

摘 要

集成电路的飞速发展,对电子封装提出了更高的要求。其中之一就是采用高性能的封装基板。LTCC(低温共烧陶瓷)多层封装基板采用玻璃-陶瓷材料,具有介电常数低,烧结温度低,热膨胀系数与Si匹配等优点,可实现高密度封装。LTCC多层基板除可用于DIP、LCCC、PGA、QFP、BGA、CSP、MCM、SiP等各种封装制品外,还可用于计算机主板、高速电路基板、功率电路基板、汽车电子电路基板等。

本文的研究对象是低烧结温度、低介电常数的玻璃材料(代号LDK),用作LTCC玻璃陶瓷基板的主料。玻璃的制取采用高温熔融法。具体研究了碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和碱土金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 对玻璃性能的影响,同时初步研究了玻璃组成比例对玻璃陶瓷基板性能的影响。重点研究了玻璃的电性能(介电常数、介电损耗、电阻率)和热性能(半球点、软化点、热膨胀系数),因为作为玻璃陶瓷封装基板的主材料,电性能和热性能直接影响到基板的整体性能,从而决定了基板的应用价值。

实验设计了6个系列共19个玻璃配方,每个系列玻璃配方的设计都是在参考已有文献报道和前面实验结果的基础上完成的,是一逐步优化的过程。本论文力图找到具有实际应用价值的LDK玻璃配方,从而为后续玻璃陶瓷基板的研究奠定基础。

综合各个系列玻璃的实验结果,发现LDK02m配方具有相对最优的综合性能参数:介电常数6.1,热膨胀系数 $60.64 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,半球点温度 903°C ,软化温度 690°C ,电阻率 $6.63 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 。由50wt%的LDK02m玻璃与50wt%的 SiO_2 陶瓷组成的玻璃陶瓷基板在 900°C 烧结得到的性能参数为:介电常数5.1,热膨胀系数 $35.32 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,电阻率 $5.18 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ 。基本上可以达到实用化要求。当然,LDK02m玻璃仍有改进的余地,主要是介电常数、热膨胀系数比较高,电阻率比较低。

实验发现,金属离子的引入不仅可以降低玻璃的烧结温度,还可以调整玻璃的热膨胀系数,提高玻璃的热导率;但另一方面金属离子的引入也劣化了玻璃的电阻率和化学稳定性。无疑,对于LTCC玻璃陶瓷封装基板来说,前者占据

支配地位。 Na^+ 离子电价低，离子半径较小，在玻璃网络间隙的游离能力较强，使玻璃的电阻率降低，介电损耗和介电常数升高； Ca^{2+} 离子电价高，离子半径较大，在玻璃网络间隙的位置稳固；显然 Ca^{2+} 离子对玻璃的劣化作用小于 Na^+ 离子。所以将 LDK02m 玻璃中的 Na^+ 离子换成 Ca^{2+} 离子将有助于玻璃性能的进一步优化，具体的掺杂量由于时间限制没能在本论文中得出，只能寄希望于后来者。

关键词： LTCC，玻璃陶瓷基板，低烧低介玻璃，金属离子

Abstract

High performance of the electronic packaging is needed for the development of IC at a very high speed, one of which is high density substrates. Glass-ceramic material is adopted by the LTCC (low temperature co-fired ceramic) multilayer substrates, which have the following advantages: low dielectric constant, low sintering temperature, good compatibility with Si in temperature coefficient of expansion. LTCC multilayer substrates can be used not only in packaging products, such as DIP, LCCC, PGA, QFP, BGA, CSP, MCM, SiP, but also in motherboard of computer, high-speed circuit board, power circuit board, electronic circuit board of the automobile, etc.

Low sintering temperature and low dielectric constant glass material (designed as LDK) is the objective of this paper, which used as the main composition of LTCC glass-ceramic substrates and fabricated by high-temperature melting. In this paper, the effect of alkali metal ions Li^+ , Na^+ , K^+ and alkaline-earth metal ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} on the performance of glass is investigated in detail, simultaneous, the effect of the ratio of glass to ceramic on the performance of glass-ceramic substrates is investigated, too. The investigation of the dielectric and thermal properties of the LDK glass is emphasized, due to its decisive function on the performance of the substrates.

Based on the designed compositions, glass of six series, nineteen samples are prepared. The experimental result with application potential has been obtained by a gradually optimized process.

LDK02m is founded with the best properties: an ϵ_r of 6.1, a temperature coefficient of expansion of $60.64 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, a hemisphere temperature of 903°C , a soften temperature of 690°C , a resistance of $6.63 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$. The glass-ceramic substrate comprised 50wt% LDK02m and 50wt% SiO_2 can be sintered at 900°C , which possesses the properties: an ϵ_r of 5.1, a temperature coefficient of expansion of $35.32 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, a resistance of $5.18 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$.

The results have proved that the adoption of metal ions not only reduces the

sintering temperature, but also modulates the temperature coefficient of expansion and increase the heat conductivity. Simultaneous, the adoption of metal ions reduces the resistance and worsens the chemical stability. Undoubtedly, the former is dominant for LTCC glass-ceramic substrates. The Na^+ ion is movable in the interspace of glass, while the Ca^{2+} ions is unmovable in the interspace of glass, thus, it is presumed the performance of LDK02m glass will get better if the Na^+ ions is displaced by the Ca^{2+} ions.

Key Words: LTCC, glass-ceramic substrates, LDK, metal ions

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得电子科技大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

签名： 黄勇 日期：2005年1月25日

关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解电子科技大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权电子科技大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签名： 黄勇 导师签名： 张明

日期：2005年1月25日

第一章 引言

1.1 关于电子基板

在电子信息时代,印制电路板(PCB)作为最基础、最活跃的电子部件登上了国际电子产业舞台,成为电子产业不可缺少的重要组成部分。从消费类到投资类的电子产品,从民用到军用的电子设备,印制电路板均发挥着前所未有的功能和作用。20世纪90年代末,国际上逐渐将沿用上百年的印制电路板改称为电子基板(electronic substrate),这一称谓的改变意味着传统的印制电路板业已跨入高密度多层基板时代。^{[1]-[3]}

电子基板,按其结构可分为普通基板、印制电路板、模块基板等几大类。其中PCB在原有双面板、多层板的基础上,近年来又出现积层(build-up)多层板;模块基板是指新兴发展起来的,可以搭载在PCB之上,以BGA、CSP、TAB、MCM为代表的封装基板。电子基板是半导体芯片封装的载体,搭载电子元器件的支撑,构成电子电路的基盘。小到芯片、电子元器件,大到电路系统、电子设备整机,都离不开电子基板。近年来,在电子基板中,高密度多层基板所占比例越来越大。

在电子封装工程所涉及的四大基板技术,即薄厚膜技术、微互联技术、基板技术、封接与封装技术中,基板技术处于关键与核心地位。随着新型高密度封装技术的出现,电子封装的许多功能,如电气连接,物理保护,应力缓和,散热防潮,尺寸过渡,规格化、标准化等,正逐渐部分或全部地由基板来承担。

电子基板,按其电气绝缘或机械支撑材料,可分为无机基板、有机基板及复合基板几大类。^[4]

传统无机基板以 Al_2O_3 、SiC、BeO和AlN等为基材,由于其在热导率、抗弯强度、热膨胀系数等方面的优良特性,广泛应用于HIC和MCM等大功率器件。

无机基板实现高密度多层布线的方式有HTCC和LTCC两种途径。HTCC由多层 Al_2O_3 生片与W或Mo/Mn浆料,在 $1650^\circ C$ 共烧而成;LTCC采用玻璃-陶瓷生片,可使烧结温度从 $1650^\circ C$ 下降到 $900^\circ C$ 以下,从而可以用Ag、Cu、Ag-Pd等熔点较低的金属代替W、Mo等难熔金属作为布线导体,既可以提高电导率,

又可以在大气中烧成。采用 LTCC 便于制作大尺寸、大容量基板，成本低，可植入电阻、电容、电感等无源元件，特别是玻璃陶瓷与硅的热膨胀系数相匹配，介电常数低，在高频带具有明显的低损耗性能，特别适合于射频、微波、毫米波器件在无线电通讯、军事及民用等领域有广泛应用。顺便指出，无机基板尽管在电子封装中所占比例不大，近年来还有进一步下降的趋势，但在不少领域，如超级计算机用高密度多层基板、航天计算机用 MCM 基板、晶体振荡器载体、SAW 载体以及电力电子器件等方面，仍具有不可替代的作用。[5]-[12]

20 世纪 90 年代中期，IC 产业迈入高密度封装时代。与之紧密配合，迅速形成积层多层板和有机封装基板这两大新市场，进而引起 PCB 产业以及产品结构为主要特征的战略性的转变，并对整个微电子产业产生深远影响：

1. 电子基板业将更有力地推动电子封装乃至整个微电子产业的进步与发展，特别是高密度多层基板技术已成为一个国家、一个地区在发展微电子产业中的关键与核心技术之一。
2. 半导体封装所要实现的高速化、高性能、小型化、低成本等特点，越来越转向由封装基板来承担。随着半导体封装向高层次、高水平发展，基板所承载的功能越来越多，要求越来越高。因此，就需要封装基板制造技术向着更尖端方向发展。
3. 积层多层板和封装基板是尖端电子基板的柱体。发展这两大类附加值高、具有广阔市场前景的高密度多层基板，是带动整个 PCB 业发展的新的“经济增长点”。
4. 积层多层板与封装基板市场的形成，给 PCB 产业及相关的原材料产业、设备制造业，带来深刻的变革。这种变革涉及包括品种结构、工艺技术、经营

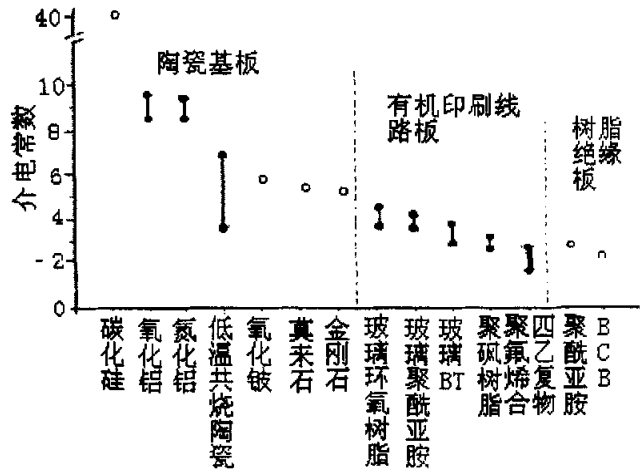


图1-1(a) 常用基板材料的介电常数的比较

策略、生产系统结构、跨行业和跨国界的技术合作等各个方面。

常用基板材料的三个主要特性的比较示于图 1-1(a)~(c)中。介电常数如图

1-1(a)所示，陶瓷基板的较高，树脂系的较低，图中靠右边的材料适合于高速器件实装用基板；热导率如图 1-1(b)所示，陶瓷系、金属系基板的较高，适用于大功率元件的实装，相比之下，树脂系就差的多；热膨胀系数如图 1-1(c)所示，陶瓷、金属系（一般金属除外）基板同 Si 芯片及陶瓷封装的热膨胀系数相接近，因此适用于裸芯片实装等。树脂系基板的热膨胀系数太大，不宜采用直接式的实装方式。除此之外，从加工性、价格方面看，树脂系基板占优势。实际上，满足所有特性要求的基板是不存在的。看来，将有机、无机材料相组合，做成性能最佳化的复合基板是电子基板的发展方向之一。

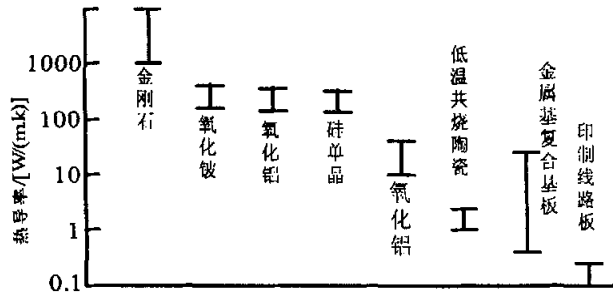


图 1-1(b) 常用基板材料的热导率的比较

热膨胀系数如图 1-1(c)所示，陶瓷、金属系（一般金属除外）基板同 Si 芯片及陶瓷封装的热膨胀系数相接近，因此适用于裸芯片实装等。树脂系基板的热膨胀系数太大，不宜采用直接式的实装方式。除此之外，从加工性、价格方面看，树脂系基板占优势。实际上，满足所有特性要求的基板是不存在的。看来，将有机、无机材料相组合，做成性能最佳化的复合基板是电子基板的发展方向之一。

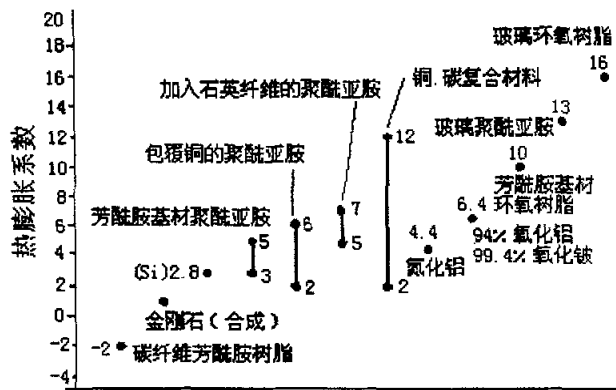


图 1-1(c) 常用基板材料的热膨胀系数的比较 (室温到150度)

1.2 低温共烧陶瓷 (LTCC) 多层基板

1.2.1 发展 LTCC 多层基板的必要性

高温共烧陶瓷 (HTCC) 多层基板，比如 Al_2O_3 、SiC、BeO 和 AlN 基板，由于其烧结温度在 $1500\sim 1900^\circ C$ ，因此，若采用同时烧成法，导体材料只能选择难熔金属 Mo 和 W 等，这样势必造成下述一系列不太好解决的问题：

1. 共烧需要在还原性气氛中进行，增加工艺难度，烧结温度过高，需要采用特殊烧结炉。
2. 由于 Mo 和 W 本身的电阻率较高，布线电阻大，信号传输容易造成失真，增大损耗，布线微细化受到限制。
3. 介质材料的介电常数都偏大，因此会增大信号传输延迟时间，特别是不适用于超高频电路。
4. Al_2O_3 的热膨胀系数($7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)与硅的热膨胀系数($3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)相差太大，若应用于裸芯片实装，则热循环过程中产生的热应力不好解决。

正是为了解决上述若干问题，开发了玻璃与陶瓷混合共烧的低温共烧陶瓷基板。由于其烧成温度在 900°C 上下，导体布线材料可采用电阻率低的 Au、Ag、Ag-Pd、Ag-Pt、Cu 等，以实现微细化布线，其中贵金属浆料可在大气中烧成。特别是共烧基板材料的介电常数较低，热膨胀系数通过材料成分及结构调整可以与 Si 的热膨胀系数接近，而且容易实现多层化。基于这些优点，LTCC 基板近年来发展很快，在高速 MCM 封装，BGA、CSP 等高密度封装中应用越来越广泛。^[1,2]

1.2.2 LTCC 基板应具有的性能

低温共烧陶瓷多层基板，顾名思义，其应具有的最重要的性能应该是，在兼顾其他性能的基础上，能做到低温烧成。

表 1-1 表示常用导体材料的熔点与电阻等。电阻率比较低的金属有 Au、Ag、Cu 等，但其熔点都在 1000°C 以下，一般以此作为低温的标准。若利用共烧法制作多层基板，则基板的烧结温度必须能控制在 $850 \sim 900^\circ\text{C}$ 。

表 1-1 布线导体用金属的特性（陶瓷金属化用：厚膜或共烧用）

金属	熔点/ $^\circ\text{C}$	电阻率/ $\mu \Omega \cdot \text{cm}$	热膨胀系数/ $(10^{-6}/^\circ\text{C})$	烧成气氛
Ag	961	1.6	19.1	空气
Au	1043	2.2	14.2	空气
Cu	1084	1.7	17.0	还原性气氛
Ni	1452	7.2	12.8	还原性气氛
Pd	1550	10.8	11.0	空气
Pt	1770	10.6	9.0	空气
W	2617	5.2	5.4	还原性气氛
Mo	3377	5.5	4.5	还原性气氛

由于采用 Ag、Au、Cu 等低电阻率材料，故电路图形可以做得更加微细，以

便于高密度布线。

为适应高速电路的需要，必须降低信号延迟时间，而信号传输延迟时间同介质材料介电常数的平方根 ($\sqrt{\epsilon_r}$) 成正比。为此，对于基板材料来说，必须降低基质材料的 ϵ_r 。

此外，在 MCM 中由于采用大尺寸 LSI 芯片的裸芯片实装，实装工程及实际工作状态下都处于热循环中，因此，为确保焊接部位的可靠性并保护芯片，基板材料应与 LSI 芯片的热膨胀系数尽量接近。

在基板组装、实装等工程中会承受各种各样的机械的或热的应力，仅从耐应力的角度，材料也需要有足够的强度。

综合起来，对 LTCC 基板的要求主要有下述几条：

1. 烧成温度必须控制在 950℃ 以下；
2. 介电常数要低；
3. 热膨胀系数要与 Si 接近；
4. 有足够高的机械强度。^[1,2]

1.2.3 LTCC 玻璃陶瓷基板材料

为实现上述玻璃陶瓷基板的性能，研究开发了各种各样的组合系统。表 1-2 列出正开发或已达到实用化的玻璃陶瓷基板系统材料的种类及特性。下面针对几种做简要介绍。^{[13]-[20]}

表 1-2 LTCC 基板的组成与特性

基板材料	烧成温度/℃	介电常数 1MHz	介电损耗/10 ²	电阻率/Ω cm	热膨胀系数 /10 ⁻⁶ /℃	抗弯强度 10 ² MPa	热导率 /W/mk	共烧导体材料
Al ₂ O ₃ +硼硅酸玻璃	900~1050	4.8~5.7	0.2	>10 ¹⁶	4~5	1.5~2.5	1.8~4	Cu
Al ₂ O ₃ +玻璃+镁橄榄石	900	6.5	0.15	>10 ¹⁴	6.0	2.0	2.9	Cu/Ag/Cu
硼硅酸玻璃+石英玻璃+堇青石	900	4.4	0.2	>10 ¹⁴	3.2	1.6	/	Cu/Ag/Cu
SiO ₂ +硼硅酸玻璃	850~900	4.25~5	/	/	3~7.9	1.5	~2.4	Au/Cu
晶化玻璃(堇青石)	950	5.6	0.13 (10GHz)	5×10 ¹³	2.5~3.0	1.7	2.5	Au/Cu

)					
晶化玻璃(堇青石)	1000~1100	5~5.5	/	/	2~3	1.5~2.0	/	Cu
Al ₂ O ₃ 添加物系	1050	7.3	0.2	>10 ¹⁴	5.9	2.0	6~9	Cu
Al ₂ O ₃ +硼硅酸玻璃+ZrSiO ₄	830	5.5	/	>10 ¹³	/	2.0	1.6	AgPd
(Al ₂ O ₃ -CaZrO ₃)+玻璃系	850	8	/	>10 ¹²	7.9	2.1	/	Au/Ag/AgPd
BaSn(BO ₃) ₂ 白云石	900~1000	8.5	0.05	1.2×10 ¹⁴	2.4	2.1	5.3	Ag/AgPd

1. 硼硅酸铅玻璃- Al₂O₃系

由硼硅酸铅玻璃晶化玻璃(45wt%) + Al₂O₃(55wt%)组成的玻璃陶瓷粉末材料可以在850℃~950℃下烧成。图1-2表示这种材料的烧结收缩曲线,从650℃附近烧结收缩开始,至850℃基本烧成。该材料的烧成温度与三点弯曲强度的关系如图1-3所示。

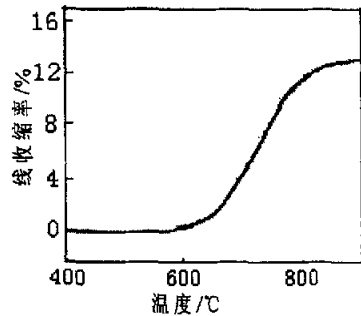


图1-2 硼硅酸铅玻璃-Al₂O₃系玻璃陶瓷的烧结收缩特性

930℃左右烧成材料的最大弯曲强度达350MPa,与Al₂O₃不相上下。一般认为,强度高的原因是在烧结过程中,Al₂O₃与玻璃界面发生反应,生成新的晶相富硅高岭石(anaxite)所致。由于这种材料中玻璃的一部分为晶态,因此,烧成之后,在直到900℃附近的温度下,也不发生变形,而且在烧成的基板表面通过印刷厚膜导体浆料,可烧成电路图形。

