

國立臺灣大學工學院機械工程學系



碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master's Thesis

水平排列奈米碳管互聯結構應用於半導體先進封裝技
術

Horizontally Aligned Carbon Nano-tube (HA-CNT)
Interconnect Applied in Advanced Packaging Technology
for Semiconductors

吳東翰

Tung-Han Wu

指導教授：徐冠倫 博士

Advisor: Kuan-Lun Hsu, Ph.D.

中華民國 113 年 6 月

June 2024

國立臺灣大學碩(博)士學位論文

口試委員會審定書

MASTER'S THESIS(DOCTORAL DISSERTATION) ACCEPTANCE
CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

水平排列奈米碳管互聯結構應用於半導體

先進封裝技術

Horizontally Aligned Carbon Nano-tube (HA-CNT) Interconnect Applied in
Advanced Packaging Technology for Semiconductors

本論文係 吳東翰 (姓名) R11522610 (學號) 在國立臺灣大學 機械工程
(系/所/學位學程) 完成之碩(博)士學位論文，於民國 113 年 6 月 22
日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department / Graduate Institute of Mechanical Engineering
on 22 (date) 6 (month) 2024 (year) have examined a Master's Thesis (Doctoral
Dissertation) entitled above presented by TUNG-HAN, WU
(name) R11522610 (student ID) candidate and hereby certify that it is worthy of
acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

徐冠倫

(指導教授 Advisor)

廖沼漢

劉建豪

李冠勳

系(所、學位學程) 主管 Director:

李冠勳



致謝

首先，我要誠摯的感謝我的前指導教授廖沼漢老師，您給予了我這個寶貴的研究機會，並使我確定人生未來的發展方向，即使在這僅有的一年指導時間卻讓我習得無數的技能和經驗，您對我研究的支持與嚴厲的指導是我取得這項成就的關鍵，也非常感謝老師提供一個近乎完美的實驗環境，不管是實驗設備的完善，還是有系統的研究規劃，這些條件都是老師先前的努力以及歷屆學長姐的傳承才能達成，並使我在如此高自由度的發展環境下，能夠學習在研究上獨立自主以及發生緊急狀況時的應變能力。另外感謝劉建豪教授、徐冠倫教授在實驗上以及撰寫碩士論文時所提供的協助與指導，也特別感謝俊尚科技的黃建瑋先生在實驗設備上的技術協助。感謝玉華學姊、佳宇學姊在我擔任研究助理工讀生時的指導與協助。

在碩士研究期間，我要感謝所有的實驗室成員，在研究過程中與大家的合作以及各位所提供的寶貴建議對我來說是無價之寶，也是這項研究可以達成而不可或缺的一環。首先要感謝泓毅學長、佺廷學長、益誠學長以及亭瑋學長在我剛進入實驗室時給予用心的製程指導及經驗分享，在學長細心的帶領下使我能夠更快速的進入研究正軌。此外，非常感謝同一屆的弘晟同學、鈺晟同學以及品齊同學，大家在研究期間互相討論、協助實驗、聊天談心，並建立一個歡樂且獨一無二的 638 實驗室；另外，也感謝 Nilabh Basu 學長對於論文撰寫的指導以及在專業領域給予的建議，使我的研究品質能夠進一步地提升；感謝唯一的渝翔學弟在日常實驗室中處理各種事務並維持實驗室的運作，再次感謝以上所有的實驗室成員，因為有了各位的協助與貢獻才能使我突破種種難關並最終順利完成研究。

最後我要感謝我的家人。感謝我的父母及妹妹在我求學階段一路的支持與陪伴，給予我出國留學的機會並使我如今能達成這項成就，也感謝已安息的愛貓咪咪在我成長過程中的陪伴。隨著碩士階段的結束，全新的生涯階段即將開始，我祝福並感謝所有幫助過我的人，願各位都能擁有一個精彩且美滿的人生。

中文摘要



隨著半導體元件尺寸不斷微縮並逐漸接近物理瓶頸，先進封裝技術成為延續莫爾定律關鍵之一，其中的 2.5D 以及 3D 立體封裝技術即透過矽中介層(Silicon interposer)、導線重佈層(Redistribution Layer, RDL)、矽穿孔(Through Silicon Via, TSV)等結構達晶片間的互聯(Interconnect)。目前於互聯技術中，銅金屬被作為主要的導線材料，但隨著製程技術的發展，電子元件的物理尺寸也不斷縮小。此時，在高電流密度的條件下，理想中的導線材料須滿足高抗電遷移能力、低電阻以及良好的散熱特性，而奈米碳管(carbon nanotube, CNT)同時具備了超越傳統金屬的電性、散熱特性與機械強度之潛力，因而被視為下一代革命性之新型互聯材料。

本論文提出使用水平排列奈米碳管取代封裝結構中的傳統金屬導線之概念，透過創新製程以及最佳化參數製備高品質水平排列奈米碳管，並示範碳基互聯之概念實作。以圖案化鐵薄膜及氧化鋁作為催化層，並透過熱化學氣相沉積法生長垂直排列奈米碳管，使用液體輔助展平法以及多種改良製程將垂直排列奈米碳管展平至水平排列奈米碳管，透過氧電漿蝕刻以圖案化水平奈米碳管導線，並於兩端蒸鍍製備金屬電極來完成碳基互聯測試結構。於奈米碳管製備階段透過掃描式電子顯微鏡、拉曼光譜分析儀器以及三倍頻熱傳導值系統量測並分析奈米碳管生長品質以及熱傳導值表現，最後藉由兩點探針系統對水平排列奈米碳管互聯結構進行電性量測，驗證並評估使用奈米碳管取代封裝結構中傳統金屬互聯的可行性。

關鍵詞：奈米碳管、互聯技術、金屬導線、先進封裝、導線重佈層、矽中介層、熱化學氣相沉積、碳基材料

ABSTRACT



Carbon nanotubes (CNTs) have emerged as a promising next-generation interconnect material due to their outstanding electrical properties, thermal conductivity, and mechanical strength surpassing traditional metals. This paper proposes the concept of replacing traditional metal interconnect in packaging structures with horizontally aligned carbon nanotubes (HA-CNTs). Innovative processes are employed to prepare high-quality HA-CNTs, demonstrating the implementation of carbon-based interconnect concepts. Using patterned iron films and alumina as catalytic layers, vertically aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) are grown through chemical vapor deposition. Liquid-assisted planarization methods and various improvement processes are utilized to flatten the VA-CNTs into HA-CNTs. Oxygen plasma etching is employed to pattern the HA-CNT interconnect, and metal electrodes are deposited at both ends to complete the carbon-based interconnect test structure. Throughout the stages of fabrication, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy analysis, and thermal conductivity measurements are conducted to assess the growth quality and thermal performance of the CNTs. Finally, electrical measurements using a two-point probe system are performed on the HA-CNTs interconnect structure to validate the feasibility of using nanotubes as a replacement for traditional metal interconnects in packaging structures.

Keywords: Carbon Nanotubes, Interconnect, Advanced Packaging, Redistribution Layer, Silicon Interposer, Chemical Vapor Deposition, Carbon-based Materials, Nanomaterials

目次

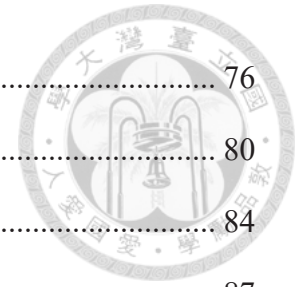


致謝	i
中文摘要	ii
ABSTRACT	iii
目次	iv
圖次	vii
表次	xii
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究背景與動機	4
1.3 論文架構	5
第二章 文獻回顧與理論基礎	6
2.1 先進封裝與互聯技術	6
2.2 奈米碳管生長機制	9
2.3 水平排列奈米碳管	12
2.4 垂直排列奈米碳管展平化	16
第三章 實驗儀器設備與原理	20
3.1 曝光機	22
3.2 電子束蒸鍍系統	24
3.3 三區石英高溫爐管	25
3.4 感應耦合電漿蝕刻系統	26
3.5 電漿輔助化學氣相沉積系統	27
3.6 掃描式電子顯微鏡	28
3.7 兩點探針 I-V 電性量測系統	29

3.8	三倍頻熱傳導值量測系統	30
3.9	拉曼光譜分析儀	31
第四章	實驗流程與製程	32
4.1	實驗設計與流程	32
4.2	奈米碳管催化層圖案化製程	33
4.2.1	試片準備與前置處理	33
4.2.2	微影製程(催化層圖案定義).....	35
4.2.3	催化層薄膜沉積	41
4.2.4	催化層圖案化	44
4.3	水平排列奈米碳管製程	46
4.3.1	垂直排列奈米碳管生長製程	46
4.3.2	垂直排列奈米碳管展平化製程	52
4.4	水平排列奈米碳管導線結構製程	55
4.4.1	微影製程(導線結構圖案定義).....	55
4.4.2	導線結構乾蝕刻製程	58
4.5	互聯金屬電極結構製程	60
4.5.1	微影製程(電極結構圖案定義).....	60
4.5.2	電極結構薄膜沉積	63
4.5.3	電極結構圖案化	66
第五章	結果與討論	67
5.1	垂直排列奈米碳管生長分析	67
5.1.1	碳源流量對生長之影響	68
5.1.2	退火時間對生長之影響	71
5.1.3	催化層膜厚對生長之影響	73
5.1.4	垂直排列奈米碳管最佳化生長參數	74



5.2 熱傳導值量測	76
5.3 互聯結構與電性量測	80
5.4 展平化製程分析	84
5.5 國際文獻比較	87
第六章 結論與未來展望	87
6.1 結論	88
6.2 未來展望	90
參考文獻	92



圖次



圖 1-1 摩爾定律趨勢圖[2]	1
圖 1-2 先進封裝技術中的 2.5D IC 以及 3D IC 示意圖	2
圖 1-3 單壁與多壁奈米碳管示意圖[7]	3
圖 2-1 3D IC 元件中使用 TSV 結構達成晶片間的垂直互聯[14].....	6
圖 2-2 銅互聯因高溫膨脹而導致結構損壞[16]	7
圖 2-3 先進封裝中的 RDL 因電致遷移造成結構受損[19]	7
圖 2-4 使用奈米碳管電晶體所製造的微處理器[21]	8
圖 2-5 典型的熱化學氣象沉積法架設示意圖[26]	9
圖 2-6 奈米碳管的「頂部生長」機制示意圖[27]	10
圖 2-7 奈米碳管的「根部生長」機制示意圖[27]	10
圖 2-8 各種金屬催化層的擴散速率比較圖[29]	11
圖 2-9 垂直排列奈米碳管的生長機制示意圖[30]	12
圖 2-10 電場對奈米碳管水平排列性之影響[33]	13
圖 2-11 透過氣流導引生長水平排列奈米碳管[34][35].....	13
圖 2-12 使用台階結構石英基板生長水平奈米碳管[36]	14
圖 2-13 (a)奈米碳管電晶體[37](b)水平奈米碳管陣列轉移技術示意圖[38]	14
圖 2-14 以斜角沉積法生長水平排列奈米碳管束[41]	15
圖 2-15 水平排列奈米碳管場射二極體製程示意圖[42]	15
圖 2-16 垂直排列奈米碳管展平化製程示意圖[43]	16
圖 2-17 使用水平排列奈米碳管所製成的繼電器結構[43]	17
圖 2-18 使用機械力展平化垂直排列奈米碳管[44]	17
圖 2-19 以機械滾壓的方式展平化垂直排列奈米碳管[45]	18
圖 2-20 液體輔助展平法流程示意圖與奈米碳管測試結構[46]	18



圖 2-21 介電質薄膜對水平排列奈米碳管的電性影響[47]	19
圖 3-1 包含正負光阻的曝光顯影製程示意圖	23
圖 3-2 三種不同類型的曝光機示意圖	23
圖 3-3 電子束蒸鍍系統原理示意圖[49]及實際設備影像	24
圖 3-4 熱化學氣相沉積系統配置示意圖[50]	25
圖 3-5 高溫爐管原理示意圖以及實際設備影像	25
圖 3-6 等向性及非等向性蝕刻輪廓差異示意圖	26
圖 3-7 感應耦合電漿蝕刻結構示意圖以及實際設備影像[51]	26
圖 3-8 等向性及非等向性蝕刻輪廓差異示意圖	27
圖 3-9 電漿輔助化學氣相沉積系統基本結構示意圖[52]	27
圖 3-10 掃描式電子顯微鏡結構示意圖以及實際設備影像[53]	28
圖 3-11 I-V 電性量測系統示意圖[54]	29
圖 3-12 兩點探針 I-V 電性量測系統實際操作時之影像	29
圖 3-13 三倍頻熱傳導值量測系統架設示意圖	30
圖 3-14 三倍頻熱傳導值量測系統實際儀器影像	30
圖 3-15 拉曼光譜分析儀系統配置示意圖[55]	31
圖 4-1 水平排列奈米碳管互聯測試結構製程示意圖	32
圖 4-2 基板之超音波震洗流程示意圖	33
圖 4-3 超音波震洗配置示意圖	34
圖 4-4 微影製程(催化層圖案定義)步驟示意圖	35
圖 4-5 光阻旋轉塗佈結構與原理示意圖	36
圖 4-6 軟烘烤對光阻膜厚之影響示意圖	37
圖 4-7 接觸式曝光機操作流程示意圖	38
圖 4-8 接觸式曝光機操作流程示意圖	38
圖 4-9 曝光後烘烤流程示意圖	39



圖 4-10 光學顯微鏡下顯影完全的兩種光阻圖案.....	40
圖 4-11 矽基板上的催化層結構示意圖.....	41
圖 4-12 蒸鍍機實際影像以及設備內部結構示意圖.....	42
圖 4-13 蒸鍍機的操作流程示意圖.....	43
圖 4-14 薄膜掀離製程之原理示意圖.....	44
圖 4-15 圖案化催化層之實際電子顯微鏡影像.....	45
圖 4-16 造成薄膜掀離失敗的可能原因示意圖.....	45
圖 4-17 本論文的奈米碳管最佳生長區位置示意圖.....	47
圖 4-18 三區石英爐管系統內部架設影像.....	48
圖 4-19 爐管系統之流量控制器影像以及判斷流量的排氣系統示意圖.....	48
圖 4-20 奈米碳管生長製程之各階段總參數示意圖.....	49
圖 4-21 奈米碳管束展平化示意圖.....	52
圖 4-22 液體輔助展平製程與浸濕後的基板表面實際影像.....	52
圖 4-23 奈米碳管束之液體輔助展平法流程示意圖.....	53
圖 4-24 奈米碳管束之機械展平法流程示意圖.....	53
圖 4-25 奈米碳管束之機械液體輔助展平法流程示意圖.....	54
圖 4-26 奈米碳管束之改良化液體輔助展平法流程示意圖.....	54
圖 4-27 第二次微影製程之兩種光阻圖案示意圖.....	56
圖 4-28 光學顯微鏡下的兩種光阻遮罩圖案.....	57
圖 4-29 貼附基板的檔控晶圓於設備載台上之實際影像.....	58
圖 4-30 蝕刻時電漿發出的光芒之實際影像與基板結構示意圖.....	59
圖 4-31 蝕刻後殘留的奈米碳管結構之電子顯微鏡影像.....	59
圖 4-32 正光阻與負光阻之側壁輪廓差異示意圖.....	61
圖 4-33 將電極圖案對準奈米碳管導線以及光學顯微鏡下的圖案化光阻.....	62
圖 4-34 電極結構薄膜沉積之示意圖.....	63

圖 4-35 電子束蒸鍍系統以及固定基板於載台上之實際影像.....	64
圖 4-36 蒸鍍金屬薄膜後的基板之實際影像.....	65
圖 4-37 薄膜掀離時以及完成圖案化的基板表面之實際影像.....	66
圖 4-38 水平排列奈米碳管互聯導線結構之電子顯微鏡影像.....	66
圖 5-1 糾纏型奈米碳管與垂直排列奈米碳管之電子顯微鏡影像.....	67
圖 5-2 垂直排列奈米碳管生長機制示意圖.....	68
圖 5-3 在低碳源流量下的奈米碳管生長情形之電子顯微鏡影像.....	69
圖 5-4 兩種碳源流量下的奈米碳管生長情形之電子顯微鏡影像.....	69
圖 5-5 高碳源流量下的奈米碳管生長情形之電子顯微鏡影像.....	70
圖 5-6 退火時間對奈米碳管生長之影響示意圖.....	71
圖 5-7 退火時間為 2 min 時的奈米碳管生長之電子顯微鏡影像.....	71
圖 5-8 退火時間為 10 min 時的奈米碳管生長之電子顯微鏡影像.....	72
圖 5-9 退火時間為 20 min 時的奈米碳管生長之電子顯微鏡影像.....	72
圖 5-10 不同鐵薄膜厚度所生長的奈米碳管生長之電子顯微鏡影像.....	73
圖 5-11 (a)奈米碳管之電子顯微鏡影像與(b)催化層厚度與奈米碳管高度之關聯..	74
圖 5-12 最佳化參數所生長的奈米碳管束之電子顯微鏡影像.....	75
圖 5-13 三倍頻熱傳導值系統之鉑圖案量測平台結構示意圖.....	76
圖 5-14 不同高度的整面垂直排列奈米碳管之電子顯微鏡影像.....	77
圖 5-15 不同高度的整面垂直排列奈米碳管之電流頻率與電壓圖.....	78
圖 5-16 垂直排列奈米碳管高度與熱傳導值關係圖.....	79
圖 5-17 水平排列奈米碳管互聯結構之電子顯微鏡影像.....	80
圖 5-18 兩點式探針量測奈米碳管導線結構示意圖.....	81
圖 5-19 使用兩點式探針系統量測互聯結構之實際影像.....	81
圖 5-20 經蝕刻及未經蝕刻的導線結構電性量測結果.....	83
圖 5-21 經蝕刻及未經蝕刻的導線結構在不同長度下之電性結果比較.....	83

圖 5-22 不同導線寬度的奈米碳管互聯結構之電性量測結果.....	83
圖 5-23 用於展平化測試的垂直排列奈米碳管束陣列.....	84
圖 5-24 液體輔助展平法所製備的水平排列奈米碳管之電子顯微鏡影像.....	84
圖 5-25 機械展平法所製備的水平排列奈米碳管之電子顯微鏡影像.....	85
圖 5-26 機械液體輔助展平法所製備的水平排列奈米碳管之電子顯微鏡影像.....	85
圖 5-27 改良化液體輔助展平法所製備的水平排列奈米碳管之電子顯微鏡影像..	86
圖 5-28 (a)兩種水平排列奈米碳管的拉曼光譜及(b)不同奈米碳管的品質比較.....	86
圖 5-29 本論文與國際文獻的奈米碳管電性比較.....	87
圖 6-1 碳基互聯結構組成的矽中介層示意圖.....	90
圖 6-2 於高深寬比矽穿孔內生長奈米碳管之電子顯微鏡影像.....	91
圖 6-3 完成混合鍵合的碳基互聯測試基板之電子顯微鏡截面影像.....	91

表次



表 2-1 奈米碳管相較於其他傳統導線金屬的材料性質[20]	8
表 3-1 「曝光機」設備資訊以及耗材資訊表	20
表 3-2 「低鍍率電子束系統」設備資訊以及耗材資訊表	20
表 3-3 「電子束蒸鍍系統」設備資訊以及耗材資訊表	21
表 3-4 「熱化學氣相沉積三區高溫爐管」設備資訊以及耗材資訊表	21
表 3-5 「感應耦合電漿蝕刻系統」設備資訊以及耗材資訊表	21
表 3-6 「電漿輔助化學氣相沉積系統」設備資訊以及耗材資訊表	21
表 3-7 「掃描式電子顯微鏡」設備資訊以及耗材資訊表	21
表 3-8 「I-V 兩點探針電性量測系統」設備資訊以及耗材資訊表	22
表 3-9 「三倍頻熱傳導值量測系統」設備資訊以及耗材資訊表	22
表 3-10 「拉曼光譜分析儀」設備資訊以及耗材資訊表	22
表 4-1 本論文所使用的晶圓之規格參數表	33
表 4-2 KL5315 光阻之微影製程參數總整理	40
表 4-3 氧化鋁及鐵之詳細蒸鍍參數總整理	43
表 4-4 氧化鋁及鐵之詳細蒸鍍參數總整理	46
表 4-5 奈米碳管生長製程於各階段之參數總整理	51
表 4-6 微影製程(導線結構圖案定義)步驟示意圖	55
表 4-7 K-PRO 7 光阻之微影製程參數總整理	57
表 4-8 微影製程(電極結構圖案定義)步驟示意圖	60
表 4-9 APOL-LO 3207 負光阻之微影製程參數總整理	62
表 4-10 鈦與銅之詳細蒸鍍參數總整理	65
表 5-1 碳源流量對奈米碳管生長影響之參數與結果總整理	70
表 5-2 催化層厚度對奈米碳管生長影響之參數總整理	73

表 5-3 垂直排列奈米碳管最佳化製程參數整理.....	75
表 5-4 整面垂直排列奈米碳管高度與其生長時間關係總整理.....	76
表 5-5 鉑導線圖案的固定參數總整理.....	78
表 5-6 鉑導線圖案的固定參數總整理.....	79
表 5-7 不同互聯長度下的電性量測結果.....	82
表 5-8 本論文與國際文獻的水平排列奈米碳管參數比較.....	87



第一章 緒論



1.1 前言

隨著全球科技不斷進步，各行各業都在迎接新的發展趨勢，而這其中扮演著關鍵角色的是半導體產業。從個人電腦、智慧型手機到進階通訊系統，半導體元件的應用無所不在。而其中，半導體的主要應用之一即為製造晶片，又稱為集成電路 (Integrated Circuit, IC)，這些晶片能夠在極小的空間中透過大量電晶體控制及放大電流，並實現各種複雜的功能。英特爾 (Intel) 公司的創始人戈登·摩爾 (Gordon Moore) 曾於 1965 年提出著名的摩爾定律 (Moore's law) [1] 並準確地預測未來數十年半導體產業的趨勢，摩爾定律指出在單位面積晶片上可容納的電晶體數目約每兩年會增加一倍，並同時獲得更優異的晶片運算性能及更低的生產成本，如圖 1-1 所示。

但隨著半導體元件尺寸不斷微縮並逐漸接近物理極限，奈米尺度的電子元件將面臨散熱、功耗及諸多電性問題，因此在前端製程陷入瓶頸的同時，後端製程中的封裝發展逐漸成為延續莫爾定律的關鍵領域。而當中的三維晶片 (3D IC) 又為先進封裝 (Advanced packaging) 中的關鍵技術，相較於傳統的單晶片系統 (SoC)，3D IC 技術透過垂直堆疊數個晶片來達成縮短導線長度、降低訊號傳輸時間、減少晶片總面積等優勢，並有效解決二維晶片在長距離互聯所造成的訊號延遲及能耗問題。

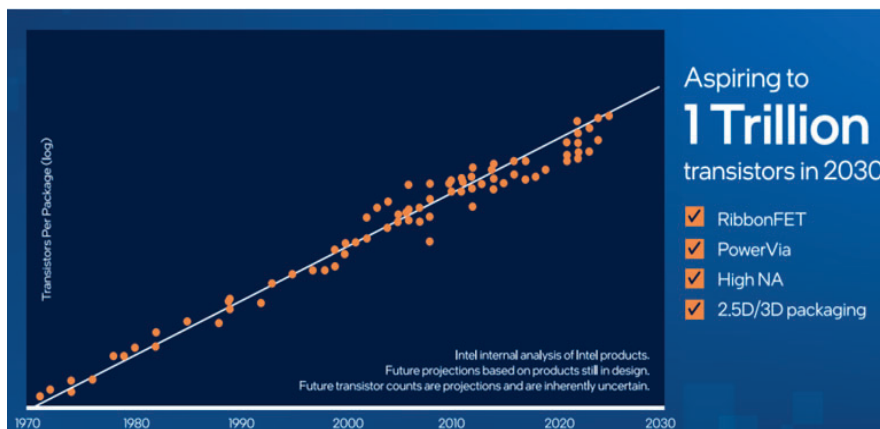


圖 1-1 摩爾定律趨勢圖[2]

三維封裝(Three-dimensional packaging, 3D packaging)主要透過矽穿孔(Through Silicon Vias, TSVs)技術將多層堆疊的晶片連接，不但在單位面積下能夠容納更多晶片、提升元件密度，同時還縮短了晶片之間的互聯長度，而這種技術的主要優勢在於減少訊號延遲並有效降低能耗[3]。但至今三維封裝的技術還處於發展階段，在半導體產業的實質應用還並不普及，目前 2.5D 立體堆疊是最常被採用的先進封裝技術，相較於 3D IC 將多數晶片垂直堆疊，2.5D IC 的晶片還是位於同一平面上並透過矽中介層(Silicon interposer layer)進行晶片間的連接，並還是能達成縮短導線長度、增加晶片容納空間等優勢，如圖 1-2 所示。

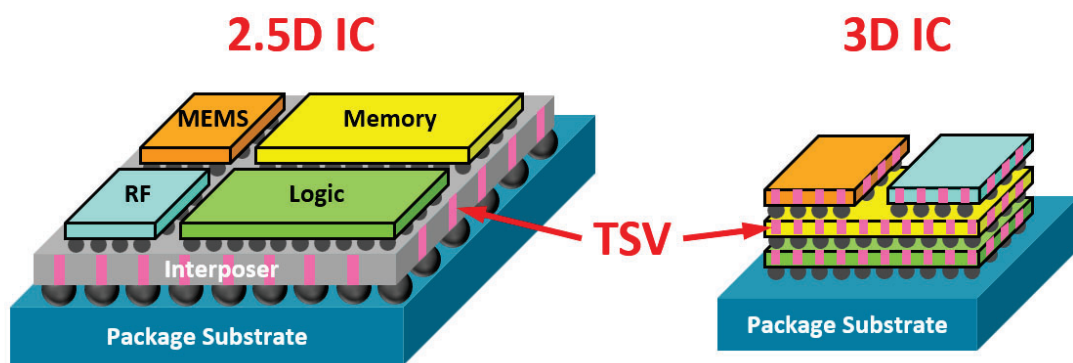


圖 1-2 先進封裝技術中的 2.5D IC 以及 3D IC 示意圖

然而，隨著封裝技術持續推進，元件微縮並逐漸接近物理極限，先進封裝技術也開始面臨另一系列的挑戰。當電子元件的物理尺寸微縮至奈米尺度，不但須考量短通道效應所導致的漏電問題，且量子穿隧效應也會造成晶片性能遽減[4]；此外，高電流密度的條件下促使導線材料必須滿足高抗電遷移能力。於傳統的互聯結構中，銅金屬被作為主要的導線材料，雖然銅具備良好的基礎導電性與導熱性，但在極小的元件尺寸下，銅的高熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)會使導線在電子元件升溫及冷卻的過程中變形並破壞互聯結構[5]；此外，對於 InFO(Integrated Fan-Out) 先進封裝及 CoWoS(Chip on Wafer on Substrate)先進封裝中的導線重佈層結構，傳統金屬導線須在更小的截面積中承載極高的電流密度，而



這將使電致遷移(Electromigration, EM)加劇，導線的金屬原子會受到高強度的電子影響，往電場的反方向移動並破壞導線結構。因此為了解決傳統金屬在微小尺度所面臨的問題並延續莫爾定律，各種新穎材料不斷被發掘並投入研究，奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)便是脫穎而出的關鍵材料之一。

奈米碳管是一種人工合成的碳基材料，此新型材料目前並無在大自然界中發現的紀錄，其最早於 1991 年由日本的飯島澄男(Sumio Iijima)博士藉由電弧放電法所意外合成並發現。奈米碳管是由碳原子以規律的六邊形所組成的圓柱體，該材料結構可假想為捲曲成圓柱體的二維碳基材料石墨烯(Graphene)。此外，奈米碳管管壁數量可主要分為「單壁奈米碳管(SW-CNT)」及「多壁奈米碳管(MW-CNT)」，多壁奈米碳管因為具有多層管壁結構因此擁有較高的機械強度以及楊氏係數(Young's modulus)，而多壁奈米碳管相較於單壁奈米碳管更易於合成，因此非常適合用於大量生產。單壁奈米碳管根據其結構的螺旋性(helicity)可表現出不同的材料性質，並且又可分為半導體型以及金屬型，半導體型單壁奈米碳管可應用在電晶體中的通道材料，而金屬型單壁奈米碳管理論上具有超越銅的電傳導率之潛力，但其應用受限於合成難度與品質。單壁及多壁奈米碳管對於銅的主要優勢在於電性與熱傳表現，奈米碳管的載流量(Current Ampacity)高達 $5 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ [6]，因此在極小的導線截面積中可承載極高的電流密度；此外，奈米碳管相較於銅具有絕佳的熱傳導值以及極低的熱膨脹係數，代表在電子元件高溫運作下可維持導線結構並同時達到絕佳的散熱能力。總而言之，奈米碳管具備可觀的發展潛力，不管是半導體前端製程或後端領域都有該材料的應用範圍，可謂半導體產業發展的關鍵材料。

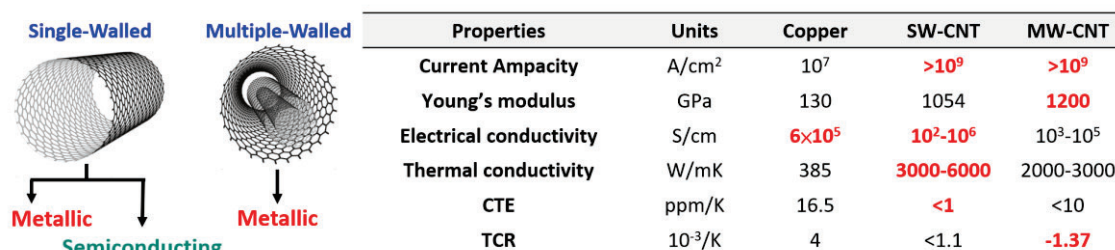


圖 1-3 單壁與多壁奈米碳管示意圖[7]與奈米碳管與銅的材料性質比較[8-11]



1.2 研究背景與動機

於半導體封裝領域中，晶片之間的互聯結構為最重要的發展技術之一，不論是作為晶片間垂直導線互聯的 TSV，又或是連接多數晶片與封裝基板的佈線結構 RDL，互聯技術的主要目標在於縮短晶片的連接路徑使整體封裝結構之尺寸得以微縮。目前互聯中的導線材料主要使用傳統的銅(Copper, Cu)金屬，基於其優異的導電性以及熱傳導能力，再加上相當低的生產成本，銅被廣泛應用於晶片中的佈線材料。然而隨著半導體技術持續發展，電子元件尺寸逐漸微縮，傳統金屬在極小的導線截面尺寸下面臨諸多問題，包括高電流密度導致的電致遷移、高熱膨脹係數造成的結構變形、導線密度極高導致訊號串擾(Crosstalk)現象[12]。

奈米碳管作為一維碳基材料擁有極具潛力的材料性質，首先，奈米碳管相較於銅可承載更高的電流密度，再加上根據研究證實其造成較低的訊號串擾現象，因此在尺寸微縮的元件應用上具有絕對的優勢；此外，兼具低熱膨脹係數以及高熱傳導率，可使奈米碳管在高溫環境下維持穩定結構並幫助元件散熱，其中多壁奈米碳管的電阻溫度係數(Temperature Coefficient of Resistance, TCR)比銅低[13]，因此在高溫下不會導致較高的電阻。綜上所述，奈米碳管可被視為取代傳統金屬銅，並應用於先進封裝中的互聯結構之首選材料。

本論文提出以奈米碳管取代傳統金屬互聯之概念，透過奈米碳管的材料性質降低整體封裝結構體積以符合半導體產業的尺度微縮需求，佐證方式包括設計一套完整的水平奈米碳管互聯測試結構實驗流程，並使用半導體產業的標準製程進行實作，最終透過各種量測方式分析並驗證將奈米碳管應用於封裝互聯結構中的可行性。由於奈米碳管優異的材料性質取決於其密度與合成品質，因此本研究在進行測試結構實作前，將以奈米碳管生長參數最佳化以及奈米碳管導線展平化製程作為分析主軸。希望本研究可藉由元件實作的過程探討將奈米碳管帶入半導體製程可能面臨的困難及克服方式，並且提供奈米碳管互聯概念可持續延伸的方向。



1.3 論文架構

本篇論文的第一章主要說明研究之背景及動機，講述半導體產業的技術發展與未來趨勢。隨著半導體前端製程技術逐漸逼近物理極限，封裝技術的發展成為延續莫爾定律之關鍵，其中為解決互聯在微縮下所遭遇的電性、散熱及可靠度等挑戰，可取代傳統金屬的材料不斷被發掘，而奈米碳管便是極具潛力的新型導線材料。

第二章詳述半導體先進封裝結構在尺寸微縮下所面臨的主要難題，並且詳細介紹奈米碳管的材料性質、奈米碳管的合成原理與催化劑機制；此外，總結國際文獻在半導體電子元件中使用奈米碳管所達成的應用及遭遇的瓶頸，包含各式水平排列奈米碳管展平化法、奈米碳管電性與品質的提升方式。

第三章將介紹本研究所使用的實驗設備及量測儀器，並詳述各製程設備的運作原理與用途，其中包括：曝光機、低鍍率電子束蒸鍍系統、三區化學氣相沉積高溫爐管、感應耦合電漿蝕刻系統、電漿化學氣相沉積系統、掃描式電子顯微鏡、I-V 兩點探針電性量測系統、三倍頻熱傳導值量測系統以及拉曼光譜分析儀。

第四章詳細介紹並記錄水平排列奈米碳管互聯測試結構的實作過程與製程關鍵。實驗將主要分為兩階段：第一階段為垂直排列奈米碳管的生長分析，目標為整合出奈米碳管最佳化生長參數以獲得接近理論值的高品質奈米碳管；第二階段為互聯結構的製備，使用最佳化參數生長的奈米碳管實作並示範碳基互聯結構。

第五章會針對實作出的奈米碳管互聯結構進行量測並探討實驗結果，包括使用掃描式電子顯微鏡、拉曼光譜分析儀對材料表面與品質的分析，並且透過三倍頻熱傳導值量測系統與 I-V 兩點探針電性量測系統分別驗證奈米碳管的散熱及電性表現，最後探討本研究所提出的創新奈米碳管展平化製程並與國際文獻比較。

第六章整合本論文所提出的概念與製程設計，總結並探討水平排列奈米碳管於互聯結構中取代傳統金屬材料的可行性，闡述碳基互聯於封裝領域的發展空間及未來研究方向，根據本研究的實驗結果提出尚可增進、改善的面向。

第二章 文獻回顧與理論基礎



2.1 先進封裝與互聯技術

隨著先進半導體製程技術在電子元件尺度微縮達到物理上的極限，摩爾定律將難以延續，為了維持半導體產業蓬勃的發展並符合未來人工智慧、5G 通訊晶片的高運算能力、低功耗及低延遲等需求，超越摩爾定律(More than Moore)的概念變為半導體產業下一階段的重要發展面向，其中又以封裝技術作為最重要的發展領域，各種關鍵封裝結構及技術被相繼提出，如 CoWoS(Chip on Wafer on Substrate)、SoIC(System-on-Integrated-Chips)、InFO(Integrated Fan-Out)、混合鍵合(Hybrid Bonding)以及三維積體電路(three-dimensional integrated circuit, 3D IC)等。3D IC 主要是透過矽穿孔(Through Silicon Via, TSV)結構來達成多層垂直堆疊晶片之間的互聯，如圖 2-1；此外，於 2.5D IC 中包含水平互聯的導線重佈層(Redistribution Layer, RDL)也是大量被採用的封裝結構，這些封裝技術的主要目標都在於縮短互聯路徑並製造更高密度的晶片，進而實現高速、低延遲、低功耗表現的晶片。

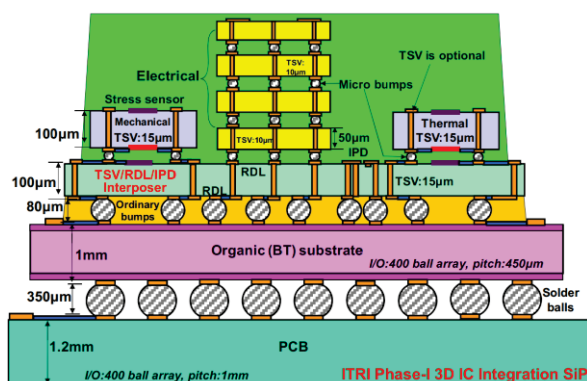


圖 2-1 3D IC 元件中使用 TSV 結構達成晶片間的垂直互聯[14]

隨著電子元件體積縮小，封裝結構的尺度一併微縮，在更複雜的互聯技術中開始延伸出眾多問題。基於銅(Cu)具備良好的導電性和熱傳導表現，因此長期下來被作為互聯導線的首選材料。但在晶片的生產中，有時必須經過相對高溫的製程，如物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD)晶種層、退火製程等，即使後端製程

(the back-end-of-line, BEOL)的製程溫度通常限制在 400°C以下，銅的高熱膨脹係數 (Coefficient of Thermal Expansion, CTE)還是會在這些溫度變化相對高的製程中導致互聯結構變形並造成晶片性能下降或甚至功能異常，如圖 2-2；此外，銅也具有較高的電阻溫度係數(Temperature Coefficient of Resistance, TCR)，代表對於深寬比 (Aspect ratio, AR)更大的銅填充 TSV，而較高的環境溫度或電子元件運行所產生的熱可能會造成晶片性能下降，又或可能發生電容延遲問題(RC delay) [15]。

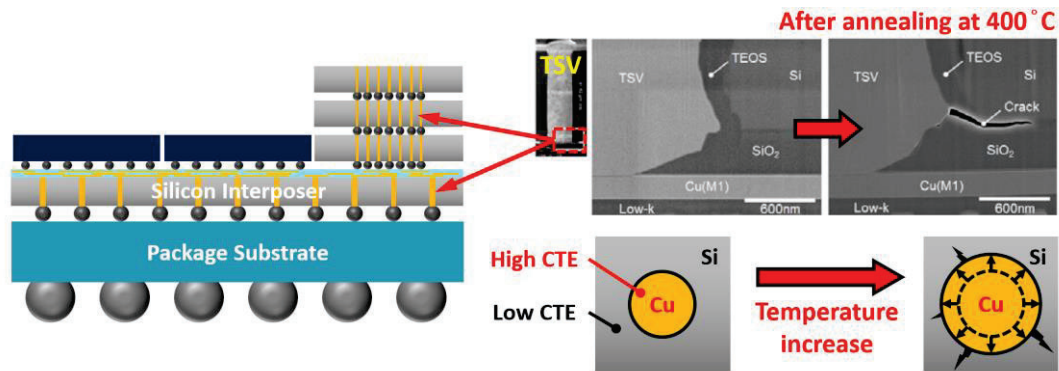


圖 2-2 銅互聯因高溫膨脹而導致結構損壞[16]

如在 CoWoS、InFO 等先進封裝技術中，晶片間的互聯主要透過使用銅導線的 RDL 結構達成，但銅互聯導線在尺度微縮下電阻率顯著提升，並且在高電流密度下因電致遷移所產生突丘和空隙，進而造成互聯結構損壞，如圖 2-3 所示。此外，銅導線必須由至少 2nm 厚的阻擋層包覆以防止銅擴散穿過內層介電層[17]，這也限制了銅互聯的極限密度。最後，導線尺寸的微縮也可能會導致電子散射(Electron scattering)的現象，進而增加導線電阻率(resistivity)[18]。

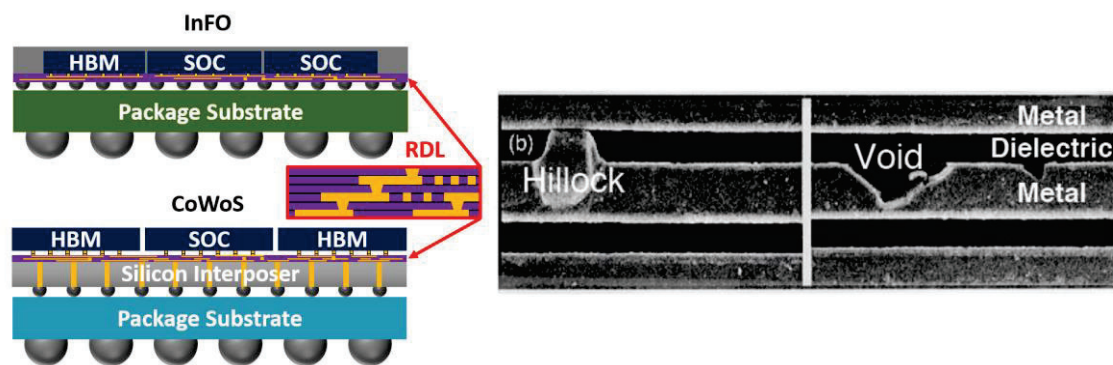


圖 2-3 先進封裝中的 RDL 因電致遷移造成結構受損[19]

一維碳基材料奈米碳管擁有優異的材料性質，因此極具潛力代替銅作為新型的互聯導線材料。相較於傳統金屬導線材料，奈米碳管的主要優勢在於同時具備優異的機械、熱傳及電性表現，如表 2-1 所示。高載流量使奈米碳管被能製作成截面積更小的導線，而高熱傳導值使其能幫助元件達到更優異的散熱效果。

Comparison of CNT and other wire materials

Materials	W	Ru	Cu	CNT
Current Ampacity [MA/cm ²]	>1000	530-750	100-160	>1000
Thermal Conductivity (W/mK)	174	116	398	>3000
Mean Free Path [nm]	33	7	40	70
Contact Resistance [Ω - μ m]	Metallic contact			~2000

表 2-1 奈米碳管相較於其他傳統導線金屬的材料性質[20]

