

低温共烧陶瓷用玻璃材料研究进展

曹 禹, 海 韵, 朱宝京, 殷先印, 徐 博, 韩 滨, 王衍行, 祖成奎

(中国建筑材料科学研究总院有限公司, 北京 100024)

摘 要: 低温共烧陶瓷(LTCC)的玻璃材料对基板性能有重要影响。本文介绍了 LTCC 用玻璃材料的体系分类与性能特点, 梳理了组分、工艺等对材料性能的影响规律, 对现有较成熟体系进行了重点分析。 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃体系基板含大量晶相, 介电性能优异, 但烧结析晶行为敏感, 组分和工艺波动对性能影响较大。 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃/陶瓷复合体系结构致密, 玻璃不易析晶, 性能稳定, 力学性能优异, 但大量含铅玻璃相限制了其在高频领域的应用。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃/陶瓷复合体系使用结晶型玻璃与陶瓷填料复合, 结合了二者优点, 兼顾了性能与稳定。LTCC 材料的烧结机理与性能调节规律仍需深入研究, 以支撑拓展已有体系, 开发新体系。

关键词: 低温共烧陶瓷; 微晶玻璃; 复合材料; 烧结

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1182-11

网络出版时间: 2022-03-21



Research Progress on Glass Materials for Low-Temperature Co-Fired Ceramics

CAO Yu, HAI Yun, ZHU Baojing, YIN Xianyin, XU Bo, HAN Bin, WANG Yanhang, ZU Chengkui

(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: The glass material of low-temperature co-fired ceramics (LTCC) has an important influence on the performance of the substrate. In this paper, the properties of the co-fired glass materials used in LTCC were introduced, the influences of component and preparation process on the material properties were summarized, and the existing mature systems were analyzed. The superior dielectric properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic system are due to the presence of the massive crystal phases. However, the components and preparation process fluctuations have a great influence on the properties due to its sensitive sintering and crystallization behavior. The structure of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass/ceramic composite system is compact and the glass phase is not easy to crystallize. The material has a table properties and superior mechanical properties. However, its application in a high frequency field is restricted because of the massive leaded glass phases. The crystalline glass and ceramic filler composite can be used in $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass/ceramic composite system for the performance and stability requirements. The sintering mechanism and performance adjustment laws of LTCC materials still need to be further investigated to support the expansion of existing systems and the development of new systems.

Keywords: low-temperature co-fired ceramics; glass-ceramic; composite; sintering

低温共烧陶瓷(LTCC)在高集成、高可靠性电子封装领域中发挥着越来越重要的作用^[1]。LTCC 技术的特点在于以玻璃作为共烧材料、在 900 °C 以下烧结, 可以使用金银作为导体, 因而电性能优异。此外, 玻璃材料赋予 LTCC 较为优异的力学性能、热

稳定性和化学稳定性, 可应用于极端环境。

LTCC 用共烧玻璃的特性决定了 LTCC 基板的介电常数、介电损耗、抗弯强度、烧结收缩率等关键指标。因此, LTCC 材料体系研究的重点在于共烧玻璃的组分设计和优化。本文梳理了目前研究较

收稿日期: 2021-11-25。 修订日期: 2021-12-24。

第一作者: 曹 禹(1997—), 硕士研究生。

通信作者: 祖成奎(1964—), 博士, 教授。

Received date: 2021-11-25. Revised date: 2021-12-24.

First author: CAO Yu (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 872135936@qq.com

Correspondent author: ZU Chengkui (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zuchengkui@sohu.com

为广泛的共烧玻璃材料,总结了各自特点和研究进展,提出了 LTCC 材料应用需要解决的主要问题。

1 LTCC 用玻璃研究现状

LTCC 技术成熟于 20 世纪 80 年代,美国、日本公司发明了各种自有配方的 LTCC 材料。IBM 最早提出了采用微晶玻璃的 LTCC 体系,Hitachi 提出

了非结晶型玻璃/陶瓷的复合 LTCC 体系,Fujitsu 提出了结晶型玻璃/陶瓷的复合体系^[2-4]。目前我国广泛应用的主要为 Ferro A6M 和 Dupont 951、9K7 系列 LTCC 材料,其性能指标和无机组分如表 1 所示。为满足多层基板高布线密度、高精度和高可靠性要求,LTCC 材料必须有极高的批次稳定性,以保证规模化生产 LTCC 基板时各项性能的一致性。

表 1 常用 LTCC 生瓷带指标^[5-6]
Table 1 Characterization of LTCC green tapes^[5-6]

Material	Glass system	Composition	Dielectric constant (10 GHz)	Loss tangent (1-100 GHz)	Flexural strength /MPa	Thermal coefficient of expansion/(10 ⁻⁶ ·℃ ⁻¹)	X,Y shrinkage/%
Ferro A6M	CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	Glass ceramic	5.7±0.2	0.002	170	7.0	15.8±0.3
Dupont 951	PbO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	Glass+Al ₂ O ₃	7.8±0.2	0.014	320	5.8	12.7±0.3
Dupont 9K7	La ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	Glass+Al ₂ O ₃	7.1±0.2	0.001	230	4.4	9.1±0.3

Ferro A6M 是典型的微晶玻璃体系,采用 CaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃为主要组分,具有优异的高频介电性能;Dupont 951 和 9K7 属于玻璃/陶瓷复合体系。Dupont 951 采用非结晶型 PbO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃与 Al₂O₃ 陶瓷复合,共烧后抗弯强度可达 320 MPa;Dupont 9K7 采用结晶型 La₂O₃-B₂O₃ 玻璃与 Al₂O₃ 陶瓷复合,其力学性能优于 Ferro A6M,高频介电性能优于 951。基于微晶玻璃、玻璃/陶瓷两类 LTCC 材料体系,国内外学者开展了深入的研究,拓展了新的材料组分,开发了新的应用技术。

2 微晶玻璃体系研究进展

多种陶瓷如硅灰石、堇青石等都拥有优异的介电性能,但纯陶瓷粉料烧结温度过高,无法与金银导体共烧。而部分微晶玻璃体系可以在小于 1 000 ℃ 的温度完成致密化烧结,并通过消耗介电性能较差的玻璃相析出大量介电性能优异的晶相。以 Ferro 公司开发的 Ferro A6M 为典型产品,材料以硅灰石 CaSiO₃ (介电常数为 5,介电损耗为 1.0×10⁻⁴~4.0×10⁻⁴) 为主要晶相,其介电损耗在 1~100 GHz 范围内都小于 2×10⁻³ 且波动较小,已广泛应用于军事、航空航天、电子通信领域。微晶玻璃通过玻璃的粘滞性流动实现烧结,烧结过程中析晶与致密化属于拮抗关系^[7]。微晶玻璃中的晶相从玻璃基体中生长出来,因此与玻璃基体有很好的化学和物理相容性。烧结过程中,微晶玻璃的晶化是通过控制内部成核和晶相生长来完成的。组分变动会改变晶相的种类、含量,烧结工艺的变动也会改变材料微观结构。成核期温度和时间不合适,则形成的晶核过少,导致晶相生长过大;晶体生长期的保温时间过短或温度

过低会导致晶体生长不充分,晶相含量过少;晶体生长温度过高则会导致晶核重新溶于玻璃基体,或晶相生长过快致使基板变形。通过对玻璃组分和烧结工艺的控制可以控制析出晶相的种类、数量、尺寸和速度,进而影响 LTCC 材料的性能^[1,8]。

2.1 CaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃体系

CaO-B₂O₃-SiO₂ 体系是微晶玻璃 LTCC 中研究和应用都较为广泛的体系。Chang 等^[9-11]对其进行了一系列探究。Ferro A6M 在烧结中析出晶相有 CaSiO₃、Ca₃Si₂O₇、Ca₂SiO₄ 和 CaB₂O₄ 等,其中 Ca₃Si₂O₇、Ca₂SiO₄ 为过度相,850 ℃ 烧结结束后材料以 CaSiO₃ 为主相,并含有少量 CaB₂O₄。硅灰石晶相的生长速率随烧结温度升高而升高,最后维持平衡。硅灰石的生长由表面成核所控制,因此晶体尺寸与烧成时间呈线性关系,而晶体数量并不受烧结时间影响。受益于硅灰石晶相与残余玻璃相的热膨胀系数接近,因此材料中硅灰石含量增多时,介电常数降低而 CTE 基本保持不变。

