東海大學電機工程學系 碩士論文

高品質因素尖晶石結構之介電材料 研製及微波應用

The study, fabrication, and applications on microwave of spinel dielectric materials with high quality factor

研 究 生:郭建承

指導教授:林士弘 博士

中華民國 108 年 1 月

東海大學電機工程學系碩士學位 考試委員審定書 電機工程學系研究所 郭建承 君所提之論文, 高品質因素尖晶石結構之介電材料研製及微波 應用,經本考試委員會審查,符合碩士資格標準。 學位考試委員會召集人: 水人後加上 (资章) 委員:林士孔.原箭棚. 别近极 中華民國 108 年 01 月 11 日

誌謝

論文得以完成,首先要感謝指導教授林士弘老師。感謝老師這些 年來為學生在論文指導上所花費的精力與寶貴的資源,並且時常鼓勵 我,在學生有需要的時候,犧牲假日休息時間協助我實驗上與論文上 的問題,包容學生所犯的錯誤以及提供給我許多寶貴的建議,很慶幸 可以當老師的學生,讓我在未來可以少走許多彎路。謝謝老師訓練我 們就業後的精神與處事態度,再來我會實踐老師所給予的教誨,並且 把這幾年所學應用到未來的工作上。感謝口試委員沈俊旭老師、陳錡 楓老師與游瑞松老師特地撥空前來給與我寶貴的建議,使本論文能夠 更加完善。特別感謝沈俊旭、潘宗龍和游瑞松老師,平日犧牲休息時 間,抽空指導我們實驗上的問題。

感謝實驗室的學長們與同學協助實驗與課業上的幫助,在我迷網 的時候給我支持與鼓勵,這段時間真的很感謝各位的幫忙。沒有你們 的相伴,我的碩士班生活會少了許多色彩,最後我也祝福你們,實驗 順順利利早日畢業。

最後我要感謝我最敬愛的父親,謝謝爸爸這段時間的支持,感謝 您在我求學的過程中不斷給我支持與鼓勵,讓我能排除萬難,沒有後 顧之憂的完成碩士學位。未來我也會繼續打拚,不會辜負您對我的期 望。

I

摘要

隨著無線通訊的發展,人們對於行動裝置的依賴程度越來越高, 其中微波電路的效能及微縮扮演十分重要的角色,設計高穩定度且微 小化的微波元件就顯得十分關鍵。因此,介電陶瓷材料是目前製作微 波元件基板較佳的選擇,其高介電係數可以使電子元件縮小、高品質 因素可以提高儲存電磁波之能量以及趨近於零的共振頻率溫度飄移 係數,則是可以使微波元件在不同溫度下,均得以穩定操作。

本論文先討論微波介電陶瓷材料[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2TiO4掺雜 Sn之微波特性,從實驗結果顯示,[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4 燒結溫度為1325 ℃時有最好的介電特性(ϵ_r ~15.4、 $Q \times f$ ~280,000 GHz、 τ_f ~-35 ppm/℃),得到掺雜Sn後有更好之材料特性,因此我們將以此材 料為主相做更進一步特性改善。

我們以固態合成法製備[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4約末 作為原始介電材料,混相微量的CaTiO3與Ca0.6La0.2667TiO3粉末以改善 它的微波介電性能。可以由實驗結果得知,在比例為 0.93{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3燒結溫度為 1350 ℃時有最好的介電特性(ϵ_r ~19.93、 $Q \times f$ ~50,000 GHz、 τ_f ~6 ppm/ ℃); 0.8{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2Ca0.6La0.2667TiO3燒 結溫度為1300 ℃時有最好的介電特性(εr~23.95、*Q*×*f*~57,000 GHz、 τ_f~5 ppm/℃)。

最後為了驗證自製微波介電材料對微波元件特性的影響,以FR4、 Al2O3 、 0.93 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3 與 0.8 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2Ca0.6La0.2667TiO3 自製基 板,以ADS 模擬步階阻抗低通濾波器,截止頻率為1.8 GHz。可以發 現 0.93 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3 與 0.8 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3 為其基 板材料,皆能夠縮小濾波器面積,因此可以有效降低整體電路尺寸並 擁有極佳之微波元件性能。

關鍵字:微波介電陶瓷、微波介電特性、濾波器、掺雜

Abstract

With the development of wireless communication, people were increasingly dependent on mobile devices. The performance and miniaturization of microwave circuits played an important role. Designing high-stability and miniaturized microwave components was very critical. Therefore, dielectric ceramic materials are currently the better choice for fabricating microwave component substrates. Size reduction of electronic components can be achieved with high dielectric constant, the high quality factor means better ability for storage of the electromagnetic waves energy, and near zero temperature coefficient of resonant frequency means that device could operate stably under wide range of temperature.

The microwave dielectric properties of the $[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2TiO_4$ doping with Sn was discussed in this thesis. The experimental results showed that $[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4$ sintered at 1325 °C possessed the best dielectric properties ($\varepsilon_r \sim 15.4$, $Q \times f \sim 280,000$ GHz and $\tau_f \sim -35$ ppm/°C) We obtained the better dielectric properties after we doped original material with Sn. Therefore, we used this main phase material to make further improvement.

 $[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4$ prepared by the solid state synthesis and then mixed with the CaTiO₃ and Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃ to improve its microwave dielectric properties. From the experimental results showed that $0.93 \{ [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4 \} - 0.07$ CaTiO₃ sintered at 1350 °C possessed the best dielectric properties *f*~50,000 (ε_r~19.93, 0 GHz and × ppm/). $\tau_c \sim 6$ Č $0.8 \{ [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2 (Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4 \} - 0.2Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO_3 \text{ sintered} \}$ possessed the best dielectric at 1300 °C properties(ε_r~23.95, $Q \times f \sim 57,000$ GHz and $\tau_f \sim 5$ ppm/°C).

Finally, in order to verify the effect of self-made microwave dielectric materials on the characteristics of microwave components. Step impedance low pass filter was simulated with ADS using substrates following FR4, Al_2O_3 , $0.93 \{ [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4 \} - 0.07CaTiO_3,$ 0.8 and $\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4\} - 0.2 Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO_3 \text{ self-made}$ substrates. Filter size could be reduced using self-made substrates $0.93 \{ [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2 (Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4 \}$ 0.07 CaTiO₃ and $0.8\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4\}\text{-}0.2Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO_3.$

Therefore, overall circuit size could effectively reduce with excellent microwave component performance.

Keyword: Microwave ceramic, Microwave dielectric Characteristics, Filter, Doping



第一章 緒論1
1-1 前言1
1-2 研究目的4
第二章 介電材料原理5
2-1 陶瓷材料之微波介電特性5
2-1-1 介電常數(permittivity:K、ε _r)5
2-1-2 品質因數(Quality factor:Q)10
2-1-3 共振頻率溫度飄移係數(Temperature coefficient of
resonant frequency : τ _f)13
2-2 介電共振器(Dielectric resonator: DR)原理14
2-3 結構分析
2-3-1 尖晶石結構
2-3-2 鈦鐵礦結構22
2-3-3 鈣鈦礦結構23
2-4 陶瓷材料之微波介電特性26
2-4-1 燒結種類26

2-4-2 材料烧结之擴散方式	28
2-4-3 材料烧结之擴散方式	30
2-5 微波介電材料的製程	32
2-5-1 粉末的配製	33
2-5-2 粉末的煆烧	33
2-5-3 加入有機黏劑後燒結	33
2-6 陶瓷材料之微波介電特性	34
2-6-1 密度量测	34
2-6-2 X-RAY 分析	34
2-6-3 SEM 分析	35
2-6-4 介電特性量測與分析	35
2-6-5 共振频率温度飘移係數之量测	42
第三章 微帶線及濾波器原理	45
3-1 濾波器原理	43
3-1-1 濾波器的簡介	44
3-1-2 濾波器之種類及其頻率響應	46
3-2 微带線原理	48

3-2-1 微帶傳輸線的簡介48
3-2-2 微帶線的傳輸模態49
3-2-3 微帶線各項參數公式計算及考量50
3-2-4 微帶線的損失
3-2-5 微帶線的不連續效應
3-3 微帶線諧振器種類
3-3-1 λ/4 短路微带線共振器與λ/2 開路微帶線共振器59
3-4 四分之一波長的阻抗轉換器與開路殘段(open stub)62
第四章 實驗結果和討論
4-1 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4之微波介電特性65
4-1-1 [(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{1-x} Sn _x)O4之 XRD 分析結果65
4-1-2 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4 SEM 與 EDX 分析66
4-1-3 [(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{1-x} Sn _x)O4之視密度分析結果75
4-1-4 [(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{1-x} Sn _x)O4之介電特性分析76
4-2 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3之微波介
電特性80

$4-2-1 x\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4\}-(1-x)CaTiO_3 \not \simeq XRD$
分析結果
4-2-2 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)CaTiO ₃ SEM
與 EDX 分析83
4-2-3 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)CaTiO ₃ 之視
密度分析結果90
4-2-4 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)CaTiO3之介
電特性分析91
4-3 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃ 95
4-3-1
x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 ≿
XRD 分析結果96
4-3-2
x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (T1 _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)Ca _{0.6} La _{0.2667} T1O ₃ SEM 與 EDX 合析 99
4-3-3
x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃ <i></i> ≈
視密度分析結果106
4-3-4
$x\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4\}-(1-x)Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO_3 \gtrsim$
介電特性分析108

1.5.1 滤油哭描好的探讨 110	4_5_1 波波哭描好的探针	110
	第五章 結論	127
	第五草 結論	

參考文獻......129



圖目錄

圖	2-1	極化頻率響應圖	8
圖	2-2	空間電荷極化示意圖	8
圖	2-3	電偶極極化示意圖	9
圖	2-4	離子極化示意圖	9
圖	2-5	電子極化示意圖	10
圖	2-6	電磁波之入射、反射、透射關係圖1	16
圖	2-7	電磁波之在介質二中發生全反射之圖1	16
圖	2-8	圓柱型 DR 電場分佈圖	19
圖	2-9	圓柱型 DR 中各種 mode 之外部與內部功率傳輸比2	20
圖	2-1(0 尖晶石結構	24
圖	2-1]	1 鈦鐵礦結構	25
圖	2-12	2 鈣鈦礦結構	25
圖	2-13	3 顆粒間的接觸介面	29
圖	2-14	第一階段為相鄰粉體顆粒的頸部成長及少量收縮現象產3	1
圖	2-15	5 第二階段為物質傳遞過程或緻密化	31

圖	2-16 第三階段為晶粒成長, 消除孤立的孔洞	31
B	2-17 實驗流程圖	32
B	2-18 燒結升降溫程序	34
8	2-19 Courtney hold基本架構	36
B	2-20 探針迴圈耦合方式	37
圖	2-21 TEonp模態場型	37
B	2-22 共振腔實體結構	40
圖	2-23 DR 量測示意	41
B	2-24 DR 溫飄量測示意圖	44
8	3-1 射頻通訊系統前端架構	45
圖	3-2 各頻帶濾波器示意	45
圖	3-3 各頻帶濾波器響應形式	46
B	3-4 三種濾波器的低通原型圖	47
B	3-5 微带線之外觀圖	48
B	3-6 微带線之電場分佈圖	49
圖	3-7 步階阻抗不連續效應	56

圖	3-8 微帶線開路端效應電路及等效圖57
圖	3-9 直角彎折效應電路及等效模型59
圖	3-10 四分之一波長微帶線短路傳輸線60
圖	3-11 指叉型(interdigital)濾波器60
B	3-12 二分之一波長微帶線諧振器的傳輸線示意圖61
B	3-13 平行耦合線濾波器61
B	3-14 U 型諧振器與 U 型濾波器61
B	3-15 四分之一波長阻抗轉換器電路62
圖	4-1 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4在燒結溫度1325 ℃持溫四
小	時之XRD圖66
圖	4-2 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.97Sn0.03)O4在不同燒結溫度之 SEM
圖	
圖	4-3 [(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O4在不同燒結溫度之SEM
圖	
圖	4-4 [(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.93} Sn _{0.07})O4在不同燒結溫度之 SEM
圖	

圖	4-5 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.91Sn0.09)O4在不同燒結溫度之 SEM
圖.	
圖	4-6[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.9} Sn _{0.1})O4在不同燒結溫度之SEM圖
構.	71
B	4-7 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.8Sn0.2)O4在不同燒結溫度之
SE	М72
圖	4-8 EDX 分析結果
圖	4-9 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4在1325 ℃下燒結溫度的
ED	X單點圖
圖	4-10 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4各燒結溫度之視密度
圖.	
圖	4-11 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4各燒結溫度之介電常數關
係	B
圖	4-12 [(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{1-x} Sn _x)O ₄ 各燒結溫度之品質因素關
係	圖
圖	4-13 [(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{1-x} Sn _x)O ₄ 各燒結溫度之共振頻率溫
度點	飄移係數關係圖

圖 4-14 0.95{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.05CaTiO ₃ 不同
温度下持温四小時之 XRD 圖81
圖 4-15 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)CaTiO ₃ 不同比
例燒結溫度 1325 ℃下持溫四小時之 XRD 圖82
圖 4-16 0.97{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.03CaTiO3在不
同燒結溫度之 SEM 圖84
圖 4-17 0.95{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.05CaTiO3在不
同燒結溫度之 SEM 圖95
圖 4-18 0.93{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})]0.95C00.05]2(Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.07CaTiO3在不
同燒結溫度之 SEM 圖86
圖 4-19 0.91{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.09CaTiO3在不
同燒結溫度之 SEM 圖87
圖 4-20 0.93{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.07CaTiO ₃ 在
1350 ℃下燒結溫度的EDX分析結果88
圖 4-21 0.93{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.07CaTiO ₃ 在
1350 ℃下燒結溫度的EDX單點圖89
圖 4-22 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)CaTiO ₃ 各燒結
温度之視密度圖

圖 4-23 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)CaTiO ₃ 各烧結
温度之介電常數關係圖93
圖 4-24 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)CaTiO ₃ 各烧結
温度之品質因素關係圖94
圖 4-25 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3 各燒結
温度之共振频率温度飘移係數關係圖95
圖 4-26
0.8{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2Ca0.6La0.2667TiO3不同溫
度下持温四小時之 XRD 圖
圖 4-27 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)
Ca0.6La0.2667TiO33不同比例燒結溫度 1300 ℃下持溫四小時之 XRD
圖
圖 4-28
0.9{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.1Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃ 在不同
燒結溫度之 SEM 圖100
圖 4-29
0.85{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.15Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃ 在不
同燒結溫度之 SEM 圖101

