

石英 SiO₂ 改性 Al₂O₃ 陶瓷性能研究

张亭亭, 常 耿, 周晓华

(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:以高纯石英 SiO₂、氧化铝粉末为原料,采用传统固相反应法在 1 580 ℃空气中烧结得到了致密的 Al₂O₃ 封装陶瓷。研究了不同石英 SiO₂/Al₂O₃ 配比对 Al₂O₃ 陶瓷的热学性能、力学性能及介电性能的影响。研究表明,当石英 SiO₂ 的质量分数为 3.5%时,在 1 580 ℃烧结温度下保温 3 h 所得样品综合性能最佳。陶瓷试样密度为 3.85 g/cm³,抗弯强度达到 517 MPa,热膨胀系数为 6.6×10⁻⁶ (300 ℃),介电常数为 9.4。

关键词:氧化铝陶瓷;石英 SiO₂ 掺杂;抗弯强度;热膨胀系数;介电性能

中图分类号:TQ174.75;TM28

文献标识码:A

Research on the Properties of SiO₂ Modified Al₂O₃ Ceramics

ZHANG Tingting, CHANG Geng, ZHOU Xiaohua

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

Abstract: Using high purity SiO₂ and alumina powder as starting materials, Al₂O₃ packaging ceramics were obtained by conventional solid state reaction method at 1 580 ℃ in ambient air. The effects of SiO₂ additive on the thermal properties mechanical properties and dielectric properties of Al₂O₃ ceramics were studied. The results showed that when the SiO₂-doped amount was 3.5%, the integrated performance of the sample sintered at 1 580 ℃ was the best. The density of sample was 3.85 g/cm³, the bending strength of samples was 517 MPa, the coefficient of thermal expansion (CTE) was 6.6×10⁻⁶ (300 ℃), and the dielectric constant was 9.4.

Key words: alumina ceramics; SiO₂-doping; bending strength; coefficient of thermal expansion (CTE); dielectric properties

0 引言

氧化铝陶瓷是目前使用最成熟的陶瓷封装材料。其作为封装材料的优势主要体现在以下几方面:

1) 价格低。

2) 从机械强度、绝缘性、导热性、耐热性化学稳定性等方面考虑,其综合性能最佳。

3) 金属化和封接结构及工艺成熟^[1-2]。然而其热膨胀系数为(7.3~8.1)×10⁻⁶,与相关材料的热膨胀系数(特别是硅)存在匹配性不佳的问题。研究^[3]表明,石英 SiO₂ 具有较低的热膨胀系数,能与 Al₂O₃ 合成低膨胀系数相硅线石(Al₂SiO₅),改善 Al₂O₃ 陶瓷的热膨胀系数;同时在烧结时能形成液

相,降低烧结温度,使陶瓷晶粒细小均匀,适量的石英 SiO₂ 掺杂还能改善材料的电气性能,是一种较好的掺杂剂。本文研究石英 SiO₂ 掺杂量对 Al₂O₃ 陶瓷热膨胀系数,抗弯强度及介电性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以高纯石英 SiO₂, Al₂O₃ 粉末为原料,以少量稀土氧化物, MgO, B₂O₃ 等氧化物为添加剂。石英 SiO₂ 的质量分数为 1.5%~7.5%。混合料以去离子水为分散介质,在高纯氧化锆球中行星球磨 2 h(按 m(料):m(水):m(球)=1:1:5)。干燥后过筛,造粒,成型,最后在 1 540~1 600 ℃温度下烧结,保温 3 h 后,随炉冷却。

收稿日期:2014-03-20

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(ZYGX2012J035)

作者简介:张亭亭(1989-),男,湖北荆州人,研究生,主要从事氧化铝封装陶瓷的研究。Tel: 18502882275, E-mail: ttz021@sina.com。

周晓华(1971-),男,江苏人,副教授,硕士生导师,主要从事新型电子材料方面的研究。E-mail: zzh@uestc.edu.cn。

1.2 样品测试

利用阿基米德排水法测定烧结体的密度。采用扫描电镜观察材料微观形貌。用X线衍射(XRD)仪对材料进行物相分析。将试样加工成条状,在万能试验机上采用三点弯曲法测量材料的抗弯强度(取3根试样的平均值),跨距 $L=30\text{ mm}$,加载速度为 0.5 mm/min ,执行标准为GB669-2006。采用熔石英膨胀仪测试烧结试条的热膨胀系数,测试范围为室温 $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷的烧结性能

图1为石英 SiO_2 的质量分数为1.5%时,陶瓷的密度与烧结温度的关系图。由图可知,在 $1540\sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内, Al_2O_3 陶瓷的密度随温度升高而增大;在 $1560\sim 1580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内烧结可得到致密的 Al_2O_3 陶瓷。图2为在 $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结温度下,样品密度与石英 SiO_2 掺杂量的关系。由图2可见,随着石英 SiO_2 含量的增多,样品密度先增大后减小,在掺杂量为3.5%时达到 3.85 g/cm^3 。

