

新穎聚醚醯亞胺/鋇鋇鈦鋯複合材料之研究回顧

吳家慶*

摘要

本論文中，回顧聚醚醯亞胺 (Polyetherimide, PEI)/ 鋇鋇鈦鋯 ((Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃, BSTZ) 複合材料的製作與其相關特性的探討，重點包含複合材料的介電特性、機械特性、微波介電常數的測量與其應用。複合材料的介電常數可藉由 BSTZ 陶瓷粉體的含量控制高低，複合材料的延展特性比商用地 FR4 印刷電路板好，此外，文中展示矩形共振腔法進行複合材料微波頻段介電常數的探討，最後，將複合材料基板用於設計圓極化天線且獲得良好的特性，證明複合材料基板未來適合應用在內埋式元件或可式撓微波基板的製作。

關鍵字：聚醚醯亞胺、鋇鋇鈦鋯、複合材料、介電常數、方形共振腔

吳家慶(通訊作者)，國立臺東大學應用科學系副教授、E-mail: ccwu@cc.nttu.edu.tw

投稿日期：2020 年 12 月 01 日；修改日期：2020 年 12 月 11 日；通過日期：2020 年 12 月 12 日。

A Review on Novel PEI/(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ Composites

Chia-Ching Wu*

Abstract

The effects of the content of the (Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ (BSTZ) filler on the physical, dielectric and mechanical properties of the polyetherimide (PEI)/BSTZ composites are reviewed in the paper. The dielectric constants of PEI/BSTZ composites slightly increase and reach a maximum at Curie temperatures (T_c) of BSTZ ceramic, and the dielectric constants are revealed to be a stable curve above the Curie temperature. The dielectric constant of the PEI/BSTZ composites is measured at the range of gigahertz (GHz) using a “square cavity resonator” method. Two different sizes of cavity resonator are used to measure the relative permittivity of PEI/BSTZ composites. A circular polarization (CP) antenna with a simple structure is designed on a PEI/BSTZ composite substrate for the applications of ultrahigh frequency (UHF) band radio-frequency identification (RFID) readers. The proposed CP antennas are successfully fabricated on the PEI/BSTZ composite substrates, and an antenna with a similar structure is also fabricated on the FR4 substrate for comparison. The antenna fabricated on the PEI/BSTZ composite substrate also has a larger impedance bandwidth and a smaller axial ratio than the antennas fabricated on the FR4 substrate.

Keywords: Polyetherimide, (Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ ceramic, Composites, Dielectric constant, Square cavity resonator

Chia-Ching Wu (Corresponding Author), Associate Professor, Department of Applied Science, National Taitung University, Email: ccwu@cc.nttu.edu.tw

壹、前言

電子及通訊產業已成為21世紀發展最快速及產值最大的新興市場，要滿足3C (Computer、Communication 和Consumer Electronics)電子產品的高功能化、高速高頻和微小化等需求，高介電常數(Dielectric constant, ϵ_r)材料及高可撓特性(High flexible)材料常被應用作為元件微小化之用，但現今沒有任何一種單一材料可以同時符合這兩項要求，如何開發新興材料就變得刻不容緩。有機結合無機的複合材料可以達到高介電常數以及高可撓特性，在近幾年來逐漸被開發與應用。

歐盟在2006年7月所頒佈的有害物質規範(Restriction of Hazardous Substance, RoHS)中明確訂定聚溴二苯 (Polybrominated biphenyls, PBB)、聚溴二苯醚 (Polybrominated diphenyl ether, PBDE)以及鉛(Pb)為危害環境而禁止使用之材料，前兩者為提升印刷電路板之玻璃化轉移溫度(Glass transform temperature, T_g)時所使用之難燃劑，而受RoHS影響最大的為無鉛化，也就是後者鉛的禁止使用。當製程轉無鉛後焊接溫度較原有鉛焊接提高34°C，溫度的提升對印刷電路板材料及附屬元件影響重大，因此在環保材料開發的同時必須研發高玻璃化轉移溫度材料來防止板材在高溫回焊(Reflow)後可能造成的膨脹、裂解問題，由此可知，有機-無機複合材料的開發變得非常重要。

在複合材料開發中，常利用陶瓷粉體做為無機的添加物，主要是因為陶瓷材料在工業上有許多應用，例如切削工具、易磨耗零件、水泵密封件、航空材、過濾材、藥物輸送和微波基板(Tang, F. et al., 2004; Wang, H. et al., 2009; Xu, C. et al., 2016)。陶瓷材料的特點是耐磨性、化學穩定性、高硬度和耐熱性程度。但是，其固有的脆性陶瓷材料對其應用也構成了限制，如果可以與有機物合成為有機-無機複合材料即可解決陶瓷材料機械特性不佳的問題，亦可提升複合材料的玻璃化轉移溫度。

在具介電特性的複合材料開發中，鈦酸鋇(BaTiO_3)陶瓷為已知的鐵電陶瓷(Ferroelectric ceramic)材料，許多文獻都將鈦酸鋇當做有機-無機陶瓷複合材料之陶瓷填充體之用，但鈦酸鋇在應用上有一缺點就是在居禮溫度(Curie temperature, $T_c=130^\circ\text{C}$)時，會有從立方相(Cubic)轉變為正方向(Tetragonal)之相變化，以及有介電常數急遽升高之變化，會形成介電峰值(K_{\max})而不利於應用。為修正鈦酸鋇的介電特性，常用的方法就是經由製程的控制或是藉由添加物的加入來達成。利用鋇(Sr)和鈳(Zr)分別去取代鋇(Ba)和鈦(Ti)而形成新的陶瓷材料鋇鋇鈦鈳 $[(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3]$, BSTZ]可以使材料的居禮溫度接近室溫，且會有晶相共存轉

換區域效應產生(Morphotropic phase boundary, MPB)而可獲得較高的介電常數, 其晶體結構如示意圖1所示。這些添加物除了會將居禮溫度往低溫遷移外, 還會促使介電峰變寬, 使其在室溫會呈現最佳的介電特性, 並促成介電常數對溫度之變化減小。利用鐵電陶瓷製作有機-無機複合材料可製作出高介電常數值的複合材料, 可解決FR4印刷電路板(Printed circuit board, PCB)介電常數值($\epsilon_r=2.4$)過低的問題。

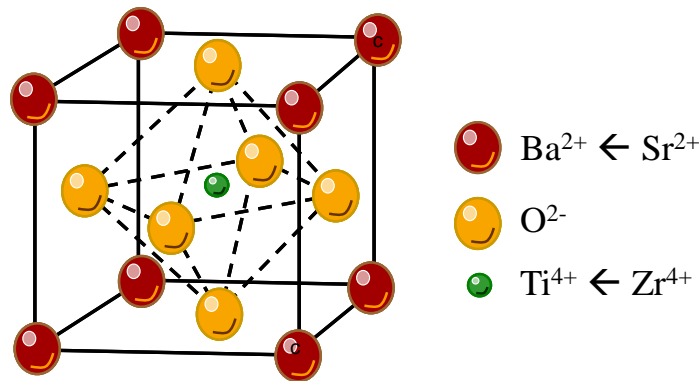


示意圖 1. $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ 陶瓷晶體結構。

聚醚醯亞胺(Polyetherimide, PEI)當作奈米複合材料中的高分子體, 使用 PEI 是因為它具有以下優點: (i) PEI/陶瓷複合材料產品可以通過注射成型或傳遞成型來製造。此外, 產品可以回收利用, 因為 PEI 是熱塑性聚合物。(ii) 熱塑性塑料的伸長率的機械性能聚合物 PEI 優於熱固性聚合物, 並且它適用於柔性電子產品。(iii) PEI 具有較高的玻璃化轉變溫度 T_g 為 230°C 。(iv) PEI 中添加入乙醚(Ether)會比聚醯亞胺(Polyimide, PI)呈現更佳的機械特性且容易進行加工。(v) 電介質 PEI 常數幾乎不變, 因為測得的頻率增加是因為它是不可極化的材料。(vi) PEI 具有低損耗角正切等優點。PEI 其分子結構如示意圖 2 所示。