圖 4-30

0.8{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.2Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃ 在不同
燒結溫度之 SEM 圖102
圖 4-31
0.75{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.25Ca0.6La0.2667TiO3在不
同燒結溫度之 SEM103
圖 4-32 0.8{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.2
Ca0.6La0.2667TiO3在1300 ℃下燒結溫度的EDX分析結果104
☑ 4-33
0.8{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.2Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO3在1300
℃下燒結溫度的EDX單點圖105
圖 4-34
x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO3各燒結
温度之視密度107
圖 4-35
x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃ 各烧結
溫度之介電常數關係圖110

 溫度之品質因素關係圖
圖 4-37 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 各燒結 溫度之共振頻率溫度飄移係數關係圖112 圖 4-38 濾波器電路佈局圖117 圖 4-39 FR4 基板電腦模擬圖121 圖 4-40 Al2O3 基板電腦模擬圖
x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 各燒結 溫度之共振頻率溫度飄移係數關係圖
溫度之共振頻率溫度飄移係數關係圖
 圖 4-38 濾波器電路佈局圖
 圖 4-39 FR4 基板電腦模擬圖
圖 4-40 Al ₂ O ₃ 基板電腦模擬圖122 圖 4-41 0.93{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }- 0.07CaTiO ₃ 基板
圖 4-41 0.93{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}- 0.07CaTiO3 基板
電腦模擬圖123
圖 4-42 0.8{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-
0.2Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO3基板電腦模擬圖124

表目錄

表1-1 不同世代行動通訊技術比較3
表2-1 尖晶石結構電性比較22
表2-2 近年來鈦鐵礦結構電性比較23
表4-1 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4在1325 ℃燒結溫度之元
素含量
表4-2 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4在1325 ℃燒結溫度之單
點元素含量
表4-3 0.93{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.07CaTiO3在1350
℃燒結溫度之元素含量
表4-4 0.8{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2 Ca0.6La0.2667TiO3
在1300 ℃燒結溫度之元素含量在1350 ℃燒結溫度之單點元素含
量
表4-5 0.8{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-0.2 Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃
在1300 ℃燒結溫度之單點元素含量106
表4-6 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4與欲混相材料之微波介電
特性113

表 4-7 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)CaTiO ₃ 不同比例
下燒結溫度1350 ℃持温四小時的微波介電特性114
表 4-8 x{[(Mg _{0.6} Zn _{0.4})] _{0.95} Co _{0.05}] ₂ (Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄ }-(1-x)Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃
不同比例下燒結溫度 1300 ℃持温四小時的微波介電特性115
表 4-9 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4 混相 CaTiO3 與
Ca0.6La0.2667TiO3介電特性整116
表4-10 FR4物理長度117
表4-11 Al2O3物理長度117
表4-12 0.93{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}- 0.07CaTiO3物理
長
表4-13 0.8{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-
0.2Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO3物理長118
表4-14 基板参數比較118
表4-15 與FR4相比之基板縮小面積尺寸比較126

第一章 緒論

1-1前言

隨著科技的進步,元件尺寸日漸縮小,我們選用微波陶瓷材料,達成我們 的目的。對於通訊元件而言高效能的陶瓷介電材料,因具備成本低、電性優良, 與成熟的製程技術,可大幅縮小濾波器、天線和電路......等面積。其高介電係 數可以使電子元件縮小、高品質因素可以提高他的儲存電磁波之能量,而趨近 於零的共振頻率溫度飄移係數可以使元件在不同溫度下,得以穩定運作。而具 有高介電係數(*c_r*, permittivity)、高品質因素(Q×f, quality factor)及趨近於0的共振 頻率溫度係數(*c_f*, temperature coefficient of resonant frequency)的微波介電材料正 是目前最好的選擇。

行動通訊的發展,從類比訊號時代再到數位訊號時代,讓我們觀看整個行 動通訊的歷史,新世代的行動通訊系統不僅僅只是滿足單一的通話功能,並且 也滿足了上一代行動通訊系統無法達成的互動模式。舉例來說,以第二世代行 動通訊2G轉換至第三代行動通訊3G,為了滿足人們以手機互動模式需求,接入 了行動數據連接的流量,僅增大了行動數據連接的數量,尚且足以滿足人類對 手機的需求。一直到3.5G之後,開始製造大規模網路布局,並於之後的,智慧

1

型手機普及化,行動網際網路的需求量,有了巨大的提升,才有了如今APP及網路平台大躍進的情況。

所謂5G即為從多媒體影音至電子郵件,再到可以從任何地方,利用5G技術 突破之寬頻網路技術控制家中的各項智慧家電等,為人們日常生活與工作帶來 了質的改變,並為社會創造巨大的效益。希望未來可以創造一個環境,一個無 縫連結的社會環境,讓民眾能在智慧通訊網路環境中與數據、應用、交通系統、 甚至整個城市相連。眾多國家與組織希望於2020年之前完成5G部署。但是,他 們必須給該產業足夠的時間與資源進行技術突破。目前所認定5G的基本挑戰, 需要有超高速度通訊速率、高佈建密度、高行動速率、低遲延時間、大量裝置 的連結與通訊裝置電池待機延長,這些基本要求。

表1-1 不同世代行動通訊技術比較

第N代移動通信技	主要服務項目	比較		
術				
1G	類比訊號語音電話	僅可進行簡單通訊		
2G	數位語音電話與簡訊	較1G安全、且可大規模商用之通		
		訊功能		
3G	數位語音電話、簡訊	提供比2G較佳的網路體驗		
	與簡單的數據服務	192		
3.5G	數位語音電話、簡訊	寬頻網際網路與應用,且有更穩		
	與寬頻數據服務	定快速的網路體驗		
4G	全IP化網路服務(含語	比3.5G更快的寬頻網路服務與低		
	音與寬頻數據服務)	延遲		
5G	將提供給社會各類應	以現有4G技術為基礎,在行動寬		
	用服務	頻的接取速率及端對端的遲延時		
		間有更大的進步,融合2G、3G、		
	11	4G技術,提供更快更廣與更優越		
	VUN	的服務範圍。		
1955				

3

1-2研究目的

本論文主要研究目的分為兩部分,第一部分是微波介電材料的開發與製作, 而第二部分為電路元件的設計與實作。在第一部分,我們將擁有良好介電特性 的[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)作為主體材料,其介電特性為,介電常數(ϵ_r) 約為15.4、品質因素(Q×f)約為280,000 GHz、溫度飄移係數(τ_p)約為-35 ppm/°C。 而CaTiO3的介電常數(ϵ_r)約為175、品質因素(Q×f)約為6,500 GHz、溫度飄移係數 (τ_p)約為800 ppm/°C,Ca0.6La0.2667TiO3的介電常數(ϵ_r)約為119、品質因素(Q×f)約為 18,000 GHz、溫度飄移係數(τ_p)約為155 ppm/°C。藉由掺雜Ca0.6La0.2667TiO3與 CaTiO3,希望能使溫度飄移係數(τ_p)總近於零。

在第二部分,我們則是利用模擬軟體IE3D針對該材料特性設計低通濾波器規格,並將其模擬在FR4、Al₂O₃及自製基板上。從此三種基板中探討介電常數及品質因數對元件特性影響元件尺寸,並探討其改善之效果。

第二章介紹材料的原理、製程最後則是介紹如何分析材料電特性與物理特 性,第三章介紹濾波器原理,第四章分析主相與混相材料比例調變的介電特性, 並從混相之後的材料中,找到最佳比例當做濾波器的基板做模擬,第五章則是 總結材料與濾波器的特性。

第二章 介電材料原理

2-1 陶瓷材料之微波介電特性

一般構成微波介電共振器之介電材料,應考慮下列三種特性:

(a)介電常數(permittivity:K、ε_r): K 會影響到(DR)的尺寸大小,
 其值越大,電路佈局上的尺寸上越小。

(b)介電品質因數(Quality factor:Q_d): Q 值的大小直接影響產品使用時的儲存電磁波的能力。其值為介電損失(tanδ)的倒數,所以Q 值越大則儲存 電磁波的能力越好,一般要求 Q×f 需大於 50,000 GHz。

(c) 共振頻率溫度係數(Temperature coefficient of resonant frequency ; τ_f): 其值要求在-5< τ_f <5 ppm/℃之間。 τ_f 越接近於 0,可以確保元件之頻率穩定性, 避免因溫度的變化而造成頻率的飄移。

2-1-1 介電常數(permittivity: K、ε,)

由(2-1)是可以推算隨著介電常數的增加,進而使 MIC(Mmicrowave Integrated Circuit)之陶瓷基版面積縮小,即可縮小元件尺寸,但是必需要考慮到 製程上的限制,因此適當的 & 才是我們所追求的目標。

關係如下:
$$\lambda = \frac{\lambda o}{\sqrt{\epsilon_r}}$$
 (式 2-1)

λ: 電磁波介質中的波長

 λ_0 : 電磁波在真空中的波長

影響陶瓷介電材料之介電特性的因素包含極化現象、孔洞(Porosity)和晶界 對介電材料之介電特性都有相當的影響,其中以極化現象為影響介電特性之最 主要的因素,介電材料內含有會移動的電荷載體,包括電子、離子、或分子, 會因外加電場的介入而極化,極化率越大則介電係數越大。以其和頻率之關係 可以分為四種極化機構。

極化與頻率有著密切的關係,隨著頻率的改變,極化的機構也會有所不同(如 圖 2-1),以下分別對四種不同的機構作說明[1]:

(1) 空間電荷極化(space charges polarization: α_s):

其產生頻率低於10³ Hz,發生原因為材料中可以移動的電荷,或是材料本身即有的淨電荷受到介面阻擾,或被材料拘留所造成。

(2) 電偶極極化(dipolar polarization: α₀):

其發生的頻率約10⁴~10⁸ Hz,分子或離子中常有不平衡電荷分佈存在,因為 外加電場作用,這些不規則的電荷將會順著電場方向平行排列,造成所謂的方 向極化。

(3) 離子極化(ionic polarization: α_i):

其發生頻率頻率約為10⁹~10¹⁴ Hz,也就是我們所謂的紅外線區,是因陽離子和陰離子相互吸引所產生的相對位移引起。在微波和遠紅外線頻帶內,離子極化才是決定材料介電特性之主要機構,這種極化也可以稱為原子極化(atom polarization)。

(4) 電子極化(electron polarization: α_e):

其發生頻率頻率大於10¹⁵ Hz,即原子內的電子雲因外加電場作用而偏向一邊, 這是所有材料都會發生之極化現象,而其發生之頻率約在紫外線的範圍內。









圖2-5 電子極化示意圖

介電材料的總極化率為上述之和

 $\alpha = \alpha_s + \alpha_i + \alpha_e$

(式2-2)

當外加頻率大過於某一極化機構之截止頻率時,該極化機構會因慣性作用跟 不上外加頻率的變化因而造成喪失其極化作用,進而可能造成材料的介電常數 下降。由圖2-1可看出在微波的領域(10⁸~10¹¹Hz)內之介電材料僅存有電子及離子 極化兩種機構。又由於電子極化較離子極化小很多,所以通常在微波的領域內 材料的介電常數取決於離子極化量的大小。所以通常在選擇微波介電材料時, 會選擇離子極化較大的材料方可取得較高之介電常數。

2-1-2 品質因數(Quality factor: Q)

Q 值的大小影響元件的品質與能量的損耗。其值為介電損失的倒數,所以Q 值越大則訊號的損失越小,一般要求 Q×f 需大於 50,000 GHz。

關係式:
$$Q = 2\pi \frac{每週期的最大能量儲存}{每週期的平均能量消耗} = \frac{2\pi W}{PT} = \frac{\omega_0 W}{P}$$
 (式 2-3)

W:儲存的能量 ω₀: 共振頻率 P: 功率消耗 T: 週期

在進行 Q 值量測時,其 Q 值會受到共振器尺寸的不同而影響,但在微波頻 段約 1~20 GHz 的範圍中,所得出的 Q 值與共振頻率之乘積為定值,即 Q×f 為 一個常數。因此在表達材料的品質因素時,通常以 Q×f (GHz)做為表示以方便比 較。我們由關係式得出 Q 值的大小影響元件共振時能量的耗損,和微波介電共 振器(DR)對頻率的選擇度,Q值越大,選擇度越佳。而共振器之頻寬(Bandwidth) 與 Q 值成反比,因此當 Q 值較高時,相對的頻寬就較窄,電路之選擇性相對的 也較高。 $f_2 - f_1$ Q =(式 2-4) f₀: 共振頻率 f1: 共振頻率往低頻之-3dB點 f2: 共振頻率往高頻之-3dB點 f2-f1:為共振器之-3dB頻寬

在量測材料的品質因數時,需要將材料置於空腔共振器內來進行測量,對 於共振器我們要考慮到下列三種情況: 1. Qo: 為無載品質因數(unloaded Q-factor)是一個與內部損失相關的Q因數。

 QL:為有載品質因數(Loaded Q-factor)是一個包含內部與外界損失的Q因數, 可視為整體的Q因數。

3. QE: 為外界品質因素(external Q-factor)是一個與外界電路損失有關的Q因素

當分析空腔共振器的品質因數時,因共振器的損耗包含了導體損、介質損 和輻射損,因此在計算其品質因數時要分別考慮導體品質因數、介質品質因數 和輻射品質因數,其公式如下:

導體品質因數(Q_c):

 $Q_{\rm c} = \frac{w_0 W}{P_c}$

介質品質因數 (Q_d) :

 $Q_d = \frac{w_0 W}{P_d} = \frac{1}{tan\delta}$

輻射品質因數 (Q_r) :

$$Q_r = \frac{W_0 W}{P_r}$$

(式 2-7)

(式 2-5)

(式 2-6)

其中

P_c:導體損耗功率

P_d:介質損耗功率

P":輻射損耗功率

共振器的總損耗功率為

$$P = P_c + P_d + P_r \tag{\display2-8}$$

(式2-9)

即可得到共振器總品質因數值為

 $\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_r}$

 Q_d 即為材料的介質品質因數

2-1-3 共振頻率溫度飄移係數(Temperature coefficient of

resonant frequency : τ_f

我們不希望應用介電材料在元件上時,共振頻率會因為溫度變化而改變, 所以我們在探討微波材料的介電特性時,不僅只有上述所說的介電係數與品質 因數,共振頻率溫度飄移係數也是一項重要的特性。其定義為共振頻率對溫度 變化之敏感度,可以以式子表示為:

$$\tau_{f} = \frac{1}{f} \frac{df}{dT} \text{ (ppm/°C)} \tag{\pounds2-10}$$

其中

f :共振频率
且共振頻率會隨著介電係數(K)和密度(D)的變化而改變,其關係式為:

$$f = \frac{C}{\sqrt{KD}} \tag{\pounds2-11}$$

將(式2-10)代入(式2-9)之後可得到T,與介電係數(K)和密度(D)的關係式為:

$$\tau_{f} = -\frac{1}{2K}\frac{\delta K}{\delta T} - \frac{1}{D}\frac{\delta D}{\delta T}$$
(\$\vec{x}2-12\$)

