

The Research Progress of Cordierite LTCC Substrate Materials

Cong Zhang Guangqing Lin Shaoqing Yin Jianbin Guo Fafu Liu

Inner Mongolia Institute of Metal Materials, Baotou, Inner Mongolia, 014000, China

Abstract

Cordierite ceramics, with their low thermal expansion coefficient, high chemical stability, and excellent dielectric properties and mechanical strength, serve as superior electronic packaging substrate materials and are widely used in integrated circuits. They have garnered significant attention both domestically and internationally. Additionally, they find extensive applications in precision semiconductors and honeycomb ceramics. This paper reviews the advantages, classifications, and research progress of cordierite LTCC base materials, analyzes the gaps between domestic and international developments, and provides recommendations for future advancements.

Keywords

Cordierite; LTCC; Integrated circuits; Electronic packaging; dielectric material

堇青石 LTCC 基板材料研究进展

张丛 林广庆 尹绍庆 郭建斌 刘发付

内蒙古金属材料研究所, 中国·内蒙古 包头 014000

摘要

堇青石陶瓷由于较低的热膨胀系数、较高的化学稳定性以及良好的介电性能和机械强度, 是一种性能优良的电子封装基板材料, 广泛用于集成电路中。在国内外备受关注。除此之外, 在精密半导体、蜂窝陶瓷等领域亦有广泛应用。本文综述了堇青石 LTCC 基板材料优势、分类及应用研发进展, 分析了国内外差距, 并给出了今后的发展建议。

关键词

堇青石; LTCC; 集成电路; 电子封装; 介电材料

1 引言

微电子技术被称为武器装备“心脏”, 是现代军事技术的核心和基础。随着微电子技术的飞速发展, 电子、微电子和光电子元件日益向高功率化、高密度化、高集成化与高运行速度的方向发展, 进而对集成电路的稳定性、可靠性提出了更苛刻的要求^{[1][2]}。为了实现多元化集成电路的高速、高稳定性运转, 要求封装基板材料具有高的电阻率、低介电损耗、高热导率以及与芯片(Si)的热膨胀高匹配特性, 同时可以满足与 Cu、Ag 等导体及电容电阻及芯片元件低温共烧, 实现多元化集成设计。Al₂O₃、SiC 等传统基板材料和高温烧结陶瓷(HTCC)由于高的烧结温度、电极材料选择局限性以及与 Si 的热膨胀匹配差等问题, 逐渐难以满足要求。近年来, 各大厂商纷纷将目光聚焦低温共烧陶瓷材料

(LTCC), 其中以堇青石材料为基材的 LTCC 基板材料, 由于其较低的热膨胀系数、较高的化学稳定性以及良好的介电性能和机械强度, 在国内外备受关注。

2 堇青石 LTCC 基板材料应用背景

随着数字化、信息化的发展, 集成电路逐渐向集成化、多功能化、高速高频、高可靠及低成本化方向发展, 基于 LTCC 的封装技术是实现电路系统小型化、集成化、多功能化和高可靠性的重要手段。因此, 大规模集成电路的高速发展对 LTCC 基板材料提出了更高的要求: 比传统的氧化铝 LTCC 基板材料更低的介电常数来提高信号传输速度; 与芯片更加匹配的热膨胀系数保持热稳定性; 同时比传统玻璃陶瓷更优异的机械性能保持运行稳定性。相比传统基板材料, 堇青石材料具有高的热稳定性、低的介质损耗、优异的机械性能以及热膨胀系数与 Si 芯片匹配等优点, 是一种性能优良的 LTCC 基板材料, 尤其在混合多层基板 MCM-C/D 技术领域具备良好的应用价值。

目前堇青石 LTCC 基板的应用主要面向于两大领域:

【作者简介】张丛(1988-), 女, 中国山东烟台人, 硕士, 副研究员, 从事堇青石等多晶氧化物陶瓷、氮氧化物陶瓷研究。

(1) 应用于航空、航天、民用汽车及军事领域集成电路。LTCC 技术最早被应用于航空、航天及军事电子装备中,例如美国罗拉公司的太空系统部门利用 LTCC 技术研制成卫星控制电路组件。美国 Raytheon、Honeywell 等公司利用 LTCC 设计与制造技术,研制出了多种可用于导弹、航空和宇航等电子装置的 LTCC 组件或系统。

