

東海大學電機工程學系
碩士論文

以多層介質微帶線探討摻雜鐵磁性奈米粉
體之奈米碳管紙之微波吸收特性

Microwave absorption of bucky paper doped
with ferromagnetic nano powders
studied by multilayer microstrip line methods

研究生:曹哲瑋

指導教授:劉日新 博士

中華民國 101 年 6 月

誌謝

兩年前入學時，劉日新老師曾對我說不要妄自菲薄，在重考兩年皆不順的我聽起來倍感窩心及鼓勵，研究所這兩年也因能將所學可以發揮在實際應用上，而感覺比之前任一個讀書歷程還充實。

這兩年裡，從劉老師以及苗新元老師、還有學長彬為、嘟嘟、昭元身上學到很多儀器的操作，而實驗室裡許多資源是從前很難接觸的，因此能讓我進行令我好奇的種種實驗與創意發揮，進而有會去自主研讀與接觸不同領域的知識。雖然之中實驗室搬遷次數很多，著實是消磨了些意志，不過從之後儀器的維修保養也相對增進對遺棄的熟稔及得到不少心得。對於同學、學弟、大學專題生也出過些主意及不同領域的討論，從中也加深及重整了過去學習的知識及原理，這些經歷相信都會變成我的潛在資本。

接著感謝我們實驗室一起奮鬥的戰友，智傑老大與扛霸子瑀繁都給我非常非常多的幫助，還有常陪我做實驗的文吉，以及志偉、韋辰、仁輝、孟嘉、偉仁、煒皓、正仁、政宏和樓上實驗室學長志諺、屹濱、孟橋、串門子的肥仔龍、凱群、維哲的支持與陪伴，還有謝謝口試委員們的指導，最後當然是感謝家人兩年來的鼓勵及讓我能無後顧之憂的讀完研究所，謝謝。

摘要

近年來，奈米材料已廣泛使用在微波元件和通信系統，其中奈米粉體和奈米碳管，也正在探究其於微波領域應用的地位。

奈米碳管(CNTs)由於其優異的力學、光學、電學和磁學的特性，已經引起了科學家的重視，但是它卻很少被實際應用，主要是因為其管身體積小且碳管與碳管間因鍵結不同具有不同性質結構的緣故。

在這項研究中，為了克服上述限制，我們以奈米碳管的懸浮液，過濾成一片均向性排列的塊狀材料，稱作 random buckypaper(RBP)，以使奈米碳管能作為宏觀的材料來使用。此外，我們還分別製備了銀和鈷的奈米粉體，在過濾奈米碳管紙的製程中，以不同的重量的百分比作摻雜改質。

最後以多層結構的微帶線量測摻雜奈米粉體的RBP在0.04GHz到20GHz的微波吸收特性。從S21的頻譜下觀察到平均有超過-4.2 dB的微波吸收，而摻雜Co粉體的BP，在10.31 GHz存在著-11.31 dB的微波吸收。奈米粉體在不同頻段有著不同特性的微波吸收，適合利用在濾波元件、通訊、傳輸信息存取、以及在積體電路設計上，可使用RBP來替代部分元件，以製作體積更小更輕便的產品，冀望BP能成為在半導體及綠能產業的新一代發展材料。

關鍵字: 巴克紙、奈米碳管、銀奈米粉體、鈷奈米粉體、多介質層微帶線。

Abstract

In recent years, nano materials have been frequently using in microwave components and communication systems. These novel materials, for instance nano powders or carbon nano tubes, are also under exploration for these applications.

Carbon nanotubes (CNTs) have caused a great influence on research interests because of its excellent mechanical, optical, electrical and magnetic characteristics. However, to the present, it's rarely being applied to life owing to its hard-handled tiny-size and the differential nature among individual tubes.

In this study, in order to overcome the limitations as above, we filtrate the suspension of CNTs and make it as a sheet-like bulk material, so called random buckypaper (RBP) as a bulk isotropic material; that is composed from a plenty of CNTs, and allows the applications of CNTs in macro-scale field. Besides, we prepared nano powders of silver and cobalt previously and then get a bucky-paper doped by nano powders in different size and weight percentage during the process.

Finally, a multilayer micro-strip line structure was created to measure the microwave absorption of nano powders doped RBP from 0.04GHz to 20GHz. The S21 spectrum delineated greater microwave absorption of -4.2dB averagely, with doped cobalt nano particle to RBP even more absorption of -10.31dB at 11.31GHz.

These novel compounds of CNTs and nano powders are favorable for wireless system, microwave transmission and integrated circuit design. The use of BP can make smaller and lighter products, and move forward to a new generation of materials in the semiconductor and green energy industry.

Keyword: Buckypaper(BP) 、 Carbon Nanotubes(CNTs) 、 Cobalt nanopowders 、 Silver nanopowders 、 Multilayer microstrip line

總目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
總目錄.....	III
圖目錄.....	VI
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機與目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 奈米碳管簡介.....	4
2.2 奈米碳管之電、磁學特性.....	6
2.3 巴克紙簡介.....	7
2.4 奈米粉體簡介.....	8
2.5 微帶線簡介.....	8
第三章 實驗架構與量測儀器介紹.....	15
3.1 實驗架構.....	15
3.2 實驗樣品製備.....	17
3.2.1 巴克紙製作.....	17

3.2.2 奈米粉體製作.....	18
3.2.3 微帶線模型製作.....	20
(a) 巴克紙覆蓋微帶線.....	20
(b) 巴克紙作為介電層使用在多介質層微帶線.....	23
3.2.4 微波特性量測系統簡介.....	24
3.3 實驗儀器介紹.....	26
3.3.1 X光繞射儀.....	26
3.3.2 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM).....	27
3.3.3 原子力顯微鏡.....	28
3.3.4 低溫四點探針(Four Point Probe)系統.....	30
3.3.5 磁阻量測系統.....	33
3.3.6 網路分析儀 (network analyzer).....	33
第四章 實驗結果與討論.....	36
4.1 X 光繞射分析.....	36
4.2 Z 型微帶線穿透 S21 微波量測.....	39
4.3 多介質層微帶線穿透 S21 微波量測.....	42
4.3.1 摻雜銀粉體之巴克紙之微波量測.....	46
4.3.2 摻雜不同粒徑鈷粉體之巴克紙之微波量測.....	58
4.3.3 巴克紙之磁場調節吸收波段之應用.....	59

第五章 結論及未來發展.....	61
5.1 結論.....	61
5.2 未來發展.....	62
參考文獻.....	63



圖 目 錄

圖 1.1 頻帶的分段與名稱.....	1
圖 1.2 電磁波在水平方向傳播時，被水及氧分子吸收的頻譜.....	2
圖 2.1 單壁奈米碳管.....	4
圖 2.2 單壁奈米碳管石墨片狀的晶格方向.....	5
圖 2.3 奈米碳管捲曲角度不同分類.....	6
圖 2.4 微帶傳輸線示意圖.....	8
圖 2.5 微帶線電場分佈.....	9
圖 2.6 HFSS 模擬微帶線 6GHz 之電場分佈.....	9
圖 2.7 模擬 6GHz 剖面電場分佈.....	10
圖 2.8 w/h 對 Z_{oc} 及 q 對之 Z_{oc} 變化曲線.....	11
圖 2.9 Gestinger的等效微帶結構轉變示意圖.....	12
圖 2.10 等效微帶結構.....	13
圖 3.1 實驗架構流程.....	16
圖 3.2 奈米碳管懸浮液.....	17
圖 3.3 真空過濾系統.....	18
圖 3.4 巴克紙.....	18
圖 3.5 奈米粉體製造系統.....	20
圖 3.6 熱蒸鍍系統.....	21

圖 3.7 巴克紙覆蓋微帶線示意圖.....	22
圖 3.8 多介質層微帶線架構示意圖.....	23
圖 3.9 模擬及量測微帶線之S21參數.....	23
圖 3.10 同軸轉微帶轉換器示意圖.....	24
圖 3.11 微帶線量測系統-1.....	25
圖 3.12 微帶線量測系統-2.....	25
圖 3.13 微帶線量測系統示意圖.....	25
圖 3.14 X 光繞射儀.....	27
圖 3.15 JEOL- JSM-7000F 之 FE-SEM.....	27
圖 3.16 AFM量測系統.....	30
圖 3.17 等間距之四點探針示意圖.....	31
圖 3.18 低溫量測系統.....	32
圖 3.19 BRUKER ER083 電磁鐵.....	33
圖 3.20 S參數.....	34
圖 3.21 向量網路分析儀訊號流程圖.....	35
圖 4.1 銀粉體之X-ray繞射頻譜.....	36
圖 4.2 鈷粉體之X-ray繞射頻譜.....	37
圖 4.3 不同氫氣量條件下鈷粉體之 X-ray 繞射頻譜.....	37
圖 4.4 Z型微帶線與Z型微帶線夾具之S21參數.....	39

圖 4.5 摻雜Co 14.54nm粒徑粉體之巴克紙S21微波量測譜圖.....	40
圖 4.6 摻雜Co 33.04nm粒徑粉體之巴克紙S21微波量測譜圖.....	41
圖 4.7 剖面電場分佈.....	42
圖 4.8 2.5GHz 下剖面電場分佈.....	43
圖 4.9 2.5GHz 下俯視之電場分佈.....	43
圖 4.10 多介質層微帶線及巴克紙之量測及模擬之 S21 穿透譜圖...	45
圖 4.11 巴克紙、鐵氟龍、以及鈷金屬膜之量測對照之 S21 穿透譜圖..	45
圖 4.12 多介質層微帶線之摻雜10%至50%銀奈米粉體之巴克紙S21 穿透量測譜圖.....	47
圖 4.13 低溫四點量測測量摻雜銀奈米粉體之巴克紙之電阻率.....	47
圖 4.14 多介質層微帶線之摻雜 20%及 40% 之 33.04nm 鈷奈米粉體 之巴克紙 S21 穿透量測譜圖.....	49
圖 4.15 多介質層微帶線之摻雜 10%、30%、50% 之 14.54nm 鈷奈米 粉體之巴克紙 S21 穿透量測譜圖.....	49
圖 4.16 低溫四點量測測量摻雜20%、40% 之33.04nm鈷奈米粉體之 巴克紙之電阻率.....	50
圖 4.17 低溫四點量測測量摻雜10%、30%、50% 之14.54nm鈷奈米 粉體之巴克紙之電阻率.....	51

圖 4.18 AFM掃描未摻雜巴克紙，左圖為表面景深立體圖，右圖為表面粗糙度.....	51
圖 4.19 AFM掃描摻雜奈米顆粒之巴克紙，左圖為表面景深，右圖為表面景深立體圖，下圖為表面粗糙度.....	52
圖 4.20 同一倍率下左圖為摻雜33.04nm鈷奈米粉體之巴克紙，右圖為摻雜14.54nm鈷奈米粉體之巴克紙.....	53
圖 4.21 為SEM觀察摻雜33.04nm鈷奈米粉體之巴克紙，由左至右分別為1000、20000、50000倍率.....	53
圖 4.22 為SEM觀察摻雜14.54nm鈷奈米粉體之巴克紙，由左至右分別為1000、20000、50000倍率.....	54
圖 4.23 未外加磁場MFM量測之剖面磁場強度，上圖為巴克紙之剖面磁場強度，下圖為摻雜鈷金屬粉體之巴克紙剖面磁場強度.....	55
圖 4.24 微帶線之電磁波磁力線分佈.....	56
圖 4.25 磁阻量測之磁場方向示意圖.....	56
圖 4.26 模擬10.31GHz時，多介質微帶線中樣品表面之磁場強度.....	57
圖 4.27 多介質層微帶線量測比較.....	58
圖 4.28 四點量測量測摻雜之奈米碳管紙在外加電磁場下磁阻率.....	58
圖 4.29 放置不同磁場強度之磁鐵3000Gause、4500Gause量測S21穿透損耗.....	59

圖 4.30 放置不同位置之磁鐵3000Gause量測S21穿透損耗.....60

圖 4.31 放置磁鐵3000Gause量測摻雜30%、50%奈米鈷金屬之巴克紙
S21穿透損耗.....60

圖 5.1 阿哈諾夫一波姆效應下之隱形材料現象.....62



第一章 緒論

1.1 前言

1988 年德國物理學家海因里希·魯道夫·赫茲(Heinrich Rudolf Hertz)製作出首部電磁波發射及接收裝置，拉開了雷達通訊與微波工程的序章，在第二次世界大戰，世界各國軍事競爭下，更有了突飛猛進的發展與應用。

微波可依其波長或頻率分成很多頻帶，如圖 1.1 所示，其中 300(MHz)至 300(GHz)為微波頻帶，如圖 1.2 所示，可知在 20GHz 以下，電磁波在空氣中幾乎沒有甚麼衰減而常被用於長距離無線通訊。

頻帶名稱	頻率範圍	頻帶名稱	頻率範圍
VLF	3-30(Hz)	XC	5.85-8.2(GHz)
ELF	30-300(Hz)	X	8.2-12.4(GHz)
VF	300-3000(Hz)音頻	Ku	12.4-18.0(GHz)
LF	30-300(KHz)	K	18.0-26.5(GHz)
MF	300-3000(KHz)	Ka	26.5-40.0(GHz)
HF	3-30(MHz)	Q	33.0-50.0(GHz)
VHF	30-300(MHz)	U	40.0-60.0(GHz)
UHF	0.3-1.12(GHz)	M	50.7-75.0(GHz)
L	1.12-1.7(GHz)	E	60.0-90.0(GHz)
LS	1.7-2.6(GHz)	F	90.0-140.0(GHz)
S	2.6-3.95(GHz)	G	140.0-220.0(GHz)
C	3.95-5.85(GHz)	R	220.0-325.0(GHz)

圖 1.1 頻帶的分段與名稱[1]

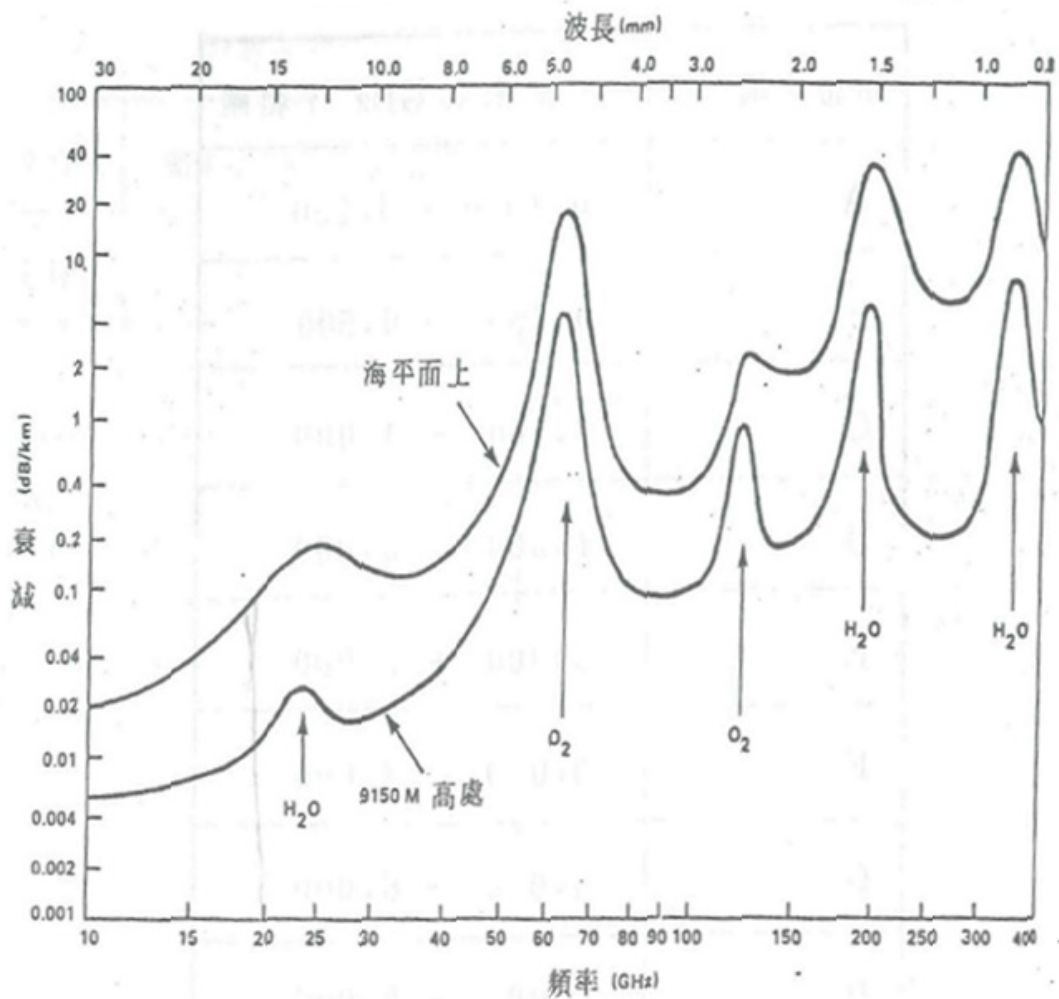


圖 1.2 電磁波在水平方向傳播時，被水及氧分子吸收的頻譜，分別由海平面和離海平面 9150m 處量測結果。1961 Horizon House-Microwave, inc. [2]

在微波元件中，導波結構可分為兩大類，一種是屬於以單一導體的中空導波管，另一種是兩個以上導體所製作成的傳輸線。傳輸線除了同軸傳輸線、平行雙導體傳輸線、還有帶狀傳輸線，而為了因應固態元件在積體電路的發展，帶狀線的設計就更加具多元性。微帶線的研究與使用也使印刷電路在積體電路製程更容易、更趨奈米化。

1.2 研究動機與目的

物理學家飯島澄男(S. Iijima)博士[3]在1991年發現了多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)之後，其優異的力學、光學、電學和磁特性的研究興趣已經引起了很大的重視。

奈米粉體具有異於一般塊材的特性，在各方面特性與塊材金屬完全迥異，且固態理論和連續能帶結構理論都不再適用。奈米化的同時，晶界上原子密度的劇烈增加及晶界上原子無序性，變成不連續的分離能階。奈米粉體就如同奈米碳管般非長程有序週期性的晶粒堆積，故實驗中我們將兩種奈米材料合併製作成懸浮液，並將濾液過濾成奈米碳管紙—巴克紙(buckypaper, BP)，最後將此塊材應用在自製的多介質層微帶線模型中，以觀察其對微波的吸收現象。

第二章 文獻回顧

2.1 奈米碳管簡介

日本筑波電氣公司NEC實驗室的物理學家飯島澄男(S.Iijima)博士於1991年的一次實驗中，以電子顯微鏡觀察電弧蒸發後在石墨陰極(graphite cathode)發現直徑4~30nm、長約1 μ m、由2~50個同心管構成的多壁奈米碳管(Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs)，是與鑽石、石墨、富勒烯一樣為碳的同素異形體，隨即被刊登在自然雜誌(Nature)上，引起各界的關注。

1992年由T. W. Ebbesen與P. M. Ajayan[4]在電弧放電製程中，通入惰性氣體氬氣，使得奈米碳管生成量大增，間接促使奈米碳管在各界的研究。

1993年Iijima團隊[4]與D. S. Bethune團隊[5]分別用鐵(Fe)和鈷(Co)摻在石墨電極中，研製了單壁奈米碳管(Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs)，並把奈米碳管的優異性更加突出。

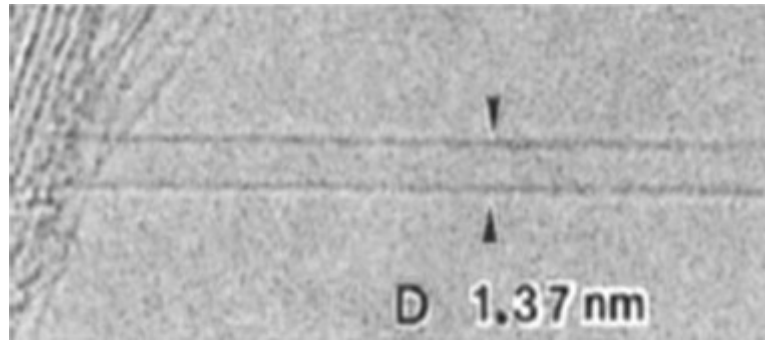


圖 2.1 單壁奈米碳管[6]

