

國防科技學術合作協調小組研究計畫成果報告

## S 頻帶微波低損耗、高穿透陶瓷材料研製

計畫編號：NSC 91-2623-7-009-009

執行期間：91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

計畫主持人：邱碧秀

共同主持人：

執行單位：國立交通大學電子研究所

中華民國 92 年 2 月 21 日

## 謝誌

在提及本文前，作者首先要感謝中科院對本計劃提供之經費，中科院王永激博士在各方面的協調及配合，及吳漢標博士在量測上之協助，使本計劃得以順利進行。在研究過程中，交大電子所古明龍同學、何嘉政同學在實驗上的幫忙，也要在此表達謝意。

最後，要對本校奈米中心同仁楊月嬌小姐，一年來處理計劃開支帳目上的辛勞，表示感激。

# 目錄

謝誌.....	I
目錄.....	II
第一章 前言.....	1
第二章 Luneburg lens 的理論及其衍生計算.....	7
第三章 分相玻璃法製造多孔性玻璃.....	21
第四章 PECVD 法製作 FSG 試片.....	33
第五章 化學蝕刻法及氧化法製作多孔性氧化矽試片.....	56
第六章 多孔性低介電係數的聚合材料製作.....	72
第七章 結論.....	82
第八章 參考文獻.....	83

# 第一章 前言

本計劃的目的是研製在 2GHz 到 4GHz S 頻微波範圍內，具有低損耗( $\epsilon''$ 極小)，高穿透的陶瓷材料，以供 Luneburg lens 使用。Luneburg lens 係球形對稱，且入射到球面的平面波可聚焦到對面球面上之一點。並且位於球面上一點波源之波穿過 Luneburg lens 後可轉換成平面波(如圖 1.1 所示)。由於 Luneburg lens 之球形對稱性，其聚焦性質不受入射波方面的影響，可應用於雷達系統。

半徑為 R 的 Luneburg lens，其折射率  $\eta$  (或介電常數  $\epsilon$ ) 沿半徑方向的變化為

$$\eta = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{2 - \left(\frac{r}{R}\right)^2} \quad (1.1)$$

由上式可知，折射率由球心往球面漸減，在球心時  $\eta = \sqrt{2}$ ；在球面時  $\eta = 1$ 。亦即球心之材質的介電常數為 2，球面之材質的介電常數為 1。

由 Eq. 1.1 得知 Luneburg lens 中，介電材料之介電係數由 1 到 2，但實際上，1 是真空的介電係數，所有材料的介電係數皆大於 1。Table 1.1 和 Table 1.2 所示為數種氧化物之折射率及 IC 封裝用低介電係數材料的介電係數。由 Table 1.1 可知，折射率較低的 3 個氧化物為  $B_2O_3$ (1.46~1.72)、 $SiO_2$ (1.458~1.475) 及  $P_2O_5$ (1.34~1.513)。皆大於 Eq. 1.1 的上限  $1.414(\sqrt{2})$ 。降低陶瓷材料介電係數到 2 以下的主要方法可能只有藉著孔隙的增加，將介電係數約為 1 的空氣填塞到材料中，造成多孔性的雙相材質(空氣相+固態相)，以達到降低介電常數的效果，故本計畫朝兩個方向進行：一是搜尋及研製低介電係數的陶瓷材料；二是探討若介電係數大於 2，對 lens 應用上可能的影響。本計劃從低介電係數硼矽玻璃系統( $B_2O_3$ . $SiO_2$ )著手。一方面研究添加物對其折射

率的影響，另一方面研究製造多孔性硼矽玻璃，以降低折射率。但在材質中加入孔隙，雖然會使介電係數下，但是，太多的孔隙會使材質脆化，並且容易吸收水份，造成了可靠度(reliability)上的隱憂。因此，本計劃亦研究利物質本身抗極化的能力的提高來降低材質的介電係數。是以本計畫亦嘗試將 F 原子取代  $\text{SiO}_2$  玻璃中的氧原子，以提高抗極化能力，而降低  $\text{SiO}_2$  玻璃之介電係數，即製造 FSG 玻璃。

由於用學校實驗室的設備，無法製作出微波量測所須的大片的薄玻璃，且一般的玻璃廠或玻璃工作室也沒有相關設備。所以在研究過程中採取變通方式。硼矽玻璃是用玻璃粉作量測，藉由玻璃粉的重量及體積等，估算塊材的介電係數。而 FSG 玻璃則是以薄膜方式，製備在矽晶片上，探討此方法的可行及 F/O 之最佳成份比例。俟驗證此方法的可行性及 F/O 之比例後，再製造塊材玻璃。這樣可避免因作不出量測用的大片薄玻璃，而無法作量測的困擾。

隨著計劃的進展及和委託單位的討論，我們認為 lens 材料的選擇不必限制在陶瓷材料，高分子材料於其加工成型較簡單，質量較輕，

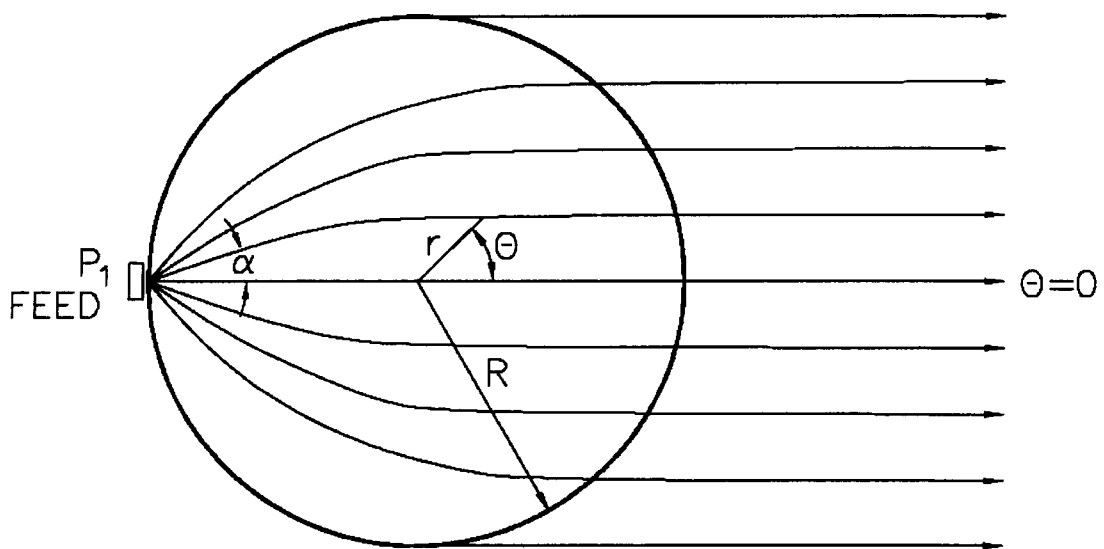


圖 1.1 Luneburg lens 可讓由 point source 發射的波在穿過 lens 之後變成平面波。

應該也是可能的材料。所以在計劃後期，亦加入高分子材料之研製。  
本報告分五部份，

第一部份：第一部份除了整理出一般的 Luneburg lens 聚焦平行光在球面上的理論以外，也將其推廣到聚焦在其它位置上的情況。這乃是利用折射率隨著半徑的變化來影響入射平面波的聚焦位置。

第二部份：第二部份報告多孔隙玻璃之製造及分析。

第三部份：第三部份報告 FSG 玻璃之製造。

第四部份：第四部份報告用化學蝕刻法及氧化法製造多孔隙 silica。

第五部份：第五部份報告利用高分子聚合物之初步實驗結果。

本計劃參與執行的兩位研究生都很努力，但計劃進行的上半年花了許多時間製造玻璃片，卻因設備的限制而功敗垂成。其後採用前述的變通方式進行實驗，並且為了彌補製造玻璃片所損失掉的時間，經常晚上、周末加班作實驗。基本上，計畫進行的後半年也累積了不少實驗數據。但因為時間匆促，無法在結案時對實驗結果作很完整且深入的分析 and 討論。是以本結案報告以實驗數據的報告為主。主持人將和研究生針對實驗數據作深入的討論和分析，並將討論分析結果整理出一份補充說明。於日後(約 92 年 5、6 月)另行送呈委託單位參考。

Table 1.1 氧化物玻璃各組成成分之物性加成係數[1.1]

成分	分子體積 $\bar{V}$ cm <sup>3</sup> /mol	分子折光率 $\bar{R}_m$ 20°C	折光率 $n_0$ 20°C	平均色散 $[\bar{n}_v - n_0] \times 10^3$ 20°C	彈性模數 $\bar{E} \times 10^3$ kg/cm <sup>2</sup>	剪切模數 $\bar{G} \times 10^3$ kg/cm <sup>2</sup>	膨脹係數 $\bar{\alpha} \times 10^3$ (20-400°C)	導熱係數 $\bar{\lambda} \times 10^3$ W/m·K	分子量	使用 範圍
Li <sub>2</sub> O	11.0 (12.0) <sup>11)</sup>	4.16 (4.40)	1.680 (1.655)	1380 (1300)	13.0 (11.5)	5.3 (4.6)	2.6 (2.6)	10	29.9	0-35
Na <sub>2</sub> O	20.2 (20.5) <sup>11)</sup>	6.82 (6.77)	1.590 (1.575)	1420 (1400)	5.8 (4.5)	1.95 (1.40)	4.0 (4.2)	2	62.0	0-35
K <sub>2</sub> O	34.0 (31.0) <sup>11)</sup>	11.24 (11.47)	1.576 (1.590)	13000 (1420)	4.0 (-1.2)	1.1 (-0.5)	4.8 (5.1)	-15	94.2	0-35
Rb <sub>2</sub> O	46.0 (44.0) <sup>11)</sup>	16.37 (16.05)	1.63 (1.65)	1480	3.0	1	5.1 (5.3)	-	187.0	0-35
CaO	49.0 (48.0) <sup>11)</sup>	19.15 (19.75)	1.71 (1.76)	1540	2.5 (-3.0)	0.8 (-1.0)	4.8 (5.1)	-	281.8	0-35
Tl <sub>2</sub> O	64	39.26	2.40	9100	-	-	-	-	424.8	0-15
BeO	7.8 (10) <sup>20)</sup>	3.01 (3.49)	1.70 (1.62)	890	23.5 (13.5)	10.0 (5.5)	0.45	26	25.0	0-20
MgO	12.5 (15.5) <sup>20)</sup>	4.42 (5.30)	1.63 (1.60)	1340 (1200)	17.0 (9.2)	6.8 (3.5)	0.60 (0.75)	22	40.3	0-20
CdO	14.4 (17.0) <sup>20)</sup>	5.75 (6.64)	1.73 (1.71)	1480 (1400)	12.5 (9.5)	4.8 (3.0)	1.30 (1.40)	20	56.1	0-30
SnO	18.0 (19.0) <sup>20)</sup>	7.56 (7.66)	1.78 (1.74)	1630 (1600)	9.5 (8.5)	3.6 (2.4)	1.60 (1.75)	8	103.6	0-30
BaO	22.0 (23.0) <sup>20)</sup>	10.0 (9.74)	1.87 (1.79)	1390 (1750)	8.5 (7.0)	3.2 (2.4)	2.00 (2.10)	-2	153.4	0-30
ZnO	15.5 (11.5) <sup>20)</sup>	6.09 (4.96)	1.72 (1.81)	1670 (2100)	6.9 (11)	2.8 (4.5)	0.50 (0.65)	10	81.4	0-25
CdO	16.0-18.0 (17.0) <sup>20)</sup>	7.21-8.50 (7.40)	1.86-1.92 (1.82)	2400-2800 (2050)	5.6	2.2	1.20	4	128.4	0-20
PbO	21.0-23.5 (19.0) <sup>20)</sup>	11.5-14.95 (9.93)	2.15-2.50 (2.07)	5200-7600 (4200)	4.2-3.0	1.40-0.65	1.30-1.90 (1.80)	-10	223.2	0-50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0-38.0	4.93-15.01	1.46-1.72	900-990	1.75-18.0	0.7-7.5	-0.5-1.50	23	69.6	0-100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.0 (30.0) <sup>20)</sup>	12.5 (11.34)	1.52 (1.68)	850 (1070)	11.0	4.5	-0.4 (0.16)	24	101.9	0-80
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.0 (31.0) <sup>20)</sup>	17.45 (14.65)	1.77 (1.92)	1750 (1970)	-	-	0.02 (0.025)	-	187.4	0-20
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.0	19.37 (15.82)	2.23 (1.90)	2140 (1950)	24	8.5	-0.2	-	225.9	0-10
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.0	17.7	2.30 (1.95) <sup>20)</sup>	2800 (2600)	-	-	-0.15	-	277.6	0-10
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.0 (50.0) <sup>20)</sup>	29.91 (25.82)	2.50 (2.05)	3500 (2750)	14	5.4	0.60	23	325.8	0-20
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65.0	21.48	1.575	1850	-	-	-	-	197.8	0-5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49.0	32.71	2.65	8150	-	-	-	-	291.5	0-5
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.0	30.06	2.30 (2.90) <sup>11)</sup>	13200	-	-	1.30	-	444.0	0-20
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.0	23.44	2.48	4050	-	-	-	-	336.5	0-5
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.0	27.27	2.49	4200	-	-	-	-	348.7	0-5
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.5	22.75	2.52	4350	-	-	-	-	362.5	0-5

(續 Table 1.1)

成分	分子體積 $\bar{V}$ cm <sup>3</sup> /mol	分子折射率 $\bar{R}_m$ 20°C	折射率 $n_D$ 20°C	平均色散 $(n_D - n_C) \times 10^3$ 20°C	彈性模數 $\bar{E} \times 10^4$ kg/cm <sup>2</sup>	剪切模數 $\bar{G} \times 10^4$ kg/cm <sup>2</sup>	膨脹係數 $\bar{\alpha} \times 10^{-7}$ (20-400°C)	導熱係數 $\bar{\lambda} \times 10^4$ W/m-K	分子量	使用 範圍
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.5	20.75	2.51	4250	-	-	-	-	372.9	0-5
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.8	16.94	2.48	4050	-	-	-	-	382.5	0-5
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.8	16.25	2.47	3900	-	-	-	-	394.1	0-5
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.0	15.69	2.46	3600	-	-	-	-	398.0	0-5
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.0	13.28	2.7	2956	-	-	-	-	1021.5	0-5
CeO <sub>2</sub>	26.7	14.45	2.13	4300	-	-	-0.05	-	172.0	0-5
SiO <sub>2</sub>	26.1 -37.5	7.12 -10.56	1.458 -1.475	620 -678	6.2 -7.3	2.6 -3.2	0.05 -0.52	29.0 -31.5	60.1	0-100
GeO <sub>2</sub>	25 -28.4	10	1.613 -1.700	1600	4.3	1.8	0.76	-	104.6	0-100
TeO <sub>2</sub>	28-32	16.7	2.10 -2.19	6550 -7500	-	-	1.85	-	159.6	0-90
SnO <sub>2</sub>	21.5	10.38	1.95	2200	-	-	-0.80	-	150.7	0-15
TiO <sub>2</sub>	17-21	9.5 -13.2	2.20 -2.48	6100 -7500	13-19	5.2-7.6	0.25	-	79.9	0-25
ZrO <sub>2</sub>	27.5	12.89	1.91	2250	18.7	8	-1.00	26	123.2	0-25
HfO <sub>2</sub>	27.8	13.62	1.97	2300	-24.0	8.5	-0.50	-	210.6	0-10
ThO <sub>2</sub>	31.7	17.80	2.20	2900	16.5	7.1	-0.30	25	264.1	0-15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	56-63 <sup>13</sup>	18.60	1.340 -1.513	-190 -810	3.0-5.3	1.2-2.3	0.80	25	142.0	0-85
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	52	36.15	2.80	9200	-	-	-2.5	-	265.8	0-10
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	55	37.80	2.75	7800	20	8.5	-1.5	-	441.9	0-15
WO <sub>3</sub>	30	16.67	2.18	8200	-	-	1.60	-	232.0	0-15
MoO <sub>3</sub>	31.5	11.90	1.68	-	-	-	-	-	144.0	0-15
MnO	17.2	-	-	-	-	-	0.85	-	70.9	0-10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.4	-	2.318	-	-	-	0.60	-	159.6	0-10
CoO	14.5	-	2.30	-	-	-	0.50	-	74.9	0-10
NiO	13	-	2.15	-	-	-	0.50	-	74.7	0-10
CuO	-	-	-	-	-	-	0.30	-	79.6	0-10
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	3.40	-	188.1	0-10
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	3.60	-	210.0	0-10

(于福熹，矽酸鹽玻璃物理性質文化規律及計算方法，科學出版社，1996，p.189)



Table 1.2 Low.k 材料的 k 值以及沉積方法[1.2]

Material	k (measured in the out-of-plane direction at =1 MHz)	Deposition Method
Fluorinated Silicate Glass (FSG or SiOF)	3.2 - 3.6	CVD
Polyimides	3 - 3.5	Spin-on
Hydrogen Silsesquioxane (HSQ)	2.8 - 3.0	Spin-on
Methyl Silsesquioxane (MSQ)	~ 2.7	Spin-on
Methylated Silica from Tetramethyl Silane	~2.7	CVD
Fluorinated Polyimides	2.5 - 3.0	Spin-on
Poly (arylethers)	2.7 - 2.9	Spin-on
Benzocyclobutene (BCB) and SiLK	~2.6	Spin-on
Parylenes (including co-polymers)	2.2 - 2.6	CVD
Fluorinated Amorphous Carbon ( $\alpha$ -C:F)	2.1 - 2.5	CVD
PTFE (Teflon)	~1.9	Spin-on
Porous Materials (Xerogels, Polymer Nanofoams)	<2.0	Spin-on CVD?

## 第二章 Luneburg Lens 的理論及

### 衍生計算

#### 一、Luneburg Lens 的理論[2.1]

根據 Fermat's Principle :

$$\begin{aligned}L &= \int_0^s n ds \\ ds^2 &= dr^2 + (r d\theta)^2 \\ &= \left(1 + r^2 \dot{\theta}^2\right) dr^2 \\ ds &= \sqrt{1 + r^2 \dot{\theta}^2} dr \\ \dot{s} &= \sqrt{1 + r^2 \dot{\theta}^2} \\ \therefore L &= \int_0^s n(r) \sqrt{1 + r^2 \dot{\theta}^2} dr\end{aligned}$$

其中， $\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dr}$ ,  $\dot{s} = \frac{ds}{dr}$

令  $F(r, \theta, \dot{\theta}) = n(r) \sqrt{1 + r^2 \dot{\theta}^2}$  ,

則根據 Euler's Equation ,

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial \theta} - \frac{d}{dr} \left( \frac{\partial F}{\partial \dot{\theta}} \right) &= 0 \\ 0 - \frac{d}{dr} \left[ \frac{1}{2} n \left( 1 + r^2 \dot{\theta}^2 \right)^{-1/2} r^2 2 \dot{\theta} \right] &= 0\end{aligned}$$

$$\frac{nr^2 \dot{\theta}}{\sqrt{1+r^2 \dot{\theta}^2}} = e \quad (2.1.1)$$

由於  $nr^2 > 0, \sqrt{1+r^2 \dot{\theta}^2} > 0$ ，所以  $e$  與  $\dot{\theta}$  同號。如圖 2.1.1 所示， $\psi$  定義為光路徑切線與徑向量的夾角，則

$$\sin \psi = \frac{rd\theta}{ds} = \frac{rd\theta}{\sqrt{dr^2 + r^2 d\theta^2}}$$

將分子分母同除  $dr$

$$\text{可得 } \sin \psi = \frac{r|\dot{\theta}|}{\sqrt{1+r^2 \dot{\theta}^2}}, \text{ for } 0 \leq \psi < \pi$$

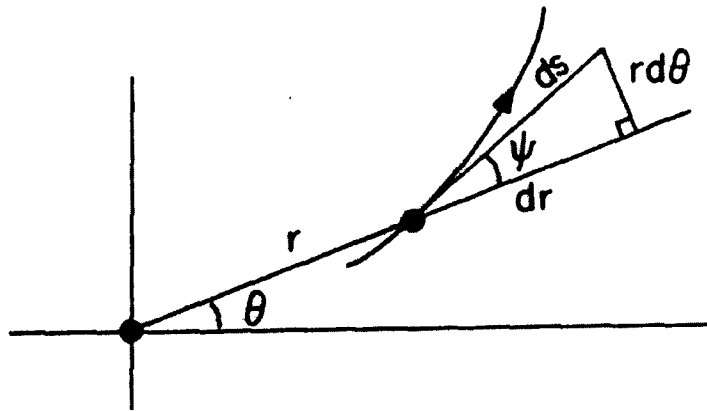


圖 2.1.1  $\psi$  的幾何意義

所以，

$$e = \pm nr \sin \psi, (\pm \text{ as } \dot{\theta} \gtrless 0) \quad (2.1.2)$$

上式適用於  $n=n(r)$  的介電材料元件，根據 Eq. 2.1.1，

$$\frac{nr^2 \dot{\theta}}{\sqrt{1+r^2 \dot{\theta}^2}} = e$$

$$nr^2 \dot{\theta} = e\sqrt{1+r^2 \dot{\theta}^2}$$

$$n^2 r^4 \dot{\theta}^2 = e^2 (1+r^2 \dot{\theta}^2)$$

$$(n^2 r^4 - e^2 r^2) \dot{\theta}^2 = e^2$$

$$\dot{\theta} = \frac{e}{r\sqrt{n^2 r^2 - e^2}}$$

$$\int_{\theta_0}^{\theta} d\theta = \int_0^r \frac{edr}{r\sqrt{n^2 r^2 - e^2}}$$

所以，

$$\theta = \theta_0 + e \int_0^r \frac{dr}{r\sqrt{n^2 r^2 - e^2}} \quad (2.1.3)$$

上式通用於所有的理想透鏡。對於 Luneburg Lens 而言， $n = \sqrt{2 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2}$

代入上式，可得

$$\theta = \theta_0 + \int_0^r \frac{edr}{r\sqrt{\left[2 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right]r^2 - e^2}} \quad (2.1.4)$$

令  $v = \left(\frac{r_0}{r}\right)^2$ ，

$$r^2 = \frac{r_0^2}{v}$$

$$2rdr = -\frac{r_0^2}{v^2} dv$$

$$2rdr = -\frac{r^2}{v} dv$$

$$\frac{dr}{r} = -\frac{dv}{2v}$$

代入 Eq. 2.1.4 的積分式中可得

$$\begin{aligned}
 & \frac{edr}{r \sqrt{\left[2 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] r^2 - e^2}} \\
 &= -\frac{dv}{2v} \frac{e}{\sqrt{\left(2 - \frac{1}{v}\right) r^2 - e^2}} \\
 &= -\frac{dv}{2v} \frac{1}{\sqrt{\left(2 - \frac{1}{v}\right) \left(\frac{r}{e}\right)^2 - 1}}
 \end{aligned}$$

又在球面上， $n(r_0)=1$ ，所以  $e = -nr \sin \psi_0 = -r_0 \sin \psi_0$  for  $\dot{\theta} < 0$  at  $P_0$ ，  
代入上式，可得

$$\begin{aligned}
 & -\frac{dv}{2v} \frac{1}{\sqrt{\left(2 - \frac{1}{v}\right) \left(\frac{r}{r_0 \sin \psi_0}\right)^2 - 1}} \\
 &= -\frac{dv}{2v} \frac{\sin \psi_0}{\sqrt{\left(2 - \frac{1}{v}\right) \frac{1}{v} - \sin^2 \psi_0}} \\
 &= -\frac{dv}{2} \frac{\sin \psi_0}{\sqrt{2v - 1 - v^2 \sin^2 \psi_0}}
 \end{aligned}$$

將上式代入 Eq. 2.1.4 中，可得

$$\theta = \theta_0 - \frac{1}{2} \sin \psi_0 \int \frac{dv}{\sqrt{2v - 1 - v^2 \sin^2 \psi_0}} \quad (2.1.5)$$

當分母為 0，即  $2\bar{v} - 1 - \bar{v}^2 \sin^2 \psi_0 = 0$ ，產生奇點  $\bar{P}$ ，如圖 2.1.2 所示。  
此奇點  $\bar{P}$  恰在積分路徑中，所以無法將 Eq. 2.1.5 收斂積分出來，但從  
 $n(r)$  的對稱性和光路徑的可逆性，可以得知  $\bar{P}$  為  $P_1$  和  $P_0$  的中點，所以  
只要從  $P_0$  積分到  $\bar{P}$ ，即

$$\bar{\theta} = \frac{1}{2} \sin \psi_0 \int_{\bar{v}}^{\bar{v}} \frac{d\bar{v}}{\sqrt{2\bar{v}-1-\bar{v}^2 \sin^2 \psi_0}} \quad (2.1.6)$$

將 Eq. 2.1.6 再乘以 2 倍，亦即  $2\bar{\theta}$  為 Eq. 2.1.5 的積分值。

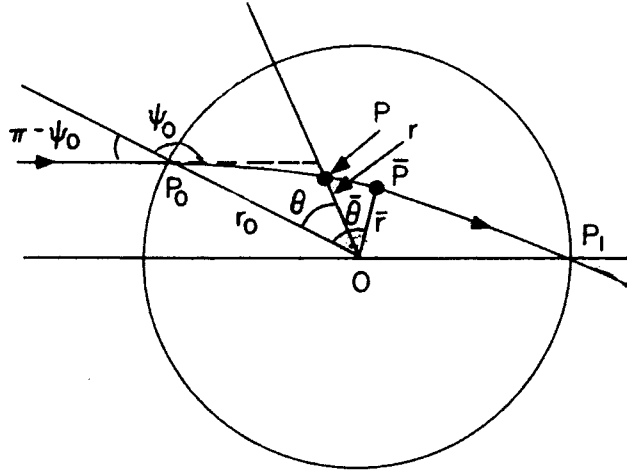


圖 2.1.2 Luneburg Lens 的光路徑

$$\begin{aligned} \bar{v}^2 \sin^2 \psi_0 - 2\bar{v} + 1 &= 0 \\ \bar{v} &= \frac{2 \pm \sqrt{4 - 4\sin^2 \psi_0}}{2\sin^2 \psi_0} = \frac{1 \pm \cos \psi_0}{\sin^2 \psi_0} \\ &= \frac{1 \pm \cos \psi_0}{1 - \cos^2 \psi_0} \\ &= \frac{1}{1 \mp \cos \psi_0} \\ \frac{1}{\bar{v}} &= \left( \frac{\bar{r}}{r_0} \right)^2 = 1 \pm \cos \psi_0 \end{aligned}$$

由於  $\frac{\bar{r}}{r_0} < 1$ ，所以上式必選負號，所以

$$\frac{1}{\sqrt{\bar{v}}} = \frac{\bar{r}}{r_0} = \sqrt{2} \sin \left( \frac{\psi_0}{2} \right)$$

$$\bar{v} = \frac{1}{2 \sin^2 \left( \frac{\psi_0}{2} \right)} \quad (2.1.7)$$

由 Eq. 2.1.5 的積分式，

$$\begin{aligned} & \int \frac{dv}{\sqrt{-(\sin^2 \psi_0)v^2 + 2v - 1}} \\ &= \int \frac{dv}{\sqrt{-\left[ (\sin \psi_0)v - \frac{1}{\sin \psi_0} \right]^2 + \frac{1}{\sin^2 \psi_0} - 1}} \\ &= \int \frac{dv}{\sqrt{-\left[ (\sin \psi_0)v - \frac{1}{\sin \psi_0} \right]^2 + \frac{\cos^2 \psi_0}{\sin^2 \psi_0}}} \\ &= \int \frac{dv}{\frac{\cos \psi_0}{\sin \psi_0} \sqrt{-\frac{\sin^2 \psi_0}{\cos^2 \psi_0} \left[ (\sin \psi_0)v - \frac{1}{\sin \psi_0} \right]^2 + 1}} \end{aligned}$$

