

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 玻璃/ Al_2O_3 复合低温共烧陶瓷材料介电性能优化

曹 禹, 徐 博, 韩 滨, 朱宝京, 吕子彬, 陈 玮, 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)是高频、高集成、高可靠封装的基础材料之一。本工作以 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ (LBCP)玻璃体系为基础, Al_2O_3 粉体为添加物, 研究了复合材料的介电性能改善方法, 并用于 LTCC 生瓷制备。研究发现, 在 LBCP 玻璃中引入碱金属氧化物可以促进玻璃网络解聚, 调节玻璃的析晶性能。生瓷烧结中 LBCP 玻璃与 Al_2O_3 会反应析出 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 为主的多种晶相。引入 Na_2O 可以促进复合材料中 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 的析出, 提高熟瓷介电性能; 降低烧结升温速率使生瓷充分烧结, 增加 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 析出, 进一步优化熟瓷的介电性能, 最终得到介电常数为 6.70, 介电损耗为 0.80×10^{-3} 的 LTCC 材料, 可满足高频、高集成电子封装对 LTCC 基板材料的配套需求。

关键词: 硼硼玻璃; 低温共烧陶瓷; 介电性能; 复相陶瓷

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-2841-13

网络出版时间: 2025-09-05



低温共烧陶瓷(LTCC)是高集成、高可靠电子封装的基础材料之一^[1]。随着航空航天、大容量通信、智能驾驶等领域电子器件的快速发展, 对作为电路载体的 LTCC 材料提出了更高的要求。除了要满足高封装强度、耐化学腐蚀等性能要求, 还要求基础材料有尽可能低的介电损耗, 以减少高频传输信号的衰减, 进一步提高电路设计的集成度^[2-4]。

根据材料组成, 可以将 LTCC 基板材料分为微晶玻璃体系、陶瓷体系和玻璃/陶瓷复合体系 3 种。微晶玻璃体系包括 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[5]、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[6] 等玻璃组分, 典型代表为 Ferro A6 系列生瓷带。微晶玻璃体系通常有较低的介电损耗, 但烧结强度、耐腐蚀性相对较低; 陶瓷体系包括 $\text{Bi}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_{1.5})\text{O}_7$ ^[7]、 $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ^[8]、 $\text{Li}_2\text{O-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ^[9] 等中介电常数(ϵ_r)材料($20 < \epsilon_r < 70$), 以及 $\text{CaO-Li}_2\text{O-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ^[10] 等高介电常数微波介质材料($\epsilon_r > 70$), 通常用于介质谐振器等多层电子器件; 玻璃/陶瓷复合体系拥有较为均衡的性能, 通过改变玻璃、陶瓷填料的种类和两相比比例, 能实现较大幅度的性能调控^[11]。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃/ Al_2O_3 陶瓷是其中的代表体系之一。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃体系普遍有

较强的析晶倾向, 通过调整组分可控制析出晶相的种类^[12-18]。Wang 等^[19-21]研究了改变 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (LBC)玻璃的配比对其烧结析晶性能和 LBC/ Al_2O_3 复合材料的影响。除 LBC 玻璃体系外, Chen 等^[18,22-24]也探究了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 玻璃体系在 LTCC 材料中的应用。陶瓷填料在 LTCC 材料中占据了很大的比例, 对性能的影响不可忽视。Wang 等对陶瓷填料展开了一系列的研究, 针对 Al_2O_3 作为陶瓷填料介电常数和热膨胀系数较高的问题, 使用堇青石取代 Al_2O_3 作为陶瓷填料, 制得了低介电、低热膨胀的 LTCC 基板材料^[25]; 使用 LBC 玻璃的主要析出相 LaBO_3 作为陶瓷填料, 简化了熟瓷的相组成^[26]。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ (LBCP)玻璃在烧结过程中可析出如 CaB_2O_4 、 LaBO_3 、 LaPO_4 等介电性能优良的晶相^[25,27-31], 同 Al_2O_3 陶瓷填料混合烧结时, 还可以在两相界面反应生成介电与力学性能俱佳的 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 、 $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$ 等晶相^[24,32-34,29], 制得的 LTCC 基板材料有很大的应用潜力。在前期实验中, LBCP 玻璃/ Al_2O_3 复合 LTCC 的介电损耗大于 1×10^{-3} , 需要进一步优化以

收稿日期: 2025-04-15。 修订日期: 2025-05-19。

基金项目: 国家自然科学基金(52202030)。

第一作者: 曹 禹(1997), 博士研究生。

通信作者: 祖成奎(1964), 博士, 教授。

Received date: 2025-04-15. Revised date: 2025-05-19.

First author: CAO Yu (1997-), male, Doctoral candidate.

E-mail: caoyu@cbma.com.cn

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

E-mail: zuchengkui@cbma.com.cn

降低其介电损耗。碱金属氧化物作为网络外体,少量掺杂即可显著影响玻璃网络结构,常用于调节玻璃的熔点、黏度、析晶能力等^[35–37]。

本工作选择 LBCP 玻璃/ Al_2O_3 体系复合材料作为研究对象。通过引入少量碱金属氧化物调节玻璃的析晶性能,通过优化烧结制度调控 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 等晶相的析出,从而得到低介电损耗的 LTCC 材料。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统的高温熔制法制备 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-R}_2\text{O}$ 玻璃。根据表 1 所示组分配制玻璃原料。引入原料为分析纯级别的 La_2O_3 、 H_3BO_3 、 CaCO_3 、 BPO_4 、 Na_2CO_3 和 Li_2CO_3 。将称量好的原料使用球磨法混合均匀后装入铂铑坩埚,在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 熔制 1 h 使玻璃液充分均化。将熔制好的玻璃液迅速倒入去离子水中淬冷。将冷却后的玻璃烘干后,将玻璃、酒精和研磨球以 2:1:4 的质量比放入球磨罐中,通过球磨法制得平均粒径 D_{50} 在 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的基础玻璃粉体。

将玻璃粉体和溶剂、粘结剂、增塑剂等装入球磨罐,混合 24 h 得到均匀的浆料,使用流延法将浆料流延成厚度在 $120\sim 140\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃生瓷带。将玻璃粉体和 Al_2O_3 陶瓷粉体以 45:55 的质量比按上述方法流延制备成厚度在 $120\sim 140\text{ }\mu\text{m}$ 的 LTCC 生瓷带。所用 Al_2O_3 粉体的 D_{50} 为 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 。为方便对样品进行区分,将玻璃样品命名为 LBCP、LBCP-N 和 LBCP-L; 玻璃粉体同 Al_2O_3 粉体混合制备的 LTCC 生瓷样品命名为 LBCP/Al、LBCP-N/Al 和 LBCP-L/Al。

将玻璃生瓷带、LTCC 生瓷带裁切成 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ 的生瓷片,堆叠 8 层热压为生瓷块,按照图 1 的烧结制度烧结制得析晶玻璃样品和 LTCC 熟瓷样品。样品在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温使生瓷块中的有机物分解排出,继续升温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 20 min 完成烧结。其中玻璃生瓷样品和 LTCC 生瓷样品均使用 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的烧结制度烧结。LBCP-N/Al 样品生瓷样品除使用 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的烧结制度外,还使用 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的制度进行烧结。

表 1 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-R}_2\text{O}$ 玻璃的组分(摩尔分数)
Table 1 Composition (molar fraction x) of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-R}_2\text{O}$ glass

Sample	La_2O_3	B_2O_3	CaO	P_2O_5	Na_2O	Li_2O
LBCP	13.2	50.0	31.1	5.7		
LBCP-N	13.2	50.0	31.1	5.7	2.0	
LBCP-L	13.2	50.0	31.1	5.7		2.0

1.2 测试与表征

使用固体核磁和拉曼光谱测试分析基础玻璃的结构。使用 Bruker AVANCE III 600 型核磁共振波谱仪在 14.1 T 的磁场强度下测试基础玻璃的 ^{11}B 和 ^{31}P MAS NMR 谱。其中 ^{11}B 的共振频率为 192.5 MHz , 样品旋转速率为 12 kHz , 脉冲长度为 $0.5\text{ }\mu\text{s}$ ($<\pi/12$), 循环延迟时间为 1 s 。使用 1 mol/L 的 H_3BO_3 水溶液做化学位移参考。 ^{31}P 谱的共振频率为 242.9 MHz , 样品旋转速率为 12 kHz , 使用 90° 脉冲宽度为 $3.2\text{ }\mu\text{s}$ 和 80 s 循环延迟的单脉冲 ^{31}P MAS NMR 实验进行 1H 去耦, 1H 去耦强度为 80 kHz 。使用 85% H_3PO_4 作为化学参考。使用 LabRAM HR Evolution 型拉曼光谱仪(HORIBA)测试了基础玻璃在 $350\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼光谱, 激光波长为 633 nm 。使用 STA 449F3 型差示扫描量热仪(NETZSCH)测定基础玻璃粉体与 LTCC 生瓷的差示扫描量热(DSC)曲线。使用 D8 Advance 型 X 射线衍射(XRD)仪测试烧结后样品的相组成, 其中析晶玻璃样品使用玛瑙研钵研磨成粉体后测试, 熟瓷样品将表面研磨抛光后测试。将析晶玻璃和熟瓷样品打磨抛光后, 使用 FlexSEM 1000 II 型扫描电子显微镜(HITACHI)观察样品内部的微观形貌, 拍摄模式选择孔隙和晶相衬度较大的 BSE 模式。使用 ImageJ 软件处理扫描电子显微镜(SEM), 拍摄的微观结构图像得到截面孔隙率来代表样品的三维孔隙率。每个样品随机选取 6 个点拍摄图片, 放大倍率选择 1000 倍。使用 E5080B 型矢量网络分析仪(KEYSIGHT)在测试析晶玻璃和熟瓷样品在 5 GHz 下的介电常数和介电损耗。

