

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

УДК 666.1

С.А. Кумачева, П.М. Плетнев, Ю.К. Непочатов

Новый класс технической керамики – LTCC и особенности его получения

Статья посвящена проблеме получения нового эффективного материала (LTCC) для нужд радиоэлектронной промышленности, который обеспечит дальнейшее совершенствование радиоэлектронной аппаратуры в части микроминиатюризации, увеличения функциональной плотности, расширенного использования встраиваемых компонентов, увеличения частотного диапазона. Изложены преимущества LTCC-керамики перед традиционными диэлектриками: температура спекания не более 950 °С, диапазон рабочих частот до 10 ГГц, температурный коэффициент линейного расширения $3 \dots 7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, теплопроводность $3 \dots 5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, диэлектрическая проницаемость $6 \dots 9$, тангенс угла диэлектрических потерь в СВЧ-диапазоне $0,001 \dots 0,006$. С учетом требований, предъявляемых к новому материалу, определены основные способы получения стеклокерамики и исходные компоненты (оксиды) для разработки низкотемпературного состава стекла. Традиционно LTCC-керамика представляет собой стеклокомпозит, состоящий из керамического материала (кристаллическая фаза) и легкоплавкого стекла, который определяет комплекс свойств готового материала. В качестве керамического наполнителя используются Al_2O_3 , BaTiO_3 , CeO_2 , MgAl_2O_4 , ZnTiO_3 , $\text{Ca}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_{3-\delta}$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, MgTiO_3 - CaTiO_3 , $0,83\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - $0,17\text{TiO}_2$, Mg_2SiO_4 , что позволяет получать стеклокерамику с пониженной температурой спекания и малыми диэлектрическими потерями. Для приготовления легкоплавких стекол с низким значением тангенса угла диэлектрических потерь используются стекла различных систем: $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O-MgO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Таким образом, при создании технологии LTCC необходимо решение ряда сложных технологических задач, таких как разработка состава низкотемпературного стекла с заданным комплексом свойств, разработка технологии варки стекла, выбор метода подготовки исходных компонентов шихты, создание связующей композиции, установление режимов литья и обжига и др.

Ключевые слова: LTCC, низкотемпературная обжигаемая керамика, стеклокомпозиция, легкоплавкие стекла, СВЧ-устройства.

В последние годы за рубежом и в России все активнее применяются системы спутниковой связи. Инновации коснулись различных отраслей, в том числе и железнодорожного транспорта, где внедрению спутниковых технологий уделено особое внимание. В программе стратегического развития железнодорожного транспорта на период до 2030 г. в качестве одного из прорывных инновационных направлений указано внедрение систем комплексного управления движением поездов, динамического мониторинга состояния инфраструктуры и подвижного состава с использованием спутниковых технологий [1].

Повышенный интерес к средствам спутниковой связи приводит к увеличению спроса на керамические материалы с низкими диэлектрическими потерями, которые бы обеспечили развитие радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) для нужд спутниковой связи. Совершенствование современной РЭА идет по пути дальнейшей микроминиатюризации, увеличения функ-

циональной плотности, снижения габаритов и массы, расширенного использования встраиваемых в коммутационный носитель активных и пассивных компонентов, расширения частотного диапазона до десятков и сотен гигагерц. Достижение этих показателей предполагает использование новых, более эффективных материалов, одним из которых является низкотемпературная совместно обжигаемая керамика (LTCC), которая позволяет улучшить не только массогабаритные характеристики создаваемых устройств и их надежность, но и другие тактико-технические характеристики за счет уменьшения и оптимизации общей компоновки электронного модуля и сокращения длины проводников [2–5].

В настоящее время рядом ведущих зарубежных фирм (Asahi Glass, Kyocera, NEC (Япония); Heraeus (Германия); Ferro, DuPont (США)) ведутся интенсивные поиски новых материалов для LTCC-технологии. Об этом свидетельствуют результаты их научных исследований и сведения об

устройствах СВЧ-диапазона с использованием этого класса керамики и технологий на его основе [6].

