

8 Tuhé anorganické a organické látky

Keramiky pre elektroniku

Znášajú vysoké teploty (okolo 1 300 – 1 500°C), majú vysoký odpor (ktorý však s rastúcou teplotou klesá). Keramiky pre elektroniku majú veľmi rôzne dielektrické vlastnosti (dajú sa pripraviť keramiky aj s polovodivými vlastnosťami) a najväčší rozptyl tepelnej vodivosti (zvyčajne je nízka, ale niektoré keramiky majú lepšiu tepelnú vodivosť ako kovy napr. BeO, AlN). Majú nízku odolnosť voči náhlym zmenám teplôt. Teplotný koeficient dĺžkovej rozťažnosti sa pohybuje od $4 \cdot 10^{-6}$ do $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a je podobný ako u mnohých kovov (vhodné pre spájanie s kovmi ako je meď a železo.)

Z hľadiska zloženia sa v elektrotechnika a elektronike využíva hlavne keramika kremičitá a oxidová. Hlavnou zložkou kremičitej keramiky je kremeň (SiO_2) a kaolín, t.j. zahŕňa hmoty kremičito – hlinité (tab. 8.2)

Tabuľka 8.2 Základné parametre kremičitej, oxidovej a feroelektrickej keramiky

Druh keramiky	Vnútna rezistivita (20°C) $\rho_t (\Omega\text{m})$	Relatívna permitivita (20°C, 50 Hz, 1 MHz) $\epsilon_r (-)$	Stratový činiteľ (20°C, 1Hz) $\text{tg } \delta \cdot 10^{-4} (-)$	Elektrická pevnosť E_p (MVm ⁻¹)	Teplot. súč. dĺžkovej rozťažnosti (20 – 300°C) $\alpha_t 10^{-6} (\text{°C}^{-1})$	Pevnosť v ťahu (MPa)	Merná hmot. (kgm ⁻³)
Kremičitá							
Porcelán	$10^9 - 10^{10}$	6	170 - 250	30	3,5 - 4,5	24,5 - 39,3	2,3 - 2,5
Kamenina	$10^7 - 10^9$				3,5 - 5	19,6 - 39,2	2,1 - 2,4
Steatit	$10^9 - 10^{10}$	6	20 - 30	20	6 - 8	44,1 - 58,8	2,6 - 2,8
Kordierit	$10^{10} - 10^{11}$		120	20	1 - 2	min. 22,5	2,4 - 2,6
Forsterit	min. 10^{12}	6 - 8,5	1 - 4,5	20	8,3		
Celsian	min. 10^{11}	8 - 10	max. 6	15	max. 3,5		
Staelit	10^{12}	7	7 - 15	25	6,7		2,7 - 2,8
Ultraporcel.	10^{11}	8 - 9	8	20	5 - 6		3,3
Oxidová							
Korundová	min. 10^{12}	7 - 9	15	17 - 35	5 - 6	58,8	3,2 - 3,8
Prokorund	min. 10^{12}	6 - 10			5 - 6		2,6 - 3,3
Berylnatá		6,5	5	10			
Rutilová	min. 10^{10}	80	10	10			
Feroelektrika	108	1 000 - 12 000	100 - 300	3			

Využitie keramik v elektrotechnike a elektronike

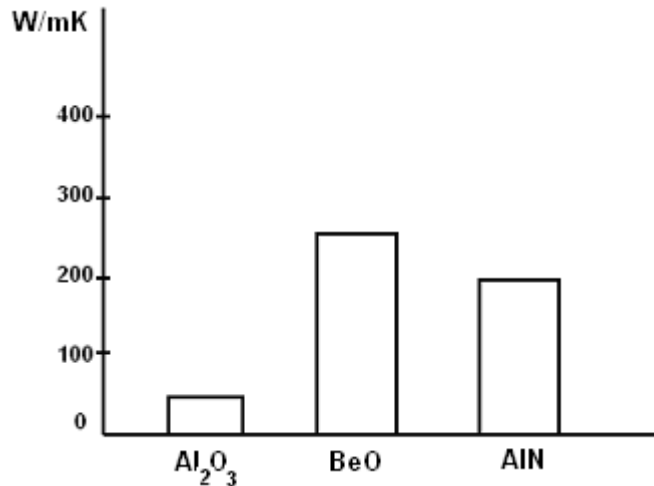
- Vo vákuovej technike.
- Pre súčasti výkonovej elektrotechniky, pracujúcej pri teplotách do 70°C (porcelán, kamenina, steatit).
- Pre súčasti pracujúce pri vyšších teplotách a zmenách teploty (kordierit, korundová a berylnatá keramika).
- Konštrukčné materiály pre vysokofrekvenčnú techniku (forsterit, celsian, stealit, ultraporcelán).
- Keramické materiály pre kondenzátory, delené podľa závislosti permitivity na teplote keramiky s lineárnym priebehom (stealit, rutilit) a s nelineárnym priebehom (permitit).
- **Keramické puzdra** pre mikroelektronické súčiastky.
- **Substráty pre tenké vrstvy** (podložky, kde sa funkčné vrstvy a prepojovacie cesty vytvárajú vákuovým naparováním, naprašovaním, pričom sa požaduje vysoká hladkosť povrchu, čím vyššia tepelná vodivosť, chemická stálosť, minimálna poréznosť,

