

文章编号: 1004-0609(2006)05-0817-06

玻璃陶瓷复合材料的制备、微结构和性能^①

陈国华^{1, 2}, 刘心宇^{1, 2}

(1. 桂林电子工业学院 信息材料科学与工程系, 桂林 541004;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用电子陶瓷工艺制备了一系列玻璃/锆长石陶瓷复合材料, 并对复合材料进行 X 射线衍射分析、扫描电镜观察和性能测试。结果表明: 复合材料的介电常数、热膨胀系数和显微硬度随着锆长石含量的增加而增加, 而介电损耗随锆长石含量的增加而减小。锆长石含量大于 50% (质量分数) 的复合材料中 α 石英和方石英的析出增加了材料的热膨胀系数, 但对材料的介电性能影响不大。所制备的复合材料具有低的介电常数(5.2~5.8)、低的介电损耗(0.10%~0.25%)、低的热膨胀系数($4.4 \times 10^{-6} \sim 6.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 和低的烧结温度($\leq 900 \text{ } ^\circ\text{C}$), 有望用于电子封装领域。

关键词: 玻璃/陶瓷复合材料; 锆长石; 烧结; 微结构

中图分类号: TB 3.33

文献标识码: A

Preparation, microstructure and properties of glass/ceramic composites

CHEN Guo-hua^{1, 2}, LIU Xin-yu^{1, 2}

(1. Department of Information Materials Science and Engineering,
Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: A series of glass/ceramic composites were prepared using electronic ceramics process from borosilicate glass with Sr-celsian, which contains 30%, 40%, 50%, 60%, 70% (mass fraction) ceramic. The phase and microstructural evolution of the composites were characterized by X-ray diffractometry and scanning electron microscope. The properties of the composites were also measured. The results show that the thermal expansion coefficient, dielectric constant and hardness of the composites increase with the increase of Sr-celsian content. However, the dielectric loss decreases with increasing Sr-celsian content. The formation of α quartz and cristobalite in the composites containing above 50% ceramic content during the sintering process has bad effect on thermal expansion behaviour, but has little effect on the values of dielectric properties of the composites. The obtained composites exhibit low dielectric constant(5.2~5.8), low dielectric loss($\leq 0.25\%$), low thermal expansion coefficient ($4.4 \times 10^{-6} \sim 6.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) and low-temperature sintering behavior ($\leq 900 \text{ } ^\circ\text{C}$), which suits for electronic packaging field.

Key words: glass/ceramic composites; Sr-celsian; sintering; microstructure

为了满足大规模集成电路高速运行的要求, 电子封装陶瓷基板应具有比氧化铝(介电常数 $\epsilon = 9$)

低的介电常数、与硅(或砷化镓)相近的热膨胀系数(硅, $3.5 \times 10^{-6} \text{ } \text{K}^{-1}$; 砷化镓, $5.6 \times 10^{-6} \text{ } \text{K}^{-1}$) 和

① 基金项目: 广西自然科学基金资助项目(0339066)

收稿日期: 2005-12-01; 修订日期: 2006-01-21

通讯作者: 陈国华, 教授; 电话: 0773-5601434; E-mail: cgh1682002@163.com; chengh@gliet.edu.cn

低的烧结温度($\leq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)以便与低成本的高导电率金属如铜、银和金共烧^[1, 2]。近年来, 锆长石由于具有低介电常数(5~6)、低介电损耗(小于0.1%)和低的热膨胀系数, 日益受到人们的关注, 成为半导体封装和多层陶瓷基板的候选材料之一^[3, 4]。制备锆长石的常用方法有传统的固相法、微晶玻璃法和溶胶-凝胶法^[3~5]。这些方法由于原料成本太高和工序繁杂、熔化温度高($\geq 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$)、热处理温度高($\geq 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)和存在六方相向单斜相的转变^[6]等问题限制了其应用。近年来, 玻璃/陶瓷粉体复合方法因其工艺简单, 容易控制复合材料的烧结特性和调节材料的物理性能, 尤其能够降低材料的烧结温度而得到了广泛应用^[7~10]。复合材料中使用的玻璃组成属于硼硅酸盐玻璃, 原因如下: 1) 该系玻璃具有低的软化温度(800℃左右), 能够降低复合材料的烧结温度; 2) 优良的化学稳定性; 3) 较低的介电常数(4.81 MHz)和热膨胀系数($3.0 \times 10^{-6} \sim 4.8 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$); 4) 容易大规模生产。迄今为止, 尚未发现有关玻璃/锆长石陶瓷复合材料的文献报道。