令  $\sin \alpha = \frac{\sin \psi_0}{\cos \psi_0} \left[ (\sin \psi_0)v - \frac{1}{\sin \psi_0} \right]$ ，兩邊微分，可得

$$\cos \alpha d\alpha = \frac{\sin \psi_0}{\cos \psi_0} \sin \psi_0 dv$$

$$\frac{\sin \psi_0}{\cos \psi_0} \frac{dv}{\cos \alpha} = \frac{d\alpha}{\sin \psi_0}$$

所以， $\int \frac{dv}{\sqrt{-(\sin^2 \psi_0)v^2 + 2v - 1}}$  成為

$$\begin{aligned}
& \int \frac{d\nu}{\frac{\cos \psi_0}{\sin \psi_0} \sqrt{1 - \sin^2 \alpha}} \\
&= \pm \int \frac{d\nu}{\frac{\cos \psi_0}{\sin \psi_0} \cos \alpha} \\
&= \pm \int \frac{\sin \psi_0}{\cos \psi_0} \frac{d\nu}{\cos \alpha} \\
&= \pm \int \frac{d\alpha}{\sin \psi_0}
\end{aligned}$$

所以

$$\int \frac{d\nu}{\sqrt{-(\sin^2 \psi_0) \nu^2 + 2\nu - 1}} = \pm \int \frac{d\alpha}{\sin \psi_0} \quad (2.1.8)$$

所以  $2\bar{\theta} = \pm \int d\alpha = \pm \alpha$

$$\begin{aligned}
& 2\bar{\theta} = \pm \alpha \\
&= \pm \sin^{-1} \left\{ \frac{\sin \psi_0}{\cos \psi_0} \left[ (\sin \psi_0) \nu - \frac{1}{\sin \psi_0} \right] \right\}_1^{\bar{\nu}} \\
&= \pm \left[ \sin^{-1} \left( \frac{\bar{\nu} \sin^2 \psi_0 - 1}{\cos \psi_0} \right) - \sin^{-1}(-\cos \psi_0) \right] \\
&= \pm \left[ \sin^{-1} \left( \frac{\frac{1}{1 - \cos \psi_0} \sin^2 \psi_0 - 1}{\cos \psi_0} \right) - \sin^{-1}(-\cos \psi_0) \right] \\
&= \pm \left[ \sin^{-1} \left( \frac{\sin^2 \psi_0 - 1 + \cos \psi_0}{\cos \psi_0 (1 - \cos \psi_0)} \right) - \sin^{-1}(-\cos \psi_0) \right] \\
&= \pm \left[ -\frac{\pi}{2} - \left( \frac{\pi}{2} - \psi_0 \right) \right] \\
&= \pm(-\pi + \psi_0)
\end{aligned}$$

會出現正負號是因為光路徑的可逆性。如圖 2.1.2 所示，當平行波入射  $P_0$  時，



$$2\bar{\theta} = -\pi + \psi_0 \quad (2.1.9)$$

而當微波由  $P_1$  發射進入 Luneburg lens 時，

$$2\bar{\theta} = -(-\pi + \psi_0) \quad (2.1.10)$$

另外，可發現在  $P_1$  的光向量與  $P_0$  的徑向量平行，同理， $P_0$  的光向量與  $P_1$  的徑向量平行，這與  $n(r)$  的對稱性和光路徑的可逆性的假設是相符的。考慮極端的情況，若平行光直接入射球中心的微波時，其  $\psi_0 = \pi$ ，代入 Eq. 2.1.9，得  $2\bar{\theta} = 0$ ，表示不偏折。反之，在  $P_1$  射向球心的微波，其  $\psi_0 = -\pi$ ，代入 Eq. 2.1.10，得  $2\bar{\theta} = 2\pi$ ，亦表示不偏折射出。若平行光入射位置在邊緣的位置，其  $\psi_0 = \frac{\pi}{2}$ ，代入 Eq. 2.1.9，

得  $2\bar{\theta} = -\frac{\pi}{2}$ ，表示將在垂直方向射出。反之，在  $P_1$  垂直射出的微波，

其  $\psi_0 = \frac{\pi}{2}$ ，代入 Eq. 2.1.10，得  $2\bar{\theta} = \frac{\pi}{2}$ ，表示以平行光射出。因此，

Luneburg Lens 可以收集各方向的平行微波，或發射不同方向的微波，如圖 2.1.3 所示。

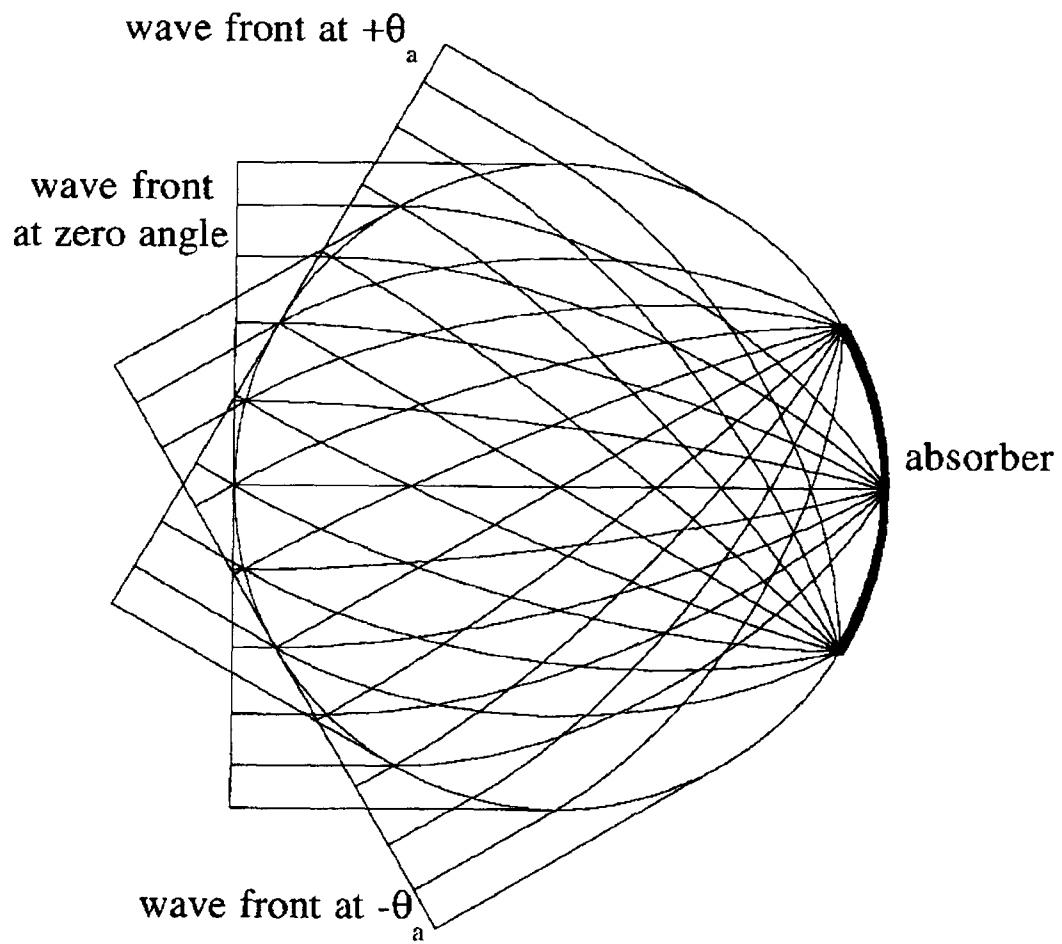


圖 2.1.3 Luneburg lens 會聚角度在  $2\theta_a$  內的平行波在 absorber 上

## 二、Non.Full.Aperture Luneburg Lens 的衍生計算[2.2]

若是使用  $n \neq \sqrt{2}$  的介電物質作為 Luneburg lens 的中心物質，其它部分的介電常數隨半徑遞減至 1，則稱此種 Luneburg lens 為 non.full.aperture Luneburg lens 或者是 modified Luneburg lens。當平行光打入此種 lens，調整介電常數隨半徑變化的方式，會使平行光仍聚焦在距圓心為  $r_1 r_0$  的位置上， $r_1$  為聚焦點徑向距離與半徑的比值。如圖 2.2.1 所示。為了數學的方便性，令  $r_0=1$ ，這並不會影響公式的適用性。

當  $r_1 \leq 1$  時，令  $r^*$  為最接近圓心之點

$$\int_{r^*}^1 \frac{dr}{r\sqrt{n^2 r^2 - e^2}} + \int_1^{r_1} \frac{dr}{r\sqrt{n^2 r^2 - e^2}} = \frac{\pi - \sin^{-1}(e)}{e} \quad (2.2.1)$$

當  $r_1 \geq 1$  時，

$$\int_{r^*}^1 \frac{dr}{r\sqrt{n^2 r^2 - e^2}} = \frac{2\cos^{-1}(e) + \sin^{-1}\left(\frac{e}{r_1}\right)}{2e} \quad (2.2.2)$$

而  $n(r^*)r^* = e$

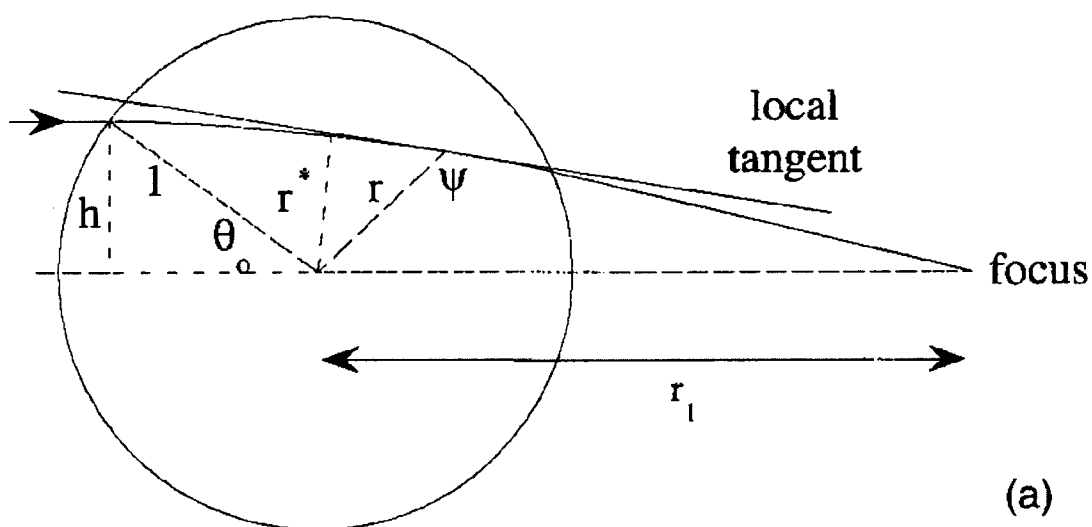
亦可表示成，

當  $r_1 \leq 1$  時，令  $n(r^*) = n^*$

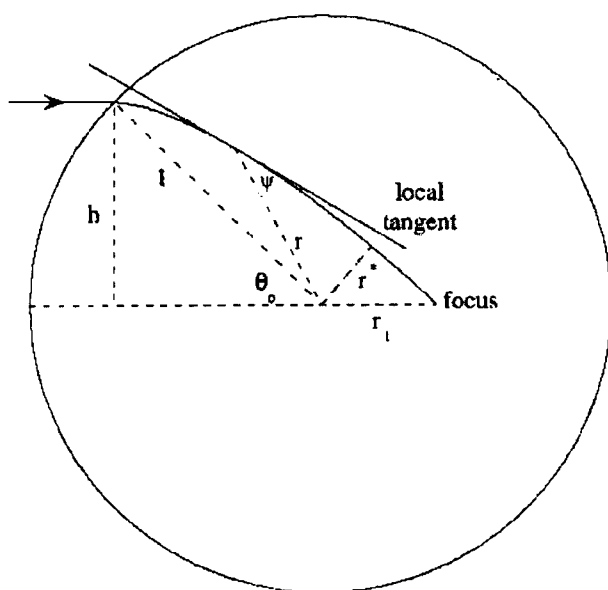
$$\int_{n^*}^1 \frac{dn}{n\sqrt{n^2 r^2 - e^2}} + \int_{r_1}^1 \frac{dn}{n\sqrt{n^2 r^2 - e^2}} = \frac{\sin^{-1}(e)}{e} \quad (2.2.3)$$

當  $r_1 \geq 1$  時，

$$\int_{n^*}^1 \frac{dn}{n\sqrt{n^2 r^2 - e^2}} = \frac{\sin^{-1}\left(\frac{e}{r_1}\right)}{2e} \quad (2.2.4)$$



(a)



(b)

圖 2.2.1 (a) $r_1 > 1$  (b) $r_1 < 1$  的光路徑

Eq. 2.2.1~4 有下列特性：

1. Abel type
2. 由 established albeit tedious means 來求解
3. 具有相同的解

所以，光路徑可由下式表示

$$\tan(\psi) = r \frac{d\theta}{dr}$$

又

$$n(r)\sin(\psi) = e$$

所以任兩點 a、b 之間的光路徑為

$$\theta_b - \theta_a = e \int_a^b \frac{dr}{r\sqrt{n^2 r^2 - e^2}}$$

當  $r_1 \leq 1$  時，上式為 closed form

$$n^2(r) = \frac{1 + r_1^2 - r^2}{r_1^2} \quad (2.2.5)$$

當  $r_1 \geq 1$  時，

$$n(r) = \exp \left[ \frac{1}{\pi} \int \frac{\sin^{-1} \left( \frac{e}{r_1} \right)}{\sqrt{e^2 - \rho^2}} de \right] \quad (2.2.6)$$

其中， $\rho = n(r)r$

圖 2.2.2 顯示出當  $r_1 = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$  時，Luneburg lens 介電物質的  $n/n_{env}$  隨半徑變化的情形。可以發現組成介電物質的折射率在 1~5 之間。圖 2.2.3 顯示出 Luneburg lens 中心介電物質折射率隨  $r_1$  變化情形。

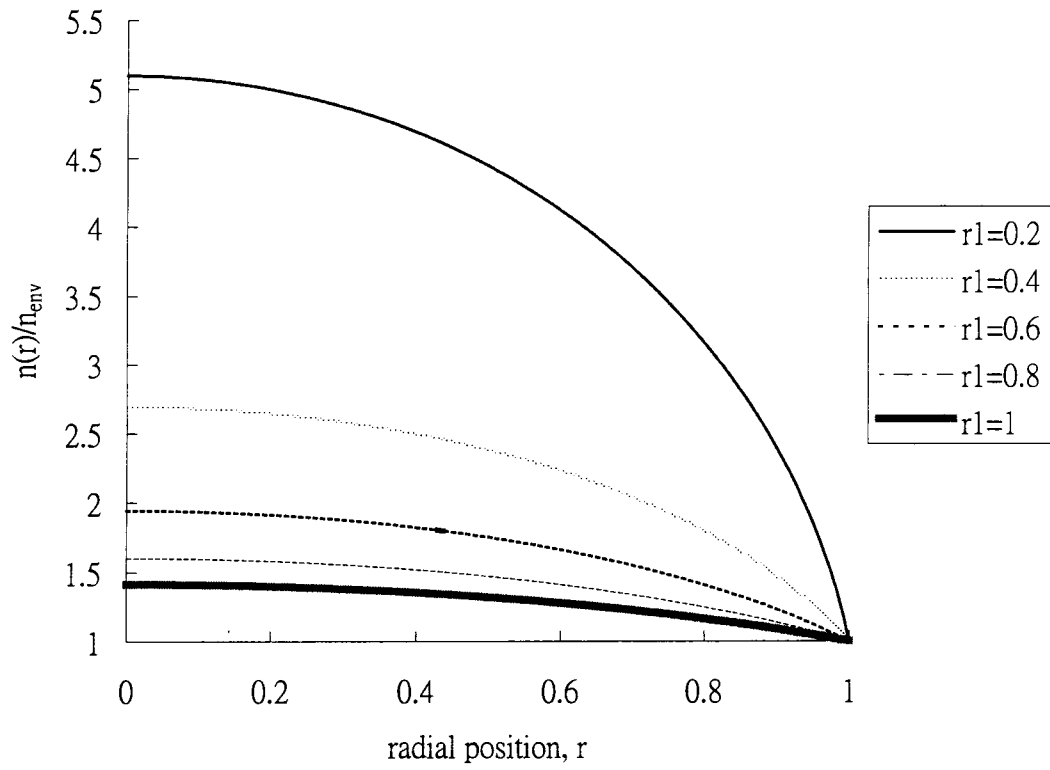


圖 2.2.2 當  $r_1=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$  時，Luneburg lens 介電物質的  $n/n_{env}$  隨半徑變化的情形

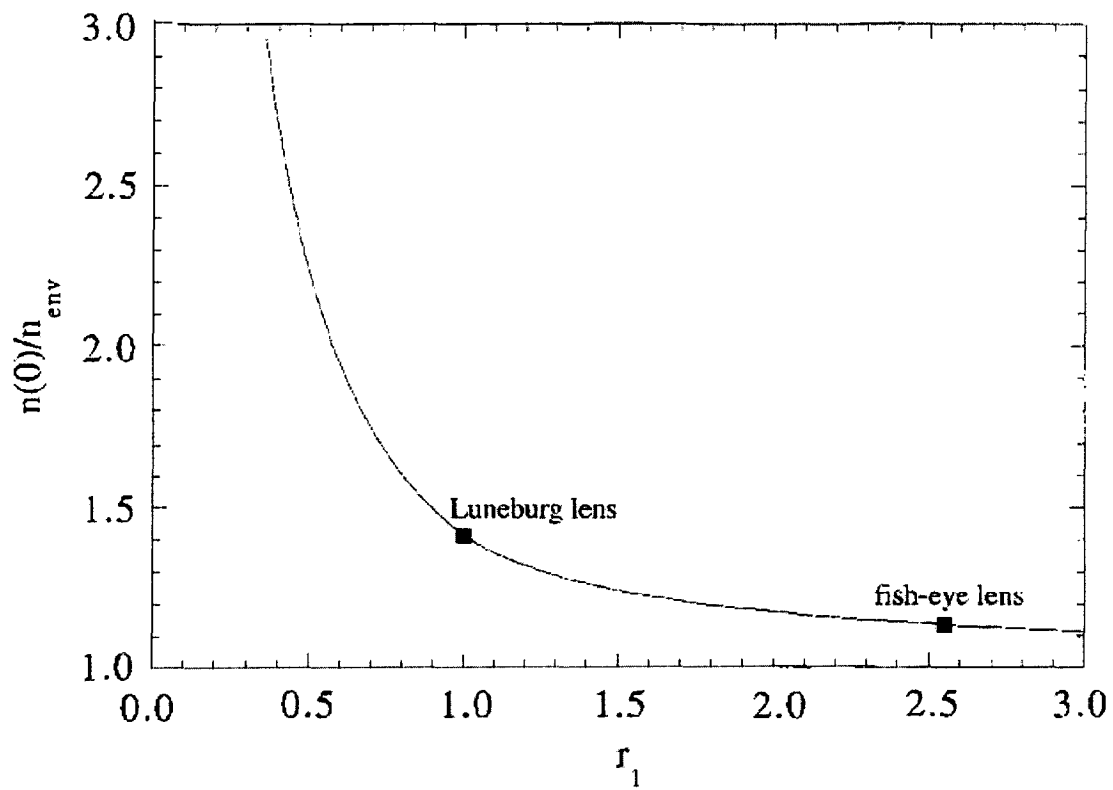


圖 2.2.3 Luneburg lens 中心介電物質折射率隨  $r_1$  變化情形

## 第三章 分相玻璃法製造多孔隙玻璃

### 一、製作流程

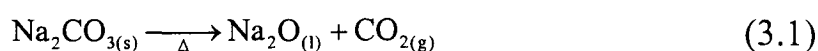
製作流程如圖 3.1 所示。

### 二、結果與討論

將玻璃片放置在白紙黑字上照像，如圖 3.2 所示。分相前矽玻璃片如圖 3.2(a)所示，呈現無色透明狀；圖 3.2(b)則為 600°C 分相處理過的玻璃片，其呈現乳白色、半透明狀，這是由於玻璃片中的 silica 相和 borosilicate 相已然分離。silica 相為透明無色，而 borosilicate 相為白色，兩者混合後為乳白色、半透明狀。圖 3.2(c)和圖 3.2(d)別為將分相玻璃片浸泡在鹽酸溶液和硫酸溶液，蝕刻時間為 32 小時之後，所照得的照片。

利用 EPMA 對各個玻璃樣品進行元素成份分析，如 Table 3.1 所示。由於原始組成粉末的元素成分為 Si、O、B、Na、Al、C，所以只對這些元素進行定量分析。

在進行加熱的過程中， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  會進行熱分解，其反應方程式如下所示：



所產生的  $\text{CO}_{2(g)}$  會對融熔的玻璃液產生攪拌的作用，使其更加均勻



silica 相主要是由  $\text{SiO}_2$  所組成，而 borosilicate 相主要是由  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  兩者組成。在 Table 3.1 可以發現分別用  $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液處理過的玻璃試片比分相前玻璃與分相後的試片 Si 的含量高、Na 的含量低。這表示  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  可將 borosilicate 相蝕去。根據文獻 [4.1]，這是由於酸中的  $\text{H}^+$  離子可取代  $\text{Na}_2\text{O}$  的 Na 原子及  $\text{B}_2\text{O}_3$  的 B 原子所造成的。

在 Table 3.1 可以看到未分相玻璃的 Si 和 O 的標準差小於已分相玻璃。所以，可以由此標準差看出樣品分相的程度。但是，另一方面，亦發現玻璃在經過熱處理後，B 和 Na 元素的含量也少了。這是由於玻璃在分相後，borosilicate 相與 silica 相交纏在一起，但是由於 borosilicate 相較少，所以 B 和 Na 的訊號被強大的 Si 的訊號所掩蓋。所以，分相後的玻璃片的 B 和 Na 的訊號會比未分相前還少。C 的量是由全部訊號減去 B、Na 的訊號，再減去 Si、O 的訊號。由於 B 和 Na 訊號無法清楚分辨，所以電腦自動將此無法分辨的訊號歸於 C。因此，用 EPMA 分析分相玻璃的微量成份並不是非常準確。

圖 3.3 是將用鹽酸溶液( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ )浸泡的試片搗碎成玻璃粉後，所得到的微波量測結果。在 S 頻帶(range: 2GHz~4GHz)的  $\epsilon'$  是介於 3.76 到 2.62 之間，仍未達到製作 Luneburg lens 時， $\epsilon'$  必須在 2 到 1 之間的要求，這可能是孔隙率不夠。實驗時亦將分相前的玻璃搗

碎成粉末，擬作微波量測以建立基本的數據來研究分相的效果，但第一次的粉末太粗，第二次的粉末太細，皆無法量測。目前仍繼續製作大小適度的粉末，以作微波量測，再討論分相的效果。

決定一個材料的正切損耗或品質因子(quality factor,  $Q$ )有兩個主要因子，第一個因子是阻尼常數  $\gamma$ ，主要由一對原子分開的位能的不和諧項所引起的效應，因此晶格結構是決定正切損耗的主要因子。第二個增加正切損耗的因子來自於晶格的缺陷。

$\epsilon''$  介於 0.4412 到 -0.1946 之間，而且也不是一個定值。因此，將  $Q$  值求出，如圖 3.4 所示。當  $f=3\text{GHz}$  左右時，會有最大的  $Q$  值為 380。但是在其它的部份的頻率卻嚴重地衰減下去。一般的陶瓷材料與玻璃相互比較時，因玻璃的結構較為鬆散，以致於造成變形損失相對於陶瓷材料還大，所以陶瓷材料的介電損失遠比玻璃小。

進行微波量測的時候，是將多孔隙玻璃片予以磨碎，在這個過程當中，會對玻璃的結構產生一定程度的破壞，所以會使  $Q$  值上升。若是能夠避免掉磨成玻璃粉末的過程，應該可以有效提升多孔隙玻璃的  $Q$  值。

由圖 3.5~3.7 可發現在經過酸處理後，玻璃本身會產生裂痕，此裂痕係  $\text{H}^+$  離子侵蝕玻璃，使玻璃片產生脆化，受到少許的外力(例如：水流)便會脆裂。此裂痕一方面會增加空氣在玻璃片中的含量，但另

一方面，會使玻璃的結構更加地鬆散，使得整體的正切損耗上升，對於功率損耗並不是一個好的現象。

由圖 3.8 的 XRD 分析結果得知：分相處理溫度由  $500^{\circ}\text{C}$ ~ $700^{\circ}\text{C}$  分相溫度越高， $\text{B}_2\text{SiO}_5$  相的產生越明顯；以  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  及  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  浸泡處理後，所分析得的相主要為  $\text{SiO}_2$ ，其中又以  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  酸處理後，可得到  $\text{SiO}_2$  的(040) peak 較  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  處理所得相更為明顯。此一現象，於目前實驗中尚不清楚其中的緣由，有待後續更進一步的探討。