Следует отметить значительное отставание отечественной науки и практики в данной области материаловедения. Это обстоятельство предопределяет целесообразность изучения зарубежного опыта и проведения самостоятельных исследований, направленных на создание импортозамещающих материалов и технологий в производстве электронных устройств СВЧ-диапазона.

Важным преимуществом LTCC-технологии является низкая температура спекания диэлектрика (керамики), что обеспечивает этому материалу возможность применения в современных микроминиатюрных СВЧ-модулях. На основе керамики, имеющей температуру спекания менее 950 °С, могут быть изготовлены многослойные структуры с использованием металлов с высокой проводимостью и низким сопротивлением на высоких частотах, таких как серебро или золото. Применение этих материалов позволяет существенно улучшить параметры электронных устройств [6].

Несмотря на многообразие существующих диэлектрических материалов для подложек СВЧ-устройств, как неорганических (различная керамика, ситалл и т.д.), так и органических (димофлен, фольгированный фторопласт, стеклотекстолит, жидкокристаллический полимер LCP и др. [7]), на сегодняшний день они уже не отвечают тем требованиям, которые предъявляются к перспективным устройствам СВЧ-диапазона. От традиционных диэлектриков выгодно отличается низкотемпературная совместно обжигаемая керамика, которая благодаря своим уникальным свойствам позволяет улучшить массогабаритные характеристики создаваемых устройств и их надежность, повысить технические характеристики СВЧ-устройств.

Низкотемпературная керамика должна обладать коэффициентом теплового расширения, близким к кремнию, и низким температурным коэффициентом линей-

ного расширения (ТКЛР) резонансной частоты τ_f . Для повышения скорости распространения сигнала значения диэлектрической постоянной керамики не должны быть большими ($\epsilon < 10$), для увеличения селективности устройств материал должен иметь низкие диэлектрические потери ($\tan \delta$), а для эффективного теплоотвода – обладать повышенной теплопроводностью λ [8–10].

Эти повышенные требования значительно ограничивают количество керамических материалов, доступных для производства низкотемпературной керамики. Список известных материалов низкотемпературной керамики приведен в работе [11], где особое внимание уделено разнообразию их диэлектрических свойств. В приведенной ниже таблице указаны основные электрофизические свойства некоторых марок низкотемпературной керамики иностранных фирм-изготовителей [12].

Как было указано выше, температура спекания LTCC-керамики должна быть меньше температуры плавления металлических проводников (например, $T_{\text{пл Ag}} = 961$ °С). Однако нежелательно, чтобы температура спекания керамики была ниже 800 °С, поскольку низкой температуры может оказаться недостаточно для полного удаления органических веществ и растворителей, содержащихся в токопроводящих пластах, что приведет к появлению остаточных углеродных следов в микроструктуре проводника [13].

Наряду с перечисленными техническими требованиями, предъявляемыми к LTCC-керамике, следует добавить химическую совместимость диэлектрика и проводника.

Применяемая в настоящее время в качестве подложек электронных устройств алюмооксидная керамика обладает высоким уровнем механических и диэлектрических свойств, но главным ее недостатком является высокая температура спекания (более 1 500 °С). Последнее не позволяет применять низкотемпературные проводники с высокой электропроводностью (Ag, Au и др.), что существенно снижает

Марки и электрофизические свойства LTCC-керамики

Производитель	Марка материала	Электрофизические свойства				
		Частота	ϵ	$\text{tg } \delta, 10^{-3}$	$\text{TKLP} \cdot 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
DuPont	GreenTape 9K7	10 ГГц	7,1	1	4,4	4,6
	GreenTape 951	10 ГГц	7,8	1,5	5,8	3,3
Heraeus	Heratape CT2000	2,5 ГГц	9,1	2	—	3
	Heratape HL2000	2,5 ГГц	7,3	2,6	—	3
Ferro	A6-M	10 ГГц	5,9	2	7	2
	L8	3 ГГц	7,3	1,7	6	3
CeramTec	CeramTape GC	1 МГц	7,9	2	5,3	2,2
Nikko	AG3	1 МГц	7,1	3	5,5	—
Murata	AWG	1 МГц	8,8	5,0	7,2	3,5
	LFC	1 МГц	7,7	4,0	5,5	2,5
Kyocera	GL330	2 ГГц	7,7	5	8,2	4,3
	GL570	2 ГГц	5,7	7	3,4	2,8
	GL952	2 ГГц	7,9	15	8,3	1,8

выходные параметры электронных устройств. Поэтому главной задачей при создании низкотемпературной керамики класса LTCC является резкое снижение температуры спекания керамического материала.

