

Наукові основи технології отримання та обробки матеріалів

УДК 546-31:621

<https://doi.org/10.15407/materials2025.10-11.093>

Виготовлення високотемпературної кераміки методом плівкового лиття на основі Al_2O_3

Я. С. Тищенко^{1,2*}, М. С. Глабай², Є. М. Бродніковський¹,
Сенлін Ван², Енронг Чжоу²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3

²Східно-Китайський науково-дослідний інститут оптоелектроніки
Науково-технологічний парк Хуася, місто Уху, КНР

*E-mail: tyshjana@ukr.net

Завдяки вивченню впливу помелу та структуроутворення суспензії на основі Al_2O_3 стають можливими дослідження і отримання високотемпературної кераміки (High Temperature Co-fired Ceramics, HTCC) та нових матеріалів. Проведено вивчення її властивостей для подальшого впровадження твердих електролітів (ТОПЕ, датчики кисню, плівки для електронних пристроїв та інші.), іммобілізуючого матеріалу для ядерної галузі, в'язкої кераміки, носіїв каталізаторів, високостійкої до зносу та корозійностійкої кераміки, а також супервогнетривких матеріалів. Авторами експериментально встановлено зв'язок між складом та структурою суспензії на основі Al_2O_3 .

Ключові слова: оксид Al_2O_3 , плівкове лиття, суспензія, керамічні матеріали, високотемпературна кераміка.

Вступ

Одним із основних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є розробка нових оксидних керамічних матеріалів у багатокомпонентних системах, у тому числі за участю Al_2O_3 , для машинобудування, енергетичної, хімічної, авіакосмічної, електронної та інших галузей.

Найважливішим керамічним діелектриком для електронної техніки є оксид алюмінію, який домінує на світовому ринку. Основна сфера його застосування — виробництво підкладок інтегральних схем. На відміну від пластмас та порцеляни, що використовуються для тих же цілей, алюмо-оксидна кераміка характеризується унікальним поєднанням високого електроопору та теплопровідності. Інша важлива сфера використання оксиду алюмінію — виготовлення підкладок для корпусів чіпів.

© Я. С. Тищенко, М. С. Глабай, Є. М. Бродніковський, Сенлін Ванг,
Енронг Чжоу, 2025

Під електричними функціями матеріалу мають на увазі в першу чергу провідність, обумовлену тільки рухом електронів, яка встановлюється, коли речовина знаходиться в контакті з іншими електронними провідниками. У цьому сенсі всі матеріали поділяються на провідники, напівпровідники та діелектрики.

Кераміка порівняно рідко використовується як провідниковий матеріал, хоча відомі різновиди кераміки, які за рівнем електронної провідності наближаються до типових металів.

Велике поширення набула п'єзокераміка, тобто кераміка, здатна поляризуватися при пружній деформації і, навпаки, деформуватися під дією зовнішнього електричного поля. П'єзокерамічні матеріали, як правило, є неорганічними діелектриками з високою діелектричною проникністю, що залежить від напруженості електричного поля. П'єзоматеріали знайшли широке застосування як електромеханічні та електроакустичні перетворювачі. Мабуть, найбільш перспективним різновидом кераміки з діелектричними властивостями є керамічні електроліти, тобто керамічні матеріали з високою рухомістю іонів і, відповідно, іонною провідністю. На відміну від класичних рідких електролітів, провідність багатьох керамічних електролітів уніполярна і обумовлена найчастіше розупорядкуванням однієї з ґраток кристалів. Високочастотні діелектрики (СВЧ-діелектрик) широко використовуються в радіотехніці та телекомунікаціях як ізоляція та підкладки для інтегральних схем, фільтрів та контролерів. Розвиток технологій та підвищення вимог до якості та швидкості передачі даних призвели до необхідності пошуку нових матеріалів для створення елементів електронних пристроїв з високим рівнем продуктивності [1—4].

