

# 國立交通大學

電子工程學系

電子研究所碩士班

## 碩士論文

奈米碳管接觸阻抗與電場效應研究



A Study on Contact Resistance and Electric Field Effect  
of Carbon Nanotubes

研究生：張志廉

指導教授：崔秉鉞 教授

中華民國九十三年九月

奈米碳管接觸阻抗與電場效應研究

A Study on Contact Resistance and Electric Field Effect  
of Carbon Nanotubes

研究生：張志廉

Student : Chih-Lien Chang

指導教授：崔秉鉞

Advisor : Bing-Yue Tsui

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所



Submitted to Institute of Electronics

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Electronic Engineering

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年九月

# 奈米碳管接觸阻抗與電場效應研究

研究生：張志廉

指導教授：崔秉鉞

國立交通大學電子工程學系 電子研究所碩士班

## 摘要

奈米碳管在未來有可能成為新一代的奈米元件，但由於奈米碳管與金屬之接觸阻抗會對於奈米元件的電性有極大影響，本論文即著重於改善奈米碳管與金屬接觸阻抗的技術與奈米碳管電場效應的相關研究。奈米碳管與 Pt 有很低的接觸阻抗，但與基板附著力不佳。我們利用 Pt 摻雜 Ti 或 Ta 形成合金，成功開發出不但可以與碳管形成低接觸阻抗而且良好附著力的金屬連線製程。在接觸阻抗量測方面，採用三端點方式量測前端阻抗及後端阻抗間接求得接觸阻抗，並且改良佈局結構解決量測上的誤差。在量測系統的精確度之下，得知 Pt 合金的接觸阻抗應在  $k\Omega$  以下。而 Ti 與碳管的接觸阻抗很高，經由電性與化性分析知道  $600^\circ\text{C}$  退火可形成金屬碳化物而降低接觸阻抗， $400^\circ\text{C}$  則無此改善現象。我們也開發出利用 Pt 合金當作電極並具有電流開/關的 CNTFET 結構，而具有高接觸阻抗的 Ti 電極結構，難以找到明顯的電流調變現象。由於碳管的奈米尺度，碳管表面電場會大於一般微米尺度金屬線電場約一個數量級以上，而隨著氧化層深度快速遞減。因為碳管表面的強電場，電荷會從碳管注入到氧化層形成電壓電流特性的遲滯效應。我們可以利用遲滯效應的原理製作奈米碳管非揮發性記憶體，目前的寫入速度可以在  $100\text{ms}$  以下。水氣的存在產生電流的回復效應，對非揮發性記憶體應用是一個傷害因數。


# A Study on Contact Resistance and Electric Field Effect of Carbon Nanotubes

Student:Chih-Lien Chang  
Tsui

Advisor:Bing-Yue

Department of Electronics Engineering  
Institute of Electronics  
National Chiao Tung University

## Abstract

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem with a gear-like border. Inside the circle, there are stylized letters 'E', 'S', and 'A' arranged vertically, and the year '1896' at the bottom. The logo is semi-transparent and overlaid on the text.

Carbon nanotubes (CNTs) have been proposed as candidate for nanoelectronics application in the future. Since contact resistance ( $R_c$ ) between metal and CNT has significant influence on the electrical performance of CNT devices, we focus on contact resistance and electric field effect in the thesis. CNTs have low  $R_c$  with Pt electrode, however, Pt deposited on  $\text{SiO}_2$  surface shows poor adhesion. Composed of Pt-Ti or Pt-Ta alloys, we successfully develop not only low  $R_c$  but also good adhesion metal-CNT contact technology. About the measurement, we approach  $R_c$  by the way of measuring the front and end resistances ( $R_f$ ,  $R_e$ ) with 3-terminal structure. Within the limit of the measurement system,  $R_c$  with Pt electrode should be lower than  $k \Omega$ . Although  $R_c$  with Ti electrode is very high, electrical and chemical analyses reveal that CNTs react with Ti to form carbide and

$R_c$  is reduced significantly after annealing at 600°C. However, annealing at 400°C fails to reduce  $R_c$ . We fabricate CNTFETs with very good ON/OFF performance with Pt-alloy electrode. Owing to the nano-scale of CNTs, the magnitude of electric field on the surface of CNTs is one-order greater than micro-scale metal-line. The electric field decreases quickly away from CNTs. Because of the strong electric field, charges can inject into oxide layer at suitable  $V_G$  and  $I_D$ - $V_G$  curves show hysteresis characteristic. Using the hysteresis effect, we demonstrate the non-volatile CNT-memory function and the write-speed can be faster than 100ms. Retention effect will be induced by water moisture and cause an obstacle to non-volatile memory application.



## 誌 謝

從職場回到母校就讀研究所的兩年時光，即將劃上句點。能夠完成此論文要對許多人的幫助表達感激。首先，我最感謝指導教授-崔秉鉞博士。老師無論在實驗方法、研究思考和論文結構上，其認真、細心、嚴謹的指導由衷令我感佩，也讓學生對於事、物更有邏輯分析能力。再者，感謝林家彬學長在實驗過程中犧牲許多寶貴的時間，協助使實驗能進行。

感謝國家奈米實驗室與交通大學奈米中心提供優良的研究設備，讓研究得以付諸實現。也要感謝工研院電子所對本研究初期所提供的協助指導。尤其是學生有幸能參與由蔡春鴻教授所主持的台灣聯大 CNTFET 研究群，因此而獲得教授和同學們在研究上寶貴經驗的分享。

感謝實驗室學長林家彬、黃誌鋒、謝志民、翁堅立；同學呂智勛、蕭逸璿、蘇柏智、學弟薛聖銘、李宜澤實驗研究上的相互扶持。全體實驗室成員共同交織美好時光，也將成為我兩年期間難忘的回憶，在此謝謝你們。最後，感謝簡曉瑩小姐，在我論文寫作期間的關懷和體貼；並謹將此論文，獻給我至親的父母，以及家兄家姐。無論我得意或者失意的人生旅途上，您們總是欣然的讓我勇敢追尋自己的理想，鼓勵我不斷向前無後顧之憂，我愛你們。

# 目 錄

|            |                           |           |
|------------|---------------------------|-----------|
| 中文摘要       | .....                     | i         |
| 英文摘要       | .....                     | ii        |
| 誌謝         | .....                     | iv        |
| 目錄         | .....                     | v         |
| 表目錄        | .....                     | vii       |
| 圖目錄        | .....                     | viii      |
| <b>第一章</b> | <b>緒論</b> .....           | <b>1</b>  |
| 1-1        | 奈米碳管的形成.....              | 1         |
| 1-2        | 奈米碳管的類別.....              | 2         |
| 1-3        | 奈米碳管在電子元件上的發展應用.....      | 3         |
| 1-4        | 奈米碳管與金屬的接觸阻抗.....         | 4         |
| 1-5        | 降低接觸阻抗的方法.....            | 5         |
| 1-6        | 碳管的神奇奈米效應-遲滯現象.....       | 6         |
| 1-7        | 論文架構.....                 | 6         |
| <b>第二章</b> | <b>實驗方法</b> .....         | <b>14</b> |
| 2-1        | 測試結構.....                 | 14        |
| 2-1.1      | 奈米碳管接觸阻抗的測試結構.....        | 14        |
| 2-1.2      | 奈米碳管場效電晶體的測試結構.....       | 15        |
| 2-2        | 結構佈局設.....                | 16        |
| 2-2.1      | 隨機式程序.....                | 16        |
| 2-2.2      | 佈局設計.....                 | 16        |
| 2-3        | 測試結構製作流程.....             | 17        |
| 2-4        | 奈米碳管的塗佈.....              | 17        |
| 2-5        | 量測及其它儀器.....              | 19        |
| 2-5.1      | 電性量測.....                 | 19        |
| 2-5.2      | 表面分析.....                 | 19        |
| 2-5.3      | 薄膜附著力測試系統.....            | 20        |
| 2-5.4      | X 光光電子光譜儀(XPS).....       | 20        |
| <b>第三章</b> | <b>奈米碳管與金屬的接觸阻抗</b> ..... | <b>30</b> |
| 3-1        | 奈米碳管電性量測問題.....           | 30        |

|             |                                |           |
|-------------|--------------------------------|-----------|
| 3-1.1       | 半導體碳管造成的量測問題.....              | 30        |
| 3-1.2       | 金屬線串聯電阻的影響.....                | 31        |
| 3-2         | 利用 Pt 合金(PtTa, PtTi)的接觸阻抗..... | 31        |
| 3-2.1       | 接觸阻抗與附著力.....                  | 31        |
| 3-2.2       | 金屬膜附著力的測試.....                 | 32        |
| 3-2.3       | Pt 的接觸阻抗.....                  | 32        |
| 3-2.4       | Pt 合金的後端阻抗與前端阻抗.....           | 32        |
| 3-2.5       | Pt 合金的接觸阻抗.....                | 33        |
| 3-3         | Ti 電極的接觸阻抗.....                | 34        |
| 3-3.1       | Ti 的前端與後端阻抗.....               | 34        |
| 3-3.2       | Ti 的接觸阻抗.....                  | 35        |
| 3-3.3       | Ti 電極經過退火後的阻抗改善.....           | 35        |
| 3-4.4       | XPS 的分析.....                   | 35        |
| 3-4         | 小結.....                        | 37        |
| <b>第四章</b>  | <b>奈米碳管場效電晶體與遲滯效應.....</b>     | <b>53</b> |
| 4-1         | 奈米碳管場效電晶體 CNTFET.....          | 53        |
| 4-2         | 奈米碳管電晶體的遲滯效應.....              | 55        |
| 4-2.1       | 遲滯效應.....                      | 55        |
| 4-2.2       | 遲滯效應的物理機制.....                 | 56        |
| 4-3         | 奈米碳管在大氣中的電流回復效應.....           | 60        |
| 4-3.1       | 電流回復效應.....                    | 60        |
| 4-3.2       | 水氣造成電流回復效應.....                | 60        |
| 4-4         | 奈米在非揮發性記憶體上的應用.....            | 61        |
| <b>第五章</b>  | <b>結論及展望.....</b>              | <b>79</b> |
| 5-1         | 結論.....                        | 79        |
| 5.2         | 後續的工作建議.....                   | 80        |
| <b>參考文獻</b> | .....                          | <b>82</b> |
| <b>簡歷</b>   | .....                          | <b>87</b> |



## 表 目 錄

### 第二章

表 2-1 隨機式程序與對準式程序的比較。

### 第三章

表 3-1 各種金屬膜與氧化層附著力的比較。



## 圖目錄

### 第一章

- 圖 1-1 (a)二維石墨片上捲曲形成奈米碳管的示意圖。(b)原子結構分別為 armchair, zigzag 和 chiral。
- 圖 1-2 三種奈米碳管成長方式之示意圖。(a)弧光放電法；(b)雷射熱熔法；(c)化學氣相沈積法。
- 圖 1-3 高解析度電子顯微鏡(HRTEM)之奈米碳管影像與立體示意圖 (a)單一單層碳管；(b)多層碳管；(c)碳管束。
- 圖 1-4 利用奈米碳管製成的邏輯元件, (A)Inverter; (B)NOR; (C)SRAM; (D)Ring oscillator。
- 圖 1-5 鈦、鉭氧化物之生成熱。
- 圖 1-6 奈米碳管與金屬在高溫退火而形成金屬化合物。一開始奈米碳管和金屬的接面處形成金屬碳化物，再持續加熱下，碳原子和金屬原子擴散使金屬碳化物的面積與體積擴大。
- M: 矽或過渡元素  
MC: 反應生成的碳化物



### 第二章

- 圖 2-1 (a)量測  $R_c$  之 Kelvin Structure 示意圖。(b)將碳管彎折成 L 形後與金屬構成 Kelvin Structure 之構想圖。
- 圖 2-2 奈米碳管的三端點結構剖面與平面示意圖。
- 圖 2-3  $R_c, R_f, R_e$  在結構中的接觸定義面。
- 圖 2-4 奈米碳管場效電晶體的結構示意圖。
- 圖 2-5 (a) 佈局設計之單元矩陣, 每一個單元皆外接 12 個針測位置; (b) 單向指狀結構設計示意圖, 每一電極只有一個針測位置; (c) 雙向指狀結構設計示意圖, 每一電極有二個針測位置。
- 圖 2-6 金屬線覆蓋在碳管上結構之 SEM(上)與 AFM(下)圖。
- 圖 2-7 未完全散開之碳管叢電子顯微鏡影像。
- 圖 2-8 利用 AFM 掃描的散開的碳管影像(左上角的碳管為直徑 1.8nm 之單一單壁碳管)。
- 圖 2-9 利用 AFM, 隨機從 12 根碳管的分析統計圖(a)直徑;(b)長度。
- 圖 2-10 AFM 掃描碳管表面以及側向寬度擴大現象示意圖。
- 圖 2-11 金屬膜與氧化層的附著力測試示意圖。

### 第三章

- 圖 3-1 量測 Pd 與碳管的後端阻抗，矽基板是浮接狀態時。總阻抗和後端阻抗兩條曲線會有交叉的不合理現象。
- 圖 3-2 當基板電壓浮接時經由碳管測得的電壓與電流趨勢沒有相依，顯示碳管傳遞電壓訊號時受到了干擾。
- 圖 3-3 當基板電壓增加至 3V 時，偏壓愈小時，傳遞電壓訊號的碳管愈形成斷路，而使基板電壓更容易耦合至針測點，所以會形成兩條曲線走勢相反現象。
- 圖 3-4 當矽基板接地時經由碳管測得的電壓與電流趨勢完全相依，顯示碳管可以完全傳遞電壓訊號。
- 圖 3-5 利用單向指向結構的量測後端阻抗，以 PtTa 當電極金屬量測端點 2(P2)的  $R_e$  的四種不同電流迴路， $R_e$  會包含 P2 之金屬線串聯電阻( $R_{\text{serial}}$ )在內，四種量測的  $R_e$  值(約 23.5k $\Omega$ )近似。而這個實際上  $R_{\text{serial}}$  近似於 23.5k $\Omega$ 。表示真正的  $R_e \ll R_{\text{serial}}$ 。  
Loop1: 電流由 P1 至 P2，並由 P3 測量碳管電壓。  
Loop2: 電流由 P2 至 P1，並由 P3 測量碳管電壓。  
Loop3: 電流由 P3 至 P2，並由 P1 測量碳管電壓。  
Loop4: 電流由 P2 至 P3，並由 P1 測量碳管電壓。
- 圖 3-6 Pt 沉積在氧化層在製程後，圈起來的部份表示 Pt 經由超音波振盪後剝落的狀況。
- 圖 3-7 利用單向指向結構佈局，Pt 與碳管的後端阻抗值約在 100 $\Omega$  (包含金屬線的電阻)。
- 圖 3-8 以 Pt 當電極的量測結構，碳管端的電壓  $V_{\text{CNT}}$  與金屬端的電壓  $V_{\text{metal}}$  相似，經計算的後端電阻值約在正負 1k $\Omega$  之間。 $V_{\text{CNT}}$  與  $V_{\text{metal}}$  的差值小於 1mV(插圖)。
- 圖 3-9 以 PtTi 當電極的量測結構，前端阻抗因為前端阻抗小，計算結果仍在正負誤差值之間。而且  $V_G = -20V$  計算的前端阻抗誤差值比  $V_G = 0V$  來的小。
- 圖 3-10 以 Ti 當電極的量測結構，以電流偏壓為量測變數，前端阻抗與後端阻抗相當近似。
- 圖 3-11 以 Ti 當電極的量測結構，在 400 $^{\circ}C$  退火 30 秒後，其電流-電壓曲線前後相似，顯示對於接觸阻抗沒有改善。
- 圖 3-12 以 Ti 當電極的量測結構，在 600 $^{\circ}C$  退火 30 秒後，其電流-電壓曲線前後明顯差距，顯示對於接觸阻抗有明顯改善。
- 圖 3-13 XPS 分析之試片製作結構圖。
- 圖 3-14 Ti 膜中(a)鈦和(b)氧的 XPS 訊號(ST=1000s, 600 $^{\circ}C$ )。
- 圖 3-15 Ti 在 400 $^{\circ}C$  退火 30 秒後，XPS 分析顯示金屬碳化物擴散距離很短(a)ST=1000s; (b)ST=1200s。

圖 3-16 Ti 在 600°C 退火 30 秒後，XPS 分析顯示金屬碳化擴散距離長而且部份碳管與 Ti 形成碳化物，碳管訊號也相對減弱，(a)ST=600s; (b)ST=1200s。

## 第四章

圖 4-1 各種碳管受到閘極調變的分類圖

(a)  $I_{\max}/I_{\min} > 10^2$ ; (b)  $10^2 > I_{\max}/I_{\min} > 1$ ; (c)  $I_{\max}/I_{\min} \sim 1$ 。

圖 4-2 (a)以 Pt 當電極，調變不同  $V_G$  下的  $I_D-V_G$  圖。(b)定義電導  $G = \frac{(I_{10mV} - I_{-10mV})}{20mV}$  之電導與  $V_G$  的變化圖。

圖 4-3 (a)能帶理論 Pt 與碳管的接觸界面能帶圖;(b)以 Pt 當電極之閘極電壓與碳管能帶變化圖。

圖 4-4 MOSFET 的電流調變示意圖。

圖 4-5 (a)以 PtTi 當電極，調變不同  $V_G$  下的  $I_D-V_G$  圖。(b)定義電導  $G = \frac{(I_{10mV} - I_{-10mV})}{20mV}$  之電導與  $V_G$  的變化圖。

圖 4-6 (a)以 PtTa 當電極，調變不同  $V_G$  下的  $I_D-V_G$  圖。(b)定義電導  $G = \frac{(I_{10mV} - I_{-10mV})}{20mV}$  之電導與  $V_G$  的變化圖。

圖 4-7 以 Ti 當電極， $V_{\text{bias}}=1V$  的局部的電流調變 ( $I_{\max}/I_{\min} \sim 2$ )； $V_{\text{bias}}=0.1V$  時，受到 Ti-O 位障影響， $I_D$  約為  $V_{\text{bias}}=1V$  的 1/100 倍。

圖 4-8 以 Ti 當電極與碳管介面形成 Ti-O 位障示意圖。

圖 4-9 碳管電晶體的遲滯現象(a)PtTi 合金;(b)PtTa 合金。

圖 4-10 「兩個無限大平行板」與「無限長圓柱體與無限大平面板」的電場比較示意圖與  $\frac{E_{CNT,\max}}{E_{\parallel}} = \frac{2t_{ox}^2}{r_{CNT}(r_{CNT} + 2t_{ox}) \ln(\frac{r_{CNT} + 2t_{ox}}{r_{CNT}})}$  關係式推導。

圖 4-11  $\frac{E_{CNT,\max}}{E_{\parallel}}$  的比值與碳管直徑比較圖，碳管直徑越小比值越高。

圖 4-12  $\frac{E_{CNT,\max}}{E_{\parallel}}$  的比值與氧化層厚度比較圖，厚度越厚比值越高。

圖 4-13 碳管正下方氧化層深度電場  $E_{ox}(d)$  與最大電場  $E_{CNT,\max}$  之比值  $\frac{E_{ox}(d)}{E_{CNT,\max}}$  示意圖。顯示電場隨著氧化層深度快速遞減。

圖 4-14 經過  $V_{\max}=10V$  掃描後， $V_G$  只在正端 0 至 10V 間掃描，在大掃

描區間  $4V < V_{+mid} < 10V$  正反掃描仍有遲滯效應。但  $0V < V_{+mid} < 4V$  正反掃描的曲線重合在一起，顯示沒有遲滯效應。

圖 4-15

遲滯效應之閘極電壓掃描示意圖。

圖 4-16

(a) 奈米碳管在大氣中的電流回復效應；(b) 改變閘極電壓前的  $I_D-V_{DS}$  圖。

圖 4-17

(a) 表面吹拂氮氣可抑制電流回復效應；(b) 吹拂氧氣也有相同抑制效果。

圖 4-18

水分子在碳管附近排列示意圖。

圖 4-19

奈米碳管應用於非揮發性記憶體(a)工作時序圖；  
(b) write 1；(c) write 0。

圖 4-20

$V_G$  輸入週期波之  $I_D$  時序示意圖(a) ” write 1 ” 週期波；  
(b) ” write 0 ” 週期波。



# 第一章

## 緒論

### 1-1 奈米碳管的形成

碳是有機生物重要的元素，在一般的生活中心，人類最珍貴的鑽石與乾電池石墨棒都是由碳元素所構成。1985年英國Sussex大學Kroto，美國Rice大學Curl和Smalley發現圓球狀C60並取名fullerene，而且得到諾貝爾獎[1]。1991年，日本NEC的飯島澄男博士(S. Iijima)首度在穿透式電子顯微鏡下證實奈米碳管(carbon nanotube, CNT)的存在[2]，這些都是碳原子所組成不同形態的鍵結結構。奈米碳管在幾何外觀上為長且細的同軸管狀分子材料，在形狀與大小尺度上具有獨特的構造(如圖1-1所示)[3, 4, 5]，並且除微小、高機械強度[6, 7, 18]、高導熱度[9]、高導電度[10]等絕佳的物理特性外，還具有可以作為開關元件的電場調變效應[11]，使奈米碳管有潛力成為下一代的電子元件材料。

目前成長奈米碳管主要有三種(如圖1-2所示)：分別為弧光放電法(arc discharge)[12]、雷射熱融法(laser ablation)[13]及化學氣相沈積法(chemical vapor deposition)[14, 15]。

弧光放電法乃利用在腔體中以高電流在兩端石墨電極產生高溫電漿(>3000°C)，使碳原子氣化反應成碳管。雷射熱融法是雷射打在溫度約為1200°C且加有少量鈷、鎳等觸媒的石墨材質表面上，雷射能量激發靶材產生碳管。化學氣相沈積法是在高溫反應爐管中，通入含有碳源的氣體(如甲烷、乙炔)，碳原子會溶入觸媒(如鐵、鈷、鎳)

中，達飽合濃度後，碳原子會以石墨管狀的結晶形態析出，而形成碳管。

弧光放電法與雷射熱融法可以製出純度 70%以上的碳管粉末，但是產量少成本高，目前只適合碳管的前瞻研究。化學氣相沈積法目前在奈米碳管直徑、長度、密度控制上的困難仍待克服，但是其產量高，且定位、定向的特性可以與目前的半導體製程相容，有利於碳管在電子元件上的發展。

## 1-2 奈米碳管的類別

奈米碳管壁主要是由石墨排列的原子單層捲曲而成的圓柱體。單層奈米碳管(SWNT, Single-Wall NanoTube) (如圖 1-3(a))表示只有單一層碳管壁所構成其直徑大多在 1~2 奈米之間，另外一種多層奈米碳管(MWNT, Multi-Wall NanoTube) (如圖 1-3(b))是多層碳管壁以同心軸形成的碳管，直徑可在數奈米到數百奈米，依其層數決定。另外由於單層奈米碳管直徑小且質量輕，在形成時容易與附近的碳管因凡德瓦爾力(van der Waals interaction)彼此吸附，形成數根至數百根集合而成的奈米碳管束(rope or bundle)(如圖 1-3(c))。[12, 16]

單層奈米碳管在結構上碳原子晶格會隨其原子排列不同，使其電性上區別為金屬性與半導體性兩種。描述碳原子的排列方式可定義向量(chiral vector) $C_h = na_1 + ma_2 = (n, m)$ ，其中  $n, m$  為整數。 $m=0$  稱為 zigzag,  $n=m$  為 armchair，以上兩種以外的結構一律為 chiral(如圖 1-1(b))。如果  $n-m$  的差值是 3 的倍數，電子在這種的結構中的能隙(band gap)相當小，因此可視為金屬性碳管。其餘的情況，也就是  $n-m$  的差值不為 3 的倍數，因能隙變大( $\sim 0.6\text{eV}$ )而成為半導體性碳管。而半導體性碳管的能隙除了與碳原子的排列方向有關係外，能隙大

小也大致與碳管的直徑成反比[3, 17]。多層奈米碳管因為其外圈直徑一般在 10nm 以上，所以能隙在 0.1eV 以下，大多數的多層奈米碳管都會顯現出金屬性。多層奈米碳管可應用在關於磁性的碳管研究[18]、掃描探針顯微鏡的探針[19]、奈米碳管場發射顯示器[20]、或是導線連接[21, 28]。

## 1-3 奈米碳管在電子元件上的發展應用

奈米碳管可以當作元件與元件間的導線連接。傳統元件是用金屬線來連接，但隨著縮小化製程，線寬也不斷地在縮小，電阻也隨著增加，在功率增加與散熱問題下，會影響元件的性能並且導致電路速度減慢[22]。而金屬導線最大的電流負載密度大約在  $10\text{nA}/\text{nm}^2$  的數量級，相較下，金屬性奈米碳管的電導性的最大的電流負載密度可達  $10\mu\text{A}/\text{nm}^2$  數量級[10]。除了有很好的熱傳導外，由於碳管是由很強的共價鍵所組成，使其化學穩定度佳，所以用奈米碳管是相當被看好的未來導線材料。有文獻報導利用 CVD 成長再外加電場使奈米碳管可以沿著一定方向成長，未來亦可能利用奈米碳管填充在連接積體電路不同金屬層的接觸窗(via)連接[51]。

半導體性奈米碳管在受到電場的改變下，會有阻抗調變的效應[11]。目前的報導指出這種調變效應來自於碳管與金屬接面所形成的蕭基位障，不同功函數的金屬會有不同的調變效應，一般的半導體奈米碳管的費米能階約在 4.5eV，能隙在 0.6eV 以內。以 Pt 的功函數約 5.7，閘極電位增加使得碳管能帶下拉，加大原本傳輸載子電洞的位障，而使電流受到壓抑。而對於功函數落在碳管能隙之間的金屬 Ti(4.3V)，在不加閘極電位時，載子在接面的傳輸就遇到能障，電流會在閘極 0V 附近受到壓抑，而當閘極電位降低(增加)時，電洞(電子)



在接面的穿隧位障變得薄，使得載子容易穿隧位障，因而電流會增加，這就是所謂的奈米碳管雙載子電晶體[23]。

而另外一種機制是相當於傳統的 MOSFET，對於 p 型的半導體奈米碳管，閘極電位增加會空乏碳管的電洞，使導電度降低；對於 n 型的半導體奈米碳管，閘極電位降低會空乏碳管的電子，使導電度降低。至於 p 型的半導體奈米碳管推斷原因為碳管內可能吸附氧原子使然[24]。有報導指出也可以在碳管摻入鉀元素，或著真空退火將氧原子驅離，可以使碳管由 p 型轉為 n 型。如果能將 p 型和 n 型的奈米碳管電晶體製作成積體電路，利用此方式可以做出簡單的邏輯反相器[25]。如果將原本簡單的閘極電路設計改為上閘極，這樣每個電路的閘極、源極、汲極都可以個自獨立，根據電路邏輯，如圖 1-3 所示，我們可以製作簡單的 NOR-gate、NAND-gate、SRAM 甚至 Ring-oscillator。[26]



## 1-4 奈米碳管與金屬的接觸阻抗

前面提及，應用奈米碳管可望製造出性能更好的電子元件，但是奈米碳管實際與金屬接觸時，碳管與金屬間會形成偏高的接觸阻抗，如果接觸阻抗大於碳管本質阻抗，電路大部份的壓降落接觸點，為了驅動電路，致使必須提高驅動電壓，增加消耗功率。而且因為總阻抗提高，使得電晶體的切換速度也會降低。根據量子理論[27]，單一根的單層奈米碳管和金屬的量子阻抗值是  $R_c = h/4e^2 \sim 6.5k\Omega$ ，接觸阻抗應當大於或等於量子阻抗值，電路的總阻抗最小極限(Ballistic Transport)是  $2R_c \sim 13K\Omega$ 。

先前由本實驗室翁堅立學長所對九種金屬對奈米碳管的接觸阻抗[27]，其說明抗氧化能力高的金屬會有較低的接觸阻抗，如金、鉑。

其它的金屬如鈦、鉬，由於其氧化物生成熱很高(如圖 1-5 所示)，使得電極金屬覆蓋在碳管上方後，金屬會從碳管獲取氧在介面形高阻抗的鍵結，嚴重影響電子傳導方式，升高了接觸阻抗[30]。因此在製作奈米碳管的元件時，如何降低接觸阻抗是一個非常重要的問題。

由於金屬氧化層所形成的位障太高，使得碳管與金屬間的蕭基位障受到嚴重的阻礙，會使得碳管無法明顯受到電場的調變，這也是為何要研究有效降低接觸阻抗的方法的一個重要目標。

另外半導體碳管能帶與金屬功函數(如圖 1-6)差異所形成的蕭基位障，也會造成另一種接觸阻抗的原因，經由調變能帶位置，改變在接面間的位障高低，影響電子的傳輸能力，我們可以藉此製作奈米碳管電晶體，但必須能精確控制接觸性質。

## 1-5 降低接觸阻抗的方法

為了改善金屬與奈米碳管之間的接觸阻抗，在文獻上發表了幾種方式，第一種是直接使用抗氧化性高金屬(如金、鉑)避免形成氧化層[29, 31]，第二種利用鈦金屬進行退火處理，在過程中鈦原子與奈米碳管反應形成鈦碳化物，鈦碳化物在界面會形變針狀，使得金屬接觸的界面的電場比原本大的多，使得載子有較大的能量能跨越介面的位障[32, 33]。第三種是電子轟擊金屬與奈米碳管接觸的區域，但會有隨著時間回復原態的現象[34]。第四種在碳管上製造缺陷，使得電子在介面上的散射作用大幅上升，使電子更容易傳導[30]。第五種利用液態汞作為接觸金屬[35]。

以上述幾種方法第一種和第二種較符合製程上的可行性和不破壞碳管本身性質。所以本論文會朝這兩個方向進行。

## 1-6 碳管的神奇奈米效應-遲滯現象

在發現奈米碳管電晶體特性後，2002 年有研究團體發表奈米碳管電晶體在掃描閘極電壓時電流-電壓特性會出現遲滯現象 [36, 37, 38, 39]。這種現象歸究於奈米碳管與附近結構的幾何尺度差異，也就是電場尖端效應，以致碳管附近的電場強度會比正常的金屬線的大好幾倍。原本正常的金屬結構，電場必須達到約 10MV/cm 以上才會達到二氧化矽的穿隧電場。現在碳管只要數伏特其表面電場強度便可以達到穿隧電場，由於電場離碳管愈遠電場愈弱，所以不致使電荷由碳管直接穿透到基板。反而使電荷可以儲存在氧化層內，這就是遲滯效應的原因。

