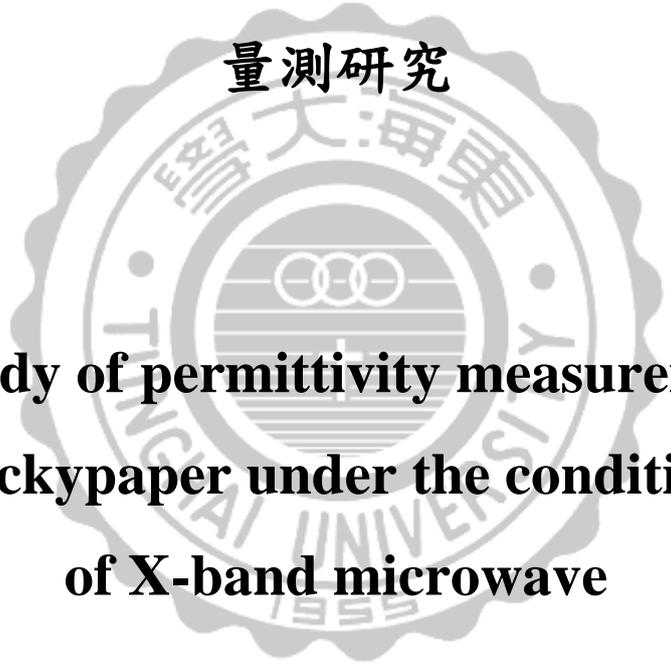


東海大學電機工程學系
碩士論文

微波頻段下奈米碳管紙之介電常數
量測研究



The study of permittivity measurement of
buckypaper under the condition
of X-band microwave

研究生：林致緯

指導教授：苗新元

中華民國 101 年 6 月

致謝

兩年的研究生生活，所累積下來的知識與能力比任何一個求學階段都來的充實，雖然有時候做的事情與研究內容無關，但從中得到了許多樂趣。

感謝苗老師對於我的肯定，感謝劉老師對於實驗上的教導，感謝兩位老師對於實驗上的大力贊助，讓我可以放心的執行實驗，也要感謝老師為實驗室提供了這麼多的儀器與設備，讓我們可以接觸這麼多元的設備，這是其它實驗室很難達到的規模。

對於實驗室的每份子，我只能說：有你們的存在真好。因為大家的存在，生活才有如此的樂趣，雖然在實驗上並不是都有幫忙到，但精神上的幫助更為重要。

家人的支持也是這兩年不可或缺的動力，讓我無後顧之憂的完成我的學業，以及感謝默默所有支持我的你、你、你以及你，謝謝大家。

摘要

介電常數是一個材料的重要基本性質，尤其在微波情況下，不再可以那麼單純的量測到，然而奈米碳管是近年來的新興產物，所以其基本性質顯得特別重要，本實驗利用共振腔微擾法的方式，來量測本實驗室所製作的奈米碳管紙的介電性質。

實驗中藉由模擬軟體 HFSS 來模擬共振腔的電磁場分佈情形，以此來尋找樣品所需放置的正確位置以及樣品的尺寸，接著量測不同尺寸的鐵氟龍標準片來尋找最佳量測尺寸，經實驗與模擬結果可以確認本系統的最佳量測尺寸為 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 。

經實驗量測，本實驗所製作的奈米碳管紙的介電常數實部約為 3.7 左右，虛部約為 0.013 左右，並且虛部隨著頻率增加有變大的趨勢。接著將巴克紙進行摻雜、退火、濺鍍以及電漿等加工，以期改變巴克紙的介電性質。其中摻雜氧化鋁可提升巴克紙的介電實部並降低虛部；退火後可以減少介電的損耗；濺鍍雙面的效果比濺鍍單面有更好的效果；以及用不同的氣體進行電漿改質可以提升也可以降低介電實部，並且電漿改質過後的巴克紙，介電的損失均變小。

關鍵字：奈米碳管紙、共振腔微擾法、介電常數

Abstract

The dielectric storage and loss properties of carbon nanotubes (CNTs) is an important property of a material to decisively determine their pragmatic applications in electro optics and as these two parameters, among others provide insight to CNTs and their suitability for electronic applications. Especially under the microwave circumstance, it is not easy to be measured by the conventional method. Therefore, a measurement technique which can measure dielectric parameters with high precision and accepts thin specimens is highly desirable. In the experiment, we use the method of rectangular cavity perturbation to measure the permittivity of the multi walled CNT buckypaper which made in our laboratory.

In this study, the electromagnetic field simulation distribution of cavity was done by the simulation software of HFSS, in order to find the position needs to be placed inside the cavity and about the size of the sample with the use of standard Teflon. After the simulation and measurement, we found the best sample size of $2 \times 2 \text{mm}^2$ in this system.

In this experiment, the observed value of the real part of dielectric permittivity (ϵ'), for the pure buckypaper is about 3.7 and the imaginary part (ϵ'') is about 0.013. Besides, the imaginary part becomes larger as the frequency increase. Then we observe the variation in the dielectric property by the process of annealing, doping, sputter and by plasma treatment. Doping Al_2O_3 powder can increase the real part of dielectric and decrease the imaginary part and it is also found decrease in the dielectric loss after the treatment of thermal annealing. The effect of sputtering the material on both sides of BP gives better results than sputtering only in one face. Moreover, we can increase or decrease the real part of permittivity by treating in the different gas atmosphere for plasma process, and found reduction in the dielectric losses after plasma process than before.

Keywords: Buckypaper 、 Cavity perturbation 、 Dielectric Permittivity

總目錄

誌謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
總目錄.....	IV
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 介電常數(Permittivity)[6,7].....	4
2.2 電極化(Electric polarization)[6].....	5
一、 電子位移極化.....	6
二、 離子極化.....	7
三、 分子極化.....	8
四、 空間電荷極化.....	9
2.3 介電常數量測方法.....	11
一、 平行板法(Parallel Plate)[9].....	11

二、傳輸/反射法(Transmission/Reflection)[10]	12
三、自由空間法(Free Space)[12]	13
四、同軸探針法(Coaxial Probe)	14
五、共振腔微擾法(Cavity Perturbation)[14,15]	14
2.4 品質因子(Quality factor)	15
第三章 共振腔微擾法	17
3.1 共振腔微擾法理論推導[1]	18
3.2 複數介電常數公式推導[17-19]	20
3.3 複數介電常數公式修正推導	21
第四章 實驗架構與儀器設備	22
4.1 實驗架構	22
4.2 樣品製備	24
4.2.1 巴克紙製備	24
4.2.2 粉體製備	25
4.2.3 濺鍍(sputter)	26
4.2.4 電漿(plasma)處理	28
4.2.5 退火(annealing)[21]	28
4.3 儀器介紹	29
4.3.1 向量網路分析儀(network analyzer)[22]	29

4.3.2 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)	31
4.3.3 X 光繞射儀(XRD)[23]	32
4.3.4 四點電阻量測系統[24].....	32
第五章 實驗結果與討論	34
5.1 X 光繞射儀分析.....	34
5.2 場發射掃描式電子顯微鏡與能量分散光譜儀分析	35
5.3 共振腔校正	40
5.3.1 探針量測與模擬	40
5.3.2 共振腔量測與模擬	42
5.3.3 模擬共振電場分佈與樣品尺寸	44
5.3.4 校正片量測結果	47
5.4 介電常數量測	49
5.4.1 巴克紙之介電量測	49
5.4.2 摻雜氧化鋁粉體巴克紙之介電量測	50
5.4.3 摻雜氧化鋁粉體巴克紙退火 600 度之介電量測	53
5.4.4 濺鍍氧化鋁於巴克紙之介電量測	55
5.4.5 摻雜氧化銅粉體巴克紙之介電量測	57
5.4.6 摻雜銀粉體巴克紙之介電量測	59
5.4.7 電漿處理巴克紙之介電量測	61

第六章 結論與未來工作	66
6.1 結論.....	66
6.2 未來工作	67
參考文獻.....	68



圖目錄

圖 1-1 電磁頻譜	1
圖 1-2 圓柱形共振腔	2
圖 1-3 開放式共振腔量測系統	2
圖 1-4 可撓式奈米碳管紙	3
圖 2-1 平行板電容	5
圖 2-2 電子位移極化示意圖	7
圖 2-3 離子極化示意圖	8
圖 2-4 分子極化示意圖	9
圖 2-5 空間電荷極化示意圖	9
圖 2-6 極化機制與頻率關係圖	10
圖 2-7 介電常數等效電路圖	11
圖 2-8 平行板法量測圖	12
圖 2-9 傳輸/反射法量測圖	13
圖 2-10 自由空間法量測圖	13
圖 2-11 同軸探針法量測圖	14
圖 2-12 共振腔微擾法量測圖	15
圖 2-13 共振曲線圖	16
圖 3-1 矩形共振腔波導示意圖	17

圖 4-1 量測系統	23
圖 4-2 實驗流程圖	24
圖 4-3 過濾系統	25
圖 4-4 巴克紙(BP).....	25
圖 4-5 粉體製備系統	26
圖 4-6 濺鍍後樣品	27
圖 4-7 磁控射頻濺鍍系統	27
圖 4-8 電漿清洗機	28
圖 4-9 退火系統	29
圖 4-10 S 參數	30
圖 4-11 向量網路分析儀	30
圖 4-12 FE-SEM	31
圖 4-13 X 光繞射儀	32
圖 4-14 四點電阻量測系統	33
圖 5-1 購買之氧化鋁粉體之 X-ray 繞射頻譜.....	34
圖 5-2 氧化銅粉體之 X-ray 繞射頻譜.....	35
圖 5-3 銀粉體之 X-ray 繞射頻譜	35
圖 5-4 巴克紙之 SEM 圖 10000 與 30000 倍.....	36
圖 5-5 巴克紙之 EDX 分析	36

圖 5-6 摻雜氧化鋁巴克紙之 SEM 圖 10000 與 30000 倍.....	37
圖 5-7 摻雜氧化鋁巴克紙之 EDX 分析.....	37
圖 5-8 摻雜氧化銅巴克紙之 SEM 圖 10000 與 30000 倍.....	38
圖 5-9 摻雜氧化銅巴克紙之 EDX 分析.....	38
圖 5-10 摻雜銀巴克紙之 SEM 圖 10000 與 30000 倍.....	39
圖 5-11 摻雜銀巴克紙之 EDX 分析.....	39
圖 5-12 探針.....	40
圖 5-13 探針 A 與 B 量測值比較.....	41
圖 5-14 探針 B 量測與模擬之比較.....	42
圖 5-15 共振腔使用不同探針之 S_{21}	43
圖 5-16 共振腔量測與模擬之比較.....	44
圖 5-17 共振情況下的電磁場模擬分佈圖.....	45
圖 5-18 量測樣品尺寸模擬圖.....	46
圖 5-19 模擬共振腔的電場向量分佈圖.....	46
圖 5-20 鐵氟龍不同尺寸下的介電常數實部.....	47
圖 5-21 修正前後之鐵氟龍介電常數實部.....	48
圖 5-22 巴克紙介電常數實部.....	49
圖 5-23 摻雜氧化鋁巴克紙之介電常數實部.....	51
圖 5-24 摻雜氧化鋁巴克紙退火之介電常數實部.....	53

圖 5- 25 濺鍍氧化鋁於巴克紙之介電常數實部	56
圖 5- 26 濺鍍樣品示意圖	57
圖 5- 27 摻雜氧化銅巴克紙之介電常數實部	58
圖 5- 28 摻雜銀巴克紙之介電常數實部	60
圖 5- 29 電漿處理巴克紙之介電常數實部	62
圖 5- 30 介電常數實部總整理	64



表目錄

表 1-1 微波頻段的分類與應用	1
表 5-1 共振腔使用不同探針之 Q 值	43
表 5-2 摻雜氧化鋁巴克紙之電阻率	52
表 5-3 退火前後之樣品厚度	54
表 5-4 退火前後巴克紙之電阻率	55
表 5-5 摻雜氧化銅巴克紙之電阻率	59
表 5-6 摻雜銀巴克紙之電阻率	61
表 5-7 電漿處理巴克紙之電阻率	64



第一章 緒論

1.1 前言

隨著人類科技的進步以及需求量的增加，低頻段的容量已不敷使用，因此微波(300MHz~300GHz)頻段已成為現代的主流。然而材料所顯現的某些基本特性是以直流為基礎下所得到的結果，但當來到微波頻段時，其基本的特性已無法再使用，因此微波工程是目前科技相當熱門的研究範疇。

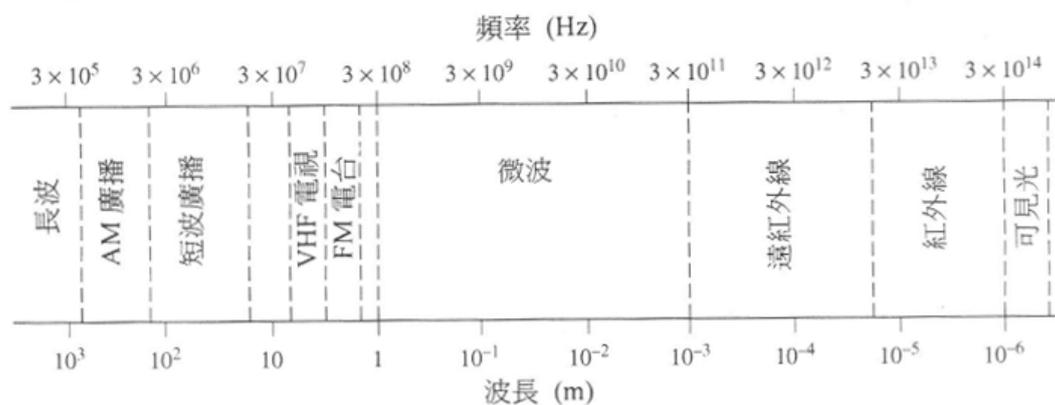


圖 1-1 電磁頻譜[1]

頻率	波長	名稱	特徵及用途
300MHz~3GHz	10m~10cm	極超短波 UHF	太空通信、無線航行
3GHz~30GHz	10cm~1cm	微波 SHF	太空通信、航空氣象用、船舶航行
30GHz~300GHz	1cm~1mm	毫米波 EHF	電視、太空通信、行動電話

表 1-1 微波頻段的分類與應用[2]

1.2 研究動機

微波共振腔自發明以來，一直是量測材料在微波頻段下電磁特性的方法之一，不同的共振腔大小與形狀有不同的適用範圍。根據文獻可知，可利用圓柱形共振腔來量測奈米粉體以及奈米碳管的介電常數，如圖 1-2 所示[3]，也有文獻利用開放式共振腔來量測材料的介電常數[4]，也有利用平行板法來量測[5]，但此方法只適用於低頻量測。而本實驗以量測可撓式薄膜材料為主，在此使用共振腔微擾法來量測薄膜的介電常數。

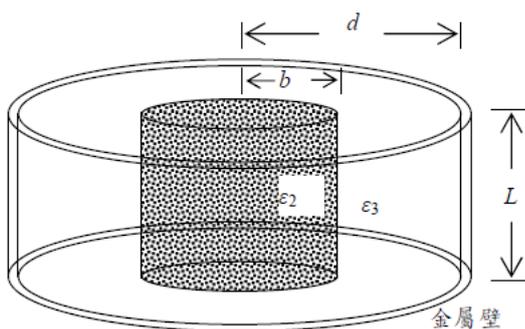


圖 1-2 圓柱形共振腔[3]



圖 1-3 開放式共振腔量測系統[4]

質量輕、體積小與可撓式的薄膜材料是未來科技的趨勢，因此薄膜材料在微波下的特性顯得特別重要。奈米碳管自發現以來，其優越的電學、力學與磁學等特性是近來相當熱門的研究主題，而本實驗室利用過濾的製程將奈米碳管製成一塊黑色的薄膜，稱為巴克紙。實驗中藉由摻雜不同材料於巴克紙以及對巴克紙進行加工處理，來改變材料在微波下的介電常數。

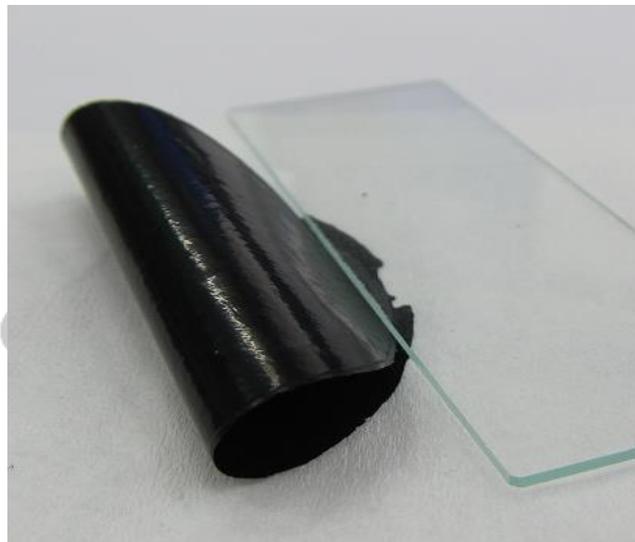


圖 1-4 可撓式奈米碳管紙

第二章 文獻回顧

2.1 介電常數(Permittivity)[6,7]

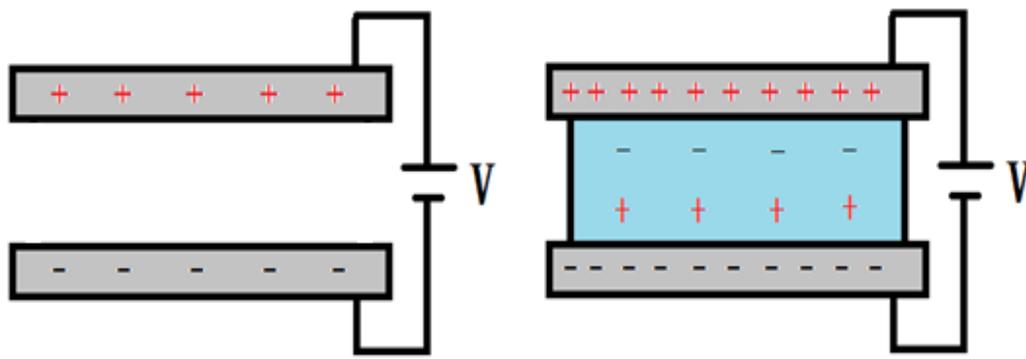
介電常數是一個材料最基本的特性之一，當兩個導體在真空中分別帶有電荷 $+Q$ 與 $-Q$ 時，此系統稱為電容器。若兩導體之相對電位為 ΔV ，則 Q 與 ΔV 的比值稱為此電容器的電容 C ，如式子(2-1)所示。然而兩個平行板導體的電容，如圖2-1(a)所示，可以表示成式子(2-2)。

$$C = Q/\Delta V \quad (2-1)$$

$$= \epsilon_0 A/d \quad (2-2)$$

$$= \epsilon_0 \epsilon_r A/d = \epsilon A/d \quad (2-3)$$

A 是板子的面積， d 是兩板之間的距離， ϵ_0 是真空的電容率，其值約為 8.85×10^{-12} F/m。若在兩板間加入一個電介質，如圖 2-1(b)所示，則電容 C 可表示成式子(2-3)。其中 ϵ_r 稱為電介質之介電常數， ϵ 稱為電介質之電容率。



(a)真空中平行板電容

(b)電介質之平行板電容

圖 2-1 平行板電容

從式子(2-3)可知，當 ϵ_r 大於 1 時，其電容值 C 會大於真空中的電容值，其代表插入的電介質所造成的電荷儲存量增加，因此，介電常數是設計電容時所要考慮的主要條件。

2.2 電極化(Electric polarization)[6]

物質的導電性，可以概略區分為導體、半導體、絕緣體等大類，而絕緣體也稱為電介質，是指沒有自由電荷或自由電荷數量比較少，少到可以忽略的物質，此部份分析主要是依據電偶極的概念。對於分別帶有電荷 q 與 $-q$ 且相距 d 的兩個點電荷，此系統稱為電偶極，取 \vec{d} 為自 $-q$ 向 q 之位移向量，則 $\vec{p} = q\vec{d}$ 稱為此電偶極之電偶極矩。電介質一般分為兩類，一種在正常情況下，分子內的正、負電荷作用中心重合，物質呈現電中性，這種物質稱為無極性分子電介質；

另一種是正常情況下，分子內所有正、負電荷的作用中心不重合，形成電偶極矩，這種物質稱為極性分子電介質。由於不規則的熱運動，極性分子電介質內部的電偶極子的取向是雜亂無章的，偶極矩的總和為零，因此，宏觀上不顯示電性。若將電介質置於外加電場中，正、負電荷就會在電場作用之下發生位移，無極性分子電介質的正、負電荷的作用中心不再重合，形成電偶極。這時偶極矩不為零，電介質將對外顯現其電性，這就是極化的概念。

極化機制

在外加電場的作用下，材料的介電常數是以下四種微觀過程的綜合結果，四種極化機制分別如下：

一、 電子位移極化

依照原子模型，物質裡的原子都是由帶負電荷的電子雲和位於電子雲中心並帶正電荷的原子核所組成。當物質置入一個空間電場時，由於電場的作用，正電荷會向著外加電場的方向位移，負電荷則會向著外加電場的反方向位移，如圖2-2所示，此時正電荷與負電荷的相對位移會形成電偶極矩，此稱為「電子極化」。當電場為時變的電場時，則極化的方向會隨著電場的方向變化而變化。但是，這動作需要時間來完成，所以對於外加電場的變化，極化的響應在時間方面必定

會有所延遲。因此，極化的機制與電場的頻率有相依的關係，而電子極化有很高的反應頻率，可達到 10^{16} Hz，所以電子極化發生於電場下所有的電介質材料。

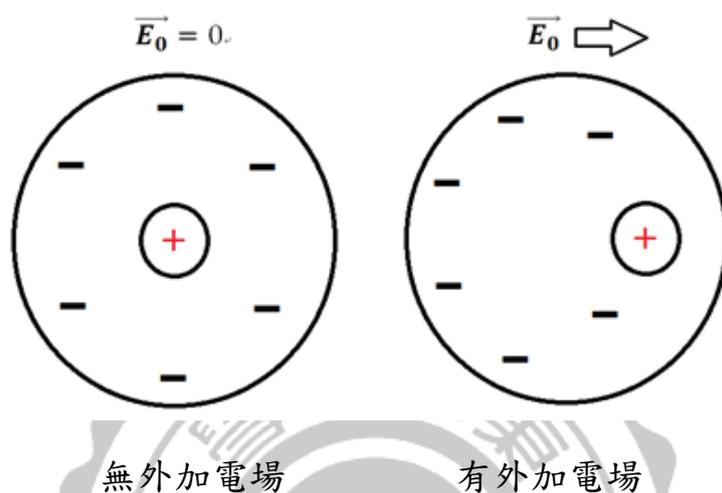


圖 2-2 電子位移極化示意圖

二、離子極化

離子晶體中含有電荷量相等的陰離子和陽離子，並且這兩種離子整齊有規律的交替排列，往往呈現出規則的幾何外形。當受到外加電場的作用，離子晶體中正離子會向著外電場方向位移，而負離子向著反方向位移，如圖2-3所示，正負離子之間的相對位移便形成了「離子極化」。但離子極化量通常小於電子極化，因為離子體積較電子大許多，所以無法迅速極化，其最高反應頻率約為 10^{13} Hz。

