

Научная статья
УДК 666.651.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.009

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ЗАДАННОГО ФАЗОВОГО И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ ДЛЯ LTCC-ТЕХНОЛОГИИ

Дмитрий Игоревич Вершинин¹, Анастасия Михайловна Поскотинова², Никита Сергеевич Шургая³
^{1, 2, 3}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
¹*D.I.Vershinin@yandex.ru*

Аннотация

Получен порошок соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ по спековой технологии. Установлено, что синтез при 1200 °С позволяет получить монофазный термически стабильный порошок с совершенной микроструктурой. Гранулометрический состав порошка после измельчения отвечает всем требованиям, предъявляемым к порошкам, используемым в технологии низкотемпературной обжиговой керамики. Полученный порошок перспективен для создания на его основе таких микроэлектронных компонентов, как фильтры, резонаторы и монополи по технологии LTCC.

Ключевые слова:

керамические диэлектрики, LTCC, $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$, $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, фазовые превращения, гранулометрический состав

Для цитирования:

Вершинин Д. И., Поскотинова А. М., Шургая Н. С. Получение порошков заданного фазового и гранулометрического состава в системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ для LTCC-технологии // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 56–60. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.009

Original article

OBTAINING POWDERS OF A SET PHASE AND GRANULOMETRIC COMPOSITION IN THE $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ SYSTEM FOR LTCC-TECHNOLOGY

Dmitry I. Vershinin¹, Anastasia M. Poskotinova², Nikita S. Shurgaya³
^{1, 2, 3}Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
¹*D.I.Vershinin@yandex.ru*

Abstract

In this work, the powder of the compound $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ was obtained by sintering technology. It is established that the synthesis at 1200 °C allows to obtain a monophase thermally stable powder with a perfect microstructure. The granulometric composition of the powder after grinding meets all the requirements for powders used in the technology of low-temperature co-firing ceramics. The resulting powder is promising for creating microelectronic components based on it, such as filters, resonators and monopoles using LTCC technology.

Keywords:

ceramic dielectrics, LTCC, $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$, $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, phase transformations, granulometric composition

For citation:

Vershinin D. I., Poskotinova A. M., Shurgaya N. S. Obtaining powders of a set phase and granulometric composition in the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ system for LTCC-technology // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 56–60. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.009

Введение

Активное внедрение керамики в радиоэлектронные устройства стало возможно благодаря технологии низкотемпературного обжига (LTCC), которая позволила снизить стоимость и улучшить характеристики электронных компонентов, таких как многослойные интегральные схемы, фильтры, резонаторы, монополи и др. [1, 2].

Низкотемпературная технология предполагает проведение обжига керамической составляющей и формирование прочного контакта между керамикой и металлизацией в одну стадию, то есть обжиг керамики и металлизации. В качестве проводящего слоя используется серебро, золото, платина или их сплавы, при этом обжиг производят при температурах ниже температуры плавления указанных металлов, как правило, ниже 961 °С. Поэтому используемая керамика должна спекаться также при температуре менее 961 °С.

Одной из тенденций при производстве электронных компонентов является их миниатюризация, которая зависит от относительной диэлектрической проницаемости материала ϵ_r [1, 2]. В связи с этим научные исследования направлены на синтез соединений, демонстрирующих значения $\epsilon_r \geq 20$ и при этом спекающихся при температуре менее 961 °С. Наиболее перспективными являются, например, соединения системы