При виробництві пасивних та активних елементів та пристроїв, інтегральних мікросхем та друкованих плат важливу роль відіграє вибір матеріалу основи. Згідно з IPC-T-50, підкладка (substrate) — це тверда основа у вигляді пластини, в об'ємі або на поверхні якої формується провідний шар. Залежно від вихідних матеріалів та процесу виробництва підкладка може мати властивості напівпровідника чи ізолятора. За типом застосовуваних матеріалів підкладки поділяються на органічні та неорганічні.

Неорганічні підкладки виготовляються з матеріалів на основі монокристалічних та аморфних діелектриків та/або напівпровідників. Вони використовуються для виробництва товсто- та тонкоплівкових резисторів, конденсаторів, фільтрів, спрямованих відгалужувачів та мікросхем, у тому числі за технологіями HTCC та LTCC (High Temperature Co-fired Ceramic, Low Temperature Co-fired Ceramic) — високо- та низькотемпературна кераміка, що спільно випалюється [5—8].

Для товстоплівкових схем використовують оксид алюмінію в кількості 96%, а для тонкоплівкових — з 99,6% Al_2O_3 . Широке впровадження в електроніці ці підкладки набули завдяки винятковому поєднанню електрофізичних властивостей у широкому діапазоні частот, високої зносостійкості та стійкості до корозії за дуже високих температур, а також механічної міцності [2].

Наявність оксиду робить таку підкладку стійкою і до радіації. У електроніці найчастіше застосовується оксид алюмінію із вмістом від 80

до 99,99%. Однак підкладки з вмістом 75% Al_2O_3 володіють більшою міцністю при згині і кращою якістю поверхні, ніж матеріали з більш високим процентним вмістом оксиду. Але зі зниженням процентного вмісту Al_2O_3 зростає значення діелектричних втрат. Залежно від відсоткового вмісту оксид алюмінію можна зустріти під різними назвами: мулліт (70—95% Al_2O_3), корунд, алюміній, полікор (понад 95% Al_2O_3).

Різноманітність сучасних неорганічних базових матеріалів дозволяє підібрати такий варіант, який можна використовувати для виробництва інтегральних схем, товсто- та тонкоплівкових елементів та пристроїв, що задовольняють необхідним вимогам. Вибираючи підкладки, потрібно керуватися найбільш важливими для проектного пристрою параметрами.

Високотемпературна кераміка спільного випалу (НТСС) з оксиду алюмінію зазвичай включає кілька відсотків компонентів скла, забезпечуючи спільну взаємодію з компонентами основної фази, стабілізуючи її за однієї температури, яка нижче звичайної температури спікання глинозему. Останнім часом у НТСС часто використовується високотемпературний оксид алюмінію з високою чистотою (99,99%), який став більш комерційно доступним. Первинний “сирий” матеріал НТСС з оксиду алюмінію повинен складатися лише з високоякісних високої чистоти нанопорошків оксиду, тому процес вибору складу сировини є дуже важливим і відрізняється від складу звичайної кераміки з оксиду алюмінію. Що важливо, в НТСС не додається склофаза, а також глиноземний матеріал.

Для дослідження внутрішніх сонячних планет, а також для моніторингу та управління авіаційними двигунами наступного покоління [9—12] космічні та авіаційні місії НАСА застосовують датчики та електроніку, що працює у високотемпературному середовищі. Високотемпературний керамічний матеріал з оксиду алюмінію спільного випалу (НТСС) раніше піддавався електричним випробуванням при температурах до 550 °С. Він продемонстрував кращі діелектричні характеристики за високих температур у порівнянні зі стандартною підкладкою з вмістом 96% Al_2O_3 , що дозволяє припустити його придатність для роботи за більш високих температур [10].

Друковані плати складають основу будь-якого електронного виробу, входячи до складу комп’ютерів, мобільних телефонів та військової техніки. Удосконалені керамічні друковані плати з багаточислової кераміки застосовуються у складі гібридних електронних схем, в галузі силової електроніки, оптоелектроніки та СВЧ-техніки, також для електричної ізоляції конструкцій, вузлів та елементів різних електронних пристроїв. Однак внаслідок постійного посилення вимог до друкованих плат у зв’язку з мініатюризацією виробів, розробкою високоінтегрованих збірок і на тлі постійно зростаючої кількості технічних вимог до друкованих плат виникла необхідність впровадження у виробництво нового матеріалу. Крім того, прагнення отримати максимальну продуктивність робочих елементів, що мають мінімальні розміри, призводить до збільшення величини нагріву електронних компонентів і, як наслідок, до значно більшого тепловиділення.

