

Низкотемпературно обжигаемая керамика для технологии LTCC (аналитический обзор)

В работе представлен аналитический обзор ряда публикаций отечественных и зарубежных авторов, посвященных важной научно-технической проблеме – разработке составов и технологии получения низкотемпературно обжигаемой керамики для технологии LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics). Ученые США, Германии, Японии, Китая, Кореи и других стран осуществляют широкомасштабные исследования в этой области. 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, в качестве кристаллической фазы используются порошки готового соединения (наполнителя) с последующим совместным спеканием шихты. По второму способу стеклокомпозит получают путем кристаллизации расплава стекла заданного состава. К настоящему времени наиболее изученной является технология получения LTCC-керамики посредством предварительной подготовки легкоплавкой стеклообразующей композиции с последующим введением в нее тугоплавкого наполнителя (например, глинозема). Данная технология реализована на практике ведущими фирмами США (Ferro, DuPont), Германии (Heraeus), Японии (Asahi Glass, Kyocera). Многообразие исследуемых стеклообразующих композиций базируется на использовании оксидов бора и кремния (стеклообразователи) и модификаторов различной физико-химической природы, включая щелочно-земельные и щелочные элементы. Анализ показывает, что обстоятельные исследования, проводимые научными международными центрами, по формату и глубине изучения направлены на разработку приемов управления сложными технологическими процессами и регулирования физико-технических свойств LTCC-керамики.

Ключевые слова: *низкотемпературно обжигаемая керамика, стеклообразующие оксиды, стеклокерамический композит, легкоплавкое стекло, диэлектрические свойства, LTCC.*

Как было показано в работе [1], в последние десятилетия в современном материаловедении особый статус приобрели научно-технические разработки по получению низкотемпературной керамики, предназначенной для создания многослойных коммутационных устройств по технологии LTCC. Используемая для этих целей высокотемпературная (температура спекания более 1600 °C) алюмооксидная керамика не позволяет применять токопроводящие элементы с малым удельным сопротивлением, такие как золото, серебро (температура плавления серебра 950 °C). Повышенное значение диэлектрической проницаемости алюмооксидной керамики и большое сопротивление тугоплавких проводников (молибдена и вольфрама), применяемых в этом случае, тормозят прохождение высокочастотного сигнала и тем самым не позволяют создать сверхскоростные интегральные схемы.

Необходимость разработки низкотемпературной керамики для применения в электронном приборостроении продиктована с точки зрения как экономических, технологических, так и технических ее преимуществ. Поэтому научно-технические центры США, Японии, Германии, Китая и других стран с конца 80-х

гг. XX в. (и особенно в последнее десятилетие) активно занимаются разработкой низкотемпературной керамики на основе легкоплавких стекол и тугоплавкого наполнителя. Для выполнения научных исследований по этой тематике выделяются значительные объемы финансирования со стороны государства и профильных компаний.

В настоящее время стадия научного исследования этого класса керамики в передовых странах реализована на практике. Ведущие фирмы Японии (Asahi Glass, Kyocera, NEC и др.), Германии (Heraeus), США (Ferro, DuPont) освоили технологии получения LTCC-керамики и поставляют свою продукцию на международный рынок.

В России низкотемпературной керамики LTCC не имеется, и отечественная электронная промышленность вынуждена использовать материалы зарубежного производства.

С учетом важности проведения научных исследований по решению актуальной задачи импортозамещения, необходим анализ информационных источников по данному научному направлению. Этому анализу посвящена настоящая работа.

Имеющиеся отечественные источники [2–14], посвященные этой тематике, в основном содержат информацию о преимуществах и технологических особенностях применения низкотемпературной керамики в технологии LTCC при производстве электронных изделий. Только в некоторых из них [15] обсуждаются элементы технологии получения и структурно-фазовые особенности этого класса керамики.

За последние 15 лет количество публикаций и патентов зарубежных авторов исчисляется сотнями, а круг исследуемых стеклообразующих систем и глубина изучения предмета значительно расширены.

Разновидности LTCC-керамики

Классификации LTCC-керамики в настоящее время не существует, но с учетом широкого спектра разработанных составов и применяемых при их получении технологий в первом приближении можно определить ее разновидности по следующим основаниям:

1. По технологическому принципу. Существует группа LTCC-керамики, в основу технологии которой включены процессы получения низкотемпературной ($\leq 950^\circ\text{C}$) стеклообразующей составляющей в виде аморфной фазы стекла с последующим внесением в нее кристаллического наполнителя и приготовления сырой ленты с применением пленкообразующей органической связки.

Имеется ряд марок LTCC-керамики, структурно-фазовые составы которых формируются в результате кристаллизации низкотемпературного расплава стекла – ситаллизации.

