

國立交通大學
材料科學與工程研究所

碩 士 論 文

Mg₄Nb₂O₉ 相陶瓷填入對低溫共燒陶瓷基板之影響研究

Effects of Mg₄Nb₂O₉ Ceramic Dielectric Modify Agent

in Low Temperature Co-fired Ceramic Tape

研究生：王俞婷

指導教授：林鵬 博士

中華民國九十五年六月

Mg₄Nb₂O₉ 相陶瓷填入對低溫共燒陶瓷基板之影響研究

Effects of Mg₄Nb₂O₉ Ceramic Dielectric Modify Agent
in Low Temperature Co-fired Ceramic Tape.

研究生：王俞婷
指導教授：林鵬 博士

Student : Yu-Ting Wang
Advisor : Dr. Pang Lin

國立交通大學
材料科學與工程研究所
碩士論文



Submitted to Department of Material Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Materials Science & Engineering

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

Mg₄Nb₂O₉ 相陶瓷填入對低溫共燒陶瓷基板之影響研究

研究生：王俞婷

指導教授：林鵬 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

本研究將 Mg₄Nb₂O₉ 陶瓷加入商用玻璃 ZnO–B₂O₃–SiO₂ (GP5210) 及 B₂O₃–SiO₂ (GA50) 之中，開發低溫共燒陶瓷基板材料，研究陶瓷加不同玻璃配比之玻璃，在 875°C 下燒結，對其微波介電性質的影響，並歸納出具有最佳介電特性之混合比例。

研究發現當陶瓷加入 80wt% GA50，在 875°C 燒結後沒有新相生成，主相仍為陶瓷相，在此配比可得到最佳緻密化程度及介電特性： $\epsilon_r = 4.5$ ， $Q = 1788$ (9 GHz)， $\tau_f = -16.9$ ppm/°C。而將陶瓷加入 80wt% GP5210，在 875°C 燒結後陶瓷與玻璃反應產生結晶相，出現超晶格有序結構，此有助於品質因子之提升；在此配比可得最佳緻密化程度及最佳介電特性： $\epsilon_r = 6.6$ ， $Q = 2856$ (9 GHz)， $\tau_f = -16.7$ ppm/°C。

基於微波介電特性考量，兩種玻璃均選擇陶瓷+80wt%玻璃進行低溫共燒基板研究。以於 Open Resonator 法量測基板燒結後之介電特性，陶瓷加 80wt%GA50 玻璃之 $\epsilon_r = 4.3$ ， $Q = 12388$ (15 GHz)；陶瓷加 80wt%GP5210 玻璃之 $\epsilon_r = 6.6$ ， $Q = 19532$ (15 GHz)。

Effects of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramic Dielectric Modify Agent in Low Temperature Co-fired Ceramic Tape

Student : Yu-Ting Wang

Advisor : Dr. Pang Lin

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In this study, two commercial glass, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (NEG Ltd., GP5210) and $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (NEG Ltd., GA50), were used to improve the sintering and dielectric property of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramic. The interaction between GP5210 and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ resulted in the crystallization phase and superlattice structure. Further investigations indicated that the superlattice structure had greatly contributed to the microwave dielectric property. The optimized microwave dielectric properties of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ /80wt % GP5210 were $\epsilon_r = 6.63$, $Q = 2855.9(9 \text{ GHz})$, $\tau_f = -16.72 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$. Compared to GP5210 / $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, there was no interaction between GA50 and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. The optimized microwave dielectric properties of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ / 80wt%GA50 were $\epsilon_r = 4.45$, $Q = 1788.4(9 \text{ GHz})$, $\tau_f = -16.89 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$.

The optimized microwave dielectric properties of the LTCC Tape for $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass system were $\epsilon_r = 4.253$, $Q = 12388.3 (15 \text{ GHz})$, and for $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass system were $\epsilon_r = 6.627$, $Q=19531.5$ at 15GHz by Open Resonator. The low-temperature sintering tape had appreciate dielectric properties, therefore, were suitable for LTCC application.

誌謝

時光飛逝，轉眼間碩士生涯兩年過去，回首這兩年感觸良多。首先感謝林鵬老師的指導使我這兩年來獲益良多，感謝口試委員王錫福教授及余昌峰教授撥冗指教；還有感謝盧俊安學長刀子嘴豆腐心的教導，我的不爭氣總是讓學長操心；感謝大頭學長不管是生活上知識上的鼓勵與教導，有你在使我在深夜奮鬥不覺孤單；感謝適存學長、思毅學長及良湘學長，有你們使我在碩一時度過了許多美好的時光；感謝幫幫學長、毓真、小蔡、阿眉及拉吉，謝謝你們在實驗室生活上的打理還有精神上的鼓勵，小蔡同學，雖然之後不作微波，但碩一時跟你的革命情感是不容置疑的，接下來你跟阿眉都要加油喔！感謝雅君、瑋寒學姊在我剛來實驗室時對我的照顧；此外，感謝工研院材化所葉麗琳在基板方面的大力幫忙還有林鴻欽學長的鼓勵；感謝清大材料網咖及高原義不容辭地幫我做 XRD；感謝國祥在最重要的一段日子 24 小時 on call 的陪伴；還有謝謝親愛的室友彥文，謝謝你在生活上的打理幫忙。

感謝我的家人，謝謝你們給我的支持，你們是我一切努力的動力；感謝紹睿的陪伴及實驗上的互相扶持。最後，將這本論文獻給我的家人。

王俞婷

目 錄

摘 要.....	I
Abstract.....	II
誌 謝.....	III
目 錄.....	IV
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 微波介電陶瓷之發展背景.....	1
1.2 研究動機與目的.....	2
第二章 理論基礎.....	3
2.1 微波介電性質之原理.....	3
2.1.1 介電共振器.....	3
2.1.2 介電理論.....	5
2.2 燒結理論.....	11
2.2.1 固相燒結.....	11
2.2.2 液相燒結.....	12
2.3 低溫共燒陶瓷.....	13
2.4 薄帶成型技術.....	16

2.4.1 漿料配置.....	17
2.4.2 球磨.....	19
2.4.3 刮刀成型.....	19
2.5 網版印刷.....	19
第三章 文獻回顧.....	31
3.1 微波介電陶瓷的研究現況.....	31
3.2 $Mg_4Nb_2O_9$ 系微波介電陶瓷.....	33
3.3 $MgNb_2O_6$ 系微波介電陶瓷.....	35
3.4 $Mg_4Nb_2O_9$ 微波陶瓷之低溫燒結.....	36
第四章 實驗步驟及分析方法.....	43
4.1 高溫陶瓷塊材製程.....	43
4.2 低溫陶瓷塊材製程.....	44
4.3 低溫陶瓷基板製程.....	45
4.4 接觸角試驗.....	46
4.5 Ag 擴散試驗.....	46
4.6 材料分析方法.....	47
4.6.1 微觀結構與成分分析.....	47
4.6.2 密度量測.....	48
4.6.3 熱分析.....	48

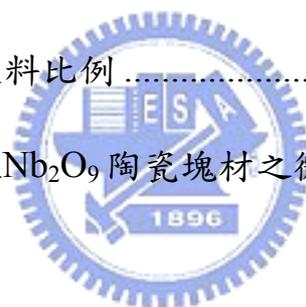
4.6.4 微波性質量測.....	50
4.6.4.1 塊材微波量測.....	50
4.6.4.2 基板微波量測.....	54
第五章 結果與討論	62
5.1 Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 陶瓷塊材研究.....	62
5.1.1 相結構分析.....	62
5.1.2 燒結行為與顯微形貌特徵.....	63
5.1.3 微波介電特性.....	65
5.2 Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 陶瓷+玻璃之低溫燒結塊材研究	66
5.2.1 玻璃與純陶瓷之特性.....	66
5.2.2 相結構分析.....	66
5.2.2.1 不同玻璃配比.....	66
5.2.2.2 不同燒結溫度.....	70
5.2.3 燒結行為.....	72
5.2.3.1 不同玻璃配比.....	72
5.2.3.2 不同燒結溫度.....	75
5.2.4 顯微形貌特徵.....	76
5.2.4.1 不同玻璃配比.....	76
5.2.4.2 不同燒結溫度.....	78

5.2.5 TEM 研究	79
5.2.6 微波介電特性.....	80
5.2.6.1 不同玻璃配比.....	80
5.2.6.2 不同燒結溫度.....	83
5.3 Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 陶瓷+玻璃之低溫燒結基板研究	85
5.3.1 漿料特性.....	85
5.3.2 燒結基板之顯微結構.....	86
5.3.3 燒結基板之微波特性.....	86
5.3.4 基板與銀界面擴散研究.....	87
第六章 結論.....	119
參考文獻.....	121



表目錄

表 2-1	燒結三階段	21
表 2-2	漿料各組成之特性比較表	21
表 3-1	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 的晶體結構及各項參數	39
表 3-2	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 化合物之微波介電性能	39
表 4-1	高溫陶瓷塊材製程所用之試藥級藥品規格	55
表 4-2	GA50 玻璃之性質	55
表 4-3	GP5210 玻璃之性質	56
表 4-4	刮刀成型法之漿料比例	56
表 5-1	純玻璃與純 Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 陶瓷塊材之微波特性	88



圖目錄

圖 2-1	(a)圓柱型 DR 之 $TE_{01\delta}$ mode 電場分佈圖，(b)圓柱型 DR 之 $TE_{01\delta}$ mode 磁場分佈圖，(c)圓柱型 DR 之 $TM_{01\delta}$ mode 電場分佈圖，(d)圓柱型 DR 之 $TM_{01\delta}$ mode 磁場分佈圖，(e)圓柱型 DR 之 $HEM_{11\delta}$ mode 電場分佈圖，(f)圓柱型 DR 之 $HEM_{11\delta}$ mode 磁場分佈圖	22
圖 2-2	四種極化機制圖	23
圖 2-3	極化頻率分布圖	24
圖 2-4	介電共振器對頻率的響應	24
圖 2-5	晶粒及孔隙在各燒結階段的變化情形	25
圖 2-6	固相燒結三階段	25
圖 2-7	含玻璃粉末之重新排列過程	26
圖 2-8	含玻璃粉末之溶解再析出	26
圖 2-9	LTCC 製程流程圖	27
圖 2-10	漿料分散之排斥作用力	28
圖 2-11	刮刀塗佈機基本機構	29
圖 2-12	網版印刷示意圖	30
圖 3-1	$Mg_4Nb_2O_9$ 的晶體結構	40
圖 3-2	鎂、鈮原子在 $Mg_4Nb_2O_9$ 中的配位關係示意圖	40

圖 3-3	沿著[001]方向， $MgNb_2O_6$ 結構示意圖.....	41
圖 3-4	分子模型： $(Mg_4M_2O_{22})$ ($M = Nb$ and Ta).....	41
圖 3-5	所有及部份的態密度與能階圖(a) $Mg_4N_2O_9$ (b) $(Mg_{18}M_2O_{60})$	42
圖 4-1	高溫陶瓷塊材製程流程圖.....	57
圖 4-2	低溫陶瓷塊材製程流程圖.....	58
圖 4-3	Hakki Coleman 量測方法， TE_{011} 模式之介電共振器.....	59
圖 4-4	Cylindrical Cavity 裝置示意圖.....	59
圖 4-5	Cavity 量測法之 TM_{010} mode 共振示意圖.....	60
圖 4-6	Open Resonator 裝置示意圖.....	61
圖 4-7	Open Resonator 量測法示意圖.....	61
圖 5-1	$Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷粉末之熱分析.....	89
圖 5-2	$Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷粉末經 $1050^\circ C$ 煅燒後之 X-ray 繞射圖.....	89
圖 5-3	$Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷在不同燒結溫度之 X-ray 繞射圖.....	90
圖 5-4	$Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷晶格常數隨溫度之變化.....	90
圖 5-5	$Mg_4Nb_2O_9$ 在不同燒結溫度之體收縮與體密度曲線圖.....	91
圖 5-6	$Mg_4Nb_2O_9$ 在不同燒結溫度之體密度與體理論密度之比值.....	91
圖 5-7	$Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷在不同燒結溫度之 SEM 圖.....	92
圖 5-8	$Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷在不同燒結溫度之晶粒尺寸.....	93
圖 5-9	$Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷在 $1200^\circ C$ 及 $1400^\circ C$ 之 EDS 分析.....	94

圖 5-10	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 陶瓷體在不同燒結溫度之介電性質(ϵ_r 、Q).....	95
圖 5-11	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 陶瓷體在不同燒結溫度之共振頻率溫度係數 τ_f	95
圖 5-12	陶瓷+ 70wt%~100wt%GA50 玻璃在 875°C 燒結之 XRD 圖 ...	96
圖 5-13	陶瓷+ 55wt%~100wt%GP5210 玻璃在 875°C 燒結之 XRD 圖	96
圖 5-14	陶瓷+ 80wt%GP5210 玻璃在 700°C~900°C 燒結之 XRD 圖 ...	97
圖 5-15	100wt%GP5210 粉末之 DTA 與 TGA 分析圖	98
圖 5-16	陶瓷+80wt%GP5210 粉末之 DTA 與 TGA 分析圖	98
圖 5-17	陶瓷+不同配比玻璃之體收縮率曲線圖	99
圖 5-18	陶瓷+不同配比玻璃之體密度曲線圖	99
圖 5-19	陶瓷+不同配比玻璃之緻密化因子曲線圖	100
圖 5-20	875°C 熔融玻璃與 Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 陶瓷之接觸角	101
圖 5-21	陶瓷+80wt%鋅硼矽玻璃不同溫度之體收縮與體密度	102
圖 5-22	陶瓷+80wt%鋅硼矽玻璃在不同溫度之緻密化因子	102
圖 5-23	陶瓷+不同配比硼矽玻璃(GA50)之 SEM 圖	103
圖 5-24	陶瓷+80wt%硼矽玻璃(GA50)之 EDS 分析	104
圖 5-25	陶瓷+不同配比鋅硼矽玻璃(GP5210)之 SEM 圖	105
圖 5-26	陶瓷+75wt%鋅硼矽玻璃(GP5210)之兩種模式 SEM 圖	106
圖 5-28	陶瓷+80wt%鋅硼矽玻璃(GP5210)不同燒結溫度之 SEM 圖	108
圖 5-29	陶瓷+80wt%鋅硼矽玻璃在 875°C 燒結之 TEM 明視野影像.	109

圖 5-30	$(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 之選區繞射圖.....	109
圖 5-31	$(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 之高解析度影像圖(HRTEM).....	110
圖 5-32	陶瓷+不同配比玻璃之介電常數曲線圖.....	111
圖 5-33	陶瓷+不同配比玻璃之介電損失曲線圖.....	111
圖 5-34	陶瓷+不同配比玻璃之共振頻率溫係數曲線圖.....	112
圖 5-35	陶瓷+80wt%GP5210 玻璃在不同溫度之介電常數.....	113
圖 5-36	陶瓷+80wt%GP5210 玻璃在不同溫度之介電損失與 τ_f	113
圖 5-37	生胚薄帶疊壓後經 875°C 燒結之基板 SEM 圖.....	114
圖 5-38	基板在不同頻率之介電常數.....	115
圖 5-39	基板在不同頻率之介電損失.....	116
圖 5-40	基板在不同頻率之品質因子.....	117
圖 5-41	基板與 Ag 之 EDS 線掃描(line scan)分析.....	118

第一章 緒論

1.1 微波介電陶瓷之發展背景

微波介電陶瓷為應用於微波頻段(300MHz~3000GHz)中作為介質材料，且完成一種或多種功能之電子陶瓷。不僅可作為微波電路中之絕緣基材，也是製造微波介電濾波器和共振器的關鍵材料之一[1~3]。因其具有低介電損耗、高介電常數和對溫度之熱穩定性等特點，故近 20 年來迅速發展成為一新型功能陶瓷且廣泛應用於高頻行動通訊領域。

微波能穿透高空中的電離層，因此適用於衛星通訊。過去，微波技術主要應用於衛星通訊與軍事等特殊用途，但近年來，個人行動通訊之發展，在工業及民生中的應用正迅速增加，諸如汽車電話、衛星直播電視、微波醫用診斷儀等。

微波介電陶瓷之發展的推動力，主要來自於微波行動通訊的發展需求，更在 20 世紀後期，訊號處理技術與電子訊號數位化，獲得了傲人的成就與發展，這兩者結合將通訊系統推向一個高峰，使通訊之行動性、可攜性、小型化和微型化等目標一一實現。

1.2 研究動機與目的

$Mg_4Nb_2O_9(MN)$ 具有高 $Q \times f$ 值、低損失($\tan\delta = 1/Q$)，且因其擁有與氧化鋁相近之結構，也具有接近氧化鋁的介電常數(ϵ_r)及 $Q \times f$ 值，並且 MN 具有相對於 $BaTiO_3$ 系微波介電陶瓷較低之燒結溫度，可以取代燒結溫度仍高之氧化鋁、Zr-Ti 系及 Ba-Ca-Ti 系等陶瓷體，應用於介電共振器(dielectric resonator)、高溫超導(high-temperature superconductor)濾波器及積層陶瓷基板等應用[4]，但由於其共振頻率溫度係數 τ_f 約 $-70\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ，使其不易應用在穩定性要求甚高的介電共振器上。另外，此陶瓷系之燒結溫度在 1300°C ，積層陶瓷基板在此溫度所使用之電極為 Pd、Pt 或其合金等，此類金屬在高頻之電阻較高且價格昂貴，因此電極部分朝向低高頻電阻之金屬 Cu、Ag 發展，但此類金屬之熔點較低(分別為 961°C 、 1064°C)，在此情況下必須降低介電材料之燒結溫度，因此低溫可燒成之介電材料開發就變得非常重要。

因此本研究以高 Q 值之 $Mg_4Nb_2O_9$ 介電陶瓷為主要研究內容，並添加不同玻璃對 $Mg_4Nb_2O_9$ 作低溫燒結，藉由 XRD、SEM、EDS、TEM 及熱分析，來探討其燒結機制及其對微波介電特性的影響，期望能研究出可低溫燒結及具有趨近於零共振頻率溫度係數和高 Q 值的微波介電材料。

第二章 理論基礎

2.1 微波介電性質之原理

2.1.1 介電共振器(Dielectric Resonator, DR)

所謂介電共振器，是一個具有夠高相對介電常數之固體材料，可以利用介電體－空氣(dielectric-air)的介面反射將電磁波限制在其體內而形成駐波(standing wave)，如此之介電體便能將大部份之電磁能滯留介電體內。介電共振器就是利用高介電常數材料在低介電常數環境中，聚集電磁能量而發展出來的。

若將介電共振器製成各種不同之形狀，配合周圍環境所形成的邊界條件，並利用馬克思威爾方程式 (Maxwell's equations)，即可把 DR 中共振的電磁波頻率和 DR 內外電磁場分佈的狀況求出。就圓形DR而言，其每一種電磁場分佈即為一種模式 (mode) 有其相對應的共振頻率，且模式可區分為三種型式：(1)橫向電場模式 (TE mode)；(2)橫向磁場模式 (TM mode)；(3)混合式電磁場模式 (HEM mode)。圖2-1 顯示了 $TE_{01\delta}$ mode、 $TM_{01\delta}$ mode 和 $HEM_{01\delta}$ mode 的電場和磁場分佈[5~6]。一般而言，我們常用的模式為 $TE_{01\delta}$ mode，其儲存能量之特性最好。現今所使用之介電共振器，其種類很多，可依據不同之應用，選擇不同之共振器，各種共振器可藉著其幾何上之條件來控制物理方面欲達到之特性。

構成理想微波介電共振器之介電材料，除了要求機械強度，化學穩定性外，還要具有不同於一般電子陶瓷的特殊性能，一般認為微波介電陶瓷應具備如下特性[7]：

1. 高介電常數 ϵ_r 值(Dielectric Constant)：通常 ϵ_r 介於 20~100 之間，其決定共振器之尺寸 (元件體積正比於 $\frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}}$)，因此高介電常數可降低 DR 的尺寸。而在微波頻段(GHz)，選擇高原子極化(Atomic Polarization)及高離子極化(Ionic Polarization)的介電陶瓷，可獲得較高的介電常數。
2. 高介電品質因子-Q 值(Quality Factor)：在高頻下，Q 值非常接近介電損失($\tan \delta$) 的倒數，Q 值越大越好，($Q \sim \frac{1}{\tan \delta} > 1000$)。由於微波陶瓷的介電損失，通常來自於不和諧的晶格力 (anharmonic lattice force)、晶格缺陷 (defects) 及非均質介面 (heterogeneous interface)，因此在製作 DR 時應避免上述介電損失的產生。
3. 低共振頻率溫度係數 τ_f (Temperature Coefficient of Resonant Frequency)，以確保使用頻率對溫度之穩定性，避免其因溫度變化而偏移，造成訊號的錯誤，一般實用上約需在 $\pm 20 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 之內

下節就這三個重要的微波介電性質之原理作一簡要介紹。

2.1.2 介電理論

【1】相對介電常數 ϵ_r (Relative Permittivity)

根據電磁理論基礎，當介電材料在外加電場作用下，其內部之自由電荷及離子，因受電場作用而產生極化(polarization)的現象，發生極化之物理機制，和頻率有很密切的關係，依照頻率高低可分為以下四種極化現象，如圖2-2所示[8]：

1. 電子極化 (Electric Polarization)：是所有材料中均有的，亦即在電場作用下，帶負電電子雲的重心偏移開帶正電的原子核，而造成極化，其發生頻率在紫外線範圍及大於 10^{14} Hz。
2. 原子極化 (Atomic Polarization) 或離子極化 (Ionic Polarization)：是正負離子在電場作用下產生相互位移，發生頻率範圍在 $10^9 \sim 10^{14}$ Hz。
3. 電偶極矩極化 (dipolar polarization)：此機構在陶瓷材料中並不常見，其與永久性電偶極矩的存在有關，即使未加電場，此電偶極矩依然存在，但在加上電場時，所有的永久性電偶極矩傾向於沿著電場方向排列使得電偶極產生一力矩，順著電場方向排列，發生頻率範圍在 $10^4 \sim 10^8$ Hz。

4. 空間電荷極化 (space charge or diffusion polarization): 由於兩材料導電度不同, 通過高導電度相的電荷在經過相界時會有一部分滯留在邊界上, 形成空間電荷極化, 發生範圍在 10^4Hz 左右。

介電材料的總極化率為上述之和, 由圖2-3 [9] 頻率和極化機構的關係, 得知當頻率增加至微波範圍時, 空間電荷極化和電偶極極化已經無法隨電場反應, 且由圖2-3 可以觀察出在微波和遠紅外線 (Far-infrared) 頻帶內, 是由離子極化來決定材料介電特性, 至於電子極化的影響力又遠不及離子極化。

電子陶瓷之介電性質主要來自於受束縛之電荷, 當外加電場(E)作用於介電體時, 導致極化現象的產生, 而於電極表面所產生的電荷可分為自由電荷(free charge)與束縛電荷(bound charge)兩種。其中自由電荷密度隨外加電場增加而增加, 而束縛電荷的密度等於介電體單位體積之電偶數。故可將介電體之總電荷密度(D)表示為:

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (2-1 \text{ 式})$$

其中為 ϵ_0 真空介電常數, ϵ_r 為相對介電常數, P 為極化率, 由上式得:

$$P = \epsilon_0 E (\epsilon_r - 1) \quad (2-2 \text{ 式})$$

因此從(2-2 式)可看出材料之介電常數與極化率成正比, 當外加電場(E)作用於介電體時, 極化率越高者介電常數越高。

若對一個具有面積 A 、厚度為 d 的大型平板電容器，置於真空中，則其電容值 C_0 便由幾何形狀來決定：

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

其中 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ 法拉/米

利用平板間夾介電材料與置於真空的平板所形成的電容性質比較得

$$C = C_0 \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = C_0 \epsilon_r$$

ϵ_r 為相對介電常數

介電共振器的共振頻率和陶瓷介電體本身的形狀、尺寸及介電常數有關，尺寸較小或介電常數較低的陶瓷共振器，其共振頻率較高。簡單的圓板柱狀介質共振器，其共振頻率 (f_0) 與介電常數 (ϵ_r) 及直徑 (D) 之關係，可以下式表示：

$$f_0 = \frac{C}{D \cdot \sqrt{\epsilon_r}}$$

其中 C 為光速常數

在介電共振器中，電磁駐波之波長近似於圓柱直徑，且比在自由空間中縮小了 $\frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}}$ ，所以高介電常數材料，可使共振器的規格小型化。

【2】品質因子 Q 值 (Quality Factor)

品質因子Q主要受介電損失(dielectric loss , $\tan\delta_d$)、傳導面損失 (conducting surface loss , $\tan\delta_c$)和輻射損失(radiation loss , $\tan\delta_{rad}$)等三個因素影響，其關係式如下：

$$Q^{-1} = \tan\delta_d + \tan\delta_c + \tan\delta_{rad}$$

1969年，Hakki 對各種共振模式傳輸之特點進行研究，認為材料之Q值主要由介電損失決定。對於微波介電材料， $\tan\delta_c$ 與 $\tan\delta_{rad}$ 可忽略，在高頻時，Q值約與 $\tan\delta_d$ 成反比關係，並與 $\sqrt{\epsilon_r}$ 也成反比關係：

$$Q \cong Q_d = \frac{f_o}{\tan\delta_d \cdot \sqrt{\epsilon_r}} \cong \frac{f_o}{\tan\delta_d} \cong \frac{1}{\tan\delta_d}$$

故微波介質材料的Q值可用 $\tan\delta_d$ 的倒數來表示之，在微波頻段範圍內，品質因子Q值可如下表示：

$$Q = \frac{1}{\tan\delta} = \frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon''(\omega)} \cong \frac{\omega_T^2}{\gamma \cdot 2\pi f} \quad (2-3式)$$

式中： $\epsilon'(\omega)$ = 實部的介電常數；

$\epsilon''(\omega)$ = 虛部的介電常數；

ω_T = 材料固有之角頻率，單位為rad/s；

γ = 材料衰減係數；

ω = 微波頻率為 f 時的角頻率，單位為rad/s；

(2-3式)中，Q 與 γ 成反比，為了減小材料的 $\tan\delta$ 或增大 Q 值，必須使衰減常數 γ 儘可能小。在完整的晶體中， γ 取決於點振動的

非和諧項；在多晶陶瓷中本質的晶格恢復力，外質的週期性晶格缺陷與本身的結構效應(如晶界、孔隙、第二相)成為 γ 增大的主要原因。因此要提高 Q 值，就要使晶界少、缺陷少且晶粒均勻分布。

此外，由(2-3式)可知品質因子Q值與微波頻率 f 有關，將品質因子Q乘以微波頻率 f 之關係式如下：

$$Q \cdot f = \frac{f}{\tan \delta} = \frac{\omega_r^2}{2\pi \cdot \gamma} = \text{constant} \quad (2-4 \text{式})$$

這些結果在大多數微波介電陶瓷中都得到了很好的實驗證實，即使在微波頻段內，微波介電陶瓷的 $Q \times f$ 乘積基本上保持不變，由此可見，對於同一微波材料，為了得到較高之 Q 值，在較低的微波頻率下使用是更為有利的。此外，亦可看出，不同測試頻率有不同 Q 值。因此在同一系列材料的 Q 值時，必須換成同一個頻率才有可比性。

同時共振器的頻率帶寬(bandwidth)與 Q 值成反比，因此高的 Q 值就表示共振器有窄的頻寬。如圖 2-4 所示

$$Q = \frac{f_0}{f_2 - f_1}$$

f_0 ：共振頻率 $f_2 - f_1$ ：-3dB 之頻寬(bandwidth)

【3】共振頻率溫度係數 τ_f

共振頻率 f_0 ($\omega_0 = 2\pi f_0$) :

$$f_0 = \frac{c}{\lambda_d \sqrt{\epsilon_r}} \quad , \quad (\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad , \quad \lambda_0 = \text{free space wavelength})$$
$$\cong \frac{c}{D\sqrt{\epsilon_r}} \quad , \quad (D = \text{Diameter of the cylinder})$$

將此方程式對溫度為分，得到下列方程式：

$$\frac{1}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial T} - \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T}$$

等號左邊的項代表的是共振頻率溫度係數(τ_f)，等號右邊的第一項代表是線性膨脹係數(α_L)的溫度係數，等號右邊的第二項代表的是相對介電常數 (permittivity, ϵ_r)的溫度係數 (τ_{ϵ_r})

$$\tau_f = -\left(\frac{1}{2} \tau_{\epsilon_r} + \alpha_L\right) = \frac{\Delta f}{f \Delta T}$$

所以，當溫度改變時，共振頻率溫度係數也會隨之跟著改變，因為 τ_{ϵ_r} 和 α_L 兩者是溫度的函數。為了達到 τ_f 趨近於零的要求，故必須平衡介電常數溫度係數 τ_{ϵ_r} 與介質之線性熱膨脹係數 α_L 。但因為一般介電陶瓷之熱膨脹係數多為正值，故必須選擇一介電常數溫度係數為負值者方能平衡。

2.2 燒結理論

2.2.1 固相燒結

燒結為一熱活化擴散之過程，因此必需超過某一溫度後，燒結才會發生；而粉末顆粒在高溫時，由於相互間物質的擴散移動造成彼此間距縮短，胚體密度上升而到達緻密，此即為燒結過程。如圖 2-5 所示[10]。燒結驅動力主要來自於：粉末顆粒表面曲率之不均，造成表面能不同，驅使物質在高溫時移動，形成燒結現象。表面能的減少即為燒結的驅動力。而如圖 2-6 所示，燒結過程依燒結行為的不同分成三階段：

(1)燒結初期：在燒結初期，粉末顆粒間逐漸形成頸部(neck)，由點接觸逐漸變成面接觸。整體表面積雖然減少，但因表面擴散、蒸發與凝結為主要的擴散機制，故整體密度並未上升，體收縮率也只有~10%。

(2)燒結中期：大部分燒結收縮發生在此階段，胚體密度有非常明顯的上升，晶粒也明顯的成長。在此階段，物質移動主要的路徑是體擴散和晶界擴散，相對理論密度約可達 90%以上。

(3)燒結末期：此階段的孔洞大多是獨立，不連續的，相對理論密度約在 90%以上。所以在此階段，孔隙數目會減少，但是平均直徑卻是變大的，固態燒結之三階段整理如表 2-1。

2.2.2 液相燒結

為了要降低陶瓷之燒結溫度，可以在陶瓷粉末中加入低熔點玻璃，其主要原理是當在高溫的狀態下低熔點的玻璃熔化成液態而與固態的陶瓷粒子共存，在固態陶瓷粉末間流動液相玻璃會產生毛細作用，減少粉體間的孔洞、降低表面能量、粒子重新排列達成較好的緻密性，以降低燒結溫度，在摻雜含有液態玻璃的陶瓷，其達成緻密性的過程可分三個階段[11]：

(1)粉末重新排列過程(rearrangement)：

如圖 2-7 所示，固態陶瓷粒子可以藉由液相玻璃而相互滑移、粉末粒子重新排列，加速體積的收縮。此階段是液相燒結的最短過程，其驅動力是表面能的降低。



(2)溶解再析出(solution-precipitation)：

當重排過程完成後，如果固態粒子對液相玻璃有好的溶解度則可以發生溶解再析出，小粒徑粒子溶解且析出在大粒徑粒子上，如圖 2-8 所示。此階段的特徵為晶粒形狀調適、晶粒成長及空孔消除粗孔化頸區成長。

(3)微結構粗化(Microstructure Coarsening)：

由於在溶解析出過程中會發生晶粒成長，此過程即為最終孔隙消除的過程。

2.3 低溫共燒陶瓷

低溫共燒陶瓷(low-temperature co-fired ceramic, LTCC), 是將陶瓷與金屬導電層在低溫共燒。由於低溫燒結(800~950°C)的要求, 使其具有許多好處: 傳統的電阻及導體材料可被使用於低溫燒成多晶片模組中, 導線、電阻及電容等被動元件可埋入多層陶瓷基板中或直接燒製在基板表面, 以增加線路與元件密度及節省空間供主動元件使用, 以達到縮小基板尺寸的目的。

近年來, 低溫共燒陶瓷基板在 VLSI(Very Large Scale Integrated circuits)封裝之應用已有一定程度的發展。對 VLSI 封裝的多層陶瓷基板而言, 高的傳輸速度、高線路密度和高頻脈衝為基本要求。為了達成高線路密度要求, 使用 Au 或 Ag-Pd 導體材料於低溫燒成積層玻璃陶瓷基板。而對於高傳輸速度的要求, 則必須要具有低介電常數的材料, 因為高介電常數所造成的電容效應會影響信號的延遲時間(delay time)。低溫共燒陶瓷基板之優點有(1)以厚膜帶積層製造, 易於多層化, (2)配線集中於內層回路, 實裝面積較小, (3)可在通孔上行成零件墊片, (4)可以形成 0.1mm 與小口徑通孔, (5)散熱性高, (6)熱膨脹係數與 Si 接近, 可搭載 Flip Chip。

目前低溫共燒陶瓷基板材料，主要的系統可分為三大類[16]：

(1) 玻璃+陶瓷：由陶瓷與玻璃混合而成，例如 Al_2O_3 與 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃混合材料製成之多層基板，可以使用 Ag-Pd 做導體而於 900°C 燒結完成。

(2) 結晶化玻璃：如 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 系或 $\text{LiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 系均為結晶化玻璃系，亦即玻璃陶瓷，以此材料製成多層基板可在 $850^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ 燒結且可使用 Ag-Pd 導體。

(3) 陶瓷系：例如由 $\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$ 單相陶瓷製成之多層陶瓷基板，可以在 $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 燒結，採用 Ag-Pd 或 Ag-Pt 做為導體材料。



低溫共燒陶瓷所製成之基板介電常數約為 3~7 之間，其熱膨脹係數約為 $2 \sim 7 \text{in/in}^\circ\text{C}$ 。玻璃+陶瓷為玻璃與結晶性陶瓷粉末的混和，玻璃為低軟化點的硼矽酸玻璃，其軟化點的溫度約為 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ ，結晶性陶瓷粉末以氧化鋁及堇青石較常被採用。玻璃陶瓷以具結晶性的玻璃為原料，經由成型後，將胚體經特殊熱處理，經成核及晶粒成長反應而形成結晶性的陶瓷基板。

本研究選擇第一種系統，玻璃+陶瓷，而在選擇玻璃時，首先考量玻璃本身的微波特性，因為玻璃的介電常數 ϵ_r 及品質因子 Q 均低於陶瓷材料，使得微波陶瓷體的介電性質改變，因此選擇介電常數較高的助熔劑較佳；除了介電常數的考量，玻璃材料在高頻中的介電損

失，亦是在選擇玻璃材料時之重要依據。玻璃的介電損失機制可分為以下四種[17]：(1)由電子跳躍傳導(electron hopping)引起之傳導損失(conduction loss)；(2)因鹼金族離子(Na^+)在玻璃網狀結構中移動所造成之移動損失(migration loss)；(3)氧化物玻璃(SiO_2 及 B_2O_3)因為化學鍵在電場作用下發生偏移所造成之形變損失(deformation loss)；(4)玻璃中的離子因熱振動(thermal vibration) 吸收微波能量所引起之振動損失(vibration loss)。

在室溫(300K)及微波頻率範圍(>1GHz)時，介電損失主要來自於變形損失及振動損失，其中又以振動損失影響最大。由文獻得知[18-19]：在所有玻璃系統中，二氧化矽玻璃通常具有較低的介電損失，其中熔融石英在 $1 \times 10^2 \sim 2.5 \times 10^{10}$ Hz 頻率範圍，其 $\tan\delta$ 均小於 0.001。然而二氧化矽玻璃卻因其熔點過高，並不適用於助熔劑，因此可利用添加修飾劑(modifier) Na^+ 、 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 打斷 SiO_2 鍵結以降低熔點，卻也因為修飾劑的影響使得介電損失增高[20]。