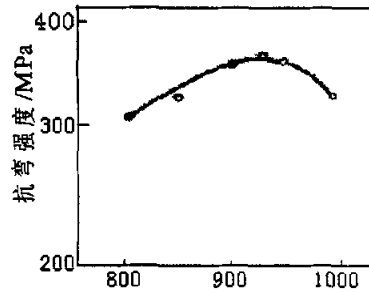


图1-3 硼硅酸铅玻璃-Al₂O₃系玻璃陶瓷的三点弯曲强度与其烧成温度的关系

这种材料系统的问题是含有铅,从环境保护的角度看,应使用无铅系统取而代之。

2. 硼硅酸玻璃-石英玻璃-堇青石系

这种玻璃陶瓷系统的特点是,具有低介电常数以及与Si接近的热膨胀系数。

图 1-4 表示玻璃陶瓷中硼硅酸玻璃的含量与烧成温度的关系。可以看出，对应 900℃附近的烧成温度，硼硅酸玻璃的质量分数大约为 65%。固定硼硅酸玻璃的质量分数为 65%，使堇青石与石英玻璃的相对含量发生变化，其热膨胀系数的变化如图 1-5 所示。为使其与 Si 的热膨胀系数 ($3.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 一致，其

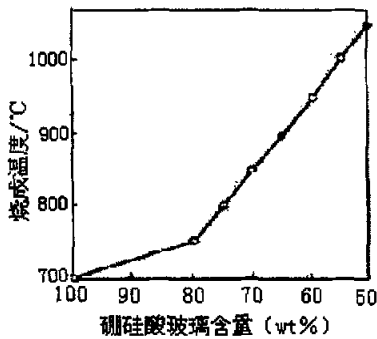


图 1-4 硼硅酸玻璃-石英玻璃-堇青石系玻璃陶瓷的烧成温度与硼硅酸玻璃含量的关系

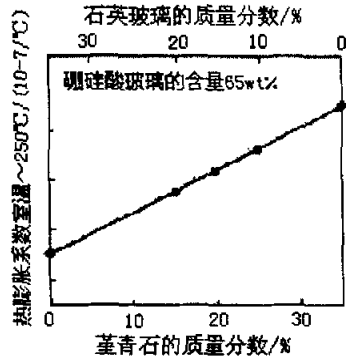


图 1-5 硼硅酸玻璃-石英玻璃-堇青石系玻璃陶瓷的热膨胀系数与组成的关系

系统组成的质量分数分别为：石英玻璃 15%，堇青石 20%，硼硅酸玻璃为 65%，在该组成下，烧成体的介电常数为 4.4，是比较低的。

3. 硼硅酸玻璃- Al_2O_3 -镁橄榄石系

该系统可以达到最高密度的组成为 Al_2O_3 35%，镁橄榄石系 25%，硼硅酸玻璃 40%，在该组成下，900℃烧成时相对密度可达 97%。这种基板的弯曲强度为 200MPa。介电常数 6.5，热膨胀系数 $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，都略高些。

4. 硼硅酸玻璃- Al_2O_3 系

这种系统玻璃陶瓷的最佳烧成温度也随硼硅酸玻璃的含量而变化。图 1-6 表示随硼硅酸玻璃与 Al_2O_3 组成的变化，相对密度与烧成温度的关系。在该系统最佳组成，即 Al_2O_3 50%，硼硅酸玻璃 50% 左右，900℃烧成体的介电常数 5.6，热膨胀系数 $4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，弯曲强度 245MPa。

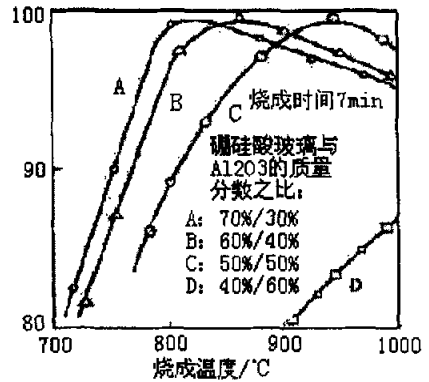


图 1-6 硼硅酸玻璃- Al_2O_3 系材料的相对密度与烧成温度的关系

5. 硼硅酸玻璃- Al₂O₃处理的氧化锆 (ZrO₂) 系

该系统玻璃陶瓷的组成以硼硅酸玻璃质量分数 40%~60%，Al₂O₃处理的氧化锆 (ZrO₂) 质量分数 40%~60%为最佳，900℃烧成。该材料的特征是，在相当宽的温度范围内，其热膨胀系数与 GaAs 单晶的热膨胀系数接近，如图 1-7 所示。从而可以用做 HEMT（高电子迁移率三级管）的实装基板。

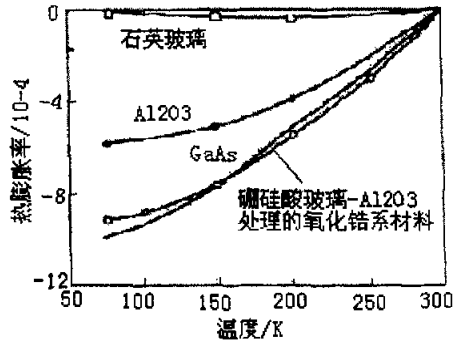


图1-7 硼硅酸玻璃-Al₂O₃处理的氧化锆系材料的热膨胀系数与温度的关系

6. 硼酸钡系

这种玻璃陶瓷材料与前几种略有差异，具有白云石 (dolomite) 结构的 BaSn (BO₃)₂ 单一晶相，可在 900~1000℃烧成，作为低烧基板材料得到开发。由于材料中无玻璃相，耐 Ag 迁移性好，而且在氧化性气氛、还原性气氛中均可烧成，因此可在很宽的范围内选择与之相配的导体材料。

1.2.4 LTCC 多层基板国内外发展概况

80 年代初国外一些公司相继开发出高介低烧材料，一般是 Al₂O₃+玻璃介质，然后又开发出低介低烧材料。目前开发的低温烧结基板材料大致分为两类玻璃陶瓷系，即微晶玻璃系和玻璃+陶瓷系。国外研制开发的一些低温共烧基板材料如表 1-3 所示。^{[21]-[29]}

表 1-3 国外一些公司的基板材料

公司	玻璃介质	陶瓷填充相	导体	ϵ_r	α c(ppm)
康宁	晶化玻璃	堇青石	Au	5.2	3.4
杜邦	AIBSG	Al ₂ O ₃	Ag/Au	7.8	7.9
杜邦	晶化玻璃	堇青石	Au	4.8	4.5
Hitach	PbAlBSG	Al ₂ O ₃ /CaZrO ₃	Pb/Ag	9~12	-
NEC	BSG	SiO ₂ /堇青石 /13%-49%多孔 SiO ₂	Au	2.9~4.2	1.5~3.2
NEC	PbBSG	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Ag/Pd	7.8	7.9
Westinghouse	CaO/Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	SiO ₂	Au	4.6	9.6

Ferro	晶化玻璃	/	Ag/Au/(Pd/Ag)	6	7
Kyocera	PbBSG	Al ₂ O ₃	Au	7.9	7.9
Kyocera	PbBSG	SiO ₂	Cu	5	4.4

目前国内在低温共烧陶瓷及玻璃陶瓷材料方面还处于起步阶段，河北半导体研究所和电子部 43 所在国内处于领先地位，前者在 2001 年即完成实用化 28 层陶瓷基板的设计与制作。但是总体来说，国内外差距还比较大，国内发展低温共烧多层陶瓷基板还面临严峻的挑战和广阔的空间。

1.2.5 LTCC 多层基板的应用^{[30]-[33]}

目前，LTCC 多层基板及相关技术已成为高新技术设备用实装基板及高频部件与工程中不可缺少的新材料、新技术。其用途主要分四个方面：

1. 超级计算机用多层基板。用以满足元器件小型化、信号超高速化的要求。
2. 下一代汽车用多层基板（ECU 部件—electronic control unit）。利用其高密度多层化，混合电路化等特点，再加上其良好的耐热性，作为下一代汽车电子控制系统部件，受到广泛注意。
3. 高频部件（VCO—voltage control oscillator、TCXO—temperature control crystal oscillator 等）。对于进入 GHz 频带的超高频通信，LTCC 多层基板将在便携电话等许多高频部件广泛应用。
4. 光通信用界面模块及 HEMT 模块。

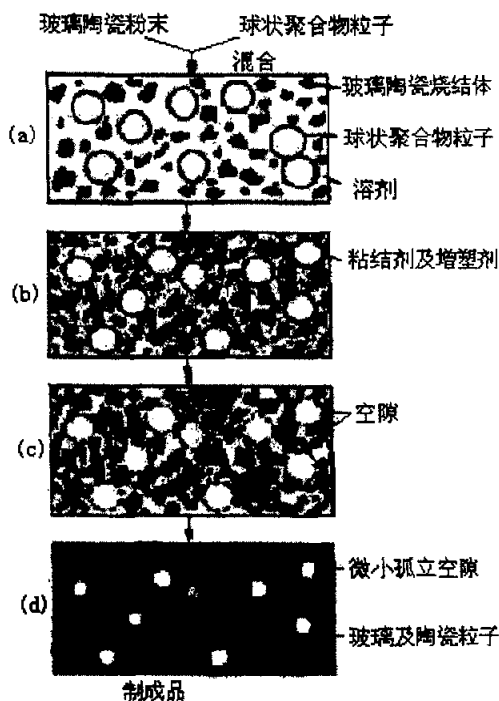


图1-8 超低介电常数玻璃陶瓷材料的制作工艺

1.2.6 LTCC 多层基板发展动向

LTCC 材料的介电常数低于 Al₂O₃、莫来石及 BeO 等，是其优势之一。但现在看来，LTCC 材料介电

常数的下限大致为 4，要达到有机材料聚酰亚胺的 3.0~3.5 是困难的。

通过在玻璃陶瓷中引入闭气孔，可使其介电常数下降到 3.4，表 1-4 给出这种材料的特性，图 1-8 表示这种材料的制作工艺。

但是，从目前 LTCC 材料的现状看，介电常数与机械强度之间存在近似正比的关系。此外，随气孔率的增加，介电常数降低，但机械强度势必进一步下降。因此，LTCC 材料的发展必须兼顾到介电常数、机械强度、热膨胀系数、热导率等各个方面，使其综合性能得以提高。这就需要在原材料的成分、粒度、形貌、基板结构、制作工艺、复合材料的微观结构等方面进行系统的研究开发。

此外，在材料的无铅化、进一步降低高频损耗等方面也是目前研究的重点内容。^[34]

表 1-4 超低介电常数材料的特性

材料系统	烧成温度/°C	介电常数 1MHz	介电损耗/10 ⁻²	电阻率 /Ω cm	热膨胀系数/10 ⁻⁶ /°C	抗弯强度/MPa
硼硅酸玻璃-石英玻璃-堇青石	900	3.4	0.2	>10 ¹⁴	3.2	800

1.3 本论文的研究方案及路线

本文选用玻璃陶瓷作为 LTCC 高密度封装基板的材料，采用高温熔融法制取玻璃，研究工作从以下三个方面展开：

一、 低烧低介玻璃（代号：LDK）的研究：

技术要求：

- a) 介电常数低；
- b) 电阻率高；
- c) 热膨胀系数小；
- d) 软化温度低。

研究内容：

- a) 碱金属离子组成
- b) 碱土金属离子组成
- c) 碱+碱土金属离子组成
- d) 硼硅酸盐玻璃基础成分调整

二、 玻璃陶瓷粉体配方的研究

技术要求:

- a) 烧结温度低

研究内容:

- a) 低温玻璃, 陶瓷配方
- b) 颗粒度研究
- c) 增强, 增韧材料的选择及影响

三. 烧结材料的性能研究

技术要求:

- a) 膨胀系数小 ($40\sim 60\times 10^{-9}/^{\circ}\text{C}$)
- b) 介电常数低 ($5\sim 7$ 1MHz)
- c) 介电损耗小 (0.004 1M)
- d) 电阻率高 ($1\times 10^{14}\ \Omega\ \text{cm}$)
- e) 体积密度大 (97%理论密度)
- f) 抗弯强度高 (200MPa)

研究内容:

- a) 陶瓷成型方法选择 (注浆成型, 干压成型)
- b) 陶瓷片烧结制度确定 (温度, 时间, 速度)
- c) 陶瓷片性能测定

实验方案和路线是在归纳分析已有研究资料的基础上制定的。在实际的操作过程中, 由于实验条件, 实验结果的不同, 会对已设定的实验方案不断地进行修改、调整以确保实验结果的最优化, 同时避免没有实际参考意义的实验结果。

第二章 LDK 玻璃的设计及制备

2.1 LDK 玻璃配方的设计

玻璃材料的制备将从组成设计开始，而玻璃组成是决定玻璃物理化学性质的主要因素，所以通常以改变玻璃的组成来调整和控制性质。

玻璃组成的设计分为两类，一类为玻璃新组成的设计，另一类是对已有组成作局部的调整。在本次实验中，采用第二类。

2.1.1 LDK 玻璃组成设计程序

LDK 玻璃组成设计程序可用图 2-1 所示的流程图来表示。

1) 基础成分确定：基础成分即为玻璃中 90wt% 以上的组成，通常依据组成与性质的关系，根据相图与玻璃形成区图，根据经验确定。本论文所研究的

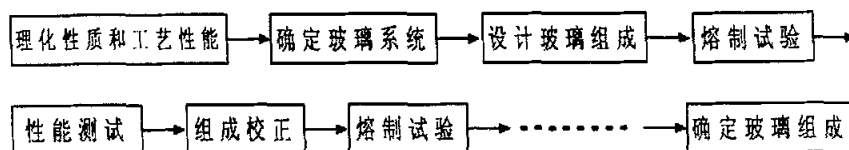


图 2-1 玻璃组成设计程序

LDK 玻璃的基础成分根据已有的参考文献和实际经验确定为 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 和金属离子。

2) 基础成分的调整：根据玻璃性质和工艺要求进行调整，如较小的膨胀系数，需要增加半径小，价态高的离子化合物；延长玻璃的料性通常降低 CaO 含量；提高电绝缘性，通常减少碱金属氧化物含量。^[35,36]

2.1.2 LDK 玻璃配方的设计^{[37]-[48]}

按照 1.3 的工作路线，并结合实验过程中得出的数据，分别研究了以下组合的掺杂模式对玻璃性能的影响。其中 SiO_2 由石英砂引入； B_2O_3 由硼酸引入； Al_2O_3 由氢氧化铝引入； Li_2O 由碳酸锂引入； Na_2O 由碳酸钠引入； K_2O 由碳酸钾引入； CaO 由碳酸钙引入； MgO 由碳酸镁引入。

1. LDK-01、02、03 分别对应 Li、Na、K 掺杂。如表 2-1 所示:

表 2-1 LDKOX 系列玻璃组成比 (mol%)

组分	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O
LDK01	64.17	24.05	1.17	10	0	0
LDK02	68.03	25.37	1.24	0	5.09	0
LDK03	69.52	25.82	1.26	0	0	3.41

2. LDK-12、13、23 分别对应 Li+Na、Li+K、Na+K 双碱金属离子组合掺杂。如表 2-2 所示:

表 2-2 LDKXX 系列玻璃组成比 (mol%)

组分	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O
LDK12	67.11	24.82	1.22	3.38	3.37	0
LDK13	68.32	25.37	1.24	2.53	0	2.54
LDK23	69.03	25.64	1.25	0	2.04	2.04

3. LDK-121、122、123 分别对应 Li+Na+Ca、Li+Na+Mg、Li+Na+Zn 双碱金属离子 (LDK12 性能优于 13 和 23) 加单碱土金属离子组合掺杂。如表 2-3 所示 (Sb₂O₃ 用作澄清剂):

表 2-3 LDK12X 系列玻璃组成比 (mol%)

组分	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	Li ₂ O	Na ₂ O	Sb ₂ O ₃
LDK121	62	25	1.2	5.4	0	0	3.2	3.2	0.3
LDK122	62	25	1.2	0	5.4	0	3.2	3.2	0.3
LDK123	62	25	1.2	0	0	5.4	3.2	3.2	0.3

4. LDK-01m、02m、03m 分别对应 Li+Ca、Na+Ca、K+Ca 单碱加单碱土金属离子 (LDK121 性能优于 122 和 123) 组合掺杂。如表 2-4 所示:

表 2-4 LDKOXm 系列玻璃组成比 (mol%)

组分	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Sb ₂ O ₃
LDK01m	62	25	1.2	6.4	0	0	5.4	0.3
LDK02m	62	25	1.2	0	6.4	0	5.4	0.3
LDK03m	62	25	1.2	0	0	6.4	5.4	0.3

5. LDK-20、21、22 对应应在 LDK02m (LDK02m 的性能优于 01m 和 03m) 的基础上进行 CaO 含量的调整。如表 2-5 所示:

表 2-5 LDK2X 系列玻璃组成比 (mol%)

组分	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZnO
LDK20	62	26.2	0	6.4	5.4	
LDK21	62	25	0	6.4	6.6	
LDK22	60	25	0	6.4	8.6	

6. LDK-30、31、32、33 对应调整 LDK 玻璃基础成分 Ca、B、Si 之比。

如表 2-6 所示:

表 2-6 LDK3X 系列玻璃组成比 (mol%)

组分	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO
LDK30	41.9	19.75	38.35
LDK31	36.09	21.73	42.19
LDK32	30.28	23.7	46.2
LDK33	24.47	25.68	49.86

2.2 LDK 玻璃配合料的制备

原料粉末按一定配方混合后称为配合料。配合料制备包括原料的选择, 配合料方计算, 以及配合料称量与混合。

1. 原料的选择

由于原料种类很多, 品质不一, 所以选择什么原料是一件非常重要的工作, 它直接影响玻璃产品质量和产量。

LDK 玻璃制品对原料的要求有如下的原则:

- 1) 原料的质量应符合技术要求:
 - 组成稳定 (包括化学组成和水分)。
 - 杂质含量少, 如 Fe₂O₃、Cr₂O₃ 等易着色。
- 2) 原料的颗粒度要求: 过粗易产生结石, 过细易结块且出现严重飞料, 对炉膛及电极侵蚀严重。
- 3) 适于熔化与澄清:
 - 某些难熔氧化物如 Al₂O₃ 等, 一般以矿物原料如高岭土, 或氢氧化铝引入。
 - 为加速玻璃熔制, 要求配合料有一定的气体比, 所以许多组分是以碳酸盐 (如 NaCO₃) 或矿物盐 (如白云石) 的形式引入。

- 4) 对耐火材料侵蚀小: 不同原料对耐火材料侵蚀不同, 如引入 Na_2O , 可使用芒硝, 纯碱或长石, 其中芒硝侵蚀性最大, 长石最小。

2. 配合料称量与混合

配合料称量准确、混合均匀是保证玻璃达到设计组成的重要一环, 为此必须满足以下要求:

- 1) 为保证配料的准确性, 首先将实验原料干燥或预先测定水含量。
- 2) 根据配方单精确称取各种原料 (精确至 0.01)。
- 3) 配合料中须控制少量水份, 通常 4~8%。一方面粉料易包裹颗粒, 促进熔化; 另一方面减少配合料分层和飞扬, 混料均匀。
- 4) 具有一定的气体比 (逸出气体量/配合料量), 约 15~25%, 有利于熔体搅动, 从而利于澄清和均化。
- 5) 实验中先预混配合料, 对于结块颗粒须用研钵磨碎后混入, 再用筛网筛混数次。

2.3 LDK 玻璃熔制、成型、退火

将玻璃原料经过高温加热, 形成均匀的、无气泡的、符合成型要求的玻璃液, 该过程称为玻璃的熔制。玻璃的许多缺陷 (如气泡、结石、条纹等), 都是在熔制过程中造成。

玻璃的熔制是一个非常复杂的过程, 它包括一系列的物理的、化学的、物理化学的现象和反应。这些现象和反应的结果, 使各种原料的机械混合物变成了复杂的熔融物即玻璃液。为了尽可能缩短熔制过程和获得优质玻璃, 必须充分了解玻璃熔制过程中所发生的变化和进行熔制所需要的条件, 从而寻求一些合适的工艺过程和制定合理的熔制制度。各种配合料在加热形成玻璃过程中发生的许多物理的、化学的和物理化学的现象, 是基本相同的。它在加热时所发生的变化大致如下:

物理过程: 包括配合料的加热、吸附水分的蒸气排除、某些单独组分的熔融、某些组分的多晶转变、个别组分的挥发 (Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 、 PbO 、 SiF_4 、 BF_3 、 F_2 等)。