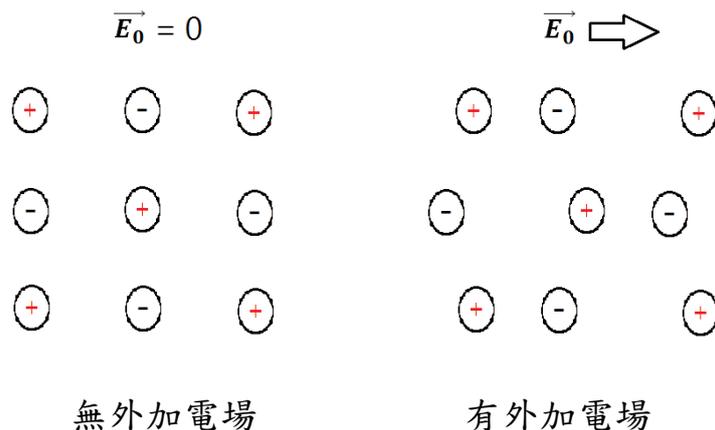


圖 2-3 離子極化示意圖

三、 分子極化

電子與離子極化是電子或離子的位置發生相對位移所引起，統稱為移位極化，無論有無極性的物質均會發生，而分子極化只會發生在極性物質中。這種電極化是由永久電偶極子的取向改變而產生，例如氧原子與氫原子之間的非對稱鍵。所謂的「分子極化」，其單獨每一個分子都具有極性，但在宏觀下每個極性分子彼此相互作用後抵消了極性，因此對外不具有極性。當施加一個電場時，正負電荷之間的距離大致上不會改變，但是極性分子會受外加電場而旋轉，原本隨機排列的極性分子將趨向於外加電場的方向排列，因此也稱「取向極化」，如圖2-4所示。分子受電場影響而旋轉的過程也需要時間，然而每種分子會因為結構與黏滯性等的不同而有所差異，但其頻率響應總是比電子極化與離子極化小。

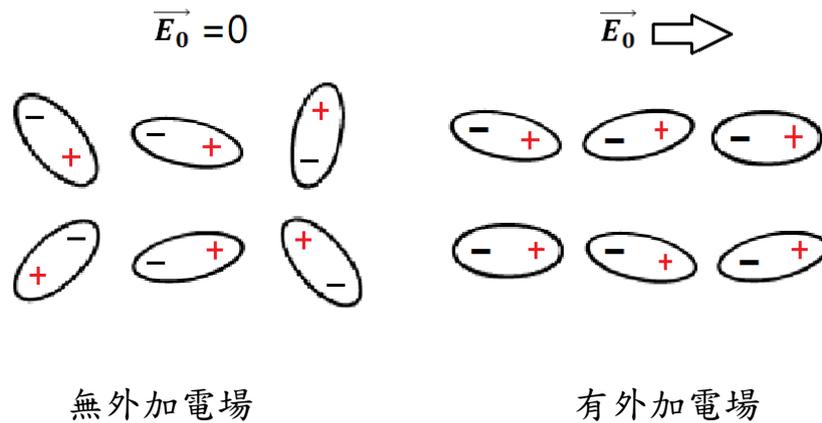


圖 2-4 分子極化示意圖

四、空間電荷極化

材料中總是具有一些缺陷或雜質，這些缺陷或雜質可能因此累積了電荷，當受到外加電場作用後，這些電荷因此產生極性，此種極化稱為空間電荷極化，如圖2-5所示。而這類極化是因為缺陷或雜質裡的正負電荷因為加電場，使得正電荷順著電場方向移動，負電荷則往反方向移動，因此空間電荷極化也是因電荷位移而產生的極化。

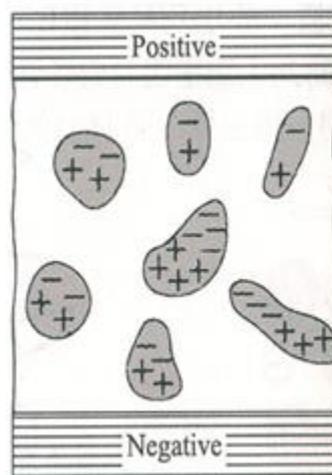


圖 2-5 空間電荷極化示意圖

一個物質的極化就是由以上四種極化機制所貢獻的結果，有些物質的極化會四種同時貢獻，而有些物質只有幾種極化會貢獻。一般而言，無極性分子不受溫度影響，但極性分子由於本身的動能與慣性，所以易受溫度的影響。然而，每種極化都會受頻率影響，其各個極化的截止頻率如圖2-6所示。

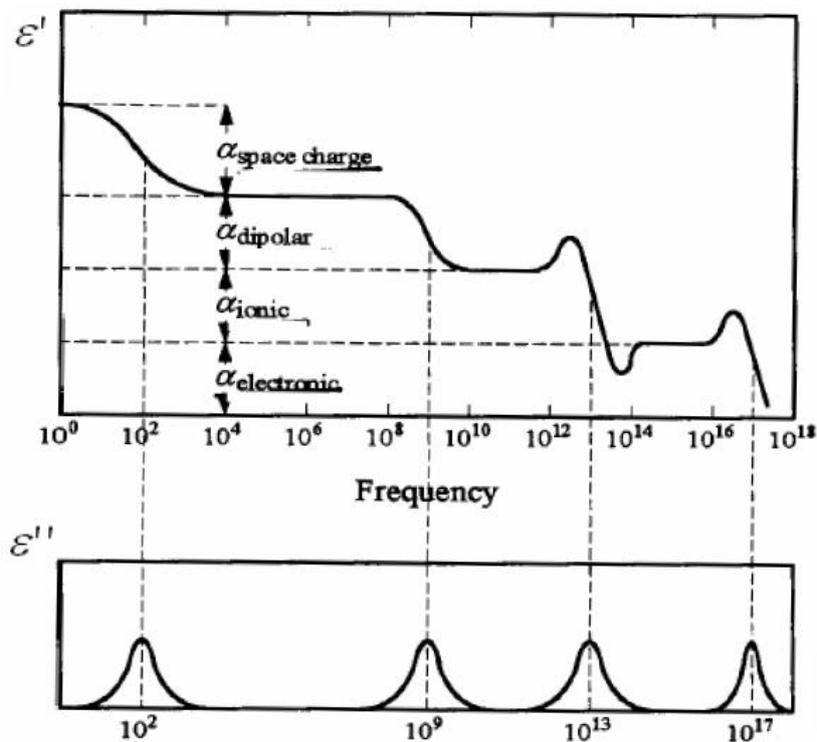


圖 2-6 極化機制與頻率關係圖[8]

電介質在交變的電場下，由於每種極化都是頻率的函數，因此介電常數也應當是頻率的函數，所以無法再用實數來表示，而必須用複數來表示，如式子(2-4)所示。

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2-4)$$

從圖2-6知道，當頻率高於某個極化的截止頻率時，其極化機制由於跟不上頻率的變化而使得此極化機制消失，進而造成介電常數下降。此外，當極化機制在消失前，因為極化的延遲現象，導致介電損失急劇增加。

而式子(2-4)可以用電子學裡的電容與電阻並聯的等效電路來描述，如圖2-7所示。其中電容與電阻可以表示成式子(2-5)。

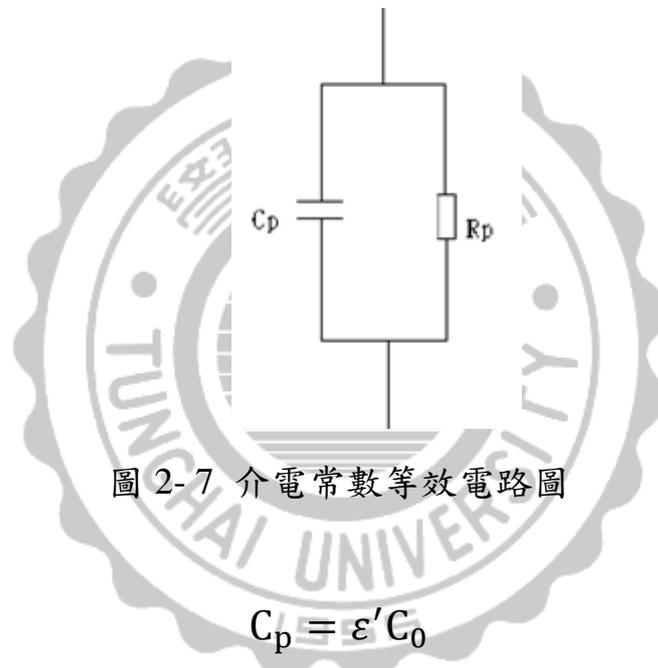


圖 2-7 介電常數等效電路圖

$$C_p = \epsilon' C_0$$

$$R_p = \frac{1}{\omega \epsilon'' C_0} \quad (2-5)$$

而從電子學可以知道，電容儲存能量電阻消耗能量，因此介電常數的實部表示存能的能力，虛部則是耗能的部分。

2.3 介電常數量測方法

一、平行板法(Parallel Plate)[9]

平行板法是藉由兩片金屬平行板，中間夾著待測物所形成一電容器來量測待測物的介電常數，架構如圖2-8所示。主要搭配LCR meter或impedance analyzer來測量，此法適合量測塊材或薄膜材料，其主要是量測低頻的介電常數，而此方法的主要誤差來源在於材料與金屬平行板之間的接觸縫隙。

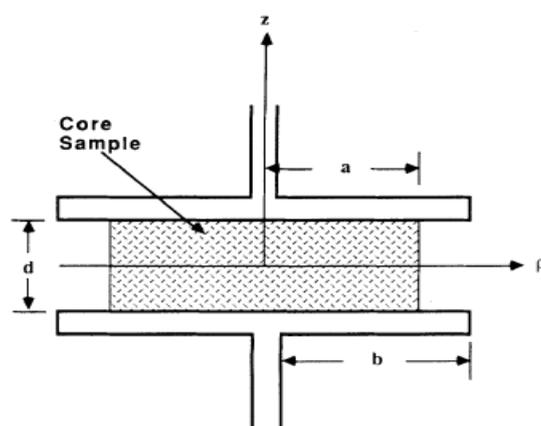


圖 2-8 平行板法量測圖[9]

二、傳輸/反射法(Transmission/Reflection)[10]

此法利用傳輸線中的傳輸與反射訊號，量測出材料的複數介電常數與複數導磁率。傳輸反射法是將待測物放入矩形波導或同軸管中，當空間的平面波入射到材料的表面時，會產生反射及穿透的現象，利用反射(S_{11})與穿透(S_{21})的參數來推導出材料的電磁參數。此方法可以同時量測介電常數與導磁率，其量測頻率的範圍大(100MHz~110GHz)，但量測的樣品需要有精確的形狀，若樣品與管壁間有縫隙，將會造成誤差，其架構如圖2-9所示。

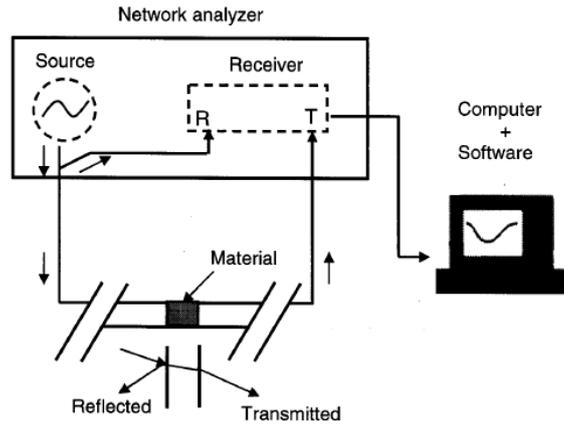


圖 2-9 傳輸/反射法量測圖[11]

三、自由空間法(Free Space)[12]

此量測方法是種不需要接觸樣品的方法，其量測原理與傳輸/反射法的原理一樣，只是樣品的製做比較簡單，量測時也不會有樣品與波導管壁間的縫隙而產生的誤差，其架構如圖2-10所示。此方法可用於高溫的環境，但量測樣品需要大、薄以及平坦，並且樣品與訊號源的距離需要精準的控制。

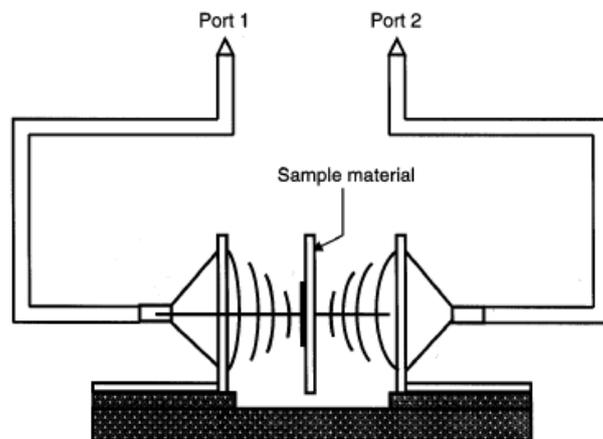


圖 2-10 自由空間法量測圖[12]

四、同軸探針法(Coaxial Probe)

一個典型的同軸探針系統包含了一個開放式的同軸探針及向量網路分析儀，如圖2-11所示。可將探針浸泡到液體樣品來量測也可以量測固態的樣品，透過向量網路分析儀來讀取 S_{11} 參數，藉由這參數來計算待測物的介電值。同軸探針對於量測液體是最好的技術，並且可以量測堅硬的固體，但必須控制空氣的間隙。

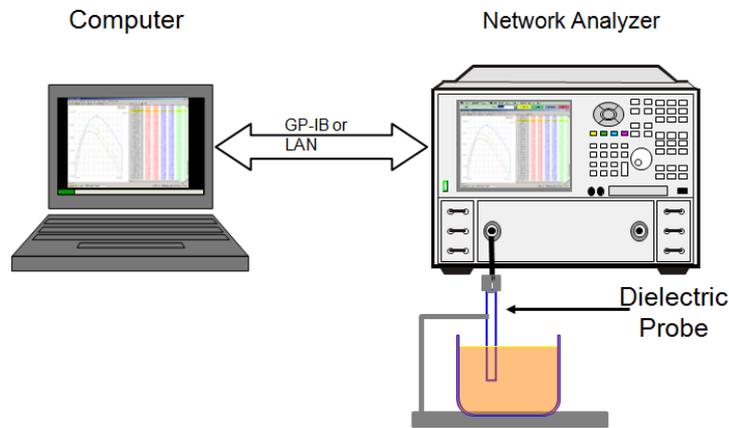


圖 2-11 同軸探針法量測圖[13]

五、共振腔微擾法(Cavity Perturbation)[14,15]

共振腔微擾法是將待測物放入共振腔後，利用共振頻率的偏移量以及品質因子的改變量來計算待測物的介電常數。其待測物可以是薄膜、球體以及棒狀，但待測物的體積需遠小於腔體內部的體積，並且待測物須放置在電場最強與磁場最弱的區域。此方法量測精準，並且可以量測介電常數與導磁率，但適合低損耗的材料，其架構如圖2-12所示。

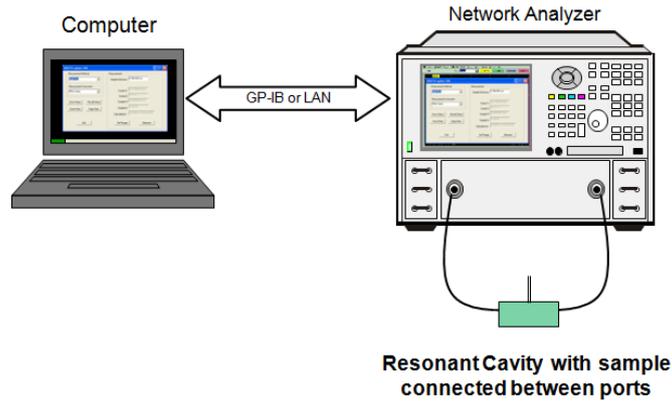


圖 2- 12 共振腔微擾法量測圖[13]

2.4 品質因子(Quality factor)

共振腔是將電場與磁場的能量儲存在腔體裡，然而共振腔的腔壁並非是完美導體，因此電阻不為零，所以共振腔本身會消耗一些能量，而品質因子就是用來衡量整個系統的能量損耗程度。其 Q 值的定義如下所示：

$$Q = \omega \frac{\text{(平均儲存能量)}}{\text{(能量損耗/秒)}} \quad (2-6)$$

ω 為共振角頻率，當共振腔本身的損耗越小， Q 值會越大，代表共振腔的性能越好。而儲存在共振腔的平均儲存能量可以分為電場能量與磁場能量，所以總能量可以表示成 $W_{total} = W_e + W_m$ ，因此式子(2-6)可以表示成式子(2-7)。

$$Q = \omega \frac{W_e + W_m}{P_{loss}} \quad (2-7)$$

其中 W_e 、 W_m 與 P_{loss} 可以分別表示成下式：

$$W_e = \frac{1}{4} |I|^2 \frac{1}{\omega^2 C} \quad (2-8)$$

$$W_m = \frac{1}{4} |I|^2 L \quad (2-9)$$

$$P_{loss} = \frac{1}{2} |I|^2 R \quad (2-10)$$

共振腔微擾法的共振圖形會類似於圖2-13，最高點 f_0 為共振頻率， f_1 與 f_2 為共振頻率往下 3dB 的頻率，而 Q 值可以表示成式子(2-11)，其中 $f_2 - f_1$ 一般稱為半功率頻寬。

$$Q = \frac{f_0}{f_2 - f_1} \quad (2-11)$$

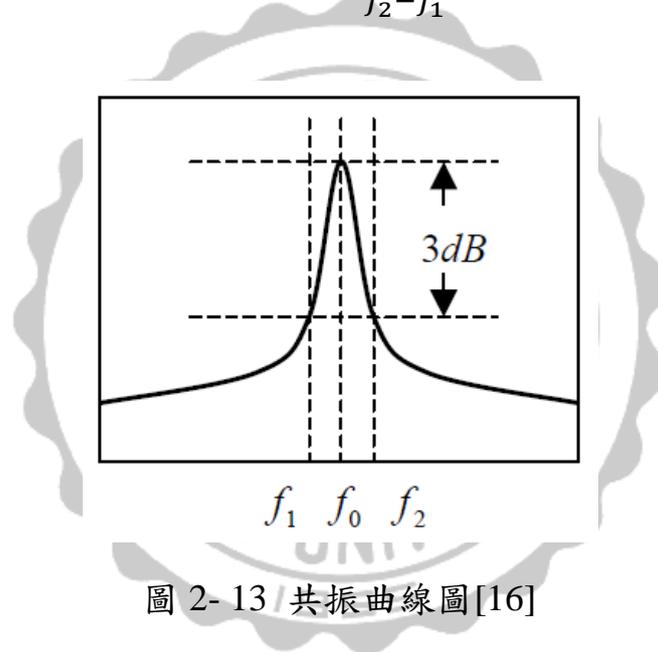


圖 2-13 / 共振曲線圖[16]

從圖與式子可知，當曲線越尖，其頻寬會越小，所得到的 Q 值會越大；相對的，當曲線越圓滑，頻寬會愈大，則 Q 值就會越小。

第三章 共振腔微擾法

矩形波導共振腔如圖 3-1 所示，此波導可產生 TE 與 TM 波，對於 TE 波而言，透過波動方程式與解邊界條件後，得到 $TE_{10\ell}$ 共振膜的電磁場可表示成如下列式子[1]：

$$E_y = A^+ \sin \frac{\pi x}{a} (e^{-j\beta z} - e^{j\beta z}) \quad (3-1a)$$

$$H_x = \frac{-A^+}{Z_{TE}} \sin \frac{\pi x}{a} (e^{-j\beta z} + e^{j\beta z}) \quad (3-1b)$$

$$H_z = \frac{j\pi A^+}{k\eta a} \cos \frac{\pi x}{a} (e^{-j\beta z} - e^{j\beta z}) \quad (3-1c)$$

令 $E_0 = -2jA^+$ ，可將上列式子簡化成如下式子

$$E_y = E_0 \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{l\pi z}{d} \quad (3-2a)$$

$$H_x = \frac{-jE_0}{Z_{TE}} \sin \frac{\pi x}{a} \cos \frac{l\pi z}{d} \quad (3-2b)$$

$$H_z = \frac{j\pi E_0}{k\eta a} \cos \frac{\pi x}{a} \sin \frac{l\pi z}{d} \quad (3-2c)$$

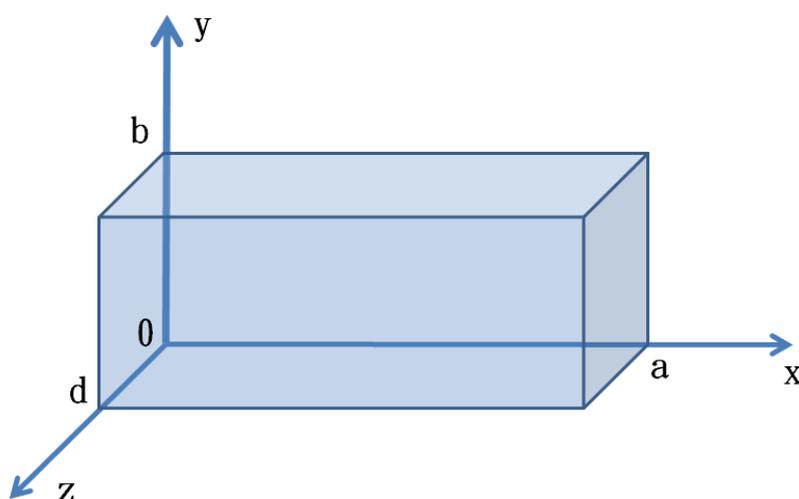


圖 3-1 矩形共振腔波導示意圖

3.1 共振腔微擾法理論推導[1]

在共振腔體內放入一個材料，使腔體內的介電常數與導磁率受到微擾動，此稱為共振腔微擾法。設原空腔體的電磁場為 \bar{E}_0 與 \bar{H}_0 ，而受微擾後的電磁場為 \bar{E} 與 \bar{H} ， ω_0 與 ω 分別為微擾前後的共振頻率，並假設微擾後介電常數與導磁率的改變量為 $\Delta\varepsilon$ 與 $\Delta\mu$ ，則上述的電磁場可藉由 Maxwell 方程式表示成如下列式子：

$$\nabla \times \bar{E}_0 = -j\omega_0\mu\bar{H}_0 \quad (3-3)$$

$$\nabla \times \bar{H}_0 = j\omega_0\varepsilon\bar{E}_0 \quad (3-4)$$

$$\nabla \times \bar{E} = -j\omega(\mu + \Delta\mu)\bar{H} \quad (3-5)$$

$$\nabla \times \bar{H} = j\omega(\varepsilon + \Delta\varepsilon)\bar{E} \quad (3-6)$$

將(3-3)式取共軛複數後再乘上 \bar{H} ，並將(3-6)乘上 \bar{E}_0^* 可得：

$$\bar{H} \cdot \nabla \times \bar{E}_0^* = j\omega_0\mu\bar{H} \cdot \bar{H}_0^* \quad (3-7)$$

$$\bar{E}_0^* \cdot \nabla \times \bar{H} = j\omega(\varepsilon + \Delta\varepsilon)\bar{E}_0^* \cdot \bar{E} \quad (3-8)$$

將兩式相減並利用向量恆等式： $\nabla \cdot (\bar{A} \times \bar{B}) = \bar{B} \cdot \nabla \times \bar{A} - \bar{A} \cdot \nabla \times \bar{B}$