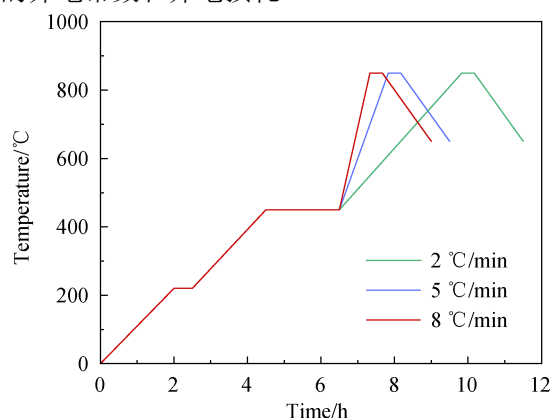


图 1 样品的烧结工艺

Fig. 1 Sintering process of the sample

2 结果与讨论

2.1 基础玻璃结构

为了分析碱金属氧化物对玻璃网络的影响, 使

用固体核磁共振和拉曼测试表征玻璃结构。图 2a 为玻璃的 ^{11}B MAS NMR 谱。结合文献报道对核磁谱进行去卷积拟合, 相应的拟合结果列于表 2^[38-41]。3 个基础玻璃的 ^{11}B 谱都可以被分离为 3 个 ^{11}B 信号。其中约 20 处的信号归属于硼氧环中的三配位硼原子($\text{B}^{[3]_{\text{ring}}}$), 约 17.4 处的信号归属于非环结构中的三配位硼原子($\text{B}^{[3]_{\text{non-ring}}}$), 约 1.5 处的信号归属于四配位硼原子($\text{B}^{[4]}$)。可以看出碱金属氧化物的引入使 $\text{B}^{[3]_{\text{ring}}}$ 和 $\text{B}^{[3]_{\text{non-ring}}}$ 含量提高, $\text{B}^{[4]}$ 的比例稍有下降。说明硼酸盐网络的三维连接程度有所降低。除此之外, 还可以观察到 $\text{B}^{[3]_{\text{ring}}}$ 和 $\text{B}^{[4]}$ 原子的化学位移稍

有增加。网络形成体原子 F 的化学位移除受第一配位层中的桥氧和非桥氧的比例影响外, 还会受第二配位层中通过 F-O-F 键相连的网络形成体原子 F' 的种类影响^[38]。当 B-O-P 取代 B-O-B 键, 即 P 取代了第二配位层中的 B , 电负性更高的 P 原子会产生更强的屏蔽效应, 使 B 原子的信号向低频移动^[40,42-45]。因此 LBCP-N 和 LBCP-L 的 $\text{B}^{[3]_{\text{ring}}}$ 和 $\text{B}^{[4]}$ 信号的化学位移增加说明碱金属离子的引入减少了 $\text{B}^{[3]_{\text{ring}}}$ 和 $\text{B}^{[4]}$ 原子上 B-O-P 键的数量, 使玻璃中的 P 更倾向于生成孤立的磷酸盐基团, 玻璃网络聚合度下降。

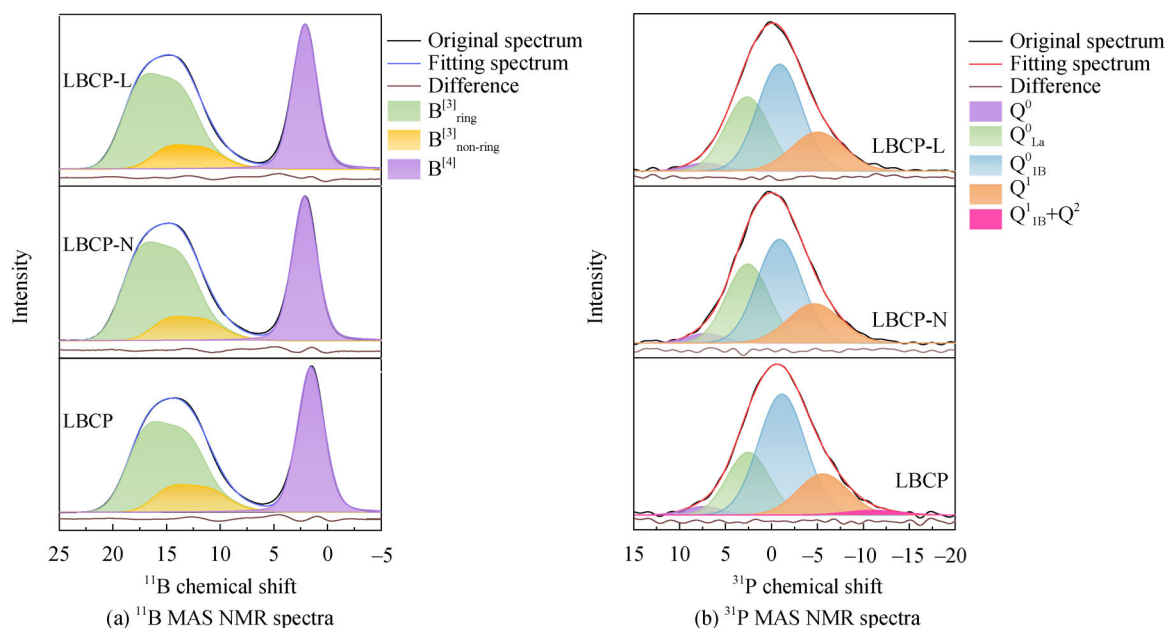


图 2 基础玻璃的 MAS NMR 谱
Fig. 2 MAS NMR spectra of the glass samples

表 2 ^{11}B MAS NMR 谱的拟合参数
Table 2 ^{11}B MAS NMR spectral fitting parameters of glasses samples

Sample	$\text{B}^{[3]}$	δ_{iso}	C_Q/MHz	Area	$\text{B}^{[4]}$	δ_{iso}	FWHM	Area
LBCP	$\text{B}^{[3]_{\text{ring}}}$	19.8	2.7	52.2	$\text{B}^{[4]}$	1.7	2.82	36.0
	$\text{B}^{[3]_{\text{non-ring}}}$	17.1	2.5	11.8				
LBCP-N	$\text{B}^{[3]_{\text{ring}}}$	20.2	2.6	54.6	$\text{B}^{[4]}$	2.1	2.74	33.1
	$\text{B}^{[3]_{\text{non-ring}}}$	17.3	2.5	12.3				
LBCP-L	$\text{B}^{[3]_{\text{ring}}}$	20.2	2.6	53.7	$\text{B}^{[4]}$	2.1	2.75	33.8
	$\text{B}^{[3]_{\text{non-ring}}}$	17.2	2.5	12.5				

Note: δ_{iso} denotes the chemical shift with an error margin of $\pm(0.3 \times 10^{-6})$; C_Q denotes quadrupolar coupling constant with an error margin of ± 0.3 ; Area indicates the proportion of B unit with an error margin of $\pm 5\%$; FWHM refers to the half-peak width with an error margin of $\pm(0.3 \times 10^{-6})$.

图 2b 是玻璃的 ^{31}P MAS NMR 谱。结合文献报道对其进行去卷积拟合^[38,46-49], 拟合结果列于表 3。LBCP 玻璃的 ^{31}P 谱被分解为 5 个 ^{31}P 信号。使用符号 $\text{Q}^n_{x\text{B}/y\text{La}}$ 来表示 P 原子的种类, 其中 n 为通过桥氧连接的其他 P 原子数量。 x 和 y 表示连接的 B 或者

La 原子的数量。由于磷原子的电负性强于硼原子, 玻璃中的非桥氧更倾向于同磷原子形成 P-NBO 键, 因此 LBCP 玻璃中的磷原子聚合程度较低, 主要以 PO_4^{3-} ($\text{Q}^0 + \text{Q}^0_{\text{La}}$) 和 PO_3^{2-} ($\text{Q}^0_{\text{IB}} + \text{Q}^1$) 的形式存在 (O 代表桥氧)。其中 PO_4^{3-} 主要以 Q^0_{La} 的形式存在, 是

由于高场强的 La^{3+} 在玻璃中有产生局部积聚的作用, 带大量负电的 PO_4^{3-} 容易被吸引到 La^{3+} 周围。玻璃中引入碱金属氧化物后, 较高聚合度的 $\text{P}\text{O}_2\text{O}_2^{1-}$ ($\text{Q}^1_{\text{IB}} + \text{Q}^2$) 消失, 连接在硼酸盐基团末端的 Q^0_{IB} 的比

