# 東海大學電機工程學系

# 碩士論文

針對時變磁場進行獵能之薄膜轉換器開發

Development of a thin film converter for harvesting energy

from time-varying magnetic fields

研究生:沈信宏

指導教授:苗新元 博士

中華民國一〇八年六月

# 東海大學電機工程學系

## 碩士論文

### 論文題目

- (中文) 針對時變磁場進行獵能之薄膜轉換器開發Development of a thin film converter for
- (英文) harvesting energy from time-varying magnetic fields

指導教授:苗新元 博士

研究生:沈信宏

中華民國一〇八年六月十九日

東海大學電機工程學系	
碩士論文	
針對時變磁場進行獵能之薄膜轉換器開發	
107 學年度	
沈信宏	

### 誌謝

有幸能到東海大學電機系研究所,並且最後順利畢業,首先感 謝我的家人,能讓我在求學期間無後顧之憂,專心研究,這些年來 辛苦了,感謝。

第二個感謝的是苗新元老師,感謝你當初把我找來實驗室,讓 我的人生有著不一樣的體驗,也成長了許多,我也在這個實驗室學 到以往不足的地方。還有系上的老師們,在不管是課業還是人生, 都給予了我正確的指導,感謝你們。

接下來感謝實驗室的夥伴們,能在學習之路的途中遇到你們, 真的是件很幸運的事,我即將畢業離開了,剩下來的你們也要好好 的加油,有機會在一起努力吧。

感謝實驗室好夥伴宜哲,當年一起進來的,現在也要一起畢業 了,恭喜你也祝福你,期望我們都能更好。最後感謝物理系黃老師 實驗室的江偉凡學長,一直無私的給予不論是學業上還是實驗相關 的教學,也希望你之後一切順利。

在求學路上還有受過很多人的幫忙,不好意思無法一一提及, 但沒有你們,就沒有今天的我,感謝你們,我並不是一個完美的 人,但因為遇見你們,我的人生變得更完整,謝謝你們。

## 中文摘要

大家都瞭解石化燃料是有限的,且環境成本高。然而,可大量、 永續且環境友好的能量卻是最難得,例如:太陽能、風和潮汐等,在技 術上是廣泛可用的。但在大規模開發並有效地利用中,但缺點是所費 不貲。

另一方面,有種少量的"浪費"式的能量,若可捕獲,其實是有用 的,且回收這部分能量,將產生重大的經濟和環境影響。這就是"獵 能"(Energy Havresting)的概念。

本研究目標是發展一新穎的薄膜式獵能型電源供應系統。在研究 中發現,根據法拉第定律,在導體上做切割磁感線運動時,會在導體 上產生電流的現象稱之為電磁感應現象,而產生的電流稱之為感應電 流,所以我們設計了不同的圖案和厚度的指狀電極,並將指狀電極置 於時變磁場裡。

而後再經量測後發現,根據圖案和厚度的不同,會有明顯不同的輸出,再透過填入介電質和磁場的改變,得到更高的輸出。

關鍵字:永續的、獵能、時變磁場、薄膜、轉換器

## Abstract

Fossil fuels are finite and environmentally costly. Sustainable, environmentally benign energy can be derived or captured from ambient sources. Large-scale ambient energy (eg solar, wind and tide), is widely available and large-scale technologies are being developed to efficiently capture it. At the other end of the scale, there are small amounts of 'wasted' energy that could be useful if captured. Recovering even a fraction of this energy would have a significant economic and environmental impact. This is where energy harvesting (EH) comes in.

The aim of this study is to develop a novel energy harvesting type of power supply system, and focus on the stray time-varying magnetic field around the environment as the energy source. The principle of this research is based on the Faraday principle, using a converter of ferromagnetism thin film to hunt the energy from stray time-varying magnetic field. The main effort of this paper is focused on to develop an optima magnetic thin film converters.

Keywords: Sustainable, Energy Harvesting, Time-varying magnetic Field, Thin Film, Converter

誌謝i
中文摘要ii
Abstractiii
目錄iv
表目錄viii
圖目錄ix
第一章 緒論1
1-1 前言
第二章 研究目的
2-1 研究動機
2-2 法拉第原理5
2-3 文獻回顧7
2-3-1 指狀電極9
2-4 電極材料10
2-4-1 鋁材料特性10
2-4-2 鎳材料特性11

2-4-3 材料磁性來源	12
2-5 介電常數	14
2-5-1 材料的電磁特性	14
2-5-2 電極化	15
2-5-3 介電常數的物理意義	15
2-5-4 極化機制	18
2-5-5 二氧化 <mark>鈦(TiO</mark> 2)	19
2-6 電容器	21
2-6-1 電容元件簡介	21
2-6-2 電化學電容器	22
2-6-3 電雙層電容器	23
2-6-3 擬電容器	24
2-6-4 電解液之種類與影響	
第三章 研究方法	26
3-1 樣本製作	26
3-1-1 不同圖案樣本製作	30
3-1-2 真空電子束蒸鍍機蒸鍍鋁、鎳和介電材料	31

v

3-1-3 製程示意圖	35
3-2 實驗原理	37
3-2-1 電磁場假設	37
3-2 樣本量測	40
3-2-1 實驗設備介紹	41
3-3 樣品分析	47
3-3-1 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)	47
3-3-2 能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)	49
3-3-3 X-ray 繞射光譜	52
3-4 光罩設計	55
第四章 實驗結果	57
4-1 材料分析	57
4-1-1 SEM 表面分析	57
4-1-2 EDS 成份分析	60
4-1-3 X 光繞射分析	63
4-1-4 電極材料阻值量測	66
4-2 電性量測	68

4-2-1 圓形指狀電極 不同厚度比較	69
4-2-2 圓形指狀電極和方形指狀電極比較	71
4-2-3 有無介電質對輸出之比較	74
4-2-4 突變磁場變化之輸出改變	77
4-2-5 有介電質之方形指狀電極之電容值	78
第五章 結論及未來工作	81
參考文獻	83
C S	
A INVES	
1855	

# 表目錄

表 2-1 常用金屬材料相對於銅的電導率和相對磁導率	14
表 2-2 各種介電薄膜物理特性比較	20
表 3-1 靜電場與靜磁場的基本假設	38
表 3-2 馬克斯威爾方城市四大定律	40
表 3-3 DC Power 磁場強度對應表	42
表 3-4 APS-9301 頻率對應電流關係表	44
表 4-1 鋁電極元素含量表	61
表 4-2 鎳電極元素含量表	62
表 4-3 電極間距元素含量表	63
表 4-4 圓形指狀電極電壓輸出表	71
表 4-5 方形和圓形指狀電極比較表	73
表 4-6 方形指狀電極填入 TiO2 後不同厚度比較表	75
UNIVE	
1955	

# 圖目錄

圖 2-1 傳統型柵狀電極與 Inverter square	8
圖 2-2 傳統型柵狀電極與 Inverter squre 之串聯電阻之比較	8
圖 2-3 不同形狀的指狀電極[4]	9
圖 2-4 鎳的塊材晶格效應[11]	12
圖 2-5 真空狀況下之平行板電容	16
圖 2-6 兩平行版間填入介電材料	17
圖 2-7 二氧化鈦結構圖[14]	20
圖 2-8 電容器在電路中作用示意圖	21
圖 2-9 各種儲能元件特性比較圖[16]	23
圖 2-10 EDLCs 結構及其電位之變化示意圖[16]	24
圖 3-1 旋轉塗佈機	27
圖 3-2 加熱器	27
圖 3-3 圓形、方型指狀電極光罩示意圖	28
圖 3-4 曝光機	29
圖 3-5 兩種不同形狀的指狀電極	30
圖 3-6 對位圖案(上圖紅圈處)	31
圖 3-7 E-Beam 示意圖	33
圖 3-8 E-Beam 蒸鍍機	34

圖 3-9 量測磁場範圍圖	41
圖 3-10 磁性量測示意圖	44
圖 3-11 Gauss Meter 量測磁場示意圖	45
圖 3-12 1 Tesla 之大型磁鐵	46
圖 3-13 供給電磁鐵之 Power Supply	46
圖 3-14 大電流電磁鐵量測系統示意圖	47
圖 3-15 JEOL-JS <mark>M-65</mark> 10 之 FE-SEM	48
圖 3-16 電子束與試片產生交互作用示意圖	49
圖 3-17 能量色散譜儀原理圖[20]	51
圖 3-18 布拉格定律示意圖 [21]	53
圖 3-19 X-ray 繞射光譜儀[21]	54
圖 3-20 平型板電容結構	55
圖 4-1 指狀電極 SEM 圖	58
圖 4-2 指狀電極沉積介電質後 SEM 圖	59
圖 4-3 鋁電極 EDS 檢測分析圖	60
圖 4-4 鎳電極 EDS 檢測分析圖	61
圖 4-5 指狀電極間距 EDS 檢測分析圖	62
圖 4-6 Al 之 XRD 圖	64
圖 4-7 Ni 之 XRD 圖	64

