

Разработка отечественного керамического материала для изготовления изделий по технологии LTCC

Юрий Непочатов, Светлана Кумачёва,
Юлия Швецова (г. Новосибирск), Александр Дитц (г. Томск)

Статья посвящена актуальной проблеме получения отечественной низкотемпературной керамики для изготовления изделий по технологии LTCC. В ней описано поэтапное решение поставленной задачи, включая исследование керамики зарубежных производителей для определения компонентов с последующим воспроизведением данного состава и отработку технологии изготовления изделий (многослойных подложек и корпусов) на покупных материалах с получением технических характеристик, соответствующих зарубежным аналогам.

ВВЕДЕНИЕ

Основными компонентами для производства многослойных печатных плат традиционно являлись органические материалы с низкими значениями относительной диэлектрической проницаемости (FR-4, $\epsilon_r = 3,5 \dots 4,5$) и керамика с высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon_r = 10 \dots 12$). Увеличение рабочих частот электронных приборов потребовало создания нового материала, который, с одной стороны, позволял бы легко создавать многослойные печатные платы, а на высоких частотах имел бы характеристики, схожие с керамикой.

Новый материал получил название «низкотемпературная совместно обжигаемая керамика» (Low Temperature Cofired Ceramic, LTCC). Он используется для производства ВЧ- и СВЧ-микросхем низкой и средней степени интеграции и других приборов. Основными потребителями изделий на основе LTCC являются производители электронной аппаратуры, выпускающие как изделия массового потребления, так и двойного назначения. Этот материал находит широкое применение благодаря уникальному сочетанию свойств по сравнению с традиционными, высокотемпературными материалами. Основные достоинства технологии LTCC:

- более экономичное производство по сравнению с высокотемпературной технологией;
- возможность проектирования и производства трёхмерных контуров;
- возможность формирования ленты или подложки любой формы;
- хорошая теплопроводность по сравнению с печатными платами;

- неограниченное число рабочих слоёв;
- возможность размещения пассивных компонентов внутри подложки, что уменьшает размер контуров более чем на 50% по сравнению с печатными платами;
- температура обжига не более 1000°C, что позволяет применять материалы с малым удельным сопротивлением, такие как золото и серебро, вместо молибдена и вольфрама, используемых в высокотемпературной технологии;
- каждый слой инспектируется до сборки модуля и, при необходимости, может быть заменён, что повышает процент выхода годных изделий;
- обеспечение герметизации слоёв;
- возможность автоматизации многих процессов при серийном производстве;
- сокращение производственных циклов по сравнению с обычными толстоплёночными технологиями.

Постановка задачи

По оценке компании ЗАО «Предприятие ОСТЕК», опубликованной в отраслевом информационном бюллетене «Степень Интеграции», количество предприятий, проявляющих интерес к материалам из LTCC, с 2009 года возросло в 2 раза. В ближайшее время актуальность использования LTCC, как для спецтехники, так и для широкого гражданского применения, будет только возрастать.

На сегодняшний день в России нет ни одного производителя, располагающего полным циклом производства низкотемпературной керамики. Большинство компаний покупают готовые изделия за границей, остальные при-

обретают у зарубежных производителей полуфабрикаты (сырые керамические ленты). Это, в основном, материалы фирмы Du Pont (США) (керамика «Green Tape 951», комплект проводниковых паст) и Ferro (США). Сложившаяся ситуация ведёт к повышению стоимости изделий и аппаратуры, а значит к снижению конкурентных преимуществ и зависимости производителей от импортных поставок.

Освоение в России технологии LTCC осложняется рядом обстоятельств. Во-первых, сдерживание применения таких материалов происходит из-за отсутствия современного высокопроизводительного и высокоточного оборудования. Во-вторых, на сегодняшний день недостаточно изучены процессы изготовления композиционного материала. Существует проблема совместимости стеклосвязки и керамической составляющей, связанной с возможными различными коэффициентами термического расширения (КТР). (Материалы считаются совместимыми, если значения их КТР отличаются не более чем на 7%.) При этом состав стеклосвязки должен обеспечить спекание композиционного материала при температурах около 900°C. Кроме того, необходимо обеспечить низкие значения диэлектрических параметров, а фундаментальные исследования в этой области в России давно не ведутся.

И, наконец, препятствием для широкого использования LTCC-материалов является привязанность к зарубежным производителям, поскольку их керамические материалы спроектированы только под определённые металлургические пасты того же производителя, а стоимость паст составляет большую часть стоимости изделия.