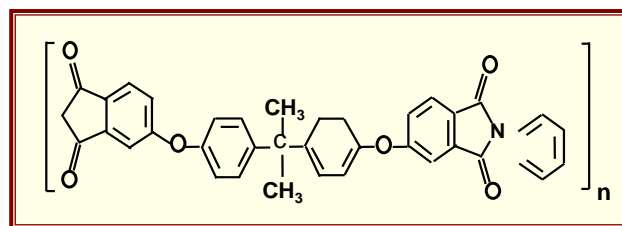


示意圖 2. 聚醚醯亞胺分子結構圖。

本研究選擇PEI高分子與BSTZ陶瓷粉體作為有機和無機的材料, 並皆符合RoHS規範, 並利用此兩種材料來製作成PEI/BSTZ複合材料, 並對於材料之物理特性、化學特性、介電特性和機械特性來做探討。另外, 在本研究中將開發一微波頻段介電

量測法，主要是因為微波頻段其介電常數在量測上有一定的困難度且探討之文獻並不多，因此將開發簡單的量測方式-矩形共振腔(Rectangular cavity resonator)法對於 PEI/BSTZ 複合材料微波頻段介電常數對於頻率的變化做探討，最後將利用 PEI/BSTZ 複合材料製作成高介電常數基板，並設計製作可應用於無線射頻辨識系統(Radio frequency identification, RFID)讀取器之圓極化(Circular polarization, CP)天線元件。

貳、實驗材料與步驟

一、陶瓷粉末配製

在本研究中選擇鋇鋇鈦鈳($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ (BSTZ)陶瓷粉末當作複合材料之填充體。在粉末配製上，首先選擇高純度(99.999%)之初始粉末：碳酸鋇(BaCO_3)、碳酸鋇(SrCO_3)、二氧化鈦(TiO_2)和二氧化鈳(ZrO_2)依照不同莫爾百分比(mole%)配製成為 BSTZ 陶瓷粉末。接著將初始粉末加入去離子水(Deionizer water)以球磨(Ball-milling)的方式研磨一小時並放入烘箱以去除水分。完成去水後將粉末放置燒結爐進行煨燒(1100 °C 持溫 2 小時)並研磨之，此步驟是為了讓陶瓷粉末形成 ABO_3 晶相。完成煨燒步驟後，粉末利用鋼製模具與壓模機壓製成圓盤狀塊材進行燒結(1450 °C 持溫 2 小時)，完成後利用快速粉碎機與白式研磨機先將陶瓷塊材製作成陶瓷粉體以作為陶瓷填充體之用。

二、複合材料之合成

在奈米複合材料合成方面，選用聚醚醯亞胺 (Polyetherimide, PEI)當作複合材料之高分子體基底(Matrix)。首先利用二氯甲烷(CH_2Cl_2)溶劑將聚醚醯亞胺顆粒溶解達到飽和狀態，將 BSTZ 粉末與 PEI 二氯甲烷溶液和市售 KD1 分散劑以形成 PEI/BSTZ 複合材料。

三、特性量測分析

在微結構分析方面，利用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)觀察 PEI /BSTZ 複合材料之微結構。在晶體結構分析方面，利用 X 光繞射(X-ray diffraction)鑑定 BSTZ 陶瓷粉體的晶體結構，低頻介電特性量測方面，將 PEI /BSTZ 複合材料分別製作成三明治結構(Metal/Dielectric material/Metal)並利用 HP4294 阻抗分析儀來探討複合材料之介電特性變化。高頻介電特性量測方面，會利用方形共振腔法量測微波相對介電常數，

參、結果與討論

一、鐵電陶瓷合成

圖1為利用固態燒結法燒結合成BSTZ鐵電陶瓷之SEM圖。在1450 °C的燒結溫度下可獲得最佳的結晶程度，且緻密度高。圖2為BSTZ鐵電陶瓷之XRD圖，由結果得知，在不同組成下XRD所呈現的是BSTZ鐵電陶瓷的繞射峰值，並無任何雜相或二次相產生。此外，由XRD結果也發現 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 呈現介於立方晶(Cubic)與正方晶(Tetragonal)相，而 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 呈現正方晶相。舉例來說，(200)的平面繞射峰值約在 45.5° 左右，而由圖中可以看到 45.5° 的角度卻存在著(200)(002)的分叉峰值，這就是所謂的正方晶結構。

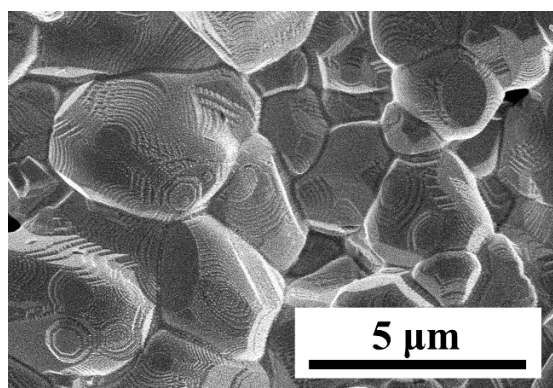


圖1. $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷之SEM圖。

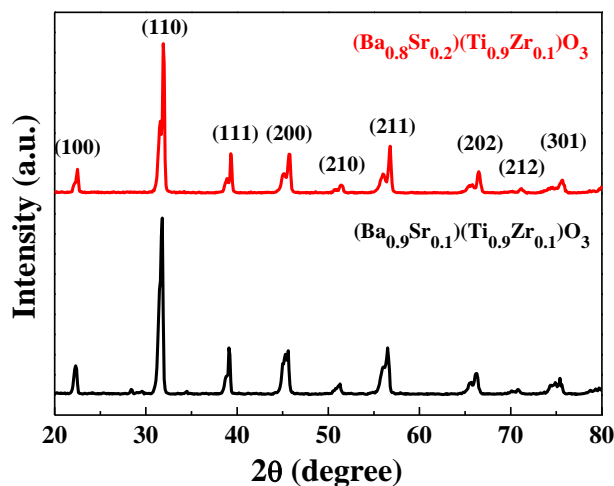


圖2. BSTZ鐵電陶瓷之XRD圖。

圖3(a)為BSTZ鐵電陶瓷之頻率(Frequency)-介電常數(Dielectric constant, ϵ_r)圖，由結果發現兩個組成之BSTZ鐵電陶瓷其介電常數對於頻率的變化量並不大，是一個穩定的鐵電陶瓷材料。 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷的部分，隨著量測頻率的增

加由10 kHz到1 MHz，其介電常數由 $\epsilon_r=1800$ 下降至 $\epsilon_r=1600$ ；在 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷的部分，隨著量測頻率的增加由10 kHz到1 MHz，其介電常數則是由 $\epsilon_r=3180$ 下降至 $\epsilon_r=3000$ ，兩個組成的BSTZ鐵電陶瓷其介電常數都超過 $\epsilon_r=1500$ ，屬於高介電常數的陶瓷材料。此外，我們發現 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷粉體其介電常數於室溫量測時會高於 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷之介電常數，由XRD分析中得知 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷在室溫中呈現出正方晶相，而 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷粉體則是呈現出立方晶與正方晶相，這是因為 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷中添加較多的Sr，故其居禮溫度(Curie temperature, T_c)較接近室溫(40°C)，此原因即是造成 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷其介電常數在室溫量測時會高於 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷。