另外也有報導說明水分子對於遲滯效應亦有關聯 [40]，在沒有水分子或者真空下，遲滯效應會被抑制，遲滯效應的原因在於水分子極性在碳管附近重新排列所致，如果覆蓋 PMMA 當作阻擋層可以降低遲滯現象。遲滯現象可以運用在非揮發性記憶體的應用上。

## 1-7 論文架構

本論文主要目的，在技術方面調配適合的碳管溶液配方使可均勻塗佈在晶片上，並使用原子力顯微鏡測量碳管的直徑、長度，以利後續研究。奈米碳管分別以鉑(Pt)、鉑合金(PtTa、PtTi)與鈦(Ti)做為接觸阻抗之量測與分析，並且在可行技術上驗證 Pt 合金能保持 Pt 的接觸阻抗優越性，並且使 Ti 或 Ta 能發揮其與氧化層的附著力。我們發現鉑合金當作奈米碳管金屬電極下，可以成功利用背閘極調變奈米碳管的傳導能力並且解釋奈米碳管的遲滯現象與其應用。

第二章說明實驗的研究方法，包括測試結構設計，碳管的旋塗技巧，和實驗儀器的介紹。

第三章利用 Pt、Ti 與 Pt 合金。量測其金屬與奈米碳管的接觸阻抗。驗證 Pt 合金改善製程技術的可行性。最後對於 Ti 退火處理影響作進一步的分析。

第四章利用 Pt 或者 Pt 合金製作碳管元件發現其電場效應，電流大小的改變可以定義開/關狀態。鈦比例上很少有調變的能力。本章亦分析掃描背閘極電壓時所產生電流的遲滯效應與回復效應及及記憶體上的應用。

第五章是本論文最後的結論與對後續研究的建議。



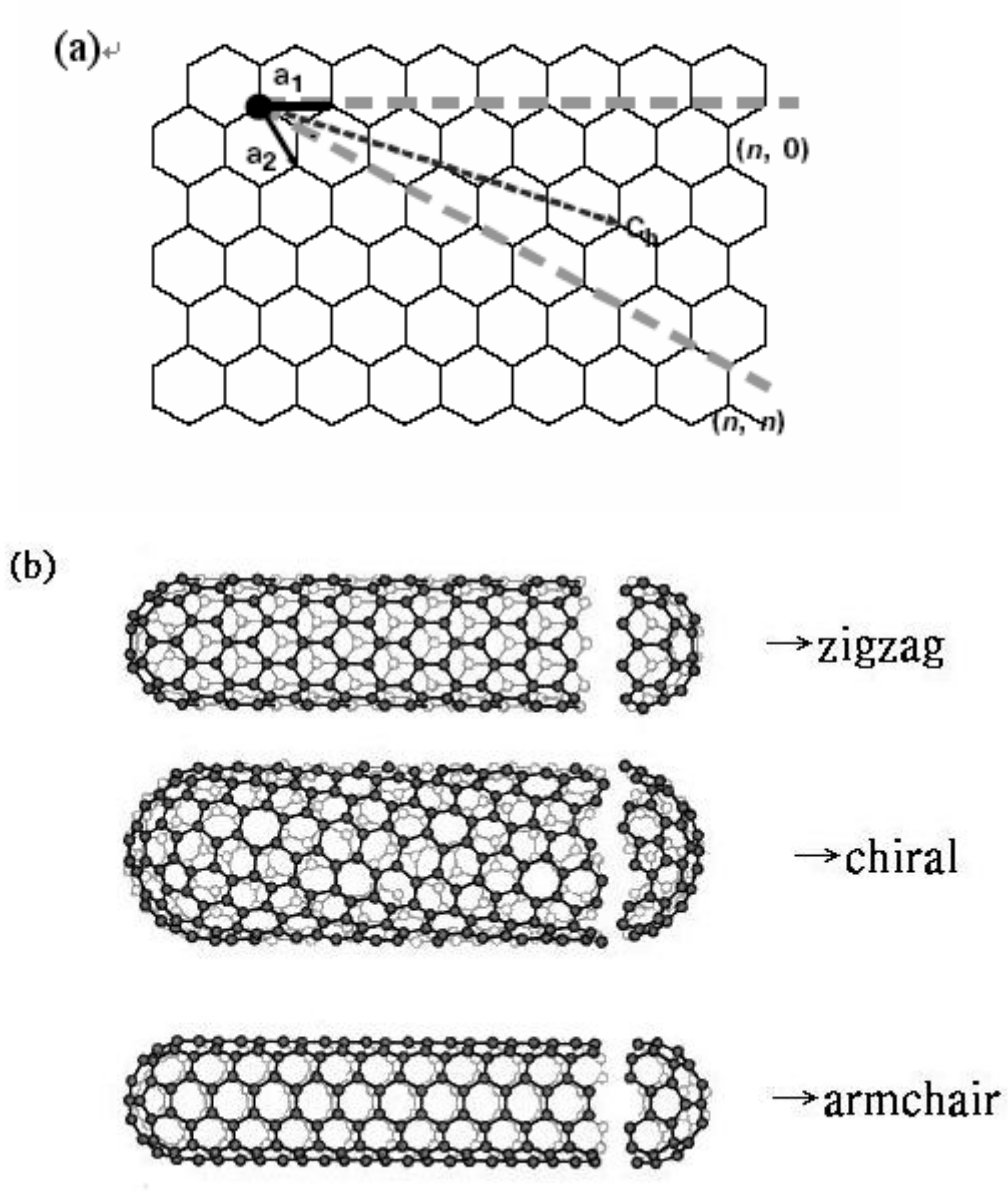


圖 1-1 (a)二維石墨片上捲曲形成奈米碳管的示意圖[3]。

(b)原子結構分別為 armchair, zigzag 和 chiral。

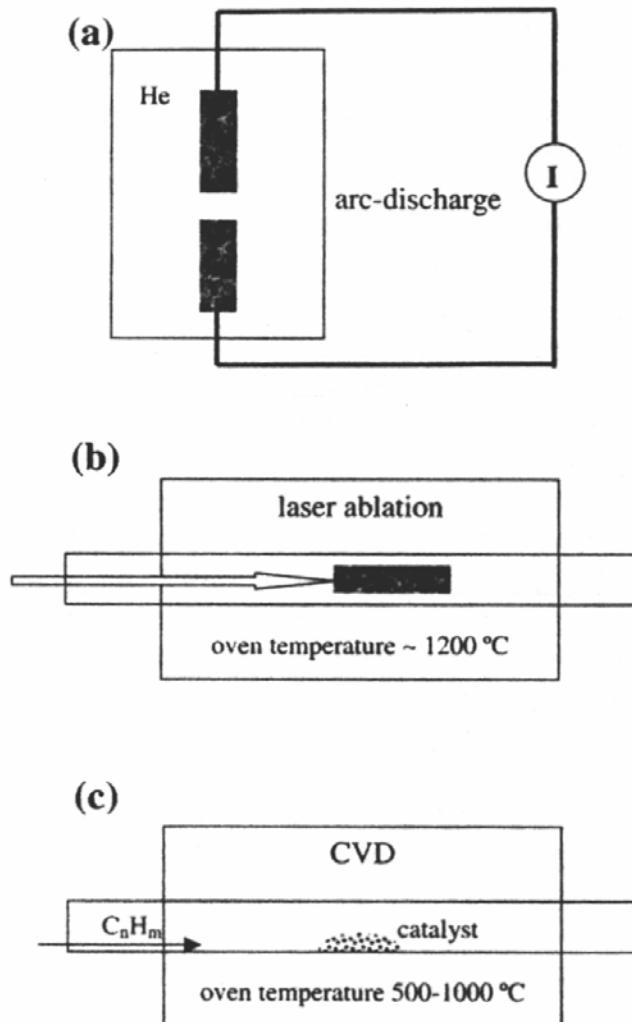


圖 1-2 三種奈米碳管成長方式之示意圖。(a)弧光放電法；(b)雷射熱熔法；(c)化學氣相沈積法。

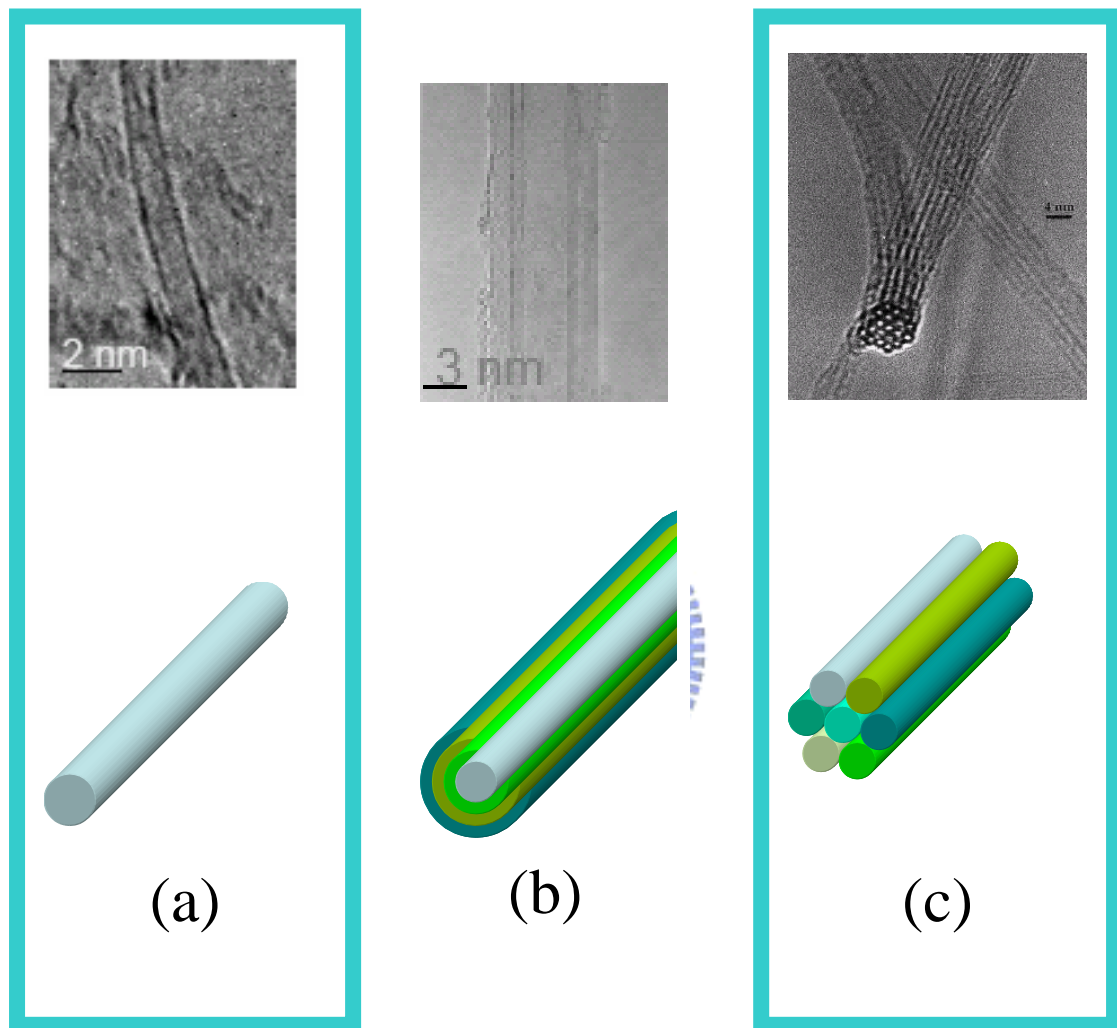


圖 1-3 高解析度電子顯微鏡(HRTEM)之奈米碳管影像與立體示意圖(a) 單一單層碳管；(b)多層碳管；(c)碳管束。[1, 12]

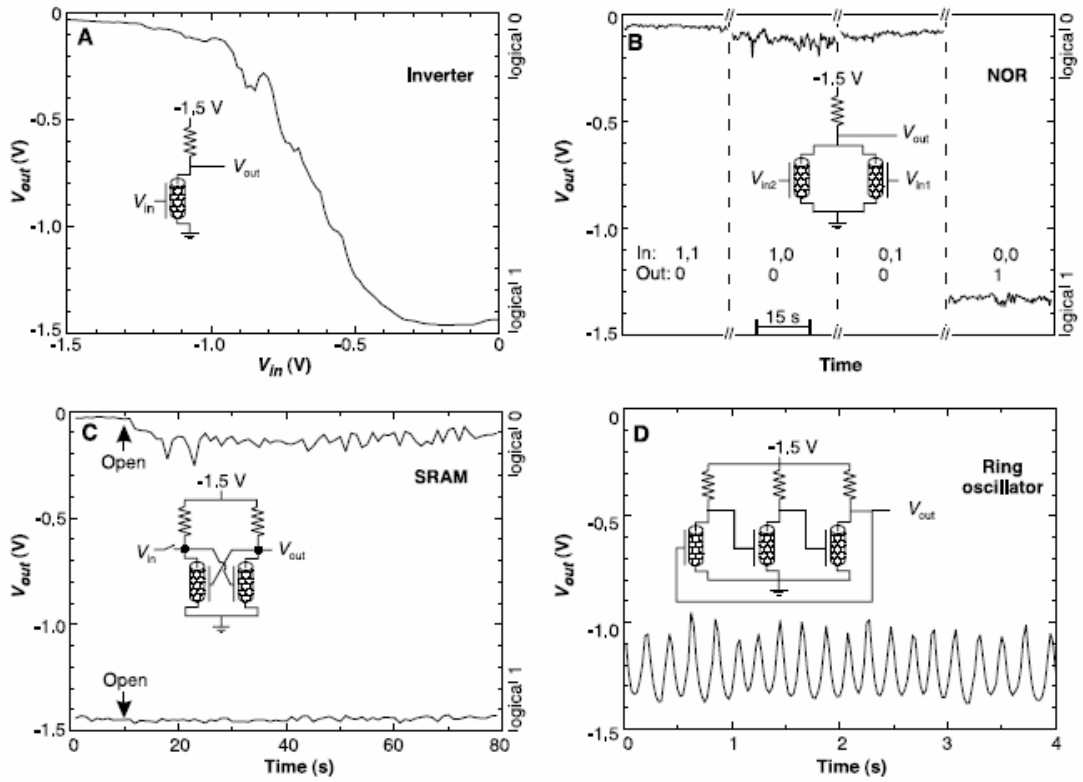


圖 1-4 利用奈米碳管製成的邏輯元件, (A)Inverter; (B)NOR;  
 (C)SRAM; (D)Ring oscillator。[26]



### 鈦、鉭氧化物之生成熱

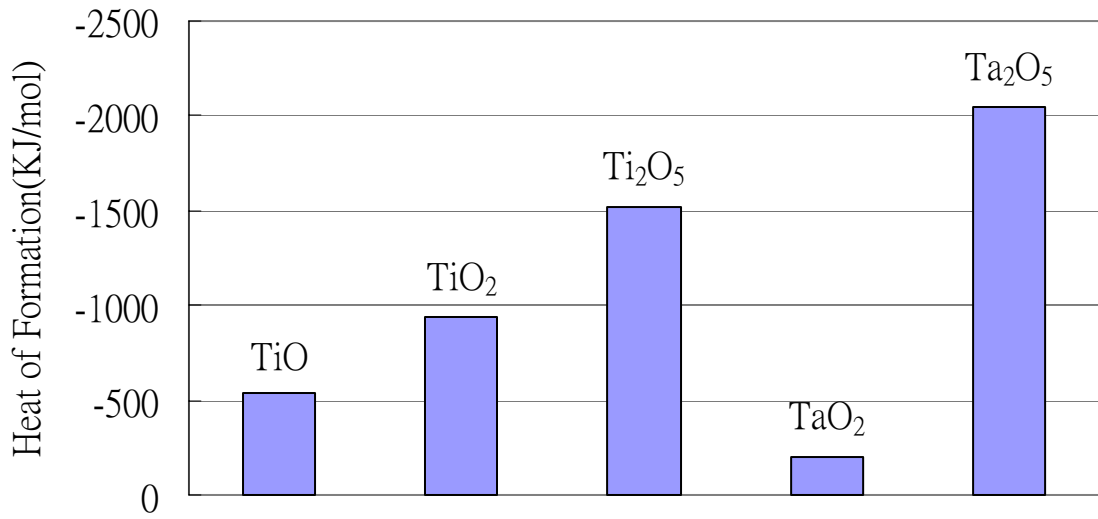


圖 1-5 鈦、鉭氧化物之生成熱。(資料來源：NIST Chemistry WebBook)



### 各種金屬功函數圖

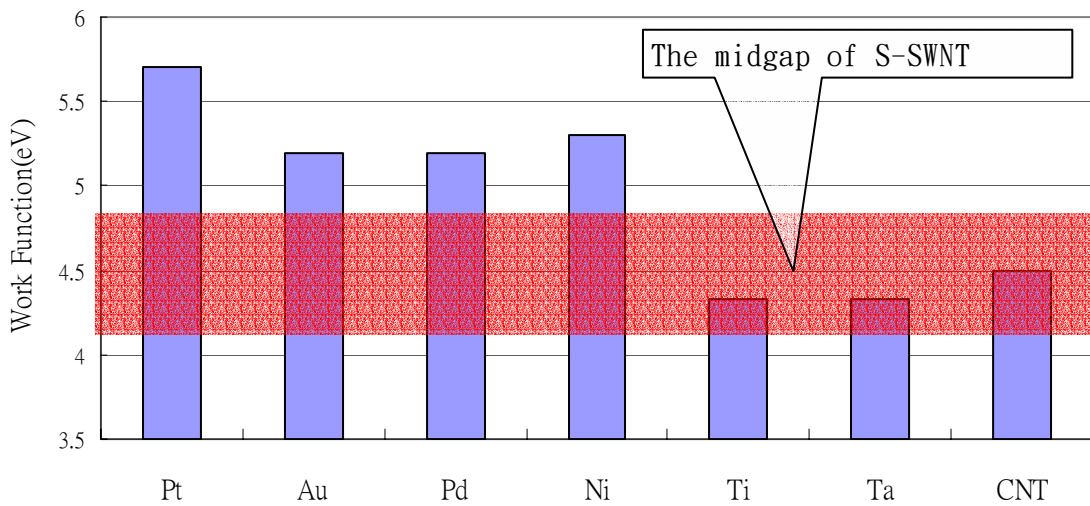


圖 1-6 金屬功函數，陰影部份為半導體性碳管之 mid-gap 區域。

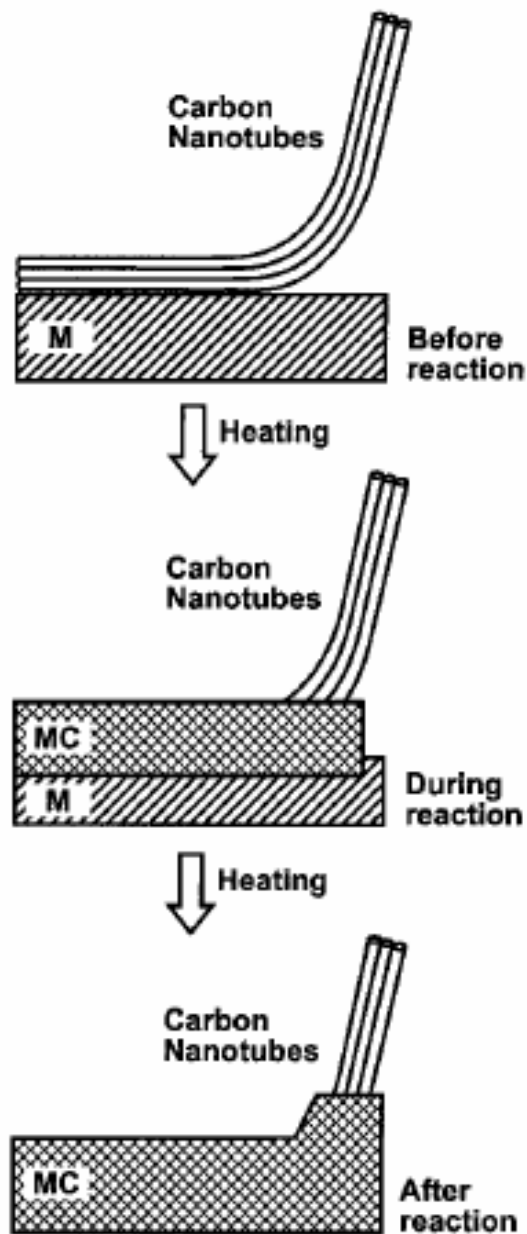


圖 1-6 奈米碳管與金屬在高溫退火而形成金屬化合物。一開始奈米

碳管和金屬的接面處形成金屬碳化物，再持續加熱下，碳原

子和金屬原子擴散使金屬碳化物的面積與體積擴大。[32]

M: 矽或過渡元素

MC: 反應生成的碳化物

# 第二章

## 實驗方法

本章說明實驗的步驟，包括測試結構、製作程序及使用儀器。

### 2-1 測試結構

#### 2-1.1 奈米碳管接觸阻抗的測試結構

傳統是利用 Kelvin Structure(如圖 2-1(a))來量測介面間的接觸阻抗[41]，因為碳管線寬與金屬線寬的幾何維度相差 2 個數量級，且在製作上無法將碳管彎成直角(如圖 2-1(b))，因此無法構成碳管與金屬間的 Kelvin Structure，接觸阻抗無法由實際的設計結構中直接求得。本論文是利用如圖 2-2 所示三端點電極結構測量，技術上我們可以計算前端阻抗(Forward Resistance,  $R_f$ )和後端阻抗(End Resistance,  $R_e$ )(如圖 2-3 所示)，利用  $R_f > R_c > R_e$  的關係來逼近  $R_c$  值。以下介紹量測  $R_f$  與  $R_e$  的結構與計算。

因為要計算  $R_f$  需要測量不完全相同的結構路徑的電壓電流特性兩次，如果以電壓掃瞄的方式測量，相同的外加電壓會造成不同的電流，跨過接觸點阻抗的電壓也不相同，兩次測量的數據無法一一對應，所以我們採取掃描電流的方式。首先在端點 1、2 之間通過電流  $I_{12}$  並得到  $V_{12}$ ，其中  $V_{12}$  是端點 1 和端點 2 的電位差( $V_1 - V_2$ )，我們在端點 3 測量端點電位  $V_3$ ，由於沒有電流流經端點 2、3 之間，此時得到的  $V_3$  等於由碳管在端點 2 的最末端的電位。我們可以得到電流從端點 1 流到端點 2 的總阻抗  $R_{12}$  以及端點 2 的末端阻抗  $R_e$ 。

$$R_{12} = \frac{V_1 - V_2}{I_{12}}$$

(這時的  $R_{12}$  包含的阻抗包含測量結構中兩端金屬線的電阻+碳管與兩端金屬電極的前端阻抗+碳管在端點 1, 2 間本質的阻抗)

$$\text{End Resistance: } R_e = \frac{(V_3 - V_2)}{I_{12}} - R_{2,metal}$$

( $R_e$  的計算必須扣除端點 2 至針測處的金屬線電阻  $R_{2,metal} = \frac{U_2 - V_2}{I_{12}}$ )

其次在端點 1、3 之間通過電流  $I_{13}$ ，同時測量在端點 2 的電位  $V_2$ ，我們可以得到端點 1 與端點 2 之間不包含端點 2 金屬與碳管間的接觸阻抗的阻抗  $R_{12}'$ 。結合  $R_{12}$  可以計算出端點 2 的前端阻抗  $R_f$ 。

$$R_{12}' = \frac{V_1 - V_2}{I_{13}}$$

( $R_{12}'$  的阻抗包含結構中端點 1 金屬線的電阻+端點 1 的前端阻抗+碳管在端點 1, 2 間的本質阻抗)

$$\text{Forward Resistance: } R_f = R_{12} - R_{12}' - R_{2,metal}$$

( $R_f$  的計算必須扣除端點 2 至針測處的金屬線電阻  $R_{2,metal}$ )

為了與電場效應量測中統一名稱。我們定義偏壓兩端的偏壓端定為  $V_D = V_1$ ，與接地端定義為  $V_S = V_2$ ，而  $V_D = V_{DS}$ ， $I_D = I_{DS}$ 。

## 2-1.2 奈米碳管場效電晶體的測試結構

由於背閘極奈米碳管場效電晶體的結構與前述接觸阻抗測試結構相同，且只需要兩個接觸端點，因此本論文也對於奈米碳管場效電晶體進行研究。我們採用的背閘極測試結構如圖 2-4。定義與碳管接觸的二個端點，一個為汲極(Drain)一個為源極(Source)與下方的基板當作閘極(Gate)成為一個三端點的測試結構。

## 2-2 結構佈局設計

### 2-2.1 隨機式程序

先前技術上成功發展出對準式程序[29]，但整體上比隨機式程序複雜(見表 2-1)，因此本論文試片製作皆使用隨機式程序，將設計好的結構單元，依序複製單元到矩陣上位置，形成我們光罩上的佈局。

### 2-2.2 佈局設計

佈局設計上我們先統計碳管的長度，由於我們採取的碳管長度絕大部份在  $2\mu\text{m}$  之內，所以為了能讓三個電極接觸到同一根碳管，金屬線與線的距離定義在  $0.7\mu\text{m}$ ，線寬佈局設計上取  $0.2\mu\text{m}$ 。因為線距取更長，三端點結構的機率會降低，但如果線距縮短，因為電子束顯影能力和利用掀離法後的實際線寬會比佈局線寬大  $0.1\mu\text{m}\sim 0.15\mu\text{m}$ (以  $0.2\mu\text{m}$  為例)，所以上述的線寬的設計是兩因素的平衡點，另外為了增加電極接觸到碳管的機率，實驗上設計多條平行電極的「指狀結構」，並重複成陣列方式，以增加成功的樣本數量(如圖 2-5(a))。

如果我們採取「單向指狀結構」(如圖 2-5(b))，因為我們沉積的電極金屬的片電阻約在數十至數百  $\Omega/\square$ ，且單獨一條電極約有  $50\square\sim 100\square$ ，所以金屬線的電阻可以高達數十  $\text{k}\Omega$ ，甚至更高。當接觸阻抗足夠大時( $>1\text{M}\Omega/\square$ )，這個誤差值才可以忽略。當量測接觸電阻接近或小於金屬的電阻值時，過高的壓降落在金屬線，會造成量測上的誤差。

根據以上的缺點，我們改進佈局上的結構。我們在兩個方向皆製作針測的位置，成為「雙向指狀結構」(如圖 2-5(c))。這樣的設計可以讓電流由一個方向走而在另一個方向真正測量到與碳管正上方接觸的電極電位。

## 2-3 測試結構製作流程

本計畫所製作的晶片樣品是在國家奈米元件實驗室(NDL)及交通大學奈米中心(NFC)內製作。製程的步驟及使用的設備如下：

1. 清洗晶片(NDL-Wet Bench)。
2. 長氧化層 Dry oxide 100nm(NDL-爐管 Furnace)
3. 塗佈碳管 (參見 2-3 節)。
4. 上光阻(NDL-Track)，光阻(DSE)厚度為 700nm。
5. 曝光(NDL-E-beam, 其型號及參數如下詳述)。

此電子束微影系統(Leica<sup>®</sup> Weprint200)為能量 40KeV 的可變式形狀電子束(Variably Shaped Beam)，曝光劑量定義為：

$$\text{DOSE}(\mu\text{C}/\text{cm}^2) = \text{ED\_FACTOR} * \text{RESIST} * 0.01 \quad (\text{RESIST}=100)$$

曝光的條件為線寬  $5 \mu\text{m}$  以上 ED\_FACTOR=8，線寬  $5 \mu\text{m}$  以下 ED\_FACTOR=13，之後再交付顯影。

6. 顯影(NDL-Track)。
7. 沉積金屬(Sputter，博愛校區奈米中心微機電實驗室)。
8. 以掀離法(Lift-off)去除金屬(NFC-有機槽)。
9. 將晶片背面之氧化層以 BOE 去除後沉積鋁膜(NFC-Thermal Coater)。
10. 利用線上型電子顯微鏡(NDL- In-line SEM)尋找並記錄合適的碳管與電極的結構再行量測(圖 2-6)。

## 2-4 奈米碳管的塗佈

商業販售的奈米碳管會被純化成黑色的粉末狀，由於碳管非常的細長且質量非常輕，碳管與碳管之間容易彼此吸附糾結在一起，往往是一大塊的碳管叢(如圖 2-7 所示)。為了要研究碳管，必須要把這些

碳管分散開來。文獻中有需多相關的報導，包括使用酸洗法[42, 43]、介面活性劑[44]或有機溶劑經由振盪等方法，何種方法最有效，視探管原料的性質而定。

我們對上述的三種方法作了嘗試，酸洗法適用於剛由爐管中生成的碳管純化之用。將碳管粉末浸泡在強氧化劑( $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$  或者  $H_2O_2$ )中經過數小時的振盪，氧化劑會侵蝕碳管的缺陷處，使糾結的碳管從碳管叢分離出來。當然同時也會侵蝕其它碳化物和生成碳管的金屬觸媒等。我們在真正實作中，不對的條件使得大部份的碳管受到侵蝕而消失或變得更短。碳管不能與水互溶，介面活性劑分為親水端和親油端，親水端會與水分子吸附而親油端會與碳管表面吸附，使碳管可以懸浮在水溶液中。我們使用 Triton<sup>®</sup> X-100 來當介面活性劑，將碳管浸泡在 0.5wt%的濃度的水溶液中混合振盪，巨觀上確可以使碳管長時間均勻混合在水溶液中，但將溶液滴在晶片上旋塗，由於 Triton<sup>®</sup> X-100 在氧化層的吸附力很強且不易揮發，即使經過高速的離心，仍然無法使介面活性劑脫離晶片表面，並且我們也不易去清附著在碳管表面的介面活性劑，這兩點不符合我們實驗上的需求。