其中 $\frac{1}{2K}\frac{\delta K}{\delta T}$ 為介電係數之溫度飄移係數 $\frac{1}{D}\frac{\delta D}{\delta T}$ 為熱膨脹係數

2-2 介電共振器(Dielectric resonator: DR)原理

DR受到電磁波之激發時,因為介電係數高於四周之介質,因此入射到陶瓷 體內部之電磁波在傳播到介面時會反射回來,此時來回反射之結果會形成駐波, 如此之陶瓷體便如共振器一般,可以將大部分電磁波限制在陶瓷中。DR就是利 用高介電係數材料在低介電係數環境中可以匯聚電磁波能量而發展出來的。

根據古典物理學的Snell's law,波由一介質射入另一介質時,因為介電係數 的不同會造成反射與透射[2],其入射、反射、折射角度(如圖2-6)所示,與介電 係數的關係為:

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1}} \tag{\pounds2-13}$$

其中:θ₁為介質一的入(折)射角、θ₂為介質二的入(折)射角、ε₁為介質一的介電 係數ε₂:介質二的介電係數。

當波由高介電係數的介質入射進低介電係數的介質時,入射角大於某一角 度時可能會發生全反射現象,此時的入射角度與介電係數之關係為:

 $\sin\theta_c = \frac{\sqrt{\epsilon_2}}{\sqrt{\epsilon_1}}$

(式

2-14)

其中θ_c為介質一的入(折)射角、ε₁為入射介質的介電係數和ε₂為全反射介質的介 電係數

由上述可知,若入射角 θ_i 大於臨界角 θ_c 時,會使入射波發生全反射現象,此 時便無透射波之產生。當 θ_i 逐漸增加,欲產生全反射所需之 \mathcal{E}_r 值亦隨之增加,當 θ_i 等於 $\pi/2$ 時, $\mathcal{E}_r \ge 1 + \sin^2 \theta_i$ 的最大值為2,由此可知,當介質之介電值大於2時,在 空氣中之電磁波以任何角度射入介值,都能使電磁波產生全反射,進而讓電磁 波留在介質中(如圖2-7)。



若將介電共振器製成各種不同的形狀,配合周圍環境所形成邊界條件,並利用馬克思威爾方程式(Maxwell's equations),就能知道介電共振器裡共振的電

磁波頻率和DR內外電磁場分佈的狀況。以圓形的DR來說,每一種電磁場分佈即為一種模態,並擁有其相對應的共振頻率,其模態可區分為以下三種型式:

1. 横向電場模式 (TE mode)

2. 橫向磁場模式 (TM mode)

3. 混合式電磁場模式 (HEM mode)

圖2-8顯示圓柱型DR電場分部圖[3],最常用的模式為TE₀₁₈ mode,其儲存能 量的特性最好[4],當介電係數為40時,TE₀₁₈ mode可以讓DR儲存95%之電能和 超過60%的磁能。其餘的能量則分佈在陶瓷體四周之環境中,能量分佈隨距離之 增加而快速衰減(如圖2-9)[5]。



(DR直徑垂直面)

(DR厚度中心水平面)



圖2-8 圓柱型DR電場分佈圖



此章介紹尖晶石,鈦鐵礦和鈣鈦礦分析其結構與電性。

2-3-1 尖晶石結構

尖晶石 (MgAl₂O₄) 型結構,通式為AB₂O₄型。此種結構中為氧離子按立方 緊密堆積排列,2價陽離子填充在 $\frac{1}{8}$ 的四面體空隙中,3價陽離子充填於 $\frac{1}{2}$ 的八面體 空隙中。(圖2-10)結構中O²離子為立方緊密堆積,其中A離子填充在四面體空隙 中,B離子則是在八面體空隙中。Mg₂TiO₄屬於陶瓷尖晶石型結構和Fd-3m(227) 的空間群(ICDD-PDF#00-025-1157),確定為主要結構,此種結構具有高性能的 介電性質 (ϵ_r ~14,Q×f~150,000 GHz, τ_f ~-50 ppm/°C),於高頻具有高潛力的 品質因素[6],其他尖晶石電性比較,則在表2-1。

假設二價陽離子和¹₂的三價陽離子填充在八面體空隙,另外¹₂三價陽離子排列 在四面體空隙,則會形成另一種結構,稱之為反尖晶石型結構,或稱為倒置尖 晶石型結構。磁鐵礦(Fe²⁺FeO₄)的結構即屬此種類型。尖晶石化學成分中,替代 的金屬很多,可以含鐵、鋅、鉻、錳等。

鎂鋁尖晶石(MgAl₂O₄)所具有晶體結構被稱為尖晶石型結構。該結構屬立方
晶系。尖晶石結構可視為氧離子做立方最緊密堆積,再由X離子佔據64個四面體
空隙的¹/₈,即8個A位,Y離子佔據32個八面體空隙的¹/₂,即16個B位。由此得出尖
晶石單位晶胞的通式為X₈Y₁₆O₃₂,簡約後寫作XY₂O₄。

21

Composition	S.T.	ε _r	Q×f(GHz)	$ au_f$
	(°C)			(ppm/°C)
Mg ₂ TiO ₄ [6]	1450	14	150,000	-50
$Mg_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4[7]$	1390	15.57	318,000	-45
$(Mg_{0.95}Zn_{0.05})_2TiO_4[8]$	1330	15.48	275,000	-34
$[(Mg_{0.5}Zn_{0.5})_{0.95}Co_{0.05}]_2TiO_4 [9]$	1175	18.18	206,000	-20.8
$(Mg_{0.95}Mn_{0.05})_2TiO_4[10]$	1330	15.69	276,000	-54
$(Mg_{0.95}Mn_{0.05})_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4[11]$	1325	14.21	347,000	-57
(Mg _{0.95} Ni _{0.05}) ₂ TiO ₄ [12]	1400	16.4	238,000	-55
(Mg0.95Ni0.05)2(Ti0.95Sn0.05)O4[13]	1325	14.6	392,000	-48
(Mg _{0.95} Co _{0.05}) ₂ TiO ₄ [14]	1390	15.7	286,000	-52
$(Mg_{0.95}Co_{0.05})_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4[15]$	1350	14.7	330,000	-48

表2-1 尖晶石結構電性比較

2-3-2 鈦鐵礦結構

鈦鐵礦具有對稱之晶體結構[2],此種結構具有序性的鋼玉結構(corundum structure),此種結構具有更低的介電損耗。MgTiO₃,為鈦鐵礦。此結構中每個 TiO₆八面體結構被MO₆的八面體兩層包夾,而在每個八面體中面沿著C軸被共用, 邊在ab平面被共用而頂端沿著傾斜的方向被共用。鈦鐵礦結構中的MgTiO₃ (ε_r ~17,Q×f~160,000GHz, τ_f ~50 ppm/°C)[2],具有極低的介電損耗和低成 本。MgTi₂O₅則是生成的MgTiO₃中產生之二次相,它的介電特性(ε_r ~17.4,

Q×f~47,000GHz, τ_f~-66ppm/℃)[16], 會導致Q×f值下降,表2-2為鈦鐵礦尖結構之間電性比較,可以從前人的經驗得知,微量取代有助於電性的提升同時也可以降低其燒結溫度,使材料能符合我們所要求的電性。

Composition	S.T.	٤ _r	Q×f (GHz)	$ au_f$							
	(°C)	-		(ppm/°C)							
133	ト	:53									
MgTiO ₃ [2]	1450	17	160,000	-50							
(Mg _{0.95} Zn _{0.05})TiO ₃ [17]	1320	16	21,000	-60							
(Mg _{0.95} Co _{0.05})TiO ₃ [18]	1450	16.8	230,000	-54							
(Mg _{0.95} Ni _{0.05})TiO ₃ [19]	1400	16.43	238,000	-55							
(Mg _{0.95} Mn _{0.05})TiO ₃ [20]	1330	15.69	276,000	-54							
(Mg _{0.7} Zn _{0.3}) _{0.95} Co _{0.05} TiO ₃ [21]	1200	20	163,000	-65							
Mg(Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₃ [22]	1390	16.4	238,000	-55							
Mg(Ti _{0.95} Zr _{0.05})O ₃ [23]	1420	17.9	194,000	-43							

表2-2 鈦鐵礦結構電性比較

2-3-3 鈣鈦礦結構

钙鈦礦材料在陶瓷科學與技術中應用於許多電子陶瓷材料而扮演很重要的 角色,一般通式為ABO₃[24],其中也包括微波介電材料,由於此材料呈立方體 晶形,A通常為低價而半徑較大的正離子,與負離子氧(O)一起按面心立方緊密 堆積,而B為高價而半徑較小的正離子,位於氧(O)八面體的體心位置,A位和B 位皆可被半徑相近的其他金屬離子部分取代而保持其晶體基本上結構不變,由 於具有獨特的晶體結構,尤其經摻雜後形成的晶體缺陷結構和性能,其有高溫超 導特性的結構,為鈣鈦礦結構。此結構的化合物在溫度變化時將引起結構的變 化,這種晶體結構的改變,即為引起電特性改變的主因,所以在特殊功能陶瓷 有極多的應用。可被應用在固體燃料電池、固體電解質、感測器、高溫加熱材 料、固體電阻器及替代貴金屬的氧化還原催化劑等許多領域。屬於鈣鈦礦結構 的有CaTiO3、SrTiO3、BaTiO3、PbTiO3、CaZrO3、BaZrO3 等。

理想鈣鈦礦其各個離子半徑需滿足以下方程式[25]:

 $r_A + r_o = \sqrt{2} (r_B + r_o)$

r_A:A 離子的半徑

- r_B:B 離子的半徑
- ro: O 離子的半徑

但實際上,只有理想鈣鈦礦結構方能滿足上述公式,一般我們會使用以下通 式[25]:

 $\frac{r_A + r_o}{\sqrt{2} (r_B + r_o)} = t$

(式2-16)

(式2-15)

當t值在0.77~1.1之間可行成鈣鈦礦結構,若t大於1.1時,則會形成方解石結構, 若t值小於0.77,可以形成鈦鐵礦結構。





2-4 材料燒結

燒結(Sintering)的定義,就是固體粒子的集合體,燒結為材料在低於熔點溫 度之下加熱,使粉末顆粒相互鍵結和成長,在比主成分熔點還要低的溫度下, 將粉末壓製成生胚後再加熱,並藉由物質在其內的移動和重新排列而達到堅固 化、緻密化、再結晶化和結合等過程,而成為較緻密而強度較大的結晶體,在 燒結過程中固體粒子之間所存在的氣孔,會隨著粒子間的結合而消除,而成為 較緻密而強度較大的結晶體。

2-4-1 燒結種類

在材料的燒結中,根據材料性質及添加物的有無,可分為固態燒結和液態 燒結兩種,此兩種燒結的介紹如下: (一) 固態燒結(Solid-state sintering):

燒結時無液體形成,其緻密化的程度主要取決於孔隙率的多寡,在燒結的 過程中,孔隙的形狀和大小通常都會改變,孔隙變得愈接近球形且尺寸越來越 小。若供給的溫度適當,材料的孔隙會慢慢被顆粒給填滿,反之供給的溫度過 高,則會造成顆粒的成長過快,有些孔隙來不及去除而被包覆在顆粒之中,此 時便形成封閉性的孔隙,使得材料充滿孔洞,導致整體緻密性的降低。

(二) 液態燒結(Liquid-state sintering):

此燒結在過程中會有液相物質的產生,與材料顆粒的交互影響會使顆粒發生重新排列、溶解和再析出。因燒結時液體不足以填滿顆粒的空間,且燒結後晶粒大小形狀會隨之改變,此種方法的特點在於固體的溶解與再析出,使得晶粒的密度與尺寸均會增加。這些作用會調整顆粒相對位置,使其重新排列,來 達到緻密化的效果,以下針對液相燒結的階段作說明:

1. 顆粒的重新排列(Rearrangement process)

在第一階段,緻密性的發生與液相生成一樣快速,此階段會發生溶解、濕 潤、散佈和液體的重新分布,透過液體的分布,粒子靠著毛細壓力重新排列, 粒子的重新排列,形成一個緻密的結構,而密度如果上升則重新排列的阻力也 會上升。影響重新排列的力量也會與顆粒的大小、孔隙的大小、濕潤程度和液 相的含量有關,理論上若顆粒為球型,則液相含量越少重排力量就越大,若顆 粒為不規則型,則重新排列的力量會隨液相的量增加而加強,此重新排列的力量也和顆粒的大小、孔隙的大小、濕潤的角度、顆粒的型態、液相的含量有關。

2. 溶解與再析出(Solution-precipitation process)

在第二階段,緻密性主要因素在粒子的型態,其中小顆粒溶解且在析出於較 大的顆粒上,此階段主要是粒子的分解、顆粒成方向性的成長和粒徑形狀變化。 3. 接合過程(Coalescence process)

第三階段主要為顆粒的成長與接合,孔隙內的氣體藉由擴散排出燒結體,使 材料完成整個緻密化過程。若要達到品質較佳的液相燒結,需要良好的液相、 液體可以充分潤濕固體,固體對液體溶解度較高才能達成。

2-4-2 材料燒結之擴散方式

物質在燒結過程中主要以擴散為移動方式,其擴散路徑的不同主要分成五種:

1. 表面擴散(Surface diffusion)

是指原子、離子、分子以及原子團在固體表面沿表面方向的運動,物質由表面能較高的位置(固體-氣體界面),擴散至表面能較低的位置(頸部、固體-固體界面)就 會發生表面擴散。(圖2-13)。 2. 蒸發與凝結(Evaporation and condensation)

物質在蒸氣壓較高的地方蒸發,在蒸氣壓較低的地方凝結。

3. 體擴散(Volume diffusion)

體擴散又稱點陣擴散。是指通過原子在點陣內(不是沿晶界、表面或其他缺陷區)的熱運動引起的擴散。亦稱為"晶格擴散"或"晶內擴散",指原子在晶體內部的擴散過程。

4. 晶界擴散(Grain boundary diffusion)

物質經由晶界往頸部附近擴散。

5. 黏性流動(Viscous flow)

具有黏性的流體的運動。藉由黏性,流體質點粘著在物體表面,形成流體不滑 移現象,因此產生摩擦阻力和能量耗散。同時,當流體流過鈍體時,物體後部 表面附近的流體受到阻滯、減速,並從表面分離,從而形成低壓旋渦區和壓差 阻力。