化学过程: 包括固相反应、各种盐类的分解、水化物的分解、化学结合水的排除, 组分间的相互反应及硅酸盐的生成。

物理化学过程：包括低共熔物的生成、组分或生成物间的相互溶解，玻璃和炉气介质间的相互作用、玻璃液和耐火材料的相互作用及玻璃液和其中夹杂气体的相互作用等。

对于玻璃的熔制过程，由于在高温下的反应很复杂，尚难获得最充分的了解。但大致可分为五个阶段：硅酸盐形成、玻璃形成、澄清、均化和冷却。

(一) 硅酸盐形成

硅酸盐生成反应在颇大程度上是在固体状态下进行的。配合料各组分在加热过程中经过一系列的物理变化和化学变化，主要的固相反应结束了，大部分气态产物从配合料中逸出。在这一阶段结束时，配合料变成由硅酸盐和二氧化硅组成的不透明烧结物。制造普通钠钙硅酸盐玻璃时，硅酸盐形成在 800~900℃ 基本结束。

(二) 玻璃的形成

烧结物连续加热时即开始熔融。易熔的低共熔混合物首先开始熔化，在熔化的同时发生硅酸盐和剩余二氧化硅的互熔。到这一阶段结束时，烧结物变成了透明体，再没有未起反应的配合料颗粒了。但玻璃中还有大量气泡，而玻璃液本身在化学组成和性质上也不均匀，有很多条纹。熔制普通玻璃时，玻璃的形成在 1200~1250℃ 完成。

(三) 澄清

玻璃液继续加热，其粘度降低，并从中放出气态混杂物，即进行去除可见气泡的过程。熔制 LDK 玻璃时，澄清在 1400~1500℃ 结束。这时玻璃液粘度 $\eta \approx 10$ 帕·秒。

(四) 均化

玻璃液长时间处于高温下，其化学组成逐渐趋向单一，即由于扩散的作用，使玻璃中条纹，结石消除到允许限度，变成均一体。玻璃液是否均一，可由测定不同部位玻璃的折射率或密度的一致程度来鉴定。熔制 LDK 玻璃时，均化可在低于澄清的温度下完成。

(五) 冷却过程

经澄清、均化后将玻璃的温度降低 100~200℃，以便使玻璃液具有成形所必须的粘度。在冷却过程中，应不损坏玻璃的质量。^[36,37]

玻璃熔制的各个阶段，各有其特点，同时它们又是彼此相互密切联系和相互影响的。在实际熔制中，常常是同时进行或交错进行的。这主要决定于熔制

的工艺制度和玻璃熔窑结构特点。

熔融玻璃液转变为具有固定几何形状的材料或制品的过程称为玻璃的成型。

在一定温度下，消除玻璃内部热应力的过程称为玻璃的退火。

玻璃的熔制、澄清、成型、退火的实验操作简图如图 2-2 所示：

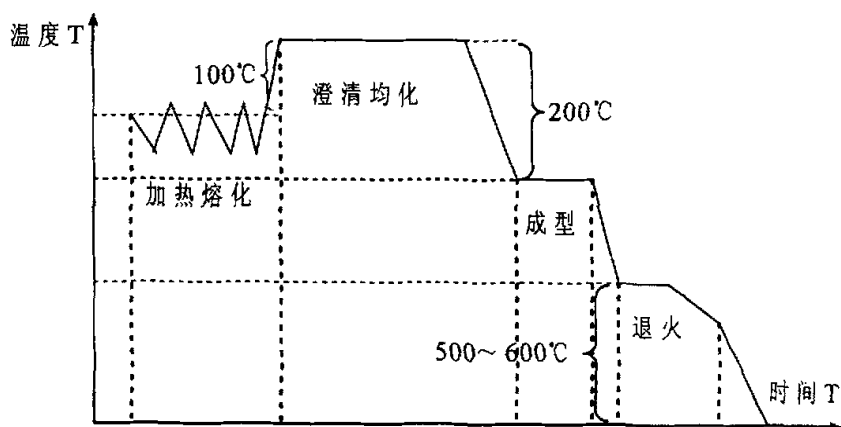


图 2-2 玻璃熔制过程简图

2.3.1 实验装置与器材

- 1) 升降式硅钼棒高温电炉一台（带控制器）
- 2) 电阻丝马弗炉一台（带控制器）
- 3) 其它：1L 熔石英坩锅，坩锅钳，不锈钢加料勺，不锈钢搅拌棒，不锈钢挑料棒，铸铁浇注模板一套，石棉手套，耐火砖等。

2.3.2 实验步骤

- 1) 首先在耐火材料底座上均匀地铺垫上 Al_2O_3 细颗粒粉，防止耐火材料与坩锅粘结。然后将坩锅放在底座上，升降台摇上。设定升温程序使炉温达到加料温度。
 - 石英坩锅使用前必须经过干燥处理，以免放入高温炉中，坩锅中吸附的水分快速蒸发而引起炸裂。
- 2) 当炉温达到加料温度后，摇下升降台，将配合料加入坩锅。采取多次加料的

方法，每次加料间隔约 15min。

- 加料温度比澄清和均化温度低 100℃左右。
 - 含有挥发成分或气体含量较高的配合料，每次加料不能过多，以免产生溢料，污染炉膛或底座。
- 3) 加料完成后，升温至澄清和均化温度，保温 4 个小时。中间安排几次搅拌及挑料，观察玻璃液的粘度和熔制质量，根据情况调整澄清和均化温度。
- 玻璃液温度过高，坩锅侵蚀严重，组分挥发量也会增加。这样容易造成玻璃设计的组成发生改变。
 - 玻璃液温度过低，易造成难熔氧化物结石，玻璃液中的气泡和条纹也难以消除。
- 4) 待玻璃液澄清和均化结束后，缓慢地降温至成型温度。可用不锈钢挑料棒从坩锅中挑出少许玻璃液，拉制成玻璃棒和细丝备用，其余均浇入铸铁模板中。当玻璃液固化后立即转移到耐火砖上，放入退火炉中（退火炉须预先升温）。
- 成型温度通常比澄清均化温度低 200℃左右，挑料温度稍高于浇注温度。
 - 玻璃液冷却过程尽可能减少温度的波动，以免产生二次气泡。
 - 铸铁模具使用前须经过 500℃左右的预热，铸铁表面保持清洁平整。
 - 浇注玻璃液沿模具一边倒入，以免裹入气泡。坩锅底部的料杂质和气泡较多，适当保留。
- 5) 玻璃退火温度选定 500℃，设定程序控制降温过程。
- 退火玻璃样品不宜过厚过大，尽可能放在退火炉中部均匀温度场内。
 - 若退火后的块料在切割时易碎裂，说明退火不良，应更改程序重新退火。

第三章 LDK 玻璃样品的制备及性能测试

3.1 LDK 玻璃样品的制备

3.1.1 玻璃制样要求

玻璃样品需要根据性能测试方法的要求进行制备，见下表。

表 3-1 玻璃制样要求

序号	性能测定	样品形状	样品尺寸(mm)	特殊要求
1	膨胀系数	圆条	直径 3~5, 长度 50	粗磨两端平行
2	软化温度	长丝	直径 0.55~0.75, 长度 235±1	丝径均匀, 无气泡和结石
3	析晶温度	碎块长棒	~5mm	自然表面或断面
4	耐水性	颗粒	粉末法, 40~60 目	无污染物
5	烧结温度	粉末	粒度为 10^{-11} ~ 10^{-12}	粉末无颗粒感
6	电性能	方块	长 30±1, 宽 30±1, 厚	两面磨光, 厚度均匀
7	密度	碎块	重量为 20~30 克	无裂纹, 气泡, 条纹和结石

注：颜色玻璃通常无法测试退火温度，所有样品均需要良好退火。

3.1.2 玻璃制样方法

玻璃样品制备分为热加工和冷加工两类，热加工包括熔体成型与灯工两种，而冷加工主要包括切割，粗磨，细磨及抛光等。表 3-1 中热膨胀系数与软化温度测试所用的圆棒和丝可以在玻璃的成型温度下挑料控制而成，软化丝也可以通过灯工方法控制。其它样品通常使用冷加工的方法制备，即在常温下，通过机械加工的方法来改变玻璃试样的外形与表面状态。

1. 切割

LDK 系列玻璃采用铸铁模板成型，平板外形，厚度 1~2cm。LDK 玻璃制样通常采用金刚石锯片切割，切割时用水作为冷却剂。

2. 磨光

磨光是利用一定粒度的磨料在机械力作用下，逐步去除玻璃试样的多余部分，而达到所需的形状、尺寸和表面光洁度。磨光过程又分为研磨和抛光两个阶段，需借助磨光机和抛光机进行。

为了提高研磨效率和达到良好的研磨效果，通常先实施粗磨，即使用 60~

100 目的粗砂（碳化硅粉）在金属转盘上研磨，可以较快的速度使试样达到所需尺寸和一定的表面平整度。之后再实施细磨，即使用 120~240 目的细砂，使粗糙的表面变得较为细腻。

抛光是采用更为细小颗粒的研磨膏，如 Fe_2O_3 、 CeO_2 等，在抛光机的金属转盘上（转盘上可包裹丝绸）抛磨，使表面变光滑。

3. 捣碎

化学稳定性和颗粒度分布测定需要一定颗粒度的玻璃粉末，可先将块状玻璃在不锈钢研钵中捣碎，再经筛分以选取合适的样品。

3.2 LDK 玻璃样品性能测试^[49,50]

3.2.1 玻璃样品热膨胀系数的测定

玻璃体积随温度变化的性质称为热膨胀。热膨胀是玻璃的一个重要的物理性质，无论是在玻璃制造中，还是在材料的应用中，它都起着重要的作用。如温度计玻璃尺寸的变化、玻璃仪器体积的变化等要求准确测定玻璃的热膨胀；在电真空器件和电子元器件中常遇到玻璃与玻璃、玻璃与金属、玻璃与陶瓷间的封接，它们均要求被焊物有近似的膨胀系数；玻璃材料的热稳定性反映了玻璃材料抵抗热冲击的能力，其中膨胀系数是决定因素；在玻璃制造的某些工序，特别是产品的机械成型中，玻璃的热膨胀也有着重要的意义。通过测定玻璃的热膨胀曲线，我们可以确定玻璃的某些特征温度点，它也是研究玻璃转变的重要手段。

1. 基本原理

玻璃的热膨胀系数与其组成、结构及热历史有关。各种玻璃的热膨胀率虽不相同，但其膨胀过程可以用典型的膨胀曲线（图 3-1）来表示。由图可见，从室温到玻璃转变温度 T_g ，试样长度的变化量与温度基本保持直线关系，超过此温度，膨胀量随温度变化迅速增加，

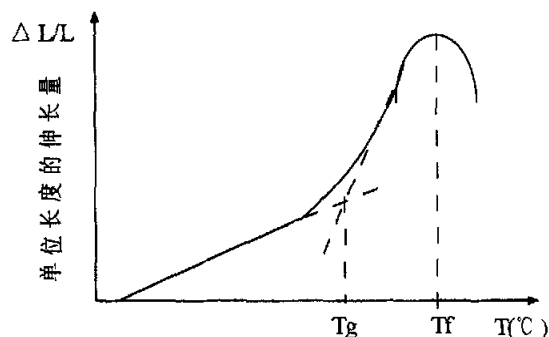


图 3-1 玻璃的膨胀曲线

当到达软化温度 T_f 后，膨胀速率开始下降，甚至出现负值。这是因为在 T_g 温度以下，材料的膨胀主要决定于质点的热振动，而在 T_g 温度以上，热振动和结构调整将同时影响材料的膨胀，当达到软化温度后，在伸长测量机构压力的作用下玻璃出现了软化变形。

膨胀仪可测定玻璃在软化温度 T_f 以下的热膨胀，但根据热膨胀曲线仅可计算转变温度 T_g 以下的平均膨胀系数，并可确定 T_g 和 T_f 温度点，确定方法如图 3-2 所示。

用膨胀仪测得玻璃（或其它固体材料）长度的变化量 ΔL 与温度的关系后，按一定的公式计算膨胀系数，一般有两种计算方法：

1) 绝对线膨胀系数，它的定义是：

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL(t)}{dt} \quad (3-1)$$

2) 平均线膨胀系数，它的定义是：

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{L_2 - L_1}{t_2 - t_1} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (3-2)$$

L_0 ——温度为 t_0 时试样的长度，通常指规定温度（如 25°C ）或室温时试样的长度，mm

L_1, L_2 ——温度为 t_1, t_2 时试样的长度

$\frac{dL(t)}{dt}$ ——温度为 t 时，试样长度对温度的变化率， $\text{mm}/^\circ\text{C}$

在大多数情况下，应用 $\bar{\alpha}$ 已足够了，特殊情况下才使用 α_L 。

由于需要不同，计算平均线膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 可以是 T_g 温度下的任意温度段，显然， Δt 越小， $\bar{\alpha}$ 越接近 α_L ，而与此相应的温度是指 $t_1 \sim t_2$ 范围内的平均温度。

2. 设备装置

玻璃或其它材料的膨胀系数测试装置通常使用熔石英膨胀仪，即用熔融石英玻

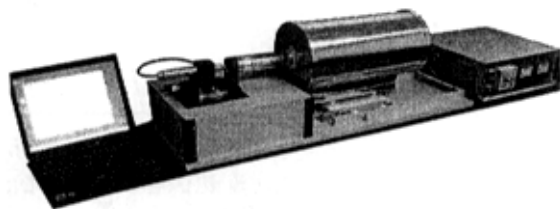


图 3-2 卧式熔石英热膨胀仪装置示意图

璃作为样品的支架，在普通玻璃的测量温度范围内，熔石英的膨胀系数近似为常数，且不会发生软化变形。本实验采用的热膨胀仪由上海光机所研制，见图 3-2，整个数据采集过程实现了全自动化。

3.2.2 玻璃软化温度的测定

玻璃受热时，随着温度上升，粘度逐渐下降。但温度升到一定范围时，由于结构松弛，玻璃转变成可塑或可流动状态，即呈现为软化状态。在 Littleton 和 Lillie 提出的玻璃软化温度测试方法中，定义玻璃粘度等于 $10^{7.6}$ dPaS (P) 时的温度为“软化温度”，即工业软化温度，以 T_f 表示。玻璃的软化温度可作为控制工艺制度的一种指标。它大致对应于玻璃操作温度的下限，可由下述实验测定。

1. 实验原理

样品采用玻璃丝，直径 0.55~0.75mm，长度 235mm。样品直径必须均匀，沿整个长度方向直径误差不能超过 0.05mm，其上端固定在立式管形电炉的护盖上，下端自由，有效受热长度为上端 100mm 部分，炉子升温速度控制 4~6°C/min。由于玻璃丝的自重和玻璃随温度升高结构的松弛，使样品在加热过程中产生伸长。当伸长速度达到 1mm/min 时，玻璃的粘度约为 $10^{7.6}$ dPaS，所对应的温度为玻璃软化温度。由于玻璃丝受热伸长速度与其密度有关，故 Littleton 软化温度测试条件将所测样品的密度限制在 2.5g/cm^3 左右。

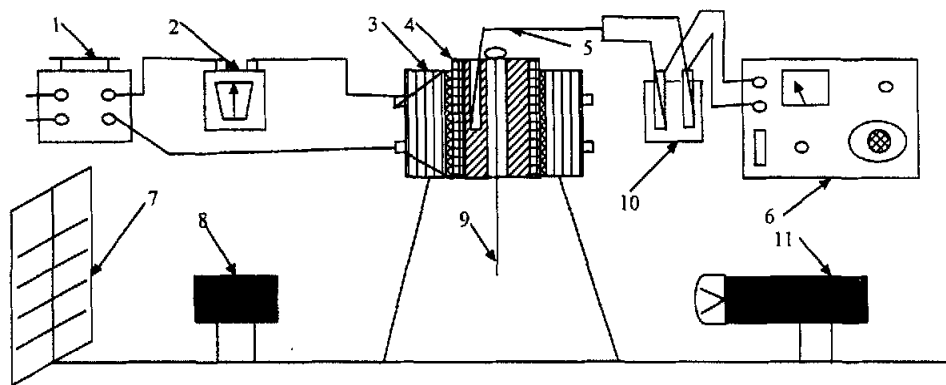


图 3-3 软化温度测定装置示意图

1. 调压变压器;2. 电流表;3. 电炉;4. 钢炉心;5. 热电偶;6. 电位差计;7. 投影屏;
8. 放大装置;9. 样品丝;10. 冰瓶;11. 光源。

2. 实验装置

加热炉为立式管形电热丝炉（如图 3-3 所示），炉身长度为 160mm，炉膛内放一耐热钢炉心，中央钻一直通孔道，内径为 5mm，以保证足够长度的恒温区域，使玻璃丝加热均匀。加热速率用调压变压器或用电子自控升温装置控制，测温仪器通常用热电偶和电位差计，热电偶测温端插入钢炉心边孔至炉体中部，以测量样品受热段平均温度。而测量玻璃的伸长，用光学投影装置，放大倍数为 5 倍。

3. 实验步骤

- 1) 将炉子升温至低于软化点约 150℃时，开始调节升温速率 4~6℃/min。
- 2) 将玻璃杆在煤气喷灯上加热，拉制成合乎要求得玻璃丝，丝的直径用游标卡尺沿长度方向测量若干点，选出合格一段。将样品一端在煤气灯上烧制成 1~2mm 直径的小球，球心在玻璃丝中心线上，然后截取长度为 235mm（不包括端部的小球）的丝以供测试。
- 3) 将玻璃丝穿过铝箔小孔插入炉膛耐热钢中心孔，并调节玻璃丝自由悬挂在炉孔中心，打开光源灯，观察投影屏。当样品有显著伸长（约离原始位置 0.2mm）开始记录伸长数及温度。
- 4) 用秒表记录时间，半分钟间隔交替读取温度和玻璃丝伸长量。直到 1min 伸长 1.2mm 为止，关闭电源。

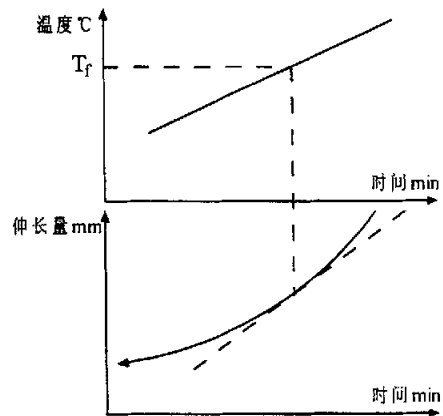


图 3-4 根据测试数据绘图并确定软化温度列表。

4. 数据处理

- 1) 由所测时间、温度和伸长量列表。
- 2) 用作图方法确定伸长速度为 1mm/min 的温度（如图 3-4）。
 - 分别以温度—时间、伸长量—时间作图。
 - 在伸长量—时间曲线上作斜率为 1mm/min 的切线。
 - 根据切点所对应的时间在温度—时间曲线上确定该样品的软化点。

3.2.3 梯温法测定玻璃的析晶温度

析晶性能是玻璃形成的重要因素之一，同时与玻璃的熔化、成型、热处理、微晶化等过程也有着密切关系。因此，玻璃的析晶性能是一项重要的物理性能。

1. 实验原理

根据热力学观点，介稳玻璃相的自由焓高于稳定晶相的自由焓。因此，当玻璃熔体冷却到液相温度或更低温度时，倾向于析出晶体。但是，玻璃的析晶又是一个动力学过程，即和晶核形成速率、晶体生长速率以及粘度有关，它们与温度的关系可用图 3-5 表示：

由此可见，当晶核形成速率很大时，晶体生长速率很小，粘度很大；而当晶体生长速度很大时，晶核形成速率很小，粘度较小。这两种情况下均不利于析晶。只有上述三者为适当大小，处于一定的温度范围内，才能形成晶核，生长成晶体。

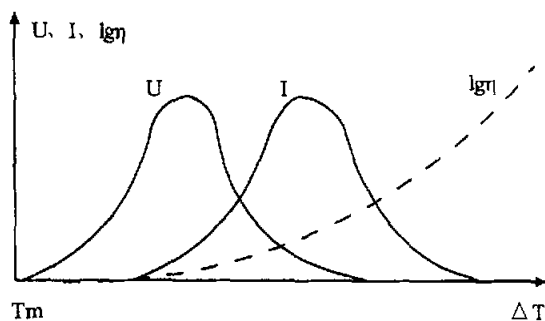


图 3-5 晶核形成速率、晶体生长速率以及粘度与温度的关系曲线

U—晶体生长速率（微米/分钟）

I—晶核形成速率（晶核数/分钟单位体积）

$\lg\eta$ —粘度对数

ΔT —过冷度（ $^{\circ}\text{C}$ ）

化学组成是决定玻璃析晶倾向大小的主要因素，因为不同组成的玻璃具有不同的析晶性能。此外，玻璃是否析晶，析晶程度大小还与某些外界条件有关，如过冷度大小，冷却速度快慢，表面组成挥发，玻璃中或表面是否存在杂质，气氛和压力等。