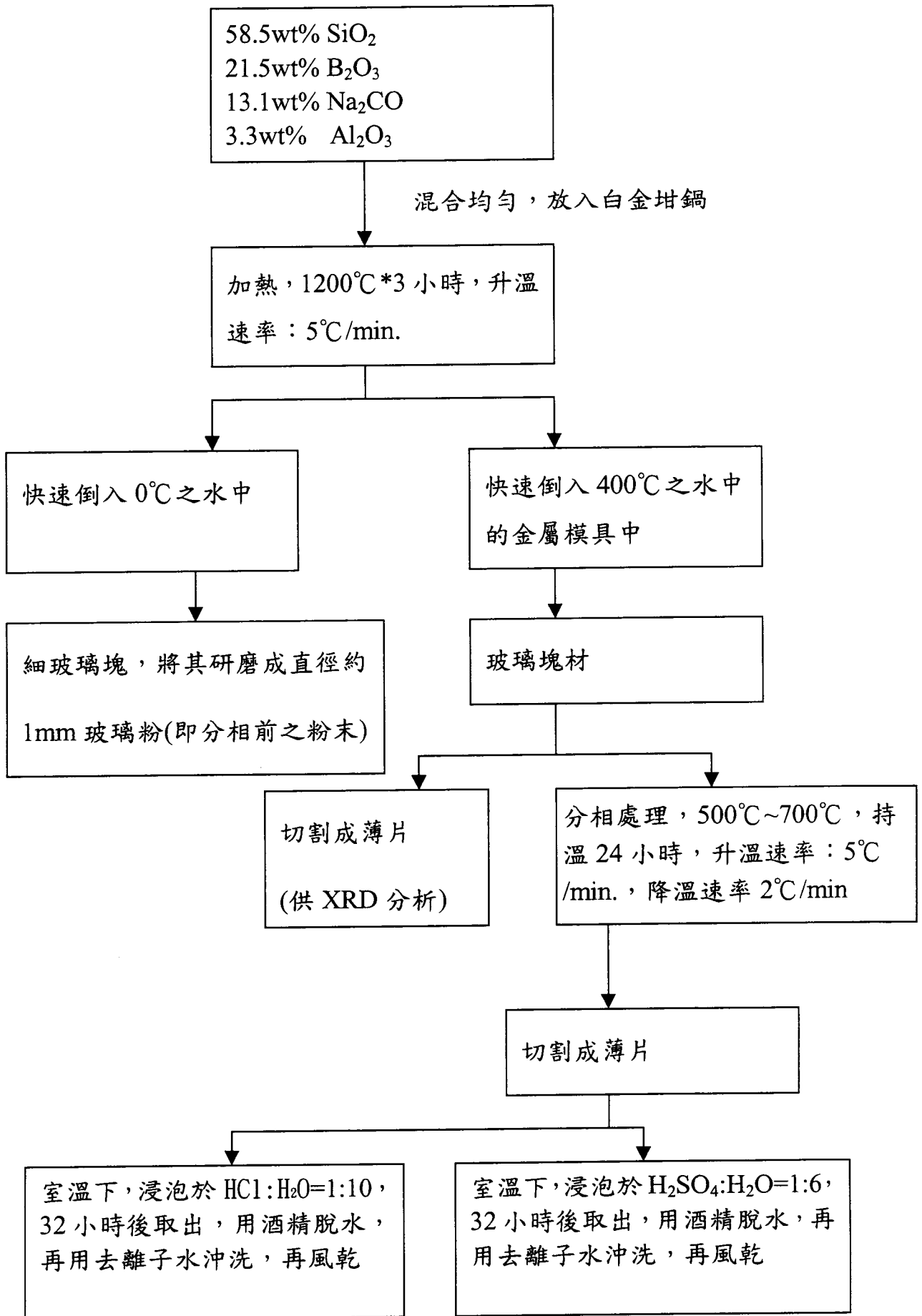


圖 3.1 用分相法製作多孔隙玻璃之流程圖

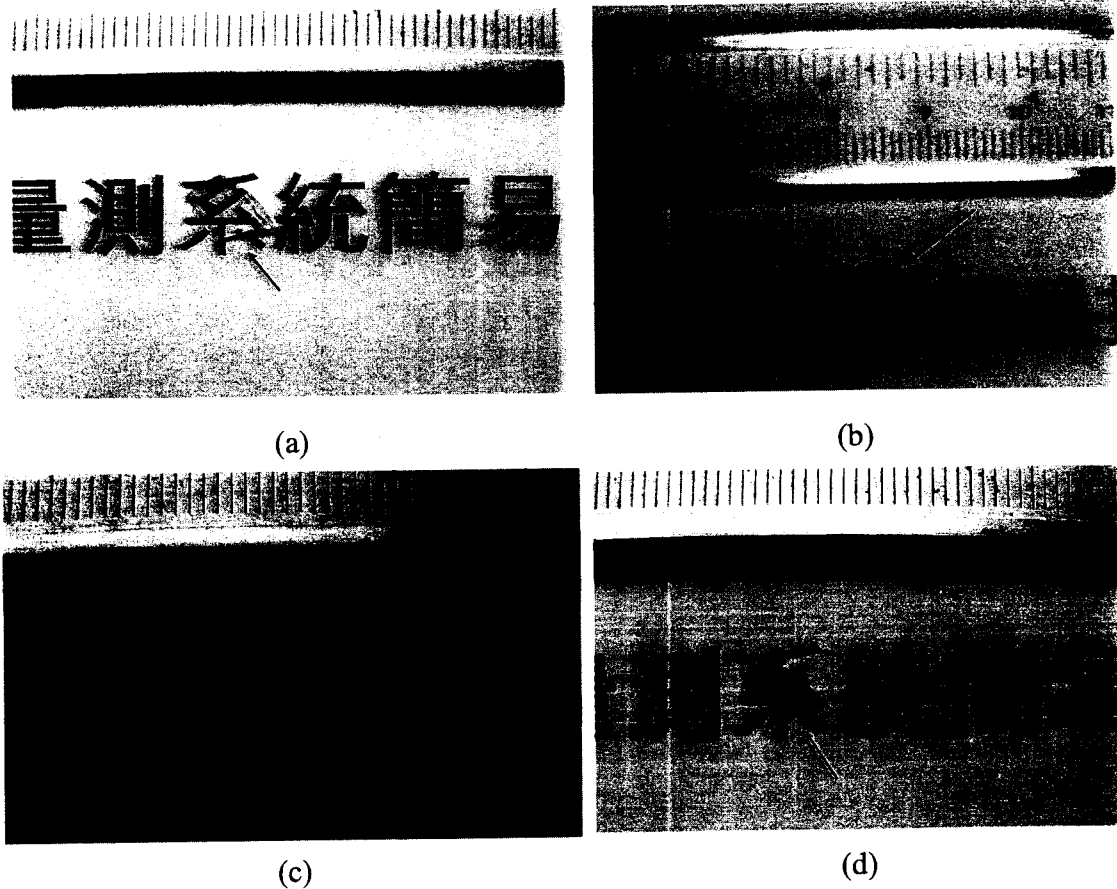


圖 3.2 各玻璃試片照片(a)分相前玻璃試片，厚度 1.00mm (b)分相後玻璃試片，厚度 0.70mm (c)分相後再浸泡於鹽酸溶液(HCl： $H_2O=1:10$ )中 32 小時之玻璃試片，厚度 0.85mm (d) 分相後再浸泡於硫酸溶液( $H_2SO_4:H_2O=1:6$ )中 32 小時之玻璃試片，厚度 0.85mm。箭頭(→)所示為玻璃試片。

Table 3.1 各階段之玻璃試片成份分析

元素	原始粉末含量	分相前	分相後	以 HCl 處理 <sup>#</sup>	以 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 處理*
重量					
Si	27.3	28.65 ± 0.78	26.50 ± 2.54	37.24 ± 0.84	38.75 ± 1.48
B	7.8	1.34 ± 0.40	0.36 ± 0.33	0.85 ± 0.38	0.69 ± 0.08
O	56.0	55.77 ± 3.93	55.33 ± 7.84	57.01 ± 1.98	57.55 ± 2.03
Na	5.7	5.84 ± 0.56	3.68 ± 0.60	1.07 ± 0.23	1.24 ± 0.32
Al	1.7	0.87 ± 0.05	0.87 ± 0.09	0.10 ± 0.01	0.32 ± 0.07
C	1.5	7.53 ± 4.14	13.33 ± 11.06	4.10 ± 1.50	3.42 ± 3.59
原子					
Si	16.7	18.41 ± 0.69	16.57 ± 2.41	24.90 ± 0.69	26.28 ± 1.31
B	15.8	2.23 ± 0.67	0.59 ± 0.53	0.84 ± 0.66	1.22 ± 0.14
O	60.0	62.96 ± 5.51	60.83 ± 11.48	66.92 ± 2.53	68.53 ± 3.30
Na	4.3	4.60 ± 0.46	2.82 ± 0.59	0.87 ± 0.18	1.03 ± 0.26
Al	1.1	0.58 ± 0.04	0.56 ± 0.09	0.07 ± 0.01	0.23 ± 0.05
C	2.1	11.23 ± 6.14	18.75 ± 14.71	6.40 ± 2.31	5.33 ± 5.52
百分比 (atom%)					

#玻璃分相後浸泡於 HCl : H<sub>2</sub>O = 1 : 10 的溶液中 32 小時，再用酒精脫水，然後用去離子水沖洗，最後再風乾

\*玻璃分相後浸泡於 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 6 的溶液中 32 小時，再用酒精脫水，然後用去離子水沖洗，最後再風乾

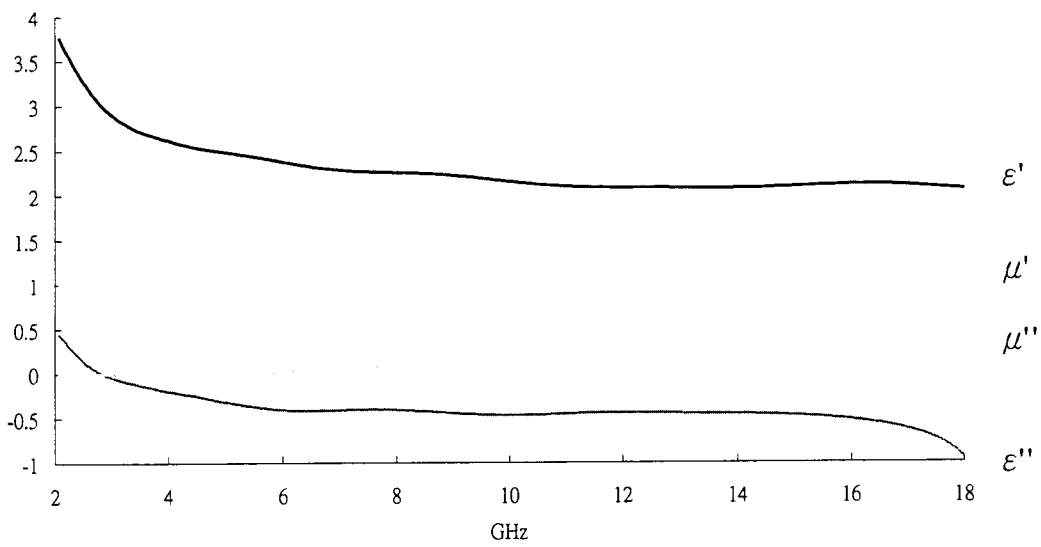


圖 3.3 分相玻璃粉經過鹽酸(HCl : H<sub>2</sub>O=1 : 10)處理 24 小時後， $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$ 、 $\mu'$ 、 $\mu''$  隨頻率之變化

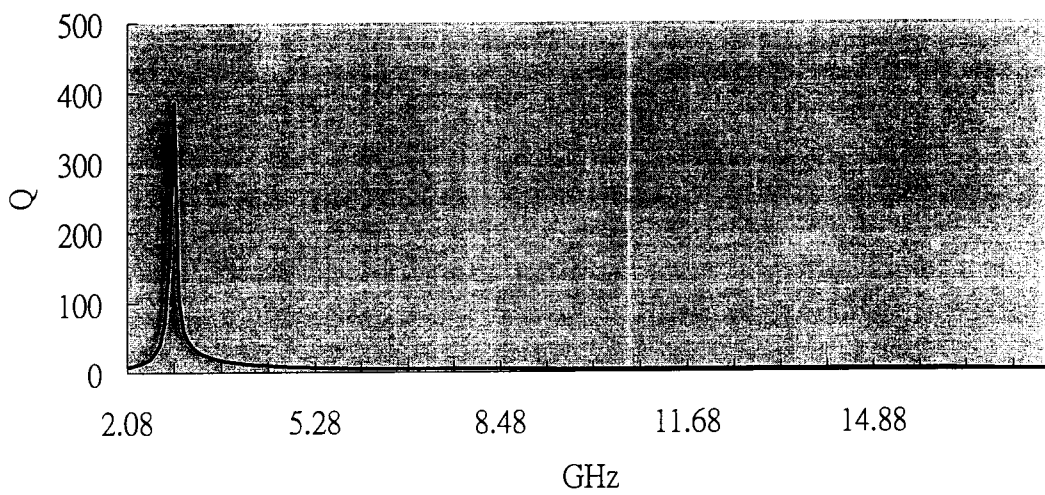


圖 3.4 分相玻璃粉經過鹽酸(HCl : H<sub>2</sub>O=1 : 10)處理 24 小時後，Q 值隨頻率之變化

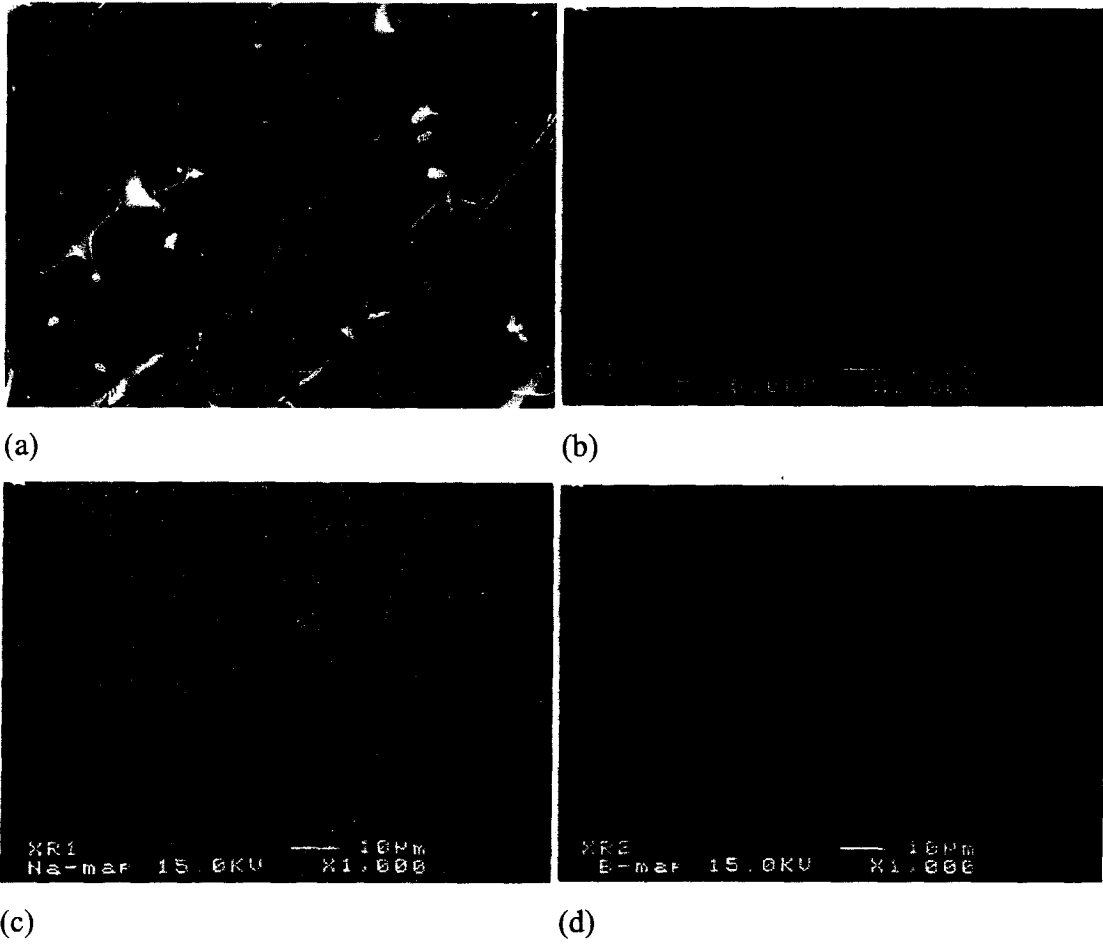
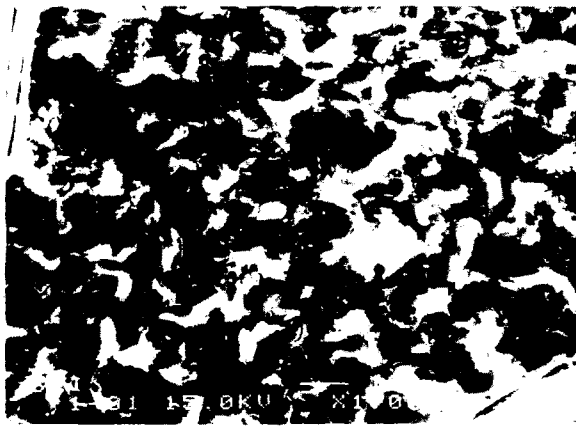


圖 3.5 分相前玻璃試片 (a)SEI 照片；(b)BEI 照片；(c)Na-mapping；  
(d)B-mapping

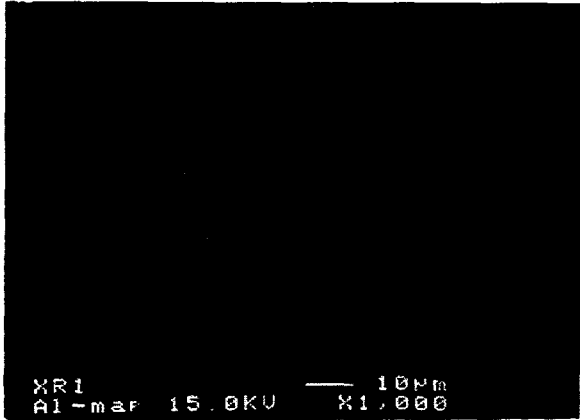




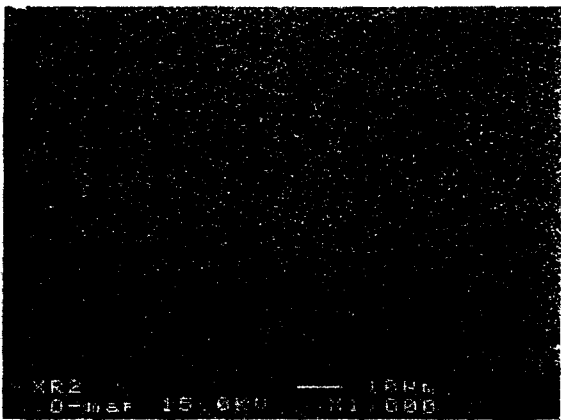
(a)



(b)



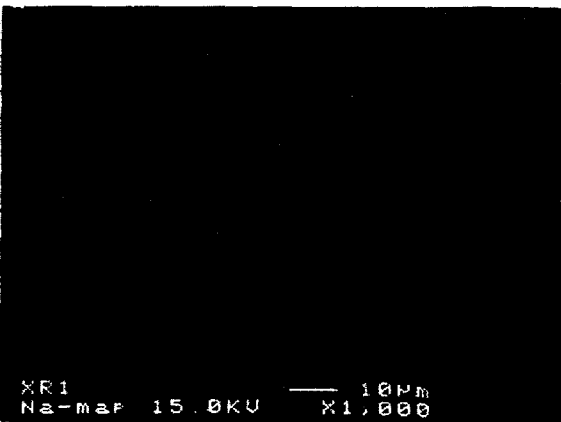
(c)



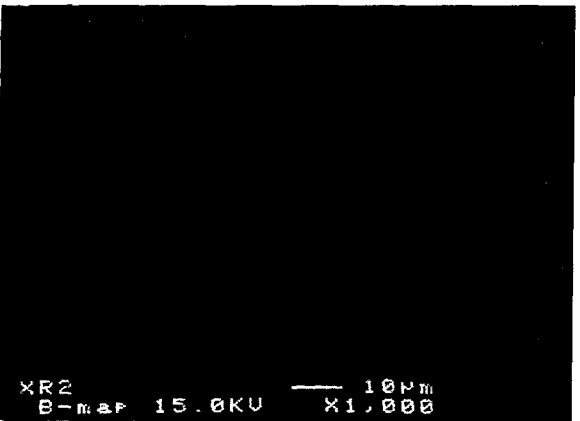
(d)



(e)



(f)

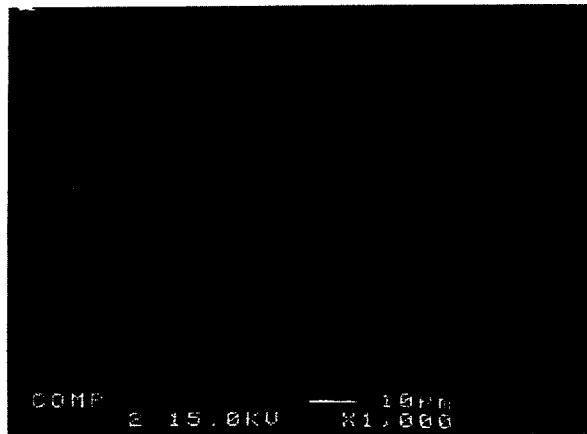


(g)

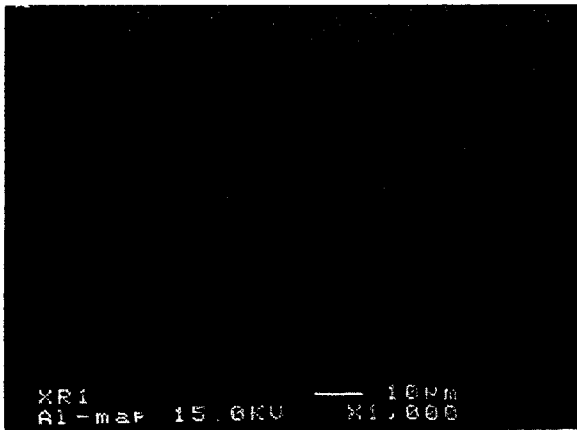
圖 3.6 HCl 溶液蝕刻 32 小時之玻璃試片 (a) SEI 照片 ; (b) BEI 照片 ; (c) Al-mapping ; (d) O-mapping ; (e) Si-mapping ; (f) Na-mapping ; (g) B-mapping



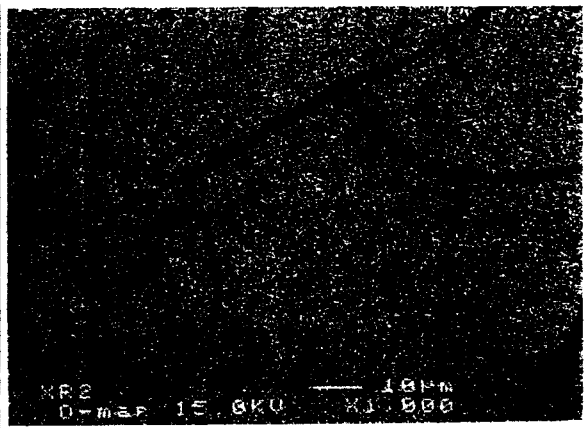
(a)



(b)



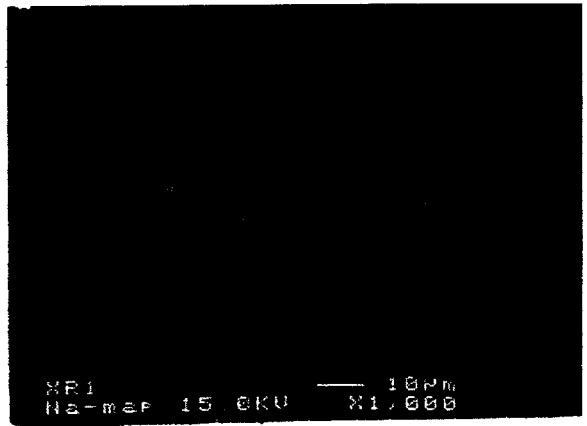
(c)



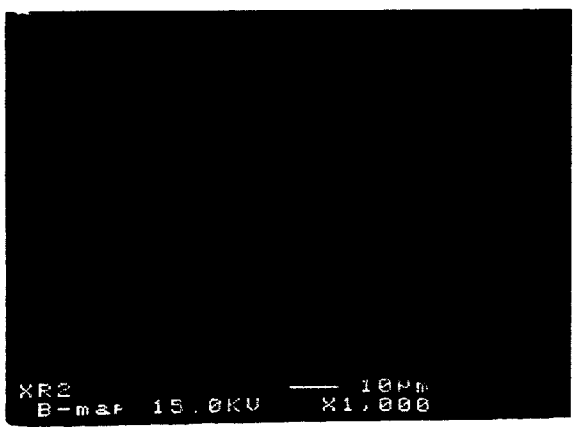
(d)



(e)



(f)



(g)

圖 3.7 以  $H_2SO_4$  溶液蝕刻 32 小時之玻璃試片 (a) SEI 照片 ; (b) BEI 照片 ; (c) Al-mapping ; (d) O-mapping ; (e) Si-mapping ; (f) Na-mapping ; (g) B-mapping

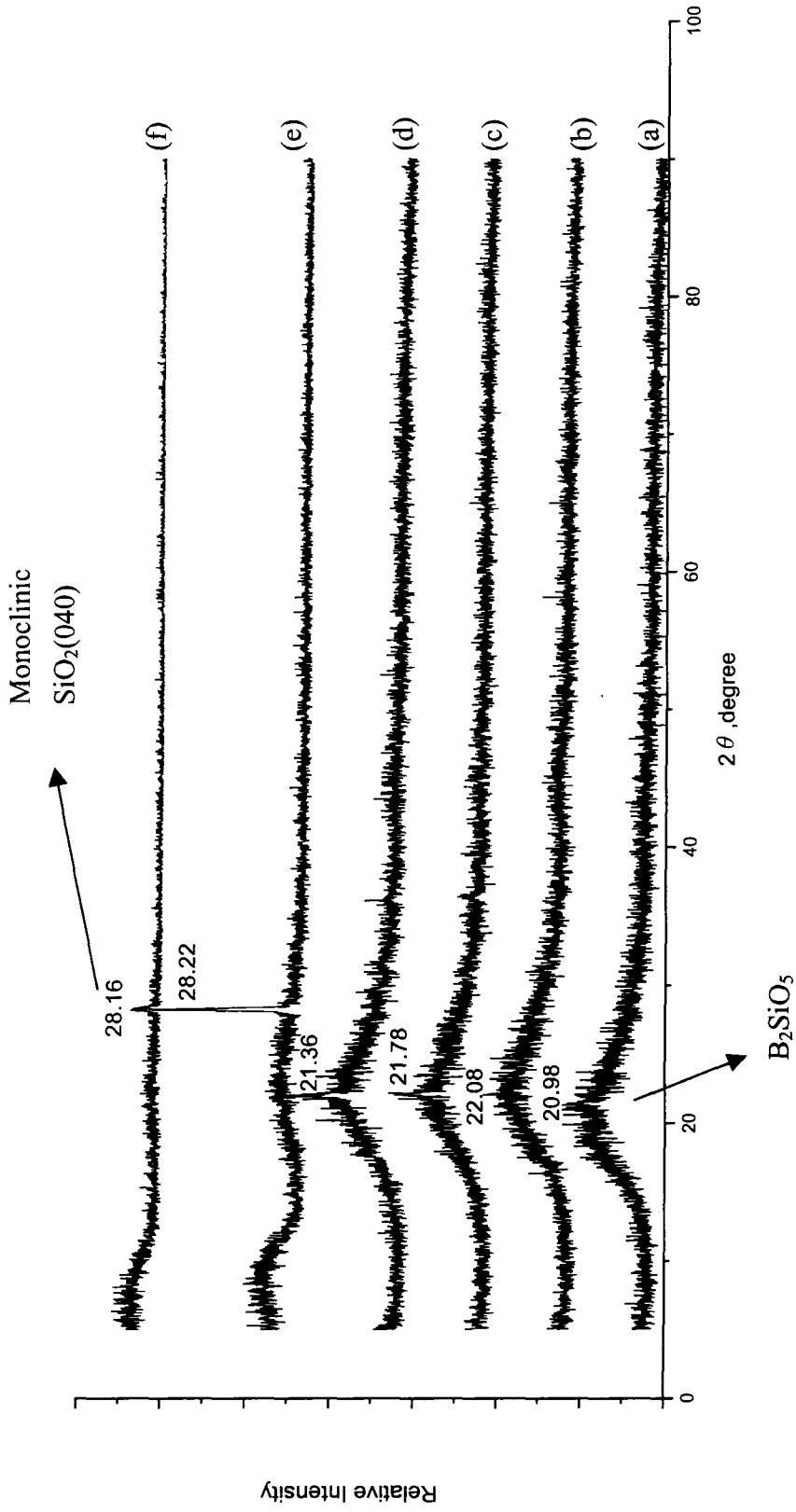


圖 3.8 玻璃試片之 XRD 圖 (a)分相前；(b)分相處理  $500^\circ\text{C}$ ，時間 24 小時；(c)分相處理  $600^\circ\text{C}$ ，時間 24 小時；(d)分相處理  $700^\circ\text{C}$ ，時間 24 小時；(e)分相 24 小時  $600^\circ\text{C}$  後用鹽酸處理  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ ，時間 32 小時；(f)分相 24 小時  $600^\circ\text{C}$  後用硫酸處理  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:6$ ，時間 32 小時

## 第四章 PECVD 法製作 FSG 試片

一般而言，極化有四種機構[4.1]，如圖 4.1 所示：

- (1) 電子極化(Electronic Polarization)：材料內部每一個原子皆是由帶有正電荷的原子核以及在原子核周圍做軌道週期性運動且帶有負電荷的電子所構成；在平衡狀態下，軌道電子所形成之負電荷中心位置會與原子核的正電荷中心一致，而形成一巨觀上為電中性的原子。當施加一電場後，質量較輕的電子會受到電場的影響而產生一定程度的位移，因而使正負電荷之中心不一致而導致極化的發生。
- (2) 離子極化(Ionic Polarization)：在離子晶體中，正負離子按一定的規則排列，當電場加入後，正負離子受電場作用而相對位移，也因此產生了極化。
- (3) 偶極極化(Dipole Polarization)：在極性分子中，結構本身已存有電偶極，但這些極化可能會因溫度的影響而混亂排列，電場的加入可使這些混亂排列的偶極依著電場的方向做一有序的排列，而造成了極化。
- (4) 空間電荷極化(Space.Charge Polarization)：晶體中格子缺陷，間隙中的離子等各種電荷載子會受電場作用而在晶界或其表面上重新排列形成極化機構。