利用有機溶劑來懸浮碳管是目前文獻上廣泛使用方法。文獻上報導曾使用二甲基甲醯胺、二氯乙烷或甲苯等有機溶液中[45, 46, 57]。以下是本實驗把碳管塗佈在試片上的方法，採用的是電弧法製造的碳管粉末(AP-Grade, CarboLex<sup>®</sup>, Lexington, USA)，取 1 mg的碳管粉末與 40ml 的二甲基甲醯胺(DMF, Dimethylformamide)或適合的濃度，其中二甲基甲醯胺是一種無色、有輕微典型氣味、沸點較高的液體，可與水、醇、醚、酯等多種有機化合物互溶，是一種優良的極性溶劑。將兩者混合在試瓶中置入超音波振盪機(D80H, DELTA<sup>®</sup>)，長時

間連續振盪 24 小時。完成振盪後，立即將酌量的溶液滴在要塗佈的試片上。在旋塗機的轉速設定上，第一步用 500rpm 的轉速，時間 10 秒，先將溶液分散在試片上，第二步轉速上升至 4000rpm，時間 60 秒，因為這樣才可以排除吸附在晶片表面的 DMF，只留下附著在表面的碳管。

我們利用 AFM 分析實際上碳管分佈的情況，如圖 2-8 發現成功地從碳管叢分離出獨立的碳管(束)。根據統計，我們得到的碳管的高度(直徑)約在 1~5nm 之間，長度大部份在 2 $\mu$ m 以內。根據單一的單壁碳管(individual SWNT)的直徑約為 1~2nm 估計，一般的碳管束約在 20 根以內的單壁碳管(如圖 2-9(a), (b))。碳管束的根數愈少，要找到完全是半導性的碳管束的機率愈高。

## 2-5 量測及其它儀器



### 2-5.1 電性量測

利用安捷倫公司之半導體參數分析儀(Agilent-4156C), 具有四組 SMU，提供電壓或電流源，並可同時得知電流或電壓值。

### 2-5.2 表面分析

利用交通大學奈米科技中心之原子力顯微鏡(Digital Instrument Nanoscope III-a AFM)，使用 Tapping Mode 觀察表面起伏，由於使用的碳針針尖直徑在 20nm 以內，碳管的直徑約小於針尖直徑一個數量級，會有如圖 2-10 所示的側向寬度擴大現象，所以無法從平面(XY)的尺度得知真正碳管直徑，實際量測顯示垂直高度約 1~5nm 的探管束，寬度均顯示約為 30nm。因此我們用高度(Z)去估計碳管的直徑(假設碳管束為圓柱狀)。



### 2-5.3 薄膜附着力測試系統

為了測試沉積的金屬對於氧化層的附着力，利用 NDL 的薄膜附着力測試系統，先將釘子(stub)黏著在金屬的表層上，再使用測試機進行拉拔測試，去判斷附着力的強弱。(如圖 2-11)

### 2-5.4 X 光光電子光譜儀(XPS)

X 光光電子光譜儀(XPS)亦稱為化學分析電子光譜儀(ESCA)，原理簡單地說就是光電效應。當其有足夠能量的 X 光照射在材料表面上，原子內的電子吸收了 X 光的能量，將可自原子內游離出來，稱為光電子。其動能為入射 X 光的能量，減去該電子在原子內的束縛能。不同元素的光電子，具有特定的動能，因而判定材料表面的元素成份。而當與其它元素產生不同的鍵結時，原子間的鍵結電荷密度(valence charge density)會重新分佈，促使原子內的各個核心電子的能量產生位移，此能量位移現象稱為化學位移(chemical shift)。靠著化學位移與資料庫的比對，我們可以判定鍵結組態。

| 隨機式程序與對準式程序的比較 |           |           |
|----------------|-----------|-----------|
|                | 隨機式程序     | 對準式程序     |
| E-beam 零層對準點製作 | 不需要       | 需要        |
| 定義碳管位置座標的座標島製作 | 不需要       | 需要        |
| 尋找碳管並計算其座標     | 不需要       | 需要        |
| 佈局結構設計         | 一次即可      | 依不同座標重新設計 |
| 電極製作           | 相同        | 相同        |
| 尋找碳管           | 費時、一個一個尋找 | 確認是否準確即可  |

表 2-1 隨機式程序與對準式程序的比較。

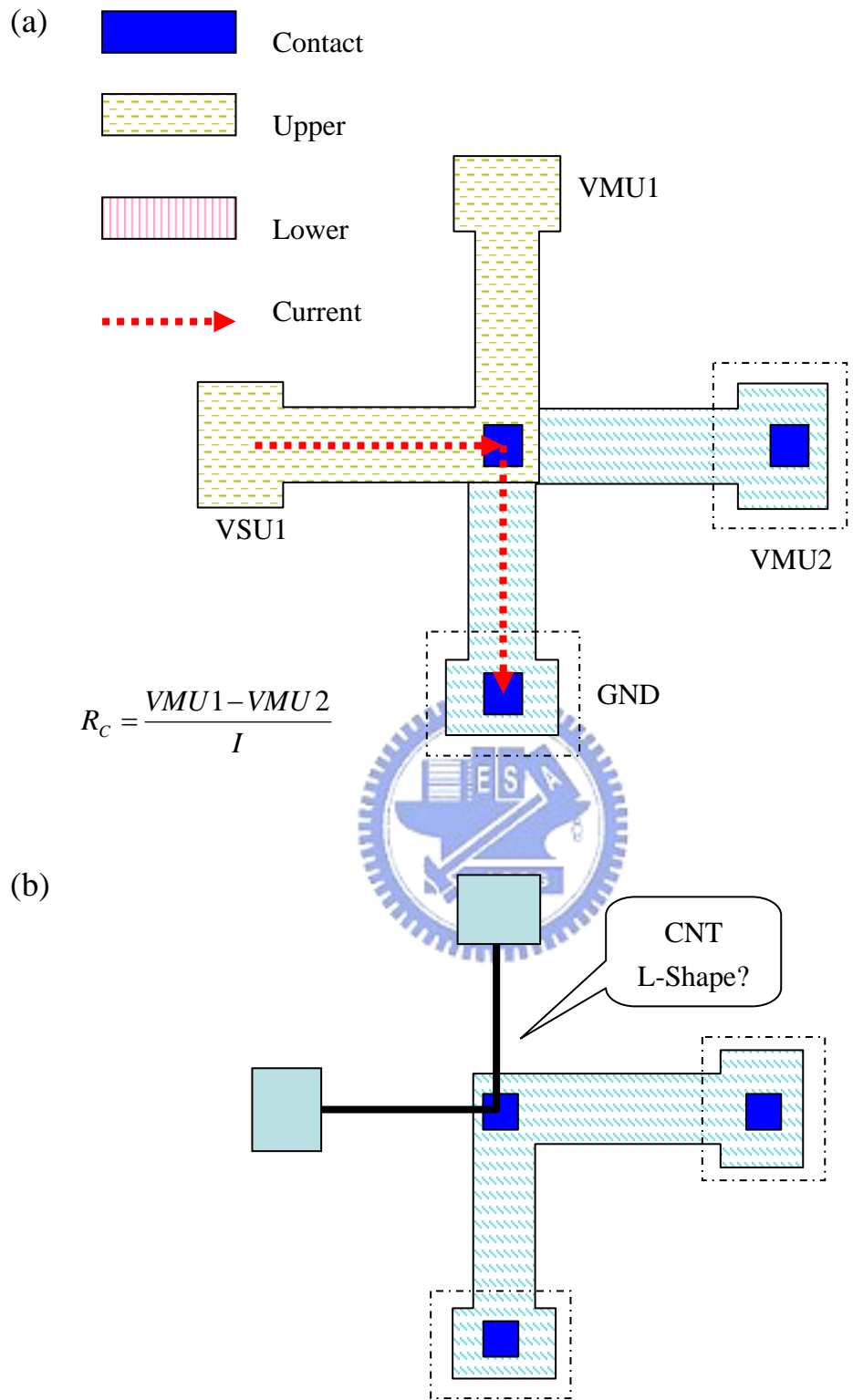


圖 2-1 (a)量測  $R_c$  之 Kelvin Structure 示意圖。(b)將碳管彎折成 L 形後與金屬構成 Kelvin Structure 之構想圖。

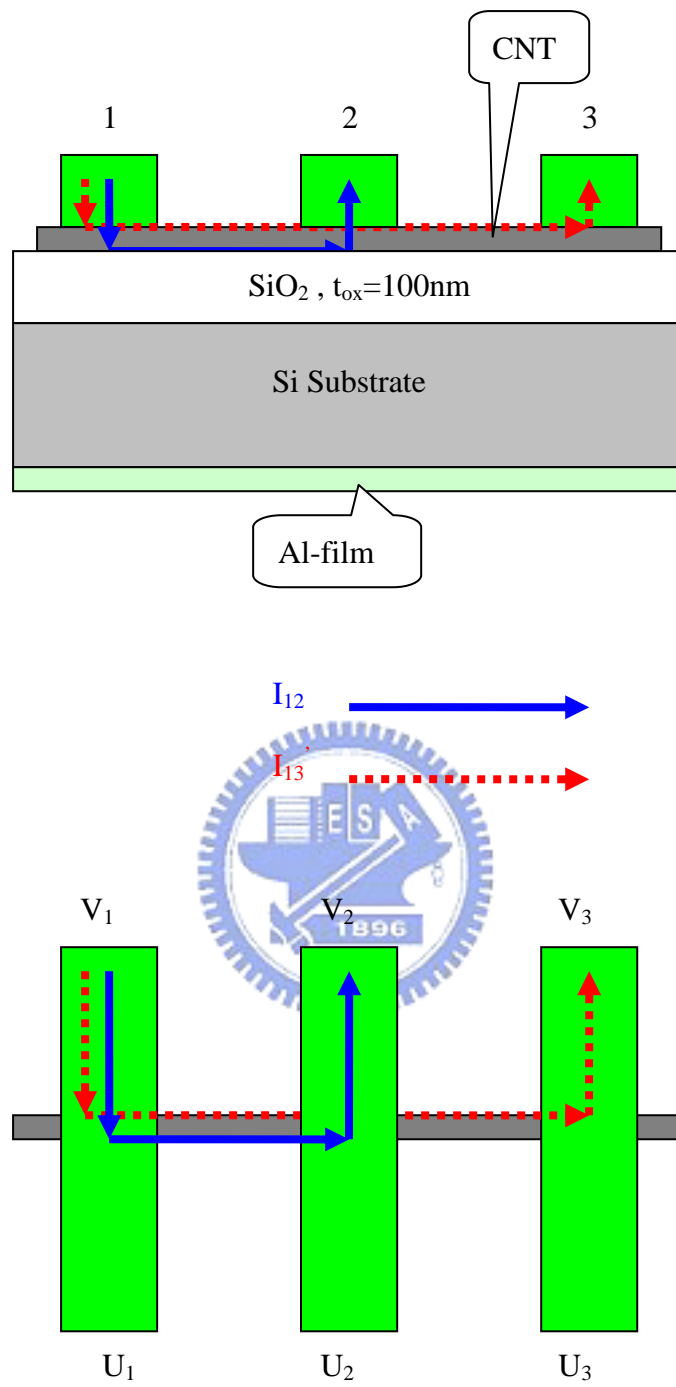


圖 2-2 奈米碳管的三端點結構剖面與平面示意圖。

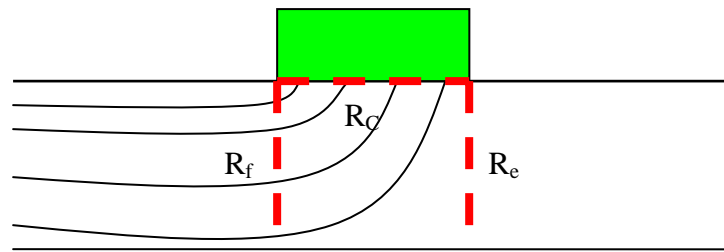


圖 2-3  $R_c$ ,  $R_f$ ,  $R_e$  在結構中的接觸定義面。

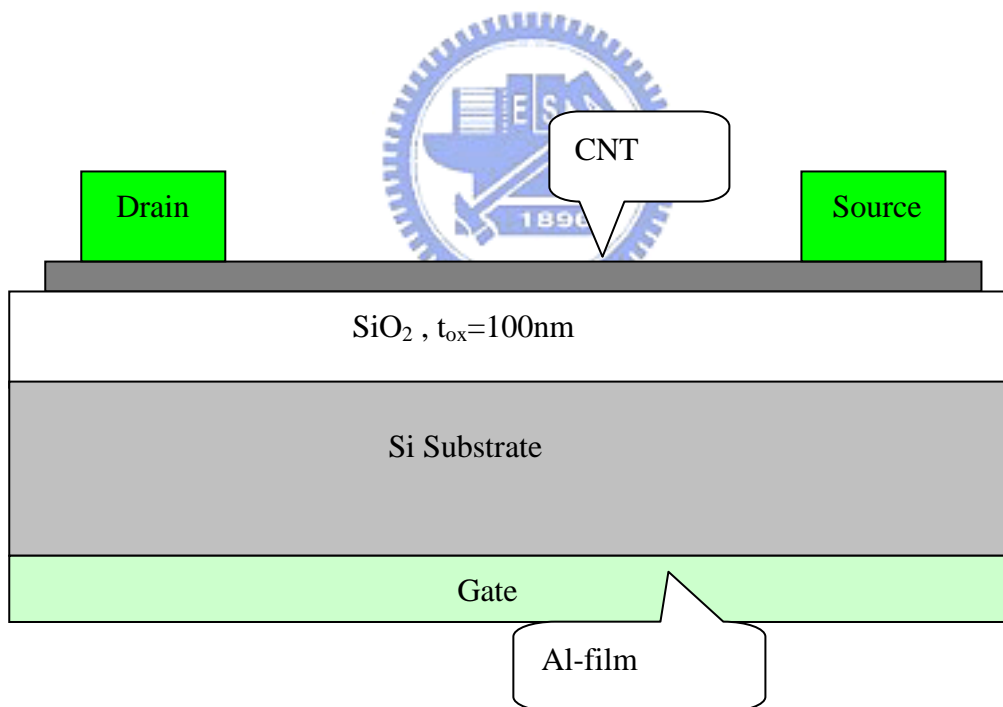
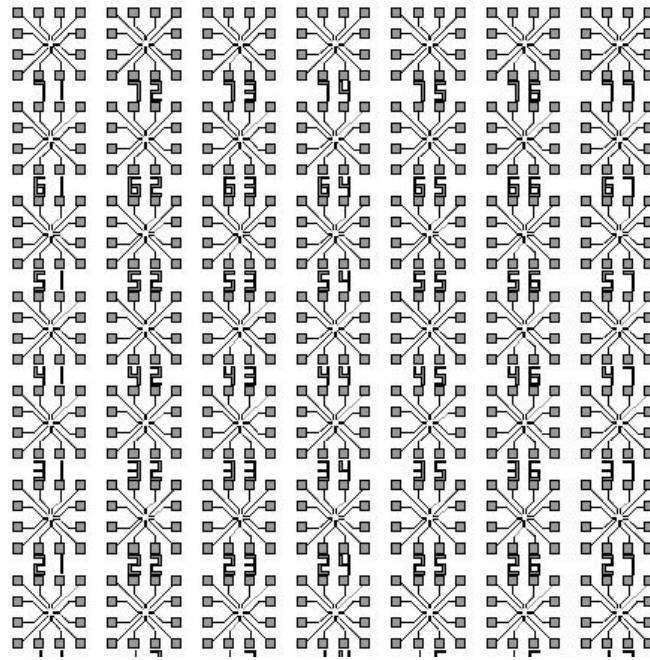
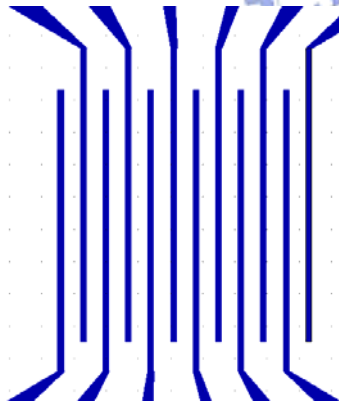


圖 2-4 奈米碳管場效電晶體的結構示意圖。

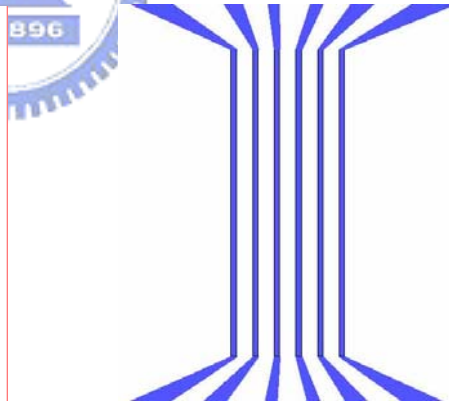
(a)



(b)



(c)



§ smallest line-width :  $0.35 \mu\text{m}$

§ line-line pitch :  $0.7 \mu\text{m}$

圖 2-5 (a) 佈局設計之單元矩陣, 每一個單元皆外接 12 個針測位置;

(b) 單向指狀結構設計示意圖, 每一電極只有一個針測位置;

(c) 雙向指狀結構設計示意圖, 每一電極有二個針測位置。

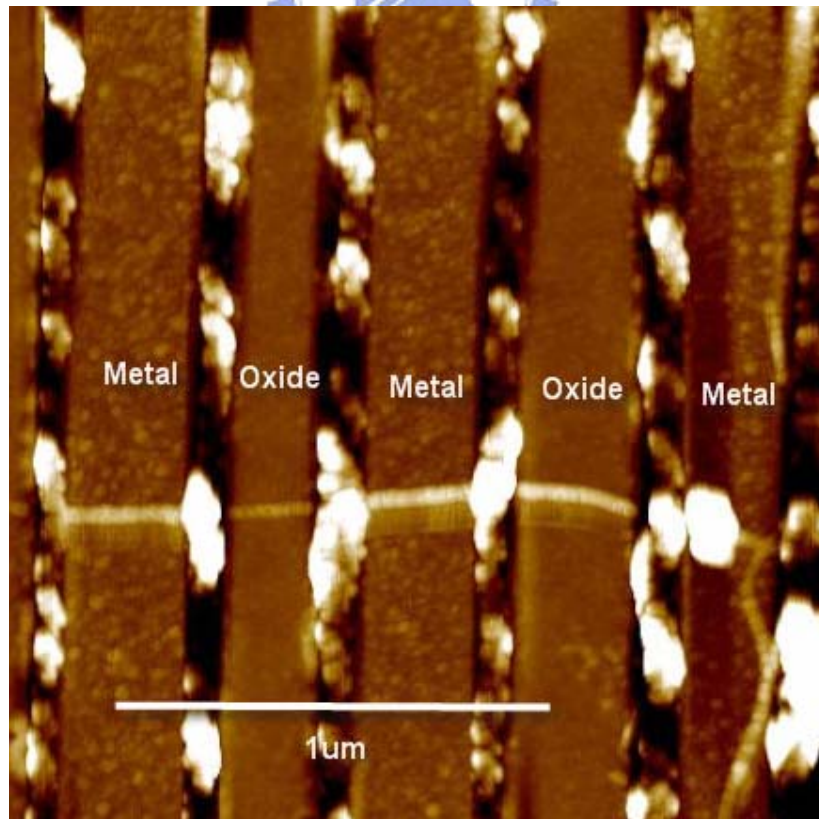
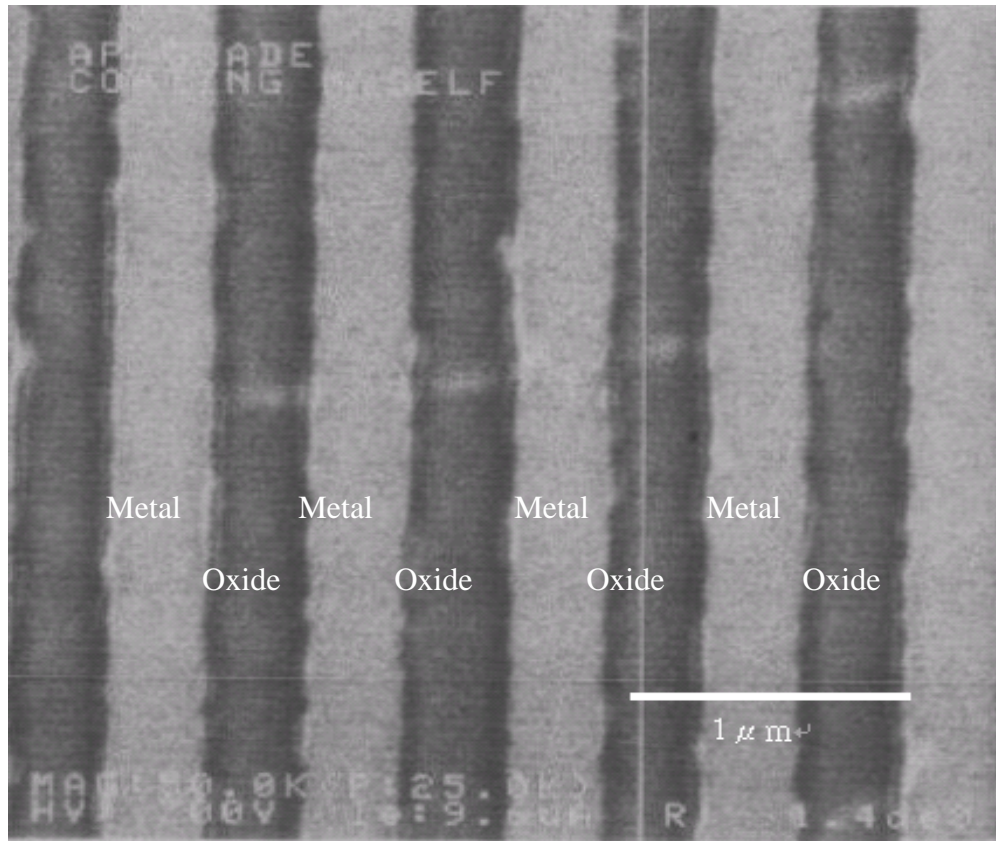


圖 2-6 金屬線覆蓋在碳管上結構之 SEM(上)與 AFM(下)圖。

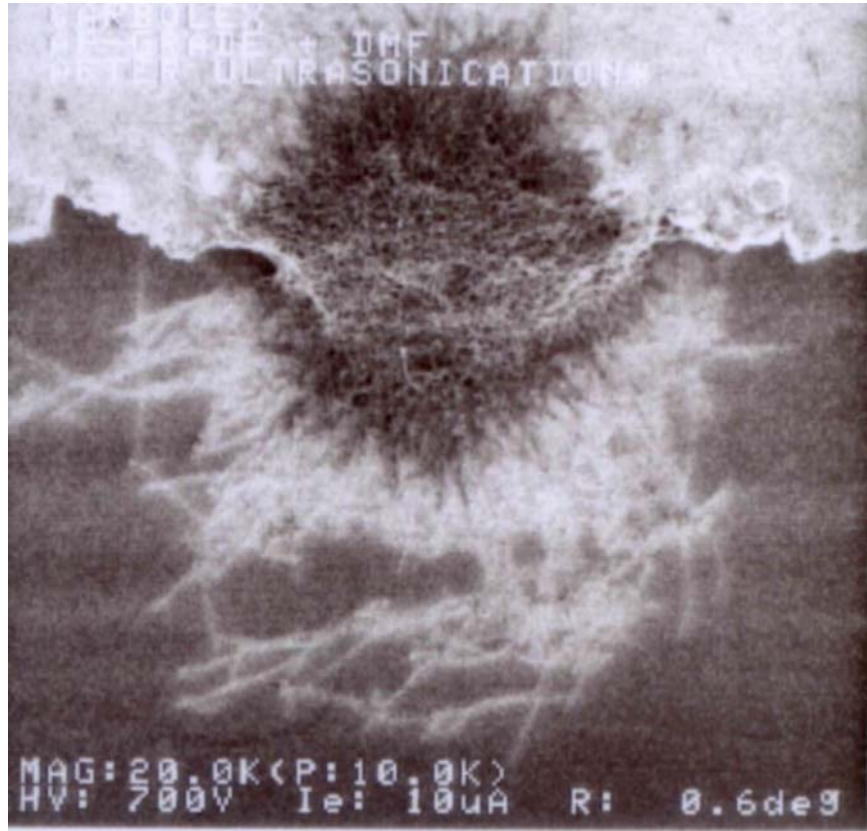


圖 2-7 未完全散開之碳管叢電子顯微鏡影像。

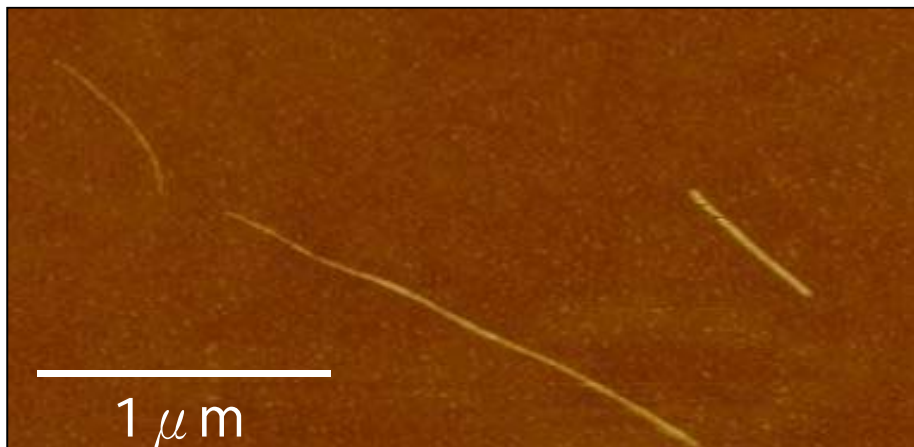


圖 2-8 利用 AFM 掃描的散開的碳管影像(左上角的碳管為直徑 1.8nm 之單一單壁碳管)。



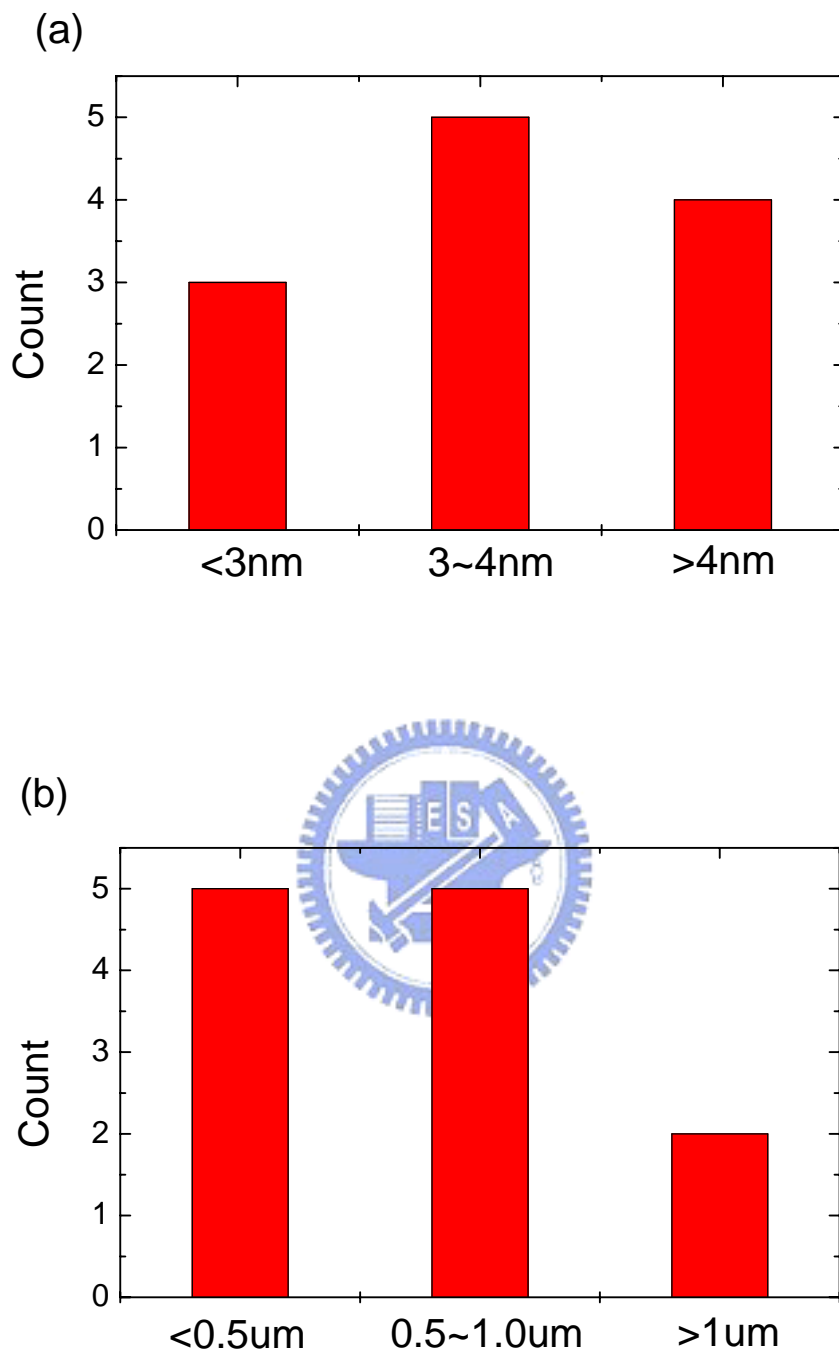


圖 2-9 利用 AFM，隨機從 12 根碳管的分析統計圖(a)直徑;(b)長度。

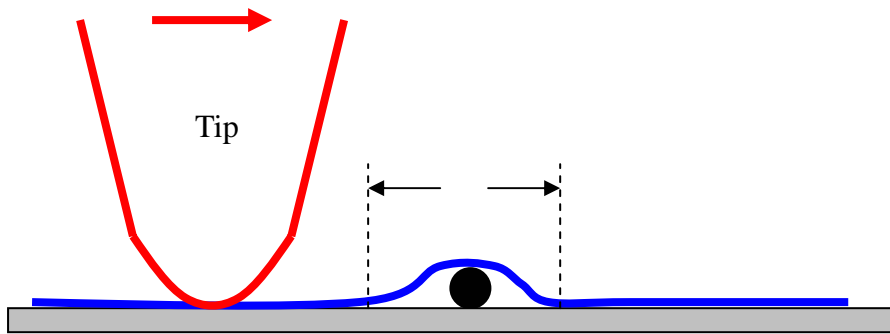


圖 2-10 AFM 掃描碳管表面以及側向寬度擴大現象示意圖。

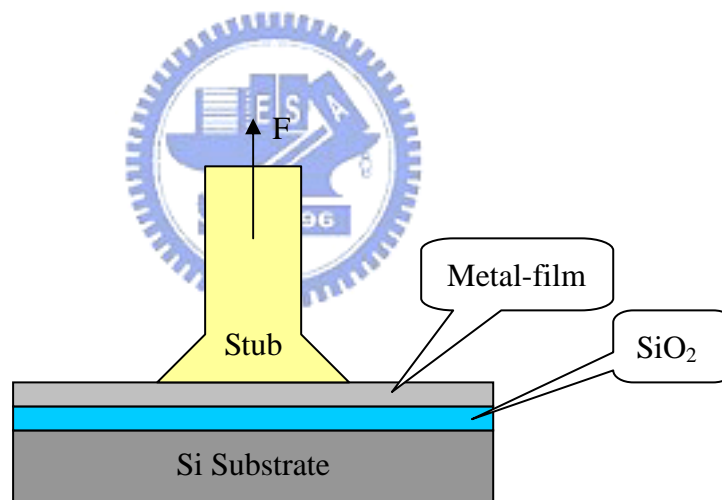


圖 2-11 金屬膜與氧化層的附著力測試示意圖。

## 第三章 奈米碳管與金屬的接觸阻抗

### 3-1 奈米碳管電性量測問題

#### 3-1.1 半導體性碳管造成的量測問題

我們選用的碳管材料是單層壁碳管，而在碳管的的外觀幾何分析顯示，我們量測到的碳管通常是平均直徑在 5nm 以內的碳管束(包含單獨碳管)，而利用 In-line SEM 尋找碳管時，因為電子散射使解析度無法達到 5nm 以下。原先認為一般的碳管束其電性表現多是金屬性質，所以忽略了電場效應對於碳管的影響，以致量測時遇到了一些異狀，唯有把這些現象釐清，才能正確量測接觸阻抗。