(2) 应用于 MEMS、驱动器、传感器、滤波器等微电子系统领域。结合 MCM 技术与 LTCC 技术,实现多芯片、多元器件的三维组装,制备高集成度、小型化的封装基板。堇青石 LTCC 基板由于与芯片的高热匹配特性,及高的热稳定性,可以通过内埋置电容、电感等形成三维结构,从而大大缩小电路体积,提高电性能。

3 堇青石 LTCC 基板材料产品研发进展

针对堇青石 LTCC 基板材料,美国、日本等发达国家做了大量的研究工作,并相继推出叠片多层陶瓷基板封装材料和工艺。目前,堇青石 LTCC 基板材料已经走向商品化,著名的生产商包括 IBM 公司、日本京瓷公司以及美国 DuPont、Ferro 公司等等。早期,美国康宁公司开发了堇青石陶瓷基板,应用于许多场合。更多的研究发现,单一堇青石材料不能在 1000℃ 以下致密烧结,而且单一堇青石材料

的热膨胀系数大大低于 Si 芯片的热膨胀系数,进而导致热失效问题。基于上述问题,IBM 公司采用成分调控等手段对康宁公司的产品进行了改性,获得了满足介电性能及热膨胀匹配要求的堇青石微晶玻璃基板,该产品具备优异的热学及电学性能,1MHz 条件下介电常数为 5.3~5.7,热膨胀系数为 $(2.4\sim 5.5) \times 10^{-6}/K$ 。此外,IBM 公司推出了在湿 H₂ 中进行玻璃-陶瓷/Cu 布线的技术手段,成功解决了 Cu 导线氧化问题,同时使微晶玻璃完全致密化。目前,IBM 的 390 / ES9000 系统即采用了该技术,这对于 IBM 保持在大型计算机方面的领先地位做出了贡献。日本京瓷公司开发了一款具备低介电常数、低热膨胀系数且高模量的堇青石 LTCC 基板产品 (GL570),其材料是以堇青石为主体,通过调节热膨胀系数和低温共烧助剂来达到半导体封装工艺要求,相比 CBS 玻璃体系,该产品不仅拥有与芯片硅良好的热匹配性能,还具备高的弹性模,京瓷公司相关 LTCC 产品性能如表 1 所示^{[3][4]}。

国内堇青石 LTCC 基板材料研发起步较晚,目前仍处于产品开发阶段,产品性能仍不成熟。目前清华大学、上海硅酸盐研究所等单位正在开发堇青石 LTCC 用陶瓷粉料,尚未到批量生产的程度,导致国内相关产品仍依赖进口。

表 1 京瓷公司封装基板产品性能列表

产品编号	介电性能		热性能		机械性能		导电材料
	介电常数 1MHz	介电损耗 1MHz × 10 ⁻⁴	热膨胀系数 /ppm · °C ⁻¹ (0~400℃)	热导率 /W · (m · °C) ⁻¹	抗弯强度 /MPa	弹性模量 GPa	
GL330	7.8	4	8.2	4.3	400	178	Cu
GL570	5.6	3	3.4	2.8	200	128	Cu
GL952	7.7	1	8.3	1.8	250	119	Ag
GL771	5.3	8	12.3	2	170	74	Cu
GL773	5.7	5	11.7	1.9	280	95	Cu

4 堇青石 LTCC 基板材料分类

堇青石 LTCC 基板是以堇青石微晶玻璃或堇青石陶瓷作为电路基板材料,埋入多个无源元件,利用激光打孔、微孔注浆、精密导体浆料印刷等工艺制出所需要的电路图形,叠压后在低于 950℃ 的烧结炉中共同烧结,最终制成三维电路网络的电路基板。

堇青石 LTCC 基板材料大致分为陶瓷-玻璃复合体系和微晶玻璃体系两大类:

