



Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart

**Sinterverhalten einer bei niedrigen Temperaturen
sinternden Keramik und der Einfluss von Silber
auf deren Sinterverhalten**

Dragan Tramosljika

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 210
Dezember 2007

Sinterverhalten einer bei niedrigen Temperaturen sinternden Keramik und der Einfluss von Silber auf deren Sinterverhalten

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von:

Dragan Tramosljika

aus Slavička

| | |
|-----------------|-----------------------------|
| Hauptberichter: | Prof. Dr. F. Aldinger |
| Mitberichter: | Prof. Dr. G. Petzow |
| Mitprüfer: | Prof. Dr. Ir. E Mittemeijer |

Tag der Einreichung: 24.09.2007

Tag der mündlichen Prüfung: 03.12.2007

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG STUTTGART
INSTITUT FÜR NICHTMETALLISCHE ANORGANISCHE MATERIALIEN DER UNIVERSITÄT STUTTGART

2007

Liste der verwendeten Abkürzungen:

| | |
|------------|--|
| BET | Stickstoff-Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller |
| EDX | Energie-Dispersive Röntgenanalyse |
| DTA | Differenzial-Thermoanalyse |
| DTMA | Differenzial-Thermomechanische Analyse |
| HTCC | High Temperature Cofired Ceramics |
| MV | Massenverlust |
| M_R | Referenzmasse |
| Δm | Massendifferenz |
| LTCC | Low Temperature Cofired Ceramics |
| REM | Raster-Elektronen Mikroskopie |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| TMA | Thermomechanische Analyse |
| WDX | Wellenlängen-Dispersive Röntgenmikroanalyse |
| XRD | Röntgenbeugungsanalyse |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| ZUSAMMENFASSUNG | 4 |
| 1. EINFÜHRUNG | 6 |
| 2. GRUNDLAGEN..... | 8 |
| 2.1 Glas | 8 |
| 2.1.1 Silikatgläser..... | 8 |
| 2.1.1.1 Einfluss von Alkalien (R ₂ O) und Erdalkalien (RO) | 10 |
| 2.1.1.2 Einfluss von Aluminiumoxid..... | 13 |
| 2.1.1.3 Einfluss von Boroxid..... | 14 |
| 2.1.2 Viskosität | 15 |
| 2.1.3 Kristallisation..... | 18 |
| 2.1.3.1 Homogene Keimbildung..... | 18 |
| 2.1.3.2 Heterogene Keimbildung..... | 20 |
| 2.2 Sintern..... | 22 |
| 2.2.1 Festphasensintern | 23 |
| 2.2.2 Flüssigphasensintern | 26 |
| 2.2.3 Viskosphasensintern..... | 28 |
| 2.3 Herstellung von LTCC-Substraten | 29 |
| 2.4 Röntgenographische Untersuchungen | 32 |
| 3. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG..... | 37 |
| 3.1 Ausgangsmaterial | 37 |
| 3.1.1 Phasenbezeichnungen im System SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ | 37 |
| 3.1.2 Probenherstellung und Probenbezeichnung | 40 |
| 3.2 Werkstoffcharakterisierung..... | 42 |
| 3.2.1 Bestimmung des Massenverlustes..... | 42 |
| 3.2.2 Analyse der Ausbrenngase..... | 42 |
| 3.2.3 Bestimmung der Glas- und Kristallisationstemperatur | 42 |
| 3.2.4 Schrumpfungsverhalten der Grünfolien | 43 |
| 3.2.5 Verhalten in Nachbrennprozessen..... | 44 |
| 3.2.6 Gefügeuntersuchungen..... | 45 |
| 3.2.7 Bestimmung des B ₂ O ₃ -Gehalts | 45 |
| 3.2.8 Röntgenographische Untersuchungen..... | 46 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4. | ERGEBNISSE | 48 |
| 4.1 | Sinterverhalten der LTCC-Keramik | 48 |
| 4.1.1 | Massenverlust und Analyse der Abgase von Grünfolien | 48 |
| 4.1.2 | Schrumpfungsverhalten der Grünfolie | 49 |
| 4.1.3 | Glastransformations- und Kristallisationstemperatur | 50 |
| 4.1.4 | Röntgenographische Phasenanalyse an gesinterten Substraten | 50 |
| 4.1.5 | Gefügeuntersuchungen | 52 |
| 4.1.6 | B ₂ O ₃ -Gehalt in der Restglasphase | 54 |
| 4.2 | Einfluss der Heizrate auf das Sinterverhalten | 55 |
| 4.2.1 | Schrumpfungsverhalten | 55 |
| 4.2.2 | Bestimmung der Anorthitkristallisationstemperatur | 56 |
| 4.2.3 | Gefügeuntersuchungen in Abhängigkeit von der Heizrate | 57 |
| 4.2.4 | Quantitative röntgenographische Phasenanalyse | 58 |
| 4.3 | Einfluss der Dotierung auf das Sinterverhalten | 61 |
| 4.3.1 | Schrumpfungsverhalten der dotierten Grünfolien | 61 |
| 4.3.2 | Einfluss der Dotierung auf das Gefüge | 62 |
| 4.3.3 | Einfluss der Dotierung auf das Sinterverhalten | 63 |
| 4.4 | Verhalten der LTCC-Keramik in Nachbrennprozessen | 66 |
| 4.5 | Einfluss des Silbers auf das Sinterverhalten der LTCC-Keramik | 68 |
| 4.5.1 | Schrumpfungsverhalten von silberhaltigen Proben | 68 |
| 4.5.2 | Glastransformations- und Glaskristallisationstemperatur | 70 |
| 4.5.3 | Silberlöslichkeit | 72 |
| 4.5.4 | Röntgenographische Phasenanalyse | 73 |
| 4.5.5 | Gefüge und Hohlraumbildung | 74 |
| 5. | DISKUSSION | 77 |
| 5.1 | Sinterverhalten der Grünfolie | 77 |
| 5.2 | Einfluss der Heizrate auf das Sinterverhalten | 79 |
| 5.3 | Einfluss der Dotierung auf das Sinterverhalten | 82 |
| 5.4 | Verhalten der Glaskeramik in Nachbrennprozessen | 84 |
| 5.5 | Einfluss des Silbers auf das Sinterverhalten | 86 |
| | LITERATURVERZEICHNIS | 92 |

Zusammenfassung

Der Gegenstand der Untersuchungen ist eine bei relativ niedrigen Temperaturen sinternden Keramik (Low Temperature Cofired Ceramic, LTCC), die kommerziell erhältlich ist und zu 60 Gew.% aus einem $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Glas und 40 Gew.% Al_2O_3 besteht. Das Ziel der Arbeit war, das Sinterverhalten der LTCC-Keramik zu verstehen, modellhaft zu beschreiben und den Einfluss des Silbers auf deren Sinterverhalten zu charakterisieren. Dies wurde im vollen Umfang erreicht.

Oberhalb 700 °C geht das Glas in den viskosen Zustand über und das Glas- Al_2O_3 -Gemisch beginnt zu sintern. Bei 775 °C ist die LTCC-Keramik vollständig verdichtet und die Al_2O_3 -Teilchen sind in der Glasphase eingebettet. Dabei beginnt sich Al_2O_3 in der Glasphase zu lösen, wodurch sich ihre Zusammensetzung lokal ändert und sich gleichzeitig der Glasanteil erhöht. Obwohl gelöstes Al_2O_3 die Kristallisation des Glases begünstigt und zu einer Erhöhung der Viskosität führen müsste, führt der erhöhte Glasanteil zu einem verstärkten Fließen der LTCC-Keramik bei hohen Heizraten. Durch das Variieren der Heizrate lässt sich das Fließen reduzieren. Eine niedrigere Heizrate hat im Vergleich dazu einen früheren Kristallisationsbeginn und einen höheren Kristallisationsgrad zur Folge, wodurch das Fließen der Probe reduziert wird. Auch bei hohen Heizraten lässt sich ein starkes Fließen vermeiden, wenn das Ausgangsmaterial mit vorkristallisiertem LTCC-Pulver dotiert wird. Die Dotierung beschleunigt zwar den Kristallisationsvorgang, führt aber nicht zu einem höheren Kristallisationsgrad der LTCC-Keramik. Als Folge einer langsamen Kristallisationskinetik ist der Kristallisationsvorgang in der LTCC-Keramik während des Sinterns nicht abgeschlossen, so dass sie beim Nachbrennen weiter kristallisiert und eine Volumenvergrößerung aufweist. Die genaue Ursache dieser Ausdehnung konnte nicht geklärt werden.

Silber wirkt sich stark auf das Sinterverhalten der LTCC-Keramik aus. Der Beginn des Sinterns wird durch Silber zu tieferen Temperaturen verschoben. Der Grund für diesen Effekt sind wahrscheinlich Ag^+ -Ionen, die im Glas ähnlich wie Alkalimetalle als Netzwerkwandler wirken. Während des Sinterns in Luft oxidiert Ag zu Ag_2O , das sich im Glas löst und Si-O-Si Bindungen aufbricht. Infolge dessen wird die Transformationstemperatur des Glases erniedrigt, wodurch ein früherer Sinterbeginn hervorgerufen wird. Silber ruft nicht nur einen früheren Sinterbeginn, sondern auch ein früheres Ende des Sinterns der LTCC-Keramik hervor. Der Grund dafür ist, dass es eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie der

Glaskristallisation hervorruft. Das führt zu einem früheren Kristallisationsbeginn der LTCC-Keramik und zu einem höheren Kristallisationsgrad, aber auch zu einer Hohlräumbildung an Silber-Keramik-Grenzflächen, die sich negativ auf die Funktionalität von mikroelektronischen Schaltungen auswirkt.

1. Einführung

Eine hohe Volumenausnutzung, hohe Verdrahtungsdichte, hohe Signalübertragungsgeschwindigkeit, ausgezeichnete Zuverlässigkeit und niedrige Kosten sind die Anforderungen an die mikroelektronischen Schaltungen, die heutzutage immer mehr Anwendungen in der Auto- und Computerindustrie, Telekommunikation, Haushalt und sogar im Weltall finden [Tum91]. Um eine hohe Volumenausnutzung zu gewährleisten, wurde die keramische Mehrlagentechnologie entwickelt, die in Abb. 1.1 schematisch dargestellt ist. Die einzelnen Lagen werden gestanzt, mit der metallischen Paste bedruckt, aufeinander gestapelt und gesintert. Aufgrund der hohen Sintertemperaturen der Keramiken eignen sich für die Leiterbahnen und Durchkontaktierungen (sog. Vias) im Inneren der Mehrlagenkeramiken hoch schmelzende Metalle wie W und Mo. Solche Mehrlagenkeramiken mit Leiterbahnen aus hoch schmelzenden Metallen werden als hochtemperaturesinternde Keramik (High Temperature Cofired Ceramic, HTCC) bezeichnet.

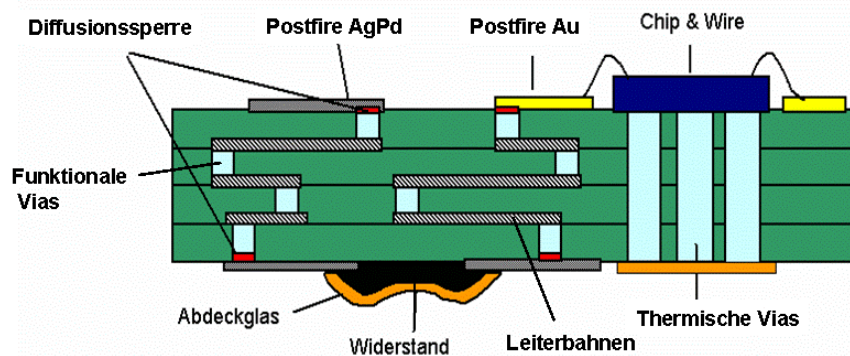


Abb. 1.1: Aufbauprinzip einer Mehrlagenkeramik für die mikroelektronische Schaltungen.

Aufgrund der hohen Sintertemperatur der HTCC-Keramik kann dabei die Anforderung nach niedrigen Herstellungskosten der mikroelektronischen Schaltungen schwer erfüllt werden. Um solche Anforderungen zu gewährleisten, wurden Systeme aus Keramiken mit einem hohen Glasanteil in Kombination mit hoch leitenden aber niedrigschmelzenden Metallen wie Gold, Silber und Kupfer entwickelt [Nis86]. Diese Systeme werden im Gegensatz zu den HTCC-Keramiken als LTCC-Keramiken (Low Temperature Cofired Ceramic) bezeichnet.

Aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur der Metalle (ca. 960-1080°C) muss das Sintern der LTCC-Keramik deutlich unterhalb dieser Temperatur erfolgen.

Zur Erzielung derartig niedriger Sintertemperaturen werden Keramiken mit einem hohen Glasanteil entwickelt. Im Speziellen geht man dabei von Gemischen aus einem pulverisierten Boratglas und einem Keramikpulver (Al_2O_3) aus. Zur Herstellung des Glaspulvers wird die gewünschte Glaszusammensetzung aufgeschmolzen und dann in Wasser bei Raumtemperatur abgeschreckt. Das so behandelte Glas, dessen Glastransformationstemperatur ca. 700 °C beträgt, wird dann zum Pulver verarbeitet und als Ausgangsmaterial für die Herstellung der LTCC verwendet. Das Glaspulver wird dann mit dem kristallinen Al_2O_3 -Pulver in einem bestimmten Verhältnis gemischt und mit Hilfe von organischen Bindern zu Grünfolien verarbeitet. Beim Erhitzen der Grünfolien geht das Glaspulver oberhalb seiner Transformationstemperatur in den viskosen Zustand über und die Grünfolie beginnt zu sintern.

Bei der Herstellung der mikroelektronischen Schaltungen werden in die Grünfolien Löcher (Vias) gestanzt, die perforierten Grünfolien dann mit Ag-Paste bedruckt, aufeinander gestapelt, laminiert und unter einem uniaxialen Druck gesintert. Der uniaxiale Druck wird angelegt, um die Schrumpfung des Laminats in x-y-Richtung möglichst klein zu halten. Während des Sinterns reagiert das Silber mit dem Glas der Grünfolie und beeinflusst so deren Sinterverhalten.

Das Ziel dieser Arbeit ist es einerseits das Sinterverhalten einer industriell zum Einsatz kommenden LTCC-Keramik zu untersuchen und modellhaft zu beschreiben und andererseits den Einfluss des Silbers auf deren Sinterverhalten zu analysieren.

2. Grundlagen

Glas

Hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Verhaltensweise sind Gläser zwischen Flüssigkeiten und kristallinen Festkörpern einzuordnen. Die heutzutage meist verwendeten Gläser sind Silikatgläser, die aus Silikatschmelzen hergestellt werden. Jede Schmelze strebt bei ihrer Erstarrung den kristallinen Zustand an. Das Problem jeder Glasherstellung besteht darin, die Erreichung dieses thermodynamisch günstigen Zustandes zu verhindern.

Silikatgläser

Das Grundbauelement aller Silikate ist das $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, d. h. eine Struktureinheit bei der Silizium von vier Sauerstoffatomen umgeben ist [Abb. 2.1]. Die Bindungswinkel zwischen Sauerstoffatomen betragen 109° , die Bindungsabstände Silizium-Sauerstoff 160 pm und die Kantenlängen des $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders 262 pm.

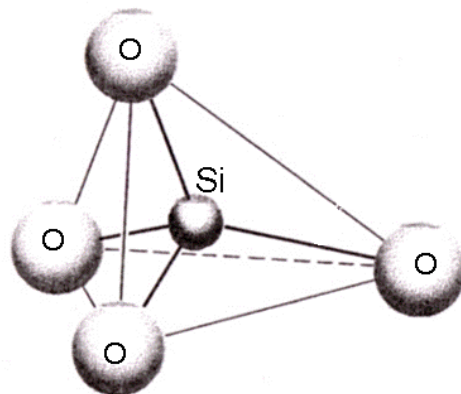


Abb. 2.1: SiO_4 -Tetraeder als Grundbaustein der Silikate [Kin76].

In kristallinen Silikaten sind die SiO_4 -Tetraeder so angeordnet, dass sie eine Fernordnung aufweisen [Abb. 2.2a]. In dem gezeigten Beispiel sind die SiO_4 -Tetraeder über die jeweiligen Ecken miteinander verbunden. Um das Silikat in eine Schmelze zu überführen, müssen Si-O-Si-Verknüpfungen aufgebrochen werden, wozu thermische Energie aufgebracht werden muss.

Beim Aufschmelzen bricht die Fernordnung zusammen, was mit einem Anstieg des spezifischen Volumens verbunden ist [Abb. 2.3].

Umgekehrt bilden sich beim Abkühlen Si-O-Si-Verknüpfungen zwischen den Tetraedern aus, wodurch die Viskosität der Schmelze ansteigt. Kühlt man die Silikatschmelze langsam ab, so haben die SiO_4 -Tetraeder genug Zeit sich anzuordnen und wieder eine Fernordnung im Festkörper zu bilden [Abb. 2.2a], d. h. die Schmelze kristallisiert. Infolge dessen wird das spezifische Volumen entsprechend reduziert [Abb. 2.3].

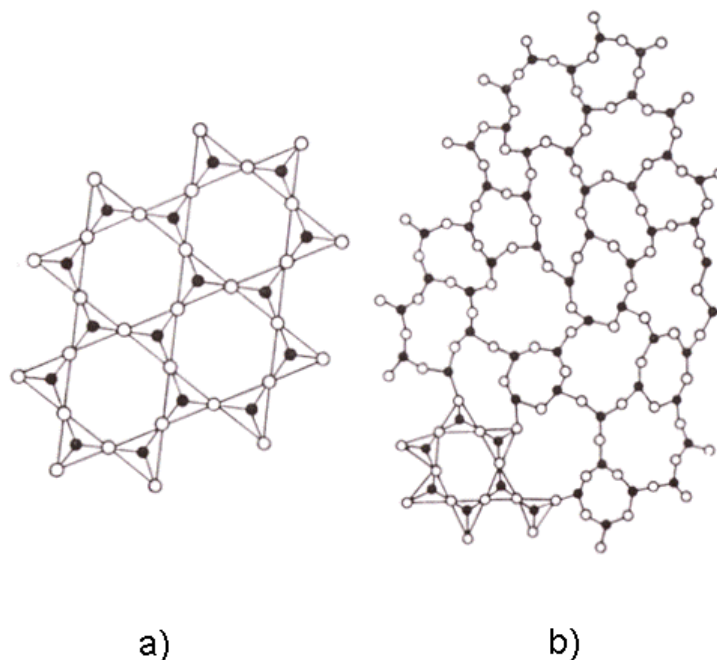


Abb. 2.2: Anordnung von SiO_4 -Tetraedern in einem a) kristallinem und b) amorphem Silikat [Vog92].

Kühlt man eine Silikatschmelze jedoch schnell ab, so erstarrt diese bevor die SiO_4 -Tetraeder eine Fernordnung ausbilden können. Im Gegensatz zu einem kristallinen Körper weist die erstarrte Glasschmelze ein unregelmäßiges Netzwerk auf, das nur noch eine *Nahordnung* aufweist und weniger dicht ist (*Zachariasen-Warren-Modell*) [Abb. 2.2b]. Beim Aufschmelzen einer solchen unregelmäßig angeordneten SiO_4 -Struktur tritt keine sprunghafte Änderung des spezifischen Volumens wie beim Aufschmelzen eines kristallinen Körper auf, sondern man spricht von einem Erweichungsbereich, der zwischen dem Glaspunkt des Glases T_g und seinem Schmelzpunkt T_s auftritt [Abb. 2.3].

Um die Kristallisation beim Erstarren des Glases zu verhindern, muss daher die Schmelze schnell abgekühlt werden, so dass die thermische Energie aus dem System abgeführt werden kann.

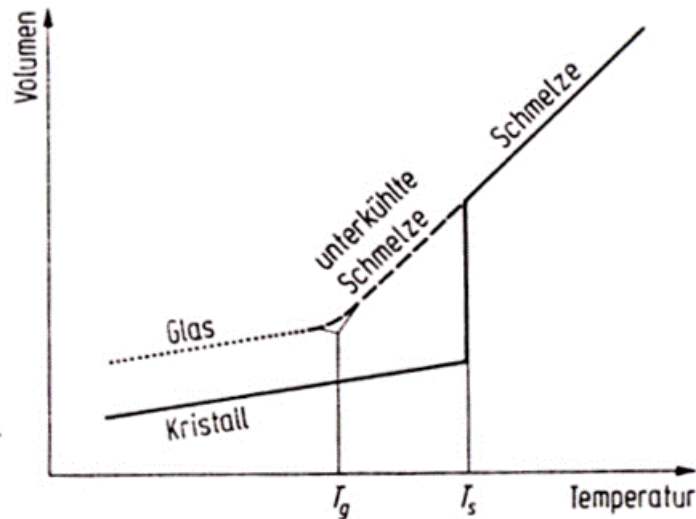


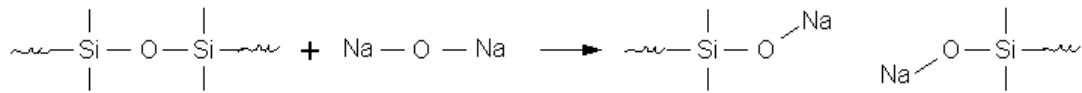
Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens beim Aufschmelzen eines Kristalls und eines Glases [Sch77].

Glasbildung ist nicht nur bei reinen Oxiden sondern auch bei höherkomponentigen Systemen möglich, wie z.B. bei den quasibinären Systemen R_2O-SiO_2 , RO_2-SiO_2 und $R_2O_3-SiO_2$ (mit R =Alkalien, Erdalkalien, Al, B).

Die Grundlage der Glasbildung ist also die Bildung von Tetraedernetzwerken. Außer Silicium können auch andere Kationen derartige Polyeder aufbauen. Diese werden als *Netzwerkbildner* bezeichnet. Daneben gibt es Kationen, die das Netzwerk abbauen oder verändern. Diese werden *Netzwerkwanler* genannt. Netzwerkbildner sind u.a. Si, Ge, B, As und P und, Netzwerkwanler vor allem Alkalien und Erdalkalien.

Einfluss von Alkalien (R_2O) und Erdalkalien (RO)

Der Einfluss von Alkalioxiden auf die Struktur von Silikatgläsern kann leicht verstanden werden, wenn die Wechselwirkung zwischen den Grundbausteinen des Silikatglases (SiO_4 -Tetraedar) und den Alkalien (z.B. Na_2O) wie folgt dargestellt wird:



Demnach werden durch das Alkalioxid Sauerstoffbrücken des Polyedernetzwerkes aufgebrochen. Je höher die Anzahl der zugesetzten Na^+ -Ionen ist, umso mehr Si-O Bindungen werden aufgebrochen. Infolge dessen wird die Struktur des Silikatglases stark verändert [Abb. 2.4], was eine höhere Beweglichkeit der Grundbausteine und damit auch eine Erniedrigung der Glasviskosität hervorruft.

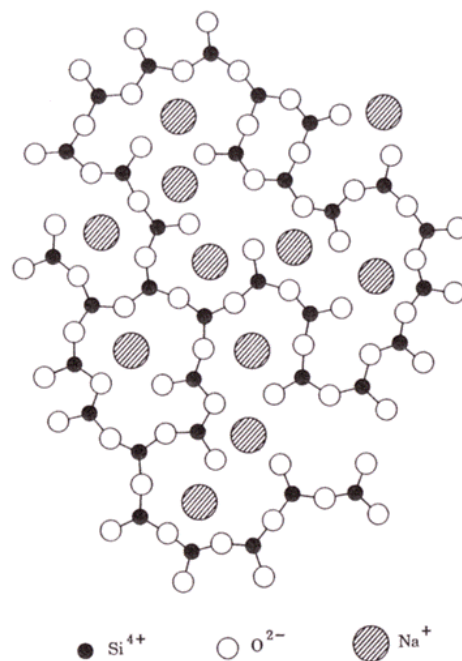


Abb. 2.4: Einfluss der Alkalimetalle auf das Netzwerk eines Silikatglases [Kin76].

Wenn bei Silikatgläsern immer die Bedingung eines dreidimensionalen Netzwerkes erfüllt werden muss, so ist die Grenze der Glasbildung dann erreicht, wenn die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder im Mittel nur noch über drei Ecken verknüpft sind, also bei der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Bei noch höheren R_2O -Gehalten bricht das dreidimensionale Netzwerk auf, so dass bei der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ theoretisch nur noch Ketten vorliegen. Da aber nicht damit zu rechnen ist, dass die Verknüpfungen der Tetraeder vollkommen einheitlich sind, werden auch die Ketten untereinander vernetzt sein, so dass bis zur Zusammensetzung $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ noch Glasbildung möglich ist. Bei noch höheren Alkaligehalten brechen die Ketten weiter auf, bis

schließlich bei der Zusammensetzung $2R_2O \cdot SiO_2$ isolierte Grundbausteine (SiO_4 -Tetraeder) vorliegen, die keinen Zusammenhalt über Si-O-Si-Brücken mehr haben.

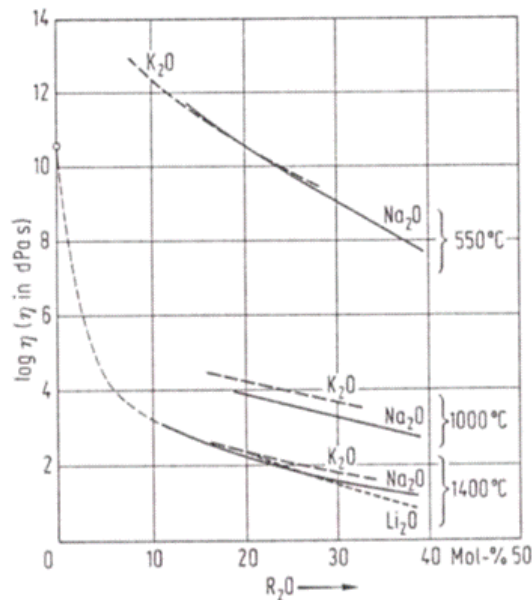
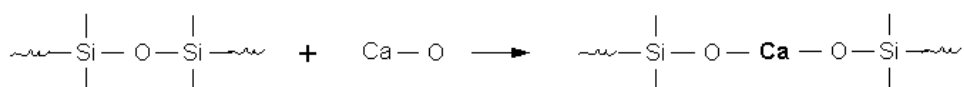


Abb. 2.5: Viskosität binärer Alkalisilikatschmelzen (R = Na, Ka, Li) bei verschiedenen Temperaturen [Sch77].

Mit dem steigenden Gehalt an R_2O nimmt also die Anzahl der aufgebrochenen Si-O Bindungen im Silikatglas zu, was sich in einer Verringerung der Glasviskosität bemerkbar macht. In Abb. 2.5 ist die Abhängigkeit der Viskosität verschiedener Alkalisilikatgläser für drei verschiedene Temperaturen eingezeichnet. Bei allen drei Temperaturen ist ein kontinuierlicher Abfall der Viskosität mit steigendem Alkali-Gehalt zu erkennen. Die stärksten Viskositätserniedrigungen finden jedoch im Bereich geringer R_2O -Gehalte statt, wie am Beispiel von Li_2O bei 1400 °C gezeigt.

Die Wechselwirkung von Erdalkalien (RO) mit den Grundbausteinen des Silikatglases ist ähnlich der von Alkalien und lässt sich am Beispiel von Ca wie folgt darstellen:



Die Si-O-Si-Brücken werden infolge der Wechselwirkung mit CaO zwar aufgebrochen, bleiben aber über das Ca^{2+} -Ion miteinander verbunden.

Einfluss von Aluminiumoxid

Viele der handelsüblichen Gläser setzen sich aus Na_2O , CaO und SiO_2 zusammen. Im allgemeinen enthalten diese Gläser noch weitere Komponenten in geringeren Mengen, die teils unabsichtlich mit den Rohstoffen eingeführt, teils bewusst zugesetzt werden. Die wichtigste dieser weiteren Komponenten ist Al_2O_3 .

Die $[\text{AlO}_4]$ -Koordination gleicht der $[\text{SiO}_4]$ -Koordination, und so kann ein Si^{4+} -Ion durch ein Al^{3+} -Ion in der Glasstruktur ersetzt werden. Dabei ist aber zu beachten, dass die beiden Ionen verschiedene Wertigkeiten besitzen. Der notwendige Wertigkeitsausgleich wird durch die Alkaliionen geschaffen. In Abb. 2.6a ist die Struktur des Na-Silikatglases dargestellt. Durch Zusatz von Na_2O wurden die Si-O-Bindungen aufgebrochen, was zur Erniedrigung der Glasviskosität führt. Wenn so einem Na-Silikatglas Al_2O_3 zugesetzt wird, werden Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} ersetzt (Abb. 2.6b) und der notwendige Wertigkeitsausgleich wird durch die Alkaliionen (Na^+) geschaffen. Dadurch werden offene Bindungen im Na-Silikatglas wieder geschlossen, was zum Anstieg der Glasviskosität führt. Wird aber in Alkalialuminosilikatgläsern das molare Verhältnis $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 < 1$, dann stehen den Al^{3+} -Ionen nicht mehr genügend Alkaliionen zum Wertigkeitsausgleich beim Aufbau der 4er-Koordination zur Verfügung. Die überschüssigen Al^{3+} -Ionen treten dann im Glas als Netzwerkwandler auf, wodurch die Glasstruktur gelockert und die Viskosität des Glases erniedrigt wird.

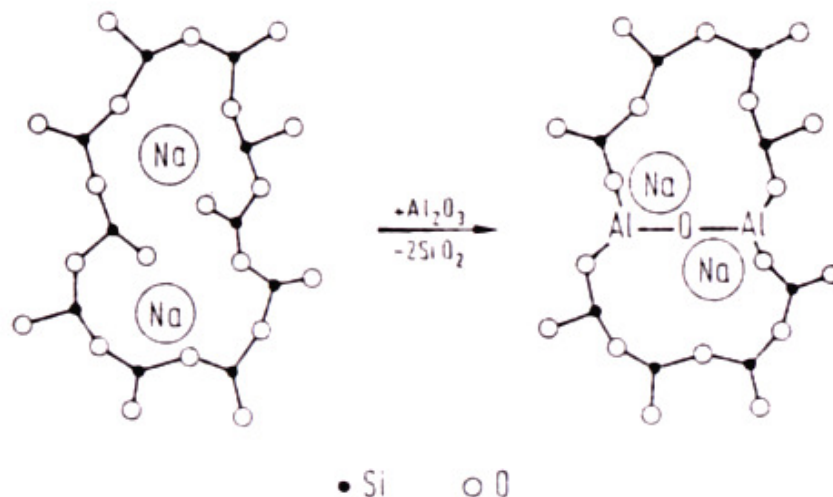


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Ersatzes von SiO_2 durch Al_2O_3 in einem Natriumsilikatglas [Sch77].

Einfluss von Boroxid

Neben Al_2O_3 ist B_2O_3 das nächste wichtige Oxid des R_2O_3 -Typs. Im Gegensatz zu Al_2O_3 -Gläsern enthalten B_2O_3 -Gläser bis zu 40 Mol-% Alkali- oder Erdalkalioxide. Die meisten Untersuchungsergebnisse liegen für Na_2O - B_2O_3 -Gläser vor [Sch77]. Es ist bekannt, dass im kristallinen Na_3BO_3 $[\text{BO}_3]$ -Gruppen vorliegen, was auch für die entsprechende Schmelze anzunehmen ist. In der Schmelze liegen genügend Trennstellensauerstoffe vor, so dass dem B^{3+} -Ion zur Erfüllung seiner Koordination drei Sauerstoffe ausreichen. Wenn der Na_2O -Gehalt reduziert wird, so nimmt auch der Zahl der Trennsauerstoffe ab. Das Koordinationsbestreben der B^{3+} -Ionen wird dann dadurch erfüllt, dass ein Koordinationswechsel zu $[\text{BO}_4]$ -Gruppen stattfindet. Jede $[\text{BO}_4]$ -Gruppe benötigt aber zum Wertigkeitsausgleich ein Na^+ -Ion. Wird der Na_2O -Gehalt weiter reduziert, so kann die auch hier gültige Bedingung der Eckenverknüpfung der Polyeder nur dann erfüllt werden, wenn sich wieder $[\text{BO}_3]$ -Gruppen bilden. In reinen B_2O_3 -Glas liegen dann nur $[\text{BO}_3]$ -Gruppen vor, was aber als ein Zwangszustand aufgefasst werden muss.

Betrachtet man den Vorgang jetzt umgekehrt, also mit steigendem Alkaligehalt, so führt der erste Einbau von Alkalioxid zum Koordinationswechsel $[\text{BO}_3] \rightarrow [\text{BO}_4]$ des dem Alkaliion benachbarten $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder und daher zu keiner Trennstelle. Die Struktur wird daher nicht geschwächt, sondern es tritt im Gegenteil eine Verfestigung ein, da die Zahl der gegenseitigen Verknüpfungsstellen der Polyeder von drei auf vier ansteigt, d.h. die Viskosität der Schmelze steigt an. Erst wenn bei höheren Alkaligehalten die Bildung von $[\text{BO}_3]$ -Gruppen mit Trennstellensauerstoffen einsetzt, wird die Struktur wieder geschwächt und die Glasviskosität erniedrigt.

Die Grundlage der Borosilikatgläser bilden im allgemeinen die üblichen Komponenten SiO_2 und Na_2O ; in der Glasstruktur sind also Trennstellen vorhanden. Für den Einbau von B_2O_3 in solche Gläser kann man in Analogie zu Al_2O_3 annehmen, dass in der Struktur $[\text{BO}_4]$ -Tetraeder vorliegen, wobei der Wertigkeitsausgleich durch benachbarte Na^+ -Ionen erfolgt. Der Ersatz von SiO_2 durch B_2O_3 in einem solchen Glas führt also zur Schließung von Trennstellen und damit zur Verfestigung der Struktur und gleicht daher weitgehend dem Ersatz von SiO_2 durch Al_2O_3 .

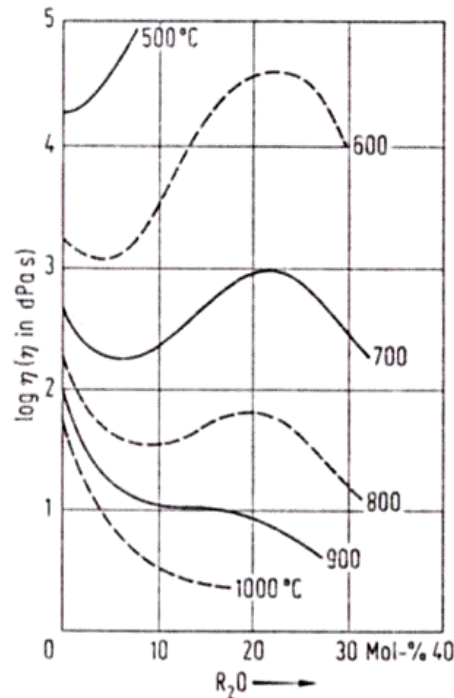


Abb. 2.7: Viskosität binärer Alkaliboratschmelzen [Sch77].

