

中图分类号: TN45
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 02-0096-12
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.10.001



电子基板用玻璃/陶瓷复合材料的低温共烧与性能

梁琦¹, 肖东², 林慧兴³, 孟范成^{1,3}

¹ 重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054

² 重庆理工大学工程训练与经管实验中心, 重庆 400054

³ 中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050

摘要: 玻璃/陶瓷低温共烧复合材料具有高导热性、快速电子信号传输性能、热膨胀系数与硅匹配、力学性能良好等优点, 被广泛应用作电子基板材料。本文简要阐述了玻璃/陶瓷复合材料的烧结机理和影响因素, 综述了主要的制备方法, 指出了烧结过程中可能存在的 key 问题, 并讨论了玻璃/陶瓷复合材料的性能调控方法。最后, 展望了玻璃/陶瓷复合材料在电子信息领域的发展方向和应用前景。

关键词: 玻璃/陶瓷复合材料; 低温共烧; 电子基板

随着电子信息技术的进步, 电子器件逐渐向小型化和微型化发展, 这就要求基板材料具有良好的导热性、快速电子信号传输性能和好的热膨胀系数匹配性。传统的电子基板材料有纯 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 AlN 、 SiC 陶瓷等, 烧结温度都高达 1500°C 以上, 只能与钨、铂、钼等电阻率高、介电常数大的贵金属共烧, 导致基板材料的信号时间延长, 且能耗大, 不满足现代发展需求^[1]。

在过去的几十年, 低温共烧陶瓷 (Low Temperature Co-Fired Ceramic, LTCC) 已经得到了广泛的研究。低温共烧陶瓷是一类集互联、无源元件和封装于一体的多层陶瓷^[2], 常利用流延法获得生瓷带, 然后切成合适的尺寸大小, 将导体连同所需要的电阻器、电容器和电感器网印或光刻到各层陶瓷片上, 或者通过精密导体浆料印刷工艺在生瓷片上制出所需的电路图形, 然后低温烧结, 制成器件^[3]。低温共烧陶瓷技术的优点在于: 电路微型化和高度集成化、超高频性、可靠性高、低介电损耗和低成本^[4], 被认为是无线通信设备制造的可行方法, 例如滤波器、变换器、第三代手机、高速信号 WLAN、光通信、全球定位系统、汽车防撞的智能传输系统等^[5]。另外, 低温共烧陶瓷的烧结温度低于 900°C , 能满足于电子、磁、热、生物、机械、化学、传感功能的微电子集成封装, 具

收稿日期: 2016-10-09

收到修改稿日期: 2016-10-23

基金项目: 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室开放课题 (KLIFMD-2015-06)。

第一作者: 梁琦 (1992-), 男, 湖北仙桃人, 硕士研究生。E-mail: qiliang@2014.cqut.edu.cn。

通讯作者: 孟范成 (1977-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授。E-mail: mengfancheng@cqut.edu.cn。

有电子多功能化发展前景^[6-9]。

目前，市场上的低温共烧陶瓷体系主要为玻璃陶瓷和玻璃/陶瓷复合材料^[10]。玻璃陶瓷是玻璃在烧结过程中完全失透结晶而形成的一种多晶材料，最终的性能依赖于玻璃的结晶度；而陶瓷/玻璃复合材料则是陶瓷填充物与一种低熔点玻璃混合后烧结得到的复合材料。玻璃/陶瓷体系比玻璃陶瓷体系应用更广泛。这是因为玻璃/陶瓷体系的密实化行为和物理特性可以方便地加以调控，而玻璃陶瓷在低温共烧技术应用中需要有高的结晶度并完全密实化，这点实现起来通常较为困难^[11-15]。此外，玻璃陶瓷体系的低温共烧陶瓷热导率低，越来越难以满足现代电子信息技术的发展。

玻璃/陶瓷体系所选用的陶瓷填充颗粒有 Al_2O_3 、 AlN 、熔融石英、堇青石、 TiO_2 等，其中 Al_2O_3 和 AlN 陶瓷颗粒应用最为广泛。目前，玻璃/ Al_2O_3 复合材料已经实现商业化，其几项典型的性能指标分别为：热导率 $2 \text{ W/m}\cdot\text{K} \sim 4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，热膨胀系数 $3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \sim 10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，介电常数 $5 \sim 8$ ，抗弯强度 $100 \text{ MPa} \sim 300 \text{ MPa}$ ^[16]。但热导率仍然是玻璃/ Al_2O_3 复合材料的短板。 AlN 具有高热导率 ($320 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)、低介电常数 ($\epsilon < 9$)、高电阻率、无毒、热膨胀系数 ($4.03 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 与硅 ($3.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 匹配等优点^[17,18]，近十几年，玻璃/ AlN 复合材料的低温共烧获得了广大学者的普遍关注，其热导率为商业低温共烧陶瓷的两倍以上，是电子基板材料的主要发展方向。

本文将对陶瓷/玻璃复合材料低温共烧的烧结机理、制备及性能等三个方面展开综述，并对目前玻璃/陶瓷复合材料低温共烧技术存在的困难做了简单的总结和展望，以期促进玻璃/陶瓷复合材料的研究和发展应用。

1 玻璃/陶瓷复合材料低温共烧的影响因素与烧结机理

1.1 影响因素

材料自身特性直接影响到共烧陶瓷的烧结行为和密实化过程，从而影响到陶瓷的性能与应用。从材料特性来说，玻璃/陶瓷复合材料低温共烧的影响因素主要有三个：玻璃对陶瓷颗粒的润湿性、玻璃的流动性、陶瓷颗粒的粒径。

润湿性影响：润湿颗粒的特性极大程度上体现在颗粒的溶解行为。润湿可以促进玻璃/陶瓷复合材料的密实化过程，增强玻璃和陶瓷颗粒之间的结合^[19]。

Mohanram 等人^[20]发现，氧化铝在 700°C 时开始溶于玻璃中，玻璃成分发生变化，钙长石相以氧化铝为晶核而生长析出，促进玻璃/氧化铝复合材料密实化，结合增强，裂纹断裂路径增加，强度提高。氧化铝颗粒的溶解对复合材料密实化的影响如图 1 所示^[21]，样品中的氧化铝陶瓷颗粒粒径为 $2 \mu\text{m}$ 。陶瓷填充颗粒溶于玻璃中，玻璃的粘度增大，密实化所需温度提高^[22]。同时，陶瓷填充物的溶入会改变玻璃中的析出相，影响

