

## 第二章 基礎理論與文獻回顧

### 2.1 奈米碳管的結構

1985 年 Harry Kroto 等數位科學家於共同研究石墨氣化的實驗時，發現  $C_{60}$ (buckminsterfullerene) 為一種球狀結構的碳[12]，直到 1991 年 Iijima 利用電弧放電法製作  $C_{60}$  粉末，並在過濾陰極碳棒上的殘留物時發現捲成管狀之碳結構[13]，其為近代最具發展潛力之奈米碳管(carbon nanotube)。圖 2.1 為 Iijima 在研究時利用穿透式電子顯微鏡所觀察到的多壁奈米碳管。

單壁奈米碳管的形態大致區分為三類：(1)armchair、(2)chiral、(3)zigzag，如圖2.2[14]所示。可以利用二維石墨平面向量  $n$  和  $m$  表示[15]，如圖 2.3， $n=m$  時為扶椅狀 (arm-chair)； $n=0$  或  $m=0$  為鋸齒狀 (zigzag)；其它任何之  $n$  與  $m$  皆為不對稱狀 (chiral)，單壁奈米碳管中依據石墨層寬度與捲曲之方向，碳管可表現出金屬、半金屬、半導體等不同之特性，因石墨層捲曲方向不同，不同捲曲方式所形成碳管螺旋性，會使管壁上六圓環有不同的扭曲程度，進而造成六圓環上未飽和雙鍵間電子傳導之阻力，因此具不同螺旋性造成奈米碳管間導電性質之差異，全由碳原子所組成的奈米碳管只因結晶結構細微的差異便有導體與半導體之不同，也由於這樣的特性，在線寬要求越來越小的半導體工業裡，奈米碳管同樣受到矚目。

## 2.2 奈米碳管性質

### 2.2.1 場發射特性

在固體中含有大量電子，電子皆被一定之表面位能障所束縛，物質中的電子所擁有的能量是不足以去克服表面能障，只有在一定的外界能量作用下，或藉由消除電子束縛方法使電子從固體內部通過表面向真空逸出，這種現象被稱為電子發射(electron emission)。激發電子發射有許多不同的方式如熱電子發射、場發射、次級電子發射、光子發射等，然而利用外加電場使金屬表面位障降低，電子較易於穿隧能障，而從固體表面脫離物質之束縛，奔向真空之環境稱做場發射。奈米碳管之長度遠比直徑大且具極小的尖端曲率，依據理論只要在奈米碳管上施予極小之電壓，即可將電子由尖端激發，造就了奈米碳管優異的場發射性質。由W. A. de Heer 所做之實驗得知[16]，奈米碳管在 $10\text{V}/\mu\text{m}$  電場下即可有 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  之電流密度，將此一特性用在平面顯示器上，不但可以縮小顯示器之體積，更可減少耗電量，因此奈米碳管被視為相當具有潛力之下一代場發顯示器之材料。

### 2.2.2 機械性質

機械特性方面，由奈米碳管結構來看，其六圓環是由自然界中最穩定之碳-碳共價鍵所組成，因此奈米碳管擁有極佳之力學性質，由科學家的模擬，奈米碳管的強度是一般用鋼的5倍[17]，受到極大應

力時也不會產生塑性變形或毀損，甚至可能是迄今人類發現的最高強度的纖維。由於奈米碳管尺度極微小，實驗時要將其固定、微小力量的量測與變形過程的觀察都非常困難，因此許多材料機械性質量測所得數據差異甚大，且使用的假設條件、計算方程式及實驗方式仍有改善空間。

奈米碳管具有強度高、柔韌性好、質量輕的機械性質，也使它廣為被應用在複合材料之上，希望能取代目前常見的碳纖維與其它複合材料，目前已有科學家將奈米碳管與高分子、金屬或陶磁材料混合製成多種新型複合材料[18]，未來這些材料將可被廣泛應用於航太、汽車、及國防工業上。



### 2.2.3 導電性

奈米碳管具有獨特之電性，其主要因奈米碳管內流動的電子受到量子限域(quantum confinement)所致，因此電子在奈米碳管中其傳輸速度變的非常的快，達到所謂的彈道傳輸(ballistic transport)，並可承受很大的電流強度，不同於一般金屬導線在太強的電流密度下會發生電致遷移(electro-migration)。另外碳管也可以由不同的石墨層捲曲方式得到不同之導電性質，如金屬或半導體之性質[19]，因此可藉由控制奈米碳管的石墨結構來控制其導電性，此特性可望被應用在日漸變小的電子元件上。

#### 2.2.4 熱穩定性、熱導性及熱膨脹性

利用熱重分析法(thermogravimetric analysis, TGA), 研究在空氣中奈米碳管及 C<sub>60</sub> 的熱穩定性, 發現在 700°C 時奈米碳管開始失去重量, 至 860°C 時奈米碳管完全與氧反應生成 CO 及 CO<sub>2</sub>, C<sub>60</sub> 則在 600°C 時完全反應完了。一旦奈米碳管管壁為非完美之石墨平面, 熱重損失則在 400~500°C 開始。

因奈米碳管的結晶性佳, 且結晶特性長度很長, 有非常大的晶格振動自由徑, 熱可藉由晶格的振動有效的傳遞出去, 由文獻報導可知 [20], J. Hone 等人發現單壁奈米碳管在室溫下之熱傳導率 6000W/m-k, 甚至比鑽石的熱傳導率還高(3320W/m-k), 由此可知奈米碳管熱傳導性極為優異。

