

氧化铈对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃烧结和性能的影响

成 钧^{1,2}, 陈国华^{1,2}, 刘心宇^{1,2}, 徐华蕊^{1,2}

(1. 桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系, 桂林 541004;

2. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 采用烧结法制备添加氧化铈的 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃材料, 并对其进行了差热分析(DTA)、X 射线衍射分析、扫描电镜(SEM)观察和性能测试。结果表明: 添加少量氧化铈能够降低玻璃的玻璃转变温度和析晶峰值温度, 促进玻璃粉体的烧结致密化, 但氧化铈加入量过多将会阻止玻璃的烧结和晶化; 氧化铈的最佳添加量(质量分数)为 5%; 随着氧化铈含量的增加, 样品的介电常数呈“N”字形变化, 而样品的介电损耗则表现为先减小后稍微增加的变化趋势。样品的热膨胀系数随氧化铈含量的增加基本呈下降趋势。添加 5% 氧化铈的样品在 925 °C 烧结后, 其相对密度达 99.1%, 其介电常数、介电损耗和热膨胀系数分别为 6.7、0.09% 和 $3.42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

关键词: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃; 氧化铈; 烧结; 性能

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

Effect of ceria on sintering and properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics

CHENG Jun^{1,2}, CHEN Guo-hua^{1,2}, LIU Xin-yu^{1,2}, XU Hua-rui^{1,2}

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

2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Glass-ceramics of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system doped with ceria were prepared by sintering method and were characterized by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and property measurements. The results show that minor ceria addition decreases the glass transition temperature (T_g) and the crystallization peak temperature (T_p) of the glasses, and improves the sintering densification of glass-ceramics. But too much ceria addition will inhibit the sintering and crystallization. The optimal amount of ceria added is 5% (mass fraction). With increasing the ceria content, the dielectric constant of glass-ceramics changes like an “N” letter and their dielectric loss firstly decreases and then slightly increases. The thermal expansion coefficient of the samples basically reduces with increasing ceria content. The sample with 5% ceria sintered at 925 °C exhibits high relative density (99.1%). The dielectric constant and loss as well as thermal expansion coefficient are 6.7, 0.09% and $3.42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively.

Key words: ceria; $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics; sintering; properties

为了满足大规模集成电路高功率化和高集成化的要求, 电子封装用陶瓷材料的介电常数应低于氧化铝陶瓷的介电常数(9), 以便提高信号的传输速度; 其热

膨胀系数应与单晶硅相的热膨胀系数(Si , $3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 匹配, 以防止产生热应力而导致电子元器件失效; 其烧结温度应相对较低($\leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), 以便与低成

本的高电导率金属如铜、银和金共烧^[1]。国内外研究较多的低温共烧陶瓷基板材料主要有 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[2-3]和 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[4-5]微晶玻璃体系。近年来, 钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)基陶瓷由于具有低介电常数(~ 6)、低介电损耗和较低热膨胀系数, 引起了人们关注^[6-7]。制备钙长石基陶瓷的方法主要有固相法^[6]、微晶玻璃法^[7]和溶胶-凝胶法^[8]。溶胶-凝胶法由于起始原料成本太高和工序繁杂, 限制了它的应用。固相法常常需要高的烧结温度($\geq 1\ 000\ ^\circ\text{C}$)才能得到致密的钙长石陶瓷。LO等^[7]在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃中添加 10%(质量分数)的 TiO_2 , 经 $900\sim 950\ ^\circ\text{C}$ 烧结制备了致密的低损耗的钙长石基微晶玻璃材料, 但玻璃的熔化温度较高($1\ 650\ ^\circ\text{C}$), 而且材料的介电常数偏大(10.5)。DILEEP KUMAR 等^[9]在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃粉体中添加堇青石, 经低温烧结制备出主相为钙长石和堇青石的微晶玻璃。有研究表明^[10-13]: 在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃中添加氧化铈能降低玻璃的熔化温度和玻璃的转变温度, 影响晶体的析出和相转变, 促进微晶玻璃的烧结, 而且对材料的性能没有太大的负面影响。迄今为止, 尚未见关于添加氧化铈对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃的烧结、晶化及性能影响的文献报道。