由 Table 4.1 可以得知，F 的陰電性是所有元素中最強的，換句話說，它的抓緊電子的能力是比 O 還強的，因此在 F 周圍的電子分佈比較不受到電場的影響而極化。因此，在材料中摻入 F 可以降低整塊材質的介電常數。另外，由於極化需要反應時間，所以當外加電場的頻率愈高時，極化的機制愈不容易來得及發生，所以介電常數會下降，如

圖 4.2 所示。從某種機制猛然下降的頻率，亦可找出其反應時間。

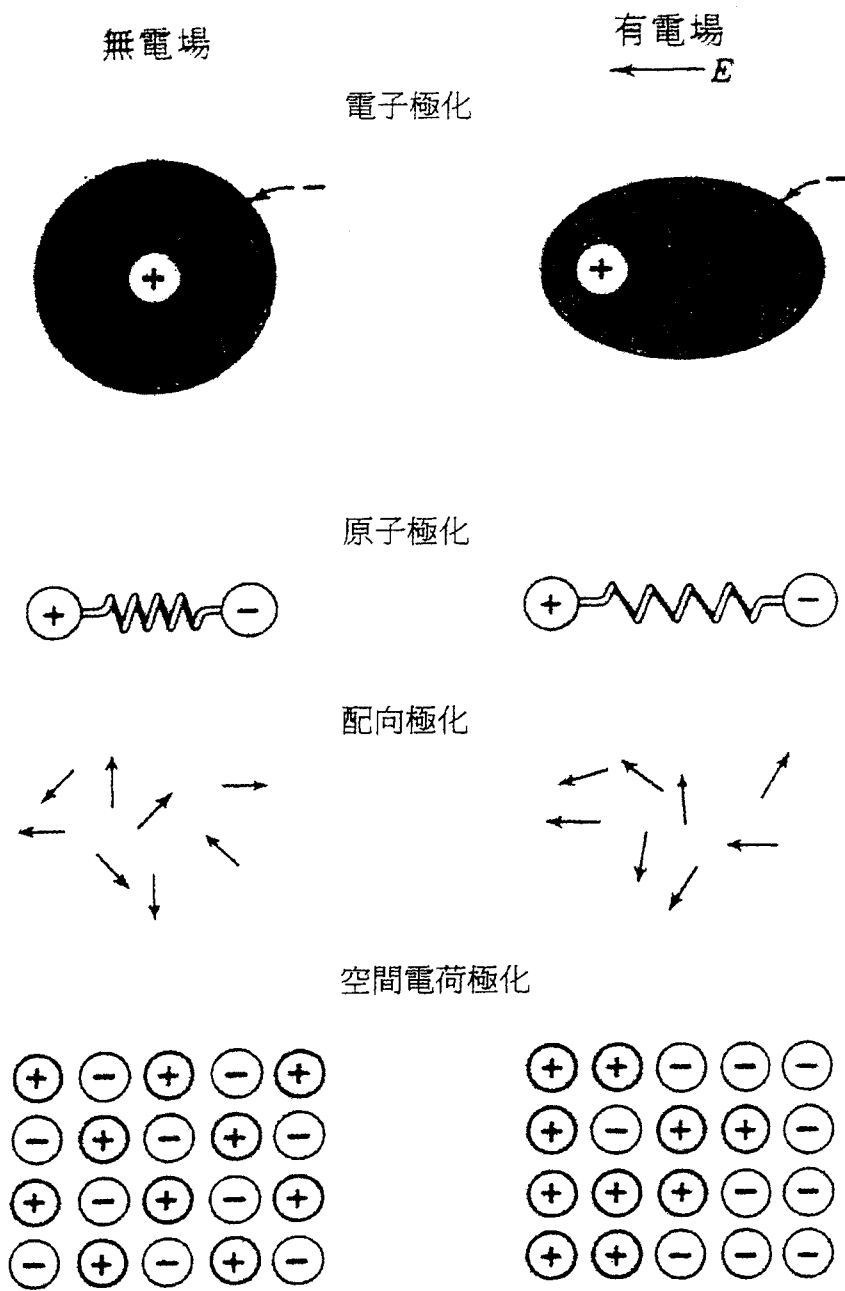


圖 4.1 四種極化機構示意圖

Table 4.1 各種元素的 Electronegativity

H																
2.1																
Li	Be											B	C	N	O	F
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La,Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.0,1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	2.2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np.No										
0.7	0.9	1.1	1.3	1.4	1.4	14.13										

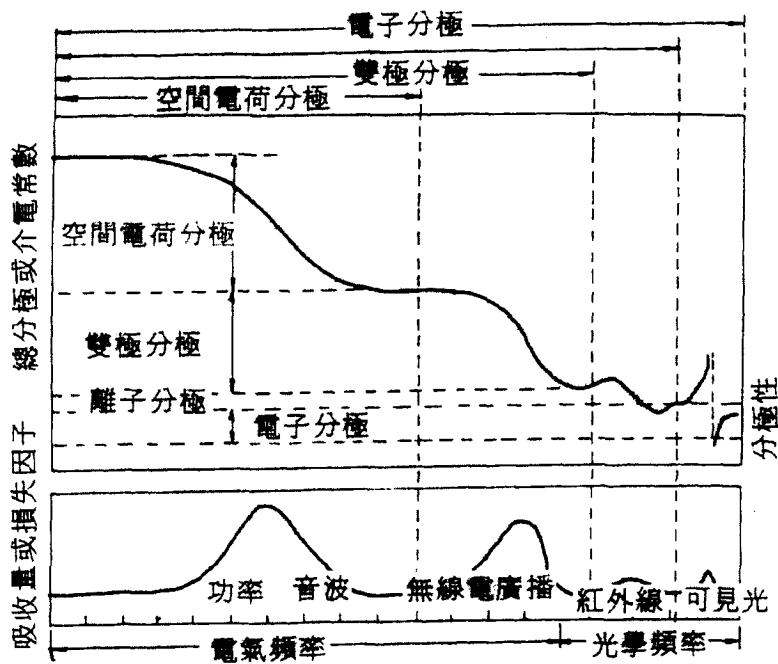


圖 4.2 極化(分極)與頻率的關係

## 一、製作方法

如圖 4.3 所示。

## 二、結果與討論

如 Table 4.3 所示，列出了利用 Ellipsometer 測量各試片的折射率  $n$  及薄膜厚度  $t$ 。由於當 Si 結合愈多的 F 愈容易氣化，所以隨著  $CF_4$  的流量增加，薄膜沉積的速率會減少，如圖 4.4 所示。但是，在另一方面，當 Si 結合愈多的 F 會具有比較低的  $n$  值。又  $n = \sqrt{k}$ ，所以  $k$  亦會下降。因此，並不是  $CF_4$  的流量愈大，就可以使得薄膜內的 F 含量愈多，使得  $n$  值降得愈低，如圖 4.5 所示。這與溫度、壓力、以及 RF 功率都有關係。沉積的時間就成為控制厚度的方式之一。由 Table 4.3 可知， $CF_4$  流量 600sccm 可得到最低的  $n$  值  $1.362 \pm 0.039$ ，其沉積速率  $10.46 \pm 3.49 \text{ nm/min}$ 。

為了了解 F 流量對於介電層劣化的影響，在 FSG 薄膜的上面鍍上一層 Pt 電極約 1000 埃。然後以半導體參數分析儀 HP4145 測量其漏電流，如圖 4.6 所示。可以發現：當  $CF_4$  的流量上升，FSG 的漏電流也隨之上升。這個原因來自於兩方面，一是厚度的減小，二是 F 的鍵結破壞了  $SiO_x$  的鍵結所結成的影響。

在圖 4.7 表示出在光譜波數約 3200 到 3600 之間，有一點隆起，這是由於水氣所造成的。在 FSG 試片中，也可以發現這個現象。表

示 FSG 試片亦會沾附水氣，這水氣會隨著電場變化而旋轉，白白消耗功率，對於正切損耗並不是一個有利的現象。為了防止水氣吸附在 FSG 薄膜上，可在 FSG 薄膜上鍍上一層  $\text{SiO}_2$ 。圖 4.8 為不同  $\text{CF}_4$  流量之 FTIR 光譜。當  $\text{CF}_4$  的流量為 0sccm 時，可發現並沒有水氣的吸附。另外，由 Table 4.3 也可以看出表面鍍上一層  $\text{SiO}_2$ ，可以有效降低減少水氣對於折射率影響。

圖 4.9 為 FTIR 光譜之 Si-O、Si-C、Si-F 鍵結的面積(即 relative intensity)及 peak 位置和  $\text{CF}_4$  流量的關係圖。可以發現當  $\text{CF}_4$  的流量愈多，Si-O 的鍵結愈少，這是因為 F 的 radical 有效地將 Si-O 鍵結破壞，並取而代之。另外，亦觀察到 Si-C 鍵結的存在，這對於降低介電係數有不利的影響。這是因為 C 具有較 O 還低的陰電性，這會使得電場變化更容易遷動電子的變化，而造成較高的介電係數。將 Si-F 鍵的量除以 Si-O 鍵的量，可以得到 F/O 比例如圖 4.10 所示。可以發現當  $\text{CF}_4$  流量為 600sccm 時，F/O 的比例最低，但是折射率也是最低，此結果應與試片表面的 Roughness 有關。Si-F ratio 與 n 對  $\text{CF}_4$  stream 的趨勢雷同，可能的原因有三：一是未考慮水氣的影響，但是它的確存在，可以圖 4.7 和圖 4.8 的 FTIR 吸收光譜加以驗證；二是 Si-Si 鍵的影響；三是有其它的物理機制。

在進行 Ellipsometer 的量測時，試片的 Roughness 會影響其結果。



一般而言，表面越平滑，Ellipsometer 測量厚度  $t$  和折射率  $n$  會越準確。圖 4.11 為對不同的  $\text{CF}_4$  流量所作出試片的 AFM 照片。將不同流量的  $\text{CF}_4$  對表面粗糙度的影響作圖，如圖 4.12 所示。由此看來，當  $\text{CF}_4$  的流量為 600sccm，沉積時間為 20 分鐘，FSG 的 Roughness 較低，所以由 Ellipsometer 所得到的厚度  $t$  和折射率  $n$  相當準確。可以發現圖 4.10 的趨勢和圖 4.12 雷同，表示表面粗糙度對於折射率有相當地影響。

由 SEM 觀察 FSG 試片表面的形貌，如圖 4.13 所示。可以發現當  $\text{CF}_4$  的流量為 200sccm 和 400sccm 的時候，表面的結構較為稀鬆，當  $\text{CF}_4$  流量為 600sccm、800sccm、1000sccm 的時候，表面結構較為緊密。這是由於在進行 FSG 的沉積時，其沉積速率為  $\text{SiO}_2$  的沉積，扣除  $\text{CF}_4$  在進行氟化時，對於  $\text{SiO}_2$  產生氟化所造成的損失。若是氟化的流量不夠大，會對表面造成不均勻的蝕刻，所以會在表面產生較大的孔隙。其表面形貌的起伏趨勢與圖 4.12 雷同。

用 FSG 所得的試片其  $n$  值介於 1.362 ( $\text{CF}_4$ : 600sccm) 到 1.460 ( $\text{CF}_4$ : 200sccm) 之間，亦即在  $8.264 \times 10^5 \text{GHz}$  下之  $\epsilon$  值界於 1.855 到 2.132 之間。由文獻資料可知  $n$  值可降到 1.35。我們的實驗仍有改善空間。後續之 FSG 實驗除了繼續在製程參數作調整，以得到較低的  $\epsilon$  值外，也要設法製作 FSG 之塊材。

我們曾將製作 Si 晶圓上的 FSG 試片(含空白的矽晶圓)請委託單位量測其微波性質，希望能藉鍍有 FSG 的矽晶圓的量測結果和空白矽晶圓量測結果的比較，來推算 FSG 膜的微波性質。微波量測結果如圖 4.14 所示。但其中隱含的意義我們須和幫忙量測的吳博士進一步的討論後才能瞭解。

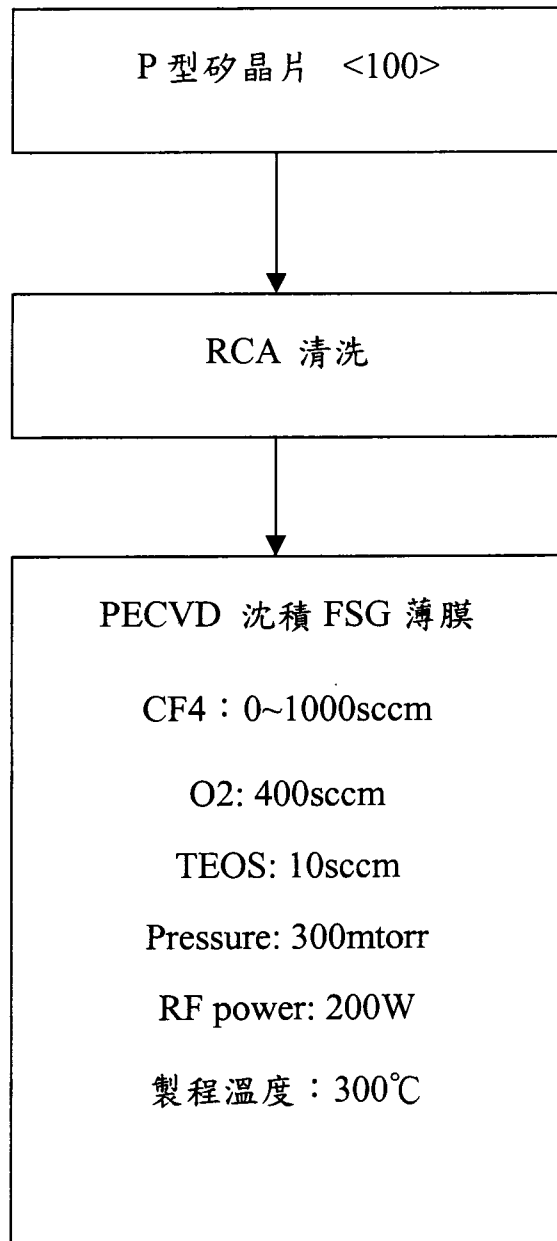


圖 4.3 PECVD 沈積 FSG 薄膜之流程圖

Table 4.3 不同 CF<sub>4</sub> 流量、沉積時間的 FSG 厚度與折射率

CF <sub>4</sub> 流量 (sccm)	沉積時間 (min)	厚度(nm)	沉積速率 (nm/min)	n
0	20	1792 ±14.2	89.60 ±0.71	1.470 ±0.041
200	10	282.0 ±33.6	28.20 ±3.36	1.492 ±0.056
200	20	617.2 ±23.7	30.86 ±1.19	1.460 ±0.032
200	30	705.4 ±27.8	23.51 ±0.93	1.404 ±0.021
200	40	1035.0 ±51.1	25.88 ±1.28	1.405 ±0.020
400	10	218.4 ±38.1	21.84 ±3.81	1.382 ±0.015
400	20	413.0 ±30.6	20.65 ±1.53	1.382 ±0.023
600	20	209.2 ±69.8	10.46 ±3.49	1.362 ±0.039
800	20	242.2 ±17.5	12.11 ±0.88	1.388 ±0.043
1000	10	200.6 ±42.6	20.06 ±4.26	1.454 ±0.003
1000	20	229.7 ±45.5	11.49 ±2.28	1.413 ±0.036

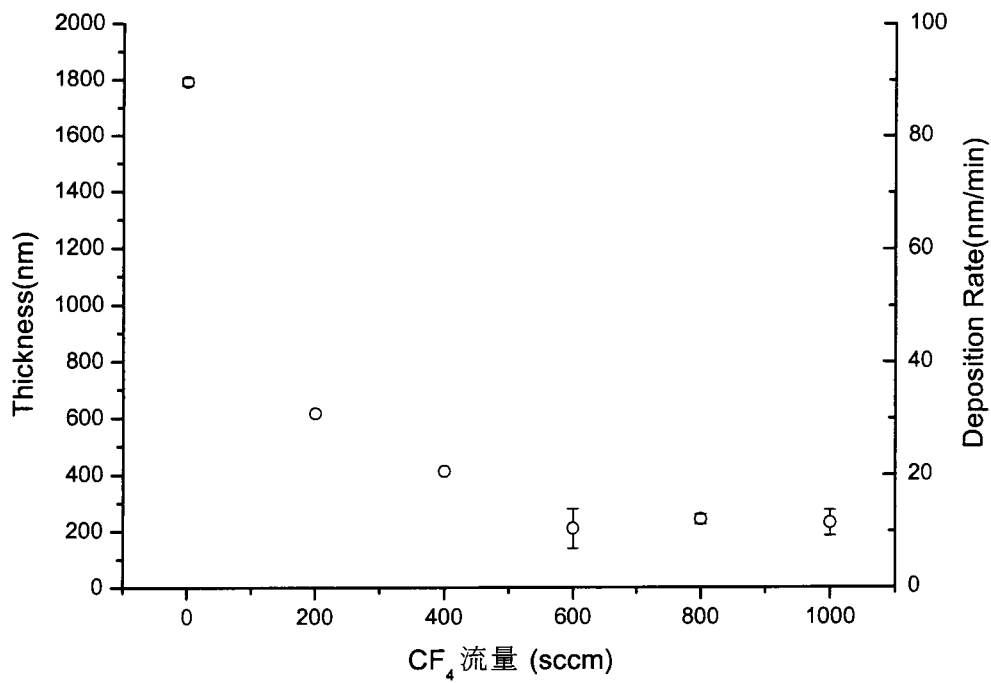


Fig. 4.4 CF<sub>4</sub> 流量對膜厚的影響，沉積時間 20min

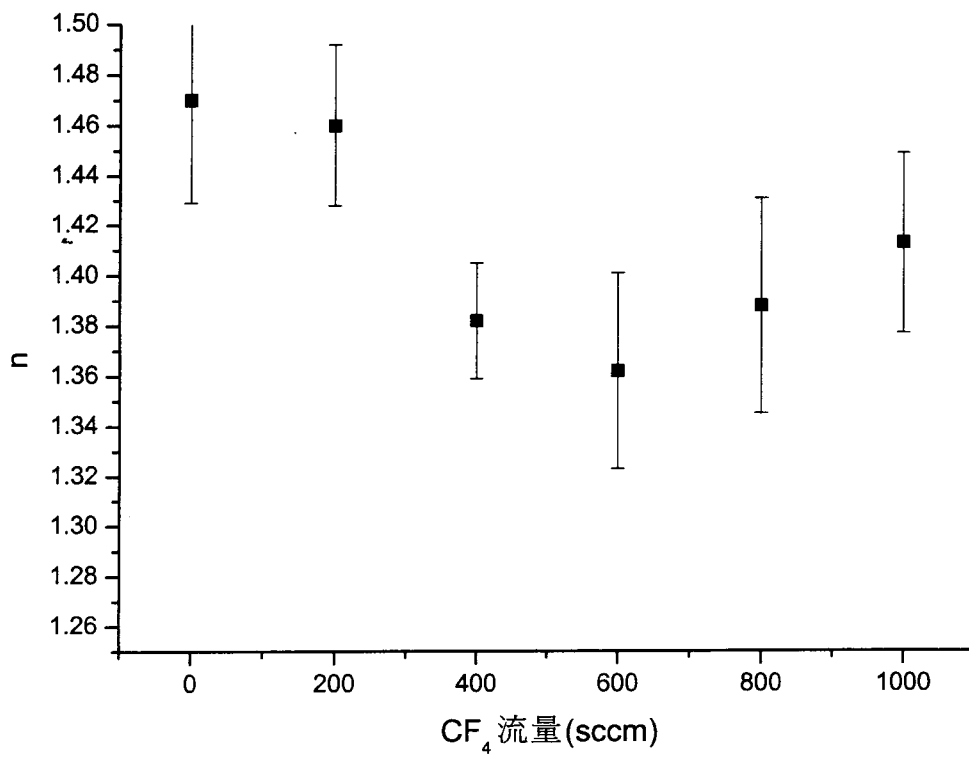


Fig. 4.5 CF<sub>4</sub> 流量對薄膜沉積速率的影響，沉積時間 20min

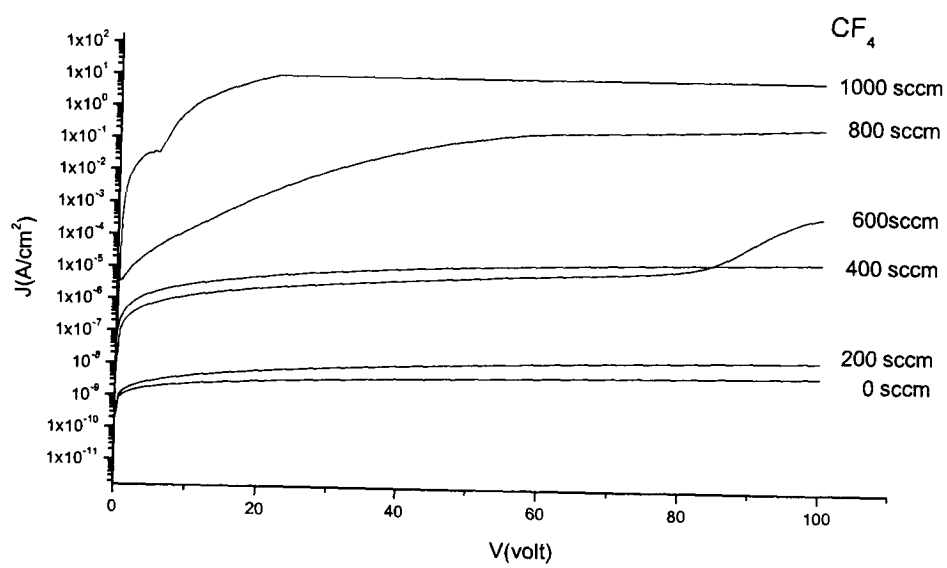


圖 4.6 不同  $CF_4$  流量下，FSG 玻璃的電流-電壓圖

## FTIR Absorption

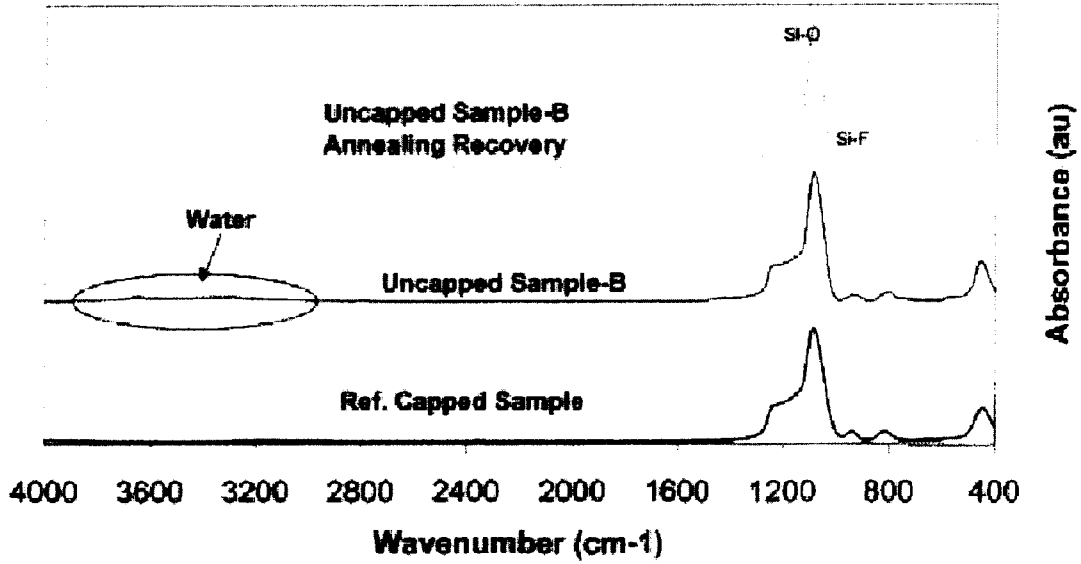


圖 4.7 Water absorption on FTIR spectra[4-2]

Table 4.3 Moisture and anneal influence[4-2]

	Dielectric constant as deposited	Dielectric constant after exposition to air (> 2 weeks)	Dielectric constant after anneal
Capped FSG-A	3.62	3.63	3.62
Capped FSG-B	3.74	3.75	3.74
Uncapped FSG-A	3.7	3.90	3.7
Uncapped FSG-B	3.60	3.68	3.58



