

# 奈米碳管金屬化之機械結構與製程整合研究

## Integration development of carbon nanotubes-based material in the mechanical structures and metallization technique

計畫編號：96-2221-E-009-102

執行期限：96 年 8 月 1 日至 97 年 7 月 31 日

主持人：周長彬 交通大學機械系（所）

計畫參與人員：何柏青、王凱億 交通大學機械所

### 一、中文摘要

奈米碳管結合栓塞結構之機械性質，在奈米元件整合製程中極為重要，由其中栓塞結構能否承受外在應力是尤為重要的一環。

在本實驗中使用微波電漿輔助化學氣相沈積系統製備奈米碳管，奈米維度之觸媒顆粒扮演舉足輕重的角色，實驗中利用原子力顯微鏡以及掃描式電子顯微鏡觀察經前處理之觸媒表面形貌，再輔以奈米壓痕系統探討奈米碳管於栓塞結構之機械性質。奈米碳管整合於內連線結構藉由 Berkovich 探針記錄即時負載與變形，並從當中獲得硬度及楊氏係數。於  $1\mu\text{m}$  和  $2\mu\text{m}$  之栓塞結構下，分別在負載為  $10\text{mN}$  和  $25\text{mN}$  下進行壓痕實驗。在奈米壓痕測試中發現，複合結構之楊氏係數和硬度隨著負載的增加而增加，這表示下壓抵抗力隨著探針下壓深度增加，複合結構抵抗阻力愈強；另外栓塞結構之尺寸從  $1\mu\text{m}$  到  $2\mu\text{m}$ ，阻力分別為  $10\text{mN}$  和  $25\text{mN}$ ；在  $25\text{mN}$  之負載時，直徑  $1\mu\text{m}$  的結構硬度 ( $6.7\pm 0.8\text{ GPa}$ ) 比直徑  $2\mu\text{m}$  更高 ( $3.7\pm 0.1\text{ GPa}$ )，甚至超越二氧化矽薄膜 ( $4.5\pm 0.3\text{ GPa}$ )， $1\mu\text{m}$  的栓塞結構中楊氏係數 ( $116.2\pm 9.1\text{ GPa}$ ) 也比二氧化矽薄膜高 ( $101.1\pm 7.2\text{ GPa}$ )。此研究成果提供奈米碳管複合結構下奈米維度之機械性質，包含硬度和楊氏彈性係數，可得知準直性良好的奈米碳管填充在栓塞結構中，是未來奈米元件發展的理想材料。

關鍵詞：內連線、化學氣相沈積、前處理、奈米壓痕

### Abstract

Mechanical properties of the carbon nanotubes (CNTs)/via-hole composite are of great importance for the device integration processes, particular to withstand the mechanical forces applied with CNTs/via-hole composite. In this study, catalytic nanoparticles play a crucial role for the growth of CNTs on via-hole structure by means of MPCVD method. Surface morphologies of pre-treated catalytic nanoparticles were examined using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The nanomechanical characteristic of CNTs/via-hole composite was detected through nanoindentation systems.

In addition, the modulus and hardness also increased with the loading force, which reveal a penetration resistance of CNTs/via-hole composite encountered by the Berkovich tip during superposition of interactions. With the increase of the via-hole size from  $1$  and  $2\mu\text{m}$ , respond to the loading force between  $10$  and  $25\text{ mN}$ , the CNTs/via-hole composite was marked by Berkovich tip in order to record the

in-situ deformation. In the case of loading forces in 25 mN, 1- $\mu\text{m}$ -diameter of CNTs/via-hole composite was contained with the strong hardness ( $6.7\pm0.8$  GPa) than that of 2 - $\mu\text{m}$ -diameter ( $3.7\pm0.1$  GPa), even higher than  $\text{SiO}_2$  thin films ( $4.5\pm0.3$  GPa). The Young's modulus is increased in 1- $\mu\text{m}$ -diameter ( $116.2\pm9.1$  GPa) of CNTs/via-hole composite than that of  $\text{SiO}_2$  thin films ( $101.1\pm7.2$  GPa). The results provide a nanomechanical issue, particular involve the hardness and Young's elastic modulus of CNTs/via-hole composite, the well aligned CNTs are capable of filling on via-hole, suggested an ideal material for the nanodevice integration in further.