可得下式：

$$\nabla \cdot (\bar{E}_0^* \times \bar{H}) = j\omega_0\mu\bar{H} \cdot \bar{H}_0^* - j\omega(\varepsilon + \Delta\varepsilon)\bar{E}_0^* \cdot \bar{E} \quad (3-9)$$

再將(3-4)式取共軛複數再乘上 \bar{E} ，並將(3-5)乘上 \bar{H}_0^* 可得：

$$\bar{E} \cdot \nabla \times \bar{H}_0^* = -j\omega_0\varepsilon\bar{E}_0^* \cdot \bar{E} \quad (3-10)$$

$$\bar{H}_0^* \cdot \nabla \times \bar{E} = -j\omega(\mu + \Delta\mu)\bar{H}_0^* \cdot \bar{H} \quad (3-11)$$

將兩式相減再利用向量恆等式可得下式：

$$\nabla \cdot (\bar{E} \times \bar{H}_0^*) = -j\omega(\mu + \Delta\mu)\bar{H}_0^* \cdot \bar{H} + j\omega_0\varepsilon\bar{E}_0^* \cdot \bar{E} \quad (3-12)$$

把(3-9)與(3-12)相加，對整個式子做 V_0 的體積分，再利用散度定理可得：

$$\begin{aligned} & \int_{v_0} \nabla \cdot (\bar{E}_0^* \times \bar{H} + \bar{E} \times \bar{H}_0^*) dv \\ &= \oint_{s_0} (\bar{E}_0^* \times \bar{H} + \bar{E} \times \bar{H}_0^*) \cdot ds = 0 \\ &= j \int_{v_0} \{ [\omega_0\varepsilon - \omega(\varepsilon + \Delta\varepsilon)]\bar{E}_0^* \cdot \bar{E} + [\omega_0\mu - \omega(\mu + \Delta\mu)]\bar{H}_0^* \cdot \bar{H} \} dv \quad (3-13) \end{aligned}$$

將(3-13)式整理可得下列兩式：

$$\begin{aligned} & j\omega \left[\int_{v_0} \Delta\varepsilon \bar{E} \cdot \bar{E}_0^* dv + \int_{v_0} \Delta\mu \bar{H} \cdot \bar{H}_0^* dv \right] \\ &+ j(\omega - \omega_0) \left[\int_{v_0} \varepsilon \bar{E} \cdot \bar{E}_0^* dv + \int_{v_0} \mu \bar{H} \cdot \bar{H}_0^* dv \right] \quad (3-14) \end{aligned}$$

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega} = \frac{- \int_{v_0} (\Delta\varepsilon \bar{E} \cdot \bar{E}_0^* + \Delta\mu \bar{H} \cdot \bar{H}_0^*) dv}{\int_{v_0} (\varepsilon \bar{E} \cdot \bar{E}_0^* + \mu \bar{H} \cdot \bar{H}_0^*) dv} \quad (3-15)$$

式子(3-15)為共振腔在為擾後共振頻率變化的公式，若假設 $\Delta\varepsilon$ 與 $\Delta\mu$ 的量很小，可令空腔體內的 \bar{E}_0 與 \bar{H}_0 分佈，近似為 \bar{E} 與 \bar{H} ，則共振頻率改變的百分比為：

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega} \simeq \frac{- \int_{v_0} (\Delta\varepsilon |\bar{E}_0|^2 + \Delta\mu |\bar{H}_0|^2) dv}{\int_{v_0} (\varepsilon |\bar{E}_0|^2 + \mu |\bar{H}_0|^2) dv} \quad (3-16)$$

3.2 複數介電常數公式推導[17-19]

將樣品放在電場最強磁場最弱的位置，(3-15)式可改寫為：

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega} = \frac{-\int_{V_S} \Delta \epsilon \bar{E} \cdot \bar{E}_0^* dv}{2 \int_{V_0} \epsilon |\bar{E}_0|^2 dv} \quad (3-17)$$

令介電常數的變化量為 $\Delta \epsilon = \epsilon_S - \epsilon_0$ 且 $\epsilon_S = \epsilon_r \epsilon_0$ ，則(3-17)可改寫成如下：

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega} = \frac{-\int_{V_S} (\epsilon_r - 1) \bar{E} \cdot \bar{E}_0^* dv}{2 \int_{V_0} |\bar{E}_0|^2 dv} \quad (3-18)$$

將 TE 模態時的電場帶入(3-18)，假設樣品尺寸很小，並且樣品置於電場最強的地方，使的樣品上的電場分佈近似於電場最強的位置，則式子可表示如下：

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega} = -\left(\frac{\epsilon_r - 1}{2}\right) \frac{\int_{V_S} |\bar{E}_0|^2 dv}{\int_{V_0} |\bar{E}_0|^2 dv} \quad (3-19)$$

$$= -\left(\frac{\epsilon_r - 1}{2}\right) 4 \frac{V_S}{V_0} \quad (3-20)$$

而頻率的偏移量可以表示成下式：

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega} = \frac{f_S - f_0}{f_S} + \frac{j}{2} \left(\frac{1}{Q_S} - \frac{1}{Q_0} \right) \quad (3-21)$$

整理(3-20)與(3-21)可得到介電常數實部與虛部的表示式：

$$\epsilon' = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{f_0 - f_S}{f_S} \right) \frac{V_0}{V_S} \quad (3-22)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{Q_S} - \frac{1}{Q_0} \right) \frac{V_0}{V_S} \quad (3-23)$$

其中 Q_S 與 Q_0 為樣品放入腔體後與空腔時的品質因子，而 f_S 與 f_0 為有樣品與沒有樣品的共振頻率， V_S 與 V_0 分別為樣品與共振腔內部的體積。

3.3 複數介電常數公式修正推導

由以上的公式推導可知，過程用了許多假設，而這些假設將對實驗量測的結果造成誤差，而為了得到更精確的量測結果，因此在推導的過程加以修正。

在式子(3-19)到(3-20)的推導過程中，假設了由於樣品很小，使得電場在樣品上的每個區域的大小是一樣大，因此(3-19)分子的積分項可以被視為定值，但如此就產生了誤差，為了減少此誤差，在此直接將此分子的積分項求出來。式子(3-2a)為電場分佈的方程式，將此代入式子(3-19)的分子項則分子項可得到(3-24)式，藉由三角函數的轉換可將(3-24)式表示成(3-25)式，經過轉換後的式子便可以直接做積分，其中 A、B、C 和 D 為樣品所放置的位置座標， l 為共振的模態，因此不同模態會得到不同的修正數值。

$$\int_A^B \int_C^D E_0^2 \sin^2 \frac{\pi x}{a} \sin^2 \frac{l\pi z}{d} dz dx \quad (3-24)$$

$$\int_{x=A}^B \int_{z=C}^D E_0^2 \left(\frac{1 - \cos \frac{2\pi x}{a}}{2} \right) \left(\frac{1 - \cos \frac{2l\pi z}{d}}{2} \right) dz dx \quad (3-25)$$

然而本實驗將樣品放置在共振腔的正中間，也就是電場最強磁場最弱的地方，將樣品的位置座標帶入(3-25)式的上下限後，便可以得到此樣品在各個模態的體積修正數值。

第四章 實驗架構與儀器設備

4.1 實驗架構

本實驗所量測的樣品為薄膜材料，因製程的限制所以無法做大尺寸樣品，其量測範圍為微波頻段以及樣品厚度(0.1mm)遠小於波長(25mm)，綜合以上條件，在此以共振腔微擾法來量測薄膜材料的介電常數[20]。

實驗中希望利用不同的處理與加工來提升原始巴克紙的介電常數，所以在過濾過程中摻雜粉體以及對樣品進行退火處理、電漿清洗與濺鍍等方法，期望能改變材料的介電特性。期間藉由 X 光繞射儀來鑑定粉體與薄膜的成份以及粉體粒徑的分析，並藉由場發射掃描式電子顯微鏡來觀察樣品表面的分佈情形以及摻雜狀況。在量測材料的介電常數前，先以 Ansoft HFSS 模擬軟體來模擬共振腔的電磁場分佈情況，以及模擬共振腔系統。

由於共振腔微擾法在推導過程要求樣品必須放在電場最強磁場最弱的地方，經過 HFSS 模擬過後可知道正中間是符合此要求，加上樣品的平面必須垂直於電場的方向，綜合以上條件，在此製作了一個載台，將樣品放置於載台上後再將載台深入共振腔，其深入的位置由 HFSS 模擬可獲得，如此樣品可以置於所需要的位置並且樣品表面可

以垂直於電場方向。由於載台的插入會影響共振頻率，為了降低載台的影響，在此選用介電常數低又適合量測的鐵氟龍板，量測系統如圖 4-1 所示。由於使用了載台來輔助量測，因此必須擷取放入載台後的共振頻率與 Q 值作為原始值，再擷取樣品放入載台後的共振頻率與 Q 值來做為樣品的影響結果。

當量測系統架設好後，需要證明本量測系統所量測的結果是正確的，因此需要量測一個已知的樣品，藉此來證明量測結果的正確性。在此，以鐵氟龍來做為本實驗的校正樣品，選擇鐵氟龍作為校正的原因是因為鐵氟龍不管在高頻或低頻，其介電常數不會有很大的變化，其值皆為 2.1，最後再以四點電阻量測來探討電阻的變化對於量測結果的影響。

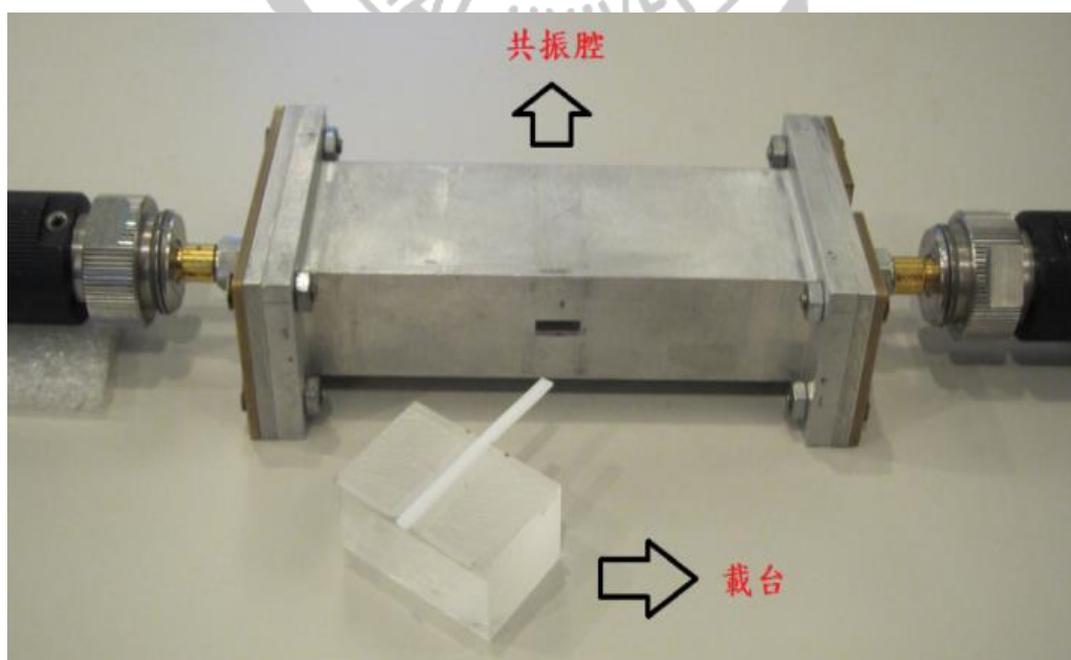


圖 4-1 量測系統

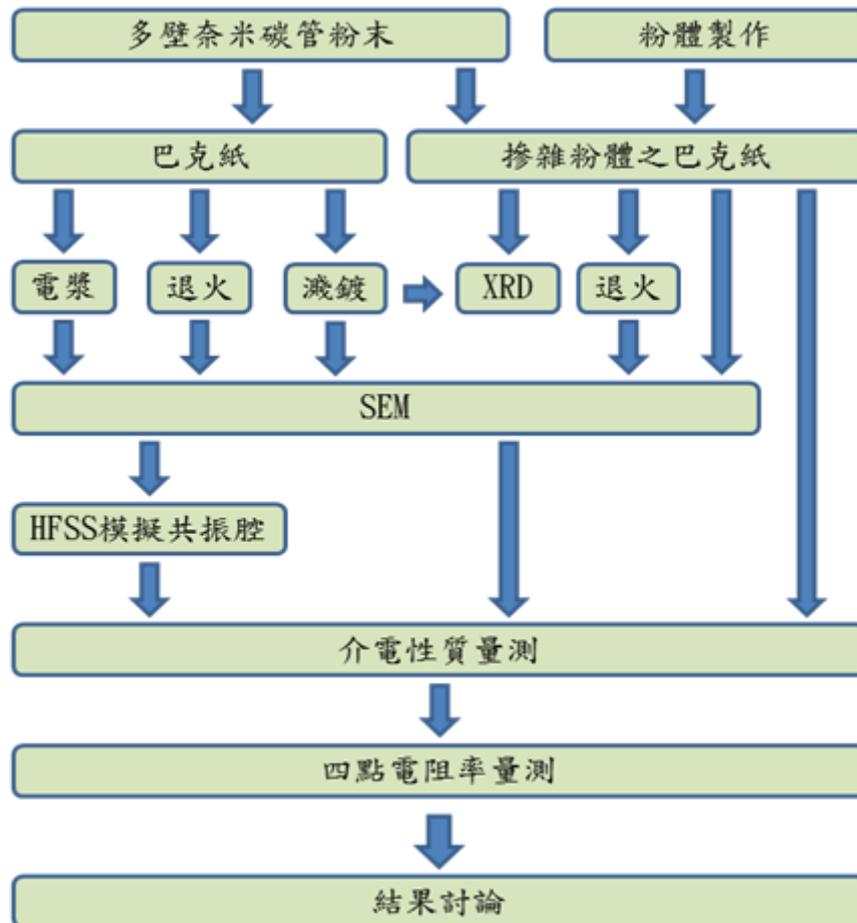


圖 4-2 實驗流程圖

4.2 樣品製備

4.2.1 巴克紙製備

將定量的奈米碳管粉末加入固定比例的界面活性劑以及純水(如有摻雜則加入不同比例的粉末)，藉由超音波破碎機將奈米碳管溶液打散，使奈米碳管均勻分佈於溶液，再將懸浮液倒入真空過濾系統做成一片黑色的薄膜，稱為巴克紙。再將巴克紙浸泡在異丙醇以去除界面活性劑，然後再浸泡在純水中以去除異丙醇，最後再將巴克紙放入烘箱來去除水份。

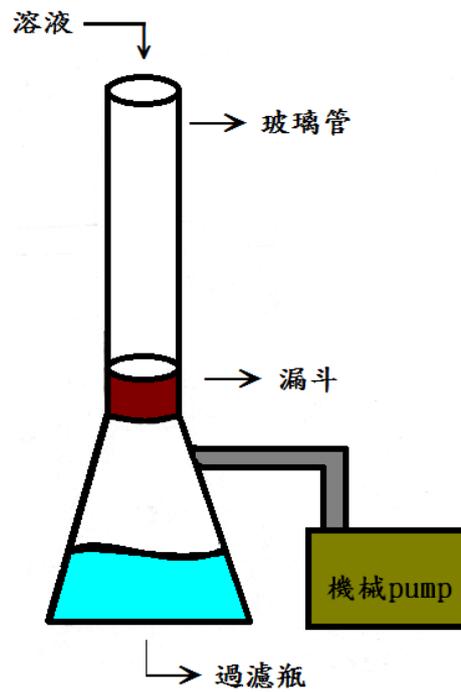


圖 4-3 過濾系統



圖 4-4 巴克紙(BP)

4.2.2 粉體製備

本實驗採用熱蒸鍍法來製作粉體，其原理是將材料加熱至蒸發後，粒子會去撞擊通入的氣體，使的粒子的動能減少而附著在粉體收集板上，如果動能太大，將會形成薄膜而不是粉體。

首先利用機械 pump 抽真空至 1×10^{-3} torr，再用 turbo pump 抽真空至 6×10^{-5} torr，接著通入氣體至特定氣壓後開始加熱。本實驗銀粉體的工作氣壓為 200mtorr，氧化銅粉體為 300mtorr。經過 XRD 分析可得到銀粉體的平均粒徑為 16.8nm，氧化銅為 6.5nm。



圖 4-5 粉體製備系統

4.2.3 濺鍍(sputter)

濺鍍是一種薄膜沉積的方式，其濺鍍出來的薄膜品質比較好，因此普遍的被使用在薄膜製程中。原理是藉由外加電場來游離分子而產生電漿，利用離子去撞擊所需要的材料，稱為靶材(target)，然後靶材表面的原子將濺射出來並沉積在基板上形成薄膜。

實驗中採用磁控射頻濺鍍系統來進行濺鍍，首先利用機械 pump

抽真空至 1×10^{-3} torr，然後加熱載台至 100°C 持續 5 分鐘來去除水份，再利用 turbo pump 抽真空至 7×10^{-5} torr，接著通入氫氣至 100mtorr 進行濺鍍，期間旋轉盤轉速為 10rpm 以得到均勻的薄膜，功率為 200W。

圖 4-6 為濺鍍後的樣品。

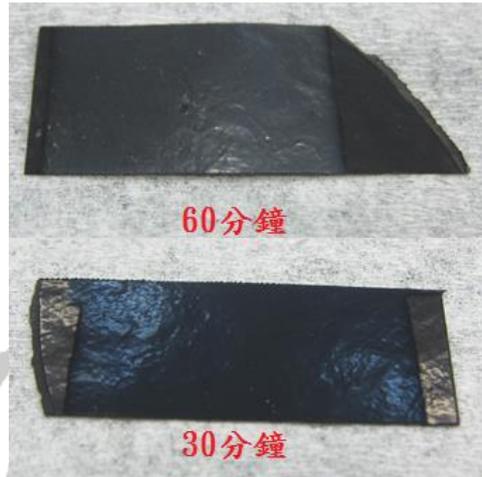


圖 4-6 濺鍍後樣品



圖 4-7 磁控射頻濺鍍系統

4.2.4 電漿(plasma)處理

電漿是一團帶電荷的氣體分子，受到一定的激發後所生成物質的第四態，其可以藉由施加足夠的電場、雷射或者利用電子束轟擊等方式來激發。電漿可以用來薄膜製造、材料加工，表面改質與材料分析等用途，而本實驗藉由通入不同氣體的電漿對薄膜材料的表面來進行加工與改質。

首先利用機械 pump 抽真空至 1×10^{-3} torr，接著通入氣體至 100mtorr 進行電漿處理，其工作功率為 10W 持續 20 秒，而本實驗分別使用了氧氣、氮氣與氬氣來進行電漿處理。



圖 4-8 電漿清洗機

4.2.5 退火(annealing)[21]

其原理是藉由熱能將物體內的缺陷分佈作重新排列以達到較穩定的狀態，甚至可以因為重排而使得物體內的缺陷減少，然而效果取決於退火的溫度與時間。

本實驗採用快速退火來進行實驗，利用機械 pump 抽真空約至 80mtorr 後開始加熱，加熱 6 分鐘至 600°C 並持溫 10 分鐘，加熱後採自然降溫到室溫後再將樣品取出。

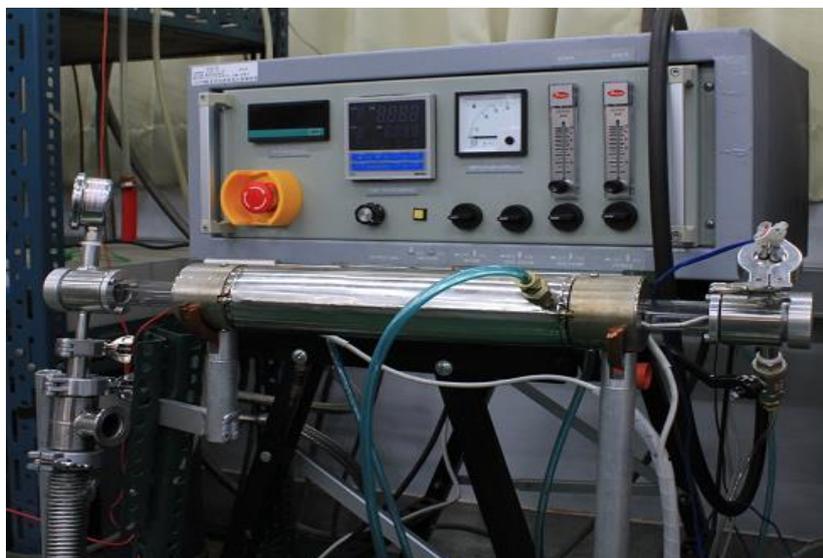


圖 4-9 退火系統

4.3 儀器介紹

4.3.1 向量網路分析儀(network analyzer)[22]

由共振腔微擾法理論可知，計算材料的介電常數需要共振頻率以及品質因子兩個參數來求得，因此本實驗利用向量網路分析儀來量測所需要的參數。本實驗採用 Agilent N5230A 向量網路分析儀，掃描頻率範圍為 10MHz 至 20GHz，解析度可達 20001 點。

原理是由發射端送出一個訊號源，再由接收端接收訊號後來換算 S 參數，其可分為反射損失與饋入損失兩種。當訊號從埠 1 發射出來而由埠 1 接收時，代表反射損失，表示為 S_{11} ，其定義為輸出功率與

反射功率的比值，藉此可以了解訊號被待測物反射回來能力；饋入損失是訊號從埠 1 發射而由埠 2 接收，表示為 S_{21} ，其定義為輸出功率與穿透功率的比值，由此可以知道訊號穿透待測物的能力。