В керамическом материаловедении известны несколько приемов снижения температуры спекания керамики, в том числе за счет модифицирования малыми добавками, применения ультрадисперсных порошков, химической технологии соосаждения исходных компонентов, жидкофазного спекания [12, 14] и др. Применительно к классу керамики LTCC в последние десятилетия в мировой практике реализуется в основном жидкофазное спекание. Существует, как минимум, два подхода к решению этой сложной научно-технической проблемы. Общим в этих двух технологических направлениях является то, что продукт представляет собой стеклокомпозит, состоящий из кристаллической фазы и стекла. По первому варианту технологии жидкофазного спекания необходима подготовка легкоплавкого стекла с заданным комплексом свойств, а в качестве кристаллической фазы используются порошки готового соединения – наполни-

теля с последующим совместным спеканием шихты. По второму способу стеклокомпозит получают путем кристаллизации расплава стекла заданного состава. В настоящее время наиболее широко востребована (с точки зрения управляемости физико-химическими процессами спекания) технология по первому способу получения LTCC-керамики.

Исследования [15–24] свидетельствуют, что смешение стекла с такими наполнителями, как Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , Mg_2SiO_4 , BaTiO_3 , CeO_2 , ZnTiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_{3-\delta}$, MgTiO_3 - CaTiO_3 , $0,83\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - $0,17\text{TiO}_2$, приводит к получению стеклокерамики с пониженной температурой спекания и низкими диэлектрическими потерями. Подтверждением удачного сочетания стекол с керамической основой могут служить коммерчески доступные LTCC-материалы [11].

Выбор стеклокомпозиции является очень важным этапом в разработке LTCC-материала в целом и процесса спекания в частности. Эффективность жидкофазного спекания зависит от многих факторов, таких как вязкость, растворимость и смачиваемость стекла [20]. Для жидкофазного

спекания LTCC-керамики используются в основном боросиликатные стекла.

Диоксид кремния имеет самое низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь в микроволновой области, но это тугоплавкий оксид ($T_{пл} > 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$), поэтому к нему добавляют соответствующие модификаторы, которые разрушают жесткие связи и, как следствие, снижают температуру плавления. Сочетание двух стеклообразующих оксидов SiO_2 и B_2O_3 позволяет получать легкоплавкие стекла.

Несмотря на результативность жидкофазного спекания при получении LTCC-керамики, снижение температуры спекания исходного диэлектрика обычно сопровождается ухудшением диэлектрических свойств из-за образования вторичных фаз. К тому же стекло, входящее в состав стеклокерамики, может поглощать сигналы СВЧ-диапазона, ухудшая добротность материала.

В то же время в литературе сообщается [11], что многокомпонентные стекла, содержащие оксиды бора и кремния, снижают температуру спекания эффективнее однокомпонентных, без особой деградации диэлектрических свойств матрицы. Благодаря сильным ковалентным связям,

препятствующим поляризации, силикаты считаются лучшими диэлектриками, обладающими низкой относительной диэлектрической проницаемостью.

Для обеспечения требуемого комплекса свойств стеклокомпозита используются многокомпонентные легкоплавкие системы: $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-MgO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [21–24]. Введение того или иного оксида наряду со стеклообразующими SiO_2 и B_2O_3 предусматривает придание стеклу заданных свойств.

Кроме разработки низкотемпературного состава стекла с заданным комплексом свойств, при создании технологии LTCC необходимо решение других технологических задач, таких как выбор исходных компонентов, разработка технологии варки стекла, создание связующей композиции, выбор режимов литья, обжига и др.

