

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所碩士班

碩 士 論 文

高性能奈米碳管電晶體之製程與特性
研究

**Process Technologies and Characteristics of
High-Performance Carbon Nanotube FETs**

研 究 生：李振欽

指 導 教 授：崔秉鉞 教授

中華民國九十六年八月

高性能奈米碳管電晶體之製程與特性
研究

**Process Technologies and Characteristics of
High-Performance Carbon Nanotube FETs**

研究生：李振欽

Student : Chen-Chin Lee

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

碩士論文

A thesis

Submitted to Department of Electronics Engineering & Institute of Electronics
College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirement

for the Degree of Master

in

Electronic Engineering

August 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年八月

高性能奈米碳管電晶體之製程與特性研究

研究生：李振欽

指導教授：崔秉鉞

國立交通大學電子工程系 電子研究所碩士班

摘要

由於奈米碳管具有優異的電性，故奈米碳管電晶體具有相當大的潛力應用於未來的奈米電子元件。採用旋塗法、源極/汲極光阻掀離法製作傳統蕭基位障之上閘極奈米碳管電晶體的缺點為奈米碳管跨接於源極/汲極的或然率低、上閘極介電層漏電流過大等問題，故本論文設計區域性背閘極奈米碳管電晶體，以解決上述傳統蕭基位障之上閘極奈米碳管電晶體的缺點。

本論文所製作之高性能奈米碳管電晶體的元件結構及製程材料可分為三類，第一類為下閘極與鈀(Pd)源極/汲極有重疊區域之長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體，其下閘極/下閘極介電層為氮化鈦/30nm 氮化矽，且其電流開關比達 10^6 、次臨界斜率為 263.5(mV/dec)、良率達 54.3%；第二類為鈀源極/汲極、下閘極/下閘極介電層為重摻雜多晶矽/10nm 氧化鋁之長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體，其電流開關比達 10^6 、次臨界斜率為 139.1(mV/dec)、互導最大值為 1.27(μ S)、良率達 74.3%；第三類為下閘極與鈀源極/汲極無重疊區域之短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體，其下閘極/下閘極介電層為重摻雜多晶矽/10nm 氧化鋁，且其電流開關比達 10^6 、次臨界斜率為 263.5(mV/dec)、良率達 65.2%，經由直流分析得鈀與半導體性奈米碳管之接觸達到了歐姆接觸。

本論文分別採用鈀、鎳(Ni)、鉻(Cr)來製作區域性背閘極奈米碳管電晶體的源極/汲極，研究真空高溫退火製程前後對於不同金屬間的直流電性差

異。由於鈮、鎳與奈米碳管間有較強的黏著與濕潤作用力，真空高溫退火製程後，鈮源極/汲極的導通電流提高十倍；鎳源極/汲極的導通電流提高 100 倍；然鉻與奈米碳管間的黏著與濕潤作用力較弱，故鉻源極/汲極的導通電流並無太大的變化。

本論文也探討了水氣極性分子對於奈米碳管電晶體遲滯效應的影響、電漿製程及電性應力法燒除通道上之金屬性奈米碳管對於奈米碳管電晶體直流電性的影響。

總而言之，本論文透過上述之製程結構、製程材料及真空高溫退火製程，已成功地製作出鈮源極/汲極與半導體性奈米碳管為歐姆接觸的高性能區域性背閘極奈米碳管電晶體，對於未來奈米碳管電晶體之高頻特性研究立下了良好的基礎。

Process Technologies and Characteristics of High-Performance Carbon Nanotube FETs

Student : Chen-Chin Lee

Advisor : Bing-Yue Tsui

Department of Electronics Engineering

Institute of Electronics

National Chiao Tung University

Abstract

Carbon nanotube field-effect transistors (CNTFETs) have been considered as one of the candidates for nano-electronics applications in the future due to the excellent electrical characteristics. Conventional top-gate (TG) schottky barrier CNTFETs are fabricated by a spin-coating process and a source/drain contact-metal lift-off process. The disadvantages of these processes are as follows: (1) The probability for carbon nanotubes to cross between source and drain is low and (2) There exists drastically high leakage current through top-gate dielectric. Since these two disadvantages have significant influence on the electrical performance of the TG-CNTFETs, we propose a novel device concept and the relative process technologies which is called the local bottom-gate carbon nanotube FETs (LBG-CNTFETs) in this thesis.

Two kinds of device structures, gate materials, and gate dielectric materials are designed to form the three kinds of LBG-CNTFETs with Pd source/drain. The first device structure is long-gated LBG-CNTFET with TiN gate/30nm PE-SiN gate dielectric with gate to source/drain overlap. The on/off current ratio

achieves 10^6 , the subthreshold swing is lower than 264 mV/dec, and the yield is higher than 54%. The second device structure is long-gated LBG-CNTFET with in-situ doped poly-Si gate/10nm Al_2O_3 gate dielectric with gate to source/drain overlap. The on/off current ratio achieves 10^6 , the subthreshold swing is lower than 140 mV/dec, the maximum transconductance achieves $1.27 \mu\text{S}$, and the yield is higher than 74%. The third device structure is short-gated LBG-CNTFET with in-situ doped poly-Si gate/10nm Al_2O_3 gate dielectric without gate to source/drain overlap. The on/off current ratio achieves 10^6 , the subthreshold swing is lower than 264 mV/dec, and the yield is higher than 65%. According to these results, it is concluded that the contact property between Pd and CNTs should be ohmic contact.

The effect of high vacuum annealing process on the electrical performance of LBG-CNTFETs is evaluated. Three kinds of metal include Pd, Ni, and Cr are selected to act as source/drain contact of the LBG-CNTFETs. Due to the strong sticking and wetting effect between metal and CNTs, the turn-on drain current has been improved by tenfold for Pd and by hundredfold for Ni. On the contrary, for the metals with weak sticking and wetting effect between metals and CNTs such as Cr, the turn-on drain current shows less improvement after annealing. The hysteresis effect of LBG-CNTFETs arising from atmospheric water molecules adsorption, the damage of plasma radicals on CNTs, and the electrical stress condition to remove metallic CNTs from channel are also discussed in this thesis.

To conclude, high-performance local bottom-gated CNTFETs with ohmic contact between source/drain metal and CNTs of have been realized by the novel device structures and process optimization. It is believed that this thesis provides a solid foundation for the radio-frequency study in the future.

誌謝

感謝三年前推薦甄試時，國立交通大學電子研究所老師們願意給我這個機會，使我從國立交通大學機械系跨領域到國立交通大學電子研究所，一開始當然有點懷疑我能不能完全地銜接上課程及論文實驗上的研究，但兩年碩士生活總算熬過來了。

經歷了碩士班兩年的修課及實驗生活，使我對於電子所固態組領域方面的專業知識進步了很多，最為感謝地是我的指導教授 崔秉鉞博士，老師花了很多時間親自跟學生開會討論實驗上的問題，並給予細心、認真的指導，從中我學會了如何有條理、系統地分析實驗、電性上所遭遇的問題，進而使我得以迅速地克服研究上的困難，此外，感謝老師總是對於實驗研究花費上的大力支持，以及對學生的照顧。最後，從老師身上，我看到了熱心、正直的處世態度，更是值得學生學習。

感謝這兩年間，由清華大學工程系統與科學研究所蔡春鴻老師所領導奈米國家型計畫，使我有充足地研究經費及正確地研究方向，且奈米碳管實驗室於每週固定召開的會議，使我對於成長奈米碳管之物理、化學機制，都有充足地了解，也使我對於設計及製作鐵蛋白定位成長奈米碳管元件上，有相當實質上地幫助。此會議也提供了一個優良的討論園地，使我對於奈米碳管之電性、物性有不懂的地方時，可以詢問學長們而獲得解答。非常感謝辛坤瑩學長對於採用鐵蛋白成長奈米碳管的支持、奈米碳管之拉曼分析及實驗上的討論；感謝李威養學長、翁政輝學長於實驗上的討論。另外，感謝清華清華大學工程系統與科學研究所張廖貴術老師實驗室的傅崇豪同學、李亞叡同學，謝謝你們陪我這一年多來於實驗研究上的打拼，雖然遇到時常說奈米碳管電晶體不好做，但是透過製程參數的討論及分享實驗心得，最後沒有放棄直到大家都完成了論文，以及在無塵室裡一起聊天渡過許多時光。

感謝國家奈米元件實驗室與國立交通大學奈米中心所提供的半導體製程機台，使我的實驗製程順利完成；感謝國立交通大學機械所徐文祥老師所提供的金屬濺鍍機台，使我的製程速度有很大的提升，無須排隊濺鍍金屬，省下不少時間；感謝工業技術研究院電光所的曾培哲博士及王慶鈞博士，辛苦地幫我原子層沉積氧化鋁及蝕刻氧化鋁，使我的製程設計參數得以實現。

感謝實驗室黃誌鋒學長對於製程設計、蝕刻上指導；感謝盧季需學長於電性上的討論及機台訓練；感謝謝志民學長於關鍵時刻幫我約到了 TEM 時間及實驗上的討論；感

謝吳明錡學長於奈米碳管電晶體實驗結果上的討論及機台訓練。

也感謝兩年來一起求學的洪玉仁、柳旭茹、黃勻珮同學以及雙胞胎弟弟李振銘於課業及實驗上的經驗分享。特別感謝洪玉仁在我忙於修改論文時幫我跑口試流程及雙胞胎弟弟李振銘於修課時的一起唸書、討論、解題；實驗時機台的幫忙。

當然也感謝實驗室一年多來相處的可愛學弟妹，劉筱函、張孝瑜、徐曉萱、蔡雨蓁學妹及張嘉文、羅正愷、王俊凱、賴瑞堯、余昆武學弟，謝謝你們於生活及實驗中的幫忙。特別感謝奈米碳管小組的張孝瑜學妹、張嘉文學弟於實驗及期刊上的討論。

感謝交大電子所王文傑學長教我高頻分析量測機台及交大材料所張耀德學長幫我沉積鈣金屬、高珮玲學妹抽空幫我進行奈米碳管粉末的拉曼光譜分析，再次感謝。

最後，我要感謝我的父母及大姐、二姐，感謝他們在我從小至今求學生活中的照顧與栽培，及奶奶、弟弟於從小生活上的相互扶持，你們使我於追求夢想時無後顧之憂，順利地完成學業，而我也會一直加油，謝謝！

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vii
表目錄.....	xiii
圖目錄.....	xiv

第一章 緒論

1-1 奈米碳管之固態物理性質	1
1-2 奈米碳管之成長方式	3
1-3 半導體性奈米碳管在電晶體上之應用	4
1-3.1 奈米碳管電晶體之起源.....	4
1-3.2 背閘極奈米碳管電晶體之製程及導通操作方式的優劣點	4
1-3.3 上閘極奈米碳管電晶體之製程及導通操作方式	6
1-3.4 上閘極奈米碳管電晶體之製程缺點	7
1-3.5 雙閘極奈米碳管電晶體之製程及導通操作方式的優劣點	8
1-3.6 雙閘極奈米碳管電晶體之能帶間穿隧效應	9
1-4 金屬功函數對於奈米碳管電晶體極性之影響	10
1-4.1 高功函數金屬.....	10
1-4.2 低功函數金屬.....	10

1-5 電子束照射對於奈米碳管電晶體之影響	11
1-6 電漿製程對於奈米碳管之影響	11
1-7 共價性鍵結對於奈米碳管之影響	12
1-8 奈米碳管與金屬之接觸阻抗	13
1-8.1 金屬氧化物生成熱對於接觸阻抗之影響	14
1-8.2 金屬碳化物生成熱對於接觸阻抗之影響	14
1-9 論文架構.....	15
第二章 元件設計與製程步驟	
2-1 元件結構之設計根據	26
2-2 區域性背閘極之製程方式	27
2-2.1 區域性背閘極之金屬尖端凸起對於製程及電性上的影響	27
2-2.2 區域性背閘極之製程優點.....	28
2-3 奈米碳管溶液之配製	29
2-3.1 奈米碳管黑色粉末的產品規格	29
2-3.2 奈米碳管溶液的配製方法.....	30
2-3.3 奈米碳管溶液的控制參數及其影響	30
2-4 元件之光罩佈局.....	31
2-4.1 射頻量測佈局.....	31
2-4.2 針對奈米碳管的吸附作用佈局	32

2-4.3 元件線寬的細部佈局.....	32
2-5 元件製程步驟.....	33
2-6 針對高性能奈米碳管電晶體之製程參數選擇	38
2-6.1 採用 Pd 作為源極、汲極來製作 P-type 高性能奈米碳管電晶體.....	39
2-6.2 採用後段真空退火來製作高性能奈米碳管電晶體	39
2-6.3 避免電子束傷害奈米碳管來製作高性能奈米碳管電晶體	40
2-7 元件量測及材料分析之儀器功能與原理	40
2-7.1 奈米碳管電晶體之直流電性分析	40
2-7.2 奈米碳管之拉曼光譜分析.....	41
2-7.3 奈米碳管之掃描式探針顯微鏡(SPM)分析.....	41
2-7.4 奈米碳管之高解析度穿透式電子顯微鏡分析	42
2-7.5 Pd 源極、汲極之 XRD 分析.....	42
 第三章 奈米碳管電晶體之直流電性分析	
3-1 單層壁奈米碳管之拉曼光譜、直徑分析	51
3-1.1 單層壁奈米碳管之拉曼振動模式	51
3-1.2 單層壁奈米碳管之 RBM 振動模式分析.....	51
3-1.3 單層壁奈米碳管之 G-Band 振動模式分析.....	52
3-1.4 單層壁奈米碳管之 D-Band 振動模式分析.....	53
3-1.5 掃描式探針顯微鏡(SPM)分析單層壁奈米碳管的直徑分佈.....	53

3-2 常溫長閘極式奈米碳管電晶體直流電性分析	53
3-2.1 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體直流電性量測	54
3-2.2 極性分子對於奈米碳管電晶體直流電性之影響	55
3-2.3 下閘極介電層厚度及品質對於奈米碳管晶體直流電性之影響 ...	56
3-2.4 元件結構為 TiN/PE-SiN/重摻雜晶圓之成功率.....	57
3-2.5 改善下閘極介電層品質對於奈米碳管晶體直流電性之影響	57
3-2.6 元件結構為 doped N ⁺ poly-Si/10nm Al ₂ O ₃ /高阻抗晶圓之成功率 .	58
3-3 高溫長閘極式奈米碳管電晶體直流電性分析	59
3-4 常溫短閘極式奈米碳管電晶體直流電性分析	60
3-4.1 施加晶背偏壓對於短閘極式奈米碳管電晶體之影響	60
3-4.2 短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體直流電性量測	61
3-4.3 改善下閘極介電層品質對於短閘極式奈米碳管電晶體之影響 ...	62
3-5 源極/汲極之鈹 X 光繞射分析	62
3-6 電性應力法燒除金屬性奈米碳管	63
3-6.1 電性應力法之目的.....	63
3-6.2 電性應力法之原理.....	64
3-6.3 電性應力法之元件篩選.....	64
3-6.4 電性應力法之施加偏壓準則.....	65
3-6.5 電性應力法之直流電性量測.....	66

3-7 電漿製程對於奈米碳管電晶體直流電性影響	67
3-8 小結	69
第四章 奈米碳管電晶體之退火效應分析	
4-1 奈米碳管之穿透式電子顯微鏡(TEM)分析	90
4-2 焦耳熱對於接觸阻抗之影響	91
4-2.1 焦耳熱之來源	91
4-2.2 焦耳熱效應對於奈米碳管電晶體直流電性之影響	92
4-3 源極/汲極金屬之退火效應分析	93
4-3.1 熱蒸鍍金屬於懸空之奈米碳管	93
4-3.2 基材上高曲率奈米碳管管壁之影響	94
4-3.3 真空高溫退火製程修補不緻密孔隙	94
4-3.4 真空高溫退火製程參數之設定依據	95
4-3.5 採用 Pd 作為源極、汲極之退火效應分析	96
4-3.6 採用 Ni 作為源極、汲極之退火效應分析	98
4-3.7 採用 Cr 作為源極、汲極之退火效應分析	100
4-4 小結	102
第五章 結論與展望	
5-1 結論	109
5-1.1 解決上閘極奈米碳管電晶體之缺點	109

5-1.2 奈米碳管之材料分析.....	109
5-1.3 高成功率之區域性背閘極奈米碳管電晶體	110
5-1.4 高性能之區域性背閘極奈米碳管電晶體	110
5-1.5 水氣極性分子對於區域性背閘極奈米碳管電晶體之影響	111
5-1.6 定電壓預算之電性應力法.....	111
5-1.7 電漿製程傷害奈米碳管.....	111
5-1.8 真空高溫退火製程改善奈米碳管與金屬間之接觸阻抗	111
5-2 後續研究建議.....	112
參考文獻.....	114
個人簡歷.....	119

表目錄

第二章

表 2-1 區域性背閘極奈米碳管電晶體之下閘極及通道線寬。.....	49
------------------------------------	----

圖目錄

第一章

圖1-1	上圖左為單層壁奈米碳管的示意圖；上圖右為利用具有原子級解析度的掃描穿隧顯微鏡(STM)所攝得的單層壁奈米碳管影像[12]。.....	16
圖1-2	多層壁奈米碳管之示意圖。.....	16
圖1-3	定義奈米碳管的特徵向量 $C=na_1+ma_2=(n,m)$ [12]。.....	17
圖1-4	上圖上為 $(n,m) = (10\ 10)$ 的 Armchair 單層壁奈米碳管，上圖下為 $(n,m) = (20\ 0)$ 的 Zigzag 單層壁奈米碳管[12]。.....	17
圖1-5	奈米碳管的能量-動量關係圖。(a)三維示意圖；(b)金屬性奈米碳管二維示意圖；(c)半導體性奈米碳管二維示意圖[12]。.....	18
圖1-6	奈米碳管成長法的示意圖。(a)電弧放電法；(b)雷射熱熔法；(c)化學氣相沉積法。.....	19
圖1-7	背閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。.....	20
圖1-8	假定奈米碳管吸附氧氣後呈現 P-type，而上圖所示為 P-type 奈米碳管與源極/汲極金屬接觸達到熱平衡時，其蕭基位障之能帶圖。.....	20
圖1-9	自由載子穿隧蕭基位障產生電子或電洞的穿隧電流示意圖，當閘極施加負電壓時產生電洞電流；當閘極施加正電壓時產生電子電流。.....	21
圖1-10	雙極性奈米碳管電晶體之 I_D-V_G 特性圖[37]。.....	21
圖1-11	上閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。.....	22
圖1-12	源極/汲極採用光阻掀離法時，其邊緣所殘留的金屬尖端凸起示意圖。.....	22
圖1-13	雙閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。.....	23
圖1-14	P-type 雙閘極奈米碳管電晶體之能帶操作示意圖，當晶圓施以負閘極偏壓($V_b < 0\text{ V}$)時，藉由下閘極控制對於奈米碳管通道上的能帶調變可控制電晶體的開關效應，實線表關狀態、虛線表開狀態。.....	23
圖1-15	P-type 雙閘極奈米碳管電晶體之能帶間穿隧效應示意圖。當下閘極施加至大正電壓時，又施加極性與下閘極相反的大負電壓於背閘極(晶圓)上，由源極入射的電洞有機會藉由能帶間穿隧效應到達汲極。.....	24

- 圖1-16 奈米碳管電晶體經由電子束照射後，其 I_D-V_G 特性圖及拉曼光譜分析均顯示其性能有衰退的現象[47]。.....24
- 圖1-17 透過電漿製程選擇性蝕刻金屬性奈米碳管，使奈米碳管電晶體的電流開關比由原先不到 10^1 改善到 10^4 [49]。.....25
- 圖1-18 (a)TEM 圖中為 functionalized CNTs，其管壁明顯有鍵結物產生；(b)TEM 圖中可驗證經過高溫退火可去除此鍵結物[50]。.....25

第二章

- 圖2-1 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。.....43
- 圖2-2 短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。.....43
- 圖2-3 濺鍍區域性背閘極時，光阻側壁為 Taper 的形狀。.....44
- 圖2-4 使用光阻掀離法掀離出下閘極後，在下閘極邊緣所留下的金屬尖端凸起。.....44
- 圖2-5 區域性背閘極採用光阻掀離法製作時，下閘極邊緣所殘留之金屬尖端凸起的 SEM 俯視圖。.....45
- 圖2-6 採用光阻掀離法製作區域性背閘極奈米碳管電晶體的 I_D-V_G 特性圖。.....46
- 圖2-7 採用光阻掀離法製作區域性背閘極奈米碳管電晶體的 I_D-V_D 特性圖。.....46
- 圖2-8 Carbolex 公司所提供之 AP-grade SWNTs 電子顯微鏡分析圖。.....47
- 圖2-9 GSG Pad 之光罩設計示意圖，DUT 為奈米碳管電晶體元件區域。.....48
- 圖2-10 下閘極介電層之光罩設計示意圖。.....48
- 圖2-11 兩種不同基板/下閘極/下閘極介電層之長閘極式及短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體的製程步驟示意圖。.....50

第三章

- 圖3-1 Kataura 圖中顯示之中空菱形代表半導體性奈米碳管、中空圓形代表金屬性奈米碳管、中空方形代表 Zigzag 半導體性奈米碳管、十字(Cross)代表 Zigzag 金屬性奈米碳管，Zigzag 奈米碳管可決定 Kataura 圖之曲線寬度。而中 E 之上標 S 代表半導體性奈米碳管、M 代表金屬性奈米碳管；E 之下標代表奈米碳管能帶圖中各個 subband 間的能隙值。注意 Kataura 圖中無能隙的金屬性奈米碳管

	位於 X 軸位置上，而 Kataura 圖中的每一點即代表一種奈米碳管的旋度值[59]。.....	71
圖3-2	採用拉曼光譜分析 Carbolex 生產之奈米碳管的 RBM 峰值。.....	72
圖3-3	採用勞倫茲分佈函數趨近於圖 3-2 中的 RBM 峰值。.....	72
圖3-4	採用拉曼光譜分析 Carbolex 生產之奈米碳管的 G-band 峰值及 D-Band 峰值。.....	73
圖3-5	採用勞倫茲分佈函數趨近於圖 3-4 中的 G-band 峰值。.....	73
圖3-6	採用積分法計算位於 G-band 峰值下的面積。.....	74
圖3-7	採用積分法計算位於 D-band 峰值下的面積。.....	74
圖3-8	掃描探針顯微鏡分析單層壁奈米碳管之直徑約為 1.5nm。.....	75
圖3-9	掃描探針顯微鏡分析單層壁奈米碳管束之直徑約為 2.2nm。.....	75
圖3-10	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 A 之 I_D-V_D 特性圖。.....	76
圖3-11	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 A 之 I_D-V_G 特性圖。.....	76
圖3-12	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 A 之 G_m-V_G 特性圖。.....	77
圖3-13	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 B 之 I_D-V_D 特性圖。.....	77
圖3-14	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 B 之 I_D-V_G 特性圖。.....	78
圖3-15	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 A 之遲滯現象。.....	78
圖3-16	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 B 之遲滯現象。.....	79
圖3-17	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 C 之 I_D-V_G 特性圖。.....	79
圖3-18	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 D 之 I_D-V_G 特性圖。.....	80
圖3-19	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 D 之 G_m-V_G 特性圖。.....	80
圖3-20	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 D 之 I_D-V_D 特性圖。.....	81
圖3-21	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 E 之 I_D-V_D 特性圖。.....	81
圖3-22	升溫量測元件 E 之 I_D-V_G 特性圖。.....	82
圖3-23	長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 E 之 I_D-V_G 特性圖。.....	82
圖3-24	短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 F 之 I_D-V_G 特性圖。.....	83
圖3-25	短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 F 之 I_D-V_D 特性圖。.....	83
圖3-26	金屬性奈米碳管與 Pd 接觸之 I_D-V_D 特性圖。.....	84
圖3-27	短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 G 之 I_D-V_G 特性圖。.....	84
圖3-28	Pd 退火前後之 XRD 分析。.....	85
圖3-29	單次電性應力法燒除元件 H 上的金屬性奈米碳管之 I_D-V_G 特性圖。.....	85
圖3-30	多次電性應力法燒除元件 I 上金屬性奈米碳管之 I_D-V_G 特性圖。.....	86

圖3-31	背閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。.....	86
圖3-32	使用 In-line SEM 搜尋成功跨接於源極、汲極端之奈米碳管。.....	87
圖3-33	P-type 背閘極奈米碳管電晶體之 I_D-V_G 特性圖。.....	87
圖3-34	採用 PECVD 沉積 35nm 之氮化矽上閘極介電層於奈米碳管上之示意圖。.....	88
圖3-35	半導體性奈米碳管在遭受 PECVD 傷害後之 I_D-V_G 特性圖。.....	88
圖3-36	金屬性奈米碳管在遭受 PECVD 傷害後之 I_D-V_G 特性圖。.....	89

第四章

圖4-1	使用 HRTEM 分析單層壁奈米碳管管壁之有機吸附物。.....	103
圖4-2	源極/汲極之焦耳熱對於 1st 及 2nd 奈米碳管電晶體直流電性之影響。.....	104
圖4-3	源極/汲極之焦耳熱對於 2nd 及 3rd 奈米碳管電晶體直流電性之影響。.....	104
圖4-4	鉻與氧產生 Cr-O 鍵結對於奈米碳管電晶體直流電性之影響。...	105
圖4-5	不同種類之金屬熱蒸鍍於基材上懸空之奈米碳管的 TEM 分析圖 [56]。.....	106
圖4-6	高溫退火 Pd 源極/汲極之前後奈米碳管電晶體直流電性。.....	107
圖4-7	高溫退火 Ni 源極/汲極之前後奈米碳管電晶體直流電性。.....	107
圖4-8	高溫退火 Cr 源極/汲極之前後奈米碳管電晶體直流電性。.....	108

第一章

緒論

1-1 奈米碳管之固態物理性質

自從西元 1985 年，美國的柯爾(Robert. Curl)、史麥利(Richard. E. Smalley)及英國的科洛托(Harry. W. Kroto)，三人共同發現了碳六十(C_{60})的奈米級分子結構物之後[1]，陸陸續續引發了有關此類物質的研究大幅成長。到了西元 1991 年，日本 NEC 公司研究員飯島澄男博士(S. Iijima)使用電弧放電法(Arc discharge)進行成長，並且透過高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)的分析，成功的發現了多層壁奈米碳管(Multi-walled Carbon Nanotube, MWNT)的存在[2]，隨後在 1993 年時，飯島澄男博士又發現了更令人振奮的消息是單層壁奈米碳管(Single-walled Carbon Nanotube, SWNT)的存在[3]。從此之後，有關於奈米碳管的研究便蓬勃發展，後續研究發現其屬於直接能隙(Direct bandgap)，並且具有很高的機械強度[4][5]、熱穩定性、熱傳導性[6]、抗電子遷移(Electron migration)[7]、耐高電流密度[8][9]。

奈米碳管其結構可以看成是二維空間以 sp^2 軌域鍵結的蜂窩狀石墨層結構捲曲而成的管狀物[10][11]，若奈米碳管的管壁僅由一層碳原子所構成，則稱之為單層壁奈米碳管(Single-walled Carbon Nanotubes, SWNTs)(如圖 1-1)[12]，其直徑約為 1~2 奈米(nm)，長度可達數十微米(μm)。因如此高之長寬比(Aспект ratio = length / diameter)，可將奈米碳管視為理想的一維結構物，自由載子在奈米碳管上傳導時，可以大幅地改善因散射(Scattering)所造成之載子遷移率(mobility)下降的問題，表現彈道傳輸(Ballistic transport)的行為[13]。若奈米碳管的管壁是由多層同軸碳原子所形成，則稱之為多層壁奈米碳管(Multi-walled Carbon Nanotubes, MWNTs)(如圖 1-2)[14]，其直徑

與其管壁的碳原子層數有關，大多為數十到數百奈米不等。

奈米碳管由於單層石墨層結構捲曲方向的不同，使其基本的導電特性有金屬性或半導體性的區別，為了標明不同的捲曲方向，所以定義出奈米碳管的特徵向量(Chiral vector) $C = na_1 + ma_2 = (n,m)$ (如圖 1-3)[12]，方向為垂直奈米碳管的軸向方向， $|C|$ 為奈米碳管管徑的周長，進而可以計算出奈米碳管的直徑。若 $n = m$ 時，則稱之為 Armchair 奈米碳管；若 n 或 m 其中之一為 0 時，則稱之為 Zigzag 奈米碳管(如圖 1-4)[12]，其它不屬於所述前兩者的奈米碳管則稱之為 Chiral 奈米碳管。

根據固態物理的緊束縛理論(Tight binding method)，可以計算出二維石墨層結構的三維能量-動量關係圖(3-D E-k diagram)(如圖 1-5(a))[12]，其形狀類似兩個圓錐體以點對點的方式接觸再一起，此點稱之為 Dirac point，即 $E_k = 0$ 之處。由於奈米碳管可以視為理想的一維結構物，所以奈米碳管中電子的動量只有一個維度，此維度方向就是奈米碳管的特徵向量。透過特徵向量的選定，就可以由石墨層結構的三維能量-動量關係圖得知奈米碳管的二維能量-動量關係圖(2-D E-k diagram)，進而判斷出奈米碳管是呈現金屬性或半導體性的性質。經由理論計算，可得當 $n - m$ 為 3 的倍數時，其特徵向量剛好通過三維能量-動量關係圖的 Dirac point，而得到奈米碳管的二維能量-動量關係圖，可知傳導帶(Conduction band)和價帶(Valence band)間沒有能隙(Bandgap)的存在(如圖 1-5(b))[12]，所以此種碳管屬於金屬性奈米碳管。反之， $n - m$ 不為 3 的倍數時，有能隙存在於傳導帶和價帶之間(如圖 1-5(c))[12]，屬於半導體性奈米碳管，有利於製作主動開關元件。能隙的大小和奈米碳管的直徑有關，直徑愈大，能隙愈小，兩者是呈現反比的關係 [10][15]，所以縱使特徵向量沒有經過 Dirac point，當奈米碳管直徑大到數十奈米以上時，也會因能隙過小，而呈現出較偏向金屬性奈米碳管的性質，因此多層壁奈米碳管多半屬於此類，不利於製作主動開關元件，但可以當

做元件間的連接線(Interconnect)使用[16][17][18]，研究發現其可耐的電流負載密度大約為 10^9 A/cm² [8][9]，約為傳統金屬導線的 1000 倍。未來於互補式金屬氧化物半導體(CMOS)製程繼續微縮，金屬連接線的線寬微縮達到一定程度時，即將面臨到電阻過高的問題，使得電路的操作延遲時間(RC time delay)上升，金屬性奈米碳管非常有潛力應用於半導體製程的金屬連接線上[18]。

1-2 奈米碳管之成長方式

從單層壁奈米碳管被發現以來，其相較於多層壁奈米碳管的優點是單層壁奈米碳管的性質有較大的或然率是呈現半導體性，有利於製作主動元件，故研究人員莫不致力於尋找更經濟(low cost)、更高純度(high purity)、更高品質(high quality)的方法來成長單層壁奈米碳管。目前主要用來生產奈米碳管的方式有三種：雷射熱熔法(Laser ablation)[19]、電弧放電法(Arc discharge)[20]、化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)[21]。

電弧放電法(如圖 1-6(a))其原理為在製程腔體(Chamber)中通入氦氣(He)，並且置入兩石墨電極，兩端施加電壓(20V~25V)，使石墨電極流過高電流(50A~120A)，氣化石墨電極，產生碳原子，使其自行排列產生奈米碳管。此法的優點為將催化劑(Catalyst)加入石墨電極中，可以生產出單層壁奈米碳管，缺點是成本高、產率較雷射熱熔法還低、所成長出的奈米碳管長度較短，無法符合半導體製程上大量生產的需求。

雷射熱熔法(如圖 1-6(b))其原理為在 1200°C 的製程溫度下，使用雷射光打在含有少量鎳(Ni)、鈷(Co)等磁性材料作為催化劑的石墨基板上，高能量的雷射光可以蒸鍍出基板的碳原子以及少量的催化劑，碳原子會自行排列產生奈米碳管。此法的優點是可以用來生產單層壁奈米碳管、高純度的奈米碳管(70~90%)以及直徑分布範圍較窄的奈米碳管，缺點是成本高、產

率(Throughput)低，無法符合半導體製程上大量生產的需求。

化學氣相沉積法(如圖 1-6(c))其原理為在製程腔體中通入碳源氣體(如甲烷、乙烯、乙炔)，使其在高溫(Thermal)或電漿(Plasma)的環境中分解，產生碳原子並且沉積在鍍有催化劑(如鐵、鈷、鎳)的基板上，排列產生奈米碳管。此法的優點是符合半導體製程上大量生產的需求，是商業化生產奈米碳管的途徑，且其所成長出的奈米碳管長度可達數十微米以上，更可以透過對基板催化劑的定位(Placement)，來定位成長奈米碳管[22]，這是前述兩種方法所無法達到的製程需求。另外近期也有研究人員使用此法，外加電場或使用石英基板來達到定向(Alignment)成長奈米碳管[23][24][25]。

未來在研究奈米碳管成長方面，潮流傾向於控制奈米碳管直徑範圍[26]、純度更高的單層壁奈米碳管、長度更長的奈米碳管[27]、成長密度更高的平行(Parallel)奈米碳管[22]，才有更大的潛力應用於未來的電子元件市場。

1-3 半導體性奈米碳管在電晶體上之應用

1-3.1 奈米碳管電晶體之起源

西元 1998 年時，IBM 的研究團隊證實了使用具有半導體性質的奈米碳管來當作電晶體通道(Channel)的可能性，製作出了全世界第一顆背閘極奈米碳管電晶體(Back-gated CNTFETs)(如圖 1-7)[28][29]，由於其優異的直流電性表現，更被認為具有在將來取代金屬氧化物半導體場效電晶體(MOS-FET)的潛力。時至今日，奈米碳管電晶體所使用的製程方式、結構設計、閘極介電質材料的選擇及沉積方式[30][31]、源極/汲極(Source/Drain)金屬電極的選擇[32][33]，都有大量的研究成果發表於世。

1-3.2 背閘極奈米碳管電晶體之製程及導通操作方式的優劣點

對於奈米碳管電晶體的結構來說，由最早期的背閘極結構開始說明(如圖 1-7)[32]，其優點為製程方式最簡單。背閘極是以晶圓作為背閘極，其上以熱氧化法成長背閘極介電層，再以磁性催化劑定位成長奈米碳管或是以光阻塗佈機旋塗上奈米碳管，最後再使用光阻掀離法(PR Lift-off)製程完成源極/汲極的金屬電極。

根據本實驗室李宜澤學長論文所提出的數個直接證據及文獻上的研究發展說明了奈米碳管電晶體可視為一種蕭基位障(Schottky barrier)主導的元件[34][35][36]，其蕭基位障成因與傳統矽通道的蕭基位障元件相同，來源為半導體性奈米碳管與源極/汲極金屬電極接觸後，達到熱平衡時，由於半導體性奈米碳管與源極/汲極金屬的費米能階(Fermi-level)須一致，故對存在於源極/汲極金屬中的自由電子、自由電洞產生蕭基位障，使自由載子無法自由移動到半導體性奈米碳管上。對於自由電子而言，蕭基位障高度(Schottky barrier height)為熱平衡時，源極/汲極金屬的費米能階到半導體性奈米碳管的傳導帶之差；對於自由電洞而言，蕭基位障高度為熱平衡時，源極/汲極金屬的費米能階到半導體性奈米碳管的價帶之差，兩者之和為半導體性奈米碳管的能隙值(如圖 1-8)。

此類型元件的電性導通操作原理為利用背閘極電場來調變蕭基位障及半導體性奈米碳管通道上的能帶，進而影響蕭基位障的寬窄、通道中自由電子、自由電洞之濃度上升或下降，而源極/汲極金屬上的自由載子得以藉由熱助式穿隧效應(Fowler-Nordheim tunneling)穿過蕭基位障，而產生電子或電洞穿隧電流(如圖 1-9)，故具有蕭基位障的元件其電流傳輸成份屬於主要載子(Major carriers)所控制。且主要載子會隨著背閘極電場極性的正負來決定，當背閘極電場極性為正時，主要載子為電子；當背閘極電場極性為負時，主要載子為電洞，所以蕭基位障元件的傳導電流具有雙極性(ambipolar)特徵(如圖 1-10)[37]，此點對於開關功能的主動元件之需求來說，不是有利

的先天條件，故研究人員莫不致力於將雙極性的奈米碳管電晶體轉變為單極性(Unipolar)的奈米碳管電晶體[37]，其改善方法將在 1-3.5 節及 1-4 節中有詳細說明。

總言之，背閘極所扮演的角色是調變蕭基位障來達到控制奈米碳管電晶體開關的效果，但也由於蕭基位障寬窄的調變與背閘極電場大小間之關係是屬於自然指數(Natural Exponential)對數(Logarithm)的關係，在次臨界電壓(sub-threshold voltage)前，背閘極電場對於汲極電流的調變力很差，所以背閘極奈米碳管電晶體的最大缺點是無法使電晶體的次臨界斜率(Subthreshold swing)降低，離 MOSFET 常溫極限 60(mV/dec)仍有一大段的距離[38]。另一重大缺點是以晶圓來當作背閘極，無法控制單一顆的奈米碳管電晶體。

1-3.3 上閘極奈米碳管電晶體之製程及導通操作方式

為了改善背閘極奈米碳管電晶體的缺點，研究單位陸續提出上閘極(Top-gated)奈米碳管電晶體的想法(如圖 1-11)[39]。操作原理與背閘極奈米碳管電晶體相同，上閘極通常會和源極/汲極只有些許小於 100 奈米的重疊(overlap)，可以降低上閘極和源極/汲極的寄生電容，加快元件速度又可以兼顧源極/汲極端蕭基位障的調變。如此可以改善背閘極無法個別控制單一奈米碳管電晶體的缺點，但由於蕭基位障仍存在於源極/汲極端，故其缺點仍是次臨界斜率無法有效的降低。

另一要點是上閘極介電層的選擇要特別注意，由於無法使用熱氧化的方式成長上閘極介電層，必須透過電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)、濺鍍(Sputter)、電子槍蒸鍍系統(E-gun)，或原子層沈積(ALD)等方式來沉積上閘極介電層，須注意是否有上閘極漏電過大、沉積方式是否會傷害奈米碳管及沉積方式對於奈米碳管的階梯覆蓋(Step coverage)等問題。在文獻中，上閘極介電層大多以原子層沈積的方式製作[22][31]，一方面提升上閘極介電

層的品质，避免採用 PECVD 製程時，上閘極介電層中大量電荷的累積，影響直流電性，且又可以兼顧上閘極介電層之介電常數(Dielectric constant)、維持奈米碳管品質，在低漏電的需求下，沉積厚度較薄之上閘極介電層，改善奈米碳管電晶體的次臨界斜率。但由於半導體性奈米碳管直徑約為 1nm 至 2nm，其結構表面的曲率非常大，故採用此製程沉積厚度較薄的上閘極介電層時，需注意階梯覆蓋的問題，以免上閘極漏電流過大，而此漏電流問題也可透過對於奈米碳管進行特殊的化學處理而改善其沉積的覆蓋能力[22]，得到等效二氧化矽厚度(Effective oxide thickness, EOT)超薄之上閘極介電層。

1-3.4 上閘極奈米碳管電晶體之製程缺點

上閘極奈米碳管電晶體的另一重大缺點是來自於當上閘極需要和源極、汲極有重疊區域來調變半導體性奈米碳管和源極、汲極金屬接觸所產生的蕭基位障時，由於為了使源極/汲極金屬包覆住奈米碳管以降低接觸阻抗，在以不傷害奈米碳管為前提下，必須避免奈米碳管裸露於電漿中的離子轟擊(Ion bombardment)下，所以源極/汲極的製作方式就無法使用金屬乾蝕法完成，故源極/汲極必定採用光阻掀離法製作，這將使得源極/汲極金屬線邊緣有殘留之金屬尖端凸起(Sharp edge)(如圖 1-12)，此金屬尖端凸起生成原因將在 2-2.1 節中詳述。而此金屬尖端凸起將會嚴重影響後續上閘極介電層沉積的均勻性，致使金屬尖端凸起上方的上閘極介電層厚度沉積較薄(如圖 1-12)，又尖端凸起有電場集中效應產生，所以此金屬尖端凸起上方的上閘極介電層在奈米碳管電晶體操作時，有上閘極漏電偏大的問題，影響奈米碳管電晶體的電壓操作區間。

對於上閘極奈米碳管電晶體來說，在旋塗奈米碳管時，由於晶圓表面較為平坦，較無明顯的結構高低差，使用配製濃度較低的奈米碳管溶液時，奈米碳管成功地跨接到源極/汲極的或然率將會大為降低，唯有增加奈米碳