奈米碳管可以看成由片狀石墨烯(graphene)向內捲曲成一中空圓柱，而依軸捲曲程度的不同可以歸類不同型態的奈米碳管，不同構造也會影響其金屬性及半導體性。

1992年Hamada[7]、Mintmire[8]指出不同直徑與螺旋角的奈米碳管可以利用螺旋向量

$$Ch = n \times a_1 + m \times a_2 \text{ (chiral vector) [9]}$$

表示之，其中 a_1 、 a_2 是石墨烯的單位向量。

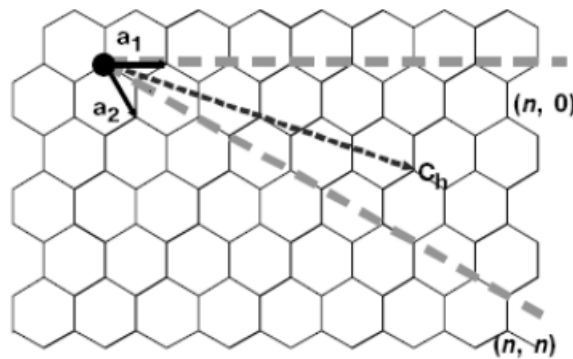


圖2.2 單壁奈米碳管石墨片狀的晶格方向[10]

依據奈米碳管中碳六邊形沿管軸的偏向(orientation)可以將其分成三大類：

(一) 螺旋角 θ 為 30° 時， $m=n$ ， (n, n) 則稱為扶椅型 (armchair) 奈米碳管，其結構性質較偏向金屬性。

(二) 螺旋角 θ 為 0° 時，若 $m=0$ ， $(n, 0)$ 則稱為鋸齒型 (zigzag) 奈米碳管。

(三) 其它 (n, m) 之各種組合，則稱為對掌型 (chiral) 奈米碳管。

因為不同構造的奈米碳管進行純化難度高，且會耗費相當大的時間及成本，本實驗中皆以 MWCNTs 來製作與量測。

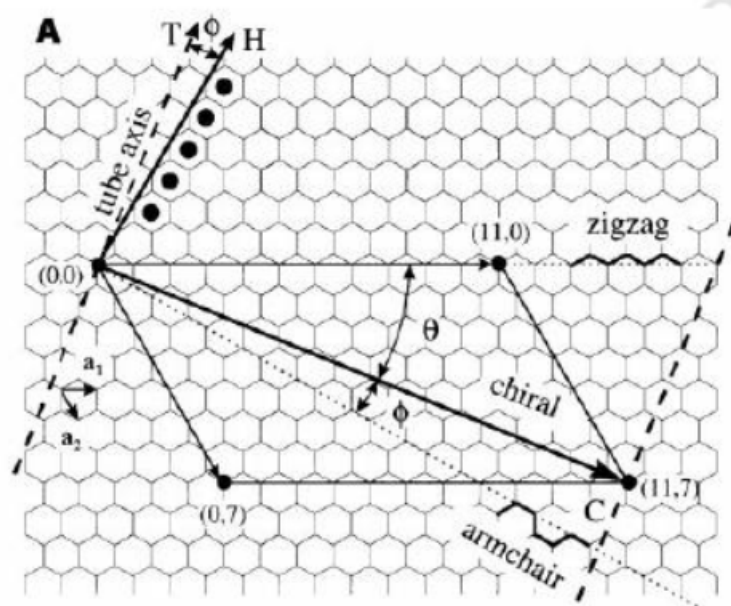


圖2.3 奈米碳管捲曲角度不同分類[11]

2.2 奈米碳管之電、磁學特性

由於石墨晶體具有各異向性(anisotropy)，相鄰原子的電子 π 鍵結軌道相互重疊形成巨大的 π 鍵，使得電子皆在石墨片層中遷移，因此高定向性石墨片的電阻率為 $0.44 \mu\Omega \cdot m$ ，層與層之間電子幾乎不能運動，電阻率較大。奈米碳管的電子具有彈道傳輸(ballistic transport)的傳導特性，當自由電子通過導體時，不會與雜質或聲子(phonon)發生碰撞產生散射，使得自由電子在運動時能量消耗減到最低，且電子在傳輸過程中存在著量子效應，即電導為量子化(quantization)，當導體的長度小於電子平均自由徑(mean free path)時，電子傳輸是彈道式(ballistic)的。

奈米碳管為負磁阻材料，當磁場垂直於碳管軸向，可形成穿過導電帶和價電帶的Landau帶，增加了費米能階附近的電子密度而形成負磁阻，若平行於磁場，費米能階附近的電子帶結構以磁通量(magnetic flux)為函數出現週期性變化。

2.3 巴克紙(Buckypaper)簡介

因奈米碳管有著石墨烯優良的本徵特性(intrinsic characteristics)，如耐熱、耐腐蝕、耐熱衝擊、傳熱和導電性好、高溫、機械性質高、有自潤滑性和生物相容(bio-compatible)等，卻因尺度在微觀下難以應用，1998年時Smalley與其研究團隊[12]將單壁奈米碳管加入界面活性劑，將其打散成為懸浮液並過濾在濾紙，乾燥後取得之墨黑色薄片之塊材稱之為奈米碳管紙—巴克紙(Buckypaper, BP)。此舉動將奈米碳管能更有效的應用在巨觀世界中，且不失其獨特的優異性，尤其高孔隙率、極輕薄的材料、高導電率、以及富可撓性，激發全世界各領域的想像力及興趣，相關研究及期刊也如雨後春筍般出現。

2.4 奈米粉體簡介

材質一旦奈米化會造成電子的量子侷限效應，並可以進一步延伸出不同物質特性，例如具奈米等級寬度的半導體和導體會呈現電導率量子化的現象，而非歐姆電阻定律適用的材料。厚度在奈米等級的絕緣層體也會因電子之強穿隧效應而失去絕緣體的性質。微粒尺寸變小時，表面積隨即增大，原子活性也增高，光吸收度或微波吸收度都有顯著的增加。

2.5 微帶線簡介[13]

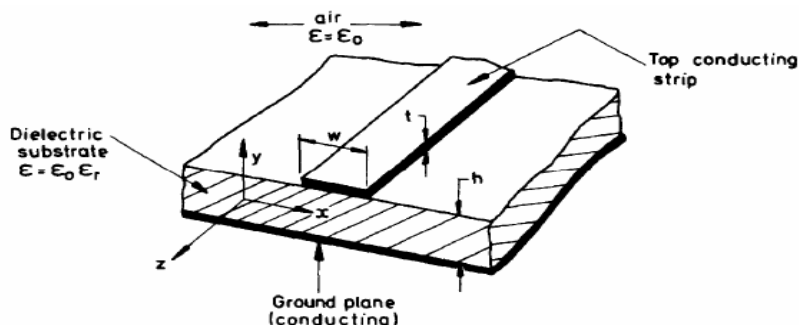


圖 2.4 微帶傳輸線示意圖[14]

微帶(microstrip)傳輸線，由一條導線分別介於介電係數不同的空氣與介電材料之間，因此即使輸入的信號為單一特定模態的電磁波，也會因附近其他介電質的影響而耦合出其它模態的電磁波，所以在微帶傳輸線內無法以TE或TM模態的橫電磁波傳輸，而是以類橫電磁波(quasi-TEM wave)來傳輸能量，其電場方向由傳輸線向下至ground以及空氣介電中。如圖2.5。

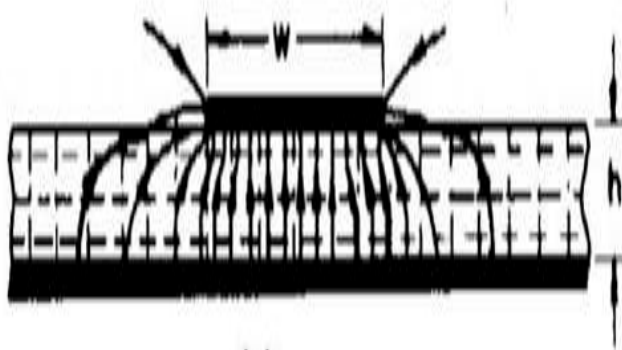


圖2.5 微帶線電場分佈

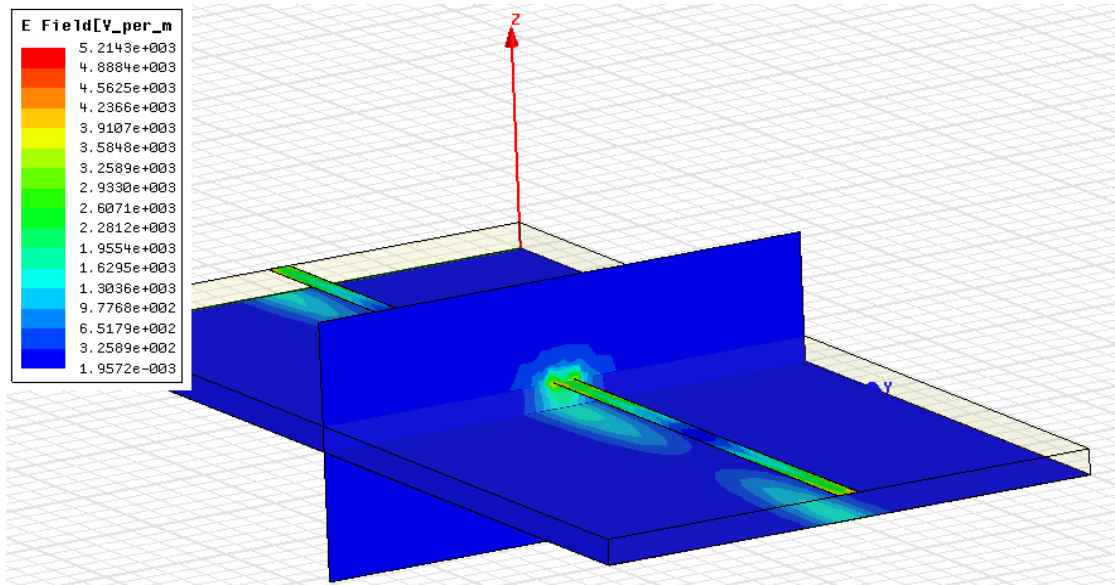


圖2.6 HFSS模擬微帶線6GHz之電場分佈

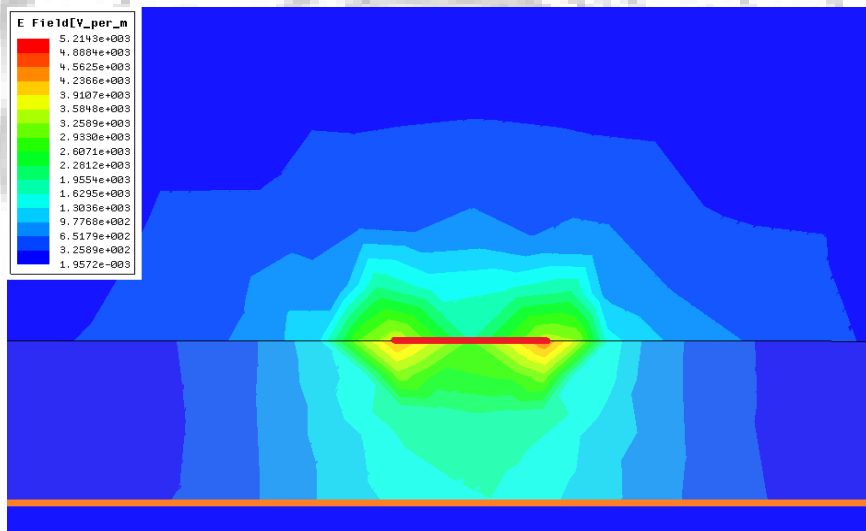


圖2.7 模擬6GHz剖面電場分佈，紅線為傳輸線，橘線為金屬接地層

在分析上，頻率低於10GHz可將quasi-TEM視為TEM來計算得近似值，但在較高階模式(higher order modes)在未考慮頻散效應下的近似公式稱為準靜態近似(quasi-static approximation)。

因為微帶線處於不均勻的介電質內，故必須用一等效介電常數 ϵ_{reff}

來代替 ϵ_r 。在極寬線時， ϵ_{reff} 約等於 ϵ_r ，因為電場幾乎被侷限在介電質內。在極窄線時，電場在空氣中與介質中各約一半，所以 ϵ_{reff} 約為 $1/2(1 + \epsilon_r)$ 。故在兩者線寬之間得有效介電係數為

$$1/2 (\epsilon_r + 1) < \epsilon_{\text{reff}} < \epsilon_r$$

$$\text{得 } \epsilon_{\text{reff}} = 1 + q(\epsilon_r - 1)$$

其中 q 為充塞因子(filling factor)[15]其值範圍為 $1/2$ 到 1 ，而 q 本身為微帶線之結構參數 w/h 之函數，亦及將微帶線作剖面來看，將其場型以保形易像法轉換後，將 q 代入圖 2.8，

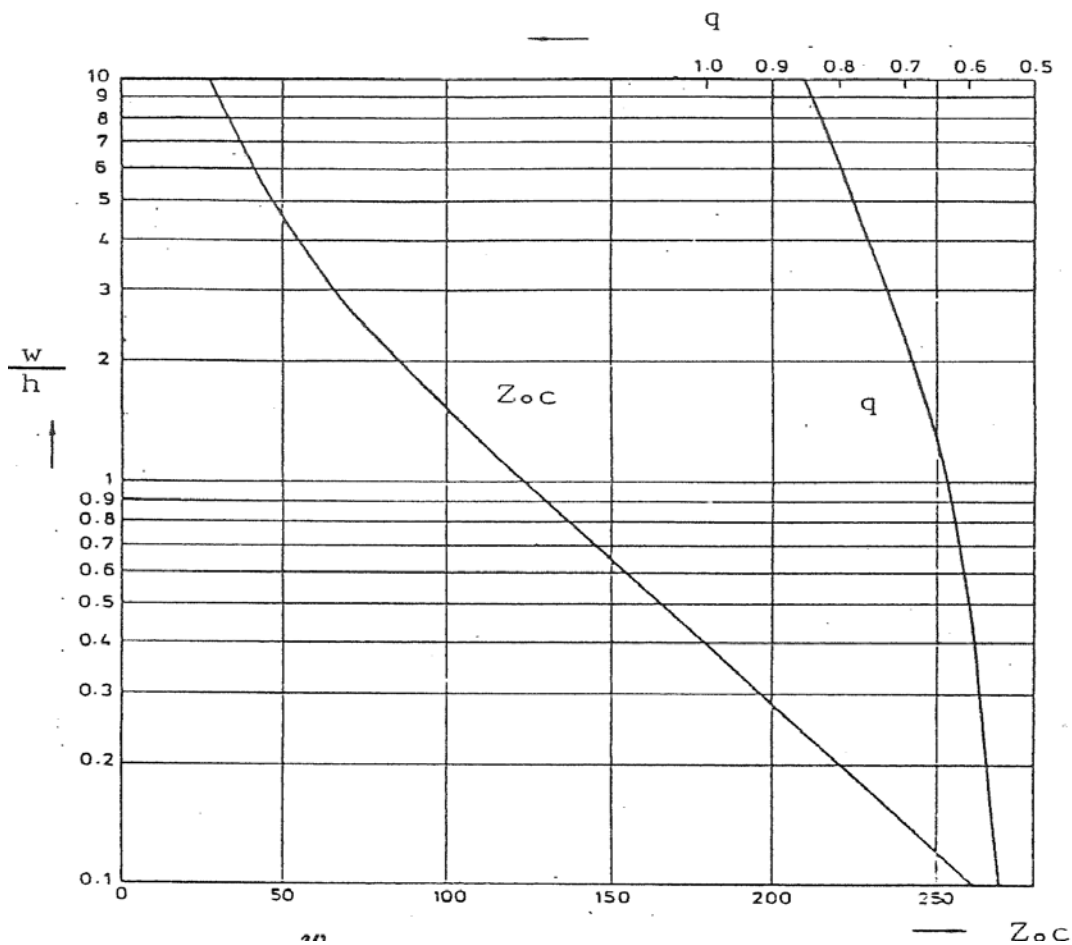


圖 2.8 w/h 對 Z_{0c} 及 q 對之 Z_{0c} 變化曲線[16]

設計以合成公式(Synthesis formulae)之步驟：

(一) 取定一個 ϵ_{reff} 另其等於 ϵ_r

(二) 求其對應的 Z_{0c}

$$Z_{0c} = Z_c \sqrt{\epsilon_{\text{reff}}} \doteq Z_c \sqrt{\epsilon_r}$$

(三) 將 Z_{0c} 在圖上橫軸得一點後往上畫線一直到與 Z_{0c} 曲線相交，由交點向左畫水平線已決定其 w/h 。

(四) 向右與 q 曲線相交決定新 q 值。

(五) 將 q 代入 $\epsilon_{\text{reff}} = 1 + q(\epsilon_r - 1)$ ，求得值 ϵ_{reff} ，並重複循環至適當數值即可。

另外計算方式是以非完全保行易像的史瓦茲. 克力斯多夫[17]轉換法來求其 w 線寬。

$$\frac{w}{h} = \left(\frac{\exp A}{8} - \frac{1}{4 \exp A} \right)^{-1}$$

$$A = \frac{Z_{0m} \sqrt{2(\epsilon_r + 1)}}{119.9} + \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_r + 1}{\epsilon_r - 1} \right) \left(\ln \left(\frac{\pi}{2} \right) + \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right) \ln \left(\frac{4}{\pi} \right) \right)$$

當頻率增高至 2GHz 時，介電常數對頻率的相依性將不可忽略。即必須將微帶傳輸線的頻散效應考慮進去。Gestinger[18]在 1972 年間提出針對氧化鋁基板的微帶模型(microstrip model)的頻散擬合，將為代線結構改變，以方便求在高頻下的介電常數，如圖 2.9，

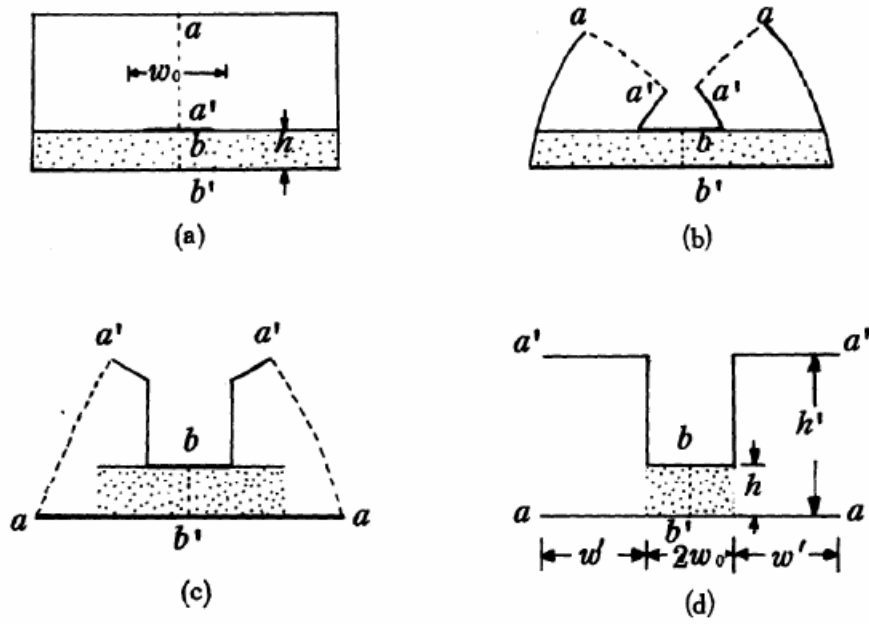


圖2.9 Gestinger的等效微帶結構轉變示意圖

由於圖2-2.2(d)中 bb' 亦為一磁壁，我們可以只考慮右半邊，使得真正需考慮的模型為如圖2.10，

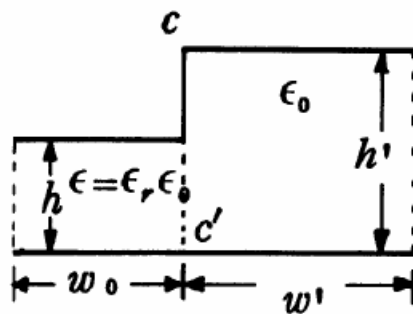


圖2.10 等效微帶結構

而可以計算得知

$$\epsilon_{\text{eff}}(f) = \epsilon_r - \frac{\epsilon_r - \epsilon_{\text{eff}}}{1 + G\left(\frac{f}{f_p}\right)^2}$$