玻璃组分是微晶玻璃体系最主要影响因素,调整组分可以改变玻璃的烧结性能、析晶性能等,CaO-B₂O₃-SiO₂ 体系相关研究也主要集中在组分调整方面。根据邵辉等^[12]的研究,玻璃中 Ca/Si 摩尔比由 0.975 增至 1.185 可使烧结温度降低 230 ℃ 左右;固定 B₂O₃ 含量(摩尔分数)为 17% 时,Ca/Si 比例增大会降低烧结温度,当比例达 1.767 时,玻璃无法烧结。Chiang 等^[13]制备了 6 种不同组成的 CaO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃样品,探究了各个组分对致密性、热性能和介电性能的影响。高 CaO 含量的样品可在较低温度下烧结,密度较大,而高 SiO₂ 含量的样品烧结温度高,密度较小。由于 Ca²⁺ 的极化率为

$3.16 \text{ \AA}^3$, 远高于 B^{3+} 的 $0.05 \text{ \AA}^3$ 和 Si^{4+} 的 $0.87 \text{ \AA}^3$, 因此高 CaO 的样品介电常数较高。而 $[\text{SiO}_4]$ 四面体能强化玻璃网络结构, 因此高 SiO_2 含量的玻璃介电损耗较小。组成为 $8.6\text{CaO}-47.8\text{B}_2\text{O}_3-43.6\text{SiO}_2$ 时, 样品性能最为优异, 可在 850°C 烧结, 介电常数为 6、介电损耗为 0.0014 (4.3 GHz), 且热导率较高。针对 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃样品 CBS-950 烧结温度较高等问题, Wang 等^[14] 又探究了玻璃中引入少量 Li_2O 、 TiO_2 , 或掺入 Al_2O_3 填料对材料性能的影响规律。添加 Li_2O 可以显著降低材料烧结温度, 抑制 CaB_2O_4 与磷石英相生成。原料中 Li_2CO_3 加入量(质量分数)为 1% 时烧结致密化温度降至 825°C , 主晶相由 CaB_2O_4 变为石英相, 磷石英相消失。在 CBS-950 中加入 Al_2O_3 填料会抑制 SiO_2 和 CaB_2O_4 相的生成, 降低烧结中的玻璃液相的黏度, 降低致密化温度, 在 775°C 即可达到致密化。加入 TiO_2 可以少量降低烧结致密化温度, 在不引入新晶相的基础上促进晶相析出。由于玻璃中 Li^+ 、 Ti^{4+} 的高极化率和 Al_2O_3 填料的高介电常数, 材料的介电性能均有不同程度的降低。

烧结工艺的调整也会影响烧结致密化过程与析晶过程, 改变材料显微结构, 进而改变材料性能。Wang 等^[15] 研究了不同组分 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 微晶玻璃的烧结致密化行为和性能, 分析了烧结温度、升温速率以及保温时间对材料性能的影响。研究发现烧结温度由 750°C 升高至 850°C , 样品烧结密度随之升高, 介电损耗降低。但烧结温度继续上升, 样品过烧, 密度开始缓慢下降, 介电损耗升高。适当提高升温速率可以提高致密度, 降低介电损耗, 在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时达到样品最优性能, 但升温速率过高, 晶相生长过快会导致结构疏松, 介电损耗增大。烧结温度为 $750\sim 850^\circ\text{C}$ 时, 样品密度随保温时间增加而增大, 且致密化速度先增大后减小, 当温度达到 900°C , 保温时间超过 50 min 就会导致样品密度显著下降。

控制粉料粒径、改善玻璃熔制工艺、对材料进行二次烧结等同样可以改善材料的性能。路标等^[16] 对比了多种粒径的 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃粉料的烧结性能, 发现粒径较小的玻璃粉料有更大的表面能, 烧结中会更早出现液相, 可以降低初始析晶温度并提高主晶相 CaSiO_3 的相对含量。但是粒度过小会使液相过早出现, 阻止气体排出, 导致烧结不致密。韦鹏飞等^[17-18] 发现熔制温度在 $1400\sim 1450^\circ\text{C}$ 之间时, 玻璃中存在少量未熔融的 SiO_2 , 这有利于 CaSiO_3

晶相析出和晶粒细化, 加速微晶玻璃烧结致密化。二次烧成能促进玻璃中小晶粒生长, 试样的收缩率与密度增加, 介电常数提高, 介电损耗降低, 且有新晶相生成。但过烧会导致气孔率上升, 性能恶化。

在不改变现有玻璃组分与烧结工艺制度的前提下, 掺入少量改性剂也可有效改善材料的各项性能。根据周洪庆等^[19-20] 的研究发现, 烧结时在玻璃粉料中掺入少量方石英或石英可以促进烧结过程中低价石英相析出, 降低材料介电常数。玻璃粉料中掺入 2% $\text{P}_2\text{O}_5+2\% \text{ZnO}$ 、2% $\text{ZrO}_2+2\% \text{TiO}_2$ 、10% B_2O_3 和 10% 低熔点钙硼硅玻璃均能有效降低玻璃的烧结温度, 提高玻璃密度, 且不会改变烧结析出晶相, 各样品烧结后形貌如图 1 所示^[20]。掺入 2% $\text{P}_2\text{O}_5+2\% \text{ZnO}$ 和 10% B_2O_3 的样品断面形貌如图 2 所示^[20]。其中掺入 2% $\text{P}_2\text{O}_5+2\% \text{ZnO}$ 、2% $\text{ZrO}_2+2\% \text{TiO}_2$ 助烧行为更强, 微观结构更致密, 介电性能较好。虽然掺入 10% B_2O_3 和 10% 低熔点钙硼硅玻璃的烧结孔隙率较大, 但由于断裂裂纹多为穿晶断裂扩展, 因此力学性能更优。

2.2 其他微晶玻璃体系

Zitani 等^[21] 使用多种烧结制度制备了 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 微晶玻璃 LTCC 材料。此材料在烧结中只析出透辉石晶相。在 800°C 烧结 4 h 可得到最高相对致密度(98%)与介电常数(8.29), 在 925°C 烧结 4 h 可提高其析晶程度与晶体尺寸, 品质因数可达 56 952。而通过两步法烧结, 其晶体尺寸进一步提高, 密度下降, 品质因数提高。

LTCC 基板材料常应用于恶劣环境, 良好的力学性能是保证其能正常工作的基础。刘剑等^[22] 制备了 $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 微晶玻璃, 860°C 烧结后强度为 152 MPa, 15 GHz 下介电常数为 4.7, 介电损耗为 0.002 7。同氧化铝混合后在 880°C 烧结, 玻璃与陶瓷发生部分液相烧结, 生成 $\text{BaAl}_2\text{SiO}_8$ 和少量 $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_7$ 相。所得基板材料强度在 300 MPa 以上, 在 13 GHz 下介电常数为 8.1~8.4, 介电损耗为 0.001 3。

为了将 LTCC 基板应用于压力传感器、球栅阵列等处, 需要其热膨胀系数与高膨胀材料如钢材(膨胀系数 $12\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}\sim 13\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)等相匹配。孔凡正等^[23] 探究了 $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 微晶玻璃体系低温共烧陶瓷的性能, 此体系 LTCC 基板材料兼顾了高热膨胀系数与低介电常数。随着 B_2O_3 替代 Al_2O_3 , 此体系的玻璃化转变温度降低, 析晶倾向增强,

易于析出高热膨胀系数($14.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)的重硅酸钡。此体系在 850°C 烧结 2 h, 共烧陶瓷的气孔率低于 1%, 热膨胀系数在 $(7.05 \sim 12.78) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间变化, 其玻璃化转变温度最低可达 520°C 。与磷石英 1:1 复合烧结, 可得热膨胀系数 $12.18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 介电常数为 5.37 的基板材料。