Die Alkaliboratgläser sind in ihrer Struktur dadurch ausgezeichnet, dass mit steigendem Alkaligehalt eine Umlagerung der $[\text{BO}_3]$ -Gruppen in $[\text{BO}_4]$ -Gruppen eintritt. Die dadurch zu erwartende Viskositätserhöhung zeigt sich deutlich bei Temperaturen bis 500 °C (Abb. 2.7). Der bei höheren Alkaligehalten einsetzende Abfall der Viskositäten durch die Trennstellenbildung bewirkt die Ausbildung eines Maximums, das im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C deutlich zu erkennen ist. Mit steigender Temperatur macht sich auch hier die Tendenz zur Erniedrigung der Koordinationszahl bemerkbar, so dass man bei höheren Temperaturen in den Boratschmelzen $[\text{BO}_3]$ -Gruppen annehmen muss. Eine Einführung von Alkalioxid führt dann wie bei den Silikatschmelzen zu einer Trennstellenbildung und damit zu einer Viskositätserniedrigung, die ab 600 °C bei kleinen Zusätzen zu erkennen ist, mit zunehmender Temperatur zunimmt und bei 1000 °C schließlich ausgedehnt ist Abb. 2.7.

Viskosität

Die Viskosität stellt eine der wichtigsten Größen bei allen Gieß- und Verpressungsvorgängen des Glases und dessen Weiterverarbeitung dar. Außerdem hat sie einen starken Einfluss die Keimbildungs- und Kristallisationsvorgänge.

Um einen Festkörper in die Schmelze zu überführen, müssen die Atombindungen aufgebrochen werden. Die dazu notwendige Energie wird durch thermische Energie aufgebracht. Je fester die Bindungen im Kristall sind, umso höher liegt sein Schmelzpunkt.

Kühlt man eine Schmelze ab, so vernetzt diese zunehmend und ihre Viskosität steigt an. Es treten Viskositätsänderungen um mehrere Zehnerpotenzen auf, was in Abb. 2.8 am Beispiel eines handelsüblichen Kalknatronglases gezeigt wird. Bei Zimmertemperatur ist die Viskosität η mit etwa 10^{19} dPas sehr hoch. Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität zunächst gering, dann stärker und schließlich wieder weniger stark ab, um bei den üblichen Schmelztemperaturen der Praxis von 1400 bis 1500 °C mit etwa 10^2 dPas immer noch einen relativ hohen Wert zu besitzen ($\eta_{\text{(Wasser)}}=10^{-2}$ dPas).

Viele Versuche wurden unternommen, um den Viskositäts-Temperatur-Verlauf formelmäßig zu erfassen. Die Temperaturabhängigkeit eines kinetischen Prozesses beschreibt man am einfachsten mit einem Boltzmann-Ansatz:

$$\eta = K \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right), \quad (1)$$

wobei η die Viskosität, E_{η} die Aktivierungsenergie der Viskosität, K eine Konstante, R die universale Gaskonstante und T die Temperatur bedeuten. Diese Beziehung gilt exakt, d. h. mit einem konstanten E_{η} -Wert, bei einfachen Flüssigkeiten mit kugelförmigen Teilchen und nicht gerichteten Bindungen.

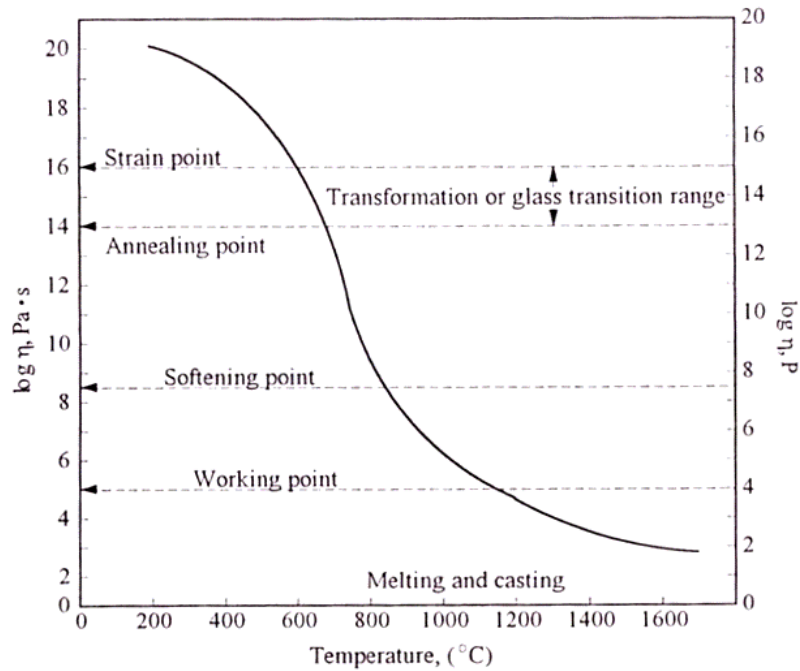


Abb. 2.8: Glasviskosität in Abhängigkeit von der Temperatur [Bar95].

Theoretische Überlegungen haben ergeben, dass die Boltzmann-Gleichung für Glasschmelzen nur näherungsweise bei sehr geringen oder sehr hohen Viskositäten gültig ist. Vogel, Fulcher und Tammann [Sch77] erweiterten Gleichung (1) mit einer dritten Konstante T_0 :

$$\eta = K \exp\left(\frac{E_\eta}{T - T_0}\right). \quad (2)$$

Diese Gleichung wird als *Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung* bezeichnet. Mit ihr lassen sich die η -T-Kurven von Gläsern oberhalb T_g recht gut darstellen.

Der Kurvenverlauf weist einen Wendepunkt auf, der bei allen Gläsern unabhängig von der Zusammensetzung bei $\log \eta [P] \approx 13$ liegt. Bei dieser Viskosität ist ein Fließen der Gläser kaum zu beobachten und man spricht von einem festen Körper. Die dazu gehörige Temperatur wird als *Transformationstemperatur* T_g bezeichnet. Bei einem reinen Silikatglas liegt sie bei 1222 °C und bei einem Boroxidglas bei 557 °C [Sch77].

Kristallisation

Bei Glasschmelzen erfolgt selbst bei langsamem Unterschreiten der Sättigungs- oder Erstarrungskurve nicht spontane Keimbildung und Kristallisation (Abb. 2.9). Erst beim Unterschreiten einer zweiten, allerdings unscharfen Grenze, der Übersättigungskurve, werden spontan Keime gebildet. Der dazwischen liegende Bereich ist der Bereich verzögerter Keimbildung, der so genannte Ostwald-Mierssche Bereich [Vog92], ist nicht exakt festzulegen. In diesem Bereich kann ein in die Schmelze gebrachter Kristall zwar weiter wachsen, für die spontane Keimbildung besteht jedoch eine Schwelle.

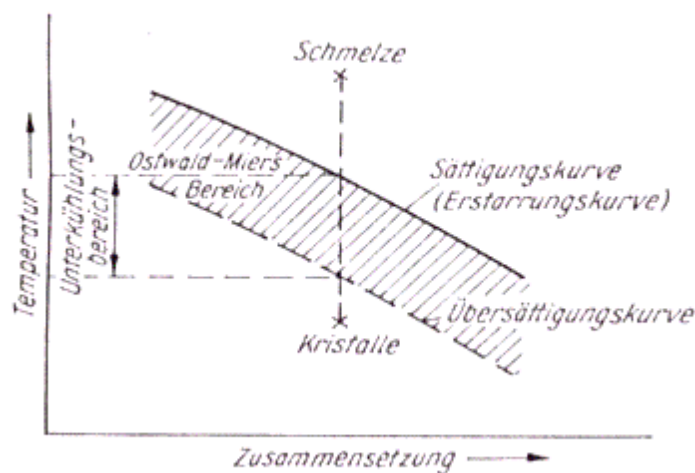


Abb. 2.9: Schematische Darstellung eines Überganges einer hochviskosen Schmelze in den kristallinen Zustand [Vog92].

Homogene Keimbildung

Die Triebkraft für die Keimbildung eines Systems ist die Erniedrigung seiner freien Enthalpie ΔG . Die freie Gesamtenthalpie ΔG einer Phasenumwandlung setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, aus dem Volumenanteil und dem Oberflächenanteil:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_O. \quad (3)$$

Der Volumenanteil ΔG_V entspricht der chemischen Energie, die bei einer Kristallkeimbildung frei wird. Er ist deshalb mit einem negativen Vorzeichen versehen. Unter Annahme eines kugelförmigen Kristallkeimes kann man schreiben

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V \quad (4)$$

r Keimradius

Δg_V Änderung der freien Volumenenthalpie beim Phasenübergang

Der Oberflächenanteil entspricht der Grenzflächenenergie, die aufzuwenden ist, wenn sich ein Kristallkeim in einer umgebenden Phase ausbildet und vergrößert. Da dieser Energieanteil immer aufzuwenden ist, enthält er ein positives Vorzeichen und entspricht:

$$\Delta G_O = 4\pi r^2 \sigma (\Delta g_O) \quad (5)$$

r Keimradius

σ Oberflächenspannung

Δg_O Änderung der Grenzflächenenthalpie, die vernachlässigt werden kann

Somit ist die freie Enthalpie der Keimbildung

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (6)$$

In Abb. 2.10a ist die freie Bildungsenthalpie eines Kristallkeimes in Abhängigkeit vom Keimradius dargestellt. Daraus geht hervor, dass die ΔG -Kurve als Resultierende der ΔG_O - und ΔG_V -Kurve für kleine Keimradien zunächst ansteigt, ein Maximum durchläuft und erst von einem bestimmten Radius ab kleiner wird. Dieser Radius entspricht dem kritischen Keimradius r^* , ab dessen Größe ein gebildeter Keim erst wachstumsfähig ist, während kleinere Keime sich wieder auflösen. Damit lässt sich die kritische freie Keimbildungsenthalpie ΔG^* wie folgt schreiben:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_V)^2} \quad (7)$$

Der kritische Keimradius r^* hängt auch von der Unterkühlung der Schmelze ab. Gemäß Abb. 2.10b kann man feststellen, dass mit steigender Unterkühlung ΔT der kritische Keimradius r^* immer kleiner wird. Die Änderung der kritischen freien Keimbildungsenthalpie ΔG^* mit der Temperatur wird mit folgendem allgemeinen Ansatz beschrieben:

$$\Delta G^* \approx \frac{1}{(T_s - T)^2} \quad (8)$$

Er besagt, dass dann, wenn sich T der Schmelztemperatur T_s nähert oder ihr gleich wird ($\Delta G^* \rightarrow 0$), ΔG^* unendlich groß wird bzw. eine Keimbildung nicht mehr erfolgen kann.

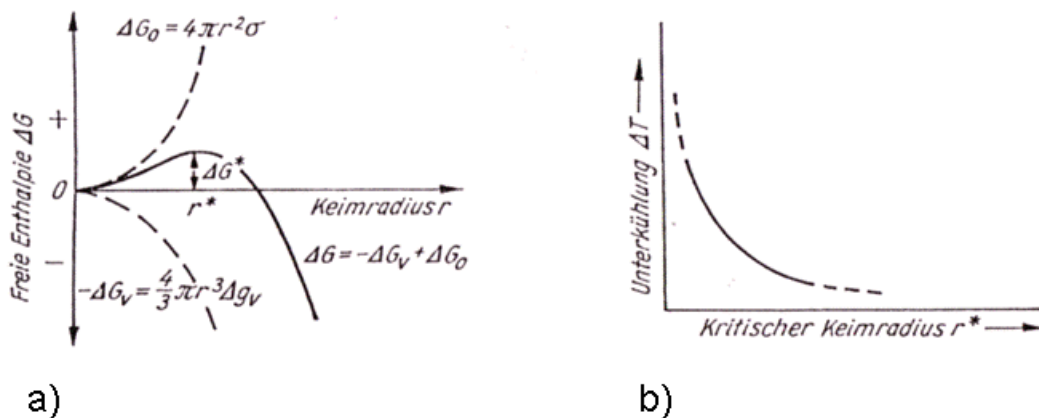


Abb. 2.10: Freie Bildungsenthalpie eines Kristallkeimes als Funktion seines Radius (a) und Änderung des kritischen Keimradius mit der Unterkühlung einer Schmelze (b) [Vog92].

Heterogene Keimbildung

Die heterogene Keimbildung liegt vor, wenn die Bildung der Keime einer neuen Phase auf der Oberfläche einer festen Fremdphase stattfindet. Die Keimbildung der Hauptphase kann auf diese Weise beträchtlich erleichtert werden. Der Mechanismus der heterogenen Keimbildung ist auf die Erniedrigung der freien Keimbildungsenthalpie zurückzuführen. Nimmt man an, dass die Bildung eines Keimes N aus der Hauptphase L auf der der Oberfläche einer Fremdphase S geschieht, wie in Abb. 2.11 dargestellt, dann ist die freie Grenzflächenenthalpie, wie folgt gegeben:

$$\Delta G_S = \gamma_{LN} A_{LN} + \pi r^2 (\gamma_{NS} - \gamma_{LS}) \quad (9)$$

wobei γ_{LN} , γ_{NS} und γ_{LS} die Grenzflächenenergie zwischen L und N, N und S und L und S und A_{LN} die Oberfläche der Grenzfläche zwischen L und N.

Wenn $\gamma_{LS} > \gamma_{NS}$ ist, dann folgt, dass die freie Grenzflächenbildungsenthalpie ΔG_S kleiner ist als $\gamma_{LN} A_{LN}$ und die überschüssige freie Bildungsenthalpie für die Bildung der neuen Oberfläche kleiner als die für die homogene Keimbildung ($\gamma_{LN} A_{LN}$). Unter der Annahme des Energiegleichgewichts an den Grenzflächen gilt (Abb. 2.11)

$$\gamma_{LS} = \gamma_{NS} + \gamma_{LN} \cos \Theta, \quad (10)$$

wobei θ der Benetzungswinkel ist. Dann ist die Grenzflächenbildungsenthalpie ΔG_S wie folgt:

$$\Delta G_S = \gamma_{LN} A_{LN} - \pi r^2 \gamma_{LN} \cos \Theta \quad (11)$$

Eine Voraussetzung für die heterogene Keimbildung ist ein guter Kontakt der Hauptphase mit der Fremdphase bzw. eine gute Benetzung für den Fall, dass die Hauptphase flüssig ist. Ein Ausdruck für die Stärke der interatomaren Wechselwirkungen zwischen kristallinem Fremdkeim und flüssiger Hauptphase ist der zu messende Benetzungskontaktwinkel θ [Abb. 2.11].

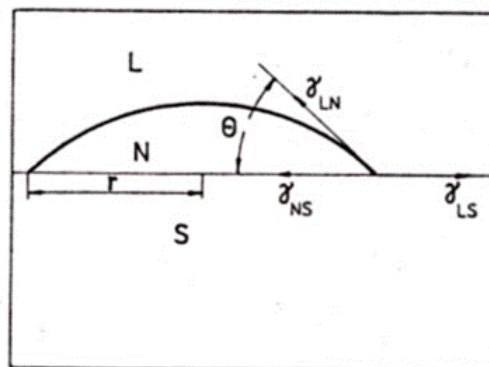


Abb. 2.11: Heterogene Keimbildung – Kugelmodell [Str86].

Hierfür gilt folgende Beziehung:

$$f(\Theta) = \frac{(2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2}{4} \quad (12)$$

Damit kann die freie Keimbildungsenthalpie für die heterogene Keimbildung ähnlich wie für die homogene Keimbildung ausgedrückt werden als

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_v)^2} \frac{(2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2}{4}. \quad (13)$$

Wenn die interatomaren Kräfte zur Fremdphase, größer sind als innerhalb der flüssigen Hauptphase ($\theta < 180^\circ$), dann wird es zur heterogenen Keimbildung kommen. Sind sie kleiner ($\theta = 180^\circ$, d. h. $f = 1$), dann wird sie ausbleiben. Voraussetzung für heterogene Keimbildung ist demnach, dass $\Delta G^* (\text{heterogen}) < \Delta G^* (\text{homogen})$ ist.

Sintern

Als Sintern wird eine Wärmebehandlung des Pulverpresslings bezeichnet, deren Zweck es ist, den Pulverpressling zu verdichten, bzw. seine Porosität zu verringern, um bestimmten technischen Anforderungen zu entsprechen. Beim Sintern wird der mit einer großen freien Energie versehene Pulverpressling in den stabileren Zustand des dichten Körpers überführt. Die treibende Kraft für den Vorgang ist die Differenz der freien Energie zwischen Ausgangs- und Endzustand. Die totale freie Energie des Systems ΔG_T setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

$$\Delta G_T = \Delta G_V + \Delta G_{KG} + \Delta G_S \quad (14)$$

V ... Volumen

KG ... Korngrenzen

S ... Oberflächen

Die Haupttriebkraft des Sinterns ist die Erniedrigung der spezifischen Oberflächenenergie bzw. freien Energie:

$$\Delta G_S = \gamma_s \cdot \Delta A_S, \quad (15)$$

γ_s = spezifische freie Oberflächenenergie

ΔA_S = Änderung der Oberfläche

Die Triebkraft wird daher durch die spezifische Oberfläche des Pulvers bestimmt, d.h. je kleiner die Pulverteilchen sind, desto höher ist die spezifische freie Oberfläche, desto höher ist die treibende Kraft für den Sintervorgang und desto schneller sintert der Pulverpressling. Die Verdichtung erfolgt durch thermisch aktivierte Materialtransportprozesse statt. Dadurch wird die vorhandene Porosität teilweise oder vollständig eliminiert und der Sinterkörper erhält seine Festigkeit.

Je nach Sintermechanismus wird zwischen *Festphasensintern*, *Flüssigphasensintern* und *Viskosphasensintern* unterschieden.

Festphasensintern

Unter Festphasensintern versteht man durch eine Wärmebehandlung verursachte Verdichtung und Verfestigung eines Pulvers oder eines porösen Körpers, ohne dass dabei eine Schmelze entsteht. Daher handelt es sich hier um thermisch aktivierte Festkörperreaktionen, die hauptsächlich durch Diffusionsprozesse gesteuert werden. Volumen- und Korngrenzendiffusion erfolgen über Leerstellen deren Aktivierungsenergie zur Bildung und Bewegung aufgebracht werden muss um den Materialtransport zu bewirken. Die Anzahl der Atome n , die bei einer bestimmten Temperatur T die Energiebarriere zwischen zwei Gitterplätzen überwinden können, ist proportional zu

$$n \sim \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (16)$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante und Q die Aktivierungsenergie der Atome und Leerstellen und T die Temperatur sind. Der Diffusionskoeffizient D ist dann gegeben durch den Ausdruck

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (17)$$

mit der temperaturunabhängigen Diffusionskonstante D_0 .

Der Sinterprozess kann in drei Sinterstadien (Abb. 2.12) unterteilt werden, die nicht exakt voneinander getrennt sind, sondern kontinuierlich ineinander übergehen oder sich überlagern können [Sch92].

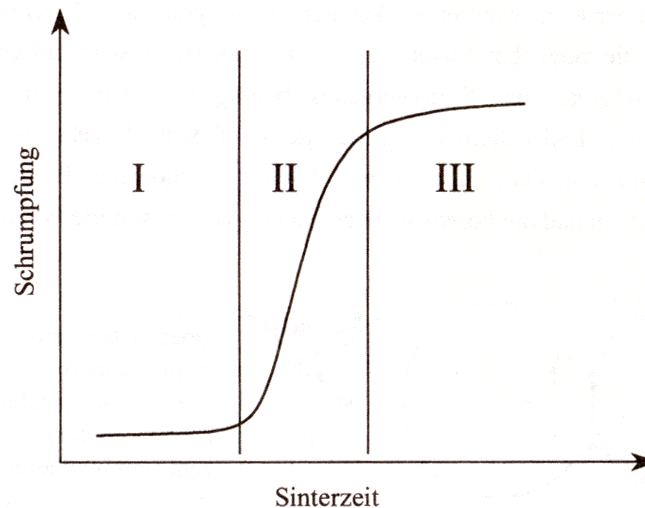


Abb. 2.12: Sinterstadien des Festphasensinterns

1. Anfangsstadium

Das Anfangsstadium (Abb. 2.12, I) ist durch Kontaktbildung und Kontaktwachstum zwischen benachbarten Pulverteilchen gekennzeichnet. Aufgrund der Oberflächendiffusion zwischen zwei benachbarten Pulverteilchen kommt es zur Verstärkung der Teilchen-Teilchen-Kontakte, wodurch die mechanische Festigkeit des Sinterkörpers merklich erhöht wird, und die Pulverteilchen als solche weiterhin erkennbar bleiben. Obwohl durch Oberflächendiffusion keine Teilchenannäherung geschieht, nimmt in diesem Stadium die Dichte des Grünkörpers um bis zu 10% zu, d.h. es findet von Anfang an auch Korngrenzendiffusion statt. Zur Darstellung beider

Vorgänge wird ein *Zweiteilchenmodell* verwendet. Der sich zwischen den Teilchen bildende Kontaktbereich mit dem Radius ρ , der sich noch vor Erreichen der eigentlichen Sinteretemperatur, d.h. in der Aufheizperiode bildet, wird als *Kontaktthals* bezeichnet. Das Wachstum des Kontaktbereiches ist umso schneller, je höher die Leerstellenkonzentration in der Nähe des Kontaktbereiches ist.

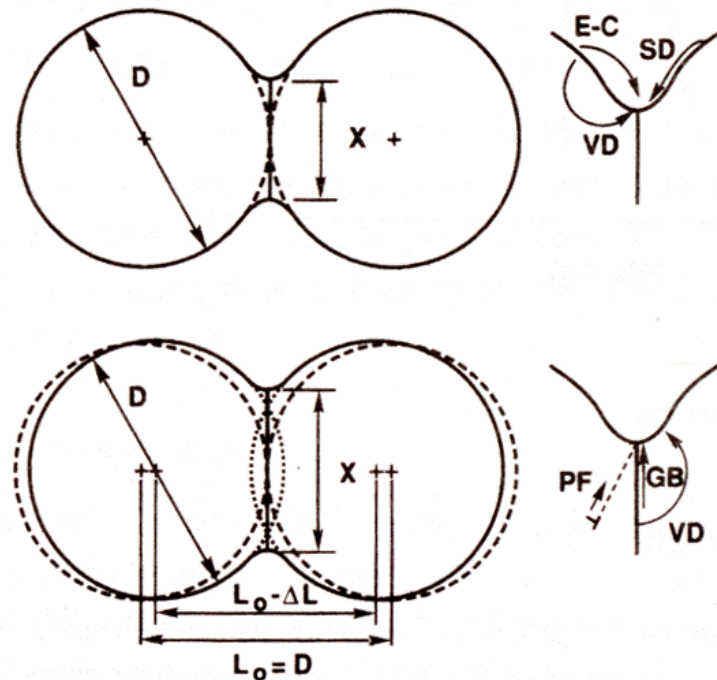


Abb. 2.13: Schematische Darstellung möglicher Materialtransportvorgänge am Zweiteilchenmodell: E-C = Verdampfung und Wiederkondensation, VD = Volumendiffusion, SD = Oberflächendiffusion, GB = Korngrenzendiffusion, PF = plastisches Fließen [Ger94].

2. Zwischenstadium

Das Zwischenstadium (Abb. 2.12, II), das bereits in der Aufheizperiode beginnt und einen breiten Zeitraum des isothermen Sinterns beherrscht, zeichnet sich durch eine

hohe Schwindungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ und eine starke Zunahme der Dichte aus. Dabei bildet sich ein polykristalliner Körper mit einem kohärenten intergranularen Porennetzwerk, wodurch die ursprünglichen Pulverteilchen ihre Identität verlieren. In diesem Stadium dominieren Korngrenzen- und Volumendiffusion.

3. Endstadium

Das Endstadium (Abb. 2.12, III) beginnt, wenn der Sinterkörper etwa 93% der theoretischen Dichte erreicht hat. Im Endstadium nimmt die Schwindungsrate stark ab und die Dichte des Sinterkörpers nähert sich der theoretischen Dichte ρ an. Das Endstadium ist erreicht, wenn die Verdichtung soweit fortgeschritten ist, dass die Porosität vorrangig in Form geschlossener, voneinander isolierter Poren vorliegt. Es wird außerdem häufig durch *Kornwachstum* und das sog. *innere Sintern* gekennzeichnet. Unter dem inneren Sintern ist eine Leerstellendiffusion zu verstehen, die zu einem Leerstellenstrom von kleineren Poren zu noch vorhandenen größeren Poren führt. Dabei lösen sich die kleineren Poren zugunsten der Größeren auf, ohne dass sich die Gesamtporosität ändert. Die Korngrenzen werden dadurch fast porenfrei, während sich größere Poren im Korninneren bilden.

Flüssigphasensintern

Unter dem Begriff Flüssigphasensintern ist ein Sinterprozess zu verstehen, bei dem sich in einem Sinterkörper aus einer mehrkomponentigen Pulvermischung bei entsprechender Temperaturführung eine flüssige Phase bildet. Diese sollte von der Menge her so bemessen sein (ca. 10 Vol.%), dass sie ausreicht, um die Pulverteilchen vollständig zu benetzen und ausgedehnte Teilchen-Teilchen-Kontakte auszubilden.

Beim Flüssigphasensintern sind drei Sinterstadien zu unterscheiden, die sich bis zu einem gewissen Grad überlappen:

1. Teilchenumlagerung
2. Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse
3. Skelettsintern

1. Teilchenumlagerung

Beim Flüssigphasensintern wird die Pulverzusammensetzung und die Sintertemperatur so gewählt, dass während des Sinterns eine geringe Menge der flüssigen Phase (ca. 10%) entsteht. Diese benetzt die benachbarten Pulverteilchen, wodurch Kapillarkräfte zwischen den Teilchen entstehen, die dann zusammen mit der Verminderung der Reibungskräfte zwischen

den Teilchen zu einer Teilchenumlagerung und Verdichtung des Sinterkörpers führen. Die Verdichtung des Sinterkörpers erfolgt umso schneller, je geringer die Viskosität der gebildeten Schmelze und je geringer die Ausgangsteilchengröße des Pulvers ist.

Die Benetzbarkeit der Pulverteilchen durch die Schmelze, die von der Differenz der Oberflächen- und Grenzflächenenergien abhängt, spielt dabei eine wesentliche Rolle. Ein geringerer Benetzungswinkel (Abb. 2.14 a), d.h. eine verbesserte Benetzbarkeit, erhöht die zwischen den Pulverteilchen wirkende Kapillarkraft und damit auch die durch Teilchenumlagerung verursachte Schwindung, die allerdings erst bei höheren Schmelzmengen stattfindet. Infolge der Teilchenumlagerung werden die Pulverteilchen in die flüssige Phase eingebettet, wobei die Grenzfläche fest/gasförmig verschwindet. Poren befinden sich ausschließlich in der flüssigen Phase, die die Triebkraft für die weitere Schrumpfung und Verdichtung des Sinterkörpers bestimmen.

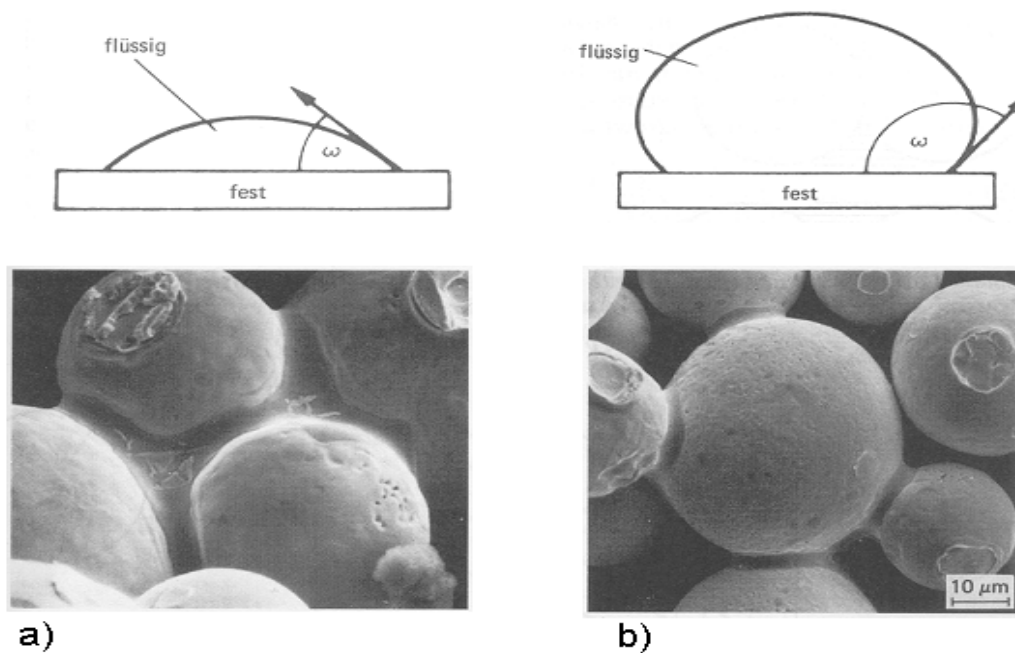


Abb. 2.14: Die Benetzbarkeit der Teilchen in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel am Beispiel von W-Pulver: a) gute Benetzung; b) schlechte Benetzung [Sch92].

2. Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse

Während der Teilchenumlagerungsprozesse findet in der Regel keine vollständige Verdichtung des Sinterkörpers statt. Dazu wäre eine Menge an Flüssigphase erforderlich, die ausreicht, die Hohlräume zwischen den Teilchen vollständig auszufüllen. Um die Teilchen

herum bildet sich jedoch ein dünner Flüssigkeitsfilm, der zwischen zwei aneinandergrenzenden Teilchen unter einem höheren Druck als in der umgebenden Schmelze steht. In folge dessen ist die Löslichkeit der Festphase in der Schmelze unmittelbar zwischen den Teilchen gegenüber der Umgebung erhöht, was zu einer bevorzugten Auflösung der Teilchen in diesem Bereich führt. Dadurch findet eine Annäherung der Teilchenzentren statt, was sich makroskopisch durch eine Schrumpfung des Sinterkörpers bemerkbar macht. Aufgrund des Löslichkeitsgefälles wird die gelöste Substanz durch die Schmelzphase transportiert und scheidet sich an Stellen niedrigerer Löslichkeit aus. Daneben können andere Mechanismen wie Gestaltanpassung bei der Gefügevergrößerung zur Verdichtung beitragen [Pet76].

3. *Skelettsintern*

Wenn die Teilchen im Teilchenumlagerungsstadium in einen direkten Kontakt miteinander kommen und die spezifische Korngrenzenenergie kleiner als die doppelte Flüssig-Fest-Grenzflächenenergie ist, kann das weitere Sintern bei ausreichender Aktivierungsenergie wie bei einer festen Phase stattfinden. Das Sintern wird dann im Wesentlichen von der Korngrenzendiffusion bestimmt, was sich durch eine im Vergleich zum Flüssigphasensintern niedrigere Sinterrate bemerkbar macht. Da das Gefüge der Teilchen in diesem Stadium einem Skelett ähnelt, spricht man vom *Skelettsintern*.

Viskosphasensintern

Unter dem Begriff Viskosphasensintern ist ein Sinterprozess zu verstehen, bei dem bei einer entsprechenden Temperaturführung anstatt einer flüssigen eine viskose Phase gebildet wird. Um das zu gewährleisten, muss eine der Ausgangspulverkomponenten im amorphen Zustand als Glaspulver vorliegen. Diese sollte von der Menge her so bemessen sein (>20 Vol.%), dass sie ausreicht, um die Pulverteilchen vollständig zu benetzen und die Lücken zwischen den Teilchen auszufüllen. Wenn das Glaspulver oberhalb seiner Glastransformationstemperatur T_g erhitzt wird, ist die Viskosität der Glasphase hinreichend niedrig, so dass unter Einwirkung von Kräften viskoses Fließen auftreten kann und unter einer Minimierung der Oberflächenenergie eine Verdichtung des Sinterkörpers erfolgt. Um die Verdichtung zu beschleunigen kann von außen angelegte Kraft angewendet werden. Unter Einwirkung der äußeren Kraft fließt das hochviskose Glas in die Poren und verdichtet die Probe. Zwischen

den benachbarten Pulverteilchen wirken nun die Kapillarkräfte, die zusammen mit der Verminderung der Reibungskraft zwischen den Teilchen zu einer Teilchenumlagerung und Verdichtung des Sinterkörpers führen. Im Gegensatz zu Flüssigphasensintern werden die Pulverteilchen beim Viskosphasensintern vollständig in die Glasphase eingebettet, was zu keiner Bildung von Sinterhälsen zwischen den Pulverteilchen führt. So lassen sich die Proben verdichten, bevor die viskose Glasphase zu kristallisieren beginnt. Beginnt mit steigender Temperatur die Glasphase zu kristallisieren, führt das wegen der negativen Änderung des spezifischen Volumens zu einer weiteren Schrumpfung der Probe. Der Vorteil des Viskosphasensinterns gegenüber dem Flüssigphasensintern ist, dass sich die hochtemperaturschmelzenden Oxidkeramiken bei Temperaturen deutlich unterhalb 1000 °C sintern lassen, was mittels Fest- und Flüssigphasensinterns nicht möglich ist.

Herstellung von LTCC-Substraten

Wie bereits einführend dargelegt geht man bei der Herstellung von LTCC-Substraten von einer Mischung aus Glas- und kristallinem Pulver aus. Typischerweise besteht das Gemisch aus 60 Gew.% Glas und 40 Gew.% Al_2O_3 . Das Pulvergemenge wird zusammen mit einem Lösungsmittel in eine Kugelmühle gegeben und gemahlen Abb. 2.15.

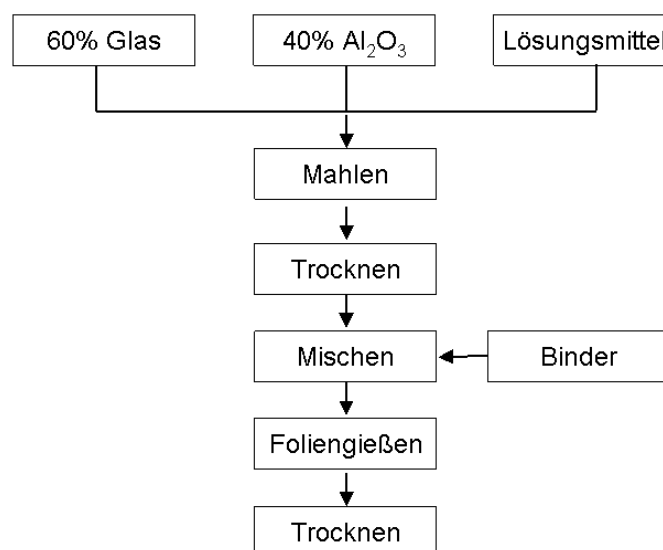


Abb. 2.15: Flussdiagramm des Foliengießens.

Die erhaltene Schlickermasse wird anschließend getrocknet, ein Dispergiermedium und organische Zusätze werden zugegeben und erneut gemischt, bevor die Grünfolie gegossen wird. Das Foliengießen erfolgt mittels des Doctor-Blade-Verfahrens, wie in Abb. 2.16 graphisch dargestellt. Mittels einer Rakel wird die Dicke der Grünfolie, die zwischen 100 und 300 μm liegt, eingestellt. Bei der Herstellung langer Folien wird die Trägerfolie gezogen und die Rakel ist nicht beweglich. Die Grünfolie wird als Rolle oder als konfektionierte Coupons geliefert.