圖3(b)為BSTZ鐵電陶瓷之溫度(Temperature, T)-介電常數(ϵ_r)圖，由結果發現 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷在居禮溫度(70°C)其介電常數為 $\epsilon_r=8020$ ，而 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷其居禮溫度下降到室溫(40°C)左右，其介電常數可高達 $\epsilon_r=8200$ 。圖中可發現 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷和 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷其居禮溫度分別在40和70 oC，和利用公式 $T_c=125-270x-350y$ ($^\circ\text{C}$)所計算出的理論值相當接近。由結果發現 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷在室溫下有較高的介電常數值。與 BaTiO_3 陶瓷相比較，Sr與Zr的添加可以降低 BaTiO_3 鐵電陶瓷的居禮溫度。

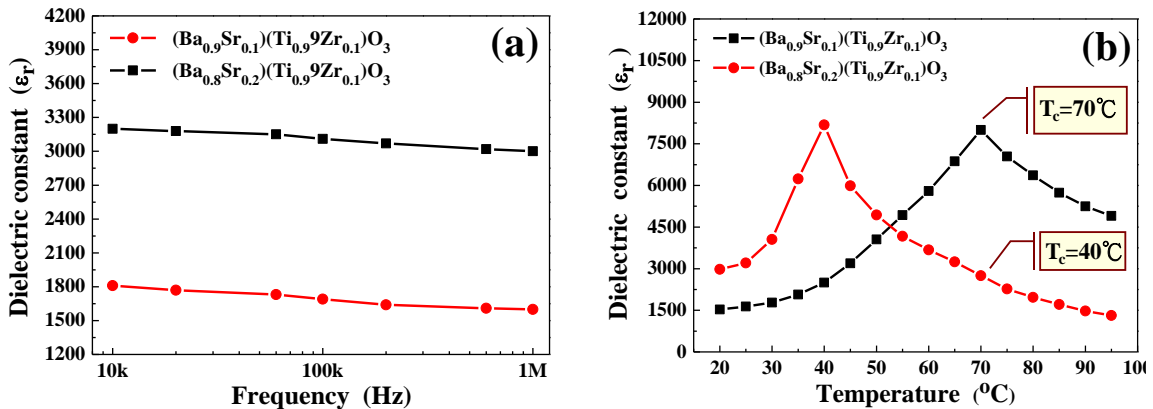


圖3. BSTZ鐵電陶瓷之(a)頻率-介電常數變化圖與(b)溫度-介電常數變化圖。

圖4為兩種不同組成之BSTZ鐵電陶瓷經高速研磨與白式研磨之後的粉體SEM圖。圖4(a)和圖4(b)分別為 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 和 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 兩種組成之鐵電陶瓷粉體。圖中發現經高速粉碎機和白式研磨處理後之BSTZ鐵電陶瓷粉體其晶粒大小均勻性佳， $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷粉體的粒徑約為 $2.5\ \mu\text{m}$ ，

$(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷粉體的粒徑約為 $2\ \mu\text{m}$ 。

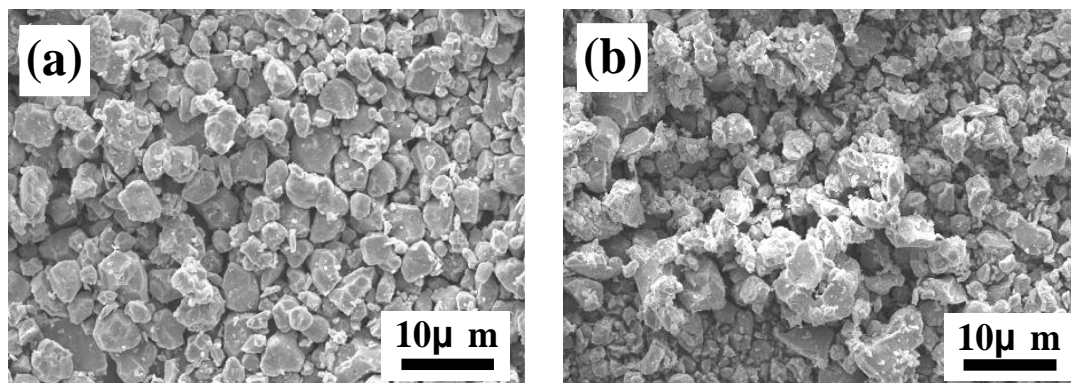


圖 4. 兩種不同組成之 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$ 陶瓷 SEM 圖。(a) $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 和 (b) $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 。

由上述幾種分析可得知 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷粉體於室溫時會呈現出比 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷粉體較佳的介電特性，因此在往後的討論中皆以 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ 鐵電陶瓷粉體做為有機/無機複合材料之陶瓷填充體。

二、有機-無機複合材料的合成

(Yang, C. F. et al., 2008) 提出 PEI/BSTZ 複合材料的合成方法與成果。圖 5 顯示了 BSTZ 含量分別為 40 wt% 和 70 wt% 的 PEI/BSTZ 複合材料混合示意圖與 SEM 表面形態圖。圖 5(a)、(c) 為 PEI/BSTZ 在 40 wt% 和 70 wt% BSTZ 粉體下複合材料的 SEM 表面形態圖，圖 5(c) 和 (d) 為 PEI/BSTZ 複合材料在陶瓷粉體添加量 40 wt% 和 70 wt% 的混合示意圖，深灰色區域是 PEI，白色和淺灰色顆粒是 BSTZ 粉體，並發現隨著 BSTZ 陶瓷粉體添加量的增加，複合材料中含有更多的 BSTZ 陶瓷粉體。此外，從圖 5(a) 所示的 PEI/BSTZ 複合材料的 SEM 圖像可以證明，當添加 0.6 wt% 的 DK1 分散劑時，BSTZ 粉末可以很好地分散在 PEI 中。將圖 5(a) 和 (d) 中所示的 PEI/BSTZ 複合材料的 SEM 圖與 5(b) 和 (d) 中的 PEI/BSTZ 複合材料混合示意圖比較，即可驗證在低陶瓷粉體填充比下粉體的分散性較佳，而在高陶瓷填充比下會發現在大粒徑粉體中間會夾帶小粒徑的陶瓷粉體。