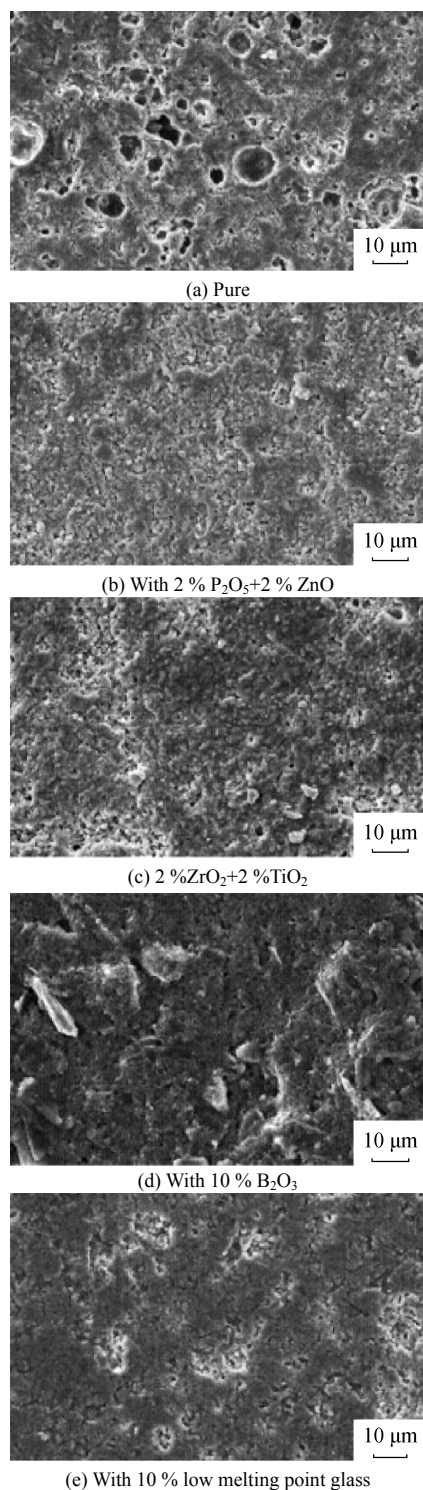


图 1 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃在 860°C 烧结后表面 SEM 照片^[20]
Fig. 1 SEM images of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass sintered at 860°C ^[20]

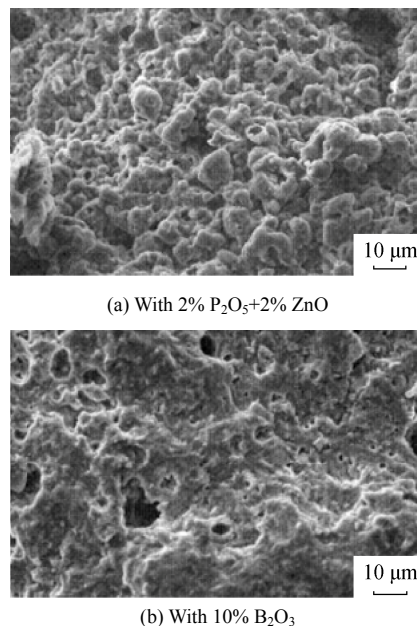


图 2 860°C 烧结的 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃断面 SEM 照片^[20]
Fig. 2 SEM images of fracture surfaces of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass sintered at 860°C ^[20]

Li 等^[24]对 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃体系进行了一系列研究, 发现向玻璃中引入 ZnO 虽然对晶相含量没有明显的影响, 但能显著改变晶相组成, 有效抑制石英向方石英转变。 SiO_2 含量可对 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃的结构、性能产生影响。随 SiO_2 含量提高, 活化能降低, 促进了烧结致密化, 并且烧结析出的主晶相由硅钡石变为高热膨胀系数的方石英。其在 920°C 同 50% 石英烧结可得到热膨胀系数为 $13.37 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 介电常数为 6.0, 介电损耗为 6.2×10^{-4} 的 LTCC 基板材料。

3 玻璃/陶瓷复合体系研究进展

玻璃/陶瓷复合体系是目前应用最广泛的体系, 由低熔点玻璃与高烧结温度陶瓷粉料组成, 可以看作是一种各向同性的颗粒增强复合材料。常用的陶瓷填料有 Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 、堇青石、莫来石等, 其中 Al_2O_3 具有良好的介电性能和化学稳定性, 且相对廉价, 因此使用最为普遍。陶瓷材料的烧结温度高, 需要玻璃材料有较低的软化点, 以实现复合材料 900°C 以下烧结。提高玻璃组分中 B_2O_3 、 PbO 、碱金属氧化物的含量, 通常能显著的降低玻璃的烧结软化温度, 但会对介电性能造成一定的影响^[25]。

玻璃/陶瓷复合体系明显的优点在于材料的可设计性, 因为陶瓷填料在烧结过程中较为稳定, 仅表层发生溶解, 因此可以通过改变玻璃和陶瓷相的

成分、粒径、二者比例等来设计调整复合材料的性能。根据烧结过程中玻璃是否大量析晶, 玻璃/陶瓷复合体系可分为 2 类。第 1 类为非结晶型玻璃/陶瓷复合体系, 其玻璃相较稳定, 烧结中不析晶或仅析出少量晶体, 复合材料烧结前后组分几乎不发生变化, 因此玻璃组分、烧结工艺变动对材料性能影响较小, 其代表产品为 DuPont 公司开发的 DuPont 951 系列生瓷; 第 2 类结晶型玻璃/陶瓷复合体系的玻璃相在烧结过程中不仅浸润、黏结陶瓷粉, 还会析出大量强度或介电性能良好的晶相, 降低介电损耗较高的玻璃相含量, 从而影响材料的力学、热学、介电等性能^[26]。相较于烧结过程不析晶的玻璃体系, 此类析晶玻璃更为复杂, 组分含量变动、烧结温度、保温时间、升温速率甚至粒径分布都会使其析晶行为发生变化。DuPont 公司开发的 DuPont 9K7 系列生瓷为代表产品。

非结晶型玻璃/陶瓷复合体系因为玻璃析晶行为弱, 因此烧结后较为致密, 玻璃有较好的力学性能; 且因为玻璃不易析晶, 因此体系较稳定, 对生产制备要求低, 批次稳定性高。但因为材料中玻璃相占比高, 为降低烧结温度玻璃相中常含较多 B_2O_3 、 PbO 、碱金属氧化物, 在高频环境下介电损耗较大, 应用领域受到限制。结晶型玻璃/陶瓷复合体系在烧结中会析出大量晶相, 仅残留少量玻璃相, 因此高频环境下介电损耗极低。但是其析晶行为会一定程度上干扰烧结致密化, 而且析晶行为对玻璃组分变动、工艺条件较为敏感, 保证批次间性能稳定的难度相对较高。

3.1 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃/陶瓷复合体系

杜邦 DuPont 951 为 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃/ Al_2O_3 陶瓷复合材料, 其玻璃相中除铅硼硅, 还有较多的钙、铝, 和少量的钾、钠、镁等元素。高力学强度是其最显著的特点, $850\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后抗弯强度可达 320 MPa 。但由于玻璃中较高的氧化铅含量, 高频环境中损耗较大, 因此主要应用于低频领域 ($\leq 3\text{ GHz}$)^[25, 27]。

Makarovič 等^[26, 28–30]对 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 体系的 Dupont 951 生瓷带进行了较为深入的研究。在 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 玻璃相开始软化和致密化收缩。 $675\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后的 951 生瓷由 51% 的氧化铝和 49% 的玻璃相组成, 此时材料未烧结致密, 孔隙较多; 烧结温度在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 样品中的氧化铝颗粒少量溶解于玻璃相中, 致玻璃相增多。烧结温度达 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时孔隙率降低到 1%, 氧化铝减少至 41%,

玻璃相增加至 59%; 烧结温度升高至 $875\text{ }^\circ\text{C}$ 后玻璃相在氧化铝颗粒表面析出钙长石相, 且晶相含量随烧结温度升高而增加, 同时玻璃相减少相应质量, 直至 $950\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 钙长石含量达到 22% 的平衡值, 此时玻璃相从 $875\text{ }^\circ\text{C}$ 的 59% 降至 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的 38%。烧结温度越高, 钙长石含量就越早到达平衡状态。不同温度烧结后基板材料的显微结构如图 3 所示。裂纹主要通过玻璃相与孔隙传播, 因此随温度升高, 孔隙闭合, 基板逐渐致密, 强度提高。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时双轴弯曲强度为 135 MPa , $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大值 300 MPa 。

