

# 國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

奈米碳管結合栓塞結構於電漿處理後覆蓋  
銅金屬之特性研究



**Properties of Plasma Treated and Copper Deposited  
Carbon Nanotubes Grown in Vias**

研究生：王凱億

指導教授：周長彬 教授

吳文發 博士

中華民國九十八年六月

奈米碳管結合栓塞結構於電漿處理後覆蓋銅金屬之特性研究

Properties of Plasma Treated and Copper Deposited Carbon  
Nanotubes Grown in Vias

研究生：王凱億

Student : Kai-Yi Wang

指導教授：周長彬

Advisor : Chang-Ping Chou

吳文發

Wen-Fa Wu



Submitted to Department of Mechanical Engineering  
College of Engineering  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in  
Mechanical Engineering

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

# 奈米碳管結合栓塞結構於電漿處理後之特性研究

學生：王凱億

指導教授：周長彬

吳文發

國立交通大學機械工程學系

## 摘要

本論文主要是探討化學氣相沈積參數對栓塞結構中奈米碳管生長情形之影響，及奈米碳管取代銅導線成為金屬內連線後，經由電漿表面處理，其與上層披覆銅的介面性質探討。

實驗首先以二氧化矽為介電材料在矽基材上製作孔洞陣列，並沉積 TiN 及 Ni 薄膜。接著以熱化學氣相沉積法於孔洞中合成奈米碳管，觀察不同孔洞大小以及不同製程參數對碳管的合成密度和長度之影響。再以 NH<sub>3</sub> 電漿對奈米碳管處理後覆蓋銅金屬進行奈米壓痕量測。

由掃描式電子顯微鏡觀察發現奈米碳管於製程溫度 600°C、氫氣流量 100sccm、碳源氣體流量(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 30sccm 之製程參數下，可製備出長度及密度符合需求之奈米碳管。而栓塞結構中奈米碳管經 10 分鐘之電漿處理後達到平坦化之目的，且於紅外線光譜分析顯示電漿處理可去除碳管中雜質。而最後之奈米壓痕量測結果顯示，奈米碳管經電漿處理後覆蓋銅金屬，可提升異質介面之附著強度，增加結構之機械強度及可靠度。

# **The Characteristics Study of Synthesis of Carbon Nanotube/Via-hole Structure and Plasma Treatment**

Student : Kai-Yi Wang

Advisor : Chang-Ping Chou

Wen-Fa Wu

Department of Mechanical Engineering  
National Chiao Tung University

## **Abstract**

This thesis investigated the effect of chemical vapor deposition parameters and ammonia plasma treatment on the carbon nanotubes(CNTs) / copper interface.

Twenty nanometer-thick layer of TiN followed by a 7 nm layer of Ni and 300 nm TEOS-SiO<sub>2</sub> dielectric layer were deposited on the cleaned Si substrate. Thermal CVD was employed to fabricate CNTs, the variation of density and length result from CVD parameters and size of via-hole were measured. Then copper were coated on CNTs/Via-hole after plasma treatment.

The CNTs were grown in ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 30sccm) and hydrogen (H<sub>2</sub> 100sccm) at 600°C by thermal CVD. High density CNTs were observed by scanning electron microscopy. Purification effects of ammonia plasma treatment have been observed by Fourier Transform Infrared spectroscopy.

The nano-indentation testing results show that the adhesion strength of CNTs / copper interface with plasma treatment were higher than that without treatment. The mechanical properties and reliability of CNTs/Via-hole structure were also promoted.

## 致 謝

首先感謝指導教授，周長彬教授與吳文發博士於這篇論文的寫作過程中，實驗方向的導引及建議，使學生能順利完成碩士班學業，在論文寫作的兩年過程中，還學到了做研究的態度與堅持，面對未知領域難題時解決的方法，讓我提早培養未來踏入職場所需具備的基本能力。

接著要感謝博士班的何柏青、林孟泓學長，從碩一開始的文獻蒐集整理、實驗規劃、儀器操作，到最後的實驗歸納，兩位學長皆不吝分享他們的經驗，使我能更快在錯誤中找到正確的方向，研究進度的掌控更加順暢。以及實驗室中一起努力的同窗好友劉佳杰、劉安祐、許正昇、李柏翰、吳明璋，在論文寫作的過程中互相建議，面對挫折低潮時的彼此激勵，還有實驗室學弟妹元駿、貞慈、肇鴻、吉修，在研究所求學過程中的陪伴，使得生活更多采多姿。

最後還要感謝家人及時時相伴的朋友，在這段時間的互相支持打氣，可以讓我無後顧之憂，全心全意規劃我的實驗與論文，僅以這份論文表達我的感謝。

## 目錄

摘要	-----	I
目錄	-----	III
圖目錄	-----	IV
表目錄	-----	VI
第一章	緒論	----- 1
1.1	前言	----- 1
1.2	研究動機	----- 2
第二章	基礎理論與文獻回顧	----- 4
2.1	奈米碳管的結構	----- 4
2.2	奈米碳管的性質	----- 6
2.3	奈米碳管的製備方式	----- 9
2.4	奈米碳管成長機制	----- 12
2.5	奈米碳管之應用	----- 14
2.6	電漿的基本原理	----- 15
2.7	奈米碳管之電漿後處理	----- 19
2.8	奈米壓痕之原理	----- 20
第三章	實驗方法與分析	----- 28
3.1	實驗流程	----- 28
3.2	實驗與分析儀器	----- 29
3.3	實驗步驟	----- 34
第四章	實驗結果與討論	----- 45
4.1	不同溫度對於觸媒島狀化及碳管生長之影響	----- 45
4.2	製程中導入氫氣對於碳管生長之影響	----- 47
4.3	不同碳源氣體流量對於碳管生長之影響	----- 49
4.4	於栓塞結構中製備奈米碳管	----- 50
4.5	栓塞結構中奈米碳管之電漿後處理	----- 51
4.6	栓塞結構中奈米碳管電漿處理前後之光譜分析	----- 52
4.7	栓塞結構中奈米碳管電漿處理前後之機械性質	----- 54
4.8	栓塞結構覆蓋銅金屬於電漿處理前後之性質分析	----- 57
第五章	結論	----- 83
第六章	後續研究工作	----- 86
第七章	參考文獻	----- 87

## 圖目錄

圖 2-1 碳的四種結構 (a)石墨(b)鑽石(c) $C_{60}$ (d)奈米碳管	22
圖 2-2 奈米碳管結構示意圖(a)單壁奈米碳管(b)多壁奈米碳管	22
圖 2-3 單壁奈米碳管結構示意圖(a) armchair 碳管 ;(b) chiral 碳管; (c) zigzag 碳管	23
圖 2-4 二維石墨向量代表奈米碳管	23
圖 2-5 電弧放電法示意圖	24
圖 2-6 雷射剝蝕法示意圖	24
圖 2-7 化學氣相沉積法示意圖	25
圖 2-8 模擬碳管成長模式示意圖(a)底部成長模式(Base Growth)(b)頂部成長模 式(Tip Growth)	25
圖 2-9 電漿生成示意圖	26
圖 2-10 典型的負載-位移曲線圖	26
圖 3-1 實驗規劃流程圖	37
圖 3-2 熱化學氣相沈積系統(Thermal-CVD)	38
圖 3-3 電漿輔助化學氣相沈積系統(PE-CVD)	38
圖 3-4 掃描式電子顯微鏡(SEM)	39
圖 3-5 原子力顯微鏡(AFM)	39
圖 3-6 奈米壓痕儀(Nanoindentation)	40
圖 4-1 不同溫度前處理之觸媒島狀化顆粒及奈米碳管生長形貌(a)(e)700°C (b)(f)600°C ,(c)(g)550°C ,(d)(h)500°C	61
圖 4-2 通乙烯氣體時導入不同流量之氫氣 (a)50 (b)100 (c)200sccm	62
圖 4-3 通入乙烯氣體時設定不同之流量 (a)10 (b)20 (c)30 sccm	63
圖 4-4 於栓塞結構中製備奈米碳管(a)倍率 5K (b)倍率 30K	64
圖 4-5 栓塞結構中奈米碳管之電漿後處理(a)倍率 5K (b)倍率 30K	65
圖 4-6 栓塞結構中奈米碳管於不同時間電漿處理後之 FTIR 光譜圖	66
圖 4-7 (a)電漿處理前栓塞結構之奈米壓痕表面形貌	67
圖 4-7 (b)電漿處理後栓塞結構之奈米壓痕表面形貌	68
圖 4-7 (c)電漿處理前之栓塞結構負載-卸負載曲線圖	69
圖 4-7 (d)電漿處理後之栓塞結構負載-卸負載曲線圖	69
圖 4-7 (e)探針下壓阻力隨負載增加示意圖	70
圖 4-8 (a)電漿處理前內連線結構之奈米壓痕表面形貌	71
圖 4-8 (b)電漿處理後內連線結構之奈米壓痕表面形貌	72
圖 4-8 (c)掃描尺寸 3 x 3 $\mu\text{m}$ 之電漿處理前後栓塞結構原子力顯微鏡觀察圖	73
圖 4-8 (d)掃描尺寸 1.5x1.5 $\mu\text{m}$ 之電漿處理前後栓塞結構原子力顯微鏡觀察圖	74
圖 4-8 (e)電漿處理前之內連線結構負載-卸負載曲線圖	75

圖 4-8 (f)電漿處理後之內連線結構負載-卸負載曲線圖	75
圖 4-8 (g)電漿處理前後之機械特性變化圖	76
圖 4-8 (h)電漿處理後內連線結構之連續勁度量測圖	77
圖 4-8 (i)電漿處理前(上圖)後(下圖)之銅金屬覆蓋奈米碳管示意圖	78



## 表目錄

表 2-1 奈米碳管製備方式比較	27
表 3-1 電漿化學氣相沉積系統規格表	41
表 3-2 金屬濺鍍系統規格表	42
表 3-3 電子束蒸鍍系統規格	42
表 3-4 掃瞄式電子顯微鏡系統規格表	43
表 3-5 原子力顯微鏡規格表	44
表 4-1 使用 Thermal CVD 製備奈米碳管之參數表	79
表 4-2 使用 Thermal CVD 製備奈米碳管之參數表	79
表 4-3 使用 Thermal CVD 製備奈米碳管之參數表	80
表 4-4 使用 PE CVD 於栓塞結構電漿後處理之參數表	80
表 4-5 栓塞結構於電漿處理前後之硬度及楊氏係數比較	81
表 4-6 電漿處理前後栓塞結構粗糙度之比較	81
表 4-7 內連線結構於電漿處理前後之硬度及楊氏係數比較	82



# 第一章 緒論

## 1.1 前言

奈米碳管(Carbon Nanotube)為 1991 年在飯島澄男教授合成  $C_{60}$  分子時陰極碳棒上發現的針狀物[1]，之後就開始了一連串的研究。透過顯微鏡觀察發現此針狀物為多層中空的碳管，稱之為多壁奈米碳管(Multi-Wall Carbon Nanotube, MWCNT)，之後又發現單層中空的碳管，稱之為單壁奈米碳管(Single Wall Carbon Nanotube, SWCNT)。

奈米碳管為碳同素異構物的一種，由於擁有特殊的結構，經分析晶格結構可預測其在物性、化性和電性會有出色的表現，包括高機械強度(High Mechanical Strength)、高深寬比(High Aspect Ratio)、高化學穩定性(Chemical Stability) [2-4]、良好的場發射特性(Field Emission)[5-6]及高達鑽石兩倍的熱導係數(Thermal Conductivity)，由於這些優異性質，將其實際應用成為各研究團對努力的方向，其中在半導體製程的內連線結構中，可望取代銅金屬填入介質孔(Via)。

目前內連線結構以銅為主要材料，但是隨著半導體元件製作尺寸變小，相同的電子訊號需要在更小的半導體元件中傳輸，而在高電流密度時產生之電致遷移(Electro Migration)[7]將造成導線斷路；反觀奈米碳管之電流承載力為銅導線之  $10^3$  倍，和鑽石相近的熱傳導性(3000W/mK)，可承受之電流密度達  $10^9$  A/cm<sup>2</sup>，且奈米碳管應用於導

線時具彈道傳輸性質(Ballistic Transport),使成為半導體元件最具潛力之材料。

奈米碳管具有各項優異的特性,但在半導體各項製程中產生之機械應力,可能因為超過奈米碳管與銅金屬層之間之接合強度,導致材料剝落使內連線結構產生缺陷,因此奈米碳管運用於半導體元件之發展,除電子特性外,整體之機械性質及奈米碳管與結構之附著能力,將是發展高可靠度半導體元件之重要一環。

## 1.2 研究動機

將奈米碳管運用於內連線結構中,除了高電流承載力及低電阻之優勢,結構之機械性質同時不可忽視,其中尤以奈米碳管取代銅成為內連線,碳管與覆蓋之銅金屬層為不同於原始製程之異質接合介面,因此需深入探討其接合強度。而在半導體製程中之平坦化之程序,一般以化學機械研磨系統(Chemical Mechanical Polishing)為主,研磨壓力從 5-30kPa 不等,藉由研磨壓力及時間之調整可達到平坦化之目的,但如以奈米碳管為內連線材料,化學機械研磨產生之研磨應力可能大於奈米碳管與基材之間之附著力,導致奈米碳管因為研磨的力量被扯離結構基材,

因此集結式電漿輔助化學氣相沉積系統(PE-CVD)可望取代化學機械研磨系統之製程,利用電漿後處理除可達到平坦化之效果,尚能

避免外加應力造成奈米碳管扯離基材，且於奈米碳管經電漿處理之文獻中發現，電漿處理製程除可達到平坦化之目的外，對於奈米碳管之化學成分及電性皆有助益，如去除表面非晶質碳可藉由電漿源予以轟擊破壞使其剝落，及奈米碳管頂部官能基接枝，加強場發射特性及降低電阻，另外於文獻中提到，經電漿處理之奈米碳管束，有聚集成叢聚之現象，本實驗針對電漿處理後之奈米碳管純化、平坦化及叢聚等現象，以奈米壓痕量測儀探討電漿處理前後，奈米碳管與銅金屬層間異質接合之接著強度。

本研究以奈米碳管結合介質孔為研究材料，在矽晶圓(Silicon Wafer)、氮化鈦(TiN)上利用熱化學氣相沈積系統製備奈米碳管，首先探討前處理溫度及處理氣體流量對觸媒島狀化程度之影響，希望藉由提升栓塞結構中奈米碳管之密度及準直性，提升後續量測之準確性，接著改以集結式電漿輔助化學氣相沉積系統取代化學機械研磨達到平坦化及改質之目的，探討電漿處理後平坦化及改質對於機械性質影響之機制，完成平坦化製程之後；利用濺鍍(Sputtering)的方式於栓塞結構上披覆一層銅金屬；由於少有文獻探討內連線結構中奈米碳管與銅金屬層附著強度，但此性質影響元件製造後之可靠度，因此利用奈米壓痕量測系統，在奈米碳管與銅層間做壓痕測試，觀察接著介面之附著強度。

## 第二章 基礎理論與文獻回顧

### 2.1 奈米碳管的結構

碳在自然界的存在形式從零維結構的 $C_{60}$ ，一維結構的奈米碳管(Carbon Nanotube, CNT)、二維結構的石墨(Graphite)、三維結構的鑽石(Diamond)，如圖2-1所示，其中奈米碳管為1991年由日本的飯島澄男在製造 $C_{60}$ 的過程中意外發現，藉由電子顯微鏡的觀察，發現其結構主要是由石墨層捲成中空的管狀，碳原子以 $sp^2$ 鍵鍵結，並形成六邊型網狀結構累積成長成細小中空石墨圓柱管，末端或轉折部分則由五圓環或七圓環鍵結成半球狀。奈米碳管內徑可從0.4奈米至數十奈米，外徑由一奈米至數百奈米左右，長度則為數百奈米至數十微米之間的高深寬比材料(High Aspect Ratio)。

奈米碳管結構以石墨層數來分，可分為單壁奈米碳管(SWNTS)與多壁奈米碳管(MWNTS)，如圖2-2。而單壁奈米碳管又可依石墨層所捲曲的方式不同分為三大類：(a) Arm-Chair 扶椅狀 (b) Zigzag 鋸齒狀 (c) Chiral 不對稱狀[8]，如圖2-3。可利用二維石墨平面向量 $n$ 和 $m$ 表示[9]，如圖2-4， $n=m$ 時為扶椅狀(Armchair)； $n=0$ 或 $m=0$ 為鋸齒狀(Zigzag)；其他任何之 $n$ 與 $m$ 皆為不對稱狀(Chiral)，而有關於奈米碳管的電性，經由文獻可知，若其為扶椅狀的奈米碳管擁有金屬傳導的特

性，而鋸齒狀的奈米碳管在 $n$ 為3 的倍數時擁有金屬傳導的特性，而不對稱狀奈米碳管 $(n,m)$ ，當 $n-m$ 為3倍數時奈米碳管為金屬傳導特性。



## 2.2 奈米碳管的性質

以下以奈米碳管的場發射、機械性質、導電性及熱穩定性做簡要之介紹及其應用：

### (一) 場發射特性

所謂場發射(Field Emission)即是在高電場作用下，導體表面的有效能障降低，障壁變薄，使得電子易於穿隧能障，而從導體表面放出電子。由於奈米碳管的長度遠比直徑大且具極小的尖端曲率(高深寬比)，依尖端放電的理論，只要在奈米碳管上施予極小之電壓，就可以將電子由尖端激發出去，造就了奈米碳管優異的場發射性質，此原理與傳統的陰極射線管(Cathode-Ray Tube, CRT)類似，由 W. A. de Heer 所做之實驗得知[10]，奈米碳管在  $10\text{V}/\mu\text{m}$  電場下即可有  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  之電流密度，將此一特性在平面顯示器上，不但可以縮小顯示器之體積，更可減少耗電量，相較於傳統的陰極射線管，厚度及重量都更小，卻能有更高之解析度，因此奈米碳管被視為相當具有潛力之下一代場發顯示器材料。

### (二) 機械性質

機械特性方面，由奈米碳管結構來看，其六圓環是由自然界中最穩定之結構，因此奈米碳管擁有極佳之力學性質，經科學家的模擬，

奈米碳管的強度是一般用鋼的5倍[11]，受到極大應力時也不會產生塑性變形或毀損。由於奈米碳管尺度極微小，實驗時要將其固定、力量量測與變形過程的觀察都非常困難，因此許多材料機械性質量測所得數據差異甚大，且使用的假設條件、計算方程式及實驗方式仍有改善空間。

另外奈米碳管強度高、柔韌性好、質量輕的機械性質，也使它被應用在顯微鏡探針之上，傳統原子力顯微鏡探針由於韌性較差，與觀察物表面之碰撞亦造成脆裂，因此改以奈米碳管作為探針，可大幅提高探針壽命，降低使用上的成本與花費。

### (三)導電性

一般半導體製程中應用於內連線之銅導線在太強的電流下易發生電致遷移(Electro-Migration)，於導線較細的地方，有較高之電流密度與電場強度，金屬原子沿晶粒邊界往電子流動方向移動造成斷路，而碳奈米管具有獨特之電性，電子在奈米碳管中其傳輸速度非常的快，達到所謂的彈道傳輸(Ballistic Transport)，並可承受很大的電流強度而不會發生電致遷移。

另外碳管可以由不同的石墨層捲曲方式得到不同之導電性質，如金屬或半導體之性質[12]，因此可藉由控制奈米碳管的石墨結構來控制其導電性，此特性可望被應用在日漸變小的電子元件上。

#### (四)熱穩定性、熱導性及熱膨脹性

利用熱重分析法(Thermo Gravimetric Analysis, TGA)，研究在空氣中奈米碳管及 $C_{60}$ 的熱穩定性，發現在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時奈米碳管開始失去重量，至 $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時奈米碳管完全與氧反應生成 $\text{CO}$ 及 $\text{CO}_2$ ， $C_{60}$ 則在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時完全反應完了。一旦奈米碳管管壁為非完美之石墨平面，熱重損失則在 $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 開始。

因奈米碳管的結晶性佳，且結晶特性長度很長，有非常大的晶格振動自由徑，熱可藉由晶格的振動有效的傳遞出去，由文獻報導可知，J. Hone 等人發現單壁奈米碳管在室溫下之熱傳導率可達 $(6000\text{W/m}\cdot\text{k})$ [13]，甚至比鑽石的熱傳導率還高 $(3320\text{W/m}\cdot\text{k})$ ，由此可知奈米碳管熱傳導性優異。

奈米碳管在熱膨脹性這部份的性質也與石墨及碳纖維不同，其熱膨脹性呈現等向性膨脹，這是因為捲曲的石墨層在徑向的膨脹受到碳鍵結牽制，而層與層間的凡得瓦爾力改變所造成的膨脹性並不那麼明顯。在碳纖維與有機高分子樹脂的複合材料中，會因為碳纖維的熱膨脹是非等向性，而高分子樹脂的熱膨脹是等向性的，這樣的複合材料，會有熱膨脹不均勻，進而產生熱應力。這個部份如果使用奈米碳管取代碳纖維，可順利解決。但奈米碳管熱膨係數太低，同時可能造成與基材間產生熱應力的問題。

## 2.3 奈米碳管的製備方式

目前用於製備奈米碳管之方式有很多種，較廣為應用的方式有：

(1)電弧放電法、(2)雷射剝削法、(3)化學氣相沈積法三種，如表 2.1 所示，製備原理為應用高能量將含碳原子之反應物，如石墨及碳源氣體分解，將碳原子於觸媒上重新排列，藉以得到中空結構之奈米碳管，以下對三種製備方法做簡介。