在本研究中選用兩種玻璃系統 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系及 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系，探討玻璃含 ZnO 與否，對整個 LTCC 材料之微波性質之影響。

2.4 薄帶成型(Tape Casting)技術

薄帶製程是一種利用積層技術可將陶瓷元件微小化的製程，而製作出的元件稱為 MLCC (Multi-layer Ceramic Component)，製作流程如圖 2-9 所示。先將陶瓷粉末、有機添加物和溶劑以球磨(Ball Milling)的方式均勻混和，製成黏度適當的漿料(Slurry)，再利用刮刀機(Tape Caster)刮成適當厚度的薄帶(Tape)，經乾燥、網印電極(Electrode ScreenPrinting)、熱壓、尺寸裁切、煨燒(Calcination)燒結(Sintering)，最後成為所需的元件，良好的薄帶必須有下面的性質：

1. 表面平整，厚度均勻，沒有明顯的缺陷，如氣孔。
2. 有適當的強度與柔軟性。
3. 乾燥後，薄帶不會發生龜裂。
4. 燒結後，需尺寸收縮一致，且平整、無翹曲。

影響薄帶品質的因素可分為：漿料的配方、球磨控制與刮刀製程變因的控制，於下節作簡單介紹。

2.4.1 漿料配置

薄帶成型製程中，為了使粉體能均勻分散且不影響燒結緻密性，漿料配置須注意以下事項：(1) 有機添加劑之比例需儘可能降低，(2) 溶劑的添加量不僅要低且能維持漿料的均勻性，(3) 添加少量的分散劑即可獲得穩定分散的粉體，(4) 調整塑化劑及黏結劑的比例使得生胚具有良好的加工性。為了符合上述之需求，漿料的組成比例依需要而調整。將各個組成之特性列述如下[21~24]：

(1)陶瓷粉體：生胚薄帶之表面平滑均勻性會隨粉體顆粒、晶粒大小及組成不同而有所變化。陶瓷粉體粒徑太大時，將降低粉體的燒結性，但粒徑太小時，將因為粉體總表面積的增多，使得有機添加劑的含量也增加，如此一來將造成生胚及燒結基板密度降低，因此粉體必須研磨至適當的粒徑。

(2)溶劑：溶劑在漿料中主要是當做黏結劑、分散劑、可塑劑的溶媒，並使漿料各成分均勻分散於其中，其選用應以能完全溶解黏結劑、分散劑、可塑劑的產品為主。溶劑種類可分：水性及油性溶劑。水性溶劑系統揮發較慢，且水含氫鍵易造成漿料凝固或呈現較高黏度。油性溶劑較為工業界採用，但其高揮發性會造成生胚成型時形成氣泡或孔洞產生缺陷，故油性溶劑製程中，通常選用兩種以上溶劑共沸組成，提高分散效果，並穩定均勻揮發。

(3)分散劑：當分散劑吸附在陶瓷粉體表面後，將產生排斥作用使得陶瓷體分散。其中由於分散劑的不同(inorganic 及 organic dispersant)，排斥作用可分為：粉體周圍的電雙層(electrical double layer)所產生的靜電排斥力(electrostatic repulsion) 及長鏈高分子分散劑所產生的空間排斥力(steric repulsion)，如圖 2-10 所示，一般在水性系統中粉體之分散是利用電雙層之靜電排斥效應，而油性系統則是空間排斥力。

(4)黏結劑：添加黏結劑主要是產生適當的漿料黏度，並且利用分子鏈之間的連結，造成陶瓷粉體緊密結合，使得生薄帶具有具有適當的強度而不至於斷裂，常用的有 Cellulose ethers、PVA(水系)、PVB(油系)，PVB 系有酸之官能基，經氫鍵作用能強力吸附粉體表面，故目前此種黏結劑是最常被採用的。

(5)塑化劑：具低分子量的塑化劑，可降低黏結劑的 Tg 點，並且調整漿料的黏度，另外塑化劑能阻隔黏結劑分子鏈之間的連結，使得生胚薄帶的塑性提高，待同時也會降低薄帶的強度，選用的考慮因素為(1)完全溶於溶劑中；(2)不會與黏結劑分離，具此功能而常用的可塑劑有 PEG、BBP、DOP、DBP 等。

綜合以上所述，把漿料之各個組成之功能整理至表 2-2。

2.4.2 球磨

球磨的目的是在研磨陶瓷粉體及混合作用，以達到所需的粒徑大小，一般有效球磨製程採用兩階段研磨來進行：第一階段為粉體+溶劑+分散劑，藉著分散劑之分散力與磨球研磨打散粉體；而第二階段再加入黏結劑及塑化劑等，達到粉體均勻混合[25]。

2.4.3 刮刀成型

刮刀塗佈機基本機構如圖 2-11 所示，將漿料置於單片運動的平行或反方向轉動的滾筒間，使漿料與承載膜的剪切力達到平衡，而在承載膜上覆蓋均勻的塗膜。



2.5 網版印刷

在 LTCC 製程中，是應用網版來印刷內金屬電極電路，其印刷方式如圖 2-12 所示，首先在鋼網或尼龍網(screen)上以乳膠(Emulsion)製作出需要之圖案，然後將網版之框架置於網印機上，使網版與生胚薄帶保持一適當之間距，於網版上置金屬膏，當印刷機之刮刀刮過網版上時，便可將金屬膏經網版上之開口處，印刷至生胚上，便可在生胚上得到與網版上乳膠開口之形狀一樣的圖案。

影響印刷好壞之因素很多，大致可歸類如下：

- (1)金屬電極油墨因素：包含油墨中有機添加劑或金屬粉體形狀、大小分布與流變特性。

(2) 網版的差異：影響因素有網版的材質平面度、平行度、大小、網版的材質、網目、開口率、厚度、張力大小與乳膠厚度等。

(3) 印刷機的設計變數架空距離(Snap of distance)、刮刀壓力、刮刀角度與刮刀硬度等。

(4) 環境因素：包含溫度、溼度和潔淨度。一般印刷的環境需要保持在 20~25°C，溼度稍有上升時會增加灰塵的附著，而灰塵常會造成所印之線路短路，所以大部分都以無塵室作為工作場合。

以上所提之影響印刷品質之因素必須詳細掌控，始可適當地避免印刷造成產品的不良[26]。



表 2-1 燒結三階段^[10]

Stage	Process	Surface Area Loss	Densification	Coarsening
Adhesion	Contact formation	Minimal unless compacted at high pressures	None	None
Initial	Neck growth	Significant, up to 50% loss	Small at first	Minimal
Intermediate	Pore rounding and elongation	Near total loss of open porosity	Significant	Increase in grain size and pore size
Final	Pore closure, final densification	Negligible further loss	Slow and relatively minimal	Extensive grain and pore growth

表 2-2 漿料各組成之特性比較表

Component	Functions	Characteristic parameters
Powders	Provide desired ceramic properties	Composition – morphology – size distribution – state of agglomeration
Solvents	Solvate polymers, plasticizers and additives- disperse powder particle – determine slurry viscosity	Efficiency – rate and heat of evaporation – polarity – environmental acceptability - costs
Binders	Interconnect powder particle–provide green tape strength–guarantee laminate formation– control rheological behavior	Solubility – film formation – tensile strength of film – compatibility with other components – thermoplasticity – burn-out behavior
Plasticizers	Flexibilize polymer films – dissolve organic compounds	Effectively – volatility – miscibility with solvents – solvating properties
Functional additives	Disperse powder particles – provide wetting of powders and substrates, special agents: flocculate, defoam ,homogenize slurries – control viscosity and drying properties	Adsorption on particle surface – molecular structure (ionic, non-ionic, polymer chains, charge) – solubility – surface activity

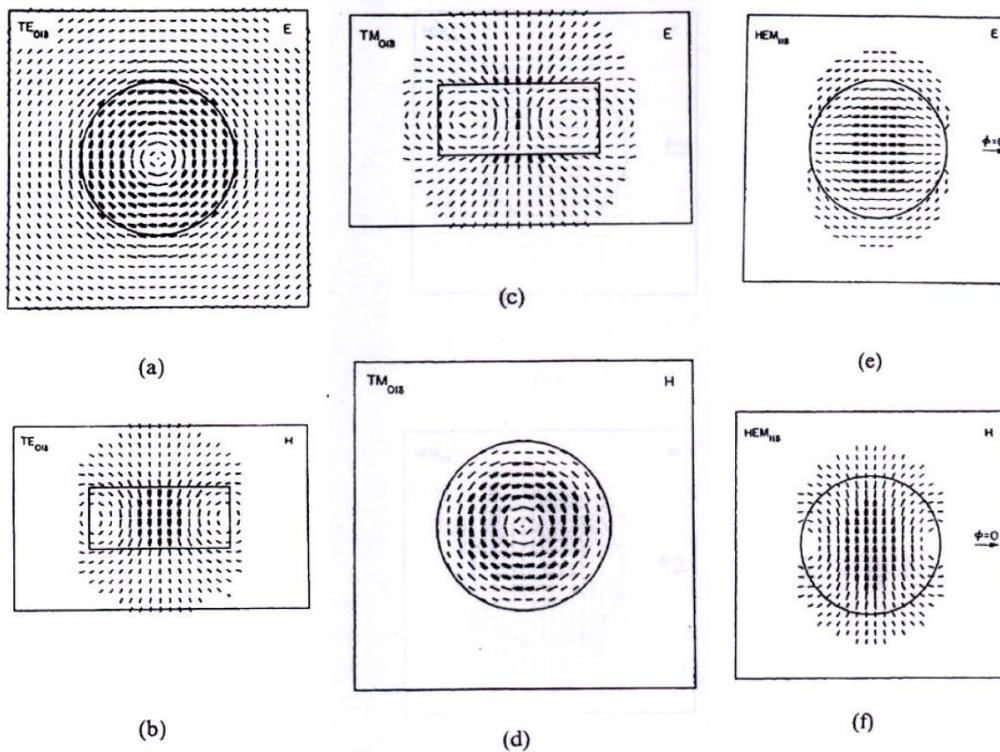


圖 2-1 (a)圓柱型 DR 之 TE_{016} mode 電場分佈圖，
 (b)圓柱型 DR 之 TE_{016} mode 磁場分佈圖，
 (c)圓柱型 DR 之 TM_{016} mode 電場分佈圖，
 (d)圓柱型 DR 之 TM_{016} mode 磁場分佈圖，
 (e)圓柱型 DR 之 HEM_{116} mode 電場分佈圖，
 (f)圓柱型 DR 之 HEM_{116} mode 磁場分佈圖^[5]

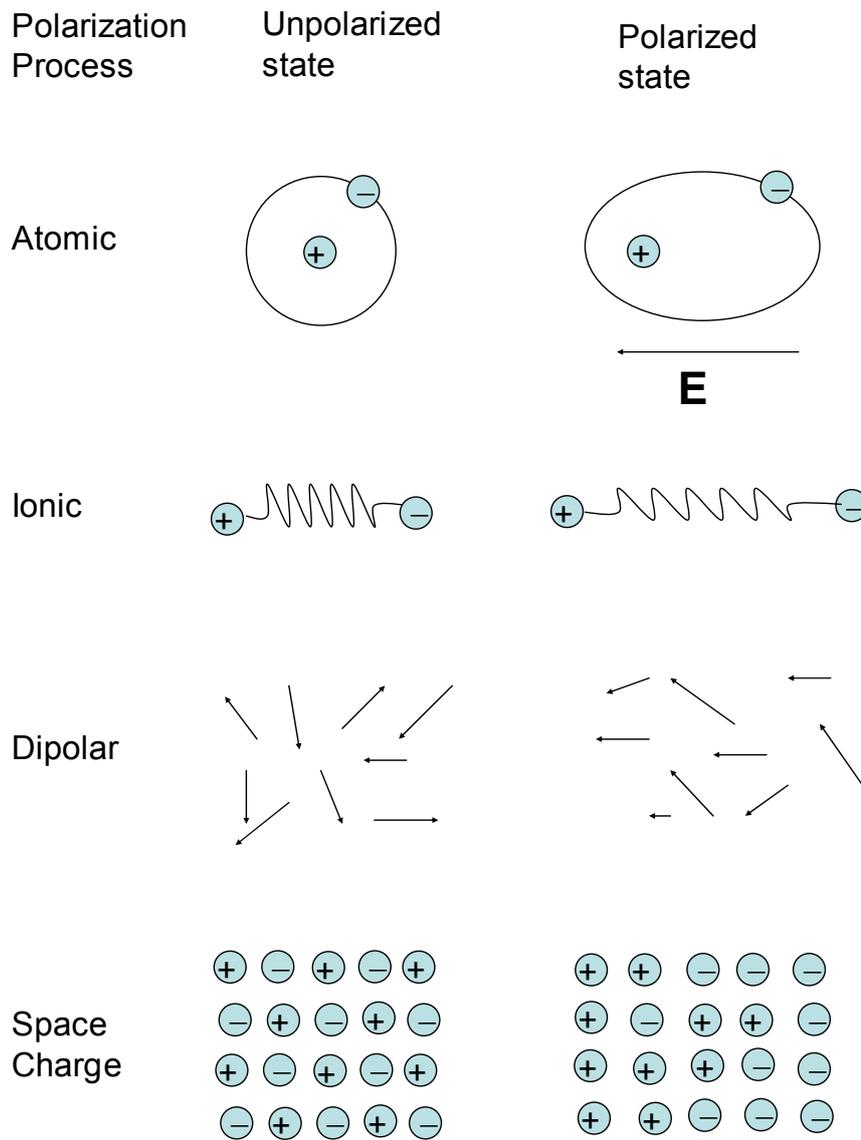


圖 2-2 四種極化機制圖

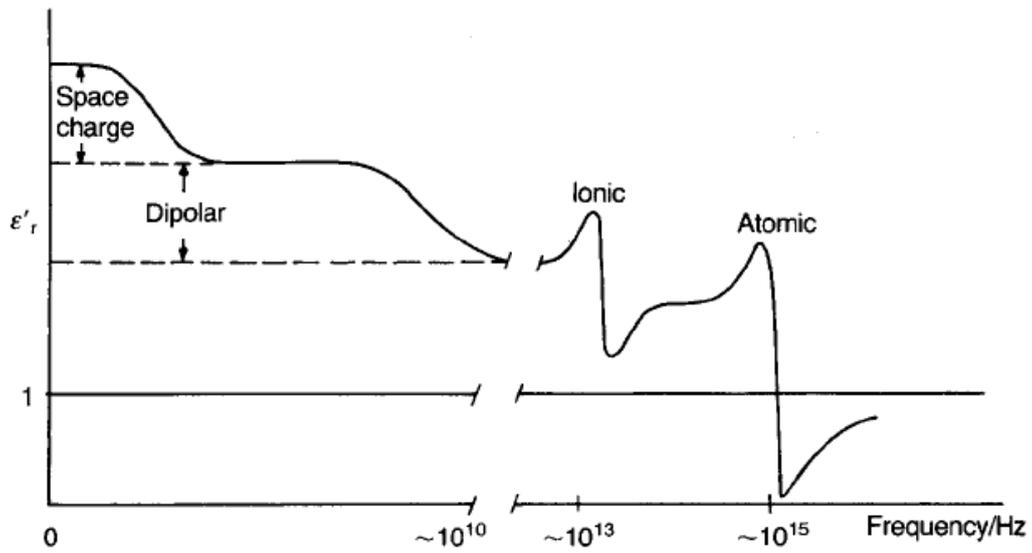


圖 2-3 極化頻率分布圖^[9]

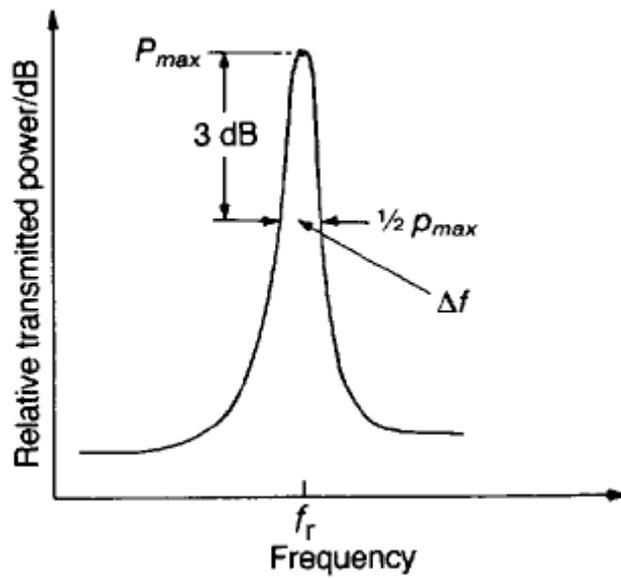


圖 2-4 介電共振器對頻率的響應^[9]

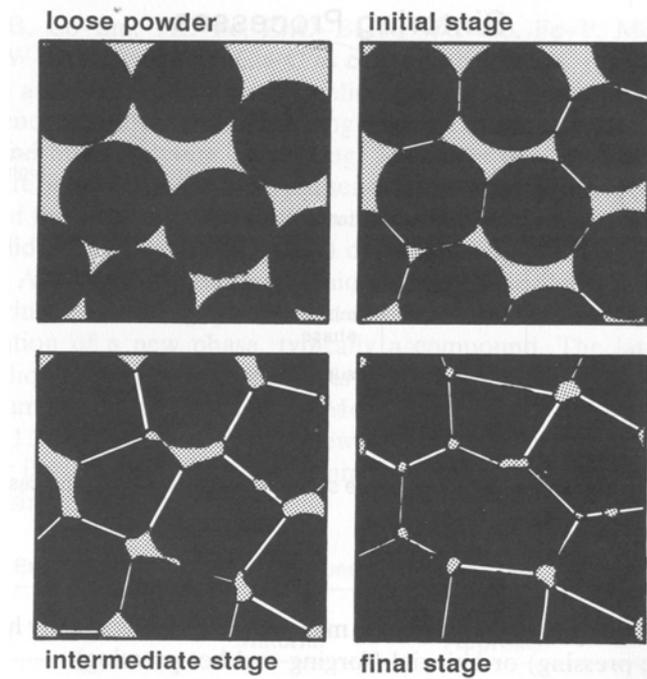


圖 2-5 晶粒及孔隙在各燒結階段的變化情形^[10]

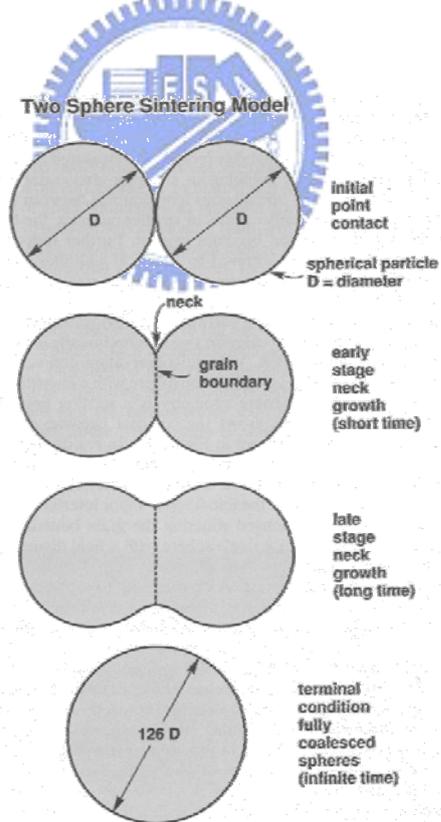


圖 2-6 固相燒結三階段^[10]

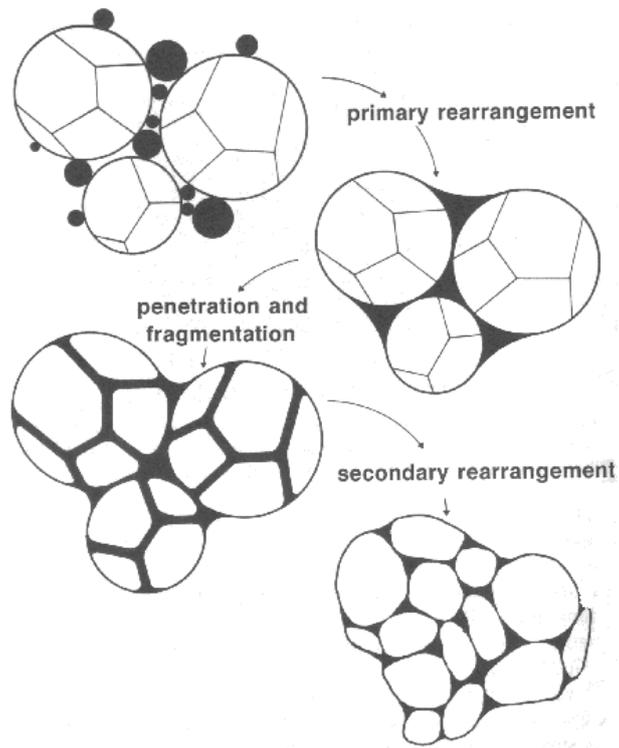


圖 2-7 含玻璃粉末之重新排列過程^[11]

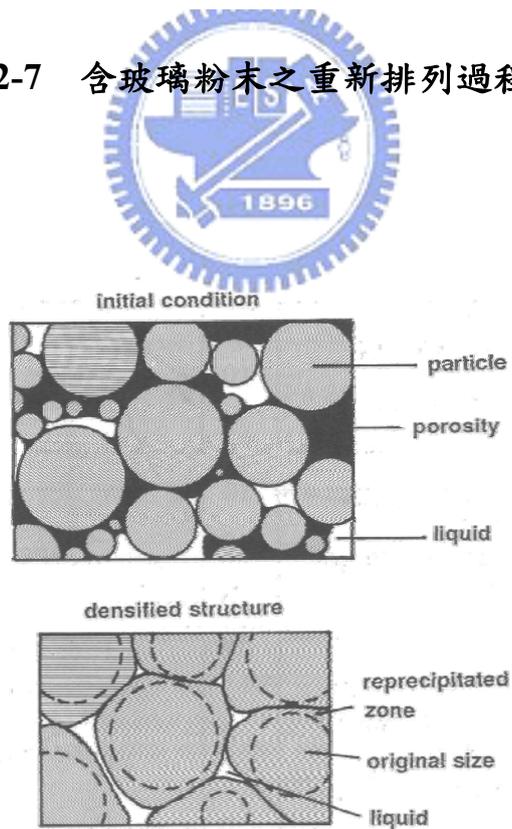


圖 2-8 含玻璃粉末之溶解再析出^[11]

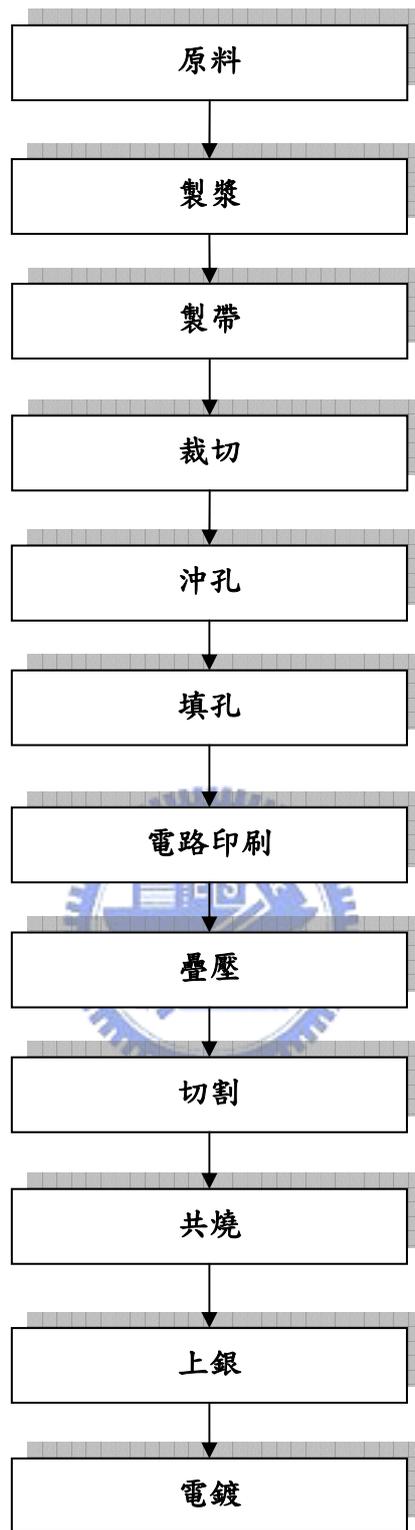


圖 2-9 LTCC 製程流程圖

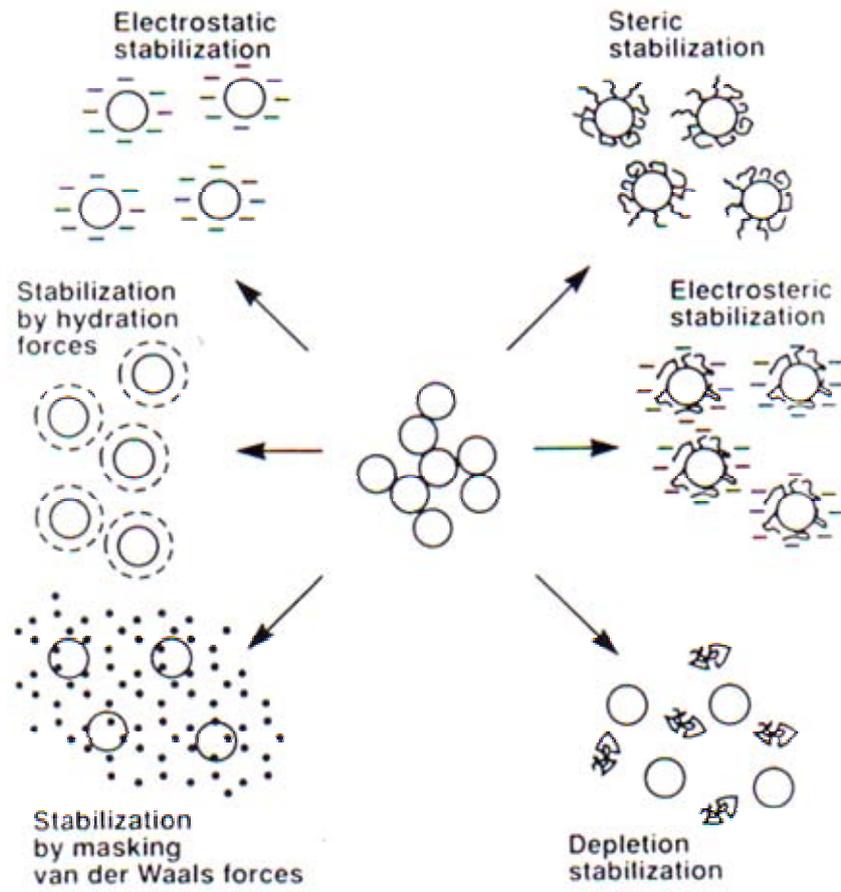


圖 2-10 漿料分散之排斥作用力^[22]

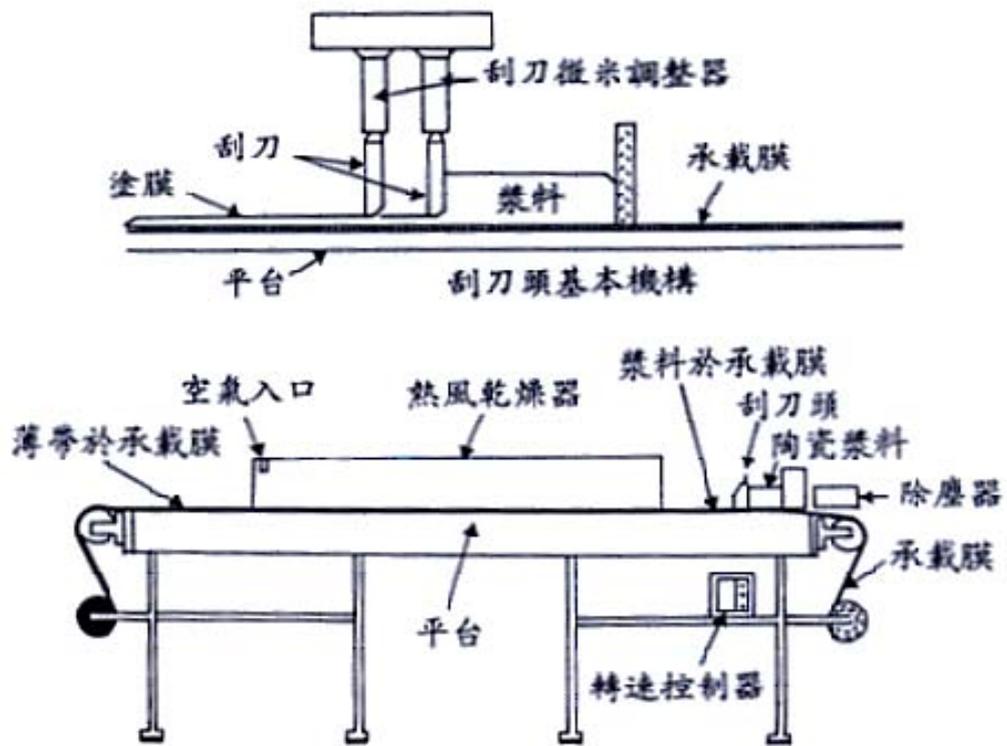


圖 2-11 刮刀塗佈機基本機構^[25]



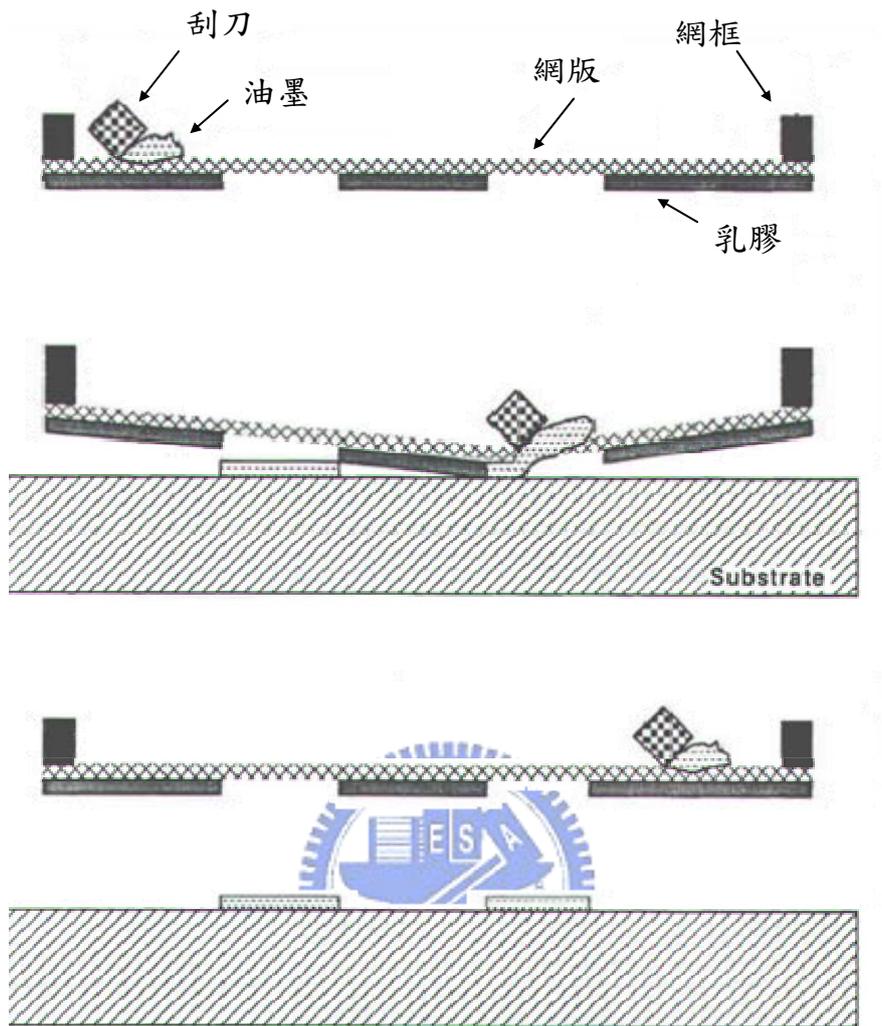


圖 2-12 網版印刷示意圖^[25]

第三章 文獻回顧

3.1 微波介電陶瓷的研究現況

微波介質陶瓷可以依其組成系統、介電特性及應用領域加以分類。在此，依照陶瓷材料 ϵ_r 的大小，將其分為三類：

【1】低 ϵ_r 高 Q 值材料

其主要是具有複合鈣鈦礦結構的 $A(B'_{1/3} B''_{2/3})O_3$ 系列陶瓷，這類材料在很高的微波頻率下具有極低的介電損耗，其中 $B' = Mg、Ni、Co、Mn、Zn、Ca$ 等， $B'' = Ta$ 或 Nb ，典型材料是 $Ba(Zn_{1/3} Ta_{2/3})O_3$ (BZT)、 $Ba(Mg_{1/3} Ta_{2/3})O_3$ (BMT) 及 $Ba(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ 及其複合系統微波介電陶瓷材料[27~35]，其 $\epsilon_r = 25\sim 30$ ， $Q = 10000\sim 30000$ (>10 GHz)， $\tau_f \sim 0$ 。

本研究 $Mg_4Nb_2O_9$ 即為此類微波陶瓷，據研究發表， $Mg_4Nb_2O_9$ 在微波頻率下具有非常高 Q 值。N. Kumada [36] 採用固態反應法合成的 $Mg_4Nb_2O_9$ ，在 10 GHz 下，其 Qxf 值為 93800GHz。高 Q 值材料主要用於頻率大於 10GHz 之高畫值衛星直播電視、汽車防撞雷達等微波機械中作為介電共振器。

【2】中等 ϵ_r 和 Q 值材料

主要是以 $BaTi_4O_9$ 、 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 和 $(Zr,Sn)TiO_4$ [37~39] 等的微波介電材料，其 $\epsilon_r \sim 40$ ， $Q = 6000\sim 8000$ (3~4GHz)， $\tau_f \sim 0$ ，主要用於微波軍用雷達及微波通訊中作為介電共振器。由於 $BaO-TiO_2$ 系微波陶瓷價

格低，且透過 $\text{BT}_4/\text{B}_2\text{T}_9$ 比例的變動，可使此系材料在整個微波頻段內皆可應用，因此鈦酸鋇系材料所製成的濾波器，近來廣泛使用在蜂窩式行動通訊系統及個人行動通訊系統中。

【3】高 ϵ_r 低 Q 值材料

主要是以 $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (其中 $\text{Ln} = \text{Sm}、\text{Nd}$ 等稀土元素) 為基的微波介電陶瓷 [40~43]，其 $\epsilon_r = 80\sim 90$ ， $Q = 2000\sim 5000$ (1~3GHz)， $\tau_f \sim 10 \pm 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，還有 $\text{CaO-Li}_2\text{O-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系列及鉛基鈣鈦礦系列等，主要用於低微波頻段 (<2 GHz) 的民用行動通訊之中作為介電共振器元件，並可作為 VCO、NPO 等高頻通訊元件。