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

## 2.3 奈米碳管的成長機制

奈米碳管的成長機制至今仍未定論，若以目前化學氣相沈積法合成碳管來討論，催化劑為最重要之關鍵點，一般催化劑材料為過渡金屬(鐵 Fe、鈷 Co、鎳 Ni)或其化合物、合金等，催化劑能將碳氫化合物(如甲烷  $\text{CH}_4$ 、乙炔  $\text{C}_2\text{H}_2$ )或含碳氣體(一氧化碳  $\text{CO}$ )催化分解成碳原子，然後碳原子溶解到催化劑顆粒中，經由擴散作用至催化劑顆粒的另一端，當碳在催化劑中之固溶濃度達到過飽和時即析出形成奈米碳管。而若將催化劑以蒸鍍或濺鍍的方式鍍在基板上，由於催化劑與基板之作用力不同，當催化劑與基板鍵結較強時，催化劑成長奈米碳管後仍留在基板上，稱為底部成長(Base growth mechanism)[21]，如圖 2.4(a)；當催化劑在基板上之附著力較弱時，則會被析出的碳抬起，則為頂端成長機制(Tip growth mechanism)如圖 2.4(b)。另外碳原子的擴散又可以分成透過催化劑或是由催化劑表面兩種，以下簡述這兩種機制。

### 2.3.1 碳經由催化劑擴散

碳氫化合物在金屬催化劑表面裂解生成碳及氫氣，如圖 2.5[22]所示，碳原子可經由催化劑顆粒擴散至另一端，由於碳氫化合物之裂解為放熱反應，例如  $\text{C}_2\text{H}_2$  裂解所放出的熱為  $223.6 \text{ kJ/mol}$ ，碳溶入鎳中所放出的熱為  $40.5 \text{ kJ/mol}$ ，因此在催化劑顆粒中會產生一溫度梯度，

而碳之固容量又受溫度影響，因此溫度梯度的存在使得碳在較冷的一邊析出，又碳之析出為吸熱反應，使碳管得以不斷成長，直到催化劑顆粒被毒化後停止生長。

### 2.3.2 碳經由催化劑表面擴散

由Oberlin[23~24]及Baird [25]提出之生長機制，碳氫化合物沿著液態金屬觸媒顆粒表面擴散，在觸媒與基材的接觸角處分解，形成最初的碳核，後續的碳氫化合物會在觸媒與基材接觸角邊緣繼續分解。碳層沿著觸媒顆粒側向成長，碳纖因此形成，如圖2.6 [26]所示。

## 2.4 奈米碳管製備方式

目前被用來製備奈米碳管之方法有很多，但最主要之製程有：(1)電弧放電法、(2)雷射剝削法、(3)化學氣相沈積法等三種，如表2.1所表示，其生長原理都是把具有碳原子之反應物，利用不同方式將碳原子重新排列，使其呈中空結構，以下將針對上述三方法做簡介。

### 2.4.1 電弧放電法(arc discharge method)

電弧放電法是 Iijima 在合成  $C_{60}$  時無意中發現碳管所使用的合成方法，亦是最早被使用來合成奈米碳管的製程方法，圖 2.7 [2]為電弧放電法設備示意圖。

此法主要的基本原理是在陽極碳棒中心添加金屬催化劑(通常為

鐵、鈷、鎳)後，將整個系統進行抽真空後通入惰性氣體，接著施以適當的電壓以及電流，再將陽極等速緩慢靠近陰極，當兩電極距離足夠小時(約 1mm)，會於兩極間會產生一高溫(約 4,000K)的電弧，同時將陽極的碳與催化金屬進行高溫氣化並沉積在陰極石墨棒表面，此時所得的陰極沉積物即有碳管的存在。兩電極距離必須保持一定的適當距離才易生成奈米碳管，否則將會生成大量的奈米碳粒(carbon nanoparticles)。由電弧放電法所得到的碳管管徑約在 4~30nm 間長度約 1 $\mu$ m 左右，大多為單層的奈米碳管。欲利用電弧法合成多層奈米碳管，則不需在陽極石墨棒中添加金屬催化劑即可。以電弧法合成奈米碳管的操作所需注意的變數主要有反應時的環境、電極材料、電壓大小與電極距離等。



#### 2.4.2 雷射剝削法(laser ablation method)

雷射剝削法，最早由Rice大學R. E. Smalley實驗室所發展之技術[27]，設備構造如圖2.8[28]所示。操作原理是利用雷射光束聚焦在置於1200 °C 高溫爐內的石墨塊上，由於聚焦產生的高溫加上高溫爐本身溫度，使得石墨上之碳被蒸發出來，所氣化之產物在觸媒之作用下生成奈米碳管，且被氬氣帶出爐體，沈積在水冷銅收集裝置上。這些收集的堆積碳，純化後可以得到奈米碳管，雖然此法產量不高，但可以得到70%以上的單壁奈米碳管，碳管直徑約5~20nm，長度可以達

到10nm以上的單層奈米碳管，其表面沒有非晶質碳的產生。整個製程的重要參數為溫度、金屬觸媒的成分和比例及惰性氣體的流速等。

### 2.4.3 化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)

此法最初是用來製作碳纖維，為目前製作奈米碳管產量最大的方法，可應用於大表面積的生產或擁有多種產物型態的特質。其設備圖如圖2.9[29]所示。基本設備有包含升溫爐、石英管、裝有觸媒前驅物(catalyst precursor)之石英舟(quartz boat)，反應主要原理乃是將提供碳源的碳氫化合物的氣體(如甲烷 $\text{CH}_4$ 、乙炔 $\text{C}_2\text{H}_2$ 等)，通入高溫的石英管爐中反應(約 $1,000\sim 1,200^\circ\text{C}$ )，在溫度上升的同時觸媒前驅物將反應成為奈米級之觸媒粒子，碳氫化合物的氣體會因高溫而催化分解成碳，吸附在基板催化劑表面而進行沉積成長。

利用此法製作碳管，金屬催化劑扮演著相當重要之角色，許多研究均指出金屬或金屬矽化合物的顆粒大小決定是否成長奈米碳管[30]，當催化劑顆粒夠小時能長奈米碳管，所得到的碳管直徑約25至130nm不等，長度10至60nm以上。此製程方法改善了電弧放電法中碳管太短、低產率、低純度及高製作成本等缺點。而催化劑顆粒太大通常只能長出碳纖維，影響製程之原因有觸媒尺寸大小[31]與種類、溫度、氣體及流量[32~33]、升溫速率等。

