Al_2O_3 含量对 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃析晶行为与烧结性能的影响

海 韵,徐 博,殷先印,朱宝京,韩 滨,祖成奎
(中国建筑材料科学研究总院有限公司,北京 100024)

摘要:$PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃粉体是耐高过载低温共烧陶瓷(LTCC)生瓷带的主要组成部分。玻璃粉体的析晶行为影响烧结性能,进而决定基板的使用性能。本文研究了 Al_2O_3 含量对 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃析晶行为与烧结性能的影响。结果表明:向 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃中引入 Al_2O_3 可抑制玻璃析晶,防止高膨胀晶相的析出,并提高玻璃烧结密度;不含 Al_2O_3 的 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃粉体析晶峰温度为 862 ℃,烧结过程中析出方石英晶相,20~200 ℃的平均线膨胀系数高达 260.8×10^{-7} ℃$^{-1}$;引入 2.1%(质量分数)Al_2O_3 可显著抑制玻璃析晶,700 ℃烧结后膨胀系数降低至 72.9×10^{-7} ℃$^{-1}$,介电常数显著增大,由 6.30 提高至 7.02。

关键词:$PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃;玻璃粉;Al_2O_3;烧结性能;析晶行为;低温共烧陶瓷
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3997-06

Effect of Al_2O_3 Content on Crystallization Behavior and Sintering Performance of $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ Glass

HAI Yun, XU Bo, YIN Xianyin, ZHU Baojing, HAN Bin, ZU Chengkui
(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ glass powder is the main component of low temperature co-fired ceramics (LTCC) raw green tape with high overload resistance. The crystallization behavior of glass powder affects the sintering performance, and then determines the performance of substrate. The effect of Al_2O_3 content on crystallization behavior and sintering performance of $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ glass was studied. The results show that the addition of Al_2O_3 into $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ glass can reduce the trend of crystallization, prevent the precipitation of high expansion crystalline phase and improve the sintering density of glass. The crystallization peak temperature of $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ glass powder without Al_2O_3 is 862 ℃, and cristobalite phase precipitates during sintering, which makes the average coefficient of linear expansion reach 260.8×10^{-7} ℃$^{-1}$ at 20~200 ℃. The addition of 2.1% (mass fraction) Al_2O_3 into $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ glass can significantly reduce the crystallization capability of glass, and the expansion coefficient decreases to 72.9×10^{-7} ℃$^{-1}$ after sintering at 700 ℃, with significantly increased dielectric constant from 6.30 to 7.02.

Key words: $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ glass; glass powder; Al_2O_3; sintering performance; crystallization behavior; low temperature co-fired ceramics

0 引 言

低温共烧陶瓷(low temperature co-fired ceramics, LTCC)技术是电子元件集成化封装的主流方式,具有多层电路板集成密度高的优点,也具有高频性能优异、可靠性高等特点,被广泛应用于微电子基板、多芯片组件等[1-2]。LTCC 采用厚膜技术,将玻璃粉、陶瓷粉和有机载体混合成浆料,然后经脱泡-流延-干燥成为厚度为 50~500 μm 的生瓷带,通过生瓷带的逐层叠加形成具有三维微电路的陶瓷基板,实现无源器件和电路基

收稿日期:2022-08-14;**修订日期**:2022-09-19
作者简介:海 韵(1989—),女,博士。主要从事特种玻璃材料的研究。E-mail:haiyun6949@126.com
通信作者:祖成奎,博士,教授级高级工程师。E-mail:zuchengkui@cbma.com.cn

板的高度集成化[3]。玻璃材料的析晶行为与烧结特性直接影响 LTCC 材料的致密化、热膨胀系数、介电常数等,进而决定了基板的力学性能、电学性能,以及使用环境和应用场景[4-5]。因此,玻璃材料的组分设计和优化成为 LTCC 材料体系的研究热点。