本文作者将低软化点的硼硅酸盐玻璃和锆长石按一定比例复合制备玻璃/陶瓷复合材料。研究了该体系复合材料的烧结特性和微观结构, 讨论了锆长石对复合材料的相组成、热膨胀系数、显微硬度和介电性能的影响。

1 实验

1.1 玻璃和陶瓷的制备

硼硅酸盐玻璃的组成为(质量分数, %): 65%~70% SiO_2 , 20%~25% B_2O_3 , 1%~3% Al_2O_3 , 3.5% Na_2O , 0~2% CaO 和 0~3.5% ZnO 。玻璃原料使用分析纯化学试剂。将按组成称量的各种原料混合均匀后装入刚玉坩埚中, 然后在1540℃的硅钼棒电炉中熔融3 h, 玻璃熔化均匀后倒入水中淬冷成细小颗粒, 经烘干破碎、球磨制成一定粒度($D_{50} = 4\text{ }\mu\text{m}$)的玻璃粉体。硼硅酸盐玻璃的软化点约为780℃。

将分析纯 SrCO_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 按照锆长石($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)化学计量比配料, 将配合料湿法球磨24 h, 烘干的配合料置于硅钼棒电炉中在1400℃煅烧6 h。煅烧的产物用球磨机研磨16 h得到细小尺寸($D_{50} = 4.2\text{ }\mu\text{m}$)的陶瓷粉体。经X射线衍射分析证实, 物相为纯净的单斜锆长石(JCPDS: 38-1454)。

1.2 玻璃/陶瓷复合材料的制备

将陶瓷粉和玻璃粉按照不同的比例进行称量(见表1), 将称量好的配合料湿法球磨均匀, 并加入2% PVA(聚乙烯醇)溶液, 烘干破碎过筛造粒。将粉体在100 MPa成形压力下干压成形制成素坯, 然后将制成的素坯置于马弗炉中慢速升温(3℃/min), 500℃保温1 h排胶, 再以5℃/min的速度升至预定的温度保温2 h, 试样随电炉冷却至室温。

表1 复合材料的组成

Table 1 Compositions of glass/Sr celsian ceramics (mass fraction, %)

Sample	SG7	SG6	SG5	SG4	SG3
Sr celsian	30	40	50	60	70
Glass	70	60	50	40	30

1.3 性能测试

粉体的平均粒度采用欧美克公司LS-800激光粒度仪测定。烧结样品的体积密度和显气孔率根据Archimedes原理, 采用排水法测定。采用德国NETZSCH-DIL 402C热膨胀仪测定样品的热膨胀系数(升温速度10℃/min, 25~300℃)。采用德国Bruker D8-Advance型X射线衍射仪测定烧结样品的相结构。采用日本岛津JSM-5610 LV型扫描电镜观察样品的微观形貌和烧结情况。用显微硬度仪测定复合材料的硬度。采用Aglient公司的HP-4284A阻抗分析仪测量样品的介电性能(室温, 测试频率1 MHz)。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的烧结特性

图1(a), (b)所示分别为样品的相对密度和显气孔率随烧结温度的变化。由图可知, 所有样品的相对密度随着温度的增加而逐渐增加, 显气孔率随着温度的增加而逐渐降低。玻璃含量高的样品(50%~70%玻璃)在较低温度下(750~800℃)即可烧结致密化, 相对密度达到98%以上。陶瓷含量高的样品(>50%)直到烧结温度升到900℃才致密化。对于玻璃含量高的样品(SG7、SG6和SG5), 显气孔率减小为零所对应的温度分别为750, 750和800℃。对于陶瓷含量高的样品SG4和SG3, 显气孔率减小为零所对应的温度为900℃。这是因为复合材料中的开口气孔随烧结温度增加而随之减少, 且由开口气孔变为闭口气孔, 样品基本达到致密化。

