

热处理对 Mg-Al-Si-Ti-B 系微晶玻璃析晶及介电性能的影响

屈婧婧^{1,2}, 魏星², 刘飞¹, 袁昌来³, 陈国华³, 黄先培³

(1. 桂林电子科技大学 机电工程学院, 桂林 541004; 2. 桂林航天工业学院 科技处, 桂林 541004; 3. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 采用差热分析仪(DSC), X射线衍射仪(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)等测试手段, 研究了不同烧结制度下 19MgO-23Al₂O₃-53SiO₂-4TiO₂-2.5B₂O₃(wt%, M-A-S-T-B)系微晶玻璃样品的析晶过程、相成分与含量及微观形貌, 并分析了核化与晶化时间对材料微波介电性能的影响关系。结果表明, 根据玻璃受控析晶机制, 当热处理制度为 850℃/2 h+950℃/2 h 时, 斜顽辉石(MgSiO₃)相得以较好的析出, 且伴随有 α -堇青石(Mg₂Al₄Si₅O₁₈)、镁铝硅酸盐(x MgO- y Al₂O₃- z SiO₂)和方石英(α -SiO₂)相的析出。随着核化时间的延长, M-A-S-T-B 体系各晶相种类及析出量变化不明显; 而随着晶化时间的延长(20 h), 材料的晶化程度提高, 品质因数($Q \times f$)得以提升, 颗粒状晶粒析出趋于显著; 但当晶化时间进一步延长至 30 h 时, 样品致密度降低, 介电损耗略有增大。在热处理制度为 850℃/2 h+950℃/20 h 下, 样品获得的微波介电性能较优: $\epsilon_r=3.85$ 、 $\tau_f \approx -5.37 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $Q \times f \approx 12740 \text{ GHz}(f_0=13.973 \text{ GHz})$ 。

关键词: 热处理; 微晶玻璃; MgSiO₃; 微波介电性能

中图分类号: TM277 文献标识码: A

Heat-treatment on Crystallization and Dielectric Property of Mg-Al-Si-Ti-B Glass-ceramics

QU Jing-Jing^{1,2}, WEI Xing², LIU Fei¹, YUAN Chang-Lai³, CHEN Guo-Hua³, HUANG Xian-Pei³

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. Department of Science and technology, Guilin University of Aerospace Technology, Guilin 541004, China; 3. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Effects of different heat-treatment process on the crystallization, phase composition and content, and micro-structure of 19MgO-23Al₂O₃-53SiO₂-4TiO₂-2.5B₂O₃ (wt%, M-A-S-T-B) were studied by means of differential scanning calorimeter (DSC), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) techniques. The influence of different nucleation and crystallization time on the microwave dielectric properties were discussed as well. The results showed that, based on the controlled crystallization mechanism of glass, MgSiO₃ phase was precipitated adequately for M-A-S-T-B samples heat-treated at 850℃/2 h + 950℃/2 h, and also, the α -cordierite, x MgO- y Al₂O₃- z SiO₂ and α -SiO₂ phases could be precipitated from matrix phase. Additionally, with the increase of nucleation time, types of crystalline and phase content were found no discernible changes in the M-A-S-T-B glass-ceramics. While crystallization time increased to 20 h, the crystallized volume fraction of the glass increased, leading to the improvement of the quality factor ($Q \times f$) and the obvious precipitation of granular grains. However, the dielectric loss slightly increased and the relative density of specimens decreased with further increase of crystallization time (30 h). Wherein, the M-A-S-T-B glass-ceramic sample heat-treated at 850℃/2 h + 950℃/20 h exhibited the excellent microwave dielectric properties of $\epsilon_r \sim 3.85$, $Q \times f \sim 12740 \text{ GHz}$

收稿日期: 2018-03-06; 收到修改稿日期: 2018-06-08

基金项目: 广西自然科学基金(2017GXNSFBA198093); 国家自然科学基金(11464006)

Natural Science Foundation of Guangxi (2017GXNSFBA198093); National Natural Science Foundation of China (11464006)

作者简介: 屈婧婧(1988-), 女, 博士研究生, 讲师. E-mail: qujingjing@guat.edu.cn

通讯作者: 刘飞, 讲师. E-mail: liufeigu@163.com

(at 13.973 GHz) and $\tau_f \sim 5.37 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$.

Key words: heat-treatment; glass-ceramics; MgSiO_3 ; microwave dielectric properties

随着信息技术的飞速发展, 对各类电子装置中元器件的性能要求也日益提高^[1-3]。在电子封装领域中, 能够满足多种性能综合要求的元器件封装基板材料也相继更新, 特别是对于新型低温共烧基板技术, 要求进一步缩短芯片之间信号传输的延迟时间, 这就意味着基板材料的介电常数(ϵ_r)可调范围应更宽, 也就是需要获得更低的介电常数($\epsilon_r < 5$)。微晶玻璃是利用玻璃粉体通过控制晶化和低温烧结制得的一种高致密且含有大量微晶体的多晶基板材料^[4]。其中, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) 系统微晶玻璃, 由于其成分可调范围广、析晶成分和晶相种类多样化、工艺简单, 且具有较低的介电常数和介电损耗等优点而成为理想的低温共烧基板材料^[5-6]。采用烧结法制备微晶玻璃材料时, 玻璃需要经过晶核形成和晶体生长的过程而析出晶体, 即核化阶段和晶化阶段^[7-8], 可见热处理工艺是获得高性能微晶玻璃材料的关键步骤。因此, 保温时间对析晶行为有着重要影响。