Zhang 等^[31]对 DuPont 951 的力学性能进行了一系列探究。如图 4 所示, 烧结后的材料中陶瓷颗粒与玻璃基体的杨氏模量分别为 200 GPa 和 80 GPa , Al_2O_3 颗粒分散在玻璃基体中, 且有较强的附着力, 从而提供强度。当材料发生断裂时, 裂纹会如图 5 所示沿 Al_2O_3 颗粒与玻璃相的界面延伸, 并偏转延伸方向, 阻止裂纹进一步扩展, 从而提高断裂韧性。其研究发现材料的断裂韧性受表面能、陶瓷颗粒尺寸与形状以及陶瓷颗粒-玻璃基体界面的影响, 随氧化铝体积分数的增加, 裂纹扩展减慢。通过实验测得材料模量为 $(114.88\pm 0.98)\text{ GPa}$, 抗弯强度为 $(201.80\pm 6.43)\text{ MPa}$, 硬度为 8 GPa , 断裂韧性随载荷变化在 $7\sim 8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 之间波动。

Liu 等^[32–35]探究了 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 玻璃中各氧化物的作用。适当提高 SiO_2 和 PbO 的含量可以增强网络结构, 提高网络连续性, 降低析晶倾向。而掺入 Na_2O 、 K_2O 等碱金属会引入游离氧, 破坏玻璃网络结构, 提高析晶趋势。加入 PbO 、碱金属氧化物可以降低玻璃的软化温度, 使玻璃相更好地浸润包覆陶瓷颗粒, 促进复合材料烧结过程中的致密化。少量添加 Al_2O_3 ($\leq 9\%$) 可以增加桥氧的数量, 提高玻璃网络的连续性。随 Al_2O_3 含量增加, 玻璃的璃化转变温度 T_g 降低, 利于烧结致密化, 热稳定性 ΔT 和和玻璃形成能力 K_g 增加, 玻璃稳定性提高, 析晶趋势降低且不改变烧结后的相结构与两相比比例。但随含量增加 Al_2O_3 会逐步取代 SiO_2 在网络结构中的位置, 由于铝氧四面体 $[AlO_4]$ 比硅氧四面体 $[SiO_4]$ 和硼氧四面体 $[BO_4]$ 的体积大, 铝掺量增加会导致玻璃网络结构的孔隙增大, 碱金属离子位移极化能力增强, 易于移动, 导致介电性能恶化。经过组分调整, 得到一较好的 $CaO-PbO-B_2O_3-SiO_2-Na_2O-K_2O$ 玻璃组分, 与氧化铝混合在 $875\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 15 min , 所得样品孔隙率仅为 0.17%, 10 MHz 下介电常数为 8.05, 介电损耗为 8.8×10^{-4} 。

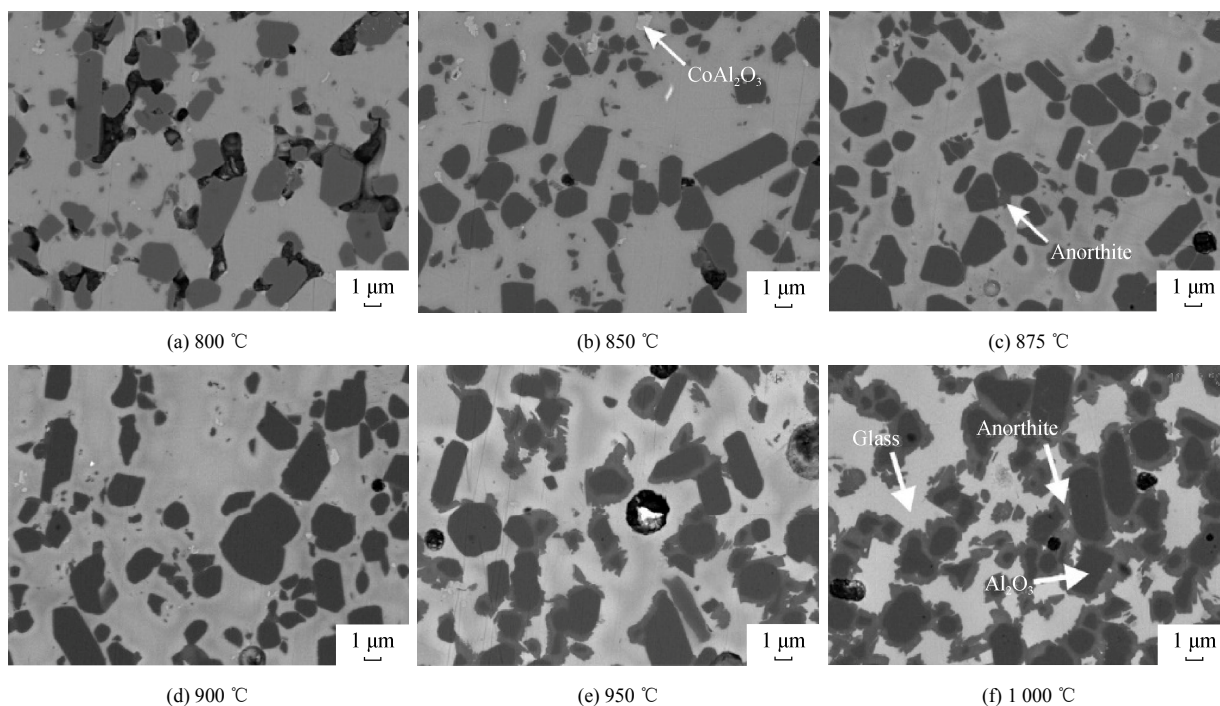


图 3 DuPont 951 生瓷在不同温度烧结 15 min 后抛光的背散射模式 BSE-SEM 照片^[28]

Fig. 3 SEM-BE microstructures of polished DuPont 951 LTCC samples fired for 15min at different temperatures^[28]

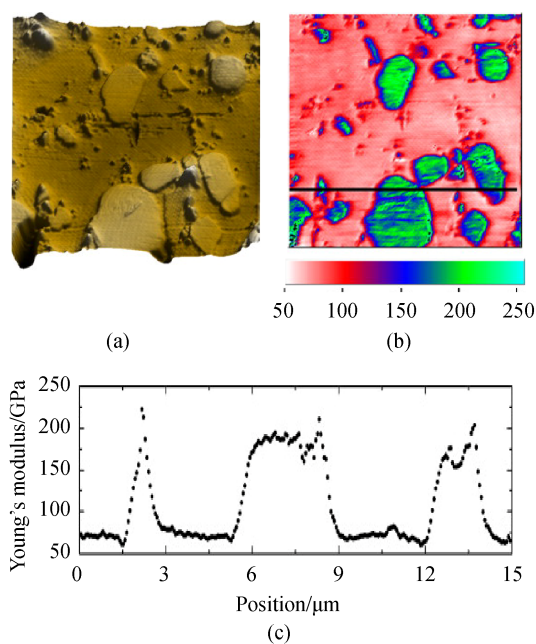


图 4 (a) 3D SPM 图, (b)扫描区域为 $15\ \mu\text{m}\times 15\ \mu\text{m}$ 的模量映射照片, (c)沿图(b)中黑线分布的模量^[31]

Fig. 4 (a) 3D SPM, (b) modulus mapping photograph of top face on a scan area of $15\ \mu\text{m}\times 15\ \mu\text{m}$ and (c) modulus distribution along the black line in (b)^[31]

陈兴宇^[36]设计制备了一系列 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃/ Al_2O_3 陶瓷复合材料, 探究了玻璃中碱金属、碱土金属等氧化物的含量对玻璃性质的影响, 分析了复合材料的烧结类型和致密化过程, 系统研究了复