Nach dem Zuschneiden der Grünfolien werden in diese nach einem bestimmten Schema Löcher (Vias) gestanzt (Abb. 2.17). Spezielle Stanzmaschinen, in denen mehrere Werkzeuge gleichzeitig eingesetzt werden, stanzen mehrere tausend Löchern pro Minute in die Grünfolie. Im nächsten Bearbeitungsschritt werden die Löcher mittels eines Schablonendruckverfahrens mit Leiterbahnpaste gefüllt. Dabei wird eine Edelstahlschablone mit gleichem Lochmuster über die ausgestanzte Grünfolie gelegt und mit einer beweglichen Rakel wird Paste in Löcher gedrückt, wobei gleichzeitig an der Unterseite der Grünfolie Luft abgesaugt wird. Auf diese Weise lassen sich leitende Verbindungen durch die Substratebene (Vias) von einer Leiterbahnebene zur nächsten herstellen. Die Durchmesser der Löcher sind typischerweise 250 μm , 150 μm oder auch 100 μm .

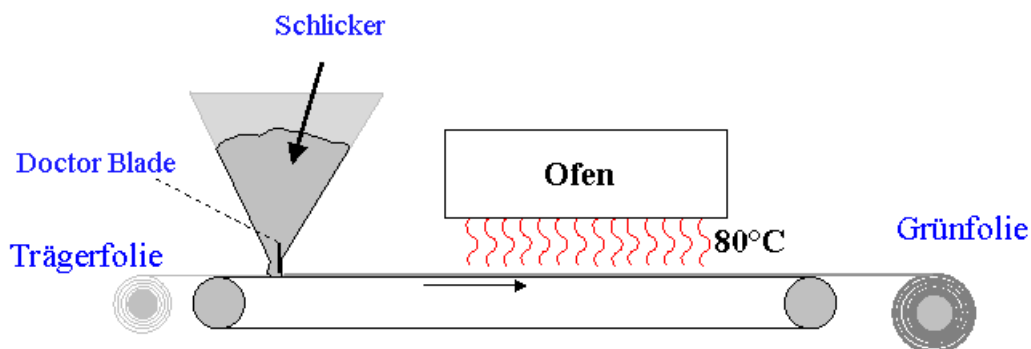


Abb. 2.16: Schematische Darstellung des Foliengießens mittels Doctor-Blade Verfahrens.

Im nächsten Schritt werden die Leiterbahnen ebenfalls im Siebdruckverfahren aufgedruckt. Damit lassen sich routinemäßig Leiterbahnbreiten und -abstände von ca. 100 μm erreichen. Mit feineren Sieben und speziellen feinkörnigen Pasten lassen sich auch deutlich schmalere Leiterbahnen realisieren. Will man die Leiterbahnbreiten und -abstände noch mehr

reduzieren, können fotostrukturierbare Pasten aufgebracht werden. Nachdem alle Einzelschichten bedruckt und getrocknet wurden, erfolgt eine optische Inspektion und das Aussortieren fehlerhafter Lagen.

Die so vorgebereiteten Grünfolien werden jetzt positioniert und aufeinander gestapelt. Im einfachstem Fall geschieht dies durch Aufziehen auf ein Werkzeug, das Passstifte an den Stellen der Positionierlöcher aufweist. Diese Aufgabe der μ -genauen Positionierung übernehmen spezielle Stapelmaschinen, wobei die einzelnen Lagen übereinander gestapelt und durch Aufbringen eines Drucks laminiert werden. Danach werden die Laminate zwischen Brennplatten (SiC-Platten mit 30% Porosität) gelegt und im Sinterofen unter einer uniaxialen Druckspannung gesintert. Dabei ist ein dem LTCC-Material und den Leiterbahnen angepasstes Temperatur-Zeit-Profil (co-firing) einzuhalten.

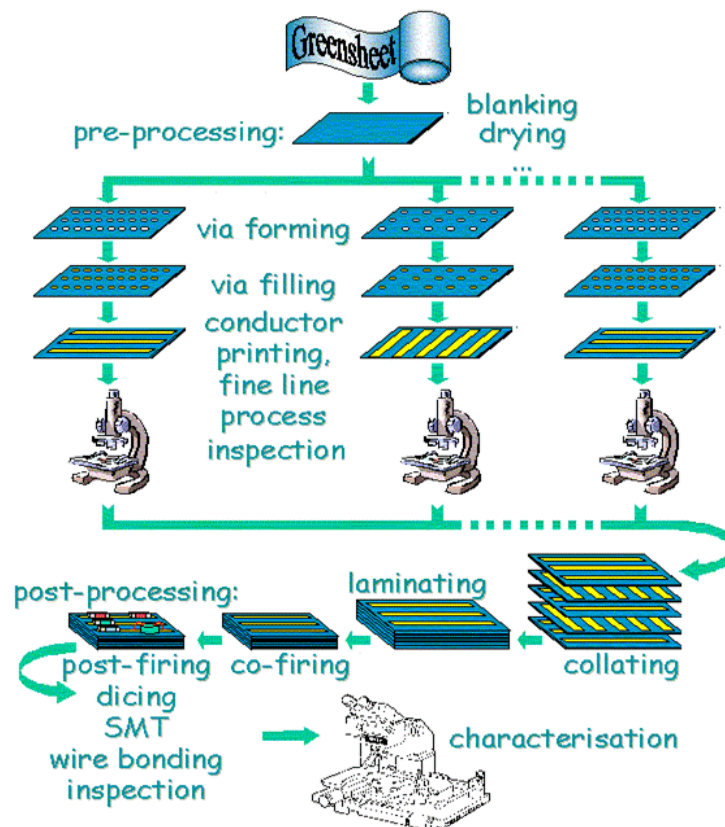


Abb. 2.17: LTCC-Herstellungsprozess [Ltc].

Zu Beginn des Sinterns wird der Ofen mit ca. 2-5 K/min geheizt, so dass die organischen Zusätze aus dem Laminat vollständig entweichen können. In Abhängigkeit vom verwendeten

LTCC-System werden die Lamine zwischen 3-10 K/min bis 900 °C erhitzt, 10 bis 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gesamte Prozess dauert je nach Art der Komponenten 3-15 Stunden.

Nach dem co-fire Prozess werden auf die Oberfläche des LTCC-Substrats in einem oder mehreren Schritten Widerstände aufgedruckt und eingebrannt, was als *post-firing* bezeichnet wird. Nach dem post-fire Prozess werden die fertig gesinterten Substrate geritzt und letztlich durch Brechen vereinzelt (Abb. 2.18). Schließlich werden die einzelne Teile mit verschiedenen diskreten und integrierten elektrischen Bauelementen (Chips) bestückt.

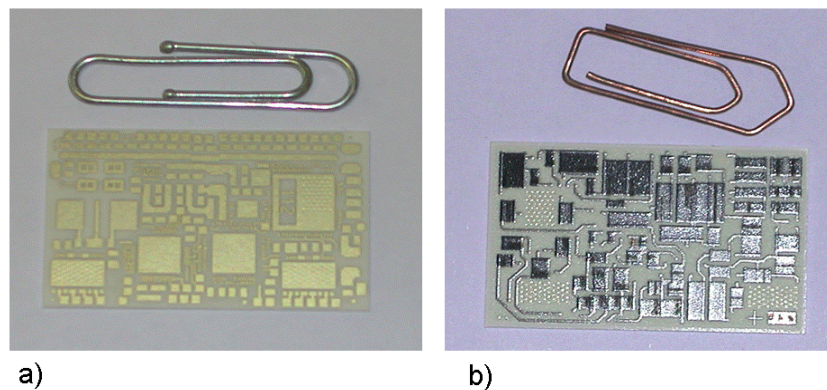


Abb. 2.18: Einzelne Schaltungen; a) Vorderseite mit chemisch abgeschiedenem Gold beschichtet; b) Rückseite: aufgedruckte Widerstände.

Röntgenographische Untersuchungen

Mittels XRD-Messverfahrens lassen sich Phasenanteile nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ bestimmen. Ein häufig verwendetes Verfahren zur quantitativen Phasenbestimmung wird als „*Rietveld Methode*“ oder „*Rietveld Verfahren*“ bezeichnet [Kri94]. Das Prinzip der Methode besteht darin, alle Messpunkte eines Beugungsdiagramms mit analytischen Funktionen zu beschreiben. Dabei werden die Funktionsparameter, die aus Struktur-, Proben- und Instrumentenparametern bestehen im Verfeinerungsprozess mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate simultan angepasst, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenem und einem anhand eines Strukturmodells berechneten Beugungsdiagramm erreicht wird. Bei der Strukturverfeinerung wird nicht nur mit den integralen Intensitäten aufgelöster Beugungsreflexe gerechnet, sondern jeder Punkt des Beugungsdiagramms geht mit seinem vollen Informationsgehalt in die Rechnung ein.

Die exakte Beschreibung der gemessenen Reflexprofile ist dabei von zentraler Bedeutung, da sich eine beobachtete Intensität an der Stelle i in der Regel aus den Beiträgen mehrerer Reflexe zusammensetzt. Die Profilform eines realen Reflexes ist das Ergebnis der Faltung einer Reihe verschiedener, symmetrischer oder asymmetrischer Reflexe, die von voneinander unabhängigen Effekten seitens des Messinstrumentes und der Probe herrühren. Eine der verbreitetsten Profilkfunktionen für die Beschreibung von Reflexprofilen ist die *Pearson VII-Funktion*

$$\Phi_k(2\Theta) = \frac{2\sqrt{2^{\frac{1}{m}} - 1} \cdot \Gamma(m)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(m - \frac{1}{2}\right) H_k} \cdot \left[1 + \frac{4\left(2^{\frac{1}{m}} - 1\right)}{H_k^2} \cdot (2\Theta - 2\Theta_k)^2 \right]^{-m}, \quad (19)$$

mit

$\Gamma(x)$ = Gamma-Funktion,

m = Exponent der Profilkfunktion,

H_k = Halbwertsbreite des Reflexes k .

Der Exponent m der Profilkfunktion kann als winkelabhängige quadratische Funktion mit drei verfeinerbaren Parametern wie folgt definiert werden:

$$m(2\Theta) = NA + \frac{NB}{2\Theta} + \frac{NC}{(2\Theta)^2}, \quad (20)$$

mit NA , NB und NC als konstantem, linearem und quadratischem Parameter der Funktion. Je nach Variation des Exponenten m ergeben sich die Lorentz-Funktion ($m=1$) oder die Gauß-Funktion ($m \rightarrow \infty$). Alle diese Funktionen sind symmetrische Funktionen. Da reale Reflexprofile jedoch stets mehr oder weniger starke 2Θ -abhängige Asymmetrien aufweisen, ist eine Asymmetriekorrektur unumgänglich.

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Strukturverfeinerung ist die eindeutige Trennung der Intensität des Untergrundes von der Intensität des Reflexes. Im allgemeinen wird die

Untergrundstreuung als unerwünschte Komponente des Beugungsdiagramms ignoriert und von diesem abgezogen. Nur in Ausnahmefällen, wie z.B. bei der Verfeinerung von Glasbeugungsdiagramm werden Struktur und Untergrund mittels geeigneter Modelle simultan berücksichtigt. Bis heute existiert kein Modell, das eine zufriedenstellende Untergrundanpassung in allen Fällen ermöglicht.

Zur strukturellen Beschreibung von Gläsern werden die Begriffe Nah- und Fernordnung verwendet. Im Bereich der Nahordnung mit Abständen von wenigen nm sind charakteristische Strukturelemente zu beobachten, die auch im kristallinen Festkörper auftreten. Mit zunehmendem Abstand gelangt man in den Bereich der Fernordnung. Kristalline Festkörper zeigen hier nach wie vor ihre geordnete Struktur, in den Gläsern ist jedoch keine Ordnung mehr zu beobachten.

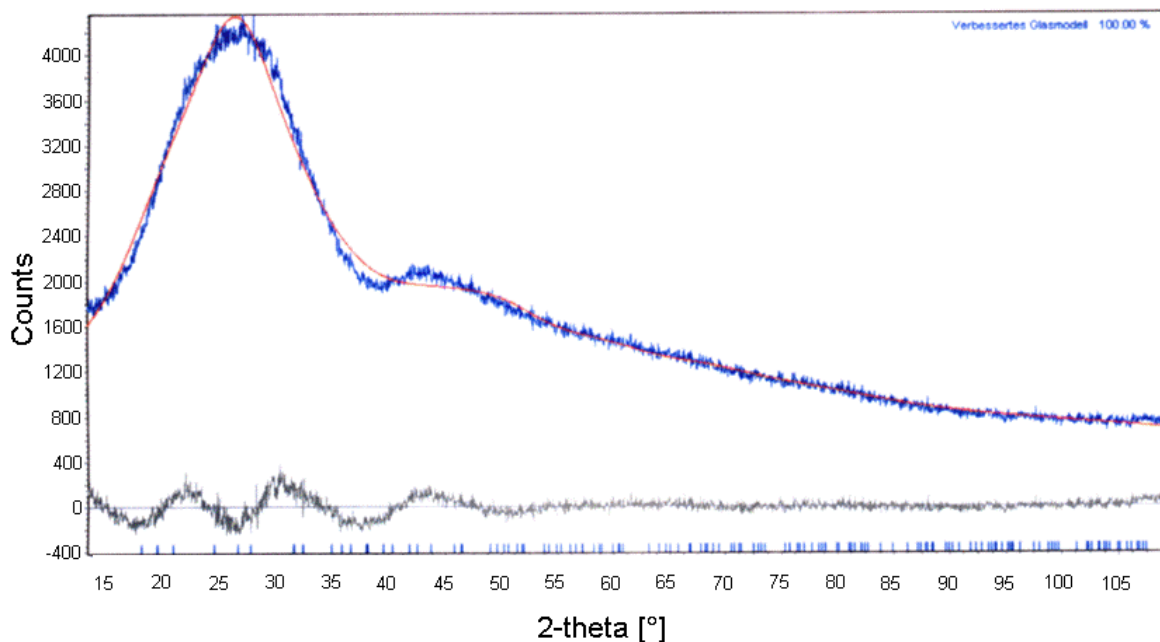


Abb. 2.19: Verfeinerung des LTCC-Glasmodells mittels Rietveldanalyse [Gug04].

Die Nahordnung in Gläsern wird über eine sehr kleine Kristallitgröße im Bereich weniger Elementarzellen beschrieben. Le Bail konnte die prinzipielle Möglichkeit der Modellierung der verbreiterten Peaks über die Kristallitgröße zeigen [Leb95]. Lutterotti konnte darauf aufbauend zeigen, dass es möglich ist, die quantitativen Anteile eines Gemisches aus Glas und kristallinen Materialien sehr genau zu bestimmen [Lut98]. Basierend auf diesen Grundlagen

wurde das Glas des hier untersuchten LTCC-Systems modelliert [Gug04]. Als Modellsubstanz wurde α -Quarz gewählt, dessen Dichte ($\rho = 2,64 \text{ gcm}^{-3}$) sehr nahe an der gemessenen Dichte des LTCC-Glases liegt.

Zur Modellierung der großen Halbwertsbreite des gemessenen Glasberges wurde eine sehr geringe Kristallitgröße im Bereich einiger nm gewählt. Die Modellierung erfolgte in drei Schritten wie folgt:

1. Zur Verfeinerung wurden die Kristallitgröße und die Gitterkonstante freigegeben.
2. Im zweiten Schritt wurden die Atompositionsparameter zur Verfeinerung frei gegeben.
3. Anschließend wurde die Raumgruppe des Anfangsmodells so verändert, dass eine isomorphe Untergruppe vorlag, wodurch sich das Volumen der Elementarzelle um Faktor vier vergrößerte.

Das Ergebnis dieser Verfeinerungsschritte ist in Abb. 2.19 gegeben. Die alleinige Verfeinerung der Peakbreite des Glasberges war nicht ausreichend genau, um eine zuverlässige Bestimmung des amorphen Phasenanteils in der LTCC zu bewerkstelligen.

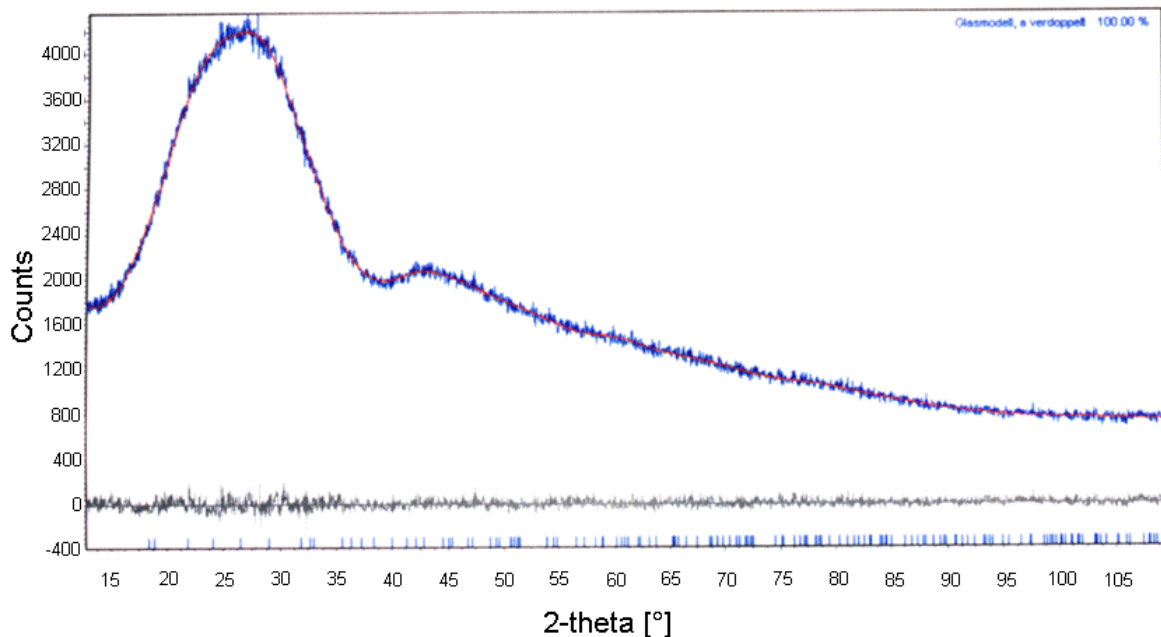


Abb. 2.20: Empirische Verfeinerung des LTCC-Glasmodells [Gug04].

Um eine zuverlässige Aussage über die amorphen und kristallinen Phasenanteile in der LTCC machen zu können, musste die Verfeinerung des Glasberges weiter verbessert werden. Da über den strukturellen Aufbau des untersuchten Glases keine Informationen vorlagen, wurde ein empirischer Ansatz gewählt. Zuerst wurden alle drei Gitterkonstanten zur Verfeinerung des Glasberges frei gegeben und so verknüpft, dass sich als Dichte die gemessene Glasdichte des zu modellierenden Glases ergab. Anschließend wurde die Verfeinerung von Atompositionen zugelassen. Dieser Schritt führte zwar zur Verzerrung der tetraedrischen SiO_4 -Struktur, ermöglichte aber eine gute Verfeinerung des Beugungsdiagramms (Abb. 2.20). Die Verfeinerung des Glasberges mit den oben beschriebenen freien Parametern ist aus physikalischer Sicht nicht der geeignete Ansatz zur strukturellen Modellierung des Glases. Für diese Arbeit stand jedoch die quantitative Bestimmung der kristallinen und amorphen Phasenanteile im Vordergrund.

3. Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel werden die Ausgangsmaterialien und die Untersuchungsmethoden für die Charakterisierung des Sinterverhaltens der Grünfolien dargestellt und erläutert.

Ausgangsmaterial

Phasenbezeichnungen im System $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

In dieser Arbeit wurde das Sinterverhalten eines industriell verwendeten LTCC-Systems untersucht, das sich aus 60 Gew.% Glas und 40 Gew.% Al_2O_3 zusammensetzt. Das Glas besteht aus 58,8 Gew.% SiO_2 , 26,6 Gew.% CaO , 5,6 Gew.% Al_2O_3 und 9,0 Gew.% B_2O_3 und seine Zusammensetzung liegt in dem Vierphasengleichgewicht $\text{CAS}_2\text{-CB-CS-S}$ des quasiquaternären Systems $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (Abb. 3.1).

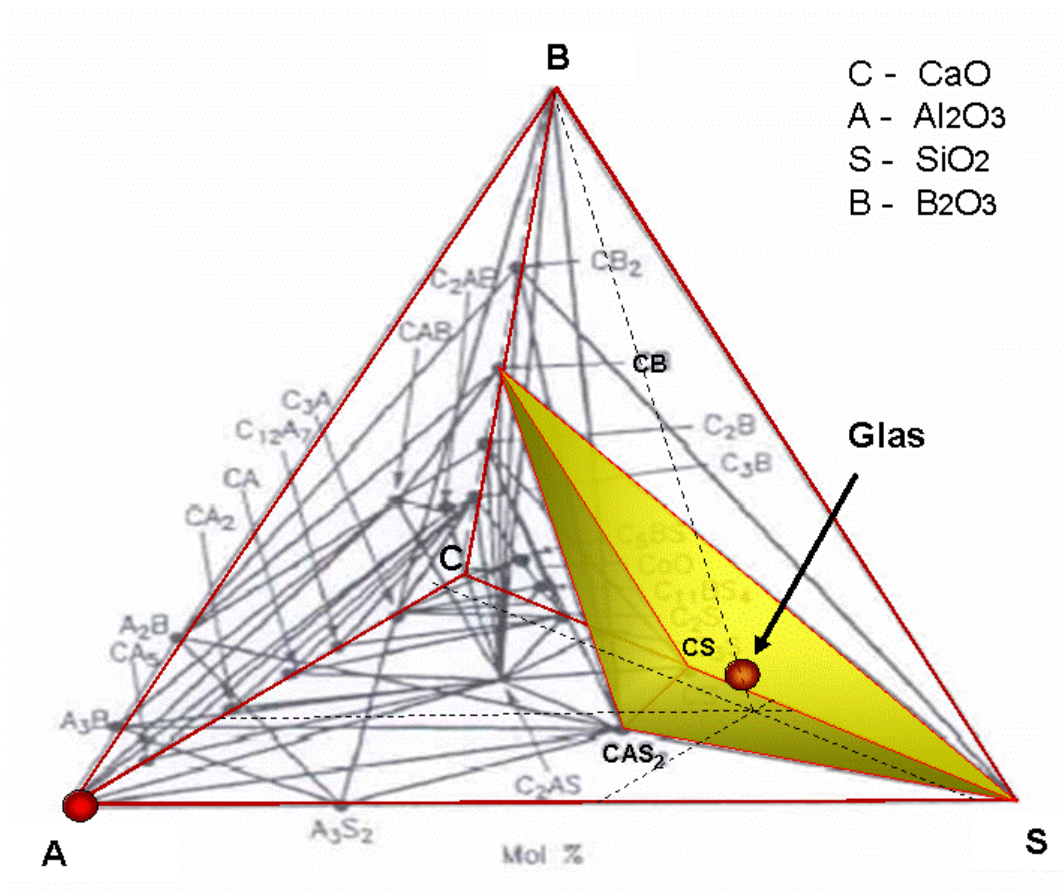


Abb. 3.1: Isothermer Schnitt des quasiquaternären $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Systems bei Raumtemperatur [Rot95].

Ein Schnitt durch die Glaszusammensetzung und die Komponente Al_2O_3 ermöglicht eine übersichtliche Darstellung der Phasengleichgewichte, die sich zwischen der Glaszusammensetzung und dem reinen Al_2O_3 befinden (Abb. 3.2).

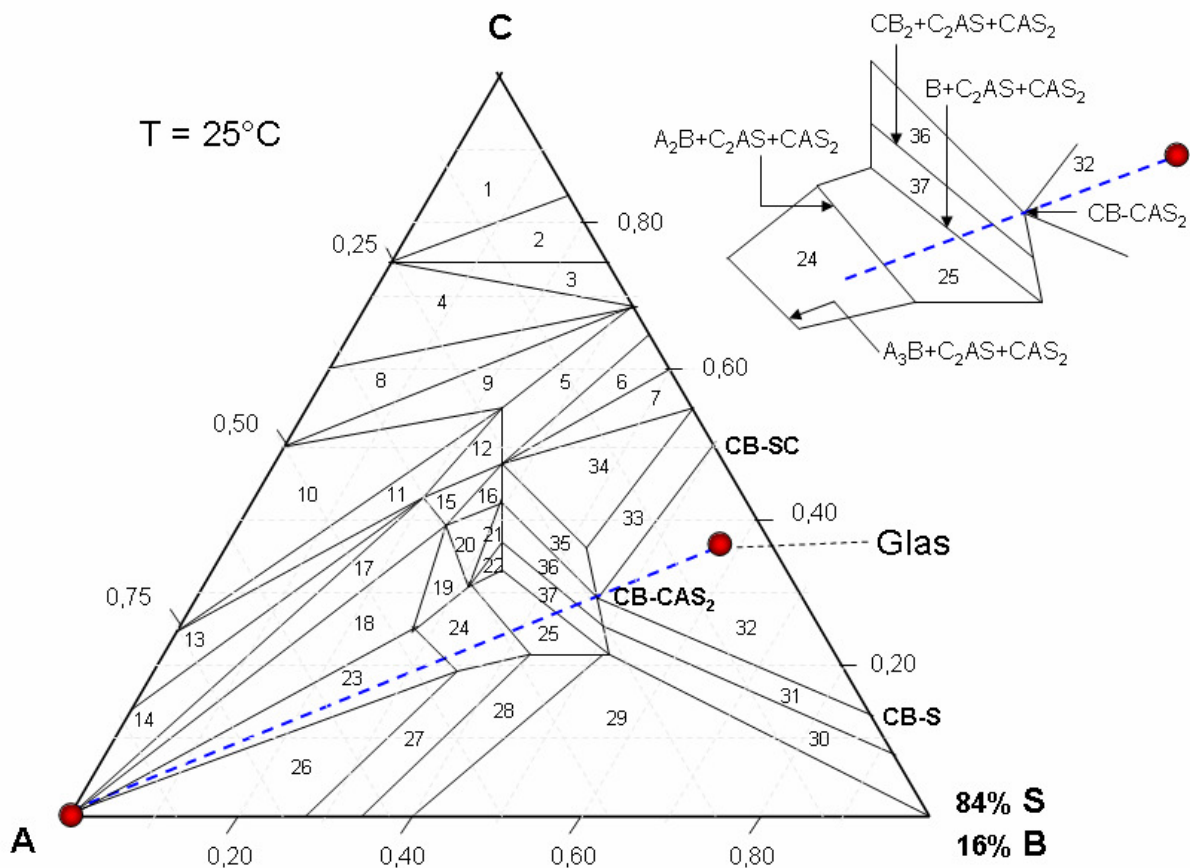


Abb. 3.2: Schnitt durch die Glaszusammensetzung und die beiden Komponenten A (Al_2O_3) und C (CaO) des quasiquaternären Systems $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ bei Raumtemperatur. Folgende Vierphasengleichgewichte werden geschnitten: 1) $\text{C-C}_3\text{A-C}_5\text{BS-C}_3\text{S}$, 2) $\text{C}_3\text{A-C}_2\text{S-C}_5\text{BS-C}_{11}\text{BS}_4$, 3) $\text{C}_3\text{A-C}_3\text{S-C}_{11}\text{BS}_4\text{-C}_2\text{S}$, 4) $\text{C}_3\text{B-C}_3\text{A-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7$, 5) $\text{C}_3\text{B-C}_2\text{B-C}_2\text{AS-C}_2\text{S}$, 6) $\text{C}_2\text{AS-C}_2\text{S-C}_2\text{B-C}_3\text{S}_2$, 7) $\text{C}_2\text{AS-CS-C}_2\text{B-C}_3\text{S}_2$, 8) $\text{C}_3\text{B-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_2\text{S-CA}$, 9) $\text{C}_3\text{B-CA-C}_2\text{AS-C}_2\text{S}$, 10) $\text{C}_3\text{B-CA-C}_2\text{AS-CA}_2$, 11) $\text{C}_3\text{B-C}_2\text{AB-CA}_2\text{-C}_2\text{AS}$, 12) $\text{C}_3\text{B-C}_2\text{AB-C}_2\text{B-C}_2\text{AS}$, 13) $\text{C}_2\text{AS-CA}_2\text{-C}_2\text{AB-CA}_5$, 14) $\text{C}_2\text{AS-CA}_5\text{-C}_2\text{AB-A}$, 15) $\text{C}_2\text{B-C}_2\text{AB-CAB-C}_2\text{AS}$, 16) $\text{C}_2\text{B-CAB-CB-C}_2\text{AS}$, 17) $\text{C}_2\text{AS-A-C}_2\text{AB-CAB}$, 18) $\text{C}_2\text{AS-A-CAB-C}_3\text{B}$, 19) $\text{C}_2\text{AS-A}_3\text{B-CAB-A}_2\text{B}$, 20) $\text{A}_2\text{B-CB-DAB-C}_2\text{AS}$, 21) $\text{A}_2\text{B-CB}_2\text{-CB-C}_2\text{AS}$, 22) $\text{A}_2\text{B-B-CB}_2\text{-C}_2\text{AS}$, 23) $\text{A-A}_3\text{B-C}_2\text{AS-CAS}_2$, 24) $\text{A}_3\text{B-A}_2\text{B-C}_2\text{AS-CAS}_2$, 25) $\text{A}_2\text{B-B-C}_2\text{AS-CAS}_2$, 26) $\text{A-A}_3\text{B-A}_3\text{S}_2\text{-CAS}_2$, 27) $\text{A}_3\text{B-A}_2\text{B-A}_3\text{S}_2\text{-CAS}_2$, 28) $\text{A}_2\text{B-B-A}_3\text{S}_2\text{-CAS}_2$, 29) $\text{CAS}_2\text{-A}_3\text{S}_2\text{-S-B}$, 30) $\text{B-CB}_2\text{-CAS}_2\text{-S}$, 31) $\text{CB}_2\text{-CB-CAS}_2\text{-S}$, 32) $\text{CB-CS-CAS}_2\text{-S}$, 33) $\text{CB-C}_2\text{B-CAS}_2\text{-CS}$, 34) $\text{C}_2\text{B-C}_2\text{AS-CS-CAS}_2$, 35) $\text{CB-C}_2\text{B-C}_2\text{AS-CAS}_2$, 36) $\text{CB}_2\text{-CB-C}_2\text{AS-CAS}_2$, 37) $\text{B-CB}_2\text{-C}_2\text{AS-CAS}_2$.

Die Phasenbeziehungen in diesem Bereich sind repräsentativ für die bei der Sintertemperatur (900°C) vorliegenden Gleichgewichtsbeziehungen. Der Konzentrationsschnitt wurde so gewählt, dass er wie gezeigt die oben genannte Glaszusammensetzung und die Komponente Al_2O_3 enthält. Da die Phasen im betrachteten System in erster Näherung stöchiometrisch sind, bilden sich die Vierphasengleichgewichte, die alle in der Bildunterschrift von Abb. 3.2 aufgeführt sind, als Drei- oder Vierecke ab und die jeweils dazwischen liegenden Dreiphasengleichgewichte als Linien. Die Bruttozusammensetzung des Glas- Al_2O_3 -Gemisches ist als Kreis dargestellt. Sie liegt im Vierphasengleichgewicht 32 (CB-CS-CAS₂-S).

Da – wie noch detailliert dargestellt werden wird – beim Sintern eine viskose Phase auftritt, ist es wichtig die Änderung der Glaszusammensetzung während des Sinterns in Abhängigkeit von der Temperatur zu verfolgen. Da für das quasiquaternäre System die Schmelzgleichgewichte nicht näher bekannt sind, wurde für eine erste Näherung die in der Literatur zu findende Schmelzfläche des quasiternären SiO_2 -CaO- Al_2O_3 -Systems verwendet (Abb. 3.3).

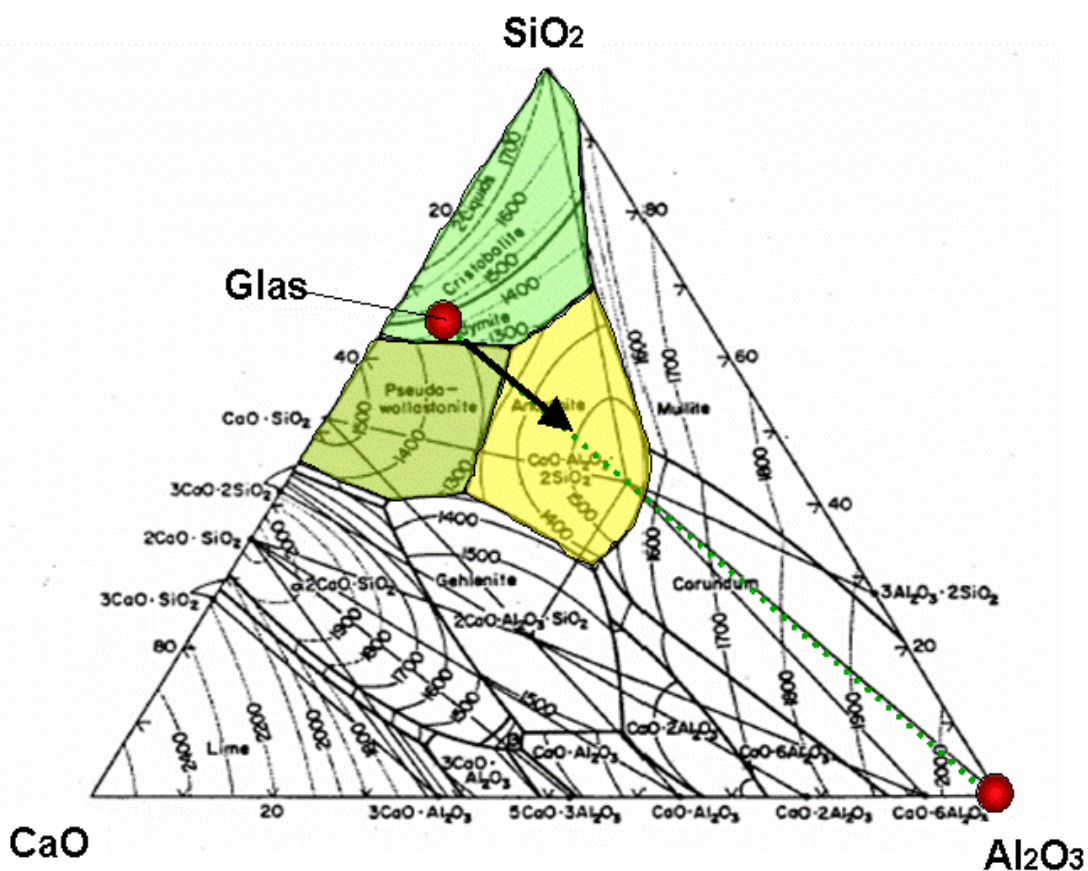


Abb. 3.3: Das quasiternäre SiO_2 -CaO- Al_2O_3 System [Lev64].