其中

$$G = \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{[\varepsilon_{\text{reff}} - 1 + (h'/h)^2(\varepsilon_r - \varepsilon_{\text{reff}})](\varepsilon_{\text{reff}} - 1)(\varepsilon_r - \varepsilon_{\text{reff}})}{\varepsilon_{\text{reff}}(\varepsilon_r - 1)^2} \right)$$

$$f_p = \frac{Z_c}{2\mu_0 h}$$

最後1988年由Kobayashi[19]把Getsinger的公式加以修改後，提出更加準確的近似公式：

$$Z_{0m}(f) = Z_{0m} \left(\frac{\varepsilon_{re}(f) - 1}{\varepsilon_{re} - 1} \right) \sqrt{\frac{\varepsilon_{re}}{\varepsilon_{re}(f)}}$$

微帶線之總耗損包括三種形式：

- (一) 主要由金屬的肌膚效應所引起傳導損耗(conduction loss)，其因傳導所引起之衰減常數為

$$\alpha_c = \left(\frac{R}{2Z_c} \right) \left(\frac{N_p}{m} \right) = \left(\frac{10}{\ln 10} \right) \left(\frac{R}{Z_c} \right) \text{ (dB/m)}$$

- (二) 介電損耗(dielectric loss)由Welch,J.D.和H.J.Pratt 等人在1966年提出，

$$\alpha_d = \left(\frac{\pi}{\lambda_0} \right) (\varepsilon_r' / \sqrt{\varepsilon_e}) \left(\frac{\varepsilon_e - 1}{\varepsilon_r' - 1} \right) \tan \delta \text{ (neoer/m)}$$

$$= 27.3 (\varepsilon_r' / \sqrt{\varepsilon_e}) \left(\frac{\varepsilon_e - 1}{\varepsilon_r' - 1} \right) \left(\frac{\tan \delta}{\lambda_0} \right) \text{ (dB/m)}$$

其中損耗正切(Loss tangent)可表為

$$\tan\delta = \left(\frac{\sigma}{\omega\epsilon_r\epsilon_0}\right) + \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_r}\right)$$

(三) 輻射損耗(radiation loss)雖然在低頻時輻射耗損很小，但其在高頻時的影響甚大。設輻射耗損以一電導 G_r 表示，則其與特性阻抗有下列關係式

$$G_r Z_c = \frac{4\pi h w_{\text{eff}}}{3\lambda_0^2 \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}}$$

或 $Q_r = \frac{3\epsilon_{\text{eff}} Z_0 \lambda_0^2}{32zh^2}$ ，其中 $z : 120$ ， h : 基板厚度。



第三章 實驗架構與量測儀器介紹

3.1 實驗架構

為了量測巴克紙的微波特性，實驗中以自製微帶線模具，將巴克紙覆蓋、夾在其中，並在製作巴克紙過程中分別以不同比例摻入以熱蒸鍍法製作的銀奈米粉體，以及具磁性的鈷奈米粉體，此外也探討摻入巴克紙之奈米粉體的粒徑對於微波特性的影響趨勢。製備過程中將鈷粉在製作過程中以通入的氫氣氣體量來控制粒徑大小，製作出兩批不同大小的粉體，取部份粉體經由X射線繞射分析儀(X-Ray Diffraction, XRD)做結構鑑定和粒徑大小分析。摻雜改質過的巴克紙，再以場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)及原子力顯微鏡(AFM)觀察奈米粉體分佈及摻雜情況。

先以Microwave office模擬軟體計算微帶線所需線寬，再以熱蒸鍍機進行鍍膜並以表面輪廓儀(α -step)[20]量測膜厚，並將鍍膜成品以黃光微影製程製作成所需微帶線夾具模型。

微帶線夾具模型有兩種形式，最初是以覆蓋形式將巴克紙覆蓋於Z型微帶線上，另一種型式則改善量測的微帶線模型結構，將巴克紙當作一介質層，應用在多介質層微帶線模型，用以量測微波吸收。

將微帶線模型以網路分析儀(network analyzer)量測傳輸損耗S21, 並

以Ansoft HFSS模擬結果進行數據比對討論。

最後以低溫四點量測，並加上在電磁鐵中以四點量測測量磁阻變化率，來做理論佐證。

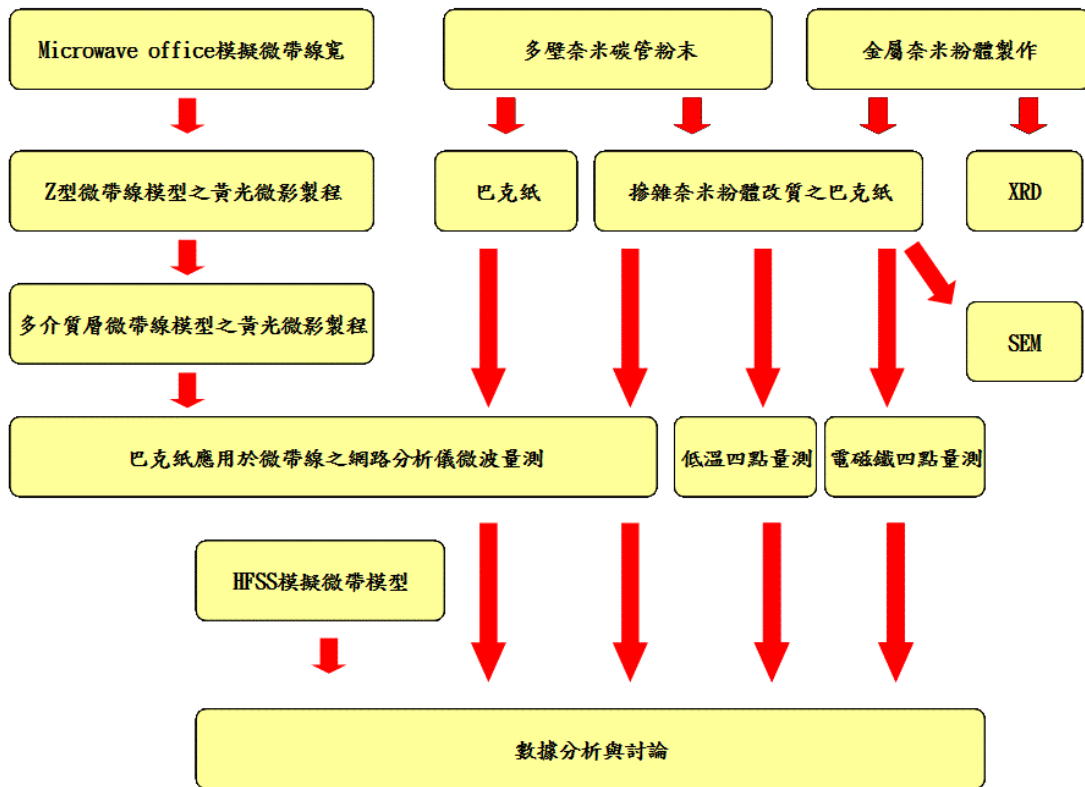


圖3.1 實驗架構流程

3.2 實驗樣品製備

3.2.1 巴克紙製作

取固定克數的多壁奈米碳管粉末(或摻入不同比例之重量百分比的奈米金屬粉末)，加入固定比例的界面活性劑以及去離子水，經過超音波破碎機以適當功率及時間，將粉末中糾結的碳管打散均勻，形成一杯以凡德瓦力分佈的奈米懸浮液，再以真空過濾法製作出一張非等向分佈的奈米碳管紙—巴克紙，之後以異丙醇去除介面活性劑，再以去離子水溶去異丙醇溶液，最後再將樣品放入烤箱，以 110°C 烘烤半小時，以去除水分等雜質。

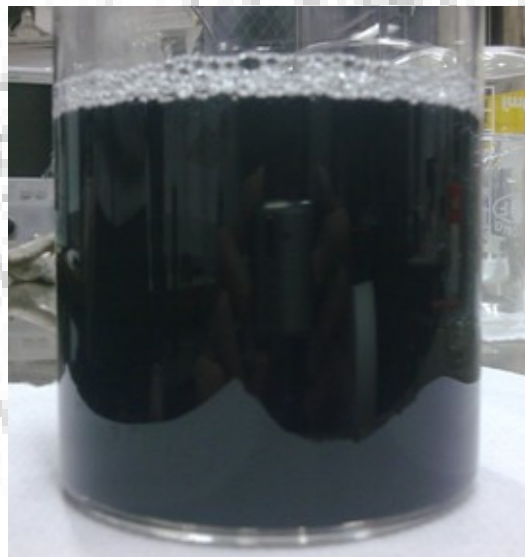


圖 3.2 奈米碳管懸浮液

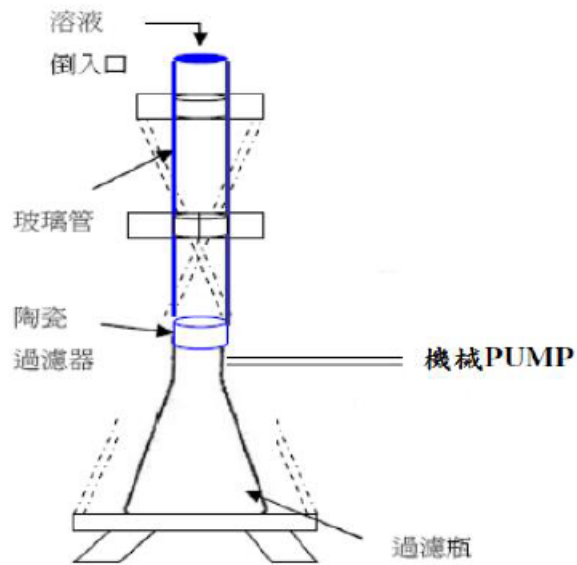


圖 3.3 真空過濾系統



圖 3.4 巴克紙

3.2.2 奈米粉體製作

本實驗以熱蒸鍍法製作奈米粉體，將粉體取適量置於鎢舟上，將粉體搜集之不鏽鋼薄板以丙酮酒精擦拭後，置入腔體周圍，並將鎢舟鎖緊，若沒鎖緊電流將集中消耗在接觸不良的節點上導致蒸鍍時鎢舟溫

度不足以蒸發金屬，若鎖過緊會使鎢舟有應力存在，在高溫時容易斷裂。腔體閉鎖後以機械幫浦抽真空至 1.0×10^{-3} torr，再以turbo pump抽至 5×10^{-5} torr，打開氣體管線及氣體流量計開關，將氣管內雜質及空氣抽走，之後再關閉管線，打開氬氣氣瓶2-3秒，以正壓的方式把殘餘的雜質及空氣由氣體管線安裝之洩壓閥排出以提升純度。

降低抽氣率並通入指定的氬氣氣壓量後，開始加以電流使鎢舟上金屬成融熔態，因散裝之靶材融熔後電阻會下降，所以要稍微降低電流，使金屬持續緩慢蒸發，當蒸發之金屬氣體經由惰性氣體氬氣碰撞後，使得成膜所需的動能不足，在搜集板會以粉體形式附著，增加氬氣量可以使蒸氣原子失去更多動能而能控制所需粉體的大小。不同金屬有不同熔點，故低熔點之蒸氣粉體所需的動能只要少許就可以成膜，也就是說需要更多的氬氣量來進行碰撞。蒸鍍完後將turbo pump關閉等其怠速40分以上，再關閉機械幫浦，取出搜集板並刮下奈米金屬粉體於蒐集盒。本實驗以350 mtorr製作銀金屬粉體，以180-220 mtorr製作粒徑較大的鈷金屬粉體，以250-270 mtorr製作粒徑較小的鈷金屬粉體。

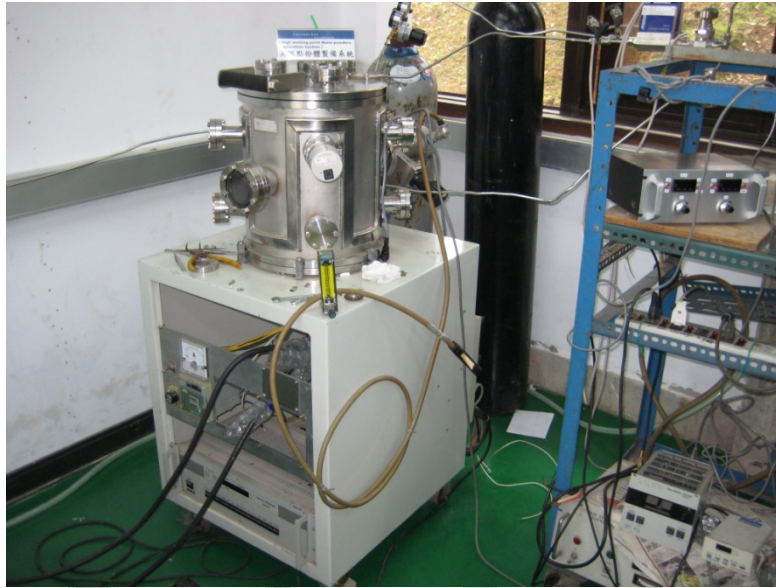


圖3.5 奈米粉體製造系統

3.2.3 微帶線模型製作

實驗中使用的微帶線有兩種模型，以下分開介紹：

(a) 巴克紙覆蓋微帶線：

以Microwave office計算在氧化鋁基板(剛玉)厚度0.5mm，晶相等效介電系數9.6，銀金屬傳輸線，以及匹配50歐姆等條件下所需的金屬線寬，經模擬線寬為0.43 mm。將所需線寬以Auto CAD軟體繪製成dwg檔，於國家奈米元件實驗室(NDL)申請光罩。

將氧化鋁基板(長、寬、厚分別是20 mm、10 mm、0.5 mm)分別以鋁蝕刻液、丙酮、酒精、去離子水循序經超音波震盪器清洗，再以氮氣將殘餘水分吹乾，置於熱蒸鍍腔體的加熱基板載台並開始真空抽氣。在氣壓為 8.5×10^{-6} torr時，將加熱基板通以電流至腔體熱輻射溫度儀為

120度5分鐘，其作用是將殘餘於基板上的水氣蒸發抽走，加熱期間腔體內的氣體膨脹以利於將殘餘氣體抽得更高真空，待氣壓抽至 6×10^{-6} torr時開啟加熱基板載台電流以及蒸鍍系統緩慢增加電流，觀察靶材外層膜融化，再將擋板移開開始蒸鍍在氧化鋁基板上，氧化鋁基板經加熱基板載台加熱後，可以避免動能大的熱蒸氣瞬間在溫度很低的基本上附著而導致成膜不完整造成後來有脫膜現象，在緩慢蒸鍍半小時後，待腔體溫度降至室溫再破真空取出樣品。



圖3.6 熱蒸鍍系統

將鍍上一層銀的氧化鋁基板置於黃光室之旋轉塗佈機(spin coater)，滴滿正光阻劑後，以兩段速度做均勻塗佈，第一段以600 rpm轉5秒讓

光阻塗勻，第二段以1800 rpm轉15秒將光阻塗平四周，經量測光阻可厚達約3 μm ，再將塗勻光阻之氧化鋁基板放置於85度加熱板，軟烤1分鐘，將樣品以紫外光源曝光及顯影後，以去離子水沖掉殘餘的顯影劑並使用氮氣吹乾，之後以溫度120度將樣品硬烤，並以棉花棒沾丙酮小心修飾圖形，最後將樣品浸至鋁蝕刻液作濕蝕刻，再將蝕刻完的圖形用丙酮去除光阻。

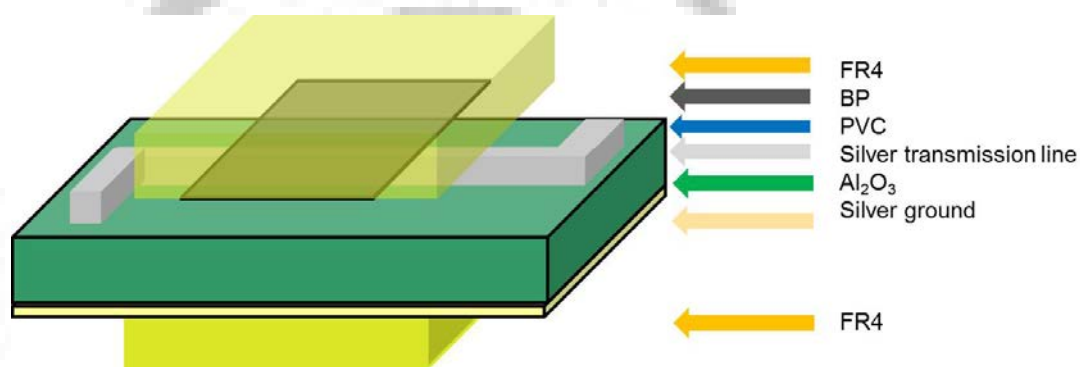


圖3.7 巴克紙覆蓋微帶線示意圖

如圖3.8所示，將氧化鋁基板下方鍍上約1 μm 的銀膜作ground，在其上做一條厚3 μm 寬 0.43 μm 的Z型傳輸線，其上鋪一層厚約0.01mm的保鮮膜避免具導電性的巴克紙與傳輸線短路，最後再以兩FR4板(介電係數4.4，厚度0.8mm)緊壓夾住。實驗中以Z型微帶線設計以利於將模型置入電磁場中測量3個方向之微波特性。

(b) 巴克紙作為介電層使用在多介質層微帶線:

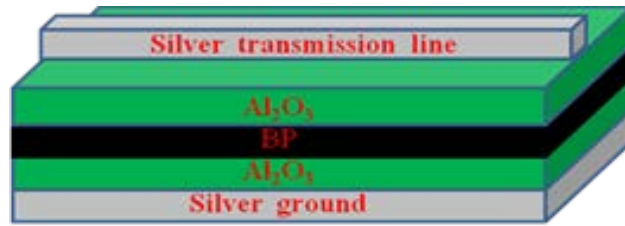


圖3.8多介質層微帶線架構示意圖

如圖3.9所示，因巴克紙或摻雜奈米金屬的巴克紙之介電係數不明確，在模擬線寬時，以Microwave office模擬將巴克紙(BP)厚度約0.1mm併入氧化鋁基板的厚度為1.1mm計算概略線寬，再以HFSS模擬多介質層微帶線模型，傳輸線3um厚，以石墨代替巴克紙材質設定與本實驗室量測之介電係數(11.6及13)及導電率(5263.1579 siemens/m)進行模擬50歐姆匹配，將模擬出的若干線寬製成光罩，經黃光微影製作出的線以網路分析儀量測比對，如圖3.10所示，在量測時有些許不匹配共振是因為兩基板相疊，其中表面可能有極微小磨損造成晶相具有介面或夾入空氣，量測出最適合線寬為1.148mm。

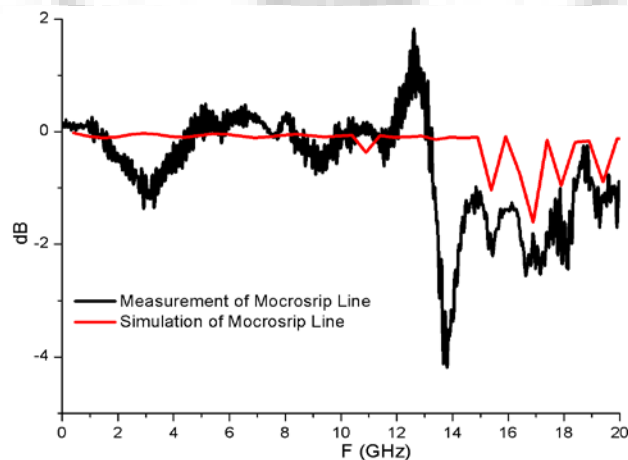


圖3.9 模擬及量測微帶線之S21參數

3.2.4 微波特性量測系統簡介[21]

將所製作之模型置於網路分析儀之微帶線量測夾具，其係由同軸電纜轉成微帶線轉換器(transition)為Wiltron 3860K廣用量測固定器(UTF;universal test fixture)，如圖3.11，其針頭接觸微帶線上方的傳輸線，再由一片黃銅金屬片在其下夾住並作為ground導出，兩側為可活動平移之平台軌道，如圖3.12所示。