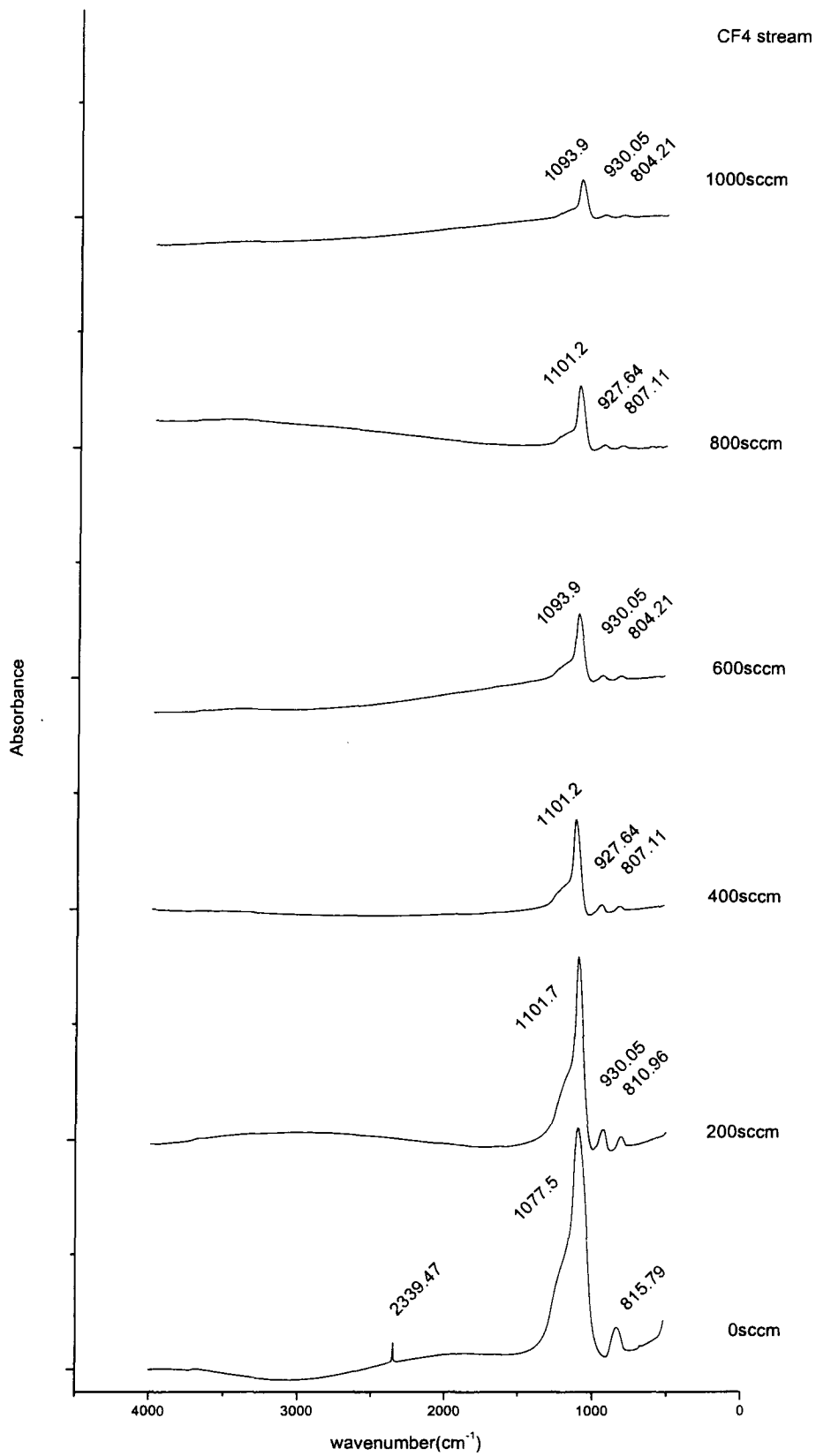
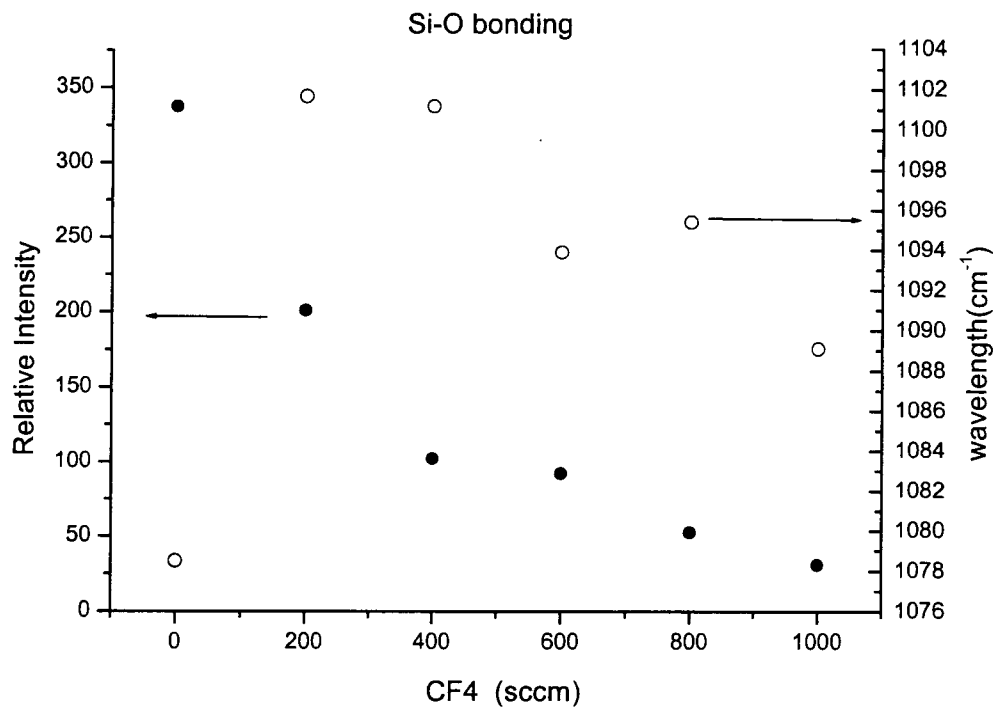
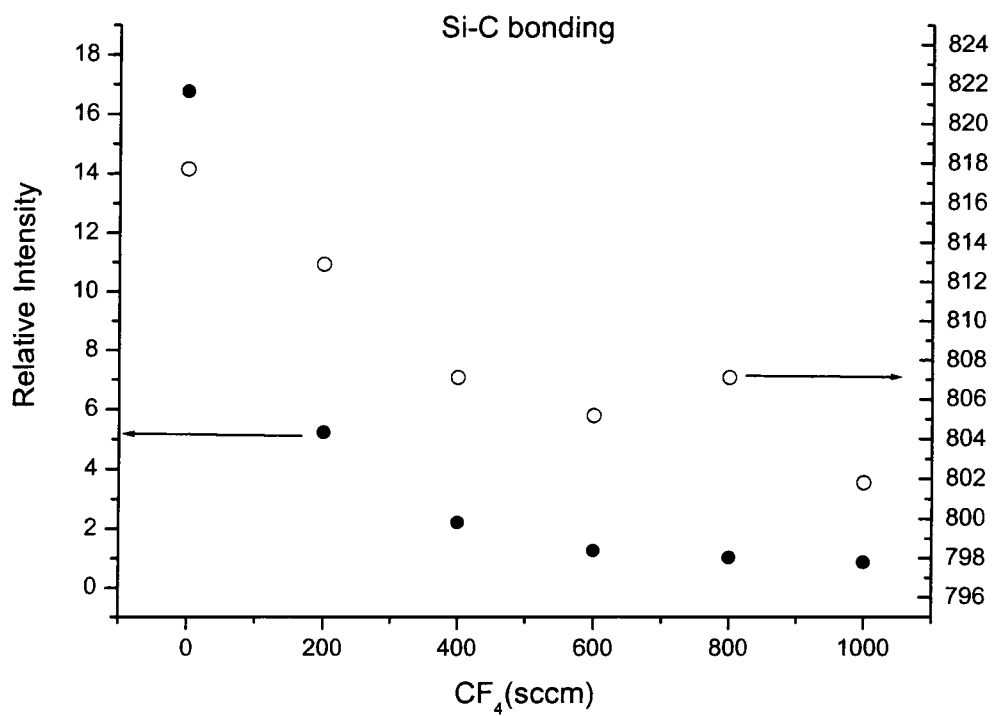


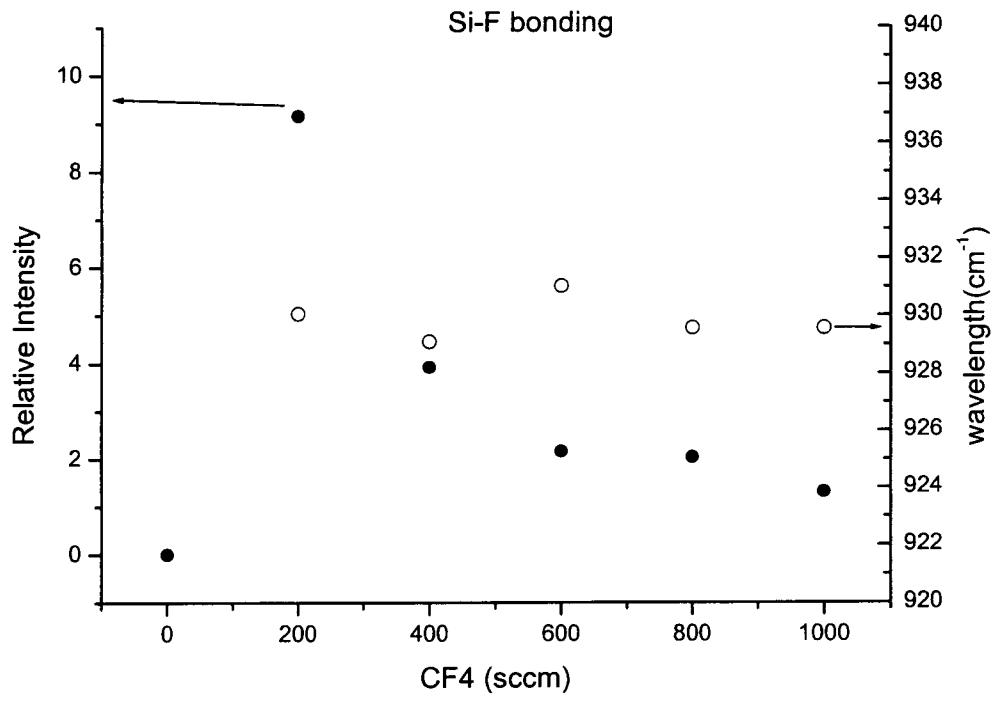
圖 4.8 不同  $\text{CF}_4$  流量下製作的 FSG 玻璃的 FTIR 吸收光譜



(a)



(b)



(c)

圖 4.9 FSG 玻璃之 Si-F 鍵結和 CF<sub>4</sub> 流量之關係圖

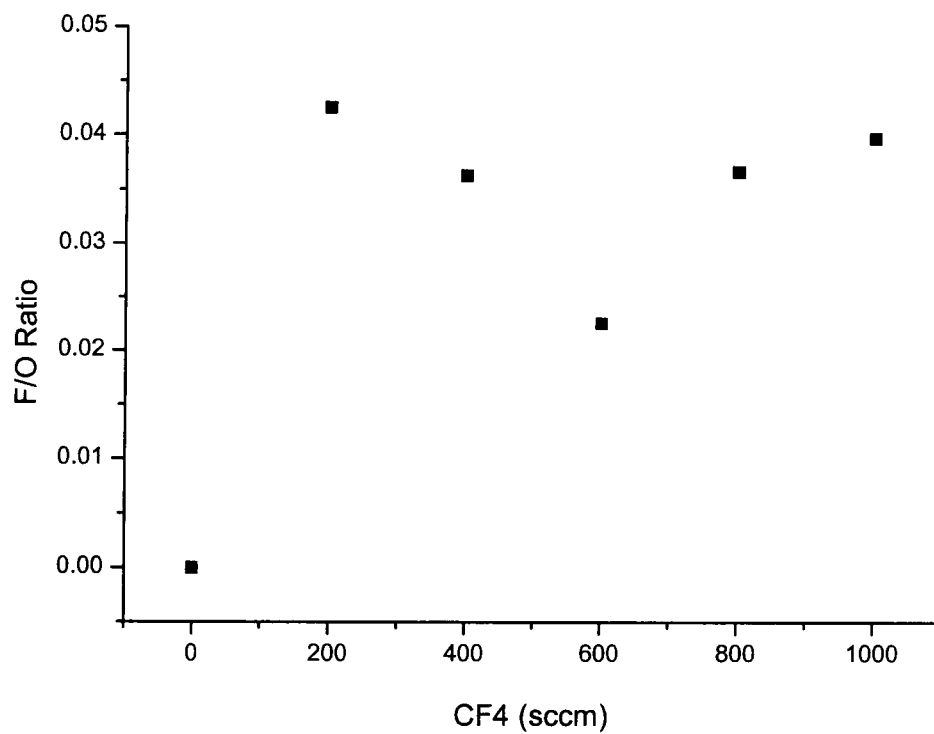


圖 4.10 FSG 玻璃之 F/O 比例和  $CF_4$  流量之關係圖

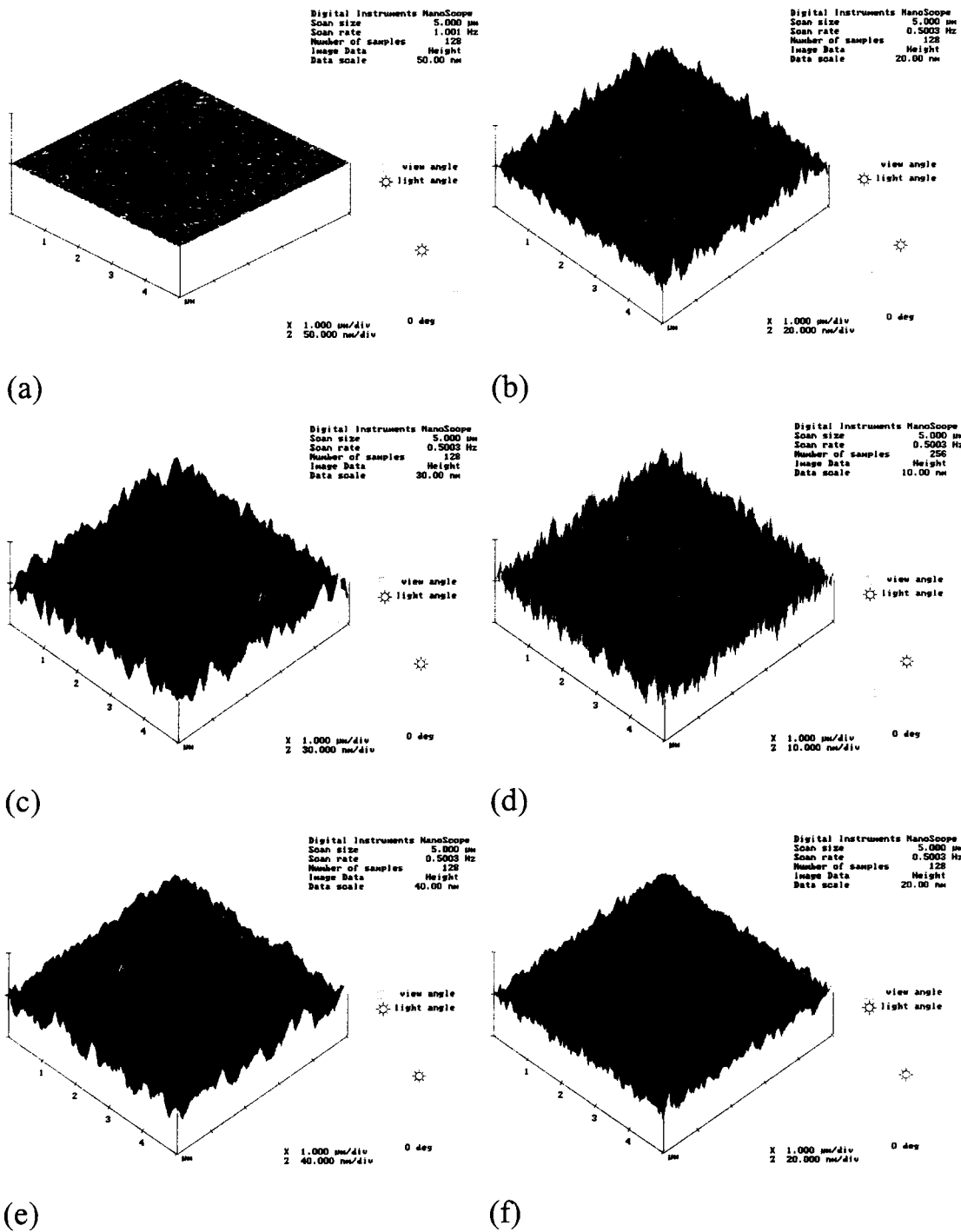


圖4.11 FSG 膜之 AFM 照片 (a) $CF_4$  0sccm (b) $CF_4$  200sccm (c) $CF_4$  400sccm (d) $CF_4$  600sccm (e) $CF_4$  800sccm (f) $CF_4$  1000sccm，沉積時間皆為 20 分鐘

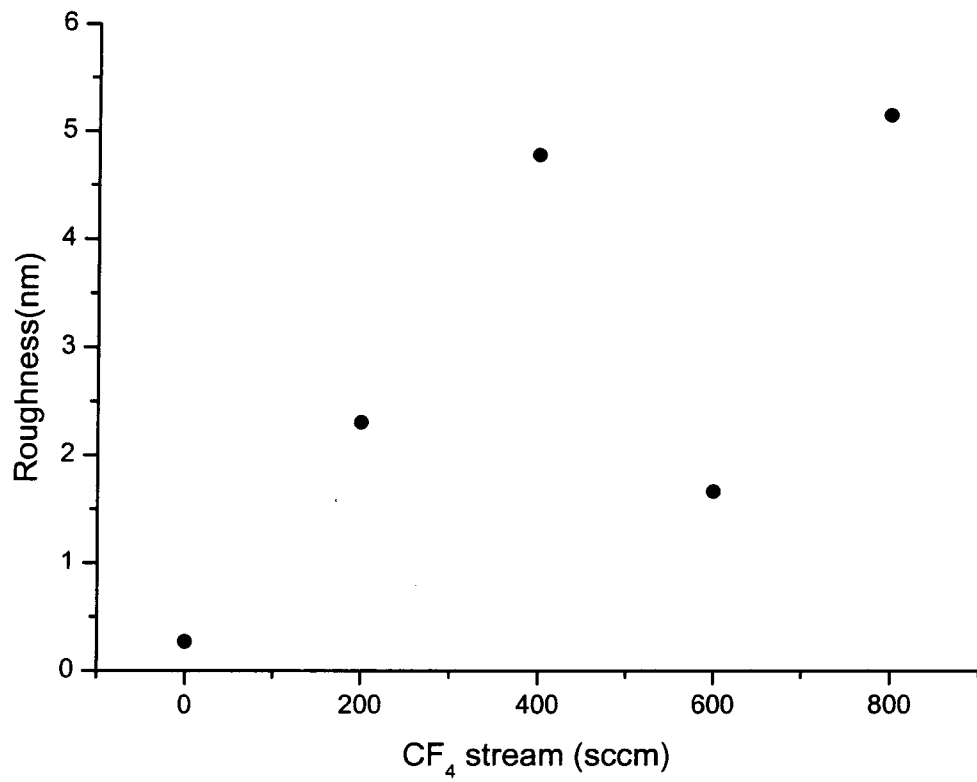
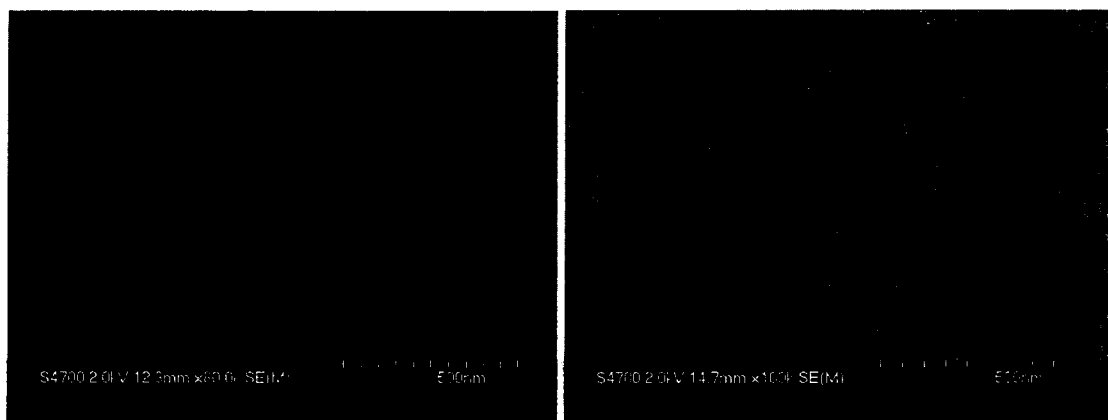
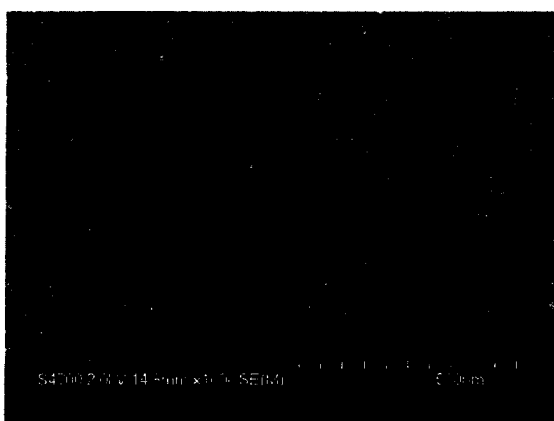


Fig. 4.12 FSG 玻璃之表面粗糙度和  $\text{CF}_4$  流量之關係圖

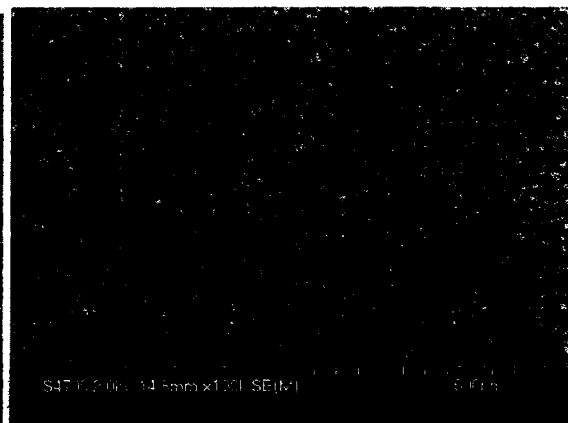


(a)

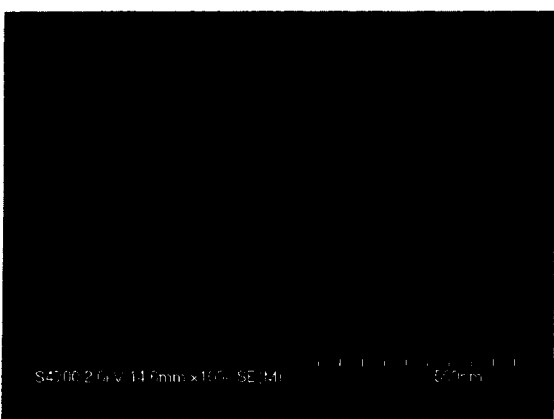
(b)



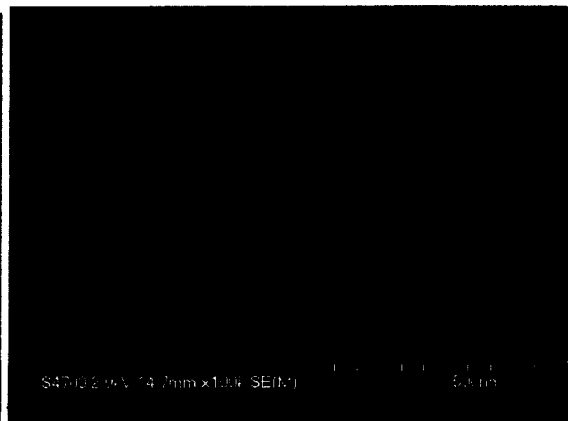
(c)



(d)

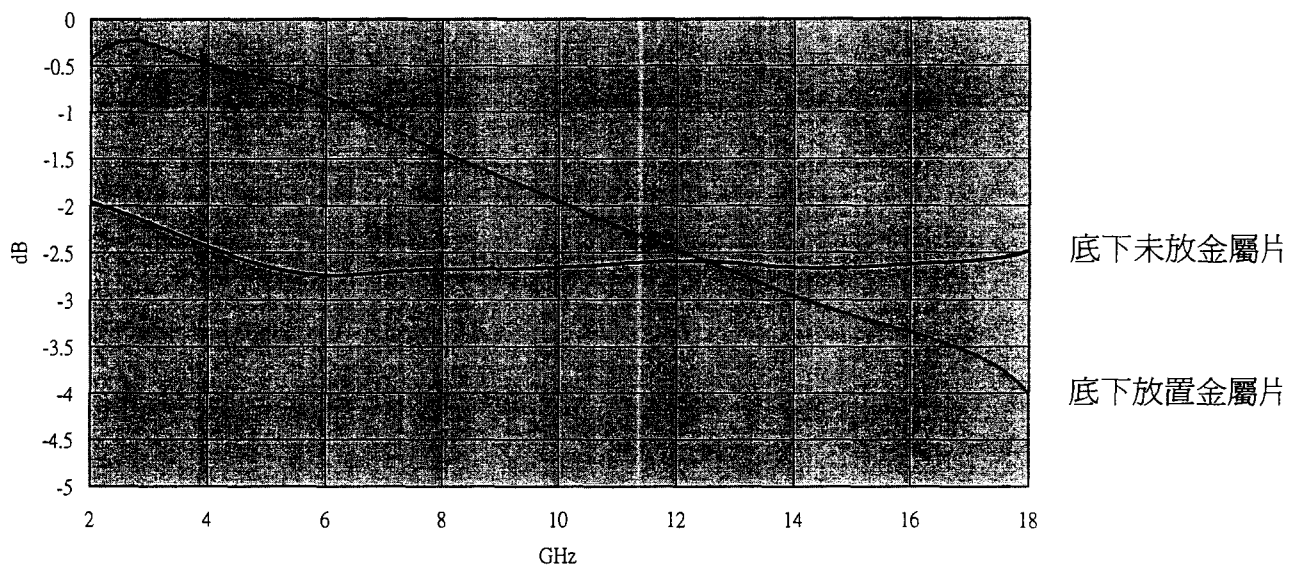


(e)

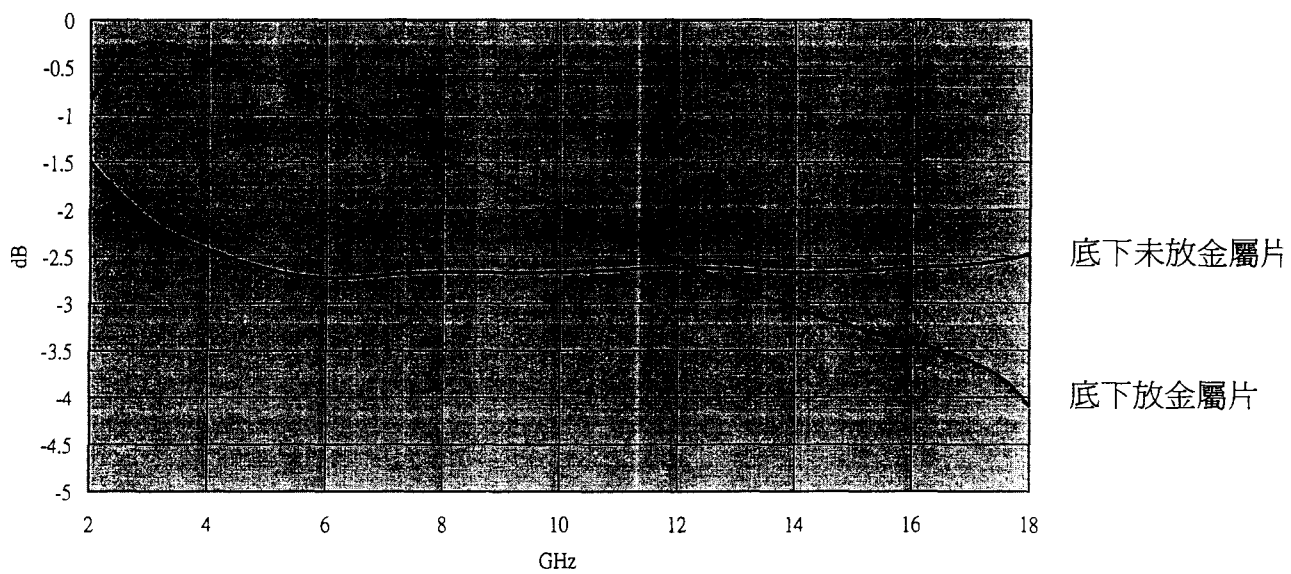


(f)

圖4.11 FSG 玻璃之 SEM 俯視照片(a)CF<sub>4</sub> 0sccm (b)CF<sub>4</sub> 200sccm (c)CF<sub>4</sub> 400sccm (d)CF<sub>4</sub> 600sccm (e)CF<sub>4</sub> 800sccm (f)CF<sub>4</sub> 1000sccm，沉積時間皆為 20 分鐘

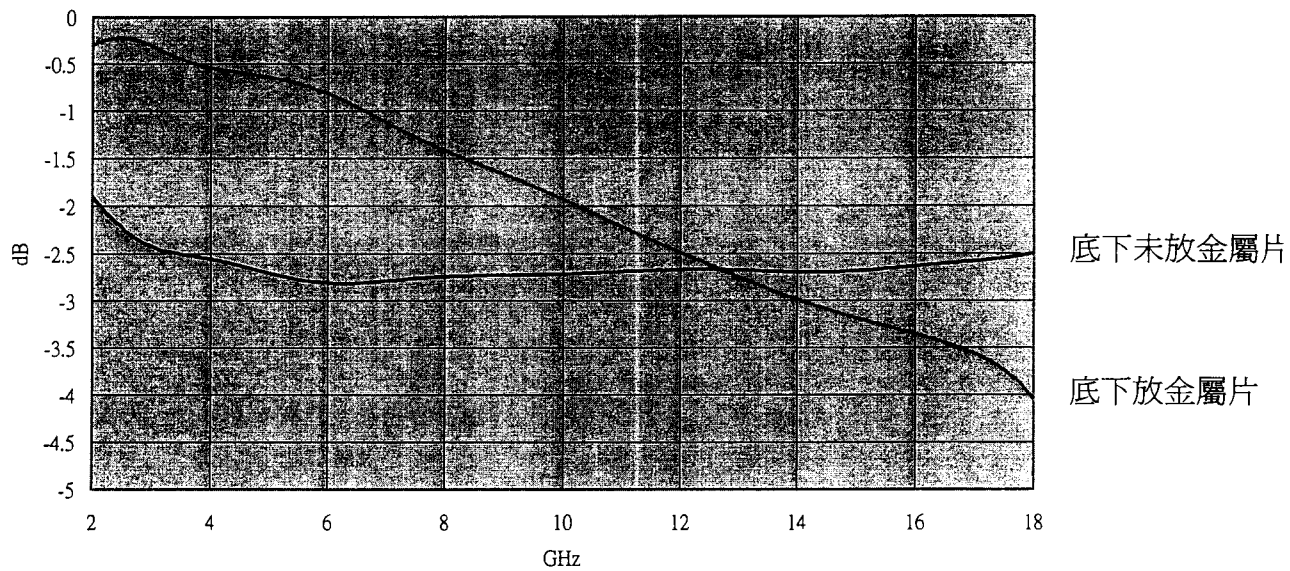


(a)