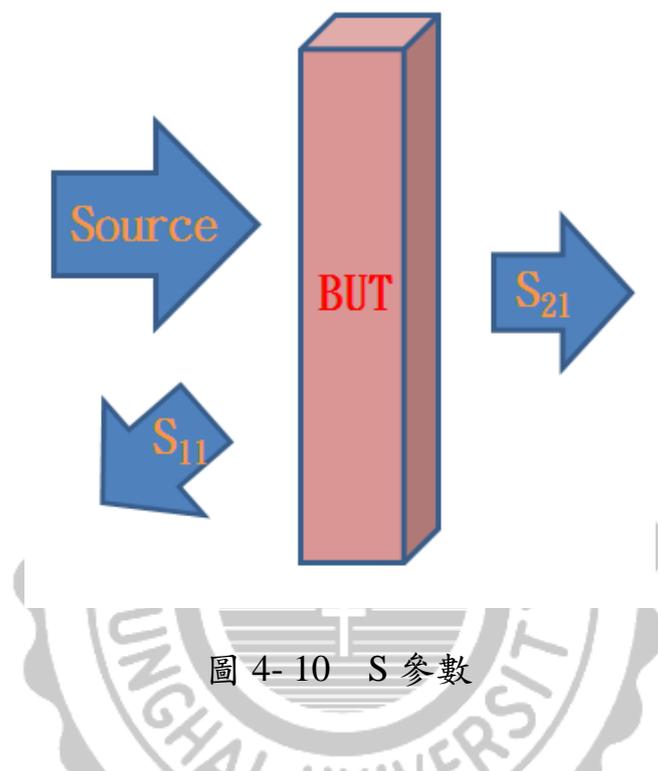


圖 4-10 S 參數

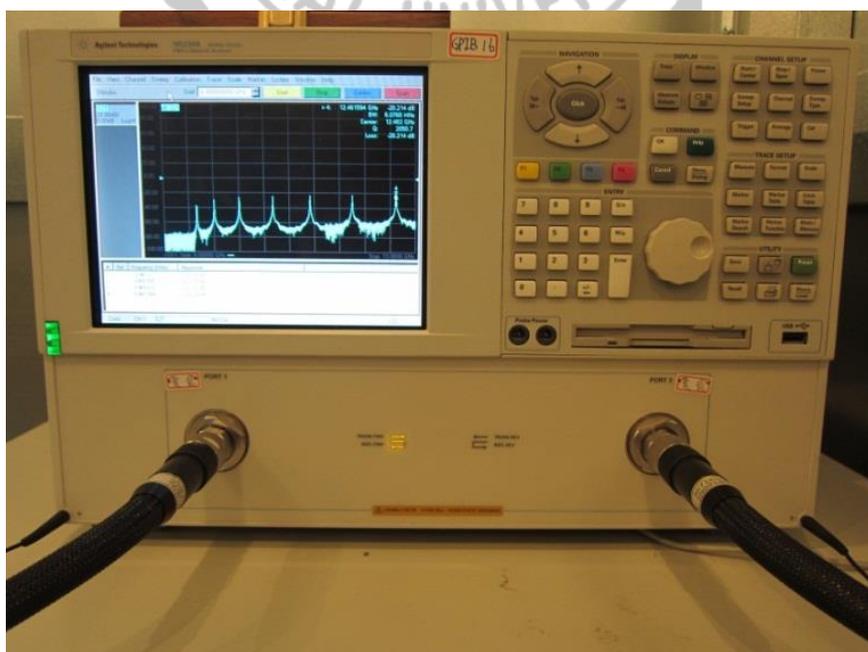


圖 4-11 向量網路分析儀

4.3.2 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

本實驗將粉體摻雜於奈米碳管紙，為了確認粉體是否有摻雜進去，因此藉由 FE-SEM 來觀察樣品的表面形貌與粉體的分佈情形，以及藉由 EDX 分析樣品的成分來佐證。

在此採用的 FE-SEM 為本校的提供的 JEOL JSM-7000F 機型，如圖 4-12 所示。其利用電子槍透過場發射原理來產生電子束，經過電磁透鏡將電子束聚焦在樣品上並進行掃描，當電子束與樣品作用時，會產生二次電子、背向散射電子與歐傑電子等訊號，將這些訊號放大處理後即可得到影像。而 ESM 往往會附加能量分散光譜儀系統(EDX)，其藉由偵測材料的特徵 X 光來分析樣品的元素。



圖 4-12 FE-SEM[23]

4.3.3 X 光繞射儀(XRD)[23]

實驗中採用了濺鍍以及不同材料的粉體來進行實驗，為了確保材料的正確性，因此藉由 XRD 來分析材料的元素，並藉此來得到粉體的粒徑大小。

原理是利用 X 光照射在樣品上，藉由 X 光的繞射情形來推算元素與粒徑。在某些散射角下，光程差為波長的整數倍時而產生建設性干涉便可形成繞射，此稱為布拉格定律。



圖 4-13 X 光繞射儀

4.3.4 四點電阻量測系統[24]

電阻量測是材料最基本的檢測之一，由於本實驗樣品經過摻雜、退火與電漿處理，因此量測樣品處理前後的電阻率變化來探討實驗的結果。

電阻量測最常用的方法是用三用電表的兩個探針接觸待測物來量測，但由於電流的提供與電壓的量測都在同一個探針上，所以無法得到材料真正的電阻係數，而四點探針解決了上面的缺點。雖然四點探針對電阻量測比較好，但待測物的大小與結構等都會影響到量測的結果，因此需要透過一些公式的修正以及正確的使用公式才能得到正確的電阻率。



圖 4-14 四點電阻量測系統

第五章 實驗結果與討論

5.1 X 光繞射儀分析

利用 X 光繞射儀來對實驗所製作的氧化銅粉體與銀粉體，以及購買的氧化鋁粉體進行分析，以此鑑定材料的粒徑與性質。在經過 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫比對過後，購買之氧化鋁粉體在 35.075° 與 43.275° 有產生繞射，如圖 5-1 所示；在 300mtorr 下製作的氧化銅粉體在 35.438° 與 36.438° 產生繞射，如圖 5-2 所示；在 200mtorr 下製作的銀粉體在 37.938° 與 44.138° 產生繞射，如圖 5-3 所示，其結果皆與資料庫符合。接著利用 Scherrer's formula 推算粉體的平均粒徑，計算結果氧化銅粉體為 6.5nm，銀粉體為 16.8nm。

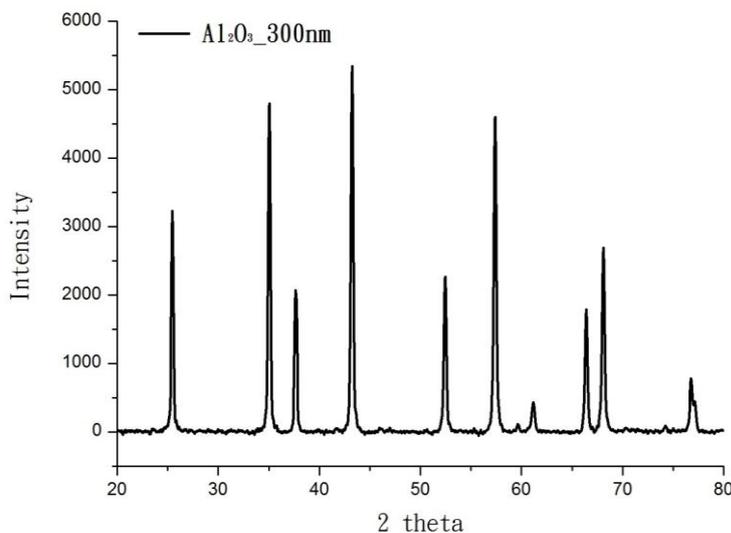


圖 5-1 購買之氧化鋁粉體之 X-ray 繞射頻譜

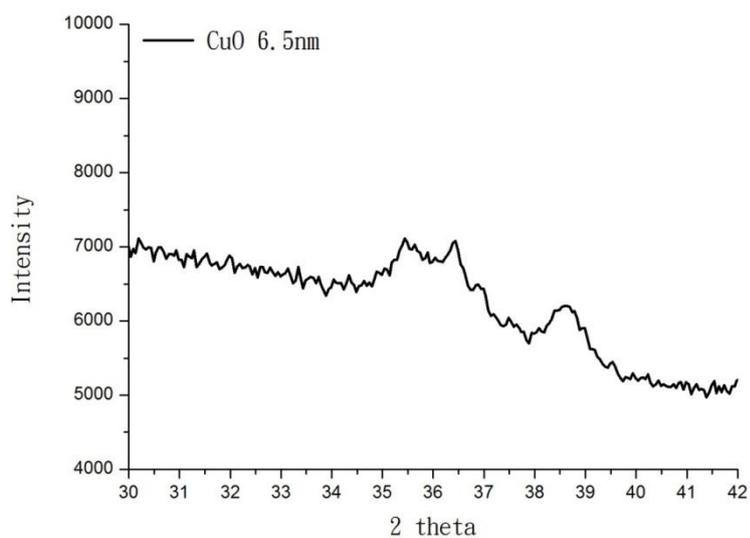


圖 5-2 氧化銅粉體之 X-ray 繞射頻譜

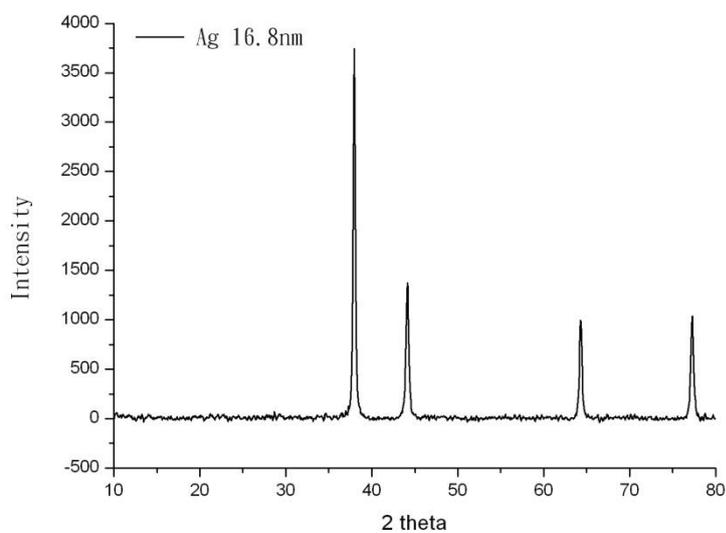


圖 5-3 銀粉體之 X-ray 繞射頻譜

5.2 場發射掃描式電子顯微鏡與能量分散光譜儀分析

實驗中將粉體摻雜於巴克紙裡，因此利用 SEM 與 EDX 來確認粉體確實有摻雜進去。圖 5-3 與 5-4 為巴克紙之 SEM 與 EDX，圖 5-5

與 5-6 為摻雜氧化鋁巴克紙之 SEM 與 EDX，圖 5-7 與 5-8 為摻雜氧化銅巴克紙之 SEM 與 EDX，圖 5-9 與 5-10 為摻雜銀巴克紙之 SEM 與 EDX，此顯示粉體經由過濾系統後確實都有摻雜於巴克紙裡。

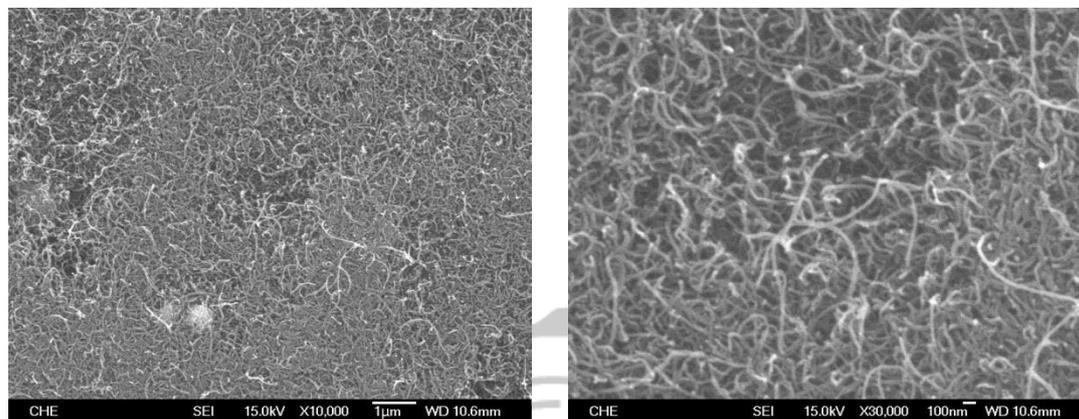
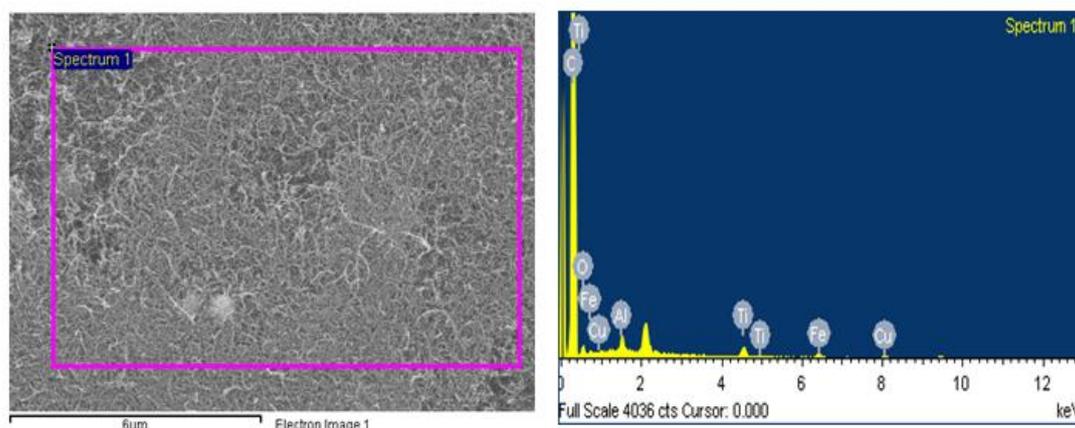


圖 5-4 巴克紙之 SEM 圖 10000 與 30000 倍



Element	Weight%	Atomic%
C K	92.41	96.61
O K	2.47	1.94
Al K	0.88	0.41
Ti K	2.42	0.63
Fe K	1.81	0.41
Cu L	0.01	0.00
Totals	100.00	

圖 5-5 巴克紙之 EDX 分析

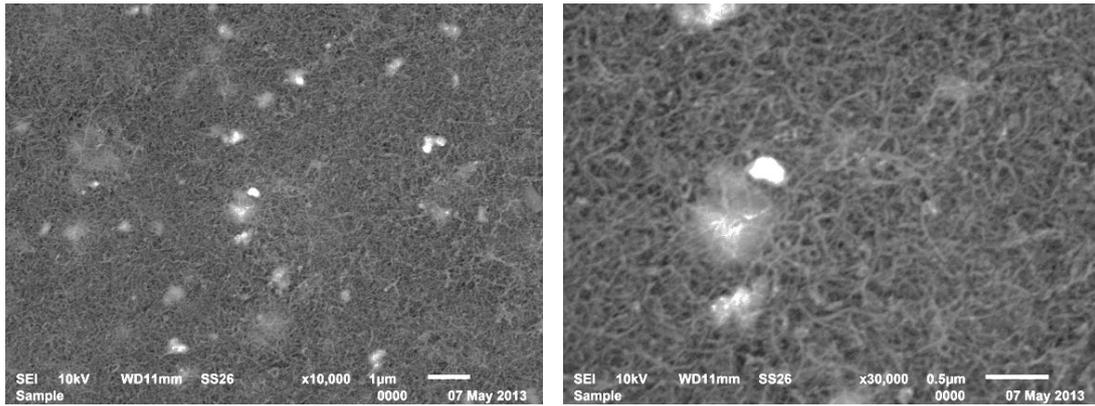
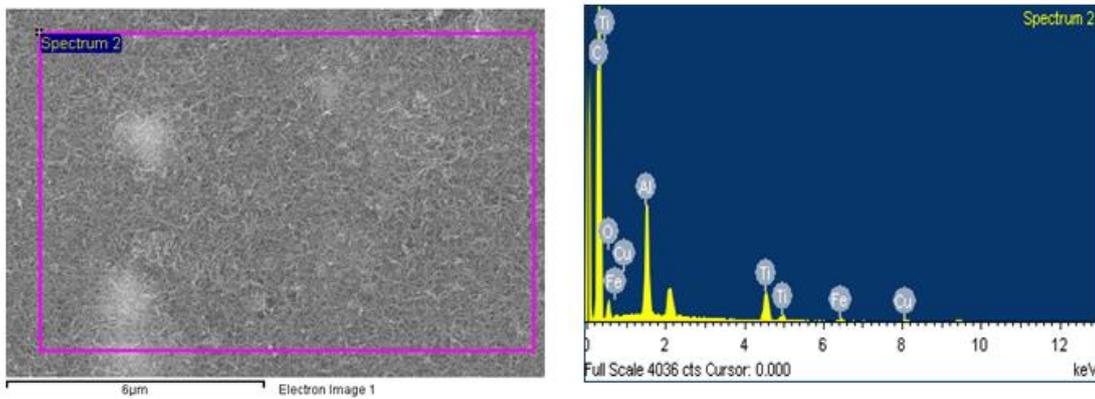


圖 5-6 摻雜氧化鋁巴克紙之 SEM 圖 10000 與 30000 倍



Element	Weight%	Atomic%
C K	77.36	87.93
O K	7.31	6.23
Al K	6.86	3.47
Ti K	7.15	2.04
Fe K	1.24	0.30
Cu L	0.09	0.02
Totals	100.00	

圖 5-7 摻雜氧化鋁巴克紙之 EDX 分析

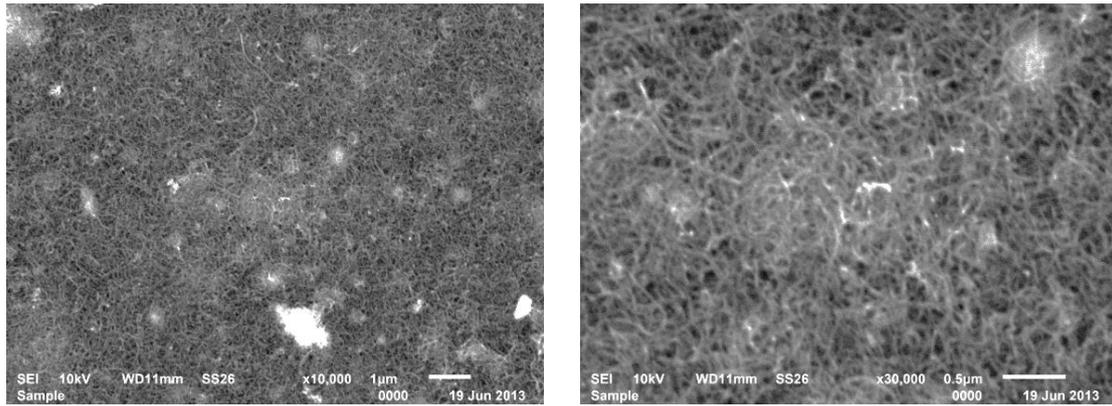
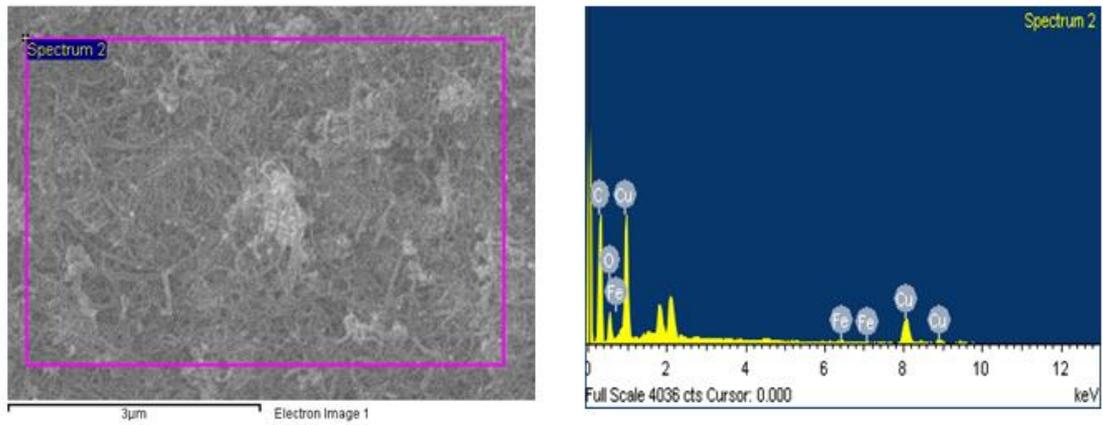


圖 5-8 摻雜氧化銅巴克紙之 SEM 圖 10000 與 30000 倍



Element	Weight%	Atomic%
C K	51.35	76.21
O K	12.09	13.47
Fe K	1.53	0.49
Cu L	35.03	9.83
Totals	100.00	

圖 5-9 摻雜氧化銅巴克紙之 EDX 分析

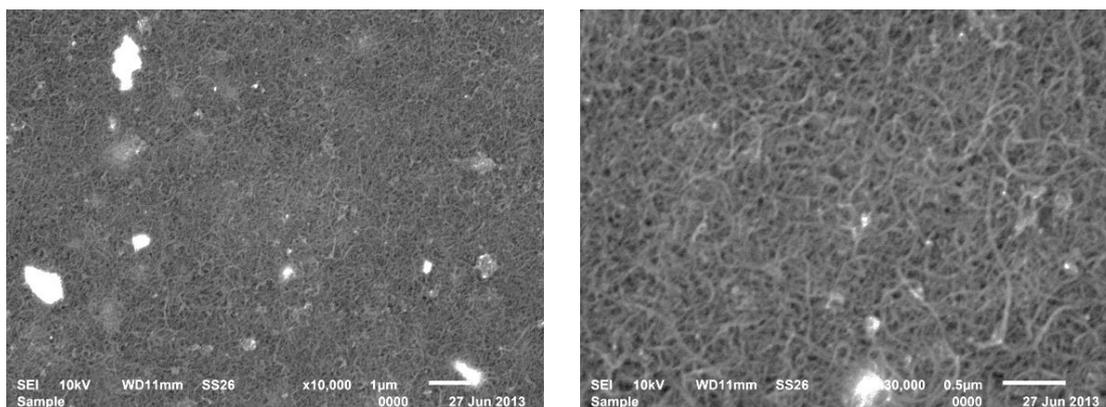
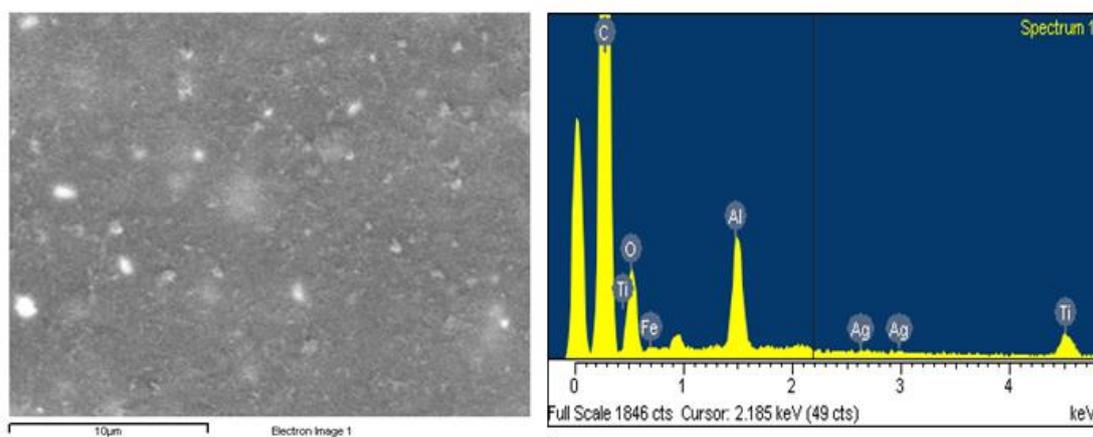


圖 5-10 摻雜銀巴克紙之 SEM 圖 10000 與 30000 倍



Element	Weight%	Atomic%
C K	72.42	81.03
O K	18.67	15.68
Al K	4.08	2.03
Ti K	2.98	0.84
Fe K	1.66	0.40
Ag L	0.19	0.02
Totals	100.00	

圖 5-11 摻雜銀巴克紙之 EDX 分析

5.3 共振腔校正

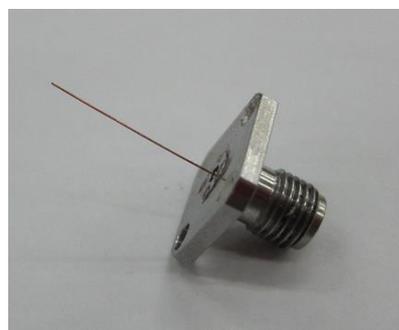
5.3.1 探針量測與模擬

共振腔如果沒有適當的激發源是無法使其產生共振，因此激發源的選擇與好壞也會影響共振的結果，在此以兩個不同的探針來作為激發源，藉由結果來選擇效果好的探針來做為激發源，兩種探針分別如圖 5-11 所示。

