

## 目 錄

中文摘要 -----	i
英文摘要 -----	iii
誌謝 -----	v
目錄 -----	vi
表目錄 -----	ix
圖目錄 -----	x
一. 緒論 -----	1
二. 基礎理論與文獻回顧 -----	5
2.1 奈米碳管的結構 -----	5
2.2 奈米碳管的性質 -----	6
2.2.1 場發射特性 -----	6
2.2.2 機械性質 -----	6
2.2.3 導電性 -----	7
2.2.4 热穩定性、热導性及热膨脹性 -----	8
2.3 奈米碳管的成長機制 -----	9
2.3.1 碳經由催化劑擴散 -----	9
2.3.2 碳經由催化劑表面擴散 -----	10
2.4 奈米碳管的製備方式 -----	10
2.4.1 電弧放電法 -----	10
2.4.2 雷射剝削法 -----	11
2.4.3 化學氣相沈積法 -----	12
2.4.3.1 觸媒前處理與微波電漿化學氣相沈積 -----	13
2.5 奈米碳管於電子產業之應用 -----	15
2.6 奈米碳管與金屬之複合材料 -----	17
2.7 奈米碳管與金屬之接觸阻抗 -----	18
2.7.1 金屬功函數 -----	18
三. 實驗方法與分析 -----	30
3.1 實驗流程 -----	30
3.2 實驗與分析儀器 -----	30

3.2.1 實驗材料 -----	30
3.2.2 實驗儀器 -----	31
3.2.2.1 微波電漿化學氣相沉積系統-----	31
3.2.2.2 電漿輔助化學氣相沈積系統-----	31
3.2.2.3 自動化光阻塗佈及顯影系統-----	31
3.2.2.4 I-Line 光學步進機-----	31
3.2.2.5 多功能真空濺鍍系統(Sputter)-----	32
3.2.2.6 後段真空退火爐管 -----	32
3.2.3 分析儀器 -----	32
3.2.3.1 掃描式電子顯微鏡-----	32
3.2.3.2 穿透式電子顯微鏡-----	33
3.2.3.3 離子減薄機-----	33
3.2.3.4 原子力顯微鏡-----	34
3.2.3.5 拉曼光譜儀-----	34
3.2.3.6 傅利葉轉換紅外線分析儀-----	35
3.2.3.7 ESCA-----	36
3.2.3.8 半導體元件參數量測系統-----	36
3.3 實驗步驟-----	37
3.3.1 試片準備 -----	37
3.3.1.1 合成奈米碳管於栓塞結構(plug)之試片 -----	37
3.3.1.2 奈米碳管與金屬銅介面研究之試片 -----	37
3.3.1.3 橫向合成奈米碳管之試片 -----	38
3.3.2 觸媒前處理與奈米碳管成長步驟 -----	38
3.3.2.1 微波電漿觸媒化學氣相沉積法合成奈米碳管 -----	38
3.3.2.2 熱化學氣相沈積合成奈米碳管 -----	39
3.3.2.3 退火處理步驟 -----	39
3.3.2.4 試片分析 -----	40
四. 實驗結果與討論-----	49
4.1 結構之觸媒前處理觀察 -----	49
4.1.1 掃描式電子顯微鏡觀察 -----	49

4.1.2 原子力顯微鏡 -----	49
4.1.3 結構之觸媒前處理討論 -----	50
4.2 結構中合成奈米碳管-----	51
4.2.1 掃描式電子顯微鏡 -----	51
4.2.1.1 以參數 a 於結構中合成奈米碳管 -----	51
4.2.1.2 以參數 b 於結構中合成奈米碳管 -----	52
4.2.1.3 以參數 c 於結構中合成奈米碳管 -----	53
4.2.1.4 以參數 d 於結構中合成奈米碳管 -----	53
4.2.2 拉曼光譜儀-----	54
4.2.3 結構中合成奈米碳管討論-----	54
4.3 奈米碳管濺鍍金屬銅之介面觀察-----	56
4.3.1 掃描式電子顯微鏡觀察-----	56
4.3.2 原子力顯微鏡觀察-----	57
4.3.3 穿透式電子顯微鏡-----	57
4.3.4 拉曼光譜儀-----	58
4.3.5 XPS-----	58
4.3.6 奈米碳管濺鍍金屬銅之介面討論-----	59
4.4 金屬鈦與奈米碳管之接觸電阻 -----	60
4.4.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察 -----	61
4.4.2 半導體元件參數量測系統(IV)量測 -----	61
4.4.3 金屬鈦與奈米碳管之接觸電阻討論 -----	62
 五. 結論 -----	97
 六. 參考文獻 -----	99