3.2 Mg₄Nb₂O₉ 系微波介電陶瓷

Mg₄Nb₂O₉ 屬於 A₄M₂O₉ 系統化合物(其中 A=Mg²⁺，Mn²⁺，Fe²⁺，Co²⁺；M=Nb⁵⁺，Ta⁵⁺)，其晶體結構為有序的 corundum 結構[44]，屬於複合鈣鈦礦 A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ 之次級單元，此材料於高頻應用之特點為具有相當高之 Qxf 值，在 1300°C 燒結之微波特性為 ε_r= 12.4，Qxf =192268(GHz)及 τ_f= -70.5 ppm/°C。

N. Kumada 等人 [36] 以固態反應法製備出單晶結構之 Mg₄Nb₂O₉ 相陶瓷，經由 texsan 晶體繪圖軟體得知其基本結構，晶體系統為六方晶系 (Hexagonal)，晶格常數為 a=5.1612 Å，c=14.028 Å，理論密度則為 3.89g/cm³。(表 3-1)

由圖 3-1 知 Mg₄Nb₂O₉ 為一有序之 corundum 結構，其陽離子沿著 c 軸的堆疊序為 -Mg₁-(Mg₂,Nb)-(Mg₂,Nb)-Mg₁-，並經由圖 3-2 得知其陽離子配位情形為 MgO₆ 與 Mg₂O₆ 的八面體位置共面，並在 MgO₆ 的八面體位置有角落原子共享的情形，此情形如同 T. Manabe[45] 等人研究一致。此外，在晶體中可以發現有兩種的金屬-氧原子間距，也反映出金屬原子偏離氧原子八面體位置中心的情形。T. Manabe 等人發現在 Nb₂O₅ 和 MgO 之界面反應溫度超過 800°C 時，會在 MgO (001) 基板界面處產生 corundum 型態的平面排列方式，而這種排列方式被認為是因為 Mg₄Nb₂O₉ (MNO) 之 (114) 方向所造成。然而在傳統的

XRD 中，其峰值卻因為和基板 MgO(002)面之訊號重疊，而無法觀察到。故藉由 XRD pole-figure 分析進行量測，所以可知 MNO 和 MgO 之晶體空間排列關係如下：

MNO(114) || MgO(001) 和 MNO[-110] || MgO[1-10],[110],

由於 MNO 在平面上以軸向方式交互排列形成，所以說明了氧原子在八面體內共享的特性。

在 2002 年，K. Sreedhar 和 N.R. Pavaskar 以化學計量合成法純化 $Mg_4Nb_2O_9$ [46]，將 MgO 和 Nb_2O_5 以 1:1 之莫耳比例混合，在 $1300^\circ C$ 下煅燒 48hr，發現並無法完全反應生成 $Mg_4Nb_2O_9$ 相，有些許二次相 $MgNb_2O_6$ 之生成，故提出若摻雜適當過量之 MgO，可使反應係數達到符合，得到純度相當高之 $Mg_4Nb_2O_9$ 相。此外，實驗發現添加過量的 MgO 有助於相之純化，最終產物並以稀硝酸進行溶解，以利帶走殘餘之 MgO，其反應式如下所示：



3.3 MgNb₂O₆ 系微波介電陶瓷

MgNb₂O₆為MNb₂O₆化合物(其中M=Mg²⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Ni²⁺)，晶體結構為鈮體鐵礦結構(圖3-3)屬於複合鈣鈦礦A(B'_{1/3} B''_{2/3})O₃之次級單元，以001方向看：其中A位為M陽離子，B位為Nb⁵⁺離子，以(100)面看，離子面以...ABBABB...方向延伸。所有陽離子都以共價形式存在。MgNb₂O₆為orthorhombic的結構，a=1.41875 Å，b=5.7001 Å，c=5.0331 Å。其結構包含分別以 Mg和Nb 原子為中心的 MgO₆及 NbO₆八面體。如圖3-3是沿著[001]方向的 MgNb₂O₆ 俯視圖。NbO₆的八面體共用經由 O1 到 O3 的邊，沿著C軸形成彎曲的鏈，並且鄰近鏈的八面體共用O3的角落原子形成平行bc平面的 double layers。

S. Ananta [47] 研究利用固態反應法合成 MgNb₂O₆，發現在不同之燒結溫度、不同的持溫時間和不同的升溫、降溫速率皆影響 MgNb₂O₆ 相之生成，而在煨燒溫度1000°C，持溫時間 4小時和升降溫速度 30°C/min 時，可以得到粒徑約250到780 nm的純 MgNb₂O₆。MgNb₂O₆在1300°C燒結之微波特性為ε_r = 21.4，Q×f = 93800 (GHz)，τ_f = -70ppm/°C

3.4 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 微波陶瓷之低溫燒結

在 2003 年，A. Kan 等人[48]提出，藉由不同比例的 V 離子來取代 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 中之 Nb 離子形成 $\text{Mg}_4(\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x)\text{O}_9$ 固溶體，當配位數 $\text{CN} = 6$ 時， Mg^{2+} 離子半徑為 0.72 \AA ， Nb^{5+} 之離子半徑為 0.64 \AA ， V^{5+} 之離子半徑為 0.54 \AA ，因此 V^{5+} 可取代 Nb^{5+} 而不產生缺陷且電荷平衡。而隨著溫度的增加至 1300°C ， $Q \times f$ 值從 $10,338\text{GHz}$ 增加至 $217,290\text{GHz}$ 。可能之原因為晶粒的成長及燒結密度的改變所造成的，而且介電性質也有了明顯的改善，這說明了 V^{5+} 的取代能有效的降低燒結溫度及改善介電特性。

之後 A. Kan 等人[49]又以 Ta 和 Sb 取代 Nb，並用 DV-X α 方法及分子模型(圖 3-4，圖 3-5)，來探討內部鍵結種類及強度，說明造成其介電常數改變的原因。結果發現，因為 Ta 和 Sb 的取代，共價鍵結性的增強，導致離子性鍵結的減少，造成介電常數之下降，但其品質因子及共振頻率溫度係數卻有較好的特性。

A.S. Yoshida 等人在 2004 年 [50] 以 Zn^{2+} 來取代 Mg^{2+} 形成 $(\text{Mg}_{4-x}\text{Zn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_9$ 固溶體，當配位數 $\text{CN} = 6$ 時， Mg^{2+} 離子半徑等於 0.72 \AA 而 Zn^{2+} 之離子半徑為 0.74 \AA ，因此 Zn^{2+} 可取代 Mg^{2+} 而不產生缺陷，而研究發現當 $x = 0\sim 2$ 時，為單一相之 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ，當 $x = 4$ 時，為 ZnO 、 ZnNb_2O_6 及 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 三相共存，所以此固溶體之固溶極

限在 $x = 2\sim 4$ 之間，且由於 Zn 之離子半徑略大於 Mg 之離子半徑，因此晶格常數亦隨著 x 的增加而增加。當 x 從 0 增加到 2 時，Zn 離子漸漸取代 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 中 Mg 的位置， $Q \times f$ 值從 192268 GHz 降低至 61612 GHz， τ_f 值亦從 $-70.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 增加至 $-95.9 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，但其 ϵ_r 從 12.4 增加至 15.3，因此 Zn 離子的取代有助於 ϵ_r 的提升。

A. Yoshida 等人 [50] 以 Ni^{2+} 來取代 Mg^{2+} 形成 $(\text{Mg}_{4-x}\text{Ni}_x)\text{Nb}_2\text{O}_9$ 固溶體，當配位數 $\text{CN} = 6$ 時， Mg^{2+} 離子半徑等於 0.72 \AA 而 Ni^{2+} 之離子半徑為 0.69 \AA ，因此 Zn^{2+} 可取代 Mg^{2+} 而不產生缺陷。當 $x = 4$ 時所產生的相為 NiO 和 NiNb_2O_6 而非 $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ，同樣地由於 Ni^{2+} 之離子半徑略小於 Mg^{2+} 之離子半徑，因此隨著 x 的增加，其晶格常數亦隨之減小。當 x 從 0 增加到 2 時，Ni 離子漸漸取代 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 中 Mg 的位置，其 ϵ_r 從 12.4 降低至 11.1， $Q \times f$ 值從 192268 GHz 降低至 28440 GHz，但其 τ_f 值從 $-70.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 降低至 $-66.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，因此 Ni 離子的取代有助於 τ_f 性質的改善。

A. Yokoi 在 2005 年提出 [51]，在含有 3.0wt%LiF 的 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 中添加 CaTiO_3 ，發現隨著添加量的增加，會有液相燒結的產生，而其共振頻率溫度係數從 $-71.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 變化到 $39.9 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，且介電常數從 12.3 增加到 18.3。但隨著 Ca 含量的增多，卻導致二次相生成，使得 $Q \times f$ 值從 118,989GHz 減少至 11,119GHz。

Y.C. Zhang 等人在 2002 年研究 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ 之微波介電性質 [52-53]，研究發現： ZnNb_2O_6 ($\epsilon_r=25$, $Q \times f = 83,700$ GHz) 和 MgNb_2O_6 ($\epsilon_r = 18.4$, $Q \times f = 93,800$ GHz) 都具有很好的微波介電性質，且都具有 columbite 的晶體結構，利用固態反應法合成 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ 在不同的燒結條件和不同的 x 比例，將會對其微波介電性質有不同的影響。

因為 ZnNb_2O_6 和 MgNb_2O_6 都擁有相同的結構，且 Mg^{2+} (0.66 \AA) 的離子半徑比 Zn^{2+} (0.74 \AA) 小，使得 Mg^{2+} 很容易取代 Zn^{2+} 的位置而形成 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ 。研究中發現，隨著 Mg 含量的增加，燒結後的密度逐漸減少，在 $x=0\sim 0.6$ 達到最佳緻密化之燒結溫度在 $1150^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ ，在 $x = 0.7\sim 0.9$ 到最佳緻密化之燒結溫度則在 1300°C ，這表示隨著 Mg 含量的增加要達到緻密所需之燒結溫度也愈高，由於介電常數是隨著相對密度的增加而增加，所以 Mg 含量也和介電常數有密切的關係，當 x 從 0 增加到 1.0，最高的介電常數則由 23.66 下降到 19.17。對 $Q \times f$ 值研究中發現所有 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ 的 $Q \times f$ 值較 ZnNb_2O_6 和 MgNb_2O_6 低，從 $x = 0\sim x = 0.5$ 其 $Q \times f$ 值逐漸下降至 $x = 0.5$ 達到最低值，從 $x = 0.5$ 到 $x = 1.0$ 其 $Q \times f$ 值又逐漸上升。對 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ 而言，其共振頻率溫度係數皆小於零，從 $x = 0\sim x = 0.5$ 其 τ_f 逐漸上升， $\tau_f = -29.46 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ，從 $x = 0.5\sim x = 1.0$ ， τ_f 又逐漸升高。 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 化合物低溫燒結之微波介電性能整理如表 3-2 所示。

表 3-1 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的晶體結構及各項參數^[36]

Crystal data and intensity collection for $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

Color	Colorless
Size (mm)	0.10 × 0.10 × 0.30
Crystal System	Trigonal
Space group	$P\bar{3}c1$ (No. 165), $Z = 2$
Lattice parameters	$a = 5.1612(7) \text{ \AA}$ $c = 14.028(1) \text{ \AA}$
Volume (\AA^3)	323.61(8)
Formula weight	379.03
Calculated density (g/cm^3)	3.89
Diffractometer	Rigaku AFC-7R
Radiation	Graphite monochromatized Mo $K\alpha$
Wavelength	$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$
λ (Mo $K\alpha$) (cm^{-1})	38.02
Maximum 2θ ($^\circ$)	90
Scan speed ($^\circ/\text{min}$)	16
No. of reflections measured	2027
No. of independent reflections	1092
No. of observed reflections	509 ($I > 3.00\sigma(I)$)
Absorption correction	ψ scans
Transmission factors	0.86–0.99
Refinement method	Full-matrix least-squares on $ F $
Number of parameters	25
R	0.032
R_w	0.031
Goodness of fit	1.34



表 3-2 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 化合物之微波介電性能

Materials	x	ϵ_r	$Q \cdot f$ (GHz)	τ_f (ppm/ $^\circ\text{C}$)	Sintering procedure
$\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	-	12.4	192 268	-70.5	1300 $^\circ\text{C}$.10hr
$(\text{Mg}_{4-x}\text{Zn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_9$	0.5	13.7	105 383	-76.9	1400 $^\circ\text{C}$.10hr
$(\text{Mg}_{4-x}\text{Ni}_x)\text{Nb}_2\text{O}_9$	0.5	12.8	84 270	-68.3	1400 $^\circ\text{C}$.10hr
$\text{Mg}_4(\text{Nb}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{O}_9$	1.0	10.0	285 423	-66.2	1400 $^\circ\text{C}$.10hr
$(\text{Mg}_{3.5}\text{M}_{0.5})(\text{Nb}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{O}_9$	0.25	-	80 000	-	1400 $^\circ\text{C}$.10hr
$\text{Mg}_4(\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x)\text{O}_9$	2	11.5	350 000	-70.0	1350 $^\circ\text{C}$.10hr
$\text{Mg}_4(\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x)\text{O}_9$	0.0625	11.6	176 512	-70.0	1050 $^\circ\text{C}$.10hr

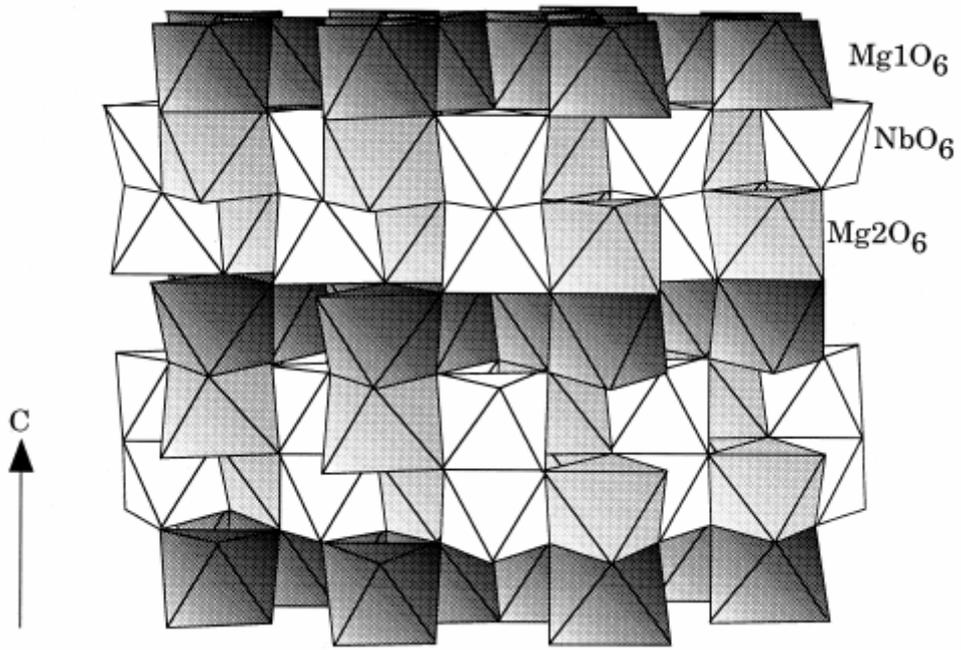


圖 3-1 $Mg_4Nb_2O_9$ 的晶體結構^[44]

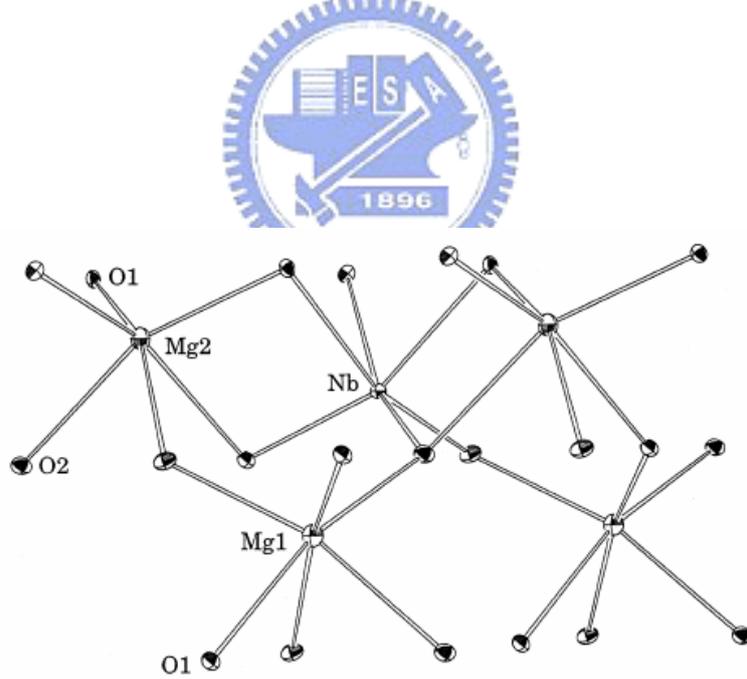


圖 3-2 鎂、鈮原子在 $Mg_4Nb_2O_9$ 中的配位關係示意圖^[44]

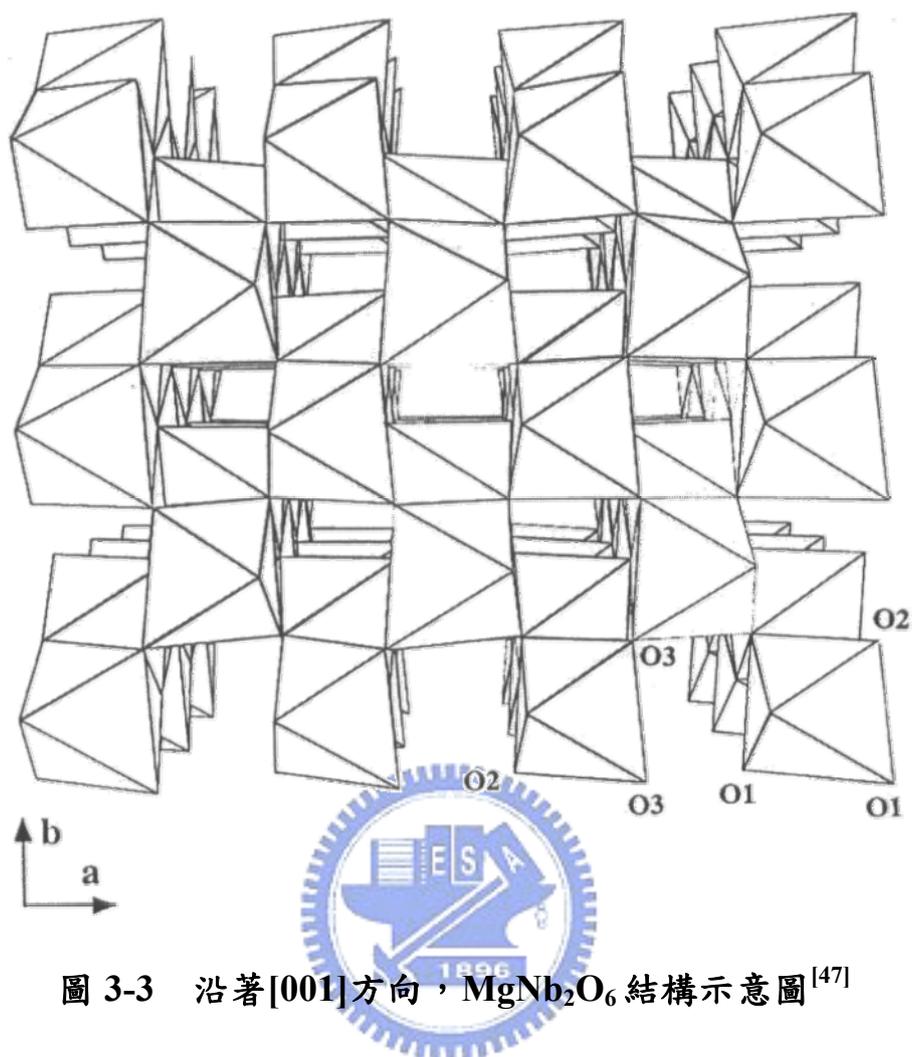


圖 3-3 沿著 $[001]$ 方向， MgNb_2O_6 結構示意圖^[47]

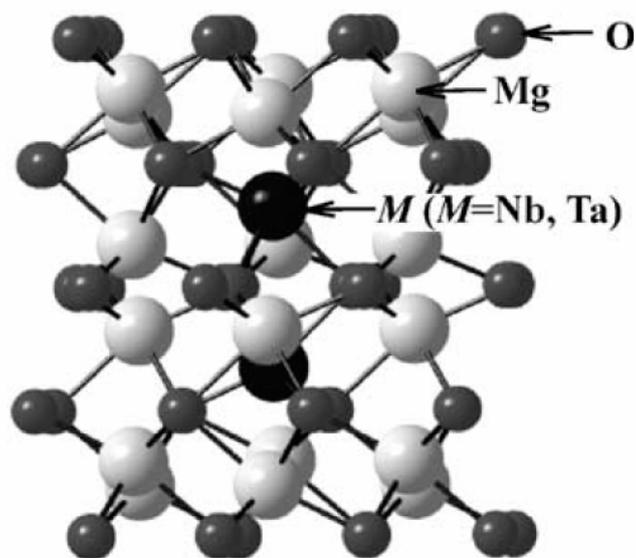


圖 3-4 分子模型： $(\text{Mg}_4\text{M}_2\text{O}_{22})$ (M = Nb and Ta)^[49]

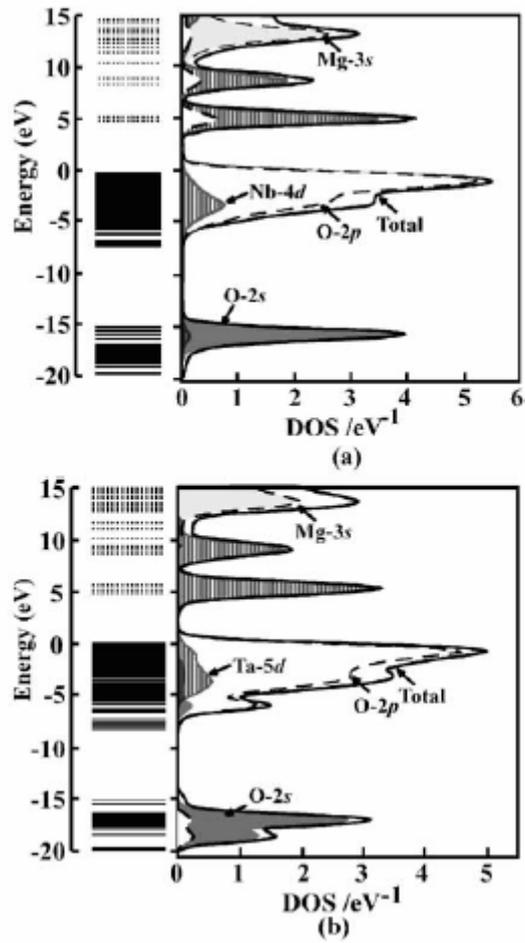


圖 3-5 所有及部份的態密度與能階圖(a) $\text{Mg}_4\text{N}_2\text{O}_9$ (b) $(\text{Mg}_{18}\text{M}_2\text{O}_{60})$ ^[49]

第四章 實驗步驟及分析方法

4.1 高溫陶瓷塊材製程

高溫圓柱形介電陶瓷體是採用傳統固態反應法進行樣品之製備，實驗流程如圖 4-1 所示。首先取高純度之起始氧化物 MgO 、 Nb_2O_5 (藥品規格如表 4-1 所示)依莫耳比 $MgO:Nb_2O_5 = 4:1$ 混合，以酒精作為溶劑，置於研磨罐內使用氧化鋁球進行球磨 24 小時，將混合均勻的漿料以烘箱($80^\circ C$)烘乾後，放入高溫爐中以 $1050^\circ C$ 煅燒 10 小時，將煅燒後之粉末以 XRD 進行相鑑定，再以球磨罐及氧化鋁球進行球磨 24 小時，烘乾後取出粉末添加 5wt%PVA 並研磨過篩(100mesh)進行造粒，造粒後將粉末置於模具中以單軸成型機於 1 tones 壓力下壓製成圓柱型生胚(直徑 9mm，高約 7mm)，將成型後之試片放入高溫爐中，於 $550^\circ C$ 持溫 4hrs 進行 De-Binder，再將試片於 $1200^\circ C$ 、 $1250^\circ C$ 、 $1300^\circ C$ 、 $1350^\circ C$ 、 $1400^\circ C$ 燒結 10 小時，為符合微波樣品量測規格，陶瓷體經研磨後使其高度成為 5mm。

4.2 低溫陶瓷塊材製程

低溫圓柱形介電陶瓷體，是以陶瓷粉混合玻璃後燒結而成，實驗流程如圖 4-2 所示。首先取高純度之起始氧化物 MgO、Nb₂O₅(藥品規格如表 4-1 所示)依莫耳比 MgO:Nb₂O₅=4:1 混合，以酒精作為溶劑，置於研磨罐內使用氧化鋯球進行球磨 24 小時，將混合均勻的漿料以烘箱(80°C)烘乾後，放入高溫爐中以 1050°C 煅燒 10 小時，經煅燒後之陶瓷粉體加入酒精、氧化鋯球及玻璃粉(55wt%、60 wt%、65 wt%、70 wt%、75 wt%、80 wt%)再次球磨 24 小時，烘乾後取出粉末添加 5wt%PVA 並過篩(100mesh)進行造粒，造粒後將粉末置於模具中以單軸成型機於 1 tones 壓力下壓製成圓柱型生胚(直徑 9mm，高約 7mm)，將成型後之試片放入高溫爐中，於 550°C 持溫 4 小時進行 De-Binder，後將試片在 875°C 燒結 1 小時，為符合微波樣品量測規格，陶瓷體經研磨後使其高度成為 5mm。本實驗添加之玻璃採用 Nippon Electric Glass 公司所生產之 B₂O₃-SiO₂(GA50)、ZnO-B₂O₃-SiO₂ (GP5210) 商用電子玻璃粉，此兩種玻璃粉之性質如表 2、表 3 所示。

4.3 低溫陶瓷基板製程

本研究之低溫陶瓷基板是以刮刀成型法製作，而漿料組成配比如表 4-4 所示。首先取高純度之起始氧化物 MgO、Nb₂O₅(藥品規格如表 4-1 所示)依莫耳比 MgO:Nb₂O₅= 4:1 混合，以酒精作為溶劑，置於研磨罐內使用氧化鋯球進行球磨 24 小時，將混合均勻的粉體以烘箱 (80°C)烘乾後，放入高溫爐中以 1050°C 煅燒 10 小時，經煅燒後之陶瓷粉體加入酒精、氧化鋯球及 80 wt%之玻璃粉再次球磨 24 小時，烘乾後獲得所需粉末。

將分散劑(KD1)溶解於溶劑(酒精、甲苯及正丁醇)中，加入粉末先混合 1 小時後，再加入黏結劑(PVB)及塑化劑(DOP、DBP)至漿料中混合 18 小時，以形成適當黏度之漿料。由於漿料含大量氣體及凝團，因此以真空抽器系統除氣 10 分鐘，隨後把漿料倒入刮刀內在 mylar 上刮出厚膜，經乾燥後獲得厚度為 300-400μm，將厚膜裁切後，以熱水均壓機在 3000 psi 及 70°C 條件下疊壓 10 分鐘後，獲得厚度約為 500-700μm 之生胚薄片，最後將此生胚片於空氣氣氛中，以 875°C 燒結 1 小時後，製得厚度為 350-500μm 之微波陶瓷基板。

4.4 接觸角試驗

為了研究玻璃與陶瓷間的潤濕效果，因此作接觸角試驗，試驗方法為：將經 1300°C 燒結之純陶瓷塊材表面研磨拋光，再將玻璃粉末溶於酒精之中，以滴管將玻璃滴在陶瓷表面上，經 875°C 熱處理後，以 SEM 觀察其接觸角(contact angle)。

4.5 Ag 擴散試驗

由於低溫共燒陶瓷基板會因為銀的擴散造成功能的劣化，擴散嚴重甚至會使電極導通而無法使用，因此將本研究所製得之基板進行銀擴散試驗，試驗方法為：將玻璃與陶瓷混合後之粉末置於模具中以單軸成型機於 1 tones 壓力下壓製成圓板型生胚(直徑 20mm 高約 1mm)，在其表面塗上 Ag 膠(內電極用)，經脫脂後，在 875°C 燒結 1 小時後，將試片研磨，以 EDS 之線掃描(linescan)分析 Ag 與基板之界面是否有擴散現象之產生。

4.6 材料分析方法

4.6.1 微觀結構與成分分析

1. X 光繞射儀(XRD)：本實驗使用 MAC SIENCE MXP-18 繞射儀以電壓 30KV，電流 20mA 的條件下激發 Cu 靶的特性 X 光($K\alpha$)。繞射後之數據經 ICDD JCPDS PDF CARD 交叉比對後確認生成相。而在晶格面處產生繞射的 X 光必須遵守 Bragg's law，由於不同繞射峰代表不同之晶格面(hkl)，對 Hexagonal 而言，d 與晶格面之關係式為 $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ ，因此可利用數個繞射峰之 d 值算出該生成相之晶格常數 a、c 值。
2. 掃描式電子顯微鏡(SEM)：使用場發射電子顯微鏡 FESEM JSM 6500F 在加速電壓 15KV 的條件下觀察試片表面，高溫陶瓷塊材必須先經過研磨拋光後，在低於燒結溫度 100°C 以下熱蝕刻 (Thermal annealing) 30 分鐘，才能看到試片的晶粒(grain)與晶界 (grain boundary)。而為了觀察陶瓷與玻璃，低溫陶瓷塊材必須先以氫氟酸(HF)蝕刻 1 分鐘後，再進行熱蝕刻 30 分鐘。此外，由於陶瓷體不導電，因此觀察前需先鍍金以防電荷累積。
3. 能量散布光譜儀(EDS)：本實驗使用 OXFORD Link system 來分析樣品組成元素之定性分析，操作條件為：電子加速電壓 15kV、Working Distance = 10 mm。

4. 穿透式電子顯微鏡 (TEM)：將陶瓷體切片、研磨、拋光、離子減薄機(ion miller)減薄後黏附於銅環，鍍碳後，以 FEI Philips Tecnai F20/20 G2 進行繞射圖譜(diffraction pattern) 及 高解析度原子影像(HRTEM)觀察。

4.6.2 密度量測

以 Archimedes 方法量測，將試片於去離子水中煮沸 2 小時後，量測其乾重、濕重及浮重並代入公式：

$$\text{體密度} = \frac{W_d}{W_w - W_f} \quad (4-1 \text{ 式})$$

其中 W_d 、 W_w 和 W_f 分別為乾重、濕重及浮重。

4.6.3 熱分析

1. 熱差分析(DTA)：熱差分析為主要的熱分析方法之一，實驗方法是於程式控制溫度下，量測物質與參考物之間的溫度差與溫度關係的一項量測技術。DTA 曲線的幾何關係表示測量物質之所有熱性質，包括熱反應之起始溫度，熱反應之最高溫度與最低溫度；此外，亦可判斷出樣品升溫後為吸熱或放熱反應，吸熱反應包含有：脫水、脫氫、熔融、沸騰和昇華、還原作用、分解作用，晶體破壞等。放熱反應包含有加熱分解、非晶質狀態過度為結晶態、玻璃質的再結晶作用、固相反應和氧化作用。本實驗所使用為 PERKIN ELMER DTA 7 熱差分析儀。

2. 熱重分析 (TGA) : 分析原理是加熱時反應導致待測物質量變化而加以連續測定的方法。本實驗所使用為 PERKIN ELMER TGA 7 熱重分析儀

3. 熱機械分析 (TMA) : 熱機械分析儀和膨脹儀 (Dilatometer) 的原理相近，為量測待測物尺寸隨溫度變化的儀器；膨脹儀是待測物在無荷種下尺寸的膨脹與收縮，而熱機械分析儀則可進一步獲得在不同荷重情形(如壓力或張力)，試片的膨脹、收縮、彎曲和扭力的量測等。本實驗使用 PERKIN ELMER TMA 7 熱機械分析儀。



4.6.4 微波性質量測

4.6.4.1 塊材微波量測

塊材之微波量測使用由 Damaskos 公司所設計製作的圓柱型共振腔 (Cylindrical Cavity) 連接 HP8722D 網路分析儀及電腦，經由 Damaskos 公司所提供的軟體來分析圓柱形微波介電陶瓷的介電常數 ϵ_r 、品質因子 Q 和共振頻率溫度係數 τ_f 。量測微波性質前必須使試片符合共振腔高度約 4.9mm、5.0mm 及 5.1mm，並用原廠所附的標準試片校正儀器。利用電腦控制 HP8722D 網路分析儀作為微波產生器及分析儀器，以 TM_{01n} 模式來量測介電常數及品質因子，在這個模式下，電場在軸心方向上而磁場在環繞軸心的方向上，兩者只與半徑座標有關。於高頻操作範圍，由於電磁輻射現象操作頻率增加相對其波長會隨之縮短，介質整體受電磁波之影響無法直接量測到總電壓與電流，無法繼續使用傳統 MIM 方式量測介質之介電常數。故必須使用 S 參數來進行高頻微波量測，而傳統接使用由 Hakki 與 Coleman 所發明，另由 Courtney 所修正的平板法量測為主，測量原理係由兩片平行導板，將介質圓柱試樣兩端面短路，以構成 TE_{011} 模式之介電共振器，設備如圖 4-3 所示。藉由測定此介質共振器之共振頻率經計算可得介質之介電常數， $\tan\delta$ 等。

導體板之介電常數之計算，其共振波長為 $\lambda_0 = \frac{c}{f_{01}}$ ，c 為真空中之光速
 等於 2.9979×10^8 m/s。而介質體傳送線路之傳播波長為 $\lambda_g = 2h$ ，h 為標準
 試樣高度。

$$v^2 = \left(\frac{\pi d}{\lambda_0} \right)^2 \left[\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^2 - 1 \right]$$

v^2 為計算介電常數所需之參數，d 為標準試樣直徑(m)，將 v 帶入下式：

$$u \frac{J_0(u)}{J_1(u)} = -v \frac{K_0(v)}{K_1(v)}$$

$K_0(v)$ ：0 次之第二種變形別 Bessel 函數

$K_1(v)$ ：1 次之第二種變形別 Bessel 函數

$J_0(u)$ ：0 次之第一種變形別 Bessel 函數

$J_1(u)$ ：1 次之第一種變形別 Bessel 函數

介質之介電常數為 $\epsilon' = \left(\frac{\lambda_0}{\pi d} \right)^2 (u^2 + v^2) + 1$ 。

而於 Q 值部分

$$Q_u = \frac{\frac{f_0}{\Delta f}}{1 - 10^{-\frac{IA_0}{20}}}$$

Q_u ：低高度試樣之無負荷 Q

f_0 ：共振頻率(Hz)

Δf ：3dB 頻寬(Hz)

IA_0 ：插入損失

由於此法於量測品質因子時需要有兩顆相同樣品疊放，且無法考慮到介質之輻射損失，故本實驗室改由 Damaskos Ins 所設計之 Cavity 進行量測。待測之樣品放置於 Cylindrical Cavity 裝置中，如圖 4-4 所示。