$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$, в частности $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ [1–3]. Авторами [3] сообщается, что указанное соединение демонстрирует $\varepsilon_r = 25,6$, при этом температура спекания керамики на его основе составляет 1075°C . Проблема недостаточно низкой температуры спекания керамики решается введением спекающих добавок, образующих жидкую фазу в ходе обжига [1, 2, 4–6]. Кроме этого, данное соединение имеет сложный оксидный состав и формирует широкий ряд твердых растворов, что сказывается на стехиометричности и термической стабильности соединения при его синтезе и дальнейшем спекании. Это, в свою очередь, может оказать негативное влияние на диэлектрические свойства керамики на его основе. Поэтому целесообразно исследовать ход фазообразований и определить условия синтеза соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, которые позволяют получить монофазный и при этом термически стабильный порошок. Имеется ряд работ [7–10], посвященных указанной проблеме, однако в них рассмотрен ход фазовых превращений в диапазоне температур $700\text{--}900^\circ\text{C}$, при этом получаемые порошки следует считать крайне активными к дальнейшему спеканию. Целесообразно исследовать температурный интервал $900\text{--}1200^\circ\text{C}$, так как некоторое увеличение температуры синтеза способствует совершенствованию структуры порошков, то есть повышению их инертности при дальнейшем спекании при температурах менее 961°C .

Таким образом целью работы являлось получение порошка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ заданного фазового и гранулометрического состава по спековой технологии для разработки на его основе низкотемпературной обожженной керамики.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для синтеза $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ использовали Li_2CO_3 , ZnO и TiO_2 в форме рутила квалификации «ч» и выше. Для равномерного распределения компонентов по объему порошки исходных компонентов в соответствии со стехиометрией и учетом потерь при прокаливании смешивали в валковой мельнице в фарфоровом барабане по мокрому способу с корундовыми мелющими телами в течение 24 ч. В качестве дисперсионной среды использовали ацетон, а соотношение порошок : мелющие тела составляло 1 : 2. После смешения, полученную суспензию высушивали при 75°C , а порошок протирали через сито № 05 дважды.

Для исследования влияния температуры синтеза на фазовый состав шихты ее термообработку проводили в корундовых тиглях в свободной засыпке в камерной печи с карбидкремниевыми нагревателями. Синтез осуществляли при температурах $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ с шагом 100°C , выдержка при конечных температурах составляла 2–6 ч. После синтеза порошки дезагрегировали в фарфоровой ступке, а затем просеивали через сито № 05 два раза. По результатам рентгенофазового анализа (РФА), полученным на дифрактометре «ДРОН-ЗМ», определяли фазовый состав порошков после термообработки и рассчитывали рентгеновскую плотность. Дополнительно фазовый состав синтезированных порошков изучали при помощи поляризационного микроскопа «Полам Р-211» иммерсионным методом. Изучение морфологии частиц синтезированных порошков проводили при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микроскопические исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Так как в производстве ЛТСС-керамики, в частности при ее формовании методом пленочного литья, используют порошки с площадью удельной поверхности $8000\text{ см}^2/\text{г}$ и более [1, 2, 6, 11], проводили измельчение порошков в валковой мельнице по мокрому способу в среде ацетона. Время помола составляло 24 ч, а отношение порошок : мелющие тела составляло 1 : 4. После измельчения суспензию высушивали и полученный порошок протирали через сито № 05. Распределение частиц по размерам изучали по результатам лазерной дифракции, полученным на дифрактометре Analysette 22, а площадь удельной поверхности рассчитывали из результатов, полученных методом газопроницаемости.

Результаты и их обсуждение

Результаты РФА для порошков, синтезированных при температурах $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ и выдержке 4 ч, представлены на рис. 1. Согласно полученным данным, уже при температуре синтеза 900°C образование фазы $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ происходит в полной мере — 100 % порошка соответствуют искомому трехкомпонентному соединению. Увеличение температуры синтеза вплоть до 1200°C не приводит к изменению фазового состава. Рассчитываемая рентгеновская плотность (таблица) также возрастает с повышением температуры, за исключением синтеза при 1100°C . Кроме этого, согласно результатам оптической микроскопии, при температуре 1100°C наблюдается распад тройного соединения с формированием

вторичной фазы неизвестного состава по границам кристаллов $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ в количестве 2–3 %. Уменьшение или увеличение длительности выдержки до 2 и 6 ч соответственно при указанной температуре также приводит к понижению плотности. Формирование вторичных фаз в данном случае нежелательно, так как их наличие может негативно сказаться на диэлектрических свойствах материалов, получаемых в дальнейшем. При температуре 1200 °C вторичная фаза отсутствует, а рентгеновская плотность снова возрастает и достигает максимума. Таким образом, в диапазоне температур 1100–1200 °C происходит обратимый процесс распада соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$.