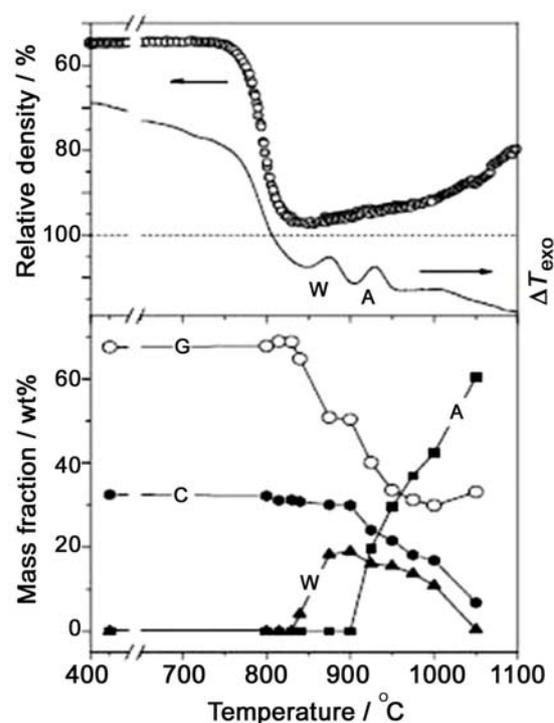


图 1 不同温度下加热速率为 5 K/min 时玻璃+氧化铝样品的相对密度 (圆点、上部)、差热分析 (上部, 右纵坐标) 和各成分的质量分数曲线 (下部)^[21]

Figure 1 Relative density (circles, top), differential thermal analysis curve (top, right ordinate), and mass fractions obtained by Rietveld analysis of XRD patterns of glass + ceramic samples heated at 5 K/min to different temperatures (bottom)^[21]. (G) glass; (C) Al_2O_3 ; (W) wollastonite; (A) anorthite

共烧陶瓷的微观结构。例如, 填充物溶入玻璃后会导致 Si/Al 比改变, 对方石英相的析出有抑制作用, 并促进钙长石相生成^[14,23]。

Eberstein 等^[22]人通过实验研究得到了玻璃/ Al_2O_3 复合材料相对密度 ρ 与润湿率 f 之间的关系 (式中 ρ_0 为未烧结样的密度, λ 为拟合指数):

$$f = \left(\frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} \right)^\lambda \quad (1)$$

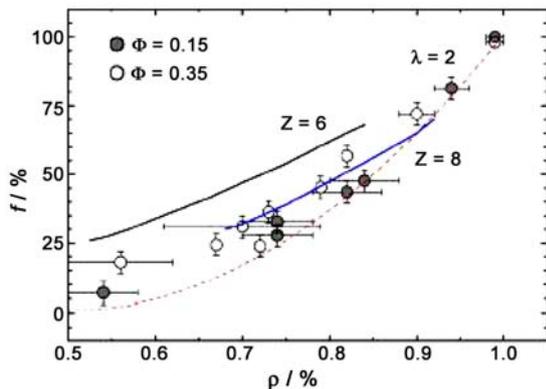


图 2 玻璃/氧化铝复合材料润湿性 f 与相对密度 ρ 的关系 (Φ 为样品直径, mm)

Figure 2 Wetted fraction f vs relative density ρ for glass/corundum composites (Φ is the diameter of the sample, mm). Dashed curve was fitted according to Equation 1 with $\lambda = 2$ and $\rho_0 = 0.5$

到完全密实化^[25]。

Kemathmuller 等人^[15]研究了 60 wt% 玻璃与 40 wt% 莫来石混合物的低温共烧行为。玻璃液不润湿莫来石, 莫来石没有溶于玻璃液也没有与玻璃发生反应, 在 860°C 以上保温 1h 后所得到的复合材料密度达到 96.5%。据此 Kemathmuller 等人认为低温共烧材料的密实化烧结主要是通过玻璃的粘性流动, 在玻璃与陶瓷不具有良好润湿性的条件下仍然能达到致密化。其他一些学者也验证了上述观点, 但发现对填充物的含量有一定的限定要求。例如, Kumar 等人^[26]发现玻璃含量大于 70% 时, 低温共烧陶瓷的致密化主要受到玻璃的粘性流动支配, 陶瓷填充物的材料特性对致密化的影响很小。Kumar 等人^[12]还研究了 (60 vol% ~ 80 vol%) 玻璃/堇青石陶瓷的烧结过程, 证实密实化过程主要由玻璃液相的粘性流动主导。此外, He 等人^[27]认为低熔点玻璃的润湿性与玻璃的表面张力 γ 和粘度 η 有关; 杨氏方程和 Jean 提出的关系式 $\beta = k\gamma / \eta$ (β 和 k 为常数) 同样也验证了该观点^[28]。

粒径影响: 陶瓷颗粒粒径大小直接影响共烧过程中的表面能, 从而改变了玻璃/陶瓷复合材料的烧结行为。Rauscher 等人^[23]在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃中分别添加了 1 μm 、2 μm 、3 μm 粒径的氧化铝颗粒 (玻璃: 氧化铝 = 57: 43) (氧化铝颗粒不溶于该玻璃), 经过 900°C 烧结后, 添加 1 μm 氧化铝的玻璃复合材料密度超过了 96%, 而添加 2 μm 和 3 μm 氧化铝的玻璃复合材料的密度均低于 80%。Seo 等人^[29]将 13 nm、0.5 μm 、3 μm 、39 μm 的氧化铝分别与玻璃共烧 (氧化铝能溶于该玻璃中), 发现 3 μm 氧化铝的玻璃复合材料性能最优, 其原因在于: 氧化铝颗粒粒径小, 比表面积大, 需要更多的玻璃相去包裹氧化铝颗粒, 然后达到密实化; 颗粒粒径过大, 比表面积小, 被玻璃包裹的氧化铝溶解量相对较少, 玻璃与溶解氧化铝之间的反应迟缓, 钙长石析出量少, 从而影响了氧化