### (一)電弧放電法(Arc Discharge Method)

電弧放電法是 Iijima 在合成  $C_{60}$  所使用的方法，無意中發現合成奈米碳管之後，便開始使用來合成奈米碳管，適合大量生產奈米碳管，但是所製備出來的奈米碳管要經過純化過程，把非晶質碳、 $C_{60}$ 、石墨碎片去除，才能得到純度高的奈米碳管。

其設備為一不銹鋼製的真空腔體，兩直徑大小不同的石墨棒，當作陽極和陰極，通常陽極直徑是比陰極直徑小，基本原理是在陽極碳棒中心添加金屬催化劑(通常為鐵、鈷、鎳)後，將整個系統進行抽真空後通入惰性氣體氬氣或，接著施以適當的電壓(10-30V)以及電流(60-100A)，再將陽極等速緩慢靠近陰極，當兩電極距離足夠小時(約 1mm)，會於兩極間會產生一高溫(約 4,000K)的電弧，同時將陽極的碳與催化金屬進行高溫氣化並沉積在陰極石墨棒表面，此時所得的陰極沉積物即有碳管的存在，如圖 2-5[1]，利用顯微鏡來觀察，在這之

中包含了非晶質碳、奈米碳管、 $C_{60}$ 、石墨碎片等，以電弧法合成奈米碳管的<sup>操作</sup>所需注意的變數主要有反應時的環境、電極材料、電壓大小與電極距離等。

## (二)雷射剝削法(Laser Ablation Method)

雷射剝削法，最早由 Rice 大學 R. E. Smalley 實驗室所發展之技術[14]。操作原理是利用脈衝雷射光束 532nm 聚焦在置於(約 1200 °C)高溫爐內的石墨塊上，由於聚焦產生的高溫加上高溫爐本身溫度，使石墨上之碳被蒸發出來，所氣化之產物在觸媒之作用下生成奈米碳管，且被氬氣帶出爐體，沈積在水冷銅收集裝置上。這些收集的堆積碳，純化後可以得到奈米碳管，如圖 2-6[15]，雖然此法產量不高，但可以得到 70% 以上的單壁奈米碳管，碳管直徑約 5~20nm，長度可以達到 10nm 以上的單壁奈米碳管，其表面沒有非晶質碳的產生。整個製程的重要參數為溫度、金屬觸媒的成分和比例及惰性氣體的流速等。

## (三)化學氣相沈積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)

製備奈米碳管的化學氣相沈積法中，以熱化學氣相沈積法及微波電漿輔助化學氣相沈積法較廣為使用：熱化學氣相沉積，利用高溫來分解碳源氣體，如乙烯( $C_2H_4$ )和乙炔( $C_2H_2$ )，在成長奈米碳管時，通

入H<sub>2</sub>氣體來對觸媒薄膜進行前處理，使其表面狀態從薄膜變成島狀顆粒[16-18]，再通入碳源氣體[19-20]，在高溫之下經過分解、沉積過程來合成出奈米碳管，如圖2-7。而微波電漿輔助化學氣相沈積法法(Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition, ECR-CVD)，在反應腔外圍加一磁場，產生垂直電場，使電子繞磁場做圓周迴旋運動，當電子的運動角頻率與微波頻率2.45GHz相同時，便發生電子迴旋共振現象，此時電子能有效吸收微波能量，使系統中反應氣體的解離率提高，ECR-CVD的操作壓力約在 $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$  Torr，在此低壓環境下，不純物污染程度低，且氣體分子的平均自由徑也較大，氣體充分加速得到較高能量，因而可降低製程溫度。此外，系統電漿受磁場之作用可以均勻分佈於較大面積，利於大範圍沉積，因此以ECR-CVD進行製程，具備高解離率、低製程溫度、大面積合成之優點。

## 2.4 奈米碳管成長機制

以化學氣相沉積法成長奈米碳管而言，大部分的機制是建立在 Baker 所提出的奈米碳纖維(Carbon Nano Fibres)成長模型，然而大多數的成長模型缺乏充分、有系統的實驗來證實，也無物理機制佐證，因此現今奈米碳管成長的機制仍是眾說紛紜。目前較為人們所接受的觸媒輔助成長奈米碳管的方法有兩種：底部成長模式(Base-Growth Mode)[21]和頂部成長模式(Tip-Growth Mode)。如圖2-8。

### (一)底部成長模式(Base-Growth Mode)

底部成長模式是觸媒顆粒在CNT成長後，因與基材附著力大，仍停留在基材表面，碳原氣體吸附在觸媒表面後分解產生碳原子，碳原子藉由觸媒顆粒表面或本體擴散[22]，形成一層層覆蓋於觸媒表面的石墨，當石墨形成後，碳原子會加速擴散至觸媒表面析出區，堆疊成長的結果使原先生成的石墨罩脫離觸媒表面，並形成一中空且封閉的管路。此現象的驅動力是由於石墨罩表面應力的堆積，使其邊緣的石墨呈垂直成長，並提起石墨罩。同時由觸媒體擴散的碳原子也在觸媒的內表面堆積，形成一個新的且獨立的石墨罩，此獨立的石墨藉由與管壁接合而成長，由於應力的關係，當管壁持續生長，此石墨罩變遠離金屬觸媒。當碳源持續供應，環境到達平衡狀態，此循環可週期性的進行。

## (二)頂部成長模式(Tip-Growth Mode)：

頂部成長模式是指奈米碳管成長時，觸媒顆粒脫離基材，伴隨著管壁向上移動，最後仍停留在管壁針尖。當基材有金屬觸媒時，含碳源的氣體會金屬的奈米顆粒上熱裂解，含碳源的碳氫化合物氣體在金屬觸媒表面分解出氫氣以及碳原子，碳原子在觸媒表面融溶，並沿著觸媒表面擴散或在觸媒內部體擴散，當碳原子擴散至觸媒顆粒末端時便開始析出，析出的產物便是碳管管壁。此機制是由於碳源氣體分解的放熱反應使金屬觸媒表面產生溫度梯度。析出作用會發生在較低溫區，也就是觸媒顆粒下方，碳管由此堆疊成長，此成長過程會持續到金屬觸媒被完全毒化(Poisoned)，也就是表面完全被碳覆蓋。



## 2.5 奈米碳管之應用

隨半導體製程的進步及線寬的縮小，功能越來越多並降低生產成本這個大方向前進，預計到2016年一個電子元件約僅有25nm[23]。在這樣的小尺寸下，如奈米碳管之電晶體[24-25]、奈米碳管線等[26]，都指出奈米碳管應用於奈米尺寸電子電路呈現出良好電性。

ITRS預測2013年元件中支電流密度將會達到 $3.3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ ，到目前為止也僅有奈米碳管可以承受這樣一個電流密度值，甚至奈米碳管可以承受 $10^9 \text{ A/cm}^2$ 的電流強度，加上奈米碳管的高熱導係數(Thermal Conductivity)、散熱的效率，更是適合用於微電子產品中[27]。

近幾年更把奈米碳管引入金屬內連線(Interconnection)[28-31]，事實上碳管的電阻值並不低，但尺寸變小，傳統的金屬會因表面或是晶粒的散射效應(Surface and Grain Scattering Effect)以及電致遷移(Electro Migration)，其電阻值會快速的上昇[32]，這種情形再次突顯出奈米碳管在發展微小電子元件為一重點研究材料。

## 2.6 電漿的基本原理

電漿(Plasma)可以定義為具有等量的正電荷與負電荷的離子氣體，更精確一點來說，電漿是有著帶電與中性粒子之部分離子化氣體，這些粒子的集體行為即為電漿本身。1929 年 Langmuir 使用“Plasma”已描述此離子氣體現象，由於其不同於自然界常見的固、液、氣三態，因此電漿又稱為物質的第四態；對氣體施加高溫或高能，賦予電子能量使其加速碰撞中性粒子或分子，使產生激發、解離效應形成電子、離子或自由基，此即為電漿態。

電漿中受加速的離子撞擊中性粒子可分為彈性碰撞和非彈性碰撞，彈性碰撞僅進行動能互換，無法產生電漿，只有非彈性碰撞才能引起離子化(Ionization)、解離(Dissociation)等效應，使成為激發態(Excited States)；半導體的製程中常使用直流(DC)偏壓系統以及射頻(RF)電漿源，如圖 2-9，其中射頻電漿源最為普遍使用。在真空室中放入兩平行電極，則這兩個電極可以視為電容器中之電極，當此兩電極中通入射頻之高電壓後，兩電極中間會生成一交流電場，只要射頻電壓夠大，自由電子便會受到這電場的影響進而被加速，此自由電子得到足夠之能量後，會與反應室中之原子或分子碰撞來產生離子或是另一個自由電子，這樣離子化的碰撞使得反應室中很快的充滿電子與離子，也就充滿了電漿，這樣離子碰撞產生電子與消耗電子的速率相

等時，此一電漿就處於穩定的狀態，

如以熱力學區分，電漿可分為三種：

(一)完全熱力學平衡電漿(Complete Thermodynamic Equilibrium)：氣體、激發粒子、解離離子及輻射量子等的溫度皆相同，此種電漿存在於星雲間。

(二)局部熱力學平衡電漿(Local Thermodynamic Equilibrium)：除輻射能粒子之外，其他粒子之溫度皆相同，即所謂的熱電漿。

(三)非局部熱力學平衡熱電漿(Non-Local Thermodynamic Equilibrium)

：個別的粒子溫度皆不相同，且電子溫度高於氣體溫度，即一般所謂低溫電漿。



### 2.6.1 電漿的碰撞效應

電漿的離子碰撞過程可能為電子與中性分子、中性分子與離子、離子與離子、電子與離子之間的碰撞，可以說任何的碰撞在電漿裡都有可能發生，其中有三種碰撞最為重要：離子化碰撞(ionization)、激發和鬆弛碰撞(excitation-relaxing)、分解碰撞(dissociation collision)。

(一)離子化：當電子與分子或原子發生碰撞時，它會將部分能量傳遞給受到原子或是分子核所束縛之軌道電子，如果軌道電子獲得足夠的能量可以脫離束縛離開軌道成為自由電子，稱為離子化，離子化碰撞可表示為方程式2-1：



其中  $e^{-}$  代表電子，A 代表中性原子或分子， $A^{+}$  則表示正離子。

(二) 激發與鬆弛碰撞：有時軌道上的電子並沒有從自由電子的碰撞獲得足夠的能量來逃脫原子核的束縛，但碰撞所傳遞的能量仍然足夠使得軌道電子躍升到能量較高之軌道層，此過程稱為激發，可以表示為方程式 2-2：



其中  $A^{*}$  表示在激發狀態下之，表示它有一個電子在能量較高之軌道層。在激發態原子呈現不穩定的狀態，由於在激發態軌道的電子無法在此能量較高的軌道停留太久，馬上就會掉回最低的能階或是基態，這個過程稱為鬆弛。當激發態的電子回到基態時，原本多餘的能量會以發光的方式釋放出來，可以表示為方程式 2-3：



其中  $h\nu$  表示光子能量， $h$  為蒲郎克常數， $\nu$  為決定電漿發光顏色的發光頻率，不同的原子有不同的能階，因此發光的頻率也都不相同，這說明了為何不同氣體之電漿會呈現不同的顏色。

(三) 分解：當電子與分子碰撞時，若撞擊傳遞的能量比分子鍵結的能量高，就可以打斷分子的化學鍵並產生自由基(free radicals)，表示如方程式 2-4：



其中是 AB 分子，和為分解碰撞聲成的自由基。由於自由基在化學上是非常活潑，會搶其他中性原子與分子的電子來形成穩定的分子，因此可以促進蝕刻與反應室中的化學反應。

## 2.6.2 電漿的應用

電漿研究始於 1830 年代，法拉第 (Michael Faraday) 研究氣體  
的輝光放電效應。對大電流真空管的需求打開了電漿應用的大門，從  
此電漿開始在工業生產中得到應用。直到現在，電漿還在各種與氣體  
放電有關的工業生產中應用。最常見的有日光燈、霓虹燈、電漿顯示  
器，以及其他各種的電漿光源。此外，在電漿焊接、汞整流器、引燃  
管、火花隙等也會用到電漿。



另外帶電粒子在磁場中要在垂直於磁場的平面上做圓周運動，它的  
加速度方向是垂直於本身的速度方向。有加速度的帶電粒子會輻射  
電磁波，只是非單一頻率，強度也弱。若將一電子束射入磁場中，因  
為迴旋運動有固有頻率，而且電漿強耦合產生集體效應，所以可以產  
生很強的單頻集體電磁輻射，成為電磁波源。

近代之半導體工業中，電漿則廣泛應用於製程之中，如濺鍍薄膜  
(sputter)、化學氣相沈積(PE-CVD)、離子蝕刻(RIE)，皆利用電漿系統  
中激發態之原子、離子及分子，提供製程中所需之能量。

## 2.7 奈米碳管之電漿後處理

奈米碳管於製備之後，含有許多雜質[33-35]，包括非晶質碳、碳氧化物、及其他元素之鍵結[36]，影響奈米碳管應用上之效能，因此提升奈米碳管之應用效益為科學家致力研究的部分，也衍生各種奈米碳管之後處理(Post-Treatment)製程，方法包括有：利用化學反應的方式、將碳管曝露於電子輻射、電漿、雷射中以去除雜質，而這些方法中又以電漿最受矚目。探究其優點除可清除奈米碳管生長後之表面雜質、附著於奈米碳管上之鍵結也可一併消除，並且有機會改變奈米碳管之結構，減少奈米碳管之管壁。



## 2.8 奈米壓痕之原理

傳統之機械性質的量測與討論，可利用勃氏硬度法及拉伸試驗。傳統的壓痕測試是利用光學量測壓痕[Bhushan B, *Handbook of micro/nanotribology* (2nd ed), Boca Raton : CRC Press, 1999]，取得測試後之變形量以推算硬度，拉伸試驗則藉由施加應力於標準試片，記錄應力及應變率之後取得楊氏係數。在過去二十幾年的時間，機械性質領域已經延伸到奈米的尺度範圍，在更微觀的尺度之下，傳統之機械性質測試無法應用，因此發展了奈米壓痕技術，其已經可以在壓痕過程中連續量測負載和位移的關係[37-39]。負載可以小至奈米牛頓以及最小位移趨近0.1奈米的尺度且可以被精確地量測。另一方面，楊氏係數(Elastic Modulus)於1970年代被發現可以經由負載-位移曲線中得到，因此大大地推進壓痕測試方法，如圖2-10。在最近幾年，材料於奈米尺度下擁有尺寸效應(Size-Dependent)，其機械性質研究開始引起注意。其部分原因在於奈米複合材料的發展和奈米厚度薄膜於微小化工程的應用，另外部分原因在於小體積下新穎的探測機械性質方法的發展。奈米壓痕機已成熟為探測小體體積材料機械性質的探測工具。壓痕負載-位移資料包含了大量的資訊例如硬度和彈性係數等機械性質，不用傳統的光學量測方法就可獲得。奈米壓痕機也可以去估計傳統壓痕所量測不出的超薄膜之破裂韌性。在擁有切向力感測器

下，奈米刮痕和磨耗測試可以在漸增負載下執行[40-42]。

鑽石由於高硬度和彈性模數故是最常被用在壓痕探針頭，進而避免探針頭本身的形變導致量測誤差。對於在最小尺寸下探測如硬度和彈性模數等性質，Berkovich 三角錐壓痕探針相對於 Vickers 和 Koop 探針是較被廣泛使用的，其因在於三角錐形狀較利於磨成尖端。