圖 4-8 TiO2 之 XRD 圖	65
圖 4-9 鋁和鎳薄膜片電阻量測結果圖	67
圖 4-10 單根指狀電極鋁和鎳片電阻量測結果圖	68
圖 4-11 圓形指狀電極示意圖	69
圖 4-12 圓形指狀電極不同厚度電壓輸出比較圖	70
圖 4-13 方形指狀電極示意圖	72
圖 4-14 圓形指狀電極和方形指狀電極比較圖	73
圖 4-15 方形指狀電極填入 TiO2 後不同厚度比較圖	75
圖 4-16 150 nm 厚方形指狀電極正負反接圖	76
圖 4-17 磁場異常量測圖	77
圖 4-18 方形指狀電極填入 TiO2 後串聯電容值比較圖	79
圖 4-19 方形指狀電極填入 TiO2 後並聯電容值比較圖	79

UNIVER

## 第一章 緒論

#### 1-1 前言

在電子行動設備盛行的今天,電池成了不可或缺的原件。它的續 航力成為消費者消費的重要考量因素;具備足夠的電力已成為行動電 子設備能正常運作的基本條件。導致尋找單位體積或重量具有高能量 密度,且可提供高放電電流密度的電池就成為必然的趨勢。但受到材 料種類與性質的限制,目前只能達到不滿意但能接受的地步。

另外,許多連網設備(如無線感測器(Wireless Sensor))將來在 IOT 智慧化的應用下,需全天候運作,並會大量設置在各處,但因無法連 接固定式的電源就只能依賴電池供電,然而定期更換電池將成為重大 的負荷。至此,便引申出如何讓這些特殊原件之電力可以永續且自給 自足的問題。

能夠利用環境因地制宜的條件,自主發電的獵能器(Energy Harvester),將成為物聯網時代中元件使用的重要規格。進而在穿戴科技發展上也扮演絕對性的地位。

獵能器簡單的定義是可蒐集並儲存周遭環境任何形式的能量,接 著轉變成電能,供連接設備使用。在理想上若以此原則,再經由精密 的能源使用平衡設計,則可使所有元件的使用上得到一勞永逸之效。 本研究的目標是以生活環境中的"時變磁場"(time-varying magnetic field)為能源源頭的獵能系統研發,目標在利用簡易的法拉第原理,將雜散在生活中各處的時變型磁場之能源回收,以實現將生活中"廢能回收"的想法。



## 第二章 研究目的

#### 2-1 研究動機

能持續收集並儲存在不經意狀況下浪費掉的能源,且源源不絕的 提供給固定式的特殊元件使用,是獵能器值得被探討與不可被取代的 重要性。進而更是在永續、環保的議題上迫切需要的解決方案。

環境獵能技術是一種從周遭環境收集能量、儲存能量,並轉換成 電能的技術,相較於電池供電,利用環境自主發電的獵能技術具有顯 著的優勢—能源幾乎取之不盡,並盡可能的減低對環境的影響。

環境感測器在將資料收集後,透過無線傳輸,將資料送到電腦處 理。這些環境資料收集器都需要電源,傳統的方式採用電池供電。一 般電池壽命為一年,更換電池也很麻煩,尤其是孤島、高山山頂、荒 郊野外等。因此小而獨立的電源(採集現場微弱的能源訊號)需求就出 現。

環境中取之不盡,用之不竭的能源訊號,以各種不同的方式,出 現在環境四周,只要有適當的採集技術,就可以化土為金。例如,太 陽光、風力、水力、地熱、海浪、無線電電波、橋樑的震動、樹枝的 搖擺、鳥類的振翅、人類肢體的擺動、生物的體溫、溫泉、冷泉等等。

能源採集或獵能(energy-harvesting)亦稱(energy scavenging)或 (power-harvesting),是近幾年來出現的詞彙。依照字意,其實人類很 早就有能源採集的技術;例如風車發電,水力發電,太陽能發電等等; 但是近幾年來出現的詞彙 energy-harvesting 卻另有所指即隨著網路、 通訊、電腦科技的進步,科技業出現需求一款小而獨立的電源。它因 地制宜,採集現場微弱的能源訊號,收集整理後,供微電子產品使用。 最重要的是,獵能技術是一種從周遭環境收集能量、儲存能量,並轉 換成電能的技術。相較於電池供電,利用環境自主發電的獵能技術具 有顯著的優勢-能源幾乎取之不盡,並盡可能地減低對環境的影響。

能源採集的技術,大致需要數個部份:(1)能源轉換元件(把能源 訊號轉換為電能)、(2)升壓電路、(3)電能儲存...等。

在第一部份中,轉換能源的種類不同而有不同的類型。目前市面 常見的能源轉換元件為溫差發電(thermoelectric)晶片、壓電效應 (piezoelectric)元件、焦電效應(pyroelectric)元件。最近行動手機產品出 現無線充電技術。也許該技術日後成為能源採集(energy-harvesting)的 利器。商品化的元件有不少,但由於材料及轉換原理的問題,效率上 就畫理想。

第二部的升壓部份卻是相當的成熟,拜電子電路 IC 產業的精進

所賜,在市面上可以隨時取得任何規格需求的 IC 可用,此一部份是 沒問題的。

而第三部份的儲存部份則是以電池組件為主(包含充放電電路), 更可因應場合來選擇不同型態的電池使用。在市面上取得也很方便。

以目前的技術,檢視整合這三項問題的困難度時,當然首推第一 項最為重要且挑戰性高。因為要做到因地制宜,也就是需要採集能源 的當場有何能源可使用,這才是問題的根源。

本研究將目標放在環境中的"時變磁場"(time-varying magnetic field)能量轉換源,並依法拉第定律研發薄膜式的能源轉換器來執行能源轉換(磁能轉電能)。

2-2 法拉第原理

法拉第電磁感應原理(Faraday's law of electromagnetic induction) 為電磁學中的一條基本定律,跟變壓器、電感元件以及多種發電機 的運作有密切關係。此定律於 1831 年由麥可·法拉第(Michael Faraday)發現,而約瑟·亨利(Joseph Henry)則在 1830 年的研究中比 法拉第更早發現此定律,但並未發表此發現,因此被此定律被稱為 法拉第定律,其定律可用 2-1 式表達[1]

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_{\rm B}}{dt}$$

2-1 式

其中:

ε為電動勢,單位為伏特

Φ<sub>B</sub>為通過電路的磁通量,單位為韋伯,電動勢的方向(公式中的負號)則由冷次定律所提供。

而當我們要計算通過表面的磁通量及圈中的電動勢時,其積分 形式定義如下 2-2 式

$$\Phi_{\rm B} = \iint_{\Sigma(t)} {\rm B}({\rm r},{\rm t}) \cdot d{\rm A}$$

2-2 式

其中,dA為移動面∑(t)的面積元,B為磁場,B・dA則為向量 點積。其中面積分需要把面分成小的面積元,每個元素跟一個向量 dA聯繫,該向量的大小等於面積元的面積,而方向則是跟面積元垂 直並向外。

### 2-3 文獻回顧

由上述可得知,本研究在於製作出一個能收集"時變磁場"並將 其轉換成電壓輸出,使整體磁轉換薄膜為一個電壓源。本實驗採用 指狀電極作為感測端,在1978年時,A.R.Moore 等人,利用了 L.Napoli 的研究團隊所設計的反向指狀電極圖形[2],假設了電流的 收集方向,並針對單根指狀電極去做分析,其使用了下 2-3 式。

#### $dP = I^2(y)dR$

2-3 式

除了上式外,還有其相關公式去做計算柵狀電極以及反向指狀 功率消耗(金屬電阻功率消耗、接觸電阻功率消耗、表面橫向功率消 耗),也因為這一理論模型,有助於後續新樣式設計之電極消耗功率 的分析和推導。

在 2006 年 K.Nishioka 等人計算了 InGaP/InGaAs/Ge 三接面的太 陽能電池之串聯電阻[3], 並藉由 SPICE 模擬軟體模擬其特性,而後 在經過等效電路計算後,比較了不同電極間距,如下圖 2-1 和圖 2-2,比較後進而改善其電流分佈而降低串聯電阻。



圖 2-2 傳統型柵狀電極與 Inverter squre 之串聯電阻之比較

微小間距的指狀電極是一種常見的微間距電極結構,一般來說 它被廣泛的應用在非破壞性測試、電子通訊和化學測試等不同領域 上,而太陽能電池中也能看到類似的結構。

而在以往,指狀電極大多採用石英或玻璃的基板,電極材料則 會根據不同的應用和檢測而有不同的選擇,指狀電極的結構,,如: 形狀、指電極寬度、長度、間距、厚度等等...不同的因素,如下圖 2-3,也會影響指狀電極收集的信號。



圖 2-3 不同形狀的指狀電極[4]

從研究文獻可得知[5][6],指狀電極的電場強度會隨著電極高度 增加,而不斷的縮小,兩個指狀電極間95%的電場和電流分佈於高 度小於電極寬度和間距之間的範圍內。而在設計時,電極的寬度和 間距比值為0.5 為較好的設計方案[6],當電極寬度與間距比值大於 0.5,則電極電場多分佈於電極邊緣,使得電極表面中間位置阻抗變 化小,而對於偵測的訊號影響變小。

而指狀陣列電極的高度對於訊號幅度和雜訊比有較大的影響, 增加電極的高度能夠增加電極的有效表面積,但並不會增加電極的 反應速率[7]。隨著電極高度的增加,訊號和雜訊會同時間增加,當 電極高度達到一定值時,雜訊比會達到最大值[8]。

