

第三章 實驗方法與分析

3.1 實驗流程

利用 CF_4 、 CF_4/O_2 等氣體對整片奈米碳管以及導線孔(via)中成長之奈米碳管進行後處理。待催化劑處理與奈米碳管，完成最佳成長參數，再將成長後之奈米碳管分別施以初始條件設定的 CF_4 、 CF_4/O_2 氣體作電漿後處理，並使用包括掃描式電子顯微鏡(SEM)、原子力顯微鏡(AFM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、傅利葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)與、X光光電子能譜儀 (XPS)及熱吸附性光譜儀(TDS)等儀器來做物性與化學鍵結的分析研究。

相關使用不同儀器所分析碳管，被不同氣體與不同功率之電漿處理後；整體架構顯然的迫使原始形貌轉變為破壞後的情形，實驗期間反覆試驗，並嘗試利用彙整的數據當中；得到最佳參數條件並套用於正在合成的結構中成長奈米碳管，期望透過氣體與電漿的作用可以有效的達到削短奈米碳管，此次實驗以 X 光光電子能譜儀 (XPS)；熱吸附性光譜儀(TDS)，兩個儀器測試分析為主。並將所得數據資料經由圖表示意出。經由線上數據分析的網站進一步確認，元素形態與化學特性，本研究整個實驗規劃流程如圖 3.1 所示。

3.2 實驗與分析儀器

3.2.1 實驗材料

- (1)靶材(target)：鎳(Nickel)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：H₂ (氫氣): 99.99%、CH₄ (甲烷): 99.99%
- (4)觸媒：Ni(Nickel)：99.99%
- (5)緩衝層：Ni，TiN，TaN

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、
H₂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：H₂, Ar, O₂, N₂, CH₄

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 3.2 所示。

1.型號與規格：參照表 3.1

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) [60]



穿透式電子顯微鏡具有極高的穿透能力及高解析度，在材料科學研究上已成為極有效的工具之一。由於具備超高解像能力，在一般的影像觀察上即比其他分析工具優越許多，而依實際操作時可放大的倍率範圍來看，穿透式電子顯微鏡也具有相當大的彈性（從 50 X 到 1,500,000 X)依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 3.3。

1.型號與規格：參照表 3.2

2.儀器功能：

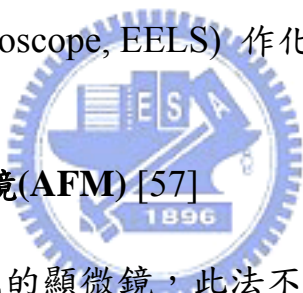
(1)提供更高的解析度，更清楚的瞭解試片表面之形貌為何。

(2)擷取穿透物質的直射電子(Transmitted Electron) 或彈性散射電子 (Elastic Scattering Electron)成像。

(3)作成電子繞射圖樣 (Diffraction Pattern, DP)，來作微細組織和晶體結構的研究。

(4)搭配 X-光能譜分析儀 (EDS) 或電子能量散失分析儀 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) 作化學成份分析。

3.2.3-3 原子力顯微鏡(AFM) [57]



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，此類顯微技術都是利用特製的微小探針，來偵測探針與樣品表面之間的某種交互作用，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波等等，然後使用一個具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器，使探針在樣品表面做左右前後掃描。沿材料表面進行掃描，過程中穿隧電流(tunneling current)因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，儀器如圖 3.4。

此外，列舉常態使用的三種型式的 AFM 形式：

1.如圖 3.5 所示，(a)接觸式 (b)輕敲式 (c)非接觸式。

1.型號與規格：參照表 3.3[58]

2.儀器功能：

(1)表面形貌、表面粗糙度檢測技術

(2)一般檢測分析：奈米尺度之表面形貌 2D、3D 影像、截面、粒徑及粗糙度分析等

3.2.3-4 傅利葉轉換紅外線分析儀(FTIR) [50]

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，掃瞄的光譜如表 3.4。

3.2.3-5 X-光光電子能譜儀(XPS) [51] [52]

XPS-光電子能譜儀的表面分析是藉由 X 光射線在試片表面聚集照射並分析受測電子之能量。而 X 光光源通常是使用單色器 (monochromator) 鋁($\text{Al K}\alpha$, 1486.7 eV) 光束。這些光子(photon)與表面區域之原子產生作用反應，藉由光電效應(photoelectric effect)導致電子被激發(emitted)出來而產生光電子(photoelectron)。這些被激發出來的電子能量可以藉由計算量測出來。儀器如圖 3.6。