由於每個樣品之高為 4.9~5.1mm，而其直徑不限定（越小測量速度越快），操作上依據 TM_{010} mode 的共振，其電場 E 與磁場 H 的方向如圖 4-5 所示。 TM_{0n0} 模式之電場方向(E)為軸心方向(z-axis)，磁場方向(H)為圓周方向(ϕ -direction)，而且兩者之強度分佈只與徑向方向(ρ -coordinate)有關。假設共振腔直徑為 2a，圓柱型微波陶瓷體直徑及高度分別為 2b 及 h，利用 Helmholtz 方程式分析陶瓷體的 ϵ_r 及 Q：

$$\frac{d^2 E_z}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \left(\frac{dE_z}{d\rho} \right) + \beta^2 E_z = 0 \quad (1)$$

$$H_\phi = \frac{1}{j\omega\mu} \left(\frac{dE_z}{d\rho} \right) \quad (2)$$

為避免於 $\rho=0$ 時產生奇異點，因此只有實驗部分之 associated Hankel function 可存在。所以(1)、(2)式之解為：

對 $0 \leq \rho \leq b$ 而言

$$E_z = C_0 J_0(\beta\rho)$$

$$H_\phi = (jC_0 / \eta) J_1(\beta\rho)$$

對 $b \leq \rho \leq a$ 而言

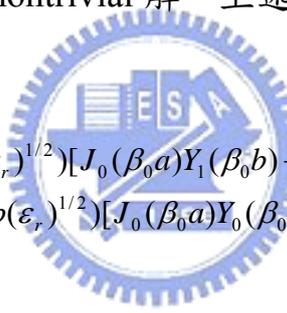
$$E_z = C_1 H_0^{(1)}(\beta_0\rho) + C_2 H_0^{(2)}(\beta_0\rho)$$

$$H_\phi = (j/\eta_0) C_1 H_1^{(1)}(\beta_0\rho)$$

其中 $\beta_0 = 2\pi/\lambda = \omega/C$ 為真空之傳播常數， $\eta_0 = (\mu_0/\epsilon_0)^{1/2}$ 為真空之特性阻抗， $\beta = \beta_0(\epsilon_r)^{1/2}$ 為材料中之傳播常數， $\eta = \eta_0(\epsilon_r)^{1/2}$ 為材料中之特性阻抗。由於介電陶瓷材料之磁導率 $\mu=1$ ，而且由邊界條件得知；在 $\rho=b$ 時， E_z 及 H 具連續性及在 $\rho=a$ 時 $E_z=0$ 。所以

$$\begin{bmatrix} 0 & H_0^{(1)}(\beta_0 a) & H_0^{(2)}(\beta_0 a) \\ -j_0(\beta b) & H_0^{(1)}(\beta_0 b) & H_0^{(2)}(\beta_0 b) \\ -j_1(\beta b)/\eta & H_1^{(1)}(\beta_0 b)/\eta_0 & H_1^{(2)}(\beta_0 b)/\eta_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

由於為了得到方程式之 nontrivial 解，上述矩陣之行列式需為 0，所以



$$0 = J_0(\beta_0 b(\epsilon_r)^{1/2})[J_0(\beta_0 a)Y_1(\beta_0 b) - J_1(\beta_0 b)Y_0(\beta_0 a)] - (\epsilon_r)^{1/2} J_1(\beta_0 b(\epsilon_r)^{1/2})[J_0(\beta_0 a)Y_0(\beta_0 b) - J_0(\beta_0 b)Y_0(\beta_0 a)]$$

$$\text{則特性方程式 } C_3 J_0(\beta_0 b(\epsilon_r)^{1/2}) = C_4 (\epsilon_r)^{1/2} J_1(\beta_0 b(\epsilon_r)^{1/2}) \quad (3)$$

$$\text{而 } C_3 = J_0(\beta_0 a)Y_1(\beta_0 b) - J_1(\beta_0 b)Y_0(\beta_0 a) \text{ 及 } C_4 = J_0(\beta_0 a)Y_0(\beta_0 b) - J_0(\beta_0 b)Y_0(\beta_0 a)$$

由於已知下列之關係式：

$$\beta_0 = (\omega_0/c)[1 + (j/2Q)] \quad (\omega_0 = \text{共振頻率}) \quad (4)$$

$$Q = Q_d = \omega_0/\Delta\omega_0 \quad (d \text{ 表示陶瓷體，}\Delta\omega_0 \text{ 為共振峰之半高寬}) \quad (5)$$

由網路分析儀中讀取 ω_0 及 $\Delta\omega_0$ 值，代入(5)式中可先算出 Q ，再將 Q 及 ω_0 代入(4)式中可算出 β_0 ，最後將算出之 β_0 及已知之 a 、 b 值代入(3)式中即可推算出 ϵ_r 值。

接著改變共振腔溫度，量測變溫前後的共振頻率，再將測得的共振頻率值代入公式：
$$\tau_f = \frac{(f_T - f_{25})}{f_{25}(T - 25)}$$
 其中 f_T 為溫變後的共振頻率， f_{25} 為 25°C 時的共振頻率， T 為變溫後的溫度，在此為 85°C。

4.6.4.2 基板微波量測

基板之高頻微波量測使用由 Damaskos 公司所設計製作的 Open Resonator 量測裝置(如圖 4-6 及圖 4-7)，連接 HP8722D 網路分析儀及電腦，經由 Damaskos 公司所提供的軟體來分析低溫共燒陶瓷基板之介電常數 ϵ_r 及品質因子 Q ，量測模式是使用混合電磁場模式 (HEM_{00δ} mode) 進行量測。而基板之低頻量測則使用 HP4991A 阻抗分析儀進行量測。

表 4-1 高溫陶瓷塊材製程所用之試藥級藥品規格

名稱	化學式	製造商	備註
氧化鎂	MgO	Merck	97%
氧化鈮	Nb ₂ O ₅	Aldich	99.8%
PVA (polyvinyl alcohol)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	昭和	99.0%
酒精	C ₂ H ₅ OH	Acros	95%

表 4-2 GA50 玻璃之性質

Properties/Glass type		GA-50
Thermal expansion coeff.	(x10 ⁻⁷ /°C)	24
Density	(g/cm ³)	2.15
Transformation point	(°C)	495
Deformation point	(°C)	600
Softening point	(°C)	825
Working point	(°C)	1300
Dielectric constant ,	1MHz,25 °C	4.0
tanδ(x10 ⁻⁴)	1MHz,25 °C	20
Volume resistivity Logσ(Ω-cm)	250°C	12.4
	350°C	--
Main Composition (Glass type)		B ₂ O ₃ · SiO ₂
Color		White

表 4-3 GP5210 玻璃之性質

Properties/Glass code		GP5210
Grind type		350
Thermal expansion coeff. 30-300°C (x10 ⁻⁷ /°C)		33
Transformation point (°C)		560
Softening point (°C)		630
Glass flow point (°C)		665
Firing temperature (°C)		720
Density (g/cm ³)		3.84
Alkali content	Na ₂ O	≤ 20
	K ₂ O	≤ 10
	LiO ₂	≤ 5
Color		White
Application(Reverse breakdown voltage level)		High
Surface charge density : NFB (x10 ¹¹ /cm ²)		+6~+7



表 4-4 刮刀成型法之漿料比例

	材料組成	組成比例(wt%)
陶瓷粉體	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ (20wt%) + Glass powder(80wt%)	50
溶劑	酒精(20wt%)+ 甲苯(40wt%)+正丁醇(40wt%)	50
分散劑	KD1	0.5
黏結劑	PVB	6.3
塑化劑	DOP(50wt%)+DBP(50wt%)	2.7



圖 4-1 高溫陶瓷塊材製程流程圖



圖 4-2 低溫陶瓷塊材製程流程圖

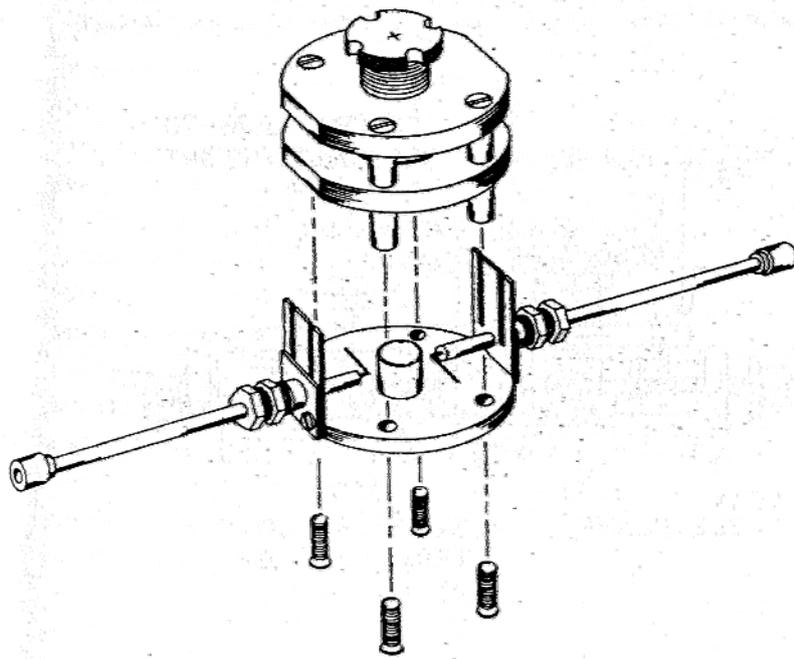


圖 4-3 Hakki Coleman 量測方法，TE₀₁₁ 模式之介電共振器

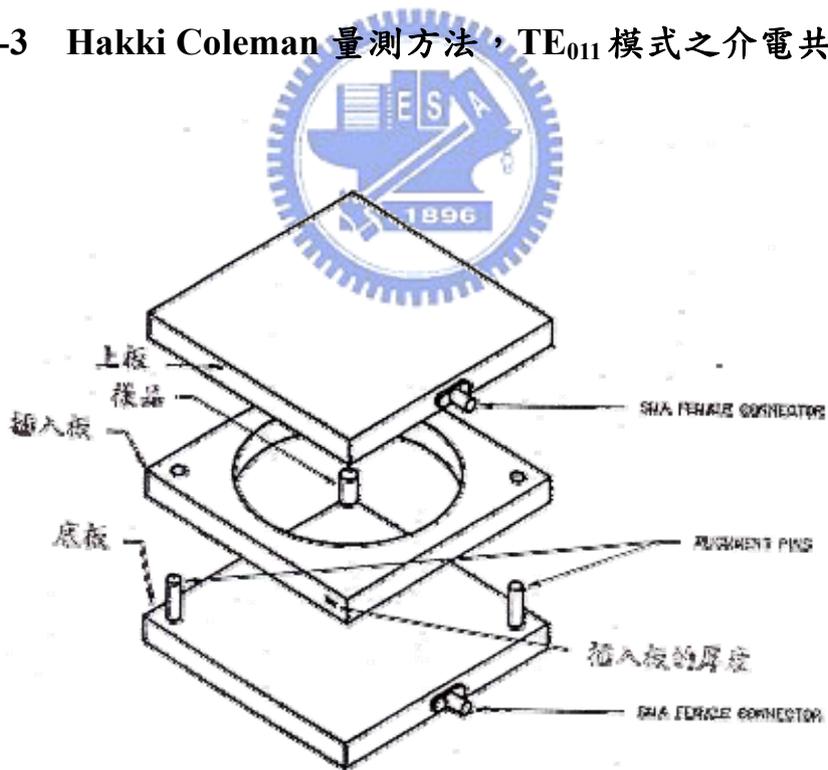
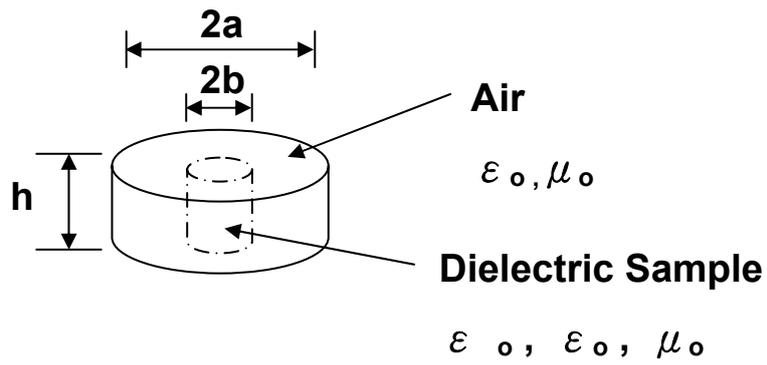


圖 4-4 Cylindrical Cavity 裝置示意圖



Cylindrical cavity geometry

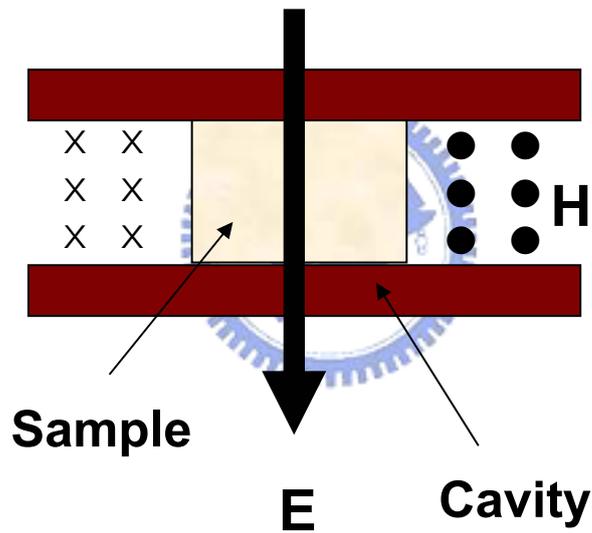


圖 4-5 Cavity 量測法之 TM_{010} mode 共振示意圖

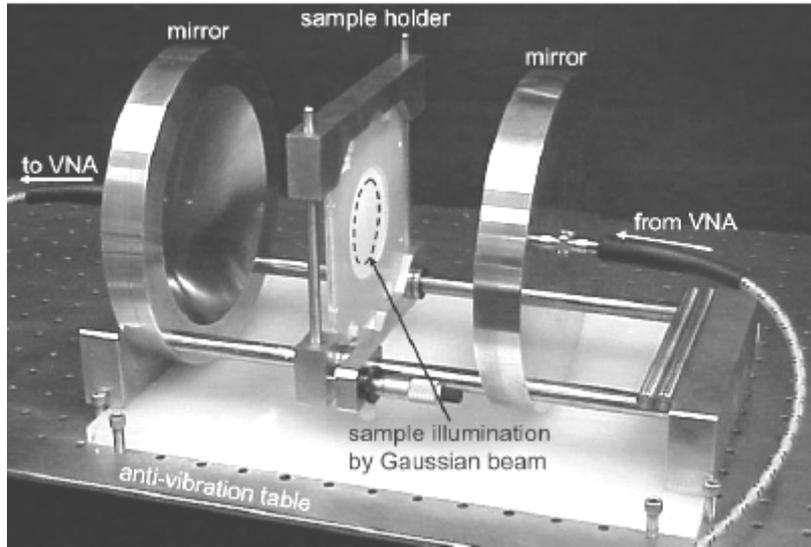


圖 4-6 Open Resonator 裝置示意圖

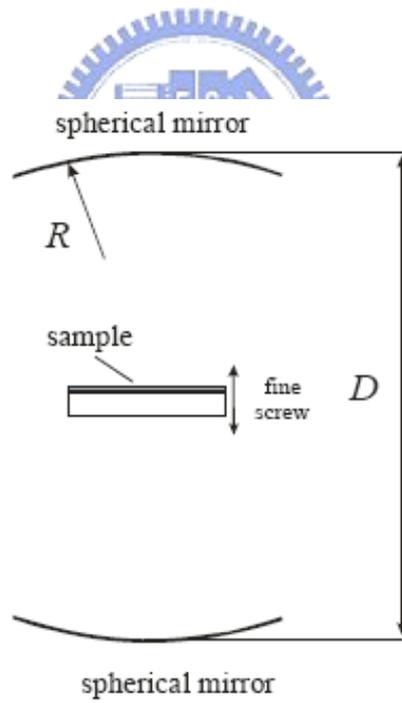


圖 4-7 Open Resonator 量測法示意圖

第五章 結果與討論

5.1 Mg₄Nb₂O₉ 陶瓷塊材研究

5.1.1 相結構分析

圖 5-1 為 MgO 與 Nb₂O₅ 經球磨混合後所作之熱差分析(DTA)與熱重分析(TGA)圖，圖中可看出在 387.2°C (Point A)，DTA 曲線有一明顯吸熱峰，並於 TGA 曲線中發現有明顯之重量損失。由文獻記載，Akinori 等人研究發現[54]，MgO•H₂O 會在此溫度進行熱裂解，因此產生吸熱反應，並造成重量損失。而在 950°C 之後，DTA 圖之斜率產生變化，斜率有減緩之趨勢，研判有相反應生成。因此本實驗將煨燒溫度選擇為 1050°C。

經由固態反應法所合成之 Mg₄Nb₂O₉ 粉末，在 1050°C 煨燒後，取之進行 XRD 相鑑定，探討固態反應是否合成所需之 Mg₄Nb₂O₉ 相。結果如圖 5-2 所示，將所得之繞射圖形與 JCPDS 卡進行比對，其繞射峰值與 Mg₄Nb₂O₉ 相合，因此可以確認本研究中所製備之 Mg₄Nb₂O₉ 為單一相，此外，除了 Mg₄Nb₂O₉ 相外，並無發現有二次相的生成，因此 Mg₄Nb₂O₉ 可經由 MgO 與 Nb₂O₅ 控制劑量比而生成，且無二次相產生，其反應式如(5-1式)所示



將煅燒後之粉末，分別壓製成圓柱狀試片，置入高溫爐中燒結 1200°C ~ 1400°C 持溫 10 小時所得之試片，經過研磨成粉體之後所做之 XRD 分析如圖 5-3 所示，於不同燒結溫度下，並無任何二次相生成，此單一相為 $Mg_4Nb_2O_9$ ，屬於六方晶系 (Hexagonal) 之類鈣鈦礦結構，亦即所謂金剛砂型 (Corundum-type) 結構，利用 (100)、(002)、(004)、(104)、(110) 及 (116) 六個繞射峰之 θ 值，計算各溫度之晶格常數 a 、 c 與的變化，如圖 5-4 所示，從圖中可看到， a 軸與 c 軸之變化不大，因此推論，此燒結溫度區間對晶格常數影響較小。

5.1.2 燒結行為與顯微形貌特徵

$Mg_4Nb_2O_9$ 在不同燒結溫度之體收縮與體密度關係如圖 5-5 所示，而由文獻指出， $Mg_4Nb_2O_9$ 之理論密度為 4.38 g/cm^3 [55]，將體密度與理論密度之比值對溫度作圖，如圖 5-6 所示。從圖 5-5 中可以看出，陶瓷的體密度隨著燒結溫度的增加而增加，並在 1300°C 到達飽和而得到最大體密度 4.284 g/cm^3 ，此值到達理論密度之 97.76%，之後隨著溫度的升高其體密度些許下降，但都在理論密度之 97% 以上。

圖 5-7 為不同燒結溫度之 SEM 照片，可以看出燒結後之 $Mg_4Nb_2O_9$ 相顯微結構皆很緻密，且無有氣孔存在，晶粒的形狀趨近於圓形，且隨著燒結溫度從 1200°C 升高至 1400°C，有晶粒成長現象產生。

為了瞭解燒結溫度與晶粒大小之關係，因此以截線法計算晶粒尺寸，公式為： $d = \frac{1.5L}{N}$ ，其中d為平均晶粒大小，L為所畫線條總長度，N為與線相交之晶界數目。晶粒大小與燒結溫度之關係如圖5-8所示，圖中可看到，如同圖5-7中之趨勢，隨著燒結溫度上升，晶粒尺寸亦隨之上升。

圖5-9為燒結溫度為1200°C與1400°C之EDS分析圖，在1200°C時(圖5-9(a))，Mg²⁺與Nb⁵⁺之原子百分比各為25.47 at% 與12.14 at% ，此結果顯示Mg²⁺與Nb⁵⁺符合Mg₄Nb₂O₉之劑量比2:1，但在燒結溫度為1400°C之EDS分析結果顯示(見圖5-9(b))，在A點之Mg²⁺與Nb⁵⁺之原子百分比各為26.61 at% 與14.30 at%符合Mg²⁺與Nb⁵⁺之劑量比2:1，但在B點Mg²⁺與Nb⁵⁺之原子百分比各為19.17 at% 與15.75at% ，與Mg₄Nb₂O₉之劑量比2:1是有所誤差偏移的。由Gilbert 與 Monique指出[56]，在燒結溫度1200°C~1800°C時，Mg₅Nb₄O₁₅相較Mg₄Nb₂O₉相穩定，又 Abbattista 與 Rolando 指出[57]在燒結溫度低於1550°C時Mg₄Nb₂O₉相是穩定相；因此推論，上述之原因可能為在1400°C時Mg₄Nb₂O₉相不穩定所導致劑量比之偏移。

5.1.3 微波介電特性

圖 5-10 為 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷介電常數與品質因子(Q 值)隨溫度變化之曲線，從圖中發現介電常數隨著燒結溫度的增加而提高，並在一定的燒結溫度到達飽和，繼續提高燒結溫度，則材料的介電常數略有下降。最大的介電常數出現在燒結溫度為 $1300^{\circ}C$ 時，其值為 11.7，在燒結溫度高於 $1300^{\circ}C$ ，介電常數些許下降。相同地也可從圖中看到其 Q 值隨著燒結溫度升高而升高的趨勢，並在一定的燒結溫度到達飽和，其最高 Q 值為 4633(19GHz)，之後隨著溫度升高 Q 值些微下降，此趨勢與 EDS 所分析之結果相符，由此可驗證上述 $Mg_4Nb_2O_9$ 相不穩定之推論。而由上節提到晶粒尺寸隨燒結溫度的增加而增加，連結到此節 Q 值隨溫度升高而升高，由此可推論，Q 值大小與晶粒大小相關，晶粒愈大晶界愈少，則 Q 值愈高。

圖 5-11 為 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷之共振頻率溫度係數 τ_f 隨溫度變化之曲線，由圖中得知 $Mg_4Nb_2O_9$ 之 τ_f 值約在 $-27\text{ppm}/^{\circ}C$ 左右，由 5-2 式[58]：

$$\tau_f = - \left(\alpha_L + \frac{1}{2} \tau_{\epsilon_r} \right) \quad (5-2 \text{ 式})$$

α_L 代表的是線性膨脹係數， τ_{ϵ_r} 代表的是相對介電常數的溫度係數，相同材料其 α_L 相同，所以在此 τ_f 與介電常數之變化有關，從圖中可看出其 τ_f 隨溫度之變化，與介電常數隨溫度變化有相似之趨勢。

5.2 Mg₄Nb₂O₉ 陶瓷+玻璃之低溫燒結塊材研究

5.2.1 玻璃與純陶瓷之特性

本研究中與玻璃粉混合燒結之陶瓷粉，須先經過煨燒使粉體具有高密度及良好之微波性質，本實驗中煨燒溫度選定為 1050°C，持溫 10 小時，得到具有 Mg₄Nb₂O₉ 相之陶瓷粉末，相之鑑定如圖 5-2 所示。

表 5-1 顯示：純陶瓷在 3GHz、GP5210 玻璃在 3.93GHz[59]及 GA50 在 1MHz 之微波特性及塊材密度。純陶瓷是將煨燒後之粉末，壓製成圓柱狀試片，置入高溫爐中燒結 1300°C 持溫 10 小時所得之塊材試片。經 875°C 熱處理後之 GA50 玻璃由 XRD 分析仍為非結晶結構 (amorphous)，而 GP5210 玻璃則具有結晶結構 (devitrification)。



5.2.2 相結構分析

5.2.2.1 不同玻璃配比

將煨燒後之 Mg₄Nb₂O₉ 陶瓷粉末，分別加入 55wt%~80wt% 之 GA50 玻璃粉末 (B₂O₃-SiO₂ glass)，經球磨混合後分別壓製成圓柱狀試片，置入高溫爐中燒結 875°C 持溫 1 小時，將樣品研磨成粉體後進行 XRD 分析，結果如圖 5-12 所示；圖 5-12(a) 為玻璃含量 70wt% 之硼矽玻璃在 875°C 燒結 1 小時之 X-ray 繞射圖，將繞射峰經 JCPDS 卡比對，發現為 Mg₄Nb₂O₉ 與 MgNb₂O₆ 兩相，玻璃並沒有與陶瓷產生反應，圖 5-11(b) 為 GA50 硼矽玻璃含量 80wt% 之繞射圖，其繞射峰與圖 5-12(a)

相似，亦為 $Mg_4Nb_2O_9$ 與 $MgNb_2O_6$ 兩相，圖 5-12(c)則為 100wt%GA50 硼矽玻璃之繞射圖形，從圖中可看出無結晶相產生，是非晶質 (amorphous)的繞射圖。

圖 5-13 為將煨燒後之 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷粉末，分別加入 55wt% ~ 80wt% 之 GP5210 玻璃粉末($ZnO-B_2O_3-SiO_2$ glass)，經球磨混合後分別壓製成圓柱狀試片，置入高溫爐中燒結 $875^\circ C$ 持溫 1 小時，將樣品研磨成粉體後，進行 XRD 分析，結果如圖 5-13 所示。圖 5-13(g)為 100wt%之鋅硼矽玻璃之繞射圖形，GP5210 鋅硼矽玻璃在 $875^\circ C$ 燒結 1 小時後產生結晶相，經 JCPDS 卡比對為 Zn_2SiO_4 及 ZnB_2O_4 兩結晶相。圖 5-13(a)為 GP5210 鋅硼矽玻璃含量 55wt%之繞射圖，經比對後發現有許多相生成，除了陶瓷相 $Mg_4Nb_2O_9$ 與 $MgNb_2O_6$ 兩相之外，還比對出 $ZnNb_2O_6$ 、 $Zn_3Nb_2O_8$ 、 Zn_2SiO_4 、 ZnB_2O_4 及 $Mg_2B_2O_5$ 五種相之生成，其中 $MgNb_2O_6$ 與 $ZnNb_2O_6$ 由於結構相同且 Zn^{2+} 與 Mg^{2+} 之離子半徑相近，因此形成 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 固溶體[48~49]。隨著玻璃含量增加($Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷含量減少)，各個相之繞射峰強度皆有改變，在玻璃含量增加至 65wt%時(圖 5-13(c))， $Mg_4Nb_2O_9$ 相消失；而在玻璃含量增加至 75wt%時(圖 5-13(e))， $Zn_3Nb_2O_8$ 相消失，剩下 Zn_2SiO_4 、 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 、 ZnB_2O_4 與 $Mg_2B_2O_5$ 相。

由於本實驗所使用之玻璃為商用玻璃，無法得知其中鋅-硼-矽之化合物配比，因此，由圖 5-13(g)純玻璃之 XRD 鑑定結果，假設玻璃在與陶瓷反應前為 Zn_2SiO_4 與 ZnB_2O_4 兩相，整理反應前後生成相之變化如下：

(1)玻璃含量 80wt%時：(陶瓷含量 20wt%)

反應前： $ZnSiO_4$ 、 ZnB_2O_4 、 $Mg_4Nb_2O_9$

反應後： $ZnSiO_4$ 、 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 、 $Mg_2B_2O_5$

(2)玻璃含量 75wt%時：(陶瓷含量 25wt%)

反應前： $ZnSiO_4$ 、 ZnB_2O_4 、 $Mg_4Nb_2O_9$

反應後： $ZnSiO_4$ 、 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 、 $Mg_2B_2O_5$

(3)玻璃含量 70wt%時：(陶瓷含量 30wt%)

反應前： $ZnSiO_4$ 、 ZnB_2O_4 、 $Mg_4Nb_2O_9$

反應後： Zn_2SiO_4 、 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $Zn_3Nb_2O_8$

(4)玻璃含量 65wt%時：(陶瓷含量 35wt%)

反應前： $ZnSiO_4$ 、 ZnB_2O_4 、 $Mg_4Nb_2O_9$

反應後： Zn_2SiO_4 、 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $Zn_3Nb_2O_8$

(5)玻璃含量 60wt%時：(陶瓷含量 40wt%)

反應前： $ZnSiO_4$ 、 ZnB_2O_4 、 $Mg_4Nb_2O_9$

反應後： Zn_2SiO_4 、 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $Zn_3Nb_2O_8$ 、 $Mg_4Nb_2O_9$

(6)玻璃含量 55wt%時：(陶瓷含量 45wt%)

反應前： ZnSiO_4 、 ZnB_2O_4 、 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

反應後： Zn_2SiO_4 、 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

在玻璃含量 100wt%時(圖 5-13(g))所生成的相為 Zn_2SiO_4 與 ZnB_2O_4 兩相，當加入 20wt%陶瓷後(圖 5-13(f))， ZnB_2O_4 繞射峰消失，產生了 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 與 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 兩相之繞射峰；研判 ZnB_2O_4 中之 B 離子與陶瓷相 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 中之 Mg 離子反應，形成 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 化合物，而 ZnB_2O_4 中之 Zn 離子則部分取代陶瓷相 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 中 Mg 離子位置形成 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ；隨著陶瓷含量增加到達 30wt%時(圖 5-13(d))，除了 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 與 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 兩相之繞射峰，還產生了 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 相之繞射峰，研判是由於 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷含量增加，Nb 離子增加，因此 Zn 離子之取代除了生成 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 相之外，還生成 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 相，之後，陶瓷含量繼續增加， $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 相之繞射峰強度亦越來越強；在陶瓷含量增加至 40wt%時(圖 5-13(b))，出現了 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 相之繞射峰，此時陶瓷中之 Mg 離子與 Nb 離子除了與玻璃反應產生新相之外，還有足夠的量形成 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 相，並隨著陶瓷含再增加， $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 相之繞射峰強度愈強；因此陶瓷含量增加， $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 相與 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 相之繞射峰強度增強，相對的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相、 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 相及 ZnSiO_4 相之繞射峰強度則減弱。

統整上述反應之主要反應機制為玻璃中之 Zn^{2+} 離子取代陶瓷中 Mg^{2+} 之離子，形成 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 取代型固溶體。在 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷含量較高(30~45wt%)之配比，由於含有較多之 Nb^{5+} 離子，因此 Zn^{2+} 離子之取代，除了形成 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 固溶體外，還形成 $Zn_3Nb_2O_8$ 相。而被 Zn^{2+} 離子取代出之 Mg^{2+} 之離子則與玻璃中之 B^{3+} 離子形成 $Mg_2B_2O_5$ 化合物。

5.2.2.2 不同燒結溫度

將煨燒後之 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷粉末，加入固定配比 80wt% 之 GP5210 玻璃粉末($ZnO-B_2O_3-SiO_2$ glass)，經球磨混合後分別壓製成圓柱狀試片，置入高溫爐中在不同燒結溫度(700°C~900°C)持溫 1 小時所得之試片所做之 XRD 分析圖如圖 5-14 所示。將各個溫度所得之繞射圖形與 JCPDS 卡進行比對，所得之結果如下：

700°C : $Mg_4Nb_2O_9$ 、 $MgNb_2O_6$

750°C : $Mg_4Nb_2O_9$ 、 $MgNb_2O_6$

800°C : Zn_2SiO_4 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$

850°C : Zn_2SiO_4 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$

900°C : Zn_2SiO_4 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$

在燒結溫度 700°C 時陶瓷與玻璃尚未發生反應，僅有陶瓷相 $Mg_4Nb_2O_9$ 與 $MgNb_2O_6$ 相產生；在 750°C 時，除了 $Mg_4Nb_2O_9$ 與 $MgNb_2O_6$ 相外，還有一微弱之 Zn_2SiO_4 相繞射峰產生；在燒結溫度提高至 800°C 時， $Mg_4Nb_2O_9$ 相之繞射峰消失， Zn_2SiO_4 相之繞射峰明顯增強且產生 $Mg_2B_2O_5$ 相之繞射峰，因此研判在此溫度足以使玻璃與陶瓷反應產生相變化，因此 Zn 與 Mg 會有置換反應，產生 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 固溶體；之後隨著燒結溫度增加， Zn_2SiO_4 相與 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ 相之繞射峰強度隨之增強[60]。

圖 5-15 為 100wt% 鋅硼矽玻璃(GP5210)粉末之熱差分析(DTA)與熱重分析(TGA)圖，在 DTA 曲線中可看到在 600°C 出現吸熱峰(Point A)，在 810°C 出現放熱峰(Point B)。將此結果與 GP5210 之玻璃性質相對照(見表 4-3)，此玻璃之玻璃轉換溫度為 560°C，軟化點為 630°C，熔點則為 720°C；且由文獻得知[61]：吸熱反應包含有：脫水、脫氫、熔融、沸騰和昇華、還原作用、分解作用，晶體破壞等。放熱反應包含有加熱分解、非晶質狀態過度為結晶態、玻璃質的再結晶作用、固相反應和氧化作用。因此由上述可推論 GP5210 玻璃在 600°C 開始產生軟化之行為，在 810°C 由非晶質狀態過度為結晶態。

圖 5-16 則為煨燒後之陶瓷粉末+80wt%鋅硼矽玻璃(GP5210)粉經球磨混合後所作之熱差分析(DTA)與熱重分析(TGA)圖，在 DTA 曲線中可看到在 210°C 出現放熱峰(Point A)，在 600°C 出現吸熱峰(Point B)，在 710°C 出現放熱峰(Point C)，在 800°C 出現放熱峰(Point D)。因此判定陶瓷+80wt%鋅硼矽玻璃(GP5210)在 700°C~800°C 之間產生相變化，此現象與 XRD 之結果(圖 5-14)可相互印證。

5.2.3 燒結行為

5.2.3.1 不同玻璃配比

比較不同的玻璃成分分配比對陶瓷體燒結後緻密化的影響程度，將各個不同成分配比的陶瓷體之體收縮、體密度、緻密化程度的關係整理如圖 5-17、圖 5-18、圖 5-19 所示。

從圖 5-17 可以看出，GA50(硼矽玻璃)之體收縮隨著玻璃含量增加而增加，在玻璃含量 75wt%時到達飽和，上升趨勢減緩，在玻璃含量 80wt%到達最大體收縮率 40%；而 GP5210(鋅硼矽玻璃)之體收縮亦隨著玻璃含量增加而增加，在玻璃含量 65wt%到達飽和，體收縮率在 30%左右。推測造成兩種玻璃收縮量差別之原因為：兩種玻璃對陶瓷之潤濕作用不同所導致。陶瓷+玻璃之燒結機制為液相燒結，在 875°C 時低熔點的玻璃熔化成液態與固態的陶瓷粒子共存，液相玻璃會產生毛細作用而在固態陶瓷粉末間流動，藉由粒子重新排列之過

程，減少粉體間的孔洞因而加速體積的收縮，達成較好的緻密性。因此陶瓷與玻璃之潤濕程度越好，則液體可以在粉末粒子表面大範圍的擴展開來，越能幫助液相玻璃相互滑移、粉末粒子重新排列，提高體收縮率，到達緻密。因此，由硼矽玻璃(GA50)與鋅硼矽玻璃(GP5210)之最大體收縮量可推論，硼矽玻璃(GA50)與 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷之潤濕作用較鋅硼矽玻璃(GP5210)佳。

圖5-18體密度與隨玻璃含量變化之趨勢與體收縮之趨勢相同，GA50(硼矽玻璃)之體密度隨著玻璃含量增加而增加，在玻璃含量75wt%時到達飽和，上升趨勢減緩，在玻璃含量80wt%到達最大體密度 2.436 g/cm^3 ，而GP5210(鋅硼矽玻璃)之體密度亦隨著玻璃含量增加而增加，在玻璃含量65wt%到達飽和，最大密度為 3.48 g/cm^3 左右，但由於純硼矽玻璃與純鋅硼矽玻璃之粉體密度有所不同，因此無法從體密度來判斷緻密程度，因此導入緻密化因子來做判斷[64]，緻密化因子如(5-1式)所示：

$$DF(\text{緻密化因子}) = (D_S - D_g) / (D_{th} - D_g) \quad (5-1 \text{式})$$

D_S 為體密度， D_g 為生胚密度， D_{th} 為理論密度。其中體密度是由阿基米的法測得(見第四章 4-1式)，而理論密度[62]是由(5-2式)計算而得：

$$D_{th} = \frac{W_G + W_M}{\left[\frac{W_G}{D_G} + \frac{W_M}{D_M} \right]} \quad (5-2 \text{式})$$

