Bi_2O_3/B_2O_3 比及 β-锂霞石粉对 MEMS 封接玻璃结构与性能的影响

王巍巍[1,2],李金威[1,2],曹 欣[1,2],杨小菲[3],仲召进[1,2],倪 嘉[1,2]

(1. 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司浮法玻璃新技术国家重点实验室,蚌埠 233000;2. 硅基材料安徽省实验室,蚌埠 233000;
3. 安徽凯盛基础材料科技有限公司,蚌埠 233000)

摘要:针对微机电系统(MEMS)封接玻璃的性能要求,本文制备了 Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO-BaO-CuO 系无铅玻璃粉,采用拉曼光谱仪、X 射线衍射仪、热膨胀仪、烧结影像仪、扫描电子显微镜等测试手段分别表征了 Bi_2O_3 和 B_2O_3 物质的量比($n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$)和 β-锂霞石粉掺量变化对玻璃结构、热学性能、封接温度及微观形貌的影响。结果表明:随着 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增大,玻璃结构中[BiO_3]三角体和[BiO_6]八面体单元含量逐渐增多,[BO_4]四面体向[BO_3]三角体转变,导致玻璃网络连接强度减弱、结构变疏松;随着 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增大,玻璃热膨胀系数逐渐增大,特征温度和封接温度逐渐降低,但后期变化放缓;随着 β-锂霞石粉外掺量的增加,复合玻璃粉的热膨胀系数明显降低,而特征温度和封接温度没有明显升高,但复合玻璃粉的流动性变差。

关键词:微机电系统; 封接玻璃粉; 低熔点玻璃; β-锂霞石粉; 热膨胀系数; 封接温度

中图分类号:TQ171 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-1625(2022)11-3990-07

Effects of Bi_2O_3/B_2O_3 Ratio and β-Eucryptite Powder on Structure and Properties of MEMS Sealing Glass

WANG Weiwei[1,2], *LI Jinwei*[1,2], *CAO Xin*[1,2], *YANG Xiaofei*[3], *ZHONG Zhaojin*[1,2], *NI Jia*[1,2]

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass, CNBM Research Institute for Advanced Glass Materials Group Co., Ltd., Bengbu 233000, China; 2. Silica-Based Materials Laboratory of Anhui Province, Bengbu 233000, China;
3. Anhui Triumph Basic Material Technology Co., Ltd., Bengbu 233000, China)

Abstract: A kind of lead-free glass powders based on Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO-BaO-CuO system was prepared in this paper for the performance requirements of micro-electromechanical system (MEMS) sealing glass. The effects of Bi_2O_3/B_2O_3 ratio ($n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$) and β-eucryptite powder content on the network structure, thermal properties, sealing temperature and sintered micromorphology of MEMS sealing glass were separately studied by Raman spectra, XRD, coefficient of thermal expansion (CTE), sintering image and SEM. The results show that the content of [BiO_3] and [BiO_6] increases with the increase of $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$, while the transition from [BO_4] tetrahedron to [BO_3] triangulation leads to the glass network connection strength weak and structure loose. With the increase of $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$, the CTE of the glass increases while the characteristic temperature and sealing temperature decrease gradually, but later change slowed. The CTE of the composite glass decreases obviously while the characteristic temperature and sealing temperature change little with the increase of β-eucryptite powder content, at the same time the fluidity of the composite glass powder becomes worse.

Key words: micro-electromechanical system; sealing glass powder; low-melting glass; β-eucryptite powder; coefficient of thermal expansion; sealing temperature

0 引 言

MEMS 封接玻璃粉是一种具有熔封温度低、封接强度高、密封效果好和稳定性高等特点的特种玻璃粉,

收稿日期:2022-09-20;**修订日期:**2022-10-31

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFB3501103);安徽省重点研究和开发计划项目(202004a05020036,2022a05020026)

作者简介:王巍巍(1988—),男,博士研究生。主要从事特种玻璃粉体的研究。E-mail:davidwung47@126.com

通信作者:曹 欣,博士,教授级高级工程师。E-mail:dargoncao@126.com

是一种性能优异的无机非金属材料[1]。MEMS 封接玻璃粉在 MEMS 元器件中起到机械支撑、气密保护等作用,如将硅晶片或硅模片封装到玻璃、陶瓷或金属等承载基片上,或实现 MEMS 上转换器的引线与导线的连接[2]。MEMS 封装使用玻璃粉封接的优势在于封装温度低,键合强度高,同时对封接基板表面没有特殊要求;封接玻璃粉的热膨胀系数与硅基片的较为匹配,封装气密效果好,工艺简单,生产效率高。因此,在满足稳定性和可靠性的条件下,封接玻璃粉在圆片级封装中有广泛的应用,具体应用领域包括传感器、陀螺仪、MEMS 麦克风和微马达等[3-4]。

