

東海大學電機工程學系

碩士論文

真空濺鍍混合奈米碳管之氧化物粉體以提
升材料介電係數之研究

Study on Vacuum Sputtering of Oxide Powders
Mixing with Carbon Nanotubes to Improve the
Dielectric Coefficient of Materials

研究生：張宸瑋

指導教授：劉日新 博士

中華民國 108 年 1 月

東海大學電機工程學系碩士學位
考試委員審定書

電機工程學系研究所 張宸瑋 君所提之論文，

真空濺鍍混合奈米碳管之氧化物粉體以提升材料

介電係數之研究，經本考試委員會審查，符合

碩士資格標準。

學位考試委員會 召集人：王可文 (簽章)

委員：簡新元
劉日新
王可文

中華民國 108 年 01 月 09 日

誌謝

很高興能在東海順利完成大學與研究所的學業，並且拿到學士與碩士學位。首先，感謝指導教授劉日新老師的細心指導，並且不吝提供許多貴重的儀器設備來方便我順利完成研究，也感謝替我口試的苗新元教授與王可文教授，對這篇論文提供許多寶貴意見，使得這份論文的完成度更高。

在讀研究所的期間，感謝何元程、劉易昇學長教我許多關於實驗上的技巧與知識。關於這篇論文的濺鍍實驗，謝謝同屆的慶銘、冠宇分享許多在濺鍍機上實驗、除錯方面的經驗，也特別感謝彥霖給了我利用粉體材料來進行濺鍍實驗的靈感。

完成本論文的研究過程中遇到了許多難題，特別是架設粉體濺鍍機的過程，如何運用實驗室現有的設備來完成儀器的改裝與架設，是一件相當艱鉅的事情，我想學弟耀生、志恆和學妹圓照、美瑩你們幾位應該都很清楚對吧，非常謝謝你們在我做研究的這段期間上的各種協助，且在我面對許多實驗上的挫折與不順遂時，不時地給予鼓勵並分擔其憂愁。

在我漫長的求學生涯中，如果沒有我最親愛的父母與家人默默地在背後支持我，我想我很難完成其學業，且當我有對人生規畫有不同想法時，也很尊重我所作的選擇。最後，我想對你們說聲辛苦了，而我終於畢業了，該離開學校面對人生的下一階段的時候到了。

摘要

本實驗主要採用兩部分來進行，第一部分是分別使用 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 製作粉體靶材來進行射頻磁控濺鍍。由於有論文提出在氧化物材料中摻雜多壁奈米碳管（MWCNTs）後會使原先材料的介電常數有所提升。因此，第二部分則是在 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 中加入不同比例（0.5wt%、1wt%、2wt%）的MWCNTs並製作成粉體靶材來進行射頻磁控濺鍍。藉由量測相關參數，可計算出薄膜的介電常數，觀察「混入MWCNTs」這個步驟對於氧化物薄膜之介電常數是否有明顯改變。

從實驗結果發現， Al_2O_3 +MWCNTs薄膜在2wt%的MWCNTs摻雜比例且濺鍍條件（100W-3hr）之下，介電常數大約為15.35。其介電常數較未摻雜時提升了約5.97（38.9%）左右。

BaTiO_3 +MWCNTs薄膜在0.25wt%的MWCNTs摻雜比例且濺鍍條件（100W-3hr）之下，介電常數大約為33.18。其介電常數較未摻雜時提升了約5.66（20.5%）左右。然而 BaTiO_3 +MWCNTs薄膜在MWCNTs的摻雜比例達到0.5wt%時，其介電常數則有開始下降的趨勢。

$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ +MWCNTs在0.5wt%的MWCNTs摻雜比例且濺鍍條件（100W-3hr）之下，介電常數大約為26.19，其介電常數較未摻雜時提升了約4.9（23%）左右。然而 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ +MWCNTs薄膜在MWCNTs的摻雜比例達到1wt%時，其介電常數則有開始下降的趨勢。

關鍵詞：多壁奈米碳管、氧化鋁、鈦酸鋇、鈦酸鋇鋇、濺射鍍膜、介電常數

Abstract

This experiment is mainly carried out in two parts, the first part is Al_2O_3 , BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ were used to make a powder target respectively for RF magnetron sputtering. Due to a previous study suggests that the mixing of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in oxide materials will increase the dielectric constant of the original material. Therefore, the second part is to mix MWCNTs of different proportions (0.5wt%, 1wt%, 2wt%) into Al_2O_3 , BaTiO_3 and $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ and make a powder target respectively for RF magnetron sputtering. By measuring the relevant parameters, the dielectric constant of the thin film can be calculated and is observed whether the step of "mixing into MWCNTs" has a significant change in the dielectric constant of the oxide film.

From the experimental results that the dielectric constant of Al_2O_3 + MWCNTs film is around 15.35 under the mixing ratio of 2wt% MWCNTs and the sputtering condition (100W-3hr). Its dielectric constant is around 5.97 (38.9%). It is higher than that of unmixing.

The dielectric constant of BaTiO_3 + MWCNTs film is approximately 33.18 under the mixing ratio of 0.25wt% MWCNTs and the sputtering condition (100W-3hr). Its dielectric constant is around 5.66 (20.5%). It is higher than that of unmixing. However, when the mixing ratio of MWCNTs in the BaTiO_3 + MWCNTs mixture reaches 0.5wt%, the dielectric constant of BaTiO_3 + MWCNTs film begins to decrease.

The dielectric constant of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ + MWCNTs film is approximately 26.19 under the mixing ratio of 0.5wt% MWCNTs and the sputtering condition (100W-3hr). Its dielectric constant is around 4.9 (23%). It is higher than that of unmixing. However, when the mixing ratio of MWCNTs in the $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ + MWCNTs mixture reaches 1wt%, the dielectric constant of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ +

MWCNTs film begins to decrease.

Keyword : MWCNTs 、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 、 Sputtering 、
Dielectric Constant



總目錄

第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究動機與目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
2-1 奈米碳管.....	4
2-1.1 奈米碳管的發現.....	4
2-1.2 奈米碳管的介電特性.....	5
2-2 氧化鋁 (Al_2O_3) 之介紹.....	6
2-2.1 α - Al_2O_3	7
2-3 鈦酸鋇 (BaTiO_3) 之介紹.....	8
2-4 鈦酸鋇鋇 ($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$) 之介紹.....	10
2-5 極化機制.....	10
2-6 介電質對電容之影響.....	13
2-7 濺鍍原理.....	14
2-7.1 何謂濺鍍.....	14
2-7.2 射頻濺鍍系統.....	15
2.7.3 磁控濺鍍系統.....	16
第三章 實驗架構與儀器分析.....	18

3-1 實驗架構.....	18
3-2 粉體靶材載台設計與粉體射頻磁控濺鍍機之架設	20
3-2.1 粉體靶材載台設計.....	20
3-2.2 粉體射頻磁控濺鍍機之架設.....	21
3-3 樣品製作.....	24
3-3.1 單一材料 (Al_2O_3 、 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$) 薄膜製作	24
3-3.2 混和材料 (Al_2O_3 、 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 分別摻入不同比例 的 MWCNTs) 薄膜製作	31
3-4 量測儀器介紹.....	34
3-4.1 LCR Meter - HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER.....	34
3-4.2 量測夾具 - Agilent 16451B.....	35
3-4.3 Alpha Step - 原力精密儀器 EZSTEP	35
3-4.4 能量散射光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) ...	36
3-5 介電常數計算公式.....	37
3-5.1 蓋玻片 (未鍍膜狀態) - 計算蓋玻片之介電常數.....	37
3-5.2 蓋玻片 (已鍍膜狀態) - 計算薄膜之電容值.....	39
3-5.3 蓋玻片 (已鍍膜狀態) - 計算薄膜之介電常數.....	40
第四章 實驗結果與討論.....	43
4-1 Al_2O_3 - 摻雜多壁奈米碳管之介電量測與計算.....	43

4-1.1 Al ₂ O ₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下膜厚之分析結果.....	43
4-1.2 Al ₂ O ₃ + MWCNTs 於不同摻雜的情況，在不同頻率下電容值與介電常數之分析結果	45
4-1.3 Al ₂ O ₃ + MWCNTs 於不同頻率的情況，在不同摻雜量下電容值與介電常數之分析結果	47
4-1.4 Al ₂ O ₃ + MWCNTs 在 100W-3hr 的條件下，膜厚、電容值與介電常數之分析結果	49
4-1.5 Al ₂ O ₃ + MWCNTs (條件：100W-1hr) 之 EDS 成分分析	51
4-1.6 Al ₂ O ₃ + MWCNTs (條件：100W-2hr) 之 EDS 成分分析	53
4-1.7 Al ₂ O ₃ + MWCNTs (條件：100W-3hr) 之 EDS 成分分析	55
4-1.8 Al ₂ O ₃ + MWCNTs (條件：150W-1hr) 之 EDS 成分分析	57
4-2 BaTiO ₃ - 摻雜多壁奈米碳管之介電量測與計算	59
4-2.1 BaTiO ₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下膜厚之分析結果.....	59
4-2.2 BaTiO ₃ + MWCNTs 於不同摻雜的情況，在不同頻率下電容值與介電常數之分析結果	60
4-2.3 BaTiO ₃ + MWCNTs 於不同頻率的情況，在不同摻雜量下電容值與介電常數之分析結果	62
4-2.4 BaTiO ₃ + MWCNTs 在 100W-3hr 的條件下，膜厚、電容值與介	

電常數之分析結果	64
4-2.5 BaTiO ₃ + MWCNTs (條件：100W-1hr) 之 EDS 成分分析 ...	67
4-2.6 BaTiO ₃ + MWCNTs (條件：100W-2hr) 之 EDS 成分分析 ...	69
4-2.7 BaTiO ₃ + MWCNTs (條件：100W-3hr) 之 EDS 成分分析 ...	72
4-2.8 BaTiO ₃ + MWCNTs (條件：150W-1hr) 之 EDS 成分分析 ...	75
4-3 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 摻雜多壁奈米碳管之介電量測與計算	77
4-3.1 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下膜厚之分析結果..	77
4-3.2 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs 於不同摻雜的情況，在不同頻率下電容值與介電常數之分析結果	79
4-3.3 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs 於不同頻率的情況，在不同摻雜量下電容值與介電常數之分析結果	81
4-3.4 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs 在 100W-3hr 的條件下，膜厚、電容值與介電常數之分析結果	84
4-3.5 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs (條件：100W-1hr) 之 EDS 成分分析	87
4-3.6 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs (條件：100W-2hr) 之 EDS 成分分析	89
4-3.7 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs (條件：100W-3hr) 之 EDS 成分分析	92
4-3.8 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs (條件：150W-1hr) 之 EDS 成分分析	

.....	95
4-4 氧化物原料在摻雜多壁奈米碳管前後之介電常數比較	96
4-5 粉體濺鍍與一般固體濺鍍之優缺點比較	102
第五章 結論及未來展望.....	104
5-1 結論.....	104
參考文獻.....	106



圖目錄

圖 2-1 MWCNTs ^[8]	5
圖 2-2 SWCNTs ^[8]	5
圖 2-3 在 Al ₂ O ₃ 粉末中摻入少量的奈米碳管後所量測到的介電常數 ^[4]	6
圖 2-4 α - Al ₂ O ₃ 之結構 ^[10]	8
圖 2-5 BaTiO ₃ 在溫度高於其居里溫度 (Curie temperature) 120°C 時，為立方晶格 (Cubic lattice) ^[11]	9
圖 2-6 BaTiO ₃ 在溫度低於其居里溫度 (Curie temperature) 120°C 時，為四方晶格 (Tetragonal lattice) ^[11]	9
圖 2-7 鈣鈦礦結構 ^[12]	10
圖 2-8 極化率與頻率之關係圖 ^[14]	12
圖 2-9 空間電荷極化 ^[14]	12
圖 2-10 電偶極極化 ^[14]	12
圖 2-11 離子極化 ^[14]	13
圖 2-12 電子極化 ^[14]	13
圖 2-13 濺鍍之過程 ^[16]	15
圖 2-14 靶材之環形磁場 ^[17]	17
圖 3-1 實驗架構與量測分析流程圖	19

圖 3-2 粉體射頻磁控濺鍍機之示意圖	20
圖 3-3 粉體靶材之載台（黃銅）	21
圖 3-4 粉體射頻磁控濺鍍機之真空腔體內部結構	23
圖 3-5 玻璃基板（蓋玻片）	24
圖 3-6 油式機械幫浦.....	25
圖 3-7 Pump Station.....	26
圖 3-8 並聯抽氣（左：閥門接至油式 MP；右：TP）	27
圖 3-9 串聯抽氣.....	28
圖 3-10 冷水機.....	29
圖 3-11 流量控制器	29
圖 3-12 RF 系統.....	30
圖 3-13 利用粉體射頻濺鍍法將 MWCNTs 粉末鍍於蓋玻片上.....	32
圖 3-14 MWCNTs - 鍍膜條件對介電常數的影響.....	32
圖 3-15 HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER	35
圖 3-16 Agilent 16451B	35
圖 3-17 原力精密儀器 EZSTEP	36
圖 3-18 Energy Dispersive Spectrometer	37
圖 3-19 蓋玻片（未鍍膜狀態）與量測夾具之剖面圖	38

圖 3-20 蓋玻片（未鍍膜狀態）與量測夾具之俯視圖	38
圖 3-21 蓋玻片（已鍍膜狀態）與量測夾具之剖面圖	39
圖 3-22 蓋玻片（已鍍膜狀態）與量測夾具之俯視圖	40
圖 3-23 薄膜（省略蓋玻片）與量測夾具之剖面圖	41
圖 3-24 薄膜（省略蓋玻片）與量測夾具之俯視圖	41
圖 4-1 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對薄膜厚度的影響	45
圖 4-2 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同頻率下 – 鍍膜條件對電容值的影響	46
圖 4-3 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同頻率下 – 鍍膜條件對介電常數的影響	47
圖 4-4 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對電容值的影響	48
圖 4-5 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對介電常數的影響	49
圖 4-6 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs}$ 在鍍膜條件 100W-3hr 下 – MWCNTs 摻雜量的影 響	51
圖 4-7 $\text{BaTiO}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對薄膜厚度的影響	60
圖 4-8 $\text{BaTiO}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同頻率下 – 鍍膜條件對電容值的影響	61
圖 4-9 $\text{BaTiO}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同頻率下 – 鍍膜條件對介電常數的影響 .	62
圖 4-10 $\text{BaTiO}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對電容值的影響	63
圖 4-11 $\text{BaTiO}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對介電常數的影響	64

圖 4-12 BaTiO ₃ + MWCNTs 在鍍膜條件 100W-3hr 下 – MWCNTs 摻雜量的影響	66
圖 4-13 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對薄膜厚度的影響	78
圖 4-14 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs 在不同頻率下 – 鍍膜條件對電容值的影響	80
圖 4-15 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs 在不同頻率下 – 鍍膜條件對介電常數的影響	81
圖 4-16 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對電容值的影響	82
圖 4-17 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對介電常數的影響	83
圖 4-18 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ + MWCNTs 在鍍膜條件 100W-3hr 下 – MWCNTs 摻雜量的影響	86
圖 4-19 Al ₂ O ₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較	97
圖 4-20 BaTiO ₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較	99
圖 4-21 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較	101

表目錄

表 3-1 粉體靶材之摻雜比例 (未摻雜)	25
表 3-2 粉體濺鍍之實驗條件	25
表 3-3 粉體靶材之摻雜比例	33
表 3-4 粉體濺鍍之實驗條件	34
表 4-1 Al ₂ O ₃ (條件: 100W-1hr, 未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	52
表 4-2 Al ₂ O ₃ (條件: 100W-1hr, 摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	52
表 4-3 Al ₂ O ₃ (條件: 100W-1hr, 摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	53
表 4-4 Al ₂ O ₃ (條件: 100W-1hr, 摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	53
表 4-5 Al ₂ O ₃ (條件: 100W-2hr, 未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	54
表 4-6 Al ₂ O ₃ (條件: 100W-2hr, 摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	54
表 4-7 Al ₂ O ₃ (條件: 100W-2hr, 摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	54
表 4-8 Al ₂ O ₃ (條件: 100W-2hr, 摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	55
表 4-9 Al ₂ O ₃ (條件: 100W-3hr, 未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	55
表 4-10 Al ₂ O ₃ (條件: 100W-3hr, 摻雜 0.25 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分	

析	56
表 4-11 Al ₂ O ₃ (條件：100W-3hr，摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	56
表 4-12 Al ₂ O ₃ (條件：100W-3hr，摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	56
表 4-13 Al ₂ O ₃ (條件：100W-3hr，摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	57
表 4-14 Al ₂ O ₃ (條件：150W-1hr，未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析 ..	57
表 4-15 Al ₂ O ₃ (條件：150W-1hr，摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	58
表 4-16 Al ₂ O ₃ (條件：150W-1hr，摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	58
表 4-17 Al ₂ O ₃ (條件：150W-1hr，摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	58
表 4-18 BaTiO ₃ (條件：100W-1hr，未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	67
表 4-19 BaTiO ₃ (條件：100W-1hr，摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	68
表 4-20 BaTiO ₃ (條件：100W-1hr，摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	68
表 4-21 BaTiO ₃ (條件：100W-1hr，摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	69

表 4-22 BaTiO ₃ (條件：100W-2hr, 未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	70
表 4-23 BaTiO ₃ (條件：100W-2hr, 摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	70
表 4-24 BaTiO ₃ (條件：100W-2hr, 摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	71
表 4-25 BaTiO ₃ (條件：100W-2hr, 摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	71
表 4-26 BaTiO ₃ (條件：100W-3hr, 未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	72
表 4-27 BaTiO ₃ (條件：100W-3hr, 摻雜 0.25 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	73
表 4-28 BaTiO ₃ (條件：100W-3hr, 摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	73
表 4-29 BaTiO ₃ (條件：100W-3hr, 摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	74
表 4-30 BaTiO ₃ (條件：100W-3hr, 摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	74
表 4-31 BaTiO ₃ (條件：150W-1hr, 未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	75
表 4-32 BaTiO ₃ (條件：150W-1hr, 摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	76
表 4-33 BaTiO ₃ (條件：150W-1hr, 摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	76

表 4-34 BaTiO ₃ (條件：150W-1hr, 摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	77
表 4-35 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-1hr, 未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	87
表 4-36 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-1hr, 摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	88
表 4-37 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-1hr, 摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	88
表 4-38 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-1hr, 摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	89
表 4-39 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-2hr, 未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	90
表 4-40 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-2hr, 摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	90
表 4-41 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-2hr, 摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	91
表 4-42 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-2hr, 摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	91
表 4-43 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-3hr, 未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	

析	92
表 4-44 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-3hr, 摻雜 0.25 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	93
表 4-45 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-3hr, 摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	93
表 4-46 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-3hr, 摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	94
表 4-47 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：100W-3hr, 摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	94
表 4-48 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：150W-1hr, 未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析	95
表 4-49 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：150W-1hr, 摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	95
表 4-50 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：150W-1hr, 摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	96
表 4-51 Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ (條件：150W-1hr, 摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析	96
表 4-52 Al ₂ O ₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較.....	97

表 4-53 BaTiO₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較..... 99

表 4-54 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較.... 101

表 4-55 粉體濺鍍與一般固體濺鍍之優點比較 102

表 4-56 粉體濺鍍與一般固體濺鍍之缺點比較 103



第一章 緒論

1-1 前言

近年來隨著科技的不斷進步，電子相關產品的硬體性能需求也隨之上升，且在行動通訊技術的發展之下，訊號傳輸邁向高速化與高頻率化，因此主動元件和被動元件在半導體產業中的需求量大增，特別是需搭配無線傳輸、射頻收發相關技術的電子產品^[1]，例如：藍牙、Wi-Fi、3G、4GLTE 及 5G 等熱門無線傳輸應用，故被動元件（電容、電阻、電感）將扮演更重要的角色。

在積體電路元件不斷微縮、整合的趨勢下，被動元件也跟著不停地微縮，電子產品設計中，多多少少都會整合射頻收發功能，多半需要重點被動元件搭配整合，有別於數位運算為主的積體電路，可利用半導體相關技術達到高度整合設計，並輕易達成數倍微縮的設計要求。以無線通訊產品舉例來說^[1]，以智慧手機使用的元件數量約數百個，其中主動元件經過高度整合設計，一般使用數量在 10~20 個左右，其餘的被動元件則佔用了大部分的電路板面積。被動元件配合電子主動元件運作，本身無法主動提供電子相關開關、起動與功能控制之運作。依主要功能的不同來區分為三大類^[2]：1.電容器 2.電阻器 3.電感器；其作用分別為 1.分壓與儲存 2.降壓 3.相差調整與過濾雜訊等。

若能有效透過被動元件高度整合減少更多元件用量^[1]，能縮減電路板的面積，也能大幅減少材料成本與元件功耗，最大的優點是電子產品將有更小體積、更輕的重量，其中關鍵是如何在微小化 (miniaturization) 尺寸的同時，兼顧相關被動元件的效能，是非常重要的課題。然而，因為被動元件在本身的電路與結構上的物理極限，面對元件微縮化設計的趨勢，將採取不同的方法來對應產品設計要求。因此，高介電常數 (High K) ^[3] 薄膜將會在高科技產業的應用中被視為相當重要的角色。

目前整合被動元件可用的技術，主要有薄膜、低溫共燒陶瓷 (Low Temperature Co-fired Ceramic ; LTCC) 與其他印刷電路板技術等。通常適合使用「薄膜製程」整合的被動元件^[4]為電感器 (L)、電容器 (C)、線性電阻 (R) 等。而薄膜在應用方面有以下優點：(1) 操作電壓低，(2) 製程所需的溫度較低，(3) 設計上的自由度更大，(4) 可用來製作微米級以下的結構。透過製程的不斷改良，高介電材料已成為應用於電子元件的重要材料。

1-2 研究動機與目的

被動元件逐漸朝向小尺寸為主的開發，薄膜製程技術可應用於電容、電阻、濾波器等被動元件的微縮化。而鈦酸鋇 (Barium Titanate) 是目前陶瓷電容業界中，經常使用來進行微縮化的一種材料。具有鈣鈦礦結構^[5]的陶瓷

材料 BaTiO_3 及 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ，擁有高介電常數、低介電損失等特性。因此，近年來受到相當的關注，尤其是應用於電路相關的陶瓷基板上，高介電陶瓷材料其擁有的介電特性，使得這些陶瓷材料能應用於氧化物薄膜的製程上。

本實驗是採用物理氣相沉積 (PVD) - 濺鍍 (Sputtering) 的方式來進行氧化物薄膜製程。一般常見的高介電常數之氧化物靶材製作方式，製作流程須經過繁雜的壓模與燒結等手續，為了略過這些繁雜的步驟來進行濺鍍氧化物薄膜，本實驗嘗試使用「粉體原料」來進行濺鍍實驗，本論文中會介紹關於自行架設的「粉體」射頻磁控濺鍍機之應用、設計與優缺點之比較。

實驗用的材料是選擇“ Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 三種”粉體氧化物當作靶材來進行射頻 (RF) 磁控濺鍍薄膜。接著將鍍好的薄膜在不同頻率 (1kHz、10kHz、100kHz、1MHz) 下進行電容值量測，並在膜厚量測之後，藉由相關參數，可計算出薄膜材料的介電常數值。此外，曾有論文^[6]提出在氧化物陶瓷原料中摻雜一定比例的多壁奈米碳管 (MWCNTs) 後會使原先陶瓷的介電常數值有所提升。因此，在薄膜製程中也會嘗試在三種氧化物粉體材料中加入不同比例 (0.5wt%、1wt%、2wt%) 的多壁奈米碳管 (MWCNTs)，藉由「混粉摻雜」這個步驟來觀察原先氧化物薄膜之介電常數是否有明顯改變。

第二章 文獻回顧

2-1 奈米碳管

2-1.1 奈米碳管的發現

奈米碳管是由日本筑波 NEC 實驗室的飯島澄男博士^[7]於 1991 年時，在某次電弧放電實驗中於石墨陰極上所發現的沉積物，飯島博士透過穿透式電子顯微鏡（TEM）觀察得知，這部分的沉積物是由長度約 1 微米、直徑約五至數十奈米的數十根類似同心管狀結構所構成。此發現之後發表於 Nature 雜誌中。

隔年 1992 年，P. M. Ajayan 和 T. W. Ebbesen^[8]使用電弧放電法並在過程中通入適量的氬氣壓力，生產出純度更佳的奈米碳管。這兩年由這幾位科學家所製作的奈米碳管皆是兩層以上的結構所組成，故稱之為多壁奈米碳管（Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs）。

單壁奈米碳管（Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs）於 1993 年被 Iijima^[9]團隊所發現，他們分別將鐵與鈷元素摻入石墨電極中，藉此順利地合成出 SWCNTs。經過各方面詳細量測發現，SWCNTs 許多特性皆較 MWCNTs 來的優良，這對奈米碳管的研究來說是一大進展。

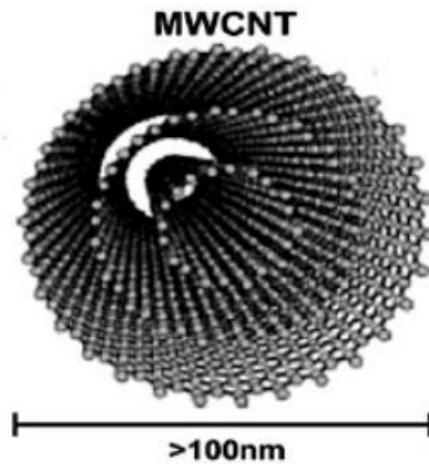


圖 2-1 MWCNTs^[10]

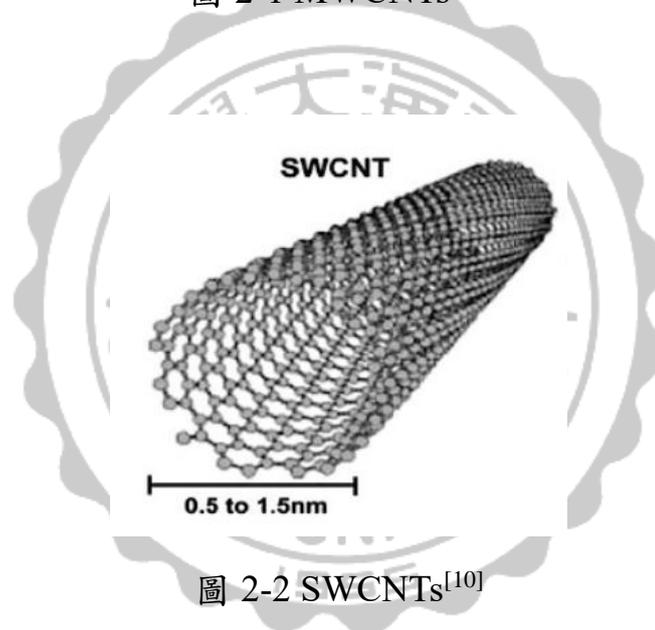


圖 2-2 SWCNTs^[10]