对应曲线如图 2 所示。图中, 填充物为实心球时, $\Phi = 0.15$, 填充物为非实心球时, $\Phi = 0.35$ 。

Cui 等^[24]通过添加陶瓷颗粒来改善玻璃的密实化, 研究了 Al_2O_3 和 TiO_2 在 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BBS) 玻璃中的润湿性。实验结果表明, BBS 玻璃与 Al_2O_3 的接触角为 24°, 与 TiO_2 的接触角为 124°, BBS 玻璃/ Al_2O_3 复合材料烧结密实, 氧化铝颗粒之间的空隙被玻璃所填充, 而 BBS 玻璃/ TiO_2 复合材料烧结后孔隙不能被玻璃所填充, 气孔较多。

流动性影响: 玻璃/陶瓷复合材料的密实化主要依赖于玻璃的粘性流动。在升温过程中, 玻璃首先发生液相流动, 结晶未开始前, 玻璃液粘度低, 流动性好, 孔隙被填充而导致材料的密实化; 在此后的保温阶段, 玻璃结晶, 复合材料达

铝颗粒与玻璃的结合和最终密实化。此外, Muller^[21]还揭示了氧化铝的粒径大小对结晶温度和烧结过程的影响。由此可见, 粒径大小改变了陶瓷颗粒的表面特性 (主要是表面能), 从而影响了烧结温度、溶解性、结晶和密实化过程。在玻璃/陶瓷复合材料的低温共烧过程中, 粒径大小与表面性能的关系还需进行更深一步的理论研究。

1.2 烧结机理

玻璃/陶瓷复合材料的低温共烧为液相烧结。低温共烧陶瓷的液相烧结可以分为两类: 反应液相烧结和无反应液相烧结。对于无反应液相烧结, 玻璃液相的含量一般要求高于 20% ~ 40%, 反应液相烧结一般要求玻璃的含量高于 20%^[30,31]。

反应液相烧结: 反应液相烧结一般包括三个步骤: 颗粒重排、溶解-沉淀、固相反应。第一步, 固相颗粒之间颈部的液相弯曲产生的毛细管力为驱动力, 复合材料大量收缩。两颗粒之间的驱动力 F 与润湿角 θ 有着很大关系:

$$F = 2\pi\gamma_{lv}r_1 \cos\theta - \pi r_1^2 p_k \quad (2)$$

式中, p_k 为毛细凝胶管力, γ_{lv} 为液-气界面能, r_1 为接触半径^[30]。润湿角大小对粉末颗粒间作用力的影响如图 3 所示^[15]。

低温共烧陶瓷的反应烧结密实化要求玻璃必须润湿陶瓷颗粒并和陶颗粒反应, 通过陶瓷颗粒的重排, 颗粒之间产生相互吸引力, 复合材料的密实化过程发生, 玻璃进入到孔隙中, 复合材料进一步密实。第二步, 陶瓷颗粒部分溶于玻璃中, 玻璃液的成分发生变化, 玻璃与陶瓷颗粒之间的结合更加紧密, 玻璃液相流动形成密闭孔。第三步, 玻璃液填充密闭孔, 部分情况下, 玻璃中有结晶相析出, 最终达到密实化。

无反应液相烧结: 玻璃/陶瓷复合材料的无反应液相烧结的密实化过程第一阶段是玻璃的重新分布和局部颗粒的重排。在这一阶段, 玻璃转变成液相并渗透进入陶瓷颗粒区域, 填充颗粒之间的毛细孔管道。这一阶段中材料只进行了少量密实化, 其驱动力为玻璃填充柱状孔道的毛细力。密实化的第二阶段是整体的晶粒重排和玻璃的重新分布, 气孔密闭。这一过程是无反应烧结的主要密实化过程, 密实度一般可以从约 65% 提高到 90% 以上, 玻璃对陶瓷颗粒的润湿性以及玻璃的流动性是影响密实化行为的主要参数。当 $\theta < 90^\circ$ 时, 烧结压力为吸引力, 有助于密实化过程; 而当 $\theta > 90^\circ$ 时, 烧结压力为排斥力, 将阻止或减慢密实化过程。在密实化的第三阶段, 10% 的残留气孔通过玻璃的粘性流动而密闭, 与玻璃的润湿性无关。整个无反应液相烧结过程如图 4 所示^[15]。玻璃/陶瓷复合材料中的相对玻璃粘度对填充孔隙有着重要影响。Ewsuk 等^[33,34]认为, 玻璃/陶瓷复合材料中, 陶瓷添加含量相对高时, 致密化过程要求玻璃低粘度; 当玻璃的粘度高时, 陶瓷添加量相对低才能达到高致密度。

无反应液相烧结机制应用于低温共烧陶瓷时, 在密实化的第一和第二阶段, 玻璃必须润湿

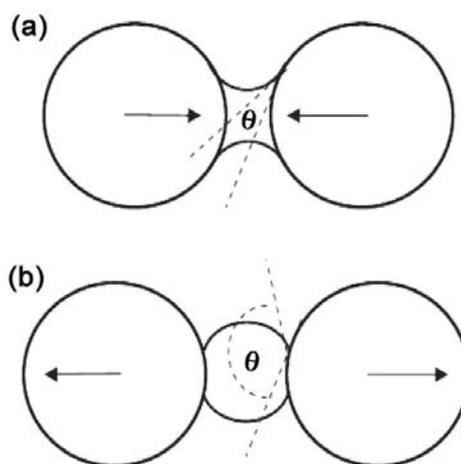


图 3 润湿角 θ 大小对粉末颗粒间作用力的影响: (a) $\theta < 90^\circ$ 时颗粒相互吸引; (b) $\theta > 90^\circ$ 时颗粒相互排斥^[15]

Figure 3 Influence of wetting angles θ on the force between powder particles: (a) attraction for $\theta < 90^\circ$; (b) repulsion for $\theta > 90^\circ$ ^[15]