本實驗中,利用黃光微影製程,在玻璃基板表面上先做出指狀 電極的圖案,再利用物理氣相沉積法,沉積不同的金屬上去,以完 成磁轉換器之製造。

2-4 電極材料

2-4-1 鋁材料特性

鋁的化學符號為 Al,原子序數是 13,相對密度為 2.70,屬於硼 族元素。鋁是一種較軟且易延展的金屬,在自然界為銀白色,鋁因為

它的密度很低且耐腐蝕, 而受到了重視, 利用鋁和其合金製造的結構 件不僅在航太工業中很關鍵, 在交通和結構材料的領域裡也非常的重 要。

2-4-2 鎳材料特性

鎮的化學符號為 Ni,原子序數為 28,自然界中為一種有光澤
的銀白色金屬,質硬且具延展性,為一種過渡金屬元素,在一大氣壓
下熔點為 1455℃,塊材鎳為鐵磁性,磁導率約為 125 x 10<sup>-6</sup> H/m[10],
是在室溫下具有鐵磁性的四種元素之一,其它具有鐵磁性的元素包括
鐵和鈷,晶體結構為面心立方,如下圖 2-4

11



圖 2-4 鎳的塊材晶格效應[11]

2-4-3 材料磁性來源

物質磁性來自於原子中電子及原子核的磁矩。原子核所產生的磁 矩為電子磁矩的幾千分之一,所以當我們在探討有關於磁性的整體表 現時,可以忽略不計。

而磁性物質一般而言可以分為反磁性物質、順磁性物質和鐵磁性 物質。反磁性物質總角動量等於零,當受到外加磁場使物質電子軌道 運動產生的改變的連帶效應,因此感應出和外加磁場相反的靜磁矩。 通常反磁物質都很微弱,磁化率小於零,常見的為導電金屬如:銅、銀、 金等材料。 順磁性物質則是因為磁矩之間的交互作用非常微弱,所以在沒有 外加磁場的情況下,磁矩為隨機混亂排列,宏觀之下沒有靜磁矩。當 有外加磁場時可感應出微弱的磁化量,磁化率數量級為 10<sup>-3</sup>~10<sup>-5</sup> 之間。順磁性物質的磁化率和溫度有很大的關係,遵守著 X = C/T, C 為居禮常數,T 為絕對溫度。磁矩會隨著熱能擾動而打亂排列,所 以固定外加磁場,溫度升高時,磁化率會隨之下降。常見材料為鋁、 鉻、鈦等材料。

而鐵磁性物質,磁矩之間有很強的交互作用力,所以每個磁矩相 對於順磁性物質有比較良好的排列,即使在沒有外加場的幫助,磁矩 亦可完整的排列,但是每個磁區的方向都不太一樣,所以整體靜磁矩 為零。鐵磁性的材料磁化率很大,數量級在 10<sup>1</sup> ~ 10<sup>6</sup>,並且在足夠 的外加磁場,會達到飽和磁化量,移去外加磁場時,鐵磁性材料因為 很強的交互作用力得以保持磁矩完整朝同一方向排列,所以會得到靜 磁矩,當要消磁時,必須要施以反方向的磁場。常見的材料如鐵、鈷 和鎳。[12]

常用金屬材料相對銅的電導率和相對磁導率如下表 2-1[13],本 實驗選用鐵磁性材料的鎳和順磁性材料的鋁去分別做兩端電極。目的 在於,選擇兩種對時變磁場會產生不同的反應的金屬,在受時變磁場 影響後產生不同的法拉第效應反應,進而得到電壓差的輸出,使我們 的樣品能成為一個因接受外界時變磁場刺激的電壓源,以完成我們設計的薄膜式磁轉電獵能器。

材料	相對電導率	相對磁導率
銅	1	1
銀	1.05	1
金	0.7	1
鋁	0.1	1
鎳	0.20	1
鉛	0.08	1
鐵	0.17	50 <mark>~100</mark> 0
鋼	0.10	50~1000

表 2-1 常用金屬材料相對於銅的電導率和相對磁導率[13]

### 2-5 介電常數

#### 2-5-1 材料的電磁特性

物質皆由帶正和負電荷的粒子所組成的,若將物質置於電、磁 場中,其帶電粒子則會因為電、磁場的作用力,而改變其分佈狀 態。而為了表現物質對於電磁場的極化、磁化和傳導效應,因此分 別由介電常數(ε)、磁導率(μ)和電導率(σ)來描述,而各自表現其效 應的物質則分別稱之為電介質、磁介質和導體[13] 電介質大致上可分為兩類,一種是分子內所有正、負電荷的作 用中心重合,物質呈現電中性,而該種類物質則稱為無極性分子電 介質;而另外一種則是分子內所有的正、負電荷的作用中心並不重 合,形成電偶極矩,這種物質則稱之為極性分子電介質。由於不規 則的熱運動,極性分子電介質內部的電偶極的取向是雜亂無章的, 合成偶極矩則為零,所以不會顯示出其電性。但若將電介質置於外 加電場中,正、負電荷就會在電場作用下產生位移,使得無極性分 子電介質的正、負電荷不再重合,形成電偶極。

這時,偶極矩不為零,電介質對外顯電性,此為極化的概念。 所以無論是何種電介質,其極化的本質都是外加電場使介質內部的 束縛電荷產生位移,而形成偶極矩,也因此極化電介質的電性可歸 於為這些電偶極矩在真空中呈現的極化電場效應,極化電場與外加 電場相疊加後,便形成有電介質的合成電場。

#### 2-5-3 介電常數的物理意義

介質材料的最基本常數為相對介電係數(介電常數),視外加電場加於介電質所產生的極化程度而定,如下圖 2-5。



圖 2-5 真空狀況下之平行板電容

施加一外加電壓 V 於兩版間為真空或是空氣的平行版電容器時,電容量 C (capacitance)正比於每版所能儲存的電荷量 Q,公式如下 2-4 式

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\varepsilon_0 A}{d}$$

2-5 式

其中 A 為版面積,d 為兩版間的間距,ε<sub>0</sub>稱為真空介電係數 (permittivity of vacuum),其值約為 8.85×10<sup>-12</sup> F/m。當一介電材料 填入兩版間的區域時,如下圖 2-6 所示。



圖 2-6 雨平行版間填入介電材料

則電容量 C 變為 2-6 式

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} = \varepsilon_0 \varepsilon_r A/d$$

2-6 式

其中為  $\varepsilon$  介電值的介電係數, $\varepsilon_r$  則稱為相對介電係數(relative permittivity)或者是介電常數(dielectric constant),比值公式如下 2-7

 $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ 

2-7 式

當該值大於1時,代表板間插入的介電值所造成的電荷儲存量 增加倍率。介電常數是材料用於電容器設計的主要考慮性質,而高 介電係數材料可應用於電容器。 2-5-4 極化機制

當外加電場作用時,材料的介電常數是總合以下四種物理量所 得,由於這些極化機制皆會受到頻率所影響,故介電常數為一頻率 函數。常見的四種極化機制如下:

(1)電子位移極化(electronic polarization)

電場作用時,電子與原子核發生相對位移進而產生極化。

(2)離子位移極化(ionic polarization)

稱之為原子極化,外加電場時,分子中的正負離子發生相對之 位移所產生。

(3)偶極矩極化(dipolar polarization)

含電偶極矩之分子,當在無電場時其電偶極子為雜亂無章的存 在,當總偶極矩為0。在外加電場後,電偶極矩排列趨向一致而產 生極化強度。

(4)空間電荷極化(space charge polarization)

上述三種極化皆為束縛電荷所產生,此外材料中也常有自由電荷,當這些電荷被束縛在材料的缺陷或晶界時,會累積局部的空間電荷,此效應稱為空間電荷極化。

#### 2-5-5 二氧化鈦(TiO2)

二氧化鈦本身為N型半導體,在自然界中,二氧化鈦常見晶形為 銳鈦礦(A-type)、金紅石(R-type)及板鈦礦(B-type),目前世界上最為廣 泛使用的是銳鈦礦及板鈦礦,採單獨使用或者是兩種混合來作為工業 顏料、食品添加物或化妝品等[14]。

而二氧化鈦具有穩定性佳、氧化能力強、成本便宜和取得容易以 及無毒等優點,因此,相比其他的高介電材料,二氧化鈦的應用及研 究較為廣泛。本研究以TiO2為介電材料,填入指狀電極之間,以提高 磁性薄膜轉換器儲存的能量,增加其輸出。

19

材料	介電常數(K)	Eg(eV)	Si to Ec(eV)
SiO <sub>2</sub>	3.9	8.9	3.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	8.7	2.3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26	4.5	1~1.5
$La_2O_3$	30	4	2.3
TiO <sub>2</sub>	80	3.5	1.2
HfO <sub>2</sub>	25~40	5.7	1.5
ZrO <sub>2</sub>	25	7.8	1.4
HfSi <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	15~25	~6	1.5
ZrSi <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	12~25	6.5	1.5

表 2-2 各種介電薄膜物理特性比較[15]



圖 2-7 二氧化鈦結構圖[14]

### 2-6 電容器

2-6-1 電容元件簡介

電容器(Capacitor)的構成為由兩片相對之電極版間加入介電值 (dielectric)以儲能的裝置,介電值通常都採用極性化合物,所以其極 化性較強,在相同電場中能產生較多的極化電荷而能儲存較多電 荷。