2. По виду наполнителя. Наиболее распространенным наполнителем является глинозем ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Однако имеются составы с наполнителями в виде анортита, кордиерита [16], волластонита [17], перовскитовых соединений с повышенным значением диэлектрической проницаемости [18].

3. По виду стеклообразующей составляющей. К настоящему времени исследовано множество низкотемпературных стекол применительно к получению LTCC-керамики. Рассмотрим имеющуюся информацию по этому вопросу.

Стеклообразующие системы LTCC-керамики

Для получения низкотемпературной стеклокерамики распространенной стеклообразующей

системой является боросиликатная система с применением модифицирующих оксидов щелочно-земельных и щелочных элементов. Этой системе посвящено много работ [19–22].

В работе [23] сообщается о влиянии состава кальций-боросиликатного стекла на его уплотнение и диэлектрические свойства. Показано, что при варьировании содержания используемых оксидов в пределах, мас. %: $\text{CaO} - 35 \dots 60$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 0 \dots 50$; $\text{SiO}_2 - 10 \dots 60$, наилучшие свойства стеклокерамики по уплотнению (средняя плотность $\rho = 2,45 \text{ г/см}^3$) и диэлектрическим параметрам (тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = 1,19 \cdot 10^{-3}$ и диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 4,98$) получены для шихты состава ($\text{CaO} - 40 \text{ мас. \%}$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 20 \text{ мас. \%}$; $\text{SiO}_2 - 40 \text{ мас. \%}$) при нагреве со скоростью 10°C/мин до 850°C (экспозиция 60 мин). Чрезмерное увеличение содержания B_2O_3 в составе стекла ухудшает его диэлектрические свойства (потери увеличиваются).

Авторы работы [19] исследовали несколько составов кальций-боросиликатной системы с различным соотношением оксидов, при этом содержание CaO изменялось от 8,6 до 36,0 мас. %, а соотношение $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$ менялось от 1 : 2 до 6 : 1.

Наиболее легкоплавкий состав (температура оплавления $T_{\text{опл}} = 715^\circ\text{C}$) имел соотношение $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 2$ с содержанием $\text{CaO} - 36 \text{ мас. \%}$, а наиболее тугоплавкий состав ($T_{\text{опл}} = 1050^\circ\text{C}$) соответствовал соотношению $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 6 : 1$ с содержанием $\text{CaO} - 25 \text{ мас. \%}$. Легкоплавкий состав стекла обладал повышенными значениями: $\epsilon = 7,2$; $\text{tg } \delta = 14 \cdot 10^{-3}$; коэффициент термического линейного расширения $КТЛР = 8,2 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, а тугоплавкий состав стекла – пониженными параметрами: $\epsilon = 3,8$; $\text{tg } \delta = 1,7 \cdot 10^{-3}$; $КТЛР = 3,2 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$.

Наиболее перспективным для получения стеклокомпозита LTCC является состав стекла с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ и содержанием $\text{CaO} - 8,6 \text{ мас. \%}$, обеспечивающий следующие характеристики: $T_{\text{опл}} = 910^\circ\text{C}$; $\epsilon = 6,0$; $\text{tg } \delta = 1,4 \cdot 10^{-3}$; $КТЛР = 5,9 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$.

В подтверждение результатов этих исследований в работе [24] отмечается, что для составов стекол с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ и повышенным содержанием $\text{CaO} - 30\text{--}$

60 мас. % температура размягчения соответствует примерно $700\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\varepsilon = 7,3$; $\text{tg } \delta = 4 \cdot 10^{-3}$; $KTLP = 8,2\text{--}8,7 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. При снижении содержания CaO до 9,5 мас. % при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ температура размягчения сохранилась на том же уровне ($710\text{ }^{\circ}\text{C}$), а характеристики заметно изменились: $\varepsilon = 4,1$; $\text{tg } \delta = 3,8 \cdot 10^{-3}$; $KTLP = 3,5 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. $KTLP$ сильно зависит от содержания SiO_2 в стекле: с увеличением кремнезема в шихте $KTLP$ уменьшается.