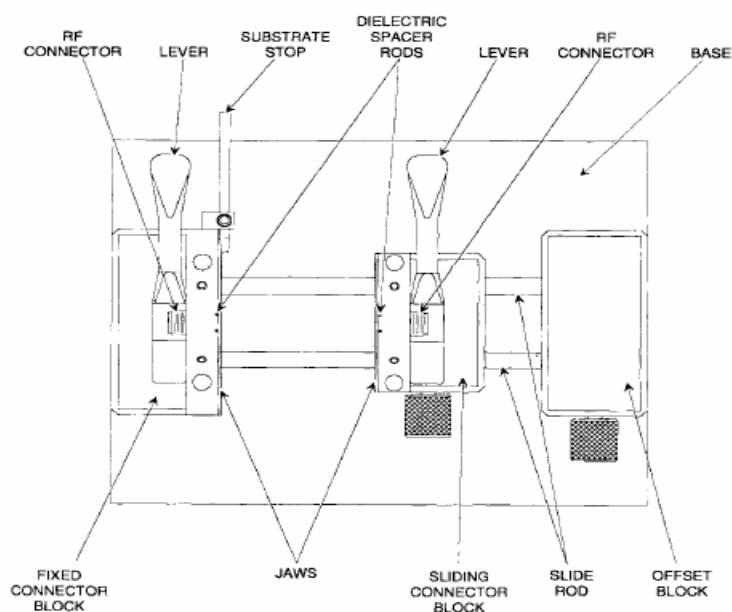


圖3.10 同軸轉微帶轉換器示意圖

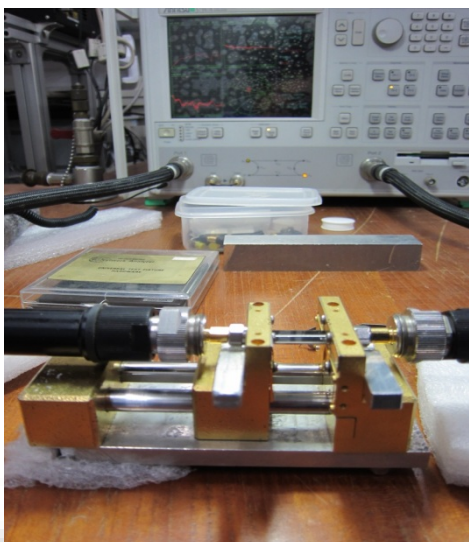


圖3.11 微帶線量測系統-1

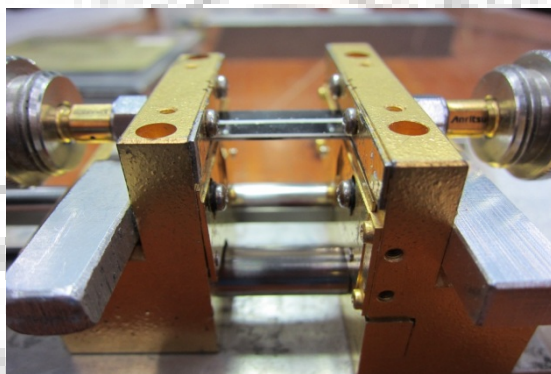


圖3.12 微帶線量測系統-2

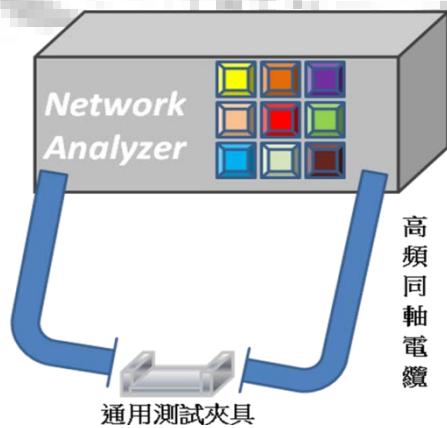


圖3.13 微帶線量測系統示意圖

3.3 實驗儀器介紹

3.3.1 X光繞射儀

PHILIPS X'PERT Pro MPD 之 X 光繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD)，X 光波長是 1.54058 Å 圖 3.15。X 光源是利用通過高電流經過高電壓的加速電子束，撞擊銅靶而以 X 光的形式釋放，再經過一系列的單晶體透鏡將光聚焦在極小的面積上，用以分析材料上結晶晶型及構造。

其原理是，當 X 光源照射在一平行晶面上時，其入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會呈現加乘效應即布拉格定律 (Bragg's law) $2d \sin\theta = n\lambda$ [22]，其中 d 為晶格面間之距離， λ 為入射 X 光之波長， 2θ 為散射角(scattering angle)。

將金屬奈米粉體加入少許酒精，並壓平在玻璃上，置於圓形載台，輸入由資料庫查詢所要量測的角度，若未查詢而以儀器掃角度，將會耗費多時，且背景值會相當差，量測奈米粉體時，其峰值會遠遠偏離高斯函數峰形，而呈現一種繞射尖峰處窄，兩翼部份很寬的峰形，掃完後讀取X光繞射譜圖並扣除掉玻璃載台的繞射峰值，最後以 Scherrer's formula[23]方程式來分析譜圖：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

D 為晶粒大小， λ 為 X 光波長， β 為繞射峰半高寬， θ 為繞射角， K

是常數約為 0.94 來計算其粒徑大小，並檢驗材料中所含之金屬或化合物。



圖 3.14 X 光繞射儀

3.3.2 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

本實驗樣本所使用之 FE-SEM 為本校化材系所提供之 JEOL JSM-7000F 機型，如圖 3.16 所示。



圖 3.15 JEOL- JSM-7000F 之 FE-SEM

其原理是利用高壓電子槍在高電壓(0.5 ~ 30kV)驅動高能量電子束 (electron beam)，再經電磁透鏡匯集成直徑約 5nm ~ 10nm 的電子束。並以末端透鏡之掃描線圈偏折電子束作二維掃描動作，而在此高能量電子束轟擊樣本的交互作用下，入射電子束與樣本表面原子將會出現彈性與非彈性碰撞之效果產生了各種之散射訊號，以電子偵測器接收散射電子訊號並放大成像在陰極射管(CRT)上。而為使訊號更清晰細緻，量測前會在樣品表面鍍上一層幾奈米厚之金薄膜。

3.3.3 原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM ， SII SPA300HV

probe station : SPI 3800N)

原子力顯微鏡利用微小探針在樣品表面做左右前後掃描（或樣品做掃描），其探針有分為若干種，AFM 探針是以針尖以的凡德瓦力及電子庫倫排斥力，對樣品做 2 維掃描，並利用此掃描器的垂直微調能力及迴饋電路，讓探針與樣品間的交互作用在掃描過程中維持固定，此外，在針尖上投射經稜鏡偏折的雷射光，雷射光受到針尖的反射並計算反射強度差分的訊號函數成像，即可知道樣品表面景深，並可以根據樣品上因摩擦力不同所造成的相位差，得知樣品不同材質的分布情形。

DFM 探針是以具有高頻係數材質所組成，其會在樣品進行敲擊式掃描，根據樣品軟硬度所造成敲打頻率的相位亦可以得知不同材質的分布情形。

MFM 探針是將以鐵磁性金屬鈷磁化後製成的針頭，依據樣品估計之磁化強度差別，設定針尖與樣品的距離，磁性針頭會受到樣品磁力產生排斥及吸引，因此可以得知樣品表面磁區的分布情形。

在進行量測前要調整雷射光反射的係數，而雷射光反射易受樣品表面影響，故在反射率極大的樣品或是如巴克紙反射率極低的黑色材料，必須在目標附近製作一遮罩方便校正，校正完只需微調移動載台控制軸即可進行量測。

當量測粉體粒徑大小，則須將粉體鋪平在基板，且必須只有單一層分佈，因此實驗中將粉體溶入具濃稠特性的光阻劑中並以超音波震盪器攪拌均勻，滴在乾淨之 wafer 上，並以旋轉塗佈機塗佈，之後長時間 130 度高溫硬烤以將粉體黏在 wafer 上，最後將樣品滴入丙酮，利用光阻劑受丙酮作用會快速揮發特性，使粉體能鋪成單層在 wafer 上進行 AFM 量測，若以酒精當溶劑則會因低濃稠性而導致旋轉塗佈時會受離心力而甩掉粉體溶液。

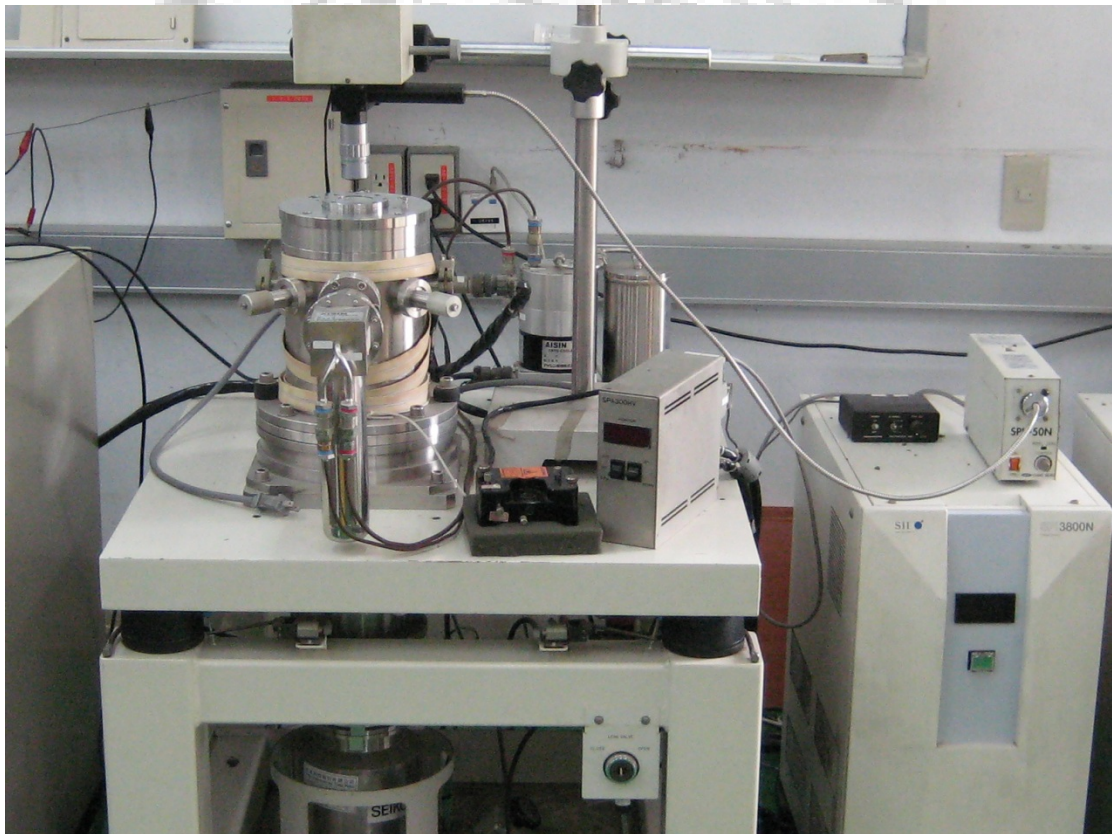


圖3.16 AFM量測系統

3.3.4 低溫四點探針(Four Point Probe)[24~27]系統

四點探針量測技術最早是在1954 年被Valdes 應用於半導體晶片

之電阻率的量測上，其克服了兩點探針系統要通電流並且也要量電壓，所造成的分析困難。

四點探針量測，由兩探針加電流再用另兩探針來量測電壓。這類的四點探針量測技術有時也稱為kelvin techniques。在四點探針量測中，量測電壓的探針實際上還是有微量電流通過所以還是存在由為探針/半導體接面的接觸電阻、探針電阻、與探針下方的spreading resistance寄生電阻所產生的壓降。但由於通過電壓探針的電流通常比試片中的實際電流來得小很多，因此這寄生壓降一般是可以忽略不計的。四點探針通常是以等間距排列在一直線上(collinear)的形式，如圖3.18所示。

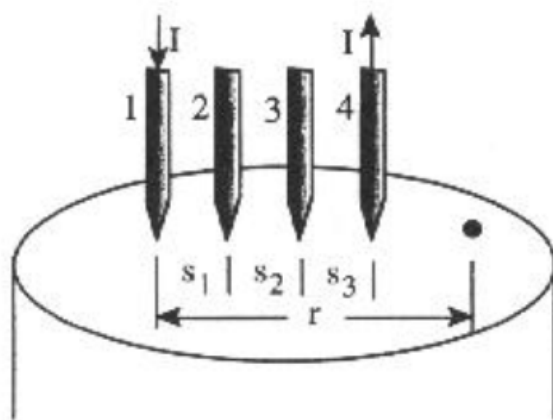


圖3.17 等間距之四點探針示意圖[26]

對於一般的四點探針而言，探針間距是相等的，所以假設試片在側向或縱向並非semi-infinite，使得計算必須乘上一修正因子F以修正來

自試片形狀的限制。

修正係數 $F=F_1F_2F_3$ ；其中 F_1 為試片的厚度修正參數， F_2 為試片側向修正參數， F_3 為探針相對於試片邊界的距離修正參數。

$$F_{11} = \frac{t/s}{2 \ln\{[\sinh(t/s)]/[\sinh(t/2s)]\}}$$

$$F_2 = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln\{[(D/s)^2 + 3]/[(D/s)^2 - 3]\}}$$

$$F_{11} = 1 / \left(1 + \left(\frac{1}{1+(2d/s)} \right) - \left(\frac{1}{2+(2d/s)} \right) - \left(\frac{1}{4+(2d/s)} \right) + \left(\frac{1}{5+(2d/s)} \right) \right)$$

$$F_{32} = 1 / \left(1 + \left(\frac{2}{(1+(2d/s)^2)^{t/2}} \right) - \left(\frac{1}{(1+(d/s)^2)^{t/2}} \right) \right)$$

當試片是一薄膜而且厚度遠小於探針間距時 $t \leq s/2$ 時，修正係數 F_1

可以簡化成

$$F_1 = \frac{t/2}{2\lambda n 2}$$

將計算後的總修正係數 F 代入式子

$$\rho = 2\pi s F \left(\frac{V}{I} \right)$$

故得式子

$$\rho = \frac{\pi t}{\lambda n 2} \frac{V}{I} = 4.532 t \frac{V}{I}$$

我們只要知道探針間距、施以固定電流，就可從電壓讀數經過計算得到試片的電阻率(ohm-m)。

實驗中將四點量測系統及樣品置入一真空腔體，以機械幫浦抽至真空後，開啟液態氦低溫壓縮機將溫度由室溫降低至50K，並量測計算其在不同溫度的電阻率。



圖3.18 低溫量測系統

3.3.5 磁阻量測系統

本實驗室是以BRUKER ER083(200/60)電磁鐵中間架上四點量測系統，並量測在不同磁場下的電阻率，再計算磁變率(MR ratio)，MR的定義為該磁性物質在外加磁場下的磁電阻變化率：

$$\text{MR}\% = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100\%$$

R(H)為外加磁場後的磁電阻值，R(0)為無外加場時的電阻值。



圖3.19 BRUKER ER083 電磁鐵

3.3.6 網路分析儀 (network analyzer)

Anritsu 37347A vector Network Analyzer網路分析儀，其測試掃描頻率可從40MHz 到20GHz，其解析力可達1600 個點。並使用3.5mm接頭的同軸線，將能量分別自埠1與埠2導出以測量高頻下的S 參數。

S參數為以功率的觀點來定義其波的行為以穿透波功率或反射波功率來定義，所以網路分析儀需要有兩信號，一是參考訊號(reference signal)，另一為測試訊號(test signal)。欲知S11(反射)或S21(穿透)參數時，高頻功率(RF power)由埠1 輸入時，此高頻功率會先經過一個功率分配器(power splitter)將訊號功率均分為二，提供了S11 與S21的參考訊號與測試訊號。測試訊號再經過待測元件(DUT; device under test)，此訊號會因不同之待測元件而有不同之反射功率與穿透功率。因此，在待測元件外分別利用耦合器(coupler)將反射及穿透的高頻訊號耦合取出，由埠1 取出的為S11 測試訊號，由埠2 取出的為S21 測試訊號。如此可得S11 與S21 參數。若高頻功率由埠2 輸入時，同理可得S22 與S12參數，因此可以根據參數了解影響能量損耗的衰減常數或是關於頻散現象的相速度等等。

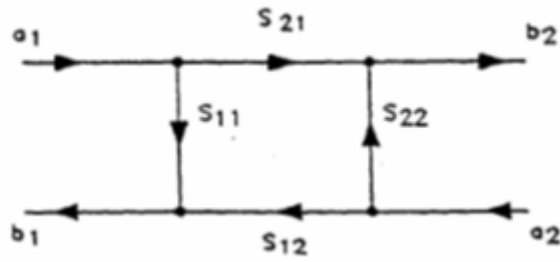


圖3.20 S參數[21]

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1} \Big|_{a_2=0} = \Gamma_1 = \text{reflection coefficient at port 1 with } a_2=0$$

$$S_{21} = \frac{b_2}{a_1} \Big|_{a_2=0} = T_{21} = \text{transmission coefficient from port 1 to port 2 with } a_2=0$$

$$S_{12} = \frac{b_1}{a_2} \Big|_{a_1=0} = \Gamma_2 = \text{reflection coefficient at port 2 with } a_1=0$$

$$S_{22} = \frac{b_2}{a_2} \Big|_{a_1=0} = T_{12} = \text{transmission coefficient from port 2 to port 1 with } a_1=0$$

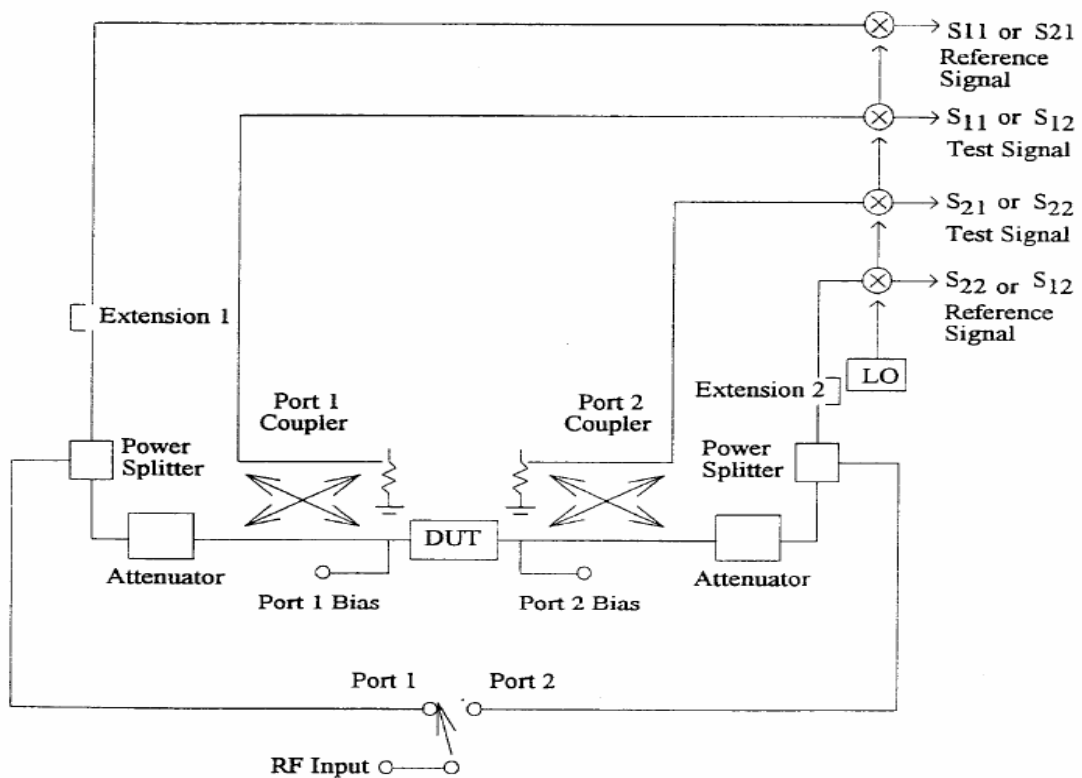


圖3.21 向量網路分析儀訊號流程圖[21]

