化。

另外，鑽石表面的氫原子在高溫中活性很大，在形成碳氫單鍵後可能再度游離出來，空出來的單一懸浮鍵則有機會與反應氣體中的碳氫自由基的碳原子結合，形成鑽石相的碳—碳單鍵。氣相中的氫原子也可和鑽石表面的氫原子合成氫分子，釋放多餘能量，空出單一懸浮鍵再供鑽石繼續成長。

鑽石化學氣相沉積法的反應機制多元，在穩定的鑽石表面上，少數沒有與氫原子形成鍵結的碳原子會和氣相中擴散而至的含碳



直流噴射電漿化學氣相沉積系統示意圖



熱燈絲化學氣相沉積系統示意圖

自由基或分子形成碳—碳單鍵，使鑽石表面得以成長而不致形成石墨。但氫原子也會因高溫而游離至鑽石表面，為促使鑽石繼續成長，需要輸入電漿或熱燈絲的能量以分解氣相中的甲烷、氫分子等合成鑽石的原物料，來產生氫原子及含碳自由基或分子。

很多碳氫氧化合物分解產生的原子、分子、自由基等可取代甲烷及氫氣。例如有學者發明一種製程，在不加入任何氫氣或甲烷等常用室溫下氣體的狀況下，僅依靠特定的碳、氫、氧元素比例而混合的常用實驗室溶劑，把它輸入低氣壓電漿或高溫燈絲反應器也可以合成鑽石。

直流電漿化學氣相沉積系統 依照氣體分子解離所需能量的供給方式不同，較常用來沉積鑽石薄膜的化學氣相沉積法有 3 種：直流電漿化學氣相沉積法、熱燈絲化學氣相沉積法、微波電漿化學氣相沉積法。

直流電漿化學氣相沉積系統的原理是在陰極加上一個負向直流偏壓，正負極之間會產生大電場，使氣體分子電離形成電漿。電漿中的碳氫自由基擴散到放置於正極的基板表面後，經由一連串的表面反應形成連續的鑽石薄膜。這種方法的優點除了鍍膜速率快之外，設備較簡單，但高溫電極承受離子轟擊，易有金屬摻雜。直流電漿也可經由高速氣流而噴向放置在正負極以外的基板以成長鑽石薄膜。

熱燈絲化學氣相沉積系統 在熱燈絲化學氣相沉積系統中，當金屬燈絲被加熱到攝氏 2,000 ~ 2,200 度時，燈絲表面附近的氫氣及甲烷分子會被熱解成氫原子及含碳自由基，同樣經由一連串的表面反應後，會在基板上形成連續的鑽石薄膜。這沉積系統是最早應用的系統，優點是可大面積成長、價格便宜且運作容易，缺點是燈絲易損壞，造

成腔體汙染，且沉積的薄膜品質不佳，不適合精密光學及半導體元件應用。

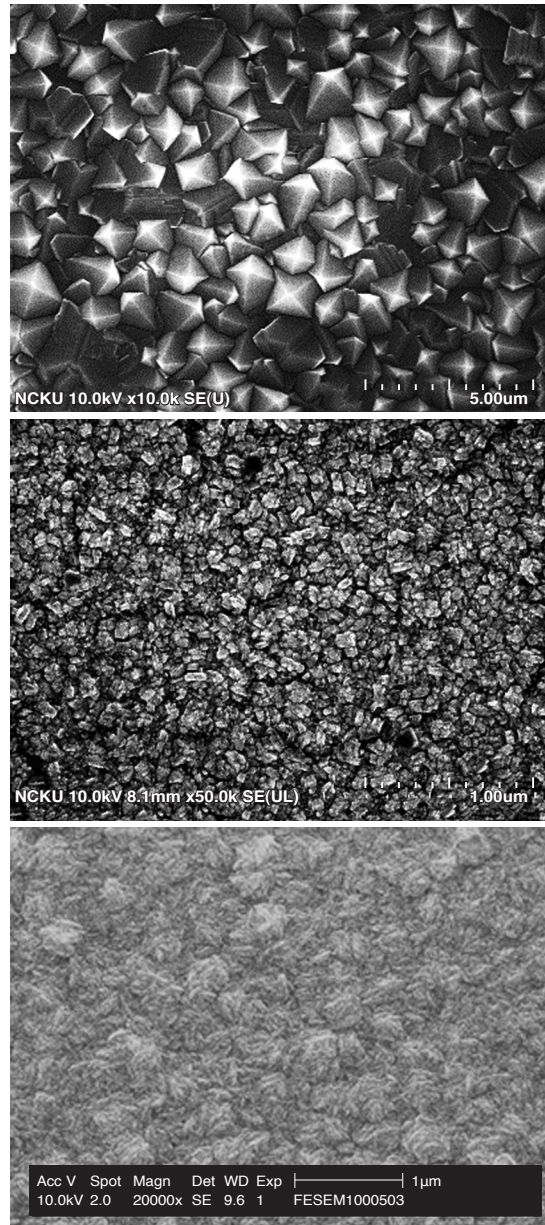
微波電漿輔助化學氣相沉積系統 微波電漿輔助化學氣相沉積系統主要是利用微波供給解離氣體分子所需的能量，同樣經由表面反應後，可形成連續的鑽石薄膜。這沉積系統有許多優點，如較高的沉積速率、可使用較多不同種類的氣體、製程本身汙染源較少等，因此是目前較多人使用的方式，但設備昂貴是其缺點。