將兩種探針接上向量網路分析儀量測其 S_{11} 可發現，探針 B 的反射損耗比探針 A 來的少，如圖 5-12(a)所示，其代表訊號在傳輸過程，使用探針 B 所損失的能量比探針 A 來的少。由於本實驗量測頻段在 6~13GHz 範圍內，因此觀察探針在此區段的損耗程度，從圖 5-12(b)可發現，探針 B 在此區段的反射損耗皆在 -3dB，而在微波工程裡，最大損耗的要求為 -3dB，由此可知，探針 B 比探針 A 來的好。接著透過 HFSS 模擬軟體來模擬探針，從圖 5-13 可顯示，探針 B 的實驗結果於模擬結果相當符合。

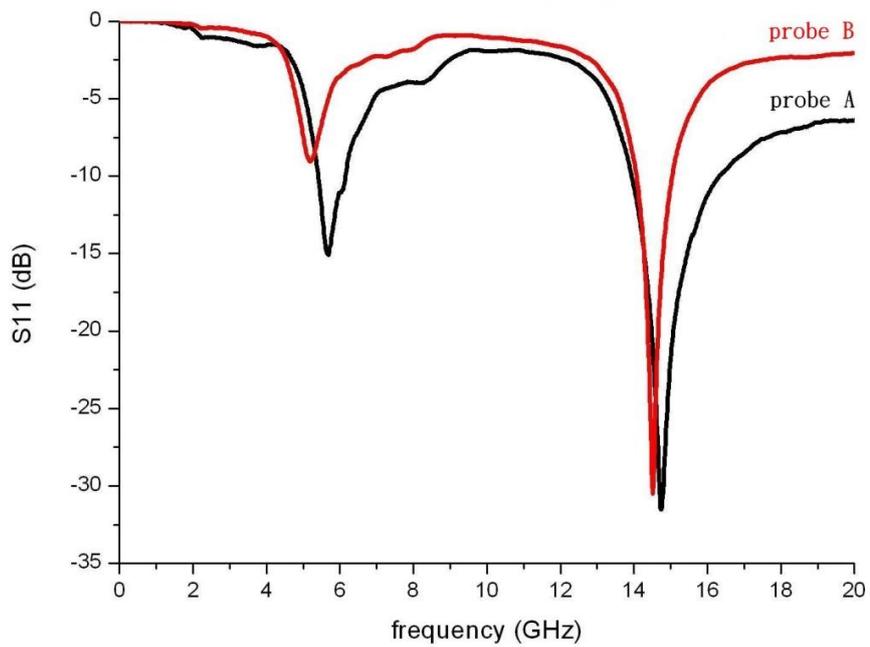


(a) 探針 A

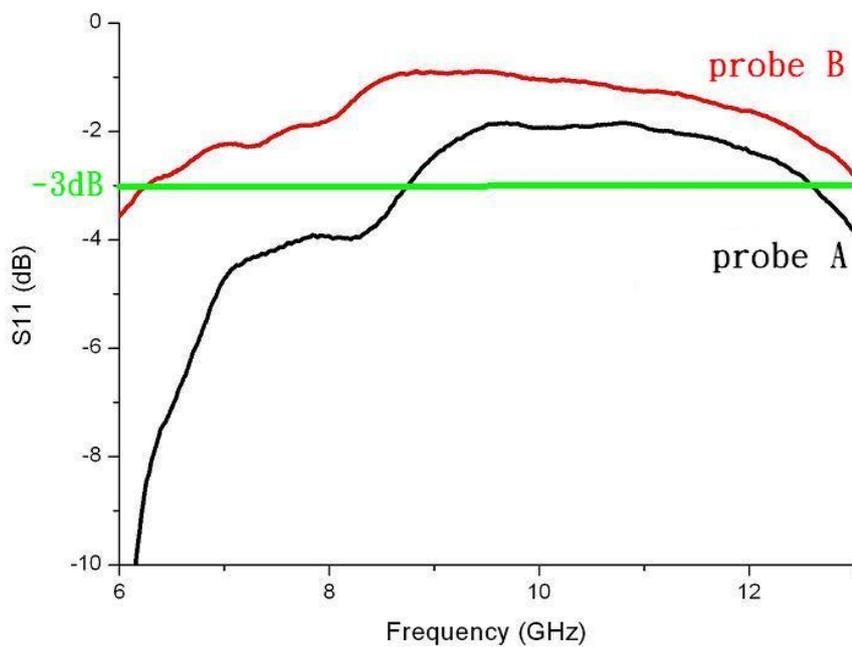


(b) 探針 B

圖 5-12 探針



(a) 頻率 0.4GHz ~ 20GHz



(b) 頻率 6GHz ~ 13GHz

圖 5-13 探針 A 與 B 量測值比較

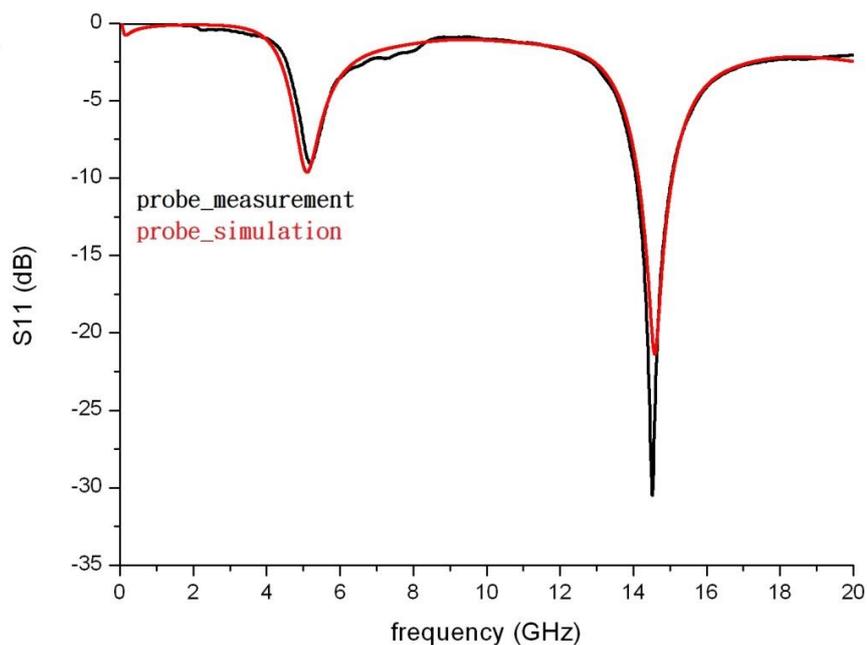


圖 5-14 探針 B 量測與模擬之比較

5.3.2 共振腔量測與模擬

將上敘的兩種探針接上共振腔後，藉著向量網路分析儀來量測 S_{21} 參數以及品質因子(Q 值)。圖 5-14 為兩種探針接上共振腔後的 S_{21} 量測結果，圖顯示探針 B 的峰值比探針 A 來的高，其代表共振腔在共振時系統損耗比較少，若比較兩種的品質因子可發現，使用探針 B 的 Q 值平均比探針 A 大，如表 5-1 所示。接著透過 HFSS 模擬共振腔與實驗的結果，圖 5-15 顯示，其量測結果於模擬結果相當類似，然而量測的峰值(共振頻率)與模擬的峰值有稍為的偏移，其主要原因為實際的共振腔尺寸與設計的尺寸並不一樣，在製作過程有一定的公差，但這不會影響實驗的結果。

綜合以上的結果可知，使用探針 B 的結果比探針 A 好，因此本實驗將使用探針 B 做為共振腔的激發源。

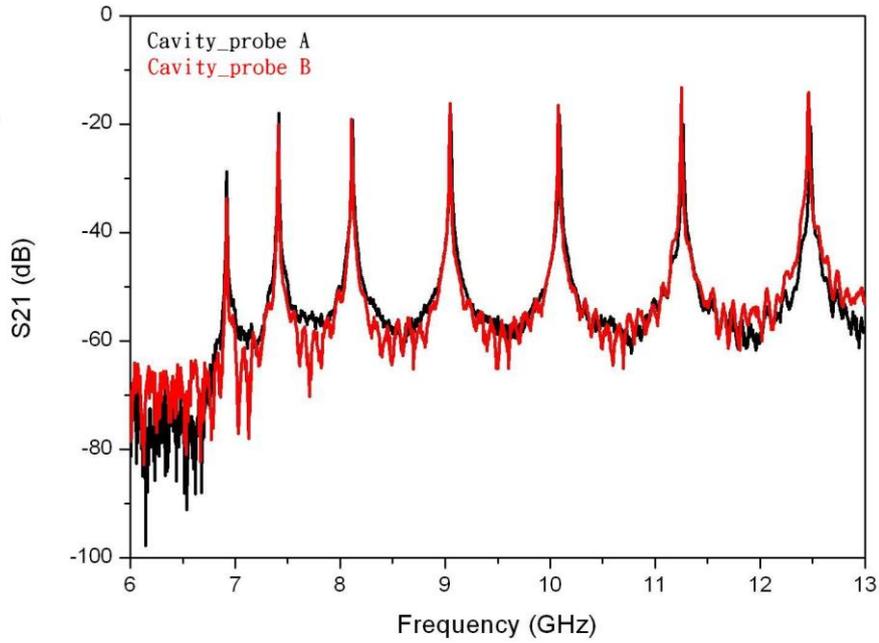


圖 5-15 共振腔使用不同探針之 S21

頻率 (GHz)	6.911	8.104	10.072	12.450
探針 A 之 Q 值	3102	2578	2858	2422
探針 B 之 Q 值	3321	2818	3035	2765

表 5-1 共振腔使用不同探針之 Q 值

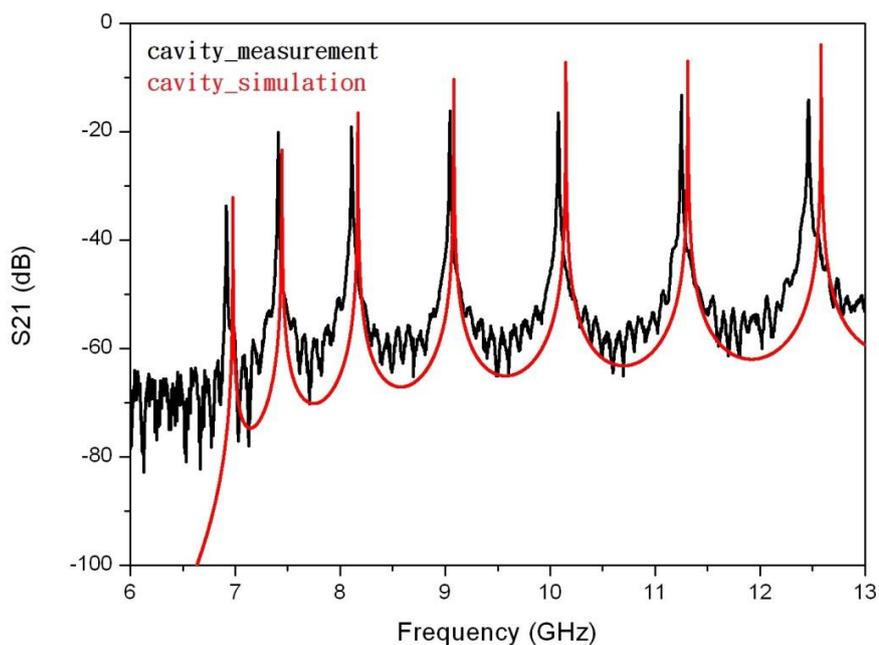


圖 5-16 共振腔量測與模擬之比較

5.3.3 模擬共振電場分佈與樣品尺寸

在共振腔微擾法的推導過程中，要求樣品須置於電場最強磁場最弱的位置，因此藉由 HFSS 模擬軟體來尋找這個位置，圖 5-16 為各個共振頻率的電磁場分佈圖，從此發現在每個共振情況下，正中間皆為電場最強磁場最弱的地方，因此選擇將樣品放在正中間的位置來量測。然而樣品尺寸也會影響實驗結果，當樣品太大時，其部分區域將不會處於電場最強磁場最弱的位置，而從圖 5-17 可知道，當樣品置於正中間且尺寸為 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 時，其可以符合此要求。

共振腔微擾法的另一個要求是樣品表面必須垂直於電場的方向，由模擬結果可以知道，共振腔的電場向量為垂直向上，如圖 5-18 所

示。綜合以上結果，在此製作一個載台，將樣品置於載台的前緣後直接把樣品送入共振腔的正中間，如此樣品將位於電場最強磁場最弱的位置，並且樣品的表面也會垂直於電場方向，量測系統如圖 4-1 所示。

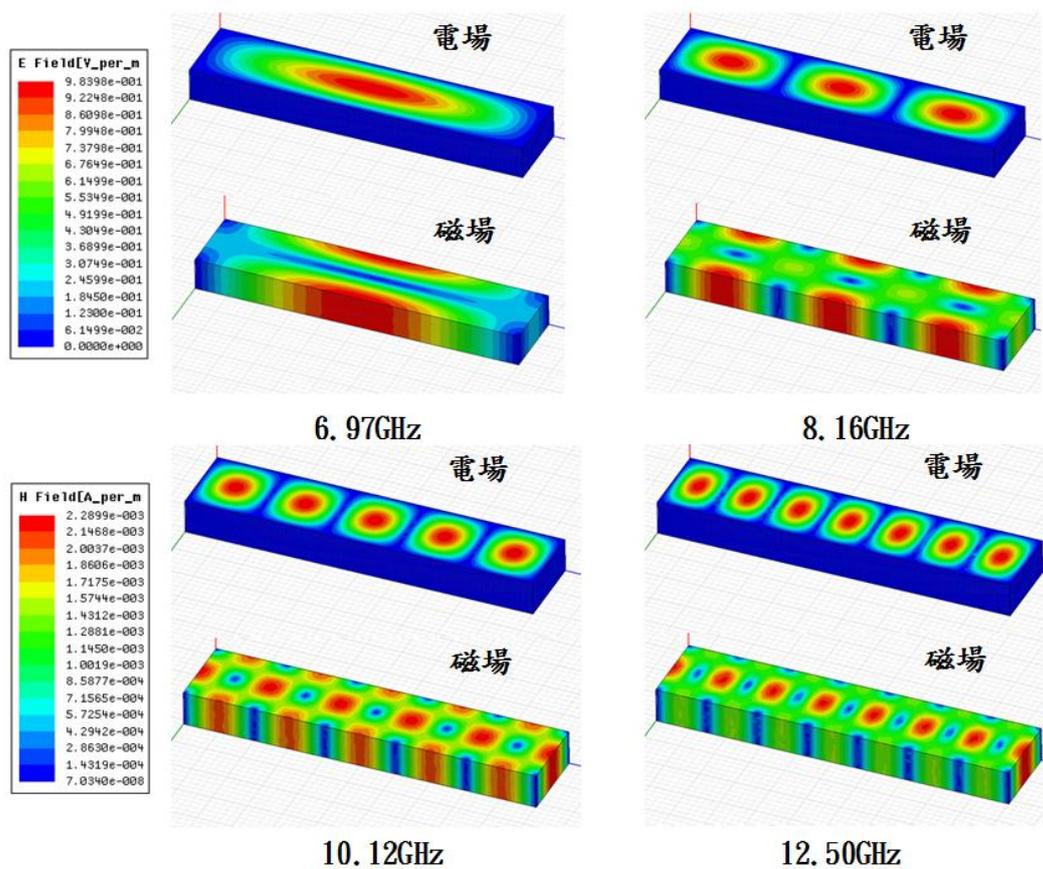


圖 5-17 共振情況下的電磁場模擬分佈圖

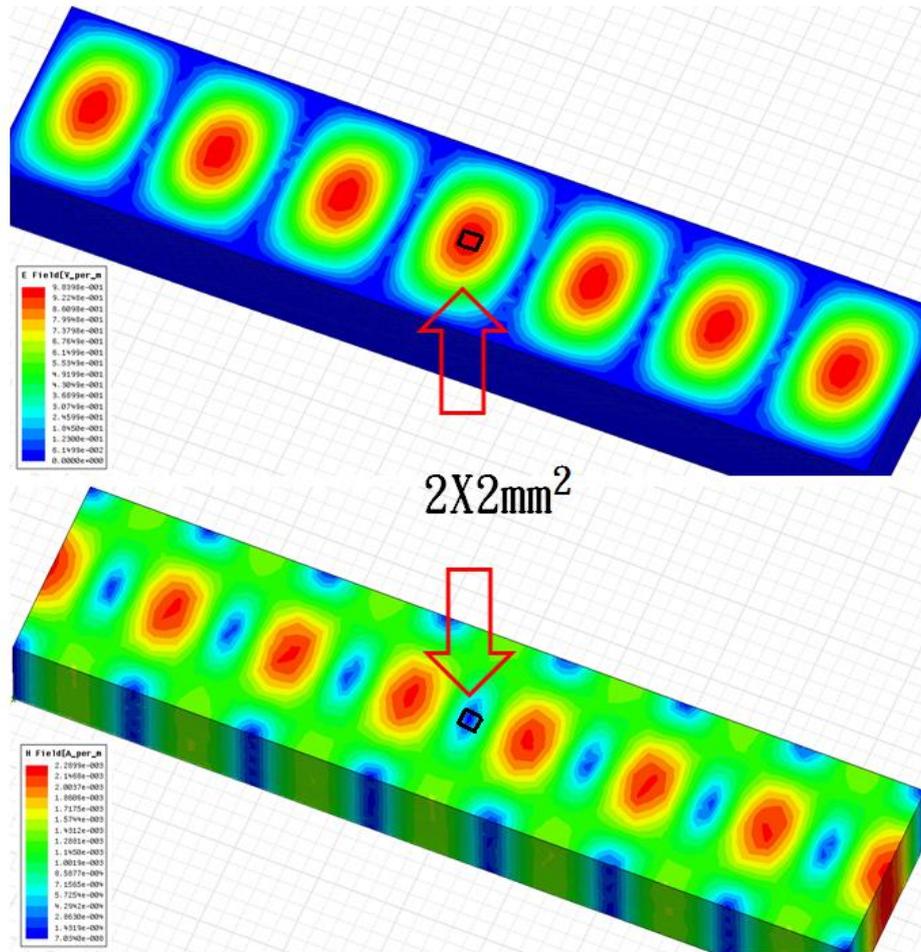


圖 5-18 量測樣品尺寸模擬圖

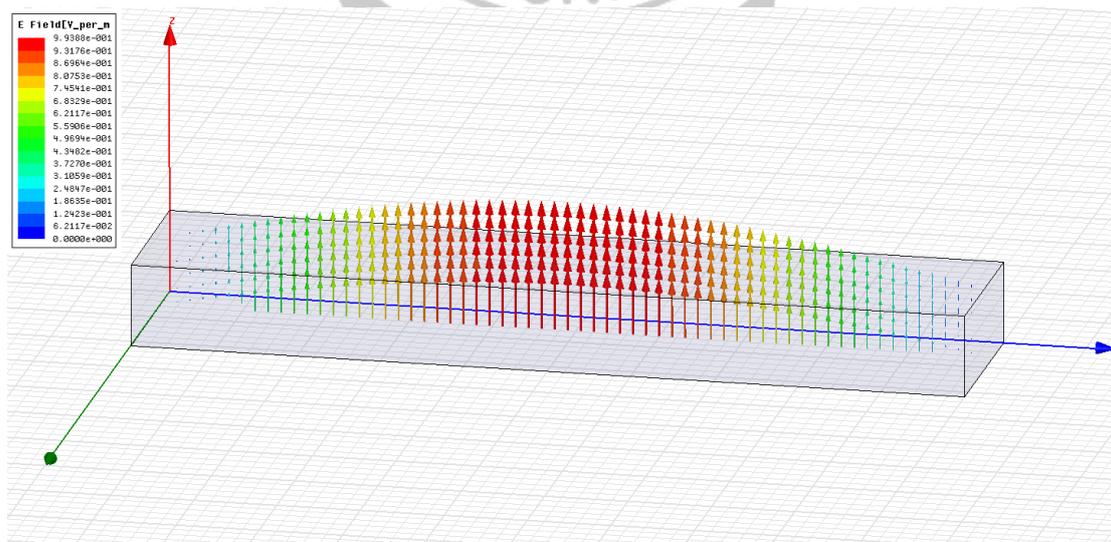


圖 5-19 模擬共振腔的電場向量分佈圖

5.3.4 校正片量測結果

經過模擬結果可以知道樣品尺寸為 $2 \times 2 \text{mm}^2$ ，因此在這裡量測不同尺寸下的鐵氟龍介電常數，藉此來尋找最佳的量測尺寸。從圖 5-19 可以發現，隨著尺寸的縮小，量測結果越接近標準值，而以 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 的結果最接近，與模擬的結果一致，因此在接下來的量測，將以 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 作為此系統的量測尺寸。接著有關共振腔微擾法的修正，由圖 5-20 可以發現，在不同尺寸下，修正後的結果皆比修正前更接近於標準值，因此可以確定此修正確實可以減少誤差。

