

第三章 實驗方法與分析

3.1 實驗流程

本實驗為奈米碳管於內連線之研究，第一、二部份利用微波電漿化學氣相沈積系統(MP-CVD)在不同介質孔徑大小結構中，試找出前處理及奈米碳管最佳合成參數，探討應用於栓塞結構中其前處理、合成碳管，因不同參數對觸媒顆粒與合成奈米碳管之間其影響。第三部份利用金屬銅濺鍍於奈米碳管，觀察其介面，以未來導入內連線、及碳管表面改質之研究。第四部份為利用橫向合成奈米碳管，以探討奈米碳管應用於內連線，與金屬鈦電極之間接觸電阻，並經由退火處理來探討其電阻變化。實驗流程如圖 3.1。



3.2 實驗與分析儀器

3.2.1 實驗材料

- (1)靶材(target)：鎳(Nickel)靶材、銅(Copper)靶材，鈦(Titanium)靶材
元素成分: 99.99%
- (2)基材(substrate)：P 型(100)矽晶圓基板
- (3)通入氣體：氫氣(H₂): 99.99%、甲烷(CH₄): 99.99%
- (4)觸媒：鎳(Nickel)：99.99%
- (5)緩衝層：TiN

3.2.2 實驗儀器

3.2.2.1 微波電漿化學氣相沉積系統(MP-CVD)

1.型號：ASTeX PDS-17 System

2.儀器功能：主要是利用高溫下，將含碳氣體經由催化裂解為碳原子、 H_2 或其他氣體，用以合成奈米碳管。

3.MP-CVD 模式(Microwave-Plasma, 微波電漿)

(1)成長材料：Diamond film, Nanotube

(2)晶片尺寸：4 吋以下

(3)製程氣體： H_2 , Ar, O_2 , N_2 , CH_4



3.2.2.2 電漿輔助化學氣相沈積系統(PE-CVD)

1.型號：參照表 3.1

2.儀器功能：可將特定氣體經由催化裂解再經化學反應，可提供低溫之 SiO_2 及 Si_3N_4 等薄膜沈積以及電漿處理。

3.2.2.3 自動化光阻塗佈及顯影系統(Track)

1.型號：Clean Track MK-8

2.儀器功能：阻劑曝光前塗佈於晶圓表面，以及曝光後圖案的顯影。

3.2.2.4 I-Line 光學步進機(I-Line Stepper)

1.型號：Canon FPA-3000i5+ Stepper

2.儀器功能：將光罩上之圖案定義到晶圓上，即曝光。

3.2.2.5 多功能真空濺鍍系統(Sputter)

1.型號：ULVAC Sputter SBH-3308RDE

2.儀器功能：為金屬濺鍍系統，主要濺鍍金屬有 Al、Cu、Ta。此機台使用直流電漿(DC Plasma)作為濺鍍源，最大直流功率為 3 kw；濺鍍時則以 Ar、N₂ 為濺鍍與反應氣體。

3.2.2.6 後段真空退火爐管

本機台退火製程在高溫及高真空環境中，溫度可達 600°C、壓力可至 10⁻⁶ torr 以下，藉由高度的潔淨環境，即使高溫退火過後的金屬試片，其表面亦不會和大氣反應，生成金屬氧化物。此外，本機台退火製程在低壓環境中，也可以通入氧氣或是氮氣，作為保護氣體，避免試片表面與空氣接觸，機台如圖 3.2。

3.2.3 分析儀器

3.2.3.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡是以電子束對試片做掃描，主要的偵測信號為二次電子(secondary electrons)、反射電子(backscattered electrons)、穿透電子(transmitted electron)等，儀器如圖 3.3 所示。

1.型號與規格：參照表 3.3

2.儀器功能：主要用來觀察試片表面或縱切面形貌(topography)影像觀察及其他電性性質分析。

3.2.3.2 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡具有極高的穿透能力及高解析度，已成為材料科學研究上極有效的工具之一。根據電子與物質作用所產生的訊號，穿透式電子顯微鏡分析主要偵測的資料可分為三種：穿透電子、彈性散射電子(Elastic Scattering Electron)、X-ray(EDS)等，儀器如圖 3.4 所示。

1.型號與規格：參照表 3.4

2.儀器功能：提供更高的解析度，可以更清楚的瞭解試片表面之形貌為何。



3.2.3.3 離子減薄機(Ion Miller)