能精確的分析試片表面深度小於 50Å 之化學態及元素種類、離子槍(ion gun)之操作使用時可以持續進行縱深小於 10nm 之表面成分分析、Flood Gun 之操作使用時可以降低試片電荷蓄積效應(charge effect)以改善分析絕緣體時所造成訊號波峰朝高束縛能方向偏移的現象，基本的成像原理如圖 3.7。

1. 型號與規格：參照表 3.5[53]
2. 儀器功能：
 - (1) 薄膜親水性及疏水性評估。
 - (2) 晶圓有機物污染程度之評估
 - (3) 晶圓潔淨製程之評估。
 - (4) 光阻去除效果之評估。
 - (5) 接觸孔及引洞殘留物型態的評估。

- (6) 自生氧化層及化學氣相沈積氧化層的研究。
- (7) 經氫氟酸浸泡後之矽晶圓表面鍵結型態定性評估。
- (8) 低介電係數材料之熱穩定性評估。
- (9) 金屬導線受腐蝕性殘留氣體腐蝕之製程改善等研究。

3.2.3-6 熱脫附光譜儀(TDS) [54]

藉由通入Carrier Gas（例如He、N₂或Ar等）將晶圓表面熱脫附。主體由高純度、高穿透率的石英製成，高純度的石英可以減低Chamber對晶圓表面熱脫附物質的再吸附及本身Outgas的問題，而減少對實驗結果造成誤判之情形；高穿透率的特性則是減少對加熱輻射源的吸收，使晶圓表面的溫度能快速而精確到達所設定之溫度[55]。儀器如圖 3.8。反應原理是將游離的電子束，經由四極柱分別將；不穩定的軌道離子以及穩定的軌道離子透過電壓整合後，統一由離子收集器吸收，如圖 3.9 所示。其二為額定的時間與電位的比對關係圖，如圖 3.10 所示。

待測物受到離子束激發後，讓分子受到第一次游離後，分別產生離子與中性分子。經由第二次游離反應，讓激發出的分子與離子再次反應；結果會產生分裂成更小的分子與離子，如圖 3.11 所示。

1. 型號與規格：參照表 3.6

2. 儀器功能：

(1) 自生氧化層及化學氣相沈積氧化層的研究。

(2) 經氫氟酸浸泡後之矽晶圓表面鍵結型態定性評估。

(3) 低介電係數材料之熱穩定性評估。

(4) 金屬導線受腐蝕性殘留氣體腐蝕之製程改善等研究。

3.3 實驗步驟

3.3.1 試片準備



此研究以P型(100)矽晶圓為基板，透過由RCA清洗流程後，以Metal PVD分別鍍上觸媒層與緩衝層：Ni(70Å)/TiN(200Å)。在結構成長碳管的結構部份則於觸媒層上成長SiO₂，成長後結構為SiO₂(5000Å)/Ni(70Å)/TiN(200Å)，經曝光定義圖型後，蝕刻出圖形並去除光阻後完成試片。

3.3.2 電漿處理

- (1)將奈米碳管試片放入腔體之載台上，關閉閥門抽真空至 0.3torr。
- (2)使用機械手臂將奈米碳管放入反應室中，進行電漿處理。
- (3)本次實驗主要以 300Watt之CF₄與CF₄/O₂混合電漿同樣進行 3、5、10 分鐘之電漿處理。
- (4)完成電漿處理後，待破完真空即可將試片取出。

3.3.3 試片分析

完成實驗後，利用XPS分析法藉由X光射線在試片表面，聚集照射並分析受測電子能量，化學態與元素；以及TDS 用以分析表面熱脫附情況，與鍵結型態為主要分析。各別分析 300 Watt 之CF₄與CF₄/O₂混合電漿同樣進行 3、5、10 分鐘之電漿處理。觀察其分析出來的結構型態差異性並記錄。