本文以耐高过载 LTCC 生瓷带用 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃为研究对象,通过玻璃网络中间体氧化物 Al_2O_3 调节玻璃的析晶行为和烧结特性,研究 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃组分与烧结密度、热膨胀系数、介电常数之间的变化规律。

1　实　验

1.1　原　料

以 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃为研究对象,在原料中添加不同比例的 Al_2O_3,具体成分如表 1 所示。各组分分别以 PbO、B_2O_3、SiO_2、CaO、K_2O、Na_2O 和 Al_2O_3 等形式引入,所用原料均为分析纯试剂。$PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃实用烧结温度为 800 ~ 900 ℃,通过微调网络中间体氧化物 Al_2O_3 的含量,可显著调节玻璃结构析晶行为和烧结特性[6]。

表 1　基础玻璃的主要成分

Table 1　Main chemical composition of basic glass

Sample No.	Mole fraction/%					
	PbO	B_2O_3	SiO_2	CaO	$K_2O + Na_2O$	Al_2O_3
1	16.4	7.5	65.0	7.2	4.0	0
2	16.4	7.5	65.0	7.2	4.0	2.1
3	16.4	7.5	65.0	7.2	4.0	4.2

1.2　试验方法与仪器

采用铂金坩埚在硅钼棒电炉中熔制物料,熔制温度为 1 560 ℃,保温时间为 3 h。完成熔制的玻璃液在去离子水中淬冷,然后经行星式球磨机研磨 4 h,得到基础玻璃粉末。

采用上海力辰 LC-SFA224 型精密天平分别测量样品在空气中和完全浸入水中的质量,根据阿基米德定律,算出样品密度;采用耐驰 STA449 F3 型同步热分析仪对样品进行差示扫描量热分析,测试时使用 Al_2O_3 坩埚,采用 N_2 作保护气;将玻璃粉末压制、烧结并打磨成长度为 5 mm × 5 mm × 50 mm 的条状样品,采用 NETZSCH DIL402 型热膨胀仪进行热膨胀系数测试;将粉末烧结而成的块状样品表面打磨抛光后,采用 Rigaku D/Max 2500 型衍射仪进行 X 射线衍射分析;样品喷金后采用日立公司 S4800 型扫描电子显微镜观察微观形貌;将烧结后的样品加工成直径 > 10 mm,厚度在 1 ~ 2 mm 的圆片状试样,利用 Keysight E4990A 阻抗分析仪测定样品的介电常数。

2　结果与讨论

2.1　Al_2O_3 对玻璃析晶行为的影响

图 1 是不同组分玻璃粉的 DSC 分析曲线。由 DSC 曲线可以看出,未添加 Al_2O_3 的样品 1 在 831 ℃开始放热,说明玻璃开始析晶,862 ℃处对应一个析晶峰,而添加 Al_2O_3 的样品 2 和样品 3 均没有出现析晶峰。三者中未添加 Al_2O_3 的玻璃转化温度最低,且放热峰面积较大,说明其析晶能力强且析晶量较大[6-7]。

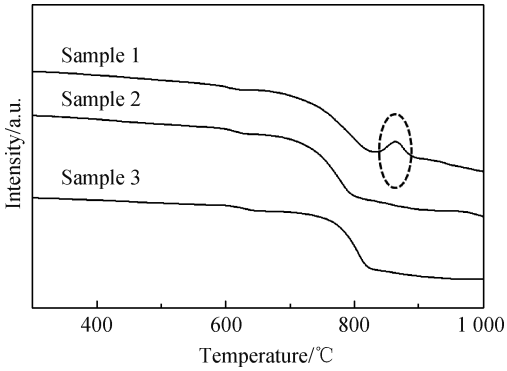


图 1　不同组分玻璃粉的 DSC 曲线

Fig. 1　DSC curves of glass powders with different composition

图 2 为样品 1 和样品 2 在不同升温速率下的 DSC 曲线。升温速率为 5 ℃/min、10 ℃/min、20 ℃/min 时,样品 1 在烧结过程中均存在明显的析晶峰,且随升温速率提高,析晶峰右移;样品 2 仅在升温速率较低时