2-1.2 奈米碳管的介電特性

奈米碳管擁有優良的電性，但其介電應用仍無顯著的突破。現今應用於介電材料上，大部分是將低介電常數的材料摻入部分比例的奈米碳管，藉此來提升其介電常數。

Kaleem Ahmad、Wei Pan 與 Sui-Lin Shi^[6]在 2006 年時，嘗試將少量的

奈米碳管摻入 Al_2O_3 粉末中，粉末經過均勻混合並且壓模成型之後，接著透過高溫高壓燒結的製程來製作成塊材。結果發現如圖 2-3 所示，由圖中可發現在 Al_2O_3 塊材中摻入 1.74 vol% 的奈米碳管後，其介電常數可被提升至 5000 左右。經由此篇參考文獻得知，藉由奈米碳管本身的特性，將其摻入氧化物中，可使原先的材料，由於摻雜之碳管可以有效增加材料之空間電荷亦或是電偶極的數量，因而使之其之介電特性大幅增加。

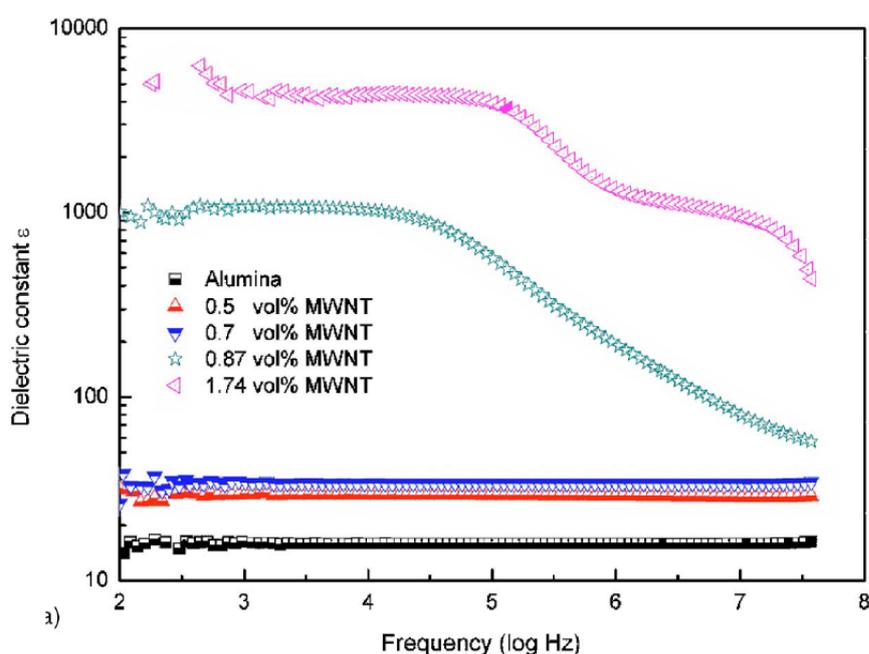


圖 2-3 在 Al_2O_3 粉末中摻入少量的奈米碳管後所量測到的介電常數^[6]

2-2 氧化鋁 (Al_2O_3) 之介紹

氧化鋁 (Alumina) 外觀為白色固體狀，又稱礬土，是常見的陶瓷原料之一，其蘊藏量僅次於氧化矽。氧化鋁粉末難溶於水，具有優良的化學穩定

性，且對大部份酸性與鹼性擁有極佳的耐腐蝕性。介電常數約為 10，是一種優良的絕緣體。氧化鋁具有多種晶體結構，其中主要的堆積方式以 1.六方最密堆積以及 2.立方最密堆積為主。目前已知氧化鋁的型態有 (α 、 χ 、 δ 、 κ 、 θ 、 γ 等) [11]，其中最常見的是 α - Al_2O_3 。

在所有氧化鋁的型態中，僅有 α - Al_2O_3 擁有熱穩定性，而其他的結晶型態都是由氫氧化鋁 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 熱分解成 α - Al_2O_3 的過程中，所呈現的過渡期之結晶型態。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 轉變成最後的穩定相 α - Al_2O_3 前，過程中會產生一些不同的過渡期之結晶型態，這些皆為不可逆 (irreversible) 反應。

2-2.1 α - Al_2O_3

我們所知道的剛玉就是 α - Al_2O_3 ，是氧化鋁材料本身最穩定的結構，晶格排列為六方最密堆積 (Hexagonal Close-Packed, HC)，如圖 2-4 所示，由於這種緊密堆積的結構晶格能很大，所以 α - Al_2O_3 的熔點 (2054°C) 以及硬度 (8.8) 都很高。當剛玉中含有不同的雜質時會表現出多種不同的顏色，例如：含有微量 Cr 離子 (Cr^{2+}) 時，外觀呈現紅色即為紅寶石，而含有鐵離子 (Fe^{3+})、亞鐵離子 (Fe^{2+}) 的剛玉則稱為藍寶石。

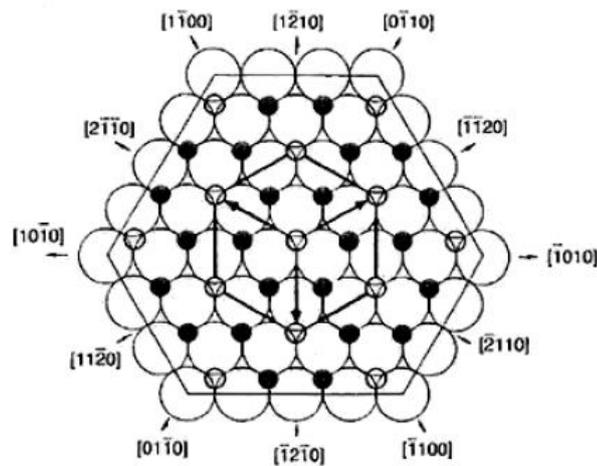


圖 2-4 α - Al_2O_3 之結構^[12]

2-3 鈦酸鋇 (BaTiO_3) 之介紹

BaTiO_3 屬於鈣鈦礦結構 (perovskite-structure) 的材料，鈣鈦礦指的是一類陶瓷氧化物。圖 2-5、圖 2-6 為 BaTiO_3 的理想晶體結構，其結構為簡單立方晶格。 BaTiO_3 可透過煅燒碳酸鋇 (BaCO_3) 和二氧化鈦 (TiO_2) 製程來得到，其外觀為白色固體狀，本身難溶於水，可溶於濃硫酸，熔點為 1625°C 。 BaTiO_3 由於本身介電常數極大 (約 $3000 \sim 8000$)，故在業界中經常被使用作為陶瓷電容器的介電材料。

BaTiO_3 屬於鐵電材料的一種，鐵電性 (Ferroelectricity) 是指鐵電材料在外加電場的條件下，具有極化轉移 (Polarization Transition) 以及自發性極化 (Spontaneous Polarization) 之特性。由於晶格排列的改變，使得離子本身位移出原先的平衡位置^[13]，進而形成許多成對的電偶極矩 (Electric Dipole)。因此，在施加電場之過程會使電偶極矩順著電場方向來排列，且一旦移除原

先施加的電場後，材料本身若仍維持原先之極化方向，稱此種材料具有所謂的「鐵電性」。

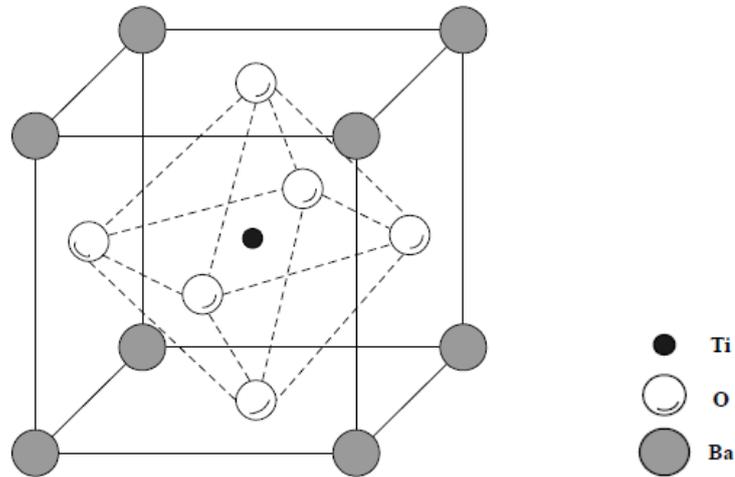


圖 2-5 BaTiO₃ 在溫度高於其居里溫度（Curie temperature）120°C 時，為立方晶格（Cubic lattice）^[13]

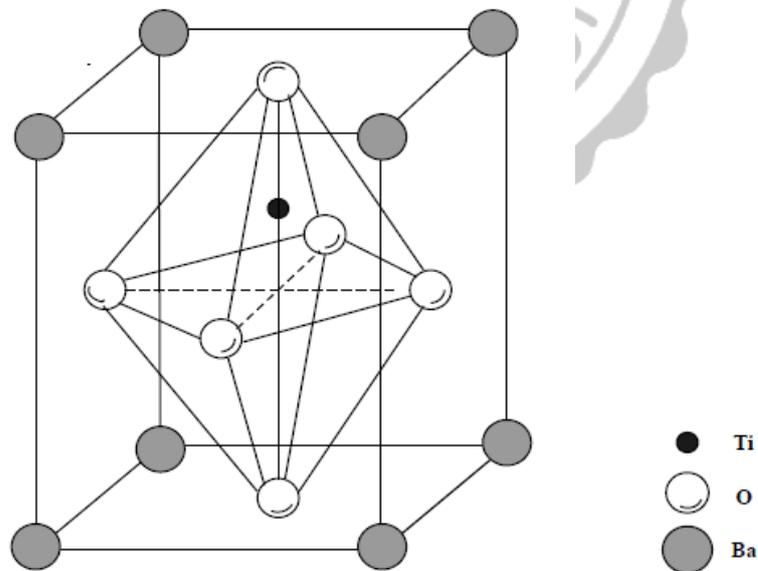


圖 2-6 BaTiO₃ 在溫度低於其居里溫度（Curie temperature）120°C 時，為四方晶格（Tetragonal lattice）^[13]

2-4 鈦酸鋇鈣 (Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃) 之介紹

Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 同樣屬於鈣鈦礦結構 (perovskite-structure) 的氧化物，鈣鈦礦結構的化學通式為 ABO₃，圖 2-7 為鈣鈦礦結構。鈦酸鋇在經過等價原子置換後，可將鋇原子置換於鈦酸鋇中的鈣原子，形成(Ba,Sr)TiO₃ [15]，Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 同樣也屬於鐵電材料[14]的一種。

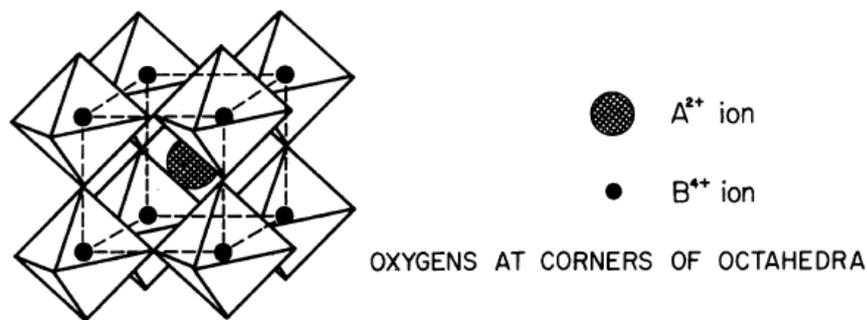


圖 2-7 鈣鈦礦結構[14]

2-5 極化機制

顯著影響介電材料之介電特性的主因為極化 (Polarization)，隨著極化的影響程度大小的不同，則介電材料的介電常數也會有顯著的變化。而極化機制[16]的不同，會使介電材料在不同頻率下的介電常數產生改變。極化機制從頻率低至高主要分為以下四種：1. 空間電荷極化 (Space Charges Polarization)、2. 電偶極極化 (Dipolar Polarization)、3. 離子極化 (Ionic Polarization)、4. 電子極化 (Electron Polarization)。

極化機制與頻率兩者之間密切的關係相當密切，隨著頻率的變化，極化

機制也會跟著改變（如圖 2-8），以下分別對四種不同的機制作說明：

1. 空間電荷極化（Space Charges Polarizations）（圖 2-9）：

此機制形成的主要因素是在材料之中，淨電荷（所有電荷之總和）受到材料中的界面（相界、晶界）之干擾，此極化發生之頻率通常在 10^4 Hz 以內。

2. 電偶極極化（Dipolar Polarization）（圖 2-10）：

此機制形成的主要因素是由於原子、離子中常有電荷分佈不平衡的情況產生，一受到外加電場作用時，這些電荷（或電偶極）會沿著平行電場的方向來排列，因而生成所謂的電偶極極化，此極化發生之頻率約為 10^8 Hz 以內。

3. 離子極化（Ionic Polarization）（圖 2-11）：

此極化是因為陰、陽離子彼此吸引而產生的相對位移所引起的現象，此極化發生之頻率範圍約在 10^{14} Hz 以內。離子極化是決定材料介電特性之主要機制。

4. 電子極化（Electron Polarization）（圖 2-12）：

電子雲在原子內部時，因外加電場作用而偏向某側，這是所有材料都會發生的極化現象，此極化發生之頻率範圍可達到 10^{18} Hz 左右。

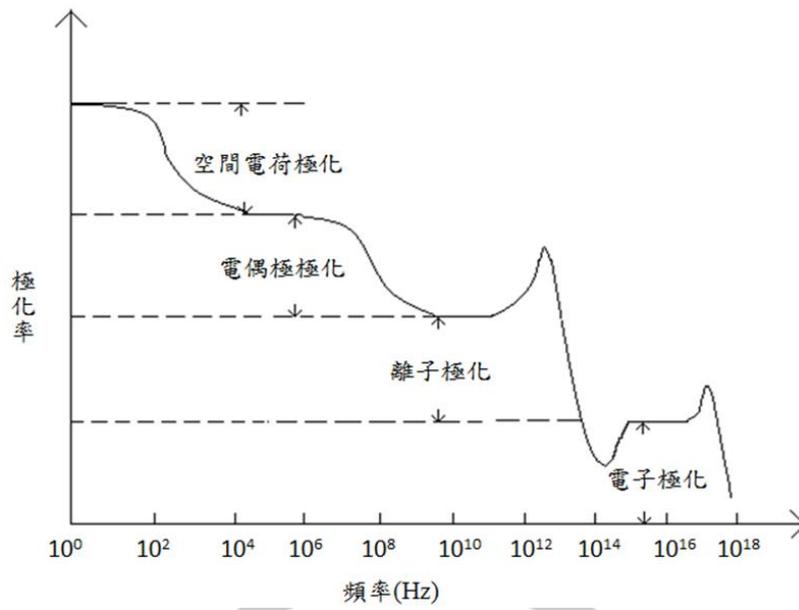


圖 2-8 極化率與頻率之關係圖^[16]

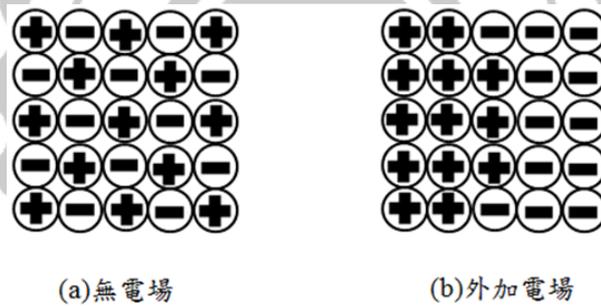


圖 2-9 空間電荷極化^[16]

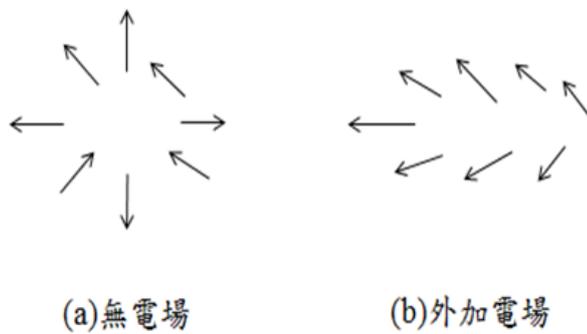


圖 2-10 電偶極極化^[16]



圖 2-11 離子極化^[16]

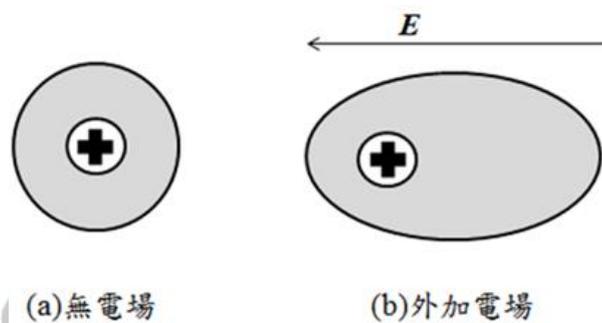


圖 2-12 電子極化^[16]

2-6 介電質對電容之影響

所有電容器的電容大小會隨著電容器本身的形狀而有所改變，也會因兩側極板之間的介電質（絕緣用）性質的不同而產生變化。任何介電質應用在電容器上時，須考慮以下幾項特性^[17]：

1. 介電常數（Dielectric Constant）

介電常數如以下平行板公式 2-1 中所示，相對介電常數 ϵ_r 被用來表示以某種材料當作介電質和以真空當作介電質的兩種情況下，兩者所得到的電容值之比。從公式 2-1 可以了解，當材料的介電常數越大，對相同電容值

的電容器而言，整體體積可以縮小化。

平行板電容公式（公式 2-1）：

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

ϵ_0 ：真空之介電常數， 8.85×10^{-12} (F/m)

ϵ_r ：介電質之相對介電常數

A ：介電層之接觸面積

d ：介電層之厚度

2. 介電強度 (Dielectric Strength)

介電強度為輸入一電壓於介電質時，介電質所能夠承受多大的電壓而不崩潰 (Breakdown) 的特性。通常介電強度會與介電質的厚度有關。

3. 介電損失 (Dielectric Loss)

理想的電容器是能儲存電能而沒有額外能量耗損，但在實際情況下，所有介電質皆無法完全絕緣，故在介電質中會產生所謂的漏電流 (Leakage Current)，所以漏電流所造成的耗損，被稱為介電損失。

2-7 濺鍍原理

2-7.1 何謂濺鍍

靶材（欲鍍物）表面受到被電場加速的正離子（高能量）的撞擊，靶材表面的原子從高能量的正離子上取得動能，接著從靶材表面被擊出，此現象類似將石頭丟進水池而濺起水花似的，而被擊出的原子會在電漿中利用擴散等方式來沉積於基板（被鍍物）表面，此種現象被稱為濺射鍍膜，簡稱濺鍍。

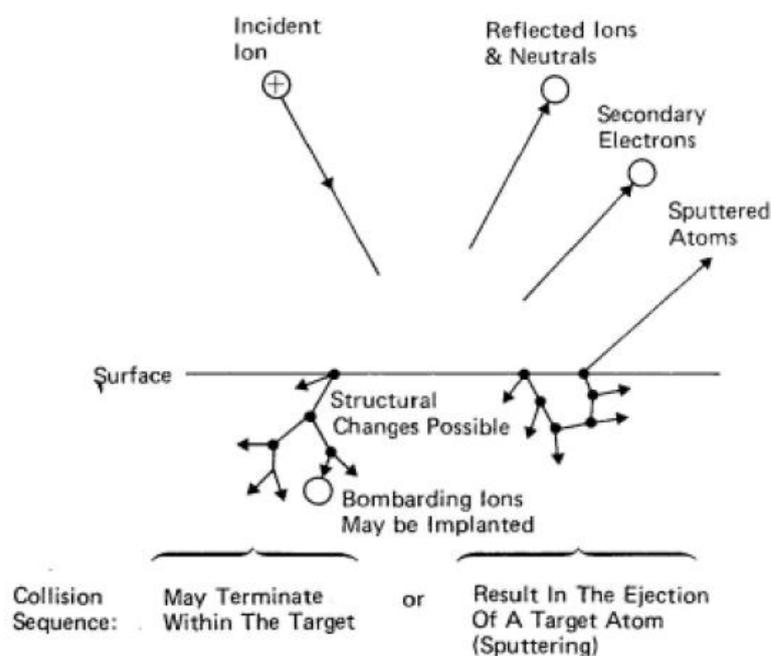


圖 2-13 濺鍍之過程^[18]

2-7.2 射頻濺鍍系統

射頻濺射鍍膜系統（RF Sputtering System）^[19]是使用真空抽氣系統將真空腔體（Chamber）由常壓（約 760 torr）抽至高真空環境（ 10^{-5} torr 以下），接著將工作用氣體（常見：氬氣 Ar、氧氣 O_2 ）通入真空腔體中，之後將相

對應的陽極（真空腔體內側壁、基板）與陰極（靶材）視為一系統，由射頻電源產生器輸入頻率 13.56 MHz 的交流電壓至此系統中，如果訊號匹配無誤，則真空腔體內會產生電漿。電漿中的正離子（例如： Ar^+ ）受到負電壓的吸引而加速並撞擊陰極靶材的表面，此時離子具有相當高的能量，藉由撞擊將離子動量轉移至靶材上，靶材上的原子得到轉移來的動量後逸散出靶材表面，並在基板上附著成一層薄膜。總而言之，射頻濺鍍就是將交流電壓輸入真空系統中，並用濺射靶材的方式來完成鍍膜的動作。

射頻濺鍍系統與直流濺鍍系統的目的都是進行鍍膜的工作，但是兩者之間主要的差異是直流濺鍍系統僅能用來鍍金屬薄膜，而射頻濺鍍系統則不論介電（氧化物）薄膜或金屬薄膜皆可鍍。主因在於直流濺鍍系統會產生因正電荷累積在介電材料（絕緣）靶材上的問題，而射頻濺鍍系統是採用交流電源，正負電壓會不停地相互切換，故負電荷（電子）會被靶材處的正電壓的所吸引進而往靶材方向移動，並在靶材處中和掉正電荷，因此，在射頻濺鍍系統上正電荷累積在介電靶材上的問題也能順利解決。

2.7.3 磁控濺鍍系統

磁控濺鍍是目前業界主流的濺鍍方式之一，與傳統濺鍍方式相較之下，其鍍膜速率有著相當顯著地提升。磁控濺鍍的特色是在濺鍍槍的靶材表面下額外加裝一套環狀磁鐵，如圖 2-14，目的是為了用來控制二次離子之運

動，當正離子撞擊靶材表面而生成的二次離子，會從陰極被電場加速至陽極。加裝磁鐵的目的是讓離子能產生較多次的碰撞，並沿著環狀磁場繞行，藉此來提升濺鍍效率。

在磁控濺鍍時，會發現工作氣體（例如：氬氣 Ar）在環狀磁場所控制的區域發出明顯的輝光，形狀看起來像個光圈，而此處的靶材是被正離子撞擊的最嚴重的部分，故此部分的靶材在濺鍍後，看起來會有明顯的圓形溝槽。

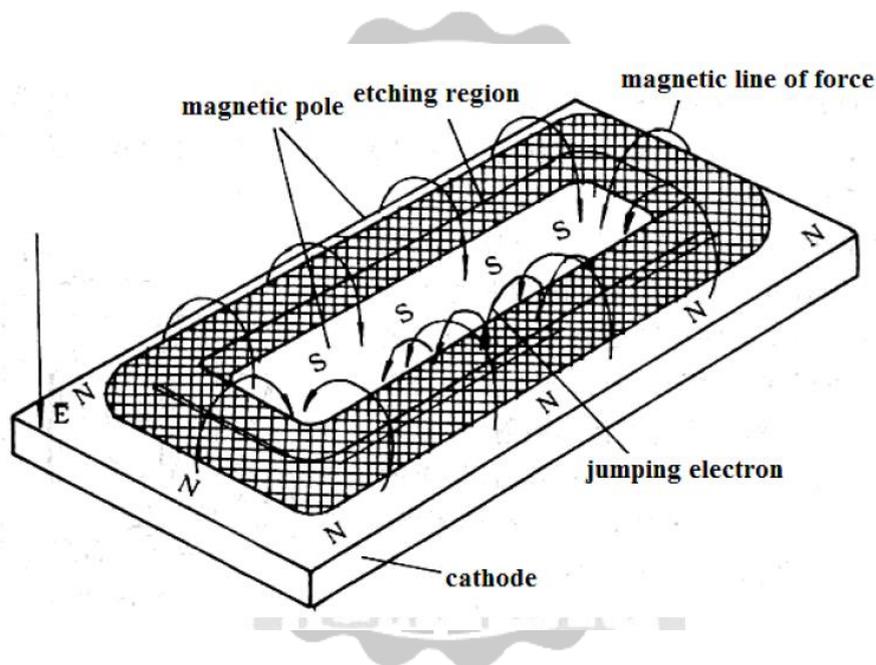


圖 2-14 靶材之環形磁場^[19]

第三章 實驗架構與儀器分析

3-1 實驗架構

本實驗使用「粉體靶材」並且搭配射頻磁控濺鍍法來進行鍍膜實驗，流程如圖 3-1 所示，鍍膜的工作主要分成兩階段來進行：

第一階段是以單一材料來進行鍍膜，以作為對照組，使用的材料為氧化鋁 (Al_2O_3)、鈦酸鋇 (BaTiO_3) 和鈦酸鋇鋇 ($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$)，將以上三種材料分別以薄膜沉積時間及射頻功率當作變因，將單一材料鍍在玻璃基片上。

第二階段是以混和材料來進行鍍膜，將多壁奈米碳管 (MWCNTs) 當作摻雜物分別摻入氧化鋁 (Al_2O_3)、鈦酸鋇 (BaTiO_3) 和鈦酸鋇鋇 ($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$) 以上三種氧化物材料當中，並且在每種氧化物中摻雜三種比例 (0.5wt%、1wt% 和 2wt%)，將以上三種材料並依照不同比例摻入 MWCNTs 的情況下，分別以薄膜沉積時間及射頻功率當作變因，將混和後的材料鍍在玻璃基片上。

在量測方面，電容值的量測是使用 Agilent 16451B 夾具^[20]搭配 HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER，膜厚則是利用原力精密儀器 (FORCE) 的表面輪廓儀 (EZSTEP) 作測量。藉由以上量測儀器所測得電容值、膜厚等參數，可以用來計算出薄膜的介電常數，並且進而得知，在依照摻雜不同比例的 MWCNTs 之後，對於被摻雜的氧化物來說，能否有明顯地提高介電常數值

