

莫来石陶瓷在电学和光学中的应用研究^①

靳正国^② 吕楠

(天津大学材料学院, 天津, 300072)

摘 要 莫来石在电子、光学和高温结构中的应用已广泛受到关注。本文介绍了以电子基板材料和红外辐射材料为应用背景下, 有关莫来石基陶瓷的组成与性能间的关联研究。显示了新型莫来石材料在这些应用领域的潜在优势和良好的应用前景。

关键词 莫来石, 电子基板, 红外辐射

1 引言

在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 平衡相图中, 莫来石是在常压条件下唯一存在的二元化合物, 其组成并非严格的化学标准计量 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 而是一个组成范围。在此组成范围内将 Al_2O_3 和 SiO_2 成分混合于高温下进行热处理则可得到莫来石。莫来石是由 $[\text{AlO}_6]$ 和 $[\text{Al, SiO}_4]$ 结构基元在空间按一定规律排列构成, 随着 Al/Si 比变化, 结构中将不同程度出现氧缺位。由结构基元周期空间排列特征和氧缺位的存在决定了莫来石是一种密度较低、结构较疏松的离子晶体材料。这种结构特征使莫来石表现出诸多优异的物理性能, 如低膨胀系数、低热导、低蠕变、低介电常数、高耐热冲击性和高温高强度。其中低介电常数和低膨胀系数正是微电子工业中 IC 技术和 SMT 技术所要求的。而晶格振动在不紧密结构中可能存在的低频振模可使红外辐射性能优异。

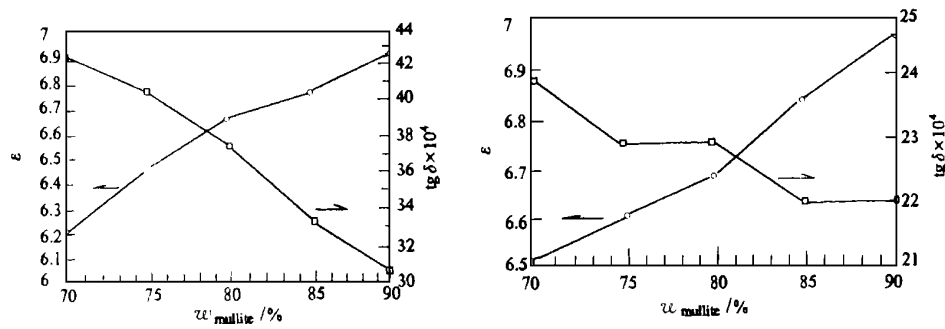
2 莫来石基板陶瓷的组成与性能

2.1 介电性能

在 SiO_2 为主成分的玻璃添加和堇青石成分添加的莫来石陶瓷中, 随莫来石含量不同介电

① 收稿日期 1998-07-10 审回日期 1998-07-21

② 第一作者简介: 靳正国, 男, 1951 年 11 月生。副教授, 无机非金属材料。



(a) Mullite-silica glass system (b) Mullite-cordierite system

图 1 介电常数和介质损耗角正切随莫来石含量的变化

Fig. 1 Dielectric constant ϵ and dissipation $\text{tg}\delta$ vs mullite contents

性能和介质损耗变化分别示于图 1。图中表明, 在此二个添加系统中, 随莫来石含量的降低, 介电常数均为减小趋势。在莫来石含量为 $w_{(B)}$ 70% 时, 玻璃添加的介电常数已接近 6.0, 堇青石系统则不低于 6.5。在莫来石高含量端, 二者介电常数均没有超过 7.0, 仍然表现出低介特性。相应介电损耗随介电常数提高而下降。堇青石系比玻璃系具有更低的介质损耗值范围。这些现象综合反映了不同添加组成, 在高温下形成的液相性质不同, 这对烧结过程和莫来石晶粒发育均将产生显著的影响。

2.2 强度与热膨胀性能

玻璃和堇青石添加的莫来石瓷抗变强度随烧成温度的变化示于图 2。由图中看到, 二种添加系的莫来石瓷强度大致在 160~ 220 MPa 范围。在相同的烧成温度下, 莫来石含量越高, 强度越大。组成一定时, 强度值均存在合适的烧成温度点。堇青石系似乎比玻璃系具有更低的烧成温度。