Dazu wurde unter Vernachlässigung des Borgehalts die Glaszusammensetzung gedanklich auf das ternäre S-C-A System ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$) projiziert. Dabei wird angenommen, dass der Zusatz von B_2O_3 nur zu einer Erniedrigung der Glastransformationstemperatur führt, aber zu keiner Veränderung bezüglich des Auftretens der kristallinen Phasen.

Probenherstellung und Probenbezeichnung

Eine kommerziell erhältliche Grünfolie, die sich aus 60 Gew.% Glasphase und 40 Gew.% Al_2O_3 zusammensetzt, wurde in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial verwendet und als Probe A bezeichnet. Diese wurden mit 10 K/min bis 500 °C erhitzt, bei dieser Temperatur 2h lang gehalten, an Luft abgekühlt und schließlich in einer Planetenkugelmühle 15 min in Isopropanollösung bei 1300 U/min gemahlen. Der so erhaltene Schlicker wurde 24 h bei 100 °C getrocknet und anschließend mit einem Analysensieb (Maschenweite 75 μm) gesiebt. Das so erhaltene Pulver, das einen d_{50} -Wert von 2 μm aufweist, wurde als Pulver A bezeichnet.

Zum Sintern wurde Probe A unter einer uniaxialen Druckspannung von 1 MPa mit 3 K/min bis 900 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 20 min gesintert. Nach dieser Behandlung wurde sie als Probe B bezeichnet. Anschließend wurde Probe B zu Pulver gemahlen und als Pulver B bezeichnet.

In einer dritten Versuchsreihe wurde Pulver A mit unterschiedlichen Mengen an Pulver B dotiert. Die Dotierungsmengen waren gering, mittel und hoch, jedoch kleiner als 1 Gew.%. Nach der Dotierung wurden die dotierten Proben der Reihe nach als Pulver C1, Pulver C2 und Pulver C3 bezeichnet. Diese Pulver dienten als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Grünkörper, die als Probe C1, Probe C2 und Probe C3 bezeichnet wurden.

Das Silberpulver, das in dieser Arbeit verwendet wurde und einen d_{50} -Wert von 6 μm aufweist, wurde als Pulver D bezeichnet. Pulver A wurde mit Pulver D dotiert und Pulvergemische mit 5, 13, 20, 30 und 40 Gew.% Ag hergestellt. Die Pulvergemenge wurden in einem SpeedMixer bei 2000 U/min gemischt und der Reihe nach als Pulver E1, E2, E3, E4 und E5 bezeichnet. Die silberdotierten Pulvergemenge wurden bei 230 MPa kaltisostatisch (CIP) zu einem zylinderförmigen Grünkörper gepresst und als Proben E1- E5 bezeichnet. In Tabelle 3.1. sind alle hergestellten Pulver und Proben und deren Bezeichnungen aufgeführt.

| Probenbezeichnung | Probenart | Vorbehandlung | Zusammensetzung |
|--------------------------|---------------------|----------------------------------|--|
| Probe A | Grünfolie | keine | 60 Gew.% Glas + 40 Gew.% Al ₂ O ₃ |
| Pulver A | Pulver | 500 °C, 2h; D ₅₀ =2μm | |
| Probe B | gesinterte Probe A | 3 K/min, 900 °C_20 min | 60 Gew.% Glas + 40 Gew.% Al ₂ O ₃ |
| Pulver B | gemahlene Probe B | D ₅₀ = 2 μm | |
| Probe C1 | Grünfolie | keine | Probe A gering dotiert mit Pulver B |
| Pulver C1 | Pulver aus Probe C1 | 500 °C, 2h; D ₅₀ =2μm | |
| Probe C2 | Grünfolie | keine | Probe A mittel dotiert mit Pulver B |
| Pulver C2 | Pulver aus Probe C2 | 500 °C, 2h; D ₅₀ =2μm | |
| Probe C3 | Grünfolie | keine | Probe A hoch dotiert mit Pulver B |
| Pulver C3 | Pulver aus Probe C3 | 500 °C, 2h; D ₅₀ =2μm | |
| Probe D | Pulver | D ₅₀ =6μm | 100 Gew.% Silber |
| Probe E | Grünkörper | CIP bei 230 MPa | Pulver A |
| Pulver E1 | Pulver | mischen bei 2000 U/min, 2 min | Pulver A + 5 Gew.% Silber |
| Probe E1 | Grünkörper | CIP bei 230 MPa | |
| Pulver E2 | Pulver | mischen bei 2000 U/min, 2 min | Pulver A + 13 Gew.% Silber |
| Probe E2 | Grünkörper | CIP bei 230 MPa | |
| Pulver E3 | Pulver | mischen bei 2000 U/min, 2 min | Pulver A + 20 Gew.% Silber |
| Probe E3 | Grünkörper | CIP bei 230 MPa | |
| Pulver E4 | Pulver | mischen bei 2000 U/min, 2 min | Pulver A + 30 Gew.% Silber |
| Probe E4 | Grünkörper | CIP bei 230 MPa | |
| Pulver E5 | Pulver | mischen bei 2000 U/min, 2 min | Pulver A + 40 Gew.% Silber |
| Probe E5 | Grünkörper | CIP bei 230 MPa | |

Tab. 3.1: Verzeichnis der Proben.

Werkstoffcharakterisierung

Bestimmung des Massenverlustes

Für die Bestimmung des Massenverlustes beim Ausheizen der Grünfolien wurde die Probe A verwendet. Die Messungen wurden mittels einer TG/DTA (SEIKO 6300, Japan) durchgeführt. Auf einen Probenhalter, der sich im Ofen des TG/DTA-Geräts befindet und mit einer automatisch kompensierenden Waage in Verbindung steht, wird ein leerer Pt-Tiegel positioniert. Der Tiegel wird automatisch abgewogen und sein Gewicht beim Wiegen der Probe (ca 30 mg) automatisch abgezogen. Der so erhaltene Wert dient als Referenzmasse der Probe (m_R). Die Probe wurde in einer ruhenden Luftatmosphäre mit 10 K/min bis 1000 °C erhitzt und ihre Masse (m) alle 5 s bestimmt. Aus der jeweiligen Massendifferenz ($\Delta m = m_R - m$) lässt sich der Massenverlust (MV) der Grünfolie wie folgt berechnen und mittels der Software graphisch als Funktion der Temperatur darstellen:

$$MV(\%) = \frac{\Delta m}{m_R} \cdot 100\% . \quad (16)$$

Analyse der Ausbrenngase

Die Abgase während des Erhitzens der Grünfolie wurden mittels eines Thermogravimeters mit gekoppeltem Massenspektrometer (SETARAM TAG 24) analysiert. Dazu wurden etwa 30 mg der Probe A in einen Al_2O_3 -Tiegel gegeben und in der Luftatmosphäre mit 5 K/min bis 1000°C erhitzt. Eine Bodenheizung des Ofens wurde verwendet um die Kondensation der Abgase zu vermeiden. Die Kopplung des Massenspektrometers mit der TG-Analyse erfolgte mit einer auf 120°C beheizten Kieselglaskapillare. Das Massenspektrometer wurde mit den relativen Massenzahlen 17, 18, 34, 44, 56, 58, 60, 64, 68, 73, 80, 87, 88, 95, 102 und 115 betrieben.

Bestimmung der Glas- und Kristallisationstemperatur

Die Bestimmung der Glastransformations- und Kristallisationstemperatur erfolgte mittels des SETARAM TAG 24. Als Ausgangsmaterial diente Pulver A. Um einen besseren

Bodenkontakt zwischen dem Tiegel und der Probe zu gewährleisten, wurde das Pulver mit einem Analysensieb (Maschenweite 25 μm) gesiebt. Etwa 30 mg des Pulvers wurden in den Pt-Tiegel gegeben und mit Heizraten zwischen 1 und 10 K/min bis 1000 °C erhitzt, wobei die Temperaturdifferenz zwischen der Referenzprobe (Al_2O_3 -Pulver) und dem Pulver A als Funktion der Temperatur gemessen und graphisch als Funktion der Temperatur (DTA-Kurve) dargestellt wurde. Aus der DTA-Messkurve wurden die Glastransformations- und Kristallisationstemperatur bestimmt.

Für die Bestimmung der Glastransformations- und der Kristallisationstemperatur der silberhaltigen Proben wurde Pulver E3 verwendet. Die Messungen wurden unter gleichen Messbedingungen wie bei den silberfreien Proben durchgeführt. Eine zusätzliche Bestimmung der Glastransformationstemperatur des Pulvers E3 erfolgte in Argonatmosphäre.

Schrumpfungsverhalten der Grünfolien

Die Bestimmung des Schrumpfungsverhaltens der Grünfolien erfolgte mittels thermomechanischer Analyse (SEIKO TMA SS 6000, Japan). Dazu wurden aus der Grünfolie kreisförmige Proben ($d = 2 \text{ mm}$) ausgestanzt, vierlagig aufeinander gestapelt und zwischen zwei Quarzglasscheiben gelegt (Abb. 3.4). Nach Anlegen einer uniaxialen Druckspannung von 0.46 MPa wurden die Proben mit Heizraten zwischen 1 und 10 K/min bis 1000 °C erhitzt, wobei die z-Schrumpfung als Funktion der Sintertemperatur gemessen wurde.

Der Einfluss des Silbers auf das Schrumpfungsverhalten der LTCC-Keramik wurde mittels eines optischen Dilatometers (Dr. Axel Hesse Prüftechnik, Osterode, Germany) untersucht. Für diese Messungen wurden die Proben E1-E5 verwendet. Der kaltisostatisch gepresste Grünkörper ($d = 4 \text{ mm}$, $h = 7 \text{ mm}$) wurde in einen Rohrofen ($\phi = 5 \text{ cm}$) positioniert und mit einer Heizrate von 5 K/min bis 1000 °C (silberfreie Grünkörper) oder bis 900°C (silberhaltige Grünkörper) erhitzt. An der einen Seite des Rohrofens befand sich eine Lichtquelle, die den Grünkörper beleuchtete und auf der anderen Seite eine Kamera, die den Schatten der Probe aufnimmt und ihn mittels einer Software in das Probenvolumen umrechnet. Die Volumenänderung der Probe wird in Abhängigkeit der Temperatur als Schrumpfungskurve dargestellt.

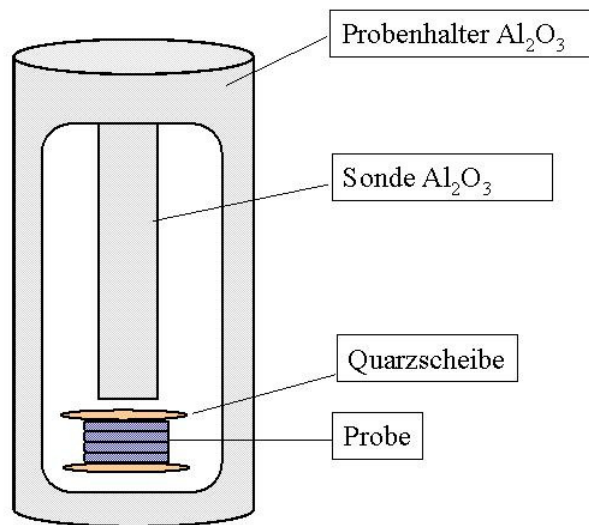


Abb. 3.4: Messanordnung einer TMA-Messung.

Verhalten in Nachbrennprozessen

Die Bestimmung der Längenänderung der fertig gesinterten LTCC-Keramik in Nachbrennprozessen erfolgte mittels eines Dilatometers (SEIKO TMA SS 6000, Japan). Für diese Untersuchungen wurde eine Probe B verwendet. Aus dem fertig gesinterten Substrat wurden Proben (7 mm x 15 mm) ausgeschnitten, die Stirnflächen der Probe wurden planparallel geschliffen und für die Messung verwendet. Um das Kippen der Probe zu verhindern, wurde ein Probenhalter aus Zirkoniumdioxid angefertigt (Abb. 3.5a). Die Probe wurde in die Öffnung des Probenhalters positioniert (Abb. 3.5b) und mittels einer Al₂O₃-Sonde eine Kraft von 0.3 mN angelegt. Die Probe wurde dann mit 10 K/min bis 900 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 10 h gehalten, während die Längenänderung der Probe als Funktion der Zeit gemessen wurde.

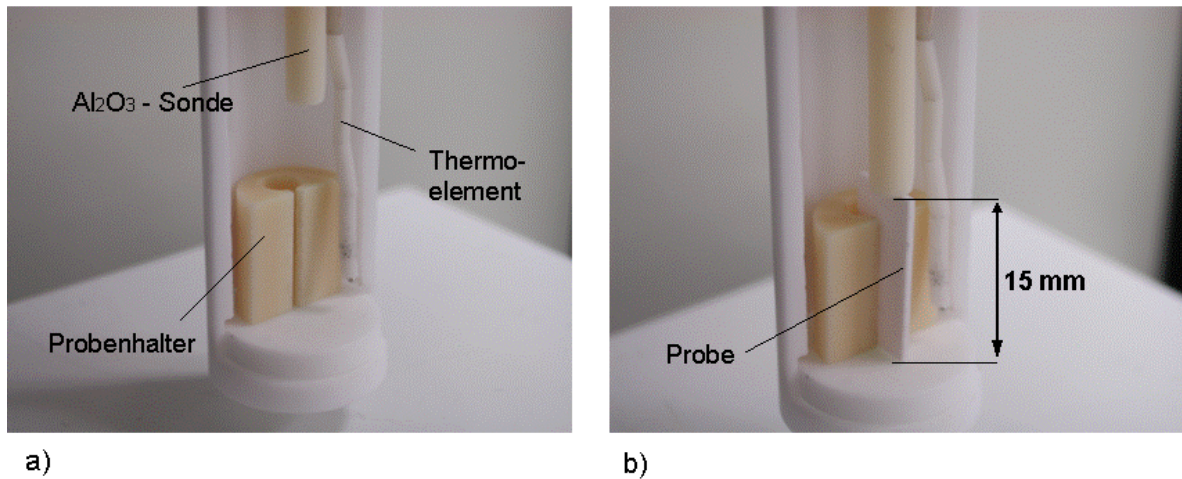


Abb. 3.5: Probenhalter und Probeneinbau für die dilatometrische Messungen der Längenänderung der LTCC in Nachbrennprozessen.

Gefügeuntersuchungen

Das Ziel dieser Untersuchungen war festzustellen, wie sich das Gefüge der LTCC-Keramik in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und der Heizrate ändert. Die Grünfolien wurden drucklos mit einer Heizrate zwischen 1 und 10 K/min bis zu der jeweiligen Temperaturen zwischen 600 und 900 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die abgekühlten Proben wurden sukzessiv bis hinab zu einer Korngröße von 1 µm geschliffen, poliert und anschließend zwischen 5 und 10 s in einer 2 %-igen Flußsäurelösung geätzt, bevor sie mittels eines Zeiss DSM 982 Rasterelektronenmikroskopes (REM) untersucht wurden. Um die Aufladung der Proben während der REM-Untersuchungen zu verhindern, wurden sie mit Gold beschichtet. Die quantitative Bestimmung der Gefügebestandteile erfolgte mittels energiedispersiven Untersuchungsmethoden (EDX). Die REM- und EDX-Untersuchungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt.

Bestimmung des B₂O₃-Gehalts

Da das leichte Element Bor mittels EDX-Untersuchungsmethode nicht detektierbar ist, wurde der Bor-Gehalt im Glas der LTCC-Keramik mittels einer wellenlängen-dispersiven Untersuchungsmethode (WDX) gemessen. Für die Bestimmung des Bor-Gehalts wurde eine Elektronenstrahl-Mikrosonde (JEOL JXA 8900R Superprobe) verwendet. Die Grünfolien (Probe A) wurden mit 10 K/min bis 800, 850 oder 900°C erhitzt und anschließend in Luft auf Raumtemperatur abgeschreckt. Anschließend wurden die Proben bis zu einer Korngröße von

0,25 μm geschliffen, poliert und mit Kohlenstoff beschichtet, bevor sie für die WDX-Messungen verwendet wurden. Bei der Untersuchung wurde der Elektronenstrahl auf etwa 1 μm fokussiert, so dass bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Strahlstrom von 20 nA das angeregte Probenvolumen bis in eine Tiefe von etwa 2 μm reichte. Für diese Messungen wurden Messkristalle (B – LDE1; Si, Al – TAP; Ca, Ag - PETH) verwendet, sowie die jeweiligen Peak- und Untergrundpositionen zur Vermeidung von Peaküberlappungen festgelegt. Pro Probe wurden jeweils 5 bis 10 Messpunkte durchgeführt und daraus der Mittelwert gebildet. Während die Elemente Al, Si, und Ca, die in der Probe A vorliegen, generell im so genannten Peak-Modus gemessen werden, verwendet man für die Bestimmung des Bor-Gehalts die so genannte Area-Methode [Wen03]. Bei der Area-Methode wird über die gesamte Fläche unter dem Peak zwischen den beiden Untergrundpositionen integriert. Dies ist insofern erforderlich, da bei den leichten Elementen die Verschiebungen der Reflexposition und Veränderungen der Reflexform in Abhängigkeit von der jeweiligen chemischen Bindung auftreten. Eine genauere Erklärung zu diesem Messverfahren ist in [Wen03] zu finden.

Röntgenographische Untersuchungen

Das Ziel der röntgenographischen Untersuchungen (XRD) war festzustellen, bei welcher Temperatur die LTCC-Keramik zu kristallisieren beginnt, welche kristallinen Phasen während des Sinterns entstehen und wie das Verhältnis zwischen den amorphen und kristallinen Phasenanteilen während und nach dem Sintern ist. Um diese Informationen zu erhalten, wurden die qualitative Phasenanalyse an der thermisch nicht vorbehandelten und die quantitative Rietveldanalyse an der thermisch behandelten Grünfolie (Probe A) durchgeführt. Die thermische Behandlung der Grünfolien erfolgte in einem Rohrofen mit 1 bis 10 K/min bis zu Temperaturen zwischen 700 und 900°C. Bei 900°C erhaltene Proben wurden bis zu 20 min bei dieser Temperatur gehalten, bevor sie in Luft abgeschreckt und für die XRD-Messungen verwendet wurden. Die XRD-Messungen wurden mittels eines Bruker D8 Advance Diffraktometers durchgeführt. Die verwendete Anordnung bestand aus einem Goniometer in Bragg-Brentano-Geometrie mit ortsempfindlichem Detektor. Die XRD-Beugungsdaten wurden über einen 2θ -Bereich zwischen 10 und 110° gesammelt. Die Generatoreinstellungen waren 40 kV und 40 mA mit einer Goniometerschrittweite von 0,05 und einer Zählzeit von 5 bis 30 s pro Schritt.

4. Ergebnisse

Sinterverhalten der LTCC-Keramik

Massenverlust und Analyse der Abgase von Grünfolien

Die DSC-Kurve einer mit 5 K/min bis 1000 °C erhitzten Grünfolie weist zwei exotherme Reaktionen auf [Abb. 4.1]. Die erste Reaktion läuft in zwei Stufen ab und tritt zwischen 150 und 450 °C auf. In diesem Temperaturbereich entweichen aus der Grünfolie CO₂ und H₂O und die Grünfolie weist einen Massenverlust von ca. 16 Gew.% auf (TGA-Kurve). Die zweite exotherme Reaktion tritt zwischen 890 und 950 °C auf (DSC-Kurve). In diesem Temperaturbereich weist die Probe eine leichte Massenzunahme auf (TGA-Kurve), während die CO₂- und H₂O-Kurve unverändert bleiben.

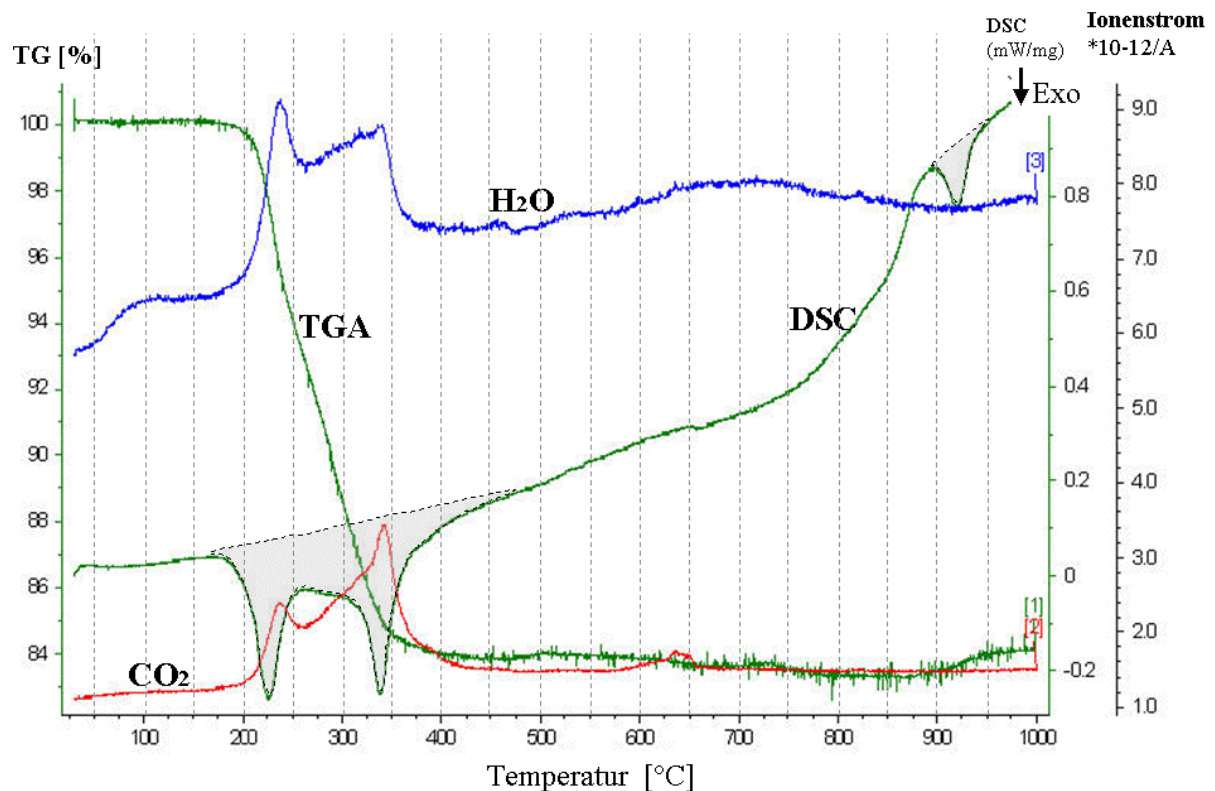


Abb. 4.1: TG- und DSC-Untersuchungen mit gekoppelter massenspektroskopischer Gasanalyse einer mit 5 K/min bis 1000°C erhitzten Probe A.

Schrumpfungsverhalten der Grünfolie

Das Schrumpfungsverhalten einer unter uniaxialer Druckspannung von 0,46 MPa mit 10 K/min bis 1000 °C erhitzten Grünfolie ist in Abb. 4.2 dargestellt. Unter den genannten Sinterbedingungen beginnt die Grünfolie (Probe A) bei 700 °C zu schrumpfen. Die Schrumpfung ist bei 925 °C abgeschlossen, wobei in z-Richtung eine Schrumpfung von etwa 70 % auftritt. Die erste Ableitung der Schrumpfungskurve nach der Temperatur (DTMA-Kurve) weist drei Peaks in der Schrumpfungsgeschwindigkeit auf. Peak I liegt zwischen 700 °C und 830 °C und hat sein Maximum bei 775 °C. Peak II liegt zwischen 830 °C und 884 °C und weist ein Maximum bei 870 °C auf. Das Maximum des Peaks III, der zwischen 884 und 927 °C liegt, ist bei 905 °C. Bei dieser Temperatur weist die Probe ihre höchste Schrumpfungsgeschwindigkeit von 0.006 K^{-1} auf.

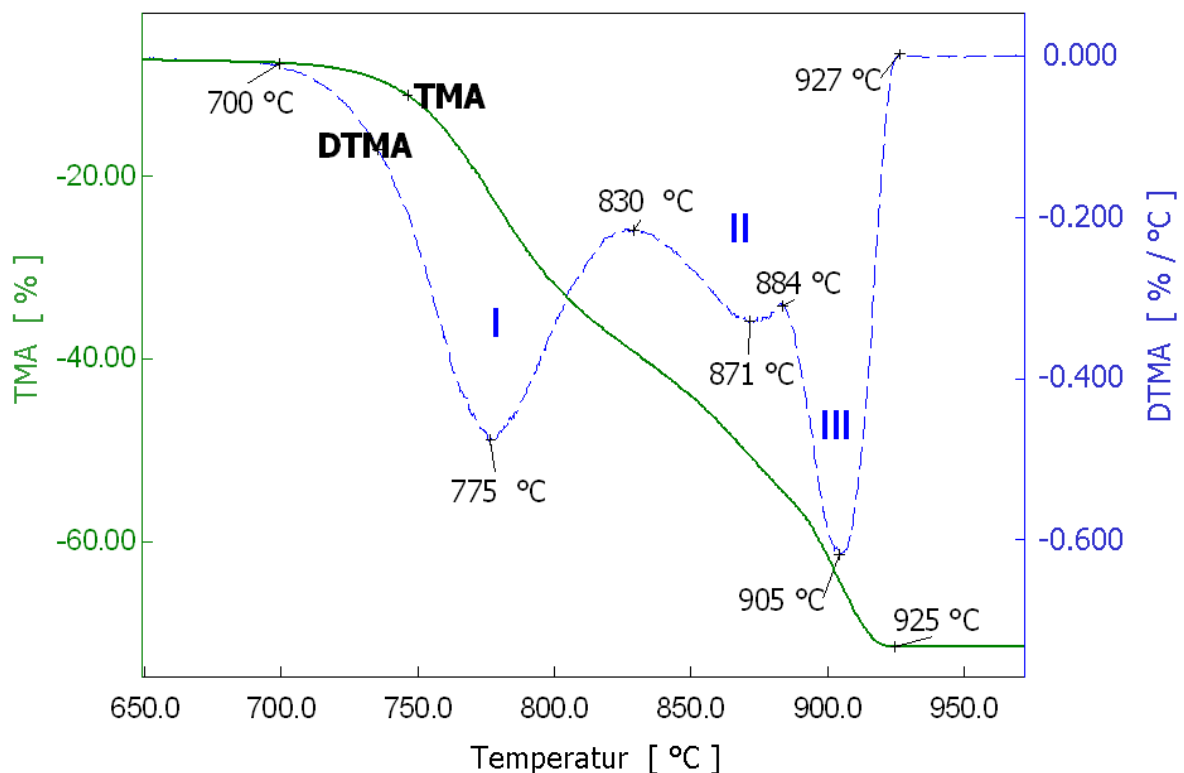


Abb. 4.2: Schrumpfung und Schrumpfungsgeschwindigkeit der Grünfolie (Probe A) als Funktion der Temperatur bei 0,46 MPa und 10 K/min.

Glastransformations- und Kristallisationstemperatur

Das DTA-Messergebnis eines mit 10 K/min bis 1000 °C erhitzten Pulvers (Probe A) ist in Abb. 4.3 dargestellt. Aus der Messkurve geht hervor, dass zwischen 700 und 750 °C ein schwacher endothermer Peak auftritt, während zwischen 920 und 1000 °C ein starker exothermer Peak zu verzeichnen ist.

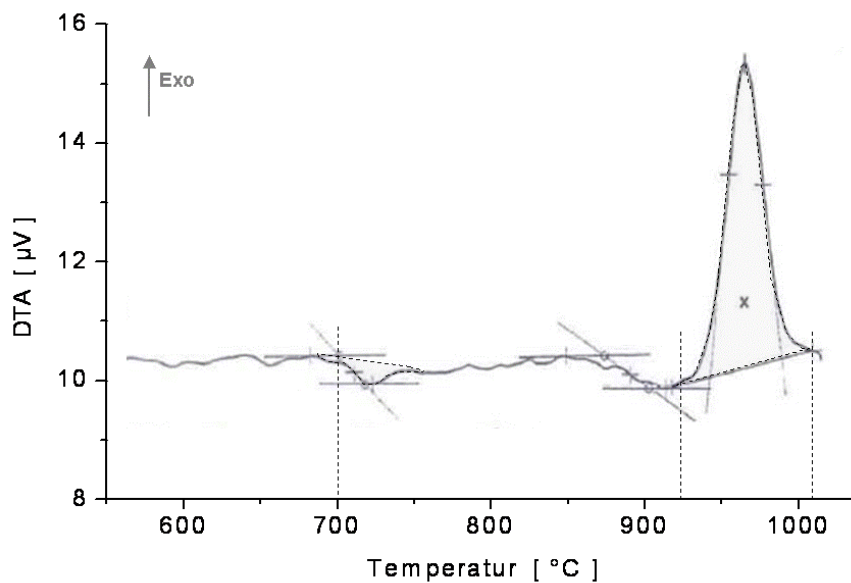


Abb. 4.3: DTA-Kurve der Grünfolie (Probe A), die in Luft mit 10 K/min erhitzt wurde.

Röntgenographische Phasenanalyse an gesinterten Substraten

Die XRD-Messergebnisse von Grünfolien (Probe A), die mit 10 K/min bis zu Temperaturen zwischen 820 und 900 °C erhitzt wurden, sind in Abb. 4.4 dargestellt. Abgesehen von Al_2O_3 , das neben dem Glas in der Probe als Ausgangsmaterial vorliegt, wurde bis 840 °C keine weitere kristalline Phase detektiert. Bei 840 °C beginnt die Wollastonitphase zu kristallisieren, während die Anorthitkristallisation erst bei 890 °C beginnt. Die Mengen der beiden Phasen sind aber bis 900 °C relativ gering. Die Wollastonitkristallisation scheint vor der isothermen Auslagerung der Probe bei 900 °C abgeschlossen zu sein, wobei die Anorthitkristallisation während der isothermen Auslagerung weiter voranschreitet. Nach 20-minütiger Haltezeit bei 900 °C scheint auch die Anorthitkristallisation abgeschlossen zu sein und die Probe ist vollständig auskristallisiert.

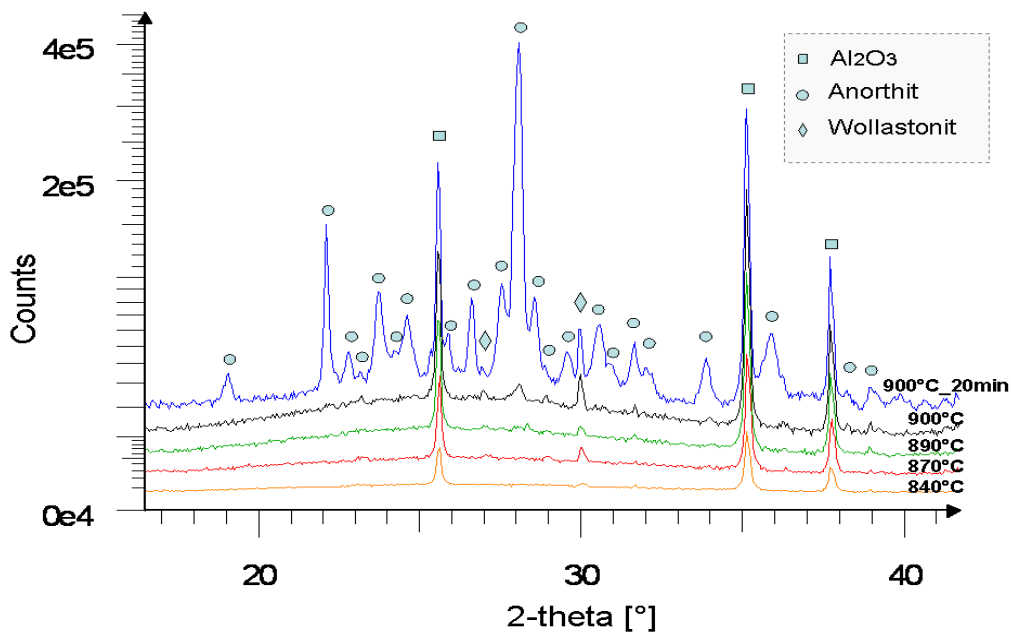


Abb. 4.4: Qualitative XRD-Phasenanalyse von Grünfolien (Probe A), die in Luft mit 10 K/min auf verschiedene Temperaturen aufgeheizt und auf die Raumtemperatur abgeschreckt wurden.

Der XRD-Rietveldanalyse zur Folge setzt sich die nicht thermisch vorbehandelte Grünfolie (Probe A), aus 60,6 Gew.% Glas und 39,6 Gew.% Al₂O₃ zusammen (Abb. 4.5). Wenn die Probe A mit 10 K/min bis 820 °C erhitzt wird, steigt der Glasanteil auf 64,5 Gew.% und der Al₂O₃-Gehalt sinkt auf 35,5 Gew.%. Diese Tendenz setzt sich mit steigender Temperatur fort. Bei 890 °C sind 68,5 Gew.% Glas, 31 Gew.% Al₂O₃ und etwa 0,5 Gew.% Anorthit vorhanden. Bis 900 °C kristallisieren etwa 2,5 Gew.% Anorthit, während der Anteil der Glasphase um denselben Betrag sinkt. Nach 20-minütiger Auslagerung bei 900 °C steigt der Anorthitanteil auf 42 Gew.%, der Glasanteil sinkt auf weniger als 30 Gew.% und der Al₂O₃-Gehalt auf 28 Gew.%. Die quantitative XRD-Phasenanalyse bestätigt die oben genannte Vermutung, dass die Wollastonitkristallisation bereits vor der isothermen Auslagerung der Probe bei 900 °C abgeschlossen ist. Der maximale Wollastonitanteil beträgt etwa 1 Gew.%.

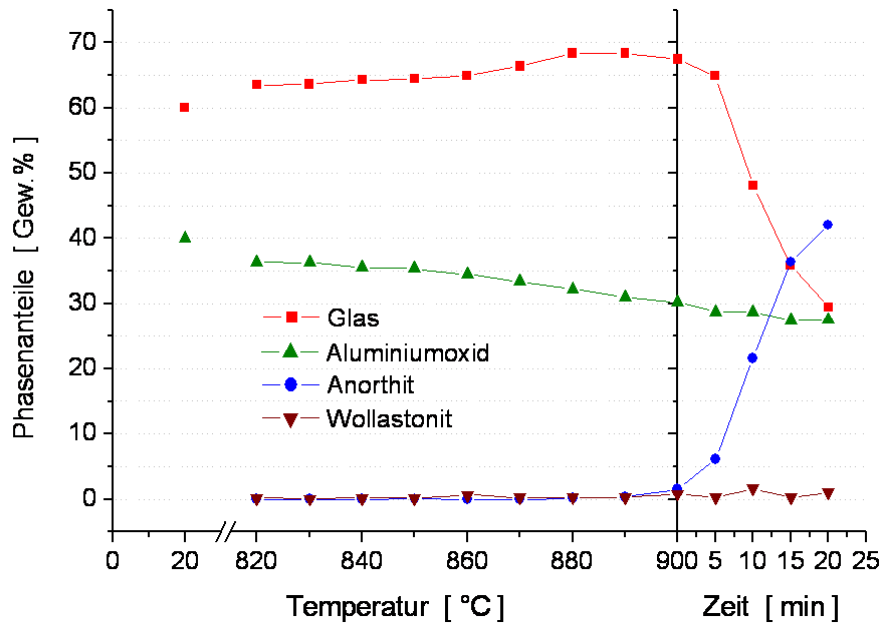


Abb. 4.5: Quantitative XRD-Phasenanalyse von mit 10 K/min erhitzten Grünfolien (Probe A).