是我們此實驗的目的，最後藉由 EDS 來進行成分分析。

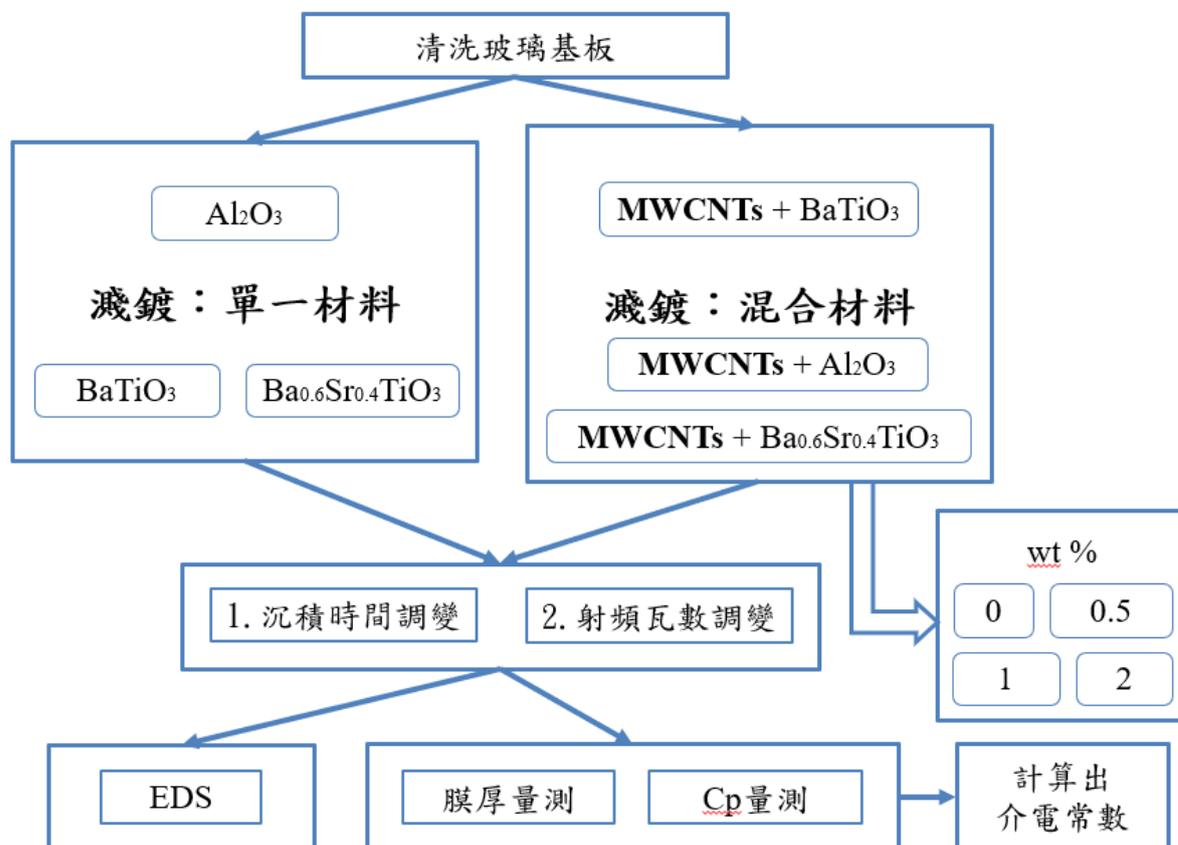


圖 3-1 實驗架構與量測分析流程圖

3-2 粉體靶材載台設計與粉體射頻磁控濺鍍機之架設

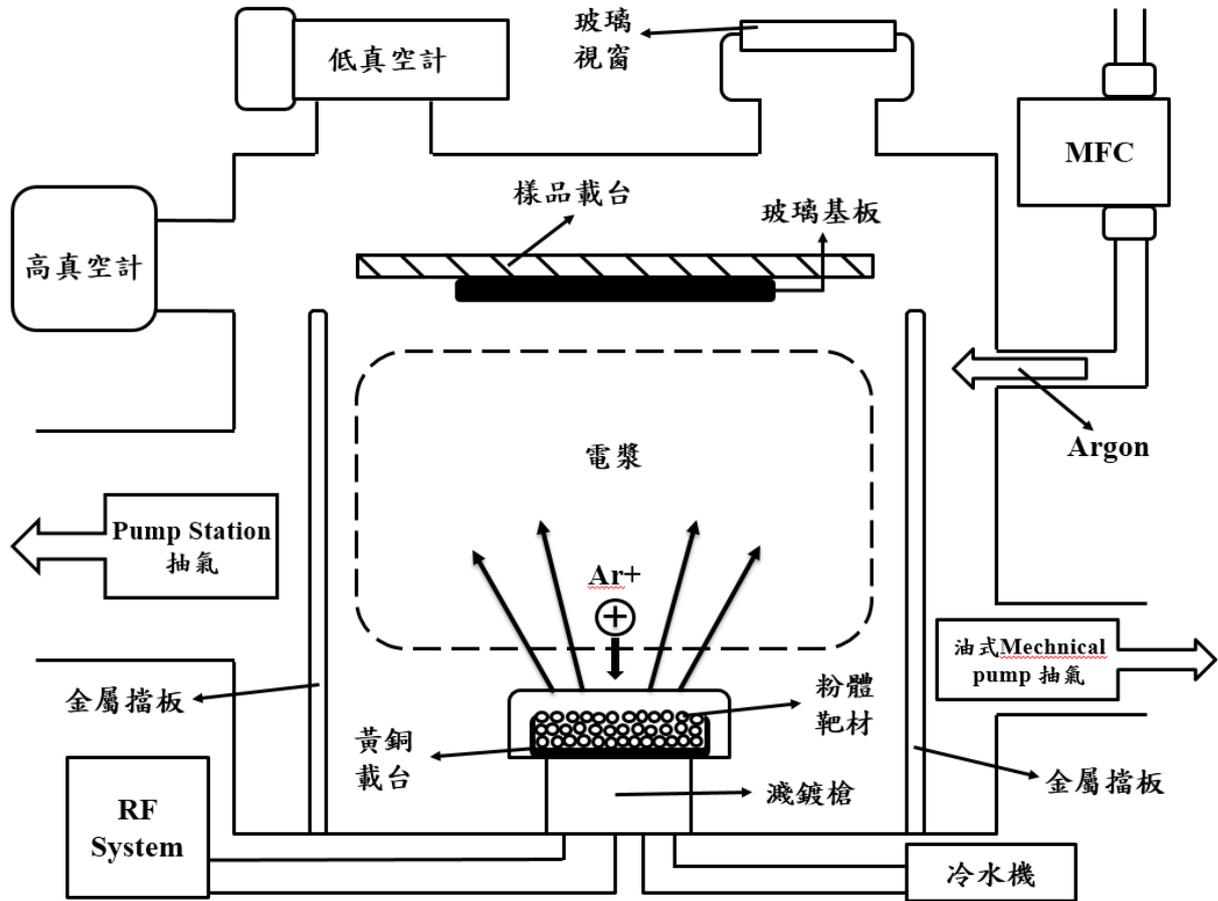


圖 3-2 粉體射頻磁控濺鍍機之示意圖

3-2.1 粉體靶材載台設計

通常射頻磁控濺鍍機是採用塊狀的靶材來進行實驗，塊狀靶材如果是金屬材質的話，一般會用切削成型的方式製成；而靶材是氧化物等不導電材質的話，則會將粉體原料用燒結的方式製成塊狀。因此，本實驗用的靶材製作與一般方式不同的地方是略過燒結製程的部分，直接使用粉體原料來進行濺鍍實驗。

粉體原料是如何拿來濺鍍？這部分是使用特別訂作的載台來裝粉末，如圖 3-3 所示，載台的材質為黃銅，尺寸：外直徑為 50mm（約 2 吋），內直徑為 49mm，側壁厚度為 0.5mm，外側整體厚度為 6mm，內側底部厚度為 3mm。由於載台只有 0.5mm 的厚度，如果將此載台裝滿粉末後置於濺鍍槍上時，在固定靶材用的扣具扣住的情況下，其載台側壁會完全被扣具遮擋住，因此在實驗的過程中，其氬離子只會打在粉末上，載台材質本身並不會影響濺鍍實驗。



圖 3-3 粉體靶材之載台（黃銅）

3-2.2 粉體射頻磁控濺鍍機之架設

使用粉體材料來進行濺鍍實驗，需要特別考量一個重要的因素，那就「抽真空」這個過程。由於機械幫浦和渦輪幫浦抽氣時，會使真空腔體內部產生氣流的循環，故靶材上的粉末可能會在這個循環中被帶走，如果這種情

況發生的話，會造成兩種情況：1.粉末大量流失，使得靶材底部的黃銅載台露出，會有濺鍍到黃銅的疑慮。2.粉末被抽至抽氣系統中，進而對幫浦造成損害，尤其是渦輪幫浦是採用扇葉設計，在高轉速的情況下受到粉末顆粒的撞擊的話，可能會促使葉片受損。

為了解決上面可能產生的問題，特地在粉體射頻磁控濺鍍機內加裝了金屬檔板，利用檔板將整個濺鍍槍、靶材與樣品支架圍起來，故真空腔體側邊的對外接口會被隔離開來，藉此降低機械幫浦、渦輪幫浦及工作氣體管路產生的氣流所造成的影響，檔板本身與真空腔體側壁之間仍有部分空間，故不會造成系統抽氣效率明顯變差以及工作用氣體無法通入腔體等問題。

另外，由於靶材是粉狀，故濺鍍槍只能採取由下往上的方式裝入真空腔體中，以其他方向裝入的話，粉會因重力而散落於真空腔體之中。而樣品則是採朝下的方向（面對靶材），樣品固定架依真空腔體狀況的不同，可以採用懸吊方式或由其他固定支撐點將樣品固定架撐起來。

本實驗的主要設備為「粉體射頻磁控濺鍍機」，由於是「完全自行利用實驗室現有的相關真空零件、真空抽氣設備及真空腔體來組裝及改裝而成的」，故本實驗用的樣品固定架，並無法像設備商出品的儀器那樣有特別設計的樣品固定位置。因此，使用五金行或金屬加工廠能找到的金屬板、鐵絲和不銹鋼架等材料來製作固定架，如圖 3-4 所示，由四個固定支撐點將平台

穩定地撐起，在平台上利用鐵絲將鋁板固定於水平狀態，而樣品則是用數個不銹鋼夾子固定於鋁板上，鐵絲可以用來微調樣品與靶材之間的距離，本實驗樣品與靶材之間的距離大約是 10 公分。

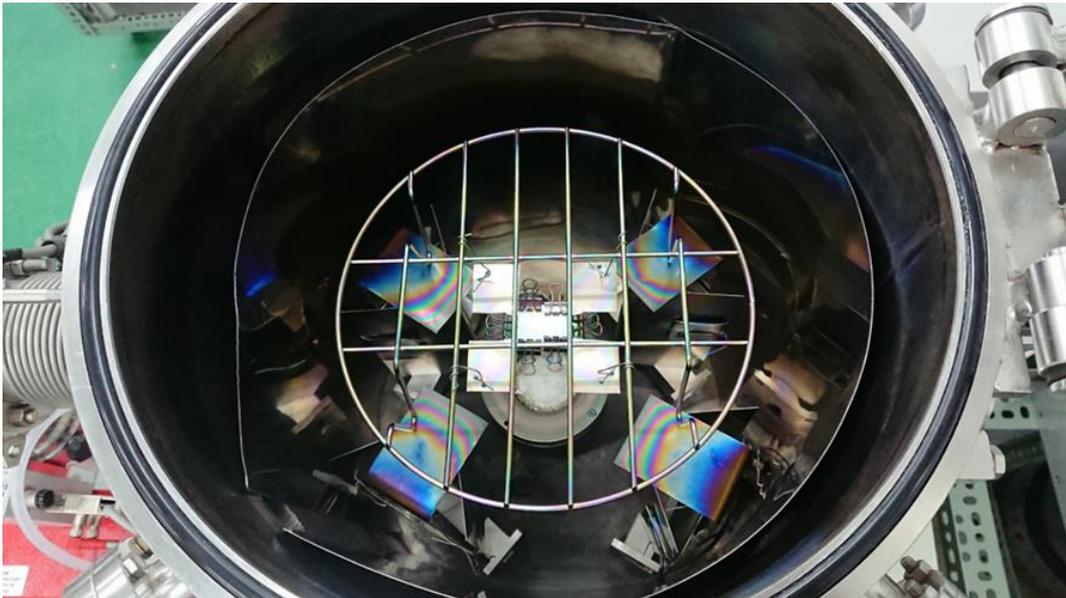


圖 3-4 粉體射頻磁控濺鍍機之真空腔體內部結構

以上主要都是提到粉體射頻磁控濺鍍機之真空腔體內部結構的部份，關於真空腔體外部接口所連接的設備主要分成四大類：1.抽氣設備（機械幫浦、渦輪幫浦）、2.RF 系統、3.冷卻系統（冷水機）以及 4.工作氣體的供應設備（氣瓶、NFC 流量計）。粉體射頻磁控濺鍍機之外部設備的功能，基本上跟一般射頻磁控濺鍍機無太大差別，並沒有特別做額外的改裝。

3-3 樣品製作

樣品用的玻璃基板為蓋玻片，如圖 3-5 所示。

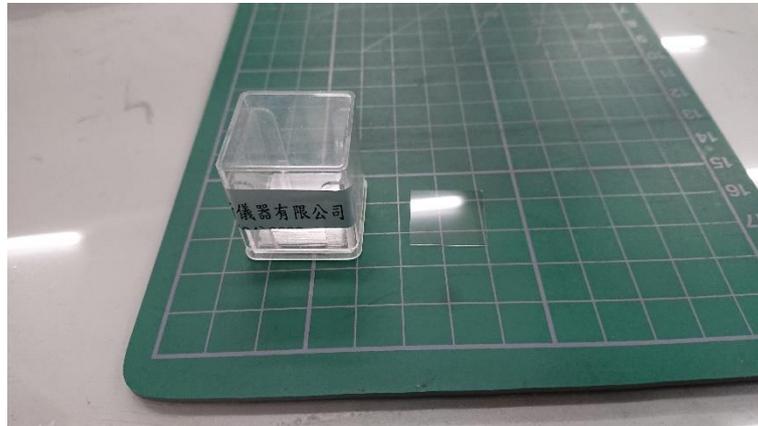


圖 3-5 玻璃基板（蓋玻片）

3-3.1 單一材料（ Al_2O_3 、 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ）薄膜製作

我們使用改裝而成的粉體射頻磁控濺鍍機來製作薄膜，是將粉體原料 Al_2O_3 （ALO）、 BaTiO_3 （BTO）和 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ （BST）分別單獨放置於 2 吋大小黃銅製的載台內，用來當作濺鍍用的靶材，並利用粉體射頻磁控濺鍍的方式，將薄膜鍍於玻璃基板（蓋玻片）上。而系統示意圖如圖 3-2 所示，每種材料與比例，如表 3-1 所示，都會以下列四種實驗條件（功率-時間）來進行鍍膜，如表 3-2 所示：1. 100W -1 小時，2. 100W -2 小時，3. 100W -3 小時，4. 150W -1 小時。通入工作氣體 Ar 之流量約為 13~15 SCCM，此時真空腔體內部之工作氣體壓力固定為 15×10^{-3} torr 左右。

表 3-1 粉體靶材之摻雜比例（未摻雜）

	ALO + MWCNTs	BTO + MWCNTs	BST+ MWCNTs
摻雜比例	0 wt%	0 wt%	0 wt%

表 3-2 粉體濺鍍之實驗條件

	實驗條件 1	實驗條件 2	實驗條件 3	實驗條件 4
RF 功率	100W	100W	100W	150W
濺鍍時間	1 小時	2 小時	3 小時	1 小時

濺鍍實驗流程：

1. 將樣品固定於樣品架並置入真空腔體後，開始使用油式機械幫浦（Mechanical Pump，第一台 MP）來進行粗抽真空，如圖 3-6 所示，將真空腔體與相關的氣體管線抽氣至 7×10^{-2} torr 左右。



圖 3-6 油式機械幫浦

2. 打開 Pump Station 的電源,使當中的乾式 Mechanical Pump(第二台 MP)來輔助抽氣,故此刻同時有兩台 Mechanical Pump 正在為真空腔體抽氣,並使整個真空系統內部的真空度達到 3×10^{-2} torr 左右, Pump Station 為德國製造,如圖 3-7。



圖 3-7 Pump Station

3. 接著先將真空腔體連接油式 Mechanical Pump 處的真空閥關閉,並關閉油式 Mechanical Pump 使其停止抽氣。

特別注意：

Pump Station 中同時具備乾式 Mechanical Pump 與 Turbo Pump,但

為何還特地另外接一台油式 Mechanical Pump 來抽氣？那是因為單靠乾式 Mechanical Pump 來進行粗抽是無法將整個真空系統內部的壓力降至 3×10^{-2} torr，特別是需要把 Pump Station 中的 Turbo Pump 內部的氣體壓力抽至一定數值以下。如果抽氣時，渦輪幫浦內部的真空度不夠好，會使得 Turbo Pump 內部的扇葉無法轉至最高速，因此抽氣能力會大打折扣。



圖 3-8 並聯抽氣（左：閥門接至油式 MP；右：TP）

4. 開啟 Pump Station 中的 Turbo Pump 將真空腔體抽氣至 5×10^{-5} torr 左右，Pump Station 中的 Turbo Pump 是與乾式 Mechanical Pump 作串聯，如圖 3-9 所示。



圖 3-9 串聯抽氣

5. 打開兩台冷水機，如圖 3-10 所示，水溫設定為 15°C ，這兩台分別用來冷卻 RF 系統與濺鍍槍。



圖 3-10 冷水機

6. 真空腔體抽氣至 5×10^{-5} torr 後，打開氣瓶的主副閥與流量計並將工作氣體通入真空腔體內，工作氣體為氬氣 (Ar, 純度 99.999%)，流量控制器顯示的流量大約是 13~15 SCCM，流量控制器如圖 3-11 所示。



圖 3-11 流量控制器

7. 待至氣體壓力平衡至約 15×10^{-3} torr 後，設定好 RF 系統所需的參數（匹配用），開啟 RF Power 點電漿，RF 系統如圖 3-12 所示。



圖 3-12 RF 系統

8. 電漿成功點起後，調整 RF 功率至所需的實驗條件並計時濺鍍時間。
9. 濺鍍完畢後，關閉 RF Power 並關氣瓶主閥門，利用 Turbo Pump 與乾式 Mechanical Pump 將真空腔體內剩餘的氬氣抽乾淨。

10. 工作氣體抽乾淨後且腔體維持原先 5×10^{-5} torr 的狀態時，先關掉真空腔體連接 Turbo Pump 處的主閥門（直角閥）、氣瓶副閥門和流量計，也就是將所有閥門關閉後再關掉 turbo pump。
11. 靜待一段時間，讓 Turbo Pump 的扇葉降速至 0 rpm 後，接著依序關閉乾式 Mechanical Pump、Pump Station 的電源與冷水機。
12. 破真空，打開真空腔體取出樣品。
13. 關閉真空腔體後，利用油式 Mechanical Pump 粗抽真空，讓真空腔體維持一定的真空狀態，以利保持真空腔體的良好狀態。

3-3.2 混和材料 (Al_2O_3 、 BaTiO_3 和 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 分別摻入不同比例的 MWCNTs) 薄膜製作

圖 3-13 是將摻雜物 MWCNTs 利用粉體射頻濺鍍法單獨於玻璃基板上的模樣，呈現褐色透明的狀態。



圖 3-13 利用粉體射頻濺鍍法將 MWCNTs 粉末鍍於蓋玻片上

由圖 3-14 得知，依照本論文的製程與量測方式下，純 MWCNTs 薄膜之介電常數大約是 3~5 左右。

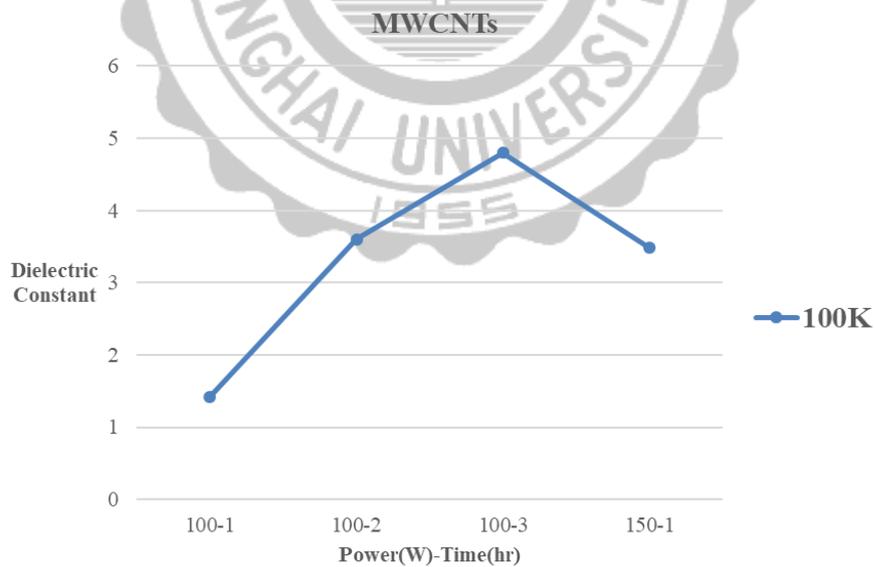


圖 3-14 MWCNTs - 鍍膜條件對介電常數的影響

同樣也是使用改裝而成的粉體射頻磁控濺鍍機來製作薄膜，是將粉體原料 Al_2O_3 (ALO)、 BaTiO_3 (BTO) 和 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST) 分別摻入不同比例 (0.5wt%、1wt%和 2wt%) 的 MWCNTs，接著混和好的粉末依照比例及原料的不同，分別放置於 2 吋大小黃銅製的載台內，用來當作濺鍍用的靶材，並利用粉體射頻磁控濺鍍的方式，將薄膜鍍於玻璃基板 (蓋玻片) 上。

每種材料與比例，如表 3-3 所示，都會以下列四種實驗條件 (功率-時間) 來進行鍍膜，如表 3-4 所示：1. 100W -1 小時，2. 100W -2 小時，3. 100W -3 小時，4. 150W -1 小時。通入工作氣體 Ar 之流量約為 13~15 SCCM，此時真空腔體內部之工作氣體壓力固定為 15×10^{-3} torr 左右。

表 3-3 粉體靶材之摻雜比例

	AL+MWCNTs	BT+MWCNTs	BST+MWCNTs
摻雜比例 1	0.5wt%	0.5wt%	0.5wt%
摻雜比例 2	1wt%	1wt%	1wt%
摻雜比例 3	2wt%	2wt%	2wt%

表 3-4 粉體濺鍍之實驗條件

	實驗條件 1	實驗條件 2	實驗條件 3	實驗條件 4
RF 功率	100W	100W	100W	150W
濺鍍時間	1 小時	2 小時	3 小時	1 小時

濺鍍實驗流程：

混合材料在濺鍍流程方面，基本上是與單一材料一致的，在換靶材之後，包含粗抽真空、細抽真空(至 5×10^{-5} torr)、工作氣體壓力平衡(15×10^{-3} torr)、RF 濺鍍之條件以及正常手續關閉儀器等等。

3-4 量測儀器介紹

3-4.1 LCR Meter - HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER

我們使用 HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER 在低頻下測量樣品的電容值，本實驗中利用此台 LCR Meter 掃描的頻率分別為 1KHz、10 KHz、100 KHz 和 1MHz，此台儀器所量測到的數據可以用來計算材料的介電常數。



圖 3-15 HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER

3-4.2 量測夾具 - Agilent 16451B

由於本實驗的樣品為薄膜，所以使用 LCR Meter 進行電容的量測時，我們選用了量測夾具 Agilent 16451B，如圖 3-16 所示，來輔助測量薄膜的電容值。



圖 3-16 Agilent 16451B

3-4.3 Alpha Step - 原力精密儀器 EZSTEP

Alpha Step 是使用由鑽石所製作出的尖端探針來掃描物體表面，藉此

可得知表面輪廓的資料。簡單來說，是利用階差（高低差）來量測本實驗樣品的薄膜厚度。



圖 3-17 原力精密儀器 EZSTEP

3-4.4 能量散射光譜儀（Energy Dispersive Spectrometer, EDS）

EDS 是一種可以和 SEM（掃描電子顯微鏡）搭配使用的材料成分分析設備，在 EDS 和 SEM 一併使用時，可以對小至奈米尺度的區域來進行元素分析。當電子束對樣品表面產生撞擊後，會產生有關樣品中元素的特性 X-ray，藉此來分析樣品中元素的成分與含量，EDS 可使用於分析單點的元素成分，或是某區域內元素的成分分佈。



圖 3-18 Energy Dispersive Spectrometer

3-5 介電常數計算公式

ϵ ：介電質之介電常數

ϵ_0 ：真空介電常數， $\approx 8.85 \times 10^{-12}$ (F/m)，常數為定值。

ϵ_r ：介電質之相對介電常數，Ex：(1)真空：1，(2)空氣：1.00054

A：夾具上電極截面積

d：待測物厚度

介電常數計算公式（公式 3-1）：

$$C = \epsilon \frac{A}{d} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \rightarrow \epsilon_r = \frac{C \times d}{\epsilon_0 \times A}$$

