

文章编号: 1000-324X(2006)02-0267-10

低温共烧陶瓷 (LTCC) 技术在材料学上的进展

王悦辉, 周 济, 崔学民, 沈建红
(清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 低温共烧陶瓷 (LTCC) 技术是近年发展起来的令人瞩目的整合组件技术, 已经成为无源集成的主流技术, 成为无源元件领域的发展方向和新的元件产业的经济增长点. 本文叙述了低温共烧陶瓷技术 (LTCC) 的特点、制备工艺、材料制备相关技术和国内外研究现状以及未来发展趋势.

关 键 词: 低温共烧陶瓷 (LTCC); 无源集成; 玻璃陶瓷; 微波介质

中图分类号: TM281, TN451 **文献标识码:** A

1 引言

随着微电子信息技术迅猛发展, 电子整机在小型化、便携式、多功能、数字化及高可靠性、高性能方面的需求, 进一步推动了电子元件日益向微型化、集成化和高频化的方向发展, 这就要求基板能满足高传播速度、高布线密度和大芯片封装等要求. 低温共烧陶瓷技术 (Low Temperature Cofired Ceramic, LTCC) 是近年来兴起的一种令人瞩目的多学科交叉的整合组件技术, 涉及电路设计、材料科学、微波技术等广泛的领域. 由于它在信息时代为各种电子系统的元器件以及模块小型化、轻量化提供了比较好的解决途径, 因此在国内国际上越来越受到重视, 广泛用于基板材料、封装材料以及微波器件材料等. 其中该种基板被用作第五代电子元件组装用基板, 已经成为无源集成的主流技术, 成为无源元件领域的发展方向和新的元件产业的经济增长点. 目前, LTCC 材料在日本、美国等发达国家已进入产业化、系列化和可进行材料设计的阶段^[1]. 许多 LTCC 材料生产厂家可以提供配套系列产品. 但在国内仍属于起步阶段, 拥有自主知识产权的材料体系和器件几乎是空白. 国内目前 LTCC 陶瓷材料基本有两个来源: 一是购买国外陶瓷生带; 二是 LTCC 生产厂从陶瓷材料到生带自己开发. 随着未来 LTCC 制品市场中运用 LTCC 制作的组件数目逐渐被 LTCC 模块与基板所取代, 终端产品产能过剩, 价格和成本竞争日趋激烈, 元器件的国产化必将提上议事日程, 这为国内 LTCC 产品的发展提供了良好的市场契机. 国内现在急需开发出系列化的、拥有自主知识产权的 LTCC 瓷粉料, 并专业化生产 LTCC 用陶瓷生带系列, 为 LTCC 产业的开发奠定基础.

2 LTCC 的技术概况

2.1 LTCC 的技术特点

收稿日期: 2005-03-16, 收到修改稿日期: 2005-05-20

基金项目: 国家 863 计划 (2003AA32G030); 国家 973 计划 (2002CB613306)

作者简介: 王悦辉 (1974-), 女, 博士后. 通讯联系人: 周 济. E-mail: zhouji@mail.tsinghua.edu.cn

LTCC 技术是于 1982 年休斯公司开发的新型材料技术,是将低温烧结陶瓷粉制成厚度精确而且致密的生瓷带,在生瓷带上利用激光打孔、微孔注浆、精密导体浆料印刷等工艺制成所需要的电路图形,并将多个被动组件(如低容值电容、电阻、滤波器、阻抗转换器、耦合器等)埋入多层陶瓷基板中,然后叠压在一起,内外电极可分别使用银、铜、金等金属,在 900°C 下烧结,制成三维电路网络的无源集成组件,也可制成内置无源元件的三维电路基板,在其表面可以贴装 IC 和有源器件,制成无源/有源集成的功能模块。

LTCC 工艺流程见图 1. 图 2 为典型的 LTCC 组件结构示意图. 由此可知,采用 LTCC 工艺制作的多芯片组件具有可实现 IC 芯片封装、内埋置无源元件及高密度电路组装的功能。

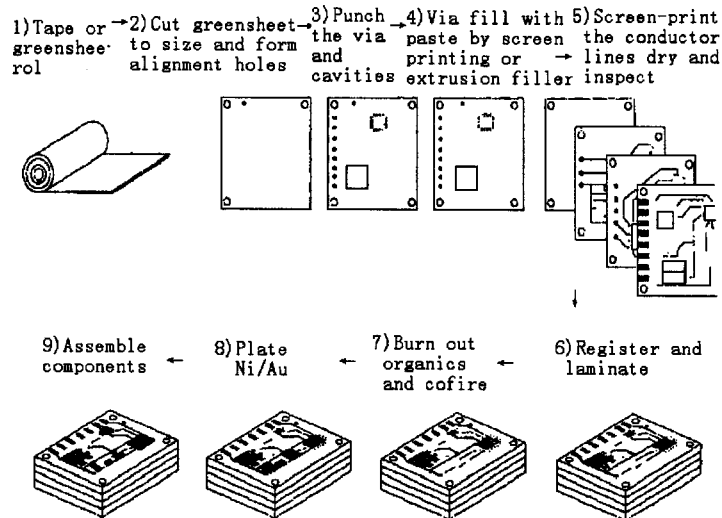


图 1 LTCC 工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of LTCC technology