В работе [25] изучены технологические и физико-технические свойства боросиликатного стекла при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 4$ с содержанием от 30 до 60 мас. % различных оксидов щелочно-земельных элементов (Ba , Sr , Ca , Mg). Показано, что температуры размягчения (T_s) и плавления (T_g) уменьшаются от 613 до $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_s) и от 642 до $623\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_g) в ряду оксидов $\text{MgO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{BaO}$, значения характеристик ($KTLP$, ε , $Q \cdot f$) возрастают в том же ряду оксидов: от 5,43 до $5,9 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ для $KTLP$, от 6,64 до 7,63 для ε , от 2 137 до 4 107 для $Q \cdot f$. Стеклокомпозит с наполнителем $\text{Mg}(\text{Ca})\text{TiO}_3$ сохраняет зависимость свойств в той же последовательности оксидов, что и стекло. Так, ε возрастает от 11 (для MgO , CaO , SrO) до 13 (BaO), фактор потерь ($Q \cdot f$) составляет с модификатором CaO 2 000...3 000, а для BaO – 10 000. Отмечено, что оксид BaO способствует максимальному уплотнению керамики и уменьшает кристаллизационную способность стекла с образованием побочных фаз. Спекание стеклокомпозита происходило в интервале температур $800\text{--}1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с максимальным уплотнением при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Добавки SrO , CaO вызывают пережог керамики, начиная с $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (плотность снижается). Плотность керамики с добавкой BaO с повышением температуры возрастает.

Результаты исследования кинетики уплотнения и моделирования процессов спекания стеклокерамики на основе боросиликатного стекла с добавлением оксидов щелочных элементов (Li , K , Na) и наполнителем Al_2O_3 в интервале температур $600\text{--}1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлены в работе [26]. Состав стекла, мас. %, включал: $\text{B}_2\text{O}_3 - 25\text{...}30$; $\text{SiO}_2 - 70\text{...}75$; сумма $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ составляла $1\text{...}3$ мас. %. Энергия активации спекания при повышении со-

держания стекла в композите с 40 до 90 объем. % увеличивается со 110 до 245 кДж/моль .

Лимитирующая стадия спекания определяется диффузией ионов щелочных элементов и иона алюминия (Al^{3+}), при этом основную роль в процессах уплотнения керамики (при содержании стекла в композите ≤ 40 объем. %) играет диффузия щелочных ионов, а при содержании стекла 60–80 объем. % – диффузия Al^{3+} . Лучшее уплотнение стеклокомпозита на основе такого состава стекла достигается при использовании в качестве наполнителя глинозема с размером зерен 3 мкм и при содержании стекла в стеклокомпозите от 30 до 60 объем. %.

В работе [27] исследованы процессы уплотнения и свойства стеклокомпозита на основе боросиликатного стекла с оксидами кальция и магния (состав стекла, мас. %: $\text{MgO} - 10$; $\text{CaO} - 10$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 52$; $\text{SiO}_2 - 25$; $\text{NaO} - 1,0$; $\text{K}_2\text{O} - 2,0$). Наполнителем служил глинозем. Изучение спекания образцов осуществляли в интервале температур $825\text{--}925\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, со скоростью нагрева $2\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$, при выдержке на окончательной температуре 2 ч. Установлено, что при нагреве образцов в указанном интервале температур наряду с корундом появляются дополнительные фазы: анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и кордиерит ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). С увеличением температуры возрастает содержание кордиерита. Образование дополнительных кристаллических фаз свидетельствует об активном взаимодействии компонентов стекла с наполнителем. Степень уплотнения керамики с ростом температуры зависит от соотношения стекла и наполнителя. При изменении содержания стекла в шихте от 40 до 60 мас. % наибольшее уплотнение достигается при соотношении стекла и наполнителя $1 : 1$. При температуре спекания $875\text{ }^{\circ}\text{C}$ образцы оптимального состава стеклокерамики имели следующие свойства: $\varepsilon = 7,3$; $\text{tg } \delta = 1,15 \cdot 10^{-3}$; $KTLP = 5,4 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; $\lambda = 3,56\text{ Вт/м}\cdot^{\circ}\text{C}$; предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}} = 184\text{ МПа}$.

Целый ряд работ [20, 28–30] посвящен получению легкоплавких боросиликатных стекол с включением в состав исходной фритты, наряду с оксидами щелочно-земельных и щелочных элементов, оксида алюминия. Согласно результатам исследований [28] применение литий-боросиликатного стекла с добав-

лением CaO и Al_2O_3 позволило снизить температуру спекания ряда керамических титаносодержащих материалов с повышенным значением ε (более 20) с 1 300 до 875 °С. Полученные материалы обладали высоким уровнем свойств: $\varepsilon = 20 \dots 30$; фактор диэлектрических потерь $Q \cdot f = 9\,000$ ГГц, относительная плотность равна 0,97.

Для одного из оптимальных составов стекла с содержанием $\text{Li}_2\text{O}_3 - 52$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 31$, $\text{SiO}_2 - 12$, $\text{CaO} - 2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,5$ мол. % были получены свойства: $\rho = 2,3$ г/см³; $\varepsilon = 8,76$; $\text{tg } \delta = 0,42$ %; $KTLP = 104 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹; $T_{\text{пл}} = 373$ °С; температура плавления $T_{\text{пл}} = 389$ °С.