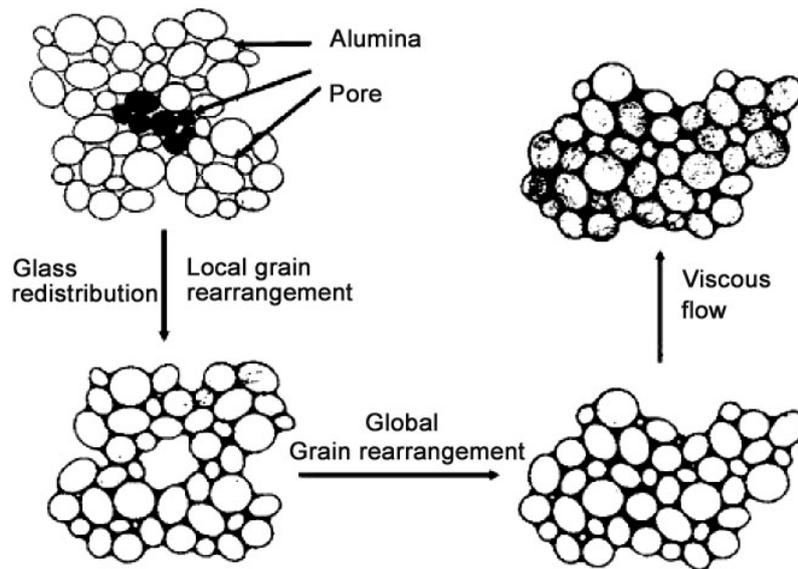


图 4 无反应液相烧结模型^[32]
Figure 4 Non-reactive liquid phase sintering model^[32]

陶瓷颗粒; 在密实化的第三阶段, 玻璃需要有低粘度, 玻璃才能填充密闭孔, 消除孔隙^[15]。

另外, 玻璃粘性流动烧结机制也能满足部分玻璃/陶瓷复合材料的低温共烧。图 5 为玻璃/陶瓷复合材料密实化过程示意图, 其驱动力为表面能的减少。玻璃粘度影响烧结动力学。在烧结过程中, 玻璃的粘性流动促进物质转移, 导致玻璃表面能减少, 玻璃/陶瓷复合材料逐渐密实化^[35]。

2 陶瓷/玻璃复合材料的烧结制备

制备高密实化、高强度、低介电常数和介电损耗、高热导率及良好的热膨胀匹配性的玻璃/陶瓷复合材料是实现其应用的关键。高综合性能的陶瓷填充物选定、陶瓷颗粒的添加含量、玻璃/陶瓷复合材料的致密化程度都是烧结制备所要考虑的重要问题。

低温共烧玻璃/陶瓷复合材料的制备技术主要包括无压烧结和热压烧结。

2.1 无压烧结

无压烧结是低温共烧陶瓷最常用的一种烧结方法, 一般烧结温度在 700°C ~ 1000°C, 可应用的低温共烧陶瓷烧结温度为 750°C ~ 900°C, 如图 6 所示^[36,37]。无压烧结过程中, 玻璃和陶瓷

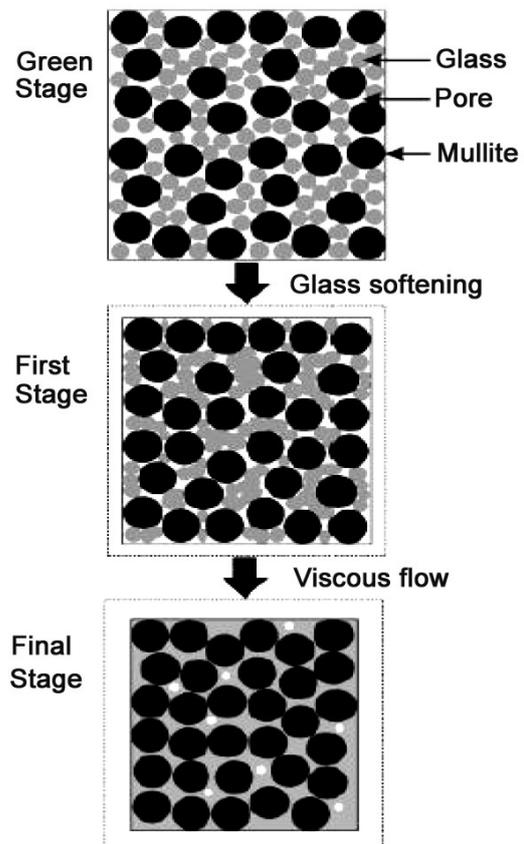


图 5 以粘性流动为机制的玻璃/陶瓷复合材料无反应烧结密实化过程示意图^[15]

Figure 5 Schematic of the densification of ceramic-filled glass composites by non-reaction sintering via viscous flow^[15]

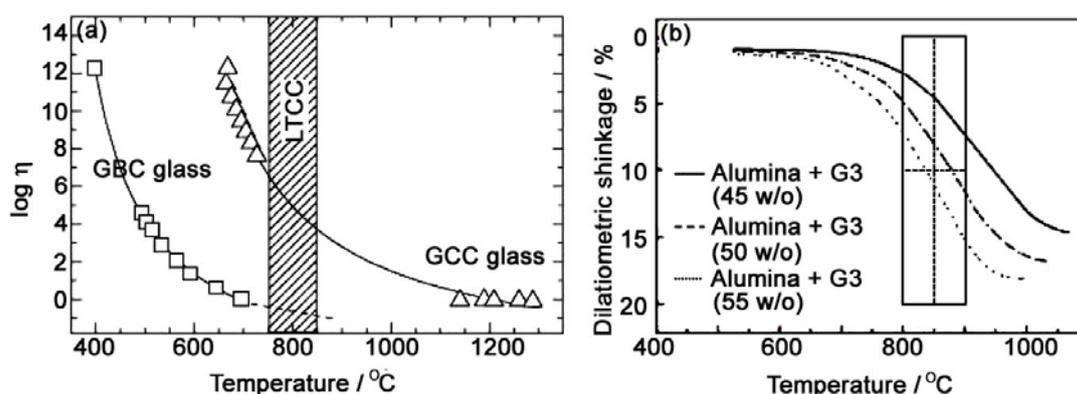


图 6 (a) 玻璃陶瓷和玻璃/陶瓷复合材料的温度与流动性的函数关系 (阴影部分是 LTCC 区间)^[36];
(b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{G3}$ 玻璃收缩率与烧结温度的关系 (长方形部分是 LTCC 区间)^[37]

Figure 6 (a) Viscosity as functions of temperature for glass bonded ceramics (GBC) and glass ceramic composites (GCC), respectively (LTCC interval is hatched)^[36]; (b) Dilatometric shrinkage curves of low-temperature co-fired ceramics tapes Al_2O_3 with an addition of G3 glass frit (LTCC interval is oblong)^[37]

