

固相合成法制备 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系 LTCC 材料的研究

杨石林, 邓新峰, 李恩竹, 周晓华, 张树人

(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:采用传统的固相合成工艺制备钙硼硅系 LTCC 粉体材料。考察了不同烧结温度和 B_2O_3 含量对材料性能的影响。实验结果表明,随着烧结温度升高,样品的致密化程度越高,但温度超过 $975\text{ }^\circ\text{C}$ 会产生熔融和变形的现象。固定 CaO 与 SiO_2 摩尔比为 $1.2:1$,当 B_2O_3 质量分数达到 25% 时,在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结样品的性能较好: $\epsilon_r = 6.06$, $\tan \delta = 0.0015$ (1 MHz), 弯曲强度 $\sigma_f \geq 180\text{ MPa}$, 通过扫描电子显微镜观察其烧结的致密性较好; B_2O_3 含量继续升高时,样品的力学性能和电学性能急剧恶化。

关键词:固相合成法;LTCC; $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系;弯曲强度;介电性能

中图分类号:TM 174.75 **文献标识码:**A

Study on $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ LTCC Materials Prepared by Solid State Reaction Technique

YANG Shilin, DENG Xinfeng, LI Enzhu, ZHOU Xiaohua, ZHANG Shuren

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

Abstract: The $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ LTCC powder materials were prepared by the solid state reaction technique. The effects of different sintering temperature and B_2O_3 contents on the materials' properties were investigated. The results showed that the degree of densification increased with the increase of sintering temperatures; however, the melt and deformation were occurred when the sintering temperatures were over $975\text{ }^\circ\text{C}$. The molar ratio of CaO to SiO_2 was fixed as $1.2:1$. The sample with $w(\text{B}_2\text{O}_3)$ of 25% at $950\text{ }^\circ\text{C}$ exhibited preferable properties, that is $\epsilon_r = 6.06$, $\tan \delta = 0.0015$ (1 MHz), flexural strength $\sigma_f \geq 180\text{ MPa}$, and observed by SEM the densification of sample is good. As the contents of B_2O_3 increased continuously, the mechanical properties and electrical properties were deteriorated dramatically.

Key words: solid state reaction technique; LTCC; $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; flexural strength; electrical behavior

0 引言

LTCC 技术是一种先进的无源集成及混合电路封装技术,它可将 3 大无源元器件(包括电阻器、电容器和电感器)及其各种无源组件(如滤波器、变压器等)封装于多层布线基板中,并与有源器件(如功率 MOS、晶体管、IC 电路模块等)共同集成为一个完整的电路系统。以硅灰石($\beta\text{-CaSiO}_3$; 介电常数 $\epsilon_r = 5$, 介电损耗 $\tan \delta = (1.0 \sim 3.0) \times 10^{-4}$)^[1] 为主晶相的 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系 LTCC 材料因其具有优良的介电性能和热学性能,以及能与 Ag、Au 等贵金属在较低温度($<950\text{ }^\circ\text{C}$)下烧结而备受关注。

目前 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系 LTCC 材料主要的制

备工艺有以下几种方法:

1) 高温熔融法:将原料混合均匀后在高温下形成液态,再经退火和一定温度下的晶化和核化,得到“微晶玻璃”,但有些易挥发的组分(如 B_2O_3)会在过程中挥发,造成设计成分的偏离,对材料性能产生不利影响^[2];同时,由于玻璃制备过程本身的不稳定性,造成产品,尤其是批量化生产产品批次间的不稳定。

2) 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法:将含玻璃成分的脂类水解成凝胶,再经干燥和热处理工艺得到均匀性优异的玻璃陶瓷材料^[3],但热处理工艺较复杂,且初始制备成本较高,不适于批量化生产。

收稿日期:2011-05-10

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

作者简介:杨石林(1987-),男,湖南永州人,硕士生,主要从事 LTCC 基板材料的研究。E-mail:ysllive@126.com

3) 固相合成法:即传统的电子陶瓷生产工艺,工艺简单,烧结温度较高,不会造成成分的偏离,且合成成本较低。本文采用固相合成工艺,在不掺助烧剂的条件下,探索制备可适用的 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系 LTCC 材料。