4.1 陶瓷-玻璃复合体系

堇青石陶瓷作为低热膨胀基板材料,具有良好的应用价值。单一堇青石材料难以满足低温共烧的应用需求,为了实现堇青石陶瓷与多元器件的低温共烧,常采用添加低介电常数玻璃相的方法以降低单相陶瓷的烧结温度,同时通过优化材料配比保持陶瓷材料的机械性能及热稳定性。常用的低介电性能玻璃相包括高硅酸盐、硼酸盐以及硼硅酸盐玻璃等。

由于玻璃相结构的非规则性,热膨胀系数和介电常数均较高,根据材料复合法则,加入具有低热膨胀和低介电性能的材料,并通过调整材料体系的组分设计,实现对整体材料的性能调控。如果添加晶相成分的热膨胀系数和介电常数较低,则材料整体呈现出来的性能介于两者之间;当添加晶相的体积分数增大时,材料的热膨胀性能和介电性能随之趋于优良。

桂林电子科技大学陈国华等人^[5]制备 CBS 玻璃/堇青石陶瓷复合基板,研究了不同组分的堇青石陶瓷相对复合基板的介电性能、致密性及热学性能的影响,并优化了组分配比,在低于 950℃ 温度下烧结获得的样品具备低的介电常数 (~6),低的热膨胀系数 ($4.2 \times 10^{-6}/^{\circ}C \sim 5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)。

波兰的微电子和光子学研究所^[6]制备了具有低介电常数的堇青石-莫来石-玻璃基板材料,并对该材料在于太赫兹频率下的介电性能和热学性能展开了研究,该材料含有 30wt% 的堇青石,10wt% 莫来石以及玻璃相,可在相对较

低的温度(970℃~1020℃)下烧结,具有4.0~4.7的低介电常数,适用于亚毫米波段。

波兰研究人员^[7]开发了一种堇青石陶瓷-玻璃复合体系的多层LTCC基板,该基板制备工艺:采用堇青石陶瓷粉末与含有少量碱金属元素的SiO₂-Al₂O₃-CaO-B₂O₃玻璃,以1:1的重量比混合,并在粘结剂和分散剂作用下制备均匀分散的浆料,通过流延成型获得致密的玻璃-陶瓷生带。生瓷带在20MPa的压力和70℃的温度下进行等静压及多次层压处理后,于900℃下烧结30分钟。整个烧制过程的总持续时间为30小时。该方法获得的基板材料具备良好的介电性能。

4.2 堇青石微晶玻璃

研究表明,堇青石微晶玻璃体系在氮气环境下可以保持与铜导体共烧时的稳定性。另一种比较成熟的工艺为在蒸气-氢气混合气氛中烧结,通过控制适当范围氧分压,在特定温度下,既可以完全除去残碳又可以保持铜的稳定性,从而使微晶玻璃完全致密化,获得最佳的性能。

名古屋工业科学研究所 Ohsato 等人以堇青石玻璃陶瓷为基体材料, Bi₂O₃ 为烧结助剂, 制备了一种用于低温共烧陶瓷的新型低温烧结基板, 该基板具有低介电常数和超低介电损耗。此外, Ohsato 等人还研究了添加不同组分 TiO₂ 对堇青石玻璃陶瓷介电性能的影响, 通过添加 TiO₂ 作为晶种来防止开裂, 并发现添加 10wt% TiO₂ 获得的玻璃陶瓷具备低介电常数(4.7)和高品质因数(大于 200 × 10³GHz), 该研究成果有望作为微波/毫米波材料被用于第五代(5G)移动通信系统中。

沈阳大学王少洪等人采用 Bi₂O₃ 进行掺杂, 成功地将堇青石陶瓷坯片的烧结温度降低到 900℃。通过开展堇青石流延坯片的性能及其与导电银浆的共烧为研究, 发现在添加适当组分的 Bi₂O₃, 并于 900℃ 烧结可以得到主晶相为 α 相的堇青石陶瓷基板。该陶瓷基板具有良好的致密性和介电性能, 且与导电银浆具有较好的共烧匹配性。