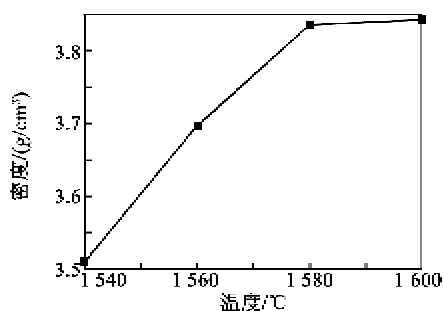


图1 样品密度与烧结温度的关系

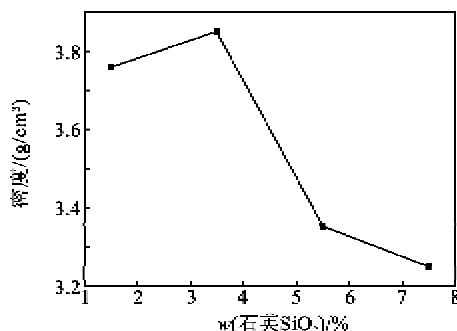


图2 样品密度与石英 SiO_2 掺杂量的关系

2.2 样品的物相分析

图3为各样品的XRD图。由图可知,陶瓷存在 Al_2O_3 和 Al_2SiO_5 相,其中 Al_2O_3 为主相, Al_2SiO_5 为次相,其他相的衍射峰存在不明显;而图谱中并未发现 B_2O_3 和 MgO 的衍射峰,可能是以非晶态的形式存在。

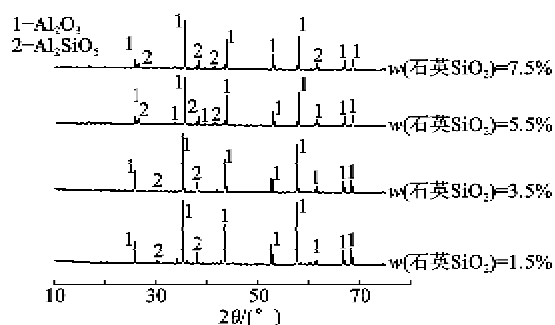


图3 不同石英 SiO_2 掺杂的XRD图

2.3 样品的热膨胀系数

图4为 $1580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结所得样品热膨胀系数、抗弯强度与石英 SiO_2 掺杂量的关系。由图可见,样品热膨胀系数随石英 SiO_2 含量增大呈下降趋势。结合图3可知,随着石英 SiO_2 含量的增加,样品中 Al_2SiO_5 含量增多。研究^[4]指出, Al_2SiO_5 晶胞中一半的Al为六配位,以共棱的方式联结成平行 c 方向的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体链,另一半的Al为四配位,组成 $[\text{AlO}_4]$ 四面体,并与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体在 c 方向交替排列、共角顶相联,形成平行 c 轴的 $[\text{Al}_2\text{SiO}_5]$ 双链,双链间由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体所联结。石英 SiO_2 含量增大导致了陶瓷结构中桥氧数目的增多,硅氧键的键强增大, $[\text{SiO}_4]$ 之间的连接程度增强,导致陶瓷网络结构更紧凑;同时减小了热振动中的振幅和热振动的位移,从而减小了热膨胀系数^[5-6]。

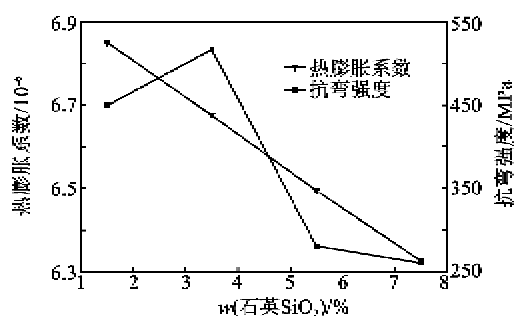


图4 样品热膨胀系数及抗弯强度与石英 SiO_2 含量的关系

2.4 陶瓷的抗弯强度

由图4可知,随着石英 SiO_2 含量的增大,样品抗弯强度呈先增大后减小的趋势,在添加量为3.5%时抗弯强度高达 517 MPa 。对此可作如下解释:石英 SiO_2 含量的增大减小了 Al_2O_3 基体的含量,在烧结过程中,较多的晶间液相可能在晶界处产生,增加了晶粒间的平均间距,使得物质的平均扩散间距也随之增加^[7-8],从而使材料的致密度降低,最终使得材料的抗弯强度也相应下降。结合样品微观形貌(见图5)验证上述分析。由图5可知,样品晶粒多

为颗粒状,平均晶粒尺寸约 $\varnothing 5\ \mu\text{m}$ 。掺杂量较少时,晶粒尺寸较均匀,分布规则整齐,致密度较好。随着石英 SiO₂ 掺杂量增多,出现了晶粒异常长大,最大晶粒尺寸超过 $12\ \mu\text{m}$,晶粒分布不均,致密性下降,最终导致样品抗弯强度恶化,同时这与密度的测量结果吻合。