研究玻璃析晶性能的方法大致有三种：

- 1) 淬冷法：玻璃碎块放在铂皿中，在一定温度的炉子里保持一定时间，淬冷后测定玻璃中生成晶体的类别和大小。
- 2) 批量析晶法：在一定温度的炉内，放入大量的不同组成的玻璃碎块，保持一定时间，然后研究玻璃的析晶。
- 3) 梯温法（也称强迫析晶法）：玻璃试样放在一定温度梯度的炉内，保持一定时间，随后在空气中冷却，测定析晶程度、析晶温度范围。从高温

端开始,由无析晶过渡到有析晶的临界温度称为析晶温度上限(在理论上为熔点或液相温度),再从有析晶过渡到无析晶的临界温度称为析晶温度下限(理论上为晶体生长速率 $U=0$ 的温度点)。析晶温度范围随保温时间的长短而有所变化,保温时间可根据析晶倾向而定。一般玻璃的析晶范围在 $10^4 \sim 10^6 \text{P}$ 之间。

2. 实验装置

实验装置如图 3-6 所示:

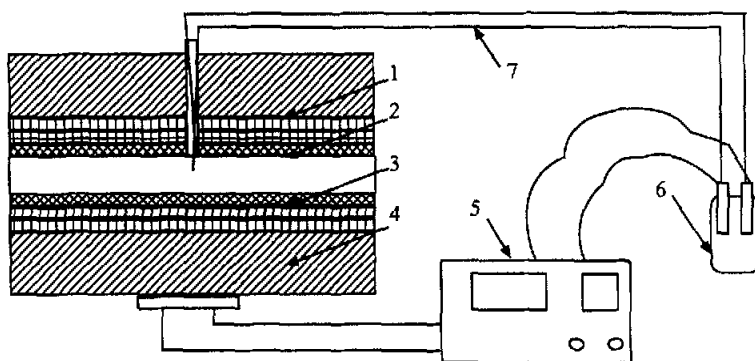


图 3-6 双臂式梯温析晶炉示意图

1.陶瓷套管; 2.高铝陶瓷管; 3.电热丝; 4.氮化硅; 5.ZK-1可控硅电压调整器; XG-191温度程序仪; 6.冰瓶; 7.热电偶

- 1) 炉体: 炉子内部是一根高铝陶瓷管,外绕电热丝。温度梯度是以绕在炉管上电热丝的间距疏密来控制的。从炉管中部向两侧,电热丝间距由密到疏,至管口时再行密集。这样就形成了中间温度高,两端温度低的梯度式温度分布。再加上一个口径较大的陶瓷管作套管,保持温度梯度分布稳定。
- 2) 温度控制: 炉温由串接于工作电路里的安培计和 ZK-1 可控硅电压调整器 XG-191 温度程序调节仪控制。为了缩短炉温平衡时间和保持炉温稳定,可采用多点式控制(即区域分布控制)。

3. 测定梯温曲线

待炉温达到平衡值后,用一支标准热电偶插入炉管内,以一定的距离间隔(40~50mm)确定测温点,热电偶在每一点停留一定时间(15~30min)后读取温度。热电偶进出在每点上测温两遍,取其平均值,然后绘制出梯温曲线。

4. 实验步骤

使梯温析晶炉升温至中心端温度为 1050℃，并保持一定时间。在实验过程中应随时注意中心端温度，温度变化不应超过±5℃。取一长条形有槽的样品托座（泥舟）放入试样。试样应预先破碎至直径为 3~5mm 的小粒，也可放入细长的玻璃棒。然后把载有样品的托座轻轻推入炉内，并确定托座离管口的位置，让试样在炉中保温 3~6 小时，然后取出。试样冷却后，可用肉眼或借助放大镜或偏光显微镜等光学仪器，对试样的表面和断面进行分析，以确定玻璃的析晶程度和范围。根据样品析晶范围内所对应的位置，对照预先制定的梯温曲线，确定玻璃的析晶温度范围，其高温端为上限，低温端为下限。

3.2.4 半球点法测玻璃的烧结温度

1. 实验意义

烧结是粉末冶金、陶瓷、耐火材料、超高温材料等部门的一个重要工序。它对鉴定材料烧成时的安全程度、制定合理的烧成制度有很重要的参考价值。烧结的目的是把粉末状物体转变为致密物体。在这个过程中要发生一系列复杂的物理化学变化，如原料的脱水、易熔物的熔融、液相的形成等。与此同时，坯体的孔隙率逐渐降低，坯体的密度不断增大，最后达到坯体孔隙率最小、密度最大时的状态称为烧结。烧结时的温度叫做烧结温度。若温度继续增大，升到一定温度时，坯体开始过烧，这可通过试样过烧膨胀出现气泡、角棱局部熔融等现象来确定。烧结温度和开始过烧温度之间的温度叫做烧结温度范围。

作为电子封装基板用的低介玻璃，要求烧结温度 $\geq 950^{\circ}\text{C}$ ，以便于与高导电率的导体（Ag、Au、Cu 等）共烧。所以烧结温度，是 LDK 玻璃研究的主要性能指标之一。半球点是一个特征温度，即由玻璃粉末压制成的柱体软化为半球状时的温度。

2. 实验器具

实验所用仪器有：压模模具，载板，高温电炉，高铝瓷托管，高温显微镜，照相机，光源。

用半球点法测材料的烧结温度可以得到粉料软化过程中各阶段的照片，是一种很直观的实验方法。本实验将对 LDK121、LDK01m、LDK02m、LDK03m 的半球点温度进行测定。

测试半球点温度所设定的升温程序如表 3-2 所示：

表 3-2 半球点实验升温程序

样品	$c_1(^{\circ}\text{C})$	$t_1(\text{min})$	$c_2(^{\circ}\text{C})$	$t_2(\text{min})$	$c_3(^{\circ}\text{C})$	$t_3(\text{min})$
LDK-01m	20	60	300	80	1000	-121
其它玻璃	20	60	300	130	1200	-121

3.2.5 玻璃电性能的测定

由于本实验所制备的 LDK 玻璃主要应用于电子封装基板, 作为芯片封装材料使用, 因此其电性能, 特别是介电常数、电导率显得尤为重要 (参考 1.2.2)。电性能的测试设备如图 3-7 所示。



图 3-7 玻璃电性能测试设备

1. 介电常数

根据电学理论, ϵ 与电介质极化度 α 的关系是: $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha$, 因此介质的极化度越大, 其介电常数越大。

玻璃的极化包括: 电子位移极化, 离子位移极化和取向极化。

影响 ϵ 的主要因素是玻璃的化学组成。玻璃的介电常数随成分而变化, 从石英玻璃的 3.75 到重铅玻璃的 16.2。在各种组分中, 碱金属离子氧化物含量越大, ϵ 越大; 重金属氧化物对玻璃的 ϵ 值影响最大, 因此 PbO 、 BaO 含量大的玻璃, 其介电常数也较大。

影响 ϵ 的因素还有温度和频率。一般温度增高, ϵ 也增高, 当温度在 100°C 以下时, 玻璃的介电常数变化不大, 从 20°C 到 100°C , ϵ 平均增加 3~10%。但当温度超过约 250°C , ϵ 迅速增加。迅速增大时, 温度与玻璃中的 R_2O 含量有关, R_2O 含量越大, 则 ϵ 突然增大时的温度越低。频率越低, ϵ 越大, 并且频率越低, 在玻璃温度升高过程中 ϵ 突然变大的温度也越低。在低温时, 频率的影响较在高温时为小, 这是由于在高温时离子和偶极子的热运动加强, 而导致介质极化增大的结果。

2. 电导率

在常温下, 一般玻璃是绝缘体。但是, 随着温度的上升, 玻璃的导电性迅速提高, 特别是在转变温度 T_g 点以上, 电导率有飞跃的提升, 到熔融状态, 玻

璃变成良导体。

一般的硅酸盐玻璃都是离子导电，半导体玻璃和某些过渡元素氧化物玻璃（如 V_2O_5 玻璃等）具有电子导电的特性。

离子导电，是以离子为载电体，在外加电场的驱动下，载电体离子长程迁移贯穿了玻璃体，因而显示其导电作用。载电体离子通常是以玻璃所含能动度最高的阳离子为主（如 Na^+ 、 K^+ 等）。在能动度相差很大的情况下，全部电流几乎由一种阳离子负载，例如，在 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 玻璃中，可以认为：全部电流都由 Na^+ 离子传递，而 Ca^{2+} 离子的作用可以忽略不计，Si 和 O 则作为不动的基体。在常温下，玻璃中的硅氧或硼氧骨架在外电场作用下几乎没有移动的能力。

玻璃的电导率与玻璃的化学组成，玻璃的温度，热历史密切相关。

对电导率影响特别显著的是碱金属离子氧化物，其中 Na_2O 比 K_2O 大， Li_2O 居中。在石英玻璃中只要加入几个 ppm 的 Na^+ ，就可以大大增加电导率。当玻璃兼含 K_2O 和 Na_2O 时，其电导率低于仅含 Na_2O 的玻璃，当 $Na_2O:K_2O=1:4$ 时，玻璃的电导率最小。碱土金属离子对玻璃电导率的影响，一般随离子半径的增大而减小： $BeO < MgO < ZnO < CaO < SrO < PbO < BaO$ ，碱土金属离子降低电导率可以理解为其阻碍碱金属离子的迁移导电，故离子半径越大，效果愈大。在 R_2O_3 类氧化物中， Al_2O_3 在一定范围内能提高电导率， B_2O_3 能降低电导率。

玻璃的电导率是随温度的上升而上升。

当玻璃中有应力存在时，电导率增加，未退火的玻璃电导率约为退火玻璃的三倍，淬火玻璃比退火玻璃的电导率更高，这是因为淬火玻璃的比容相对地增大，结构较为疏松。

3. 介电损失

玻璃作为电介质使用时，由于交流电场的作用，它会因极化或吸收使部分电能转变为热能而损耗。玻璃的介电损失是由于电子位移和离子位移所导致的离子极化、分子极化和空间电荷极化所引起的。玻璃中的介电损失包括电导损失、松弛损失、结构损失和共振损失。

3.2.6 玻璃密度的测定

密度是玻璃的重要性质之一。生产中，由于密度变化可以灵敏地反映玻璃组成和工艺的波动，所以密度测定是监控玻璃生产的重要手段。此外，密度与玻璃的结构也密切相关，因此密度测定也是研究玻璃结构的有效方法。常用的

测定密度的方法有比重瓶法、静水力学沉重法、重液沉降法等。

本实验采用静水力学沉重法。此法是测定固体密度比较迅速的方法，测定精确度接近比重瓶法，且操作简易快捷。

1. 原理

此法根据阿基米德原理（物体在液体中减轻的重量等于排开同体积液体的重量）来测定试样密度。方法要点：首先测定玻璃在空气中重量 W_1 ，再测定试样浸没在液体中的重量 W_2 ，按公式计算密度。

2. 装置

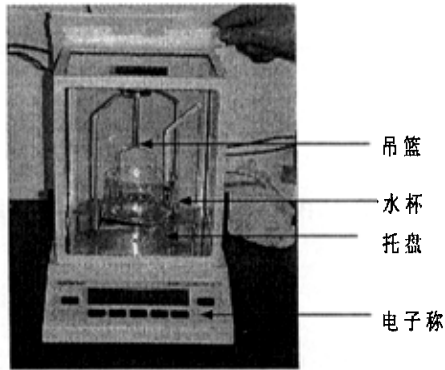


图 3-8 静水力学称重法测试密度装置示意图

3. 测定步骤

- 1) 测定吊篮在空气中重量 P 。
- 2) 测定试样的重量 W_1 。
- 3) 在水中测定试样和吊篮重量 P_2 。
- 4) 在水中测定吊篮的重量 P_3 。

4. 计算

根据以上数据，并考虑空气浮力的影响，按下式计算密度：

$$\rho = \frac{W_1 \rho_w - W_w \rho_a}{W_w - W_a} \quad (3-3)$$

ρ_1 —— 测定温度下试样的密度， g/cm^3

W_w —— $P_2 - P_3$ 试样在水中的重量， g

ρ_w 、 ρ_n ——水、空气在测定温度下的密度。 ρ_w 可取 0.0012g/cm^3 ， ρ_n 查表。
计算标准温度下（20 或 25°C ）的密度：比重瓶法和静水力学法所得到的
是测定温度下的密度，实际工作中往往需要知道标准温度下的密度，以便与文
献资料比较。为此，可根据密度的温度系数换算。

$$\rho_{20} = \rho + \frac{d\rho}{dt}(t - 20) \quad (3-4)$$

ρ_w —— 20°C 时玻璃的密度， g/cm^3

ρ_t ——测定温度下玻璃的密度， g/cm^3

t ——测定密度时温度

$\frac{d\rho}{dt}$ ——密度的温度系数， $\text{g/cm}^3/^\circ\text{C}$

$\frac{d\rho}{dt} = \beta \rho_t$ ， β 为玻璃的体膨胀系数， $\beta = 3\alpha$ （ α 为玻璃的线膨胀系数）。

3.2.7 玻璃耐水性的测定

玻璃的化学稳定性是指玻璃对外界介质（湿气、水、酸、碱等）的化学侵蚀所具有的抵抗能力，通常也称之为耐蚀性。

玻璃化学稳定性的测定方法很多，这是由于玻璃对不同的侵蚀介质具有复杂的物理化学过程所决定的，所以不同的玻璃制品往往采用不同的测定方法，并且它的分类、定级均不一致，但基本方法不外乎两类，即粉末法与表面法。

粉末法是以待测粉末作为样品，在与侵蚀介质作用后，通过测定重量损失或它在溶液中浸出的离子重量来确定化学稳定性。

表面法是一待测的块状玻璃样品，在介质作用下产生表面浸蚀，通过测定单位表面积的重量损失来确定化学稳定性。此外，这些受蚀情况也可借助于反射光干涉或显微镜直接观察，或采用其它光学仪器检测，来确定玻璃的耐蚀程度。

本实验采用粉末法测定 LDK 玻璃的耐水性。

1. 实验原理

多数实用硅酸盐玻璃受水、湿气、各种水溶液（酸、碱、盐）的侵蚀时，开始都是通过水对玻璃发生作用。当水与玻璃接触时，出现离子交换，即玻璃

表面层的阳离子 R^+ 被水中的 H^+ 或 H_3O^+ 离子所置换（见反应式 3-5），该反应称脱碱发应。当反应持续一定时间后，玻璃表面便可形成一层富硅膜，进一步的侵蚀须通过这层富硅膜进行。事实上，富硅膜有很强的吸附能力，它吸附水解产物，被吸附的水解产物与富硅膜结合，对溶液的进一步侵蚀起着阻碍作用。所以玻璃在水和酸溶液中的侵蚀量随时间变化将如图 3-9 所示。

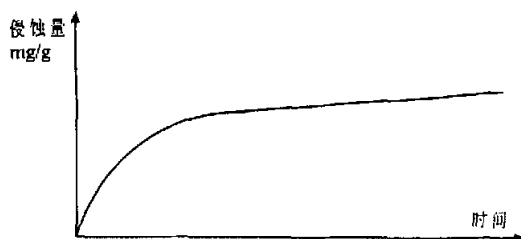
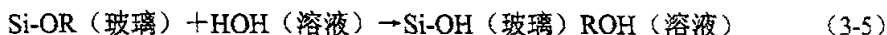


图 3-9 玻璃在水和酸溶液中中侵蚀量随时间变化曲线



酸对玻璃的作用与水对玻璃的作用有所不同，这是因为通常金属氧化物的水解产物（氢氧化物）几乎全部易溶于酸，所以水解的程度较在水中更大，形成的富硅保护膜更厚。总之，酸对玻璃的侵蚀是受 H^+ 活度和 H_2O 分子活度所决定的。

2. 实验装置

实验装置见图 3-10，本实验还需要烘箱，天平，酸、碱式滴定管等。

3. 实验步骤

取表面光洁的玻璃块料，用蒸馏水、无水酒精洗净后，干燥，然后用不锈钢白捣碎过筛，再用蒸馏水冲洗 3~5 次，最后用无水酒精冲洗一次。试样洗净后吹干，去除掉玻璃粉尘，放入 110℃ 干燥箱保温 1 小时。称取玻璃样品三份，分放入三只硬质玻璃锥形瓶中。

做耐水实验时，用移液管吸取 50ml 去离子水放入装有样品的锥形瓶中，并安置在沸水浴中（见图 3-10），保持反应温度为 $98 \pm 1^\circ C$ ，作用时间 1 小时。

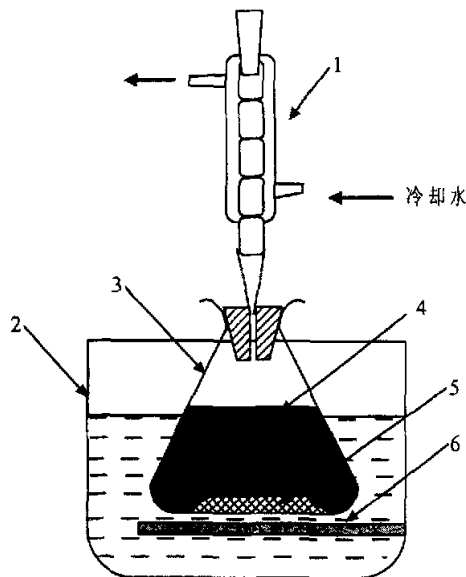


图 3-10 粉末法测定化学稳定性实验装置
1.回流冷凝管；2.恒温水浴槽；3.锥形瓶；4.侵蚀液体；5.粉末样品；6.加热管

然后将样品瓶取出，待冷却后加入甲基红或酚酞指示剂 2~3 滴，用 0.01NHCl 滴定，记录消耗盐酸的量 V_1 。

耐酸实验操作与上述相同，仅将反应液更换为相同量的 0.01NHCl，然后加以酚酞 2~3 滴作为指示剂，用 0.05NNaOH 滴定，记录消耗碱液的量 V_2 。

4. 数据处理

1) 水侵蚀每克玻璃溶出 Na_2O 量以 A 表示 (mg/g):

$$A = \frac{V_1 \cdot N_1 \cdot 31}{G} = mg(Na_2O) / g(Glass)$$

V_1 ——HCl 滴定量 (ml)

N_1 ——HCl 当量浓度 (N)

31—— Na_2O (分子量 62) 的当量

G——玻璃样品粉末的称量数 (g)

2) 酸侵蚀每克玻璃溶出 Na_2O 量以 B 表示 (mg/g):

$$B = \frac{(V_0 \cdot N_1 - V_2 \cdot N_2) \cdot 31}{G} = mg(Na_2O) / g(Glass)$$

V_0 ——侵蚀玻璃粉所用的 HCl 体积 (ml)

N_1 ——侵蚀液 HCl 当量浓度 (N)

N_2 ——NaOH 的当量浓度 (N)

V_2 ——所耗 NaOH 的体积 (ml)

31—— Na_2O (分子量 62) 的当量

G——玻璃样品粉末的称量数 (g)

3) 耐水等级划分:

将实验结果对照表 3-3，确定样品的水解等级。

表 3-3 玻璃水解等级

水解等级	消耗 0.01NHCl (ml/g) 玻璃	析出 Na_2O (mg/g) 玻璃
1	0~0.1	0~0.031
2	0.1~0.2	0.031~0.062
3	0.2~0.85	0.062~0.264
4	0.85~2.00	0.264~0.620
5	2.0~3.5	0.620~1.080

第四章 LDK 玻璃的性能及讨论

4.1 LDK 玻璃的介电性能^[51]

4.1.1 玻璃的介电常数^[52]

表 4-1 所示为 LDK 系列玻璃的介电常数 (1MHz)。没有数据的玻璃是在退火后发生软化或者成形时发生炸裂, 而无法制取相应测试所需要的样品。

表 4-1 LDK 系列玻璃的介电常数 (1MHz)

样品	LDK01	LDK02	LDK03	LDK12	LDK13	LDK23	LDK121
介电常数 (1MHz)	6.0591	5.0814	/	5.1712	/	/	5.5385
样品	LDK122	LDK123	LDK01m	LDK02m	LDK03m	LDK20	LDK21
介电常数 (1MHz)	6.1896	6.1056	5.6562	6.1239	6.1193	4.9514	6.0827
样品	LDK22	LDK30	LDK31	LDK32	LDK33		
介电常数 (1MHz)	6.1445	6.8523	7.0923	7.1256	7.3014		

由于 LDK 玻璃应用于高密度封装基板, 在其上搭载大规模集成电路 (IC 芯片), 所以要求基板要具有低的介电常数, 以减小信号传输的延迟时间。基板的介电常数与信号延迟时间的关系可用下式表示:

$$T_{pd} = \frac{\sqrt{\epsilon_r}}{c} \quad (4-1)$$

式中, T_{pd} 为信号传输延迟时间; ϵ_r 为基板相对介电常数; c 为光速。

电介质的介电常数主要由克劳修斯方程决定:

$$\epsilon = 1 + \frac{N\alpha}{\epsilon_0} \cdot \frac{Ei}{E} \quad (4-2)$$

因此要降低介电常数, 主要要降低 N 值 (即电介质密度) 或分子极化率。分子极化率包括电子极化率、离子极化率、转向极化率和空间电荷极化率。当玻璃中引入碱金属氧化物时, 引进过剩的氧形成非桥氧, 此时已不是每一个硅