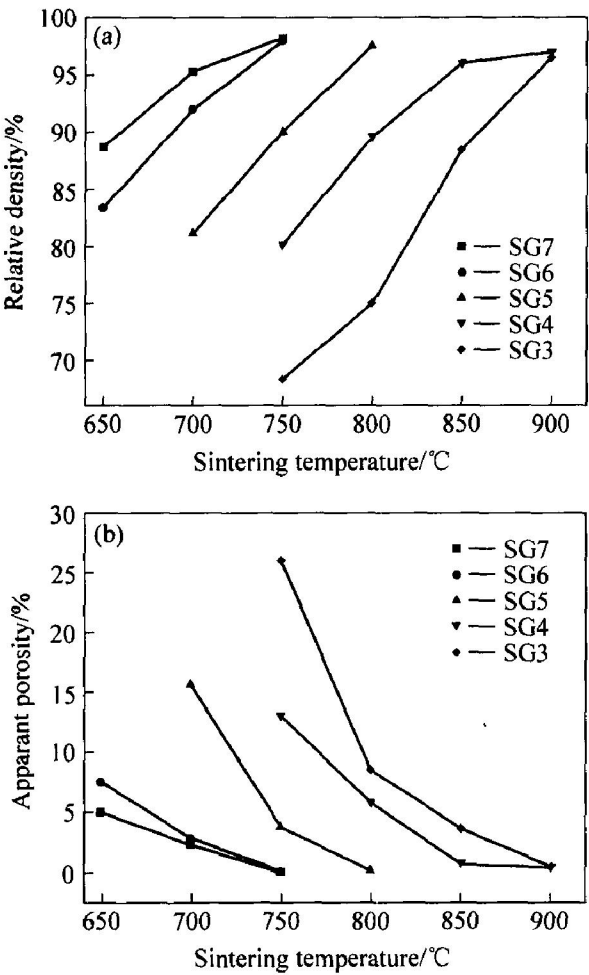


图 1 样品的相对密度和显气孔率随烧结温度的变化
Fig. 1 Variations of relative density and apparent porosity of sintered glass/ Sr-celsian composites with different temperatures