相通常具有良好的混溶性。

无压烧结要求玻璃要具有良好的流动性，陶瓷颗粒能溶于玻璃中或能被玻璃所包裹。当玻璃含量无法包裹陶瓷颗粒时，所制备的材料致密度低，综合性能恶化。例如，Qing 等人^[38]成功制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 低温共烧陶瓷，当添加 20 wt% Al_2O_3 时，在 800°C 保温 1 h 后，材料的抗弯强度达到最大值 155 MPa，介电常数和介电损耗分别为 8 和 2.4×10^{-3} ，热膨胀系数为 $2.66 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，能满足低温共烧陶瓷的应用要求；随着 Al_2O_3 添加量逐渐增加，材料的介电损耗增大，抗弯强度降低，致密度降低。Xia 等人^[39]以熔融石英作为填充相，在 CAS (23 wt% $\text{CaO} - 9 \text{ wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 60 \text{ wt}\% \text{SiO}_2 - 8 \text{ wt}\% \text{B}_2\text{O}_3$) 玻璃中添加 30 wt% 熔融石英，900°C 保温 2 h 后获得了最优性能的熔融石英/CAS 复合材料。熔融石英溶于 CAS 玻璃中，促进了熔融石英/CAS 复合材料的密实化。然而，随着熔融石英的含量增加到 70 wt% 时，熔融石英/CA 复合材料的致密度降低到了 57%。

另外，陶瓷颗粒能促进玻璃/陶瓷复合材料的结晶，从而使得致密化程度增加。Kim 等人^[40]以 TiO_2 为陶瓷填充相添加于 $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ZBS) 玻璃中，经 900°C 无反应烧结后发现，添加 50% TiO_2 的复合材料性能最优。密实化烧结过程为无反应烧结， TiO_2 作为填充相的同时也作为复合材料的结晶晶核，促进了 ZBS 玻璃中 Zn_2SiO_4 和 $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 相的析出。随着 TiO_2 含量的减少，ZBS/ TiO_2 复合材料的孔隙增多，密实度降低。

当陶瓷填充物易被氧化时，无压烧结需要在真空或氮气保护条件下进行，烧结机理为无反应液相烧结。例如，Yuan 等人^[10]以 40 wt% AlN 作为陶瓷填充相添加于 $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CBABS) 玻璃中，在氮气气氛保护下于 825°C 保温 2 h，获得的复合材料热导率是商用低温共烧陶瓷的两倍左右。张文娟等人^[41]以 AlN 作为陶瓷填充相添加于 CBZS ($\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$) 玻璃中，在真空气氛下 750°C 无压烧结成功制备了结构致密的 CBZS/ AlN 复合材料，其抗弯强度和热导率随着 AlN 含量先增加后减小，热导率随着 AlN 含量减小而增大。当 AlN 含量为 35 wt% 时，获得的复合材料热导率为 5.31 W/m·K，介电常数为 7.45，介电损耗为 0.86×10^{-3} ，抗弯强度为 209 MPa。

2.2 热压烧结

热压烧结是对装入模具的粉体同时加热加压而达到烧结致密化的制备方法，一般需要惰性气体保护或高真空条件。采用热压烧结制备玻璃/陶瓷复合材料，一般都是因为玻璃与陶瓷的混溶性不好，

玻璃无法进入陶瓷颗粒孔隙, 需要借助外界施加的压力, 使玻璃填充陶瓷颗粒形成的 3D 网状结构中, 同时增强玻璃与陶瓷颗粒的结合, 从而达到玻璃/陶瓷复合材料的高致密化。

AlN 与堇青石玻璃的热膨胀系数不匹配, 从而导致在高温下复合材料内部有残余应力场存在。为了克服这一残余应力场对烧结密实化的影响, Guo 等人^[42]采用热压烧结制备 AlN/堇青石玻璃陶瓷, 在 40 MPa 压力下 1000°C 保温 0.5 h 获得了性能最优的 50 wt% AlN/堇青石复合材料, 其热导率为 6.5 W/m·K, 抗弯强度为 206 MPa, 密度达到 96%, AlN 与玻璃之间未发生反应。Zhao 等人^[43]研究了硼硅酸盐玻璃/AlN 陶瓷的热压烧结行为。在 950°C 下保温 1 h, AlN 量添加 40 wt% 时复合材料性能达到最优, 10 MHz 下的介电常数为 5, 热导率为 11.6 W/m·K, 热膨胀系数为 3×10^{-6} /K。在复合材料中, 有 $ZnAl_2O_4$ 、 Zn_2SiO_4 晶相产生, 同时也仍然存在着大量孔隙, 玻璃受到斥力作用无法填充。戚杰等人^[44]采用真空热压烧结, 于 1000°C 保温 2 h, 获得的 AlN/MgO-SiO₂-Al₂O₃ (MSA) 复合材料在 AlN 添加量为 30 wt% 时, 相对密度达到 97%, 热导率为 4.3 W/m·K。复合材料的致密度随着 AlN 添加量的增加而降低, 热导率则随着 AlN 添加量的增加而增大。在无压条件下, 30 wt% AlN/MSA 复合材料的相对密度为 74%, 存在大量气孔, 热导率仅为 1.2 W/m·K, 相对加压烧结条件, 致密度和热导率都大大降低。

3 低温共烧陶瓷/玻璃复合材料的性能

低温共烧玻璃/陶瓷复合材料具有较低的介电常数 ($\epsilon < 7$)、良好的导热性能、合适的热膨胀系数 ($< 7 \times 10^{-6}$ /°C)。相比于高温共烧陶瓷, 低温共烧陶瓷能与更便宜、导电性更好的导体 (如金、银、铜等) 共烧, 可广泛应用于多层电子基板材料、传感器、微电子系统和制动器的制备^[45-48]。玻璃/陶瓷复合材料需在可烧结范围内达到致密化, 需要达到的综合性能往往难以调控。添加陶瓷颗粒可以提高热导率, 并可以调节热膨胀系数, 但孔隙率会增加, 从而介电损耗大大增加。另外, 复合材料中的结晶相也会影响致密化和综合性能。因此, 如何对陶瓷添加量、复合物结晶相、密实化程度进行合理调控, 以实现最佳的热学性能和介电性能是制备玻璃/陶瓷复合材料所需考虑的首要问题。