例降低, 孤立的 PO_4^{3-} ($\text{Q}^0 + \text{Q}^0_{\text{ILa}}$) 和 Q^1 的比例提高。这说明碱金属氧化物的引入促使磷酸盐基团进一步解聚, 转变为孤立基团, 使整体玻璃网络聚合度下降。

表 3 ^{31}P MAS NMR 谱的拟合参数
Table 3 ^{31}P MAS NMR spectral fitting parameters of glasses samples

Sample	Phosphorus species	δ_{iso}	FWHM	Area	Phosphorus species	δ_{iso}	FWHM	Area
LBCP	Q^0	7.50	4.9	2.9	Q^0_{IB}	-1.1	6.0	51.8
	Q^0_{ILa}	2.50	5.4	24.3	Q^1	-5.6	6.4	18.8
					$\text{Q}^1_{\text{IB}} + \text{Q}^2$	-11.0	6.8	2.2
LBCP-N	Q^0	7.21	4.8	3.4	Q^0_{IB}	-0.9	5.8	44.6
	Q^0_{ILa}	2.60	5.5	32.4	Q^1	-4.7	6.7	19.8
LBCP-L	Q^0	7.30	4.9	2.9	Q^0_{IB}	-0.9	5.7	45.9
	Q^0_{ILa}	2.70	5.6	31.5	Q^1	-5.0	6.7	19.7

Note: δ_{iso} has an error margin of $\pm(0.3 \times 10^{-6})$; FWHM has an error margin of $\pm(0.3 \times 10^{-6})$; Area indicates the proportion of P unit with an error margin of $\pm 5\%$.

图 3 是玻璃样品的拉曼谱。LBCP 玻璃的图谱中有众多由硼酸盐基团和磷酸盐基团振动所产生的谱峰。结合参考文献对其进行解析^[50–58], 423 cm^{-1} 和 572 cm^{-1} 处的谱峰归属于孤立的正磷酸盐基团 (PO_4^{3-} , Q^0) 的 O–P–O 键弯曲振动。 463 cm^{-1} 处的谱峰归属于二硼酸盐和孤立的 BO_4 基团。 600 cm^{-1} 的谱峰归属于环状偏磷酸盐。 745 cm^{-1} 的谱峰由 $720, 750\text{ cm}^{-1}$ 和 770 cm^{-1} 3 个子峰组成。其中 720 cm^{-1} 对应于链状偏磷酸盐振动, $750, 770\text{ cm}^{-1}$ 的谱峰分别对应于含有 2 个 BO_4 的硼氧六元环和含有 1 个 BO_4 的硼氧六元环的振动。 843 cm^{-1} 处的谱峰归属于焦磷酸盐的对称伸缩振动。 952 cm^{-1} 处的最强谱峰可以分解为 923 cm^{-1} 处的正硼酸盐的 B–NBO 键对称伸缩振动和 953 cm^{-1} 处的正磷酸盐的 P–NBO 键对称伸缩振动。结合在硼氧基团末端的 EB 基团 (B–O–PO_3^{2-} , Q^0_{IB}) 和孤立的焦磷酸盐基团 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, Q^1_{IB}) 中 P–NBO 键的对称伸缩振动分别在 1007 cm^{-1} 和 1070 cm^{-1} 产生 2 个拉曼谱峰, 构成了最强谱峰的高频肩峰。在约 $1150\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处有一宽谱带, 包含有多个谱峰: 焦硼酸盐的 B–NBO 键的对称伸缩振动在 1239 cm^{-1} 产生的谱峰; 正硼酸盐的 B–NBO 键的非对称伸缩振动在 1314 cm^{-1} 产生的谱峰; 硼氧网络中较大的硼氧基团中 $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ 三角形的 B–NBO 键的伸缩振动在高频段产生谱峰, 其中 1387 cm^{-1} 归属于连接 BO_4 单元的 $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$, 1475 cm^{-1} 归属于连接其他 BO_3 三角形的 $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ 。

通过对 LBCP 玻璃的拉曼谱峰进行结析可以看出 LBCP 的玻璃网络由环状硼酸盐, 非环的如链状、孤立小硼酸盐基团和低聚合度的磷酸盐基团构成,

玻璃网络聚合程度较低。这是由于玻璃组分中高比例的 CaO 和 La_2O_3 释放了大量的游离氧, 使硼磷酸盐构成的玻璃网络发生了解聚。引入碱金属氧化物后, 最显著的变化是 $423, 953\text{ cm}^{-1}$ 谱峰增强, 证明正磷酸盐基团的比例提高; 1070 cm^{-1} 的肩峰增强, 说明孤立焦磷酸盐增加。 $1150\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 范围的增强说明正硼酸盐、焦硼酸盐含量增加。综合核磁共振和拉曼测试的分析, 说明碱金属氧化物进一步破坏了玻璃网络, 使硅酸盐网络的三维连接程度降低, 孤立的硼酸盐、磷酸盐的单体、二聚体比例提高, 降低了玻璃网络聚合程度。

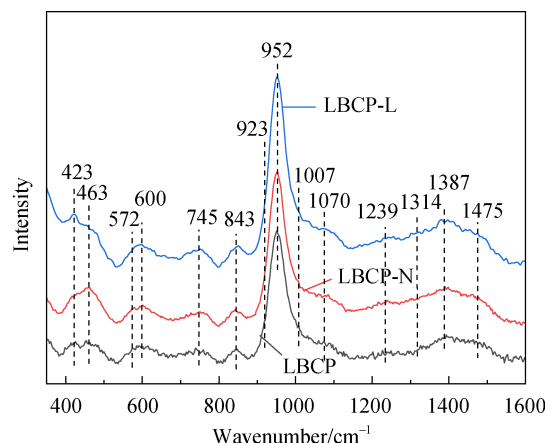


图 3 基础玻璃的拉曼谱

Fig. 3 Raman spectra of glass samples

2.2 烧结合晶性能

图 4 是基础玻璃样品和生瓷样品的 DSC 曲线, 明显的放热峰说明基础玻璃样品和生瓷样品在升温过程中都有很强的析晶行为。图 4a~图 4c 为 5、10、

15 °C/min 和 20 °C/min 的升温速率下得到的基础玻璃粉体的 DSC 曲线。基础玻璃的 T_g (玻璃化转变温度)和 T_p (析晶峰温度)见表 4。由于 LBCP 玻璃网络聚合度较低,高场强的 La³⁺在玻璃中会积聚带负电的基团,增加了局部的短程有序性,导致玻璃析晶倾向较强。3 个基础玻璃的 DSC 曲线中皆有 2 个明显的析晶峰和更高温度处的 1 个不明显的小放热峰。图 4f 是 5 °C/min 升温速率下测得的 LTCC 生瓷的 DSC 曲线。LTCC 生瓷的 DSC 曲线中有 2 个析晶峰。其中第 1 个析晶峰温度较对应的玻璃样品

有所降低,可能是氧化铝颗粒提供了成核位点,降低了玻璃的成核能垒^[59]。LTCC 生瓷的 DSC 曲线中的第 2 个析晶峰同基础玻璃 DSC 曲线的第 3 个小析晶峰相对应。此析晶峰涉及到玻璃和 Al₂O₃ 之间的反应,基础玻璃的 DSC 曲线中的第 3 个小峰为玻璃和 Al₂O₃ 坩埚反应析晶放热所产生。LBCP/Al 生瓷中的玻璃与 Al₂O₃ 在 860 °C 发生反应。而引入碱金属氧化物使玻璃与 Al₂O₃ 反应析晶的温度降低,Na₂O 降低此析晶温度的效果强于 Li₂O,并导致析晶峰发生分裂。