原子与两个氧原子相联系，一部分氧原子与碱金属的一价原子相联系（用一个键），这种原子把一个电子给了最近的氧原子，而成为正离子。换句话说，由于碱金属氧化物的引入，使玻璃结构点阵中，出现了一价碱金属正离子，使原先连续的玻璃网状结构，在个别地方中断于一价正离子而不再保持为连续网，因此，一价离子在所处位置附近有了较大的移动自由度，这些一价离子属于联系弱的带电质点，它们在电场作用下，能产生热离子极化，因此，这类玻璃的介电常数与热离子极化也有密切的关系。加入碱土金属氧化物的玻璃与前者略有不同，因为在玻璃结构点阵中形成的碱土金属离子是二价的，与附近的氧用两个键联系，因此，玻璃网状结构不致在引入的二价离子（如 Ca^{2+} ）处中断，玻璃结构比较紧密，不会造成大的热离子极化，故介电常数不会大。

硼硅酸盐玻璃在高频下（1MHz）其介电常数主要取决于所含金属离子的极化率，包括电子位移极化率 α_e 和离子位移极化率 α_i 。电子极化率 $\alpha_e \propto r^3$ ，因此，电子极化率 α_e 的值是随着原子半径 r 的增大而增大的。对于同族元素，其 α_e 规律地自上而下地增大，这是因为轨道上电子总数增多，相应外轨道半径增大，电子与核联系变弱，在电场作用下，电子云易于变形，故极化率逐一变大。元素从左至右，电子极化率可能增大亦可能减小，因为从左至右，原子所含电子增多，每一电子在电场作用下都对极化有所贡献，电子数目增多，自然使 α_e 具有增大的趋势，但同时库仑引力增大又可能导致原子半径减小，使 α_e 有减小趋势。因此， α_e 的大小应该从两个方面来考虑。离子的电子极化率的变化规律与上述原子基本相同。离子极化率 $\alpha_i \propto (r_+ + r_-)^3$ ， r_+ 、 r_- 分别表示正负离子半径，同样表明离子极化率与离子半径的立方成正比。 α_i 还跟离子质量有关，离子质量大，在玻璃网络中的移动就缓慢，建立极化所需要的时间就长，导致 α_i 减小。

下面具体讨论 LDK 系列玻璃的介电常数：

- LDK0X、12、13、23 系列

LDK 系列玻璃引进的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 离子， Li^+ 离子主要起“积聚”作用， Na^+ 、 K^+ 离子主要起“断网”作用，表现出来就是前者具有更高的密度，密度高介电常数自然要大；LDK01 碱金属离子的摩尔含量显著高于 LDK02；虽然 LDK01 的 α_e 要小于 LDK02，但是综合起来：LDK01 的介电常数还是高于 LDK02。LDK12 的介电常数介于 LDK01 和 LDK02，主要是由于混合碱效应：两种离子间的相互作用和相互排斥决定了混合碱玻璃不同于单碱玻璃。

- LDK12X 系列

LDK121、122、123 介电常数高于 LDK12 是由于前者的金属离子含量更高。对于碱土金属离子，质量起主要作用，由于 Ca^{2+} 离子质量大所以 α_i 小，所以介电常数低； Zn^{2+} 离子的质量虽然最大， α_i 最小，但是由于其外层电子数较多，为 18+2 型，所以 α_e 较大，综合结果：LDK123 介电常数高于 LDK121，低于 LDK122。

● LDK0Xm 系列

对于 LDK01m、02m 和 03m 而言，碱金属离子半径起着决定性的作用， Li^+ 离子半径最小，所以 α_e 小，介电常数小；而对于 K^+ 来说，质量的影响趋于明显， α_i 小，所以介电常数并没有因半径增加而显著增加，综合结果：LDK03m 的介电常数介于 LDK01m 和 LDK02m 之间。

● LDK2X 系列

LDK20、21、22 的介电常数依次递增，这是因为 Ca^{2+} 离子的含量随 LDK20、21、22 依次递增。LDK20 的介电常数大大低于 LDK02m 和 LDK21、22，按照组成来考虑，显然 LDK20 的介电常数数据不可靠，这应该归因于实验过程中熔制设备和制样设备过于陈旧，整个实验过程中的工艺参数无法得到精确的控制。显然其它系列的玻璃也有相同的误差，只是范围大小不一，这也造成实验数据分析的难度。只能在基于实验数据的基础上结合理论知识做出相应的判断，其中难免有失偏颇。希望在以后的实验过程中，相关的实验设备和实验环境能够得到改善。

● LDK3X 系列

LDK30、31、32、33 的介电常数依次递增，符合混合法则。因为 SiO_2 的量依次递减，其介电常数仅为 3.8 左右，而碱土金属离子和 B_2O_3 的量依次递增，一减一增，根据混合法则（如式 4-3 所示），其介电常数依次递增。LDK3X 系列玻璃的介电常数明显高于其它系列玻璃的介电常数，这是因为它所含的离子量大大高于其它系列，而且 SiO_2 的含量也低于其它系列。

$$\ln \varepsilon = v_1 \ln \varepsilon_1 + v_2 \ln \varepsilon_2 + \dots + v_n \ln \varepsilon_n \quad (4-3)$$

其中 v_1 、 v_2 、…… v_n 分别表示各种成分的体积百分比。

4.1.2 玻璃的介电损耗

表 4-2 所示为 LDK 系列玻璃的介电损耗（1MHz）。所缺样品为退火前发生炸裂或退火时软化无法制取相应测试所需样品的缘故。

表 4-2 LDK 系列玻璃的介电损耗

样品	LDK01	LDK02	LDK12	LDK121	LDK122	LDK123
介电损失	4.4×10^{-3}	5.7×10^{-3}	1.6×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3×10^{-3}	3.4×10^{-3}
样品	LDK01m	LDK02m	LDK03m	LDK20	LDK21	LDK22
介电损失	2.1×10^{-3}	3.9×10^{-3}	1.9×10^{-3}	1.6×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1.7×10^{-3}
样品	LDK30	LDK31	LDK32	LDK33		
介电损失	4.7×10^{-3}	5.3×10^{-3}	6.2×10^{-3}	7.3×10^{-3}		

玻璃的介电损耗是由电子、离子漏导损耗和空间电荷极化所引起的，所以凡是体积电阻率小的，其介电损耗就大，当温度升高时，由于体积电阻率的减小，故 $\text{tg } \delta$ 亦增大。玻璃的介电损耗亦取决于它的化学组成，凡是能增大玻璃电导率的成分都会增大介电损耗，所以含有大量的碱金属氧化物的玻璃就有较大的介电损耗。

下面具体分析 LDK 系列玻璃的介电损耗：

● LDK01、02、12

K^+ 和 Na^+ 离子同属惰性气体型离子，在玻璃网络中主要起“断网”作用； Li^+ 离子不属于惰性气体型离子，加之离子半径小，电场强度大，在玻璃网络中主要起“积聚”作用。所以 LDK01 玻璃具有更为紧密的结构， Li^+ 离子活动范围很小，与硅氧网络结合紧密，所以其电导损失、松弛损失很小。而 Na^+ 离子属于联系较弱的离子，在玻璃网络中具有很大的移动自由度，导致其电导损失和松弛损失都很大。虽然 LDK01 所含的 Li^+ 离子几乎是 LDK02 所含 Na^+ 离子的两倍，但起决定性作用的还是离子在玻璃网络中的移动自由度。所以 LDK02 的介电损耗大于 LDK01 的介电损耗。LDK12 的介电损耗远远小于前两者，归因于 Li^+ 、 Na^+ 离子的双碱效应，引入 Li^+ 离子使玻璃网络结合紧密，留给 Na^+ 离子的自由移动空间变得很小，还有两种离子的相互阻挡作用，所以其引起的电导损失大大的下降。

● LDK12X 系列

三者的介电损耗比较接近，说明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 离子对玻璃介电损耗的影响作用大致相同；LDK12X 系列玻璃的介电损耗大于 LDK12 的介电损耗，这是因为前者的金属离子含量达到 12mol% 远远高于后者 LDK12 的 6.8mol%。

● LDK0Xm 系列

LDK0Xm 系列玻璃的介电损耗小于相应的 LDK01 和 LDK02，这是由于二

价碱土金属离子对一价碱土金属离子的“压抑效应”，二价碱土金属离子由于半径大于一价碱金属离子的半径，因此一价碱金属离子的移动通道被二价碱土金属离子堵塞。二价碱土金属离子由于自身半径的制约，在玻璃网络间隙中的位置稳固，导致整个玻璃网络中碱金属离子的移动受到制约，表现出来就是介电损耗下降。LDK02m 的介电损耗大于 LDK01m 再次印证了前述的分析结论。而 LDK03m 的介电损耗小于前两者是由于其相对较大的离子半径制约了其在网络间隙中的移动。

● LDK2X 系列

基础成分不变，只有 Ca^{2+} 离子的量随 LDK20、21、22 依次递增，显然其介电损耗也应该依次递增，从实验数据来看，LDK22 的介电常数出现了异常，估计是由于实验过程中的误差造成。

● LDK3X 系列

Si-O 网络组成玻璃的主要骨架，显然 Si-O 越多，网络越稳定，介电损耗也应该越小。 Ca^{2+} 离子的存在会造成介电损耗的增加，含量越多，影响越为明显。两种影响加在一起，显然介电损耗随 LDK30、31、32、33 依次递增。由于离子含量明显高于其它系列的玻璃，LDK3X 系列玻璃的介电损耗明显高于其它系列。

4.1.3 玻璃的电阻率

表 4-3 所示为 LDK 系列玻璃的电阻率。所缺样品是因为退火前玻璃发生炸裂或退火时软化无法制取相应测试所需样品的缘故。玻璃的电阻率主要取决于添加的金属氧化物。

表 4-3 LDK 系列玻璃的电阻率

样品	LDK01	LDK02	LDK12	LDK121	LDK122	LDK123
电阻率	7.5×10^{10}	1.98×10^9	3.34×10^{10}	5.31×10^{10}	3.50×10^{10}	2.26×10^{10}
样品	LDK01m	LDK02m	LDK03m	LDK20	LDK21	LDK22
电阻率	2.41×10^{11}	1.77×10^{11}	5.86×10^{11}	1.3×10^{14}	4.44×10^{12}	4.0×10^{12}
样品	LDK30	LDK31	LDK32	LDK33		
电阻率	1.6×10^{10}	0.8×10^{10}	8.6×10^9	5.6×10^9		

因为玻璃的电阻率跟玻璃的介电损失有直接的关系：凡是能够增大玻璃介电损失的成分都会增大玻璃的电导率，即介电损失越大，电阻率越小。LDK 系列玻璃的电阻率分析可以参见关于介电损失的分析(3.1.2)，在此就不一一赘述。

4.2 LDK 玻璃的热学性能

4.2.1 玻璃的热膨胀系数

LDK 玻璃的热膨胀系数也是一个极其重要的性能参数，它关系到与芯片的热膨胀系数的匹配问题，如果不匹配，就会在基板与芯片的接触面产生热应力，造成结构变形甚至芯片失效。因此基板的热膨胀系数应该与 Si（芯片的衬底材料为 Si）的热膨胀系数相匹配，硅衬底的热膨胀系数约为 $3.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。基板材料采用玻璃陶瓷，玻璃的体积比例大概在 40%~60% 之间，由于陶瓷的热膨胀系数较小，所以 LDK 玻璃的热膨胀系数应该大于 $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，在 4ppm 左右。

玻璃的热膨胀系数很大程度取决于玻璃的化学组成，并受所在温度区间的影响。此外，还与玻璃的热历史有关。

玻璃的热膨胀系数可以通过加和法进行计算：当玻璃从熔体状态冷却时，在转变区， $\alpha-T$ 曲线上有转折点，在转变温度下，玻璃的热膨胀系数与温度成直线关系，并受外界的影响较小，主要取决于玻璃网络结构和网络外体离子的配位状态的统计规则。在常温下，玻璃这类性质大致上可以看成各氧化物组份性质的总和：

$$\alpha_{\text{玻}} = \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \dots \quad (4-4)$$

$P_1 P_2 \dots$ —— 玻璃中各氧化物的质量百分含量

$\alpha_1 \alpha_2 \dots$ —— 各组份的热膨胀计算系数

硼硅酸盐玻璃中各氧化物的热膨胀计算系数如表 4-4 所示：

表 4-4 干福熹玻璃组成氧化物膨胀计算系数

氧化物	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO
$\alpha \times 10^7$	2	-50~150	-40	260	400	480	130	60	50

当温度上升时，玻璃中质点的热振动振幅增加，质点间距相应变大，因而玻璃呈现膨胀。但是，质点间距的增大，是对抗着质点间的作用力来进行的。这种作用力，就氧化物玻璃来说，是各种阳离子和 O^{2-} 离子之间的键力， $f = \frac{2Z}{r^2}$ ，式中 Z 表示阳离子的电价，r 表示阳离子和阴离子的中心间距。一般来说 f 大，玻璃膨胀困难；f 小，则膨胀容易。

由于 Si-O 键力强大，因此 SiO₂ 这一组分的 α 计算系数小。由于 $\text{R}^+ - \text{O}^-$

键力弱，因此， R_2O 的引入使 α 变大，随着 R^+ 离子半径的增大，上式中的 r 值增大， f 变小，相应的 α 计算系数增大，即 $Li^+ < Na^+ < K^+$ 。RO (碱土金属) 的原理同 R_2O 一样，但电价 Z 较高，键力较强，因此 α 计算系数弱于 R_2O 。

从硅酸盐玻璃的整体结构来看，硅氧网络是“主体”。而 R_2O 类的加入使网络断开，因此使 $\alpha_{网}$ 上升。 Al_2O_3 和 B_2O_3 在通常用量下成为四面体而参加网络，对断网起“修补”作用，因此使 $\alpha_{网}$ 下降，高键力高配位离子如 La^{3+} 、 In^{3+} 、 Th^{4+} 和 Zr^{4+} 处于网络外“空隙”中，对周围的 $[SiO_4]$ 起积聚作用，因此 $\alpha_{网}$ 下降。

各组份氧化物，对 $\alpha_{网}$ 的影响如下：

(一) 从网络的完整性来看，各种组份对 $\alpha_{网}$ 的作用有两方面，即断网和补网，前者使 $\alpha_{网}$ 上升，后者则使 $\alpha_{网}$ 下降。

(二) 在比较各种组成对 $\alpha_{网}$ 作用的时候，首先要区别氧化物的种类，即网络生成体、中间体和网络外体。

(三) 对于 R_2O 和 RO 来说，断网作用是主要的，积聚作用是次要的。而对于高键力高配位离子来说，则积聚作用是主要的。

(四) 网络生成体使 $\alpha_{网}$ 下降，中间体在有足够“游离氧”的条件下也使 $\alpha_{网}$ 下降。

此外，热处理制度对玻璃的热膨胀系数还有一定的影响。图 4-1 用一个具体的样品来分析退火和未经退火对玻璃热膨胀系数的影响。对比曲线 4 (未退火) 和曲线 1 (充分退火)：(1) 在约 330°C 以下，曲线 4 在曲线 1 之上；(2) 约在 330°C 至 570°C 之间，曲线 4 在曲线 1 之下；(3) 在约 500°C 至

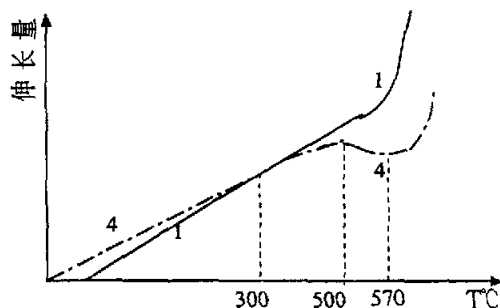


图 4-1 玻璃热处理对膨胀系数的影响

570°C 之间，曲线 4 折向下行，这时玻璃试样 4 是在收缩而不是膨胀(4)在 570°C 处，两条曲线都急转向上，这个温度是 T_g 点。(1)至(3)的现象可用玻璃试样 4 中存在着巨大应变来解释。由于应变的存在和温度在 T_g 点以下，玻璃内部质点已不能发生流动。在 330°C 以下，由于质点间距较大，相互间的吸引力较弱，因此在升温过程中显出热膨胀较高。在 330°C 至 570°C 之间，有两种作用同时发生，即：由于升温而膨胀和由于应变的存在而收缩 (玻璃 4 是从熔体通过快冷得到

的，它保持着较高温度的质点间距，这一间距相对于 330℃ 至 570℃ 平衡结构来说显然偏大，因此要收缩)，在 330℃ 至 500℃ 之间，膨胀大于收缩，而在 500℃ 至 570℃ 之间则收缩大于膨胀。总的来说，从 0℃ 直至 T_g 点玻璃 4 一直处于滞后状态，而在 T_g 点滞后突然解除，于是玻璃 4 松弛而趋向平衡。

下面具体分析 LDK 系列玻璃的热膨胀系数：

● LDK0X 系列

图 4-2 所示为 LDK0X 系列玻璃的热膨胀系数。由于 LTCC 高密度多层基板的工作温度低于玻璃的转变点温度，所以我们只需要考虑玻璃在转变点温度以下的热膨胀系数。在转变点以下的温区，玻璃的膨胀主要取决于质点的热振动，膨胀系数呈线性。在本实验中，取 40℃~400℃ 温区的热膨胀系数作为参考用。根据图 4-2 结合 3-2 的热膨胀系数计算公式，得出 LDK0X 系列玻璃在 40℃~400℃ 温区的热膨胀系数如表 4-5 所示：

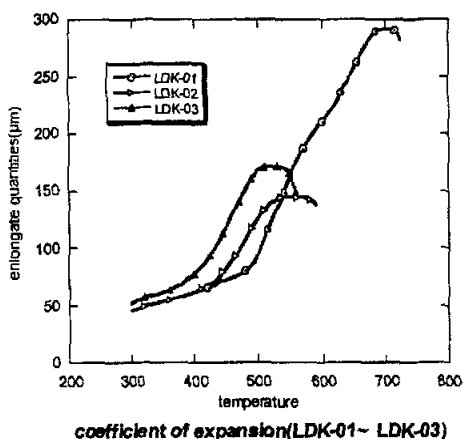


图 4-2 LDK0X 系列玻璃的热膨胀系数

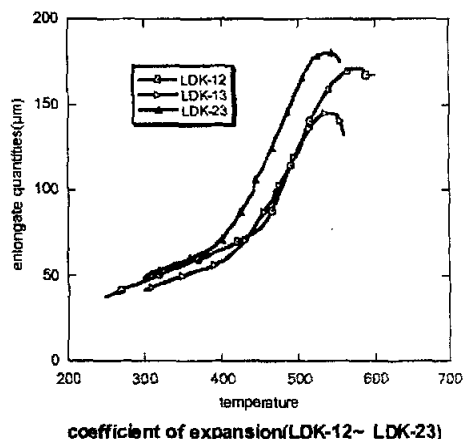


图 4-3 LDKXX 系列玻璃的热膨胀系数

表 4-5 LDK0X 系列玻璃在 40℃~400℃ 温区的热膨胀系数

玻璃样品	LDK01	LDK02	LDK03
热膨胀系数	39.13	38.51	44.58

由于玻璃网络中的 R^+ 有断网作用，所以引进一种碱金属氧化物，玻璃的结构会变得比较松散。 R^+ 的断网作用主要取决于它提供 [O] 的能力，半径越大，场强越小，提供 [O] 的能力越强，断网作用也越强。例如， Na^+ 与 O^{2-} 形成配位是以六配位优先的，而 K^+ 的配位数一般是 8。这对 $[SiO_4]$ 四面体的振动可能影响不大，

但是增加了不对称的成分。由于热膨胀是非谐振动的结果，不对称性增大就会使热膨胀增大。因此，碱含量增加热膨胀就增大。碱含量相同时，键强度越小，其影响就越大，即按 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的顺序增大。从表 4-5 中的数据可以看出，LDK03 的热膨胀系数远远大于前两者，而 LDK01 的热膨胀系数大于 LDK02。在玻璃网络中， Li^+ 主要起“积聚”作用， Na^+ 和 K^+ 离子主要起断网作用，所以表现出来应该是热膨胀系数按照 LDK01、02、03 依次增加。LDK01 之所以出现反常是因为所含的 Li^+ 离子量大大高于后两者， K^+ 离子给氧能力最强，断网作用最为明显，所以结构最为疏松，表现出来就是热膨胀系数最大。从图中还可以看出：LDK01 玻璃的转变温度和软化温度大大高于其它两者，具体原因将在后述章节分析。