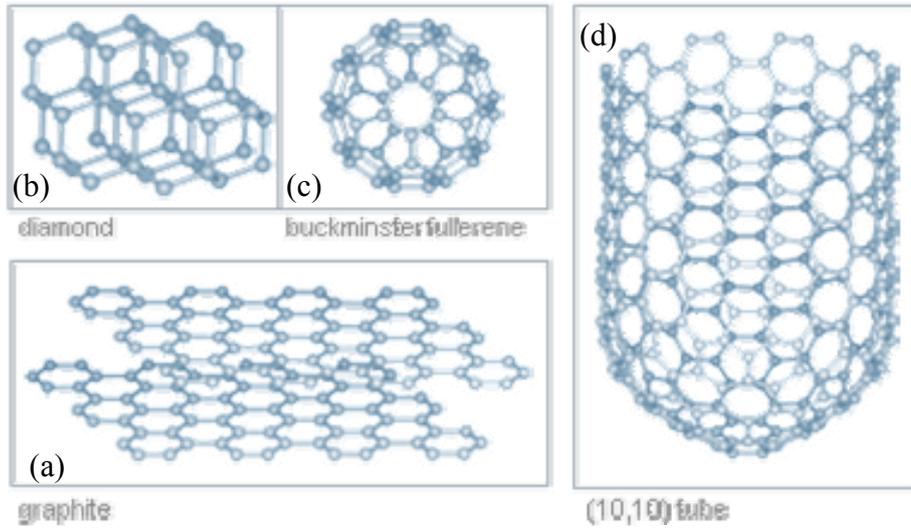


圖2-1 碳的四種結構 (a)石墨(b)鑽石(c) $C_{60}$ (d)奈米碳管

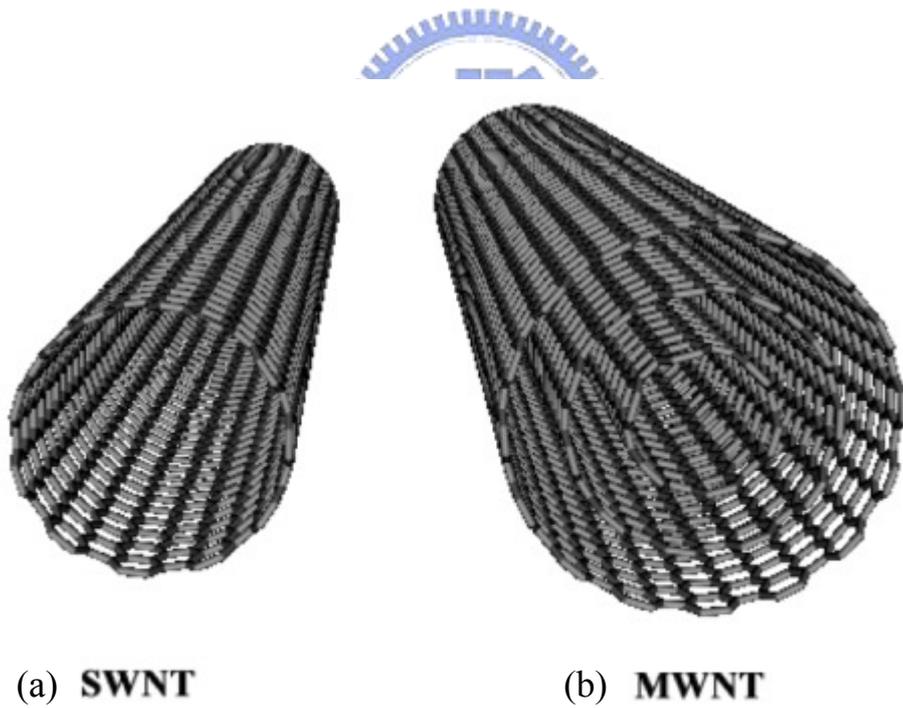


圖2-2 奈米碳管結構示意圖(a)單壁奈米碳管(b)多壁奈米碳管

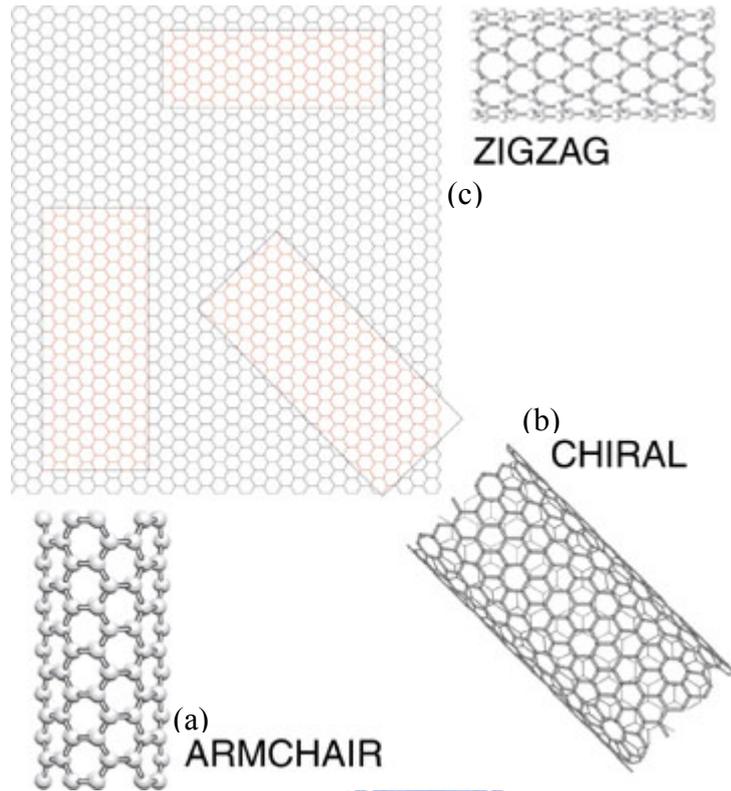


圖2-3 單壁奈米碳管結構示意圖(a) armchair碳管；

(b) chiral碳管;(c) zigzag碳管

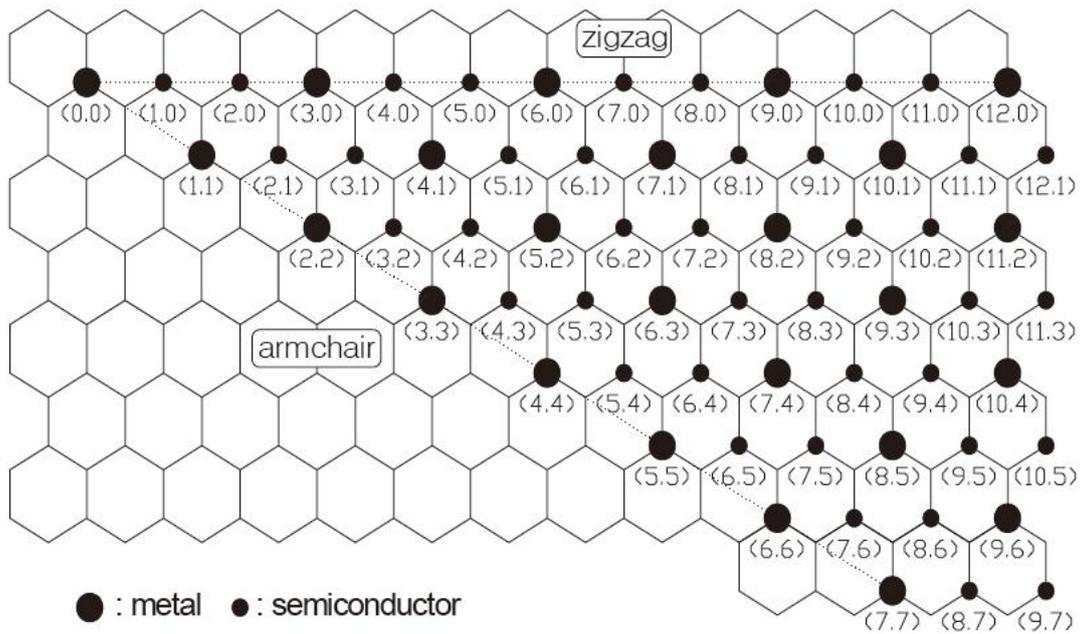


圖2-4 二維石墨向量代表奈米碳管

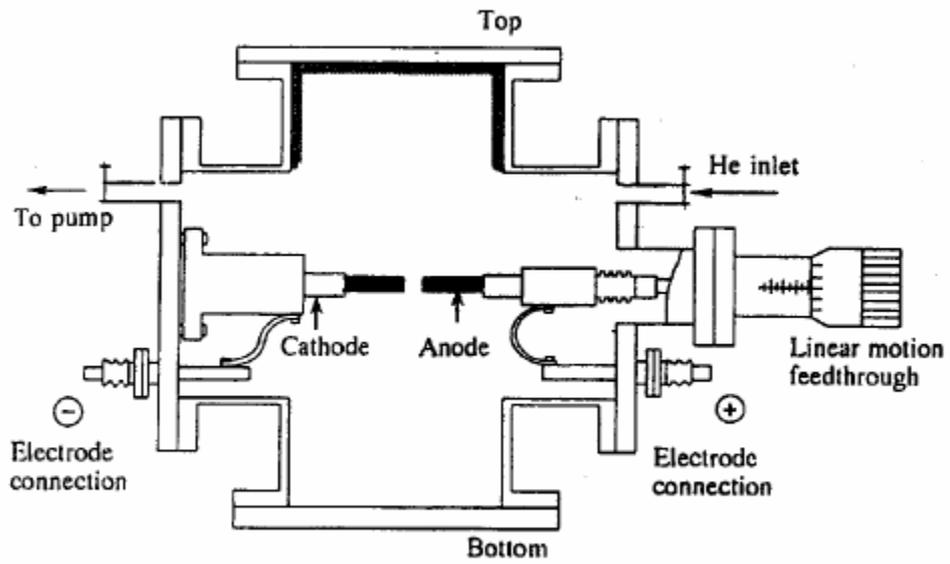


圖2-5 電弧放電法示意圖

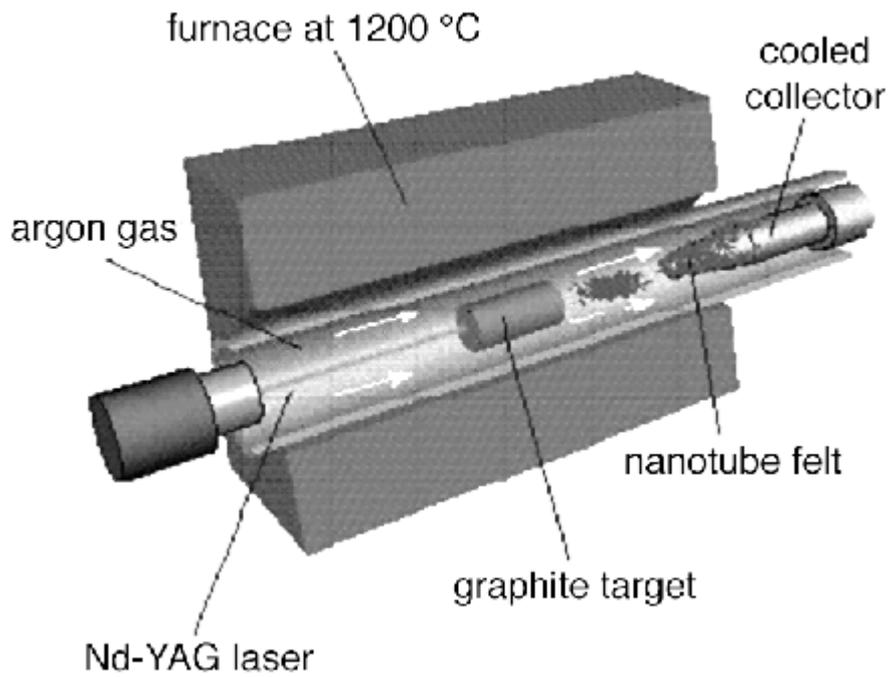


圖2-6 雷射剝蝕法示意圖

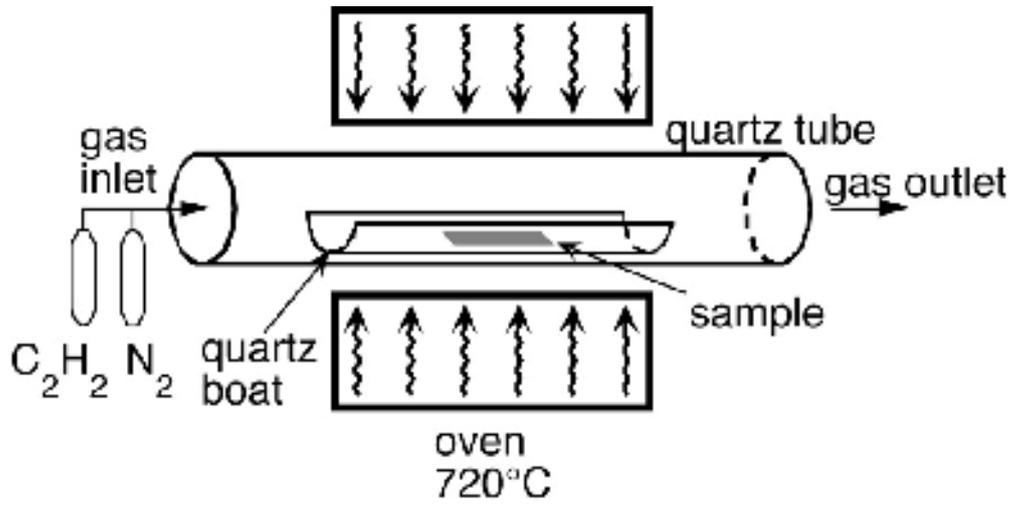


圖2-7 化學氣向沉積法示意圖

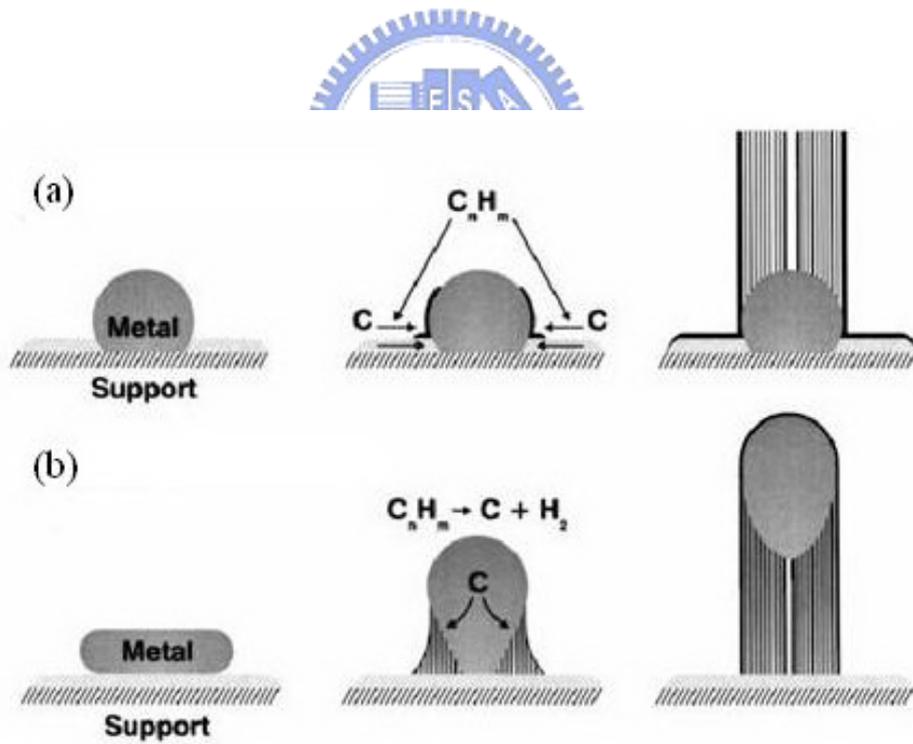


圖 2-8 模擬碳管成長模式示意圖(a)底部成長模式(Base Growth) (b)

頂部成長模式(Tip Growth)

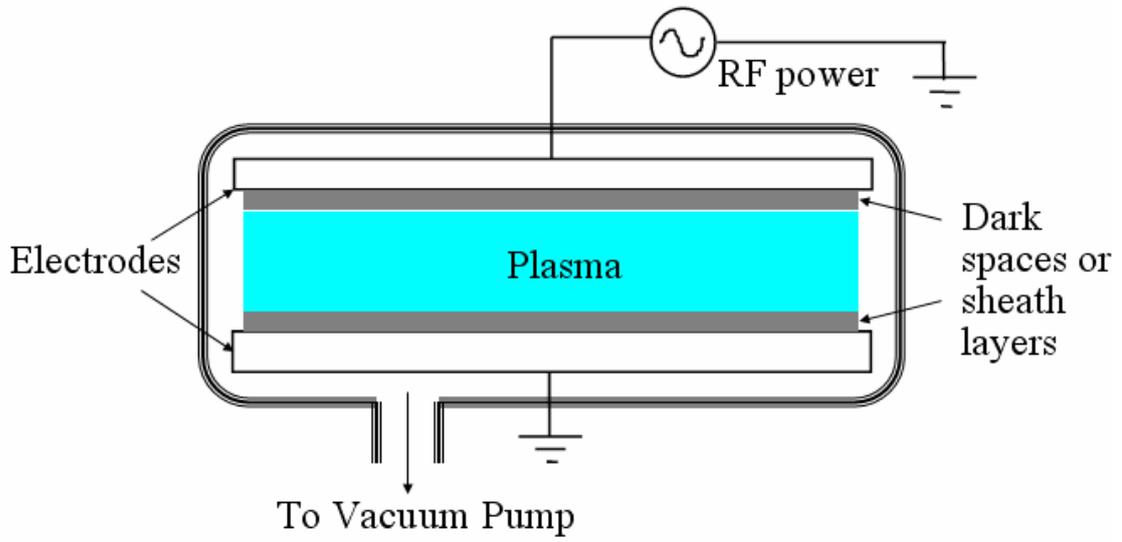


圖2-9 電漿生成示意圖

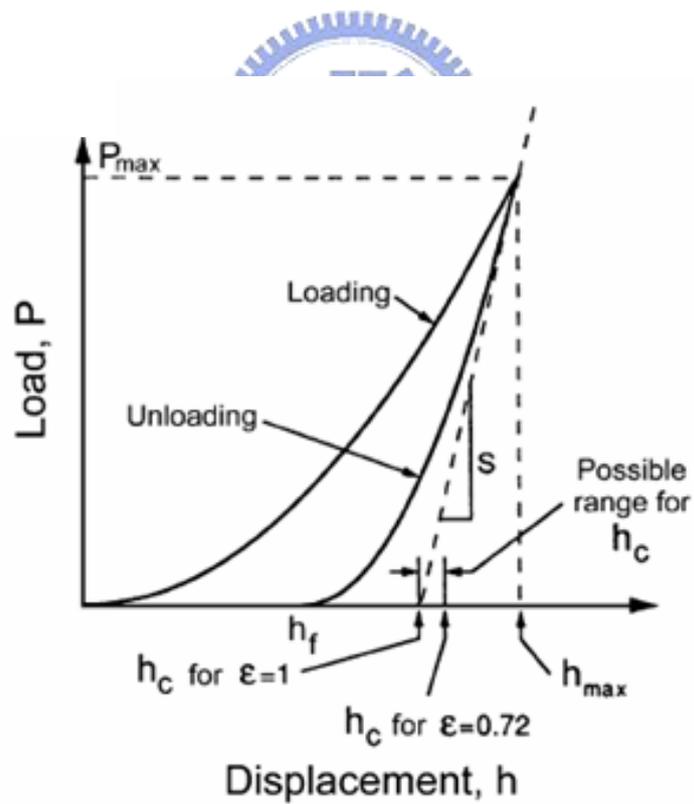


圖2-10 典型的負載-位移曲線圖

Method	Precursor	pressure	Sub-Temp	Catalyst	Structure	Purity
Arc discharge	Ar, He	200~450 torr	3000~4000°C	Graphite Target	SWNTs	Low
Laser	Ar, He	500torr	760~1100°C	Graphite Target	SWNTs	70%
Thermal CVD	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	200~450 torr	900~1200°C	Fe, Co, Ni metal-alloy	SWNTs MWNTs	High
MP-CVD	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	3×10 <sup>-2</sup> torr	550~900°C	Fe, Co, Ni metal-alloy	SWNTs MWNTs	High

表2-1 奈米碳管製備方式比較



## 第三章 實驗方法與分析

### 3.1 實驗流程

本實驗為奈米碳管於栓塞結構中披覆銅金屬之研究，第一部份利用熱化學氣相沈積系統(Thermal-CVD)在不同介質孔孔徑大小結構中，找出前處理及奈米碳管最佳製備參數，探討應用於栓塞結構中其前處理、合成碳管，因不同參數對觸媒顆粒與合成奈米碳管之間其影響。第二部份欲經由電漿處理(Plasma Treatment)的方式替代傳統的化學機械研磨(Cheical Mechanical Polishing ,CMP)，將過長之奈米碳管削短為適當的長度以及平坦化，並期望達到改變奈米碳管結構及消除雜質的效果。第三部份利用金屬銅濺鍍於奈米碳管，觀察其介面，以未來導入內連線研究。第四部份探討機械特性，將以壓痕系統之Berkovich探針，直接對金屬接合表面，進行奈米壓痕壓縮實驗。在過程中，探討奈米碳管結合於栓塞結構中經電漿處理前後之機械特性及鍵結特性之研究。實驗流程如圖3-1。

## 3.2 實驗與分析儀器

### 3.2.1 實驗材料

(1) 靶材(Target)：鎳(Nickel)靶材、銅(Copper)靶材，鈦(Titanium)靶材

元素成分：99.99%

(2) 基材(Substrate)：P型(100)矽晶圓基板

(3) 通入氣體：氫氣( $H_2$ )：99.99%、乙烯( $C_2H_4$ )：99.99%

(4) 觸媒：鎳(Nickel)：99.99%

(5) 緩衝層：TiN

### 3.2.2 實驗儀器

#### 3.2.2-1 熱化學氣相沈積系統 (Thermal-CVD)

1. 型號：Firstnano EasyTube 1000 System

2. 儀器功能：主要是利用高溫下，將碳源氣體經由催化裂解為碳原子、 $H_2$  或其他氣體，用以合成奈米碳管。如圖 3-2。

3. 製程參數：

(1) 氣體： $N_2$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_4$

(2) 溫度： $<900^\circ C$

(3) 壓力：atmosphere

(4) 試片：破片



### 3.2.2-2 電漿輔助化學氣相沈積系統(PE-CVD)

- 1.型號：英國 STS MULTIPLEX CLUSTER SYSTEM。參照表 3-1。
- 2.儀器功能：可將特定氣體經由催化裂解再經化學反應，可提供低溫之  $\text{SiO}_2$  及  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等薄膜沈積以及電漿處理。如圖 3-3。
- 3.晶片大小：6 吋、4 吋、3 吋

### 3.2.2-3 自動化光阻塗佈及顯影系統(Track)

- 1.型號：Clean Track MK-8
- 2.儀器功能：阻劑曝光前塗佈於晶圓表面，以及曝光後圖案的顯影。

### 3.2.2-4 I-Line 光學步進機

- 1.型號：Canon FPA-3000i5+ Stepper
- 2.儀器功能：將光罩上之圖案定義到晶圓上，即曝光。



### 3.2.2-5 多功能真空濺鍍系統(Sputter)

- 1.型號：ULVAC Sputter SBH-3308RDE。參照表 3-2。
- 2.儀器功能：為金屬濺鍍系統，主要濺鍍金屬有 Al、Cu、Ta、Ti。此機台使用直流電漿(DC Plasma)作為濺鍍源，最大直流功率為 3kw；濺鍍時則以 Ar、 $\text{N}_2$  為濺鍍與反應氣體。

### 3.2.2-6 E-gun 電子槍金屬蒸鍍系統

1.型號：AST Peva 600I。參照表 3-3。

2.儀器功能：利用電子束作為蒸鍍源，主要蒸鍍金屬有 Al、Ni，最大  
直流功率為 10KW，在此實驗用於蒸鍍 Ni 金屬作為製  
備奈米碳管之催化劑。

### 3.2.3 分析儀器

#### 3.2.3-1 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡是以電子束對試片做掃描，主要的偵測信號為  
二次電子(Secondary Electrons)、反射電子(Backscattered Electrons)、  
穿透電子(Transmitted Electron)等。

1.型號與規格：HITACHI S-4000。參照表 3-4。

2.儀器功能：電子槍產生電子束後，經電子光學系統使電子束縮小，  
再照射試片表面激發二次電子，二次電子被偵測器偵  
測後，再經由訊號處理放大送到 CRT，即可看到  
表面形貌。如圖 3-4。

#### 3.2.3-2 原子力顯微鏡(AFM)

探針貼近試片表面時，探針與試片之間的作用力大小反應於懸臂  
的形變上，藉由導入雷射光束並探測懸臂形變量，將訊號送至回饋控  
制電路處理並輸出至 Z 掃描器，可以得到等作用力的高度輪廓，加以

X-Y 掃描器做探針-試片間相對性位移，即描繪出試片微區的表面形貌。經由表面形貌數據的統計，可以萃取出表面粗糙度、粒徑大小等參數。

- 1.型號與規格：Digital Instruments DI 5000。參照表3-5。
- 2.儀器功能：提供試片表面3D的圖形、表面粗糙度等。如圖3-5。

### 3.2.3-3 傅利葉轉換紅外線分析儀(FTIR)

此分析設備原理為分析儀對試片施以紅外線輻射，試片對於輻射頻率吸收情形，表示為分子振動所吸收的能量，同時藉由分子振動產生的波峰，判別分子間的鍵結種類。紅外線光譜學是研究某一化學分子或化學物種因吸收(或發射)紅外線輻射，在某些振動模式下產生振動或振動一轉動能量的變化。奈米碳管成長後包含碳管間之鍵結，在以不同氣體電漿處理後，利用傅利葉轉換紅外線分析儀之光譜分析，探討不同氣體經過電漿解離後對碳管之影響。

### 3.2.3-4 奈米壓痕儀(Nanoindentation)

儀器為MTS 奈米壓痕系統(Nano Indenter XPW SYSTEM)，針對  $5 \times 5 \text{ mm}^2 \sim 10 \times 10 \text{ mm}^2$  尺寸的試片進行奈米壓痕測試(Nanoindentation)，可進行多種物理特性的量測。

- 1.儀器功能：量測薄膜之硬度與楊氏係數、力量與探測薄膜深度之間

的變化情形、利用鑽石頭對薄膜施加力量破壞薄膜提供  
做 MENS 使用者之破壞薄膜工具。如圖 3-6。

2.量測參數：

- (1)壓痕深度：25nm ~ 500 $\mu$ m
- (2)壓痕器位移解析度：0.1 奈米 (0.1 nm)
- (3)力解析度：小於 500 nN
- (4)系統背景噪音：小於 50 db



### 3.3 實驗步驟

#### 3.3-1 試片準備

以P型(100)矽晶圓為基板，經RCA標準清洗流程後，以Oxford PE-CVD鍍上二氧化矽(5000 Å)，經曝光(I-Line stepper)定義栓塞結構圖形之後，以Metal Etcher(Anelva ILD-4100 Helicon Wave Etcher, Japan)蝕刻出圖形並保留光阻，TiN緩衝層及Ni觸媒層則分別使用多功能真空濺鍍系統及電子槍金屬蒸鍍系統沈積，最後去除光阻即完成試片。

#### 3.3-2 觸媒前處理與奈米碳管成長步驟

- (1) 首先將鍍好觸媒(Ni)之的試片破片放入熱化學氣相沈積系統(Thermal-CVD)腔體(Chamber)載台上，關閉閥門。
- (2) 設定觸媒前處理相關參數：包括加溫(Max. Ramp)、氫氣前處理(Soak)及冷卻(Cool)三個製程程序，氫氣前處理之參數設定可調整溫度、時間、氣體流量。
- (3) 設定奈米碳管製備相關參數：包括加溫(Max. Ramp)、氫氣前處理(Soak)、通入碳源氣體(Soak)及冷卻(Cool)四個程序，參數設定比照觸媒前處理之溫度與氣體流量，唯通入碳源氣體之程序可在時間及氣體流量之設定另做調整。