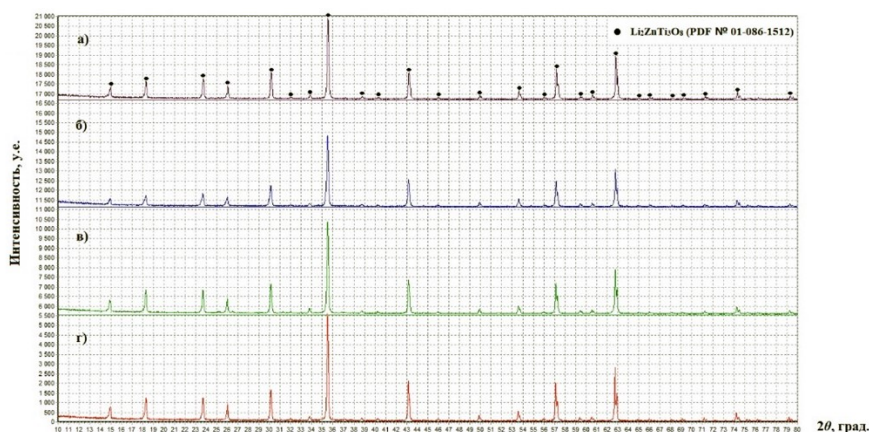


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа шихт для получения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ после синтеза: *a* — при 900 °C; *b* — 1000 °C; *c* — 1100 °C; *z* — 1200 °C

Рассчитанные значения рентгеновской плотности для порошков, синтезированных при различных температурах

Условия синтеза	900 °C / 4 ч	1000 °C / 4 ч	1100 °C / 2 ч	1100 °C / 4 ч	1100 °C / 6 ч	1200 °C / 4 ч
$\rho_{\text{рент}}, \text{г/см}^3$	3,5945	3,5926	3,5926	3,5919	3,5840	3,6086

Результаты СЭМ для порошков после синтеза представлены на рис. 2. Согласно полученным результатам, увеличение температуры синтеза закономерно приводит к увеличению размера частиц. При температуре синтеза 900 °C (рис. 2, *a*) порошок представлен частицами неправильной формы, размер которых не превышает 2,5 мкм. Увеличение температуры синтеза до 1000 °C (рис. 2, *б*) приводит к незначительному увеличению размера частиц — до 1,0–3,0 мкм. Однако при дальнейшем увеличении температуры до 1100 °C (рис. 2, *в*) происходит значительное увеличения размера частиц до 3,0–6,0 мкм, а также их прилипание, о чем свидетельствует наличие агрегатов с когерентными границами. Кроме этого, наблюдаются мелкие частицы осколькоатой формы, которые и могут быть частицами вторичной фазы. Повышение температуры до 1200 °C (рис. 2, *г*) приводит к крайне активной рекристаллизации с образованием кристаллов размером 20,0–40,0 мкм, при этом формируется внутрикристаллическая пористость.