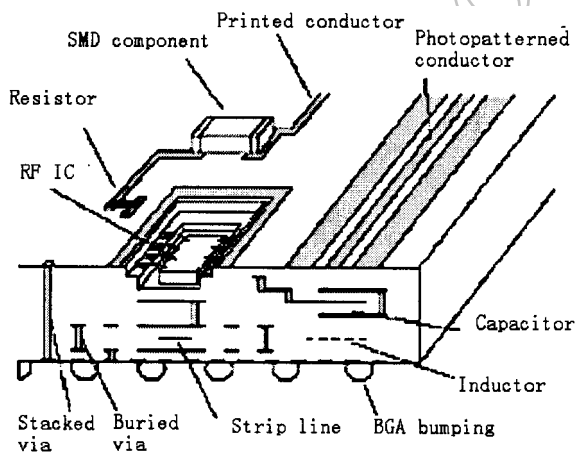


图 2 LTCC 制作组件

Fig. 2 Structure of LTCC module

现多功能化和提高组装密度; 5) 可适应大电流及耐高温特性要求,具有良好的温度特性,如较小的热膨胀系数,较小的介电常数稳定系数. LTCC 基板材料的热导率是有机叠层板的 20 倍,故可简化热设计,明显提高电路的寿命和可靠性; 6) 与薄膜多层布线技术具有良

与其他集成技术相比,具有以下特点^[1~4]: 1) 根据配料的不同,LTCC 材料的介电常数可以在很大范围内变动,增加了电路设计的灵活性; 2) 陶瓷材料具有优良的高频、高 Q 和高速传输特性; 3) 使用电导率高的金属材料作为导体材料,有利于提高电路系统的品质因数; 4) 制作层数很高的电路板,易于形成多种结构的空腔,内埋置元器件,免除了封装组件的成本,减少连接芯片导体的长度与接点数. 可制作线宽 $< 50\mu\text{m}$ 的细线结构电路,实现更多布线层数,能集成的元件种类多,参量范围大,于实

好的兼容性,二者结合可实现更高组装密度和更好性能的混合多层基板和混合型多芯片组件; 7) 易于实现多层布线与封装一体化结构,进一步减小体积和重量,提高可靠性、耐高温、高湿、冲振,可以应用于恶劣环境; 8) 非连续式的生产工艺,便于基板烧成前对每一层布线和互连孔进行质量检查,有利于提高多层基板的成品率和质量,缩短生产周期,降低成本。

LTCC 技术由于自身具有的独特优点,用于制作新一代移动通信中的表面组装型元器件显现出巨大的优越性。如移动通信中采用 LTCC 技术制作的 SMD 型 VCO、LC 滤波器、频率合成组件、DC/DC 变换器、功率放大器、蓝牙组件等均已获得越来越广泛的应用。

2.2 LTCC 技术对陶瓷材料的要求

LTCC 技术目前主要包括设计技术、生磁(瓷)料带技术和混合集成技术。生磁(瓷)料带技术主要是指四大无源器件材料的低温烧结黑白陶瓷技术,包括电容器陶瓷、电阻器陶瓷、电感器铁氧体和变压器铁氧体、生磁带材低温共烧“陶瓷/Ag 浆”、“铁氧体/Ag 浆”、“铁氧体/电子陶瓷/Ag 浆”体系,通过优化设计,采用不同的配料方法可生产出品种不同、性能各异的生瓷带。

LTCC 产品性能好坏完全依赖所用材料的稳定性和工艺。LTCC 材料特性与组成配方控制、玻璃及介质陶瓷材料的种类、组成与粒径控制等有很大关系,作为 LTCC 技术关键的基础材料,应达到下列要求:

(1) 介电常数在 2~20000 范围内系列化,以适应多种用途。用于多层布线基板的基材应使用介电常数较小的介质陶瓷材料以改善信号延迟,一般要求 $\epsilon \leq 10$, 最好 $< 4 \sim 5$ 。如能将介电常数减小到 4 左右,信号延迟时间就可以减小 33% 以上。