基础玻璃在热处理过程中, 整体析晶能力不强, 需加入一定的晶核剂。对于 MAS 系统微晶玻璃, 通常采用金红石(TiO_2)作为晶核剂, TiO_2 可以促进玻璃分相^[4], 且符合晶核剂与主晶相界面结合能越小、成核越容易的规律^[9]。另外, 低温共烧陶瓷技术 (LTCC) 要求烧结温度低于 1000°C , 因而还需添加少量助溶剂以降低微晶玻璃体系的烧结温度, 如硼酸 (H_3BO_3) 等^[10]。虽然对 MAS 系统微晶玻璃已有不少研究报道, 但内容主要集中于热处理温度对晶化程度的影响, 关于核化与晶化时间对给定体系的晶化特性与微观结构的调控机理却少有报道^[11]。因此, 为获得具有低损耗和低介电常数的微晶玻璃材料, 基于前期工作^[12-15], 本工作所设计组成的基础玻璃体系为: $19\text{MgO-}23\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}53\text{SiO}_2\text{-}4\text{TiO}_2\text{-}2.5\text{B}_2\text{O}_3$ (wt%, M-A-S-T-B), 主要研究不同核化与晶化时间对 M-A-S-T-B 微晶玻璃的析晶过程、相成分以及微观形貌组织对微波介电性能的影响。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验以氧化镁 (轻质, $\text{MgO} \geq 99.0\%$)、氧化铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99.0\%$) 和氧化硅 ($\text{SiO}_2 \geq 99.0\%$) 为主要原材料, 二氧化钛 ($\text{TiO}_2 \geq 99.5\%$) 为晶核剂, B_2O_3 ($\text{H}_3\text{BO}_3 \geq 99.5\%$) 为助溶剂, 采用烧结法制备微晶玻璃样品。配料按 $19\text{MgO-}23\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}53\text{SiO}_2\text{-}4\text{TiO}_2\text{-}2.5\text{B}_2\text{O}_3$ (wt%)

的成分准确称量原料, 混合均匀后, 将玻璃配合料置于刚玉坩埚内, 在 1500°C 的硅钼棒电炉内熔融 2 h, 将熔融态的玻璃液迅速倒入去离子水中淬冷成细小颗粒状玻璃, 待烘干后将其破碎研磨, 过 50 目筛 (孔径 $355 \mu\text{m}$)。将制备的玻璃颗粒放入玛瑙罐中以 ZrO_2 球为球磨介质, 采用乙醇作球磨助剂磨料 50 h, 然后烘干过 100 目筛 (孔径 $150 \mu\text{m}$), 再将粉体与 5% 聚乙烯醇 (PVA) 溶液混合均匀, 再次烘干并研磨后在约为 150 MPa 的压力下制成尺寸为 $\phi 12 \text{ mm}$ 的柱状 (厚度约为 6 mm) 和片状 (厚度约为 1 mm) 试样。将成型的试样置于马弗炉内, 按照设定好的速度 ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) 升温至 600°C 保温 1 h 排胶, 再升温至 850°C , 保温一定时间进行核化, 然后继续升至 950°C , 保温相应时间进行晶化后, 随炉冷却至室温。

1.2 性能测试

采用 Netzsch STA-499C 型差热分析仪 (DSC) 测定烧结前玻璃磨粉样品的晶化行为, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 最高实验温度为 1100°C , 坩埚及参比样均为煅烧 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。采用 Bruker-D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对烧结后微晶玻璃样品进行物相分析; 样品的表面喷金后, 采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察。根据阿基米德原理, 采用排水法测得试样的体积密度, 计算公式如式 (1):

$$\rho = m_0 \rho_H / m_2 - m_1 \quad (1)$$

式中, m_0 为干燥试样在空气中的质量, m_1 为试样充分吸水后在水中的表观质量, m_2 为试样充分吸水后在空气中的质量, ρ_H 为蒸馏水的密度 ($\approx 1 \text{ g}/\text{cm}^3$)。此外, 采用 Agilent-N5230A 型矢量网络分析仪测量样品在微波频率下的介电性能, 其中, 通过谐振腔法来测定样品 (圆柱状) 的相对介电常数 (ϵ_r) 和品质因数 ($Q \times f$)^[16], 谐振频率温度系数 (τ_f) 的数值则由公式 (2) 进行计算^[17]:

$$\tau_f = \frac{\Delta f_0}{f_0 \Delta T} = \frac{f_{75} - f_{25}}{f_{25} \times 50} \quad (2)$$