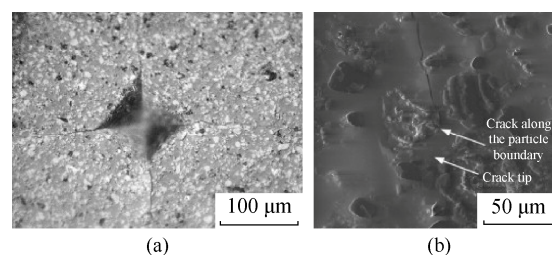


图 5 (a)压痕与扩展裂纹的光学显微镜, (b)裂纹沿基体和颗粒边界扩展的 SEM 照片^[31]

Fig. 5 (a) OM photograph showing indent pit and four extending cracks and (b) SEM photograph showing the crack propagation in the matrix and along the particle boundary^[31]

合材料中玻璃与 Al_2O_3 的配比、 Al_2O_3 的粒径和形貌、烧结工艺等对烧结致密化、介电性能、热性能等的影响。此体系属于部分反应的液相烧结, Al_2O_3 颗粒仅有表层少量溶解于玻璃相中, 颗粒的形状大小基本未发生改变。当烧结温度超过玻璃软化温度后, 玻璃软化流动, 开始填充入 Al_2O_3 颗粒间的缝隙; 烧结温度继续升高, 液相增多, 充分浸润陶瓷颗粒, 孔隙成为闭气孔, 在系统内应力作用下陶瓷颗粒开始重新排布; 烧结温度下降, 玻璃开始凝固, 陶瓷颗粒受玻璃表面张力作用下进行黏性流动, 部分封闭气孔被排除。在烧结过程中玻璃相黏度、玻璃陶瓷之间的浸润性对烧结结果有很大影响。 Al_2O_3 颗粒的比表面积越小, 浸润其所需玻璃量就越少, 粒径

过大或形状不规则容易导致流延成型时颗粒间孔隙大, 导致烧结致密化困难, 孔隙率高, 综合考虑应尽量选择形状规则、比表面积小、粒径为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 颗粒。经过各项调整后最终得到的玻璃软化温度为 $730\ ^\circ\text{C}$, 在 $1\ \text{MHz}$ 下的介电常数为 6, 介电损耗为 2.8×10^{-3} 。玻璃/陶瓷复合材料在 $1\ \text{MHz}$ 下的介电常数为 7~8, 介电损耗为 $1.8\times 10^{-3}\sim 5.0\times 10^{-3}$, 热膨胀系数在 $4.9\times 10^{-6}\sim 6.3\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ 之间, 热导率为 $3\sim 4\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 抗弯强度达 $240\ \text{MPa}$ 。

3.2 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 玻璃/陶瓷复合体系

5G 通讯等高频应用领域要求 LTCC 材料具有较低的介电常数^[37], 以及较低的介电损耗($<2.0\times 10^{-3}$)。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 玻璃体系烧结温度低, 易析出介电性能优异的晶相, 在高频领域有较好的应用潜力, 在近年受到了较多的关注。

DuPont 9K7 为 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 系玻璃, 其加入少量 SiO_2 、 P_2O_5 和碱金属氧化物以改善其性能, 在烧结时会析出 LaBO_3 、 LaPO_4 等晶相, 稍改变其玻璃组分或熔制、烧结制度都会显著改变烧结后材料的相组成。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 玻璃作为一类易析晶玻璃, 析晶行为极易受成分变动影响。因此组分变动是影响 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 系玻璃性能的关键因素。Yong 等^[38]研究了简单二元 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 玻璃/ Al_2O_3 复合材料, 发现烧结中会析出 $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ 、 $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$ 、 LaBO_3 、 $\text{Al}_{20}\text{B}_4\text{O}_{36}$ 等多个晶相, 并且证明了复合材料的析晶行为有助于其介电性能改善。Dyament 等^[39–40]探究了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 玻璃的形成范围(图 6), 并获得了大量钙硼镧玻璃的 T_g 、热膨胀系数等数据。Zhang 等^[41]详细探究了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 玻璃体系的固相关系。该体系中有 7 种二元化合物和 5 种三元化合物, 相图由 18 个三相区域组成, 分布如图 7 所示, 各区域组分如表 2 所示。并鉴定出一种新的晶相 $\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$ 。

镧硼系玻璃中氧化物相对含量改变会对烧结中析出晶型和析出量造成影响。Zhang 等^[42]发现 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 玻璃中 La/B 摩尔比从 1:6 提高至 1:3, $[\text{BO}_4]$ 单元相对含量降低, 玻璃化转变温度和软化温度降低, 烧结后的晶相组成也发生显著变化。比例为 1:6 到 1:4.3 时, 样品中含有大量的高 B/La 比的 $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$ 、 $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$ 晶相; 当 La/B 比例为 1:3.6 和 1:3 时, 主晶相变为 LaBO_3 。崔梦豪^[43]通过研究发现 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ 微晶玻璃中 La/B 摩尔比大于 $1/3$ 时主要析出 LaBO_3 , 小于 $1/3$ 时主要析出 $\text{La}(\text{BO}_2)_3$, 约等于 $1/3$

时两晶相析出量相等。任海深^[44]在工作中发现在 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--MgO--TiO}_2$ 玻璃体系中提高硼含量会使析出主晶相由 LaBO_3 变为 LaB_3O_6 、 TiO_2 和 $\text{MgLaB}_2\text{O}_{10}$ 。

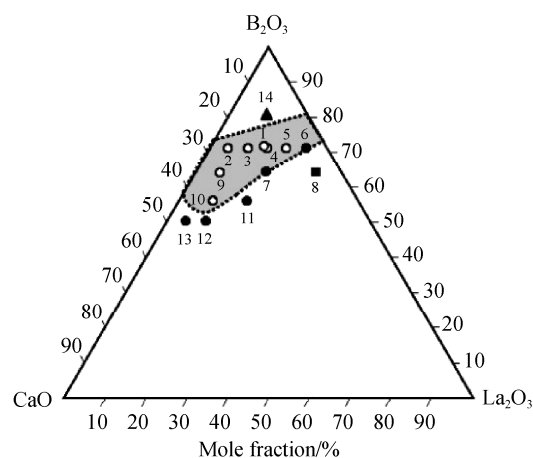
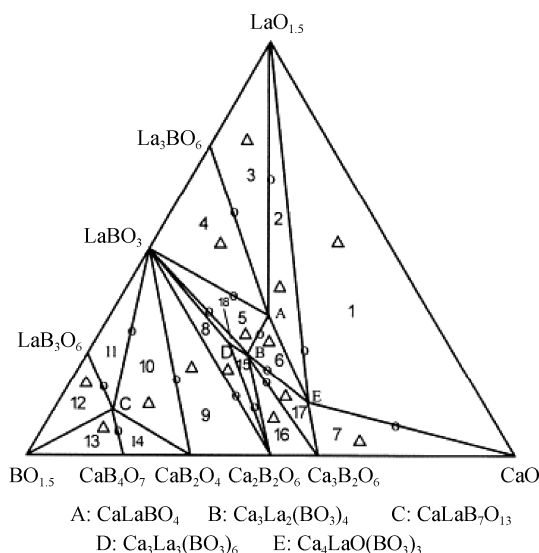


图 6 $\text{CaO--B}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ 玻璃的形成范围^[39]

Fig. 6 Formation range of $\text{CaO--B}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ glass^[39]



Note: The circles represent the nominal sample compositions in the two-phase regions and the triangles those in the three-phase regions.