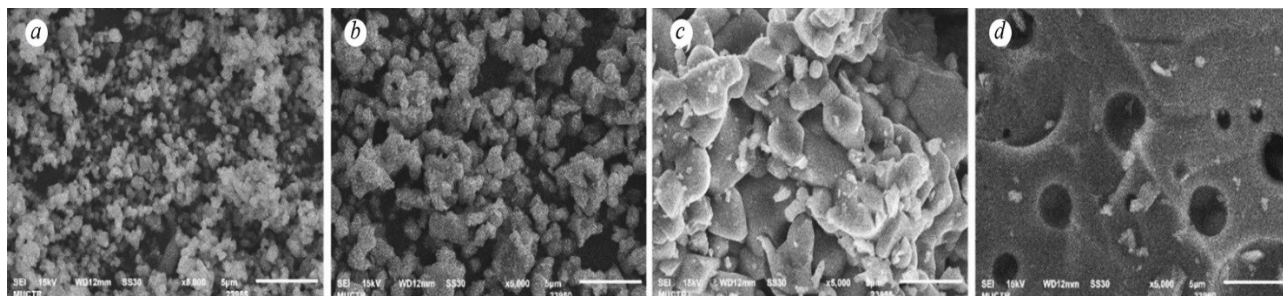


Рис. 2. Изображения микроструктуры порошков при увеличении 5000×, полученных: *a* — при 900 °C; *б* — 1000 °C; *в* — 1100 °C; *г* — 1200 °C

Таким образом, на этапе синтеза порошков заданного фазового состава установлено, что наиболее совершенной и устойчивой структурой обладают порошки $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, полученные при температуре синтеза 1200 °С. При этом наблюдается активная рекристаллизация с формированием закрытой пористости, но в производстве ЛТСС-керамики используют порошки с площадью удельной поверхности 8000 $\text{см}^2/\text{г}$ и более. В связи с этим, после синтеза порошков заданного фазового состава требовалось их измельчение.

Гранулометрический состав порошка, измельченного в течение 24 ч, представлен на рис. 3.

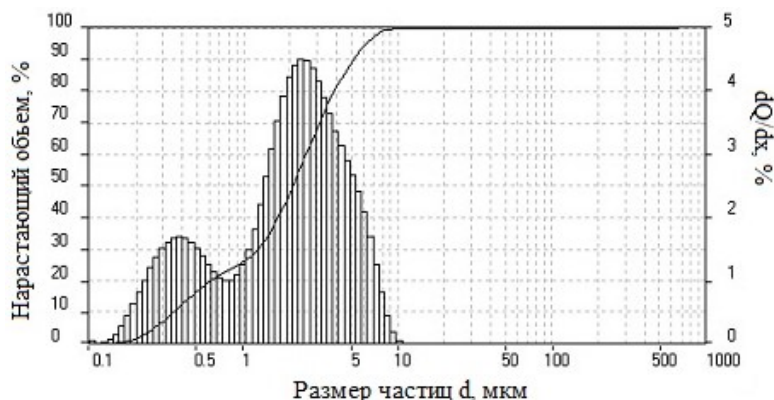


Рис. 3. Распределение частиц порошка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ по размерам

Согласно полученным данным, распределение частиц по размерам имеет бимодальный характер, что в данном случае не критично. Фракционный состав порошка представлен преимущественно частицами от 1,0 до 5,2 мкм. При этом площадь удельной поверхности частиц составляет 9200 $\text{см}^2/\text{г}$. Указанный гранулометрический состав полностью отвечает требованиям, предъявляемым к порошкам для ЛТСС-технологии.

Заключение

Исследован ход фазовых превращений в интервале 900–1200 °С при синтезе соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ по спековой технологии. Установлено, что синтез при 1200 °С позволяет получить монофазный термически стабильный порошок с совершенной микроструктурой. Последующее измельчение спека позволяет сформировать гранулометрический состав порошка, отвечающий всем требованиям для шихт, используемых в технологии низкотемпературной обжигаемой керамики, а именно достичь площади удельной поверхности частиц 9200 $\text{см}^2/\text{г}$. Полученный порошок перспективен для создания на его основе таких микроэлектронных компонентов, как фильтры, резонаторы и монополи по технологии ЛТСС.