jednoduchosť výroby a nízka cena.) V prípade substrátov pre tenké vrstvy sa okrem rozličných keramik využívajú ako materiály aj sklá a monokryštály. Z vlastností substrátov pre tenké vrstvy sa za najdôležitejšie považujú **povrchové vlastnosti** (drsnosť, rovinnosť), z **elektrických vlastností** povrchový odpor (viac ako $10^{10} \Omega$), elektrická pevnosť (väčšia ako $4 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$), relatívna permitivita (od 4 do 10) a dielektrické straty, z **fyzikálnych vlastností** pevnosť pri vysokých teplotách, nízka poréznosť, teplotná rozťažnosť rovnaká u substrátu ako u vrstvy, hodnota tepelnej vodivosti závislá podľa požiadavky rovnomerného rozloženia tepla a čistota povrchu.

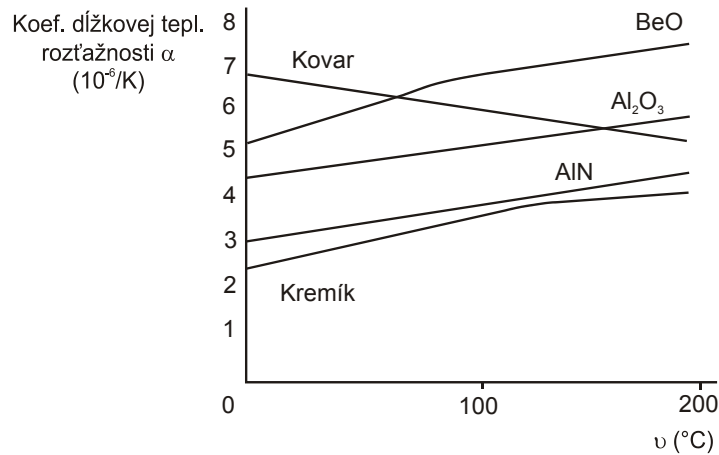
- **Substráty pre hrubé vrstvy** - slúžia ako nosič R, D, C vrstiev, pričom sa kladie dôraz na rozvod tepla z rezistorov a tranzistorov. Medzi najdôležitejšie vlastnosti patrí mechanická a chemická stálosť (odolnosť voči čistiacim prostriedkom a organickým rozpúšťadlám) pri vhodných elektrických a tepelných podmienkach, tvarová stálosť rozmerov, vhodné povrchové vlastnosti, ktoré ovplyvňujú reprodukovateľnosť parametrov pri tlači a pri výpale. Dôležitý je aj rovnaký koeficient teplotnej rozťažnosti u substrátu ako u hrubej vrstvy. Substrát musí byť dobrým izolantom v širokom rozsahu teplôt, musí mať homogénnu hrúbku a rovinnosť. Požaduje sa tiež nízka cena, možnosť hromadnej výroby a možnosť vŕtania (laserom) a rezania (diamantové kotúčky, laser ...). Kvalita keramických materiálov aplikovaných pre hrubovrstvové substráty sa posudzuje tiež na základe takých vlastností ako: Materiál, povrchová úprava, ohybová pevnosť, stláčacia pevnosť, permeabilita, absorpčná schopnosť, rezistivita, elektrická pevnosť, relatívna permitivita, schopnosť pracovať pri technologických teplotách, kompatibilita s materiálmi hrubých vrstiev ako aj ich flexibilita a puzdiaca schopnosť
- **Kremičitá keramika:** (na báze $\text{XO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, kde X je alkalický prvok) používa sa najmä:
 1. **Steatit** (horečnatá keramika) – používa sa na súčiastky pre prístrojovú techniku, stykače, relé a pod. V porovnaní s porcelánom má lepšie elektrické vlastnosti a mechanickú pevnosť.