基於奈米碳管的優異材料性質，且根據其結構螺旋性還可表現出半導體或金屬型材料特徵，因此奈米碳管在電子元件製造領域具有可觀的發展空間及應用，如半導體型奈米碳管可應用於電晶體的通道材料，並提升元件速度及降低能量損耗；而低電阻率的金屬型奈米碳管則可被廣泛應用於互聯結構，實現尺寸微縮下更高密度的電路設計。如 2019 年美國麻省理工的研究團隊提出使用奈米碳管電晶體所組成的微處理器，示範奈米碳管於半導體領域的應用與潛力，如圖 2-4。

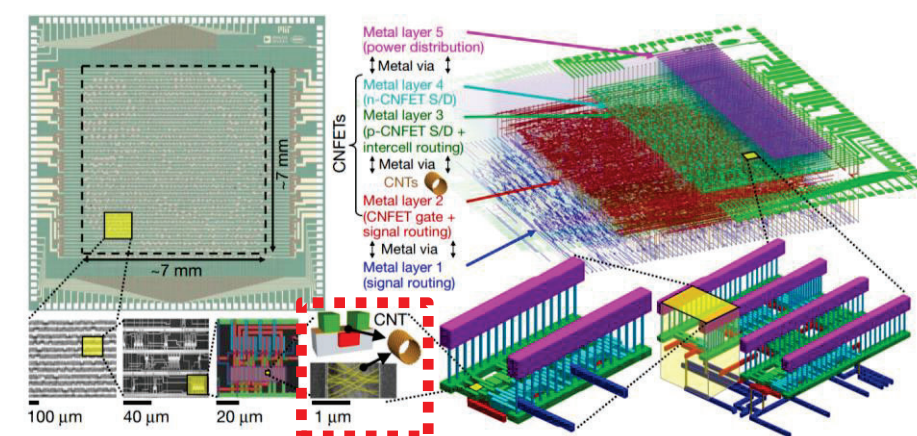


圖 2-4 使用奈米碳管電晶體所製造的微處理器[21]



2.2 奈米碳管生長機制

奈米碳管的合成主要透過化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)[22]、雷射剝蝕法 (Laser Ablation)[23] 以及電弧放電法 (Arc Discharge)[24] 等技術，其中化學氣相沉積法又分為熱化學氣象沉積法 (Thermal Chemical Vapor Deposition, TCVD)、電漿化學氣相沉積法 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 以及微波電漿化學氣相沉積法 (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD)[25]，雖然奈米碳管的生長方式種類繁多，但實際的運作機制卻大同小異，各種合成系統的最大差異只在於對催化層及製程氣體的加熱方式，因此奈米碳管的合成必須包含三項關鍵要素：催化劑、碳源氣體以及加熱裝置。熱化學氣象沉積法系統的架設如圖 2-5 所示，其運作機制為將金屬催化劑(如鐵、鈷、鎳等)持續加熱，並在達到生長溫度時通入碳源氣體(如甲烷、乙烯、乙炔等)使其擴散並分解成碳原子，而碳原子的持續沉積將逐漸組成奈米碳管結構。熱化學氣象沉積法的優勢在於整體系統架構簡易、成本較低，且基於在製程腔體內的大範圍均勻加熱，使熱化學氣象沉積法相較於其它方式擁有最高的奈米碳管生長速率；除此之外，該設備系統相當易於精準的調整各製程參數如溫度、氣體流量、合成時間等，並獲得良好的可控性。本研究的第一階段必須透過大量實驗分析並取得最佳化奈米碳管生長參數，因此主要使用熱化學氣象沉積法生長奈米碳管。

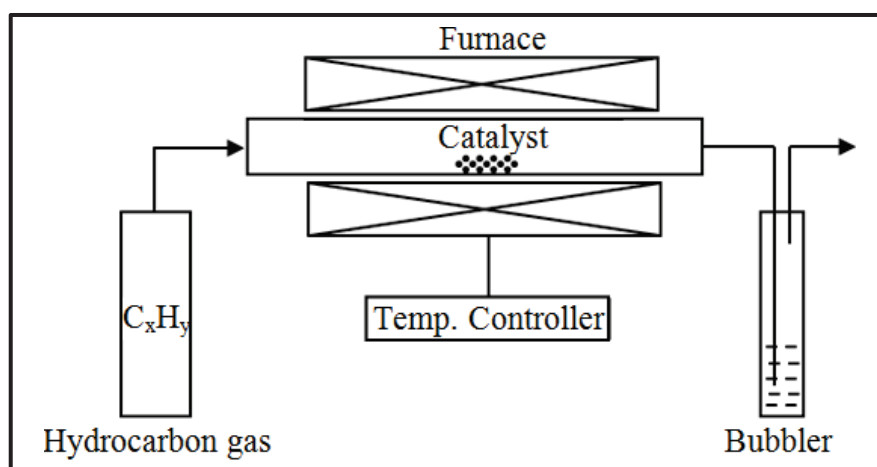


圖 2-5 典型的熱化學氣象沉積法架設示意圖[26]

奈米碳管的生長根據催化層的附著力大小可分別觸發頂部生長機制(Tip-growth)或根部生長機制(Root-growth)。當催化微粒與基板附著力較弱時，作為碳源氣體的碳氫化合物會在高溫下於金屬催化層表面被分解，其中碳原子會擴散並逐漸沉積於催化層底部，而奈米碳管生長的同時會將催化層推離基板，該奈米碳管即稱為頂部生長，如圖 2-6 所示。奈米碳管的生長會一直持續到金屬催化層表面都被奈米碳管或無定形碳(Amorphous carbon)所覆蓋才終止。

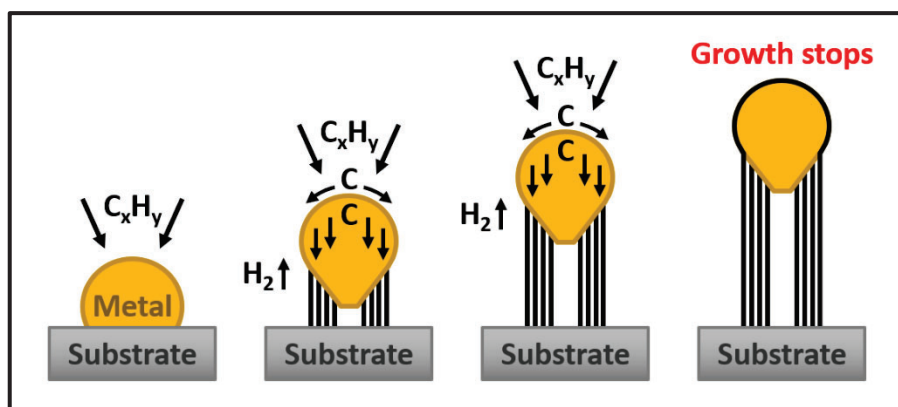


圖 2-6 奈米碳管的「頂部生長」機制示意圖[27]

相反的，當催化微粒與基板附著力較高時，碳氫化合物在分解成碳原子後無法擴散穿透至底部並將金屬催化層撐起，因此直接於催化層表面堆疊並合成奈米碳管，此時的奈米碳管即稱為根部生長，如圖 2-7 所示。此外，不同製程溫度可能使金屬催化層在液態或固態下進行反應，進而影響催化層與基板的附著力，因此奈米碳管的生長機制也取決於金屬催化層的物质狀態[28]。

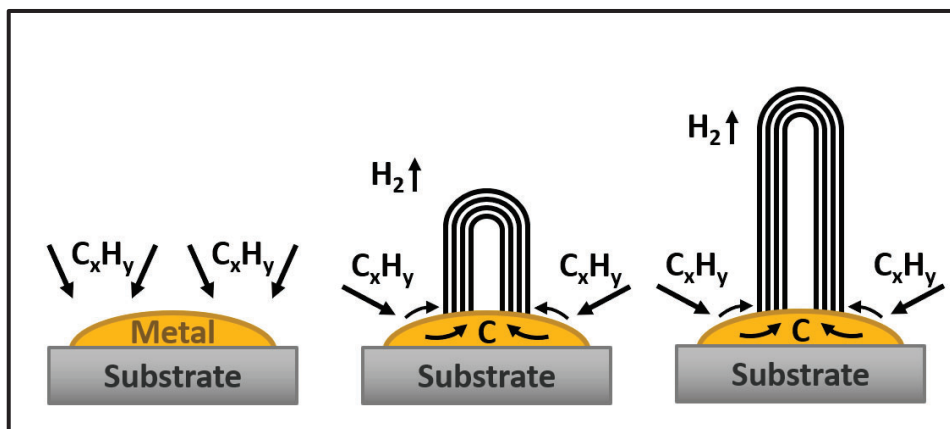


圖 2-7 奈米碳管的「根部生長」機制示意圖[27]

由前述兩種奈米碳管生長機制可知，金屬催化層的作用為加速碳氫化合物於反應中的擴散與分解，因此催化層的選用也是生長奈米碳管的重要關鍵。如圖 2-8 所示，鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、鉬(Mo)等金屬具有較高的擴散速率，因此相當適合作為生長奈米碳管的催化層材料。較高的擴散速率代表該金屬能以更快的速度將碳氫化合物分解成碳原子及氫原子，增加碳原子沉積並合成奈米碳管的速率，同時保持一定的氫原子幫助蝕刻堆積於催化層表面的無定形碳，進而延長金屬催化層的壽命。具有較低擴散速率的金屬無法被作為奈米碳管的催化層，在相同的製程條件中，這些金屬只能合成二維的碳基材料石墨烯(Graphene)。

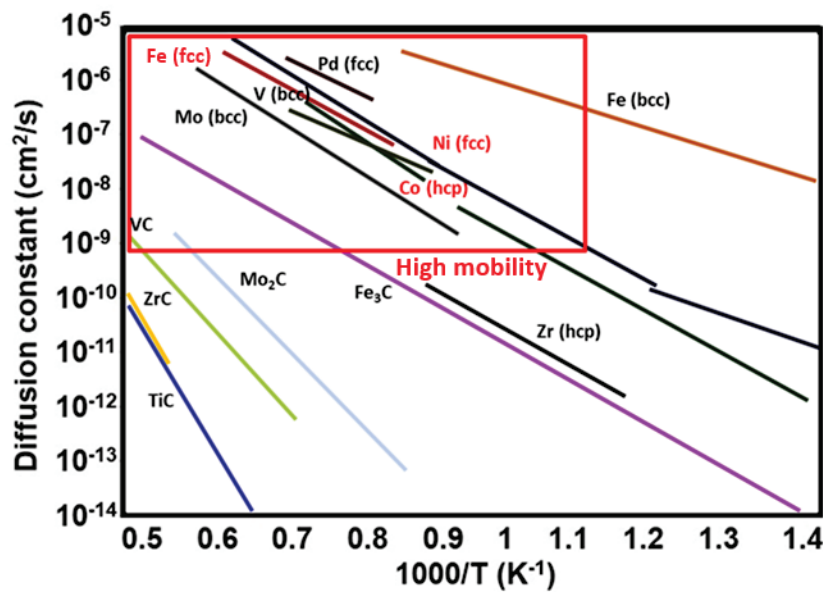


圖 2-8 各種金屬催化層的擴散速率比較圖[29]

通常在未滿足特殊條件的情況下所合成奈米碳管均呈現隨機方向生長，這種奈米碳管的密度較低且整體材料性質相當差，幾乎無法應用於電子元件。為了發揮奈米碳管極具潛力的材料性質就必須生長出垂直排列奈米碳管(Vertically Aligned Carbon Nanotube, VACNT)或水平排列奈米碳管(Horizontally Aligned Carbon Nanotube, HACNT)，兩者的結構都是由大量互相平行的單根奈米碳管所組成，因此具備優異的電性、熱傳導值及機械性質。雖然兩種排列型奈米碳管的差異只在於生長方向垂直或平行於基板，但生長機制及達成條件卻不盡相同。就以垂直排列奈

米碳管的生長機制為例，相較於基礎的奈米碳管合成方式必須額外考量兩項重要條件，即緩衝層與催化層退火階段。在通入碳氫化合物前新增一段退火時間，使金屬催化層在高溫下形成奈米微粒(nanocluster)，而催化層下多沉積的一層氧化物緩衝層則可防止金屬擴散至基板並將奈米微粒區隔開來，促使所有奈米碳管均朝同一方向生長並達成垂直排列的效果，如圖 2-9 所示。當然，垂直排列奈米碳管的品質與材料性質受細部製程參數影響，因此如何成功生長高品質垂直排列奈米碳管也是本論文將透過實驗分析並探討的重要課題。

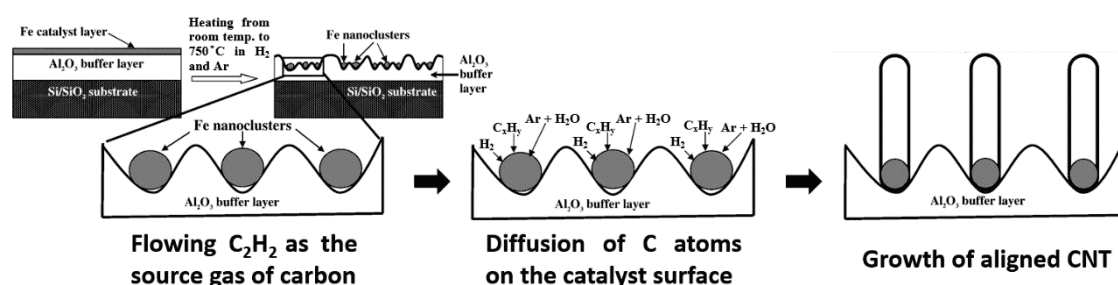


圖 2-9 垂直排列奈米碳管的生長機制示意圖[30]

2.3 水平排列奈米碳管

由於在滿足奈米碳管生長條件的情況下，於沉積好金屬催化層的基板上所生長的奈米碳管將主動垂直於基板表面並達成垂直排列，因此除非透過特殊結構或製程將難以達成水平排列奈米碳管。也基於較低的合成難度，垂直排列奈米碳管的相關研究已相當成熟，並被廣泛應用於電子元件中的垂直導線互聯，如 TSV 的填充材料[31]、微機電元件之應用等[32]，然而垂直排列奈米碳管的應用終究有限，若要應用在電晶體、水平互聯等結構中就必須使用方向平行於基板的奈米碳管。於 2001 年，美國史丹佛大學的 Zhang 研究團隊透過電場引導的方式成功生長水平排列單壁奈米碳管，由於單壁奈米碳管具有高極化性(Polarizability)[33]，只要在化學氣相沉積中於基板兩端預先製備好的電極施加電壓，電場中誘導偶極矩(Induced dipole moment)產生的強大力矩即可校正奈米碳管的生長方向，如圖 2-10。

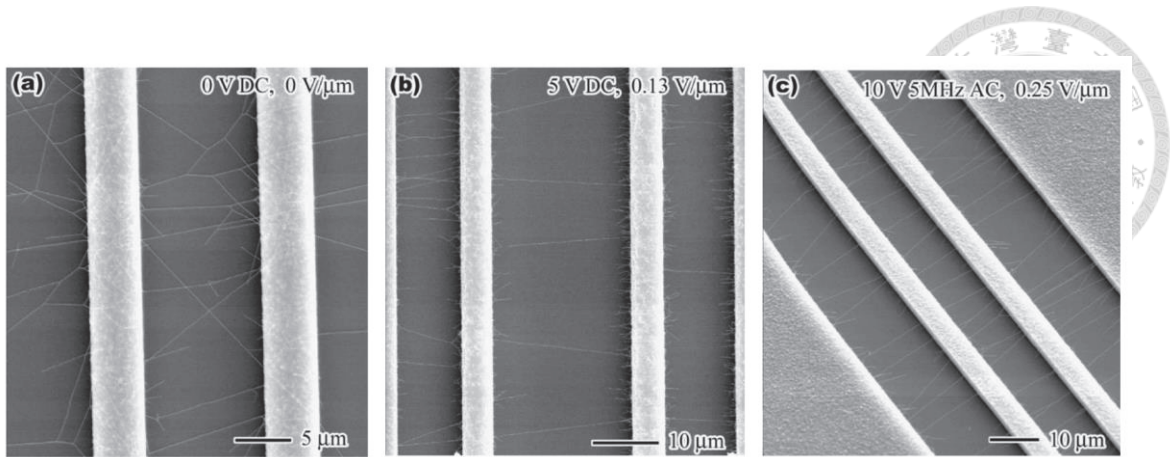


圖 2-10 電場對奈米碳管水平排列性之影響[33]

於 2007 年中國北京大學的 Jin 研究團隊則提出使用低速製程氣流來達成極長水平排列奈米碳管生長，該團隊指出當使用極低流速(1.5 sccm~6.0 sccm)的製程氣體進行化學氣相沉積，氣體溫度及密度的垂直變化將觸發浮力效應，並促使奈米碳管尖端漂浮且沿著氣流方向水平生長，如圖 2-11 所示；除此之外，Jin 團隊發現水平奈米碳管生長時的排列度(Alignment)也與氣流狀態有關，透過降低氣體流速及石英爐管直徑以減少流體的雷諾數(Reynolds number)，維持管內的製程氣體處於穩定的層流狀態將可以合成出長達 2 cm 且高排列性的水平奈米碳管[34]。

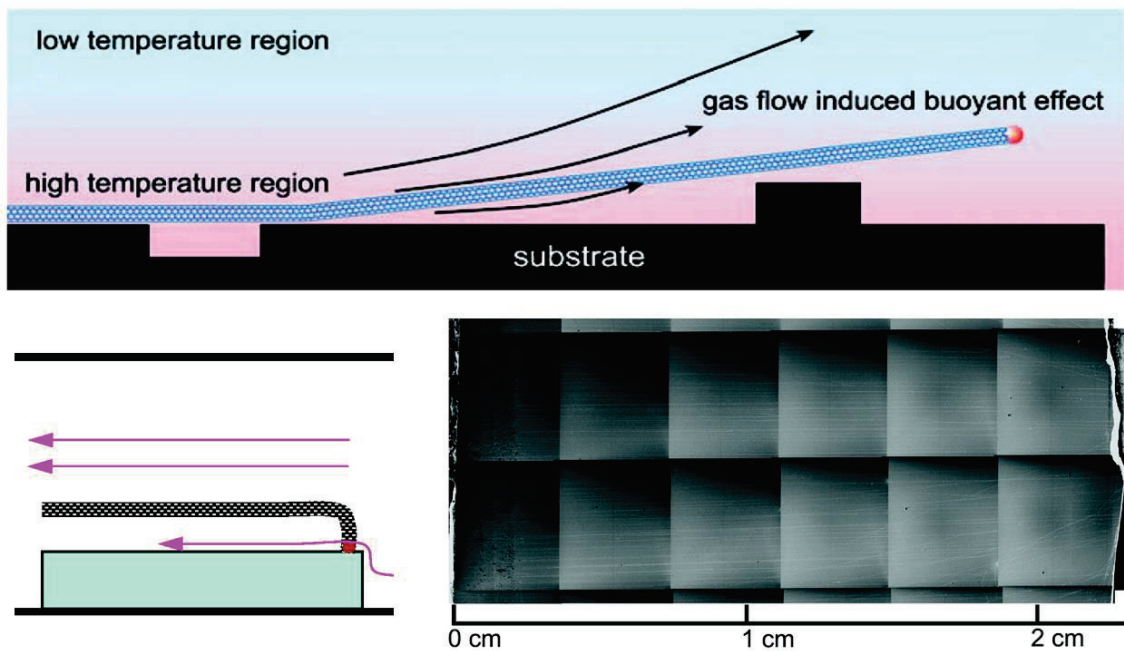


圖 2-11 透過氣流導引生長水平排列奈米碳管[34][35]

撇除藉由外力引導奈米碳管的生長方向，當然也有研究團隊嘗試使用特殊材料結構達成相同的生長結果。於 2005 年美國伊利諾大學的 Kocabas 研究團隊示範於石英基板的台階結構直接成功生長水平排列奈米碳管，在旋轉於石英晶圓 Y 軸並以 $35^{\circ}15'$ 角度進行「AT 切割」前，刻意將角度偏移 $2^{\circ}58'$ ，這種誤切能使石英基板表面呈現台階狀，而此結構剛好可以限制住奈米碳管的生長方向，因此再透過一般的化學氣相沉積即可輕易的大規模合成水平排列奈米碳管，如圖 2-12 所示。

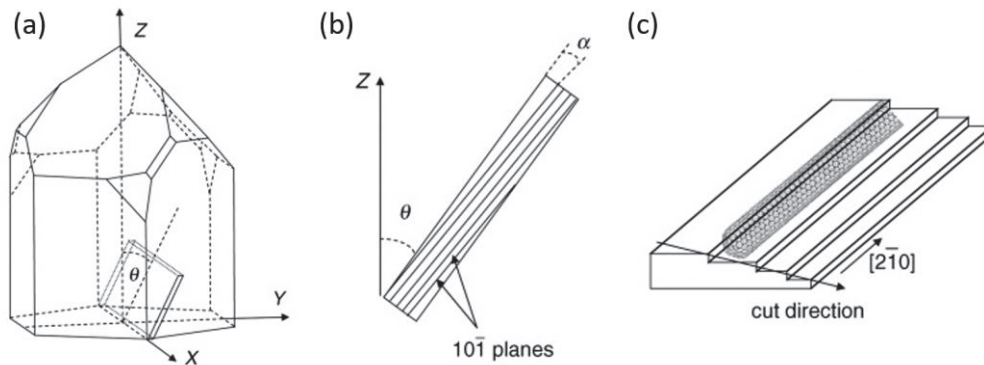


圖 2-12 使用台階結構石英基板生長水平奈米碳管[36]

由於使用石英基板台階結構可生長出密度不錯且排列性高的單壁水平奈米碳管陣列，因此大量研究透過該技術達成各種的水平排列奈米碳管應用。在 2007 年美國伊利諾大學的 Kang 研究團隊提出使用 ST 切割的石英晶圓生長高密度的水平排列奈米碳管，將這些單壁奈米碳管陣列作為通道並製備簡易的電晶體結構，如圖 2-13(a)。另外，美國史丹佛大學的 Patil 團隊於 2009 年透過金薄膜與熱解膠帶將石英基板上的水平奈米碳管轉移至矽基板並製成背閘極場效電晶體，如圖 2-13(b)。

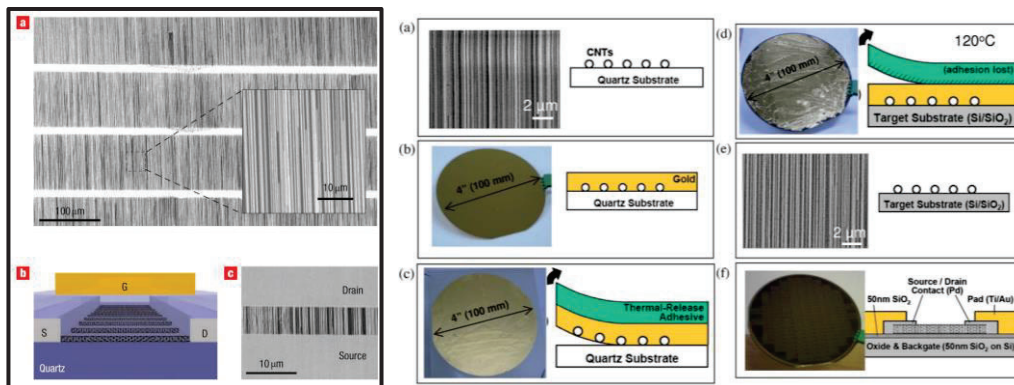


圖 2-13 (a)奈米碳管電晶體[37](b)水平奈米碳管陣列轉移技術示意圖[38]

根據國際文獻，生長的水平排列奈米碳管所面臨的主要問題為奈米碳管陣列的密度不足以及生長出的單壁奈米碳管純度較低[39]，即使單壁奈米碳管相較多壁奈米碳管在理論值上擁有更優異的電性和熱傳導表現，但這只代表單根奈米碳管的材料性質，實際生長的大量單壁奈米碳管中有一定的比例為半導體型奈米碳管[40]，因此整體奈米碳管陣列的電性將被嚴重影響；此外，單壁奈米碳管陣列的密度不足導致整體導電性劣於純度相對較高的多壁奈米碳管。於2011年，新加坡南洋理工大學的 Lu 研究團隊透過斜角沉積的方式將催化層蒸鍍至凹槽結構的側壁上，並成功生長水平排列奈米碳管束(HACNT bundle)，如圖 2-14 所示；該團隊所製備的奈米碳管束均由多壁奈米碳管所組成，且其生長機制與材料特性幾乎可視為垂直排列奈米碳管，只是變成朝水平的方向生長。

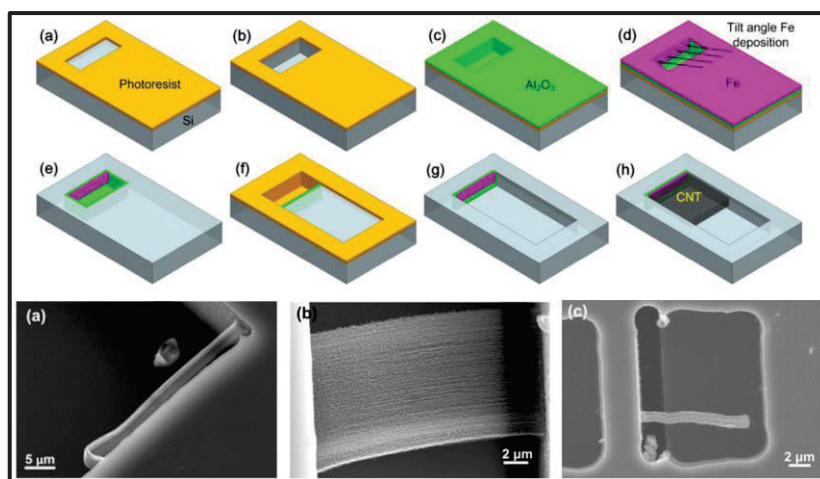


圖 2-14 以斜角沉積法生長水平排列奈米碳管束[41]

同樣美國喬治城大學的 Monica 研究團隊也曾示範斜角沉積法的應用，使用反應離子蝕刻製程蝕刻出微溝槽結構，並以 45 度斜角沉積催化層後生長水平排列奈米碳管束，最終製備出可運作的場射二極體(Field emission triode)，如圖 2-15。

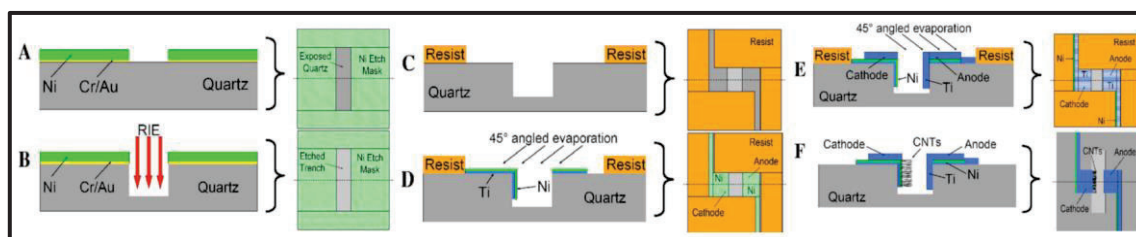


圖 2-15 水平排列奈米碳管場射二極體製程示意圖[42]



2.4 垂直排列奈米碳管展平化

即使水平排列奈米碳管之運用極具發展空間，但要實際應用在半導體晶片製造業中仍面臨諸多挑戰。透過各國研究可以注意到水平排列奈米碳管的直接生長必須依賴特殊基板結構或設備，這些條件將增加整體元件的製程複雜度並提升製造成本，並不符合商業化的目標。於 2008 年日本產業技術綜合研究所的 Hayamizu 團隊提出使用異丙醇(Isopropanol, IPA)液體製備水平排列奈米碳管之創新技術，將晶圓浸泡並移出異丙醇後，液體的表面張力和凡德瓦力(Van Der Waals Interaction)能有效地將所有奈米碳管壓縮在一起並達成垂直排列奈米碳管「展平化」[43]，如圖 2-16 所示；並且垂直排列奈米碳管在展平化的過程將同時被顯著緻密化，如原截面寬度為 $4\ \mu\text{m}$ 的奈米碳管束在製程後將縮小至只有 $200\ \text{nm}$ 。

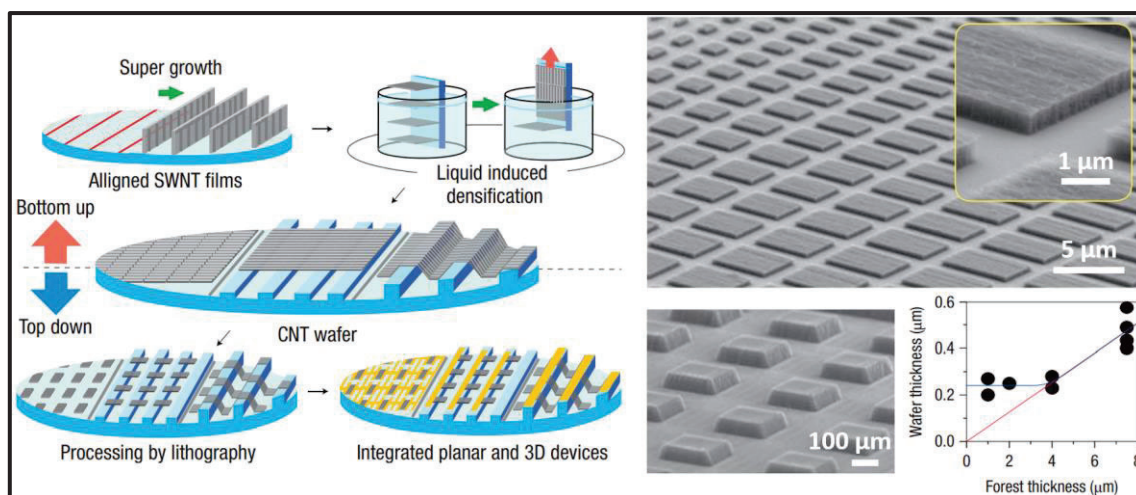


圖 2-16 垂直排列奈米碳管展平化製程示意圖[43]

使用展平法製備水平排列奈米碳管的主要優勢在於大幅度簡化製程，整個展平化過程快速且能在室溫下進行，並使奈米碳管結構可以更輕易的整合至電子元件中；此外，該技術只需生長品質參數易於調控的垂直排列奈米碳管，因此可免除直接生長(Direct Growth)水平排列奈米碳管須具備的嚴苛條件。另外，生長垂直排列奈米碳管前的催化層面積將決定了奈米碳管束(CNT Bundle)在展平並製密化後的截面形狀，因此可根據製程所需自由定義奈米碳管束的尺寸。

除此之外，Hayamizu 團隊透過創新展平化製程所製備的水平排列奈米碳管具有高排列性與密度，且平均電阻率為 $8 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ ，也顯示了奈米碳管的結構與材料性質並不會在展平化過程中被影響。如圖 2-17 所示，該團隊進一步的利用展平化的單壁奈米碳管製造成可運作的三維繼電器結構，在零閘極電壓時，奈米碳管懸臂樑關閉且沒有源極-汲極電流通過；在導通閘極電壓下，懸臂會瞬間被拉入並觸發開啟狀態，而超過 $100 \mu\text{A}$ 的電流可以通過，降低閘極電壓則使懸臂的機械恢復力將繼電器回復到關閉狀態，經測試該元件的開啟狀態最長可維持 2 秒。

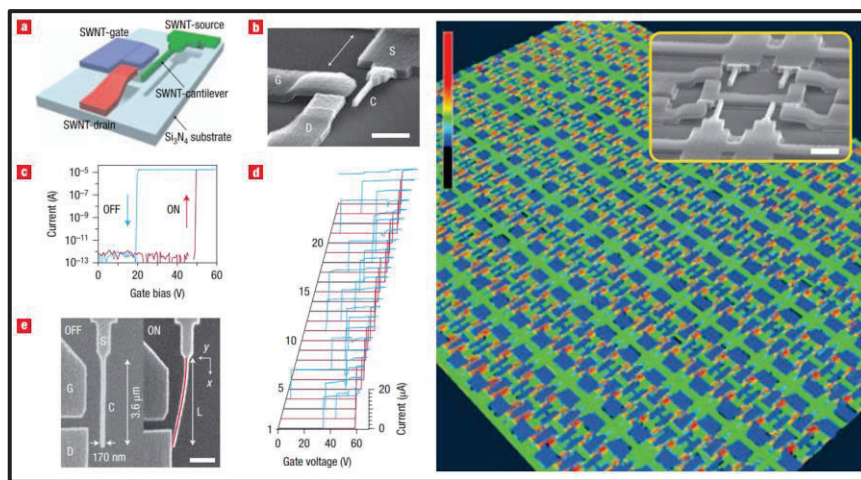


圖 2-17 使用水平排列奈米碳管所製成的繼電器結構[43]

於 2008 中國清華大學的 Wang 團隊透過機械力使垂直排列奈米碳管束陣列如同骨牌般被推平，並同樣達到展平化的效果，如圖 2-18；展平化後的奈米碳管呈現高緻密化，且經量測其電阻率為 $5 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ ，而熱傳導值則高達 $331 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

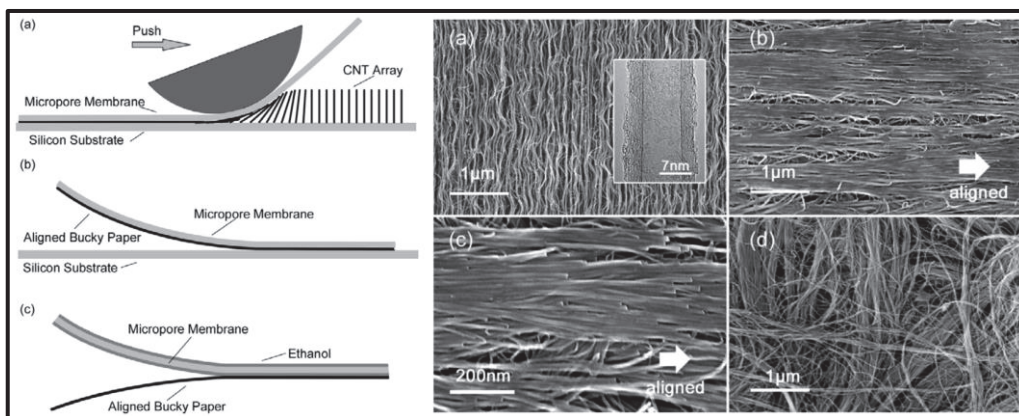


圖 2-18 使用機械力展平化垂直排列奈米碳管[44]

相較於液體輔助展平法製程(Liquid-assisted Flattening)，使用機械展平法(Mechanical Flattening)所製備的水平排列奈米碳管束陣列通常具有更良好的展平化後對齊度與展平化方向穩定性。於 2009 年美國密西根大學的 Tawfick 團隊使用機械滾壓的方式展平化垂直排列奈米碳管並製備水平排列奈米碳管，如圖 2-19 所示；透過控制不鏽鋼銷滾壓時的下壓力來調整奈米碳管束的緻密化程度。此外該團隊於水平排列奈米碳管兩端製作電極結構，並測得其電阻率僅有 $1 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 。

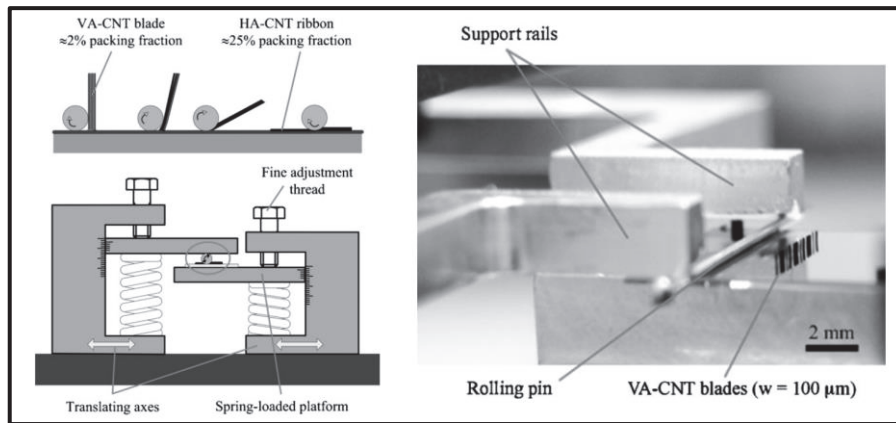


圖 2-19 以機械滾壓的方式展平化垂直排列奈米碳管[45]

2014 美國加州大學的 Li 團隊使用改良過的液體輔助展平法製備水平排列奈米碳管並製作簡易的測試結構進行電性量測。與其將晶圓直接浸泡於異丙醇中，該團隊藉由只讓少量的液體流經奈米碳管束並以重力輔助來進行展平化，而製備出的水平奈米碳管具有高排列性；此外，Li 團隊透過同時展平化多層奈米碳管束來增加水平奈米碳管束的總厚度，進而降低電阻率並提升整體電性，如圖 2-20。

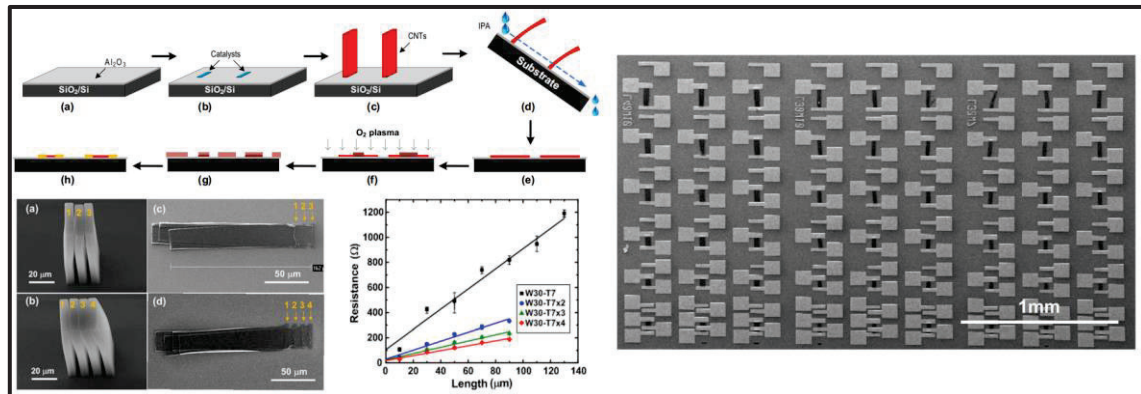


圖 2-20 液體輔助展平法流程示意圖與奈米碳管測試結構[46]

於 2017 年荷蘭台夫特理工大學的 Silvestri 研究團隊則對水平排列奈米碳管的電性優化作進一步的研究。該團隊發現於已展平化的水平排列奈米碳管束表面覆蓋一層介電質可顯著提升整體材料電性，沉積的介電質能夠幫助克服由鄰近奈米碳管與缺陷間的接點造成的高電阻率，並改善奈米碳管的各異向性電性傳輸。如圖 2-21，氧化鋁(Al_2O_3)薄膜能夠提升 209% 的導電性，而非晶碳化矽(a-SiC)則提升 2276% 的導電性[47]；此外，未覆蓋前的水平排列奈米碳管束表現出 $0.61 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之導電率，覆蓋氧化鋁及非晶碳化矽後的導電率分別為 $1.9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以及 $14.6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，如圖 2-21 所示。由於在互聯結構中，導線通常會被介電材料所包覆，因此將水平排列奈米碳管作為導線於介電質中可進一步提升電性，充分的發揮其應用潛力。

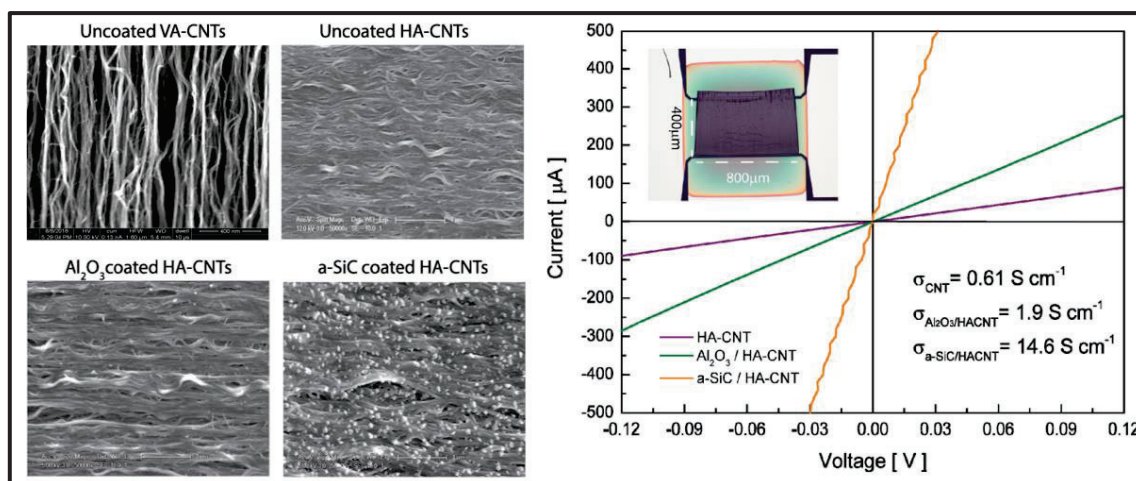


圖 2-21 介電質薄膜對水平排列奈米碳管的電性影響[47]

因此根據國際文獻總結水平排列奈米碳管於半導體元件製程中的挑戰包含：

- (一) 直接生長水平排列奈米碳管需透過特殊基板結構或導引設備。
- (二) 實際生長的奈米碳管品質不足導致其材料性質不如理論值。
- (三) 缺乏可穩定製備水平排列奈米碳的展平化製程。
- (四) 缺乏完整的水平排列奈米碳管互聯導線結構製程。

