

А.А. Потешкина¹, Ю.А. Уваренкова², В.И. Иванова²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

²ОАО «НИИ «Феррит-Домен»»

Низкотемпературные порошковые керамические наполнители для технологии LTCC

Представлены данные о разработке низкотемпературных порошковых наполнителей ($T_{сп}=850-1000$ °С) с диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_r=4,7\div 12$), высоким значением плотности ($\rho=2,3\div 3,5$) при минимальном водопоглощении ($W=0,03$), улучшенными диэлектрическими потерями. Рассмотрены 2 способа снижения температуры спекания: за счет введения боросиликатного стекла и за счет подбора химического состава. Предложен способ и технология получения порошковых наполнителей на основе оксидов магния, кальция, циркония, цинка, железа, никеля, титана.

Ключевые слова: Порошковые наполнители, низкотемпературная керамика, LTCC-технология, микроэлектроника.

В последние годы широкое распространение получили новейшие многослойные технологии, позволяющие объединять все пассивные компоненты в единую интегральную схему. Использование трехмерной конструкции позволяет инженерам создавать миниатюрные структуры с высокой степенью интеграции, улучшенными параметрами. Все это можно реализовать с помощью гибридных технологий на основе керамических материалов с низкой температурой обжига или LTCC-технологии.

Данные материалы могут быть использованы при производстве высокоплотных трехмерных структур со встроенными элементами для вторичных источников питания, фильтров, дросселей и трансформаторов, для перспективной аппаратуры приема, передачи и обработки информации. С их помощью также могут быть реализованы СВЧ устройства спутниковой, радиорелейной связи, широкополосного доступа, использующие Wi-Fi и Wi-Max технологии, локаторы и навигаторы для систем связи, позиционирования и дистанционного контроля. Устройства, изготовленные по LTCC-технологии, обладают малыми массой и габаритами, характеризуются расширенным диапазоном частот и функциональными возможностями при воздействии различных внешних факторов, лучшей электромагнитной совместимостью и помехозащищенностью.

Целью данной работы является получение керамического материала с низкой температурой обжига, с диэлектрической проницаемостью $\epsilon'=5-12$, и значением тангенса угла диэлектрических потерь до $8 \cdot 10^{-4}$, плотностью не ниже $0,95\rho_{теор}$.

Обычно температура спекания керамики достигает высоких значений $T>1300$ °С. Для снижения этой температуры до значений, используемых в технологии низкотемпературной совместнообжигаемой керамики $T\leq 1000$ °С применяются различные добавки, как правило, стеклообразующие компоненты. Ниже в таблице 1 показаны материалы низкотемпературной керамики различных фирм.

Таблица 1. Характеристики керамических порошков зарубежных аналогов

№ п/п	Фирма	Химический состав, вес %	Диэлектрические свойства		Тепловой коэффициент расширения
			ϵ'	$\text{tg}\delta_\epsilon$	
1	DuPontt	Al-76, Ca-9, Ti-7,5	7,5	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}/\text{град}$
2	DuPontt	Al-42, Si-47, Ca-7	7,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-6}/\text{град}$
3	Ferro	Si-48, Ca-47	5,9	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}/\text{град}$
4	Nikko	Al-50, Si-50	7,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-6}/\text{град}$
5	Murata	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -B ₂ O ₃	7,7	$5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-6}/\text{град}$
6	Murata	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -B ₂ O ₃	8,8	$4 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-6}/\text{град}$

Как видно из таблицы, в основном это составы, состоящие из окислов Al, Ca, Si и B, а их диэлектрическая проницаемость не высока и находится в интервале значений $\epsilon'=5,9-8,8$.

Известный стеклокерамический материал [1], состоящий из компонентов Al₂O₃, SiO₂, B₂O₃, CaO, MgO, SrO, Cu₂O, ZrO₂, ZnO имеет значение диэлектрической проницаемости $\epsilon'=6,7-7,2$ и $\text{tg}\delta_\epsilon=1,7 \div 2 \cdot 10^{-3}$, измеренные на частоте $f=10\text{ГГц}$. В данном материале основу составляет оксид алюминия до 50% вес.

В ряде случаев снижение температуры спекания происходит не за счет стекла, а за счет подбора компонентов химического состава. В патенте [2] защищен состав многокомпонентной керамики, состоящей из окислов SiO₂, BaO и Al₂O₃ в качестве основного состава и дополнительных компонентов MnO, TiO₂ и MgO. В таблице 2 приводится химический состав низкотемпературной керамики и ее диэлектрические свойства.

