

B₂O₃/SiO₂ 比对钡硼硅系微晶玻璃性能的影响

邓新峰, 李 波, 田 宝

(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:采用固相反应法制备了高膨胀系数的钡硼硅系微晶玻璃, 研究 B₂O₃/SiO₂ 比对钡硼硅系微晶玻璃性能的影响, 并对其进行了热、力、电性能测试及 XRD、SEM 分析表征。结果表明:提高 B₂O₃/SiO₂ 比会促进液相烧结的进行, 能有效降低烧结温度, 并影响晶相组成;但 B₂O₃/SiO₂ 比过高或过低都会破坏材料的力学性能, 降低抗弯强度, 热膨胀系数和介电常数则随其含量增加呈减小趋势。B₂O₃ 质量分数为 12% 的微晶玻璃在 950 °C 下烧结 1 h, 有大量的方石英相析出, 材料的抗弯强度最大。最终制备了具有优良介电性能的微晶玻璃, 其热膨胀系数为 17.87 μ°C⁻¹, 抗弯强度为 175 MPa。

关键词:钡硼硅;微晶玻璃;B₂O₃/SiO₂ 比;烧结;热膨胀系数;抗弯强度

中图分类号:TQ174

文献标识码:A

Effect of B₂O₃/SiO₂ Ratio on the Properties of BaO-B₂O₃-SiO₂ Glass-ceramics

DENG Xinfeng, LI Bo, TIAN Bao

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

Abstract: BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics were prepared by solid-state reaction. Effect of B₂O₃ content on the properties of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics was concretely studied. Thermal, mechanic and electric properties of the glass-ceramics were measured, the phase and microstructure evolution of the glass-ceramics were characterized by XRD and SEM. The results showed that: Improving B₂O₃/SiO₂ ratio to promote liquid phase sintering could effectively lower the sintering temperature and affect phase composition. But B₂O₃ content was too high or too low would damage the mechanic properties of the materials, lower bending resistance. Thermal expansion coefficient and dielectric constant decreased with increasing the content of B₂O₃. Final glass-ceramics preparation was obtained with excellent dielectric properties, the thermal expansion coefficient was 17.87 μ°C⁻¹ and the bending strength was 175 MPa.

Key words: BaO-B₂O₃-SiO₂; glass-ceramics; B₂O₃/SiO₂ ratio; sintering; thermal expansion coefficient; bending resistance

0 引言

微晶玻璃是由适当组成的玻璃控制晶化而制的一类多晶固体材料。微晶玻璃耐磨耐腐蚀, 抗氧化性好, 抗弯强度高, 介电性能优良, 热膨胀系数可调, 并可通过调整配方和制备工艺获得特殊的热电磁光等性能, 因而被广泛用于国防、航天、电子电力、建筑装饰和生物医学等领域^[1-4]。钡硼硅系微晶玻璃具有以下优点^[5-7]:

1) 高的热膨胀系数, 易于芯片、PWB 板等热匹配, 防止芯片、基板等因热应力而失效。

2) 抗弯强度较高, 能抵抗机械冲击, 对芯片、基板等起到保护作用。

3) 低介电常数可降低信号的传输延迟, 提高信

号传输速率。

4) 低介电损耗可降低信号在交变电场中的损耗。

5) 烧结温度较低, 能与 Ag、Cu 等金属电极共烧, 属于低温共烧(LTCC)。

6) 成本低, 技术工艺成熟; 与金属的粘附性好, 易于布线; 无污染、无公害; 化学性质稳定, 抗腐蚀能力强, 密封性好。这些优点使钡硼硅系微晶玻璃特别适用于电子封装领域。

印制电路板的热膨胀系数通常和铜相当, 约为 17 μ°C⁻¹; 为使封装材料与之热匹配, 必须发展高膨胀封装材料。田宝等^[8]研究了钡硼硅系微晶玻璃, 采用传统固相法制备了具有高的热膨胀系数, 一定

收稿日期: 2011-05-04

作者简介: 邓新峰(1985-), 男, 河南信阳人, 硕士生, 主要从事高膨胀系数电子封装材料的研究。E-mail: newpeak2005@163.com

的抗弯强度,较低的介电常数及介电损耗的电子封装材料。本实验承接上述研究,主要探讨 B_2O_3/SiO_2 比对钡硼硅系微晶玻璃的电学性能、力学性能、热学性能和烧结特性的影响,以期制备出性能更加优良的电子封装材料。