### 2.4.3.1 觸媒前處理與微波電漿化學氣相沈積[34]

在合成奈米碳管製程中，所沈積之觸媒薄膜層，其前處理因熱能以及電漿提供能量之下，使得觸媒層經氫電漿離子轟擊，而使表面薄膜結構造成破壞，並在高溫下經金屬原子間碰撞奈米顆粒開始形成，並再結晶。為了減少表面能(鐵、鈷、鎳的表面能分別為 2.9、2.7 與 2.5 J/m<sup>2</sup>，矽基板表面能為 1.24 J/m<sup>2</sup>)，而使其因內聚力而以多面體或球形在基材上[35]。

觸媒為合成奈米碳管過程中重要之因素，從很多研究中觀察，皆發現所合成出之奈米碳管形態與觸媒有相關性，並發現觸媒輔助奈米碳管成長的活化能和碳原子在觸媒的擴散活化能有一定之關聯程度[36]，活化能和擴散活化能有相似的數值，因此不同之觸媒活化能會影響奈米碳管合成速度即對長度、管壁型態之影響。文獻中指出，還原之後觸媒顆粒大小、密度，也和所合成的奈米碳管的管徑有相近關係[37~38]。

利用電漿系統使高活性之離子 N<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub> 可活化觸媒金屬薄膜，並可加強所解離之碳氫化合物，因此可使其在較低溫度之製程，製備奈米碳管[39~43]。由於奈米碳管只合成於有觸媒之區域[44]，其可利用於 IC 製程，定位觸媒薄膜位置，即可在特定區域合成奈米碳管，以將其導入奈米元件之應用。如圖 2.10，使用微波電漿觸媒化學氣相沉

積法來合成奈米碳管，擁有許多其他合成方法所沒有的優點，其中最為重要的，就是可以和 IC 製程相容並直接把碳管沉積於矽晶圓上，以達到製程整合，對於發展奈米碳管之電子元件，其為相當重要之合成方法。

電漿環境對於奈米碳管合成與形態也為其重要之因素，電漿的存在使含有薄膜組成原子的氣態物質發生化學反應，並把薄膜組成原子從氣態物質中釋放出來，使其更容易於基板上反應沉積形成所要的薄膜，和一般的熱裂解最大的差異，在於提供活化能量型式除熱能之外，還有依靠電子和氣體分子進行碰撞反應，使反應物活化，並使鍵結斷裂而分解，所以電漿的作用將可以使原低溫熱力學穩定狀態下不可能發生之反應得以進行，在一般的熱裂解合成奈米碳管，其溫度在 700-900°C，但加上電漿之作用，其合成之溫度可降至 300°C，電漿體巨觀來說為一電中性之物質，但在電極表面接觸之處會有電中性被破壞的暗區，叫電漿鞘層(Plasma Sheath)，此時將會存在一電壓降，形成一電場作用，此電場除了加強電子轟擊外，對於奈米碳管的形態也有相當之影響，在輝光放電的狀態下，文獻研究中指出[45~48]，其氫氣電漿為成長順向奈米碳管之主因，並提到碳管尖端電場較管壁部分大，因正離子之選擇性，所以可以減少側向機械應力，使奈米碳管沿著電力線方向排列，其中也有提出因為電漿鞘層所產生的靜電力，

吸引了累積在奈米碳管尖端的負電荷，將會產生一靜電力作用於奈米碳管上，使碳管的成長方向可以朝向電漿體方向生長，其皆舉出電漿輔助合成奈米碳管時，對於奈米碳管之形態、合成是為一重大之影響因素。

## 2.5 奈米碳管於電子產業之應用[34]

### 奈米碳管之內連線應用

由於奈米碳管可承受  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> 的電流強度，加上碳管的熱導係數好，其很適於電子產品中，表 2.2[49]列出奈米碳管應用於微電子元件一些重要的特性。近幾年更期望把奈米碳管引入金屬內連線(interconnection) [50~53]，事實上碳管電阻值並不低，但尺寸變小時，傳統的金屬會因表面或是晶粒(晶界)的散射效應(surface and grain scattering effect)，其電阻值會快速的上昇[54]，並小線寬與高電流密度下會造成電致遷移(electron migration, EM)之效應，電致遷移(electron migration, EM)效應是經由溫度和電子風(electron wind)加乘效應所造成之金屬離子的移動，意指在大電流持續通過金屬導線時，電流密度高、電場也隨之越高，而導致金屬原子沿著材質本身之晶粒邊界，往電子流動的方向移動的現象，當電移持續增加，導線中越細地方，會是電流密度越高地方，電流密度亦跟增加，使情況更加惡化，若電移太過劇烈，導致金屬導線的斷開，造成短路，這種情形再次突

顯出奈米碳管在發展微小電子元件為一重點研究材料。

現今多層以上的金屬層設計，逐漸成為積體電路元件縮小必需採用的方式，其因為隨著積體電路製程積集度的增加，晶片表面無法有足夠面積來製作所需之內連線。金屬內連線之線寬愈小時，內連線其深寬比變的更大，此時會因電阻及電容所造成的 RC 延遲現象及功率消耗問題而嚴重影響元件操作的速度及增大消耗功率，在圖 2.11 顯示出小於 0.35 微米的元件尺寸時，元件速度的延遲大部分來自於內連線。

所造成，對於時間延遲及功率消耗可用(2.1)(2.2)式來表示：

$$t=RC=2\rho\varepsilon(1/T_m T_L+1/WS)L^2 \quad (2.1)$$

$$P \propto 2\pi f V^2 k \varepsilon \tan \delta \quad (2.2)$$

$\varepsilon$  為介電材質的介電常數， $\rho$  為金屬導線電阻， $L$  為金屬導線的長度， $W$  為金屬導線的寬度， $S$  為金屬導線的間距， $T_L$  為介電薄膜厚度， $T_m$  為金屬導線的厚度， $\tan \delta$ 、 $V$ 、 $f$ 、 $k$  分別為介電損耗，外加電壓，頻率，電容結構因子。

改善 RC 延遲的方法，除可採用低介電常數之材料作為多層金屬層間絕緣材料，以降低金屬與金屬層之間寄生電容，亦可選用較低電阻之金屬內連線材料，如表 2.3 為用於金屬內連線的金屬，在早期鋁合金已被廣泛運用 IC 工業上，然而當金屬連線縮至深次微米時，鋁金屬因本身較低的電遷移抗性及較高電阻而已不再適用，金在早期也