作为 MEMS 器件中重要基础材料的封接玻璃粉,目前国内外相关研究、报道和产品较少,掌握 MEMS 封接玻璃粉技术的厂家也很少。在封装材料方面,要求封接玻璃粉的热膨胀系数小于 90×10^{-7} ℃$^{-1}$,封接温度低于 450 ℃,性能要求高;在封装技术方面,因为 MEMS 器件体积非常小,只有几毫米左右,所以封装难度大;在封装成本方面,MEMS 器件封装成本占整体制造成本的一半左右[1],封装成本高,所以通过改善低熔点玻璃封装技术对降低 MEMS 器件封装成本具有重要意义。国外只有美国 Ferro 公司、日本 NEG 公司、美国 Diemat 公司等少数公司有此类产品销售,封接玻璃粉主要组成体系为 $PbO\text{-}ZnO\text{-}B_2O_3$ 系或者 $PbO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ 系等含铅玻璃体系[5]。近年来欧美发达国家已经开始实施禁止在电子产品中使用含铅等有害物质的相关规定,无铅化玻璃粉是电子行业的必然趋势[6-7]。而国内关于 MEMS 无铅封接玻璃粉的研究处于起步阶段,产品主要依赖进口,所以急需开发与制备无铅 MEMS 封接玻璃粉。

铋元素和铅元素同在元素周期表中的第六周期,为相邻主族元素,化学性质相近,所以铋酸盐玻璃成为最有可能替代含铅玻璃的理想玻璃体系[8]。但是,目前研究者[8-10]关于无铅 MEMS 封接玻璃粉的相关研究还存在封接玻璃粉的热膨胀系数与被封接 MEMS 元器件的匹配性低、软化温度偏高等问题。为此,本文以 $Bi_2O_3\text{-}B_2O_3\text{-}ZnO\text{-}BaO\text{-}CuO$ 系铋酸盐玻璃为基础玻璃组分,制备出热膨胀系数小、封接温度低的 MEMS 封装用低熔点玻璃粉,并分别采用拉曼光谱、XRD、热膨胀测试、烧结影像及 SEM 等测试方法表征了 Bi_2O_3 和 B_2O_3 物质的量比($n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$)和外掺 β-锂霞石粉含量对 MEMS 封接玻璃结构与性能的影响规律。

1　实　验

1.1　玻璃样品制备

实验中 MEMS 封接玻璃粉为 $Bi_2O_3\text{-}B_2O_3\text{-}ZnO\text{-}BaO\text{-}CuO$ 系,采用表 1 中玻璃配方组成,A1 至 A5 的 Bi_2O_3 和 B_2O_3 物质的量比分别为 1.13、1.37、1.67、2.05、2.56。样品制备的主要原料为 Bi_2O_3、H_3BO_3、ZnO、$BaCO_3$ 和 CuO 等,规格全部为分析纯。称取原料后在自动混料机中充分混合均匀形成配合料,放入刚玉坩埚中;升温制度为:从室温升至 1 200 ℃,保温 1 h,熔制完成后将玻璃液浇注成型,随后在 390 ℃退火;完成后将玻璃样品用球磨机粉磨 2 ~4 h,并经过 150 目(106 μm)和 250 目(58 μm)筛分。将过筛后的玻璃粉掺杂不同含量(质量分数)的 β-锂霞石粉(D_{50}为 9.5 μm)压条制备成 5 mm×5 mm×50 mm 复合玻璃粉样条并烧结成型。采用拉曼光谱、XRD、热膨胀测试、烧结影像及 SEM 等测试方法表征玻璃结构、热学性能、封接性能及烧结形貌。

表 1　实验用铋酸盐玻璃体系组分

Table 1　Composition of bismuthate glass in experiment

Component	Mole fraction/%				
	A1	A2	A3	A4	A5
Bi_2O_3	34	37	40	43	46
B_2O_3	30	27	24	21	18
ZnO	24	24	24	24	24
BaO	4	4	4	4	4
CuO	5	5	5	5	5
Others	3	3	3	3	3

1.2　性能测试及设备

将玻璃样品粉磨后进行拉曼光谱测试,仪器为 Renishaw 公司 inVia Qontor 型号的拉曼光谱仪;物相分析

测试,仪器为 Bruker 公司 Advance D8 型号的 X 射线衍射仪。玻璃样品的热膨胀系数和特征温度测试,先将退火后的玻璃制成 5 mm×5 mm×20 mm 长条然后进行测试,仪器为 Linseis 公司 L75VS1000 型号的热膨胀仪;玻璃的烧结影像测试在北京旭辉新锐公司生产的烧结影像仪上进行,升温速率 2 ℃/min,每 10 s 截图一次;复合玻璃粉样品烧结后进微观形貌测试,测试仪器为 FEI 公司 Nanosem450 型号的冷场发射扫描电子显微镜。