Если вопрос с оборудованием за последние годы начинает решаться (всё большее количество заводов проводят модернизацию своего парка), то вопрос покупки и передачи технологий остаётся открытым. Это связано с тем, что многие изделия, получаемые из LTCC, применяются в издели-

ях ВПК зарубежных стран (из таких композиционных материалов, например, производят планарные антенны для систем наведения ракет), поэтому продажа технологий за пределы этих стран запрещена.

Учитывая вышесказанное, задача создания отечественного материала для изготовления изделий из низкотемпературной совместно обжигаемой керамики является чрезвычайно актуальной.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЛТСС

ООО «Керамик Инжиниринг» с 2009 года занимается разработкой технологий в области технической керамики. Обладая необходимыми знаниями, кадрами, оборудованием и опытом проведения работ по данной тематике, компания с 2012 года ведёт работы по получению низкотемпературных композиционных материалов на основе Al_2O_3 и стеклосвязки (ЛТСС) и изделий из них.

Специалистами компании было проведено исследование состава покупного материала с целью разработки состава и технологии получения низкотемпературных композиционных материалов на основе Al_2O_3 и стеклосвязки (ЛТСС) с последующим изготовлением из полученного материала светодиодного корпуса с металлизацией.

Появление на внутреннем рынке материалов ЛТСС позволило бы российским компаниям заместить импортные аналоги, расширить область применения ЛТСС и повысить качественные параметры и конкурентоспособность своих изделий (приборов) при одновременном снижении себестоимости.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КЕРАМИКИ

Согласно патентным данным [1–3] для формирования шликера используется порядка 5% полимерной связки от веса твёрдых компонентов шликера, включающих стёкла и керамический наполнитель. Обычно рекомендуется использовать не более 30% полимерного связующего материала и добавок и минимум 70% неорганического керамического сырья.

В качестве полимерной связки для сырой керамической ленты предложены разные полимерные материалы, такие как поливинилацетат, поливинилбутираль, поливиниловый спирт, целлюлозные полимеры – этилцеллюлоза, метилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, атактический полипропи-

лен, полиэтилен, силиконовые и акриловые полимеры и др.

Обычно в полимерную связку включают пластификатор, который подбирают в зависимости от используемого полимера. Наиболее часто применяются следующие пластификаторы: диэтилфталат, дибутилфталат, диоктилфталат, бутилбензилфталат, алкилфосфаты, полиалкиленгликоли и др.

Растворитель подбирается таким образом, чтобы достигнуть полного растворения полимера. Кроме того,

растворитель должен быть достаточно летуч и обладать температурой кипения ниже температуры деструкции всех компонентов органической среды. Наиболее часто используются растворители, имеющие точку кипения ниже $150^\circ C$. В эту группу растворителей входят ацетон, ксилол, изопропанол, метанол, этанол, этилацетат, толуол, метилхлорид, метилэтилкетон и др., при этом использование хлорсодержащих растворителей нежелательно по экологическим соображениям.

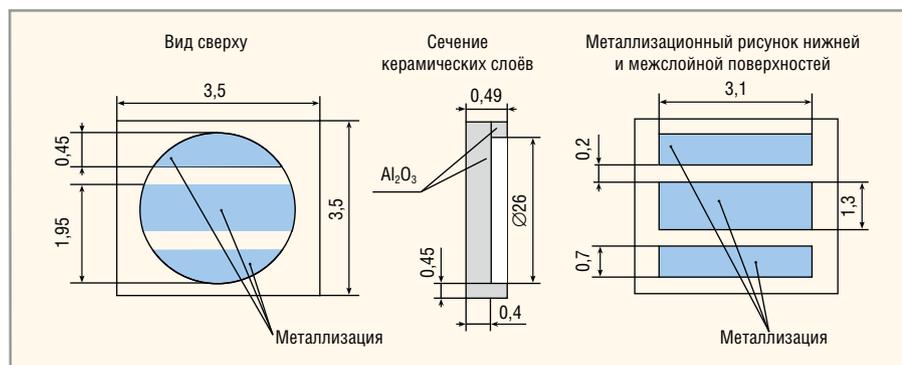


Рис. 1. Типопредставитель многослойного светодиодного корпуса Al_2O_3 с серебряной металлизацией