本文作者在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃中添加氧化铈, 经低温烧结制备以钙长石为主晶相的微晶玻璃材料, 研究氧化铈对该系玻璃的烧结、晶化、热学及介电性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

玻璃熔体由含有 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 和 CeO_2 成分的分析纯化学试剂制成的配合料制得。玻璃的组成(质量分数)如下: 21% CaO , 26% Al_2O_3 , 45% SiO_2 , 7.5% B_2O_3 , 0.5% ZnO ; 另分别加入 0、1%、3%、5%和 7%的 CeO_2 。配合料充分混合均匀后置于刚玉坩埚内, 于 $1\ 540\sim 1\ 560\ ^\circ\text{C}$ 的硅钼棒电炉中熔融 3 h, 倒入水中淬冷成细小颗粒, 烘干后过筛(筛孔孔径 $355\ \mu\text{m}$); 将筛下的玻璃颗粒放入玛瑙球磨罐内, 采用乙醇作介质快速球磨 30 h, 然后烘干并过筛(筛孔孔径 $150\ \mu\text{m}$)。经粒度分析, 粉体的平均粒径约为 $5\ \mu\text{m}$ 。将各组成的玻璃粉体加入 3%聚乙烯醇溶液, 后烘干破碎过筛造粒。在 $100\ \text{MPa}$ 下干压成型制成素坯; 将制成的素坯慢速升温($3\ ^\circ\text{C}/\text{min}$)到 $500\ ^\circ\text{C}$ 保温 1 h 排胶, 之后以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至不同的温度进行保温

2 h, 然后随电炉自然冷却至室温。

1.2 性能测试

玻璃样品的相变过程用差热分析(WCT-2A 型)表征。用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 做参比物, 加热速度为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。用欧美克公司 LS-800 激光粒度仪测定粉体的平均粒度。根据 Archimedes 排水法测定烧结样品的体积密度。样品的热膨胀系数用 NETZSCH-DIL 402C 膨胀仪测量, 试样尺寸为 $4\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}$, 升温速度为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ($25\sim 300\ ^\circ\text{C}$)。用德国 Bruker D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析各烧结样品的晶相。用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 步进扫描方式($6^\circ/\text{min}$), 工作电压 $40\ \text{kV}$, 电流 $35\ \text{mA}$ 。用日本岛津 JSM-LV5610 型扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌和烧结情况。样品的介电性能用 Aglient 公司的 HP-4292A 阻抗分析仪测量, 测试频率为 $1\ \text{MHz}$, 测试温度为室温。

2 结果与讨论

2.1 样品的 DTA 分析

不同氧化铈含量样品的 DTA 曲线如图 1 所示。由图 1 可知: 所有样品在 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 左右出现了唯一的放热峰, 这与钙长石在玻璃中的析晶相对应; 随氧化铈含量的增加, 玻璃转变温度和放热峰值温度均表现为先降低后增加的变化趋势; 在氧化铈含量为 5%时, 玻璃转变温度和放热峰值温度均达到最低, 分别为 929 和 $1\ 039\ ^\circ\text{C}$, 且放热峰较为尖锐; 随氧化铈含量的增加, 玻璃转变温度和析晶放热峰温度相应发生变

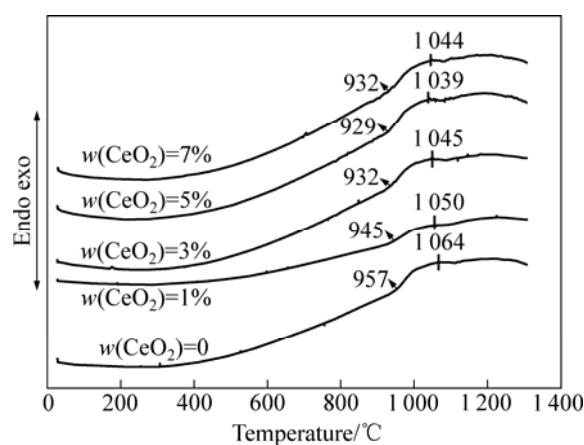


图1 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 时不同氧化铈含量样品的差热曲线

Fig.1 DTA curves of samples with different contents of CeO_2 at heating rate of $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$