## 表目錄

表 2.1 製備奈米碳管方式比較 -----	28
表 2.2 奈米碳管特性整理表 -----	28
表 2.3 內連線結構中不同金屬性質 -----	29
表 3.1 電漿化學氣相沉積系統規格表 -----	45
表 3.2 金屬濺鍍系規格表 -----	45
表 3.3 掃瞄式電子顯微鏡系統規格表 -----	46
表 3.4 穿透式電子顯微鏡系統規格表 -----	46
表 3.5 原子力顯微鏡規格表 -----	47
表 3.6 拉曼光譜儀系統一般規格表 -----	47
表 3.7 紅外線光譜頻譜位置 -----	48
表 4.1 結構中合成奈米碳管之參數表-----	96
表 4.2 合成奈米碳管於介質孔( $1\mu\text{m}$ )之拉曼光譜位置與強 度比值 -----	96
表 4.3 橫向合成奈米碳管之試片編號表-----	96

## 圖目錄

圖 1.1 (a-d)為單壁奈米碳管和(e,f)為多壁奈米碳管 -----	4
圖 1.2 碳管經電漿後處理，濺鍍金屬後之結構示意圖 -----	4
圖 2.1 穿透式電子顫微鏡觀察之不同內外徑多壁奈米碳管 -----	20
圖 2.2 單層奈米碳管(SWNT)結構示意圖。(a) armchair 碳管；(b) chiral 碳管；(c) zigzag 碳管-----	20
圖 2.3 以二維石墨平面向量表示奈米碳管結構 -----	21
圖 2.4 Grujicic 提出兩種(a)底部成長(Base growth) (b)頂部成長(Tip growth)模擬碳管成長模型 -----	21
圖 2.5 碳經由催化劑擴散成長機制示意圖 -----	22
圖 2.6 碳經由催化劑表面擴散機制示意圖 -----	22
圖 2.7 電弧放電法設備圖 -----	23
圖 2.8 雷射氣化法設備圖 -----	23
圖 2.9 化學氣相沉積法設備圖 -----	24
圖 2.10 微波電漿化學氣相沉積示意圖 -----	24
圖 2.11 積體電路內連線的 RC 時間延遲示意圖 -----	25
圖 2.12 奈米碳管用於金屬內連線 -----	26
圖 2.13 不同幾何形狀之奈米碳管，在沒加與有加電場情況下之有效功函數及電荷(charge)變化 -----	26
圖 2.14 金屬之功函數比較，虛線代著奈米碳管的費米能階 -----	27
圖 2.15 奈米碳管與金屬鈦經高溫 600°C 退火後其介面產生碳化鈦(TiC)之示意圖 -----	27
圖 3.1 實驗規劃流程圖 -----	41
圖 3.2 後段真空退火爐管 -----	42
圖 3.3 掃瞄式電子顯微鏡 -----	42
圖 3.4 穿透式電子顯微鏡 -----	43
圖 3.5 離子減薄機 -----	43
圖 3.6 拉曼光譜儀 -----	44
圖 3.7 ESCA -----	44
圖 4.1(a)、(b) 介質孔孔徑 400nm 經 350°C 氢氣前處理在不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖 -----	64
圖 4.2(a)、(b) 介質孔孔徑 400nm 經 450°C 氢氣前處理在	