3.1 介电性能

Liu 等人^[49]在氮气气氛保护下, 950°C 保温 4 h 制备了堇青石玻璃/AlN 复合材料, 发现 AlN 含量直接影响复合材料的介电性能。如图 7 所示, 随着 AlN 含量的增加, 复合材料的孔隙率增加, 从而导致介电常数逐渐减小, 介电损耗逐渐增大。当 AlN 添加量为 20 wt% 时, 复合材料的综合性能最优: 力学性能为 157 MPa, 介电常数为 4.2, 介电损耗为 7.7×10^{-3} , 气孔率为 18%。

Dai 等人^[25]通过改变升温速率, 研究了 9k7 商业低温共烧陶瓷 (Al_2O_3 作为陶瓷填充相) 的结晶相对介电性能的影响。研究表明, 升温速率变化导致了结晶相组成的变化, 相组成和致密化程度直接影响了介电性能, 如图 8 和图 9 所示。9k7 商业低温共烧陶瓷的结晶相组成影响着致密化程度, 同时对介电性能起着调控作用。升温速率过慢, 玻璃大量结晶, 玻璃液的流动性减小,

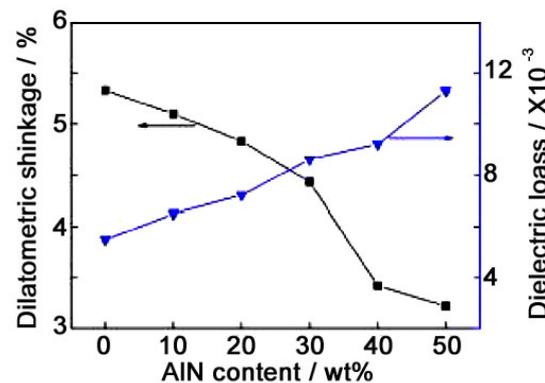


图 7 堇青石玻璃/AlN 复合材料中 AlN 含量对介电常数和介电损耗的影响关系 (频率 1MHz)^[49]

Figure 7 Dielectric constant and dielectric loss of as functions of AlN content at 1 MHz for cordierite/AlN composites^[49]

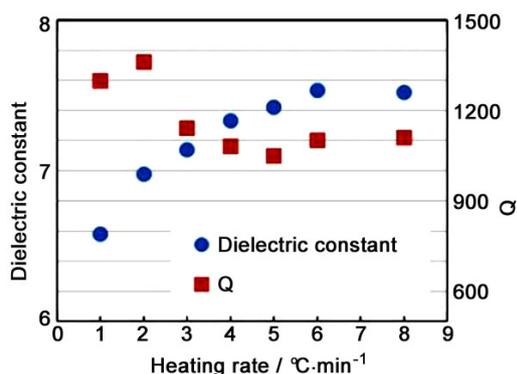


图 8 升温速率对 9k7 商业低温共烧陶瓷介电常数和品质因子 Q 的影响^[25]
Figure 8 Effect of heating rate on the dielectric constant and quality factor Q of commercial 9k7 LTCC^[25]

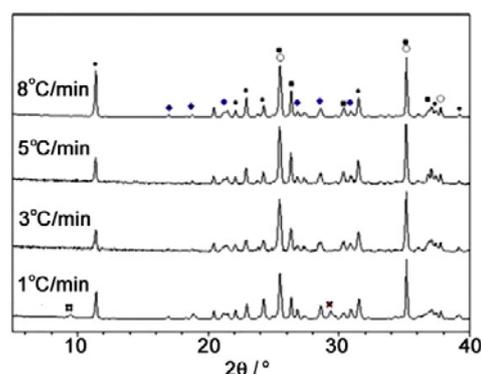


图 9 不同升温速率制备的 9k7 陶瓷的 XRD 图谱^[25]
Figure 9 XRD patterns of 9k7 prepared with different heating rates:^[25]
(○) Al_2O_3 ; (■) LaBO_3 ; (□) AlPO_4 ; (●) $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$; (◆) LaPO_4 ; (X) $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$

无法达到完全密实化烧结；升温速率加快，密实化在玻璃结晶之前，而后保温，复合材料结晶，介电性能改变。

此外，Yu 等人^[50]也指出玻璃的添加会导致介电损耗的增加，玻璃中形成的结晶相可以提高玻璃/陶瓷的介电性能和机械性能，但不加控制地过多添加则会导致介电性能和机械性能的恶化。

玻璃/陶瓷复合材料的介电常数 ϵ_r 、介电损耗 σ_r 与各物相的体积分数 V_i 、介电常数 ϵ_i 、介电损耗 σ_i 之间的关系满足经验对数混合法则，即^[51]：

$$\log \epsilon_r = \sum V_i \log \epsilon_i \quad (3)$$

$$\log(\tan \sigma_r) = \sum V_i \log(\tan \sigma_i) \quad (4)$$

式 (3) 和式 (4) 也说明了陶瓷添加量、复合材料结晶相对介电性能有着调控作用。

3.2 热学性能

袁丽娜等人^[52]在氮气气氛下 825°C 保温烧结 2 h 制备了 $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CBABS) 玻璃/AlN 复合材料，发现 AlN 含量直接影响复合物的热学性能。如图 10 和表 1 (表中“G”代表玻璃，“C”代表陶瓷填充物) 所示，随着 AlN 含量的添加，热导率先增大后减小，热导率同时受到 AlN 含量和致密度的影响。当 AlN 含量为 40 wt% 时，CBABS 玻璃/AlN 复合材料致密度最高 (相对密度达到 98%)，热导率为 5.9 W/m·K，热膨胀系数为 $4.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，抗弯强度为 178 MPa，可应用于电子基板材料。

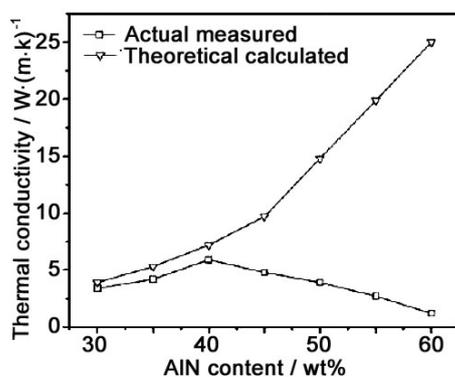


图 10 AlN/CBABS 复合材料中 AlN 含量与热导率的关系曲线^[52]
Figure 10 Thermal conductivity of AlN/CBABS composites as a function of AlN content^[52]