 2. **Tvrдый porcelán**, ktorý sa používa pre tvorbu stabilných rezistorov. Používa sa až do teploty $1\ 100^\circ\text{C}$. Vyrábajú sa z neho izolátory a priechodky pre transformátory. Vzhľadom k veľkým dielektrickým stratám nie je vhodný pre vysokofrekvenčnú techniku.
 3. **Forsterit** je vákuovo tesná keramika. Má malý stratový činiteľ, veľký koeficient dĺžkovej rozťažnosti – je ho možné spájať s meďou. Je vhodný pre použitie vo vákuovej technike.
 4. **Stealit** je nízkostratový steatit. Je najpoužívanejší keramický materiál vo vysokofrekvenčnej technike. Jeho hlavnou prednosťou sú nízke dielektrické straty, vyrábajú sa z neho kostry cievok, rôzne mechanicky namáhané časti.
- **Titaničitá (rutilová) keramika** ($\text{XO} - \text{TiO}_2$). Jej základom je minerál rutil ako modifikácia oxidu titaničitého. Má dobré dielektrické vlastnosti, a preto sa používa pri výrobe miniatúrnych kondenzátorov pre vysokofrekvenčné obvody.
- **Feroelektriká.** Používa sa najmä titaničitan bárnatý BaTiO_3 – ako kondenzátorová a ako piezoelektrická keramika v elektronike. Keramika má veľmi vysokú relatívnu permitivitu, je veľmi teplotne závislá a vykazuje veľké dielektrické straty. Spontánna polarizácia sa objavuje pri teplotách pod Curieho teplotou. Ako ďalšie feroelektriká sa používajú PbTiO_3 , SrTiO_3 , KNbO_3 .
- **Keramika na báze Al_2O_3 - korundová keramika** má v elektronike najväčšie uplatnenie. Vyrába sa liatím práškovej keramickej suspenzie z roztoku makromolekulového spojiva na pás (rezanie na menšie kusy laserom alebo ryhovaním v nevypálenom stave. Ďalšia technológia môže byť lisovanie alebo valcovanie. Pri väčších kusoch je problematické dodržanie rovinnosti. Speká sa pri $1\ 600^\circ\text{C}$ až $1\ 800^\circ\text{C}$ vo vodíkovej atmosfére, kde drsnosť povrchu R_a môže byť aj $< 0,005 \mu\text{m}$. Je bielej farby a jej bod tavenia sa pohybuje okolo $2\ 030^\circ\text{C}$. Má výbornú mechanickú pevnosť, pomerne veľkú tepelnú vodivosť (tepelná vodivosť sa pohybuje okolo 10 až $35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), chemickú stabilitu a odolnosť voči náhlym zmenám teplôt. Korundová keramika má vysokú hodnotu mechanickej