W_G 為玻璃之重量百分比， D_G 為玻璃之密度， W_M 為陶瓷之重量百分比， D_M 為陶瓷之密度。

不同成分配比的陶瓷體之緻密化程度的關係如圖 5-19 所示，可以看出隨著玻璃含量的提高緻密化程度亦提高，其中鋅硼矽玻璃 (GP5210) 緻密化因子到將近 0.6 便到達飽和，而硼矽玻璃(GA50)之緻密化因子可達到將近 0.9，此結果與體收縮率之結果相符，推論為潤濕(wetting)作用不同所導致。

為了研究玻璃與陶瓷間的潤濕效果，將經 1300°C 燒結之純陶瓷塊材表面研磨拋光，再將玻璃粉末溶於酒精之中，以滴管將玻璃滴在陶瓷表面上，經 875°C 熱處理後，以 SEM 觀察其接觸角(contact angle)，如圖 5-20 所示：圖(a)顯示硼矽玻璃 GA50 與陶瓷之接觸角為 20.7°，圖(b)顯示鋅硼矽玻璃 GP5210 與陶瓷之接觸角為 59.1°。由文獻得知，接觸角之大小與潤濕效應相關，而潤濕效應則對於陶瓷體積的收縮是非常重要的決定關鍵。



上圖分別為潤濕能力好與不好在固體表面的情況。上圖中， θ 是接觸角，上方右圖 $\theta > 90^\circ$ 在表面形成一顆突起液體，液相和固相表面

無法形成很好的附著。當 $\theta=180^\circ$ 時，液體完全形成一個球，液體和固體幾乎無法附著，此時潤濕性很差液體無法在表面擴展開來，將不會促進固態粒子間孔隙的縮小。若 θ 愈小(如上左圖)潤濕性愈好，液體可以在表面大範圍的擴展開來以降低表面能。因此，從圖 5-20 之結果可知，硼矽玻璃 GA50 與陶瓷之接觸角較小，因此潤濕性較好。此結果與體收縮及緻密化因子之結果相符，驗證了先前所作之推論。

5.2.3.2 不同燒結溫度

將玻璃成分配比固定為 80wt% 鋅硼矽玻璃(GP5210)，比較不同的燒結溫度對陶瓷體緻密化的影響程度，將各個不同燒結溫度的陶瓷體之體收縮、體密度、緻密化程度的關係整理如圖 5-21、圖 5-22 所示。

從圖 5-21 及圖 5-22 可以看到，80wt% 鋅硼矽玻璃(GP5210)之體密度、體收縮與緻密化因子隨著燒結溫度的上升而下降，到 850°C 時下降速率減緩，在 900°C 之體密度、體收縮與緻密化因子分別為 3.377 g/cm^3 、28.94%及 0.83；其中在 875°C 時之體密度、體收縮與緻密化因子大約為 3.37 g/cm^3 、29%及 0.64，與圖 5-17、圖 5-18 及圖 5-19 中 80wt% 之 GP5210 玻璃所得之結果相符。

GP5210 玻璃之玻璃轉換溫度為 560°C ，軟化點為 630°C ，熔點則為 720°C ，因此陶瓷+80wt% 鋅硼矽玻璃(GP5210) 在 700°C 燒結時，由於此溫度高於玻璃之軟化點，因此陶瓷粉末粒子可在軟化之玻璃間

相互移動，重新排列並減少孔洞，因此有相當高之緻密程度。在 750°C 燒結時，由於此溫度已高於玻璃之熔點，玻璃已熔融為液態並與陶瓷產生結晶之行為，因此推測有些許氣孔產生，造成緻密程度下降。由於氣孔之產生，因此隨著燒結溫度升高，則緻密化程度下降。

5.2.4 顯微形貌特徵

5.2.4.1 不同玻璃配比

圖 5-23 為 GA50(硼矽玻璃)不同成分比例之 SEM 照片，從圖 5-23(a)可看出很多孔隙，推測原因為玻璃量不足因此無法完全分散陶瓷粉體，僅形成部分潤濕；隨著玻璃含量增多，孔隙愈少、收縮得愈緻密，當玻璃含量到達 75wt%時(圖 5-23(e))，陶瓷粉體已能均勻分散在玻璃中，因此圖 5-23(e)(f)幾乎看不到孔隙存在，表示已達到緻密，此現象符合體密度與緻密化因子之結果。

圖 5-24 為 80wt%硼矽玻璃(GA50)之 EDS 成分分析。將 SEM 圖中白色部分(點 A)作 EDS 之成分鑑定(Point &ID)，所得結果為 O、Mg、Si 及 Nb 四種元素，再將 SEM 圖中灰色部分(點 B)作成分鑑定(Point &ID)，所得結果為 O 及 Si 兩種元素，因此，由上述結果判定陶瓷+硼矽玻璃系列 SEM 圖中(圖 5-23)，白色部分為陶瓷，灰色部分則為玻璃。由此可解釋圖 5-23 之結果，隨著玻璃含量增加(陶瓷含量減少)，灰色部分越來越多(白色部分越來越少)。

圖 5-25 為 GP5210(鋅硼矽玻璃)不同成分比例之 SEM 照片，在圖 5-25 (a)(b)中，每個大晶粒周圍有許多小晶粒產生，但每個大晶粒之間沒有互相連結，推測大晶粒為 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷，而周圍之小晶粒為玻璃與陶瓷反應所產生之新相，但由於玻璃含量不足，因此所產生新相之間無法互相連結，因此結構仍鬆散，未達到緻密之程度。圖 5-25 (c)(d)(e)可看到玻璃含量增加，大晶粒周圍除了反應之新相外，還有剩餘未反應之玻璃足以將大晶粒之間相互連接，因此相對較緻密；較特別的是，圖 5-25 (f)中明顯地可看到六角狀晶體，為了釐清此晶體為何種化合物，故藉由背向散射電子模式 BEI 之 SEM 影像分析之。

一般 SEM 主要是偵測二次電子以形成影像，二次電子主要是由於電子束將束縛不緊的導帶電子由試片表面擊出，因此，二次電子的偵測主要用來觀察試片表面的形貌特徵。而背向散射電子是入射電子和試片原子發生彈性碰撞，而逃離試片表面的高能量電子，背向散射電子產生的數量會因為試片原子種類不同而有所差異，平均原子序愈高的區域釋放出的反射電子愈多。因此，背向散射電子可以用來判別原子序的對比。圖 5-26 為 80wt%鋅硼矽玻璃(GP5210)以兩種模式所得之 SEM 影像圖，圖 5-26(a)為二次電子模式(SEI)所得之影像圖，僅可觀察到表面型態之變化，無法判斷各個相之分布；圖 5-26(b)為背向散射電子模式(BEI)，圖中顏色深淺之變化，代表不同之化合物，

色彩越亮代表原子序越高。圖中可看到六角狀晶體間有些微白色的部分(點 A)、六角晶體白(點 B)，對照此配比之 XRD 結果有三個相生成，分別為 ZnSiO_4 、 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 及 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ，而 B、Mg、Si、Zn 及 Nb 之原子序分別為 5、12、14、30 及 41，因此判斷顏色最淺之 Point A 為 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ，六角狀晶體 Point B 則為 ZnSiO_4 ，此推論亦可從 XRD 之繞射峰強度變化得到證實，從圖 5-27 中可看到，在玻璃含量增加至 80wt% 時， ZnSiO_4 相之繞射峰(標示倒三角形)，強度明顯增強，結晶性增強，因此導致六角晶體產生。

5.2.4.2 不同燒結溫度



固定玻璃含量 80wt% 之鋅硼矽玻璃(GP5210) 在不同燒結溫度之 SEM 如圖 5-28 所示，可以從看出，隨著燒結溫度之升高，試片表面之孔洞越多，這是因為隨著溫度之升高，試片之緻密度降低，因此越容易受 HF 之侵蝕而顯現出許多孔洞，圖 5-28 所觀察出之表面型態與圖 5-22 緻密化因子所得之結果相符，皆是隨著燒結溫度升高而緻密化程度降低；而推測緻密化程度降低之原因為隨著燒結溫度升高，陶瓷與玻璃產生結晶因此造成孔洞而使緻密化程度降低。

5.2.5 TEM 研究

將 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷+玻璃含量 80wt%之鋅硼矽玻璃(GP5210) 在 875°C 燒結之塊材，經切片、研磨、拋光、離子減薄機(ion miller)減薄並黏附於銅環及鍍碳後做 TEM 分析，

圖 5-29 為 TEM 明視野影像(Bright Field Image)，圖中可看到許多晶粒存在(如圖中 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2)，亦可看出具有部分析出物(如圖中 C)，將不同位置 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 及 C 分別作 EDS 分析， A_1 與 A_2 所得之分析結果為 O、Zn、Mg 及 Nb 四種元素，原子數比(Zn+Mg): Nb = 1 : 2，由 XRD 之結果推測 A_1 與 A_2 為 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ； B_1 與 B_2 之 EDS 分析所得之結果為 O、Si 與 Zn，原子數比 Zn : Si = 2 : 1，同樣由 XRD 之結果推測為 Zn_2SiO_4 ；最後，C 之 EDS 分析結果為 O、Mg 與 Zn，由於 XRD 之結果沒有僅含 O、Mg 與 Zn 之化合物，因此推測此析出可能為 Mg 或 Zn 析出。

圖 5-30 為 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (點 A_2)之選區繞射圖，此圖之電子入射方向為 $\langle 110 \rangle$ 。由文獻得知[63-64]， $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 屬於鈣態礦結構，為 orthorhombic 晶系，其陽離子呈現有序之排列，以 ZnNb_2O_6 為例：從 $\langle 001 \rangle$ 方向看，A 位為 Zn^{2+} 離子，B 位為 Nb^{5+} 離子，Zn 和 Nb 只存在一種位置，即分別在 A 位及 B 位，而且一層 ZnO_6 八面體和兩層 NbO_6 八面體相間排列，即以...ABBABB...方式延續，呈現有

序化排列，為超晶格 (superlattice) 結構，此超晶格可在圖 5-29 中 $1/3\{hkl\}$ 之位置觀察到 (圖中箭頭所指之位置)，此繞射圖形之產生可證明在 $ZnNb_2O_6$ 中 $Zn:Nb = 1:2$ 時呈現超晶格有序排列。而在 $1/2\{hkl\}$ 之繞射點 (圖中圓圈之位置) 則可說明氧八面體之異相繞射 (anti-phase reflection)。圖 5-31 為 $(Zn_xMg_{1-x})Nb_2O_6$ (點 A_2) 之高解析度影像圖 (High Resolution image)，可以從圖中看到此晶粒中沒有第二相生成。

5.2.6 微波介電特性

5.2.6.1 不同玻璃配比



此部分研究陶瓷加入不同配比之玻璃，在 875°C 燒結後對其電性之影響，因此我們將以不同配比之玻璃利用 Cavity 量測法測量出電性並做比較，如圖 5-32、圖 5-33 及圖 5-34 分別表示介電常數、 $\tan\delta$ 及 τ_f 對不同玻璃配比之關係圖。

從圖 5-32 為陶瓷添加不同含量 GA50(硼矽玻璃)之介電常數。由於此 GA50 玻璃與陶瓷未反應，因此利用異相混合之介電常數公式，算出介電常數之計算值，異相混合之介電常數公式為[65]：

$$\ln \varepsilon_{\text{計算值}} = V_g \ln \varepsilon_g + V_c \ln \varepsilon_c + V_{\text{air}} \ln \varepsilon_{\text{air}} \quad (5-3 \text{ 式})$$

其中 V_g 為玻璃之體積分率， ε_g 為純玻璃之介電常數， V_c 為陶瓷之體

積分率， ϵ_c 為純陶瓷之介電常數， V_{air} 為空氣之體積分率， ϵ_{air} 為空氣之介電常數。從圖中可看到，由 5-3 式所得之介電常數之計算值與實驗值進行比較，可以明顯看出計算值與實驗值大致上相符。

從圖 5-32 中可看到，介電常數隨著玻璃含量增加而增加，在玻璃含量 75wt% 時到達飽和，隨後些微下降；在此影響介電常數大小之因素有兩種，第一：玻璃含量，一般而言介電常數會隨著玻璃含量之增加而減小；第二：緻密程度，緻密程度高者介電常數高。在玻璃含量 75wt% 以下，隨著玻璃含量增加，緻密化因子大幅升高(如圖 5-19 所示)，因此在玻璃含量 75wt% 以下之介電常數主要受由緻密化因子所影響，因此介電常數隨著玻璃含量增加而增加，但在玻璃含量 75wt% 以上，已到達緻密，緻密化因子上升趨勢減緩，因此介電常數受玻璃含量大小之影響較大，因此介電常數隨著玻璃含量增加而呈現下降之趨勢。而 GP5210(鋅硼矽玻璃)之介電常數亦隨著玻璃含量增加而增加，在玻璃含量 65wt% 到達飽和，最高介電常數為 7.8，由於此鋅硼矽玻璃(GP5210)在 875°C 時會與陶瓷產生反應，有相變化之產生，因此介電常數之變化無法用玻璃含量變化討論之，而從圖 5-32 中可觀察到鋅硼矽玻璃(GP5210)之介電常數隨玻璃配比變化之趨勢，與緻密化因子之隨玻璃配比變化之趨勢相符(如圖 5-19)，因此推測鋅硼矽玻璃(GP5210)介電常數之變化受緻密化因子所影響。

圖 5-33 為陶瓷加入不同玻璃配比之介電損失 $\tan\delta$ 變化，圖中陶瓷+硼矽玻璃(GA50)之 $\tan\delta$ 在不同玻璃含量之變化不大， $\tan\delta=0.0056$ 。而陶瓷+鋅硼矽玻璃(GP5210)之 $\tan\delta$ 隨玻璃含量變化之趨勢，亦與介電常數隨玻璃含量變化之趨勢相同，最低之 $\tan\delta=0.0021$ 。比較兩種玻璃之 $\tan\delta$ 差異，主要是由於陶瓷+鋅硼矽玻璃(GP5210)產生結晶相，因此 $\tan\delta$ 較低。

圖 5-34 為陶瓷加入不同玻璃配比之共振頻率溫度係數 τ_f 變化，可以看出，陶瓷+硼矽玻璃(GA50)之 τ_f 隨玻璃配比之增加其值越負，而陶瓷+鋅硼矽玻璃(GP5210)之 τ_f 隨則沒有很大之變化，其值大約在 $-16 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。由文獻得知共振頻率溫度係數 τ_f 與介電常數的溫度係數 τ_ϵ 和材料之熱膨脹係數 α_L 有關，如 5.1 節中之(5-2 式)所示：

$$\tau_f = -(\alpha_L + \tau_\epsilon / 2) \quad (5-2 \text{ 式})$$

硼矽玻璃(GA50)之熱膨脹係數 α_L 為 $2.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，鋅硼矽玻璃(GP5210)之熱膨脹係數 α_L 則為 $3.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。因此從兩玻璃之熱膨脹係數可解釋圖 5-34 中，陶瓷+鋅硼矽玻璃(GP5210)之 τ_f 比陶瓷+硼矽玻璃(GA50)之 τ_f 更負之原因，而 A.J.Bosman 與 E.E.Havinga [65-66] 認為 τ_ϵ 則與鈣鈦礦晶體結構中陽離子氧八面體之傾斜有很大關係。因此推測陶瓷+鋅硼矽玻璃(GP5210)之 τ_f 值之改變可能是由於玻璃與陶瓷反應產生

$(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ，Zn 離子進入晶格之中產生晶格變形或陽離子氧八面體之傾斜所造成。因此圖 5-34 中可看到純陶瓷之 τ_f 值為-27 ppm/°C，在加入玻璃後，其值改善為-16 ppm/°C，已符合實用上之需求 ± 20 ppm/°C 之內。

5.2.6.2 不同燒結溫度

陶瓷加入固定配比 80wt% 之鋅硼矽玻璃(GP5210)，在不同溫度燒結，研究不同燒結溫度對電性之影響，圖 5-35、圖 5-36 分別表示介電常數、 $\tan\delta$ 及 τ_f 對不同燒結溫度之關係圖。

圖 5-35 為 80wt% 鋅硼矽玻璃(GP5210)在 9GHz 之介電常數與燒結溫度關係圖，在 700°C~750°C 時，緻密化因子是隨著溫度上升而下降(如圖 5-22 所示)，因此介電常數亦隨著溫度上升而下降，而在 750°C~800°C 時，由於陶瓷與玻璃反應產生結晶，因此介電常數上升，在 800~900°C 時，同樣地，緻密化因子是隨著溫度上升而下降，因此介電常數亦隨著溫度上升而些許下降。

圖 5-36 為 80wt% 鋅硼矽玻璃(GP5210)在 9GHz 之介電損失 $\tan\delta$ 及共振頻率溫度係數 τ_f 與燒結溫度關係圖，圖中可看到介電損失隨著燒結溫度升高而降低， τ_f 亦隨著燒結溫度之升高而減小，而在 850°C 到達飽和，趨勢減緩，此意味著燒結溫度提高有助於介電性質之提

升；此外，圖中可清楚看見燒結溫度從 750°C 升高至 800°C 時，介電損失大幅度地下降，這是因為在 800°C 時玻璃與陶瓷反應產生結晶相，因此從介電損失較大的玻璃態轉變成介電損失較小的結晶態，使介電損失在這兩個溫度之間產生大落差。而在 800°C~900°C 時，由於結晶性隨著燒結溫度增加而增加，因此介電損失燒結溫度增加而減少。圖 5-36 中另一條曲線為 τ_f 與燒結溫度之，圖中可以看出與介電損失有相同之趨勢，隨著燒結溫度增加， τ_f 更靠近於零。 $\tan\delta$ 與 τ_f 隨著燒結溫度升高，其介電特性皆變好，且在 850°C~900°C 之間變化趨勢皆減緩，由此可說明 850°C~900°C 是合適的燒結溫度。



5.3 Mg₄Nb₂O₉ 陶瓷+玻璃之低溫燒結基板研究

此部分選用(1)Mg₄Nb₂O₉ 陶瓷+硼矽玻璃及(2)Mg₄Nb₂O₉ 陶瓷+鋅硼矽玻璃製作基板，基於 5.2 節緻密化及微波介電特性考量，兩種玻璃均選擇玻璃配比 80wt%、燒結溫度 875°C 來進行基板之研究。

5.3.1 漿料特性

首先是漿料的調製，取適當比例的 Mg₄Nb₂O₉ 粉末、玻璃粉末、分散劑及溶劑充分地混合，讓分散劑均勻的包覆在粉末顆粒的表面，使粉末顆粒能適當的分散懸浮在溶劑中。之後加入適量的黏著劑、塑化劑再均勻地混合，即完成漿料的製備。漿料在進入下面的步驟之前，先測量黏度。漿料黏度會影響製程參數的控制，如：黏度較高時，不可刮得太快，否則薄帶會破裂。在本實驗中，黏度控制在 1000~2000 cps，這是業界較常使用的漿料黏度範圍。

製備好的漿料以刮刀刮成薄帶，再將薄帶用熱風烘乾。此時薄帶的表面不可太黏，否則不利於後續的加工程序；若表面太黏，則需調整漿料黏著劑、塑化劑和溶劑的比例，如此反覆試驗找出最適合之薄帶配方。

5.3.2 燒結基板之顯微結構

將刮刀成型法所製成之薄帶，經裁切及疊壓後置入高溫爐中進行 875°C 燒結，經燒結後製得 12cm×12cm 之基板，其 SEM 如圖 5-37 所示，圖 5-37(a) 為陶瓷+80wt% 硼矽玻璃之 SEM 圖，其微觀結構與前述之圓柱塊材(圖 5-23(f))類似，白色部分為 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷，灰色部分則為 GA50 硼矽玻璃；圖 5-37(b) 為陶瓷+80wt% 鋅硼矽玻璃之 SEM 圖，其微觀結構與前述之圓柱塊材(圖 5-25(f))稍有不同，由於基板沒有進行研磨及熱蝕刻，因此沒有六角晶狀體生成，但圖 5-37(b) 與 5-25(f) 兩者有相同之現象：GP5210 玻璃皆與陶瓷產生結晶反應。

5.3.3 燒結基板之微波特性

圖 5-38(a) 為兩種基板利用組抗分析儀 HP4991A 在頻率為 100MHz~1GHz 之介電常數量測結果，圖中顯示，陶瓷+80wt% 硼矽玻璃(GA50)之介電常數大約 5.5。陶瓷+80wt% 鋅硼矽玻璃(GP5210)之介電常數大約 6.8。

為了能在 875°C 達到燒結，因而本研究之玻璃添加量為 80wt%，因此當試片形狀為塊材，在燒結時容易有些微玻璃沉降之情形發生，因此造成介電特性下降，但在試片形狀為基板時，玻璃沉降之情形較小，因此對介電特性影響較小。

圖 5-39 則為基板之介電損失，可以看出兩種玻璃皆有很小的介電損失， $\tan\delta$ 皆在 0.002 附近，圖 5-40 則為基板在高頻之品質因子，品質因子為介電損失之倒數，因此品質因子(Q 值)越高則介電損失越小，陶瓷+80wt%GA50 玻璃燒結後所得之塊材之 Q 值為 1788.4，而陶瓷+80wt%GP5210 玻璃燒結後所得之塊材之 Q 值為 2855.9，在圖 5-40 中兩種基板之 Q 值皆高於塊材之 Q 值，且從圖 5-40 中可看到陶瓷+80wt%GP5210 玻璃之基板 Q 值大於陶瓷+80wt%GA50 玻璃，因此可說明玻璃與陶瓷產生結晶後之基板擁有較高之 Q 值，且此 Q 值已符合實用上之需求。



5.3.4 基板與銀界面擴散研究

由於低溫共燒陶瓷基板會因為銀的擴散造成功能的劣化，擴散嚴重甚至會使電極導通而無法使用，因此將本研究所製得之基板進行銀擴散試驗；圖 5-41(a)為陶瓷+80wt%GA50 玻璃所製成之基板與 Ag 之 EDS 線掃描(line scan)結果，圖中可看到，銀未擴散至基板中；圖 5-41(b)為陶瓷+80wt%GP5210 玻璃所製成之基板與 Ag 之 line scan 結果，同樣可看到銀無擴散現象產生，因此兩種基板皆適於 LTCC 之應用。

表 5-1 純玻璃與純 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷塊材之微波特性

材料	ϵ_r	Q	Tan δ ($\times 10^{-4}$)	τ_f (ppm/ $^{\circ}C$)	密度 (g/cm 3)
GA50 玻璃塊材	4		20		2.15
GP5210 玻璃塊材	7.5	245			3.84
純陶瓷塊材	12	4621	6	-27.6	4.382



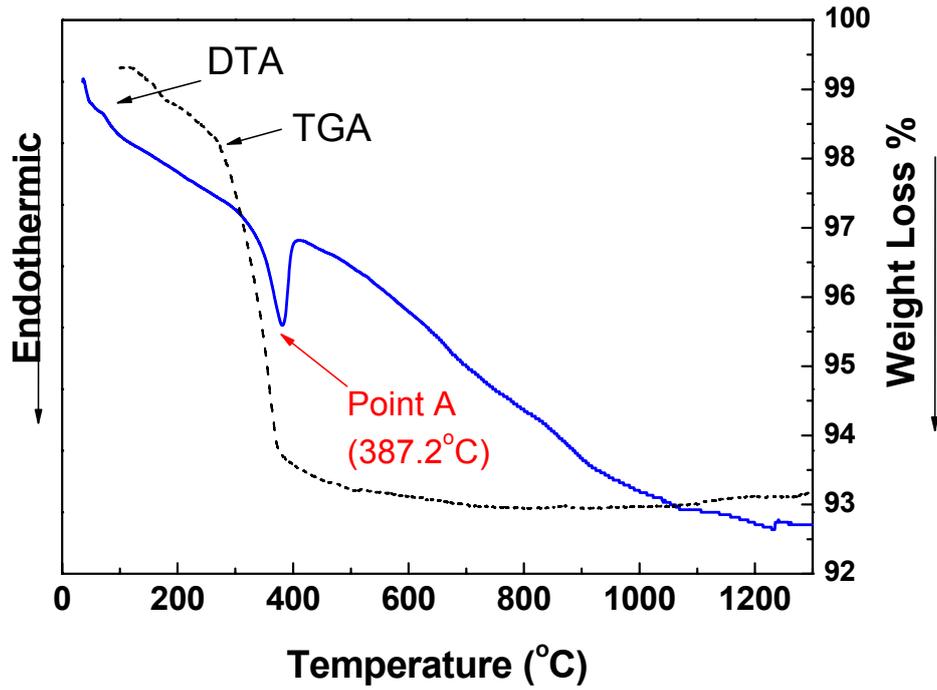


圖 5-1 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷粉末之熱分析

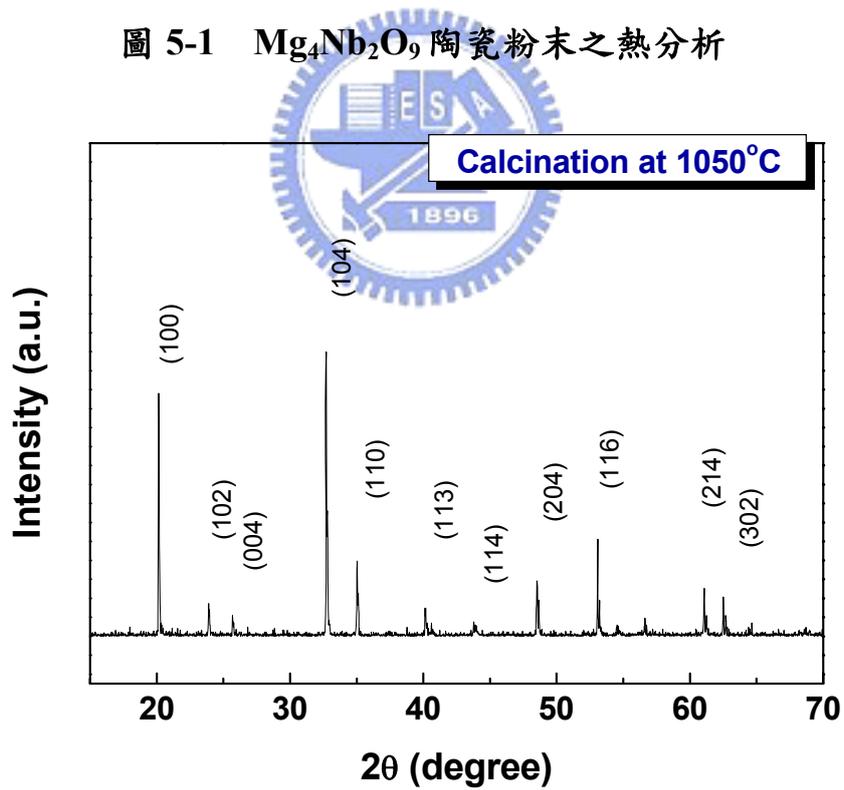


圖 5-2 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷粉末經 1050°C 煅燒後之 X-ray 繞射圖

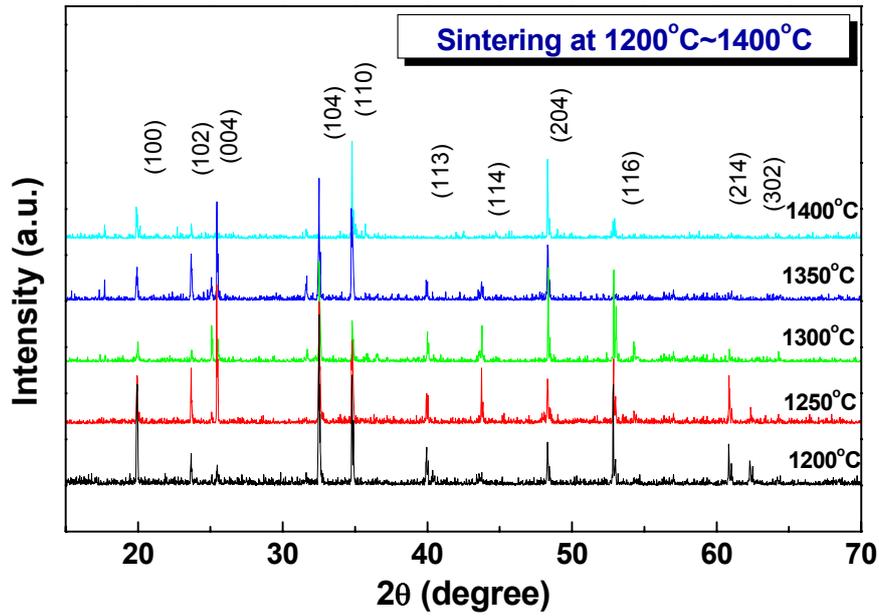


圖 5-3 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷在不同燒結溫度之 X-ray 繞射圖

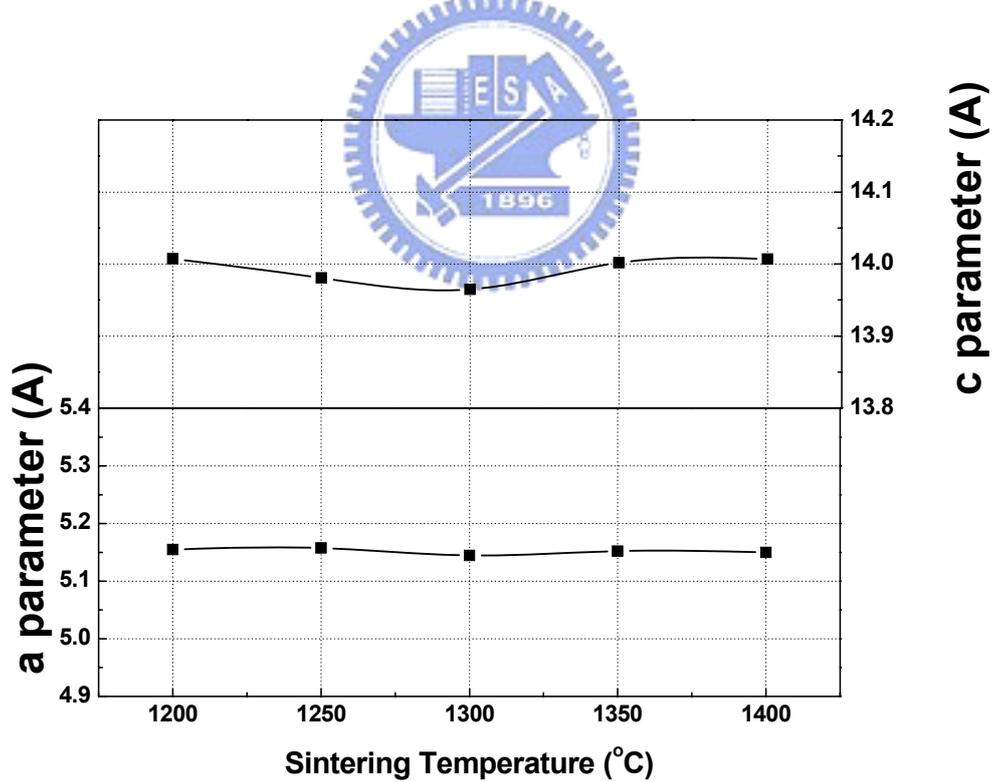


圖 5-4 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷晶格常數隨溫度之變化

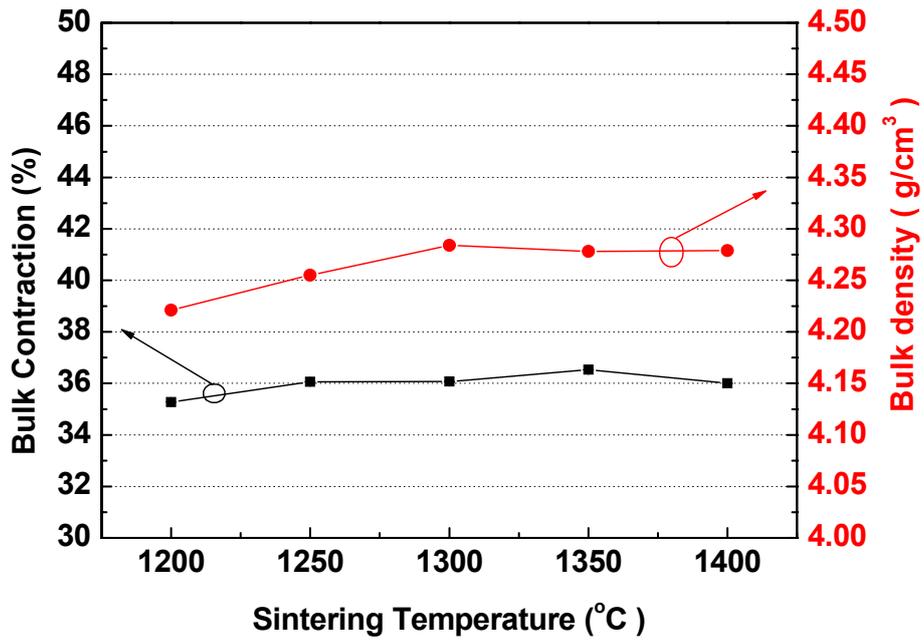


圖 5-5 $Mg_4Nb_2O_9$ 在不同燒結溫度之體收縮與體密度曲線圖

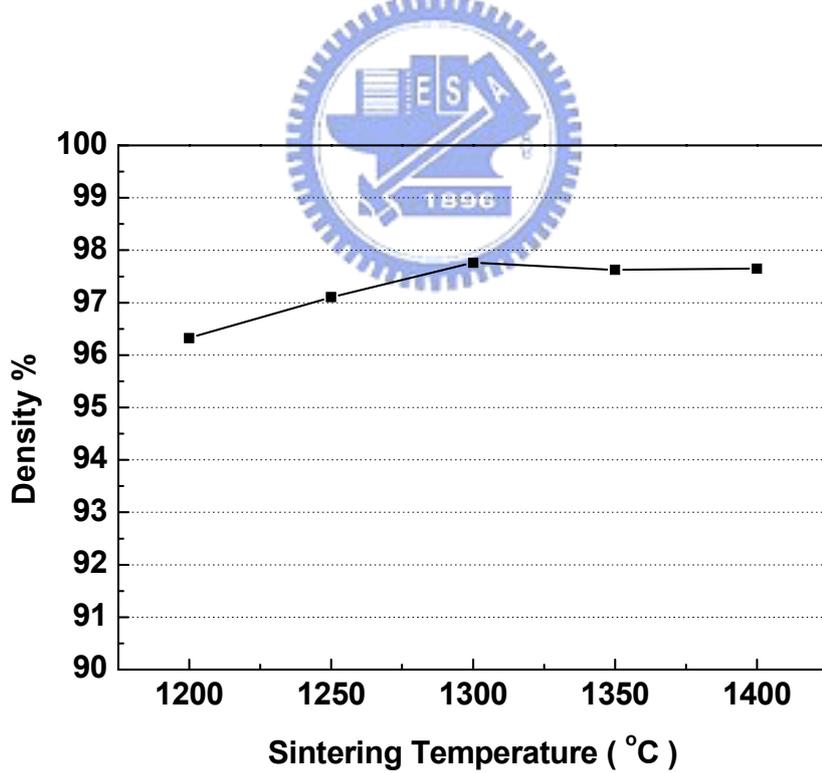
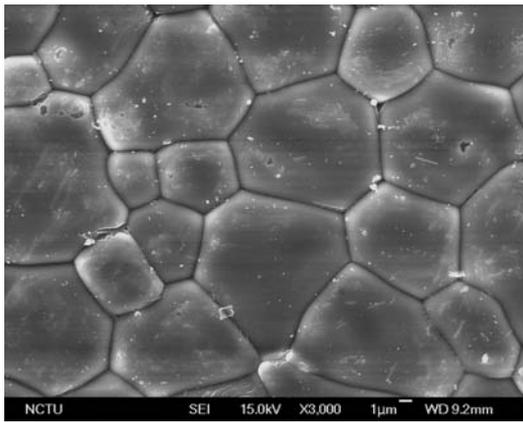
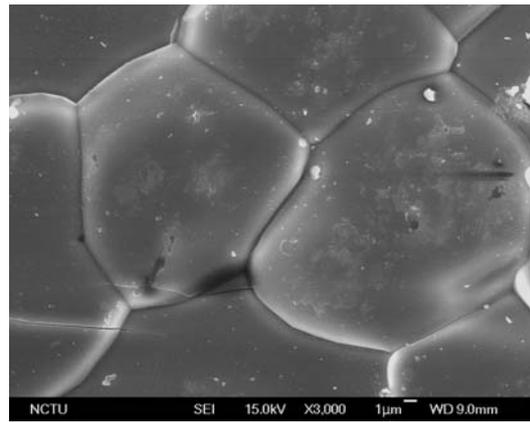