2　结果与讨论

2.1　$n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 对基体玻璃结构的影响

图 1 为不同 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的 A 组玻璃样品的拉曼光谱图,分别在 148 cm^{-1}、405 cm^{-1}、603 cm^{-1}、725 cm^{-1}、920 cm^{-1}、1 200 ~ 1 300 cm^{-1} 等处出现特征峰。查阅相关文献资料分析得知,148 cm^{-1} 处的特征峰为[BiO_3]三角体和[BiO_6]八面体的振动峰,且随着玻璃中 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增加,该处振动峰有增强的趋势,说明玻璃结构中的[BiO_3]三角体和[BiO_6]八面体含量增加。405 cm^{-1} 处的特征峰为铋氧多面体结构中 Bi—O—Bi 伸缩振动峰,强度随着 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增加有所增强,与 148 cm^{-1} 处振动峰的变化趋势类似。603 cm^{-1} 处的特征峰为[BiO_6]八面体结构中 Bi—O 伸缩振动峰,且随着玻璃中 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增加强度增强,说明[BiO_6]八面体含量增加。725 cm^{-1} 处的特征峰为链状偏硼酸盐结构单元的振动峰[11]。920 cm^{-1} 处的特征峰强度随着 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增加有所增强,该处峰是由正硼酸盐结构中 B—O 伸缩振动和[BiO_3]单元中 Bi—O 伸缩振动引起的[12]。1 250 ~ 1 300 cm^{-1} 处的振动峰是[BO_3]单元中 B—O—B 伸缩振动引起的[12-13],强度随着 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增加而增加,但后期增幅变缓,这是由于 Bi^{3+} 极化率大,Bi^{3+} 含量增多后与 B^{3+} 争夺游离氧,使玻璃结构中[BO_4]四面体向[BO_3]三角体转变,结构中[BO_3]三角体的数量增多,进而玻璃网络结构从架状结构转化为层状结构,连接强度减弱、玻璃网络结构变疏松。

图 2 为不同 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的 A 组玻璃的 XRD 谱,从图 2 中可以看出随着 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增加,玻璃衍射曲线没有出现明显尖锐峰,整体呈现散漫状,为典型的非晶态玻璃衍射曲线,这表明制备的 A 组玻璃样品没有明显析晶、成玻性良好。

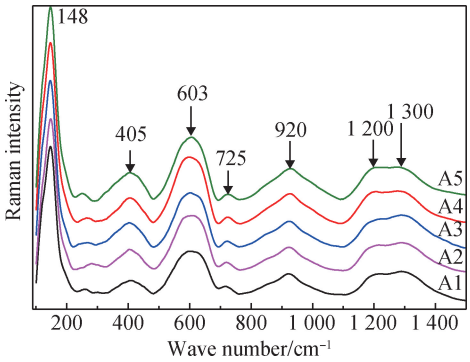


图 1　不同 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的 A 组玻璃拉曼光谱

Fig. 1　Raman spectra of glass A with different $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$

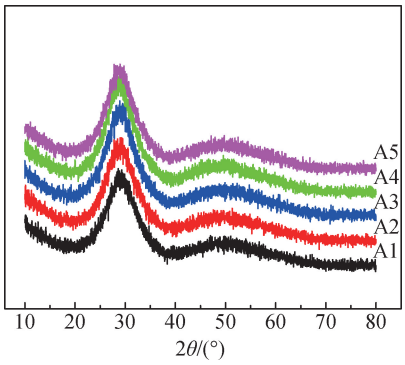


图 2　不同 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的 A 组玻璃 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of glass A with different $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$

2.2　$n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 对基体玻璃热膨胀系数和特征温度的影响

图 3 为不同 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 对 A 组玻璃热膨胀系数和特征温度(转变点温度 T_g、流动点温度 T_f)的影响。由图 3 可知,随着 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增加,A 组玻璃的热膨胀系数由 10.65×10^{-6} ℃$^{-1}$ 逐渐上升至 11.48×10^{-6} ℃$^{-1}$,而转变点、软化点等特征温度逐渐降低,这是由 Bi_2O_3 含量增加和 B_2O_3 含量减少共同决定的。

玻璃的热膨胀系数主要是由原子之间键强和玻璃结构决定的[14],Bi—O 键强为 342.9 kJ/mol,B—O 键强为 806.8 kJ/mol。Bi_2O_3 在本体系玻璃中以[BiO_3]三角体和[BiO_6]八面体存在,而 B_2O_3 作为玻璃网络形成体的基团存在形式主要是[BO_3]三角体和[BO_4]四面体。结构中 Bi—O 键强明显低于 B—O 键强,且随着玻璃中 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增大,部分架状结构[BO_4]四面体向平面结构[BO_3]三角体转变,玻璃网络结

构变疏松,导致玻璃在升温过程中容易发生膨胀变形,即显示为玻璃热膨胀系数逐渐增大和特征温度逐渐降低。而随着 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的进一步增大,玻璃结构中架状结构[BO_4]四面体向平面结构[BO_3]三角体单元转变趋势变缓,因此玻璃的热膨胀系数和特征温度后期出现降幅平缓的现象。

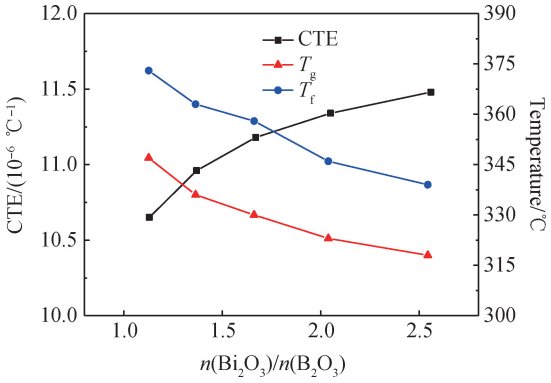


图 3　不同 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 对 A 组玻璃热膨胀系数和特征温度的影响