管溶液的濃度來提高此或然率，然而較高的奈米碳管溶液濃度，在使用超音波震盪器來分離奈米碳管束(CNTs bundle)時，將會較難成功地分離奈米碳管束成為分散的單一根奈米碳管，上述之現象將在 2-3.3 節中詳細探討，此奈米碳管束散佈在電晶體的通道上將不易獲得單一根半導體性奈米碳管電晶體其原始特性(Intrinsic performance)，對於此方面之研究來說，這並不是樂見的情況。

1-3.5 雙閘極奈米碳管電晶體之製程及導通操作方式的優劣點

要達到降低次臨界斜率的唯一方法是使電晶體的開關控制由蕭基位障的主導轉變為奈米碳管本身通道能帶圖的調變(Bulk switching)，因此 IBM 公司提出了雙閘極(Dual-gated)奈米碳管電晶體(如圖 1-13)[38][40][41]，其結構是下閘極和源極/汲極沒有重疊，而蕭基位障的調變仍需藉由背閘極(晶圓)以電性摻雜(Electrical doping)的方式完成，可控制進入通道的自由載子為電子或電洞，而下閘極用來控制電晶體的開關、屏蔽背閘極的電場(如圖 1-14)[40]，優點為可使奈米碳管電晶體的電性由雙極性轉變為單極性，且此奈米碳管電晶體開關的控制方式，將使得下閘極的電場大小與半導體性奈米碳管通道上的能帶圖調變值為線性關係，所以在次臨界電壓前，下閘極電場對於汲極電流的調變力很強，可以有效的降低次臨界斜率，若採用 EOT 值很低的下閘極介電層，其次臨界斜率可趨近於 MOSFET 常溫極限的 60(mV/dec)[38]。

雙閘極奈米碳管電晶體的缺點是背閘極仍然需加偏壓，使得閘極和源極/汲極間的寄生電容上升，後來提出使用化學摻雜(Chemical doping)的方法取代掉電性摻雜，透過使用特殊的化學藥劑來摻雜奈米碳管，改變自由載子(如電洞或電子)在通道上的濃度，來達到調變蕭基位障的效果[42][43]，缺點是摻雜在奈米碳管上的化學藥劑濃度會隨時間的遞增而衰減，必須覆蓋一層阻擋層於元件上防止化學藥劑的去吸附效應。

1-3.6 雙閘極奈米碳管電晶體之能帶間穿隧效應

對於 P-type 雙閘極奈米碳管電晶體來說，若汲極端施加一小負電壓、源極端接地，當施加小正電壓於下閘極上時，可有效地利用奈米碳管通道上之能帶圖調變來阻擋由源極端入射之電洞載子，使 P-type 雙閘極奈米碳管電晶體呈現關閉之狀態(如圖 1-14)。但當下閘極施加至大正電壓時，又施加極性與下閘極相反的大負電壓於背閘極(晶圓)上，此時，在下閘極與背閘極接面的半導體性奈米碳管能帶圖將受到劇烈的拉伸電場作用而趨近於垂直狀態，而由源極端所入射的高能量電洞在此劇烈彎曲之能帶區域將受到大電場的加速，有機會藉由能帶間穿隧(Band-to-Band tunneling)效應使原本關閉的奈米碳管電晶體又有電流通(如圖 1-15)。由於能帶間穿隧效應的次臨界斜率有機會在常溫下突破 MOSFET 之 60 (mV/dec)限制，且此效應不受溫度變化而影響其次臨界斜率，故有文獻在更改元件設計後，將導通原理由熱游離(Thermionic emission)轉變為能帶間穿隧，故此效應可以被善加利用成為具有超低次臨界斜率(<60 (mV/dec))的單極性奈米碳管電晶體[22]。

能帶間穿隧效應發生的或然率與半導體性奈米碳管之能隙、短閘極電場、通道上的散射(Scattering)效應、傳輸載子於半導體性奈米碳管上的等效質量(Effective mass, m^*)有關。要提升能帶間穿隧效應的或然率，需採用直徑較小的半導體性奈米碳管才有較大的能隙、施加較大的短閘極電場、減低通道上的散射效應、傳輸載子等效質量較小的奈米材料。而對於半導體性奈米碳管來說，自由載子於其上之平均自由路徑(Mean free path, MFP)在常溫下可達數百奈米至數微米，故自由載子在其上傳輸時可保有較高的動能，較不受聲子(Phonon)散射效應的影響，且其傳輸電子的等效質量為 $0.06m_0$ ，其中 $m_0 = 9.1E-31$ (Kg)為電子的實際質量，且其三維能量-動量關係圖具有導帶與價帶的對稱性，故傳輸電子的等效質量等於傳輸電洞的等效質量，又半導體性奈米碳管屬直接能隙，所以對於使用能帶間穿隧效應的

元件來說，奈米碳管是很適合的奈米材料，可以有效地發揮其本身的優點。

1-4 金屬功函數對於奈米碳管電晶體極性之影響

1-4.1 高功函數金屬

將具有雙極性特徵的奈米碳管電晶體轉變為單極性 P-type 或 N-type 奈米碳管電晶體的其一方法為利用源極/汲極的金屬功函數(Work function)大小來控制。一般來說，對於直徑為 1.4nm 的未摻雜(Intrinsic)單層壁奈米碳管來說，其能隙約為 0.6eV[44]，且其功函數約為 4.73eV[45]，若使用高功函數(>5eV)的源極/汲極金屬與半導體性奈米碳管接觸將使其費米能階接近於半導體性奈米碳管的價帶，對電洞來說，將有較低的蕭基位障；對電子來說，將有較高的蕭基位障，故可以壓抑住閘極極性為正時的電子電流，而閘極極性為負時，產生較大的電洞電流，製作出 P-type 的奈米碳管電晶體，此類金屬包含鎳(5.22eV)、鉑(5.7eV)、鈮(5.1eV)，而高功函數金屬的優點為不易與氧產生反應，可長時間維持較低的接觸阻抗。

1-4.2 低功函數金屬

若使用低功函數(<4eV)的源極/汲極金屬與半導體性奈米碳管接觸將使其費米能階接近於半導體性奈米碳管的導帶，對電子來說，將有較低的蕭基位障；對電洞來說，將有較高的蕭基位障，故可以壓抑住閘極極性為負時的電洞電流，而閘極極性為正時，產生較大的電子電流，製作出 N-type 的奈米碳管電晶體[46]，此類金屬包含鈣(2.87eV)，但須注意的是低功函數金屬本身活性很大，易與氧產生反應，致使奈米碳管與金屬間之接觸阻抗上升，甚至呈現開路的電性，故採用此法製作 N-type 奈米碳管電晶體時，在製作完源極/汲極後，需置於真空量測系統中量測，以防其氧化改變電性。一般來說，金屬功函數位於 4eV 至 5eV 間，所製作出的奈米碳管電晶體將

較偏向呈現雙極性特性，此類金屬包含鈦(4.33eV)。

1-5 電子束照射對於奈米碳管電晶體之影響

根據文獻上的研究顯示[47]，電子顯微鏡腔體中的加速電子撞擊到奈米碳管時，其兩者之間的交互作用將使奈米碳管產生電性及結構上的破壞，雖然目前關於此破壞產生的原因尚無定論，但在文獻中，奈米碳管在加速電子短時間照射後，其照射前後的拉曼光譜分析及前後的奈米碳管電晶體直流分析，證實其電性及結構均有明顯呈現衰退的趨勢(如圖 1-16)[47]。由於線上電子顯微鏡屬於低電子加速電壓的系統，而此種破壞在低電子加速電壓相較於高電子加速電壓更為劇烈[48]，所以為了避免此種破壞對於奈米碳管電晶體電性的影響，故本論文將捨棄使用線上電子顯微鏡來搜尋、紀錄奈米碳管成功跨接過源極/汲極的元件，以避免電子束照射(Electron irradiation)對奈米碳管電晶體的直流電性產生任何影響。

1-6 電漿製程對於奈米碳管之影響

根據本實驗室學長對於奈米碳管電晶體的研究經驗，發現對於上閘極結構之奈米碳管電晶體來說(如圖 1-11)，若其上閘極介電層的沉積方式採用電漿輔助化學氣相沉積來製作，由於此製程步驟之前，奈米碳管已經先被旋塗於晶圓表面上，這將使得奈米碳管在元件製作過程中經過電漿的環境，而最終的直流電性量測結果均呈現良率不佳的現象。3-7 節將透過實際的元件製作及直流電性量測來驗證電漿製程對於奈米碳管的影響。

另外在西元 2006 年 11 月的科學(Science)期刊上，美國史丹佛大學(Stanford)的戴宏傑(Hongjie Dai)教授及其奈米碳管研究群發表了利用遙控式電漿(Remote plasma)對於奈米碳管進行選擇性蝕刻(Selective etching)製程[49]，在製程的腔體中通入甲烷(CH_4)氣體，精確地控制製程時間及氣體流

量是其中非常重要的環節所在。由於奈米碳管的直徑大小可決定其表面之碳原子鍵結間之應變鍵結能(Strained bonding energy)，故直徑愈小、側壁曲率愈大的奈米碳管含有較高之應變鍵結能，愈易與氫(H)的自由基(Radicals)產生反應，且經由理論計算可得在同樣直徑大小下，半導體性奈米碳管的生成能(Formation energy)小於金屬性奈米碳管的生成能，所以在 1.4nm 至 2nm 的直徑區間中，成功地利用碳氫化(Hydrocarbonation)反應的原理選擇性地蝕刻掉奈米碳管電晶體通道上的金屬性奈米碳管而不傷害半導體性奈米碳管，提升奈米碳管電晶體的電流開關比(On-off ratio)(如圖 1-17)[49]，進一步證實了可以採用含氫的氣體在電漿的環境中分解所產生的活性產物破壞掉部分奈米碳管的結構。

1-7 共價性鍵結對於奈米碳管之影響

根據西元 2006 年 IBM 研究員 P. Avouris 所領導的奈米碳管研究群發表於 Nano Letters 的文獻[50]，其利用奈米碳管與 aryldiazonium salts 在常溫下產生反應後[51]，將有機物之分子與奈米碳管的 π -bond 形成共價性(Covalently bond)鍵結，由 TEM 結果顯示，此種共價性鍵結並不會傷害奈米碳管本身的結構，將此種奈米碳管稱之為 Functionalized Carbon Nanotubes。由於奈米碳管直徑愈小時，本身碳原子鍵結間的應變能愈大，故奈米碳管本身的內能(Potential energy)愈高，此時愈易發生共價性鍵結，所以此種共價性鍵結產生之難易度與奈米碳管之直徑、奈米碳管溶液之溫度有關。採用旋塗法將特定 Functionalized Carbon Nanotubes 旋塗於晶圓表面時，其優點為易與金屬氧化物(如 Al_2O_3)的介電層產生很強的吸附性質，且不易與氧化矽的介電層產生吸附作用，故只需在晶圓表面上定義出金屬氧化物的區域，就可區域性地控制奈米碳管於晶圓上的位置。缺點為吸附物分子於奈米碳管上的共價性鍵結會造成奈米碳管電晶體導通時之自由載

子在通道上受到較大的散射效應，使得自由載子的遷移率下降、導通電流下降、次臨界斜率上升。改善方法為將元件經過高溫退火製程後，經由 TEM 照片顯示，可完全去除奈米碳管上的吸附物質(如圖 1-18)[50]，回復其原有的直流電性，另一方面，對於非共價性鍵結來說，其並不會有破壞電性的現象產生。

由於本論文所採用的奈米碳管溶液中之二甲基甲醯胺(DMF)碳氫有機物可能與奈米碳管產生共價性鍵結、吸附或覆蓋於奈米碳管上，故必須透過高溫退火製程將此碳氫有機吸附物從奈米碳管上去除，回復奈米碳管電晶體之直流電性。4-1 節將透過高解析度穿透式電子顯微鏡分析，以確認本論文所採用的奈米碳管上是否有碳氫有機物的存在。

1-8 奈米碳管與金屬之接觸阻抗

半導體產業在莫爾定律(Moore's Law)的推展下，元件製程的微縮技術仍然持續地行進中，在互補金屬氧化物半導體(CMOS)的微縮達到物理極限前，研究學者開始尋找新穎的奈米材料來製作主動開關元件，尋求其取代傳統矽元件的可能性。而其中的奈米材料包含奈米線(Nanowire)、奈米碳管等一維奈米結構，由於一維奈米結構具有較低的維度，所以自由載子於其上傳輸時，自由載子所受到的散射效應較低、平均自由路徑較長，故可改善自由載子傳輸的特性，達到近似於彈道傳輸(Ballistic transport)的行為 [12]。

採用一維奈米材料來製作主動元件時，其無法避免與三維結構的外部連接線相接，對於趨近彈道傳輸的導體來說，其與外部三維結構金屬電極接觸面間所產生的接觸阻抗將主導元件之電性表現，對於此種一維半導體性材料與三維金屬性電極間的接觸面性質來說，其複雜度將高於傳統半導體與金屬接觸(Semiconductor/metal contact)之性質。

1-8.1 金屬氧化物生成熱對於接觸阻抗之影響

根據本實驗室翁堅立學長、張志廉學長的論文[52][53][54]，其採用四端點量測法粹取出奈米碳管與金屬電極間的接觸阻抗值，研究發現，奈米碳管與金屬間的接觸阻抗值與金屬電極的氧化物生成熱有關，愈易與氧鍵結形成金屬氧化物的活性金屬，如鋁(Al)、鈦(Ti)，在奈米碳管與金屬的接觸面將有絕緣層產生，嚴重地影響自由載子的傳輸行為，使其與奈米碳管間的接觸阻抗愈高。採用活性較低、不易與氧產生鍵結的金屬來作為奈米碳管電晶體的源極/汲極可以有效地降低接觸阻抗，提升奈米碳管電晶體的性能，此類活性較低的高功函數金屬包含鉑(Pt)、鈀(Pd)、金(Au)。

1-8.2 金屬碳化物生成熱對於接觸阻抗之影響

另一方面，對於較易與碳產生鍵結的金屬來說，採用高溫退火使金屬與奈米碳管間產生金屬碳化物(Metallic carbide)，也可有效地降低接觸阻抗，其原理類似傳統矽元件的源極、汲極金屬矽化物(Metallic silicide)製程。此類可與碳鍵結產生金屬碳化物的金屬中，較具代表性為鈦。鈦原子與碳原子形成金屬碳化物的生成熱為-54 Kcal/mole，且由於奈米碳管結構本身的高曲率碳原子鍵結將提升其表面位能，使碳原子更易傾向與鈦原子間產生共價性鍵結作用[55][56]。但由於鈦本身的活性易與氧形成 TiO 之鍵結，透過攝氏 800 度、時間為 30 秒的快速退火熱製程(RTA)後，可破壞原有的 TiO 鍵結所產生的氧化層位障，使鈦與奈米碳管形成 TiC 之鍵結，且此 TiC 鍵結呈現針狀(Needlelike)[57]。當鈦與半導體性奈米碳管接觸來製作奈米碳管電晶體時，經過 RTA 製程產生針狀之 TiC 時，可加強其閘極電場效應，使閘極電場更易於調變接觸面之蕭基位障，故雖有蕭基位障的存在，但自由載子卻易於穿隧蕭基位障產生穿隧電流。當鈦與金屬性奈米碳管接觸時，由 RTA 前的電流(I_D)與電壓(V_D)關係圖，可發現其曲線不為直線，故其接觸

面間存在 TiO 的氧化層位障，但在經過 RTA 後，其曲線呈現直線關係，更可判斷在經由 RTA 製程後，可破壞原先之 TiO 鍵結，使鈦與金屬性奈米碳管間之接觸屬於歐姆接觸(Ohmic contact)[53][58]。

1-9 論文架構

本論文主要目的是設計並製作區域性背閘極(Local bottom-gated)結構的奈米碳管電晶體，其又可區分為長閘極式 P-type CNTFETs 及短閘極式 P-type CNTFETs，透過直流電性的量測，進一步的改善製程材料、製程參數來達到高性能(High performance)奈米碳管電晶體的要求，並加以分析其直流電性。

第二章中將會說明區域性背閘極奈米碳管電晶體的製程結構設計、光罩佈局、製程材料、製程步驟。另外說明區域性背閘極的製程方式及奈米碳管溶液的配製法則。

第三章中將會對所使用的奈米碳管進行材料分析，其中包含拉曼光譜分析及掃描探針顯微鏡(SPM)分析。並探討區域性背閘極奈米碳管電晶體於不同製程參數、不同製程材料及不同溫度下的直流電性變異；電性應力法(Electrical stress)燒除金屬性奈米碳管的方法；電漿製程對於奈米碳管電晶體直流電性所產生之影響；X 光繞射法(XRD)對於鈀(Pd)源極/汲極之晶相分析。

第四章中則是檢驗焦耳熱(Joule heating)、真空高溫退火效應對於奈米碳管電晶體直流電性、奈米碳管與金屬間之接觸阻抗的影響，其中的實驗變因包含鈀(Pd)、鎳(Ni)、鉻(Cr)分別作為源極/汲極金屬，並探討不同金屬與奈米碳管間的黏著(sticking)與濕潤(wetting)作用力之強度。另外採用高解析度穿透式電子顯微鏡分析奈米碳管上是否有碳氫有機吸附物之存在。

第五章為結論歸納並且對未來之研究工作給予建議。

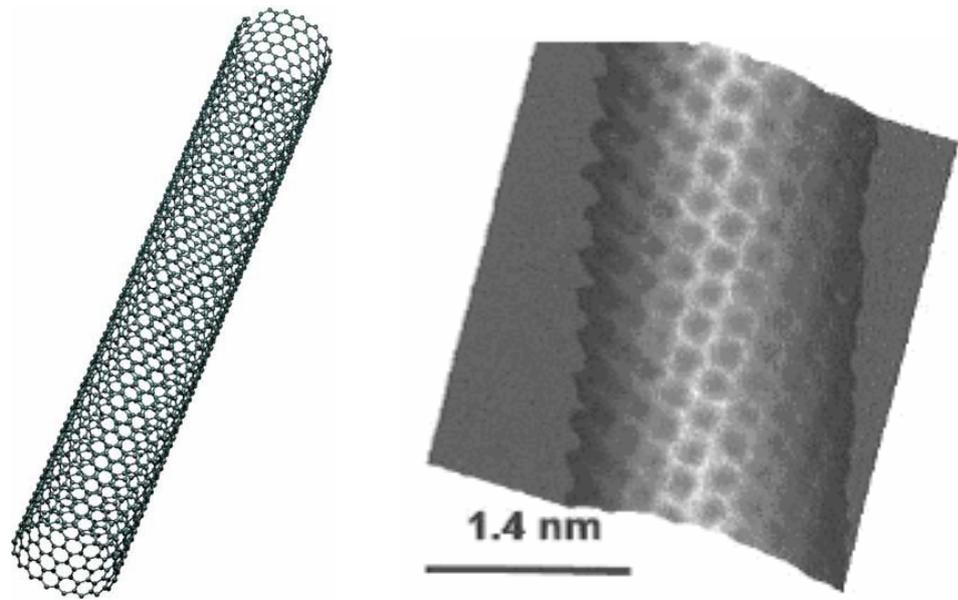


圖 1-1 上圖左為單層壁奈米碳管的示意圖；上圖右為利用具有原子級解析度的掃描穿隧顯微鏡(STM)所攝得的單層壁奈米碳管影像[12]。

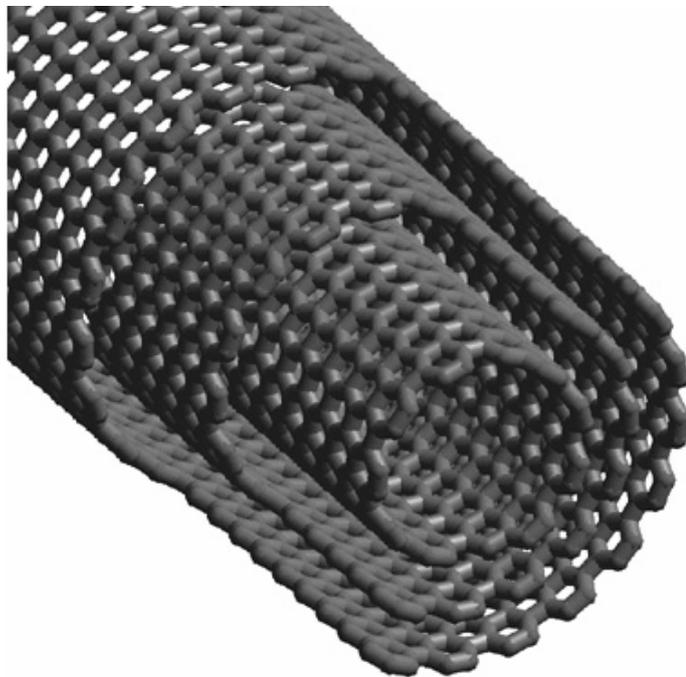


圖 1-2 多層壁奈米碳管之示意圖。

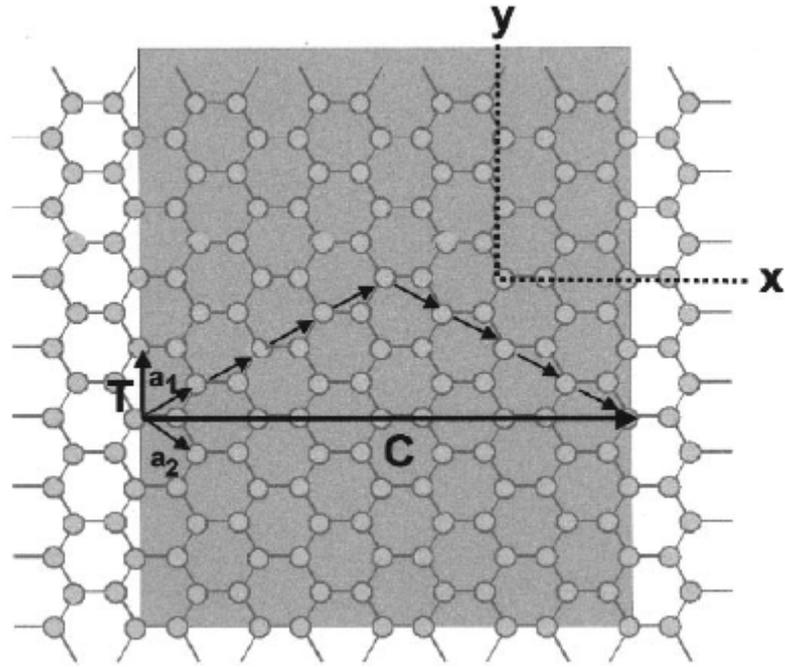


圖 1-3 定義奈米碳管的特徵向量 $C=na_1+ma_2=(n,m)$ [12]。

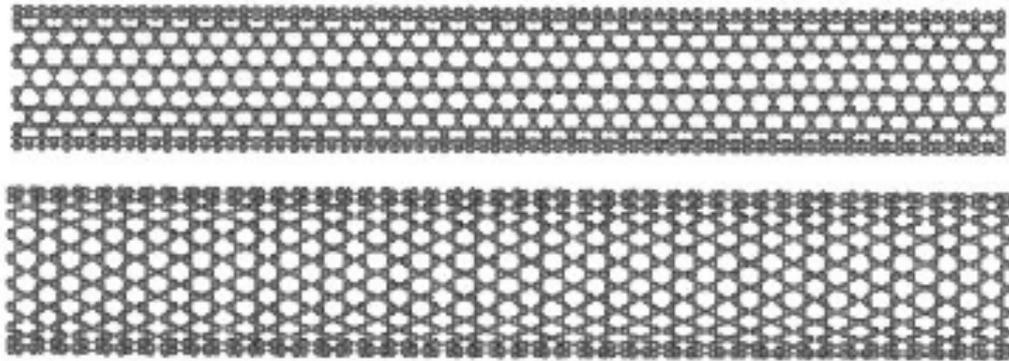


圖 1-4 上圖上為 $(n,m) = (10\ 10)$ 的 Armchair 單層壁奈米碳管，上圖下為 $(n,m) = (20\ 0)$ 的 Zigzag 單層壁奈米碳管[12]。

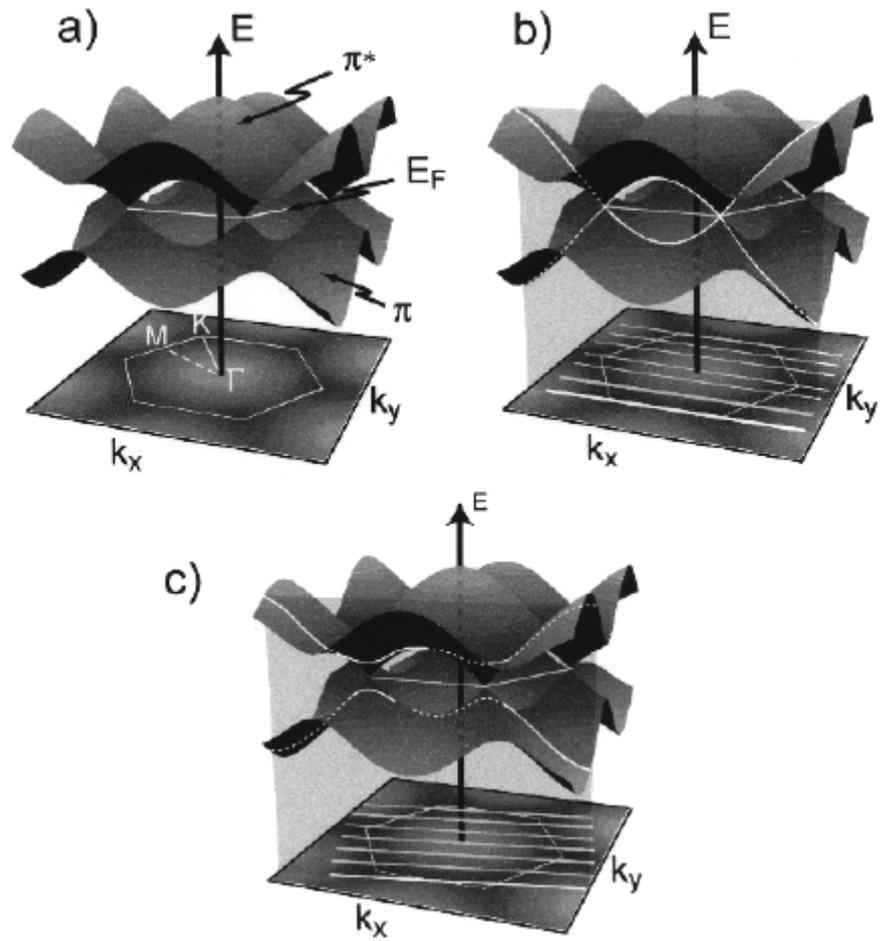


圖 1-5 奈米碳管的能量-動量關係圖。(a)三維示意圖；(b)金屬性奈米碳管二維示意圖；(c)半導體性奈米碳管二維示意圖[12]。

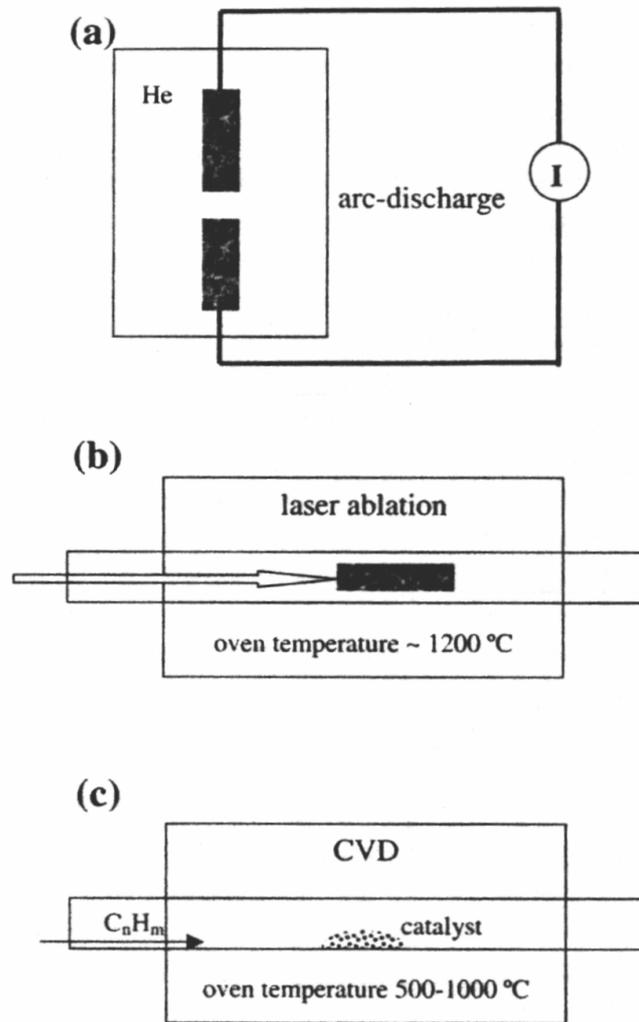


圖 1-6 奈米碳管成長法的示意圖。(a)電弧放電法；(b)雷射熱熔法；(c)化學氣相沉積法。

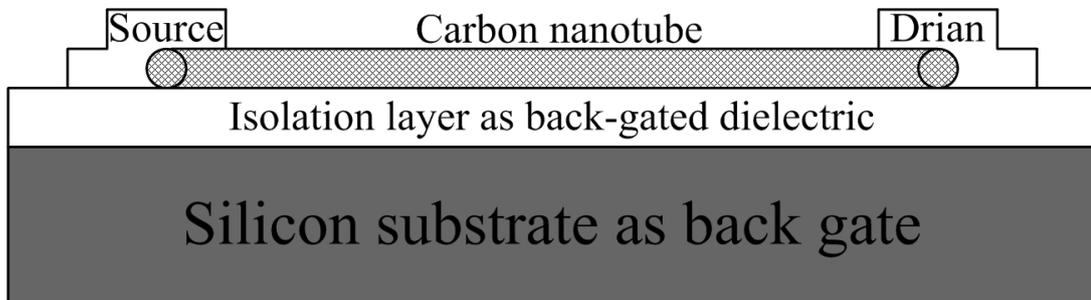


圖 1-7 背閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。

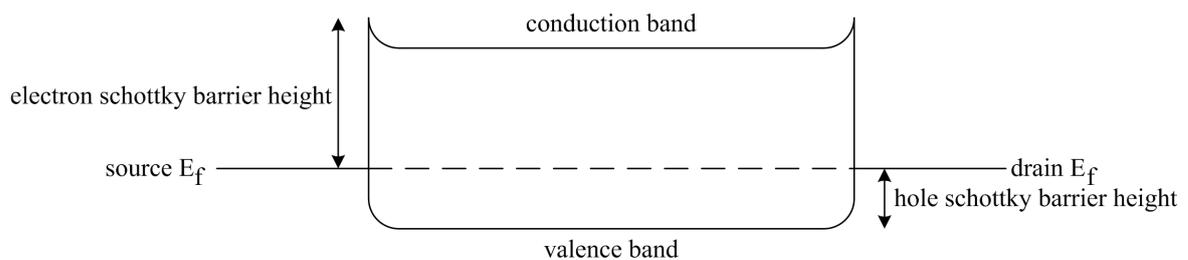


圖 1-8 假定奈米碳管吸附氧氣後呈現 P-type，而上圖所示為 P-type 奈米碳管與源極/汲極金屬接觸達到熱平衡時，其蕭基位障之能帶圖。

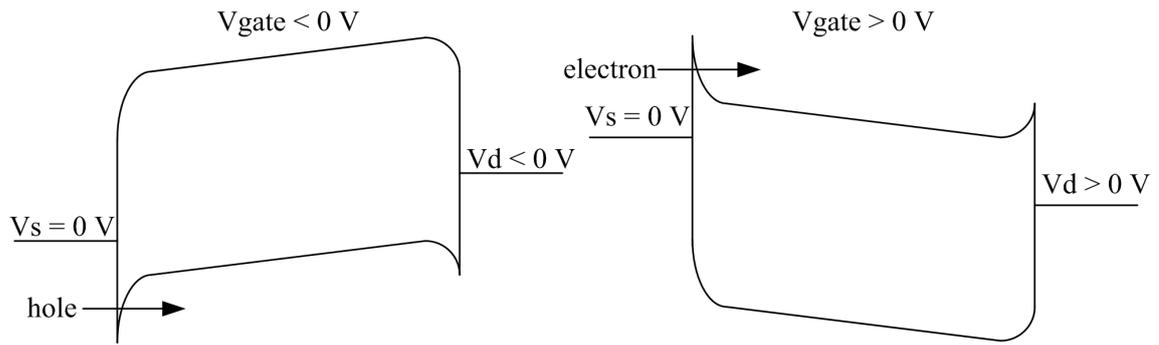


圖 1-9 自由載子穿隧蕭基位障產生電子或電洞的穿隧電流示意圖，當閘極施加負電壓時產生電洞電流；當閘極施加正電壓時產生電子電流。

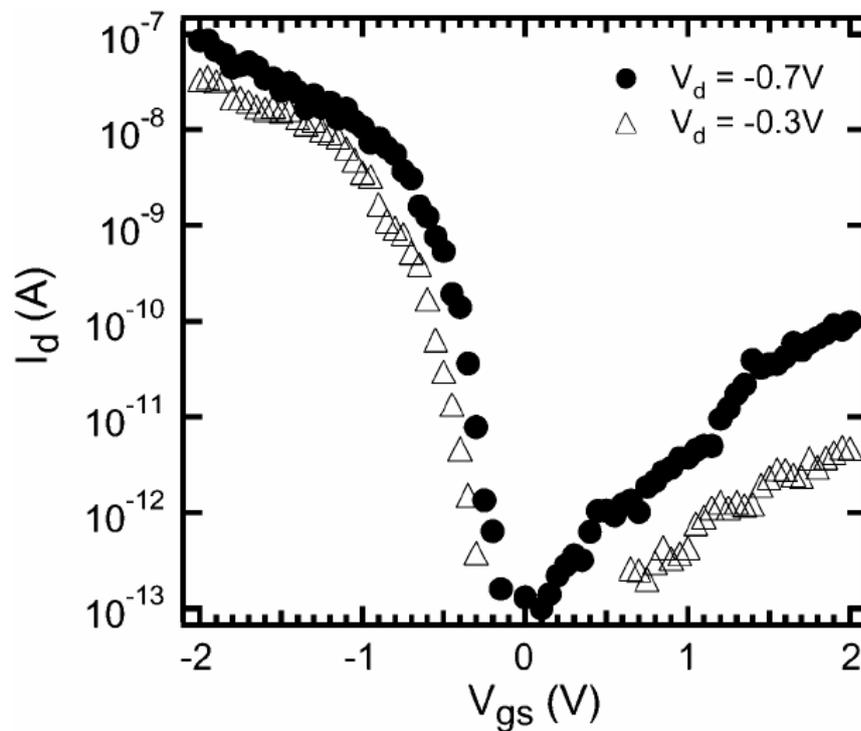


圖 1-10 雙極性奈米碳管電晶體之 I_D - V_G 特性圖[37]。

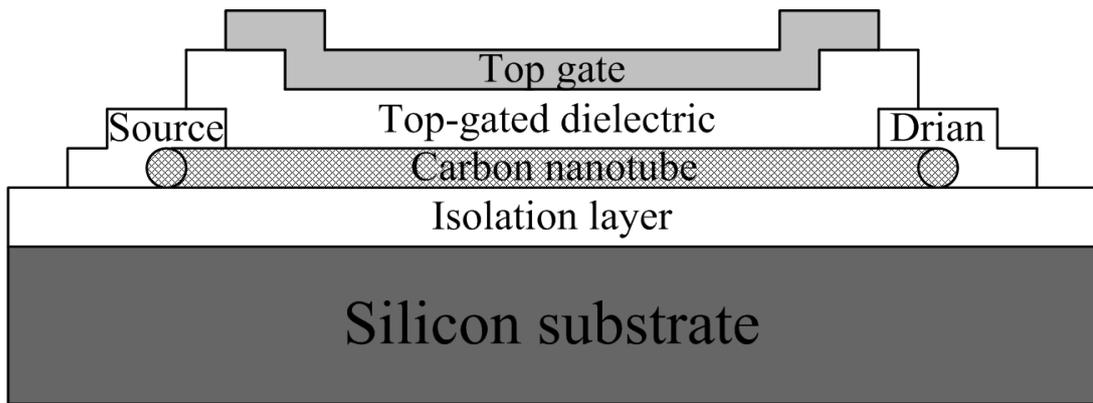


圖 1-11 上閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。

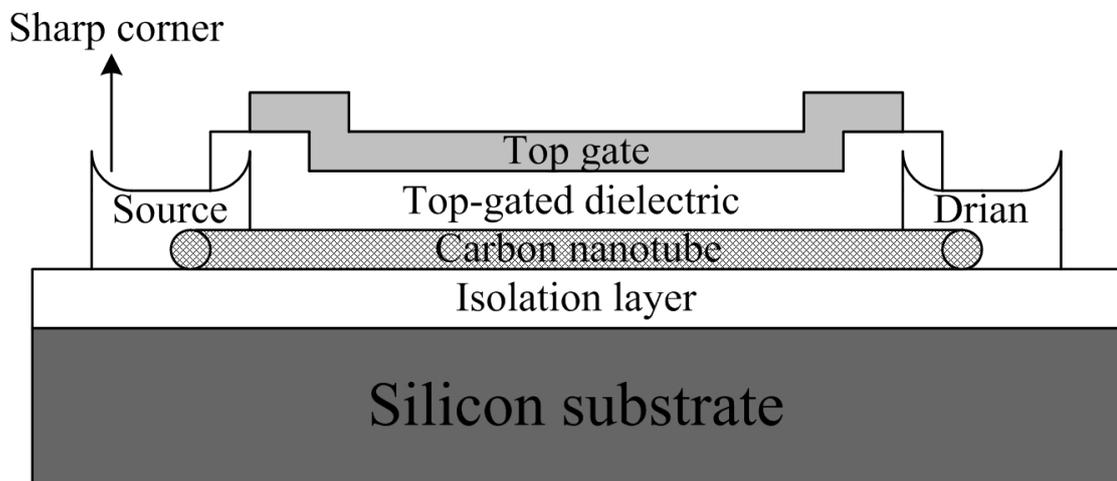


圖 1-12 源極/汲極採用光阻掀離法時，其邊緣所殘留的金屬尖端凸起示意圖。

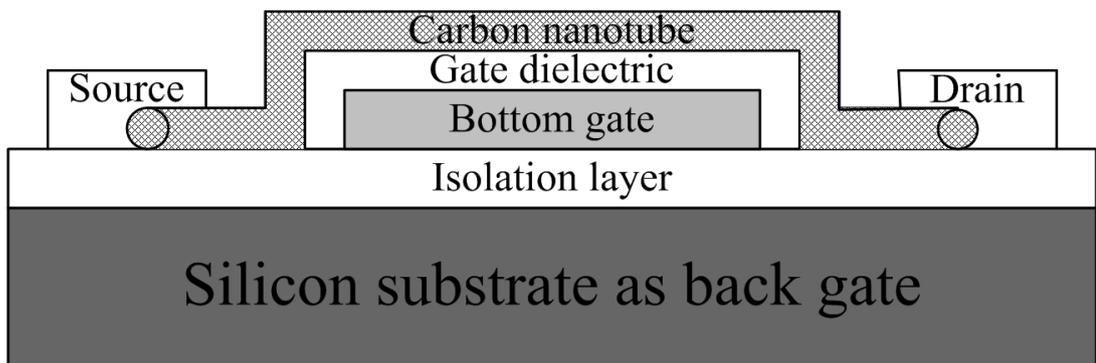


圖 1-13 雙閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。

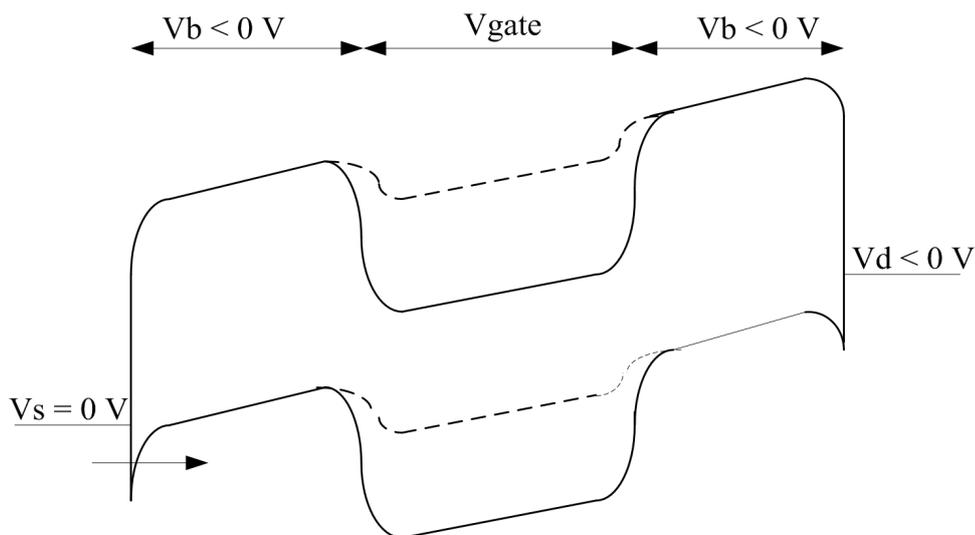


圖 1-14 P-type 雙閘極奈米碳管電晶體之能帶操作示意圖，當晶圓施以負閘極偏壓($V_b < 0\text{ V}$)時，藉由下閘極控制對於奈米碳管通道上的能帶調變可控制電晶體的開關效應，實線表關狀態、虛線表開狀態。