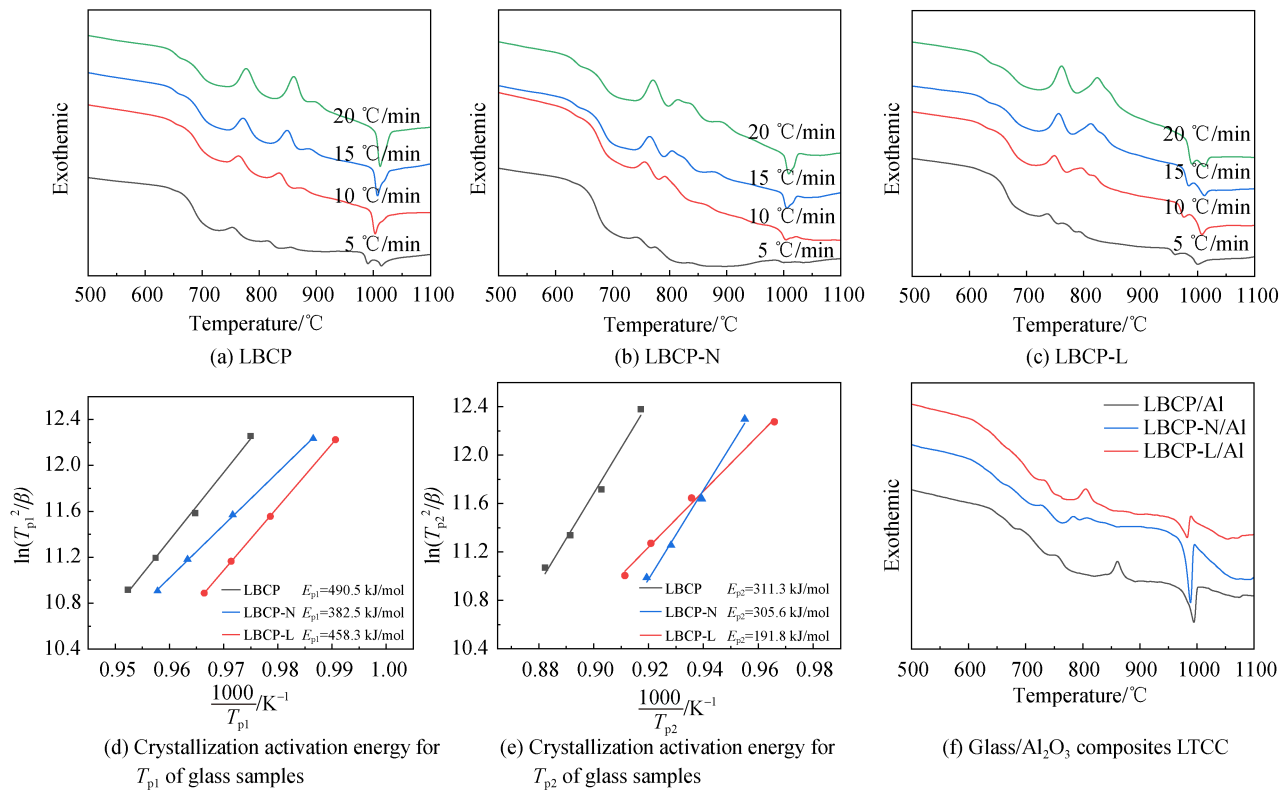


图 4 样品的 DSC 曲线和基础玻璃的析晶活化能(E_p)
Fig. 4 DSC curves of the samples and the crystallization activation energy (E_p) of glass samples

表 4 基础玻璃的特征温度

Table 4 Characteristic temperature values from DSC curves

Heating rate/(°C·min ⁻¹)	LBCP			LBCP-N			LBCP-L		
	T_g /°C	T_{p1} /°C	T_{p2} /°C	T_g /°C	T_{p1} /°C	T_{p2} /°C	T_g /°C	T_{p1} /°C	T_{p2} /°C
5	645.5	752.5	817.1	627.8	740.5	773.9	621.2	736.3	762.2
10	649.6	763.4	834.5	632.8	756.0	791.3	625.6	748.7	795.6
15	653.3	771.3	848.6	633.9	764.9	804.2	627.5	756.3	812.8
20	655.0	776.9	860.3	635.9	770.9	814.6	630.2	761.6	824.1

加入碱金属氧化物后,玻璃的特征温度 T_g 、 T_p 降低。结合前文对玻璃结构的讨论,碱金属氧化物在玻璃中起断网的作用,降低了玻璃网络的完整程度,使析晶倾向增强。使用 Kissinger 方程来计算玻

璃的析晶活化能:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_p}{RT_p} + \text{constant} \quad (1)$$

其中: T_p 为 DSC 曲线上的析晶峰温度,单位为 K;

β 为升温速率; E_p 为析晶活化能; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。析晶活化能的计算结果如图 4d、图 4e 所示。 Li_2O 和 Na_2O 的引入都降低了基础玻璃的析晶活化能, 但是引入 Na_2O 显著降低了 E_{p1} , 而 E_{p2} 变化不大; 引入 Li_2O 后 E_{p1} 仅少量下降但 E_{p2} 却显著降低。下面将结合 XRD 谱对其原因进行分析。

为模拟烧结过程中玻璃样品的相组成变化, 将玻璃生瓷块按照图 1 中 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的烧结工艺排胶并升温至 25°C 为跨度的目标温度, 保温 5 min 后迅速降温, 得到不同烧结温度下的玻璃样品。按照图 1 中的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的工艺曲线将玻璃生瓷块烧制为析晶玻璃样品。制得样品的 XRD 谱如图 5 所示。

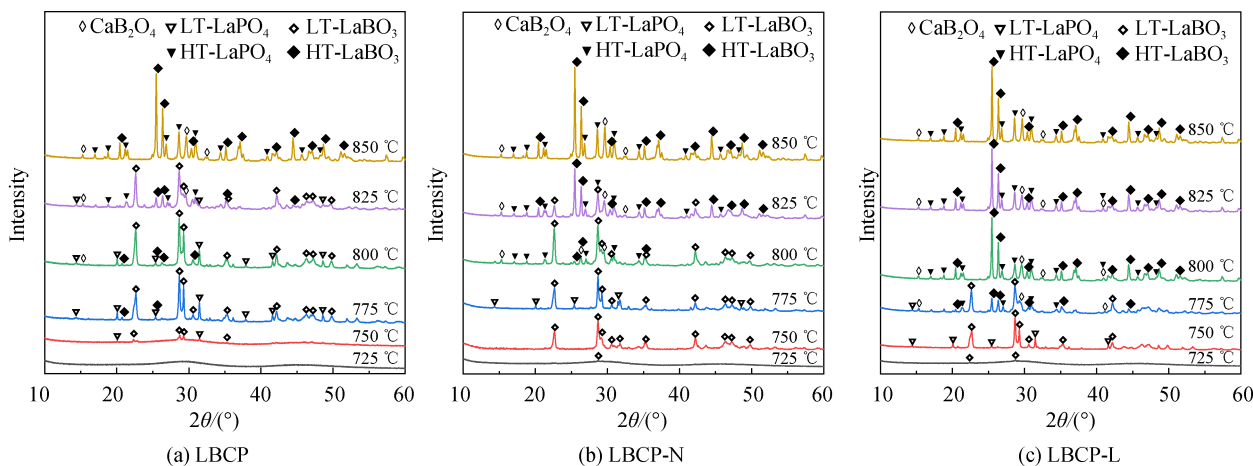


图 5 烧结玻璃样品的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of sintered glass samples

在升温至 725°C 时 LBCP 的 XRD 谱中没有析晶峰出现, 此时 LBCP 无晶相析出。在升温至 750°C 时 LBCP 中开始析出低温晶型的 LaBO_3 和 LaPO_4 : 单斜晶系的 LT-LaBO_3 (ICDD 97-001-5383) 和六方晶系的 LT-LaPO_4 (ICDD 97-003-1564)。升温至 775°C 时, LBCP 中 LT-LaBO_3 和 LT-LaPO_4 的析出量增加, 同时 LT-LaBO_3 开始转化为正交晶系的 HT-LaBO_3 (ICDD 97-003-5535) 晶型。升温至 800°C 时, 在 15.3° 处出现 CaB_2O_4 (ICDD 04-010-2940) 的 (020) 晶面的衍射峰, 玻璃中开始析出 CaB_2O_4 。升温至 825°C 时, LaBO_3 和 CaB_2O_4 的衍射峰增强、析出量增加。同时 LT-LaPO_4 发生晶型转变, 在 18.8° 、 21.3° 和 30.9° 等位置出现单斜晶系的 HT-LaPO_4 (ICDD 97-007-9747) 的特征峰。 850°C 时烧结析晶完成, LT-LaBO_3 和 LT-LaPO_4 的衍射峰全部消失, 样品中仅存在 HT-LaBO_3 、 CaB_2O_4 和 HT-LaPO_4 3 种晶相。谱线中没有明显的馒头峰, 说明玻璃样品结晶度较高。

在基础玻璃中引入 Na_2O 后, LaBO_3 、 CaB_2O_4 的析出和晶型转变温度降低: 725°C 开始析出 LT-LaBO_3 , 800°C 时 LT-LaBO_3 的析出和晶型转变同步进行。对比 800°C 时 CaB_2O_4 在 15.3° 和 26.3° 的衍射峰强度可以证明 Na_2O 的引入降低了 CaB_2O_4 的析晶温度。值得注意的是, 虽然 HT-LaPO_4 的晶型转

变温度降低至 800°C , 但是 LT-LaPO_4 的析出温度却升高至 775°C 。

在基础玻璃中引入 Li_2O 后, LaBO_3 、 LaPO_4 和 CaB_2O_4 的析出和晶型转变温度全部降低: 升温至 750°C 时玻璃中已经析出大量的 LT-LaBO_3 和 LT-LaPO_4 , 775°C 时已经发生 HT-LaBO_3 和 HT-LaPO_4 的晶型转变和 CaB_2O_4 析出。 800°C 时玻璃中 LaBO_3 和 LaPO_4 已经完成晶型转变。