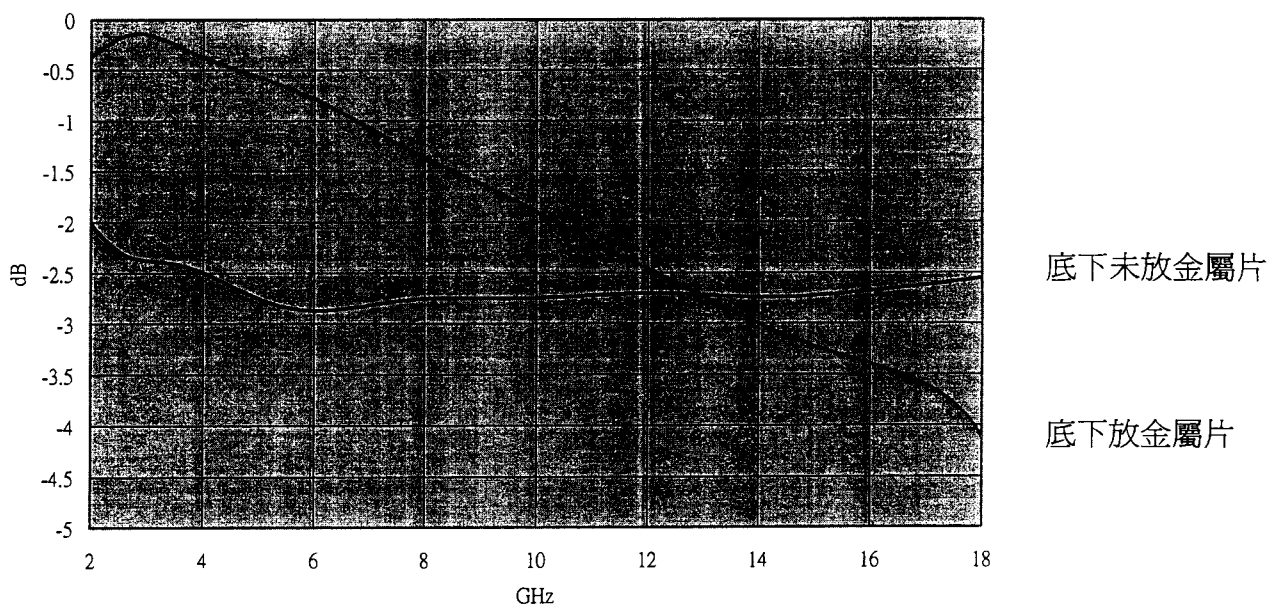


(b)

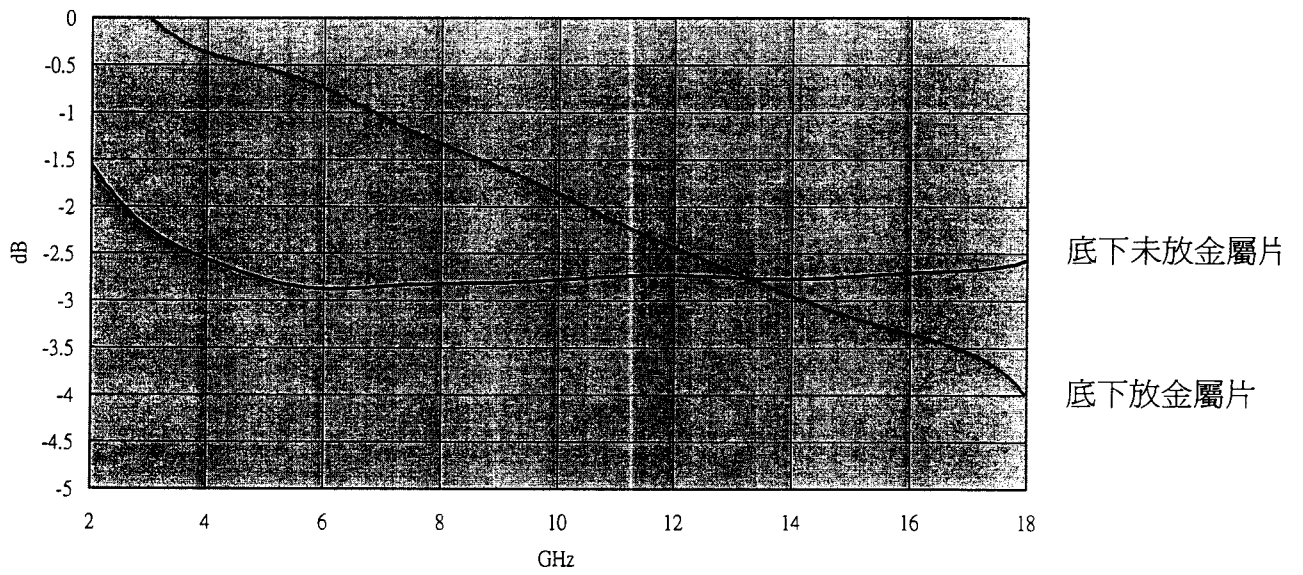




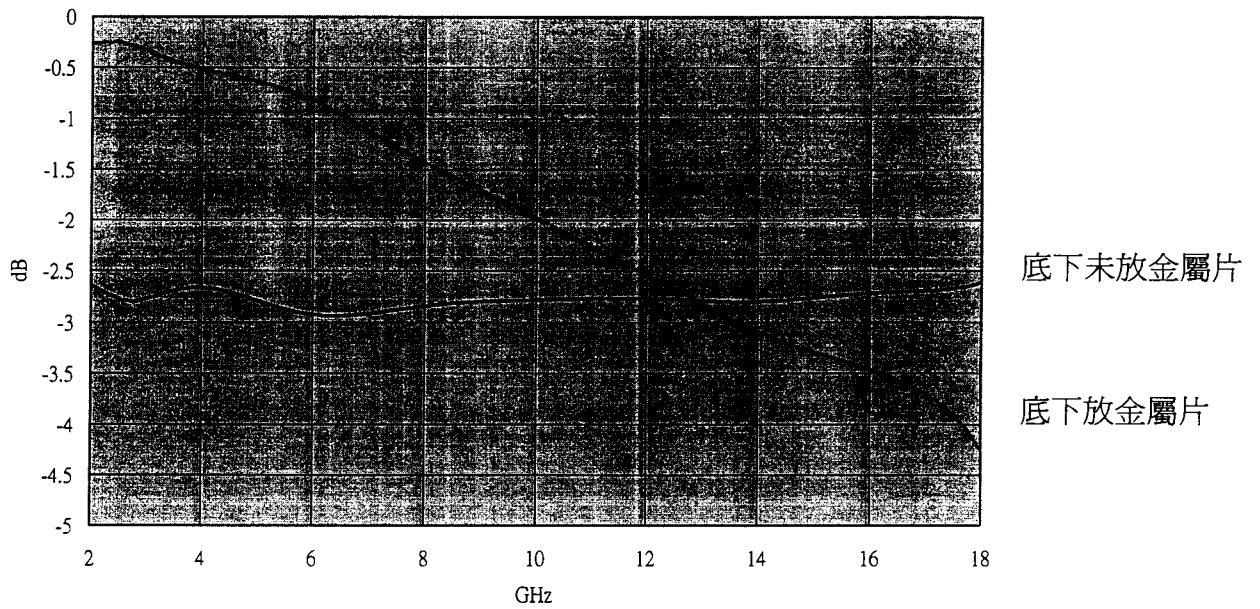
(c)



(d)



(e)



(f)

圖4.14 FSG 玻璃之 dB 值 (a)CF<sub>4</sub> 流量 0sccm (b) CF<sub>4</sub> 流量 200sccm  
 (c)CF<sub>4</sub> 流量 400sccm (d) CF<sub>4</sub> 流量 600sccm (e) CF<sub>4</sub> 流量  
 800sccm，薄膜厚度為 3500 埃(f)空白矽晶片

# 第五章 化學蝕刻法製作多孔隙

## 氧化矽試片

### 一、試片製作

製作流程如圖 5.1 所示。

### 二、結果與討論

以 SEM 觀察試片之表面及側面的情形，所得影像並不清晰，如圖 5.3~圖 5.8 所示。由於試片在真空環境中(SEM)觀察，會使多孔隙氧化層內部空氣逸出(outgassing)，若試片結構的強度不夠，則內部氣體向外逸出，會破壞多孔隙氧化層的結構，造成原本脆弱的結構更加地膨鬆。鍍金時，Pt plasma 亦會破壞試片的結構。另外，具有高動能電子打到試片表面時，亦會破壞試片的結構，而在試片表面產生孔洞，使 SEM 的影像不是很清晰。試片出表面的孔洞可能是分相，酸洗後就存在的，也可能是試片分析時造成的。

倘若蝕刻時間過久，蝕刻的深度愈深，則在氧化的時候，容易由於表層氧化速率過快，造成閉孔。再往下氧化下去，膨脹的體積無處宣洩，便會產生裂痕，氧化經由此裂痕擴散開來，便會將氧化層捲起來。

另外，在使用 Ellipsometer 時，表面必須非常平坦，所以對於不平坦的試片，Ellipsometer 所測的厚度與 SEM 所觀察到的有相當的出入。還有，在氧化的過程中，除了會對多孔矽的部分進行氧化以外，還會對底下矽基材的部分進行氧化的作用。所以，Ellipsometer 所測到的厚度應介於多孔隙 silica 到氧化矽基材之間。

在 Table 5.1 中列出成長的氧化層厚度及產生龜裂的試片環境變數。可以發現當進行電化學反應的時間愈長，多孔隙 silica 的厚度愈厚， $O_2$  要進入到試片內部愈不容易，因而產生龜裂的現象。所以電化學蝕刻的時間不宜過長，約 5 分鐘到 10 分鐘最為恰當。在 Table 5.1 顯示出蝕刻 5 分鐘時，折射率在電流密度為  $8.06\text{mA}/\text{cm}^2$  時，會有較低的表現為 1.316。電流密度與電化學蝕刻速率有關。若是電化學蝕刻率過低，會造成較低的孔隙率，所以折射率不會降低的得明顯。若是電化學蝕刻率過高，會造成多孔隙氧化層的孔隙率過高，容易造成崩壞。使得整個多孔隙氧化層的結構遭到破壞。造成折射率偏高。在電化學蝕刻時間為 10 分鐘，電流密度為  $5.37\text{mA}/\text{cm}^2$  時，會有最低折射率的表面。因為愈高的電流密度，會造成愈鬆散的結構，用 SEM 觀察時，真空環境及鍍金會造成多孔性的氧化矽被破壞，造成用 SEM 看時，會較薄的現象。

圖 5.9~圖 5.11 為 AFM 的照片。由圖 5.9 可知：蝕刻時間為 5 分鐘時，電流密度為  $10.7\text{mA}/\text{cm}^2$  下，試片具有較高的 Roughness。而在電流密度為  $8.06\text{mA}/\text{cm}^2$ ，會有較低的 Roughness，所以比較不會影響折射率。在圖 5.10 和圖 5.11 中，電化學蝕刻的時間為 10 分鐘和 15 分鐘，可以發現表面的 Roughness 較高，這是因為化學蝕刻是由表面開始的，所以表面所受到的蝕刻是整個厚度中最久的。當電化學蝕刻的時間愈長，表面的 Roughness 就愈高。

在進行電化學蝕刻時，是利用 HF 進行蝕刻。所以在孔隙表面會有 F 原子的存在。在陰電性的表現中，F 是最強的。所以有 F 原子的存在，可以有效降低多孔隙介電層的介電係數。

另外，亦挑選四種極端條件的四片試片去進行 SIMS 縱深分析，如圖 5.12 所示。可以發現，在多孔隙氧化層中的確有 F 原子的存在。因此，由電化學蝕刻法及氧化法所製作的多孔隙氧化矽，不但以摻入空氣來降低介電係數，亦用 F 原子本身的陰電性來降低介電係數。

綜合上面所述，用化學蝕刻及氧化方法所得的試片，其折射率可降低至約 1.309。即  $8.264 \times 10^5 \text{GHz}$  頻率之下之介電 1.713。是目前研究的幾種方法中最低的。但我們對此法，暫時保留態度，因為其試片之機械強度可能不夠。

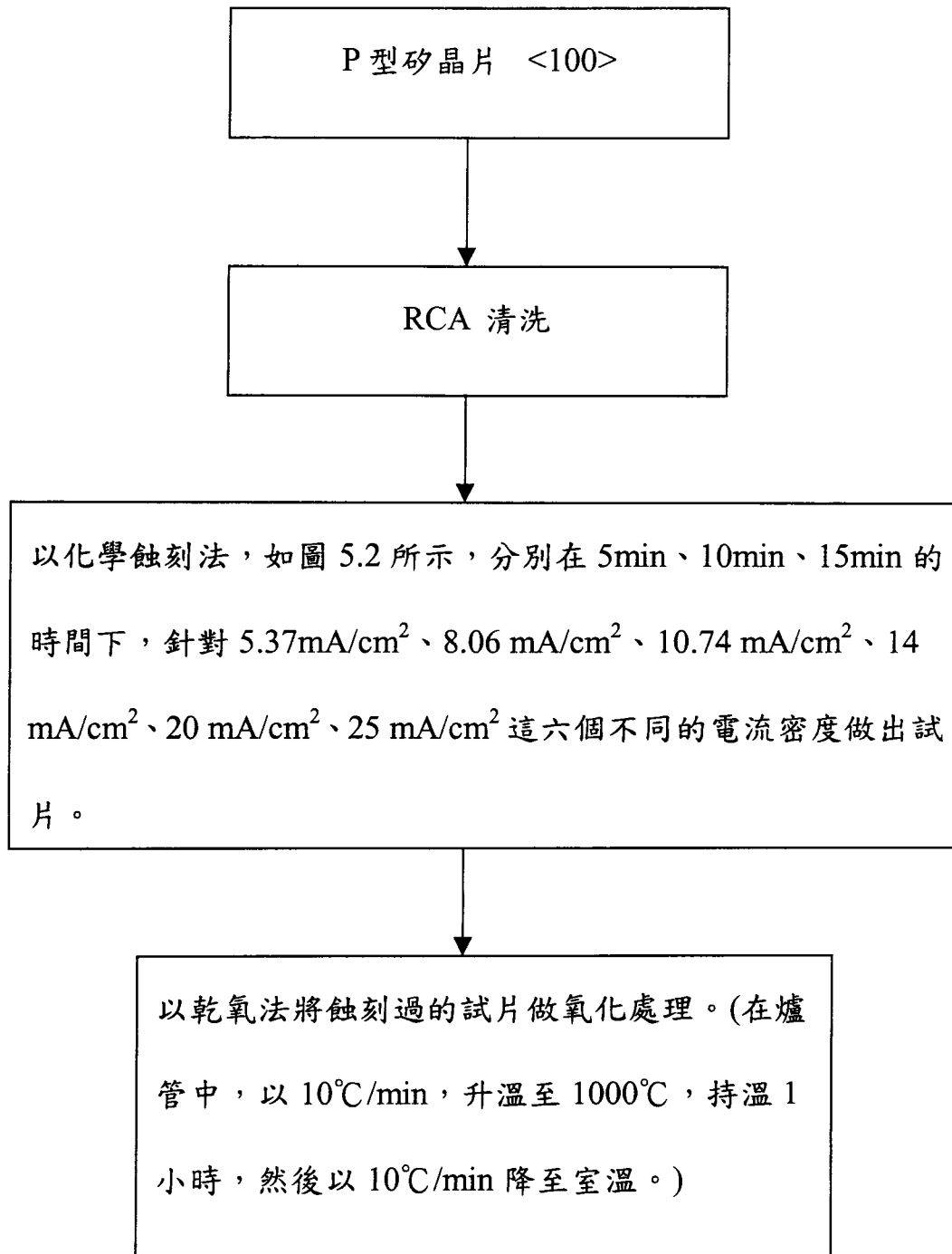


圖 5.1 以化學蝕刻法及氧化法製作多孔隙氧化矽晶片流程圖

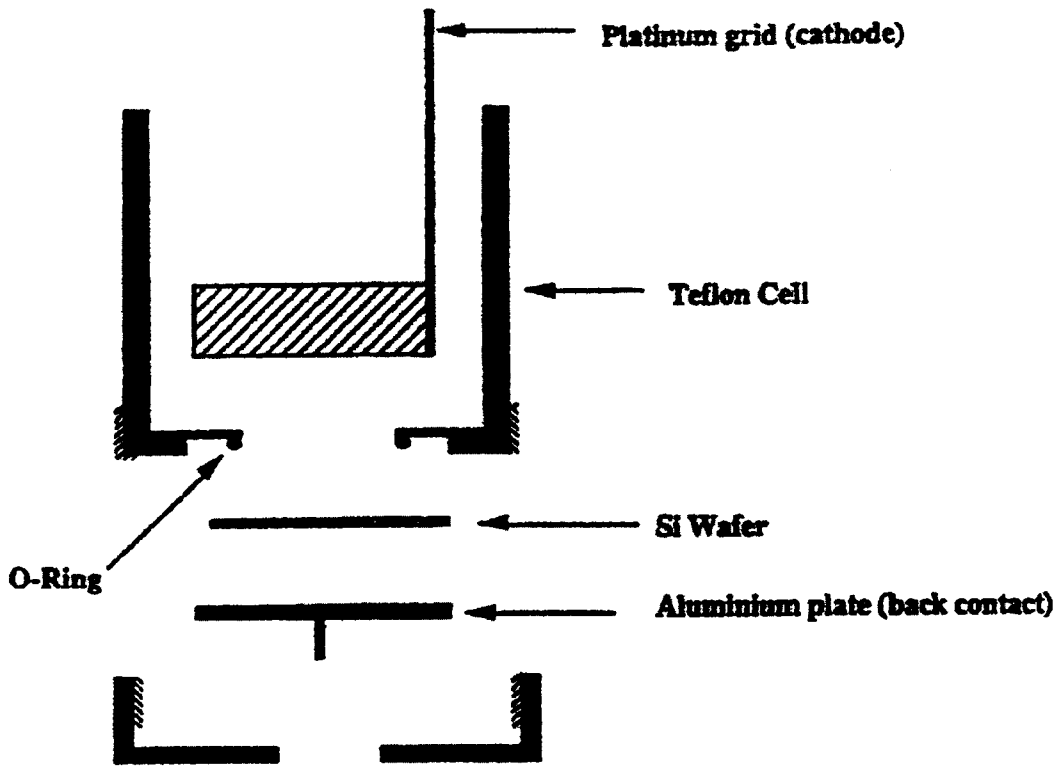


圖 5.2 化學蝕刻法使用設備示意圖

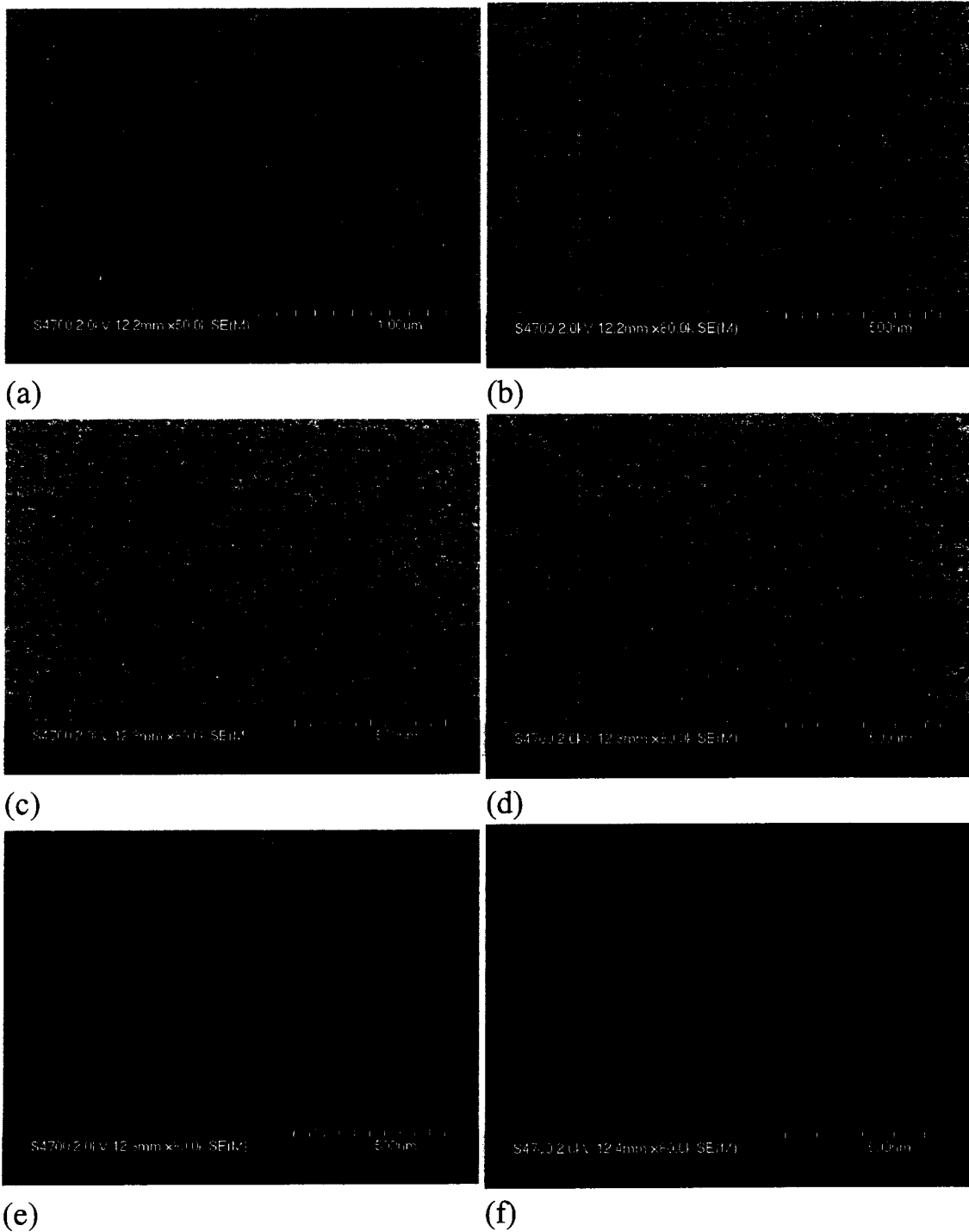
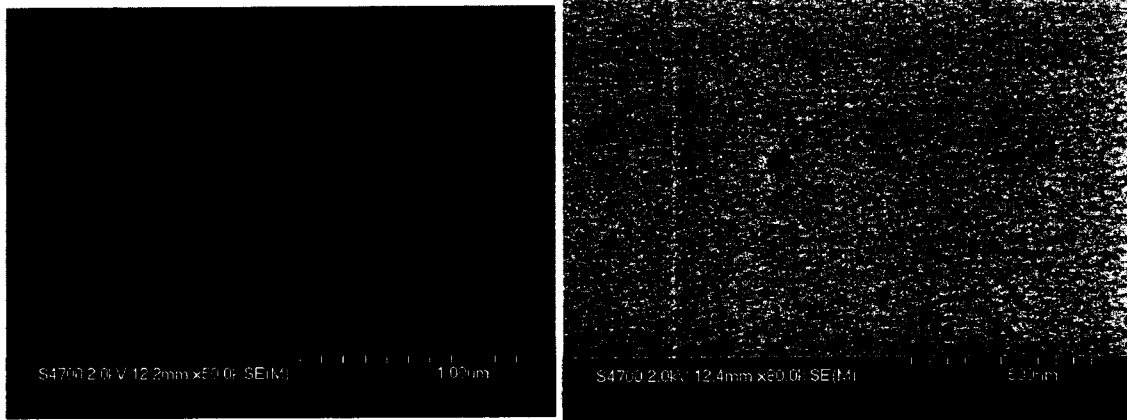


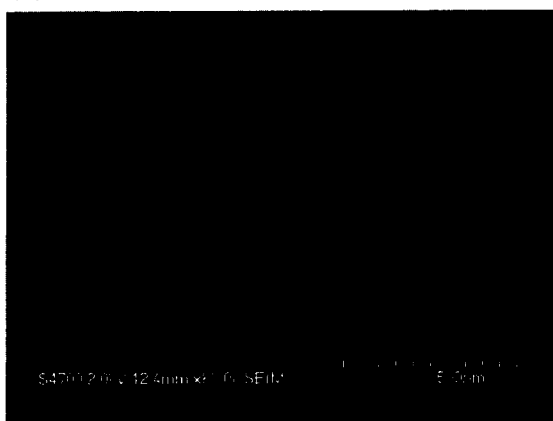
圖 5.3 SEM 照片 (a)電流密度為  $5.37\text{mA}/\text{cm}^2$  (b)電流密度為  $8.06\text{mA}/\text{cm}^2$  (c)電流密度為  $10.7\text{mA}/\text{cm}^2$  (d)電流密度為  $14.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (e)電流密度為  $20.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (f)電流密度為  $25.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，時間皆為 5 分鐘



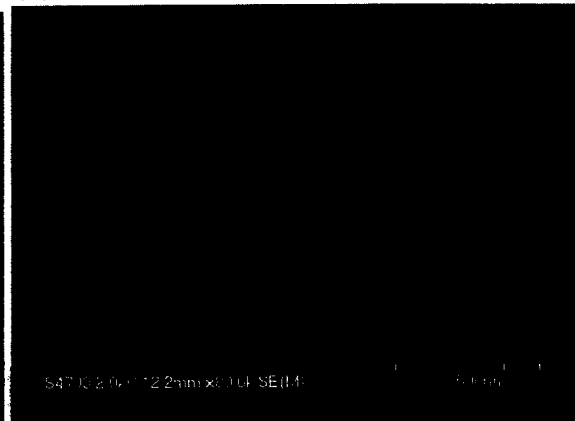


(a)

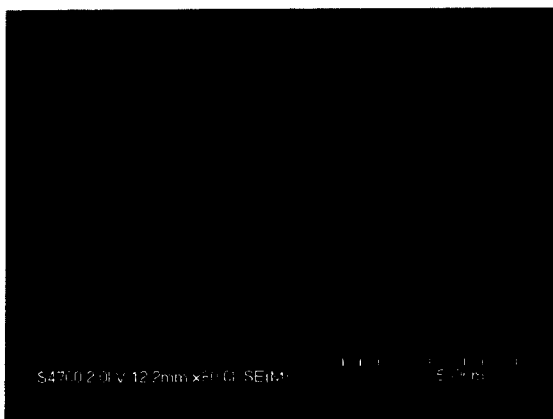
(b)



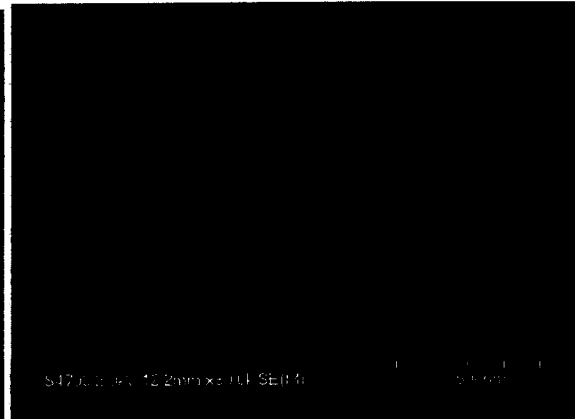
(c)



(d)



(e)



(f)