odolnosti, čím sa stáva jedným z najpevnějších materiálov spomedzi ťažkotaviteľných oxidov. Tieto vlastnosti sú dôležité hlavne z hľadiska implementácie tlakových a polohových hrubovrstvových senzorov. Na mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti Al_2O_3 vplýva chemická čistota Al_2O_3 a technológia spracovania. O kvalite mechanických a tepelných vlastností rozhoduje zvyškové množstvo pórov a rast zrna. Relatívna permitivita a dielektrické straty sú ovplyvňované nečistotami Si, Ti, Mg a Ca. Pre výrobu substrátov je najvýhodnejšia mikroštruktúra α - Al_2O_3 fázy, ktorá sa pripravuje buď kalcináciou z $\text{Al}(\text{OH})_3$, alebo vedením pár AlCl_3 do kyslíkovo-vodíkoveho plameňa. Potom nasleduje riadená kryštalizácia a suché mletie Al_2O_3 . Koeficient dĺžkovej teplotnej rozťažnosti je cca $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Relatívna permitivita pri 1 MHz je 8 - 9 a dielektrické straty pri 1 MHz sú 10^{-4} . Používa sa pre výrobu elektroizolačných súčastí pre použitie pri veľmi vysokých teplotách (napr. pri výkonných svetelných zdrojoch). Pre veľkú tepelnú vodivosť sa používa tiež ako materiál pre podložky pre tenké a hrubé vrstvy. Korundová keramika má vysokú hodnotu mechanickej odolnosti, čím sa stáva jedným z najpevnějších materiálov spomedzi ťažkotaviteľných oxidov. Tieto vlastnosti sú dôležité hlavne z hľadiska implementácie tlakových a polohových hrubovrstvových senzorov. Na mechanické, tepelné a elektrické vlastnosti Al_2O_3 vplýva chemická čistota Al_2O_3 a technológia spracovania. O kvalite mechanických a tepelných vlastností rozhoduje zvyškové množstvo pórov a rast zrna. Relatívna permitivita a dielektrické straty sú ovplyvňované nečistotami Si, Ti, Mg a Ca. Pre výrobu substrátov je najvýhodnejšia mikroštruktúra α - Al_2O_3 fázy, ktorá sa pripravuje buď kalcináciou z $\text{Al}(\text{OH})_3$, alebo vedením pár AlCl_3 do kyslíkovo-vodíkoveho plameňa. Potom nasleduje riadená kryštalizácia a suché mletie. Korund ako **materiál pre substráty tenkých a hrubých vrstiev** - obsah Al_2O_3 sa pohybuje od 95 do 99,9 %. Ako prísady sa do Al_2O_3 používajú Cr_2O_3 , MnO_2 , SiO_2 . Používa sa tiež ako **materiál pre keramické puzdra IO alebo puzdra pre mikroelektronické súčastky**. Pre tenké vrstvy sa brúsi a leští (veľmi drahé). Brúsenie sa nahrádza glazovaním. (Nános veľmi tenkej vrstvy silikátovej skloviny s nízkym bodom topenia a to buď na celej ploche alebo selektívne). Teplotná rozťažnosť glazúry by mala byť menšia ako teplotná rozťažnosť podložky.

- **Keramika na báze AlN:** patrí medzi nové materiály, ktorý vďaka vysokej tepelnej vodivosti môže nahradiť toxickú berylnatú keramiku. Medzi jeho hlavné výhody patrí už spomenutá vysoká tepelná vodivosť, koeficient tepelnej rozťažnosti veľmi podobný kremíku resp. GaAs čo umožňuje priame pripojenie VLSI čipov a vynikajúca chemická stálosť. Proces oxidácie AlN začne až nad teplotou 900°C , pričom v redukčnej atmosfére sa do teploty 1600°C neprejavuje žiadna chemická reakcia. Typická je veľká tepelná vodivosť (ako kovy) a veľká rezistivita. Bod topenia je 2300°C . Je to sivá a netoxická keramika. Koeficient tepelnej vodivosti je veľký a pohybuje sa okolo 140 až $170 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.
- **Berýliová keramika.** Má **veľkú tepelnú vodivosť** spolu s veľkou rezistivitou (súčiniteľ tepelnej vodivosti je najväčší a pohybuje sa okolo 150 až $250 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) a malú permitivitu (pri 1 MHz 6,8). Jej bod tavenia sa pohybuje okolo 2530°C a maximálna teplota použitia je 1500°C . Pre tenké vrstvy sa aplikuje 99,9 % BeO, ktorá má lepšie vlastnosti ako korundová keramika, ale je to drahší materiál. **Je zdravotne škodlivá a preto sa veľmi nepoužíva.** Pre hrubé vrstvy sa aplikoval 99,5 % BeO.
- **Zirkonová keramika.** Jej bod tavenia sa pohybuje okolo 2700°C , a preto sa používa pre výrobu súčastí pracujúcich pri teplotách od 2300 do 2500°C . Je veľmi drahá.