1 实验流程

1.1 样品制备

分别以 10:50、12:48、14:46、16:44、18:42 的 B_2O_3/SiO_2 质量比配料,所制备的微晶玻璃样品分别记为 N_1 、 N_2 、 N_3 、 N_4 、 N_5 。为使液相反应充分进行, BaO 、 B_2O_3 、 SiO_2 分别由八水合氢氧化钡、硼酸和硅酸引入。按照设计好的配方将各种高纯度原料混合,选择去离子水和氧化锆球作为球磨介质,以 1:1:5 的料水球的质量比,在 QM-3SP2 行星式球磨机中球磨 7 h;浆料烘干过筛后,放入箱式烧结炉中,选择 700 °C 预烧 3 h;预烧完成后,加入质量分数 1% 的丙烯酸粘合剂,经造粒后压成 3 mm × 4 mm × 50 mm 的长条和 $\varnothing 10$ mm × 1 mm 的圆片;在 Linn VMK-1400 型烧结炉烧结 1 h,烧结温度选择 900~1 000 °C,并取部分长条生坯在 NETZSCH DIL 402 PC 上做生坯烧结实验。烧成陶瓷长条样品用于测量热膨胀系数和抗弯强度,烧成陶瓷圆片样品在 800 °C 下双面烧结银电极后用来测试介电性能。

1.2 性能测试及微观表征

用 AND 300 型密度仪由排水法测试烧成陶瓷样品的体积密度;用 Agilent 4284A 型 LCR 仪在 1 MHz 下测试圆片样品的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan \delta$;用 YD2681A 型绝缘电阻测试仪测样品的绝缘电阻率;用 NETZSCH DIL 402 PC 测试样品 25~600 °C 的平均热膨胀系数(CTE);用三点弯曲法在 SANS CMT6104 型万能试验机上测试样品的抗弯强度;用 PANalytical pw3040/60 X 线衍射(XRD)仪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 JEOL JSM-6490 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品断面的微观形貌;用生坯烧结法在 NETZSCH DIL 402 PC 上测试并分析样品的最佳烧结温度。

2 结果与讨论

2.1 烧结特性、物相组成和微观结构分析

B_2O_3 作为一种的烧结助剂,理论上当其含量增多时,该微晶玻璃的烧结温度会降低^[9]。通过生坯烧结实验可测试出不同 B_2O_3/SiO_2 比的钡硼硅系微晶玻璃的最佳烧结温度,各样品的最佳烧结温度如图 1 所示。

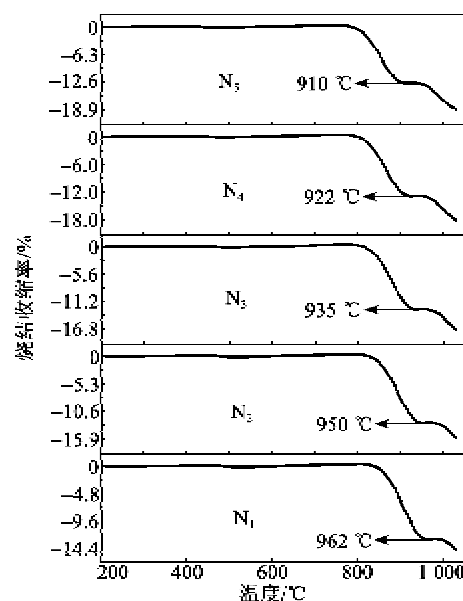


图1 微晶玻璃样品的生坯烧结曲线

由图 1 可见,从 N_1 到 N_5 ,随着 B_2O_3/SiO_2 比例的增加,样品的最佳烧结温度逐渐降低,这和陶瓷的烧结理论相符,助烧剂的加入会促进液相反应的发生,降低烧结温度。另外,当 B_2O_3 含量较高时,烧结过程中有粘板的现象,这也说明 B_2O_3 可降低玻璃的粘度,促进液相烧结。