Gefügeuntersuchungen

Die Gefügebilder von mit 10 K/min bis 750, 870 und 905 °C unter einer Druckspannung von 0,46 MPa erhitzten Grünfolien (Probe A) sind in Abb. 4.6 dargestellt. Die REM-Bilder zeigen, dass bei 775 °C die Al_2O_3 -Teilchen in die Glasphase eingebettet sind und dass die Probe vollständig verdichtet ist. Die im Glas eingebetteten Al_2O_3 -Teilchen sind bei allen drei Sintertemperaturen zu finden, wie mittels EDX-Messungen bestätigt werden konnte.

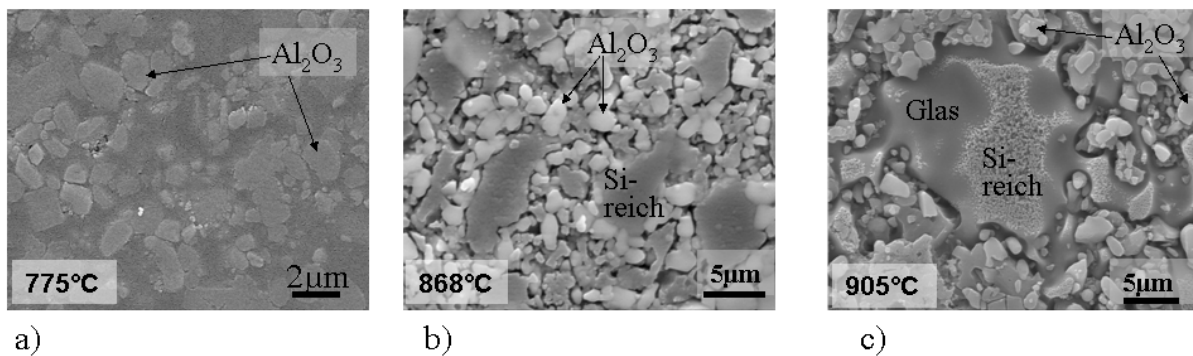


Abb. 4.6: REM-Aufnahmen der Proben A, die mit 10 K/min bis 775, 870 und 905 °C gesintert wurden. a) ungeätzt, b) und c) geätzt mit 2%-iger Flußsäure für 5 s.

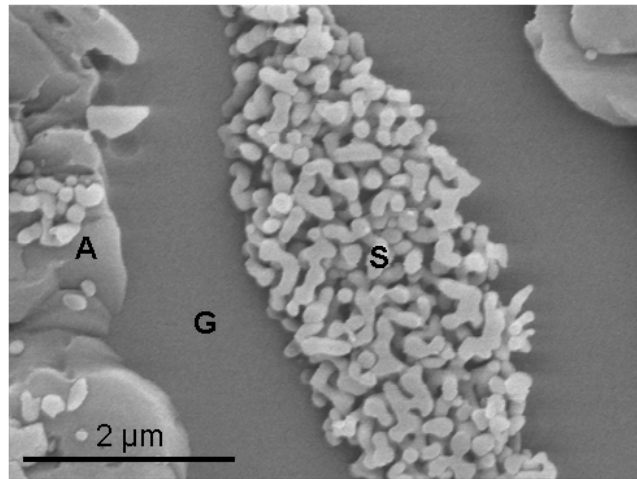


Abb. 4.7: REM-Aufnahme der Probe A, die mit 10 K/min auf 900 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 30 min gehalten wurde (A = Anorthit, G = Glas, S = Si-reiche Phase).

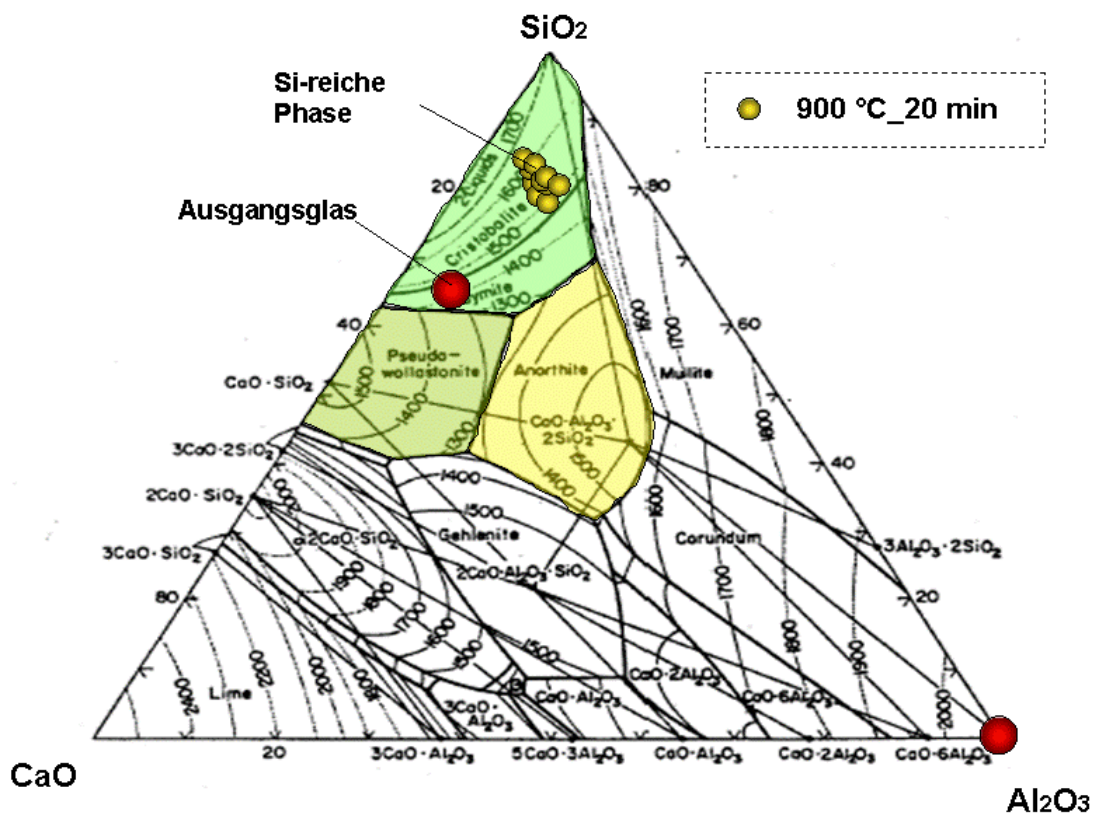


Abb. 4.8: Zusammensetzung der Si-reichen Glasphase aus Abb. 4.7 (EDX-Messung).

Im Gegensatz zur Probe, die bis 775 °C erhitzt wurde, weisen die bis 870 °C und 905 °C aufgeheizten Proben Si-reiche Glasbereiche auf. Bei 905 °C ist diese Si-reiche Phase im Glas deutlich zu erkennen (Abb. 4.6c).

Eine weitere Grünfolie (Probe A), die mit 10 K/min bis 900 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 20 min gehalten wurde, wurde mittels REM untersucht. Die REM-Aufnahme zeigt, dass die Si-reiche Phase während der isothermen Auslagerung bei 900 °C stärker zum Vorschein kommt (Abb. 4.7). An solchen Si-reichen Gefügebereichen wurden EDX-Messungen durchgeführt und der Si-, Ca-, und Al-Gehalt bestimmt. Diese wurden in SiO₂-, CaO- und Al₂O₃-Gehalte umgerechnet und die Zusammensetzungen in das ternäre SiO₂-CaO-Al₂O₃ Zustandsdiagramm eingetragen (Abb. 4.8).

B₂O₃-Gehalt in der Restglasphase

Die Bestimmung des B₂O₃-Gehalts erfolgte zuerst an dem nicht thermisch behandelten Ausgangsglas der Grünfolien. Die Messergebnisse zeigen, dass der B₂O₃-Gehalt zwischen 8.2 Gew.% und 9.8 Gew.% schwankt. Der aus den Messwerten gebildete Mittelwert liegt bei 9.0 Gew.% (Abb. 4.9). Die WDX-Messergebnisse der thermisch behandelten Grünfolie zeigen, dass mit 10 K/min bis 800, 850 und 900 °C erhitzte und anschließend in Luft abgeschreckte Grünfolien (Probe A) unterschiedliche B₂O₃-Gehalte in der Glasphase aufweist (Abb. 4.9). Die Mittelwerte aller Messungen einer jeden Temperatur wurden gebildet und mit einer Linie verbunden. Aus den Messergebnissen geht hervor, dass beim Erhitzen der Probe bis 800 °C der gemittelte B₂O₃-Gehalt zuerst von 9,0 Gew.% auf 8,3 Gew.% sinkt. Oberhalb dieser Temperatur steigt der B₂O₃-Gehalt in der Restglasphase an und bei 900 °C liegt der mittlere B₂O₃-Gehalt bei 11,3 Gew.%. Ein weiterer Anstieg des B₂O₃-Gehalts ist während der isothermen Auslagerung zu beobachten. Nach einer 20-minütigen Auslagerung bei 900 °C liegt in der Restglasphase ein mittlerer B₂O₃-Gehalt von 12,5 Gew.% vor.

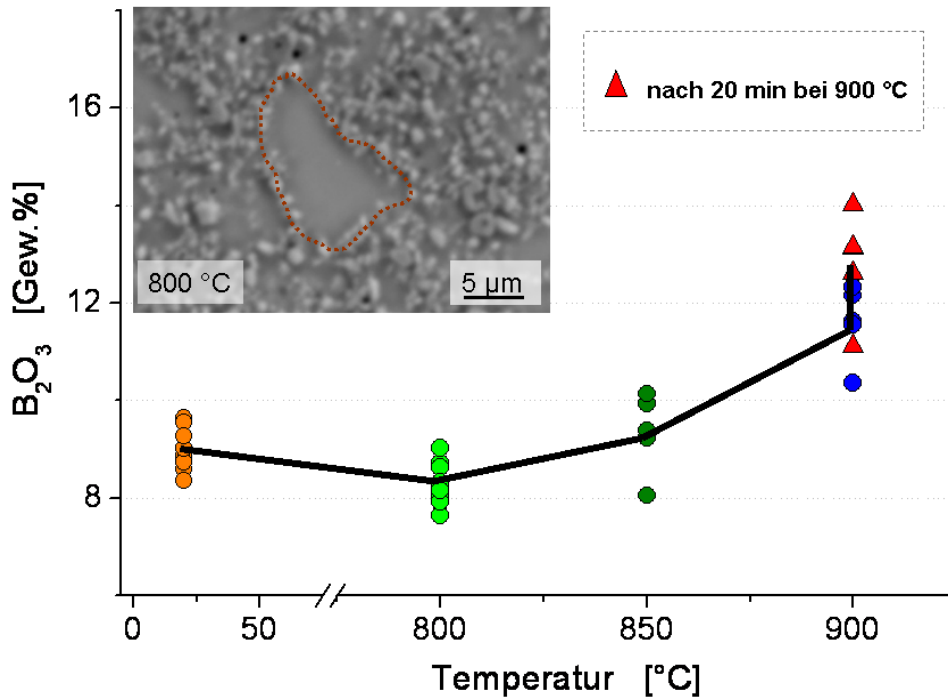


Abb. 4.9: B₂O₃-Gehalt in der Glasphase der Probe A, die mit 10 K/min auf unterschiedliche Temperaturen aufgeheizt wurde.

Einfluss der Heizrate auf das Sinterverhalten

Schrumpfungsverhalten

Der Einfluss der Heizrate auf das Schrumpfungsverhalten der Probe A wurde mittels TMA charakterisiert. Die Proben wurden unter einer uniaxialen Spannung von 0,46 MPa mit 1, 2 und 4 K/min bis 1000 °C erhitzt, wobei die Schrumpfung in z-Richtung als Funktion der Temperatur gemessen wurde. Aus den Messergebnissen (Abb. 4.10) geht hervor, dass eine niedrige Heizrate zu einem früheren Sinterbeginn und gleichzeitig zu einer deutlich niedrigeren Endtemperatur führt. Wird die Probe mit 1 K/min geheizt, beginnt die Schrumpfung bei 690 °C zu schrumpfen und ist bei 890 °C abgeschlossen. Auch bei niedrigen Heizraten treten drei charakteristische Schrumpfungsgeschwindigkeitsmaxima auf, die durch Tiefpunkte in der DTMA-Kurve gegeben sind. Die maximale Schrumpfungsgeschwindigkeit der Tiefpunkte I und II nehmen mit abnehmenden Heizraten zu, während die Schrumpfungsgeschwindigkeit des Tiefpunktes III mit abnehmender Heizrate abnimmt. Die Temperaturen aller drei maximalen Schrumpfungsgeschwindigkeiten werden mit abnehmender Heizrate zu tieferen Temperaturen verschoben.

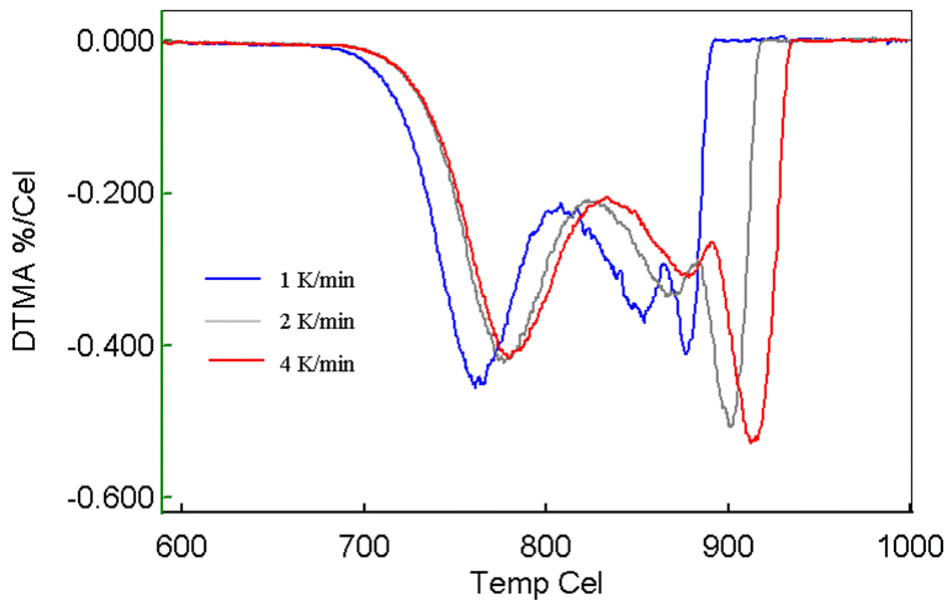


Abb. 4.10: Schrumpfungsgeschwindigkeit der Grünfolie (Probe A) in Abhängigkeit der Heizrate bei einer uniaxialen Druckspannung von 0,46 MPa.

Bestimmung der Anorthitkristallisationstemperatur

Die Bestimmung der Anorthitkristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Heizrate erfolgte an dem Pulver A, das mit 1; 2,25; 5; 11 und 15 K/min bis 1000 °C erhitzt wurde. Die Messergebnisse sind in Abb. 4.11 wiedergegeben. Wenn das Pulver A mit 1 K/min geheizt wird, beginnt es bei 860 °C zu kristallisieren und der Kristallisationsvorgang ist bei 890 °C abgeschlossen. Mit ansteigender Heizrate verschiebt sich die maximale Kristallisation des Anorthits zu höheren Temperaturen und die Intensität des exothermen Effektes nimmt zu. Wenn das Pulver A mit 15 K/min geheizt wird, beginnt der Anorthit bei 920 °C zu kristallisieren und der Kristallisationsvorgang ist bei 1010 °C abgeschlossen.

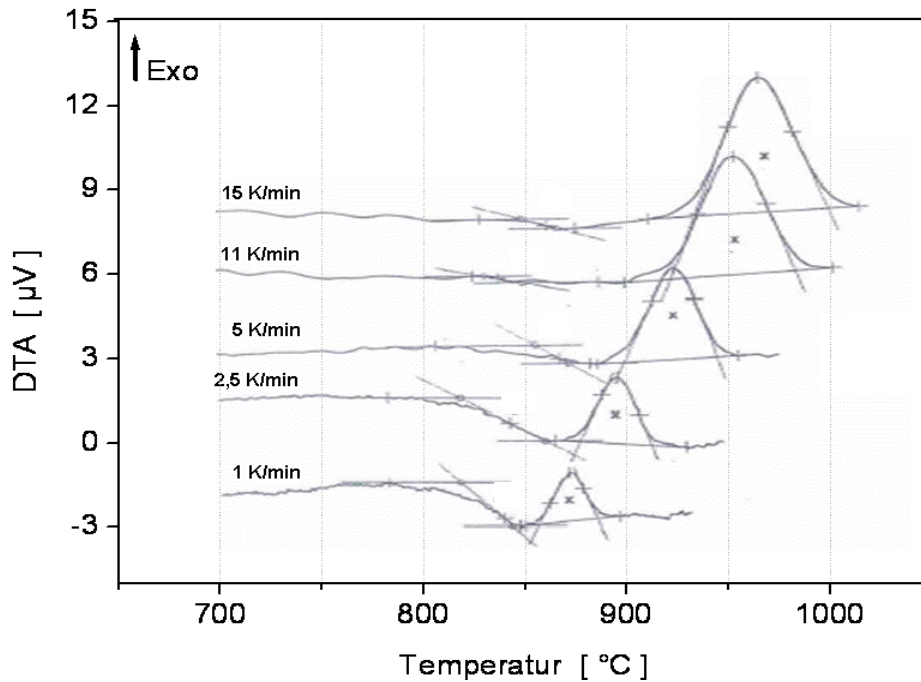


Abb. 4.11: Bestimmung der Kristallisationstemperatur des Anorthits im Pulver A in Abhängigkeit der Heizrate.

Gefügeuntersuchungen in Abhängigkeit von der Heizrate

Der Einfluss der Heizrate auf das Gefüge einer unter 0,46 MPa Druckspannung mit 1, 4 und 10 K/min bis 900 °C erhitzten Grünfolie (Probe A) wurde mittels REM untersucht. Die REM-Aufnahmen sind in Abb. 4.12 gegeben. Aus den REM-Aufnahmen geht hervor, dass die Heizrate einen wesentlichen Einfluss auf das Gefüge der Probe hat. Wenn die Probe A mit 10 K/min gesintert wird, liegt bei 900 °C eine relativ große Glasmenge vor (Abb. 4.12a). Innerhalb der Glasphase befindet sich eine Si-reiche Phase, wie schon zuvor beschrieben. Abgesehen von Al_2O_3 -Teilchen sind in dem REM-Bild keine weiteren kristallinen Phasen zu erkennen. Je niedriger die Heizrate ist, umso deutlicher nimmt der Anteil der kristallinen Phase zu und der Anteil der Glasphase ab. Bei einer Heizrate von 1 K/min werden die Al_2O_3 -Teilchen in die Anorthitphase eingeschlossen, so dass sie mit der Restglasphase in der Probe nicht mehr im direkten Kontakt stehen (Abb. 4.12c).

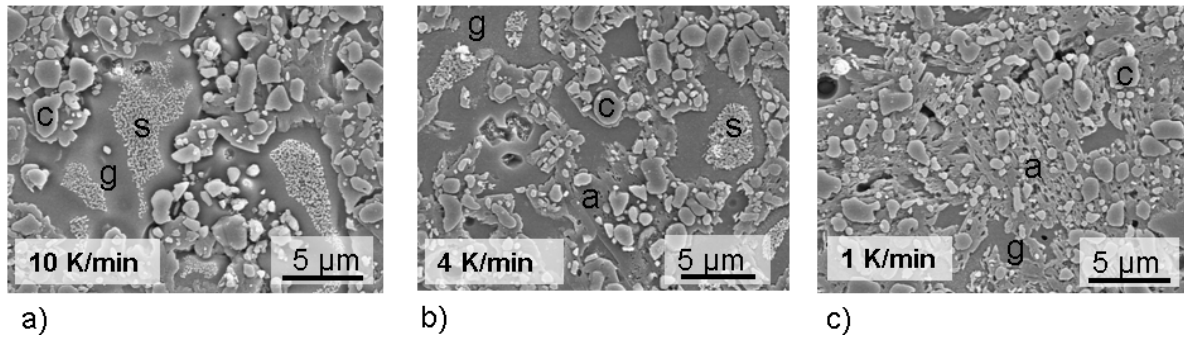


Abb. 4.12: Gefüge der Probe A in Abhängigkeit von der Heizrate. Die Proben wurden mit 1, 4 und 10 K/min bis 900 °C gesintert (c = Al₂O₃, g = Glasphase, s = Si-reiche Phase, a = Anorthit)

Quantitative röntgenographische Phasenanalyse

Die Proben des Typs A wurden mit 0,5; 1; 3 und 10 K/min bis zu Temperaturen zwischen 750 und 900 °C erhitzt und in Luft auf Raumtemperatur abgeschreckt, bevor sie für die XRD-Untersuchungen verwendet wurden. Die Messergebnisse sind in Abb. 4.13 gegeben. Aus den Messergebnissen geht hervor, dass die Heizrate einen starken Einfluss auf den Anteil der einzelnen Phasen hat. Je niedriger die Heizrate ist, desto geringer wird der Al₂O₃-Anteil, der bei einer spezifischen Temperatur zurückbleibt (Abb. 4.13c). Eine niedrige Heizrate führt auch zur Verschiebung der Anorthitkristallisation zu niedrigeren Temperaturen (Abb. 4.13b). Infolgedessen wird der Glasverbrauch umso früher beginnen, je niedriger die Heizrate ist (Abb. 4.13a). Wenn die Probe mit 1 K/min bis 900 °C erhitzt wird, sind am Ende etwa 43 Gew.% Anorthit und weniger als 30 Gew. % Glas in der Probe vorhanden. Bei dieser Temperatur scheint die Anorthitkristallisation abgeschlossen zu sein, und damit auch der Glasverbrauch. Je niedriger die Heizrate ist, umso geringere Bedeutung kommt dem isothermen Sintern der Probe bei 900 °C zu. Das isotherme Sintern hat nur dann einen Einfluss auf die Phasenmengen, wenn die Probe mit einer höheren Heizrate als 1 K/min hoch geheizt wird. Aufgrund der absoluten Messgenauigkeit der XRD-Methode von ca. 1 % ist es schwierig, eine zuverlässige Aussage über den Wollastonitanteil in Abhängigkeit von der Heizrate zu machen. Es scheint jedoch, dass der Wollastonitanteil mit abnehmender Heizrate zunimmt (Abb. 4.13d).

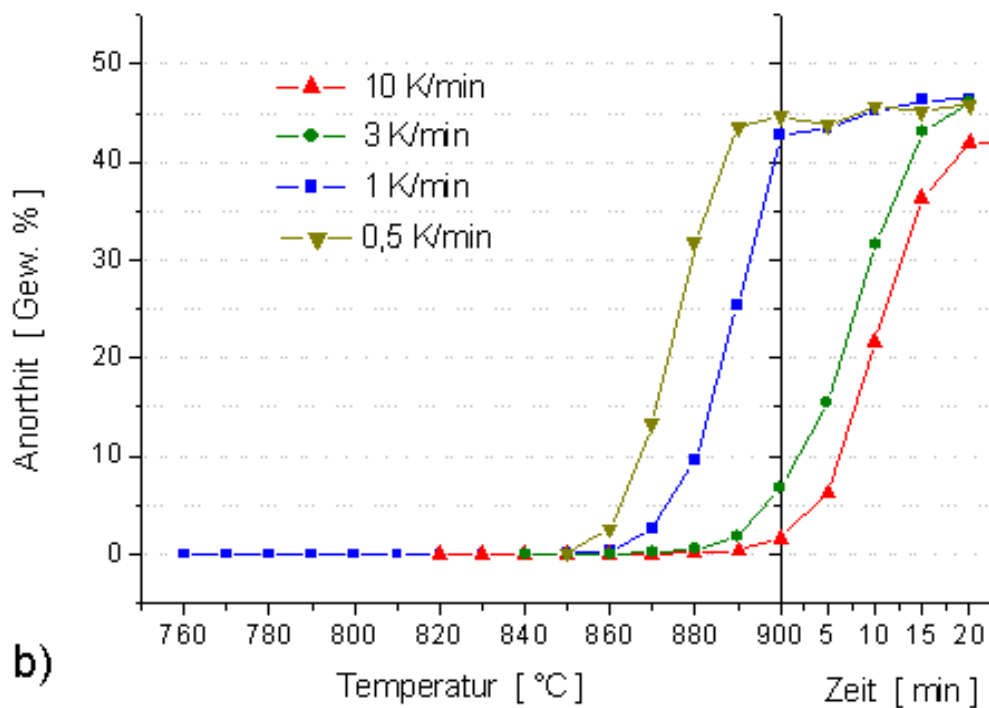
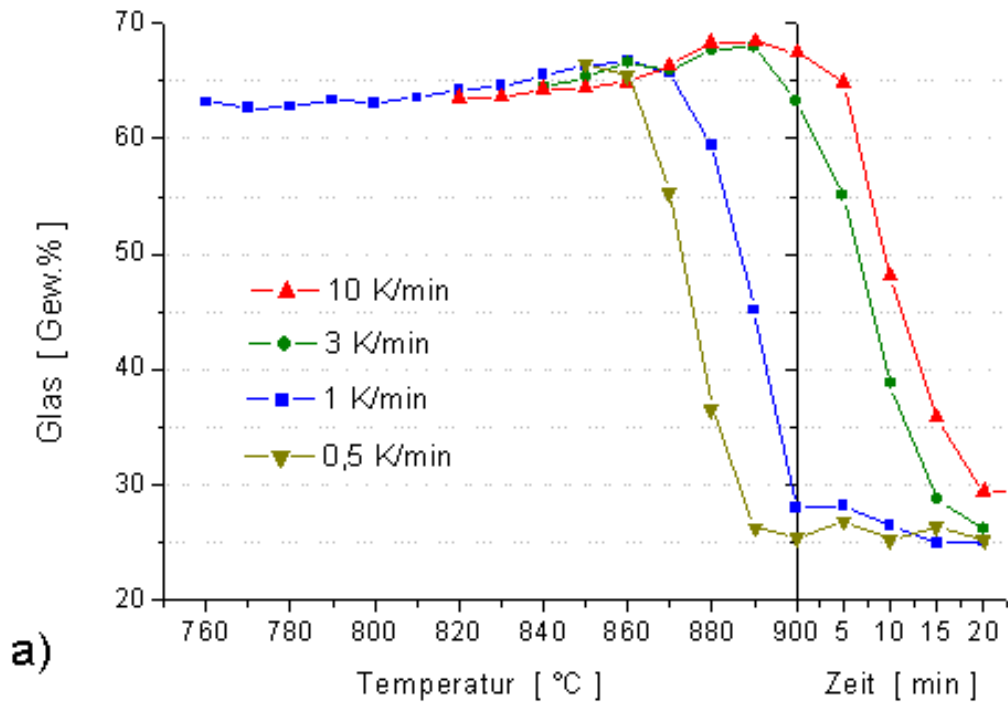
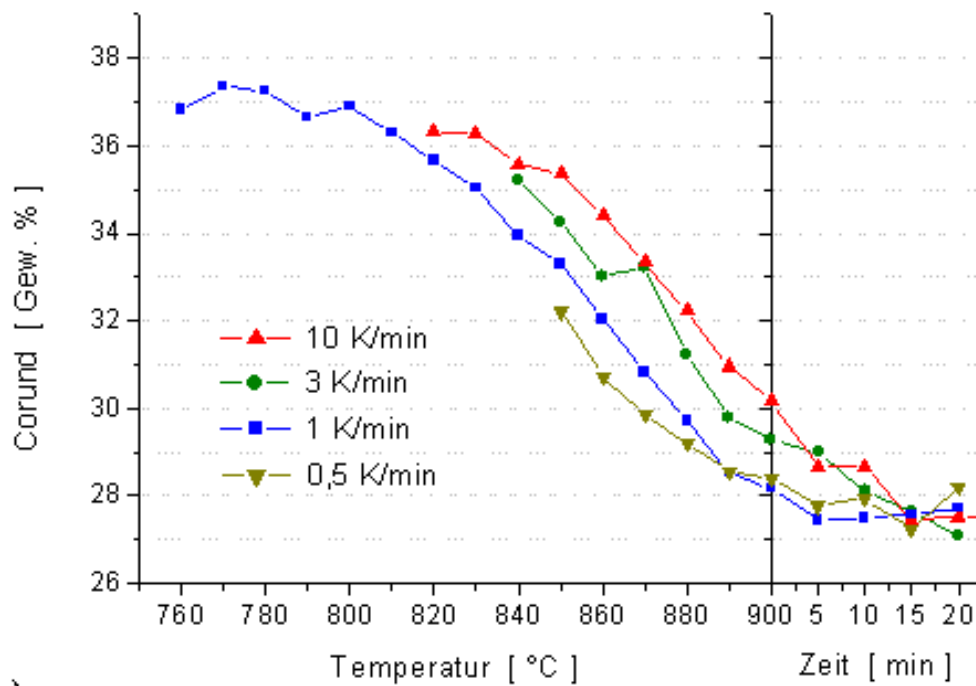
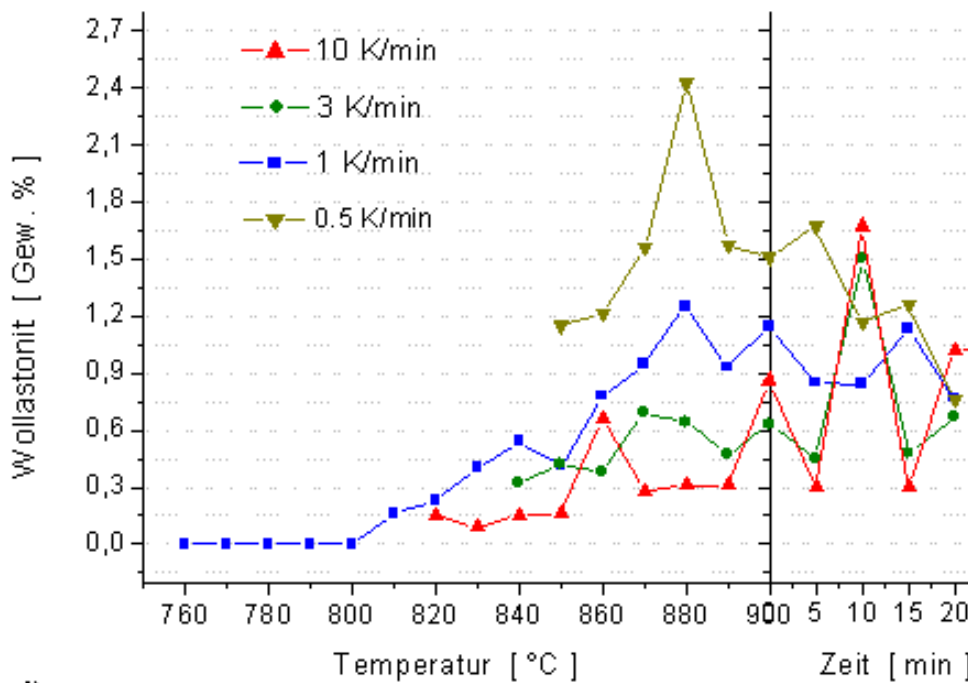


Abb.4.13: Quantitative XRD-Phasenanalyse der Probe A in Abhängigkeit der Temperatur; a) Glasanteil; b) Anorthitanteil.



c)



d)

Abb. 4.13: Quantitative XRD-Phasenanalyse der Probe A in Abhängigkeit der Temperatur: c) Korundanteil, d) Wollastonitanteil.

Einfluss der Dotierung auf das Sinterverhalten

Nachdem die Probe A mit 3 K/min bis 900 °C erhitzt und 20 min bei dieser Temperatur gehalten wurde, wurde sie auf Raumtemperatur abgekühlt und zu Pulver verarbeitet. Das so erhaltene Pulver B ($d_{50} = 2,0 \mu\text{m}$), das sich aus 42 % Anorthit, 29 % Glas, 28 % Al_2O_3 und ca. 1 % Wollastonit zusammensetzt, wurde dem Pulver A zugemischt. Die Dotierungsmengen waren gering, mittel und hoch, jedoch kleiner als 1 Gew.%. So vorbereitete Pulvermischungen waren das Ausgangsmaterial für die Proben C1, C2 und C3.

Schrumpfungsverhalten der dotierten Grünfolien

Die Charakterisierung des Schrumpfungsverhaltens der Proben C1, C2 und C3 wurde unter den gleichen Messbedingungen wie bei der Probe A durchgeführt, d.h. sie wurden unter einer uniaxialen Druckspannung von 0,46 MPa mit 10 K/min bis 1000 °C erhitzt, wobei die z-Schrumpfung der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wurde. Aus den Messergebnissen (Abb. 4.14) geht hervor, dass die Dotierung mit Pulver B einen wesentlichen Einfluss auf das Schrumpfungsverhalten der Proben C hat. Je höher der Dotierungsgrad des Pulvers B ist, umso geringer ist die Endschrumpfung und umso tiefer ist die Temperatur, bei der die Schrumpfung der Probe C abgeschlossen ist (Abb. 4.14, TMA-Kurven). Die Probe A weist eine lineare Schrumpfung von 71 % auf. Wird sie mit Pulver B dotiert, geht die lineare Schrumpfung in dem Maße zurück, wie die Dotierungsmenge zunimmt. Unterhalb 885 °C hat die Dotierung des Pulvers B keine Auswirkung auf das Sinterverhalten der Probe C (Abb. 4.14, DTMA-Kurven). Oberhalb dieser Temperatur besitzt sie eine deutliche Auswirkung auf die Schrumpfrate. Je höher der Dotierungsgrad des Pulvers B ist, desto kleiner wird die Schrumpfrate der Probe C oberhalb 885 °C (Peak III, DTMA-Kurve).