- (4) 達預定成長時間後，關閉氫氣及碳源氣體，並通入氮氣使試片於一大氣壓的環境下冷卻至 200°C 以下，避免開啟載台時試片於高溫下接觸環境氣體造成污染或氧化。
- (5) 取出製備完畢之試片後，如腔體中之載台因碳源氣體製程中積碳，則進入清管程序避免下一製程受影響。

### 3.3-3 電漿處理步驟

- (1) 將奈米碳管試片放入腔體之載台上，關閉閥門等待動機械幫浦抽真空至 0.3torr。
- (2) 使用機械手臂將奈米碳管放入反應室中，進行電漿處理。
- (3) 本次實驗主要以  $\text{NH}_3$ 、 $\text{O}_2$  為主，分別以 100、200Watt 之電漿功率進行電漿處理 2、5、10 分鐘。
- (4) 完成電漿處理後，待破真空即可將試片取出。

### 3.3-4 濺鍍銅步驟

使用 sputter 抽真空至  $6 \times 10^{-3}$  torr 之後，於試片表面沈積不同厚度之銅層。

### 3.3-5 試片分析

顯微鏡之分析主要利用原子力顯微鏡(AFM)以及掃描式電子顯微鏡(SEM)，AFM 用於試片電漿處理前後分別濺鍍金屬銅之表面粗糙

度比較；SEM 則觀察碳管製備完成與電漿處理後之長度變化。FTIR 用以觀察電漿處理後附著於碳管之鍵結變化；最後奈米壓痕儀量測碳管以及披覆金屬銅的機械性質和附著能力。



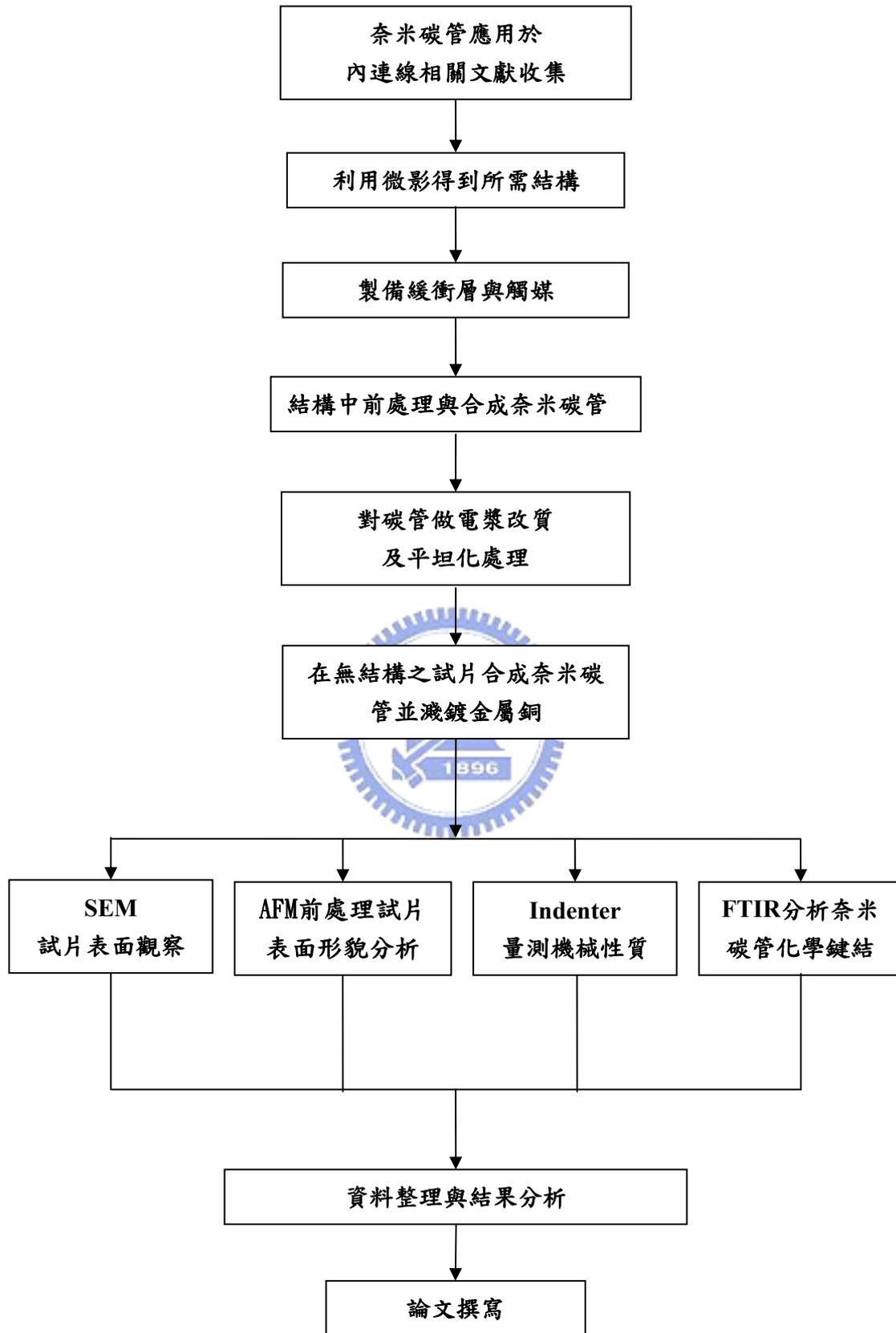


圖 3-1 實驗規劃流程圖



圖 3-2 熱化學氣相沈積系統(Thermal-CVD)



圖 3-3 電漿輔助化學氣相沈積系統(PE-CVD)



圖 3-4 掃描式電子顯微鏡(SEM)

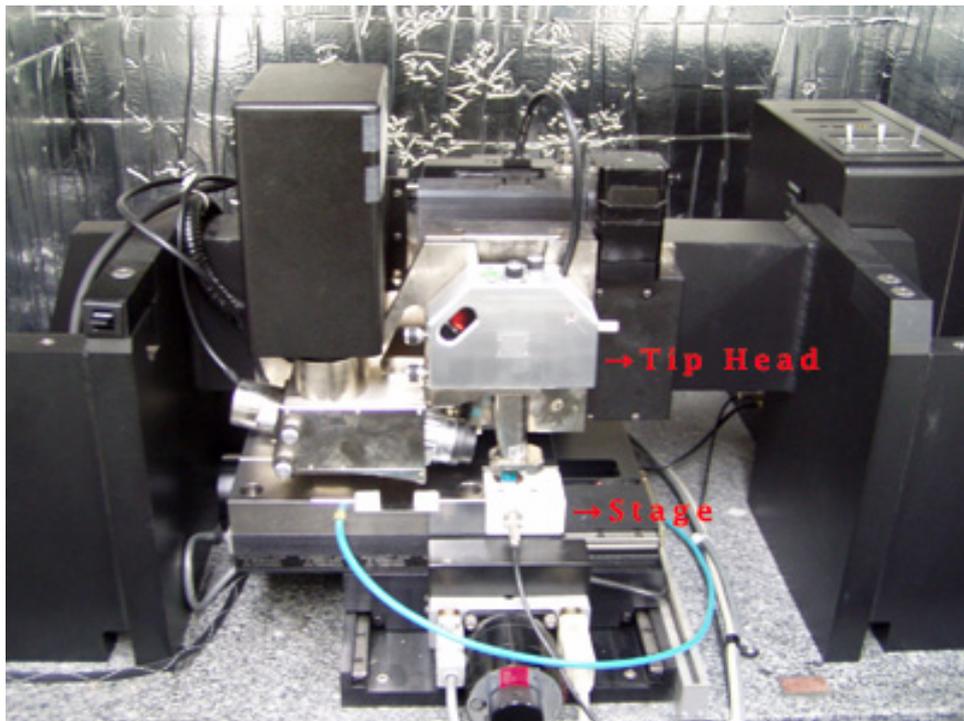


圖 3-5 原子力顯微鏡(AFM)



圖 3-6 奈米壓痕儀(Nanoindentation)



表 3-1 電漿化學氣相沉積系統規格表

系統規格		規格說明
型號		集結式電漿輔助化學氣相沈積系統(PECVD)
機型		英國 STS MULTIPLEX CLUSTER SYSTEM
成長薄膜	CHAMBER 1	SILICON NITRIDE
	CHAMBER 2	SILICON OXIDE
	CHAMBER 3	N-TYPE AMORPHOUS SILICON P-TYPE AMORPHOUS SILICON
	CHAMBER 4	UNDOPED AMORPHOUS SILICON
RF POWER		CHAMBER 1, 2 : 380 KHz
		CHAMBER 3, 4 : 13.56 MHz
晶片大小		6吋, 4吋, 3吋
備註		Chamber 間可進行連續製程

表 3-2 金屬濺鍍系統規格表

系統規格	規格說明
型號	金屬濺鍍系統
機型	ULVAC Sputter SBH-3308RDE
靶材	Al, Cu, Ta
濺鍍源	直流電漿(DC Plasma)
最大直流功率	3kw
反應氣體	Ar, N <sub>2</sub>
基本真空能力	5*10 <sup>-7</sup>



表 3-3 電子束蒸鍍系統規格

E-GUN	種類	直流(DC)
	最大功率	10K W (EGL-35)
	蒸鍍材純度	視不同材料而定 (約 3N5~5N)
真空能力	粗抽系統	Mechanical pump (EDWARD GV80)
	細抽系統	Cryopump (Cryo torr 10)
	最大真空能力	Compressor (CTI 9600)
		~3E-7 torr
		濺鍍時腔體壓力維持 8E-6torr

表 3-4 掃瞄式電子顯微鏡系統規格表

系統規格	規格說明
型號	電子顯微鏡(SEM)
機型	HITACHI S-4000
電子槍	冷陰極場發射電子源(CCFE)
加速電壓	0.5~30Kv
解析度	1.5nm
放大倍率	X20~X300000
最大試片尺寸	Airlock chamber : 75mm(直徑) x 25mm(高度) Sample chamber : 100mm(直徑)
可觀察範圍	25mm×25mm
傾斜	-5~+45°
旋轉	360°
可偵測訊號	二次電子影像, x-ray Mapping
真空度	$2 \times 10^{-7}$ Pa(電子源)

表 3-5 原子力顯微鏡規格表

系統規格	規格說明
型號	原子力顯微鏡
機型	Digital Instruments DI 5000
掃描面積	100X100 $\mu\text{m}^2$ (max)
試片尺寸	可接受小於 8inch 晶圓
解析度	XY 平面 2nm，Z 軸 0.01nm



## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 不同溫度對於觸媒島狀化及碳管生長之影響

利用多功能真空濺鍍系統及電子槍金屬蒸鍍系統，沈積緩衝層氮化鈦(TiN)200Å 與觸媒鎳(Ni)70Å 後，使用熱化學氣相沈積系統，分別在溫度 700°C、600°C、550°C 及 500°C 之下，以氫氣流量 300sccm 進行前處理後，另以相同前處理條件下通入乙烯 30 分鐘生長奈米碳管，其參數整理成表 4-1，並觀察表面前處理後之觸媒島狀化程度及對應之奈米碳管生長表面形貌。

#### 4.1.1 掃瞄式電子顯微鏡觀察



圖 4-1 為製程溫度(a)700°C、(b)600°C、(c)550°C、(d)500°C 之觀察圖，在觸媒前處理的部分明顯可以觀察到於溫度 700°C 及 600°C 條件下之氫氣前處理過後，皆有明顯之島狀化顆粒出現，而圖(a)相較於圖(b)之島狀化情形，除顆粒密度較高之外，粒徑也更小更為均勻；在圖(c)與(d)的部分則無明顯觀察到島狀化之觸媒顆粒。

圖 4-1(e)~(f)四張圖為對應圖 4.1(a)~(d)之前處理參數下，通入碳源氣體乙烯以成長奈米碳管，在前處理溫度 700°C 及 600°C 下之奈米碳管生長，皆有良好之準直性與密度，兩不同溫度製程下的差異，藉由圖中可觀察到圖(a)中奈米碳管生長高度均一性良好，高度約為

25 $\mu\text{m}$ ，密度也略高於圖(b)，而圖(b)相較之下碳管之間高度有些許差異，高度分佈約在 12 $\mu\text{m}$  至 15 $\mu\text{m}$  之間；而在製程溫度 550 $^{\circ}\text{C}$  與 500 $^{\circ}\text{C}$  之下製備之奈米碳管，於圖中可觀察得表面已沈積一層非晶質碳，圖(c)中奈米碳管高度約為 10 $\mu\text{m}$ ，且頂層沈積非晶質碳，而圖(d)中之奈米碳管幾乎無法生長，表面覆蓋一層較圖(c)更厚的非晶質碳。

#### 4.1.2 不同溫度對於觸媒島狀化及碳管生長之討論

由於在形成碳管過程中碳源氣體需要經過裂解以及碳原子在觸媒裡擴散析出機制，所需之能量皆來自 Thermal CVD 腔體中加熱後之高溫，包括觸媒前處理之後島狀化觸媒顆粒之密度也與能量高低相關；由 SEM 觀察圖中得知，製程溫度於 550 $^{\circ}\text{C}$  及 500 $^{\circ}\text{C}$  時，由於製程中能量不足以提供碳管析出所需之能量，因此造成表面非晶質碳之堆積；無論觸媒前處理後之顆粒密度，或是奈米碳管生長情形皆有缺陷；而製程溫度 700 $^{\circ}\text{C}$  及 600 $^{\circ}\text{C}$  下，則可避免缺陷產生，並且有較良好之準直性與密度。

## 4.2 製程中導入氫氣對於奈米碳管生長之影響

使用熱化學氣相沈積系統，在溫度 600°C 之下，以氫氣流量 300 sccm 進行前處理後，通入乙烯 30 分鐘生長奈米碳管，並於通入乙烯氣體時導入氫氣，氣體流量分別設定為 50、100、200sccm，其參數整理成表 4-2，並觀察奈米碳管生長後之表面形貌。

### 4.2.1 掃描式電子顯微鏡觀察

圖 4-2 為製程中通入乙烯氣體時導入不同流量之氫氣(a)50、(b)100、(c)200sccm 之 SEM 觀察圖，由圖中可觀察得知於製程溫度 600°C 下，奈米碳管生長之密度與準直性皆有良好的品質，且頂層並未發現非晶質碳之產生或堆積，其中以圖(b)，導入製程之氫氣流量 100sccm，發現奈米碳管之高度為三種參數之中最高的，而圖(c)通入最高之氫氣流量，高度為三者中最短的。

### 4.2.2 製程中導入氫氣對於奈米碳管生長之討論

在化學氣相沈積法製備奈米碳管時，氫氣之作用除了在前處理時促成觸媒島狀化之外，於製程中通入碳源氣體時導入氫氣，可於生長過程中同時提供活化觸媒及蝕刻之作用，活化觸媒可避免觸媒因毒化使得奈米碳管析出速率減緩，而蝕刻之作用則有輕微將奈米碳管削短

之機制，在此實驗參數之探討，發現製程中通入氫氣流量設定 100sccm 有最佳之效果，可以有效提升奈米碳管之長度，也便於後續性質探討之需求以氫氣流量控制奈米碳管之長度。



### 4.3 不同碳源氣體流量對於奈米碳管生長之影響

使用熱化學氣相沈積系統，在溫度 600°C 之下，以氫氣流量 300 sccm 進行前處理後，另通入乙烯 30 分鐘製備碳管，乙烯流量分別為 10、20、30sccm，其參數如表 4-3，並觀察碳管生長後之表面形貌。

#### 4.3.1 掃描式電子顯微鏡觀察

圖 4-3 為製程中製備奈米碳管時於腔體中通入不同流量乙烯氣體之 SEM 平面觀察圖，分別為(a)10、(b)20、(c)30 sccm，由圖中可觀察發現圖(a)及圖(b)有稀疏的奈米碳管分佈於基材上，但是透過電子顯微鏡仍可以看到基材的表面，乙烯流量 10 及 20sccm 無法製備出較高密度之奈米碳管，而圖(c)則可以明顯看到奈米碳管密集的分佈，與圖(a)及圖(b)可直接觀察到基材表面有極大差異。

#### 4.3.2 不同碳源氣體流量對於奈米碳管生長之討論

在化學氣相沈積法製備奈米碳管時，腔體中除了通入碳源氣體及氫氣之外，尚會通入氮氣或其他活性較低之氣體做為承載氣體，提升腔體中氣體之擴散速率及流動，但前提為碳源氣體需有一定之流量及濃度，以維持觸媒顆粒能接觸到足夠之碳源合成奈米碳管，在此參數設定之實驗中，可發現乙烯流量 30sccm 為最低限制，如低於此流量則奈米碳管無法順利生長，亦或無法達到所需之密度。

## 4.4 於栓塞結構中製備奈米碳管

此階段引入前述熱化學氣相沈積系統參數探討後之最佳參數，於栓塞結構中製備奈米碳管，使用參數為溫度 600°C、氫氣前處理流量 300sccm、製程中導入氫氣之流量 100sccm、及乙烯氣體流量設定為 50sccm，並以掃瞄式電子顯微鏡觀察其表面形貌，如圖 4-4(a)及 4-4(b)。

### 4.4.1 掃瞄式電子顯微鏡觀察

圖 4-4 為栓塞結構中製備奈米碳管之電子顯微鏡觀察圖，倍率分別為 5K 及 10K，由圖中可發現各個孔洞之間之奈米碳管高度及密度具有高度之均一性。



### 4.4.2 於栓塞結構中製備奈米碳管之討論

此階段實驗為將熱化學氣相沈積系統之參數探討，使用於栓塞結構之中，參數設定皆參照前述探討之最佳參數，唯製程中乙烯氣體之設定，由於考量栓塞結構中碳源氣體擴散效率較差，因此流量設定調整為 50sccm，後續將以碳管密度及準直性提升為目標在參數上作微小調整。

## 4.5 栓塞結構中奈米碳管之電漿後處理

栓塞結構製備出奈米碳管後，利用集結式電漿輔助化學氣相沈積系統(PE-CVD)，施以功率 400W 之氮電漿、氮氣流量 700sccm、製程溫度 300°C、腔體氣壓 300mTorr，其參數整理成表 4-4，並以掃瞄式電子顯微鏡觀察電漿處理前後表面形貌之差異。

### 4.5.1 掃瞄式電子顯微鏡觀察

圖 4-5 為栓塞結構中奈米碳管於電漿處理後之電子顯微鏡觀察圖，倍率分別為圖(a)5K 及圖(b)10K，與圖 4-4 電漿處理前之電子顯微鏡圖比較，明顯觀察到可以達到預期之表面平坦化效果，削短栓塞結構以外突出之奈米碳管。



### 4.5.2 栓塞結構奈米碳管電漿後處理之討論

此階段實驗利用集結式電漿輔助化學氣相沈積系統，以  $\text{NH}_3$  電漿後處理達到平坦化之效果，並發現電漿處理後，結構周圍之奈米碳管也達到清除之效果。且在電漿處理後，發現碳管有集結成叢聚之現象，單位面積下之奈米碳管密度增加，推測其成因為電漿處理後可將非晶質碳及雜質去除，使碳管與碳管間之凡得瓦力加強，結構中奈米碳管得以互相吸引而提升其密度。

## 4.6 栓塞結構中奈米碳管電漿處理前後之光譜分析

以無結構之試片製備出奈米碳管後，利用集結式電漿輔助化學氣相沈積系統(PE-CVD)，以功率 400W、氣體流量 700sccm、製程溫度 300°C、腔體氣壓 300mTorr，分別施以時間 1、5、10 分鐘之氮電漿後處理，並在電漿處理後以傅利葉轉換紅外線分析儀(FTIR)對試片進行光譜分析，藉以觀察處理前後之化學鍵結變化。

### 4.6.1 傅利葉轉換紅外線分析(FTIR)圖形分析

圖 4-6 為栓塞結構中奈米碳管，於不同時間電漿處理後之 FTIR 分析圖，圖中可以看到在電漿處理之前及電漿處理 1 分鐘後，圖形無明顯之變化，且圖形之上下起伏較不平整，而在電漿處理 5 及 10 分鐘後，則在波數  $1045\text{cm}^{-1}$  出現 C-N 鍵結之波峰，且相較於電漿處理前及電漿處理一分鐘之圖形，圖形顯得較為平緩。

### 4.6.2 傅利葉轉換紅外線分析(FTIR)光譜分析之結論

圖形中於波數  $1045\text{cm}^{-1}$  出現之波峰，為電漿處理後產生 C-N 鍵結之證明( $1020\sim 1340\text{cm}^{-1}$ )，且由圖中可發現，於電漿處理前及電漿處理 1 分鐘之試片，可能由於結構表面含較多雜質，或試片於製程中與空氣接觸造成輕微之污染或沈積，使得曲線呈現小幅度的上下震盪，

而在電漿處理 5 分鐘後，圖形曲線明顯轉為平整，且於  $1045\text{cm}^{-1}$  出現明顯之波峰，顯示經一定時間之電漿處理後，試片表面之雜質達到去除之目的，由此可推測碳管於  $\text{NH}_3$  電漿處理後，可產生 C-N 官能基，此官能基已於先前文獻中提及，可有效降低內連線結構之電阻，以提升其使用效率，而表面沈積之雜質，可能降低奈米碳管之間之凡得瓦力，藉由去除雜質後，提升奈米碳管間之吸引力有助於提升其單位面積下之密度。



## 4.7 栓塞結構中奈米碳管電漿處理前後之機械性質

栓塞結構中奈米碳管經電漿處理前後，以奈米壓痕量測系統進行微結構之機械性質分析(Nano Indenter XP System)，施以負載 10、30、50mN，負載卸負載次數一次，熱漂移率 0.3，每一負載設定壓印 16 個點求其平均值，並以掃瞄式電子顯微鏡觀察負載後之表面壓印形貌。