第四章 實驗結果與討論

4.1 X 光繞射分析

以X光繞射儀，檢驗製作出非磁性金屬之銀粉體，以及在不同氬氣量180-220mtorr、以及250-270 mtorr下，所製作出磁性金屬鈷粉體的粒徑與材料性質。

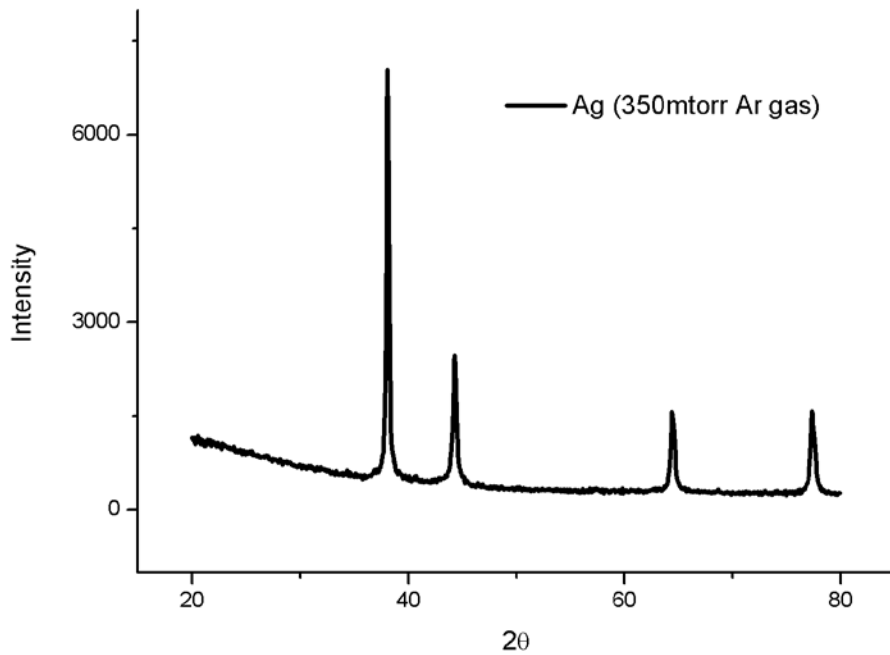


圖4.1 銀粉體之X-ray繞射頻譜

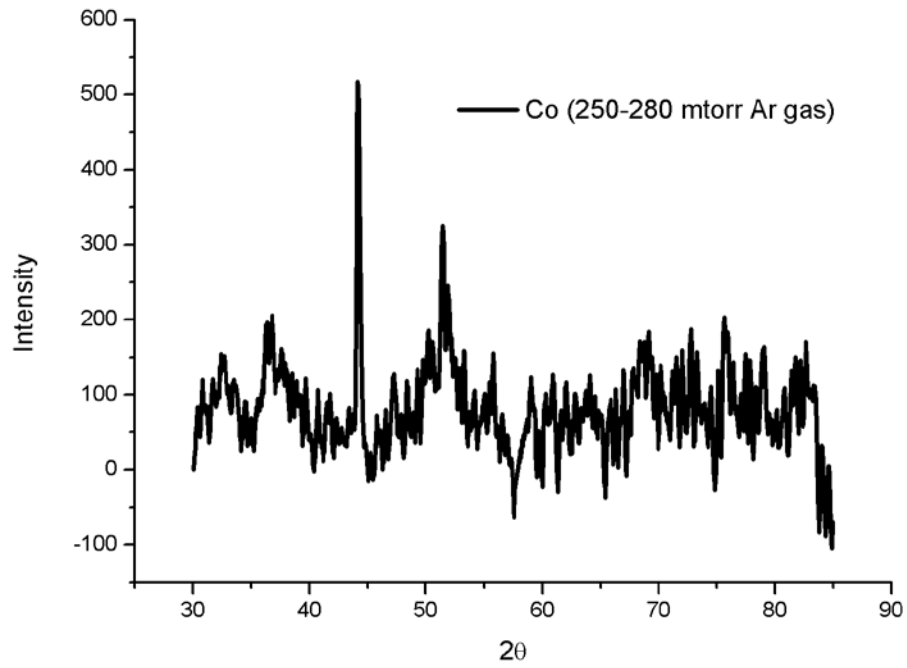


圖4.2 鈷粉體之X-ray繞射頻譜

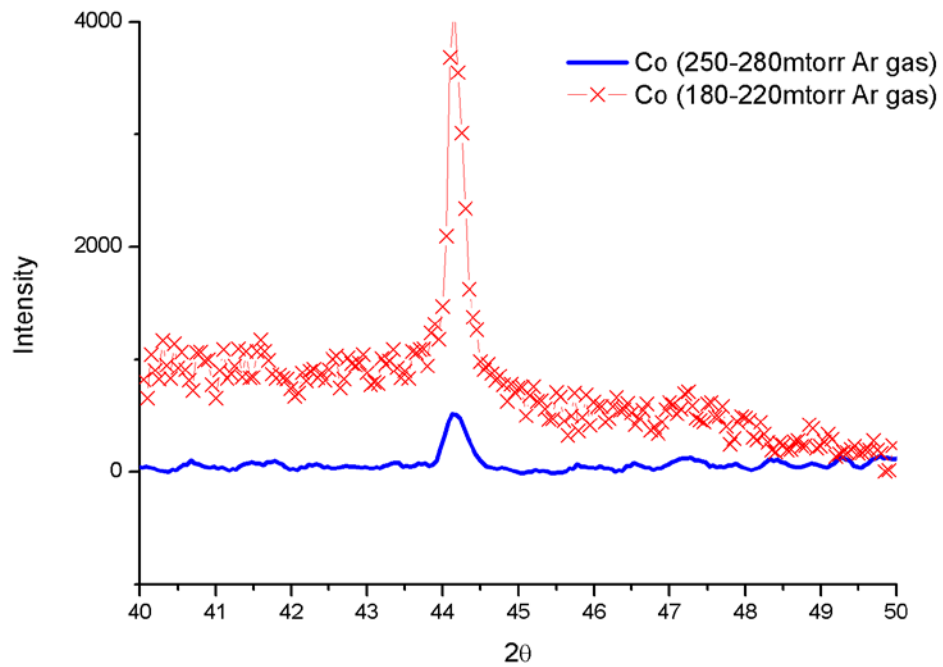


圖4.3 不同氬氣量條件下鈷粉體之X-ray繞射頻譜

由圖 4.1 銀及鈷粉體繞射圖形和 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫進行比對，銀在 38.121° 及 44.402° 時產生繞射，鈷在 44.229° 及 51.532° 時產生繞射，皆相當吻合，奈米尺寸之金屬粉體氧化力會遽增，但最外層之該金屬氧化物會保護內層金屬不易氧化，而使大部分粉體之元素不易變質。

粉體粒徑越小，其繞射峰之半高寬越寬，繞射解析度亦會變差，接著利用 Scherrer's formula 來推算出製作出的粉體平均粒徑大小，經計算結果銀粉體在工作氣壓 350 mtorr 氬氣量所製作出來的粉體粒徑平均為 20.1 nm。鈷粉體在工作氣壓 180-220 mtorr 氬氣量所製作出來的粉體粒徑平均為 33.04 nm，在工作氣壓 250-280 mtorr 氬氣量所製作出來的粉體粒徑為 14.54 nm。

4.2 Z 型微帶線 S21 穿透訊號微波量測

夾具結構參考圖3.8。首先，先量測未放置待測樣品之 Z 型微帶線架構(Z型微帶線上覆蓋一層保鮮膜，再由兩片FR4板夾在其中)的微波 S21 穿透訊號。電磁場模擬如圖4.4。可知夾具模型對於微波傳輸之背景損耗影響不大，可適用於量測樣品。

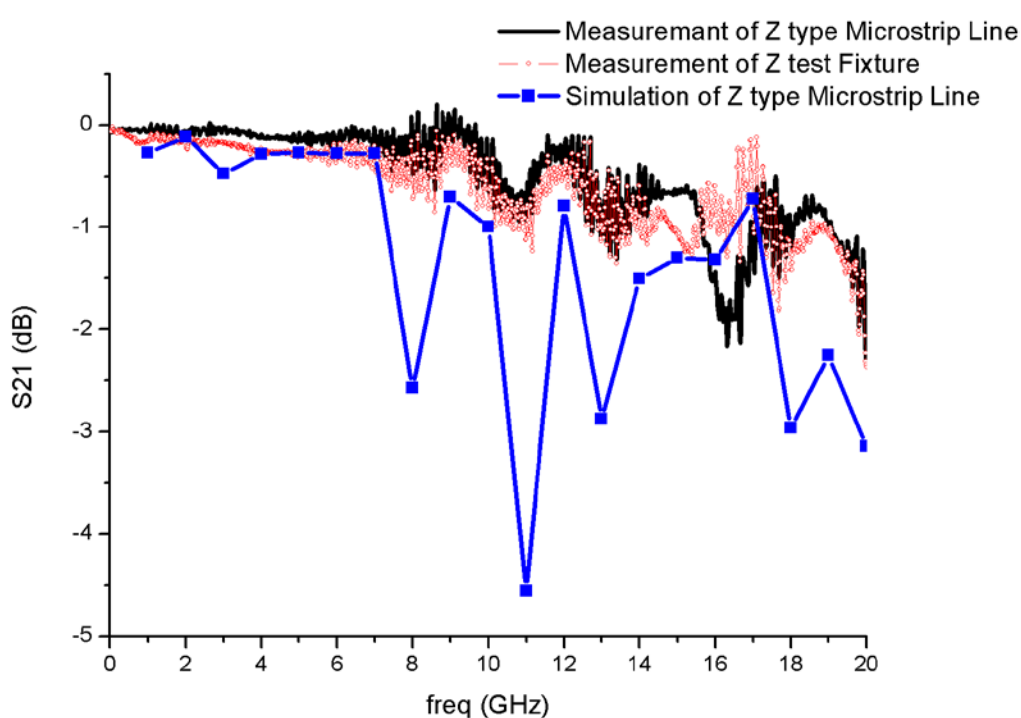


圖4.4 Z型微帶線夾具模型，以及其HFSS模擬之S21參數

如圖4.5所示，將摻雜Co 14.54nm奈米粉體之巴克紙覆蓋在微帶線上，其摻雜比例越高，對於電磁波經此傳輸線之微波吸收越高。

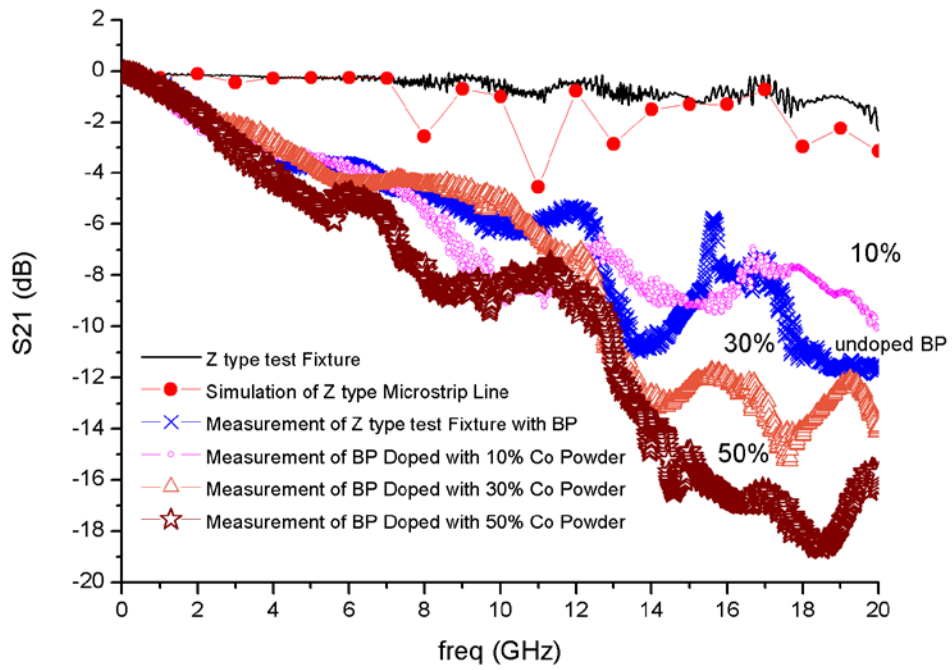


圖4.5 摻雜Co 14.54nm粒徑粉體之巴克紙S21微波量測譜圖

如圖4.6所示，將摻雜Co 33.04nm奈米粉體之巴克紙覆蓋在微帶線上，其摻雜比例越高，對於電磁波經此傳輸線之微波吸收越低。

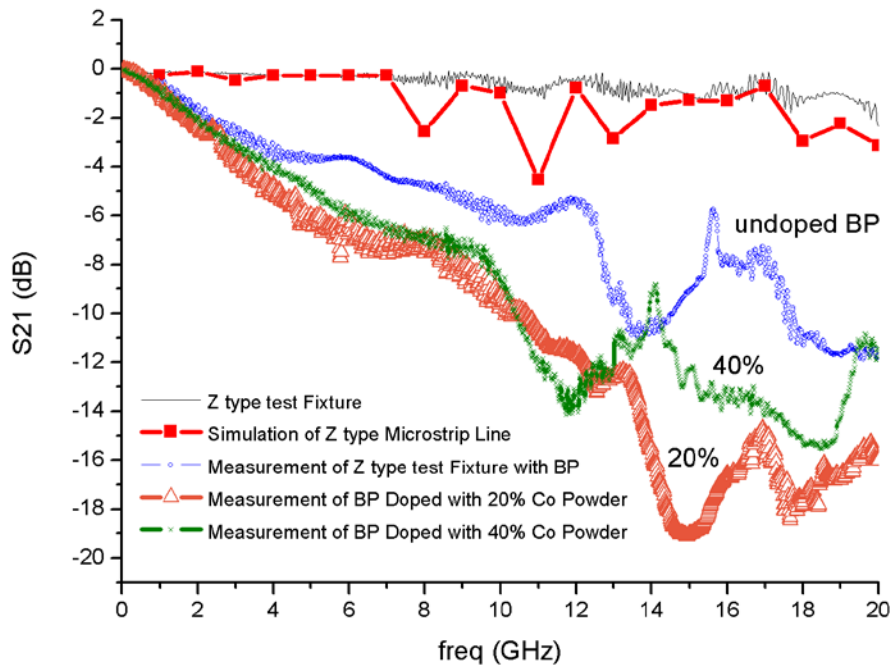


圖4.6 摻雜Co 33.04nm粒徑粉體之巴克紙S21微波量測譜圖

於此微帶線夾具量測過程中，發現有幾點不確定因素影響量測結果，首先是量測夾具使用具彈性之材質FR4板，會使樣品表面仍會有部分非密合，導致介質層間會存在空氣間隙，且壓合的應力難以固定及缺乏穩定性。其次，微帶層介質層材料種類過多，分析較為複雜，且如圖4.7所示，電磁波之場形受上方夾具介質影響而改變，下節將討論改良之微帶線模型。

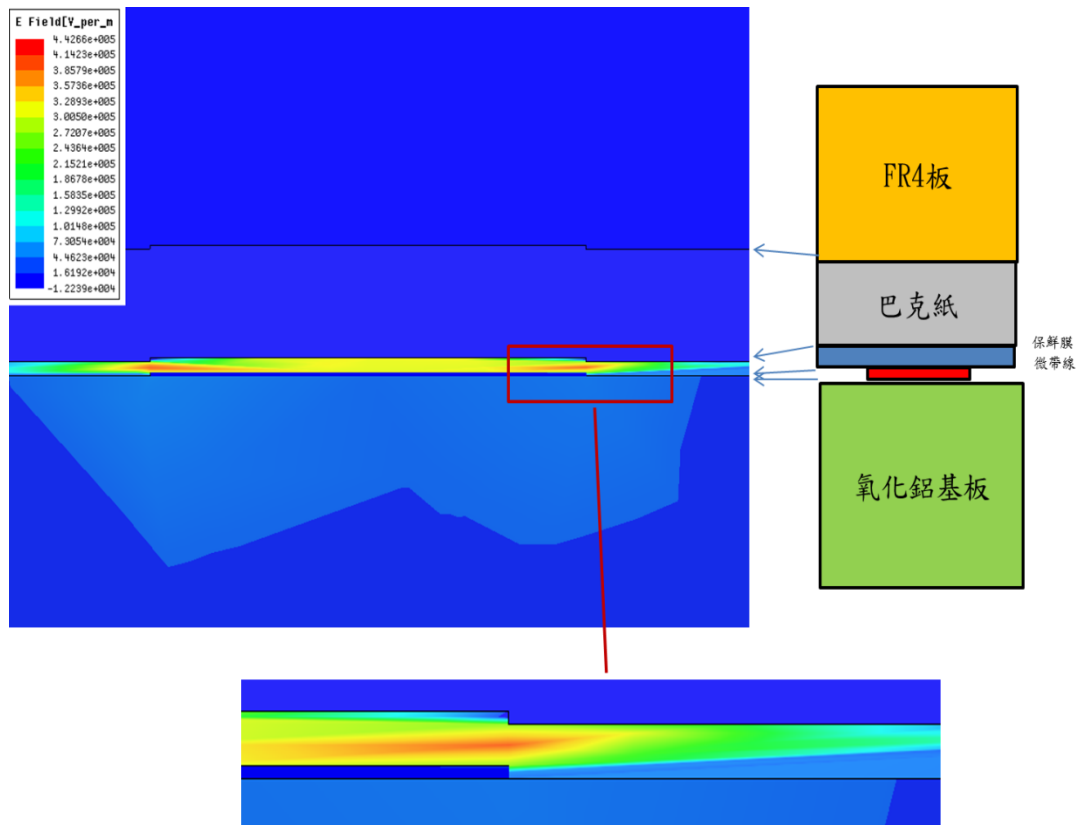


圖4.7 Z型微帶線夾具剖面之電場分佈

4.3 多介質層微帶線 S21 穿透訊號微波量測

參考圖3.9，多介質層量測夾具結構為將具介電質特性之樣品夾在兩氧化鋁基板間，強迫電磁波之電場穿透樣品，以得知待測材料對微波的吸收及影響。電磁場模擬如圖4.8所示，其電場在微帶線與上半部氧化鋁基板較為集中，且電場穿透過模擬之BP介質層後仍有少部分電場朝向下層氧化鋁基板底部之ground層，此實驗中先以非磁性金屬摻雜之巴克紙作量測，再與磁性金屬鈷粉體摻雜之巴克紙之量測數據作比較。

