

# BaO 含量对一种微电子封装材料性能的影响

于东英, 聂永峰, 邓新峰

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

**摘要:**采用传统固相反应法,制备了一种微电子封装材料,并对其进行了电、力、热性能测试,及 XRD、SEM 分析表征,具体研究了 BaO 含量对该材料性能的影响。结果表明:BaO 对主晶相石英没有太大的影响,促进钡长石的形成,抑制方石英相的析出,其含量增加能在一定程度上改善材料的介电性能,但会逐渐破坏玻璃网络,影响到材料的力学和热学性能,导致抗弯强度降低,热膨胀系数减小。

**关键词:**微电子;封装材料;石英;方石英;抗弯强度;热膨胀系数

**中图分类号:**TN305.94 **文献标识码:**A

## Effect of BaO Content on the Properties of a Kind of Microelectronic Packaging Materials

YU Dongying, NIE Yongfeng, DENG Xinfeng

(State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** A kind of microelectronic packaging materials were prepared by traditional solid-state reaction method. The thermal, mechanic and electric properties were measured and the phase and microstructure evolution of the materials were characterized by XRD and SEM. The effect of BaO content on the properties of materials has been studied. The results showed that BaO didn't influence the main phase of quartz so much, but it could promote the formation of  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  and inhibit the precipitation of the cristobalite phase. Increasing the content of BaO could improve the dielectric properties of materials to a certain extent. However, the glass network would be gradually destroyed, affecting the mechanical and thermal properties and resulting in the bending strength reduction as well as the thermal expansion coefficient decrease.

**Key words:** microelectronic; packaging materials; quartz; cristobalite; bending strength; thermal expansion coefficient

## 0 引言

随着现代信息技术的飞速发展,集成电路的设计和制造越来越复杂,同时对封装的要求也越来越高。集成电路封装质量的好坏,将对集成电路总体的工作性能有很大影响。低温共烧陶瓷(LTCC)是休斯公司于1982年开发的新技术,它采用厚膜技术,根据预先设计的电路结构,将电极材料、基板、电子器件等一次烧成,是一种易于实现高集成度、高性能的集成电路封装技术<sup>[1-3]</sup>。集成电路封装材料在连接芯片内键合点与外部电气的同时,也为集成电路内部提供了一个稳定可靠的工作环境,从而使芯片能发挥正常的功能;因此,封装材料应具有较强的

机械性能、良好的电气性能、散热性能和化学稳定性<sup>[4-5]</sup>。本实验采用传统固相反应法,制备了一种微电子封装材料。本文将主要探讨 BaO 含量对该微电子封装材料电学性能、力学性能和热学性能的影响,希望制备出性能优良的微电子封装材料。

## 1 实验流程

### 1.1 样品制备

设计了4个配方,BaO的质量分数分别为41%、43%、45%、47%,所制备的样品分别记为Ba1、Ba2、Ba3、Ba4。按照设计好的配方将各种高纯度原料混合,选择氧化锆球作为球磨介质,按照质量比  $m(\text{料}) : m(\text{水}) : m(\text{球}) = 1 : 1.2 : 5$ ,在行星式

收稿日期:2011-06-15

作者简介:于东英(1985-),女,河北邯郸人,硕士生,主要从事微电子封装技术的研究。E-mail: suntop211@gmail.com

球磨机中球磨 11 h; 烘干过筛后放入烧结炉中, 选择 750 °C 预烧 6 h; 预烧后, 加入质量分数 7% 的丙烯酸粘合剂, 造粒后压成 5 mm × 7 mm × 60 mm 的长条和 Ø 20 mm × 1 mm 的圆片, 在德国 Linn VMK-1400 型烧结炉烧结 3 h, 烧结温度选择 980 °C。烧成条状样品用于测量热学和力学性能; 烧成片状样品在 900 °C 下双面烧银后用来测试电学性能。

1.2 性能测试及微观表征

用排水法测试样品的密度; 在 1 MHz 下, 用 Agilent 4284A 型 LCR 仪测试圆片样品的介电常数和介电损耗; 用 YD2681 A 型绝缘电阻测试仪测样品的绝缘电阻率; 用德国耐驰 DIL 402 PC 测试样品 25~450 °C 的平均热膨胀系数(CTE); 用三点弯曲实验法在三思 CMT6104 上测试样品的抗弯强度; 用 PANalytical pw3040/60 X 线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, 并利用 X'pert Highscore 软件分析样品的物相组成; 用日本 JSM-6490 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和微观结构分析