化,这说明氧化铈的加入对玻璃的结构有一定影响。氧化铈含量较少时($w(\text{CeO}_2) \leq 5\%$),氧化铈起到网络修饰体的作用,即起到断网的作用,导致更多的“非桥氧”产生。此时玻璃的结构较疏松,玻璃的粘度较低,有利于离子的扩散,使得析晶活化能降低^[13]。这与 DTA 曲线上玻璃转变温度和析晶放热峰的下降相一致。氧化铈含量较高时($w(\text{CeO}_2) > 5\%$),稀土铈离子(Ce^{4+})高场强、高配位引起的“积聚”作用,使得氧化铈起到电荷补偿的作用^[14],导致玻璃网络结构强度增大,“非桥氧”减少,玻璃的稳定性增强,析晶变得困难。这与玻璃转变温度和放热峰值温度升高现象相符。

2.2 样品的烧结特性

图 2 所示为不同氧化铈含量样品的相对密度随烧结温度的变化。由图 2 可知,在 850~950 °C 范围内,含氧化铈样品的相对密度明显高于不含氧化铈样品的相对密度。这意味着添加氧化铈促进了玻璃的烧结致密化。随氧化铈的增加,样品的相对密度也随之增加,但在氧化铈含量为 7% 时样品的相对密度稍微降低。

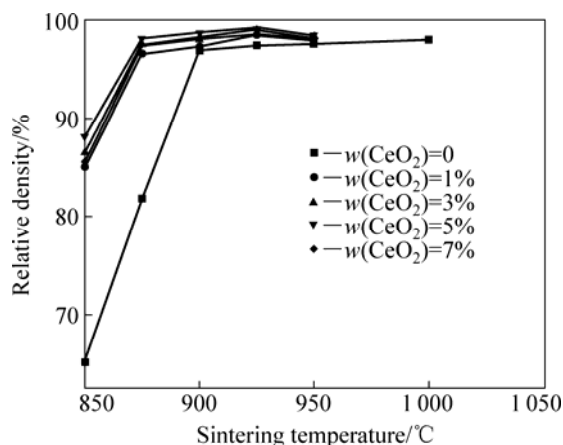


图 2 不同氧化铈含量样品的相对密度随烧结温度的变化

Fig.2 Variation of relative density of samples with CeO_2 contents at different sintering temperatures

含氧化铈样品的烧结致密化温度为 925 °C,此时样品的相对密度大于 98.5%,超过该温度后样品的相对密度明显减小,这是温度过高造成样品的“过烧”所致^[15]。而不加氧化铈样品的致密化温度超过 950 °C,在 1 000 °C 时样品的相对密度达到 98.0%。这说明烧结温度和氧化铈含量均对玻璃的烧结起到重要作用。

影响样品烧结致密化的原因可从图 1 中的 DTA 曲线得到解释。含 5% 氧化铈的样品具有较低的玻璃软化温度(929 °C),这意味着玻璃粉体在相对低的温度下发生粘滞流动,进而促进烧结体的致密化,而其它样

品具有较高的玻璃软化温度,因而阻止了玻璃的粘滞流动和烧结样品的致密化。图 3 所示为不同氧化铈含量样品经 875 °C 烧结 2 h 后断口表面的 SEM 像。随氧化铈含量的增加,可以明显看到玻璃颗粒的粘结聚合过程,气孔数量明显减少,开口气孔逐渐变为闭口气孔,样品致密化程度增加,即样品的密度增加,但过多的氧化铈将不利于烧结样品的高致密化。其中氧化铈添加量为 5% 的样品致密化程度最好,即气孔最少。比较图 2 和 3 可知,样品相对密度的变化与微观结构的变化相吻合。