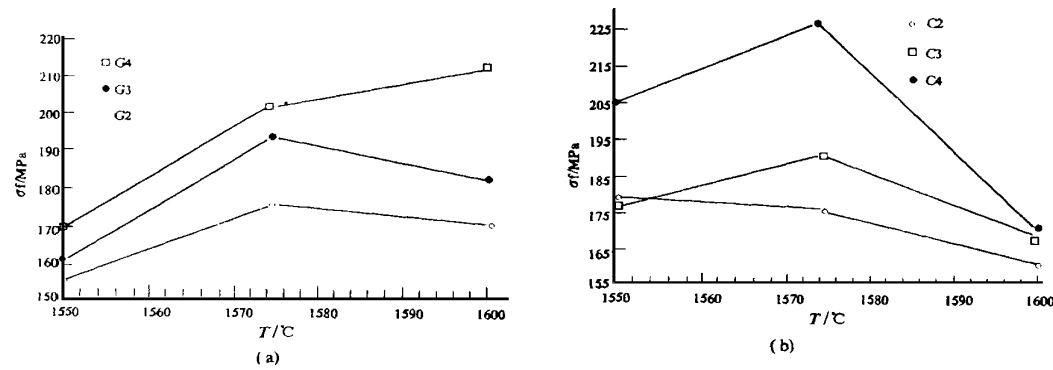


图 2 弯曲强度与烧成温度的关系

Fig. 2 Relationship between bending strength and sintering temperature

表 1 列出了组成变化与对应膨胀系数 α 值。莫来石含量高, α 值略有增加。

表 1 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 添加系莫来石瓷的热膨胀特性

Table 1 Thermal expansion coefficients of mullite ceramics with $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ additives

$T/^{\circ}\text{C}$	$\alpha \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$					
	G2	G3	G4	C2	C3	C4
	(75% mullite)	(80% mullite)	(85% mullite)	(75% mullite)	(80% mullite)	(85% mullite)
RT ~ 200	4.1	4.2	4.3	4.4	4.4	4.4
RT ~ 400	4.2	4.5	4.6	4.5	4.6	4.5
RT ~ 800	4.3	4.7	4.9	4.8	4.9	4.7

但在此组成范围内, 室温- 200℃ 的 α 值均不超过 $4.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$, 最小值接近 $4.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$, 室温- 800℃ 的 α 也不大于 $5.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$, 表明添加剂的引入并不提高材料的热膨胀系数, 而使莫来石陶瓷的膨胀系数更小。这有利于其作为基板材料的应用。

3 莫来石红外陶瓷的组成与性能

3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比对发射率的影响

选择不同的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比, 测试其发射率(见表 2)。由表 2 可以看出: 在莫来石的固溶范围内, 发射率有峰值, 而 Al_2O_3 或 SiO_2 的含量再增高, 都会使发射率下降。样品 A2(见表 3) 在 8~ 11 μm 和 16 μm 附近的发射率较高, 按 Lazarev 和 Fround 的分析^[3, 4], 在 8~ 11 μm 处为 Si-O 键的伸缩振动而引起的发射, 并受到莫来石中 $[\text{AlO}_4]$ 四面体对 $[\text{SiO}_4]$ 四面体干扰作用的影响, 而在 16 μm 附近为 Al-O-Si 弯曲振动引起的发射。其它 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比组成的发射率曲线具有与样品 A2 相似的变化。但从表 3 的具体比较来看, 样品 A0 在 8~ 12 μm 发射率相对 A2 有所下降, 而在 16~ 25 μm 波段发射率有所提高, 这主要是由于 Al_2O_3 含量的增加使莫来石的晶格常数增大从而进一步提高了 Al-O-Si 弯曲振动^[4]。样品 A3~ A6 中 SiO_2 含量较高时, 削弱了 $[\text{AlO}_4]$ 四面体对 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的干扰作用, 引起辐射率的降低。

表 2 样品在 300℃ 下 8~ 12 μm 的积分发射率

Table 2 Integral emissivity of samples in 8~ 12 μm at 300℃

Sample No.	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{SiO}_2/\%$	Emissivity/ %
A0	80.0	20.0	80.1
A2	71.8	28.2	82.3
A3	63.0	37.0	80.8
A4	50.0	50.0	79.9
A6	40.0	60.0	78.2

表 3 样品 A0 和 A2 在不同波段的红外发射率

Table 3 Infrared emissivity of sample A0 and A2 at different bands

Sample No.	Chemical composition		Infrared emissivity %		
	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	8~ 12 μm	16 μm	16~ 25 μm
A0	80. 0	20. 0	80. 1	79. 9	78. 6
A2	71. 8	28. 2	82. 3	83. 1	74. 2

3.2 GeO₂ 添加对莫来石发射率的影响

GeO₂ 类似于 SiO₂ 可与 Al₂O₃ 按 2 3 形成锗质莫来石(见图 3), 其生成的温度更低, 并于 1 530 °C 转熔。硅质莫来石与锗质莫来石可形成连续固溶体(见图 4)。这提供了 GeO₂ 固溶莫来石研究的基本依据。引入 GeO₂ 后莫来石红外发射性能列于表 4。