谐振器的尺寸大小与介电常数的平方根成反比,因此作为介质材料时,要求介电常数要大,以减小器件尺寸。目前,超低损耗的极限或超高 Q 值、相对介电常数 (>100) 乃至 >150 的介质材料是研究的热点。需要较大电容量的电路,可在 LTCC 介质陶瓷基板材料层中夹入有较大介电常数的介质材料层,其介电常数可在 20~100 之间选择。这层材料可当作埋入式滤波器或精度要求较高而电容量值较大的电容器介质层材料,形成 MIM 夹层电容器。这些介质材料一般是以高品质因数 (Q) 值、低电容量温度系数的材料为主。至于在多层基板结构中其他的埋入式电容与电阻材料,可采用厚膜工艺设计与制作在需要之处,对于这类材料的介电常数可从数百到数千范围选择,电阻材料的电阻率为 $10 \sim 100 \text{k}\Omega/\square$ 。高的品质因子 Q 值或低的介质损耗,以降低器件在高频下的插入损耗和保证良好的选频特性^[5]。

(2) 良好的热稳定性。要求热膨胀系数 (CTE) 可以调整到接近所载芯片的 CTE。LTCC 材料的 CTE 为 $4 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 左右, Si 的 CTE 为 $3.5 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。因此, LTCC 材料与 Si 芯片的具有良好的 CTE 匹配性。谐振频率的温度系数 (τ_f) 尽可能的小,大约在 10^{-6} 数量级,最好为零,从而保证器件的热稳定性。

(3) 烧结温度应控制在 900°C 以下,使用 Ag、Cu 等高电导率的金属做内电极材料。瓷料致密化和晶化的温度适宜,不能过低,从而使有机物及溶剂挥发除尽得到具有致密、无孔洞的微观结构。保持玻璃致密化及结晶化时,内部组成相的收缩率、玻璃与金属布线烧结时的伸缩变化应基本一致。

(4) 除此之外,还要求材料物理、化学稳定性高,机械强度大,弹性模量小,热传导率高,热扩散性好,局部缺陷尽可能的少等。

3 LTCC 基板、封装材料

目前已开发的 LTCC 基板材料很多,大致可分为三大类^[6]: (1) 陶瓷-玻璃系(微晶玻璃). 烧结过程中,玻璃晶化成低损耗相,使材料具有低介电损耗,这种工艺适用于制作 20~30GHz 器件; (2) 玻璃加陶瓷填充料的复合系. 玻璃作为粘结剂使陶瓷颗粒粘结在一起,玻璃和陶瓷间不发生反应并要求填充物在烧结时与玻璃形成较好的浸润. 填充物主要是用来改善陶瓷的抗弯强度、热导率等,此时玻璃不仅作为粘结剂,而且在烧结过程中玻璃和填充料反应形成高 Q 值晶体. 材料的性能由烧结工艺条件控制,如烧结升温速率、烧结温度、保温时间等; (3) 非晶玻璃系. 国内外研究集中在“微晶玻璃”系^[7~9]和“玻璃+陶瓷”系^[10~13]. 但仍存在“微晶玻璃”系材料烧结温度难于低于 900 °C 和“玻璃+陶瓷”系材料难于高致密化而使材料介电常数比较大、介电损耗过大等问题,还不能完全满足多层电路性能的要求.

表 1 体积为 10^{-24}cm^3 离子的电子极化强度

Table 1 Electron polarized intensity of ions in 10^{-24}cm^3

B^{3+}	Si^{4+}	Al^{3+}	Y^{3+}	Ti^{4+}	Zr^{4+}	Na^+
(0.003)	(0.0165)	(0.052)	(0.55)	(0.185)	(0.37)	(0.179)
Li^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Pb^+
(0.029)	(0.83)	(0.094)	(0.47)	(0.85)	(1.55)	(6.4)

表 2 一些公司的低温共烧介质材料性能

Table 2 Examples of typical fired LTCC materials properties

Kinds	Materials	Supplier	Sintering	CTE		Bulk re-	Flexural
			temperature	$/10^{-6}\cdot^\circ\text{C}$	$\epsilon_{\text{R}}/1\text{MHz}$		
			$/^\circ\text{C}$			sistivity	strength
						$/\Omega\cdot\text{cm}$	$/\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$
Crystallized glass	Ca-B-Si-O	FerroA6-5	850	5.3	7.5	10^{12}	1600
	Mg-Al-Si-O	IBM	850~1050	2.4~5.5	5.3~5.7	—	—
	Pb-Si-B-Ca Al_2O_3	NEC	900	4.2	7.5	10^{14}	3000
Glass+ ceramic	$\text{SiO}_2+\text{B-Si-O}$	NEC	900	1.90	3.9	10^{13}	1400
	Glass+ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaZrO}_3$	Dupont	850	7.9	8.0	10^{12}	2100
	Al_2O_3+ P-Al-B-Si-O	Hitachi	850	—	5.0	10^{12}	—
Single-phase ceramic	$\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$	Toshiba	960~980	5.5	8.5	10^{13}	1700

介电常数与材料的微观结构密切相关,式(1)表明了这种关系,

$$\epsilon = 1 + P/\epsilon_0 E \quad (1)$$

式中: ϵ_0 —为真空介电常数, P —极化强度, E —电场强度.