1 实验

1.1 粉料合成和样品制备

本实验采用化学纯的 Ca(OH)_2 、 H_3BO_3 和硅溶胶($w(\text{SiO}_2)$ 为 29.5%)为原料,配方中保持摩尔比 $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1.2:1$,配方及对应的 H_3BO_3 质量分数如表 1 所示。经行星球磨机球磨 7 h,球磨介质为氧化锆球,助磨剂为去离子水, $m(\text{料}):m(\text{球}):m(\text{水})=1:5:0.8$ 。球磨浆料经 80 °C 烘干后过 60 目筛,放入氧化铝坩锅中在 700 °C 预烧 4 h;预烧料加入丙烯酸乳液和去离子水造粒,在 25 MPa 下压制直径 $\varnothing 20$ mm、厚 2~3 mm 的圆片和长 60 mm、宽 7 mm、厚 4.9~5.0 mm 的长条,然后在 900~1 000 °C 温度烧结,保温 2 h。烧结圆片涂覆银浆,再经 800 °C 烧银以测电学性能。

表 1 配方表

| 编号 | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $w(\text{Ca(OH)}_2)/\%$ | 27.9 | 26.1 | 24.2 | 22.8 |
| $w(\text{硅溶胶})/\%$ | 63.7 | 59.8 | 55.3 | 52.3 |
| $w(\text{H}_3\text{BO}_3)/\%$ | 8.4 | 14.1 | 20.5 | 24.9 |

1.2 测试方法

采用阿基米德原理测试样品体积密度,采用 Agilent 4284A 精密 LCR 测试圆片介电常数和介电损耗(1 MHz)。对烧成的长条样品按国家标准《GB/T 6569-2006 精细陶瓷弯曲强度试验方法》的要求进行打磨,用 SANS 公司的 CMT6104 型微机控制电子万能试验机测试其抗弯强度。采用 Philips X'pert Pro MPD 型 X 线衍射(XRD)仪对烧结后样品磨细所得粉体进行 XRD 测试,使用 X'pert High-score 软件分析样品的物相组成。用 FEI 公司的 INSPECT F 型扫描电子显微镜观察样品断面的微观形貌。

2 结果与分析

2.1 烧结现象

表 2 为 4 个样品在不同烧结温度下的外貌现象记录。由表可知,900 °C 烧结样品外貌是未烧熟的表现;950 °C 烧结样品总体上较好;超过 975 °C 烧结

的样品都产生了变形,熔融或粘板的过烧现象。由于熔融粘板的样品难以测试性能,下面将研究不同烧结温度下 S₁ 样品的性能及 950 °C 下烧结样品的性能。

表 2 烧结样品外貌记录

| | S ₁ | S ₂ |
|----------|----------------------|------------------|
| 900 °C | 光泽度较差,样品表面粗糙。 | 样品表面粗糙,光泽暗淡。 |
| 950 °C | 光泽度有改善,样品表面略微粗糙,无变形。 | 样品表面平滑而有光泽,无变形。 |
| 975 °C | 光泽度较好,圆片有轻微变形。 | 圆片变形,部分熔融。 |
| 1 000 °C | 光泽度较好,圆片轻微变形。 | 圆片边缘部分熔化,粘板。 |
| | S ₃ | S ₄ |
| 900 °C | 样品表面粗糙,光泽暗淡。 | 样品表面粗糙,光泽暗淡。 |
| 950 °C | 样品表面有光泽,无变形。 | 样品表面粗糙,光泽暗淡,无变形。 |
| 975 °C | 圆片变形,有熔融,粘板。 | 圆片边缘部分熔融,粘板。 |
| 1 000 °C | 圆片大部分表面融化,粘板。 | 圆片基本全部融化,严重粘板。 |

2.2 S₁ 物相和 DSC 分析

用高温熔融法或 Sol-Gel 制备 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系材料,希望得到主晶相都为 $\beta\text{-CaSiO}_3$ ^[4-8]。图 1 为 S₁ 在不同烧结温度下的 XRD 图。由图可见, $\beta\text{-CaSiO}_3$ 是 3 个烧结温度下所生成的主相,伴随有少量的 SiO_2 和 CaB_2O_4 产生,说明固相合成法同样也可得到 CaSiO_3 的主晶相;在 950 °C 和 975 °C 时出现了并不明显的 CaB_2O_4 的衍射峰,说明较高的烧结温度更易析出 CaB_2O_4 ^[6]。