Основними компонентами для багатошарових друкованих плат традиційно були органічні матеріали з низькими значеннями відносної діелектричної проникності (FR-4, $\epsilon_r = 3,5\text{—}4,5$) і кераміка з високими значеннями діелектричної проникності ($\epsilon_r = 10\text{—}12$) [4]. Для збільшення робочих частот електронних приладів потрібно створення нового матеріалу, який дозволив би легко створювати багатошарові друковані плати, але в високих частотах мав би характеристики, схожі з керамікою [4].

Для отримання окремих шарів з порошкових сумішей багатошарових друкованих керамічних плат можливо використання метод лиття під тиском. Останнім часом лиття порошкових сумішей під тиском привертає значну увагу дослідників як метод виготовлення з керамічних і металокерамічних матеріалів деталей складної форми, таких як автомобільні турбокомпресори та газотурбінні лопатки, лопасті та ротори, електроізолятори, штампові та вимірювальні інструменти та інш. [10—14].

Вибір компонентів порошкової суміші для плівкового лиття та розробка процесу отримання багатошарових друкованих керамічних плат є головною метою данної роботи.

Результати та їх обговорення

Суспензія для плівкового лиття зазвичай містить три основні компоненти: порошок функціональної фази (Al_2O_3), рідке середовище (вода або органічний розчинник) та добавки (полімер-зв'язка, пластифікатор, ПАР тощо). Правильно підібраний розчинник у комбінації з ПАР забезпечує стабільність порошкової дисперсії та запобігає агломерації порошку. Крім цього, він має розчиняти полімер та пластифікатор.

Суспензія відливається у стрічку за допомогою ракелю, щоб отримати необроблений керамічний лист (зелений лист), який перед випалом гнучкий як папір.

Найважливіший момент, який потрібно мати на увазі у виробничому процесі, — контроль за зміною розмірів та якістю матеріалу готового продукту, а також умови процесу повинні бути встановлені таким чином, щоб мікро- та макроструктури на різних етапах процесу роботи були однорідними.

Кожен компонент даної системи впливає на “сиру” керамічну стрічку та забезпечує такі характеристики, як міцність, гнучкість, пластичність, здатність ламінуватися, жорсткість, сумісність для трафаретного друку та багато інших.

У зв'язку з різними взаємодіями компонентів між собою приготування шлікера НТСС кераміки зроблено у чотири етапи.

1 етап — завантаження “сухих” компонентів, спирту і тіл, що мелються. Загальне правило використання млина: має бути заповнено трохи більше 2/3 обсягу банки. Перемішування проводилося при 26-ти обертах за хвилину. Час перемішування “сухих” компонентів становив від 40 до 60 годин.

2 етап — завантаження “сухих” компонентів, розчинників, диспергатора та тіл, що мелються. Банку ставлять назад на валки і обертають з тією ж швидкістю, що і на 1 етапі. Час перемішування “сухих” компонентів становив 10 годин.

3 етап — додавання зв'язуючого та пластифікатора. Якщо обсяг банки дуже великий, то зв'язуюче та пластифікатор додають поступово. Банку

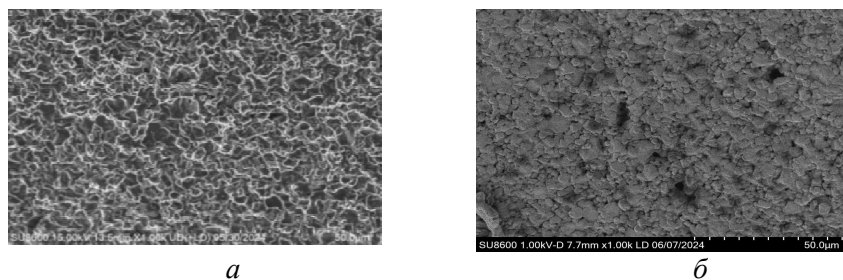


Рис. 1. Морфологія поверхні керамічного композита після відпалу (1600 °С, 2 години) та помелу на кульовому млині впродовж 70 (а) та 90 годин (б).