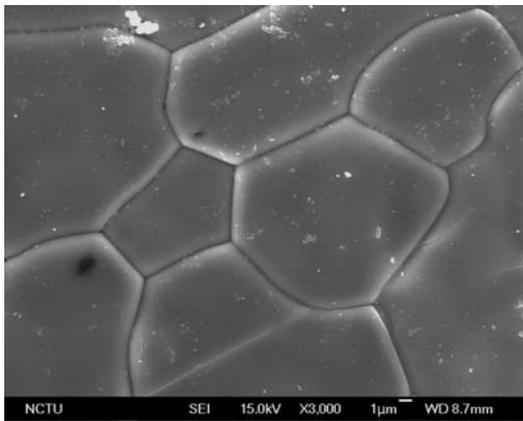
圖 5-6 $Mg_4Nb_2O_9$ 在不同燒結溫度之體密度與體理論密度之比值



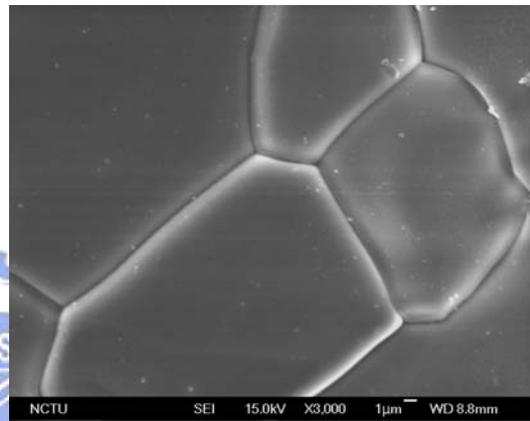
1200°C



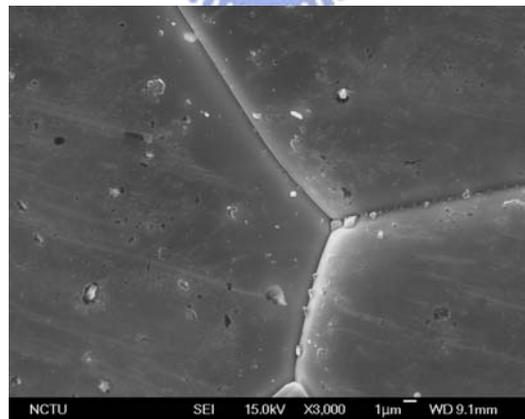
1300°C



1250°C



1350°C



1400°C

圖 5-7 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷在不同燒結溫度之 SEM 圖

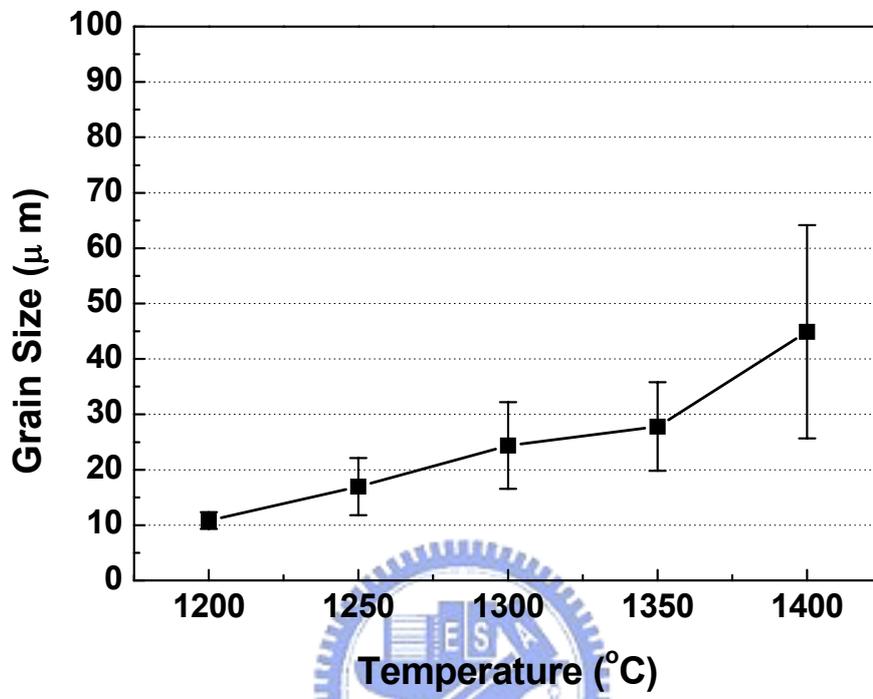
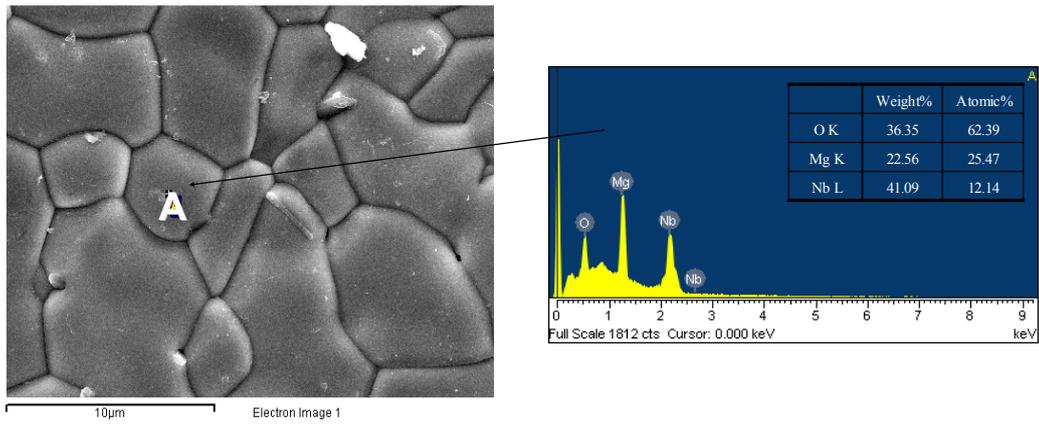
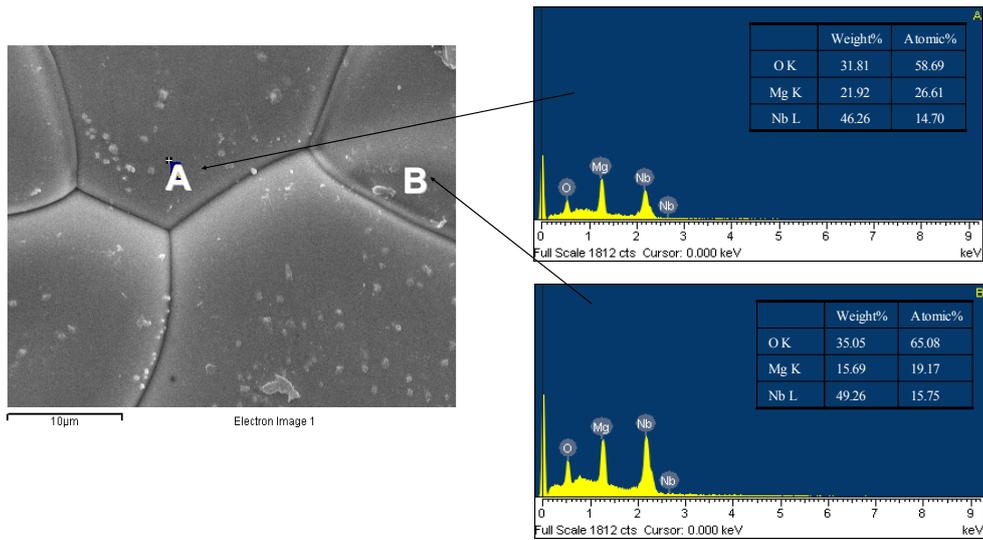


圖 5-8 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷在不同燒結溫度之晶粒尺寸



(a)1200°C



(b)1400°C

圖 5-9 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷在 1200°C 及 1400°C 之 EDS 分析

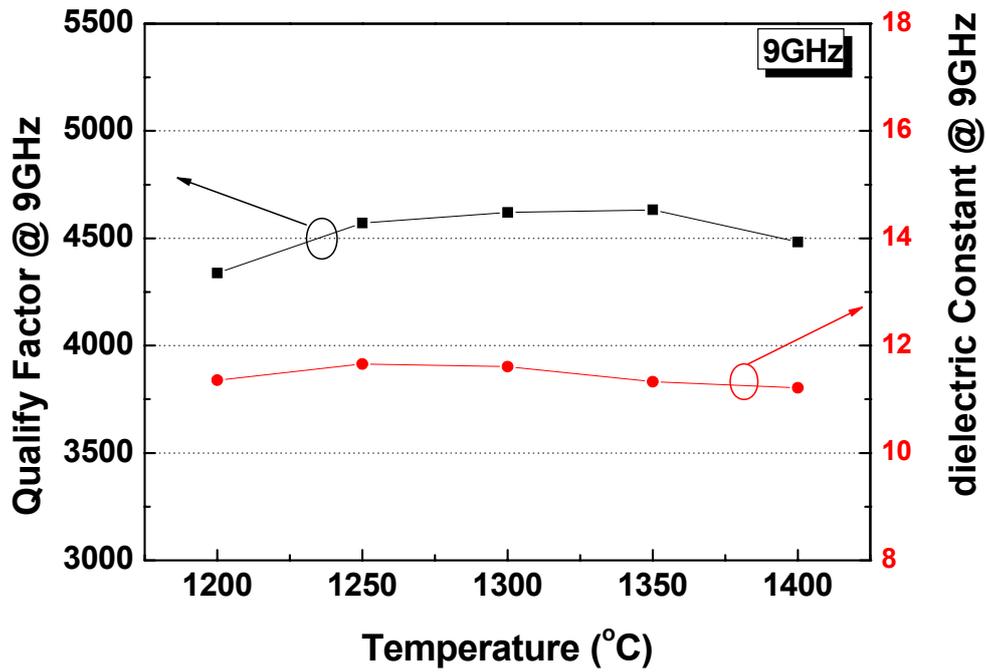


圖 5-10 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷體在不同燒結溫度之介電性質(ϵ_r 、 Q)

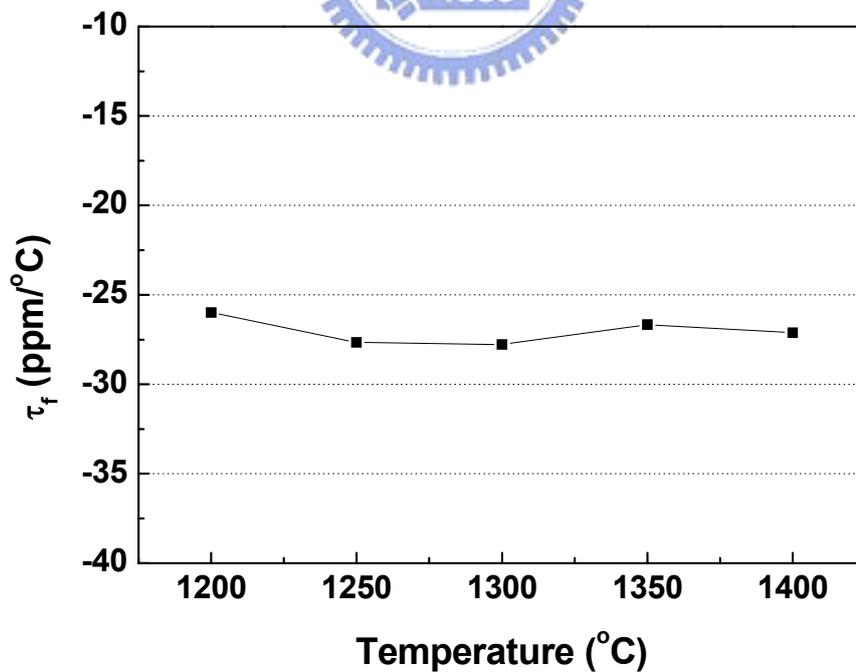


圖 5-11 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷體在不同燒結溫度之共振頻率溫度係數 τ_f

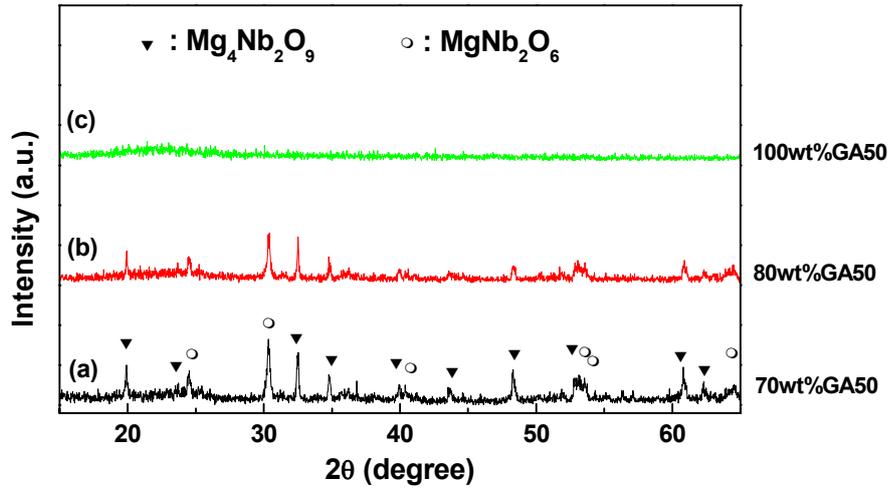


圖 5-12 陶瓷+ 70wt%~100wt%GA50 玻璃在 875°C 燒結之 XRD 圖

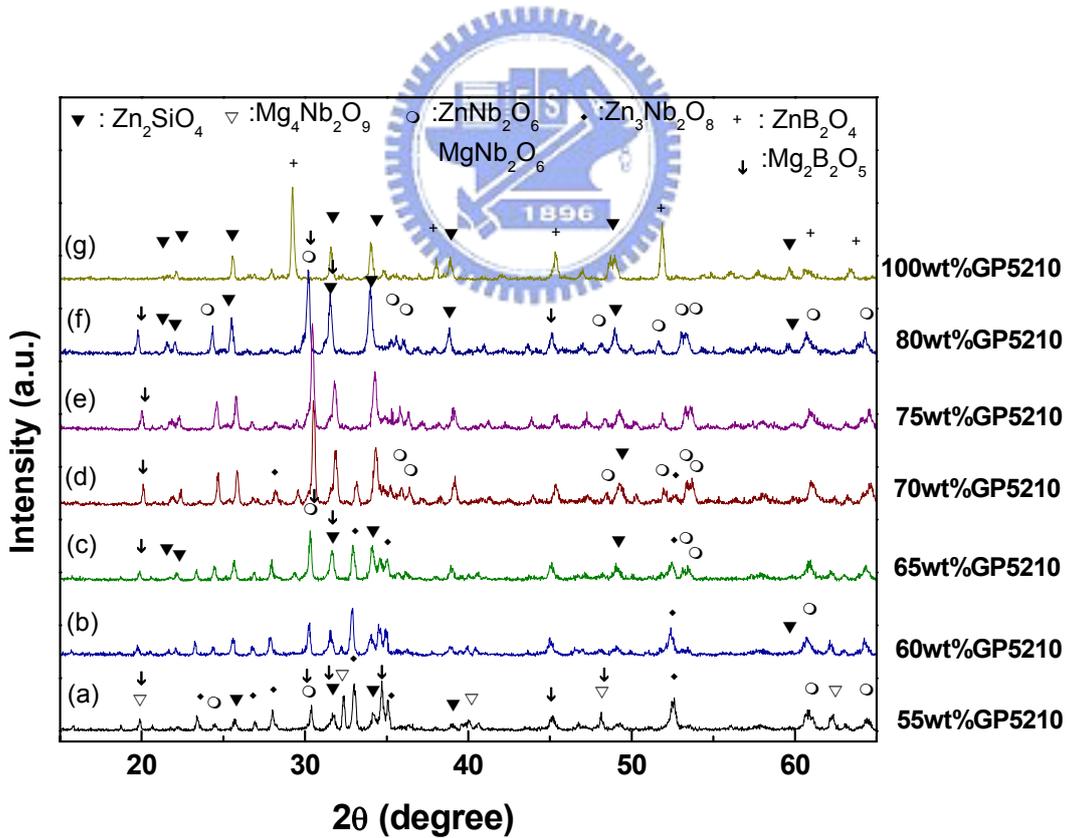


圖 5-13 陶瓷+ 55wt%~100wt%GP5210 玻璃在 875°C 燒結之 XRD 圖

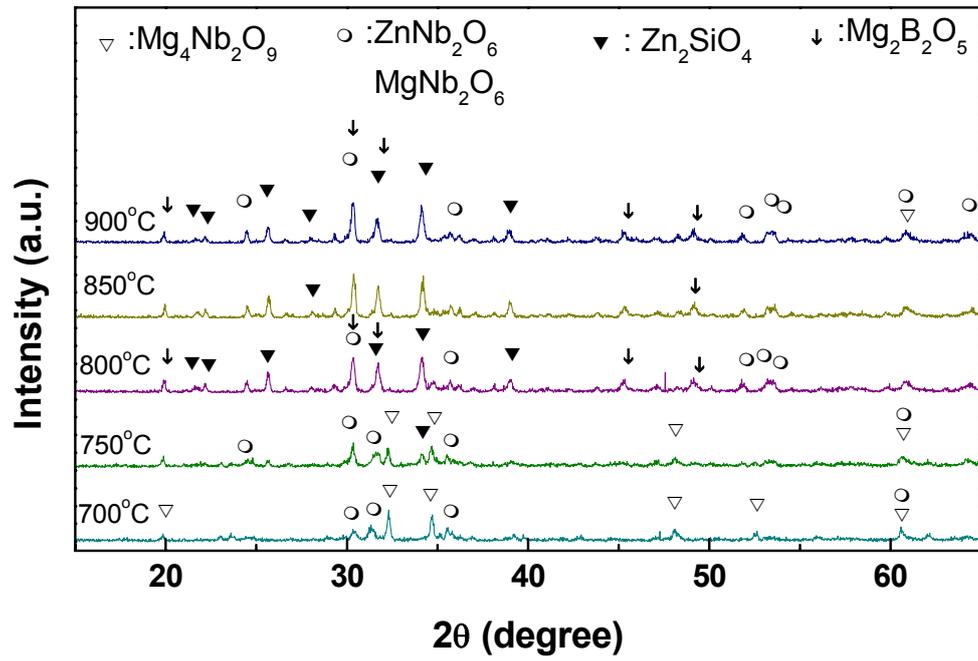


圖 5-14 陶瓷 + 80wt% GP5210 玻璃在 700°C ~ 900°C 燒結之 XRD 圖



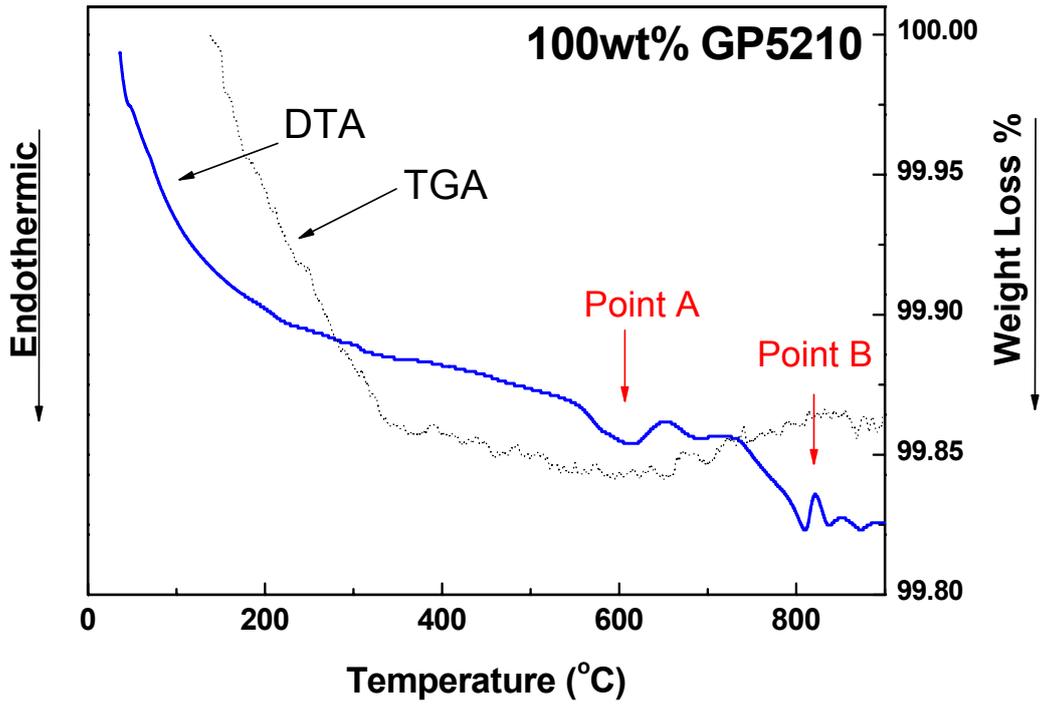


圖 5-15 100wt%GP5210 粉末之 DTA 與 TGA 分析圖

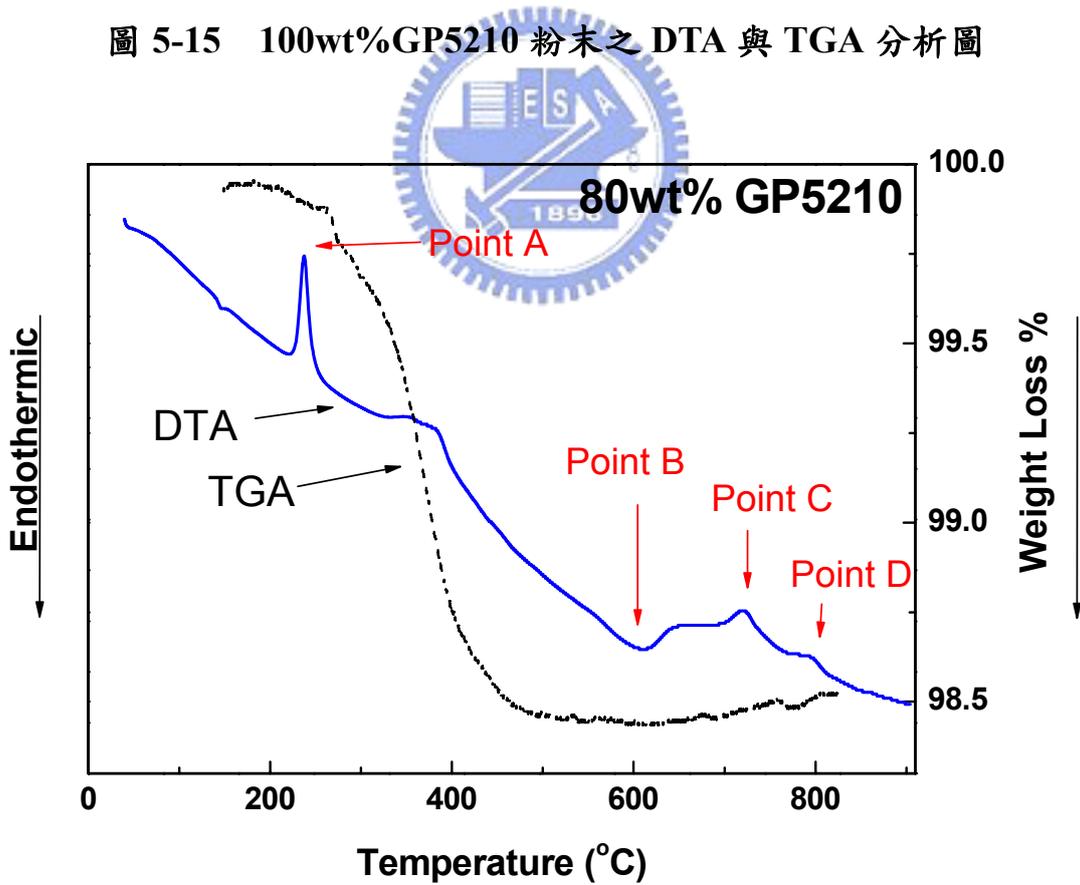


圖 5-16 陶瓷+80wt%GP5210 粉末之 DTA 與 TGA 分析圖

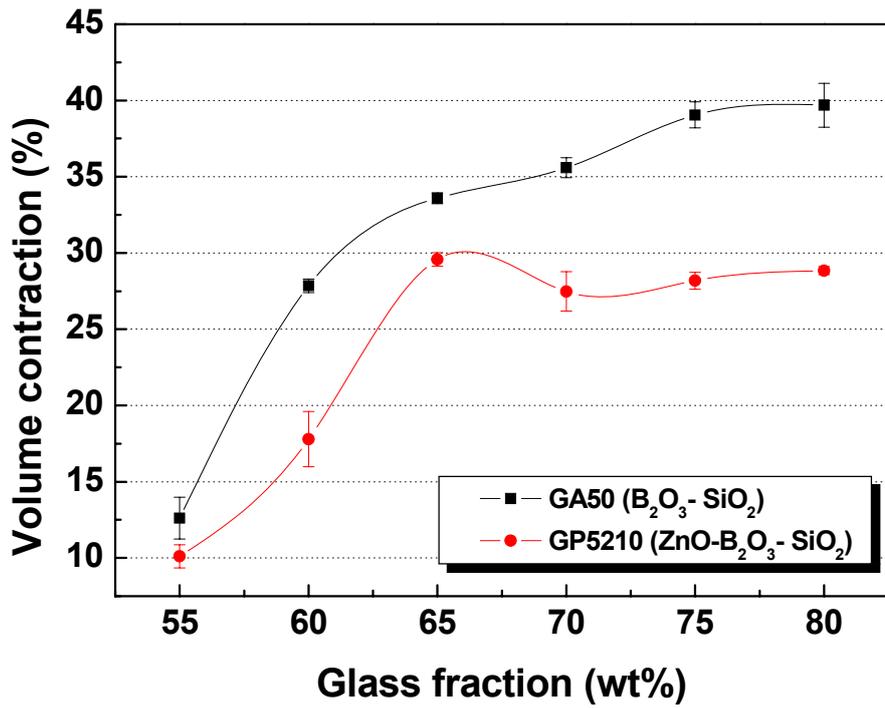


圖 5-17 陶瓷+不同配比玻璃之體收縮率曲線圖

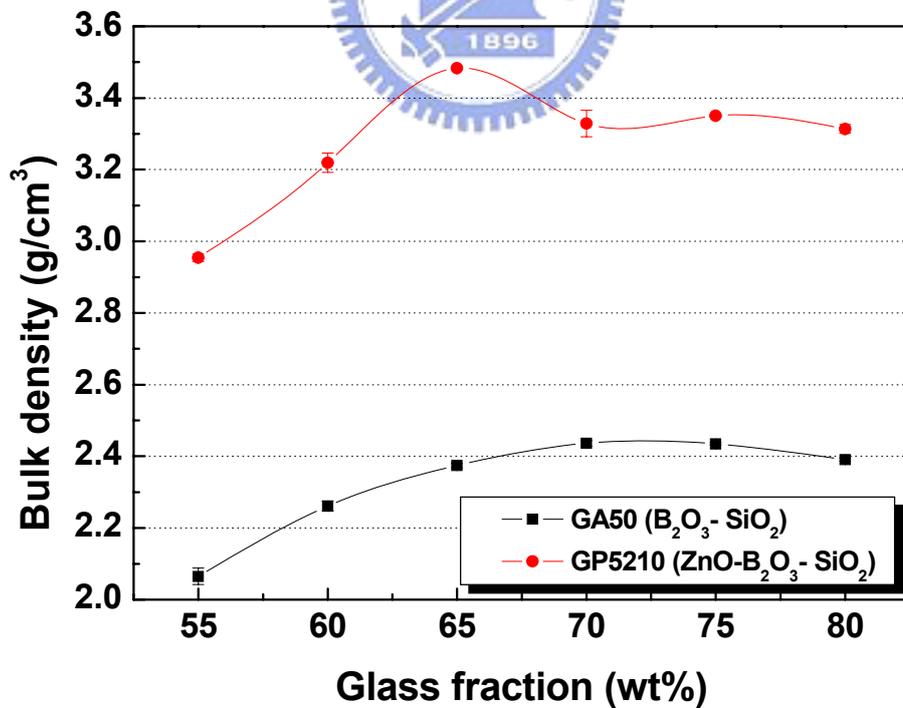


圖 5-18 陶瓷+不同配比玻璃之體密度曲線圖

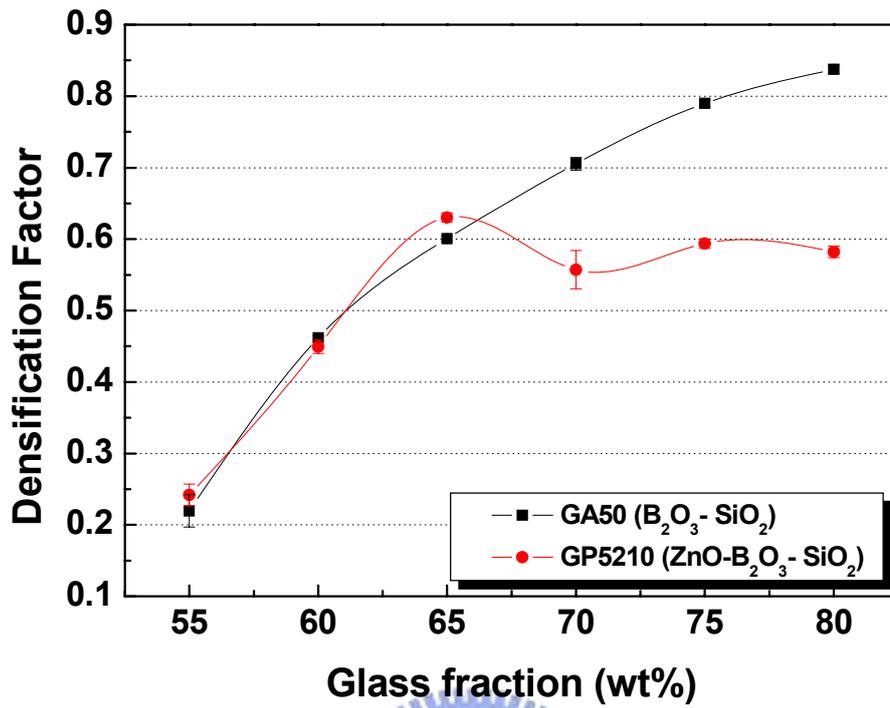
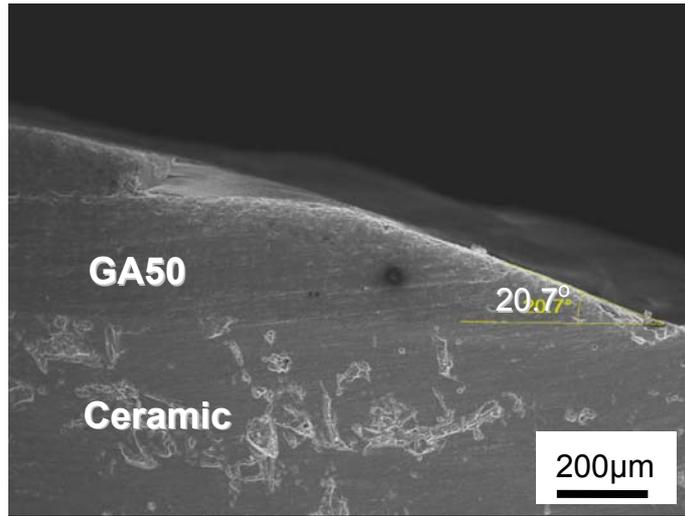
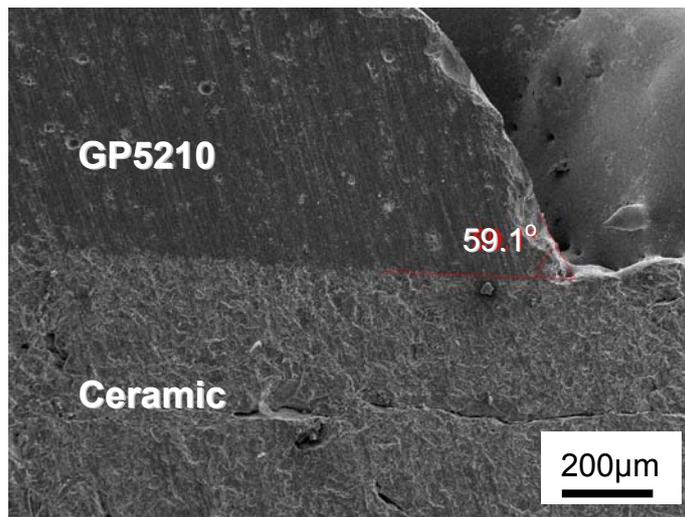