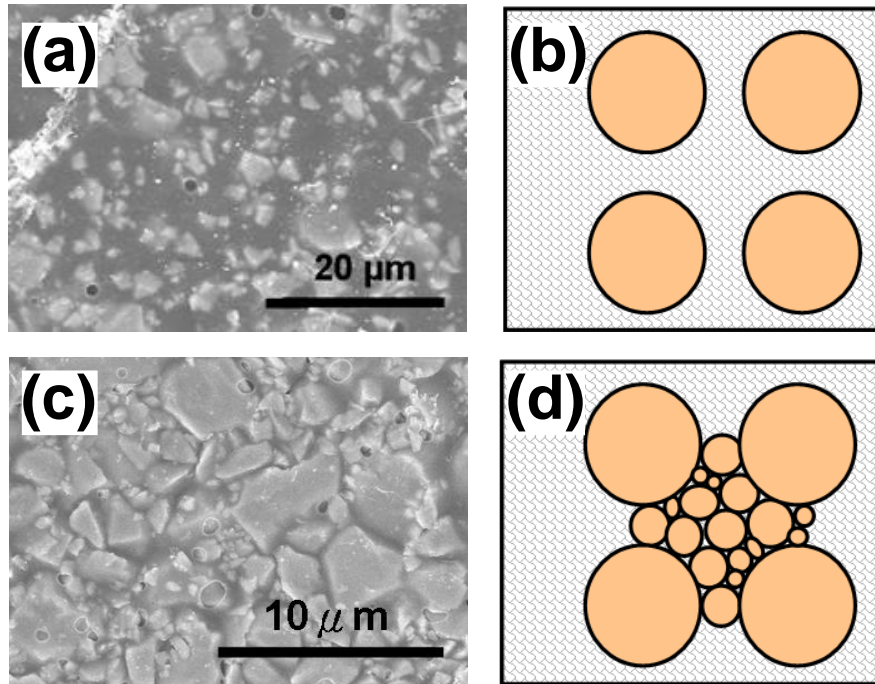


圖 5. PEI/BSTZ 複合材料之(a)40wt%和(c)70wt% SEM 表面型態圖與(b)40wt%和(d)70wt%混合示意圖。

1. 介電常數其理論公式和實際實驗值比較

圖 6 為在 1 MHz 下測量 PEI/BSTZ 複合材料的介電常數變化圖。由圖中可以得知隨著 BSTZ 陶瓷粉體填充量的增加其介電常數也隨之增加，PEI/BSTZ 複合材料其介電常數增加的主要原因是由於 BSTZ 陶瓷粉體密度越高，陶瓷粉體之間的偶極 (Dipole)-偶極相互作用越來越增強所致。在 1 MHz 下測得的 PEI 和 BSTZ 陶瓷的介電常數分別為 $\epsilon_r=2.43$ 和 $\epsilon_r=3000$ ，將實驗數據擬合到幾個有效介質理論方程，以預測 PEI/BSTZ 複合材料的介電常數。擬合的理論方程式有：(I)具有兩相成分的複合材料的經典 Maxwell-Garnett (MG)介電常數有效介質方程可以表示為

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + 2\epsilon_h} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + 2\epsilon_h} \quad (7)$$

其中 $f_a+f_b=1$ 。(II)如果當 f_a 約等於 f_b 時，此複合材料就可被視為由兩相材料所組成，由上述的假設可以把有效介質方程式再重新寫成

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} \quad (9)$$

稱此方程式為 Bruggeman's effective medium approximation (Bruggeman's EMA)。(III) 假設陶瓷填充體以陣列(Matrix)的方式均勻散布在聚合物體中，則可利用對數混合公式(logarithmic mixing rule)來進行擬合。對數混合法則可用於預測 PEI/BSTZ 複合材料的介電常數，其結果也如圖 6 所示，與測量結果進行比較。混合公式如下

$$\left(\frac{V_{\text{Ceramic}}}{V_{\text{polymer}}}\right) \log \epsilon_{\text{cer}} + \left(\frac{V_{\text{polymer}}}{V_{\text{Ceramic}}}\right) \log \epsilon_{\text{polymer}} = \log \epsilon_{\text{ceramic}} + \left(\frac{V_{\text{polymer}}}{V_{\text{Ceramic}}}\right) \log \epsilon_{\text{polymer}} \quad (4)$$

如圖 6 所示，幾個預測值 PEI/BSTZ 複合材料的 PEI = 2.43 和 BSTZ = 3000 的實驗值。Bruggeman 的 EMA 和 Lichtenecker 方程式對 PEI/BSTZ 複合材料的預測與 PEI/BSTZ 複合材料的擬合較佳。複合材料介電常數的理論預測是基於如下假設：高介電常數陶瓷粉末均勻分散在低介電常數聚合物中，如圖 5(a)和(b)SEM 所示。根據 Bruggeman 的 EMA 和 Lichtenecker 方程，PEI 和 BSTZ 陶瓷粉末兩相的介電常數被認為是均勻有效的介電常數，可以宏觀地表示兩相成分。當 BSTZ 陶瓷粉末的含量大於 45 wt% 時，測得的介電常數大於預測值，並且隨著添加更多的 BSTZ 陶瓷粉末的含量，差異更加明顯。這是因為當 BSTZ 陶瓷粉的含量大於 45 wt% 時，較細的 BSTZ 陶瓷粉可以填充較粗的 BSTZ 陶瓷顆粒的間隙位置，如圖 5(c)與(d)所示，其填充密度和晶界接觸邊界增大。PEI/BSTZ 複合材料的較高介電常數可歸因於緊密堆積的粉末的偶極-偶極相互作用增強了極化。根據結果，測得的介電常數將大於預測的介電常數，並且 PEI/BSTZ 複合材料不是均質介質。另外，如果 BSTZ 陶瓷粉末的含量在 5-30 wt% 的範圍內，則根據此處未顯示的 PEI/BSTZ 複合材料的 SEM 圖像，BSTZ 陶瓷粉末被內埋入到 PEI 基體中。在這種情況下，MG 模型為圖 6 與實驗值一致，因為 BSTZ 粉末的含量小於 30 wt%。因此，MG 模型不適用於 PEI 和 BSTZ 陶瓷粉末的兩相成分，因為在此研究中不能忽略 BSTZ 陶瓷相或 PEI 相。

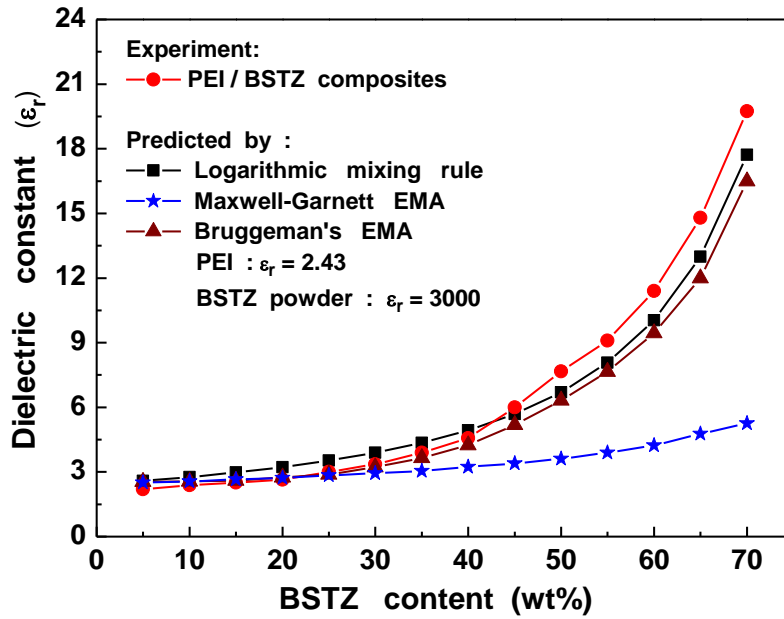


圖 6. PEI/BSTZ 複合材料之介電常數變化圖。

2. 不同量測頻率下的介電常數與介電損失探討

PEI / BSTZ 複合材料的介電特性與頻率的關係如圖 7 所示。圖 7(a)與(b)顯示 PEI/BSTZ 複合材料的介電常數和介電損失皆隨 BSTZ 陶瓷粉體含量的增加而增加。而複合材料的介電特性與量測頻率的關係方面，在低於 20 kHz 的頻率下測得的 PEI/BSTZ 複合材料的介電損失值大於從 20 kHz 到 1 MHz 時測得的介電損失值。PEI/BSTZ 複合材料在較低的 40 Hz 至 20 kHz 量測頻率下顯示出較大的介電常數和介電損失，這是偶極切換所造成的離子缺陷影響所導致。PEI /BSTZ 複合材料的介電常數和介電損失，從 20 kHz 到 1 MHz 的測量頻率下幾乎沒有變化，這是因為具鐵電特性的 BSTZ 陶瓷粉體與不可極化的 PEI 材料混合以形成 PEI / BSTZ 複合材料後，BSTZ 包覆在 PEI 之中導致可用於形成可偶極切換的離子更少了，因此複合材料對於量測頻率的變化度才不大。在 1 MHz 的測量頻率下，PEI/BSTZ 複合材料的介電損失在不同 BSTZ 陶瓷粉體的填充比例下值均小於 3%，如圖 7(b)所示。