Keywords: Carbon nanotubes 、  
Interconnect 、Pretreatment 、  
Nanoindenter

## 二、緣由與目的

由於奈米碳管特殊的各種性質，近幾年受到廣泛的研究[1-5]，其高電流承載能力[6]及高熱傳導係數[7]，使其更適合應用在積體電路製程中的內連線結構。奈米碳管為碳元素以  $\text{sp}^2$  鍵結結合成週期性正六邊型晶格，由單層(單壁碳管)或多層(多壁碳管)石墨層捲成圓形結構，以共價鍵之形式結合加強了奈米碳管的機械性質[8-11]，其中多壁碳管的抗拉强度高達鋼的100倍[12]，石墨層排列結構在低應變時的勁度可接近甚至高於鑽石。

由於優異的機械性質與其他特性，如何探討奈米碳管的機械性質，已成為近年最新的議題，在這裡，奈米壓痕量測技術可成為有效探測薄膜機械特性的方法，材料剛性可經連續觀測接觸負載和位移距離的關係曲線求得。而藉由回饋控制和獨立感測，負載與相對應之位移距離可由奈米

壓痕技術求得。近年來，奈米壓痕量測技術廣泛應用於測定準直奈米碳管及其複合結構之機械性質，不同於一般薄膜層具有均勻的彈性與楊氏係數，隨著探針穿透深度增加，奈米碳管的阻抗愈強，此現象透露出探針與奈米碳管之間的疊加效應(Superposition effect)[13]；Mesarovic 發現適度的應變之下，碳管的變形是可回復的，也發現碳管原本存在的彎曲應變能使其產生更高的初始切線模數(initial tangent modulus)，除此之外，奈米碳管的挫曲現象也不可忽略，而在半導體製程中如產生此現象，可能造成薄膜裂斷或永久變形，間接降低微電子元件製程及應用上的可靠度，奈米碳管擁有良好的機械強化特性，因此在整合於內連線的結構強度將是值得探討的，然而至今此議題於實驗上仍未受到很大的重視。

在此次實驗中利用微影製程以及化學氣相沈積系統製備奈米碳管結合栓塞結構，栓塞結構的硬度及楊氏係數分別在負載設定10及25mN下探討，奈米碳管嵌入栓塞結構將有助於提升其整體機械性質，探針下壓在奈米碳管結合栓塞結構受到的穿透阻力造成的 superposition 效應將成為本實驗探討的重點。

## 三、結果與討論

### 3.1 實驗設計

實驗使用6吋 p-type 矽晶圓作為基材，經過 RCA 製程清洗表面雜質，分別沈積 TiN(20nm) 和 Ni(7nm) 之後，再將厚度 500nm 的  $\text{SiO}_2$  覆蓋其上，栓塞結構則利用微影製程製作，詳細進行步驟如下：先在栓塞結構進行10分鐘的氫氣前處理，氣體設定為流量 200sccm，溫度分別為  $430^\circ\text{C}$  及  $530^\circ\text{C}$ ；利用原子力顯微鏡及掃瞄式電子顯微鏡觀察前處理後之表面觸媒形貌(圖一 a)，接著使用微波電漿輔助化學氣相