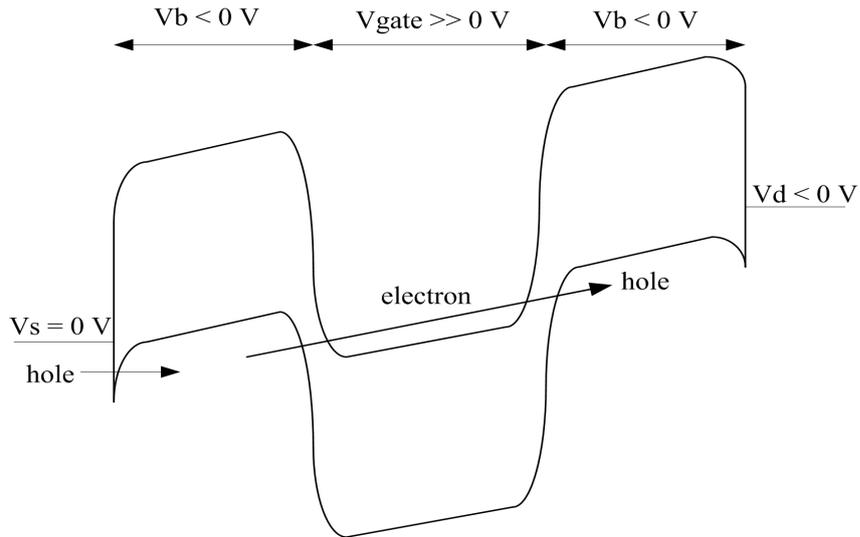


圖 1-15 P-type 雙閘極奈米碳管電晶體之能帶間穿隧效應示意圖。當下閘極施加至大正電壓時，又施加極性與下閘極相反的大負電壓於背閘極(晶圓)上，由源極入射的電洞有機會藉由能帶間穿隧效應到達汲極。

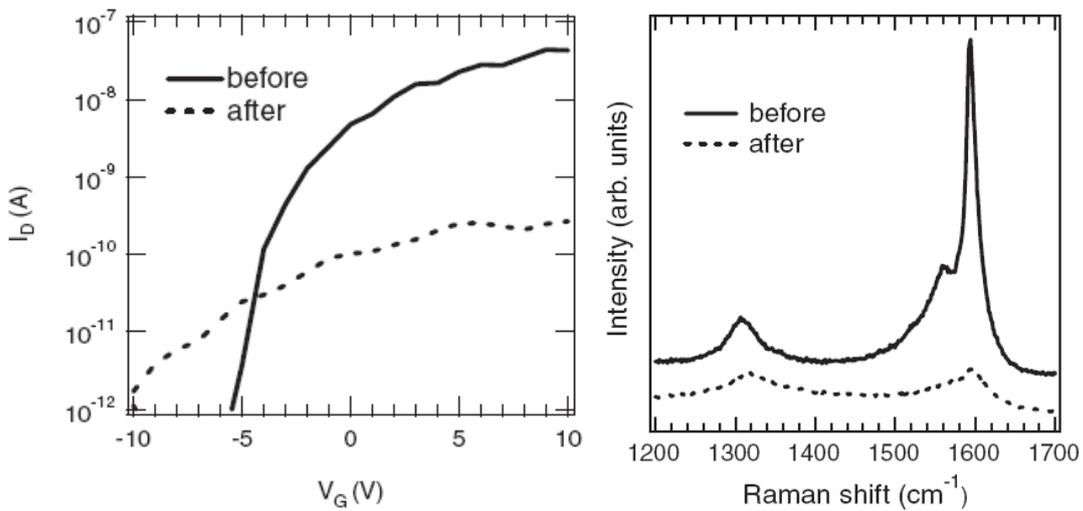


圖 1-16 奈米碳管電晶體經由電子束照射後，其 I_D - V_G 特性圖及拉曼光譜分析均顯示其性能有衰退的現象[47]。

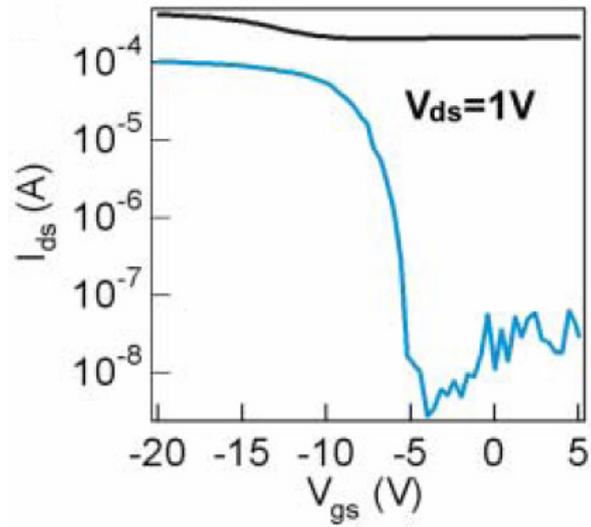


圖 1-17 透過電漿製程選擇性蝕刻金屬性奈米碳管，使奈米碳管電晶體的電流開關比由原先不到 10^1 改善到 10^4 [49]。

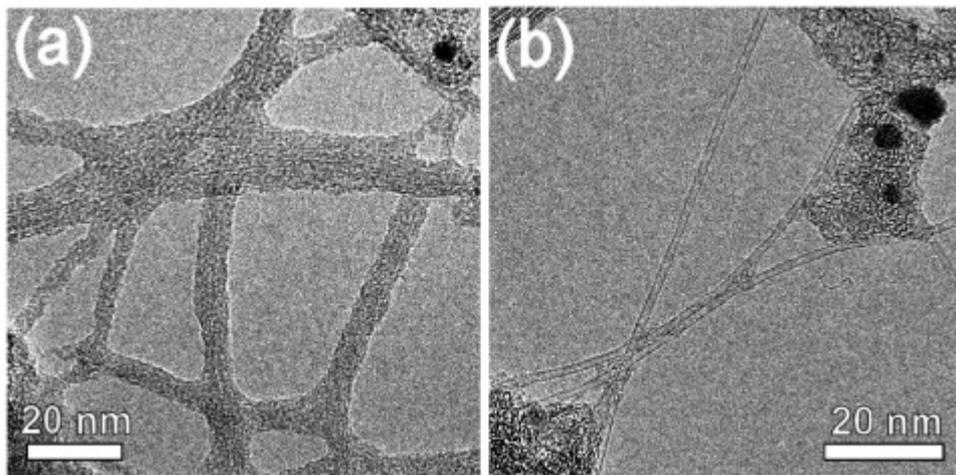


圖 1-18 (a)TEM 圖中為 functionalized CNTs，其管壁明顯有鍵結物產生；
(b)TEM 圖中可驗證經過高溫退火可去除此鍵結物[50]。

第二章

元件設計與製程步驟

本章中將詳細介紹區域性背閘極奈米碳管電晶體的製程結構設計根據、光罩佈局、製程材料的選擇、製程步驟的規劃。另外也將說明區域性背閘極的製程方式及奈米碳管溶液的配製法則。最後說明針對高性能奈米碳管電晶體的製程參數設計及本論文在電性量測及材料分析上的方法。

2-1 元件結構之設計根據

根據第一章中 1-3.4 節所述之上閘極奈米碳管電晶體製程結構的缺點，故在本論文中所製作之奈米碳管電晶體製程結構的設計上，吾人將原有的上閘極奈米碳管電晶體製程步驟進行前後置換的動作，其結構稱之為區域性背閘極(Local bottom-gated)奈米碳管電晶體，而其中又可區分為長閘極式(long-gated)區域性背閘極奈米碳管電晶體(如圖 2-1)，亦即下閘極和源極/汲極產生重疊區域，及短閘極式(short-gated)區域性背閘極奈米碳管電晶體(如圖 2-2)，亦即下閘極和源極/汲極無重疊區域。

此製程可簡述為在晶圓投片一開始的絕緣層成長完成後，隨即先製作下閘極電極以及下閘極介電層，使一開始晶圓表面先產生大約 70 奈米之下閘極/下閘極介電層的薄結構高低差，根據吾人實驗上的經驗來推論，可得此薄結構高低差的效應為在使用光阻塗佈機旋塗上奈米碳管時，奈米碳管受到晶圓在高速旋轉時的離心力作用而被迅速向晶圓邊緣甩開，此時晶圓表面的薄結構高低差可先阻擋少部份的奈米碳管往晶圓邊緣移動，而使少部份的奈米碳管停留於薄結構高低差的角落，直到晶圓表面的奈米碳管溶液被旋乾時，停留於薄結構高低差角落的少部份奈米碳管有機會被小區域

性的移動到下閘極/下閘極介電層上方，進而提升奈米碳管跨接到源極/汲極的或然率。對於厚結構高低差來說，其將在晶圓表面形成近似於高原結構，使奈米碳管無法跨越於其上，而使少部份奈米碳管一直停留於厚結構高低差的角落，而無法被小區域性的移動到下閘極/下閘極介電層上方，反而降低奈米碳管跨接到源極/汲極的或然率。

另一方面，由於要避免第一章中 1-6 節所述之電漿製程可能對於奈米碳管所產生的影響，故所設計的區域性背閘極奈米碳管電晶體製程結構也可讓奈米碳管在元件後續的製程中，若採用 PECVD 來製作下閘極介電層時，可避免奈米碳管直接近距離地暴露於電漿的環境中而有遭受結構上破壞的可能。

2-2 區域性背閘極之製程方式

2-2.1 區域性背閘極之金屬尖端凸起對於製程及電性上的影響

當下閘極金屬電極的製程方式採用光阻掀離法(PR lift-off)製作時，由於光阻經過曝光顯影後，光阻側壁不會是理想的垂直形狀，而是稍微略趨近於梯形(PR Taper)的形狀，且下閘極金屬在濺鍍(Sputter)時也會在光阻側壁沉積(如圖 2-3)，在使用丙酮(Acetone)震盪掀離光阻時，丙酮首先會攻擊金屬薄膜結構較脆弱的光阻側壁，再侵入被金屬薄膜覆蓋的光阻，將其掀離，留下金屬圖案。丙酮在溶解光阻時，會很迅速的金屬薄膜撕裂，致使留下的金屬圖案線寬邊緣會有掀離時所殘留的金屬尖端凸起(如圖 2-4)。由 SEM 俯視圖更顯示其呈現向外綻開的形狀(如圖 2-5(a)、2-5(b))。此金屬尖端凸起的高度和所沉積的金屬薄膜厚度、光阻厚度有關，當沉積的金屬薄膜、光阻愈厚時，此金屬尖端凸起的高度愈高且愈為明顯。此金屬尖端凸起可能會嚴重影響後續下閘極介電層沉積的均勻性，致使金屬尖端凸起上方的下閘極介電層厚度較薄，且金屬尖端凸起易導致下閘極電場效應集中，使此

金屬尖端凸起上方的下閘極介電層在奈米碳管電晶體操作時，有下閘極漏電偏大的問題，影響奈米碳管電晶體的偏壓操作範圍。

吾人實際採用光阻掀離法來製作下閘極之元件來驗證，其閘極、源極/汲極均採用 Pd 製作，下閘極介電層為 35nm 的 PECVD 氮化矽，其直流電性 I_D-V_G (如圖 2-6)特性圖可觀察出其具有雙極性(Ambipolar)導通電流的特徵，故可推論此半導體性奈米碳管與 Pd 之接觸屬蕭基接觸(Schottky contact)，而由 I_D-V_D (如圖 2-7)特性圖的低 V_D 區域不為線性，而較趨近於向上彎曲的曲線也可以判斷其為蕭基接觸。當此元件的下閘極偏壓至 4V 時，下閘極漏電流已超過 10^{-9} (A)，若要製作高電流開關比的奈米碳管電晶體，此為相當不利的因素。

另一方面，此金屬尖端凸起也會影響到旋塗奈米碳管到晶圓表面時，奈米碳管是否成功地落在下閘極上方，並且跨接到源極/汲極的或然率。根據吾人實驗上之經驗，此金屬尖端凸起將會大為地降低此或然率，致使區域性背閘極奈米碳管電晶體的良率大為降低。

2-2.2 區域性背閘極之製程優點

對於區域性背閘極奈米碳管電晶體來說，由於旋塗奈米碳管的步驟早於製作源極/汲極之製程，故源極/汲極金屬採用光阻掀離法製程時，其產生的金屬尖端凸起並不會影響奈米碳管跨接到源極/汲極的或然率，且此製程步驟將使源極/汲極包覆住奈米碳管，使其之間有較大的接觸面積，產生較好的接觸性質。反之，若將旋塗奈米碳管的製程步驟置於製作源極/汲極之後，將使奈米碳管在旋塗時受到源極/汲極的金屬尖端凸起所影響，降低奈米碳管跨接到源極/汲極的或然率，且由於其之間的接觸面積也比較小，將會產生較大的接觸阻抗，不利於元件性能的提升。

對於上閘極奈米碳管電晶體之上閘極介電層而言，若採用原子層沉積法(ALD)來製作上閘極介電層時，存在於晶圓表面之高曲率奈米碳管須經由

特殊的化學處理，才能使原子層沉積有較好的階梯覆蓋性；對於區域性背閘極電晶體之下閘極介電層而言，由於原子層沉積法來製作下閘極介電層之製程步驟早於奈米碳管溶液之旋塗，故無須對高曲率奈米碳管作特殊的化學處理，所以其無階梯覆蓋性的問題存在。

區域性背閘極電晶體的另一製程優勢是下閘極介電層可以利用氧氣電漿處理(Oxygen plasma treatment)下閘極來完成，這是上閘極奈米碳管電晶體所無法做到的，例如使用鋁(Al)、鈦(Ti)當作下閘極時，在氧氣電漿處理後，可以因此形成厚度較薄的氧化鋁(Al_2O_3)或氧化鈦(TiO_2)，提升下閘極介電層的介電常數，改善次臨界斜率[41]。

為了解決 2-2.1 節所述之下閘極掀離製程造成的金屬尖端凸起的問題，可將下閘極的製作方式由光阻掀離法改為蝕刻法，藉由金屬乾蝕刻，完成金屬下閘極的製作，完全去除金屬尖端凸起的問題，而此法也是本論文最終所採用的製程方法。

2-3 奈米碳管溶液之配製

2-3.1 奈米碳管黑色粉末的產品規格

本論文採用的市售奈米碳管為 Carbolex 公司所生產的 AP-grade(as-prepared)單層壁奈米碳管，由於此產品未經過化學純化處理，所以其奈米碳管品質較不會因受到化學純化處理過程而有所缺陷。根據廠商規格，奈米碳管的成長方式為電弧放電法，純度介於 50%至 70%之間、長度介於 2 至 5 微米、群聚成奈米碳管束時直徑約為 20 奈米、單一根奈米碳管的平均直徑約為 1.4 奈米，粉末中所含的催化劑為鎳(Ni)、鈮(Y)，其重量百分比為 35%，而其所含的半導體性奈米碳管之百分比為 66.7%、金屬性奈米碳管之百分比為 33.3%，其 SEM 分析圖如圖 2-8 所示。

2-3.2 奈米碳管溶液的配製方法

採用光阻塗佈機來旋塗奈米碳管至晶圓表面的製程方式，乃是利用購買市售的奈米碳管粉末，使用高精確度的秤重儀量取約 0.1 毫克至 1 毫克，並將其加入裝有 40 毫升二甲基甲醯胺(DMF)毒化物溶劑的化學藥品瓶中，再將化學藥品瓶放置於超音波震盪器中進行約 12 小時的連續震盪，將原本因凡得瓦力(Van der Waals force)而聚集成束的奈米碳管，經由長時間震盪而分離開來。

上述步驟的製程順序必須注意是將奈米碳管加入先行就裝有二甲基甲醯胺的化學藥品瓶中，而不是將奈米碳管先行置入化學藥品瓶中，再倒入二甲基甲醯胺來混合配製，其原因為由於二甲基甲醯胺溶劑本身具有溶解力極強、低揮發性的化學性質，故原先就存在於化學藥品瓶中的二甲基甲醯胺可以稍微區域性地分離後續加入的奈米碳管，縮短後續使用超音波震盪器來分離奈米碳管的製程時間，也可降低因長時間連續震盪奈米碳管時，其有可能對奈米碳管本身結構造成缺陷的風險性。反之，若上述的製程順序相反，奈米碳管仍會群聚於化學藥品瓶底部，並不會有區域性分離的現象產生，後續所需的震盪時間較長。

2-3.3 奈米碳管溶液的控制參數及其影響

對於採用旋塗法將奈米碳管置於晶圓表面的製程來說，奈米碳管溶液的配製參數顯得相當重要，其直接影響奈米碳管跨接到源極/汲極的或然率及在電晶體通道上的奈米碳管數目。其中的控制變因可分為奈米碳管溶液的濃度、晶圓表面結構的高低起伏、光阻塗佈機第一階段所設定的轉速及時間、光阻塗佈機第二階段所設定的轉速及時間、元件的通道寬度(Channel width)、塗佈次數、震盪時間，又以上述之前兩者最為重要。

根據實務經驗，奈米碳管的濃度若高至 0.0125(毫克/毫升)到 0.025(毫克/毫升)，縱使經過長時間震盪後，由於奈米碳管在溶液中的分佈已達過飽和

狀態，故溶液內部將存在過多的奈米碳管束且成糾結狀態，雖可有效提升奈米碳管跨接到源極/汲極的或然率，但其也嚴重影響了通道上之奈米碳管數量控制及電晶體的直流電性，故吾人將奈米碳管溶液的濃度由 0.025(毫克/毫升)降至 0.00625(毫克/毫升)作為實驗上所採用的奈米碳管溶液濃度。另一方面，根據 2-1 節中所述，對於區域性背閘極奈米碳管電晶體來說，其優點為晶圓表面之下閘極/下閘極介電層的薄結構高低差可以有效地捕捉旋塗時移動的奈米碳管，提高奈米碳管跨接到源極/汲極的或然率，此點可互補先前因降低奈米碳管溶液濃度所損失的或然率，所以此兩者間存在互助的關係。

光阻塗佈機所設定的第一階段製程，其目的為利用較低轉速將奈米碳管溶液均勻散佈於晶圓表面上，故此步驟較不產生任何決定性的影響；光阻塗佈機所設定的第二階段製程，其目的為利用較高轉速來迅速分散奈米碳管於晶圓上，並且乾糙晶圓表面，此步驟對於平坦的晶圓表面其奈米碳管跨接到源極/汲極的或然率將產生決定性的影響，不宜使用太高的轉速，但對於具有薄結構高低差的晶圓表面，轉速、時間對於此或然率所佔之重要性就大為降低了，所以將第二階段的轉速、時間設定為在較低轉速、較長時間下，可使晶圓表面旋乾即可。綜合以上原則，本論文採用的旋塗奈米碳管製程參數將詳述於 2-5 節中。

2-4 元件之光罩佈局

2-4.1 射頻量測佈局

近年來，由於奈米碳管電晶體的直流(DC)特性經過大幅改善後，研究人員開始將研究目標轉移到奈米碳管電晶體的射頻(RF, Radio Frequency)特性上，以粹取出奈米碳管電晶體的操作頻率及等效電路模型，因此本研究的目標除製作出高性能的奈米碳管電晶體外，第二階段也將進行奈米碳管

電晶體的射頻特性分析，故光罩佈局即考慮可供奈米碳管電晶體進行射頻量測用，以免日後對於光罩資源上的浪費。

射頻量測大多採用雙埠散射量測法(2-port Scattering Parameter method)為前提下，由於其量測系統的探針(Probe)均採用 GSG(Ground-Signal-Ground)之 3 針設計，而針與針的間距為 150 微米(如圖 2-9)，所以將光罩佈局為左右對稱的 GSG Pad，且 GSG Pad 間之間距符合針之間距，其一 Signal Pad 為 Bottom-gated Pad，另一 Signal Pad 為 Drain Pad，Ground 針所探的位置為 Source 所在，由於左右兩邊對稱的 GSG 針腳由儀器的低漏電流三軸纜線(Triaxial cable)接出後連於射頻量測系統上時，左右兩邊之 Ground 針腳有可能處於不同之電位上，造成射頻量測上的問題，故在光罩的設計上，將左右兩邊的 Ground Pad 連在一起，確保左右兩邊之 Ground 針腳處於同一電位，並且將其與射頻量測儀器的接地電位相連在一起。

2-4.2 針對奈米碳管的吸附作用佈局

根據 1-7 節中所述，由於使用的奈米碳管溶液中之 DMF 化學有機物可能與奈米碳管產生共價性鍵結、吸附或覆蓋於奈米碳管上，故利用其可能易與金屬氧化物吸附的特性，搭配元件製程上所採用的 ALD Al_2O_3 下閘極介電層，將第三道 Gate Dielectric 光罩的圖案佈局為長方形圖案並位於下閘極上方(如圖 2-10)。

2-4.3 元件線寬的細部佈局

本論文所設計的源極至基板的接觸窗大小為 200 微米見方，下閘極長度(Gate length)由 0.5 微米至 1.25 微米，下閘極介電層之長方形圖案長為 8 微米、寬為 5 微米(即 Channel width)，源極與汲極之間距(即 Channel length)由 0.8 微米至 1.6 微米，如表 2-1 所示，分別搭配形成長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體(如圖 2-1)及短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體(如

圖 2-2)，並重複地繪製光罩圖案以增加元件的數目以供大量的直流電性量測用。

2-5 元件製程步驟

本論文的元件製作方式絕大部份採用國家奈米元件實驗室(NDL)及國立交通大學奈米中心(NFC)所提供之半導體製程機台來完成。其中晶圓阻抗可以區分為重摻雜晶圓(阻值介於 $0.001\sim 0.025 \Omega \cdot \text{cm}$)及高阻抗晶圓(阻值為 $1.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$)、下閘極/下閘極介電層/基板的組合可以區分為氮化鈦(TiN)/氮化矽/重摻雜晶圓及重摻雜磷(P)多晶矽(In-situ doped N^+ poly-Si)/氧化鋁/高阻抗晶圓，且區域性背閘極奈米碳管電晶體的通道長度(Channel length)，即源極與汲極間之距離經過設計後，又可區分為二，其一為長閘極式(long-gated)(如圖 2-1)，亦即下閘極和源極/汲極產生重疊區域，另一為短閘極式(short-gated)(如圖 2-2)，亦即下閘極和源極/汲極無重疊區域，經由以上的設計以符合後續元件的直流電性分析需求。此外，元件製程上所採用的曝光系統均為 Canon FPA-3000 i5+ I-line stepper 光學步進機，而非可寫較小線寬的 NDL 電子束直寫系統(Leica E-beam lithography)，此乃為了避免使用電子束微影時，入射的高加速電壓電子(40keV)及高電子電流($4\text{A}/\text{cm}^2$)可能造成奈米碳管在結構上的破壞[47][48]，故放寬元件設計上的線寬大小。本小節將完整介紹區域性背閘極奈米碳管電晶體的製程步驟(如圖 2-11)，並詳細說明如下：

1. 晶片刻號：

使用 Laserfront Technologies 公司生產的雷射刻號機(Laser marker)將 6 吋晶圓刻號，以便日後作識別晶圓用，刻號完成後，將晶圓置入 NDL Class 10 Wet bench 的 SC-1 槽中，浸泡攝氏 75 度、10 分鐘，以去除刻號所產生的粒子(Particles)污染。

2. 晶片 RCA 清洗 & 晶片絕緣層成長：

採用 NDL Class 10 Wet bench 進行 Standard RCA clean (SC-1 + SC-2 + HF) 去除晶圓上之有機物、金屬物質、粒子，將清洗完成的晶圓立即推入 Class 10 之水平高溫爐管成長 15nm 的乾氧化矽(Dry oxide)，成長完成後，立即轉管 Class 10 之水平低壓爐管成長 150nm 的氮化矽(LPCVD SiN)，在此兩層絕緣層成長完成後，立即以 n&k analyzer 量測所成長出的絕緣層厚度。以上的絕緣層厚度搭配將使晶圓表面呈現亮金黃色，方便在進行乾蝕刻或濕蝕刻時，使用肉眼或光學顯微鏡(OM)判斷蝕刻終點是否到達。且 SiN 在此可當作後續使用 Pd 金屬作為源極/汲極的附著層(Adhesion layer)，根據前人對於 Pd 的附著力測試顯示，Pd 於二氧化矽上，經由超音波震盪後，Pd 有剝落的現象產生[53]，而吾人採用 LPCVD SiN 與 Pd 附著後，經過高強度、長時間之震盪後，附著力問題已獲得解決(如圖 2-11)。

3. 開第一道接觸窗光罩 & 蝕刻接觸窗：

使用 TEL Clean Track MK-8 上 I-line 光阻及 Canon FPA-3000 i5+ I-line stepper 進行第一道 Contact hole 光罩的曝光，此道光罩的切割道上包含後續幾道光罩的對準資訊，顯影後檢查(ADI)後，將晶圓送入 TEL 5000 SiN/Oxide etcher 蝕刻掉露出區域的 150nm SiN/15nm Oxide，另外也將蝕刻出深度夠深的後續幾道光罩的對準記號於晶圓上，並使接觸窗下的矽基板露出，作為後續源極和矽基板相連的孔洞，並在電性量測時一起接地，此乃為了降低射頻量測時，在源極和基板間的寄生電容效應影響量測結果(如圖 2-11(a))。上述之步驟經過蝕刻後檢查(AEI)，將晶圓送入 Ozone Asher 中，利用氧氣電漿去除大量光阻，再將其浸泡於 NDL Class 10 Wet bench 的硫酸槽中 10 分鐘，完全去除殘留的光阻。

4. Blanket 沉積 TiN 下閘極及重摻雜非晶矽下閘極：

此步驟為分別製作兩種閘極，其一為使用 NDL MRC Metal PVD 沉積 40nm

的 TiN 金屬下閘極。由於奈米碳管電晶體製作完成後，最後必須經過高溫退火處理，所以選擇使用高溫熱穩定性較好的 TiN，而非 Ti。另一為使用 NDL 的高溫垂直爐管攝氏 620°C 沉積 60nm 之重摻雜磷非晶矽 (Amorphous silicon) 下閘極，沉積完成後立刻將此批晶圓利用 Korona RTP 800 進行攝氏 900°C、20 秒之退火活化摻雜於非晶矽之磷，並且使非晶矽之晶粒(Grain)成長為多晶矽(Poly-silicon)。

5. 開第二道下閘極光罩 & 蝕刻下閘極圖案：

使用 TEL Clean Track MK-8 上 I-line 光阻及 Canon FPA-3000 i5+ I-line stepper 進行第二道 Dark Bottom-gated electrode 光罩的曝光，對於下閘極長度為 0.5 微米的線寬來說，其曝光劑量為 2400，顯影 ADI 後，將 TiN 下閘極之晶圓送入 NDL ILD-4100 Metal etcher 蝕刻掉露出區域的 40nm TiN，經過 AEI 後，並用 NDL ILD-4100 Metal etcher 的氧氣電漿去除光阻，再將其浸泡於 NDL Class 10 Wet bench 的金屬去光阻槽中 10 分鐘，完全去除殘留的光阻。將重摻雜磷多晶矽下閘極之晶圓送入 TCP 9400SE poly etcher 中，使用蝕刻終點模式(End point mode)蝕刻暴露的 60nm N⁺ poly，再利用 Fusion ozone asher 及 Class 10 Wet bench 的硫酸槽完全去除光阻(如圖 2-11(b))。

6. Blanket 沉積 PE-SiN 下閘極介電層及 ALD-Al₂O₃ 下閘極介電層：

此步驟為分別製作兩種下閘極介電層，TiN 下閘極搭配的介電層為後段製程所使用的 PECVD 機台，利用 NDL 的集結式 STS PECVD 系統沉積介電常數較高的 30nm PE-SiN。重摻雜磷多晶矽下閘極搭配的介電層為前製程所使用的 ALD 機台，由於重摻雜磷多晶矽很容易長出原生氧化層 (Native oxide)而使下閘極介電層的等效二氧化矽厚度(EOT)上升，影響次臨界斜率，故成長 ALD 前，需將晶片經由稀釋的氫氟酸溶液(DHF)去除原生氧化層，此 ALD 製程委託工業技術研究院電光所曾培哲博士製作，

沉積 10nm ALD Al_2O_3 。選用 Al_2O_3 ，而非二氧化鈦(HfO_2)之原因為 Al_2O_3 高溫退火之熱穩定性要比 HfO_2 好， Al_2O_3 的介電層結晶溫度高於奈米碳管電晶體製作完成後的高溫退火製程溫度，故雖介電常數較低仍選用之，以避免下閘極介電層發生高溫結塊(Agglomeration)的現象。此外 ALD Al_2O_3 沉積完成後，需經過 NDL Class 10 ASM 水平 High-k anneal 爐管退火攝氏 800°C 、30 分鐘，使沉積的 ALD Al_2O_3 結構緻密化(Densify)，降低下閘極漏電流。由於此步驟的退火溫度大於重摻雜磷非晶矽下閘極的沉積溫度，故重摻雜磷非晶矽下閘極的晶粒有機會進行成長而使晶粒再變大，有可能撐破沉積於其上的 ALD Al_2O_3 ，使奈米碳管電晶體的下閘極漏電流劇烈上升，所以此步驟甚為重要。由上述可知，吾人將下閘極/下閘極介電層的厚度總和固定於 70nm，一方面使晶圓表面有適當的高低差有利於奈米碳管的旋塗，另一方面對於短閘極式奈米碳管電晶體來說，不希望使通道上的奈米碳管在短閘極上方有太大的彎曲(Bending)產生，進而影響電性性能。

7. 開第三道下閘極介電層光罩 & 蝕刻下閘極介電層圖案：

使用 TEL Clean Track MK-8 上 I-line 光阻及 Canon FPA-3000 i5+ I-line stepper 進行第三道 Dark Gate Dielectric 光罩的曝光，顯影 ADI 後，將 SiN 閘極介電層的晶圓送入 NDL ILD-4100 Metal etcher 蝕刻掉露出區域的 30nm SiN，或是採用 NDL 後段 Wet bench 的 BOE 蝕刻液濕式蝕刻 PE-SiN。將 ALD Al_2O_3 下閘極介電層的蝕刻委託工業技術研究院電光所王慶鈞博士製作，使用工研院具有蝕刻終點模式的 Metal etcher 來蝕刻金屬介電層對於製程掌控度較好。兩種不同的下閘極介電層分別經過 AEI 後，均採用 NFC Class 10000 Wet bench 有機槽，使用丙酮(ACE)掀離法震盪 10 分鐘，去除掉光阻，並使用光學顯微鏡檢查是否有乾淨地掀離光阻，若未完成，則再重複上述之步驟(如圖 2-11(c))。

8. 配製奈米碳管溶液：

對於採用奈米碳管旋塗法而言，本論文用來配製奈米碳管溶液的製程參數為將重量約為 0.25(mg)的奈米碳管黑色粉末加入裝有 40(ml)的 DMF 化學藥品瓶中，置入超音波震盪器中進行連續長達 12 小時的震盪。

9. 旋塗上奈米碳管的製程參數：

對於旋塗法而言，將晶圓置於光阻塗佈機內，且把震盪完成的奈米碳管溶液，以滴管取出約 2(ml)，滴於晶圓的中心表面，光阻塗佈機的第一階段轉速設定為 500 轉、時間為 10 秒；第二階段轉速設定為 2500 轉、時間為 60 秒，塗佈完成後，將晶圓至於 Hot plate 上烘烤攝氏 120°C、時間為 180 秒以去除未揮發的 DMF 分子，並使用 NDL 線上電子顯微鏡 (Hitachi-S-6280H)檢查奈米碳管塗佈的狀況是否良好，塗佈不足則再重複上述之製程幾次以達需求(如圖 2-11(d))。

10. 開第五道源極、汲極光罩 & 濺鍍源極、汲極金屬：

使用 TEL Clean Track MK-8 上 I-line 光阻及 Canon FPA-3000 i5+ I-line stepper 進行第五道光罩的曝光，若要製作短閘極式奈米碳管電晶體，則選用 Clear Long Source/Drain 光罩；若要製作長閘極式奈米碳管電晶體，則選用 Clear Short Source/Drain 光罩，顯影 ADI 後，將晶圓置入交通大學機械工程研究所徐文祥老師所有之 Helix sputter 中進行源極、汲極金屬的濺鍍製程。吾人實驗上所採用的源極、汲極金屬包括鈀(Pd)、鎳(Ni)、鉻(Cr)，由於源極、汲極的金屬厚度在製程中不是佔非常重要的因素，所以其各濺鍍製程參數均設定相同，均為抽真空時間 4 小時以上使腔體壓力達到 4×10^{-6} Torr 以下、均採用 DC gun 承載靶材來濺鍍、20(sccm)的氬氣(Argon)流量、沉積壓力為 4.5(mTorr)、沉積功率為定功率 30 瓦燃起電漿、晶圓轉速為 50(rpm)、沉積時間均為 25 分鐘，而經由 NDL P-10 surface profiler 量測可得此製程參數使 Pd 金屬大約沉積厚度為 50nm。雖然沉積

功率較低會使沉積出的金屬較不緻密，但由於吾人所採用的 Helix sputter 腔體中含有較高量的殘氧量，必須注意高功率之氧氣電漿對於奈米碳管所造成的傷害，所以選擇直流瓦數為 30 瓦作為固定的製程參數，且元件製作完成時，最後的高溫退火步驟可以密化源極、汲極金屬。

11. 使用光阻掀離法完成源極、汲極金屬製程：

將濺鍍完成的晶圓置於裝有丙酮的培養皿中，再用超音波震盪器進行光阻掀離法製程，震盪時間為 10 分鐘，掀離完成後，將晶圓取出沖水 5 分鐘並使用氮氣槍乾燥晶圓表面，並使用光學顯微鏡檢查是否有乾淨地掀離光阻，完成源極/汲極的製作(如圖 2-11(e))。

12. 使用濕蝕刻法去除晶背的絕緣層：

對於短閘極式奈米碳管電晶體，由於晶圓基板必要時需施加電壓以調變未受閘極電壓影響的奈米碳管能帶圖區域，故使用 BOE 濕式蝕刻基板晶背所沉積的 15nm Dry oxide 及 150nm LPCVD SiN，使晶背的矽基板裸露，在量測時可以透過 Chuck 施予矽基板電壓，且由於晶背原生氧化層的阻抗在直流量測時並不會對元件之直流電性產生任何影響，故無須將晶背背鍍金屬以降低阻抗值，至此完成奈米碳管電晶體的製程。

13. 採用後段真空退火爐管改善元件的接觸阻抗：

此步驟的目的為改善奈米碳管電晶體的直流電性，將在第四章中詳細討論。將晶圓置入 NDL 倍強科技所製造的後段真空退火爐管中，採用的製程參數為攝氏 600°C、時間為 180 秒的製程。此真空退火環境可以防止腔體中的氧在高溫下與奈米碳管產生氧化反應，而破壞奈米碳管的結構，對於分析退火前後的直流電性有所改變的元件時，可以排除此點影響對於實驗上的分析干擾。

2-6 針對高性能奈米碳管電晶體之製程參數選擇

2-6.1 採用 Pd 作為源極、汲極來製作 P-type 高性能奈米碳管電晶體

根據文獻採用高功函數鈀(Pd)金屬(5.1eV)作為奈米碳管電晶體的源極/汲極研究顯示[32][58]，由於 Pd 對於單層壁奈米碳管的管壁有較好的黏著(sticking)與濕潤(wetting)作用，故採用熱蒸鍍法(Thermal evaporator)沉積 Pd 時，其對於高曲率的單層壁奈米碳管管壁有較好的階梯覆蓋性，所以其與奈米碳管接觸時的接觸面積較大，有機會達成歐姆接觸(Ohmic contact)的低接觸阻抗，換句話說，高功函數 Pd 金屬的費米能階與奈米碳管的價帶差為零或為負值，此對於自由載子電洞來說，將致使其與奈米碳管間無蕭基位障，而使 P-type 奈米碳管電晶體在導通時保有很高的電導值(Conductance)，接近於彈道傳輸(Ballistic transport)的行為，且在源極、汲極間的跨壓為 0.1V 的情形下，單一根定位成長的半導體性奈米碳管的導通電流可高達 25 μ A[32]，可有效提升整體電路的速度。故本論文選用的源極/汲極金屬為 Pd，用以製作高性能 P-type 奈米碳管電晶體。

而對另一高功函數鉑(Pt)金屬來說，由於其與單層壁奈米碳管的管壁並無較好的 sticking 與 wetting 作用，故雖然 Pt 金屬功函數約大於 Pd 金屬 0.6eV，但其與奈米碳管接觸後，其接觸面仍有些微的蕭基位障存在，無法達到歐姆接觸的要求[32]，且其對於介電層的附著力不好，在進行光阻掀離法製程時，金屬薄膜容易脫落，故不採用之。

綜合以上所述，要達到理想的 p-type 歐姆接觸的源極/汲極金屬電極條件有二，其一為採用高功函數金屬，另一為其與奈米碳管間有較好的 sticking 與 wetting 作用，相對地，要達到理想的 n-type 歐姆接觸之金屬電極條件有二，其一為採用低功函數金屬，另一為其與奈米碳管間有較好的 sticking 與 wetting 作用。

2-6.2 採用後段真空退火來製作高性能奈米碳管電晶體

本論文對於所製作完成的 DMF 旋塗法、長閘極式區域性背閘極奈米碳

管電晶體及短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體，最後均進行攝氏 600°C、時間為 3 分鐘的後段真空退火製程，目的為改善 Pd 源極/汲極的接觸阻抗及去除奈米碳管上的吸附物，再來即可進行直流電性量測，上述的高溫真空退火製程對於奈米碳管電晶體直流電性的影響將在第四章中有詳細探討。

2-6.3 避免電子束傷害奈米碳管來製作高性能奈米碳管電晶體

根據 1-5 節中所述，由於為了避免此低加速電壓的電子束對於奈米碳管電晶體直流電性上的影響，所以本論文在元件製程中，並無採用 NDL 的線上電子顯微鏡(In-line SEM, 型號 Hitachi-S-6280H)來紀錄奈米碳管有跨接到源極、汲極端的元件編號以間接提升直流電性量測上的方便性。然而根據以上所述，在不使用線上電子顯微鏡為前提下，為了提升直接量測法的方便性，製程上的變因控制好壞，將對於奈米碳管跨接到源極、汲極的或然率產生了決定性的影響。在 3-2、3-4 節中，本論文將透過實際直接量測區域性背閘極奈米碳管電晶體的成功率，進一步來驗證第二章中所述的製程參數控制法，是否可成功地大幅提升奈米碳管跨接到源極/汲極的或然率，改善採用奈米碳管旋塗法時，整體元件良率不佳的情形。

2-7 元件量測及材料分析之儀器功能與原理

2-7.1 奈米碳管電晶體之直流電性分析

本論文所採用的直流電性分析儀器為安捷倫公司(Agilent)的半導體參數分析儀，型號為 4156C，可提供電壓源及電流源來量測主動元件的電流與電壓關係圖，並可長時間施予元件固定偏壓，作應力(Stress)量測。另外也可鍵入函數方程式，使其可透過運算來進一步的處理數據，而量測腔體的系統為交通大學電子研究所計測實驗室所有的 Cascade Microtech 公司的

Microchamber 針測台，可提供 5 支探針及變溫量測用，其變溫的範圍為攝氏 0 度至 300 度，並可在量測時於腔體中通入氮氣，防止水氣干擾量測。故本論文可善加利用上述的功能進行元件的 I_D-V_G 及 I_D-V_D 特性量測、計算元件的次臨界斜率及互導值(Transconductance)、電性應力法燒除金屬性奈米碳管、元件的變溫直流電性量測。