Fig. 3　Effect of different $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ on CTE and characteristic temperatures of glass A

2.3　$n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 对基体玻璃封接温度的影响

玻璃粉样品 A1 在压制成圆柱体后进行烧结。图 4 为玻璃粉样品 A1 圆柱体在不同温度的烧结影像,由图 4 可以看出,随着温度升高,A1 圆柱体逐渐出现体积收缩、棱角软化、半球状、坍塌等现象。这是由于圆柱体中玻璃粉颗粒相互接触、颗粒之间存在空隙或空洞。A1 圆柱体在达到软化温度之后逐渐产生液相,这对玻璃粉升温烧结具有强化作用[10]。当温度升高至 426 ℃时,A1 圆柱体的表面轮廓开始变得圆滑,当烧结温度在 410 ~426 ℃时烧结后收缩率最大。当烧结温度大于 426 ℃时 A1 圆柱内部的玻璃粉微细颗粒逐渐熔为液相,而在继续升温和玻璃粉试样自身重力的作用下,A1 圆柱发生黏性流动,导致试样无法维持柱状,逐渐向半球状转变,直至铺展、摊平。封接玻璃粉在封接过程中有两个重要的温度点:棱角钝化温度和半球温度[15]。棱角钝化温度是圆柱形样品受热后棱角处呈现圆滑弧形时对应的温度,是封接下限温度;半球温度是圆柱形样品逐渐呈现半球状,当样品高度与底面半径相等时对应的温度,是封接上限温度。本实验以半球温度作为封接温度,图 4 中显示 A1 的封接温度为 455 ℃。

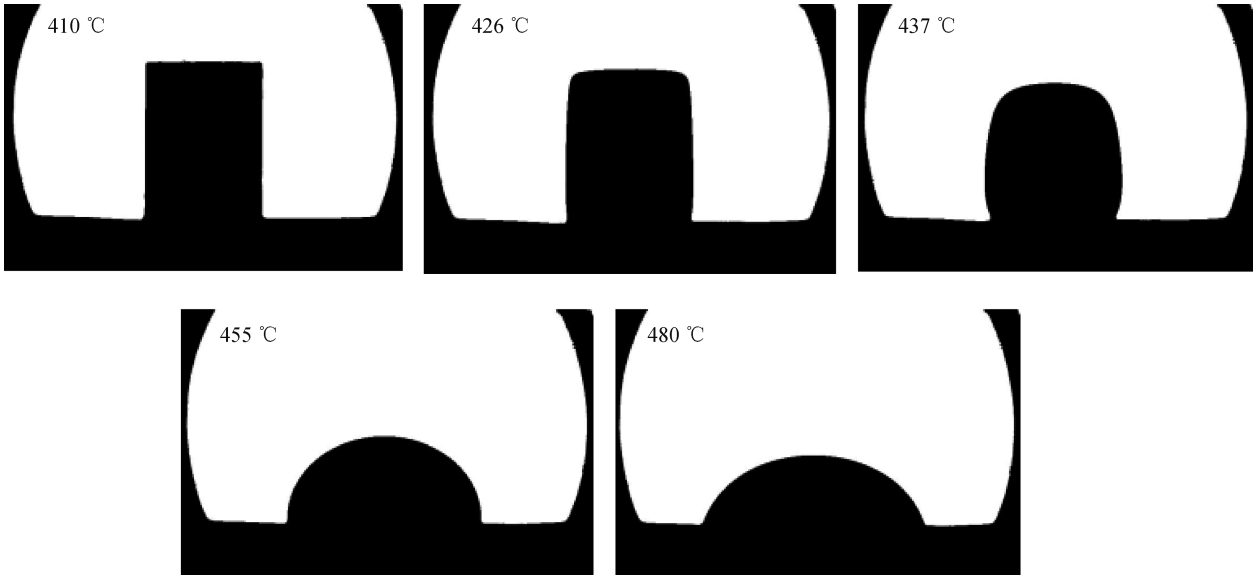


图 4　玻璃粉样品 A1 在不同温度的烧结影像

Fig. 4　Images of glass powder A1 sintered at different temperatures

图 5 为不同 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 对 A 组玻璃封接温度的影响,由图 5 可以看出,A 组玻璃粉的封接温度随着 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增大而逐渐降低。这是由于随着 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 的增大,玻璃网络结构由以硼氧结构为主转变为以铋氧结构为主,而由[BO_3]三角体与[BO_4]四面体组成的硼氧结构之间的连接比由[BiO_3]三角体与[BiO_6]八面体组成的铋氧结构之间的连接更紧密,且随着部分架状结构[BO_4]四面体向平面结构[BO_3]三角体单元转变,A 组玻璃的网络变疏松、结构稳定性变差,使得玻璃粉封接温度降低。