本論文將針對上述挑戰分析奈米碳管品質與製程參數之關係，並設計一套完整、可靠及穩定的水平排列奈米碳管互聯導線結構製程，最終藉由實作碳基互聯結構進行電性、熱傳導值以及材料品質等量測以驗證奈米碳管的應用與可行性。

第三章 實驗儀器設備與原理



本論文透過多種半導體製程與設備來製備水平排列奈米碳管互聯導線測試結構。使用曝光機進行圖案化光阻並定義生長奈米碳管所需的催化層圖案，接著透過低鍍率電子束系統依序沉積緩衝層及催化層後，將基板送入化學氣相沉積三區高溫爐管生長垂直排列奈米碳管；而經過特殊製程展平化奈米碳管後，再次使用曝光機定義光阻遮罩圖案，並使用感應耦合電漿蝕刻系統(ICP-RIE)蝕刻修飾水平排列奈米碳管導線輪廓，最後金屬電極則使用電子束蒸鍍系統進行沉積。量測方面主要透過以下儀器進行分析：掃描式電子顯微鏡(SEM)觀測材料表面、I-V 兩點探針電性系統進行電性量測、三倍頻熱傳導值系統分析材料散熱表現、拉曼光譜分析儀進行材料品質之評估。本研究所使用的各項設備與耗材將以下列表格所示。

一、曝光機

表 3-1 「曝光機」設備資訊以及耗材資訊表

設備/耗材		廠商名稱	型號
設備		科毅科技	手動單面接觸式曝光機(雙 CCD)
耗材	正光阻劑	勁豪電子	KL5315
	負光阻劑	勁豪電子	APOL-LO3207
	接著增強劑	勁豪電子	SurPass 3000
	顯影劑	勁豪電子	TMAH 2.38%

二、低鍍率電子束系統

表 3-2 「低鍍率電子束系統」設備資訊以及耗材資訊表

設備/耗材		廠商名稱	型號
設備		俊尚科技	Electron Beam Source System
耗材	氧化鋁靶材	偉斯企業	Al ₂ O ₃ pellet 99.99%

	鐵靶材	偉斯企業	Fe pieces 99.99%
--	-----	------	------------------

三、電子束蒸鍍系統

表 3-3 「電子束蒸鍍系統」設備資訊以及耗材資訊表

設備/耗材		廠商名稱	型號
設備		優貝克科技	電子鎗真空蒸鍍
耗材	銅靶材	偉斯企業	Cu slug 99.99%

四、熱化學氣相沉積三區高溫爐管

表 3-4 「熱化學氣相沉積三區高溫爐管」設備資訊以及耗材資訊表

設備/耗材		廠商名稱	型號
設備		森積科技	桌上型模組化真空高溫爐系統
耗材	石英管	森積科技	L1200 mm3'' 石英管

五、感應耦合電漿蝕刻系統

表 3-5 「感應耦合電漿蝕刻系統」設備資訊以及耗材資訊表

設備/耗材		廠商名稱	型號
設備		Oxford	Plasmalab System 100
耗材	矽晶圓	偉斯企業	P-type <100> 8'' Ø 525um

六、電漿輔助化學氣相沉積系統

表 3-6 「電漿輔助化學氣相沉積系統」設備資訊以及耗材資訊表

設備/耗材		廠商名稱	型號
設備		Oxford	Plasmalab System 100

七、掃描式電子顯微鏡

表 3-7 「掃描式電子顯微鏡」設備資訊以及耗材資訊表

設備/耗材		廠商名稱	型號
設備		JEOL	JSM 6390

耗材	碳膠帶	JDC	05072-AB
----	-----	-----	----------

八、I-V 兩點探針電性量測系統

表 3-8 「I-V 兩點探針電性量測系統」設備資訊以及耗材資訊表

設備/耗材		廠商名稱	型號
設備		Keithley	Keithley 2400
耗材	鎢探針	KeithLink	Tungsten Probe Tips ST

九、三倍頻熱傳導值量測系統

表 3-9 「三倍頻熱傳導值量測系統」設備資訊以及耗材資訊表

設備/耗材		廠商名稱	型號
設備		Hitachi	T12 120keV

十、拉曼光譜分析儀

表 3-10 「拉曼光譜分析儀」設備資訊以及耗材資訊表

設備/耗材		廠商名稱	型號
設備		HORIBA	LABRAM HR 800 UV 532 nm

3.1 曝光機

曝光設備幾乎可被視為半導體製程中最為關鍵的技術之一，其原理和應用對半導體行業至關重要。曝光技術屬於一種圖案化製程，其透過紫外光將光罩上細微的電路設計轉移到晶圓上的光阻材料，確保所製造的晶片符合設計要求。由於電子元件尺寸不斷微縮使曝光技術必須達到更高的解析度，因此曝光設備使用的光源波長也越來越短，目前在 7 nm 以下的先進製程中必須使用波長僅有 13.5 nm 的極紫外光(Extreme Ultraviolet Lithography, EUV)微影技術進行曝光。

曝光機的基本原理為使用透鏡將紫外光校正並聚焦於具有圖案化鉻薄膜的光罩上，而紫外光會穿透未鍍鉻薄膜的區域並照射到晶圓上的光阻材料，最後透過顯



影劑溶解並定義出所需圖案。光阻(Photoresist)主要分為正光阻及負光阻，正光阻在曝光後變為可溶，而負光阻在曝光後則變為不可溶，如圖 3-1 所示。

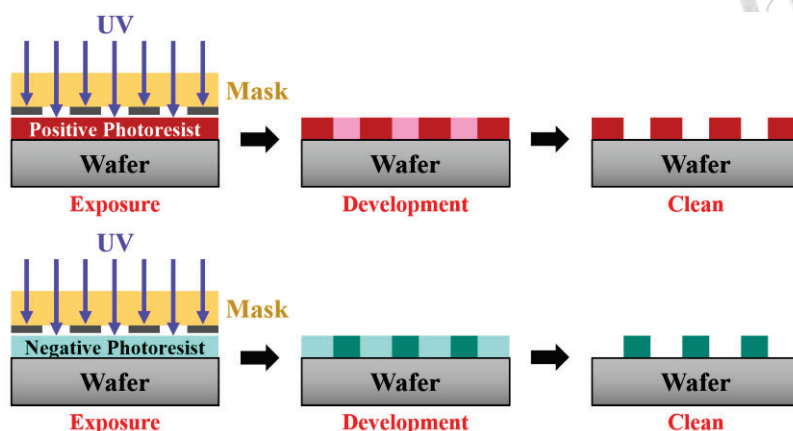


圖 3-1 包含正負光阻的曝光顯影製程示意圖

曝光機主要分為接觸式曝光機(Contact Aligner)、近接式曝光機(Proximity Aligner)以及投影式曝光機(Optical Projection Aligner)[48]，如圖 3-2。接觸式曝光機顧名思義在曝光時會將光罩直接接觸光阻表面以達到非常好的解析度，其缺點是光罩的直接接觸與分離可能會造成光阻的物理傷害或微粒汙染；而近接式曝光機則使光罩與光阻間預留 10 ~ 20 μm 的空氣間隙，以犧牲曝光解析度來解決汙染及材料損傷問題。現今半導體製程廣泛使用投影式曝光機，其使用具有透鏡的光學系統將光線重新聚焦以獲得極高解析度並杜絕光罩接觸造成的汙染與損傷。本論文使用解析度高、成本較低的接觸式曝光機來定義催化層與互聯結構的電極圖案。

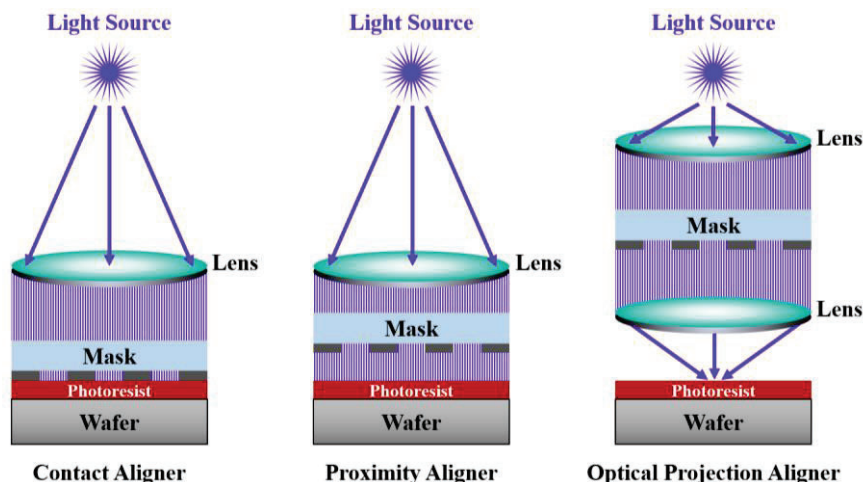


圖 3-2 三種不同類型的曝光機示意圖



3.2 電子束蒸鍍系統

電子束蒸鍍(Electron Beam Evaporation)是一種屬於物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, PVD)的製程技術，在半導體元件製造中常被應用於多種材料如金屬、氧化物薄膜的沉積，其主要優勢為設備成本較低、可適用於多種材料的沉積、能以高速率進行大量晶圓的薄膜沉積。電子束蒸鍍的基本原理為透過高壓電使線圈產生電子後，加速電子使其轉變為高能量的電子束狀態，並透過磁場彎曲電子束使其能精準地打在目標靶材上，而此時電子束的高動能會轉換至極高熱能使材料融化並蒸發至晶圓表面形成薄膜。通常電子束蒸鍍過程必須維持在至少 10^{-5} Torr 以下之高真空腔體，以確保金屬在高溫下不易氧化或被微粒汙染；此外，蒸鍍過程中材料也會同時沉積於石英振盪片表面，根據其頻率的改變可以精準監控材料的沉積速率與膜厚。本論文會首先使用低鍍率電子束蒸鍍系統沉積生長垂直排列奈米碳管所需的鐵(Fe)催化層及氧化鋁(Al_2O_3)緩衝層；由於所需催化層的膜厚僅有 0.5~2 nm，因此於製程中必須以低於 0.05 Å/s 的鍍率進行沉積，而膜厚需求較高的互聯電極結構則使用一般的電子束蒸鍍進行沉積銅(Cu)與鈦(Ti)接著層，電子束蒸鍍系統基本結構示意圖與本論文所使用的設備如圖 3-3 所示。

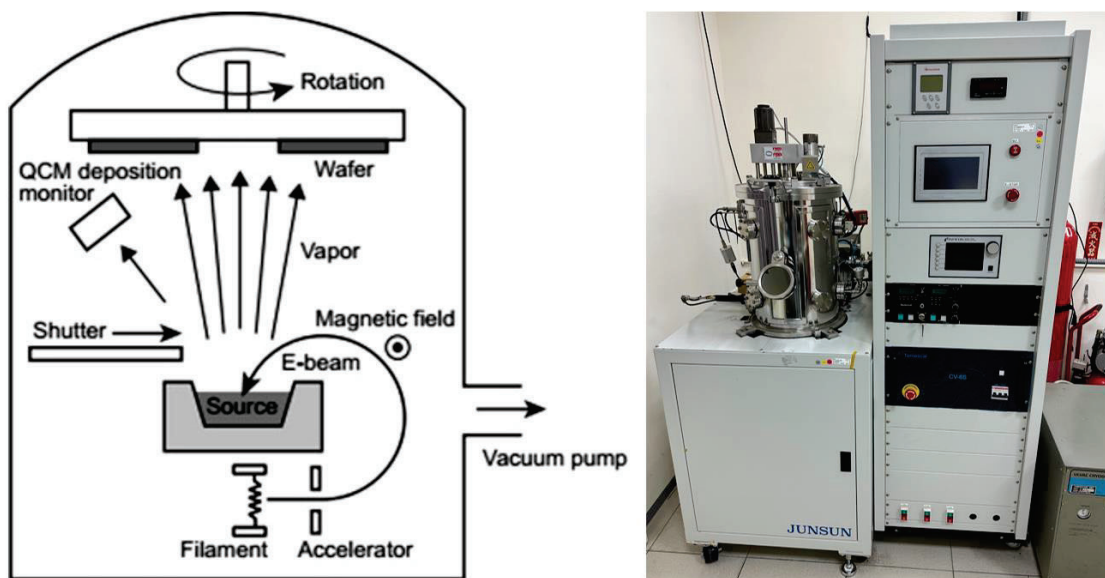


圖 3-3 電子束蒸鍍系統原理示意圖[49]及實際設備影像



3.3 三區石英高溫爐管

高溫爐管是一種使用熱化學氣相沉積(Thermal Chemical Vapor Deposition, TCVD)來進行熱處理或薄膜沉積之設備，在半導體製程中常被應用於材料的退火以及氧化物的沉積，其優點是可根據所需沉積的材料通入種類繁多的反應氣體，同時具備範圍極廣的溫控能力。一套典型的熱化學氣相沉積系統如圖 3-5 所示，系統架設包含高溫爐、製程氣體以及流量控制器(Mass Flow Controller, MFC)。

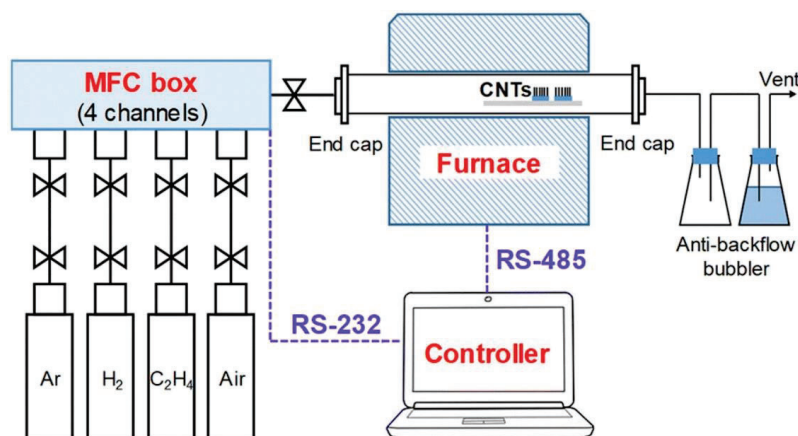


圖 3-4 熱化學氣相沉積系統配置示意圖[50]

本論文使用具有真空功能的三區石英高溫爐管進行奈米碳管的生長，如圖 3-5 所示。通入的製程氣體包括氬氣(Ar)、氫氣(H₂)及乙炔(C₂H₂)；其中氬氣為惰性氣體，在製程中作為載流氣體以增加流量並穩定其它製成氣體，氫氣則用於清潔並蝕刻掉反應產生的無定形碳以增加催化層壽命，乙炔則是生長奈米碳管的碳源氣體。

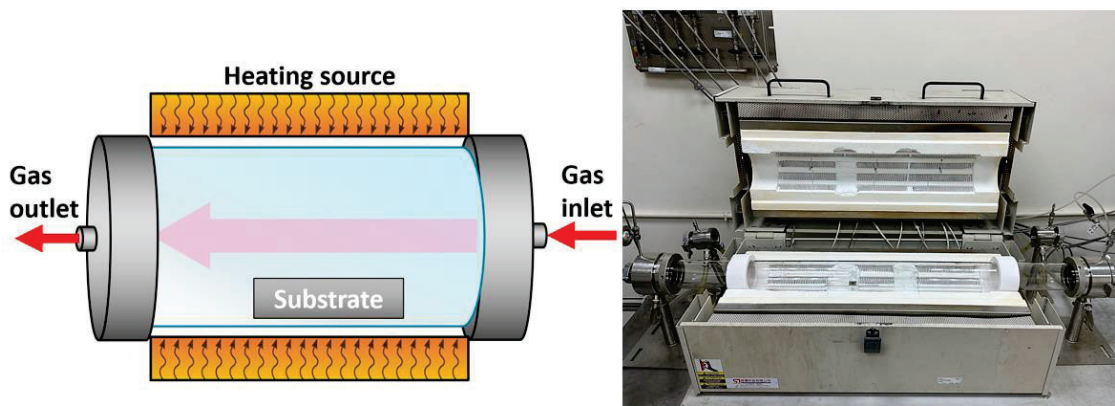


圖 3-5 高溫爐管原理示意圖以及實際設備影像



3.4 感應耦合電漿蝕刻系統

反應離子蝕刻(Reactive-Ion Etching, RIE)屬於乾蝕刻製程，透過電漿產生的自由基以及鈍性離子轟擊，並同時以化學反應及物理性的方式進行材料蝕刻，乾蝕刻相較於化學蝕刻(濕蝕刻)具有較低的蝕刻速率及選擇性，但其主要優勢為擁有非等向性的蝕刻輪廓，並且可更精準地控制材料蝕刻深度，如圖 3-6 所示。

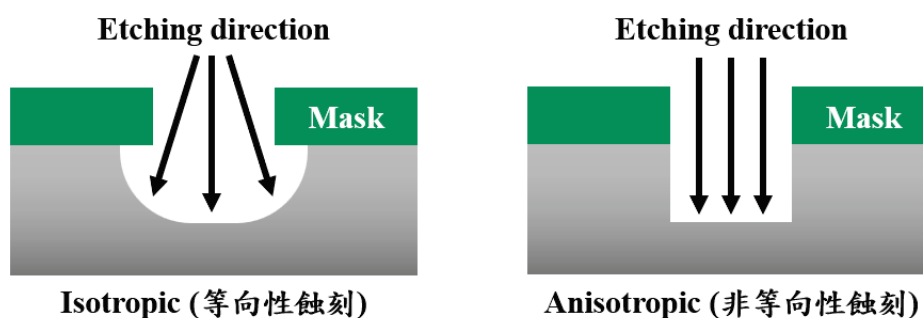


圖 3-6 等向性及非等向性蝕刻輪廓差異示意圖

感應耦合電漿蝕刻(Inductively Coupled Plasma Reactive-Ion Etching, ICP-RIE)為一種在反應離子蝕刻上添加感應耦合電漿源的技術，透過增加電漿密度以顯著提高材料蝕刻速率並同時維持乾蝕刻的非等向性優勢。本論文使用感應耦合電漿蝕刻系統進行奈米碳管之蝕刻，由於碳基材料屬於有機物質，因此製程中將產生氧電漿(O₂ Plasma)進行有機物蝕刻，該設備基本結構與實際影像如圖 3-7 所示。

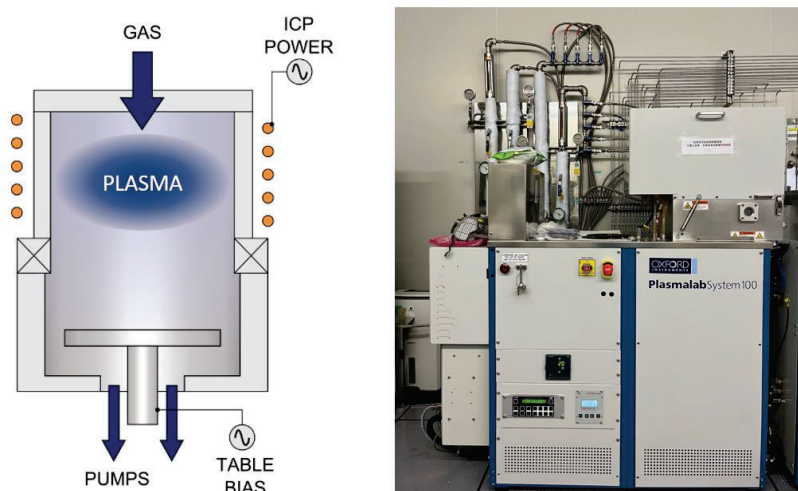
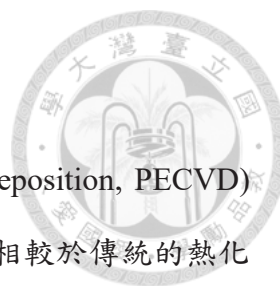


圖 3-7 感應耦合電漿蝕刻結構示意圖以及實際設備影像[51]



3.5 電漿輔助化學氣相沉積系統

電漿輔助化學氣相沉積(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)廣泛應用於半導體元件中的薄膜沉積，電漿輔助化學氣相沉積相較於傳統的熱化學氣相沉積可以於更低的製程溫度下沉積高品質薄膜，因此該技術通常被用於沉積二氧化矽(SiO_2)、非晶矽(a-Si)以及氮化矽(Si_3N_4)等絕緣材料。基於電漿輔助化學氣相沉積具有等向性沉積性質，因此其相較於非等向性的物理氣相沉積可獲得更好的階梯覆蓋(Step coverage)，使沉積薄膜可以均勻包覆表面結構，如圖 3-8 所示。

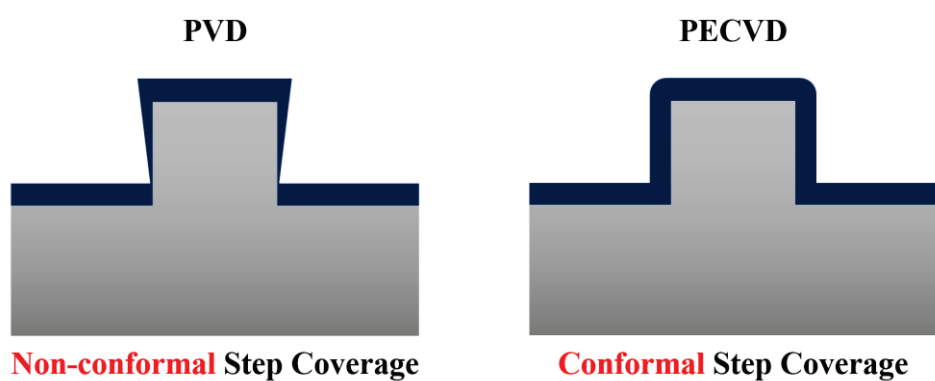


圖 3-8 等向性及非等向性蝕刻輪廓差異示意圖

電漿輔助化學氣相沉積的基本原理為透過射頻(Radio Frequency, RF)電壓使反應氣體形成電漿，氣體被電漿游離後又會復合並沉積於晶圓表面，電漿中的自由基則可加速氣體的反應速率，設備結構如圖 3-9 所示。本論文使用電漿輔助化學氣相沉積於奈米碳管互聯結構表面沉積一層二氧化矽以模仿實際封裝結構。

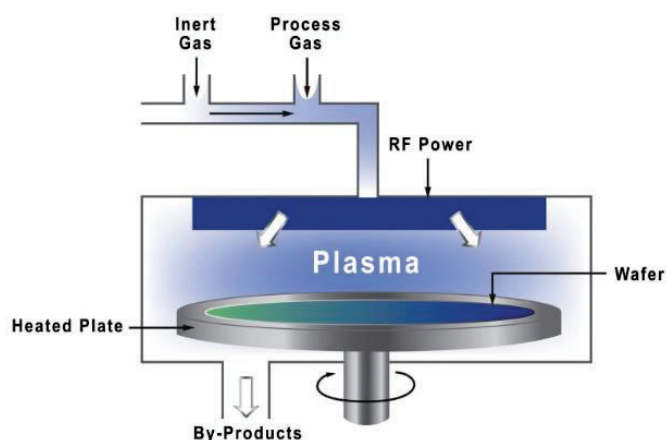


圖 3-9 電漿輔助化學氣相沉積系統基本結構示意圖[52]



3.6 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)是一種使用於觀察、分析微結構及材料表面的探測儀器，在半導體元件製造中主要被應用於電子元件結構的檢測與表面品質。掃描式電子顯微鏡的基本原理為電子槍發射高能量電子束後，藉由電磁透鏡(Condenser Lens)及物鏡(Objective Lens)將電子束聚焦於待測物表面，而當電子束打到材料表面時會產生二次電子(Secondary Electron)，因此再藉由掃描二次電子並放大訊號，電腦即可繪製出樣品表面的影像，設備結構如圖 3-10 所示。通常使用掃描式電子顯微鏡所觀察的物體表面必須具有導電性以防止靜電的產生，由於電子在絕緣體中不易移動，當電子束打到非導體表面後，電子會堆積在樣品表面並造成影像扭曲、模糊，因此觀察絕緣體前必須在其表面沉積一層金屬薄膜。本論文使用掃描式電子顯微鏡觀察奈米碳管表面品質與結構完整度，而由於整體碳基互聯結構表面在沉積二氧化矽前都具有導電性，因此試片可直接進行觀測。

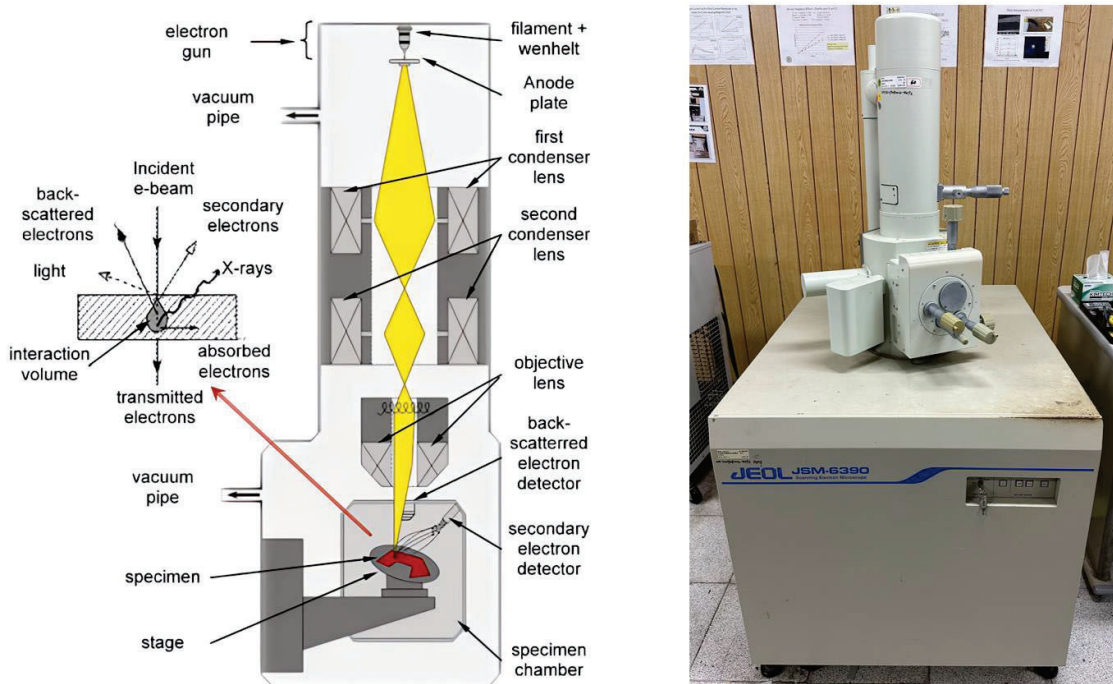


圖 3- 10 掃描式電子顯微鏡結構示意圖以及實際設備影像[53]



3.7 兩點探針 I-V 電性量測系統

本論文最終所製備的水平排列奈米碳管互聯導線結構會透過兩點探針 I-V 電性量測系統進行電阻值的量測並藉此分析奈米碳管導線電阻率；此外，透過電阻與材料長度的作圖還可進一步分析奈米碳管的接觸電阻。該儀器的量測於不鏽鋼箱內進行以盡量排除外部干擾，電性量測系統的基本操作為透過光學顯微鏡觀測並手動調整鎢(W)探針位置，將探針精準的分別接觸到待測路徑的兩端後，使用 Keithley 2400 電源電錶給予穩定的電壓，並透過範圍電壓內所量測到的電流值繪製 I-V 曲線圖，最後再藉由數值分析取得趨勢線，而其斜率即為測得的電阻值，詳細電性量測原理會於後續篇章解釋，I-V 電性量測系統如圖 3-11 所示。

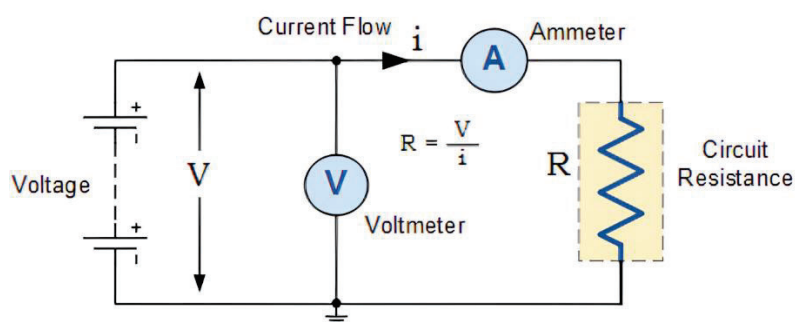


圖 3- 11 I-V 電性量測系統示意圖[54]

兩點探針系統的優勢在於架設及操作容易、成本低且應用極廣，實際儀器操作影像如圖 3-12 所示。雖然兩點探針系統不如四點探針系統可直接量測樣品電阻率，但在本論文中透過測得電阻及已知的結構尺寸還是可自行換算電阻率。

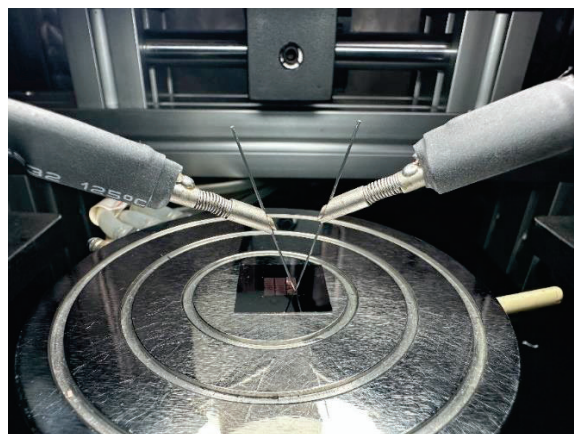


圖 3- 12 兩點探針 I-V 電性量測系統實際操作時之影像



3.8 三倍頻熱傳導值量測系統

三倍頻熱傳導值量測系統(3-omega Method)是一種主要應用於量測薄膜材料熱傳導值的儀器，本論文使用該儀器進行垂直排列奈米碳管的熱傳導值量測，並分析奈米碳管長度與其熱傳導值之關係。由於三倍頻熱傳導值量測系統是透過將待測物壓在由鉑(Pt)金屬導線構成的惠斯通電橋(Wheatstone Bridge)上並通過高頻電流產生熱能，而鉑的升溫程度與其本身的溫度電阻係數有關，因此根據鉑導線的溫度變化就能回推並代入公式計算待測物的熱傳導值。基於三倍頻熱傳導值量測系統是量測材料垂直方向的熱傳導值，因此本論文的垂直排列奈米碳管在展平化製程前就必須進行熱傳導值量測。儀器架設圖及實際影像如圖 3-13、圖 3-14 所示。

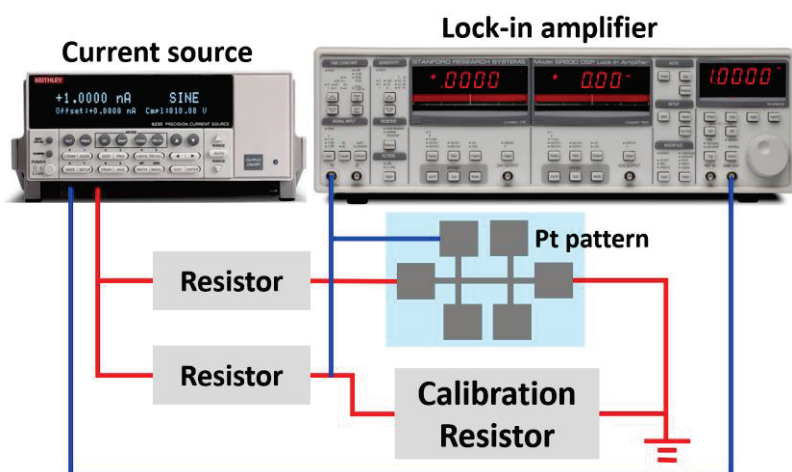


圖 3-13 三倍頻熱傳導值量測系統架設示意圖

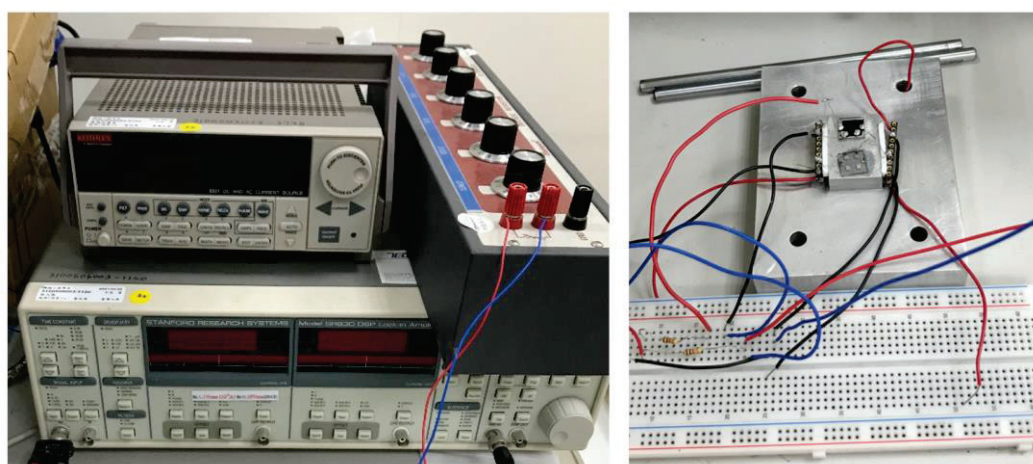


圖 3-14 三倍頻熱傳導值量測系統實際儀器影像



3.9 拉曼光譜分析儀

拉曼光譜分析儀(Raman spectroscopy)是一種用於分析材料的非破壞性量測儀器，並透過拉曼散射效應(Raman scattering)來取得待測材料的光譜以分析分子結構或化學組成資訊，該量測技術被廣泛應用於物質分析、材料檢測、半導體檢測、分子結構鑑別以及生醫領域等。拉曼光譜分析儀的基本原理為將雷射激光聚焦於待測物表面，此時入射光子會與物質分子相互反應，而一部分的光子會因頻率變化而產生拉曼散射，最後過儀器內感光元件蒐集並分析散射光與初始入射光的能量差異即可繪製出該材料的拉曼光譜。在拉曼光譜中可以得知樣品的各種資訊如分子結構、材料組成以及化學性質等，並且由於每種物質都有獨特的峰值與頻率，因此透過拉曼光譜也可快速的辨識樣品成分和型態。本論文透過拉曼光譜中的 D 峰、G 峰以及 I_D/I_G 比值來判斷所生長的奈米碳管材料品質。

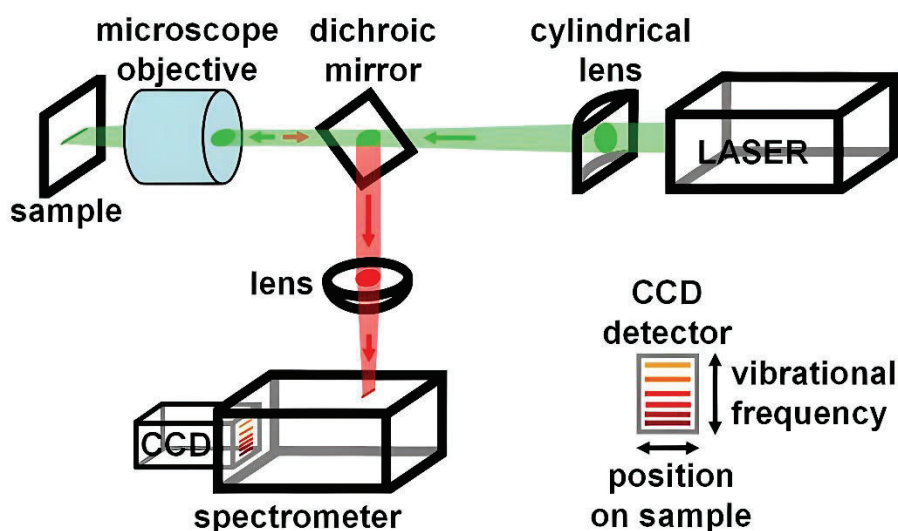


圖 3- 15 拉曼光譜分析儀系統配置示意圖[55]



第四章 實驗流程與製程

4.1 實驗設計與流程

本論文提出以一維碳基材料取代傳統金屬導線並實作出水平排列奈米碳管互聯測試結構，透過奈米碳管極具潛力的電性、散熱表現及機械性質，來獲得高抗電遷移能力、低電阻以及高熱傳導表現等優勢，並同時降低整體封裝結構體積以符合現今半導體元件的尺寸微縮需求。由於奈米碳管材料性質取決於其生長品質，本實驗的首要目標即生長高品質、低缺陷的垂直排列奈米碳管，通過反覆量測及分析垂直排列奈米碳管生長機制以最佳化生長參數，在將其導入正式互聯結構製程。

圖 4-1 為本實驗的水平排列奈米碳管互聯測試結構製作流程，整體製程將主要分為四個階段，首先是催化層圖案化製程(Step (A)~Step (C))，主要透過微影製程及物理氣相沉積製備生長奈米碳管所需的催化層；第二階段是水平排列奈米碳管製程(Step (D)~Step (E))，將包括垂直排列奈米碳管生長極其展平化製程；第三階段為導線結構製程(Step (f)~Step (g))，透過微影製程與乾蝕刻圖案化奈米碳管導線結構；最後則是電極結構製程(Step (h)~Step (i))，圖案化金屬電極來完成互聯導線結構。

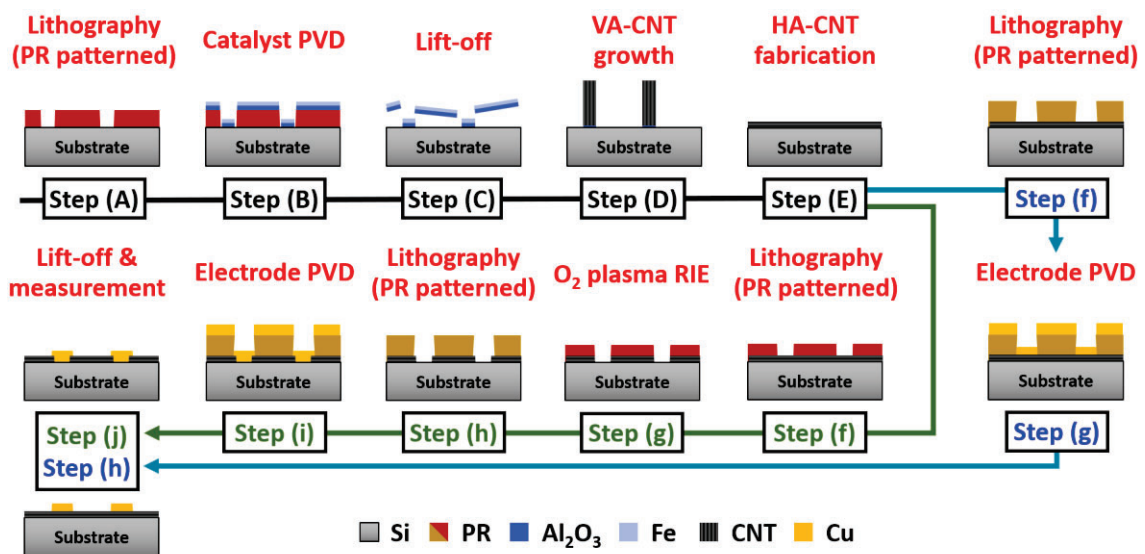


圖 4-1 水平排列奈米碳管互聯測試結構製程示意圖



4.2 奈米碳管催化層圖案化製程

實驗第一階段為製備生長垂直排列奈米碳管所需的催化層與緩衝層，完成晶圓切割和清洗後，透過標準黃光微影製程於基板定義光阻圖案並透過蒸鍍法沉積金屬及氧化物薄膜，最後藉由掀離法圖案化薄膜，以下為詳細步驟與製程參數。

4.2.1 試片準備與前置處理

本論文使用偉斯企業股份有限公司所提供的標準 4 吋矽(Silicon)晶圓作為水平排列奈米碳管互聯導線結構的基板，詳細晶圓規格參數如表 4-1 所示。

表 4-1 本論文所使用的晶圓之規格參數表

材料	晶格方向	晶圓類型	直徑(inch)	厚度(μm)	電阻率($\Omega\text{-cm}$)	研磨類型
矽(Si)	<100>	P-type	4	280 \pm 25	1~10	單面拋光

為了增加實驗效率並節省耗材，首先必須將晶圓切割至適當尺寸之形狀，透過晶圓切割設備(Dicing Saw)將一片 4 吋晶圓精準分割至 12 片 2 cm x 2 cm 正方形矽基板試片。基板的清潔對於半導體製造極其重要，在尺寸僅有微米或甚至奈米級別的精密結構中，一顆極小的微粒汙染都會嚴重影響製程或使元件失去運作。由於製程下一步將進行微影製程，任何基板上的微粒都可能影響光阻的附著力，因此晶圓切割後必須經過基板清潔流程以排除一切微粒或有機物汙染。

本實驗中的基板清洗將依序使用下列溶液進行：丙酮(Acetone)、異丙醇(Isopropyl Alcohol)、去離子水(DI water)。矽基板將依序浸泡於各溶液中，並使用超音波震洗設備進行震洗，基板清洗流程如下圖 4-2 所示。



圖 4-2 基板之超音波震洗流程示意圖



使用溶液進行超音波震洗的配置如圖 4-3 所示，將基板浸泡於裝有清潔溶液的玻璃結晶皿中，再將結晶皿放入超音波震洗設備水槽內，水槽內的去離子水水位必須高於玻璃結晶皿內的基板以達到完整的震洗品質。