图 2 为各样品在其最佳烧结温度下烧结 1 h 后的 XRD 图。当 B_2O_3 质量分数从 10% 增加到 18% 时,除主相石英和第二相方石英外,没有生成其他相,可见 B_2O_3 并不参与钡硼硅系微晶玻璃的晶相构成;但石英相、方石英相的比例却在变化,这说明 B_2O_3 的含量会影响到玻璃相的生成,并进而影响到整个 $BaO-B_2O_3-SiO_2$ 体系的烧结特性。

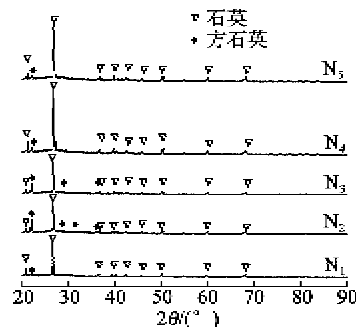


图2 微晶玻璃粉体的 XRD 图

随着 B_2O_3 含量增加,晶相中方石英的析出量先增加后减少,当 $w(B_2O_3) = 12\%$ 时, N_2 样品中方石英的析出量最高,可见 B_2O_3 含量过低或过高都会抑制第二相方石英的生成。在该体系中方石英主要有两个来源:

1) B_2O_3 含量越低时,烧结温度会提高,石英晶

相会转变为方石英晶相(在1040℃左右石英相变为方石英,但加入矿化剂后,该温度会降低^[10])。

2) B_2O_3 含量越高时,微晶玻璃的粘度降低,析晶活化能增大,从而促进方石英从玻璃相中析出^[11]。

图3为不同 B_2O_3/SiO_2 比样品的断面 SEM 照片。由图3(a)可见,黑色的晶粒为石英相,浅灰色的无定形态物质为玻璃相。可以发现, N_1 到 N_3 的析晶较好,玻璃相少; N_4 到 N_5 析晶能力差,玻璃相多;其中 N_2 的晶相最多,玻璃相最少,方石英的大量析出使得瓷体致密度最高,这从图2的分析中也可得到证明。从 N_2 到 N_5 ,瓷体内的气孔不但数量越来越多,且面积越来越大,这直接导致材料的力学性能急剧下降,主要是因为随着 B_2O_3/SiO_2 比的提高,烧结温度降低,烧结过程中的液相反应进行不完全,降低了瓷体的致密度^[9],且烧结温度降低还会使瓷体排胶不充分,瓷体内气孔较多。

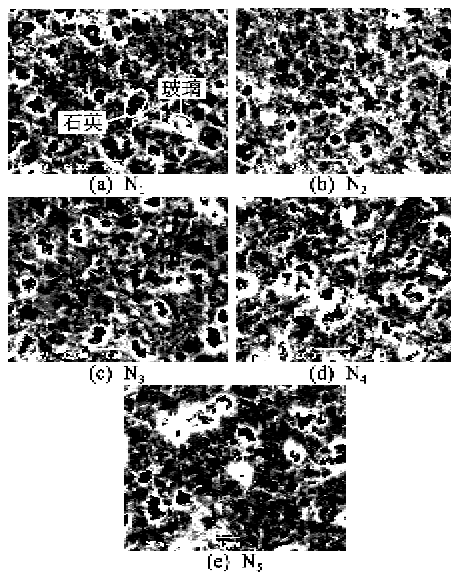


图3 样品的断面 SEM 照片

2.2 电学、力学和热学性能分析

表1为微晶玻璃样品的电学性能。微晶玻璃为复合材料,理论上可通过各组分的相对介电常数来计算复合材料的介电常数^[12],石英、方石英的介电常数约为3.8,由李赫德涅凯对数法则可知,当玻璃相减少,石英各晶型的晶相增多时,材料总体的介电常数应该减小,这正符合表1中介电常数的变化规律。由表可知,随着 B_2O_3/SiO_2 比的增加,该微晶玻璃的介电损耗有增大的趋势,主要是因为助烧剂会使材料中的玻璃相增多,而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,从而使该微晶玻璃的介电损耗增大。从绝缘性能来看,一般微晶玻璃的电阻率都较大,是良好的绝缘体,原