### 4.7.1 掃瞄式電子顯微鏡觀察

圖 4-7 為經電漿處理前後之栓塞結構於奈米壓痕量測之電子顯微鏡觀察圖，圖 4-7(a)為電漿處理前栓塞結構之奈米壓痕表面形貌，圖 4-7(b)則為電漿處理後之表面形貌，由電子顯微鏡觀察圖可明顯發現，負載設定 10、30mN 下，栓塞結構皆能於奈米壓痕儀施加之外力下維持結構完整，在負載設定 50mN 時，未經電漿處理之栓塞結構不堪荷重導致結構崩毀，而電漿處理後之栓塞結構則能維持結構之完整性。

### 4.7.2 負載-卸負載曲線之分析

圖 4-7(c)及 4-7(d)分別為電漿處理前後之栓塞結構負載-卸負載曲線圖，由圖中可觀察得知，負載設定 10、30、50 mN 下，於未經電

漿處理栓塞結構之下壓深度(600、800、900nm)，較電漿處理後之下壓深度深(450、600、650)，且於彈性變形區域回彈後，未經電漿處理栓塞結構之永久變形也較深。

表 4-5 為經奈米壓痕儀量測之硬度及楊氏係數比較，由表格可發現隨負載設定之增加，栓塞結構無論是否經過電漿處理，探針下壓深度增加，穿透時受到的阻力也愈強；而在同一負載設定之下，經電漿處理之栓塞結構可提升抗壓強度，其硬度及楊氏係數約為未經電漿處理結構之 2 倍。

#### 4.7.3 栓塞結構中奈米碳管電漿處理前後之機械性質討論

藉由奈米壓痕儀的量測比較電漿處理前後之機械性質，發現於電漿處理前後之栓塞結構，探針下壓時受到阻力之來源主要為碳管之側向應力，而未經電漿處理之奈米碳管呈現突出結構向四周分散的形貌，經由電漿處理後使奈米碳管產生聚集成叢聚之現象，在 Berkovich 探針下壓施予負載時，探針接觸之碳管數量較未經電漿處理之栓塞結構高，因此量測所得之機械性質皆有顯著提升。

Berkovich 探針為開角約  $130^\circ$  之三角錐壓痕器，探針下壓時與其接觸之奈米碳管，容易沿其角錐斜面受到排開與推擠，但隨探針下壓深度之增加，探針角錐斜面與受推擠奈米碳管接觸之數量增加，碳管

受擠壓後對探針產生側向之阻力，此阻力隨探針下壓深度及負載之增加而增加[43]，如示意圖 4-7(e)所示，因此於實驗數據中可發現，隨探針下壓負載從 10mN 增加至 50mN，下壓深度隨之增加，栓塞結構中奈米碳管之整體機械強度也隨之加強，因此栓塞結構中奈米碳管經電漿處理後，除了表面形貌可達到平坦化之效果，叢聚之現象更有效提升結構之機械強度，無論是硬度及楊氏係數，皆高出未經電漿處理之栓塞結構。



## 4.8 栓塞結構覆蓋銅金屬於電漿處理前後之性質分析

栓塞結構中製備奈米碳管，並於表層濺渡金屬銅，分別將電漿處理前後之栓塞結構，覆蓋厚度 300nm 之金屬銅，以奈米壓痕量測系統進行微結構之機械性質分析(Nano Indenter XP System)，力量控制模式下施以負載 10、30、50mN，負載卸負載次數一次，連續勁度量測模式下施以深度 600nm 之壓痕，熱漂移率 0.3，每一負載設定壓印 20 個點求其平均值，並以掃描式電子顯微鏡及原子力顯微鏡觀察負載後之表面壓印形貌及整體結構粗糙度。

### 4.8.1 掃描式電子顯微鏡觀察



圖 4-8(a)、(b)為電漿處理前後之栓塞結構於奈米壓痕量測力量控制模式下之電子顯微鏡觀察圖，圖 4-8(a)為電漿處理前結構之奈米壓痕表面形貌，圖 4-8(b)則為電漿處理後之表面形貌，在相同負載設定下之電子顯微鏡觀察圖，可發現未經電漿處理之試片，其受壓後壓痕尺寸較大。

### 4.8.2 原子力顯微鏡觀察

圖 4-8(c)、(d)為電漿處理前後之栓塞結構於奈米壓痕量測力量控制模式下之原子力顯微鏡觀察圖，其中圖 4-8(c)掃描尺寸為  $3 \times 3 \mu\text{m}$ ，

圖 4-8(d)掃描尺寸為  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$ ，由圖中量測得之表面粗糙度可發現，栓塞結構中奈米碳管於電漿處理後披覆銅金屬層，在  $3 \mu\text{m}$  之掃描尺寸下，粗糙度從  $124.99\text{nm}$  降為  $102.01\text{nm}$ ，而在  $1.5 \mu\text{m}$  之掃描尺寸下，粗糙度則從  $54.422\text{nm}$  降至  $47.159\text{nm}$ ，其比較如表 4-6 所示。

### 4.8.3 力量控制模式下之負載-卸負載曲線之分析

圖 4-8(e)及 4-8(f)分別為電漿處理前後之栓塞結構於力量控制模式下之負載-卸負載曲線圖，由圖中可觀察得，於相同之壓痕負載設定，未經電漿處理結構之下壓深度約在  $1200\text{nm}$  到  $1700\text{nm}$  之間，而電漿處理後結構下壓深度則為  $800\text{nm}$  到  $1000\text{nm}$  之間。

表 4-7 為電漿處理前後之栓塞結構披覆銅金屬層，經奈米壓痕儀量測之硬度及楊氏係數比較，由表格之比較可發現，電漿處理後奈米碳管與銅金屬層異質接合之楊氏係數及硬度，較未經電漿處理之結構高出 2.5 倍，且觀察表格 4-6 可發現，未經電漿處理之異質接合介面，隨負載設定之增加，硬度值提升約 1.5 倍、楊氏係數提升約 1.10 倍，而經電漿處理後之異質接合介面則提升硬度 1.75 倍、楊氏係數 1.15 倍，其比較如圖 4.8(g)。

#### 4.8.4 連續勁度量測模式下之機械性質分析

圖 4-8(h)分別為電漿處理前後栓塞結構之連續勁度量測曲線，負載設定為下壓深度 600nm，分別以結構之硬度及楊氏係數分析，觀察圖表可以發現，未經電漿處理之結構於連續勁度量測下，隨著探針下壓深度的增加硬度與楊氏係數值未有明顯變化，而電漿處理後之內連線結構，則約在下壓深度超過 150nm 之後，硬度與楊氏係數有明顯的提升。

#### 4.8.5 栓塞結構覆蓋銅金屬於電漿處理前後之機械性質討論

藉由奈米壓痕儀之力量控制模式可推得下述結論，電漿處理後之栓塞結構，可提升整體結構之機械強度，與先前實驗中未覆蓋金屬銅之栓塞結構量測結果相符合；以下以電子顯微鏡、原子力顯微鏡及奈米壓痕實驗結果對栓塞結構機械特性之影響分別討論：

I. 於掃描式電子顯微鏡之觀察，未經電漿處理之栓塞結構，由於表面蓋滿突出結構之奈米碳管，因此披覆銅金屬後，栓塞結構被完全覆蓋，相較於電漿處理後之結構，由於削短及修飾奈米碳管之機制，於披覆銅金屬後仍能清楚觀察栓塞結構之孔洞位置。

II. 原子力顯微鏡之觀察下，可明顯發現試片表面之粗糙度降低，證明電漿處理可達到平坦化之目的，而在奈米壓痕量測之過程

中，試片如表面粗糙度較高，探針下壓時可能先碰觸到未與碳管緊密附著之銅金屬，受壓之銅金屬沒有底部奈米碳管支撐，造成量測時位移與變形量之誤差，如示意圖 4-8(i)所示，因此於電漿處理後，試片表面之平坦化有助於提升奈米壓痕量測之準確性。

III. 於先前實驗中曾探討得知，奈米碳管於奈米壓痕量測實驗時，隨探針下壓深度之增加，奈米碳管給予探針之側向阻力愈強，因此隨探針下壓之深度增加，量測得之硬度愈高，此為壓印奈米碳管時特有之現象，而在栓塞結構覆蓋銅金屬層之後發現，電漿處理後之結構，增加負載時硬度提升約為 1.75 倍，而未經電漿處理之結構硬度提升則為 1.5 倍，此結果顯示同為披覆銅金屬層，經電漿處理之結構在奈米壓痕提高負載下硬度之提升較為明顯，能夠較明確表現奈米碳管之特性，因此推論於電漿處理後，栓塞結構中奈米碳管與銅金屬之異質接合有較佳之接合強度。

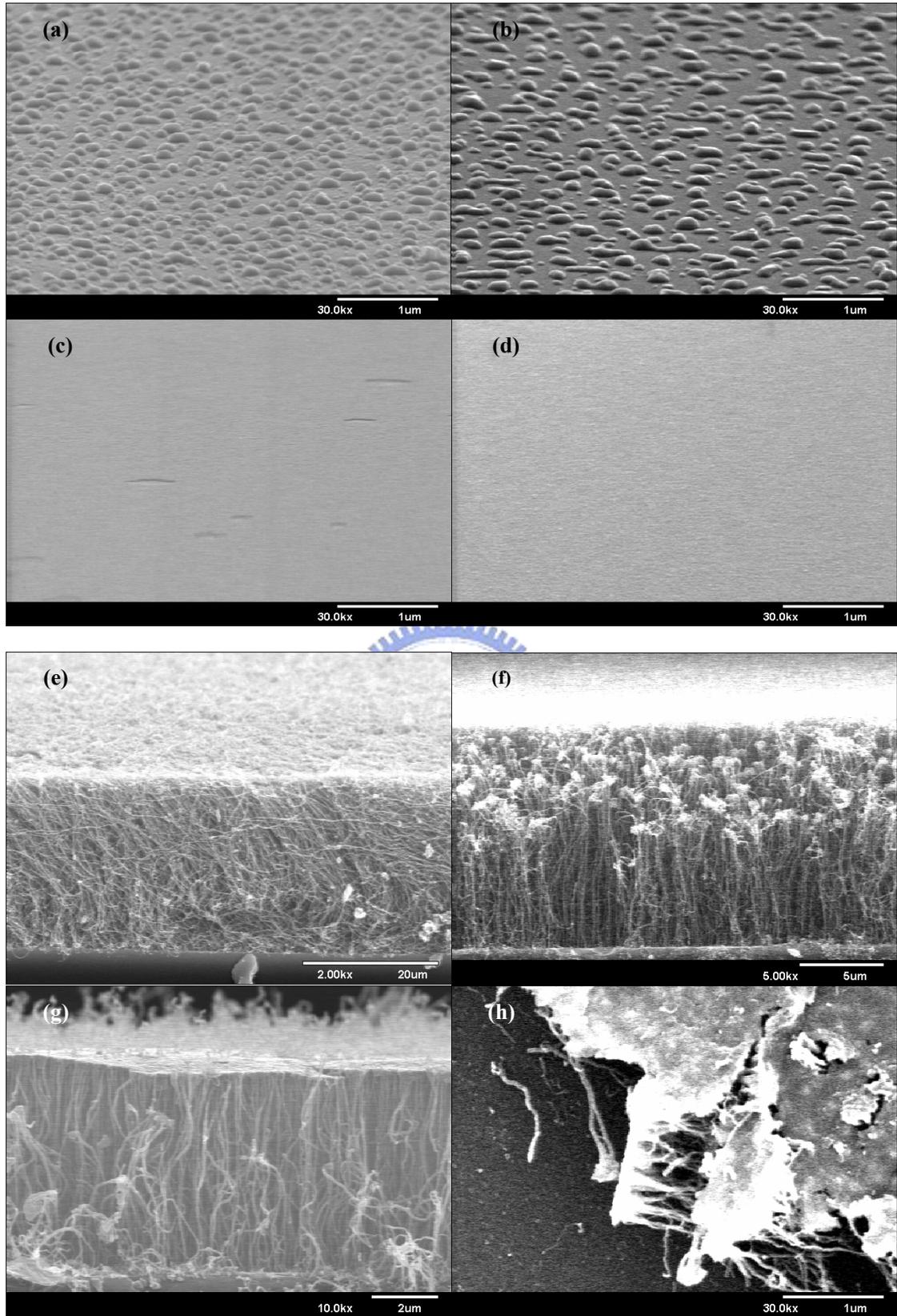


圖 4-1 不同溫度前處理之觸媒島狀化顆粒及奈米碳管生長形貌

(a)(e)700°C ,(b)(f)600°C ,(c)(g)550°C ,(d)(h)500°C

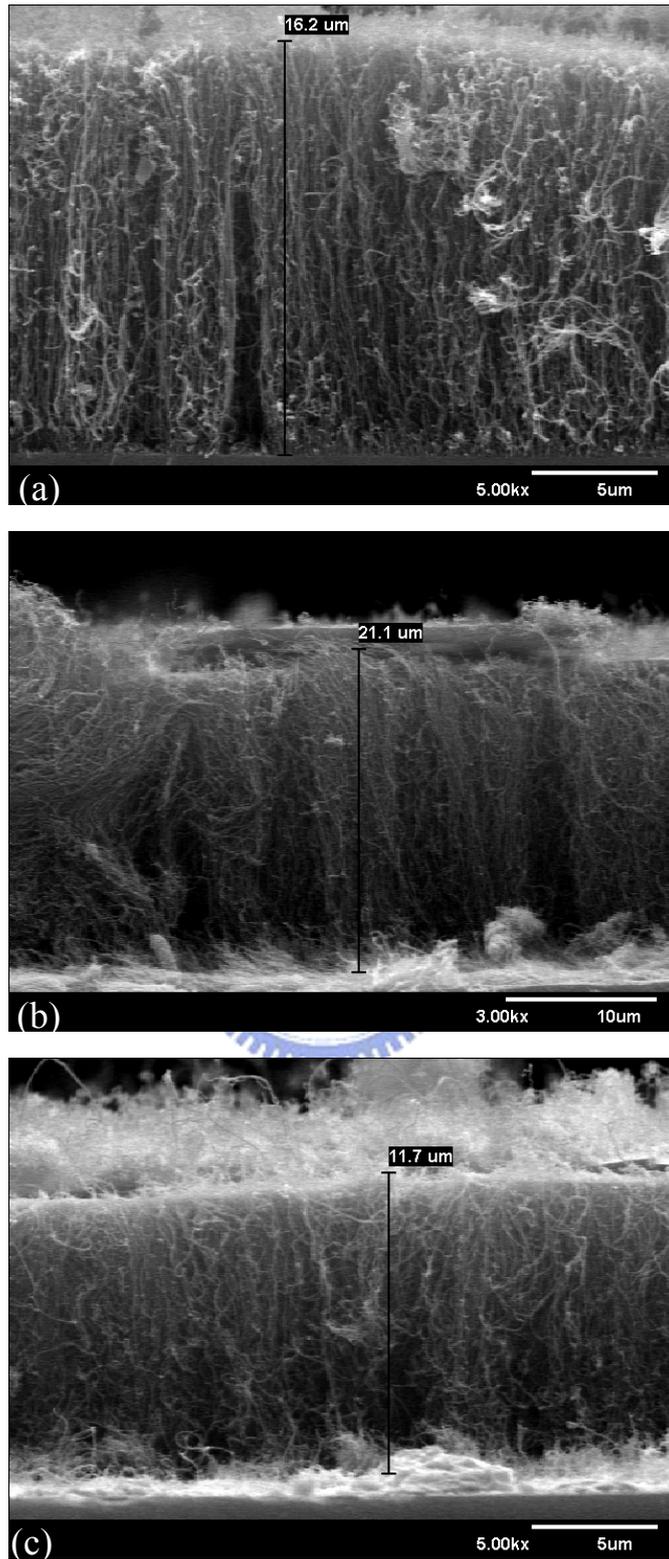


圖 4-2 通乙烯氣體時導入不同流量之氫氣 (a)50 (b)100 (c)200sccm

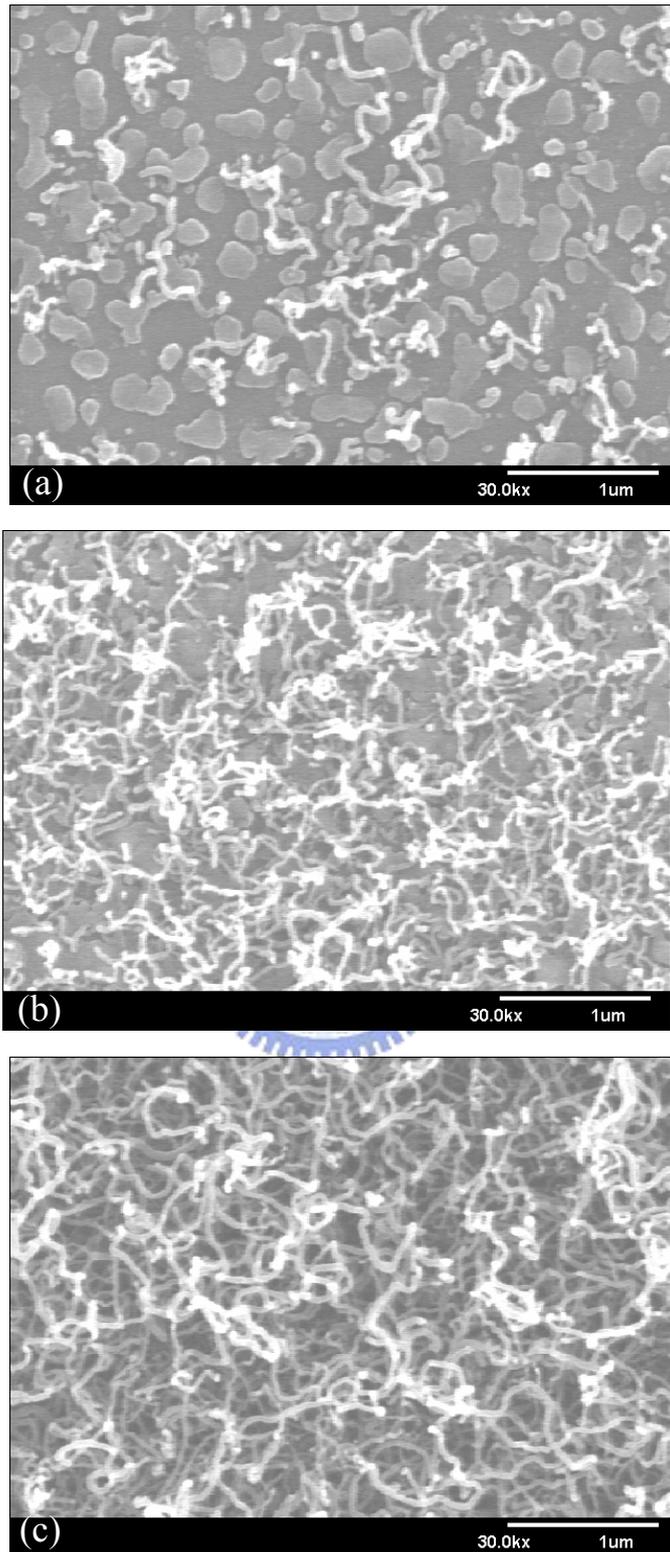


圖 4-3 通入乙烯氣體時設定不同之流量 (a)10 (b)20 (c)30 sccm

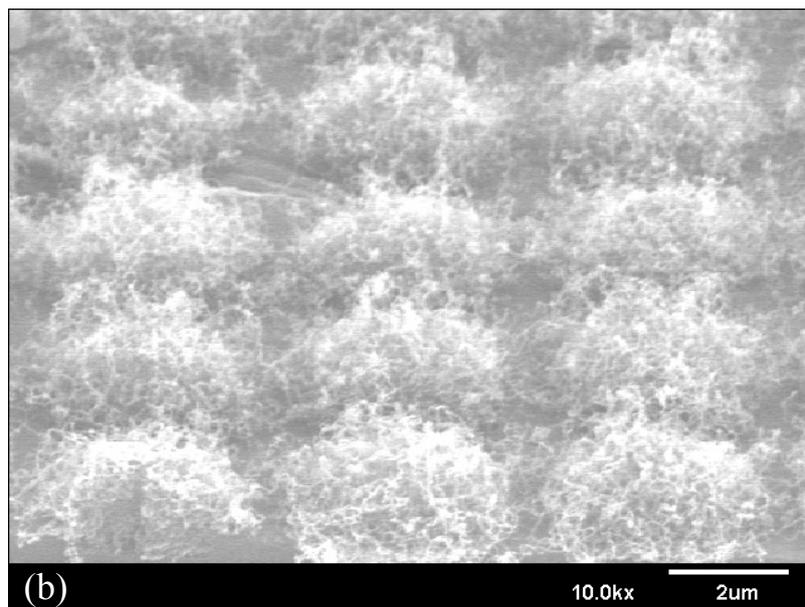
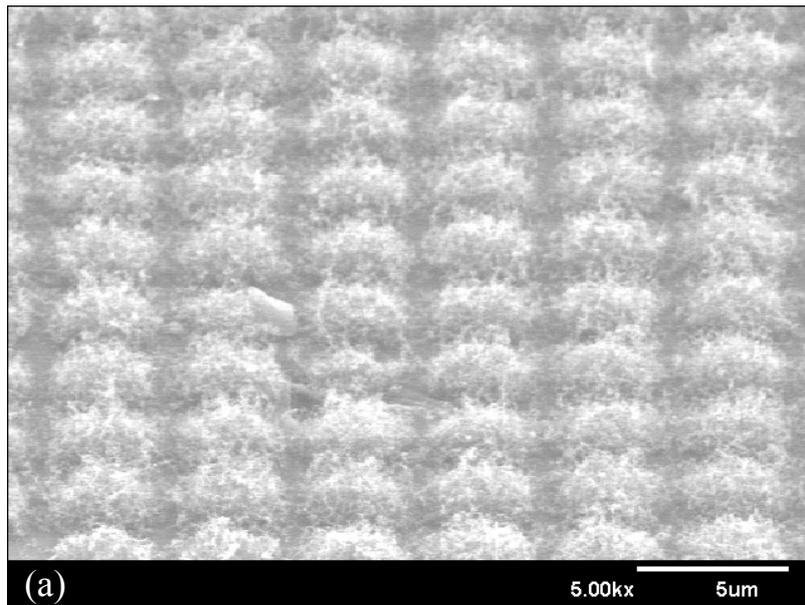