Chen 等人^[53]以 Al_2O_3 为陶瓷填充颗粒，成功制备了 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ (SBCM) 玻璃/ Al_2O_3 低温共烧陶瓷。 Al_2O_3 颗粒溶于玻璃中，玻璃相与 Al_2O_3 反应生成了钙长石和堇青石相，

表 1 AlN/ CBABS 复合材料的热膨胀系数^[52]
Table1 Thermal expansion coefficient of sintered AlN/ CBABS composites^[52]

Sample	55G/45C	60G/40C	65G/35C
Room temperature ~ 100°C	4.6	5.0	5.3
Room temperature ~ 400°C	7.2	6.2	8.1

如图 11 所示。随着玻璃含量的增加, 反应生成的钙长石相逐渐增加, 致密化程度也逐渐提高, 热导率逐渐减小, 热膨胀系数逐渐增大。当 Al_2O_3 的添加量为 50% 时, 热学性能达到最优, 热导率为 $3.56 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 热膨胀系数为 $4.7 \times 10^{-6} /\text{K}$, 相对致密度达到 98%。研究表明, 氧化铝添加量和结晶行为影响着密实化程度, 同时对热学性能起着调控作用。

另外, 玻璃/陶瓷复合材料的热导率 K 与各物相的体积分数 V_i 、热导率 K_i 的关系式^[45]:

$$\log K_r = \sum V_i \log K_i \quad (5)$$

也进一步说明了添加量和结晶相对热学性能的影响。

4 总结与展望

玻璃/陶瓷复合材料具有良好的导热性、快速电子信号传输性能和好的热膨胀系数匹配性, 且烧结温度低, 能与 Ag、Au、Cu 等导电性好的金属共烧, 可被应用于集成电路的基板材料。然而, 玻璃/陶瓷复合材料在热导率方面仍然是短板, 已商业化的玻璃/ Al_2O_3 复合材料也越来越难以满足电子信息发展的需求。因此, 具有高热导率的 AlN 基低温共烧陶瓷逐渐成为电子基板材料的主要发展方向, 已获得广泛关注。目前关于 AlN 基低温共烧陶瓷的研究仍处于烧结工艺制度和性能探索的初级阶段, 关于烧结机理和烧结过程影响因素的研究不多。未来低温共烧玻璃/陶瓷复合材料既要关注其本身优势, 也要把握其发展中所存在的问题, 应着重解决低温共烧机理和致密化影响因素、优化烧结工艺、提高与导电金属和电路板的共烧特性等问题。

参考文献

- [1] 陈国华. 低温共烧玻璃陶瓷材料的制备及性能、机理研究[D]. 湖南: 中南大学博士学位论文, 2006.
- [2] 王睿, 王悦辉, 周济, 等. 低温共烧陶瓷技术及其应用[J]. 硅酸盐学报, 2007, 25 (S1): 125–130.
- [3] 童志义. 低温共烧陶瓷技术现状与趋势[J]. 电子工业专用设备, 2008, 37 (11): 1–9.
- [4] FANG YC, JEAN JH. Effects of alumina on densification of a low-temperature co-fired crystallizable glass + alumina system [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2007, 46 (6A): 3475–3480.
- [5] SEBASTIAN MT. Dielectric Materials for Wireless Communication [M]. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [6] DERNOVSEK O, EBERSTEIN M, SCHILLER WA, et al. LTCC glass-ceramic composites for

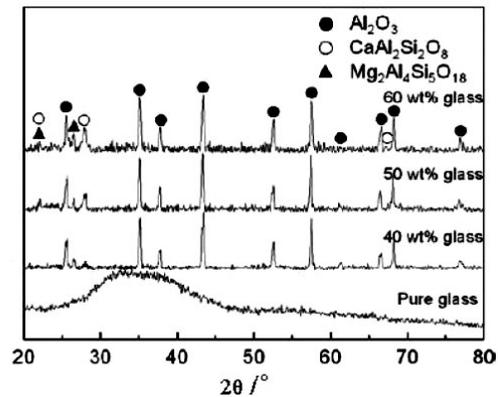


图 11 在 875°C 下烧结的 SBCM 玻璃/ Al_2O_3 复合材料的 XRD 图谱^[53]

Figure 11 XRD patterns of SBCM glass/ Al_2O_3 composites sintered at 875°C^[53]