因是微晶玻璃中的玻璃成网状结构,阳离子填充在网状结构中形成离子键,具有很小的游动性^[13]。

表1 微晶玻璃样品的电学性能

样品	ϵ_r (1 MHz)	$\tan \delta / 10^{-3}$	电阻率/ $10^{12} \Omega \cdot cm$
N_1	6.0	0.9	1.6
N_2	5.6	0.7	2.2
N_3	5.5	1.1	6.4
N_4	5.3	1.3	0.6
N_5	5.1	2.7	1.7

表2反映了微晶玻璃样品的力学性能。从 N_2 到 N_5 ,随着 B_2O_3 含量的增加,烧结温度的降低,材料的收缩率和体积密度都呈下降趋势,进而影响到样品的抗弯强度;玻璃相增多和玻璃析晶能力减弱是造成这一趋势的主要原因。

表2 微晶玻璃样品的力学性能

样品	体积密度/(g/cm ³)	收缩率/%	抗弯强度/MPa
N_1	2.662	16.5	99.5
N_2	2.755	19.5	175.0
N_3	2.726	18.3	115.0
N_4	2.592	17.7	69.1
N_5	2.581	15.2	60.7

陶瓷制品的抗弯强度和许多因素有关,这些因素包括气孔和颗粒的数量、大小、形状、种类及胚体所含玻璃相中的结晶造成的应力^[14]。随着 B_2O_3/SiO_2 比的增加,体积密度和抗弯强度都是先增大后减小,这与XRD分析结果一致, B_2O_3 含量过低或过高都会降低材料的抗弯强度。此外,抗弯强度和体积密度成正比关系,瓷体越致密,其中的气孔越少,抗弯强度越高,因此 N_2 表现出这种情况。结合图3可见,气孔率越大,抗弯强度越低。这是因为瓷体的抗弯强度与其弹性模量成正比,而弹性模量和气孔率有关,故抗弯强度随气孔率变化而变化^[13]。气孔面积越大或数量越多,承受载荷的有效面积减小,抗弯强度随之降低。

Sohn等^[8]研究发现,微晶玻璃的转变温度、软化温度、热膨胀系数等热学性能都与 B_2O_3/SiO_2 比有关。样品热膨胀系数(25~300℃)与 B_2O_3 含量的关系如图4所示。钡硼硅系微晶玻璃在25~300℃温度范围的平均热膨胀系数呈下降趋势主要有3个原因:

1) B_2O_3 在钡硼硅系微晶玻璃的结构中起到玻璃网络连接的作用,其含量增多会降低微晶玻璃的热膨胀系数。

2) B_2O_3 作为玻璃相的主要成分,其含量增多促进玻璃相的形成,而玻璃相的热膨胀系数较小^[14]。

3) B_2O_3 含量的变化会改变材料的烧结特性, 进而影响到石英相和方石英相的转化, 石英和方石英在热膨胀系数上的差异也会导致这种变化趋势。

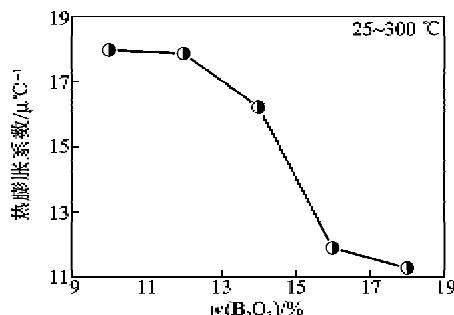


图4 B_2O_3 含量对每个样品热膨胀系数的影响

图5为钡硼硅系微晶玻璃样品的热膨胀曲线。从 N_1 到 N_5 , 由于烧结温度的降低, 热膨胀系数是递减的, 图4也反映了这个规律。热膨胀曲线在 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度范围内有一个台阶式突变, 有两方面的原因导致这一现象的产生:

1) 微晶玻璃中石英与玻璃的非线性热膨胀效应造成, 石英的热膨胀系数较大, 随着其含量增加, 材料总体的热膨胀系数不断增大。

2) 在 $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 内 α -方石英转化为 β -方石英^[15], α -方石英和 β -方石英的热膨胀系数相差较大。从 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度段热膨胀曲线的斜率上看, N_1 到 N_5 热膨胀曲线的斜率逐渐减小, 这说明 B_2O_3 的加入会使热膨胀曲线趋于线性化, 这为材料热膨胀系数的定量调控提供了一种依据。