ставлять назад на валки і крутять з тією ж швидкістю, що і на 1 етапі. Перемішування становило 20 годин.

4 етап — дегазація. Метою даного етапу є видалення бульбашок повітря із шлікера. Вакуумування шлікера НТСС кераміки проводилося під тиском вакууму 0,093—0,096 МПа протягом декількох хвилин.

У зв'язку з різними взаємодіями компонентів між собою та при отриманні шлікера потрібно було провести додаткові дослідження на вплив часу помелу на структуру шлікеру. На рисунку наведено морфологію поверхні керамічного композита після випалу при 1600 °С впродовж 2 годин та помелу на кульовому млині 70—90 годин. Отриманий зразок при помелі на кульовому млині 70 годин має нерівномірність шлікеру, а також наявність великої кількості пор в керамічному матеріалі. На знімку морфології поверхні керамічного композита після помелу на кульовому млині 90 годин чітко видно, що склад керамічного матеріалу має рівномірну структуру і повністю спечений.

З наведеного можна зробити висновок, що тривалість помелу шлікеру впливає на розмір частинок, який підтверджується мікроструктурою (рисунок).

Також у роботі авторами було визначено вплив дегазації на в'язкість шлікера. Основною метою дегазації є видалення повітря та бульбашок із шлікера. Цей процес сильно впливає на пористість готової високотемпературної кераміки. Встановлено, що в'язкість шлікера перед дегазацією становила 1050 МПа/с, що відповідає літературним даним. Після дегазації 5 хв в'язкість зросла від 1050 до 1300 МПа/с. У разі збільшення дегазації з 5 до 10 хв в'язкість підвищилася до ~1600 МПа/с. Відповідно, чим більше часу шлікер знаходиться на дегазації, тим вище в'язкість, що погіршує якість готової високотемпературної кераміки.

Висновки

Встановлено вплив часу помелу на розмір частинок і пористість матеріалу. Збільшення часу помелу з 70 до 90 годин впливає на мікроструктуру: є наявною значна відмінність у морфології та розмірі керамічних частинок. Встановлено, що в'язкість шлікера перед дегазацією становила 1050 мПа/с, що відповідає літературним даним. У разі збільшення дегазації з 5 до 10 хв в'язкість зросла до ~1600 мПа/с. Відповідно, чим більше часу шлікер знаходиться на дегазації, тим вище в'язкість. Після випалу при температурі 1600 °С впродовж 2 годин та помелу на кульовому млині 90 годин в отриманому зразку збільшується щільність і зменшується пористість.