式中 f_{75} 和 f_{25} 分别为样品在 75°C 和 25°C 下测得的谐振频率。

2 结果与讨论

2.1 热处理制度的确立

图 1 显示了 M-A-S-T-B 基础玻璃从 200°C 升温到 1100°C 的差热曲线, 由图可知, 玻璃的 DSC 曲线在

645.5 和 747.1℃附近出现了微弱的放热峰, 该区间对应玻璃的软化阶段^[18-19]。该曲线上出现了一个较小的凹面转折区域, 表明玻璃的转化温度应在 810~841℃之间, 但峰形不尖锐, 峰值不易判断, 但通过差热分析仪自带 Proteus Analysis 软件对该曲线求一阶偏导后可获得 M-A-S-T-B 体系的玻璃开始转变温度(核化温度, T_g)在 827℃左右。此外, 如图 1 所示, 在 984.5℃附近出现了一个较强的放热峰(晶化温度, T_p), 其峰形尖锐, 面积较大, 说明玻璃体系若在此温度进行热处理, 析晶程度则会较高^[18]。对于烧结法而言, 为使制备的微晶玻璃具有高致密性, 玻璃粉体最好在表面核化温度与晶化温度之间完成烧结, 这说明致密度与玻璃的晶化与核化机制(温度与时间)相关。由于烧结法这一特殊性, 根据近似估值^[9], 核化阶段应在 $T_g \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ 的温度区间内保温一定时间进行; 而对于晶化阶段, 当玻璃基体中大量成核后, 再升高至一定温度点保温一段时间, 以确保晶体得以充分生长, 但此时的晶化温度(T_p)应低于主晶相重熔温度(放热峰值)25~50℃。因此, 结合 DSC 曲线, 确定 M-A-S-T-B 基础玻璃的热处理温度为: 核化温度为 850℃, 晶化温度为 950℃, 具体的热处理工艺参照表 1, 技术路线则如图 1 插图所示。

2.2 热处理制度对微观结构和相组成的影响

图 2 显示了在相同热处理温度(核化温度~850℃与晶化温度~950℃)保温不同时间获得 M-A-S-T-B 微晶玻璃的 XRD 图谱。由图 2(a)可以看出, 当晶化时间为 2 h 时, 经不同核化时间热处理获得样品的主晶相均为斜顽辉石相(MgSiO_3 , PDF#35-0610), 图谱中该相衍射峰多且强度高, 说明样品结晶性能较好。董继鹏等^[20]研究也表明, 在(13~18) MgO -(18~23) Al_2O_3 -(52~57) SiO_2 -6 TiO_2 (wt%)系统玻璃中, 添加质量分数为 0.6%的 Cr_2O_3 作为添加剂, 主要晶

表 1 M-A-S-T-B 玻璃的热处理制度		
Table 1 Heat treatment process of M-A-S-T-B glass		
Specimens	T_g /sintering time	T_p /sintering time
1	850℃/1 h	950℃/2 h
2	850℃/2 h	950℃/2 h
3	850℃/4 h	950℃/2 h
4	850℃/8 h	950℃/2 h
5	850℃/20 h	950℃/2 h
6	850℃/2 h	950℃/1 h
7	850℃/2 h	950℃/4 h
8	850℃/2 h	950℃/8 h
9	850℃/2 h	950℃/12 h
10	850℃/2 h	950℃/20 h
11	850℃/2 h	950℃/30 h

化发生在 970℃附近, 该体系在此温度下烧结保温 2 h 所得到的主晶相也为 MgSiO_3 。由图 2 还可知, 在析出大量斜顽辉石相的同时, M-A-S-T-B 微晶玻璃样品还伴随有少量 α -堇青石($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, PDF#13-0294)、镁铝硅酸盐($x\text{MgO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2$, MAS, PDF#14-0346)和方石英($\alpha\text{-SiO}_2$, PDF#12-0708)相的出现。结合 XRD 分析可看出, 其它相在 950℃烧结析晶并不充分, 虽然 B_2O_3 作为典型的助溶剂, 会在一定程度上促进烧结而降低其它晶相的析晶温度, 从而使得 984.5℃附近较强的放热峰(见图 1)有可能是多晶相析出峰重合所致, 但从析出量的程度分析, 此晶化峰主要为 MgSiO_3 相的析晶峰。再从 850℃核化 2 h 的 XRD 图谱可以看出, 此时已有少量斜顽辉石相和微量 α -堇青石相析出, 说明在 850℃核化 2 h, M-A-S-T-B 玻璃体系的析晶过程已不是纯核化阶段, 大量的晶核已经形成, 并逐渐生长为晶体, 微晶玻璃开始形成。另一方面, 在热处理制度为 850℃/(1~20) h+950℃/2 h 范围内, 当核化时间为 2 h, 玻璃体系所析出的晶相种类即已基本确定, 且不随核化时间的进一步延长(20 h)而有明显改变。