丙酮(Acetone, ACE)清潔步驟：矽晶圓剛切割至試片後，基板表面會附有大量材料塵屑、有機物微粒或油脂，因此首先用氮氣槍將基板表面肉眼可見的粉塵吹除後，將基板完全浸泡於丙酮中震洗 15 分鐘，丙酮不會腐蝕金屬材料且可初步溶解大部分有機物並去除微粒，因此擁有良好的清潔功能。震洗完畢後將基板浸泡於去離子水中 1 分鐘並用氮氣槍將其表面吹乾以完成丙酮清潔步驟。

異丙醇(Isopropyl Alcohol, IPA)清潔步驟：進行丙酮清潔後，使用異丙醇進行第二階段震洗，異丙醇可溶解廣泛的有機物質並幫助消除更細微的微粒汙染。一樣先使用氮氣槍將基板表面進行適度吹拂，再將基板完全浸於異丙醇中震洗 15 分鐘，震洗後將基板再浸於去離子水中 1 分鐘以去除殘餘異丙醇並用氮氣槍吹乾。

去離子水(DI water)清潔步驟：將基板表面的汙染物質完全去除後，最後必須使用去離子水將基板表面所殘留的任何丙酮或異丙醇洗淨。將基板浸泡於去離子水中震洗 20 分鐘，並用氮氣槍將其表面完全吹乾，在進行下一步微影製程前將乾淨基板備妥於無塵空間並置於防潮箱以維持基板表面乾燥。

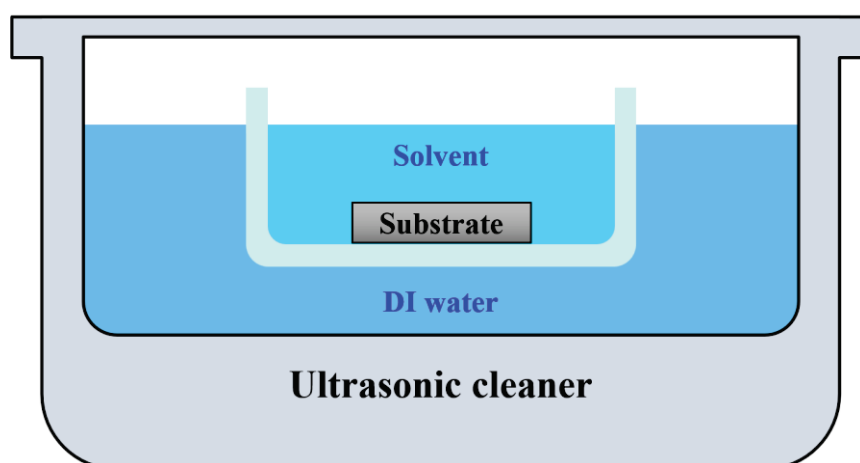


圖 4-3 超音波震洗配置示意圖



4.2.2 微影製程(催化層圖案定義)

本實驗階段目的在於圖案化光阻材料並定義生長垂直排列奈米碳管束所需的催化層圖案，而這些圖案也將決定後續水平排列奈米碳管導線的截面形狀，整個微影製程將在黃光環境進行以防止光阻內的感光劑提早反應，而使用到的機台有旋塗機(Spin Coater)、烤盤(Hot Plate)以及曝光機(Aligner)。光阻的圖案化主要可分為 5 個步驟，依序分為光阻旋塗(Spin Coating)、曝光前軟烘烤(Softbake)、曝光(Exposure)、曝光後烘烤(Post-exposure Bake)、顯影(Development)，但實際微影製程步驟可能因光阻類型不同而異，詳細微影製程步驟如下圖 4-4 所示。

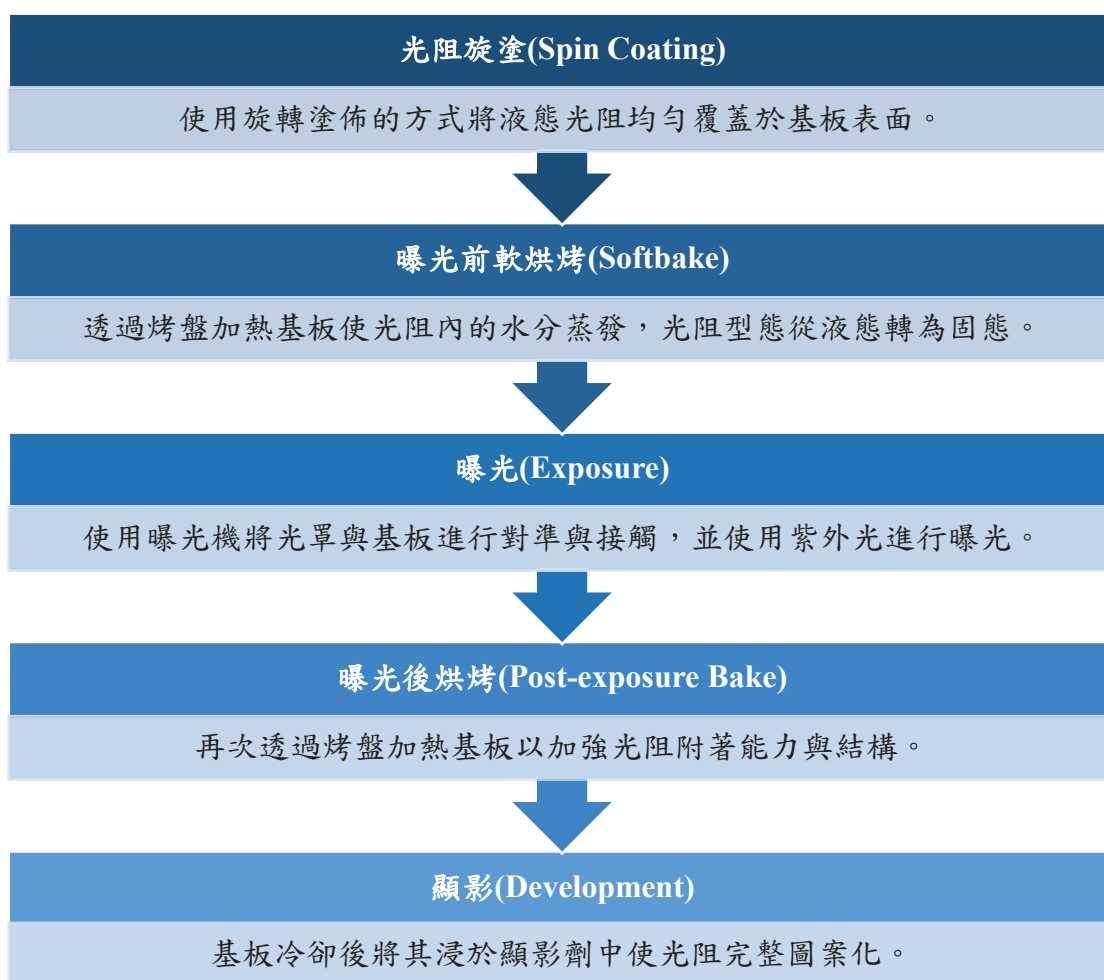


圖 4-4 微影製程(催化層圖案定義)步驟示意圖



一、光阻旋塗(Spin Coating)

第一階段的催化層圖案化製程必須在最後一步驟進行薄膜掀離(Lift-off)製程，原則上基於負光阻在顯影後其輪廓具有底切特性，因此較厚的負光阻可避免金屬薄膜在物理氣相沉積時附著於光阻側壁導致的 Lift-off 失敗。但由於後續須沉積的催化層與緩衝層膜厚總和不超過 12 nm，因此這裡圖案化催化層的製程會選用解析度較高的正光阻進行。本製程使用勁豪電子材料股份有限公司所提供的 KL5315 正光阻，該光阻具有高解析度和陡峭側壁特性，因此適合應用於較薄膜厚的 Lift-off 製程；此外透過旋塗轉速可達到的光阻膜厚範圍為 1.2 ~ 2.5 μm 。

KL5315 光阻必須保存於 3 ~ 8 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏環境，使用前必須靜置於 25 $^{\circ}\text{C}$ 室溫退冰 30 分鐘，光阻若未退冰至室溫其黏稠度較高會影響旋塗。使用異丙醇與無塵擦拭紙清潔旋塗機內部後，將基板放置於真空吸頭 O 型環中心並開啟真空幫浦，確定基板固定後即可開始旋塗作業。首先以 4000 rpm 高速旋轉 10 秒以去除基板表面殘留的粉塵微粒；接著於基板表面滴上適量 SurPass 3000 並以 3000 rpm / 30 秒進行旋塗，SurPass 3000 是一種接著增強劑(Adhesion Promoter)，於矽基材料表面可顯著提升光阻附著性。於基板中心滴上適量光阻並使用滴管前端將其均勻塗抹散開，接下來依序以 1000 rpm / 10 秒、4000 rpm / 30 秒進行兩段式旋塗，第一段低轉速旋塗可移除大量多餘光阻，第二段高轉速旋塗則可均勻分散並穩定光阻膜厚，為了盡量獲得最高圖案解析度，本製程使用 4000 rpm 使光阻達到其 1.2 μm 膜厚下限。光阻旋轉塗佈原理如下圖 4-5 所示。

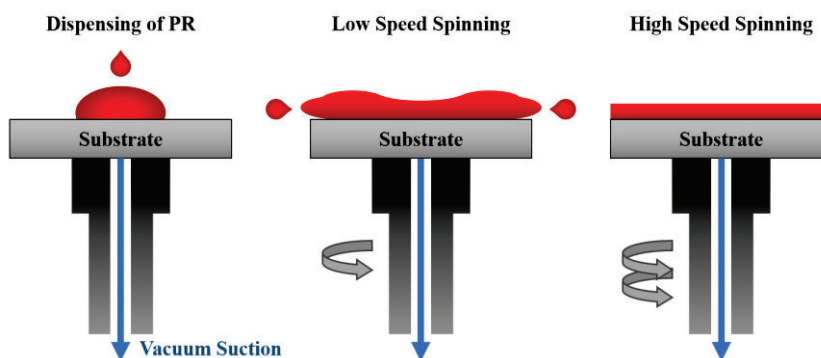


圖 4-5 光阻旋轉塗佈結構與原理示意圖



一、曝光前軟烘烤(Softbake)

為了使光阻維持液態並易於旋塗至基板表面，其成分中具有高比例的溶劑。因此完成光阻旋塗步驟後，必須將基板透過烤盤加熱使光阻內大部分的溶劑去除，在溶劑揮發的過程中，光阻內的水分逐漸減少並從液態轉變為固態，而光阻對於基板的附著力也會大幅提升，光阻厚度也會在軟烘烤後因溶劑被移除而適度減少，如圖 4-6 所示。軟烘烤步驟如下，光阻旋塗開始前就先開啟烤盤預熱並將溫度設定至 105 °C，基板完成旋塗後如烤盤溫度已達設定溫度，即可將基板置於烤盤上並計時 60 秒，完成烘烤後須待基板完全冷卻才可進行曝光製程。



圖 4-6 軟烘烤對光阻膜厚之影響示意圖

二、曝光(Exposure)

本實驗在曝光階段所使用的設備為「手動單面接觸式曝光機」，其原理是將光罩圖案與基板對準後，使光罩接觸並貼合光阻表面，再透過波長為 365 nm 之紫外光對未被光罩鉻層遮蔽之光阻區域進行曝光，接觸式曝光機的優勢在於其構造及原理簡易且可獲得不錯的曝光解析度，但基於與光阻的物理接觸，在製程中容易損傷光阻及光罩表面。本微影階段使用的是正光阻，其成分中的感光劑會在曝光時被分解並被切斷交聯(Cross-link)，使曝光區域可在後續被顯影劑溶解，因此在光罩設計上未被鉻薄膜覆蓋之區域即為後續須沉積的催化層圖案。

首先使用異丙醇與無塵擦拭紙確實清潔曝光機樣品載台與光罩，完成後再以氮氣槍將兩者吹乾確定表面乾燥。曝光前必須確認基板在軟烘烤後已冷卻至室溫，

否則光阻的高溫會影響曝光時的光源方向並降低圖案解析度。完成光罩安裝後，使用氮氣槍稍微吹拂光阻表面並將基板置於樣品載台上，將對位間隙設定為 $150\ \mu\text{m}$ 以防對位時光阻與光罩相互摩擦，接著透過數位顯微鏡影像將光罩圖案與基板進行手動對位，確定所需光罩圖案均位於基板面積內後進行接觸步驟，樣品載台會緩慢上升直到光阻觸碰到光罩，這裡選用接觸力道較低的軟接觸(Soft Contact)模式以避免光阻受損，接下來準備進行曝光步驟。本曝光機經照度計測試已知其每秒可釋放 $26\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之能量，而 KL5315 光阻的所需能量為 $40\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ ，因此曝光時間設定為 1.6 秒，曝光機操作流程如圖 4-7 所示。由於接觸式曝光容易汙染光罩及光阻表面，因此每完成一輪曝光製程後都必須重新清潔樣品載台與光罩。

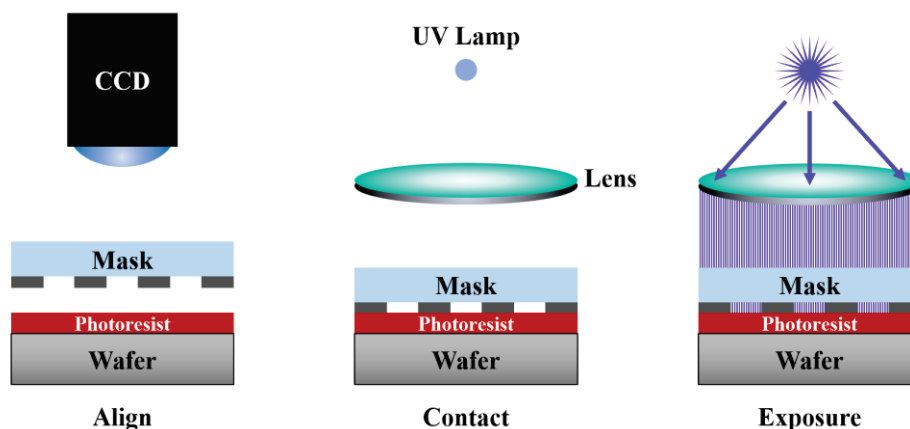


圖 4-7 接觸式曝光機操作流程示意圖

本論文所使用的 5 吋光罩圖案設計如圖 4-8 所示，一片光罩將包含四組設計圖並可分別可使用在催化層圖案化、導線圖案化、電極圖案化以及矽穿孔圖案化四種微影製程中。本實驗階段使用左上的催化層圖案陣列進行曝光。

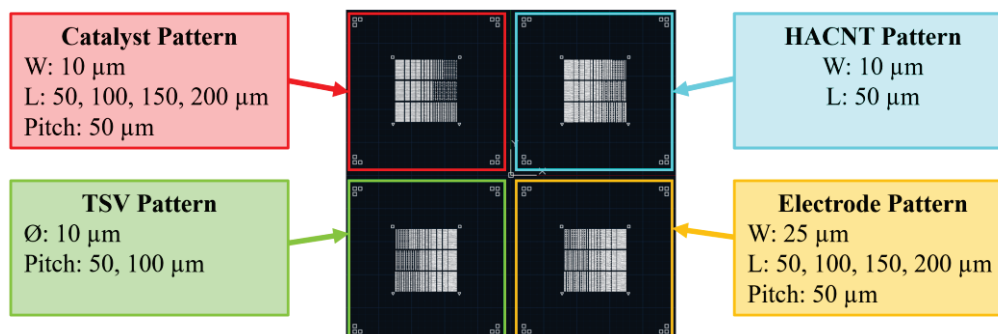


圖 4-8 接觸式曝光機操作流程示意圖



三、曝光後烘烤(Post-exposure Bake)

通常一般的正光阻在曝光後即完成了光化反應(Photoreaction)，曝光後烘烤步驟主要適用於負光阻，使其能夠交聯化(Cross-linking)；然而 KL5315 光阻屬於化學放大正光阻(Chemically Amplified Positive Resist)，此類光阻在曝光後僅被觸發光化反應，完整化學反應必須透過高溫加熱完成，而化學放大正光阻相較於普通正光阻具有更高的選擇性，因此其顯影速率也顯著較高。製程步驟如同軟烘烤，將曝光後的基板至於已提前預熱至 115°C 的烤盤上並計時 60 秒，而在進入下一步製程前同樣須待基板冷卻至室溫，曝光後烘烤流程如圖 4-9 所示。

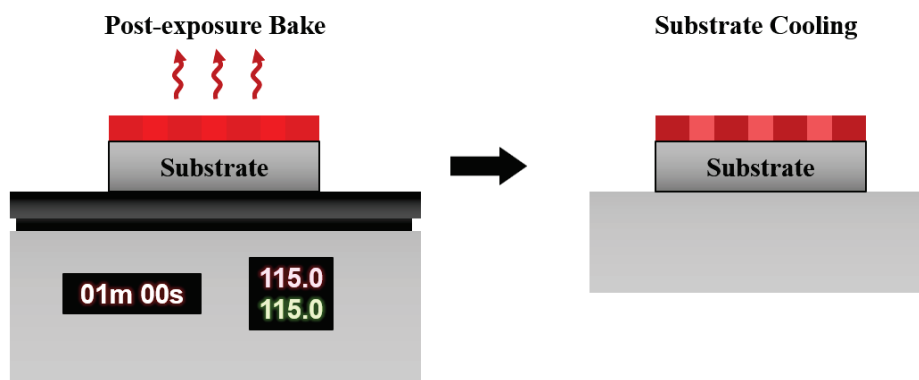


圖 4-9 曝光後烘烤流程示意圖

四、顯影(Development)

在微影製程的最後一步驟即為顯影，主要透過具強鹼的顯影劑將未曝光的負光阻區域或已曝光的正光阻區域溶解並達到光阻圖案化的效果。而顯影時間取決於被溶解的光阻面積，需溶解的光阻面積越大，顯影時間就越長；反之，溶解的面積越小，顯影時間就越短，也因此當在設計光罩圖案時，同一基板上的圖案面積不宜相差過大，不然可能導致大面積圖案未完成顯影但小面積圖案已經過顯的情況。顯影步驟通常在室溫下進行，但顯影劑溫度也會影響顯影速率，因此當環境溫度與測試顯影時的室溫 25°C 差異較大，必須適度調整顯影時間。

本論文於所有微影製程中均使用科毅科技股份有限公司所提供的典型四甲基氫氧化銨(Tetramethylammonium hydroxide, TMAH)作為光阻顯影劑。將兩個玻璃結晶皿以去離子水洗淨並用氮氣槍吹乾，其中一個注入 75 ml 的顯影劑，另一個則注

入五分滿之去離子水備用，接著以鑷子輔助將基板快速浸入顯影劑中並計時 30 秒，顯影期間應充分搖晃玻璃結晶皿使新鮮顯影劑能持續接觸到所有光阻面積，顯影結束時間剩約莫 5 秒時即將基板準備取出，計時一到迅速將基板取出並浸泡於去離子水中以去除殘留顯影劑，將基板以氮氣槍吹乾後使用光學顯微鏡檢查光阻圖案化情形，若圖案未顯影完整可重複以上步驟，但每次只加顯 10 秒直至圖案顯影完全，顯影完整的光阻圖案如圖 4-10 所示。每次顯影完均須清洗玻璃結晶皿並倒入新的顯影劑以免溶解的光阻物質汙染到下一個顯影之基板。

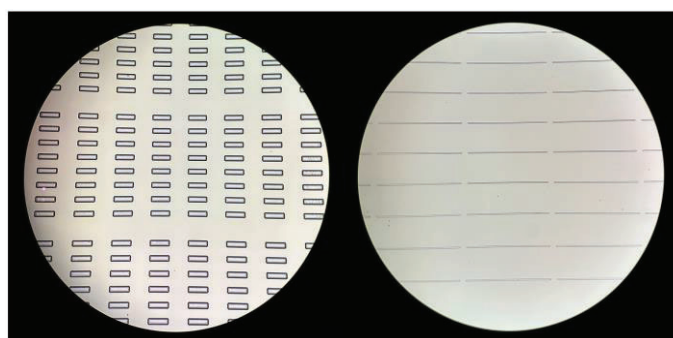


圖 4-10 光學顯微鏡下顯影完全的兩種光阻圖案

表 4-2 KL5315 光阻之微影製程參數總整理

光阻旋塗 (Spin Coating)	<ul style="list-style-type: none"> • 光阻廠商型號：KL5315 • 低轉速旋塗：1000 rpm / 10 s, 高轉速旋塗：4000 rpm / 30 s
曝光前軟烤(Softbake)	<ul style="list-style-type: none"> • 烘烤溫度：105°C • 烘烤時間：60 s
光阻曝光(Exposure)	<ul style="list-style-type: none"> • 接觸模式 / 對位間距：Soft Contact / 150μm • 曝光時間：1.6 s
曝光後烘烤(PEB)	<ul style="list-style-type: none"> • 烘烤溫度：115°C • 烘烤時間：60 s
顯影(Development)	<ul style="list-style-type: none"> • 顯影劑：TMAH • 顯影時間：30 s



4.2.3 催化層薄膜沉積

完成微影製程並製備光阻遮罩(Mask)後，接下來會透過物理氣相沉積法於基板表面分別鍍上生長垂直排列奈米碳管所需的催化層。如圖 4-11 所示，催化層分別由底部的氧化物緩衝層(Buffer Layer)以及頂部的金屬催化層(Catalytic Layer)所構成，本實驗使用 10 nm 的氧化鋁(Al_2O_3)作為緩衝層，以防止上層的金屬於高溫下擴散至矽基板，同時促使金屬催化層形成微粒並達成垂直排列生長；而金屬催化層則使用 0.5~2 nm 的鐵(Fe)，鐵作為催化劑可加速碳氫化合物分解成碳原子，並逐漸構成奈米碳管。由於生長奈米碳管要求高品質催化層，且其膜厚總和不超過 12 nm，本製程將使用可精準控制鍍率的低鍍率電子束蒸鍍系統進行沉積，透過高能量電子束加熱靶材使其汽化並沉積於基板表面。催化層薄膜沉積將主要分為三個階段進行，分別為設備清潔與設置、低鍍率電子束蒸鍍以及設備清潔與復歸。

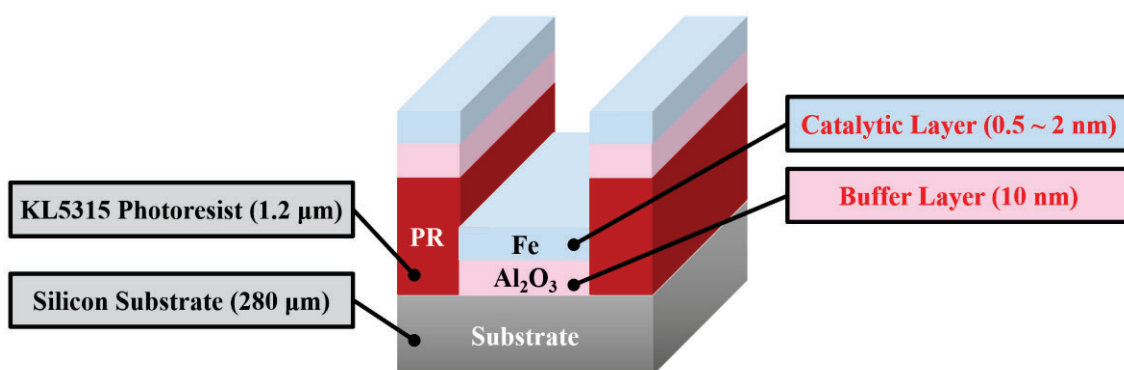


圖 4-11 矽基板上的催化層結構示意圖

一、設備清潔與設置

首先開啟冷水機，並依序開啟系統總開關以及冷凍幫浦，於控制面板上點選啟動「CP STANDBY」進行暖機，此時必須等待冷凍幫浦溫度降至 100 K 以下。暖機完成後即可破真空並開啟真空腔體，使用異丙醇與無塵紙擦拭清潔腔體側壁以防止微粒汙染基板；但由於進行多次蒸鍍製程後，沉積於側壁的材料超過一定厚度後可能會開始脫落，因此應定期將腔體側壁拆解並帶去進行噴砂處理以去除附著材

料。接著使用雙面碳膠帶或 PI 耐熱膠帶將至多 4 片 2 cm x 2 cm 基板固定於腔門中央的旋轉載台上，基板須盡量貼平於載台，些微的傾斜可能都會造成材料沉積於光阻側壁進而影響薄膜掀離。準備兩個石墨坩堝並且分別放入氧化鋁晶粒及鐵顆粒靶材，而坩堝內的靶材不應超過八分滿以防在蒸鍍過程中溢出並造成電子槍短路；為了維持薄膜品質，本製程會在一次抽真空後完成所有薄膜沉積，因此根據蒸鍍材料順序置入氧化鋁靶材坩堝及鐵靶材坩堝。在關閉腔門前應檢查若石英振盪偵測器的 Tooling 讀取值低於 95% 則必須更換新的石英振盪片 (Quartz Crystal Microbalance, QCM)，數值越低代表石英振盪片上所沉積的材料越厚且會影響膜厚偵測的精準度。關閉腔門並將腔體抽真空至 6×10^{-7} torr 後即可進入蒸鍍步驟，蒸鍍機腔內實際影像以及內部構造如圖 4-12 所示。

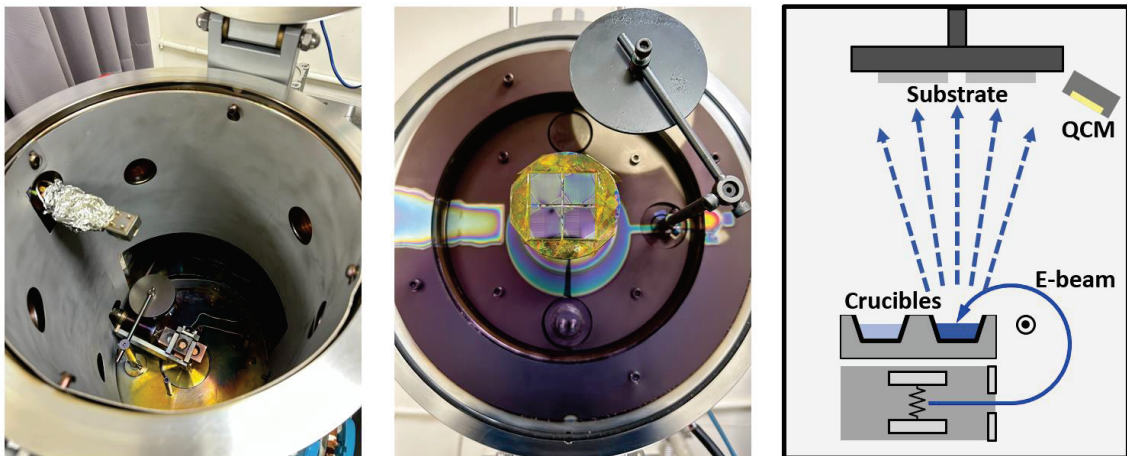


圖 4-12 蒸鍍機實際影像以及設備內部結構示意圖

二、低鍍率電子束蒸鍍

待腔體內達到目標高真空度後，開啟電子槍總電源並將載台的旋轉速率設定至 8 rpm，接下來緩慢轉動提升「Emission Current」並同時透過腔體窗口觀察靶材融化狀況，靶材上的光點即為電子束打擊位置，可透過載舟螺桿以及電子槍強度將靶材光點融化為至盡量維持在中央。首先要蒸鍍的材料為氧化鋁，緩慢增加電子槍功率直到偵測鍍率穩定維持在 $0.10 \sim 0.15 \text{ \AA/s}$ 後，計時 10 分鐘進行預鍍，此過程可移除靶材表面的汙染並進一步穩定鍍率。完成預鍍後，開啟上下擋板並同時將偵

測膜厚歸零，氧化鋁沉積過程中需將鍍率維持在 0.08~0.15 Å/s 範圍內，若鍍率太低或太高一樣可透過「Emission Current」進行調整。當累積膜厚達 10 nm 時迅速關閉上下擋板，並且緩慢降低電子槍功率直至歸零，待 10 分鐘使基板冷卻後，旋轉載舟螺桿使蒸鍍目標切換至鐵靶材坩堝，並重複上述步驟進行鐵薄膜沉積，鐵的起始鍍率為 0.04~0.05 Å/s，而沉積過程中的鍍率範圍應維持在 0.02~0.05 Å/s，當厚度達指定值關閉擋板並緩慢將電子槍功率歸零，材料的詳細參數如表 4-3 所示。

表 4-3 氧化鋁及鐵之詳細蒸鍍參數總整理

Physical Vapor Deposition- Electron Beam Evaporation		
Material	Aluminum Oxide (Al ₂ O ₃)	Iron (Fe)
Thickness(nm)	10	0.5~2
Density(g/cc)	3.97	7.86
Z-Ratio	0.336	0.349
Emission Current	17~27	7~12
Deposition Rate(Å/s)	0.08~0.15	0.02~0.05
Holder Speed(rpm)	8	8

三、設備復歸與清潔

剛蒸鍍完畢並關閉電子槍總電源後必須將基板靜置至少 10 分鐘，若過早破真空將基板取出，劇烈的溫度變化會使剛沉積的薄膜產生熱應力，並可能導致薄膜脫落或碎裂。破真空將已冷卻的基板與坩堝取出並重複前述的步驟清潔腔體內部，最後閉起腔門並將真空度粗抽至 2×10^{-4} torr，依序關閉冷凍幫浦、系統總電源以及冷水機完成蒸鍍設備復歸動作。催化層薄膜沉積的整體流程如圖 4-13 所示。



圖 4-13 蒸鍍機的操作流程示意圖



4.2.4 催化層圖案化

經過物理氣相沉積後，基板及光阻表面已覆蓋一層金屬與氧化物薄膜，為了完整圖案化生長垂直排列奈米碳管束所需的催化層，必須透過薄膜掀離(Lift-off)製程來移除基板上的光阻並只留下先前於微影製程中定義之圖案。光阻在半導體元件製程屬於暫時性材料，完成圖案化任務後可輕易的移除光阻結構，因此薄膜掀離製程顧名思義即為藉由溶劑將光阻溶解，而光阻被去除的同時原先沉積於光阻表面的薄膜也會一併脫落並最終達到圖案化薄膜的效果。本論文使用丙酮(Acetone)作為溶解光阻的溶劑，並且以超音波震洗設備為輔加快薄膜掀離的速率，薄膜掀離後再依序使用丙酮、異丙醇以及去離子水震洗清潔基板表面，詳細步驟如 4-14 所示。

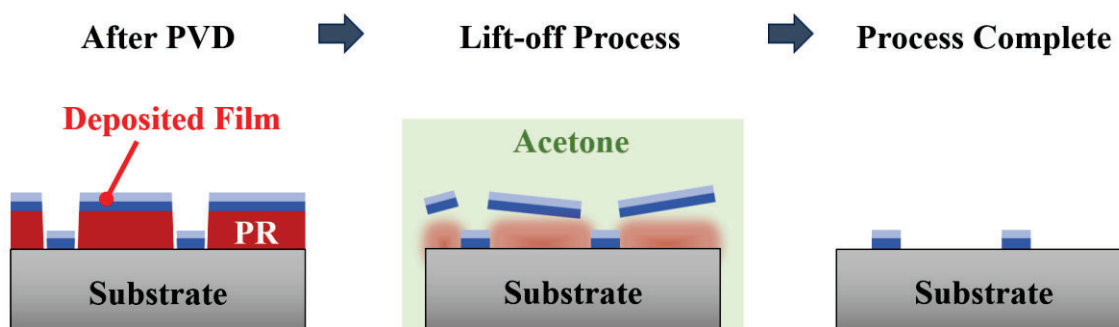


圖 4-14 薄膜掀離製程之原理示意圖

一、薄膜掀離

首先準備兩個已用去離子水沖洗乾淨的玻璃結晶皿，並分別注入各四分滿之丙酮以及五分滿之去離子水，接著將基板完全浸泡於丙酮並靜置一分鐘，此步驟目的在於初步溶解光阻使大部分覆蓋於光阻表面之薄膜能自然脫落，若直接以超音波震洗可能導致些微沉積於光阻側壁的薄膜拉扯到正常薄膜並破壞催化層圖案。靜置一分鐘後，將玻璃結晶皿置於超音波震洗設備水槽內，並以低功率(30~40%)進行震洗 2 分鐘來完成薄膜掀離。丙酮溶劑中在剛震洗完會充滿被溶解的光阻物質及薄膜碎片，這些污染微粒會嚴重影響奈米碳管的生長品質，因此薄膜掀離後再將



基板浸入先前準備的另一去離子水玻璃皿中震洗 2 分鐘，此過程能粗略清潔基板上的薄膜微粒。為了完整清除基板及催化層圖案上可能附著的光阻物質，接下來會再進行一次典型的基板清潔程序，依序使用丙酮、異丙醇以及去離子水並各進行 5 分鐘震洗基板，清潔完畢後再以氮氣槍吹乾基板表面。

二、薄膜圖案檢查

掀離製程後須進一步觀察薄膜圖案化品質來確保後續的垂直排列奈米碳管束能順利生長。由於催化層的薄膜總厚度最低僅有約 10 nm，其圖案完整線較難以肉眼或光學顯微鏡觀察，因此該步驟使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)進行基板表面觀測，實際催化層影像如下圖 4-15 所示。

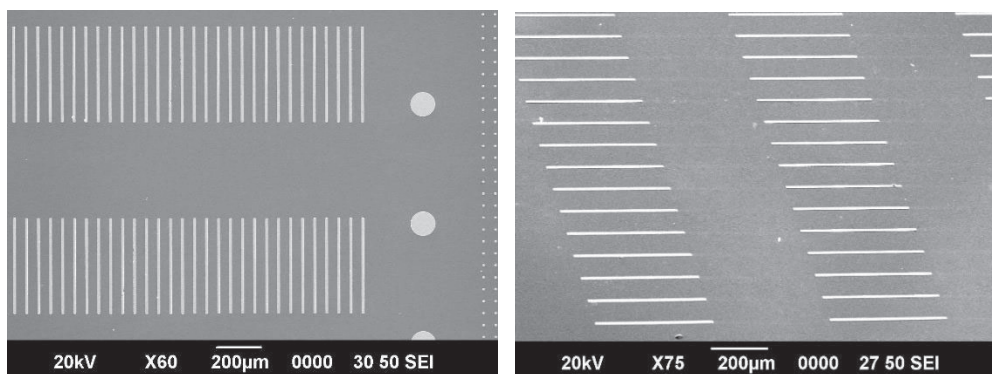


圖 4-15 圖案化催化層之實際電子顯微鏡影像

若在觀測上發現大量催化層圖案缺損，最可能是由微粒汙染或光阻輪廓所致。微粒汙染主要發生在微影製程及物理氣相沉積之間，催化層薄膜沉積於微粒上使其附著力大幅下降並在掀離製程時脫落；此外在微影製程中，如果正光阻曝光能量不足將形成斜坡側壁進而嚴重影響薄膜掀離，掀離失敗原因如圖 4-16 所示。

Surface Contamination ➡ Lift-off Failure ← Sidewall Deposition

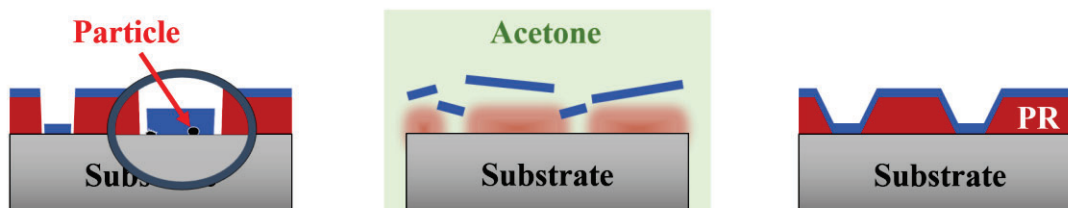


圖 4-16 造成薄膜掀離失敗的可能原因示意圖



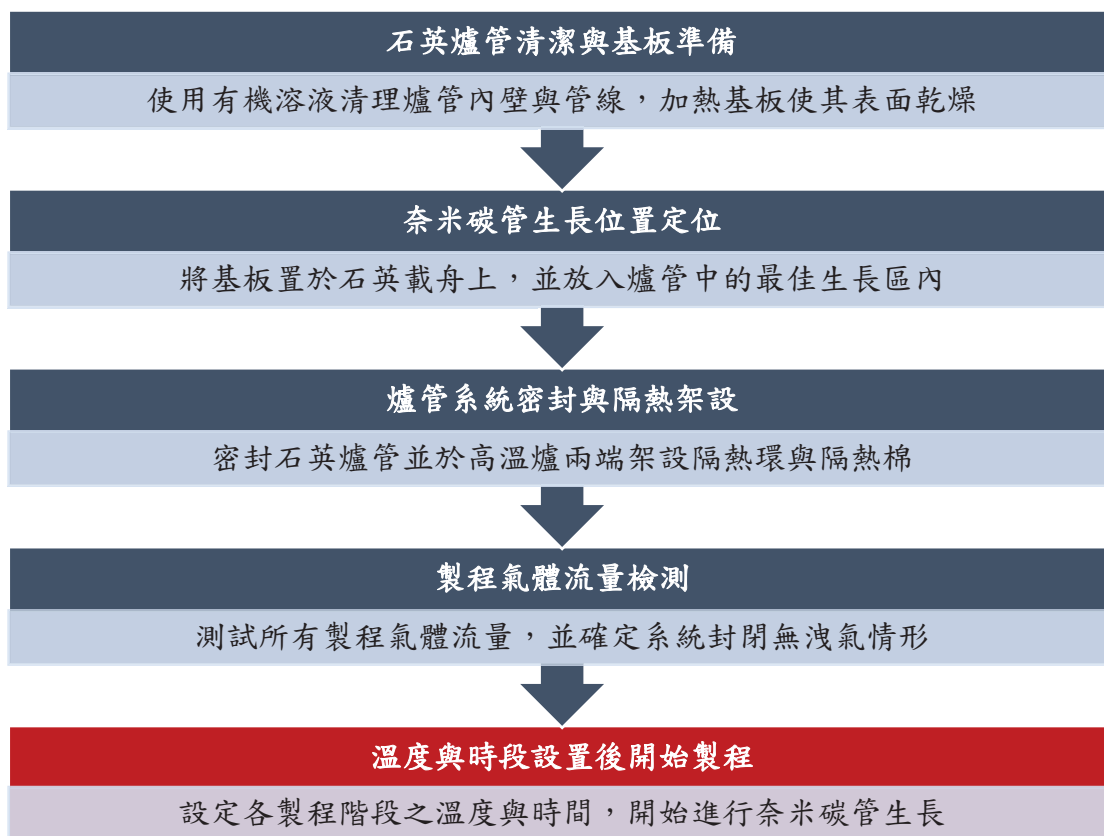
4.3 水平排列奈米碳管製程

實驗第二階將開始製備水平排列奈米碳管導線結構，先透過化學氣相沉積法於帶有圖案化催化層的基板上生長垂直排列奈米碳管束陣列，接著使用多種製程將垂直排列奈米碳管束展平化至水平排列奈米碳管束以利後續互聯結構製作。

4.3.1 垂直排列奈米碳管生長製程

本論文使用三區石英高溫爐管以基板輔助催化劑化學氣相沉積法(Substrate-supported Catalyst CVD, SCCVD)進行奈米碳管之生長，相較於浮動式催化劑化學氣相沉積法(Floating Catalyst CVD, FCCVD)，不須將溫度分成三區使浮動式催化劑至高溫區域才開始反應，且本實驗在三區等溫製程下只需在指定階段通入碳源氣體即可觸發奈米碳管的生長。在正式進行奈米碳管生長前，需完成一連串的前置準備與系統設置，詳細步驟與簡述如表 4-4 所示。

表 4-4 氧化鋁及鐵之詳細蒸鍍參數總整理





一、石英爐管清潔與基板準備

雖然每次生長完奈米碳管後，石英爐管都會進行燒管處理以移除附著於管壁上的碳基物質，但石英爐管表面會在燒管後產生大量紅色氧化物粉塵，因此每次進行製程前的第一步需使用丙酮配合無塵紙徹底擦拭清潔石英爐管內壁，以丙酮清潔後再使用異丙醇去除殘留有機物質，清潔完畢後將吹風機對準爐管開口並注入熱風至少 5 分鐘以確保殘留丙酮或異丙醇完全揮發。金屬催化層上如有殘留水氣將會嚴重影響奈米碳管生長，因此通常進行完薄膜掀離製程後，會先將基板安置於乾淨防潮櫃中使其自然乾燥至少 24 小時以上；倘若要在掀離製程後緊接著進行生長製程，必須將基板以 180°C 烤盤加熱 50 分鐘使表面水氣蒸發。

二、奈米碳管生長位置定位

爐管系統與基板準備完畢後，接下來將基板置於石英載舟並放入石英爐管中的「最佳生長區」範圍內。每套化學氣相沉積設備根據其爐管尺寸、長度、系統設計以及製程參數等要素，都具有獨特的最佳生長區，因此本論文也透過大量奈米碳管生長測得本系統的最佳生長區。如圖 4-17 所示，最佳生長區介於爐管中段與後段之間且範圍僅有 70 mm，待生長之基板必須位於此區域內以獲得最佳奈米碳管生長品質。最佳生長區為置主要取決於製程氣體與溫度，首先若將基板置於爐管前段，氣體未能有足夠時間被加熱，因此其反應速率會大幅下降；另外，氣流在爐管後段則偏向於湍流，無法穩定供給催化層定量碳源，而根據溫度校正用熱電耦量測，最佳生長區範圍內之溫度最接近於設定溫度。