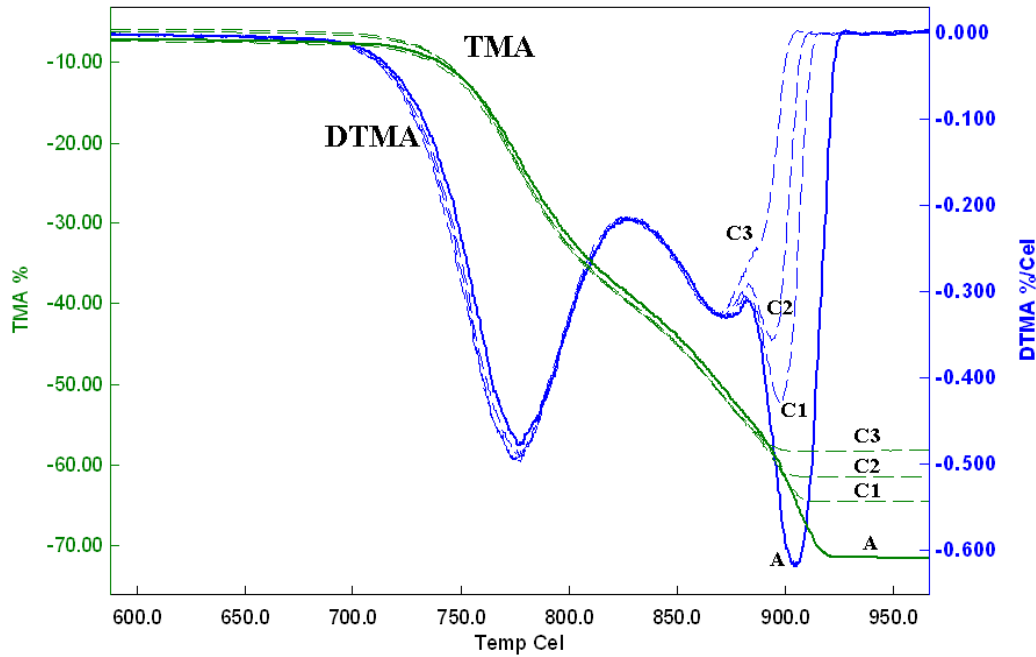


Abb. 4.14: Schrumpfungsverhalten der mit Pulver B dotierten Probe A, die mit 10 K/min bis 1000 °C erhitzt wurden. Die Dotierungsmengen sind: A = undotiert, C1 = gering, C2 = mittel, C3 = hoch.

Einfluss der Dotierung auf das Gefüge

Proben A und B wurden mit 10 K/min bis 900 °C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend für REM-Untersuchungen verwendet. Aus den REM-Aufnahmen geht hervor, dass die Probe A bei 900 °C einen relativ hohen Glasanteil aufweist (Abb. 4.15a). Neben dem nicht aufgelöstem Al_2O_3 ist auch eine geringe Menge der Anorthitphase zu erkennen. Die REM-Aufnahmen der Probe B zeigen, dass die Anteile der gebildeten Glas- und Anorthitphase von der Dotierungsmenge abhängen. Je höher der Dotierungsgrad des Pulvers B ist, desto kleiner wird der Anteil der Glas- und desto größer der Anteil der Anorthitphase. Bei einem hohen Dotierungsgrad ist der Anteil der Anorthitphase deutlich höher als bei der Probe A (Abb. 4.15d).

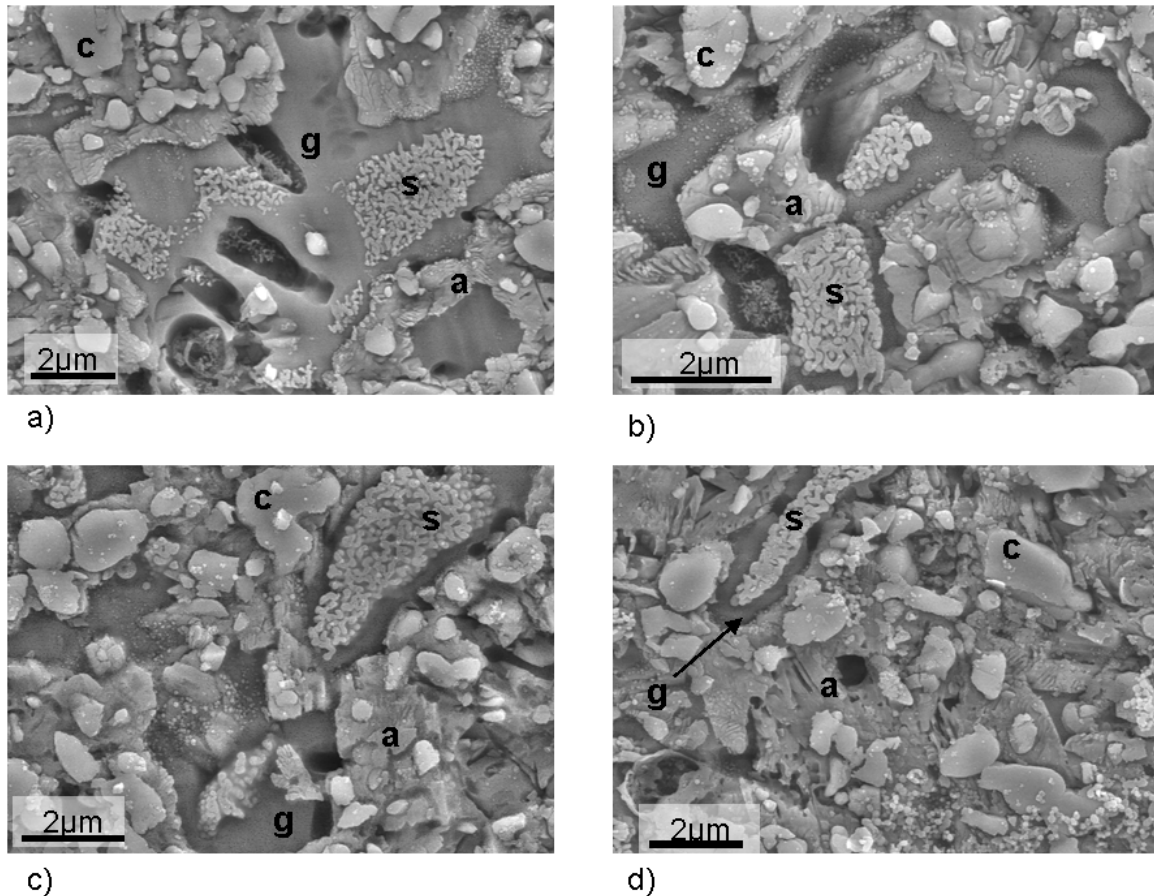


Abb. 4.15: REM-Aufnahmen der Proben A, C1, C2 und C3, die mit 10 K/min bis 900 °C gesintert und etwa 10 s mit 2 %-iger HF geätzt wurden (G = Glas, a = Anorthit, c = Al₂O₃, s = Si-reiche Phase).

Einfluss der Dotierung auf das Sinterverhalten

Nachdem die Proben A, C1, C2 und C3 mit 10 K/min bis zu Temperaturen zwischen 820 °C und 900 °C erhitzt und bei 900 °C bis zu 20 min isotherm gesintert wurden, wurde die XRD-Rietveldanalyse durchgeführt. Aus den Messergebnissen (Abb. 4.16) geht hervor, dass die mit Pulver B dotierten Proben C1, C2 und C3 eine schnellere Anorthitkristallisation als die Probe A aufweisen (Abb. 4.16b). Je höher der Dotierungsgrad des Pulvers B ist, umso früher beginnt die Anorthitkristallisation und umso früher wird sie abgeschlossen. Bei 900 °C weist die undotierte Probe A 2,5 Gew.% Anorthit auf, während in der hoch dotierten Probe C3 17 Gew.% Anorthit bei 900 °C vorliegen. Eine schnelle Anorthitkristallisation hat einen schnellen Glasverbrauch zur Folge (Abb. 4.16c). Die hoch dotierte Probe C3 weist bei 900 °C einen um 15 Gew.% geringeren Glasanteil auf als die Probe A. Unabhängig vom Dotierungsgrad steigt der Anorthitanteil auf 42 Gew.% und der Glasanteil sinkt auf weniger

als 30 Gew.%, wenn die Proben 20 min bei 900 °C gehalten werden. Der Al₂O₃-Anteil wurde durch die Dotierung des Pulvers B nicht beeinflusst. Eine zuverlässige Aussage über den Wollastonitanteil in Abhängigkeit von der Dotierungsmenge des Pulvers B ist jedoch nicht möglich, weil die Empfindlichkeit der XRD-Rietveldanalyse (Abb. 4.16d) für eine quantitative Bestimmung unzureichend ist.

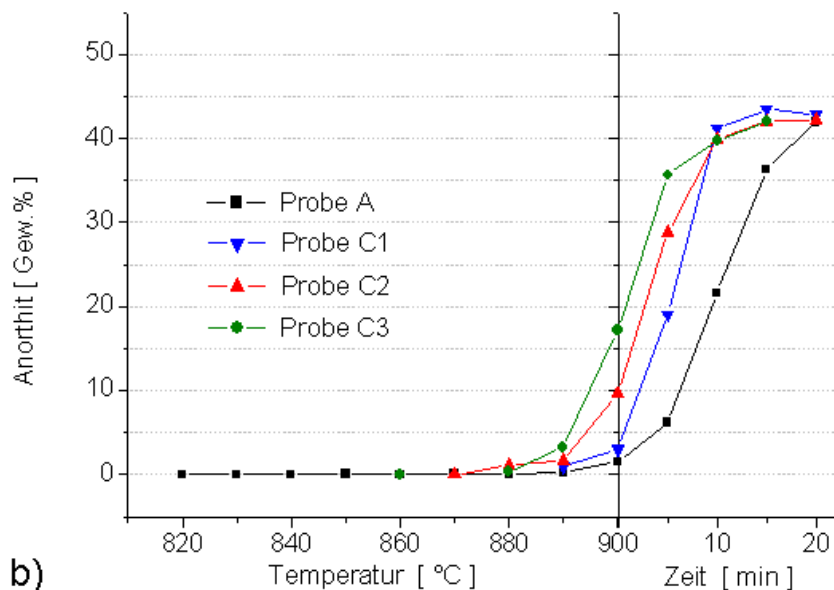
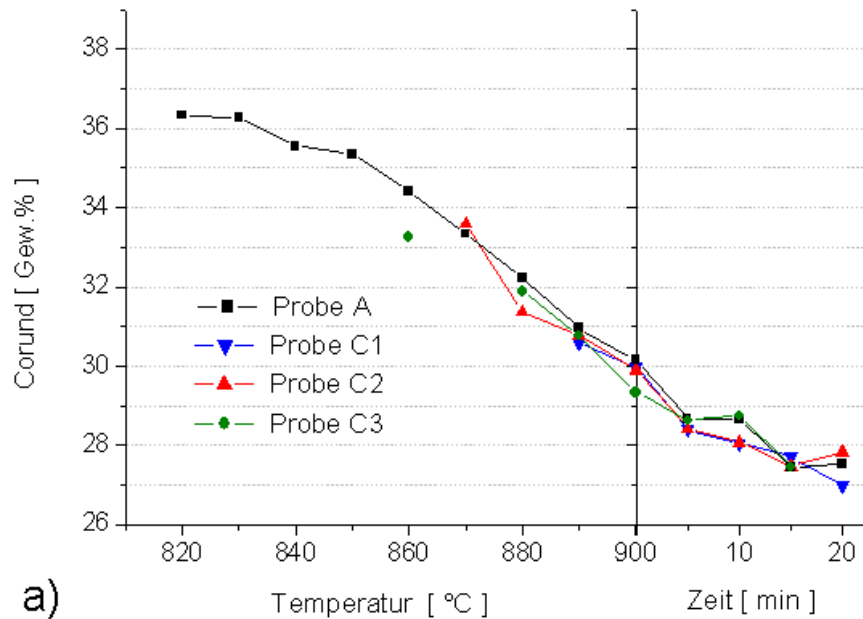
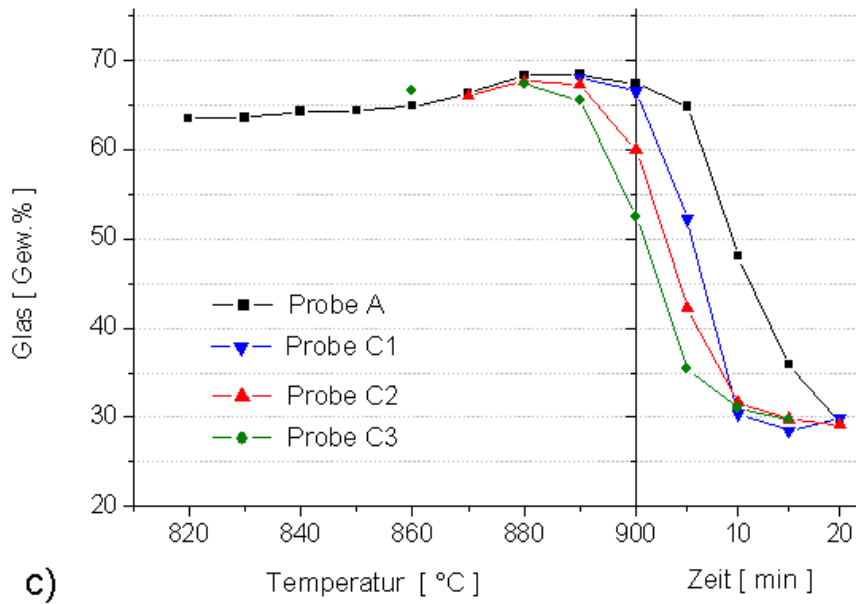
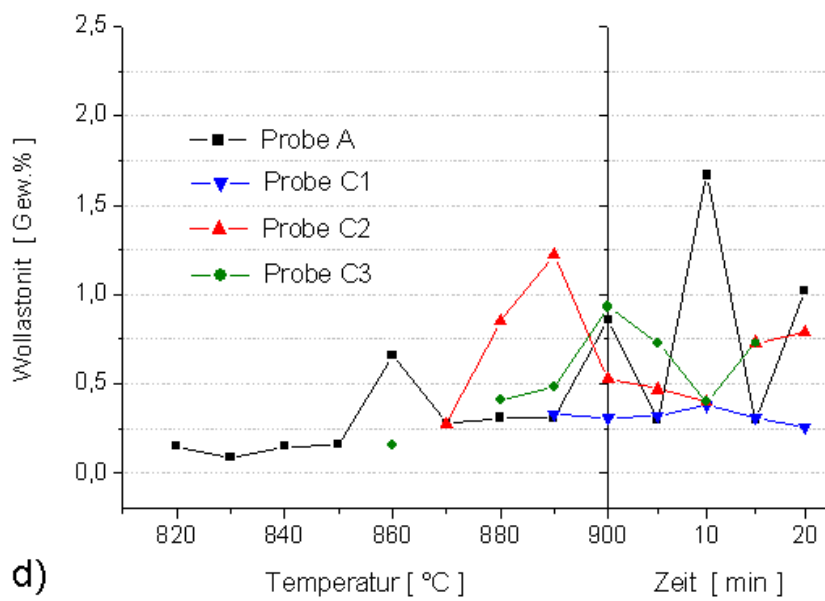


Abb. 4.16: Quantitative XRD-Phasenanalyse der Proben, die mit 10 K/min gesintert wurden: a) Korundanteil, b) Anorthitanteil.



c)



d)

Abb. 4.16: Quantitative XRD-Phasenanalyse der Proben, die mit 10 K/min gesintert wurden: c) Glasanteil, d) Wollastonitanteil.

Verhalten der LTCC-Keramik in Nachbrennprozessen

Nachdem die Probe A mit 3 K/min bis 900°C erhitzt und bei dieser Temperatur 20 min lang gehalten wurde, wird sie in weiteren LTCC-Herstellungsschritten, sog. Nachbrennprozessen, mehrmals auf 900 °C erhitzt. Um das Verhalten der LTCC während des Nachbrennens zu simulieren und charakterisieren, wurde eine Probe B unter einer angelegten Kraft von 3 mN mit 10 K/min bis 900 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 7 h lang gehalten, wobei die Längenänderung der Probe in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit parallel gemessen wurde (Abb. 3.5b). Aus den Messergebnissen (Abb. 4.17) geht hervor, dass die Probe B während der siebenstündigen Auslagerung bei 900 °C um 2,3 % an Volumen zunimmt. Die Wachstumsrate ist zu Beginn der isothermen Auslagerung am stärksten und nimmt mit der Auslagerungszeit ab. Sogar nach einer siebenstündigen Auslagerung bei 900 °C ist das Wachstum der Probe nicht abgeschlossen.

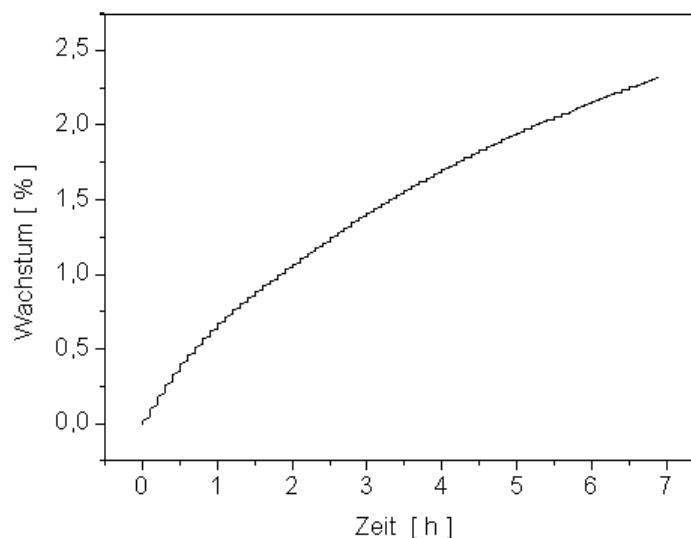


Abb. 4.17: Wachstum der Probe B bei isothermer Auslagerung (T = 900 °C).

Die REM-Aufnahmen der Probe B, die mit 10 K/min bis 900 °C geheizt und bei dieser Temperatur 10 h gehalten wurde, weisen einen hohen kristallinen Phasenanteil in der LTCC auf (Abb. 4.18). Der Anteil der Glasphase ist zwar relativ gering, aber nach zehnstündiger isothermer Auslagerung bei 900 °C immer noch vorhanden. Besonders hervorzuheben ist die

Si-reiche Phase, die nach einer zehnstündigen Auslagerung bei 900 °C deutlich zu erkennen ist (Abb. 4.18b und c).

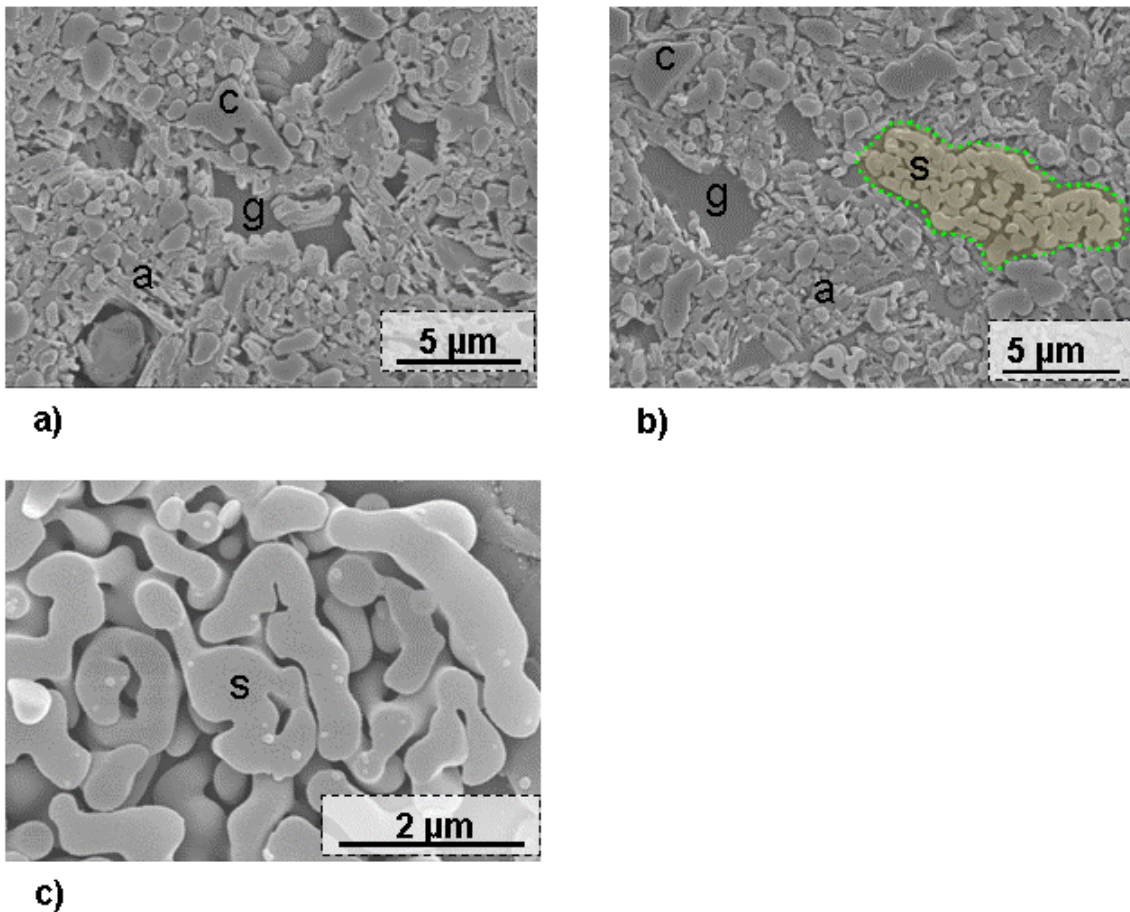


Abb. 4.18: REM-Aufnahmen einer Probe B, die mit 10 K/min bis 900 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 10 h gehalten wurde (a = Anorthit, g = Glas, c = Al₂O₃, s = Si-reiche Phase).

Nach einer zehnstündigen Auslagerung der Probe B bei 900 °C sind immer noch 21 Gew.% der Restglasphase vorhanden (Abb. 4.19). Der Anteil der Anorthitphase steigt auf 59 Gew.%, der Al₂O₃-Gehalt sinkt auf 21 Gew.% und der Wollastonitanteil bleibt während der zehnstündigen isothermen Auslagerung mit 0,9 % unverändert.

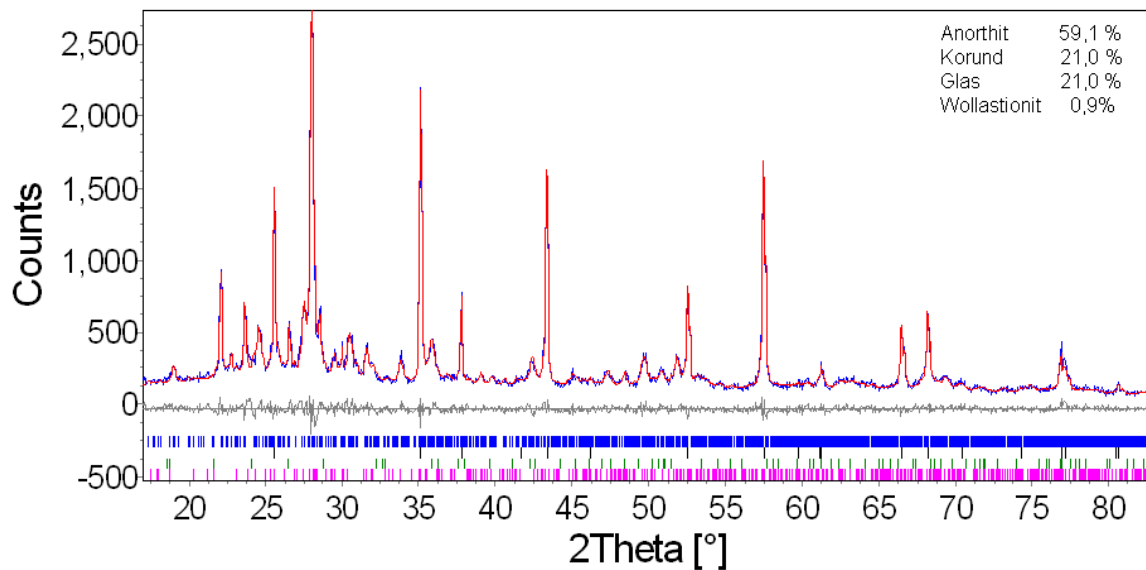


Abb. 4.19: Rietveldanalyse der Probe B, nachdem sie mit 10 K/min bis 900 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 10 h gehalten wurde.

Einfluss des Silbers auf das Sinterverhalten der LTCC-Keramik

Schrumpfungsverhalten von silberhaltigen Proben

Der Einfluss des Silbers auf das Sinterverhalten der LTCC-Keramik wurde mittels des optischen Dilatometers untersucht. Dazu wurde das Pulver A in verschiedenen Verhältnissen mit Ag-Pulver gemischt, homogenisiert und kaltisostatisch bei 230 MPa zum Grünkörper gepresst. Die silberhaltigen Proben E1, E2, E3, E4 und E5, die 5, 13, 20, 30 und 40 Gew.% Silber enthalten, wurden mit 5 K/min bis 900 °C und die silberfreie Probe E bis 1000 °C erhitzt, wobei die Schrumpfung der Proben in Abhängigkeit der Temperatur gemessen wurde. Aus den Messergebnissen (Abb. 4.20) geht hervor, dass Silber einen wesentlichen Einfluss auf das Sinterverhalten der LTCC-Keramik hat. Während bei der silberfreien Probe E die Schrumpfung bei 760 °C beginnt und bei 920 °C beendet ist, beginnt diese bei der mit 5 Gew.% Silber dotierten Probe E1 bereits bei 715 °C und ist bei 860 °C abgeschlossen. Je höher die Silberdotierung ist, umso früher beginnt die LTCC-Keramik zu schrumpfen und umso früher wird die Schrumpfung beendet. Diese Tendenz setzt sich bis zu einem Gehalt von 13 Gew.% Silber fort. Die Schrumpfung der mit 13 Gew.% Silber dotierten Probe E2

beginnt bei 675 °C und ist bei 820 °C abgeschlossen. Eine höhere Silberdotierung als 13 Gew.% hat keine weitere Auswirkung auf das Schrumpfungsverhalten der LTCC.

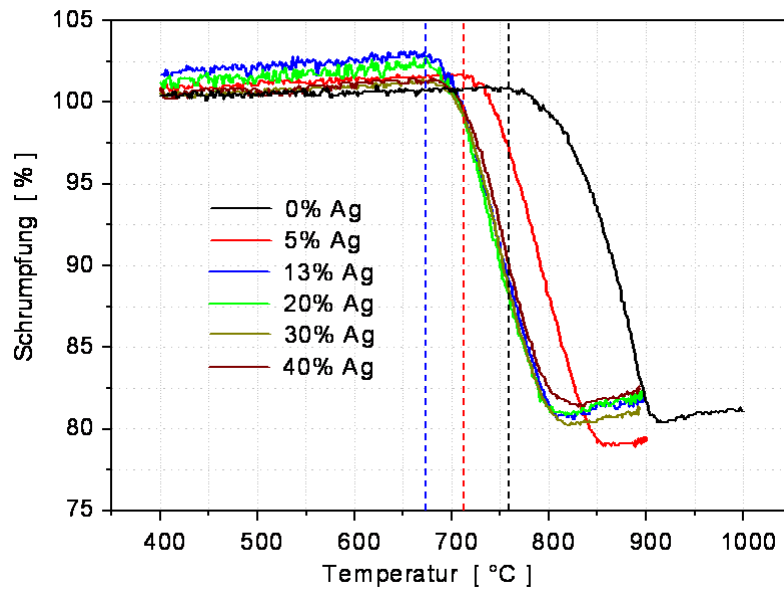


Abb. 4.20: Schrumpfungsverhalten der silberfreien und silberhaltigen Proben, die kalt isostatisch bei 230 MPa gepresst wurden.

| Messung | Gaspulver + 20 Gew.% Silber | |
|-------------------|-----------------------------|---------------|
| | in Luft [°C] | in Argon [°C] |
| 1 | 652 | 695 |
| 2 | 625 | 686 |
| 3 | 642 | 694 |
| 4 | 631 | 684 |
| Mittelwert | 637,5 | 690 |

Tab. 4.1: Die Glasübergangstemperaturen (T_g) von mit 20 Gew.% Silber versetzten Proben A. Die Messungen wurden mit 10 K/min in einer Luft- und in einer Argonatmosphäre durchgeführt.

Glastransformations- und Glaskristallisationstemperatur

Um den Einfluss des Silbers auf die Glastransformations- und Glaskristallisationstemperatur in der LTCC-Keramik zu charakterisieren, wurde das Pulver E3, das sich aus 80 % Pulver A und 20 % Silber zusammensetzt, verwendet. Nachdem mehrere DTA-Messungen mit 10 K/min bis 800 °C durchgeführt wurden, wurde der Fußpunkt des endothermen Peaks aus der DTA-Messkurve bestimmt und daraus ein Mittelwert gebildet (Tab. 4.1). Somit liegt der Beginn der endothermen Reaktion bei 637.5 °C, wenn die DTA-Messung bei 10 K/min in Luft durchgeführt wird. Wenn die gleiche Messung in Argonatmosphäre durchgeführt wird, wird der Beginn der endothermen Reaktion zu höheren Temperaturen verschoben und ihr Mittelwert liegt bei 690 °C.

Die DTA-Messergebnisse des Pulvers E3, die mit 1, 2,25, 5, 10 und 15 K/min zwischen 800 und 1000 °C aufgeheizt wurden (Abb. 4.21), weisen eine exotherme und eine endotherme Reaktion auf. Der exotherme Peak tritt zwischen 850 und 880 °C und der endotherme zwischen 950 und 970 °C auf, wenn die Probe E3 mit 1 K/min erhitzt wird. Je höher die Heizrate ist, umso mehr verschiebt sich der exotherme Peak zu höheren Temperaturen, während der endotherme Peak keine Heizratenabhängigkeit aufweist. Bei den Heizraten von 10 und 15 K/min ist die exotherme Reaktion so stark zu höheren Temperaturen verschoben, dass eine Überlappung der exothermen und endothermen Peaks auftritt.

Aus den DTA-Messkurven der mit 20 Gew.% Silber dotierten Proben E3 (Abb. 4.21) und der silberfreien Proben A (Abb. 4.11) wurden die Peaktemperaturen T_p der exothermen Peaks in Abhängigkeit von der Heizrate β ermittelt und in einem Arrhenius-Diagramm als $-\ln(\beta/T_p^2)$ gegen $1/T$ aufgetragen (Abb. 4.22). Aus der Steigung der Arrhenius-Geraden wurde die Aktivierungsenergie nach Kissinger wie folgt berechnet:

$$\frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (17)$$

β ... Heizrate

T_p ... Temperatur des Kristallisationspeaks

E_a ... Aktivierungsenergie

R ... Gaskonstante

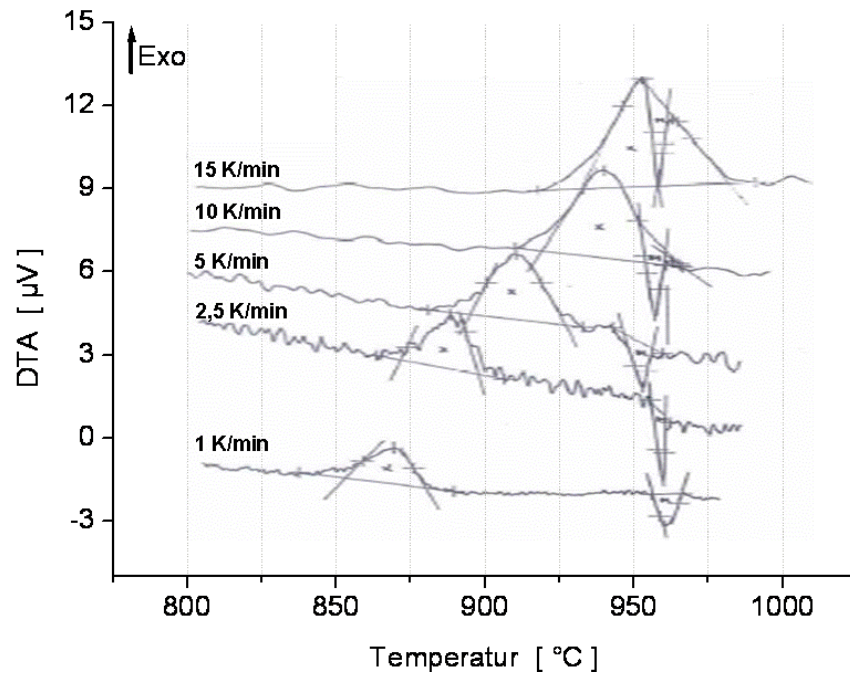


Abb. 4.21: DTA-Messergebnisse einer mit 20 Gew.% Silber versetzten Pulvermischung, die sich aus 60 Gew.% Glas und 40 Gew.% Al_2O_3 zusammensetzt.

Die silberfreie Probe A (Pulver) weist eine Kristallisationsaktivierungsenergie von 539 kJ/mol auf, während die der mit 20 Gew.% Silber dotierten Probe E3 bei 467 kJ/mol liegt.

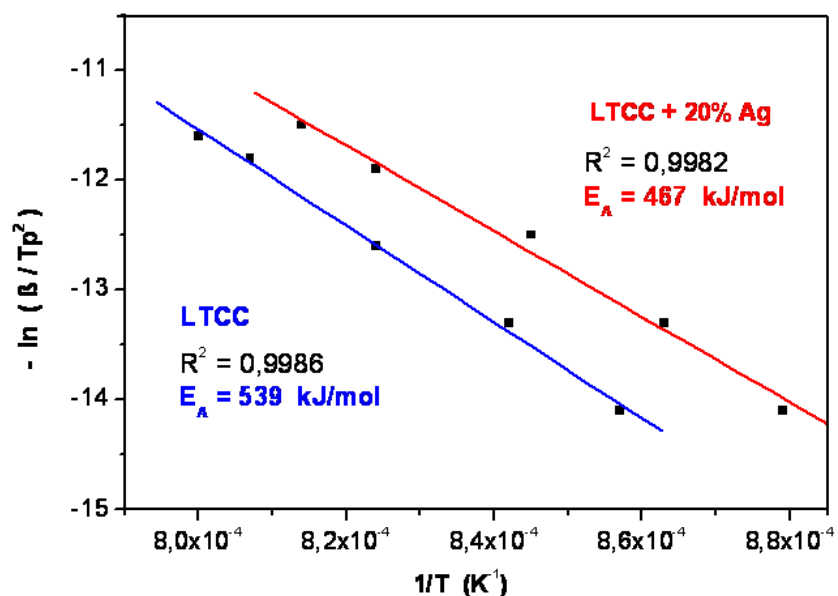


Abb. 4.22: Bestimmung der Aktivierungsenergie der silberfreien Probe A und der mit 20 Gew.% Silber dotierten Probe E3.

Silberlöslichkeit

Das Pulver A wurde mit 5 Gew.% Silber dotiert und bei 230 MPa kaltisostatisch zur Probe E1 verpresst. Die Proben wurden mit 3 K/min bis 650, 680 und 730 °C erhitzt und jeweils bei dieser Temperatur 20 min gehalten, bevor sie auf Raumtemperatur abgekühlt und für die XRD-Phasenanalyse verwendet wurden. Bevor die Probe E1 thermisch behandelt wurde, waren Silber und Al₂O₃ als einzige kristalline Phasen nachweisbar (Abb. 4.23). Wurde sie mit 3 K/min bis 650 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 10 min gehalten, ließ die Intensität des Ag-Peaks nach. Je höher die Auslagerungstemperatur ist, umso kleiner wird der Ag-Peak. Nach zehnminütiger Auslagerung bei 730 °C lässt sich mittels des XRD-Verfahrens kein Silber mehr nachweisen.