对比之前的研究工作^[11,20-22], 在 MAS 系统微晶玻璃中, 晶核剂 TiO_2 的添加量选择通常在 6wt%~12wt%之间, 样品在 950~1000℃左右烧结析出的晶相多为镁铝钛酸盐相($\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$, MAT)和金红石相(TiO_2); 而在本研究的 M-A-S-T-B 微晶玻璃体系中, TiO_2 的添加量仅为 4%, 这表明添加少量 TiO_2 在诱导玻璃体系非均匀成核的同时, 又抑制了金红石相和 MAT 相的形成。有研究表明, MAT 相中的 Mg 含量偏低, 其组成近似为 Al_2TiO_5 ^[22]。Shen 等^[23]证实 Al_2TiO_5 相的出现会大幅增加陶瓷基体的介质损耗, 导致 $Q \times f$ 值降低。而 TiO_2 的 ϵ_r 高于 100^[9], 并且本研究微晶玻璃体系 M-A-S-T-B, 其主晶相 MgSiO_3 的 ϵ_r 约为 6, 且损耗较低($Q \times f \approx 120000$)^[9,24]。因此, 添加少量 TiO_2 可以抑制金红石相和 MAT 相析晶, 促进 MgSiO_3 相的大量析出, 正与本研究期望

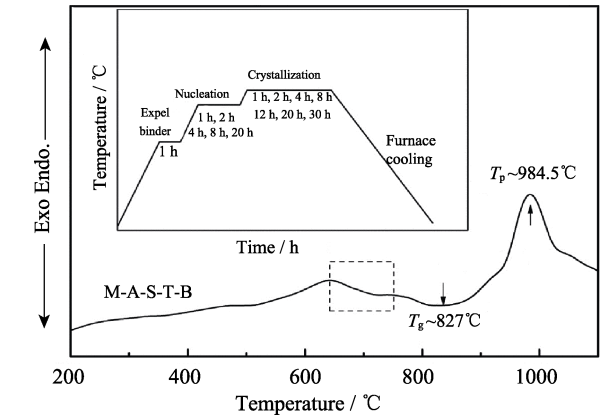


图 1 M-A-S-T-B 基础玻璃的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curve of M-A-S-T-B base glass sample
Inset shows the heat treatment process of the glass

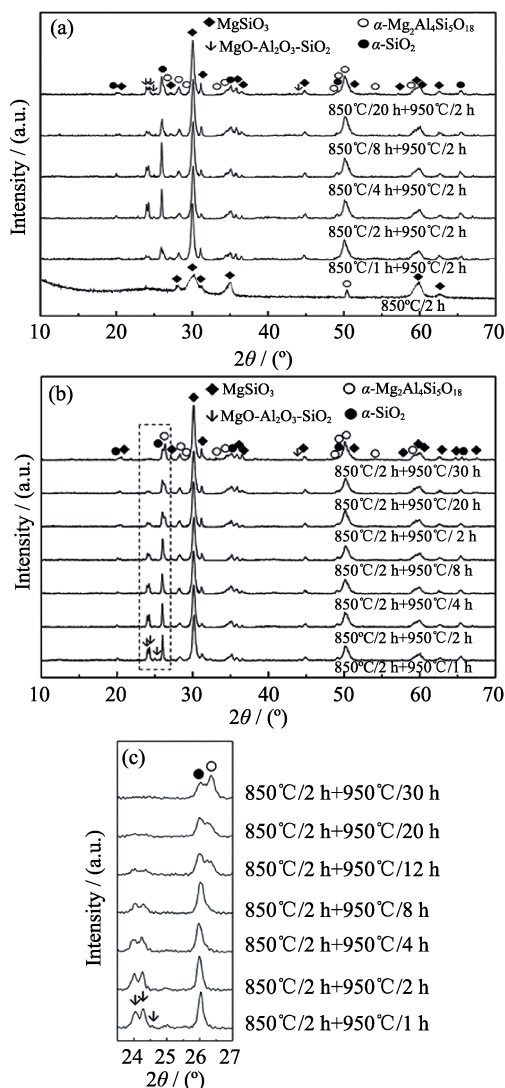


图2 同一核化与晶化温度保温不同时间下 M-A-S-T-B 微晶玻璃的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the M-A-S-T-B glass-ceramics heat-treated at the same nucleation and crystallization temperatures for different time

(a) 850°C/1–20 h + 950°C/2 h; (b) 850°C/2 h + 950°C/1–30 h; (c) the enlarged pattern at $2\theta = 23.5\text{--}27^\circ$

获得微晶玻璃体系中所标出的晶相, 具有低介电、低损耗性能的要求相符。

图 2(b)显示了在相同热处理温度和核化时间下, 不同晶化时间所得 M-A-S-T-B 微晶玻璃样品的 XRD 图谱, 由图可知, 试样的晶相组成与图 2(a)类似, 说明不同核化与晶化时间得到的样品的主晶相均为斜顽辉石相。随着晶化时间的延长, 主晶相 MgSiO₃ 相对稳定且衍射峰数量有所增加, 说明延长保温时间可使晶体得以充分生长。由图 2(c)可以看出, 当晶化时间逐渐延长时, MAS 相逐渐减少, 而 α-堇青石相稍有增加, 表明晶化时间对该玻璃体系的析晶特性有影响, 晶化时间的延长伴随有 MAS 相向 α-堇青石相的转变, 这与在 MAS 系统微晶玻璃中, 升

高晶化温度会促进 α-堇青石相含量的增加有相同的作用^[20], 只是由于该微晶体系中主晶相 MgSiO₃ 相对稳定且析晶温度有所限制, 而使 α-堇青石相的增加量偏低。其中, 晶化时间的延长促进了富镁铝硅相向 α-堇青石相的转变。