Таким образом, создание отечественной LTCC-керамики, технологии ее производства представляет собой важную наукоемкую государственную научно-техническую задачу, которую необходимо решить в ближайшее время.

Библиографический список

1. Стратегия инновационного развития ОАО «Российские железные дороги» на период до 2015 года. URL: <http://www.rzd.ru/dbmm/download> (дата обращения: 15.07.2015 г.).
2. Lin Y.S., Liu C.C., Li K.M., Chen C.H. Design of an LTCC Tri-Band Transceiver Module for GPRS Mobile Applications // IEEE Trans. Microwave Theory Technology. 2004. № 52. P. 2718–2724.
3. Baker A. Integration Concepts for the Fabrication of LTCC Structures // Int. J. Appl. Ceram. Technology. 2005. № 26. С. 514–520.
4. Лебедев И.В. Электронные устройства СВЧ: В 2 кн. Кн. 1. М.: Радиотехника, 2008. 439 с.
5. Егоров Г. Многослойные керамические микросхемы. Низкотемпературная совместно обжигаемая керамика // Электроника: НТБ. 2006. № 3. С. 60–65.
6. Joseph T., Sebastian M.T. Effect of Glass Addition on the Microwave Dielectric Properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ Ceramics // Int. J. Appl. Ceram. Technology. 2010. № 7. P. 98–106.
7. Абрамова Е., Пахомов Н., Перцель Я. Исследование технологии изготовления многослойных печатных плат СВЧ с применением жидкокристаллических полимеров // Современная электроника. 2014. № 5. С. 16–18.
8. Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless Communication. Oxford, U.K.: Elsevier Science Publishers, 2008. 688 p.
9. Stiegelschmitt A., Roosen A., Ziegler C., Martius S., Schmidt L.P. Dielectric Data of Ceramic Substrates at High Frequencies // Journal of Europe Ceramic Society. 2004. № 24 (6). P. 1463–1466.
10. Kono M., Takagi H., Tatekawa T., Tamura H. High Q Dielectric Resonator Material with Low Dielectric Constant for Millimeter-Wave Applications // Journal of Europe Ceramic Society. 2006. № 26 (10–11). P. 1909–1912.
11. Sebastian M.T., Jantunen H. Low Loss Dielectric Materials for LTCC Applications: A Review // International Materials Reviews. 2008. № 34. P. 57–90.
12. Плетнев П.М., Кумачева С.А., Непочатов Ю.К. Структурно-фазовые и технологические свойства низкотемпературной керамики // Строительные материалы 4С: состав, структура, состояние, свойства / Под ред. А.П. Пичугина. Новосибирск, 2015. С. 31–35.