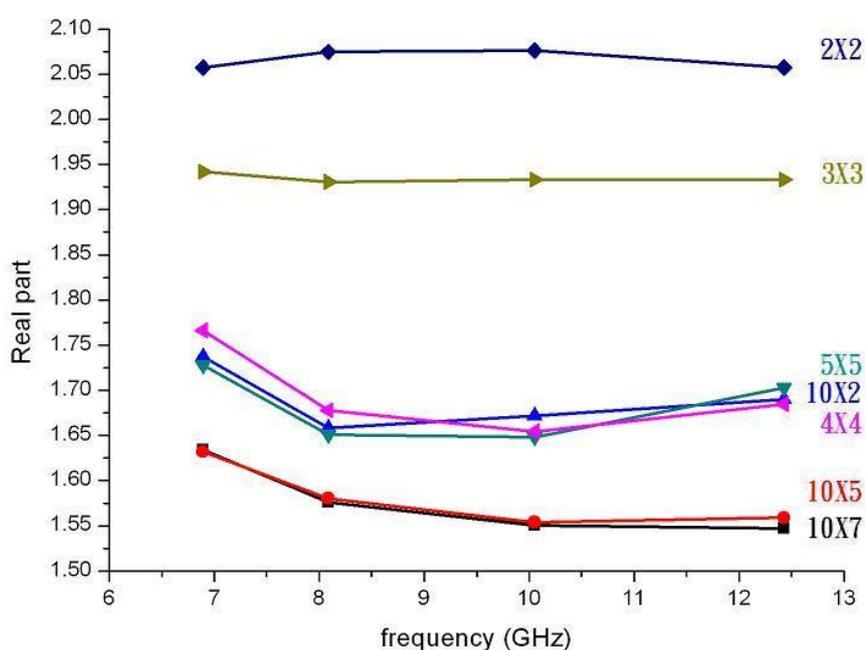


圖 5- 20(a) 鐵氟龍不同尺寸下的介電常數實部

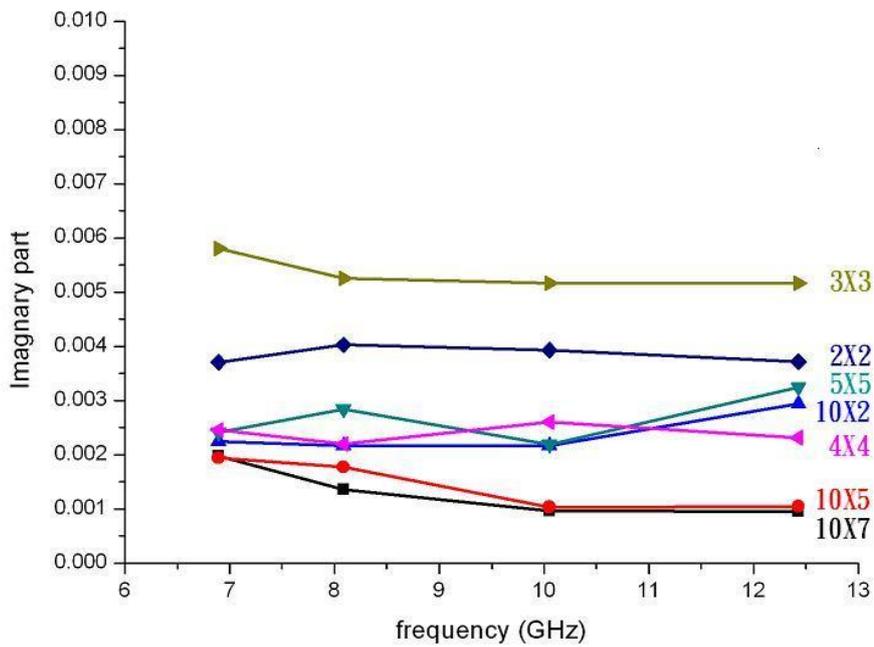


圖 5-20(b) 鐵氟龍不同尺寸下的介電常數虛部

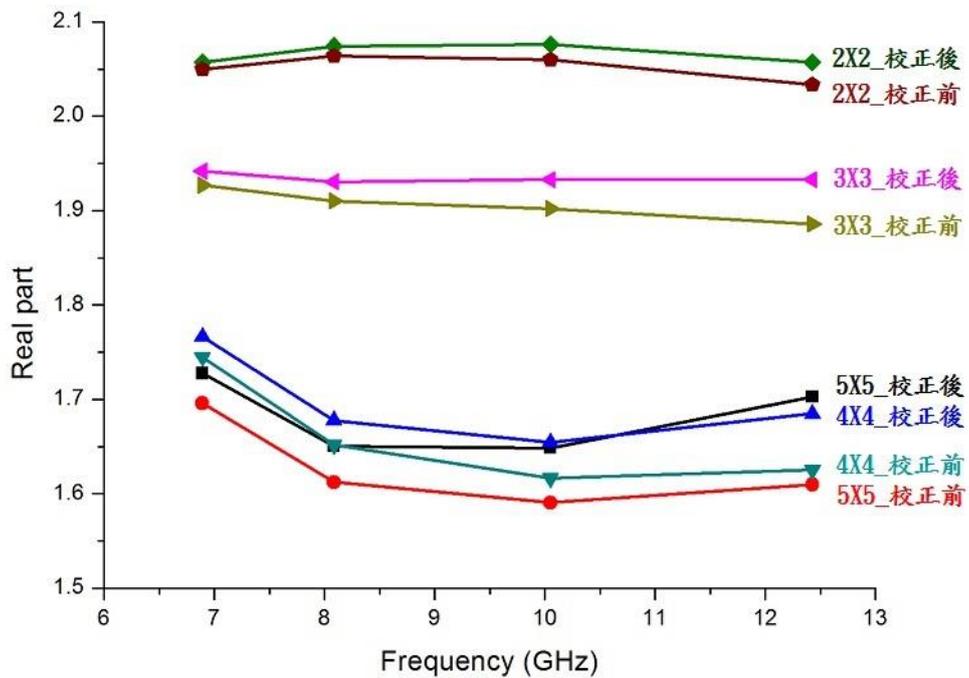


圖 5-21 修正前後之鐵氟龍介電常數實部

5.4 介電常數量測

5.4.1 巴克紙之介電量測

圖 5-21 為巴克紙介電常數量測結果，實部量測值約為 3.7 左右，而隨著頻率的提高其實部有稍為下降的趨勢；然而虛部隨著頻率的提高有明顯的增加，在 6.97GHz 時約為 0.013 左右，在 12.5GHz 時達到約 0.032 左右，與鐵氟龍的虛部相互比較可以發現，巴克紙的虛部比鐵氟龍大許多。

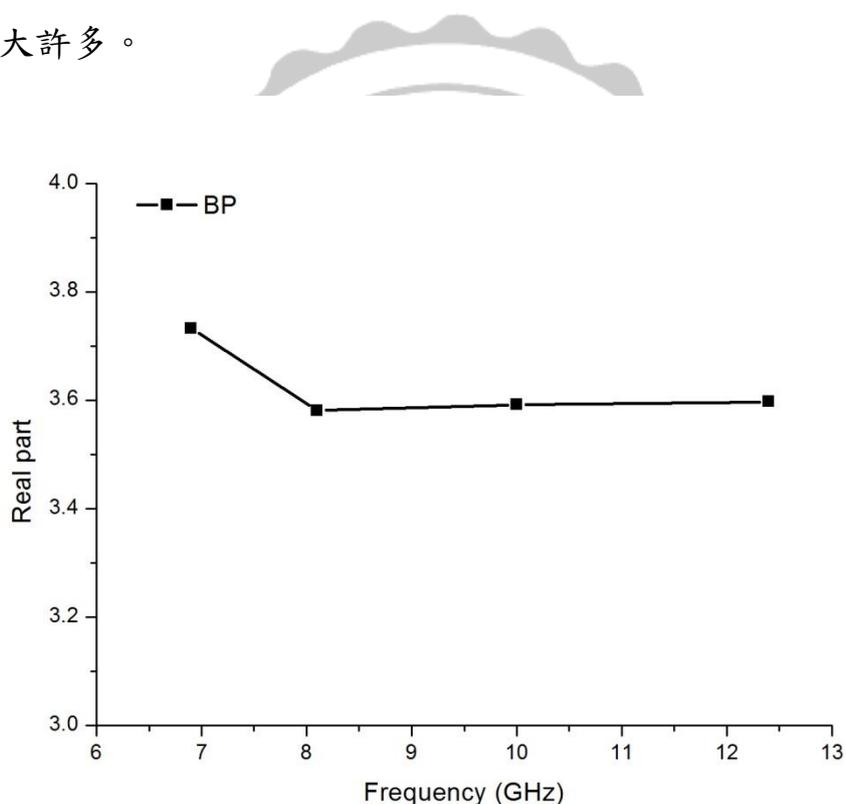


圖 5- 22(a) 巴克紙介電常數實部

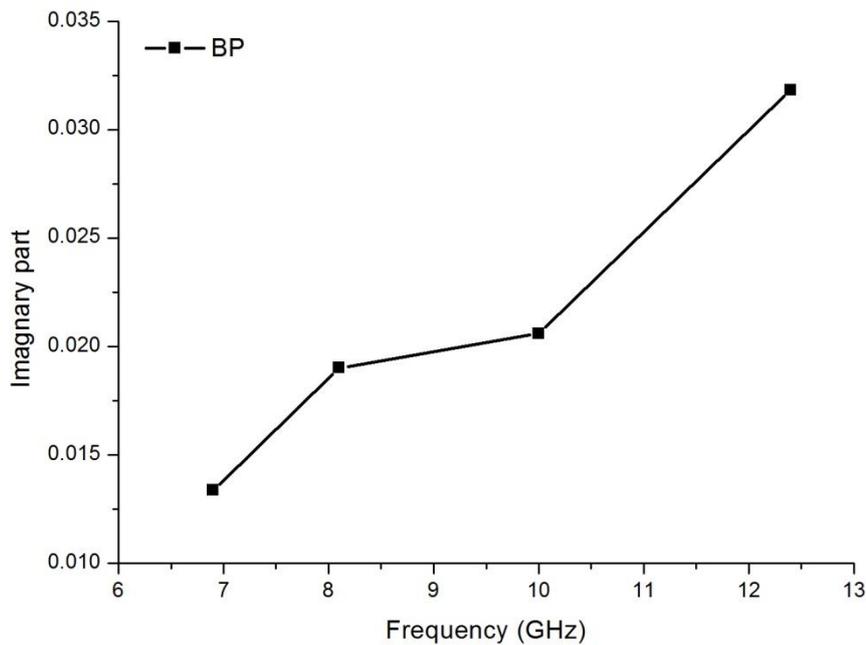


圖 5-22(b) 巴克紙介電常數虛部

5.4.2 摻雜氧化鋁粉體巴克紙之介電量測

圖 5-22 為摻雜氧化鋁粉體巴克紙的量測結果，隨著摻雜比例的增加，實部有上升的趨勢，主要原因是氧化鋁的介電常數介於 9 至 11 這個區間，因此隨著摻雜比例的增加，使得巴克紙的等效介電變大；而虛部的部分，由於氧化鋁本身是個低損耗的材料，因此虛部隨著摻雜比例的增加而下降。另外，從微波理論可以知道，一個材料的介電性質可以表示成式子 5-1，由式子可以知道介電虛部與材料的導電率成正比，所以與電阻率成反比，然而經過電阻率的量測可以發現，電阻率隨著摻雜比例的增加而變大，如表 5-2 所示，與介電虛部量測的結果有一樣的趨勢。然而虛部在 10GHz 有一個峰值，由圖 2-6 可

以發現，在 10^9 Hz 時虛部也產生一個很大的峰值，主要原因是當某一個極化機制處於截止頻率的情況下，由於極化的響應會處於要動不動要靜不靜的狀態，此時會產生一個很大的阻尼，因此虛部會特別大，因此推測在 10GHz 的現象是因為這個原因所造成。

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon' - j\frac{\sigma}{\omega} \quad (5-1)$$

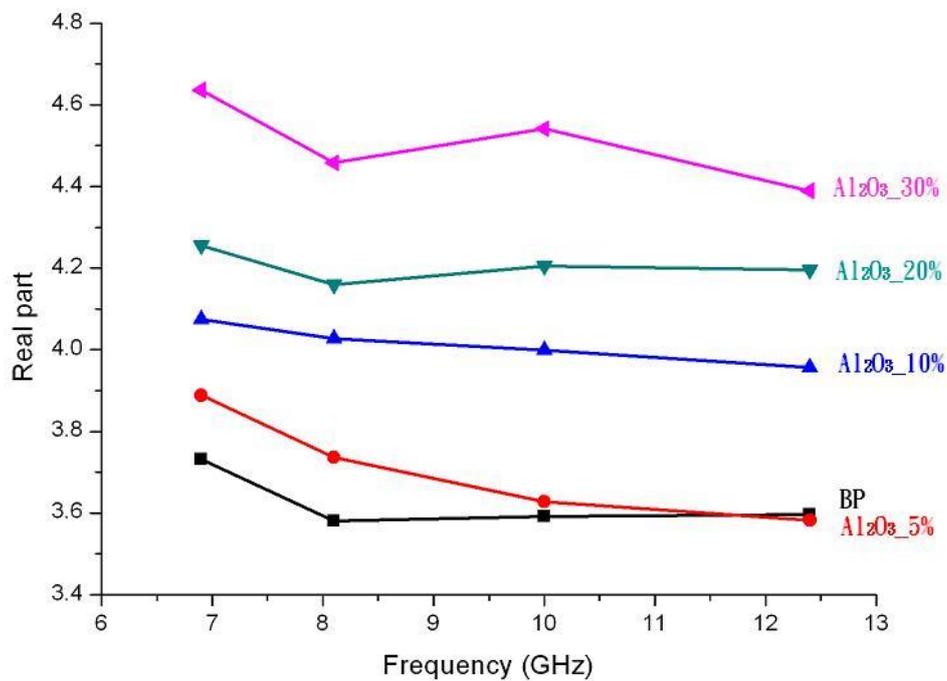


圖 5- 23(a) 摻雜氧化鋁巴克紙之介電常數實部

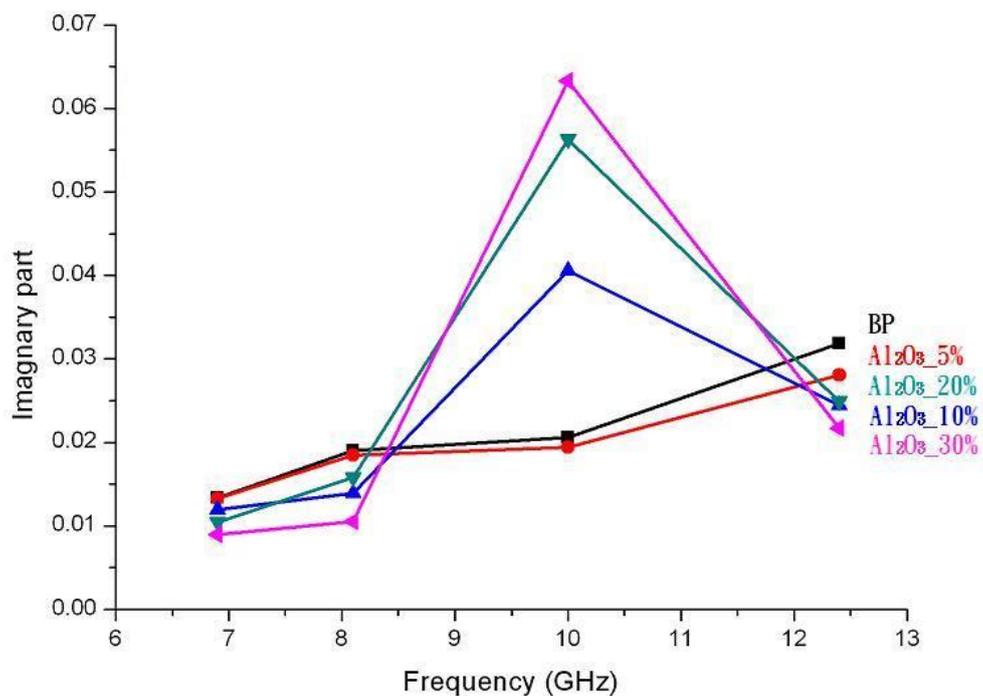


圖 5-23(b) 摻雜氧化鋁巴克紙之介電常數虛部

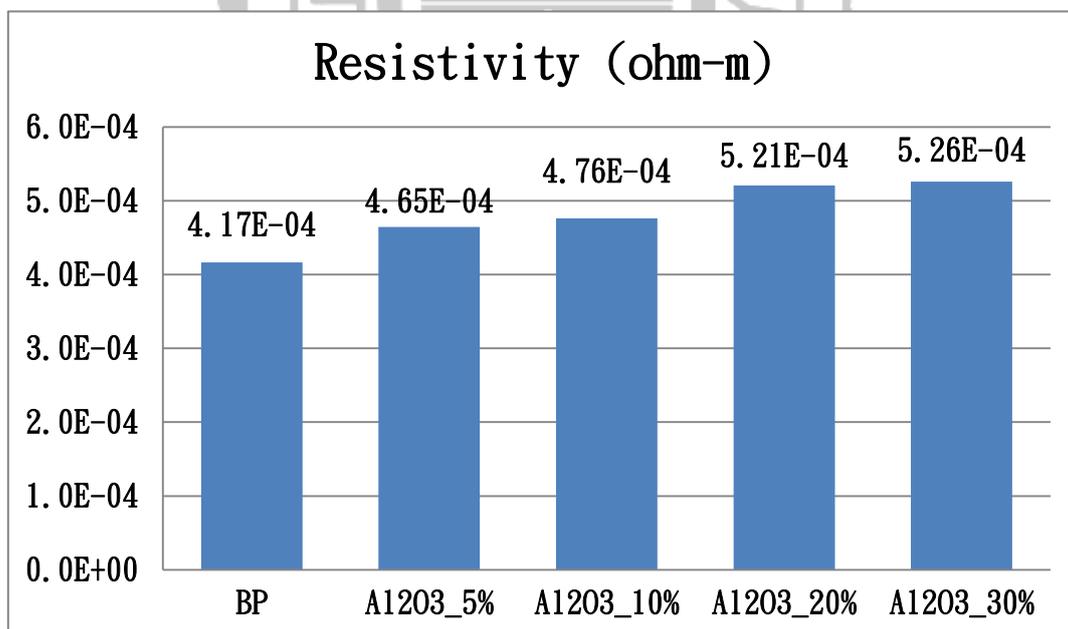


表 5-2 摻雜氧化鋁巴克紙之電阻率

5.4.3 摻雜氧化鋁粉體巴克紙退火 600 度之介電量測

圖 5-23 為巴克紙與摻雜氧化鋁粉體巴克紙進行 600 度退火的介電量測結果，發現經過退火處理的實部比未退火處理的還要來的低，由表 5-3 可發現，退火後的樣品厚度皆比退火前還要厚，如此巴克紙的含空氣量會變多，而空氣的介電常數是 1，因而造成巴克紙的等效介電降低。而退火處理後的虛部皆比退火前低，由表 5-4 可發現，退火處理後的電阻率皆比退火前來的大，與虛部的趨勢一致。

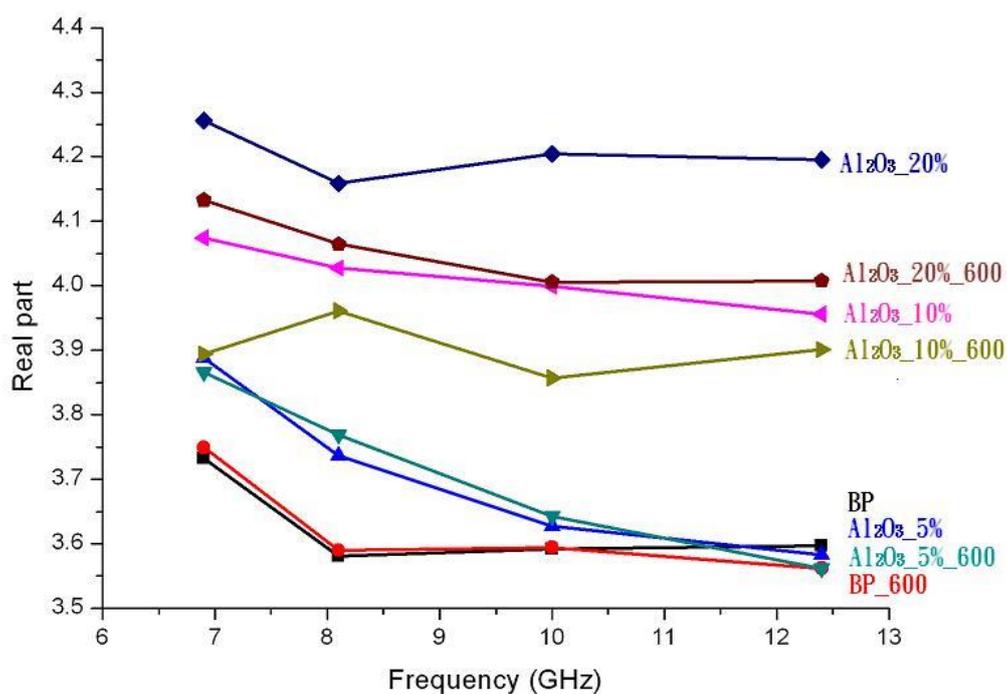


圖 5- 24(a) 摻雜氧化鋁巴克紙退火之介電常數實部

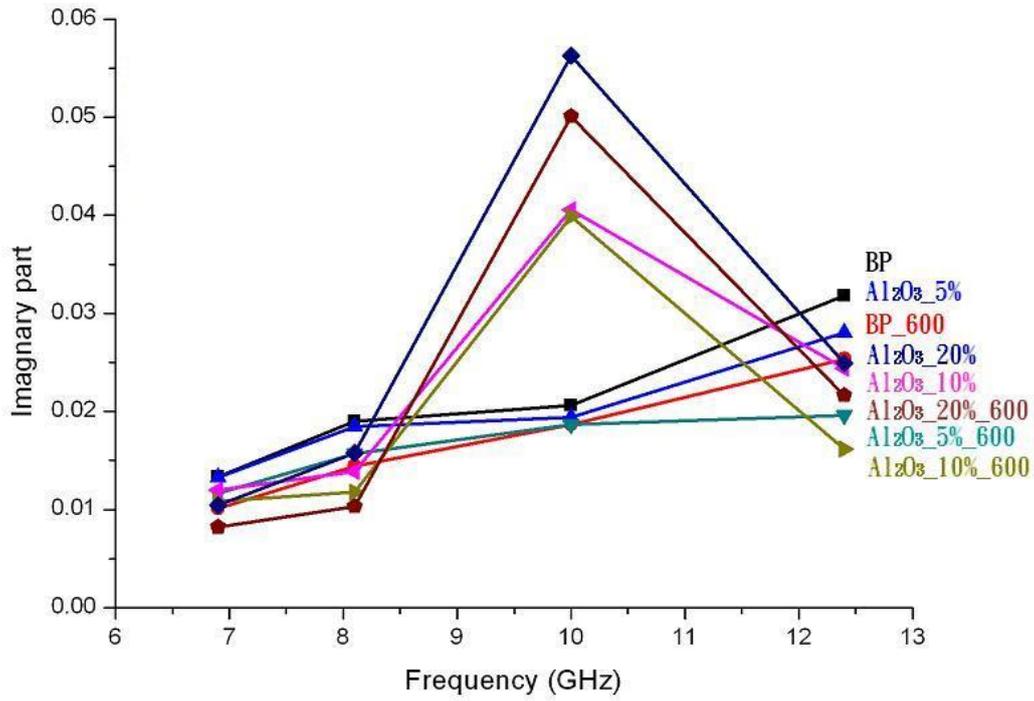


圖 5-24(b) 摻雜氧化鋁巴克紙退火之介電常數虛部

	BP	Al ₂ O ₃ _300nm_5%	Al ₂ O ₃ _300nm_10%	Al ₂ O ₃ _300nm_20%
退火前	0.077mm	0.077mm	0.073mm	0.064mm
退火後	0.086mm	0.086mm	0.081mm	0.071mm