2.3 样品的 XRD 分析

为了证实氧化铈对玻璃析晶的影响,图 4 给出了经 925 °C 烧结 2 h 后不同氧化铈含量样品的 XRD 谱。由图 4 可知,未添加氧化铈的样品为典型的非晶态(玻璃态)。随着氧化铈含量的增加,XRD 谱中的晶体衍射峰强度明显增加,经比较证实为钙长石的特征衍射峰(JCPDS: 41-1486)。但氧化铈含量超过 5% 时,钙长石的衍射峰强度有所减弱,说明过多的氧化铈反而抑制了玻璃的析晶,这与图 1 中 DTA 的分析结果相一致。

2.4 样品的介电性能

经 925 °C 烧结 2 h 后不同氧化铈含量样品的介电常数和介电损耗如图 5 所示。从图 5 中可知,随氧化铈含量的增加,样品的介电常数呈“N”字形变化趋势,而样品的介电损耗则表现为先减小后稍微增加的变化趋势。研究表明,微晶玻璃样品的介电常数与密度、残余玻璃相、析出晶体种类和数量密切相关^[13, 16]。在低频下,微晶玻璃的导电机理主要是离子极化。根据 Clausius 方程^[17-18]可知,微晶玻璃的介电常数主要取决于单位体积内可极化的原子数目,单位体积内的极化原子数目又是与样品的密度成正比。密度越大,说明单位体积内极化原子的数目越多,离子极化就越强烈,因此,样品的介电常数就越大。925 °C 烧结时未加氧化铈样品的密度最低,钙长石晶体还未析出,样品基本是玻璃态(见图 4),故样品的介电常数较低。随着氧化铈含量的增加,样品的密度也增加,故含 1% 氧化铈样品的介电常数明显增大。对于含 3%, 5% 和 7% 氧化铈的样品,由于样品均已烧结致密,密度对介电常数的影响占次要地位,此时占主要地位的是析出的晶体数量。从图 4 可知,添加 5% 氧化铈的样品析出钙长石的数量最多(残余玻璃相最少),表现为衍射峰强度最强。由于钙长石的介电常数(~ 6)^[8-9]较低,故析出的钙长石越多,样品的介电常数就越低。钙长石和密度的协同作用造成样品的介电常数随氧化铈含量