图 3 为相同热处理温度下经不同保温时间得到 M-A-S-T-B 微晶玻璃样品的 SEM 照片。由图 3(a)可知, 除玻璃相和较大灰色颗粒状晶粒外, 只有少量体积偏小的白色晶粒零星地分散在玻璃相中。随着核化时间的延长, 如图 3(b)和(c)所示, 白色晶粒析出数量增加, 并随机填补于玻璃相、灰色大晶粒与晶界之间。图 4(a)为经 850°C/20 h + 950°C/2 h 热处理后 M-A-S-T-B 玻璃样品的 SEM 照片, 图中的区域 ‘A’ 位于白色晶粒相之中, 其能谱分析结果如图 4(b)所示。该微区主体成分主要为 O、Mg、Al 和 Si (质量分数分别为: 48.9%、9.44%、16.85%和 23.97%), 并含有少量的 Ti 元素(0.84wt%), Mg、Al 和 Si 元素质量百分比接近于 Mg₂Al₄Si₅O₁₈ 相各元素的化学计量比,

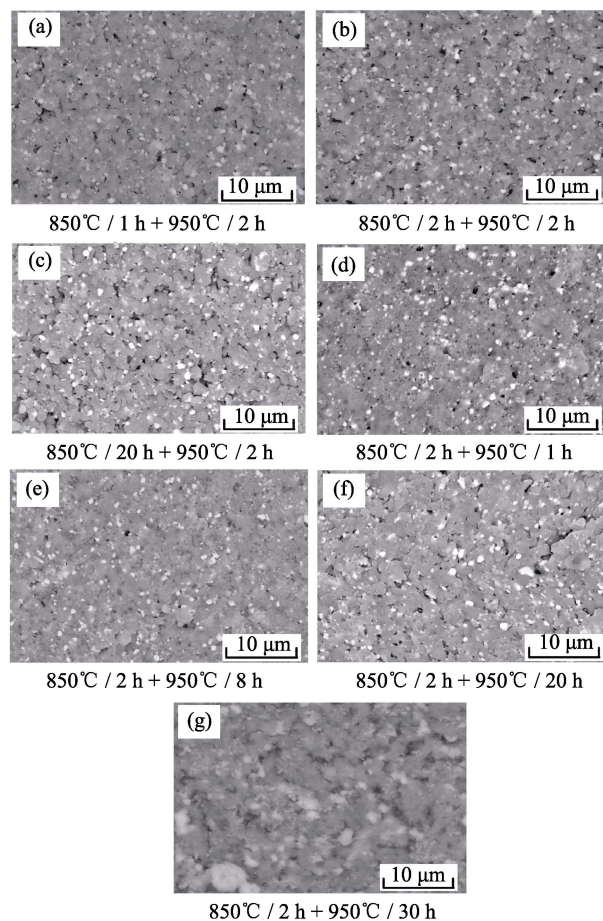


图3 相同核化与晶化温度保温不同时间 M-A-S-T-B 微晶玻璃的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the M-A-S-T-B glass-ceramics heat-treated at the same nucleation and crystallization temperatures for different time

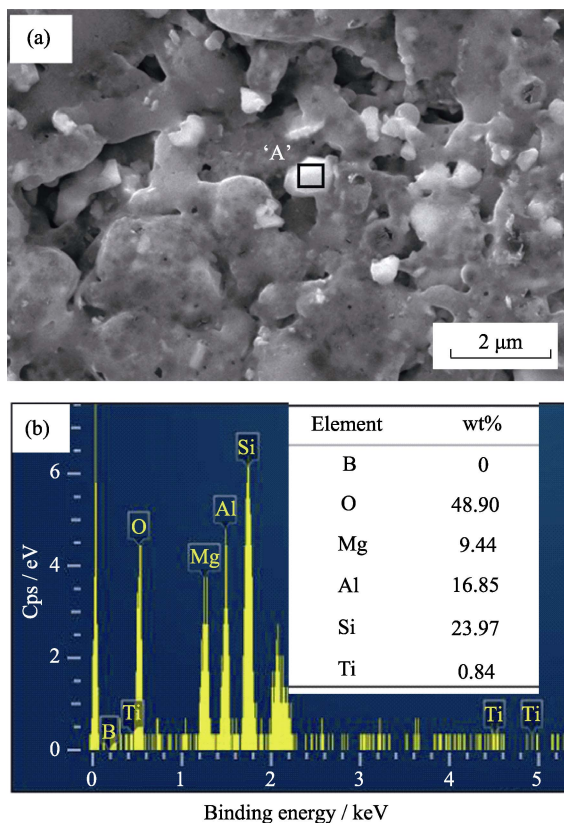


图 4 (a)M-A-S-T-B 玻璃样品经 850°C/20 h + 950°C/2 h 热处理后的 SEM 照片, (b)图(a)中标定晶相‘A’的 EDS 图谱

Fig. 4 (a) SEM images of the M-A-S-T-B glass-ceramics heat-treated at 850°C/20 h + 930°C/2 h, and (b) EDS pattern of region ‘A’ marked in (a)