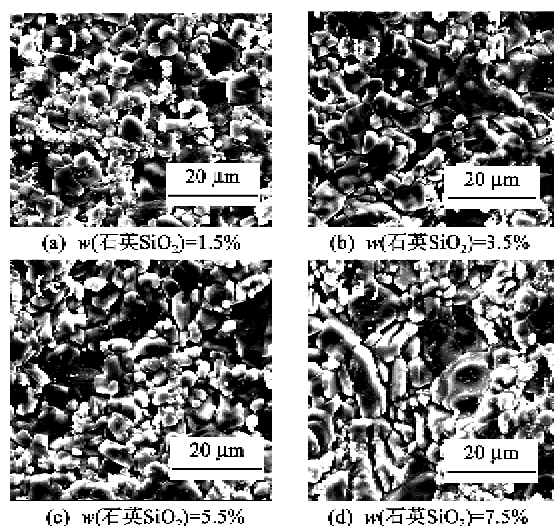


图5 不同石英 SiO₂ 含量样品的微观形貌

2.5 样品的介电性能

图6为样品在微波频率下(10 GHz)的介电性能。由图可见,介电常数随石英 SiO₂ 掺杂量的增多而下降,而损耗随掺杂量增多呈相反的变化趋势。当石英 SiO₂ 掺杂量较少时,晶粒尺寸相对细小,介电常数较大,随着掺杂量的增加,晶粒较粗大,介电常数随之降低。据研究^[9]报道,Al₂O₃ 陶瓷介电损耗主要由烧结添加剂种类及含量、剩余气孔率、陶瓷中的缺陷等因素所决定。结合本实验,随着石英 SiO₂ 含量的增大,陶瓷晶粒出现了异常生长,气孔及缺陷有所增加,从而导致损耗的增加。

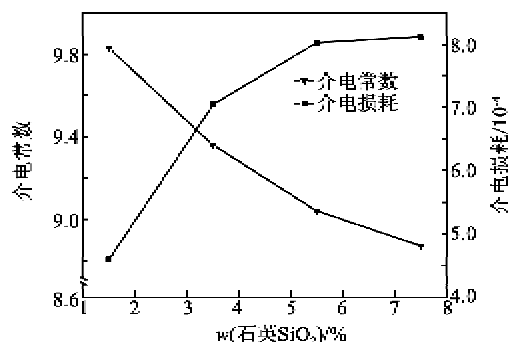


图6 石英 SiO₂ 掺杂量与介电性能的关系

3 结束语

采用稀土氧化物, MgO, B₂O₃ 等做助烧剂, 烧结温度为 $1\ 560\sim 1\ 580\ ^\circ\text{C}$ 可得致密的 Al₂O₃ 陶瓷

材料,平均晶粒尺寸约为 $\varnothing 5\ \mu\text{m}$ 。适量的石英 SiO₂ 掺杂能提高 Al₂O₃ 陶瓷的抗弯强度,当添加量为3.5%时,抗弯强度高达517 MPa;同时掺杂的石英 SiO₂ 能与 Al₂O₃ 合成低膨胀系数相硅线石(Al₂SiO₅),降低 Al₂O₃ 陶瓷的热膨胀系数,且随着掺杂量的增多热膨胀系数逐步下降。兼顾强度等其他性质,当掺杂量为3.5%时为最佳。该配方下陶瓷的热膨胀系数为 6.6×10^{-5} ,介电常数为9.4。

参考文献:

- [1] 王文瀚, 李晓云, 丘泰. La₂O₃ 对热压烧结 Al₂O₃ 性能的影响[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 145-149. WANG Wenhao, LI Xiaoyun, QIU Tai. Effect of La₂O₃ on properties of Al₂O₃ materials by hot-pressing sintering[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 145-149.
- [2] 田民波, 林金塔, 祝大同. 高密度封装基板[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [3] 周东祥, 梁军, 龚树萍, 等. 二氧化硅掺杂对黑色氧化铝陶瓷的改性[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1178-1180. ZHOU Dongxiang, LIANG Jun, GONG Shuping, et al. Research on effect of silica additive on properties of black alumina ceramics[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2007, 35(9): 1178-1180.
- [4] 潘峰, 喻学惠, 莫宜学, 等. 铝硅酸盐 Raman 活性分子振动解析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(10): 1871-1875.
- [5] 肖卓豪, 卢安贤. R₂O-MO-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃的组成与其热膨胀系数的关系[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(4): 566-570. XIAO Zhuohao, LU Anxian. Relationship between thermal expansion coefficient and composition of R₂O-MO-Al₂O₃-SiO₂ system glass[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2005, 36(4): 566-570.
- [6] HUNGER A, CARL G, GEBHARDT A, et al. Ultra-high thermal expansion glass-ceramics in the system MgO/Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂/SiO₂ by volume crystallization of cristobalite[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2008, 354(52/54): 5402-5407.
- [7] 顾皓, 吕军, 黄丽芳, 等. MgO-MnO₂-TiO₂-SiO₂ 烧结助剂中 SiO₂ 的量对低温烧结氧化铝陶瓷材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(3): 480-484. GU Hao, LV Jun, HUANG Lifang, et al. The effect of SiO₂ Amount in MgO-MnO₂-TiO₂-SiO₂ on properties of alumina ceramic sintered by low-temperature[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society 2009, 28(3): 480-484.

(下转第938页)