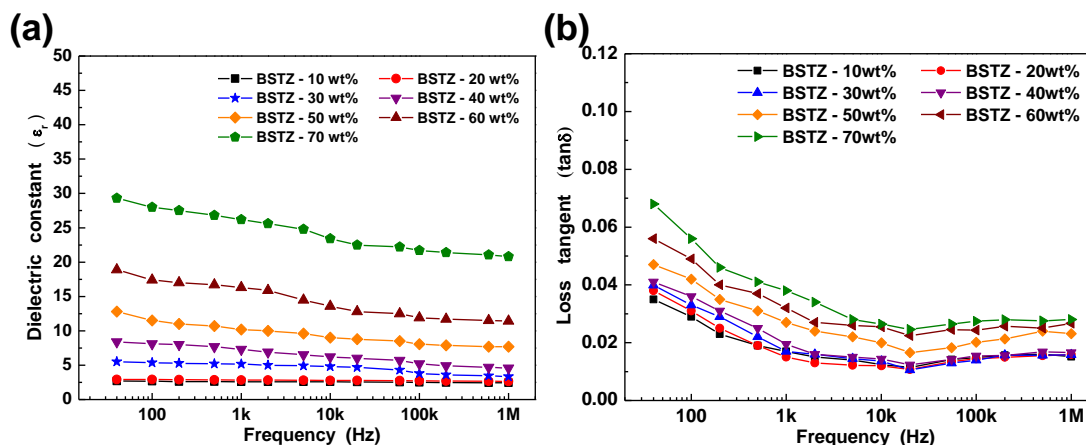


圖 7. PEI/BSTZ 複合材料之(a)介電常數-量測頻率的變化圖與(b)介電損失-量測頻率的變化圖。

3. 不同量測溫度下的介電常數與介電損失探討

PEI/BSTZ 複合材料在 1 MHz 量測頻率時其介電特性與溫度隨 BSTZ 陶瓷粉體添加量變化的結果如圖 8 所示。隨著量測溫度的升高，PEI/BSTZ 複合材料的介電峰值約 $K_{\max}=40^{\circ}\text{C}$ ，這是 BSTZ 陶瓷的居禮溫度點。如圖 8(a)所示，當測得的溫度高於 60°C 時，介電常數幾乎不變。用 Sr^{2+} 離子替代 Ba^{2+} 離子，用 Zr^{4+} 離子替代 Ti^{4+} 離子會將 BaTiO_3 基陶瓷的居禮溫度 T_c 從 130°C 移至較低溫度，PEI/BSTZ 複合材料的介電峰移至約 40°C 。由於測得的溫度高於居禮溫度，鐵電材料將轉移到順電材料上，並且材料中不存在極化模式。PEI 是不可極化的材料，因此，隨著溫度的升高，PEI 的介電常數幾乎不變。從圖 8(b)中可以看出，PEI/BSTZ 複合材料的介電損失值隨所測溫度的升高而降低。圖 8(b)還顯示，當測量溫度高於 60°C 時，介電損失值明顯降低，因為 BSTZ 陶瓷從四方相向低損耗立方相的轉移。如 SEM 所示，BSTZ 陶瓷粉被 PEI 包圍，並且 PEI 與電極接觸並在電極上感應束縛電荷，因此，PEI/BSTZ 複合材料的介電常數對溫度的依賴性與 PEI 相似。根據以上結果，隨著測量溫度的升高，我們可以在室溫下獲得 PEI/BSTZ 複合材料的介電常數穩定。由上述結果得知，PEI/BSTZ 複合材料比聚合物/ BaTiO_3 複合材料更適合製造嵌入式電容器器件。由於 BSTZ 陶瓷具有較高的介電常數，PEI/BSTZ 複合材料中可使用較少量的陶瓷粉體即可獲得高的介電常數，可降低製作成本，商品化後較具有市場競爭力。

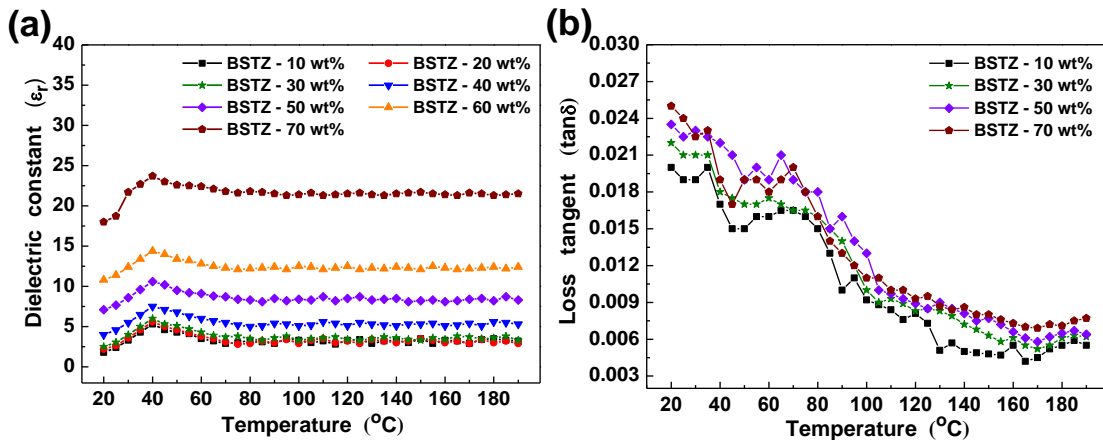


圖 8. PEI/BSTZ 複合材料之(a)介電常數-量測溫度的變化圖與(b)介電損失-量測溫度的變化圖。

4. 複合材料機械特性探討

為了可以更清楚的了解BSTZ陶瓷粉體填充比對於PEI/BSTZ複合材料的機械特性影響，(Wu, C. C. et al., 2011)提出利拉伸試驗(Tension testing)來進行機械特性分析。在複合材料延伸率探討方面，圖4-28為拉伸式驗樣品之斷裂面影像圖。圖9(a)(b)和(c)分別為商用FR4印刷電路板、陶瓷填充比為40 wt%之PEI/BSTZ複合材料和陶瓷填充比為70 wt%之PEI/BSTZ複合材料。圖9(a)中可發現商用FR4印刷電路板其樣品斷裂面呈現鋸齒狀，其V型尖端即是破裂源；另外斷裂面呈現白霧狀，在顯微鏡底下可以看到晶粒的光點，而且斷面沒有頸縮(Necking)，也看不到杯-椎(Cup and cone)狀，這種斷裂方式是屬於脆性(Brittleness)斷裂。圖9(b)為陶瓷填充比40 wt%之PEI/BSTZ複合材料樣品斷面圖，其呈現出類似杯-錐狀的型態，這是屬於延性(Ductility)材料才有的特性。圖9(c)為陶瓷填充比70 wt%之PEI/BSTZ複合材料樣品斷面圖。與BSTZ陶瓷填充比為40 wt%之PEI/BSTZ複合材料斷裂面相比，可看到樣品的斷裂面呈現整齊的斷裂，這是由於陶瓷填充比的增加而使得杯-錐狀的型態逐漸消失，意味著PEI/BSTZ複合材料隨著陶瓷填充比的增加而稍微有變脆、硬的現象(Embrittlement phenomenon)，這是因為材料脆性和硬度增加的緣故，添加無機物(BSTZ陶瓷粉體)故然可增強有機材料(PEI高分子)的拉伸強度，相對的也會使材料變的較脆硬，此結果與上述分析結果相符合，因此在可推論本論文中PEI/BSTZ複合材料是屬於類-延性材料。