图 7 $\text{CaO--B}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ 体系的亚固体系^[41]

Fig. 7 Subsolidus phase relations of the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CaO--B}_2\text{O}_3$ ^[41]

Wang 等^[45]探究了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ 玻璃/堇青石陶瓷复合体系中 La_2O_3 与 B_2O_3 的比例和堇青石含量对材料性能的影响。随 La/B 比例增加, LaBO_3 相对含量增加, LaPO_4 析晶倾向减弱。复合材料中玻璃相含量过多时, 由于烧结中晶相析出, 玻璃黏度增大, 会导致气孔率显著上升。堇青石过多会一定程度上抑制烧结, 含有较多堇青石的样品需要较高烧结温度才能烧结致密, 如图 8 所示。此体系在

配比为 30%玻璃/70%堇青石, 烧结温度为 850 °C 时有最好的性能, CTE 为 $4.12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 12.8 GHz 下介电常数为 4.52, 介电损耗为 2.5×10^{-3} 。

表 2 18 个三相区域组分^[41]
Table 2 List of 18 three-phase regions^[41]

No.	Phase identification
1	$\text{CaO}+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$
2	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{CaLaBO}_4+\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$
3	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{La}_3\text{BO}_6+\text{CaLaBO}_4$
4	$\text{LaBO}_3+\text{La}_3\text{BO}_6+\text{CaLaBO}_4$
5	$\text{LaBO}_3+\text{CaLaBO}_4+\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$
6	$\text{CaLaBO}_4+\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4+\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$
7	$\text{CaO}+\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6+\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$
8	$\text{LaBO}_3+\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5+\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$
9	$\text{LaBO}_3+\text{CaB}_2\text{O}_4+\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$
10	$\text{LaBO}_3+\text{CaB}_2\text{O}_4+\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$
11	$\text{LaBO}_3+\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$
12	$\text{B}_2\text{O}_3+\text{LaB}_3\text{O}_6+\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$
13	$\text{CaB}_4\text{O}_7+\text{B}_2\text{O}_3+\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$
14	$\text{CaB}_2\text{O}_4+\text{CaB}_4\text{O}_7+\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$
15	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5+\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4+\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$
16	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5+\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6+\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$
17	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6+\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4+\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$
18	$\text{LaBO}_3+\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4+\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$

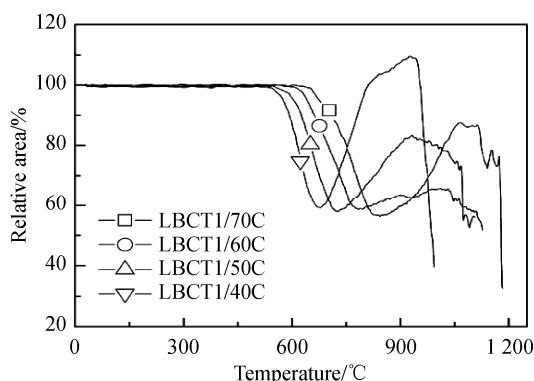


图 8 高温影像仪(HSM)测试中 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ 玻璃/堇青石陶瓷复合样品的投影面积随温度变化曲线^[45]

Fig. 8 Curves of the projected area of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ glass/cordierite composite samples with temperatures in HSM^[45]

Wang 等^[46]探究了在 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 玻璃中掺入 SiO_2 对材料的热性能与力学性能的影响。提高玻璃中 SiO_2 的含量可以强化玻璃网络结构, 从而提高玻璃化转变温度和玻璃析晶温度, 适当引入 SiO_2 可以降低其析晶峰温度(T_p)和起始析晶温度(T_x)的差值, 降低玻璃析晶难度。 SiO_2 含量(摩尔分数)从 5%增至 15%, ΔT 降低, 样品中 $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$ 相对含量提高, 介电损耗降低, CTE 降低。 SiO_2 继续增加至 20%, ΔT 增大, $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$ 含量

迅速降低, 介电损耗与热膨胀系数(CTE)增大。因为 $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$ 相和 Al_2O_3 相的相对含量的协同作用, 样品的抗弯强度随 SiO_2 含量提高而一直提高。当 SiO_2 含量为 15%, 玻璃/ Al_2O_3 比例为 4:6 时有最佳性能, 样品在 850 °C 烧结 30 min 后 τ_f 为 $-55.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, CTE 为 $6.13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 抗弯强度可达 241 MPa, 在 13 GHz 下介电常数为 6.87, 介电损耗为 2.2×10^{-3} 。

Wang 等^[47]制备了多种 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 玻璃/ LaBO_3 陶瓷复合材料, 并测试了其各项性能。 LaBO_3 取代 Al_2O_3 作为 LTCC 生瓷填料, 在较高温下(950 °C)会产生额外的液相, 在较低烧结温度下, LaBO_3 与玻璃的接触角大于 Al_2O_3 , 但是烧结温度提高到 1 005.7 °C 后其接触角更小, 证明 LaBO_3 在较高烧结温度下润湿性优于 Al_2O_3 , 更有利于烧结致密化。 LaBO_3 可以抑制玻璃中其他晶体的析出, 使烧结后的 LTCC 材料形成一个简单的两相体系。最终 50% LaBO_3 陶瓷含量的样品在 950 °C 烧结介电常数为 10.12, 介电损耗为 1.82×10^{-3} , 品质因数为 9 312 (在 16.95 GHz 环境下)

Chen 等^[48]探究了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系的析晶行为和烧结制度对此体系的影响。将样品在 800 °C 烧结 1 h 后, 材料中有大量玻璃相, Al_2O_3 基本未溶解, 在玻璃相和 Al_2O_3 边缘有 LaBO_3 析出。继续将样品在 850 °C 烧结 10 min 后, Al_2O_3 部分溶解于玻璃基体中, 玻璃相减少, LaBO_3 相显著长大, 且有大量片状 $\text{LaAl}_2\text{B}_3\text{O}_9$ 晶体在 Al_2O_3 表面沿径向析出。当样品在 950 °C 烧结后, Al_2O_3 颗粒界面变得模糊不清晰, LaBO_3 相重新溶解消失, 玻璃相几乎全部转变为 $\text{LaAl}_2\text{B}_3\text{O}_9$ 相, 在复合材料烧结中, 由于 Al_2O_3 颗粒作为非均相成核位置使 LaBO_3 的析晶活化能相较于纯玻璃烧结降低了 68 kJ/mol, 这使 LaBO_3 在复合材料中可以以更低的温度析出。且 Al_2O_3 颗粒比表面积越大, 能提供更多成核位点, 越能促进 LaBO_3 的析出。改变升温制度会使 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 玻璃起始析晶温度和最大析晶速率的温度改变。升温速率从 5 °C/min 提高至 30 °C/min 会使样品析晶延后, 其析晶放热峰从 820 °C 升高到 907 °C 且 LaBO_3 晶相析出占比从 90% 逐渐降至接近 0。

3.3 其他玻璃/陶瓷复合体系

含 PbO 玻璃在高频环境下介电损耗较大, 并且含铅制品对人与环境都有较大的危害, 因此无铅化一直是近年来 LTCC 基板材料的发展趋势。陈兴宇

等^[49–50]对 $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 玻璃/ Al_2O_3 系统进行了一系列探究。发下随玻璃相含量增加, 基板材料的相对密度增大, 收缩率增大, 收缩率极大值温度降低, 同时介电常数降低、介电损耗增大。

Rajesh 等^[51]开发了 G018-249 和 G012-250 两种无铅超低软化点玻璃, 其玻璃化转变温度仅 $365\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 。与氧化铝陶瓷以质量比为 1:1 的比例混合制备的瓷粉可在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结, 烧结收缩率仅 2%, 且烧结中氧化铝不溶解, 无新晶相产生, 也不与银电极发生反应。1 MHz 下介电常数分别为 9.5 和 8.8, 介电损耗为 6.8×10^{-3} 和 8.7×10^{-3} 。

Szwagierczak 等^[52]开发了一种无铅的富硼玻璃和富硅玻璃复合体系, 将富硼和富硅两种玻璃同堇青石和莫来石瓷粉共 4 类粉体复合制备成 LTCC 基板材料, $920\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后热膨胀系数为 $3.5\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 同导体银浆和铂浆匹配性良好。基板在 1 MHz 下介电常数为 4.8, 介电损耗为 0.002。

李晓燕等^[53]探究了玻璃相中 Al_2O_3 含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系的影响, 随 Al_2O_3 含量增多, 材料的密度、抗弯强度、介电常数与介电损耗都变大, 为获得更好的烧结性能, 需要适当提高烧结温度。在此 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 玻璃中掺入 4% 的钙硼硅玻璃, 可以提高其介电与力学性能。在玻璃中掺入 2% 的 BaO , 可以降低玻璃黏度, 促进烧结致密化, 抗弯强度达到 166.83 MPa, 介电损耗为 4.85×10^{-3} 。