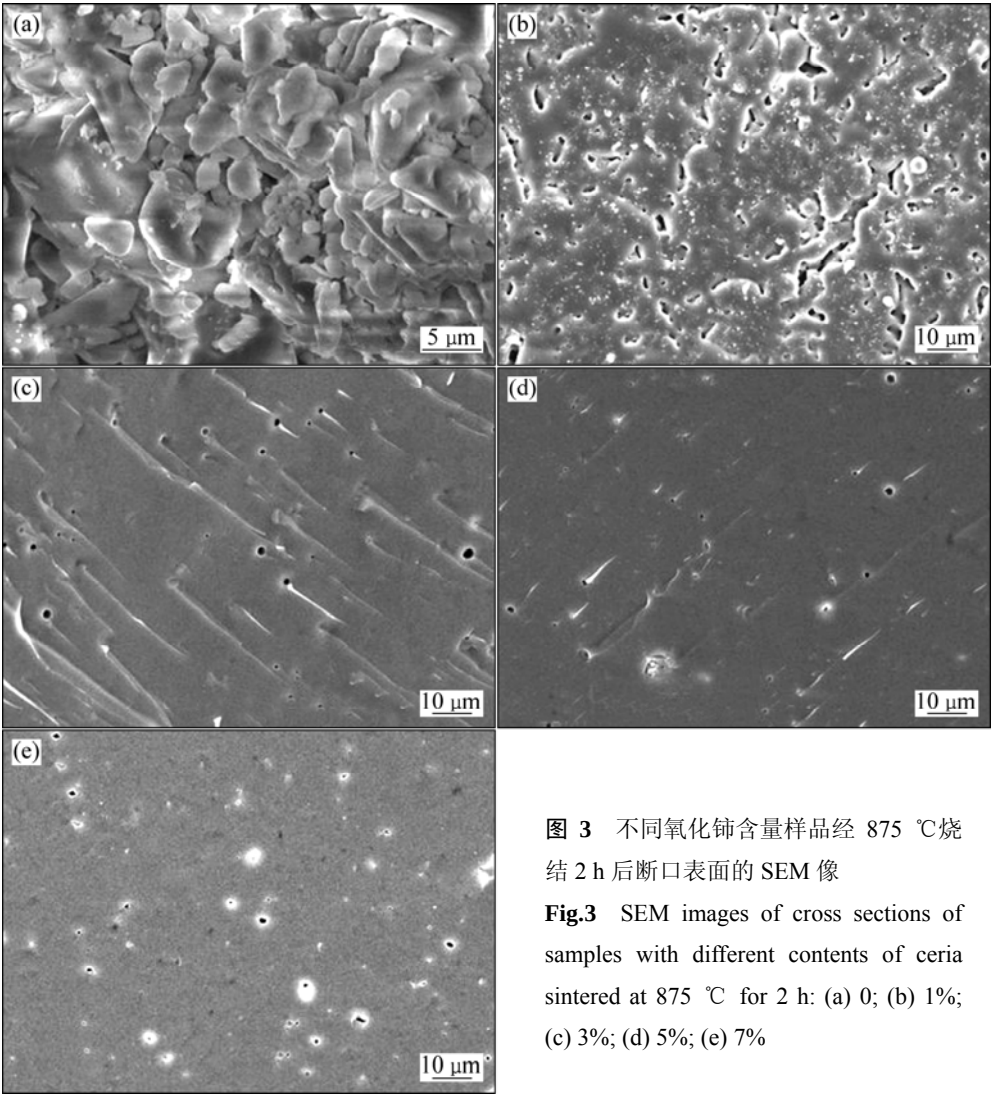


图 3 不同氧化铈含量样品经 875 ℃ 烧结 2 h 后断口表面的 SEM 像

Fig.3 SEM images of cross sections of samples with different contents of ceria sintered at 875 ℃ for 2 h: (a) 0; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5%; (e) 7%

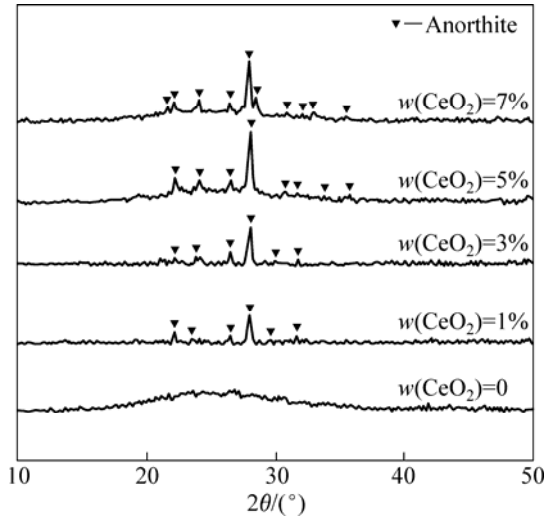


图 4 不同氧化铈含量样品经 925 ℃ 烧结 2 h 后的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of samples with different contents of CeO_2 sintered at 925 ℃ for 2 h

的增加而呈“N”字形变化。同理，微晶玻璃样品的介电损耗也由密度和析出晶体的数量所决定。随着氧化铈含量的增加，样品的密度和钙长石数量增加(钙长石本身具有较低的介电损耗^[9])，故介电损耗减小。含 5%氧化铈的样品介电损耗最低为 0.09%。由于过多的氧化铈(7%)会抑制钙长石的析出，故样品的介电损耗又有所增加。