由上式可知,电子的、离子的及极性的机理决定了 LTCC 介质的极化强度. 电子极化强度取决于离子和偶极子效应. 表 1 为某些在电子玻璃中常用的离子的电子极化强度. 表

2 为国外一些公司的 LTCC 介质材料性能.

3.1 玻璃 - 陶瓷体系

玻璃 - 陶瓷体系一般是由硼和硅构成基本的玻璃网状组织, 这些玻璃的构成物加上单价或双价碱性的难以还原的氧化物类元素可以重建玻璃的网状组织. 该玻璃材料在烧结前是玻璃相, 在烧结过程中, 经过成核与结晶化过程成为具有结晶相的陶瓷材料. 掌握玻璃的成核和析晶规律, 有效地控制成核和析晶是得到所需性能玻璃陶瓷的关键^[14]. 控制晶化依赖于有效地成核. 不同的热处理过程可以得到不同粗细的晶粒, 如果成核温度过高或过低、成核时间过短, 则玻璃体中晶核浓度过低, 在后期将可能长成粗达几十微米的晶粒; 如果晶体生长期保温时间过短, 则不能长成必要的晶相百分比; 只有在恰当的成核温度和成核时间, 才能获得足够的晶核浓度, 有利于成长足够的细小晶粒和必要的结晶率. 晶体生长温度和时间也很关键, 温度过高则可能使晶核重新溶入或使试样变形; 温度太低或保温时间过短则使晶粒成长不足, 结晶率过低. 因此, 确定适当的热处理制度是决定最后材料性能的关键之一.

表 3 Ferro公司的玻璃材料性能
Table 3 Glass properties of Ferro company

Properties/product	EG0024	EG0221/0225	EG2410	EG2770	EG2782
Thermal expansion @260°C	45.5	37.5	6.5	41.5	62.0
($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)@Set point	48.5	8.0~15.0*	50.0	45.0	62.0
Transformation point/ $^{\circ}\text{C}$	645	815	620	825	640
Softening point/ $^{\circ}\text{C}$	750		>1000	970	745
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.37	2.64	2.70	2.60	2.52
Typical firing temperature/ $^{\circ}\text{C}$	900	>950	1300	>1000	850
Typical powder forms	VWG	MVG, SRRG	MVG	TF	VWG
Typical application	Sintering aid	Sintering aid /ceramic	Sintering aid /glaze	Sintering aid	Sintering aid
Glass type	Si-B-Mg-Al	Mg-Al-Si (Devitrified)	Si-Mg-Al	Si-Al-Mg-Ca	Ca-Si-B

设计和选择获得适当的结晶相, 将有助于提高 LTCC 材料的品质因数、降低材料的高频损耗. 由于采用由玻璃态转结晶态的介质, 在陶瓷烧制过程中, 银、铜等导体与介质的相互影响大大减轻, 因此需开发可以在低于银、铜等低熔点温度下烧制的由玻璃态转结晶态的混合物. 由于烧制的玻璃 - 陶瓷组织具有无多孔相联的结构, 避免了银等导体渗入玻璃 - 陶瓷组织. 但是并非所有玻璃 - 陶瓷组织允许金和银位于相同的组织中. 同时, 由于柯肯达尔孔洞 (kirkendall voiding), 存在着通过填充材料连接金和银的可靠性问题.

一般这种玻璃 - 陶瓷材料以堇青石 ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) 系玻璃 - 陶瓷、钙硅石 ($\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) 玻璃 - 陶瓷及锂辉石 ($\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$) 等最为著名^[15]. 另外, 也有钙长石系里的钙长石玻璃 - 陶瓷. 以上都采用硅酸盐类的玻璃 - 陶瓷材料, 添加 P_2O_5 、 Li_2O 、 B_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 中 1~3 种添加物组成, 其烧结温度均在 $850\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 之间, 介电常数及热膨胀系数均小. Ca-B-Si-O 体系材料作为封装材料得到了广泛的研究^[16,17], 几年才开始被作为低介高频陶瓷材料研究. 其离子具有较低的极化强度, 在 850°C 烧结时经致密

化成硼酸钙, 其复合介电常数为 6 ± 0.3 . Ferro 公司的 Ferro A6 系列材料多采用此玻璃陶瓷体系^[18].