沈積系統於 600°C 下持續 20 分鐘合成奈米碳管(圖一 b)，製程氣體為氫氣和甲烷以 9:1 之比例混和而成，在微波電漿輔助化學氣相沈積系統中，基板藉由熱阻絲加熱，溫度測量則利用熱電偶，全程製程壓力維持在 20torr，控制製程氣體總流量在 200sccm，最後以奈米壓痕系統探討奈米碳管栓塞結構之機械特性，負載分別設定為 10 和 25mN 藉以比較其相對應機械性質，最後輔以掃描式電子顯微鏡觀察製備完成之奈米碳管，以及奈米壓痕量測後栓塞結構之表面形貌(圖一 c)。

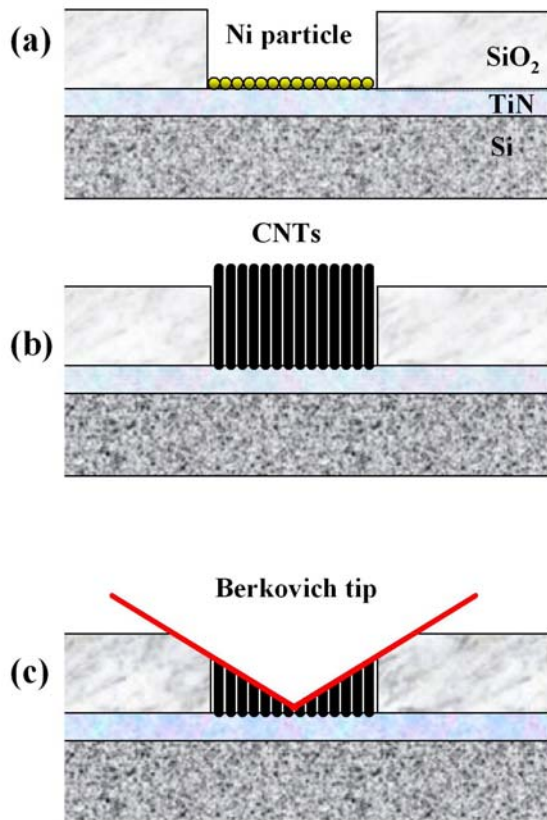


圖1. 奈米碳管結合介質孔示意圖 (a) 前處理 (b) 製備奈米碳管 (c) 力量控制模式下之奈米壓痕測試

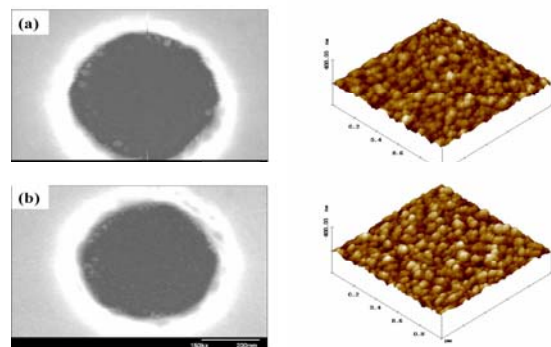
### 3.2 前處理對觸媒顆粒的影響

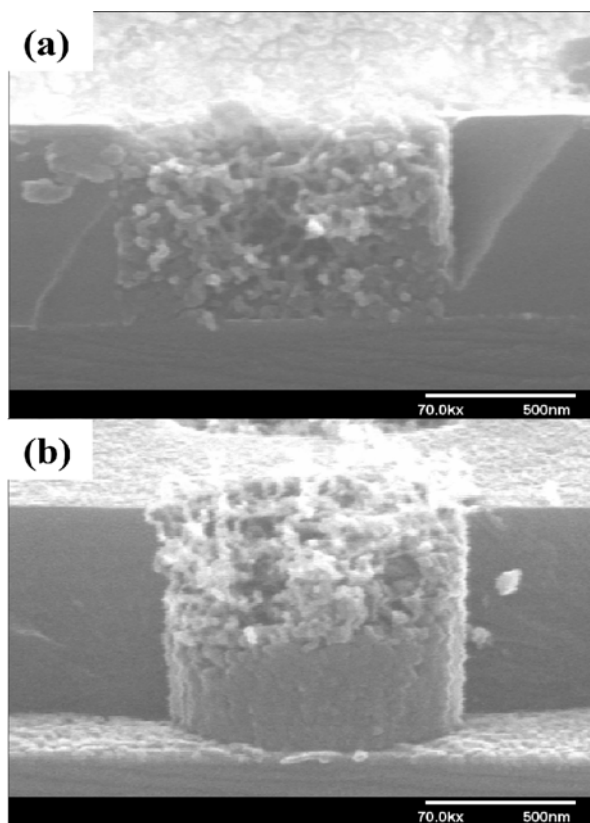
高準直性奈米碳管合成在以觸媒定義圖形之栓塞結構或是陽極氧化鋁等複合材料中，將是未來整合奈米電子元件所需