2.4　β-锂霞石粉含量对 MEMS 封接玻璃粉热膨胀系数和特征温度的影响

为了提高封接玻璃粉与 MEMS 元器件封接时的热膨胀匹配性,本研究引入低膨胀填料 β-锂霞石粉(分

子式为 β-$LiAlSiO_4$)[16]来进一步降低封接玻璃的热膨胀系数,以综合热性能较优的玻璃粉样品 A3 为基础玻璃,研究不同掺量 β-锂霞石粉对复合玻璃粉热学性能的影响规律。

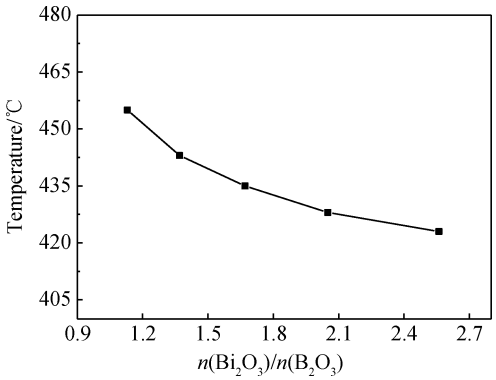


图 5　不同 $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ 比例对 A 组玻璃封接温度的影响

Fig. 5　Effect of different $n(Bi_2O_3)/n(B_2O_3)$ on sealing temperature of glass A

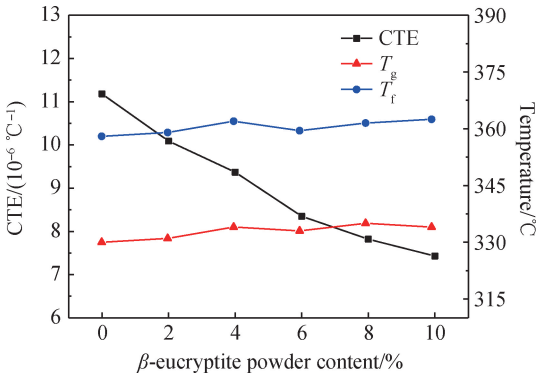


图 6　不同掺量 β-锂霞石粉对复合玻璃粉热膨胀系数和特征温度的影响

Fig. 6　Effect of different content of β-eucryptite powder on CTE and characteristic temperatures of composite glass powder

图 6 为不同掺量 β-锂霞石粉对玻璃热膨胀系数和特征温度的影响,从图 6 可以看出,随着 β-锂霞石粉掺量的增加,复合玻璃粉的热膨胀系数明显降低,热膨胀系数从 11.18×10^{-6} ℃$^{-1}$逐渐降低至 7.43×10^{-6} ℃$^{-1}$,而转变点和软化点则没有明显升高。复合玻璃粉的热膨胀系数随着 β-锂霞石粉掺量的增加而逐渐降低,这是由于复合玻璃粉遵循基础玻璃和填料的热膨胀系数加和原理,即 $\alpha=\alpha_1p_1+\alpha_2p_2$(式中 α 为复合热膨胀系数,α_1、α_2 分别为基础玻璃与填料的热膨胀系数,p_1、p_2 分别为基础玻璃与填料的质量分数)[17]。因为 β-锂霞石粉热膨胀系数为负数,所以复合玻璃粉的热膨胀系数随着 β-锂霞石粉质量分数的增加不断降低。而玻璃的转变点和软化点主要反映的是基础玻璃的软化特性,由于基础玻璃与 β-锂霞石粉之间未发生化学反应,基础玻璃在热膨胀时保持了原有的软化变形能力,所以 β-锂霞石粉对复合玻璃粉的转变点和软化点的影响较小。

2.5　β-锂霞石粉含量对 MEMS 封接玻璃粉封接性能的影响

图 7 以及表 2 中图片显示了不同掺量 β-锂霞石粉对复合玻璃粉封接温度的影响,由表 2 可以看出,复合玻璃粉的封接温度随着 β-锂霞石粉掺量的增加变化不大。但是复合玻璃粉样品变成半球状更加困难,表明复合玻璃粉的流动性变差。这是由于复合玻璃粉在升温过程中逐渐产生液相,引起附近玻璃粉颗粒产生相对滑动,被分离、重置,并在桥接处产生润湿溶解,最终在液相毛细管力作用下形成致密的玻璃网络[18]。当升温后复合玻璃中不能溶解的 β-锂霞石粉含量过多时,阻碍了玻璃粉颗粒的相对滑动,导致复合玻璃粉半球化困难。所以,β-锂霞石粉添加需适量,否则影响封接玻璃粉的实际使用性能。在本玻璃体系中,当 β-锂霞石粉含量高于 8% 时,复合玻璃粉的流动性明显变差,尤其当 β-锂霞石粉含量为 10% 时,复合玻璃粉已经无法形成完整的半球状;而当 β-锂霞石粉添加过少时,其作用又变得不明显。为了得到性能较优的复合玻璃粉,建议 β-锂霞石粉的掺量为 4% ~6%。

