

УДК 666.11.621.319.4

И.А.ТРУНЕЦ, В.И.ШАМКАЛОВИЧ, канд-ты техн.наук,  
Р.Л.ТАТУР (БПИ)

## ВЛИЯНИЕ СТЕКЛОСВЯЗКИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСАТОРНОЙ КЕРАМИКИ

Диэлектрики толсто пленочных конденсаторов большой удельной емкости представляют собой композицию, состоящую из керамического материала, чаще всего на основе твердых растворов титаната бария и стекла боросиликатных, висмутовых и других систем [1, 2]. Поскольку керамические материалы на основе титаната бария спекаются при высокой температуре ( $> 1350^{\circ}\text{C}$ ), диэлектрические пасты толсто пленочных конденсаторов большой удельной емкости на основе данных материалов вжигают при  $1050^{\circ}\text{C}$ . Это в свою очередь требует применения проводящих паст с использованием платины, палладия, золота [2]. Уменьшение содержания или полный вывод выше названных драгоценных металлов из проводящих паст может быть осуществлен путем применения в диэлектрических пастах керамических материалов с низкой ( $< 1000^{\circ}\text{C}$ ) температурой спекания.

Исследования по разработке керамических материалов с большим значением диэлектрической проницаемости и низкой температурой спекания ( $< 1100^{\circ}\text{C}$ ) в последние годы проведены в Японии. Большинство этих мате-

риалов получено на основе твердых растворов многокомпонентных ниобий-содержащих систем и предназначено для многослойных конденсаторов [3–5].

Целью данной работы является изучение влияния количества и химического состава стекла на диэлектрические свойства керамических материалов сложных составов.

В ряде работ [1, 6, 7] отмечается, что стеклосвязка значительно снижает диэлектрическую проницаемость керамических диэлектриков. По мнению Д.Хаммера и Д.Биггера [1], в качестве стеклосвязки целесообразно применять стекла, не вступающие в химическое взаимодействие с керамической составляющей пленки. Согласно [3], они должны выбираться из той же системы, что и стеклосвязка проводящей пасты. Японскими исследователями [5] разработана стеклосвязка для титаната бария, содержащая в своем составе оксиды бария и титана и позволяющая получить стеклокерамический материал, диэлектрическая проницаемость которого не менее 90% от исходной. О положительном влиянии стеклосвязки, содержащей в своем составе те же оксиды, что и керамика, на электрофизические параметры говорится в работах [8,9].

Исследования проводились на керамических составах, синтезированных в системах  $\text{MgO-PbO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (№ 199);  $\text{MgO-PbO-F}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (№ 200) и  $\text{MgO-PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  (№ 190). В них вводили стекла, разработанные в системах  $\text{ZnO-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (12<sub>5</sub>, 12<sub>7</sub>, 17);  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (12<sub>20</sub>, 11<sub>1</sub>) и  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (11<sub>3</sub>). В некоторые стекла включались небольшие добавки оксидов, входящих в соответствующие составы керамик, а также  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Стекла варились в корундовых тиглях в электрической печи при 1000–1100 °С с выдержкой 30–60 мин. Выработку осуществляли "на воду". Керамические образцы готовили следующим образом: сырьевые материалы перемешивали в агатовой ступке. Из полученной шихты прессовали брикеты, которые затем спекали в силитовой печи при 800–900 °С в течение 4 ч. Керамику и стекло измельчали в агатовой ступке, смесь пластифицировали раствором ПВС. Затем прессовали таблетки  $\varnothing$  10 и толщиной 2–3 мм и спекали при 900–950 °С. Electrodes наносили вжиганием серебряной пасты при 530–550 °С в течение 10–15 мин.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по изучению влияния количества стеклосвязки на диэлектрические характеристики керамических материалов.

Данные таблицы показывают, что добавка стекла в опытные составы керамик приводит к резкому уменьшению диэлектрической проницаемости полученных стеклокерамических материалов. Как установлено, этот показатель уменьшается более резко с усложнением как химического, так и фазового состава керамики. Сказанное подтверждается сравнением изменения диэлектрической проницаемости опытных составов керамик. Например, если при введении в керамику № 199, основу которой составляет твердый раствор  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  и незначительное количество  $\text{PbTiO}_3$ , 10% по массе стекла диэлектрическая проницаемость уменьшается в 1,8 раза, то при введении такого же количества стекла в керамику № 190, состоящую из трех твердых растворов  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ , она уменьшается в 18 раз.

Т а б л и ц а 1

Влияние количества стеклосвязки на диэлектрические характеристики  
керамических материалов

Индекс образца	Диэлектрическая проницаемость при частоте $f = 1$ кГц	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $f = 1$ кГц	Индекс образца	Диэлектрическая проницаемость при частоте $f = 1$ кГц	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $f = 1$ кГц
190-1-17*	3035	0,0260	199-10-17	1976	0,0090
190-3-17	1920	0,0281	199-15-17	1368	0,0142
190-5-17	867	0,0320	200-1-17	5114	0,0203
190-10-17	167	0,0340	200-5-17	3470	0,0184
199-1-17	3716	0,0400	200-10-17	1710	0,0139
199-5-17	3168	0,0120	200-15-17	709	0,0150

\*Первая цифра соответствует номеру керамики, вторая — процентному содержанию стекла в материале, третья — номеру стекла.