Um die Sättigungsgrenze der Silberlöslichkeit in der Probe A zu bestimmen, wurde ein Diffusionspaar aus der Probe A und reinem Silber angefertigt und 10 h bei 770 °C ausgelagert. Nachdem das Diffusionspaar anschließend entlang der z-Achse geschliffen wurde, wurde die Silberkonzentration als Funktion des Ortes mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde-Analyse bestimmt. Aus den Messergebnissen (Abb. 4.24) geht hervor, dass nach einer zehnstündigen Auslagerung des Diffusionspaares bei 770 °C die Sättigungsgrenze der Silberlöslichkeit bei 11 Gew.% erreicht wird und der maximale zurückgelegte Diffusionsweg des gelösten Silbers etwa 80 µm beträgt.

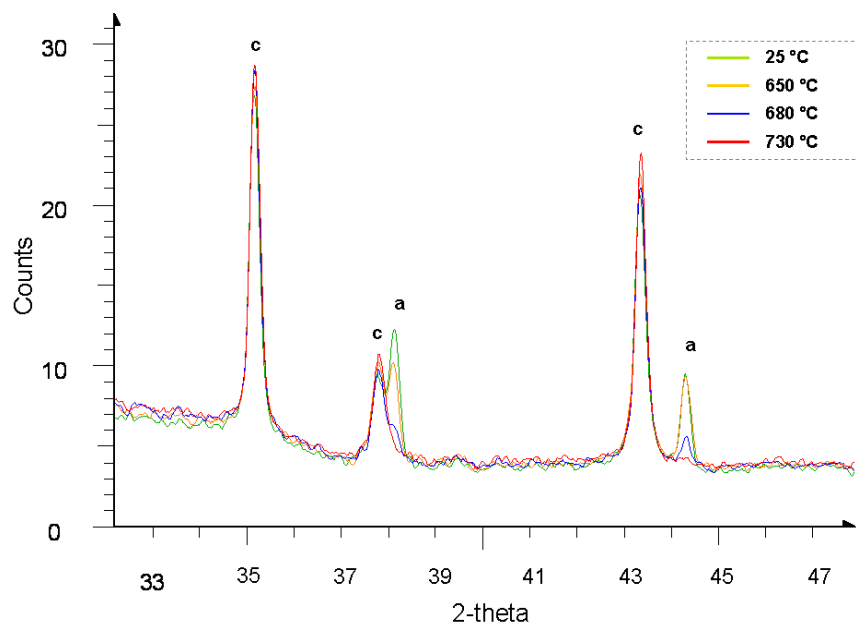


Abb. 4.23: XRD-Bestimmung der Silberlöslichkeit in der Probe E1, die mit 3 K/min geheizt und 10 min bei der Endtemperatur ausgelagert wurde. (c = Al₂O₃, a = Silber)

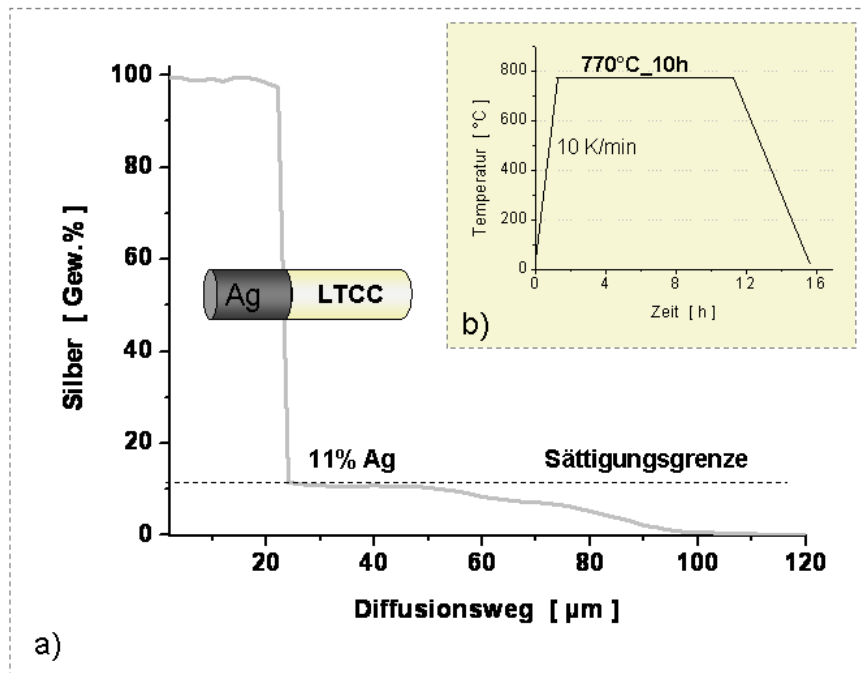


Abb. 4.24: Bestimmung der Löslichkeitsgrenze des Silbers in der LTCC-Keramik mittels WDX-Verfahrens. a) Silberkonzentration als Funktion des Diffusionswegs nach 10 h Auslagerung bei 770 °C; b) Sinterprofil der gemessenen Proben.

Röntgenographische Phasenanalyse

Die XRD-Messergebnisse der mit 3 K/min bis 870 °C gesinterten silberfreien Probe A und der silberhaltigen Probe E1 sind in Abb. 4.25 dargestellt. Aus den XRD-Messergebnissen geht hervor, dass in beiden Proben A und E1 Wollastonit, Anorthit und Al_2O_3 nachweisbar sind. Während sich die Intensität der Reflexe von Al_2O_3 und Wollastonit der Proben A und E1 bei 870 °C kaum von einander unterscheiden, weist die silberhaltige Probe E1 eine deutlich höhere Intensität der Anorthitreflexe auf. In der silberhaltigen Probe E1 scheint die Anorthitkristallisation bei dieser Temperatur vollständig abgeschlossen zu sein, während sie in der silberfreien Probe gerade beginnt. In der Probe E1 konnte bei 870 °C kein kristallines Silber nachgewiesen werden.

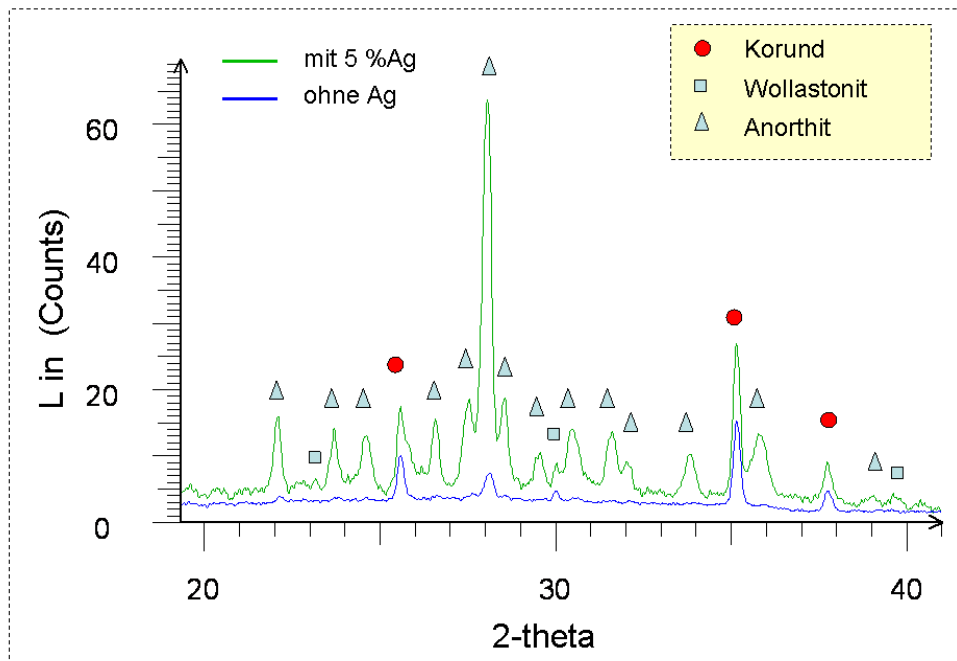


Abb. 4.25: XRD-Phasenanalyse einer silberfreien Probe A und einer mit 5 Gew.% Silber dotierten Probe (E1), die mit 3 K/min bis 870 °C erhitzt wurden.

Gefüge und Hohlräumbildung

Die REM-Aufnahmen der Proben E1 und E2, die 5 und 13 Gew.% Ag enthalten und mit 3 K/min bis 900 °C erhitzt wurden sind in Abb. 4.26 dargestellt. Die REM-Aufnahmen der Probe E1 (Abb. 4.26a und b) zeigen, dass bei 900 °C ein relativ geringer Glasanteil in der mit 5 Gew.% Silber dotierten Proben vorliegt. Der Anteil der kristallinen Phase ist entsprechend groß und die Kristalle, die eine plattenförmige Geometrie aufweisen, weisen in sich eine hohe Porosität auf. Die nicht aufgelösten Al_2O_3 -Teilchen sind zwischen den plattenförmigen Kristallen eingebettet. Im Gegensatz zur Probe E1, die nach 5 s Ätzen in einer 2 %-igen Flusssäurelösung einen geringen Glasphasenanteil aufweist, ist in der Probe E2 (Abb. 4.26 c und d) nach 5 s Ätzen in 2 %-iger Flusssäurelösung kein Glas zu finden. Die Probe E2 weist einen höheren Kristallisationsgrad auf als die Probe E1.

Um die Auswirkung des Silbers auf das Sinterverhalten der Grenzflächen zwischen der LTCC-Keramik und dem Silber zu charakterisieren, wurde die Silberpaste im Schablonendruckverfahren als Durchkontaktierung (sog. Via) oder als Leiterbahn auf eine Grünfolie (Probe A) gedruckt. Die mit Silberpaste bedruckten Grünfolien wurden aufeinander gestapelt, unter einer uniaxialen Spannung von 1 MPa mit 3 K/min bis 900 °C erhitzt und bei

dieser Temperatur 20 min gehalten, bevor sie auf Raumtemperatur abgekühlt und für die REM-Untersuchungen verwendet wurden.

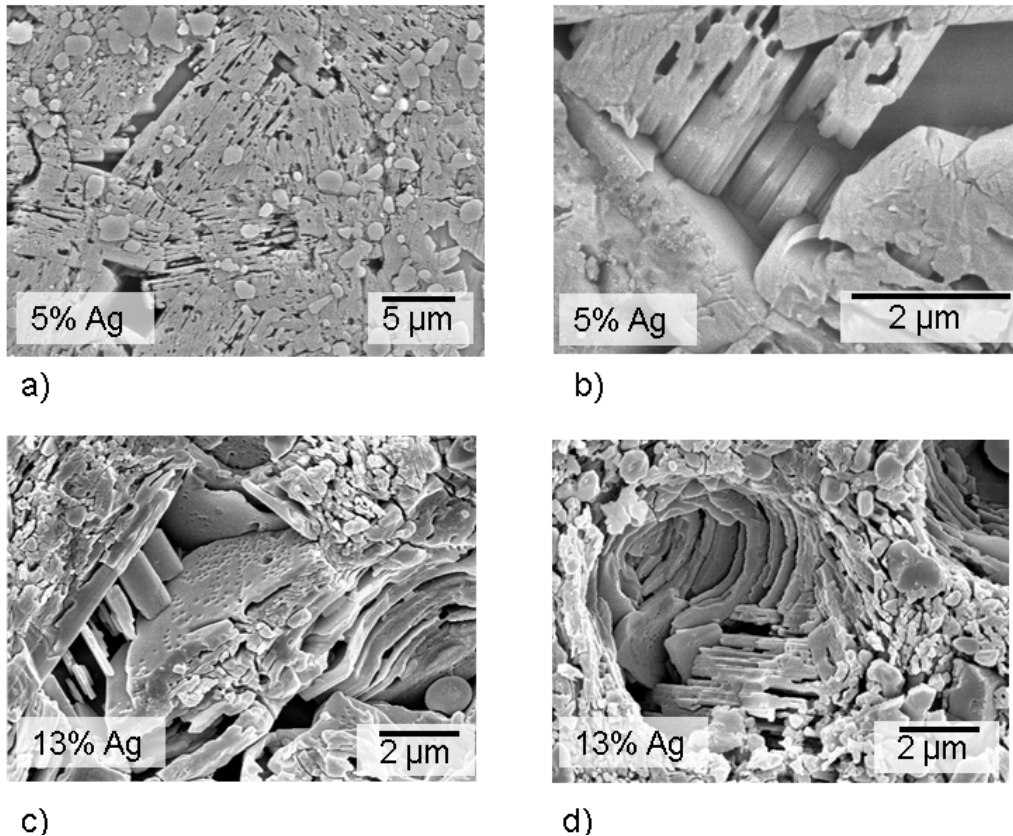


Abb. 4.26: REM-Aufnahmen der mit Silber dotierten Proben, die mit 3 K/min bis 900 °C gesintert wurden.

Den REM-Aufnahmen zur Folge lösen sich die Vias während des Sinterns von der LTCC-Keramik ab, wodurch Hohlräume um die Vias herumentstehen (Abb. 4.27a). Eine vollständige Ablösung der Vias tritt jedoch nicht auf, sondern sie sind über etwa ein Drittel des Umfangs mit der LTCC-Keramik verbunden. Nähere REM-Untersuchungen (Abb. 4.27c) zeigen, dass die Hohlrumbildung nicht direkt an der Grenzfläche geschieht, sondern in einer Entfernung von etwa 10 bis 15 μm in der Keramik (Abb. 4.27c). Infolgedessen sind die Vias von einer LTCC-Kruste ummantelt. Ein vollständiges Zusammenwachsen der Hohlräume wird durch die Leiterbahnen verhindert, die über die Vias gedruckt sind (Abb. 4.27b), so dass die Leiterbahnen die einzige Überbrückungsstellen sind, was in Abb. 4.27b deutlich zu sehen ist. Das Gefüge der die Vias umgebenden LTCC-Kruste ist in Abb. 4.27d dargestellt. Daraus geht hervor, dass die Kruste aus großen kristallinen Platten besteht, die mit einer Restglasphase überdeckt sind.

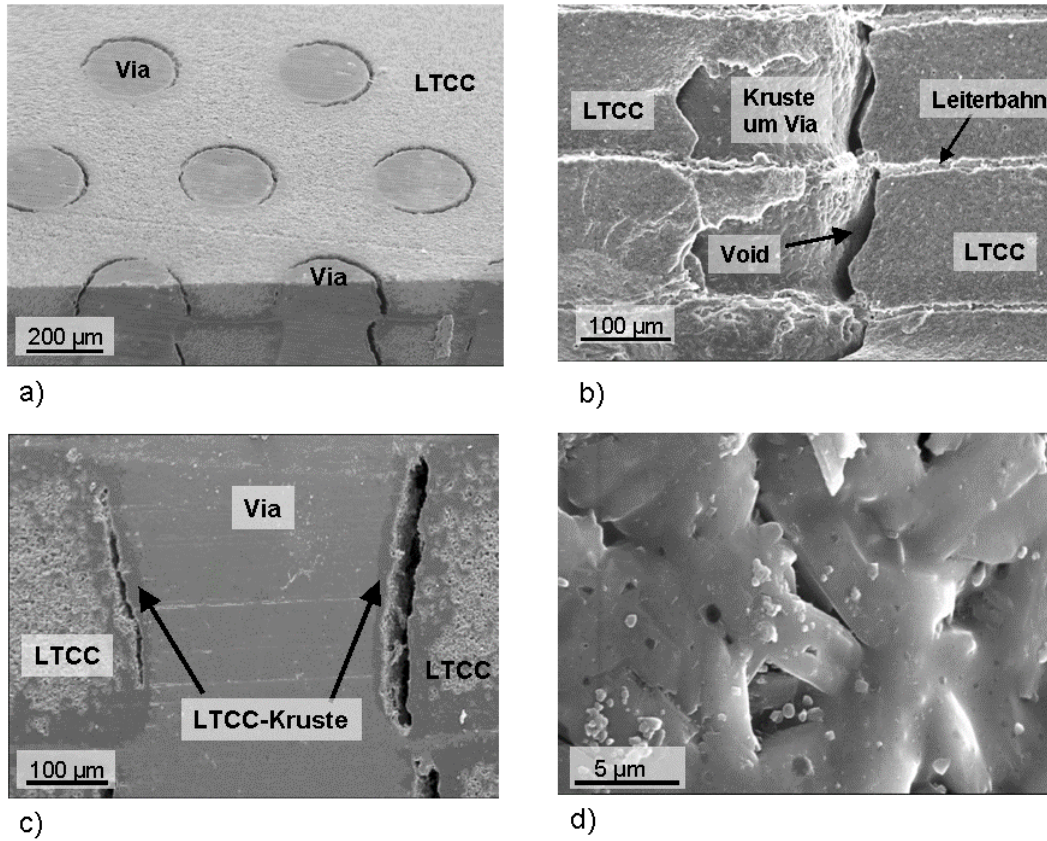


Abb. 4.27: REM-Aufnahmen der silberhaltigen Durchkontaktierungen (Vias), die unter einer uniaxialen Spannung von 1 MPa mit 3 K/min bis 900 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 20 min gehalten wurden.

5. Diskussion

Sinterverhalten der Grünfolie

Wenn Grünfolien der Probe A unter einer uniaxialen Druckspannung von 0.46 MPa mit 10 K/min geheizt werden, beginnen diese bei 700 °C zu sintern (Abb. 4.2). Der Sinterbeginn wird durch die Glastransformation, die bei dieser Temperatur stattfindet, hervorgerufen (Abb. 4.3). Dabei beginnt das Glas zu erweichen und fließt unter der angelegten uniaxialen Druckspannung, so dass die Poren aufgefüllt werden. Das Auffüllen der Poren und die Umorientierung der Al₂O₃-Teilchen ruft einen Anstieg der Schrumpfungsgeschwindigkeit hervor, die ein Maximum bei 775 °C erreicht (Abb. 4.2, Peak I). Bei dieser Temperatur ist die Probe A vollständig verdichtet und die Al₂O₃-Teilchen sind in der Glasmatrix eingebettet (Abb. 4.6a). Weil die Probe verdichtet ist, verringert sich die Schrumpfungsgeschwindigkeit oberhalb 775 °C. Die Al₂O₃-Teilchen beginnen sich nun im Glas zu lösen, wie in Abb. 5.1 modellhaft dargestellt ist. Das aufgelöste Al₂O₃ diffundiert in die niedrigviskose Glasphase hinein und ruft eine lokale Änderung der Glaszusammensetzung hervor, die in Richtung des reinen Al₂O₃ verschoben wird (Abb. 3.3).

Wenn die Probe A mit 10 K/min geheizt wird, lösen sich bis 840 °C etwa 4.5 % Al₂O₃ in der Glasphase auf (Abb. 4.5). Dadurch wird eine Verschiebung der Zusammensetzung der Glasphase in den Wollastonitphasenbereich hervorgerufen (Abb. 3.3) und die Wollastonitkristallisation beginnt (Abb. 4.4). Bis 870 °C kristallisieren etwa 1 Gew.% Wollastonit (Abb. 4.5). Im Temperaturbereich zwischen 830 °C und 870 °C weist die Probe A eine Längenschrumpfung von 10 % auf, die auf keinen Fall durch die Wollastonitkristallisation hervorgerufen werden kann (Abb. 4.2). Da die Probe A oberhalb von 775 °C bereits vollständig verdichtet ist, kann der Anstieg des Schrumpfungswerts auch nicht durch Sintern hervorgerufen werden. Das bedeutet, dass der Anstieg der Schrumpfungsgeschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen 830 °C und 870 °C (Abb. 4.2, DTMA-Kurve) hauptsächlich durch viskoses Fließen der Probe unter der angelegten uniaxialen Druckspannung hervorgerufen werden muss.

Mit steigender Temperatur findet eine Auflösung des Al₂O₃ statt. Bis 890 °C lösen sich etwa 9 Gew.% Al₂O₃ auf (Abb. 4.5). Infolgedessen steigt der Anteil der Glasphase an. Bei 890 °C liegt die maximale Glasmenge vor. Bei dieser Temperatur ist das Glas schon relativ weich und kann unter der angelegten uniaxialen Spannung (0.46 MPa) leicht fließen, wodurch der

Anstieg der Schrumpfungsgeschwindigkeit oberhalb 885 °C hervorgerufen wird (Abb. 4.2, Peak III). Die bis 890 °C aufgelöste Al_2O_3 -Menge (Abb. 4.5) reicht aus, um die Zusammensetzung des Glases in den Anorthitphasenbereich zu verschieben (Abb. 3.3) und die Kristallisation des Anorthits ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{CaO}_8$) zu bewirken (Abb. 4.4). Bei der Anorthitkristallisation werden Si, Ca und Al aus der Glasphase verbraucht, so dass eine lokal erhöhte Bor-Konzentration vor der Kristallisationsfront voran geschoben wird. Infolgedessen steigt der B-Gehalt vor der Anorthitkristallisationsfront an (Abb. 4.9), wie in Abb. 5.1 modellhaft dargestellt ist. Die Erhöhung des B-Gehalts ruft eine zusätzliche Erniedrigung der Viskosität des Glases hervor, was das Fließen der Probe und damit auch den Anstieg der Schrumpfungsgeschwindigkeit oberhalb 885 °C begünstigt (Abb. 4.2, Peak III). Bis 900 °C kristallisieren etwa 2,5 Gew.% Anorthit (Abb. 4.5). Im Temperaturbereich zwischen 885 und 900 °C schrumpft die Probe A um weitere 8% (Abb. 4.2). Diese Längenschrumpfung wird nicht durch die Kristallisation des Anorthits hervorgerufen sondern durch das verstärkte Fließen der Probe bei erhöhter Temperatur und erhöhter Bor-Konzentration in der Glasphase.

Die Anorthitkristallisation setzt sich während des isothermen Sinterns bei 900 °C fort und damit auch der Glasverbrauch (Abb. 4.5). Innerhalb von 20 min steigt dabei der Anorthitanteil auf 42 Gew.% an und der Glasanteil sinkt auf weniger als 30 Gew.% ab, so dass etwa 28 Gew.% kristallines Al_2O_3 zurückbleiben (Abb. 4.5). Der Wollastonitanteil bleibt bei dieser Sinterbehandlung bei ca. 1 Gew.% unverändert. Aufgrund sorgfältiger REM-Untersuchungen liegt die Vermutung nah, dass die Anorthitphase um die Al_2O_3 -Teilchen herum kristallisiert und so als eine Löslichkeits- und Diffusionssperre für das übrig gebliebene Al_2O_3 wirkt, wie modellhaft in Abb. 5.1 dargestellt ist.

Aus den REM- und EDX-Messergebnissen (Abb. 4.7c und Abb. 4.8) geht hervor, dass bei 900 °C in der LTCC-Keramik eine Si-reiche Phase vorliegt. Der XRD-Phasenanalyse (Abb. 4.4) zur Folge ist die Si-reiche Phase nicht kristallin. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Glasphase während der Wärmebehandlung entmischt. Es ist bekannt, dass die Borosilicatgläser zur Entmischung neigen (Sch77). Die Entmischung des Glases lässt sich vermeiden, wie am Beispiel des Vycor-Glases ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$) gezeigt wurde, wenn das Glas mit einer geringen Al_2O_3 -Menge dotiert wird [Vog92]. Das in dieser Arbeit verwendete Glas enthält etwa 5 Gew.% Al_2O_3 , die der Glasentmischung entgegen wirken sollten. Während des Sinterns löst sich das Al_2O_3 und sein Gehalt steigt bis auf 15 Gew.% in der

Glasphase an. Es ist aber nicht bekannt, ob so große Al_2O_3 -Mengen immer noch der Glasentmischung entgegen wirken.

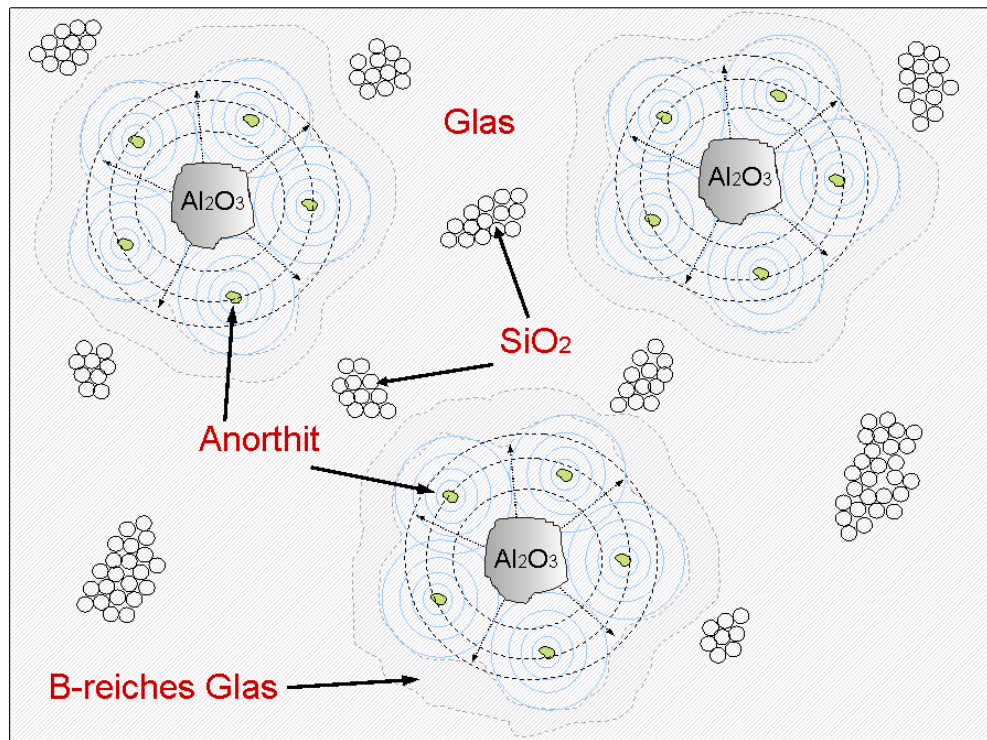


Abb. 5.1: Modellhafte Darstellung des Sintervorganges der Probe A, die mit hohen Heizraten aufgeheizt wird.

Einfluss der Heizrate auf das Sinterverhalten

Die Untersuchungen des Sinterverhaltens einer mit 10 K/min bis 900 °C erhitzten Probe A haben gezeigt, dass bei 900 °C eine große Glasmenge (67 Gew.%) vorliegt. Das Glas, das bei dieser Temperatur niedrig viskos ist, kann leicht unter der angelegten uniaxialen Druckspannung fließen (DTMA-Kurve, Peak III). Infolge des Fließens können die Silberleiterbahnen während des Sinterns der LTCC-Keramik beschädigt oder sogar ganz unterbrochen werden. Der Glasanteil wird zwar während des 20-minütigen isothermen Sinterns bei 900 °C deutlich reduziert, ist aber mit 30 % immer noch relativ hoch. Nachdem der Sinterprozess abgeschlossen ist, wird das LTCC-Substrat in weiteren Verarbeitungsschritten mehrmals auf 900 °C erhitzt, das so genannte „Nachbrennen“.

während es nur an den vier Substratecken abgestützt ist. Beim Erhitzen des Substrats erweicht die Restglasphase oberhalb 700 °C wieder und ruft infolge der Einwirkung der Gravitationskraft eine Auswölbung des LTCC-Substrates hervor. Um eine Auswölbung zu verhindern, muss der Kristallisationsgrad des LTCC-Substrats erhöht werden. Ein höherer Kristallisationsgrad lässt sich erreichen, indem die Anorthitkristallisation zu tieferen Temperaturen verschoben wird, so dass mehr Zeit für das Wachstum der Anorthitkeime und damit auch zum Verbrauch des Glases zur Verfügung steht.

Die DTA-Messungen (Abb. 4.11) zeigen, dass die Kristallisationstemperatur des Anorthits der Probe A von der Heizrate abhängt. Je niedriger die Heizrate ist, desto niedriger ist die Temperatur, bei der die Probe zu kristallisieren beginnt. Die Ursache für diesen Effekt ist die Al_2O_3 -Löslichkeit in der Glasphase. Je niedriger die Heizrate ist, desto mehr Zeit für die Al_2O_3 -Auflösung in der Glasphase steht zur Verfügung und desto tiefer ist die Temperatur, bei der die Zusammensetzung der Restglasphase in den Anorthitphasenbereich verschoben wird. Je früher die Glasphase die Anorthitzusammensetzung erreicht, umso früher kann die Anorthitkristallisation beginnen.

Da während des Sinterns nur etwa 1 Gew.% Wollastonit kristallisiert, wird das LTCC-Substrat nur dann einen ausreichenden Kristallisationsgrad erreichen, wenn möglichst viel Anorthit auskristallisieren kann. Um die Anorthitkristallisation zu ermöglichen, müssen während des Sinterns mindestens 9 Gew.% Al_2O_3 in der Glasphase aufgelöst werden. Das geschieht bis 890 °C, wenn die Probe mit 10 K/min gesintert wird (Abb. 4.13). Wird sie mit geringeren Heizraten gesintert, werden sich 9 Gew.% Al_2O_3 bei tieferen Temperaturen auflösen können und so die Zusammensetzung des Glases bei tieferen Temperaturen in den Anorthitphasenbereich verschieben. Das geschieht bis 860 °C, wenn die Probe A mit 0,5 K/min geheizt wird (Abb. 4.13c). Infolgedessen beginnt der Anorthit bei 860 °C zu kristallisieren (Abb. 4.13b). Die Anorthitkristallisation schreitet fort, womit auch der Glasverbrauch fortgesetzt wird (Abb. 4.13a). Als Folge dessen sinkt der Glasanteil auf 26 %, der Anorthitanteil steigt auf 45 % und etwa 28 % Al_2O_3 bleiben übrig, wenn die Probe mit 0,5 K/min bis 900 °C geheizt wird. Bei so niedrigen Heizraten ist die Anorthitkristallisation bis 900 °C abgeschlossen. Bei höheren Heizraten ist es nötig, die Probe bei 900 °C isotherm zu sintern, um der Anorthitphase mehr Zeit zum Kristallisieren zu lassen. Wenn die Heizrate nicht höher als 10 K/min ist, ist die Anorthitkristallisation nach 20 min isothermen Sinterns bei 900 °C abgeschlossen.

Wie stark die Auswirkung der Heizrate auf das Sinterverhalten der Probe A ist, kann aus REM-Aufnahmen (Abb. 4.12) entnommen werden. Je niedriger die Heizrate ist, desto höher ist der Kristallisationsgrad der Probe, was gut mit den XRD-Messergebnissen der Rietveldanalyse übereinstimmt. Die Kombination der XRD-Messergebnisse der Rietveldanalyse und der REM-Untersuchungen liefert eine gute Erklärung für das Schrumpfungsverhalten der Probe A in Abhängigkeit von der Heizrate (Abb. 4.10). Das Sinterverhalten der LTCC-Keramik in Abhängigkeit von der Heizrate ist in Abb. 5.2 modellhaft dargestellt.

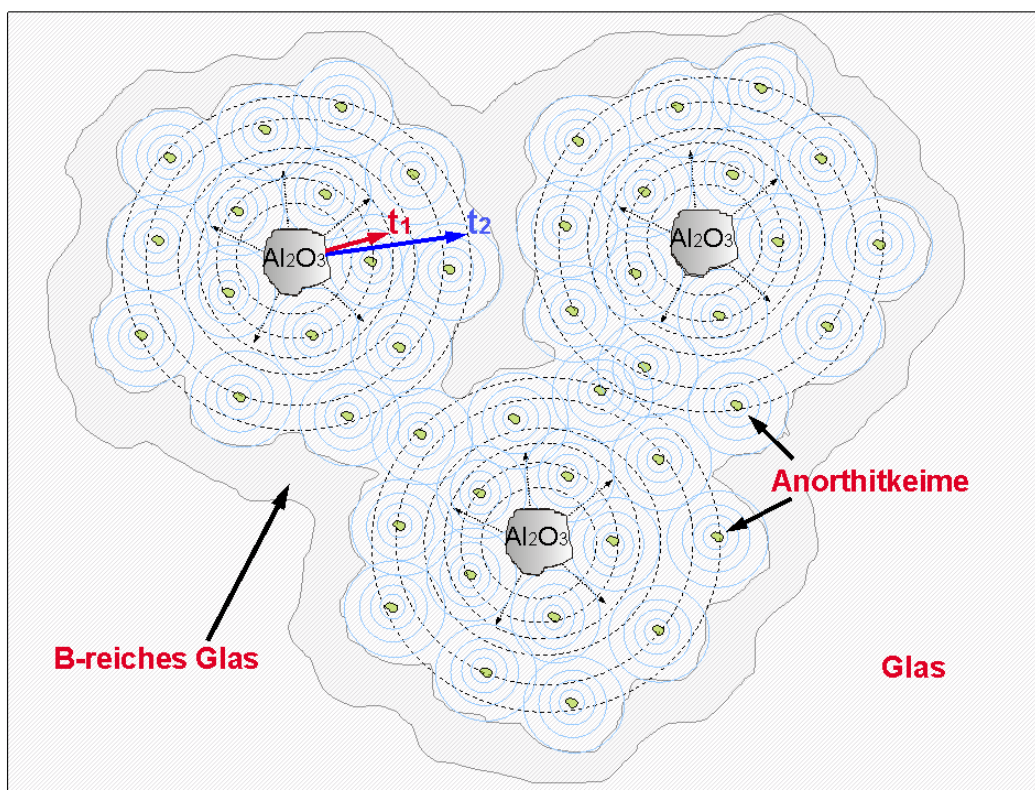


Abb. 5.2: Modellhafte Darstellung des Sinterverhaltens der Grünfolie als Funktion der Heizrate.

Wenn die Probe A mit einer hohen Heizrate aufgeheizt wird, steht eine Zeit „t₁“ zur Verfügung, in der sich eine bestimmte Al₂O₃-Menge auflösen und in die viskose Glasphase hineindiffundieren kann, bevor das Glas zu kristallisieren beginnt. Innerhalb der Diffusionsreichweite des aufgelösten Al₂O₃ (in Abb. 5.2 durch die gestrichelten Kreise dargestellt) können sich Anorthitkeime bilden und wachsen. Wenn mit einer niedrigen Heizrate aufgeheizt wird, ist die Zeit „t₂“, die für die Al₂O₃-Auflösung und seine Diffusion in die viskose Glasphase zur Verfügung steht, entsprechend länger. Das heißt, dass die

Diffusionsreichweite des aufgelösten Al_2O_3 in die Glasphase umso größer sein wird, je langsamer die Heizrate ist. Infolgedessen wird in einem größeren Umkreis um die Al_2O_3 -Teilchen die Voraussetzung geschaffen werden, dass sich Anorthitkeime bilden und wachsen können. Während des Kristallwachstums stoßen die Anorthitkristalle aufeinander, wachsen zusammen und bilden ein Skelett. Die Skelettbildung hat zur Folge, dass das Fließen der Probe unter der uniaxialen Druckspannung oberhalb 885 °C reduziert wird und die Fließgeschwindigkeit der Probe abnimmt (Abb. 4.10).

Einfluss der Dotierung auf das Sinterverhalten

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Heizrate einen wesentlichen Einfluss auf das Sinterverhalten der LTCC-Keramik hat. Je niedriger die Heizrate ist, desto niedriger ist die Temperatur, bei der die Anorthitphase zu kristallisieren beginnt. Niedrige Heizraten rufen eine Skelettbildung und einen höheren Kristallisationsgrad in der LTCC-Keramik hervor, wodurch das Fließen der LTCC-Keramik oberhalb 885 °C reduziert und eine Auswölbung des LTCC-Substrats während des Nachbrennens verhindert wird. Eine niedrige Heizrate ist also unerlässlich, wenn man das Fließen und die Auswölbung des LTCC-Substrates verhindern will. Sie hat allerdings den Nachteil den Sinterprozess zu verlangsamen.