Статья [30] посвящена получению аноритовой стеклокерамики с содержанием оксидов, мас. %: $\text{CaO} - 17 \dots 19$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 31 \dots 35$; $\text{SiO}_2 - 37 \dots 41$; $\text{TiO}_2 - 5 \dots 10$ и $\text{B}_2\text{O}_3 - 0 \dots 5$. Соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ составляло 2 : 2 : 1, тонина помола (размер частиц шихты) была менее 1 мкм. Анортит из стекломассы кристаллизуется при температуре 950 °С, что обеспечивает величину $KTLP$ в пределах $4,0 \dots 6,5 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹. Эта величина $KTLP$ стеклокерамики близка к величине $KTLP$ кремния. Оксид титана выступал как зародышеобразователь анортита, при этом его количество в шихте не должно превышать 5 мас. %, при большем содержании увеличивается ε до 10–11 и снижается диэлектрический коэффициент качества Q . При содержании TiO_2 5 мас. % в шихте керамика имеет $\varepsilon = 8$, $Q = 2\,500$. Добавка B_2O_3 в количестве 5 мас. % способствует уплотнению материала, повышению добротности до $Q = 5\,000$ при 1 МГц и снижению добротности при 10 ГГц по сравнению с составами без B_2O_3 .

В работе [20] исследованы $\text{Ba}(\text{Ca})\text{-Al-Si}$ стекла с добавками оксидов лантана, цинка, бора. Основной состав стекол содержал: $\text{BaCa}(\text{O}) - 50 \dots 65$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5 \dots 10$; $\text{SiO}_2 - 19 \dots 28$ мас. %. Установлено, что увеличение содержания BaO и CaO в шихте несколько снижает температуру размягчения ($630 \rightarrow 610$ °С) и увеличивает $KTLP$ ($10,5 \rightarrow 11,92 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹).

О существенном влиянии размера частиц наполнителя – глинозема на процессы спекания стеклокомпозита на основе боросиликатного стекла с добавлением CaO и Al_2O_3 отмечено в работе [29]. При одинаковом составе стекла размер частиц наполнителя изменялся от 13 нм до

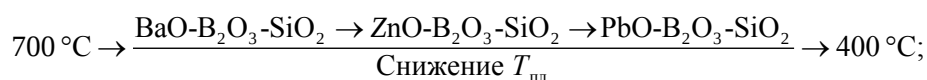
39 мкм. Поскольку в составе керамики фиксируется анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), то надо полагать, что содержание CaO в стекле было значительным (состав стекла не приведен). Установлено, что оптимальным размером зерен глинозема для обеспечения активного спекания керамики является величина 3 мкм. Нанопорошок (средний размер частицы $d_{\text{ср}} = 13$ нм) глинозема из-за недостаточного количества жидкой фазы для смачивания зерен задерживает спекание материала, а крупнозернистый глинозем плохо спекается из-за инертности порошка. Керамика с глиноземом ($d_{\text{ср}} = 3$ мкм) характеризовалась лучшими свойствами: температура спекания $T_{\text{спек}} = 913\text{--}918$ °С; усадка 16–17 %; $\varepsilon = 7,8\text{--}8,1$; $Q = 138\text{--}160$ и $\rho = 2,88\text{--}2,892$ г/см³.

В работе [31] исследованы свойства легкоплавких стекол систем: $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, используемых для получения низкотемпературно обжигаемой керамики. Для системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с содержанием оксидов $\text{BaO} - 30 \dots 50$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 20 \dots 60$; $\text{SiO}_2 - 10 \dots 50$ мол. % колебание температуры плавления составляет от 577 до 717 °С, при этом наименьшая $T_{\text{пл}}$ присуща составу стекла, содержащему меньшее количество SiO_2 (10 мол. %), наибольшее количество BaO (50 мол. %) и $\text{B}_2\text{O}_3 - 40$ мол. %. Максимальной температурой плавления характеризовался состав стекла с наибольшим содержанием SiO_2 (50 мол. %) и наименьшим количеством BaO (20 мол. %) и B_2O_3 (20 мол. %). С увеличением содержания BaO и B_2O_3 в составе стекла ε увеличивается от 7,28 до 9,15, а добротность уменьшается от 124 до 93. В системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с содержанием $\text{ZnO} - 50 \dots 60$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 20 \dots 40$; $\text{SiO}_2 - 10 \dots 20$ мол. % температура плавления составляла 614–581 °С. Наибольшую $T_{\text{пл}}$ имел состав стекла с содержанием $\text{SiO}_2 - 20$ мол. %, а наименьшую – с содержанием $\text{SiO}_2 - 10$ мол. % и $\text{ZnO} - 60$ мол. %. Изменение содержания B_2O_3 в сторону увеличения по отношению к количеству SiO_2 слабо влияло на диэлектрические свойства ($\varepsilon \sim 7,0$; $Q \sim 100$). $KTLP$ стекла для этой системы был несколько меньше, чем для стекла системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