表 5-3 退火前後之樣品厚度

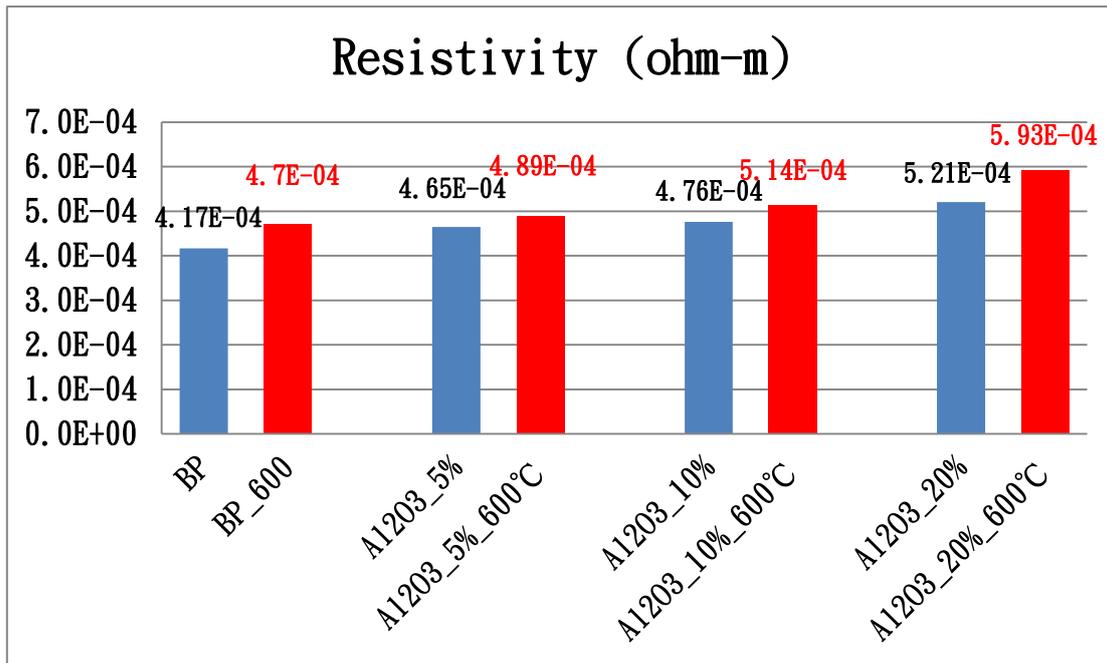


表 5-4 退火前後巴克紙之電阻率

5.4.4 濺鍍氧化鋁於巴克紙之介電量測

圖 5-24 為濺鍍氧化鋁於巴克紙的量測結果，實部隨著濺鍍的時間拉長而變大，然而假設每次濺鍍的速率一樣，則濺鍍單面 60 分鐘與濺鍍雙面各 30 分鐘的氧化鋁厚度是相同的，但濺鍍雙面的介電量測結果比濺鍍單面來的大。圖 5-25 為濺鍍的樣品示意圖，可以發現濺鍍單面氧化鋁會與巴克紙產生一個接面，而這個接面可能產生了一種極化的效果，因此濺鍍雙面的所產生兩個接面的效果比濺鍍單面來的好，進而造成介電實部比較大。而虛部不管時間多久或濺鍍幾個面，都沒有很大的變化，在此有將濺鍍的氧化鋁進行膜厚度量測，然而由於厚度太薄以致於量測不到，而儀器的最低量測厚度為 100nm，因此推測，由於鍍上去的厚度太薄，因此對虛部沒有很大的影響。

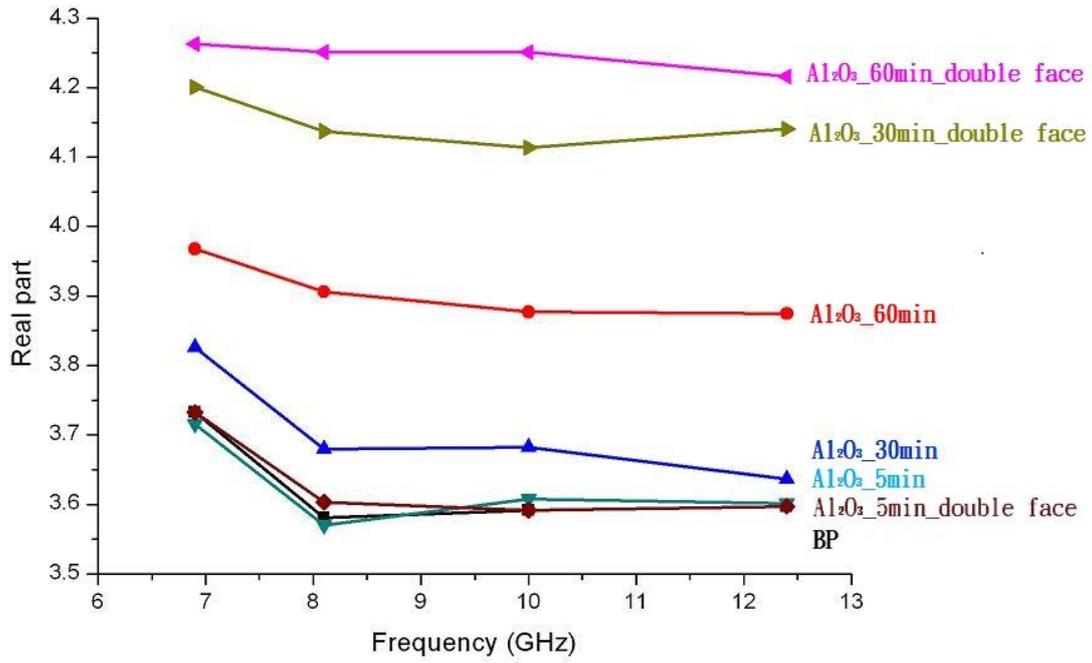


圖 5- 25(a) 濺鍍氧化鋁於巴克紙之介電常數實部

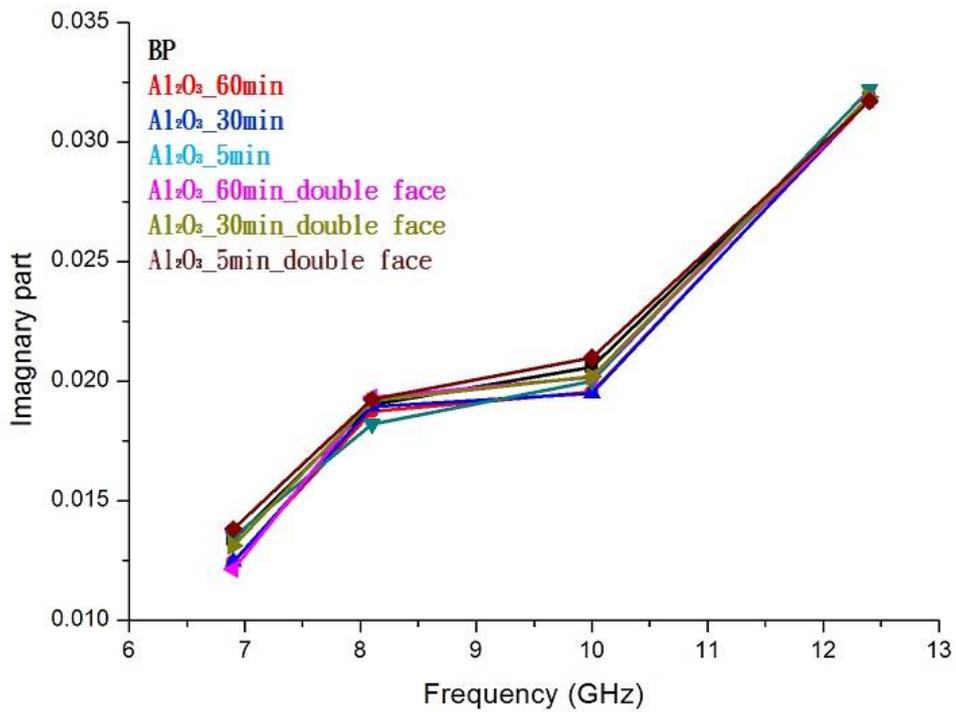


圖 5-25(b) 濺鍍氧化鋁於巴克紙之介電常數虛部

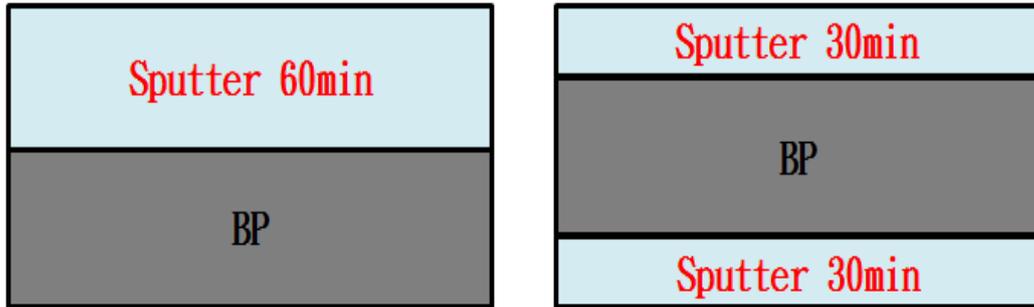


圖 5- 26 濺鍍樣品示意圖

5.4.5 摻雜氧化銅粉體巴克紙之介電量測

圖 5-26 為摻雜氧化銅粉體巴克紙的量測結果，可以發現介電實部與虛部都隨著摻雜比例的增加皆變小。氧化銅為半導體材料，但能隙是 1.2eV，是比較接近金屬的半導體，而金屬的介電都在 1 左右，因此造成混合的等效介電常數變小。另外實驗所製做的氧化銅是奈米級尺寸，而材料在奈米尺度下會有其它特殊性質，因此推測氧化銅在奈米尺度下的介電常數很小，導致整體的等效介電常數變小。

在此也對摻雜氧化銅巴克紙進行電阻率的量測，從表 5-5 可以知道，電阻率隨著氧化銅摻雜比例的增加而變大，與量測的介電虛部有相同的趨勢。

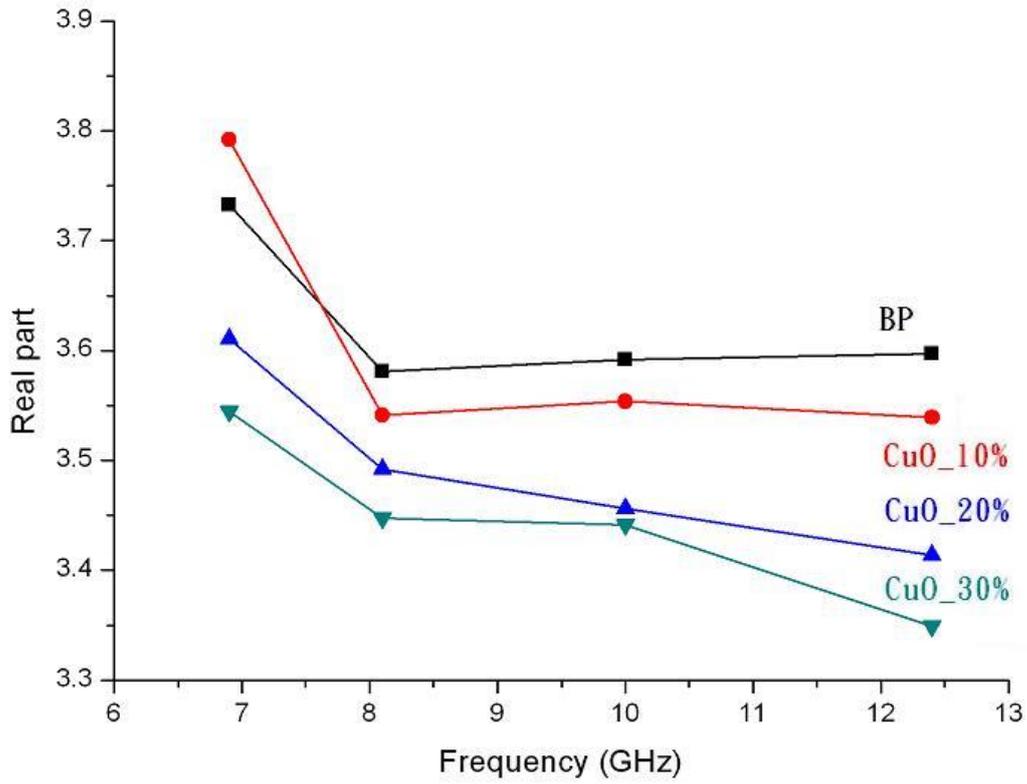


圖 5-27(a) 摻雜氧化銅巴克紙之介電常數實部

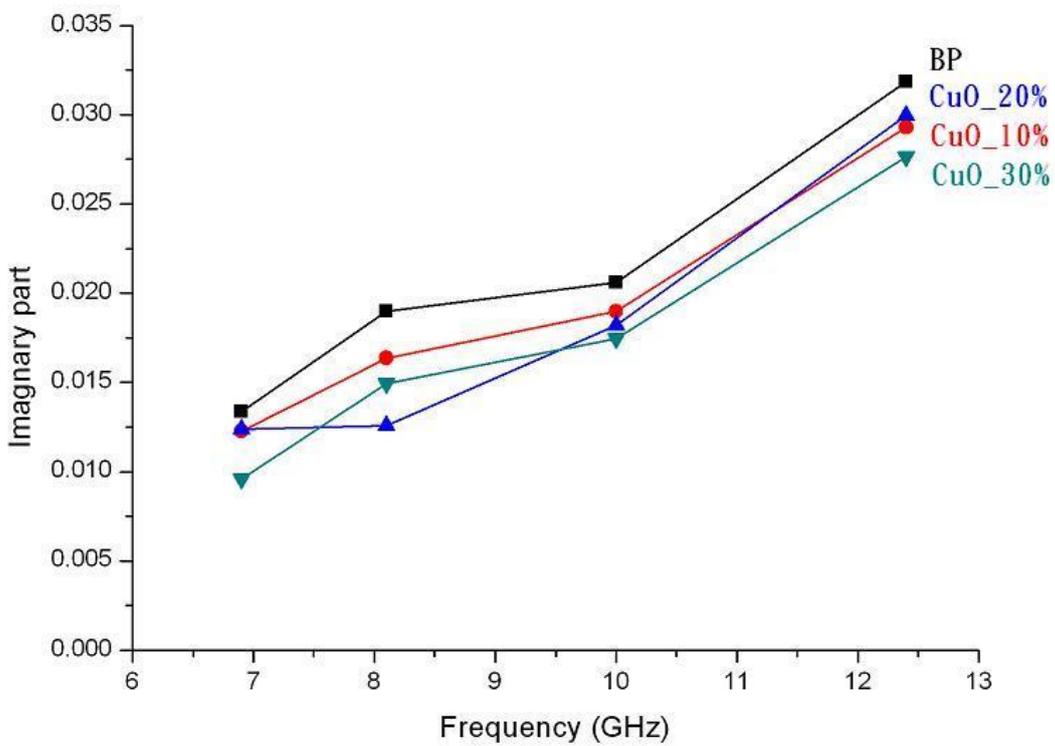


圖 5-27(b) 摻雜氧化銅巴克紙之介電常數虛部

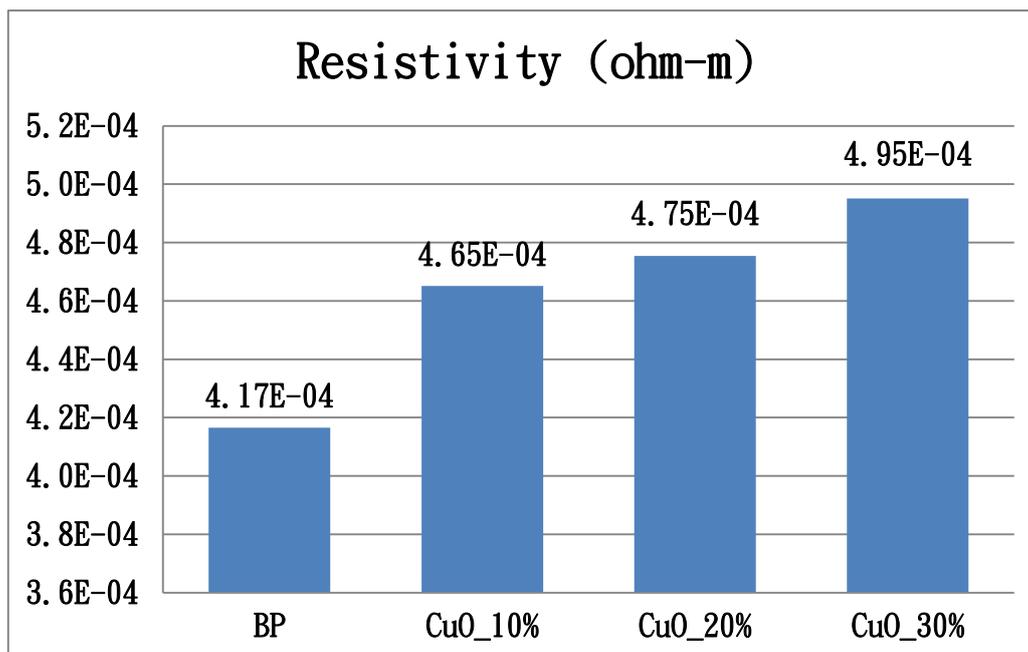


表 5-5 摻雜氧化銅巴克紙之電阻率

5.4.6 摻雜銀粉體巴克紙之介電量測

圖 5-27 為摻雜銀粉體巴克紙之介電量測結果，介電常數隨著銀摻雜比例的增加而下降，且下降的幅度比氧化銅還要劇烈，主要原因是銀的介電常數是 1，並且銀是低損耗的材料，因此造成等效的介電實部與虛部變小。此外，根據文獻指出[16]，奈米級銀粉體的介電常數為負值，所以摻雜銀巴克紙的等效介電常數變小，並且比氧化銅還要有效果。表 5-6 顯示，電阻隨著銀摻雜比例的增加變大，跟介電虛部的量測結果有一致的趨勢，然而在摻雜銀粉體後電阻之所以變大，主因是金屬在奈米尺度下會變成絕緣體，因此造成摻雜銀粉體後電阻變大的現象。

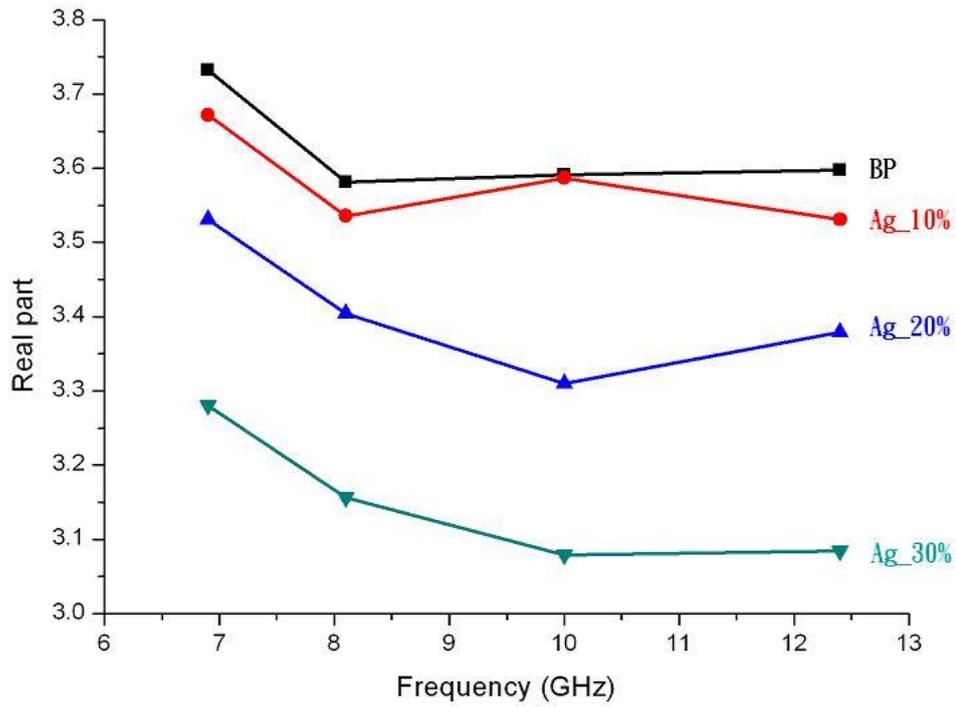


圖 5-28(a) 摻雜銀巴克紙之介電常數實部

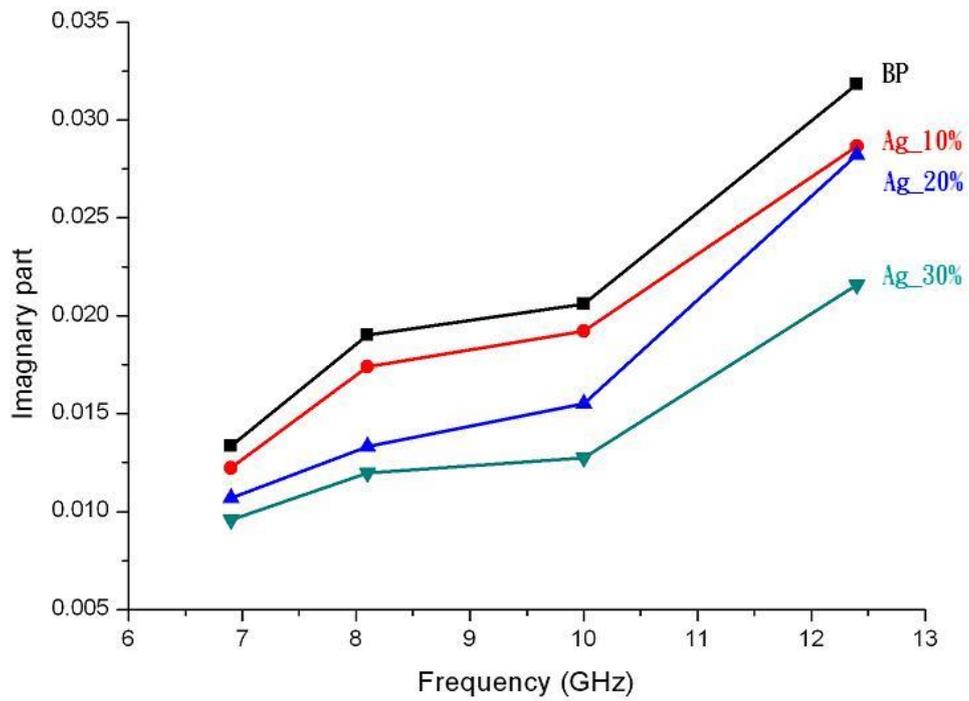


圖 5-28(b) 摻雜銀巴克紙之介電常數虛部

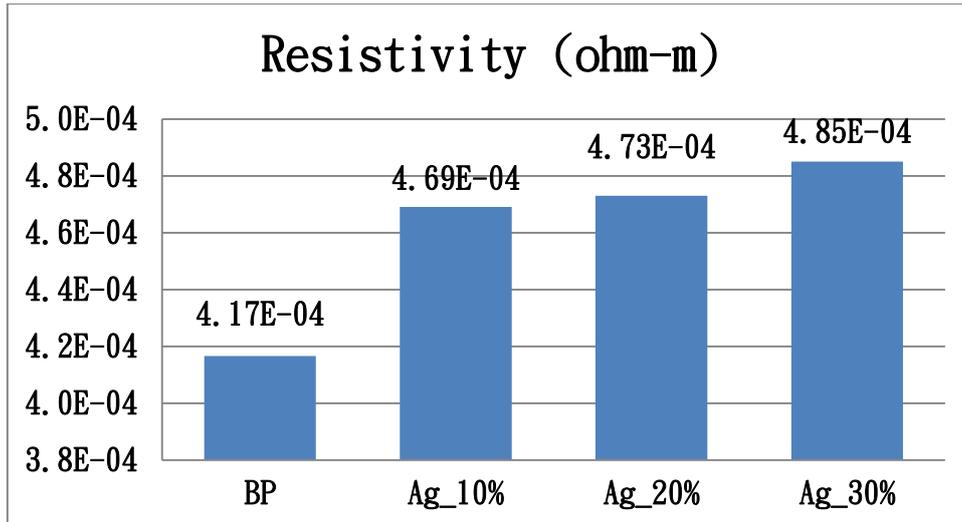


表 5-6 摻雜銀巴克紙之電阻率

5.4.7 電漿處理巴克紙之介電量測

圖 5-28 為電漿處理後巴克紙之介電量測結果，經過氫氣的電漿處理後造成介電實部下降，而根據文獻指出[25]，利用氫氣電漿處理具有清潔的效果，因此推測用氫氣進行電漿可去除巴克紙的雜質而導致介電實部下降；另外利用氫氣處理可能會破壞奈米碳管的鍵結，而改變奈米碳管的結構，使得介電常數的改變。