2-7.2 奈米碳管之拉曼光譜分析

使用拉曼光譜分析(Raman spectroscopy)檢測奈米碳管的品質、直徑大小、是否含有單層壁奈米碳管、金屬性奈米碳管及半導體性奈米碳管含量的多寡、旋度(Chirality)已成為不可或缺的快速、便利分析工具。其原理簡述為利用短波長之入射光(如 He-Ne laser 632.8nm)照射於試片上，入射光子與試片表面原子之聲子(Phonon)將產生能量之交互作用，只需偵測反射光子之波數(Wave number)，即可得知入射光子與反射光子之能量差，進而推算出試片上的原子因共振所產生的拉曼聲子能量。對於奈米碳管而言，其拉曼聲子光譜對於奈米碳管的電性、旋度結構上相當地靈敏。奈米碳管的共振型拉曼聲子不但涉及聲子能階之躍遷行為，同時也涉及電子能階之躍遷行為，此類同時包含電子及聲子躍遷的拉曼光譜，稱為電聲式躍遷(Vibronic transition)，也由於此種特徵，使得拉曼光譜隨著入射雷射光的能量不同，而有一定的聲子共振行為。

2-7.3 奈米碳管之掃描式探針顯微鏡(SPM)分析

本論文利用 NDL 的大試片掃描探針顯微鏡(Veeco D5000 SPM)來進行奈米碳管直徑分佈的分析，屬於非破壞性量測，其原理為當探針貼近試片表面時，探針與試片之間的作用力大小將反應於懸臂樑的形變上，藉由導入的雷射光束來偵測此形變量值，並將訊號送回到回饋控制電路處理(Feedback control)，換算出等作用力的 Z 軸高低差，而將試片的表面的高低

差輪廓圖繪製出來，且由於 X、Y 平面在掃描時，探針針尖大於奈米碳管的直徑，故奈米碳管在 X、Y 方向會有直徑擴大的現象，所以量測奈米碳管直徑必須由 Z 軸高低差來得知，不可使用 X、Y 方向的寬度來量測。

2-7.4 奈米碳管之高解析度穿透式電子顯微鏡分析

高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)之原理為入射高能量之電子，電子與樣品間會產生彈性散射及非彈性散射，由彈性散射可得知材料內部之微結構及原子結構；由非彈性散射可得知材料內部之成份及鍵結。本論文透過 HRTEM 來分析單層壁奈米碳管之直徑及吸附於單層壁奈米碳管上之二甲基甲醯胺(DMF)碳氫有機物。

2-7.5 Pd 源極、汲極之 XRD 分析

藉由交通大學奈米科技中心的高解析度 X 光繞射儀(High resolution X-ray diffractometer)可分析金屬源極/汲極在濺鍍完成後的晶相及高溫退火後的晶相，而其晶相將會影響金屬電極的功函數值。XRD 的原理是根據布拉格定律(Bragg's Law) $= 2d\sin\theta = n\lambda$ ，其中 d 為晶格常數、 θ 為繞射角、 λ 為入射 X-ray 的波長、n 為整數，若入射於晶格的 X-ray 光程差為波長的整數倍時，此時將有建設性干涉產生，即繞射峰值出現，故針對於特定材料的 XRD 分析在特定的繞射角 θ 將有繞射峰值出現，即可判定材料的成分及晶相。

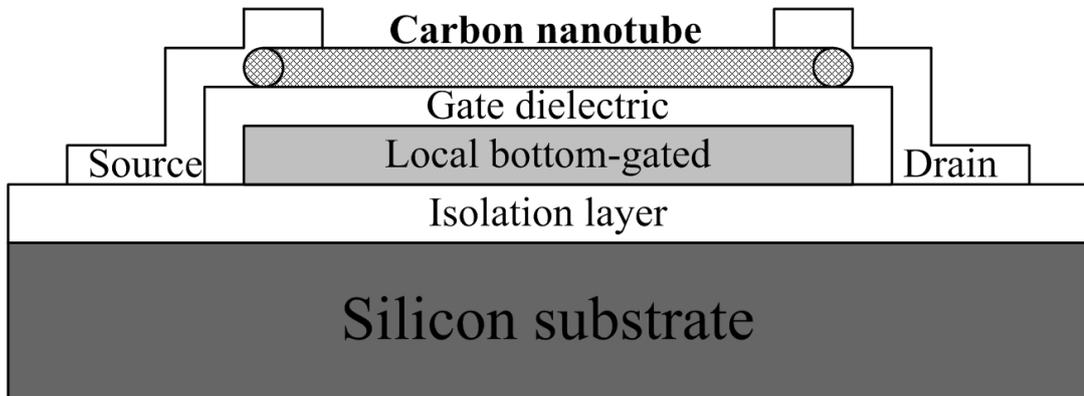


圖 2-1 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。

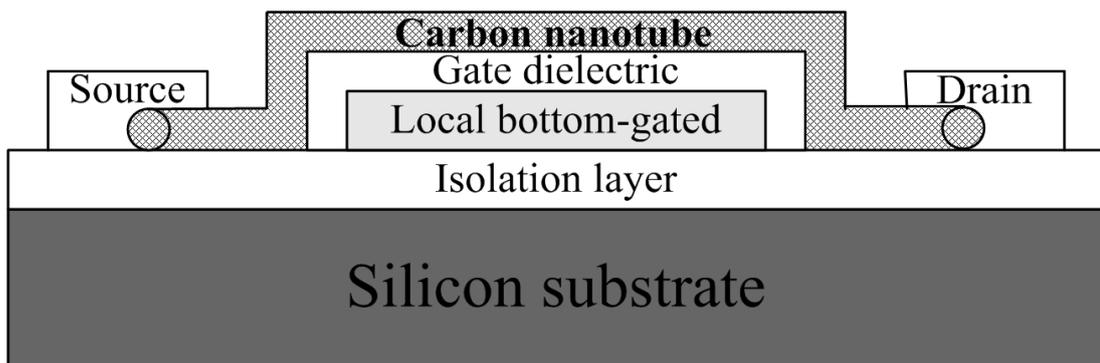


圖 2-2 短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。

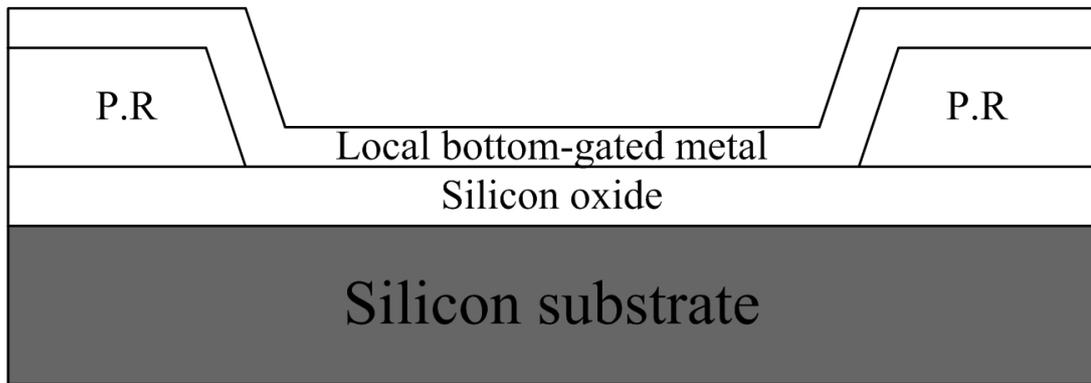


圖 2-3 濺鍍區域性背閘極時，光阻側壁為 Taper 的形狀。

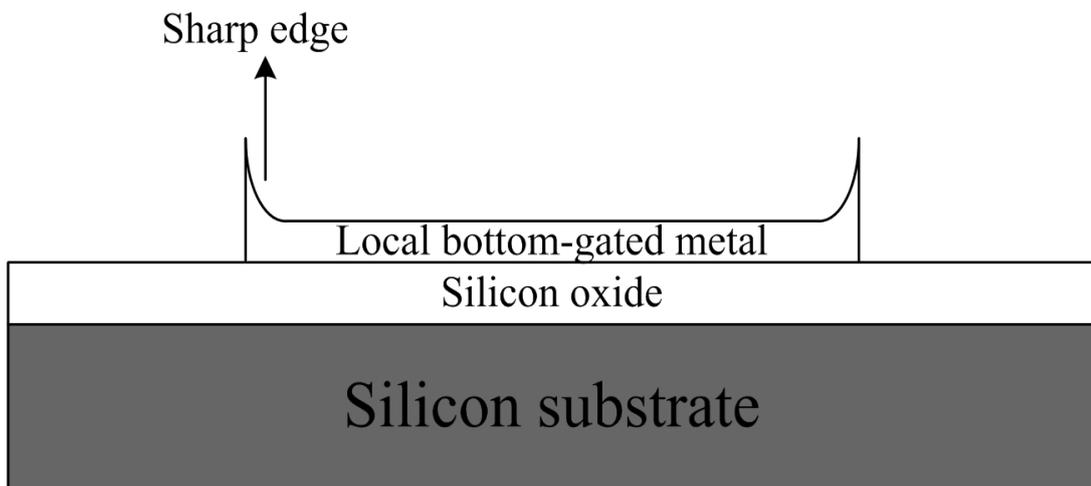
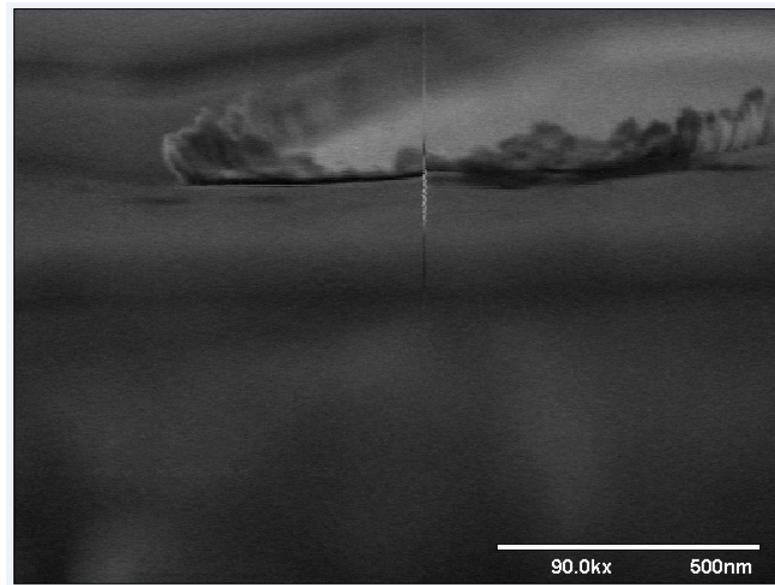


圖 2-4 使用光阻掀離法掀離出下閘極後，在下閘極邊緣所留下的金屬尖端凸起。

(a)



(b)

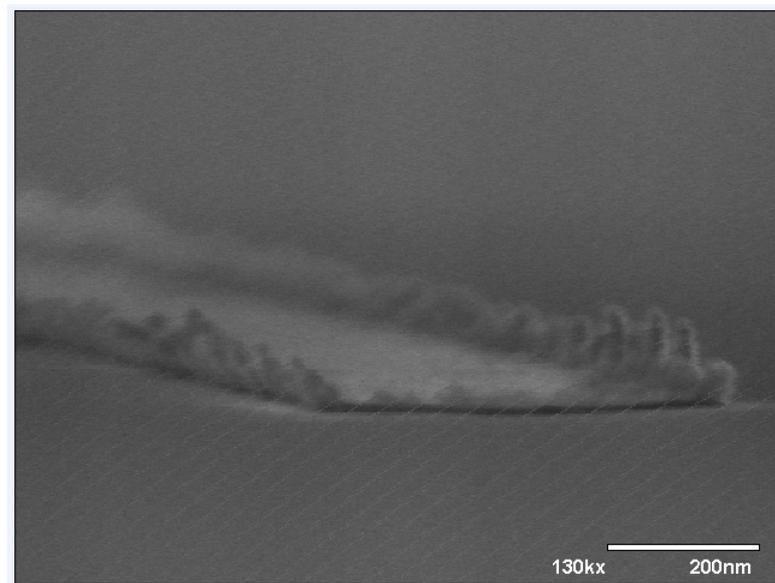


圖 2-5 區域性背閘極採用光阻掀離法製作時，下閘極邊緣所殘留之金屬尖端凸起的 SEM 俯視圖。

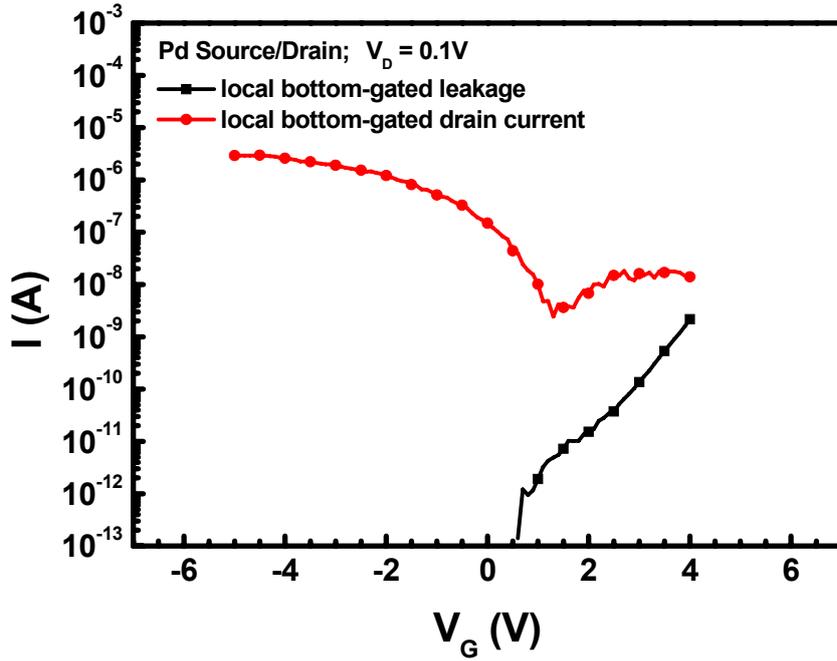


圖 2-6 採用光阻掀離法製作區域性背閘極奈米碳管電晶體的 I_D - V_G 特性圖。

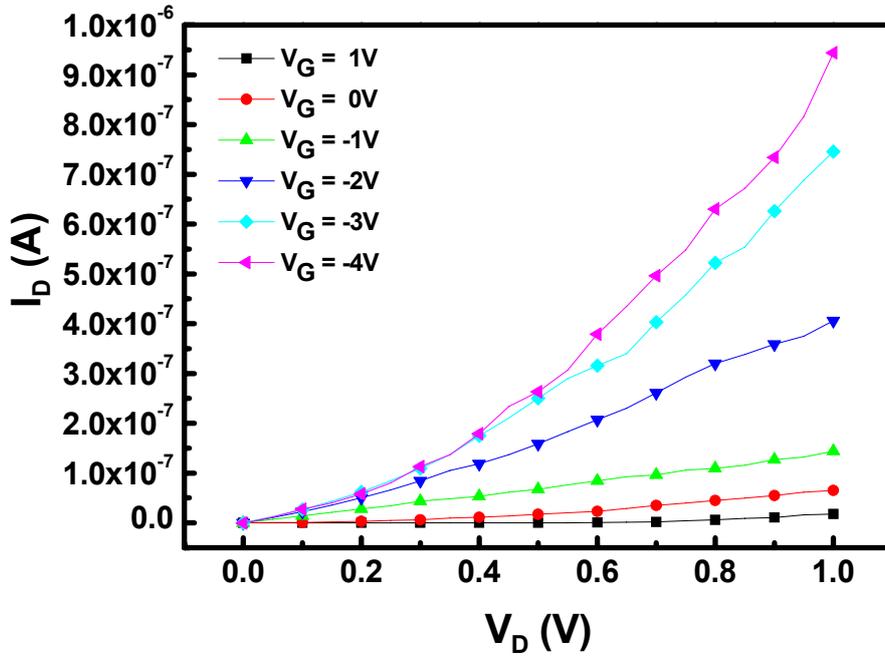


圖 2-7 採用光阻掀離法製作區域性背閘極奈米碳管電晶體的 I_D - V_D 特性圖。

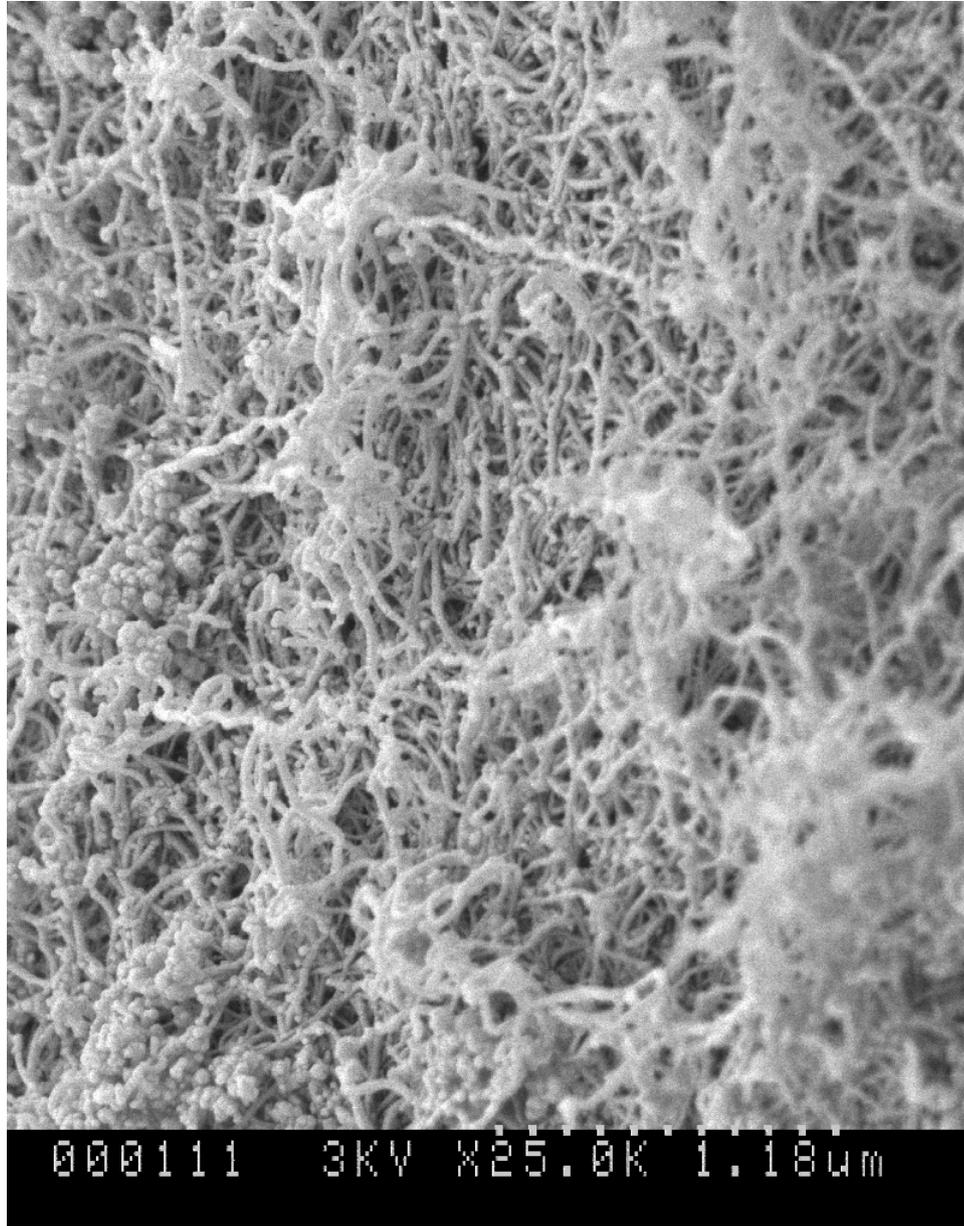


圖 2-8 Carbolex 公司所提供之 AP-grade SWNTs 電子顯微鏡分析圖。

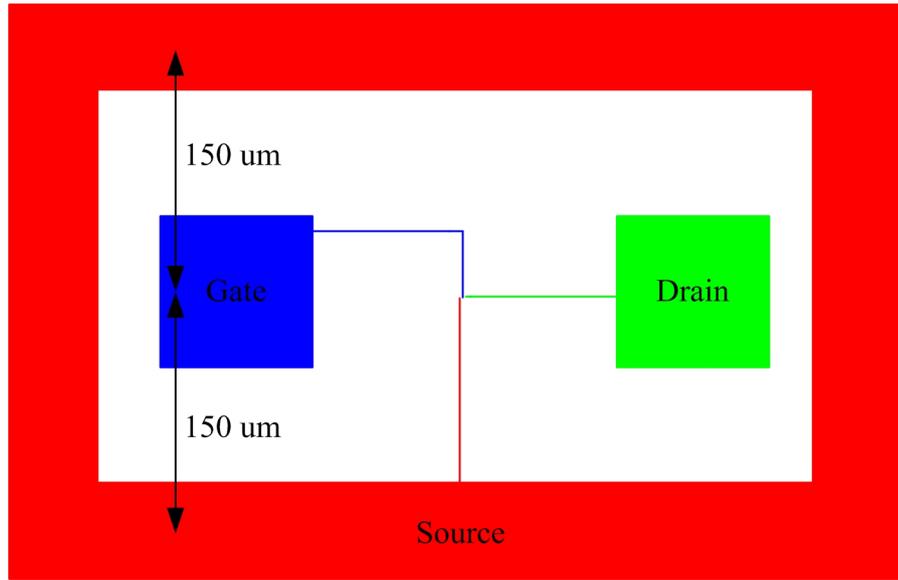


圖 2-9 GSG Pad 之光罩設計示意圖，DUT 為奈米碳管電晶體元件區域。

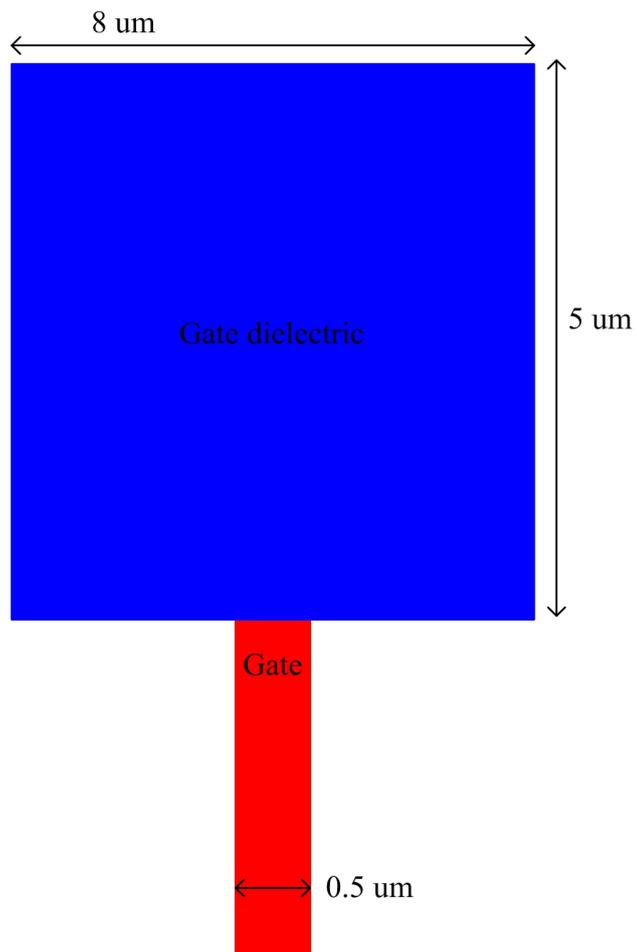


圖 2-10 下閘極介電層之光罩設計示意圖。

表 2-1 區域性背閘極奈米碳管電晶體之下閘極及通道線寬。

L_{SD} L_G	0.8 um	1.0 um	1.2 um
0.5 um	S	S	S
0.7 um	S	S	S
0.9 um	L	S	S
1.0 um	L	L	S
1.25 um	L	L	L

L_G 代表下閘極線寬； L_{SD} 代表源極/汲極間距，即通道長

L 代表長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體

S 代表短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體

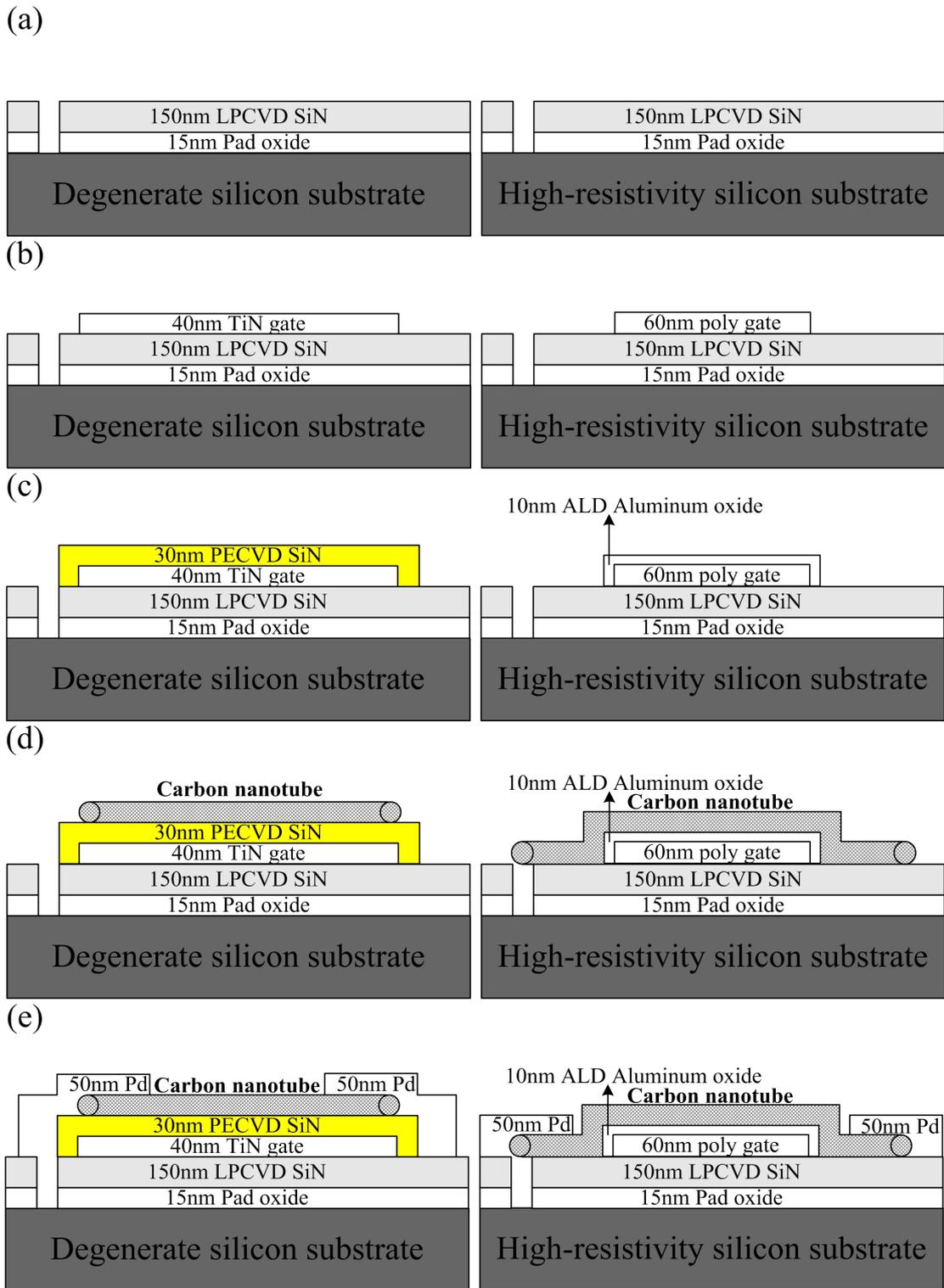


圖 2-11 兩種不同基板/下閘極/下閘極介電層之長閘極式及短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體的製程步驟示意圖。

第三章

奈米碳管電晶體之直流電性分析

3-1 單層壁奈米碳管之拉曼光譜、直徑分析

3-1.1 單層壁奈米碳管之拉曼振動模式

根據緊束縛理論(Tight binding)推論，單層壁奈米碳管的旋度值影響其電子能帶結構，由緊束縛理論所劃出的電子躍遷能量(即能隙)與單層壁奈米碳管的直徑關係，稱之為 Kataura 圖(如圖 3-1)[59]。在得知奈米碳管直徑後，可由 Kataura 圖表大約查出奈米碳管的能隙值及次能帶(Sub-band)間的能隙值。

由 2-7.2 節中所述拉曼光譜分析應用於單層壁奈米碳管的原理，可得單層壁奈米碳管的拉曼光譜振動模式可含有拉伸振動模式(G-Band)、缺陷振動模式(D-Band)、徑向呼吸模式(Radial breathing modes, RBM)，以下透過實際的單層壁奈米碳管拉曼光譜分析來說明上述的各個振動模式。

3-1.2 單層壁奈米碳管之 RBM 振動模式分析

本論文將市售的 Carbolex AP-grade 單層壁奈米碳管黑色粉末進行拉曼光譜分析，將少量的奈米碳管黑色粉末置於表面成長有 PECVD-SiO₂ 20nm 的矽基板上，使用適量的 IPA 清洗矽基板表面後，將雷射光源的入射光波長設定為 He-Ne 632.8nm，始可進行拉曼光譜分析。

RBM 振動模式為單層壁奈米碳管特有的振動模式，可判斷是否具有單層壁奈米碳管的存在，其拉曼位移(Raman shift)約位於 100cm⁻¹ 到 300cm⁻¹ 間(如圖 3-2)[60]。研究發現，RBM 振動模式的拉曼位移 W_{RBM} 之峰值與單層壁奈米碳管直徑間有相依的關係存在，其數學關係式約為 $W_{\text{RBM}} = \alpha/d +$

β ，其中 α 、 β 為奈米碳管與基板間交互作用的經驗常數，對於二氧化矽基板上散佈、分離的奈米碳管而言，經驗常數為 $\alpha = 248$ 、 $\beta = 0$ ，因此可由產生峰值的 W_{RBM} 位置而約略推斷出單層壁奈米碳管的直徑 d [61]。

由圖 3-2 中的 RBM 振動模式來進行直徑分佈分析，根據碳原子的共振模式屬於簡諧運動(Harmonic vibration)，故使用勞侖茲分佈(Lorentzian distribution)函數而非高斯分佈(Gaussian distribution)函數來趨近(Fitting)於 RBM 振動模式的峰值訊號。由勞侖茲分佈函數趨近後(如圖 3-3)，首先可判定由波數為 150cm^{-1} 開始掃描時，產生的 RBM 振動模式的峰值訊號為假訊號，此假峰值訊號無法由勞侖茲分佈函數趨近，其拉曼位移為 163cm^{-1} ，另外可由兩勞侖茲分佈函數成功地趨近兩峰值，可斷定有兩 RBM 振動模式的峰值產生，一為 179.4cm^{-1} 、另一為 189cm^{-1} ，故透過 $W_{\text{RBM}} = \alpha/d + \beta$ ； $\alpha = 248$ 、 $\beta = 0$ ，可計算出其中所含的單層壁奈米碳管直徑分佈為 1.38nm 、 1.31nm ，上述的直徑分析資料近似於 Carbolex 公司所提供之規格為平均直徑 1.4nm 的單層壁奈米碳管。

3-1.3 單層壁奈米碳管之 G-Band 振動模式分析

G-Band 振動模式分裂形成 G^+ 及 G^- 兩種振動模式(如圖 3-4)， G^+ 為沿管軸震盪的碳原子、 G^- 為沿奈米碳管周圍曲面震盪的碳原子； G^+ 拉曼位移的峰值為 W^+ 、 G^- 拉曼位移之峰值的 W^- ，由於奈米碳管管壁為高曲率的關係，弱化了碳原子於奈米碳管周圍切線方向的震盪強度，故 W^- 相較於 W^+ 來說，其必定位於較低的拉曼位移峰值。

由兩勞侖茲分佈函數成功地趨近 G-band 振動模式的兩峰值後，可得圖 3-5 中的 W^+ 大約處於 1580.5cm^{-1} 附近、 W^- 大約處於 1538.5cm^{-1} 附近，又經由拉曼光譜研究發現[62]，對於單層壁奈米碳管來說，其兩者間的數學關係式約為 $W^- = W^+ - C/d^2$ ， d 為奈米碳管直徑， C 值與奈米碳管之金屬性、半導體性有關，金屬性奈米碳管的 C 值約為 79.5cm^{-1} 、半導體性奈米碳管的 C

值約為 47.7cm^{-1} ，將 3-1.2 節的奈米碳管直徑 d 代入後，得 C 值為 72.1cm^{-1} 及 79.9cm^{-1} ，較接近 79.5cm^{-1} ，故可推斷此拉曼光譜訊號其中包含金屬性奈米碳管所貢獻。

另外，可由 G 峰值的寬窄來判斷金屬性奈米碳管與半導體性奈米碳管間的比例多寡，由於金屬性奈米碳管中有較多連續性自由電子的存在，將使得此峰值有較寬的情形產生，而半導體性奈米碳管有較窄的 G 峰值。由圖 3-4 中的 G 峰值較寬，故可判斷其具有金屬性奈米碳管的存在，此結果與 Carbolex 公司所提供的 AP-grade 奈米碳管黑色粉末規格相差不遠，其中具有高達 33.3% 金屬性奈米碳管的存在。

3-1.4 單層壁奈米碳管之 D-Band 振動模式分析

D-Band 振動模式的拉曼峰值訊號同樣可經由勞倫茲分佈函數來趨近(如圖 3-5)，其拉曼位移峰值大約處於 1314.2cm^{-1} ，顧名思義可知此缺陷振動模式的峰值強度要愈低愈好。一般來說，在扣除 G -Band 振動模式及 D-Band 振動模式的基準面(Reference plan)後，可積分計算位於 G -band 及 D-Band 峰值下的相互面積比例，稱之為 G/D ratio 值，此值愈高代表所成長出的奈米碳管品質愈好，積分後得 G -Band 峰值下的面積為 183295.4(如圖 3-6)、D-Band 峰值下的面積為 19577.9(如圖 3-7)，得 G/D ratio 值為 9.36，代表此奈米碳管的品質不錯。

3-1.5 掃描式探針顯微鏡(SPM)分析單層壁奈米碳管的直徑分佈

將本論文所配製奈米碳管溶液旋塗於平坦的試片表面後，再利用 NDL 大試片掃描探針顯微鏡(Veeco D5000 SPM)來分析單層壁奈米碳管的直徑約為 1.5nm (如圖 3-8)；單層壁奈米碳管束的直徑約為 2.2nm (如圖 3-9)。

3-2 常溫長閘極式奈米碳管電晶體直流電性分析

3-2.1 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體直流電性量測

本論文首先量測下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/30nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 0.9 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鈰 (Pd) 之元件 A。

元件 A 由 I_D - V_D 特性圖開始分析(如圖 3-10)，在下閘極偏壓為 -2V 時，低 V_D 區域的特性曲線不為線性，而為向上彎曲的曲線，可推論元件 A 上半導體性奈米碳管與 Pd 接觸面間有蕭基位障產生，但由於其直流電性偏向 P-type 特性，故可知源極、汲極端的費米能階較接近於半導體性奈米碳管的價帶。

元件 A 由 I_D - V_G 特性圖分析(如圖 3-11)，當源極端接地、汲極端施加 -0.1V 時，下閘極於負偏壓時可調變位於半導體性奈米碳管與 Pd 接觸面間的蕭基位障，使位於源極端的自由電洞可藉由熱助式穿隧效應(Fowler-Nordheim tunneling)，成功地穿隧蕭基位障進入半導體性奈米碳管中形成導通電流而到達汲極端，且下閘極偏壓至 -5V 時，其導通電流可達 10^{-8} (A)；下閘極於正偏壓時可阻擋源極端的自由電洞穿隧蕭基位障進入半導體性奈米碳管中形成導通電流，而使元件 A 呈現關閉的狀態，但由於蕭基位障的存在，所以下閘極於正偏壓時可以調變對於自由電子的蕭基位障，使自由電子穿隧蕭基位障到達半導體性奈米碳管形成電子電流的漏電路徑，由圖 3-11 可知，當下閘極的正偏壓愈大時，此電子電流的漏電路徑愈明顯。由於元件 A 仍然可維持較高的電流開關比($10^5 \sim 10^6$)，顯示其自由電子的蕭基位障高度足夠，故推論採用 Pd 來製作源極、汲極確實有機會形成歐姆接觸，藉由提升接觸金屬的功函數或控制半導體性奈米碳管的直徑來影響能隙值即為途徑。

經由計算得元件 A 的次臨界斜率為 263.5(mV/dec)、互導 (Transconductance, G_m) 最大值為 15.1nS(如圖 3-12)。由於下閘極介電層厚

度、介電常數及介電層品質可以主宰次臨界斜率，而元件 A 的下閘極介電層為 PE-SiN 30nm，此介電層的缺點為厚度偏厚、介電常數不大、PECVD 成長的介電層中必定含有大量的捕捉電荷(Trapped charges)，又元件 A 屬於蕭基位障元件，故元件 A 的次臨界斜率達到 263.5(mV/dec)已屬不易。

本論文所量測的下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/30nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 0.9 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體中，元件 A 為其中次臨界斜率最佳，其餘大部份元件的直流電性表現仍可維持高電流開關比達 $10^6 \sim 10^7$ ，但次臨界斜率較差，多類似於元件 B 的 I_D-V_D 特性圖(如圖 3-13)及 I_D-V_G 特性圖(如圖 3-14)，由 I_D-V_D 特性圖可推斷元件 B 為蕭基位障元件，由 I_D-V_G 特性圖計算得元件 B 的次臨界斜率為 492.6(mV/dec)。

本論文對於前後所量測 16 個下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/30nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 0.9 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體而言，於汲極偏壓為 -0.1V 時之導通汲極電流均為 $10^{-7}(A) \sim 10^{-8}(A)$ 間，統計其次臨界斜率，可得最低次臨界斜率為元件 A 之 263.5(mV/dec)；最高次臨界斜率為 671.4(mV/dec)，平均次臨界斜率為 509.6(mV/dec)。

3-2.2 極性分子對於奈米碳管電晶體直流電性之影響

根據本實驗室薛聖銘學長的論文[63]，由於本論文所製作的奈米碳管電晶體之半導體性奈米碳管均裸露於大氣環境下，在無保護層(Passivation layer)覆蓋奈米碳管的情形下，大氣環境中的極性分子可吸附於奈米碳管上。由於下閘極的偏壓極性、掃描方向及掃描區間的大小，均可轉變極性分子之極性，而極性分子的極性可影響通道上半導體性奈米碳管的能帶升降，故元件的直流電性將因為極性分子而有很嚴重地遲滯現象(Hysteresis)產生，致使臨界電壓有大幅移動的現象。

由上述之元件 A 進行不同下閘極電壓掃描區間所造成的 I_D-V_G 特性圖遲滯效應(如圖 3-15)及上述之元件 B 進行不同下閘極電壓掃描方向所造成的 I_D-V_G 特性圖遲滯效應(如圖 3-16)，均可看出遲滯現象對於奈米碳管電晶體臨界電壓的影響。

3-2.3 下閘極介電層厚度及品質對於奈米碳管晶體直流電性之影響

為了有效降低次臨界斜率，故本論文首先由降低下閘極介電層厚度來增加下閘極電容密度，藉以提升下閘極對於奈米碳管電晶體通道的控制能力。元件 C 是下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/15nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 0.9 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之元件。

由 I_D-V_G 特性圖分析元件 C(如圖 3-17)，當下閘極介電層厚度由 30nm 下降至 15nm 時，其電流開關比仍可達 10^6 、次臨界斜率為 264.8(mV/dec)，相較於前述之元件 B 來說，其次臨界斜率下降幅度約為 46.2%，大約反應了下閘極介電層厚度下降 50%；但相較於前述電性較佳的元件 A 來說，在彼此下閘極介電層厚度相差一倍的情形下，兩者間的次臨界斜率約相等，故推論此情形乃由下閘極介電層的品質所決定，可知元件 A 的 30nm PE-SiN 下閘極介電層品質較元件 C 的 15nm PE-SiN 下閘極介電層品質好。

由於低溫製程的 PE-SiN 之結構較為鬆散，故當將下閘極介電層厚度降至 15nm PE-SiN 時，下閘極漏電流將劇增，對於下閘極與源極、汲極有重疊區域的長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體來說，此下閘極漏電流路徑為下閘極與源極、汲極間，進而影響其電流開關比(如圖 3-17)，當下閘極偏壓至 1V 時，有下閘極漏電流通往汲極，且下閘極漏電流已超過汲極電流將近 10 倍，嚴重壓縮下閘極的電壓操作區間。故假若半導體性奈米碳管與 Pd 的接觸面已達歐姆接觸，但在還未改善下閘極介電層品質時，下閘極漏電流仍會嚴重地影響電流開關比。綜合以上所述，在同樣的薄介電層厚度