圖 4-4 於栓塞結構中製備奈米碳管(a)倍率 5K (b)倍率 10K

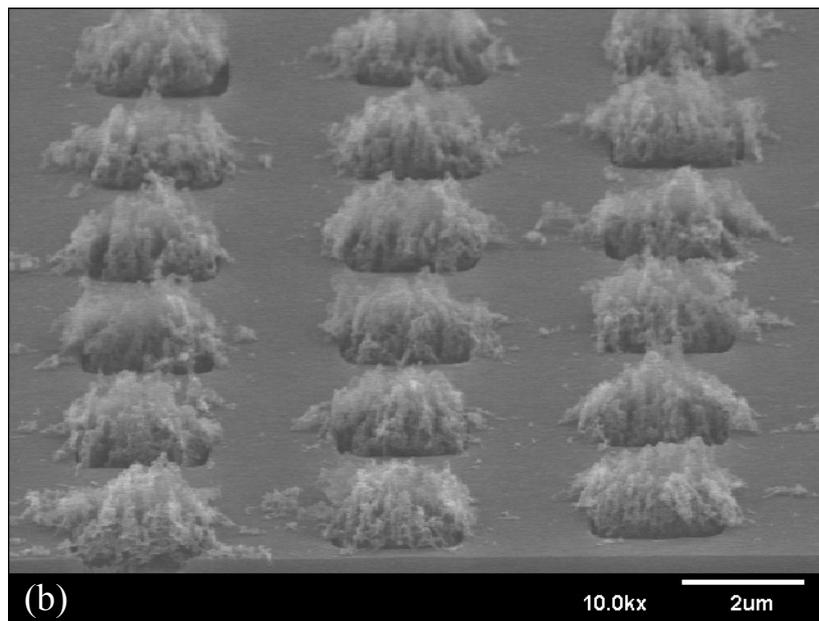
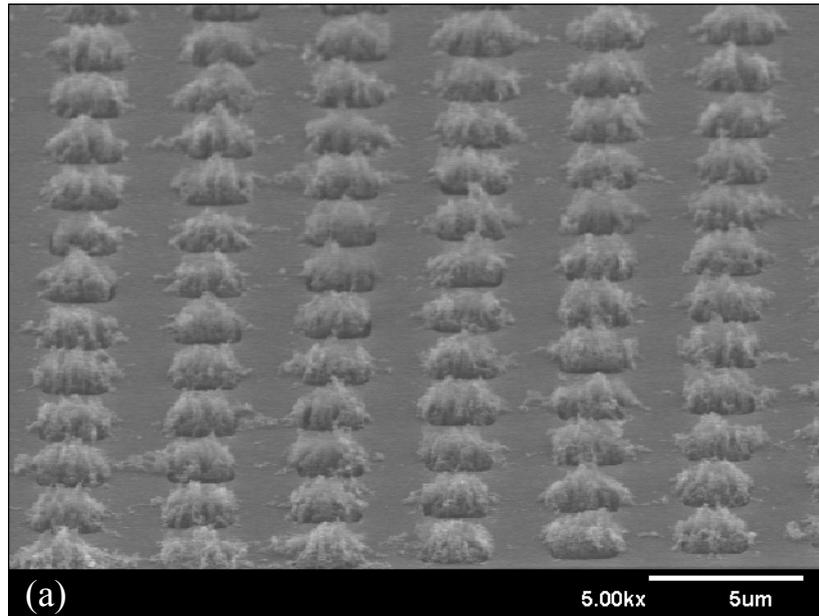


圖 4-5 栓塞結構中奈米碳管之電漿後處理(a)倍率 5K (b)倍率 10K

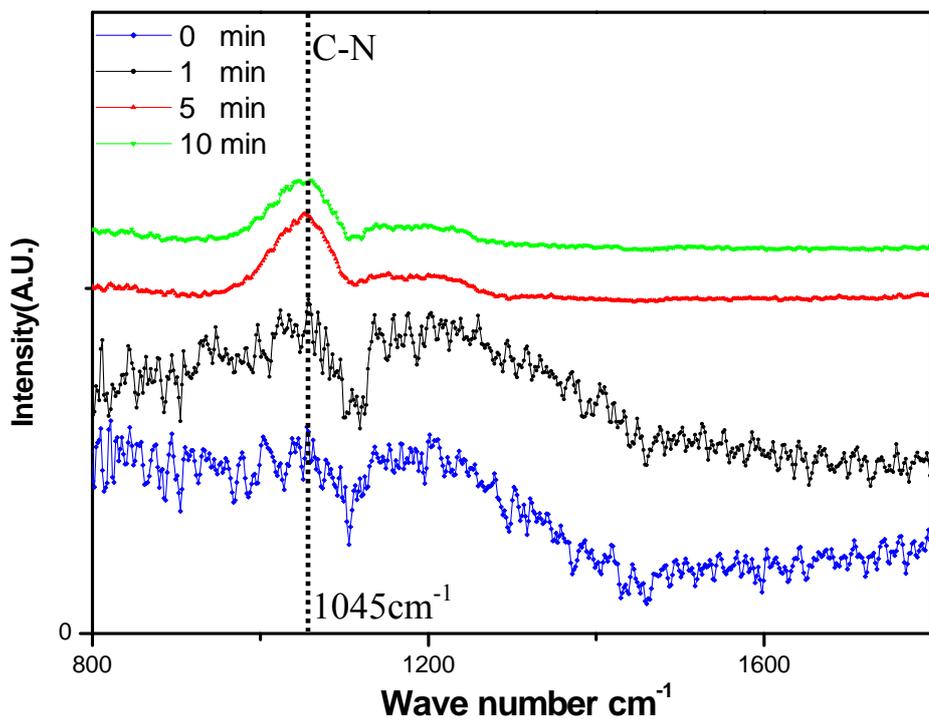


圖 4-6 栓塞結構中奈米碳管於不同時間電漿處理後之 FTIR 光譜圖

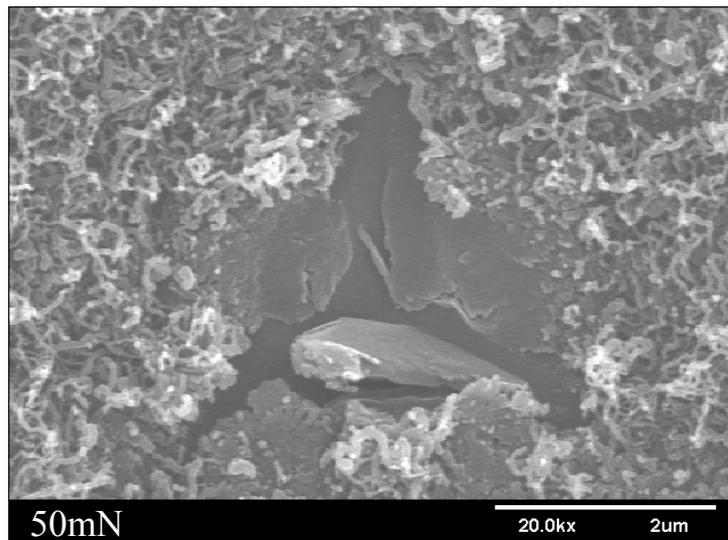
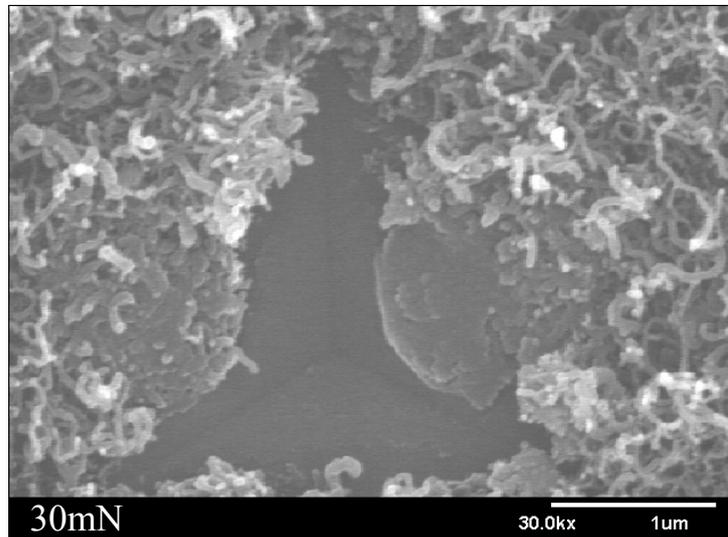
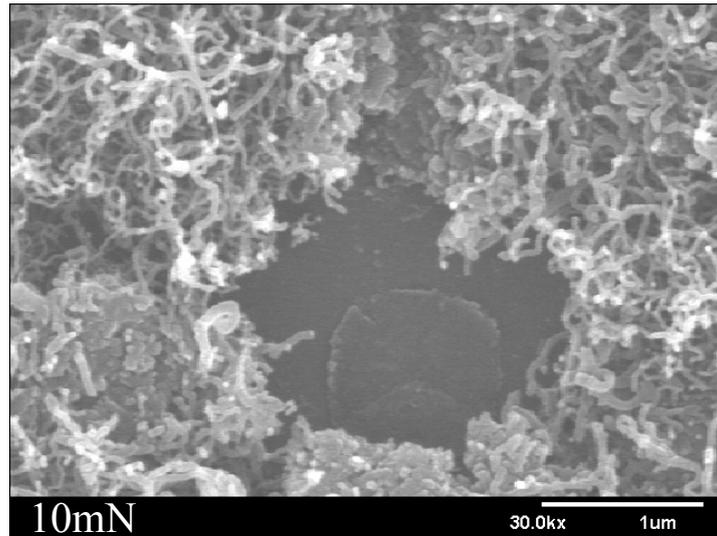


圖 4-7(a) 電漿處理前栓塞結構之奈米壓痕表面形貌

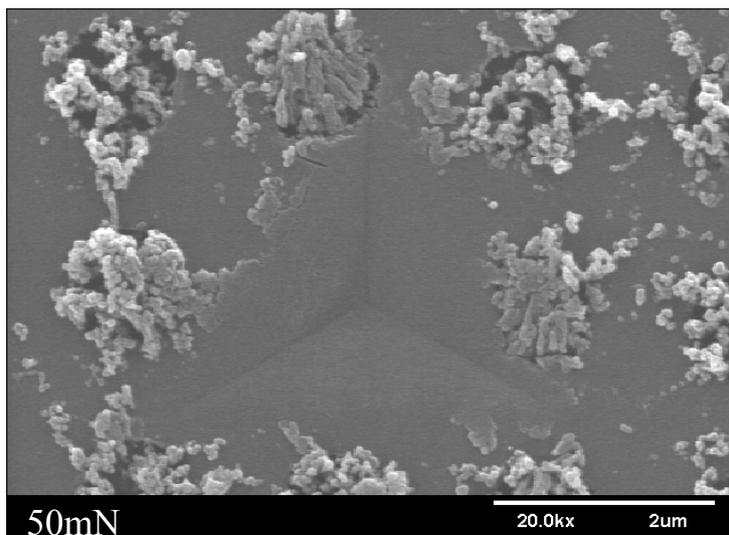
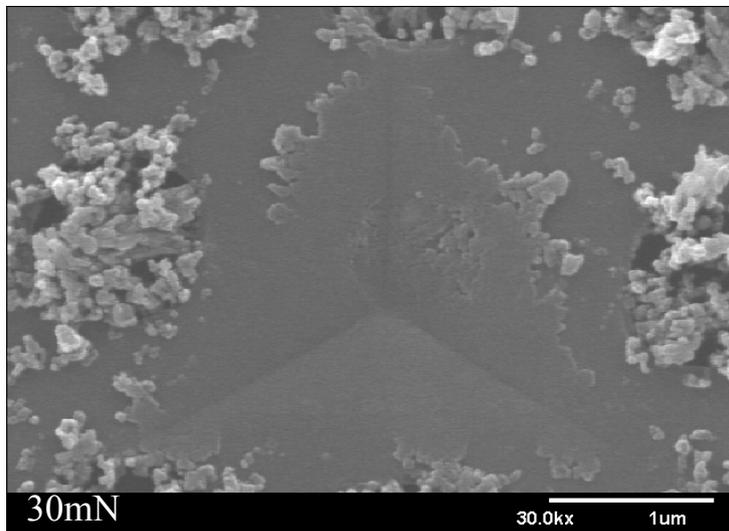
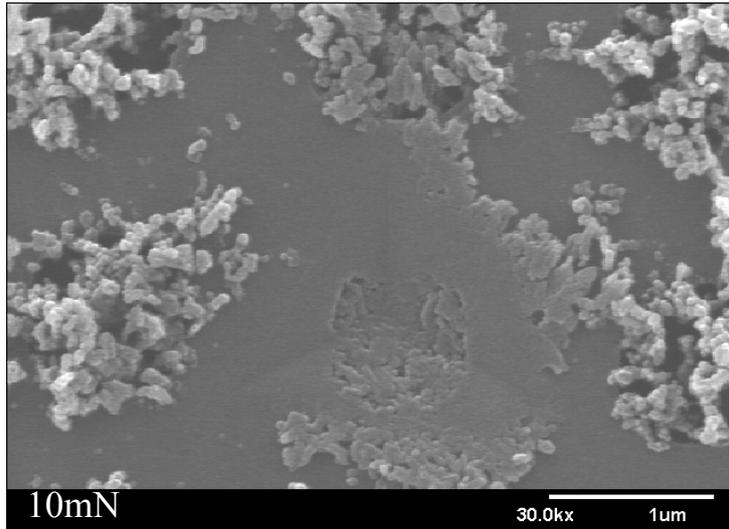