圖10為不同陶瓷填充比之PEI/BSTZ複合材料可撓特性圖。從拉伸分析中可以得知PEI/BSTZ複合材料其延展性會隨著BSTZ陶瓷填充比的增加而有下降的趨勢。但我們由實際樣品可撓特性圖中可發現在不同BSTZ陶瓷填充比之PEI/BSTZ複合材料

皆有不錯的彎曲特性，即使在BSTZ陶瓷填充比高達70 wt%時，PEI/BSTZ複合材料其亦有彎曲特性存在。

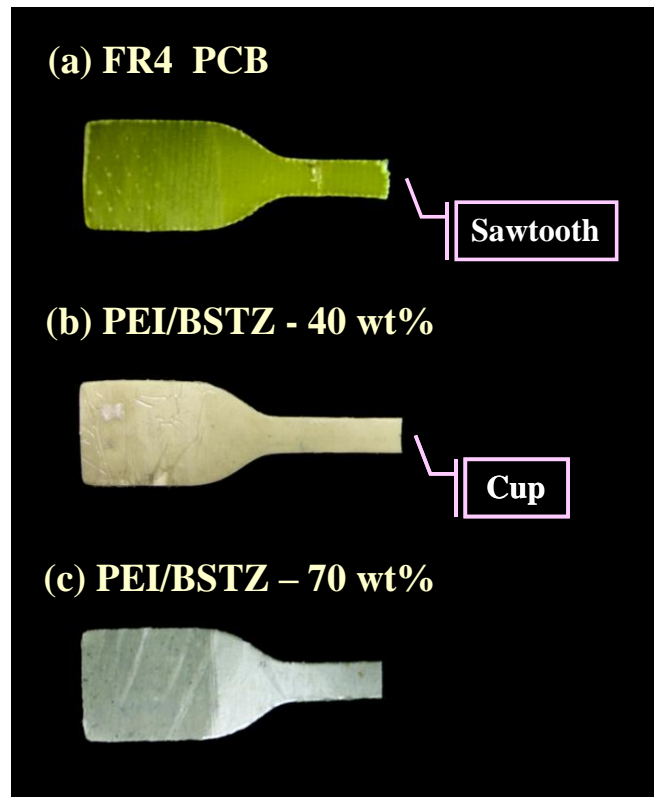


圖 9. FR4 PCB 基板與 PEI/BSTZ 複合材料之機械特性分析圖。

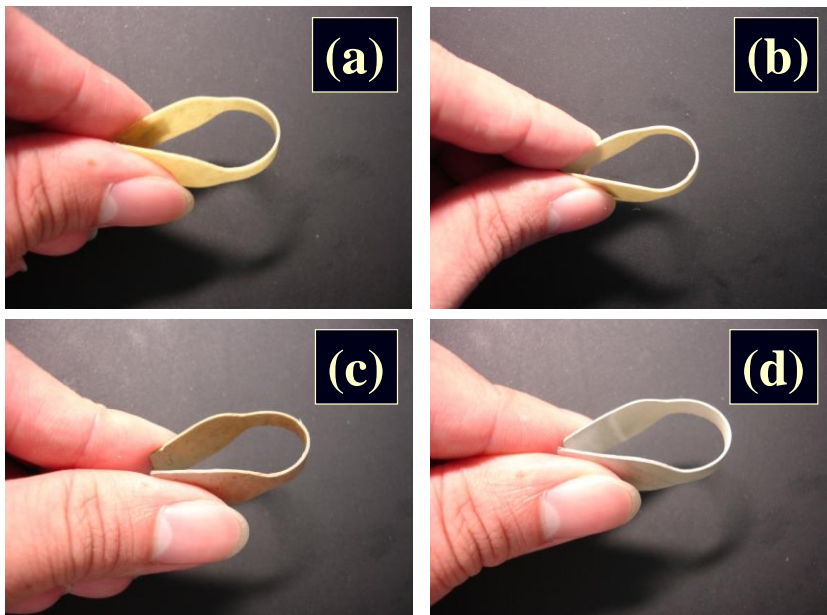


圖 10. PEI/BSTZ 複合材料之可撓曲性分析圖。

5. 方形共振腔法量測微波頻段之介電常數

在複合材料微波頻段介電常數測量方面，(Yang, C. F. et al., 2008; Yang, C. F. et al., 2009)提出採用方形腔共振腔量測法測量複合材料微波頻段介電常數。所製作的方形腔共振腔被六個金屬平面包圍，空腔的部分則填充 PEI/BSTZ 複合材料。PEI/BSTZ 複合材料在 220 °C 條件下利用兩片不銹鋼模具進行熱壓合 40 分鐘。樣品的尺寸厚度為 145 μm ，長 \times 寬分別為 30 \times 30 和 40 \times 40 mm。在這項研究中可以使用以下公式計算波長： $c = f\lambda$ ，其中 c 為光速 3×10^8 m/s， f 為頻率和波長 λ 。如果使用的頻率為 15 GHz，則計算的波長為 20 mm，大於腔體的高度 145 μm ，如圖 11(a)的橫截面掃描電子顯微鏡 SEM 圖像所示。圖 11(b)顯示了 SAM 接頭的不同位置。端點 #1 和 #2 分別位於方形腔共振腔中心的($x=a/2$ 、 $y= b/2$)和($x = a/4$ 、 $y = b/4$)處，而端點 #1 和 #2 會因為饋入的位置不同而顯示出不同共振強度，也用來定義不同的共振模態數(Cavity mode numbers)，最後取用 TM_{11} 模態之共振頻率(f_{mn})。利用公式即可推導出微波頻段複合材料的介電常數，如下公式：

$$f_{mn} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \sqrt{\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2}$$

其中 m 和 n 是共振模態數， ϵ_r 是共振腔中介電材料的相對介電常數， c 是光速， a 和 b 分別是樣品的長度和寬度。圖 12 為 PEI/BSTZ 複合材料利用矩形共振腔法量測之介電常數值，其共振面積為 $a\times b=30\times 30$ mm 且量測頻段為 1-13.5 GHz。隨著 BSTZ 陶瓷粉末的含量從 0 wt% 增加到 70 wt%，PEI/BSTZ 複合材料的相對介電常數從 2.51 增加到 16.9。由圖 12 發現頻率從 1 增加到 13.5 GHz 量測，PEI/BSTZ 複合材料的相對介電常數幾乎不變。複合材料介電常數不大會隨著量測頻率的變化而有所變化代表在此頻段內極化的機制(Polarization mechanism)對於 PEI/BSTZ 複合材料的影響是不大的。這項研究開發了一種簡單的方法來測量 PEI/BSTZ 複合材料的相對介電常數，證明可以在 GHz 頻率下開發出穩定的 PEI/BSTZ 複合材料的相對介電常數。我們可以從先前已發表的文獻中得知， BaTiO_3 陶瓷會受到極化的機制的影響在頻率為 5 GHz 的時候會有介電鬆弛現象產生，介電常數會急遽下降，對於元件的操作有很大的影響，因此在本論文中利用 PEI/BSTZ 複合材料成功的改善此缺點。