適用於製作 TEM 試片的系統，可針對橫斷面的 TEM 試片進行研磨，首先將試片切成約為 3.5mm×5mm 大小的試片兩片，將切好之試片以 AB 膠黏好，再將切割好之小試片以熱熔膠黏貼於玻璃片上，以粗細不同之砂紙慢慢研磨至約 25 μ m，貼上銅環(方便試片拿取)後取下，放置於減薄機中以 8°到 4°漸進之角度削薄至蝕穿試片即可。儀器如圖 3.5 所示。

3.2.3.4 原子力顯微鏡(AFM)

相較於其他方式的顯微鏡，此法不需要光源、電子束，其操作方式是利用一支極細的探針，沿材料表面進行掃描，過程中穿隧電流(tunneling current)因為表面高低起伏不同而變化成像，經電腦運算可得材料表面的三維圖形。

- 1.型號與規格：參照表 3.5
- 2.儀器功能：提供試片表面 3D 的圖形、表面粗糙度等。

3.2.3.5 拉曼光譜儀(Raman Spectrum)

本分析採用之拉曼光譜儀使用氬(Ar)離子雷射，雷射光波長為 514.5 nm 之綠光，儀器如圖 3.6 所示，規格參見表 3.6，量測奈米碳管石墨化程度鍵結分析，最初步也是最直接的儀器。其光譜儀之分光原理如下：當入射光經狹縫進入光譜儀後，隨即由超環鏡面 (toroidal mirror) 將導入之光校準為平行光，經由光柵依波長予以分光；分光後經過聚焦鏡投射在二維的 L-N₂ CCD 陣列上，最後由類比-數位轉換卡將數據傳至電腦，由軟體擷取訊號解析之。若以簡單的一段話來敘述，所謂的拉曼效應即是光對分子的一種“非彈性散射” (inelastic scattering) 的行為；即光束(能量)照射到一個樣品，光子會與分子碰撞，除了動量有改變，能量也會交換，而拉曼散射只測量光子能量的改變，也就是分子的能階差。以波數差(wave number)的改變來表示，

即為拉曼位移(Raman Shift)。

拉曼光譜儀在分析奈米碳管石墨化(或非晶質化)之程度，亦即此儀器常用於判斷奈米碳管的品質。一般而言，在分析碳管時通常會有兩個尖峰 D-band 以及 G-band，D-band 通常在波數為 1350cm^{-1} 附近出現代表著奈米碳管結構缺陷存在，即石墨結構為短程有續或無續(disorder)結構，或是一些不純物顆粒的吸附都會造成 D-band 的強度變化；G-band 則通常出現在波數為 1580cm^{-1} 附近，代表具結晶性或有續長程結構(crystalline or order)之石墨結構，也就是奈米碳管結構形成。通常使用 D-band 與 G-band 強度比值(I_D/I_G)來描述奈米碳管石墨結構的結晶程度，也就是說，由比值的高低即可知道奈米碳管石墨結構有續與無續結構的量為多少，做為定性的分析。目前以催化劑並利用化學氣相沈積法所得到奈米碳管的 I_D/I_G 比值約在 0.5~2 間，較佳的值應在 1 以下。

3.2.3.6 傅利葉轉換紅外線分析儀(FTIR)

此分析設備原理為分析儀對試片施以紅外線輻射，試片對於輻射頻率吸收情形，表示為分子振動所吸收的能量，同時藉由分子振動產生的波峰，判別分子間的鍵結種類。紅外線光譜學是研究某一化學分子或化學物種因吸收(或發射)紅外線輻射，在某些振動模式下產生振動或振動一轉動能量的變化。

奈米碳管成長後包含碳管間之鍵結，在以不同氣體電漿處理後，利用傅利葉轉換紅外線分析儀之光譜分析，探討不同氣體經過電漿解離後對碳管之影響，掃描的光譜如表 3.7[68]。

3.2.3.7 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

簡單地說就是光電效應，藉由 X-Ray 光束照射在樣品表面，可收集到樣品表面數層原子內的光電子，分析此光電子的能量可得到相關的化學組態以及化學成分分析的資訊，又稱 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)。分析技術特性：(1)偵測元素：H & He 以外的所有元素、(2)偵測極限：05 ~ 0.01 atomic %、(3)分析/取樣深度：5 ~ 75 Å、(4)表面化學態鑑定能力佳、(5)電荷蓄積效應輕微、(6)缺點：Non-monochromated X-Ray (Twin Anode)，束徑大(>5mm)，微區分析困難。

3.2.3.8 半導體元件參數量測系統

1. 型號：

- (a) Agilent 4156
- (b) Keithley 4200-SCS
- (C) Aglient 4284
- (D) Thermal Controller