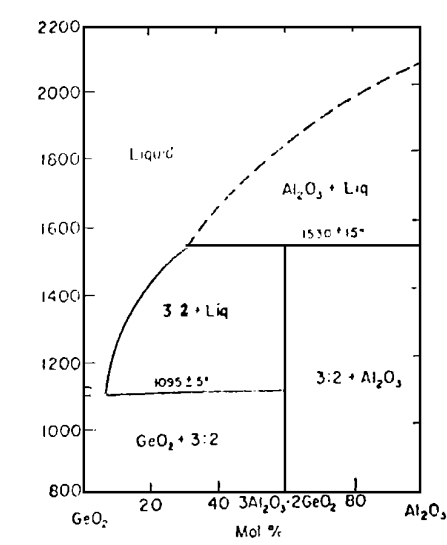


图 3 GeO₂- Al₂O₃ 相图(3: 2= 3Al₂O₃· 2GeO₂, germanium-mullite)

Fig. 3 Phase Diagram of GeO₂- Al₂O₃ system.

据: J. L. Miller, Jr, R. McCormich, and G. Ampian, J. Amer. Ceram. Soc. 50[5] 69(1967)

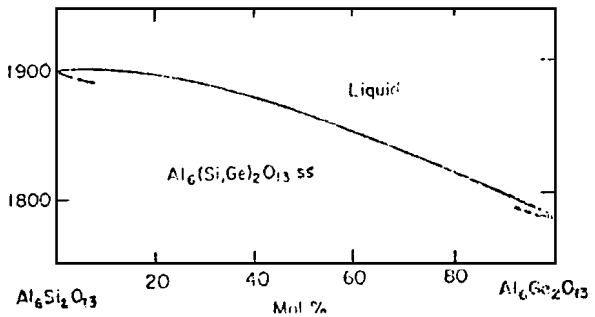


图 4 Al₂O₃- GeO₂- SiO₂ 相图

Fig. 4 Phase Diagram of Al₂O₃- GeO₂- SiO₂ system.
据: N. A. Toropov, I. F. Andreev, V. A. Orlov, and S. P. Shrait-Fogevlych, Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 6[6] 1136(1970); Inorg. Mater. (USSR). 6[6] 992(1970).

表 4 不同含锗莫来石含量下的红外发射率和晶格常数

Table 4 Infrared emissivity of samples with various content of Ge-mullite and their lattice constants

Sample No.	Ge-mullite / %	GeO ₂ / %	Emissivity / %	Wavelength(μm) to peak	Lattice constants/ Å		
			8~ 12 μm		a	b	c
C3	28. 72	11. 66	80. 3	16. 4	7. 5733	7. 6984	2. 8883
C4	14. 73	5. 98	81. 1	15. 7	7. 5607	7. 6844	2. 8841
C5	7. 64	3. 10	82. 1	15. 2	7. 5564	7. 6851	2. 8820

由表 4 看出随着莫来石中锗固溶量的增多, 8~ 12 μm 波段的发射率呈下降趋势, 而长波段的发射率却有一定程度的提高, 由莫来石在 16 μm 附近的发射峰的位置随 GeO₂ 含量的增加而向长波方向移动就可以清楚地表明这一点。

4 结论

- (1) 新型莫来石陶瓷基板材料具有低介电常数、低热膨胀系数、良好的强度, 适宜在高速集成电路微电子组装中应用。
- (2) 当莫来石含量在 $w(\text{莫来石})\%(70\sim 90)\%$ 时, 介电常数变化于 6.0~7.0 范围。玻璃添加的莫来石瓷介电常数更低, 但介质损耗略高; 堇青石添加的具有较低介质损耗特征。
- (3) 在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中, 莫来石标准化学计量的组成在 8~12 μm 上具有最高的红外发射率。
- (4) GeO_2 固溶引起莫来石晶格常数变大, 离子间距变长, 使 8~12 μm 波段红外发射率略有下降, 但对更长波段的发射性能有一定的改善。

参考文献

1. Horiuchi M, Takeuchi Y, et al. Semicond Int. 1989, 12(9)
2. Kanzaki S, Kurihara T, et al. J. Ceram. Soc. Jpn. 1987, 95
3. 潘儒宗, 邓尉林, 等. 武汉工业大学学报. 1988, 10(4)
4. 卜东胜, 张干城, 等. 无机材料学报. 1994, 9(2)

MULLITE CERAMICS IN ELECTRICITY AND OPTICS

Jin Zheng guo

Abstract

A growing interest and promising potentiality of mullite has been shown in electronic, optical and high temperature structural applications. This paper reviews the fundamental research of mullite considered as electronic substrate or infrared emitting materials, within chemical composition and properties.

Key words Mullite, Electronic substrate, Infrared emitting.