2.5 样品的热膨胀性能

经 925 ℃ 烧结 2 h 的微晶玻璃样品热膨胀系数与氧化铈含量的关系如图 6 所示。随着氧化铈的增加，微晶玻璃样品的热膨胀系数基本上呈减小的变化。在氧化铈含量为 5%时热膨胀系数最小。微晶玻璃的热膨胀系数与其相(包括晶体和残余玻璃相)组成之间符合加和性质^[13]。实验中微晶玻璃的物相有钙长石和残余玻璃相(此时气孔可忽略)。当未添加氧化铈时，烧

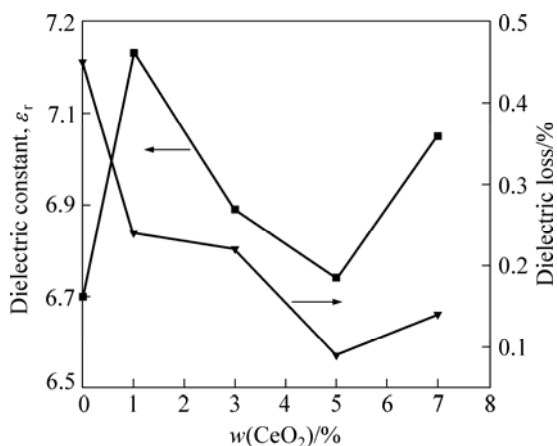


图5 不同氧化铈含量样品的介电常数和介电损耗

Fig.5 Dielectric constant and dielectric loss of samples with different contents of CeO₂

结样品主要是由玻璃相组成(见图4)。由于玻璃相的热膨胀系数大,因此样品的膨胀系数较大。随着氧化铈的加入(1%, 3%, 5%),样品析出的钙长石数量逐渐增多而残余玻璃相较少。由于钙长石具有较低的热膨胀系数($4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$),同时玻璃中的氧化铈有利于降低热膨胀系数^[19],故两方面共同的作用导致样品的热膨胀系数明显降低。当氧化铈含量为7%时,析出的钙长石数量有所减少,即玻璃相有所增加,虽然氧化铈有降低热膨胀系数的作用,但由于玻璃相增加引起的样品热膨胀系数增大的趋势占主导地位,因此样品的热膨胀系数又有所上升,但变化幅度不大。总的来看,添加氧化铈微晶玻璃样品的热膨胀系数与单晶硅的热膨胀系数($3.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)非常匹配。

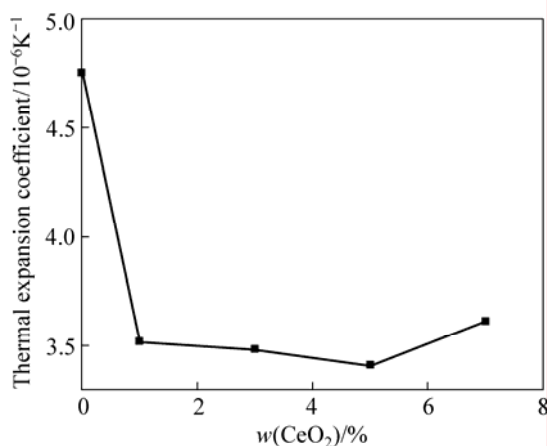


图6 样品热膨胀系数与氧化铈含量的关系

Fig.6 Relationship between thermal expansion coefficient of samples and CeO₂ content

3 结论

1) 添加少量的氧化铈能够降低玻璃的转变温度和析晶峰值温度,促进玻璃粉体的烧结致密化。氧化铈合适的添加量(质量分数)为5%。

2) 随氧化铈的增加,样品的介电常数呈“N”字形变化,而样品的介电损耗则表现为先减小后稍微增加的变化。当氧化铈含量为5%时,微晶玻璃样品的介电损耗最小。

3) 玻璃中析出钙长石晶体的数量对样品的热膨胀系数起决定作用。随着氧化铈的增加,微晶玻璃样品的热膨胀系数呈下降变化趋势。在氧化铈含量为5%时样品的热膨胀系数最小,但氧化铈含量为7%时样品的热膨胀系数又有所上升。添加氧化铈的微晶玻璃样品具有与单晶硅非常接近的热膨胀系数。