曾被使用，其因為金本身有較低之電阻率及良好抗腐蝕性與抗電遷移，銀雖可提供甚低的電阻率( $1.59\mu\Omega\text{-cm}$ )，但因為極容易在環境中被腐蝕，所以在連線的應用被排除。1990 年代晚期，銅被當作半導體中之金屬連線，其電阻係數為  $1.67\mu\Omega\text{-cm}$ ，其比鋁合金( $2.66\mu\Omega\text{-cm}$ )要低出許多，且抗電性遷移能力為鋁合金的 30~100 倍，由於銅製程仍有許多問題待解決，例如：空氣中易氧化及腐蝕、不易乾蝕刻、與介電質黏附性不佳、銅的擴散係數過高及銅金屬污染等問題。而奈米碳管具有高電流負載能力、極佳之熱傳導能力、彈道傳輸等優點，可以做為在奈米元件之內連線材料之選擇[55~59]。由文獻觀察得知，圖 2-12(a)為用奈米碳管當作內連線的剖面圖，圖 2-12(b)表示奈米碳管的 I-V 曲線圖，估計每根奈米碳管的電阻率為  $10\text{k}\Omega$ [60]。

## 2.6 奈米碳管與金屬之複合材料

文獻中推測奈米碳管與金屬複合材料可展現超低之電阻率[61]，經簡單之 effective-medium model，模擬觀察到其在室溫下，所量測之電阻為小於金屬銅的 50%，在微小線寬下，複合材料可保有碳管所可承受之較大電流密度且也能保有金屬導線之優點。然而要使其有較低之電阻率應用在電子元件上仍有許多問題，是必需被改善的：

- (i) 奈米碳管需要品質好、能被控制並且大量的被製造。
- (ii) 奈米碳管與金屬之間介面接觸及接觸阻抗需被改善。

- (iii) 由於奈米碳管在生產上價格高，所以在製造生產需要大量並且價格降低，將能有更多機會能應用於元件上。

## 2.7 奈米碳管與金屬之接觸阻抗

### 2.7.1 金屬功函數

金屬與奈米碳管之接觸電阻，其兩者本身功函數為決定接觸阻抗之重要因素。當功函數與奈米碳管費米能階一致之金屬，理論上可大幅降低穿隧接面的位障，也可得到較低的接觸阻抗。奈米碳管的功函數與其本身之幾何型狀有關，如圖 2.13 為奈米碳管因不同形狀其功函數及電荷變化[62]，圖 2.14 為金屬功函數值。反之，若金屬的費米能階位於半導體性奈米碳管的價帶，則會產生很大的接觸阻抗值。理論上金屬與奈米碳管的費米能階差距很大時，電子很難在兩者之間傳導，但是在界面上可能因為表面的起伏造成的電場效應和熱激發造成電子仍能輕易的穿越 [63]。

### 氧化與界面鍵結

當接觸金屬其功函數與奈米碳管一致時，理論上可達到較低阻抗，此情形為金屬與奈米碳管接觸面產生良好鍵結並無其它氧化層或絕緣層。然而恰好此類金屬活性較大，或易與氧反應成穩定之鍵結，

其在金屬與奈米碳管界面形成絕緣層，使其接觸阻抗無法達到理想值 [64]。

### 退火條件

在半導體積體電路中，其為降低導線金屬與汲極/源極的接觸阻抗，在接面上會使用退火處理，進而形成金屬矽化合物(metal silicide)。可使用相同原理，用以降低金屬與奈米碳管間之接觸阻抗，在接面做退火處理，金屬原子與奈米碳管反應形成碳化物[65]，而其反應快慢與退火溫度與時間有關，舉例來說，根據文獻指出，當金屬鈦經高溫 600°C 退火後，其與碳管之介面可合成化合物 TiC，可有效產生較低電阻如圖 2.15 示意圖[66~67]，此時可產生良好的歐姆接觸 (ohmic contacts)而使電阻值降低。