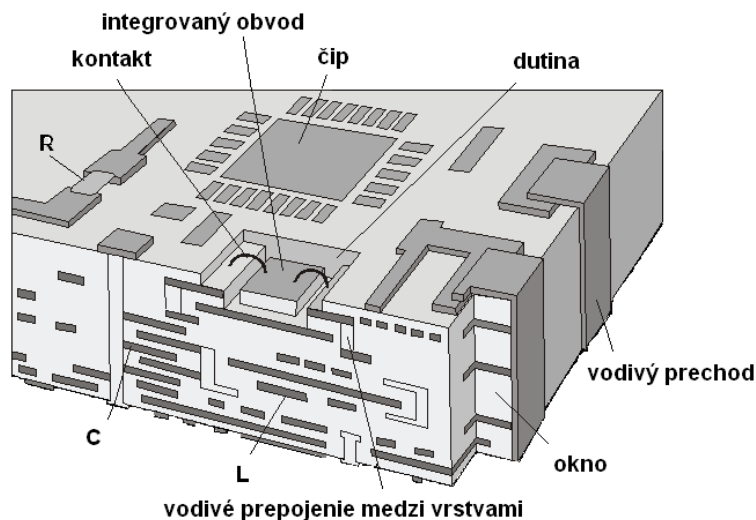


8.2 Porovnanie tepelnej vodivosti rôznych keramických substrátov



8.3 Teplotná závislosť dĺžkovej teplotnej rozťažnosti rôznych materiálov používaných ako podložky

- Nízkoteplotne vypaľovaná keramika LTCC** známa označením „Green TapeTM“ firmy DuPont alebo „Heratape“ firmy Hereaus, patrí medzi najprogressívnejšie sa vyvíjajúce keramiky v oblasti multičipových modulov a viacvrstvových modulov na báze hrubých vrstiev. V oblasti typu MCM-C znamená puzdrenie, vysokú hustotu prepojení a integrácie multičipových modulov (MCM-C), aplikáciu alternatívnych čipových prepojení u Flip Chip (FC), zvyšovanie jemnosti ich rozstupov. LTCC poskytuje mnoho atraktívnych vlastností vrátane kombinácie výhodných mechanických vlastností, možností tvorby viacvrstvových štruktúr a hermetického puzdrenia. Umožňuje flexibilitu návrhu a maximálnu integritu, pričom preukazuje schopnosť integrácie celého radu pasívnych komponent (rezistorov, kondenzátorov a vodičov). Je typická pre viacvrstvé technológie v spojení s puzdrením. LTCC je charakterizovaná vysokou flexibilitou v surovom (nevypálenom) stave, a teda aj možnosťou tvorby rozličných tvarov a otvorov. Typická je tvorba separátnych flexibilných sklo - keramických dielektrických pásov s vytvorením otvorov pre vodivé prepojenia v smere osi „z“, na ktoré sa sieťotlačou tlačí celý rad pasívnych súčiastok, vrátane vyplňania otvorov a pokovovania dier. Separátne pripravené pásy sa v priebehu laminačného procesu spoja do jedného viacvrstvého keramického monolitu, po čom nasleduje výpal a často aj postvýpal. Výsledkom povýpalovej štruktúry je kvalitný keramický monolit. Zavedenie nízkoteplotne vypaľovanej keramiky (Low Temperature Cofired Ceramic - LTCC) do hrubovrstvovej technológie (TFT) prináša novú kvalitu, ktorá umožňuje jednoduchú výrobu trojdimenzionálnych (3D) štruktúr.



Obr. 8.4 Schéma viacvrstvovej štruktúry na báze keramiky LTCC

Z tab. 8.3 vyplýva, že LTCC má cca 30 krát menšiu tepelnú vodivosť ako klasická korundová keramika. Je to anizotropný materiál (má smerové vlastnosti – rozličné zrážanie po výpale v rozličných smeroch).

Tabuľka 8.3 Typické vlastnosti Low Temperature 951 Cofired Ceramic Green Tape™

Vlastnosti vo vypálenom stave		Vlastnosti v nevypálenom stave	
Elektrické vlastnosti		Hrúbky	
Relatívna permitivita (pri 10 MHz)	7,8	951-AT	114 $\mu\text{m} \pm 7\%$
Rozptylový faktor (pri 10 MHz)	0,5 %	951-A2	165 $\mu\text{m} \pm 7\%$
Izolačný odpor (pri 100 V DC)	$>10^{12} \Omega$	951-AX	254 $\mu\text{m} \pm 7\%$
Elektrická pevnosť (V/25 μm)	$>1\,000\text{ V}$		
Fyzikálne vlastnosti		Zrážanie po výpale	
Teplotná rozťažnosť (25 - 300°C)	5,8 ppm/°C	(x,y) ^a	12.27% \pm 0.3 %
Hustota	3,1 g/cm ³	(z) ^b	15% \pm 0.5 %
Zakrivenie	V závislosti od typu puzdra	^a Typické vlastnosti sú laboratórne a sú na základe odporúčaného spracovania ^b Štruktúra z 8 zlamovaných vrstiev bez metalizácie, pri použití odporúčaného procesu spracovania	
Opakovaný výpal pri 850°C	stabilné		
Drsnosť povrchu	0.22 μm		
Tepelná vodivosť	3,0 W/mK		
Ohybová pevnosť	320 MPa		
Spôsobilosť systému spracovania			
Rozlíšenie priemeru otvorov	100 μm	Pevnosť v ťahu	1,7 MPa
Rozlíšenia šírky dráh a medzier	100 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}$	Youngov modul pružnosti	152 GPa
Maximálny počet vrstiev	> 80 vrstiev		