Список літератури

1. Chen L.-Y. Dielectric performance of a high purity HTCC alumina at high temperatures - A comparison study with other polycrystalline alumina. *Internat. conf. on High Temperature Electronics (HiTEC 2014)*. May 13—15, 2014. Albuquerque, New Mexico USA.
2. Chen L.-Y., Hunter G.W. Temperature dependent dielectric properties of polycrystalline 96% Al_2O_3 substrate. *Proc. of Symposium G (Materials, Integration, and Packaging Issues for High-Frequency Devices II)*. 2004, MRS Fall Meeting, Boston, MA, November 2004.
3. Chen L.-Y. Temperature dependent dielectric properties of polycrystalline aluminum oxide substrates with various impurities. *Proc. 8th Internat. conf. on Electronics Packaging Technology*. Shanghai, China, Aug. 14—17, 2007.
4. Mingsheng M., Miguel Yi.W., Liu N.C., Zhang F., Liu F., Li Z., Hanham Y., Hao S.M. Metallization the dielectric properties of some ceramic substrate materials at terahertz frequencies. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. P. 4424—4428. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.066>
5. Sešek A., Makarovič K. Metallization, material selection, and bonding of interconnections for novel LTCC and HTCC. *Power Modules Mater.* 2022. Vol. 15. P. 1036. <https://doi.org/10.3390/ma15031036>
6. Yang F., Zhang B., Song L.A. Ku-band miniaturized system-in-package using HTCC for radar transceiver. *Module Appl. Micromachines*. 2022. Vol. 13. P. 1817. <https://doi.org/10.3390/mi13111817>
7. Diane T., Romain P., Frédéric G., Fabien F., Cyril L., Patrice B., Gilles J., Daniel G. Industrial HTCC antenna-module SiP for 60-GHz applications IEEE antennas. *Wirel. Propag. Lett.* 2012. Vol. 11. P. 576—579. <https://doi.org/10.1109/LAWP.2012.2200449>
8. Johannessen R., Oldervoll F., Strisland F. High temperature reliability of aluminium wire-bonds to thin film, thick film and low temperature co-fired ceramic (LTCC) substrate metallization. *Microelectron Reliab.* 2008. Vol. 48. P. 1711—1719. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2008.06.008>
9. McCluskey F.P., Grzybowski R., Podlesak T. High temperature electronics. CRC Press, New York, 1997.
10. Cressler J.D., Mantooth H.A. Extreme environment electronics (Part I introduction). CRC Press. Boca Raton, FL, 2013.
11. Chen L.-Y., Neudeck P.G., Spry D.J., Beheim G.M., Hunter G.W. Electrical performance of a high temperature 32-I/O HTCC alumina package. *J. Microelectronics and Electronic Packaging*. 2017. Vol. 14. P. 11—16. <https://doi.org/10.4071/imaps.529>
12. Chen L.-Y., Hunter G.W. Al_2O_3 and AlN ceramic chip-level packages for 500 °C operation. *Proc. of the Internat. conf. on High Temperature Electronics (HITEN)*, 2005. Paris, France, September 6-8, 2005.
13. Edirisinghe M.J., Evans J.R.G. Review: fabrication of engineering ceramics by injection moulding. I. Materials selection. *Internat. J. High Technology Ceram.* 1986. Vol. 2. P. 1—31.
14. Yea H., Liu X. Ya., Hong H. Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding A review. *J. Mater. Proces. Technology*. 2008. Vol. 200. P. 12—24. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.066>

Reference

1. Chen, L.-Y. (2014). Dielectric performance of a high purity HTCC alumina at high temperatures - A comparison study with other polycrystalline alumina. *Internat. conf. on High Temperature Electronics (HiTEC 2014)*. May 13—15, Albuquerque, New Mexico USA.
2. Chen, L.-Y., Hunter, G. W. (2004). Temperature dependent dielectric properties of polycrystalline 96% Al_2O_3 substrate. *Proc. of Symposium G (Materials, Integration, and Packaging Issues for High-Frequency Devices II)*. 2004 MRS Fall Meeting, Boston, MA, November.
3. Chen, L.-Y. (2007). Temperature dependent dielectric properties of polycrystalline aluminum oxide substrates with various impurities. *Proc. of 2007 8th Internat. conf. on Electronics Packaging Technology*. Shanghai, China, Aug. 14—17.
4. Mingsheng, M., Miguel, Yi. W., Liu, N. C., Zhang, F., Liu, F., Li, Z., Hanham, Y., Hao, S. M. (2019). Metallization the dielectric properties of some ceramic substrate materials at terahertz frequencies. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 39, pp. 4424—4428. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.066>
5. Sešek, A., Makarovič, K. (2022). Metallization, material selection, and bonding of interconnections for novel LTCC and HTCC. *Power Modules Mater.*, Vol. 15, pp. 1036. <https://doi.org/10.3390/ma15031036>