Temp. range: 0°C ~ 200°C

2.儀器功能：此系統為 IV 量測系統，藉以量測元件之電流電壓值。

3.3 實驗步驟

3.3.1 試片準備

此論文主要研究碳管於內連線之性質研究，因此在不同之應用上其試片所製作準備方式皆有不同，其依研究方向所製作之試片如下：

3.3.1.1 合成奈米碳管於栓塞結構(plug)之試片

以 P 型(100)矽晶圓為基板，經 RCA 清洗流程後，以 Metal PVD(Materials Research Corporation, American)分別鍍上觸媒層與緩衝層：在結構成長碳管的結構部份則以 PE-CVD 於觸媒層上成長 SiO₂，成長後結構為 SiO₂(5000Å)/Ni(70Å)/TiN(200Å)，經曝光(I-Line stepper)定義圖型後，以 Metal Etcher(Anelva ILD-4100 helicon wave etcher, Japan)蝕刻出圖形並去除光阻後完成試片。

3.3.1.2 奈米碳管與金屬銅介面研究之試片

以 P 型(100)矽晶圓為基板，經 RCA 清洗流程後，以 Metal PVD(Materials Research Corporation, American)分別鍍上觸媒層與緩衝層，結構為 Ni(70Å)/TiN(200Å)/Si。

3.3.1.3 橫向合成奈米碳管之試片

以 P 型(100)矽晶圓為基板，經 RCA 清洗流程後，以 Metal PVD(Materials Research Corporation, American)沈積緩衝層氮化鈦 (TiN)200Å、觸媒鎳 (Ni)70Å、金屬鈦 (Ti)2μm，結構為 Ti(2μm)/Ni(70Å)/TiN(200Å)/Si。

3.3.2 觸媒前處理與奈米碳管成長步驟

3.3.2.1 微波電漿觸媒化學氣相沉積法(MPCVD)合成奈米碳管

(1)首先將鍍好觸媒(Ni)之的試片放入腔體(chamber)載台上，關閉反應室門與洩氣閥門。

(2)啟動機械幫浦抽真空壓達 10^{-3} torr 以下，此時將氫氣流量閥打開將氫氣送入反應室內。

(3)開啟微波電源供應器鈕，並且設定氣體與流量(氫氣、甲烷)，通入氫氣，改變蝴蝶閥控制反應室內的壓力達適當壓力，設定微波功率 (Watt)，以氫氣點燃電漿，利用氫電漿前處理觸媒表面。

(4)設定工作壓力，通入甲烷、氮氣或氫氣。再逐漸提昇微波功率至設定值，並隨時調整調節鈕鍵控制功率，避免電漿因太高功率而熄掉，等電漿球穩定，之後即可開始進行碳管成長。

(5)達預定成長時間後，關閉微波源及反應氣體，將反應室抽真空，使試片於真空的環境下冷卻至室溫，將壓力控制閥關到零度並設定



關掉機械幫浦，即可自動破真空取出試片。

3.3.3 熱化學氣相沈積(Thermal CVD)合成奈米碳管

- (1)首先將鍍好觸媒(Ni)之的試片放入腔體(chamber)載台上，關閉反應室門。
- (2)設定合成奈米碳管之製程參數，設定氣體與流量(氫氣、甲烷、乙炔)。
- (3)關閉閥門後，在大氣下，將氫氣送入反應室內。
- (4)開啟熱源(熱燈絲)，使其加熱至所設定之溫度，再通入氫氣，利用氫電漿前處理觸媒表面，並再通入碳源(甲烷、乙炔) 之後即可開始進行碳管成長。
- (5)達預定成長時間後，等其冷卻低於 200°C 後，即可破真空取出試片。



3.3.4 退火處理步驟

- (1)設定製程溫度，本實驗使用溫度 700°C 進行退火處理，待爐膛溫度升至所設定的溫度。
- (2)在破真空後，將晶舟至入腔體，關上腔體並抽氣，打開閥門送入晶舟，將拉桿旋轉九十度拉出關閥門，並通入氮氣(N₂)於真空下完成退火，製程結束後，待溫度降至室溫，再取出晶舟。
- (3)完成退火處理後，破真空將試片取出

3.3.5 試片分析

利用 SEM 與 TEM 觀察試片合成碳管之密度、濺鍍金屬之後介面之變化以及橫向合成碳管之情形。AFM 則用以分析介質孔內經前處理觸媒顆粒成核的狀態以及濺鍍金屬銅其表面粗糙度。Raman 是以觀察碳管經不同處理後其石墨化程度之變化。XPS 為分析碳管在濺鍍金屬後，其介面之間化學鍵結的生成。EDS 為元素分析，其用以佐證分析元素。半導體元件參數量測系統(IV)，分析由碳管所形成之通之電流電壓，並分析其退火後電性之差異。