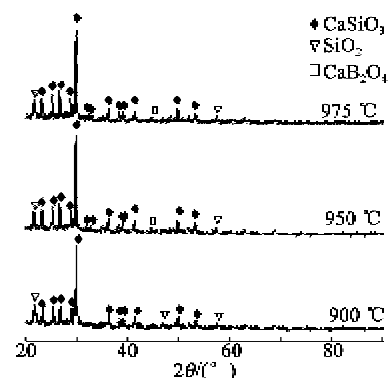


图 1 S₁ 在不同烧结温度下的 XRD 图

图 2 为 S₁ 样品的差示扫描量热(DSC)法曲线图。由图可见,在 800 °C 附近有明显且尖锐的放热

峰,这是 β -CaSiO₃ 的析晶峰^[2,9],说明烧结生成主相 β -CaSiO₃;且未发现明显的 CaB₂O₄ 所对应的析晶峰,这说明生成 CaB₂O₄ 的量很少,这与 S₁ 在不同烧结温度下 XRD 的分析结果一致;在 960 °C 附近有明显的吸热峰,这对应着低熔点晶相的融化^[9],表明此温度后熔融现象开始发生,解释了 975 °C 和 1 000 °C 烧结下 S₁ 样品圆片会产生变形和部分融化现象。

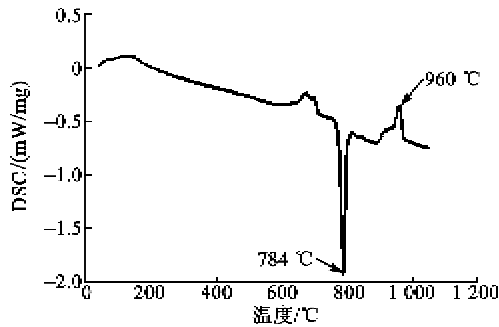


图 2 S₁ 粉末的 DSC 曲线

2.3 烧结温度对 S₁ 密度和收缩率的影响

图 3 为样品 S₁ 密度和收缩率随烧结温度的变化曲线。由图可见,样品的密度和收缩率呈相同的变化规律,即先增大后减小的凸型曲线。在烧结温度为 950 °C 时,样品的收缩率和密度达到极大值(25.7%和 2.588 g/cm³)。收缩率越高说明样品的致密越好,气孔率越低,密度也越高。

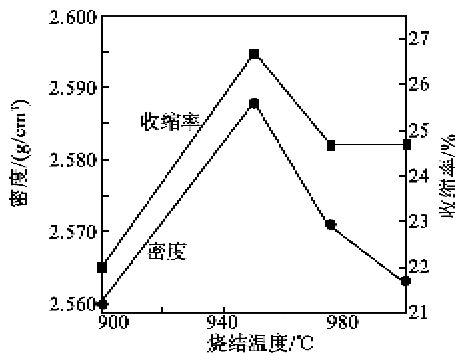


图 3 S₁ 密度和收缩率随烧结温度变化曲线

900 °C 烧结样品密度较低的原因是温度较低,不便于液相传质,不能有效地排出气孔,使其气孔率较高;且 β -CaSiO₃ 析晶不完全,残留较多的 SiO₂,而 CaSiO₃ 的密度为 2.78~2.91 g/cm³,SiO₂ 的密度为 2.20~2.66 g/cm³。随着烧结温度的升高,样品的收缩率和致密度有所提高,显然是较高的温度促进了 β -CaSiO₃ 的析晶,且有利于排出气孔;而密度曲线在 950 °C 后下降的原因是有 CaB₂O₄ 的析出,其密度相对于 β -CaSiO₃ 较低。