6. Yang, F., Zhang, B., Song, L. A. (2022). Ku-band miniaturized system-in-package using HTCC for radar transceiver. *Module Appl. Micromachines*, Vol. 13, pp. 1817. <https://doi.org/10.3390/mi13111817>
7. Diane, T., Romain, P., Frédéric, G., Fabien, F., Cyril, L., Patrice, B., Gilles, J., Daniel, G. (2012). Industrial HTCC antenna-module SiP for 60-GHz applications *IEEE antennas. Wirel. Propag. Lett.*, Vol. 11, pp. 576—579. <https://doi.org/10.1109/LAWP.2012.2200449>
8. Johannessen, R., Oldervoll, F., Strisland, F. (2008). High temperature reliability of aluminium wire-bonds to thin film, thick film and low temperature co-fired ceramic (LTCC) substrate metallization. *Microelectron Reliab.*, Vol. 48, pp. 1711—1719. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2008.06.008>
9. McCluskey, F. P., Grzybowski, R., Podlesak, T. (1997). *High temperature electronics*. CRC Press, New York.
10. Cressler, J. D., Mantooth, H. A. (2013). *Extreme environment electronics (Part I introduction)*. CRC Press. Boca Raton, FL.
11. Chen, L.-Y., Neudeck, P. G., Spry, D. J., Beheim, G. M., Hunter, G. W. (2017). Electrical performance of a high temperature 32-I/O HTCC alumina package. *J. Microelectronics and Electronic Packaging*, Vol. 14, pp. 11—16. <https://doi.org/10.4071/imaps.529>
12. Chen, L.-Y., Hunter, G. W. (2005). Al₂O₃ and AlN ceramic chip-level packages for 500 °C operation. *Proc. of the Internat. conf. on High Temperature Electronics (HITEN) 2005, Paris, France, September 6—8*.
13. Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1986). Review: fabrication of engineering ceramics by injection moulding. I. Materials selection. *Int. J. High Technology Ceram.*, Vol. 2, pp. 1—31.
14. Yea, H., Liu, X. Ya., Hong, H. (2008). Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding — A review. *J. Mater. Proc. Technology*, Vol. 200, pp. 12—24. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.066>

Production of high-temperature ceramics by film casting method based on Al₂O₃

Y. S. Tyshchenko^{1,2*}, M. S. Hlabay², Y. N. Brodnikovskiy¹,
Senlin Wang², Enrong. Zhou²

¹I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of NAS of Ukraine, Kyiv

²Anhui East Optoelectronic Technology Research Institute Co., Ltd

ID ORCID: 0009-0001-7680-4414

*E-mail: tyshjana@ukr.net

One of the main areas of development in modern materials science is the development of new oxide ceramic materials. By studying the effect of grinding and structure formation of Al₂O₃-based suspensions, the possibility of researching and preparing high-temperature ceramics (High Temperature Co-fired Ceramics, HTCC) and new materials is expanding, studying their properties for further implementation of solid electrolytes (TOPE, oxygen sensors, films for electronic devices, etc.), immobilizing material for the nuclear industry, viscous ceramics, catalyst carriers, highly wear-resistant and corrosion-resistant ceramics, as well as superrefractories. The most important ceramic dielectric for electronic technology is aluminum oxide, which dominates the global market. Its main area of application is the production of integrated circuit substrates. Unlike plastics and porcelain, which are used for the same purposes, alumina ceramics are characterized by a unique combination of high electrical resistance and thermal conductivity. Another important area of application for aluminum oxide is the manufacture of substrates for chip housings. The authors experimentally established the relationship between the composition and structure of the suspension based on Al₂O₃. The influence of grinding hours on the particle size and porosity of the material was established. After increasing the grinding hours from 70 to 90, there is a significant difference in the morphology and size of ceramic particles on the microstructure. It was found that the viscosity of the slip before degassing was 1050 MPa/s, which corresponds to the literature data. In the case of increasing the degassing from 5 to 10 minutes, the viscosity increased to ~1600 MPa/s. Accordingly, the longer the slip is degassed, the higher the viscosity. After annealing at a temperature of 1600 °C for 2 hours and grinding in a ball mill for 90 hours, the density increases and the porosity decreases in the resulting sampl.

Keywords: oxides Al₂O₃, film casting, suspension, ceramic materials, high-temperature ceramics.