不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖	65
圖 4.3 介質孔徑 $0.4\mu\text{m}$ 未經氫氣前處理之原子力顯微鏡圖	66
圖 4.4 介質孔孔徑 $0.4\mu\text{m}$ 經 $350^\circ\text{C}$ 氢氣前處理之原子力顯微鏡圖	67
圖 4.5 介質孔孔徑 $0.4\mu\text{m}$ 經 $450^\circ\text{C}$ 氢氣前處理之原子力顯微鏡圖	68
圖 4.6 栓塞介質孔結構示意圖	69
圖 4.7(a)、(b) 介質孔孔徑 $1\mu\text{m}$ 內合成奈米碳管不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖	69
圖 4.8(a)、(b) 介質孔孔徑 $0.7\mu\text{m}$ 內合成奈米碳管不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖	70
圖 4.9(a)、(b) 介質孔孔徑 $0.6\mu\text{m}$ 內合成奈米碳管不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖	71
圖 4.10(a)、(b) 介質孔孔徑 $0.55\mu\text{m}$ 內合成奈米碳管不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖	72
圖 4.11(a)、(b) 介質孔孔徑 $0.5\mu\text{m}$ 內合成奈米碳管不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖	73
圖 4.12(a)、(b) 介質孔孔徑 $1\mu\text{m}$ 內以參數 b 合成奈米碳管不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖	74
圖 4.13(a)、(b) 介質孔孔徑 $0.5\mu\text{m}$ 內以參數 b 合成奈米碳管不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖	75
圖 4.14(a)、(b) 介質孔孔徑 $1\mu\text{m}$ 內以參數 c 合成奈米碳管不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖	76
圖 4.15 介質孔孔徑 $1\mu\text{m}$ 內以參數 d 合成奈米碳管不同倍率下之掃描式電子顯微鏡圖	77
圖 4.16 使用參數 a 在介質孔孔徑 $1\mu\text{m}$ ( $550^\circ\text{C}$ ) 內合成奈米碳管之拉曼光譜圖	77
圖 4.17 使用參數 b 在介質孔孔徑 $1\mu\text{m}$ ( $650^\circ\text{C}$ ) 內合成奈米碳管之拉曼光譜圖	78
圖 4.18 使用參數 c 在介質孔孔徑 $1\mu\text{m}$ ( $450^\circ\text{C}$ ) 內合成奈米碳管之拉曼光譜圖	78
圖 4.19 介質孔孔徑與奈米碳管長度變化對照圖	79
圖 4.20 介質孔孔徑 $1\mu\text{m}$ 內合成奈米碳管長度與製程溫度	

變化之關係圖	79
圖 4.21 介質孔孔徑 $1\mu\text{m}$ 內合成奈米碳管品質與製程溫度 變化之關係圖	80
圖 4.22 垂直合成奈米碳管試片之結構示意圖	80
圖 4.23 奈米碳管在濺鍍金屬(a)前(b)後之掃描式電子顯微 鏡圖	81
圖 4.24 在濺鍍金屬銅後碳管頂部不同倍率、角度之掃描 式電子顯微鏡圖	82
圖 4.25 奈米碳管在濺鍍金屬銅後之原子力顯微鏡圖(掃 描範圍為 $5 \times 5\mu\text{m}$ )	83
圖 4.26 奈米碳管在濺鍍金屬銅後之原子力顯微鏡圖(掃 描範圍為 $2 \times 2\mu\text{m}$ )	84
圖 4.27 奈米碳管在濺鍍金屬銅後之原子力顯微鏡圖(掃 描範圍為 $1 \times 1\mu\text{m}$ )	85
圖 4.28 奈米碳管在濺鍍金屬銅後其斷面之穿透式電子顯 微鏡圖	86
圖 4.29 奈米碳管在濺鍍金屬銅後其項部之穿透式電子顯 微鏡、電子繞射圖	86
圖 4.30 奈米碳管在濺鍍金屬銅後其穿透式電子顯微鏡、 能量散佈光儀(EDS)分析圖	87
圖 4.31 奈米碳管在濺鍍金屬銅後其拉曼光譜圖	87
圖 4.32 奈米碳管濺鍍金屬銅後其 XPS 分析圖	88
圖 4.33 奈米碳管濺鍍金屬銅後其元素碳之 XPS 分析圖	88
圖 4.34 奈米碳管濺鍍金屬銅後其元素 Cu 之 XPS 分析圖	89
圖 4.35 奈米碳管濺鍍金屬銅後其元素 Ni 之 XPS 分析圖	89
圖 4.36 橫向合成奈米碳管試片之結構示意圖	90
圖 4.37 橫向合成奈米碳管之示意圖	90
圖 4.38 試片 A 橫向合成奈米碳管	91
圖 4.39 試片 B 橫向合成奈米碳管	91
圖 4.40 試片 C1 橫向合成奈米碳管	92
圖 4.41 試片 C2 橫向合成奈米碳管	92
圖 4.42 試片 D 橫向合成奈米碳管	93
圖 4.43 試片 A 之 IV 量測圖	93
圖 4.44 試片 B 經退火前後之 IV 量測圖	94

- 圖 4.45 試片 C1 經退火前後之 IV 量測圖 ----- 94  
圖 4.46 試片 C2 經退火前後之 IV 量測圖 ----- 95  
圖 4.47 試片 d 經退火前後之 IV 量測圖 ----- 95