各样品在 980 °C 烧结 3 h 后的 XRD 图谱如图 1 所示。由图可见, 4 个样品均包含石英相、方石英相和硅钡石相, 随着 BaO 质量分数从 41% 增加到 47% 时, 主晶相石英变化不大, 方石英相减少, Ba-Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 增加。方石英相减少的原因:

- 1) SiO<sub>2</sub> 含量的减小使方石英的来源减少。
- 2) BaO 含量的增加会促进 BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的形成, 从而抑制方石英相的析出。

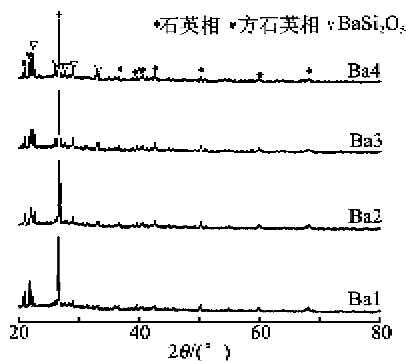


图 1 样品粉体的 XRD 图谱

图 2 为不同 BaO 含量样品的断面 SEM 照片, 其中白色无定形态物质为玻璃相, 灰白色颗粒状物质为晶相, 不规则块状物质为硅钡石, 圆孔为气孔。

由图可见, 从 Ba1 到 Ba4, 晶相和玻璃相逐渐减少, 这主要是因为 BaO 含量的增加抑制玻璃相的产生, 促进 BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 形成, 支撑整个材料体系的玻璃网络逐渐被破坏<sup>[6]</sup>, 材料内部的物质排序杂乱无章, 这在 Ba4 中表现明显。

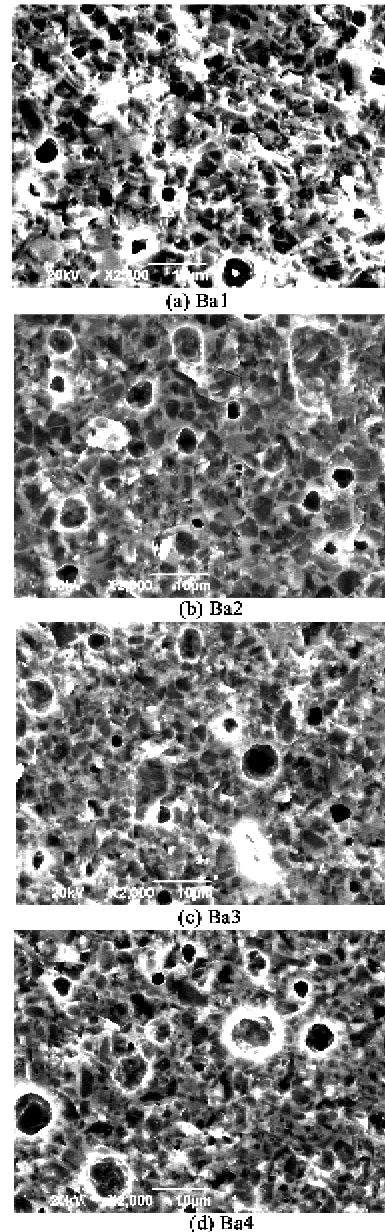


图 2 样品断面 SEM 照片

2.2 电学、力学和热学性能分析

该微电子封装材料样品的电学性能如表 1 所示。玻璃陶瓷复合材料的介电常数与材料中各相的介电常数有关, 满足李赫德涅凯对数法则:

$$\ln \epsilon = x_1 \ln \epsilon_1 + x_2 \ln \epsilon_2 + \dots + x_i \ln \epsilon_i$$

$$x_1 + x_2 + \dots + x_i = 1 \tag{1}$$

式中  $\epsilon_i$ 、 $x_i$  分别为材料中  $i$  组分的介电常数和体积分数<sup>[7]</sup>。从表 1 可以发现,介电常数有增大的趋势,主要有两方面原因:一方面,石英和方石英的介电常数较小(约为 3.8),由物相分析可知,从 Ba1 到 Ba4,材料中石英含量基本不变,方石英减少,进而导致介电常数增大;另一方面,玻璃相减少,BaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和气孔增多会导致离子位移极化<sup>[3]</sup>,增大介电常数。就损耗而言,该封装材料属于复合材料,损耗主要来源于玻璃相,因为玻璃是一种相对松散的网络,离子在玻璃中的游动造成了电导损耗<sup>[8]</sup>。从微观结构分析可知,从 Ba1 到 Ba4,玻璃相逐渐减少,所以材料的介电损耗也逐渐减小。该材料的绝缘性能良好,达到 10<sup>9</sup> Ω·m,能满足一般微电子封装的绝缘要求。