而電容器通常在電路中可做為一短暫儲能或者是濾波之功用, 其應用性皆源自於其充當放電的過程,如下圖 2-8



圖 2-8 電容器在電路中作用示意圖

當電容器充電的時候,電子至下極板經電路中之電池在通過電 流計後到達上極板,其過程中,電流會使迴路上之電流計偏轉,此 為充電電流(Charging current),而放電也是依照同樣的過程進行,指 不過行進的方向相反,若電容中的介電值不是理想絕緣體,則為有 漏電流(Leakage current)的產生。

#### 2-6-2 電化學電容器

電化學電容器(Electrochemicl capacitor)通常稱為超級電容器 (Supercapacitor),跟一般傳統電容器即二次電池元件有所差別;一般 來說其電容量高於傳統電容器 10 到 100 倍,而對於二次電池來說, 超級電容器擁有更高的功率、更長保存時間、循環壽命較長、充放 電時間短以及較高的充電效率。二次電池一般認為具有高能量密 度,,而傳統電容器則擁有高功率密度,超級電容器則剛好介於兩 者之間,三者關係如下圖 2-9[16]


圖 2-9 各種儲能元件特性比較圖[16]

### 2-6-3 電雙層電容器

電雙層電容器(Electrical Duble-Lyer Cpacitor,EDLCs)是藉由庫倫 靜電力造成電解液之電荷分離出正負離子,之後產生規則的規則的 排列於電極材料和溶液之間,進而達到儲存電荷的目的[16]。典型 EDLCs 的結構及電位變化示意圖如下圖 2-10[16]。



圖 2-10 EDLCs 結構及其電位之變化示意圖[16]

當在兩電極施加電壓的時候,電解液中之正負離子會成現相對 排列並吸附於正負電及表面而形成電雙層現象,此時為充電狀態, 而當外加電場去除時,其累積的電荷便會往溶液移動型成電荷中 和,因為電位有所改變而放出能量,所以此時為放電狀態。由於電 及材料僅當做電荷吸附之使用,並沒有發生任何化學反應,所以其 損壞程度極小而且循環特性優異,可以進行大電流高速充放電。

### 2-6-3 擬電容器

擬電容(Pseddocapacitence)是一種利用電極活性物於電解液中行 氧化還原電化學反應已儲存能量,因為應用到活性物質之法拉第電 荷轉移,所以單位面積之比,電容值較電雙層電容高,但因為主要 以活性氧化物之還原反應來累積能量,所以活性物在氧化還原 的過程中會漸漸消耗完,所以其壽命較 EDLCs 短。

一般而言,電雙層與擬電容兩種不同的機制皆會共存於超級電容器當中,當某一機制主導時,則另一機制就相對微小[17]。

#### 2-6-4 電解液之種類與影響

在超級電容器中,電解液扮演一個重要的角色,當在選擇電解 液時,需考量其溶質濃度,且必須要有高導電性,另外電解液不可 與電極和元件封裝材料發生化學反應[18]。其大致可分為以下兩種 類別。

(1)水溶液型:如 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCL、KOH 等水溶液,因為其有較高之導 電性,且內組較低,可提升放電功率;水溶液電解質成本低且製作 過程較簡單,但受到溶液崩解電壓的限制,工作的範圍約在正負 IV 之間,以至於儲電量低。

(2)有機溶劑型:相對水溶液電解質來說,其具有較高工作之電壓,約 2~3V,可儲存的能量也較高,但其缺點為導電性較差,進而影響 其放電功率且製作中需經過淨化和乾燥等步驟,成本會在無形中提 高。

25

## 第三章 研究方法

## 3-1 樣本製作

本實驗的基板選擇使用玻璃基板。將其裁切成適當大小約3cm× 3cm,在上面先利用黃光製程做出圖案。首先,先將玻璃經由丙酮、 酒精和去離子水去做表面清潔處理,藉以去除玻璃表面的雜質,之後 在將玻璃放上加熱器上烤約90s,藉以去除表面的水氣。

清潔處理完後的玻璃基板,放上旋轉塗佈機,在上方均匀的塗上 一層負光阻(ENPI 202,永光化學),如圖 3-1,旋轉塗佈參數如下:第 一轉速為 600 rpm,旋轉時間為 10 s;第二轉速為 1500 rpm,旋轉時 間為 15 s。把均勻塗佈完的玻璃基板在放到加熱器上進行軟烤,如圖 3-2。軟烤的目的是為了去除光阻層的多餘溶劑,讓光阻由原來的液態 變成固態的薄膜,讓光阻可以附著於基板上。



# 圖 3-1 旋轉塗佈機



圖 3-2 加熱器

將光罩(圖 3-3)放在曝光機(圖 3-4)中,並將軟烤後的基板放入曝 光機。接著開起曝光機,使得 UV 光照射在光阻上。



圖 3-3 圓形、方型指狀電極光罩示意圖



圖 3-4 曝光機

曝光完之後,進行曝後烤。這個步驟很重要,它能夠消除駐波 (standing wave)。因為曝光進行時,部分沒有被光阻吸收到的光,將從 光阻劑反射到基板表面,造成與入射光產生建設性及破壞性干涉,形 成所謂的駐波。這將使得光阻接受曝光的強度不均勻,經顯影後,阻 劑側面將形成波紋狀,進而影響到後續製程。解決的方式就是在顯影 之前增加一道烘烤的程序,這就是所謂的曝後烤,使曝過光的光阻之 結構能重新排列,以降低駐波現象。樣本曝後烤完後,使用顯影劑 EPD 48:水(1:9)的比例混合後顯影,顯影完後使用去離子水(DI water) 定影。這步驟就是讓顯影劑停止反應。洗完後利用空氣槍將表面水氣 吹乾。 本文章由兩種不同的圖案下去做實驗,一種是圓型的指狀電極, 另一種是做方型的指狀電極,如下圖 3-5,利用上一段所描述的黃光 製程方法下去做製作。因為兩邊指狀電極兩邊需要沉積不同的金屬, 所以需要做二次對位的製程,在設計光罩圖形時,會先設計不同的圖 案(圖 3-6)在圖案的四個角落,在沉積完第一次金屬後利用對位圖形 可以準確的利用黃光製程做好第二次的圖案。





圖 3-6 對位圖案(上圖紅圈處)

### 3-1-2 真空電子束蒸鍍機蒸鍍鋁、鎳和介電材料

把做完黃光製程的樣品貼在蒸鍍機的載台上,再利用電子束蒸鍍 機去蒸鍍不同的金屬層,電子束蒸鍍機是利用電子槍產生的高能電子 束,將高能電子束的動能轉換為熔化靶材的熱能,並利用靶材在接近 熔點時的飽和蒸汽壓進行鍍膜,蒸鍍機工作示意圖如圖 3-7 和蒸鍍機 如圖 3-8,此法除了有很好的熱轉換效率外,蒸鍍速率亦能精準控制, 靶材種類選擇的限制較少,除了部分化合物及合金外,多數材料皆能 蒸鍍。而蒸鍍不同材料的金屬層上去是為了讓金屬層可以跟磁場產生 反應。 電子束蒸鍍(Electron Beam Evaporation)為物理氣相沉積的一種, 和一般傳統蒸鍍方式不同,電子束蒸鍍利用與電磁場的配合,所以可 以精確的使高能電子束精準的轟擊坩鍋內的靶材,使之融化進而沉積 在基板上。

其原理為利用加速電子轟擊鍍膜材料,使電子的動能轉換成熱能 使其鍍膜材料加熱蒸發,成膜。其特點為能獲得極高的能量密度,最 高可達 109 w/cm<sup>2</sup>,加熱溫度可達 3000~6000℃,可蒸發難熔的金屬 或是化合物,而被蒸發的材料置於水冷的坩鍋之中,可避免坩鍋材料 的汙染,藉以製備高純度薄膜;因為蒸發物加熱面積小,所以熱輻射 損失也會跟著減少,熱效率提高。

電子束蒸鍍和一般熱阻式加熱蒸鍍法去做比較,其電子束蒸鍍最 大的優點在於可為待蒸發物提供更高的熱量,而電子束的定位準確, 因此可避免坩鍋材料的蒸發及汙染,其缺點在於蒸鍍的過程中,需要 持續的水冷,對於能量的利用率並不高,且高能電子束可能帶來的二 次電子會使殘於的氣體分子電離,也有可能造成汙染。

32

真空電子束蒸鍍基蒸鍍參數如下

1.功率:依照不同材料,功率會有差別。

2.腔體真空值為 4.5×10<sup>-5</sup> Pa,蒸鍍時間依照樣品需求厚度也有不同。





而厚度的控制,本儀器有分兩種監控方式,一種是間接式光學 監控膜厚儀,而另一種則是石英震盪式膜厚儀,可以藉由這兩種不 同的膜厚儀讓我們在製程上膜厚的控制能夠更加準確。

## 3-1-3 製程示意圖



(7)二次對位-顯影



(8)鍍金屬-鎳





## (10)沉積介電質-二氧化鈦







### 3-2 實驗原理

#### 3-2-1 電磁場假設

因為本實驗為一個電磁場測試環境,故對於電磁場的基本假設會 在此交代清楚。而利用時變之磁場強度,來觀察本實驗樣品會不會隨 磁場,而產生不同的電壓差,所以必須了解磁通量的定義。