Таблица 2. Характеристики керамических порошков отечественных аналогов

№ п/п	Содержание основных компонентов, вес %			Содержание дополнительных компонентов, вес %			Диэлектрическая проницаемость ϵ' на $f = 3\text{ГГц}$
	SiO ₂	BaO	AlO ₃	MnO	TiO ₂	MgO	
1	57	31	12	6,5	0,5	1,5	6,8
2	57	31	12	6,0	1,0	1,5	6,8
3	57	25	18	8,0	5,0	-	6,5
4	63	22	15	10,0	10,0	-	7,1
5	57	31	12	4,0	-	2,0	6,9
6	57	31	12	7,0	12,0	1,0	7,3

Спекание таких материалов проводится при температуре $T=850 \div 1050^\circ\text{C}$ и диэлектрическая проницаемость имеет значение $\epsilon'=6,8 \div 7,3$.

В настоящей работе рассматривается два способа получения низкотемпературного материала в другой системе составов.

Первый способ получения заключается в добавлении к синтезированным порошкам марок керамики боросиликатной фритты. Получали материал по следующей технологии. Исходные компоненты каждой марки 5К, 7,4 МТК, 10,3 МТК, 13 МТ тщательно перемешиваются алундовыми мелющими телами в шаровой мельнице в дистиллированной

воде 20-24 часа. Высушенную смесь протирают через капроновое сито и синтезируют при температуре 1200-1250 °С в течении 4-6 часов. В готовые синтезированные керамические порошки данных марок вводилась фритта и по режиму аналогичному первому проводился помол.

Из пресс-порошка прессовались объемные образцы в виде пластин 38×9×6 мм. Обжиг образцов проводился при температурах от 800 до 1000 °С с двухчасовой выдержкой. На опытных образцах измерялись: коэффициент усадки, плотность и диэлектрические свойства на частоте $f=10$ ГГц резонансным методом по стандартной методике.

В синтезированный порошок марки 5К вводилась фритта в весовом соотношении 10%, 20%, 50%, 70%. Исходя из данных исследования, рисунок 1, в другие марки вводилось 50% стеклосодержащего компонента.

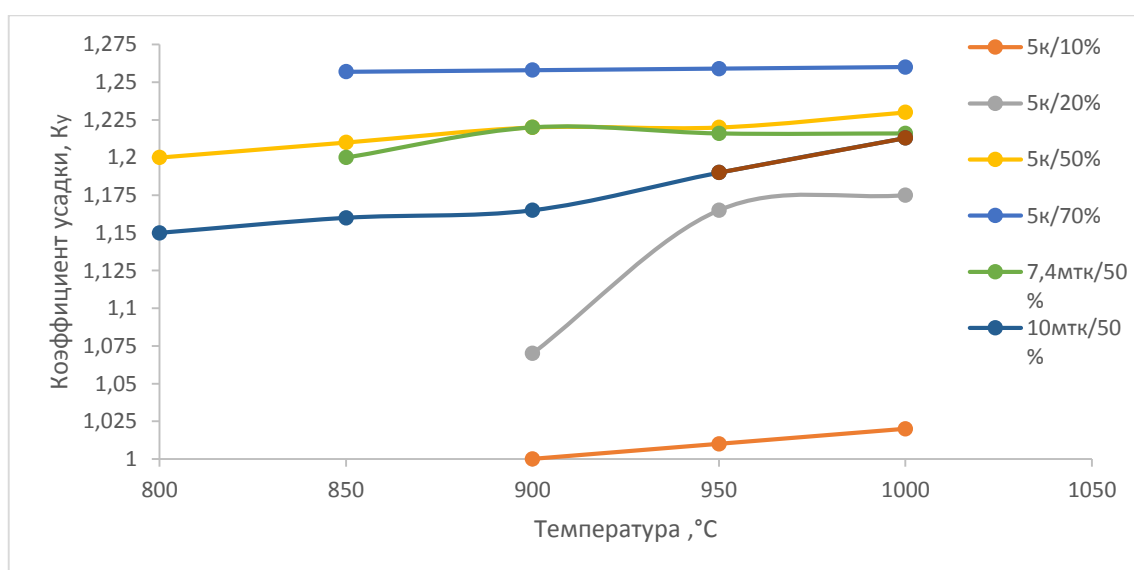


Рисунок 1. Зависимость усадки образцов от температуры

Снижение температуры спекания менее 1000 °С достигалось на образцах при введении фритты более 50% ($K_{yc}=1,8$)

Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Свойства опытных образцов, при минимальном водопоглощении ($W=0,05\%$)

Марка	Химический состав	Фритта, % вес.	Температура спекания, °С	Плотность ρ , г/см ³	ϵ'	$tg\delta_\epsilon$
5К	Al-Si-Mg-O	0	1400	2,55	5,0	$3 \cdot 10^{-4}$
5К-50	Al-Si-Mg-O	50	920	2,26	4,9	$3,7 \cdot 10^{-3}$
5К-70	Al-Si-Mg-O	70	850	2,30	4,7	$5 \cdot 10^{-3}$
7,4МТК	Mg-Ti-Si-O	0	1350	3,2	7,4	$2 \cdot 10^{-4}$
7,4МТК-50	Mg-Ti-Si-O	50	800	2,9	5,8	$5 \cdot 10^{-3}$
10,3МТК	Mg-Ti-Si-O	0	1350	3,5	10,3	$2 \cdot 10^{-4}$
10,3МТК-50	Mg-Ti-Si-O	50	950	2,5	6,7	$3 \cdot 10^{-3}$
13МТ	Mg-Ti-O	0	1350	3,5	13	$2 \cdot 10^{-4}$
13МТ-50	Mg-Ti-O	50	1020	2,4	9,0	$4 \cdot 10^{-3}$

Второй способ получения заключается в подборе химических компонентов, снижающих температуру спекания.

Керамический материал, содержит в исходных компонентах в качестве базового состава оксиды магния, кальция и титана, а также оксиды циркония и цинка, дополнительно он содержит оксиды никеля и железа при следующем соотношении компонентов, вес %: оксид магния (MgO) 50,6÷31,2; оксид кальция (CaO) 0,9÷41,5; оксид циркония (ZrO₂) 0,25÷0,05; оксид цинка (ZnO) 2,5÷0,5; оксид железа (Fe₂O₃) 0,1÷0,7; оксид никеля (NiO) 0,08÷1,5; оксид титана (TiO₂)-остальное [3].

Получали материал по следующей технологии: Исходные компоненты, за исключением оксидов никеля и железа тщательно перемешиваются алундовыми мелющими телами в шаровой мельнице в дистиллированной воде 20-24 часа. Высушенную смесь протирают через капроновое сито и синтезируют при температуре 1050-1100 °С в течении 4-6 часов. Измельчение проводят по режиму аналогичному первому помолу в этиловом спирте, добавляя оксиды железа и никеля в заданных соотношениях. Затем изготавливались опытные образцы заданной формы методом прессования. Обжигались образцы в камерных электропечах при температуре 850- 1000 °С в течении двух часов. В результате процесса обжига осуществлялись окончательный синтез и спекание керамического материала.

Электрофизические свойства керамики приведены в таблице 4. Получены плотные образцы с $\rho \geq 0,95\rho_{\text{теор}}$ и с меньшими диэлектрическими потерями, чем у стеклокерамики.

Таблица 4. Состав и электрофизические свойства керамики.

№ образца	Диэлектрические свойства на частоте			$\rho, \text{г/см}^3$	W, %
	ϵ'	$\text{tg}\delta_\epsilon$	f		
1	7.2	$8 \cdot 10^{-4}$	10	3.1	0,03
2	11.3	$9 \cdot 10^{-4}$	10	3.3	0,04
3	9.5	$13 \cdot 10^{-4}$	10	3.5	0,03

В данной работе рассмотрены два способа снижения температуры спекания керамического материала для технологии ЛТСС. Для этого выполнены исследования влияния химического состава и технологических факторов, направленных на снижение температуры обжига и получения заданных электрофизических свойств материалов. Получены низкотемпературные керамические порошки с улучшенными диэлектрическими свойствами при высокой плотности и минимальном водопоглощении для ЛТСС-технологии.

Библиографический список

1. Патент № 2410358. Авторы Сыгилин С. Н. и др. НПП «Исток»
2. Патент США № 8173.565 май 2012г. авт. Katsube, Tsugoshi. «Murata».
3. Патент №2527965 Авторы Лукица И. Г и др. НИИ «Феррит-Домен»
4. Иванов Д.М., Лукьянова Н.А., Иванова В.И., Петухова В.В. Синтез кордиерита для высокочастотного применения // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2009. Сер. 4. С. 76-81.