表 1 样品的电学性能

样品	介电常数	介电损耗/ 10 <sup>-3</sup>	绝缘电阻率/ (10 <sup>12</sup> Ω·cm)
Ba1	4.3	1.8	3.0
Ba2	4.6	1.7	9.3
Ba3	5.0	1.0	4.3
Ba4	5.5	0.9	3.8

表 2 为该微电子封装材料样品的力学性能。由表可见,收缩率、体积密度和抗弯强度均呈递减趋势,这可从 SEM 分析中找到原因。随着 BaO 含量的增加,支撑整个材料体系的玻璃网络逐渐遭到破坏,宏观表现为力学性能的降低。单就抗弯强度而言,影响它的因素主要有两个:一是晶界,材料中晶界比例越大,沿晶界破坏时,裂纹的扩展要走迂回曲折的道路,抗弯强度就越大<sup>[9]</sup>,Ba1 符合这种情况;二是气孔,材料的抗弯强度与弹性模量成正比,而弹性模量与气孔率有极大的关系,所以抗弯强度也随气孔率而变化。气孔越多,承受载荷的有效截面越小,抗弯强度也就越小<sup>[8]</sup>。

表 2 样品的力学性能

样品	收缩率/%	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	抗弯强度/MPa
Ba1	18.5	2.687	134.0
Ba2	18.2	2.628	126.0
Ba3	17.8	2.609	83.0
Ba4	17.3	2.515	63.0

图 3 为 BaO 含量对该微电子封装材料热膨胀系数的影响。由图可见,随着 BaO 含量的增加,25~300 °C 和 25~400 °C 的平均热膨胀系数都呈下降趋势。就单个样品而言,随着测试温度升高,平均热膨胀系数也下降了。这是因为 BaO 含量超过

40%后,材料中的玻璃网络逐渐遭到破坏,材料的受热伸缩性降低,导致热膨胀系数降低。

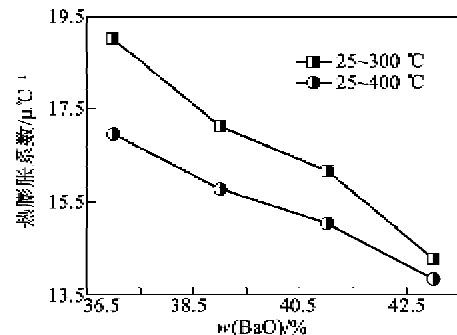


图 3 BaO 含量对每个样品热膨胀系数的影响

图 4 为该微电子封装样品在 25~450 °C 温度范围内的收缩率曲线。由图可见,从 Ba1 到 Ba4,收缩率曲线下降了,曲线对温度的积分面积也减小了,这和图 3 反映的规律一致。在 150~250 °C 内,收缩率曲线有一个台阶式的上升,这是由石英和方石英热膨胀系数的差异造成的<sup>[10]</sup>,方石英的热膨胀系数比石英的大,在 180~230 °C 内,石英相会部分转化为方石英相,它们的相变温度在该温度范围内<sup>[11]</sup>。曲线在 150~250 °C 内的斜率越小,曲线的线性就会越好,越有利于定量调整材料的热膨胀系数,因此,需要抑制该温度范围内石英向方石英的转化。

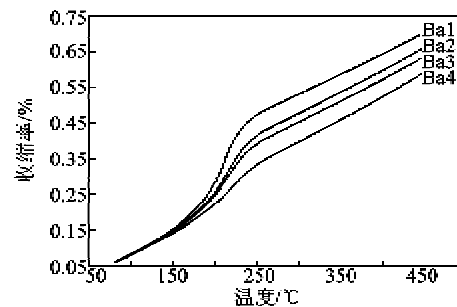


图 4 样品的收缩率曲线

### 3 结论

1) BaO 对主晶相石英影响不大,但它会促进 BaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 的形成,抑制方石英相的析出。