根據自由空間靜磁場的基本假設,磁場的磁通量定義如 3-1 式

$$\phi = \int_{s} \vec{B} \cdot d\vec{s}$$

(3-1 式)

如同靜電場之基本假設,在靜磁場或者是穩定磁場裡,在自由空 間裡也有兩個基本假設  $\nabla \cdot \vec{B} = 0$  和  $\nabla \cdot \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$ ,由 $\nabla \cdot \vec{B} = 0$  (磁場 高斯定律的微分形式)應用散度定理(Divergence Theorem) [說明任一 向量對任何曲面(S)之面積分等於該向量散度對此曲面所包圍體積的 體積分],即可得如 3-2 式

$$\oint_{C} \vec{B} \cdot d\vec{l} = \oint_{S} \nabla \times \vec{B} \cdot d\vec{s} = \mu_{0} \int_{S} \vec{J} \cdot d\vec{s} = \mu_{0} I$$

(3-2 式)

$$\oint_c \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I$$

(3-3 式)

而 3-3 式為安培的迴路定律表示。表 3-1 列出了靜磁場和靜電場

的基本比較。

	靜電場	靜磁場
基本假設	$ abla  imes \vec{E} = 0  o \oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = 0$	$\nabla \times \vec{B} = \vec{J} \to \oint_c \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I$
	$\nabla \times \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \to \oint \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$	$\nabla \times \vec{B} = 0 \to \oint_{s} \vec{B} \cdot d\vec{s} = 0$
場的特性	∇×E = 0 是保守場 無旋度但有散度	∇×B = J故是非保持場 有旋度而無散度
積分定律	$\oint_{c} \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{\rho}{\varepsilon_{0}}$	安培迴路定律 $ \oint_{c} \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_{0} I $
	$\oint_c \overline{D} \cdot d\vec{s} = q$	$\oint_c \vec{H} \cdot d\vec{l} = I$

表 3-1 靜電場與靜磁場的基本假設

接下來討論的不是單獨的靜電場或靜磁場,而是一個耦合且具時變(time-varying)之電磁場,法拉第感應定律簡稱法拉第定律(Faraday's Law),其本身是個實驗定律。如同靜電場及靜磁場一般,對電磁場提

出基本假設,即  $\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$  (法拉第定律的微分形式) ,再經由 Stoke 定律可得

$$\oint_{c} \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int_{s} \nabla \times \vec{E} \cdot d\vec{s} = -\int_{s} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{s}$$

由式 3-5,可以得到在邊界 c,表面 s 的靜止迴路上,

$$\oint_{c} \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \int_{s} \vec{B} \cdot d\vec{s}$$

(3-4 式)

(3-5 式)

左項是在邊界 c 之迴路上的感應電動勢以 V 表示,而右項則是 通過表面 s 之減少的磁通量,而以 V = - d0 dt 表示,此處說明在靜止 迴路上的感應電動勢等於穿過迴路所圍面積的磁通量之時變率的負 值,此即法拉第定律。負號則表示在靜止迴路內由於感應電動勢而產 生的電流將沿著抵抗磁通量變化的方向流動,此即所謂的冷次定律 (Lenz's Law)。表 3-2 為馬克斯威爾方程式四大定律,分為積分與微分 形式。本實驗之樣本為一具半金屬性質之巴克紙,而具導體性質之金 屬板在交變磁場下的電性量測和馬克斯威爾方程式息息相關,故在此 節將實驗原理簡列之。

微分型式	積分型式	名稱
$ abla  imes \overrightarrow{E} = -rac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t}$	$\oint_c \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d\phi}{dt}$	法拉第定律
$\nabla \times \overrightarrow{H} = \overrightarrow{J_c} + \frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t}$	$\oint_{c} \vec{H} \cdot \vec{dl} = \int_{s} \left( \vec{J}_{c} + \frac{\vec{\partial}\vec{D}}{\vec{\partial}\vec{t}} \right) \cdot \vec{ds}$	安培迴路定律
$ abla  imes \overrightarrow{D} =  ho$	$\oint_{s} \vec{D} \cdot d\vec{s} = q$	電學高斯定律
$\nabla  imes \vec{B} = 0$	$\oint_{s} \vec{B} \cdot d\vec{s} = 0$	磁學高斯定律

表 3-2 馬克斯威爾方城市四大定律

## 3-2 樣本量測

測量樣本前,需先將磁量測的冷卻系統打開。待冷卻系統溫度 穩定時,才能開啟磁場模擬儀器的電源。之後將樣品放入量測夾具 裡固定好,放入磁場模擬儀器中,利用控制器來升、降磁場。首先 花費 50 秒將磁場提升到 0.8 T,之後持平磁場 50 秒,再花費 50 秒 讓磁場從 0.8 T 降低到 0 T,所以量測時間總共為 150s,如圖 3-9。。再經由電腦將 Keithley 2000 量測到的數據作取出整理。



圖 3-9 量測磁場範圍圖

3-2-1 實驗設備介紹

初步部份,準備了一台 DC Power Supply,量測範圍從 0~31.9V,

量測磁場範圍落在  $0 \sim 59.2 \text{mT}$ , DC Power Supply 所對應的磁場強度

利用 Gauss Meter 量测的結果如下表 3-3

所給電壓	對應電流 (DC)	產生磁場	
1V	0.04A	2.77mT	
2V	0.08A	4.42mT	
3V	0.12A	6.22mT	
4V	0.16A	8.07mT	
5V	0.20A	9.91mT	
6V	0.24A	11.74mT	
7V	0.28A	13.61mT	
8V	0.32A	15.65mT	
9V	0.36A	17.55mT	
10V	0.40A	<mark>19.36</mark> mT	
11V	0.44A	21.40mT	
12 <b>V</b>	0.48A	23.33mT	
13V	0.52A	25.24mT	
14V	0.56A	27.14mT	
15V	0.60A	29.23mT	
16V	0.64V	31.07mT	
17V	0.6 <mark>7</mark> A	32.91mT	
18V	0.7 <mark>1</mark> A	34.72mT	
19V	0.75A	36.66mT	
20V	0.79A	38.62mT	
21V	0.83A	40.47mT	
22V	0.87A	42.36mT	
23V	0.90A	44.15mT	
24V	0.94A	46.08mT	
25V	0.99A	47.95mT	
26V	1.02A	49.90mT	
27V	1.06A	51.70mT	
28V	1.10A	53.38mT	
29V	1.14A	55.13mT	
30V	1.18A	56.98mT	
31V	1.22A	58.69mT	
31.9V	1.25A	60.23mT	

表 3-3 DC Power 磁場強度對應表

而之所以會選擇使用 DC Power Supply 捨棄 AC Power Supply 是 因為當 AC Power Supply 的頻率升高時,其輸出電流遠比 DC Power Supply 來得小[19]。

而初始目的是為了讓電磁鐵因為頻率的升高進而使得磁通量變 化率變大,所以根據 AC Power Supply 所提供之頻率範圍來調控。但 從 60Hz、100Hz、200Hz 等實驗發現其輸出電流都趨近於零。實驗用 之初步電磁鐵因為年代久遠所以無法確定電磁鐵內部的構造是否為 RL 串、RL 並、RLC 串亦或 RLC 並等結構,所以只能約略的計算出 電磁鐵內部確實具有相當大的電感值,而電感所產生的感抗抵抗了電 流的變化,在交流電路中如同開路。所以外部的量測無法測得其電流 值,電磁鐵自然就沒有任何的磁場強度。這也呼應了電感本身是一個 儲能元件,把大部分的電流都消耗在電感上、所以導致在量測時無法 導出其電流。

而電磁鐵本身即是靠電流來激發線圈,進而產生相當的感應磁 場強度。愈大的電流流過電磁鐵其磁場強度就更佳顯著,然而一巨大 的電感阻礙了電流的前進,在頻率太高的狀況下阻抗相對的提高許多, 這也就是為什麼其電流值皆趨近於零的原因。AC 交流電路下在其頻 率夠大的狀況下,電感可視為開路狀態。而過高的頻率也導致了過大 的感抗值,增加了整體的阻抗。表 3-4 為 AC Power Supply 之頻率與 電流關係表,電流隨著頻率的增大而減小,故AC Power Supply 之頻 率過高是不適合用在本實驗之電磁鐵。所以整個初步的量測示意圖如 圖 3-10、圖 3-11 所示,以 DC Power Supply 當作一 Source,提供電磁 鐵來產生實驗所需之磁場強度。

5	50 Hz 60 Hz	0.061 A 0.055 A	
	110 Hz	0.043 A	
	200 Hz	0.03 A	
	300 Hz	0.024 A	
	400 Hz	0.02 A	
	500 Hz	0.017 A	
高斯計位置			

### 表 3-4 APS-9301 頻率對應電流關係表

圖 3-10 磁性量測示意圖



圖 3-11 Gauss Meter 量測磁場示意圖

進階部分則利用本實驗室之大型電磁鐵,如圖 3-12,搭配圖 3-13 之大電流輸出,其磁場強度更可高達 IT。整個進階的實驗量測設備 的實驗量測設備如圖 3-14 所示。改變磁通量的變化率則利用 DC Power Supply 的電壓輸出串接到供給電磁鐵的電流輸出器,即可改變 磁場強度之上升斜率與下降斜率的快慢。簡言之,可以在一定的時間 內使磁場強度的增強的時間縮短,亦或是拉長磁場強度所需要的時間, 時間和磁場強度則會依照所決定之斜率,而有不同的線性關係。