3.2 玻璃 + 陶瓷

玻璃加各种难溶陶瓷填充相系统是目前最常用的 LTCC 材料. 填充相主要有 Al_2O_3 、 SiO_2 、堇青石、莫来石等, 玻璃主要是各种晶化玻璃. 该系统主要包括结晶化玻璃 - 氧化铝复合系和结晶化玻璃 - 其他陶瓷复合系. 结晶化玻璃和其他陶瓷的复合系主要包括蓝晶石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、锂辉石 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)、硅灰石 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸镁 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、四硼酸锂等与 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃的混合物, 其烧结温度在 900°C 左右. 这种方法不仅工艺简化, 成分易控制, 而且烧结时的密度快速增长移向较高温度, 有利于烧尽来自生片和浆料的有机物和降低基板的高温变形. 此类低温共烧陶瓷介质材料具有较低的介电常数、较小的温度系数、较高的电阻率和化学反应稳定性等特性. 表 4 为常用的陶瓷填充材料及其特性.

我们知道基板的介电常数与基板材料各分相介电常数有关, 即:

$$\ln \varepsilon = x_1 \ln \varepsilon_1 + x_2 \ln \varepsilon_2 + \cdots + x_i \ln \varepsilon_i \quad x_1 + x_2 + \cdots + x_i = 1 \quad (1)$$

式中, ε_i 、 x_i 分别为材料中 i 组分的介电常数和体积含量.

表 4 陶瓷填充材料及其特性
Table 4 Properties of filling

Materials	Properties (at 1MHz, 25°C)			Breakdown voltage /kV·mm ⁻¹	Bulk resistivity(25°C) /Ω·cm
	tgδ	ε	Dissipation factor		
Zircon	0.001~0.0014	8.0~10.5	0.013~0.009	6.3~11.5	> 10 ¹⁴
Mg-Si-O	0.0004~0.001	5.8~6.7	0.002~0.008	7.9~11.9	10 ¹⁷
Cordierite	0.0003~0.007	4.1~5.4	0.008~0.010	5.5~9.1	10 ¹⁶
Al ₂ O ₃	0.0003~0.002	8.2~10.2	0.002~0.03	9.9~15.8	10 ¹⁶
Spinel	0.0004	7.5	0.003	11.9	10 ¹⁴
MgO	0.001	8.2	0.002~0.01	8.5~11.0	> 10 ¹⁴
BeO	0.001	5.8	0.006	9.5~13.8	> 10 ¹⁴
ZrO ₂	0.01	12.0	0.12	~5.0	10 ⁹
Spodumene	0.004	6.4	0.03	—	10 ¹⁰
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0.005	5.3	0.03~0.10	—	10 ¹²
Pyroceram	0.0017~0.013	5.5~6.3	0.01~0.07	9.9~11.9	10 ¹²
Air or vacuum	—	1.0	—	—	—

因此, 填充介质及玻璃相的介电常数大小与整个基板介电常数大小密切相关. 玻璃加到结晶质陶瓷填料中, 然后在升高温度下烧结. 其中, 低软化点玻璃起助熔剂作用, 促进多相陶瓷复合材料致密化; 陶瓷填充材料经过适当的活化处理, 材料的表面活性增高, 烧结时加速了固相传质, 同时增加了填充介质在玻璃液相中的溶解度, 因而降低了烧结温度, 用来改善基板的机械强度、绝缘性和防止烧结时由于玻璃表面张力引起的翘曲^[19]. 基板材料

中玻璃介质成分的选择是十分重要的. 因为它不仅与基板材料介电常数有关, 还与基板的烧结温度、收缩率等密切相关. 其中玻璃材料的选择原则为必须选择低导电性和对环境稳定性高的材料. 同时在设计玻璃时最好使玻璃的软化点到晶化温度范围大一些. 一方面导体材料容易与基板材料匹配, 另一方面填充相与玻璃相之间的比例宽容度大. 通常对于硅酸盐玻璃, 选用 SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 比较合适; 对于硼硅酸盐玻璃, 选用 SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 比较合适.

根据介电常数混合原则, 为制备低介电常数的陶瓷材料, 宜在陶瓷基板中引入介电常数较低的组分.