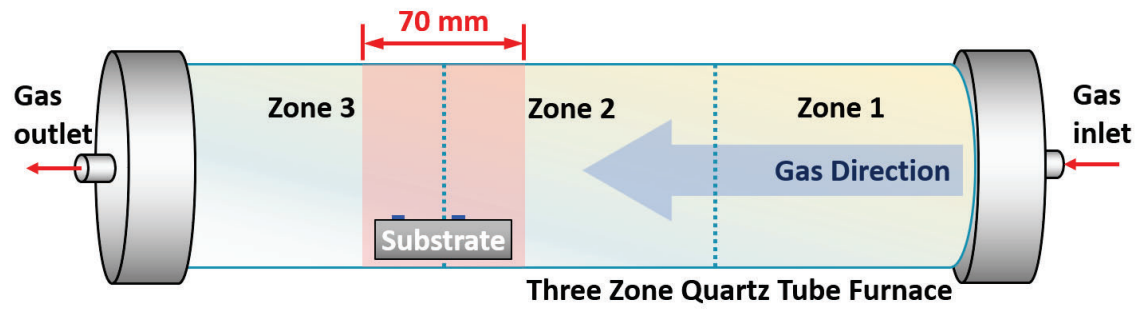


圖 4-17 本論文的奈米碳管最佳生長區位置示意圖



三、爐管系統密封與隔熱架設

確認基板位在正確區域後即可封閉爐管系統，先將兩個隔熱環套進石英爐管以填補爐管外徑與高溫爐加熱區內徑之間隙，如圖 4-18 所示。將兩組鐵套環與耐熱 O 型環以異丙醇清潔擦拭後套於石英爐管開口兩端，接著將金屬水套靠攏石英爐管並將最外層鐵套環拴緊以完全密封爐管系統。本論使用常壓化學氣相沉積法 (Atmospheric Pressure CVD, APCVD) 進行奈米碳管生長，只通入製程所需氣體以排出爐管內殘存空氣，而系統的密封狀況會在下一步測試氣體時確認。

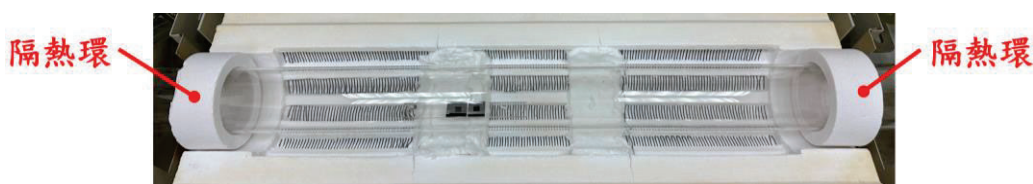


圖 4-18 三區石英爐管系統內部架設影像

四、製程氣體流量檢測

爐管架設完畢後，於流量控制面板設定各製程氣體的流量，分別為 1000 sccm 之氬氣(Ar)、500 sccm 之氫氣(H₂)以及 25 sccm 之乙炔(C₂H₂)，通入各製程氣體時透過爐管系統排氣端的燒杯瓶來判斷氣流穩定性與系統密封狀態，如圖 4-19 所示。若氣泡頻率不規律或甚至無氣泡產生，代表石英爐管未完全封閉，需進一步檢查鐵環與水套是否拴緊、石英爐管邊緣有無裂痕或缺損。如所有氣體流量正常且無洩氣情形，維持 1000 sccm 之氬氣以持續沖淨管內的殘留空氣，並可進行參數設置。

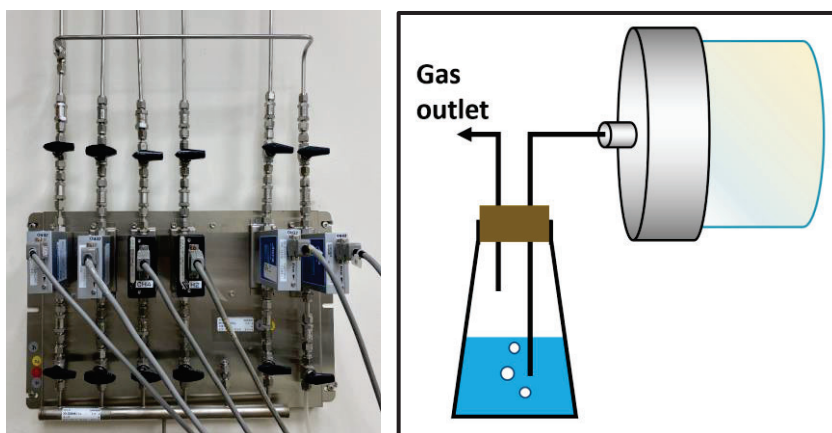


圖 4-19 爐管系統的流量控制器影像以及判斷流量的排氣系統示意圖

確認所有前置作業均完成後，即可正式進行奈米碳管生長製程。本論文的垂直排列奈米碳管生長總共分為五個階段，依序分別為預處理階段、升溫階段、退火階段、生長階段、降溫階段以及最後的燒管清潔，如圖 4-20 所示。透過高爐管控制面板設定各階段的持續時間及目標溫度，完成設置後即可啟動程序並開始生長製程，而爐管系統僅能自動調控溫度，各階段所需通入或關閉的製程氣體則必須由實驗人員根據計時器手動操控。接下來將詳述各階段的詳細製程參數以及目的。

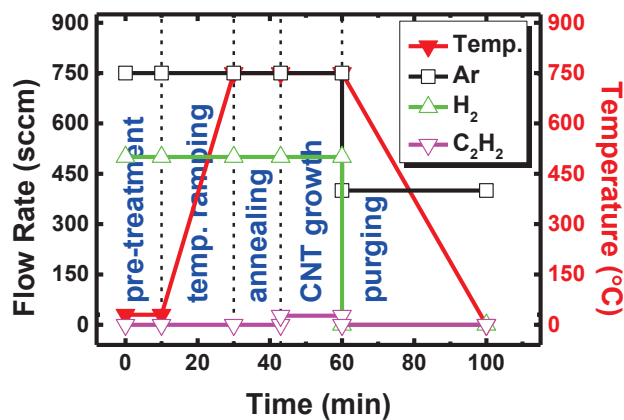


圖 4-20 奈米碳管生長製程之各階段總參數示意圖

一、預處理階段(Pre-treatment)

爐管架設後所進入的第一個階段即為預處理，將原本通入的 1000 sccm 之氬氣調降至 750 sccm，並且同時開始通入 500 sccm 之氫氣，預處理階段需在室溫下持續 5 分鐘，計時一到隨即啟動高溫爐系統的升溫程序並進入升溫階段。預處理的主要目的為對爐管系統做最後的清潔，以氫氣輔助沖去並移除殘留在爐管內壁或管線內的空氣、有機物質微粒；除此之外，氫氣可以幫助活化基板上的金屬催化層，增加催化層在後續的持溫階段中與碳氫化合物的反應速率。

二、升溫階段(Temperature Ramping)

啟動爐管溫控系统後，高溫爐將根據設定的溫度與時間等速升溫，本論文所設定的參數為在 20 分鐘內從 25°C 室溫升至 750°C，系統升溫速率約為 36°C / min，通入氣體的部分則維持 750 sccm 之氬氣以及 500 sccm 之氫氣。



三、退火階段(Annealing)

製程溫度升至 750°C 後即進入退火階段，因溫控系統訊號延遲關係，溫度剛升至目標溫度後會超出設定值約 5°C 左右屬於正常現象，在 3 分鐘內溫度便會逐漸穩定。維持 750°C 高溫以及 750 sccm 之氫氣、500 sccm 之氮氣，並且對催化層進行退火 13 分鐘。雖然退火階段單純並僅維持溫度與氣體參數，但其對於垂直排列奈米碳管的生長卻至關重要，在此階段金屬催化層得以形成奈米微粒並觸發奈米碳管的垂直排列生長，而相關生長原理與製程參數之關聯也是本論文將分析的重點之一，此部分將在後續第五章的「結果與討論」中做進一步的探討。

四、生長階段(CNT Growth)

完成 13 分鐘的退火階段後，維持 750 sccm 之氫氣及 500 sccm 之氮氣，並且額外通入 25 sccm 之乙炔以開始生長製程，在通入乙炔的瞬間即可觸發奈米碳管生長，碳氫化合物在高溫下會被金屬催化層分解擴散成碳原子，並逐漸累積構成奈米碳管結構，而在奈米碳管生長的同時，也有一定比例的無定形碳產生並逐漸覆蓋催化層表面，於高溫中通入氮氣的主要原因也就是蝕刻並清除掉這些無定形碳，以盡量延長催化層壽命。生長階段的持續時間根據所需奈米碳管長度而定，通常奈米碳管的生長速率隨著其生長時間逐漸遞減，本論文所使用的最佳化參數能達到最多 20 分鐘的垂直排列奈米碳管生長階段時長。

五、降溫階段(Cooling)

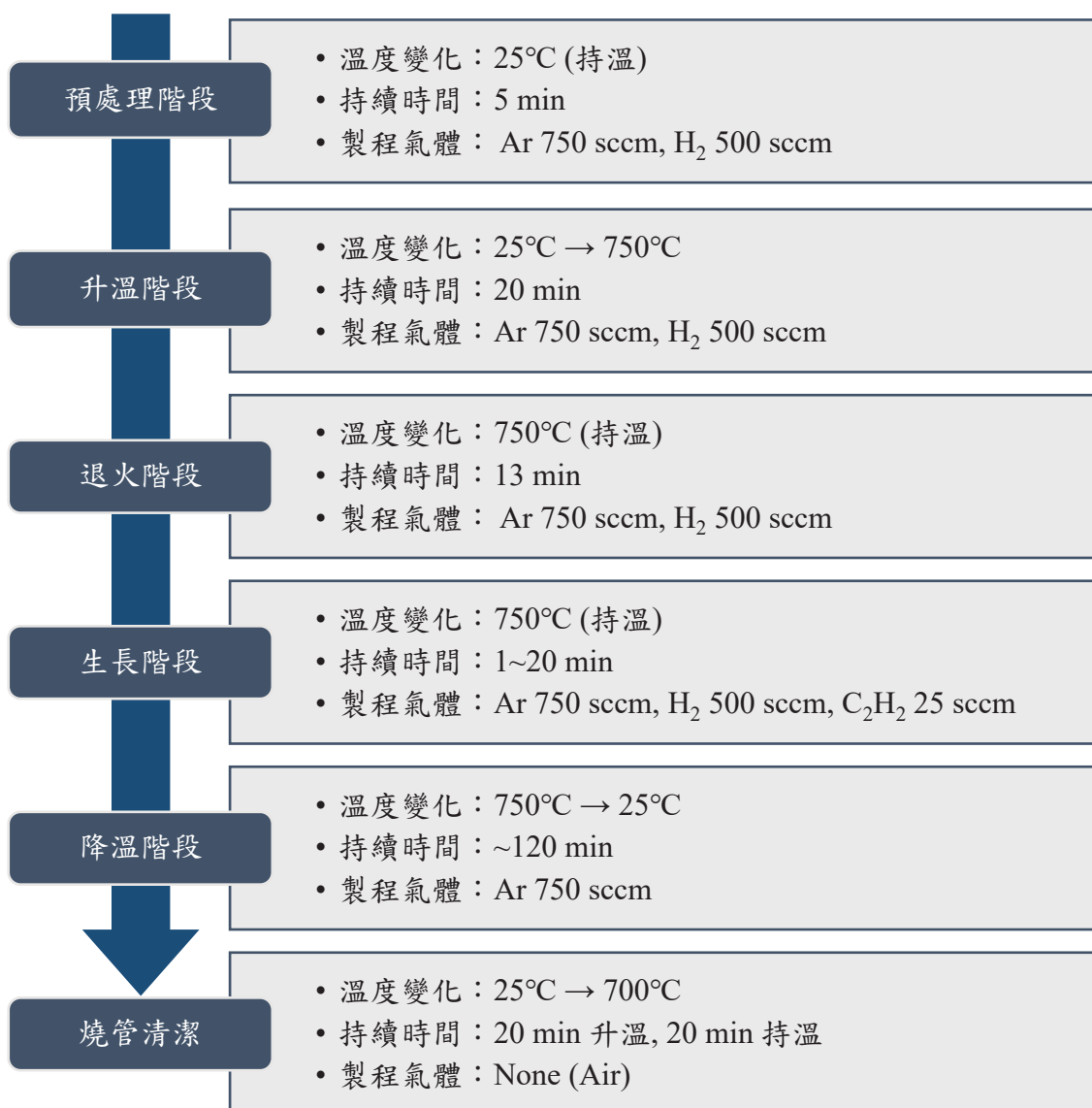
奈米碳管生長階段結束後立刻停止通入乙炔及氮氣，但維持 750 sccm 之氫氣，此時高溫爐管的溫控系統也會隨即停止加熱並關閉，這時還不可直接將高溫爐上蓋開啟，一方面爐管內部還處於極度高溫，且若溫度發生劇烈變化可能損壞內部熱電耦。使爐管內部自然冷卻，而當爐管中段溫度低於 500°C 時即可將高溫爐上蓋半開以加速降溫，同時可將氫氣流量降低至 600 sccm；當中段溫度低於 200°C 時即可將上蓋全開，等待內部溫度降至 80°C 以下後，可停止通入氫氣並同時關閉所有管線閥門，小心解風爐管水套及鐵環後即可將載有基板的石英載舟取出。



六、燒管清潔

待基板取出且爐管系統降至室溫後，必須進行清潔步驟以確保每次的奈米生長不會被任何有機汙染物質影響。使用丙酮、異丙醇並配合無塵紙擦拭清潔爐管內壁、水套、鐵環與氣體管線等，將石英爐管表面的無定形碳微粒盡量清除；其中的耐熱 O 型環主要材質為聚合物，因此僅能以異丙醇做清潔而不可接觸到丙酮。為了完全移除石英爐管內壁附著的碳基物質，在清潔的最後需進行燒管作業，使爐管暴露於空氣中，在 20 分鐘內將爐管升溫至 700°C 並持溫 20 分鐘以完成燒管流程。垂直排列奈米碳管生長的詳細製程參數與步驟如下表 4-5 所示。

表 4-5 奈米碳管生長製程於各階段之參數總整理





4.3.2 垂直排列奈米碳管展平化製程

將具有金屬催化層圖案的基板經過化學氣相沉積製程後即可生長出大量垂直排列奈米碳管束陣列，而下一步則要進入本實驗中之關鍵製程，透過特殊的展平化製程來將所有垂直排列奈米碳管束(VA-CNT Bundles)平坦化至水平排列奈米碳管束(HA-CNT Bundles)，如圖 4-21。本論文主要使用四種方式進行奈米碳管束展平化，分別為液體輔助展平法(Liquid-assisted Planarization)、機械展平法(Mechanical Planarization)、機械液體輔助展平法((Liquid-assisted Mechanical Planarization)以及改良化液體輔助展平法(Improved Liquid-assisted Planarization)，事實上所有展平法的原理相當單純且均可在室溫下進行，接下來將詳述各展平法的機制與製程參數。



圖 4-21 奈米碳管束展平化示意圖

一、液體輔助展平法(Liquid-assisted Planarization)

本論文所使用的第一種平坦化方式為液體輔助展平法，這也是被絕大多數國際研究團隊所採用的製程方式，整個流程只需使用異丙醇(Isopropyl Alcohol, IPA)，並且在室溫下即可展平化並製備水平排列奈米碳管束，如圖 4-22 所示。

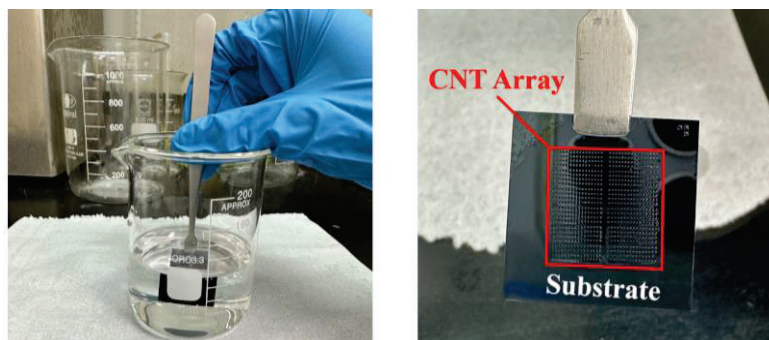


圖 4-22 液體輔助展平製程與浸濕後的基板表面實際影像

液體輔助展平法的步驟為將已生長垂直排列奈米碳管束陣列之基板垂直於地面，使奈米碳管展平方向朝下並緩慢地將基板浸泡於異丙醇溶液中，計時 2 分鐘待奈米碳管完全浸濕後，緩慢將基板取出並置於室溫下自然晾乾，異丙醇揮發的期間，液體表面張力及凡德瓦力會將奈米碳管拉緊並貼合於試片表面，同時達到展平化及致密化的效果，本製程也可使用其它易揮發且不會破壞奈米碳管結構的液體進行展平化，例如丙酮(Acetone, ACE)。詳細展平化步驟如圖 4-23。

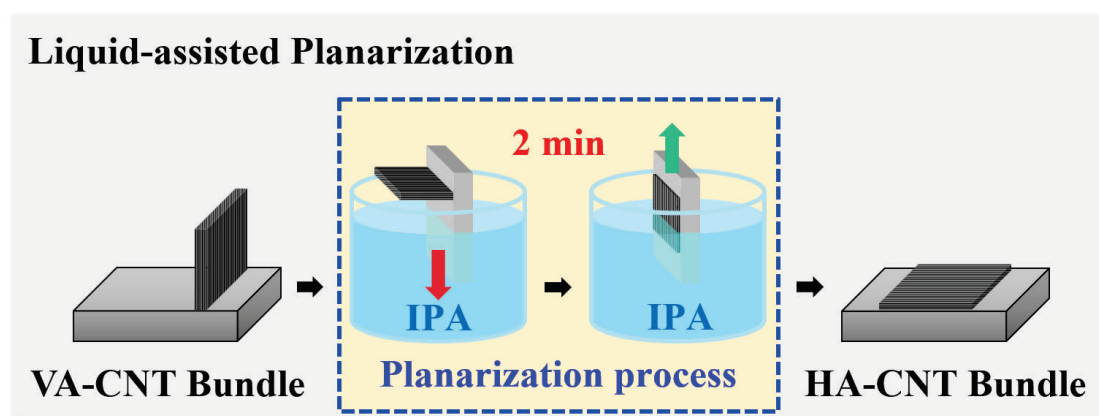


圖 4-23 奈米碳管束之液體輔助展平法流程示意圖

二、機械展平法(Mechanical Planarization)

第二種展平法則透過物理滾壓的方式將垂直排列奈米碳管束壓平，製程的架構如圖 4-24 所示，將基板置於兩片載玻片之間並以兩根直徑為 0.8 mm 之不鏽鋼針支撐上層載玻片，再藉由對上層載玻片施加下壓力使不鏽鋼針向前滾動，而當不鏽鋼針的表面觸碰到奈米碳管束根部後逐向上漸捲起並將其壓平至基板表面。

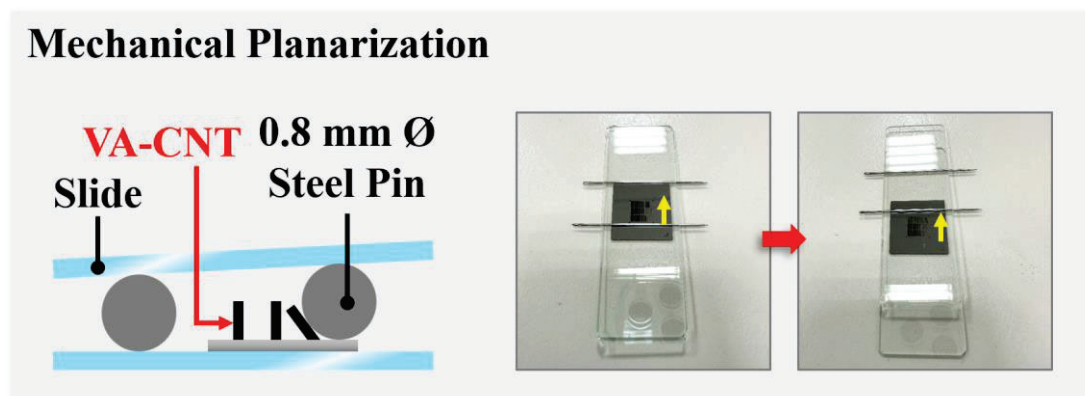


圖 4-24 奈米碳管束之機械展平法流程示意圖

三、機械液體輔助展平法(Liquid-assisted Mechanical Planarization)

延續前述的機械展平法，本論文為了優化整體製程而架設簡易的奈米碳管展平化裝置，將載玻片改為不鏽鋼條並且可透過旋轉桿精準調整下壓力與鐵銷移動距離；除此之外，本製程在機械展平化奈米碳管後額外添加了液體緻密化步驟，將水平排列奈米碳管束進一步經過液體輔助展平法之流程，將基板浸泡於異丙醇中來緻密化已展平的奈米碳管束，整體架構與流程如圖 4-25 所示。

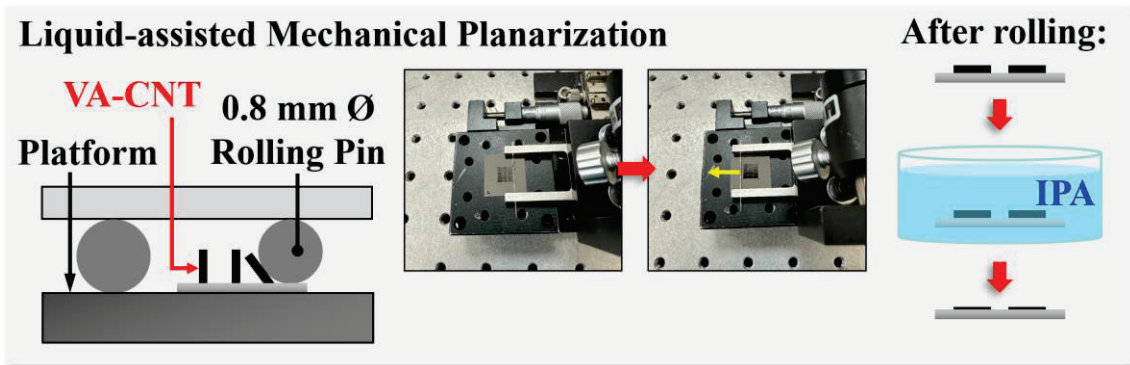


圖 4-25 奈米碳管束之機械液體輔助展平法流程示意圖

四、改良化液體輔助展平法(Improved Liquid-assisted Planarization)

最後一種方式為改良版的液體輔助展平法，也是四種展平法中具有最高良率與平坦化品質之製程。整體上幾乎與一般的液體輔助展平法無異，但將基板垂直於地面並緩慢從異丙醇溶液中取出時，用氮氣槍以 30° 夾角朝向剛從液面露出的奈米碳管束吹拂，此時奈米碳管束會瞬間傾倒並貼向基板，而異丙醇快速揮發的同時也會使水平排列奈米碳管束迅速緻密化，此製程的詳細機制如圖 4-26 所示。

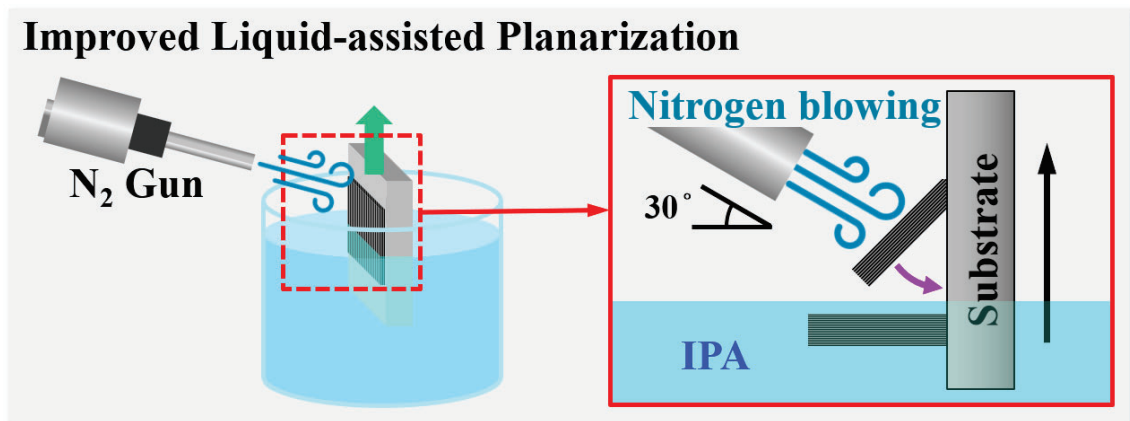


圖 4-26 奈米碳管束之改良化液體輔助展平法流程示意圖



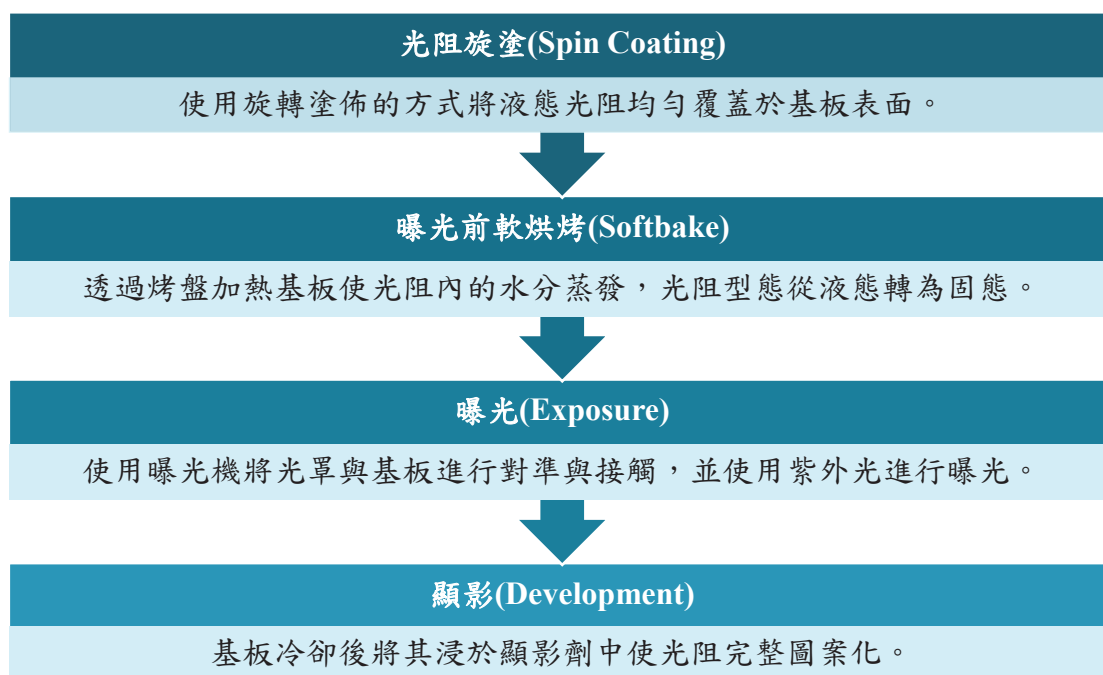
4.4 水平排列奈米碳管導線結構製程

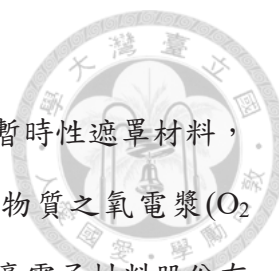
完成展平化製程並成功製備水平排列奈米碳管束陣列後，本論文的第三階段將透過微影製程以及乾蝕刻製程來圖案化水平排列奈米碳管導線互聯結構。再次於基板表面圖案化光阻遮罩，並且透過感應耦合電漿蝕刻修飾水平排列奈米碳管的輪廓，最終取得所需的互聯導線圖案，以下為兩項製程之詳細步驟與參數。

4.4.1 微影製程(導線結構圖案定義)

第二次的微影製程目的為於水平排列奈米碳管表面圖案化後續乾蝕刻所需的光阻遮罩，而由於本次使用的 K-PRO 7 正光阻不屬於化學放大光阻，因此整體微影製程將僅包含光阻旋塗、曝光前軟烘烤、曝光以及顯影四項步驟。本階段的光阻圖案根據水平排列奈米碳管束的類型將主要分為兩種，第一種用於大面積的水平排列奈米碳管束表面，圖案化所需導線並裸露出絕大面積之奈米碳管束；第二種則是用於水平排列奈米碳管束的重疊位置，光阻將覆蓋已經是導線圖案的水平排列奈米碳管束並露出需移除的重疊位置。本次的製程步驟如下表 4-6 所示。

表 4-6 微影製程(導線結構圖案定義)步驟示意圖





一、光阻選擇與光罩設計

本階段微影製程所圖案化的光阻將做為後續乾蝕刻製程的暫時性遮罩材料，此外，為了成功蝕刻碳基材料，製程中將產生適合蝕刻有機物質之氧電漿(O₂ Plasma)，而光阻材料本身也屬於有機化合物，因此本次選擇勁豪電子材料股份有限公司所提供的 K-PRO 7 正光阻，該光阻型號廣泛應用於封裝領域並具有高厚度、高選擇性及高解析度等特色，相當符合此次製程需求。光罩圖案將主要分為兩大類型並用於修飾或圖案化奈米碳管導線輪廓，第一種為導線結構，在已展平化之大面積水平排列奈米碳管束表面圖案化；第二種則是稍微縮小之電極輪廓，這種圖案將用於蝕刻掉導線重疊的部分以利後續的電極製備，兩種圖案設計如圖 4-27 所示。

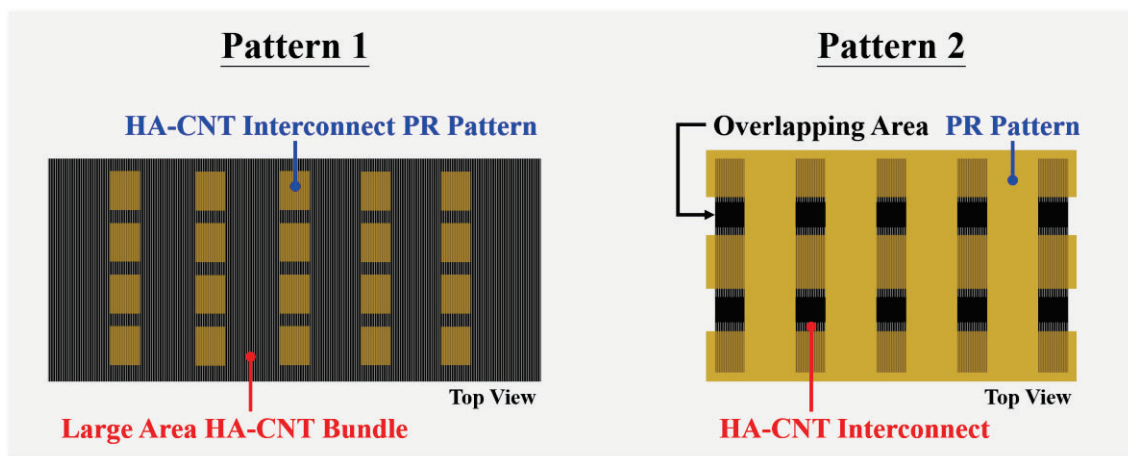


圖 4-27 第二次微影製程之兩種光阻圖案示意圖

二、微影製程

K-PRO 7 正光阻圖案化過程除了不須經過曝光後烘烤步驟，其餘步驟均與先前的 KL5315 光阻一致，詳細製程細節可參考第四章的「4.2.2 微影製程(催化層圖案定義)」，以下將簡述製程與相關參數。首先以 4000 rpm / 20 秒高速旋轉基板去除表面可能殘留的塵屑，接著將退冰完成的 K-PRO 7 光阻依序以 1000 rpm / 10 秒及 4000 rpm / 30 秒於基板表面進行兩段式旋塗，此轉速設定可獲得約 4 μm 之 K-PRO 7 厚度，旋塗後將基板置於 115°C 烤盤進行曝光前軟烘烤 3 分鐘，待基板冷卻後使用接觸式曝光機對光阻以 150 μm 對位間距校正光罩圖案並且曝光 3.3 秒，將

未被光罩圖案遮蔽的區域切斷交聯，進行曝光後使基板依序浸泡於 TMAH 中 120 秒、去離子水中 60 秒以完成顯影與清潔步驟。如圖 4-28 所示，製程最後須透過光學顯微鏡檢查光阻圖案化情形與完整度，如光阻有出現未顯影足夠的輪廓特徵，基板應再次進行顯影步驟，每次增加 10 秒之顯影時間直至光阻圖案符合需求；倘若光阻圖案未正確對齊奈米碳管束或有過顯脫落的現象，需將基板上的光阻去除並重新進行微影製程，清洗時不可使用超音波震洗設備以免奈米碳管也遭一併清除，將基板依序浸泡於丙酮、異丙醇及去離子水並各靜置 15 分鐘即可。

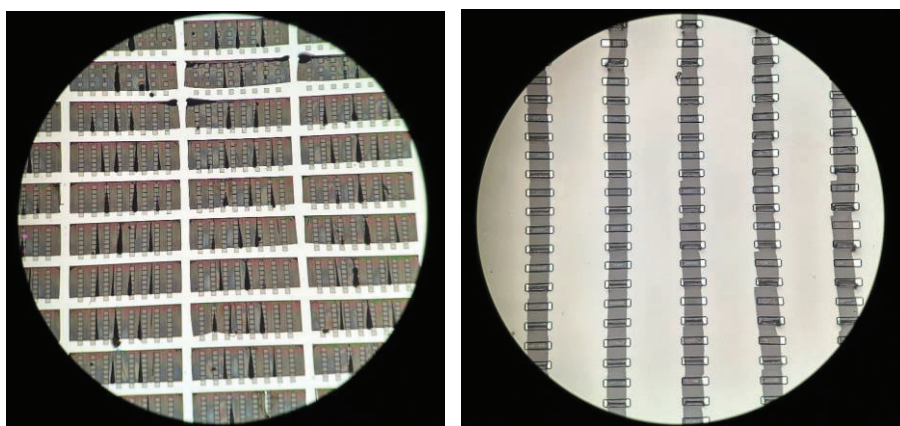


圖 4-28 光學顯微鏡下的兩種光阻遮罩圖案

表 4-7 K-PRO 7 光阻之微影製程參數總整理

光阻旋塗 (Spin Coating)
<ul style="list-style-type: none"> • 光阻廠商型號：K-PRO 7 • 低轉速旋塗：1000 rpm / 10 s, 高轉速旋塗：4000 rpm / 30 s
曝光前軟烤 (Softbake)
<ul style="list-style-type: none"> • 烘烤溫度：115°C • 烘烤時間：180 s
光阻曝光 (Exposure)
<ul style="list-style-type: none"> • 接觸模式 / 對位間距：Soft Contact / 150μm • 曝光時間：3.3 s
顯影 (Development)
<ul style="list-style-type: none"> • 顯影劑：TMAH • 顯影時間：120 s



4.4.2 導線結構乾蝕刻製程

完成製備光阻遮罩後即進入蝕刻製程，由於乾蝕刻具有非等向性的蝕刻特徵，因此本階段會透過感應耦合電漿蝕刻技術將未被光阻遮蔽的水平排列奈米碳管束區域以離子轟擊的方式去除。本實驗使用「奈米機電系統研究中心」的感應耦合電漿蝕刻系統完成，而整體製程將主要分為三個階段，依序為樣品前置準備、乾蝕刻製程以及設備清潔與復歸，以下會詳述製程步驟與使用參數。

一、樣品前置準備

為了防止離子轟擊所產生的高溫使光阻在製程中融化，因此需在基板背面均勻塗抹擴散油以增加散熱性，接著將基板集中並置於一厚度為 $525\ \mu\text{m}$ 之 8 吋檔控晶圓(Dummy Wafer)中央，並使用耐熱膠帶固定基板邊緣，實際配置如圖 4-29 所示。完成架設後將檔控晶圓置入載台並封閉腔體，開始將腔內真空度抽至 75 mTorr，在乾蝕刻製程中，真空度並不是越低越好，真空度過低將導致電漿難以形成；而真空度太高則會使蝕刻方向由非等向性轉為等向性，並失去乾蝕刻之優勢。

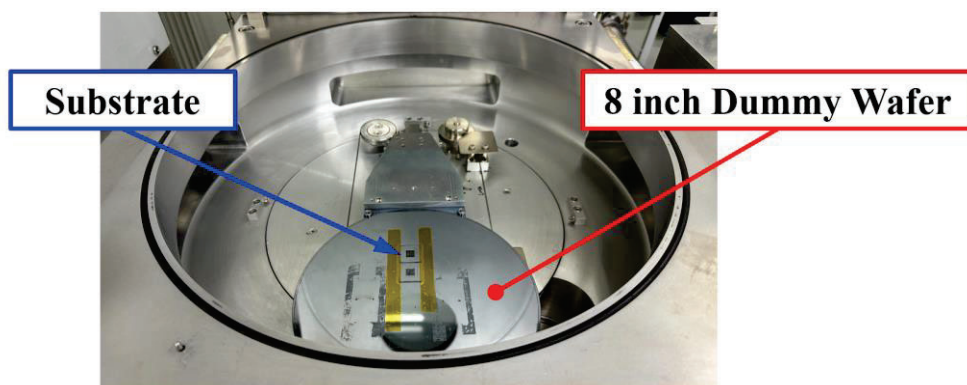


圖 4-29 貼附基板的檔控晶圓於設備載台上之實際影像

二、乾蝕刻製程

抽至目標真空度後即可開始設置製程參數，通入的製程氣體僅有 10 sccm 之氧氣(O_2)，而 RF Power 則設定至 80 W。蝕刻持續時間根據水平排列奈米碳管束平均厚度而定，若以原本寬度為 $10\ \mu\text{m}$ 的垂直排列奈米碳管束為例，展平化後的水平

排列奈米碳管束後度約為 $0.7\sim 1.2\ \mu\text{m}$ ，此時製程時間會設定為 5 分鐘。參數設置完畢後按下開始鍵即啟動蝕刻製程，此時可透過觀察窗口檢視腔體內情況，若有發出顏色光芒代表電漿成功形成，如圖 4-30，而電漿顏色根據氣體與蝕刻材料而異。

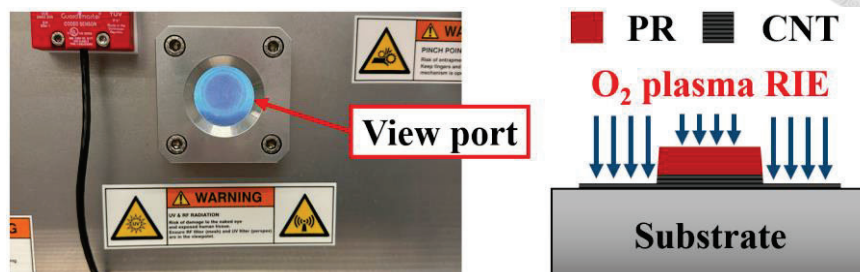


圖 4-30 蝕刻時電漿發出的光芒之實際影像與基板結構示意圖

三、設備清潔與復歸

完成乾蝕刻步驟後，破真空並將檔控晶圓連同基板取出，接下來先進行腔體內部清潔，將真空度抽至 80 mTorr 並通入 50 sccm 之氧氣，以 80 W 之 RF Power 進行氧電漿清潔 10 分鐘，完成後保持真空度留給下一位使用者。蝕刻完成的基板需依序浸泡於丙酮、異丙醇及去離子水中以去除光阻與殘留擴散油，本製程階段最終於基板上應僅留下圖案化完畢的水平排列奈米碳管導線結構，若有殘留奈米碳管結構必須在去除光阻前再次使用乾蝕刻技術移除，如圖 4-31 所示。