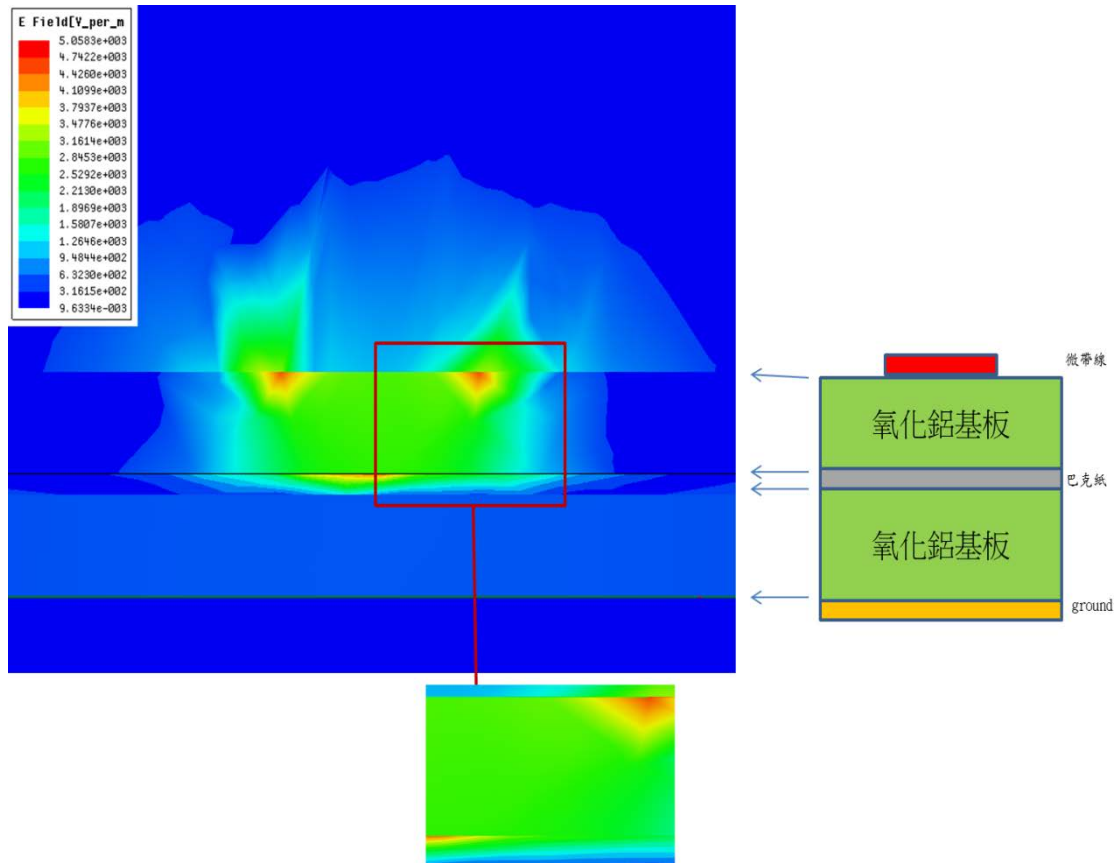


圖4.8 在2.5GHz頻率下，剖面電場之分佈。

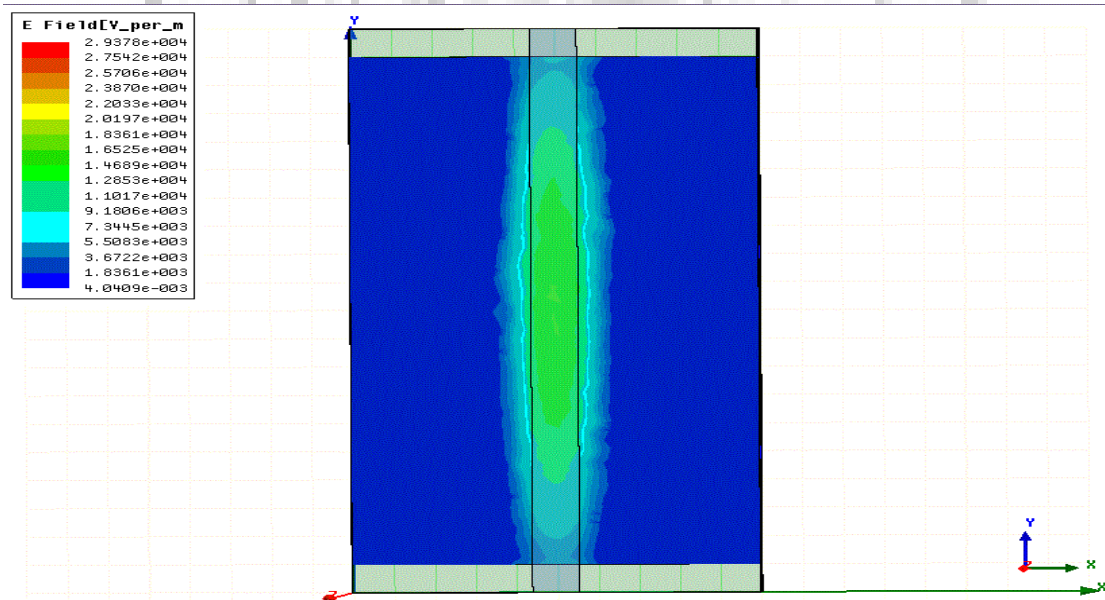


圖4.9 在2.5GHz下，俯視之電場分佈。藍色範圍為巴克紙樣品在電磁波下的電場分佈

如圖4.10所示，為達成50歐姆波阻抗匹配，模擬得出1.148mm之線寬，但由量測頻譜觀察出仍有未阻抗匹配之共振，推測是因兩氧化鋁間的界面缺陷所引起，但是穿透損耗在19GHz前皆在-3db以內，在可接受範圍之內。模擬BP應用在多介質層微帶線時，所代入使用之材料本質係數，例如電導率為介電係數(5263.1579 siemens/m)，相對介電係數為(11.6及13)，為本實驗室之量測數據，結果顯示，低於10GHz之損耗值，其模擬結果相當吻合，在超過10GHz，因BP介電係數之頻率響應為非線性而導致數據不同。圖4.11為對照組，以非金屬之介電材質鐵氟龍(厚約0.01mm，介電係數約為2.6)應用在多介質層微帶線上，其對微波吸收甚少，相較於為摻雜之BP在5GHz後約有-4dB以上的微波吸收。實驗中將氧化鋁基板之間的樣品，以磁性金屬鈷膜鍍在下方氧化鋁基板上面(厚約300nm)，其受電磁波交變磁場影響，導致原子間的電子產生鐵磁共振(FMR)之自旋耦合產生能階分裂而具有不同的共振吸收頻段，其在9.78GHz之後階約有-9dB以上的微波吸收。

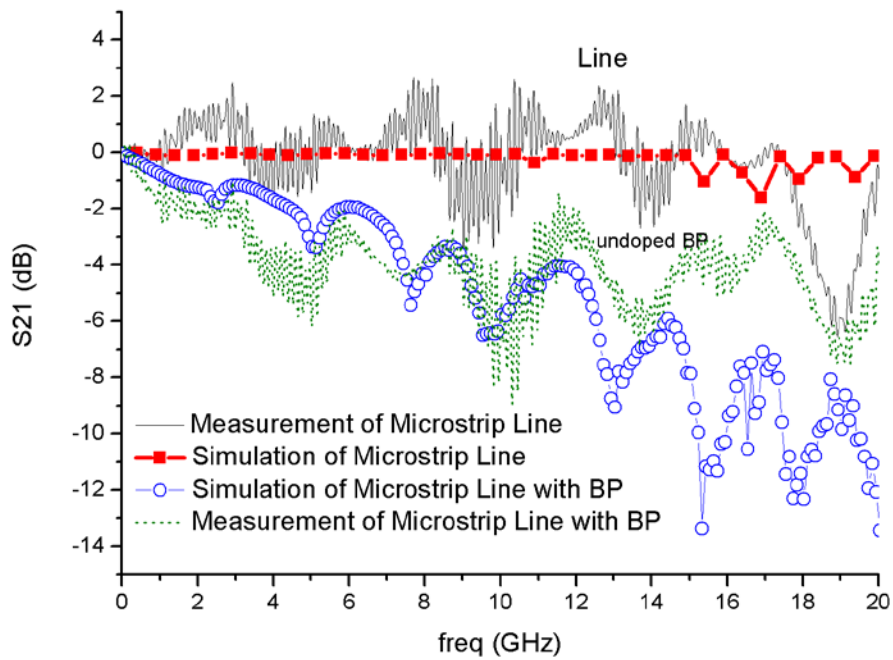


圖4.10 多介質層微帶線及巴克紙之量測及模擬之S₂₁穿透譜圖

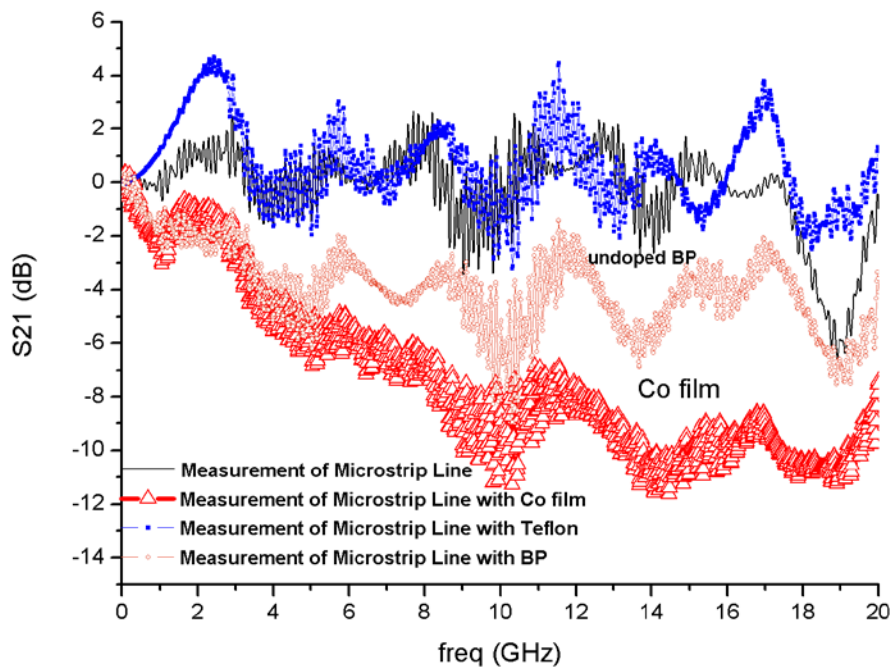


圖4.11 巴克紙、鐵氟龍、以及鈷金屬膜之量測對照之S₂₁穿透譜圖

4.3.1 摻雜銀粉體之巴克紙之微波量測

如圖4.12，將摻雜非磁性金屬銀之奈米粉體的巴克紙作微波量測，在摻雜比例40%銀粉體之巴克紙吸波特性較明顯，其次為摻雜30%與50%銀粉體之巴克紙有差不多的吸收頻譜，此現象可由低溫四點量測之實驗來測量導電率以對照說明。推測由於銀粉體粒徑在小於40奈米後會造成量子侷限效應，導致其電子傳輸量子化，需藉電子之穿隧來傳輸，當銀比例越高，相對於在BP銀原子分佈較近，其電子定域態(localized state)之波函數隨著距離縮減而劇增，因而降低電阻率。但在BP中，巴克紙之電子傳輸係藉由碳管間 π 鍵來傳輸，在高孔隙率之下，當存在金屬粒子，使得電子可以藉由低位壘之穿隧來增加導電率，但過多的粒子則會導致 π 鍵間距增加而增加其電阻，如圖4.13。巴克紙的電阻率變化可以使得在微波傳輸中，巴克紙隨著電阻率下降而提升其電感性，且其感應之電場又具有非等向性分佈，導致交變之電磁波產生微小渦電流，因歐姆損耗而造成波損耗的增加。

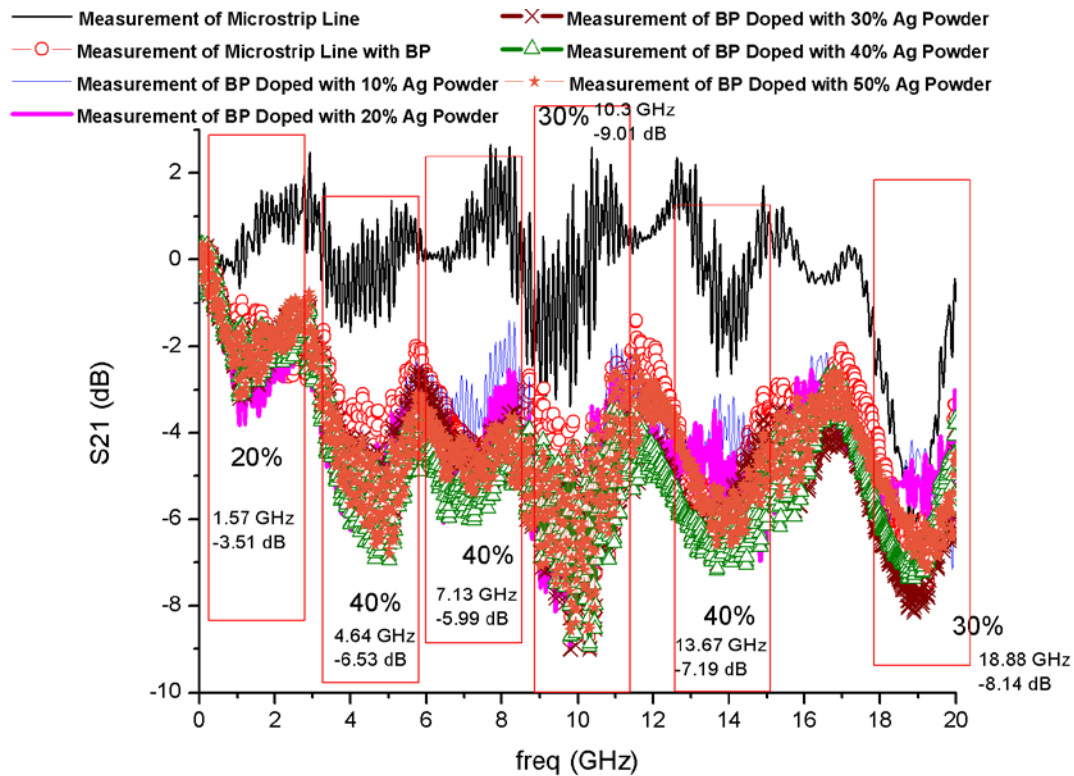


圖4.12 多介質層微帶線之摻雜10%至50%銀奈米粉體之巴克紙S21穿透量測譜圖

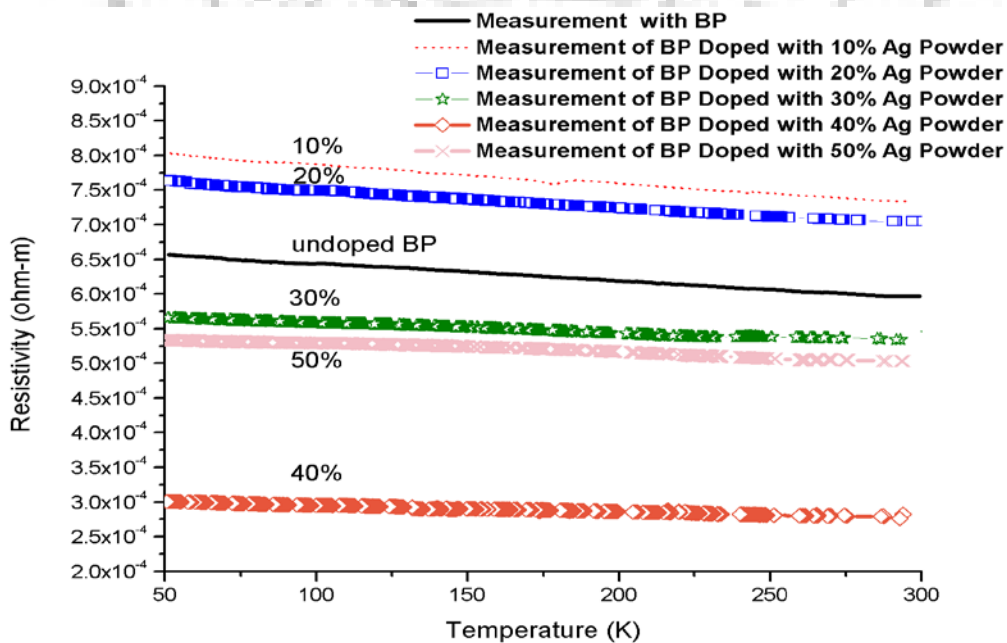


圖4.13低溫四點量測測量摻雜銀奈米粉體之巴克紙之電阻率

4.3.2 摻雜不同粒徑鈷粉體之巴克紙之微波量測

對不同粒徑之奈米鈷粉體摻雜的巴克紙作量測，以觀察其在微波頻段之吸波特性和趨勢。如圖4.14，摻雜粒徑33.04nm Co奈米金屬之巴克紙，隨著摻雜比例越高而微波吸收增加，尤其摻雜40%之巴克紙在4.39GHz、6.46 GHz、14.4 GHz、17.89 GHz、以及19.12 GHz皆有將近-7dB的穿透損耗，在9.79GHz更有-9.57dB穿透損耗。與之比較如圖4.15，在摻雜粒徑14.54nm Co奈米金屬之巴克紙，隨著摻雜比例越高而吸收增加，其增加趨勢較摻雜33.04nm之較大粒徑粉體更為明顯，摻雜30%之巴克紙在4.64GHz、6.6 GHz、14.46 GHz、14.46 GHz有將近-7dB的穿透損耗，在9.79GHz有-9.37dB，19.13GHz亦有-9dB之穿透損耗，其以相當摻雜40%33.04nm鈷粉體之巴克紙效果。當摻雜至50%時效果更顯著，在5.03 GHz、14.83 GHz已有-8dB之穿透損耗，12.88 GHz有-9.8dB之穿透損耗，以及10.31 GHz更有-11.31dB之穿透損耗。

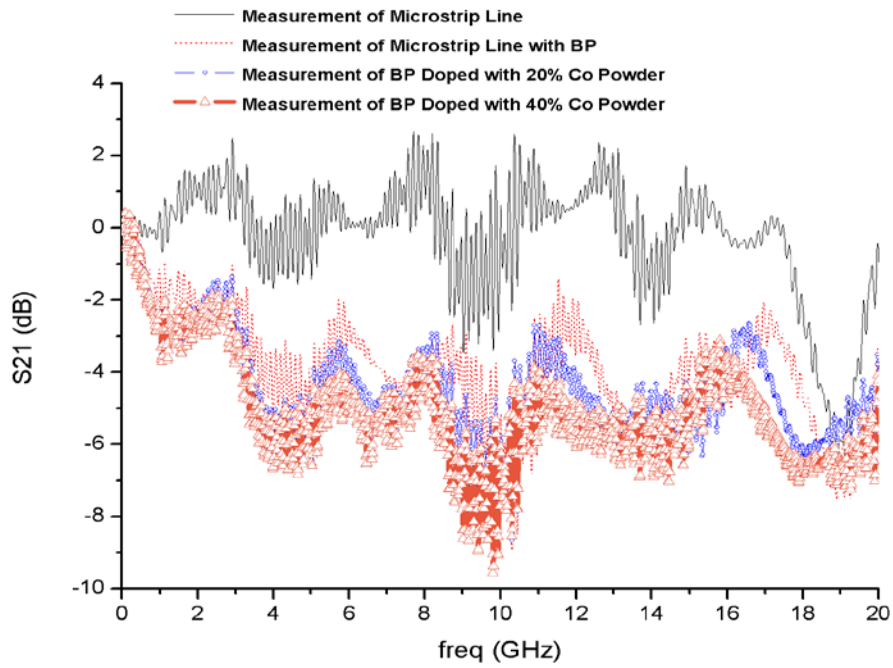


圖4.14 多介質層微帶線之摻雜20%及40% 之33.04nm鈷奈米粉體之
巴克紙S21穿透量測譜圖

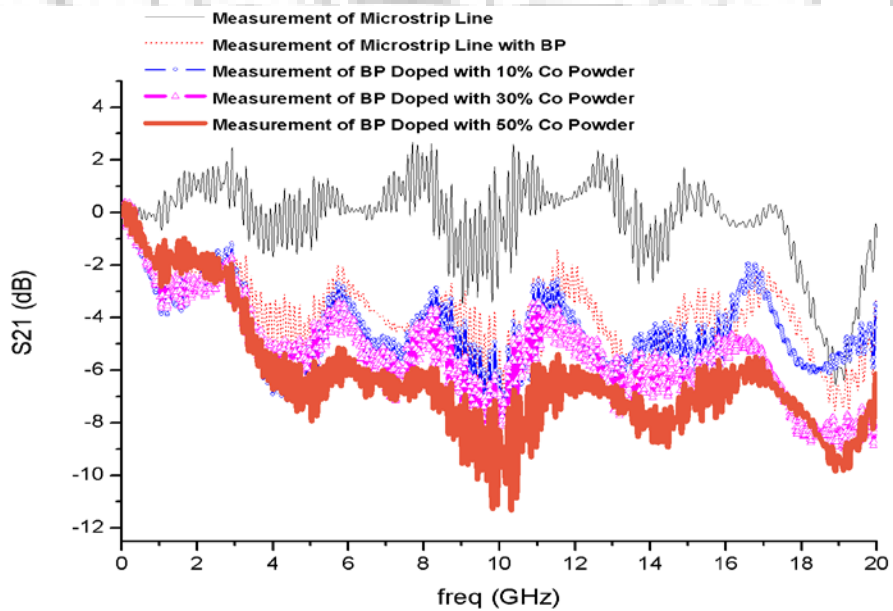


圖4.15 多介質層微帶線之摻雜10%、30%、50% 之14.54nm鈷奈米粉
體之巴克紙S21穿透量測譜圖

觀察圖4.16低溫四點量測數據，可知摻雜20%及40% 之較大粒徑33.04nm鈷奈米粉體之巴克紙，由於電阻率低於未摻雜之BP電阻率，因而摻雜愈多愈趨向於金屬性，亦因電阻率下降而具有良好的吸波特性的。但摻雜10%、30%、50% 之較小粒徑14.54nm鈷奈米粉體之巴克紙電阻率，則摻雜愈多，直流絕緣性愈高，推測由於量子尺寸效應，劇增的粒界不利於直流長距離電子傳導，但在微波時變電磁場下，所引發的微小區域渦電流或區域電子振盪，不須長距離電子傳導，仍可因摻雜數量增加而增加微波損耗。，如圖4.17。