颗粒間的接觸介面

圖2-13 顆粒間的接觸介面

2-4-3 材料燒結之過程

一般陶瓷體在進行燒結反應時,會經過三種完全不同的反應,來完成燒結, 過程分為前中後三個時期:在燒結初期時,如圖 2-14 所示,此時期之擴散機制 以表面擴散、蒸發與凝結為主,顆粒開始以面接觸的方式開始,體積變化率改 變不大。到了中期,如圖 2-15 所示,在熱處理過程中,未改變的晶粒之平均尺 寸會隨受熱的時間而增大,但有一部份的晶粒會縮小而消失,因此可將晶粒成 長視為晶粒數目減少的過程,此時期的擴散機制主要為體擴散和晶界擴散,體 積變化率的改變最大,密度逐漸提高。後期,如圖 2-16 所示,顆粒到這個時候 成長基本上已趨向穩定,若供給的溫度過高,可能會造成顆粒發生過度成長, 此過程是指少數顆粒併吞其它大小相近的顆粒,而過度成長,使顆粒形狀異常, 此種顆粒具有的邊數遠超鄰近的顆粒,各邊曲率也增大,因此會較快速率成長, 過度成長的顆粒因與正常成長顆粒尺寸相差過大而導致孔洞的增加,緻密度因 為孔洞增加而導致緻密度下降。

陶瓷的固態燒結、液態燒結和氣態燒結的理論中,燒結速度、燒結的充分程 度與燒結持溫時間、粉體顆粒半徑等密切相關。材料粉體顆粒度越細小、燒結 時間越長,燒結就越充分;其他因素,如氣泡、晶界、雜質及添加劑、燒結氣 氛等,也會對燒結產生影響。

30





圖 2-15 第二階段為物質傳遞過程或緻密化



圖 2-17 實驗流程圖

2-5-1 粉末的配製

將所需高純度原始粉末MgO、ZnO、TiO2、CoO、SnO2、CaCO3和Sm2O3依 適當莫耳組成比例調配之後在倒入尼龍罐中,再加入氧化鋯珠和去離子水均勻 混合,再放入球磨機中球磨24小時,球磨完的粉末倒進乾淨的鐵盤中,再放入 烤箱之中進行烘乾直到粉末完全乾燥為止。

2-5-2 粉末的煅烧

烘乾後將粉末搗磨均勻之後,再放入高溫爐中以10 ℃/min的升温速率及 1100 ℃煆燒4小時。粉末煆燒完成後使用研磨缽將粉搗碎磨細,取一部分進行 XRD相鑑定,以確定其材料相之合成。

2-5-3 加入有機黏劑後燒結

將過篩後的粉利用模具及壓模機壓模成型出具有直徑10 mm,厚度5 mm的 圓柱型生胚,壓模機使用的壓力約為2 ton。

在高溫爐的設定方面,先以每分鐘10 ℃的升温速率升至650 ℃持温2小時,這 段時間主要為去除有機黏劑,接著再以每分鐘10 ℃的升温速率升至材料的燒結 溫度,然後持溫4小時讓生胚進行成長、結晶和緻密化,最後再用每分鐘10 ℃ 的降溫速率降至室溫後取出後進行材料的量測與分析,燒結的升降溫程序可參 考圖2-18所示。



圖2-18 燒結升降溫程序

2-6 微波介電材料的量测與分析

2-6-1 密度測量

密度以阿基米得運算法測量,先將燒結後的塊材置於電子天平上量測重量 (Wair),之後將塊材置入熱水中煮沸5小時使孔隙內的空氣去除,最後放入烤箱烤 乾,將烤乾後的燒結體懸浮在水中(燒結體須完全沒入水中)並量測其排開水重, 以此得知燒結體的體積(V)。接著利用以下的公式即可得知燒結體的密度D (g/cm³):

$$D = \frac{W_{air}}{V}$$

(式2-17)

2-6-2 X-Ray分析

本實驗之相鑑定使用日本Siemens D5000型X光繞射分析儀(X-Ray Diffraction Meter)。其機器採用加速電子撞擊銅靶所產生之Ka射線($\lambda = 1.5406$ Å),

並於40 mA/40 kV的電流/電壓大小條件下,使用10°-80°的掃10描角度(2*θ*),並用 0.1 ℃/step的掃瞄速度來進行燒結體的相鑑定。

在燒結體的後續處理和分析上,先利用水沙紙(600 mesh)將燒結體的表面磨 平,之後再將燒結體置於儀器中進行分析,最後將儀器分析出來的相鑑定結果 與材料之JCPDS卡做比較來分析出燒結體的結晶相。

2-6-3 SEM分析

本實驗使用掃描電子顯微鏡(SEM)來對燒結體的表面進行微結構的觀察及 顆粒元素的分析。將燒結體的表面利用蒸鍍度上一層銀。將處理後的燒結體用 導電碳膠帶固定於載台上,完成後將燒結體置入SEM中以2000~4000倍的放大倍 率觀察其表面微結構。

2-6-4 介電特性量測與分析

微波介電材料特性(介電係數、品質因數Qd)的鑑別和分析方法最早是由B.W. Hakki和P.D. Colemen所提出,之後W.E. Courtney將之作進一步的分析,完成了 普遍使用的Courtney Method。後來在模態的鑑別上P. Wheless和D. Kajfez提出了 更為簡便的模態鑑別法,而Y. Kobayashi和M. Katoh則提出了改良式的Courtney Method來測量計算材料的介電係數和品質因數。

1. TEonp模態的耦合與鑑別

這邊先介紹耦合線圈的放置方式對DR耦合模態的影響,利用圖2-19模具簡 化版來介紹量測原理,當耦合線圈水平放置時(如圖2-20(a)),其磁場交練面積會 最大,DR所耦合的模態以TE模態為主,接著旋轉迴圈,在旋轉的過程中TE模態 的耦合強度變弱而TM模態的耦合強度變強,當旋轉到耦合線圈垂直放置時(如圖 2-20(b)),磁場交練面積會最小,這時DR所耦合的模態則以TM模態為主。因為 DR的TE模態其儲存能量特性最好,因此在量測時我們把耦合線圈以水平放置來 進行TE模態的耦合。另外,欲鑑別TE模態的共振頻率,可將共振腔上方之平行 金屬板往上移,當金屬板上移時TE模態的頻率會往低頻飄。

接著來判別TEonp模態的p值,P. Wheless和D. Kajfez在TEonp提供了一個簡易 的判別方法,方法為將耦合線圈的饋入位置在平行DR高度的軸上作上下平移, 若p=1則在整個平移過程中能探測到一最大值;若p=2則在平移過程中能探測 到兩個最大值且在此兩最大值的中心會出現一最小值。圖2-21(a)(b)為DR在TEo11 和TEo12模態的示意圖,各p值的電場大小分布能由圖中看出。



圖2-19 Courtney hold基本架構



(a) 垂直方式耦合



(b) TE012模態



1. 介電係數之計算

Y. Kobayashi在推導DR的介電係數時首先設其導磁係數與真空中相同,接著 再利用由TEonp模態下測量得出的共振頻率fo求出其介電係數,公式如下:

$$C_{r} = \left(\frac{\lambda_{0}}{\pi D}\right)^{2} \left(x^{2} + y^{2}\right) + 1$$

$$(\ddagger 2 - 18)$$

$$y^{2} = \left(\frac{\pi D}{\lambda_{0}}\right)^{2} \left[\left(\frac{\lambda_{0}}{\lambda_{g}}\right) - 1\right]$$

$$(\ddagger 2 - 19)$$

$$\lambda_{0} = \frac{C}{f_{0}}$$

$$(\ddagger 2 - 20)$$

$$\lambda_{g} = \frac{2t}{p} \cdot p = 1, 2, 3, ...$$

$$(\ddagger 2 - 21)$$

$$\chi \frac{J_{0}(x)}{J_{1}(x)} - y \frac{K_{0}(y)}{K_{1}(y)}$$

$$(\ddagger 2 - 22)$$

其中 λ_0 為真空中 TE_{onp} 模態的電磁波波長、 λ_g 為當 DR 的柱高為無限長時的電磁波波長、C 為光速、 f_0 為真空中的 TE_{onp} 模態共振頻率、D 為 DR 之直徑、 L 為 DR 之柱高、p 為 TE_{onp} 模態之第三個下標值、 $J_n(x)$ 為第一類 Bessel 函數和 $K_n(y)$ 為修正後的第二類 Bessel 函數。

當我們由量測得知DR在TE_{0np}的共振頻率和決定p的值,配合DR的直徑和高度,即可由上述公式得知其介電係數*E_r*。

2. 品質因數 Q_d 的計算

$$\tan \delta = \frac{A}{Q_u} - BR_s \tag{\pounds 2-23}$$

$$A=1+\frac{W}{\varepsilon_r} \tag{\pounds 2-24}$$

$$B = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g}\right)^3 \frac{1+W}{30\pi^2 \varepsilon_r p} \tag{\ddagger 2-25}$$

$$W = \frac{J_1^2(x)}{K_1^2(y)} \frac{K_0(y)K_2(y) - K_1^2(y)}{j_1^2(x) - J_0(x)J_2(x)}$$
(式 2-26)

$$R_{s} = \sqrt{\frac{\pi f_{0} u}{\sigma}} = 0.825 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{f_{0}[GHz]}{\overline{\sigma}}} [\Omega] \quad , \quad \overline{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_{0}} \qquad (\vec{\mathfrak{K}} \ 2\text{-}27)$$

其中 Q_u 為無載品質因數、W為儲存在DR外部的電場能量/儲存在DR內部的電 場能量, ε_r 為DR之介電係數、 λ_0 為真空中TE_{onp}模態的電磁波波長、 λ_g 為當DR 的柱高為無限長時的電磁波波長p為TE_{Onp}模態之第三個下標值、 $J_n(x)$ 為第一類 Bessel函數、 $K_n(y)$ 為修正後的第二類Bessel函數、 R_s 為金屬板的表面電阻、 σ 為金 屬板的導電率、 σ 為金屬板的相對導電率、 σ_0 為銅的導電率(5.8×10⁷ S/m)和 μ 為 導磁率(非磁性材料視為真空導磁率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m)。

無載品質因素Q "可以下列公式求出:

$$Q_u = \frac{Q_L}{1 - a_t} \tag{\pounds 2-28}$$

$$Q_L = \frac{f_0}{f_2 - f_1} \frac{f_0}{BW}$$
 (式 2-29)

$$a_t = 10^{-IL[dB]/20} = |S_{21}|$$

(式

2-30)

其中Q_L為有載品質因數、f₂為較高的半功率頻率、f₁為較低的半功率頻率、BW 為半功率頻寬和IL為插入損耗。

4. 介電係數和品質因數的量測:

在量測方面,我們使用網路分析儀器量測DR的頻率響應,並用如圖2-22的 共振腔來置放DR。先將一顆直徑與高度比約為2的DR夾在由兩平行金屬板所構 成的共振腔中,利用水平放置的耦合線圈量測其TE₀₁₁模態下的共振頻率及插入 損(如圖2-23(a)),再把各項參數輸入計算軟體中即可獲得介電係數*ε*,。之後將相 同尺寸的DR相疊置入共振腔中,量測TE₀₁₂模態的共振頻率及插入損(如圖 2-23(b)),將相關參數輸入軟體中即可獲得DR的品質因數*Q*_d。



圖 2-22 共振腔實體結構



2-6-5 共振頻率溫度飄移係數之量測

本實驗測量溫度飄移係數的方法為將DR置入恆溫箱(Incubator)中,並使用溫 度範圍30-80 ℃來進行測試,先讓DR在30 ℃持溫20分鐘後紀錄共振頻率,之後 提升至40℃持溫20分鐘後再紀錄其共振頻率,之後每10 ℃重覆以上步驟至80 ℃,最後以30 ℃ (設此溫度為T₁)的共振頻率為f₁,其他溫度點T_t的共振頻率為f_t 並套入以下公式:

$$\tau_f = \frac{1}{f_1} \frac{f_t - f_1}{T_t - T_1}$$

(式 2-31)

再取各t,的平均值即為此DR的共振頻率溫度飄移係數值。



圖 2-24 DR 溫飄量測示意圖

第三章 微帶線及濾波器原理

3-1 濾波器原理

3-1-1 濾波器的簡介

容許特定頻率訊號通過,但減弱頻率高於截止頻率的訊號的通過。對於濾 波器而言,每個頻率的訊號的減弱程度不同。因為這個特性,濾波器可以用於 訊號的接收與發射。舉例來說,圖3-1為一前端射頻通訊系統之架構,在此系統 中,所有的訊號須先通過此濾波器來將雜訊去除後,之後進行訊號的過濾,提 供訊號平滑的形式。

濾波器主要由電阻、電容和電感所構成。但若濾波器要應用在高頻的微波頻 段時,會因電阻、電容和電感在高頻會有寄生效應的產生,所以在元件的排置 上,會造成電路佈局上的困擾。選擇微帶線所構成的濾波器,則得以解決此問 題,微帶線所構成的濾波器適用於較高頻率的諧振並藉由耦合的方式,來完成 其中能量的傳遞。



圖3-1 射頻通訊系統前端架構

3-1-2濾波器之種類及其頻率響應

濾波器依照其通過頻帶的不同,一般可分為低通(Low-pass, LP)、帶通 (Band-pass, BP)、高通(Bandstop, BS)和帶拒四種不同的形式(圖3-2A),以及各別 有不同的響應形式(圖3-2B)。

理想濾波器是取決於使一頻帶的訊號完全通過,並將其雜訊完全去除,其 中訊號完全通過的範圍稱為通帶,反之訊號完全濾除的稱則稱之為止帶。一個 理想的低通濾波器可以用數學的方法在頻域中用訊號乘以矩形函數得到。所謂 理想濾波器是理論上用來分析說明訊號濾波的效果,實際上並無法實現此濾波 器。

一般的濾波器其通帶和止帶間的界線並不如理想濾波器般完美,而是存在 一個衰減曲線,在這衰減曲線中,我們取其在-3dB的頻率為截止頻率。在設計 濾波器時,一般會以低通濾波器做為設計的原型,再運用各種轉換的技術將濾 波器視需求轉為帶通、高通或帶拒。若依頻率響應又可分為,分別為:

(1) Butterworth filter

此種濾波器在通帶和止帶的衰減特性皆為平滑曲線,即不存在連波,可以 提供最平滑的通帶響應。通帶的平坦程度會隨著階數的增高而增加,如圖 3-3。

(2) Chebyshev filter

在通帶可容許有限度的漣波產生,同時也將獲的較為陡峭之轉態響應,以 相同數目元件所組成的濾波電路,但是通帶區內漣波值不同時,當漣波越 大者,進入截止區的衰減斜率越大,反之越小,如圖3-4。