圖 5.4 SEM 照片 (a)電流密度為  $5.37\text{mA}/\text{cm}^2$  (b)電流密度為  $8.06\text{mA}/\text{cm}^2$  (c)電流密度為  $10.7\text{mA}/\text{cm}^2$  (d)電流密度為  $14.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (e)電流密度為  $20.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (f)電流密度為  $25.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，時間皆為 10 分鐘

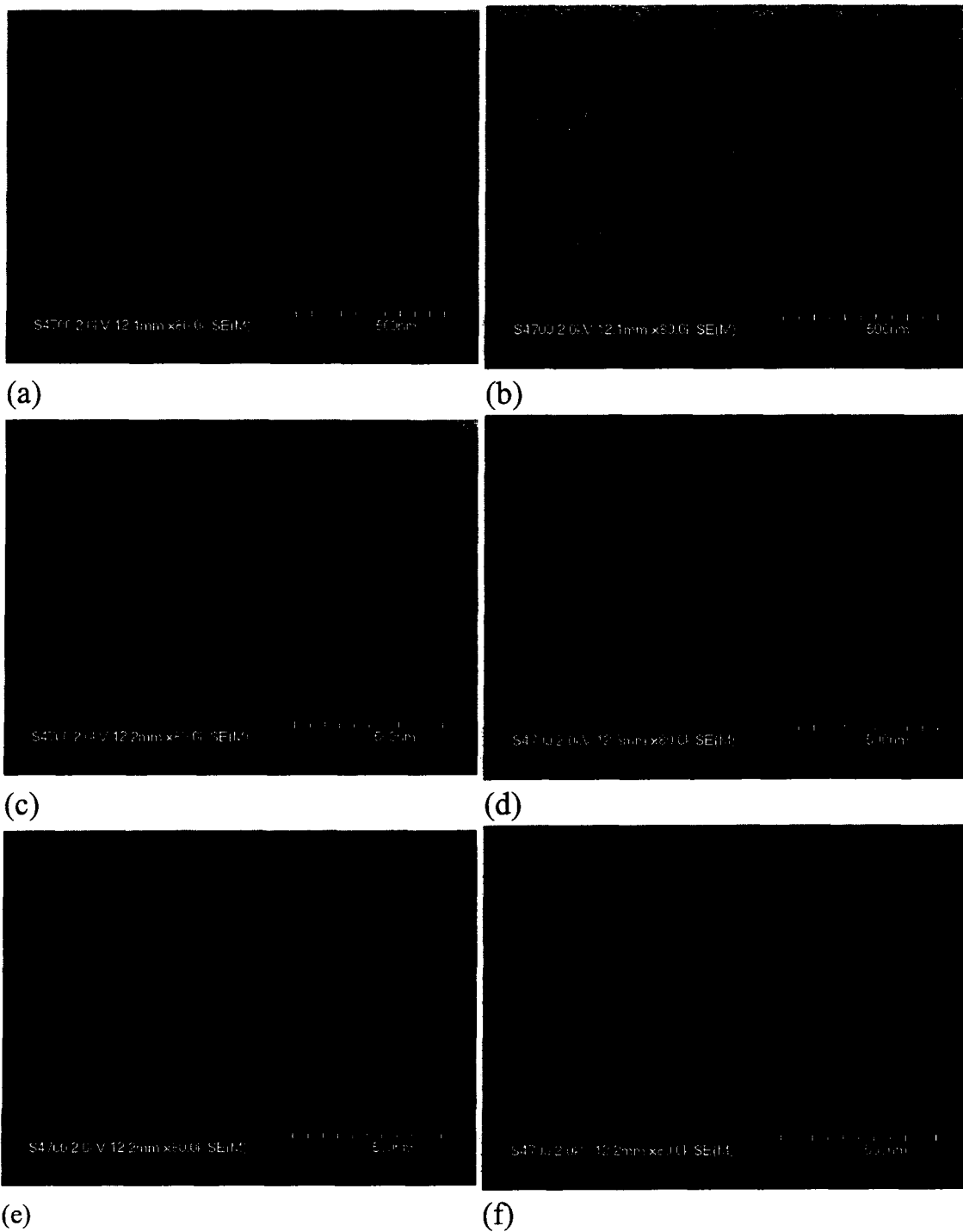


圖 5.5 SEM 照片 (a)電流密度為  $5.37\text{mA}/\text{cm}^2$  (b)電流密度為  $8.06\text{mA}/\text{cm}^2$  (c)電流密度為  $10.7\text{mA}/\text{cm}^2$  (d)電流密度為  $14.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (e)電流密度為  $20.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (f)電流密度為  $25.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，時間皆為 15 分鐘

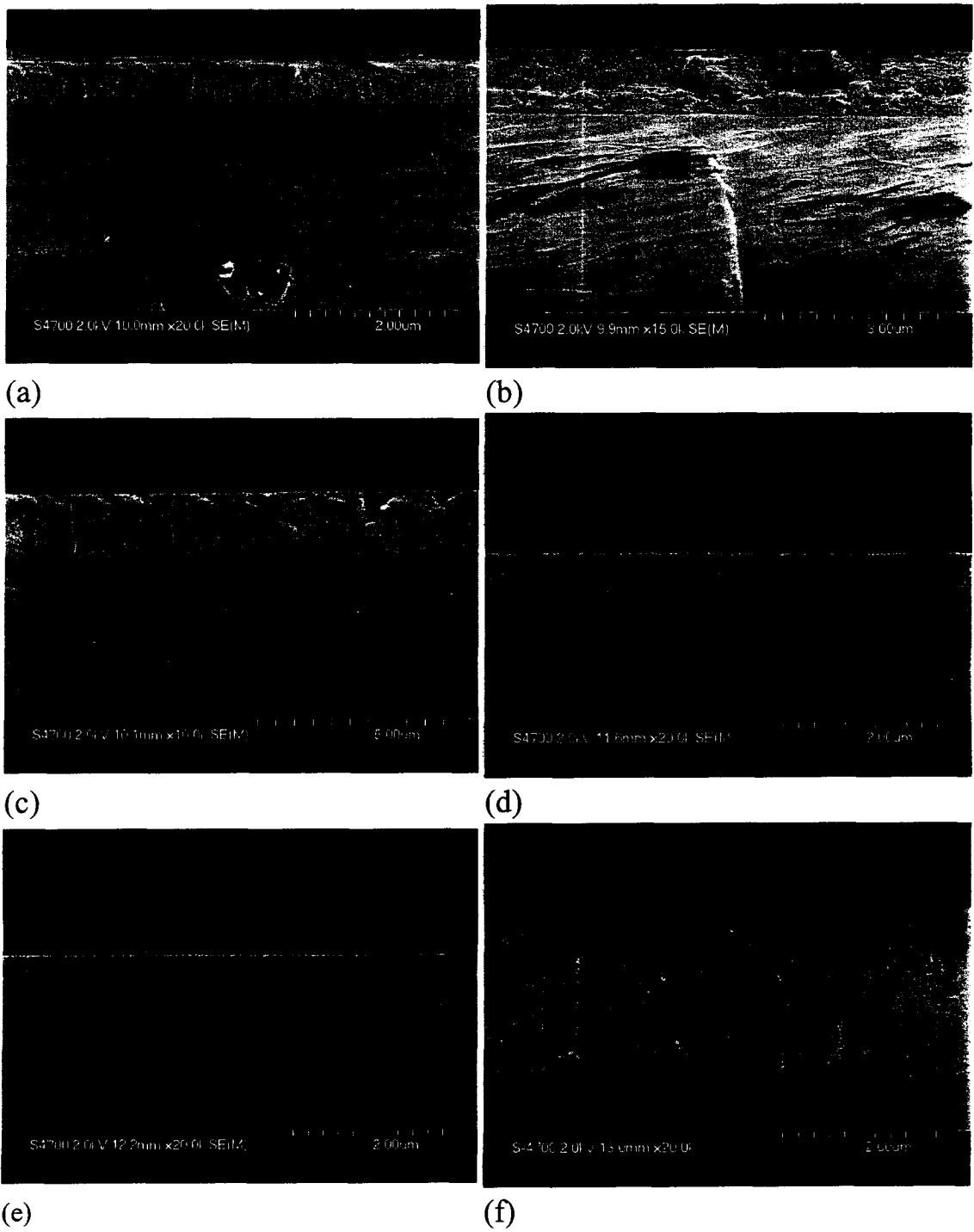


圖 5.6 SEM 照片 (a)電流密度為 5.37mA/cm<sup>2</sup> (b)電流密度為 8.06mA/cm<sup>2</sup> (c)電流密度為 10.7mA/cm<sup>2</sup> (d)電流密度為 14.0mA/cm<sup>2</sup> (e)電流密度為 20.0mA/cm<sup>2</sup> (f)電流密度為 25.0mA/cm<sup>2</sup>，時間皆為 5 分鐘

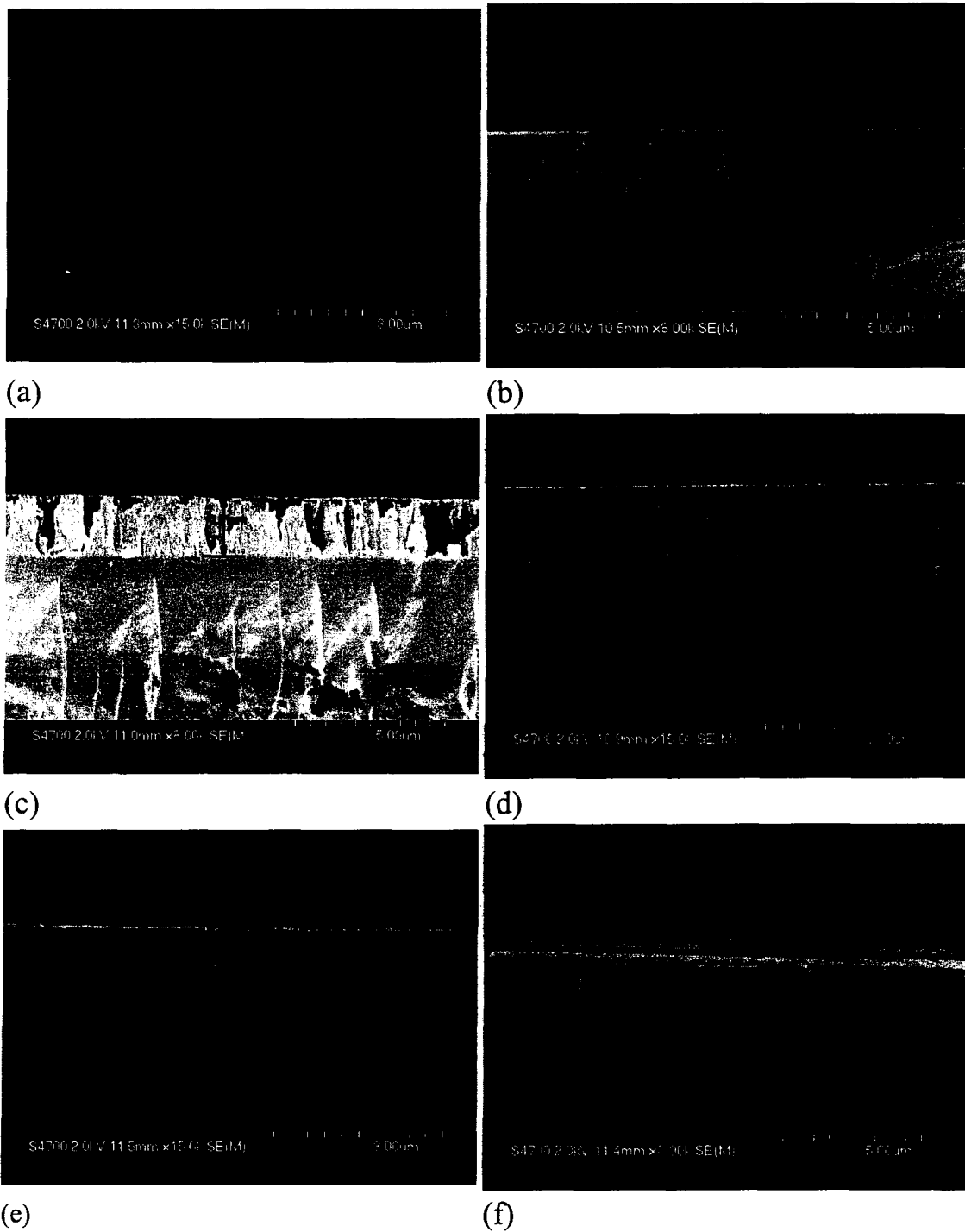


圖 5.7 SEM 照片 (a)電流密度為 5.37mA/cm<sup>2</sup> (b)電流密度為 8.06mA/cm<sup>2</sup> (c)電流密度為 10.7mA/cm<sup>2</sup> (d)電流密度為 14.0mA/cm<sup>2</sup> (e)電流密度為 20.0mA/cm<sup>2</sup> (f)電流密度為 25.0mA/cm<sup>2</sup>，時間皆為 10 分鐘

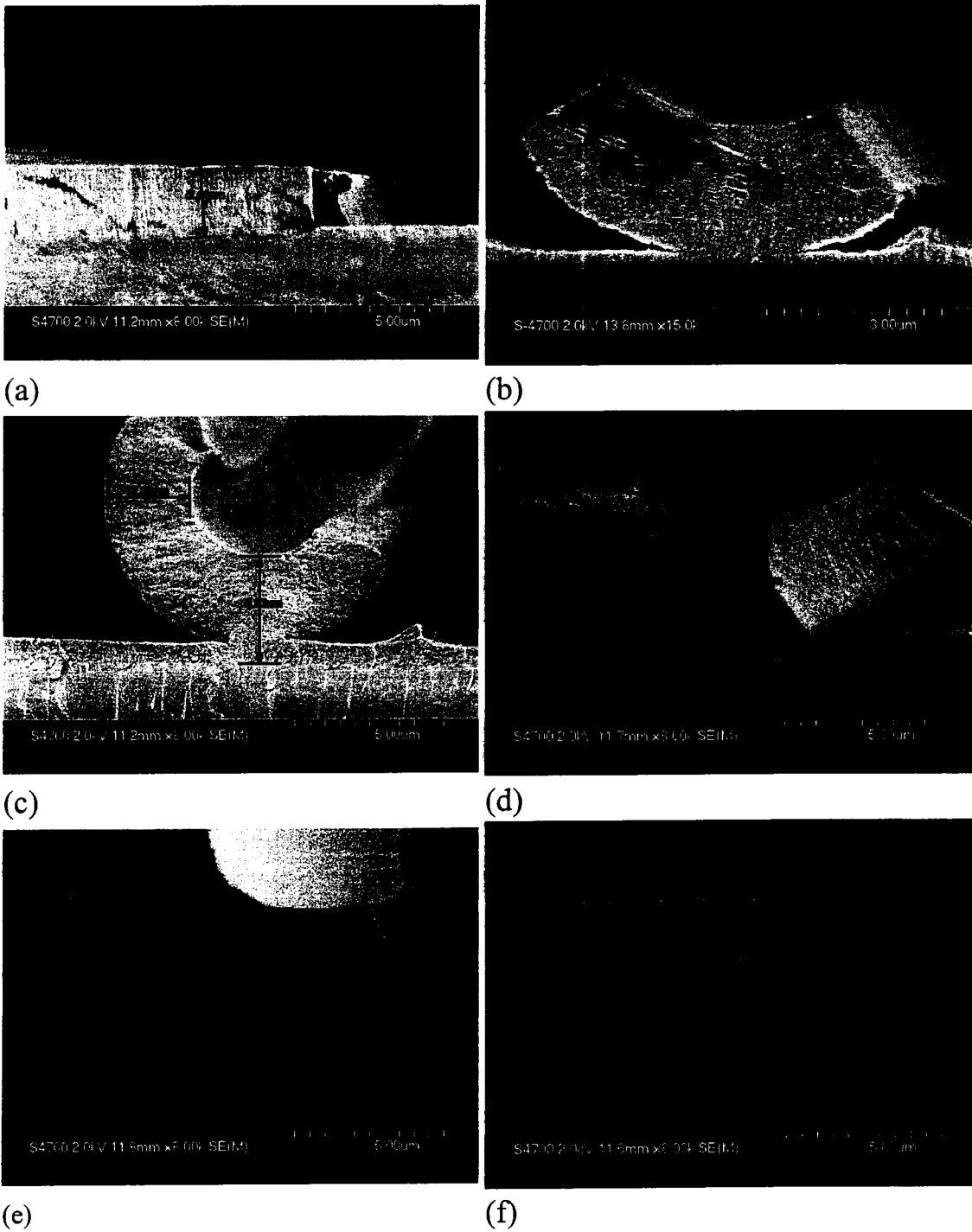
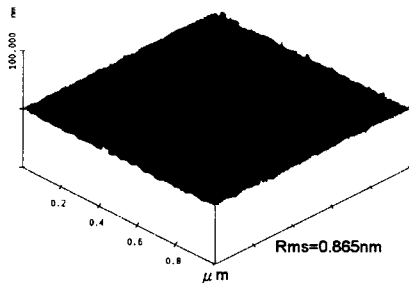


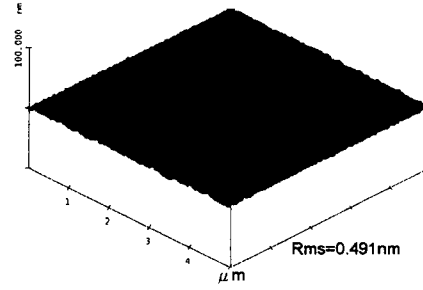
圖 5.8 SEM 照片 (a)電流密度為  $5.37\text{mA}/\text{cm}^2$  (b)電流密度為  $8.06\text{mA}/\text{cm}^2$  (c)電流密度為  $10.7\text{mA}/\text{cm}^2$  (d)電流密度為  $14.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (e)電流密度為  $20.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (f)電流密度為  $25.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，時間皆為 15 分鐘

Table 5.1 試片製程條件，厚度，折射率及表面狀況。

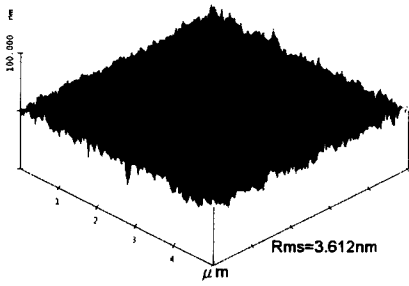
蝕刻時間 (min)	試片狀況	蝕刻電流(mA/cm <sup>2</sup> )					
		5.37	8.06	10.7	14.0	20.0	25.0
5	厚度(μm)/	0.551/	1.118/	1.533/	3.454/	2.628/	3.901/
	折射率	1.331	1.316	1.420	1.440	1.651	1.428
	龜裂	No	No	No	No	No	No
10	厚度(μm)/	0.639/	3.077/	2.406/	3.702/	2.289/	---/---
	折射率	1.309	1.484	1.769	1.401	1.989	
	龜裂	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
15	厚度(μm)/	2.417/	2.438/	3.502/	4.827/	4.270/	4.749/
	折射率	1.766	1.878	2.730	2.423	1.947	2.717
	龜裂	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes



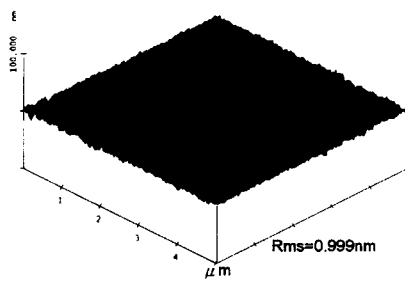
(a)



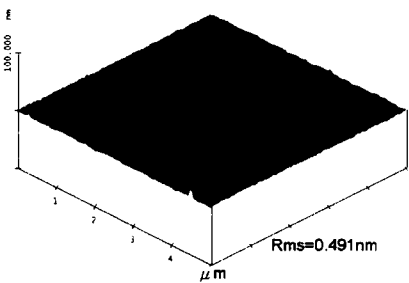
(b)



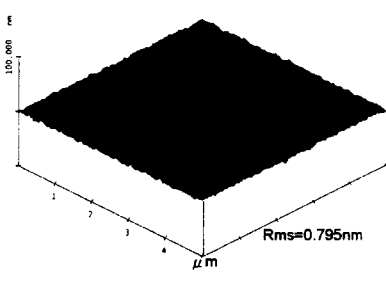
(c)



(d)

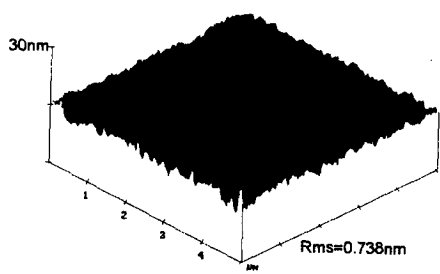


(e)

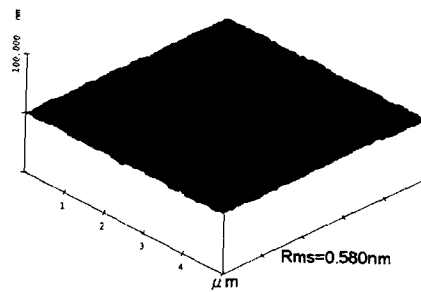


(f)

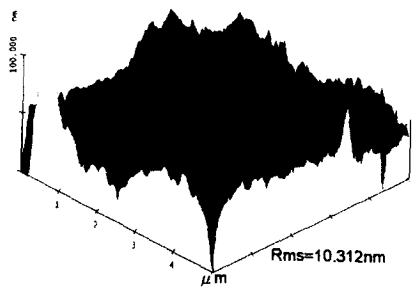
圖 5.9 AFM 照片 (a)電流密度為  $5.37\text{mA}/\text{cm}^2$  (b)電流密度為  $8.06\text{mA}/\text{cm}^2$  (c)電流密度為  $10.7\text{mA}/\text{cm}^2$  (d)電流密度為  $14.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (e)電流密度為  $20.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (f)電流密度為  $25.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，時間皆為 5 分鐘



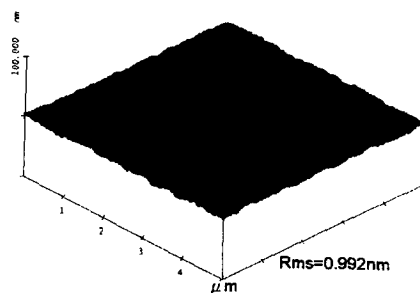
(a)



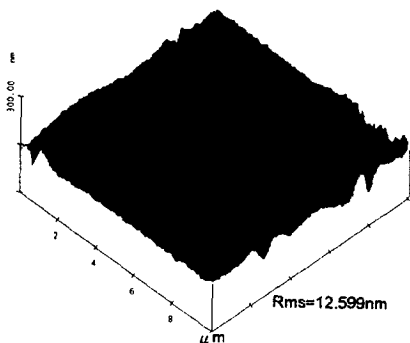
(b)



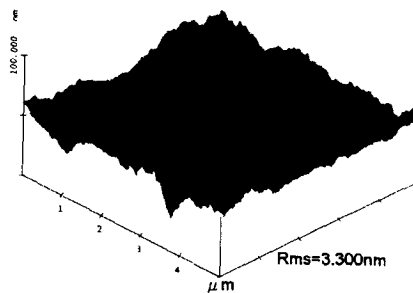
(c)



(d)



(e)



(f)

圖 5.10 AFM 照片 (a)電流密度為  $5.37\text{mA}/\text{cm}^2$  (b)電流密度為  $8.06\text{mA}/\text{cm}^2$  (c)電流密度為  $10.7\text{mA}/\text{cm}^2$  (d)電流密度為  $14.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (e)電流密度為  $20.0\text{mA}/\text{cm}^2$  (f)電流密度為  $25.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，時間皆為 10 分鐘



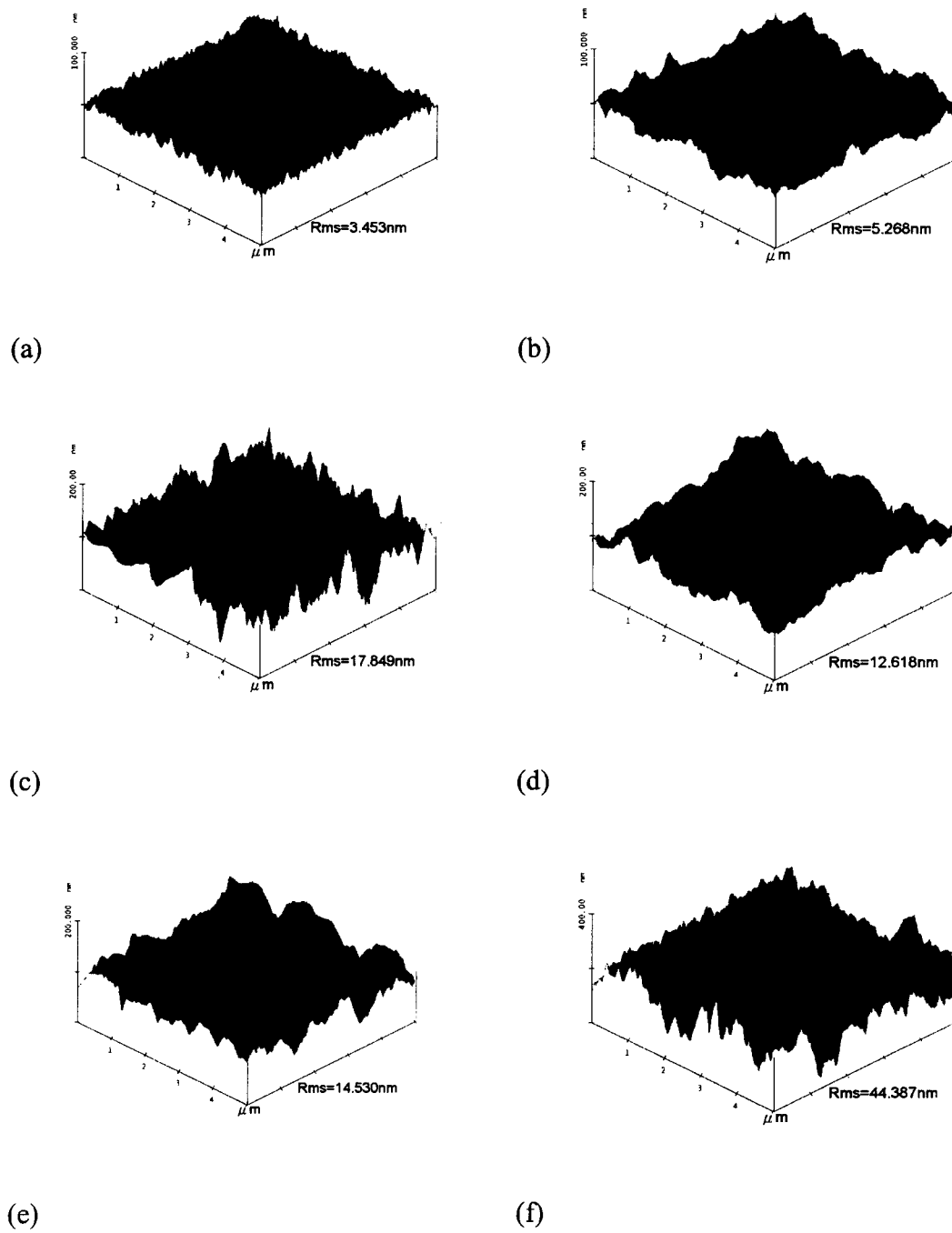
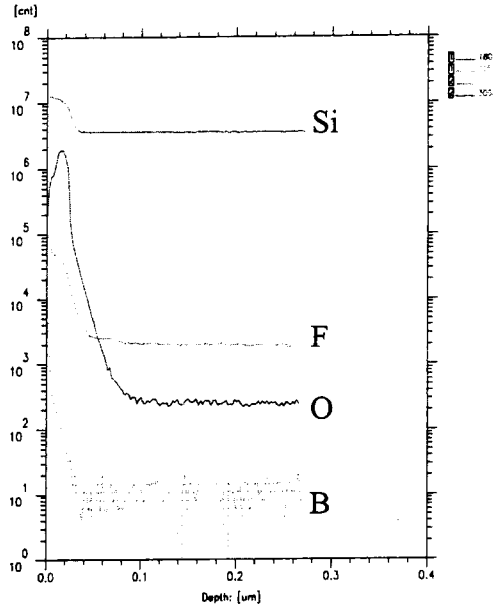
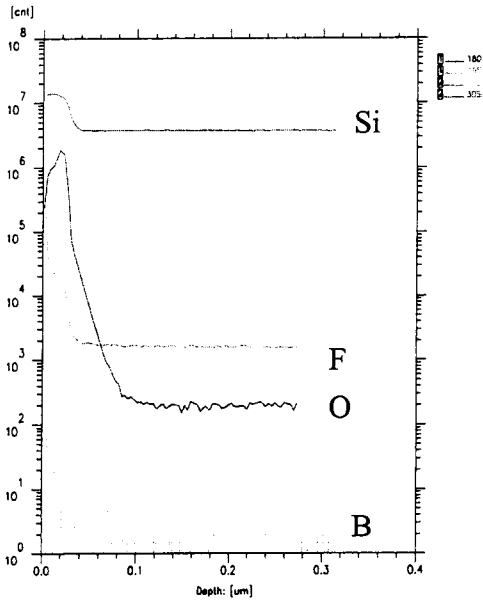
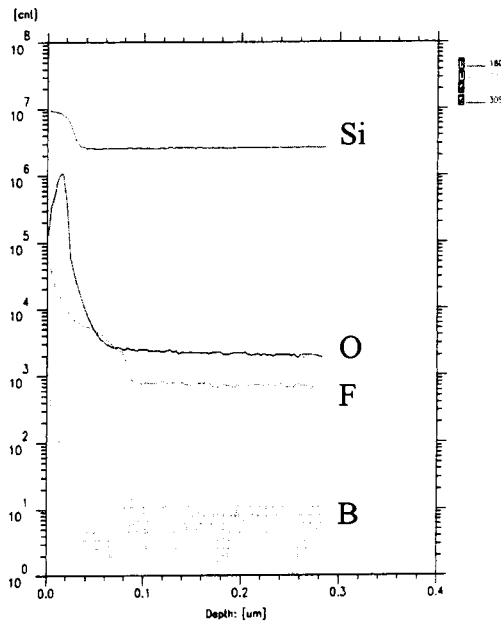
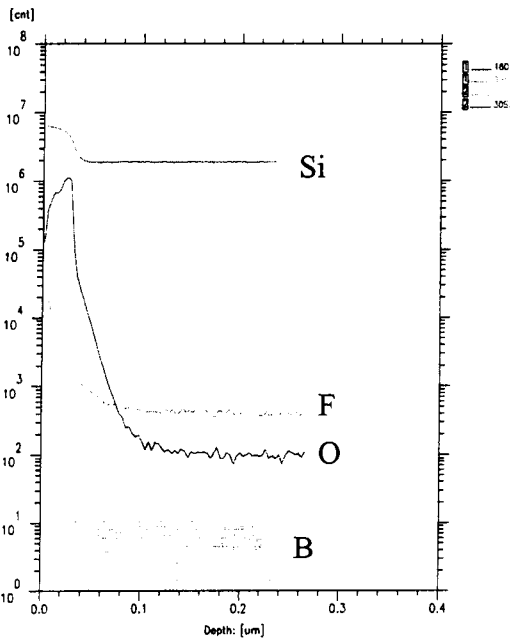