化學氣相沉積鑽石的特性 利用化學氣相沉積法最大的優點，是可以沉積在各種不同的基板上，而且成長條件不需要像高溫高壓法那麼嚴峻，因此鑽石成品拿來應用是很好的選擇。另外，可以透過不同的成長參數長出各式的鑽石，依鑽石晶粒大小不同可分為微米鑽石、奈米鑽石、超奈米鑽石等。

顆粒較大的微米鑽石，成長於氫氣較多的環境中，因為氫原子對石墨 sp^2 鍵結的蝕刻速率遠高於 sp^3 鍵結的鑽石，因此能成長出比較大顆的鑽石。其晶粒大小約為數百奈米到數微米，甚至可達十數克拉。

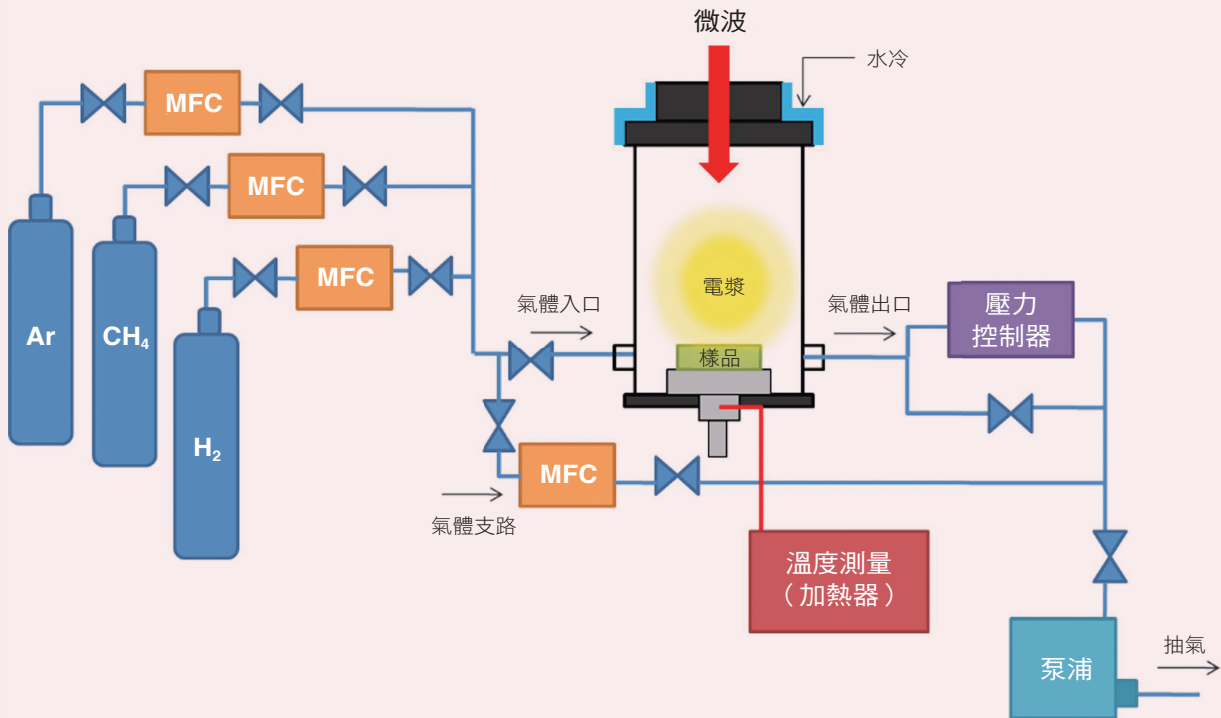
微米鑽石導熱性、絕緣性都很好，但薄膜表面的平坦度較差，對於小尺寸或對表面粗糙程度要求很嚴格的應用，則需拋光後才適合。例如 10 公分直徑，1 至 2 毫米厚的微米鑽石在拋光後其透明度如石英，肉眼難以分辨。