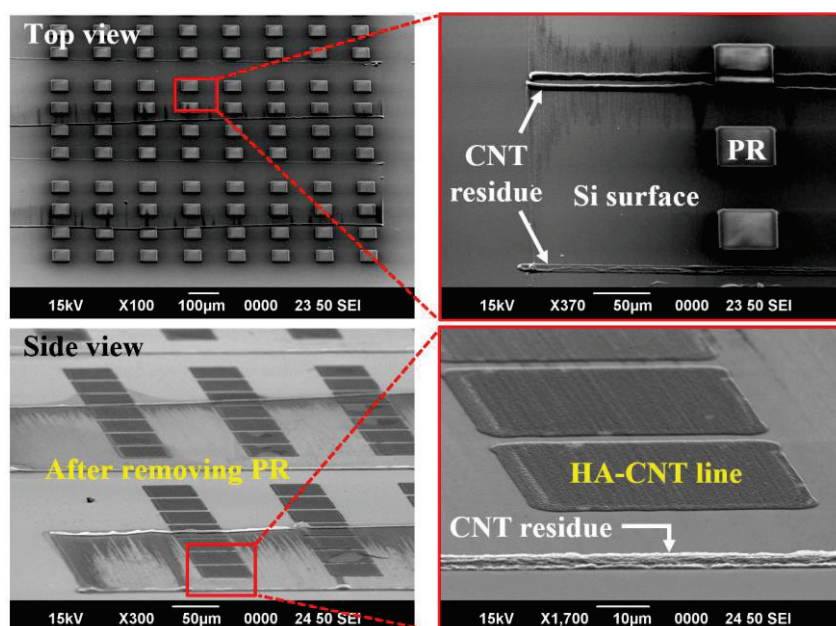


圖 4-31 蝕刻後殘留的奈米碳管結構之電子顯微鏡影像



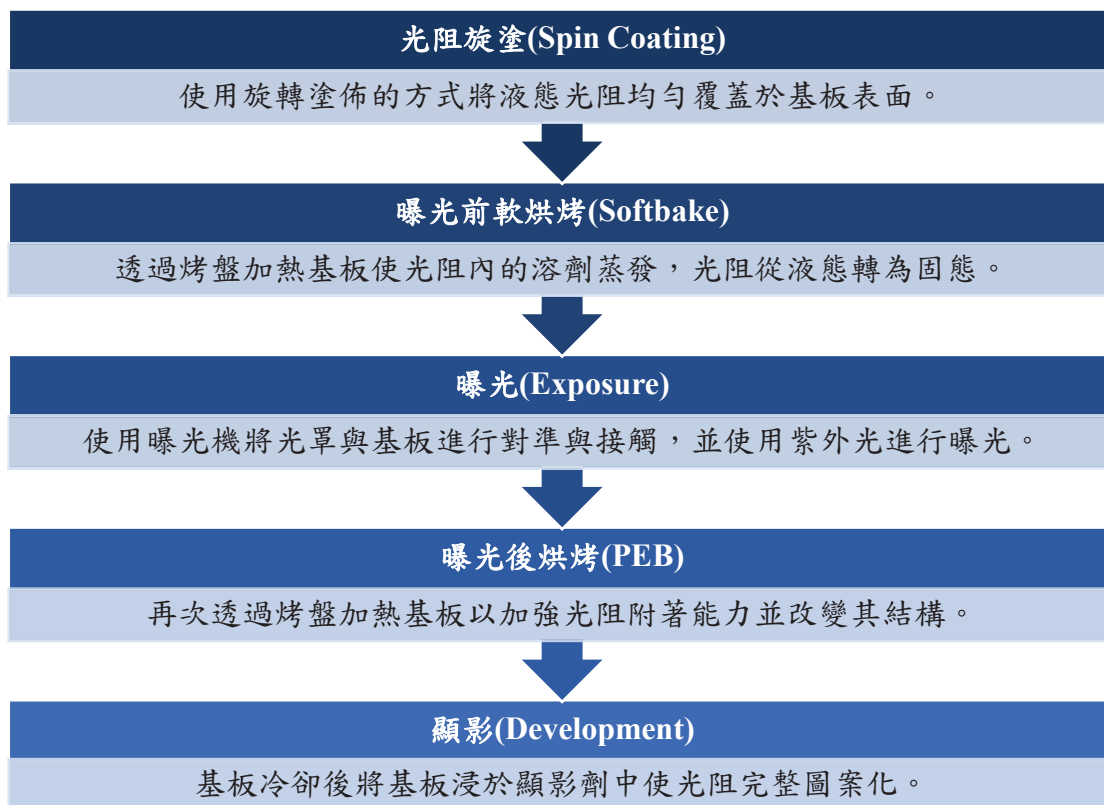
4.5 互聯金屬電極結構製程

本實驗的最後階段為互聯金屬電極結構的製備，再次透過微影製程、物理氣相沉積製程以及薄膜掀離製程於水平排列奈米碳管互聯導線結構上圖案化金屬電極以利後續的電性量測進行。以下簡述整體流程，於已被蝕刻修飾的水平排列奈米碳管束上圖案化掀離用負光阻，並使用電子束蒸鍍系統於基板表面沉積電極材料，最後利用薄膜掀離製程移除光阻並完成圖案化互聯結構的金屬電極。

4.5.1 微影製程(電極結構圖案定義)

第三次微影製程主要在水平排列奈米碳管導線結構上圖案化最後薄膜掀離製程所需的光阻遮罩，雖然應用上如同首次微影製程的催化層圖案化，但由於本次所需掀離的金屬薄膜厚度約 $1.0\ \mu\text{m}$ ，因此會選擇掀離專用的 APOL-LO 3207 負光阻，該光阻類似於先前的 KL5315 正光阻，必須經過五道微影製程步驟，如表 4-8。

表 4-8 微影製程(電極結構圖案定義)步驟示意圖





一、光阻選擇與電極圖案

本階段所圖案化的光阻將用於掀離較厚之金屬薄膜(0.8~1.0 μm)，而在生長奈米碳管後的所有製程均不可使用超音波震洗設備，又更進一步地提升薄膜掀離之難度，因此本製程將選用勁豪電子材料股份有限公司所提供的 APOL-LO 3207 掀離(Lift-off)專用負光阻。該光阻型號在室溫下具有較高的黏稠度使其在旋塗後可達到最高 10 μm 的膜厚，而雖然負光阻與膜厚較高的光阻通常具有差的曝光解析度，但這兩種條件卻相當利於薄膜掀離製程；如圖 4-32 所示，負光阻的側壁結構相較於正光阻具有底切特性，其陡峭的輪廓不易沉積材料，因此非常適合應用於掀離製程，而電極用途為電性量測的探針接觸目標，對於圖案解析度要求較不嚴苛。光罩圖案的設計則採用大量矩形陣列，每個電極長度需略大於展平化後的水平排列奈米碳管束以確保後續所沉積的金屬能完整覆蓋導線末端，其長度範圍為 50~200 μm ；而電極寬度則必須利於尖端直徑為 20 μm 的探針接觸，因此寬度固定為 25 μm 。

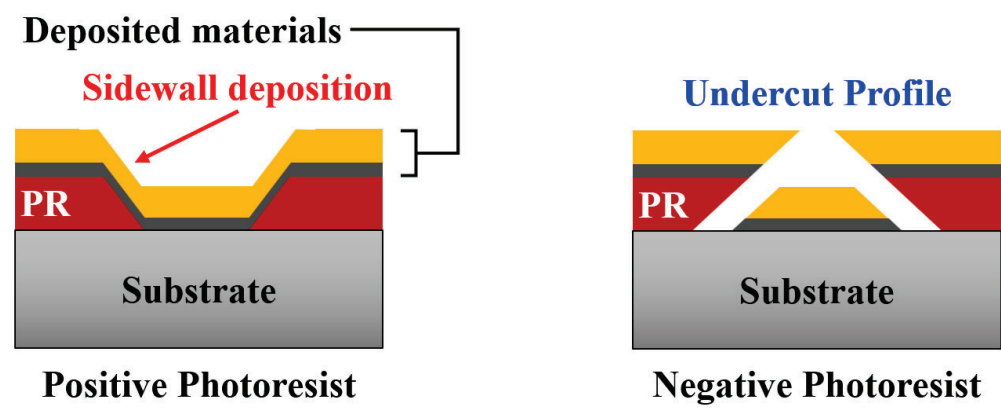


圖 4-32 正光阻與負光阻之側壁輪廓差異示意圖

二、微影製程

APOL-LO 3207 負光阻的圖案化步驟與先前的 KL5315 正光阻幾乎一致，詳細製程細節可參考第四章的「4.2.2 微影製程(催化層圖案定義)」，以下簡述流程與製程參數。使用旋塗機將基板以 4000 rpm / 20 秒高速旋轉來去除表面墜落微粒，接下來待 APOL-LO 3207 負光阻退冰完成後，依序以 1000 rpm / 10 秒以及 4000 rpm / 30 秒將光阻兩段式旋塗於基板表面，該高轉速可獲得約 5 μm 之均勻光阻膜厚，

旋塗後將基板置於 110°C 烤盤進行曝光前軟烘烤 90 秒，軟烘烤後先不關閉烤盤並維持溫度，待基板冷卻至室溫後透過接觸式曝光機對樣品以 150 μm 對位間距進行校正，如圖 4-33，確認所有矩形電極圖案完全籠罩於水平排列奈米碳管導線結構兩端後，使光罩與基板表面接觸並曝光 8 秒，給予至少 200 mJ/cm² 之能量，紫外光會將未被鉻圖案遮蔽的區域觸發交聯，曝光後再將基板置於 110°C 烤盤進行曝光後烘烤 90 秒來完成曝光區域的交聯反應，接著將冷卻後的基板依序浸泡於 TMAH 中 40 秒、去離子水中 60 秒以完成顯影與清潔步驟，詳細製程參數如表 4-9 所示。

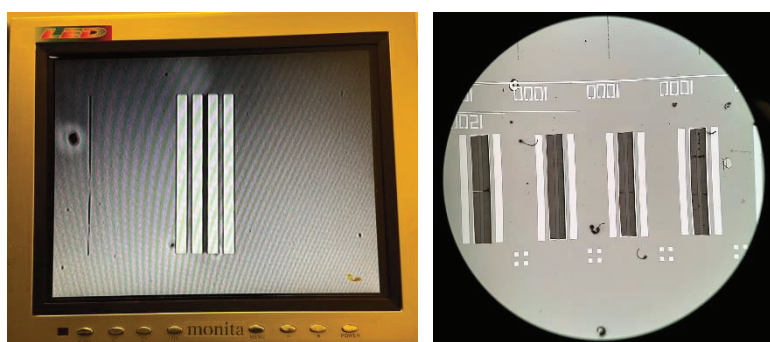


圖 4-33 將電極圖案對準奈米碳管導線以及光學顯微鏡下的圖案化光阻

表 4-9 APOL-LO 3207 負光阻之微影製程參數總整理

光阻旋塗 (Spin Coating)	<ul style="list-style-type: none"> 光阻廠商型號：APOL-LO 3207 低轉速旋塗：1000 rpm / 10 s, 高轉速旋塗：4000 rpm / 30 s
曝光前軟烤(Softbake)	<ul style="list-style-type: none"> 烘烤溫度：110°C 烘烤時間：90 s
光阻曝光(Exposure)	<ul style="list-style-type: none"> 接觸模式 / 對位間距：Soft Contact / 150μm 曝光時間：8.0 s
曝光後烘烤(PEB)	<ul style="list-style-type: none"> 烘烤溫度：110°C 烘烤時間：90 s
顯影(Development)	<ul style="list-style-type: none"> 顯影劑：TMAH 顯影時間：40 s



4.5.2 電極結構薄膜沉積

完成圖案化負光阻後，接下來再次進行物理氣相沉積並於水平排列奈米碳管導線結構兩端製備金屬電極。薄膜沉積之結構如圖 4-34 所示，互聯結構之電極主要由底部的接著層(Adhesive Layer)以及上部的金屬電極層所組成，這裡將使用膜厚為 800 nm 的金屬銅(Cu)作為電極材料，由於在電性量測中探針必須物理性接觸頂部銅金屬電極層，若電極太薄容易使探針穿透，因此金屬電極層厚度應至少大於 500 nm，本實驗沉積較厚的銅以確保水平排列奈米碳管導線結構末端能被完整覆蓋；此外，由於銅在矽基材料表面的附著能力較差，因此在金屬電極層前必須先沉積一層膜厚為 50 nm 之金屬鈦(Ti)作為接著層。相較於先前的催化層沉積，本階段所製備的整體膜厚接近微米尺度，因此本階段使用一般鍍率的電子束蒸鍍系統進行薄膜沉積，雖然此設備的膜厚控制精準度較差，但其具備較高的材料沉積速率且擁有更大面積的載台架設樣品。本製程將主要分為設備清潔與設定、電子束蒸鍍以及設備清潔與復歸，以下將詳述各步驟與製程參數。

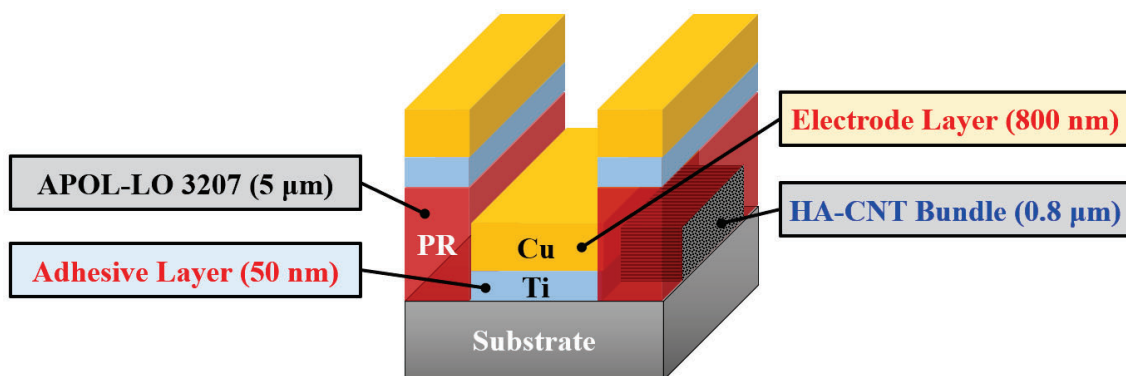


圖 4-34 電極結構薄膜沉積之示意圖

一、設備清潔與設定

首先開啟冷水機及系統總電源，待數分鐘暖機完成後緩慢轉動氣閥使氮氣通入腔體內，破除真空後即可進行內部清潔，先使用吸塵器將腔體底部可能殘留的靶材顆粒吸除，接著配合異丙醇用無塵紙擦拭腔體側壁與蒸鍍擋板，該機台的腔體側壁與載台一樣需定期拆解並進行噴砂處理以消除表面附著的蒸鍍材料。清潔程序完

成後，使用 PI 耐熱膠帶或雙面碳膠帶將基板盡量集中並固定於圓形載台中央，而將載台鎖定於腔體頂部前需用氮氣槍適度吹拂基板表面，一方面可確認基板是否已妥善固定，另一方面可移除樣品表面的微粒。接著準備兩個乾淨全空的石墨坩堝並且分別置入鈦與銅之金屬靶材顆粒，而置入坩堝的靶材量應保持八分滿，過量的靶材可能在蒸鍍過程中融化並溢出，進而汙染載舟或甚至損壞電子槍。在後續製程中會先沉積鈦接著層，因此將鈦靶材坩堝置於旋轉載台正下方的載舟位置，而銅靶材坩堝則放進下一順位載舟位置。關閉腔門前一樣須檢查膜厚偵測儀的 Tooling 值是否高於 90%，若否則必須更換新的石英振盪片，確認所有前置作業均完成後即可關閉腔門抽真空，待內部真空度達 5×10^{-3} Pa 以下後即可關閉真空計並進入下一步蒸鍍製程。實際設備影像與基板於載台上之架設如圖 4-35 所示。

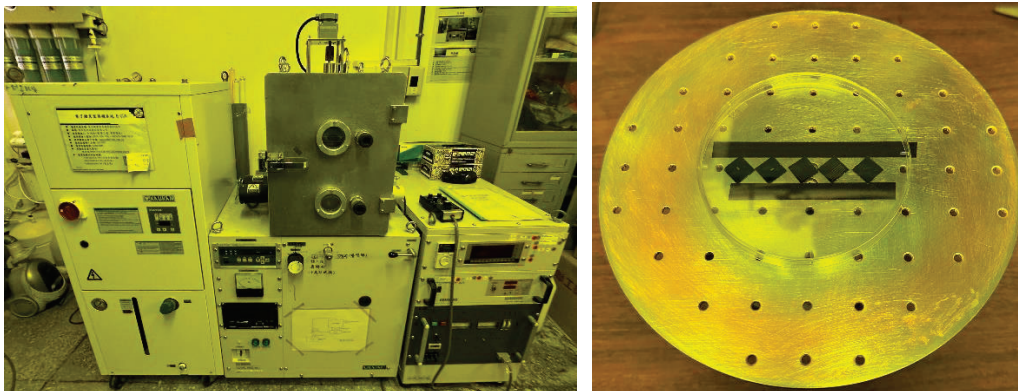


圖 4-35 電子束蒸鍍系統以及固定基板於載台上之實際影像

二、電子束蒸鍍

真空度抽至 5×10^{-3} Pa 以下後關閉真空計並將旋轉載台轉速設至 10 rpm，接著於膜厚控制面板分別設定沉積材料之密度與 Z-Ratio，完成參數設定後開啟電子槍總電源且確認系統無過載或異常狀況，解除安全鎖定並開啟高壓電，緩慢轉動輸出控制器的「EMISSION」旋鈕以提升電子束能量，但其最大不可超過 10%，而期間也可透過「X-AXIS POSITION」調整電子束擊中靶材的位置。首先要蒸鍍的材料為鈦，待度率穩定且為 $0.5 \sim 1.5 \text{ \AA/s}$ 後，手動開啟擋板的同時將膜厚控制面板中的累積膜厚歸零，當鈦膜厚達 50 nm 時迅速關閉擋板並緩慢將「EMISSION」歸零；

待鈦靶材坩堝冷卻後，將載舟轉換至銅靶材坩堝，接下來重複前述蒸鍍步驟以完成沉積銅，而銅的目標厚度為 800 nm，其前 50 nm 應以 0.5 Å/s 的鍍率進行沉積，之後便可逐漸提升鍍率並將沉積速率控制在 2.5~4.5 Å/s。沉積完畢後依序關閉擋板、「EMISSION」、載台轉速以及電子槍總電源，根據製程時間等待 15~30 分鐘使腔體內部冷卻後即可準備破真空。蒸鍍製程的詳細材料參數如表 4-10 所示。

表 4-10 鈦與銅之詳細蒸鍍參數總整理

Physical Vapor Deposition- Electron Beam Evaporation		
Material	Titanium (Ti)	Copper (Cu)
Thickness(nm)	50	800
Density(g/cc)	4.5	8.92
Z-Ratio	0.628	0.437
Emission(%)	9~10	6~8
Deposition Rate(Å/s)	0.5~1.5	0.5
Holder Speed(rpm)	10	10

三、設備清潔與復歸

腔體破真空時緩慢轉動氣閥通入氮氣，當腔體發出洩氣生時即可關閉氮氣閥並開啟腔門。首先拆解旋轉載台並將基板卸下，接著取出靶材坩堝後重複製程起初的清潔程序，最後檢查膜厚偵測儀的 Tooling 值高於 90%後即可關閉腔門，將腔體真空度粗抽至 5 Pa 以下後關閉系統完成復歸步驟，蒸鍍完成的基板如圖 4-36 所示。

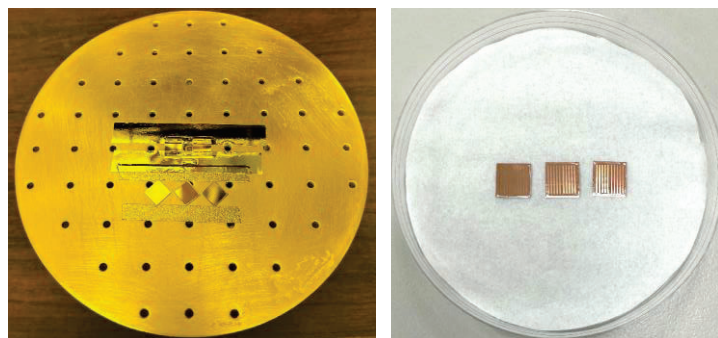


圖 4-36 蒸鍍金屬薄膜後的基板之實際影像



4.5.3 電極結構圖案化

本實驗的最後一步為再次透過薄膜掀離製程完成互聯電極結構之圖案化，藉由將基板表面的暫時性負光阻溶解來移除覆蓋於其表面的金屬薄膜。由於本階段所使用的光阻是為了掀離製程而特別設計的特殊負光阻，因此不須以超音波震洗設備輔助即可輕易的將薄膜移除。首先準備兩個已洗淨且乾燥的玻璃結晶皿並分別注入四分滿的丙酮以及五分滿的去離子水，接著將基板浸泡於丙酮中 5 分鐘，光阻被分解的同時其表面的薄膜也會隨即自然脫落，期間可持續搖晃玻璃結晶皿以加速薄膜掀離。若計時 5 分鐘後還可用肉眼觀察到大面積的金屬薄膜殘留，應增加浸泡時間直至所有細微金屬圖案顯現，完成掀離後最後將基板浸於去離子水中 1 分鐘來去除表面殘留金屬碎屑，實際製程影像如圖 4-37 所示。

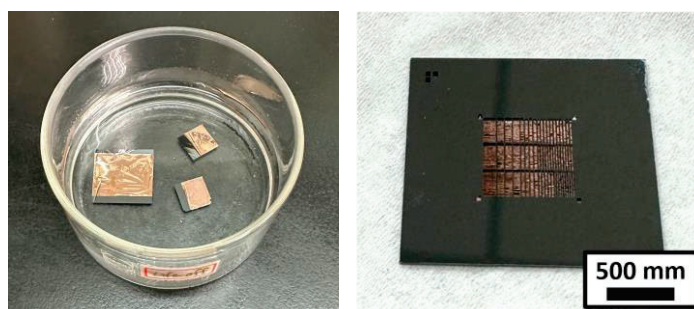


圖 4-37 薄膜掀離時以及完成圖案化的基板表面之實際影像

製程結束後使用掃描式電子顯微鏡檢查金屬電及圖案化品質，若觀察到大量電極結構脫落或有小區域的金屬薄膜殘留，通常代表負光阻在微影製程時過度曝光，導致負光阻喪失底切輪廓使薄膜沉積於側壁上並造成掀離失敗，如圖 4-38。

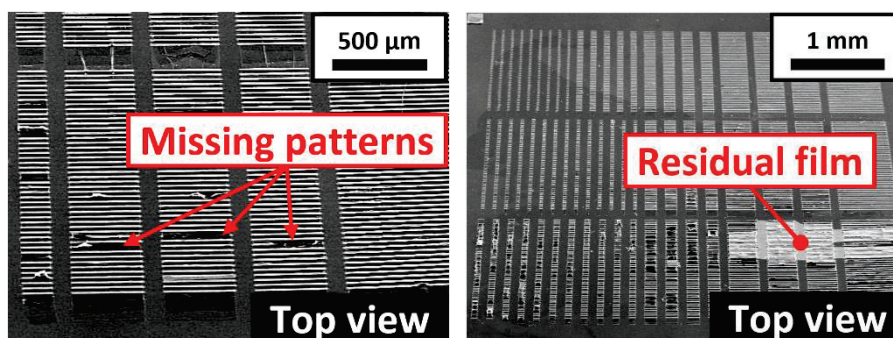


圖 4-38 水平排列奈米碳管互聯導線結構之電子顯微鏡影像

第五章 結果與討論



5.1 垂直排列奈米碳管生長分析

首先要探討的方向為垂直排列奈米碳管的生長機制與表面品質分析，並且主要藉由掃描式電子顯微鏡及拉曼光譜分析儀進行檢測。事實上要成功生長奈米碳管相當容易，僅需具備碳源、催化劑以及溫度這三項要素便能達成；但如果要使奈米碳管達成「整齊排列」的性質並生長出垂直排列奈米碳管或水平排列奈米碳管，則必須根據其排列性生長機制滿足嚴苛的製程參數。本論文透過大量實驗整理出影響奈米碳管排列性生長的三項關鍵參數，分別為碳源流量、退火時間以及催化層膜厚，以上三種條件缺一不可；如圖 5-1 所示，若無法觸發排列性生長便只能生長出無方向性的糾纏型奈米碳管，而這種類型的奈米碳管通常高度上限不超過十微米，且其電性、熱傳表現遠遠不及奈米碳管的理論材料性質。由於本論文的水平排列奈米碳管導線結構是由垂直排列奈米碳管展平化所製，因此品質與生長機制分析將以垂直排列奈米碳管為主，以下將詳細探討三項製程參數之重要性。

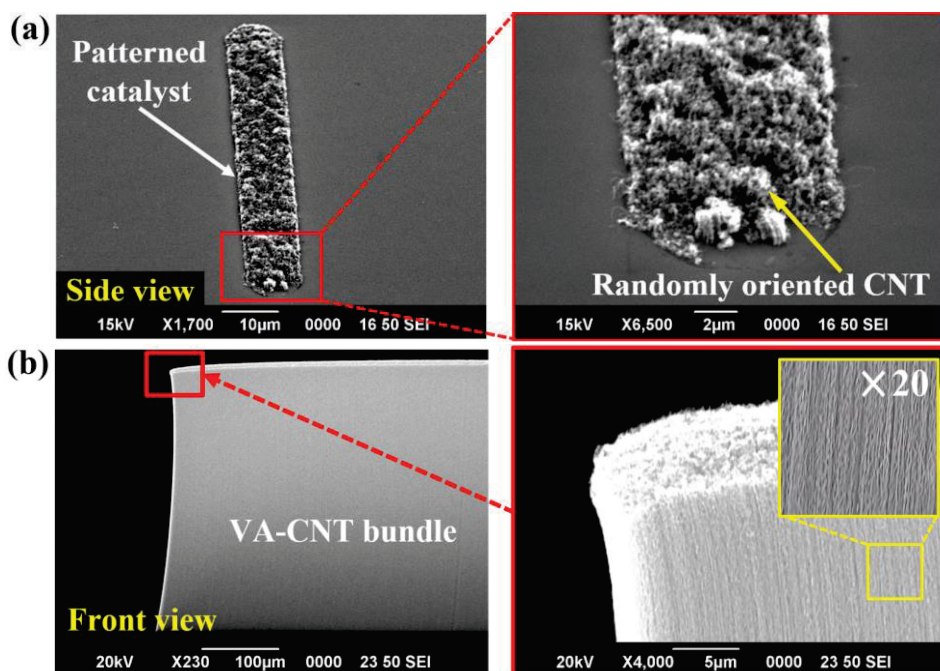


圖 5-1 (a)糾纏型奈米碳管與(b)垂直排列奈米碳管之電子顯微鏡影像



5.1.1 碳源流量對生長之影響

基本上垂直排列生長之關鍵就在於金屬薄膜催化層在高溫退火下所形成的奈米微粒(nanocluster)，在升溫階段達 500°C 至 750°C 退火階段期間，原先沉積的鐵薄膜會逐漸形成奈米微粒，同時氫氣(H_2)在高溫下會侵蝕氧化鋁並造成顛簸表面，而奈米微粒則會陷入低窪區域並被分隔開來；在生長階段通入碳氫化合物氣體時，如果奈米微粒的密度夠高，奈米碳管在擁擠的空間就只能朝同一方向生長達成整齊排列的效果，如圖 5-2 所示。因此在化學氣相沉積中主要通過調整各製程參數如氣體流量、持溫時間及催化層結構來增加奈米微粒密度以滿足奈米碳管排列生長。

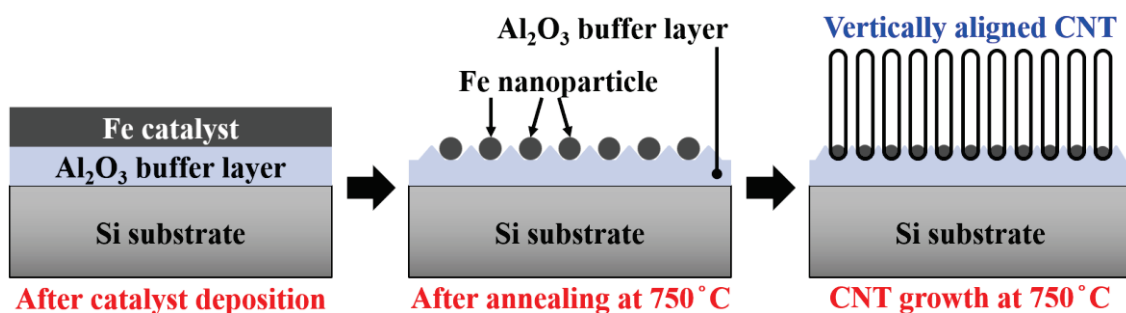


圖 5-2 垂直排列奈米碳管生長機制示意圖

為了分析碳源流量對生長之影響，首先透過充裕的退火時間及催化層厚度來形成足夠密度的鐵薄膜微粒，而原則上這些條件應滿足垂直排列奈米碳管生長，但此時如果在生長階段沒有通入充足的碳源氣體，高密度奈米微粒所生長的奈米碳管密度也會相對較低，並且也無法達成整齊排列生長。如圖 5-3 所示，當通入 10 sccm 之乙炔(C_2H_2)並維持其餘所有製程參數如溫度、時間以及載流氣體流量，可以觀察到絕大部分面積的金屬催化層均只能生長出糾纏型奈米碳管，但還是有小區域催化層觸發垂直排列生長，這種情況下的奈米碳管生長模式取決於經過催化層表面的碳氫化合物含量，由於碳源流量過低導致其無法均勻充溢於製程氣體中，因此氣體無法穩定供給所有奈米微粒足夠的碳原子來組成奈米碳管，而少部分能成功生長垂直排列奈米碳管的催化層面積僅代表碳源含量與流量相對穩定的區域。

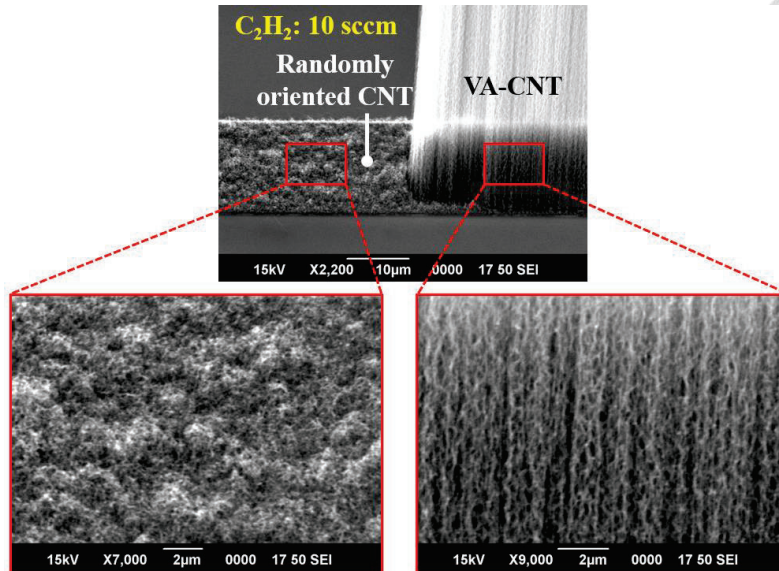


圖 5-3 在低碳源流量下的奈米碳管生長情形之電子顯微鏡影像

接下來稍微提升乙炔流量至 15 sccm，此時幾乎所有催化層圖案均能生長出垂直排列奈米碳管束結構，但如果放大倍率觀察奈米碳管束頂部，可以發現垂直排列奈米碳管謹沿著催化層圖案輪廓生長一圈並形成中空結構，代表氣體剛接觸到催化層邊緣時還具有足夠的碳源，但在此之後碳源比例急遽減少，因此在中間區域的奈米碳管密度也隨之下降並無法達成排列生長。奈米微粒密度與退火時間和催化層厚度有關，但如以最佳化參數為例，在生長階段必須通入 25 sccm 的乙炔才可穩定提供所有奈米微粒充足的碳氫化合物並生長高密度垂直排列奈米碳管。

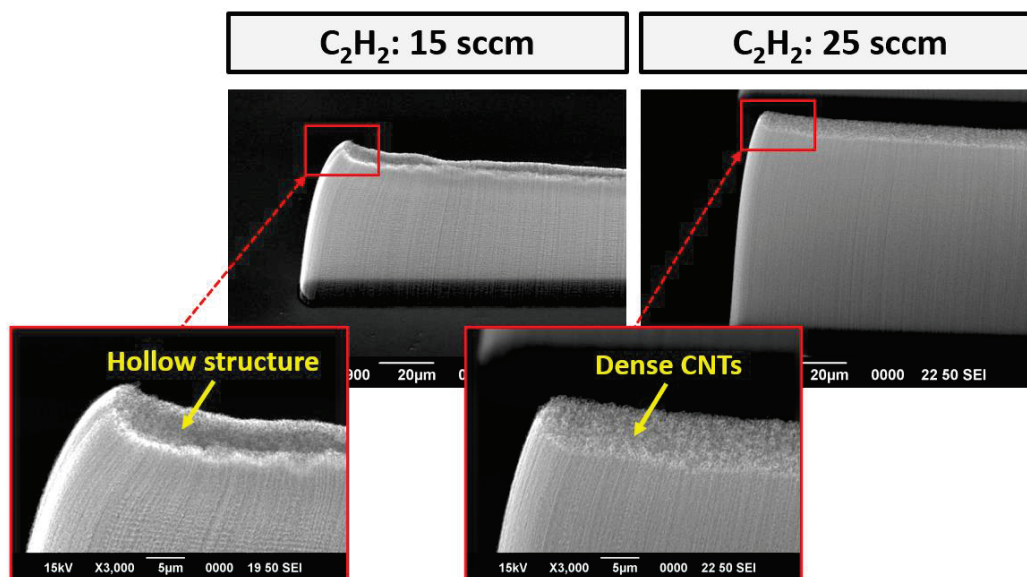


圖 5-4 兩種碳源流量下的奈米碳管生長情形之電子顯微鏡影像

碳原子於奈米微粒表面逐漸堆積並組成奈米碳管的同時，一定比例的碳原子會形成無定形碳(Amorphous carbon)並影響奈米碳管的組成，而催化層壽命即代表當奈米微粒表面完全被奈米碳管及無定形碳覆蓋並終止化學反應，因此在高溫製程中通入高佔比氫氣的用意在於蝕刻掉無定形碳來盡量延長催化層壽命；另一方面，在生長階段中提高碳源氣體比例的確能更輕易的觸發垂直排列生長模式，但製程氣體中高含量的碳氫化合物同時也會產生大量的無定形碳並顯著降低催化層壽命。如圖 5-5 所示，在製程中通入 100 sccm 高佔比之乙炔時，雖然所有催化層圖案都成功生長高密度的垂直排列奈米碳管束，但由於催化層壽命大幅下降使奈米碳管數平均高度明顯較低。因此本論文在垂直排列奈米碳管生長參數設計中，在可供給所有奈米微粒足夠碳原子以觸發排列生長為前提，盡量壓低碳源氣體占比並提高氫氣流量以最佳化催化層壽命來提升奈米碳管束極限高度。

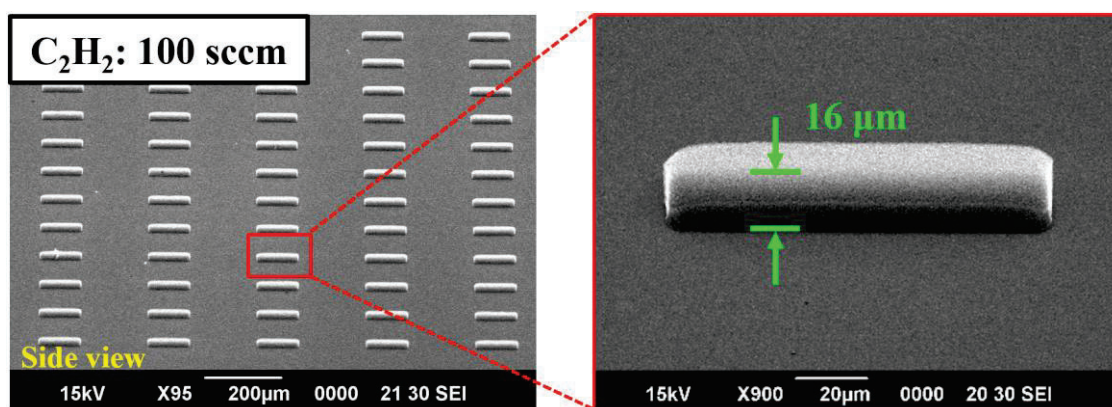


圖 5-5 高碳源流量下的奈米碳管生長情形之電子顯微鏡影像

表 5-1 碳源流量對奈米碳管生長影響之參數與結果總整理

催化層 (nm)	溫度 (°C)	退火時間 (min)	乙炔流量 (sccm)	製程氣體 (sccm)	CNT生長結果	CNT高度
Al ₂ O ₃ (10)/Fe(1)	750	13	10	H ₂ (500)/Ar(750)	糾纏型CNT	< 1 μm
Al ₂ O ₃ (10)/Fe(1)	750	13	15	H ₂ (500)/Ar(750)	糾纏&排列型CNT	86 μm
Al ₂ O ₃ (10)/Fe(1)	750	13	25	H ₂ (500)/Ar(750)	垂直排列型CNT	122 μm
Al ₂ O ₃ (10)/Fe(1)	750	13	100	H ₂ (500)/Ar(750)	排列型CNT(高度不足)	16 μm



5.1.2 退火時間對生長之影響

如先前提及，退火之目的在於使金屬催化層從薄膜型態轉變至奈米微粒以利奈米碳管進行垂直排列生長，退火階段的時間控制對於垂直排列奈米碳管的生長品質極為重要，過短或過長的退火將無法達成足夠密度的奈米微粒，而如此條件下只能生長出糾纏型奈米碳管。如圖 5-6 所示，未退火或退火時間過短的情況下，催化層將無法形成足夠密度的奈米微粒；而退火時間過長則會增加奈米微粒的平均直徑且降低其密度，最終甚至導致燒結(Sintering)使奈米微粒相互融合。以鐵薄膜催化層為例，奈米微粒在製程溫度達 500°C 時即開始形成，而本製程的生長溫度為 750°C，因此實際上催化層之退火在升溫階段時便開始進行。

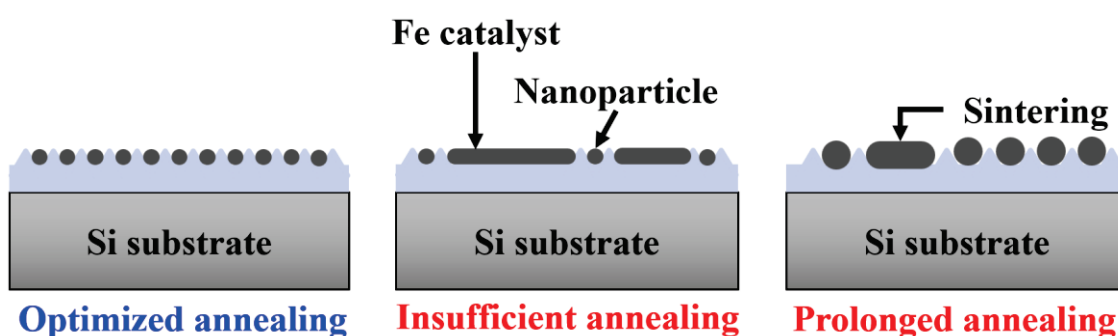


圖 5-6 退火時間對奈米碳管生長之影響示意圖

維持最佳化催化層參數及氣體參數並進行 2 分鐘退火時，所有催化層圖案均無垂直排列奈米碳管生長，且可以注意到僅有催化層圖案中部區域有明顯的糾纏型奈米碳管生長，而催化層邊緣處表面則覆蓋一層無定形碳，如圖 5-7 所示。

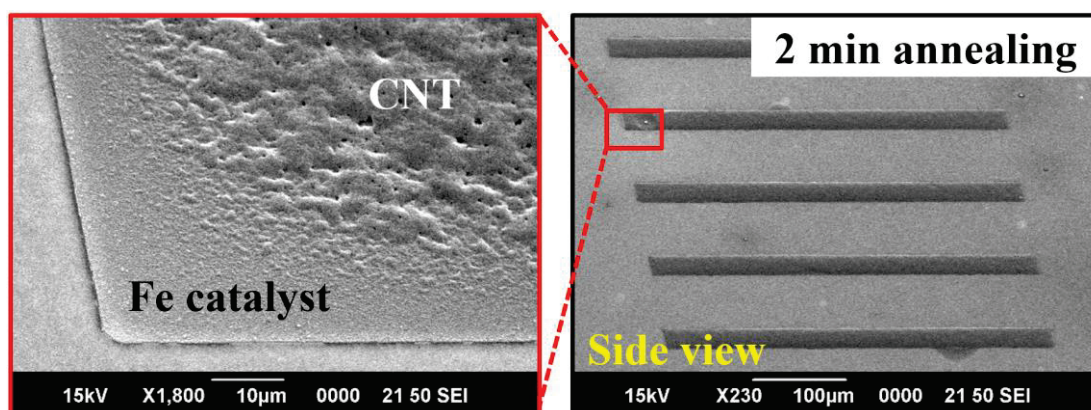


圖 5-7 退火時間為 2 min 時的奈米碳管生長之電子顯微鏡影像

以同樣的條件並將退火時間提升至 10 分鐘後，此時所有催化層面積可成功生長密度不錯得垂直排列奈米碳管，但退火時間尚未充足因此可注意到奈米碳束高度不均，如圖 5-8 所示。奈米微粒密度足夠的區域，奈米碳管因擁擠效應(Crowding Effect)而造成面積內的平均高度顯著較高[56]；而相對的奈米碳管束中，平均高度較低的部分代表催化層之退火尚未完全導致面積內的奈米微粒密度相對較低。

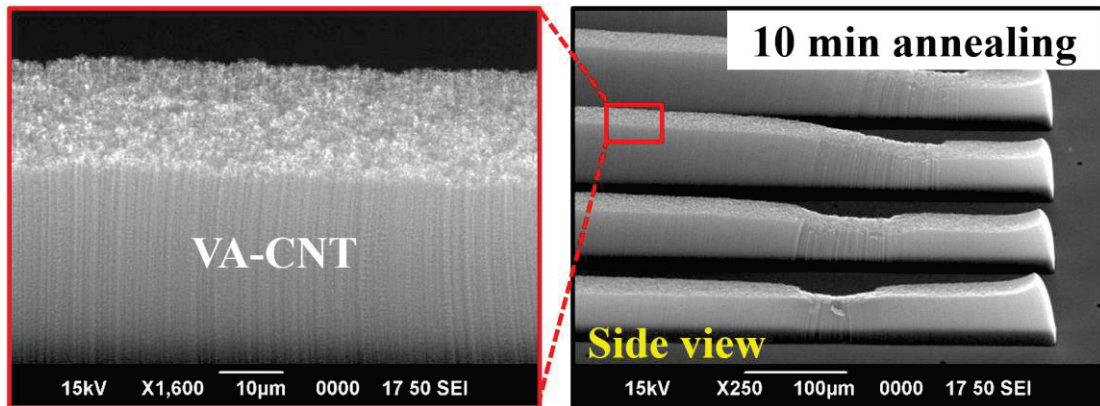


圖 5-8 退火時間為 10 min 時的奈米碳管生長之電子顯微鏡影像

如在奈米微粒形成後繼續進行退火，奈米微粒直徑會逐漸增加而其密度則隨之降低，生長出來的奈米碳管尺寸也會有所改變。如圖 5-9，如果將退火時間進一步延長至 20 分鐘時，所生長出來的奈米碳管束高度不均且頂部輪廓相當不規則，而部分催化層面積已出現燒結現象造成無法順利生長奈米碳管，用高倍率觀察奈米碳管束表面可以發現在進行較長的退火時間後，奈米碳管的直徑明顯增加，而在相同生長時間下，10 分鐘退火較 20 分鐘退火可得到更高的奈米碳管束平均高度。