有一处较弱的析晶峰。利用 Augis-Bennett 方程,通过不同升温速率析晶峰位置、强度等进行非等温析晶动力学计算,可知样品 1 的晶化参数 n 约为 2.8,接近体积析晶。这一结果说明 Al_2O_3 的引入显著影响了 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃的析晶性能[8]。引入 Al_2O_3 后玻璃析晶能力减弱,这是由于 Al_2O_3 在玻璃中可以夺取非桥氧形成[AlO_4],进而起到连接作用,使玻璃结构趋于紧密,从而降低了玻璃的析晶倾向。

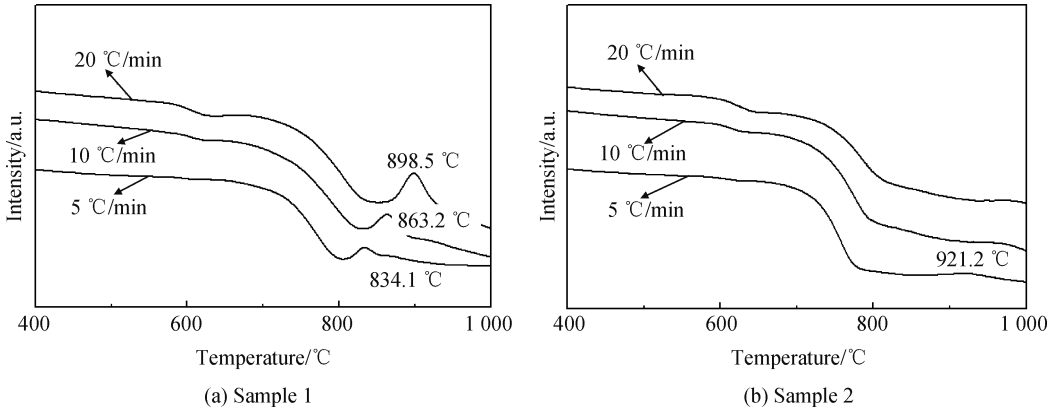


图 2　不同升温速率下样品的 DSC 曲线

Fig. 2　DSC curves of samples at different heating rates

图 3 为不同组分的玻璃在不同温度(750 ℃和 850 ℃)下烧结的 XRD 谱。由图可知:样品 1 在 750 ℃烧结时析出晶体,晶相为方石英和少量硅灰石;850 ℃烧结时析出的晶相种类没有发生变化,硅灰石晶相的衍射峰强度增大,说明其晶相含量增加。在烧结温度为 750 ℃时,样品 2 无明显晶体析出,烧结温度升高到 850 ℃时,钙长石晶体析出。因此,在 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃组分中加入适量的 Al_2O_3,可以有效抑制方石英晶相的产生,同时促进了钙长石晶体的析出。钙长石介电常数为 6.2,具有热膨胀系数相对较小的特点,对玻璃体系的热性能和电性能有显著影响。

2.2　Al_2O_3 对玻璃烧结性能的影响

将不同组分玻璃粉(1.0 g)压制成圆片,每个圆片直径为 5 mm,分别在 650 ℃、750 ℃、850 ℃、950 ℃烧结,烧结后用排水法测试密度。各样品的烧结密度如图 4 所示。650 ℃保温 1 h 后,所有样品均为具有一定强度的块体。750 ℃保温 1 h 后,各样品的烧结密度均显著提高。添加少量 Al_2O_3 的样品的烧结密度显著大于未添加 Al_2O_3 的样品,继续升温对烧结密度影响效果不明显,三个样品烧结密度均在 950 ℃时达到峰值。