圖 4-7(b) 電漿處理後栓塞結構之奈米壓痕表面形貌

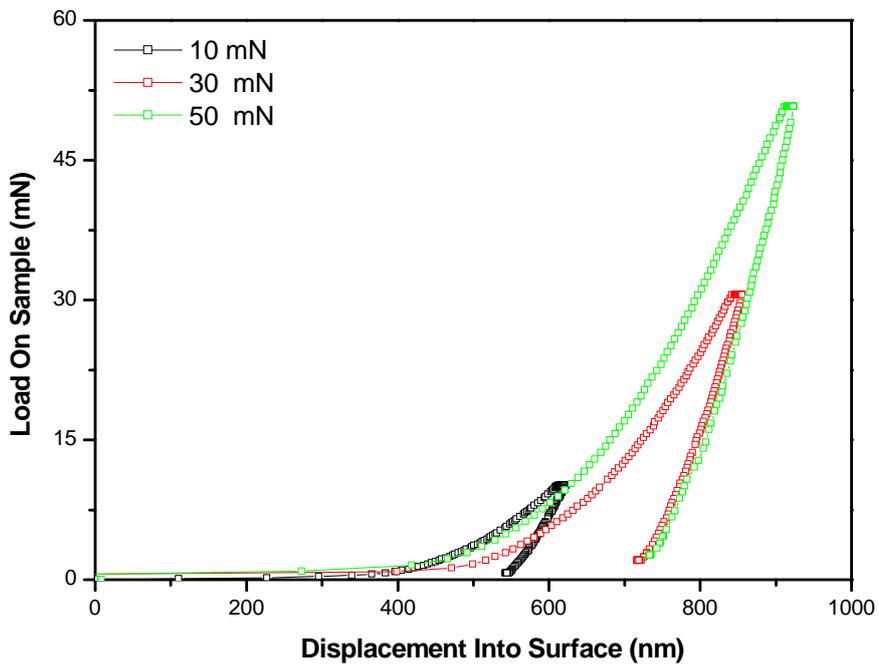


圖 4-7(c) 電漿處理前之栓塞結構負載-卸負載曲線圖

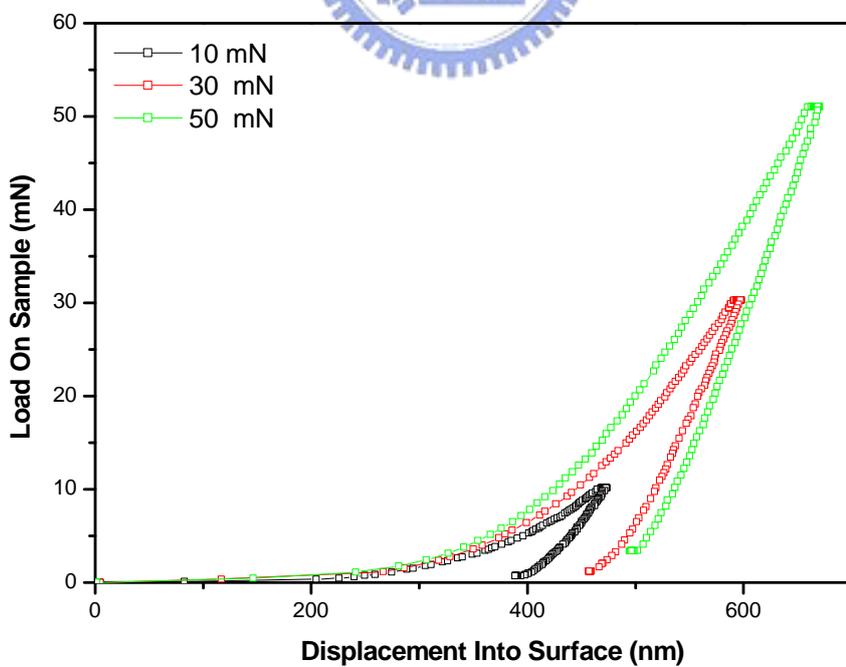


圖 4-7(d) 電漿處理後之栓塞結構負載-卸負載曲線圖

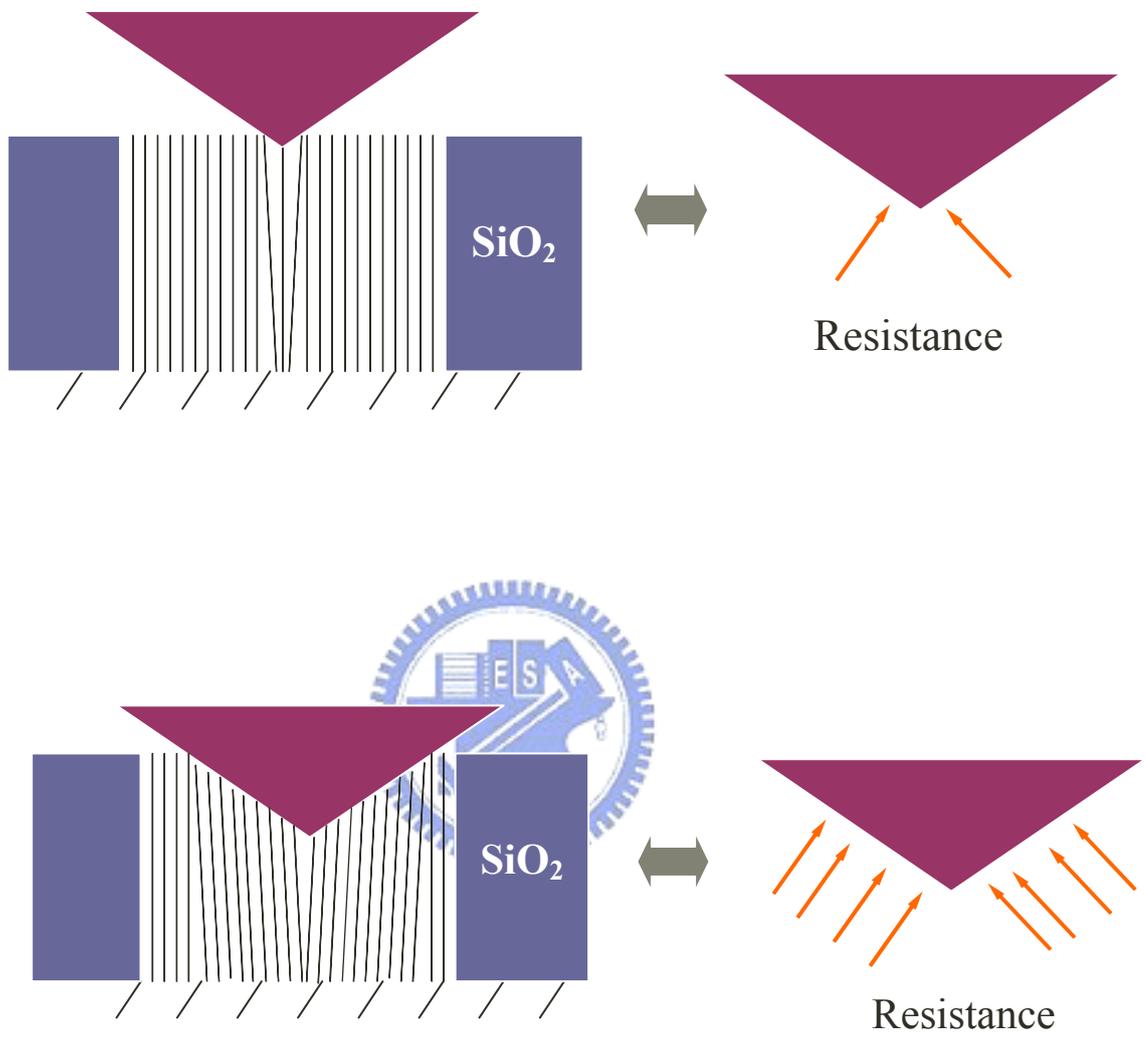


圖 4-7(e) 探針下壓阻力隨負載增加示意圖

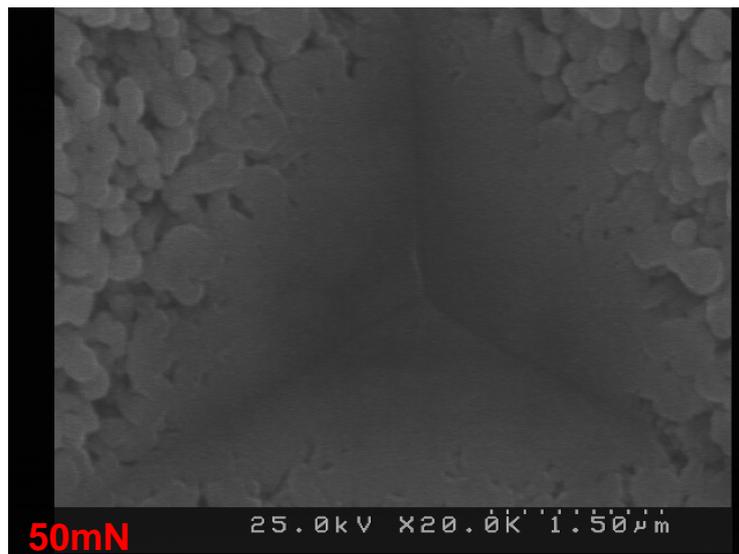
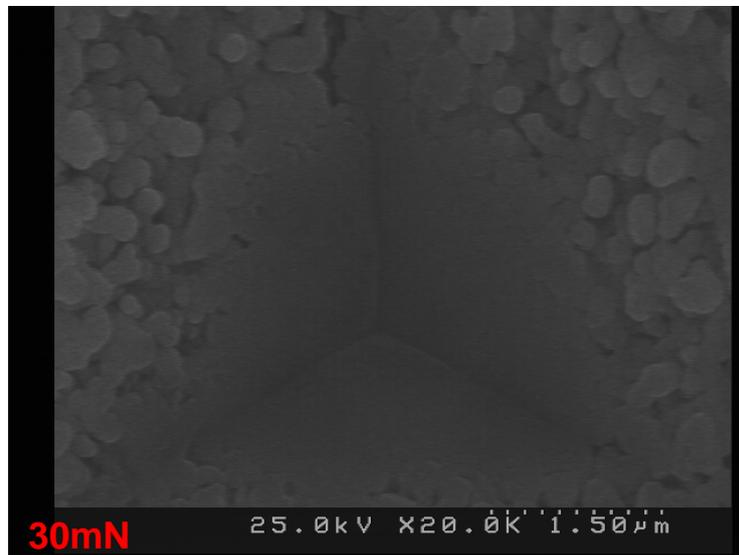
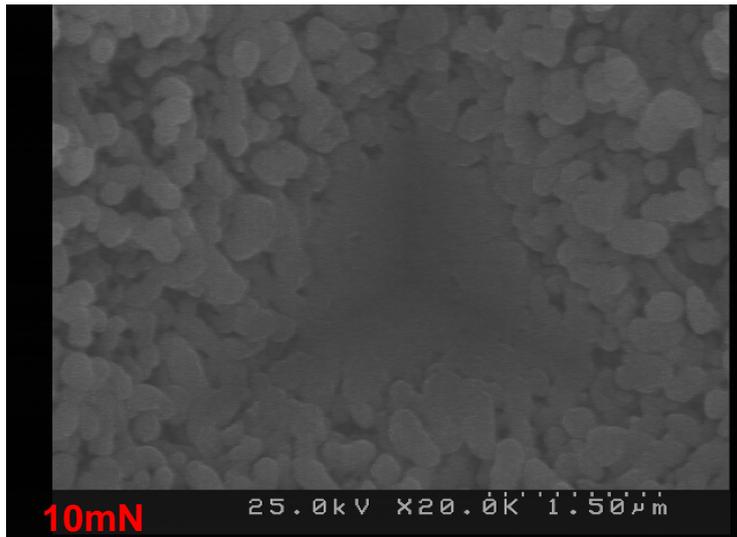


圖 4-8(a) 電漿處理前內連線結構之奈米壓痕表面形貌

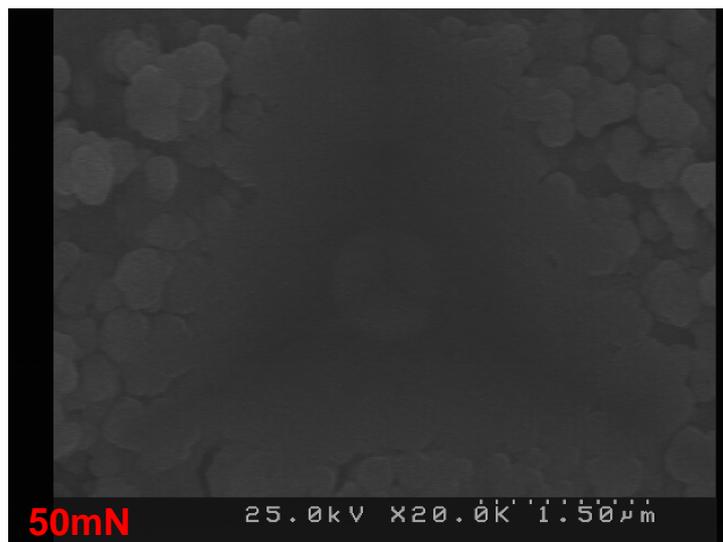
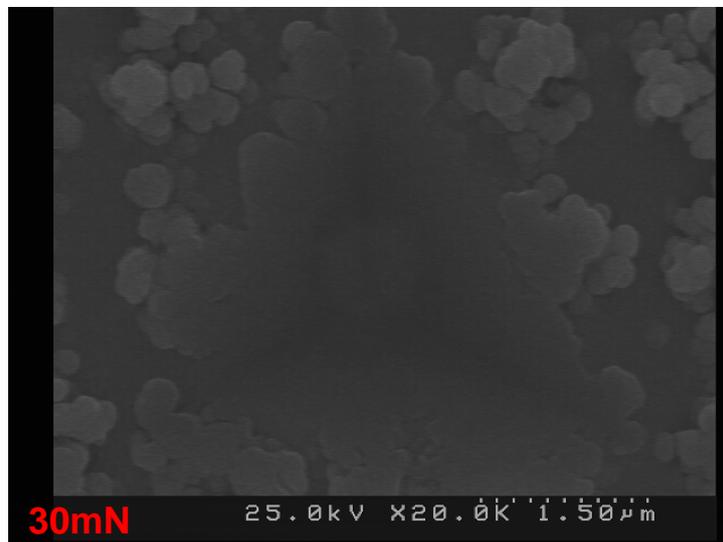
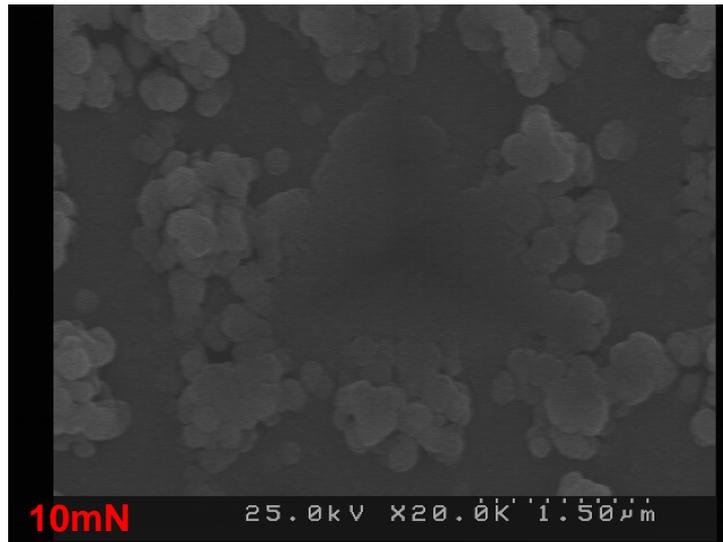


圖 4-8(b) 電漿處理後內連線結構之奈米壓痕表面形貌

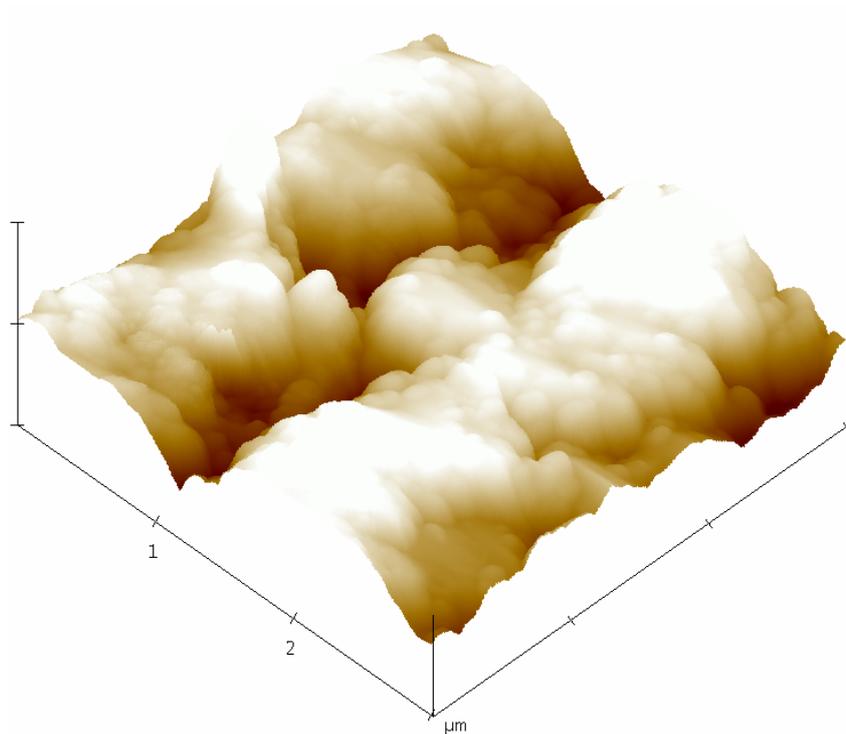
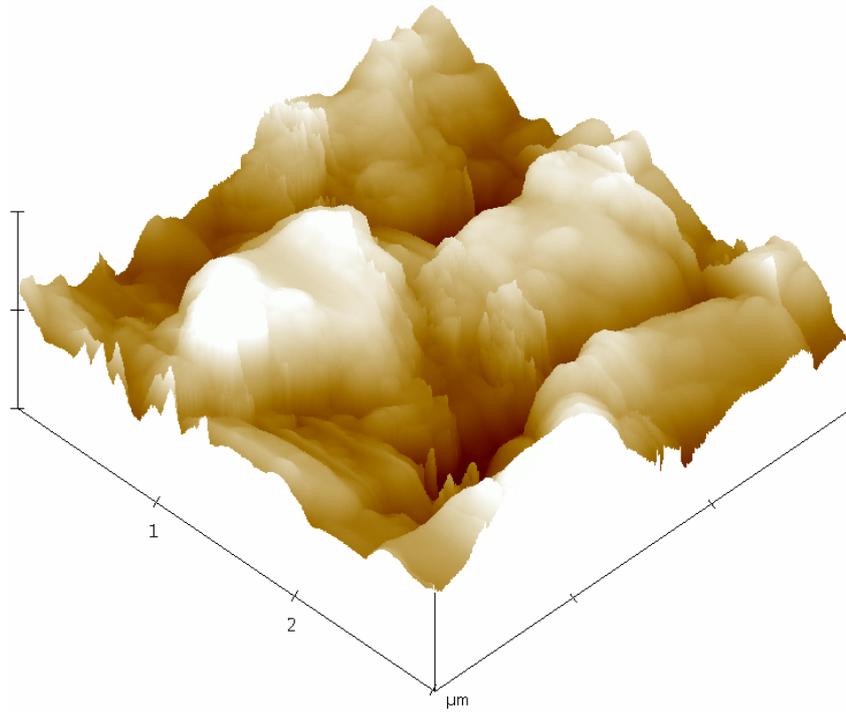


圖 4-8(c) 掃瞄尺寸  $3 \times 3 \mu\text{m}$  之電漿處理前(上圖)後(下圖)栓塞結構原

子力顯微鏡觀察圖

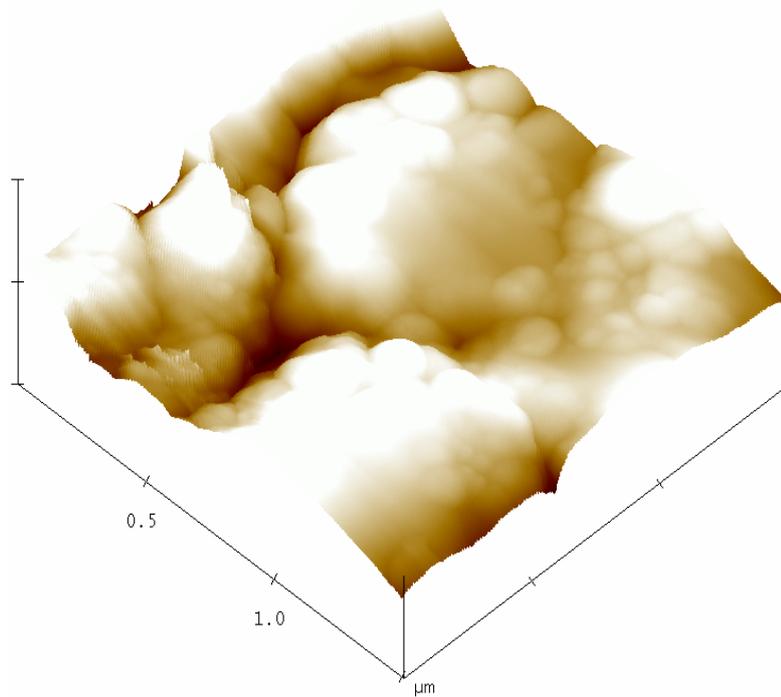
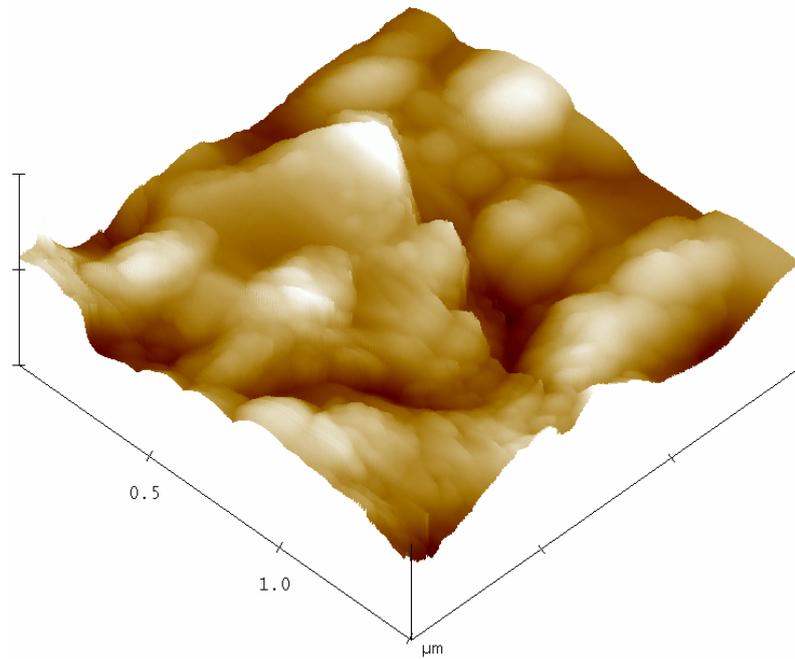


圖 4-8(d) 掃瞄尺寸  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$  之電漿處理前(上圖)後(下圖)栓塞結構

原子力顯微鏡觀察圖

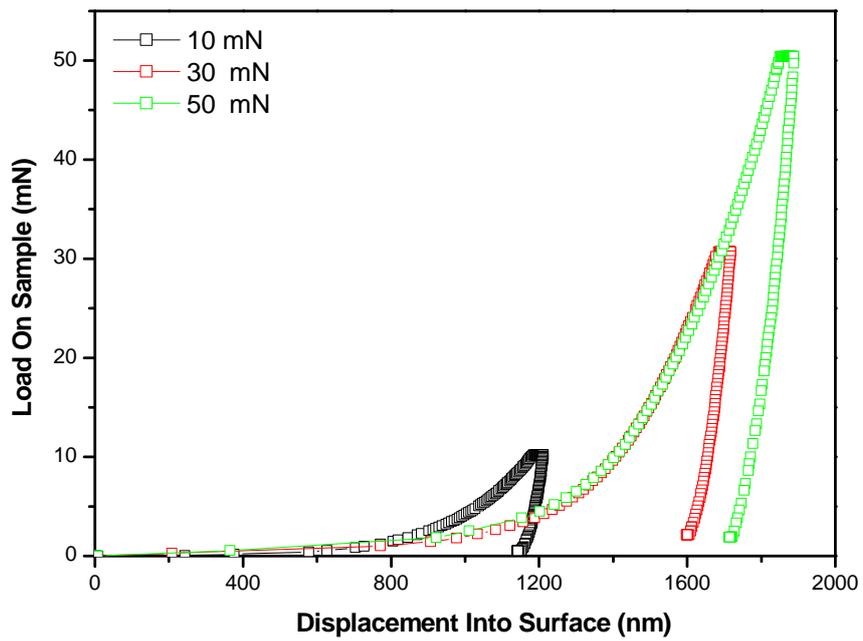


圖 4-8(e) 電漿處理前之內連線結構負載-卸負載曲線圖

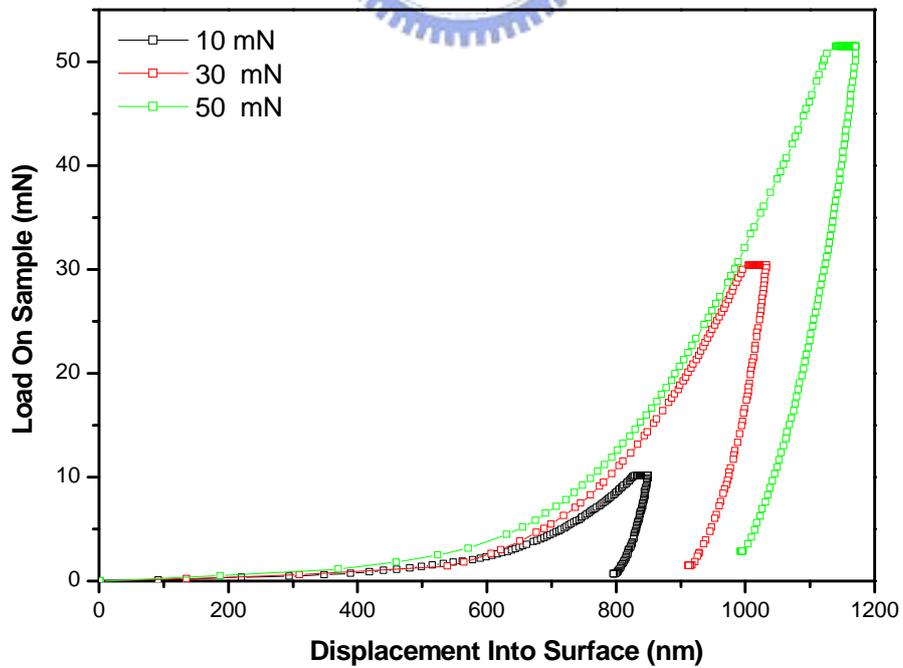


圖 4-8(f) 電漿處理後之內連線結構負載-卸負載曲線圖

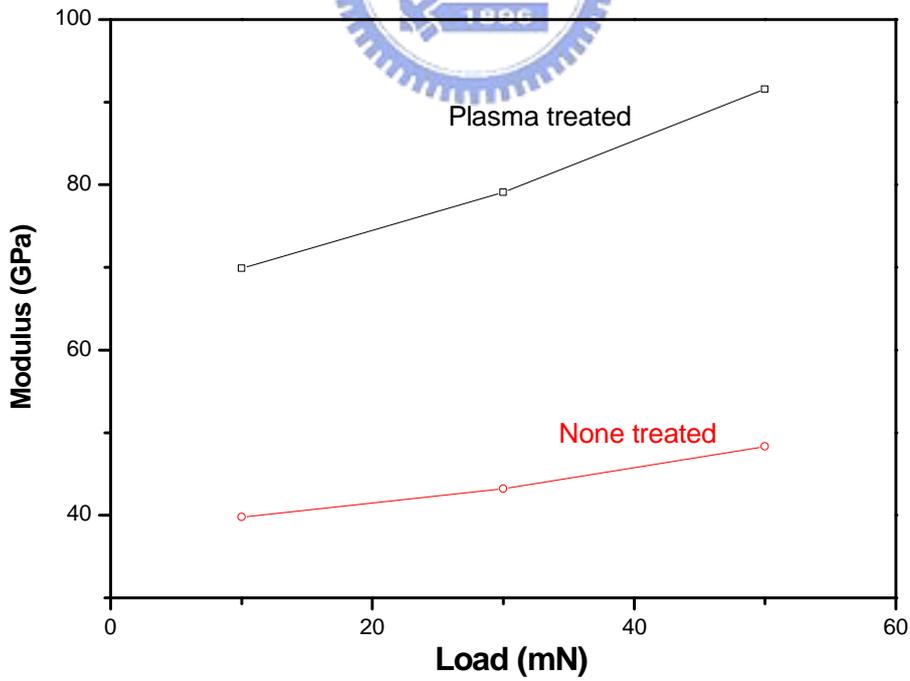
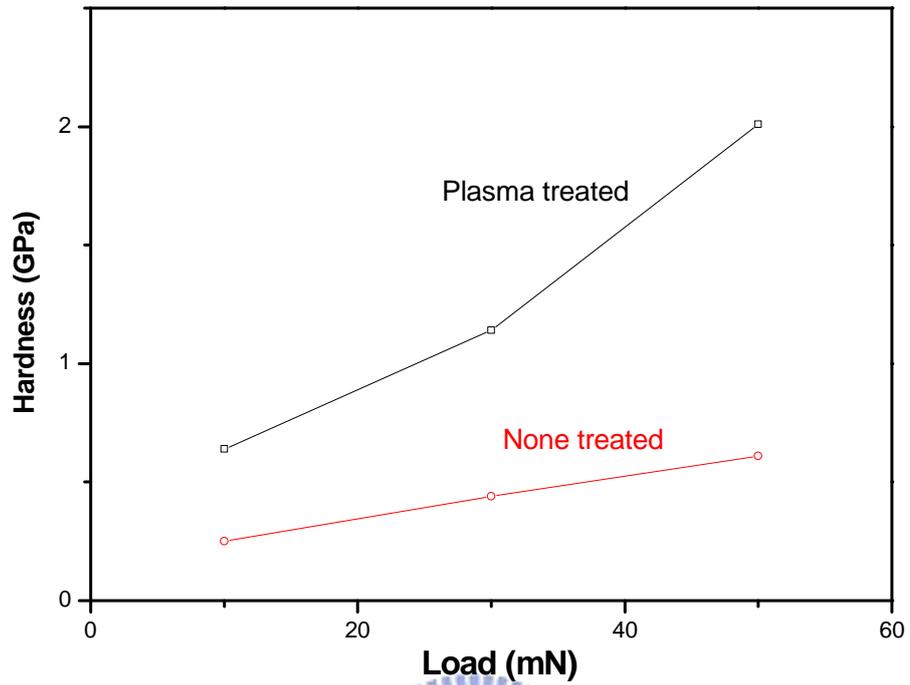