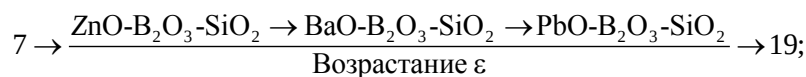
Стекла системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ имеют следующие особенности: $T_{\text{пл}}$ колеблется от 496 до 312 °С в зависимости от содержания

PbO в составе стекла. С увеличением содержания PbO от 30 до 70 мол. % $T_{пл}$ снижается в указанном пределе, заметно возрастает ε (от 9 до 19) и уменьшается добротность Q (от 126 до 49). $КТЛР$ существенно возрастает от 15 до $155 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Следует отметить, что стекло состава PbO – 30; B₂O₃ – 60; SiO₂ – 10 мол. % имеет приемлемые свойства: $\varepsilon = 9$, $Q = 126$, $КТЛР = 15 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

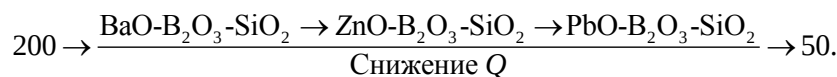
Можно заключить, что по снижению температуры плавления стекол исследуемые системы располагаются в следующий ряд:



по величине ε :



по величине Q :



В работе [22] исследовано влияние ряда стекол различных систем (ZnO-B₂O₃; B₂O₃-SiO₂; Al₂O₃-SiO₂) на спекание и диэлектрические свойства керамики марки N-35 системы BaO-TiO₂-WO₃. Показано, что лучшее уплотнение и необходимые диэлектрические свойства получены при использовании стекла системы ZnO-B₂O₃. Температура спекания керамики в зависимости от используемого состава стекла ZnO-B₂O₃; B₂O₃-SiO₂; Al₂O₃-SiO₂ возрастала в этом ряду от 1 000 до 1 200 °С. Для керамики с бороцинковым стеклом (5 мас. %) были получены характеристики: $\varepsilon = 24$; $Q = 1\,400$; $\rho = 3,8 \text{ г/см}^3$. Следует отметить тот факт, что $\text{tg } \delta$ на 3 ГГц для боросиликатного стекла равен 0,001, но с увеличением содержания SiO₂ до 80 мас. % в составе стекла $\text{tg } \delta$ возрастает до 0,004. Для алюмоборосиликатного стекла величина $\text{tg } \delta$ равна 0,002.

В работе [32] исследовано влияние наполнителя (глинозема) на процессы кристаллообразования, уплотнения и диэлектрические свойства многокомпонентной стеклообразующей системы состава CaO – 1,7; SrO – 5,4; BaO – 26,6; Nd₂O₃ – 27,8; ZnO – 12,4; TiO₂ – 16,7; B₂O₃ – 13; SiO₂ – 16,3 мас. %. Количество Al₂O₃ в шихте изменялось от 10 до 30 мас. %. Плавка стекла осуществлялась в платиновых тиглях

при 1 550 °С. Рентгенофазовый анализ фиксирует аморфное состояние вещества.

Обнаружено, что введение глинозема в стекло указанного состава меняет последовательность и вид новообразований – соединений титанатов неодима, при этом увеличивается энергия активации спекания керамики за счет диффузии Al³⁺ в стекло. Вхождение Al³⁺ в стекло изменяет его структуру и вязкость. Максимальное уплотнение стеклокерамики достигается при введении 30 объем. % глинозема в стекло с одновременной кристаллиза-

цией соединений – титанатов неодима (Nd₂Ti₂O₇ и Nd₂Ti₄O₁₁).

Стеклокерамика с содержанием 30 объем. % Al₂O₃, обожженная при 900 °С, имеет $\varepsilon = 17$ и высокую добротность $Q = 820$. Этот материал рекомендован для технологии LTCC.