(3) Elliptic filter

此種濾波器擁有最快速的衰減響應,其在通帶及截止帶均有漣波的產生, 而在截止帶多了傳輸零點造成其衰減速率增加,此種濾波器能以最少的元 件達到良好的衰減特性,如圖3-3(c)。





(a)低通濾波器(b)高通濾波器(c)帶通濾波器(d)帶拒濾波器





圖3-4 三種濾波器的低通原型圖

(a)巴特沃斯濾波器(b)柴比雪夫濾波器(c)橢圓濾波器

3-2 微帶線原理

3-2-1 微帶傳輸線的簡介

微帶線是一種平面式的傳輸線,他是一種絕緣的介電材料隔開上層長條導 體合底層接地所構成的微帶線結構。如圖 3-5,中間即以平板狀介電基板隔開這 兩層導體層,並提供電磁波所需的傳導空間,這種傳輸線可使用印刷電路技術 或用於半導體制程中的各種蝕刻技術製成微波積體電路(Microwave Integrated Circuit: MIC),所以可得體積小且質輕之元件或電路,具有可小型化的優點。



3-2-2 微帶線的傳輸模態

在微帶線傳輸模態中,電場與磁場的分布,並未能完全局限制在介質材料 之內,如圖3-6所示。因此在微帶線上電磁波之傳波模式,不為一典型的橫向電 磁模式(Transverse Electromagnetic Mode, TEM),而是近似橫向電磁模式(Quasi-TEM)。因為介質的不均勻,電磁波在微帶線上傳播時會產生高階模態,因而其 傳播模態不再是單一的TEM波,而是一種TE-TM的混和波。

大多數之微帶線其基板的厚度都遠小於在其上傳播的電磁波波長,因而在 介質內傳播的電磁波模態會近似 TEM 波,這種模態為近似橫向電磁模式 TEM 波(quasi-TEM)。所謂準靜態分析就是假設在微帶線上波的傳送是以純 TEM 模 態傳送。若使用準靜態,則能獲得其相位速度、傳播常數及特性阻抗等的近似 值,運用這些近似值即可對此微帶線的各項參數進行分析。



圖 3-6 微帶線之電場分佈圖
3-2-3 微帶線各項參數公式計算及考量

在微帶線的準TEM 模態近似下, 常用介電常數為Ee的齊次介電材料
(homogeneous dielectric material)來取代原本介電層與空氣層間的非齊次介質
(inhomogeneous media);使用準靜態分析(quasi-static analysis)可以得到微
帶線兩重要參數,等效介電常數(effective permittivity) ε_e 以及特徵阻抗
(characteristic impedance)Z ₀ ,所謂準靜態分析就是假設在微帶線上波的傳送
是以純TEM 模態傳送。於是由下式3-1 及3-2 分別可決定等效介電常數及特徵
阻抗:等效介電係數公式:
$\varepsilon_e = \frac{C_d}{C_a} \tag{\sharp 3-1}$
$Z_0 = \frac{1}{c\sqrt{C_a C_d}} \tag{x}3-2}$
其中
C _d : 當基板為介電層時,每單位長度的電容值
Ca : 當基板為空氣時, 每單位長度的電容值
c : 電磁波在真空中的速度 (c≈3×10 ⁸ m/s)
若t→0(圖 3-4 中),且在 $\frac{W}{h}$ 比值已知下,則可得到計算 $ε_e$ 及 Z_0 的計算式,其

誤差僅1%[26],如下所示:

其中

Z₀:等效特性阻抗

- ε_e:等效介電係數
- h:介質基板厚度
- W:微帶線寬度
- η :空氣中之波阻抗,η=120π=377Ω

利用以上兩個等效參數,我們可得知微帶線上的其他參數,如:

(式3-7)

(a) 電磁波在微帶線中的相速(Phase velocity: V_p)

$$V_p = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_e}}$$

其中

- C: 電磁波在真空中的速度 ($c \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}$)
- (b) 電磁波在微帶線中的波數(Wave number: β)

$$\beta = \frac{w}{v_p} \tag{\vec{x}_{3-8}}$$

其中

w:電磁波的角頻率

(c) 微帶線上準TEM 模態的導波波長(Guided wavelength: λ_g)

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\varepsilon_e} \tag{\vec{x}_{-9}}$$

其中 λ_0 為真空中某一工作頻率 f_0 的波長,也可以工作頻率 f_0 表示

$$\lambda_g = \frac{300}{f_0(GHz)\sqrt{\varepsilon_e}} \text{ mm}$$
 (式 3-10)

(式3-11)

(d) 電磁波在微帶線中的電長度(Electric length: θ)

$$\theta = \frac{2\pi l}{\lambda_g} = \beta l$$

其中

1:傳輸線之物理長度

由這些參數我們便可藉由調整微帶線的線長、線寬和基板的介電係數來設 計所需要的傳輸線及元件。當 $l = \frac{\lambda}{2}$,則 $\theta = \pi \cdot l = \frac{\lambda}{4}$,則 $\theta = \frac{\pi}{2}$,上述情況分別 是半波長與四分之一波長,以此可以應用在濾波器上。

3-2-4 微帶線的損失

微帶線的損失主要分為導體損、介電損和幅射損。在導體損方面,一般我 們以下列的導體衰減常數表示:

$$a_c = \frac{8.686 R_s}{Z_c W} dB/unit length$$
 (式3-12)
 $R_s = \sqrt{\frac{\omega \mu_0}{2\sigma}} \Omega/per square$ (式3-13)
其中
 $Z_c: 微帶線寬度為W時之特性阻抗
 $R_s: 每平方單位導體的表面電阻
 $\omega: 角頻率$
 $\mu_0: 真空中的導磁係數$
 $\sigma: 傳導係數$
 $n f 電衰滅常數以下列公式表示:
 $a_d = 8.686 \pi (\frac{\varepsilon_{eq}-1}{\varepsilon_{r+1}}) \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_{re}} \frac{tan\delta}{Z_g} dB/unit tength}$ (式3-14)
其中
tan\delta: f 電基板的損失正切。
在介電材料中,導體的損耗比之介質的損耗大, m微帶線的幅射損耗能藉
由放在金屬封裝盒中,以此防止電磁波能量的流失。$$$

集膚效應是因為高頻電磁波在導電良好的材料傳送時,會快速的衰弱,使 得電場及電流幾乎是只是在導體的表面傳導。現假設電磁波傳送一段距離後, 振幅會衰減為 e^{-1} 倍,我們定義這個距離為集膚深度 δ_s (skin depth),其計算式如下:

一條不中斷的微帶線,可稱之為具連續性的傳輸線,只要沒有出現任何不

續性的截面,則電磁波在其內傳播時所產生的電磁場也必為連續性之場。但實際上設計應用電路,不會使用完全連續的傳輸線,在任何應用結構中,都會有幾種不連續接面,如開路、曲折、線寬改變、路徑分岔等,都會造成不連續的接面,而導致不連續效應的產生,以下針對下幾種不連續效應來做介紹。

(a) 步接阻抗不連續效應

連

如圖 3-7,若兩段微帶線寬度不同(W1≠W2),會造成電磁場的不連續性,使 得連接部分產生步接阻抗不連續效應,此效應會使得濾波器的反射係數增加、 中心頻率飄移、頻寬改變,頻率響應特性遭其影響。可知此處存在一個寄生電 感,相近值為[27][28]:



(b) 開路端效應

如圖3-6,如果原為一均勻地直線型傳輸線之終端突然形成一個開路狀態的 電路,由於邊界效應的不同而導致一些散射場延伸至線外,我們可將此效應以 一個並聯的電容(C₀)連接在開路端做為表示,也可以將之轉換成一段長度(Δ*l*)均 勻縱向的擴充微帶線,並連接其原開路之微帶線,用以取代此效應的存在。其 等效參數值如下:



圖3-8 微帶線開路端效應電路及等效圖

(c) 直角彎折效應

微帶線的直角彎折可以模擬成如圖 3-8 的 T 型等效網路,其等效參數如下:

當
$$\frac{W}{h} < 1$$

 $\frac{c}{W}(pF/m) \frac{(14\epsilon_{F}+12.5)\frac{W}{h}-(1.83\epsilon_{F}-2.25)}{\sqrt{\frac{W}{h}}} + \frac{0.02\epsilon_{F}}{\frac{W}{h}}$ (式 3-19)
當 $\frac{W}{h} \ge 1$
 $\frac{c}{W}(pF/m) = (9.5\epsilon_{F} + 1.25)\frac{W}{h} + 5.2\epsilon_{F} + 7$ (式 3-20)
 $\frac{L}{h}(nH/m) = 100(4\sqrt{\frac{W}{h}} - 4.21)$ (式 3-21)
其中
 W :微帶線寬度
 h :基板厚度
 ϵ_{F} :基板的介電係數
微帶線在佈局時有一個 90 度直角彎折,電磁波在前進時遇到微帶線之彎折
處,一部分的電磁波將會反射導致電磁場的分布不均匀,並在彎折處累積額外
的電荷,導致感應電流效應。

-



(a) 直角彎折效應

(b)電感電容等校模型

圖 3-9 直角彎折效應電路及等效模型

3-3 微帶線諧振器種類

3-3-1 λ/4 短路微帶線共振器與 λ/2 開路微帶線共振器

圖 3-10 為四分之一波長微帶線短路傳輸線的示意圖,而在所有的微帶線諧 振器中,佔用電路板面積最小的諧振器結構就是四分之一波長短路微帶線諧振 器,而此種諧振器型式所製作成的指叉型(Interdigital)濾波器如圖 3-10。此結構 雖然有佔電路面積較小的優點,但在製作時必須在電路板上穿孔接地,來達成 單端短路,而穿孔接地會增加電路製作的複雜度和困難度。



圖 3-12 為二分之一波長微帶線諧振器的傳輸線示意圖,與上述的四分之一 波長短路微帶線諧振器比較,二分之一波長開路微帶線諧振器所佔用的電路面 積雖然比較大,但是二分之一波長開路微帶線諧振器不需要穿孔接地,有在製 作上較為容易的優點。圖 3-13 就是使用此種諧振器所完成的平行耦合線(Parallel coupled-line)濾波器。

二分之一波長開路微帶線諧振器的另一個為 U 型的諧振器(Hairpin-line Resonator),將二分之一波長開路的微帶線凹成 U 形,便可形成此種諧振器,如

圖 3-14 所示。與二分之一波長開路微帶線諧振器比較,此諧振器結構可以更加 有效利用電路板面積,更可以依照 Interdigital 設計的方式來製作濾波器。



圖 3-14 U 型諧振器與 U 型濾波器

3-4 四分之一波長的阻抗轉換器與開路殘段(open stub)

四分之一波長阻抗轉換器是一個既簡單又實用的阻抗匹配電路,以下我們將

從阻抗的觀點來對四分之一波長阻抗轉換器進行分析。圖3-15 為一個典型的四 分之一波長阻抗轉換器的電路,其中負載阻抗為RL,饋入線的特性阻抗值為Zo, 在此令兩者均為實數。在兩元件之間就是一段特性阻抗為Z1 的四分之一波長的 無損傳輸線。



從傳輸線的左端看進去的輸入阻抗可以表示為下式:

$$Z_{in} = Z_1 \frac{R_L + jZ_1 \tan\beta l}{Z_1 jR_L \tan\beta l}$$
(式 3-22)

將分子與分母同除 $\tan\beta l$ 後,再代入 $\beta l = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\lambda}{4} = \frac{\pi}{2}$,並取 $\beta \rightarrow \pi/2$ 的極限後, 可得:

$$Z_{in} = \frac{Z_1^2}{R_L}$$
 (£ 3-23)

當 Zin 等於 Z0 時,反射係數 Γ 為零時,此時的 Z1 為:

 $Z_1 = \sqrt{Z_0 R_L} \tag{\ddagger 3-24}$

由上式可知當Z1 為饋入線特性阻抗值與負載阻抗的幾何平均數時反射係數 Γ 為零。上述結果僅限於阻抗匹配的傳輸線段長度為四分之一波長或其奇數 (2n+1)倍時才成立。只要頻率稍微飄移,就無法完全匹配了,所以完美的匹配僅 限於特定的頻率點下才成立。

當四分之一波長阻抗轉換器中的RL→∞(即開路)時,就形成四分之一波長 開路殘段(open stub)。特定頻率點下,根據(式 3-23),在距離負載四分之一波長 的傳輸線看進去,輸入阻抗將會趨近於零。於是可以利用四分之一波長開路殘 段的特性,就可以在特定的位置、特定的頻率下,製造出一個想要的零點。

第四章 實驗結果和討論

從表2-2可以得知,微量取代離子半徑相近的材料,有助於電性的提升。以下介紹本實驗嘗試將[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2TiO4微波系統,以Ti⁴⁺(0.60 Å)微量取 代的方式添加Sn²⁺(0.69 Å),調整不同的X變化量,從中找出 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4找出最佳比例其有最佳之品質因素,做為本論 文主相材料。

				<u> </u>
Composition	S.T.	ε _r	$Q \times f(GHz)$	$ au_f$
	$(^{\circ}C)$)) —) —		((?~)
	(\mathbf{U})	\sim		(ppm/C)
				- 1 L -
$M \alpha Ti \Omega_2 [2]$	1450	17	160,000	-50
Wig1103[2]	1400	1 /	100,000	50
$(Mg_{0.95}Zn_{0.05})TiO_3[17]$	1320	16	21,000	-60
$(Mg_{0.95}Co_{0.05})TiO_3[18]$	1450	16.8	230,000	-54
$(M_{\rm T}, N;)T; 0$ [10]	1400	1(12	228.000	55
$(Mg_{0.951}Ni_{0.05}) I IO_3 [19]$	1400	10.43	238,000	-33
$(Mg_{0.05}Mn_{0.05})TiO_{3}[20]$	1330	15.69	276 000	-54
	1550	10.09	270,000	
$(Mg_{0.7}Zn_{0.3})_{0.95}Co_{0.05}TiO_3[21]$	1200	20	163,000	-65
$Mg(T_{10.95}Sn_{0.05})O_3[22]$	1390	16.4	238,000	-55
$M_{\alpha}(T; T_{\pi}) \cap [22]$	1420	17.0	104.000	12
$Mg(11_{0.95}Zr_{0.05})U_3[23]$	1420	17.9	194,000	-43
				1

表2-2 鈦鐵礦結構電性比較

將最佳品質因素比例之主相材料[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4,分別混 合下列兩種材料CaTiO3與Ca0.6La0.2667TiO3,依照不同比例混和,測量其共振頻率 溫度飄移係數(Tf),從中探討出最適當的比例,使此比例之Tf接近於零,用意為加強材料對溫度變化的穩定性,使實驗微波材料的應用範圍可以更廣泛。