Т а б л и ц а 2

Влияние химического состава стекла на свойства  
керамических материалов

Индекс образца	Диэлектрическая проницаемость при частоте $f = 1$ кГц	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $f = 1$ кГц	Индекс образца	Диэлектрическая проницаемость при частоте $f = 1$ кГц	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $f = 1$ кГц
199-10-12 <sub>5</sub>	3020	0,0131	200-10-12 <sub>7</sub>	2472	0,0312
199-10-17	1976	0,0090	200-10-17	1710	0,0139
199-10-11 <sub>3</sub>	1332	—	200-10-11 <sub>3</sub>	1532	—
199-10-11 <sub>1</sub>	1567	—	200-10-11 <sub>1</sub>	1794	0,0121
—	—	—	200-10-12 <sub>20</sub>	1900	0,0150

Керамика № 200 занимает промежуточное положение как по фазовому составу —  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  и  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ , так и по изменению диэлектрической проницаемости (при введении 10 % по массе стекла последняя уменьшается в 2,9 раза). Можно предположить, что при введении определенного количества стекла в керамический материал сложного фазового состава будет происходить взаимодействие между стеклом и одной или несколькими фазами (твердыми растворами) керамики. В результате образуются новые кристаллические соединения, не обладающие доменной структурой, что и является причиной резкого уменьшения диэлектрической проницаемости материала.

Образование новых соединений на границе керамика—стекло, согласно [9], ухудшает спекание, что в свою очередь приводит к увеличению диэлектрических потерь (состав № 190). Для менее сложного в фазовом отношении состава № 199 уменьшение диэлектрической проницаемости с повышением количества стеклосвязки более плавное. Это, по нашему мнению, можно объяс-

нить тем, что новых соединений, отличных от состава керамики, не образуется. Снижение диэлектрических потерь обусловлено образованием более плотной структуры материала вследствие улучшения спекания.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные по изучению влияния химического состава стекол на диэлектрические свойства керамических материалов.

Данные таблицы показывают, что химический состав вводимого в керамику стекла оказывает значительное влияние на диэлектрические свойства керамических материалов. Установлено, что чем ближе химический состав стекло-связки к составу керамики, тем меньшее влияние он оказывает на диэлектрическую проницаемость стеклокерамической композиции. Это хорошо видно при сравнении результатов со стеклами 12<sub>5</sub>, 12<sub>7</sub>, 12<sub>20</sub> и 11<sub>3</sub>. Если первые три содержат те же оксиды, что и керамика, то в последнем оксид свинца, основной компонент керамики, отсутствует. Мы полагаем, что в последнем случае в процессе спекания в местах контакта между частицами стекла и керамики может происходить образование новых свинецсодержащих соединений, не соответствующих по структуре и составу керамическим фазам. Это и является причиной более низких значений диэлектрической проницаемости.

Если стекло-связка содержит в достаточном количестве оксиды, входящие в состав керамики, то в данном случае взаимодействие между частицами стекла и керамики приведет к образованию соединений, по структуре и составу идентичных керамике. Это в свою очередь вызовет незначительное изменение диэлектрической проницаемости, что мы и наблюдаем в композиции со стеклом 12<sub>5</sub>. Образование этих соединений, а точнее, частичная кристаллизация стекло-связки приводит к повышению диэлектрических потерь и ухудшению сцепления с подложкой.

Таким образом, при разработке стекол, пригодных для применения в качестве стекло-связки диэлектриков толсто пленочных конденсаторов, в состав стекла нужно вводить те оксиды, которые образуют основные кристаллические фазы в керамике, и в таком количестве, чтобы не произошло кристаллизации всей стекло-связки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хаммер Д., Биггерс Д. Технология толсто пленочных гибридных интегральных схем [Пер. с англ.] — М., 1975. — 496 с.
2. Красов В.Г. Пленочные диэлектрики в микроэлектронике: Обзор по электронной технике. Серия 6 Материалы, вып. 6 (572). — М., 1978. — 60 с.
3. Заявка 54-145723 (Япония). Конденсаторная керамика/Х. Танака, О. Иидзава, Н. Кикүти и др. — Оpubл. 14.11.79 г. Цит. по РЖХ, 1980, № 19.
4. Заявка 55-60069 (Япония). Керамический диэлектрик для конденсаторов/С. Фудзивара, К. Фурүкава, Н.Кикүти и др. — Оpubл. 6.05.80 г. Цит. по РЖХ, 1981, № 16.
5. Заявка 55-121957 (Япония). Конденсаторная керамика/С.Фудзивара, К.Фурүкава, Н.Кикүти и др. — Оpubл. 19.09.80 г. Цит. по РЖХ, 1982, № 1.
6. Красов В.Г., Колдашов Н.Д., Петраускас Г.В. Пасты в микроэлектронике: Обзор по электронной технике. Серия 6 Материалы, вып. 2 (365). — М., 1976. — 56 с.
7. Luśniak — Wójciska D., Sztaba O. Rola szkła w technice grubowarotwowych układów hybrydowych. — Szkło i ceramika, 1970, N 3, с. 71-74.
8. Патент 54-15234 (Япония). Стекло-связка для диэлектрической пасты/К. Иосино, Х.Ариба, А.Икэгами. — Оpubл. 13.06.79. Цит. по РЖХ, 1980, № 16.
9. Белова Л.А., Бугаян И.А., Прокопало О.И. Влияние добавок стекол на процесс спекания и электрические свойства пьезокерамики ЦТС-19. — В кн.: Сегнето- и пьезоматериалы и их применение. М., 1978, с. 135-140.