晶粒在 100 奈米以下的稱為奈米鑽石薄膜，其成長受到許多因素的控制。例如要在很短的時間內成長為連續薄膜，必須先在基板上取得相當高密度的鑽石成核，一般都以預先播植奈米尺寸的鑽石核種在基板上來達成。又如因加入大量氫氣導致氫原子較少的環境，由於鑽石表面環境僅



(上) 微米鑽石；(中) 奈米鑽石；(下) 超奈米鑽石。

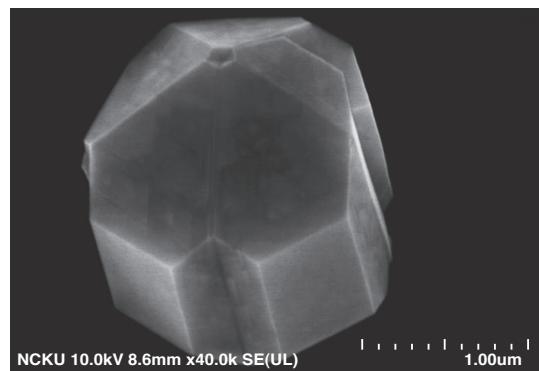
有微量氫原子供應，因而合成的新鑽石晶粒結晶方向也可能不同於原鑽石，因此形成高密度而不同結晶方向的奈米鑽石薄膜，其晶粒大小在 100 奈米以下。



微波電漿輔助化學氣相沉積系統示意圖

藉由調控氬氣與氫氣的比例，還能夠長出晶粒大小在 10 奈米以下的超奈米鑽石。奈米鑽石與超奈米鑽石的特性相較於微米鑽石，其導熱性較差，但是表面平坦度好，在朝向輕薄短小的時代中，其應用層面因不需昂貴的拋光製程會越來越廣。

鑽石摻雜 在周期表中，碳與矽、鎢一樣都是四價元素，外圍有 4 個價電子，可以摻雜三價族或五價族元素成為 P 型或 N 型的半導體。P 型半導體在化學氣相沉積鑽石薄膜的過程中是加入含硼材料，常用的是甲基硼酸酯，硼摻雜鑽石是極佳的 P 型半導體，適合製作高功率電晶體。又因為鑽石寬能隙中的缺陷少，品質佳因而成為電化學的最佳電極。



微米鑽石晶粒

N 型半導體則是在沉積過程中加入含磷或含氮的材料，含磷的材料通常選擇磷化氫，但磷化氫具有高危險性（易燃、有毒性），且磷原子很大，只能把少數磷

原子塞進鑽石晶格中，造成載子濃度過低，半導體特性不佳。氮氣因其安全，是比較常見的摻雜材料，缺點是活化能較高，常溫下價電子較難解離，需要在高溫中才能有效呈現其 N - 型半導體特性。