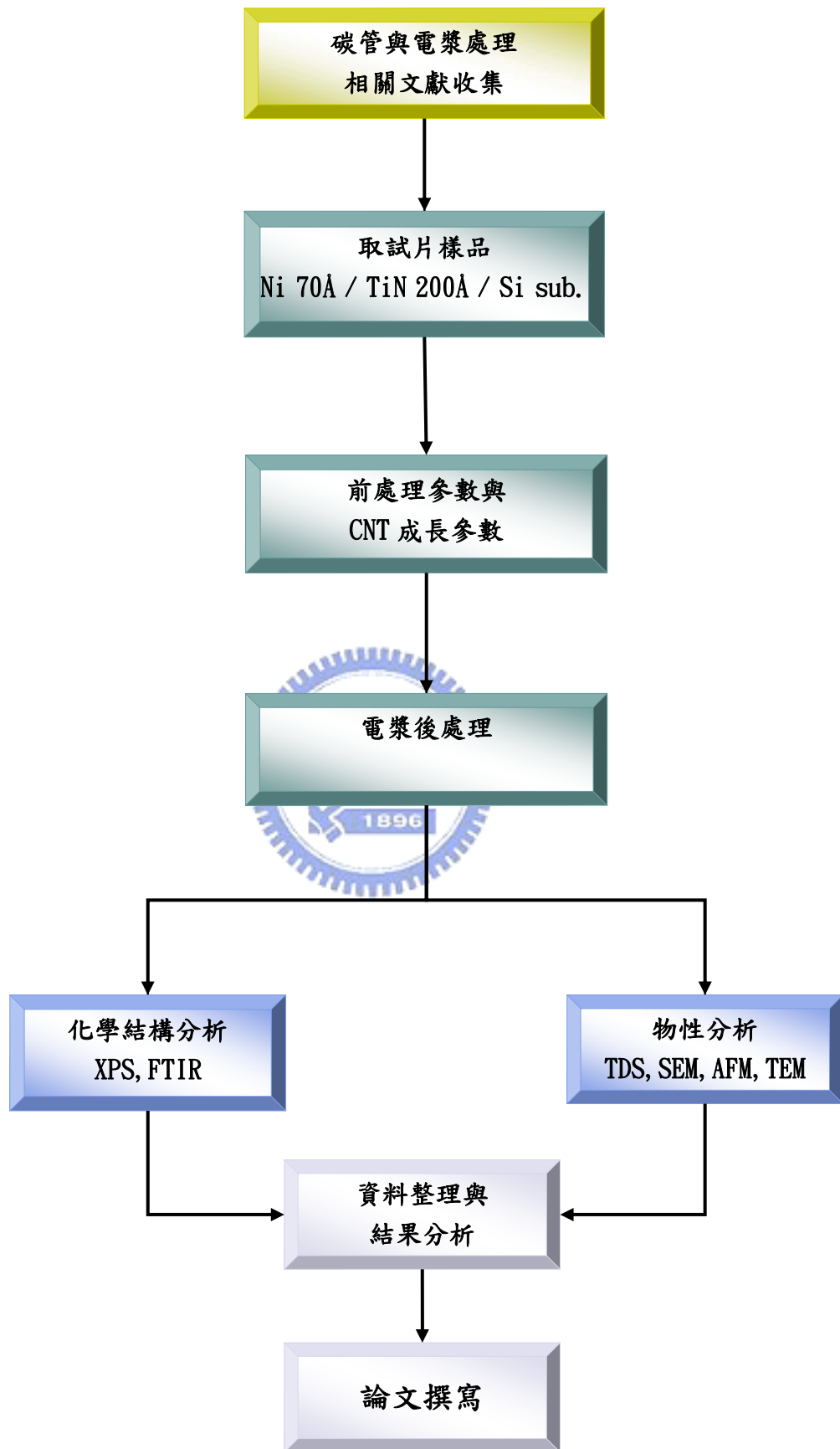


圖 3.1 實驗規劃流程圖



圖3.2 掃瞄式電子顯微鏡



圖 3.3 穿透式電子顯微鏡

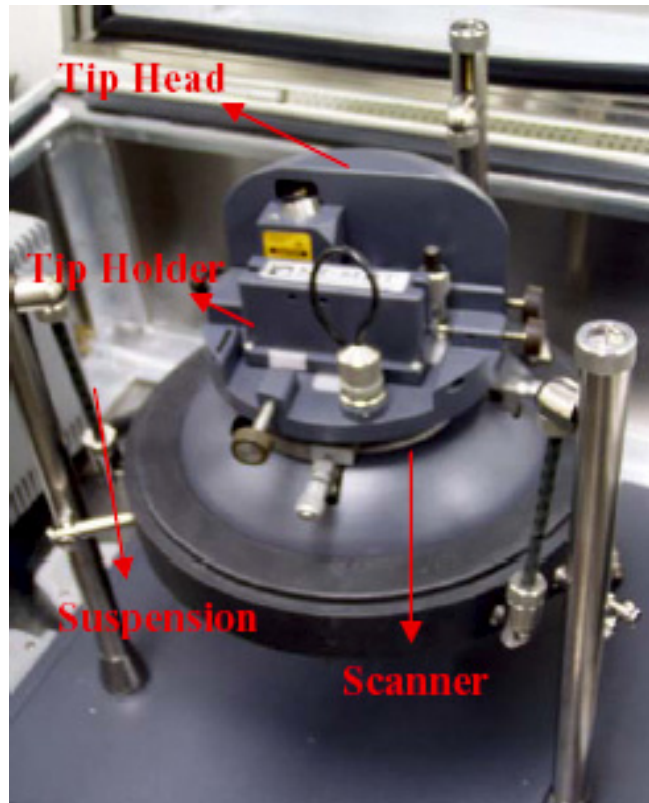


圖 3.4 原子力顯微鏡

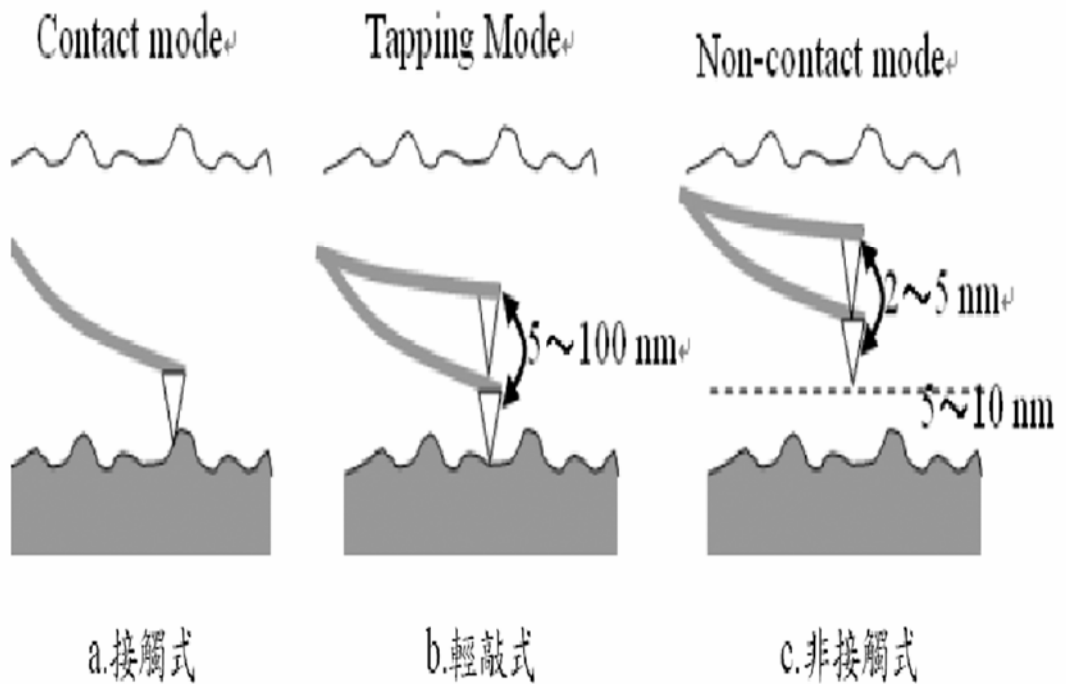


圖 3.5 原子力顯微鏡-(a)接觸式 (b)輕敲式 (c)非接觸式



圖 3.6 X-光光電子能譜儀

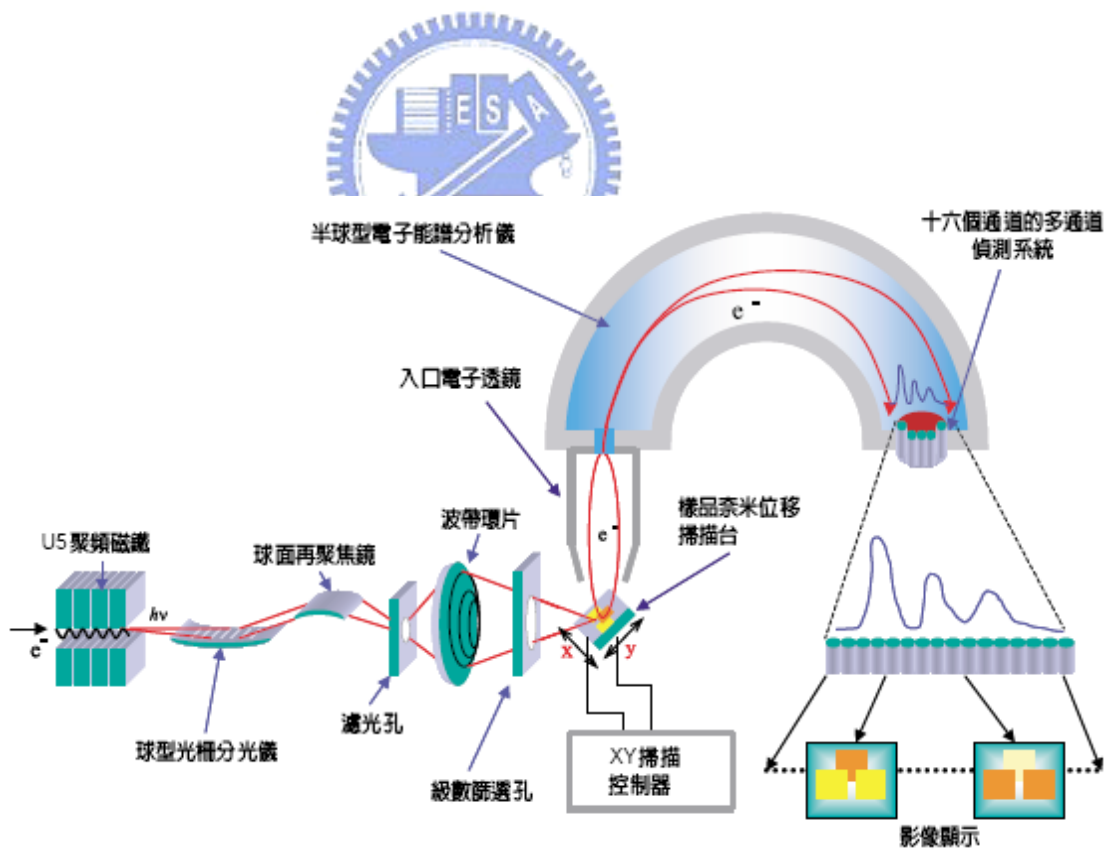


圖 3.7 X-光光電子能譜儀-成像原理



圖 3.8 熱脫附光譜儀

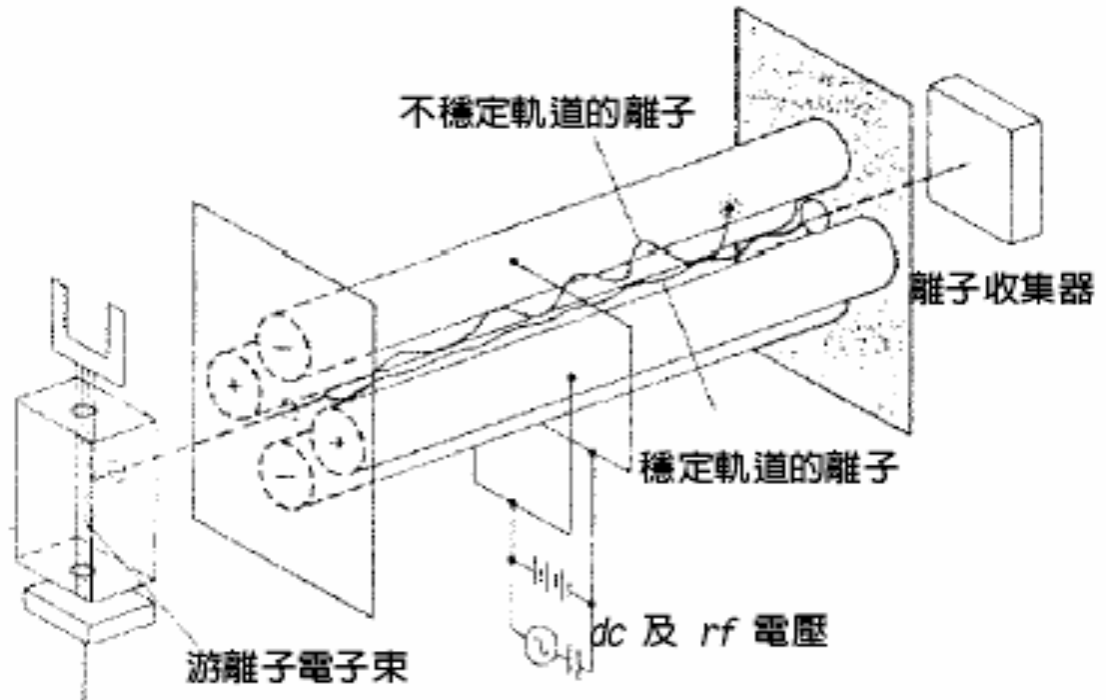