圖 4-8(g) 電漿處理前後之機械特性變化圖

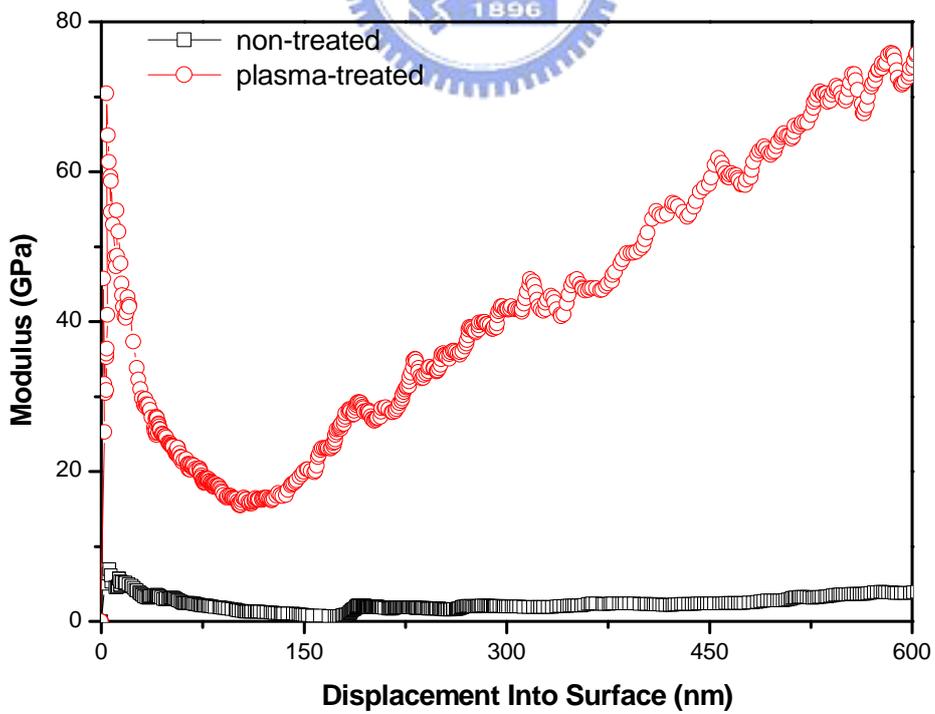
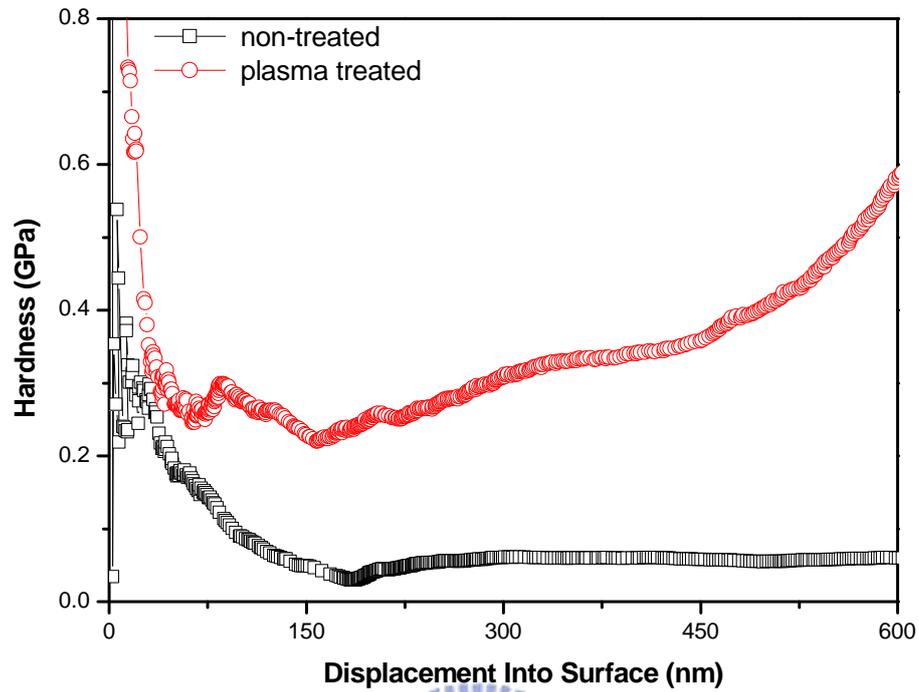


圖 4-8(h) 電漿處理後內連線結構之連續勁度量測圖

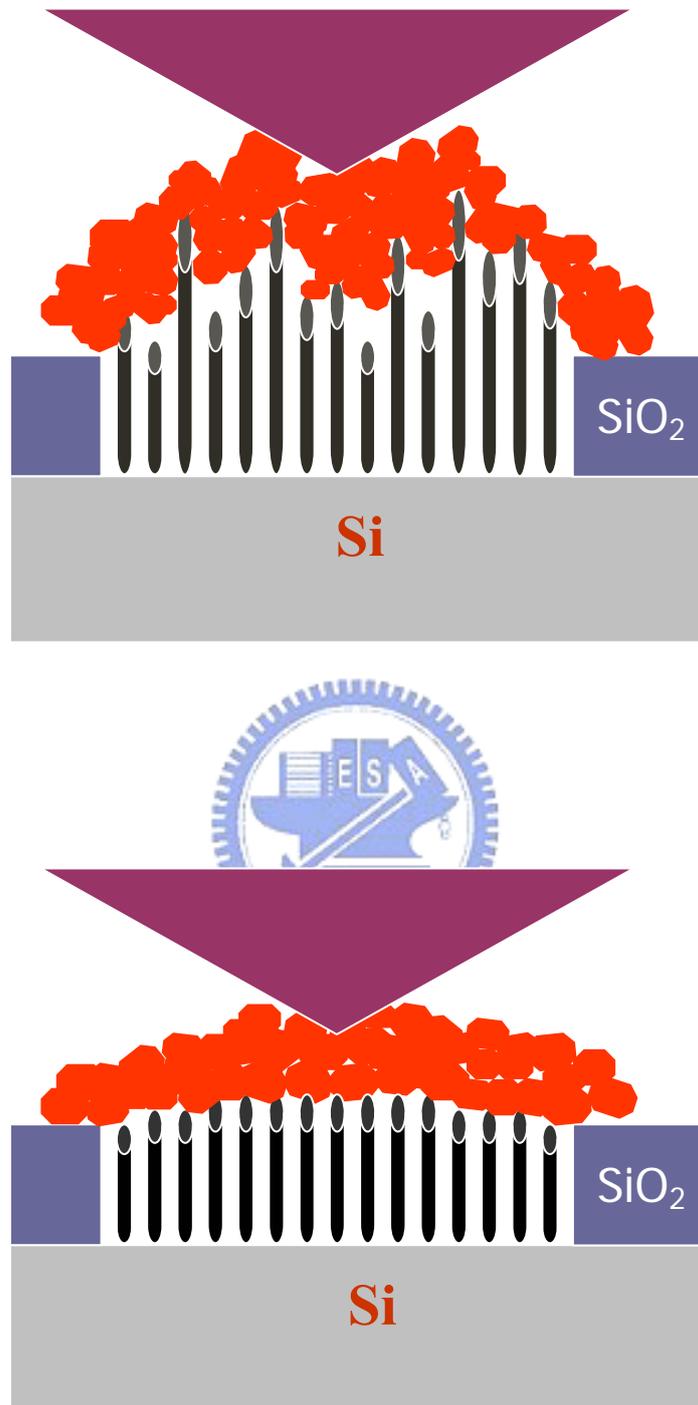


圖 4-8(i) 電漿處理前(上圖)後(下圖)之銅金屬覆蓋奈米碳管示意圖

表 4-1 使用 Thermal CVD 製備奈米碳管之參數，溫度欄之

$$X = 700、600、550、500$$

Step	Temp. (°C)	H <sub>2</sub> (sccm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (sccm)	N <sub>2</sub> (sccm)
Ramp	X	0	0	1000
Soak	X	300	0	1000
Soak	X	0	50	1000
Cool	X	0	0	1000



表 4-2 使用 Thermal CVD 製備奈米碳管之參數，欄中之氫氣流量為

$$X = 50、100、200$$

Step	Temp. (°C)	H <sub>2</sub> (sccm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (sccm)	N <sub>2</sub> (sccm)
Ramp	600	0	0	1000
Soak	600	300	0	1000
Soak	600	X	50	1000
Cool	600	0	0	1000

表 4-3 使用 Thermal CVD 製備奈米碳管之參數，欄中之氫氣流量為

$$X = 10、20、30$$

Step	Temp. (°C)	H <sub>2</sub> (sccm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (sccm)	N <sub>2</sub> (sccm)
Ramp	600	0	0	1000
Soak	600	300	0	1000
Soak	600	100	X	1000
Cool	600	0	0	1000



表 4-4 使用 PE-CVD 於栓塞結構電漿後處理之 SEM 觀察圖

Parameter	Set
Gases	NH <sub>3</sub> : 700sccm
Process Temp	300°C
Aux Temp	250°C
Chamb Pressure	300 mTorr
RF Power	400W

表 4-5 栓塞結構於電漿處理前後之硬度及楊氏係數比較

Sample	Load	Hardness(GPa)	Modulus(GPa)
CNT	10 mN	1.03 ±0.13	46.2 ± 4.7
CNT	30 mN	2.12 ±0.34	67.1 ± 4.9
CNT	50 mN	2.79 ±0.54	77.9 ± 6.6
CNT-plasma	10 mN	2.79 ±0.54	62.9 ± 12
CNT-plasma	30 mN	4.37 ±0.78	94.4 ± 9.0
CNT-plasma	50 mN	5.97 ±1.44	109.1 ± 12

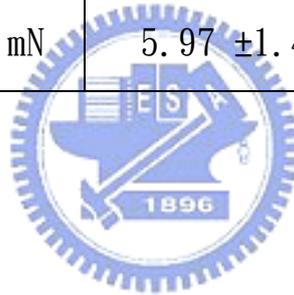
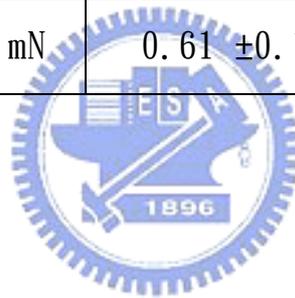


表 4-6 電漿處理前後栓塞結構粗糙度之比較

Sample	1.5 μm	3 μm
Plasma treated	47.159 nm	101.01 nm
None treated	54.522 nm	124.99 nm

表 4-7 內連線結構於電漿處理前後之硬度及楊氏係數比較

Sample	Load	Hardness(GPa)	Modulus(GPa)
Via-plasma	10 mN	0.64 ±0.20	69.9 ± 8.1
Via-plasma	30 mN	1.14 ±0.42	79.1 ± 16
Via-plasma	50 mN	2.01 ±0.73	91.6 ± 16
Via	10mN	0.25 ±0.04	39.8 ± 4.5
Via	30 mN	0.44 ±0.06	43.2 ± 4.4
Via	50 mN	0.61 ±0.11	48.3 ± 4.6



## 第五章 結論

本實驗主要是探討栓塞結構中製備奈米碳管，於電漿處理前後披覆銅金屬之機械性質比較，因此實驗第一階段重於結構中製備高密度及準直性良好之奈米碳管，並以各項參數之設定與調整控制其長度與密度，以便第二階段於電漿處理後之進一步探討，目前製備奈米碳管之參數探討可得知以下結論：

- (1) 在製程溫度部份，由實驗結果得到當溫度於  $550^{\circ}\text{C}$  以下，所提供之能量不足以供應碳在觸媒顆粒之擴散能時，將會使碳以非晶型態之碳膜沉積在觸媒顆粒上，而當溫度到達  $600^{\circ}\text{C}$  以上，除觸媒島狀化之數量及密度有明顯提升之外，碳能夠充分地在觸媒裡擴散及析出成結晶型態之奈米碳管，且能填滿整個介質孔，是符合所需求的。
- (2) 在製程中導入氫氣之部份，發現氫氣流量於 100sccm 時能夠有效活化觸媒，提升奈米碳管整體長度，但氫氣流量設定為 200 sccm 之後，氫氣蝕刻之作用反而使其長度降低，得知如希望導入氫氣增加奈米碳管之長度，於製程中導入氫氣之臨界值約在 100-200sccm 之間，而欲於熱化學氣相沈積系統中縮短碳管長度，可調整氫氣流量 200sccm 以上達控制效果。
- (3) 在乙烯流量之部分，實驗中發現在以氫氣流量 1000sccm 為承載

氣體之下，乙烯氣體流量 30sccm 為最低極限，如低於此設定則腔體中碳源氣體濃度過低，觸媒表面接觸之碳源不足以析出奈米碳管，使得無法製備出後續製程需要之高密度奈米碳管。

第二階段之實驗主要為栓塞結構中奈米碳管，於電漿處理後之性質分析，分析的項目包括傅氏轉換紅外線光譜儀(FTIR) 的定性量測，以及濺鍍金屬銅之後利用奈米壓痕探討碳管與金屬銅介面之附著強度，可得知以下結論：

- (1) 栓塞結構中之奈米碳管，可利用電漿後處理之方式達到平坦化之目的，除修飾表面外，並且在電子顯微鏡之觀察中，可發現電漿處理後奈米碳管束產生叢聚現象，此現象使得探針下壓時，單位面積接觸之奈米碳管數量增加，因此機械性質有明顯提升。
- (2) 栓塞結構中之奈米碳管以電漿處理後，經由傅利葉轉換紅外線分析儀量測，發現相較於電漿處理前，圖形曲線更為平整，證實原本存在於碳管表面之雜質或沈積污染物，可藉由電漿處理將之去除。
- (3) 綜合實驗結果得知，栓塞結構中奈米碳管經電漿處理後，可達到削短、平坦化、叢聚、去雜質等效果，而上述電漿處理後對栓塞結構中奈米碳管之影響，皆有助於提升銅金屬披覆後之接

合強度，增加結構之機械強度及可靠度。



## 第六章 後續研究工作

在後續研究工作方面將生長後之碳管做進一步的量測以及後續處理。相關研究工作如下：

- (1)於栓塞結構製備過程中，結構底部及頂部皆覆蓋銅金屬層，進一步探討電漿處理前後奈米碳管內連線之電性。
- (2)電漿後處理製程中，改以不同處理參數之  $\text{NH}_3$  電漿，如電漿功率、製程溫度、電漿轟擊時間及腔體壓力，探討不同之參數對機械性質或電性之影響。
- (3)使用不同電漿源，如  $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{CF}_4$  電漿，探討不同之官能基接枝對機械性質或電性之影響



## 參考文獻

- [1] S. Iijima, *Nature* 1991, Vol 354, 56.
- [2] Tobias Hertel, Robert E. Walkup, and Phaedon Avouris, *Physical Review B* 1998, Vol 58, 20.
- [3] Young-Gui Yoon, Mario S. C. Mazzoni, Hyoung Joon Choi, Jisoon Ihm, and Steven G. Louie, *Physical Review Letters* 2001, Vol 86, 4.
- [4] Tobias Hertel, Richard Martel, and Phaedon Avouris, *J. Phys. Chem. B* 1998, Vol 102, 910-915.
- [5] Changchun Zhu, Chunyu Wu and Weihua Liu, *IEEE* 2000, 537-539.
- [6] Hui Lin Chang, Chao Hsun Lin, Cheng Tzu Kuo, *Diamond and Related Materials* 2002, Vol 11 793-798.
- [7] Y. Massoud and A. Nieuwoudt, *ACM Journal on Emerging Technologies in Computing Systems* 2006, Vol 2, 155.
- [8] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, Vol 41, 1853.
- [9] MS Dresselhaus, G Dresselhaus, R Satio, *Carbon* 1995, Vol 33, 883-891.
- [10] W. A. de Heer, *Science* 1995, Vol 270, 1179.
- [11] Y.I. Prylutskyy et al., *Computational Materials Science* 2000, Vol 17, 352-355.
- [12] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, *Nature* 1996, Vol 382, 540.
- [13] J. Hone et al., *Synthetic Metals* 1999, Vol 103, 2498.
- [14] A. Thess, P. Nikolaev, H. Dai, C. Xu, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, *Science* 1996, Vol 273, 483-487.
- [15] Philip G. Collins, Keith Bradley, Masa Ishigami, A. Zettl, *Science* 2000, Vol 287, 1801.
- [16] J.H. Yen, I.C. Leu, C.C. Lin, M.H. Hon, *Diamond and Related Materials* 2004, Vol 13, 1237.
- [17] S.G. Wang, Q. Zhang, S.F. Yoon, J. Ahn, *Scripta Materialia* 2003, Vol 48, 409.
- [18] Z Xia, L Riestler, WA Curtin, H Li, BW Sheldon, *Acta Materialia* 2004, Vol 52, 931.
- [19] R.M Liu, J.M Ting, *Materials Chemistry and Physics* 2003, Vol 82, 571.
- [20] M. Chen, C.M Chen, C.F Chen, *Thin Solid Films* 2002, Vol 420, 230
- [21] R.T.K. Baker, P.S. Harries, *Chem. Phys. Carbon* 1978, Marcel

- Dekker, New York, 83.
- [22] Y.Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki, M. Tomita, T Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* 1999, Vol 304, 277.
- [23] International Technology Roadmap for Semiconductors.
- [24] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* 1998, Vol 393, 29
- [25] A. Javey, H. Kim, M. Brink, Q. Wang, A. Ural, J. Guo, et al., *Nature Mater* 2002, Vol 1, 241.
- [26] B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* 2001, Vol 79, 1172.
- [27] A.P. Graham, G.S. Duesberg, R. Seidel, M. Liebaw, et al., *Diamond & Related Materials* 2004, Vol 13, 1296.
- [28] F. Kreupl, A.P. Graham, G.S. Duesberg, et al., *Microelectronic Engineering* 2002, Vol 64, 399.
- [29] J. Li, Q. Ye, A. Cassell, et al., *Appl. Phys. Lett.* 2003, Vol 82, 15.
- [30] A. Naeemi, R. Sarvari, J.D. Meindl, *IEEE Electron Device Letters* 2005, Vol 26, 2.
- [31] A. Naeemi, J.D. Meindl, *IEEE Electron Device Letters* 2005, Vol 26, 8.
- [32] S.M. Rosnagel, T.S. Kaun, *J. Vac. Sci. Technol. B, Microelectron Process. Phenom.* 2004, vol. 22, 240-247.
- [33] P.X. Hou, S. Bai, Q.H. Yang, C. Lin, H.M Chang, *Carbon* 2002, Vol 40, 81.
- [34] T. Saito, K. Matsushige, K. Tanake, *Physica B* 2002, Vol 323, 280.
- [35] J.S. Kim, K.S. Ahn, C.O. Kim, J.P Hong, *Appl. Phys. Lett.* 2003, Vol 82, 1690.
- [36] C.Y. Zai, X.D. Bai, E.G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 2002, Vol 81, 1690.
- [37] YS de Ibarra, JJ Gaitero, E. Erkizia, I Campillo, *physica status solidi* 2005, Vol 203, 1076.
- [38] Pethica JB, Hutchings R, Oliver WC, *PhilosMag A* 1983 , Vol 48, 593.
- [39] Oliver WC, Pharr GM, *J Mater Res* 1992, Vol 7, 1564.
- [40] Bhushan B, Li X, *J Mater Res* 1997 , Vol 12, 54.
- [41] Bhushan B, Theunissen GSAM, Li X, *Thin Solid Films* 1997, Vol 311, 67.
- [42] Li X, Bhushan B, *J Mater Res* 1999, Vol 14, 2328.
- [43] H.J. Qi, K.B.K. Teo, K.K.S. Lau, M.C. Boyce, W.I. Milne, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2003, Vol 51, 2213