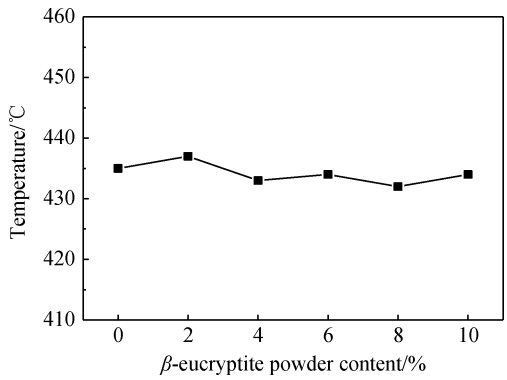


图 7　不同掺量 β-锂霞石粉对复合玻璃粉封接温度的影响

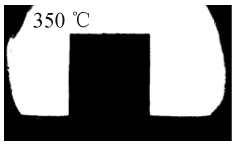
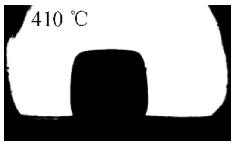
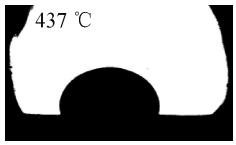
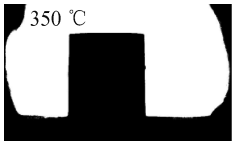
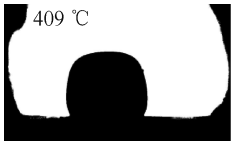
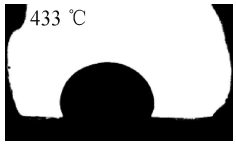
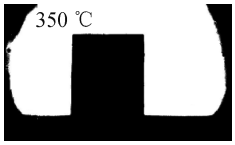
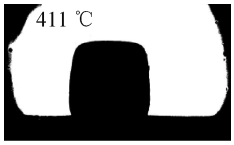
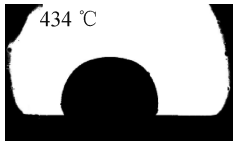
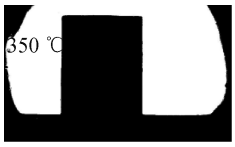
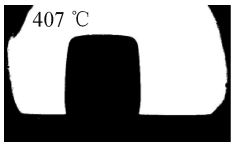
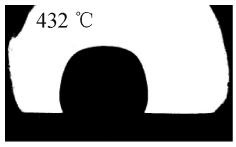
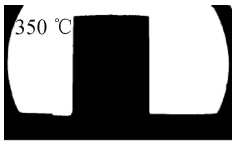
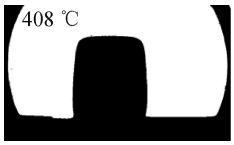
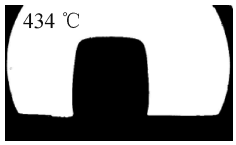
Fig. 7　Effect of different content of β-eucryptite powder on sealing temperature of composite glass powder

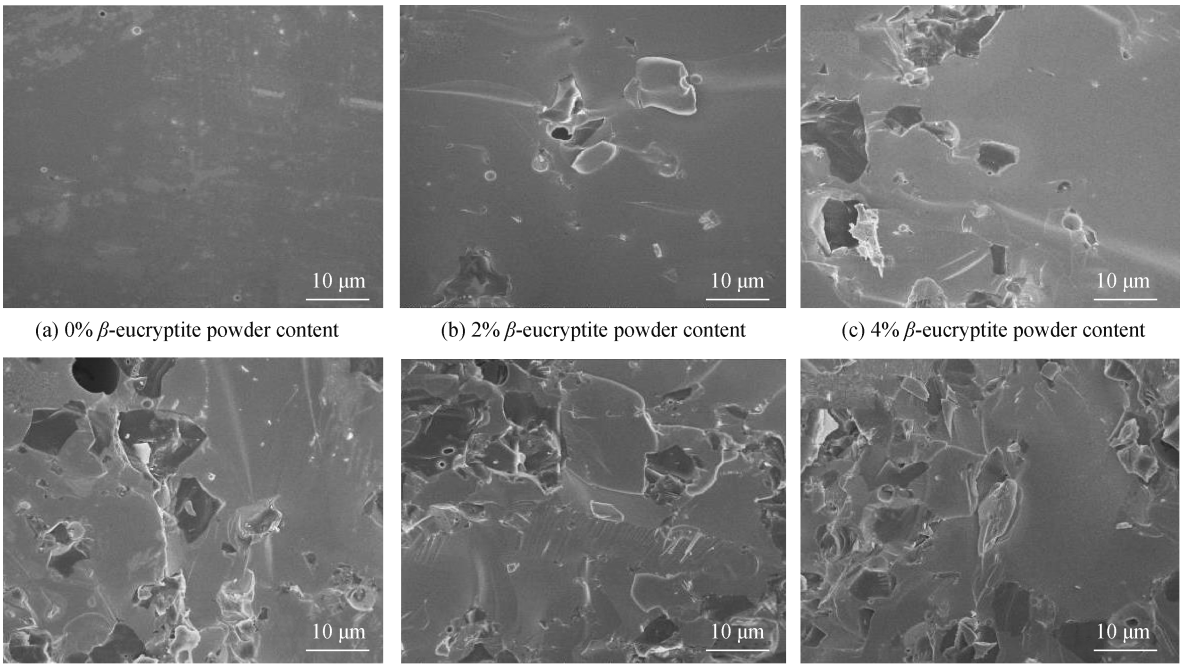
图 8 为不同 β-锂霞石粉掺量的复合玻璃粉烧结后的微观形貌图,从图 8 中可以看出,基础玻璃粉已熔融形成致密的均匀玻璃态基体,而颗粒状的 β-锂霞石粉并未反应进入玻璃网络体中,因此基础玻璃粉能够保持原有的低膨胀结构;且 β-锂霞石粉基本均匀分散在玻璃基体中,粘接界面处无明显气孔、裂纹等缺陷,表