圖 3-13 供給電磁鐵之 Power Supply



圖 3-14 大電流電磁鐵量測系統示意圖

## 3-3 樣品分析

## 3-3-1 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

為了瞭解實驗樣本之表面結構,以場發射電子顯微鏡(FE-SEM) 去觀察,為觀察表面結構最好的工具。本實驗樣本所使用之 FE-SEM 為本系所擁有的 JEOL-JSM-6510 之機型,如下圖 3-15 所示。



圖 3-15 JEOL-JSM-6510 之 FE-SEM

FE-SEM 基本原理是利用電子槍在高電壓(0.5~30 kV)之驅動 下,來發射出高能量之電子束(electron beam),經過電磁透鏡所組成 的光學系統,匯聚成直徑約5 nm~10 nm 的電子射束。末端透鏡上 的掃描線圈主要作用為偏折電子束,使其能夠在樣本的表面上作二 維的掃描動作,而此高能電子束在轟擊樣本的交互作用下,入射電 子束將會與樣本表面之原子產生彈性與非彈性碰撞之效果,從下圖 3-16 可以看到電子束和樣本的交互作用下,產生了各種之散射訊 號,如二次電子(secondary electron)、背向散射電子(backscattered electrons)、吸收電子(absorbed electrons)、透射電子(transmitted electrons)、X 射線(cathode luminescence)等。



圖 3-16 電子束與試片產生交互作用示意圖

之後經由二次電子偵測器與背向散射電子偵測器去接收散射之 訊號,再經過放大處理,輸入同步掃描之陰極射管(CRT)上成像。藉 著逐點成像的原理,利用電子束在樣本上掃描,打在樣本上的每一 點與螢光屏上出現的每一個亮點相對應,且隨著對應之偵測器所接 受訊號的強弱,而有不同的亮度。

### 3-3-2 能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

能量分散光譜儀(EDS),其原理為利用 X 光射線螢光分析法。 利用初級 X 射線激發原子內層電,進而產生樣本之特性 X 光,再去 分析 X 光射線螢光的波長及強度的能量散佈圖,即可知道樣品元素 的組成。

X 射線螢光分析其基本原理是利用高速電子激發原子層內的電 子,而導致了 X 射線的產生,這種射線稱之為 X 射線。以此初級 X 射線來照射樣本而產生的次級 X 射線則稱之為 X 射線螢光。X 射線螢光包含特徵譜線,而沒有連續譜線。因唯有 X 射線的能量 等於樣本內原子內層電子的結合能,也就是說當入射 X 射線的能 長等於樣本原子的吸收源波長時,才能擊出樣本原子的內層電子, 這就是所謂的 X 射線螢光。而不同的元素所產生之 X 射線螢光有 著不同的譜線,根據莫斯萊定律可確立 X 射線的波長與元素元組 序數的關係,其公式如下:

$$\int_{\lambda}^{1} = K(Z - S)$$

式 3-6

上式中 K、S 皆為常數,而隨著不同的譜線系列而定(如 K、L 等),Z為原子序數。而莫斯萊定律是 X 射線螢光分析法定性分析 的基礎,因為只要測出了 X 射線螢光的波長,就可以計算出原子 序數,進而得知元素的種類。

樣本受到初級 X 射線照射後,樣本中各種元素的各個線系皆 有可能被激發,所以一開始得到的是混合的 X 射線螢光。為了對 各種元素進行定性分析(依據 X 射線螢光的波長)及定量分析(依據 X 射線螢光的強度),就必須將混合的 X 射線螢光按照波長順序或 光子能量的大小進行分離。而根據分光原理的不同,可將 X 射線 螢光分文波長色散法與能量色散法兩種。X 射線的螢光光譜儀的能 量色散法是以脈高區分器(pulse-height discriminator)作為分光裝置, 而按照光子能量大小進行分離,其結構原理如下圖 3-17



圖 3-17 能量色散譜儀原理圖[20]

由 X 射線管、樣本室、探測器及紀錄系統等部分所組成的 X 光射線螢光光譜儀不用分析晶體分光,而是利用探測器直接將樣本 所發射的多種波長之 X 射線螢光,利用脈高區分器將不同高度的 脈衝分離。即能利用能譜峰的峰位(即脈高)去進行定性分析。而定 量分析則是測定樣品中待測元素的特徵譜線的強度,並且將強度轉 化為元素的含量,在實驗結果與討論中將會利用 EDS 來測定薄膜 樣品中的元素重量百分比。

#### 3-3-3 X-ray 繞射光譜

在1895年時,有位名為倫琴(Roentgen)的物理學家發現了Xray,而在1912年,勞厄(Laue)發現了X-ray在晶體中的繞射現象, 在那時他發現X-ray和晶體產生繞射時會出現特定的圖譜,而從圖 譜中可以間接得知材料的結構資訊。在當一入設光入設樣品時,若 樣品的原子具有規則的排列,而且能夠散射入射光,以及其原子間 距相近於入射光波長時,即有可能發生繞射。

繞射是由兩個或兩個以上的散射光所組成,而散射時會產生建設性干涉或破壞性干涉,至於繞射的與否則可以由布拉格定律
(Bragg's low)和結構因子(structure factor)去做判定。符合布拉格定律,則為繞射發生之必要條件,當兩波長為λ且平行的X-ray以入射角θ入射樣品時,如下圖 3-18



圖 3-18 布拉格定律示意圖 [21]

當其路程差(ML+LN)剛好等於波長之整數倍時,即符合了布拉 格定律,產生建設性干涉,也稱之為繞射。然而實際上繞射的發生 除符合布拉格定律外,仍然需要同時具有不為零的結構因子,如此 才會產生繞射點,而結構因子的公式如下 3-7 式。

 $F_{hkl} = \sum f_n e^{2\pi i} \left| (hu_n + kv_n + 1w_n) \right|$ 

3-7 式

而其中,h、k、l為晶體之平面,u、v、w為晶體之單位晶胞中 原子所佔據的位置,同時符合上述之條件後,即會產生繞射而繞射 的強度,則被多種不同的因素所影響,也因為所有不同的晶體都有 獨特的繞射峰,因此X-ray 繞射非常適合用來鑑別樣品之種類與結 晶狀況,為一種實用的非破壞性檢測技術,整體結構如下圖 3-19。



#### 3-4 光罩設計

指狀電極的設計方面,我們從電極的結構可以分為兩個部份去 做探討。第一個部份為從平行板電容結構去探討,常見的平型板電 容結構如下圖 3-20



(3-8 式)

其中 $\varepsilon$ 為介電質的電容率,A為平板的面積,而d是二平型板 間隔的間距。從指狀電極的圖型來看,可以把兩個電極指當做平型 板電容,而指間距為電容間距,從上式來看,當間距越小時,電容 值會越大,因此在本實驗室黃光製程的允許範圍內,我們將指間距 定在 30 um。

而從文獻內也可得知[23],透過軟體 COMSOL 去做分析,發 現當指寬度從 10 um 增加到 25 um,其他參數固定不變時,總電容 增加了 50%,而後分析電極指間距 10~25 um,其他參數固定不變 時,指間距越小,電容值越大,最後比較厚度,當其他的參數固定 不變時,電極厚度越厚,電容值也會有所提升。

因此在實驗室製程的允許範圍內,我們設計出本實驗光罩的初步圖案,為指間距為30 um,指寬為100 um,並以改變厚度去做實驗。

## 第四章 實驗結果

依據前一章的原理,再透過文獻的驗證,設計出本實驗之樣 品,而後透過黃光製程和蒸鍍金屬材料製成,完成了本次實驗樣品 之製作。

而這一章共分為兩個部分,第一部分為材料分析,主要分為三個小節;為 SEM、EDS 和 X-ray 分析。第二個部分為電性量測,共分為5個小節;為感應電動勢輸出量測和電容值量測。

4-1 材料分析

4-1-1 SEM 表面分析

利用電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope,SEM)去觀察指狀 電極,如下圖 4-1,從理論來看,由於指狀電極的指寬和間距寬會影 響其反應速率和輸出的壓差,因此透過電子顯微鏡去確認其指寬和 間距。



圖 4-1 指狀電極 SEM 圖

原本光罩設計的指寬和指間距分別為 100 um 和 30 um,從 SEM 圖可以看出其跟原本光罩設計誤差值約在 1%左右。

而由於最後覆蓋介電值上去時是遮住兩端方塊區域直接蒸鍍, 所以中間指狀電極部分會成現梯形狀,這點也能從 SEM 圖看出,如 下圖 4-2。


4-1-2 EDS 成份分析

EDS 檢測為得知樣品內部元素重量百分比最好的分析工具,以 下分為3個部分。

(1)鋁電極



圖 4-3 鋁電極 EDS 檢測分析圖

表 4-1 鋁電極元素含量表

Element Atomic (%)			
O K	Si K	Ti K	Al K
55.85	17.55	14.26	12.34

(2) 錦電極



圖 4-4 鎳電極 EDS 檢測分析圖

表 4-2 鎳電極元素含量表

Element Atomic (%)			
O K	Si K	Ti K	Ni K
51.11	8.29	14.40	23.20

<sup>(3)</sup>指狀電極間距(TiO2)