要；首先，在矽晶圓分別沈積  $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{TiN}$ ，接著蝕刻出栓塞結構使觸媒層得以暴露在栓塞結構中，在前處理的製程中，可藉由製程中提高溫度改變觸媒尺寸，此外，前處理中添入氫電漿有助於觸媒層轉換為島狀顆粒，而顆粒大小可進一步控制奈米碳管管徑。

圖二為利用掃描式電子顯微鏡以及原子力顯微鏡，觀察前處理之後觸媒層成核之表面形貌，隨前處理溫度增加，觸媒層表面的方均根粗糙度從 7.6 增加到 9.7nm，表面粗糙度及外觀特徵也更容易觀察，同樣的在原子力顯微鏡下，可以清楚觀察到觸媒顆粒分佈在栓塞結構中，在掃描式電子顯微鏡的觀察發現，較高的氫電漿前處理溫度有助於栓塞結構中的鎳均勻的島狀化，這在先前的文獻中也已經獲得證實；氫電漿前處理的製程影響鎳觸媒的尺寸及分佈，此中氫電漿可提供游離態的氫，使得鎳觸媒層同時產生聚集及蝕刻的作用，這些作用誘使觸媒顆粒尺寸變小，圖三為以電子顯微鏡觀察前處理溫度 430°C 及 530°C 的表面，可以證明前處理的溫度可以控制觸媒顆粒的尺寸及分佈，在 530°C 前處理製程中，觸媒層島狀化的程度明顯比 430°C 明顯，因此在接下來微波電漿輔助化學氣相沈積系統的製程中，製備出來的奈米碳管密度也較高。

圖二. 鎳前處理 (a) 430°C (b) 530°C





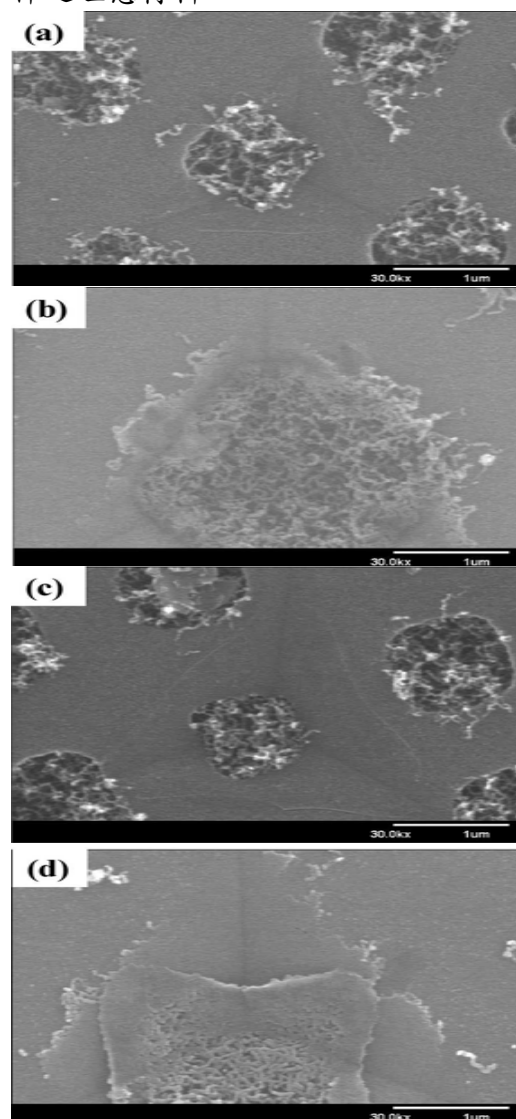
圖三.不同之觸媒前處理溫度下製備出的奈米碳管 (a) 430°C (b) 530°C