3-5.1 蓋玻片（未鍍膜狀態）- 計算蓋玻片之介電常數

(1) 夾具上電極直徑：38mm

(2) 蓋玻片邊長：18mm

(3) 蓋玻片厚度：0.15mm

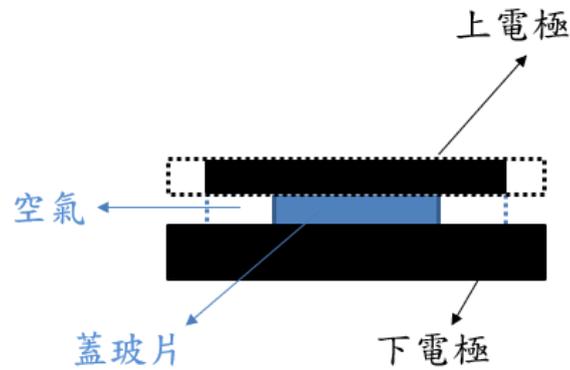


圖 3-19 蓋玻片（未鍍膜狀態）與量測夾具之剖面圖

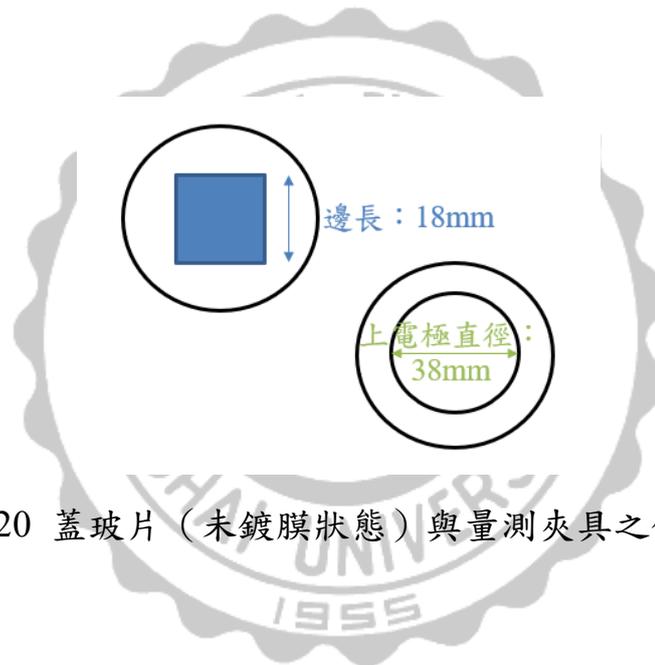


圖 3-20 蓋玻片（未鍍膜狀態）與量測夾具之俯視圖

蓋玻片之介電常數計算（公式 3-2）：

$$C_{\text{glass}} = C_{(\text{circle-square})} + C_{(\text{square})} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{air}} \frac{A_{(\text{circle-square})}}{d_{\text{air}}} + \epsilon_0 \epsilon_{\text{glass}} \frac{A_{(\text{square})}}{d_{\text{glass}}}$$

$$\text{又 } \epsilon_{\text{air}} = 1.00054, d_{\text{air}} = d_{\text{glass}}$$

$$C_{\text{glass}} = \alpha \times 10^{-12} (\text{F})$$

$$= \epsilon_0 \epsilon_{\text{air}} \frac{\pi(19 \times 10^{-3})^2 - (18 \times 10^{-3})^2}{1.5 \times 10^{-4}} + \epsilon_0 \epsilon_{\text{glass}} \frac{(18 \times 10^{-3})^2}{1.5 \times 10^{-4}}$$

$$\begin{aligned}
&= \epsilon_0 \epsilon_{\text{air}} \frac{\pi(19^2) - 18^2}{1.5 \times 10^2} + \epsilon_0 \epsilon_{\text{glass}} \frac{18^2}{1.5 \times 10^2} \\
&\rightarrow \alpha \times 10^{-12} (\text{F}) = 8.85 \times 10^{-12} \times \frac{361\pi - 324}{1.5 \times 10^2} + 8.85 \times 10^{-12} \times \epsilon_{\text{glass}} \frac{324}{1.5 \times 10^2} \\
&\rightarrow \alpha = 0.059 \times 809.54 + 0.059 \times 324 \times \epsilon_{\text{glass}} \\
&\rightarrow \alpha - 0.059 \times 809.54 = 0.059 \times 324 \times \epsilon_{\text{glass}} \\
&\rightarrow \epsilon_{\text{glass}} = \frac{\alpha - 0.059 \times 809.54}{0.059 \times 324}
\end{aligned}$$

3-5.2 蓋玻片（已鍍膜狀態）- 計算薄膜之電容值

- (1) 夾具上電極直徑：38mm
- (2) 蓋玻片邊長：18mm
- (3) 蓋玻片厚度：0.15mm
- (4) 利用圓形遮罩所鍍出來的薄膜直徑：15mm
- (5) 薄膜厚度：待測

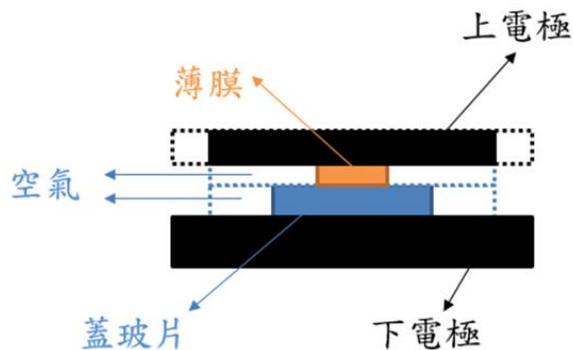


圖 3-21 蓋玻片（已鍍膜狀態）與量測夾具之剖面圖

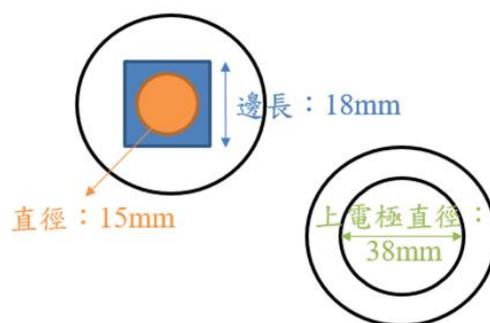


圖 3-22 蓋玻片（已鍍膜狀態）與量測夾具之俯視圖

等效電容串聯公式（公式 3-3）：

$$\frac{1}{C_{\text{total}}} = \frac{1}{C_{\text{glass}}} + \frac{1}{C_{\text{film}}}$$

$$\rightarrow \frac{1}{C_{\text{film}}} = \frac{1}{C_{\text{total}}} - \frac{1}{C_{\text{glass}}}$$

$$\rightarrow C_{\text{film}} = \frac{1}{\frac{1}{C_{\text{total}}} - \frac{1}{C_{\text{glass}}}}$$

3-5.3 蓋玻片（已鍍膜狀態）- 計算薄膜之介電常數

- (1) 夾具上電極直徑：38mm
- (2) 利用圓形遮罩所鍍出來的薄膜直徑：15mm
- (3) 薄膜厚度：待測

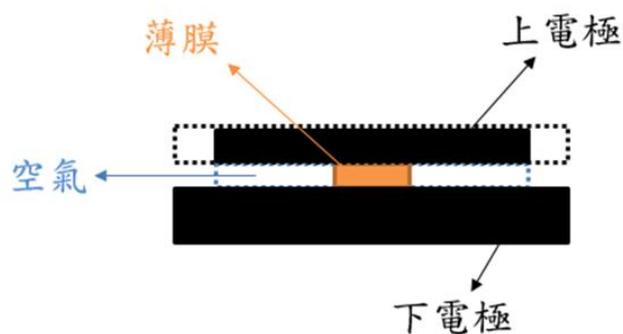


圖 3-23 薄膜（省略蓋玻片）與量測夾具之剖面圖

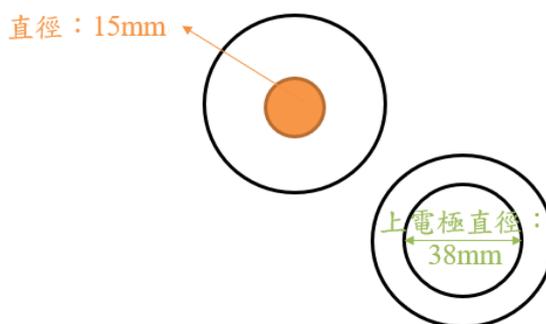


圖 3-24 薄膜（省略蓋玻片）與量測夾具之俯視圖

薄膜之介電常數計算（公式 3-4）：

$$C_{\text{film}} = C_{(\text{circle1-circle2})} + C_{(\text{circle2})} = \epsilon_o \epsilon_{\text{air}} \frac{A_{(\text{circle1-circle2})}}{d_{\text{air}}} + \epsilon_o \epsilon_{\text{film}} \frac{A_{(\text{circle2})}}{d_{\text{film}}}$$

$$\text{又 } \epsilon_{\text{air}} = 1.00054, d_{\text{air}} = d_{\text{film}} = \beta \times 10^{-9}$$

$$C_{\text{film}} = \alpha \times 10^{-12} (\text{F})$$

$$= \epsilon_o \epsilon_{\text{air}} \frac{\pi(19 \times 10^{-3})^2 - \pi(7.5 \times 10^{-3})^2}{\beta \times 10^{-9}} + \epsilon_o \epsilon_{\text{film}} \frac{\pi(7.5 \times 10^{-3})^2}{\beta \times 10^{-9}}$$

$$= \epsilon_o \epsilon_{\text{air}} \frac{\pi(19^2 - 7.5^2)}{\beta \times 10^{-3}} + \epsilon_o \epsilon_{\text{film}} \frac{\pi(7.5^2)}{\beta \times 10^{-3}}$$

$$\rightarrow \alpha \times 10^{-12} (\text{F}) = 8.85 \times 10^{-12} \times \frac{304.75\pi}{\beta \times 10^{-3}} + 8.85 \times 10^{-12} \times \epsilon_{\text{film}} \times \frac{56.25\pi}{\beta \times 10^{-3}}$$

$$\rightarrow \alpha = 8850 \times 304.75\pi \times \frac{1}{\beta} + \epsilon_{\text{film}} \times 8850 \times 56.25\pi \times \frac{1}{\beta}$$

$$\rightarrow \alpha - 8850 \times 304.75\pi \times \frac{1}{\beta} = \epsilon_{\text{film}} \times 8850 \times 56.25\pi \times \frac{1}{\beta}$$

$$\rightarrow \epsilon_{\text{film}} = \frac{\alpha - 8850 \times 304.75\pi \times \frac{1}{\beta}}{8850 \times 56.25\pi \times \frac{1}{\beta}} = \frac{\alpha\beta - 8850 \times 304.75\pi}{8850 \times 56.25\pi}$$



第四章 實驗結果與討論

先將 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 三種粉體原料分別使用以下 4 種比例來進行靶材的配製：

1. 10g 氧化物粉體原料 + 0g MWCNTs (0wt%)
2. 9.95g 氧化物粉體原料+ 0.05g MWCNTs (0.5wt%)
3. 9.9g 氧化物粉體原料 + 0.1g MWCNTs (1wt%)
4. 9.8g 氧化物粉體原料 + 0.2g MWCNTs (2wt%)。

接著將以上靶材利用粉體射頻濺鍍的方式分別鍍在玻璃基板（蓋玻片）上，其中實驗條件有以下四種：1. 100W-1hr、2. 100W-2hr、3. 100W-3hr 與 4. 150W-1hr。

之後分別使用 LCR Meter 搭配量測夾具測量電容值、Alpha Step 測量薄膜厚度，搭配自行推導的公式（章節 3-5）來計算出薄膜的介電常數。並以氧化鋁（介電常數約 10）鍍膜當作標準，用來檢驗此種量測與計算介電常數方式的準確性。

4-1 Al_2O_3 - 摻雜多壁奈米碳管之介電量測與計算

4-1.1 Al_2O_3 + MWCNTs 在不同摻雜量下膜厚之分析結果：

關於 Al_2O_3 摻雜不同比例的 MWCNTs 後之薄膜厚度量測結果，如圖 4-

1 所示。從圖中可以得知，以摻雜量當作變因來看， Al_2O_3 介電薄膜隨著 MWCNTs 的摻雜量的提升，使得薄膜厚度有著逐漸下降的趨勢。

在未摻雜 MWCNTs (0g) 時，整體薄膜厚度為最厚，薄膜厚度最高來到約 350nm 左右，此時鍍膜條件為 100W-3hr (功率-小時)；最低大約是 150nm，此時鍍膜條件為 100W-1hr。

然而在摻雜 2wt% MWCNTs (0.2g) 時，整體薄膜厚度為最薄，薄膜厚度最高來到約 220nm 左右，此時鍍膜條件為 100W-3hr (功率-小時)；最低大約是 110nm，此時鍍膜條件為 100W-1hr。

從鍍膜條件來觀察，在相同摻雜比例下，100W-3hr 的條件下薄膜厚度為最厚；100W-1hr 的條件下薄膜厚度為最薄，100W-2hr 則是介於中間，因此，在相同瓦數 (100W) 下隨著鍍膜時間的延長，薄膜厚度也隨之增加。

而另一方面，對於不同瓦數的鍍膜條件，我們將 150W-1hr 與 100W-1hr 做比較，結果發現在功率較高的條件下的薄膜厚度明顯較厚，濺鍍功率的提升使得正離子轟擊靶材的速度加快，鍍率隨之增加，故隨著功率的提升膜厚也成正比關係地遞增。

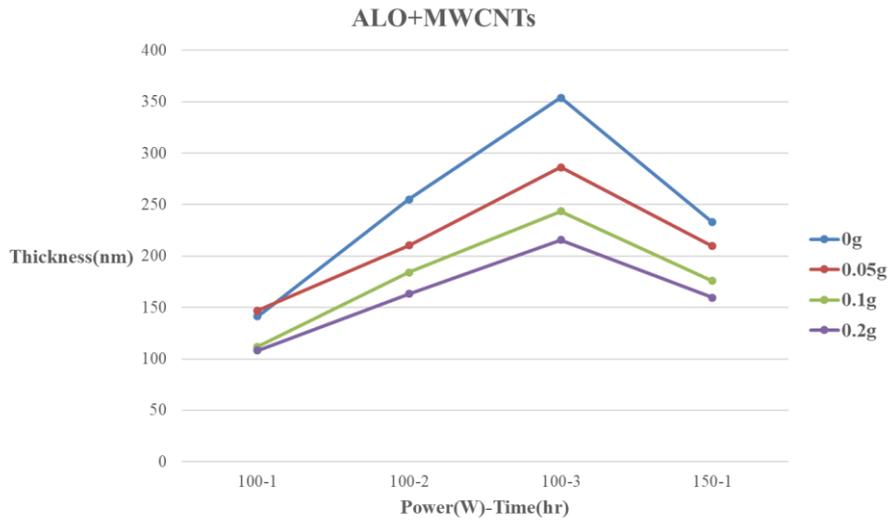
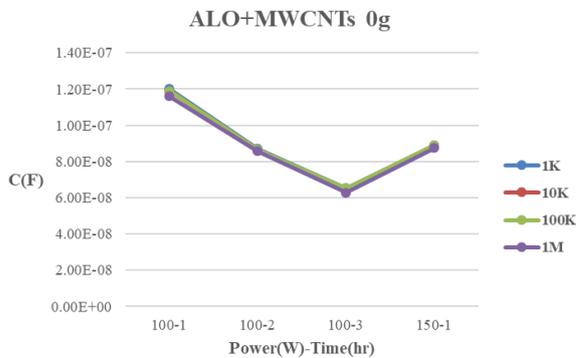


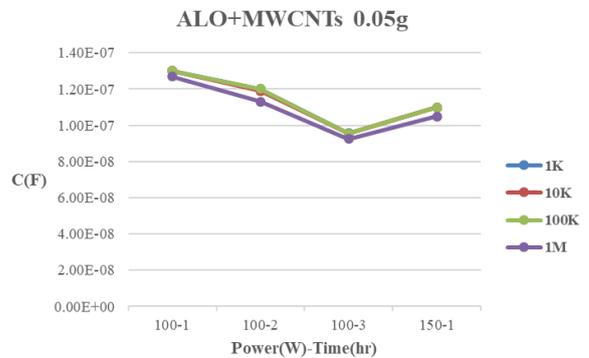
圖 4-1 Al₂O₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下 - 鍍膜條件對薄膜厚度的影響

4-1.2 Al₂O₃ + MWCNTs 於不同摻雜的情況，在不同頻率下電容值與介電常數之分析結果：

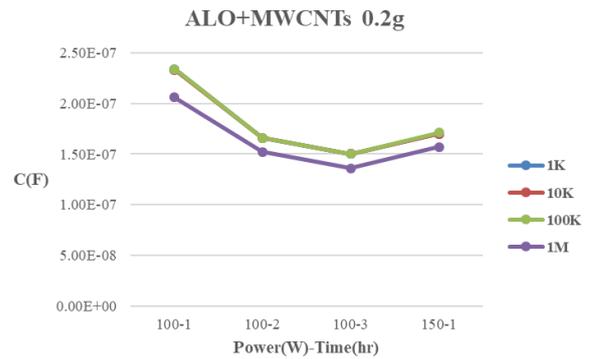
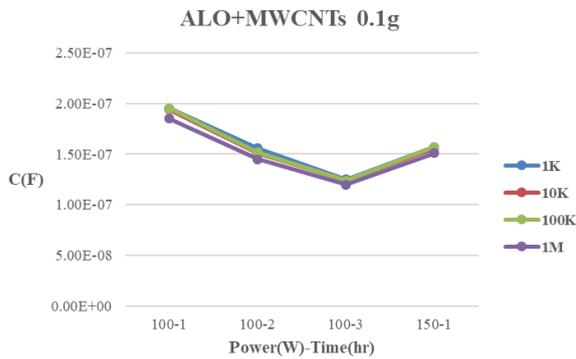
由圖 4-2 得知，Al₂O₃ 薄膜隨著鍍膜時間的延長，使得薄膜厚度跟著變厚，同時電容值 C (F) 也呈反比關係而降低。另一方面，MWCNTs 的摻雜量越多，薄膜厚度跟著變薄，會使得 C (F) 呈正比關係上升。



(a) 10g Al₂O₃



(b) 9.95g Al₂O₃ + 0.05g MWCNTs



(c) 9.9g Al₂O₃ + 0.1g MWCNTs

(d) 9.8g Al₂O₃ + 0.2g MWCNTs

圖 4-2 Al₂O₃ + MWCNTs 在不同頻率下 – 鍍膜條件對電容值的影響

由圖 4-3 得知，以 Al₂O₃ 材料的介電常數 (Dielectric Constant, DC) 標準值是 10 來做比較的話，我們發現 Al₂O₃ 薄膜在未摻雜 MWCNTs (0g) 的情況下，在 100W-3hr 的鍍膜條件下所做出來的樣品，其量測計算後的 DC 最接近這個數值，大約為 9.5。然而，在 100W-1hr 的鍍膜條件下所做出來的樣品，則是誤差最大。

因此，我們評估使用夾具的量測方式在 100W-3hr 的鍍膜條件下，薄膜其厚度較厚時能有比較準確的量測結果，故在此鍍膜條件下來觀察，我們可以發現 Al₂O₃ 靶材在摻雜 0.5wt% MWCNTs 後，介電常數 DC 相較於未摻雜時提升了約 2.5 左右；在摻雜 1wt% MWCNTs 後，DC 相較於未摻雜時提升了約 4.5 左右；在摻雜 2wt% MWCNTs 後，DC 相較於未摻雜時提升了約 6.5 左右。

整體而言，在 Al_2O_3 薄膜當中，隨著 MWCNTs 的摻雜量越多，會使得

DC 成正比關係上升。

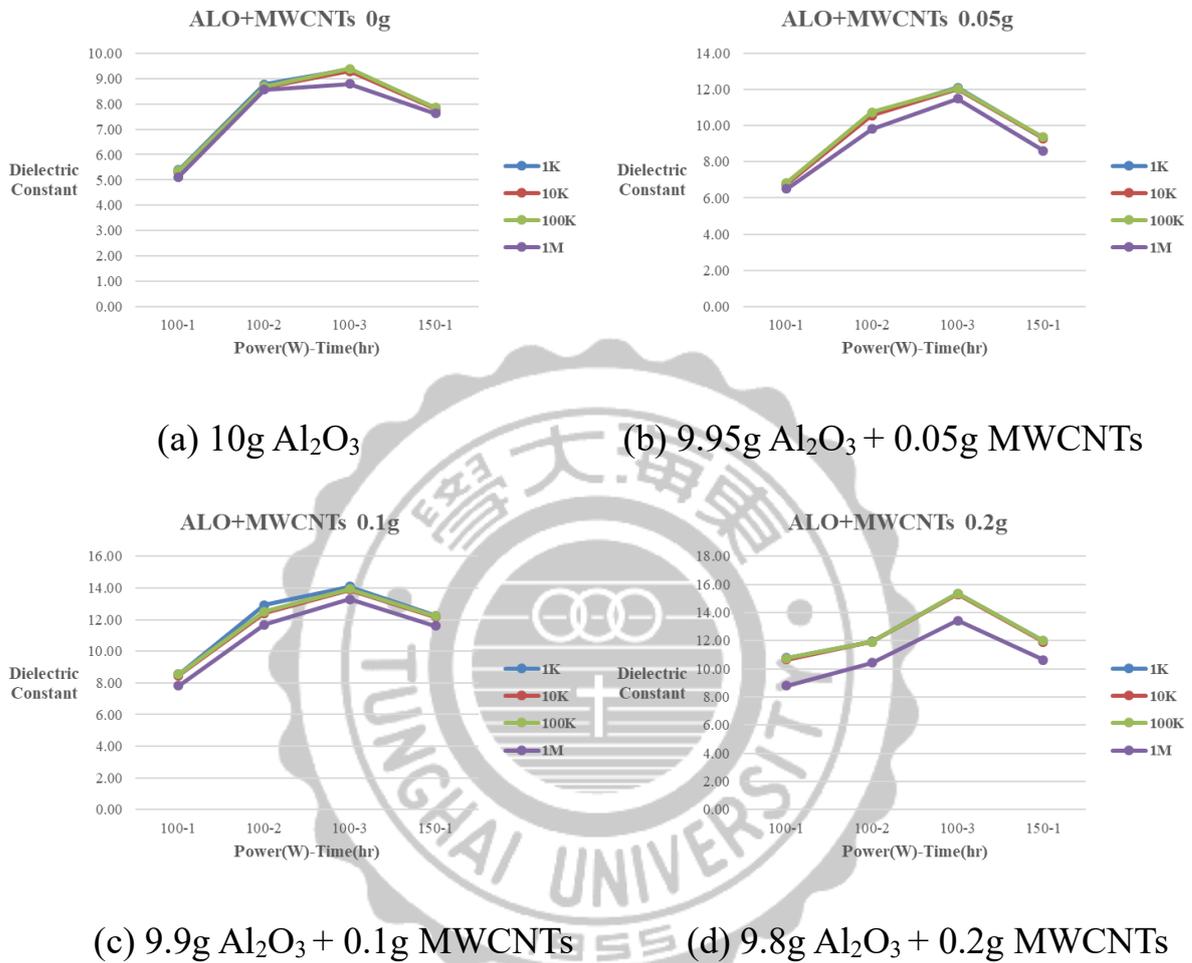
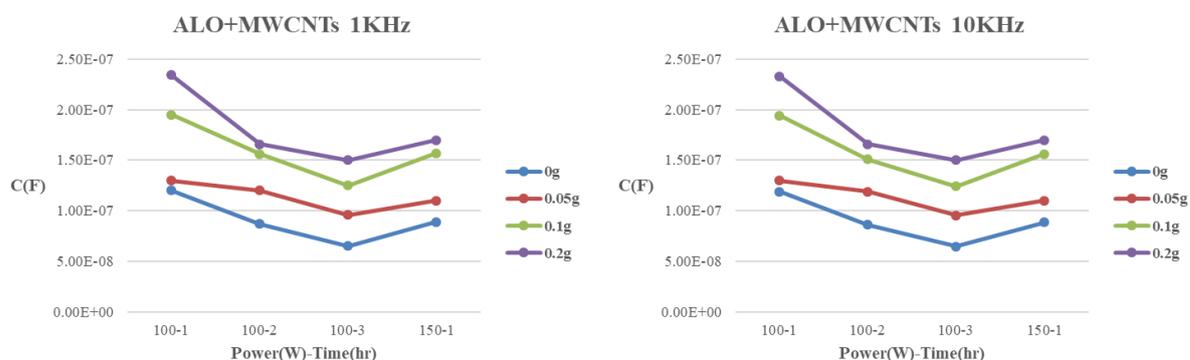


圖 4-3 Al_2O_3 + MWCNTs 在不同頻率下 - 鍍膜條件對介電常數的影響

4-1.3 Al_2O_3 + MWCNTs 於不同頻率的情況，在不同摻雜量下電容值與介電常數之分析結果：

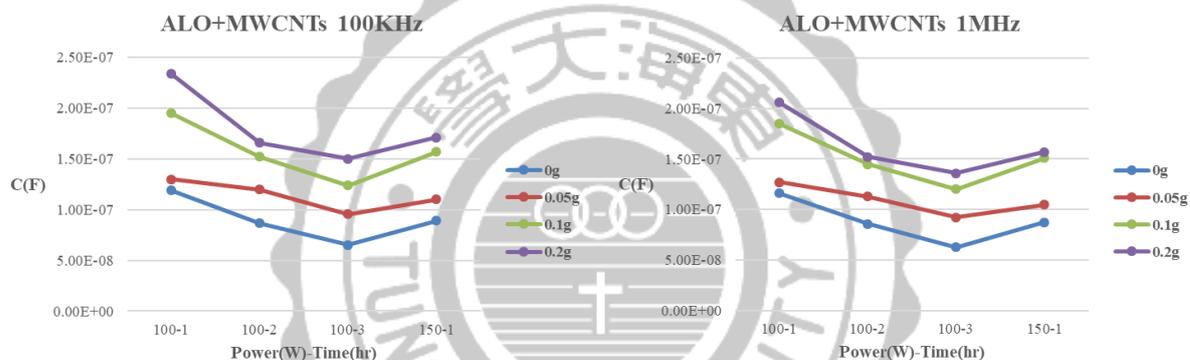
由圖 4-4 得知，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時， Al_2O_3 薄膜的電容值 $C(F)$ 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下， $C(F)$

略為下降。



(a) $Al_2O_3 + MWCNTs - 1KHz$

(b) $Al_2O_3 + MWCNTs - 10KHz$

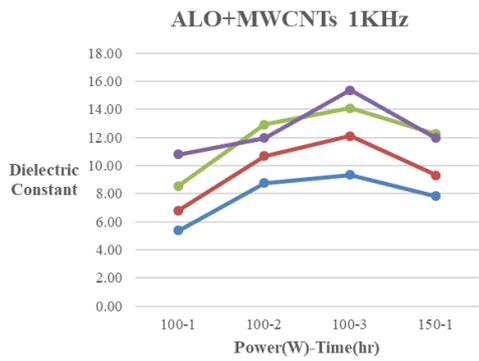


(c) $Al_2O_3 + MWCNTs - 100KHz$

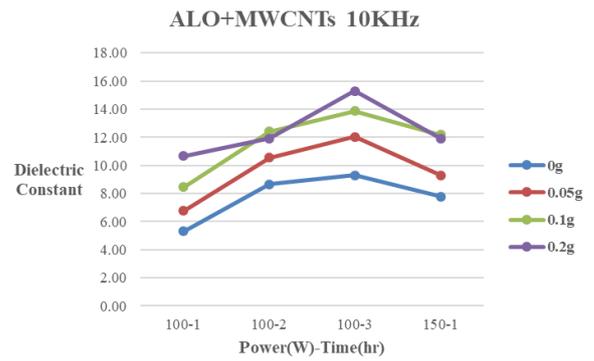
(d) $Al_2O_3 + MWCNTs - 1MHz$

圖 4-4 $Al_2O_3 + MWCNTs$ 在不同摻雜量下 - 鍍膜條件對電容值的影響

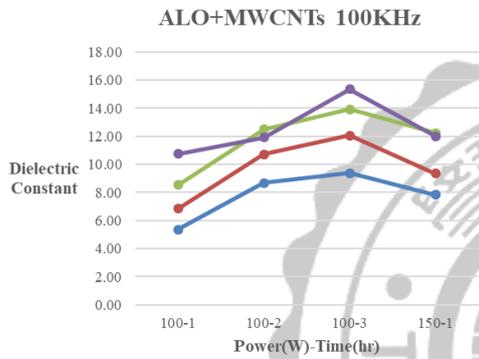
由圖 4-5 得知，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時， Al_2O_3 薄膜的介電常數 (Dielectric Constant, DC) 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下，DC 略為下降。