Применительно к стеклокерамике с наполнителем в виде кордиерита (2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂) авторы [16] использовали кальций-боросиликатное стекло с добавками ZnO + P₂O₅. Состав стекла представлен следующим содержанием оксидов, мас. %: CaO – 30...50; B₂O₃ – 15...25; SiO₂ – 35...40 и (ZnO + P₂O₅) – 1...3. Расплав стекла был получен при температуре 1 320 °С в корундовом тигле. Температура размягчения стекла составляла 700 °С. Нагрев стекла до 780 °С (выдержка 6 ч) не приводит к образованию кристаллических фаз, вещество остается в аморфном состоянии. Но при нагреве до 800 °С (выдержка 2 ч) происходит образование волластонита и кварца. Продукт обжига стеклокерамической шихты с вариациями соотношения кордиерита и стекла 1 : 1,2; 1,2 : 1; 2 : 1; 3 : 1 содержит две кристаллические фазы – кордиерит и анортит. С увеличением содержания кордиерита в шихте температура спекания возрастает от 780 до 1 200 °С. Лучшие

свойства ($\varepsilon = 5,2 \dots 6,2$; диэлектрические потери – 0,15 %; прочность – 5 000 МПа; $КТЛР = 2,2 \dots 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) и максимальное уплотнение имеет состав с соотношением кордиерита и стекла 1 : 1,2.

В работе [30] рассмотрены процессы кристаллизации анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) из кальций-алюмосиликатного стекла, полученного путем плавления шихты при 1 650 $^\circ\text{C}$ (выдержка 10 ч) и ее закалки. Усредненный состав стекла, мас. %, содержал: CaO – 18; Al_2O_3 – 33; SiO_2 – 39; TiO_2 – 5-10; B_2O_3 – 5. TiO_2 введен в состав шихты в качестве зародышеобразователя анортита при обжиге керамики при температуре 870–960 $^\circ\text{C}$. Введение B_2O_3 (5 мас. %) вызвано необходимостью ускорения процессов спекания, но B_2O_3 уменьшает добротность материала на 10 ГГц. Полученная анортитовая стеклокерамика с добавкой TiO_2 (5 мас. %) спекается при 900–950 $^\circ\text{C}$ и имеет хорошие физико-технические свойства: $КТЛР = (4 \dots 6) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\varepsilon \sim 8$; $\text{tg } \delta = 0,0005$; $\rho = 2,8 \text{ г/см}^3$; удельное электросопротивление $\rho_v = 10^{12 \dots 13} \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Представляет интерес использование барий-цинкоборатного стекла с различными соотношениями оксидов для снижения температуры спекания керамики ВТ-4 (титаната бария) с 1 300 до 925 $^\circ\text{C}$ [33]. Стекла готовили при 1 200 $^\circ\text{C}$, измельчали до среднего размера частиц 0,3 мкм. Содержание оксидов во фриттованной шихте варьировалось в пределах, мол. %: BaO – 10...40; ZnO – 30...40; B_2O_3 – 30...42. При увеличении BaO в стекле процесс спекания керамики замедляется, основные межфазные реакции протекают на границе контакта стекла с зернами титаната бария. При содержании BaO не более 20 мол. % в стекле и при соотношении стекла и керамики (ВТ-4) 90 : 10 (объем. %) полученный стеклокерамический материал ($T_{\text{сп}} = 925 \text{ } ^\circ\text{C}$) обладает характеристиками: $\varepsilon = 28 \dots 33$; фактор диэлектрических потерь $Q \cdot f = 15\,000 \dots 20\,000$ на частоте 6,6 ГГц.

В работе [34] исследованы возможности миниатюризации различных электронных

устройств (полосковые фильтры, антенны и др.) с применением технологии LTCC-керамики – пироклора висмута, обладающего высоким $\varepsilon = 50 \dots 150$ и низкими диэлектрическими потерями при высоких частотах. Для снижения $T_{\text{сп}}$ использовали танталат цинка ($\text{Zn-Ta}_2\text{O}_5$), который позволил осуществить спекание композита с Ag-электродами при 850 $^\circ\text{C}$.

Авторы работы [35] для обеспечения температуры спекания стеклокомпозита на основе керамики – титаномагниевого лантана $\text{La}(\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ не более 900 $^\circ\text{C}$ применили стекло системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ с содержанием оксидов, мол. %: B_2O_3 – 60; La_2O_3 – 12; MgO – 18; TiO_2 – 10. Стекло готовили в платиновом тигле при 1 200 $^\circ\text{C}$ (1 ч). Соотношение керамики и стекла было в двух вариациях: 60 : 40 и 50 : 50 (мас. %). Стеклокерамика спекалась при 875 $^\circ\text{C}$, имела хорошие свойства: $\varepsilon = 15,9$; $Q \cdot f = 14\,300$ и $\tau = 35,3 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$, являлась превосходным диэлектриком для технологии LTCC.

Таким образом, представленный аналитический обзор ряда публикаций по сформулированной теме свидетельствует о том, что в современном неорганическом материаловедении, в частности в области технической керамики за рубежом (США, Германия, Япония, Китай и др.), осуществляются интенсивные исследования по разработке составов и технологических процессов получения низкотемпературно обжигаемой керамики для технологии LTCC.