圖 5-19 陶瓷+不同配比玻璃之緻密化因子曲線圖



(a) 硼矽玻璃(GA50)與陶瓷之接觸角



(b) 鋅硼矽玻璃(GP5210)與陶瓷之接觸角

圖 5-20 875°C 熔融玻璃與 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷之接觸角

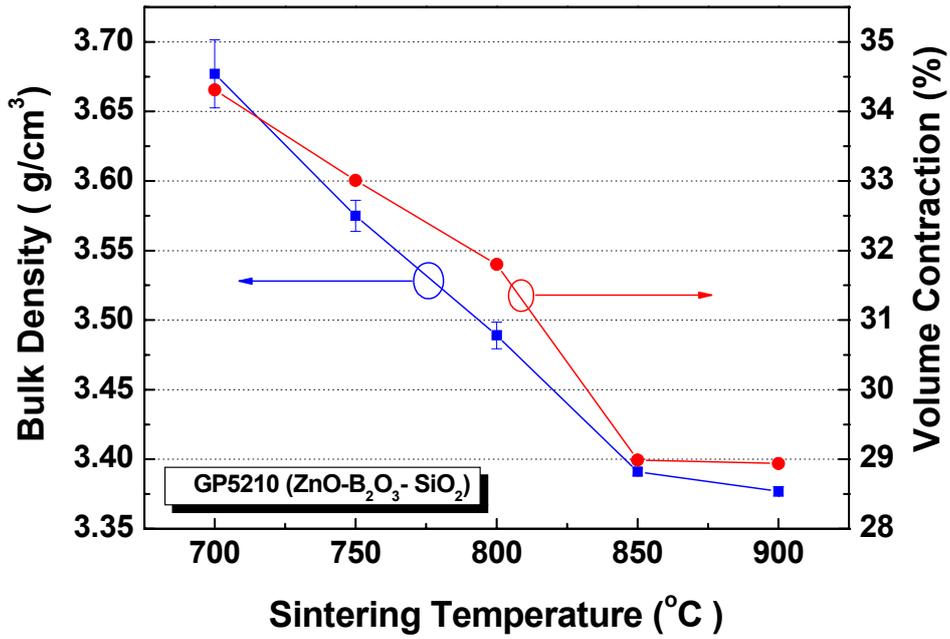


圖 5-21 陶瓷+80wt% 鋅硼矽玻璃不同溫度之體收縮與體密度

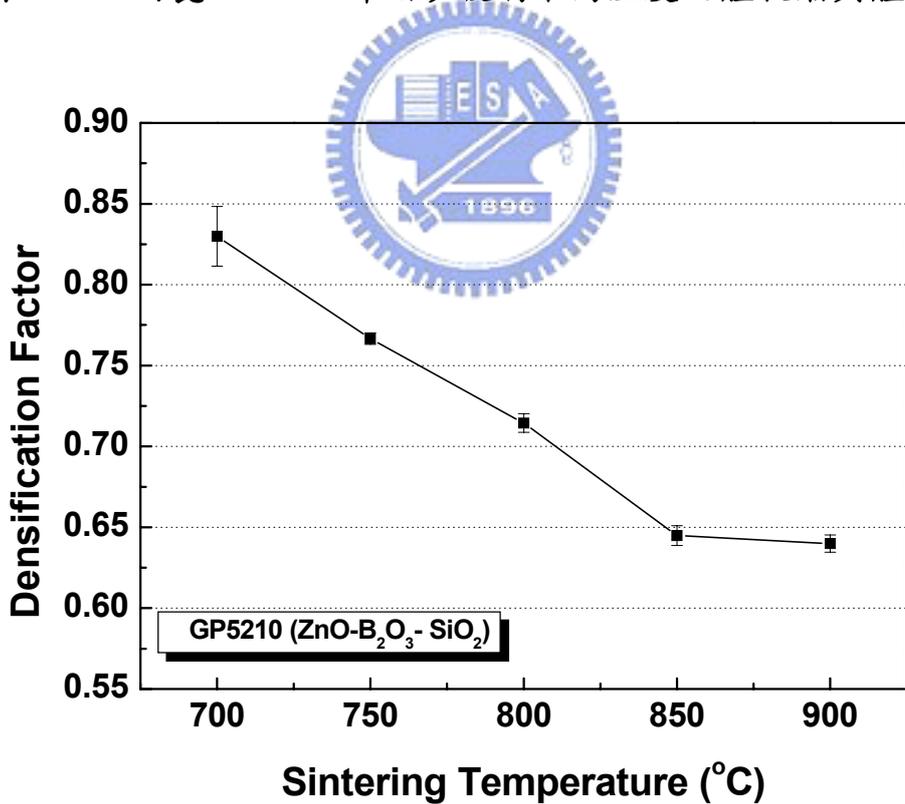
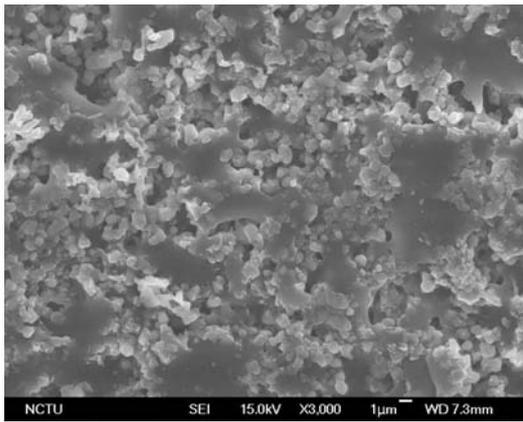
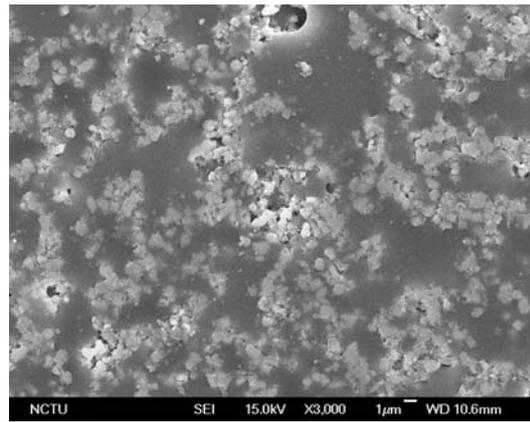


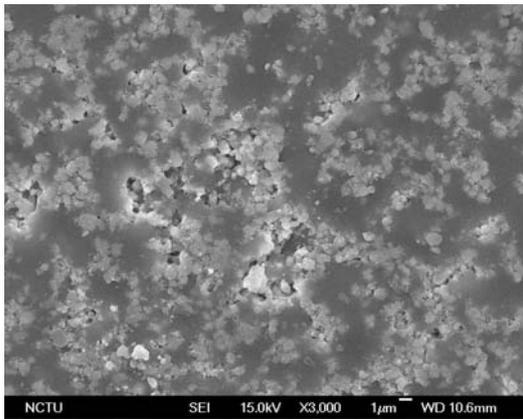
圖 5-22 陶瓷+80wt% 鋅硼矽玻璃在不同溫度之緻密化因子



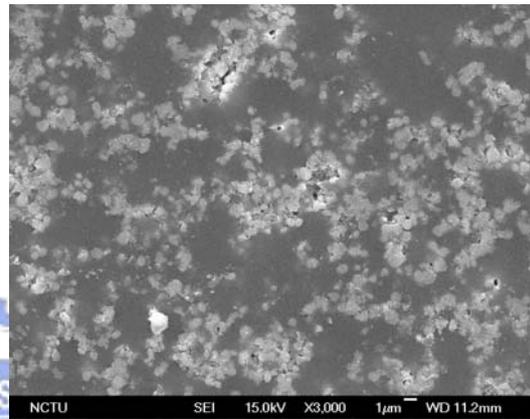
(a)55wt%GA50



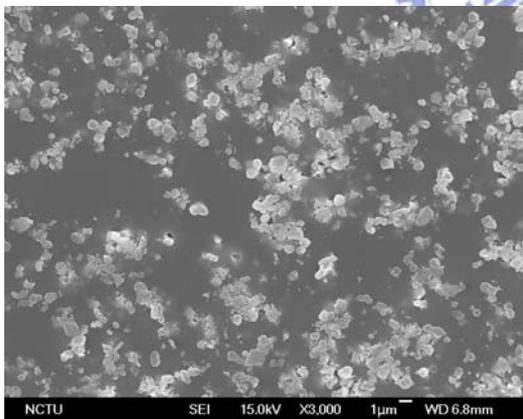
(b)60wt%GA50



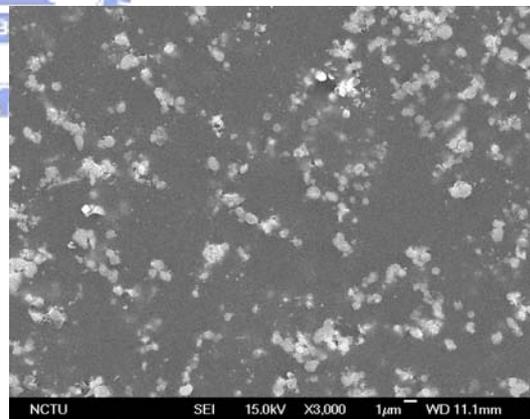
(c)65wt%GA50



(d)70wt%GA50



(e)75wt%GA50



(f)80wt%GA50

圖 5-23 陶瓷+不同配比硼矽玻璃(GA50)之 SEM 圖

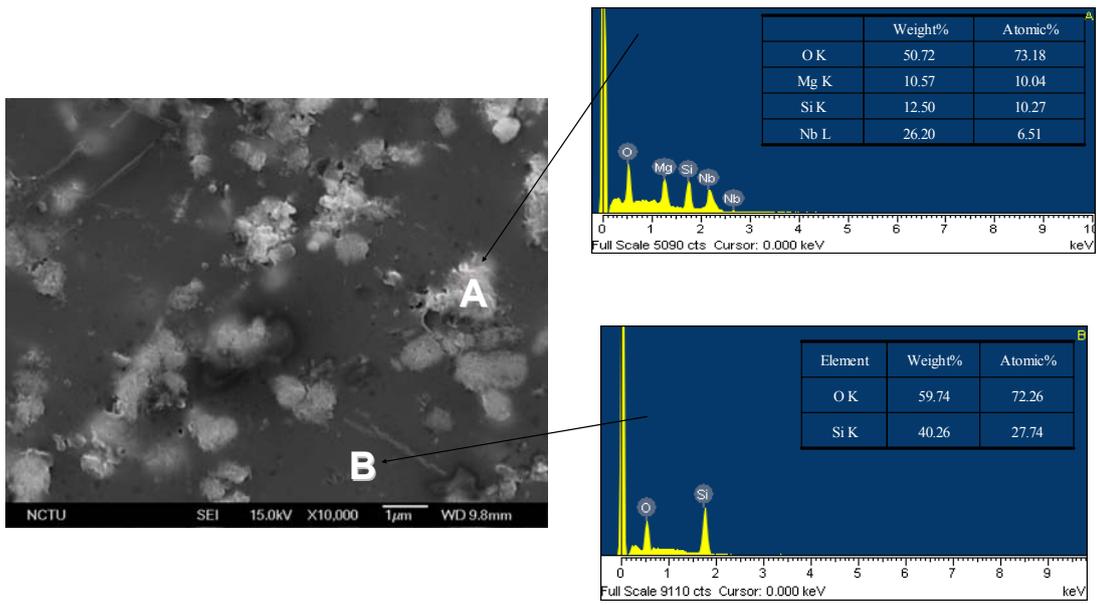


圖 5-24 陶瓷+80wt%硼矽玻璃(GA50)之 EDS 分析



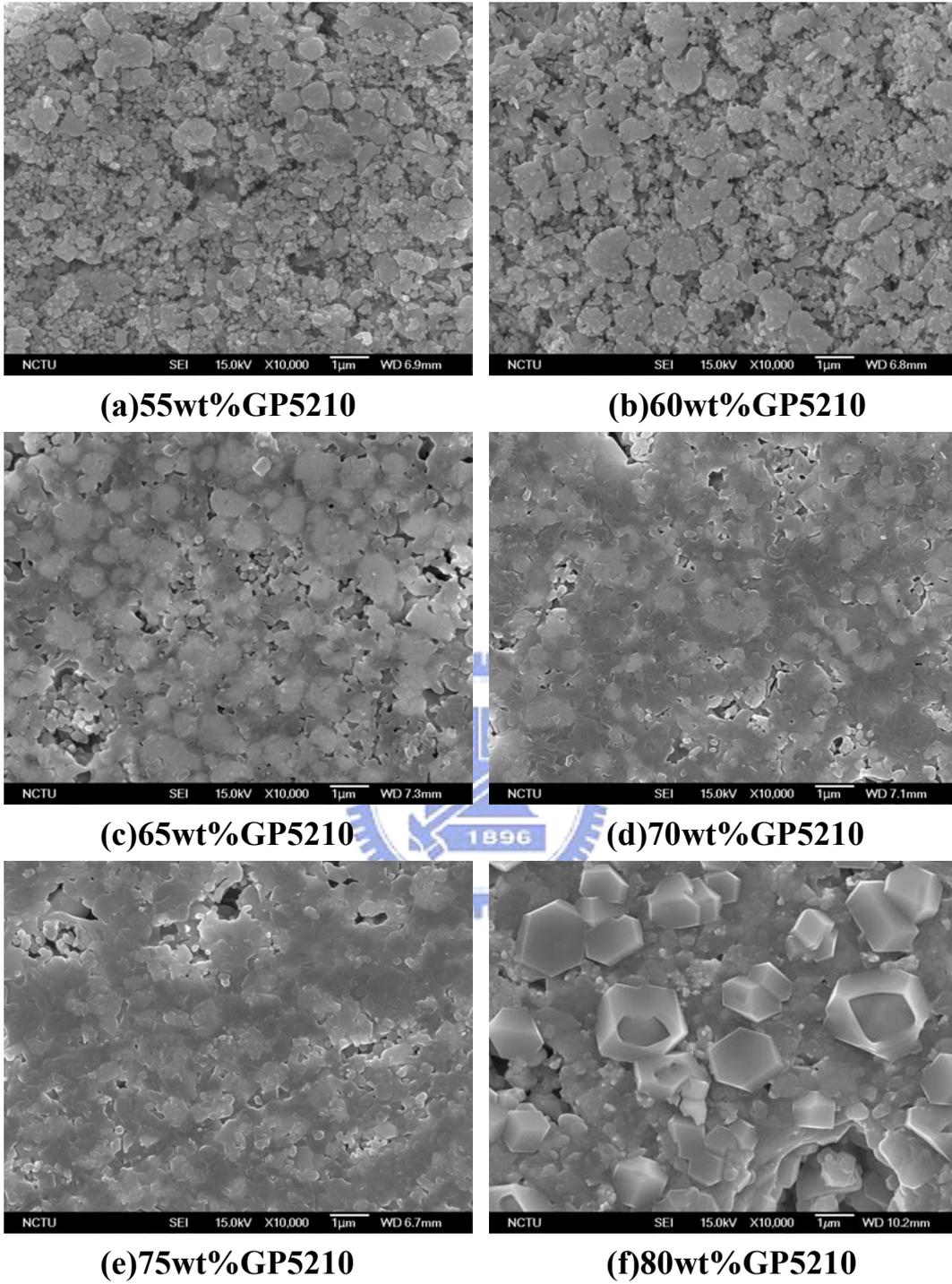
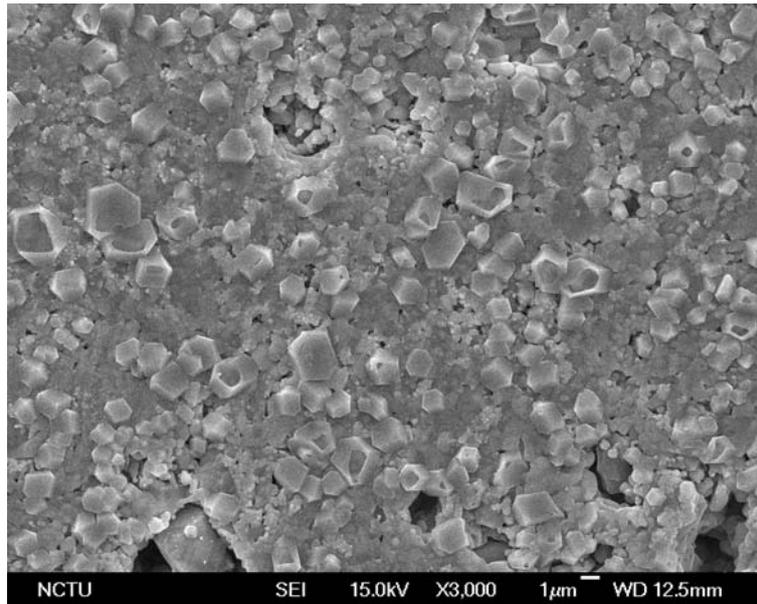
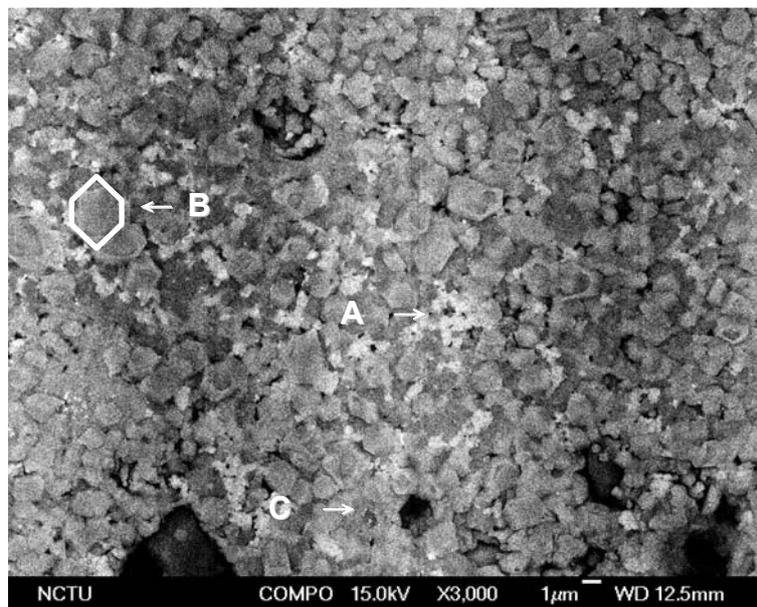


圖 5-25 陶瓷+不同配比鋅硼矽玻璃(GP5210)之 SEM 圖



(a)二次電子模式(SEI)



(b)背向散射電子模式(BEI)

圖 5-26 陶瓷+75wt%鋅硼矽玻璃(GP5210)之兩種模式 SEM 圖

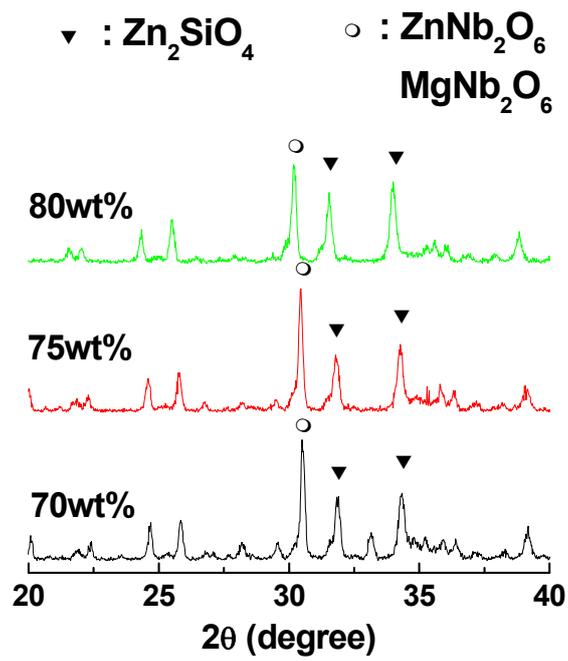
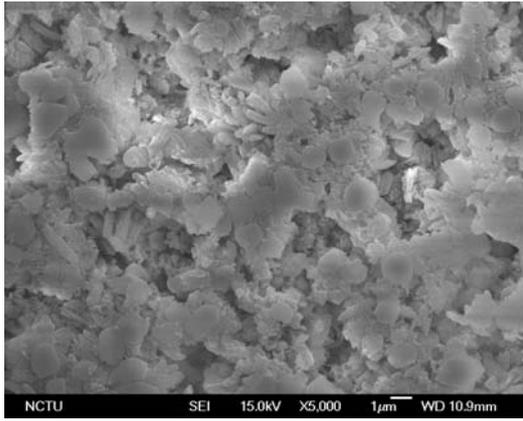
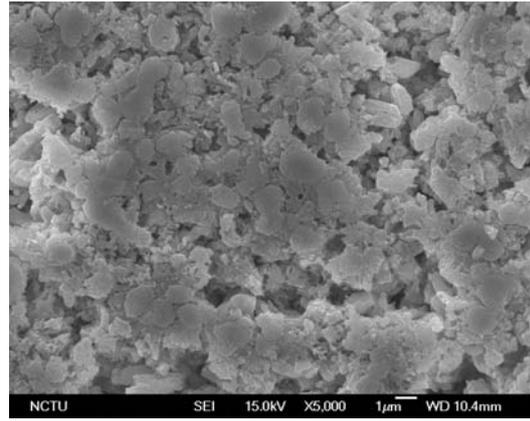


圖 5-27 陶瓷+70~80wt%GP5210 玻璃之 XRD 分析圖

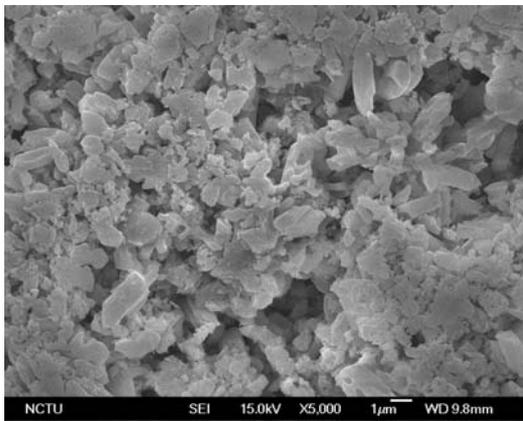




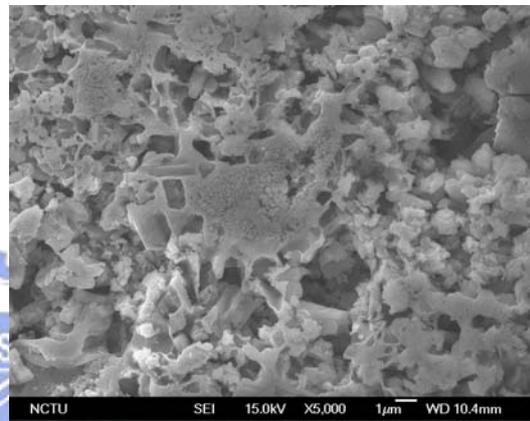
(a)700°C



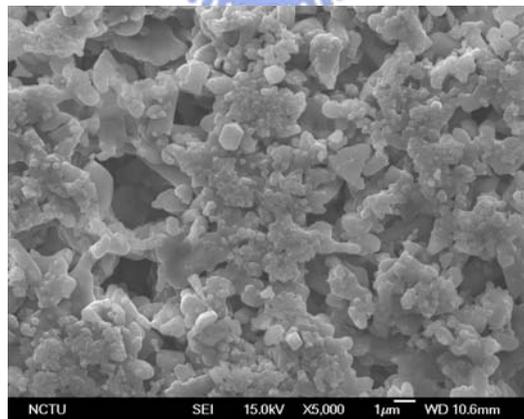
(b)750°C



(c)800°C



(d)850°C



(e)900°C

圖 5-28 陶瓷+80wt%鋅硼矽玻璃(GP5210)不同燒結溫度之 SEM 圖

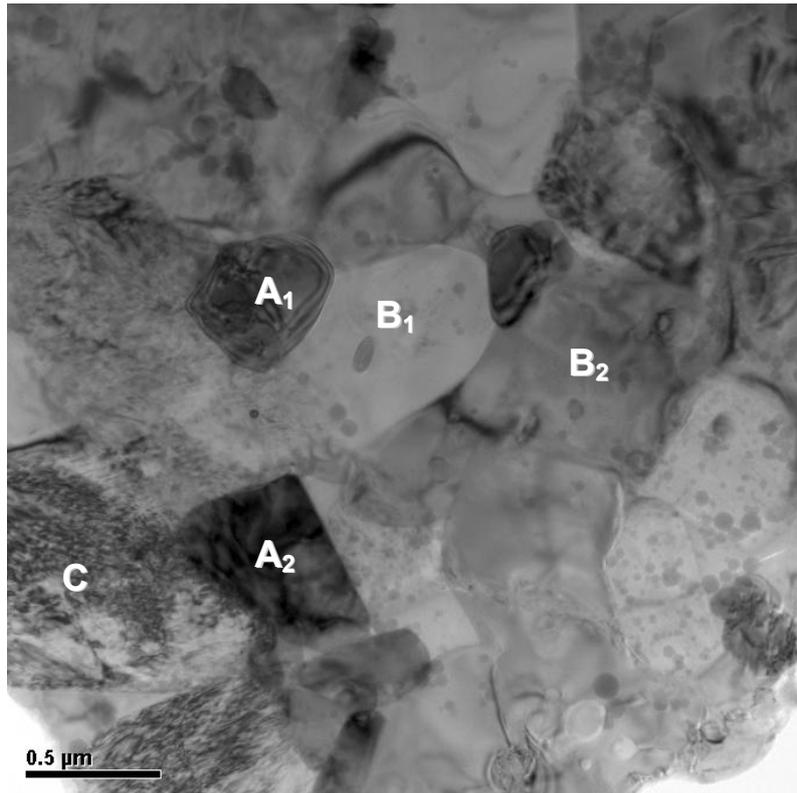


圖 5-29 陶瓷+80wt% 鋅硼矽玻璃在 875°C 燒結之 TEM 明視野影像

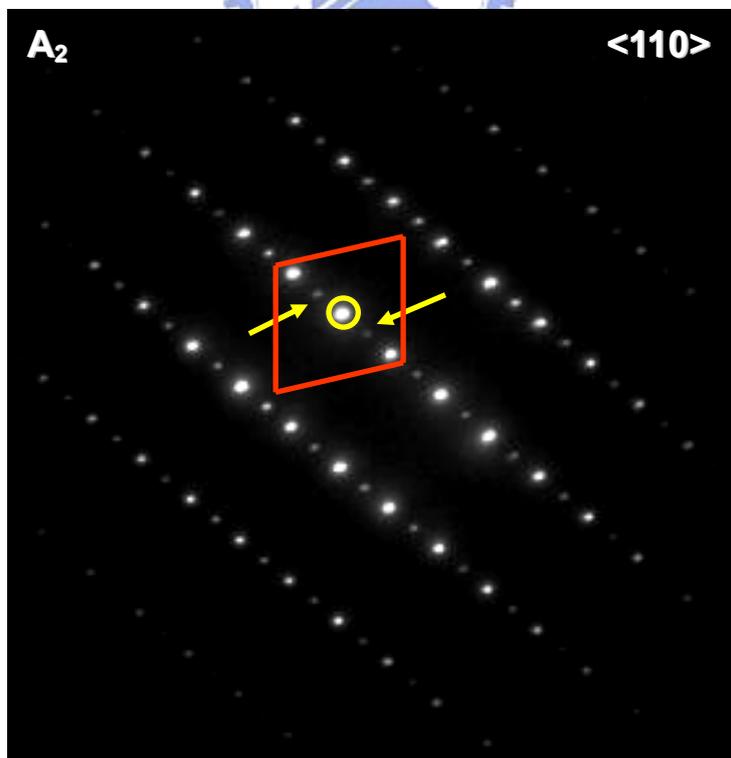


圖 5-30 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 之選區繞射圖

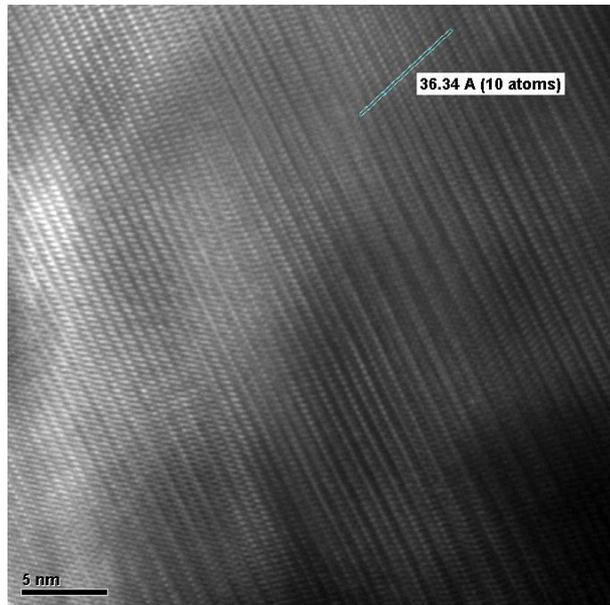
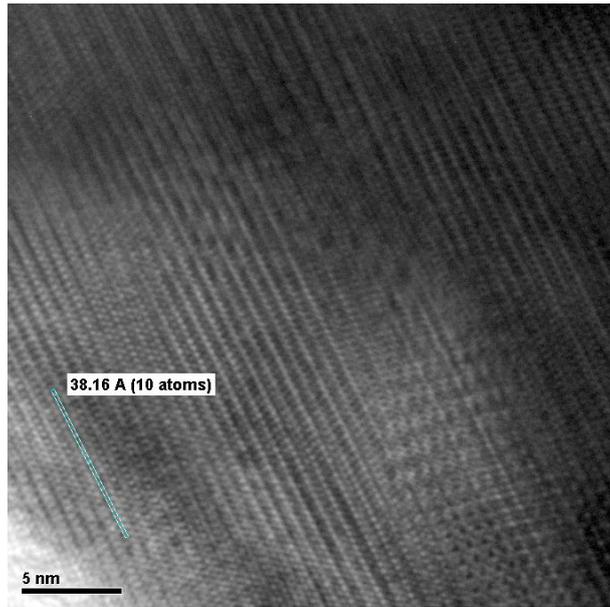


圖 5-31 $(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 之高解析度影像圖(HRTEM)