在碳管的三端點接觸阻抗量測中，我們發現如圖 3-1 中(以 Pd 當作接觸金屬)，圖中偏壓在 0V 附近時，後端阻抗值卻比總阻抗來的高的不合理現象。原因如下：在圖 3-2 中，矽基板設定在浮接(floating)狀態，我們試著透過碳管得到接觸點的碳管端的電壓  $V_{CNT}$ 。因為這段碳管的兩端偏壓在 0 附近時，矽基板的浮動電壓會造成碳管半導體性在低偏壓下呈現不導通狀態。當碳管不導通時，量測到的電壓  $V_{CNT}$  並不是接觸點的碳管電壓。甚至如圖 3-3 中將矽基板電壓增加到 3V，碳管不導通的情形更加明顯，矽基板的電壓更容易耦合到  $V_{CNT}$ 。反之如果矽基板設定在接地(圖 3-4 所示)甚至負電壓，碳管會完全導通，可以測量到正常的結果。

為了避免這個問題，我們實作上將所有的矽基板背面去除氧化層鍍上一層金屬層，為了保證碳管的通道是導通的，在量測阻抗時，設定基板在足夠的負電壓-20V。

### 3.1-2 金屬線串聯電阻的影響

如 2-2.2 小節佈局結構中提及，三端點的後端阻抗量測，如果電極結構採用「單向指向結構」，我們無法把 2.1.1 小節中的  $R_{2,metal}$  扣除，因此金屬線造成的串聯電阻  $R_{2,metal}$  也會計算在內，當  $R_{2,metal} \gg R_e$  或相當時， $R_{metal}$  就必須列入考慮。一般  $R_e$  在經過不同迴路電流的測量，其值不相同，而圖 3-5 利用單向指向結構的佈局，圖中四種迴路量測卻相當地近似，唯一可以解釋的理由是  $R_{2,metal}$  遠大於真正的  $R_e$ 。為了能精確計算出  $R_{2,metal}$ ，設計「雙向指向結構」，我們可以在沒有電流通過的第二個針測點量測出碳管接觸點的金屬線電壓。

## 3-2 利用 Pt 合金(PtTa, PtTi)的接觸阻抗

### 3-2.1 接觸阻抗與附著力

之前的研究指出[29]，Pt 和奈米碳管的接觸阻抗最低，由於金屬的鈍性很強，除了不易在與碳管介面之間形成金屬氧化物外，另外一方面，Pt 也不易與矽氧化層形成鍵結，因此金屬膜和試片的附著力很差，在掀離法的製程中，Pt 金屬線經過振盪後容易剝離(如圖 3-6)。除了影響製程良率，在針測時，脆弱的附著力使得針測點容易受到傷害，造成量測的困擾。

在積體電路的製程中，Ti 與 Ta 與矽氧化層的附著力很好，常利用這兩種的金屬充作附著層，可惜這兩種金屬與碳管存在很高的接觸阻抗( $M\Omega$ )。本節的目的，是利用 Pt 與 Ti 或 Ta 的合金技術，驗證這種合金技術同時可以保有和 Pt 同等的接觸阻抗，並且改善金屬與氧化層之間的附著力。

### 3-2.2 金屬膜附著力的測試

在驗證接觸阻抗前，我們選定不同條件的金屬膜進行附著力測試，其測試的結果如表 3-1。由觀察或拉拔的測試中發現，Pt 或 Pd 和氧化層之間的附著力相當的差，拉拔測試中，測試用的釘子(stub)在僅受到輕微的外力就使金屬膜剝離氧化層。實驗構想利用 Ta 或 Ti 與氧化層的良好附著力，因此在沉積 Pt 時摻雜 Ta 或 Ti 來加強金屬膜對氧化層的附著力。為了盡可能在 Pt 尚未完全成膜前增加 Pt 與碳管接觸面的比例，實際沉積的條件是在濺鍍的第 1 分鐘，只沉積 Pt，第 1 分鐘後，Ta 或 Ti 才與 Pt 同時沉積。經過拉拔的測試後，發現這樣條件的金屬膜(PtTa 或 PtTi)與氧化層的附著力良好。而如果 Pt 先沉積時間延長到 2 分鐘以上，這時 Pt 會先完全成膜，造成 Ta 或 Ti 沒有機會與氧化層接觸，而喪失我們使用合金改善製程的目的。



### 3-2.3 Pt 的接觸阻抗

在量測 Pt 合金的接觸阻抗研究之前，因為這次所選的碳管材料有所差異，為確保正確性，我們也重複去年對 Pt 的接觸阻抗測量方式[29]。要特別說明的是本論文所稱的後端阻抗  $R_e$  就是以往的所稱的接觸阻抗。如圖 3-7 中所示，後端阻抗值約在百歐姆左右，當然此量測到的後端接觸阻抗值還包含金屬線的電阻值。所以真正的後端阻抗會比這值更小。這個實驗我們知道 Pt 的後端阻抗值的確很小，和以往的實驗結果是一致的。

### 3.2-4 Pt 合金的後端阻抗與前端阻抗

利用雙向指向結構的佈局修正後，可以在量測時避免金屬線的電阻。在 Pt 或 Pt 合金的三極結構中，測量端點 2 的電壓  $V_{\text{metal}}$  與經由碳

管連線量測的電壓  $V_{CNT}$  的差值，當電流是由碳管流向金屬時，理應  $V_{CNT} > V_{metal}$ ，但實驗數據卻是兩種數值不相上下，如圖 3-8 所示。計算後的後端阻抗在零附近正負震盪。其原因在於當量測系統對於電壓量測精確度是 0.1mV 以上，而量測的碳管為了防止電流過大燒毀我們只能在電流  $5\mu A$  以下環境下，保守估計如果後端阻抗的電阻小於  $1k\Omega$  時，便超出我們的量測極限。事實上無法真正測量得到後端阻抗的值，但我們可以間接證實以 Pt 合金為電極可以得到和純 Pt 電極接近的很小的後端阻抗。

在上一小節中，我們僅知道 Pt 合金電極的後端阻抗很小，如果也能證實前端阻抗也是很小，由於接觸阻抗會介於這兩者之間，所以也就能證實接觸阻抗也是很小。在圖 3-9 中顯示，我們量測 PtTi 合金的前端阻抗，其理由亦與後端阻抗的結果相似，我們亦無法很精確地確認前端阻抗的值。因計算後其值亦在零附近正負震盪，而且前端阻抗是經過兩次不同時間的量測所計算的結果，所以其誤差量會比後端阻抗來得高。注意在基板分別施加 0V 和 -20V 的電壓所計算出來的值時，-20V 所得到的誤差量明顯的變小。這可能是因為碳管具有電場效應，在基板給予負電壓，電流值會較穩定而且趨近於歐姆性，所以其誤差亦變小。同樣地，如果前端阻抗計算的值仍是正負之間，我們亦間接得證以 Pt 合金的方式可以得到很小的前端阻抗。

### 3.2-5 Pt 合金的接觸阻抗

我們量測到 Pt 合金的後端阻抗其值小於量子阻抗值並不違背  $R_e < R_c$  的關係。而我們量測中前端阻抗值的在  $\pm 100k\Omega$  以內，並不違背量子阻抗  $6.5k\Omega$  的限制。

我們已經知道 Pt 合金與碳管的前端與後端阻抗很小，所以可以

間接證實接觸阻抗很小。驗證了我們以 PtTa 或 PtTi 等 Pt 合金的製程，改善金屬與碳管的連線技術是可行的。

### 3-3 Ti 電極的接觸阻抗

過去的研究已經知道以 Ti 當電極，在未經高溫退火之前，有較高的接觸阻抗(約  $M\Omega$ )。在本節中，我們以電流偏壓為觀點分別得到前端與後端阻抗。

#### 3-3.1 Ti 的前端與後端阻抗

如圖 3-10 所示，分別顯示以 Ti 當電極時與碳管的前端與後端阻抗。不同於在 Pt 合金的量測結果，我們可以很清楚地得到測量值，在小偏壓電流時其阻抗值偏高( $>10M\Omega$ )；當偏壓電流逐漸增大時，阻抗值逐漸變小。由於 Ti 和碳管的介面間會形在薄氧化層時，電流必須穿隧這個能障，而穿隧電流與介面的電壓增加的關係式約呈指數上升關係。所以其阻抗值會隨著電流增加時約呈指數下降關係式。

#### 3-3.2 Ti 的接觸阻抗

如圖 3-10 所示，Ti 與碳管的前端與後端阻抗近似。比照傳統矽製程的矽通道與金屬的接觸，前端與後端阻抗與接觸阻抗的關係式

$$R_f = \frac{\sqrt{R_s \times \rho_c}}{W_c} \times \frac{1}{\tanh\left(L\sqrt{\frac{R_s}{\rho_c}}\right)}, \quad R_e = \frac{\sqrt{R_s \times \rho_c}}{W_c} \times \frac{1}{\sinh\left(L\sqrt{\frac{R_s}{\rho_c}}\right)}$$

其中  $R_s$  是碳管的等效片電阻， $\rho_c$  是單位面積的接觸阻抗， $L$  是通道的長度， $W_c$  是通道的寬度。唯有當  $R_s \ll \rho_c$  時， $R_f \approx R_e$ ，也就是接觸阻抗偏高的時候，後端阻抗和前端阻抗非常接近，我們可以直接量測

後端測阻抗值或前端阻抗，並可以視為接觸阻抗值。

### 3.3-3 Ti 電極經過退火後的阻抗改善

Ti 在文獻報導上經過高溫退火後，和碳管形成 TiC 化合物，可以降低總阻抗[32]。由於在未退火前，總阻抗值是大部份是由接觸阻抗所貢獻，所以我們可以在退火前後經由兩端點量測總阻抗即可得知接觸阻抗有無改善。我們分別在 400°C/600°C 分別退火 30 秒，觀察其現象。如圖 3-11 所示，在 400°C 退火後其電流電壓曲線值並無顯著改變，接觸阻抗在 400°C 退火並無改善。如圖 3-12 所示，當 600°C 退火時其電流電壓曲線值有顯著改變，不僅總阻抗降低，而且電流與電壓呈歐姆線性關係，這顯示了氧化層所形成的位障已經消失，而且其電流能力已經與 Pt 合金相同或更佳。

由以上的實驗可以得知，當 400°C 退火時能量不夠，不足以無改善阻值。在 600°C 時 Ti 退火就會與碳管形成金屬碳化物改善接觸阻抗。形成碳化物的假設在下一小節會以 XPS 分析驗證。

### 3-3.4 XPS 的分析

試片的製作，如圖 3-13 所示，原本碳管是置放在氧化層上，為了隔絕氧化層的氧元素在 XPS 分析上的干擾，我們以氮化矽取代氧化層。之後在氮化矽表面滴上濃度很高的碳管溶液至風乾為止，碳管會自行集結成肉眼可以觀察到的黑色碳管團。之後沉積厚度約 60nm 的 Ti 金屬膜。這個厚度仍然可以讓肉眼觀察碳管團的位置。

對於未經退火的試片，以 Ar 濺擊 Ti 一直到可以偵測出碳的訊號，圖 3-14 表示鈦(Ti)的訊號，氧(O)的訊號、與碳(C)的訊號。鈦的訊號中 Binding Energy(BE)分別在 454eV 和 460eV 是金屬鈦的訊



號，在這兩峰值之間是鈦氧化物的訊號，氧化物的訊號比金屬鈦的訊號弱很多，所以金屬鈦仍佔大部份的含量。實驗上無法證實 Ti 與碳管之間氧化層的形成機制，因為 XPS 會收集一定面積而且在薄膜表面以下幾奈米的深度的化學鍵結的訊號。而因為我們沉積鈦的濺鍍機真空不夠理想，約  $2 \times 10^{-6}$  torr 左右，有微量氧氣的存在，所以有氧的訊號是合理的。XPS 的重點在於碳的訊號，未經退火下碳的訊號峰值只出現在 BE=284.5eV 這是一般碳管物質的訊號，而沒有明顯金屬碳化物(carbide)訊號出現。

將試片分別在 400°C(圖 3-15 所示)與 600°C(圖 3-16 所示)退火 60 秒比較，在鈦與氧的訊號與未退火時雷同，而在碳的訊號有明顯可比較之處，在 400°C 退火時碳的訊號一直到 Sputter-Time(ST)=1000 秒出現，而且碳管的訊號(BE=284.5 eV)大於金屬碳化物(BE=282 eV)的訊號。當 ST=1200 秒時，只有碳管的訊號，而沒有金屬碳化物的訊號。

600°C 退火的試片，當 ST=600 秒時就出現碳的訊號，而且是金屬碳化物的訊號強於碳管的訊號，一直到 ST=1200 秒時，金屬碳化物的訊號開始弱於碳管的訊號。

比較 400°C 和 600°C 退火的條件可以得知，400°C 的退火條件的確可以使少量的金屬碳化物生成，但不是很多，而且 400°C 並沒辦法使金屬碳化物有足夠的能量擴散到長的距離，所以只有當 ST=1000 秒只觀測到金屬碳化物的訊號。反觀 600°C 的退火條件，不但有足夠的能量形金屬碳化物，在 ST=600 秒至 ST=1200 秒我們都可以偵測到金屬碳化物的訊號，顯示可以使擴散至較長的距離，而且部份碳管與 Ti 形成碳化物，碳訊號也相對減弱。

當形成的金屬碳化物擴散的距離較長，表示金屬碳化物與金屬的

接觸面積較大，金屬碳化物與金屬的接觸阻抗就會更小。XPS 化性分析正可以解釋 Ti 退火後的電性現象。

### 3-4 小結

利用 Pt 合金的技術改善了 Pt 與碳管連線的問題，同時保有 Pt 與碳管原本低接觸阻抗特性。而且量測的技術上，可以了解當高與低接觸阻抗的量測現象。低接觸阻抗會有量測系統精確度的限制，而無法測得其低阻抗值。高接觸阻抗時，接觸阻抗約等於後端阻抗。而在 Ti 的退火處理研究並利用 XPS 分析，顯示 400°C 退火能量不足以形成足夠金屬碳化物而無法降低接觸阻抗。而溫度提升至 600°C 退火，金屬碳化物形成量明顯增加，而在電性量測上也顯示降低接觸阻抗值。



|  | 沉積條件(濺鍍機)                        | 附著力測試狀況          |
|--|----------------------------------|------------------|
| Pd   | RF-Gun/50W                       | Poor(超音波振盪後脫落)   |
| Pt   | RF-Gun/50W                       | Poor( AH<10MPa)* |
| Ti   | DC-Gun/0.4A                      | Good( AH>50MPa)* |
| Ta   | DC-Gun/0.4A                      | Good( AH>50MPa)* |
| PtTi   | Ti/DC-Gun/0.06A<br>Pt/RF-Gun/50W | Good( AH>50MPa)* |
| PtTa   | DC-Gun:Ta/0.06A<br>RF-Gun:Pt/50W | Good( AH>50MPa)* |
| <p>*AH=Adhesion</p> <p>*在拉拔的測試中，矽結晶大於 50MPa 時會破裂，因此我們無法真正得知金屬膜與氧化層的附著力，表格以 AH&gt;50MPa 表示。</p> |                                  |                  |

表 3-1 各種金屬膜與氧化層附著力的比較。

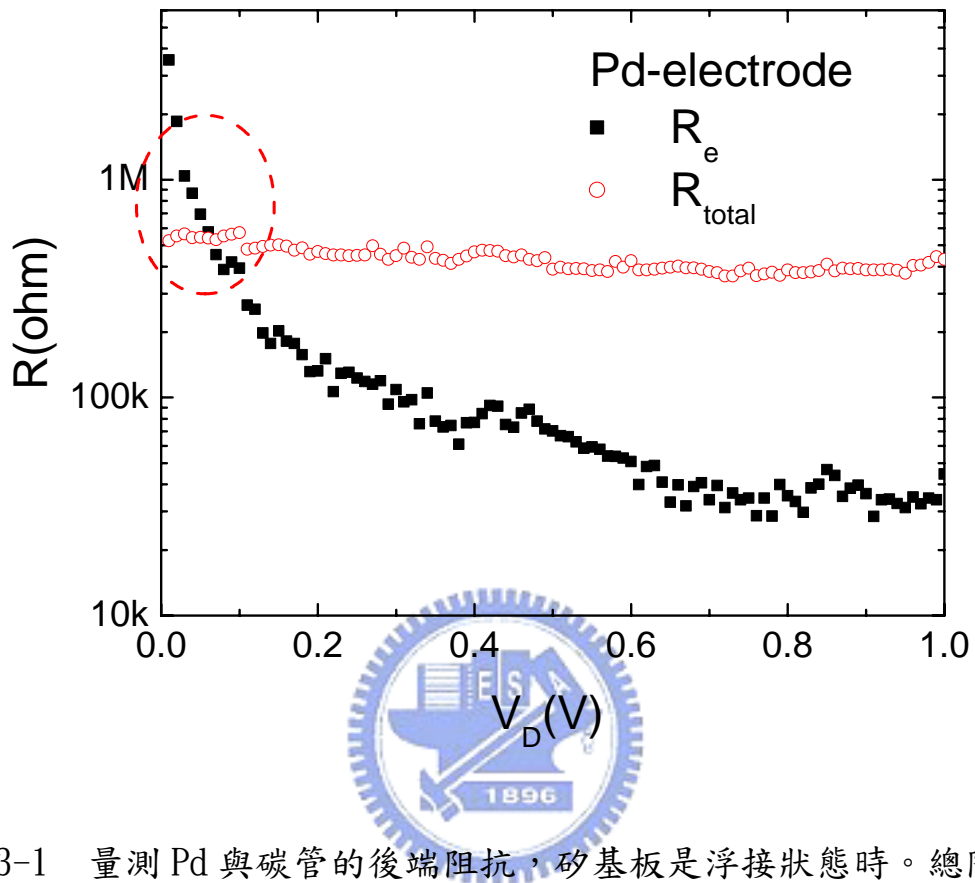


圖 3-1 量測 Pd 與碳管的後端阻抗，矽基板是浮接狀態時。總阻抗和後端阻抗兩條曲線會有交叉的不合理現象。

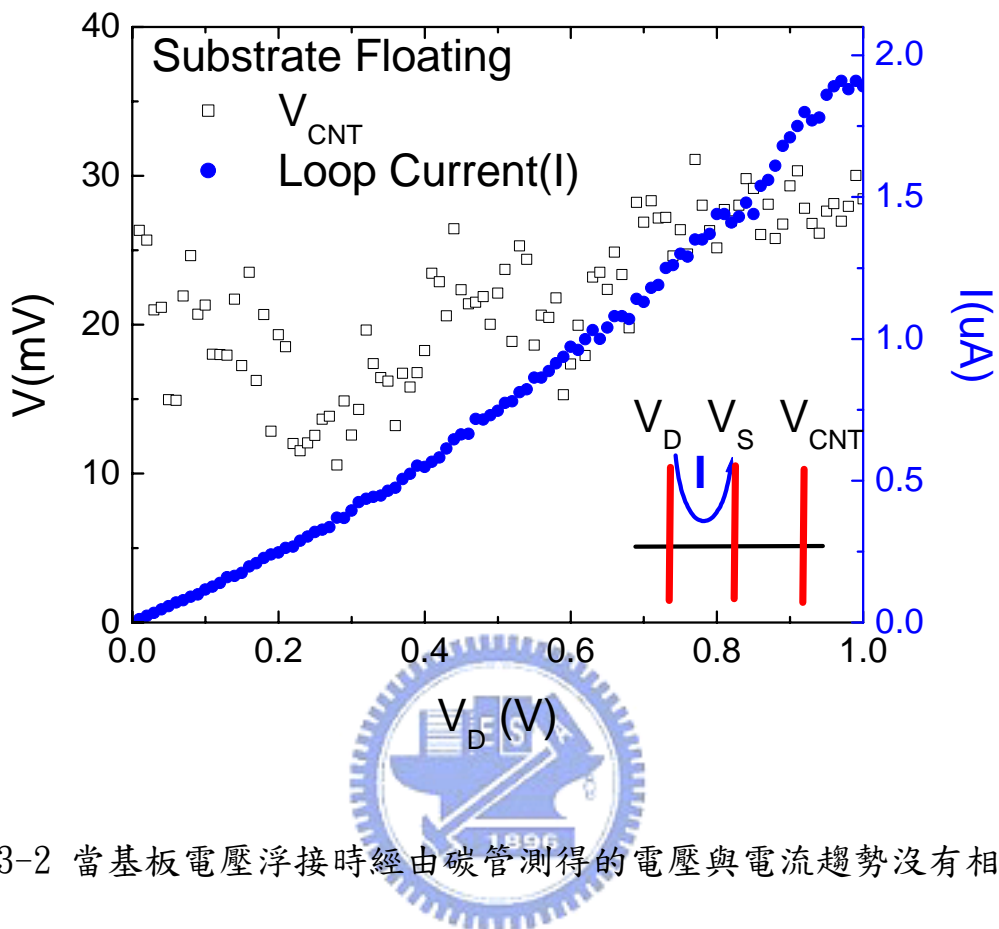


圖 3-2 當基板電壓浮接時經由破管測得的電壓與電流趨勢沒有相依，顯示碳管傳遞電壓訊號時受到了干擾。

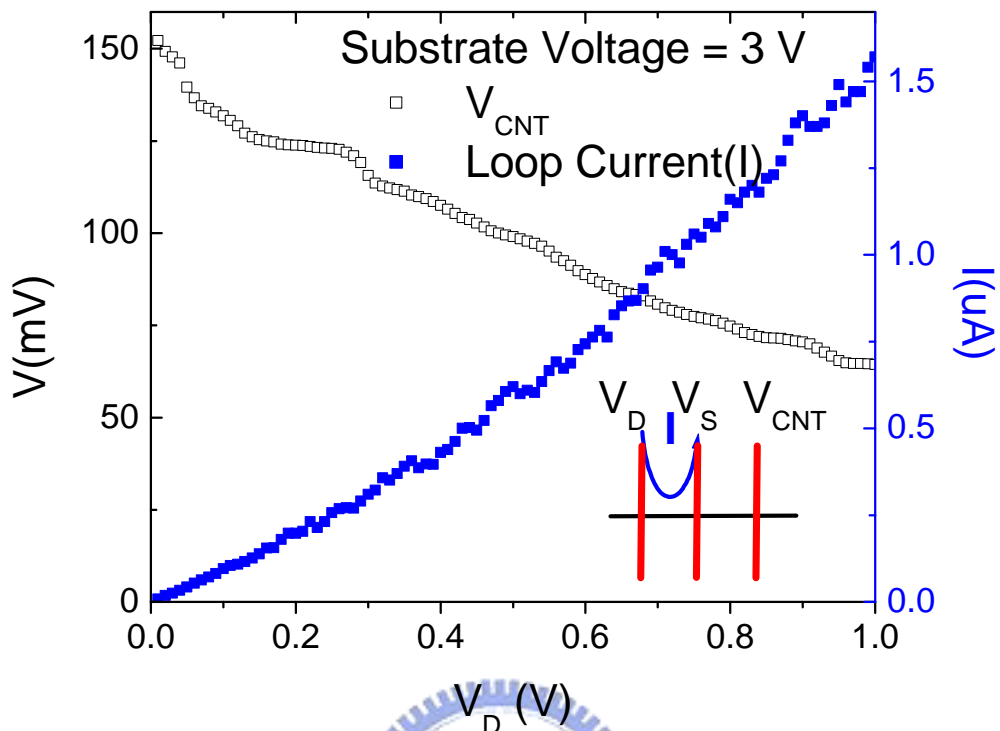


圖 3-3 當基板電壓增加至 3V 時，偏壓愈小時，傳遞電壓訊號的碳管愈形成斷路，而使基板電壓更容易耦合至針測點，所以會形成兩條曲線走勢相反現象。

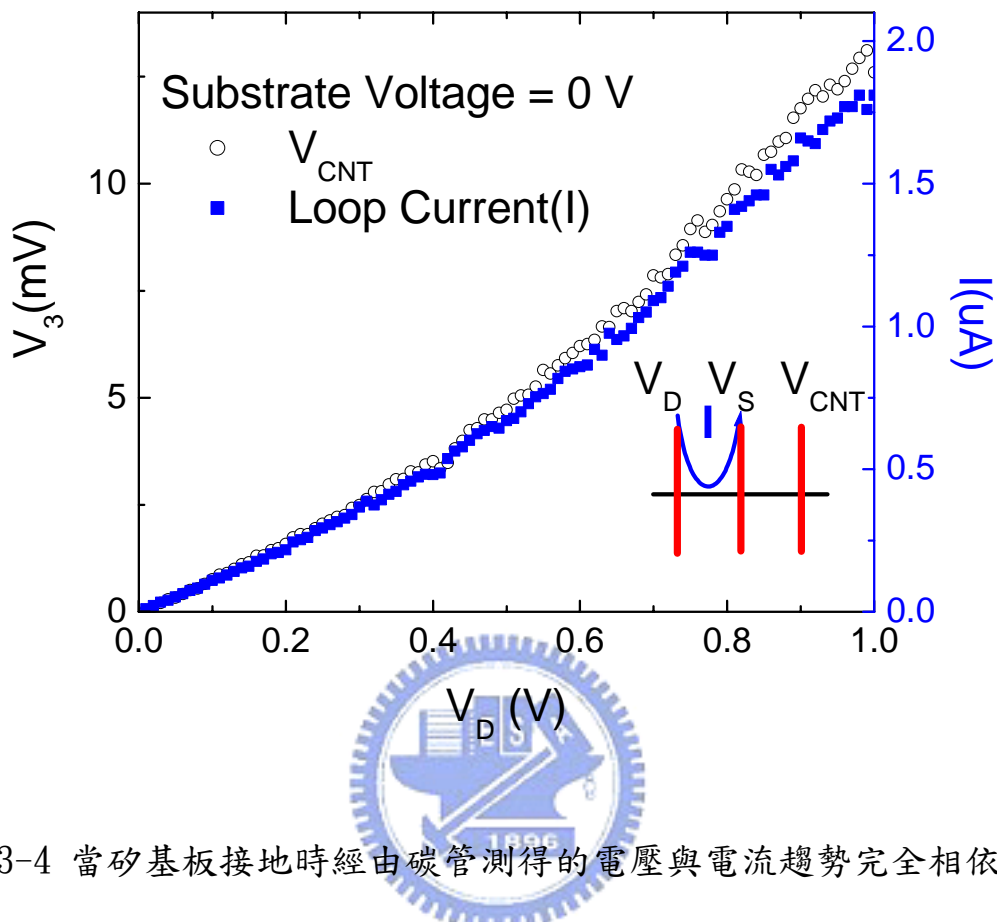


圖 3-4 當矽基板接地時經由碳管測得的電壓與電流趨勢完全相依，顯示碳管可以完全傳遞電壓訊號。

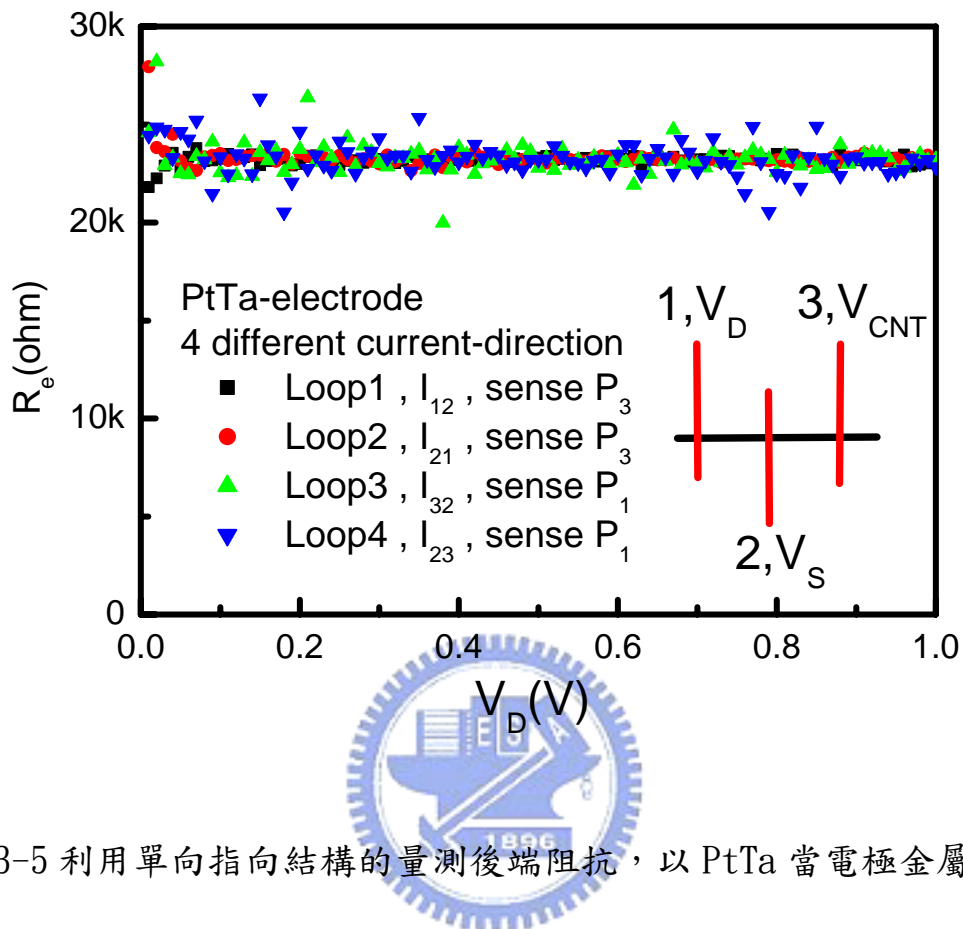


圖 3-5 利用單向指向結構的量測後端阻抗，以 PtTa 當電極金屬量測端點 2(P2)的  $R_e$  的四種不同電流迴路， $R_e$  會包含 P2 之金屬線串聯電阻( $R_{serial}$ ) 在內，四種量測的  $R_e$  值(約  $23.5k\Omega$ ) 近似。而這個實際上  $R_{serial}$  近似於  $23.5k\Omega$ 。表示真正的  $R_e \ll R_{serial}$ 。