● LDK12、13、23 系列

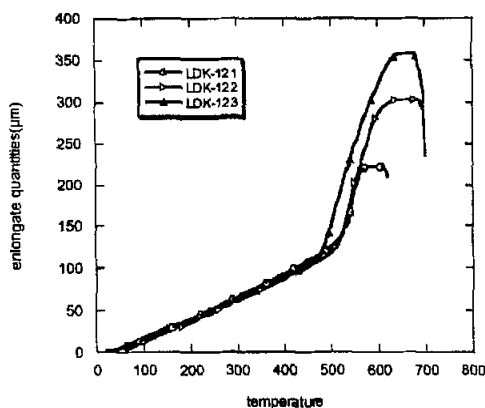
LDK12、13、23 系列玻璃的热膨胀系数如图 4-3 所示。LDK12、13、23 系列玻璃在 $40^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 温区的热膨胀系数如表 4-6 所示：

表 4-6 LDKXX 系列玻璃的热膨胀系数

玻璃样品	LDK12	LDK13	LDK23
热膨胀系数	38.78	36.35	41.10

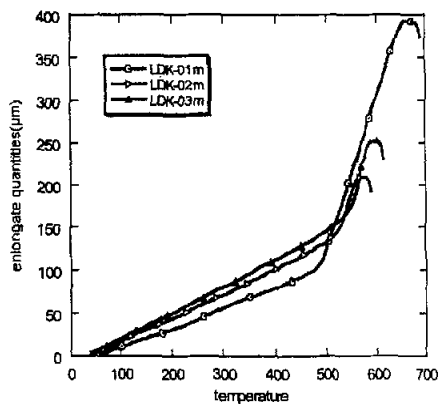
当碱金属的总含量不变，用一种碱代替另一种碱，即玻璃中含有两种碱金属离子时，玻璃网络的稳定性将得到大幅度的提高。混合碱的碱离子与网络的结合力大于单碱玻璃的碱离子与网络的结合力，使混合碱中碱离子的扩散活化能增大。可以理解为相互靠近的不同种类碱金属离子相互影响而降低了他们的活性，出现这种结果的原因是碱金属离子的迁移受到了限制。当玻璃中原有的 R^+ 离子被半径大的 R^+ 离子取代后，半径大的 R^+ 离子占据了原有的半径较小的 R^+ 离子的空间，大离子的移动就会受阻。LDK-12、13、23 玻璃的热膨胀系数较 LDK0X 系列玻璃小就是这个原因。LDK13 中 Li^+ 离子的位置被 K^+ 离子所占据，由于离子半径相差大，所以结构稳定，膨胀系数最小。LDK12 由于两种离子半径接近，离子的移动没有受到多大的阻碍，表现出较高的活性导致网络结构较为疏松，所以膨胀系数比 LDK13 大。LDK23 中由于两种离子表现出来的都是断网作用，所以结构最为疏松，热膨胀系数最大。

● LDK12X 系列



coefficient of expansion(LDK-121~ LDK-123)

图 4-4 LDK12X 系列玻璃的热膨胀系数



coefficient of expansion(LDK-01m~ LDK-03m)

图 4-5 LDK0Xm 系列玻璃的热膨胀系数

图 4-4 所示为 LDK12X 系列玻璃的热膨胀系数。LDK12X 系列玻璃在 40℃~400℃温区的热膨胀系数如表 4-7 所示：

表 4-7 LDK12X 系列玻璃的热膨胀系数

玻璃样品	LDK121	LDK122	LDK123
热膨胀系数	57.43	54.79	51.71

LDK12X 系列玻璃的热膨胀系数远远高于 LDK12 的热膨胀系数，这是因为前者是在后者的基础上再引入碱土金属离子，总的金属离子含量远远大于后者。前者引入的离子量能提供更多的游离氧促进网络的断裂，从而形成疏松的结构。Ca²⁺离子积聚作用较 Mg²⁺离子弱，断网作用较 Mg²⁺离子强，所以其对玻璃网络的破坏作用更大，膨胀系数相应增加；Zn²⁺通常形成[ZnO₆]六面体作为网络外体离子，它的场强并不如 Mg²⁺离子高，但由于其具有较高的极化率，在[O]存在的情况下，可以降低配位形成[ZnO₄]进入网络结构中，即有着补网的作用，所以引入 ZnO 可以降低膨胀系数。

● LDK0Xm 系列

LDK0Xm 系列玻璃的热膨胀系数如图 4-5 所示。LDK12X 系列玻璃在 40℃~400℃温区的热膨胀系数如表 4-8 所示：

表 4-8 LDK0Xm 系列玻璃的热膨胀系数

玻璃样品	LDK01m	LDK02m	LDK03m
热膨胀系数	54.97	60.64	67.35

R_2O 的引入会破坏玻璃的网络结构, 使玻璃的膨胀系数增大。 R^+ 的断网作用主要取决于它提供[O]的能力, 半径越大, 场强越小, 提供[O]的能力越强, 断网作用也越强, 所以玻璃的膨胀系数随 R^+ 的半径增大而增加。LDK0Xm 的金属离子引入量相同, 其热膨胀系数随 LDK0Xm 依次递增, 再次印证了关于 LDK0X 系列玻璃热膨胀系数的分析。LDK0Xm 系列玻璃的热膨胀系数高于 LDK12X 系列的热膨胀系数同样是由于双碱效应。

● LDK2X 系列

图 4-6 所示为 LDK2X 系列玻璃的热膨胀系数。LDK2X 系列玻璃在 $40^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 温区的热膨胀系数如表 4-9 所示:

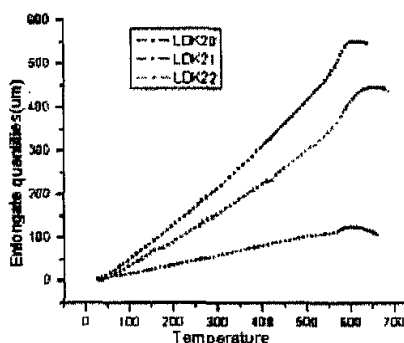


图 4-6 LDK2X 系列玻璃的热膨胀系数

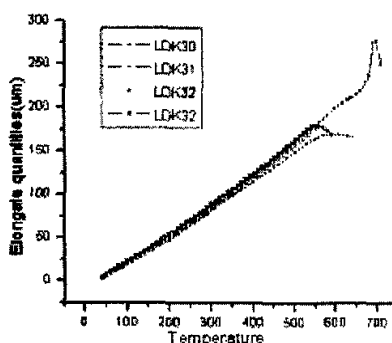


图 4-7 LDK3X 系列玻璃的热膨胀系数

表 4-9 LDK2X 系列玻璃的热膨胀系数

玻璃样品	LDK20	LDK21	LDK22
热膨胀系数	149.4	49.43	118.1

Ca^{2+} 离子在玻璃网络中主要起断网作用, 量越多, 断网效应越为明显, 玻璃的膨胀系数就越大。但是 LDK20 和 LDK21 的膨胀系数显然出现偏差, 就理论分析来看, 膨胀系数应该以 LDK02m、LDK20、LDK21、LDK22 的顺序依次增大。所以 LDK20 的膨胀系数过大, 而 LDK21 的膨胀系数过小。

● LDK3X 系列

图 4-7 所示为 LDK3X 系列玻璃的热膨胀系数。LDK3X 系列玻璃在 $40^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 温区的热膨胀系数如表 4-10 所示:

表 4-10 LDK3X 系列玻璃的热膨胀系数

玻璃样品	LDK30	LDK31	LDK32	LDK33
热膨胀系数	78.53	69.22	72.32	81.45

对 LDK3X 系列的玻璃来说,变化的主要是 SiO_2 和 CaO 的量。 SiO_2 是网络生成体,量越多, $\alpha_{\text{网}}$ 越小; CaO 是网络外体改性离子,主要起“断网”作用,量越多, $\alpha_{\text{网}}$ 越大。综合考虑,膨胀系数应该以 LDK30、31、32、33 的顺序依次递增。显然 LDK30、31 的数据出现误差。

4.2.2 玻璃的烧结特性

LDK0Xm 系列的玻璃是在优化 LDK0X 系列, LDK12、13、23 系列, LDK12X 系列玻璃的基础上设计的配方,相对前述三个系列具有更为优良的综合性能,因此其性能的研究更具有价值。为了避免重复的工作,仅研究了 LDK121 和 LDK0Xm 系列玻璃的烧结特性。为了研究玻璃粉颗粒度对烧结温度的影响,特将 LDK02m 制成具有三种平均颗粒度的样品。表 4-11 所示为上述 LDK 玻璃的半球点温度。半球点温度主要取决于玻璃结构中金属离子的断网能力,而金属离子的断网能力主要取决于其给出非桥氧能力,也就是其场强。 Li^+ 离子和 Ca^{2+} 离子在玻璃网络中主要起“积聚”作用;而 Na^+ 离子和 K^+ 离子在玻璃网络中主要起“断网”作用。由于 LDK121 玻璃中含有 Li^+ 和 Ca^{2+} 两种主要起“积聚”作用的金属离子,同时 Na^+ 离子受到 Ca^{2+} 的“压抑”作用,所以其半球点温度远远高于 LDK0Xm 系列的玻璃。LDK01m 的半球点温度远远高于 LDK02m 和 LDK03m 是因为 Li^+ 离子的强“积聚”作用。从 LDK02m 不同粒度的半球点温度可以看出,随着平均粒度的下降,半球点温度随之下降。从电介质理论来看,这一点不难理解:颗粒度越小,表面活性越高,烧结性能越好。^[51,53]

表 4-11 不同粒度和不同种类玻璃烧结温度的比较

样品		LDK121	LDK01m	LDK02m1	LDK02m2	LDK02m3	LDK03m
粒度 μm	中位径	9.37	13.27	10.92	9.753	5.78	12.86
	平均粒 径	10.14	14.38	11.71	10.457	6.19	13.86
半球点温度($^{\circ}\text{C}$)		1056	957.6	920	903.4	823	905.4

4.2.3 玻璃的软化温度

● LDK0X、LDK12 系列玻璃

表 4-12 所示为 LDK0X、LDK12 系列玻璃的软化温度。所缺样品 LDK03 和 LDK13、LDK23 是因为分相导致无法制取相应测试用的样品。LDK01 的软化温度远远高于 LDK02 和 LDK12,这是因为 Li^+ 离子在玻璃网络中起“积聚”作用,

在高温时会提高粘度，阻止玻璃软化；而 Na^+ 离子在玻璃网络中起“断网”作用，在高温时会加速玻璃的软化。当玻璃中同时存在 Li^+ 离子和 Na^+ 离子时，由于双碱效应，两种离子所体现出来的作用会达到一个平衡状态，因此其软化温度高于 LDK02 而低于 LDK01， Na^+ 离子的断网作用显然表现的更充分。

表 4-12 LDK0X、LDK12 系列玻璃的软化温度

玻璃	LDK01	LDK02	LDK12
软化温度 (°C)	840	690	699

● LDK12X 系列玻璃

表 4-13 所示为 LDK12X 系列玻璃的软化温度。三者的软化温度非常接近，说明碱土金属离子在三种玻璃网络中所起的作用相当，具体来说 Ca^{2+} 离子所起的“积聚”作用要稍强于 Mg^{2+} 离子所起的“积聚”作用，而 Mg^{2+} 离子所起的“积聚”作用又要稍强于 Zn^{2+} 离子所起的“积聚”作用，所以 LDK121 的软化温度最高，LDK122 次之，LDK123 最小。LDK12X 系列玻璃的软化温度要高于 LDK12 玻璃的软化温度，这是因为碱土金属离子对金属离子的“压抑”效应，从而抑制了碱金属离子对玻璃网络的破坏，因而软化温度较高。

表 4-13 LDK12X 系列玻璃的软化温度

玻璃	LDK121	LDK122	LDK123
软化温度 (°C)	717	712	706

● LDK0Xm 系列

表 4-14 所示为 LDK0Xm 系列玻璃的软化温度。LDK01m 的软化温度远远高于 LDK02m 和 LDK03m，这是因为 Li^+ 离子在玻璃网络中的“积聚”作用，导致玻璃在高温时粘度较大，从而阻止玻璃软化；而 Na^+ 离子和 K^+ 离子在玻璃网络中起“断网”作用，高温时可以降低玻璃的粘度，导致玻璃迅速软化。同时 LDK01m 的软化温度低于 LDK01，一方面是因为前者的金属离子含量高于后者，另一方面是因为 Ca^{2+} 离子的引入缓和了 Li^+ 离子和 Si^{4+} 离子对游离氧的争夺， Li^+ 离子在玻璃网络中的“积聚”作用受到抑制，从而降低了玻璃的软化温度。LDK02m 的软化温度稍高于 LDK02，是因为碱土金属离子 Ca^{2+} 对碱金属离子 Na^+ 的压抑作用，抑制了后者对玻璃网络的破坏。LDK01m 的软化温度同时也高于 LDK121，这是因为 Li^+ 离子和 Ca^{2+} 离子在玻璃网络中都是起“积聚”作用，而 Na^+ 离子的存在破坏了玻璃原有的结构，缓和了 Li^+ 离子和 Ca^{2+} 离子的“积聚”作用，所以 LDK121 的软化温度要低于 LDK01m。LDK02m 的软化温度则低于

LDK121, 这显然是因为 LDK121 中所含的 Li^+ 离子的强“积聚”作用。

表 4-14 LDK0Xm 系列玻璃的软化温度

玻璃	LDK01m	LDK02m	LDK03m
软化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	804	693	705

● LDK2X 系列

表 4-15 所示为 LDK2X 系列玻璃的软化温度。RO 属于网络外体改性离子, 主要起“断网”作用。含量越多, 断网作用越为明显, 软化温度越低。表中的数据也证实了这一点。从表中的数据还可以看到, LDK2X 系列玻璃的软化温度变化范围并不大, 这与 Ca^{2+} 离子含量相差不大有关。

表 4-15 LDK2X 系列玻璃的软化温度

玻璃	LDK20	LDK21	LDK22
软化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	687	682	670

● LDK3X 系列

表 4-16 所示为 LDK3X 系列玻璃的软化温度。Si-O 是网络形成体, 具有很强的键力, 含量越多, 软化温度越高。如上所述, RO 含量越多, 软化温度越低。综合考虑, 软化温度应按 LDK30、31、32、33 的顺序依次递减, 表中的数据也印证了这一点。而且 LDK3X 系列玻璃的碱土金属离子含量, 即 Ca^{2+} 离子含量远远超过其它系列玻璃的金属离子含量, 从软化温度来看, 这一量差也体现了出来, LDK3X 系列玻璃的软化温度较 LDK2X 系列的软化温度平均低 100°C 左右。

表 4-16 LDK3X 系列玻璃的软化温度

玻璃	LDK30	LDK31	LDK32	LDK33
软化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	596	583	579	570

4.2.4 玻璃的分相情况及析晶温度

1. LDK 玻璃的分相现象和析晶温度分析^{[54]-[56]}

组成是引起玻璃析晶的内因。从组成方面考虑, SiO_2 的含量不应超过 57%, 否则玻璃液的粘度会过大而易产生析晶。 B_2O_3 可以显著降低玻璃液的粘度, 但硼硅酸盐组分的玻璃较易发生分相, 一般会有方石英晶体析出。

从相平衡观点出发, 一般玻璃系统中成分越简单, 则在溶体冷却至液相线温度时, 化合物各组成部分相互碰撞排列成一定晶格的几率越大, 这种玻璃也越容易析晶。

从结构方面考虑, 网络断裂越多, 熔体越易析晶。金属氧化物加入玻璃中

后，场强大的 Si-O 键被较弱的 R-O 键替代，会促使硅氧四面体间[SiO₄]连接断裂而使玻璃结构松散，玻璃网络结构骨架的强度也减弱。^[41]

含硼硅酸盐玻璃的分相倾向都比较明显，一般分为互不相溶的富硅氧相和富硼相。这是由于硼氧三角体的相对数量很大，并进一步富集在一定区域造成的。另外，硼酸盐的加入会使玻璃熔体的粘度-温度特性改变，在冷却时粘度下降速度变缓，相对的也延长了玻璃熔体在析晶温度范围停留的时间，同样会增加分相的倾向。本实验所制备的三元 RO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃，金属氧化物所提供的 [O]使硼氧三角体转变为由桥氧组成的硼氧四面体加强了网络结构。^[42]

Al₂O₃ 对分相的影响也很大。由于分相会使玻璃的介电常数增大，所以在制备 LDK 玻璃时必须抑制分相的发生。有很多研究表明，在 R₂O-B₂O₃-SiO₂ 玻璃系统中加入 Al₂O₃ 可以使分相界限温度降低，能很好地抑制分相问题。因为 [AlO₄]四面体可以毫不勉强地进入熔体结构中并与一定的 R⁺离子结合，不再需要非桥氧。加入 Al₂O₃ 虽然可以抑制分相，但过高的 Al₂O₃ 却能够促进 2Al₂O₃:B₂O₃ 析晶，分相界限温度又会升高。这对 LDK 玻璃的制备会产生不利的影响，所以加入的 Al₂O₃ 应适量。

本次实验所制备的玻璃均是由多个二元系统组成的。大部分玻璃都出现了分相现象。

玻璃在高温下为均匀的熔体，在冷却过程中或在一定温度下热处理时，由于内部质点迁移，某些组分分别浓集（偏聚），从而形成化学成分不同的两个相，此过程称为分相。当网络外体氧化物（如碱金属或碱土金属氧化物）加入到硼硅酸盐玻璃时，往往会发生分相现象。从结晶化学的观点来看，玻璃的分相主要是阳离子对氧离子的争夺引

起的。在硅酸盐玻璃熔体中，桥氧被硅离子以硅氧四面体的形式吸引到自己周围，而网络外体阳离子总是力图将非桥氧原子吸引到自己的周围，并按本身的结构要求进行排列，如图 4-8 所示^[36]。正是由于它们与

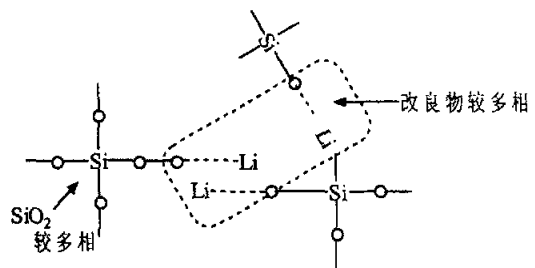


图 4-8 Li₂O-SiO₂ 玻璃中分相示意图

硅氧网络之间结构上差别，当网络外体离子的场强较大，含量较多时，由于系统自由能较大而不能形成稳定均匀的玻璃，它们会自发从硅氧网络中分离出来，

自成一个体系，产生液相分离，形成一个富碱相（或富硼氧相）和一个富硅氧相。阳离子场强的大小对氧化物玻璃分相有着决定性的作用。表 4-17 所示为 LDK 系列玻璃退火及分相（退火前）情况。

表 4-17 LDK 系列玻璃的分相及退火情况

玻璃	分相情况	退火情况	玻璃	分相情况	退火情况
LDK-01	分相严重, 玻璃呈乳白色	500℃退火	LDK-121	微量分相	540℃精密退火
LDK-02	无	500℃退火	LDK-122	微量分相	540℃精密退火
LDK-03	无	500℃炸裂	LDK-123	微量分相	540℃精密退火
LDK-12	微量分相	600℃退火	LDK-01m	分相严重	500℃精密退火
LDK-13	微量分相	600℃退火	LDK-02m	无	500℃精密退火
LDK-23	无	600℃退火	LDK-03m	不明显	500℃精密退火
LDK-20	分相多, 玻璃呈乳白色	500℃精密退火	LDK-30	分相严重, 呈白色带有黄色	500℃精密退火
LDK-21	分相, 玻璃呈乳白色	500℃精密退火	LDK-31	分相严重, 呈青白色	500℃精密退火
LDK-22	分相, 玻璃呈乳白色	500℃精密退火	LDK-32	分相严重	500℃精密退火
			LDK-33	分相严重	500℃精密退火

碱金属离子场强大小顺序是： $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 。因此，相比于其它两种离子，含 Li^+ 离子氧化物的 LDK-1、LDK-12、LDK-13、LDK-01m 更易于分相，形成富硅氧相和富锂相的不混溶区，这一点可从表中得到证实。碱土金属离子场强大小顺序是： $\text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ，显然，含 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 离子氧化物的玻璃更易于分相。而且碱土金属离子带两个正电荷，场强相比于碱金属离子更强，争夺氧离子的能力更强，因此含碱土金属离子氧化物的玻璃更倾向于分相，这点可从 LDK2X 系列和 LDK3X 系列玻璃的分相情况得到证实。在同时含碱金属离子和碱土金属离子氧化物的玻璃中，由于存在一种制衡关系（碱金属离子缓和了碱土金属离子和硅对氧的争夺从而达到一定的平衡），不易于发生富集现象，玻璃成分倾向于均匀分布，因而分相现象减弱，对比 LDK-12 和 LDK-121 可得出这个结论。