### 3.3 奈米壓痕量測

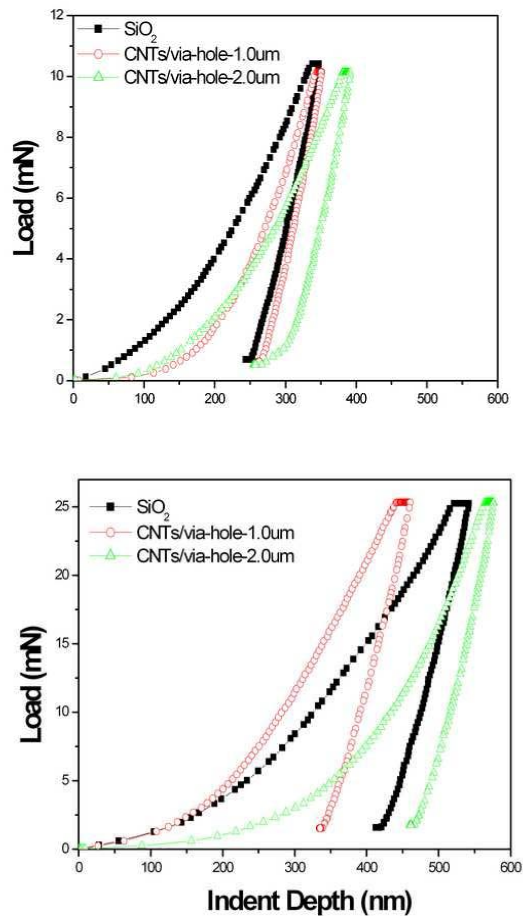
這次的實驗利用奈米碳管整合於栓塞結構，發展出積體電路新的製程，為了確保奈米碳管於栓塞結構內連線應用之可靠性，良好的機械性質是必須的，圖四為奈米碳管製備在直徑 1 到 2 $\mu\text{m}$  的栓塞結構中，並由奈米壓痕儀測試(負載設定 10 和 25mN)之電子顯微鏡觀察圖，很清楚的可以觀察到，無論是在直徑 1 或 2 $\mu\text{m}$  的結構中，負載 25mN 所造成的壓痕深度和壓印都較負載 10mN 明顯，從圖中也可以發現，壓痕在碳管上造成的壓印是局部的，而碳管和探針之間的接觸，也留下了清楚的變形區，另外高準直度的奈米碳管也可以從電子顯微鏡圖中清楚觀察。