下，改善下閘極介電層品質可大幅降低下閘極漏電流及降低次臨界斜率。

本論文對於前後所量測 9 個下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/15nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 0.9 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體而言，於汲極偏壓為-0.1V 時之導通汲極電流均為 10^{-7} (A)~ 10^{-8} (A)間，統計其次臨界斜率，可得最低次臨界斜率為 212.1(mV/dec)；最高次臨界斜率為 303.7(mV/dec)，平均次臨界斜率為 266.6(mV/dec)。

3-2.4 元件結構為 TiN/PE-SiN/重摻雜晶圓之成功率

本論文統計前後所量測的上述下閘極/下閘極介電層/基板為 TiN/PE-SiN/重摻雜晶圓之元件，可得奈米碳管跨接到源極、汲極的或然率為 54.3% (87/160)，且其中未經過電性應力(Electrical stress)直流量測或經過電性應力直流量測後，有將近 65.5%(57/87)的長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體所呈現的電流開關比達到 10^4 以上，而其之中更不乏直流電性良好的元件，故利用第二章所述的製程參數控制法，在本論文捨棄採用線上電子顯微鏡來搜尋奈米碳管是否有跨接到源極、汲極端後，仍可以成功地大幅提升直接量測法的方便性及改善元件的性能。

3-2.5 改善下閘極介電層品質對於奈米碳管晶體直流電性之影響

為了更進一步地降低次臨界斜率，本論文將下閘極介電層由 PE-SiN 更換為 ALD Al_2O_3 ，可大幅地提升下閘極介電層品質及些微地提升下閘極介電層的介電常數。元件 D 是下閘極/下閘極介電層/基板為 60nm In-situ doped N^+ poly-Si/10nm Al_2O_3 /高阻抗晶圓、下閘極長度為 0.9 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之元件。

由 I_D - V_G 特性圖分析元件 D (如圖 3-18)，其電流開關比仍可達 10^6 、次臨界斜率為 139.1(mV/dec)、互導(G_m)最大值可達 $1.27 \mu S$ (如圖 3-19)、下閘

極漏電流的問題也獲得改善，故相較於先前所述之元件 A、元件 B、元件 C 來說，透過製程參數及製程材料的設計又大幅地改善了元件性能。

分析元件 D 的 I_D-V_D 特性圖(如圖 3-20)，在下閘極偏壓為-2V 時，低 V_D 區域的特性曲線為線性直線，故推論此半導體性奈米碳管與 Pd 之接觸面屬於歐姆接觸，證實本論文已成功地製作出歐姆接觸的高性能的長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體。

理論上源極/汲極與吸附氧氣形成 P-type 奈米碳管間達成 P-type 歐姆接觸時，此奈米碳管電晶體將屬於常開型(Normally open)場效電晶體，當閘極電偏壓為 0V 時、只施加源汲/汲極跨壓時，即可造成有汲極電流導通的現象。但由於極性分子吸附於奈米碳管上，造成歐姆接觸的奈米碳管電晶體臨界電壓之移動，故於閘極偏壓為 0 時，無汲極電流產生(如圖 3-18)。

本論文對於前後所量測 8 個下閘極/下閘極介電層/基板為 60nm In-situ doped N^+ poly-Si/10nm Al_2O_3 /高阻抗晶圓、下閘極長度為 0.9 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體而言，於汲極偏壓為-0.1V 時之導通汲極電流均為 $10^{-7}(A)\sim 10^{-8}(A)$ 間，統計其次臨界斜率，可得最低次臨界斜率為 89.9(mV/dec)；最高次臨界斜率為 165.6(mV/dec)，平均次臨界斜率為 133.8(mV/dec)。

3-2.6 元件結構為 doped N^+ poly-Si/10nm Al_2O_3 /高阻抗晶圓之成功率

本論文統計前後所量測的上述下閘極/下閘極介電層/基板為 60nm In-situ doped N^+ poly-Si/10nm Al_2O_3 /高阻抗晶圓之元件，可得奈米碳管跨接到源極、汲極的或然率為 74.3%(119/160)，且其中未經過電性應力直流量測或經過電性應力直流量測後，有將近 37.8%(43/119)的長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體所呈現的電流開關比達到 10^5 以上，而其中更不乏直流電性良好的元件。

3-3 高溫長閘極式奈米碳管電晶體直流電性分析

元件 E 是下閘極/下閘極介電層/基板為 60nm In-situ doped N^+ poly-Si/10nm Al_2O_3 /高阻抗晶圓、閘極長度為 1.25 微米、通道長度為 1 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之元件。

於常溫時(25°C)首先量測元件 E 之 I_D-V_D 特性圖(如圖 3-21)，在下閘極偏壓為-2V 時，低 V_D 區域的特性曲線為線性直線，且於 V_D 為 2V 時，汲極電流有飽和的現象，確認此半導體性奈米碳管與 Pd 之接觸面屬於歐姆接觸後，將元件 E 進行升溫之 I_D-V_G 特性圖量測(如圖 3-22)。

當元件於 25°C 及 75°C 時，兩 I_D-V_G 特性曲線幾乎重疊，並無臨界電壓移動的現象產生，且由於此半導體性奈米碳管裸露於大氣環境下，故可推論附著於此半導體性奈米碳管上的極性分子並未隨著溫度由 25°C 至 75°C 時，而產生脫離的去吸附作用。由於元件 E 屬於通道控制(Bulk switching)的元件，故當溫度由 25°C 至 75°C 時，吸附於半導體性奈米碳管上之極性分子的聲子(Phonon)振動振幅提升，產生較大的散射(Scattering)效應於入射到半導體性奈米碳管的自由電洞，且兩 I_D-V_G 特性曲線的次臨界斜率幾乎相同，所以可推論此散射效應的強度在 25°C 至 75°C 之溫度區間中高於熱游離電流(Thermal emission)增加量的強度，最終導致於 75°C 導通時的汲極電流小於 25°C 導通時的汲極電流(如圖 3-22)。

當元件 E 於 125°C 時，其 I_D-V_G 特性曲線相較於 75°C 時的 I_D-V_G 特性曲線來說，有臨界電壓些微移動及次臨界斜率明顯變差的現象。推論元件 E 於 125°C 時，吸附於半導體性奈米碳管上之極性分子有些微去吸附的現象產生，使得臨界電壓些微移動；而由於在 125°C 時，次臨界斜率明顯變差及關閉電流(Off-current)些微上升，代表熱游離電流增加量的強度較高於極性分子的散射效應強度，故於 125°C 導通時的汲極電流稍大於 75°C 導通時的汲極電流。

當元件 E 於 175°C 時，其 I_D-V_G 特性曲線相較於 125°C 時的 I_D-V_G 特性曲線來說，有臨界電壓明顯移動及次臨界斜率些微變差的現象。推論元件 E 於 175°C 時，吸附於半導體性奈米碳管上之極性分子有大量地去吸附的現象產生，使得臨界電壓明顯移動；而由於在 175°C 時，次臨界斜率些微變差及關閉電流明顯上升，代表熱游離電流增加量的強度遠高於極性分子的散射效應強度，故於 175°C 導通時的汲極電流遠大於 125°C 導通時的汲極電流。

為了驗證上述極性分子吸附於半導體性奈米碳管的現象，故將完成升溫量測的元件 E 降回 25°C，靜置一天後，使其有充分的時間讓大氣環境下存在的極性分子再次吸附於此半導體性奈米碳管上。於 25°C 再進行元件 E 之 I_D-V_G 特性圖量測(如圖 3-23)，可發現其臨界電壓、導通電流大約又回到與前一天的直流電性量測情形相同，故此極性分子的論點可成立。且由於元件 E 於 125°C 時，才有極性分子去吸附的現象產生，且此極性分子必定大量存在於大氣環境中才可有效地回復其臨界電壓、導通電流，故推論此大氣環境中的極性分子為水氣(H_2O)。

3-4 常溫短閘極式奈米碳管電晶體直流電性分析

3-4.1 施加晶背偏壓對於短閘極式奈米碳管電晶體之影響

對於短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體來說，若半導體性奈米碳管與源極/汲極之接觸面屬於蕭基接觸，則需施加電壓於背閘極(晶圓)來調變此接觸面間的蕭基位障，使短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體導通，如此一來，將使源極/汲極與背閘極(晶圓)間有額外的寄生電容產生，大為影響元件的操作延遲時間(RC time delay)，故消除半導體性奈米碳管與源極/汲極接觸面的蕭基位障以去除施加電壓於背閘極(晶圓)成為短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體的重要課題。

3-4.2 短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體直流電性量測

首先量測下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/30nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 0.5 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之元件 F。

元件 F 由直流電性 I_D-V_G 特性圖開始分析(如圖 3-24)，在背閘極(晶圓)不施加電壓的情形下，當源極端接地、汲極端施加-0.1V 時，由於元件 F 的下閘極與源極/汲極之間距為 150nm，其並未與源極/汲極有重疊之區域，若下閘極之邊際電場(fringing field)要調變半導體性奈米碳管與 Pd 接觸面之蕭基位障，實屬不易，但由其直流電性 I_D-V_G 特性圖仍可呈現主動元件之開關特性，可推論元件 F 之半導體性奈米碳管與 Pd 接觸面屬於歐姆接觸，故無需下閘極之電場來調變半導體性奈米碳管與 Pd 接觸面的能帶圖，而下閘極之電場只需調變半導體性奈米碳管通道上的能帶圖，來決定由源極端入射的自由電洞是否受到通道能障的阻擋，即可完成主動元件之開關特性，且其次臨界斜率為 336.8(mV/dec)。

由元件 F 的直流電性 I_D-V_D 特性圖(如圖 3-25)，在下閘極偏壓為 2V 時，低 V_D 區域的特性曲線為線性直線，更可進一步地驗證此半導體性奈米碳管與 Pd 之接觸屬於歐姆接觸，且證實 Pd 可被用來製作高性能奈米碳管電晶體之源極/汲極。另一方面，Pd 與金屬性奈米碳管接觸時，其直流電性 I_D-V_D 特性圖之低 V_D 區域的特性曲線為線性(如圖 3-26)，更是另一證據說明 Pd 與奈米碳管之接觸面可達歐姆接觸。

本論文對於前後所量 13 個下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/30nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 0.5 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體而言，於汲極偏壓為-0.1V 時之導通汲極電流均為 10^{-7} (A)~ 10^{-8} (A)間，統計其次臨界斜率，可得最低次臨界斜率為 297.7(mV/dec)；最高次臨界斜率為

556.6(mV/dec)，平均次臨界斜率為 400.6(mV/dec)。

3-4.3 改善下閘極介電層品質對於短閘極式奈米碳管電晶體之影響

元件 G 是下閘極/下閘極介電層/基板為 60nm In-situ doped N⁺ poly-Si/10nm Al₂O₃/高阻抗晶圓、下閘極長度為 0.5 微米、通道長度為 1 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之元件。

由 I_D-V_G 特性圖分析元件 G(如圖 3-27)，當源極端接地、汲極端施加-1V 時，其電流開關比可達 10⁶、次臨界斜率為 262.1(mV/dec)。故下閘極與源極/汲極之間距為 250nm 時，元件 G 之 I_D-V_G 特性圖仍具有主動元件的電性，呼應了 Pd 與此半導體性奈米碳管之接觸屬於歐姆接觸。由於元件 G 採用的下閘極介電層為 10nm Al₂O₃，故其次臨界斜率優於前述之元件 F。

本論文對於前後所量 10 個下閘極/下閘極介電層/基板為 60nm In-situ doped N⁺ poly-Si/10nm Al₂O₃/高阻抗晶圓、下閘極長度為 0.5 微米、通道長度為 1 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體而言，於汲極偏壓為-0.1V 時之導通汲極電流均為 10⁻⁷(A)~10⁻⁸(A)間，統計其次臨界斜率，可得最低次臨界斜率為元件 G 之 262.1(mV/dec)；最高次臨界斜率為 392.3(mV/dec)，平均次臨界斜率為 288.1(mV/dec)。

3-5 源極/汲極之鈀 X 光繞射分析

根據本論文之採用的交通大學奈米科技中心高解析度 X 光繞射儀(廠牌、型號為 Bede, D1)的內建繞射峰值角度而言，Pd 金屬之(1 1 1)晶面繞射角為 40.1 度、(2 0 0)晶面繞射角為 46.7 度。本論文將源極/汲極濺鍍完成之 Pd 金屬進行 X 光單晶繞射分析(XRD)後，發現其沉積完成後、未經過退火前，並無固定晶相之 Pd 高強度繞射峰值出現，且在經過攝氏 600°C、時間為 3 分鐘之後段真空退火後，仍無固定晶相之 Pd 高強度繞射峰值出現(如圖 3-28)。

由於 Pd 金屬在非晶狀態(amorphous)下，其金屬功函數較低[]，差異值可由 5.1eV 至 5.6eV，功函數大小可影響奈米碳管與金屬間之接觸面為蕭基接觸或歐姆接觸，故若可有效地改善濺鍍製程參數來提升 Pd 金屬功函數，則 Pd 可與直徑範圍較大的奈米碳管形成歐姆接觸。非晶狀態之 Pd 金屬可能輕微影響本論文所製作出的奈米碳管電晶體，使少數的 Pd 與奈米碳管之接觸屬於蕭基接觸。

3-6 電性應力法燒除金屬性奈米碳管

3-6.1 電性應力法之目的

由於奈米碳管本身之旋度可決定其電性質為金屬性或半導體性奈米碳管，但目前奈米碳管的成長技術只能盡量控制其為單層壁奈米碳管，仍無法有效地控制其旋度、直徑大小，故市售之奈米碳管黑色粉末中仍含有大量的金屬性奈米碳管。根據本論文所採用之 Carbolex AP-grade SWNTs 所提供的產品規格以及本論文 3-1 小節的分析顯示，其半導體性奈米碳管所佔的比例為 66.7%、金屬性奈米碳管所佔的比例為 33.3%，故採用吾人第二章中所述的元件製程參數控制法、及旋塗法將奈米碳管置於晶圓表面上時，金屬性奈米碳管仍有很高的或然率與半導體性奈米碳管一起跨接到源極、汲極端，造成源極、汲極端之間有短路路徑(Short path)的存在。

假定以上所述的最理想的情形為奈米碳管電晶體通道上僅僅只有單一根金屬性奈米碳管及單一根能隙足夠之半導體性奈米碳管的存在，且此二根奈米碳管本身之結構上均無缺陷(Defect)產生。一般來說，由於金屬性奈米碳管的直徑大於半導體性奈米碳管、金屬性奈米碳管本身之阻抗小於半導體性奈米碳管，故當此奈米碳管電晶體操作於導通狀態時，流經金屬性奈米碳管的電流必定大於流經半導體性奈米碳管的電流，又金屬性奈米碳管的導通電流不受閘極電場的調變所影響，其只與源極、汲極端之跨壓有

關。所以對於此奈米碳管電晶體之 I_D - V_G 關係圖來說，奈米碳管電晶體開啟時的汲極電流(I_d)大部份由金屬性奈米碳管、少部份半導體性奈米碳管所貢獻；奈米碳管電晶體關閉時的汲極電流主要由金屬性奈米碳管所貢獻，故此時奈米碳管電晶體的電流開關比就會被金屬性奈米碳管影響，嚴重時，甚至無電流開關比可言，所以必須採用電性應力法去除此金屬性奈米碳管的影響，恢復此半導體性奈米碳管電晶體的優越電性及高電流開關比。而對於實際情形來說，有時處於奈米碳管電晶體通道上之金屬性奈米碳管數目並非少數，且其所能承載之電流也不盡相同，故需多作幾次電性應力法及尋找其電性應力法之偏壓規則以完全去除金屬性奈米碳管。

3-6.2 電性應力法之原理

電性應力法(Electrical stress)之原理為長時間利用高密度電流流經金屬性奈米碳管時，由於其本身所產生的焦耳熱(Joule heating)可提供能量，使碳原子與空氣中之氧產生反應，形成二氧化碳或一氧化碳氣體，燒除金屬性奈米碳管的結構。又流經金屬性奈米碳管的電流大小只與源極、汲極端間跨壓大小有關，加大源極、汲極端的跨壓可有效地使高密度電流流經金屬性奈米碳管，然而，若此時奈米碳管電晶體操作於導通時的閘極偏壓，也將使半導體性奈米碳管一樣有高密度電流流過，根據電性應力法的原理，半導體性奈米碳管其結構也會遭受破壞，造成奈米碳管電晶體完全燒毀。故在進行電性應力法時，必須注意將閘極偏壓極性施加於奈米碳管電晶體呈現關閉之狀態，使半導體性奈米碳管無高密度電流流過，避免其結構遭受燒除。

3-6.3 電性應力法之元件篩選

根據第二章中所述的元件製程參數控制法已將採用旋塗法之奈米碳管跨接到源極、汲極的或然率大幅提升，故本論文在進行直流量測時，可以

篩選適合用來作電性應力法的奈米碳管電晶體，而略過不適合用來作電性應力法的奈米碳管電晶體，提升直流量測上的便利性。根據本論文實務上的經驗，一般來說，在還未作電性應力法之前，若奈米碳管電晶體之 I_D-V_G 特性圖的電流開關比達 $10^{0.5} = 3.16$ 以上，則代表奈米碳管電晶體通道上存在為數不多之金屬性奈米碳管，且奈米碳管電晶體通道上必定也有半導體性奈米碳管之存在，經由電性應力法燒除後，較易使半導體性奈米碳管電晶體回復其優越電性。

若在還未作電性應力法之前，奈米碳管電晶體之 I_D-V_D 關係圖的電流開關比遠小於 $10^{0.5} = 3.16$ 時，則代表奈米碳管電晶體通道上存在為數不少或具有少數可承載大電流的金屬性奈米碳管，且奈米碳管電晶體通道上必定有為數不多或無半導體性奈米碳管的存在，在作電性應力法時，長時間、小電壓的源極、汲極跨壓通常不易燒除多量、可靠度(Reliability)較好的金屬性奈米碳管，必須大幅提高源極、汲極間之跨壓或大幅拉長作電性應力法的時間，但此法卻也使奈米碳管電晶體通道上存在之少數半導體性奈米碳管受到傷害的或然率提升，故在完成電性應力法後，此類型之奈米碳管電晶體電性大多呈現開路的現象。

3-6.4 電性應力法之施加偏壓準則

利用 3-4.3 節所述的法則來篩選適合作電性應力法的元件後，本論文所採用的電性應力法的偏壓條件乃根據定電壓預算(Constant voltage budget)來施加，而本論文定義電壓預算為源極、汲極間的跨電壓乘以所施加的應力時間(Stress time)之積。

在作電性應力法前，假定本論文固定所施加的電壓預算值約為 50，則首先將源極、汲極間之跨電壓設定為 5V、時間為 10 秒，完成第一次電性應力法後，再量測此元件的直流電性一次，若 I_D-V_G 特性圖顯示仍有金屬性奈米碳管的存在，即未達至少 10^4 的電流開關比的標準，則繼續將此元件作

電性應力法。由於有時是否可以成功地燒毀金屬性奈米碳管乃取決於源極、汲極間的跨電壓大小，而非應力時間的長短，所以第二次作電性應力法時，就必須稍微提高源極、汲極間的跨電壓，將源極、汲極間的跨電壓設定為 6V、時間為 8 秒，完成第二次電性應力法後，則再量測此元件之直流電性一次，若仍未達要求標準，則繼續重複上述的程序直到電流開關比達到 10^4 或奈米碳管電晶體燒毀為止。

但必須注意的是對於 P-type 長閘極式奈米碳管電晶體來說，在作電性應力法時，閘極介電層也會受到電性應力作用，而閘極介電層的跨電壓值為所施加下閘極與源極或汲極間的電壓差，太大的電壓差將導致閘極介電層崩潰，使閘極漏電流劇烈上升，影響奈米碳管電晶體的正常操作，假定當閘極施加 6V 使半導體性奈米碳管通道呈現關閉時，若要使源極、汲極間的跨電壓設定為 5V，則將源極設定為 1V、汲極設定為 6V 與閘極相同，使閘極介電層之跨電壓降到最低，確保元件的工作正常。採用定電壓預算法時，若源極、汲極間的跨電壓達到 10V 時，仍無法有效地完全燒除金屬性奈米碳管，為了避免閘極介電層崩潰，則放棄對此元件進行電性應力法。

3-6.5 電性應力法之直流電性量測

元件 H 是下閘極/下閘極介電層/基板為 60nm In-situ doped N^+ poly-Si/10nm Al_2O_3 /高阻抗晶圓、下閘極長度為 0.9 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之元件。由元件 H 之 I_D-V_G 特性圖分析，在作電性應力法前，其 I_D-V_G 特性圖有將近 10^1 的電流開關比(如圖 3-29)，代表元件 H 為適合作電性應力法之元件，當施加源極與汲極間的跨壓為 5V、下閘極偏壓為 4V 關閉 P-type 奈米碳管電晶體，作電性應力法 10 秒後，成功地燒除通道上的金屬性奈米碳管，使元件 H 的電流開關比達到 10^6 、次臨界斜率為 212.1(mV/dec)。

元件 I 是下閘極/下閘極介電層/基板為 60nm In-situ doped N^+

poly-Si/10nm Al₂O₃/高阻抗晶圓、下閘極長度為 0.5 微米、通道長度為 1 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之元件。由元件 I 之 I_D-V_G 特性圖分析，在作電性應力法前，其 I_D-V_G 特性圖有將近 10^{0.7} 的電流開關比(如圖 3-30)，代表元件 I 為適合作電性應力法之元件，當施加源極與汲極間的跨壓為 5V、下閘極偏壓為 4V 關閉 P-type 奈米碳管電晶體，作第一次電性應力法 10 秒後，並無燒除任何金屬性奈米碳管，反而電流流經源極/汲極時之焦耳熱還具有修補金屬性奈米碳管與 Pd 接觸面之缺陷；當施加源極與汲極間的跨壓提升為 6V，作第二次電性應力法 8 秒後，可略為燒毀部份的金屬性奈米碳管，使元件 I 的電流開關比達到 10²；當施加源極與汲極間的跨壓提升為 8V，作第二次電性應力法 6 秒後，可完全燒毀部份的金屬性奈米碳管，使元件 I 的電流開關比達到 10⁵、次臨界斜率為 297.5(mV/dec)。

3-7 電漿製程對於奈米碳管電晶體直流電性影響

根據 1-6 節所述，故本論文實際製作背閘極(Back-gated)奈米碳管電晶體來驗證電漿製程對於直流電性的影響，此元件採用 Pd 來製作源極/汲極、背閘極介電層厚度為 35nm PLCVD 氮化矽(如圖 3-31)。

對於背閘極奈米碳管電晶體來說，在旋塗奈米碳管時，由於晶圓表面平坦，故奈米碳管成功地跨接源極、汲極端的或然率相當低，所以先經由線上電子顯微鏡(In-line SEM, 型號 Hitachi-S-6280H)觀察，確認此元件通道上有奈米碳管成功地跨接源極、汲極端後(如圖 3-32)，隨即進行直流電性量測。

源極、汲極間的跨壓為 0.1V，可發現在還未經過高溫退火步驟之前，其直流電性並無主動元件的趨勢，甚至呈現開路的現象，然而在其經過攝氏 600°C、時間 3 分鐘的退火步驟改善接觸阻抗後，可以順利量測其直流電性(如圖 3-33)，此奈米碳管電晶體的電流開關比 10⁶、經由計算可得其次臨

界斜率為 171.38 (mV/dec)。當 35nm 的氮化矽(SiN)上閘極介電層以 PECVD 方式沉積上去後(如圖 3-34)，量測同一個主動元件發現其直流電性明顯受到電漿製程上的破壞所影響(如圖 3-35)，不僅導通電流劇烈下降，甚至已無法呈現電晶體的特性，證實了奈米碳管直接近距離暴露於電漿的環境中，其結構的確會受到傷害而產生缺陷。

本論文沉積 PECVD 35nm 之氮化矽上閘極介電層所採用的基板溫度為攝氏 300°C、射頻功率(RF power)為 30 瓦、製程時間為 1 分 25 秒，對於金屬性奈米碳管而言，此種破壞輕微時，雖不致使金屬性奈米碳管呈現開路(Open circuit)的現象，但會使其傳導電流大幅下降 95%，由原本約 10^{-6} 安培降至約 5×10^{-8} 安培(如圖 3-36)。

統計本論文所量測的背閘極奈米碳管電晶體顯示，對於半導體性奈米碳管而言，在遭受電漿製程破壞後，所有主動元件均呈現無電晶體特性或開路的現象；對於金屬性奈米碳管而言，在遭受電漿製程破壞後，其導通電流均約大幅下降至原有導通電流的 5%。此種電漿製程傷害將對於整體主動元件的良率(Yield)產生莫大的負面影響，理論上來說，此種電漿傷害和基板溫度、製程時間及射頻功率有莫大之正比關係。

本論文所採用的電漿製程機台是通入甲矽烷(SiH_4)、氨氣(NH_3)，來沉積氮化矽之上閘極介電層，腔體中將大量含有氫(H)的自由基(Radicals)，製程腔體中並含有離子轟擊(Ion bombardment)，且由於採用低溫的電漿製程所沉積之介電層品質較不緻密，為使上閘極介電層的漏電流下降，沉積較厚的上閘極介電層時，將導致沉積時間過長，使氫的自由基更有機會穿過較不緻密的上閘極介電層，和位於其下的奈米碳管反應，以上所述各點更是加速了對於奈米碳管結構的破壞。若是改採用 PECVD 來沉積二氧化矽當作上閘極介電層，則將使電漿中含有氧(O)的自由基，更易氧化奈米碳管，亦完全無選擇比可言。

3-8 小結

本章節中，首先採用拉曼光譜分析及掃描探針顯微鏡，分析奈米碳管之基本固態物理性質，確定奈米碳管的品質及直徑後，便可將其利用來製作高性能奈米碳管電晶體。

本章節中，3-2 小節及 3-4 小節所示之元件 A 至元件 G 的 I_D-V_G 特性圖，均未經過電性應力法，換句話說，其 I_D-V_G 特性圖均由第一次直接量測法獲得，而由此類型元件之 SPM 分析顯示，奈米碳管電晶體通道上跨接於源極/汲極端之奈米碳管數量均在 2 根半導體性單層壁奈米碳管以下，故可保有良好的電流開關比；而本章節中，3-6.5 小節所示之元件 H 至元件 I 的 I_D-V_G 特性圖，均經過電性應力法，又此類型元件之 SPM 分析顯示，奈米碳管電晶體通道上跨接於源極/汲極端之奈米碳管數量均在至少 8 根單層壁奈米碳管以上，故易存在金屬性奈米碳管於通道上，破壞奈米碳管電晶體之電流開關比，而多根奈米碳管則可有效地提升導通時之汲極電流。

本論文所製作的 P-type 高性能奈米碳管電晶體之源極/汲極為 Pd，並且成功地驗證半導體性奈米碳管及金屬性奈米碳管與 Pd 接觸後，可達成歐姆接觸，提升高性能奈米碳管電晶體的電流開關比，在降低下閘極介電層厚度及改善下閘極介電層品質後，均可有效地改善次臨界斜率。利用第二章中所述的製程參數控制法，本論文成功地大幅提升 P-type 高性能奈米碳管電晶體之良率。

由升溫量測分析 P-type 高性能奈米碳管電晶體之直流電性，研究極性分子吸附於半導體性奈米碳管上對於直流電性的影響。經由升溫之直流電性分析推論，存在於大氣環境中之水極性分子可吸附於半導體性奈米碳管，當溫度上升至 125°C 以上時，P-type 高性能奈米碳管電晶體的臨界電壓明顯移動，故高溫環境可使水極性分子產生去吸附作用。

利用本論文所提出的定電壓預算法，對 P-type 高性能奈米碳管電晶體

進行電性應力量測，可成功地燒除金屬性奈米碳管、提升電流開關比、改善次臨界斜率，回復 P-type 高性能奈米碳管電晶體之直流電性。

本論文由背閘極奈米碳管電晶體於電漿製程前後之直流電性變化，驗證了奈米碳管於電漿環境中，其結構本身確實有受到電漿製程的影響，使其直流電性嚴重衰退，故必須避免奈米碳管於製程中近距離地暴露於電漿環境下，而使其結構遭受破壞。

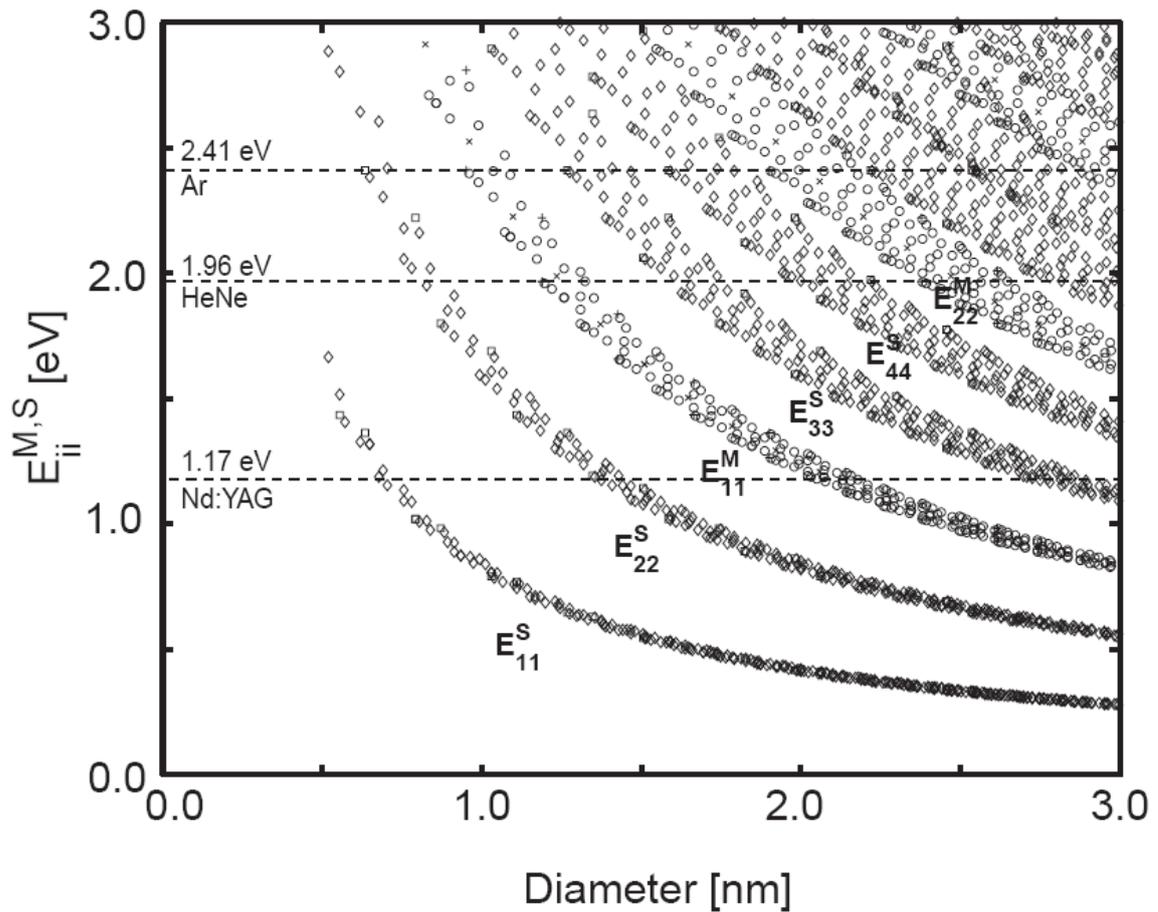


圖 3-1 Kataura 圖中顯示之中空菱形代表半導體性奈米碳管、中空圓形代表金屬性奈米碳管、中空方形代表 Zigzag 半導體性奈米碳管、十字(Cross)代表 Zigzag 金屬性奈米碳管，Zigzag 奈米碳管可決定 Kataura 圖之曲線寬度。而中 E 之上標 S 代表半導體性奈米碳管、M 代表金屬性奈米碳管；E 之下標代表奈米碳管能帶圖中各個 subband 間的能隙值。注意 Kataura 圖中無能隙的金屬性奈米碳管位於 X 軸位置上，而 Kataura 圖中的每一點即代表一種奈米碳管的旋度值[59]。

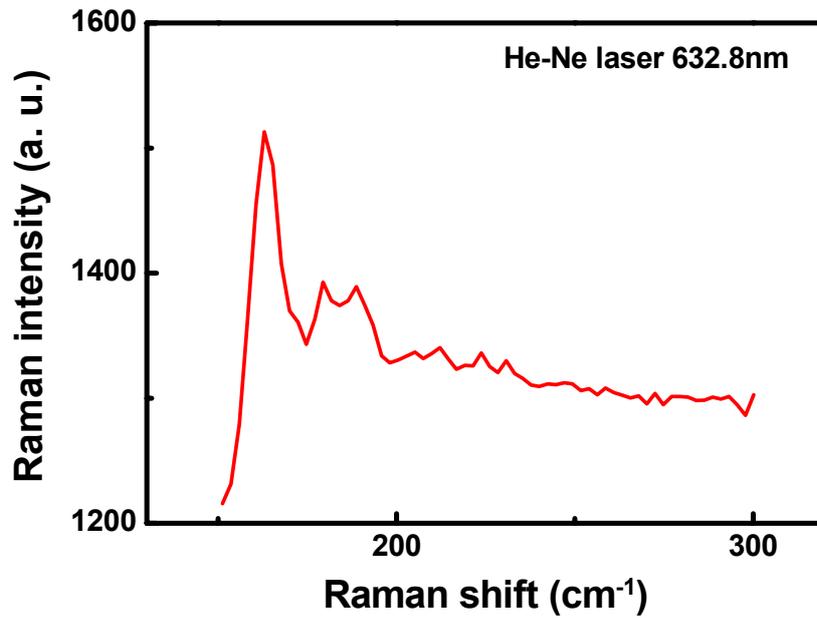


圖 3-2 採用拉曼光譜分析 Carboxyl 生產之奈米碳管的 RBM 峰值。

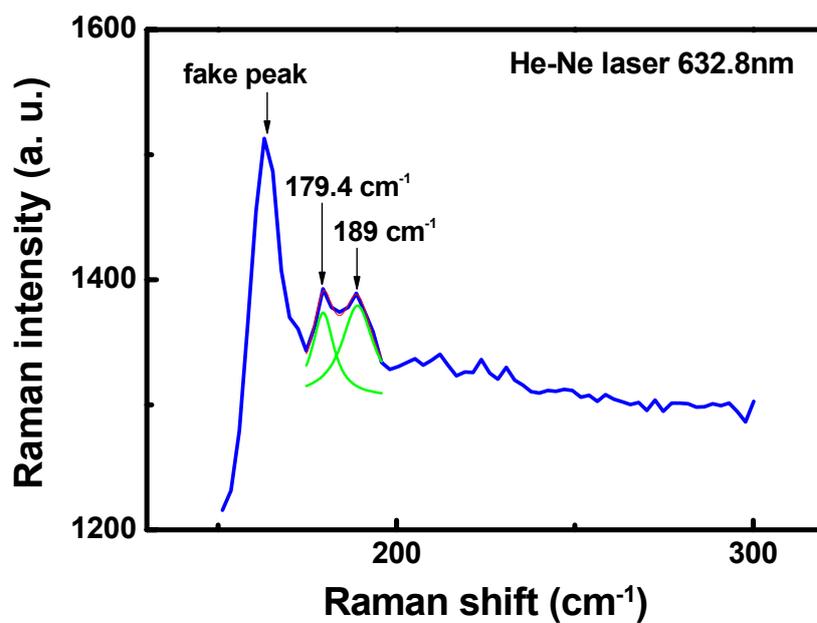


圖 3-3 採用勞倫茲分佈函數趨近於圖 3-2 中的 RBM 峰值。

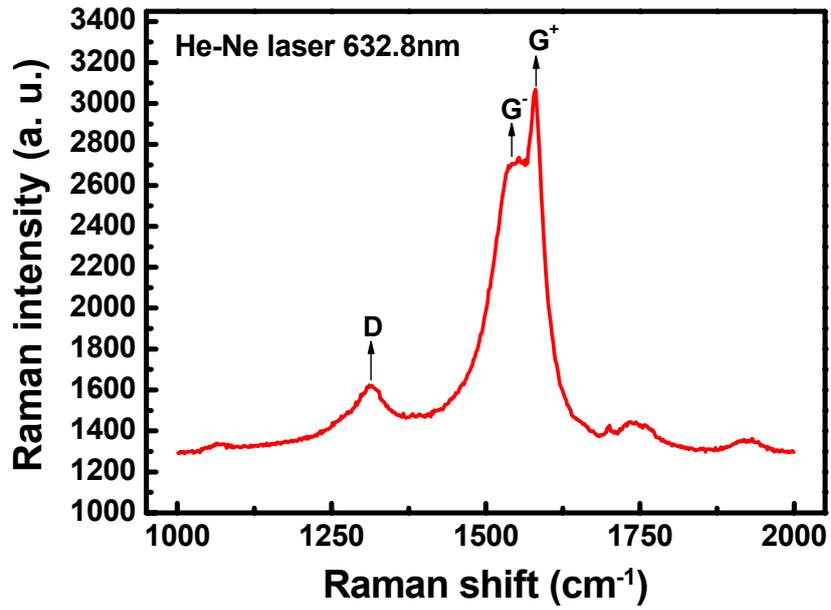


圖 3-4 採用拉曼光譜分析 Carbolex 生產之奈米碳管的 G-band 峰值及 D-Band 峰值。

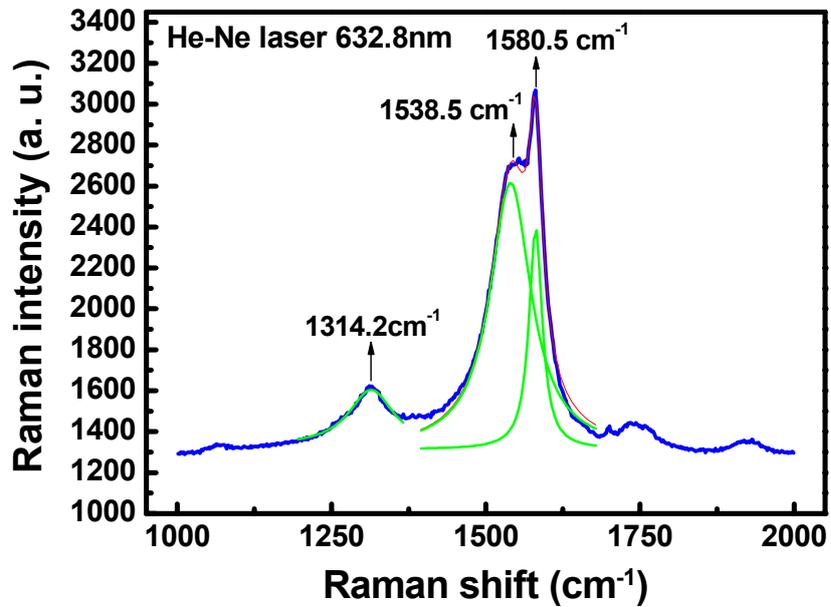


圖 3-5 採用勞倫茲分佈函數趨近於圖 3-4 中的 G-band 峰值。

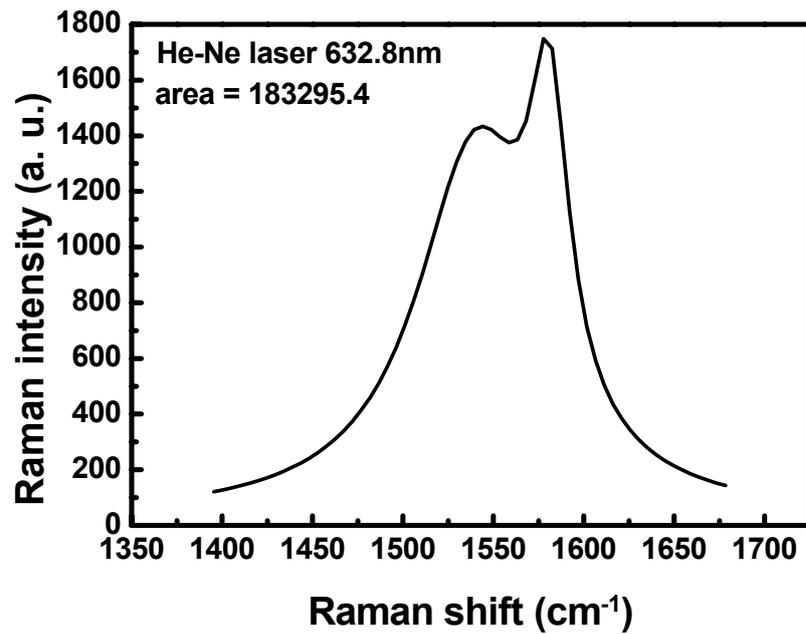


圖 3-6 採用積分法計算位於 G-band 峰值下的面積。

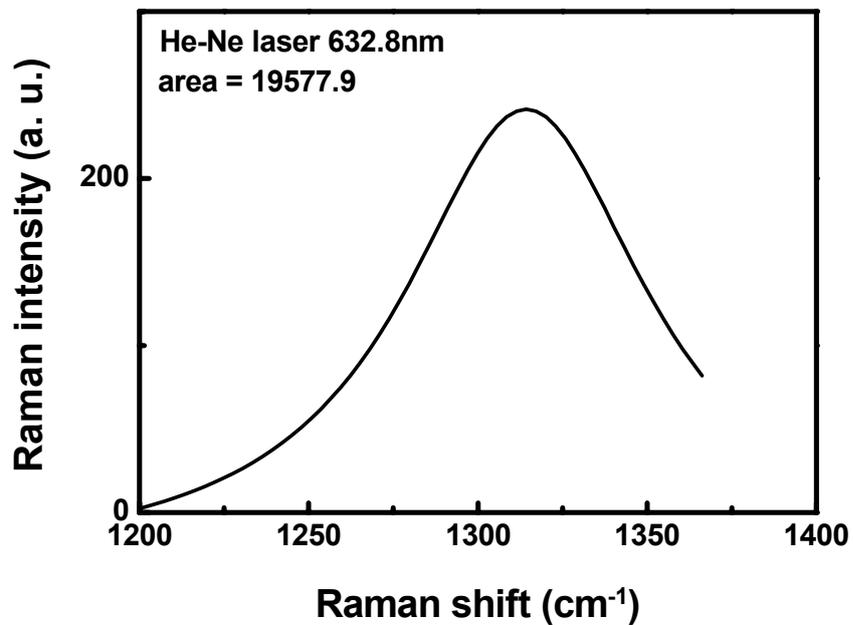


圖 3-7 採用積分法計算位於 D-band 峰值下的面積。

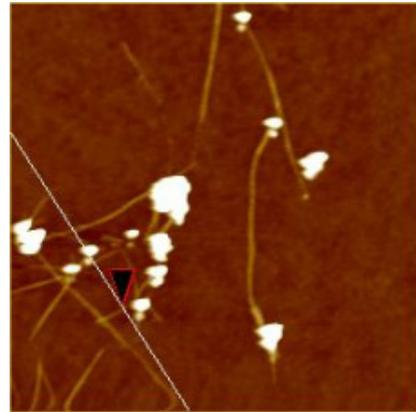
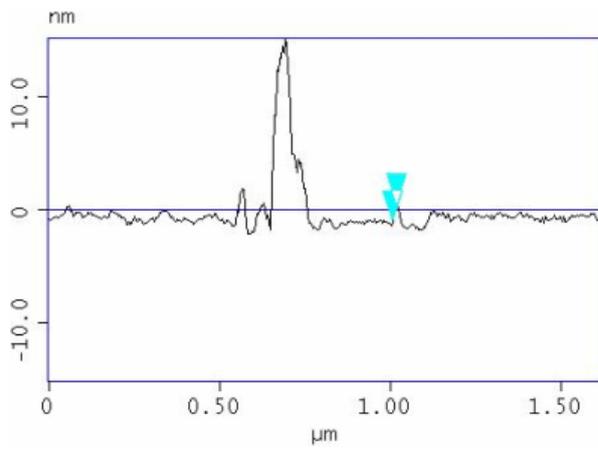