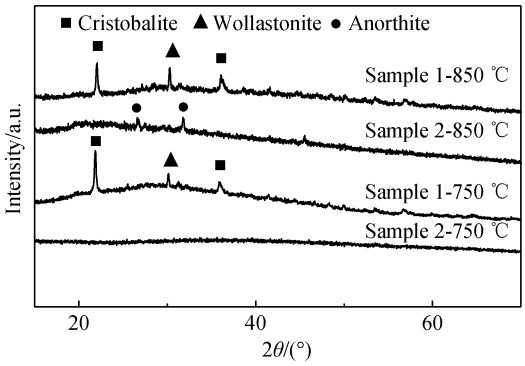


图 3　不同温度烧结的样品 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of samples at different sintering temperatures

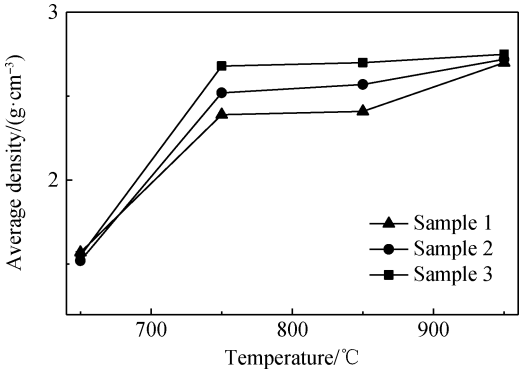
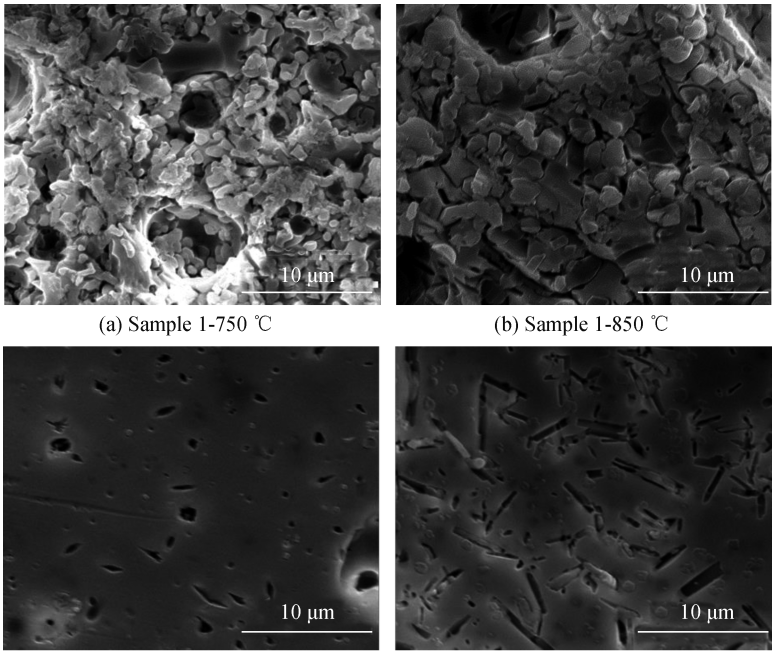


图 4　不同烧结温度下样品的烧结密度

Fig. 4　Sintering density of samples at different sintering temperatures

图 5 为不同温度烧结后,经 2%(质量分数)HF 溶液腐蚀后样品的断面形貌。从图中可见,样品 1 含有较多气孔,结构松散,有明显的晶体析出现象且数量较多(见图 5(a)、(b))。结合图 3 的 XRD 谱可知,样品 1 在 750 ℃烧结时即析出方石英晶相,晶化时间随烧结温度升高而增加,晶相尺寸增大(见图 5(b))。添加

2.1% Al_2O_3 的样品 2 中气孔含量减少,表面相对平整(见图 5(c)、(d))。样品 2 在 750 ℃烧结后无晶相析出,与 XRD 结果相符,玻璃相为连续基体(见图 5(c));样品 2 在 850 ℃烧结后出现少量钙长石晶相,晶体呈短柱状,晶体尺寸 2 ~6 μm(见图 5(d))。因此,析晶显著影响 PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2 系玻璃的烧结性能,为得到热性能和电性能优异的玻璃,需要调控基础玻璃的析晶温度和晶相。