圖 4-5 指狀電極間距 EDS 檢測分析圖

表 4-3 電極間距元素含量表

 ]	Element Atomic (	(%)
 O K	Si K	Ti K
 51.11	8.29	14.40

從上面的資料來看,由於 EDS 作用深度約為1~2 um,所以在 做分析時無可避免的會連底層的玻璃也分析到,因此分析出的元素會 有 Si 元素,而分析的樣品為蓋上 TiO<sub>2</sub> 的樣品,因此也會分析出 Ti 的元素,且整體的氧比例偏高。

### 4-1-3 X 光繞射分析

將樣品以薄膜方式進行 X 光繞射分析,分析結果如下圖 4-6、圖 4-7 和圖 4-8。本次分析為低略角分析,從 15° 到 80° 去做分析,從 三張圖中可以看出,在前面 15° 到 35° 的部份有個較高峰的雜訊, 這是因為此樣品為玻璃上蒸鍍薄膜的樣品,所以在進行低略角分析時, 會分析到玻璃的部份,且也因為分析樣品是薄膜,所以整體訊號的雜 訊較多。



圖 4-7 Ni 之 XRD 圖



圖 4-8 TiO2 之 XRD 圖

圖4-6為本實驗鋁薄膜的XRD圖,經由跟JCPD資料庫(JCPD#02-1109-Al)比對後,可以得知 Al 為立方晶體結構,而從晶格常數再去 做比較,可得知為面心立方晶體結構,而圖 4-7 為 Ni 薄膜的 XRD 圖, 經由和 JCPD 資料庫(JCPD#04-0850-Ni)做比對後可得知,同樣為立方 晶體結構,且從晶格常數來判斷為面心立方晶體結構。

而圖 4-8 為 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 圖,從圖中來看並無明顯晶相,可分為 兩個原因去探討,第一是從 JCPD 資料庫來看,由於 TiO<sub>2</sub> 的峰都約再 15°到 35°之間,而從圖 4-8 來看,這個區間的峰值剛好為玻璃峰值 雜訊的部份,因此原本應該出現的晶相被雜訊蓋過了,第二點為在此 鍍出來的 TiO<sub>2</sub>薄膜為非晶態(Amorphous)。非晶態介電質一般具有很 高的耐壓強度,為良好的耐壓材料,且具有高電介常數,因此廣泛用 作高壓設備中的絕緣材料和電容器的介質,在本實驗中將 TiO<sub>2</sub> 做為 介電材料,因此非晶態的 TiO<sub>2</sub>薄膜有利於本實驗。

#### 4-1-4 電極材料阻值量測

本小節先利用四點量測去量測不同厚度的鋁和鎳薄膜,之後透過下4-1式去做計算,量測厚度從50nm、100nm、150nm和200nm, 共四種厚度,量測結果如下圖4-9。

 $\rho = R_s \times T = [C.F.\times(V/I)] \times T$ 

(4-1 式)

其 $\rho$ 為薄膜電阻率( $\Omega - cm$ );  $R_s$ 為片電阻( $\Omega$ ); T為鍍膜厚度(cm); 而 C.F.則為校正因子(=4.532); V 為通過電壓探針之直流電壓; I 為通過電流探針之固定的直流電流。



圖 4-9 鋁和鎳薄膜電阻率量測結果圖

從上圖 4-9 結果可以得知, 銘薄膜的電阻值低於鎳薄膜, 當銘 和鎳在指狀電極時,單根電極的阻值, 在這部份由於本實驗指狀電 極指寬為 30 um, 遠小於原本四點探針的針寬和針距, 因此在這部 分採用兩點量測, 利用兩根 20 um 的探針進行兩點量測, 量測結果 如下圖 4-10。



圖 4-10 單根指狀電極鋁和鎳薄膜電阻率量測結果圖

而單根指狀電極的量測結果,從結果來看單根指狀電極銘薄膜 的電阻值低於鎳的,但因針尖在量測時容易戳破薄膜,因此在量測 時誤差值較大。

#### 4-2 電性量測

這一章共分為5個小節,藉由改變圖案、厚度和加入介電材料等, 用以實現磁性薄膜轉換器對感應電壓輸出之比較,在量測時,以每50 秒變化一次時變磁場去當刺激量測,並在鋁電極端接負,鎳電極端接 正去做感應電動勢量測。

一開始先以圓形指狀電極去做量測,藉由比較不同厚度,去做量

測。而後改變面積大小去做比較,最後在電極間距填入介電質,再去 做電性量測。

#### 4-2-1 圓形指狀電極 不同厚度比較

依前 3-4 節之述,去製作電極,一開始先以圓形指狀電極,圓 的直徑為 2 cm,電極寬為 100 um,電極間的間距為 30 um,示意圖 如下圖 4-11。



圖 4-11 圓形指狀電極示意圖

兩端指狀電極分別鍍上鎳和銘,並以不同厚度去做比較,分別為50 nm、100 nm、150 nm、200 nm 四種厚度做比較,放入大電流電磁鐵量測系統裡進行量測,X 軸為磁場,前50 秒上升磁場至0.8

T,中間 50 秒持平磁場,後 50 秒降磁場至 0 T,量測時間共 150
 秒,Y軸輸出電壓,量測結果如下圖 4-12。



圖 4-12 圓形指狀電極不同厚度電壓輸出比較圖

將上圖整理成下表 4-4,從表 4-4 可以看出,輸出電壓在厚度 50 nm 時,輸出電壓在磁場上升時輸出值約 -2.0 x  $10^{-5}$  V,而在磁 場下降時輸出值約 5.0 x  $10^{-5}$  V,而 200 nm 時輸出電壓在磁場上 升時輸出值約為 -3.25 x  $10^{-5}$  V,磁場下降時約有 1.25 x  $10^{-5}$  V 的值輸出,所以從此表可以看出 200 nm 在磁場變化時,輸出的值在 和磁場持平時的比較,比其他厚度相比下來輸出的值差距最大。 因為一開始在電極間距中並無填入介電質,所以只會有因為鎮 和鋁所產生的微小感應電壓差。而因為冷次定律,所以一開始升磁 場時,會產生抵抗磁場方向的輸出,值為負的,中間持平磁場時整 體輸出並無太大的變化,而後降磁場時,輸出則為正值。

厚度	磁場上升電壓(V)	磁場持平電壓(V)	磁場下降電壓(V)
50 nm	$-2.24 \text{ x} 10^{-5}$	-4.45 x 10 <sup>-6</sup>	$5.00 \times 10^{-6}$
100 nm	-2.75 x 10 <sup>-5</sup>	-1.15 x 10 <sup>-5</sup>	7.00 x 10 <sup>-6</sup>
150 nm	-3.00 x 10 <sup>-5</sup>	$-1.17 \times 10^{-5}$	7.30 x 10 <sup>-6</sup>
200 nm	$-3.25 \times 10^{-5}$	-1.05 x 10 <sup>-5</sup>	1.25 x 10 <sup>-5</sup>

表 4-4 圓形指狀電極電壓輸出表

#### 4-2-2 圓形指狀電極和方形指狀電極比較

本章第二小節比較的是不同的圖形,本次實驗除了本章第一節 所提到的圓形指狀電極,還做了第二種方形的指狀電極,方形指狀 電極的長寬2cm,電極寬和電極間距跟圓形的一樣為100um和30 um,結構示意圖如下圖4-13,用以判斷面積是否得改變是否會影響 電壓輸出的改變。

71



圖 4-13 方形指狀電極示意圖

由於本章第一節我們可以發現,200 nm 後的指狀電極輸出電壓 最大,所以本小節我們選用了 200 nm 方形和圓形的做比較,之後在 做 150 um 的方形指狀電極,同樣下去做比較,比較方形的指狀電極 是否跟圓形指狀電極一樣,會因為厚度得不同而有所改變,量測結 果如下圖 4-14。



圖 4-14 圓形指狀電極和方形指狀電極比較圖

從上圖可以看出,方形指狀電極的輸出大於圓形指狀電極,之後將上圖的圖詳細資料整理成下表 4-5。

形狀	厚度	磁場上升電壓(V)	磁場持平電壓(V)	磁場下降電壓(V)
圓形	150 nm	$-3.00 \times 10^{-5}$	$-1.12 \times 10^{-5}$	$7.30 \times 10^{-6}$
圓形	200 nm	-3.25 x 10 <sup>-5</sup>	-1.12 x 10 <sup>-5</sup>	$1.25 \times 10^{-5}$
方形	150 nm	$-5.00 \times 10^{-5}$	-0.25 x 10 <sup>-5</sup>	$4.50 \times 10^{-5}$
方形	200 nm	$-5.50 \times 10^{-5}$	-1.14 x 10 <sup>-5</sup>	$3.90 \times 10^{-5}$