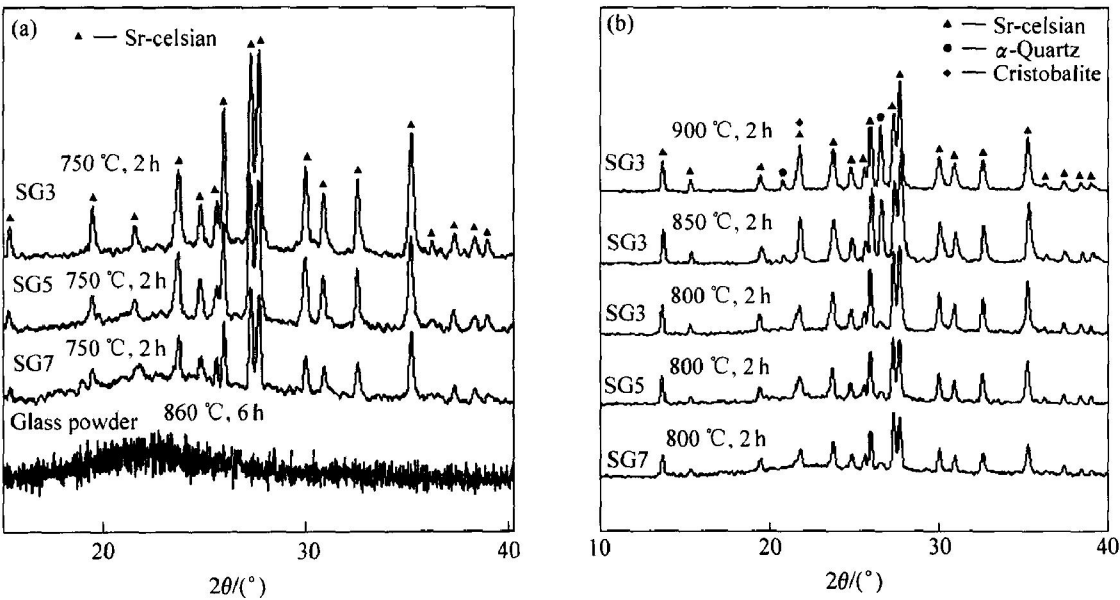


图 2 不同烧结温度样品的 X 射线衍射谱
Fig. 2 XRD patterns of glass/ ceramic composites at different temperatures
(a) —Glass powder, SG3, SG5 and SG7; (b) —SG7, SG5 and SG3

考虑到锆长石粉末均匀地分散于玻璃基体中,而且两相的润湿性较好^[11], 锆长石/玻璃复合材料的致密化机理为液相烧结。由图 1 可知, 陶瓷含量高的样品 SG4 和 SG3(60% ~ 70%) 需在 900 °C 烧结达到高的密度; 而陶瓷含量低的样品 SG7 和 SG6(30% ~ 40%) 在 750 °C 就可完全致密化, 并且表现出最高的密度, 这与玻璃含量高且在低温出现较多的液相促进烧结有关^[10, 11]。这表明复合材料的烧结过程对烧结温度和玻璃含量这两个因素非常敏感。

2.2 复合材料的相组成和微观结构

图 2 所示为不同热处理条件下样品的 X 射线衍射谱。由图可知, 原始玻璃粉未经 860 °C、6 h 热处理后仍为非晶态, 没有检测到任何晶相。所有样品 750 °C 烧结后的晶相都为单一的锆长石(SG6 和 SG4 的 X 射线衍射谱未示出)。800 °C 时所有样品的晶相除了锆长石外, 还出现了微弱的 α 石英特征衍射峰 ($2\theta \approx 21.8^\circ, 20.8^\circ$; JCPDS: 46-1045)。对于陶瓷含量高的 SG3(SG4 的 X 射线衍射谱与 SG3 相似, 未示出), 850 °C 时 α 石英的特征衍射峰明显增强, 意味着 α 石英的数量增多。继续提高烧结温度到 900 °C, 样品的主晶相为锆长石, 此时 α 石英衍射峰强度变化不大, 但位于 $2\theta \approx 21.8^\circ$ 处(与锆长石的衍射峰重叠)的衍射峰强度有所增加, 这时有少量的方石英析出(JCPDS: 01-0424)。研究发现, 较高温度下烧结(850~ 900 °C) 的样品,

随着陶瓷含量(从 SG4 到 SG3)的增加, α 石英和方石英的数量明显增多。由于原始玻璃粉末 860 °C 热处理 6 h 仍为非晶态, 这说明复合材料在 850~900 °C 烧结时, 玻璃局部的组成可能发生变化。已有研究结果表明^[9, 12, 13], 硼硅酸盐玻璃在 650~1 000 °C 范围内热处理易使玻璃分成“富硅”玻璃相和“富钠硼”玻璃相。“富硅”玻璃相(富 SiO_2) 容易发生“失透”而析出石英和方石英晶体。为了防止方石英的析出, 常常加入含有 Al^{3+} 离子的物质如氧化铝等^[9, 10]。抑制方石英析出的机理在于陶瓷中的 Al^{3+} 离子容易均匀扩散于玻璃中, 并和玻璃中的 Na^+ 、 K^+ 离子形成界面层, 而且形成界面层的速度远大于方石英从玻璃中析出的速度, 从而达到抑制玻璃的分相和阻止方石英析出的目的。比较分析认为, 虽然本实验中所用的锆长石含有 Al^{3+} 离子, 但是其晶体结构与氧化铝是不同的。锆长石的晶体结构为硅氧四面体和铝氧四面体交替连接组成三维的架状结构^[13]。但 Al^{3+} 离子取代部分 Si^{4+} 离子造成电价不平衡, 故需要 Sr^{2+} 离子填充在四面体组成的通道空隙中来平衡电价保持电中性。很显然, 与 Al^{3+} 离子相比, 在适当的条件下 Sr^{2+} 离子和玻璃中的组分容易发生相互扩散, 从而可能改变局部玻璃的组成。由玻璃“分相”理论可知, Sr^{2+} 具有较高的场强能够导致玻璃分相^[14], 分相的结果造成局部