2.4 烧结温度对 S₁ 电学性能的影响

图 4 为样品 S₁ 的 ϵ_r 、 $\tan \delta$ (1 MHz) 随烧结温度的变化曲线。在 900 °C 烧结下,样品的 ϵ_r 为 5.10,这是因为在 900 °C 未能将样品烧结成瓷,其气孔率较高,且其 CaSiO₃ 析晶不完全,石英相残留含量较多。由图可以看出,烧结温度在 950 °C、975 °C 和 1 000 °C 时, $\epsilon_r \approx 5.8 \sim 5.9$,这说明在烧结温度高于 950 °C 情况下, β -CaSiO₃ 析晶较完全;且烧结温度较高,加速了液相传质,将包裹住的气孔排出,减少了气孔率。烧结温度在 975 °C 和 1 000 °C 的 ϵ_r 相较 950 °C 略低,其原因可能是因为 CaB₂O₄ 的析出^[10],B³⁺(极化率为 0.003)的极化能力相对于 Si⁴⁺(极化率为 0.026)与 Ca²⁺(极化率为 0.100)较弱,使试样的极化能力降低; ϵ_r 降低^[9-11]。由图还可知, $\tan \delta$ 随烧结温度的升高而减小,S₁ 样品的 $\tan \delta$ 较大,原因在于其气孔相和玻璃相过多,析晶相不足造成,结合图 1 分析,烧结温度的提高促进了 β -CaSiO₃ 和 CaB₂O₄ 的析晶,且降低了样品的气孔率,因而 $\tan \delta$ 值随之下降。

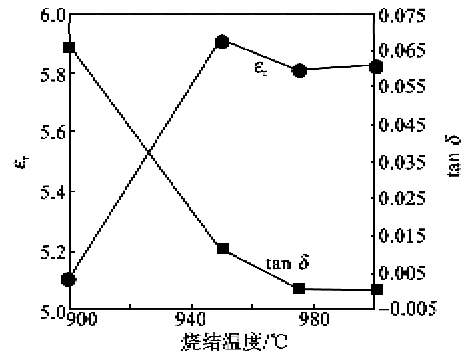


图 4 S₁ 介电性能随烧结温度变化曲线

2.5 硼含量对力学性能和电学性能的影响

表 3 为一些商用 LTCC 材料的弯曲强度^[12]。目前国内对 CaO-B₂O₃-SiO₂ 体系的析晶动力学和电学性能研究较多,而对力学性能的关注较少,其力学性能在实际生产中是十分重要的指标。图 5 为 S₁~S₄ 在 950 °C 烧结下长条样品的弯曲强度 σ_f 数值。由图可见,随着 H₃BO₃ 配比的增加, σ_f 呈先上升后下降的趋势,S₃ 样品的 σ_f 最高,S₄ 最低。

表 3 商用 LTCC 材料的弯曲强度

| LTCC Tape | Dupont 951 | Ferro A6 | Heraeus CT700 | Motorola T2000 |
|-----------------|------------|----------|---------------|----------------|
| σ_f /MPa | 315.9 | 246.6 | 290.0 | 315.9 |

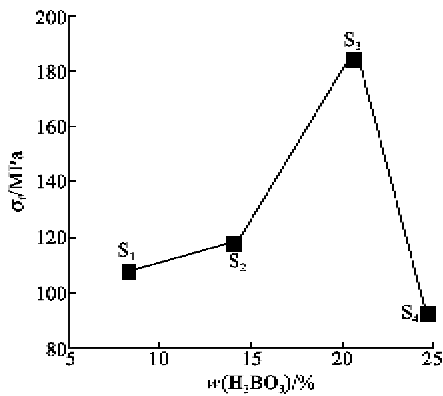


图5 S₁~S₄在950℃烧结下的抗弯强度σ_f数值

Ferro公司的玻璃陶瓷体系的A6系列材料经850℃烧结致密化得到硼酸钙,为生成更多的硼酸钙,增加硼酸含量是较直接的办法^[13]。由于H₃BO₃的引入量加大,使体系由“高钙高硅低硼”区域向“中钙中硅高硼”区域过渡,这会促进CaB₂O₄的析晶。图6为S₃样品的DSC曲线图。由图可看出,在790℃附近的β-CaSiO₃的析晶峰相比S₁较小,而在820℃附近的析晶CaB₂O₄较大而尖锐。