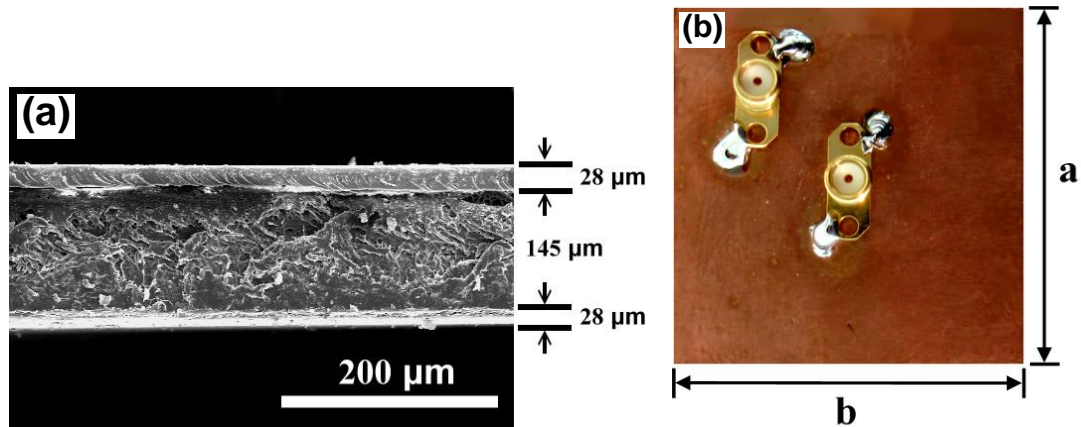


圖 11. PEI/BSTZ 複合材料之(a)共振腔之截面 SEM 圖和(b)共振腔之實體圖。

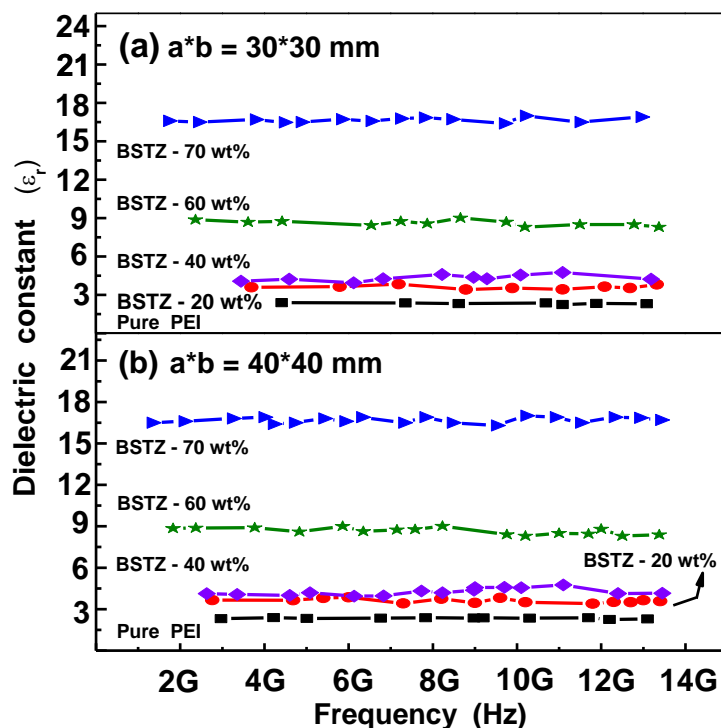


圖 12. PEI/BSTZ 複合材料之微波頻段介電常數變化圖。

三、利用複合材料基板製作超高頻頻段無線射頻識別天線

無線射頻識別系統(Radio-frequency identification, RFID)有望對物流和分銷市場產生重大影響，超高頻段 RFID 技術最突出的應用是物流追蹤和庫存控制。近來，由於圓極化天線(Circular polarization, CP)在 RFID 系統和國防無線通信系統的應用重要性越來越高，因此引起了極大的關注。其中，RFID 讀取器的天線具 CP 模式以接收從任意定向的標籤天線發出的射頻信號。許多研究還表明，CP 天線比線性極化天線具有更好的抗衰落性，因此有助於增強無線系統的容量，但缺點就是整體的天線面積較大。(Wu, C. C. et al., 2009)提出利用 PEI/BSTZ 複合材料作為基板設計與製

造 CP 天線，CP 天線的輻射面積是利用網版印刷的方式將銀膠網印至 PEI/BSTZ 複合材料基板上，背面接地面電極也是利用網印的方式完成，如圖 13 所示，其中輻射面銀金屬的電阻一般在 30Ω 以下。由反射損耗圖(Return loss)結果圖(圖 14)中可以發現，在 PEI/BSTZ 複合材料基板上和設計在商用 FR4 基板上設計的 CP 天線其反射損耗的中心頻率皆約落在 925 MHz；研究中也發現設計在 PEI/BSTZ 複合材料基板上的 CP 天線其頻寬和反射損耗深度皆大於在商用 FR4 基板上所設計的 CP 天線，這也代表有較好的輻射特性，而 PEI/BSTZ 複合材料基板和設計在商用 FR4 基板上的 CP 天線其頻寬分別為 903~946 MHz 和 910~943 MHz，兩者的頻寬範圍皆包含超高頻頻段(Ultra high frequency, UHF)的範圍(此規範由台灣所定義，頻段範圍為 922 至 928 MHz)。圖 15 為 CP 天線的史密斯圖(Smith chart)，從圖中可清楚看到設計在 PEI/BSTZ 複合材料基板上和設計在商用 FR4 基板上的 CP 天線在曲線中心的部分皆有一個凹點存在，阻抗圈圈很小，代表無論設計在 PEI/BSTZ 複合材料基板和商用 FR4 基板上有很好的阻抗匹配。