将玻璃样品中各晶相的出现和消失温度统计在表 5 中, 同基础玻璃的 DSC 数据和析晶活化能相对比。LBCP 和 LBCP-L 的 LT-LaPO_4 析出温度都位于 DSC 曲线中的第 1 个析晶峰温度区间, LBCP-N 的 LT-LaPO_4 析出温度位于第 2 个析晶峰温度区间。LBCP 和 LBCP-L 的 DSC 曲线的第 1 个析晶峰由 LT-LaBO_3 和 LT-LaPO_4 的析晶子峰合并而成, LBCP-N 的第 1 个析晶峰仅有 LT-LaBO_3 的析出, 因此 LBCP-N 的 E_{p1} 远小于 LBCP 和 LBCP-L, LBCP-L 的 E_{p2} 远小于 LBCP 和 LBCP-N。

LTCC 熟瓷样品的 XRD 谱如图 6 所示。LBCP/Al 中主要晶相为 Al_2O_3 陶瓷填料 (ICDD 97-002-4005)、 LaBO_3 、 LaPO_4 、 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ (ICDD 97-008-6785), 没有检测出 CaB_2O_4 的存在。这是因为烧结过程中 CaB_2O_4 和 Al_2O_3 反应生成了 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ [33]。引入

表 5 不同温度下玻璃样品中的晶相

Table 5 Crystalline phases precipitated in glass samples at different temperatures

Sample	Temperature	LT- LaBO_3	LT- LaPO_4	HT- LaBO_3	HT- LaPO_4	CaB_2O_4
LBCP	725 °C	○	○	○	○	○
	750 °C	●	●	○	○	○
	775 °C	●	●	●	○	○
	800 °C	●	●	●	○	●
	825 °C	●	●	●	●	●
	850 °C	○	○	●	●	●
LBCP-N	725 °C	●	○	○	○	○
	750 °C	●	○	○	○	○
	775 °C	●	●	○	○	○
	800 °C	●	○	●	●	●
	825 °C	●	○	●	●	●
	850 °C	○	○	●	●	●
LBCP-L	725 °C	●	○	○	○	○
	750 °C	●	●	○	○	○
	775 °C	●	●	●	●	●
	800 °C	○	○	●	●	●
	825 °C	○	○	●	●	●
	850 °C	○	○	●	●	●

● The crystal phase is present; ○ The crystal phase is absent.

Li_2O 后有少量三方晶系的 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 转变为六方晶系的 $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (ICDD 00-019-0205)。2 种晶相结构非常相似, 可能是 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 析出时少量 Li 离子进入晶粒导致结构出现轻微畸变。另外还有

少量新相 $\text{LaAl}_{2.03}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.54}$ (ICDD 97-005-9318) 生成。引入 Na_2O 后, 析晶玻璃中有少量 LaAlO_3 (ICDD 97-018-0418)、 B_6O (ICDD 97-061-5112) 和 AlPO_4 (ICDD 97-003-3750) 生成。对比 31.5° 处 $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 的衍射峰, 可发现引入 Na_2O 使 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 转变为 $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 的比例提高, 说明 Na 离子与 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 的生成高度相关。图 4f 中 LBCP-N/Al 样品 800 °C 处分裂的析晶峰, 则对应于析出的 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 和 $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 两相。

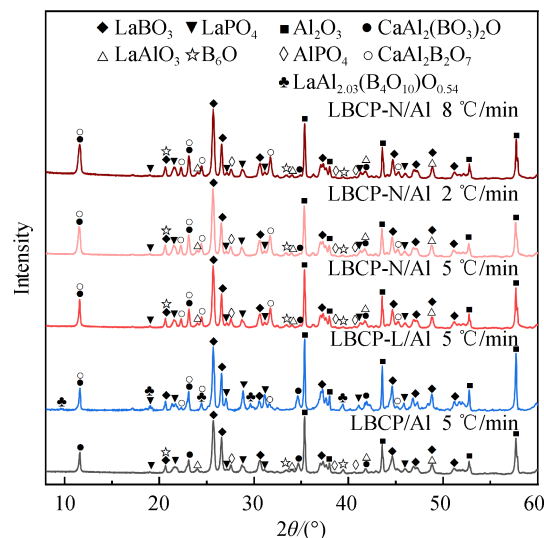


图 6 烧结 LTCC 样品的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of sintered LTCC samples

图 7 是 850 °C 烧结后的玻璃样品的微观形貌

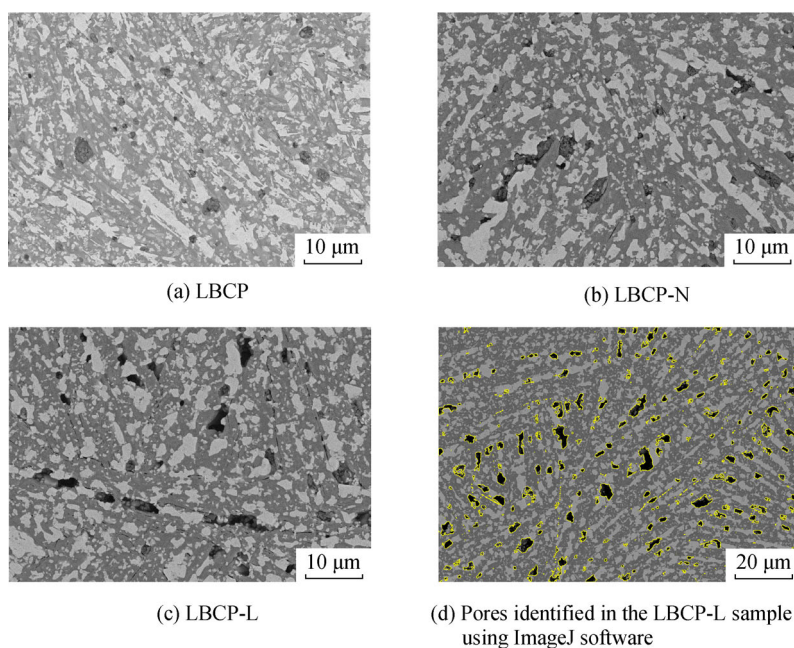


图 7 850 °C 烧结玻璃样品的显微结构

Fig. 7 Microstructural images of glass samples sintered at 850 °C

照片。为了方便区分晶相和孔隙,使用对成分衬度敏感的背散射模式观察样品。使用 ImageJ 软件处理 SEM 图片得到样品的孔隙数量、孔隙率等列于表 6。图 7d 是 ImageJ 处理后的图片示例,使用黄线对孔隙的轮廓进行了标记。其中浅色的是 LaBO_3 和 LaPO_4 晶粒,深色的是 CaB_2O_4 晶粒。在 LBCP 中,较大尺寸的浅色晶粒为 LaBO_3 , LaPO_4 晶粒直径多小于 $1\ \mu\text{m}$ 。碱金属氧化物的引入使晶相在更低的温度下析出,晶粒在烧结过程中有更多时间生长,因此 LBCP-N 和 LBCP-L 中的 LaBO_3 晶粒较 LBCP 中形状更加圆润, LaPO_4 的晶粒体积更大。但是较强的析晶行为也使 LBCP-N 和 LBCP-L 的孔隙率提高。

图 8 是烧结后的 LTCC 熟瓷样品微观形貌照片。使用 ImageJ 软件处理 SEM 照片得到样品的孔隙数量、孔隙率等列于表 6。图 8a 是使用 ImageJ 识别

SEM 照片孔隙的示例。大量的 Al_2O_3 颗粒增大了致密化收缩的阻力,使 LTCC 熟瓷较析晶玻璃的孔隙率增大、平均孔隙面积增大。LTCC 熟瓷样品中 LaBO_3 和 LaPO_4 晶粒的生长受到周边 Al_2O_3 颗粒的限制,因此体积小于玻璃样品中的晶粒,并且形状更不规则。图 8b 是在更高倍率下使用二次电子模式拍摄的照片,可以更清晰地观察到 Al_2O_3 颗粒表层被软化的玻璃相溶解,边缘变得圆润。 Al_2O_3 和 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 晶粒硬度较大,抛光时磨损小于其他相,因此在形貌衬度敏感的二次电子模式下可以看到凸起的 Al_2O_3 颗粒和呈板条状生长的 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 晶粒。LBCP-N/Al 和 LBCP-L/Al 的孔隙率和平均孔隙面积都大于 LBCP/Al,这是由于玻璃中引入碱金属氧化物后,样品析晶增强,较早析出的晶相阻碍了致密化。LBCP-N/Al 拥有更低的玻璃/ Al_2O_3 反应析晶温度,因此孔隙率更高。