圖 3.9 熱脫附光譜儀-反應原理

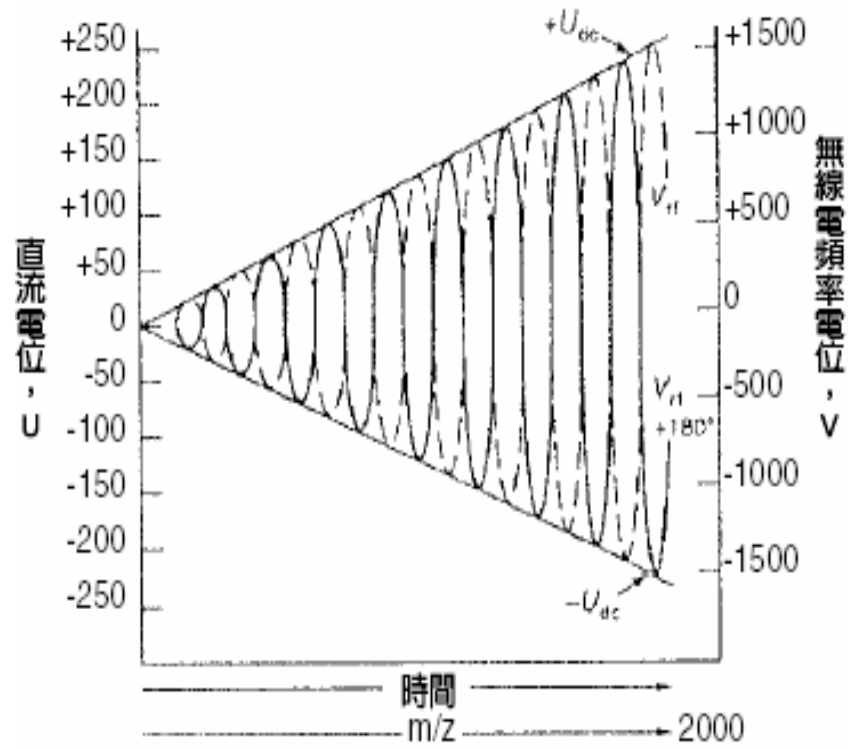


圖 3.10 熱脫附光譜儀-反應時間與電位關係圖

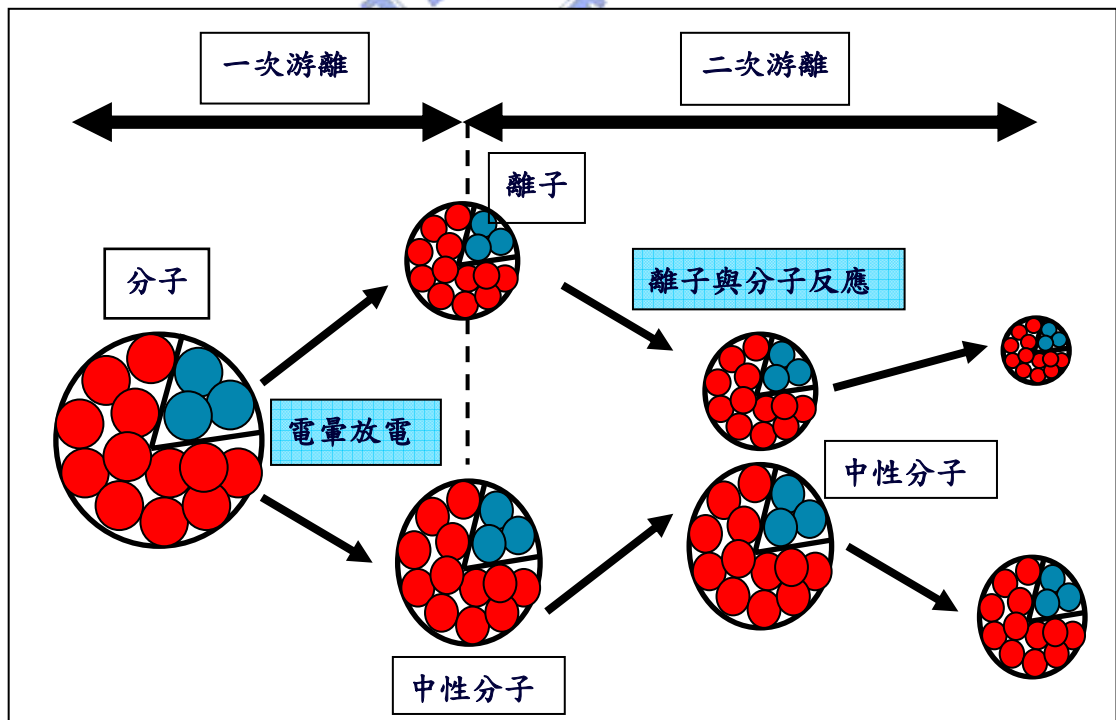


圖 3.11 熱脫附光譜儀-反應分子原理關係圖

表3.1 掃瞄式電子顯微鏡系統規格表

系統規格	規格說明
機型	電子顯微鏡(SEM)
型號	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 3.2 穿透式電子顯微鏡系統規格表

系統規格	規格說明
機型	場發射穿透式電子顯微鏡 (TEM)
型號	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 3.3 原子力顯微鏡規格表

