

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИКРОПРОЦЕССОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ LTCC СИСТЕМ BaO-B₂O₃-SiO₂/Al₂O₃

Д.А. Пашков, В.М. Погребенков
Томский политехнический университет
pashk@tpu.ru

Введение

Низкотемпературная совместно спекаемая керамика (Low temperature co-fired ceramic - LTCC) является новым материалом в производстве современных микропроцессорных систем, хотя опыт работы в данной отрасли зарубежных мировых производителей достаточно высок. Классическими материалами данной отрасли являются органические печатные платы и изделия HTCC (High temperature co-fired ceramic). С ростом рабочих частот в электронных изделиях классические материалы показали свои недостатки, что обусловило необходимость создания композиционного материала, в роли которого и выступила LTCC керамика. Начало развития низкотемпературной керамики было положено, когда в высокотемпературную керамику, главным образом в корунд α -Al₂O₃, стали добавлять специальные виды стекол. Данные добавки обеспечивали жидкостный механизм спекания материала, что позволило снизить температуры обжига и использовать низкотемпературные проводники (Ag, Au, Cu). За счет использования встроенных пассивных компонентов стало возможным улучшить возможности корпусирования микросхем [1].

Современные зарубежные производители низкотемпературных стеклокерамических материалов используют композиты из оксида алюминия и боросиликатных, барий-боросиликатных стекол. Они значительно опередили отечественную промышленность в данной отрасли, и как следствие в микропроцессорной, ВЧ и СВЧ технике на их основе. В России давно известны подобные материалы под маркой ультрафарфор (УФ), которые представляют собой различные композиции корунда α -Al₂O₃ и стеклокомпонентов. Однако данные материалы не использовались для изделий тонкопленочного литья и обладали более высокими температурами спекания из-за использования других материалов стеклофазы. Особенностью LTCC керамики является подбор стекол со специфическими свойствами, которые дополняют свойства керамического наполнителя и одновременно обеспечивают полноту механизма спекания, что зависит от ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения) стекол и композиций. Необходимо добиться максимально-го спекания материала и минимального значения пористости, поскольку наличие пор и дефектов микроструктуры отражаются на электрических свойствах материала – увеличивая диэлектрические потери. К LTCC изделиям относятся материалы, спеченные

при температуре ниже 1000°С, однако более предпочтительными являются композиции с температурами обжига в диапазоне 800-850°С, что позволяет добиваться гораздо лучших результатов при совместном спекании с металлическими проводниками и практически сокращает их окисление.

Поскольку исследования в данной области в России практически отсутствуют, то для анализа особенностей спекания и основных характеристик были выбраны LTCC системы аналогичные зарубежным производителям на основе Ba-B-Ca-Al-Si-O стеклокерамики и корундовой составляющей Al₂O₃. Целью данной работы было приготовить различные композиции стекол и корунда α -Al₂O₃, исследовать особенности спекания стеклокерамических композиций, выявить основные характеристические температуры для подобранных составов, определить их свойства в зависимости от содержания керамической составляющей.

Экспериментальная часть

Составы стекол, выбранных для экспериментальных исследований, приведены в таблице 1. Выбор компонентного состава стекол основывался на данных исследований в области LTCC, которые подтверждают максимальную эффективность содержания SiO₂ на уровне 60% в технологии шихт [2].

Таблица 1. Химический состав стекол

Обозн. стекло	Содержание оксидов в стекле, мас. %					
	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	SiO ₂	Na ₂ O+K ₂ O
H1	10	14	13	-	60	3
H2	7	5	7	18	60	3

В качестве сырьевых материалов для варки стекла использовался SiO₂ марки ОВС-025-1, медицинский Н₃ВО₃, СаСО₃ марки ЧДА, Na₂СО₃ марки ЧДА, К₂СО₃ марки Ч, Al(OH)₃ марки Ч, ВаСО₃ марки ЧДА. Варка стекол производилась в корундовых тиглях в электрической печи вертикального типа с карбид-кремниевыми нагревателями при температуре 1400°С, после чего расплав стекол был вылит на металлическую плиту. В качестве керамической составляющей использовался технический кальцинированный глинозем марки NO105RA производства фирмы Nabalox, с преобладанием α -Al₂O₃. Дисперсность материалов достигалась при последовательном дроблении и измельчении в шаровой мельнице с корундовыми мелющими телами и фарфоровой футеровкой.