精密退火是指降温过程按照设定程序进行，相比于随炉冷却更易于控制玻璃内部应力的消除。

下面就逐一解释 LDK 系列玻璃的析晶温度和分相现象：

● LDK0X 系列：

图 4-9 表示 LDK0X 系列玻璃的梯温炉实验结果。

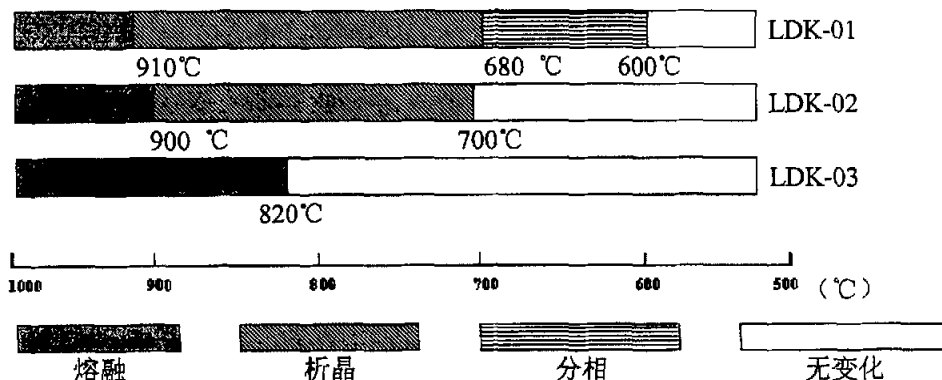


图 4-9 梯温炉实验结果 (LDK0X 系列)

从图中可以看到，LDK01 玻璃同时表现出较强的分相和晶化倾向。出现这种现象是因为 Li^+ 离子具有较高的电场强度(Z/r)，根据结晶化学的观点，网络修饰离子的电场强度(Z/r)越强，对非桥氧 $[\text{O}_{\text{nb}}]$ 离子的吸引力和集聚作用也越强，分相的趋势就越大。富硅氧相是母体，富碱相起微滴作用。LDK01 玻璃的分相导致了较易析晶的特性，分相引起的组分偏移为析晶创造了条件。 Na^+ 、 K^+ 离子的电场强度较小，因此在 LDK02 和 LDK03 玻璃中没有出现分相现象。

在 LDK0X 系列玻璃中仅有 LDK03 没有析晶。这是因为在 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 三种离子当中， K^+ 离子的电场强度最小，对玻璃网络的结构破坏最为严重，局部有序范围缩小，因此阻碍了晶核的形成。 Na^+ 离子电场强度介于其它两种离子之间，其断网作用无 K^+ 离子明显，局部有序性为晶核的形成奠定了基础。

● LDK12、13、23 系列：

图 4-10 表示 LDKXX 系列玻璃的梯温炉实验结果。

混合碱玻璃分相的难易程度也是由碱金属离子的电场强度决定的。不同碱金属离子间存在互相牵制作用。含有 Li^+ 离子的 LDK12 和 LDK13 玻璃都出现了分相，这是由于 Li^+ 离子的强“积聚”作用而产生了“富碱”相和“富硅氧”相。

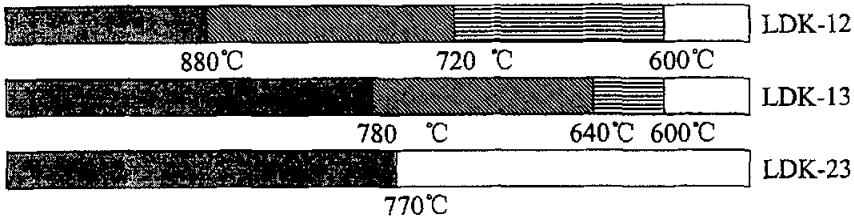


图 4-10 梯温炉实验结果 (LDKXX 系列)

分相为析晶提供了有利条件, 因此 LDK12 和 LDK13 都出现了析晶现象。相对于 LDK12 来说, LDK13 玻璃的析晶温度有所降低, 同时析晶区间也变窄。从图 4-10 中还可以看到, LDK-12 的分相范围也比 LDK-13 大, 这是因为 LDK-13 中 Li^+ 离子的位置被 K^+ 离子占据, 由于离子半径相差大, 所以结构稳定。

● LDK12X 系列:

图 4-11 表示 LDK12X 系列玻璃的梯温炉实验结果。

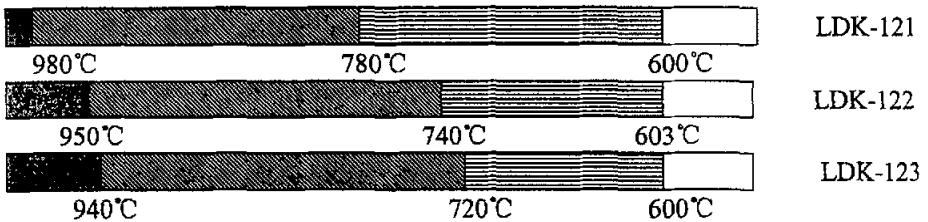


图 4-11 梯温炉实验结果 (LDK12X 系列)

LDK12X 系列玻璃都出现了分相、析晶现象, 这是因为它们都含有 Li^+ 离子, 而且加入的二价碱土金属离子具有较高的场强, 也容易引起成分的偏移造成分相。

在 LDK12X 系列玻璃中, LDK121 的下限析晶温度是最大的。加入 CaO 不仅使析晶相有所增加, 还使析晶温度范围变宽。 SiO_2 为网络生成体, 以 CaO 代替 SiO_2 时, 玻璃中硅氧比随之减小, 使得玻璃网络“键连”程度变小, 析晶能力与 LDK12 相比较大。而 MgO 的断网作用更强, 使玻璃结构更疏松, 从而使析晶更容易。 ZnO 具有较高的场强, 有可能以四面体的形式进入网络, 使得玻璃网络结构得以加强。从图 4-11 中可以看出, 玻璃成分中加入 ZnO , 起始析晶温度降低。产生上述现象的原因可能与锌离子的半径、配位等结晶化学条件不同而相互制约有关。

● LDK0Xm 系列:

图 4-12 表示 LDK0Xm 系列玻璃的梯温炉实验结果。

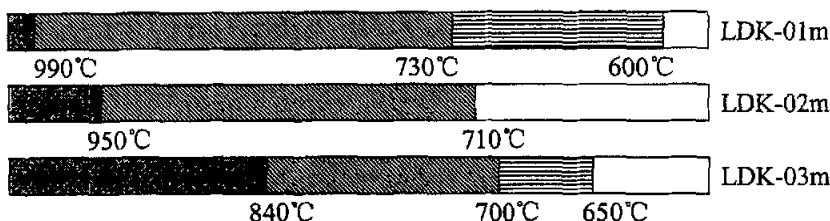


图 4-12 梯温炉实验结果 (LDK0Xm 系列)

从实验结果可以看到, 在单碱玻璃中加入了 Ca^{2+} 离子后, LDK01m 出现了严重的分相, LDK02m 没有分相现象, 而 LDK03m 中观察到微量的分相现象。这说明 K^+ 离子比 Na^+ 离子更有利于 Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - CaO 系统的分相, 这与结晶化学的观点不同。这一现象可以这样理解, 当碱金属离子作为网络修饰体时, Al^{3+} 会形成 $[\text{AlO}_4/2]$ -基团, 邻近的 R^+ 被带过量电荷的铝氧基团所吸引而形成 $[\text{AlO}_4/2](\text{R}^+)$ 络合物。络合物与 $[\text{SiO}_4/2]$ 四面体的相似性是决定玻璃分相能力的关键, 相似性越大, 络合物与 $[\text{SiO}_4/2]$ 的相溶性越好, 抑制分相。由于 K^+ 的半径明显比 Na^+ 的半径大因而在硅酸盐熔体中形成的 $[\text{AlO}_4/2]\text{K}$ 络合物与 $[\text{SiO}_4/2]$ 四面体的结构差异明显大于 $[\text{AlO}_4/2]\text{Na}$ 的差异, 即 $[\text{AlO}_4/2]\text{Na}$ 与 $[\text{SiO}_4/2]$ 四面体的相溶性好于 $[\text{AlO}_4/2]\text{K}$ 。因此, $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 比 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 有更宽广的分相区, 表现在实验中就是 LDK02m 的分相倾向比 LDK03m 小。

与 LDK0X 系列玻璃相比, 本系列玻璃中加入了 Ca^{2+} , 但影响析晶性能的主要因素还是分相。分相促进析晶的原因有四个: 第一, 分相造成组分分离, 使晶核剂与金属离子富集于一相中, 有利于降低形成晶核所需要的能量; 第二, 分出的两相中有一相的组成与析出晶体的组成接近; 第三, 各相的分界面为晶核的形成提供了有利场所; 第四, 分相使其中一相的粘度降低, 有利于析晶时离子的迁移。

● LDK2X 系列:

图 4-13 表示 LDK2X 系列玻璃的梯温炉实验结果。

Ca^{2+} 离子的含量依 LDK20、21、22 的顺序依次递增, 其它成分都不变。由

于 Ca^{2+} 离子具有较强的电场，在网络中起“积聚”作用，造成玻璃的分相，分别形成“富硅”相和“富碱”相，为玻璃的析晶建立了平台。 Ca^{2+} 离子含量越高，玻璃分相越为严重，析晶温度就越低，这点可从图中得到证实。

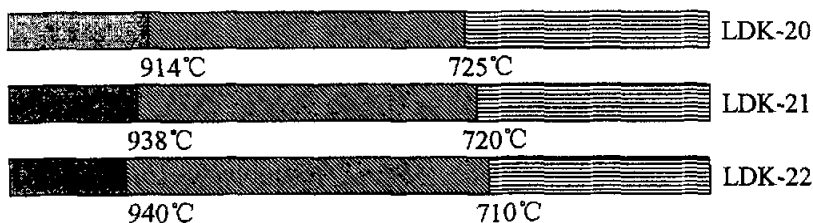


图 4-13 梯温炉实验结果 (LDK2X 系列)

● LDK3X 系列:

图 4-14 表示 LDK3X 系列玻璃的梯温炉实验结果。

本组得出的数据有明显的误差。因为 Ca^{2+} 离子含量越高，越容易引起分相，越容易引起析晶，从这点来看，析晶下限温度显然应该按 LDK30、31、32、33 的顺序依次递减。但是所得出的数据并没有显示这样的趋势。

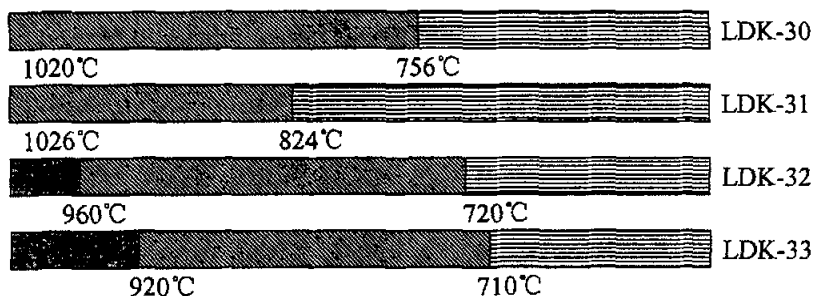


图 4-14 梯温炉实验结果 (LDK3X 系列)

2. LDK0Xm 系列玻璃析出晶相分析

为了研究玻璃析出晶体的种类，我们对经过热处理的 LDK01m~03m 做了 X 射线衍射分析。

实验所用样品为少量的玻璃粉末，中位径分别为：13.27 μm (LDK01m)、10.92 μm (LDK02m)、12.86 μm (LDK03m)。样品热处理制度为：120min 出室温升至 900 $^{\circ}\text{C}$ ，在 900 $^{\circ}\text{C}$ 保温 120min。

图 4-15 所示为 LDK0Xm 系列玻璃经过热处理后的 XRD 衍射图谱，a、b、c 分别对应 LDK01m、LDK02m 和 LDK03m。析出晶体的种类由 PCDF 卡片对照

各图谱的三强峰查得。分析结果表明：LDK01m 和 LDK02m 析出的晶体都是方石英，而 LDK03m 析晶则不明显，大部分都是玻璃相。LDK01m 的方石英衍射峰大大强于 LDK02m 的衍射峰，说明 LDK01m 析出的方石英量远远超过 LDK02m。这与 Li^+ 离子在玻璃网络中的强“积聚”作用分不开，正是因为 Li^+ 离子的存在，玻璃网络形成了“富碱”相和“富硅氧”相，为晶核的形成提供了良好的界面，也为方石英的生长创造了条件。LDK03m 中的 K^+ 离子提供了足量的非桥氧，促使玻璃网络断裂，无法形成“硅氧”的富集，从而阻碍了晶核的形成，在升温时，硅氧还来不及“富集”就开始向“熔融态”转变。而 LDK02m 中的 Na^+ 离子由于与 [O] 的结合能力大于 K^+ 离子，所以其释放的游离氧少于 LDK03m，玻璃网络的断裂程度也没有后者严重。在升温过程中，硅氧可以少量“聚集”形成晶核，进而析出方石英晶体。

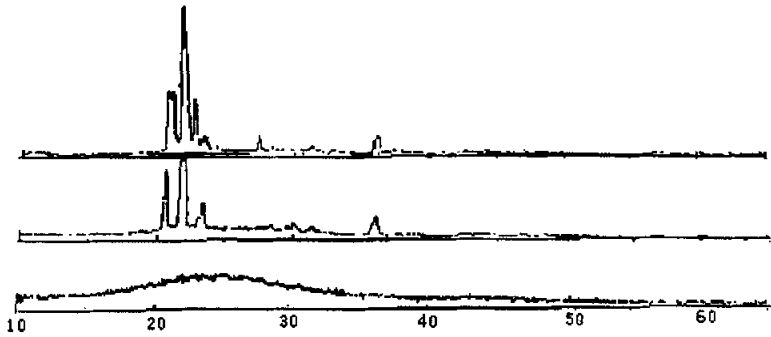


图 4-15 LDK0Xm 系列玻璃的 XRD 图谱

4.2.5 玻璃的熔制温度^[57]

表 4-18 所示为 LDK 系列玻璃澄清温度及浇铸情况。不同的澄清温度和浇铸温度主要跟配合料的化学组成有关。配合料内助熔剂含量愈多，即配合料中碱金属氧化物和碱土金属氧化物等总量对二氧化硅的比值愈高（质量百分比），则配合料愈易熔化。例如，在下表 LDK 系列玻璃中，LDK121、122、123 的熔制温度明显低于 LDK01、02、03 玻璃，因为前者的金属离子含量对二氧化硅的比值明显高于后者的比值。当然，玻璃的熔制过程还跟很多因素有关，比如原料的性质，配合料的调制等等，但它们都不是决定因素，在此就不一一赘述。结石可能是化合物的未熔部分或者是所含的杂质的分解温度高于澄清温度造成

的。

表 4-18 LDK 系列玻璃熔制情况

玻璃	加料温度℃	澄清温度℃	浇铸温度℃	备注:
LDK-01	1300℃	1450℃	1400℃	
LDK-02	1300℃	1500℃	1485℃	有未熔, 结石
LDK-03	1330℃	1580℃	1600℃	有未熔, 结石
LDK-12	1320℃	1470℃	1456℃	结石
LDK-13	1400℃	1500℃	1520℃	
LDK-23	1410℃	1540℃	1600℃	
LDK-121	1300℃	1400℃	1430℃	
LDK-122	1320℃	1400℃	1350℃	
LDK-123	1260℃	1400℃	1370℃	少量结石
LDK-01m	1300℃	1400℃	1400℃	
LDK-02m	1300℃	1400℃	1400℃	
LDK-03m	1300℃	1400℃	1400℃	
LDK-20	1350	1430	1430	
LDK-21	1340	1430	1400	
LDK-22	1300	1420	1400	
LDK-30	1300	1500	1500	
LDK-31	1350	1580	1550	
LDK-32	1350	1550	1500	
LDK-33	1350	1500	1500	

由于无法精确的监控 LDK 玻璃熔融时的粘度, 所以在设定澄清温度大小的时候不可避免地会出现人为的误差, 金属离子对 LDK 玻璃熔制温度的影响同样无法精确的反映出来。

玻璃的熔制速度跟配合料化学组成的关系可以用 Volf 公式给出 (硼硅酸盐玻璃), τ 值越小, 玻璃越易熔制, 即熔制特征温度越低。

$$\tau = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Na_2O + K_2O + \frac{1}{2}B_2O_3} \quad (4-5)$$

τ —— 玻璃熔制速度常数

表 4-19 为不同 τ 值的熔制温度, LDK 玻璃的熔制温度均参照于此。实际上, 由于 τ 的计算值并不符合实际情况, 它仅仅作为一个经验值使用。当熔制含有较多量 B_2O_3 的玻璃时就很明显。这是由于 SiO_2 和 B_2O_3 在熔体中的扩散速度很

小，需要很长的熔化时间和较高的熔化温度。在 LDK 系列玻璃的熔制过程中，我们根据表 4-19 所得出的熔制温度往往不能形成澄清的玻璃液，需要进一步的提高熔制温度才能得到均匀的玻璃液，所以在实际过程中，Volf 公式所给出的结果只能作为一个大概的参考。

表 4-19 不同 τ 值所对应的熔制温度

τ 值	6.0	5.5	4.8	4.2
熔制温度/°C	1450~1460	1420	1380~1400	1320~1340

4.3 LDK 玻璃的密度

玻璃的密度与玻璃成分密切相关。在本实验所制备的 LDK 系列玻璃中，由于基本成分，即 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 的含量基本相同，所以玻璃的密度主要由碱金属离子和碱土金属离子决定。碱金属离子和碱土金属离子对玻璃密度的影响主要取决于离子的半径和场强。离子半径对玻璃密度的影响主要取决于离子半径与玻璃网络空隙大小的比值，离子半径越大，对玻璃网络空隙的覆盖率越高，其密度就越大。场强则决定了离子在玻璃网络中的“积聚”或“断网”作用，相比于离子半径，其对玻璃密度的影响可以忽略不计。

选取 LDK12X 系列和 LDK0Xm 系列做了密度分析，其结果如表 4-20 所示：

表 4-20 LDK 系列玻璃的密度

玻璃样品	LDK121	LDK122	LDK123	LDK01m	LDK02m	LDK03m
密度 (g/cm^3)	2.3791	2.332	2.286	2.3553	2.3914	2.4014

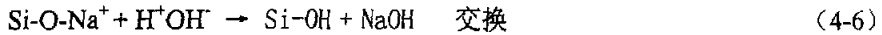
玻璃中同时存在碱金属离子 Li^+ 和 Na^+ 和碱土金属离子时，两种碱金属离子都会填充在网络空穴中，而且由于 Li^+ 离子的强“积聚”作用，还可以使网络结构进一步紧密。LDK12X 系列玻璃的密度主要跟碱土金属离子的半径相关：由于 Ca^{2+} 离子相对于 Mg^{2+} 离子和 Zn^{2+} 离子具有更大的半径，因此其对网络空隙的覆盖率高于后两者，表现为 LDK121 的密度高于后两者。 Zn^{2+} 离子部分形成四面体进入玻璃网络起补网作用，其网络空隙覆盖率因此就更低，表现为 LDK123 的密度最低。在 LDK0Xm 系列玻璃中，密度按 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的次序顺序递增，这是因为碱金属离子半径按 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的次序顺序递增，网络空隙覆盖率也按 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的次序顺序递增。LDK121 的密度高于 LDK01m 而低于 LDK02m，三种玻璃中 Ca^{2+} 离子的含量相同，碱金属离子的含量也相同，只是 LDK121 同

时含有 Li^+ 离子和 Na^+ 离子，显然这是因为 Li^+ 离子半径低于 Na^+ 离子半径，网络空隙覆盖率低于后者，表现出来含 Na^+ 离子玻璃密度高于含 Li^+ 离子玻璃。LDK121 玻璃的密度介于后两者，符合混合法则。

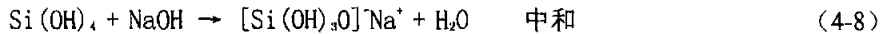
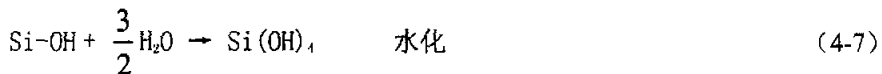
4.4 LDK 玻璃的耐水性

对于 LDK 系列玻璃，主要讨论其耐水性。因为 LTCC 高密度封装基板的一项重要参数就是吸湿率。

水对玻璃的侵蚀开始于水中的 H^+ 和玻璃中的 R^+ （以 Na^+ 离子作为例子）进行交换，其反应为：



这一交换又引起下列反应：



反应式 4-8 的产物硅酸钠，其电离度要低于 NaOH 的电离度。因此，这一反应使溶液中 Na^+ 离子浓度降低，这就对反应式 4-7 有所促进。这三个反应互为因果，循环进行，而总的速度取决于离子交换反应式 4-6，因为它控制着 Si-OH 和 NaOH 的生成速度。