Преимущественно проводимые исследования направлены на поиск легкоплавких стеклообразующих систем на основе боросиликатного стекла с использованием различного вида модифицирующих добавок, включая оксиды щелочно-земельных и щелочных элементов. Следует отметить, что спектр составов керамики LTCC постоянно расширяется за счет разработки новых стеклообразующих композиций и применения различного типа наполнителей, включая как тугоплавкие соединения (кордиерит, анортит, волластонит), так и соединения с повышенным значением диэлектрической проницаемости (титанаты и цирконаты).

Библиографический список

1. Кумачева С.А., Плетнев П.М. Новый класс технической керамики – LTCC и особенности его получения // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. 2015. № 1. С. 16–20.

2. Назарова Г.Н., Елесин В.В., Дмитриев В.А. Возможности технологии LTCC для создания корпусов интегральных микросхем СВЧ диапазона // Материалы XIII науч.-техн. конф. «Пульсар-2014». 2015. С. 321–324.
3. Кондратюк Р.И. Система для сборки и герметизации монолитных СВЧ-микросхем // Наноиндустрия. 2011. № 6. С. 10–13.
4. Чигиринский С. LTCC-технология. Материалы и подготовка шликера // Электроника НТБ. 2010. № 2. С. 25–28.
5. Чигиринский С. Материалы, применяемые в технологии LTCC // Степень интеграции. 2010. № 3. С. 10–13.
6. Кондратюк Р. LTCC – низкотемпературная совместно обжигаемая керамика // Наноиндустрия. 2011. № 2. С. 26–30.
7. Кондратюк Р. Низкотемпературная совместно обжигаемая керамика (LTCC). Преимущества. Технология. Материалы // Передовые технологии. 2011. № 5. С. 14–17.
8. Перцель Я., Яковлев А. Преимущества использования технологии низкотемпературной керамики для реализации радиоэлектронных устройств // Современная электроника. 2012. № 8. С. 16–17.
9. Потапов Ю. Особенности технологии проектирования и производства LTCC-модулей // Технологии в электронной промышленности. 2008. № 3. С. 59–64.
10. Дмитриев М.В. Влияние режимов спекания на параметры стеклокерамики с кристаллизуемым стеклом // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2000. № 1. С. 36–39.
11. Погребенков В.М., Паиков Д.А. Стеклокерамические материалы низкотемпературного спекания для электронной техники // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТСНТ-2014): Сб. науч. тр. 3-й междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов. 2014. С. 391–394.
12. Вартанян М.А., Лукин Е.С., Попова Н.А. Керамика низкотемпературного обжига для подложек микросхем // Стекло и керамика. 2008. № 1. С. 28–30.
13. Разработка отечественного керамического материала для изготовления изделий по технологии LTCC / Ю.К. Непочатов, С.А. Кумачева, Ю.И. Швецова, А.А. Дитц // Современная электроника. 2014. № 4. С. 12–14.
14. Пономарев С.В., Сунцов С.Б. Анализ влияния технологического процесса изготовления многослойных интегральных схем на основе керамики с низкой температурой обжига на результаты моделирования напряженно-деформированного состояния модулей для бортовой РЭА. Обзор // Доклады ТУСУРа. 2010. № 2 (22). С. 207.
15. Плетнев П.М., Кумачева С.А., Непочатов Ю.К. Структурно-фазовые и технологические свойства низкотемпературной керамики // Строительные материалы – 4 С: Междунар. сб. науч. тр. РАЕН. 2015. С. 31–35.
16. Synthesis and characterization of CBS glass/ceramic composites for LTCC application / G. Chen, L. Tang, J. Cheng, M. Jiang // Journal of Alloys and Compounds. 2009. № 478. P. 858–862.
17. Low temperature preparation of the β -CaSiO₃ ceramics based on the system CaO-SiO₂-BaO-B₂O₃ / S. Chen, X. Zhou, S. Zhan, B. Li // Journal of Alloys and Compounds. 2010. № 505. P. 613–618.
18. Jean J., Lin S. Low-fire processing of ZrO-SnO₂-TiO₂ ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 2000. № 83 (6). P. 1417–1422.
19. Characterizations of CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics: thermal and electrical properties / C. Chiang, S. Wang, Y. Wang, Y. Hsu // Journal of Alloys and Compounds. 2008. № 461. P. 612–616.
20. Tailor-made BaO-CaO-Al₂O₃-SiO₂-based glass sealant for anode-supported planar SOFC / S. Ghosh, D. Sharma, P. Kundu, N. Basu // ESC Transactions. 2007. № 7 (1). P. 2443–2452.
21. Dielectric properties of new glass-ceramics for LTCC applied to microwave or millimeter-wave frequencies / N. Mori, Y. Sugimoto, J. Harada, Y. Higuchi // Journal of Europe Ceramic Society. 2006. № 26 (11). P. 1925–1928.
22. Takada T., Wang S., Yoshikawa S. Effect of glass additions on BaO-TiO₂-WO₃ microwave ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 1994. № 77 (7). P. 1909–1916.
23. Wang S., Zhou H. Densification and dielectric properties of CaO-B₂O₃-SiO₂ system glass ceramics // Materials Science and engineering. 2003. № 99. P. 597–600.
24. Densification and microwave dielectric properties of CaO-B₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics / C. Chiang, S. Wang, Y. Wang, W. Wei // Ceramics International. 2008. № 34. P. 599–604.
25. Microwave dielectric properties of glass-ceramic composites for low temperature co-firable ceramics / C. Chen, C. Chou, W. Shih, K. Liu // Materials Chemistry and Physics. 2003. № 79. P. 129–134.
26. Jean J., Gupta T.K. Densification kinetics and modeling of glass-filled alumina composite // Journal of material researches. 1994. № 3 (9). P. 771–780.
27. Chen X. Densification and characterization of SiO₂-B₂O₃-CaO-MgO glass / Al₂O₃ composites for LTCC application // Ceramics International. 2013. № 39.
28. Park J., Choi Y. Low-fire dielectric composition with permittivity 20-60 for LTCC applications // Materials Chemistry and Physics. 2004. № 88. P. 308–312.