富硅相和富硼相, 这为 α 石英从富硅相(富 SiO_2) 中析出创造了条件^[13]。且温度越高, 越加剧玻璃的分相。方石英的存在可能与从富硅玻璃相中直接析出以及石英转变方石英有关^[14]。详细的原因还需进一步的求证。由于 α 石英和方石英具有较大的热膨胀系数, 预计会对复合材料的热膨胀性能产生一定的影响。

图 3 所示为不同样品烧结后断口的扫描电镜照片。由图可见, 不同样品在不同温度烧结后的微观形貌有所不同。在相同烧结温度的情况下, 随着玻璃含量的增加, 气孔由连通的开口气孔逐渐变为闭口气孔, 气孔尺寸和数量逐渐减少, 而且分布变得均匀。如 SG7 样品(70% 玻璃), 750 °C 烧结后气孔的形貌近乎圆形, 开口气孔消失, 此时样品已致密化(图 3(a) 所示)。对于 SG5 样品(50% 玻璃), 750 °C 烧结后仍存在较多数量贯通的开口气孔, 样品的致密度较低。对于陶瓷含量高的样品(SG4 和 SG3), 900 °C 烧结后样品微观形貌的变化规律与玻璃含量较高的样品基本相似(图 3(c) 和图 3(d)), 即陶瓷含量越低(即玻璃含量越高), 形成连通的开口气孔数量越少, 材料烧结得越致密, 相对密度越高。这说明低软化点的玻璃和烧结温度在烧结过程中起着重要作用。比较图 1 和图 3 发现, 复合材料相对密度的变化与样品微观形貌的变化相吻合。