Loop1: 電流由 P1 至 P2，並由 P3 測量碳管電壓。

Loop2: 電流由 P2 至 P1，並由 P3 測量碳管電壓。

Loop3: 電流由 P3 至 P2，並由 P1 測量碳管電壓。

Loop4: 電流由 P2 至 P3，並由 P1 測量碳管電壓。



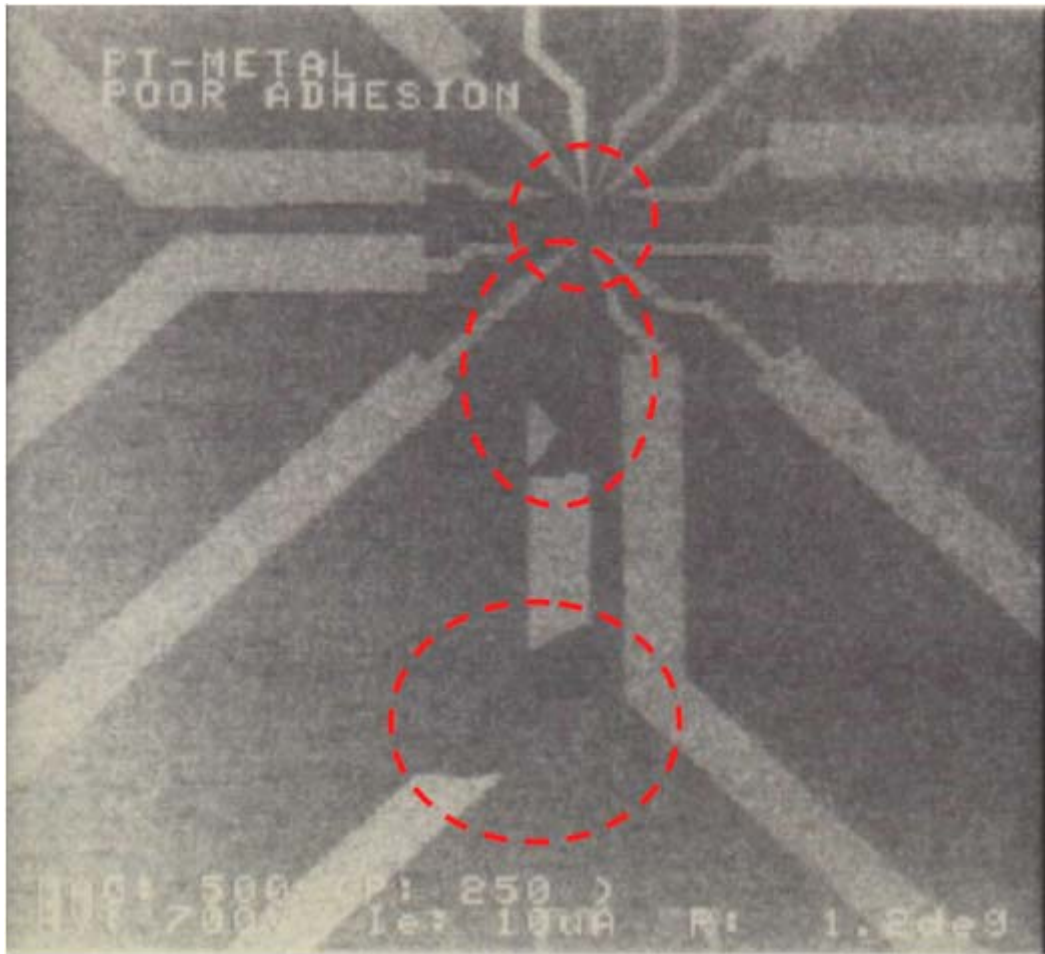


圖 3-6 Pt 沉積在氧化層在製程後，圈起來的部份表示 Pt 經由超音波振盪後剝落的狀況。

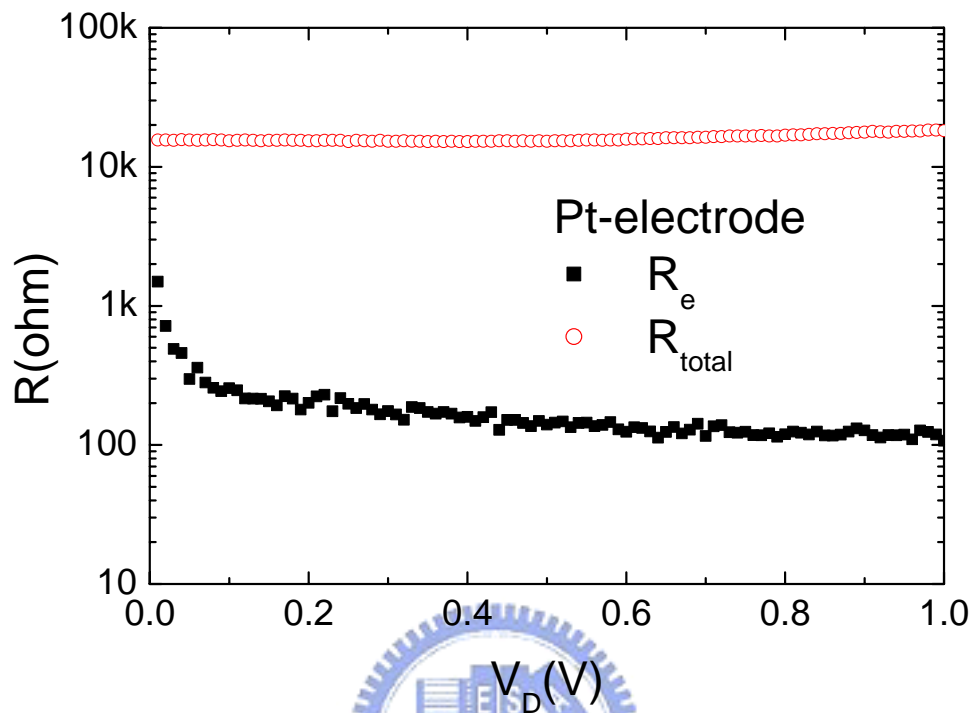


圖 3-7 利用單向指向結構佈局，Pt 與碳管的後端阻抗值約在  $100\ \Omega$

(包含金屬線的電阻)。

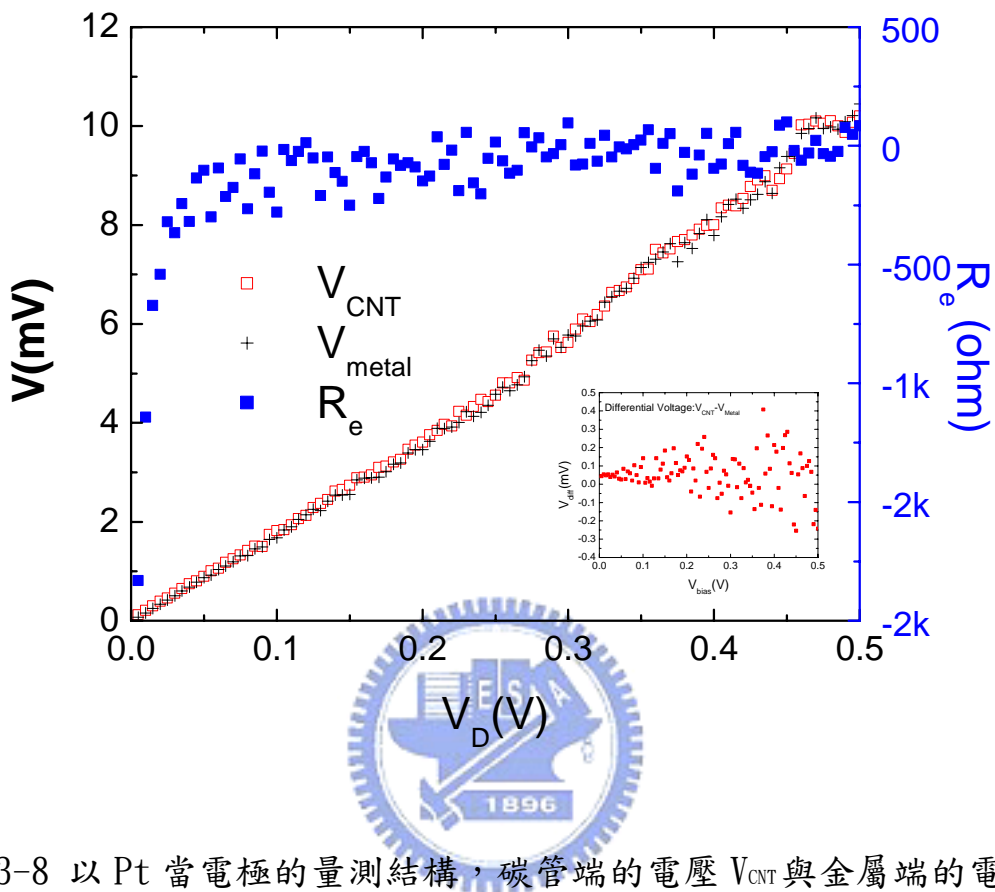


圖 3-8 以 Pt 當電極的量測結構，碳管端的電壓  $V_{CNT}$  與金屬端的電壓

$V_{metal}$  相似，經計算的後端電阻值約在正負  $1k\Omega$  之間。 $V_{CNT}$  與  $V_{metal}$

的差值小於  $1mV$ (插圖)。

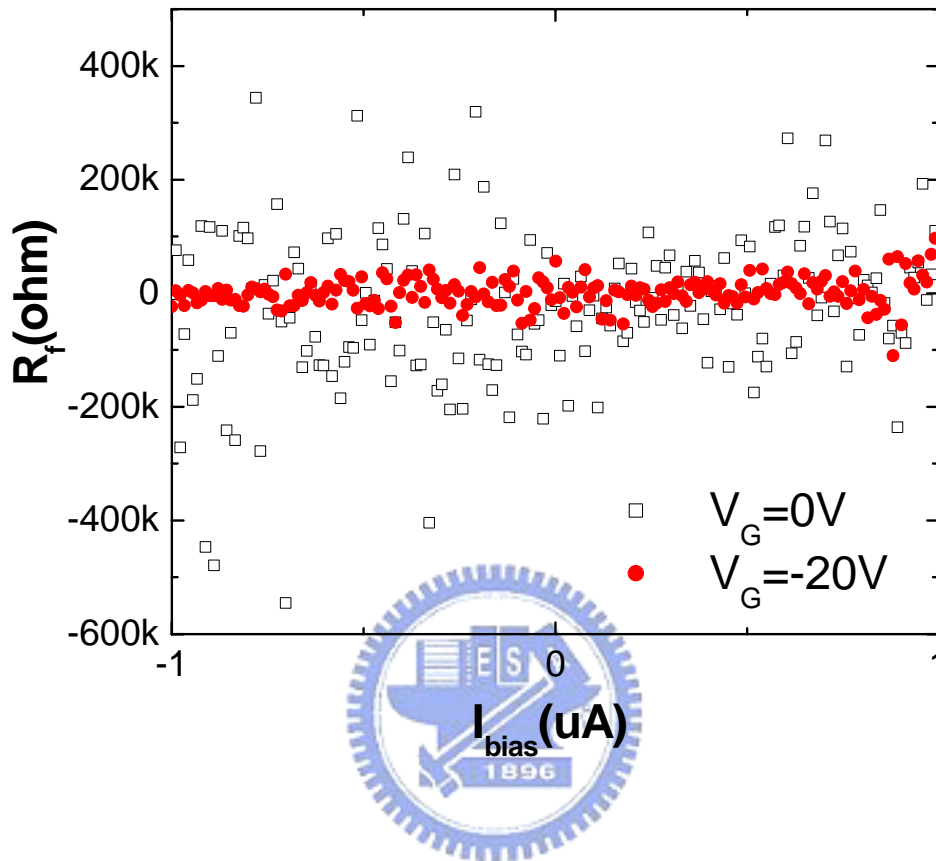


圖 3-9 以 PtTi 當電極的量測結構，前端阻抗因為前端阻抗小，計算結果仍在正負誤差值之間。而且  $V_G = -20\text{V}$  計算的前端阻抗誤差值比  $V_G = 0\text{V}$  來的小。

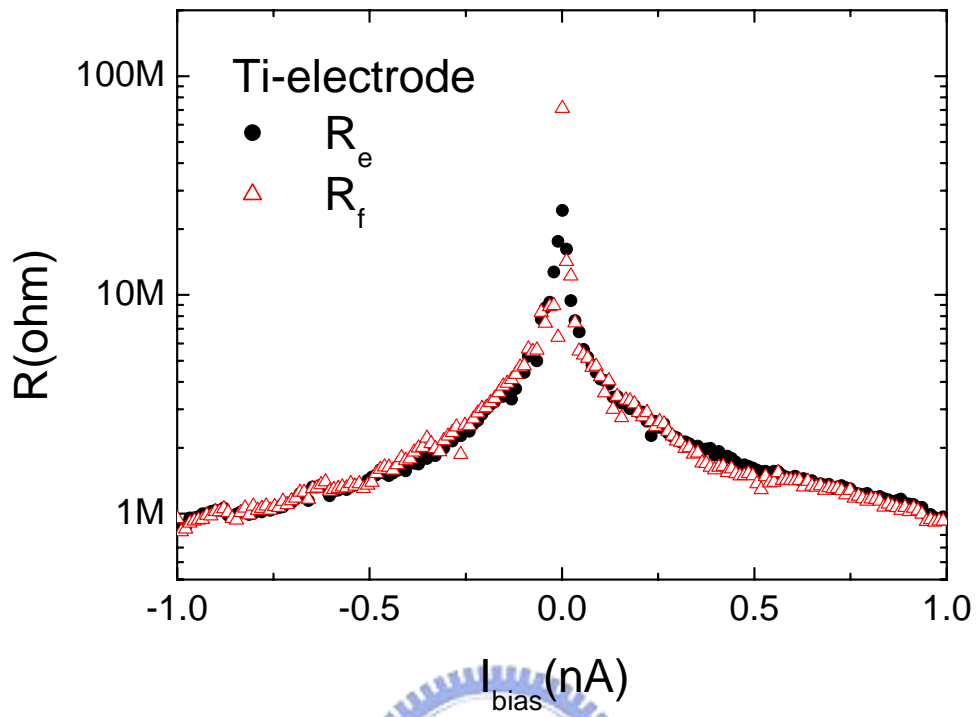


圖 3-10 以 Ti 當電極的量測結構，以電流偏壓為量測變數，前端阻抗與後端阻抗相當近似。

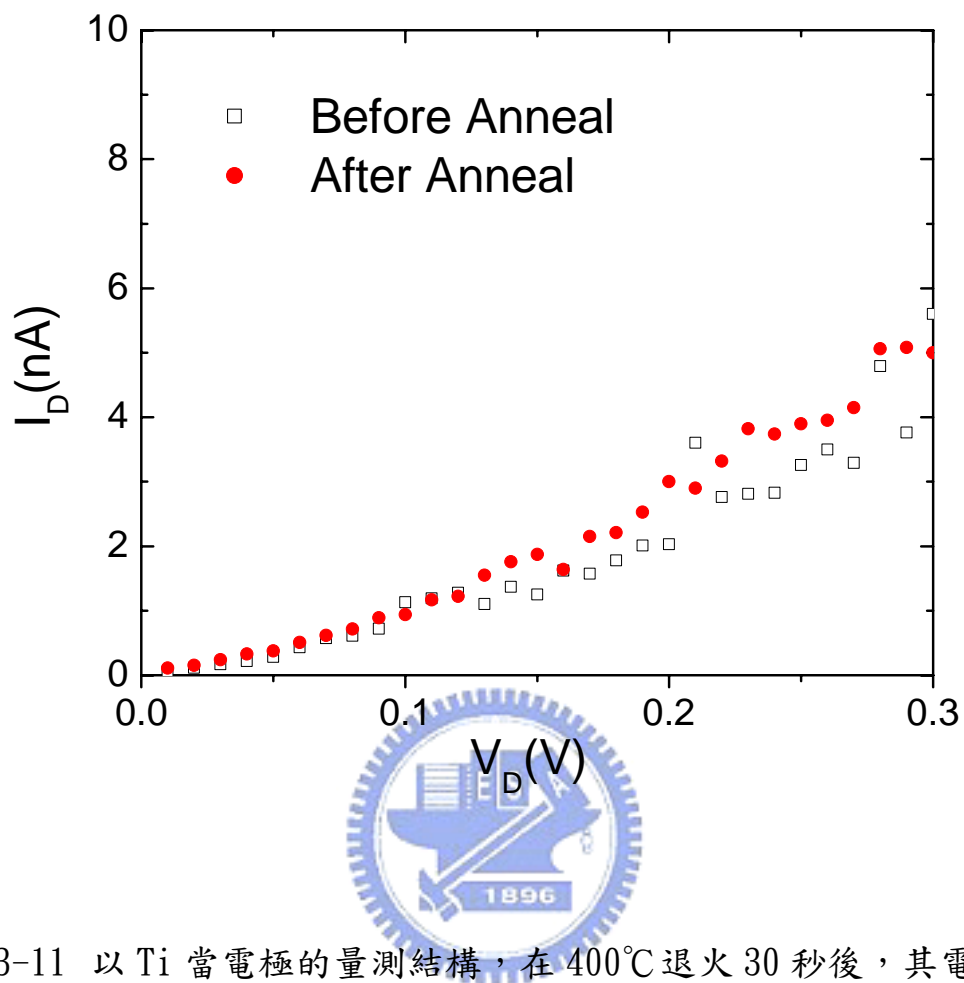


圖 3-11 以 Ti 當電極的量測結構，在 400°C 退火 30 秒後，其電流-電壓曲線前後相似，顯示對於接觸阻抗沒有改善。

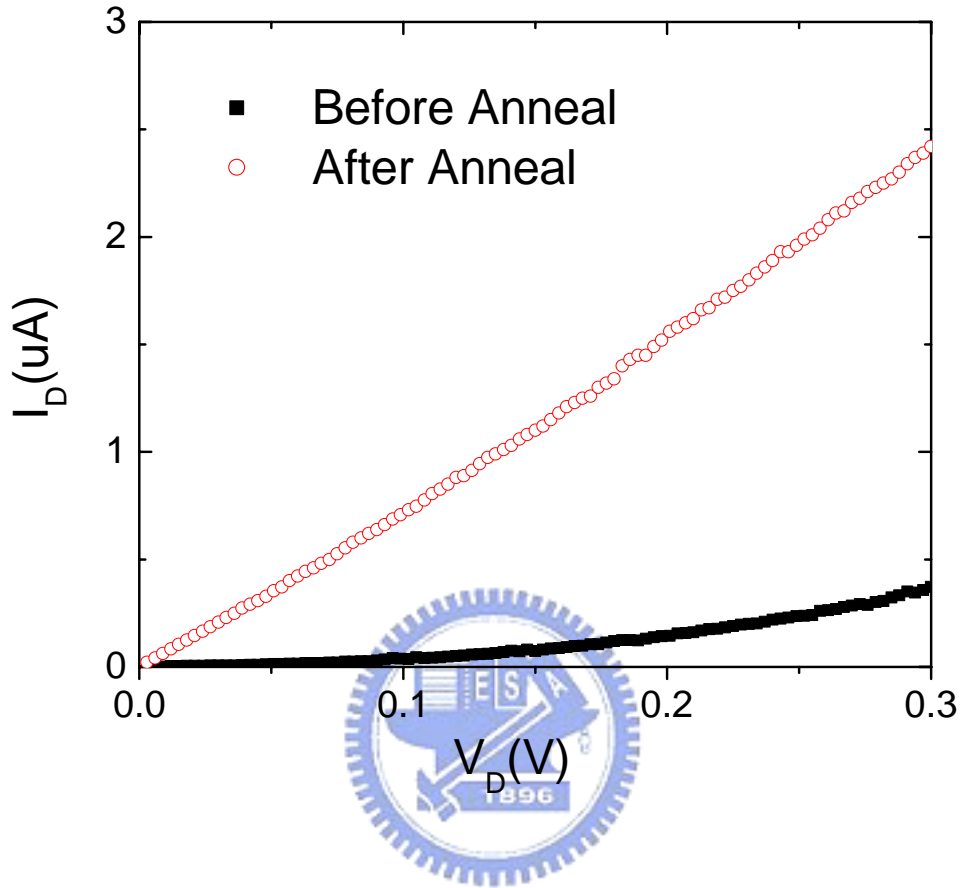


圖 3-12 以 Ti 當電極的量測結構，在 600°C 退火 30 秒後，其電流-電壓曲線前後明顯差距，顯示對於接觸阻抗有明顯改善。

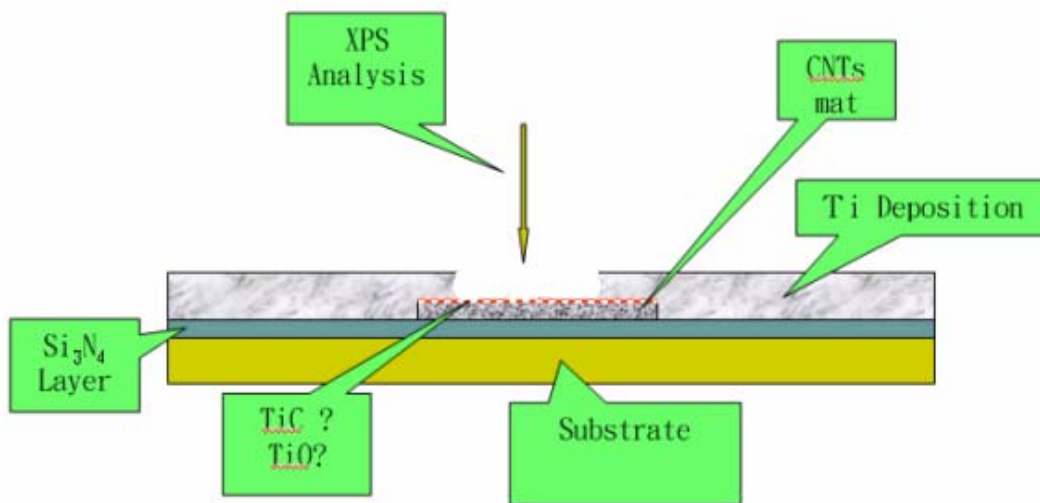


圖 3-13 XPS 分析之試片製作結構圖。

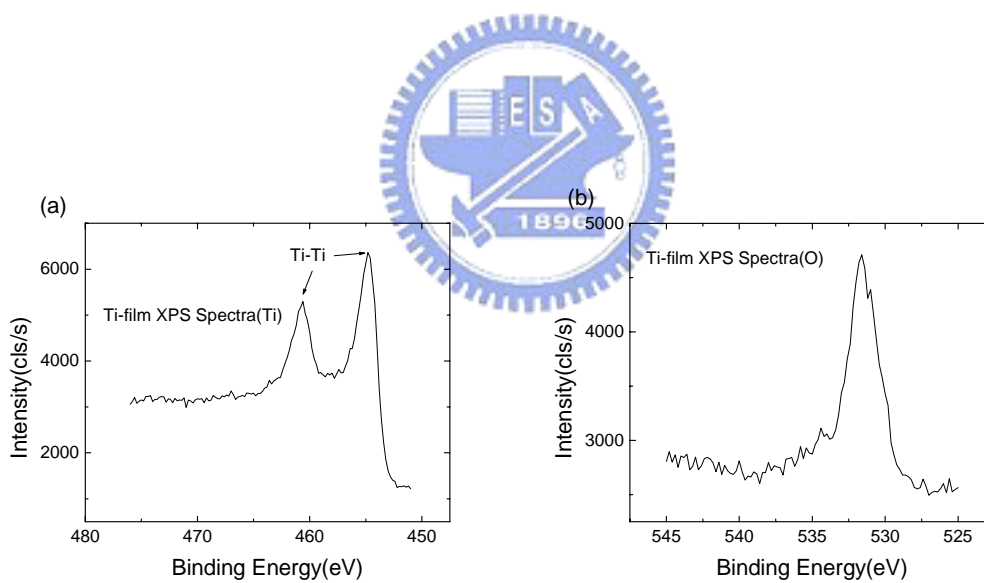


圖 3-14 Ti 膜中(a)鈦和(b)氧的 XPS 訊號(ST=1000s, 600°C)。



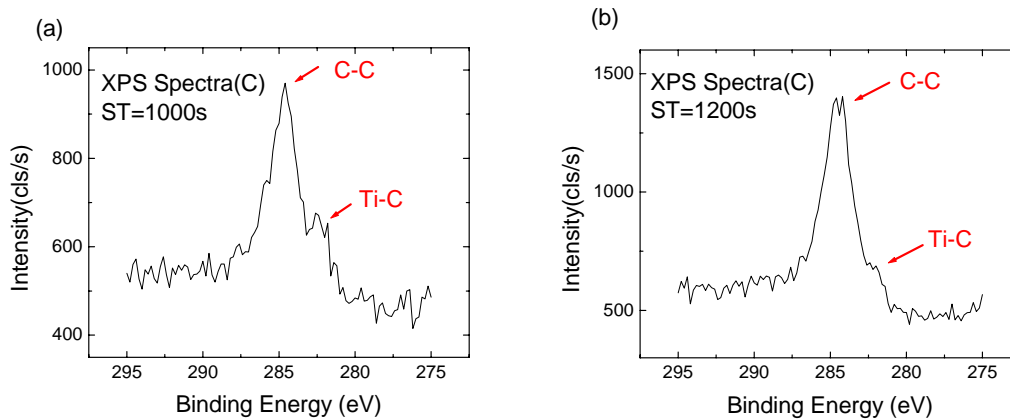


圖 3-15 Ti 在 400°C 退火 30 秒後，XPS 分析顯示金屬碳化物擴散距離很短(a)ST=1000s; (b)ST=1200s。

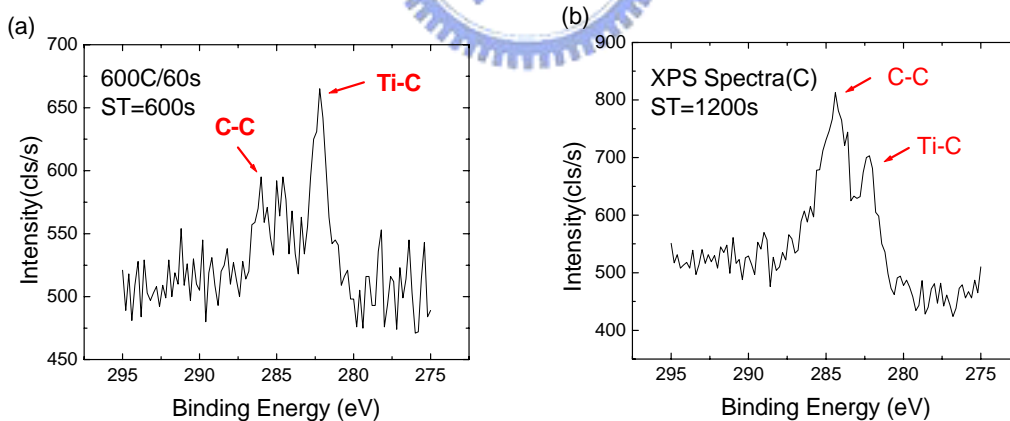
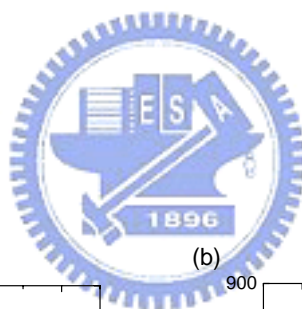


圖 3-16 Ti 在 600°C 退火 30 秒後，XPS 分析顯示金屬碳化擴散距離長而且部份碳管與 Ti 形成碳化物，碳管訊號也相對減弱，(a)ST=600s; (b)ST=1200s。

## 第四章

### 奈米碳管場效電晶體與遲滯效應

在第二章說明接觸阻抗的量測結構製作中已一併說明了電晶體的製作方式：取碳管的兩端點結構，在爐管以乾氧化(dry-oxide)的方式成長 100nm 的氧化層，矽基板背部以 BOE 去除氧化層後加鍍鋁，當作調變碳管的背閘極(back-gate)。本章分別以 Pt、Pt 合金(PtTi、PtTa)和 Ti 當作汲極(Drain)與源極(Source)的電極金屬(如圖 2-2)，說明所測量到的現象，並提出解釋。