明 β-锂霞石颗粒和玻璃基体具有良好的相容性,可作为 MEMS 封接玻璃粉较优的填料解决方案。

表 2　不同 β-锂霞石粉掺量的复合玻璃试样在不同温度的烧结影像

Table 2　Images of composite glass with different content of β-eucryptite powder sintered at different temperatures

β-eucryptite powder content (mass fraction)/%	Image at initial temperature	Image at edge-angle softening temperature	Image at sealing temperature
2			
4			
6			
8			
10			



(a) 0% β-eucryptite powder content　(b) 2% β-eucryptite powder content　(c) 4% β-eucryptite powder content

(d) 6% β-eucryptite powder content　(e) 8% β-eucryptite powder content　(f) 10% β-eucryptite powder content

图 8　不同 β-锂霞石粉掺量的复合玻璃 430 ℃烧结后 SEM 照片

Fig. 8　SEM images of composite glass with different content of β-eucryptite powder after sintered at 430 ℃

3 结 论

(1)本研究对象为 Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO-BaO-CuO 系玻璃,呈典型的非晶态玻璃特征,随着 Bi_2O_3/B_2O_3 物质的量比值的增大,玻璃结构中[BiO_3]三角体和[BiO_6]八面体单元含量逐渐增多,Bi^{3+} 与 B^{3+} 争夺游离氧,[BO_4]四面体向[BO_3]三角体转变,玻璃网络连接强度减弱、结构变疏松,导致玻璃的热膨胀系数由 10.65×10^{-6} ℃$^{-1}$ 逐渐升高至 11.48×10^{-6} ℃$^{-1}$,而转变点、软化点和封接温度逐渐降低。

(2)随着 β-锂霞石粉掺量的增加,复合玻璃热膨胀系数明显降低,热膨胀系数从 11.18×10^{-6} ℃$^{-1}$逐渐降低至 7.43×10^{-6} ℃$^{-1}$,而转变点和软化点则无明显升高;封接温度随着 β-锂霞石粉掺量的增加变化不大,相容性良好,但是 β-锂霞石粉掺量增加后阻碍了玻璃粉颗粒的相对滑动,玻璃粉流动性变差,复合玻璃粉呈半球状更加困难。为了得到性能较优的 MEMS 封接玻璃粉,建议 β-锂霞石粉的掺量为 4% ~6%。

参 考 文 献

[1] TAI-RAN HSU. 微机电系统封装[M]. 姚 军,译. 北京:清华大学出版社,2006.
HSU T R. Microelectromechanical system packaging[M]. YAO J, trans. Beijing: Tsinghua University Press, 2006 (in Chinese).

[2] 李 宏. 微机电系统低温阳极键合用微晶玻璃的研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2008.
LI H. Study on glass-ceramics of low-temperature anodic bonding for application in MEMS[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008 (in Chinese).

[3] 虞国平,王明湘,俞国庆. MEMS 器件封装的低温玻璃浆料键合工艺研究[J]. 半导体技术,2009,34(12):1173-1176.
YU G P, WANG M X, YU G Q. Study on low temperature glass frit bonding for MEMS device[J]. Semiconductor Technology, 2009, 34(12): 1173-1176 (in Chinese).

[4] TUMMALA R R. 微系统封装基础[M]. 黄庆安,唐洁影,译. 南京:东南大学出版社,2005.
TUMMALA R R. Fundamentals of microsystem packaging[M]. HUANG Q A, TANG J Y, trans. Nanjing: Southeast University Press, 2005 (in Chinese).

[5] 许 薇,王玉传,罗 乐. 玻璃浆料低温气密封装 MEMS 器件研究[J]. 功能材料与器件学报,2005,11(3):343-346.
XU W, WANG Y C, LUO L. Wafer-level hermetic package of MEMS by glass solder at low temperature[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2005, 11(3): 343-346 (in Chinese).

[6] WU C M L, YU D Q, LAW C M T, et al. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004, 44(1): 1-44.