- microwave application [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21 (10): 1693–1697.
- [7] JANTUNEN H, RAUTIOAHO R, UUSIMÄKI A, et al. Compositions of $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$, ceramic with two borosilicate glasses for LTCC technology [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20 (14–15): 2331–2336.
- [8] SUTONO A, HEO D, CHEN YJ, et al. High-Q LTCC-based passive library for wireless system-on-package (SOP) module development [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory Techniques*, 2014, 49 (10): 1715–1724.
- [9] YEUNG LK, WU KL. A compact second-order LTCC bandpass filter with two finite transmission zeros [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory & Techniques*, 2003, 51 (2): 337–341.
- [10] YUAN L, LIU B, SHEN N, et al. Synthesis and properties of borosilicate/ AlN composite for low temperature co-fired ceramics application [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 593 (4): 34–40.
- [11] CHEN GH, TANG LJ, CHENG J, et al. Synthesis and characterization of CBS glass/ceramic composites for LTCC application [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, 478 (1–2): 858–862.
- [12] KUMAR CJD, SUNNY EK, RAGHU N, et al. Synthesis and characterization of crystallizable anorthite-based glass for a low-temperature co-fired ceramic application [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91 (2): 652–655.
- [13] HAMZAWY EM, EL-KHESHEN AA, ZAWRAH MF. Densification and properties of glass/cordierite composites [J]. *Ceramics International*, 2005, 31 (3): 383–389.
- [14] EL-KHESHEN AA, ZAWRAH MF. Sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites [J]. *Ceramics International*, 2003, 29 (3): 251–257.
- [15] KEMETHMÜLLER S, HAGYMASI M, STIEGELSCHMITT A, et al. Viscous flow as the driving force for the densification of low-temperature co-fired ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (1): 64–70.
- [16] MAKAROVIČ K, MEDEN A, HROVAT M, et al. The effect of processing conditions on the properties of LTCC material [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95 (2): 760–767.
- [17] BAIK Y, DREW RAL. Aluminum nitride: processing and applications [J]. *Key Engineering Materials*, 1996, 122–124: 553–570.
- [18] JACKSON TB, VIRKAR AV, MORE KL, et al. High-thermal-conductivity aluminum nitride ceramics: the effect of thermodynamic, kinetic, and microstructural factors [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80 (6): 1421–1435.
- [19] SAWHILL HT. Materials compatibility and co-sintering aspects in low temperature co-fired ceramic packages [M]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2008, 9: 1603–1617.
- [20] ARAVIND M, GARY LM, DAVID JG. Densification and sintering viscosity of low-temperature co-fired ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 (10): 2681–2689.
- [21] RALF M, ROBERT M, PEPLINSKI B, et al. Dissolution of alumina, sintering, and crystallization in glass ceramic composites for LTCC [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (8): 1703–1708.
- [22] EBERSTEIN M, REINSCH S, MÜLLER R. Sintering of glass matrix composites with small rigid inclusions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29 (12): 2469–2479.
- [23] YONG JS, JIN HJ, YONG SC, et al. Influences of particle size of alumina filler in an LTCC system [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (2): 649–652.
- [24] CUI XM, HE Y, LIANG ZY, et al. Different microstructure $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, glass/ceramic composites depending on high-temperature wetting affinity [J]. *Ceramics International*, 2010, 36 (4): 1473–1478.
- [25] DAI S. Densification and crystallization in crystallizable low temperature co-fired ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47 (11): 4579–4584.
- [26] KUMAR CJD, SOWMYA TK, SUNNY EK, et al. Influence of nature of filler on densification of anorthite-based crystallizable glass + ceramic system for low temperature co-fired ceramics application [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (3): 595–600.
- [27] HE F, WANG J, DENG D. Effect of Bi_2O_3 , on structure and wetting studies of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$, glasses [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509 (21): 6332–6336.

- [28] JEAN JH, GUPTA TK. Liquid-phase sintering in the glass-cordierite System [J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 27 (6): 1575–1584.
- [29] RAUSCHER M, ROOSEN A. Influence of low-temperature co-fired ceramics green tape characteristics on shrinkage behavior [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007, 4 (4): 387–397.
- [30] GERMAN RM. *Sintering Theory and Practice* [M]. New Jersey: Wiley-VCH, 1996.
- [31] AKSAY IA, HOGE CE, PASK JA. Wetting under chemical equilibrium and nonequilibrium conditions [J]. *Journal of Physical and Chemistry*, 1974, 78 (12): 1178–1183.
- [32] HUPPMANN WJ, RIEGGER H. Modelling of rearrangement process in liquid phase sintering [J]. *Scripta Metallurgica*, 1975, 23 (8): 965–971.
- [33] EWSUK KG, HARRISON LW, WALCZAK FJ. Sintering glass-filled ceramic composites: effects of glass properties [M] // HAUSNER H, FULLER ER. *Ceramic Powder Science II*. Westerville: American Ceramic Society, 1987: 969–977.
- [34] EWSUK KG. Ceramic-filled-glass composite sintering [M] // NAIR KM, POHANKA R, BUCHANAN RC. *Material Processes for Microelectronic System*. Westerville: American Ceramic Society, 1990, 279–295.
- [35] KUCZYNSKI GC. Study of the sintering of glass [J]. *Journal of Applied Physics*, 1949, 20: 1160–1163.
- [36] EBERSTEIN M, RABE T, SCHILLER WA. Influences of the glass phase on densification, microstructure, and properties of low-temperature co-fired ceramics [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2006, 3 (6): 428–436.
- [37] YOUNG JC, JEONG HP, WON JK, et al. Co-firing and shrinkage matching in low- and middle-permittivity dielectric compositions for a low-temperature co-fired ceramics system [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 89 (2): 562–567.
- [38] QING Z, LI B, LI H, et al. Fabrication and properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass/ Al_2O_3 composites for low temperature co-fired ceramic applications [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2015, 26 (3): 1789–1794.
- [39] XIA G, HE L, YANG D. Preparation and characterization of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass/fused silica composites for LTCC application [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2012, 531: 70–76.
- [40] KIM KS, SANG HS, KIM S, et al. Low temperature and microwave dielectric properties of TiO_2/ZBS glass composites [J]. *Ceramics International*, 2010, 36 (5): 1571–1575.
- [41] 张文娟. 氮化铝基复合基板材料的低温烧结及其性能研究[D]. 杭州: 中国计量学院硕士学位论文, 2013.
- [42] GUO HC, LIU XY. Influence of AlN addition on thermal and mechanical properties of cordierite-based glass/ceramic composites [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 190 (1–3): 77–80.
- [43] ZHAO HS, CHEN L, GAO NZ, et al. Low temperature sintering and performance of aluminum nitride/borosilicate glass [J]. *Journal of Zhejiang University*, 2009, 10 (1): 109–113.
- [44] 戚杰. 稀土/AlN/MSA 微晶玻璃复合材料结构与性能的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2011.
- [45] IMANAKA Y. *Multilayered low temperature co-fired ceramics (LTCC) technology* [M]. New York: Springer, 2005.
- [46] GONGORA RMR, ESPINOZA VP, SOLA LL, et al. Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST) [J]. *Sensors & Actuators A Physical*, 2001, 89: 222–241.
- [47] GOLONKA LJ. Technology and applications of low temperature cofired ceramic (LTCC) based sensors and microsystems [J]. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 2006, 54 (2): 221–231.
- [48] THELEMANN T, THUST H, HINTZ M. Using LTCC for Microsystems [J]. *Microelectronics International*, 2002, 19: 19–23.
- [49] LIU S, ZHANG H, ZHANG B, et al. Fabrication and properties of cordierite based glass/AlN composites by sol-gel and pressureless sintering [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (6): 7253–7258.
- [50] YU H, LIU J, ZHANG W, et al. Ultra-low sintering temperature ceramics for LTCC applications: a review [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2015, 26 (12): 1–10.
- [51] LO CL, DUH JG, CHIOU BS, LEE WH. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of anorthite-based glass-ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85: 2230–2235.