表 4-5 方形和圆形指狀電極比較表

從整理完後的上表可以知道,不管是150 nm 還是200 nm,方 形指狀電極的輸出在上升和下降磁場時都大於圓形指狀電極,而方 形指狀電極厚度150 nm 在磁場下降時的輸出電壓大於厚度200 nm 的方形指狀電極,在此我們判斷由於磁滯現象,所以在200nm厚的 時候,因為薄膜的厚度過厚導致能量無法順利翻轉,因此在經過磁 場上升、持平和下降後,能量的累積造成200nm厚度的方形指狀電 極在磁場下降時輸出低於150nm厚度的,不然在一開始磁場上升 時,200nm厚度的方形指狀電極是大於150nm厚度的。而因為方 形指狀電極整體的反應面積大於圓形的指狀電極,所以在此的輸出 也高於圓形指狀電極。

#### 4-2-3 有無介電質對輸出之比較

介電值通常只可被高度電極化的物質,而極化性可用來衡量為 關的電極化性質,從極化性質可以理論的計算出介電質的電極化率 和電容率。當在兩平行板中加入具有高電容率的介電質,則儲存於 兩金屬平行板的正負電荷也會增加。在此節將指狀電極的兩指視為 兩平行板,並在中間填入高介電常數的TiO2做為介電質,期望藉由 TiO2去儲存由鋁和鎳所產生的正負電荷。

本節討論的是在電極間隙中,填入介電質去做比較,從前兩小 節可以看出,方形指狀電極的電壓輸出大於圓形指狀電極,所以本 小節用方形指狀電極,並在其中填入和電極相同後鍍的 TiO2 當作介 電質,去做比較在不同厚度時,填入介電質後的結果,量測出來結 果如下圖 4-15。



理成下表 4-6。

表 4-6 方形指狀電極填入 TiO2 後不同厚度比較表

厚度	穩定後輸出電壓(V)
50 nm	$6.25 \text{ x } 10^{-1}$
100 nm	$5.25 \times 10^{-1}$
150 nm	$3.50 \times 10^{-1}$
200 nm	$2.25 \times 10^{-1}$

從上表可以看出,在厚度越薄的時候,輸出的值越高,原本在

量測時都是鋁電極端接負, 鎳電極端接正,所以我們試著反接,改 由鋁電極端接正, 鎳電極端接負,這裡以 150 nm 厚的量測結果為示 意,如下圖 4-16。



從上圖可以看出, 在反接正負端後, 輸出的值從正值變成負 值, 而且值從圖上也可以看出輸出的值是差不多的, 只是正負相 反。

因為磁場的變化,而鋁和鎳電極兩端產生的不同的感應電壓所 製造的壓差,藉由介電質的儲存,使得能量能被儲存,因此能有穩 定的輸出。 4-2-4 突變磁場變化之輸出改變(靈敏度保證)

本實驗為測試電極之靈敏度。原本是由OT上升到O.8T共花費 30s,之後持平磁場 30s,再從O.8T下降到OT,但在某次的量測 過程中,由於磁鐵的冷水系統突然跳電,導致大電流電磁鐵量測系 統的溫度異常,使得儀器跳掉,讓磁場瞬間下降到OT,量測的結果 如下圖 4-17,紅色曲線為磁場異常時量測結果,黑色曲線為排除異 常後的量測結果。



圖 4-17 磁場異常量測圖

從上圖 4-17 可以看出,原本磁場穩定下降時,輸出的值應該穩 定的在一定範圍輸出,但在磁場異常時,瞬間大範圍的磁場改變讓 輸出的值有一定程度的上升,這也代表了磁場變化的大小會影響值 的輸出大小,而本研究的薄膜在此結果也可以得知,此薄膜具有一 定的靈敏性。

#### 4-2-5 有介電質之方形指狀電極之電容值

本章節主要探討方形指狀電極在電極間距間填入介電質,做為 儲存電荷,使得整體有穩定的輸出,利用 LCR Meter 進行量測,因 為之後如果將電極做在軟性基板上,即可貼覆在馬達上,一般 4P 馬 達頻率約在 60 Hz,因此本章節比較在 60 Hz 時,不同厚度的指狀電 極量測出來的電容值,量測結果如下圖 4-18 和圖 4-19。



圖 4-19 方形指狀電極填入 TiO2後並聯電容值比較圖

從圖 4-18 和圖 4-19 來看,不管是串聯或是並聯,指狀電極越厚, 電容值也就越高,這一點跟文獻也是一致的,因此在整體厚度 越厚的情況下,方形指狀電極能儲存的能量就越多。



## 第五章 結論及未來工作

本實驗依據法拉第原理,藉由在玻璃基板上以黃光製程做出兩 端不相接的指狀電極,再藉由改變蒸度的厚度、圖形和在間距中填 入介電質後去做比較,得到了因為時變磁場的能量而轉換成電壓輸 出的結果。輸出值最大發生為在膜厚為 50 nm、填入介電質(TiO<sub>2</sub>)的 方形指狀電極,單片輸出的值約為 6.25 x 10<sup>-1</sup> V,可以藉由並、串 連來提升整體電壓電流之輸出,現具備獨立電壓源之串、並特性。

目前是將電極做在玻璃基板上,所以應用範圍較小,未來將嘗 試將電極做在軟性基板上,藉以將磁轉電薄膜貼附在具備大量時變 磁場的環境中,如:馬達或發電機上,由於馬達或發電機的磁場一直 在變化且變化值高,藉以達到將廢能回收再利用的情況,目前雖然 能回收的能量較少,但對於整體環境的永續還是能有一定的貢獻。

而後,將電極改為磁導率大與小兩種不同的金屬氧化物,因兩 種對磁反應差距大的金屬膜,期望可達到更高的輸出,或是更改電 極的指寬和間距,依據文獻來說指狀電極的間距會影響其電容值, 可透過設計指狀電極,來達到更高的電容率,以能儲存更多的能 量。

最後,在未來會加入高低頻去進行比較,對頻率的不同響應, 還有在相同面積的情況下,改變電極的寬和間距,當電極條數改變 時,整體的反應面積提高,因此電壓一定會增加。



# 參考文獻

[1]Tai.L,Chow,Electromagnetic theory,Sudbury MA:Jones and Bartlett,Chapter 5,p.171 ff,2006

[2]A.R.Moore, An Optimized Grid Design a Sun-Concentrator Solar Cell, RCA Review, vol.44, pp. 140-152, 1979

[3]K.Nishioka,T.Takamoto,T.Agui,M.Kaneiwa,Y.Uraoka,T.Fuyuki,Evalu ation of InGaP/InGaAs/Ge triple-junction solar cell and optimization of solar cell's structure focusing on series resistance for high-efficiency concentrator photovoltaic systems,vol.90,pp.1308-1321,2006

[4]何寧,崔傳金,龔瑞昆,趙雨秋,陳宏碩,用於細胞檢測的微叉

指電極阻抗生物傳感器研究進展,食品安全質量檢測學報,第9卷

第6期(2018)

[5]Zou Z,Kai J,Rust M J,Han J,Ahn C H,Sensors and Actuators A,136(1):518 ~ 526,2007

[6]GerwenP V,Laureyn W,Laureys W,Huyberechts G,Beeck M O D,Baert K,Suls J,Sansen W,Jacobs P,Her-mans L,Mertens R,Sensor and Actuators B,49(1):73 ~ 80,1998

[7]Jin B,Qian W,Zhang Z,Shi H,Journal of Electroanalytical Chemistry,411(1):29 ~ 36,1996

[8]Min J,Beaummer A J,Electroanalysis,16(9):724 ~ 729,2004

[9]Clarke, R. Magnetic properties of materials, surrey.ac.uk

[10]Relative Permeability, Hyperphysics

[11]陳彥呈,錫/鎳奈米顆粒複合系統之超導逆磁鄰近效應(2012)

[12]王紳,探討鎳鐵/鎳鐵氧化物於奈米顆粒薄膜和雙層膜結構對其

交換偏壓之影響(2013)

[13]劉順華,劉軍民,,董星龍,,"電磁波屏蔽及吸波材料",化學工業

出版,2007

[14]洪子鈞, IGZO與ITO MIS 元件光響應特性研究(2016)

[15]陳怡誠,高介電薄膜介紹

[16]R. Ko<sup>°</sup>tz,M. Carlen,Principles and applications of electrochemical capacitors,Electrochimica Acta,45(2000) 2483–2498

[17]Yong Zhang,Hui Feng,Xingbing Wu,Lizhen Wang,Aiqin Zhang,Tongchi Xia,Huichao Dong,Xiaofeng Li,Linsen Zhang,Progress of electrochemical capacitor electrode materials:A review,International Jurnal of Hydrogen Energy,34(2000) 4889-4899

[18]M.Carlen and R.Kotz,Principles and applications of electrochemical capacitors,Electrochimica Acta,vol.45,p.2483,2000

[19]徐少軒,以渦電流法驗證渦旋對正巴克紙製作之研究,2010

[20]柯以侃,吴明珠,儀器分析新文京開發出版有限公司,2002

[21] JCPDS, International Centre for Diffraction Data "Selected powder diffraction data for metals and alloys", The Centre, USA, 108(1978)
[22] Bird, John, Electrical and Electronic Principles and Technology, Routledge, 2010: 63–76, 2013-03-17

[23] Vakilian M,Majlis BY,Study of interdigitated electrode sensor for lab-on-chip application,IEEE International Conference on Semiconductor Electronics,2014:201-204