29. Influences of particle size of alumina filler in an LTCC system / Y. Seo, J. Jung, Y. Cho, J. Kim // Journal of the American Ceramic Society. 2007. № 90 (2). P. 649–652.
30. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of anorthite-based glass-ceramics / C. Lo, J. Duh, B. Chiou, W. Lee // Journal of the American Ceramic Society. 2002. № 85 (6). P. 2230–2235.
31. Wu J., Huang H. Microwave properties of zinc, barium and lead borosilicate glasses // Journal of non-crystalline solids. 1999. № 260. P. 166–124.
32. Effects of alumina on the crystallization behavior, densification and dielectric properties of BaO-ZnO-SrO-CaO-Nd₂O₃-TiO₂-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics / H. Hsiang, L. Mei, S. Yang, W. Liao // Ceramics international. 2011. № 37. P. 2453–2458.
33. Zhou M., Jean J. Low-fire of microwave BaTi₄O₉ dielectric with BaO-ZnO-B₂O₃-glass // Journal of the American Ceramic Society. 2006. № 89 (3). P. 786–791.
34. Integration concepts for the fabrication of LTCC structures / A. Baker, M. Lanagan, C. Randall, E. Semouchkina // Journal of applied ceramic technology. 2005. № 2 (6). P. 514–520.
35. Microwave dielectric properties of low temperature cofired glass-ceramic based on B₂O₃-La₂O₃-MgO-TiO₂ glass with La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramics / A. Yang, H. Lin, L. Luo, W. Chen // Japanese Journal of applied physics. 2006. № 3a (45). P. 1698–1701.

P.M. Pletnev, S.A. Kumacheva

Low-Temperature Co-Fired Ceramics for LTCC Technology (Analytical Review)

Abstract. In the present paper, we give an analytical review of publications by Russian and foreign authors devoted to an important scientific and engineering problem, the development of Low-Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) technology. Presently, foreign scientists from USA, Germany, Japan, China, Korea and other countries do extensive research in this field. Today, at least two approaches to solving this challenging problem are known. A feature common to both approaches consists is that, in either case, the product presents a glass composite that involves a crystalline phase and glass. In the first, liquid-phase sintering technology, preliminary preparation of a fusible glass with necessary properties is required. As the crystalline phase, powders of ready compositions (fillers) with subsequent joint sintering of furnace charges are used. In the second method, the glass composite is obtained via crystallization of a glass melt of a certain composition. To date, the technology of LTCC production by preliminary preparation of a low-melting glass-forming composition and subsequent introduction of refractory filler (alumina) is the most studied process. This technology is used by leading companies in USA (Ferro, DuPont), Germany (Heraeus), and Japan (Asahi Glass, Kyocera). The rich variety of glass-forming compositions under study is due to the use of glass-forming boron and silicon oxides and various modifier substances, including alkaline earth and alkali elements. An analysis shows that research activities carried out by international scientific centers in this area are mainly focused on the development of control methods for LTCC technological processes and on regulation of physical and technical properties of LTCC ceramics.

Key words: low-temperature co-fired ceramics; glass-forming oxides; glass-ceramic composite; fusible glass; dielectric properties; LTCC.

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

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