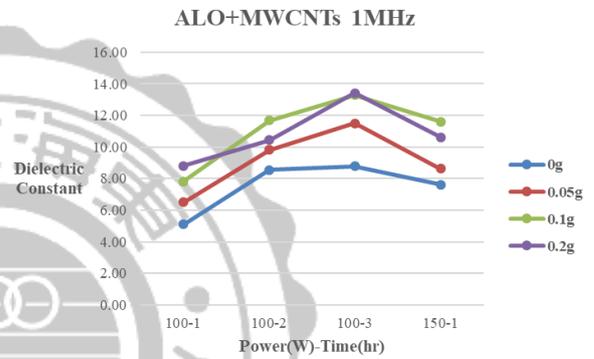
(a) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs} - 1\text{KHz}$



(b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs} - 10\text{KHz}$



(c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs} - 100\text{KHz}$



(d) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs} - 1\text{MHz}$

圖 4-5 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs}$ 在不同摻雜量下 - 鍍膜條件對介電常數的影響

4-1.4 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs}$ 在 100W-3hr 的條件下，膜厚、電容值與介電常數之分析結果：

由於使用夾具的量測方式在 100W-3hr 的鍍膜條件下，薄膜有比較準確的量測結果，因此，特別將此鍍膜條件下所得到的量測結果挑出來，並且額外增加一組摻雜比例 0.25wt% MWCNTs (0.025g) 來比較。

由圖 4-6 (a)得知，薄膜厚度是隨著 MWCNTs 摻雜量越多而跟著降低，

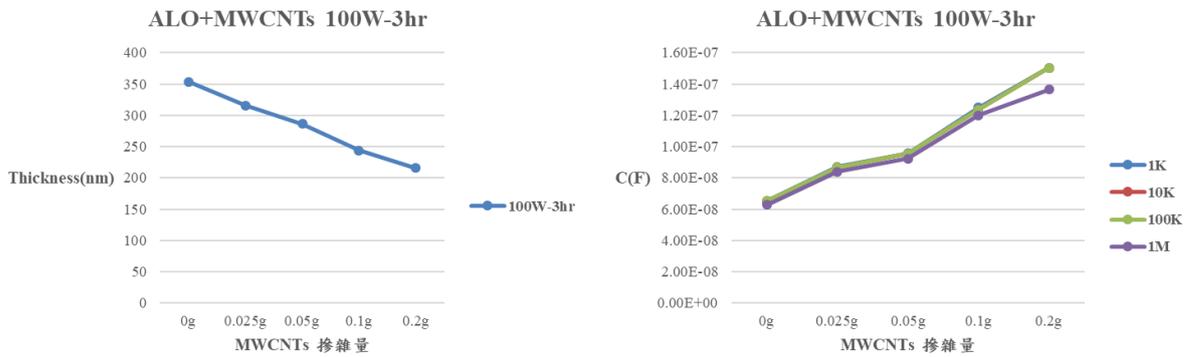
兩者呈反比關係，我們推測由於 MWCNTs 材料本身孔隙較大，因此，在摻入 Al_2O_3 粉體靶材之後，使得靶材內部的空隙增加，故射頻濺鍍的鍍率下降導致膜厚跟著降低。

由圖 4-6 (b)得知，電容值 $C(F)$ 與 MWCNTs 摻雜量呈正比關係增加，推測是由於 MWCNTs 的摻雜導致薄膜厚度變薄，故薄膜的 $C(F)$ 就如同平行板電容公式推導結果一樣跟著增加。另一方面，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時， Al_2O_3 薄膜的 $C(F)$ 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下， $C(F)$ 略為下降。

由圖 4-6 (c)得知，介電常數 (Dielectric Constant, DC) 則是與 MWCNTs 摻雜量呈正比關係增加。推測由於將 MWCNTs 摻入靶材當中，導致 MWCNTs 在粉體靶材中形成類似許多導電簇 (conducting clusters) 的結構，然而這些微小的導電結構在靶材中分別被氧化物粉末所隔開，所以 Clusters 彼此之間被介電層所隔離，使得 MWCNTs 形成的 Clusters 與氧化物形成的介電層所組成的結構，可視為許多微小的電容器 (minicapacitors)，因此，這些 Clusters 可以增加電荷的儲存，故利用粉體靶材所濺鍍出的氧化物薄膜中，推測因摻雜 MWCNTs 的緣故而增加電荷的儲存，使得介電常數得到進一步的提升。

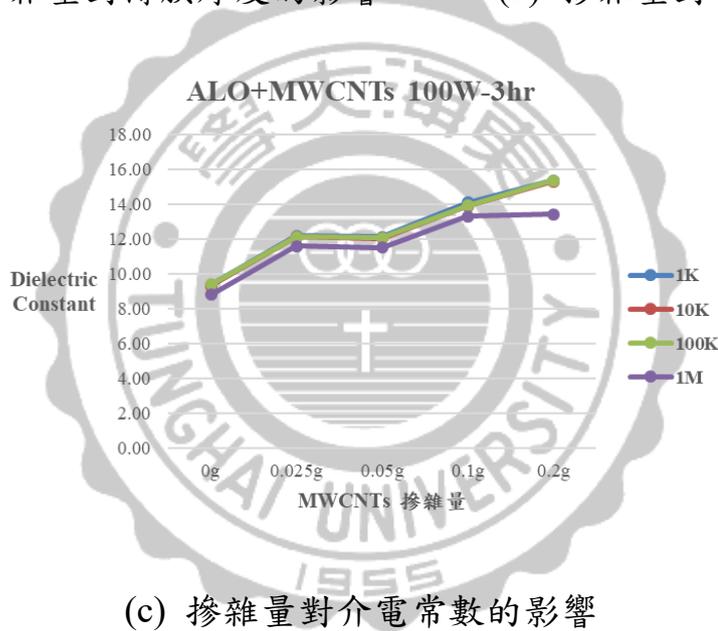
另一方面，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時， Al_2O_3 薄膜的 DC 並不會

因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下，DC 略為下降。



(a) 摻雜量對薄膜厚度的影響

(b) 摻雜量對電容值的影響



(c) 摻雜量對介電常數的影響

圖 4-6 Al₂O₃ + MWCNTs 在鍍膜條件 100W-3hr 下 – MWCNTs 摻雜量的影響

4-1.5 Al₂O₃ + MWCNTs (條件：100W-1hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-1 至 4-4 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 2%至 5%之間。由於用來做 EDS 成

分分析的薄膜是另外鍍在矽晶圓上，因此，分析結果上 Si 元素會佔掉大部分的比例。在 100W-1hr 的鍍膜條件下， Al_2O_3 整體所佔的重量百分比大約在 19%至 24%之間。

表 4-1 Al_2O_3 (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs} - 100\text{W } 1\text{hr} - 0$				
wt%				
Element	Al	O	Si	Total
Weight%	3.19	16.88	79.93	100
Atomic%	2.94	21.24	75.81	100

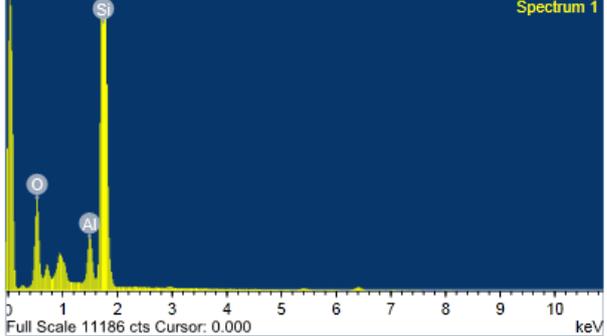


表 4-2 Al_2O_3 (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MWCNTs} - 100\text{W } 1\text{hr} - 0.5$					
wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	2.18	3.21	16.54	78.07	100
Atomic%	3.92	2.94	19.68	73.46	100

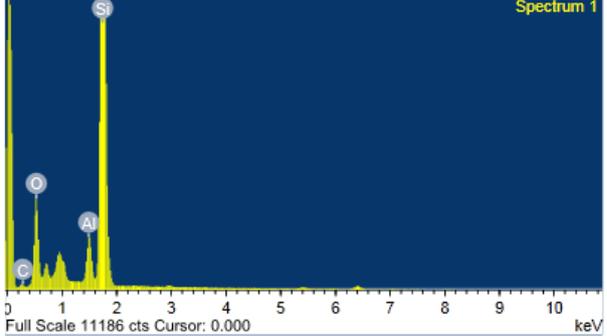


表 4-3 Al₂O₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 100W 1hr - 1					
wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	3.88	4.01	17.28	78.71	100
Atomic%	5.83	3.09	21.89	69.19	100

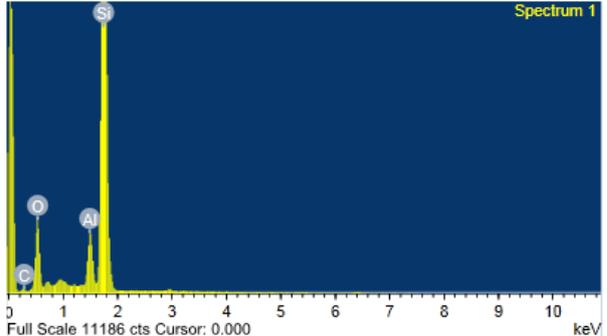
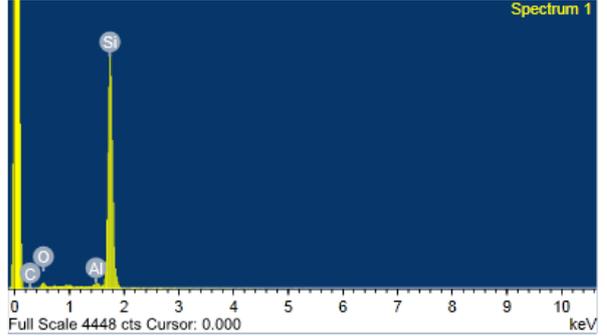


表 4-4 Al₂O₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 100W 1hr - 2 wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	5.06	4.52	19.23	71.19	100
Atomic%	7.87	4.28	23.97	63.88	100



4-1.6 Al₂O₃ + MWCNTs (條件：100W-2hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-5 至 4-8 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 3%至 6%之間。在 100W-2hr 的鍍膜條件下，Al₂O₃ 佔整體的重量百分比大約在 29%至 33%之間。

表 4-5 Al₂O₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 100W 2hr - 0				
wt%				
Element	Al	O	Si	Total
Weight%	7.42	24.53	68.04	100
Atomic%	6.11	29.96	63.92	100

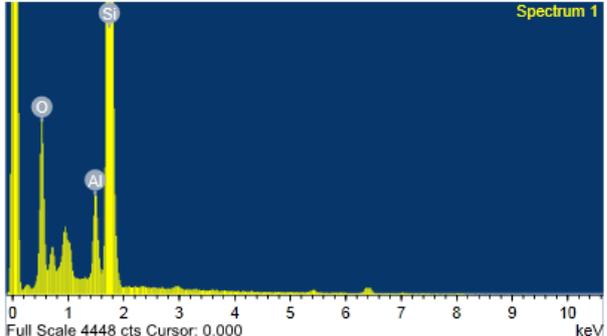


表 4-6 Al₂O₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 100W 2hr - 0.5					
wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	3.03	6.47	23.21	67.09	100
Atomic%	6.66	5.94	27.09	60.30	100

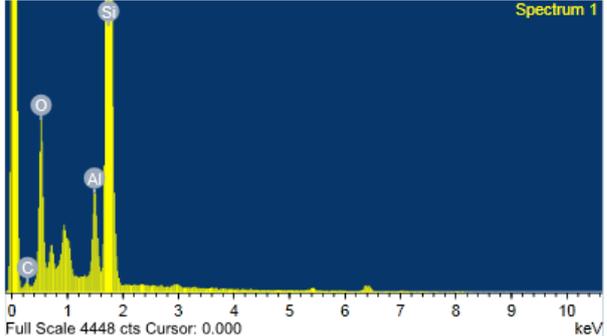


表 4-7 Al₂O₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 100W 2hr - 1					
wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	4.11	5.94	26.71	63.24	100
Atomic%	8.28	5.32	30.13	56.27	100

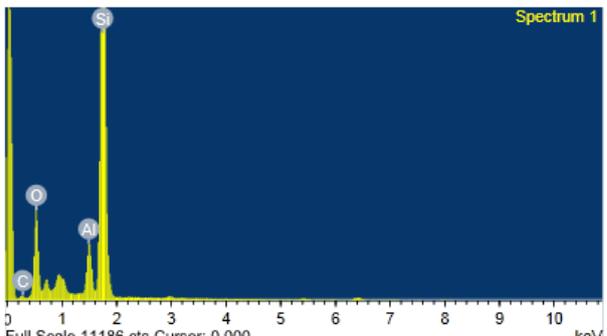
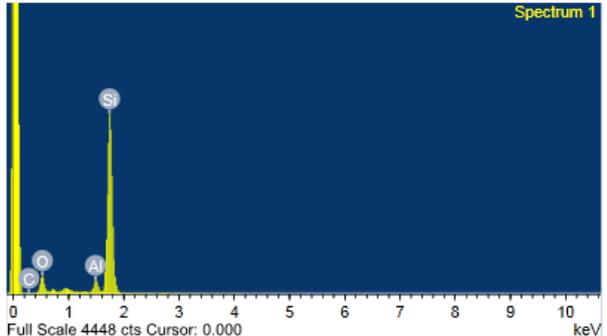


表 4-8 Al₂O₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 100W 2hr - 2					
wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	5.36	7.38	25.24	62.02	100
Atomic%	10.22	6.44	29.83	53.51	100



4-1.7 Al₂O₃ + MWCNTs (條件：100W-3hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-9 至 4-13 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 4%至 8%之間。在 100W-3hr 的鍍膜條件下，Al₂O₃ 佔整體的重量百分比大約在 31%至 39%之間。

表 4-9 Al₂O₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 100W 3hr - 0				
wt%				
Element	Al	O	Si	Total
Weight%	8.04	30.44	61.52	100
Atomic%	6.49	36.16	57.35	100

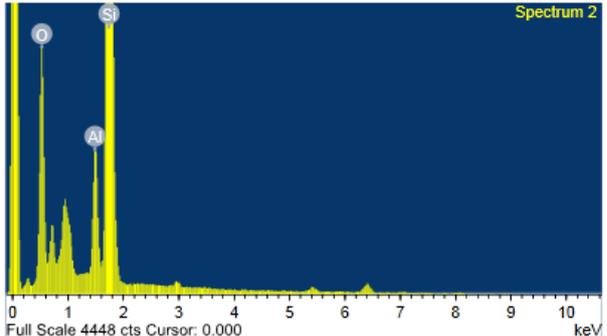


表 4-10 Al₂O₃ (摻雜 0.25 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ - 100W 3hr - 0.25 wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	2.53	7.47	23.81	66.19	100
Atomic%	5.06	6.94	28.09	59.91	100

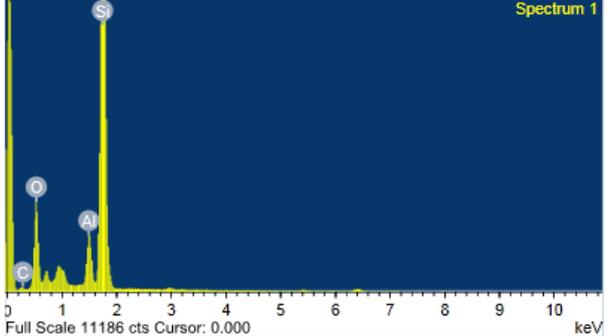


表 4-11 Al₂O₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 100W 3hr - 0.5 wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	4.96	7.40	25.37	62.27	100
Atomic%	8.69	6.48	30.49	54.34	100

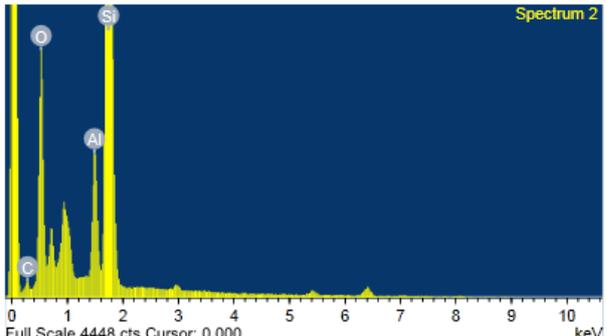


表 4-12 Al₂O₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 100W 3hr - 1 wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	6.34	7.54	27.72	58.40	100
Atomic%	11.94	6.97	32.01	49.08	100

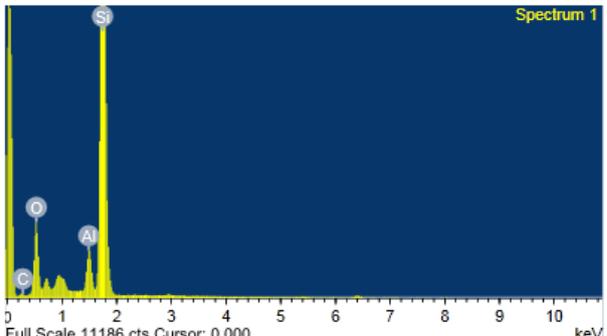
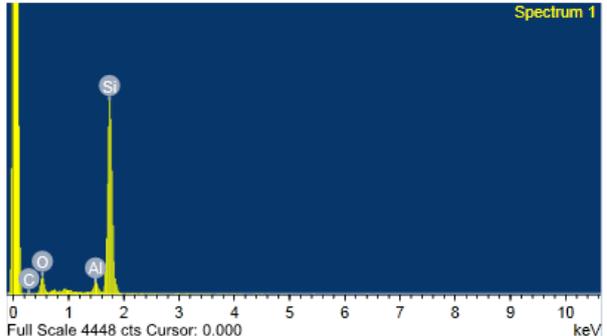


表 4-13 Al₂O₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 100W 3hr - 2					
wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	7.44	7.92	28.11	56.53	100
Atomic%	13.38	7.08	32.24	47.30	100



4-1.8 Al₂O₃ + MWCNTs (條件：150W-1hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-14 至 4-17 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 3%至 6%之間。在 150W-1hr 的鍍膜條件下，Al₂O₃ 佔整體的重量百分比大約在 28%至 31%之間。

表 4-14 Al₂O₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 150W 1hr - 0				
wt%				
Element	Al	O	Si	Total
Weight%	6.72	23.50	69.78	100
Atomic%	5.92	28.96	65.12	100

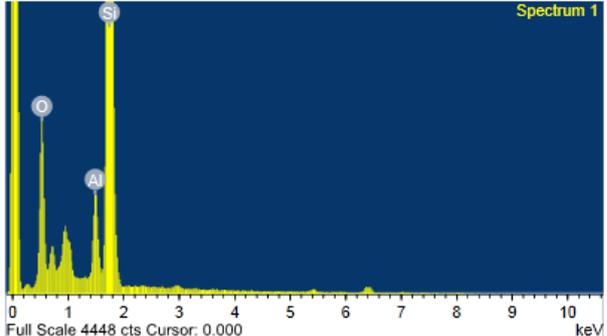


表 4-15 Al₂O₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 150W 1hr - 0.5					
wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	3.81	5.55	22.69	67.95	100
Atomic%	7.27	4.87	25.54	62.32	100

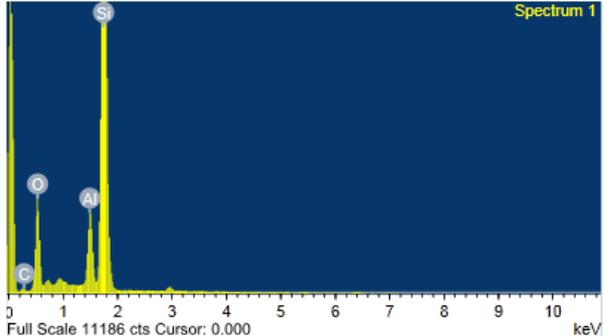


表 4-16 Al₂O₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 150W 1hr - 1					
wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	4.71	6.01	22.88	66.40	100
Atomic%	8.25	5.84	26.92	58.99	100

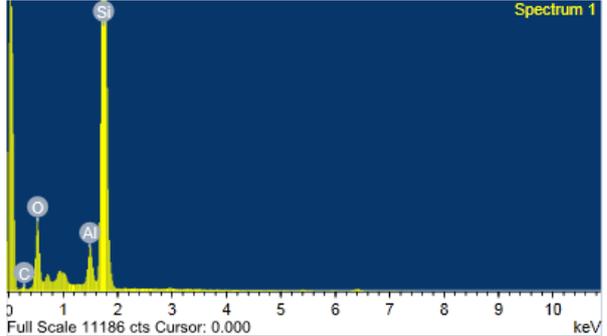
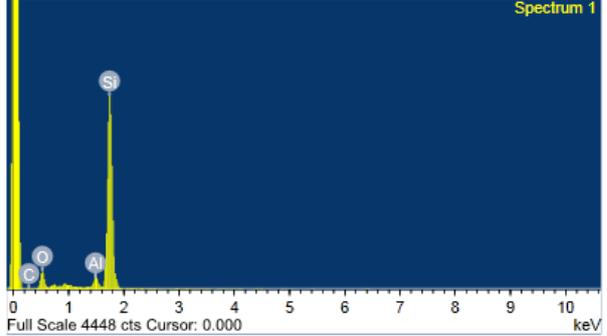


表 4-17 Al₂O₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Al ₂ O ₃ + MWCNTs - 150W 1hr - 2					
wt%					
Element	C	Al	O	Si	Total
Weight%	5.43	6.87	22.49	65.21	100
Atomic%	10.61	5.71	26.87	56.81	100



4-2 BaTiO₃ - 摻雜多壁奈米碳管之介電量測與計算

4-2.1 BaTiO₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下膜厚之分析結果：

關於 BaTiO₃ 摻雜不同比例的 MWCNTs 後之薄膜厚度量測結果，如圖 4-7 所示。從圖中可以得知，以摻雜量當作變因來看，BaTiO₃ 介電薄膜隨著 MWCNTs 的摻雜量的提升，使得薄膜厚度有著逐漸下降的趨勢。

在未摻雜 MWCNTs (0g) 時，整體薄膜厚度為最厚，薄膜厚度最高來到約 275nm 左右，此時鍍膜條件為 100W-3hr (功率-小時)；最低大約是 140nm，此時鍍膜條件為 100W-1hr。

然而在摻雜 2wt% MWCNTs (0.2g) 時，整體薄膜厚度為最薄，薄膜厚度最高來到約 180nm 左右，鍍膜條件為 100W-3hr (功率-小時)；最低大約是 100nm，鍍膜條件為 100W-1hr。

從鍍膜條件來觀察，在相同摻雜比例下，100W-3hr 的條件下薄膜厚度為最厚；100W-1hr 的條件下薄膜厚度為最薄，100W-2hr 則是介於中間，因此，在相同瓦數 (100W) 下隨著鍍膜時間的延長，薄膜厚度也隨之增加。

而另一方面，對於不同瓦數的鍍膜條件，我們將 150W-1hr 與 100W-1hr 做比較，結果發現在功率較高的條件下的薄膜厚度明顯較厚，濺鍍功率的提升使得正離子轟擊靶材的速度加快，鍍率隨之增加，故隨著功率的提升膜厚也成正比關係地遞增。

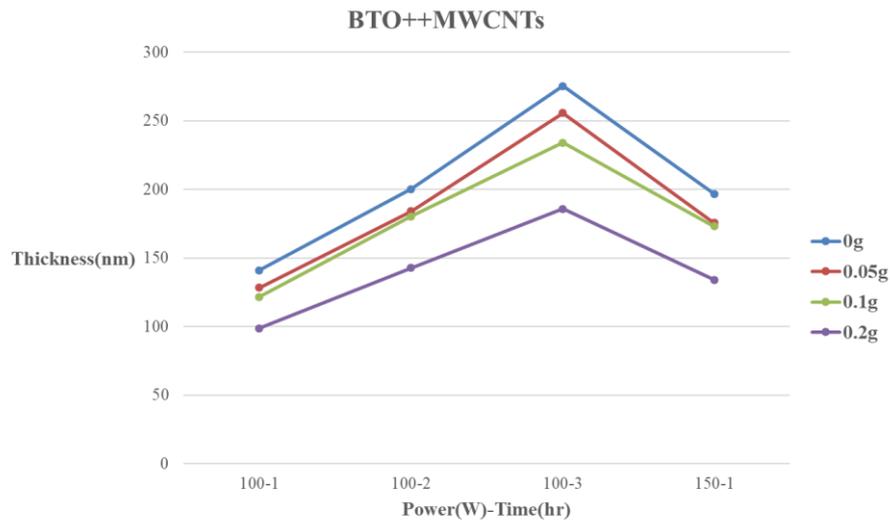
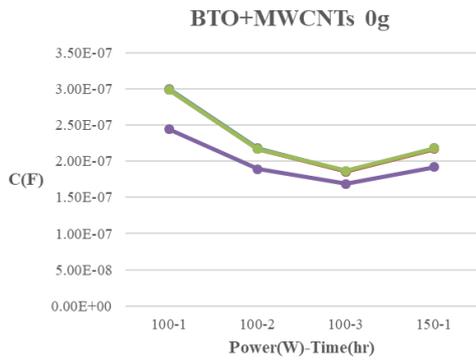


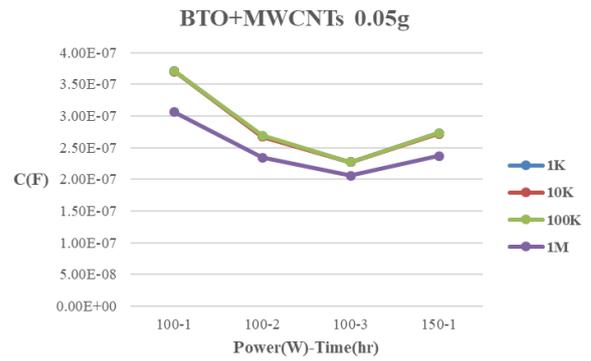
圖 4-7 BaTiO₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下 - 鍍膜條件對薄膜厚度的影響