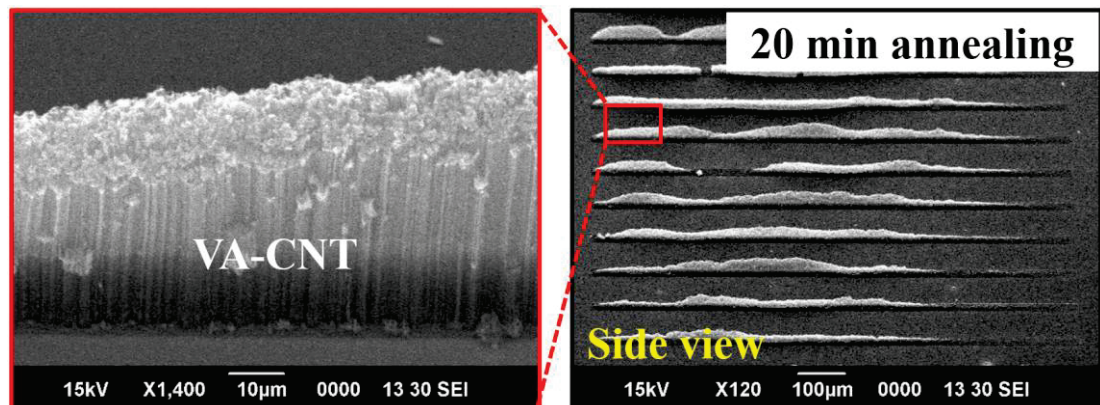


圖 5-9 退火時間為 20 min 時的奈米碳管生長之電子顯微鏡影像



5.1.3 催化層膜厚對生長之影響

最後一項影響垂直排列奈米碳管的關鍵參數為催化層膜厚，催化層結構中的金屬薄膜厚度與其壽命有直接關聯，催化層壽命越長，奈米碳管可達到的高度就越大；此外，金屬薄膜厚度也決定的奈米微粒剛形成時的直徑，因此較低的金屬薄膜厚度可生長出管徑較小的奈米碳管，較高的膜厚則能生長較大管徑的奈米碳管。通常金屬膜厚越大，催化層壽命就越長並可生長較高的奈米碳管束，但奈米微粒尺寸也會因催化層厚度增加而變大進而導致其密度下降，因此使用過厚或過薄的催化層都無法生長垂直排列奈米碳管。如圖 5-10、表 5-2 所示，使用厚度為 0.8 nm 的鐵薄膜進行 10 分鐘生長可合成平均高度為 280 μm 的垂直排列奈米碳管束；但使用 1 nm 的鐵薄膜並維持一切製程參數，垂直排列奈米碳管束的平均高度提升至 357 μm ，且透過電子顯微鏡可以觀察到 1 nm 鐵薄膜所生長的奈米碳管尺寸較大。

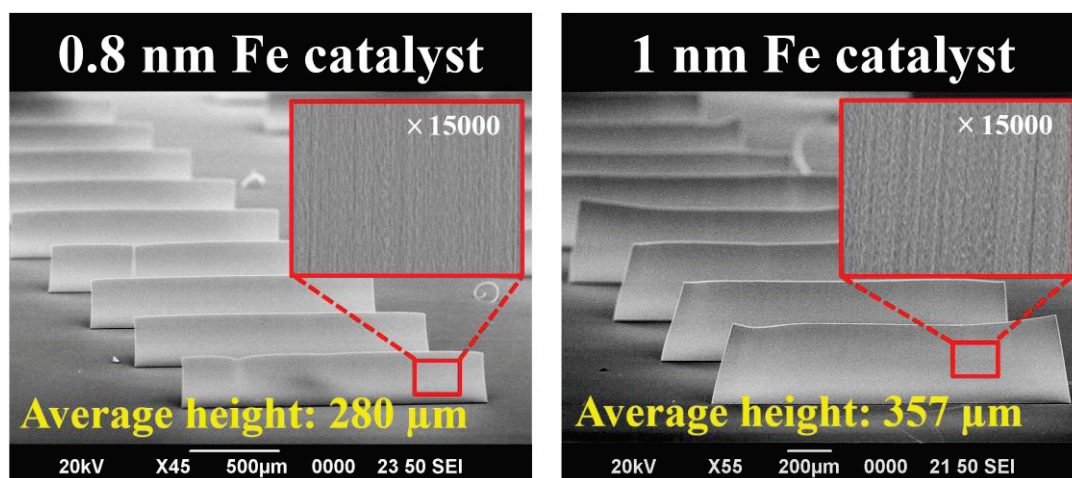


圖 5-10 不同鐵薄膜厚度所生長的奈米碳管生長之電子顯微鏡影像

催化層(nm)	溫度(°C)	生長時間(min)	製程氣體 (sccm)	VA-CNT平均高度(μm)
Al ₂ O ₃ (10)/Fe(0.8)	750	10	C ₂ H ₂ (25)/H ₂ (500)/Ar(750)	280
Al ₂ O ₃ (10)/Fe(1.0)	750	10	C ₂ H ₂ (25)/H ₂ (500)/Ar(750)	357
Al ₂ O ₃ (10)/Fe(1.2)	750	10	C ₂ H ₂ (25)/H ₂ (500)/Ar(750)	560

表 5-2 催化層厚度對奈米碳管生長影響之參數總整理

如圖 5-11 所示，當鐵薄膜厚度增加至 1.2 nm 時，垂直排列奈米碳管的平均高度可進一步提升至 560 μm ，但在此之後如果持續提升催化層厚度，奈米碳管束的平均高度逐漸遞減，鐵薄膜厚度達 2 nm 以上後便無法達成排列性奈米碳管，在催化層膜厚過低及過高的情況下僅能生長出糾纏型奈米碳管，如表 5-3 所示。因此本論文經多次生長實驗與量測後整理出，使用 1 nm 至 1.2 nm 範圍的鐵薄膜催化層厚度配合 10 nm 氧化鋁(Al_2O_3)可生長出最大平均高度之垂直排列奈米碳管束。

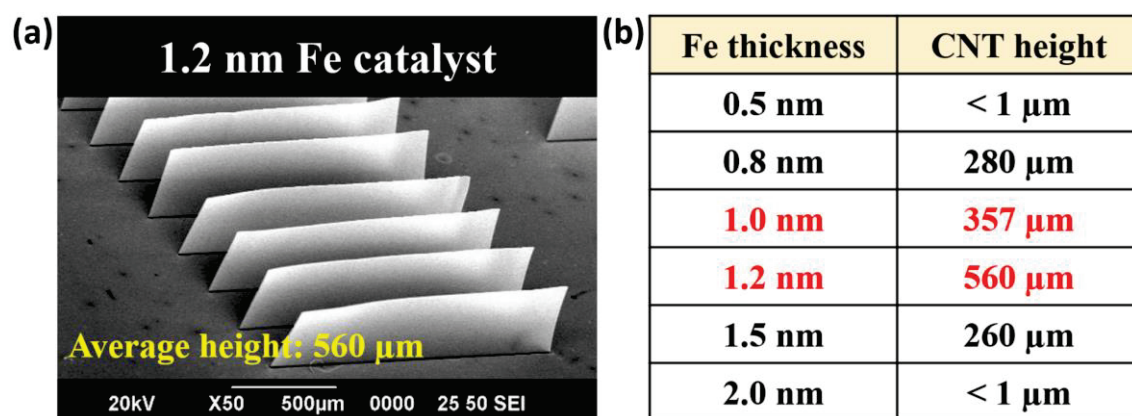


圖 5-11 (a)奈米碳管之電子顯微鏡影像與(b)催化層厚度與奈米碳管高度之關聯

5.1.4 垂直排列奈米碳管最佳化生長參數

藉由調整上述的三點重要參數並透過實際生長測試分析垂直排列奈米碳管的最佳化生長參數。首先催化層結構使用厚度為 1 nm 的鐵薄膜配合 10 nm 氧化鋁緩衝層以獲得良好的催化層壽命並防止鐵奈米微粒擴散，雖然 1.2 nm 的鐵薄膜擁有更高催化層壽命，但增加膜厚也會使奈米碳管直徑變粗並減少密度。當鐵薄膜厚度為 1 nm 時，需要進行 20 分鐘退火來使所有催化層圖案形成高密度奈米微粒，由於在 20 分鐘升溫階段中的 13 分時，製程溫度便達奈米微粒開始形成的 500°C，因此持溫的「退火階段」將設定為 13 分鐘並配合「升溫階段」最後 7 分鐘的退火。相較於國際團隊常使用的 1 吋爐管，本論文在化學氣相沉積中使用管徑較大的 3 吋石英爐管，因此載流氣體的部分通入會 750 sccm 高流量的氬氣(Ar)以加速催化層與碳源氣體的化學反應，同時在製程中通入 500 sccm 高流量的氬氣(H_2)來持續

移除積碳並延長催化層壽命。為了盡可能減少無定形碳的產生本論文使用較低的碳源流量，25 sccm 的乙炔(C₂H₂)足以提供所有奈米微粒足夠的碳原子來構成奈米碳管，且在生長製程後不會在石英爐管內壁形成過多積碳，同時減少實驗器材被污染的風險以及清潔難度。本論文的最佳化垂直排列奈米碳管生長參數如表 5-3 所示，但製程參數必須根據不同的設備、系統及實驗環境來做調整。

表 5-3 垂直排列奈米碳管最佳化製程參數整理

Catalyst		Temp. ramping	Annealing	Process gases		
Fe	Al ₂ O ₃	750 °C	750 °C	Ar	H ₂	C ₂ H ₂
1 nm	10 nm	20 min	13 min	750 sccm	500 sccm	25 sccm

如圖 5-12 所示，透過最佳化參數可穩定生長高排列性、均勻度、密度之垂直排列奈米碳管，其高度透過持溫時間控制，此參數的極限高度約為 700 μm，配合圖案化催化層之技術，使用最佳化參數可穩定生長各式垂直排列奈米碳管束結構。

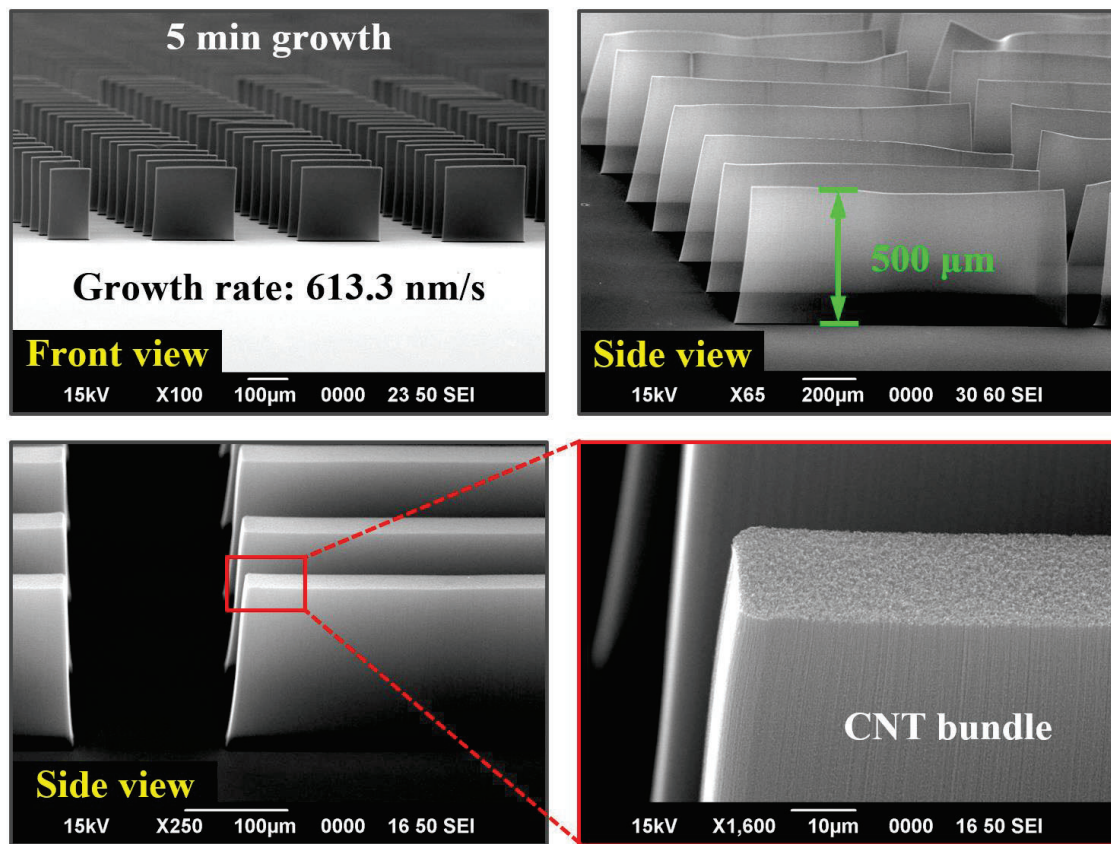


圖 5-12 最佳化參數所生長的奈米碳管束之電子顯微鏡影像



5.2 熱傳導值量測

為了驗證排列性奈米碳管的散熱表現，本論文使用三倍頻熱傳導值系統(3-omega Method)進行量測，其原理主要是藉由金屬導線在不同溫度下的電阻變化來推算出待測材料的熱傳導係數(k)。整體結構如圖 5-13 所示，量測平台為一片鍍有鉑(Pt)導線圖案的 1 cm x 1 cm 石英基板，金屬導線線寬為 10 μm，量測時將試片正面朝下壓覆於鉑導線圖案，待測材料若非絕緣體，則必須在其表面鍍上一層厚度至少為 100 nm 之二氧化矽(SiO₂)才可與金屬導線接觸，以避免造成量測平台短路。

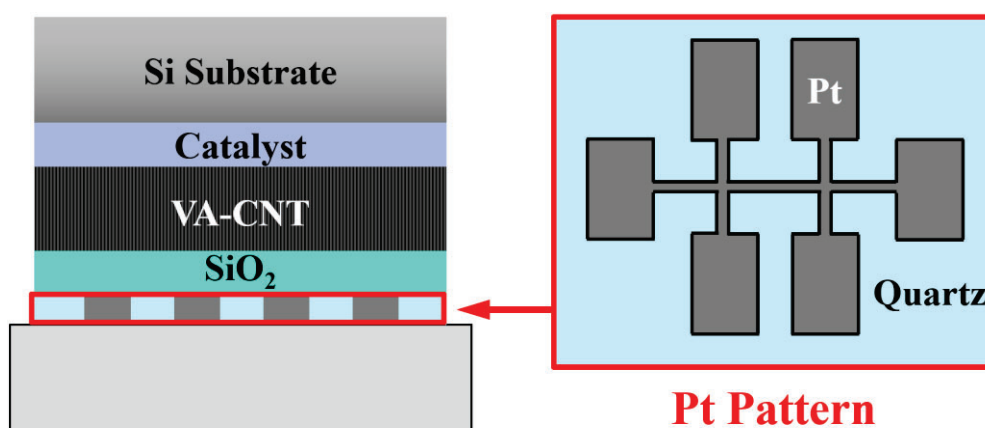


圖 5-13 三倍頻熱傳導值系統之鉑圖案量測平台結構示意圖

一、垂直排列奈米碳管試片準備

量測熱傳導值時，待測材料必須完整覆蓋並貼覆於鉑導線使高頻電流所產生的熱能完整被吸收，因此這部分需額外生長整面奈米碳管薄膜來進行量測。由於本論文的水平排列奈米碳管束是由垂直排列奈米碳管束展平化後所製，而水平排列奈米碳管束之長度即等於垂直排列奈米碳管束之高度，因此本量測階段會使用最佳化奈米碳管製程參數來生長不同高度的整面垂直排列奈米碳管薄膜。使用不同生長時間來達成不同高度的垂直排列奈米碳管，高度與時間關係如表 5-4 所示。

表 5-4 整面垂直排列奈米碳管高度與其生長時間關係總整理

VA-CNT height (μm)	558	610	704	790
Growth time (min)	5	10	15	17

由於擁擠效應(Crowding Effect)的影響，催化層面積越大越能提升奈米碳管的整齊排列性與高度上限，因此整面催化層薄膜相較於圖案化催化層薄膜能生長出較高的垂直排列奈米碳管。如圖 5-14 所示，僅 5 分鐘生長時間的奈米碳管高度就可達 558 μm ，而生長 17 分鐘則達極限高度 790 μm ，但可以觀察到奈米碳管生長速率隨時間逐漸遞減，由 5 分鐘前的 1.9 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 至 15 分鐘後的 0.8 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 。

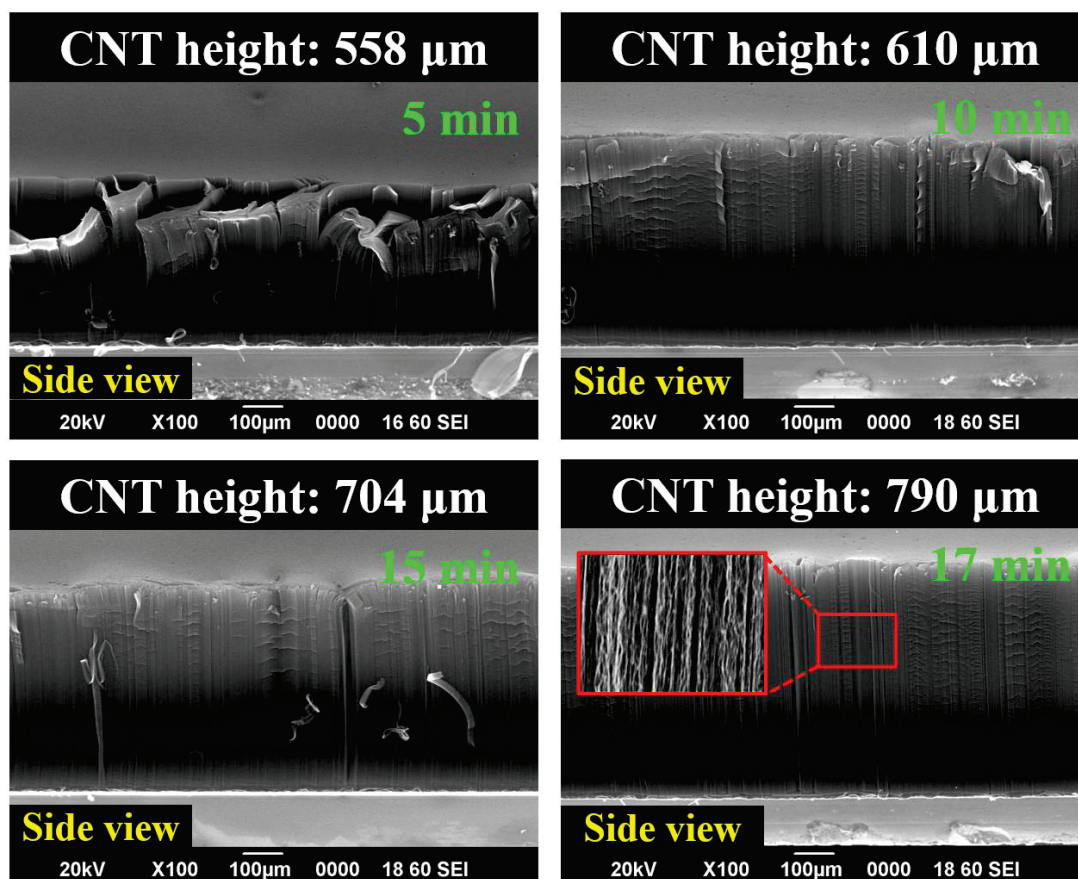


圖 5-14 不同高度的整面垂直排列奈米碳管之電子顯微鏡影像

二、奈米碳管熱傳導值量測

使用本論文最佳化參數所生長的奈米碳管類型為金屬型多壁奈米碳管，因此進行量測前須先透過電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)於奈米碳管表面沉積一層 100 nm 厚之二氧化矽以避免量測系統短路。將試片完全覆蓋於鉑導線後再以重物對基板背面施壓奈米碳管能完整接觸導線，接著透過系統內建演算法計算出不同高度的奈米碳管所需的熱穿透深度與頻率範圍，並且將求得頻率、波形、震幅以及

倍率輸入後開始進行測量。量測期間鉑導線所產生的熱能會適度被奈米碳管吸收並散熱，而透過鉑的溫度電阻係數(TCR)，利用其電阻的改變來計算出溫度變化量並回推奈米碳管的熱傳導值，儀器會在所設定的範圍內逐漸提升頻率並在不同頻率下量測三倍頻電壓以計算待測材料的熱傳導值。如圖 5-15 所示，量測完畢後將系統匯出的電流頻率與電壓圖表做趨勢線並計算其斜率，最後將斜率代入式 5-1 即可計算不同高度下的奈米碳管熱傳導值，公式內的固定參數如表 5-5 所示。

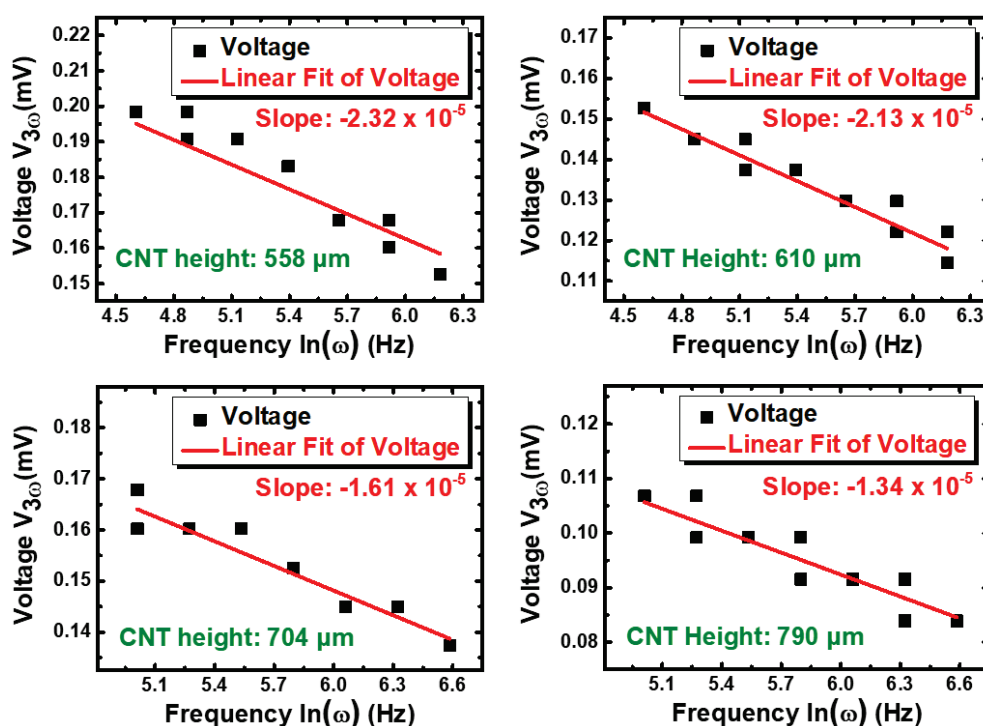


圖 5-15 不同高度的整面垂直排列奈米碳管之電流頻率與電壓圖

$$k = \frac{\beta_h \cdot I_{h,0}^3 \cdot R_{h,0}^2}{4\pi L} \times \left(\frac{d \operatorname{Re}(V_{3\omega})}{d \ln(\omega)} \right)^{-1} \quad (5-1)$$

表 5-5 鉑導線圖案的固定參數總整理

Pt Pattern Fixed Parameters	
TCR (β_h)	0.00397 ppm/ $^{\circ}\text{C}$
Resistance ($R_{h,0}$)	17000 Ω
Wire Length (L)	0.004 m
Initial Current ($I_{h,0}$)	0.005 A

如圖 5-16 所示，計算出不同高度的垂直排列奈米碳管熱傳導值並作圖後可以發現，熱傳導值隨著垂直排列奈米碳管高度增加而提升，其中較高的垂直排列奈米碳管具備較好的散熱表現。整體參數如表 5-6 所示，本實驗中最低高度 558 μm 的垂直排列奈米碳管熱傳導值為 121.4 W/mK，而最大高度 790 μm 的垂直排列奈米碳管熱傳導值則達 210.2 W/mK，代表增加 232 μm 的奈米碳管高度可提升約 1.7 倍的散熱表現。因此根據本次熱傳導值量測結果可驗證，在較長的互聯結構中奈米碳管相較於傳統金屬材料具有一定的熱傳導優勢，並且增加水平排列奈米碳管導線長度能有效提升散熱表現，也顯示了奈米碳管於元件中的散熱潛力。

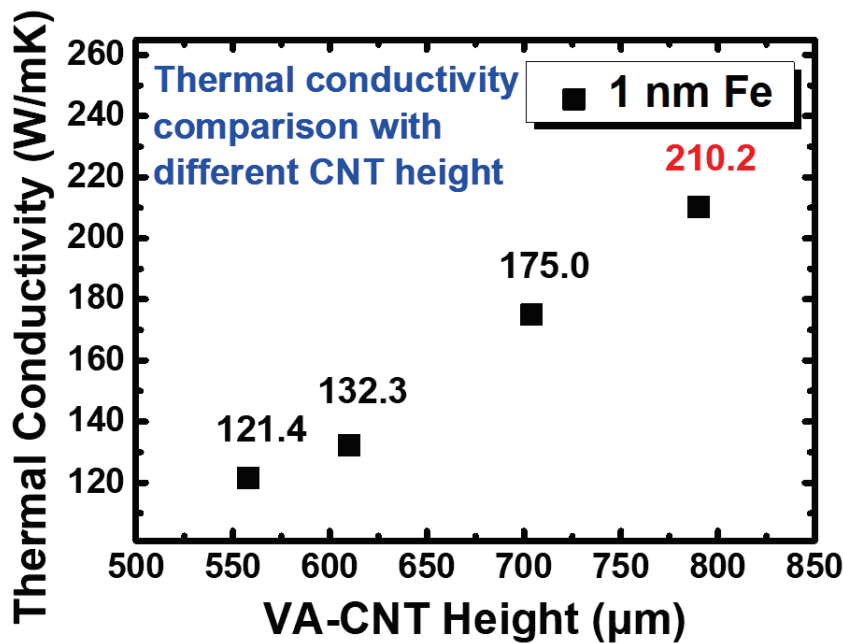


圖 5-16 垂直排列奈米碳管高度與熱傳導值關係圖

表 5-6 鉑導線圖案的固定參數總整理

Growth time (min)	CNT height (μm)	Thermal conductivity (W/mK)
17	790	210.2
15	704	175.0
10	610	132.3
5	558	121.4



5.3 互聯結構與電性量測

製程完成後可得水平排列奈米碳管導線互聯結構，整體以奈米碳管導線及間距固定為 $50\ \mu\text{m}$ 的銅電極所組成，而本論文還透過不同催化層圖案來製備所需尺寸之導線，其寬度包含 50 、 100 、 150 及 $200\ \mu\text{m}$ ，厚度則固定為 $10\ \mu\text{m}$ 。為了分析金屬電極與奈米碳管導線之間的接觸電阻，在實驗中額外製備了未經氧電漿蝕刻製程的導線結構，也就是在垂直排列奈米碳管展平化後直接於其表面圖案化電極，實際製作的水平排列奈米碳管導線互聯結構之電子顯微鏡影像如圖 5-17 所示。

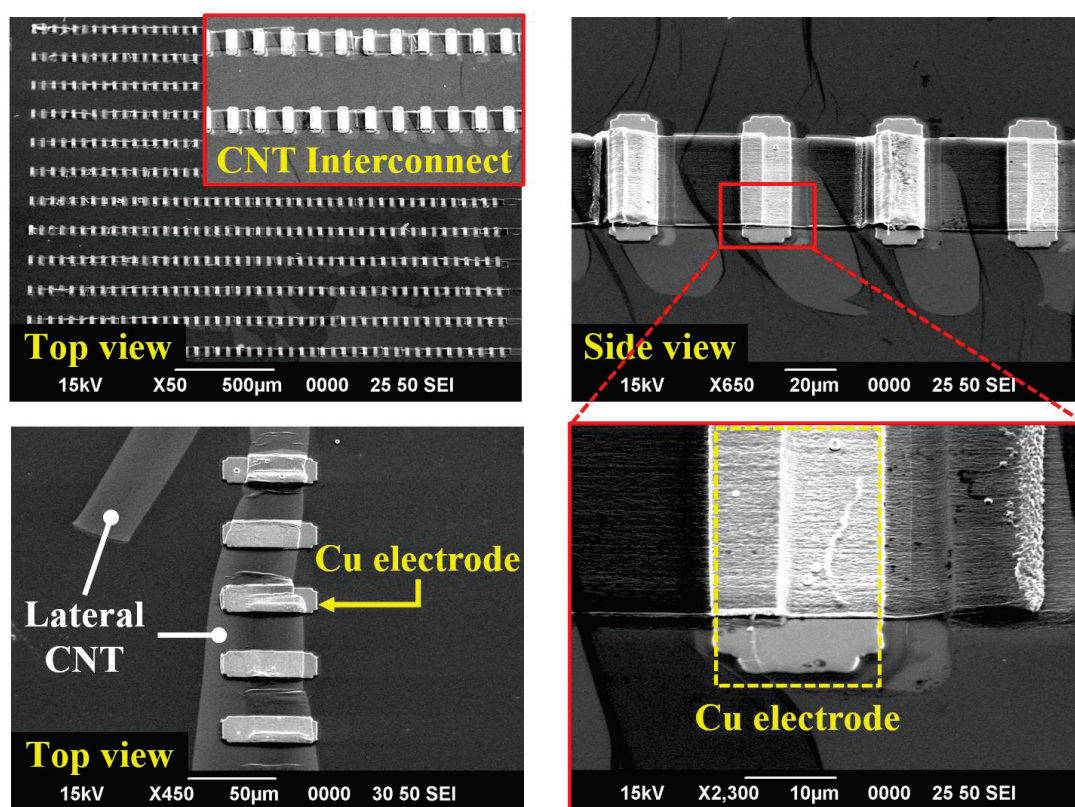


圖 5-17 水平排列奈米碳管互聯結構之電子顯微鏡影像

一、電性量測架構

本論文使用兩點式探針系統進行電性量測，將尖端直徑為 $20\ \mu\text{m}$ 的鎢探針分別接觸到目標路徑兩端的銅金屬電極後施予步進電壓，每次增加 $0.1\ \text{V}$ 並使電壓從 $-1\ \text{V}$ 持續提升至 $1\ \text{V}$ ，最後電腦藉由不同電壓下測得的電流值可匯出電流-電壓特徵曲線(I-V Curve)，將測得數據製作趨勢線後，其斜率之倒數即為量測路徑的電阻

值。但測得的電阻 R_{total} 為電流路徑中所有細項電阻之總和， R_{total} 將包含奈米碳管導線電阻 R_{CNT} 、導線與電極的接觸電阻 $R_{contact}$ 、金屬電極電阻 R_{metal} 、金屬電極與鎢探針的接觸電阻 $R_{probe/metal}$ 以及鎢探針電阻 R_{probe} ；其中 R_{probe} 為已知值，而 $R_{probe/metal}$ 及 R_{metal} 可透過單獨量測電極結構取得，三者整合為 $R_{measurable}$ 。接觸電阻 $R_{contact}$ 的部分則需在不同奈米碳管導線長度下測量電阻值，製作電阻-奈米碳管長度關係圖後，於其趨勢線上奈米碳管長度為零的電阻值即為 $R_{contact}$ ；最後藉由已知的導線長度、寬度以及緻密化後的奈米碳管束厚度，便可計算奈米碳管導線電阻率 ρ_{CNT} 。兩點式探針系統量測架構如圖 5-18，實際儀器操作影像如圖 5-19 所示。

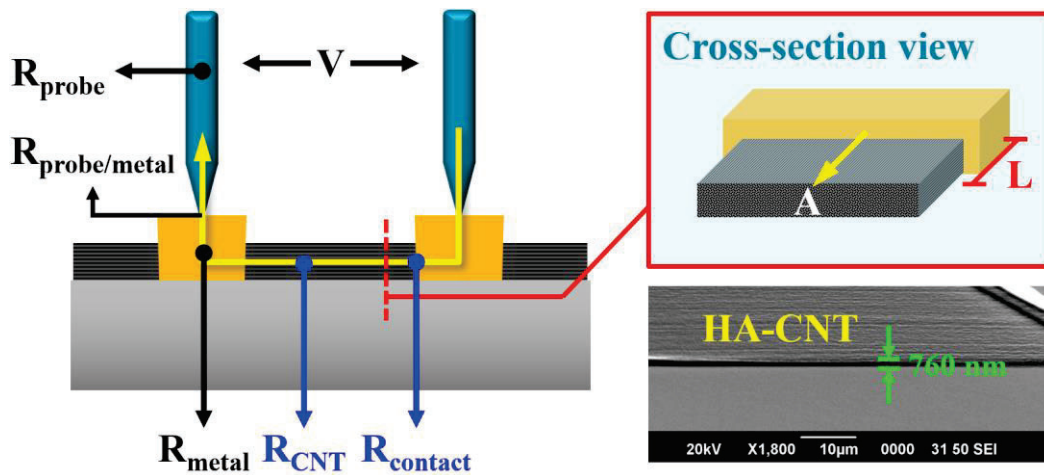


圖 5-18 兩點式探針量測奈米碳管導線結構示意圖

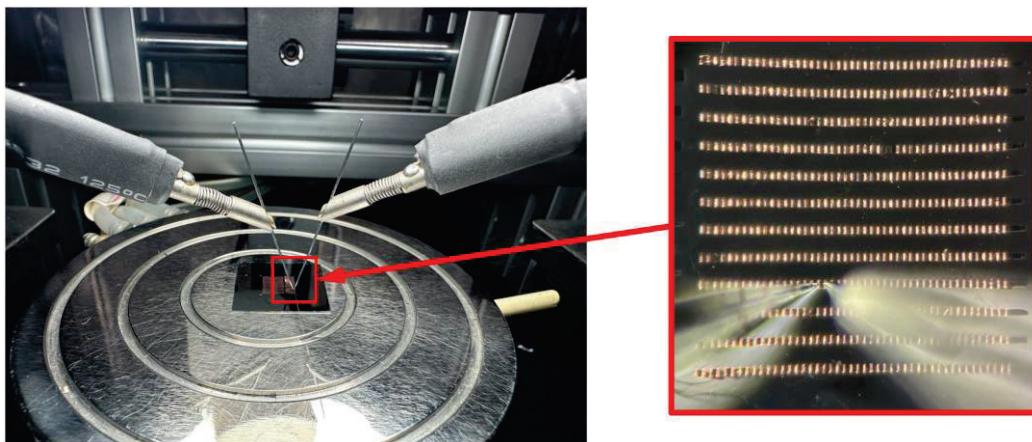


圖 5-19 使用兩點式探針系統量測互聯結構之實際影像



二、電性量測結果

首先量測電極間距分別為 50、100、150 及 200 μm 的電阻值，減去 $R_{\text{measurable}}$ 後可得 R_{CNT} 和 R_{contact} 的總和並簡稱 R_m 。如表 5-7 所示，可以明顯地觀察到電流-電壓特徵曲線呈線性關係，並且測得電阻隨著導線長度增加而穩定提升，間距為 50 μm 時的電阻值為 222 Ω ，當導線長度增加四倍至 200 μm 後其電阻為 1074 Ω ， R_m 並無劇烈變化且隨互聯長度規律提升，平均每 50 μm 的測得電阻為 270 Ω 。

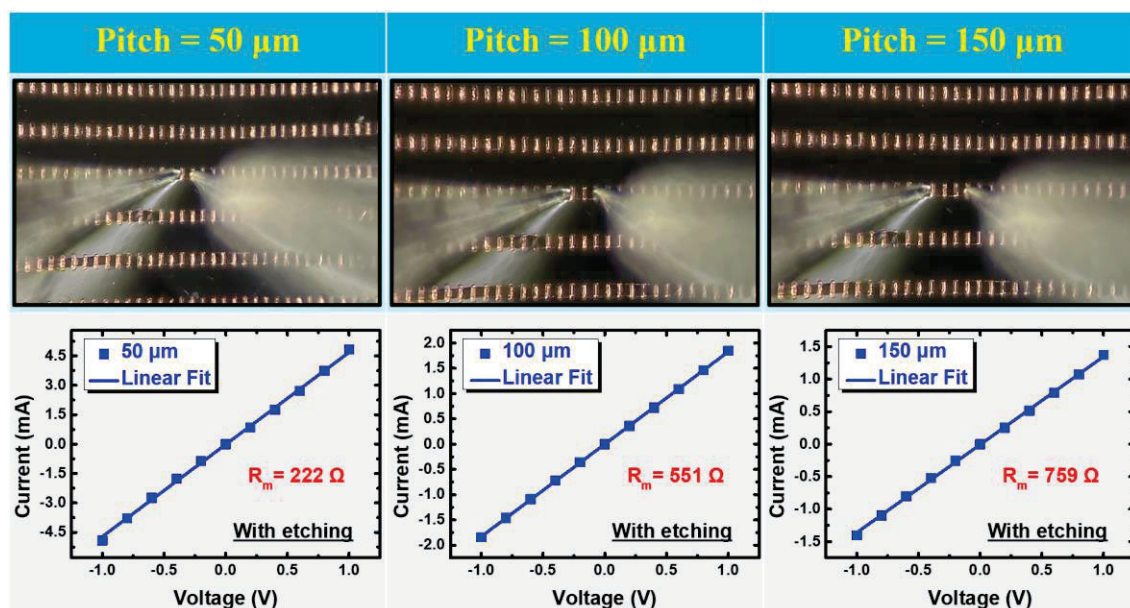


表 5-7 不同互聯長度下的電性量測結果

接下來進一步探討蝕刻製程對互聯導線電性的影響，量測兩種互聯結構在不同導線長度下的電阻值，製作電阻-奈米碳管長度關係圖後可得知奈米碳管與金屬的接觸電阻 R_{contact} ，經氧電漿蝕刻修飾的互聯結構，其 R_{contact} 為 26.67 Ω 且顯著低於未經蝕刻結構的 240.6 Ω 。將 R_m 扣除 R_{contact} 後並計算兩種結構的電阻率，經蝕刻的導線電阻率 ρ_{CNT} 為 15.1 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ ，而未經蝕刻的導線電阻率則是 46.1 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ ，如圖 5-20。理論上扣除接觸電阻後，具有相同長度、截面積的奈米碳管導線應擁有相同的電阻率，本論文的解釋是由於奈米碳管屬於一維奈米材料，而電子在單根奈米碳管中只能朝一維方向移動，因此在未經蝕刻之導線結構中，電流只能經過電極接觸到的導線表面奈米碳管，造成實際電流所經之實際截面積遠小於計算值。

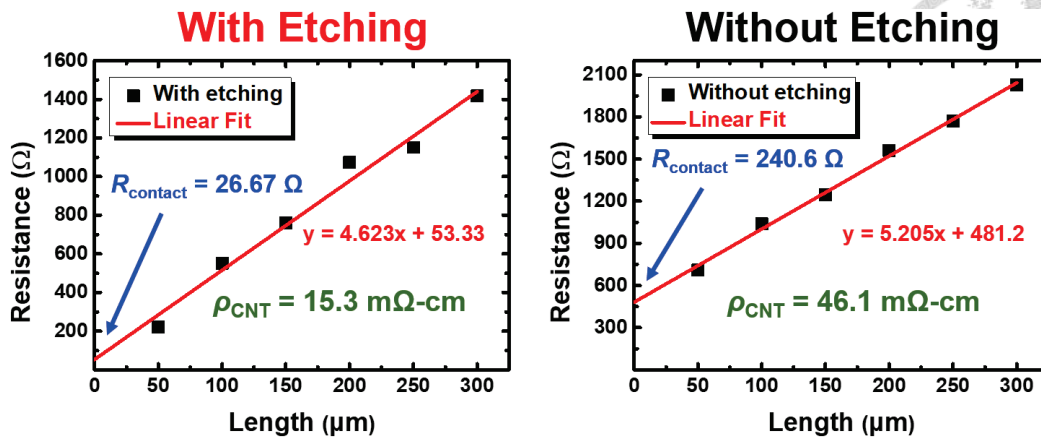


圖 5-20 經蝕刻及未經蝕刻的導線結構電性量測結果

如圖 5-21 所示，在不同導線長度下比較兩種互聯結構的電性表現，蝕刻過的導線結構在三種互聯長度中所量測的平均電阻率為 15.7 mΩ-cm，雖然其電阻率有隨導線長度提升而增加的趨勢，但增長幅度較小表示奈米碳管結構無重大缺陷；未經蝕刻的導線結構之平均電阻率為 45.9 mΩ-cm，如前所述由於電流通過的截面積極小，電子只能通過表面的少量奈米碳管，因此換算之電阻率較高且在不同長度下幾乎無變化。圖 5-22 則是導線寬度為 50、100 及 150 μm 的互聯結構電性量測， R_{CNT} 隨著導線截面積增加而下降，但其平均電阻率則穩定維持在 16.1 mΩ-cm。