圖 3-8 掃描探針顯微鏡分析單層壁奈米碳管之直徑約為 1.5nm。

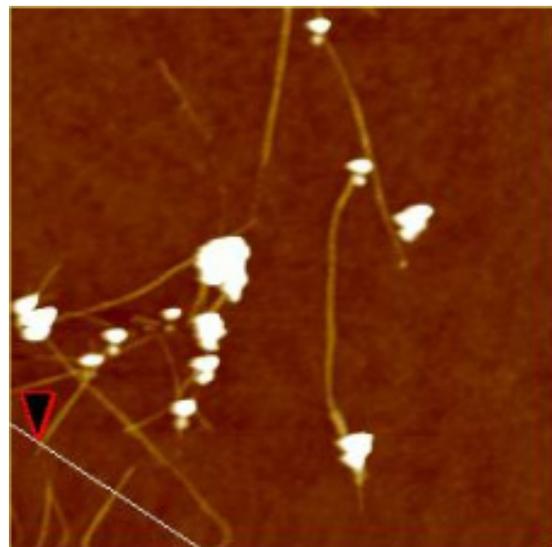
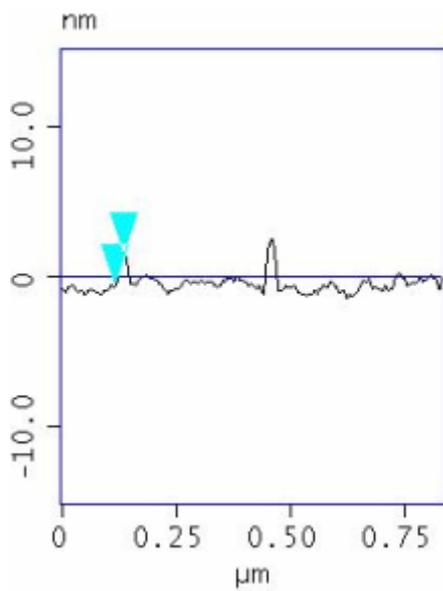


圖 3-9 掃描探針顯微鏡分析單層壁奈米碳管束之直徑約為 2.2nm。

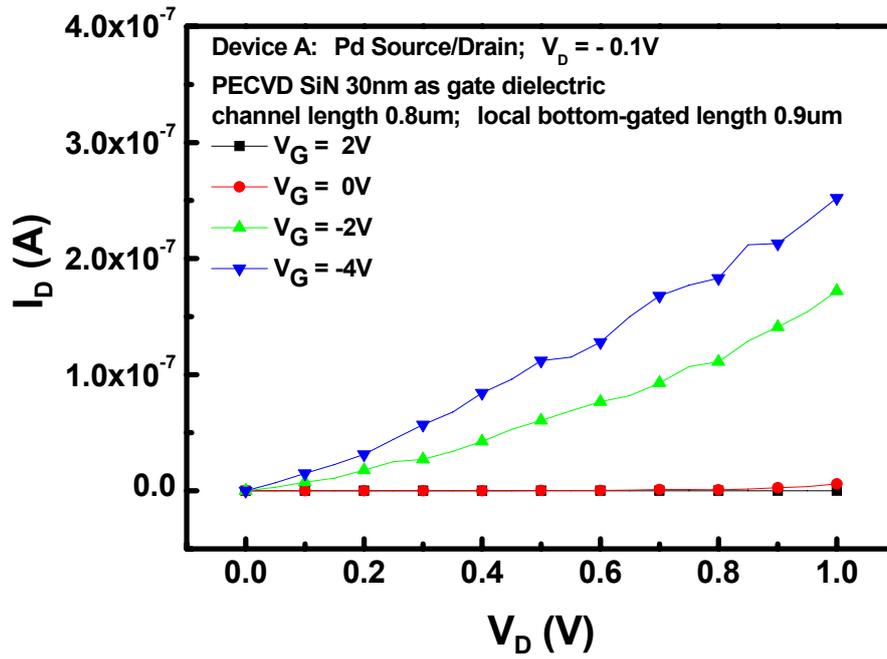


圖 3-10 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 A 之 I_D - V_D 特性圖。

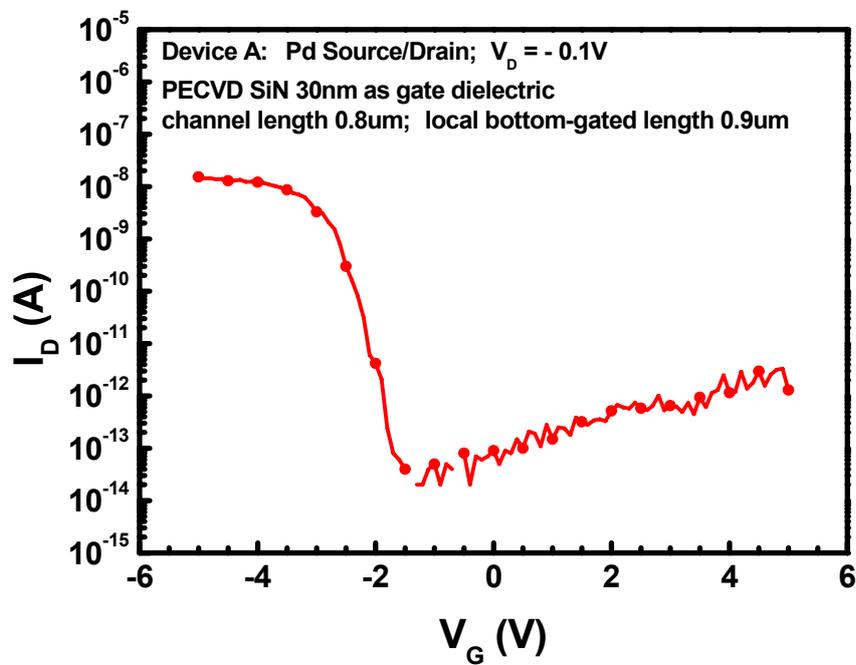


圖 3-11 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 A 之 I_D - V_G 特性圖。

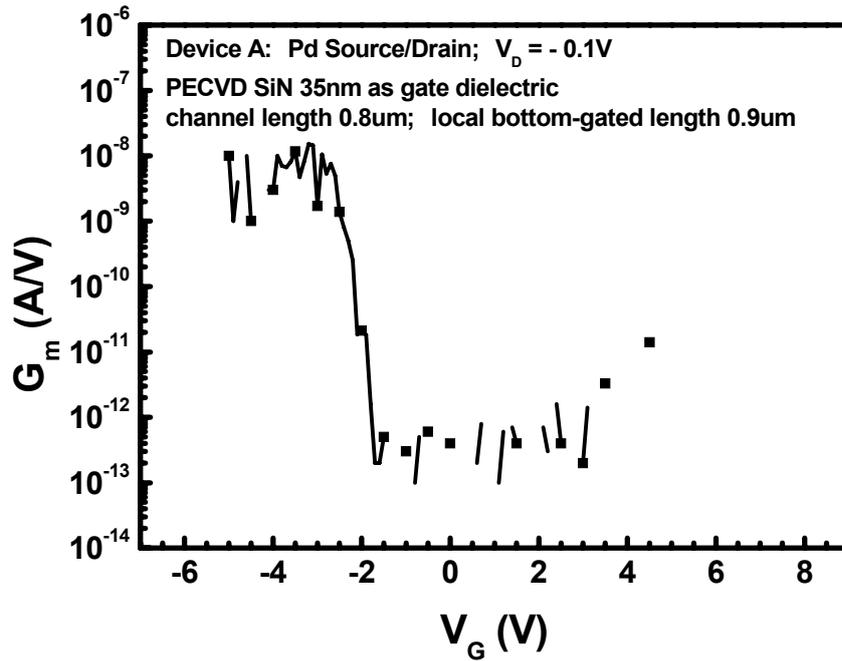


圖 3-12 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 A 之 G_m - V_G 特性圖。

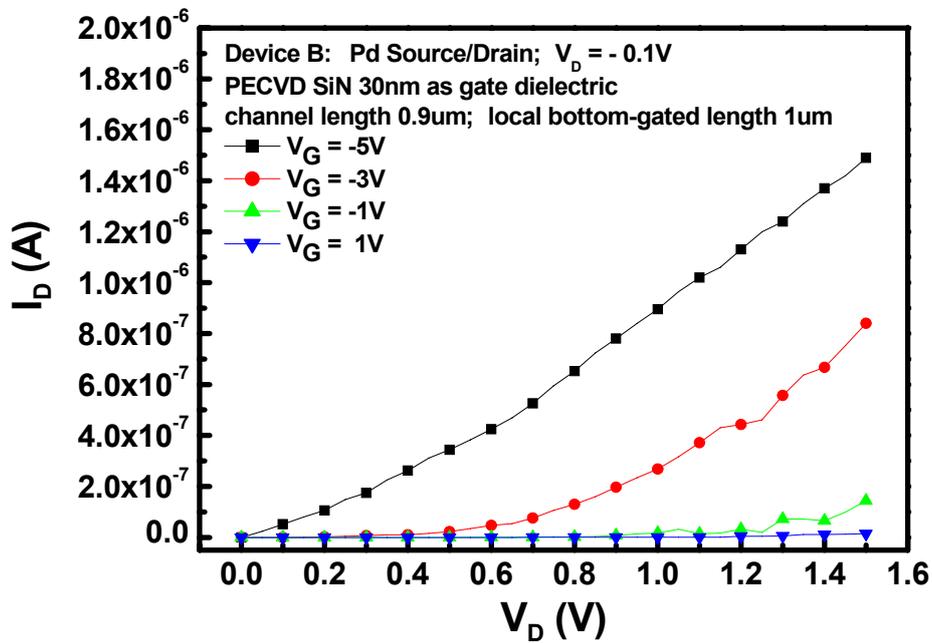


圖 3-13 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 B 之 I_D - V_D 特性圖。

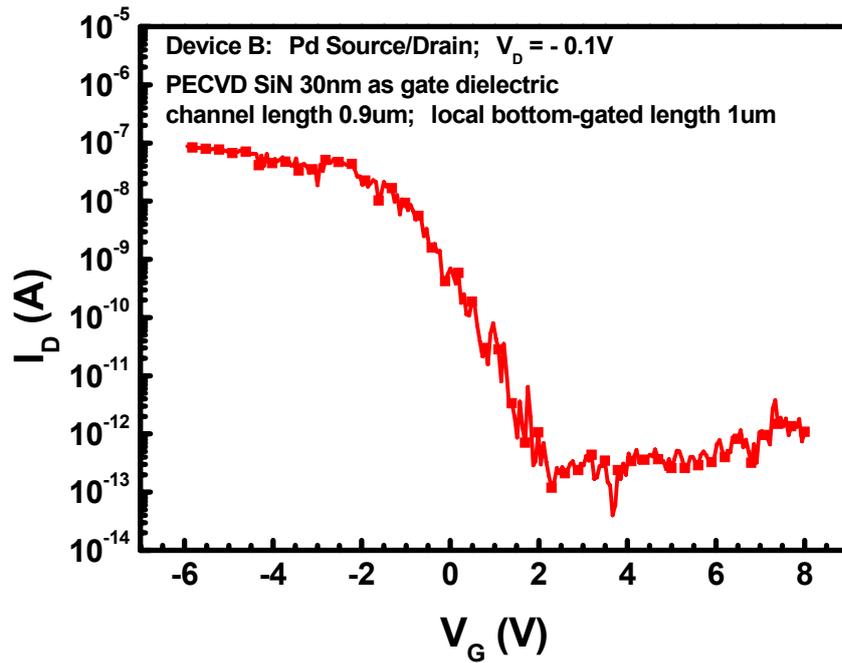


圖 3-14 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 B 之 I_D - V_G 特性圖。

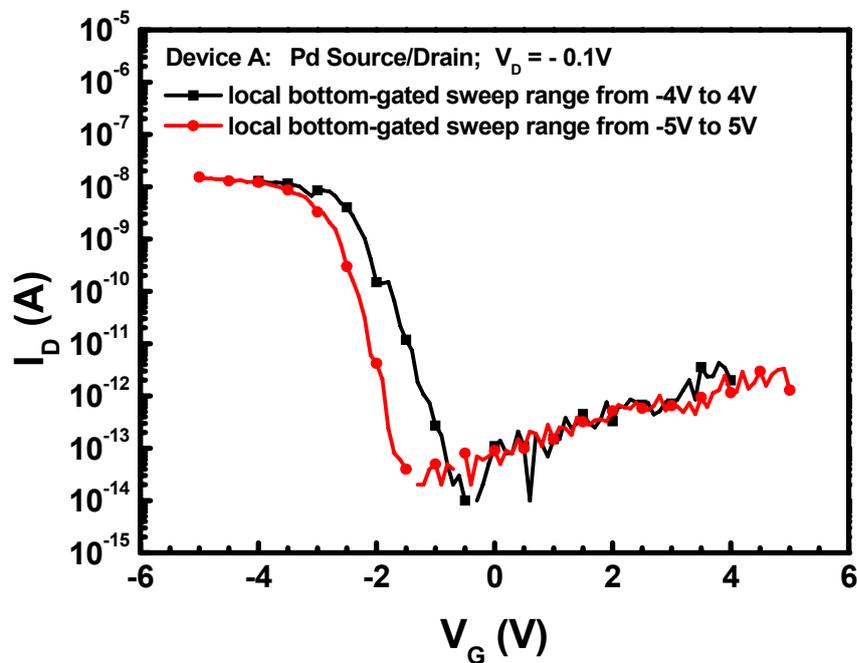


圖 3-15 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 A 之遲滯現象。

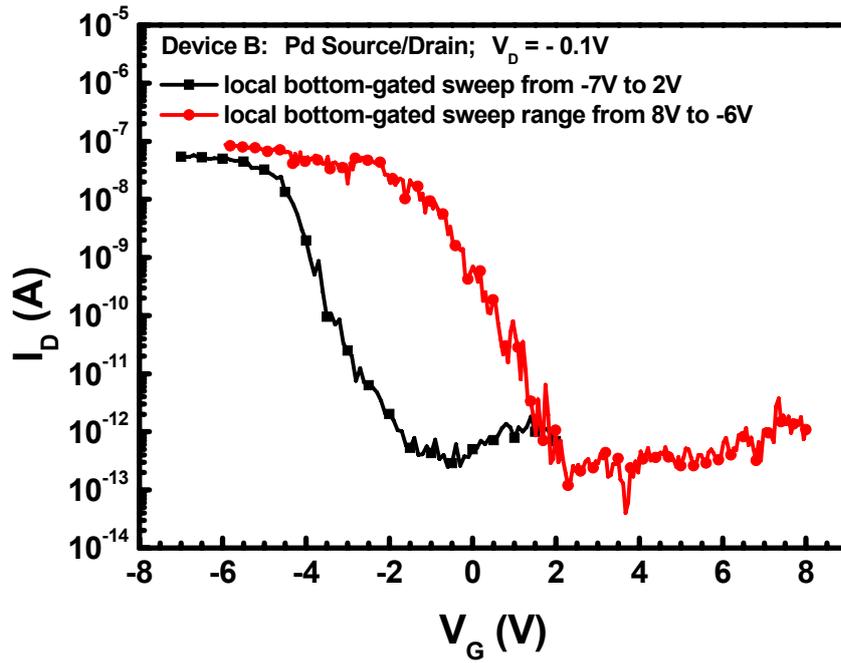


圖 3-16 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 B 之遲滯現象。

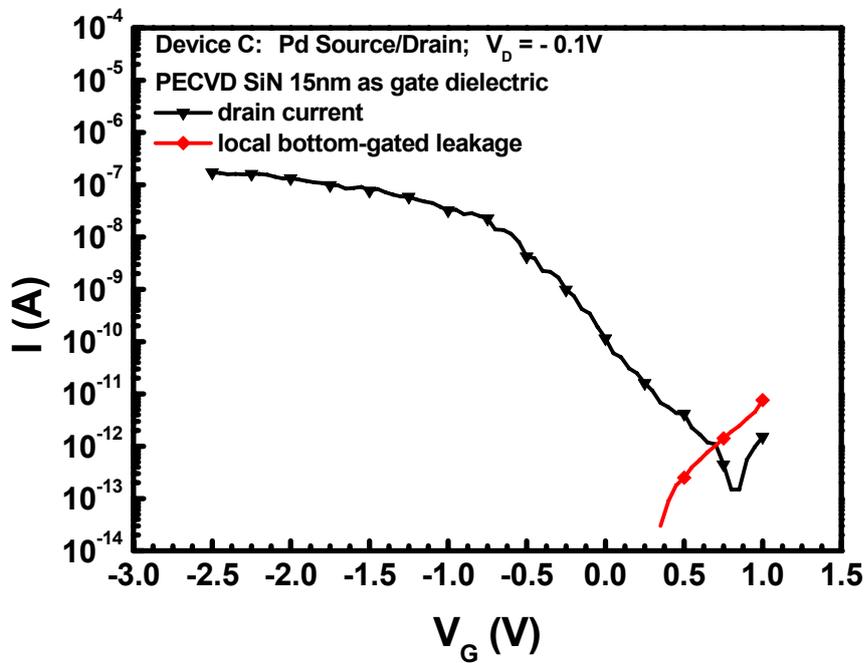


圖 3-17 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 C 之 I_D - V_G 特性圖。

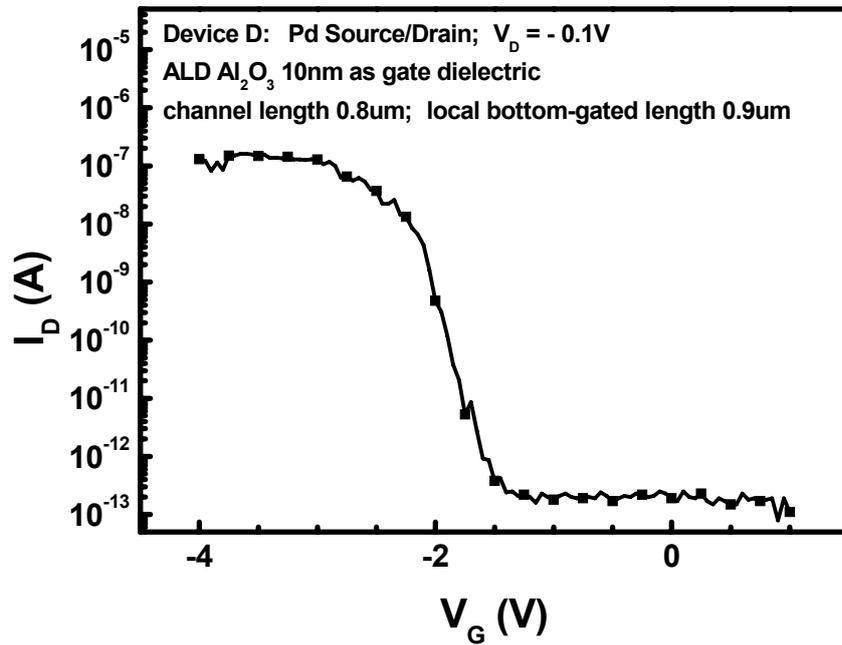


圖 3-18 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 D 之 I_D - V_G 特性圖。

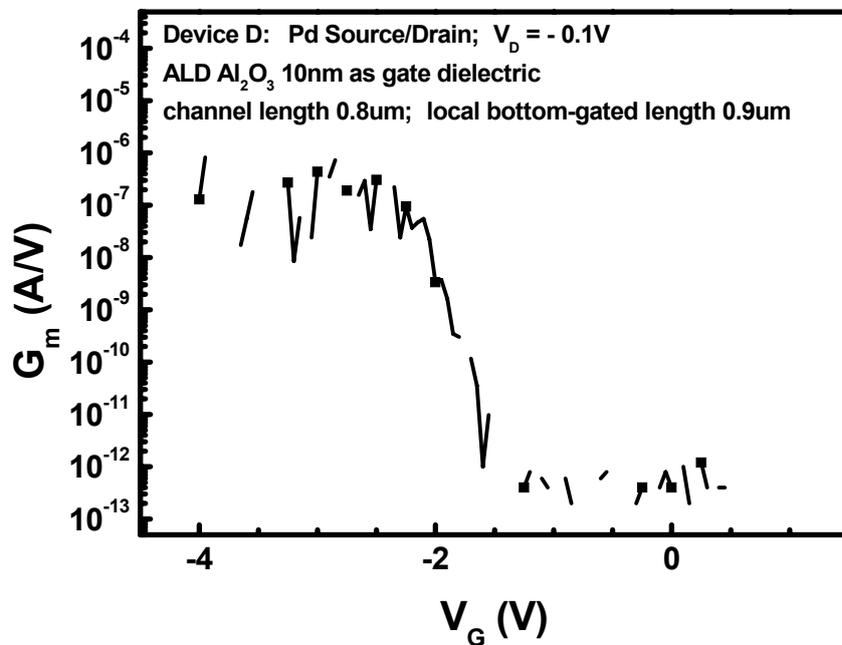


圖 3-19 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 D 之 G_m - V_G 特性圖。

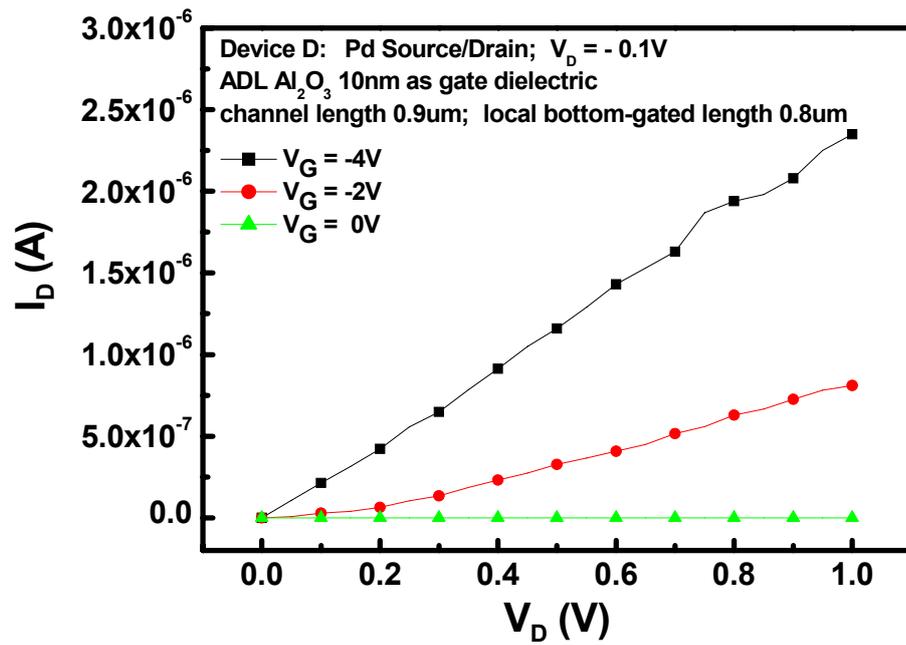


圖 3-20 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 D 之 I_D - V_D 特性圖。

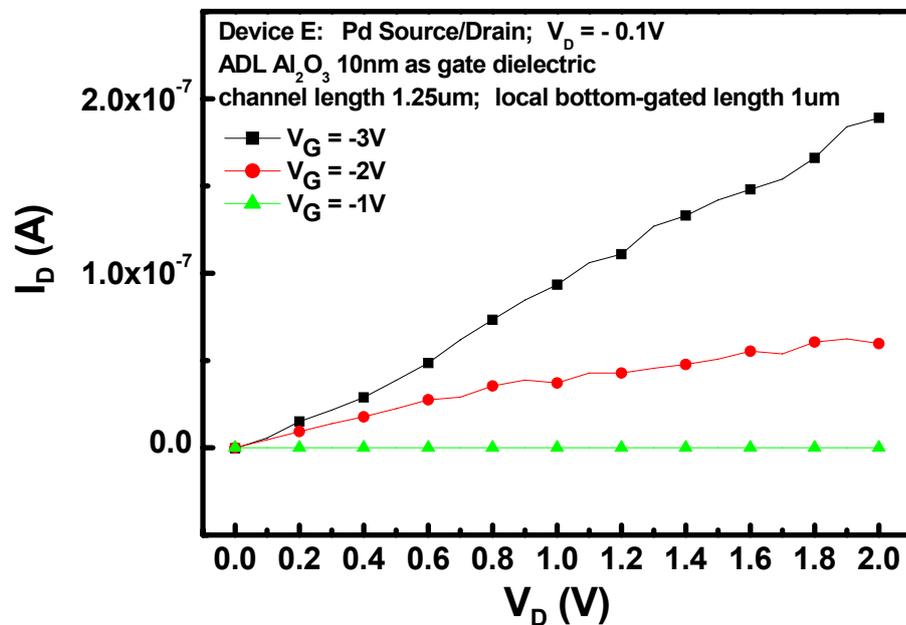


圖 3-21 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 E 之 I_D - V_D 特性圖。

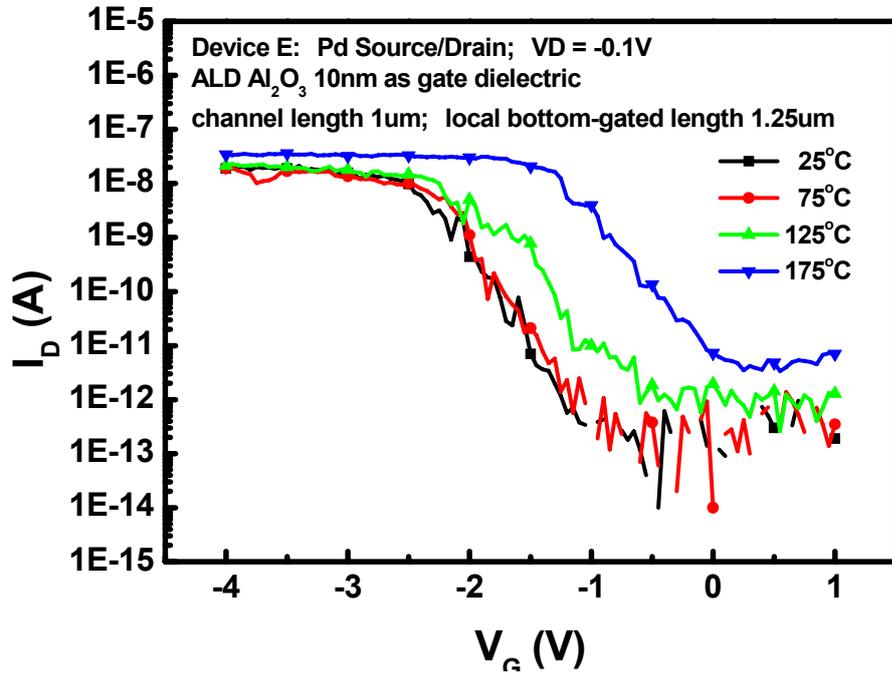


圖 3-22 升溫量測元件 E 之 I_D - V_G 特性圖。

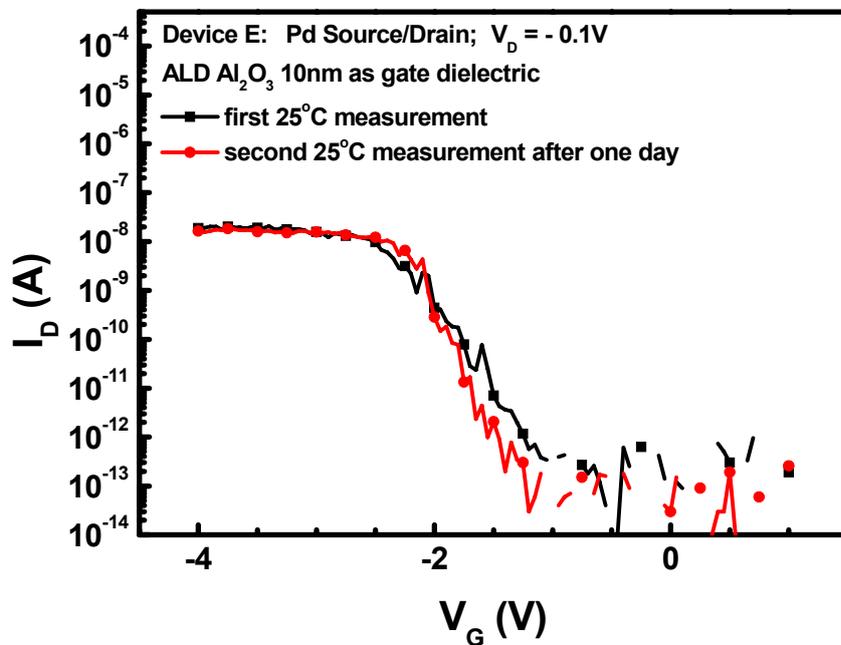


圖 3-23 長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 E 之 I_D - V_G 特性圖。

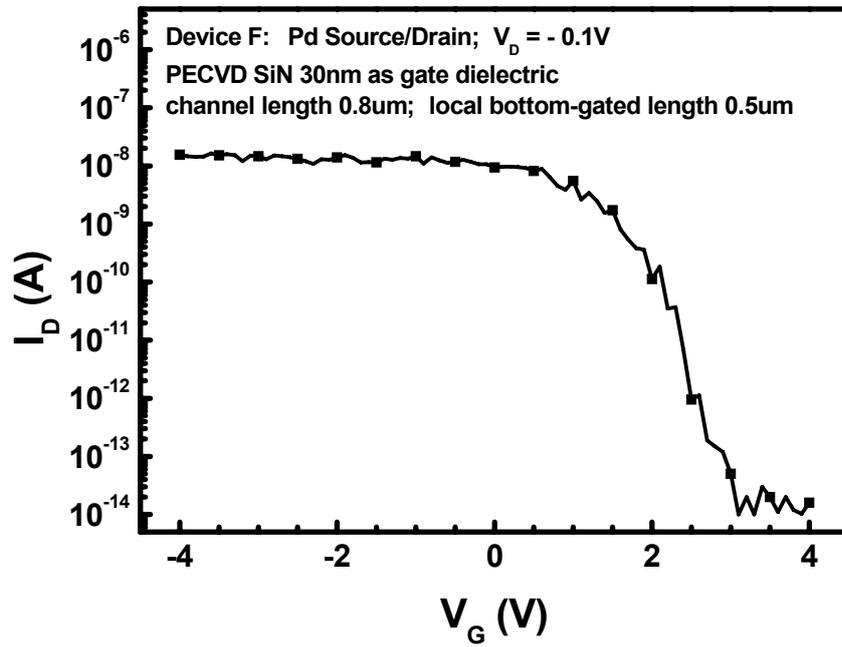


圖 3-24 短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 F 之 I_D - V_G 特性圖。

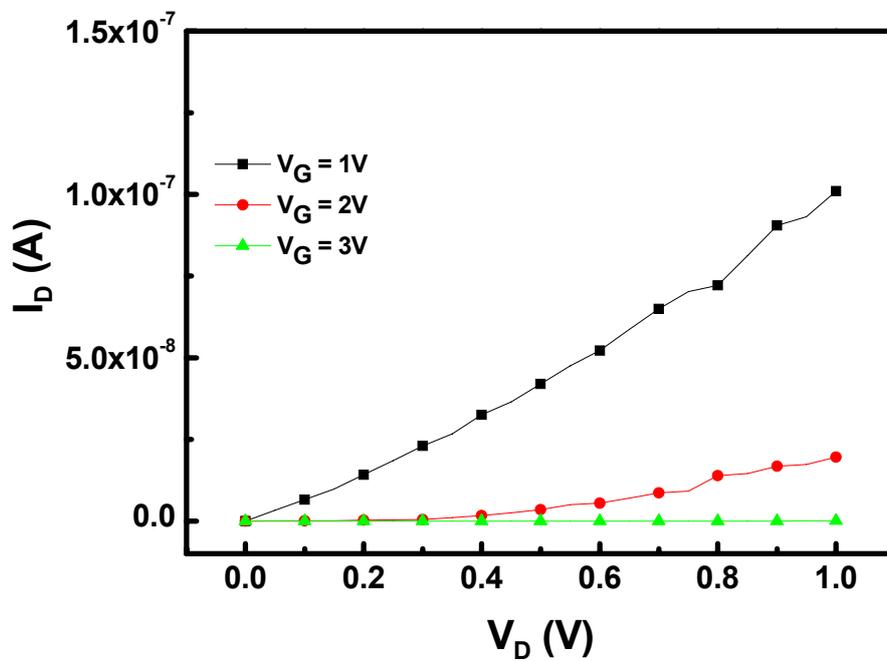


圖 3-25 短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 F 之 I_D - V_D 特性圖。

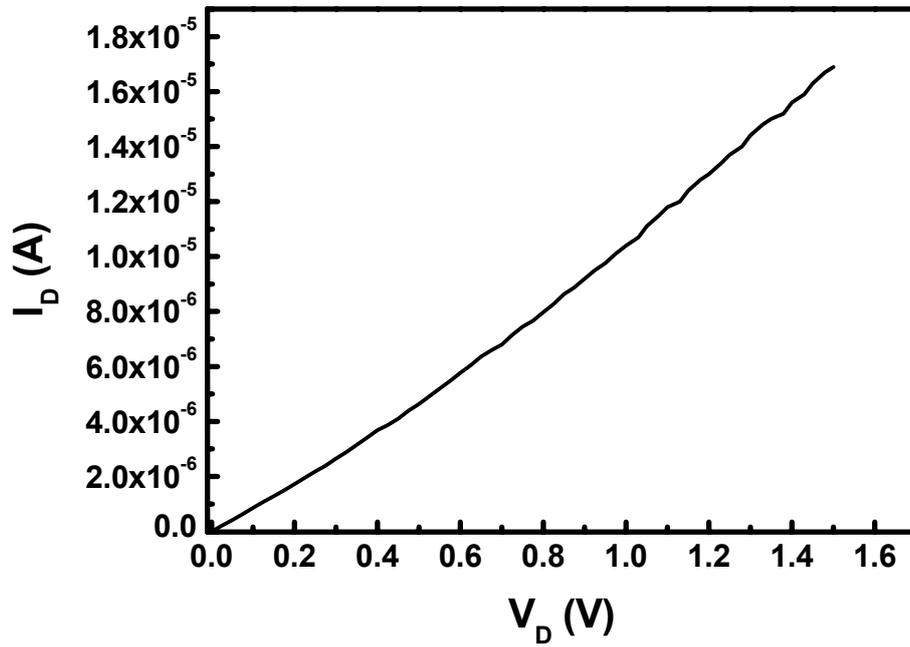


圖 3-26 金屬性奈米碳管與 Pd 接觸之 I_D - V_D 特性圖。

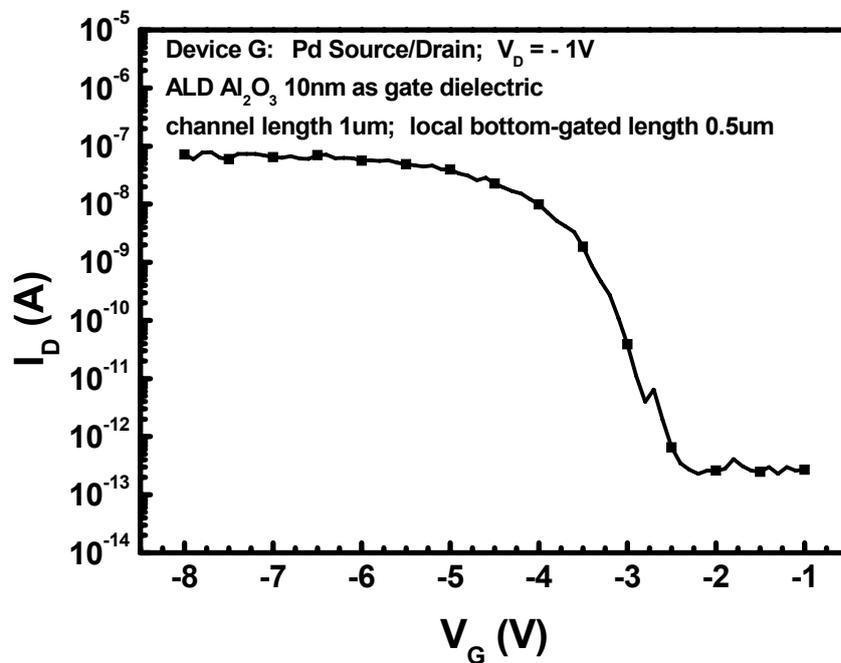


圖 3-27 短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體元件 G 之 I_D - V_G 特性圖。