圖 5.11 AFM 照片 (a)電流密度為  $5.37mA/cm^2$  (b)電流密度為  $8.06mA/cm^2$  (c)電流密度為  $10.7mA/cm^2$  (d)電流密度為  $14.0mA/cm^2$  (e)電流密度為  $20.0mA/cm^2$  (f)電流密度為  $25.0mA/cm^2$ ，時間皆為 15 分鐘



(a)

(b)



(c)

(d)

圖 5.12 SIMS 縱深分析圖 (a)電流密度  $5.37\text{mA}/\text{cm}^2$ 、蝕刻時間 5min (b)電流密度  $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 、蝕刻時間 5min (c)電流密度  $5.37\text{mA}/\text{cm}^2$ 、蝕刻時間 15min (d)電流密度  $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 、蝕刻時間 15min

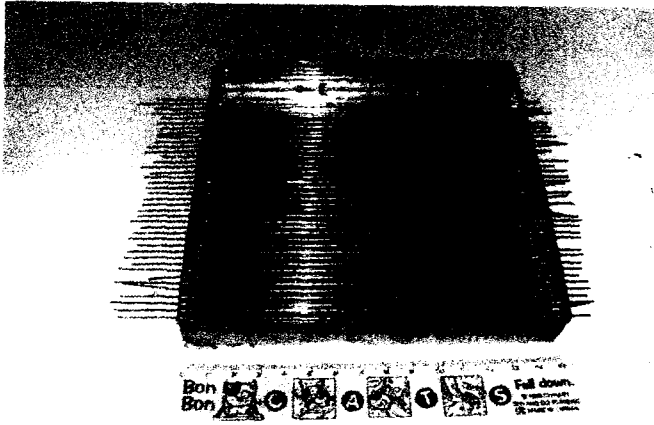
# 第六章 多孔性低介電係數的高分子 聚合物製作

如第一章前言所述，在計劃後期時，我們探討使用低介電係數高分子聚合物之可行性。Table 1.2 所列為半導體工業常用之低介電係數高分子材質。由表可知以單一材質而言，Teflon 是目前文獻報導介電係數最低的( $\sim 1.9$ )。若再進一步降低介電係數，則按前面陶瓷材料一樣，須採取多孔性結構。

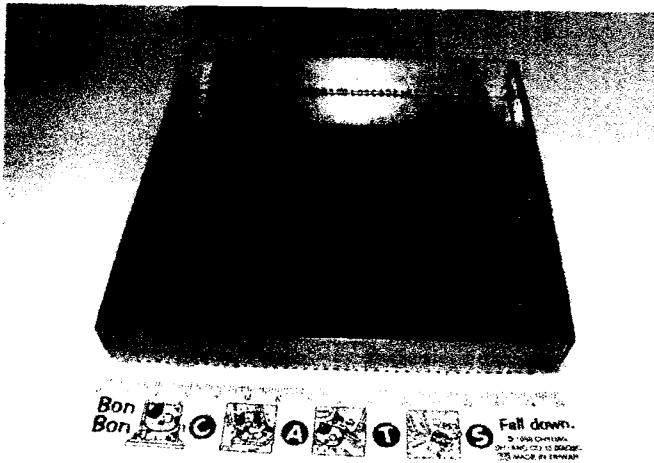
製造多孔性結構的方法，可以用物理法或化學法，物理法是將 polymer 倒入預先設計好具有活動性不鏽鋼線的模具中，如圖 6.1(a)，硬化(Curing)，Curing 完後將不鏽鋼線抽出並脫模即可得到具有孔洞結構的 polymer 試片。化學法則是在低介電係數的 polymer 中，加入 sacrificial polymer。在 Curing 過程中，sacrificial polymer 分解、揮發而在低介電係數的 polymer 中造成孔隙，使其介電係數進一步的降低。我們心目中理想的材料系統是 Teflon 和可和 Teflon compatible 的 sacrificial polymer。目前繼續在搜尋中。

同時，我們利用 Silicone rubber (GE RTV615A)及上述的模具，如圖 6.1 (a、b)，以物理法，製造多孔性材質。Silicone 的介電係數 2.8 左右。高於我們所需。選擇此材料主要原因是容易買到且加工簡

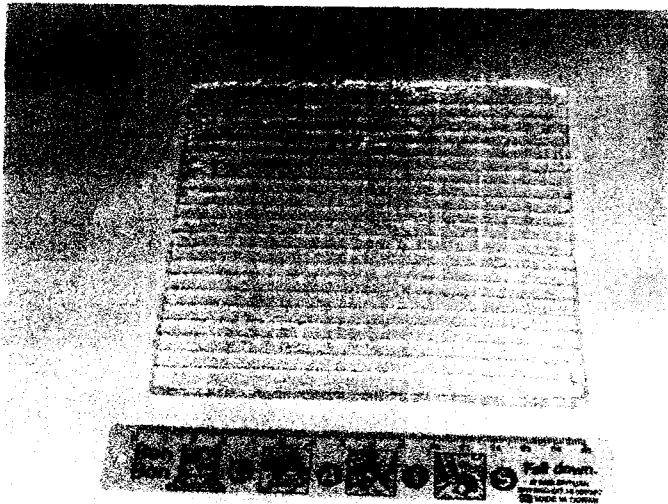
單，可以很方便地用來評估使用物理法的可行性。做出來的樣品如圖 6.1(c)所示。圖 6.2 到圖 6.5 為具有不同孔隙度(P)的 Silicone rubber 的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 及 $\mu'$ 和 $\mu''$ 。



(a)



(b)



(c)

圖 6.1 (a) 倒入 polymer 之不鏽鋼模具 (15cm\*15cm\*1cm)，其中不鏽鋼線可自由增減以改變孔隙度，(b) 將不鏽鋼線抽離之模具，(c) 脫膜後之 polymer 試片，為多孔性結構。

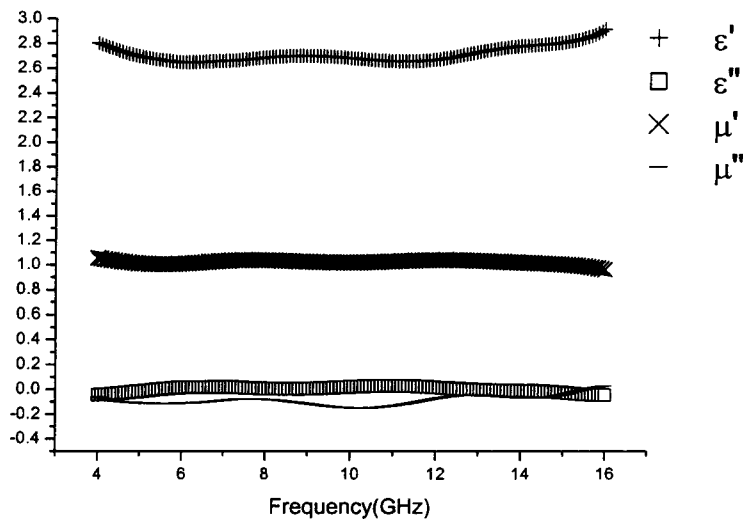


圖 6.2：Silicone rubber 在不同的頻率下之 $\epsilon$ 及 $\mu$ 值  
(孔隙度=0，試片厚度=5mm)

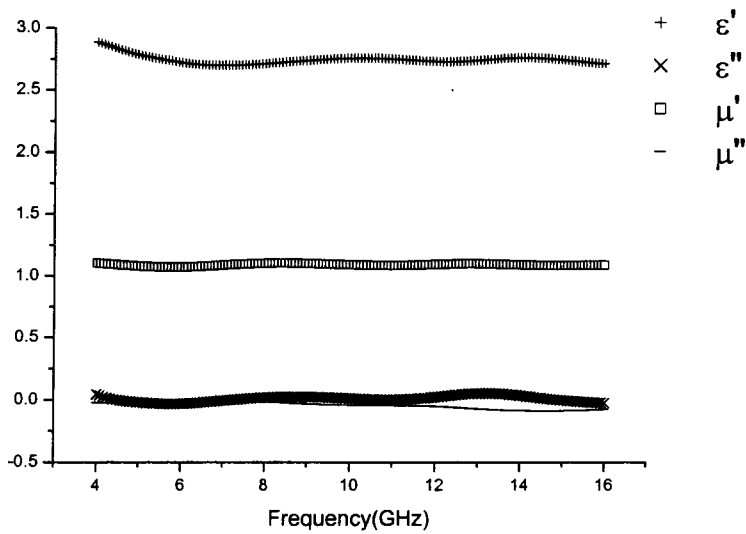


圖 6.3：Silicone rubber 在不同的頻率下之 $\epsilon$ 及 $\mu$ 值  
(孔隙度=3.17%，試片厚度=3.3mm)

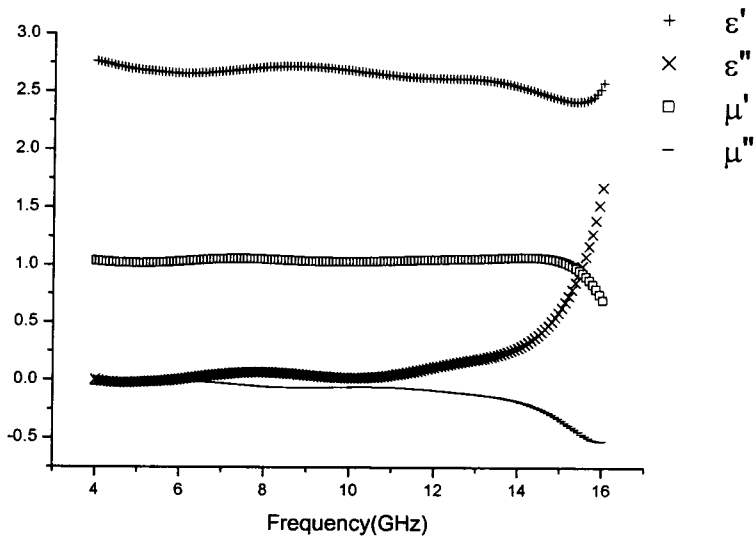


圖 6.4：Silicone rubber 在不同的頻率下之 $\epsilon$ 及 $\mu$ 值  
(孔隙度=3.81%，試片厚度=5.5mm)

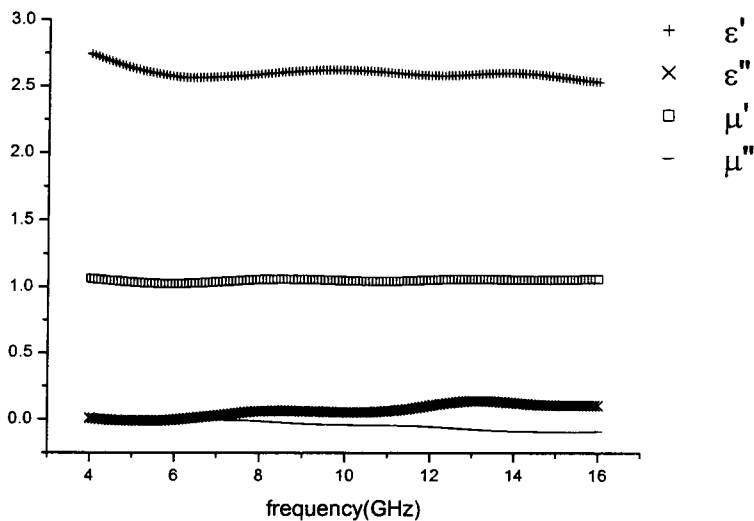


圖 6.5：Silicone rubber 在不同的頻率下之 $\epsilon$ 及 $\mu$ 值  
(孔隙度=5.71%，試片厚度=3.8mm)

我們發現當膜厚為 5mm 和 5.5mm 的試片在高頻 (>15GHz) 時介電係數 $\epsilon'$ 產生變化，相對的膜厚為 3.8mm 和 3.3mm 就沒有這個現象。

這是因為當頻率為 15GHz 時，波長(wavelength)為 2cm，四分之一波長是 5mm。這表示入射波入射到厚膜的表面所造成的反射波，與入射到厚膜的底部所造成的反射波是會有波程差的，所以當厚膜的厚度超過量測頻率的四分之一波長，這時所量到的反射波就會有明顯的干涉現象，如此所計算到的介電係數就會受到影響。

由圖 6.6 可以觀察不同的孔隙度之試片之介電係數( $\epsilon'$ )和頻率關係圖。

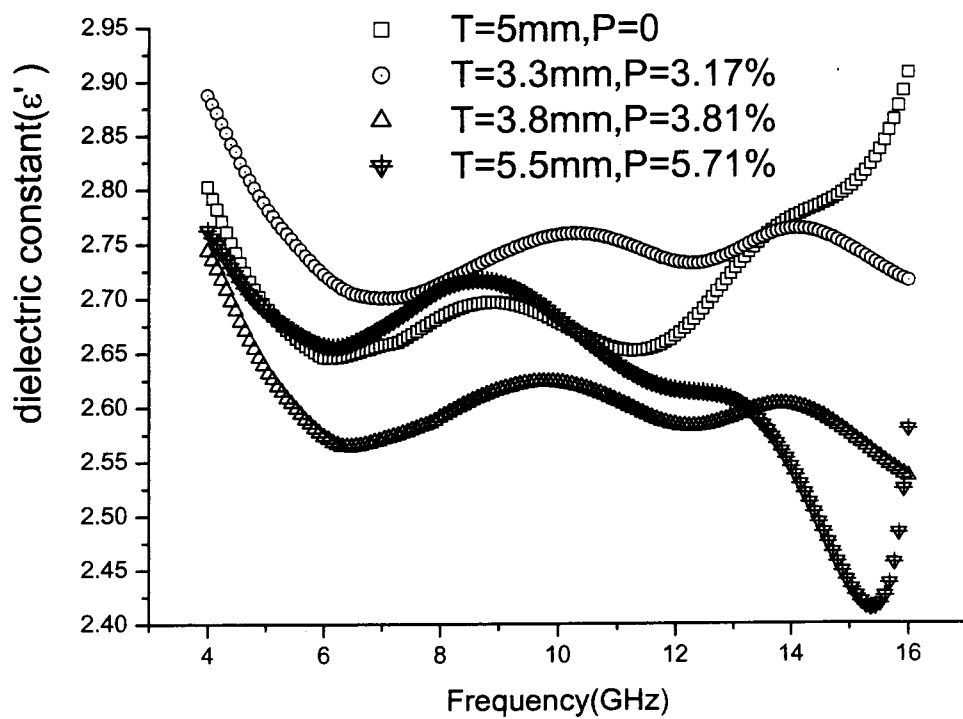


圖 6.6：不同孔隙度之試片的 $\epsilon'$ 和頻率之間的關係。T 為膜厚，P 為孔隙度。



由圖 6.6 中，我們可以觀察出孔隙度 (porosity) = 5.51% 和孔隙率 (porosity) = 3.81% 的介電係數相對於孔隙率 (porosity) = 0 的介電係數有稍微下降的趨勢。這可以證明出當 RTV615A 存在空隙時，可以導致等效介電係數的下降。

至於孔隙度 (porosity) = 3.17%，它的介電係數於頻率 4GHz 開始掃瞄時就等於 2.88，相對於孔隙率 (porosity) = 0 的介電係數 2.80。如果假設孔隙對於等效介電係數沒有影響的話，孔隙度 (porosity) = 3.17% 的等效介電係數也應該為 2.80，而不應該增加到 2.88。所以認為這個數據應該是厚膜的平坦度不均勻所造成的。

到目前為止，我們可以得到孔隙會造成介電係數的下降，如果要從定量上來討論，首先可以假設所有的孔隙皆是和 polymer 形成串聯，即所謂的 serial model[6.3]，再用電路模型來推導：

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{polymer}} + \frac{1}{C_{air}} \quad (6.1)$$

上式中， $\frac{1}{C_{polymer}} = \frac{d_{polymer}}{\epsilon_o k_{polymer} S}$ ，和  $\frac{1}{C_{air}} = \frac{d_{air}}{\epsilon_o k_{air} S}$ 。因此，

$$\begin{aligned}
\frac{1}{C} &= \frac{d_{polymer}}{\epsilon_o k_{polymer} S} + \frac{d_{air}}{\epsilon_o k_{air} S} \\
&= \frac{1}{\epsilon_o S} \left( \frac{d_{polymer}}{k_{polymer}} + \frac{d_{air}}{k_{air}} \right) \\
&= \frac{1}{\epsilon_o S} \left( \frac{d - d_{air}}{k_{polymer}} + \frac{d_{air}}{k_{air}} \right) \\
\frac{1}{C} &= \frac{d}{\epsilon_o S} \left[ \frac{1}{k_{polymer}} + P \left( \frac{1}{k_{air}} - \frac{1}{k_{polymer}} \right) \right] \tag{6.2}
\end{aligned}$$

S 為截面積、d 為厚度、 $\epsilon_o$  為真空 permittivity、 $k_{air}$  和  $k_{polymer}$  分別為空氣和 polymer 的 permittivity  $\epsilon$  與真空 permittivity  $\epsilon_o$  的比值，亦即介電係數。在 Eq. (6.2) 中值得注意的是孔隙率  $P = \frac{d_{air}}{d}$ ，因為兩電容的載面積  $S_{air} = S_{polymer} = S$ 。因此，複合材料之有效介電係數為

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k_{polymer}} + P \left( \frac{1}{k_{air}} - \frac{1}{k_{polymer}} \right) \tag{6.3}$$

亦可將 Eq. (6.3) 表示為

$$\epsilon_{eff} = \frac{k_{air} k_{polymer}}{k_{air} + (k_{glass} - k_{air})P} \tag{6.4}$$

代入  $k_{air}=1$  和  $k_{polymer}=2.8$ ，可得

$$k_{eff} = \frac{2.8}{1 + 1.8P} \tag{6.5}$$

除了以串聯的模式之外，也可以假設所有的孔隙和 polymer 皆是並聯在一起的，即 parallel model[6.1]，此時：

$$C = C_{polymer} + C_{air} \quad (6.6)$$

上式中， $C_{polymer} = k_{polymer} \epsilon_o \frac{S_{polymer}}{d}$  和  $C_{air} = k_{air} \epsilon_o \frac{S_{air}}{d}$ 。因此，

$$C = \frac{\epsilon_o S}{d} [k_{polymer} + (k_{air} - k_{polymer})P] \quad (6.7)$$

上式的孔隙率為  $P = \frac{S_{air}}{S}$ ，這是因為以空氣為介電質和以 polymer 為介電質的厚度相同，亦即  $d_{air} = d_{polymer} = d$ 。現將  $k_{air} = 1$  和  $k_{polymer} = 2.8$  代入 Eq.(6.7)，可得

$$k_{eff} = 2.8 - 1.8P \quad (6.8)$$

Serial model 和 parallel model 所得到的介電係數是此複合材料系統介電係數的下、上限值。實際的多孔性材料之介電係數界於其間。圖 6.7 為理論計算曲線及實驗值。實驗值偏高。我們認為膜厚不均勻或前述反射波所造成的測量誤差。因由圖 6.6 可看到孔隙率為 3.17% 的試片介電係數較孔隙度為零者大。基本上是不可能的。

由圖 6.7 可知，若想將介電係數減半（由 2.8 變成 1.4），則孔隙率需高達 55%（serial model）到 78%（parallel model）之間，基本上用物理方法很難達成如此高的孔隙度。再者，孔隙度太高，試片本身的機械強度會有問題。故後續實驗應以化學法為主，並且

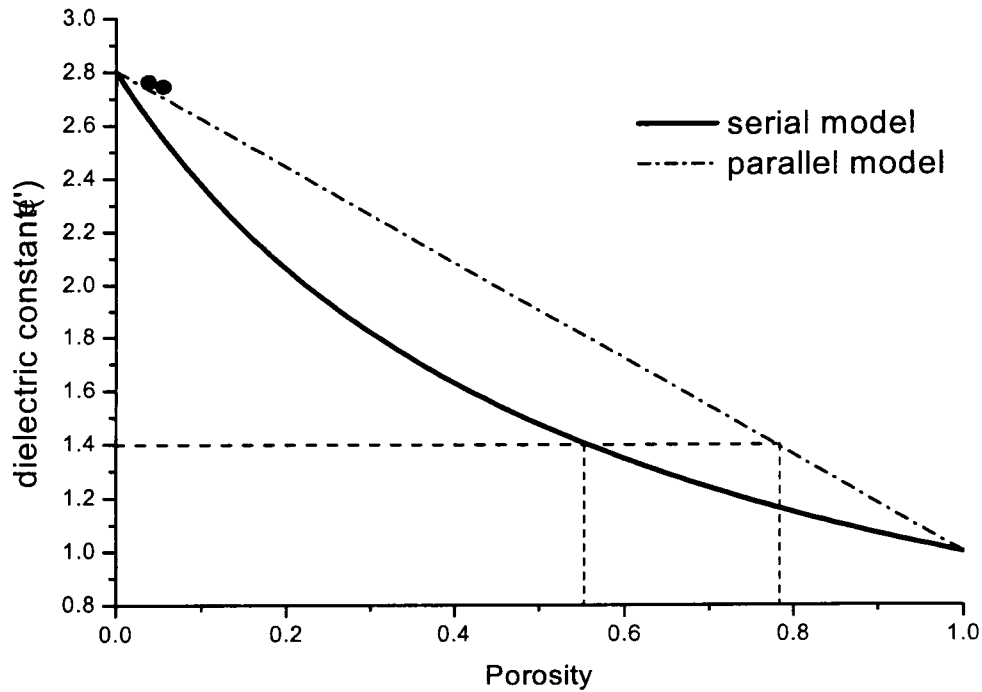


圖 6.7：孔隙率為 3.81%和 5.71%與介電係數標進 parallel model 和 serial model。

必須使用本身介電係數較低的聚合物（如 Teflon），再從它出發製作多孔性結構，才能得到更低的介電係數和足夠的機械強度。是以我們嘗試使用 Teflon。但到目前為止我們購買 Teflon 的過程並不順利。聯絡的廠商只能供應我們已 curing 好的產品，無法提供原材料讓我們自己成型，而自己成型才有機會加入 sacrificial polymer 形成多孔隙結果。所以目前仍積極尋找材料來源。

杜邦公司曾送我們 2 片緻密的 Teflon 片，我們原擬對其作量測分析以建立孔隙度為零時的基本數據資料，可惜試片太薄無法做微波量測。

## 第七章 結論

綜合前面六章的結果與討論，我們認為要得到介電係數小於 2 的材質，需要借重空氣的幫忙——即製成多孔性的雙相材料（空氣相及介電質相），利用介電係數為 1 的空氣相將雙相材料的介電係數降低。

以陶瓷作為介電相，基本上介電係數的降低，介電係數的降低有限。因為現存的介電係數最低的陶瓷材料為硼矽玻璃。其介電係數為 4.0。若要減至 1.5，需引入 92% 的孔隙，屆時此雙相複合材料之機械強度會不夠大。

高分子聚合物是一可能性，polymer 中介電係數較低的是 Teflon（ $\sim 1.9$ ），要達到 1.5 的介電係數只要引入 50% 的孔隙，遠較陶瓷材料所需的孔隙率低。再者 polymer 成型較陶瓷容易且不若陶瓷易碎，機械強度較不成問題，但如何利用 sacrificial polymer 的觀念，設計出材料的製程，將是最大的挑戰。

## 第八章 參考文獻

- [1.1] 于福熹，矽酸鹽玻璃物理性質文化規律及計算方法，科學出版社，1996，p.189
- [1.2] N.P. Hacker, “Organic and Inorganic Spin.on Polymers for Low.Dielectric.constant Application”, MRS Bulletin, Oct. 1997.
- [2.1] Marchand, Erich W.; “Gradient Index Optics” ; 1978.
- [2.2] Jeffrey M. Gordon; “Spherical gradient.index lenses as perfect imaging and maximum power transfer devices” ; 1 August 2000, Vol. 39, No. 22, APPLIED OPTICS.
- [3.1] J. E. Shelby; ‘Introduction to Glass Science and Technology’; 1997.
- [4.1] 邱碧秀；“電子陶瓷材料”；國立編譯館，民國 77 年
- [4.2] J.P. Reynard, C. Verove, E. Sabouret, P. Motte, B. Descouts, C. Chaton, J. Michailos, K. Barla; “ Integration of fluorine.doped silicon oxide in copper pilot line for 0.12.  $\mu$  m technology” ; Microelectronic Engineering 60 (2002) 113.118.
- [6.1] N. P. Hacker, “Organic and Inorganic Spin.On Polymers for Low.Dielectric.Constant Application”, MRS BULLETIN, Oct 1997.