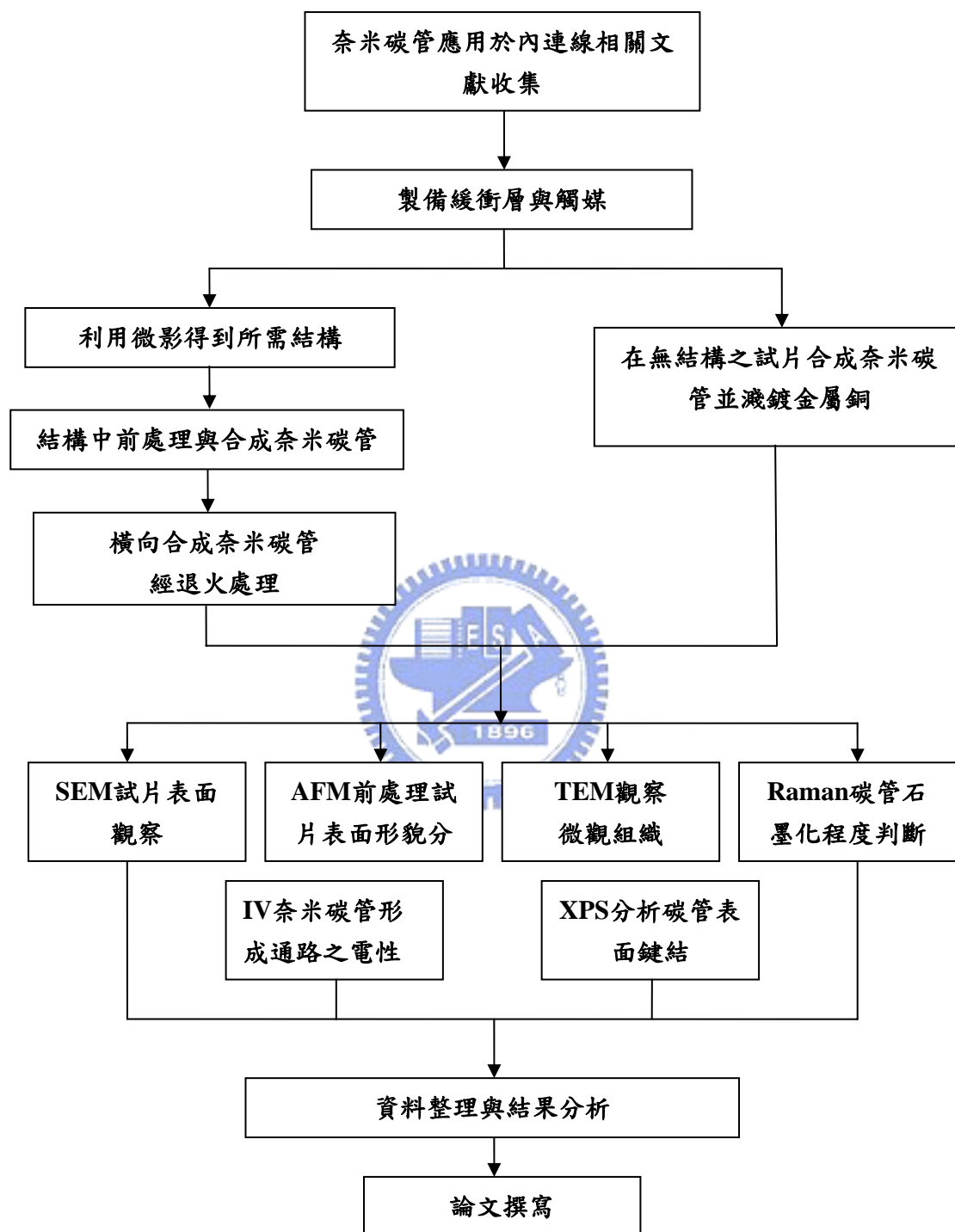


圖 3.1 實驗規劃流程圖



圖 3.2 後段真空退火爐管



圖3.3 掃瞄式電子顯微鏡



圖 3.4 穿透式電子顯微鏡



圖 3.5 離子減薄機



圖 3.6 拉曼光譜儀

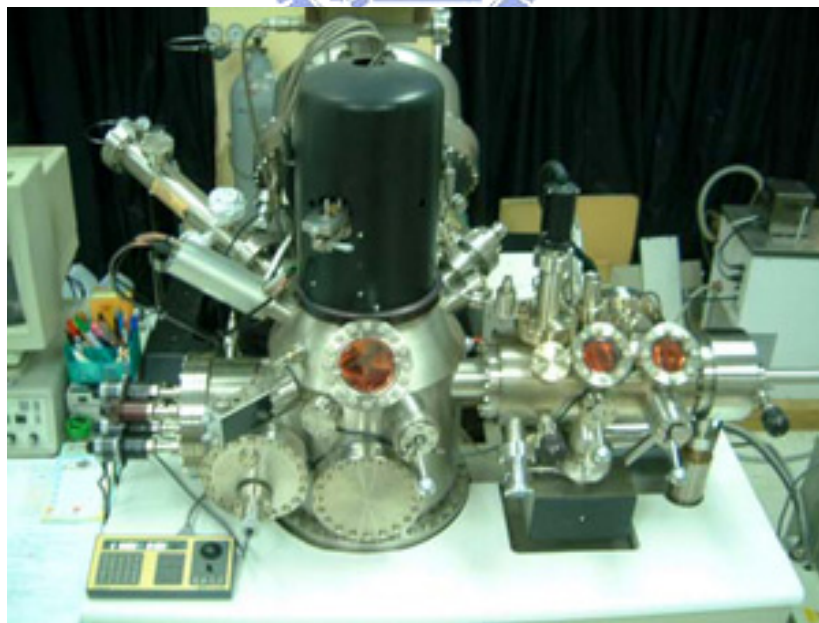


圖 3.7 ESCA

表3.1 電漿化學氣相沉積系統規格表

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

表3.2 金屬濺鍍系統規格表

系統規格	規格說明
型號	金屬濺鍍系統
機型	ULVAC Sputter SBH-3308RDE
靶材	Al, Cu, Ta
濺渡源	直流電漿(DC Plasma)
最大直流功率	3kw
反應氣體	Ar, N2
基本真空能力	5×10^{-7}
試片尺寸	4吋, 6吋

表3.3 掃瞄式電子顯微鏡系統規格表

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

表 3.4 穿透式電子顯微鏡系統規格表

系統規格	規格說明
型號	場發射穿透式電子顯微鏡 (TEM)
機型	JEM-2010F
電子槍	場發射電子源
加速電壓	200kV
點分辨率	0.19 nm
線分辨率	0.1 nm
放大倍率	2000 倍~1500000 倍
最大試片尺寸	2mm×2mm
可觀察範圍	2mm ×1mm
傾斜	-25°~ 25°
可偵測訊號	可偵測訊號：明-暗視野穿透電子影像、繞射圖像、選區成像、EDS 光譜、NBD 與 CBD
真空度	10^{-8} Pa (電子源)

表 3.5 原子力顯微鏡規格表

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

表3.6 拉曼光譜儀系統一般規格表

系統規格	規格說明
型號	拉曼散射光譜儀(Raman Spectrum)
機型	Renishaw 2000
He-Ne	632.8 nm 17mW