#### 4-1 奈米碳管場效電晶體 CNTFET

實驗中發現 Pt 和 Pt 合金(PtTi、PtTa)當作電極金屬，測量場效電晶體電流的調變能力(>20 試片)中可以發現， $I_{\max}/I_{\min}$  現象分為三類(大於  $10^2$ 、小於  $10^2$  和約等於 1)(依序如圖 4-1(a), (b), (c))。這是因為我們所量測的碳管為 1~5nm 直徑的碳管(束)，如果以平均單一碳管的直徑 1.4~1.8nm 來計算，我們的碳管束約有 1~20 根的碳管。碳管可以分為半導體性和金屬性，其中半導體性的電流會受到場效的調變，金屬性則否。碳管束如果全是半導體性碳管可以完全開關電流，半導體性和金屬性混合的電流調變比計算應在 1~2 個數量級，全是金屬性的電流就不受到調變。

圖 4-2(a)為在室溫下，以 Pt 當電極的奈米碳管電晶體，在負  $V_G$  下， $I_D-V_D$  表現出明顯的歐姆性質，當  $V_G$  愈來愈往正電壓增加時，在低  $V_D$  偏壓時有很強烈的電流壓抑作用，在大  $V_D$  偏壓時成非線性的曲

線。定義圖 4-2 中  $V_D=0$  附近的不同  $V_G$  電導為  $G = \frac{(I_{10mV} - I_{-10mV})}{20mV}$ ，圖 4-2(b)

表示電導的變化與閘極電壓呈指數變化，而且至少可以超過 5 個數量級。

半導體性奈米碳管的能隙(bandgap)約為 0.6eV，如果依照半導體-金屬的蕭基界面理論，半導體奈米碳管的費米能階( $E_F$ )應與金屬的功函數(Work Function)對齊。如圖 4-3(a)表示 Pt 的功函數在 5.7eV，半導體奈米碳管的費米能階約為 4.5eV。由於 Pt 是高功函數的金屬，其功函數位置在奈米碳管的 mid-gap 之外，由於這樣的極大的差距，在電極和碳管接觸的區域會產生極化層(polarization layer)，使得碳管的共價帶和金屬的功函數會對齊在一起[11]。當閘極電壓是負時，電極之間的碳管能帶向上彎曲，使得電洞穿越金屬與碳管的介面時，幾乎沒有位障，呈現良好的歐姆性質。當閘極電壓逐漸加大時，碳管的能帶向下彎曲，使得位障越來越高，在偏壓很小時，電流受到很大的壓抑，因此奈米碳管可以靠著閘極電壓的調變電流而顯示出電晶體特性(如圖 4-3(b)所示)。

這種 CNTFET 調變與傳統的 MOSFET 的表現是不同的機制。以傳統的 p-MOSFET(Enhanced mode)來說，電流是靠著調變閘極電壓而改變閘極下方通道的電導值，當  $V_D$  逐漸加大，會先形成歐姆區( $I_D$  正比於  $V_D$ )， $V_D$  夠大時、夾止(pinch-off)現象會形成飽合電流(如圖 4-4 所示)。這裡要注意的一點，MOSFET 的源極到通道是有 energy barrier 的，靠  $V_G$  改變通道的表面電位，使載子可以從源極進入通道。而奈米碳管電晶體的電流機制原因是發生在金屬與半導體性碳管之間的蕭基位障，這時候  $I_D-V_D$  曲線是相當於二極體曲線，並不會形成飽和區。

在實驗中也發現，以 PtTi(圖 4-5(a))與 PtTa(圖 4-5(a))等合金當作電極的結構，皆存在等同機率跟 Pt 電極相似的電晶體特性。這

可以說明這些 Pt 合金沉積的方法，除了可以保有原有的低接觸阻抗外，也有明顯的電晶體效應。但由閘極-電導圖((圖 4-2(b)、圖 4-5(b)與圖 4-6(b))顯示合金接觸的最大電導值比純 Pt 接觸高，但是電流開關調變比則是合金的方式比純 Pt 低，可能功函數不同或是接觸點的載子傳導有關，需要進一步的分析來確定其機制。

實際上在若以 Ti 製作金屬電極的結構中，如果  $V_D=0.1V$ ，電流始終極低，幾乎不會導通。當  $V_D=1V$ ，電流增加，但仍卻難以發現可以大幅度調變電流的情形（與 Pt 電極狀況不成比例），大部份僅在試片發現電流變化在同一的數量級，如圖 4-7 所示。猜測是其碳管與 Ti 的接面形成 Ti-O 的位障，電流是由穿隧的機制通過這個介面，而閘極電位對 TiO 位障的控制能力有限，其示意圖如圖 4-8 所示。

## 4-2 奈米碳管電晶體的遲滯效應

### 4-2.1 遲滯效應

在完成製作奈米碳管場效電晶體後，固定  $V_{DS}$  偏壓(100mV)，掃描  $I_D-V_G$ ，我們發現從低電壓往高電壓的正掃描(FS)和從高電壓往低電壓的反掃描(RS)的兩條曲線無法重合。在圖 4-9 中，以掃描區間  $[-10V, 10V]$  為例， $V_G$  從 10V 往 -10V 方向反掃描， $I_D$  一開始會被關閉，並在  $V_G$  為某正值( $V_{+TH}$ )處開始明顯上升，當  $V_G$  越往負值方向掃描時，電流逐漸飽和。當  $V_G$  到達 -10V 時，這時  $V_G$  轉向往 10V 方向正掃描， $I_D$  立刻往下降，並會在  $V_G$  為某負值處成為關閉狀態，因此形成正掃描與反掃描曲線分裂並成逆時針方向的遲滯效應，這和介電質極化顯現的現象相反[50]。

#### 4-2.2 遲滯效應的物理機制

由碳管電晶體的電流調變機制是由電場調變使然，所謂的遲滯效應是由我們以施加的閘極電壓為觀點。但是如果以碳管本身為觀點去觀察電流與碳管附近的電場的關係應當是唯一的，也就是說碳管實際感受多少電場就有多少電流。由這個解釋就可以理解當閘極電壓正反來回掃描一個迴圈時，必須存在有別於閘極電壓施予碳管的電場。唯一能解釋這種現象，即是電荷儲存的效應。

當閘極電壓是 10V，氧化層厚度是 100nm，金屬線和碳管接地的情況下，假設電極和下方的基板是平行板的結構，此時氧化層的電場強度小於  $10^6\text{V/cm}$ ，小於氧化層崩潰的電場強度（大於  $10 \times 10^6\text{V/cm}$ ），這樣的電場強度還不足以使電荷注入(injection)到氧化層。

根據靜電學，當兩個等電位的不同半徑球體，其球體表面的電場強度與球體半徑平方成反比，這就是「尖端放電」的原理。因為金屬線的結構與碳管的維度差距很大，在圖 4-10 中，我們以「兩個無限大平行板」模擬一般金屬導線與矽基板的電場；「無限長圓柱體與無限大平面板」模擬碳管與矽基板的電場，比較兩種不同的模型的最大電場，假設基板接地，金屬線與碳管的電位是  $V$ ，金屬線的電場  $E_{//}$  在同一介電質應當相同。碳管的附近電場推導，整個二維空間的推導過於繁雜需靠電腦模擬幫助。我們僅選取碳管與矽基板的最短距離連線，運用靜電學的映象電荷法，推算出電位差和電場的關係式，詳細的推導如下：

假設金屬電極與 碳管的電位為  $V$ ，矽基板接地

金屬電極與 矽基板為平行板的電場強度  $E_{//} = \frac{V}{t_{ox}}$

其中  $t_{ox}$  為氧化層厚度

無限長的 碳管的電場為  $\frac{\rho_{CNT}}{2\pi\epsilon_{ox}h}$

$h$  為至碳管軸心的距離， $\rho_{CNT}$  為碳管線電荷密度

碳管與矽基板最短距離連線之間的電場強度為

$$E_{CNT}(r) = \frac{\rho_{CNT}}{2\pi\epsilon_{ox}r} + \frac{\rho_{CNT}}{2\pi\epsilon_{ox}(2t_{ox} + 2r_{CNT} - r)}$$

$r_{CNT} = \frac{1}{2}d_{CNT}$  是碳管的半徑， $t_{ox}$  是氧化層的厚度

後面的式子是由利用映象電荷法疊加的電場強度

電荷從 碳管表面 ( $r = r_{CNT}$ ) 垂直移至 矽基板 ( $r = r_{CNT} + t_{ox}$ ) 需作功  $V$

$$V = \int_{r_{CNT}}^{r_{CNT}+t_{ox}} E_{CNT}(r) dr = \frac{\rho_{CNT}}{2\pi\epsilon_{ox}} \ln\left(\frac{r_{CNT} + 2t_{ox}}{r_{CNT}}\right)$$

$$\therefore \frac{\rho_{CNT}}{2\pi\epsilon_{ox}} = \frac{V}{\ln\left(\frac{r_{CNT} + 2t_{ox}}{r_{CNT}}\right)}$$

$$\text{代回上式得到 } E_{CNT}(r) = \frac{V}{\ln\left(\frac{r_{CNT} + 2t_{ox}}{r_{CNT}}\right)} \left[ \frac{1}{r} + \frac{1}{2(t_{ox} + r_{CNT}) - r} \right]$$

$$E_{CNT,\max} = E_{CNT}(r) \Big|_{r=r_{CNT}} = \frac{2Vt_{ox}}{r_{CNT}(r_{CNT} + 2t_{ox}) \ln\left(\frac{r_{CNT} + 2t_{ox}}{r_{CNT}}\right)}$$

定義氧化層的深度  $h = r - r_{CNT}$ ， $E_{ox}(h) = E_{CNT}(r)$

比較  $E_{CNT,\max}$  和  $E_{//}$  可得

$$\Rightarrow \frac{E_{CNT,\max}}{E_{//}} = \frac{2t_{ox}^2}{r_{CNT}(r_{CNT} + 2t_{ox}) \ln\left(\frac{r_{CNT} + 2t_{ox}}{r_{CNT}}\right)}$$

由圖 4-11 得知，當  $t_{ox}=100\text{nm}$  時，碳管直徑( $d_{CNT}=2r_{CNT}$ )在  $2\text{nm}\sim 4\text{nm}$  時  $10 < \frac{E_{CNT,max}}{E_{//}} < 20$ ，可以證明碳管下方最大的電場的確大於金屬線的電場 1 個數量級以上，因而得到當碳管與基板的電壓差在  $10\text{V}$  以內就有電流注入效應。由圖 4-12 推論氧化層厚度愈厚， $\frac{E_{CNT,max}}{E_{//}}$  的比值愈大。而由圖 4-13 推論碳管下方氧化層的電場強度約隨著深度呈反比下降，所以電荷注入某一深度便會停止。

碳管附近的電場應當是「碳管與閘極間所產生的電場」與「碳管與注入電荷間所產生的電場」的疊加總和。為了驗證電荷的注入的確和碳管有關係，作了以下的實驗，一開始在對實驗組與對照組中閘極電壓皆給予  $[0\text{V}\rightarrow -10\text{V}\rightarrow 0\text{V}]$  的改變，由圖 4-9 中知道兩組的電流皆在關閉狀態(OFF state)。接著在實驗組中，電極皆浮接；在對照組中，電極依然接地。然後閘極電壓皆給予  $[0\text{V}\rightarrow 10\text{V}\rightarrow 0\text{V}]$ ，在對照組很顯然地，電流是在開啟狀態(ON state)。而在實驗組中我們發現仍在電流關閉的狀態。因為碳管在浮接的時候，碳管的電位會跟隨著電場變化，無法與閘極電壓產生強大的電場，故並無電荷注入或排出氧化層，電流的狀態沒有改變。

當閘極電壓最高達到  $V_{+max}$  後，如果往後閘極電壓僅在  $0\text{V}$  和  $V_{+max}$  之間掃描，在圖 4-14 中， $V_{+max}=10\text{V}$ ， $4\text{V}<V_{+mid}<10\text{V}$ ，正掃描和反掃描依然分裂為兩條曲線(遲滯效應)，表示依然有電荷的轉移；我們也在  $0<V_{+mid}<4\text{V}$  同樣作來回掃描，發現此時正掃描和反掃描是重合在一起，表示無電荷的轉移。

我們對這現象的解釋是當閘極電壓由  $V_{+mid}$  降低至  $4\text{V}$ ，由閘極電壓造成的奈米碳管附近電場逐漸變小，當碳管附近的電場由正電場轉為負電場之際，在氧化層中的捕獲電荷，因負電場脫逃出氧化層，直到

平衡，因此在這個區域仍有電荷的移動。在閘極電壓  $V_{+mid} < 4V$  時，電場太低，捕獲電荷無法逃脫，所以不會受到閘極電壓改變。所以圖 4-14 顯示在  $0V < V_{+mid} < 4V$  時，正反掃瞄的曲線重合在一起。在閘極電壓為負的掃描也是同樣的結果。

綜合以上的現象與討論，遲滯效應的物理機制可以如圖 4-15 所示，分七個階段來說明：

階段 I：閘極在高正電壓的時候，因為碳管直徑極小，電場增強效應造成電子自碳管注入氧化層並被捕獲。被捕獲的電子造成反向電場，直到與閘極電場平衡。

階段 II：當閘極正電壓降低，被捕獲電荷和碳管間的電位差持續增加，碳管的負電場增強效應使得捕獲電荷開始逃脫，碳管附近淨電場趨向負電場，碳管的由關閉轉為開啟狀態。

階段 III：閘極電壓低於某個臨界值之後，捕獲電荷無法逃脫，但電場持續轉為負電場，碳管導通能力亦持續增加。

階段 IV：閘極負電壓強度逐漸增加，被捕獲的電子逃脫殆盡。碳管附近的淨電場是負電場且逐漸增加，接著電洞開始注入氧化層，抵銷部分閘極造成的負電場，導通電流趨近飽和。

階段 V：如同階段 II，閘極負電壓強度減少，碳管附近淨負電場強度減弱，碳管的電流逐漸降低，碳管通道由開啟逐漸轉為關閉。

階段 VI：如同階段 III，閘極電壓低於某個臨界值之後，捕獲電荷無法逃脫，但電場持續轉為正電場。

階段 VII：閘極正電壓強度持續增加，被束縛的電洞逃脫殆盡，並由電子開始注入氧化層，碳管依續維持在關閉狀態。



## 4-3 奈米碳管在大氣中的電流回復效應

### 4-3.1 電流回復效應

根據 4-2 節理論，當電荷被束縛在較深氧化層的氧化層後，若不再施加閘極電壓改變其狀態，這些電荷存在於氧化層的時間週期應當會很長，但我們將試片置於大氣中量測，無論將電流關閉[0V→-10V→0V]，或者電流開啟[0V→10V→0V]，我們發現數分鐘後，兩者狀況的電流又趨近我們在未對試片改變任何狀態前的電流(如圖 4-16)，我們幾個實驗可以解釋這種現象，而且並沒有與 4-2 節相衝突。

### 4-3.2 水氣造成電流回復效應

我們懷疑水氣是造成電流回復現象的原因，於是在試片表面給予吹拂氮氣，以杜絕水氣。我們再對試片的電流狀況作相同時間量測，在圖 4-17 中顯示，在氮氣的吹拂下，原本的大氣中的電流回復效應消失了。為了排除氧對這個效應關係的影響，我們亦在試片表面給予吹拂氧氣，所得的結果也是沒有電流回復效應。由此我們可以證明這個效應是由水氣所造成。

由於水分子( $H_2O$ )由 2 個夾角  $109^\circ$  的 O-H 具有極性方向的鍵結所組成，所以水分子是極性分子，將試片靜置在大氣環境中，吸附在碳管表面的水分子會順著碳管表面的電場方向排列，直到平衡為止(如圖 4-18)[40]。由於這個因素，無論在碳管下方有多少被束縛的電荷，在水分子重新排列平衡後，碳管所受到的電場應當是相同的，所以會呈現相同的電流。不論在何種電荷狀態，經由水氣造成電流回復效應，其電流都會趨近於我們原始量測的電流。

## 4-4 奈米在非揮發性記憶體上的應用

在 4-2 節中，我們知道利用奈米碳管放電的原理會產生電流狀態的遲滯現象，利用遲滯現象可以製造非揮發性記憶體(FRAM, MRAM)，因此奈米碳管亦可能應用於非揮發性記憶體。

有碳管上方覆蓋阻擋層以杜絕水氣避免電流回復效應，這樣的元件即是奈米碳管非揮發性記憶體，由圖 4-9 的奈米碳管電晶體的遲滯效應現象中，首先定義：

write 1 : VG[0V→10V→0V]

write 0 : VG[0V→10V→0V]

Read 1 : current “ON” , VG=0V

Read 0 : current “OFF” , VG=0V

其估計其時序圖如圖 4-19 所示。

如圖 4-20 所示，實際分別將閘極以「write 1」和「write 0」的週期波(5Hz)輸入。寫入速度至少在 100ms 以內，這對於快閃記憶體的寫入速度已達到在 10ms 以內，還有一段努力的空間。而對於寫入的次數與資料的儲存時間，目前尚未得知且待進一步的實驗分析。

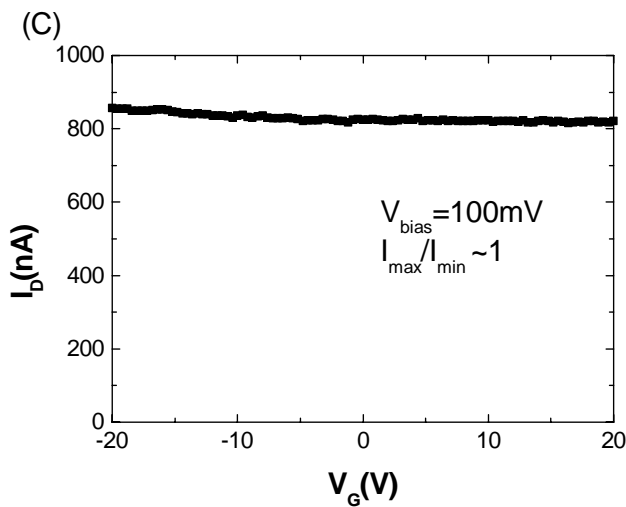
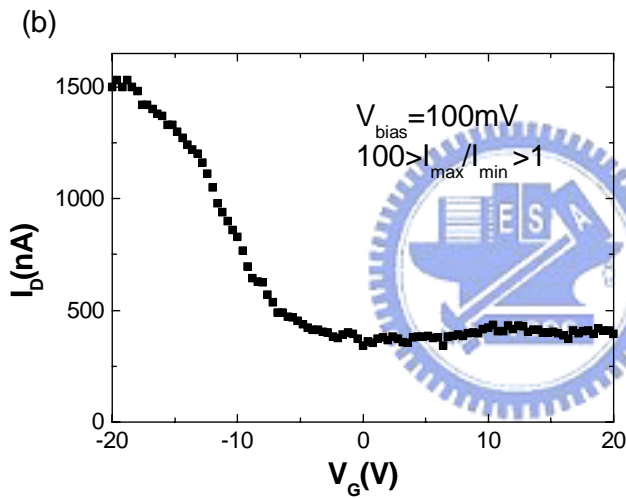
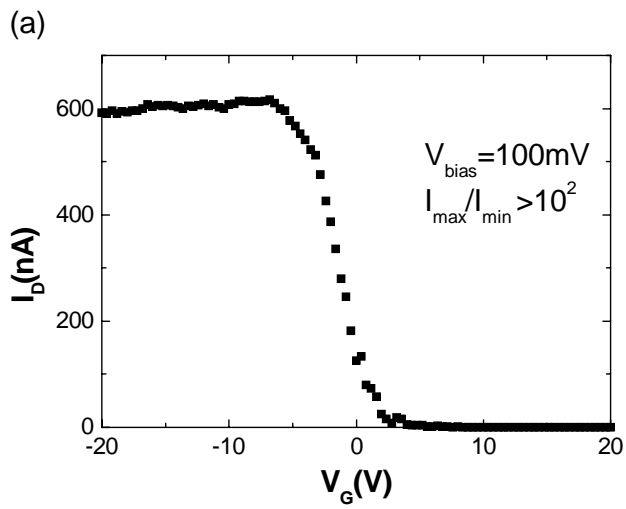


圖 4-1

各種碳管受到閘極調

變的分類圖

(a)  $I_{max}/I_{min} > 10^2$  ;

(b)  $10^2 > I_{max}/I_{min} > 1$  ;

(c)  $I_{max}/I_{min} \sim 1$  。

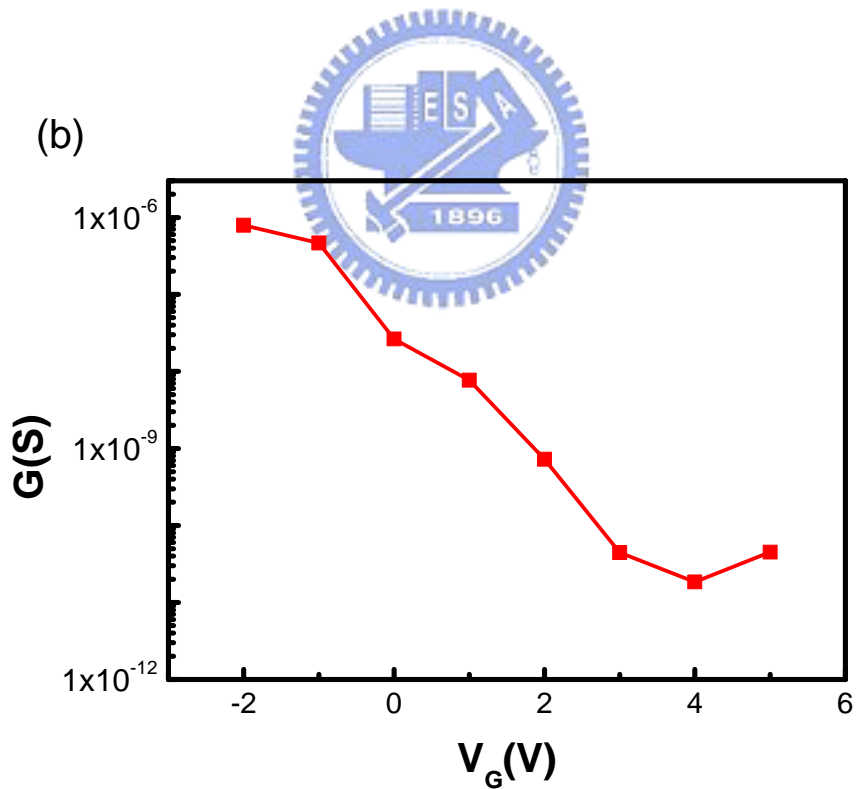
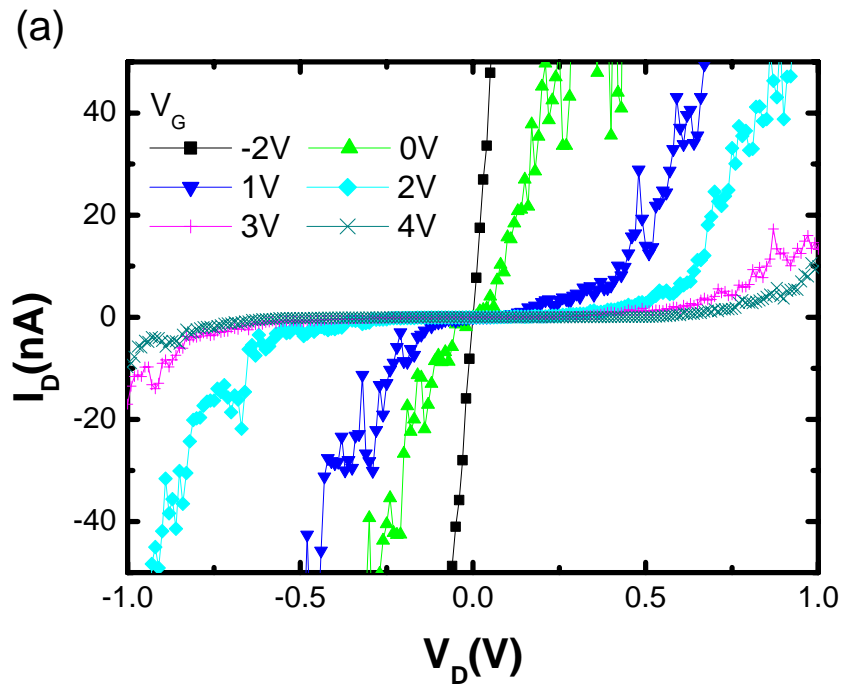


圖 4-2 (a)以 Pt 當電極，調變不同  $V_G$  下的  $I_D$ - $V_G$  圖。

(b)定義電導  $G = \frac{(I_{10mV} - I_{-10mV})}{20mV}$  之電導與  $V_G$  的變化圖。

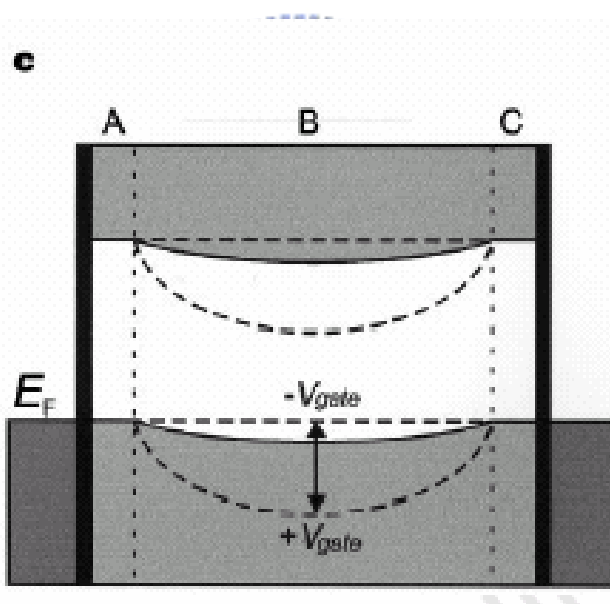
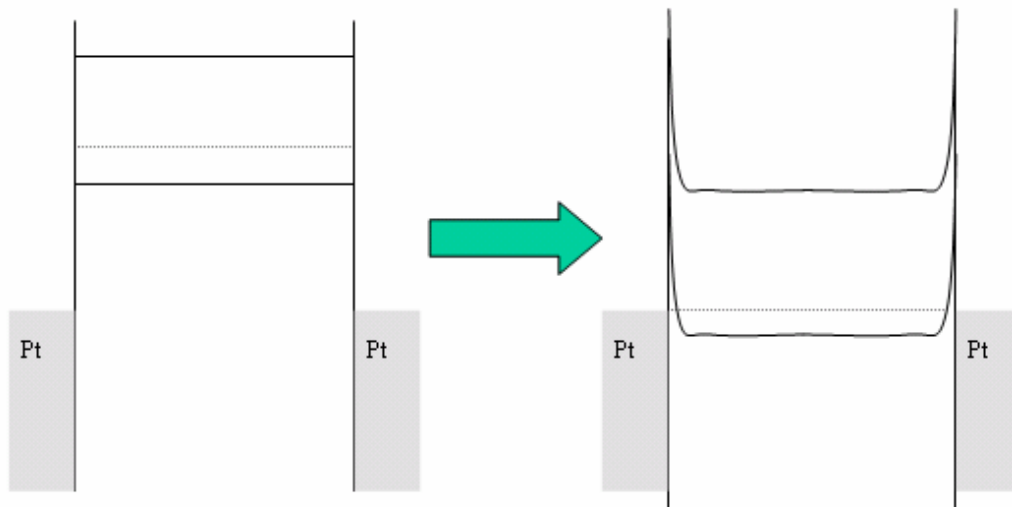


圖 4-3 (a)能帶理論 Pt 與碳管的接觸界面能帶圖；

(b)以 Pt 當電極之閘極電壓與碳管能帶變化圖。[11]