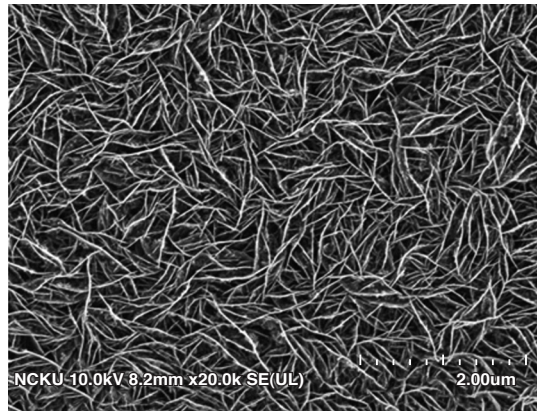
氮摻雜超奈米鑽石因具有表面平坦、高導電性，以及鑽石的各種卓越特性，實用性頗高。摻氮氣的奈米鑽石製程，由於薄膜中摻雜了氮原子，因而促成大量石墨化鍵結，因此在特殊設計的合成條件下，可以形成鑽石及石墨烯混合的複合碳結構。

鑽石的特性與應用

鑽石擁有目前所知道的物質的最大硬度，可用於對其他材料加工。市面上有些鑽頭、板、切削刀具等會在工具表面沉積一層鑽石薄膜，不僅可以增加使用效率，也可以延長使用年限。但是在高溫下鑽石的碳容易與鐵、鎳產生化學反應，因此不適合使用於含鐵、鎳的材料。其他如磁碟、噴嘴等都可以鍍上一層鑽石薄膜而達到保護的效果。

鑽石還可以改良材料表面性質。由於鑽石擁有目前所知最高的聲速，因此可以應用在喇叭振膜及表面聲波元件上。在音響內部的振動器上鍍一層鑽石薄膜後，不僅能夠增加音響的耐用程度，還可以改善音質、減少聲音的失真。另使鑽石薄膜與壓電薄膜結合，可使表面聲波維持高速度，達到提升元件工作頻率的目的。

另一項重要的應用是利用鑽石的絕佳熱傳導性質，鑽石在室溫下的熱傳導度約為銅的 5 倍，使其成為極佳的熱導體。大型積體電路的問世，使得矽晶圓單位面積上的電子元件密度越做越高，甚至又發展到 3D IC 的時代，在高功率的元件上，若鍍上一層鑽石薄膜，可達到散熱的效果，並有效提高元件的功率輸出。



氮摻雜鑽石與石墨烯複合奈米碳結構

鑽石也擁有很高的載子移動率、高崩潰電場、高導熱率、寬能隙、良好的化學惰性，而且能夠在更惡劣的環境下操作，儼然是可以取代矽半導體作為製作電子元件的理想材料。高功率場效電晶體、微機電元件、場發射元件、電腦的中央處理器等，都有機會使用鑽石半導體來製作，以達到提升功率、更快速的運算能力，以及散熱的效果。

鑽石在光學應用上也很廣泛，利用其高導熱性及高透光率和摩擦係數，可做為雷達或飛彈導航器的光罩。鑽石的高折射率也可以應用在紅外線感測器及太陽能電池上，在目前使用的矽基或鍺基太陽能電池鍍上一層鑽石薄膜，可有效提高其效率。

在生物醫學方面，經過特殊處理的奈米級鑽石，表面上可以吸附很多生物分子，例如一些藥物分子或蛋白質分子，因此可做為藥品的載體，長時間植入人體也無副作用。

鑽石也可以應用於生物醫學檢測，因為鑽石能夠發出強烈的螢光，而且歷時甚長，可做为良好的生物細胞標示器及多元化的感測器。而且由於鑽石有良好的生物適應性，可以在正常細胞中長期停留，不會對細胞的代謝機制產生任何負面影響，因此透過

鑽石擁有美麗的外表，除了當作飾品外，也許在不久的未來會成為日常生活中隨處可見的材料。

奈米級鑽石與細胞內環境之間的相互作用，可把異常變化的信息傳送出來。如此一來，奈米級鑽石不僅可以詳細地記錄、檢測或發現細胞可能發生的變化，未來甚至可以成為矯正細胞生物成分的治療工具。

綜合鑽石的許多特性，可以把鑽石應用到各個領域及產業，如機械、醫療、光學、電子元件等，有很大的發展潛力。可以預見未來人工鑽石在各個領域會扮演重

要的角色，甚至取代目前矽材料的部分產品。鑽石擁有美麗的外表，除了當作飾品外，也許在不久的未來會成為日常生活中隨處可見的材料。

曾永華、陳柏穎、鄭宇明、游銘永
成功大學微電子所