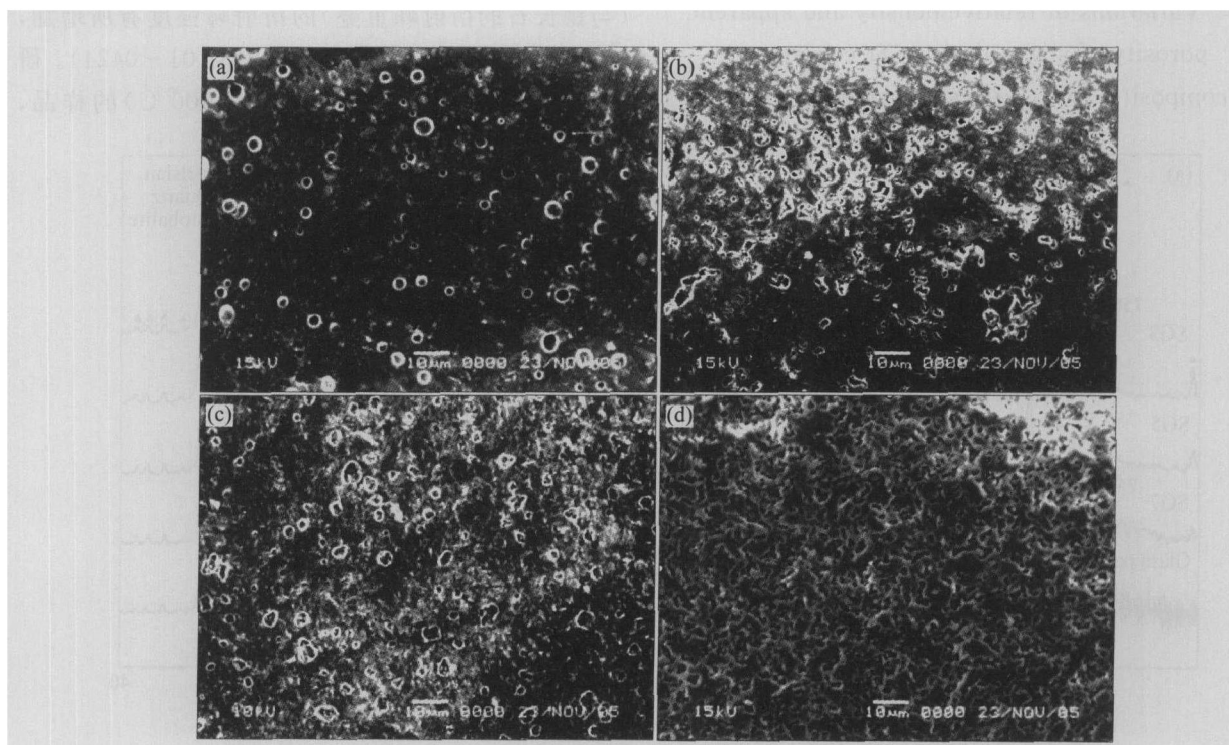


图 3 不同烧结样品断口的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of fractured sections of samples sintered at different temperatures
(a) —750 °C, SG7; (b) —750 °C, SG5; (c) —850 °C, SG4; (d) —850 °C, SG3

为了进一步考察陶瓷含量高的样品析出 α 石英和方石英晶体, 对烧结的样品进行表面抛光并用 2% HF 酸腐蚀 30 s, 然后进行扫描电镜观察, 结果如图 4 所示。由图可知, 750 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后玻璃含量高的样品表面仅有少量的气孔(图 4(a) 和(b))。而陶瓷含量高的样品(SG4 和 SG3) 于 900 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后, 其电镜照片中清晰可见 α 石英(板条状) 和方石英(圆形状) 晶体的析出(图 4(d))^[10], 随着陶瓷含量的增加, 两晶体析出的数量也增加(图 4(c) 和(d)), 这与图 2 中样品的 X 射线衍射结果相符合。

2.3 复合材料的性能

表 2 列出了不同样品的介电常数、介电损耗、热膨胀系数和显微硬度。由表 2 可知, 复合材料的

热膨胀系数随着锆长石含量的增加而增加。由于锆长石的热膨胀系数比硼玻璃的大, 根据加和法则, 锆长石的含量越高, 它对复合材料热膨胀系数的贡献越大。从表中可知, 当陶瓷含量超过 50%, 样品的热膨胀系数较大, 这与材料中生成高膨胀系数的 α 石英($11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) 和方石英($50 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) 有关。复合材料的介电常数随着锆长石含量的增加也增加。由于锆长石的介电常数比硼玻璃的高, 根据介电性能的对数混合法则, 随着锆长石含量的增加, 复合材料的介电常数势必增大。由于 α 石英和方石英具有小的介电常数(约 3.8), 因此, 它们的形成对复合材料的介电常数影响不大^[10]。就减小复合材料的介电常数而言, 最有效的方法之一就是增加玻璃的含量即降低陶瓷的含量。因此, 若进一