4-2.2 BaTiO₃ + MWCNTs 於不同摻雜的情況，在不同頻率下電容值與介電常數之分析結果：

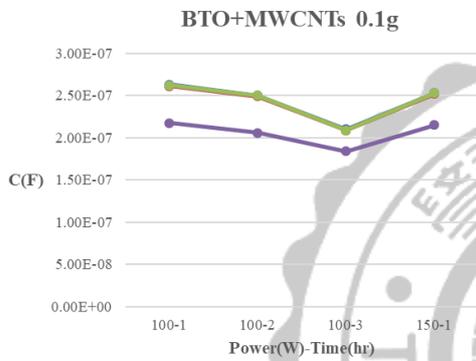
由圖 4-8 得知，整體而言，BaTiO₃ 薄膜隨著鍍膜時間的延長，使得薄膜厚度跟著變厚，同時電容值 C (F) 也呈反比關係而降低。另一方面，一般情況下隨著 MWCNTs 的摻雜量越多，薄膜厚度跟著變薄，由公式推論會使得 C (F) 呈正比關係上升。然而實際情況卻不是如此，在摻雜少量 (0.05g) MWCNTs 的條件下能使 C (F) 成正比關係上升，但隨著的摻雜量越多 (0.1g 以上)，反而會使得 C (F) 成反比關係下降。



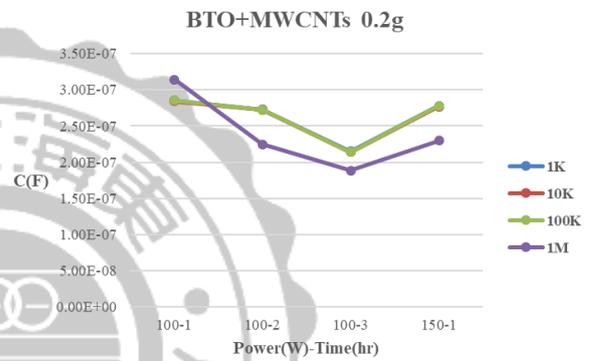
(a) 10g BaTiO₃



(b) 9.95g BaTiO₃ + 0.05g MWCNTs



(c) 9.9g BaTiO₃ + 0.1g MWCNTs



(d) 9.8g BaTiO₃ + 0.2g MWCNTs

圖 4-8 BaTiO₃ + MWCNTs 在不同頻率下 - 鍍膜條件對電容值的影響

由於先前 Al₂O₃ 薄膜在 100W-3hr 的鍍膜條件下，使用夾具量測時能有比較準確的量測結果，故在此鍍膜條件下來觀察 BaTiO₃ 材料的介電常數 (Dielectric Constant, DC)，由圖 4-9 得知，我們可以發現 BaTiO₃ 靶材在摻雜 0.5wt% MWCNTs 後，介電常數 DC 相較於未摻雜時提升了約 5 左右；在摻雜 1wt% MWCNTs 後，DC 相較於未摻雜時卻下降了約 2 左右；在摻雜 2wt% MWCNTs 後，DC 相較於未摻雜時則下降了約 7.5 左右。

整體而言，在 BaTiO₃ 薄膜當中，摻雜少量 (0.05g) MWCNTs 能使 DC 成正比關係上升，但隨著的 MWCNTs 摻雜量越多 (0.1g 以上)，反而會使得 DC 下降至比原先未摻雜時更低。

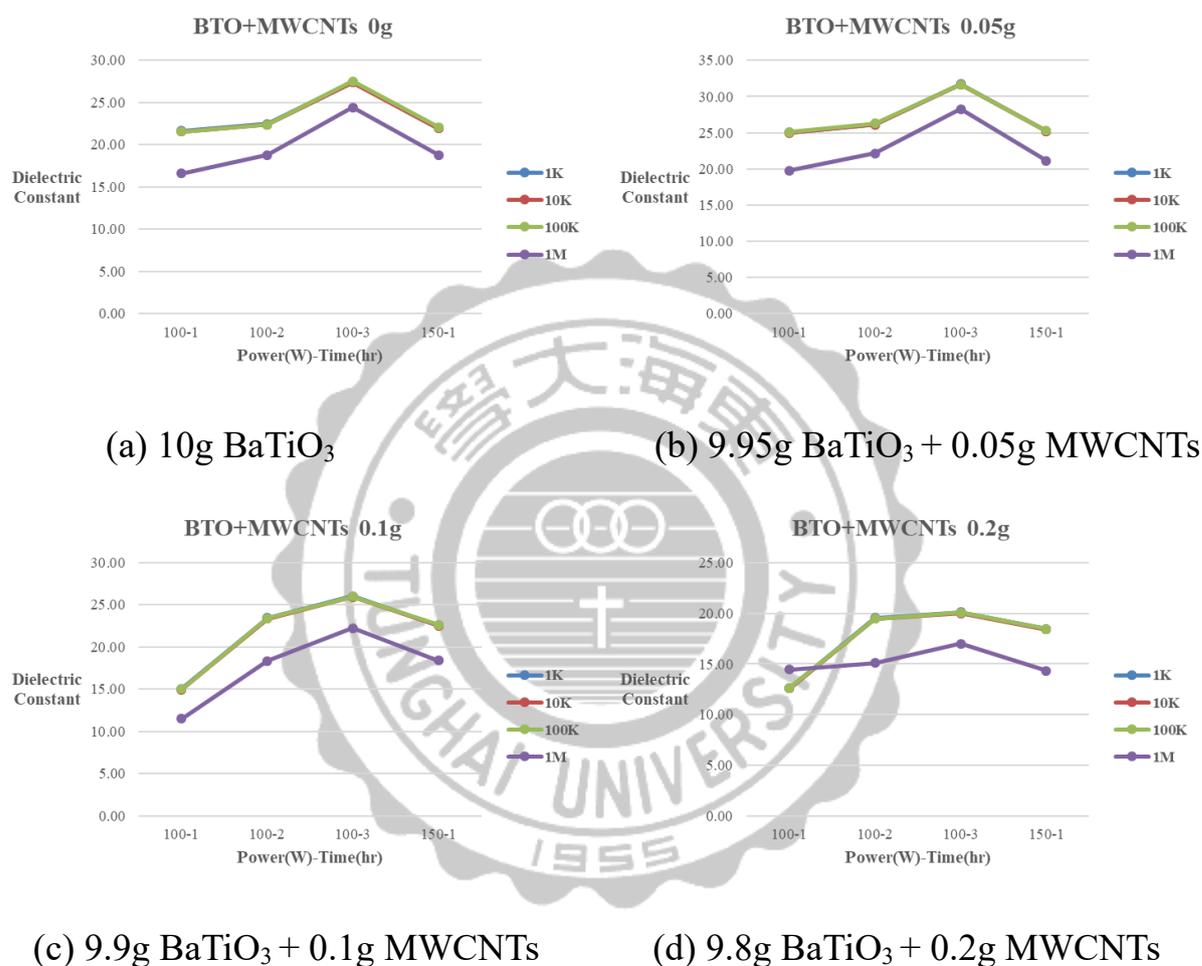
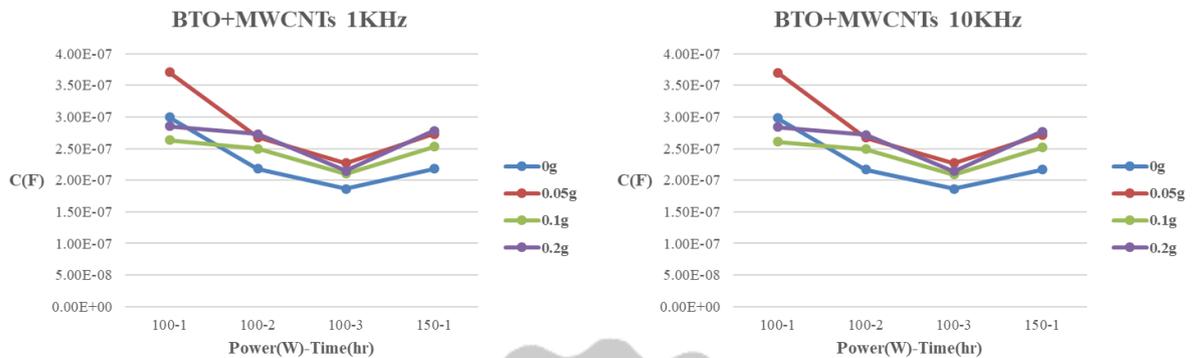


圖 4-9 BaTiO₃ + MWCNTs 在不同頻率下 - 鍍膜條件對介電常數的影響

4-2.3 BaTiO₃ + MWCNTs 於不同頻率的情況，在不同摻雜量下電容值與介電常數之分析結果：

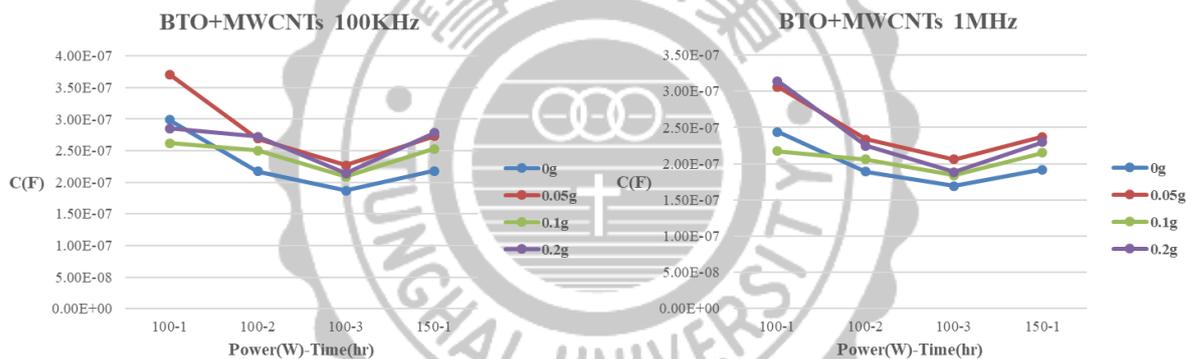
由圖 4-10 得知，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時，BaTiO₃ 薄膜的電容

值 $C(F)$ 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下， $C(F)$ 略為下降。



(a) BaTiO₃ + MWCNTs – 1KHz

(b) BaTiO₃ + MWCNTs – 10KHz

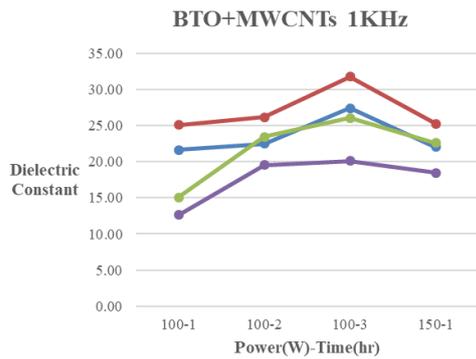


(c) BaTiO₃ + MWCNTs – 100KHz

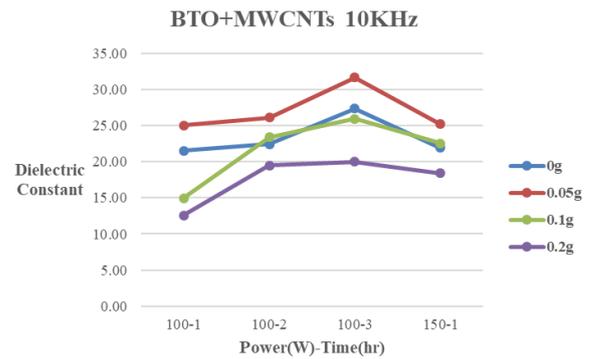
(d) BaTiO₃ + MWCNTs – 1MHz

圖 4-10 BaTiO₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對電容值的影響

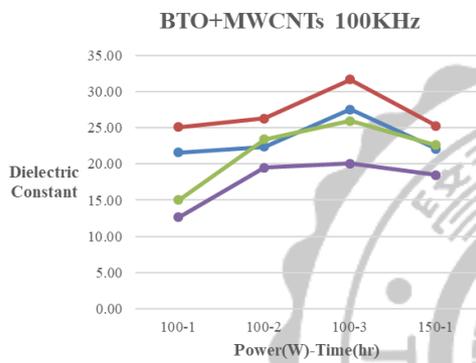
由圖 4-11 得知，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時，BaTiO₃ 薄膜的介電常數 (Dielectric Constant, DC) 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下，DC 略為下降。



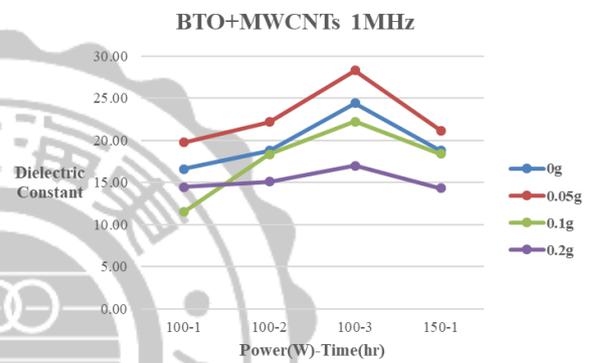
(a) BaTiO₃ + MWCNTs – 1KHz



(b) BaTiO₃ + MWCNTs – 10KHz



(c) BaTiO₃ + MWCNTs – 100KHz



(d) BaTiO₃ + MWCNTs – 1MHz

圖 4-11 BaTiO₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對介電常數的影響

4-2.4 BaTiO₃ + MWCNTs 在 100W-3hr 的條件下，膜厚、電容值

與介電常數之分析結果：

由於使用夾具的量測方式在 100W-3hr 的鍍膜條件下，薄膜有比較準確的量測結果，因此，特別將此鍍膜條件下所得到的量測結果挑出來，並且額外增加一組摻雜比例 0.25wt% MWCNTs (0.025g) 來比較。

由圖 4-12 (a)得知，薄膜厚度是隨著 MWCNTs 摻雜量越多而跟著降低，

兩者呈反比關係，我們推測由於 MWCNTs 材料本身孔隙較大，因此，在摻入 BaTiO₃ 粉體靶材之後，使得靶材內部的空隙增加，故射頻濺鍍的鍍率下降導致膜厚跟著降低。

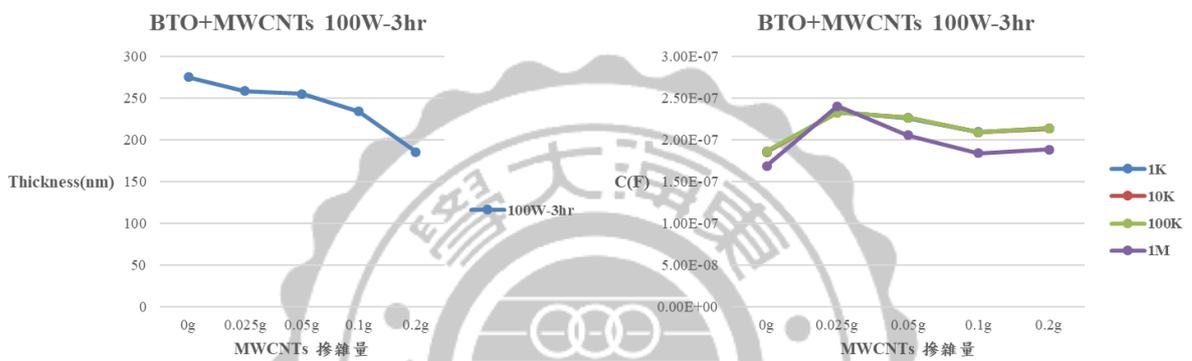
由圖 4-12 (b)得知，電容值 C (F) 在 MWCNTs 摻雜量為 0.025g 時呈現最大值，接著隨著摻雜量的增加，C 則成反比而遞減，如果考慮到薄膜厚度的話，薄膜的 C (F) 應該隨著 MWCNTs 的摻雜量越多而跟著增加。然而 C (F) 在摻雜過量時降低，我們評估此情況可能與本身介電常數明顯下降有關。另一方面，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時，BaTiO₃ 薄膜的 C (F) 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下，C (F) 略為下降。

由圖 4-12 (c)得知，介電常數 (Dielectric Constant, DC) 在 MWCNTs 摻雜量為 0.025g 時呈現最大值，接著隨著摻雜量的增加，DC 則成反比而遞減，當摻雜量超過 0.05g 時，DC 降至比原先未摻雜 MWCNTs 時還低。

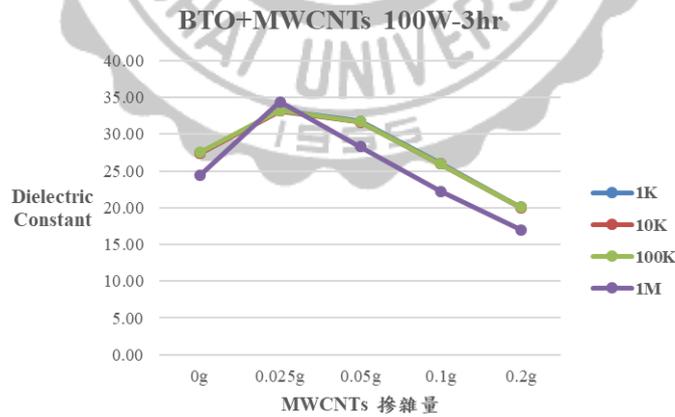
DC 增加的原因，推測由於將 MWCNTs 摻入靶材當中，導致 MWCNTs 在粉體靶材中形成類似許多導電簇 (conducting clusters) 的結構，然而這些微小的導電結構在靶材中分別被氧化物粉末所隔開，所以 Clusters 彼此之間被介電層所隔離，使得 MWCNTs 形成的 Clusters 與氧化物形成的介電層所組成的結構，可視為許多微小的電容器 (minicapacitors)，因此，這些 Clusters

可以增加電荷的儲存，故利用粉體靶材所濺鍍出的氧化物薄膜中，推測因摻雜 MWCNTs 的緣故而增加電荷的儲存，使得介電常數得到進一步的提升。

造成 DC 下降的可能原因，會在 EDS 成分分析後做進一步的解釋。另一方面，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時，BaTiO₃ 薄膜的 DC 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下，DC 略為下降。



(a) 摻雜量對薄膜厚度的影響 (b) 摻雜量對電容值的影響



(c) 摻雜量對介電常數的影響

圖 4-12 BaTiO₃ + MWCNTs 在鍍膜條件 100W-3hr 下 – MWCNTs 摻雜量的影響

4-2.5 BaTiO₃+MWCNTs (條件：100W-1hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-18 至 4-21 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 10%至 17%之間。由於用來做 EDS 成分分析的薄膜是另外鍍在矽晶圓上，因此，分析結果上 Si 元素會佔掉大部分的比例。在 100W-1hr 的鍍膜條件下，BaTiO₃ 整體所佔的重量百分比大約在 18%至 25%之間。

表 4-18 BaTiO₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 1hr - 0 wt%					
Element	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	10.01	2.69	12.22	75.07	100
Atomic%	5.19	1.53	22.76	70.52	100

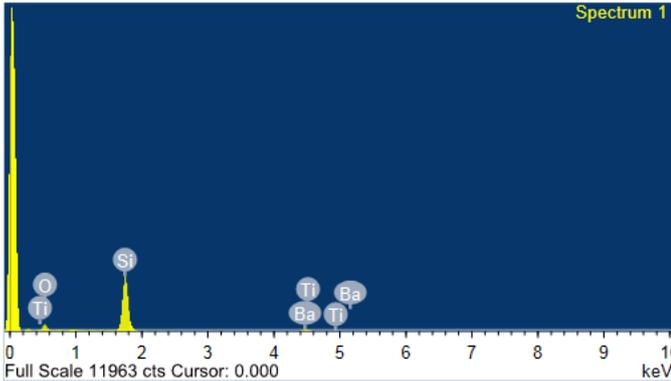


表 4-19 BaTiO₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 1hr - 0.5 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	10.73	9.63	3.90	8.94	66.80	100
Atomic%	19.44	4.86	1.82	15.77	58.11	100

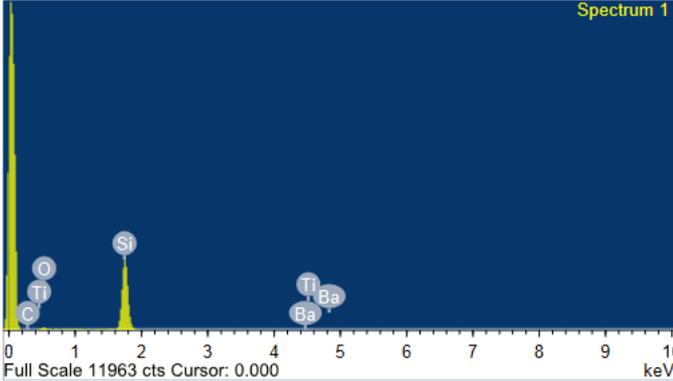


表 4-20 BaTiO₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 1hr - 1 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	13.47	8.59	3.16	6.67	68.11	100
Atomic%	23.83	4.03	1.64	10.55	59.95	100

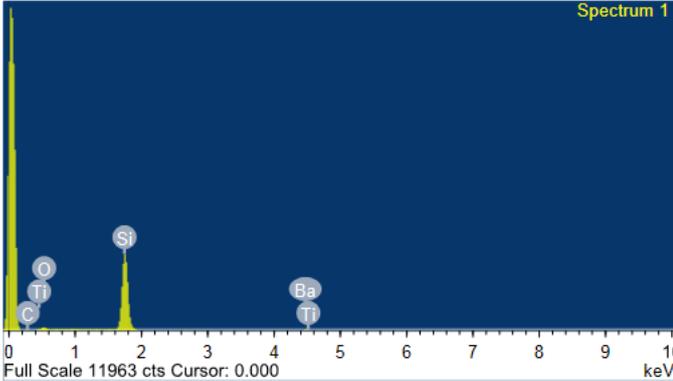


表 4-21 BaTiO₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 1hr - 2 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	16.29	8.43	3.26	6.54	65.49	100
Atomic%	27.24	3.91	1.61	9.42	57.83	100

4-2.6 BaTiO₃+ MWCNTs (條件：100W-2hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-22 至 4-25 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 11%至 19%之間。在 100W-2hr 的鍍膜條件下，BaTiO₃ 整體所佔的重量百分比大約在 31%至 38%之間。

表 4-22 BaTiO₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 2hr - 0 wt%					
Element	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	15.62	5.87	15.62	62.89	100
Atomic%	8.31	4.70	32.60	54.39	100

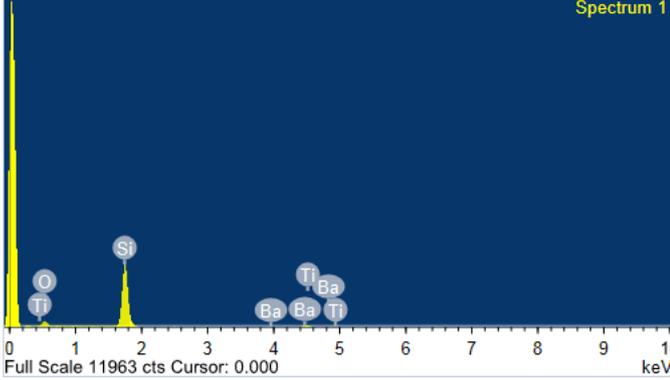


表 4-23 BaTiO₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 2hr - 0.5 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	11.65	13.95	6.74	13.33	54.32	100
Atomic%	19.23	6.90	3.52	20.50	49.86	100

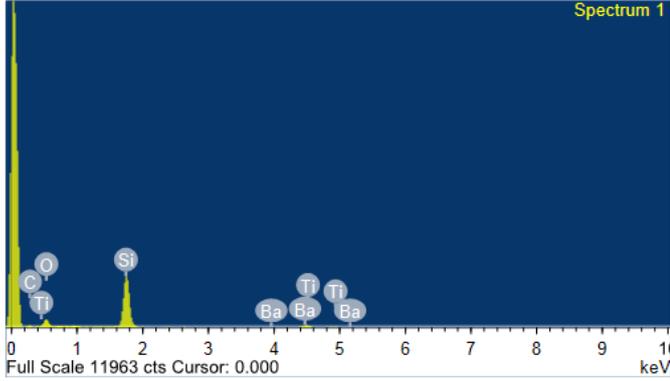


表 4-24 BaTiO₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 2hr - 1 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	15.88	12.69	5.23	13.79	52.41	100
Atomic%	25.34	6.30	2.33	20.07	45.97	100

表 4-25 BaTiO₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 2hr - 2 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	18.25	13.29	5.77	12.93	49.86	100
Atomic%	29.89	7.02	2.98	19.74	40.36	100

4-2.7 BaTiO₃+ MWCNTs (條件：100W-3hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-26 至 4-30 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 6%至 21%之間。在 100W-3hr 的鍍膜條件下，BaTiO₃ 整體所佔的重量百分比大約在 45%至 49%之間。

表 4-26 BaTiO₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 3hr - 0 wt%					
Element	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	20.46	8.61	19.68	51.24	100
Atomic%	12.22	5.03	36.08	46.67	100

表 4-27 BaTiO₃ (摻雜 0.25 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 3hr - 0.25 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	6.50	20.62	7.02	20.28	45.58	100
Atomic%	13.31	10.83	3.74	31.55	40.77	100

表 4-28 BaTiO₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 3hr - 0.5 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	12.20	20.30	6.88	18.48	42.14	100
Atomic%	20.39	10.24	3.86	28.17	37.34	100

表 4-29 BaTiO₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 3hr - 1 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	15.34	19.18	7.68	20.60	37.20	100
Atomic%	22.53	9.94	4.01	31.97	31.55	100

表 4-30 BaTiO₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 100W 3hr - 2 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	20.96	21.13	6.29	20.03	31.59	100
Atomic%	27.77	11.93	3.50	30.84	25.96	100

4-2.8 BaTiO₃+ MWCNTs (條件：150W-1hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-31 至 4-34 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 12%至 18%之間。在 150W-1hr 的鍍膜條件下，BaTiO₃ 整體所佔的重量百分比大約在 28%至 36%之間。

表 4-31 BaTiO₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 150W 1hr - 0 wt%					
Element	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	13.84	6.35	14.91	64.89	100
Atomic%	6.62	4.91	28.49	59.98	100

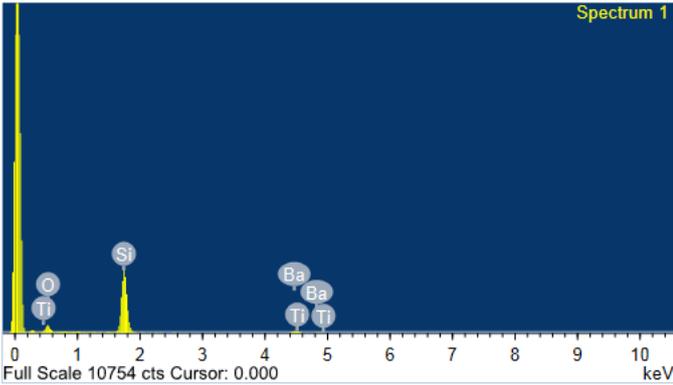


表 4-32 BaTiO₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 150W 1hr - 0.5 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	12.56	12.31	5.41	10.67	59.05	100
Atomic%	20.92	6.04	2.70	16.90	53.44	100