Jantunen 等^[54]探究了硼硅酸盐玻璃/ $\text{MgTiO}_3\text{--CaTiO}_3$ 陶瓷复合体系在不同温度烧结后的组分与性能变化。其中 $\text{BaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ 玻璃/ $\text{MgTiO}_3\text{--CaTiO}_3$ 陶瓷复合体系随烧结温度提高, $875\text{ }^\circ\text{C}$ 析出 TiO_2 和 $\text{BaTi(BO}_3)_2$ 晶体, 此时孔隙率为 23%; 烧结温度升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品熔化。 $\text{ZnO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ 玻璃/ $\text{MgTiO}_3\text{--CaTiO}_3$ 陶瓷复合体系随烧结温度提高, $875\text{ }^\circ\text{C}$ 时析出 ZnSiO_3 、 Zn_2SiO_4 、 $\text{Mg}_2\text{ZnTi(BO}_3)_2\text{O}_2$ 和 TiO_2 晶体, 玻璃相完全消失, 孔隙率为 14%; $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Mg}_2\text{ZnTi(BO}_3)_2\text{O}_2$ 分解为 $\text{Mg}_{4/3}\text{Zn}_{2/3}\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 和 TiO_2 等晶体, 孔隙率降至 3.5%, 7 GHz 介电常数为 10.6, 介电损耗为 0.001。

4 总结

玻璃材料是决定 LTCC 性能的关键部分。按照玻璃特性, LTCC 可分为微晶玻璃、玻璃/陶瓷复合 2 类材料。微晶玻璃体系烧结过程中, 玻璃析晶成为玻璃/晶体多相结构, 残余玻璃相少, 可以获得良

好的高频介电性能。但微晶玻璃的析晶行为较为敏感, 玻璃组分、粒径的改变、烧结制备中烧结工艺如升温速率、保温时间等发生轻微变动都有可能导导致析晶行为改变, 使材料烧结后的晶相组成发生较大变化, 因此微晶玻璃体系工艺窗口较窄, 技术难度较大; 玻璃/陶瓷复合体系大量使用陶瓷填料, 可以弱化玻璃相对材料力学性能的不利影响, 但非结晶型玻璃/陶瓷体系烧结后残余玻璃相较多、高频下介电损耗大。采用结晶型玻璃/陶瓷体系, 可以通过析晶改善材料的高频性能, 而且力学性能和化学稳定性均优于微晶玻璃体系。

基于以上 2 类材料, 目前已形成 $\text{CaO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 微晶玻璃、 $\text{PbO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 玻璃/ Al_2O_3 陶瓷、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ 玻璃/ Al_2O_3 陶瓷等成熟的 LTCC 材料体系。随着 LTCC 技术向更低成本、更高可靠性和集成度的方向发展, 需要提供介电常数系列化的玻璃材料, 提高现有材料的化学稳定性、匹配性和工艺适应性, 促使科研工作者更深入研究 LTCC 材料的烧结机理和应用技术, 拓展原有体系的性能、开发新的玻璃体系。

参考文献:

- [1] 王悦辉, 周济, 崔学民, 等. 低温共烧陶瓷(LTCC)技术在材料学上的进展[J]. 无机材料学报, 2006, 21(2): 267–276.
WANG Yuehui, ZHOU Ji, CUI Xuemin, et al. J Inorg Mater(in Chinese), 2006, 21(2): 267–276.
- [2] KUMAR A H, MCMILLAN P W, TUMMALA R R. Glass–ceramic structures and sintered multilayer substrates thereof with circuit patterns of gold, silver or copper[P]. US Patent, 4413061, 1983–11–01.
- [3] OGIHARA S, URA M, SUZUKI Y. Multilayer circuit board[P]. US Patent, 4299873. 1981–11–10.
- [4] KURIHARA K, KAMEHARA N, YOKOYAMA H, et al. Multilayer ceramic circuit board[P]. US Patent, 4761325. 1988–08–02.
- [5] DuPont. DuPont low temperature co-fired ceramic (LTCC) material systems[EB/OL]. (2021–09–15) [2021–11–24]. <https://www.dupont.com/products/low-temperature-co-fire-ceramic-materials.html>.
- [6] Ferro. A6M-E LTCC material systems for high-frequency applications[EB/OL]. (2020–03–31) [2021–11–24]. https://www.ferro.com/products/product-category/electronic-materials/lccc-material-systems/low-temperature-co-fired-_ltcc_--materials/a6m-e-ltcc-material-systems-for-high-frequency-applications.
- [7] 邵辉, 周洪庆, 朱海奎, 等. 钙硼硅系微晶玻璃晶化行为及性能[J]. 功能材料, 2011, 11(42): 1977–1980.
SHAO Hui, ZHOU Hongqing, ZHU Haikui, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2011, 42(11): 1977–1980
- [8] 周济. 低温共烧陶瓷(LTCC)介质的材料科学与设计策略[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(6): 1–5.
ZHOU J. Electron Compon Mater (in Chinese), 2012, 31(6): 1–5.
- [9] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications[J]. Int Mater Rev, 2008, 53(2): 57–90.