因此白色晶粒相应为固溶微量 Ti 的 α -堇青石相。由图 2(a)可知, 在 850°C 核化 2 h 时, 玻璃体系已经析出微量的 α -堇青石相, 结合 EDS 能谱分析, 在相同晶化温度与晶化时间下, 随着核化时间的延长, α -堇青石相含量稍有增加。当核化时间为 2 h 时, 随着晶化时间的延长可以看出[图 3(d)~(f)], 玻璃相逐渐减少, 颗粒状晶粒析出的轮廓也更加明显, 这是由于堇青石相析出量增加所致。而当保温时间进一步延长至 30 h 时, 部分白色晶粒出现异常长大现象, 这会对材料的介电性能带来一定影响^[5,8]。

2.3 热处理制度对致密度及介电性能的影响

图 5 为相同热处理温度下, 不同核化与晶化时间对 M-A-S-T-B 微晶玻璃样品的体积密度(ρ)以及孔隙率影响的关系曲线。由图 5 可知, 对于同一晶化时间(2 h), 样品的体积密度随核化时间的延长而稍有增大, 这是由于在核化过程的初始阶段, 晶核非常细小, 随着核化时间的延长, 晶核开始长大, 同时通过液相传质和扩散烧结, 样品致密化程度提升。但体积密度的增幅不大, 说明对于 M-A-S-T-B 微晶玻璃体系, 核化时间的延长并不能有效增加晶

核的数量。在同一核化时间下(2 h), 体积密度随核化时间的延长呈先增后降趋势。在晶化阶段, 适当延长保温时间可使成核晶体得以充分生长, 但过度延长保温时间(30 h)反而使体积密度有所下降, 这通常是由于晶体的异常长大所致。

另一方面, 对于核化与晶化时间对气孔率的影响, 则显示出与体积密度相反的变化趋势, 气孔率越低说明样品的致密程度越高, 这也表明体积密度与致密性的分析结果具有相似性。其中, 样品在 850°C/2 h+950°C/8 h 的热处理制度下可获得较大的体积密度(2.418 g/cm³)与较低的孔隙率(0.85%)。对于 M-A-S-T-B 体系, 晶化时间对致密性的影响大于核化时间。上述分析也说明烧结样品的宏观测试结果与其显微结构(图 3)相吻合。

在相同热处理温度下, M-A-S-T-B 微晶玻璃样品的相对介电常数(ϵ_r)与品质因数($Q \times f$)值随保温时间变化的关系曲线如图 6 所示。当晶化时间(2 h)不

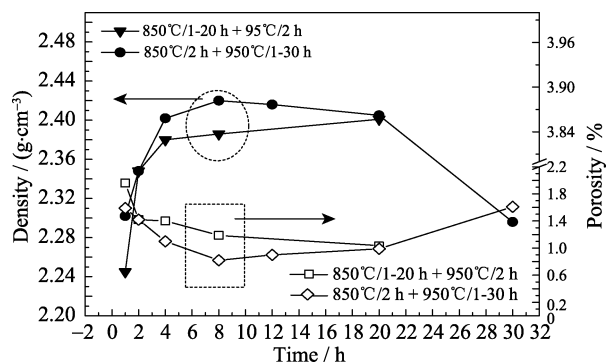


图 5 同一核化与晶化温度保温不同时间 M-A-S-T-B 微晶玻璃的体积密度与孔隙率的变化曲线

Fig. 5 Curves of density(ρ) and porosity of the M-A-S-T-B glass-ceramics heat-treated at the same nucleation and crystallization temperatures for different time

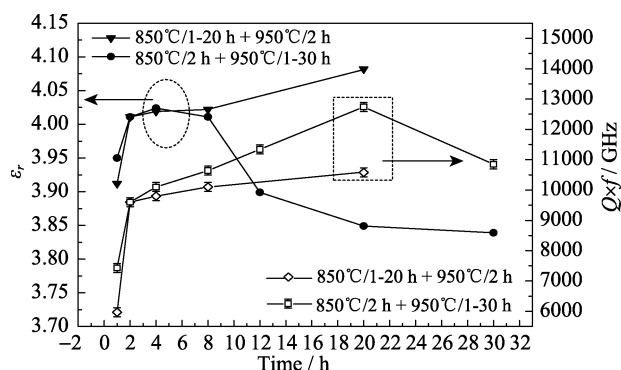


图 6 同一核化与晶化温度下 M-A-S-T-B 微晶玻璃的 ϵ_r 与 $Q \times f$ 随保温时间变化的关系曲线

Fig. 6 Curves of ϵ_r and $Q \times f$ values of the M-A-S-T-B glass-ceramics heat-treated at the same nucleation and crystallization temperatures for different time

变,随着核化时间的延长, ϵ_r 和 $Q \times f$ 值均稍有增加,数值分别从 3.91 与 5970 GHz 增加至 4.08 与 10580 GHz。这主要是由于多数微晶玻璃体系的单位体积内可极化的原子数目均正比于样品的体积密度,密度越高说明单位体积内可极化的原子数目越多,离子极化程度也就越强烈^[9],在 M-A-S-T-B 体系中,密度随核化时间的变化关系与 ϵ_r 随核化时间的变化趋势一致,这与离子极化率对介电常数的影响规律相符。此外,在微晶玻璃体系中,当晶相组成与含量没有显著变化时,在高频下样品结构越趋于致密则材料 $Q \times f$ 值越高^[5,7]。因此,品质因数变化趋势与图 5 中致密度随热处理时间的变化趋势相类似,这也符合一般性规律。