REFERENCES

- [1] TUMMALA R R. Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(5): 895-908.
- [2] SARAH H K, ANANDA H K, HERRON L W. Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging[J]. Am Ceram Soc Bull, 1993, 72(1): 90-95.
- [3] CHEN G H, LIU X Y. Low-temperature-sintering and characterization of glass-ceramic composites[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2006, 17(9): 877-882.
- [4] CHANG C R, JEAN J H. Crystallization kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(7): 1725-1732.
- [5] ZHU H K, LIU M, ZHOU H Q, LI L Q, LÜ A G. Preparation and properties of low-temperature co-fired ceramic of CaO-SiO₂-B₂O₃ system[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2006, 17(8): 637-641.
- [6] MERGEN A, ASLANOGLU Z. Low-temperature fabrication of anorthite ceramics from kaolinite and calcium carbonate with boron oxide addition[J]. Ceram Int, 2003, 29(6): 667-670.
- [7] LO C L, DUH J G, CHIOU B S. Low temperature sintering and crystallization behaviour of low loss anorthite-based glass-ceramics[J]. J Mater Sci, 2003, 38(4): 693-698.
- [8] ISMAIL M G, ARAI H. Sol-gel synthesis of B₂O₃-doped anorthite and characterization[J]. J Ceram Soc Jap, 1992, 100(12): 1385-1389.
- [9] DILEEP KUMAR C J, SUNNY E K, RAGHU N. Synthesis and characterization of crystallizable anorthite-based glass for a low-temperature cofired ceramic application[J]. J Am Ceram Soc,

- 2008, 91(2): 652–655.
- [10] SOHN S B, CHOI S Y. Crystallization behavior in the glass system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: influence of CeO_2 addition[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2001, 282(2/3): 221–227.
- [11] SHI Z M, LIANG K M, ZHANG Q, GU S R. Effect of cerium addition on phase transformation and microstructure of cordierite ceramics prepared by sol-gel method[J]. *J Mater Sci*, 2001, 36(21): 5227–5230.
- [12] KIM B H, LEE K H. Crystallization and sinterability of cordierite-based glass powders containing CeO_2 [J]. *J Mater Sci*, 1994, 29(24): 6592–6598.
- [13] 胡安民, 梁开明, 周 锋, 王国梁, 彭 飞. 添加 CeO_2 的 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃的晶化和性能研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(6): 772–776.
- HU An-min, LIANG Kai-ming, ZHOU Feng, WANG Guo-liang, PENG Fei. Crystallization and properties of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass- ceramics doped with CeO_2 [J]. *J Chin Ceram Soc*, 2004, 32(6): 772–776.
- [14] 陈国华, 刘心宇. CeO_2 含量对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃结构和晶化特性的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 37(1): 6–10.
- CHEN Guo-hua, LIU Xin-yu. Effect of CeO_2 content on glass structure and crystallization behaviour of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system[J]. *J Cent South Univ: Science and Technology*, 2006, 37(1): 6–10.
- [15] WANG S H, ZHOU H P, LUO L H. Sintering and crystallization of cordierite glass ceramics for high frequency multilayer chip inductors[J]. *Mater Res Bull*, 2003, 38(8): 1367–1374.
- [16] MCMILLAN P W. Glass-ceramics[M]. 2nd ed. London: Academic Press, 1979: 285–286.
- [17] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. Introduction to ceramics[M]. 1st ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1960.
- [18] CHEN L S, FU S L. Densification and dielectric properties of cordierite-lead borosilicate glasses[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31(12A): 3917–3921.
- [19] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1982.
- Northwest Institute of Light Industry. Glass technology[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1982.

(编辑 何学锋)