LTCC keramika poskytuje teda výhody nielen pre využitie v elektronike, ale stále častejšie aj v neštandardných aplikáciách v oblasti hrubovrstvových senzorov. LTCC keramika ako vysoko pokrokový elektronický materiál je často užívaný vďaka svojej flexibilitě, možnosti tvorby rôznych tvarov a schopnosti vytvárať mnohovrstvové aplikácie po izostatickom laminovaní. Oblasť pozornosti zaberá hlavne rozvoj substrátovej technológie pre mikroelektroniku a nové viacvrstvé 3D štruktúry používané v senzorovej technike. V oblasti hrubých vrstiev zjednodušuje technológia LTCC puzdrovanie elektronických obvodov alebo snímačov a to aj z dôvodu nízkej vypaľovacej teploty (850°C), ktorá značne urýchľuje proces

jej spracovania. Green Tape™ materiálové systémy (takto sa skupina nízkoteplotne vypaľovaných keramických materiálov označuje) sa koncentrujú na vývoj viacvrstvových štruktúr, kde dielektrická keramická fólia slúži ako náhrada dielektrickej vrstvy natlačenej sieťotlačou. Green Tape™ materiálové systémy umožňujú v porovnaní s klasickou hrubovrstvovou technikou používanou pri tvorbe hybridných integrovaných obvodov budovať cenovo priaznivejšie viacvrstvové štruktúry. Jej nevýhodou je pomerne nízka tepelná vodivosť, ktorá sa pohybuje od 2, 5 do 4 W/mK.

Technologický postup spracovania LTCC keramiky spočíva vo vyrezaní modulu keramiky z nevysintrovanej fólie vo veľkosti potrebného substrátu (berúc do úvahy zmenšenie rozmerov po výpale), jeho dierovaní a vytvorení prepojení sieťotlačovou pastou a napokon vo vytvorení potrebných línií vodivých čiar na nevyspekanej fólii. Celý tento proces sa opakuje na každej nevyspekanej LTCC fólii v závislosti od počtu potrebných vrstiev. Oddelené samostatné moduly LTCC keramiky sa napokon naukladajú v správnom poradí, orientácii i polohe na seba a v procese izostatického laminovania sa zlamínujú do „green“ viacvrstvého celku. Nasleduje výpal viacvrstvovej štruktúry, záverečné vyrezanie na konečný rozmer a osadenie vrchnej vrstvy štruktúry rezistorami, prípadne zlatými a striebornými vodičmi. V súčasnosti poznáme rozličné LTCC materiály a technológie vhodné pre výrobu hybridných a MCM-C štruktúr. Zväčša sa jedná o **materiály na báze Al_2O_3** alebo **AIN** v kombinácii s rôznymi sklenenými systémami, ktorých vývoj sa uberá v duchu znižovania relatívnej permitivity, zvyšovania tepelnej vodivosti, či tvorby pórovitých vrstiev pre senzory. Väčšina týchto materiálových systémov má veľmi dobré vlastnosti vo vypaľovacom procese s typickými vrcholovými teplotami od 850 do 900°C. Niektoré sklo - keramické systémy kryštalizujú počas vypaľovacieho režimu a sú stabilné aj počas ďalších výpalov. V prípade keramik na báze AIN sú nevyhnutné výpaly v dvoch krokoch (vyparovanie organických látok do 500°C a výpal od 500°C do 900°C v prostredí dusíka). Niekedy sa robí aj postvýpal na vzduchu pri teplote 850°C. Keramické technológie LTCC reprezentujú veľmi dynamicky sa rozvíjajúcu oblasť mikroelektronického priemyslu, kde oblasť vývoja rozličných systémov materiálov LTCC predstavuje ešte neprebádané možnosti aplikácií, a ktorých vývoj bude v budúcnosti pokračovať.