在同一核化时间下(2 h),不同晶化时间对 $Q \times f$ 值的影响与图 5 中致密性(孔隙率)随晶化时间的变化规律则有所不同。这归因于随晶化时间的延长,微晶玻璃样品中部分晶相发生了改变,使得介电损耗并不能完全由致密程度来推断。影响微晶玻璃样品介电损耗的主要因素为结构损耗,而在本研究中,除了致密度外,基体的结构损耗还与微晶玻璃体系的物相种类及其相对含量和显微结构缺陷等相关^[24-25]。当晶化时间延长至 20 h,样品具有较高的 $Q \times f$ 值 ≈ 12740 GHz($f_0 \approx 13.973$ GHz),虽然此时样品的致密程度有所降低,但 α -堇青石($Q \times f \approx 40000$ GHz)析出量增加^[26],并且主晶相 MgSiO_3 也具有较高的 $Q \times f$ 值,根据对数混合法则^[27],也就是物相介电性能叠加的原理,体系 $Q \times f$ 值仍得以提升,说明 850℃ 保温 2 h 及 950℃ 保温 20 h 为可降低 M-A-S-T-B 体系介电损耗的最佳烧结制度。然而,微晶玻璃中残余玻璃相并不会完全消失而全部转化为晶体,晶相比例也不能无限制扩大,当晶化时间延长至 30 h 时,玻璃相已不能进一步转化为各类晶相,此阶段仅为晶粒的长大过程,玻璃相的存在是引起微晶玻璃介电损耗增加的主要原因之一^[9,20]。同时, α -堇青石的显微结构相对疏松^[21],且出现了异常长大现象(图 3(g)),致使平均晶粒尺寸增大,这在一定程度上也会引起微晶玻璃样品整体致密度的降低,因此,致密度的降低和析晶量的减少均会造成材料介电损耗略有加大。

在不同晶化时间下,以各晶相与玻璃相($\epsilon_r < 2$)的相对介电常数为参考依据,结合复相材料对数混合法则可推测^[27-28],样品 ϵ_r 先增后减的主要原因是 α -堇青石比 MAS 相具有更小的 ϵ_r 。其中,在热处理制度为 850℃/2 h + 950℃/20 h 以及 850℃/2 h + 950℃/30 h 下,所得 M-A-S-T-B 玻璃样品的 ϵ_r 较低,分别为 3.85 和 3.84。至此,上述分析表明,微晶玻璃材

料中晶相的种类、含量与样品的致密程度对其介电性能(ϵ_r 和 $Q \times f$)有一定影响。此外, M-A-S-T-B 微晶玻璃样品的谐振频率温度系数(τ_f)随热处理工艺参数的改变,在 $-6.81 \times 10^{-6} \sim 2.69 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 之间变化。值得关注的是,对于本研究的 M-A-S-T-B 微晶玻璃体系,在热处理条件为 850℃/2 h + 950℃/20 h 时,可获得最大的 $Q \times f \approx 12740$ GHz 和较小的 $\epsilon_r = 3.85$; 同时,在此工艺条件下,还可获得近零的 τ_f 值($\approx -5.37 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),能够满足 LTCC 基板实际运用的热稳定性要求($-10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \leq \tau_f \leq 10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。

3 结论

1) 通过烧结法制备的 M-A-S-T-B 微晶玻璃经不同热处理制度获得的主晶相均为 MgSiO_3 相,同时伴随有 $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 、 $x\text{MgO-yAl}_2\text{O}_3\text{-zSiO}_2$ 和 $\alpha\text{-SiO}_2$ 相的析出,这与玻璃组成设计思路基本一致。随着晶化时间的延长,玻璃体系发生镁铝硅酸盐相向 α -堇青石相转变的过程。

2) 当烧结制度为 850℃/2 h + 950℃/2 h 时, M-A-S-T-B 微晶玻璃中各晶相都已析出。随着核化时间的延长,烧结样品的体积密度和致密性均稍有提升,而随着晶化时间的延长,样品的体积密度和致密性呈先升后降趋势。其中,晶化时间对该微晶玻璃体系结构的影响大于核化时间的影响。

3) 当 M-A-S-T-B 系微晶玻璃样品的热处理制度为 850℃/2 h + 950℃/20 h 时,可获得较佳的微波介电性能: $\epsilon_r = 3.85$, $Q \times f \approx 12740$ GHz($f_0 = 13.973$ GHz) 与 $\tau_f \approx -5.37 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] ZHOU D, PANG L X, WANG D W, *et al.* High permittivity and low loss microwave dielectrics suitable for 5G resonators and low temperature co-fired ceramic architecture. *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**(38): 10094–10098.
- [2] QU JING-JING, WEI XING, JING BEN-QIN, *et al.* Microstructures and microwave dielectric properties of $(1-x)(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3\text{-xNd}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics with high quality factor. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(11): 1213–1217.
- [3] PANG L X, ZHOU D, QI Z M, *et al.* Structure-property relationships of low sintering temperature scheelite-structured $(1-x)\text{BiVO}_4\text{-xLaNbO}_4$ microwave dielectric ceramics. *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**(10): 2695–2701.
- [4] XING JUN, SONG SHOU-ZHI, LIU WEI-PING, *et al.* Controlled crystallization of a $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2000, **21**(5): 558–561.
- [5] CHEN XING-YU, ZHANG WEI-JUN, BAI SHU-XIN, *et al.* Densification and characterization of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ glass/ Al_2O_3 composites for LTCC application. *Ceram. Int.*, 2013, **39**: 6355–6361.