4-1 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4之微波介電特性

本實驗將會調整x比例(x=0.03、0.05、0.07、0.09、0.1、0.2),來探討 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4物理特性與微波介電特性相互關係。

4-1-1 [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{1-x}Sn_x)O₄之XRD分析

圖4-1為[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4(x=0.03、0.05、0.07、0.09、0.1、 0.2)在最佳燒結溫度1325 ℃時之XRD圖。由圖中可以觀察出添加x值不同時雖然 相對強度有些許變化但並不會對主相產生明顯的變化,推測是因為微量的添加, 不會影響峰值相對的變化,此材料主相為[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4,且 從XRD上觀察,並沒有其他相的存在。



圖4-1 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4在燒結溫度1325 °C持溫四小時之XRD

圖

4-1-2 [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{1-x}Sn_x)O₄之SEM與EDX分析

圖 4-2 、圖 4-3 圖 、 4-4 圖 、 4-5 圖 、 4-6 圖 、 4-7 和 圖 4-8 為 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1.xSnx)O4在不同燒結溫度(1275-1375 ℃),持溫4小時之 SEM圖。從不同比例,中可以看出隨著溫度上升,顆粒尺寸逐漸成長的趨勢。 從燒結溫度(1275-1325 ℃)中陶瓷材料的孔隙減少的趨勢,在1325 ℃時孔隙最 少且最為緻密,而在1350 ℃之後,由於溫度過高,造成顆粒過度生長,從中擠 壓出孔隙。我們可以知道空氣的介電常數為1,所以樣品孔隙越多空氣也會越多。 從此推測,之後的量測會因為此現象造成樣品的介電常數下降。



圖4-2 [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.97}Sn_{0.03})O₄在不同燒結溫度之SEM圖 (a) 1275 ℃、(b) 1300 ℃、(c) 1325 ℃、(d) 1350 ℃ 和 (e) 1375 ℃



(e)

圖4-3 [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄在不同燒結溫度之SEM圖 (a) 1275 ℃、(b) 1300 ℃、(c) 1325 ℃、(d) 1350 ℃ 和 (e) 1375 ℃



圖4-4 [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.93}Sn_{0.07})O₄在不同燒結溫度之SEM圖 (a) 1275 ℃、(b) 1300 ℃、(c) 1325 ℃、(d) 1350 ℃ 和 (e) 1375 ℃



圖4-5 [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.91}Sn_{0.09})O₄在不同燒結溫度之SEM圖 (a) 1275 ℃、(b) 1300 ℃、(c) 1325 ℃、(d) 1350 ℃ 和 (e) 1375 ℃



圖4-6 [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₄在不同燒結溫度之SEM圖 (a) 1275 ℃、(b) 1300 ℃、(c) 1325 ℃、(d) 1350 ℃ 和 (e) 1375 ℃



圖4-7 [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O₄在不同燒結溫度之SEM圖 (a) 1275 ℃、(b) 1300 ℃、(c) 1325 ℃、(d) 1350 ℃ 和 (e) 1375 ℃

圖4-8為[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4在1325 ℃下燒結溫度的EDX分析結果,從表4-1可以得知元素百分比有與最初配粉時的莫耳濃度一致。



圖4-9為[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄在1325 ℃下燒結溫度的EDX單 點圖,表4-2為其分析結果,從表4-2可以得知元素百分比與最初配粉時的莫耳比 例一致,並且無其他雜相,此點與XRD所呈現的結果一致,均呈現單一主相 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4。



圖4-9 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4在1325 °C下燒結溫度的EDX單點圖

Element Atomic (%)								
Spot	ОК	Mg K	Ti K	Co L	Zn L	Sn L		
А	48.02	19.67	16.22	1.74	12.6	1.76		
В	46.18	19.75	17.4	1.94	12.87	1.86		
С	47.06	19.87	16.5	2.01	12.81	1.76		
D	42.67	20.29	19.53	2.22	13.05	2.23		
E	49.44	18.18	16.67	1.74	12.02	1.96		

表4-2 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4在1325 ℃燒結溫度之單點元素含量

4-1-3 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4之視密度分析

圖4-10為[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4(x=0.03、0.05、0.07、0.09、0.1、 0.2)在不同燒結溫度(1275-1375 ℃),持溫4小時之密度圖。從圖中可以知道 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4的密度隨著燒結溫度升高而變大,且在1325 ℃達到最高值,後在1350 ℃之後開始下降,此點可以與SEM做個對照,當孔隙 出現,伴隨著的則是密度會隨之下降。在x=0.05時,燒結溫度為1325 ℃,有一 微量摻雜比例中最大的密度,有最大的密度約4.43 (g/cm³)。但是影響視密度的 有許多因素,如:孔隙、燒結溫度、顆粒大小、顆粒有規則或者視無規則的排 列等。我們在此量測得知, 孔隙多寡和顆粒規則成長可以提升微波介電材料的 緻密度。



圖4-10 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4各燒結溫度之視密度圖

4-1-4 [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{1-x}Sn_x)O₄之介電特性分析

圖4-11為[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4在不同燒結溫度(1275-1375 ℃), 持溫4小時之介電常數關係圖,由圖中可以觀察出,介電常數會隨著燒結溫度升 高而持續上升,並在1350 ℃有下降之趨勢,與上述所推測一致,從1350 ℃開 始因為孔隙增加,導致空氣含量變多,密度也隨之降低,使介電常數下降,在 不同燒結溫度中,x=0.05,擁有所有比例中最佳之介電常數,其最高值在1325 ℃ 有最大值為15.4。

但在x=0.8這個摻雜量最多的比例下,介電常數最大值在1350 ℃,可以從 SEM與密度觀察到,此溫度點是其最為緻密點,孔隙最少,才使介電常數值在 此溫度達到最高。

圖4-12為[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4在不同燒結溫度(1275-1375 ℃), 持溫4小時之品質因素關係圖,品質因素會隨著溫度逐漸提升,升至1350 ℃後 開始下降,由於溫度過高,使得顆粒不規則成長,導致扭曲變形,使晶格震盪 不協調,極化損耗提高,迫使品質因素下降。在x=0.05,燒結溫度在1325 ℃時, 其有最高之品質因素值約為280,000。

圖4-13為[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4在不同燒結溫度(1275-1375℃), 持溫4小時之共振頻率溫度飄移係數關係圖,其中隨著x含量提升,會有顯著的 改變,從燒結溫度為1325℃可以看出,x=0.03與x=0.2做比較其值約從-29降至 -57.1,從此現象可得知,過多的Sn⁴⁺含量會導致溫飄係數嚴重下降。

综合上述結果可以整理出在 *x*=0.05 燒結溫度為 1325 ℃持溫四小時下,擁 有最佳的介電特性,介電常數約為 15.4、*Q*×*f* 約為 280,000 GHz、*τ_f*約為-35 ppm/ ℃,因在此比例下有最佳之介電特性,所以吾人決定以此比例當為主相材料。 但是,其具有負的 T_f,希望藉由掺雜正的 T_f,藉以使整體材料有趨近於 0 的溫飄 係數,同時也可以具有較高品質因素。



圖 4-11 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4 各燒結溫度之介電常數關係圖



圖 4-12 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4 各燒結溫度之品質因素關係圖





圖 4-13 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4 各燒結溫度之共振頻率溫度飄移係數

關係圖

4-2 x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)CaTiO₃ 之微

波介電特性

本實驗將會調整x比例(x=0.97、0.95、0.93、0.91),來探討

x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3物理特性與微波介電特性相互關係。

4-2-1 x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)CaTiO₃之 XRD分析

圖 4-14 為 0.95{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.05CaTiO3不同溫度下 持 溫 XRD 時 圖 啚 4-15 為 四 小 え x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3 燒結溫度 1325 °C下持溫四 小時之 XRD 圖。由圖 4-14 與圖 4-15 中可以觀察出溫度的不同,亦或是 CaTiO3 混相比例的不同,不會對相或其強度有明顯變化。此材料其主相為 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4、CaTiO3則是其次相。



圖 4-14 0.95{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.05CaTiO3不同溫度下持溫四 小時之 XRD 圖



圖 4-15 x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)CaTiO₃ 不同比例燒結溫度 1325 ℃下持溫四小時之 XRD 圖



• $[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4$ • CaTiO₃

4-2-2 x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_{4}}-(1-x)CaTiO₃之 SEM與EDX分析

啚 4-16 啚 4-17 啚 4-18 和 圖 4-19 為 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3在不同燒結溫度(1275-1400 °C),持溫4小時之SEM圖。當溫度在1275 ℃還無法讓材料燒結成型,從圖中可 觀察出,此微波材料系統,會隨著溫度上升,顆粒大小有逐漸成長的趨勢。從 燒結溫度(1275-1325 ℃)中結構的孔隙減少的趨勢,當溫度達到1350 ℃時,孔 隙幾乎完全被消除,我們可以知道空氣的介電常數為1,所以樣品孔隙越多空氣 也會越多,從此推測,之後的量測會因為此現象造成樣品的介電常數下降。而 當溫度超過1375 ℃之後,由於溫度過高,造成顆粒過度生長,使顆粒呈現過度 且不規則生長現象,導致結構扭曲變形,使晶格震盪不協調,此現象將會嚴重 影響此陶瓷材料之介電特性。



(f)

圖 4-16 0.97{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.03CaTiO₃在不同燒結溫度 之 SEM 圖

(a) 1275 °C 、 (b) 1300 °C 、 (c) 1325 °C 、 (d) 1350 °C 、 (e) 1375 °C 和(f) 1400 °C



圖 4-17 0.95 {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.05CaTiO₃ 在不同燒結溫度 之 SEM 圖

(a) 1275 °C 、 (b) 1300 °C 、 (c) 1325 °C 、 (d) 1350 °C 、 (e) 1375 °C 和(f) 1400 °C




(a) 1275 °C 、 (b) 1300 °C 、 (c) 1325 °C 、 (d) 1350 °C 、 (e) 1375 °C 和(f) 1400 °C



(b)

圖 4-19 0.91 {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.09CaTiO₃ 在不同燒結溫度 之 SEM 圖

(a) 1275 °C 、 (b) 1300 °C 、 (c) 1325 °C 、 (d) 1350 °C 、 (e) 1375 °C 和(f) 1400 °C

圖 4-20 為 0.93 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3 在 1350 ℃下燒 結溫度的 EDX 分析結果,從表 4-3 可以得知元素百分比有與最初配粉時的莫耳 比例相符合。



圖4-20 0.93 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3在1350 °C下燒結

温度的EDX分析結果

表4-3 0.93 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3在1350 ℃燒結溫度 之元素含量

Element Atomic (%)									
ОК	Mg K	Ti K	Co L	Zn L	Ca K	Sn L			
24.32	23.04	26.7	2.18	18.79	3.87	1.11			

圖 4-21 為 0.93 {[($Mg_{0.6}Zn_{0.4}$)] $_{0.95}Co_{0.05}$] $_{2}$ ($Ti_{0.95}Sn_{0.05}$)O₄}-0.07CaTiO₃ 在 1350 °C

下燒結溫度的EDX單點圖,可以從圖中得知主要分成兩種類型顆粒,分為較大

塊狀與較小方形顆粒形狀,再由4-4為其分析結果,可以得知塊狀如A、B與C點, 的成分主要含量為[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4,而較小方形顆粒狀如D 與 E 點 的 成 分 主 要 含 量 則 是 CaTiO3, 此 材 料 主 要 由 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4為主相與CaTiO3第二相所組成,此點可以與 XRD分析圖譜做對照。



圖4-21 0.93{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3在1350 ℃下燒結

溫度的EDX單點圖

Element Atomic (%)									
Spot	ОК	Mg K	Ti K	Co L	Zn L	Sn L	Са К		
A	9.59	29.07	31.47	3.2	24.95	1.72	0		
В	20.6	31.4	24.87	2.4	19.62	1.1	0		
С	27.63	28.24	22.57	2.49	17.87	1.19	0		
D	36.85	0	41.72	0	0	0	21.43		
E	65.28	0	12.25	0	0	0	19.48		

表4-4 0.93 {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.07CaTiO₃在1350 ℃燒結溫度 之單點元素含量

$4-2-3 x \{ [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2 (Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4 \} - (1-x)CaTiO_3 \not\gtrsim$

視密度分析結果

圖4-22為x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)CaTiO₃ (x=0.97、0.95、 0.93、0.91)在不同燒結溫度(1275-1400 ℃),持溫4小時之密度圖。從圖中可以知 道x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)CaTiO₃的密度隨著燒結溫度升高 而變大,且在1350 ℃達到最高值,在1375 ℃之後開始下降,此點可以與SEM 做個對照,可能是因為高溫造成顆粒異常成長所致,伴隨著的則是密度會隨之 下降。



圖4-22 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3各燒結溫度之視密度

圖

$4-2-4 x \{ [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2 (Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4 \} - (1-x)CaTiO_3 \not\gtrsim$

介電特性分析

圖4-23為x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3在不同燒結溫 度(1275-1400 ℃),持溫4小時之介電常數關係圖。由圖中可以觀察出,介電常 數會隨著燒結溫度升高而持續上升,並在1350 ℃達到最高值;而後在1375 ℃ 有下降之趨勢,從1375 ℃開始因為顆粒的異常成長,導致其密度降低,介電常 數也隨之降低。可以看出隨著CaTiO3含量的提升,有助於提高介電常數,這與 CaTiO3本身具有較高介電常數有關係。在不同燒結溫度中,x=0.91,擁有所有比 例中最高之介電常數,其最高值在1350 ℃有最大值為21.17。

圖4-24為x{[(Mg0,6Zn0,4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3在不同燒結溫 度(1275-1400℃),持溫4小時之品質因素關係圖,品質因素會隨著溫度逐漸提升, 在1350 ℃有最高值,其是晶格排列最緊密的狀態;然而,升至1375 ℃後開始 下降,由於溫度過高,使得顆粒不規則成長,導致扭曲變形,排列不緊密,使 晶格震盪不協調,極化損耗提高,迫使品質因素下降。由此可以得知,在同一 比例下,顆粒排列整齊,且晶格無過度成長,可以得到最好的品質因素。可以 看出隨著CaTiO3含量的提升,將會使品質因素降低。這與CaTiO3本身具有非常 差之品質因素相關,微量混相即會有明顯之變化。在x=0.97,燒結溫度在1350 ℃ 時,其有最高之品質因素值約為76,000。