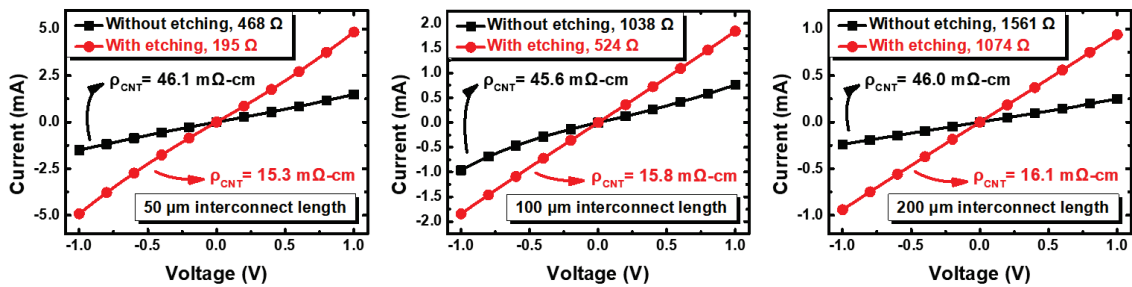


圖 5-21 經蝕刻及未經蝕刻的導線結構在不同長度下之電性結果比較

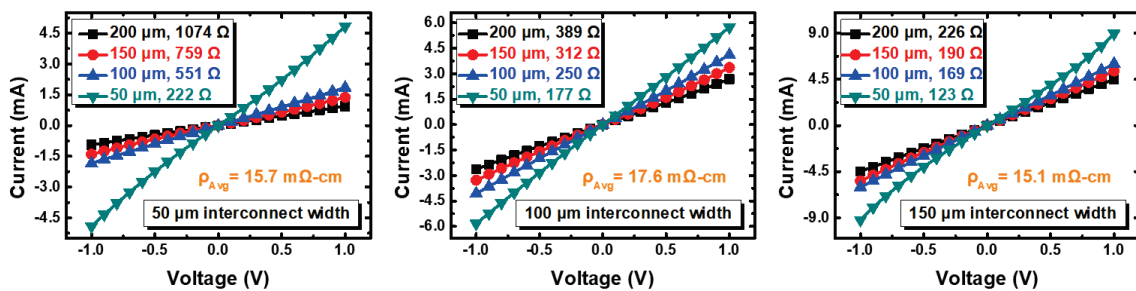


圖 5-22 不同導線寬度的奈米碳管互聯結構之電性量測結果



5.4 展平化製程分析

最後要探討的部分為垂直排列奈米碳管的展平化製程分析，本論文共使用四種方式將垂直排列奈米碳管束平坦化至水平排列奈米碳管束，包括國際團隊使用的典型液體輔助展平法、機械展平法，以及本論文所提出的機械液體輔助展平法、改良化液體輔助展平法。如圖 5-23 所示，為了比較各展平化製程另外準備大面積的垂直排列奈米碳管束陣列進行實驗，以下將整理出各展平化製程的優勢及缺點。

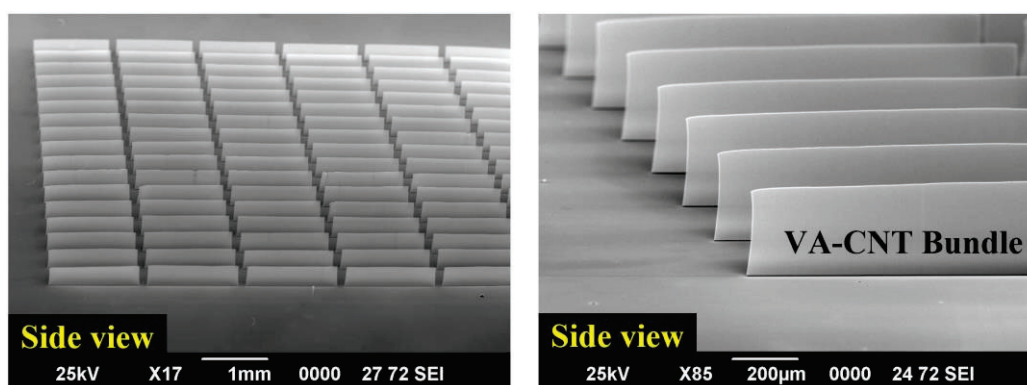


圖 5-23 用於展平化測試的垂直排列奈米碳管束陣列

一、液體輔助展平化結果

最典型的液體輔助展平法之優勢在於整體製程極為簡易，並可在數分鐘內完成大量奈米碳管束的平坦化，但如圖 5-24 所示，純液體輔助法的奈米碳管展平方向較不穩定，將基板從異丙醇移出時，若有大量溶液殘留在基板上，該區域被浸泡的奈米碳管束會在液體揮發時往隨機方向傾倒，進而影響後續的圖案化製程。

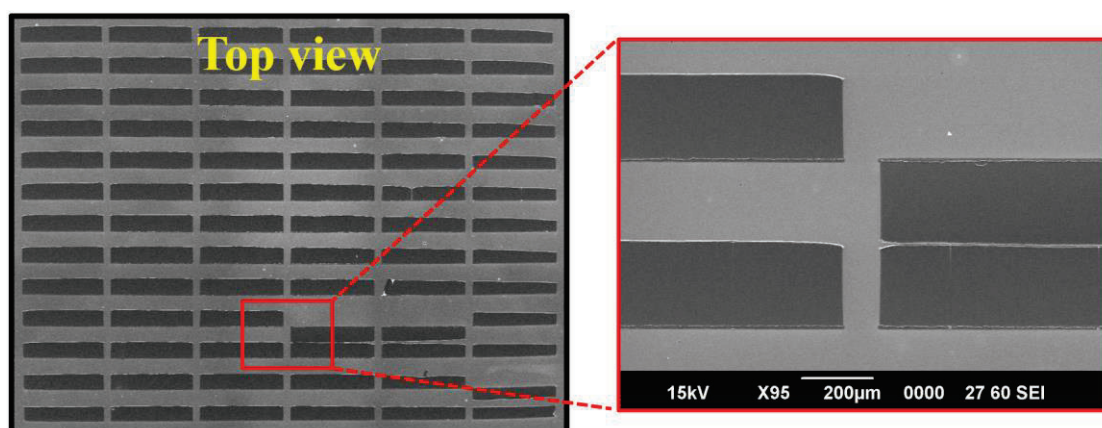


圖 5-24 液體輔助展平法所製備的水平排列奈米碳管之電子顯微鏡影像



二、機械展平化結果

機械展平法透過滾壓方式可確保所有奈米碳管束的展平方向一至性，但該製程是透過圓柱體結構(鐵銷)將奈米碳管捲覆後並壓平，因此平坦化越矮的垂直排列奈米碳管束則必須使用直徑越小的鐵銷進行滾壓，若使用直徑過大的鐵銷會嚴重影響其排列性，如圖 5-25 所示；除此之外，使用機械展平法時需適當控制下壓力，否則奈米碳管會附著於鐵銷並從基板表面被捲起。

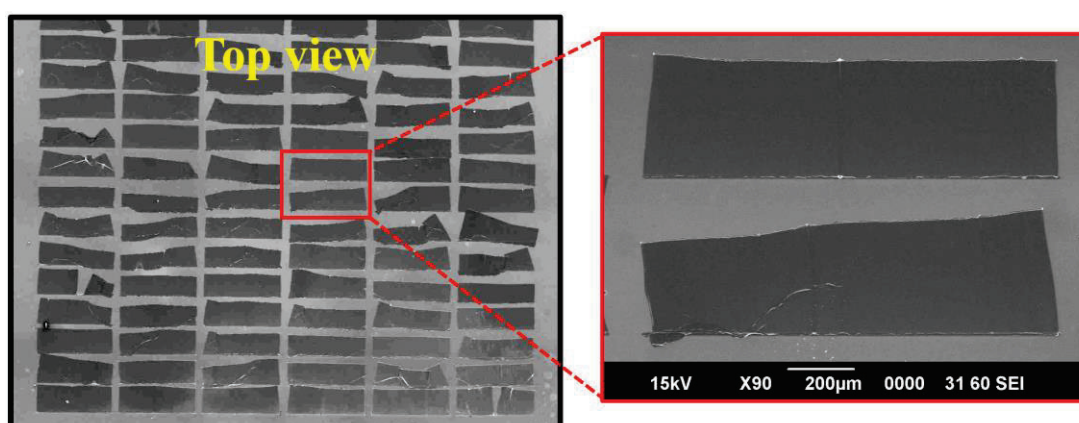


圖 5-25 機械展平法所製備的水平排列奈米碳管之電子顯微鏡影像

三、機械液體輔助展平化結果

本論文結合了前兩種製程的優點並提出了機械液體輔助展平法，先透過較低下壓力的機械滾壓將奈米碳管束往同方向稍微傾斜，再透過浸泡於異丙醇來完成展平化及緻密化，此方式不但可確保奈米碳管束的平坦化方向，還可避免使用機械展平法時破壞奈米碳管結構之風險，本製程之展平化結果如圖 5-26 所示。

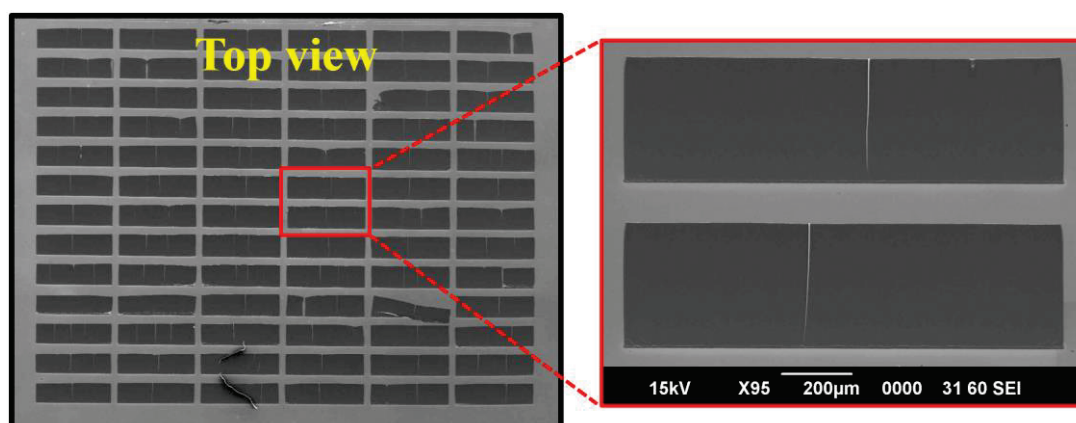


圖 5-26 機械液體輔助展平法所製備的水平排列奈米碳管之電子顯微鏡影像



四、改良化液體輔助展平化結果

本論文另外提出於一般的液體輔助展平化製程中以氮氣槍輔助，可顯著改善展平化方向穩定性，如圖 5-27 所示。基於錯誤的展平化方向通常都是由基板上的殘存溶液所致，在基板從異丙醇中緩慢移出時，藉由乾燥氮氣將基板表面的溶液快速揮發，並且同時以外力將奈米碳管束往同方向貼平於基板，這種方式不但保留了液體輔助展平法的高效率優勢，同時解決了奈米碳管束的展平化方向問題。

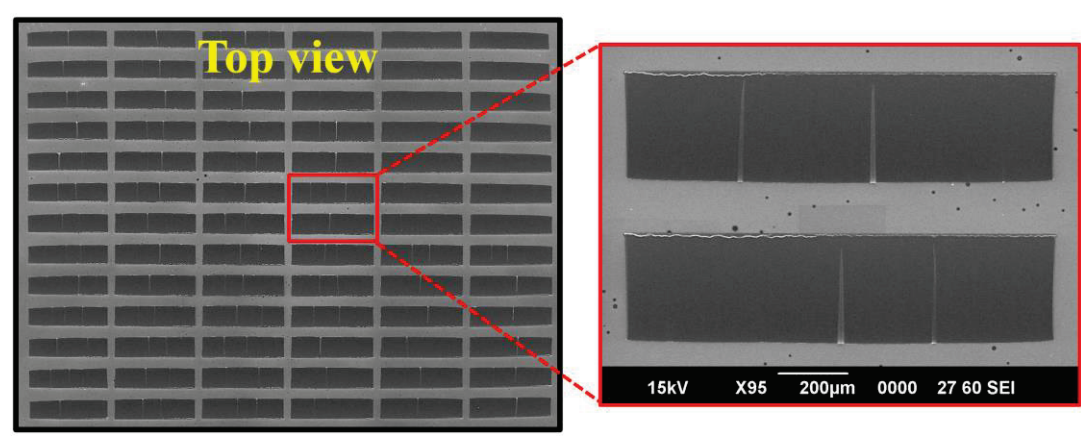


圖 5-27 改良化液體輔助展平法所製備的水平排列奈米碳管之電子顯微鏡影像

藉由拉曼光譜可分析不同方式製備的水平排列奈米碳管品質，其中 I_D/I_G 比值越低代表奈米碳管整體品質越佳、結構缺陷越少[57]。如圖 5-28，相較於直接生長的水平排列奈米碳管，液體輔助法所製備的奈米碳管導線品質較佳；此外本論文也使用不同的方式製備水平排列奈米碳管，相較於斜角沉積法、直接生長，使用本研究提出之製程所製備的水平排列奈米碳管具有最佳的電性及材料品質，如圖 5-28。

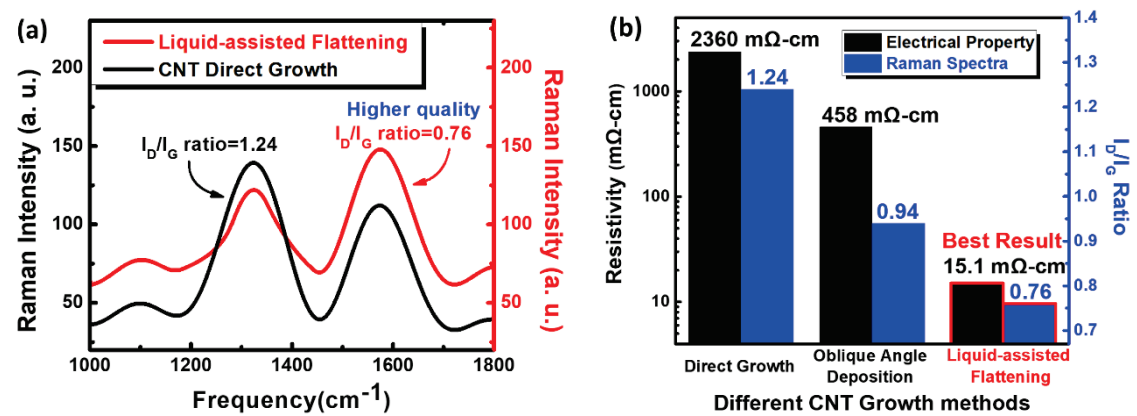


圖 5-28 (a)兩種水平排列奈米碳管的拉曼光譜及(b)不同奈米碳管的品質比較



5.5 國際文獻比較

如圖 5-29 所示，將本論文所製備的水平排列奈米碳管與國際文獻比較，其中使用液體輔助展平法所達成的水平排列奈米碳管整體上擁有較佳的電性表現，而本論文藉由最佳化參數生長電阻率僅有 15.1 mΩ-cm 且長度高達 700 μm 的水平排列奈米碳管，因此與國際文獻相比具有一定水準，參數整理與比較如表 5-8 所示。

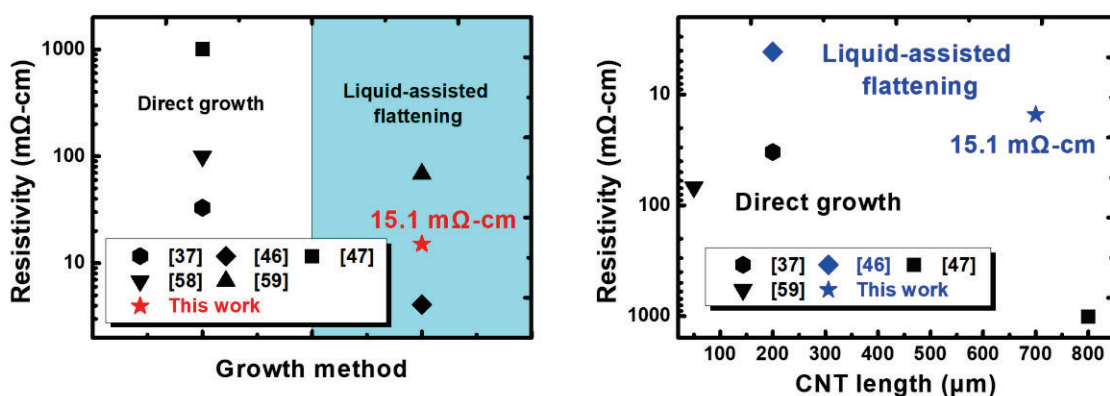


圖 5-29 本論文與國際文獻的奈米碳管電性比較

表 5-8 本論文與國際文獻的水平排列奈米碳管參數比較

Reference	ρ_{CNT} (mΩ-cm)	Max. Length (μm)	Methods of Fabrication
[37] S. H. Kang et al., <i>Nature Nanotechnology</i> , 2007.	33	200	Direct growth
[46] H. Li et al., <i>IEEE</i> , 2013.	4.1	200	Liquid-assisted
[47] C. Silvestri et al., <i>IEEE</i> , 2017.	1010	800	Direct growth
[58] F. Yan et al., <i>physica status solidi</i> , 2010.	100	-	Liquid-assisted
[59] J. Lu and J. Miao., <i>International Journal of Nanotechnology</i> , 2014.	68.5	50	Direct growth
This work	15.1	700	Liquid-assisted

第六章結論與未來展望




本論文的最後章節將整合實驗成果並分別對各量測結果的重要參數做進一步的探討與整理，另外提出本研究主題可延伸的部分及未來發展方向之可能性，並給予學術界乃至業界於半導體先進封裝領域更多發想空間和參考依據。

6.1 結論

以下將根據第五章的「結果與討論」的四項探討主題進行彙整，並點出製程中的重要條件及關鍵參數以利未來的研究團隊進行實驗改良或接續封裝結構設計。

一、示範藉由典型的半導體製程技術成功製備水平排列奈米碳管互聯導線結構，使用化學氣相沉積於已圖案化金屬催化層薄膜的基板上生長垂直排列奈米碳管束陣列，接續再透過特殊的展平化製程將垂直排列奈米碳管束平坦化至長度可達 200 μm 之水平排列奈米碳管束，再以二次微影製程及氧電漿乾蝕刻修飾並製成寬度範圍為 50~150 μm 之奈米碳管導線結構，最終在導線表面圖案化金屬電極並成功實現碳基互聯結構。本論文所設計的整體製程流程順暢且具有高良率，同時支持大量生產並顯示其在電子元件應用上之優勢。

二、根據奈米碳管生長測試及其機制分析可得知，排列性奈米碳管主要是以金屬催化層在高溫退火下所形成的奈米微粒所達成，由測試結果整理出生長排列性奈米碳管的重要條件包含「碳源流量」、「退火時間」以及「催化層膜厚」。以本論文使用的熱化學氣相沉積系統為例，25 sccm 之乙炔可供給高密度鐵奈米微粒足夠的碳原子以生長奈米碳管，且較低的碳源流量可避免產生過多的無定型碳降低催化層壽命；於 500°C 後總長 15 分鐘的退火時間使催化層形成高密度的奈米微粒，並助於提升奈米碳管生長排列性與高度；催化層則由 1 nm 之鐵與 10 nm 之氧化鋁構成，鐵作為分解碳氫化合物的催化劑而其膜厚可達成適當之催化層壽命，氧化鋁可防止鐵於高溫下擴散污染矽基板並同時增加表面粗糙度以利分散、區隔剛形成的奈米微粒。

- 
- 三、本論文透過三倍頻熱傳導值量測系統驗證奈米碳管束高度與其熱傳導值有密切關聯，以垂直排列奈米碳管進行測試，其熱傳導值隨著奈米碳管平均高度增加而顯著提升，而高度為 790 μm 之垂直排列奈米碳管其熱傳導值可達 210.2 W/mK，這同時代表展平化所製成的水平排列奈米碳管在較長的互聯結構中可發揮更優異的散熱表現，顯示了奈米碳管於封裝領域中的導線應用之潛力。
- 四、本論文所製備的水平排列奈米碳管之電阻隨導線長度增加而穩定提升，但不同長度下的電阻率並無太大變化，平均電阻率為 16.1 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ ，而最低電阻率只有 15.1 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ ，代表奈米碳管導線結構無明顯缺陷且不會隨其長度增加而降低電性表現。此外，透過氧電漿乾蝕刻製程可「開通」奈米碳管導線末端，並顯著降低與金屬電極之接觸電阻，同時增加接觸金屬電極的奈米碳管面積。
- 五、透過機械液體輔助展平法以及改良化液體輔助展平法可在不破壞垂直排列奈米碳管束結構之前提下，製備高排列性、良好展平化方向穩定性之水平排列奈米碳管束，透過拉曼光譜儀量測證實垂直排列奈米碳管在液體輔助展平化後相較於直接生長之水平排列奈米碳管還具有更低的結構缺陷；此外，液體輔助展平法可額外使奈米碳管束達成緻密化的效果並進而提升整體電性。
- 六、相較於國際文獻，本論文製備之水平排列奈米碳管主要優勢在於具有較長的導線長度卻同時維持良好的奈米碳管結構，使其最低電阻率僅有 15.1 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ ；此外，結合熱傳導值量測結果也可表現出水平排列奈米碳管應用於較長互聯結構之潛力，藉由其優異的散熱表現及電性特徵以取代傳統金屬導線材料。



6.2 未來展望

本論文成功實作並示範以水平排列奈米碳管作為導線所構成的碳基互聯測試結構，但事實上根據本研究主題於封裝領域中尚有可觀的改進空間及延伸方向，例如奈米碳管品質的最佳化、達成垂直與水平碳基互聯、奈米碳管於先進封裝中的其它應用等，以下將例舉本論文未完成並可接續的主題，以及未來可能的研究方向。

1. 雖然本論文所生長的金屬型多壁奈米碳管於互聯結構中以表現良好的電性與熱傳性質，但金屬型單壁奈米碳管理論上具有更優異的材料性質與潛力，若能克服其難以合成、純度較差等劣勢，單壁奈米碳管勢必能為半導體元件領域達成更多應用。日本的 Hata 研究團隊提出於熱化學氣相沉積時通入微量的水蒸氣可大幅提升奈米碳管生長品質並延長催化層壽命[59]，且合成高佔比的單壁奈米碳管，其原理是透過水氣分解成的大量氫原子來移除無定形碳及具缺陷的奈米碳管，進而達成超級生長(Super growth)。如能利用此原理來大量製備單壁水平排列奈米碳管束於本論文的互聯結構中，將可優化元件整體性能。
2. 本論文所示範的封裝結構以水平方向的互聯為主，若能結合矽穿孔(TSV)之垂直互聯以及多層導線結構堆疊，結構便能達成一個完整的碳基矽中介層(Silicon interposer)，如圖 6-1 所示。而根據荷蘭的 Silvestri 團隊指出，於奈米碳管束表面沉積氧化物有助於改善奈米碳管結構缺陷所造成之電性下降，因此對於在互聯結構中被絕緣層包覆的奈米碳管導線而言可謂一大優勢。

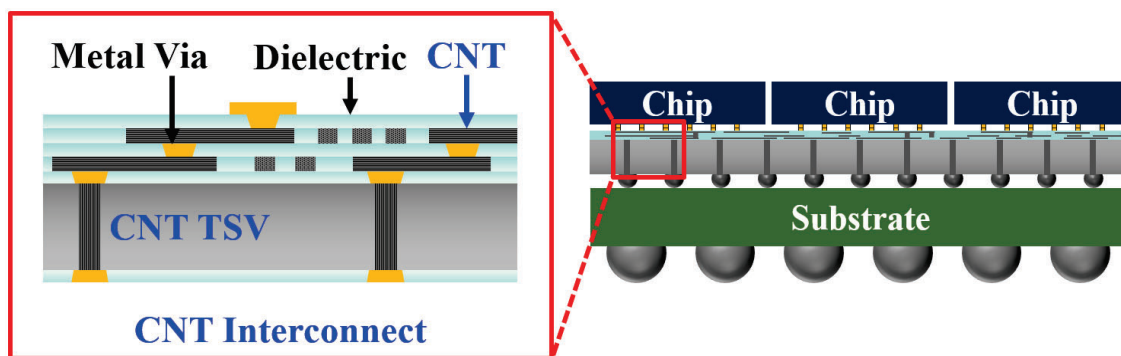


圖 6-1 碳基互聯結構組成的矽中介層示意圖

3. 如圖 6-2 所示，本論文已初步達成於高深寬比(AR)之矽穿孔內生長垂直排列奈米碳管，由於難以使用物理化學氣相沉積的方式於較深的矽穿孔內沉積生長奈米碳管所需的催化層薄膜，因此該結構需應用浮動式催化劑化學氣相沉積法(FCCVD)，在爐管中透過載流氣體將上游處放置的二茂鐵(Ferrocene)粉末漂至目標結構中並作為催化劑生長垂直排列奈米碳管；但該結構尚有多項研究要點，例如將矽穿孔整合至本論文示範的水平互聯結構，又或是分析金屬銅墊片與奈米碳管的接觸電阻以利將其結合混合鍵合結構(Hybrid Bonding)。如圖 6-3 所示，本論文也已嘗試將兩片碳基互聯測試結構基板以混合鍵合技術進行接合，但其對位精度與接合品質也是未來研究團隊可進一步探討的方向。

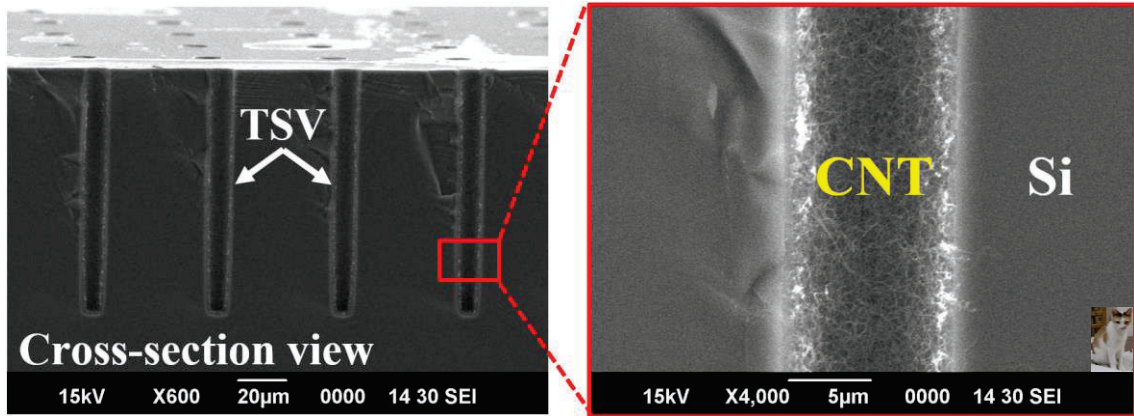


圖 6-2 於高深寬比矽穿孔內生長奈米碳管之電子顯微鏡影像

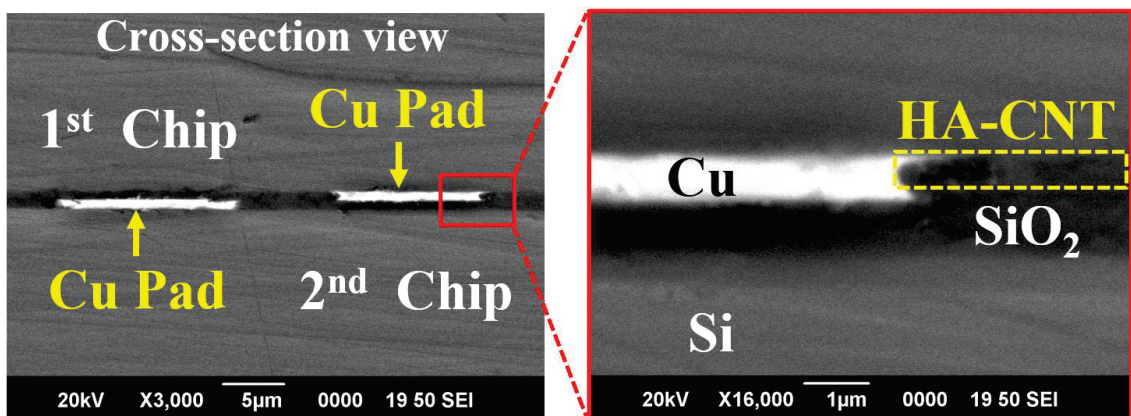
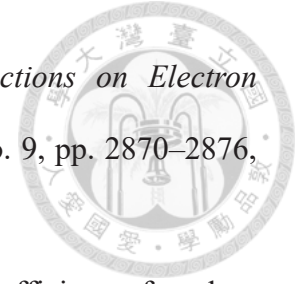


圖 6-3 完成混合鍵合的碳基互聯測試基板之電子顯微鏡截面影像

參考文獻



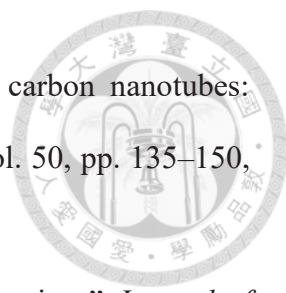
- [1] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," *Proceedings of the IEEE*, vol. 86, no. 1, pp. 82-85, 1998.
- [2] "Moore's Law – Now and in the Future," Intel. <https://www.intel.com/content/www/us/en/newsroom/opinion/moore-law-now-and-in-the-future.html#gs.8mu7ir> (accessed Apr. 29, 2024).
- [3] J. H. Lau, "Evolution, challenge, and outlook of TSV, 3D IC integration and 3D silicon integration," *International Symposium on Advanced Packaging Materials*, pp. 462-488, Dec. 2011.
- [4] A. Chaudhry and M. J. Kumar, "Controlling Short-Channel Effects in Deep-Submicron SOI MOSFETs for Improved Reliability: A Review," *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 4, no. 1, pp. 99–109, Mar. 2004.
- [5] J. Van Olmen et al., "Integration challenges of copper Through Silicon Via (TSV) metallization for 3D-stacked IC integration," *Microelectronic engineering*, vol. 88, no. 5, pp. 745–748, May 2011.
- [6] S. Achra et al., "Characterization of interface interactions between Graphene and Ruthenium," *2020 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC)*, Oct. 2020.
- [7] "Multi-walled Carbon Nanotubes Production, Properties & Applications," tuball.com. <https://tuball.com/de/articles/multi-walled-carbon-nanotubes> (accessed Apr. 29, 2024).
- [8] H. Li, W. Liu, A. M. Cassell, Franz Kreupl, and K. Banerjee, "Low-Resistivity Long-Length Horizontal Carbon Nanotube Bundles for Interconnect



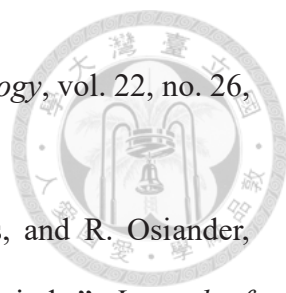
- Applications—Part II: Characterization,” *I.E.E.E. Transactions on Electron Devices/IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 60, no. 9, pp. 2870–2876, Sep. 2013.
- [9] K. Shirasu et al., “Negative axial thermal expansion coefficient of carbon nanotubes: Experimental determination based on measurements of coefficient of thermal expansion for aligned carbon nanotube reinforced epoxy composites,” *Carbon*, vol. 95, pp. 904–909, Dec. 2015.
- [10] X. Xu et al., “Ultrafast growth of single-crystal graphene assisted by a continuous oxygen supply,” *Nature Nanotechnology*, vol. 11, no. 11, pp. 930–935, Aug. 2016.
- [11] T. V. Patil, D. K. Patel, S. D. Dutta, K. Ganguly, A. Randhawa, and K.-T. Lim, “Carbon Nanotubes-Based Hydrogels for Bacterial Eradication and Wound-Healing Applications,” *Applied Sciences*, vol. 11, no. 20, p. 9550, Jan. 2021.
- [12] B. Safieldeen, H. Mostafa, H. Abdelhamid, and Y. Ismail, “A comparative evaluation of single-walled carbon nanotubes and copper in interconnects and Through-Silicon Vias,” *2015 IEEE International Conference on Electronics, Circuits, and Systems (ICECS)*, Cairo, pp. 519-522, Dec. 2015.
- [13] W. Steinhögl, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Traving, and M. Engelhardt, “Comprehensive study of the resistivity of copper wires with lateral dimensions of 100 nm and smaller,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 2, p. 023706, Jan. 2005.
- [14] “Investigating 3D IC Underfill Process Through Moldex3D Encapsulation - Moldex3D Blog,” Moldex3D | Plastic Injection Molding Simulation Software. <https://www.moldex3d.com/blog/top-story/investigating-3d-ic-underfill-process-through-moldex3d-encapsulation/> (accessed Apr. 29, 2024).
- [15] M. A. Ahmed and Malgorzata Chrzanowska-Jeske, “Delay and power




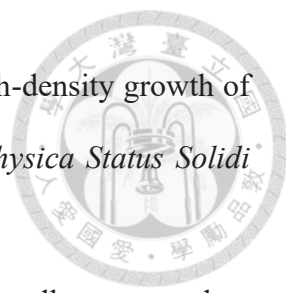
- optimization with TSV-aware 3D floorplanning,” *Fifteenth International Symposium on Quality Electronic Design*, Mar. 2014.
- [16] S. Chen, Z. Wang, Y. En, Y. Huang, F. Qin, and T. An, “The experimental analysis and the mechanical model for the debonding failure of TSV-Cu/Si interface,” *Microelectronics reliability/Microelectronics and reliability*, vol. 91, pp. 52–66, Dec. 2018.
- [17] Y. Chung et al., “Coupled self-assembled monolayer for enhancement of Cu diffusion barrier and adhesion properties,” *RSC advances*, vol. 4, no. 104, pp. 60123–60130, Nov. 2014.
- [18] C.-U. Kim, J. Park, N. Michael, P. Gillespie, and D. Augur, “Study of electron-scattering mechanism in nanoscale Cu interconnects,” *Journal of electronic materials*, vol. 32, no. 10, pp. 982–987, Oct. 2003.
- [19] K. H. Koo, “The Comparison Study of Future On-chip Interconnects for High Performance VLSI Applications,” Stanford University, 2011.
- [20] S. Achra et al., “Characterization of interface interactions between Graphene and Ruthenium,” *2020 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC)*, Oct. 2020.
- [21] G. Hills et al., “Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors,” *Nature*, vol. 572, no. 7771, pp. 595–602, Aug. 2019.
- [22] K. A. Shah and B. A. Tali, “Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 41, pp. 67–82, Jan. 2016.
- [23] J. Chrzanowska et al., “Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength,” *physica status solidi (b)*, vol. 252, no. 8, pp. 1860–1867, Mar. 2015.

- 
- [24] N. Arora and N. N. Sharma, “Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review,” *Diamond and Related Materials*, vol. 50, pp. 135–150, Nov. 2014.
- [25] J. Prasek et al., “Methods for carbon nanotubes synthesis—review,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 40, p. 15872, 2011.
- [26] A. Dongelmans, “Superconductivity in WS₂ and preparation of BSCCO,” B.S. Thesis, Department of Applied Physics, University of Groningen, 2017.
- [27] X.-D. Wang, K. Vinodgopal, and G.-P. Dai, “Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition,” *Perspective of Carbon Nanotubes*, Oct. 2019.
- [28] F. Ding et al., “The Importance of Strong Carbon–Metal Adhesion for Catalytic Nucleation of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 8, no. 2, pp. 463–468, Feb. 2008.
- [29] V. Jourdain and C. Bichara, “Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition,” *Carbon*, vol. 58, pp. 2–39, Jul. 2013.
- [30] S. Chakrabarti, H. Kume, L. Pan, Takeshi Nagasaka, and Y. Nakayama, “Number of Walls Controlled Synthesis of Millimeter-Long Vertically Aligned Brushlike Carbon Nanotubes,” *Journal of physical chemistry C*, vol. 111, no. 5, pp. 1929–1934, Jan. 2007.
- [31] D. Jiang, T. Wang, L.-L. Ye, K. Jeppson, and J. Liu, “Carbon Nanotubes in Electronics Interconnect Applications with a Focus on 3D-TSV Technology,” *ECS Transactions*, vol. 44, no. 1, pp. 683–692, Mar. 2012.
- [32] X. Zang, Q. Zhou, J. Chang, Y. Liu, and L. Lin, “Graphene and carbon nanotube (CNT) in MEMS/NEMS applications,” *Microelectronic Engineering*, vol. 132, pp.

- 192–206, Jan. 2015.
- [33] Y. Zhang et al., “Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 19, pp. 3155–3157, Nov. 2001.
- [34] Z. Jin, H. Chu, J. Wang, J. Hong, W. Tan, and Y. Li, “Ultralow Feeding Gas Flow Guiding Growth of Large-Scale Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Arrays,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 7, pp. 2073–2079, Jun. 2007.
- [35] L. Huang et al., “Cobalt Ultrathin Film Catalyzed Ethanol Chemical Vapor Deposition of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 23, pp. 11103–11109, May 2006.
- [36] C. Kocabas, S.-H. Hur, A. Gaur, Matthew A. Meitl, M. Shim, and John A. Rogers, “Guided Growth of Large-Scale, Horizontally Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Use in Thin-Film Transistors,” *Small*, vol. 1, no. 11, pp. 1110–1116, Nov. 2005.
- [37] S. H. Kang et al., “High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes,” *Nature Nanotechnology*, vol. 2, no. 4, pp. 230–236, Apr. 2007.
- [38] N. Patil et al., “Wafer-Scale Growth and Transfer of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes,” *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 8, no. 4, pp. 498–504, Jul. 2009.
- [39] R. Zhang, Y. Zhang, and F. Wei, “Horizontally aligned carbon nanotube arrays: growth mechanism, controlled synthesis, characterization, properties and applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 12, pp. 3661–3715, 2017.
- [40] J. Wang and T. Lei, “Separation of Semiconducting Carbon Nanotubes Using Conjugated Polymer Wrapping,” *Polymers*, vol. 12, no. 7, p. 1548, Jul. 2020.
- [41] J. Lu, J. Miao, T. Xu, B. Yan, T. Yu, and Z. Shen, “Growth of horizontally aligned

- 
- dense carbon nanotubes from trench sidewalls,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 26, p. 265614, May 2011.
- [42] A. H. Monica, M. Paranjape, G. L. Coles, S. J. Papadakis, and R. Osiander, “Toward a lateral carbon nanotube based field emission triode,” *Journal of vacuum science & technology. B, Microelectronics and nanometer structures*, vol. 26, no. 2, pp. 838–841, Mar. 2008.
- [43] Y. Hayamizu et al., “Integrated three-dimensional microelectromechanical devices from processable carbon nanotube wafers,” *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 5, pp. 289–294, May 2008.
- [44] D. Wang, P. Song, C. Liu, W. Wu, and S. Fan, “Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 7, p. 075609, Jan. 2008.
- [45] S. Tawfick, K. O’Brien, and A. J. Hart, “Flexible High-Conductivity Carbon-Nanotube Interconnects Made by Rolling and Printing,” *Small*, vol. 5, no. 21, pp. 2467–2473, Nov. 2009.
- [46] H. Li, W. Liu, A. M. Cassell, Franz Kreupl, and K. Banerjee, “Low-Resistivity Long-Length Horizontal Carbon Nanotube Bundles for Interconnect Applications—Part I: Process Development,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 60, no. 9, pp. 2862–2869, Sep. 2013.
- [47] C. Silvestri et al., “Horizontally aligned carbon nanotube scaffolds for freestanding structures with enhanced conductivity,” *2017 IEEE 30th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, Jan. 2017.
- [48] R. M. Henderson and K. B. Clark, “Architectural Innovation: The Reconfiguration of Existing Product Technologies and the Failure of Established

- 
- Firms,” *Administrative Science Quarterly*, vol. 35, no. 1, pp. 9–30, Mar. 1990.
- [49] Tahir Iqbal Awan, Almas Bashir, and Aqsa Tehseen, *Chemistry of nanomaterials : fundamentals and applications*. Amsterdam, Netherlands Elsevier, 2020.
- [50] Ju Hyun Ahn et al., “Development of a fully automated desktop chemical vapor deposition system for programmable and controlled carbon nanotube growth,” *Micro and nano systems letters*, vol. 7, no. 1, Aug. 2019.
- [51] “Inductively Coupled Plasma RIE Etching (ICP),” *Oxford Instruments*. <https://plasma.oxinst.com/technology/icp-etching> (accessed Apr. 29, 2024).
- [52] “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Systems,” *www.mks.com*. <https://www.mks.com/n/pecvd-systems> (accessed Apr. 29, 2024).
- [53] M. A. Sutton, N. Li, D. C. Joy, A. P. Reynolds, and X. Li, “Scanning Electron Microscopy for Quantitative Small and Large Deformation Measurements Part I: SEM Imaging at Magnifications from 200 to 10,000,” *Experimental Mechanics*, vol. 47, no. 6, pp. 775–787, Mar. 2007.
- [54] “I-V Characteristic Curves,” *ElectronicsTutorials*. <https://www.electronicstutorials.ws/blog/i-v-characteristic-curves.html?replytocom=2211> (accessed Apr. 29, 2024).
- [55] O. Y. Palyvoda, “Raman spectroscopy and related techniques in Biomedicine,” *Journal of Biosensors & Bioelectronics*, vol. 01, no. S1, 2012.
- [56] M. Xu, D. N. Futaba, M. Yumura, and K. Hata, “Alignment Control of Carbon Nanotube Forest from Random to Nearly Perfectly Aligned by Utilizing the Crowding Effect,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 5837–5844, Jun. 2012.
- [57] M. Chhowalla et al., “Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Journal of applied physics*, vol. 90, no. 10, pp. 5308–5317, Oct. 2001.

- 
- [58] F. Yan, C. Zhang, D. Cott, G. Zhong, and J. Robertson, “High-density growth of horizontally aligned carbon nanotubes for interconnects,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 247, no. 11–12, pp. 2669–2672, Sep. 2010.
- [59] J. Lu and J. Miao, “Horizontally suspended carbon nanotube bundles patterned on silicon trench sidewalls,” *International Journal of Nanotechnology*, vol. 11, no. 1/2/3/4, p. 222, 2014.