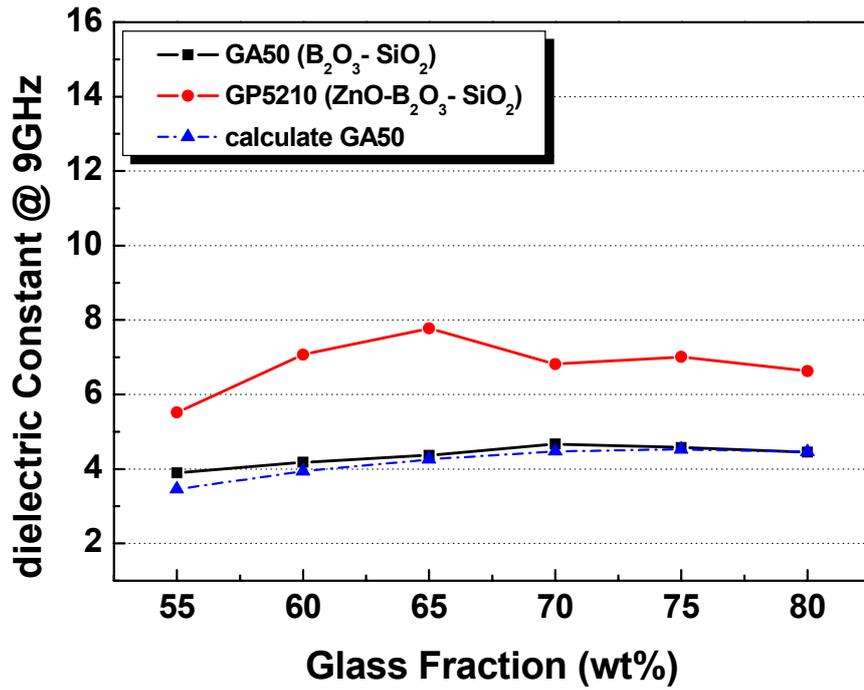


圖 5-32 陶瓷+不同配比玻璃之介電常數曲線圖

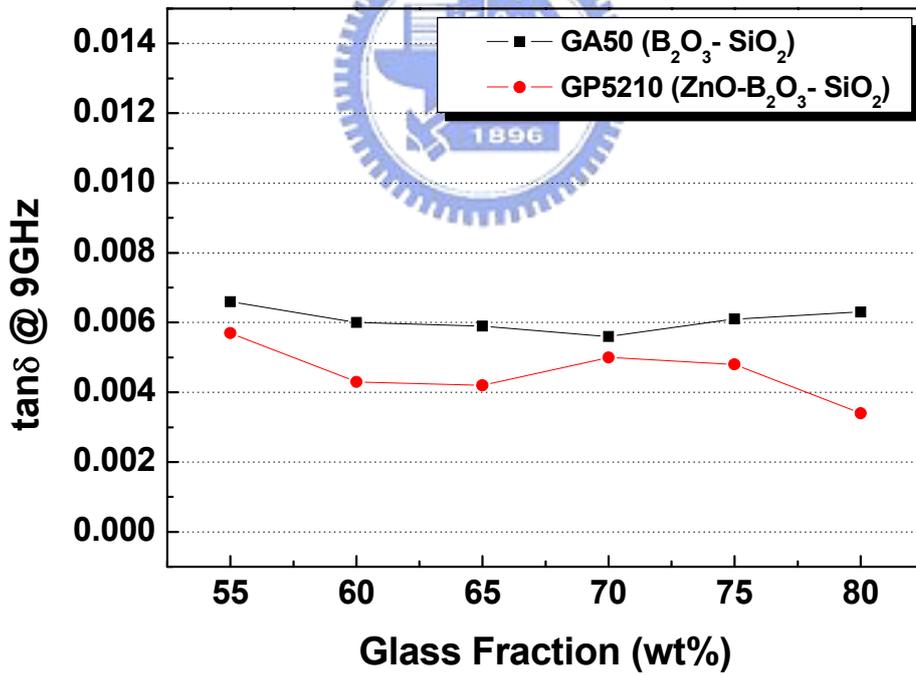


圖 5-33 陶瓷+不同配比玻璃之介電損失曲線圖

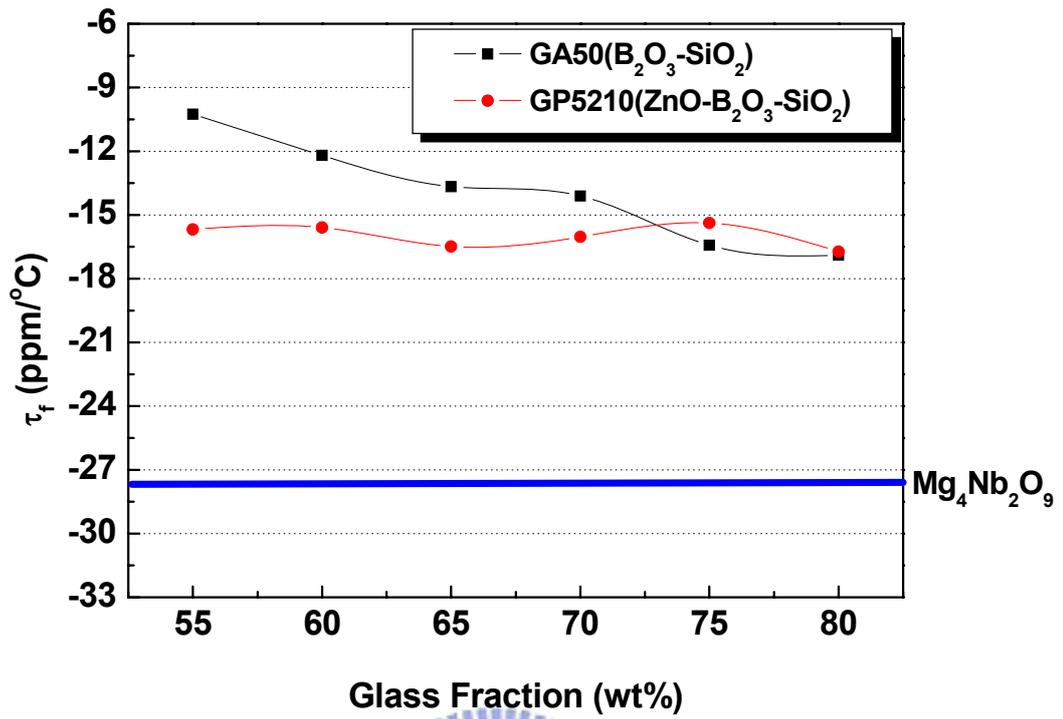


圖 5-34 陶瓷+不同配比玻璃之共振頻率溫係數曲線圖

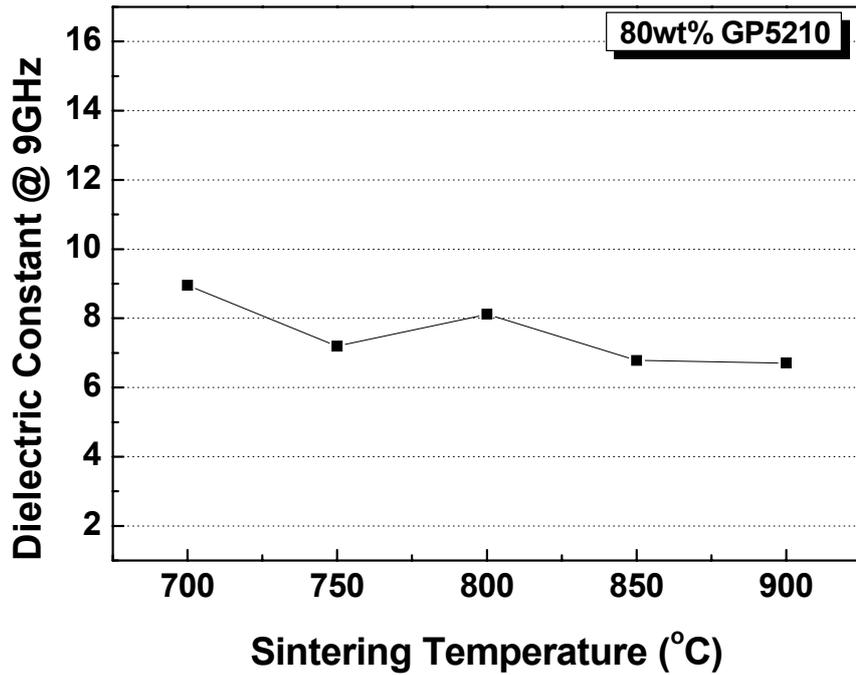


圖 5-35 陶瓷+80wt%GP5210 玻璃在不同溫度之介電常數

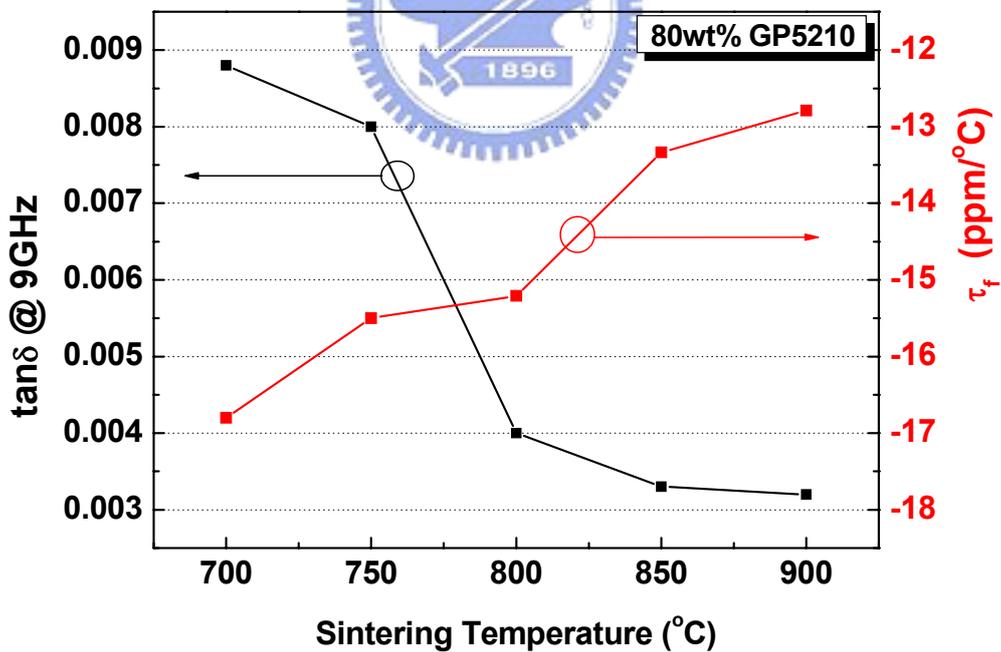
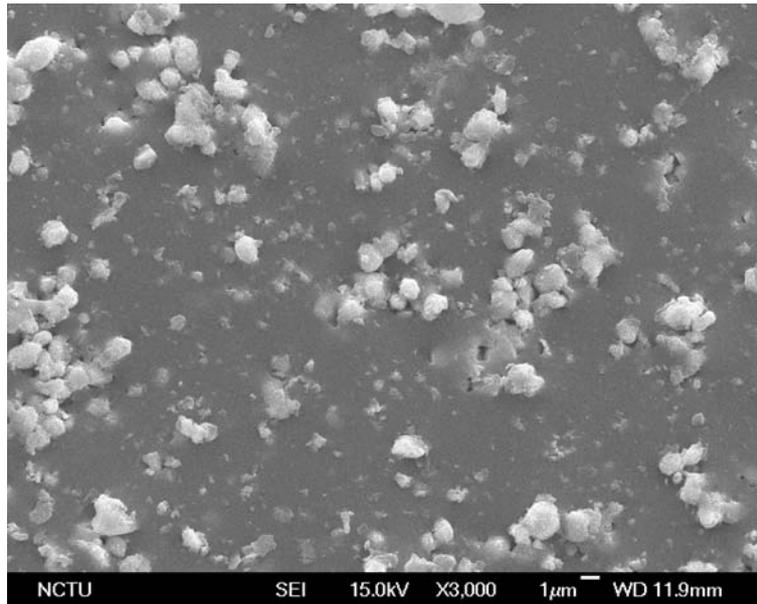
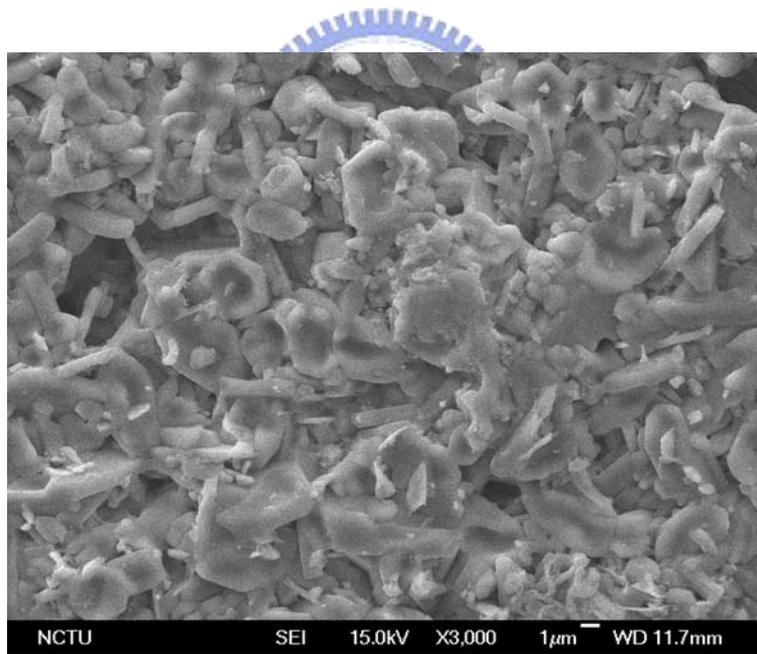


圖 5-36 陶瓷+80wt%GP5210 玻璃在不同溫度之介電損失與 τ_f

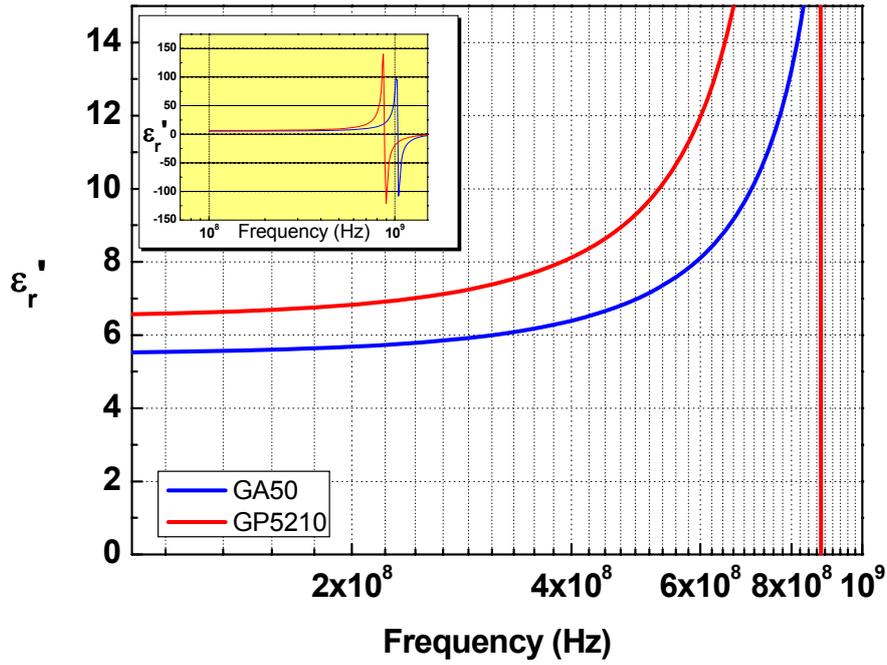


(a)陶瓷+80wt%硼矽玻璃(GA50)

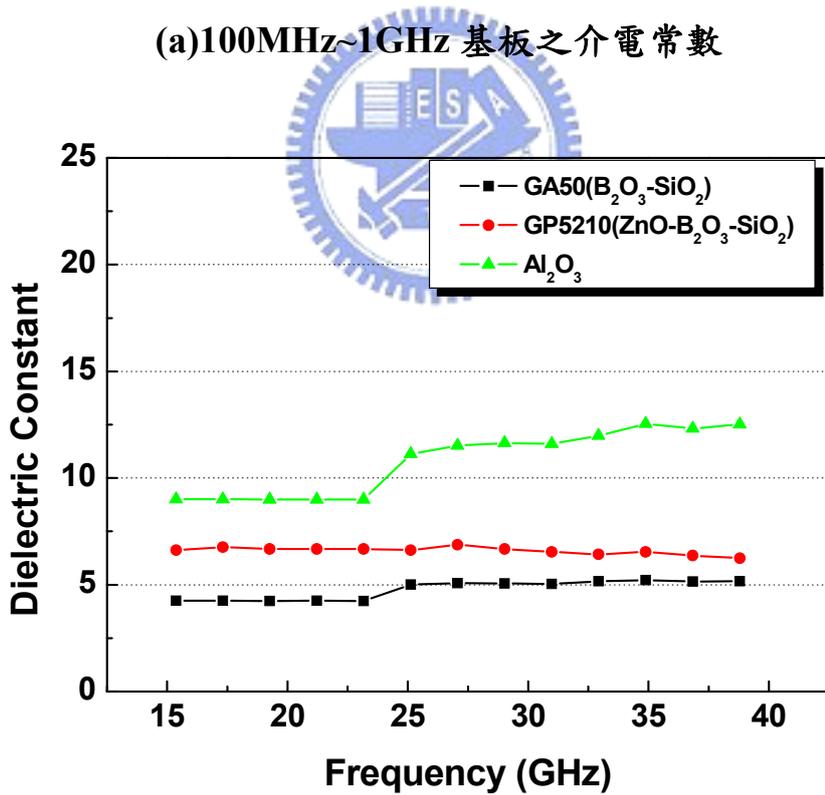


(b)陶瓷+80wt%鋅硼矽玻璃(GP5210)

圖 5-37 生胚薄帶疊壓後經 875°C 燒結之基板 SEM 圖

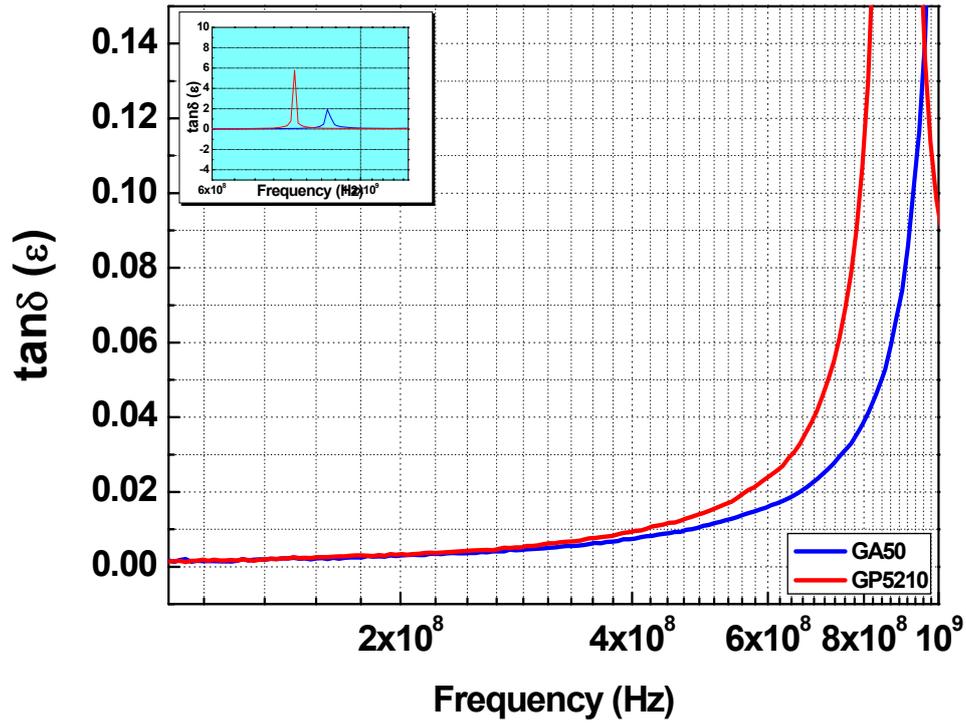


(a) 100MHz~1GHz 基板之介電常數

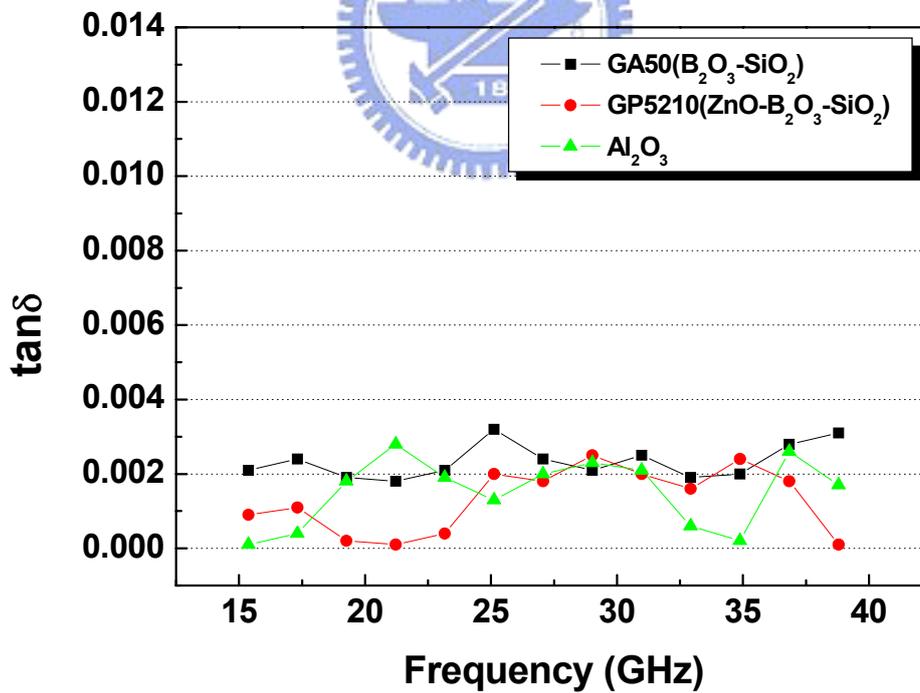


(b) 15GHz~40GHz 基板之介電常數

圖 5-38 基板在不同頻率之介電常數



(a) 100MHz~1GHz 基板之介電損失



(b) 15GHz~40GHz 基板之介電損失

圖 5-39 基板在不同頻率之介電損失

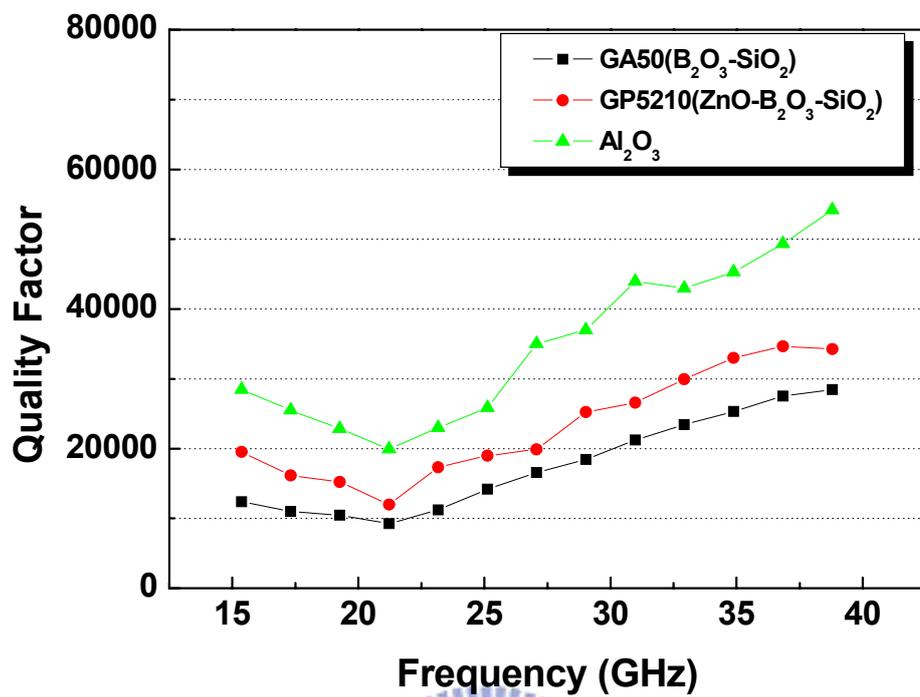
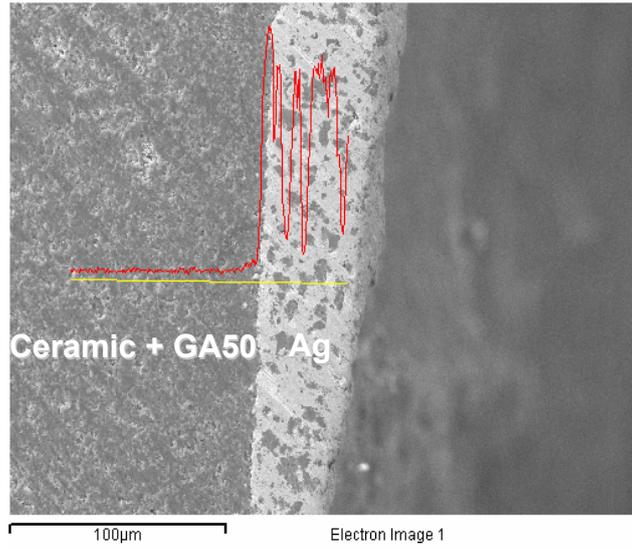
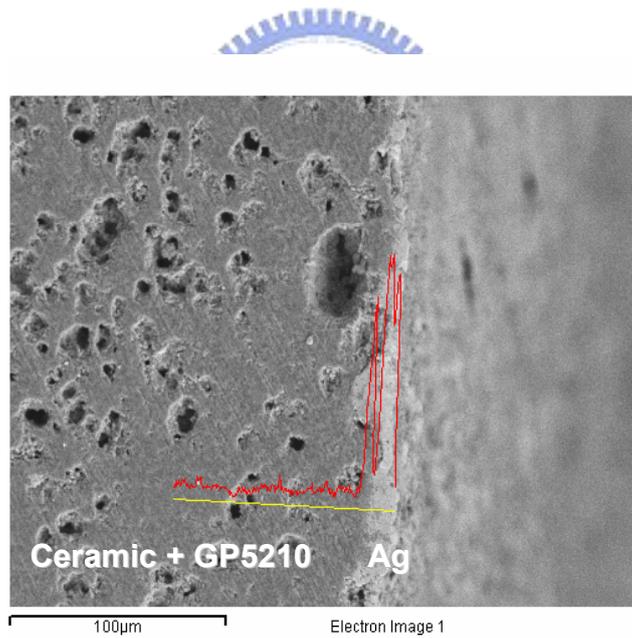


圖 5-40 基板在不同頻率之品質因子





(a) Ceramic+GA50 / Ag



(b) Ceramic+GP5210 / Ag

圖 5-41 基板與 Ag 之 EDS 線掃描(line scan)分析

第六章 結論

本研究內容主要分三部分：利用固態反應法製備 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 微波介電陶瓷；利用添加玻璃助熔劑製備低溫共燒陶瓷塊材；並利用薄帶成型法製作低溫共燒基板，針對實驗所得之結果，歸納出以下的幾項結論：

1. $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷粉末經由固態反應法所製備，將混合之 MgO 與 Nb_2O_5 粉末在 1050°C 煅燒，可得具有純 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 相之陶瓷粉末。
2. 經固態反應法所製備之 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 微波介電陶瓷在 1300°C 燒結可到達 98% 之高緻密化程度，在此溫度得到適當之晶粒尺寸，且具有較佳之介電特性： $\epsilon_r = 11.7$ ， $Q = 4633(9 \text{ GHz})$ ， $\tau_f = -27.1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。
3. 將 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷粉末加入 80wt% 硼矽玻璃(GA50)，在 875°C 燒結後沒有新相生成，結晶相仍為 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷相；在玻璃含量 80wt% 得到最佳緻密程度(0.9)及優良介電特性： $\epsilon_r = 4.5$ ， $Q = 1788(9 \text{ GHz})$ ， $\tau_f = -16.9 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。
4. 將 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷粉末加入 80wt% 鋅硼矽玻璃(GP5210)，在 875°C 燒結後陶瓷與玻璃反應產生結晶相，有助於品質因子之提升；在玻璃含量 80wt% 得到最佳緻密化程度及較佳介電特性： $\epsilon_r = 6.6$ ， $Q = 2856(9 \text{ GHz})$ ， $\tau_f = -16.7 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。

5. 陶瓷加入鋅硼矽玻璃 GP5210，在 875°C 時結晶轉變為玻璃陶瓷，產生超晶格有序結構，因此相較於硼矽玻璃(GA50)，陶瓷加入鋅硼矽玻璃 GP5210 具有較高之品質因子。
6. 基於微波介電特性考量，均選擇陶瓷加 80wt%玻璃進行低溫共燒基板研究。陶瓷加 80wt%GA50 玻璃於 Open Resonator 下量測之 $\epsilon_r = 4.3$ ， $Q = 12388$ (15 GHz)，陶瓷加 80wt%GP5210 玻璃之 $\epsilon_r = 6.6$ ， $Q = 19532$ (15 GHz)，已符合實用上之需求。
7. 兩種基板與銀在 875°C 熱處理後，皆無擴散現象產生，因此適合於 LTCC 基板之應用。



參考文獻

- [1] J. H. Choy , Y. S. Han , S. H. Hwang , et al., “Citrate Route to Sn-Doped BaTi₄O₉ with Microwave Dielectric properties” ,J. Am. Ceram. Soc. ,81[12] , 3197-3204(1998)
- [2] K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa and H.Tanura, “Dielectric resonator materials and their applications for mobile communication system”, Br. Ceram. Trans. J., 89[2] ,39-43(1990)
- [3] K. Wakino, “Recent development of dielectric resonator materials and filters in Japan”. Ferroelectrics ,91,69-86(1989)
- [4] A. S. Yoshidaa, H. Ogawaa, A. Kana, S. Ishiharaa and Y. Higashidab , “Influence of Zn and Ni substitutions for Mg on dielectric properties of (Mg_{4-x}M_x)(Nb_{2-y}Sb_y)O₉ (M=Zn and Ni) solid solutions” , Journal of the European Ceramic Society ,24 1765–1768(2004)
- [5] D. Kajfez, “Computed Modal Field Distribution for Isolated Dielectric Resonators”, IEEE. Trans. MTT, Vol. MTT-32, pp.1609-1616 (1984)
- [6] D. K. Cheng, “Field and Wave Electromagnetic ” pp.407-412 (1989)
- [7] 盧俊安 , “製程對 BaO-Sm₂O₃-TiO₂ 系微波介電陶瓷之影響研究” , 台北科技大學材料及資源工程系碩士論文 , pp.23-36 , (2000)
- [8] H. K. Bowen and D. R. Uhlmann , “Introduction to Ceramics” , 2nd ed. , Chap 18 ,John Wiley & Sons , Inc.(1975)

- [9] A. J. Moulson, J.M. Herbert, "Electroceramics: materials properties applications" , Chapman & Hall , pp.16-82 (1990)
- [10] R. M. German , "Sintering Theory and Practice" , John Wiley & Sons, New York , pp.67-307(1996)
- [11] R. M. German , "Liquid Phase Sintering" , Plenum Press, New York, pp.65-151 (1985)
- [12] C. F. Yang, S.H.Lo and C.M.Cheng, "Effect of glass on BaTi₄O₉ microwave ceramics." J. Mater. Sci. Lett. ,17 , 1029-1032(1998)
- [13] V. Yolmer and G. Desgardin, "Low-temperature sintering and influence of the process on the dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃" J. Am. Ceram. Soc., 80 [8] 1981-1991(1997)
- [14] O. Dernovsek and G. Preu, "LTCC glass-ceramic composites for microwave application" J. Eur. Ceram. Soc., 21, 1693-1697(2001)
- [15] H. Jantunen and R. Rautioaho , "Compositions of MgTiO₃- CaTiO₃ ceramic with two borosilicate glass for LTCC technology" J. Eur. Ceram. Soc., 20, 2331-2336(2000)
- [16] K. B. Shim, N. T. Cho and S. W. Lee, "Silver Diffusion and Microstructure in LTCC Multilayer Couplers for High Frequency Applications," J. Mat. Sci., 35, 813-820 (2000).
- [17] J. O. Israd, "A study of the migration loss in glass and a generalized method of calculating the rise of dielectric loss with temperature" , Int. Conf. Mater. Electron.Eng. , IEE paper pp.3636(1961)
- [18] A. R.Von, "Dielectric materials and application" , Technology Press of M.I.T., Cambridge, MA, and John Wiley & Sons , New York(1954)

- [19] D. L.Kinser , “Electrical conduction in glass and glass ceramics” , pp.523-37 in Physics of Electronic Ceramics, Part A. Edited by L.L.hench and D.B. Dove , Marchel Dekker , New York (1971)
- [20] 李正中 , “BaO-La₂O₃-4.7TiO₂ 微波陶瓷製程及性質研究” , 交大材料所博士論文 , pp.1-10 , (1998)
- [21] D. Cooper, P. G. Newland and F. W. Shapley, “The development of High-Quality Alumina Substrates”, in High Tech Ceramics. Edited by P.Vincenzini. Elsevier, Amsterdam , Netherlands , pp.1549-54 (1987)
- [22] E. P. Hyatt, “Making Thin, Flat Ceramics: A Review”, Am. Ceram. Soc. Bull.,65[4]637-638(1986)
- [23] J. S. Reed , “Introduction to the Principles of Ceramic Processing” , John Wiley & Sons, New York , pp.227-252 (1989)
- [24] R. W. Cahn , P. Haasen , E.J. Kramer , “Materials Science and Technology”, volume 17A, Processing of Ceramics, Weinheim, New York(1996)
- [25] D. J. Shaw , “Introduction to Colloid and Surface Chemistry”, Butterworth-Heinemann(1992)
- [26] 李立中 , “工業材料” , 工業技術研究院 , 新竹 , 119 期 , pp.58-69(1996)
- [27] X. Hu, X. M. Chen and Y. J. Wu. , “Nd-substituted Ba(Mg_{1/3} Ta_{2/3})O₃ microwave dielectric ceramics” , Materials Letter ,54 , 279-283(2002)
- [28] S. Kawashima, “Influence of ZnO evaporation on microwave dielectric loss in sinterability of Ba(Zn_{1/3} Ta_{2/3})O₃ ceramics” , J. Am.

- Ceram. Soc. Bull. 72 [5] 120-126 (1993)
- [29] H. Tamura, T. Konoike and Y. Sakabe, “Improved high-Q dielectric resonator with complex perovskite structure”, J. Am. Ceram. Soc. 67 [4] C59-C61(1984)
- [30] P. K. Davis and J. Z. Tong, “Effect of ordering-induced domain boundaries on low-loss $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - BaZrO_3 perovskite microwave dielectrics” , J. Am. Ceram. Soc. ,80 [7] 1727-1740(1997)
- [31] H. Matsumoto , H .Tamura and K. Waking , “ $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ - BaSnO_3 high-Q dielectric resonator” , Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 30[9B] 2347-2349(1991)
- [32] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, “ $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies” , J. Am. Ceram. Soc. 66 [6] 421-423(1983)
- [33] M. Onoda , J. Kuwata and K. Kaneta , “ $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics” , Jpn. J. Appl. Phys. 21[12] 1707-1710(1982)
- [34] R. Ratheesh , M.T. Sebastian and M.E. Tobar , “Whispering gallery mode microwave characterization of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ dielectric resonators” , Jpn. J. Appl. Phys. 32, 2821-2826(1999)
- [35] M. Furuya , “Microwave dielectric properties and characteristics of polar lattice vibrations for $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{A}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (A=Ba, Sr and Ca) ceramics” , Jpn. J. Appl. Phys. 85[2] 1084-1088 (1999)
- [36] N. Kumada, K. Taki, N.Kinomura, “Single crystal structure refinement of a magnesium niobium oxide: $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ” , materials research bulletin 35(2000)

- [37] T. Negas and G. Yeager, "BaTi₄O₉₀/Ba₂Ti₉O₂₀- based ceramics resurrected for modern microwave application" , J. Am. Ceram. Soc., 72 [1] 80-89(1993)
- [38] W. Y. Lin and R. F. Speyer, "Microwave properties of Ba₂Ti₉O₂₀ doped with zirconium and tin oxides", J. Am. Ceram. Soc., 82 [5] 1207-1211(1999)
- [39] W. S. Kim and T. H. Kim , "Microwave dielectric properties and far infrared reflectivity spectra of the (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ ceramics with additives" , Jpn. J. Appl. Phys., 37, 5367-5371(1998)
- [40] K. Wakion and K. Minai, "Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric Resonators " , J. Am. Ceram. Soc., 67 [4] 278-281(1984)
- [41] R. Ubic and W.E. Lee, "Perovskite NdTiO₃ in Sr- and Ca- doping BaO- Nd₂O₃-TiO₂ microwave dielectric ceramics" , J. Mater. Res. 14[4], 1576-1580(1999)
- [42] M. T. Sebastian, "New low loss microwave dielectric ceramics in the BaO- TiO₂- Nb₂O₅/ Ta₂O₅ system", J. Mater. Sci. Mater. El. , 10 , 475-478(1999)
- [43] A. Webhofer and A. Feltz, "Microwave dielectric properties of ceramics of the system Ba_{6-x}(Sm_yNd_{1-y})_{8+2x/3}Ti₁₈O₅₄" , J. Mater. Sci. Lett. , 18, 719-721(1999)
- [44] S. J. Penn, "Effect of Porosity and Grain Size on the Microwave Dielectric Properties of Sintered Alumina" ,J.Am.Ceram.Soc., 80[7] 1885-88(1997)
- [45] T. Manabe, I. Yamaguchi. W.Kondo, S. Mizuta and T.Kumagai, "Topotaxy of Corundum-Type Tetramagnesium Diniobate and

- Ditantalate Layers on Rock-Salt-Type Magnesium Oxide Substrates”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [8] 2061-65(1999)
- [46] K. Sreedhar, N.R. Pavaskar, “Synthesis of MgTiO_3 and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ using stoichiometrically excess MgO ”, *materials letters* 53 (2002)
- [47] S. Ananta et al., “Synthesis, Formation and Characterisation of MgNb_2O_6 Powder in a Columbite-like Phase” , *Jour of European Society* ,19 ,355-362(1999)
- [48] A. Kan, H. Ogawaa, A. Yokoi and H. Ohsato , “Low-Temperature Sintering and Microstructure of $\text{Mg}_4(\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x)\text{O}_9$ Microwave Dielectric Ceramic by V Substitution for Nb” , *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, pp. 6154–6157 (2003)
- [49] H. T. Ogawaa, A.K. Kana, “Crystal structure of corundum type $\text{Mg}_4(\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x)\text{O}_9$ microwave dielectric ceramics with low dielectric loss” , *Journal of the European Ceramic Society* 23 2485–2488 (2003)
- [50] A. Yoshidaa, H. Ogawaa, A. Kana, S. Ishiharaa and Y. Higashidab , “Influence of Zn and Ni substitutions for Mg on dielectric properties of $(\text{Mg}_{4-x}\text{M}_x)(\text{Nb}_{2-y}\text{Sb}_y)\text{O}_9$ (M=Zn and Ni) solid solutions” , *Journal of the European Ceramic Society* ,24 1765–1768(2004)
- [51] A. Yokoi, H. Ogawa, A. Kan, H. Ohsato and Y. Higashida , “Microwave dielectric properties of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ -3.0 wt.% LiF ceramics prepared with CaTiO_3 additions”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2871-2875(2005)
- [52] Y. C. Zhang et al. , “Microwave dielectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramic”, *Materials Letter* , 57 , 4531-4534

(2003)

- [53] Y. C. Zhanga, J. Wanga, Z.X. Yuea, Z.L. Guia and L.T. Lia ,
“Effects of Mg^{2+} substitution on microstructure and microwave dielectric properties of $(Zn_{1-x}Mg_x)Nb_2O_6$ ceramics” ,Ceramics International , 30, 87–91 (2004)
- [54] A. Kan, H. Ogawa, “Low-temperature synthesis and microwave dielectric properties of $Mg_4Nb_2O_9$ ceramics synthesized by a precipitation method” , Journal of Alloys and Compounds , 364, 247–249 (2004)
- [55] S. J. Penn, N. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece and
- [56] T. Gilbert and P. J. Monique: Sci. Chim. ,266,906. (1968)
- [57] F. A. Abbattista, P. Rolando and G. Borroni: Ann. Chim. ,60, 426. (1970)
- [58] K. P. Surendrana, P. Mohananb and M.T. Sebastian , “The effect of glass additives on the microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics” , Journal of Solid State Chemistry ,177, 4031–4046(2004)
- [59] 陳光中 , “陶瓷/高分子與陶瓷/玻璃複合材料的微波介電性質” , 交大材料所碩士論文 , pp.42-52 , (2000)
- [60] Y. M.Chiang , et al, “Physical ceramics” , John Wiley & Sons , New York ,pp. 360-363, (1997)
- [61] 汪建民主編 , “材料分析” , 中國材料科學學會 , 新竹 , pp.555-611 (1998)
- [62] C. L. Huang et al., “Improved high Q value of $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$

microwave dielectric ceramics at low sintering temperature” ,
Mater. Res.Bull. , 36, 2741-2750(2001)

[63] 陳力俊等， “材料電子顯微鏡學”，行政院國家科學委員會精密
儀器發展中心，新竹， pp.59-61(1994)

[64] H. Bagshaw , D. Iddlesb , R. Quimbya and I.M. Reaney ,
“Structure–property relations in $x\text{CaTiO}_3-(1-x)\text{SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$
based microwave dielectrics” , Journal of the European Ceramic
Society , 23 , 2435–2441(2003)

[65] A. J. Bosman and E.E.Havinga , “ Temperature dependence of
dielectric constants of cubic ionic compound” , Phys. Rev. , 129[4] ,
1953-1600(1963)

[66] R. D.Shannon , “Dielectric polarizabilities of ions in oxides and
fluorides” , J. Appl. Phys. , 73[1] , 348-367(1993)