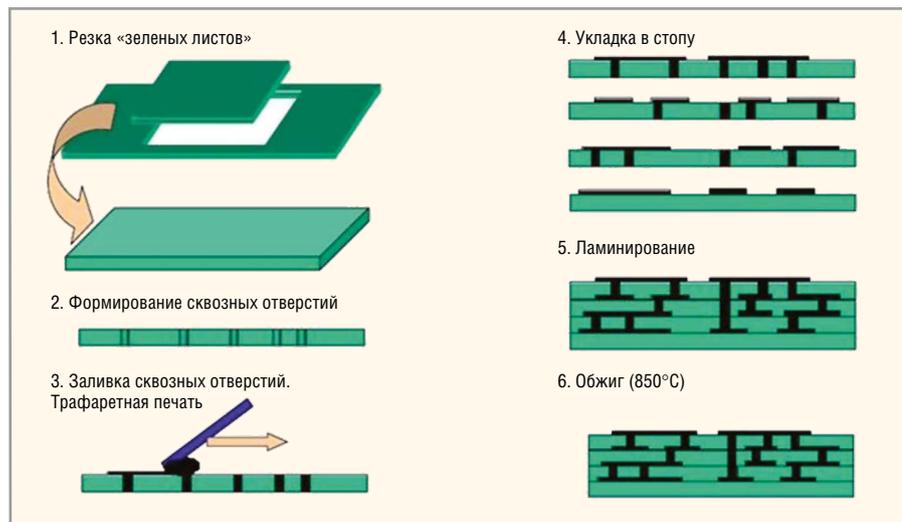


Рис. 2. Последовательность технологических операций при изготовлении корпуса светодиода

Данные о других функциональных добавках в патентах, как правило, не приводятся, поскольку это является конфиденциальной информацией производителя. Поэтому задачей исследования являлся комплексный анализ состава образца LTCC-керамики с целью идентификации и количественного определения компонентов, входящих в состав органической связки.

Исследования полимерного композиционного материала были выполнены как с применением прямых методов анализа ингредиентов, так и анализа с предварительным отделением

добавок и наполнителей от полимерной части композита. Идентификация выделенных компонентов проведена с комплексным использованием современных физических методов исследования: ИК-Фурье и ЯМР (1H и ^{13}C) спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, термогравиметрического (ТГ) анализа и электронной микроскопии с рентгено-спектральным элементным анализом.

В результате исследования образца керамики LTCC установлено, что плёнка представляет собой смесь неорганического наполнителя сложного состава, включающего соединения алю-

миния, кремния, бария и кальция, и органической связки, в состав которой входят полимер – поливинилбутираль и фталатный пластификатор – ди-(2-этилгексил) эфир фталевой кислоты, часто именуемый как ДОФ (диоктилфталат).

Изготовление светодиодного керамического корпуса

На базе линии по производству керамических корпусов ЗАО «НЭВЗ-Керамикс» из полученных составов был изготовлен типопредставитель многослойного светодиодного корпуса Al_2O_3 с серебряной металлизацией (см. рис. 1). Конструкция корпуса представляет собой несколько слоёв керамики с нанесёнными полями металлизации. Верхний слой имеет отверстие диаметром 3 мм. Для металлизации использовалась коммерчески распространяемая серебряная паста. Последовательность технологических операций изготовления светодиодного корпуса представлена на рисунке 2. Основные технические характеристики полученных многослойных керамических подложек приведены в таблице.

Выводы

В результате проведённой работы:

- 1) исследованы образцы сырых («зелёных») керамических лент зарубежных производителей и определены основные компоненты, входящие в их состав;
- 2) изготовлены многослойная керамическая подложка и корпус для светодиодов;
- 3) измерены размеры элементов токопроводящих рисунков и габаритные размеры светодиодного корпуса, а также его основные технические характеристики.

Результаты, полученные в ходе выполнения исследований и разработки технологических процессов изготовления изделий по технологии LTCC, позволили определить направления работ по созданию отечественных составов керамических лент.

Литература

1. Castable ceramic compositions. Patent US 4536535, 1985
2. Borate glass based ceramic tape. Patent US 6147019, 2000
3. Thick film paste via fill composition for use in LTCC applications. Patent US 7722732, 2010

Основные технические характеристики полученных многослойных керамических подложек

Параметр	Значение
Предел прочности на изгиб, мПа	250
Коэффициент температурного расширения, $\times 10^{-6}/K$	5,5
Теплопроводность, Вт/м \times К	3
Сопротивление изоляции, Ом \times см	$>10^{13}$
Значение диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц (при нормальных условиях)	7
Потери в диэлектрике на частоте 1 МГц	$<0,003$
Плотность, г/см ³	2,8
Шероховатость поверхности, мкм	$<0,4$
Выдерживаемое напряжение, кВ/мм	>15
Толщина слоя, мкм	40...125
Плоскостность подложки, мм/15 мм	$<0,03$