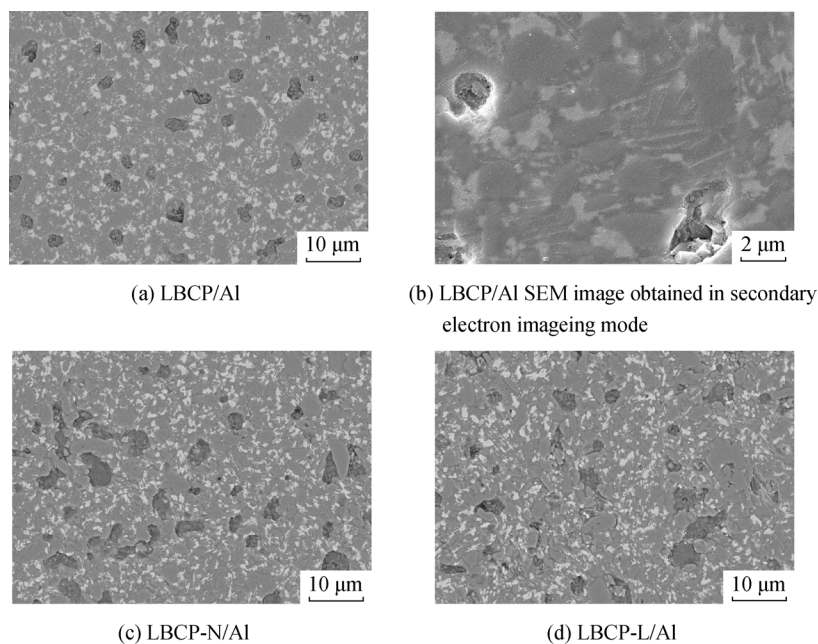


图 8 850 °C 烧结 LTCC 样品的显微结构图

Fig. 8 Microstructural images of LTCC samples sintered at 850 °C

表 6 析晶玻璃和熟瓷的各项性能
Table 6 Properties of crystallized glass and LTCC

Sample	Porosity/%	Pore count(per 128 $\mu\text{m}\times 90\ \mu\text{m}$)	Average size/ μm^2	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	ϵ_r	$\tan\delta/10^{-3}$
LBCP	2.66	923	0.379	3.488	8.03	4.97
LBCP-N	5.23	1975	0.368	3.415	7.77	4.81
LBCP-L	7.36	1335	0.659	3.339	7.49	3.97
LBCP/Al (5 °C/min)	6.59	509	1.533	3.156	7.18	1.24
LBCP-N/Al (5 °C/min)	9.88	476	2.520	3.070	6.89	0.92
LBCP-L/Al (5 °C/min)	7.94	491	1.887	3.085	7.05	1.39
LBCP-N/Al (2 °C/min)	11.38	498	2.740	2.975	6.70	0.80
LBCP-N/Al (8 °C/min)	10.99	667	1.951	3.082	6.96	1.20

2.3 介电性能

基础玻璃、LTCC 生瓷烧结后的密度和介电性能如表 6 所示。样品的介电常数和介电损耗变化是由多种晶相、残余玻璃相、孔隙和相界面等多种因素共同作用的结果。HT-LaBO₃、HT-LaPO₄ 和 CaB₂O₄ 的 XRD 谱最强峰分别位于为 25.5°、28.6°和 29.6°, 使用 Jade 对 XRD 谱中的 3 个衍射峰进行峰型拟合, 峰的积分强度比例和半高宽(FWHM)列于表 7 中。峰的积分强度发生变化, 说明碱金属氧化物的引入改变了晶相析出比例。LBCP-N 和 LBCP-L 中各晶相衍射峰的半高宽均明显下降, 说明玻璃结晶度更高, 晶粒生长更充分, 晶粒尺寸较大。需要注意的是, 由于不同物质的衍射强度不同, 因此特征峰面积比例仅能粗略地用来对比各相含量的变化。

根据 Lichtenecker 混合对数定则, 复合材料的介电常数与各子相的体积占比有如下关系:

$$\ln \varepsilon_r = \sum_{i=1}^n v_i \ln \varepsilon_i \quad (2)$$

其中: ε_r 为复合材料的介电常数; ε_i 为子相的介电常数; v_i 为子相的体积分数。孔隙的介电常数接近空气, 约为 1。残余玻璃相中结构疏松、原子排列无规则, 更易发生极化, 介电常数较高。使用 P-V-L 键理论计算得介电常数约为 9.71、HT-LaPO₄ 约为

6.28、CaB₂O₄ 约为 6.18。LBCP-N 中更高的 CaB₂O₄ 和孔隙占比, 更少的残余玻璃相使它的介电常数降低。虽然 LBCP-L 中 LaPO₄ 和 CaB₂O₄ 占比少于 LBCP, 但是最低的衍射峰半高宽说明 LBCP-L 中晶体生长最充分, 残余玻璃相最少, 缺陷诱发的极化最少。同时 LBCP-L 中孔隙率为 7.36%, 远高于 LBCP 的 2.66%。多因素影响下使 LBCP-L 有最低的介电常数。

多相材料中非本征损耗占介电损耗的主导。除晶相生长不充分导致的晶粒微观结构缺陷外, 多相材料的相界面处容易聚集电荷产生界面极化, 增加介电损耗。残余玻璃相的非晶结构与相界面区大量的晶格畸变等缺陷会进一步增大介电损耗。虽然 LBCP 孔隙率较低, 但是析晶较弱导致其晶粒生长不充分, 相界面和残余玻璃相较多, 导致有较高的损耗。碱金属氧化物使晶相析出更充分, 晶粒尺寸增大, 晶界和残余玻璃相减少, 使损耗降低。但是较剧烈的析晶过程也导致了更高的孔隙率, 致使 LBCP-N 的介电损耗相较于 LBCP 没有明显改善。虽然 LBCP-L 孔隙率最高, 但孔隙平均尺寸大, 说明内部含有大量大体积的孔隙。从图 7c 也可观察到许多体积大于 HT-LaBO₃ 晶粒的大孔隙, 这些低比表面积的气相, 改善了 LBCP-L 的介电损耗。

表 7 烧结样品的 XRD 特征衍射峰拟合结果

Table 7 Fitting results of diffraction peaks in XRD patterns for sintered samples

Sample	LBCP		LBCP-N		LBCP-L	
	Area/%	FWHM/(°)	Area/%	FWHM/(°)	Area/%	FWHM/(°)
HT-LaBO ₃	100.0	0.133	100.0	0.127	100.0	0.117
HT-LaPO ₄	48.2	0.209	44.6	0.182	41.7	0.171
CaB ₂ O ₄	49.5	0.288	54.5	0.245	48.1	0.226
Sample	LBCP/Al (5 °C/min)		LBCP-N/Al (5 °C/min)		LBCP-L/Al (5 °C/min)	
	Area/%	FWHM/(°)	Area/%	FWHM/(°)	Area/%	FWHM/(°)
CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O	50.2	0.166	61.1	0.169	40.5	0.169
Al ₂ O ₃	100.0	0.160	100.0	0.138	100.0	0.158
Sample	LBCP-N/Al (2 °C/min)		LBCP-N/Al (8 °C/min)			
	Area/%	FWHM/(°)	Area/%	FWHM/(°)		
CaAl ₂ (BO ₃) ₂ O	89.2	0.280	56.0	0.201		
Al ₂ O ₃	100.0	0.175	100.0	0.179		

生瓷的无机相中占比 55%(质量分数)的 Al₂O₃ 的介电常数在 9.8 左右, 但熟瓷的介电常数却低于析晶玻璃。这归因于玻璃相溶解 Al₂O₃ 析出的大量 CaAl₂(BO₃)₂O。通过 P-V-L 键理论计算得到 CaAl₂(BO₃)₂O 的理论介电常数仅为 3.12。[由于 CaAl₂(BO₃)₂O 和 CaAl₂B₂O₇ 结构非常类似, 因此介电性能相近, 为方便描述后文使用 CaAl₂(BO₃)₂O 同

时指代 CaAl₂(BO₃)₂O 和 CaAl₂B₂O₇]同时 Al₂O₃ 和 CaAl₂(BO₃)₂O 拥有很低的介电损耗^[32], 使熟瓷的介电损耗远低于析晶玻璃。将熟瓷 XRD 谱中 CaAl₂(BO₃)₂O 的 11.4°和 Al₂O₃ 的 57.6°的衍射峰进行峰型拟合, 结果列于表 7 中。可以看到介电常数和损耗更低的 LBCP-N/Al 拥有更大的 CaAl₂(BO₃)₂O 峰强。对比图 4f 生瓷的 DSC 曲线可

以发现引入碱金属氧化物使玻璃与 Al_2O_3 填料反应的析晶峰大幅度降低,且 Na_2O 效果强于 Li_2O 。 Na_2O 的引入降低了烧结过程中玻璃相的黏度,促进传质,加快对 Al_2O_3 的溶解,使 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 析出量增加,使熟瓷的介电常数和介电损耗降低。而 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 含量最少的 LBCP-L/Al 的介电损耗最高。这可能是由于生瓷烧结中 LBCP-L 过早析晶,黏度增大的玻璃相传质能力下降,导致 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 析出较少^[31]。尝试通过优化烧结工艺来进一步提高熟瓷的介电性能。分别在 2、5 °C/min 和 8 °C/min 下烧结 LBCP-N/Al。2 °C/min 下熟瓷拥有最好的介电性能,介电常数为 6.70,介电损耗为 0.80×10^{-3} 。通过 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 和 Al_2O_3 衍射峰强度对比可看出,在较慢的升温速率下样品可以析出更多 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$,使介电性能进一步提高。将升温速率提高至 8 °C/min,熟瓷烧结析晶不充分, $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 含量降低,使介电常数和介电损耗升高。烧结不充分还导致熟瓷中孔隙率提高、孔隙数量增加、孔隙的平均尺寸减小,使界面极化导致的介电损耗增加。