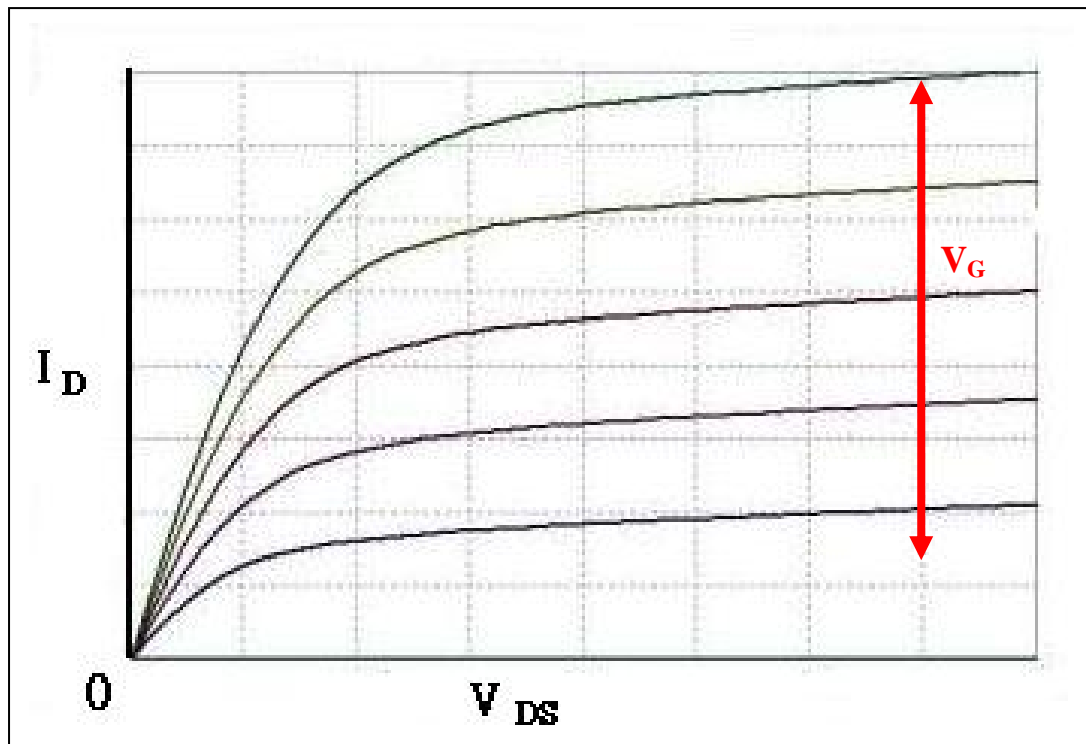


圖 4-4 MOSFET 的電流調變示意圖。

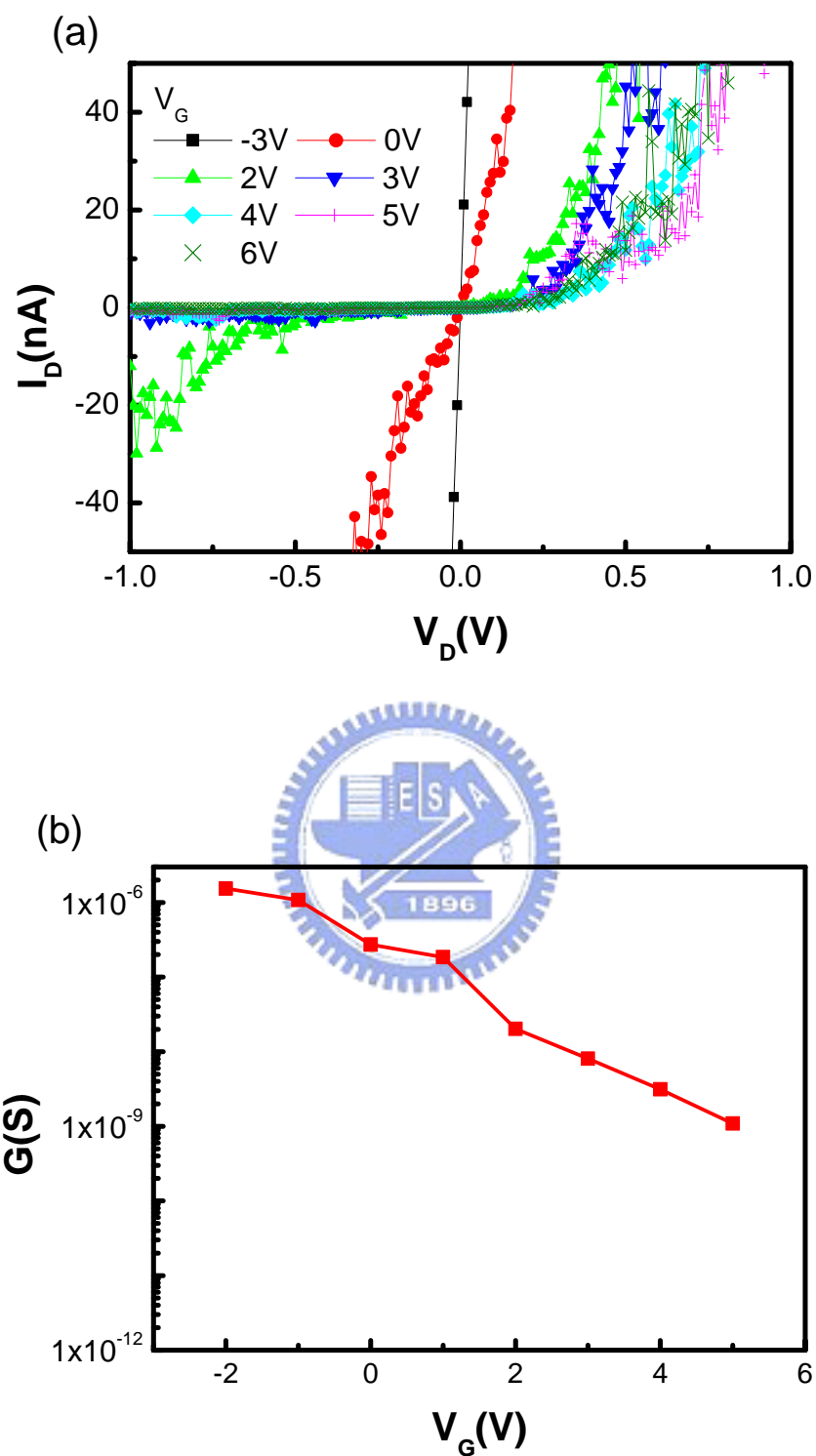


圖 4-5 (a)以 PtTi 當電極，調變不同  $V_G$  下的  $I_D$ - $V_G$  圖。

(b) 定義電導  $G = \frac{(I_{10mV} - I_{-10mV})}{20mV}$  之電導與  $V_G$  的變化圖。

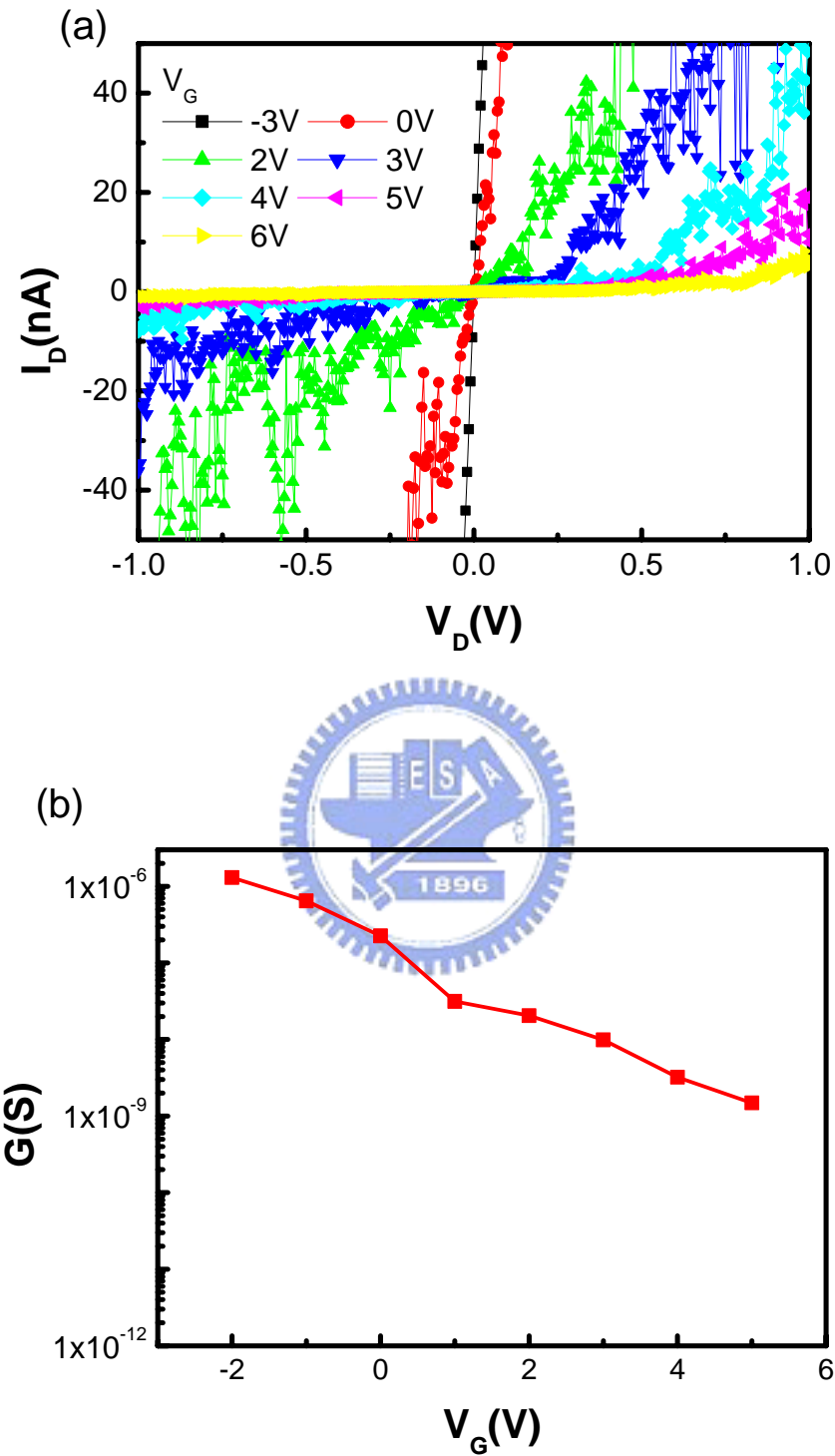


圖 4-2 (a)以 PtTa 當電極，調變不同  $V_G$  下的  $I_D$ - $V_G$  圖。

(b) 定義電導  $G = \frac{(I_{10mV} - I_{-10mV})}{20mV}$  之電導與  $V_G$  的變化圖。



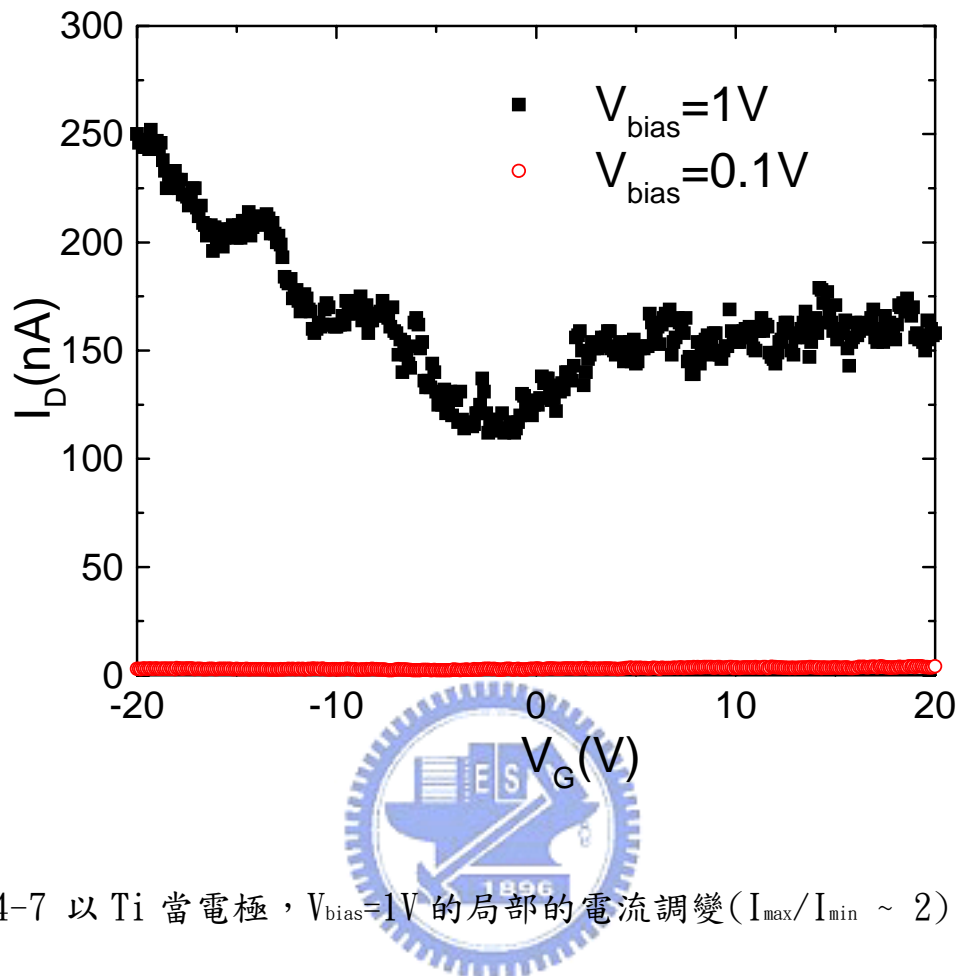


圖 4-7 以 Ti 當電極， $V_{bias}=1V$  的局部的電流調變 ( $I_{max}/I_{min} \sim 2$ )；

$V_{bias}=0.1V$  時，受到 Ti-O 位障影響， $I_D$  約為  $V_{bias}=1V$  的 1/100

倍。

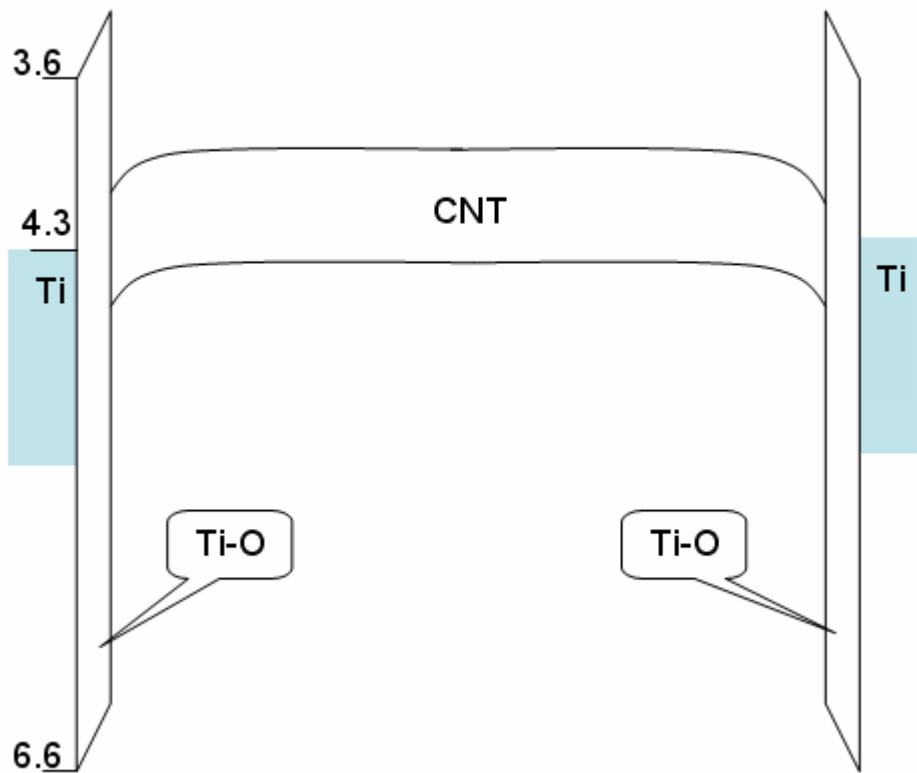


圖 4-8 以 Ti 當電極與碳管介面形成 Ti-O 位障示意圖。[48, 49]



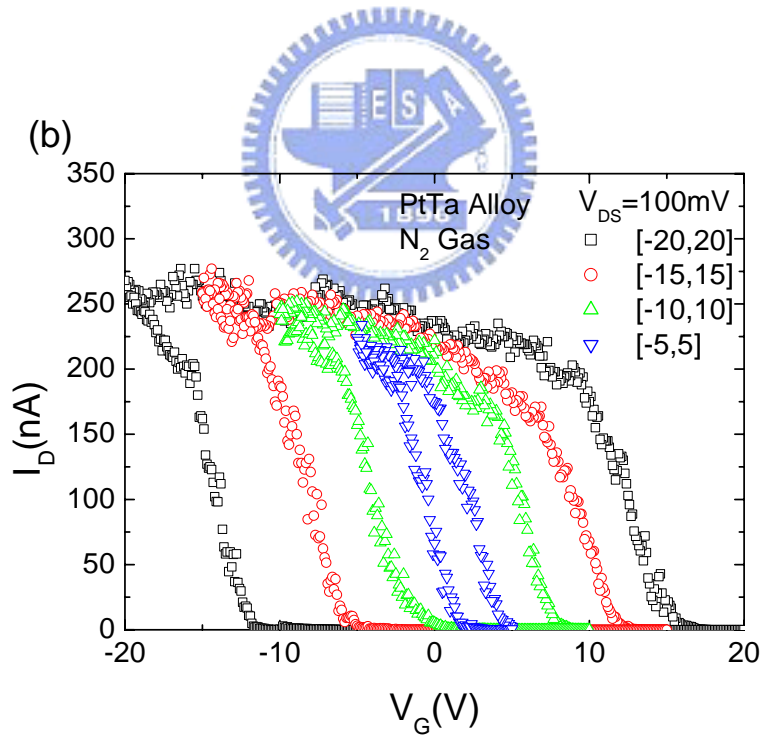
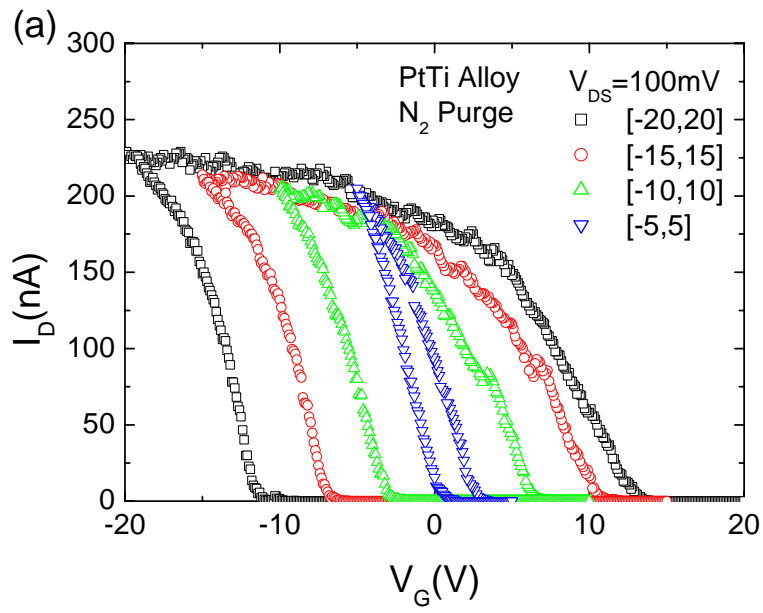


圖 4-9 碳管電晶體的遲滯現象(a)PtTi 合金;(b)PtTa 合金。

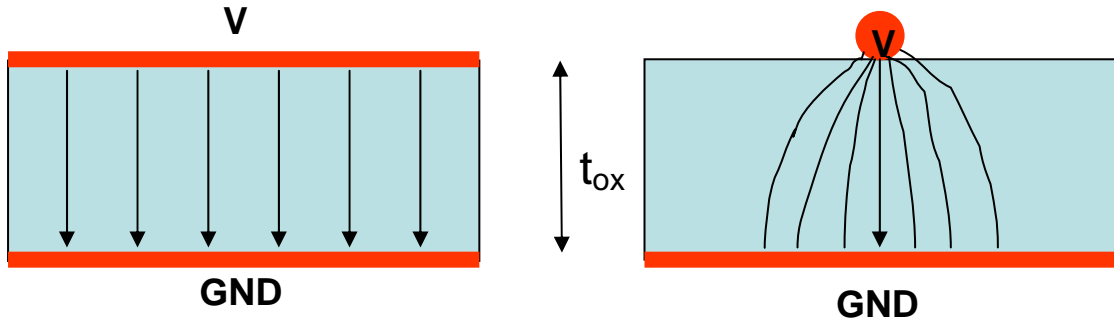


圖 4-10 「兩個無限大平行板」與「無限長圓柱體與無限大平板」

的電場比較示意圖與  $\frac{E_{CNT,max}}{E_{//}} = \frac{2t_{ox}^2}{r_{CNT}(r_{CNT} + 2t_{ox}) \ln(\frac{r_{CNT} + 2t_{ox}}{r_{CNT}})}$  關係

式推導。

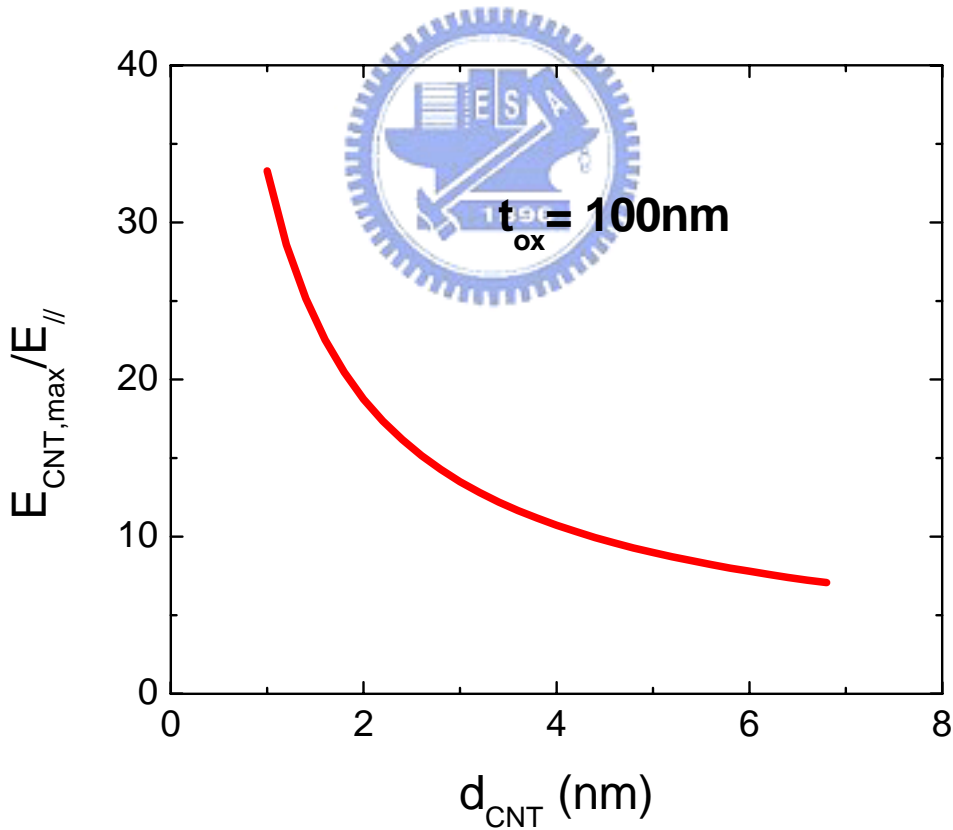


圖 4-11  $\frac{E_{CNT,max}}{E_{//}}$  的比值與碳管直徑比較圖，碳管直徑越小比值越高。

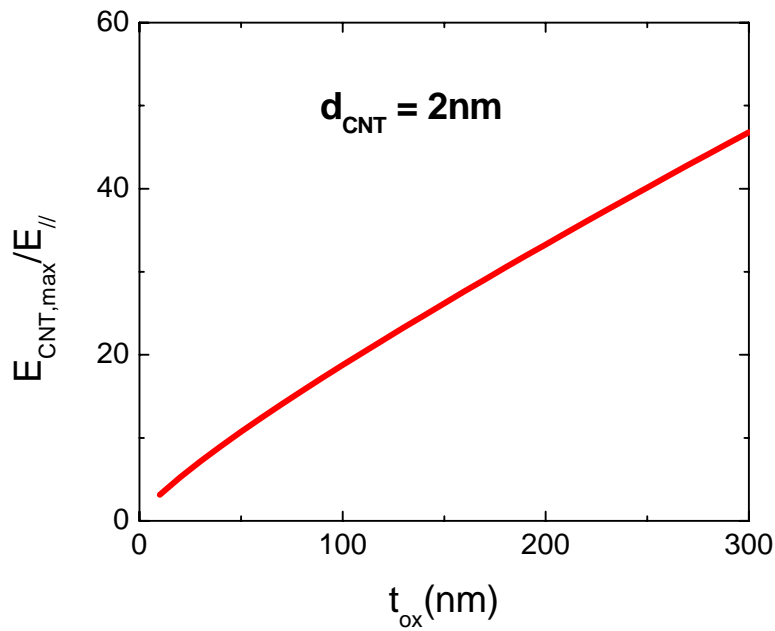


圖 4-12  $\frac{E_{CNT,max}}{E_{||}}$  的比值與氧化層厚度比較圖，厚度越厚比值越高。

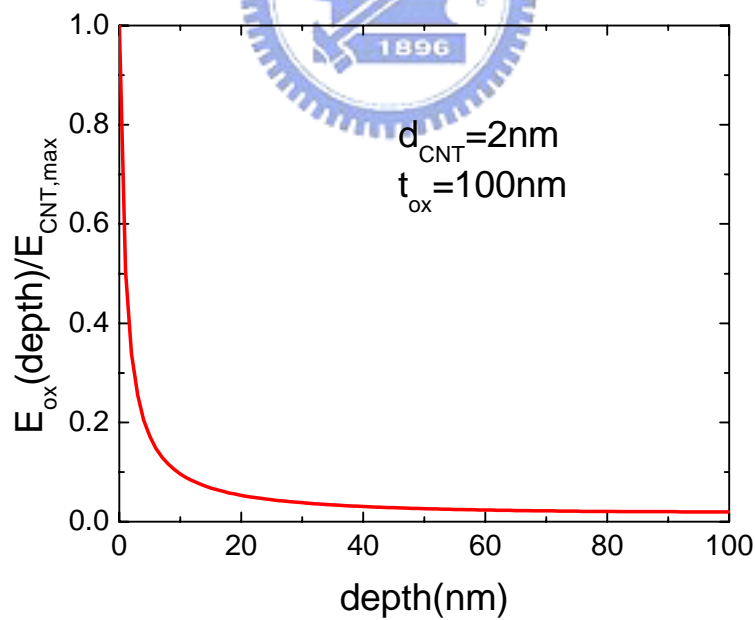


圖 4-13 碳管正下方氧化層深度電場  $E_{ox}(d)$  與最大電場  $E_{CNT,max}$  之比值

$\frac{E_{ox}(d)}{E_{CNT,max}}$  示意圖。顯示電場隨著氧化層深度快速遞減。

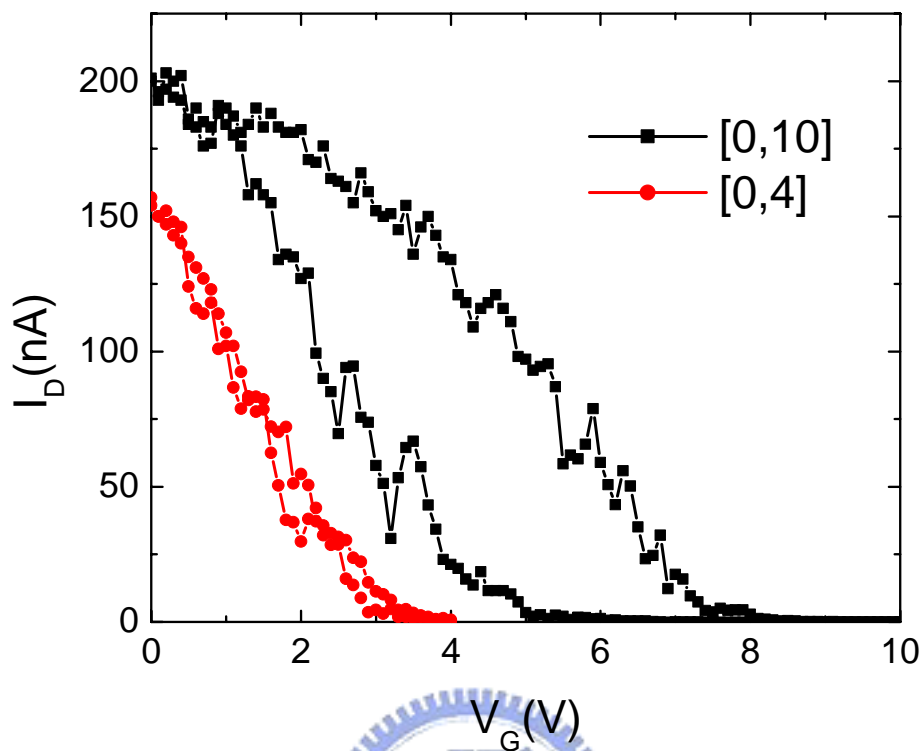


圖 4-14 經過  $V_{+max}=10V$  掃描後， $V_G$  只在正端 0 至 10V 間掃描，在大掃描區間  $4V < V_{+mid} < 10V$  正反掃描仍有遲滯效應。但  $0V < V_{+mid} < 4V$  正反掃描的曲線重合在一起，顯示沒有遲滯效應。