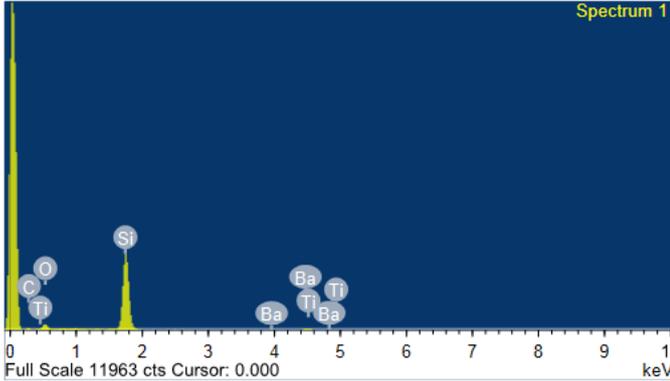


表 4-33 BaTiO₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 150W 1hr - 1 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	14.38	12.07	5.75	13.67	54.13	100
Atomic%	21.85	5.95	2.80	19.85	49.55	100

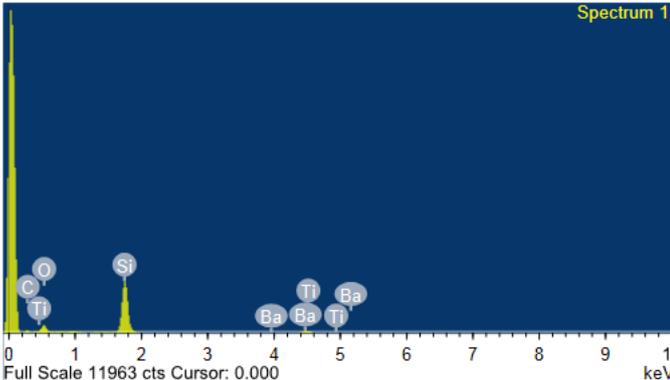
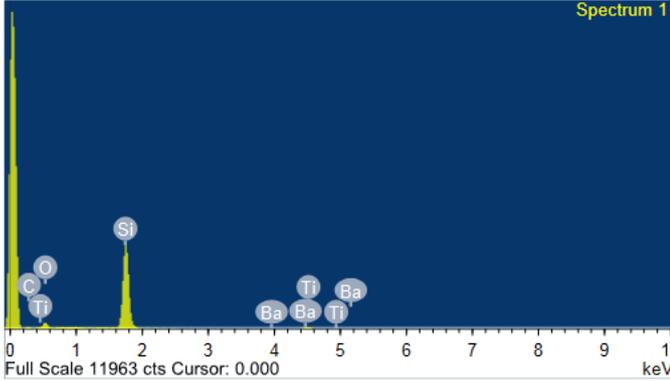


表 4-34 BaTiO₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

BaTiO ₃ - 150W 1hr - 2 wt%						
Element	C	Ba	Ti	O	Si	Total
Weight%	17.70	11.75	6.51	14.06	49.98	100
Atomic%	27.69	5.73	3.23	21.27	42.08	100



4-3 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ - 摻雜多壁奈米碳管之介電量測與計算

4-3.1 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ + MWCNTs 在不同摻雜量下膜厚之分析結果：

關於 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 摻雜不同比例的 MWCNTs 後之薄膜厚度量測結果，如圖 4-13 所示。從圖中可以得知，以摻雜量當作變因來看，Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 介電薄膜隨著 MWCNTs 的摻雜量的提升，使得薄膜厚度有著逐漸下降的趨勢。

在未摻雜 MWCNTs (0g) 時，整體薄膜厚度為最厚，薄膜厚度最高來到約 260nm 左右，此時鍍膜條件為 100W-3hr (功率-小時)；最低大約是 160nm，此時鍍膜條件為 100W-1hr。

然而在摻雜 2wt% MWCNTs (0.2g) 時，整體薄膜厚度為最薄，薄膜厚度最高來到約 190nm 左右，鍍膜條件為 100W-3hr (功率-小時)；最低大約是 125nm，鍍膜條件為 100W-1hr。

從鍍膜條件來觀察，在相同摻雜比例下，100W-3hr 的條件下薄膜厚度為最厚；100W-1hr 的條件下薄膜厚度為最薄，100W-2hr 則是介於中間，因此，在相同瓦數 (100W) 下隨著鍍膜時間的延長，薄膜厚度也隨之增加。

而另一方面，對於不同瓦數的鍍膜條件，我們將 150W-1hr 與 100W-1hr 做比較，結果發現在功率較高的條件下的薄膜厚度明顯較厚，濺鍍功率的提升使得正離子轟擊靶材的速度加快，鍍率隨之增加，故隨著功率的提升膜厚也成正比關係地遞增。

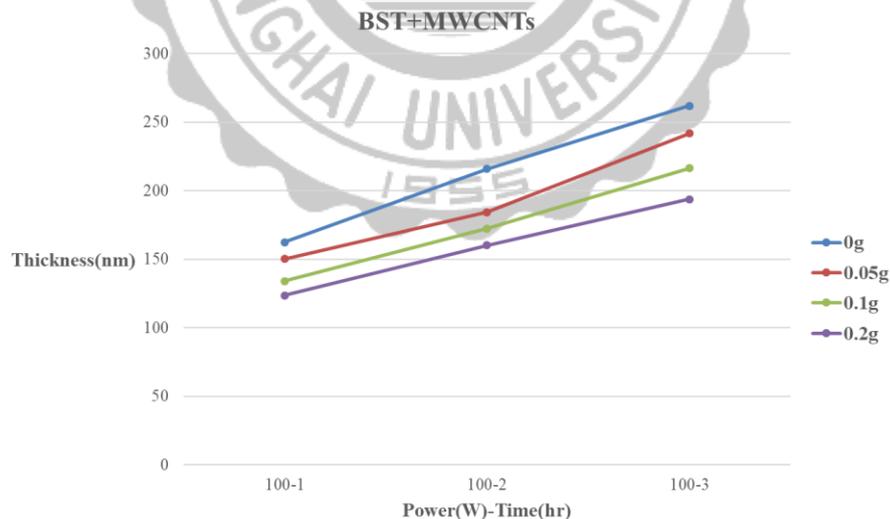
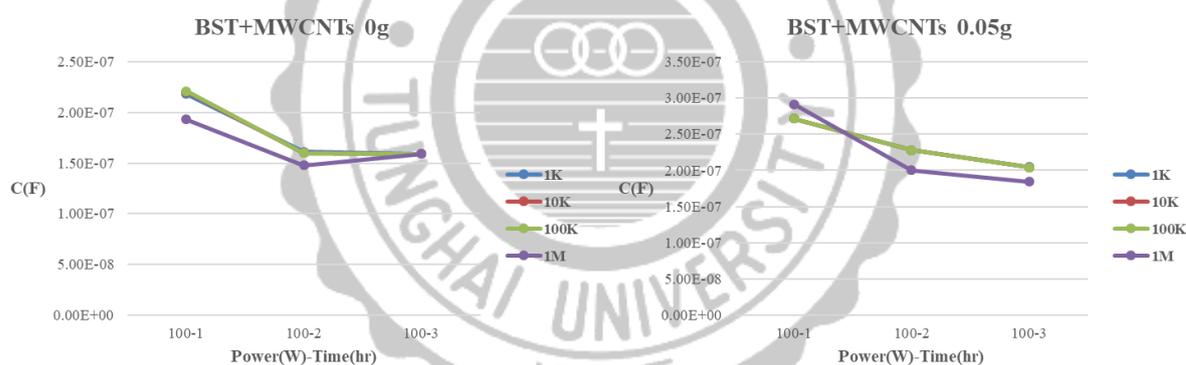


圖 4-13 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$ 在不同摻雜量下 - 鍍膜條件對薄膜厚度的影響

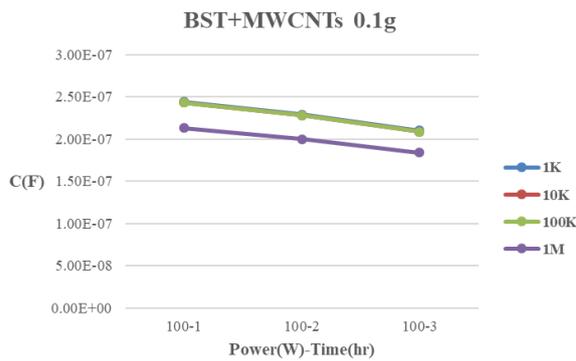
4-3.2 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ + MWCNTs 於不同摻雜的情況，在不同頻率下電容值與介電常數之分析結果：

由圖 4-14 得知，整體而言，Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 薄膜隨著鍍膜時間的延長，使得薄膜厚度跟著變厚，同時電容值 C(F) 也呈反比關係而降低。另一方面，一般情況下隨著 MWCNTs 的摻雜量越多，薄膜厚度跟著變薄，由公式推論會使得 C(F) 呈正比關係上升。然而實際情況卻不是如此，在摻雜少量(0.05g) MWCNTs 的條件下能使 C(F) 成正比關係上升，但隨著的摻雜量越多(0.1g 以上)，反而會使得 C(F) 成反比關係下降。

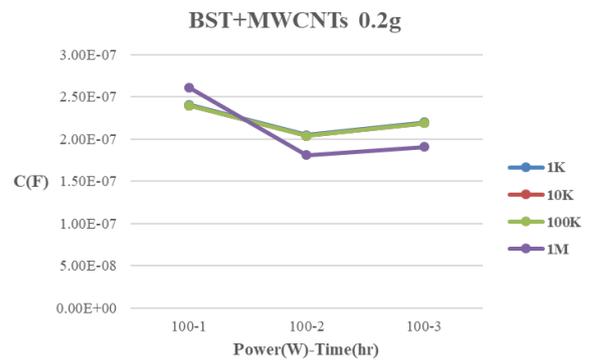


(a) 10g Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃

(b) 9.95g Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ + 0.05g MWCNTs



(c) 9.9g Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃
+ 0.1g MWCNTs

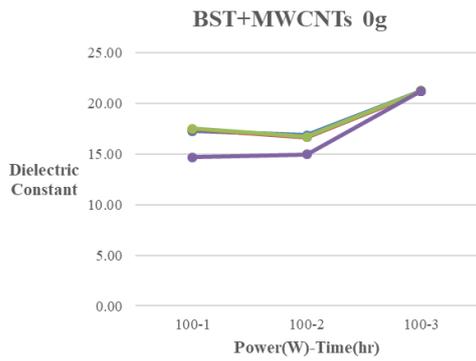


(d) 9.8g Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃
+ 0.2g MWCNTs

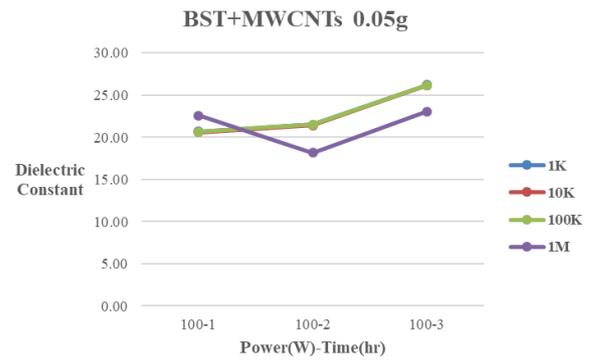
圖 4-14 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ + MWCNTs 在不同頻率下 – 鍍膜條件對電容值的影響

由於先前 Al₂O₃ 薄膜在 100W-3hr 的鍍膜條件下，使用夾具量測時能有比較準確的量測結果，故在此鍍膜條件下來觀察 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 材料的介電常數 (Dielectric Constant, DC)，由圖 4-15 得知，我們可以發現 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 靶材在摻雜 0.5wt% MWCNTs 後，介電常數 DC 相較於未摻雜時提升了約 5 左右；在摻雜 1wt% MWCNTs 後，DC 相較於未摻雜時提升了約 2 左右；在摻雜 2wt% MWCNTs 後，DC 相較於未摻雜時提升了約 1 左右。

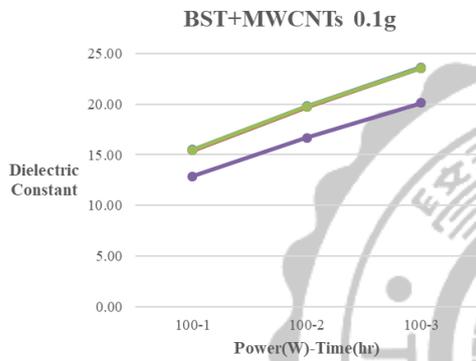
整體而言，在 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 薄膜當中，摻雜這 3 種比例的 MWCNTs 皆能使 DC 成正比關係上升，但隨著的 MWCNTs 摻雜量越多 (0.1g 以上)，反而會使得 DC 的提升幅度逐漸縮小。



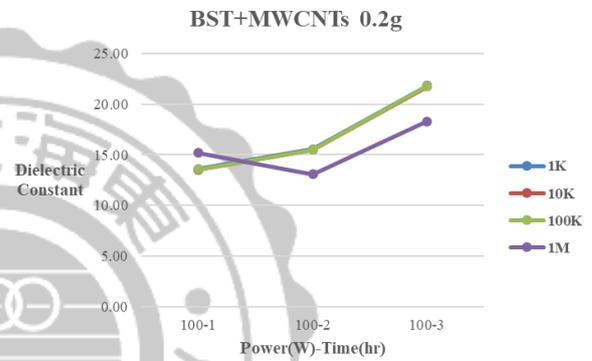
(a) 10g $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$



(b) 9.95g $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ + 0.05g MWCNTs



(c) 9.9g $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$
+ 0.1g MWCNTs



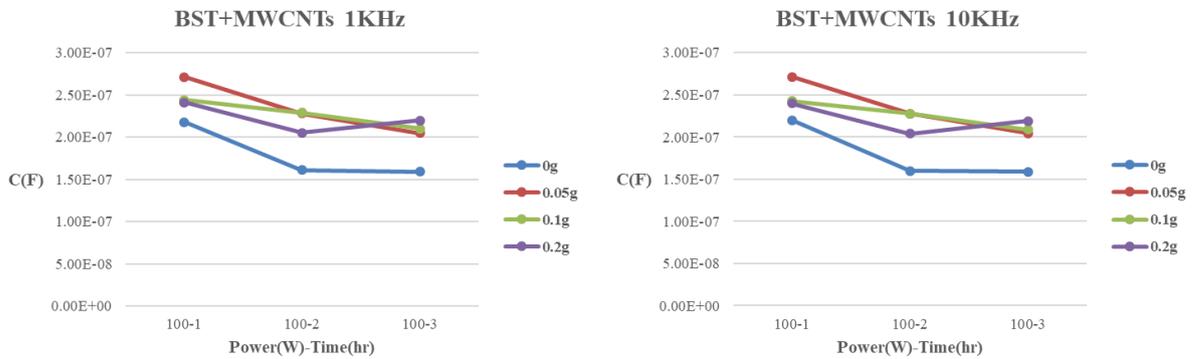
(d) 9.8g $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$
+ 0.2g MWCNTs

圖 4-15 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ + MWCNTs 在不同頻率下 – 鍍膜條件對介電常數的影響

4-3.3 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ + MWCNTs 於不同頻率的情況，在不同摻雜量下電容值與介電常數之分析結果：

由圖 4-16 得知，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時， $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜的電容值 C (F) 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情

況下，C (F) 略為下降。

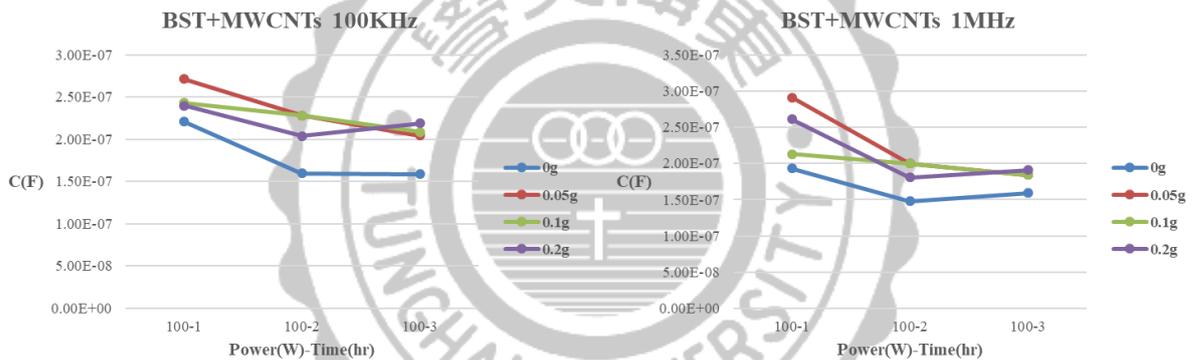


(a) $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$

(b) $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$

– 1KHz

– 10KHz



(c) $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$

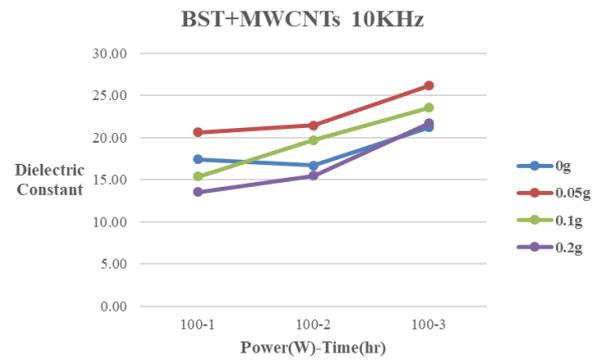
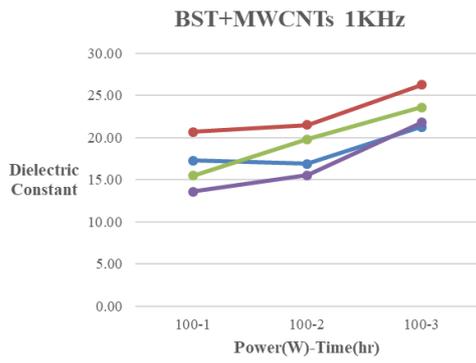
(d) $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$

– 100KHz

– 1MHz

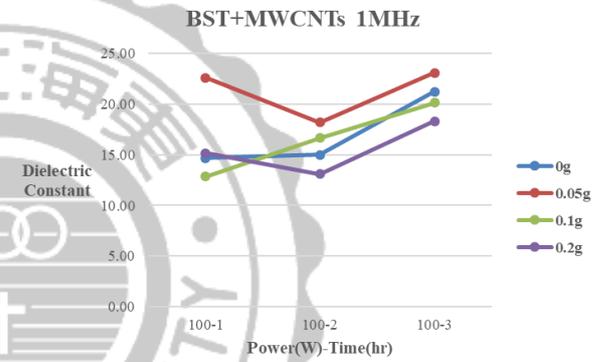
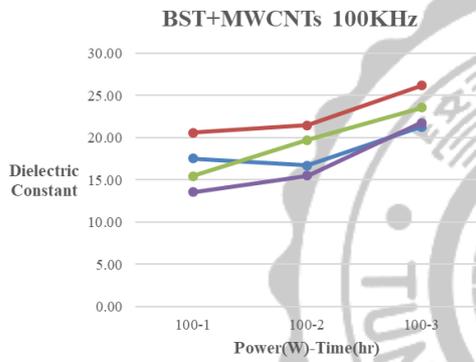
圖 4-16 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$ 在不同摻雜量下 – 鍍膜條件對電容值的影響

由圖 4-17 得知，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時， $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜的介電常數 (Dielectric Constant, DC) 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下，DC 略為下降。



(a) $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$
- 1KHz

(b) $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$
- 10KHz



(c) $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$
- 100KHz

(d) $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$
- 1MHz

圖 4-17 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$ 在不同摻雜量下 - 鍍膜條件對介電常數的影響

4-3.4 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ + MWCNTs 在 100W-3hr 的條件下，膜厚、 電容值與介電常數之分析結果：

由於使用夾具的量測方式在 100W-3hr 的鍍膜條件下，薄膜有比較準確的量測結果，因此，特別將此鍍膜條件下所得到的量測結果挑出來，並且額外增加一組摻雜比例 0.25wt% MWCNTs (0.025g) 來比較。

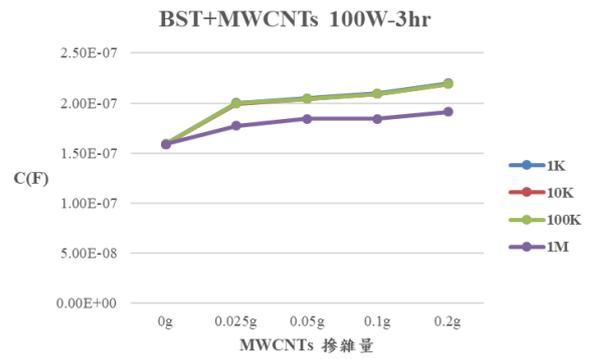
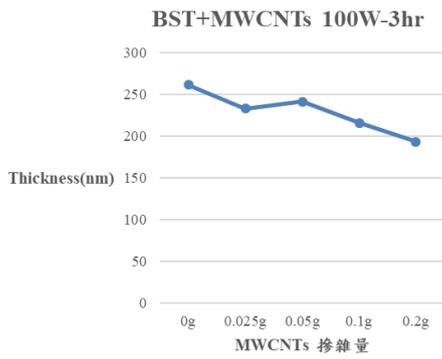
由圖 4-18 (a)得知，薄膜厚度是隨著 MWCNTs 摻雜量越多而跟著降低，兩者呈反比關係，我們推測由於 MWCNTs 材料本身孔隙較大，因此，在摻入 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 粉體靶材之後，使得靶材內部的空隙增加，故射頻濺鍍的鍍率下降導致膜厚跟著降低。

由圖 4-18 (b)得知，電容值 $C(F)$ 與 MWCNTs 摻雜量呈正比關係增加，如果考慮到薄膜厚度的話，薄膜的 $C(F)$ 應該隨著 MWCNTs 的摻雜量越多而跟著增加。然而 $C(F)$ 在摻雜過量時呈現趨緩的情況，我們評估此情況可能與本身介電常數逐漸下降有關。另一方面，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時， $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜的 $C(F)$ 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下， $C(F)$ 略為下降。

由圖 4-18(c)得知，介電常數 (Dielectric Constant, DC) 在 MWCNTs 摻雜量為 0.05g 時呈現最大值，當摻雜量超過 0.05g 後隨著摻雜量的增加，DC 則成反比而遞減，在 MWCNTs 摻雜量為 0.2g 時，DC 降至與原先未摻雜 MWCNTs 時差不多。

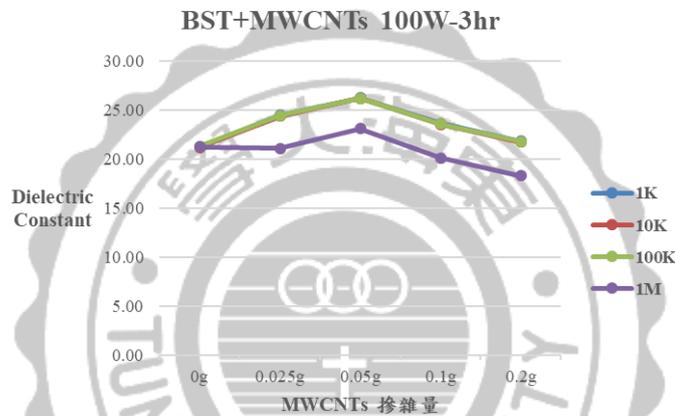
DC 增加的原因，推測由於將 MWCNTs 摻入靶材當中，導致 MWCNTs 在粉體靶材中形成類似許多導電簇 (conducting clusters) 的結構，然而這些微小的導電結構在靶材中分別被氧化物粉末所隔開，所以 Clusters 彼此之間被介電層所隔離，使得 MWCNTs 形成的 Clusters 與氧化物形成的介電層所組成的結構，可視為許多微小的電容器 (minicapacitors)，因此，這些 Clusters 可以增加電荷的儲存，故利用粉體靶材所濺鍍出的氧化物薄膜中，推測因摻雜 MWCNTs 的緣故而增加電荷的儲存，使得介電常數得到進一步的提升。

造成 DC 下降的可能原因，會在 EDS 成分分析後做進一步的解釋。另一方面，在 1KHz、10KHz 和 100KHz 時， $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜的 DC 並不會因頻率變化而產生明顯改變，只有在 1MHz 的情況下，DC 略為下降。



(a) 摻雜量對薄膜厚度的影響

(b) 摻雜量對電容值的影響



(c) 摻雜量對介電常數的影響

圖 4-18 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + MWCNTs$ 在鍍膜條件 100W-3hr 下 - MWCNTs 摻雜量的影響

4-3.5 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ + MWCNTs (條件：100W-1hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-35 至 4-38 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 8%至 15%之間。由於用來做 EDS 成分分析的薄膜是另外鍍在矽晶圓上，因此，分析結果上 Si 元素會佔掉大部分的比例。在 100W-1hr 的鍍膜條件下，Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 整體所佔的重量百分比大約在 17%至 21%之間。

表 4-35 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 1hr - 0 wt%						
Element	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	3.42	2.66	4.09	10.56	79.27	100
Atomic%	1.69	1.92	1.78	20.57	74.04	100

Full Scale 4448 cts Cursor: 0.000 keV

表 4-36 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 1hr - 0.5 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	8.56	4.16	1.67	3.86	8.14	73.61	100
Atomic%	13.73	2.01	1.20	1.72	14.66	68.67	100

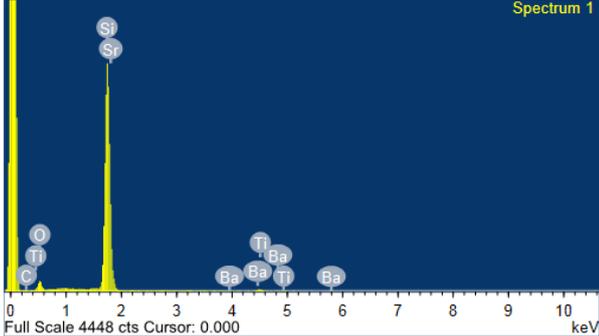


表 4-37 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 1hr - 1 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	12.76	3.96	2.85	3.11	9.39	67.93	100
Atomic%	18.68	1.97	1.86	1.47	15.72	60.30	100

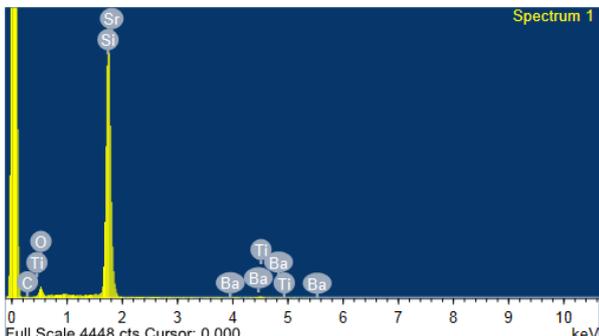
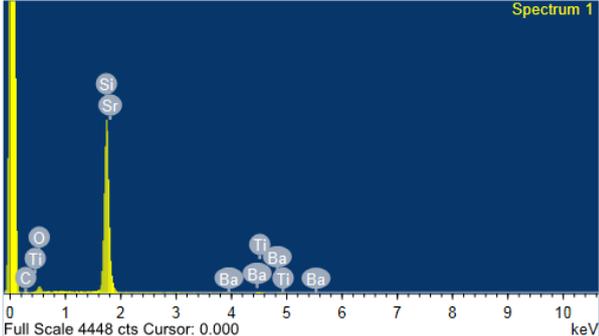