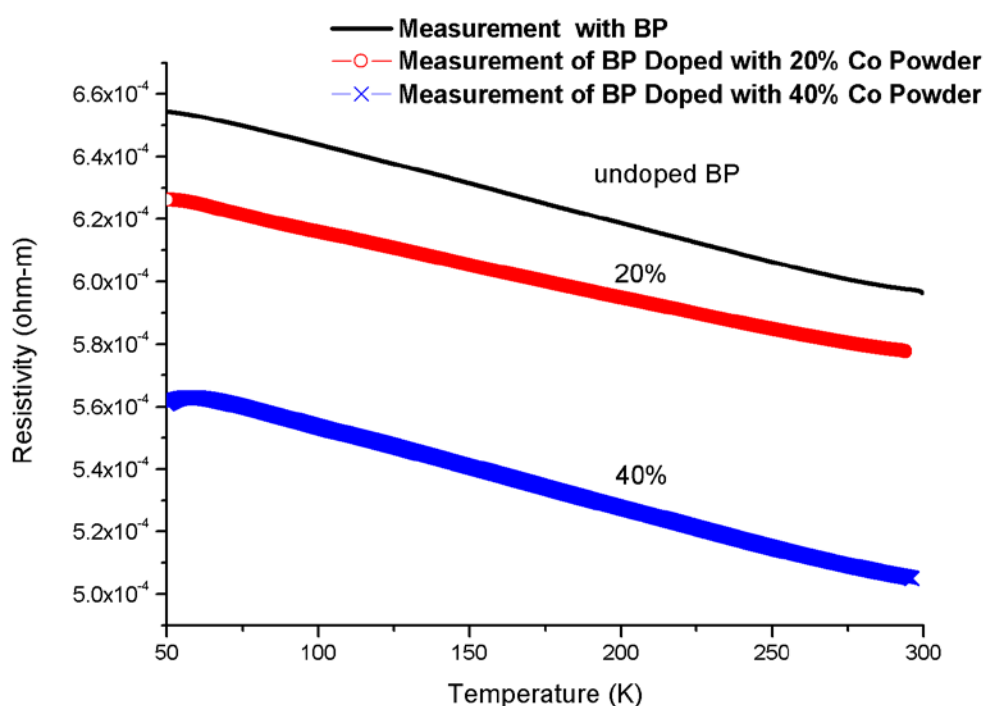


圖4.16 低溫四點量測測量摻雜20%、40% 之33.04nm鈷奈米粉體之巴克紙之電阻率

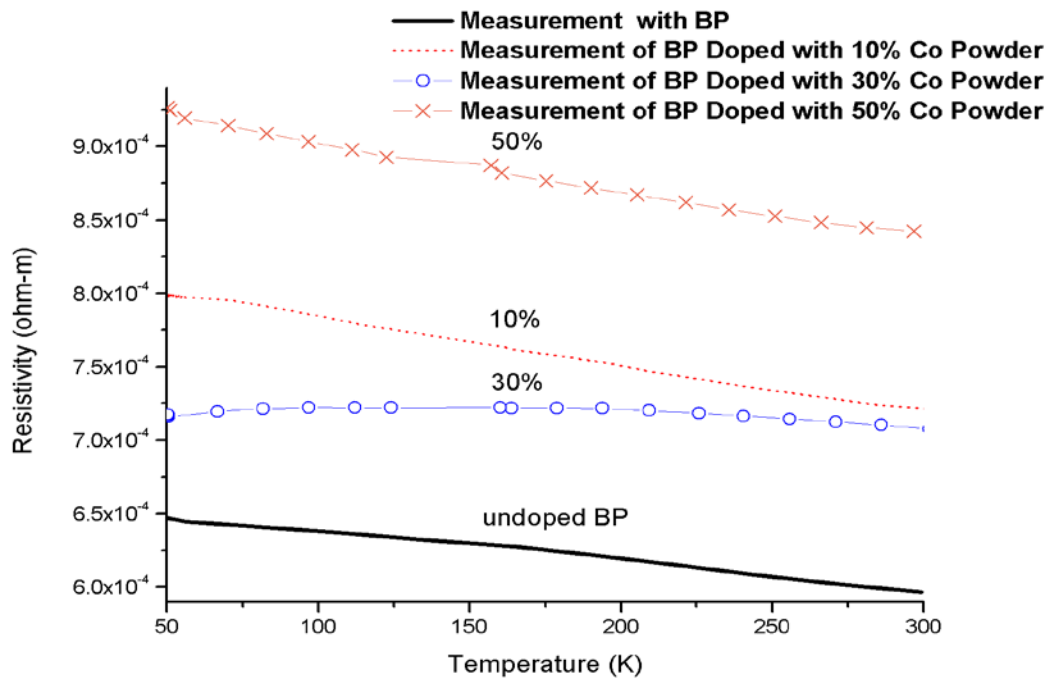


圖4.17 低溫四點量測測量摻雜10%、30%、50% 之14.54nm鈷奈米粉體之巴克紙之電阻率

此外，我們嘗試以AFM及SEM去觀察巴克紙之材料構造，圖4.18是未摻雜之巴克紙，圖左是AFM之表面景深掃描，圖右則是表面粗糙度，除了中間偏左下方有一個雜質顆粒外，在巴克紙表面都較平坦。

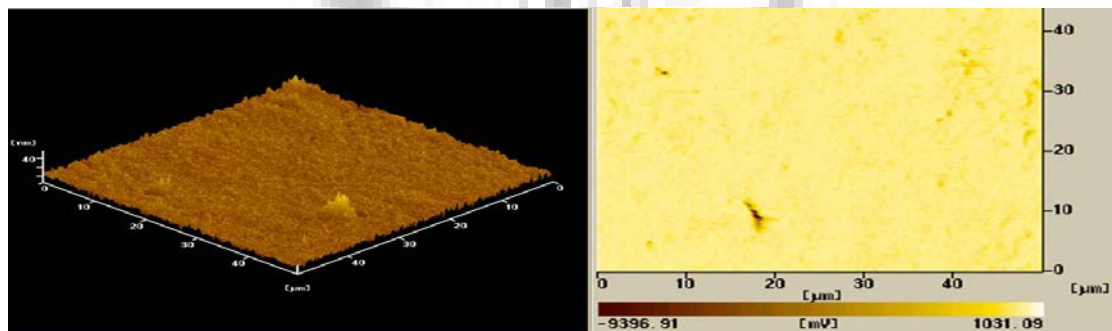


圖4.18 AFM掃描未摻雜之巴克紙，左圖為表面景深立體圖，右圖為表面粗糙度

而有摻雜奈米金屬之巴克紙如圖4.19，可以從左上表面景深圖以及右上景深立體圖得知除了許多小顆粒物質外，亦有由顆粒聚成的塊狀，下圖之表面粗糙度有較明顯之小黑點分佈以及較大的塊狀散佈其中，因為在抽氣過濾時，部分金屬顆粒會在過濾面產生庫倫力以及表面張力，而使奈米顆粒部份聚在一起，除此之外也可能是顆粒在過濾面向下擠壓造成局部區域陷落，導致奈米顆粒聚集成塊狀。

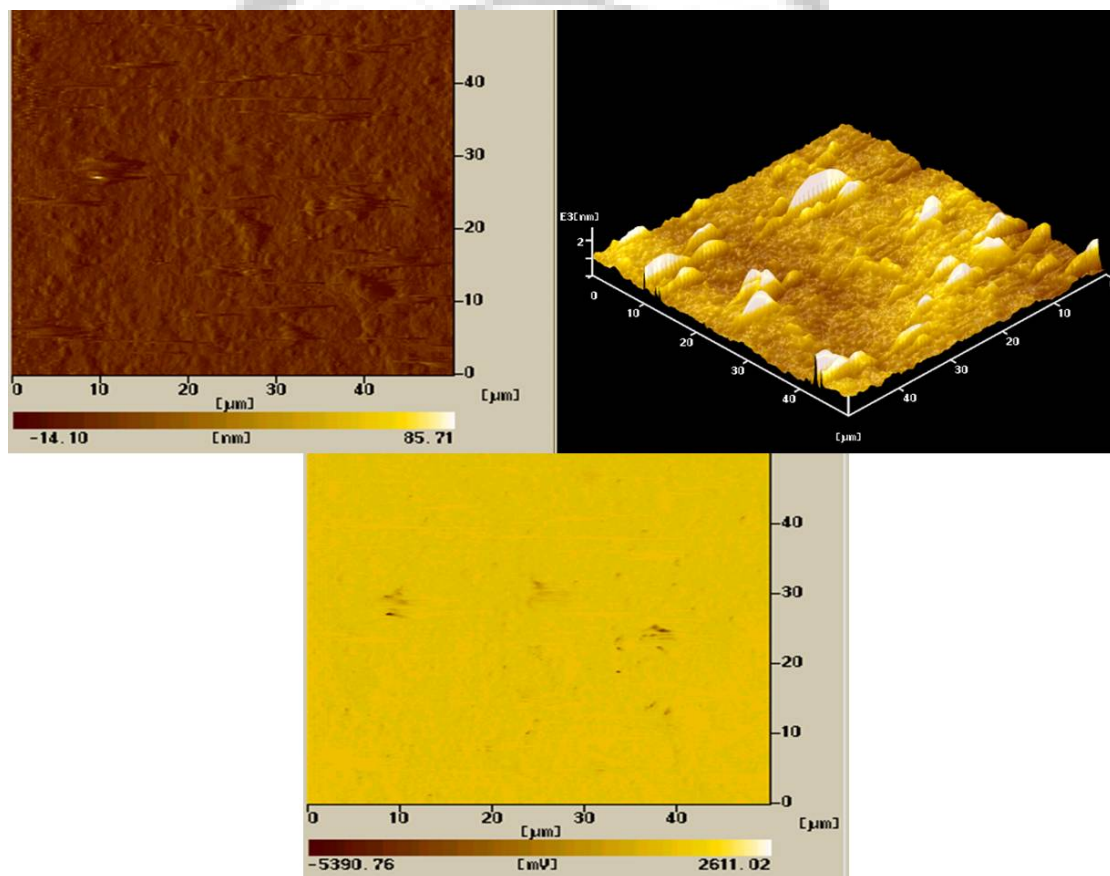


圖4.19 AFM掃描摻雜奈米顆粒之巴克紙，左圖為表面景深，右圖為表面景深立體圖，下圖為表面粗糙度

圖4.20以顯微鏡CCD觀察表面，圖左為摻雜33.04nm鈷奈米粉體之

巴克紙，圖右為摻雜14.54nm鈷奈米粉體之巴克紙，可以觀察到在摻雜奈米顆粒較大之巴克紙，其表面上部份所聚集的金屬塊狀也越大。

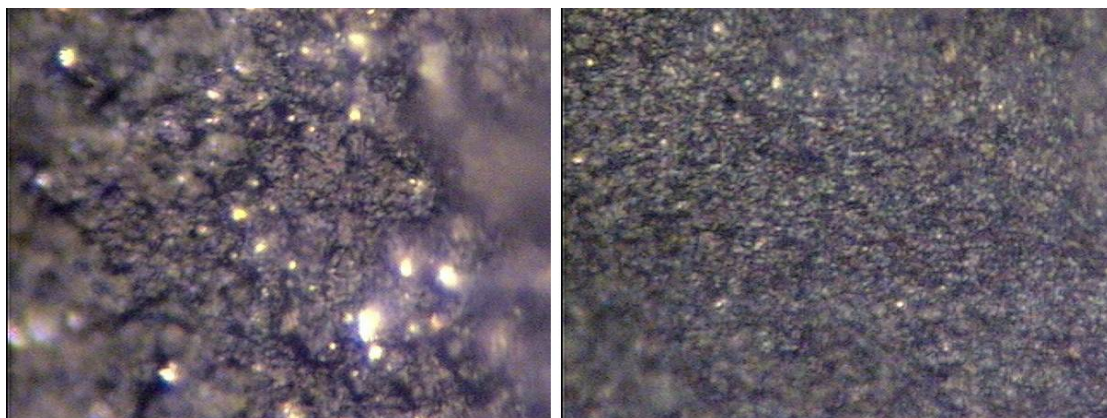


圖4.20 同一倍率下左圖為摻雜33.04nm鈷奈米粉體之巴克紙，右圖為摻雜14.54nm鈷奈米粉體之巴克紙

如圖4.21為摻雜33.04nm鈷奈米粉體之巴克紙SEM掃描之圖形，分別在10000、20000、50000倍率下所觀察，可以看到在表面上皆為散佈之奈米粉體，以及更大的金屬聚集團將旁邊的奈米碳管撐開。

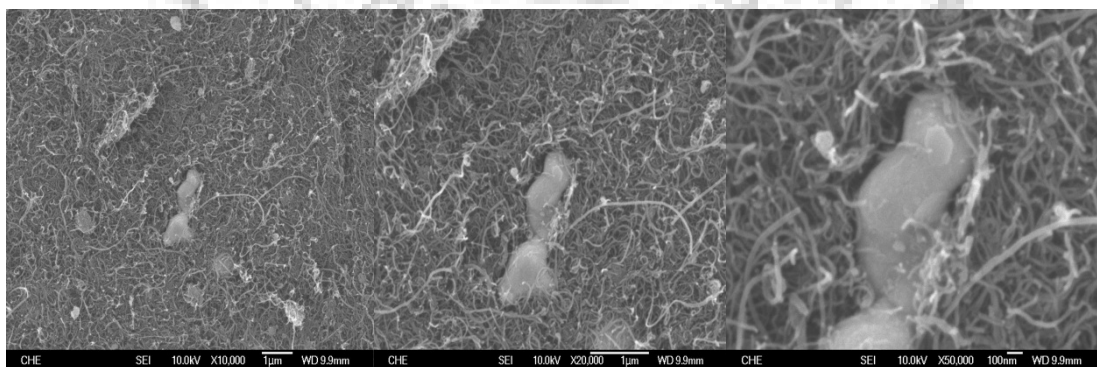


圖4.21 為SEM觀察摻雜33.04nm鈷奈米粉體之巴克紙，由左至右分別為10000、20000、50000倍率

圖4.22為摻雜14.54nm鈷奈米粉體之巴克紙SEM掃描之圖形，可以觀察到在奈米粉體將部份奈米碳管間空隙填滿(紅色箭頭處)，以及一顆奈米粉體聚集團(藍色箭頭處)。

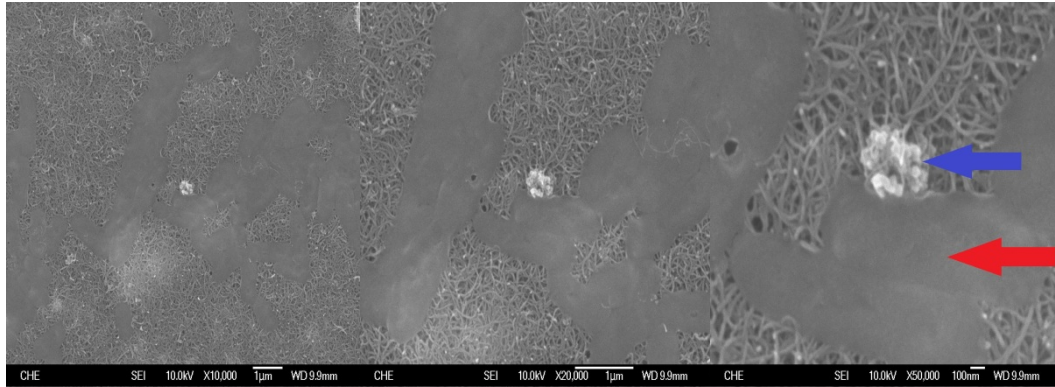


圖4.22 為SEM觀察摻雜14.54nm鈷奈米粉體之巴克紙，由左至右分別為10000、20000、50000倍率

在考慮磁性金屬粉體磁矩部份，根據lognormal distributed Langevin function[28]，磁矩 μ_p 對粒徑大小d程Lognormal分佈

$$\mu_p(d_m) = \frac{A}{\sigma_m \sqrt{2\pi} d} \exp\left(\frac{-(\ln d - \ln d_m)^2}{2\sigma_m^2}\right)$$

其中A為對數常態分佈所圍成的面積， d_m 為顆粒直徑， d 為平均粒徑， σ 為標準差。因此得知在樣品固定面積下，隨著粒徑縮小，其顆粒磁矩分佈會增加。而一般材料之磁矩在塊材時，電子繞原子運動為抵抗外加磁場而會感應出一反向磁矩，當材料縮小至奈米等級，其電子偶極矩影響放大則易受外加磁場影響成為順磁材料，特別是鐵磁性金屬在奈米等級下順磁效應會極大。

如圖4.23所示，上圖為巴克紙在無外加磁場下以MFM量測之剖面磁場強度，下圖為摻雜鈷金屬粉體之巴克紙在無外加磁場下以MFM量測之剖面磁場強度。未摻雜之量測可知其因碳管與碳管間電子牽引，導致磁場強度分布不均；摻雜進鈷粉體後，因奈米鐵磁性金屬粉體在居禮溫度以上仍受熱擾動，導致磁異相性，散佈在巴克紙中使得整體磁化強度較均勻。

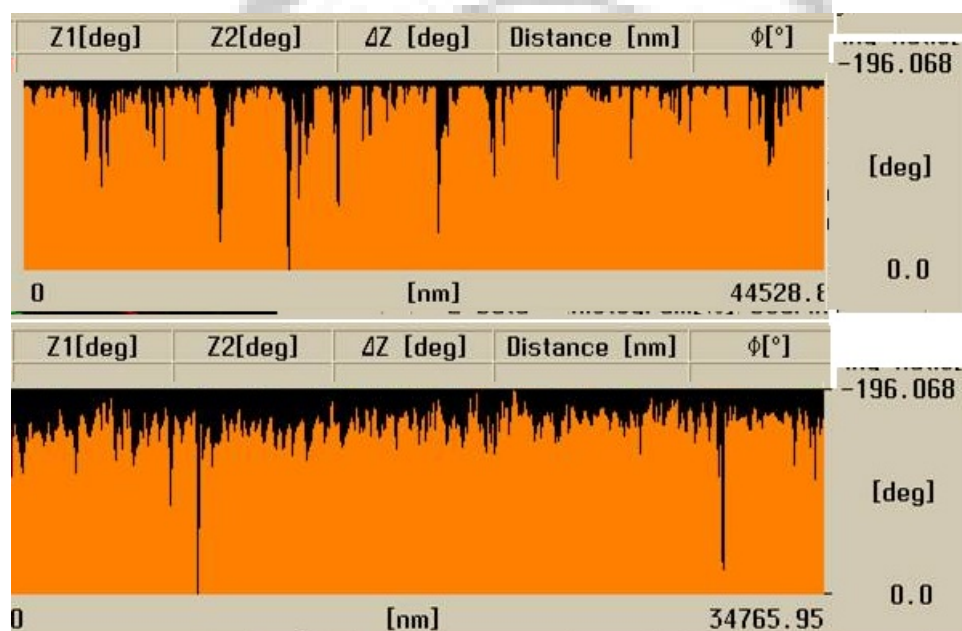


圖4.23 未外加磁場下以MFM量測之剖面磁場強度，上圖為巴克紙之剖面磁場強度，下圖為摻雜鈷金屬粉體之巴克紙剖面磁場強度

如圖4.24為在微帶線上電磁波之磁力線分佈，其以微帶線為軸心旋向下，以橫向磁場通過下方介質層。因此如圖4.25所示，作以電磁鐵加磁場之四點量測，以橫向向量對巴克紙作測量。

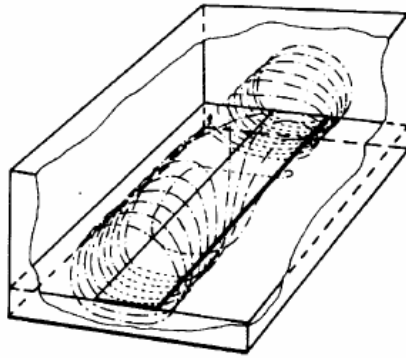


圖4.24 微帶線之電磁波磁力線分佈[29]

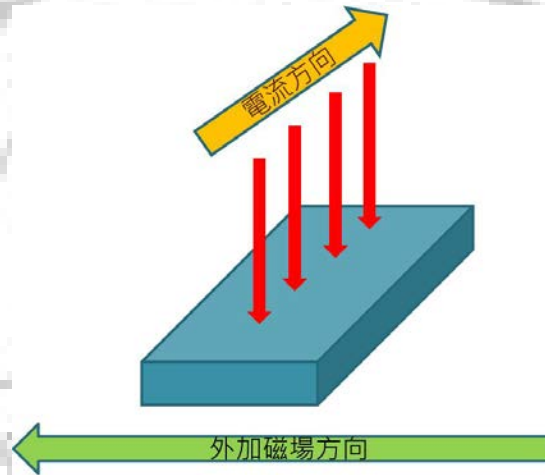


圖4.25 磁阻量測之磁場方向示意圖

觀察圖4.26，以HFSS模擬電磁波磁場在網路分析儀量測數據中吸收峰值最大之頻段10.31GHz，模擬該頻段對於將通過樣品表面之磁場分佈及強度，可知其磁場強度為21.4高斯，並量測該磁場強度下磁阻變化率。