[7] 马立云,王巍巍,曹 欣,等. 无铅低熔点封接玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2018,37(7):2167-2172.
MA L Y, WANG W W, CAO X, et al. Research progress on application of lead-free low-melting sealing glass[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(7): 2167-2172 (in Chinese).

[8] 刘远平,邓德刚,王焕平,等. 氧化物添加对 Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO 低熔点玻璃结构与性能的影响[J]. 硅酸盐学报,2012,40(10):1409-1414.
LIU Y P, DENG D G, WANG H P, et al. Effect of oxides additive on properties and structure of low-melting sealing Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO glasses[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(10): 1409-1414 (in Chinese).

[9] 张 兵,何 峰,曹秀华,等. ZnO 对 Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO 低熔点玻璃结构与性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2020,39(1):283-289.
ZHANG B, HE F, CAO X H, et al. Effect of ZnO on structure and properties of Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO low-melting glass[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(1): 283-289 (in Chinese).

[10] 王 俊. Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3 系低熔点玻璃封接性能的研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2011.
WANG J. Study on the sealing properties of Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3 low-melting glass[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011 (in Chinese).

[11] MOZZI R L, WARREN B E. The structure of vitreous boron oxide[J]. Journal of Applied Crystallography, 1970, 3(4): 251-257.

[12] BALE S, RAHMAN S, AWASTHI A M, et al. Role of Bi_2O_3 content on physical, optical and vibrational studies in Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3 glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 460(1/2): 699-703.

[13] 成俊雯,陈飞飞,戴世勋,等. Bi_2O_3-B_2O_3 二元系统玻璃的网络结构形成与光学性能研究[J]. 硅酸盐学报,2013,41(4):475-479.
CHENG J W, CHEN F F, DAI S X, et al. Vitreous network formation and optical characteristics of glasses within Bi_2O_3-B_2O_3 binary system[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(4): 475-479 (in Chinese).

[14] 卢安贤. 无机非金属材料导论[M]. 长沙:中南大学出版社,2004.
LU A X. Introduction to inorganic nonmetallic materials[M]. Changsha: Central South University Press, 2004 (in Chinese).

(下转第 4002 页)

57-90.

[6] 邵 辉,周洪庆,刘 敏,等.氧化铝添加量对钡硅酸盐复相玻璃陶瓷影响[J].陶瓷学报,2011,32(1):17-20.
SHAO H, ZHOU H Q, LIU M, et al. Effects of mass fraction of Al_2O_3 on properties of Bao-B_2O_3-SiO_2 glass-ceramics[J]. Journal of Ceramics, 2011, 32(1): 17-20 (in Chinese).

[7] LI B, LI W, ZHENG J G. Effect of SiO_2 content on the sintering kinetics, microstructures and properties of BaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 glass-ceramics for LTCC application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 725: 1091-1097.

[8] 花 巍,张亚萍,杨云霞,等.添加剂对铅硅酸盐低熔点玻璃热性能的影响[J].硅酸盐通报,2009,28(2):245-248.
HUA W, ZHANG Y P, YANG Y X, et al. Effects of additives on the thermal properties of low melting point lead borosilicate glasses[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(2): 245-248 (in Chinese).

[9] KE X F, SHAN Z T, LI Z H, et al. Toward hard and highly crack resistant magnesium aluminosilicate glasses and transparent glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103: 3600-3609.

[10] MAKAROVIČ K, BERMEJO R, KRALEVA I, et al. The effect of phase composition on the mechanical properties of LTCC material[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2013, 10(3): 449-457.

[11] PIETRIKOVA A, RUMAN K, ROVENSKY T, et al. Impact analysis of LTCC materials on microstrip filters' behaviour up to 13 GHz[J]. Microelectronics International, 2015, 32(3): 122-125.

[12] 关振铎,张中太,焦金土.无机材料物理性能[M].北京:清华大学出版社,1992.
GUAN Z F, ZHANG Z T, JIAO J T. Physical properties of inorganic materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1992 (in Chinese).

(上接第3996页)

[15] 韩敏芳,杜俊平. Bi_2O_3-BaO-SiO_2-R_xO_y 玻璃封接性能[J].稀有金属材料与工程,2011,40(s1):279-283.
HAN M F, DU J P. Properties of Bi_2O_3-BaO-SiO_2-R_xO_y glass for sealing[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(s1): 279-283 (in Chinese).

[16] 张 巍.锂霞石应用研究综述[J].矿物学报,2016,36(1):80-90.
ZHANG W. A review on research on applications of eucryptite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(1): 80-90 (in Chinese).

[17] 马英仁.封接玻璃(八):三种低熔粉末玻璃焊料(续)[J].玻璃与搪瓷,1993,21(6):35-37.
MA Y R. Sealing glasses (8): three low-melting glass powder solders[J]. Glass & Enamel, 1993, 21(6): 35-37 (in Chinese).

[18] 何 峰,谭刚健,程金树,等. Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3 低熔点封接玻璃的性能研究[J].武汉理工大学学报,2009,31(11):16-19.
HE F, TAN G J, CHENG J S, et al. Research on the characteristic of Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3 system low-melting sealing glass[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(11): 16-19 (in Chinese).