3 结论

LBCP 玻璃的玻璃网络由聚合度较低的硼酸盐和磷酸盐基团构成,有较强的析晶倾向,850 °C 烧结析出 LaBO_3 、 LaPO_4 和 CaB_2O_4 3 种晶相。向 LBCP 玻璃引入碱金属氧化物会使玻璃网络进一步解聚,析晶行为增强,晶粒生长更充分,介电常数与介电损耗下降,但更强的析晶行为也导致了玻璃烧结后孔隙率增大。掺入 Al_2O_3 填料制备成生瓷后,烧结过程中玻璃相与 Al_2O_3 填料反应,生成以 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 为主的多种晶相。高含量的 Al_2O_3 填料和 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 晶相提升了熟瓷的介电性能。其中,引入 Na_2O 促进了 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 的生成,使熟瓷的介电常数和介电损耗降低;引入 Li_2O 使玻璃过早析晶,玻璃相黏度增大阻碍了 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 的生成,导致介电损耗增加。降低升温速率至 2 °C/min,可促进生瓷的充分烧结,提高 $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 的含量,可得到介电常数为 6.70,介电损耗低至 0.80×10^{-3} 的 LTCC 材料。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: A review[J]. *Int Mater Rev*, 2008, 53(2): 57–90.
- [2] ULLAH U, MAHYUDDIN N, ARIFIN Z, et al. Antenna in LTCC

technologies: A review and the current state of the art[J]. *IEEE Antennas Propag Mag*, 2015, 57(2): 241–260.

- [3] ZHOU J. Towards rational design of low-temperature co-fired ceramic (LTCC) materials[J]. *J Adv Ceram*, 2012, 1(2): 89–99.
- [4] SEBASTIAN M T, UBIC R, JANTUNEN H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties[J]. *International Materials Reviews*, 2015, 60(7): 392–412.
- [5] YANG M Y, JIA Q C, CHEN C, et al. Crystallization of low-k boron calcium silicate glass-ceramics induced by $\beta\text{-CaSiO}_3$ seed crystals[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(11): 14736–14745.
- [6] SONG L, LI Z, LI G H, et al. Fabrication, sintering and characterization of cordierite glass-ceramics for low temperature co-fired ceramic substrates from Kaolin[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2016, 27(8): 8504–8511.
- [7] XU D M, ZHANG H W, PANG L X, et al. Rational optimizations of high K microwave dielectric ceramic $\text{Bi}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_{1.5})\text{O}_7$ toward LTCC applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2025, 108(4): e20316.
- [8] HSIANG H I, CHEN C C, YANG S Y. Microwave dielectric properties of $\text{Ca}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{TiO}_3$ ceramic-filled $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass for LTCC applications[J]. *J Adv Ceram*, 2019, 8(3): 345–351.
- [9] WU X H, XU J K, JING Y L, et al. Medium K and temperature-stable Co^{2+} -substituted $\text{LiNb}_{0.6}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ microwave dielectric ceramics for LTCC miniaturized applications[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 929: 167352.
- [10] FANG Z X, TANG B, SI F, et al. Low temperature sintering of high permittivity Ca-Li-Nd-Ti microwave dielectric ceramics with $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_5)$ additives[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 693: 843–852.
- [11] EBERSTEIN M, RABE T, SCHILLER W A. Influences of the glass phase on densification, microstructure, and properties of low-temperature co-fired ceramics[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2006, 3(6): 428–436.
- [12] 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.
- [13] CHEN C L, WEI W J, ROOSEN A. Wetting, densification and phase transformation of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ -based glass-ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(1–2): 59–65.
- [14] 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.
- [15] JUNG D S, KANG Y C. Sintering behavior of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ glass powders prepared by spray pyrolysis for low temperature co-fired ceramics[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(5): 1829–1835.
- [16] TRÉGOUËT H, CAURANT D, MAJÉRUS O, et al. Exploration of glass domain in the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ system[J]. *J Non Cryst Solids*, 2017, 476: 158–172.
- [17] SHI J W, CHEN X Y, ZHANG W J, et al. Effect of composition on crystallization behavior of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glass-ceramics[J]. *J Phys Conf Ser*, 2021, 2021(1): 012062.
- [18] CHEN X Y, WANG F L, GUAN Y Q, et al. Phase evolution and dielectric properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass-ceramics/ Al_2O_3 composites for LTCC substrates at high frequencies[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2022, 33(15): 12436–12446.
- [19] WANG F L, ZHANG Y W, CHEN X Y, et al. Influence of B_2O_3 content on sintering behaviour and dielectric properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ glass-ceramic composites for LTCC applications[J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2018, 292: 012046.
- [20] 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.

- [21] ZHANG W J, CHEN Z R, WANG F L, et al. Comprehensive effects of La/B ratio and CaO additive on the efficiency of lanthanum borate glass-ceramics as sintering aids for LTCC application[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2021, 32(19): 24369–24380.
- [22] CHEN X Y, WANG F L, ZHANG W J. Low temperature sintering and dielectric properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass-ceramic/ Al_2O_3 composites for LTCC applications[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2019, 30(3): 3098–3106.
- [23] REN H S, DANG M Z, WANG H J, et al. Sintering behavior and microwave dielectric properties of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ based glass-ceramic for LTCC applications[J]. *Mater Lett*, 2018, 210: 113–116.
- [24] 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*, 2021, 47(7): 9955–9960.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] CHEN Z R, CHEN X Y, ZHANG W J, et al. Sintering behavior and dielectric properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ glass/ Al_2O_3 composites for LTCC applications[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2020, 31(21): 18581–18589.
- [28] CHEN X Y, BAI S X, LI M, et al. Synthesis, characterization, and dielectric properties of low loss LaBO_3 ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(15–16): 3001–3006.
- [29] ZHANG Z Q, FENG R X, LI B. A novel microwave dielectric ceramic CaB_2O_4 with low dielectric constant[J]. *Phys B Condens Matter*, 2024, 695: 416526.
- [30] XIE H D, LI F, CHEN C, et al. Microwave dielectric properties of LaPO_4 ceramics synthesized by a hydrothermal method[J]. *J Inorg Mater*, 2015, 30(8): 882.
- [31] LIANG R R, LI W, ZHU X L, et al. Particle size modulation for effectively optimizing the dielectric and mechanical properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ based glass-ceramic/ceramic LTCC substrates[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(23): 39632–39639.
- [32] YANG H C, ZHANG S R, WEN Q Y, et al. Synthesis of $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_4\text{:x}$: Novel microwave dielectric ceramics with low permittivity and low loss[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2596–2601.
- [33] XIONG Z L, XUE W Z, LI M J, et al. Microwave dielectric characterization and densification mechanism analysis of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic/ Al_2O_3 composites for LTCC applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(1): 234–243.
- [34] YANG H C, WEN Q Y, LI E Z. Low-firing of $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ceramics with $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and LiF additions[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(24): 40084–40090.
- [35] WEI P F. Dielectric properties of Na_2O doped $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics[J]. *Adv Sci Lett*, 2013, 19(7): 2096–2100.
- [36] ALIZADEH T, SOLEIMANI F. Crystallization behavior and Photoluminescence of cerium doped ZAS glasses and nano glass ceramics with different Li_2O content and without added nucleating agents[J]. *J Non Cryst Solids*, 2024, 626: 122782.
- [37] HOU Y, ZHANG G H, CHOU K C. Mixed alkali effect in $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li, Na}$) glass ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 856: 158239.
- [38] EDÉN M. Probing oxide-based glass structures by solid-state NMR: Opportunities and limitations[J]. *J Magn Reson Open*, 2023, 16: 100112.
- [39] DU L S, STEBBINS J F. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2003, 315(3): 239–255.
- [40] DOUMERT B, LECOMTE F, TRICOT G. Advanced solid state 1D/2D NMR investigation of the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Zn(PO}_3)_2$ glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2020, 548: 120325.
- [41] LV P, SUN Z, WANG F G, et al. Cation field-strength effects on ion irradiation-induced mechanical property changes of borosilicate glass structures[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(10): 5766–5780.
- [42] ALLRED A L. Electronegativity values from thermochemical data[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1961, 17(3–4): 215–221.
- [43] LARINK D, ECKERT H, REICHERT M, et al. Mixed network former effect in ion-conducting alkali borophosphate glasses: Structure/property correlations in the system $[\text{M}_2\text{O}]_{1/2}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{2/3}$ ($\text{M} = \text{Li, K, Cs}$)[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(50): 26162–26176.
- [44] FUNKE L M, BRADTMÜLLER H, ECKERT H. Recoupling dipolar interactions with multiple $I=1$ quadrupolar nuclei: A $^{11}\text{B}\{^6\text{Li}\}$ and $^{31}\text{P}\{^6\text{Li}\}$ rotational echo double resonance study of lithium borophosphate glasses[J]. *Solid State Nucl Magn Reson*, 2017, 84: 143–150.
- [45] TRICOT G, ALPYSBAY L, DOUMERT B. Solid state NMR: A powerful tool for the characterization of borophosphate glasses[J]. *Molecules*, 2020, 25(2): 428.
- [46] SHI F, HU L L, CUI Y, et al. Revealing the structures in short- and middle-order of lanthanum-doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ glasses by solid state NMR spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(3): 2097–2110.
- [47] ZHAO T Y, HU L L, REN J J. Fluorophosphate upconversion-luminescent glass-ceramics containing $\text{Ba}_2\text{LaF}_7\text{:Er}^{3+}$ nanocrystals: An advanced solid-state nuclear magnetic resonance study[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(48): 26901–26915.
- [48] TRICOT G, BEN TAYEB K, KOUELKA L, et al. Insertion of MoO_3 in borophosphate glasses investigated by magnetic resonance spectroscopies[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(17): 9443–9452.
- [49] MUÑOZ-SENOVILLA L, TRICOT G, MUÑOZ F. Kinetic fragility and structure of lithium borophosphate glasses analysed by 1D/2D NMR[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(34): 22777–22784.
- [50] KAMITSOS E I, KARAKASSIDES M A, PATSIS A P. Spectroscopic study of carbonate retention in high-basicity borate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 1989, 111(2–3): 252–262.
- [51] KAMITSOS E I, KARAKASSIDES M A. Structural studies of binary and pseudo binary sodium borate glasses of high sodium content[J]. *Phys Chem Glasses*, 1989, 30: 19–26.
- [52] KAMITSOS E I, CHRYSSIKOS G D. Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies[J]. *J Mol Struct*, 1991, 247: 1–16.
- [53] YANO T, KUNIMINE N, SHIBATA S, et al. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy[J]. *J Non Cryst Solids*, 2003, 321(3): 137–146.
- [54] DUCÉL J F, VIDEAU J J. Effect of additional calcium hydroxyapatite on sodium borophosphate glasses: Physical and chemical characterizations[J]. *Mater Lett*, 1993, 18(1–2): 69–72.
- [55] SARANTI A, KOUTSELAS I, KARAKASSIDES M A. Bioactive glasses in the system $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$: Preparation, structural study and *in vitro* evaluation[J]. *J Non Cryst Solids*, 2006, 352(5): 390–398.
- [56] ZIELNIOK D, CRAMER C, ECKERT H. Structure/property