3.3 单相陶瓷

商用 LTCC 生片多以高性能的玻璃陶瓷体系作为基板材料为主, 材料中各组分较多, 组成复杂, 共烧时要求各组成间的烧结特性匹配和化学性能兼容. 多相系统的存在增加了与导体材料相互作用的可能性, 降低了材料的可靠性. 因此需要开发新的材料系统, 减少 LTCC 生片材料组分. 因此无玻璃组分的单相陶瓷材料引起人们的重视. 此类材料, 已开发的主要品种为硼酸锡钡陶瓷 ($\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$) 和硼酸锆钡陶瓷 $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, 烧结范围都在 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 烧成. 这些系统的结晶度较高, 从而高温高湿度状态下也并不引起 Ag 布线的迁移.

Matjaz Valant^[20] 等研究了锆酸钙、硅酸钙和碲酸钙三种单相低烧结温度材料的烧结性能、介电性能以及与 Ag 导体间的作用. 实验结果表明碲酸钙材料烧结温度最低, 但介电常数较大, 并与 Ag 导体发生反应. 硅酸钙具有较低的介电常数和损耗, 但烧结温度较高. 锆酸钙具有较低的介电常数和损耗, 且烧成温度适当, 是最具有发展潜力的 LTCC 材料, 通过进一步细化粉体或添加少量烧结助剂, 使烧结温度降低至 900°C 以下.

3.4 LTCC 微波元器件材料

采用 LTCC 技术将多种元器件复合或集成在多层陶瓷基板中已经成为当今电子电路研究发展的主流技术. 对于不同介电常数和组成的两种材料的共烧匹配性以及如何减少相互间的反应活性等是研究的重点. 若两者烧结无法匹配或兼容, 烧结之后将会出现界面层分裂的现象; 如果两种材料发生高温反应, 其生成的反应层又将影响原来各自材料的特性. 应用 LTCC 技术的陶瓷材料应具备以下几个要求: (1) 烧结温度一般应低于 950°C , 以便和 Ag、Cu 等导体共烧; (2) 介电常数和介电损耗适当, 一般要求 Q 值越大越好; (3) 谐振频率的温度系数 τ_f 应小; (4) 陶瓷与内电极材料等无界面反应, 扩散小, 相互之间共烧要匹配; (5) 粉体特性应利于浆料配制和流延成型等.

国际上微波介质材料与器件行业一方面为了缩小器件的体积而开发高介电常数的材料体系, 另一方面为了提高器件的灵敏度而研究高品质因子的材料配方, 重视器件工作的高温性而开发小谐振频率温度系数的介质陶瓷. 目前诸多低烧陶瓷体系已被广泛地开发和利用. 如 $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ 体系^[21]、 $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_3\text{-BaO-TiO}_2$ 体系^[22]、 $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 体系^[23]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ 体系^[24]、复合钙钛矿结构和钨青铜结构材料体系等. 表 5 列出了目前国内常用的一些微波介质材料体系.

近几年来, LTCC 多层滤波器得到快速发展, 目前最小可以做到 $2.0\text{mm}\times 1.2\text{mm}\times 0.8\text{mm}$. Ferro 公司拥有两种 LTCC 微波介质陶瓷: $\epsilon_r=37(\text{COG350H}, (\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_3)$, $\epsilon_r=83(\text{COG820MW}, (\text{Ba}, \text{Nd})\text{TiO}_3)$. 用 LTCC 技术制成双工器可实现小型化用于手机中. 它的需求量很大, 这个市场都被日本、韩国占领. 采用 LTCC 技术制作的微波组件已经可以在 76GHz 下使用^[25,26]. 在国内以往 LTCC 技术局限于制作多层电感、多层电容、LTCC 基板和高密度封装, 对应用 LTCC 技术制作多层微波滤波器、天线、双工器等各种微波器件才刚刚起步.

表 5 常用的一些微波介质材料
Table 5 Microwave dielectric materials

Materials	ϵ	$Q \cdot f$	τ_f
Ba(Sn,Mg,Ta)O ₃	25	200000	-5~+5
(Zr,Zn)O ₄	38	50000	-5~+5
(Ba _{6-3x} Sm _{1-y} Nb _{1-y}) _{1+2x} Ti ₁₁ O ₅₄	77	9000	9
SrO-CaO-Li ₂ O-xLa ₂ O ₃ -TiO _{2(1-x)} Sm ₂ O _{3,x=0.17}	117.5	4122	+149
SrO-CaO-Li ₂ O-xNd ₂ O ₃ -TiO _{2(1-x)} Sm ₂ O _{3,x=0.17}	112.5	4928	+135
BaO·4TiO ₂ ·0.1WO ₃	35	8400(6)	0
(Mg _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	21	16000(3)	0
0.6(Na _{1/2} Nd _{1/2})TiO _{2-0.4} (La,Nd)(Mg _{1/2} Ti _{1/2})O ₃	40	2000	0
(CaSrBa)ZrO ₃	29~32	2000~3000(11)	0.4
(Ba, Sr)O·Sm ₂ O ₃ ·TiO ₂	80	3700(3)	0
(Ba,Sr)O·Sm ₂ O ₃ ·TiO ₂	80	3700(3)	0