圖五為奈米壓痕儀器提供的下壓負載與變形量比較圖，包括 1 和 2 $\mu\text{m}$  孔徑的栓塞結構以及二氧化矽薄膜，圖中可以發現

在負載 10mN 的設定下，直徑為 2 $\mu\text{m}$  栓塞結構之硬度較 1 $\mu\text{m}$  結構之硬度低，直徑 1 $\mu\text{m}$  結構的楊氏係數( $96.8 \pm 6.1$  GPa)較二氧化矽薄膜高( $80.4 \pm 5.1$  GPa)，至於在負載 25mN 下，1 $\mu\text{m}$  結構的硬度( $6.7 \pm 0.8$  GPa)則較 2 $\mu\text{m}$  結構( $3.7 \pm 0.1$  GPa)及二氧化矽薄膜高( $4.5 \pm 0.3$ )，另外，以 1 $\mu\text{m}$  栓塞孔徑之複合結構其楊氏係數( $116.2 \pm 9.1$  GPa)高於二氧化矽薄膜( $111.1 \pm 7.2$  GPa)，同時楊氏係數和硬度在相較於 2 $\mu\text{m}$  栓塞孔徑下，於 1 $\mu\text{m}$  孔徑有上升的趨勢，在表一中整理出，栓塞結構中填滿奈米碳管確實可以提升其整體機械強度，而直徑 1 $\mu\text{m}$  的栓塞結構比直徑 2 $\mu\text{m}$  的結構有更好的機械性質，由於高準直性碳管之 superposition 效應，提高探針下壓穿透結構時的阻力，證明奈米碳管將能運用於積體電路製程中奈米元件之理想材料。



圖四. 栓塞結構經奈米壓痕測試後之變形：  
負載 10mN (a) 孔徑 1 $\mu$ m (b) 孔徑 2 $\mu$ m；負  
載 25mN (c) 孔徑 1 $\mu$ m (d) 2 $\mu$ m



圖五. 奈米壓痕測試之負載位移對照圖 (a)  
負載設定 10mN (b) 負載設定 25mN

	Diameter ( $\mu$ m)	Load (mN)	Hardness (GPa)	Modulus (GPa)
SiO <sub>2</sub>	-	10	5.0 $\pm$ 0.3	80.4 $\pm$ 5.1
CNTs/via-hole	1.0	10	5.8 $\pm$ 0.4	96.8 $\pm$ 6.1
CNTs/via-hole	2.0	10	6.2 $\pm$ 0.3	97.5 $\pm$ 6.4
SiO <sub>2</sub>	-	25	4.5 $\pm$ 0.3	101.1 $\pm$ 7.2
CNTs/via-hole	1.0	25	6.7 $\pm$ 0.8	116.2 $\pm$ 9.1
CNTs/via-hole	2.0	25	3.7 $\pm$ 0.1	115.3 $\pm$ 8.7

表一. 不同孔徑栓塞結構於 10mN 及 25mN  
負載下之硬度及楊氏係數

#### 四、計畫成果自評

下面列出於此執行計劃所發表的國內  
期刊及研討會論文：

1. Bo-Ching He\*, Hua-Chiang Wen, Wen-Fa Wu, and **Chang-Pin Chou**, Mechanical Behaviour of CNTs Nanostructures on Plug, Symposium on Nano Device Technology, Hsinchu, Taiwan, 2008.
2. Bo-Ching He, Sheng-Rui Jian, Hua-Chiang Wen\*, Wen-Fa Wu, and **Chang-Pin Chou**, “Nanomechanical Behaviour of CNTs/via-hole Composite Structure”, 2nd International Conference on New Diamond and Nano Carbon, Taipei, Taiwan, 2008. (台北, 台灣)

#### 五、參考文獻

- [1] S. Iijima, Nature (London) 354 (1991) 56
- [2] R.S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu, C.R. Physique 4 (2003) 993
- [3] V. Zhirnov, D. Herr, M. Meyyappan, J. Nanopart. Res. 1 (1999) 151
- [4] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, Adv. Mater. 7 (1995) 275
- [5] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tománek, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4613
- [6] Z. Yao, C.L. Kane, C. Dekker, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 2941
- [7] D.J. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S.F. Yoon, J. Ahn, S.G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, J.Q. Li, Phys. Rev. B 66 (2002) 165440
- [8] J.P. Lu, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1297
- [9] O. Lourie, H.D. Wagner, J. Mater. Res. 13 (1998) 2418
- [10] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, Science 277 (1997) 1971
- [11] P. Poncharal, Z.L. Wang, D. Ugarte, W.A. de Heer, Science 283 (1999) 1513
- [12] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, Science 287(2000) 637
- [13] S.Dj. Mesarovic, D.F. Bahr, R.F. Richards, Scrip. Mat. 56 (2007) 157