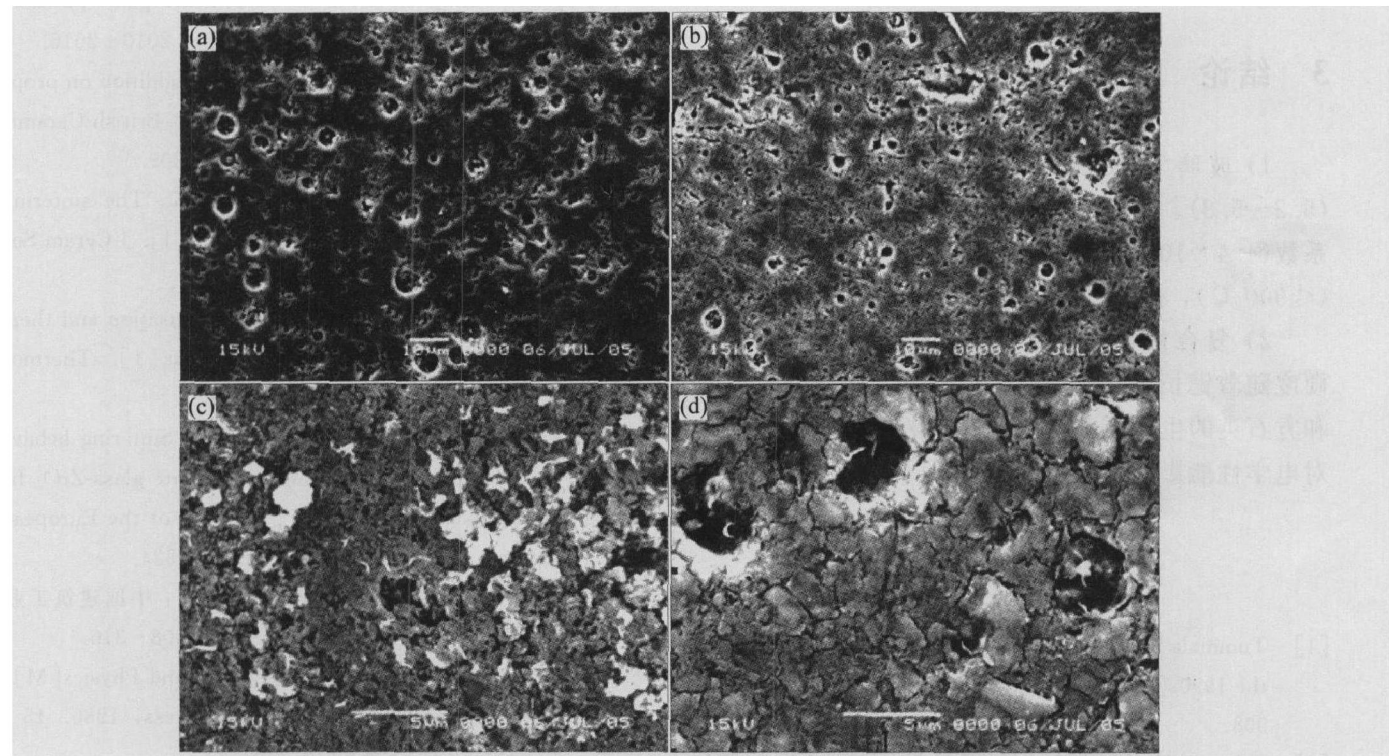


图 4 不同烧结样品抛光腐蚀后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of HF-etched sections of samples

(a) —SG7 sintered at 750 $^{\circ}\text{C}$; (b) —SG5 sintered at 750 $^{\circ}\text{C}$; (c) —SG4 sintered at 900 $^{\circ}\text{C}$; (d) —SG3 sintered at 900 $^{\circ}\text{C}$

表 2 复合材料的性能

Table 2 Properties of sintered glass/ ceramic composites

Sample sintered at different temperature for 2 h	Dielectric constant (at 1 MHz)	Dielectric loss (at 1 MHz)/ %	Thermal expansion coefficient (at 300 $^{\circ}\text{C}$) / ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Hardness/ ($\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$)
SG7 (750 $^{\circ}\text{C}$)	5.2	0.25	4.4	457
SG6 (750 $^{\circ}\text{C}$)	5.5	0.23	5.1	490
SG5 (800 $^{\circ}\text{C}$)	5.6	0.20	5.2	533
SG4 (900 $^{\circ}\text{C}$)	5.7	0.15	5.8	576
SG3 (900 $^{\circ}\text{C}$)	5.8	0.10	6.2	601

步增加玻璃的含量,则制备出复合材料的介电性能和热膨胀性能更加优异。从表 2 可知,复合材料的介电损耗随着陶瓷含量的增加而减小,这主要归因于单斜锆长石本身具有较低的介电损耗和烧结样品已达致密化(气孔较少)。样品的气孔率越小,其介电损耗就越低^[15]。总体上来看,所有样品具有较低的介电损耗(0.10%~0.25%)。