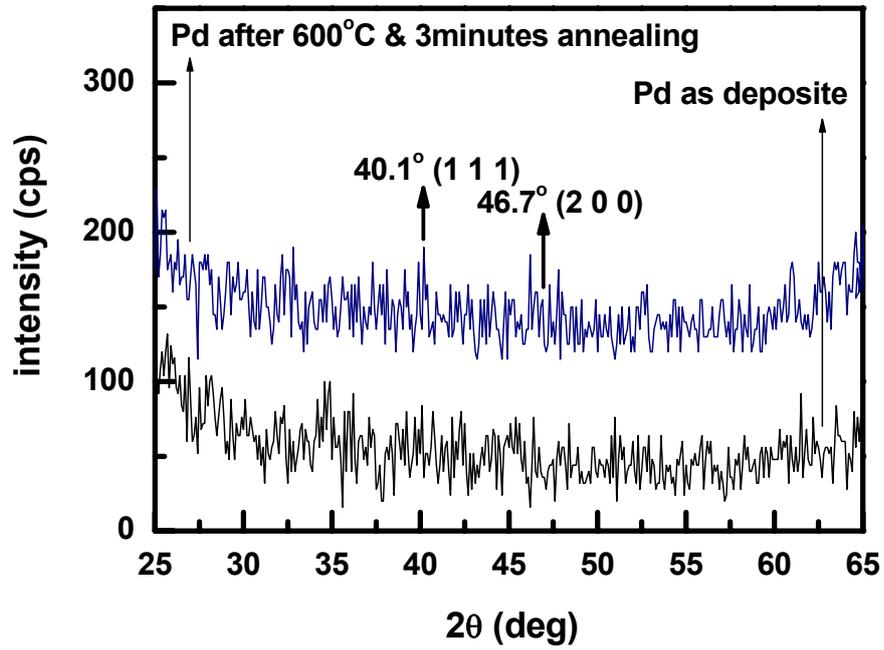


圖 3-28 Pd 退火前後之 XRD 分析。

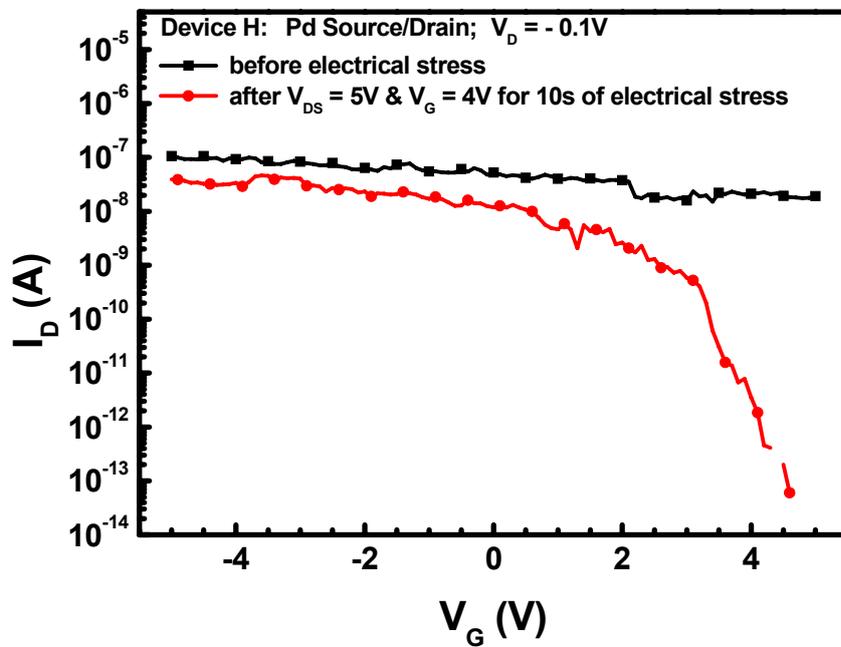


圖 3-29 單次電性應力法燒除元件 H 上的金屬性奈米碳管之 I_D - V_G 特性圖。

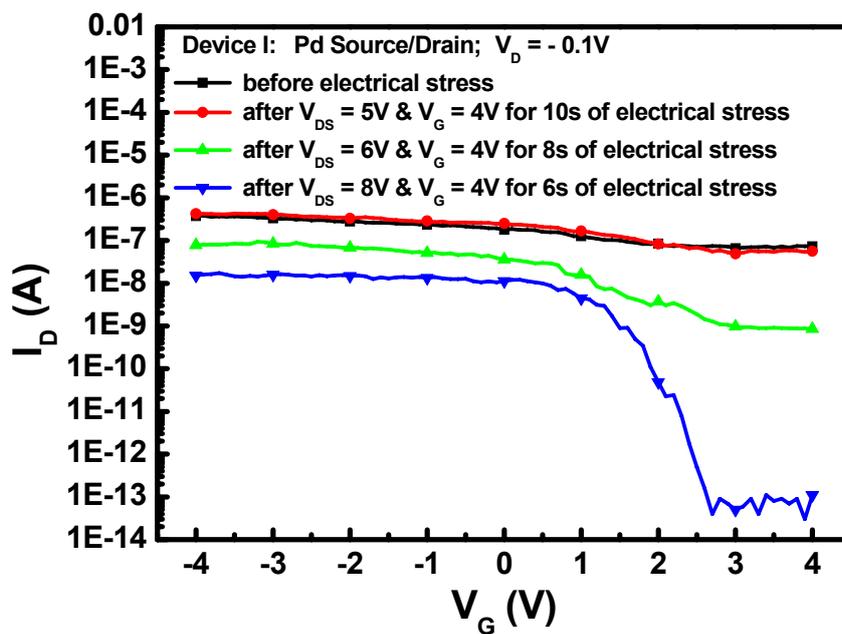


圖 3-30 多次電性應力法燒除元件 I 上金屬性奈米碳管之 I_D - V_G 特性圖。

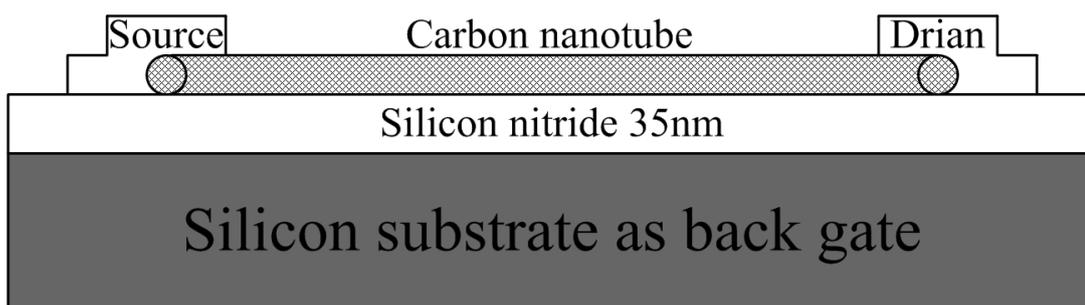


圖 3-31 背閘極奈米碳管電晶體之剖面結構示意圖。

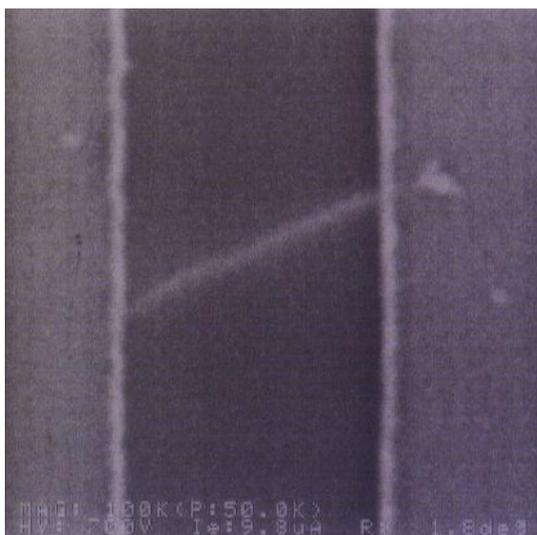


圖 3-32 使用 In-line SEM 搜尋成功跨接於源極、汲極端之奈米碳管。

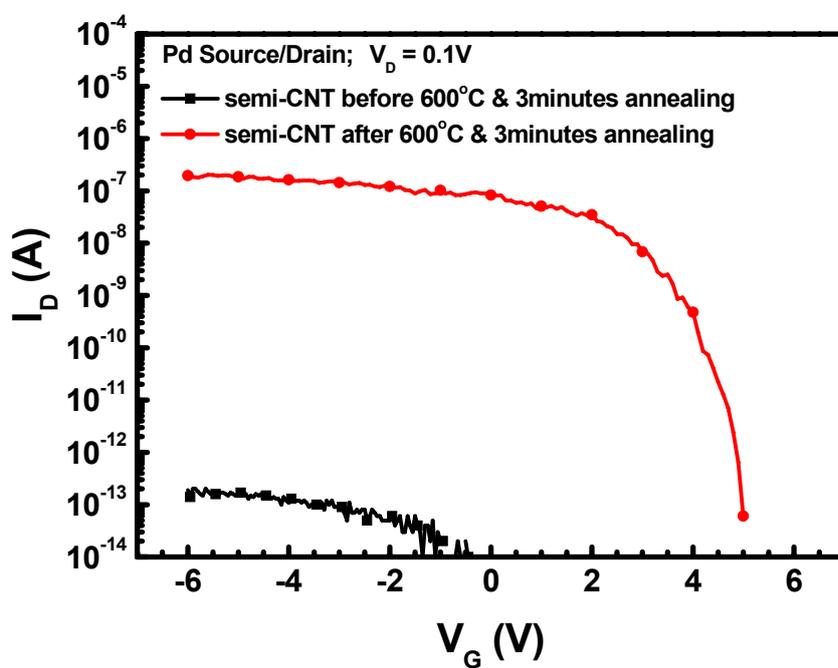


圖 3-33 P-type 背閘極奈米碳管電晶體之 I_D - V_G 特性圖。

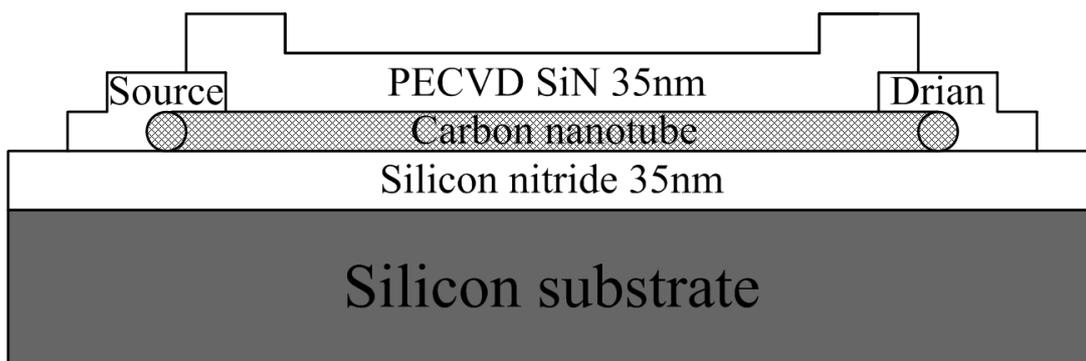


圖 3-34 採用 PECVD 沉積 35nm 之氮化矽上閘極介電層於奈米碳管上之示意圖。

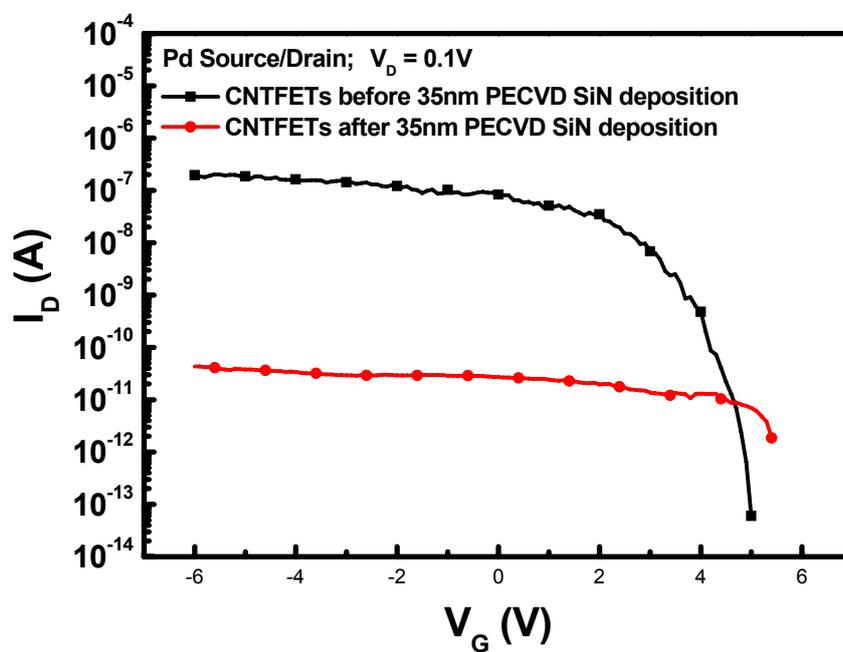


圖 3-35 半導體性奈米碳管在遭受 PECVD 傷害後之 I_D - V_G 特性圖。

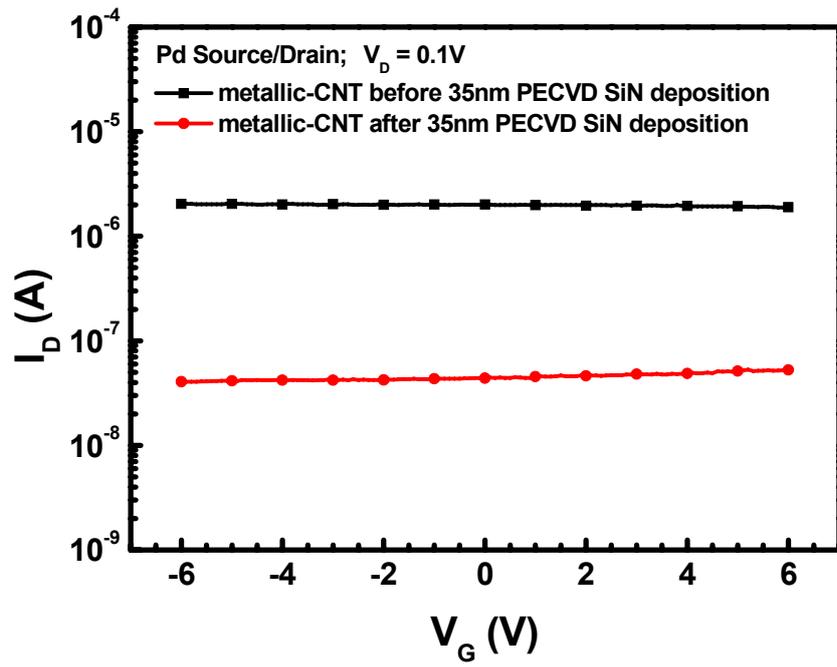


圖 3-36 金屬性奈米碳管在遭受 PECVD 傷害後之 I_D - V_G 特性圖。

第四章

奈米碳管電晶體之退火效應分析

4-1 奈米碳管之穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

本論文所採用的市售 Carbolex AP-grade 單層壁奈米碳管，其產品規格如 2-3.1 節所述，在採用電弧放電法成長單層壁奈米碳管後，後續單層壁奈米碳管將於製程腔體中進行均質化(Homogenization)處理，於高溫環境中通入氧氣以大量地去除覆蓋於奈米碳管上之殘留非晶碳(Amorphous carbon)，且其並無經過任何化學純化處理，故可排除此步驟之化學殘留藥劑吸附於單層壁奈米碳管上。進行均質化處理後的單層壁奈米碳管黑色粉末中，約含有重量百分比為 35%的殘留金屬催化劑，其中包含鎳(Ni)、鈮(Y)，並且由材料分析顯示，仍有少量地非晶碳殘留於單層壁奈米碳管束(Bundled SWNTs)上。

由於本論文採用旋塗法，將單層壁奈米碳管置於晶圓表面上，故市售之單層壁奈米碳管黑色粉末必須經由 2-3.2 節所述之方法進行配製。如此一來，將使單層壁奈米碳管於長時間中處於有機物之溶劑下，使有機物更有機會吸附於單層壁奈米碳管上，故採用高解析度之穿透式電子顯微鏡(HRTEM)來觀察單層壁奈米碳管上是否有吸附物的存在。

本小節將配製完成之奈米碳管溶液，以滴管取出後，滴定於銅網上靜置，並利用常溫揮發性高、不易與奈米碳管產生吸附作用的酒精來清洗銅網，去除雜質、使之乾燥後，即可進行 HRTEM 分析(如圖 4-1)。由圖 4-1(a)中，可證實此單層壁奈米碳管管壁有環繞之吸附物存在；圖 4-1(b)中，可明顯地觀察出此直徑約為 1.4nm 的單層壁奈米碳管管壁有不均勻的吸附物凸起產生。此吸附物於 HRTEM 下並無晶體結構的原子影像產生，故可排除

其為殘留之金屬催化劑，而非晶碳已經由均質化處理而大量去除了，然而於 HRTEM 影像下，幾乎所有的單層壁奈米碳管管壁均有吸附物附着，故推論此吸附物不為非晶碳，而為奈米碳管溶液中的二甲基甲醯胺有機溶劑 (DMF) 所導致。

根據文獻研究顯示[49][50]，吸附於奈米碳管上的碳氫有機物，可使於奈米碳管上傳輸的自由載子之遷移率下降，進而使奈米碳管電晶體之導通電流下降及次臨界斜率變差。然而於高溫退火製程環境時，可使吸附於奈米碳管上的碳氫有機物揮發而脫離奈米碳管，回復奈米碳管原有地優越直流電性，且本論文於奈米碳管電晶體製程完成後，必須將元件置於高溫環境下退火以改善奈米碳管與源極/汲極間之接觸阻抗，提升直流電性，故本論文引用文獻上的方法，使其與上述改善接觸阻抗之高溫退火製程整合於同一製程步驟，去除吸附於奈米碳管上的碳氫有機物。

4-2 焦耳熱對於接觸阻抗之影響

4-2.1 焦耳熱之來源

在進行高性能區域性背閘極奈米碳管電晶體之源極/汲極高溫熱退火效應研究時，必須於退火前、退火後量測元件之 I_D-V_G 特性圖，以比較退火前後之直流電性差異。然而於退火前第一次量測元件之 I_D-V_G 特性圖時，汲極電流流經奈米級一維(1D)結構的奈米碳管通道與三維(3D)結構的源極/汲極金屬電極之接觸面時，由於此空間維度上的轉換，將使得高遷移率、高動能的自由載子受到較強的散射效應，而使得高能量的自由載子將其能量以焦耳熱(Joule heating)的型式釋放出來。此額外之焦耳熱能有機會修補奈米碳管與源極/汲極接觸面之缺陷，使第二次量測元件之 I_D-V_G 特性圖時，有汲極電流上升的現象產生，稱之為焦耳熱效應。對於一維奈米級結構物與三維結構物之接觸來說，其焦耳熱效應的影響力相較於三維結構物與三維

結構物之接觸面來得大上許多。

4-2.2 焦耳熱效應對於奈米碳管電晶體直流電性之影響

對於焦耳熱效應之研究，本論文採用鉻(Cr)來製作奈米碳管電晶體的源極/汲極，由於 Cr 於常溫下易與氧產生 Cr-O 的鍵結，使 Cr 與奈米碳管間的接觸阻抗上升，故可觀察焦耳熱效應是否具有打斷 Cr-O 鍵結的能力。

本論文於高溫退火製程步驟前量測下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/30nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 0.9 微米、通道長度為 0.8 微米、源極/汲極為鉻之元件 J。

由高溫退火前第一次及第二次直流量測元件 J 之 I_D-V_G 特性圖(如圖 4-2)，由圖 4-2 可觀察出元件 J 導通時的汲極電流由 1.04×10^{-8} 安培明顯上升至 2.65×10^{-8} 安培，其上升值約為 2.55 倍。在 Cr 於常溫下易與氧產生 Cr-O 的鍵結的論點下，元件 J 未經過高溫退火製程時，導通汲極電流已可高達 1.04×10^{-8} 安培，本論文推論元件 J 之 Cr 與奈米碳管間的 Cr-O 鍵結密度不大。

元件 J 於第二次直流量測之臨界電壓並未移動，故推論出此汲極電流上升的現象並非由極性分子去吸附作用所導致，唯一合理地解釋為汲極電流流經奈米碳管與源極/汲極接觸面間所生成的焦耳熱有機會修補其接觸面的缺陷，使其接觸阻抗下降。假設此焦耳熱效應無法造成鉻原子的遷移(atom migration)，故推論造成 Cr 與奈米碳管間接觸阻抗下降之原因為焦耳熱效應具有打斷 Cr-O 鍵結的能力。然而由於奈米碳管電晶體導通時的汲極電流不大，約為 10^{-7} 安培至 10^{-6} 安培，故此焦耳熱效應的影響力有限，所以焦耳熱效應無法大量地消除 Cr-O 鍵結，但由於前述推論元件 J 之 Cr 與奈米碳管間的 Cr-O 鍵結密度不大，故焦耳熱效應足以使導通時的汲極電流上升 2.55 倍。

在改變下閘極電壓掃描的方向後，馬上繼續進行第三次直流量測元件 J 之 I_D-V_G 特性圖(如圖 4-3)，由於鉻功函數為 4.5eV，接近於半導體性奈米碳

管之功函數，故元件 J 之 I_D-V_G 特性圖較偏向雙極性特徵，也可觀察出元件 J 有嚴重地遲滯效應產生，並由接續之第二次及第三次直流量測時，兩汲極電流於導通時大約相等，故推論焦耳熱效應修補奈米碳管與源極/汲極接觸面之缺陷效用已達飽和，更進一步地修補效用須透過高溫退火熱製程來達到。

若焦耳熱效應之能量可打斷 Cr-O 鍵結的假設為正確，由於先前更進一步地假設焦耳熱效應無法造成鉻原子的遷移，故 Cr-O 斷鍵後所產生的氧仍可殘留於 Cr 與奈米碳管間，於長時間後，有機會再獲得能量形成 Cr-O 鍵結，使 Cr 與奈米碳管間的接觸阻抗再次上升、導通時的汲極電流再次下降。故將元件 J 靜置一天後，再次量測元件 J 的 I_D-V_G 特性圖(如圖 4-4)，可發現元件 J 的臨界電壓仍未移動，但導通汲極電流大小幾乎回復到前一天第一次量測時的導通汲極電流大小，此現象代表 Cr-O 斷鍵後，殘留於 Cr 與奈米碳管間的氧，經過長時間後，確實可再次獲得能量產生 Cr-O 鍵結，故推斷焦耳熱效應改善 Cr 與奈米碳管間的接觸阻抗之方式為打斷 Cr-O 鍵結。

4-3 源極/汲極金屬之退火效應分析

首先假定本論文所採用的低溫濺鍍法來製作源極/汲極金屬時，於抽真空狀態，可利用具有高真空度($<2 \times 10^{-6}$ torr)腔體的 Helix sputter 製程機台大量地去除吸附於奈米碳管上的氧、水氣及極性分子，完成上述之製程步驟後，再進行源極/汲極金屬的濺鍍製程，防止於濺鍍時，有含氧之分子阻擋於金屬與奈米碳管間。

4-3.1 熱蒸鍍金屬於懸空之奈米碳管

根據文獻研究[56][32]，採用低溫熱蒸鍍法(Thermal evaporator)將不同金屬熱蒸鍍於基材上懸空的奈米碳管(Suspended CNTs)時，由於不同的金屬與奈米碳管間之黏著(sticking)與濕潤(wetting)作用力強度不同。對於某些與

奈米碳管間之 sticking 與 wetting 作用力較強的金屬而言，將其熱蒸鍍於奈米碳管上時，可具有連續性及均勻性的覆蓋能力，進而形成奈米碳管之金屬奈米線(Metallic nanowire)，此類金屬包含鈦、鎳、鈮 (如圖 4-5(a)、4-5(b)、4-5(c))；對於某些與奈米碳管間之 sticking 與 wetting 作用力較弱的金屬而言，將其熱蒸鍍於奈米碳管上時，不具有連續性及均勻性的覆蓋能力，所以無法形成奈米碳管之金屬奈米線，此類金屬包含金、鋁、鐵(如圖 4-5(d)、4-5(e)、4-5(f))。一般推論，此 sticking 與 wetting 作用力強度的大小乃與金屬及奈米碳管間的凡得瓦力(Van der Waals force)成正相關。

4-3.2 基材上高曲率奈米碳管管壁之影響

針對本論文之元件結構設計而言，由於奈米碳管與基材表面的絕緣層有凡得瓦力的作用，故假定奈米碳管將吸附於基材表面的絕緣層上，而無任何奈米碳管懸空的現象產生。基於單層壁奈米碳管的直徑約為 1nm 至 2nm，故其管壁結構本身之曲率相當大，對於本論文所採用的源極/汲極濺鍍製程機台來說，由於基板的溫度不高($<40^{\circ}\text{C}$)，故沉積於基板上的金屬原子無法獲得能量而產生遷移的作用，且金屬與奈米碳管間有凡得瓦力、金屬與基材表面的絕緣層間有凡得瓦力、金屬與基材表面的絕緣層間有鍵結力的存在，於此三作用力相互制衡的情形下，本論文推論金屬常溫沉積於未懸空、完全吸附於基板上之奈米碳管時，金屬對於奈米碳管的包覆緻密性，相較於完全懸空的奈米碳管來說，其包覆緻密性較差，故於奈米碳管下半部與基板間的奈米級微小空間中，必定有奈米孔隙(nanovoids)的存在，降低了單層壁奈米碳管與源極/汲極間的接觸面積，最終導致接觸阻抗提升，降低元件性能。

4-3.3 真空高溫退火製程修補不緻密孔隙

利用無氧環境之真空高溫退火製程步驟來修補不緻密孔隙的能力取決

於金屬與奈米碳管間 sticking 與 wetting 的作用力強度[32][58]，若採用與奈米碳管間有較強的 sticking 與 wetting 作用力之金屬，於此真空高溫退火製程步驟後，則可有效地降低不緻密孔隙的空間密度，大幅度地改善奈米碳管與源極/汲極間的接觸阻抗，提升元件性能，反之，若採用與奈米碳管間有較弱的 sticking 與 wetting 作用力之金屬，於此真空高溫退火製程步驟後，無法大幅度地改善奈米碳管與源極/汲極間的接觸阻抗而間接地大幅提升元件性能。

本論文根據文獻研究[56]，選取與奈米碳管間有較強的 sticking 與 wetting 作用之 Pd 及 Ni 來製作奈米碳管電晶體的源極/汲極，並且另外選取 Cr 來製作奈米碳管電晶體的源極/汲極，以探討 Cr 與奈米碳管間的 sticking 與 wetting 作用之強度。

4-3.4 真空高溫退火製程參數之設定依據

本論文所採用的真空高溫退火製程參數之依據為三，第一依據是為使奈米碳管電晶體於此製程中得到足夠的熱預算(Thermal budget)，以比較高溫退火製程前後之奈米碳管電晶體直流電性差異，所以此製程溫度不可太低、時間不可太短；第二依據是由於本論文採用旋塗法將奈米碳管置於晶圓表面上，此法於震盪奈米碳管溶液時，有造成奈米碳管產生缺陷之風險，使其結構鍵結不穩定，為了避免奈米碳管於高溫環境時，有大量結構上的破壞產生，所以此製程溫度不可太高、時間不可太長；第三依據是由於氧於高溫環境中易與奈米碳管及源極/汲極金屬產生反應，若氧與奈米碳管產生反應，進而部份地燒除奈米碳管，使奈米碳管產生缺陷；若氧與源極/汲極金屬產生反應，使金屬產生氧化物的鍵結，將導致金屬之功函數提升，上述之因素嚴重地影響奈米碳管電晶體於高溫退火製程前後之直流電性分析。

為了要排除上述的因素影響，所以將元件置於高真空的環境中退火，

先將元件置於常溫、高真空的過渡腔體中(Load-lock chamber)去除元件所吸附的氧、水氣及極性分子，再送入高溫、高真空的主腔體中，進行退火的製程步驟，完全地去除氧氣的干擾。

綜合本 4-3.4 小節所述，故本論文所設定的高真空、高溫退火製程參數為腔體壓力小於 10^{-6} torr、溫度 600°C 、時間 3 分鐘，且此製程參數也可有效地去吸附 4-1 節中所述之碳氫有機物。

4-3.5 採用 Pd 作為源極、汲極之退火效應分析

Pd 為高功函數金屬(5.1eV)，故常溫時不易與氧(O)產生 Pd-O 的鍵結，且其高溫氧化物生成熱高達 $364(\text{kJ/mol})$ ，所以其化學活性微弱。由上述可知，Pd 已具備產生良好的低接觸阻抗條件，且高功函數金屬為與奈米碳管形成 P-type 歐姆接觸的必要條件，故本論文首先採取 Pd 作為奈米碳管電晶體之源極/汲極。

本論文首先於 600°C 、3 分鐘之真空高溫退火製程步驟前及 600°C 、3 分鐘之真空高溫退火製程步驟後量測下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/15nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 1.25 微米、通道長度為 1.2 微米、源極/汲極為鈀(Pd)之元件 K。

比較元件 K 於 600°C 、3 分鐘之真空高溫退火製程步驟前後之直流電性 I_D-V_G 特性圖(如圖 4-6)，可發現於真空高溫退火後，元件 K 之導通電流明顯提升十倍、關閉電流明顯下降了 10^3 以上、次臨界斜率由退火前之 $844.1(\text{mV/dec})$ 大幅下降至 $232.8(\text{mV/dec})$ 。

由上述之現象推論於真空高溫退火前，元件 K 的通道上有金屬性奈米碳管的存在，因而破壞了元件 K 的電流開關比。理論上，結構無缺陷的奈米碳管可承受本論文所設定之真空高溫退火製程參數，然而由真空高溫退火後之 I_D-V_G 特性曲線變化，可假設此金屬性奈米碳管的結構本身具有缺陷，使其無法承受 600°C 、3 分鐘的高溫退火製程而遭受破壞，故於真空高

溫退火後呈現開路的現象，使關閉電流獲得改善。

由於元件 K 通道上的半導體性奈米碳管及金屬性奈米碳管均受到真空高溫退火製程的影響，故兩者對於真空高溫退火前後的汲極電流貢獻度並不會因真空高溫退火製程而有太大的變化。再由真空高溫退火前之 I_D-V_G 特性圖的電流開關比仍可超過 $10^{1.5}$ ，代表此金屬性奈米碳管對於真空高溫退火前的導通汲極電流貢獻度不大，對於此導通電流較小的金屬性奈米碳管而言，可以合理地推測其結構上必定含有缺陷的存在，而使得金屬性奈米碳管的通道阻抗上升，導致金屬性奈米碳管的導通電流不大，上述的推論呼應了前一段所假設之金屬性奈米碳管的結構本身具有缺陷，使其無法承受 600°C 、3 分鐘的高溫退火製程而遭受破壞。

經由真空高溫退火燒除金屬性奈米碳管後，元件 K 之導通汲極電流在無金屬性奈米碳管的貢獻下，反而驟升超過十倍，如此大幅度的改善唯一合理的推論為真空高溫退火製程改善了源極/汲極間之接觸阻抗及去除了吸附於奈米碳管之碳氫有機物。由於接觸阻抗嚴重影響奈米碳管電晶體導通時的汲極電流大小，而吸附於奈米碳管的碳氫有機物些微地影響了奈米碳管電晶體導通時的汲極電流大小，故推論大幅改善元件 K 導通汲極電流的主要因素為真空高溫退火製程使接觸阻抗大幅下降所導致。

由於 Pd 與碳(C)形成金屬碳化物之 Pd-C 鍵結的生成熱高達 $250.2(\text{kJ/mol})$ ，故推論真空高溫退火製程並不會使 Pd 與奈米碳管接觸面形成 Pd-C 鍵結，所以真空高溫退火製程使接觸阻抗大幅下降的原因為 Pd 與奈米碳管之接觸面積的提升。由上所述，本論文推論於真空高溫退火製程時，Pd 可獲得能量而產生金屬原子遷移，又由於 Pd 與奈米碳管間之 sticking 與 wetting 作用力較強，故 Pd 原子於高溫遷移修補源極/汲極沉積時所造成的不緻密孔隙後，可與奈米碳管間產生較強的 sticking 與 wetting 作用力，進而大幅地增加 Pd 與奈米碳管間之接觸面積而改善接觸阻抗。

吸附於奈米碳管的碳氫有機物將嚴重地影響奈米碳管電晶體的次臨界斜率，而由真空高溫退火製程前後的大幅度次臨界斜率變化，可證實真空高溫退火製程可有效地去除吸附於奈米碳管之碳氫有機物。

4-3.6 採用 Ni 作為源極、汲極之退火效應分析

Ni 為高功函數金屬(5.04eV)，雖於常溫時不易與氧(O)產生 Ni-O 的鍵結，但由於其高溫氧化物生成熱為-489.5(kJ/mol)，故於高溫時易與氧(O)產生 Ni-O 的鍵結，故於高溫退火製程時，要注意製程腔體中的含氧量高低，避免形成 Ni-O 的鍵結，使 Ni 與奈米碳管間的接觸阻抗上升。

根據實驗室翁堅立學長論文研究[52]，若採用 NDL 之 AG-610 金屬快速退火爐(RTA)作為 Ni 源極/汲極的高溫退火製程機台，則於高溫退火時，腔體中只通入氮氣以趨趕氧，而並未採用真空製程來去除氧，故此製程機台的腔體中必定含有較多殘餘氧氣，於高溫退火時，一方面氧將與奈米碳管產生反應而使奈米碳管的結構產生缺陷，使奈米碳管的導通汲極電流下降；另一方面氧將與 Ni 產生 Ni-O 的鍵結，故在量測高溫退火效應對於 Ni 與奈米碳管間之接觸阻抗影響時，所粹取出的接觸阻抗將隨著退火溫度的上升而提升。然而本論文採用的高溫退火製程機台為 NDL 的後段真空退火爐管，故於真空環境下，徹底地解決氧氣所帶來的負面影響，並於真空高溫退火製程完成時，將元件長時間地置於高真空的過渡腔體中(Load-lock chamber)，待降回室溫後，再將元件取出，避免元件的奈米碳管及 Ni 源極/汲極於高溫時與大氣環境中的氧產生反應，增加後續直流電性分析的複雜度。

綜合上述可知，Ni 於特殊製程參數的控制下，有機會產生良好的低接觸阻抗條件，且 Ni 之高功函數特性為與奈米碳管形成 P-type 歐姆接觸的必要條件，故本論文利用此特殊製程參數的控制，採取 Ni 作為奈米碳管電晶體之源極/汲極，研究真空高溫退火製程前後對於奈米碳管電晶體直流電性

的影響。

本論文於 600°C、3 分鐘之真空高溫退火製程步驟前及 600°C、3 分鐘之真空高溫退火製程步驟後量測下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/15nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 1.25 微米、通道長度為 1.2 微米、源極/汲極為鎳(Ni)之元件 L。

比較元件 L 於 600°C、3 分鐘之真空高溫退火製程步驟前後之直流電性 I_D - V_G 特性圖(如圖 4-7)，可發現於真空高溫退火後，元件 L 之導通電流明顯提升超過 10^2 、關閉電流卻增加超過 10^5 以上、次臨界斜率由退火前之 234.3(mV/dec)大幅衰退至幾乎無法關閉。

由真空高溫退火前的 I_D - V_G 特性圖之電流開關比可達 10^4 、關閉電流可低至 10^{-13} (A)，可推論元件 L 於真空高溫退火前的汲極電流幾乎完全由半導體性奈米碳管所貢獻，由於鎳為高功函數金屬，故其呈現 P-type 的 I_D - V_G 特性圖；由真空高溫退火後的 I_D - V_G 特性圖之電流開關比不到 10^1 、關閉電流高至 10^{-8} (A)，可推論元件 L 於真空高溫退火後，有金屬性奈米碳管出現於元件 L 的通道上，進而破壞了元件 L 的開流開關比及關閉電流。

將元件 L 進行 3-6 節所述之電性應力法，當施加源極與汲極間的跨壓為 5V、下閘極偏壓為 8V 關閉 P-type 奈米碳管電晶體，作電性應力法 10 秒後，可改進電流開關比至 10^6 、關閉電流低至 10^{-12} (A)、次臨界斜率為 239.6(mV/dec)，導通汲極電流下降至 5.36×10^{-8} 安培，故證實元件 L 於真空高溫退火後有金屬性奈米碳管貢獻導通、關閉的汲極電流而破壞直流電性。

元件 L 於電性應力法後的 I_D - V_G 特性圖與高溫退火前的 I_D - V_G 特性圖比較，除了導通汲極電流有大幅度上升 10^2 外，其餘關閉電流及次臨界斜率並無太大的變化，故採用此電性應力法製程參數燒除金屬性奈米碳管時，並無對元件 L 通道上的半導體性奈米碳管產生嚴重地傷害。由元件 L 於真空高溫退火前的優越次臨界斜率，可推論此半導體性奈米碳管上並無吸附多

量地碳氫有機物，故造成導通汲極電流於真空高溫退火後大幅度上升 10^2 之因素幾乎為此製程改善了源極/汲極間的接觸阻抗。

由於 Ni 與碳(C)形成金屬碳化物之 Ni-C 鍵結的生成熱高達 191.2(kJ/mol)，故推論真空高溫退火製程並不會使 Ni 與奈米碳管接觸面形成 Ni-C 鍵結，所以真空高溫退火製程使接觸阻抗大幅下降的原因為 Ni 與奈米碳管之接觸面積的提升。由上所述，本論文推論於真空高溫退火製程時，Ni 可獲得能量而產生金屬原子遷移，又由於 Ni 與奈米碳管間之 sticking 與 wetting 作用力較強，故 Ni 原子於高溫遷移修補源極/汲極沉積時所造成的不緻密孔隙後，可與奈米碳管間產生較強的 sticking 與 wetting 作用力，進而大幅地增加 Ni 與奈米碳管間之接觸面積而改善接觸阻抗。

4-3.7 採用 Cr 作為源極、汲極之退火效應分析

Cr 之功函數不高(4.5eV)，其高溫氧化物生成熱為-1531(kJ/mol)，故於常溫時易與氧(O)產生 Cr-O 的鍵結，嚴重地提升 Cr 與奈米碳管間之接觸阻抗，所以採用 Cr 製作奈米碳管電晶體之源極/汲極時，將無法避免 Cr 接觸大氣環境中的氧，而形成 Cr-O 高阻抗鍵結。根據 4-2.2 節中所研究的焦耳熱效應對於 Cr-O 鍵結之影響，可知焦耳熱效應無法大量地消除 Cr-O 鍵結，故此時進行真空高溫退火製程之目的為觀察是否此製程可大量地消除 Cr-O 鍵結及判別 Cr 與奈米碳管間之 sticking 與 wetting 作用力強度。

由於本論文缺乏高真空環境的直流電性量測設備，故於高溫退火製程後，迅速地量測 Cr 源極/汲極之元件的直流電性，防止後續大量產生之 Cr-O 鍵結劇烈地影響直流電性的分析，將實驗所無法控制之變因因素的影響力降至最低，但仍無法完全地排除後續產生之 Cr-O 鍵結對於直流電性的影響。

本論文於 600°C、3 分鐘之真空高溫退火製程步驟前及 600°C、3 分鐘之真空高溫退火製程步驟後量測下閘極/下閘極介電層/基板為 40nm TiN/15nm PE-SiN/重摻雜晶圓、下閘極長度為 1 微米、通道長度為 0.8 微米、

源極/汲極為鉻(Cr)之元件 M。

比較元件 M 於 600°C、3 分鐘之真空高溫退火製程步驟前後之直流電性 I_D-V_G 特性圖(如圖 4-8)，可發現於真空高溫退火後，元件 M 之導通汲極電流些微地提升、關閉電流下降了 3 倍以上、次臨界斜率於退火前為 465.4(mV/dec)、退火後為 477.7(mV/dec)，由次臨界斜率無明顯變化的現象，可推論此半導體性奈米碳管上並無吸附多量地碳氫有機物。

元件 M 於真空高溫退火前之關閉電流超過 10^{-12} (A)，其關閉電流的漏電路徑來源為 15nm 的 PE-SiN 下閘極介電層；而於真空高溫退火後，可修補結構較不緻密的 PE-SiN 下閘極介電層，使元件 M 的關閉電流於真空高溫退火後下降了三倍以上，較接近 10^{-13} A，但此下閘極介電層的漏電流仍然偏大。由於 Cr 與氧產生鍵結後可提升 Cr 之功函數，使元件 M 較偏向於 P-type 特性，及下閘極介電層的漏電仍然偏大，故元件 M 的 I_D-V_G 特性圖無法觀察出其直流電性具有雙極性的特徵。

由於元件 M 的臨界電壓於真空高溫退火製程前後，有明顯的移動產生，故推論元件 M 通道上吸附於奈米碳管的極性分子，於真空高溫退火製程後有去吸附的現象。由於真空高溫退火製程後馬上進行元件 M 的直流電性量測，使大氣環境中的極性分子無足夠的時間吸附於奈米碳管上，回復元件 M 的臨界電壓。

由 4-2.2 節可知，焦耳熱效應可打斷 Cr-O 鍵結，故推論於真空高溫退火製程環境中，可大量地去除 Cr-O 鍵結，並且使鉻原子產生遷移的現象。元件 M 於真空高溫退火製程前後，其導通汲極電流僅些微地提升，推論成因為 Cr 與奈米碳管間之 sticking 與 wetting 作用力不強，所以當真空高溫退火製程成功地去除 Cr-O 鍵結及鉻原子產生遷移時，鉻原子無法有效地與奈米碳管產生較強的凡得瓦力來修補不緻密的孔繫，故於真空高溫退火製程後，元件 M 暴露於大氣環境下量測時，殘留於 Cr 與奈米碳管間的氧有機會