表 4-38 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 1hr - 2 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	15.17	3.44	2.51	4.87	8.54	65.47	100
Atomic%	21.19	1.66	1.56	2.34	15.33	57.92	100



4-3.6 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ + MWCNTs (條件：100W-2hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-39 至 4-42 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 9%至 15%之間。在 100W-2hr 的鍍膜條件下，Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 整體所佔的重量百分比大約在 28%至 33%之間。

表 4-39 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 2hr - 0 wt%						
Element	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	8.62	3.89	6.79	13.40	67.30	100
Atomic%	4.79	2.36	4.36	23.05	64.44	100

表 4-40 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 2hr - 0.5 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	9.76	6.94	3.54	5.97	13.89	59.89	100
Atomic%	15.22	3.67	1.96	3.85	24.28	51.02	100

表 4-41 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 2hr - 1 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	11.92	6.64	2.94	4.67	14.40	59.43	100
Atomic%	17.40	3.07	1.43	2.57	25.01	50.51	100

Spectrum 1
Full Scale 4448 cts Cursor: 0.000 keV

表 4-42 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 2hr - 2 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	14.68	6.82	3.69	4.19	13.63	56.98	100
Atomic%	20.66	3.28	1.97	2.14	23.87	49.26	100

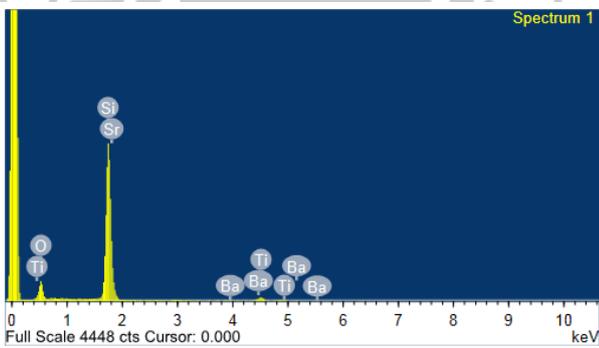
Spectrum 1
Full Scale 4448 cts Cursor: 0.000 keV

4-3.7 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ + MWCNTs (條件：100W-3hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-43 至 4-47 得知，隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加，C 元素的重量百分比 (Weight%) 也逐漸遞增，大約在 5%至 17%之間。在 100W-3hr 的鍍膜條件下，Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 整體所佔的重量百分比大約在 31%至 38%之間。

表 4-43 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 3hr - 0 wt%						
Element	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	8.13	3.78	7.08	17.28	63.73	100
Atomic%	2.64	1.20	4.10	33.01	59.04	100



Full Scale 4448 cts Cursor: 0.000 keV

表 4-44 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 0.25 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 3hr - 0.25 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	5.96	9.15	3.87	4.31	13.69	63.01	100
Atomic%	10.08	4.05	2.16	2.37	22.53	57.40	100

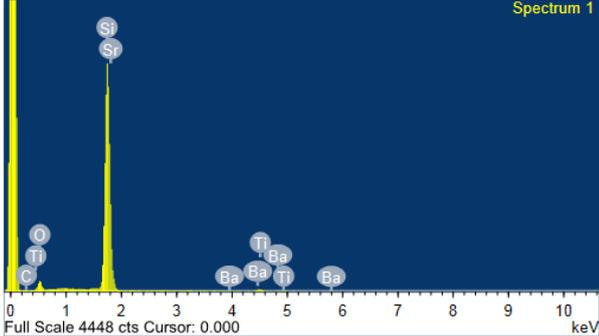


表 4-45 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 3hr - 0.5 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	9.31	9.95	3.74	4.93	14.64	57.43	100
Atomic%	14.66	4.39	1.98	2.48	24.04	52.45	100

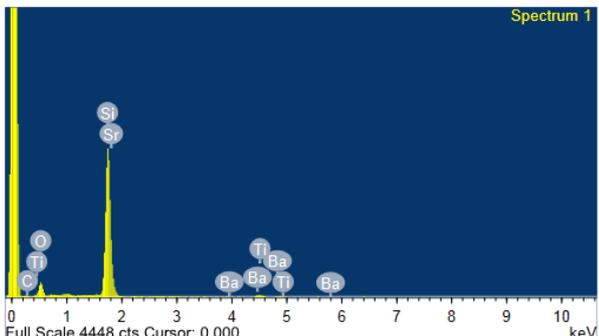


表 4-46 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 3hr - 1 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	11.57	11.63	2.92	6.66	15.93	51.29	100
Atomic%	17.84	6.26	1.49	3.70	25.51	47.10	100

Spectrum 1
Full Scale 4448 cts Cursor: 0.000 keV

表 4-47 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 100W 3hr - 2 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	16.45	10.33	4.32	7.26	15.60	46.04	100
Atomic%	23.23	5.76	1.89	3.95	25.01	40.16	100

Spectrum 1
Full Scale 4448 cts Cursor: 0.000 keV

4-3.8 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ + MWCNTs (條件：150W-1hr) 之 EDS 成分分析：

由表 4-48 至 4-51 得知，在 150W-1hr 的鍍膜條件下，Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 粉體靶材不管摻雜多少比例的 MWCNTs，粉體濺鍍實驗皆宣告失敗。由於射頻瓦數過高導致靶材產生熱堆積，又粉體靶材當中空隙較多，熱傳導比一般靶材還差，故造成粉體靶材底部的水冷散熱不易。因此，靶材上方粉體原料遭到燒穿導致底部黃銅底座露出，使得射頻匹配失敗，實驗無法繼續進行。

表 4-48 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (未摻雜 MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 150W 1hr - 0 wt%						
Element	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	靶材燒穿 - 實驗失敗					100
Atomic%						100

表 4-49 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 0.5 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 150W 1hr - 0.5 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	靶材燒穿 - 實驗失敗						100
Atomic%							100

表 4-50 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 1 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 150W 1hr - 1 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	靶材燒穿 - 實驗失敗						100
Atomic%							100

表 4-51 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (摻雜 2 wt% MWCNTs) 之 EDS 成分分析

Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ - 150W 1hr - 2 wt%							
Element	C	Ba	Sr	Ti	O	Si	Total
Weight%	靶材燒穿 - 實驗失敗						100
Atomic%							100

4-4 氧化物原料在摻雜多壁奈米碳管前後之介電常數比較

Al₂O₃ 靶材在分別摻雜 0.25wt%、0.5wt%、1wt%和 2wt%的 MWCNTs 之後，經由 4 種不同鍍膜條件來進行粉體濺鍍實驗，由以下表 4-52 得知實驗結果，這 4 種 MWCNTs 的摻雜比例皆能使 Al₂O₃ 薄膜的介電常數有所提升，並且隨著摻雜比例的提升，介電常數的增加幅度也跟著越來越大(表格內的斜體字，代表此實驗條件下的結果優於原先未摻雜的情況)。

由先前 EDS 的成分分析結果來觀察，Al₂O₃ 薄膜中的 C 元素被量測到其含量佔整體約 2.2wt%~7.4wt%左右，我們可以得知在此範圍的 C 元素含

量下，摻雜 MWCNTs 可以增加電荷的儲存，使薄膜的介電常數獲得提升。

表 4-52 Al₂O₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較

100KHz	0wt% (+ 0 g)	0.25wt% (+ 0.025g)	0.5wt% (+ 0.05g)	1wt% (+ 0.1g)	2wt% (+ 0.2g)
100W 1hr	5.36	X	6.85	8.55	10.75
100W 2hr	8.69	X	10.73	12.49	11.93
100W 3hr	9.38	12.13	12.06	13.92	15.35
150W 1hr	7.85	X	9.36	12.23	11.99

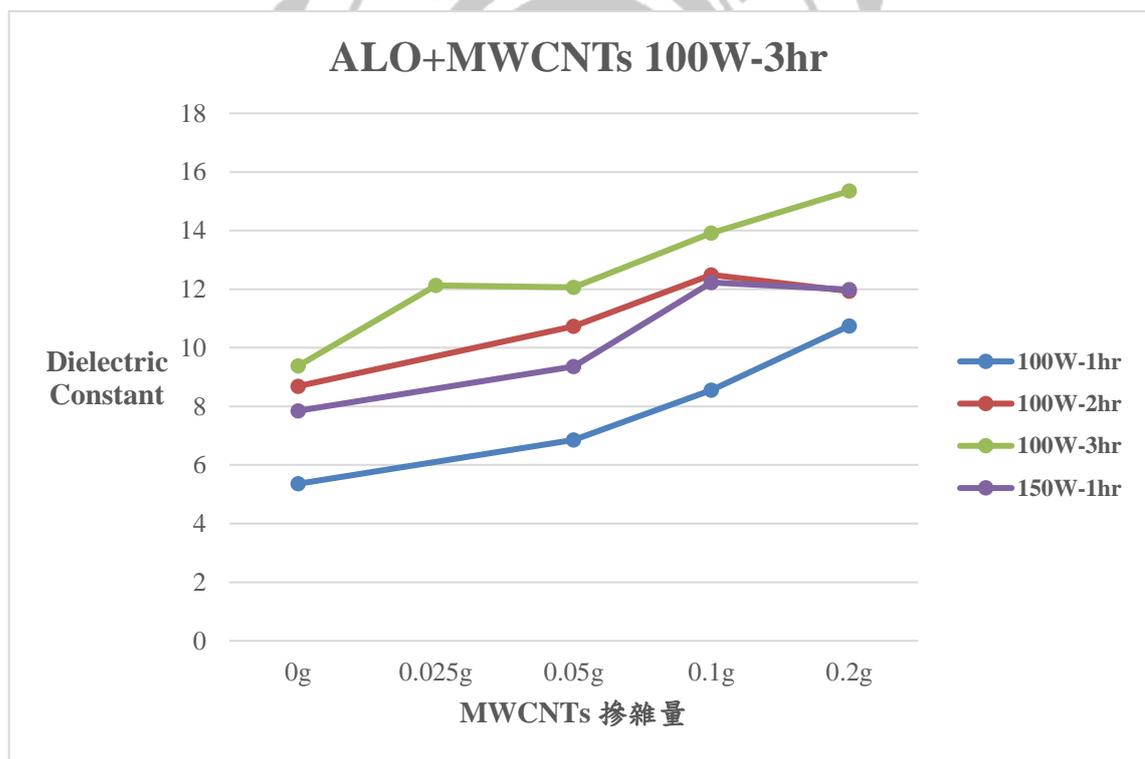


圖 4-19 Al₂O₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較

BaTiO₃ 靶材在分別摻雜 0.25wt%、0.5wt%、1wt%和 2wt%的 MWCNTs 之後，經由 4 種不同鍍膜條件來進行粉體濺鍍實驗，由以下表 4-53 得知實驗結果，在 0.25wt% (0.025g) 和 0.5wt% (0.05g) 的 MWCNTs 摻雜比例下能使 BaTiO₃ 薄膜的介電常數有所提升。

由先前 EDS 的成分分析結果來觀察，BaTiO₃ 薄膜中的 C 元素被量測到其含量分別佔整體約 6.5wt%(摻雜 0.25wt% MWCNTs)、10.7wt%~12.2 wt% (摻雜 0.5wt% MWCNTs) 左右，我們可以得知在此範圍的 C 元素含量下，摻雜 MWCNTs 可以增加電荷的儲存，使 BaTiO₃ 薄膜的介電常數比原先未摻雜時來得高。但是 MWCNTs 的摻雜量超過一定的量之後，發生 BaTiO₃ 薄膜的介電常數開始降低的情況。

然而在 BaTiO₃ 薄膜中的 C 元素被量測到其含量分別佔整體約 13.5wt%~15.9wt%(摻雜 1wt% MWCNTs)、16.3wt%~21wt%(摻雜 2wt% MWCNTs) 左右的情況下，介電常數降至比原先未摻雜時來的低，推測在 MWCNTs 摻雜過量 (C 元素含量過高) 時，鍍出來的 BaTiO₃ 薄膜品質不夠純，因此導致介電常數下降的情況發生。

表 4-53 BaTiO₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較

100KHz	0wt% (+ 0 g)	0.25wt% (+ 0.025g)	0.5wt% (+ 0.05g)	1wt% (+ 0.1g)	2wt% (+ 0.2g)
100W 1hr	21.58	X	25.08	15.00	12.61
100W 2hr	22.38	X	26.26	23.39	19.48
100W 3hr	27.52	33.18	31.69	25.96	20.05
150W 1hr	22.07	X	25.25	22.60	18.45

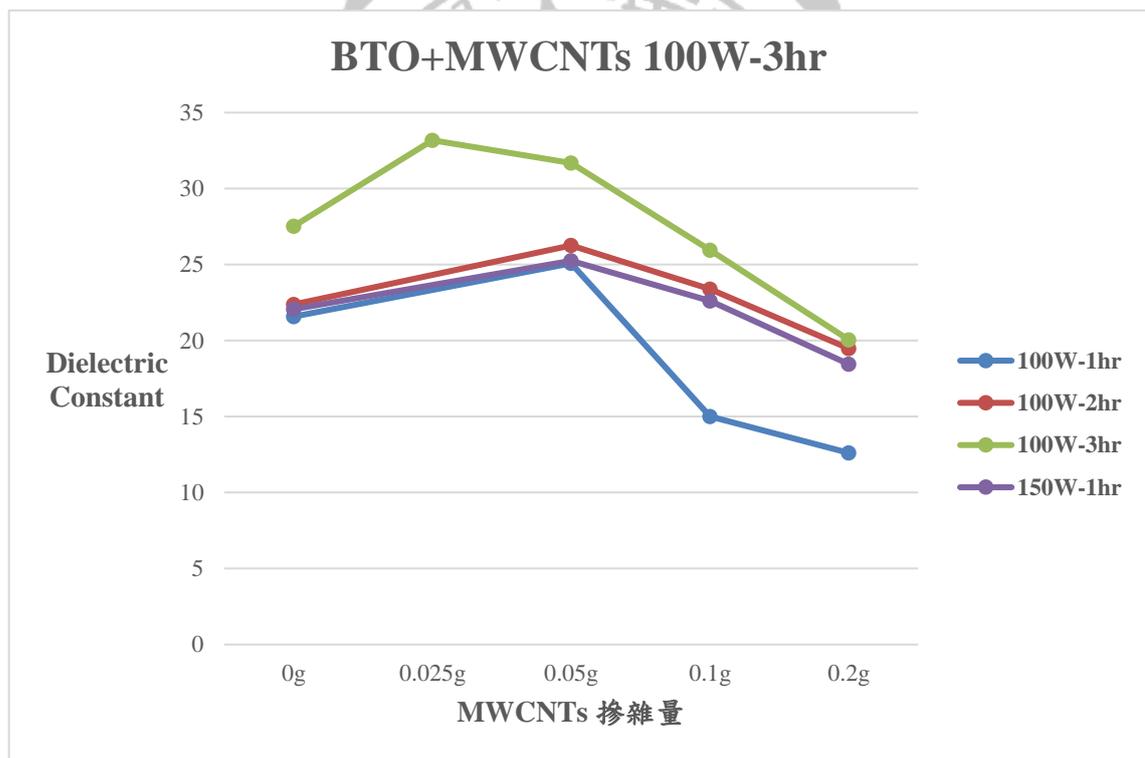


圖 4-20 BaTiO₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較

$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 靶材在分別摻雜 0.25wt%、0.5wt%、1wt%和 2wt%的 MWCNTs 之後，經由 4 種不同鍍膜條件來進行粉體濺鍍實驗，由以下表 4-54 得知實驗結果，在 0.25wt% (0.025g) 和 0.5wt% (0.05g) 的 MWCNTs 摻雜比例下能使 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜的介電常數有所提升。

由先前 EDS 的成分分析結果來觀察， $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜中的 C 元素被量測到其含量分別佔整體約 6wt% (摻雜 0.25wt% MWCNTs)、8.6wt%~9.8wt% (摻雜 0.5wt% MWCNTs) 左右，我們可以得知在此範圍的 C 元素含量下，摻雜 MWCNTs 可以增加電荷的儲存，使 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜的介電常數比原先未摻雜時來得高。

然而在 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜中的 C 元素被量測到其含量分別佔整體約 11.6wt%~12.8wt% (摻雜 1wt% MWCNTs)、14.7wt%~16.5wt% (摻雜 2wt% MWCNTs) 左右的情況下，介電常數開始有下降的情況產生，在特定鍍膜條件下甚至比原先未摻雜時來的低，推測在 MWCNTs 摻雜過量 (C 元素含量過高) 時，鍍出來的 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜品質不夠純，因此導致介電常數下降的情況發生。

表 4-54 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較

100KHz	0wt% (+ 0 g)	0.25wt% (+ 0.025g)	0.5wt% (+ 0.05g)	1wt% (+ 0.1g)	2wt% (+ 0.2g)
100W 1hr	17.52	X	20.62	15.46	13.56
100W 2hr	16.72	X	21.50	19.75	15.51
100W 3hr	21.29	24.41	26.19	23.56	21.75
150W 1hr	X	X	X	X	X

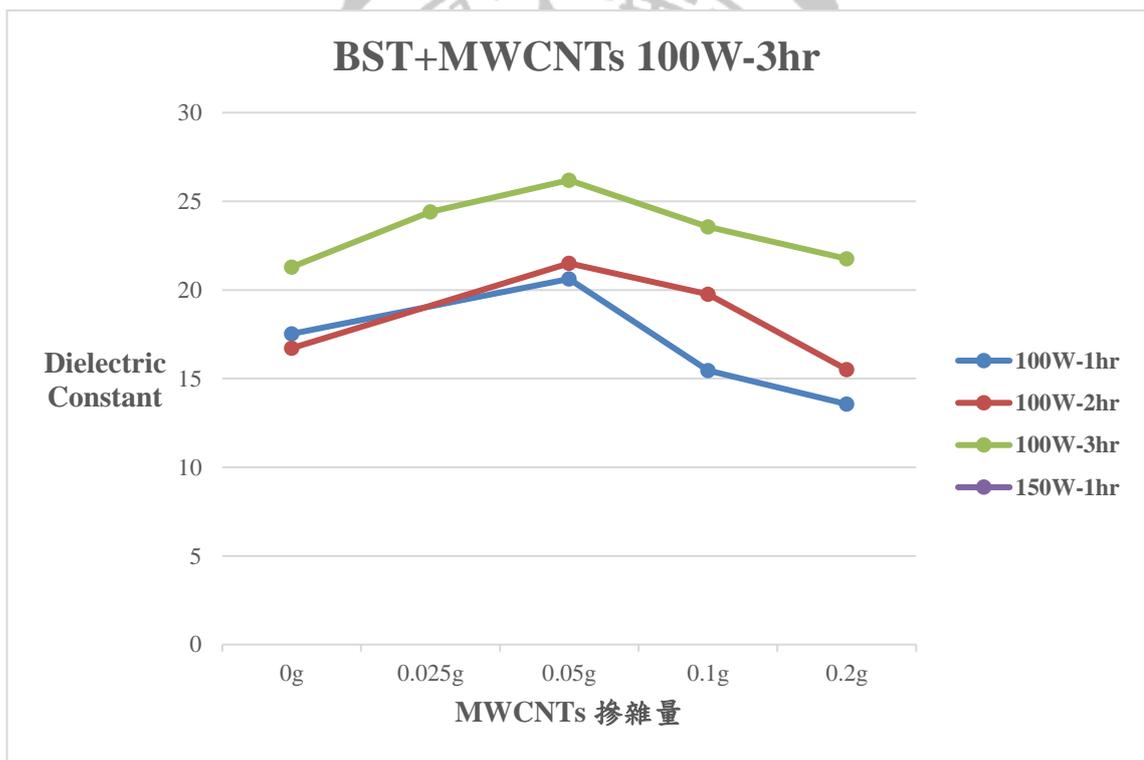


圖 4-21 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 粉體靶材在摻雜 MWCNTs 前後之介電常數比較

4-5 粉體濺鍍與一般固體濺鍍之優缺點比較

表 4-55 粉體濺鍍與一般固體濺鍍之優點比較

	粉體濺鍍	一般濺鍍
優點	1. 成本較低 (使用一般粉體原料即可)	1. 儀器設備限制較低 (濺鍍槍裝於真空腔體時， 無方向限制，抽氣、通氣的流 向與位置不會影響靶材)
	2. 特殊靶材製作較容易 (例如：混合材料之靶材，直接將粉體混入即可)	2. 濺鍍時穩定度較高 (不會有粉體靶材濺灑出來 與過熱燒穿的問題)
	3. 靶材使用率較高 (粉體靶材中的量變少時， 直接添入粉體原料即可)	

表 4-56 粉體濺鍍與一般固體濺鍍之缺點比較

	粉體濺鍍	一般濺鍍
缺點	<p>1. 儀器設備限制較高</p> <p>(濺鍍槍裝於真空腔體時，有一定的方向限制，且抽氣、通氣的流向與位置要特別注意)</p>	<p>1. 成本較高</p> <p>(需向專門的廠商訂購靶材，自行製作的話會有一定難易度)</p>
	<p>2. 濺鍍時穩定度較低</p> <p>(粉體靶材有濺灑出來與過熱燒穿的問題)</p>	<p>2. 特殊靶材製作較困難</p> <p>(例如：混合材料之靶材，需經過複雜著燒結製程)</p>
		<p>3. 靶材使用率較低</p> <p>(固體靶材一旦中間被打穿，靶材剩下的部分就不能繼續使用)</p>

第五章 結論

5-1 結論

本論文使用了三種不同的氧化物 (Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$) 粉體材料來進行濺鍍實驗，欲藉由摻雜多壁奈米碳管 (MWCNTs) 的方式來改良其濺鍍薄膜的介電特性。其中特地改裝原先濺鍍設備，利用粉體濺鍍的方式簡化實驗流程。

從實驗結果發現，純 Al_2O_3 靶材在濺鍍條件 (100W-3hr) 下進行粉體濺鍍後，其 Al_2O_3 薄膜的介電常數大約為 9.38，相當接近標準值 10。然而在摻雜 MWCNTs 之後， Al_2O_3 +MWCNTs 薄膜的介電常數隨著 MWCNTs 摻雜比例的增加而成正比關係提升。量測出 Al_2O_3 +MWCNTs 薄膜擁有最高介電常數的實驗條件，落在 2wt% 的 MWCNTs 摻雜比例且濺鍍條件 (100W-3hr) 之下，大約為 15.35。對照純 Al_2O_3 靶材在同樣的濺鍍條件 (100W-3hr) 下所鍍出來的 Al_2O_3 薄膜，其介電常數提升了約 38.9% (5.97) 左右。

量測出 BaTiO_3 +MWCNTs 薄膜擁有最高介電常數的實驗條件，落在 0.25wt% 的 MWCNTs 摻雜比例且濺鍍條件 (100W-3hr) 之下，大約為 33.18。對照純 BaTiO_3 靶材在同樣的濺鍍條件 (100W-3hr) 下所鍍出來的 BaTiO_3 薄膜，其介電常數提升了約 20.5% (5.66) 左右。然而 BaTiO_3 +MWCNTs 薄膜在 MWCNTs 的摻雜比例達到 0.5wt% 時，其介電常數則有開始下降的趨

勢。

量測出 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + \text{MWCNTs}$ 薄膜擁有最高介電常數的實驗條件，落在 0.5wt% 的 MWCNTs 摻雜比例且濺鍍條件（100W-3hr）之下，大約為 26.19，對照純 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 靶材在同樣的濺鍍條件（100W-3hr）下所鍍出來的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜，其介電常數提升了約 23%（4.9）左右。然而 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + \text{MWCNTs}$ 薄膜在 MWCNTs 的摻雜比例達到 1wt% 時，其介電常數則有開始下降的趨勢。



參考文獻

- [1] 被動元件技術專輯,“薄膜化與 HDI/PCB 被動元件整合減少元件佔位面積、薄化電路載板”,2015 年 11 月 30 日報導 (瀏覽日期:2018 年 9 月 20 日),取自:
https://www.digitimes.com.tw/tech/dt/n/shwnws.asp?cnlid=13&packageid=9949&id=0000452222_ek43qlxflyzy6i37ur2rn
- [2] 亞東證券,“被動元件產業趨勢分析”,2006 年 1 月報導 (瀏覽日期:2018 年 9 月 20 日),取自:
https://www.osc.com.tw/study1/monthly/9501/9501_03PCB.pdf
- [3] 江長凌和林煥祐,“半導體製程中高介電 (High K) 材料的介紹”
- [4] 蔡承樺,“射頻薄膜積體被動元件技術簡介(上)”(2009)
- [5] 吳朗,“電子陶瓷 (介電)”,全新資訊圖書 (1994)
- [6] Kaleem Ahmad, Wei Pan, and Sui-Lin Shi, “Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotube and alumina composites” (2006)
- [7] Iijima, S. ,“Helical microtubules of graphitic carbon”, Nature, 354, 56-58. (1991)
- [8] T. W. Ebbesen, and P. M. Ajayan, “Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes”, Nature, 358, 220-222. (1992)
- [9] Iijima, S. and Ichihashi T., “Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter”, Nature, 363, 603-605. (1992)
- [10] Bruno Ribeiro¹, Edson Cocchieri Botelho¹, Michelle Leali Costa¹ and

Cirlene Fourquet Bandeira, “Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review”

[11] Igor Levin, and David Brandon, “Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences” (1998)

[12] 林敬二, “英.中.日化學大辭典” (2004)

[13] Kolthoum Ismail Osman, “Synthesis and characterization of BaTiO₃ ferroelectric material” (2011)

[14] G. Shirane, F. Jona, R. Pepinsky, “Some Aspects of Ferroelectricity”, Proceedings of the IRE

[15] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, 陳皇鈞(翻譯), “陶瓷材料概論”, 曉園出版社 (1988).

[16] 李彥霖, “高介電係數鈣鈦礦微波介電材料之研製及元件應用之研究”, 東海大學 (2018)

[17] 余人皓, “(BaTiO₃BaSnO₃)_n 多層膜結構對 BaTiO₃ 薄膜結構和電性影響之研究”, 成功大學 (2001)

[18] Milton Ohring, “The Materials Science of Thin Films” (1992)

[19] 國科會精密儀器發展中心, “真空技術與應用”, 全華出版社 (2004)

[20] Keysight 16451B Dielectric Test Fixture, Operation and Service Manual