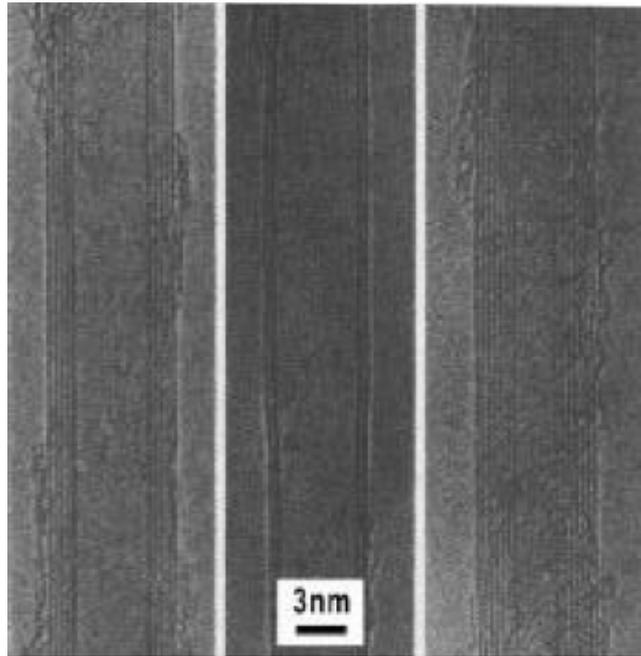


圖 2.1 穿透式電子顯微鏡觀察之不同內外徑多壁奈米碳管



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

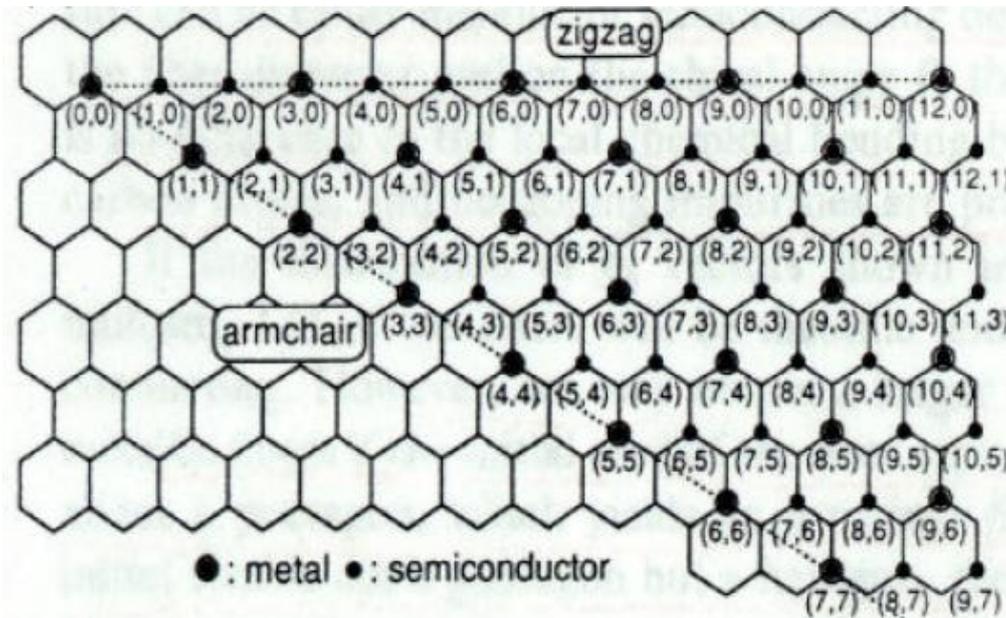


圖2.3 以二維石墨平面向量表示奈米碳管結構

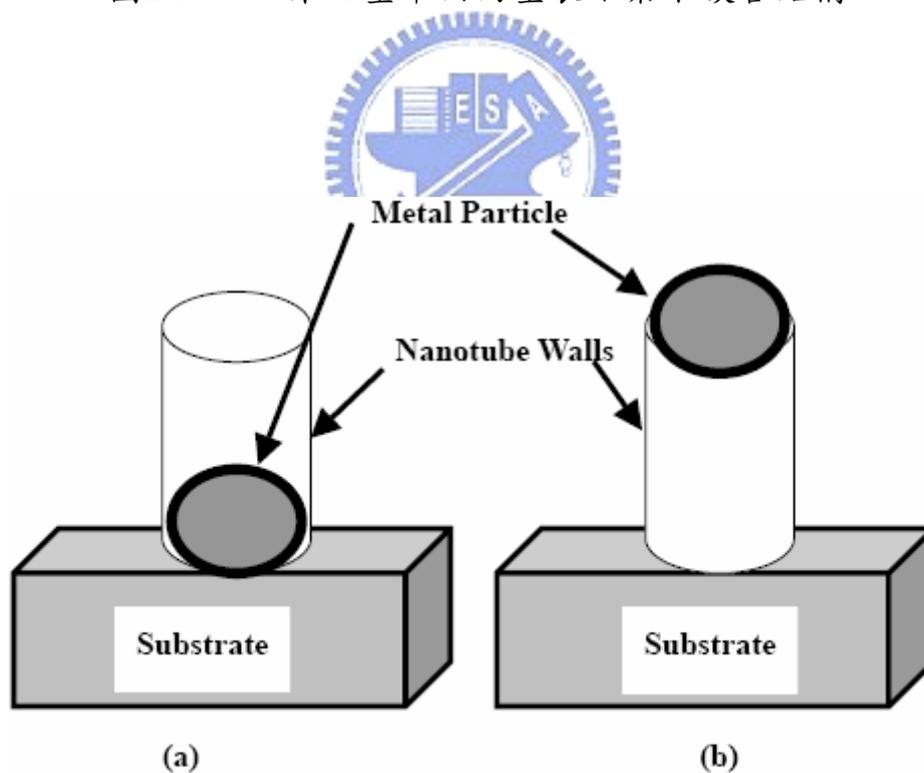