系統規格	規格說明
機型	原子力顯微鏡(AFM)
型號	NT-MDT Solver P47 (SP-47)
掃描面積	60 X 60 μm^2
試片尺寸	最大 1.5 × 2 cm^2
最大高度 掃描範圍	~ 5 μm
解析度	XY 平面 2 nm，Z 軸 0.07 nm
操作環境	大氣 1atm
探針規格	Nanosensors PointProbePlus-RT-NCHR， tip curvature radius < 7nm Nanosensors uperSharpSilicon-NCHR， tip curvature radius < 2nm μ -masch NSC15，tip curvature radius < 7nm



表 3.4 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 Nitrites	1180-1360	強
C≡N	亞硝酸鹽		2210-2280	強
C--O	醇 醚，羰基	Alcohols, ethers, carboxylic acids	1050-1300	強
C≡N	酯，羰基	Aldehydes, ketones, carboxylic acids	1690-1760	強
NO ₂	硝基化合物	Esters	1500-1570	強

表 3.5 X-光光電子能譜儀規格表

系統規格	規格說明
型號	X-光光電子能譜儀 (XPS)
被偵測的粒子	電子
可偵測的元素	Li 以上
偵測深度	20 ~ 50
側向解析力	-1mm
靈敏度(單層)	$< 10^{-3}$
能譜解析力	0.3eV (Al Ka X-ray 0.8~0.9 eV)
鑑別同位素	否
定量分析	標準或某種模式時只誤差幾個%

表 3.6 熱脫附光譜儀規格表

系統規格	規格說明
型號	UG-21 (TDS)-熱脫附光譜儀
機型	Hitachi Tokyo Electronics
游離方式	API (Atmospheric Pressure Ionization method)
質譜掃瞄範圍	m/z =3 ~ 400
質譜掃瞄速率	0.5 ~ 8 sec/mass
雜質濃度檢測範圍	ppb ~ ppt
質量篩檢器	四極柱 (Quadruple mass spectrometer)
加熱範圍	室溫至 800°C
載送氣體	N2 或 Ar
升溫速率	10~100°C (before 500°C) , 10~80°C (after 500°C)
靈敏度	S/N=5474 (at 50ppb O2 In N2 carrier gas)
解析度	M/ΔM =2M