雷射頻率響應	200~1100 nm(UV，VIS，NIR)
雷射點大小	1 μm 直徑
共焦顯微鏡	50 cm 焦距
目鏡最高倍率	100X(per 3 pixels)
可量測範圍	30~6000 cm^{-1}
解析度	1 cm^{-1} (per 3 pixels)
光柵	2400/1200 gr/mm
液態氮冷卻之 CCD	1024 X 256 pixels

表 3.7 紅外線光譜頻譜位置

鍵型	化合物類型	化合物類型	頻率範圍 (cm^{-1})	強度
C-H	烷	Alkanes	2850-2970 1340-1470	強
C-H	烯	Alkenes	3010-3095 675-995	強 中等
C-H	芳香族	Aromatic rings	3010-3100 690-990	強 中等
C-H	炔	Alkynes	3300	強
O-H	單體醇, 酚 氫鍵醇, 酚 單體羧基 氫鍵羧基	Monomeric alcohols, phenols	3590-3650	可變
		Hydrogen-bonded alcohols, phenols	3200-3600	可變
		Monomeric carboxylic acids	3500-3650	中等
		Hydrogen-bonded carboxylic acids	2500-2700	寬
N-H	胺	Amines, amides	3300-3500	可變
C=C	烯	Alkenes	1610-1680	可變
C=C	芳香族	Aromatic rings	1500-1600	可變
C≡C	炔	Alkynes	2100-2260	強
C-N	芳香族胺	Amines, amides	1180-1360	強
C≡N	亞硝酸鹽	Nitrites	2210-2280	強
C-O	醇, 醚, 羧基	Alcohols, ethers, carboxylic acids	1050-1300	強
C=O	酯, 羧基	Aldehydes, ketones, carboxylic acids	1690-1760	強
NO ₂	硝基化合物	Esters	1500-1570	強