再次產生 Cr-O 的高阻抗鍵結，破壞元件 M 直流電性的提升。

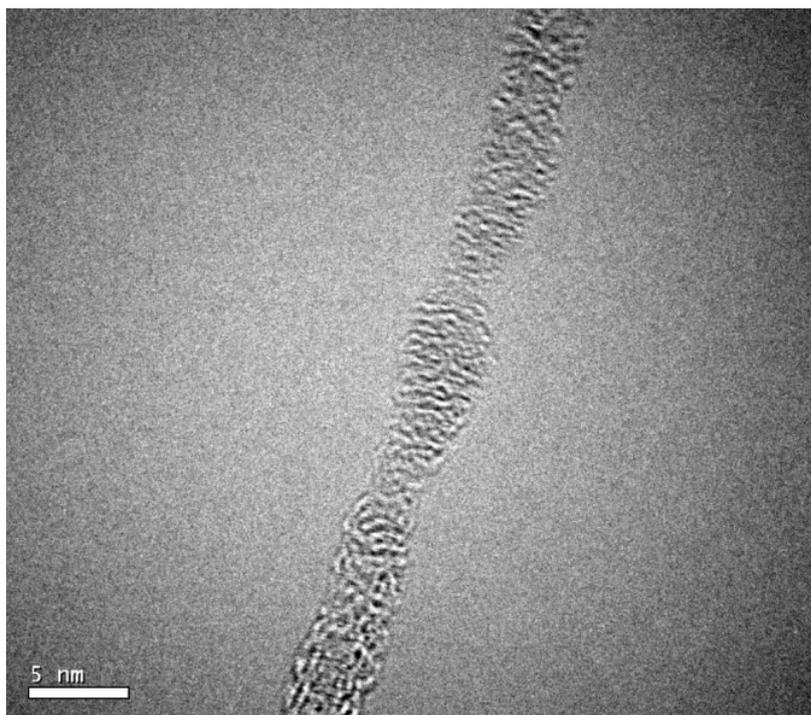
4-4 小結

本章節中，首先採用高解析度穿透式電子顯微鏡分析單層壁奈米碳管之直徑約為 1.4nm，並且成功地確認單層壁奈米碳管管壁有二甲基甲醯胺所造成的碳氫吸附物存在。

採用鉻來製作奈米碳管電晶體之源極/汲極，於真空高溫退火製程前，研究源極/汲極之焦耳熱效應對於直流電性之影響。本論文推論焦耳熱效應可打斷 Cr-O 電結，使導通汲極電流上升 2.55 倍。於長時間後，殘留於 Cr 與奈米碳管間之氧，可以獲得能量再次與 Cr 產生 Cr-O 鍵結，提升 Cr 與奈米碳管間之接觸阻抗，降低導通汲極電流。

本章節分別採用鈀(Pd)、鎳(Ni)、鉻(Cr)來製作區域性背閘極奈米碳管電晶體的源極/汲極，並比較溫度 600°C、時間 3 分鐘之真空高溫退火前後的直流電性變化。由於鈀、鎳與奈米碳管間有較強的黏著與濕潤作用力，真空高溫退火製程後，鈀源極/汲極的導通電流提高十倍；鎳源極/汲極的導通電流提高 100 倍；然鉻與奈米碳管間的黏著與濕潤作用力較弱，故鉻源極/汲極的導通電流並無太大的變化。

(a)



(b)

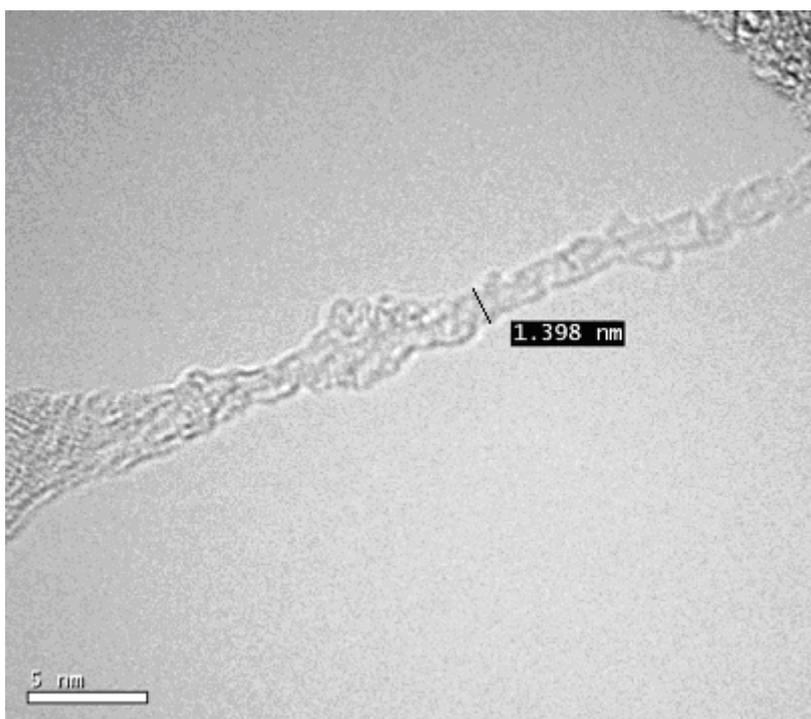


圖 4-1 使用 HRTEM 分析單層壁奈米碳管管壁之有機吸附物。

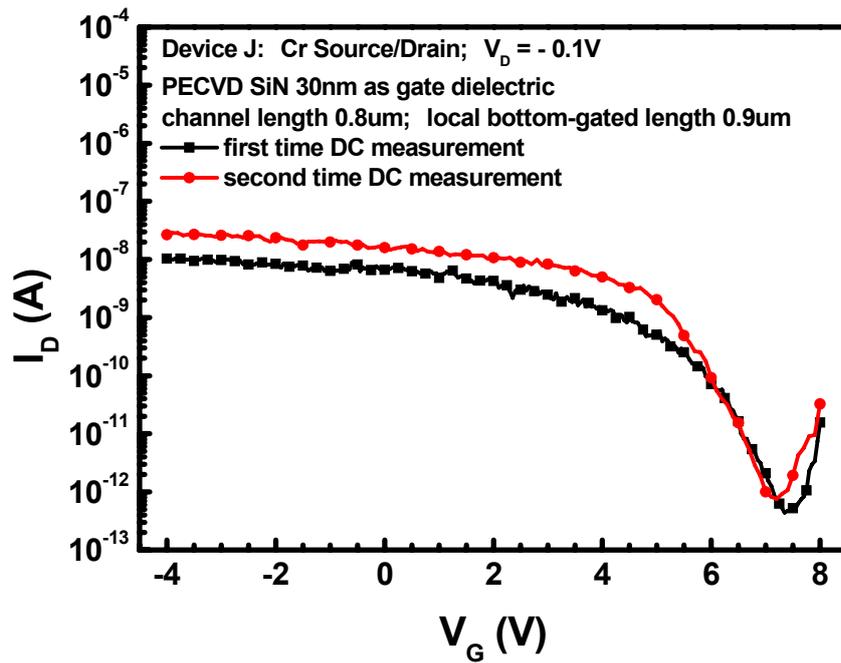


圖 4-2 源極/汲極之焦耳熱對於 1st 及 2nd 奈米碳管電晶體直流電性之影響。

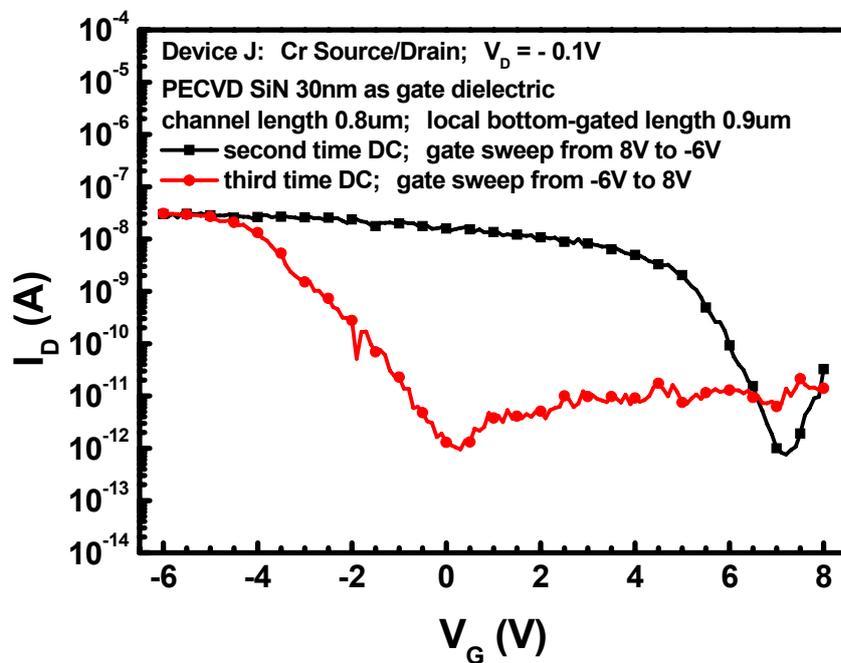


圖 4-3 源極/汲極之焦耳熱對於 2nd 及 3rd 奈米碳管電晶體直流電性之影響。

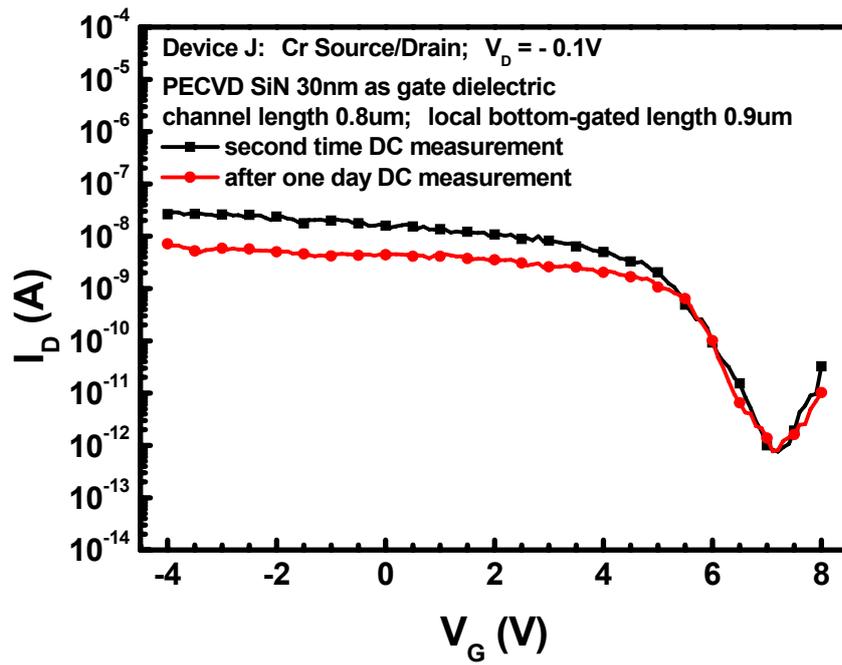


圖 4-4 鉻與氧產生 Cr-O 鍵結對於奈米碳管電晶體直流電性之影響。

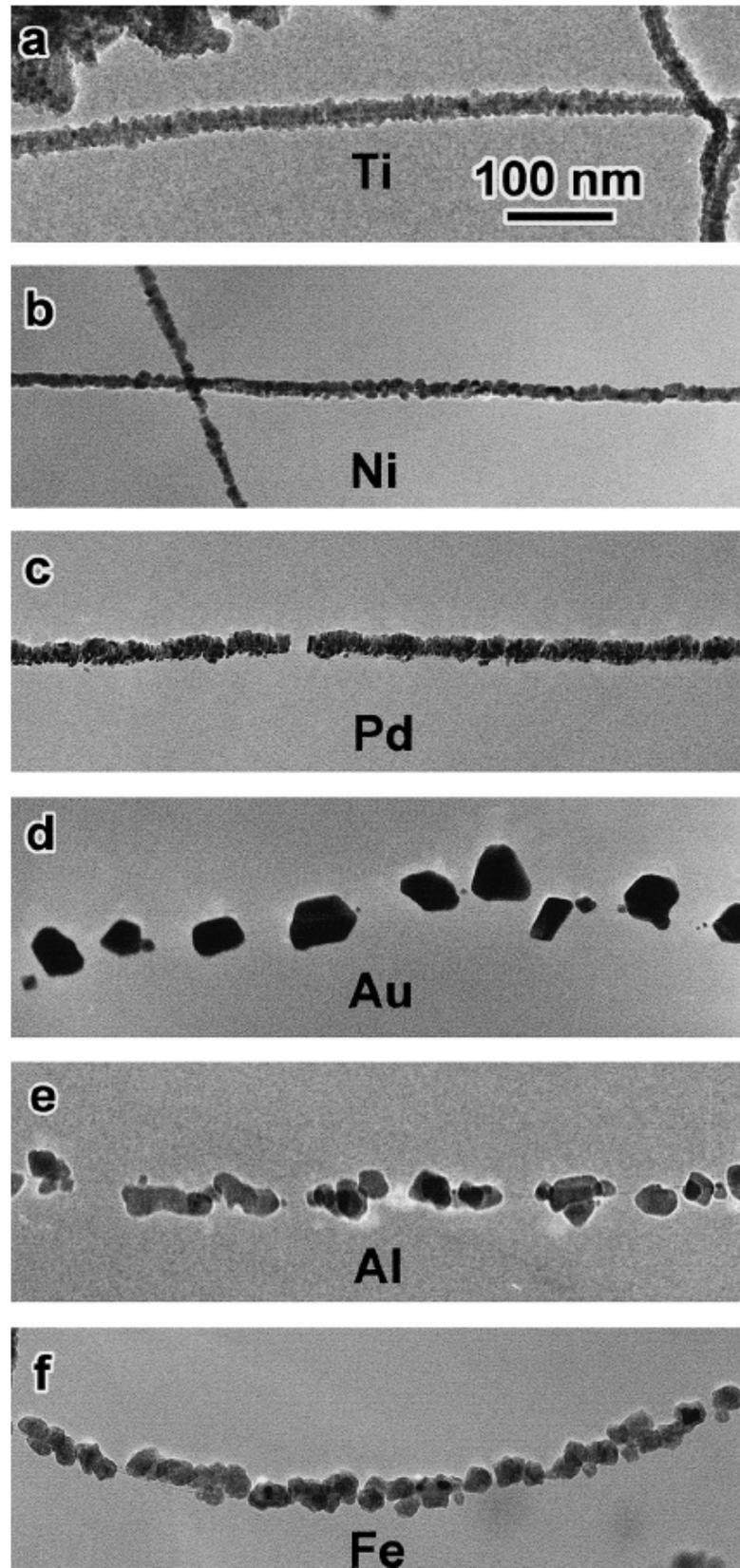


圖 4-5 不同種類之金屬熱蒸鍍於基材上懸空之奈米碳管的 TEM 分析圖

[56]。

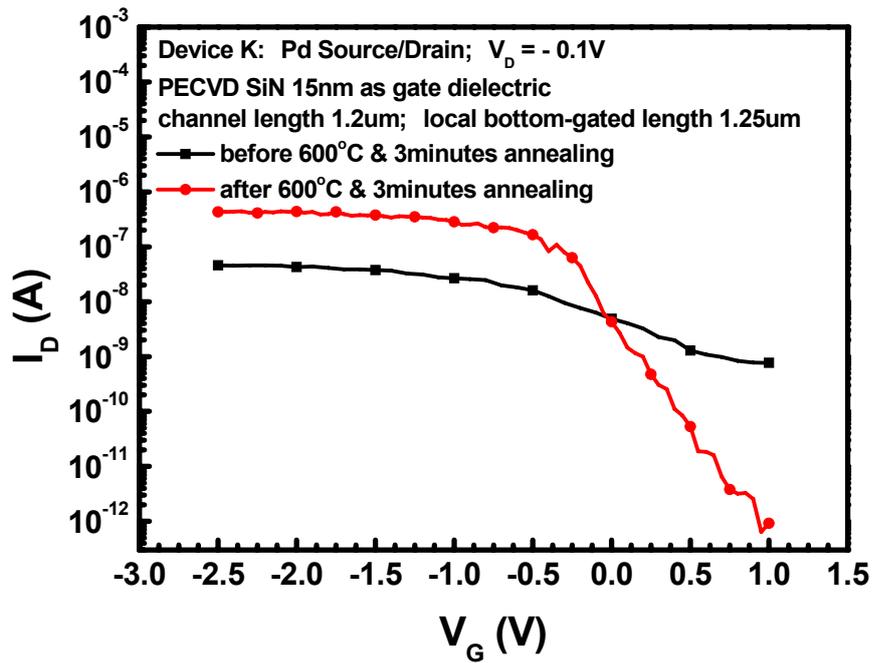


圖 4-6 高溫退火 Pd 源極/汲極之前後奈米碳管電晶體直流電性。

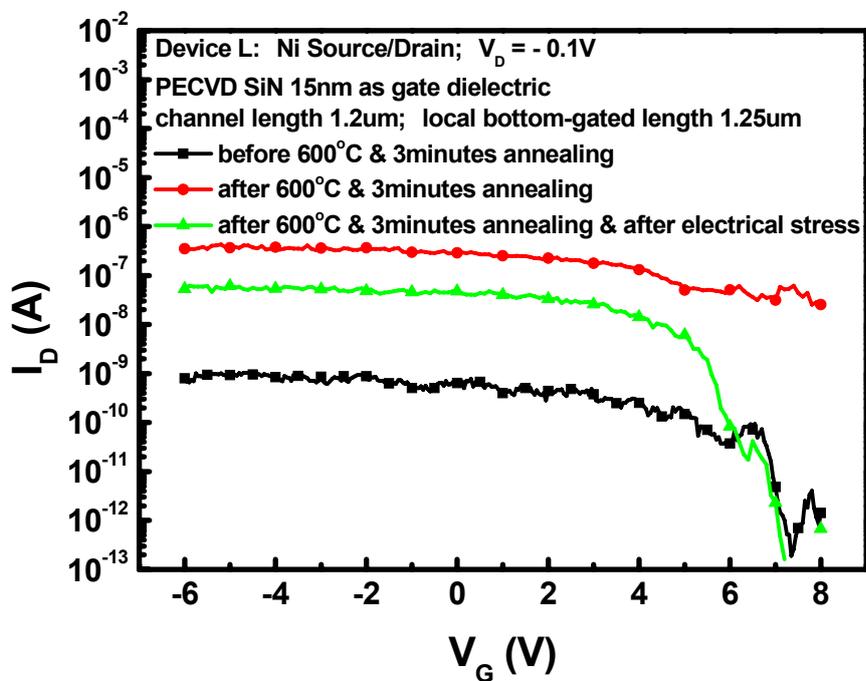


圖 4-7 高溫退火 Ni 源極/汲極之前後奈米碳管電晶體直流電性。

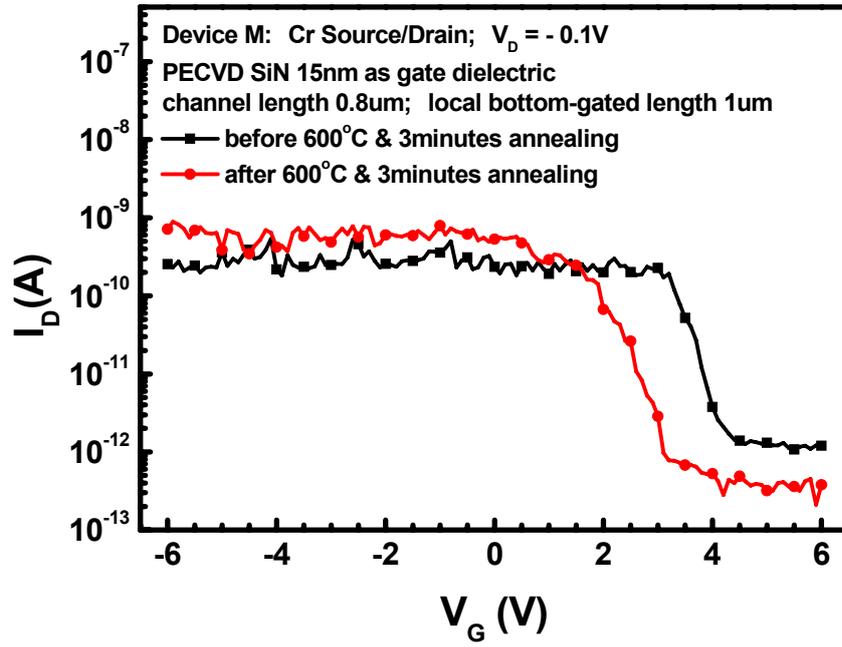


圖 4-8 高溫退火 Cr 源極/汲極之前後奈米碳管電晶體直流電性。

第五章

結論與展望

5-1 結論

5-1.1 解決上閘極奈米碳管電晶體之缺點

本論文檢視了傳統採用奈米碳管溶液之旋塗法來製作上閘極奈米碳管電晶體的製程缺點，其中包含由於晶圓表面過於平坦所造成之奈米碳管跨接到源極/汲極的或然率下降；源極/汲極採用光阻掀離法製作所造成的金屬尖端凸起，將使上閘極介電層有漏電流過大的問題；上閘極介電層無法採用高溫熱氧化法來製作；上閘極介電層若採用製程成本較低的電漿輔助化學氣相沉積法來製作，將導致奈米碳管結構於電漿環境中受到生成物自由基的破壞；上閘極介電層若採用製程成本較高的原子層沉積來製作，奈米碳管須經由特殊的化學處理才能提高原子層沉積的階梯覆蓋性，否則於較低的等效二氧化矽厚度(EOT)下，將有上閘極介電層漏電流過大的問題。根據上述傳統上閘極奈米碳管電晶體之缺點，本論文設計了區域性背閘極奈米碳管電晶體，採用乾蝕刻法來製作區域性背閘極，並成功地完全解決上述之製程缺點。

5-1.2 奈米碳管之材料分析

本論文將 Carbolex 公司所量產的 AP-grade 單層壁奈米碳管進行拉曼光譜、掃描探針顯微鏡、穿透式電子顯微鏡等材料分析，其中透過拉曼光譜分析，由 RBM 振動模式可計算單層壁奈米碳管的直徑約為 1.31nm 及 1.38nm、由 G-Band 振動模式可判斷其具有金屬性奈米碳管的存在、由 G/D ratio = 9.36，代表此奈米碳管品質不錯；透過掃描探針顯微鏡分析，可得單

層壁奈米碳管的直徑約為 1.5nm、長度可達 2 微米；透過穿透式電子顯微鏡分析，可得單層壁奈米碳管的直徑約為 1.4nm，並可成功地確認奈米碳管浸泡於二甲基甲醯胺的有機溶劑中，將使有機物吸附於單層壁奈米碳管之管壁。上述之奈米碳管材料分析所顯示的單層壁奈米碳管直徑及長度，均符合 Carbolex 公司所提供的產品規格為單層壁奈米碳管之平均直徑為 1.4nm、長度為 2 微米至 5 微米、含有 33.3%之金屬性單層壁奈米碳管的存在。在確認本論文所採用的奈米碳管之材料性質後，即可將其用來製作高性能區域性背閘極奈米碳管電晶體。

5-1.3 高成功率之區域性背閘極奈米碳管電晶體

本論文證實區域性背閘極之結構高低差於奈米碳管溶液塗佈時，可有效地捕捉向晶圓邊緣移動的奈米碳管，使奈米碳管跨接於源極/汲極的或然率大幅提升。在上述之高或然率的情形下，使本論文所配製的奈米碳管溶液濃度可降至 0.00625(毫克/毫升)，提升奈米碳管束於震盪時分離成單一根單層壁奈米碳管的可能性，故本論文成功地採用製程參數控制法製作出高成功率(>50%)的區域性背閘極奈米碳管電晶體。

5-1.4 高性能之區域性背閘極奈米碳管電晶體

長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體在經由製程材料及製程方式的改善後，已成功地製作出高電流開關比($10^6 \sim 10^7$)、高互導($>1 \mu S$)、低次臨界斜率($<150mV/dec$)的 P-type 高性能長閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體。本論文驗證採用鈀(Pd)來製作區域性背閘極奈米碳管電晶體的源極/汲極時，可使鈀(Pd)與奈米碳管間之接觸面產生歐姆接觸，故對於短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體而言，於晶背(晶圓)未施加偏壓時，仍可產生主動元件的開關電性，並且保有上述之高性能直流電性。

5-1.5 水氣極性分子對於區域性背閘極奈米碳管電晶體之影響

由於區域性背閘極奈米碳管電晶體通道上的奈米碳管裸露於大氣環境下，故其上易吸附大氣環境中的極性分子，造成元件之直流電性有臨界電壓移動的現象。本論文將區域性背閘極奈米碳管電晶體元件進行升溫量測後，可推論此大氣環境中的極性分子為水氣(H₂O)，故若將元件置於高溫環境中覆蓋一層保護層隔絕大氣環境中的水氣分子，則可大為地降低極性分子造成臨界電壓移動的幅度。

5-1.6 定電壓預算之電性應力法

本論文提出了電壓預算(Constant voltage budget)之應力偏壓、應力時間準則來對區域性背閘極奈米碳管電晶體進行電性應力法，利用此準則，可成功地燒除區域性背閘極奈米碳管電晶體通道上的金屬性奈米碳管，回復其高性能直流電性。

5-1.7 電漿製程傷害奈米碳管

本論文實務上製作了背閘極(Back-gated)奈米碳管電晶體來驗證電漿製程對於直流電性的影響，於電漿製程前後量測元件之直流電性，證實了電漿環境中所產生的氫自由基(H radicals)生成物，可破壞奈米碳管的結構，使奈米碳管結構產生缺陷，導致背閘極奈米碳管電晶體的直流電性受到嚴重的影響，幾乎呈現開路的現象。

5-1.8 真空高溫退火製程改善奈米碳管與金屬間之接觸阻抗

本論文分別採用鈀(Pd)、鎳(Ni)、鉻(Cr)來製作區域性背閘極奈米碳管電晶體的源極/汲極，並於溫度 600°C、時間 3 分鐘之真空高溫退火前後量測區域性背閘極奈米碳管電晶體的直流電性，以比較真空高溫退火製程對於區域性背閘極奈米碳管電晶體直流電性的影響。鈀、鎳源極/汲極之元件

於真空高溫退火後，由於鈮、鎳與奈米碳管間有較強的 sticking 與 wetting 作用力，故可改善其與奈米碳管間之接觸阻抗，提升區域性背閘極奈米碳管電晶體的直流電性；鉻源極/汲極之元件於真空高溫退火後，由於鉻易與大氣環境下的氧產生 Cr-O 的鍵結、鉻與奈米碳管間無較強的 sticking 與 wetting 作用力，故其與奈米碳管間之接觸阻抗並無太大之改善，此結果反應於區域性背閘極奈米碳管電晶體之直流電性並無太大的提升。

5-2 後續研究建議

由於本論文已將區域性背閘極奈米碳管電晶體的直流(DC)電性大幅改善，故將後續之研究目標轉移到區域性背閘極奈米碳管電晶體的射頻(RF)特性上，以粹取出區域性背閘極奈米碳管電晶體的等效電路模型，目前所發表有關於奈米碳管電晶體的高頻量測之文獻仍然相當的少，主要是受限於下列幾個量測上的困難有待克服。

首先由於半導體性奈米碳管本身之高阻抗(High impedance)特性與傳統 CMOS 的 S 參數(Scattering parameter)高頻量測系統之 50 歐姆傳輸線系統間的阻抗不匹配(Mismatch)[64]，傳統 CMOS 元件可以藉由加大元件通道的寬度來降低通道的阻抗，但奈米碳管的直徑固定無法做到。並且單一根半導體性奈米碳管的導通汲極電流約在 1(μ A)等級，在如此小的導通汲極電流下，所施加的交流(AC)訊號易受到雜訊的干擾，使得 S 參數的量測結果產生錯誤[64]。最後由於奈米碳管直徑約為 1~2 奈米，使用 on-wafer 的量測系統時，將使得奈米碳管電晶體元件本身的閘極電容遠小於電極間的寄生電容(Parasitic capacitance)，故在量測 S 參數上，會藉由開路(Open)的奈米碳管電晶體元件來運算以去除寄生電容的效應，此時容易會有誤差產生，致使錯估奈米碳管電晶體之原始(Intrinsic)高頻特性[65]。

為了大幅改善上述之問題，提升奈米碳管電晶體的導通汲極電流為唯

一捷徑，故本論文後續研究建議為提升短閘極式區域性背閘極奈米碳管電晶體的導通汲極電流，以利後續元件之高頻特性研究。

對於提升本論文所製作之區域性背閘極奈米碳管電晶體導通汲極電流的方式有二，其一為採用多次旋塗法來將奈米碳管置於晶圓表面上，使元件的通道上有較多的奈米碳管成功地跨接於源極/汲極端；另一為採用化學氣相沉積法於晶圓上定位成長奈米碳管，將晶圓上定義出催化劑圖案的位置後，利用製程參數的調整，即可控制於區域性背閘極奈米碳管電晶體通道上的奈米碳管數量，大幅地提升導通汲極電流。

参考文献

- [1]. H. W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley, et al., “C₆₀: Buckminsterfullerene”, *Nature*, Vol. 318, pp. 162-163, 1985.
- [2]. S. Iijima, “Helical microtubes of graphitic carbon”, *Nature*, Vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [3]. S. Iijima, T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1nm diameter”, *Nature*, Vol. 363, pp. 603-605, 1993
- [4]. M. R. Falvo, G. J. Clary, et al., “Bending and bucking of carbon nanotubes under large strain”, *Nature*, Vol. 389, pp. 582-584, 1997.
- [5]. E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, “Nanobeam mechanics: elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes”, *Science*, Vol. 227, pp. 1971-1975, 1997.
- [6]. J. Hone, M. Whitney, C. Piscoti, and A. Zettl, “Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes”, *Phys. Rev. B*, Vol. 59, pp. R2514-R2516, 1999.
- [7]. Georg, S. Duesberg, et al., “Growth of Isolated Carbon Nanotubes with Lithographically Defined Diameter and Location”, *Nano Letters*, Vol.3, No. 2, pp. 257-259, 2003.
- [8]. Z. Yao, C. L. Kane, and C. Dekker, “High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, pp. 2941-2944, 2000.
- [9]. 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.
- [10]. Teri Wang Odom, et al., “Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes”, *Nature*, Vol. 391, pp. 62-64, 1998.
- [11]. W. Hoenlein, et al., “Carbon nanotubes for microelectronics: status and future prospects”, *Materials Science and Engineering C*. Vol. 23, pp. 663-669, 2003.
- [12]. P. Avouris, J. Appenzeller, R. Martel, and S. J. Wind, “Carbon Nanotube Electronics”, *Proceedings of The IEEE*, Vol. 91, No. 11, 2003.
- [13]. J. Appenzeller, J. Knoch, R. Martel, V. Derycke, S. J. Wind, and P. Avouris, “Carbon Nanotube Electronics”, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, Vol. 1, No. 4, 2002.
- [14]. J. Liu, X. Li, A. Schrand, T. Ohashi, L. Dai, “Controlled Syntheses of Aligned Multi-Walled Carbon Nanotubes: Catalyst Particle Size and Density Control via Layer-by-Layer Assembling”, *Nano Lett.*, Vol. 17, No, 26, 2006.
- [15]. M. S. Dresselhaus, et al., “Group theoretical concepts for carbon nanotubes”, *Molecular Materials*, Vol. 4, pp. 27-40, 1994.
- [16]. J. Kong, et al., “Sythesis of Single Single-walled Carbon Nanotubes on Patterned Silicon Wafers”, *Nature*, Vol. 395, pp. 878-881, 1998.
- [17]. W. Hoenlein, “New Prospects for Microelectronics: Carbon Nanotubes”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, pp. 4370-4374 Part1, No.6B, 2002.
- [18]. A. Naeemi, R. Sarvari, and J. D. Meindl, “Performance Comparison Between Carbon Nonotube and Copper Interconnects for Gigascale Integration”, *IEEE Electron Device*

- Letters, Vol. 26, pp. 84-86, No. 2, 2005.
- [19]. Andreas Thess, et al., "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", *Science*, Vol. 273, pp. 483-487, 1996.
- [20]. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature*, Vol. 358, pp. 220-222, 1992.
- [21]. H. T. Soh, et al., "Integrated nanotube circuits: Controlled growth and ohmic contacting of single-walled carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, pp. 627-629, 1999.
- [22]. G. Zhang, X. Wang, X. Li, Y. Lu, Ali Javey, and Hongjie Dai, "Carbon Nanotubes: From Growth, Placement and Assembly Control to 60 mV/decade and Sub-60 mV/decade Tunnel Transistors", *IEDM*, 2006.
- [23]. Y. Zhang, et al., "Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, 2001.
- [24]. A. Ural, Y. Li, and H. Dai, "Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, 2002.
- [25]. S. Han, X. Liu, and C. Zhou, "Template-Free Directional Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on a- and r-Plane Sapphire", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, 2005.
- [26]. Y. M. Li, et al., "Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method", *Nano Lett.*, Vol. 4, 2004.
- [27]. S. Huang, M. Woodson, R. Smalley, J. Liu, "Growth Mechanism of Oriented Long Single Walled Carbon Nanotubes Using "Fast-Heating" Chemical Vapor Deposition Process", *Nano Lett.*, Vol. 4, 2004.
- [28]. R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris, "Single-and multi wall carbon nanotube field-effect transistors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 2447-2449, 1998.
- [29]. S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker., "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature*, Vol. 393, pp. 49-52, 1998.
- [30]. M. H. Yang, K. B. K. Teo, L. Gangloff, and W. I. Milne, "Advantages of top-gate, high-k dielectric carbon nanotube field-effect transistors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, 2006.
- [31]. Ali Javey, H. Kim, H. Dai, et al., "High-k dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates", *Nature Materials*, Vol. 1, 2002.
- [32]. Ali Javey, Jing Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, "Ballistic carbon nanotube field-effect transistors", *Nature*, Vol. 424, 2003.
- [33]. Yu-Chin Tseng, K. Phoa, D. Carlton, and J. Bokor, "Effect of Diameter Variation in a Large Set of Carbon Nanotube Transistors", *Nano Lett.*, Vol. 6, 2006.
- [34]. Yi-Che Lee, "Impact of Schottky Barrier on Carbon Nanotube FETs and Thin-Film Transistors", Department of Electronics Engineering Institute of Electronics National Chiao Tung University, 2005.
- [35]. Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y.-M Lin, P. Avouris, "The Role of Metal-Nanotube Contact in the Performance of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors", *Nano Letters*,

Vol. 5, No. 7, 2005.

- [36]. R. Martel, et al., “Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, No. 25, 2001.
- [37]. Yu-Ming Lin, Joerg Appenzeller, Phaedon Avouris, “Ambipolar-to-Unipolar Conversion of Carbon Nanotube Transistors by Gate Structure Engineering”, *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 5, 2004.
- [38]. J. Appenzeller, Yu-Ming Lin, J. Knoch, Z. Chen; P. Avouris, “Comparing carbon nanotube transistors - the ideal choice: a novel tunneling device design”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 52, No. 12, 2005.
- [39]. Ali, Javey, et al., “Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Integrated Ohmic Contacts and High-k Gate Dielectrics”, *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 3, 2004.
- [40]. Yu-Ming Lin, J. Appenzeller, Z. Zhihong, P. Avouris, et al., “High-performance dual-gate carbon nanotube FETs with 40-nm gate length”, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 26, No. 11, 2005.
- [41]. J. Appenzeller, Yu-Ming Lin, J. Knoch, P. Avouris, “Band-to-Band Tunneling in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, No. 19, 2004.
- [42]. Jia Chen, Christian Klinke, Ali Afzali, and Phaedon Avouris, “Self-aligned carbon nanotube transistors with charge transfer doping”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, 2005.
- [43]. P. Avouris, “Electronics and Optoelectronics with Single Carbon Nanotubes”, *SSDM*, pp. 4-5, 2005.
- [44]. R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, “Trigonal warping effect of carbon nanotubes”, *Physical Review B*, Vol. 61, No. 4, 2000.
- [45]. Jijun Zhao, Jie Han, Jian Ping Lu, “Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles”, *Physical Review B*, Vol. 65, 2002.
- [46]. Yosuke Noshio, Yutaka Ohno, Shigeru Kishimoto, and Takashi Mizutani, “n-type carbon nanotube field-effect transistors fabricated by using Ca contact electrodes”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, 2005.
- [47]. Satoru Suzuki, Yoshihiro Kobayashi, “Conductivity Decrease in Carbon Nanotubes Caused by Low-Acceleration-Voltage Electron Irradiation”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44, No. 49, 2005.
- [48]. Satoru Suzuki, Kenichi Kanzaki, Yoshikazu Homma, Shin-ya Fukuba, “Low-Acceleration-Voltage Electron Irradiation Damage in Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 43, No. 8, 2004.
- [49]. Guangyu Zhang, Pengfei Qi, Xinran Wang, Yuerui Lu, Xiaolin Li, Ryan Tu, Sarunya Bangsaruntip, David Mann, Li Zhang, Hongjie Dai, ”Selective Etching of Metallic Carbon Nanotubes by Gas-Phase Reaction”, *Science*, Vol. 314, November, 2006.
- [50]. Christian Klinke, James B. Hannon, Ali Afzali, Phaedon Avouris, “Field-Effect Transistors Assembled from Functionalized Carbon Nanotubes”, *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 5, 2006.

- [51]. Jeffrey L. Bahr, Jiping Yang, Dmitry V. Kosynkin, Michael J. Bronikowski, Richard E. Smalley, James M. Tour, "Functionalization of Carbon Nanotube by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, No. 27, 2001.
- [52]. Chien-Li Weng, "A study on Contact Resistance and Electric Field Effect of Carbon nanotubes", Department of Electronics Engineering Institute of Electronics National Chiao Tung University, 2004.
- [53]. Chin-Lien Chang, "A study on the Contact Property of Metal/Carbon nanotubes", Department of Electronics Engineering Institute of Electronics National Chiao Tung University, 2003.
- [54]. Bing-Yue Tsui, Chien-Li, Chin-Lien Chang, Jeng-Hua Wei, Ming-Jinn Tsai, "Effect of Oxygen Absorption on Contact Resistance between Metal and Carbon Nanotubes", VLSI-TSA conference, 2006.
- [55]. Y. Zhang, Hongjie Dai, "Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, pp. 3015-3017, 2000.
- [56]. Y. Zhang, Nathan W. Franklin, Robert J. Chen, Hongjie Dai, "Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 331, pp. 35-41, 2000.
- [57]. R. Martel, et al., "Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, No. 25, 2001.
- [58]. David Mann, Ali Javey, Jing Kong, Qian Wang, Hongjie Dai, "Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts", *Nano Lett.*, Vol. 3, No. 11, 2003.
- [59]. R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Trigonal warping effect of carbon nanotubes", *Physical Review B*, Vol. 61, No. 4, 2000.
- [60]. R. Saito, T. Takeya, T. kimura, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Raman intensity of single-wall carbon nanotubes", *Physical Review B*, Vol. 57, No. 7, 1998.
- [61]. A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, c, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Structure (n,m) Determination of Isolated Single-walled Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering", *Physical Review Letters*, Vol. 86, No. 6, 2001.
- [62]. A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, J. H. Hafner, R. Saito, "G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes", *Physical Review Letters*, Vol. 65, pp. 155412, 2002.
- [63]. Sheng-Ming Shiue, "A study on the Hysteresis effect of CNTFET", Department of Electronics Engineering Institute of Electronics National Chiao Tung University, 2005.
- [64]. J.-M. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, M. Goffman, J.-P. Bourgoin, "An 8-GHz carbon nanotube field-effect transistor for gigahertz range applications", *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 27, No. 8, 2006.

- [65].Jing Guo, S. Hasan, A. Javey, G. Bosman, M. Lundstrom, “Assessment of high-frequency performance potential of carbon nanotube transistors”, IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol. 4, No. 6, 2005.

個人簡歷

姓名：李振欽

性別：男

出生年月日：民國 72 年 7 月 27 日

籍貫：台灣省彰化縣

住址：桃園縣楊梅鎮青山里青山五街 10 巷 2 號 12 樓之四

學歷：

國立武陵高級中學	(87.9-90.6)
國立交通大學機械工程系學士	(90.9-94.6)
國立交通大學電子所碩士	(94.9-96-7)

碩士論文題目：

高性能奈米碳管電晶體之製程與特性研究

Process Technologies and characteristics of High-Performance Carbon Nanotube FETs