- [10] 曹志强, 刘翼. 微晶玻璃体系低温共烧陶瓷材料研究进展[J]. 中国玻璃, 2013(3): 30–33.
CAO Zhiqiang, LIU Yi. China Glass(in Chinese), 2013(3): 30–33.
- [11] CHANG C R, JEAN J H, et al. 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.
- [12] 邵辉, 周洪庆, 朱海奎, 等. 不同Ca/Si比对钙硼硅三元微晶玻璃的性能影响[J]. 功能材料, 2011, 42(12): 2153–2156.
SHAO Hui, ZHOU Hongqing, ZHU Haikui, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2011, 42(12): 2153–2156.
- [13] 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]. J Alloys Compd, 2008, 461(1/2): 612–616.
- [14] WANG S F, CHIANG C C, WANG Y R, et al. Effects of additives on the densification and microwave dielectric properties of binary $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass[J]. Jpn J Appl Phys, 2010, 49: 021101.
- [15] WANG S H, ZHOU H P. Densification and dielectric properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass ceramics[J]. Mater Sci Eng: B, 2003, 99(1-3): 597–600.
- [16] 路标, 张树人, 周晓华, 等. 粒度对 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系LTCC材料性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(2): 34–36.
LU Biao, ZHANG Shuren, ZHOU Xiaohua, et al. Electron Compon Mater (in Chinese), 2010, 29(2): 34–36.
- [17] 韦鹏飞, 杨晓莉, 郝凌云, 等. 熔制温度对CBS系微晶玻璃结构与性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(4): 6–8, 15.
WEI Pengfei, YANG Xiaoli, HAO Lingyun, et al. Electron Compon Mater (in Chinese), 2013, 32(4): 6–8, 15.
- [18] 韦鹏飞, 周洪庆, 朱海奎, 等. 二次烧成对 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃结构和性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自科版), 2011, 33(3): 11–14.
WEI Pengfei, ZHOU Hongqing, ZHU Haikui, et al. J Nanjing Tech Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese), 2011, 33(3): 11–14.
- [19] 周洪庆, 戴斌, 韦鹏飞, 等. CBS系LTCC材料组分对其性能的影响及其金属化匹配[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(2): 18–20.
ZHOU Hongqing, DAI Bin, WEI Pengfei, et al. Electron Compon Mater (in Chinese), 2011, 30(2): 18–20.
- [20] ZHU H K, ZHOU H Q, MIN L, 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]. J Alloys Compd, 2009, 482(1/2): 272–275.
- [21] ZITANI M K, EBADZADEH T, BANIJAMALI S, et al. High quality factor microwave dielectric diopside glass-ceramics for the low temperature co-fired ceramic (LTCC) applications[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 487: 65–71.
- [22] 刘剑, 聂敏, 洪国志. $\text{MgO-SiO}_2\text{-BaO-CaO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 基LTCC材料性能研究[J]. 电子元件与材料, 2020, 39(1): 90–94.
LIU Jian, NIE Min, HONG Guozhi. Electron Compon Mater (in Chinese), 2020, 39(1): 90–94.
- [23] 孔凡正, 王中俭, 戴其昀, 等. $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃低温共烧陶瓷研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2013, 41(1): 1–5.
KONG Fanzheng, WANG Zhongjian, DAI Qiyang, et al. Glass Enamel (in Chinese), 2013, 41(1): 1–5.
- [24] LI B, LI W, ZHENG J G. Effect of SiO_2 content on the sintering kinetics, microstructures and properties of $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics for LTCC application[J]. J Alloys Compd, 2017, 725: 1091–1097.
- [25] 杨娟, 堵永国, 张为军, 等. 低温共烧基板材料研究进展[J]. 材料导报, 2006(10): 12–16.
YANG Juan, DU Yongguo, ZHANG Weijun, et al. Mater Rep (in Chinese), 2006(10): 12–16.
- [26] MAKAROVIĆ K, BENCAN A, HROVAT M, et al. The effect of phase composition on the mechanical properties of LTCC material[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2013, 10(3): 449–457.
- [27] HROVAT M, BELAVI D, KITA J, et al. Thick-film temperature sensors on alumina and LTCC substrates[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(15): 3443–3450.
- [28] MAKAROVIĆ K, MEDEN A, HROVAT M, et al. The effect of processing conditions on the properties of LTCC material[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(2): 760–767.
- [29] MAKAROVIĆ K, MEDEN A, HROVAT M, et al. The effect of the firing temperature on the properties of LTCC[C]//4th Jožef Stefan International Postgraduate School Students Conference, Ljubljana, Slovenia. 2012: 261–266.
- [30] MAKAROVIĆ K, MEDEN A, HROVAT M, et al. Influence of processing conditions on the characteristics of LTCC materials[C]//3rd Electronics System Integration Technology Conference, Berlin, Germany, 2010: 1–4.
- [31] ZHANG Y F, BAI S L, MIAO M, et al. Microstructure and mechanical properties of an alumina-glass low temperature co-fired ceramic[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(6): 1077–1082.
- [32] LIU M, ZHOU H Q, ZHU H K, et al. Microstructure and dielectric properties of glass/ Al_2O_3 composites with various low softening point borosilicate glasses[J]. J Mater Sci, 2012, 23(12): 2130–2139.
- [33] REN L C, ZHOU H Q, XIA L, et al. Synthesis and characteristics of borosilicate-based glass-ceramics with different SiO_2 and Na_2O contents[J]. J Alloys Compd, 2015, 646: 780–786.
- [34] WEI P F, ZHOU H Q, WANG J, et al. Microstructure and microwave dielectric properties of lead borosilicate glass ceramics with Al_2O_3 [J]. J Central South Univ Technol, 2011, 6(18): 70–75.
- [35] 刘明, 周洪庆, 朱海奎, 等. Al_2O_3 对硼硅酸铅钙系玻璃性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自科版), 2011, 33(2): 24–27.
LIU Ming, ZHOU Hongqing, ZHU Haikui, et al. J Nanjing Tech Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese), 2011, 33(2): 24–27.
- [36] 陈兴宇. 硼硅铅玻璃/氧化铝的烧结特性与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2008.
CHEN Xingyu. Study on sintering characteristics and properties of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO/Al}_2\text{O}_3$ (in Chinese, dissertation). Changsha: Graduate School of National University of Defense Technology, 2008.
- [37] JEAN J H, GUPTA T K. Design of low dielectric glass+ceramics for multilayer ceramic substrate[J]. IEEE T Comp Pack Man, 1994, 17(2): 228–233.
- [38] YONG, J S, DONG J S, YONG S C, et al. Phase evolution and microwave dielectric properties of lanthanum borate-based low-temperature co-fired ceramics materials[J]. J Am Ceram Soc, 2006: 89(7): 2352–2355.
- [39] DYAMANT I, KORIN E, HORMADALY J. Thermal and some physical properties of glasses in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ ternary system[J]. J Non-Cryst Solids, 2008, 354(27): 3135–3141.
- [40] IMAOKA M. Studies on the glass formation range of borate systems[J]. J Ceram Assoc Jpn, 1961, 69(789): 282–306.
- [41] ZHANG Y, CHEN X L, LIANG J K, et al. Phase relations in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ [J]. J Alloys Compd, 2001, 315(1/2): 198–202.
- [42] ZHANG W J, WANG F L, CHEN X Y, et al. Influence of La/B ratio on the structure, sinterability and crystallization of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

- glass-ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2019, 30(15): 14805–14812.
- [43] 崔梦豪. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 微晶玻璃/BNT高K值LTCC材料的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2016.
- CUI Menghao. Preparation and properties of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass-ceramic/BNT LTCC materials with high K value (in Chinese, dissertation). Changsha: Graduate School of National University of Defense Technology, 2016.
- [44] 任海深. $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ 微晶玻璃基低温共烧陶瓷研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2018.
- REN Haishen. Study on $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ glass-ceramics based LTCC materials (in Chinese, dissertation). Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences), 2018
- [45] WANG F L, ZHANG W J, CHEN X Y, et al. Synthesis and characterization of low CTE value $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ glass/cordierite composites for LTCC application[J]. Ceram Int, 2019, 45(6): 7203–7209.
- [46] WANG F, LOU Y H, LI Z J, et al. Improved flexural strength and dielectric loss in Al_2O_3 -based LTCC with $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass[J]. Ceram Int, 2020, 47(7): 9955–9960.
- [47] WANG F L, ZHANG W J, CHEN X Y, et al. Low temperature sintering and characterization of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glass-ceramic/ LaBO_3 composites for LTCC application[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(6): 2382–2389.
- [48] CHEN C L, WEI W, ROOSEN A. Crystallization kinetics of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass-ceramic composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(15): 3325–3334.
- [49] 陈兴宇, 张为军, 堵永国, 等. 硼硅酸盐玻璃/ Al_2O_3 低温共烧陶瓷介电性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(6): 1146–1150.
- CHEN Xingyu, ZHANG Weijun, DU Yongguo, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2008, 27(6): 1146–1150.
- [50] 陈兴宇, 张为军, 堵永国, 等. 硼硅酸盐玻璃/氧化铝低温共烧陶瓷材料的烧结[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(1): 8–10.
- CHEN Xingyu, ZHANG Weijun, DU Yongguo, et al. Electron Compon Mater (in Chinese), 2009, 28(1): 8–10.
- [51] RAJESH S, JANTUNEN H, LETZ M, et al. Low temperature sintering and dielectric properties of alumina-filled glass composites for LTCC applications[J]. Int J App Ceram Technol, 2012, 9(1): 52–59.
- [52] SZWAGIERCZAK D, SYNKIEWICZ B, KULAWIK J. Low dielectric constant composites based on B_2O_3 and SiO_2 rich glasses, cordierite and mullite[J]. Ceram Int, 2018, 44(12): 14495–14501.
- [53] 李晓燕. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列玻璃陶瓷复合材料制备与性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.
- LI Xiaoyan. Study on the preparation and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass/ceramic composites (in Chinese, dissertation). Chengdu: Eniversity of Electronic Science and Technology fo China, 2017.
- [54] 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]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(14/15): 2331–2336.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



曹禹, 中国建筑材料科学研究总院有限公司硕士研究生, 研究方向为硼硼玻璃/陶瓷复合低温共烧陶瓷。所在课题组研究技术领域包括特种封接玻璃, LTCC 生瓷及配套电子浆料。



祖成奎, 博士研究生导师, 教授级高工, 中国建筑材料科学研究总院有限公司玻璃科学研究院院长, 中国硅酸盐学会玻璃分会理事长, 享受国务院政府特殊津贴。从事特种玻璃材料科学与工程技术研究, 主持和承担国家级、省部级科研项目 35 项。其中, 高技术“863”课题 1 项、材料攻关课题 2 项、材料技改课题 3 项、专用新材料研制课题 30 项, 在“红外透过玻璃材料”、“耐辐照玻璃材料”、“谱段透过光学玻璃”、“新品种玻璃及其制备技术”等领域获得多项研究成果, 获国家科技进步二等奖 2 项、建筑材料科技发明一等奖 1 项、北京市科技进步二等奖 1 项。在国内外专业期刊和国际学术会议发表学术论文 50 余篇, 申请专利 18 项, 参与编写丛书和词典 5 部。