复合材料的显微硬度随着锆长石含量的增加近似呈线性增加。一般而言,复合材料的显微硬度主要由组分的性质决定。当样品基本烧结致密时,其硬度主要由陶瓷填充剂的体积分数决定。复合材料中有少量高硬度的陶瓷晶体存在,将会使得复合材料的硬度明显增加。由于锆长石具有较高的硬度,故陶瓷含量越高的样品,其硬度就越高。反之,玻璃含量越高,复合材料的硬度就越低。

3 结论

1) 玻璃/锆长石复合材料具有低的介电常数(5.2~5.8)、低的介电损耗($\leq 0.25\%$)低的热膨胀系数($4.4 \times 10^{-6} \sim 6.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)和低的烧结温度($\leq 900 \text{ } ^\circ\text{C}$),有望用于先进的电子封装领域。

2) 复合材料的介电常数、热膨胀系数和显微硬度随着锆长石含量的增加而增加。材料中 α 石英和方石英的生成不利于复合材料的热膨胀性能,但对电学性能影响不大。

REFERENCES

- [1] Tummala R R. Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(5): 895 - 908.
- [2] Shimada Y, Kobayashi Y, Kata K, et al. Large scale multiplayer glass ceramic substrate for supercomputer[J]. IEEE Trans Comp Hybrids Manuf Technol, 1990, 13(4): 751 - 758.
- [3] Kobayashi Y, Inagaki M. Preoaration of reactive Sr-celsian powders by solid-state reaction and sintering[J]. J Euro Ceram Soc, 2004, 24: 399 - 404.
- [4] Bansal N P, Hyatt M J. Crystallization and properties of Sr-Ba aluminosilicate glass-ceramic matrices[J]. Ceram Inter, 2001, 27: 179 - 184.
- [5] Zhou W C, Zhang L T, Yang J M. Preparation and properties of barium aluminosilicate glass-ceramics[J]. J Mater Sci, 1997, 32: 4833 - 4836.
- [6] Bahat D. Several metastable alkaline earth feldspar modifications[J]. J Mater Sci, 1972, 7: 198 - 201.
- [7] Jean J H, Gupta T K. Design of low dielectric glass+ceramics for multiplayer ceramic substrate[J]. IEEE Trans Comp Hybrids Manuf Technol B, 1994, 17(2): 228 - 233.
- [8] Sen M, Juan Y, Ferreira Jose M F. The densification and morphology of cordierite-based glass-ceramics[J]. Mater Lett, 2001, 47: 205 - 211.
- [9] Jaur-Ho J, Tapank G. Alumina as a devitrification inhibitor during sintering of borosilicate glass powders[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(8): 2010 - 2016.
- [10] ErKheshen A A. Effect of alumina addition on properties of glass/ceramic composite[J]. British Ceramic Transactions, 2003, 102(5): 205 - 209.
- [11] Imanaka Y, Kamehara N, Niwa K. The sintering process of glass/ceramic composites[J]. J Ceram Soc Jpn, 1990, 98(8): 817 - 822.
- [12] Limm M M, Monteiro R. Characterisation and thermal behaviour of a borosilicate glass[J]. Thermochimica Acta, 2001, 373: 69 - 74.
- [13] Pascual M J, Durán A, Pascual L. Sintering behaviour of composite materials borosilicate glass-ZrO₂ fibre composite materials[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 1513 - 1524.
- [14] 丁子上. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 15 - 40, 193 - 194, 308 - 310. DING Zi-shang. Silicate Chemistry and Physics[M]. Beijing: China Building Industry Press, 1980. 15 - 40, 193 - 194, 308 - 310.
- [15] Camerucci M A, Urretavizcaya G, Castro M S, et al. Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials[J]. J Euro Ceram Soc, 2001, 21: 2917 - 2923.

(编辑 陈爱华)