另一方面， H_2O 分子（区别于 H^+ 离子）也能对硅氧骨架直接起反应。



随着这一水化反应的继续， Si 原子周围原有的四个桥氧全部成为 $[\text{OH}]$ ，如反应式 4-7，这是 H_2O 分子对硅氧骨架的直接破坏。

反应产物 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 是一种极性分子，它能使周围的水分子极化，而定向地附着在自己的周围，成为 $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，或简单地写成 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，这是一个高度分散的 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统，通常称之为硅酸凝胶，除有一部分溶于水溶液外，大部分附着在玻璃表面，形成一层薄膜，它具有较强的抗水和抗酸能力。因此，有人称之为“保护膜层”，并认为“保护膜层”的存在使 Na^+ 和 H^+ 的离子扩散受到阻挡，离子交换速度越来越慢，以至停止。但是许多实验证明， Na^+ 离子和 H_2O 分子在凝胶层中的扩散速度比在未侵蚀的玻璃中要快的多，其原因是：(1) 由于

Na^+ 离子被 H^+ 离子取代,使结构变得疏松;(2)由于 H_2O 分子破坏了网络,造成断裂,也有利于扩散。因此,硅酸凝胶薄膜并不会使扩散变慢。而进一步的侵蚀之所以变慢以至停顿,一方面是由于在薄膜内的一定厚度中, Na^+ 离子已很缺乏,而且随着 Na^+ 离子含量的降低,其它组分如 R^{2+} (碱土金属离子或其它二价金属离子)的含量相对上升,这些二价阳离子对 Na^+ 离子的“抑制效应”加强,而使 H^+ - Na^+ 离子交换缓慢,在玻璃表面层中,反应式 4-6 几乎不能继续进行,从而反应式 4-7 和 4-8 相继停止,结果玻璃在水中的溶解量几乎不再增加,水对玻璃的侵蚀也就停止了。

硅酸盐玻璃的耐水性,同玻璃网络结构的完整程度和 R-O 键的强度有关。玻璃网络结构越完整(非桥氧越少),化学稳定性愈好,如石英玻璃(含 SiO_2 99.5%)。对于含金属离子的硅酸盐玻璃来说,金属离子含量越多,网络结构断裂愈严重,玻璃化学稳定性越差。各种金属离子与氧离子的结合键力强度不同,对玻璃化学稳定性的影响亦有差异,一般来说,化学稳定性随阳离子半径的增加而下降。

本实验选用 LDK12X 系列玻璃做耐水性能实验,结果如下表 4-21 所示:

表 4-21 LDK12X 系列玻璃耐水性能测试结果一览表

编号		LDK121	LDK122	LDK123
$\text{Na}_2\text{O}(\text{mg})$ /glass(g)	1	0.0085	0.0219	0.0486
	2	0.0074	0.0221	0.0446
	3	0.0086	0.0196	0.0470
平均值		0.0082	0.0212	0.0467

注:侵蚀温度:100℃;侵蚀时间:1 hr。

由表中的数据可知 LDK121 的耐水性最好,LDK122 次之,LDK123 耐水性最差。这与玻璃网络结构的完整性有关。由 4.3 可知,LDK121 的密度大于 LDK122,LDK123 的密度最小,说明 LDK121 的网络结构最为完整,所以其耐水性最好。

4.5 玻璃陶瓷基板的性能及讨论

为了验证所制备的 LDK 玻璃以及玻璃陶瓷的混合比例对玻璃陶瓷基板性能的影响,选用 LDK02m 玻璃与 SiO_2 陶瓷组成不同的玻璃陶瓷配方(如表 4-22 所示)。选用 SiO_2 是因为其介电常数很低,在 3.7 左右,而且与玻璃的互熔性好。基板性能测试用的样品采用注浆成型。玻璃与陶瓷分别做成粉体,然后混合并

加入一定量的去离子水和乳酸（作为悬浮剂），经过一段时间的球磨后，将浆料转移到石膏模中成型，成型样品在脱模后放入炉内进行干燥。将经过预处理的样品在 900℃ 下进行烧结，其性能参数如表 4-22 所示。

表 4-22 玻璃陶瓷基板的配方及性能

编号	1	2	3	4
SiO ₂ (wt%)	80	65	50	35
LDK02m 玻璃 (wt%)	20	35	50	65
半球点温度	>1280℃	>1280℃	1186℃	1120℃
吸水率	1.748%	1.069%	0.092%	0.096%
介电常数	4.2	4.7	5.1	5.8
热膨胀系数	25.68	31.36	35.32	43.25

由表可知：半球点温度按照 1、2、3、4 的顺序依次下降，显然这是因为玻璃相含量依次增多的缘故。LDK02m 玻璃的软化温度为 693℃，在高温时形成液相，发生液相烧结，对降低玻璃陶瓷基板的烧结温度有显著的作用。900℃ 烧结的玻璃陶瓷基板样品其吸水率随玻璃陶瓷混合比的变化有着明显的变化，特别是 1 号样品的吸水率远远高于 2、3、4 号，而 2、3、4 号样品的吸水率非常相近。估计是因为 1 号样品所含玻璃液相较少，未能充分浸润 SiO₂ 陶瓷的空隙；而 2、3、4 号样品形成了足量的玻璃液相，充分浸润了陶瓷的空隙，而且将晶体包裹在内形成了较为致密的结构，所以其气孔率显著的低于 1 号样品，吸水率自然大大低于后者。

介电常数依次增大，这是因为 LDK02m 玻璃的介电常数为 6.1239，而 SiO₂ 的介电常数为 3.8，根据混合法则，介电常数依次递增。热膨胀系数也是依次递增，这是因为 LDK02m 的热膨胀系数为 60.64，大于 SiO₂ 的热膨胀系数，所以其含量越多，热膨胀系数越高。

综合各项性能参数来看，3 号样品的综合性能最为优良：不但可以达到低温共烧的目的，而且介电常数小，热膨胀系数基本上与 Si 匹配。但是 LDK02m 玻璃仍需要改进，其电阻率偏高，热膨胀系数也偏高，介电常数仍需要进一步降低，以得到具有更为优良性能的玻璃陶瓷基板。

第五章 结论

本文采用高温熔融法制取低温共烧 (LTCC) 玻璃陶瓷基板所需的低介低烧玻璃材料。主要探讨了碱金属离子和碱土金属离子对玻璃性能的影响,特别是对基板有重要制约作用的性能,如介电常数、烧结温度和软化温度。初步探讨了玻璃网络主要组成成分比例对玻璃性能的影响,同时也初步探讨了玻璃陶瓷组成比例对基板性能的影响。

经过对 LDK 玻璃 6 个系列共 19 个组分的详细研究,现对研究结果作如下的总结:

1. 碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 在玻璃网络中扮演不同的角色。 Li^+ 离子在玻璃网络中主要起“积聚”作用,引起介电常数的增加,热膨胀系数的降低。 Na^+ 、 K^+ 离子在玻璃网络中主要起“断网”作用,引起热膨胀系数的增加,玻璃密度的降低和电阻率的降低。

2. 双碱金属离子组合由于“中和效应”,扮演的是“平衡”角色,比如在 Li^+ 、 Na^+ 组合的玻璃中,“积聚”和“断网”会达到一种平衡。各种性能参数也介于单碱玻璃的性能,方便了对玻璃性能的调制。

3. 碱金属离子和碱土金属离子的组合由于后者对前者的“压抑效应”,介电损耗下降,电阻率上升。碱金属离子可以降低玻璃的烧结温度,但同时又增加了玻璃的电导率和介电常数;而碱土金属离子不仅可以降低玻璃的烧结温度,同时其对介电常数和电导率的劣化作用也小于碱金属离子。所以在前五个系列玻璃研究的基础上,决定在 B_2O_3 - SiO_2 玻璃基础成分上仅引入碱土金属离子来改性,而 Ca^{2+} 离子相对于其它碱土金属离子对玻璃性能有更好的改良优势,所以决定由 Ca^{2+} 离子充当掺杂改性的作用。

4. Ca^{2+} 离子的大量引入对玻璃性能的影响较大,介电常数攀升,热膨胀系数也很大。所以 Ca^{2+} 离子的引入量不宜过大,参照 LDK02m 的性能,将 Na^+ 离子换成 Ca^{2+} 离子, Ca^{2+} 离子摩尔含量在 12% 左右时,性能应该较为优良。由于时间限制,上述设想没有来得及实施,只能由后来者继续摸索。

5. LDK02m 玻璃与 SiO_2 组成的玻璃陶瓷基板具有较为优异的性能,在两者质量比 1:1 时,性能参数为:烧结温度 900°C ,介电常数 5.1,热膨胀系数 35.32。

不仅可以达成低温共烧的目的，而且热膨胀系数与 Si 匹配；介电常数较低，可以极大地限制信号的传输延迟时间。由于相关设备的缺少，基板的一项重要参数热导率没有测试。

6. 由于实验设备的陈旧，造成实验数据的误差，只能在所认知的范围内对这些数据作出相关说明。

7. 本论文对低介低烧玻璃的研究是在华东理工大学进行。融合华理在玻璃方面的专业知识和作者在电介质方面的知识，对于玻璃陶瓷基板的研究有积极的助推作用。本论文的研究工作由于处于作者的专业边缘，因此难免有疏漏之处。

参考文献

- [1]. 田民波. 电子封装工程. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [2]. 田民波. 高密度封装基板. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [3]. 干福熹. 信息材料. 天津: 天津大学出版社, 2000. 222~224
- [4]. G.Maier. Low Dielectric constant polymers for microelectronics. PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, 2001, 26: 3~65
- [5]. R. R. Tummala. Ceramic and glass-ceramic packaging in 1990s. J. Amer. Cer. Soc. 1991, Vol. 74, No. 5: 895~908
- [6]. YUZO SHIMADA, YOSHIHARU YAMASHITA, HIDEO TAKAMIZAWA. Low Dielectric Constant Multilayer Glass-Ceramic Substrate with Ag-Pd Wiring for VLSI Package. IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol. 1988, Vol. 11, No. 1: 163~170
- [7]. Y. Shimada, K. Utsumi, M. Suzuki, H. Takamizawa. Low firing temperature multilayer glass-ceramic substrate. IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol. 1983, Vol. CHMT-6, No. 4: 382~388
- [8]. 章瑜. 低温共烧多层陶瓷基板实用化技术研究. 无机材料学报, 2001, No. 6: 36~38
- [9]. 徐劲峰, 方明豹. 低温共烧多层陶瓷 IC 基板. 上海建材, 2002, 2: 22~24
- [10]. 钟慧, 张怀武. 低温共烧陶瓷 (LTCC): 特点、应用及问题. 磁性材料及器件, 2003, No. 4: 33~36
- [11]. 孙义传, 董兆文. 低温烧结多层陶瓷基板的研究. 混合集成技术, 1991, Vol. 2, No. 2: 22~25
- [12]. 孙义传, 章瑜. 低烧、低介超细陶瓷基板研究. 混合微电子技术, 1997, Vol. 8, No. 1: 16~29
- [13]. 印详生. 基板用玻璃. 玻璃与搪瓷, 1994, Vol. 22, No. 2: 33~38
- [14]. Bo Li, Zhenxing Yue, Ji Zhou, Zhilun Gui, Longtu Li. Low dielectric constant borophosphosilicate glass-ceramics derived from Sol-Gel process. Materials Letters. 2002, 54: 25~29
- [15]. 徐政, 孙义传. Sol-Gel 法制备低温共烧多层陶瓷基板用高硅玻璃. 无机材料学报, Vol. 15, No. 6: 977~981
- [16]. 李勃, 周济. Sol-Gel 法制备 $B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ 系低介玻璃陶瓷. 现代技术陶瓷, 2000, 3: 19~21
- [17]. 李勃, 岳振星. 固相法制备低温烧结 $B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ 系低介陶瓷材料. 无机材料学报, 2001, Vol. 16, No. 5: 974~978
- [18]. 韩文爵. 低温烧成微晶玻璃基板的研制和应用. 玻璃与搪瓷, 1995, Vol. 24, No. 3: 1~5
- [19]. 岳振星, 周济. 低温可烧结堇青石微晶玻璃. 高技术通讯, 2000, 7: 96~97
- [20]. 邓再德, 曾惠丹. 硅灰石型烧结微晶玻璃及其应用前景. 玻璃与搪瓷, 2001, Vol. 29, No. 1: 42~45

- [21]. 章瑜. 低温共烧多层陶瓷基板产品介绍. 混合微电子技术, 1997, Vol. 8, No. 1:74~76
- [22]. Harsaran Bhatia, Suresh Kadakia, Bruce Delmore, Mike Degerstrom. MULTILAYER GLASS CERAMIC SUBSTRATE DESIGN FOR SS-1 SUPERCOMPUTER. IEEE. 1993:935~940
- [23]. S. Ahmed, R. Potts and R. Tummala. Packaging Technology for IBM Latest Mainframe Computers S/390/ES9000. Electronics Components and Technology Conference. May 1991.
- [24]. Rao R. Tummala, Senior Member. Overview of Packaging for the IBM Enterprise System/9000 Based on the Glass-Ceramic Copper/Thin Film Thermal Conduction Module. IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol. 1992, Vol. 15, No. 4: 426~431
- [25]. K. Nakamura. Multichip low dielectric board packaging age for supercomputers. Packaging, LSI Technology of Four Major Companies, Nikki Microdevices. 145~149
- [26]. 孙义传. 共烧多层陶瓷基板制造技术. 混合微电子技术, 1992, 14:1~14
- [27]. 王文化, 孙义传, 章瑜. MCM 用低介电常数多层陶瓷基板的研究. 混合微电子技术, 1998, Vol. 9, No. 3, 4:30~33
- [28]. 王海, 李泊. 实用化 28 层陶瓷基板的设计与制作. 半导体情报, 2001, Vol. 38, No. 4:35~37
- [29]. 黄晋生, 付花亮. MCM-C 基板的设计与生产技术. 半导体情报, 2001, Vol. 38, No. 3:46~55
- [30]. Y. SHIMADA, YOSHINOBU KOBAYASHI. Large Scale Multilayer Glass-Ceramic Substrate for Supercomputer. IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol. 1994, Vol. 13, No. 4:751~758
- [31]. 张为军, 堵永国. 微晶玻璃及其在电子元件中的应用. 电子元件与材料, 2002, Vol. 37, No. 1:26~34
- [32]. 徐忠华. 低温共烧陶瓷技术在手机中的应用. 混合微电子技术, 2000, Vol. 11, No. 4:31~10
- [33]. 李桂云. 低温共烧陶瓷系统及其应用. 世界产品与技术, 2002, No. 6:20~24
- [34]. 徐忠华. 低温共烧陶瓷发展进程及研究热点. 材料导报, 2000, Vol. 14, No. 4:30~33
- [35]. 西北轻工业学院. 玻璃工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [36]. 干福熹. 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.
- [37]. 季旭东译. 铝硼硅酸盐微晶玻璃系统的制造与特性. 光电技术, 1996, Vol. 21, No. 8:53~57
- [38]. 邓宏, 姜斌. 硼硅酸玻璃陶瓷基板材料的研究. 混合微电子技术, 1999, Vol. 10, No. 2, 3:103~105
- [39]. KEIICHIRO KATA, YUZO SHIMADA, HIDEO TAKAMIZAWA. Low Dielectric Constant New Materials for Multilayer Ceramic Substrate. IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf.

- Technol. 1990, Vol. 13, No. 2:448~451
- [40]. Jau-Ho Jean, Tapan K.Gupta. Design of Low Dielectric Glass+Ceramics for Multilayer Ceramic Substrate. IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol. 1994, Vol. 17, No. 2:228~233
- [41]. Jean Hau-Ho, Hwang Shiang-Po. Preparation and characterization of low-dielectric glass composite with aluminum borate. Jpn. J. Appl. Phys, 1994, Part 2, 33(10B): 1472-1474
- [42]. Hazeyama. Low temperature firing glass-ceramic substrate and production process theory[P]. US, 5902758, Nov 1999
- [43]. Tamura Shinichi, Mori Masahiro. Glass fiber with low dielectric constant and low dielectric loss tangent[P]. JP, 09002839 A2 7, 1997
- [44]. Kanno Hiroshi. Glass fiber fabrics and glass fiber-reinforced plastic laminates with high strength, good water resistance and low dielectric constant therefor[P]. JP, 10226941 A2 25, Aug 1998
- [45]. Tamura Shinichi. Glass fiber having low dielectric constant[P]. JP, 10120437 A2 12, May 1998
- [46]. Tamura Shinichi. Glass fibers having low dielectric constant and woven fabric therefrom. WO, 9952833 A1 21, Oct 1999
- [47]. Kawamoto Toru, Sato Yoshifumi. Glass fibers with low dielectric constant and low dielectric loss tangent values for reinforcements in plastics used for printed circuit boards[P]. JP, 2002137938 A2 14, May 2002
- [48]. Kawamoto Toru, Sato Yoshifumi. Glass fibers with low dielectric constant and low dielectric loss tangent values as reinforcements for polymers for printed circuit boards[P]. JP, 2002137937 A2 14, May 2002
- [49]. 《玻璃测试技术》编写组. 玻璃测试技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.
- [50]. 伍洪标. 无机非金属材料实验. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [51]. 李翰如. 电介质物理导论. 成都: 电子科技大学出版社,
- [52]. 章瑜. 降低低温共烧多层陶瓷基板介电常数方法的研究. 混合微电子技术, 1999, Vol. 10, No. 4:24~33
- [53]. Y. Shimada, K. Utsumi, M. Suzuki, H. Takamizawa. Contribution of glass particle size on Al_2O_3 -glass ceramics. Proc. Anu. Meeting Ceramic Soc. 1982, 114
- [54]. 王艳丽, 沈菊云. TiO_2 对堇青石基微晶玻璃的分相与晶化的影响. 玻璃与搪瓷, 1999, Vol. 28, No. 2:21~25
- [55]. Pengnian Huang, Xiangyun Song. Phase separation in lithium borotungstate glasses and its effect on electrical properties. JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS, 1991, Vol. 6, No. 1:21~27
- [56]. Y. Imanaka, S. Aoki, N. Kamehara. Crystallization of low temperature fired glass/ceramic composite. Yougyo-Kyokaishi. 1987, Vol. 95, No. 11:119~121
- [57]. 干福熹. 硅酸盐玻璃物理性质变化规律及其计算方法. 北京: 科学出版社, 1966.

致谢

本论文的研究和撰写工作是在导师张树人教授的悉心指导下完成的。

三年来，张老师渊博的知识、严谨的治学态度，精湛的学术造诣以及诲人不倦的精神使我在工作中深受教益。而且张老师果断干练、细致的处事风格，亦是我学习的楷模，其教诲让我永远铭记于心。在此，特向我尊敬的张老师，千言万语汇成一句：谢谢，谢谢您给了我人生这么一笔宝贵的精神财富，今后，我会努力做好。

特别感谢周晓华老师在本人的整个研究工作中进行的具体指导和帮助，使我在理论上和实验过程中受益匪浅。

特别感谢在华东理工大学学习期间的指导老师王中俭，胡一辰老师，他们严谨的治学态度和慎密的科研思维让我受益匪浅。感谢陆虹凯，余芳，金招娣，何一健同学在学习上、生活上、工作中给我的帮助和支持。

感谢电子科大微固学院 1502 教研室的钟朝位老师、杨成韬老师、吴孟强老师、范忠蓉老师在这几年的学习和生活中对我的诸多教诲。

感谢黎昌明师兄在科研初期给予的细心指导，也感谢刘劲松师兄、陈忠道师兄、王宏师兄、王升师兄、袁颖师姐、陈祝师姐等，正是他们辛勤的工作和刻苦的钻研让我们 1502 教研室形成了良好的学习氛围和严谨的科研作风。

感谢同窗陈富贵、彭家根、田召明、李波、张水琴和王彩虹，正是我们之间的互励、互勉，形成了一个充满朝气、蓬勃向上的团体。在即将踏上工作岗位的时刻，祝福他们事业有成，生活美满。

感谢尧彬、唐彬、贾成岗、董家和等师弟师妹，正是他们的强力加盟，让教研室又焕发了新一轮的生机。祝他们学业顺利。

永远铭记在 1502 教研室度过的时时刻刻，正是在这个和睦、团结、奋发、向上的大家庭里，我走过了人生中最美好，最值得留恋的三年时光，这里走过的每一个人，发生的每一件事都值得我用心去感激、去铭记。

另外，还有与我一同走过求学生涯的许许多多朋友，他们让我对生活充满了希望。

最后，要特别感谢在物质和精神上给予我双重支持的亲人，是您们给予了我学习的动力，亲恩永志不忘！