- [6] WANG JIAN-GANG, CHEN WEI, LUO LAN. Crystallization behavior and microwave dielectric property of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ glass-ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **464**(1/2): 440–445.
- [7] QU JING-JING, LIU FEI, YUAN CHANG-LAI, *et al.* Effects of two-step heat treatment on crystallization behavior, densification and microwave dielectric properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, **471**: 400–405.
- [8] OKAMURA T, KISHINA T. Dielectric properties of rare earth added cordierite at microwave and millimeter wave frequencies. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**: 5364–5366.
- [9] 陈国华. 低温共烧玻璃陶瓷材料的制备及性能、机理研究. 长沙: 中南大学博士学位论文, 2006.
- [10] YUAN QIU-HUA, HUI WEN-BIN, ZHANG PEI-XIN, *et al.* Microscopic defects and performance of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass ceramic. *Journal of Shen-Zhen University Science and Engineering*, 2015, **32**(4): 357–364.
- [11] XU XIAO-HONG, LIU QIANG, WU JIAN-FENG, *et al.* Research on cordierite-based glass-ceramics and its microstructure by sintering. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2010, **32**(13): 1–5.
- [12] LIU FEI, HUANG XIAN-PEI, QU JING-JING, *et al.* Crystallization behavior, densification and microwave dielectric properties in $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ -based glass-ceramics with B_2O_3 addition. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, **28**: 8160–8166.
- [13] REN XIANG-ZHONG, ZHANG PEI-XIN, LIANG XUN, *et al.* Crystallization behaviors of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. *Journal of Shen-Zhen University Science and Engineering*, 2007, **24**(3): 299–304.
- [14] CHI YU-SHAN, SHEN JU-YUN, CHEN XUE-XIAN, *et al.* Role of La_2O_3 in $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass-ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(2): 348–352.
- [15] LEVIN E M, MCMURDIE H F, HALL F P. Phase Diagrams for Ceramics. Columbus: The American Ceramic Society, 1956: 143.
- [16] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. *IRE. Trans. Microw. Theory. Tech.*, 1960, **8**: 402–410.
- [17] NISHIKAWA T, WAKINO K, TAMURA H. Precise measurement method for temperature coefficient of microwave dielectric resonator material. *IEEE. MTT-S. Int. Microw. Symp. Dig.*, 1987, **3**: 277–280.
- [18] CHEN GUO-HUA, LIU XIN-YU. Sintering, crystallization and properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics containing ZnO . *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **431**(1/2): 282–286.
- [19] QU JING-JING, LIU FEI, YUAN CHANG-LAI, *et al.* Effects of two-step heat treatment on crystallization behavior, densification and microwave dielectric properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, **471**: 400–405.
- [20] DONG JI-PENG, CHEN WEI, LUO LAN. Effects of Cr_2O_3 additive on crystallization behavior of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass-ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(5): 1061–1065.
- [21] LIU HAO, ZHANG YONG-AI, YUAN JIAN. Effect of heat treatment in $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system on dielectric properties. *FoShan Ceramics*, 2004, **14**(8): 12–15.
- [22] WANG HUI-JUAN, LI BO-TAO, LIN HUI-XIN, *et al.* Effect of TiO_2 on crystallization and microwave dielectric properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ glass-ceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, **43**(4): 499–503.
- [23] SHEN JIA-LIN, ZHANG JING, XU NAI-CEN. MnO_2 on eliminating Al_2TiO_5 and promoting microwave dielectric properties of $0.90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.10\text{TiO}_2$ composite ceramics. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018, **29**: 2335–2340.
- [24] MALCOLM D G, WILLIAM E L. Microstructural development on crystallizing hot-pressed pellets of cordierite melt-derived glass containing B_2O_3 and P_2O_5 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79**(3): 705–713.
- [25] WU JENN-MING, HWANG SHIANG-PO. Effects of (B_2O_3 , P_2O_5) additives on microstructural development and phase-transformation kinetics of stoichiometric cordierite glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(5): 1259–1265.
- [26] SONG M E, KIM J S, JOUNG M R, *et al.* Synthesis and microwave dielectric properties of MgSiO_3 ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(8): 2747–2750.
- [27] KINGERGY W D, BOWEN H K, UHLMAN D R. Introduction to Ceramics. Second ed. New York: Wiley, 1976.
- [28] WU J M, Huang H L. Effect of crystallization on microwave dielectric properties of stoichiometric cordierite glasses containing B_2O_3 and P_2O_5 glasses. *J. Mater. Res.*, 2000, **15**: 222–227.