Зерновой состав определен на анализаторе удельной поверхности NOVA 2200-е методом БЭТ и приведен в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика исходных материалов	
Наименование	Средний размер зерна, мкм
α -Al ₂ O ₃	1,243
Стекло Н1	3,340
Стекло Н2	3,924

На основании значений температур растекания стекол Н1 и Н2 и рассчитанных значений диэлектрических характеристик подобраны композиции для приготовления литевых суспензий. Подготовленные сырьевые материалы были взяты в соотношениях 54 мас.% стекла Н1 и 46 мас.% α -Al₂O₃; 60 мас.% стекла Н2 и 40 мас.% α -Al₂O₃. Приготовление суспензий на основе поливинилбутираля и дибutilфталата проведено в фарфоровом барабане с корундовыми мелющими телами. Для полученных керамических суспензий вязкость определена на ротормном вискозиметре OFITE Модель 1100 и составляла 2-2,5 Па*с. Пленка отлита на лабораторной установке тонкопленочного литья КЕКО САМ-L25ТВ с регулировкой толщины ленты формирующим ножом.

Для подбора режима обжига полученные пленки подвергнуты термическому анализу на синхронном термическом анализаторе Neizch STA449 F3 Jupiter. Для анализа особенностей спекания полученные составы обжигались на корундовых подложках с соответствующим температурным режимом в диапазоне температур от 800 до 1000°С. После обжига усадка (по осям ХУ и Z), пористость, водопоглощение и плотность образцов были определены методом гидростатического взвешивания с вакуумированием.

Выводы

Наиболее спеченные образцы для композиции 54 мас.% Н1 + 46 мас.% α -Al₂O₃ были достигнуты при температуре 950°С: пористость 0,414%, относительная плотность 97,11%, огневая усадка 10,22% (ХУ) и 58,33% (Z), при этом рассчитанное значение константы диэлектрической проницаемости составляет 7,065. Для композиции 60 мас.% Н2 + 40 мас.% α -Al₂O₃ спекание до нулевого водопоглощения происходит при температуре 975°С, при этом пористость составляет 0,524%, относительная плотность 93,56%, огневая усадка 10,79% (ХУ) и 61,67% (Z) и константа диэлектрической проницаемости составляет 7,409.

Исследование ТКЛР композиций произведено на оптическом dilatометре Neizch DIL 402 PC и составило для композиции с 54 мас.% Н1

$\alpha_{20-300}=6,9420 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, а для композиции с 60 мас.% Н2 $\alpha_{20-300}=6,1903 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Исследование фазового состава указанных композиций проведено на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-3М. Результаты отображены на рисунках 1 и 2.

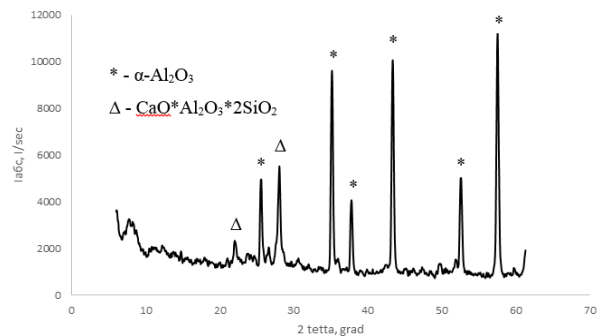


Рис. 1. Рентгенограмма композиции 54/46

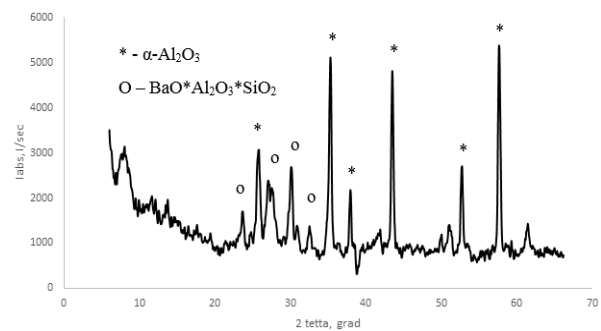


Рис. 2. Рентгенограмма композиции 60/40

■ Исследованные стеклокерамические композиции на основе боросиликатных стекол обладают необходимыми диэлектрическими характеристиками и невысоким ТКЛР и пригодны для использования в микропроцессорных системах на основе LTCC. Однако в ходе работы для них получены невысокие значения относительной плотности при высоких температурах спекания, что свидетельствует о наличии внутренней пористости и, как следствие, высоких значений диэлектрических потерь.

■ Литература

1. Кондратюк Р. Низкотемпературная совместно спекаемая керамика (LTCC). Преимущества. Технология. Материалы// Передовые технологии. 2011. № 5. С. 14–17.
2. Ming Liu, Hongqing Zhou. Low Temperature Sintering and Dielectric Properties of Ca-Ba-Al-B-Si-O Glass/Al₂O₃ Composites for LTCC Applications// Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2013. № 28. С. 1085–1090.