圖 2.4 Grujicic 提出兩種(a)底部成長(Base growth) (b)頂部成長(Tip growth)模擬碳管成長模型

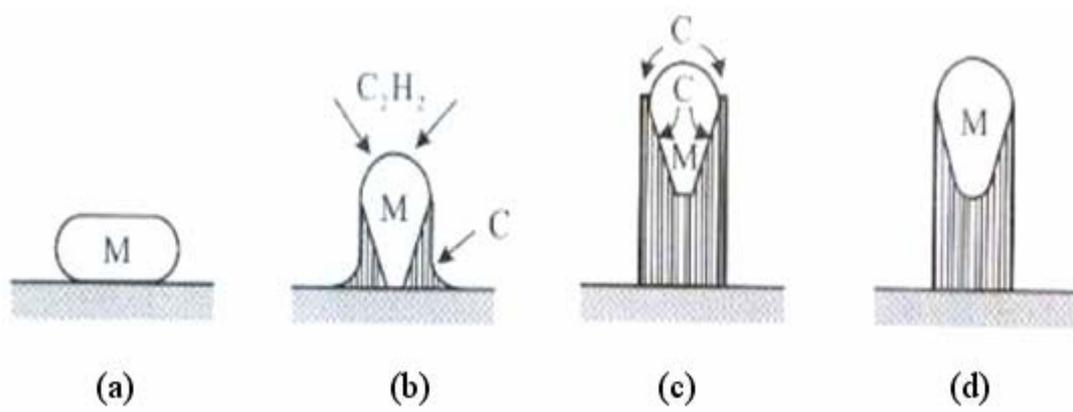


圖2.5 碳經由催化劑擴散成長機制示意圖

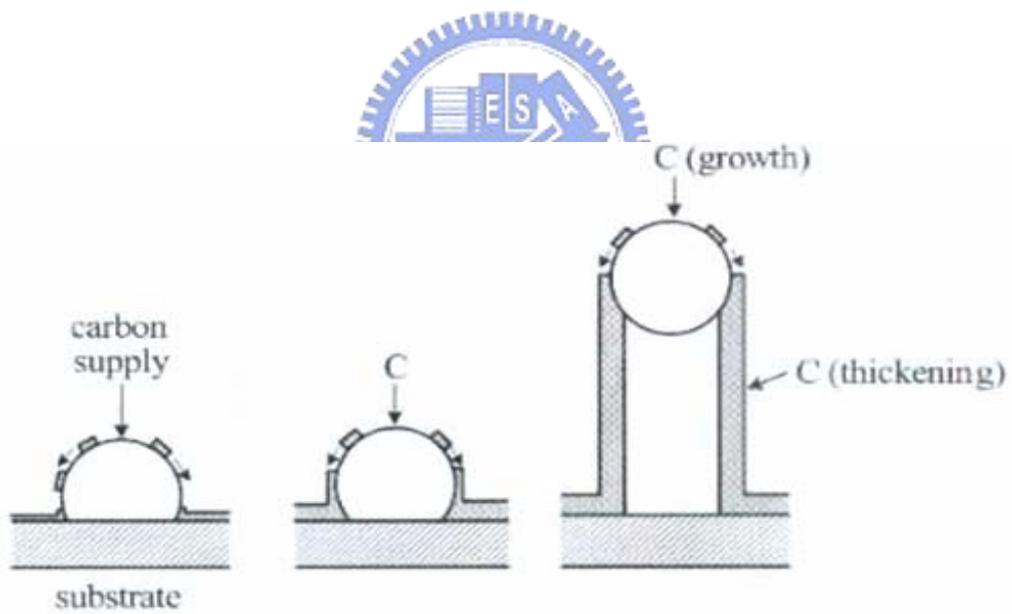


圖 2.6 碳經由催化劑表面擴散機制示意圖

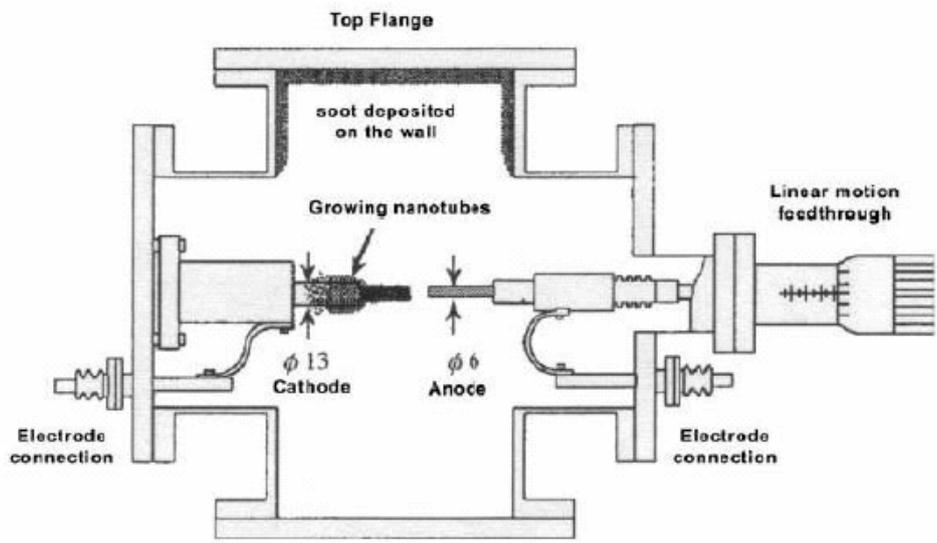


圖 2.7 電弧放電法設備圖