(a) Sample 1-750 ℃　(b) Sample 1-850 ℃

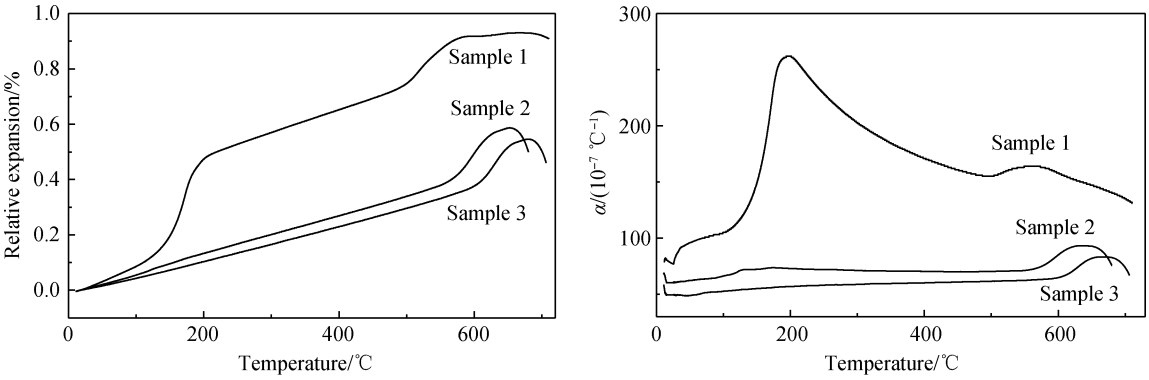
(c) Sample 2-750 ℃　(d) Sample 2-850 ℃

图 5　不同温度烧结的样品的 SEM 照片

Fig. 5　SEM images of samples at different sintering temperatures

2.3　Al_2O_3 对玻璃热性能与电性能的影响

图 6 为不同组分玻璃在 700 ℃烧结后的热膨胀曲线和膨胀系数(α)曲线。由图 6(a)可知:样品 1 的热膨胀曲线从室温到 150 ℃呈线性关系,相对膨胀率大约为 0.2%;在 150 ~200 ℃,热膨胀曲线开始出现拐点,热膨胀显著增大。样品 2 和样品 3 在 550 ℃之前,几乎始终保持线性关系,相对热膨胀率远小于样品 1。如图 6(b)所示,在 150 ~200 ℃,样品 1 的膨胀系数发生突变,高达 260.8×10^{-7} ℃$^{-1}$,样品 2 和样品 3 的膨胀系数在不同温度下都保持相对稳定,低至 72.9×10^{-7} ℃$^{-1}$。相对于不含 Al_2O_3 的样品 1,样品 2 和样品 3 的膨胀系数明显下降,且随 Al_2O_3 含量增加呈下降趋势。



(a) Thermal expansion curves　(b) Expansion coefficient curves

图 6　不同组分样品的热膨胀曲线和膨胀系数曲线

Fig. 6　Thermal expansion curves and expansion coefficient curves of samples with different composition

膨胀系数出现显著变化的原因在于 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃烧结过程的析晶行为不同。玻璃析晶倾向的强弱与网络结构的断裂程度有关，玻璃网络断键越多，则结构越松弛，加热过程中容易出现分相并析出晶体，反之，网络连接程度越牢固，则玻璃越不容易析晶。在含有 CaO 的 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃中，Ca^{2+}、Pb^{2+} 的相对含量较高，碱金属氧化物为 4%（质量分数），以 $[SiO_4]$ 为主体的玻璃网络断键多，玻璃中的 SiO_2 易单独分相析出，在烧结过程中形成方石英晶相。Al_2O_3 是最常用的玻璃中间体氧化物，适当含量的 $[AlO_6]$ 八面体可在玻璃网络中起到补充断键的作用，与 $[SiO_4]$、$[BO_4]$ 和 $[PbO_4]$ 四面体等组成更加稳固的玻璃结构，降低了玻璃的析晶倾向，特别是抑制了玻璃网络的 $[SiO_4]$ 的分相和析出[9]。同时，加入 Al_2O_3 相当于在玻璃中引入难熔性氧化物，提高了玻璃的软化温度，对玻璃粉体析晶有一定的抑制作用。因此，在 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃中，Al_2O_3 有较好的抑制析晶效果，可以用于调节玻璃的膨胀系数。