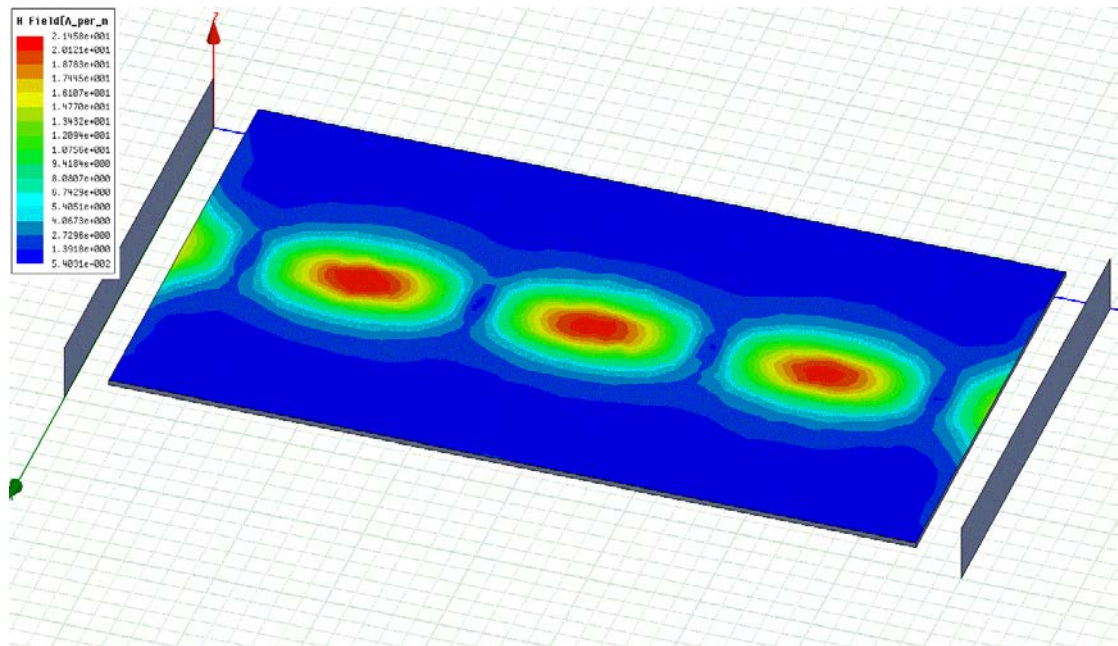


圖4.26 模擬10.31GHz時，多介質層微帶線中樣品表面之磁場強度

圖4.27為以吸波特性和較為明顯之摻雜奈米銀粉體40%、50%、摻雜14.54nm鈷粉體30%、50%、以及摻雜30.04nm鈷粉體之巴克紙作比較。磁阻變化率，如圖4.28可以得知摻雜14.54nm鈷粉體之巴克紙有較大的負磁阻，即順磁性，相對於粒徑2倍的摻雜30.04nm鈷粉體之巴克紙之順磁性較低，而摻雜奈米銀粉體之巴克紙在微小磁場下磁阻不明顯且略呈負磁阻。

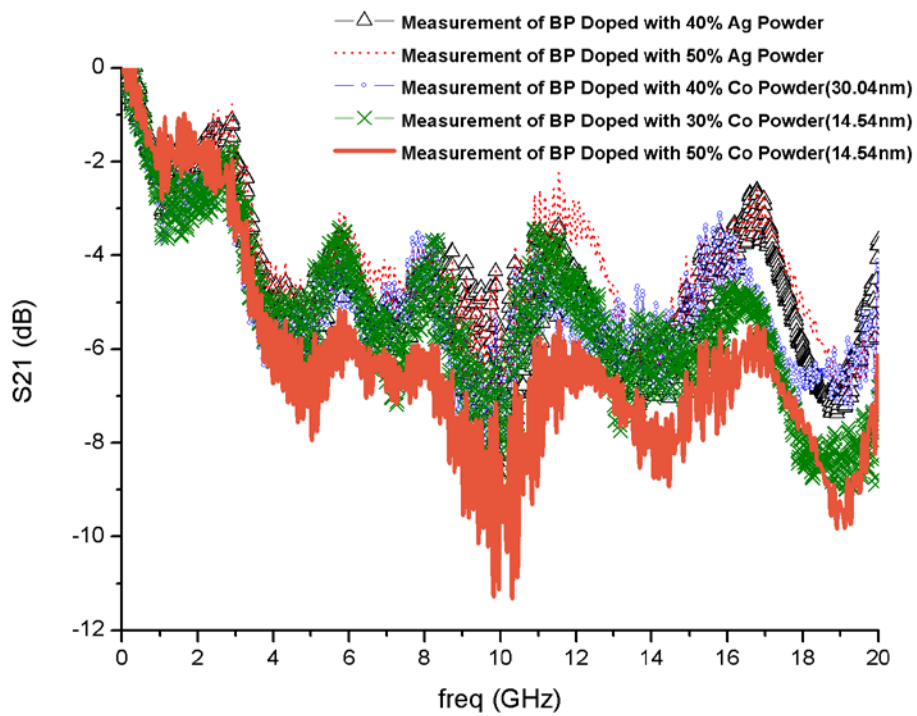


圖4.27 多介質層微帶線量測比較

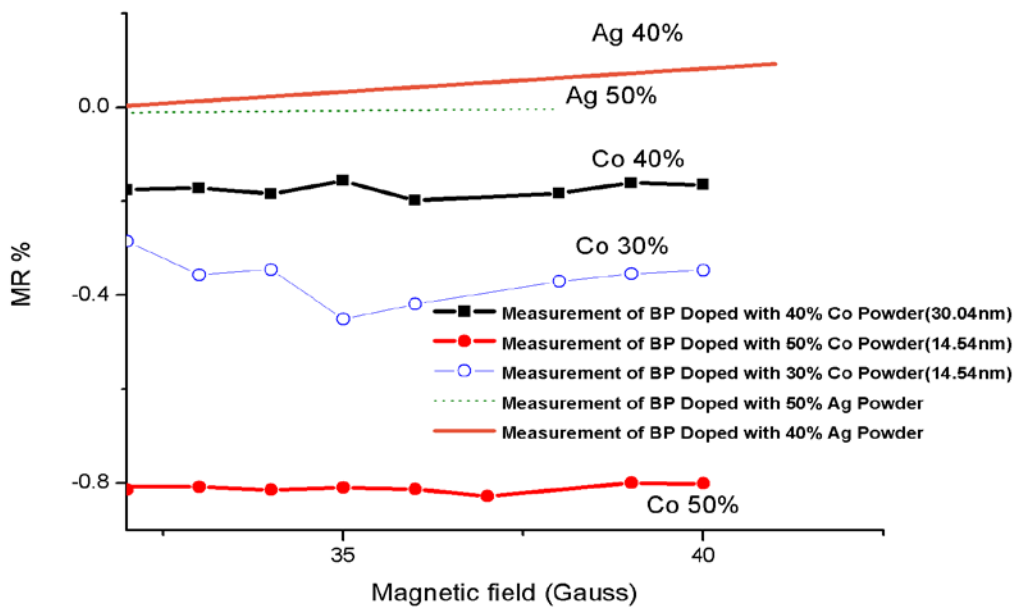


圖4.28 以四點量測法測量摻雜之奈米碳管紙在外加電磁場下之磁阻

變化率

因此奈米粉體之自旋電子與奈米碳管 π 鍵之低軌域接近費米表面電子波函數重疊，隨粒徑變小其有效波耳磁子數(effective number of bohr magnetons)[30]增加，導致在微波通過後受異相性磁矩影響而有屏蔽吸波特性的。

4.3.3 巴克紙之磁場調節吸收波段之應用

為了定性描述外加磁場於樣品對微波吸收的影響，將多介質層微帶線模型之微帶線上蓋一層保鮮膜(防止磁鐵接觸造成阻抗不匹配)，再以直徑6mm之強力磁鐵(表面磁場3000 Gause、及表面磁場4500Gause)置於其上，依照不同頻段在微帶線上電磁場分佈不同，因此在微帶線上不同位置放置不同磁場強度之磁鐵皆會影響其吸收波段及頻移，其中巴克紙及改質之巴克紙以易導電與磁化之介質來扮演強化調頻率波之效果。如圖4.28、圖4.29、圖4.30。

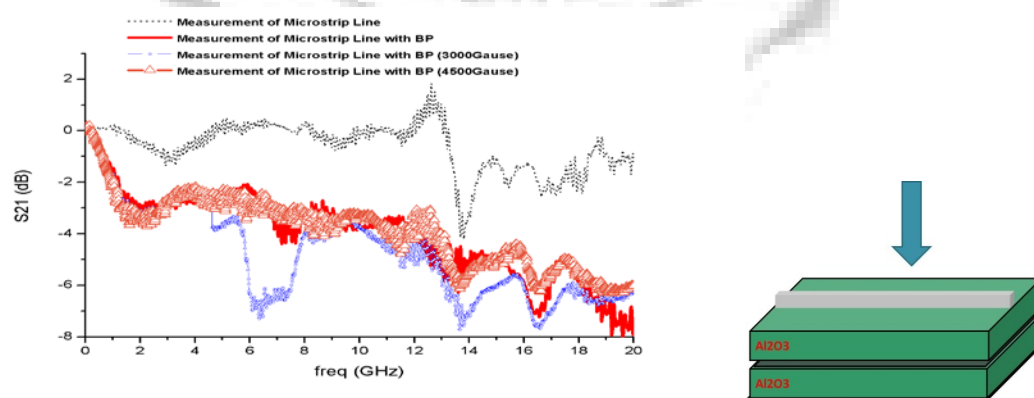


圖4.29 放置不同磁場強度之磁鐵3000Gause、4500Gause量測S21穿透損耗

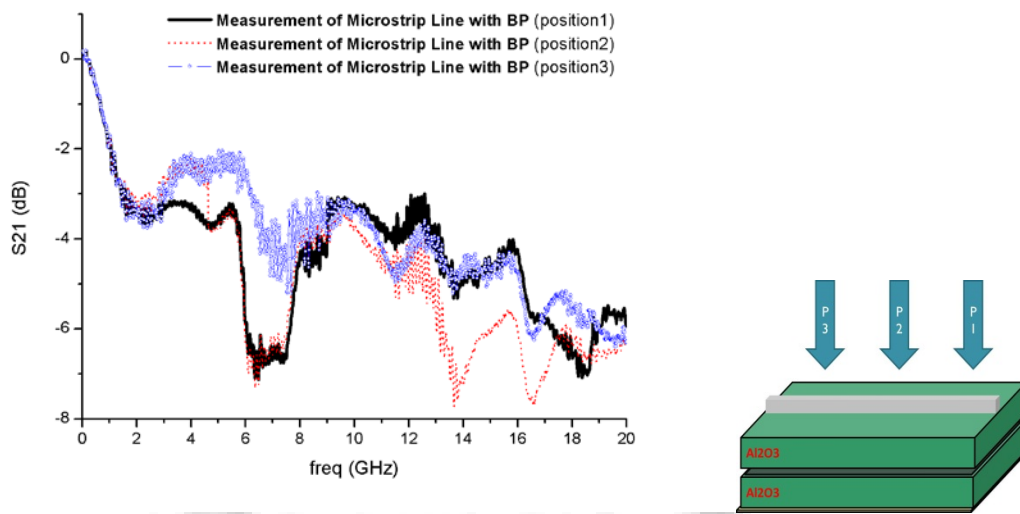


圖4.30 放置不同位置之磁鐵3000Gause量測S21穿透損耗

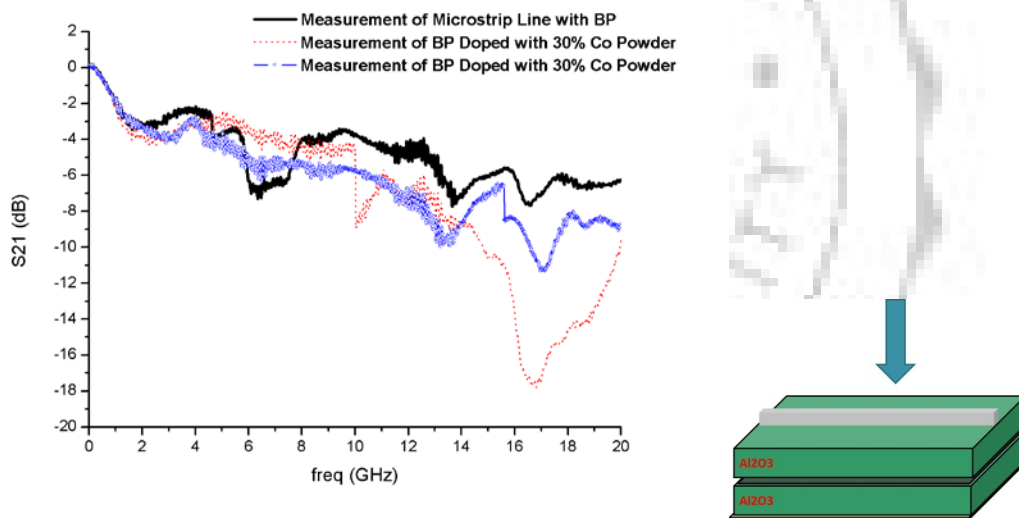


圖4.31 放置磁鐵3000Gause量測摻雜30%、50%奈米鈷金屬之巴克紙

S21穿透損耗

第五章 結論及未來發展

5.1 結論

1. 在Z型微帶線夾具中覆蓋上巴克紙及改質之樣品，摻雜33.04nm之巴克紙的微波吸收會隨著摻雜比例升高而減少。在摻雜14.54nm之巴克紙的微波吸收也會隨著摻雜比例升高而增加。

2. 在多介質層微帶線模型中，摻雜銀奈米粉體之巴克紙之比例，會隨摻雜比例越高，其電阻率下降越多而提高電感性使得產生場干涉，造成微波吸收增加，但過多比例的銀粉體會導致碳管間距拉大而提升電阻率。在摻雜30%重量百分比之巴克紙在10.3GHz能造成最高-6.71dB之傳輸損耗。

3. 在多介質層微帶線模型中，摻雜鈷奈米粉體之粒徑越小會造成樣品磁矩強度增大，而有效波耳磁子數增加造成磁矩異相性耦合而提升吸波屏蔽特性。在摻雜14.54nm鈷粉體重量百分比50%之巴克紙在10.3GHz能造成最高-9.43dB之傳輸損耗。

5.2 未來發展

以多層結構的微帶線量測摻雜奈米粉體的巴克紙在0.04GHz到20GHz的微波吸收特性，適合利用在濾波元件、通訊、傳輸信息存取、以及在積體電路設計上，可使用巴克紙來替代部分元件，以製作體積更小更輕便的產品。且巴克紙亦適合作為屏蔽材料發展，根據阿哈諾夫一波姆效應 (Aharonov-Bohm Effect) [31]，其奈米碳管內磁場區域很小，使得電子波函數受電磁矢勢影響而形成繞射，因此巴克紙未來可能具有隱形材料之潛力，如圖5.1。

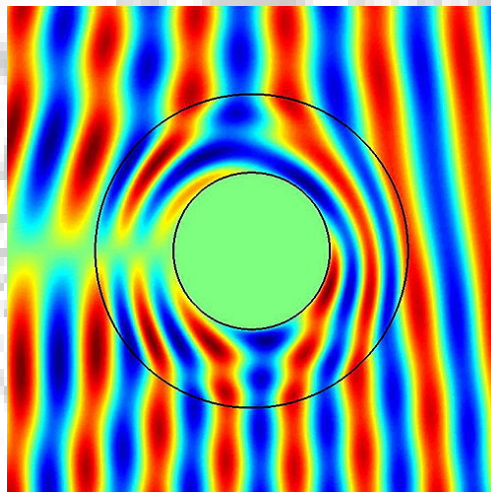


圖5.1 阿哈諾夫一波姆效應下之隱形材料現象[32]

參考文獻

- [1] E. Baguley et al. , Reference Data for Radio Engineers , Indianapolis : Howard W. Sams & Co . , Inc , 1975 , Chap. 1 .
- [2] E.S.Rosenblum, Microwave Journal, vol . 4 , pp . 91-96 , March 1961 .
- [3] Iijima S., 1991, “Helical microtubules of graphitic carbon” , Nature, vol. 354 , pp.56-58 .
- [4] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayen, “Large-scale synthesis of carbon nanotubes”, Nature, vol.358, pp.220-222, 1992 .
- [5] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J.Vazquez and R.Beyers, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, Nature, vol. 363, pp.605-607, 1993 .
- [6] Iijima S., Ichihashi T., “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, Nature, 1993, vol. 363, pp.603-605.
- [7] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: graphitic microtubules", Physical Review Letters, vol. 68, pp. 1579-1581, 1992
- [8] J. W. Mintmire. et al., *Physical Review Letters* , vol.68, (1992), 631-634.
- [9] T.M. Minea,T, S. Point, A. Gohier, A. Granier, C. Godon, F. Alvarez, “Single chamber PVD/PECVD process for in situ control of the catalyst activity on carbon nanotubes growth”, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 1101–1105
- [10] Teri Wang Odom*, Jin-Lin Huang*, Philip Kim & Charles M. Lieber*, “Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes”, Nature, vol.391 pp.62-64, 1998
- [11] Jeroen W. G. Wildoer. et al., *Nature* (1998) vol.391
- [12] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R. Macias, P. J. Boul1, A. H. Lu1, D. Heymann1, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", Applied Physics A: Materials Science & Processing, vol. 67, pp. 29-37, 1998
- [13] 孫又予, “微波電路學, ” 國立編譯館, 1992
- [14] 張盛富, 戴明鳳, ” 無線通信之射頻被動電路設計 “, 全華圖書, 1997
- [15] H. A. Wheeler , “ Transmission line properties of parallel strips separated by a dielectric sheet, “ IEEE Trans. MTT, vol. MTT-13 , pp. 172-185 ,March 1965 .
- [16] A.Presser, “RF properties of microstrip lines “Microwaves, vol.7, pp. 53-55 , March 1968 .

- [17] H.A. Wheeler, "Transmission line properties of parallel wide strips by a conformal mapping approximation," *IEEE Trans. MTT*, vol. MTT-12, pp. 280-289, May 1964.
- [18] W.J. Getsinger, "Microstrip dispersion model," *IEEE Trans, MTT*, vol. MTT-21, pp. 34-39, Jan. 1973.
- [19] M. Kobayashi, "Important role of inflection frequency in the dispersive properties of microstrip line," *IEEE trans. Microwave Theory Tech.*, vol. MTT-30, pp. 2057-2059, Nov. 1982.
- [20] 原力精密儀器, www.fpic.com.tw
- [21] 劉日新, "鋁膜微波微帶之製作及其電導之頻率,溫度響應", 國立清華大學物理學系, 1998
- [22] Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Chapter 2, 31, (1988)
- [23] Corman, D. Scherrer's Formula: Using XRD to Determine Average Diameter of Nanocrystals
- [24] <http://www.mast-tech.com.tw/Resistivity%20Measurement.pdf>
- [25] 張俊彥, 施敏, "半導體元件物理與製作技術", 高立, pp. 40-44, 1996.
- [26] Dieter K. Schroder, "SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION", Wiley, pp. 1-17, 1998.
- [27] J. W. Mayer and S. S. Lau, "ELECTRONIC MATERIALS SCIENCE", Macmillan, pp. 34-35, 1990.
- [28] N.J.O. Ssilva,*V. S. Amaral, and L. D. Carlos, *PHSICAL REVIEW B* 71, 184408 (2005).
- [29] Non G.K. Grunberger. And H.H. Meike, "Experimenteller und theoretischer Nachweis der Langsfeldstarken in der Grundwelle der Mikrowellen-Streifenleitung," *Nachrichtentechn. Zeitung*, vol. 24, pp. 364-368, July 1971.
- [30] 林品全, 中央大學物理所碩士班, 央 Ag/PbO 奈米複合材料的電子傳輸與異常磁阻探討" 米複合材料的電, p.36-p.38。
- [31] Y. Aharonov and D. Bohm, "Significance of Electromagnetic Potentials in Quantum Mechanics," *Phys.Rev.*, ~01.115, pp.485-491, 1959.
- [32] De-Hone Lin and Pi-Gang Luan, "Cloaking of matter waves under the global Aharonov-Bohm effect" *Phys. Rev. A* 79, 051605(R) (2009)