2) BaO 含量的增加会增大材料的介电常数,降低介电损耗,在一定程度上可改善材料的介电性能。

3) BaO 含量超过 40%后,支撑材料的玻璃网络会逐渐被破坏,进而影响到材料的力学和热学性能,宏观表现为抗弯强度降低,热膨胀系数减小。

### 参考文献:

- [1] 贾程桐,钟朝位,周晓华,等.低温共烧陶瓷用硼硅酸盐玻璃的研究进展[J].电子元件与材料,2006,25(9):8-

11.  
JIA Chenggang, ZHONG Chaowei, ZHOU Xiaohua, et al. Researches and development of borosilicate glass in LTCC technology[J]. *Electronic Components and Materials*, 2006, 25(9): 8-11.
- [2] 郑琼娜,王双喜,欧阳雪琼,等. 低温共烧陶瓷材料及其制备工艺[J]. *中国陶瓷*, 2010, 46(10): 7-11.  
ZHENG Qiongna, WANG Shuangxi, OUYANG Xueqiong, et al. Material systems and technology of low temperature co-fired ceramics[J]. *China Ceramics*, 2010, 46(10): 7-11.
- [3] 蔡瑞琦,李黎明,徐政. 电子陶瓷材料在多芯片组件(MCM)中的应用[J]. *现代陶瓷技术*, 2005(3): 26-29.  
CAI Ruiqi, LI Liming, XU Zheng. Application of electronic ceramics in MCM[J]. *Advanced Ceramics*, 2005(3): 26-29.
- [4] 况延香,朱颂春. 微电子封装的新进展领域及对 SMT 的新挑战[J]. *电子工艺技术*, 2004, 25(5): 225-229.  
KUANG Yanxiang, ZHU Songchun. New development of microelectronics packaging[J]. *Electronics Process Technology*, 2004, 25(5): 225-229.
- [5] 朱建华,丁晓鸿,滕林,等. 低温烧结介质基板材料研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2010, 29(9): 70-74.  
ZHU Jianhua, DING Xiaohong, TENG Lin, et al. Research progress of LTCC materials for the dielectric substrate[J]. *Electronic Components and Materials*, 2010, 29(9): 70-74.
- [6] 作花济夫. 玻璃非晶态科学[M]. 蒋幼梅,钱钧,武忠仁,译. 北京:中国建筑工业出版社,1986.
- [7] LIM E S, KIM B S, LEE J H, et al. Effect of BaO content on the sintering and physical properties of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(8): 821-826.
- [8] 关振铎,张中太,焦金生. 无机材料物理性能[M]. 北京:清华大学出版社,2002.
- [9] 舒尔兹 H. 玻璃的本质结构和性质[M]. 黄照柏,译. 北京:中国建筑工业出版社,1984.
- [10] TAUCH D, RUSSEL C. Glass-ceramics in the system BaO-TiO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their thermal expansion[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353: 2109-2114.
- [11] 周敏,杨觉明,周建军,等. 玻璃陶瓷的研究与发展[J]. *西安工业学院学报*, 2001, 21(4): 346-347.  
ZHOU Min, YANG Jueming, ZHOU Jianjun, et al. Research and development of glass-ceramic[J]. *Journal of Xi'an Institute of Technology*, 2001, 21(4): 346-347.

(上接第 437 页)

- [3] DU Hui, SUN Dazhi, ZHONG Ni, et al. Study on modified PZT95/5 ferroelectric ceramics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(2): 320-324.
- [4] YANG Tongqing, WANG Xusheng, ZHANG Liangying, et al. Pyroelectric properties of PZT94/6 ceramics[J]. *Journal of Functional Materials*, 1997, 28(5): 492-494.
- [5] CORKER D L, GLAZER A M, WHATMORE R W, et al. A neutron diffraction investigation into the rhombohedral phases of the perovskite series PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>[J]. *J Phys: Condens Matter*, 1998, 10(28): 6251-6269.
- [6] 杨宝菊,尹衍升,张卫珂. TiAl/B<sub>4</sub>C 复合陶瓷烧结工艺参数的确定[J]. *重庆工学院学报:自然科学版*, 2009(4): 142-145.
- [7] CARL K, HARDTL K H. Electrical after-effects in Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub> ceramics[J]. *Ferroelectrics*, 1978, 17(1): 473-477.