圖4-25為x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3在不同燒結溫 度(1275-1400 ℃),持溫4小時之共振頻率溫度飄移係數關係圖,其中隨著CaTiO3 含量提升,整體τ,提升顯著,因CaTiO3本身具有非常高的共振頻率溫度飄移係數, 從x=0.97與x=0.91溫度為1350 ℃做比較,其值約從-28提升至25,從此可得知, 只需混相微量的CaTiO3含量即可使溫飄係數趨近於0,可以從圖4-25得知,在 x=0.93,溫度為1350 ℃即有趨近於0的溫飄係數,其值約為6.3。

綜合上述結果可以整理出在 x=0.93 燒結溫度為 1350 ℃持溫四小時下,擁 有 τ_f趨近於 0 的介電特性,其介電常數約為 19.93、Q×f 約為 50,000 GHz、τ_f約 為 6.3 ppm/℃。 0.93 {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.07CaTiO₃ 系統具有 良好的溫度穩定性,同時也具有良好的微波介電特性,故適合應用在微波通訊 產品上。



圖 4-23 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3 各燒結溫度之介電

常數關係圖



圖 4-24 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3 各燒結溫度之品質

因素關係圖





圖 4-25 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3 各燒結溫度之共振

頻率溫度飄移係數關係圖

4-3

 $x\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4\}-(1-x)Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO_3$

之特性分析

本實驗將會調整x比例(x=0.9、0.85、0.8、0.75),來探討 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6Ti0.2667O3物理特性與微波介電 特性相互關係。 4-3-1

x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃ 之XRD分析結果

圖 4-26 為 0.8 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2Ca0.6La0.2667TiO3 不同 溫度下持溫四小時之 XRD 圖,可以從 30°、48°與 62°這些角度中看出,隨著溫 度 升 高 至 1325 ℃, Ca0.6La0.2667TiO3 強 度 會 相 對 增 強 , 而 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4 則 會 相 對 減 弱 。 圖 4-27 為 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3 燒結溫度 1300 ℃下持溫四 小時之 XRD 圖, Ca0.6La0.2667TiO3 混相比例的不同,不會對相對強度有明顯變 化。此材料其主相為[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4、Ca0.6La0.2667TiO3 則是 其次相。



圖 4-26 0.8 {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.2Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃不同溫度下 持溫四小時之 XRD 圖



• $[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4$

▲ Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃



圖 4-27 x {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃₃不同比例 燒結溫度 1300 ℃下持溫四小時之 XRD 圖



4-3-2

{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 之SEM與EDX分析

4-29 4-30 啚 4-28 4-31 為 圖 圖 和 圖 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 在不同燒結溫度 (1250-1350°C), 持温 4 小時之 SEM 圖。當溫度在 1250 ℃ 還無法讓材料燒結成 型,從圖中可觀察出。此微波材料系統,會隨著溫度上升,顆粒大小有逐漸成 長的趨勢。從燒結溫度(1250-1300 ℃)中陶瓷材料的孔隙則有減少的趨勢。當溫 度達到1300 ℃時,因為其顆粒規則的排列整齊,使孔隙幾乎消失。可以知道空 氣的介電常數為1,所以樣品孔隙越多空氣也會越多,從此推測,之後的量測會 因為此現象造成樣品的介電常數下降。而當溫度超過1325 ℃之後,由於溫度過 高,造成顆粒過度生長,使顆粒呈現過度且不規則生長現象,導致扭曲變形, 使晶格震盪不協調,此現象將會嚴重影響此陶瓷材料之介電特性。



(e)

圖 4-28 0.9{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.1Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃在不同燒結 溫度之 SEM 圖

(a) 1250 °C 、(b) 1275 °C 、(c) 1300 °C 、(d) 1325 °C 和(e) 1350 °C



圖 4-29 0.85 {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.15Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃在不同燒 結溫度之 SEM 圖

(a) 1250 °C 、(b) 1275 °C 、(c) 1300 °C 、(d) 1325 °C 和(e) 1350 °C



圖 4-30 0.8{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.2Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃在不同燒 結溫度之 SEM 圖

(a) 1250 °C 、(b) 1275 °C 、(c) 1300 °C 、(d) 1325 °C和(e) 1350 °C



圖 4-31 0.75{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.25Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃在不同燒 結溫度之 SEM 圖

(a) 1250 °C 、(b) 1275 °C 、(c) 1300 °C 、(d) 1325 °C和(e) 1350 °C

圖 4-32 為 0.8{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2Ca0.6La0.2667TiO3 在 1300 ℃下燒結溫度的 EDX 分析結果,從表 4-4 可以得知元素百分比有與最初配粉時 的莫耳比例相符合。



圖 4-32 0.8 { $[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2$ (Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄ }-0.2 Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃在1300 °C

下燒結溫度的EDX分析結果

表4-4 0.8{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.2 Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃在1300 ℃燒 結溫度之元素含量

	Element Atomic (%)								
ОК	Mg K	Ca K	Ti K	Со К	Zn K	Sn L	La L		
25.96	24.88	4.34	25.13	1.36	15.75	0.46	2.12		

圖 4-33 為 $0.8{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4}-0.2Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO_3 在$

1300 ℃下燒結溫度的EDX單點圖,由4-4為其分析結果,可以得知如A、B與C

點,的成分主要含量為[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4,而D與E點的成分主

要含量則是Ca0.6La0.2667TiO3,此材料主要由[(Mg0.6Zn0.4)]0.95CO0.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4 為主相與CaTiO3第二相所組成,此點可以與XRD分析圖譜做對照。



圖4-33 0.8 { [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4 } - 0.2Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO_3在1300 °C

下燒結溫度的EDX單點圖

	Element Atomic (%)										
Spot	ОК	Mg K	Ca K	Ti K	Co L	Zn L	Sn L	La K			
A	31.6	26.22	0	24.35	2.72	14.17	0.94	0			
В	33.15	26.64	0	23.06	2.26	14.12	0.77	0			
С	30.58	27.14	0	25.05	2.47	13.66	1.11	0			
D	36.96	0	19.54	33.83	0	0	0	9.66			
E	49.00	0	12.66	34.12	0	0	0	4.22			

表4-5 0.8{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2 Ca0.6La0.2667TiO3在1300 ℃燒 結溫度之單點元素含量

4-3-3

x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 之視密度分析結果

圖 4-34 為 x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃ (x=0.9、0.85、0.8、0.75)在不同燒結溫度(1250-1350 ℃),持溫4小時之密度圖。 從圖中可以知道x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃的 密度隨著燒結溫度升高而上升,且在1300 ℃達到最高值,而後在1325 ℃之後 開始下降,此點可以與SEM做個對照,可能是因為高溫造成顆粒異常成長所致, 伴隨著的則是密度會隨之下降。



圖4-34 x {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3各燒結溫度

之視密度圖

4-3-4

x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃ 之介電特性分析

圖 4-35 為 x {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 在不 同燒結溫度(1250-1350 ℃),持溫4小時之介電常數關係圖。由圖中可以觀察出, 介電常數會隨著燒結溫度升高而持續上升,並在1300 ℃達到最高值;而後在 1325 ℃有下降之趨勢,從1325 ℃開始因為顆粒的異常成長,導致其密度降低, 介電常數也隨之降低。可以看出隨著Ca0.6La0.2667TiO3含量的提升,有助於提高介 電常數,這與Ca0.6La0.2667TiO3本身具有較高介電常數有關係。在不同燒結溫度中, x=0.75,擁有所有比例中最高之介電常數,其最高值在1300 ℃有最大值為 28.46。

圖 4-36 為 x { [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4 }-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 在不 同燒結溫度(1250-1350 °C),持溫4小時之品質因素關係圖,品質因素會隨著溫 度逐漸提升,在1300 °C有最高值,其是晶格排列最緊密的狀態;然而,升至1325 °C後開始下降,由於溫度過高,使得顆粒不規則成長,導致扭曲變形,排列不 緊密,使晶格震盪不協調,極化損耗提高,迫使品質因素下降。由此可以得知, 在同一比例下,顆粒排列整齊,且晶格無過度成長,可以得到最好的品質因素。 可以看 出隨著Ca0.6La0.2667TiO3含量的提升,將會使品質因素降低,這與 Ca0.6La0.2667TiO3本身具有較低品質因素有關,微量混相即會有明顯之變化。在 x=0.9,燒結溫度在1300 ℃時,其有最高之品質因素值約為94,000。

圖 4-37 為 x {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 不 同 燒結溫度(1250-1350 ℃),持溫4小時之共振頻率溫度飄移係數關係圖,其中隨 著Ca0.6La0.2667TiO3含量提升,整體τ提升顯著,因Ca0.6La0.2667TiO3本身有較高的共 振頻率溫度飄移係數,從x=0.9與x=0.75溫度為1300 ℃做比較,其值約從-29提 升至42,從此可得知,只需混相微量的Ca0.6La0.2667TiO3含量即可使溫飄係數趨近 於0,可以從圖4-37得知,在x=0.8,溫度為1300 ℃,有趨近於0的溫飄係數,其 值約為4.9。

綜合上述結果可以整理出在 x=0.8 燒結溫度為 1300 ℃持溫四小時下,擁有 τ_f趨近於 0 的介電特性,其介電常數約為 23.95、Q×f 約為 57,000 GHz、τ_f 約為 5 ppm/℃。0.8{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2Ca0.6La0.2667TiO3 系統具有 良好的溫度穩定性,同時也具有良好的微波介電特性,故適合應用在微波通訊 產品上。



圖 4-35 x{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-(1-x)Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃各燒結溫度

之介電常數關係圖





圖 4-36 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 各燒結溫度

之品質因素關係圖





圖 4-37 x {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3 各燒結溫度 之共振頻率溫度飄移係數關係圖

4-4 材料特性整理

表 4-6 為[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O4 與欲混相材料之微波介電特 性。

從表 4-7 和 4-8 為最佳燒結溫度下不同混相比例的微波介電特性, [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4與混相材料 CaTiO3與 Ca0.6La0.2667TiO3 混相 比例的提升促使介電特性有很大的改變,隨著比例的提升,介電常數與溫飄係 數也會增加,品質因素值則是隨著比例提升而大幅下降,這與 CaTiO3 與 Ca0.6La0.2667TiO3本身材料特性有關,因為他們都有較高的介電常數與溫飄係數, 卻也有相當差的品質因素。

Composition	S.T. (°C)	Density	ε _r	Q×f (GHz)	$ au_f$
		(g/cm ³)			(ppm /°C)
$[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.0}$	1325	4.43	15.4	~280,000	~-35
5]2(Ti _{0.95} Sn _{0.05})O ₄					
CaTiO ₃	1400	3.98	175	~6,500	~+800
Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃	1350	4.60	119.6	~18,000	~+155
			2		

Composition	S.T.	Density	ε _r	Q×f	$ au_f$
	(°C)	(g/cm ³)		(GHz)	(ppm /°C)
$0.97\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2($	1350	4.17	16.73	~76,000	~-28
$Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4$ - 0.03CaTiO ₃					
$0.95\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2($	1350	4.23	18.7	~64,000	~-15
$Ti_{0.95}Sn_{0.05}O_4$ - 0.05CaTiO ₃					
$0.93\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2($	1350	4.29	19.93	~50,000	~+6
$Ti_{0.95}Sn_{0.05}O_4$ - 0.07CaTiO ₃					
$0.91\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2($	1350	4.34	21.17	~28,000	~+25
$Ti_{0.95}Sn_{0.05}O_4$ - 0.09CaTiO ₃					

表 4-7 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)CaTiO3 不同比例下燒結溫度 1350 ℃持溫四小時的微波介電特性



Composition	S.T.	Density	ε _r	Q×f	$ au_f$
	(°C)	(g/cm ³)		(GHz)	(ppm /°C)
$0.9\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2$	1300	4.35	18.83	~95,000	~29
$(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4\}$ -					
0.1 Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃					
$0.85\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]$	1300	4.46	21.9	~75,000	~-18
$_{2}(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_{4}$ -					
0.15 Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃					
$0.8\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2$	1300	4.61	23.95	~57,000	~+5
$(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4\}$ -					
0.2 Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃					
$0.75\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]$	1300	4.51	28.46	~18,000	~+42
$2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4\}$ -					
0.25 Ca _{0.6} La _{0.2667} TiO ₃					

表 4-8 x{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-(1-x)Ca0.6La0.2667TiO3不同比例下 燒結溫度 1300 ℃持溫四小時的微波介電特性

Composition	S.T.	Density	ε _r	Q×f	$ au_f$
	(°C)	(g/cm ³)		(GHz)	(ppm /°C)
$0.93\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2($	1350	4.29	19.93	~50,000	~+6
$Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4$ - 0.07CaTiO ₃					
$0.8\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_{2}($	1300	4.61	23.95	~57,000	~+5
				,	
$Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4\}$ -					

表 4-9 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4 混相 CaTiO3 與 Ca0.6La0.2667TiO3 介電 特性整理

0.2 Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃

4-5 低通濾波器模擬

吾人採用參考文獻[30]之原理,模擬一低通濾波器,濾波器電路佈局圖如 4-38,首先,先確認欲使用基板之參數與電氣長度,再用已知介電常數、介電損 失與微帶線特性阻抗,藉由傳輸線阻抗計算器,即可計算出 Port1 與 Port2 端之 線寬與物理長度,利用已經知道的物理長度,利用 L2 與 L4 之長度比值設計出截 止頻率,最後利用耦合線來調整耦合的強度。

滤波器電路佈局圖如圖 5-27,濾波器微電線特性阻抗為 50 Ω,截止頻率 設計在 2.4 GHz,以 IE3D 分別模擬 FR4 和 A12O3基板,與本論文材料基板做比較, 表 4-14 為 FR4、 A12O3、0.93 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}- 0.07CaTiO3 與 0.8 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}- 0.2Ca0.6La0.2667TiO3 基板參數。