中国地址大学工程研究中心以砂质高岭土为低温共烧陶瓷(LTCC)基材, 成功制备了掺杂 H₃BO₃ 和 NH₄H₂PO₄ 的非化学计量 α-堇青石玻璃陶瓷。该项研究表明, 在低于 925℃ 的温度条件下烧结, 可以获得性能良好的堇青石微晶玻璃材料, 其介电常数在 5.5-7.5 范围内, 介电损耗在 0.015-0.025 范围内, 热膨胀系数在 1.22-4.32 9 10⁻⁶ K⁻¹ 之间, 适用的抗弯强度在 110 至 145 MPa 之间, 满足 LTCC 基板材料的应用要求。

5 今后的发展建议

(1) 热膨胀系数调控研究。为了获得更低的热膨胀系数, 对堇青石材料的研制通常采用较高的温度以获得更高含量的 α-堇青石, 最终获得的基板材料热膨胀系数往往低于 Si 芯片的热膨胀系数(3.35 × 10⁻⁶ · K⁻¹), 存在与芯片硅热膨

胀不匹配而引发的失效问题。因此针对热膨胀系数不匹配问题, 开展热膨胀系数调控方面的研究, 获得接近于芯片硅的热膨胀系数, 同时保持良好的电学及力学性能, 成为今后的一大发展方向。

(2) 堇青石 LTCC 基板材料多功能化研究。针对大规模集成电路, 除了满足低热膨胀特性、低介电性能和高的力学性能, 还需要良好的散热性能, 即需要高的热导率, 保证快速降温, 提高设备的稳定性和使用寿命。因此, 如何通过第二相调控, 实现堇青石 LTCC 基板材料多功能集成设计。

6 结语

堇青石 LTCC 基板材料已成为高频、高密度电子封装领域的核心材料, 被广泛用于集成电路及微系统领域。目前国内堇青石 LTCC 基板材料的研发工作仍面临诸多挑战, 但堇青石 LTCC 基板材料的持续创新, 不仅推动低温共烧陶瓷技术的发展, 更为下一代电子封装提供了“高频化、微型化、高集成化”的解决方案, 其发展潜力值得长期关注与投入。

参考文献

- [1] Sohn S B, Choi S Y, Lee Y K. Controlled crystallization and characterization of cordierite glass-ceramics for magnetic memory disk substrate[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(19):4815-4821. DOI:10.1023/A:1004876829705.
- [2] Wan Y, Cui X, Wen Z. Ordered mesoporous carbon coating on cordierite: Synthesis and application as an efficient adsorbent[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 198(2):216-223. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.10.031.
- [3] Wang F, Zhang W, Chen X, et al. Synthesis and characterization of low CTE value La₂O₃-B₂O₃-CaO-P₂O₅ glass/cordierite composites for LTCC application[J]. Ceramics International, 2019, 45(6):7203-7209. DOI:10.1016/j.ceramint.2018.12.228.
- [4] Pramono S, Sumantyo J T S, Ibrahim M H, et al. A Novel Low Temperature Cofired-Cordierite Ceramic Substrate Based Compact Ultra-Wideband Circularly Polarized Array Antenna for C-Band Remote Sensing Application[J]. IEEE Open Journal of Antennas and Propagation, 2025:1-1. DOI:10.1109/ojap.2025.3544279.
- [5] 陈国华, 唐林江. CBS玻璃/堇青石陶瓷复合材料制备与性能[C]//第六届中国功能材料及其应用技术学术会议论文集(2). 2007:4. DOI:ConferenceArticle/5aa11a9ec095d72220876414.
- [6] Synkiewicz-Musialka B, Szwagierczak D, Kulawik J, et al. Structural, thermal and dielectric properties of low dielectric permittivity cordierite-mullite-glass substrates at terahertz frequencies [J]. Materials, 2021(14). DOI: 10.3390/MA14144030.
- [7] Synkiewicz D K J. Multilayer LTCC structures based on glass-cordierite layers with different porosity [J]. Microelectronics international: Journal of ISHM--Europe, the Microelectronics Society--Europe, 2017, 34(3)