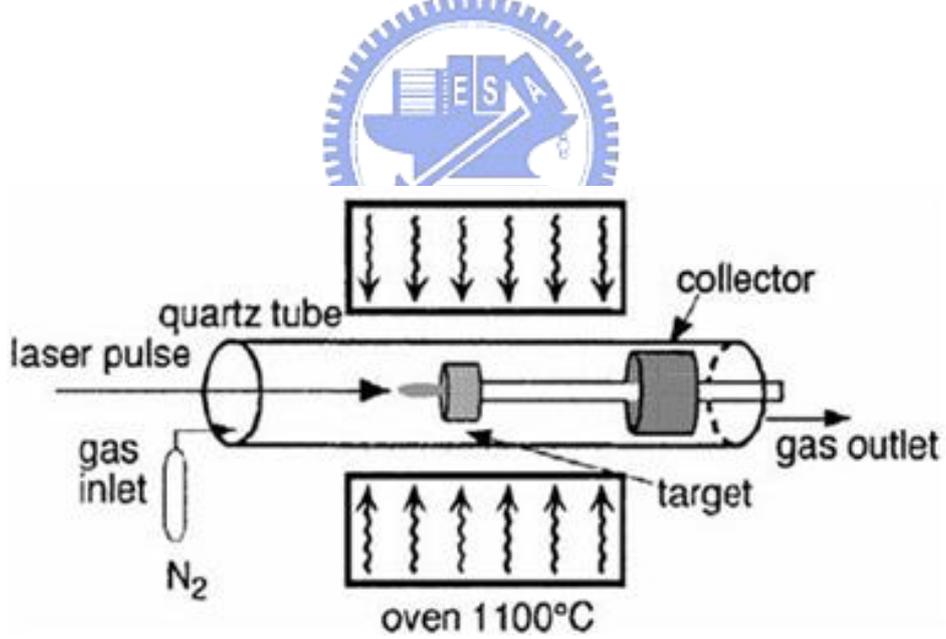


圖 2.8 雷射氣化法設備圖

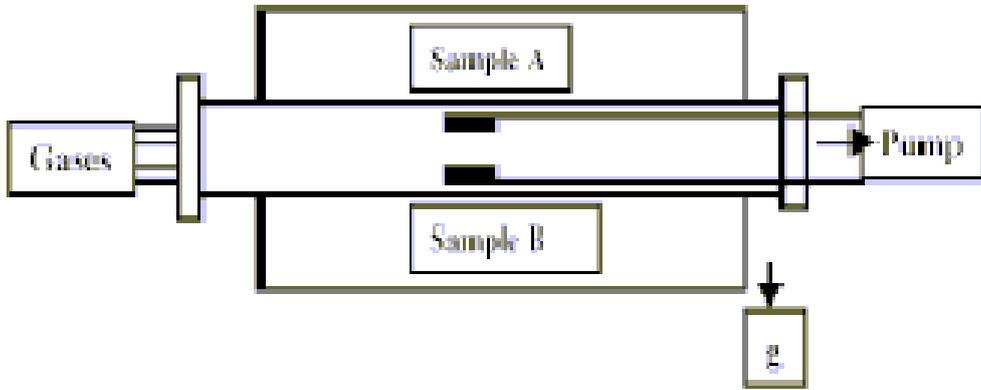


圖 2.9 化學氣相沉積法設備圖

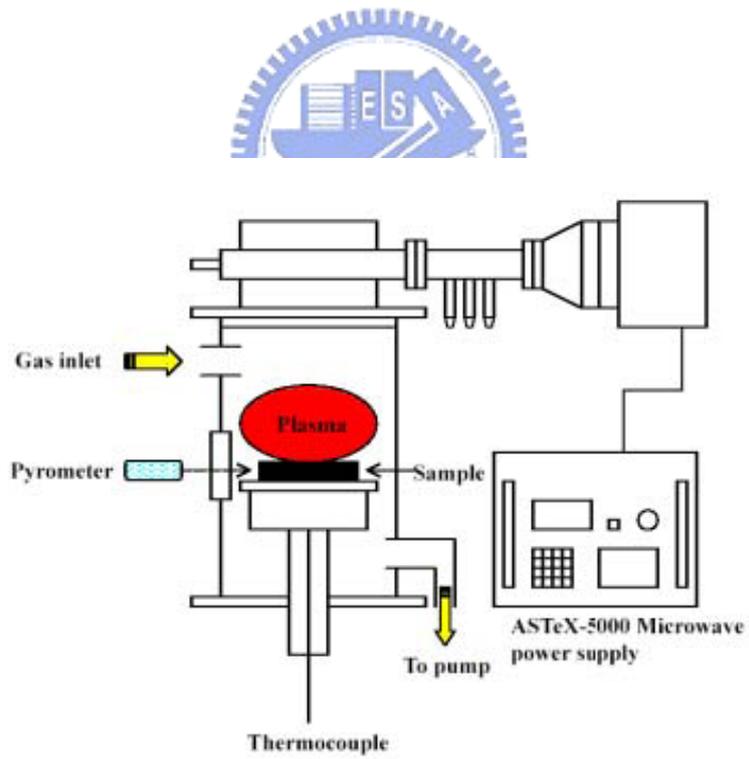


圖 2.10 微波電漿化學氣相沉積示意圖

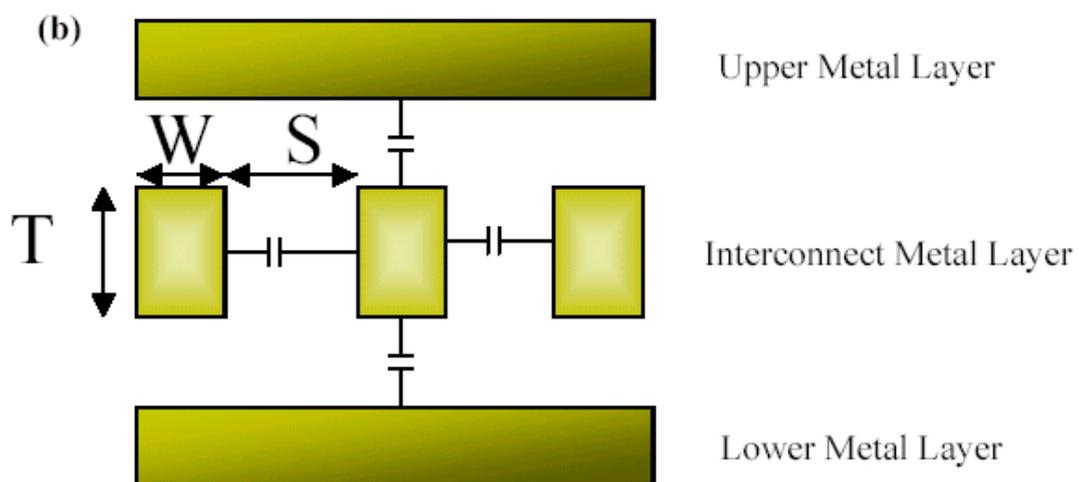
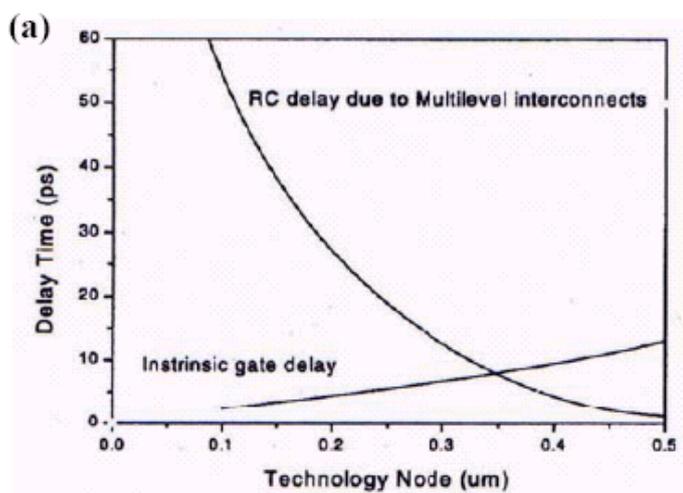