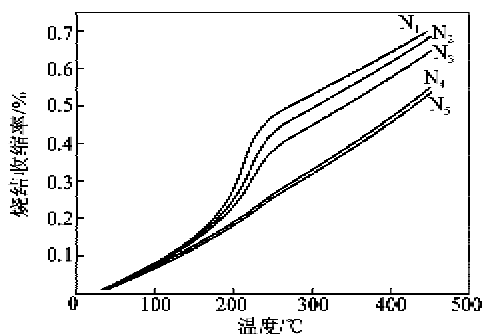


图5 样品的热膨胀曲线

3 结束语

采用传统的固相法制备了高膨胀钡硼硅系微晶玻璃, 并研究了不同 B_2O_3/SiO_2 比对其性能的影响, 结果发现, 提高 B_2O_3/SiO_2 比会促进液相烧结的进行, 能有效降低烧结温度, 并影响晶相组成; 但 B_2O_3/SiO_2 比过高或过低都会破坏材料的力学性能, 降低抗弯强度, 热膨胀系数和介电常数则随其含量增加呈减小趋势。 B_2O_3 是玻璃相的主要成分, 在其含量低于 20% 时, 不参与构成钡硼硅系微晶玻璃

晶相, 只能通过改变材料的烧结特性影响石英相和方石英相的转化。 B_2O_3/SiO_2 比的增加会使热膨胀曲线趋于线性化, 使得材料的热膨胀系数定量调控成为可能。最终制备了具有优良介电性能的微晶玻璃, 其热膨胀系数为 $17.87 \mu\text{C}^{-1}$, 抗弯强度为 175 MPa, 适用于电子封装领域。

参考文献:

- [1] 卢玉峰, 堵永国, 肖加余, 等. $BaO-Al_2O_3-2SiO_2$ 系微晶玻璃的研究进展和应用[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(4): 634-639.
- [2] GOSWAMI M, SENGUPTA P, SHARMA K. Crystallization behavior of $Li_2O-ZnO-SiO_2$ glass-ceramics system[J]. Ceramics International Non-Crystalline Solids, 2007, 33: 863-867.
- [3] JUN H W, TAITE L J, WEST J L. Nitric oxide-polyurethanes[J]. Biomacromolecules, 2005(6): 838-844.
- [4] UNGER A, GUNTER C, ANDREAS G, et al. Ultra-high thermal expansion glass-ceramics in the system $MgO-Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2-SiO_2$ by volume crystallization of cristobalite[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354: 5402-5407.
- [5] 郝洪顺, 付鹏, 巩丽, 等. 电子封装陶瓷基片材料研究现状[J]. 陶瓷, 2007(5): 24-27.
- [6] 李可为. 集成电路芯片封装技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2007.
- [7] 田民波, 梁形翔, 何卫. 电子封装技术和封装材料[J]. 半导体情报, 1995, 32(4): 43-44.
- [8] 田宝, 李波, 周晓华, 等. 高膨胀系数玻璃/陶瓷复合材料的性能研究[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(9): 41-43.
- [9] SOHN S B, CHOIS Y, KIM G H, et al. Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002(297): 103-112.
- [10] 诸培南. 显微结构与 SiO_2 相变过程[J]. 硅酸盐学报, 1980, 8(3): 280-285.
- [11] CHEN H, ZHANG Z, CHEN Y, et al. Protein repellent silicon surfaces by covalent immobilization of poly(ethylene oxide)[J]. Biomaterials, 2005(26): 2391-2395.
- [12] LIM E S, KIM B S, LEE J H, et al. Effect of BaO content on the sintering and physical properties of $BaO-B_2O_3-SiO_2$ glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006(352): 821-826.
- [13] 关振铎, 张中太, 焦金生, 等. 无机材料物理性能[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002.
- [14] TAUCH D, RUSSEL C. Glass-ceramics in the system $BaO-TiO_2(ZrO_2)-Al_2O_3-B_2O_3$ and their thermal expansion[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353: 2109-2114.
- [15] 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.