4 LTCC 布线材料

对金属材料有如下要求^[27]: 1) 金属粉的物理性质适于丝网漏印细线和填满通孔; 2) 浆料与基板生片粘合剂的有机体系兼容; 3) 金属粉末的烧结行为与基板生料的烧结行为匹配, 控制收缩达到好的面间整体性, 烧结时的收缩差异不能造成基板变形; 4) 烧结后的导带有高的电导率. LTCC 通常使用的导体材料有铜、银、金和银/钯、金/钯. 其中铜系统是研究的热点, 是较为理想的导体材料, 具有电导率高、成本低、抗电迁移性良好等特点.

多层 Cu 布线发展中需要解决的一个关键性问题是 Cu 的保护和有机物的排除. 如何保证尽可能排除有机物, 同时又抑制 Cu 浆料的氧化是 LTCC/Cu 制作的一个工艺难点. IBM 公司开发的一项专利技术, 利用一定温度下, 在湿 H₂ 气氛中的水蒸气的氧化作用, 氧化部分有机物及残余 C, 同时, H₂ 起还原气氛作用, 抑制 Cu 的氧化. 湿 H₂ 工艺效果较好, 并可大幅度缩短工艺周期^[30].

银导体有最好的射频和直流损耗特性. 需要了解玻璃陶瓷-银的烧结行为和在工作条件下银迁移和枝晶生长的失效模式. 银迁移可能引起漏电和电介质击穿. 银在低于 875°C 烧结, 银离子不扩散, 而以本身致密化为主, 在 900°C 以上烧结时, 通过含铅和碱离子的玻璃相扩散, 氧化铝和钙长石等结晶相对银扩散起壁垒作用^[28]. FerroA6 是 Ca-Si-B-O 可结晶玻璃, 软化点为 700°C, 银浆料 188 和 299, 以固体含量为基, 分别含有 15 和 30vol% 的 LTCC 玻璃粉. 它们的加入改变了银粉的晶界扩散控制的固态烧结的致密化动力学行为, 致密化移向较高温度. 与 LTCC 玻璃粉的粘性流控制的致密化行为相似, 从而消除了 LTCC 基板的分层、开裂和弯曲缺陷. 但是 LTCC 玻璃的加入会降低导体的电导率, 必须严格控制^[29]. Shapiro^[30] 等以 CaO-B₂O₃-SiO₂+ 陶瓷为基板材料, 银为导线, 在低于 950°C 下烧成, 得到了低损耗的基板.

5 LTCC 材料研究存在的问题和发展趋势

LTCC 材料经历了从简单到复合、从低介电常数到高介电常数和使用频段不断增加等发展过程, 但是目前的体系还是不能令人满意. 存在的主要问题包括: 1) 在体系的选择和性能的提高等方面主要是对大量的实验结果进行经验总结为基础, 尚缺乏有效的理论作指导. 如决定介电常数、介质损耗、谐振频率的温度系数等物理机制间的内在制约关系; 材料中各组分在共烧过程中的各元素迁移规律及相互作用的机理、动力学过程、共烧过程的致密化、异质界面的应力失配、结构失配、兼容性问题; 2) 材料的制备方法多采用高温固相反应法, 不仅烧结时间长, 而且难获得致密均匀的显微结构. 材料系统组成复杂, 相互间化学兼容性、自谐等原因难以在高频下正常工作等问题影响材料的稳定性, 因此不仅需要开发新的材料系统进行组分的优化, 而且需要开发新的工艺方法, 使其具有良好的高频特性以及系列化工作频率并适应集成化需要.

LTCC 技术发展面临来自不同技术的竞争与挑战, 如何继续保持在无线通讯组件领域的主流地位, 还必须继续强化自身技术发展和大力降低制造成本, 不断完善或亟待开发相关技术. 我国对低温烧结的低介电常数的介质材料的研究明显落后. 开展低温烧结介质材料与器件的大规模国产化工作, 不仅具有重要的社会效益而且具有显著的经济利益. 目前, 如何在国际上先进国家已有一定范围知识产权保护垄断的形势下, 开发 / 优化及拥有自主知识产权地利用新原理、新技术、新工艺或新材料制造具有新功能、新用途、新结构的新型低温烧结介质材料和器件, 大力开展 LTCC 器件设计与加工技术、应用 LTCC 器件的大规模产品生产线, 尽快促进我国 LTCC 技术产业的形成与发展是今后研究的主要工作.