	₩1 Ĵ	W L ₁ 圖 4-38 表 4-1	2 ★ W ₃ ★ L ₂ 濾波器電路 10 FR4物理	佈局圖長度		
	\mathbf{W}_1	W ₂	W 3	L	L ₂	L ₃
Value (mm)	3.03	6	0.6	12.7	8	10
	~~~					

表4-11 Al2O3物理長度

	W ₁	W ₂	<b>W</b> ₃	L	L ₂	L ₃
Value (mm)	1.53	4.22	0.42	9.3	5.63	10

表4-12 0.93 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3物理長度

	$\mathbf{W}_1$	$\mathbf{W}_2$	<b>W</b> ₃	$L_1$	L ₂	L ₃
Value (mm)	0.68	2	0.1	7	4.6	10

表4-13 0.8 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2Ca0.6La0.2667TiO3物理長度

	W ₁	W ₂	W3	Li	L2	L3
Value (mm)	0.52	1.5	0.06	6.7	4.2	10

表生	表4-14 基板參數比較				
基板	ε _r	tan δ	厚度 H (mm)		
FR4	4.4	0.02	1.6		
Al ₂ O ₃	9.8	0.00005	1.6		
$0.93 \{ [(Mg_{0.6}Zn_{0,4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2 (Ti_{0,95}Sn_{0.05})O_4 \} - 0.07CaTiO_3$		0.00002	1.6		
$0.8 \{ [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2 (Ti_{0.9})_{5}Sn_{0.05} O_4 \} - 0.2Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO_3 $	23.95	0.000017	1.6		

#### 4-5-1 濾波器模擬與探討

FR4 模擬(圖形佈局長 20 mm;寬 12.7 mm)

	3dB 頻率點	漣波最低點	漣波最高點	漣波大小	S21<-1 dB
	1.8 GHz	0.67 GHz	1.13 GHz		
	S ₂₁ :-3.36 dB	S ₂₁ :-0.2 dB	S ₂₁ :-0.27 dB		
模擬值	1 13		. 55 .	0.07 dB	1.51 GHz
	S ₁₁ :-3.61 dB	S ₁₁ :-19.15 dB	S ₁₁ :-48.40 dB		L.
	14/1	2		<i></i>	

模擬值 S21 從 2.86 GHz 開始低於-20 dB

模擬值的頻率響應圖如圖 4-39 所示

Al2O3 模擬(圖形佈局長 14.07 mm; 寬 9.3 mm)

					001 - 1 10
	3dB 頻率點	湮波菆低點	湮波敢高點	湮波大小	S2I < -I dB
	1.8 GHz	0.86 GHz	1.4 GHz	5/	
		<u> </u>			
	$S_{21}$ :-3.1 dB	$S_{21}$ :-0.43 dB	$S_{21}$ :-0.06 dB		
模擬值		s un		0.37 dB	1.65 GHz
	S ₁₁ :-3.05 dB	S ₁₁ :-10.73 dB	S ₁₁ :-46.72 db		
		/95	5		

模擬值 S21 從 2.69 GHz 開始低於-20 dB

模擬值的頻率響應圖如圖 4-40 所示

0.93{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3模擬(圖形佈局長 8.6 mm;

寬7 mm)

	3dB 頻率點	漣波最低點	漣波最高點	漣波大小	S21<-1 dB
	1.8 GHz	0.98 GHz	1.4 GHz		
	S ₂₁ :-3.27 dB	S ₂₁ :-0.48 dB	S ₂₁ :-0.33dB		
模擬值				0.15 dB	1.61 GHz
	S ₁₁ :-3.35 dB	S ₁₁ :-12.4 dB	S ₁₁ :-30.74 dB		
	16//	23			

模擬值 S21 從 2.58 GHz 開始低於-20 dB

模擬值的頻率響應圖如圖 4-41 所示

0.8{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2Ca0.6La0.2667TiO3模擬(圖形佈局長

7.2 mm ;寬6.7 mm)

	3dB 頻率點	連波最低點	連波最高點	漣波大小	S21< -1 dB
	1.8 GHz	0.86 GHz	1.41 GHz		
	S ₂₁ :-3.15 dB	S ₂₁ :-0.44 dB	S ₂₁ :-0.17 dB		
模擬值				0.27 dB	1.64 GHz
	S ₁₁ :-3.2 dB	S ₁₁ :-11.35 dB	S ₁₁ :-36.66 dB		

模擬值 S21 從 2.57 GHz 開始低於-20 dB

模擬值的頻率響應圖如圖 4-42 所示



(b) 3 db 頻寬內 S21 量測圖

圖 4-39 FR4 基板電腦模擬圖


(b) 3db 頻寬內 S₂₁ 量測圖





(b) 3db 頻寬內 S21 量測圖

圖 4-41 0.93 {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.07CaTiO₃基板電腦模擬圖



(b) 3db 頻寬內 S21 量測圖

圖 4-42 0.8{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2Ca0.6La0.2667TiO3 基板電腦模

擬圖

這是由簡單的 2 個傳輸線所組成的濾波器構成的結構,其截止頻率為 1.8 GHz,利用步階阻抗共振腔結構設計的低通濾波器,其具有相當不錯的濾波器性能。

與FR4 模擬出來的頻率響應圖互相做比較,Al2O3與論文材料都有不錯的濾 波性能,但是除了FR4之外,其他基板材料之S21的漣波大小太大,對於濾波器 本身影響也較大,舉例來說,漣波頻率在其高次諧波是在音頻範圍內,會被無 線電接收器、錄音設備等電子設備接收到,漣波也會降低其閾值,閾值的降低 會造成濾波出現異常結果,破壞輸出之訊號,漣波的存在,也會降低到電子測 量儀器的解析度,使量測儀器會捕捉到漣波的訊號,而不是單純待測物的訊號。

表 4-15 是在電路佈局的面積比較, Al₂O₃ 與論文材料模擬的佈局能夠有效地 縮減電路佈局面積,與 FR4 做比較,把 FR4 當作是基準, Al₂O₃ 能縮小 48.5 % 的面積, 0.93 {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.07CaTiO₃ 能縮小 76.3 % 面 積, 0.8 {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.2Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃ 則是能縮小到 81 %最大面積,經過此次實驗得以證實,介電常數的提高能有效縮小濾波器電 路佈局面積。

基板	尺寸	縮小面
	(mm ² )	積尺寸
		(%)
Al ₂ O ₃	14.07x9.3	48.5
$0.93 \{ [(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2 (Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4 \} - 0.07CaTiO_3$	8.6x7	76.3
$0.8\{[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]_2(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O_4\}-0.2Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO_3$	7.2x6.7	81

## 表4-15 與FR4相比之基板縮小面積尺寸比較



## 第五章 結論

本論文初步將[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2TiO4微波系統,以Ti⁴⁺(0.60 Å)微量取代 的方式添加Sn²⁺(0.69 Å),調整不同的Sn的掺雜量,從中找出 [(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti1-xSnx)O4找出最佳比例其有最佳之品質因素,做為本論 文主相材料。由實驗得知,[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4為其最佳比例, 其最佳燒結溫度在1325 °C,其視密度為4.43 g/cm³,介電常數為15.4,品質因素 約為280,000 GHz,溫飄係數則是約-35 ppm/°C)。

第二步則是本論文之主相材料[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4,分別混 相下列兩種材料 CaTiO3 與 Ca0.6La0.2667TiO3,依照不同比例混和,測量其共振頻 率溫度飄移係數,從中找出最適當的比例,使此比例之溫飄係數接近於零,用 意為加強材料對溫度變化的穩定性,降低材料對溫度之敏感性。兩者材料溫飄 之比例 係 數 最 趨 近 於 零 與 介 雷 特 性 如 下 : 0.93{[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3, 燒結溫度為1350℃, 視密度為 4.29 g/cm3,介電常數為 19.93,品質因素約為 50,000 GHz,溫飄係數 約 6 ppm/°C  $\circ 0.8$  {[(Mg_{0.6}Zn_{0.4})]_{0.95}Co_{0.05}]₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄}-0.2 Ca_{0.6}La_{0.2667}TiO₃ 燒結 溫度為 1300 ℃,視密度為 4.61 g/cm³,介電常數為 23.95,品質因素約為 57,000 GHz, 溫飄係數約 5 ppm/℃。從實驗的結果, 可以得知

[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4可以藉由混相高溫飄係數之鈣鈦礦結構,可以有效的改善其介電陶瓷材料的微波特性。

最後低通濾波器模擬方面,其截止頻率為 1.8 GHz,其模擬數據與圖片皆在 第四章做探討。本論文材料可以有效的縮小電路之面積,面積可以大幅縮小。 與 FR4 基板做比較:本論文材料基板與 FR4 皆有不錯的濾波效果。面積部分 0.93 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.07CaTiO3可以使面積縮小 76.3%, 0.8 {[(Mg0.6Zn0.4)]0.95C00.05]2(Ti0.95Sn0.05)O4}-0.2Ca0.6La0.2667TiO3 則可以使面積縮小 高達 81%。



## 參考文獻

- [1] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, 陳皇鈞(譯)。 *陶瓷材料概論*。
   曉園出版社, 1988。
- [2] D. M. Pozar, "Microwave engineering," Third Edition, John Wiley & Sons, 2005.
- [3] D. Kajfez, A. W. Glisson, and J. James, "Computed modal field distributions for isolated dielectric resonators," IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol. 32, pp. 1609–1616, 1984.
- [4] D. Kajfez, "Basic principle give understanding of dielectric waveguides and resonators," Microwave System News., Vol. 13, pp. 152–161, 1983.
- [5] D. Kajfez and P. Guillon, "Dielectric resonators," Artech House, 1989.
- [6] C. L. Huang and S. S. Liu, "Dielectric characteristics of the (1 x) Mg₂TiO₄-xSrTiO₃ ceramic system at microwave frequencies," J. Alloys Compd., Vol. 471, No. 1-2, 5, pp. L9-L12, 2009.
- [7] C. L. Huang and J. Y. Chen, "Low-Loss Microwave Dielectrics Using  $Mg_2(Ti_{1-x}Sn_x)O_4$  (x=0.01~0.09) Solid Solution," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 92, No. 10, pp. 2237-2241, 2009.
- [8] C. L. Huang and S. S. Liu, "Low Loss Microwave Dielectrics in the (Mg_{1-x}Zn_x)₂TiO₄ Ceramics," J. Alloys Compd., Vol. 91, No. 10, pp. 3428-3430, 2008.

[9] J. Y. Chen, "Dielectric properties and crystal structure of Mg₂TiO₄ ceramics substituting Mg²⁺ with Zn²⁺ and Co²⁺", J. Alloys Compd., Vol. 513, 5, No. 1-2, 5, pp. 481-486, 2011.

[10] C. L. Huang and J. Y. Chen, "Low-Loss Microwave Dielectric Ceramics Using (Mg_{1-x}Mn_x)₂TiO₄ (x=0.02~0.1) Solid Solution," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 92, No. 3, pp. 675-678, 2009.

[11] B. J. Li, S. Y. Wang, G. J. Hong, S. H. Lin and Y. B. Chen, "Effect of Mn²⁺ substitution on microwave dielectric properties of (Mg_{1-x}Mn_x)₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄ ceramics," J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 123, No. 11, pp. 1027-1031, 2015.

[12] C. L. Huang and E. E. Ho, "Microwave Dielectric Properties of (Mg_{1-x}Ni_x)₂TiO₄
(x=0.02–0.1) Ceramics," Int. J. Appl. Ceram. Tech., Vol. 7, No. s1, pp. E163-E169, 2010.

[13] B. J. Li, S. Y. Wang, G. J. Hong, S. H. Lin and Y. B. Chen, "Effect of Mn²⁺ substitution on microwave dielectric properties of (Mg_{1-x}Mn_x)₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄ ceramics," J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 123, No. 11 pp. 1027-1031, 2015.

 [14] C. L. Huang and J. Y. Chen, "Low-Loss Microwave Dielectrics Using SrTiO₃-Modified (Mg_{0.95}Co_{0.05})₂TiO₄ Ceramics," J. Alloys Compd., Vol. 485, No. 1-2, pp. 706-710, 2014. [15] B. J. Li, S. y. Wang and Y. B. Chen, "Dielectric properties and crystal structure of (Mg_{1-x}Co_x)₂(Ti_{0.95}Sn_{0.05})O₄ ceramics," J. Mater. Sci. Eng., Vol. 4, No. 1, pp. 706-710, 2015.

[16] S. J. Penn, "Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, pp. 1885–1888, 1997.

[17] J. J. Wang, C. L. Huang, and P. H. Li, "Microwave Dielectric Properties of (1-x) (Mg_{0.95}Zn_{0.05})TiO₃-xCa_{0.6}La_{0.8/3}TiO₃ Ceramic System," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 8A, pp. 6352-6356, 2006.

[18] C. L. Huang and C. E. Ho, "Microwave Dielectric Properties of (1-x) (Mg_{0.95}Co_{0.05})TiO₃-xCa_{0.6}La_{0.8/3}TiO₃ Ceramics with V₂O₅ Addition," Solid-State Electron., Vol. 50, No. 7-8, pp. 1349-1354, 2006.

[19] C. L. Huang and C. E. Ho, "Microwave Dielectric Properties of (Mg_{1-x}Ni_x)₂TiO₄ (x=0.02–0.1) Ceramics," Int. J. Adhes. Appl. Ceram. Tech., Vol. 7, No. 1, pp. E163-E169, 2010.

[20] C. L. Huang and J. C. Chen, "Low-Loss Microwave Dielectric Ceramics Using (Mg_{1-x}Mn_x)₂TiO₄ (x=0.02–0.1) Solid Solution," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 92, No. 3, pp. 675-678, 2009.

[21] C. L. Huang, S. H. Lin, S. S. Liu and Y. B. Chen, " $x(Mg_{0.7}Zn_{0.3})_{0.95}Co_{0.05}TiO_3-(1-x)$  (La_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramic at microwave

131

frequency with a near zero temperature coefficient of resonant frequency," J. Alloys Compd., Vol. 482, No. 2, pp. 541-544, 2010.

[22] C. L. Huang and J. C. Chen, "Low-Loss Microwave Dielectrics Using  $Mg_2(Ti_{1-x}Sn_x)O_4$  (x=0.01–0.09) Solid Solution," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 92, No. 3, pp. 2237-2241 (2009).

 [23] C. F. Tseng, C. H. Hsu, C.J. Huang, and C. H. Lai, "Influences of Pressure Conditions on Synthesis of Mg(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃ Dielectric Ceramics," Adv. Mater. Res., Vol. 430-432, pp. 692-695, 2012.

[24] 吳朗。*電工材料*。滄海書局,1998。

[25] 余樹楨。 晶體之結構與性質。 渤海堂文化事業有限公司, 2009。

[26] R. A. Pucel, D. J. Masse, and C. E Hartwig, "Losses in microstrip," IEEE. Trans. Microw. Theory Tech., Vol. MIT-16, pp. 342-350, 1968.

[27] G. L. Matthaei, L. Young, and E. M. T. Jones, "Microwave filters impedance matching," Networks, and coupling structures., McGraw-Hill, 1980.

[28] V. Nalbandian, and W. Steenart, "Discontinuities in Symmetric StriPlines Due to Impedance Steps and Their Compensations," IEEE Trans. Micro. Theory Tech.,

Vol. MTT-20, pp. 573-578, 1980.

[29] G. L. Matthaei, L. Young, and E. M. T. Jones, "Microwave Filters Impedance-Matching Networks," And Coupling Structures," Norwood, Massachusetts: Artech House, pp. 149-155, 1980.

[30] Q. J. He and C. J. Liu, Member, IEEE, "A Novel Low-Pass Filter With an Embedded Band-Stop Structure for Improved Stop-Band Characteristics," IEEE Microw. Wireless Compon. Lett., Vol. 19, No. 10, 2009.