介电性能作为微电子封装材料的重要性能指标之一，与温度、频率、材料成分有直接关系，通过调整玻璃组分可以改变介电常数大小[10-11]。表 2 为 850 ℃烧结后不同组分玻璃的介电常数，样品 1、样品 2、样品 3 的介电常数分别为 6.30、7.02、7.90。随着 Al_2O_3 含量增大，样品的介电常数显著增大。材料介电常数的增大是致密度提高，气孔率下降引起的，根据克劳修斯-莫索蒂方程[12]有

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{n_k \alpha_k}{3\varepsilon_0} \tag{1}$$

式中：ε_r、ε_0、α_k 和 n_k 分别为相对介电常数、真空介电常数、极化率和单位体积内极化质点数。

表 2　不同组分样品的介电常数

Table 2　Dielectric constant of samples with different composition

Sample No.	1	2	3
Dielectric constant	6.30	7.02	7.90

Note: the condition is 850 ℃, 10 MHz.

由式(1)可知，密度增大导致单位体积内极化质点数增多，介电常数呈变大趋势。样品 1、样品 2 和样品 3 的烧结密度呈上升趋势，即单位体积内可极化质点数变大，介电常数随之变大。此外，多相材料的介电常数与各组分的介电常数和体积分数密切相关[2]。由 XRD 结果可知，不添加 Al_2O_3 的样品除玻璃相外主要析出方石英和硅灰石，添加 Al_2O_3 的样品析出晶相为钙长石。铅硼硅玻璃的介电常数约为 7～8，方石英介电常数为 3.8，硅灰石介电常数为 5.0，钙长石介电常数为 6.2，因此随着 Al_2O_3 含量增大，玻璃介电常数增大。

3　结　论

(1)向 $PbO-CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系玻璃中加入 Al_2O_3 可抑制玻璃粉体析晶，进而影响烧结性能。未添加 Al_2O_3 的样品在 831 ℃开始放热析晶，而添加 Al_2O_3 的样品均未出现析晶峰，析晶特性不同导致最终烧结密度和热膨胀系数存在差异显著。

(2)引入少量 Al_2O_3 可以使玻璃热膨胀系数由 260.8×10^{-7} ℃$^{-1}$降低至 72.9×10^{-7} ℃$^{-1}$，介电常数由 6.30 提高至 7.02。因此，通过调节玻璃组分，可以得到热膨胀系数、介电常数可调的 LTCC 用玻璃粉。

参　考　文　献

[1] 张晓辉，郑　欣. 低温共烧陶瓷材料的研究进展[J]. 微纳电子技术，2019，56(10)：797-805.
ZHANG X H, ZHENG X. Research progress of low temperature cofired ceramic materials[J]. Micronanoelectronic Technology, 2019, 56(10): 797-805 (in Chinese).

[2] AYODE OTITOJU T, UGOCHUKWU OKOYE P, CHEN G T, et al. Advanced ceramic components: materials, fabrication, and applications[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 85: 34-65.

[3] IMANAKA Y. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology[M]. New York: Springer US, 2005.

[4] 宁海燕，张树人，周晓华. LTCC 基板用 CaBSi 玻璃的制备与性能研究[J]. 电子元件与材料，2006，25(12)：66-69.
NING H Y, ZHANG S R, ZHOU X H. Research on preparation and properties of CaBSi glass for LTCC substrate[J]. Electronic Components and Materials, 2006, 25(12): 66-69 (in Chinese).

[5] SEBASTIAN M, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review[J]. International Materials Reviews, 2008, 53:

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).