- correlations in ion-conducting mixed-network former glasses: solid-state NMR studies of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(13): 3162–3170.
- [57] ITADANI M, TRICOT G, DOUMERT B, et al. Structure and properties of barium tin boro-phosphate glass systems with very low photoelastic constant[J]. *J Appl Phys*, 2017, 122(8): 085102.
- [58] KOUDELKA L, KALENDA P, HOLUBOVÁ J, et al. Structural study of $\text{BaO}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses by Raman and NMR spectroscopy[J]. *J Non Cryst Solids*, 2017, 476: 114–121.
- [59] CHEN C L, WEI W J, 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.

Optimization of Dielectric Properties for $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass/ Al_2O_3 Low-Temperature Co-Fired Ceramic Composite

CAO Yu, XU Bo, HAN Bin, ZHU Baojing, LYU Zibin, CHEN Wei, WANG Yanhang, ZU Chengkui
(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Extended Abstract

Introduction Low-temperature co-fired ceramic (LTCC) serves as a critical material for high-performance electronic packaging. Reducing the dielectric loss of LTCC materials can minimize signal attenuation in high-frequency transmission and enhance circuit integration. Based on material composition, LTCC materials can be classified into three categories, *i.e.*, glass-ceramic systems, ceramic systems, and glass/ceramic composite systems. Glass-ceramic systems typically exhibit a low dielectric loss but suffer from inferior mechanical properties and corrosion resistance. Ceramic systems are often employed in medium- and high-dielectric applications, such as dielectric resonators. Reducing the sintering temperature is a key challenge for this system. Glass/ceramic composite systems offer a balanced performance. Their properties can be tailored *via* adjusting the ratio of the two phases. The $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glass/ Al_2O_3 ceramic system serves as one of the representative systems. The sintering and crystallization behavior can be controlled *via* modifying the glass composition. The $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ (LBCP) glass/ Al_2O_3 composite system demonstrates a significant application potential due to its ability to crystallize low-loss phases such as LaBO_3 , LaPO_4 , and $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ during sintering. However, the dielectric loss ($\tan\delta > 1 \times 10^{-3}$) of the existing LBCP/ Al_2O_3 composites requires a further improvement. In this paper, alkali metal oxides (*i.e.*, Na_2O and Li_2O) were introduced to control the glass crystallization behavior, and the sintering process was refined to enhance the formation of beneficial crystalline phases (*i.e.*, $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$) to develop low-loss LTCC substrates.

Methods $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{R}_2\text{O}$ glasses were prepared by a high-temperature melting method. Analytical-grade raw materials were weighed according to the designed composition and thoroughly mixed. The mixture was melted at 1400 °C for 1 h, followed by rapid quenching in deionized water to obtain crushed glass. The crushed glass was ground in a ball mill to obtain glass powders with a median particle size (D_{50}) of 2–3 μm . The glass powder was mixed with solvent and binder to make the slurry, and then the slurry was casted into green tapes. The glass powder was mixed with Al_2O_3 powder in a mass ratio of 45:55 and casted into LTCC green tapes. Glass and LTCC green tapes both were cut, stacked, and laminated to form green blocks, which were subsequently sintered into dense ceramics.

The structure of the base glass was characterized by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and Raman spectroscopy. The thermal behavior of the samples was determined by differential scanning calorimetry (DSC). The phase composition of the sintered samples was identified by X-ray diffraction (XRD). The microstructure of the samples was determined by scanning electron microscopy (SEM). The porosity was quantified by processing the microstructural images *via* a software named ImageJ. The dielectric constant and dielectric loss of the samples at 5 GHz were measured by a vector network analyzer.

Results and discussion The LBCP glass network consists of low-polymerization borate and phosphate groups. The introduction of alkali metal oxides further disrupts the glass network, increasing the proportion of small depolymerized borate and phosphate groups, while reducing the overall network polymerization degree. The LBCP glass exhibits a great crystallization due to the weakened integrity of the glass network and the enhanced short-range ordering induced by high-field-strength La^{3+} ions. In sintering at 850 °C, the LBCP glass crystallizes abundant crystalline phases LaBO_3 , CaB_2O_4 , and LaPO_4 . The introduction of alkali metal oxides further enhances crystallization, reducing the activation energy for crystallization and lowering both crystallization and polymorphic transition temperatures, without altering the types of crystalline phases. Note that Li_2O demonstrates a greater effect on promoting glass crystallization, compared to Na_2O . This great crystallization promotes more complete growth of crystals LaBO_3 and LaPO_4 , and the dielectric constant and dielectric loss decrease. The great crystallization behavior results in an increased porosity in glass sintering.

The LBCP glass/ Al_2O_3 composite precipitates multiple crystalline phases LaBO_3 , LaPO_4 , and $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ after sintering. During sintering, CaB_2O_4 reacts with Al_2O_3 to form $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$, resulting in the disappearance of CaB_2O_4 . The Al_2O_3 particles increase the resistance to densification shrinkage, leading to a higher porosity. The sintered composite samples exhibit superior dielectric properties due to the high content of Al_2O_3 and $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$. The introduction of Na_2O enhances mass transport, promoting $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ precipitation and further reducing both the dielectric constant and loss. In contrast, Li_2O addition causes a

premature crystallization, increasing glass viscosity and hindering $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ formation, thereby deteriorating dielectric performance. The optimization of sintering conditions indicates that $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ precipitation occurs at a heating rate of $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, achieving optimal dielectric properties (*i.e.*, ϵ_r of 6.70 and $\tan\delta$ of 0.80×10^{-3}).

Conclusions The glass network of LBCP glass consisted of low-polymerized borate and phosphate groups, exhibiting a great crystallization. LBCP glass crystallizes LaBO_3 , LaPO_4 and CaB_2O_4 when sintered at $850\text{ }^\circ\text{C}$. Introducing alkali metal oxides further depolymerized the glass network, enhancing a crystallization behavior with an improved grain growth, reducing both dielectric constant and dielectric loss. However, this greater crystallization also increased the porosity of the sintered glass. After sintering, the LBCP glass/ Al_2O_3 composite material precipitates a variety of crystal phases, mainly including LaBO_3 , LaPO_4 and $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$. High contents of Al_2O_3 fillers and $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ phase could improve the dielectric properties of the sintered composites. The addition of Na_2O promoted $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ formation, thereby reducing both the dielectric constant and dielectric loss of sintered composites. In contrast, Li_2O addition induced a premature crystallization, increasing glass viscosity of the glass phase and inhibiting $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ formation, thereby elevating dielectric loss. Optimizing the heating rate to $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ could facilitate complete sintering and maximize $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ content, yielding LTCC materials with optimal dielectric properties (*i.e.*, ϵ_r of 6.70 and $\tan\delta$ of 0.80×10^{-3}).

Keywords lanthanum borate glass; low-temperature co-fired ceramic; dielectric property; multiphase ceramic