而經過氮氣與氧氣處理後，介電常數實部皆變大，然而根據文獻指出[26,27]，利用氮氣與氧氣對奈米碳管進行電漿改質，其氮與氧會與奈米碳管鍵結而產生新的元素，因此推測此因素而造成介電常數的改變，然而進行雙面電漿處理的效果比單面處理還要大。經過電漿處理後的電阻皆變大，並且以雙面電漿的電阻變化最大，而電阻的量測結果與介電虛部的結果有一樣的趨勢，電阻越大介電虛部就越小。

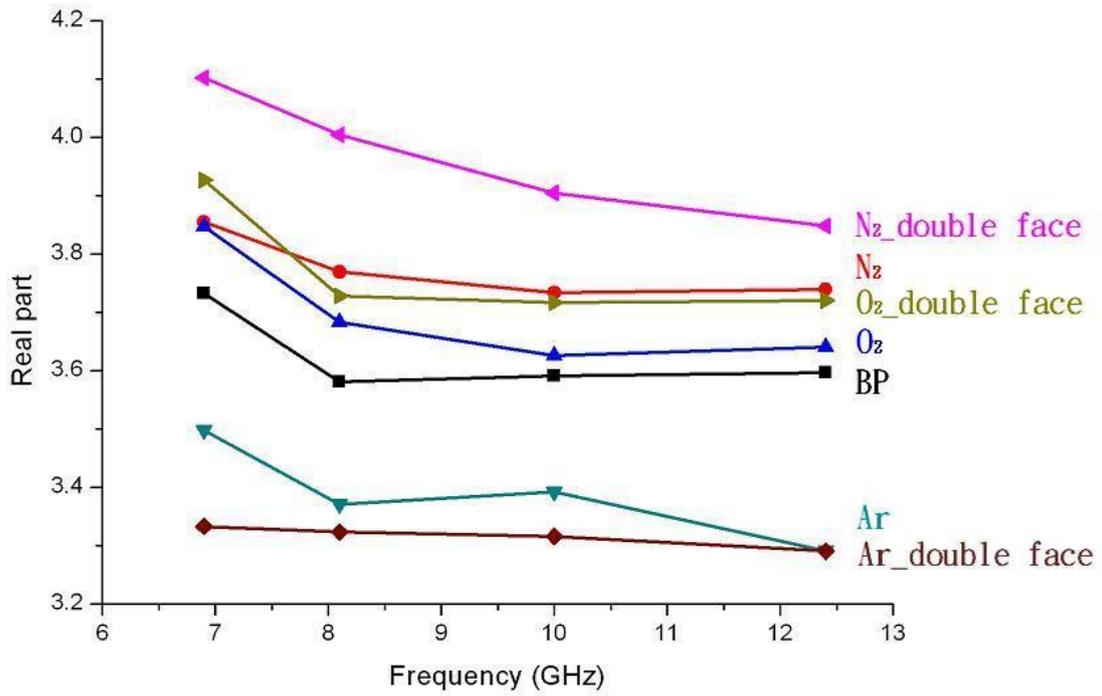


圖 5-29(a) 電漿處理巴克紙之介電常數實部

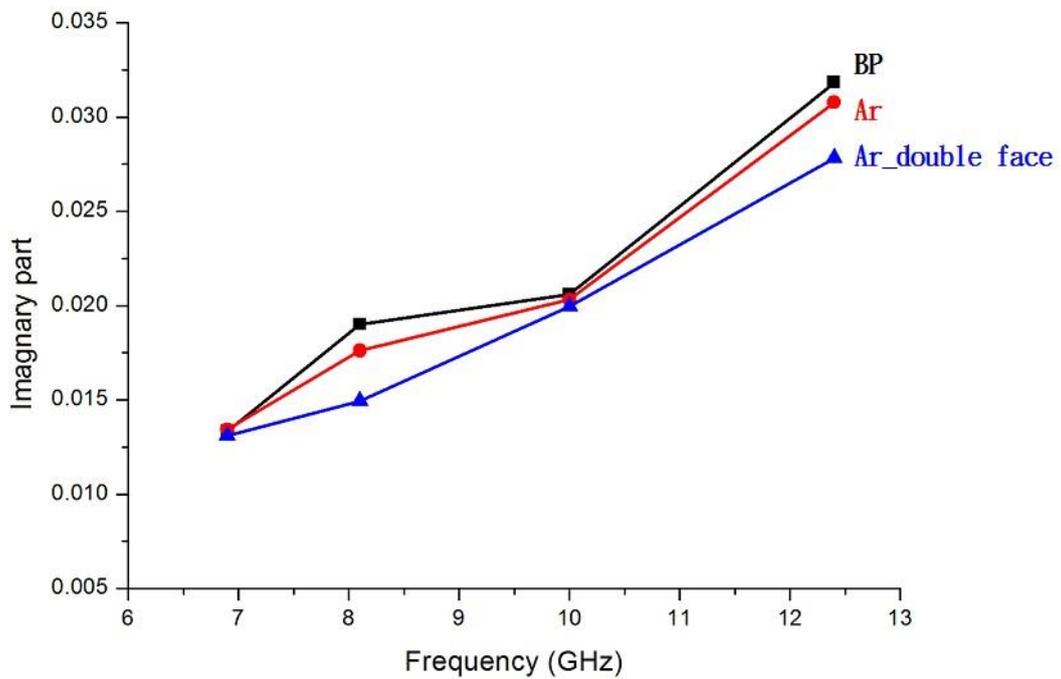


圖 5-29(b) Ar 電漿處理巴克紙之介電常數虛部

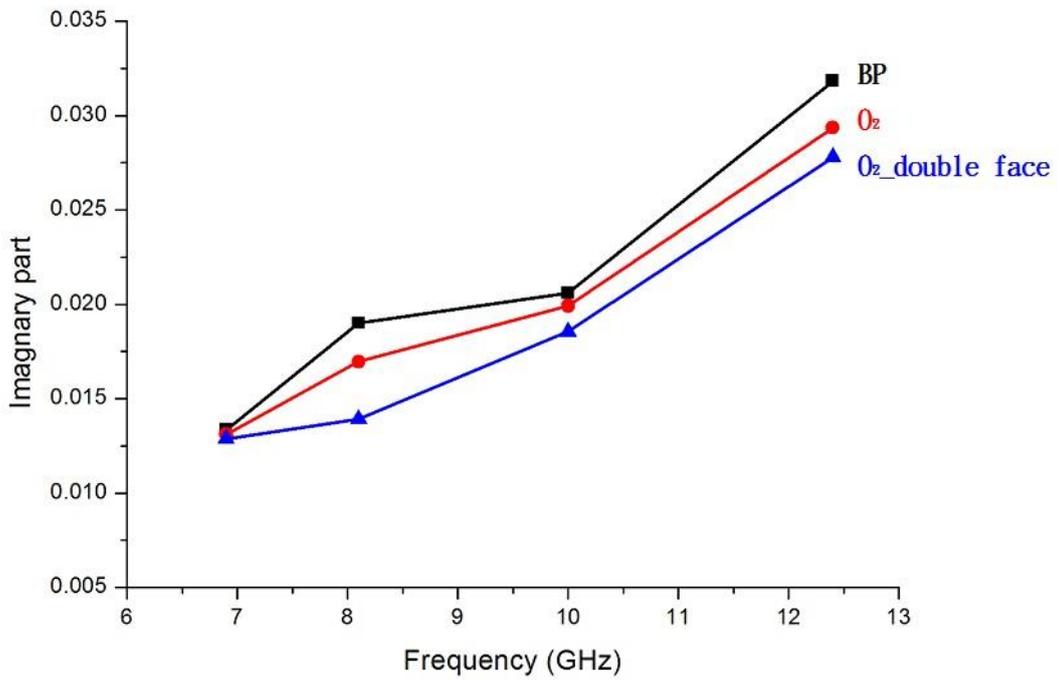


圖 5-29(c) O₂ 電漿處理巴克紙之介電常數虛部

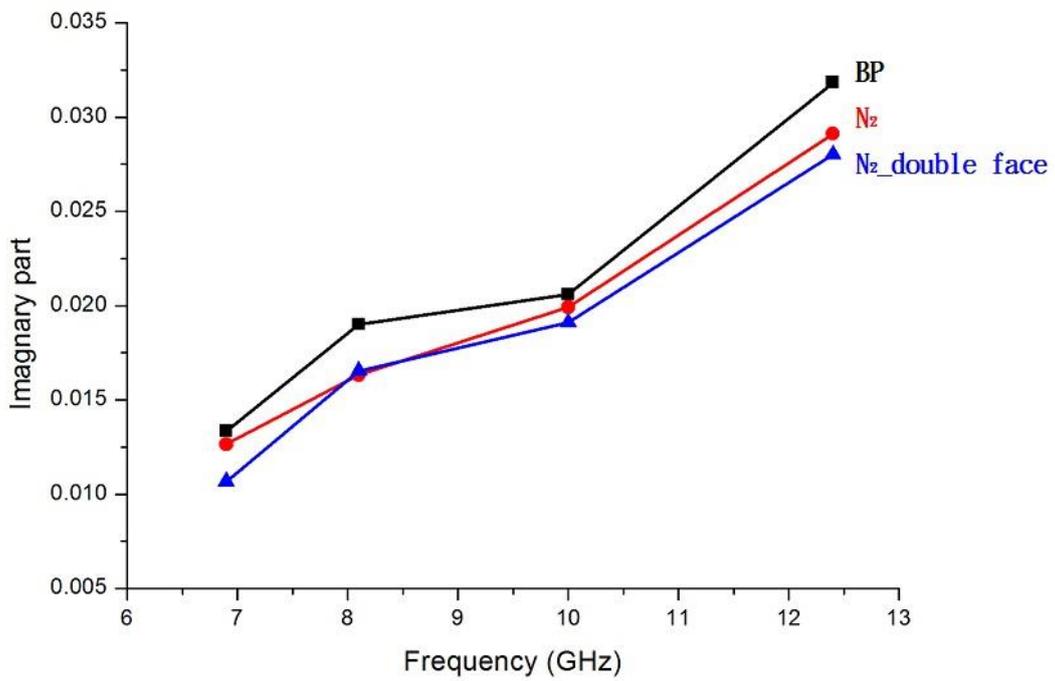


圖 5-29(d) N₂ 電漿處理巴克紙之介電常數虛部

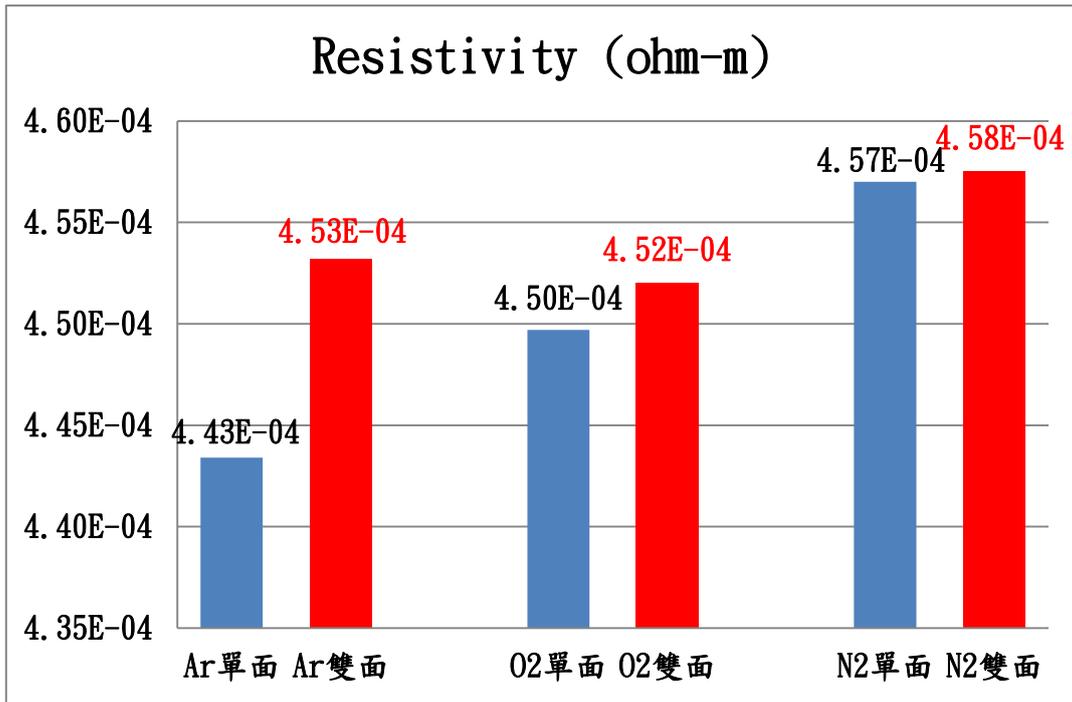


表 5-7 電漿處理巴克紙之電阻率

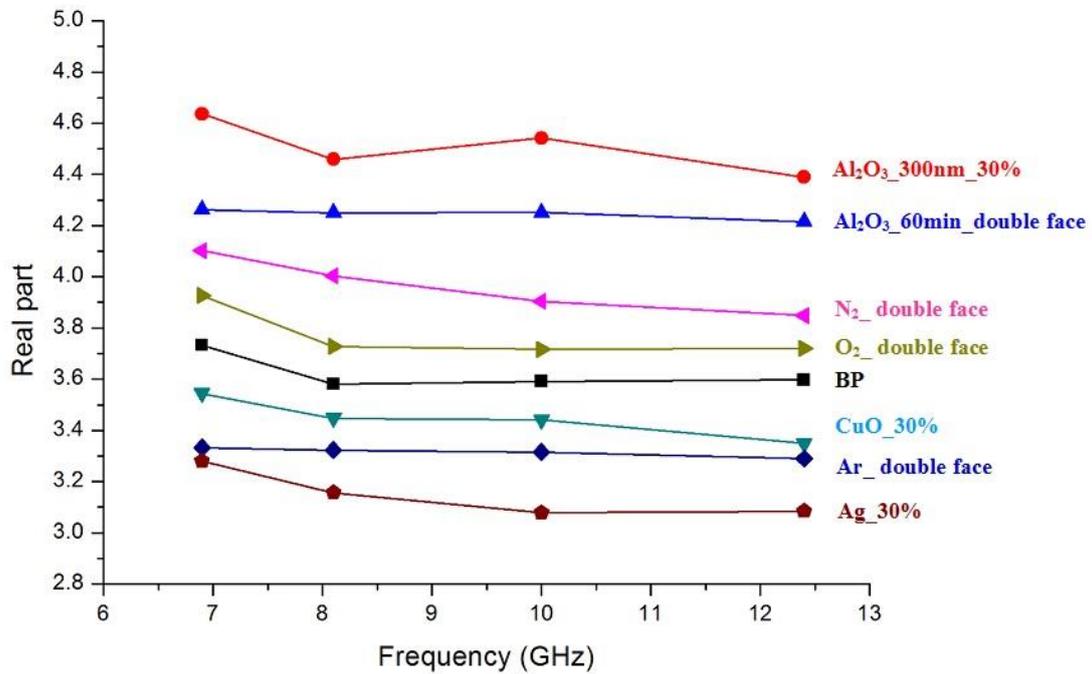


圖 5- 30(a) 介電常數實部總整理

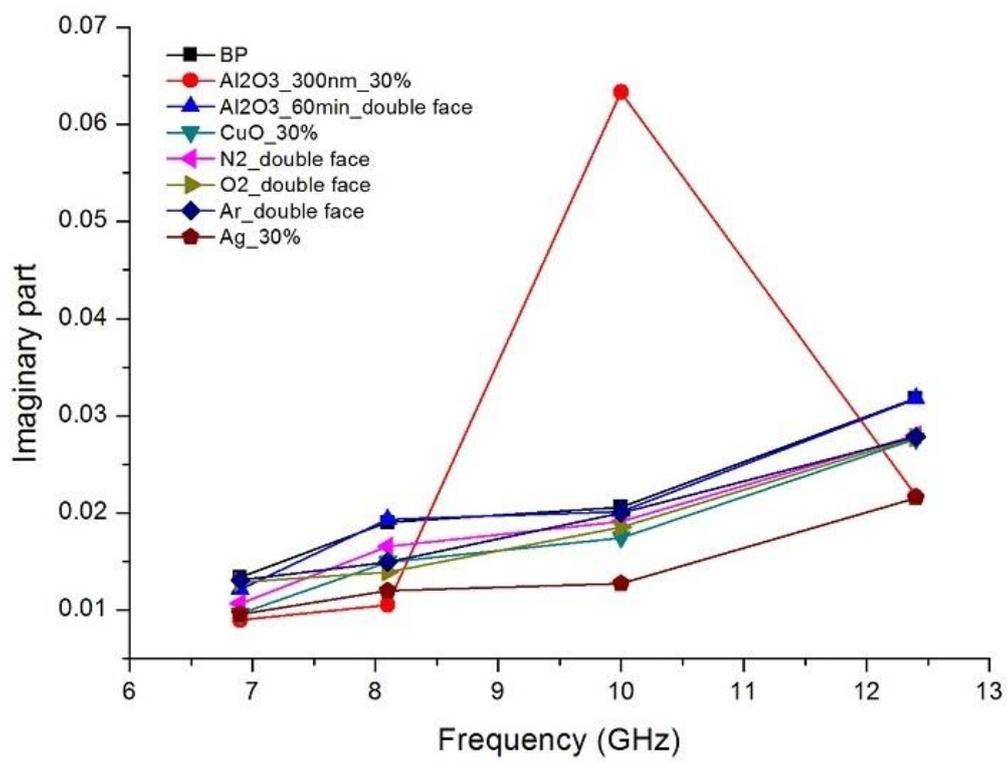


圖 5-30(b) 介電常數實部總整理



第六章 結論與未來工作

6.1 結論

一、經實驗的結果可確定，本實驗之共振腔微擾法量測系統可以用來量測薄膜材料的介電性質，並且經過實驗與模擬結果知道，此量測系統所量測最佳的樣品尺寸為 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 。

二、巴克紙可以藉由摻雜不同粉體來提升或降低介電性質，並且巴克紙在摻雜粉體後，電阻率皆有變大的效果。

三、摻雜氧化鋁的巴克紙經過退火後，會降低介電常數，並且退火過後的巴克紙，其虛部都有變小的趨勢。

四、濺鍍氧化鋁於巴克紙可以提升介電實部，並且因為接面的關係，進行雙面的濺鍍會比單面濺鍍更大的提升效果。

五、對巴克紙做電漿的處理可以改變其介電性質，其中用氫氣可以降低巴克紙的介電實部，使用氧氣與氮氣可以提升介電實部，然而經過電漿處理皆可以減少巴克紙的介電損耗。

6.2 未來工作

一、尋找其他改質的方式或摻雜其它粉體來提升巴克紙的介電實部以及減少巴克紙的介電損耗。

二、設計不同尺寸的共振腔，藉此來量測巴克紙在其它頻率下的介電性質。

三、介電量測是量測材料的電學特性，然而奈米碳管在磁學上也有著優越的特性，而共振腔微擾法也可以用來量測導磁率，其量測方式與介電量測很類似，因此可以開發導磁率的量測系統，藉此來探討巴克紙的磁學特性。



參考文獻

- [1] 郭仁財，微波工程，高立圖書有限公司，2002
- [2] 谷腰欣司，圖解電波的構造，世茂出版社，1999
- [3] 王鈺潔，利用共振腔量測多壁奈米碳管之介電常數，國立清華大學物理所，2007
- [4] 劉松高，開放式微波共振腔之高頻介電常數量測，國立清華大學物理所，2006
- [5] Shobhna Choudhary & R. J. Sengwa , Dielectric spectroscopy and Confirmation of ion conduction mechanism in direct melt compounded hot-press polymer nanocomposite electrolytes
- [6] 侯自遠，Buckypaper 的製備與電磁參數特性之研究，東海大學電機工程學系，2010
- [7] 程雋，靜電磁理論，文笙書局，2008
- [8] 張志聖，應用 DTL 量測微波基板介電特性及封裝電路之參數萃取，國立成功大學微電子工程所，2005
- [9] L. C. Shen, H. Marouni, Y. X. Zhang and X. D. Shi, "Analysis of the parallel-disk sample holder for dielectric permittivity measurement", IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, vol. GE-25, pp. 534-540, 1987
- [10] A. M. Nicolson and G. F. Ross, "Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques", IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, vol. 19, pp. 377-382, 1970
- [11] M.S.V. a. G.S.V. Raghavan, "An overview of dielectric properties measuring techniques," CANADIAN BIOSYSTEMS ENGINEERING, vol. 47, 2005.
- [12] V. V. Varadan, R. D. Hollinger, D. K. Ghodgaonkar, and V. K. Varadan, "Free-space, broadband measurements of high-temperature, complex dielectric properties at microwave frequencies," Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on, vol. 40, pp. 842-846, 1991.
- [13] http://www.dipaul.ru/pub/Electromagnetic_property_1284623037.pdf
- [14] E. G. Spencer, R. C. Lecraw and L. A. Ault, "Note on cavity perturbation theory", Journal of Applied Physics, vol. 28, pp. 130-132, 1957
- [15] M. Lin, M. H. Duane and M. N. Afsar, "Cavity-perturbation measurement of complex permittivity and permeability of common ferrimagnetics in microwave-frequency range", IEEE Transactions on magnetics, vol. 42, pp. 2885-2887, 2006
- [16] 林育蔚，微波頻段下金屬奈米顆粒之介電常數量測，國立清華大學物理學系，2005

- [17] A. Verma and D. C. Dube, "Measurement of dielectric parameters of small samples at X-band frequencies by cavity perturbation technique," Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on, vol. 54, pp. 2120-2123, 2005.
- [18] M. Hajian, K. T. Mathew and L. P. Ligthart, "Measurements of complex permittivity with waveguide resonator using perturbation technique", Microwave and Optical Technology Letters, vol. 21, pp. 269-272, 1999
- [19] 林容丞，微波材料處理與材料特性量測，國立清華大學物理學系，2012
- [20] ASTM D2520-01, "Standard test methods for complex permittivity (dielectric constant) of solid electrical insulating materials at microwave frequencies and temperatures to 1650°C", An American National Standard, 2007
- [21] 王斯可，退火效應於鎵摻雜氧化鋅薄膜之結構與奈米機械特性研究，義守大學材料科學與工程學系，2012
- [22] 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
- [23] 曹哲瑋，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，東海大學電機工程學系，2012
- [24] <http://www.mast-tech.com.tw/Resistivity%20Measurement.pdf>
- [25] Bingyong Yan, Kaiyou Qian, Yafei Zhang, Dong Xu, "Effects of argon plasma treating on surface morphology and gas ionization property of carbon nanotubes", Physica E 28 88-92, 2005.
- [26] Uwe Vohrer, Nicolas Peer Zschoerper, Yvonne Koehne, Stefanie Langowski, Christian Oehr, "Plasma Modification of Carbon Nanotubes and Bucky Papers", WILEY S871-S877, 2007
- [27] Tao Xu, Jinghui Yang, Jiwei Liu, Qiang Fu, "Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma", Appl. Surf. Sci., 253, 8945-8951, 2007