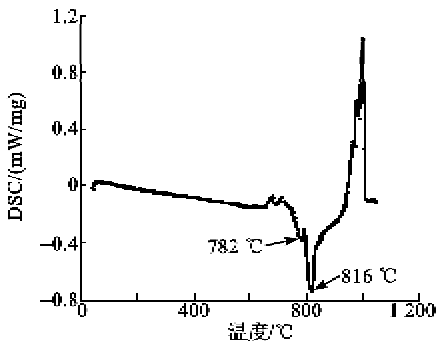


图6 S₃样品的DSC曲线

图7为S₁~S₄在950℃烧结的样品XRD图。

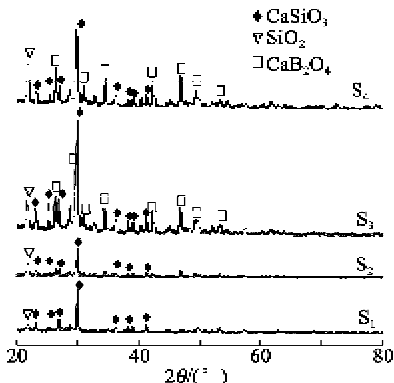


图7 950℃烧结下S₁~S₄样品的XRD图

由图7可见,S₁和S₂的主晶相是β-CaSiO₃;而S₃和S₄在26.3°、30.7°、34.3°、46.8°和53.2°附近都出现了明显的CaB₂O₄衍射峰,这说明在CaO-

B₂O₃-SiO₂体系中适量地增加B₂O₃含量可促进CaB₂O₄析出,又可增强其材料的弯曲强度。采用高温熔融法制备的钙硼硅系微晶玻璃中,玻璃相占据一定的比例。虽然玻璃相有助于提烧结致密度,但玻璃相结构疏松,强度小于晶相强度,较多玻璃相的存在会使其弯曲强度下降;而采用Sol-Gel法制备也是将原料处理后转化为玻璃料^[3,5]。固相合成法工艺是用球磨方式细化粉粒,通过提高无序度和自由能以促进析晶,且烧结温度不会太高,玻璃相的存在相对较少,这有助于提高材料的弯曲强度。陶瓷材料的断裂过程都是以其内部或表面存在的缺陷为起点而发生的,晶粒和气孔尺寸在决定陶瓷材料强度方面与裂纹尺寸有等效作用。图8为S₁~S₄在950℃烧结下样品断面SEM图。由图可见,4个样品呈现不同的致密度和气孔率。样品S₃的烧结致密化最好,结晶相和玻璃相结合最均匀,气孔率最低,使其抗弯强度达到最高;样品S₄的断面致密化程度最低,气孔较大,尖柱状的β-CaSiO₃生长完全程度较其他3个样品低,使得抗弯强度很低,说明H₃BO₃配比过高不利于β-CaSiO₃的晶化和致密化的烧结。

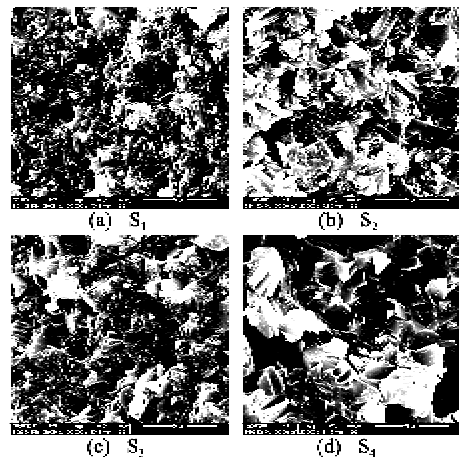


图8 S₁~S₄样品的SEM断面图

图9为4个样品的电学性能数据曲线图。由图可见,S₁~S₃在ε_r和tanδ上无明显的区别,这与三者的微观形貌上气孔率较低、析晶较充分有关;S₄由于气孔较多造成了ε_r降低,tanδ值迅速升高,说明过量的H₃BO₃会导致该体系的电学性能和力学性能的恶化,这与文献^[13]所得实验结论相符。控制w(H₃BO₃)=20%,即对应的w(B₂O₃)=25%,这与文献^[11]的取配方中w(B₂O₃)=35%较为合适的结果不同。文献^[11]采用高温熔融玻璃法,

H_3BO_3 易挥发,造成了成分的偏离。制备的 S_3 的 $\epsilon_r = 6.06$, $\tan \delta = 0.0015$ (1 MHz), 电学性能与通过高温熔融法和 Sol-Gel 法制备的钙硼硅系 LTCC 材料相差不大。