圖 2.11 積體電路內連線的 RC 時間延遲示意圖

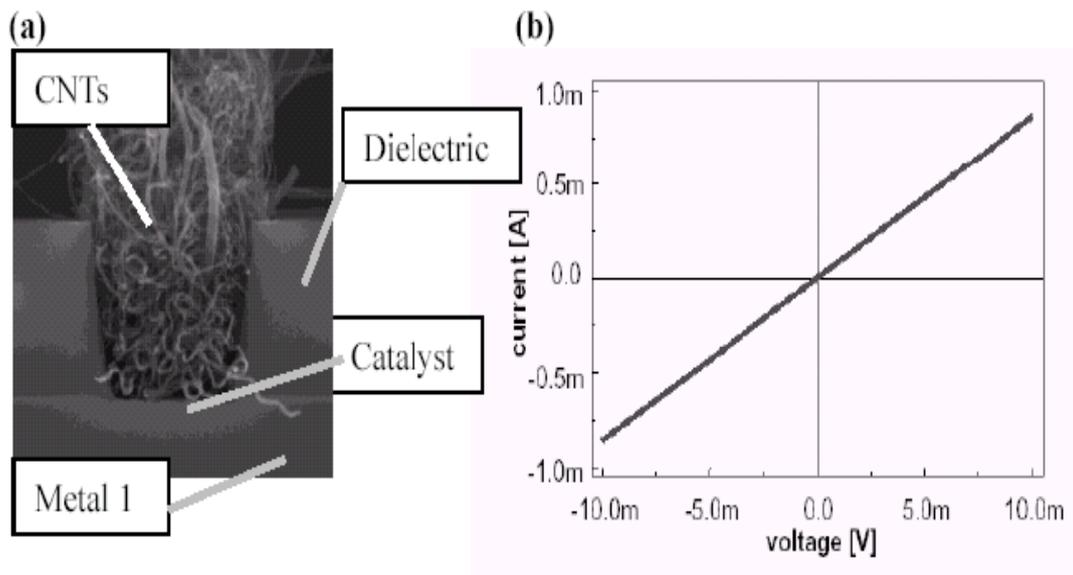


圖 2.12 奈米碳管用於金屬內連線



	CAP-(5,5)	Open-(5,5)	Open+H-(5,5)	CAP-(9,0)	Open-(9,0)	Open+H-(9,0)
$\Phi$ (eV)(F=0 V/Å)	4.78	4.47	3.75	4.14	5.10	3.18
$\Phi$ (eV)(F=0.33 V/Å)	3.02	3.30	2.01	2.64	4.01	1.72
$\Delta$ charge(e)	0.55	0.37	0.63	0.64	0.51	0.76

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

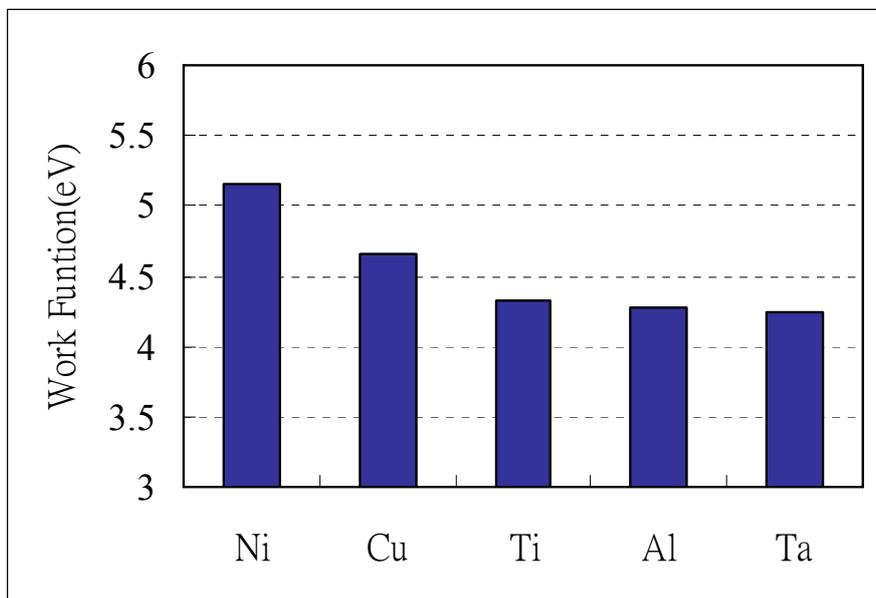


圖2.14 不同金屬之功函數值

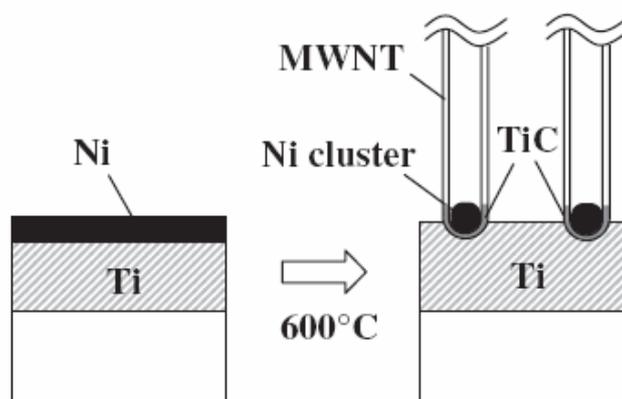


圖 2.15 奈米碳管與金屬鈦經高溫 600°C 退火後其介面產生碳化鈦 (TiC)之示意圖

表 2.1 製備奈米碳管方式比較

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



表 2.2 奈米碳管特性整理表

Electrical conductivity	Metallic or semiconducting
Energy gap	$E_g$ (eV) $\approx 1/d$ (nm)
Electrical transport	Ballistic, $\lambda_e > \mu\text{m}$
Maximum current density	$10^{10}$ A/cm <sup>2</sup>
Diameter	1–100 nm
Length	Up to mm
Thermal conductivity	6000 W/(Km)
Maximum strain	0.11% @1 V
E-modulus	1000 GPa

表 2.3 內連線結構中不同金屬性質

Property	W	Al	Cu	Ag	Au
$\rho(\mu\Omega\text{-cm})$	5.65	2.66	1.67	1.59	2.35
Ant-electromigration	Very good	poor	Good	Very poor	Very good
Tmelt	3387	660	1085	962	1064
Dry Etch	yes	Yes	No	No	No
Corrosion in air	Good	Good	Poor	Poor	Good
CVD	yes	yes	yes	No	No
Adhesion	Good	Good	poor	poor	poor
Delay (ps/mm)	7.8	3.7	2.3	2.2	3.2