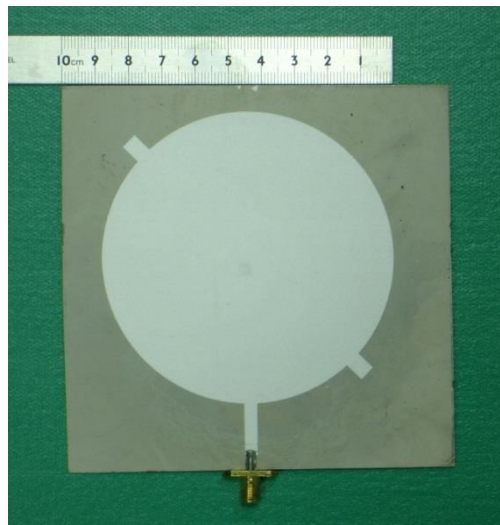


圖 13. PEI/BSTZ 複合材料基板設計圓極化天線圖。

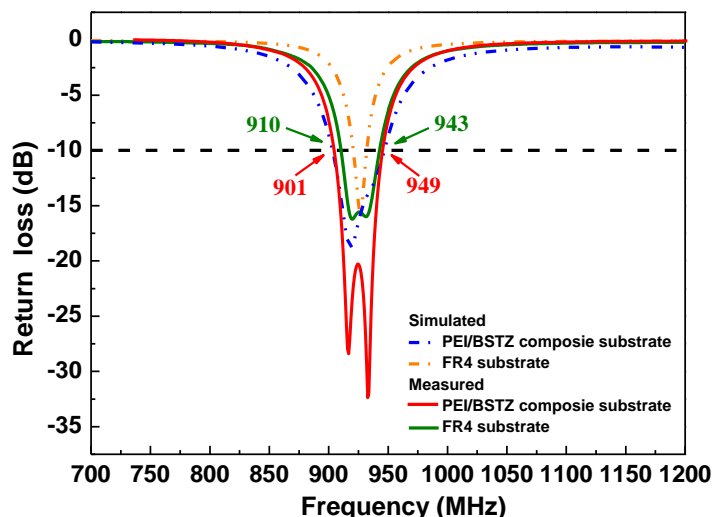


圖 14. 圓極化天線圖之反射損耗圖。

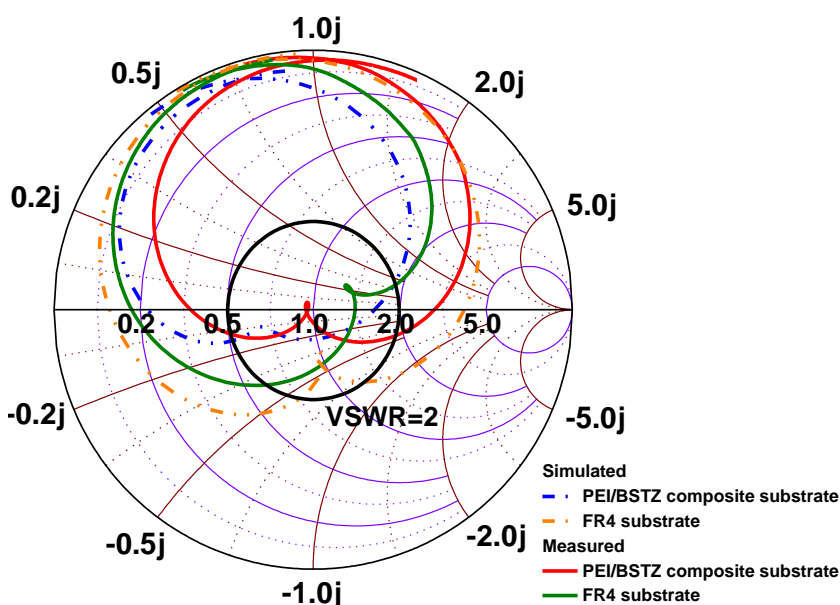


圖 15. 圓極化天線圖之史密斯圖。

圖16為CP軸比(Axial ratio)的量測圖，我們可以發現設計在PEI/BSTZ複合材料基板上的CP天線小於設計在商用FR4基板上的CP天線，在中心頻率方面軸比方面，設計在PEI/BSTZ複合材料基板上的CP天線約為1 dB左右而設計在PEI/BSTZ複合材料基板上的CP天線約為2 dB左右，軸比在CP天線方面不能太大，如果CP天線軸比太大則天線會趨向於橢圓極化甚至於變為線極化，因此定義軸比在3 dB頻寬以下就可得到良好的圓極化特性，所以無論是設計在PEI/BSTZ複合材料基板上或是商用FR4基板的CP天線皆達到此要求。使用PEI/BSTZ複合材料作為基板，CP天線增益

則在-0.42至-1.75的範圍內。由上述結果得知，CP天線適合製作於PEI/BSTZ複合基板。

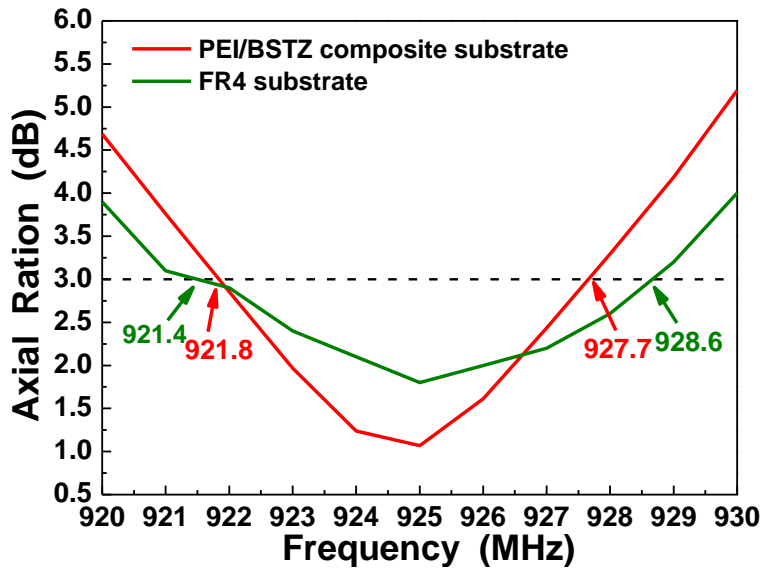


圖 16. 圓極化天線圖之軸比圖。

肆、結論

本論文中，討論文獻中所提出的 Polyetherimide/(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ (PEI/BSTZ)複合材料其合成方法與相關材料特性。PEI/BSTZ 複合材料之介電特性方面，因 BSTZ 陶瓷之居禮溫度降至 40 °C，合成複合材料後促使複合材料在室溫時之介電峰值變寬，且在高於居禮溫度時複合材料之介電常數幾乎不會隨著量測溫度的變化而有所改變，非常穩定。並可藉由控制 BSTZ 陶瓷粉體的填充量使得複合材料的介電值隨著之改變，而介電損失都保持在小於 0.03。此外，有文獻也提出利用矩形共振腔法(Rectangular cavity resonator)來對於複合材料進行微波頻段的介電特性探討，複合材料其介電常數在微波頻段(1~13.5 GHz)亦有良好的穩定性，這代表在此頻段內極化的機制(Polarization mechanism)對於複合材料的影響是不大的。在機械特性上，添加 BSTZ 陶瓷粉體有效提升複合材料其拉伸強度，雖然隨著添加 BSTZ 陶瓷粉體量變多而有變硬、脆的趨勢，但複合材料整體還是呈現出延性材料特性。在圓極化天線製作方面，利用複合材料基板來設計天線可獲得與設計在商用 FR4 基板上的特性，其增益、頻寬和軸比皆有達到台灣超高頻頻寬的規範，證明複合材料基板有機會取代商用 FR4 基板。

引用文獻

- Tang, F., Fudouzi, H., Uchikoshi, T., Sakka, Y. (2004), Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 341–344.
- Wang, H., Chen, D., Wang, C. A., Zhang, R., Fang, D. (2009), Preparation and characterization of high-toughness ZrB_2/Mo composites by hot-pressing process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27, 1024–1026.
- Wu, C. C., Yang, C. F., Chen, Y. C., Huang, C. Y., Huang, C. J. (2009) Fabrication of Circular Polarization Antenna on PEI/BSTZ Composite Substrate for the Application of UHF-RFID Reader. *Journal of The Electrochemical Society*, 156, G197-G200.
- Wu, C. C., Yang, C. F. (2011), Investigating the mechanical properties of high dielectric constant polyetherimide/ $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ composites. *Composites: Part B*, 42, 1799–1802.
- Xu, C., Liu, H., Yang, H., Yan, L. (2016), A Green Biocompatible Fabrication of Highly Porous Functional Ceramics with High Strength and Controllable Pore Structures. *Journal of Materials Science & Technology*, 32, 729-732.
- Yang, C. F., Wu, C. C., Chen, Y. C., Su, C. C. (2008) The Dielectric Properties of PEI/ $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ Composites, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, G169-G172,.
- Yang, C. F., Wu, C. C., Lee, Y. Z., Chen, Y. C. (2008), Measuring the microwave frequency relative permittivity of polyetherimide/ $BaTi_4O_9$ composites by using a rectangular cavity resonator. *Applied Physics Letters*, 92, 022903
- Yang, C. F., Wu, C. C., Chen, Y. C., Su, C. C. (2009) Measuring the relative permittivity of polyetherimide/ $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ composites from 10 kHz to 12 GHz. *Applied Physics Letters* 94, 052905.