参考文献

- [1] <http://info.china.alibaba.com/new/detail/v5000441-d5415282.html>.
- [2] Barnwell P, Zhang W, Lebowitz J, et al. Proc. International Symposium on Microelectronics, IMAPS, Boston, MA, USA, 659-664.
- [3] Penn S J, Alford N McN, Templeton A, et al. Proc. IEE Colloquium on Advanced in Passive Microwave Components. London, UK, 1997, **6**: 1-6.
- [4] Miyake H, Kitazawa S, Ishizaki T, et al. Proc. IEEE MMT-S International Microwave Symposium Digest, Boston, MA, USA, 2000, **1**: 195-198.
- [5] Jantunen H, Kangasvieri T, Kangas J. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2003, (**23**): 2541-2548.
- [6] Dai Steve Xunhu, Huang Rong-Fong, David L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(4): 828-832.
- [7] Malcolm D, Glendenning, William E Lee. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(3): 705-713.
- [8] Cheng fu Yang. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, **15**: 1618-1620.
- [9] Rao R T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(5): 895-908.
- [10] Jean J. Dielectric Ceramic Substrate Materials for Multiplayer Ceramic Packages Comprise Magnesium Uminum Silicon Glass and Calcium Aluminum Boron Silicon Glass, Forming Crystalline Cordierite and Crystalline Calcium Feldspar After Sintering[P], USA, 57862882A
- [11] Kishida K, Nishidem, Sunaharah H, et al. Ceramic Substrate Foruse as Component in Electronic Circuit[P], J.P, 13351622A; EP9608662A1
- [12] Mitsubishi Denki Kk(MITQ). Ceramic Board Material Comprises Ceramic Powder Selected from Aluminum Mullite and Cordierite and Matrix with Cordierite Crystal Phase by Firing. [P], J.P, 622199942A.
- [13] Huang Yamamoto J K. Low Dielectric Constant Ceramics for Patch Antenna Substrates Made by Mixing a Glassy Precursor with a High Purity Cordierite and Dopants Prior to Firing [P], USA, 58588932A
- [14] Raymond L Brown. *IEEE MTT-S Digest.*, 1994. 1727-1730.

- [15] Kummar A H, Knickerbocker S, Tummala R R. IEEE Trans Component Hybrids Manul Technol. 1992, CHMT-15:673-682.
- [16] Muralidhar S K, Robert G J, Shalk A, *et al.* Low Dielectric Low Temperature Fired Glass Ceramics. [P], USA 5258335, 1993
- [17] Chang C R, Jean J H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82(8)**: 1725-1732.
- [18] Gardner R D, Hankey D L, Turvey S P. International Symposium on Advanced Packaging Materials. 1998. 134-137.
- [19] Shim K B, Taecho N, Lee S W. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35(4)**: 813-820.
- [20] Matjaz Valant, Danilo Suvorov. *J. Euro. Cera. Soc.*, 2004, (**24**): 1715-1719.
- [21] Jantunen H, Rautioaho R, Uusimäki A, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83(11)**: 2855-2857.
- [22] Choy J H, Han Y S, Hwang S H, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81(12)**: 3197-3201.
- [23] Kudesia R, Mchale A E, Lsnyder R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77(12)**: 3215-3220.
- [24] Kagata H, Inoue T, Kato J, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys. Part1*, 1992, **31(9B)**: 3152-3155.
- [25] Ito M, Maruhashi K, Ikuina K, *et al.* *IEEE MTT-S Intern. Microwave Symp. Digest*, 2000, **1**: 57-60.
- [26] Lee C H, Sutono A, Han S Laskar. *J. IEEE MTT-S Intern. Microwave Symp. Digest*, 2001, **2**: 945-948.
- [27] Tummala R R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74(5)**: 895-908.
- [28] Shim K B, Tacho N, Lee S W. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35(4)**: 813-820.
- [29] Chang C R, Jean J H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81(11)**: 2805-2814.
- [30] Shapino A A, Kubota N, Yu K, *et al.* *J. Electron Mater.*, 2001, **30(4)**: 386-390.

Development of Low Temperature Cofired Ceramic Technology in Material Field

WANG Yue-Hui, ZHOU Ji, CUI Xue-Min, SHEN Jian-Hong

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The low temperature co-fired ceramics (LTCC) technology was developed in recent years that about integrated technology of electric components. It became mainstream and trend and economy grow point. The paper reviewed the characteristic and technics and relative technologies of LTCC materials in details.

Key words low temperature co-fired ceramics (LTCC); passive integration; glass ceramic; microwave dielectric