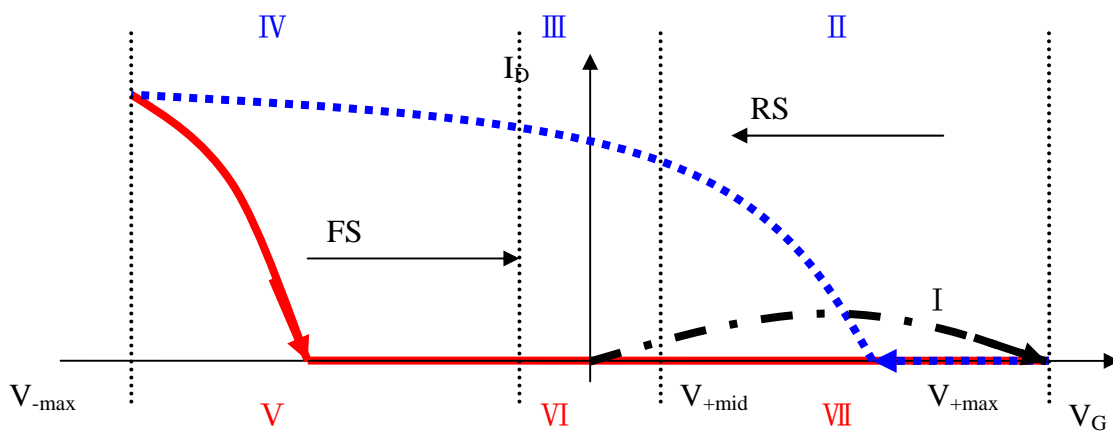


圖 4-15 遲滯效應之閘極電壓掃描示意圖。

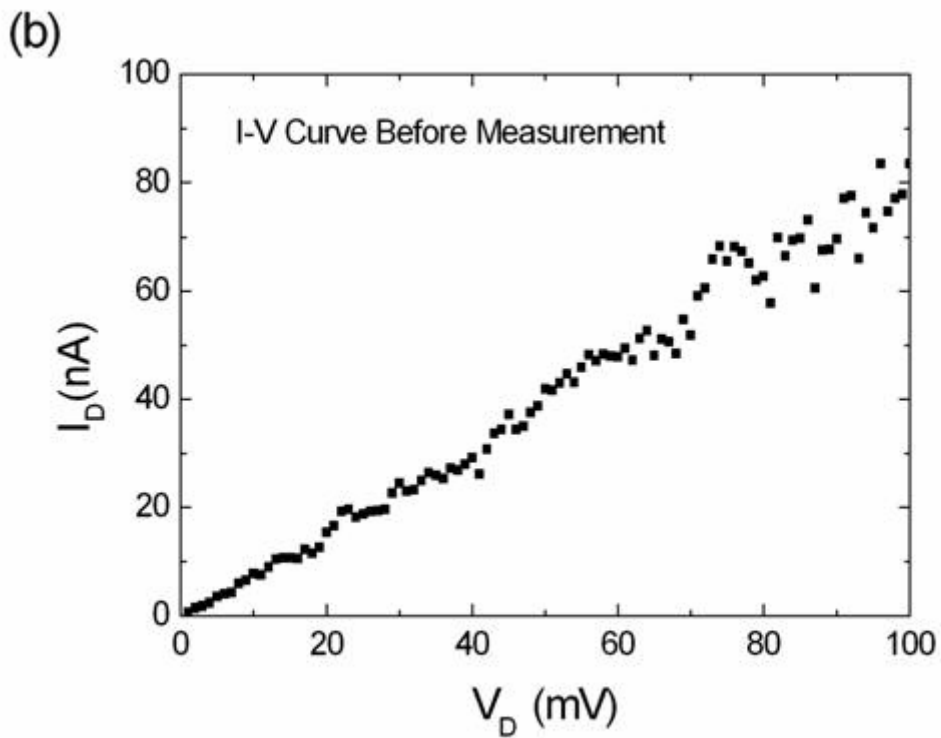
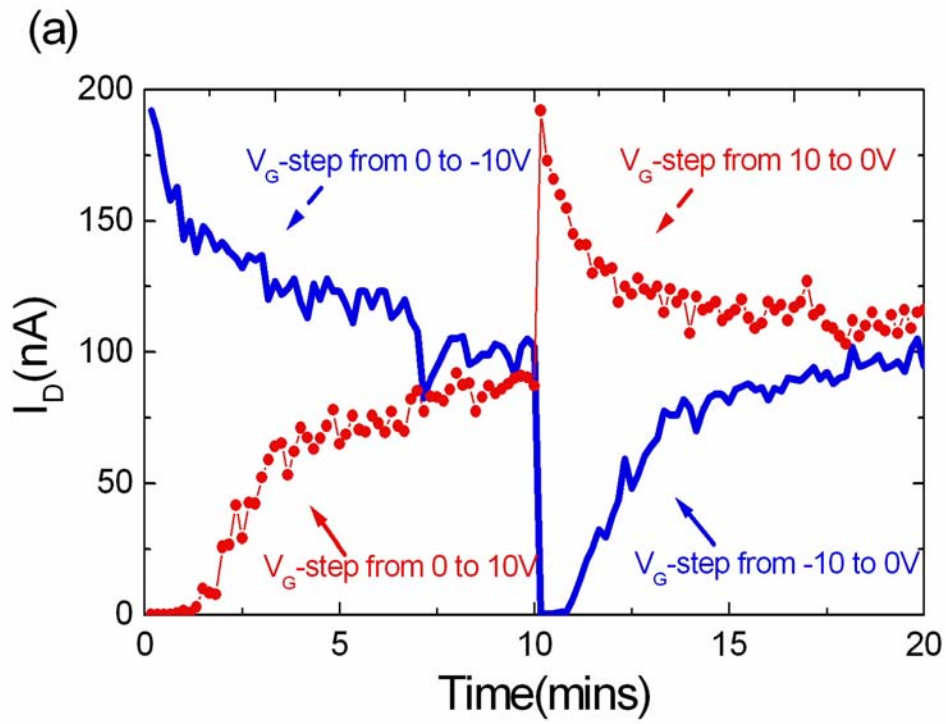
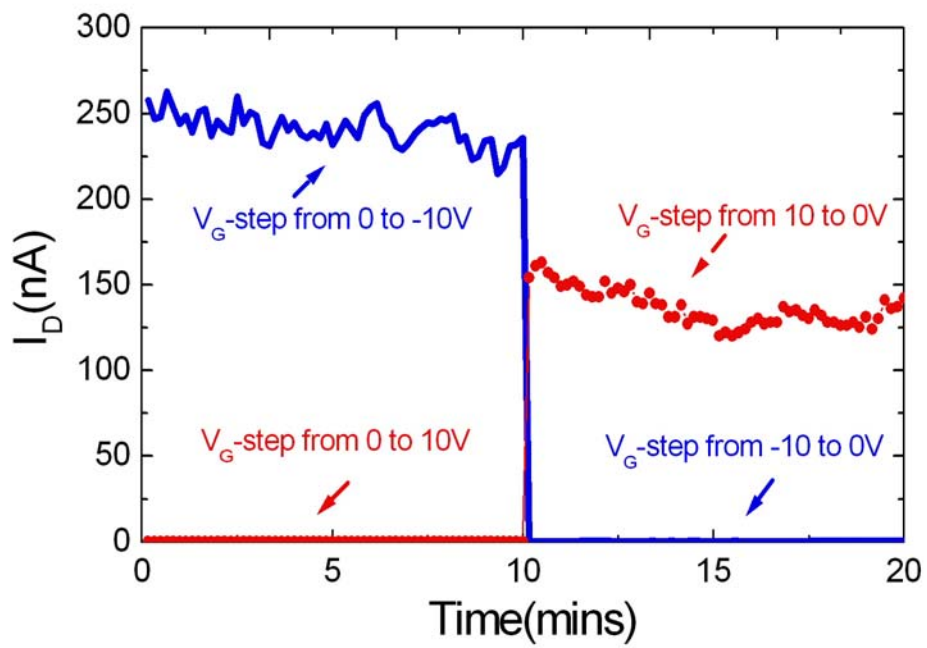


圖 4-16 (a)奈米碳管在大氣中的電流回復效應；

(b)改變閘極電壓前的  $I_D$ - $V_{DS}$  圖。

(a)



(b)

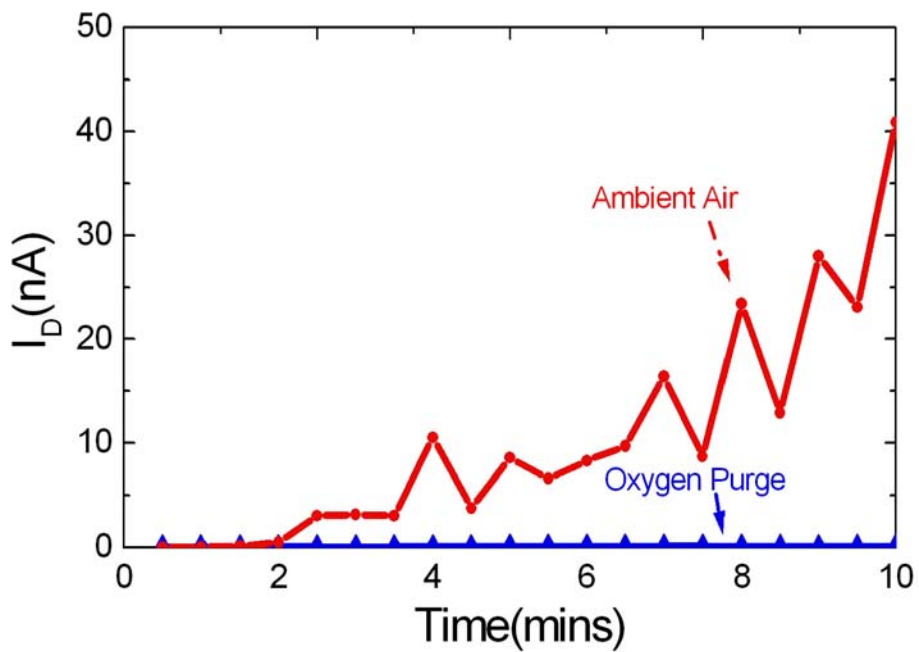


圖 4-17 (a)表面吹拂氮氣可抑制電流回復效應；(b)吹拂氧氣也有相同抑制效果。



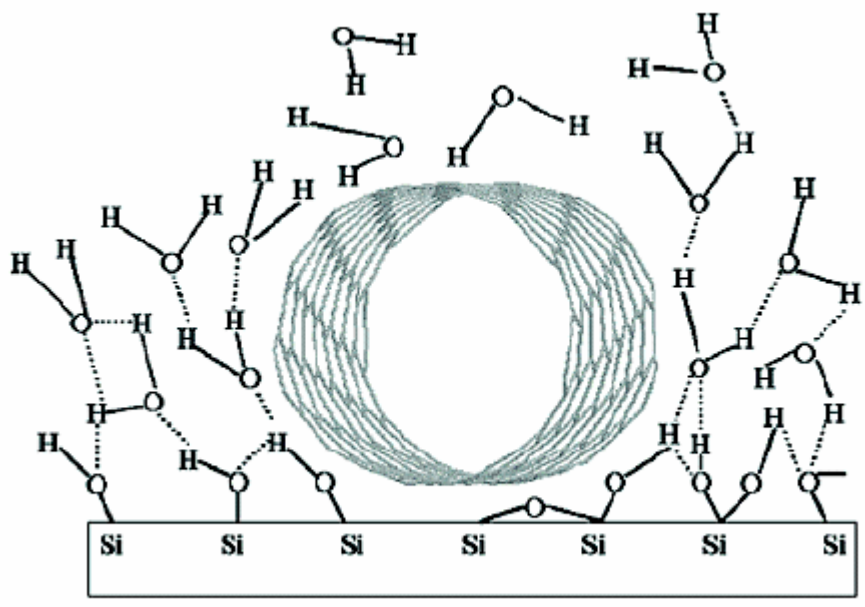


圖 4-18 水分子在碳管附近排列示意圖[40]。

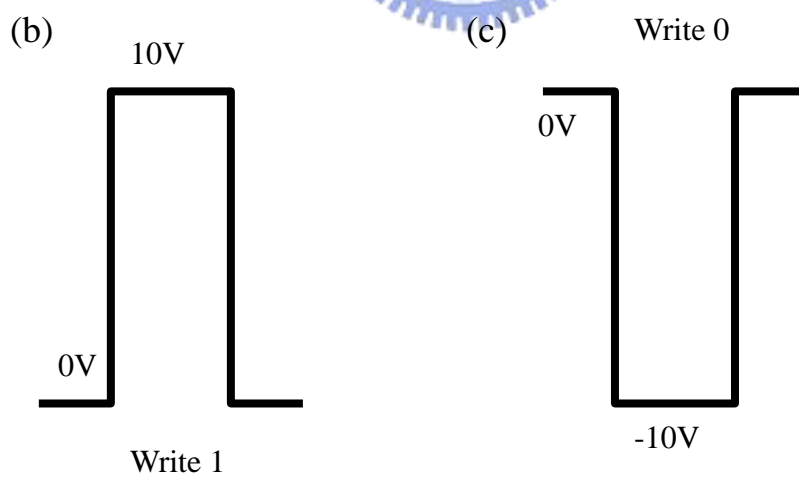
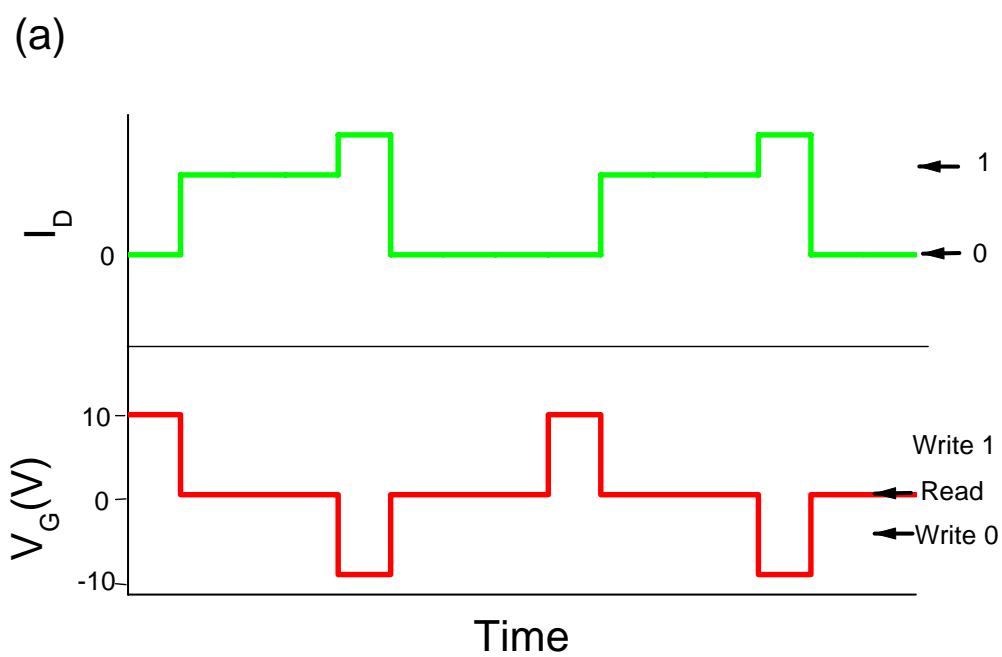


圖 4-19 奈米碳管應用於非揮發性記憶體(a)工作時序圖；

(b)write 1; (c) write 0。

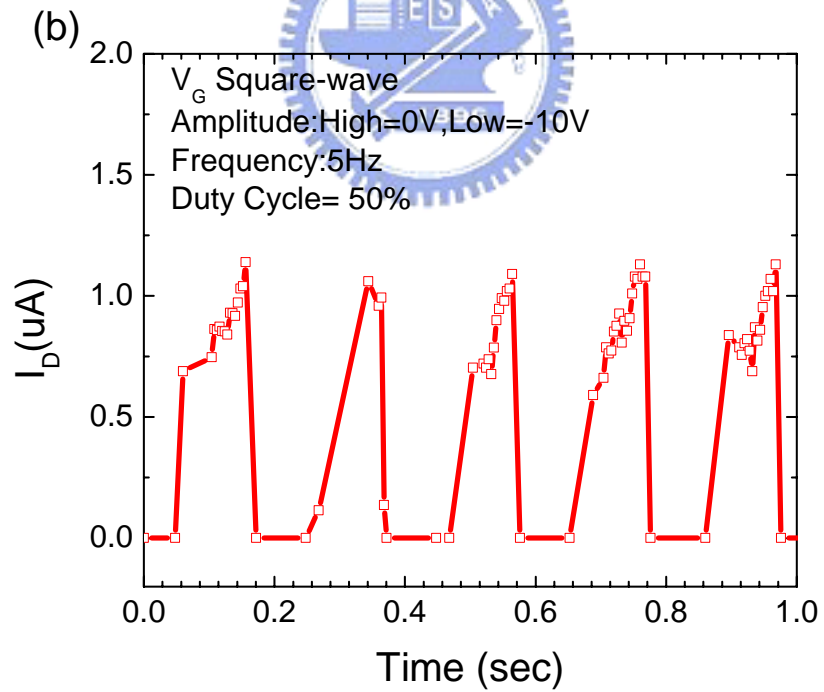
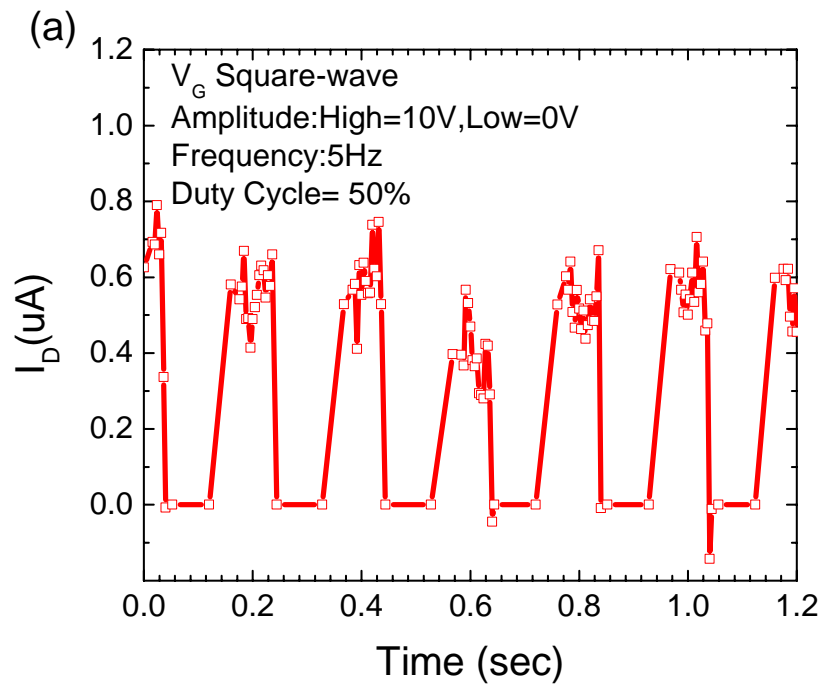


圖 4-20  $V_G$  輸入週期波之  $I_D$  時序示意圖(a) ” write 1” 週期波;

(b) ” write 0” 週期波。

# 第五章 結論及展望

## 5-1 結論

本論文研究方向主要是改善奈米碳管與金屬接觸阻抗的技術與奈米碳管電場效應的相關研究。由於碳管與金屬的連線無法形成 Kelvin Structure，接觸阻抗( $R_c$ )無法直接從量測中求得，我們間接量測前端阻抗( $R_f$ )與後端阻抗( $R_e$ )並利用  $R_f > R_c > R_e$  的關係來逼近真正的接觸阻抗值。「單向指向結構」佈局由於考慮到量測值會包含金屬連線的電阻值，因此我們將佈局修正為「雙向指向結構」，可以更精確量測到接觸點兩端的電位差。我們也成功開發出將碳管均勻分散塗佈在晶片表面的方法，將碳管浸在 DMF 溶液中並利用長時間超音波振盪將原本糾結一起碳管叢分散在溶液內且不易沈澱。最後也利用原子顯微鏡觀察分散後碳管長度約在  $1\ \mu\text{m}$  左右，而碳管(束)的直徑約在  $1\text{nm}\sim 5\text{nm}$  之間。

而由於發現我們塗佈的碳管具有半導體性值，容易受到電場效應的影響，當接觸阻抗量測時，我們必須將矽基板的電壓固定在負電壓，才保證讓碳管在導通狀態。Pt 與碳管有很低的接觸阻抗，但與二氧化矽的附著力不佳。我們利用合金(PtTi 或 PtTa)的製程技巧，改善 Pt 與氧化層的附著力不佳的問題，並也保有原本低接觸阻抗的特性。而對於 Ti 與碳管存在很高的接觸阻抗來說，我們發現  $R_f \sim R_e$ 。因此當高接觸阻抗時，實際上可以直接量測後端阻抗值視為接觸阻抗。而將 Ti 的電極結構經過退火處理後，經過電性量測與 XPS 化性分析，顯示  $600^\circ\text{C}$  退火條件有效讓 Ti 和碳管形成金屬碳化物而降低接觸阻抗，而  $400^\circ\text{C}$  退火條件則因形成金屬碳化物不足無法降低接觸

阻抗。

利用矽基板當作背閘極來研究電場效應對碳管的影響，我們成功利用 Pt 與 Pt 合金製作出 CNTFET，達到  $10^5$  以上的開關的效果。如果以 Ti 當作金屬電極，實作上發現，由於 Ti 與碳管形成很高的接觸阻抗，很難發現跟 Pt 電極一樣的電流調變機會。由於碳管的奈米尺度，碳管表面電場會大於一般微米尺度金屬線電場約一個數量級以上，而隨著氧化層深度快速遞減。因為碳管表面的強電場，電荷會從碳管注入到氧化層形成電壓電流特性的遲滯效應。我們可以利用遲滯效應的原理製作奈米碳管非揮發性記憶體，目前的寫入速度可以在 100ms 以下。水氣的存在產生電流的回復效應，對非揮發性記憶體應用是一個傷害因數。

## 5-2 後續的工作建議

我們成功利用 Pt 合金的方式改善低接觸阻抗連線的製程，而 Au 和 Pd 與碳管的連線也和 Pt 有相同的問題，相同地利用 Pt 合金的技術，建立 Au 合金和 Pd 合金的製程參數。

利用 Pt 合金電極可以製作出 CNTFET。Pt 合金的 CNTFET 和合金的比例關係對調變機制分析。目前若用 Ti 電極仍然接觸阻抗很大，而無法有效製作出其它報導所呈現的近似 MOSFET 的曲線特性的奈米碳管雙極性電晶體。如果我們能克服製程上的問題，改善(Ti)金屬與碳管的接觸阻抗，可以進入碳管與金屬間的蕭基位障的研究領域。如能掌握了各種的關鍵技術後，期望可以製造出高增益(Gain)的 CNTFET。而 PtTi 的方法如果亦經過退火後的現象可以分別在碳管與金屬兩端接觸點與碳管通道隔著氧化層下方，利用傳統的矽製程，在矽基板離子植入製作導線通道製作額外的蕭基位障控制閘極，分別調

變上述三種位置的電場，觀察其電流的反應。

碳管的遲滯效應影響，如果應用在電晶體訊號開關的研究，一定要減低遲滯現象，因為電流-閘極電壓不是存在一對一的關係。有報導指出覆蓋 PMMA 可以有效降低遲滯現象，並且說明水氣是遲滯現象的主要因素[40]，之後我們要釐清是水氣還是電荷注入與遲滯效應的關係。若要應用在非揮發性記憶體上，可以改變介電層厚度調整其最佳的工作區間。在碳管上方覆蓋阻擋層，或可以減少電流的回復現象，但也要注意是否也減少遲滯效應的影響。如果將來能夠將奈米碳管非揮發性記憶體的工作電壓降低，增加寫入次數與速度，延長記憶保存時間，這些電性評估的研究，都是可以改善的目標。



# 參考文獻

- [1]. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley. "C-60 - Buckminsterfullerene", Nature, vol. 318, 162-163, 1985.
- [2]. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [3]. Teri Wang Odom, Jin-Lin Huang, Philip Kim and Charles M. Lieber, "Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes", Nature, vol. 391, pp. 62-64, 1998.
- [4]. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Electronic structure of chiral graphene tubules", Appl. Phys. Lett., vol. 60, pp. 2204-2206, 1992.
- [5]. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Electronic structure of graphene tubules based on C60", Phys. Rev. B, vol. 46, pp. 1804-1811, 1992.
- [6]. M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn and R. Superfine, "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain", Nature, vol. 389, pp. 582-584, 1997.
- [7]. E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, "Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes", Science, vol. 277, pp. 1971-1975, 1997.
- [8]. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", Nature, vol. 381, pp. 678, 1996.
- [9]. Savas Berber, Young-Kyun Kwon, and David Tománek, "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes", Phys. Rev. Lett., vol. 84, pp. 4613, 2000.
- [10]. B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett., vol. 79, pp. 1172-1174, 2001.
- [11]. S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", Nature, vol. 393, pp. 49-52, 1998.
- [12]. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan "Large-scale synthesis of carbon nanotubes," Nature, vol. 358, pp. 220-222, 1992.

- [13]. Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, John E. Fischer and Richard E. Smalley, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", *Science*, vol. 273, pp. 483-487, 1996.
- [14]. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H. W. Kroto, *J. Phys. Chem. Solids.*, vol. 54, pp.1841, 1993.
- [15]. H. T. Soh, C. F. Quate, A. F. Morpurgo, C. M. Marcus, J. Kong, and H. J. Dai, "Integrated nanotube circuits: Controlled growth and ohmic contacting of single-walled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 627-629, 1999.
- [16]. Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo Scuseria, David Tománek, John E. Fischer, and Richard E. Smalley, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", *Science*, vol. 273, pp. 483-487, 1996.
- [17]. M. S. Dresselhaus, RA Jishi, G. Dresselhaus, D. Inomata, K. Nakao and R. Saito: Group theoretical concepts for carbon nanotubes, *Molecular Materials*, vol. 4, pp. 27-40, 1994.
- [18]. A Bachtold, "Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes", *Nature*, vol. 397, pp. 673-675, 1999.
- [19]. S.S. Wong, J.D. Harper, P.T. Lansbury, and C.M. Lieber, "Carbon Nanotube Tips: High-Resolution Probes for Imaging Biological Systems" *J. Am. Chem. Soc.* 120, 603-604 (1998).
- [20]. A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, "Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire", *Science*, vol. 269, pp. 1550-1553, 1995.
- [21]. J. Kong, H.T. Soh, A. Cassell, C.F. Quate, and H. Dai, "Synthesis of Single Single-Walled Carbon Nanotubes on Patterned Silicon Wafers", *Nature*, vol. 395, pp. 878-881, 1998.
- [22]. F. Kreupl, A.P. Graham, G.S. Duesberg, W. Steinhogel, M. Liebau, E. Unger, W. Honlein, "Carbon nanotubes in interconnect applications," *Microelectronic Engineering*, vol. 64, pp. 399-408, 2002.
- [23]. R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K.K. Chan, J. Tersoff, and Ph. Avouris, "Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall



- Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.* vol. 87, pp. 256805, 2001.
- [24]. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai,” Nanotube molecular wires as chemical sensors,” *Science*, vol. 287, pp. 622-625, 2000.
- [25]. V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris,” Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates,” *Nano Letters*, vol. 1, pp. 453-456, 2001.
- [26]. Adrian Bachtold, Peter Hadley, Takeshi Nakanishi, Cees Dekker,” Logic circuits with carbon nanotube transistors”, *Science*, vol. 294, pp. 1317-1320, 2001.
- [27]. Langer L, Bayot V, Grivei E, et al. "Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube," *Phys. Rev. Lett.* vol. 76, pp. 479,1996.
- [28]. H. T. Soh, C. F. Quate, A. F. Morpurgo, C. M. Marcus, J. Kong, and H. J. Dai, “Integrated nanotube circuits: Controlled growth and ohmic contacting of single-walled carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 627-629, 1999.
- [29]. C. L. Wong, “ A Study on the Contact Property of Metal/ Carbon nanotubes” “, NCTU EE 2003.
- [30]. J. Tersoff, “Contact resistance of carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 2122–2124, 1999.
- [31]. Ali Javey, Jing Guo, Qian Wang, Mark Lundstrom, and Hongjie Dai, “Ballistic carbon nanotube field-effect transistors”, *Nature*, vol. 424, pp. 654-657, 2003.
- [32]. Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, and S. Iijima,” Heterostructures of Single-Walled Carbon Nanotubes and Carbide Nanorods,” *Science*, vol. 285, pp. 1719-1722, 1999.
- [33]. Jeong-O Lee, “Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 1953-1956, 2000.
- [34]. A. Bachtold, M. Henny, C. Terrier, C. Srtunk, C. Schonenberger, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, and L. Forro,” Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements,” *Appl. Phys. Lett.* vol. 73, pp. 274-276, 1998.
- [35]. Stefan Frenk, Phlippe Poncharal, Z. L. Wang, Wait A. de Heer, ”Carbon Nanotube Quantum Resistors”, *Science*, vol. 280, pp. 1744-1746,1998.
- [36]. J. B. Cui, R. Sordan, M. Burghard, and K. Kern, “Carbon nanotube memory devices of high charge storage stability”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp.3260-3262,2002.

- [37]. Xiangfeng Duan, Yu Huang, and Charles M. Lieber, "Nonvolatile Memory and Programmable Logic from Molecule-Gated Nanowires", *Nano Lett.*, vol. 2, pp.487-490,2002.
- [38]. M. Radosavljevic, M. Freitag, K. V. Thadani, and A. T. Johnson, "Nonvolatile Molecular Memory Elements Based on Ambipolar Nanotube Field Effect Transistors", *Nano Lett.*, vol. 2, pp.761-764,2002.
- [39]. Keith Bradley, John Cumings, Alexander Star, Jean-Christophe P. Gabriel, and George Gruner, "Influence of Mobile Ions on Nanotube Based FET Devices", *Nano Lett.*, vol. 3, pp.639-641,2002.
- [40]. Woong Kim, Ali Javey, Ophir Vermesh, Qian Wang, Yiming Li, and Hongjie Dai, "Hysteresis Caused by Water Molecules in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors", *Nano Lett.*, vol. 3, pp.193-198,2002.
- [41]. D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* (Wiley-Interscience, 1990), p. 121.
- [42]. Jie Liu, Andrew G. Rinzler, Hongjie Dai, Jason H. Hafner, R. Kelley Bradley, Peter J. Boul, Adrian Lu, Terry Iverson, Konstantin Shelimov, Chad B. Huffman, Fernando Rodriguez-Macias, Young-Seok Shon, T. Randall Lee, Daniel T. Colbert, Richard E. Smalley, "Fullerene Pipes", *Science*, vol. 280, pp.1253-1256,1998.
- [43]. Richard E. Smalley, "Method for purification of as-produced single-wall carbon nanotubes", US Patent, No. 0127169, Sep.12, 2002.
- [44]. Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Robert H. Hauge, and Richard E. Smalley, "Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants", *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 1379-1382, 2003.
- [45]. Kevin D. Ausman, Richard Piner, Oleg Lourie, and Rodney S. Ruoff, and Mikhail Korobov, "Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes", *The Jour. Of Phys. Chem.:B*, vol. 104, pp. 8911-8915, 2000.
- [46]. W. Clauss, D. J. Bergeron, and A. T. Johnson, "Atomic resolution STM imaging of a twisted single-wall carbon nanotube", *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. R4266–R4269, 1998.
- [47]. Z. Osváth, A.A. Koós, Z.E. Horváth, J. Gyulai, A.M. Benito, M.T. Martínez, W.K. Maser, L.P. Biró, "Arc-grown Y-branched carbon nanotubes observed by scanning tunneling microscopy (STM)", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 365, pp. 338–342, 2002.

- [48]. Hyeon-Seag Kim, D. C. Gilmer, S. A. Campbell and D. L. Polla, "Leakage current and electrical breakdown in metal-organic chemical vapor deposited TiO<sub>2</sub> dielectric on silicon substrates", Appl. Phys. Lett. vol. 69, pp. 3860-3862, 1996.
- [49]. John Robertson, "Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices", J. Vac. Sci. Tech. B, vol. 18, pp.1785-1791, 2000.
- [50]. Bing-Yue Tsui, Kuo-Lung Fang, and Shyh-Dar Lee, "Electrical Instability of Low-Dielectric Constant Diffusion Barrier Film (a-SiC :H) for Copper Interconnect", IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, vol. 48, pp. 2375-2383,2001.
- [51]. W. Hoenlein, "New Prospects for Microelectronics: Carbon Nanotubes", Jpn. J. Appl. Phys. , vol. 41, pp.4370-4374, 2002.



## 簡 歷

姓名：張志廉

出生年月日：民國 65 年 5 月 22 日

出生地：彰化縣

地址：彰化縣北斗鎮興農路一段二九三巷 130 號

學歷：國立交通大學電子工程學系

(83 年 9 月 ~ 87 年 6 月)

國立交通大學電子研究所

(91 年 9 月 ~ 93 年 10 月)

碩士論文題目：

奈米碳管接觸阻抗與電場效應研究

A Study on Contact Resistance and Electric Field Effect  
of Carbon Nanotubes