13. Gektin V., Bar-Cohen A., Witzman S. Coffin-Manson Based Fatigue Analysis of Underfilled DCAs // IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies. 1998. № 21 (4). P. 577–584.
14. Функциональная керамика / В.И. Верещагин, П.М. Плетнев, А.П. Суржилов, В.Е. Федоров. Новосибирск: Наука, 2004. 348 с.
15. Higuchi Y., Sugimoto Y., Harada J., Tamura H. LTCC System with New High- ϵ_r and High-Q Material Co-Fired with Conventional Low ϵ_r Base Material for Wireless Communications // Journal of Europe Ceramic Society. 2007. № 27 (8–9). P. 2785–2788.
16. Hsiang H.-I., Hsi C.-S., Huang C.-C., Fu S.-L. Sintering Behavior and Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics with Glass Addition for Internal Capacitor of LTCC // Journal of Alloys and Compounds. 2008. № 459 (1–2). P. 307–310.
17. Anjana P.S., Sebastian M.T. Microwave Dielectric Properties and Low-Temperature Sintering of CeO₂ for LTCC Applications // Journal of the American Ceramic Society. 2009. № 92 (2). P. 96–104.
18. Chaouchi A., d'Astorg S., Marinel S., Aliouat M. ZnTiO₃ Ceramic Sintered at Low Temperature with Glass Phase Addition for LTCC Applications // Materials Chemistry and Physics. 2007. № 103 (1). P. 106–111.
19. Thomas S., Sebastian M.T. Effect of B₂O₃-Bi₂O₃-SiO₂-ZnO Glass on the Sintering and Microwave Dielectric Properties of 0,83ZnAl₂O₄-0,17TiO₂ // Materials Research Bulletin. 2008. № 43 (4). P. 843–851.
20. Kingery W.D. Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory // Journal of Applied Physics. 1959. № 30. P. 301–306.
21. Mori N., Sugimoto Y., Harada J., Higuchi Y. Dielectric Properties of New Glass-Ceramics for LTCC Applied to Microwave or Millimeter-Wave Frequencies // Journal of Europe Ceramic Society. 2006. № 26 (11). P. 1925–1928.
22. Wu J.-M., Huang H.-L. Microwave Properties of Zinc, Barium and Lead Borosilicate Glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999. № 260 (1–2). P. 116–124.
23. Chen S., Chou C.C., Shih W.J., Liu K.S., Chen C.S., Lin I.N. Microwave Dielectric Properties of Glass-Ceramic Composites for Low Temperature Co-Firable Ceramics // Materials Chemistry and Physics. 2003. № 79 (2–3). P. 129–134.
24. Choi Y.J., Park J.H., Park J.H., Park J.G. Middle-Permittivity LTCC Dielectric Compositions with Adjustable Temperature Coefficient // Materials Letters. 2004. № 58 (25). P. 3102–3106.

S.A. Kumacheva, P.M. Pletnev, Yu.K. Nepochatov

A New Class of Technical Ceramics – LTCC and Features of Its Production

Abstract. The present paper investigates the problem of obtaining a new effective material (LTCC) for the needs of electronic industry, which will provide further improvement of electronic equipment in terms of its miniaturization, increased functional density, expanded use of embedded components, an increase in frequency range. The advantages of LTCC-ceramics in comparison with traditional dielectrics are low sintering temperature ($< 950\text{ }^{\circ}\text{C}$), operating frequency range up to 10 GHz, coefficient of thermal expansion ($3 \dots 7 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), high thermal conductivity ($3 \dots 5\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$), low dielectric constant ($6 \dots 9$), low dielectric loss ($0.001 \dots 0.006$). With the consideration of the requirements imposed on new material, the basic methods of producing glass ceramics and primary components (oxides) for producing of low-temperature glass were identified. LTCC-ceramics is a glass composite, comprised of a ceramic material (crystal phase) and low-melting glass that determines the set of properties of the finished material. As the ceramic filler the following components are used: Al₂O₃, BaTiO₃, CeO₂, MgAl₂O₄, ZnTiO₃, Ca[(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_{3-δ}, CaMgSi₂O₆, MgTiO₃-CaTiO₃, 0,83ZnAl₂O₄-0,17TiO₂, Mg₂SiO₄. It allows to produce glass ceramics with reduced sintering temperature and low dielectric losses. In production of low-melting glass with a low value of the tangent of the angle of dielectric losses, the glass of different types are used: BaO-B₂O₃-SiO₂, ZnO-B₂O₃-SiO₂, PbO-B₂O₃-SiO₂, MgO-B₂O₃-SiO₂, Li₂O-B₂O₃-SiO₂ и Li₂O-MgO-ZnO-B₂O₃-SiO₂. Thus, the creating of the LTCC technology requires a number of complicated technological solutions: the development of the composition of low-temperature glass with a given set of properties; the development of glass melting technology; the selection of a method of preparation of primary components of the charge; the creation of the binder mass; the establishment of casting and firing modes, etc.

Key words: LTCC; low-temperature burnt ceramics; glass composition; low-melting glass; microwave devices.

Кумачева Светлана Аликовна – аспирант СГУПС, инженер-технолог ООО «Керамик Инжиниринг». E-mail: kumachevasveta@rambler.ru

Плетнев Петр Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры «Физика» СГУПС. E-mail: pletnevpm@stu.ru

Непочатов Юрий Кондратьевич – директор ООО «Керамик Инжиниринг». E-mail: nuk3d@mail.ru