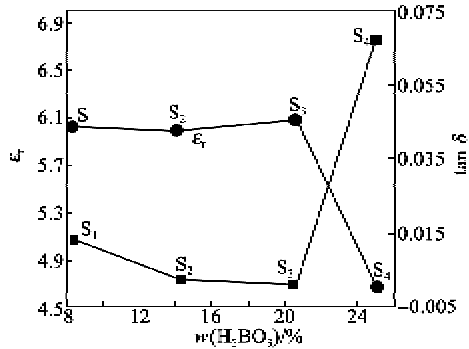


图9 950 °C 烧结 $\text{S}_1 \sim \text{S}_4$ 样品的电学性能

3 结束语

固相合成法制备不掺杂的钙硼硅 LTCC 材料在 950 °C 下烧结较为合适,其所生成的主晶相是 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 、 CaB_2O_4 及少量的 SiO_2 , 超过 950 °C 烧结样品会产生熔融和变形。体系中适量增加硼含量会促进 CaB_2O_4 的析出,不对材料介电性能造成影响,增强了材料的弯曲强度,但 $w(\text{B}_2\text{O}_3) \geq 25\%$ 时力学性能和电学性能会恶化。在 $w(\text{B}_2\text{O}_3) = 20.5\%$ 时,样品的性能最好: $\epsilon_r = 6.06$, $\tan \delta = 0.0015$ (1 MHz), 弯曲强度 $\sigma_f \geq 180$ MPa。

参考文献:

[1] CHEN Song, ZHOU Xiaohua, ZHANG Shuren, et al. Low temperature preparation of the $\beta\text{-CaSiO}_3$ ceramics based on the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ [J]. Alloys and Compounds, 2010, 505(2): 613-614.

[2] 陈国华. 机械化学作用对 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系陶瓷微观结构及相组成和相变的影响[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(10): 995-997.

CHEN Guohua. Influence of mechanochemical force on microstructure, phase components and transition mechanism of the $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(10): 995-997.

[3] 宁海燕, 张树人, 周晓华, 等. 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): 66-68.

NING Haiyan, ZHANG Shuren, ZHOU Xiaohua, et al. Research on preparation and properties of CaBSi glass for LTCC substrate [J]. Electronic Components and Materials, 2006, 25(12): 66-68.

[4] MURALIDHAR S K, ROBERTS G J, SHAIKH A S, et al. Low dielectric, low temperature fire glass ceramics; US, US005258335A[P]. 1993-11-02

[5] ZHOU Xiaohua, LI Bo, ZHANG Shuren, et al. Effect of Ca/Si ratio on the microstructures and properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics [J]. Mater Sci: Mater Electron, 2009, 20(3): 262-266.

[6] CHANG C R, JEAN J H. Crystallization Kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(7): 1725-1732.

[7] CHIANG C C, WANG S F, WANG Y R, et al. Densification and microwave dielectric properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics [J]. Ceramics International, 2008, 34(4): 599-604.

[8] ZHU Haikui, ZHOU Hongqing, LIU Min, et al. Low temperature sintering and properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass ceramics for LTCC applications [J]. Alloys and Compounds, 2009, 482(2): 272-275.

[9] 吕安国, 丘泰, 周洪庆, 等. $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系低温共烧陶瓷的致密化行为及性能 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(9): 1277-1278.

LV Anguo, QIU Tai, ZHOU Hongqing, et al. Densification and properties of calcium borosilicate low-temperature co-fired ceramics [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(9): 1277-1278.

[10] CHIANG C C, WANG S F, WANG Y R, et al. Characterizations of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics: Thermal and electrical properties [J]. Alloys and Compounds, 2008, 461(2): 615-616.

[11] 韦鹏飞, 周洪庆, 朱海奎, 等. 硼含量对钙硼硅系微晶玻璃性能的影响 [J]. 电子元件与材料, 2009, 28(10): 35-36.

WEI Pengfei, ZHOU Hongqing, ZHU Haikui, et al. Effect of boron content on properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass ceramics [J]. Electronic Components and Materials, 2009, 28(10): 35-36.

[12] JONES W K, LIU Yanqing, LARSEN B, et al. Chemical, structural, and mechanical properties of the LTCC tapes [J]. The International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging, 2000, 23(4): 469-471.

[13] 王悦辉, 周济, 崔学民, 等. 低温共烧技术在材料学上的进展 [J]. 无机材料学报, 2006, 21(2): 271-272.

WANG Yuehui, ZHOU Ji, CUI Xuemin, et al. Development of low temperature cofired ceramic technology in material field [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(2): 271-272.