Список источников

1. Sebastian M. T. Dielectric Materials for Wireless Communication. Elsevier Science. 2008. P. 688.
2. Imanaka Y. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology. Springer Science & Business Media, 2005. 252 p.
3. George S., Sebastian, M. T. Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ (A = Mg, Zn) Ceramics. International Journal of Applied Ceramic Technology. 2011. Vol. 8, Iss. 6. P. 1400–1407.
4. Черных В., Чигиринский С. Направления развития изделий из специальной керамики для производства электронной техники в России. ЗАО Остек степень интеграции. 2012. № 7. С. 4–7.
5. Кондратюк Р. LTCC — низкотемпературная совместно обжигаемая керамика. Наноиндустрия. 2011. № 2. С. 26–30.
6. Imanaka Y. Material Technology of LTCC for High Frequency Application // Material Integration. 2002. Vol. 15, № 12. P. 44–48.
7. Liu C. Y. et al. Influence of B_2O_3 additive on microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics for LTCC applications // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2013. Iss. 10. P. E49–E56.
8. Zitani M. K. et al. Microstructural and microwave dielectric properties of LZT ($\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$) ceramics sintered in presence of bismuth borate glass for LTCC applications // Ceramics International. 2018. Iss. 44, № 4. P. 4016–4026.
9. Hou M. et al. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of LBS glass-added $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics with TiO_2 // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2012. № 23. P. 1722–1727.
10. Хусаинов И. Н., Вершинин Д. И., Макаров Н. А. Влияние условий синтеза на фазовый состав порошков в системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34, № 5. С. 100–102.
11. Arun S., Sebastian M. T., Surendran K. P. $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ based high K LTCC tapes for improved thermal management in hybrid circuit applications // Ceramics International. 2017. V. 43, № 7. P. 5509–5516.

References

1. Sebastian M. T. *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Elsevier Science, 2008, p. 688.
2. Imanaka Y. *Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology*. Springer Science & Business Media, 2005, 252 p.
3. George S., Sebastian, M. T. Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ (A=Mg, Zn) Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, vol. 8, iss. 6, pp. 1400–1407.
4. Chernikh V., Chigirinskiy S. *Napravleniya razvitiya izdeliy iz specialnoy keramiki dlya proizvodstva elektronnoy tekhniki v Rossii* [Directions of developing products on the basis of special ceramics for electronic technique in Russia], *OSTEK stepen' integracii*, 2012, no. 7, pp. 4–7 (In Russ.).
5. Kondratyuk R. LTCC — nizkotemperaturnaya sovmestno obzigaemaya keramika [LTCC — low temperature cofirable ceramic]. *Nanoindustrija* [Nanoindustry], 2011, no. 2, pp. 26–30 (In Russ.).
6. Imanaka Y. Material Technology of LTCC for High Frequency Application. *Material Integration*, 2002, vol. 15, no. 12, pp. 44–48.
7. Liu C. Y. et al. Influence of B_2O_3 additive on microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics for LTCC applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013, Iss. 10, pp. E49–E56.
8. Zitani M. K. et al. Microstructural and microwave dielectric properties of LZT ($\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$) ceramics sintered in presence of bismuth borate glass for LTCC applications. *Ceramics International*, 2018, iss. 44, no. 4, pp. 4016–4026.
9. Hou M. et al. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of LBS glass-added $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics with TiO_2 . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, no. 23, pp. 1722–1727.
10. Khusainov I. N., Vershinin D. I., Makarov N. A. Vliyanie usloviy sinteza na fazoviy sostav poroshkov v sisteme $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ [The influence of synthesis conditions on the phase composition of powders in the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ system]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Successes in chemistry and chemical technology], 2020, vol. 34, no. 5, pp. 100–102 (In Russ.).
11. Arun S., Sebastian M. T., Surendran K. P. $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ based high K LTCC tapes for improved thermal management in hybrid circuit applications. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 7, pp. 5509–5516.

Информация об авторах

Д. И. Вершинин — ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

А. М. Поскотинова — обучающаяся 3-го курса бакалавриата;

Н. С. Шургая — обучающийся 3-го курса бакалавриата.

Information about the authors

D. I. Vershinin — prof. assistant of Department of Chemical Technology of Ceramic and Refractories;

A. M. Poskotinova — student;

N. S. Shurgaya — student.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.