Der Anstieg der Fließgeschwindigkeit oberhalb 885 °C lässt sich auch bei hohen Heizraten vermeiden, wenn man die LTCC-Keramik mit Pulver B dotiert (Abb. 4.14). Das Pulver B führt dazu, dass die Inkubationszeit für die Anorthitkeimbildung nicht mehr nötig ist und die Anorthitkeime können sofort zu wachsen beginnen, wenn die Zusammensetzung des Glases in den Anorthitphasenbereich verschoben wird.

Je höher der Dotierungsgrad durch Pulver B ist, desto höher ist die Anorthitkeimdicke und desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Kristallisationsfronten der wachsenden Anorthitkristalle aufeinander stoßen und ein Skelett bilden, das das Fließen der LTCC-Keramik oberhalb 885 °C verhindert.

Aus den TMA-Untersuchungen geht hervor, dass die Dotierung mit Pulver B einen wesentlichen Einfluss auf das Sinterverhalten der LTCC-Keramik hat (Abb. 4.14). Je höher

der Dotierungsgrad ist, desto geringer ist die Längenschrumpfung der LTCC-Proben. Die Begründung liegt darin, dass die Inkubationszeit für die Anorthitkeimbildung nicht mehr nötig ist, wenn Pulver B dotiert wird. Die Anorthitkeime haben mehr Zeit zum Wachsen, wodurch die Skelettbildung der Anorthitphase bei tieferen Temperaturen erfolgt und so die Schrumpfung der Probe reduziert. Die undotierte LTCC-Keramik (Probe A) weist eine Endschrumpfung von 71 % auf, während die Endschrumpfung der hoch dotierten Probe C3 58 % beträgt.

Unabhängig vom Grad der Dotierung mit Pulver B bleibt das Schrumpfungsverhalten der LTCC-Keramik unterhalb 885 °C unverändert. Der Grund dafür ist, dass unterhalb dieser Temperatur die Zusammensetzung der Restglasphase nicht im Anorthitphasenbereich liegt, so dass die Anorthitkeime, die in Pulver B vorhanden sind, nicht wachsen und so auch keinen Einfluss auf das Sinterverhalten der LTCC-Keramik haben können. Die Anorthitkeime beginnen erst dann zu wachsen, wenn die Zusammensetzung der Restglasphase infolge der Al_2O_3 -Auflösung in den Anorthitphasenbereich verschoben wird, was bei einer Heizrate von 10 K/min oberhalb 885 °C geschieht (Abb. 4.16). Oberhalb dieser Temperatur schreitet die Anorthitkristallisation fort, so dass die Kristallisationsfronten aufeinander treffen und ein Skelett bilden, das das Fließen der LTCC-Keramik verhindert. Je höher der Dotierungsgrad ist, desto stärker ausgeprägt ist die Skelettbildung und desto geringer wird die Fließgeschwindigkeit der LTCC oberhalb 885 °C (Abb. 4.14, DTMA-Kurve).

Die XRD-Messergebnisse in Abb. 4.16 zeigen, dass die Anorthitdotierung den Kristallisationsvorgang beschleunigt, aber nicht zu einer Erhöhung des Endkristallisationsgrades der LTCC führt. Unabhängig davon, ob die Probe A mit Pulver B dotiert wird oder nicht, bleibt der Anorthitanteil nach 20-minütigem isothermen Sintern bei 900 °C mit 42 % unverändert. Es scheint, dass 42 Gew.% Anorthit die maximale Anorthitmenge ist, die sich während des Sinterns bei 10 K/min bilden kann. Daraus lässt sich schließen, dass die Anorthitdotierung lediglich zu einer schnelleren Skelettbildung führt, wodurch aber das Fließen und die Ausbauchung des LTCC-Substrates verhindert werden.

Das Fließen des LTCC-Substrats oberhalb 885 °C und seine Auswölbung während des Nachbrennens kann verhindert werden, wenn der Beginn der Anorthitkristallisation zu tieferen Temperaturen verschoben wird, womit die Anorthitkristalle mehr Zeit zum Wachsen haben. Der Beginn der Anorthitkristallisation könnte zu tieferen Temperaturen verschoben

werden, wenn der Al_2O_3 -Gehalt im Ausgangsglas des LTCC-Systems erhöht würde. Weniger als 9 % Al_2O_3 müsste im Glas aufgelöst werden, um die Zusammensetzung des Glases in den Anorthitphasenbereich zu verschieben. So wäre die Anorthitkristallisation ohne Al_2O_3 -Auflösung und seine Diffusion in die Glasphase bei deutlich tieferen Temperaturen möglich.

Eine andere Möglichkeit, den Beginn der Anorthitkristallisation zu tieferen Temperaturen zu verschieben wäre, die Al_2O_3 -Teilchengröße zu reduzieren. Eine größere spezifische Oberfläche des Al_2O_3 -Pulvers würde die Al_2O_3 -Auflösung im Glas beschleunigen. Infolgedessen könnten 9 % Al_2O_3 in der Glasphase auflösen werden, bevor 890 °C erreicht werden und die Anorthitkristallisation könnte unterhalb dieser Temperatur beginnen. Da in dieser Arbeit die Charakterisierung des Sinterverhaltens einer vorliegenden LTCC-Keramik im Vordergrund stand, wurde weder die Wirkung einer Erhöhung des Al_2O_3 -Gehalts noch die Wirkung einer Reduzierung der Al_2O_3 -Teilchengröße auf das Sinterverhalten des LTCC-Substrats untersucht.

Verhalten der Glaskeramik in Nachbrennprozessen

Ein fertig gesintertes LTCC-Substrat (Probe B), das zusätzlich 7 h bei 900 °C isotherm ausgelagert wurde, zeigt eine Volumenzunahme von 2,3 % (Abb. 4.17). Zu Beginn der isothermen Auslagerung ist die Wachstumsrate relativ hoch, nimmt aber mit der Auslagerungszeit ab. Wodurch das Wachstum verursacht wird, ist jedoch unklar. Eine mögliche Ursache ist die langsame Sinterkinetik der LTCC-Keramik. Beim Erhitzen des LTCC-Substrates erweicht die Restglasphase oberhalb 700 °C und beginnt wieder zu kristallisieren. Infolgedessen sinkt der Restglasanteil während der zehnstündigen Auslagerung bei 900 °C von 28 Gew.% (Abb. 4.13a) auf 21 Gew.% (Abb. 4.19) und der Anteil der Anorthitphase steigt von 42 Gew.% auf 59 Gew.%. Daraus ließe sich schließen, dass das Wachstum des LTCC-Substrats durch den Kristallisationsvorgang hervorgerufen wird. Das ist jedoch widersprüchlich, weil eine Glaskristallisation eine Reduktion des spezifischen Volumens der Probe hervorruft, wodurch die Probe schrumpfen und nicht wachsen sollte.

Aus Abb. 4.12b und Abb. 4.12c geht hervor, dass die nicht aufgelösten Al_2O_3 -Teilchen in der Anorthitphase eingeschlossen sind, so dass die Anorthitphase hier als Löslichkeitssperre für die Al_2O_3 -Teilchen wirkt. Dadurch sollte die Al_2O_3 -Auflösung während der isothermen

Auslagerung bei 900 °C gestoppt werden. Die Rietveldanalyse zeigt aber, dass nach einer zehnstündigen Auslagerung bei 900 °C 21 Gew.% Al_2O_3 vorliegen (Abb. 4.19); etwa 7 Gew.% weniger als vor der isothermen Auslagerung (Abb. 4.5). Daraus lässt sich schließen, dass sich Al_2O_3 während der isothermen Auslagerung im LTCC-Substrat löst. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die Al_2O_3 -Teilchen nicht vollständig in die Anorthitphase eingeschlossen sind, so dass sie sich während der isothermen Auslagerung weiter in der Glasphase lösen können. Durch die Al_2O_3 -Auflösung wird die Glaskristallisation zwar begünstigt, sie sollte aber aufgrund der oben genannten negativen Änderung des spezifischen Volumens nicht zum Wachstum des LTCC-Substrates führen. Das Wachstum der LTCC-Substrate könnte durch die Al_2O_3 -Auflösung in der festen Anorthitphase hervorgerufen werden, in dem die Al-Atome an den Zwischengitterplätzen des Anorthitgitters gelagert werden. Aus der Literatur ist es jedoch nicht bekannt, ob sich Al_2O_3 in der festen Anorthitphase zu lösen vermag.

Aus den EDX-Messungen (Abb. 4.8) geht hervor, dass in der LTCC-Keramik eine Si-reiche Phase entsteht. Da diese mittels XRD-Untersuchungen nicht nachgewiesen wurde (Abb. 4.4), ist davon auszugehen, dass sie im amorphen Zustand vorliegt. Die REM-Aufnahmen vor (Abb. 4.7) und nach einer zehnstündigen Auslagerung des LTCC-Substrats bei 900 °C (Abb. 4.18c) zeigen, dass die Si-reiche Phase ein deutliches Wachstum aufweist. Da amorphe Si-reiche Phase aus der amorphen Glasphase entsteht, kann sie nicht zum Wachstum des LTCC-Substrates führen, weil dadurch keine Änderung des spezifischen Volumens hervorgerufen wird.

Wodurch auch immer das Wachstum des LTCC-Substrats hervorgerufen wird, spielt es bei der Herstellung der mikroelektronischen Schaltungen eine wichtige Rolle. LTCC-Substrate, die dem Nachbrennprozess unterworfen werden, sind 200 mm x 220 mm groß. Auf dem Substrat sind Leiterbahnen gedruckt, deren Abstände etwa 100 μm betragen. Auf das Substrat, das während des Nachbrennprozesses mehrmals auf 900 °C erhitzt wird, müssen die Dickschichten, wie z.B. Widerstände, aufgedruckt werden. Wenn das ganze Substrat ein Wachstum von mehr als 100 μm aufweist, werden die Widerstände auf die falsche Stelle aufgedruckt werden. Ein 200 mm langes Substrat verlängert sich um 100 μm , wenn es um 0.05 % wächst. Aus Abb. 4.17 geht hervor, dass dieses Wachstum innerhalb weniger Minuten bei 900 °C erreicht wird. Womöglich ist es hinreichend, das Substrat ein Mal auf 900 °C zu erhitzen um dieses Wachstum des Substrates von 100 μm zu erreichen. Ein LTCC-Substrat

wird im Laufe des Herstellungsprozesses von mikroelektronischen Schaltungen bis zu fünf Mal auf 900 °C erhitzt und abgekühlt und damit möglicherweise bis zu 500 µm wachsen können.

Einfluss des Silbers auf das Sinterverhalten

Aus den Messergebnissen (Abb. 4.20) geht hervor, dass die silberfreie, kaltisostatisch gepresste Probe E, die ohne Anwendung eines uniaxialen Drucks mit 5 K/min erhitzt wird, bei 770°C zu schrumpfen beginnt. Die Grünfolie (Probe A), die die gleiche Zusammensetzung wie die kaltisostatisch gepresste Probe E aufweist, aber unter einer uniaxialen Druckspannung von 0.46 MPa mit 10 K/min erhitzt wird, beginnt bei 700 °C zu schrumpfen (Abb. 4.2). Ein früherer Schrumpfungsbeginn der Grünfolie um 70 °C ist darauf zurück zu führen, dass diese unter einer uniaxialen Druckspannung von 0.46 MPa gesintert wird, und dass sie eine höhere Porosität als die kaltisostatisch gepresste Probe E aufweist. Das Glas, das bei 700 °C erweicht (Abb. 4.3), beginnt unter der angelegten uniaxialen Druckspannung zu fließen und füllt die Poren auf. Um zu ermöglichen, dass Glas ohne Anwendung der uniaxialen Druckspannung in die Poren fließt, muss die Viskosität des Glases deutlich erniedrigt werden, was grundsätzlich bei höheren Temperaturen stattfindet. Deswegen beginnt die Probe E, die ohne Anwendung der uniaxialen Druckspannung gesintert wird, erst bei höheren Temperaturen zu schrumpfen.

Um den Einfluss der uniaxialen Spannung auf das Schrumpfungsverhalten der LTCC-Keramik auszuschließen und nur den Einfluss des Silbers auf das Sinterverhalten der LTCC-Keramik zu untersuchen, wurde das Schrumpfungsverhalten der silberhaltigen Proben drucklos mittels eines optischen Dilatometers charakterisiert. Aus den Messergebnissen (Abb. 4.20) geht hervor, dass die Silberdotierung eine Verschiebung des Sinterbeginns der LTCC zu tieferen Temperaturen hervorruft. Je höher die Silberdotierung ist, umso deutlicher ist die Verschiebung des Sinterbeginns zu tieferen Temperaturen. Eine mit 5 Gew.% Silber dotierte Probe (E1) beginnt bei 715 °C zu schrumpfen, während eine mit 13 Gew.% Silber dotierte Probe (E2) bei 670 °C zu schrumpfen beginnt. Im Vergleich zur Probe E, die kein Silber enthält und bei 770 °C zu schrumpfen beginnt, wird der Schrumpfungsbeginn der Probe E2 um etwa 100 °C zu tieferen Temperaturen verschoben. Ein höherer Dotierungsgrad als 13

Gew.% Silber ruft keine weitere Verschiebung des Sinterbeginns zu tieferen Temperaturen hervor.

Wann eine Glaskeramik zu sintern beginnt, hängt grundsätzlich von der Transformationstemperatur des verwendeten Glases ab. Aus Abb. 4.20 geht hervor, dass die Silberdotierung einen früheren Sinterbeginn der LTCC zur Folge hat. Das bedeutet, dass Silber einen Einfluss auf die Transformationstemperatur des Glases im LTCC-System haben muss. Um das zu überprüfen, wurde das Pulver A mit 20 Gew.% Silber dotiert (Pulver E3) und die Transformationstemperatur des in der Probe vorhandenen Glases bei 10 K/min an der Luft bestimmt. Aus den Messergebnissen (Tab. 4.1) geht hervor, dass die an der Luft bestimmte Glastransformationstemperatur bei 638 °C liegt. Die Transformationstemperatur der silberfreien Probe A liegt bei 700 °C (Abb. 4.3). Daraus geht hervor, dass 20 Gew.% Silber eine Absenkung der Glastransformationstemperatur um etwa 65 K hervorrufen.

Da die Bestimmung der Glastransformationstemperatur (Abb. 4.3) in Luft erfolgte, stellt sich die Frage, ob elementares Silber oder Silberoxid (Ag_2O) für die Absenkung der Glastransformationstemperatur und damit auch für die Verschiebung des Sinterbeginns der silberhaltigen Proben zu tieferen Temperaturen verantwortlich ist. In einer Argonatmosphäre durchgeführte DTA-Messungen zeigen, dass die Glastransformationstemperatur der Probe E3 bei 690 °C liegt (Tab. 4.1). Sie ist um etwa 57 °C höher als die Glastransformationstemperatur der Probe E3 an Luft, aber gleichzeitig um etwa 10 K niedriger als die Glastransformationstemperatur der silberfreien Probe A (Abb. 4.3). Daraus lässt sich schließen, dass Sauerstoff für die Absenkung der Glastransformationstemperatur und gleichzeitig für einen früheren Sinterbeginn der silberhaltigen Proben eine bedeutende Rolle spielen muss. Es liegt die Vermutung nahe, dass das Silber während des Sinterns der Proben mit dem Sauerstoff aus der Luft reagiert und Ag_2O wie folgt bildet:



Die XRD-Untersuchungen einer thermisch nicht vorbehandelten Probe E1 zeigen aber, dass bei Raumtemperatur kein Ag_2O sondern elementares Ag vorliegt (Abb. 4.23). Proben E1 wurden mit 3 K/min bis 650, 680 und 730 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 10 min gehalten, bevor sie abgekühlt und für die XRD-Untersuchungen verwendet wurden. Auch nach der thermischen Behandlung der Proben E1 wurde kein Ag_2O detektiert. Aus dem

Vergleich der DTA-Messungen in Argonatmosphäre und an Luft geht aber hervor, dass Sauerstoff für die Verschiebung des Sinterbeginns der silberhaltigen Proben zu tiefen Temperaturen verantwortlich sein muss. Die Vermutung liegt nahe, dass sich während des Sinterns eine Ag_2O -Schicht bildet, die jedoch aufgrund ihrer kontinuierlichen Bildung und Auflösung keine ausreichende Dicke erreicht, um mittels XRD-Messmethode detektiert zu werden.

Aus den XRD-Messergebnissen (Abb. 4.23) geht hervor, dass die Intensität des Ag-Reflexes oberhalb 600 °C nachlässt und bei 730 °C vollständig verschwindet. Daraus lässt sich schließen, dass 5 Gew.% Ag bei 730 °C nicht mehr in der kristallinen Form vorliegen. Da 730 °C deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von Ag (961 °C) liegen, geht man davon aus, dass sich das gebildete Ag_2O in der viskosen Glasphase löst, wodurch Ag^+ -Ionen entstehen, die dann im Glas ähnlich wie Alkalimetalle als Netzwerkwandler wirken. Dadurch werden Si-O-Si Bindungen gebrochen und die Beweglichkeit der $[\text{SiO}_4]$ -Ketten im viskosen Glas erhöht. Damit lässt sich erklären, warum silberhaltige Proben bei tieferen Temperaturen als silberfreie Proben zu sintern beginnen. Das bedeutet, dass die Grenzflächen Glaskeramik-Silber in einem LTCC-System früher zu sintern beginnen, als der Rest der Glaskeramik.

Wenn die Glastransformationstemperatur infolge der Ag_2O -Auflösung zu tieferen Temperaturen verschoben wird, stellt sich die Frage, warum die in einer Argonatmosphäre gemessene Glastransformationstemperatur (Tab. 4.1) um 10 K niedriger liegt als die in der silberfreien Probe A gemessene (Abb. 4.3)? Das Silber, das für diese Messungen verwendet wurde, wurde vor der Messung in Luft gelagert, so dass eine gewisse Ag_2O -Schichtdicke vor der Verwendung des Silberpulvers vorhanden war. Möglicherweise löst sich während des Sinterns die vorhandene Ag_2O -Schicht auf, wodurch die Absenkung der Glastransformationstemperatur um 10 °C verursacht wird. Eine Neubildung der Ag_2O -Schicht wird in der Argonatmosphäre verhindert, so dass eine weitere Absenkung der Glastransformationstemperatur gestoppt wird.

Der XRD-Phasenanalyse zur Folge lösen sich 5 Gew.% Silber in der Glasphase des LTCC-Systems vollständig auf, wenn die Probe E1 mit 3 K/min bis 730 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 10 min gehalten wird (Abb. 4.23). Nun stellte sich die Frage, wie hoch ist die maximale Silbermenge, die sich in der Glasphase des LTCC-Systems zu lösen vermag? Aus den WDX-Messergebnissen eines bei 770 °C für 10 h ausgelagerte Silber-LTCC

Diffusionspaares (Abb. 4.24) geht hervor, dass sich maximal 11 Gew.-% Silber im Glas des LTCC-Systems auflösen können. Damit lässt sich auch erklären, warum mehr als 13 Gew.-% Silber (Abb. 4.20) keine Verschiebung des Sinterbeginns der LTCC-Keramik zu tieferen Temperaturen hervorrufen.

Die Anwesenheit des Silbers in der LTCC-Keramik ruft nicht nur eine Verschiebung des Sinterbeginns zu tieferen Temperaturen sondern auch ein früheres Ende des Sinterns hervor (Abb. 4.20). Der Grund für diesen Effekt ist wieder die Ag_2O -Löslichkeit, die in diesem Fall eine niedrige Aktivierungsenergie für die Kristallisation der LTCC-Keramik hervorruft. Aus Abb. 4.22 geht hervor, dass die Aktivierungsenergie für die Kristallisation der silberfreien LTCC-Proben 539 kJ/mol beträgt. Die Aktivierungsenergie einer mit 20 Gew.-% Silber dotierten LTCC-Keramik ist um etwa 70 kJ/mol niedriger und führt damit zu einem früheren Kristallisationsbeginn der LTCC-Keramik. Je früher der Kristallisationsbeginn einsetzt, desto früher wird das Sintern der LTCC abgeschlossen.

Die durch die Silberdotierung verursachte Erniedrigung der Aktivierungsenergie hat auch einen früheren Kristallisationsbeginn der LTCC-Keramik zur Folge, was mittels XRD-Untersuchungen bestätigt wurde (Abb. 4.25). Eine silberfreie LTCC beginnt bei 870 °C zu kristallisieren, wenn sie mit 5 K/min auf 870 °C erhitzt wird, während der Kristallisationsvorgang einer mit 5 Gew.-% Ag dotierten LTCC-Keramik bei dieser Temperatur beinahe abgeschlossen ist. Als Folge des früheren Kristallisationsbeginns treten starke Unterschiede im Gefüge zwischen silberfreien und silberhaltigen LTCC-Keramik auf. Die REM-Aufnahmen der silberfreien LTCC, die bis 900 °C gesintert wurde (Abb. 4.6) weisen einen großen Anteil Glasphase auf, während die Glasphase in der silberhaltigen LTCC-Keramik kaum zu finden ist (Abb. 4.26).

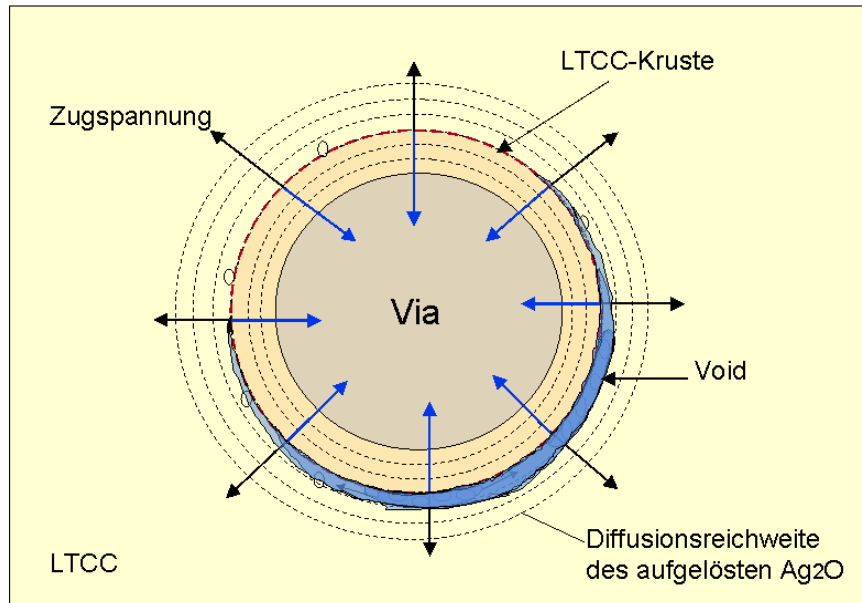


Abb. 5.3: Modellhafte Darstellung der Void-Bildung um die Ag-Vias.

Ag_2O löst sich im Glas auf und diffundiert in die Glasphase hinein. Innerhalb der Diffusionsreichweite des aufgelösten Ag_2O wird die Aktivierungsenergie für die Glaskristallisation herabgesetzt, so dass silberhaltiges Glas früher zu kristallisieren beginnt als das Glas, das außerhalb der Diffusionsreichweite des aufgelösten Ag_2O liegt (Abb. 5.3). Das Glas beginnt zuerst dort zu kristallisieren, wo die Konzentration des aufgelösten Ag_2O am größten ist, d.h. an der Grenzfläche LTCC-Silber (Via, Leiterbahn). Die gebildeten Kristallkeime haften am Silber fest, so dass sich eine kristalline Kruste um das Ag-Via bildet (Abb. 4.27b). Im Laufe des Sinterprozesses beginnt das Ag-Via zu sintern und zu schrumpfen. Infolgedessen wird die am Ag-Via fest haftende Kruste mitgezogen, so dass eine Zugspannung an der Kristallisationsfront der Kruste entsteht und Porenbildung verursacht. Die Poren werden im Laufe der Zeit größer und wachsen zusammen, so dass die Hohlräume (sog. Voids) um die Ag-Durchkontaktierungen herum entstehen (Abb. 4.27).

Außerhalb der Diffusionsreichweite des aufgelösten Ag_2O findet zu diesem Zeitpunkt keine Glaskristallisation statt, so dass infolge der angelegten uniaxialen Druckspannung das niedrigviskose Glas in die Hohlräume (Via-Voids) fließen und die Leiterbahnen, die diese Hohlräume überbrücken, wegreißen kann. Durch das Auflösen von Ag_2O , das ähnlich wie Alkalimetalle als Netzwerkwandler wirkt und durch das B_2O_3 , das vor der Kristallisationsfront der Anorthitphase voran geschoben und im Glas angereichert wird, wird

das Glas besonders niedrig viskos und fließfähig, so dass es unter der angelegten uniaxialen Spannung zur Oberfläche des LTCC-Substrates aufsteigen kann. Dieser Effekt wird in der technischen Anwendung tatsächlich beobachtet (so genanntes aufgestiegenes Glas).

Literaturverzeichnis

- [Bar95] M. W. Barsoum, "Fundamentals of Ceramics", McGraw-Hill, 1995.
- [Cha98] C-R. Chang, J-H. Jean, "Effects of Silber-Paste Formulation on Camber Development during the Cofiring of a Silver-Based, Low-Temperature-Cofired Ceramic Package", J. Am. Ceram. Soc., 80, 2805-14, 1998.
- [Cha99] C-R. Chang, J-H. Jean, "Crystallization Kinetics and Mechanism of Low-Dielectric, Low-Temperature, Cofirable CaO-B₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 82, 1725-32, 1999.
- [Che89] T. Cheng, R. Raj, "Flaw Generation During Constrained Sintering of Metal-Ceramic and Metal-Glass Multilayer Films", J. Am. Ceram. Soc., 72, 1649-55, 1989.
- [Chi97] Y-M. Chiang, D. Birnie III, W. D. Kingery, "Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering", John Wiley & Sons Inc., 1997.
- [Chi02] Y-C. Lin, J-H. Jean, "Constrained Densification Kinetics of Alumina/Borosilicate Glass + Alumina/Alumina Sandwich Structure", J. Am. Ceram. Soc., 85, 150-54, 2002.
- [Ger94] R. M. German, „Powder metallurgy science“, 2nd Edition, New Jersey, Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [Gug04] D. Gugel, "Glas und kristalline Anteile in keramischen Pulverproben: Berechnungsmodelle und ihr Vergleich mit Hochtemperaturrentgenbeugungsbildern (800 °C < T < 1000 °C), Diplomarbeit, Universität Tübingen, 2004.
- [Jea92] J-H. Jean, T. K. Gupta, "Isothermal and nonisothermal sintering kinetics of glass-filled ceramics", J. Mater. Res., 7, 3342-47, 1992.

- [Jea97] J-H. Jean, C-R. Chang, "Cofiring Kinetics and Mechanisms of an Ag-Metallized Ceramic-Filled Glass Electronic Package", J. Am. Ceram. Soc., 80, 3084-92, 1997.
- [Jea97] J-H. Jean, C-R. Chang, "Camber development during cofiring Ag-based low-dielectric-constant ceramic package", J. Mater. Res., 12, 2743-50, 1997.
- [Kin76] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [Kni93] S. H. Knickerbocker, A. H. Kumer, L. W. Herron, „Cordierite Glass-Ceramics for Ceramic Packaging“, Am. Ceram. Soc. Bull., 72, 90-95, 1993.
- [Kri94] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau „Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode“, Vieweg, 1994.
- [Leb95] A. Le Bail, "Modelling the silica glass structure by the Rietveld method", J. Non-Crys. Sol. 183, 39-42, (1995).
- [Lev64] E.M. Levin, C.R-Robbins, H.F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", Am. Ceram. Soc., 220, Fig.631, 1964.
- [Lin02] Y. C. Lin, J. H. Jean, „Constrained Densification Kinetics of Alumina/Borosilicate Glass + Alumina/Alumina Sandwich Structure“, J. Am. Ceram. Soc., 85, 150-54, 2002.
- [Lo02] C-L. Lo, J-G. Duh, B-S. Chiou, W-H. Lee, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Anorthite-Based Glass-Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 85, 2230-35, 2002.
- [Ltcc] Internet Research, www.ltcc.de, downloaded on [05.03.2005]

- [Lut98] L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Maschio, E. Pagani, "Quantitative Analysis of Silicate Glass in Ceramic Materials by the Rietveld Method", *Mat. Sci. For.* 278-280, 87-92, 1998.
- [Mat80] K. Matusita, S. Sakka, "Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis – criterion on application of Kissinger plot", *J. Non-Cryst. Sol.*, 38 & 39, 741-46, 1980.
- [MicNN] Internet Research, www.micromeritics.de/5200.html, downloaded on [21.09.2004]
- [Nis86] S. Nishigaki, J. Fukuta, S. Yano, H. Kawabe, K. Noda, M. Fukaya, "A New Low Temperature Fireable Ag Multilayer Ceramic Substrate Having Post-Fired Cu Conduct (LFC-II)", in *ISHM '86 Proceedings*, 429-37, 1986.
- [Pet76] G. Petzow, W. J. Hauptmann, "Flüssigphasensintern, Verdichtung und Gefügeausbildung", *Z. Metallkunde* 67, 579-590, 1976.
- [Pad92] N. P. Padture, H. M. Chan, "On the constrained crystallization of synthetic anorthite (CaO-Al₂O₃-2SiO₂)", *J. Mater. Res.*, 7, 170-77, 1992.
- [Par96] H. C. Park, S. H. Lee, B.K. Ryu, "Nucleation and crystallization kinetics of CaO-Al₂O₃-2SiO₂ in powdered anorthite glass", *J. Mat. Sci.*, 31, 4249-53, 1996.
- [Rot95] R. S. Roth, "Phase equilibria diagrams", Vol. XI, 433, *Am. Ceram. Soc.*, 1995.
- [Rud93] T. Rudolph, W. Pannhorst, G. Petzow, "Determination of activation energies for the crystallization of a cordierite-type glass", *J. Non. Cryst. Sol.*, 155, 273-281, 1993.
- [Sch77] H. Scholze, "Glas", Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [Sch92] W. Schatt, „Sintervorgänge“, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.

- [Str86] Z. Strand, "Glas-Ceramic Materials", Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [Tum91] R. R. Tummala, "Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s", J. Am. Ceram. Soc., 74, 895-908, 1991.
- [Tze02] S-Y. Tzeng, J-H. Jean, "Stress Development during Constrained Sintering of Alumina/Glass/Alumina Sandwich Structure", J. Am. Ceram. Soc., 85, 335-40, 2002.
- [Vog92] W. Vogel, „Glas Chemie“, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [Wak97] T. Wakasugi, A. Hirota, J. Fukunaga, R. Ota, "Solubility of Ag₂O into the Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃ system", J. Non-Cryst. Sol., 210, 141-47, 1997.
- [Wan02] Y. Wang, G. Zhang, J. Ma, "Research of LTCC/Cu, Ag multilayer substrate in microelectronic packaging", Mat. Sci. Eng, B94, 48-53, 2002.
- [Was92] A. Wascheck, "Gasadsorption und Oberflächentechnik", Labor Praxis 10/1992.
- [Wen03] T. Wenzel, K. G. Nickel, J. Glaser, H.-J. Meyer, D. Eyidi, O. Eibl, "Electron probe microanalysis of Mg-B compounds: stoichiometry and heterogeneity of superconductors", Phys. Stat. Sol. (a) 198, No. 2, 374-386 (2003).
- [Wit99] E. Wittman, E. D. Zanotto, "Surface nucleation and growth in Anorthite glass", J. Non-Cryst. Sol., 271, 94-99, 2000.
- [Xu91] X. J. Xu, C. S. Ray, D. E. Day, "Nucleation and Crystallization of Na₂O-2CaO-3SiO₂ Glass by Differential Thermal Analysis", J. Am. Ceram. Soc., 74, 909-14, 1991.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ich bedanke mich bei Prof. Fritz Aldinger dafür, dass ich die Promotionsarbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung und am Institut für Nichtmetallische und Anorganische Materialien der Universität Stuttgart durchführen konnte. Bei Dr. Georg Rixecker möchte ich mich besonders für die Betreuung seitens des Max-Planck-Institutes bedanken.

Dank sei dem Dipl.-Ing. Jörg Schäfer (AE/ETC1), der mich im stressigen Arbeitsalltag mit Rat und Tat unterstützte. Sein fachliches Wissen auf dem Gebiet der LTCC war sehr hilfreich bei der Entstehung dieser Arbeit. Bei Dipl.-Ing. Manfred Böhm (AE/ETC1) möchte ich mich besonders bedanken, für die fruchtbaren Diskussionen, die mir neue Ideen gebracht haben.

Bei Dipl.-Ing. Walter Röthlingshöfer (AE/ETC1) und Dr. Josef Weber (AE/ECC) möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mir ermöglicht haben die Messgeräte im ECC-Labor ohne jegliche Einschränkung zu nutzen. Dank sei auch der Hybrid-Gruppe (AE/QMM-1) für die regen Diskussionen und für die Möglichkeit REM-Untersuchungen in dieser Abteilung selbstständig durchführen zu können.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern des AE/ECC-Labors, Dr. Andrea Feiock, Nadja Nitsche, Christian Burdanowski, Diplomand Denis Gugel, Dipl.-Ing. Ina Eberlee, Katja Krummenauer, und Elisabeth Günther, die mir zur Seite standen und mit einem angenehmen Arbeitsklima die Stunden im Labor verkürzten. Ich möchte mich bedanken bei allen Mitarbeitern der Abteilung AE/ETC1 für das gute Arbeitsklima. Dank sei auch allen hier nicht erwähnten Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts, die mir bei der Entstehung dieser Arbeit behilflich waren.

Abstract

The object of the investigation is a Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC), which is commercially available and consists of 60 wt.% $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass and 40 wt.% Al_2O_3 . The purpose of the work is to understand the sintering behaviour of the LTCC, to describe it in terms of a model and to characterize the influence of the silver on its sintering behaviour. This was fully achieved.

Above 700 °C the glass passes over into the viscous state and the glass- Al_2O_3 mixture starts to sinter. At 775 °C the glass- Al_2O_3 mixture is completely compacted and the Al_2O_3 particles are embedded in the glass phase. At this point the Al_2O_3 particles begin to dissolve in the glass phase, whereby glass composition changes locally and at the same time the glass content increases. Although dissolved Al_2O_3 promotes crystallization of the glass and might lead to higher viscosity, the increased glass content leads to a stronger flow of the viscous glass at high heating-rates. The flow of the glass component can be reduced by varying the heating-rate. A lower heating-rate leads to an earlier start of crystallization and to a higher crystalline fraction, which reduces the flow in the sample. Even at high heating-rates a strong flow of glass can be avoided, if the original material is doped with pre-crystallized LTCC powder. In fact the doping does accelerate the crystallization, but does not lead to a higher crystalline fraction in the LTCC. As a consequence of the slow crystallization kinetics the crystallization of the LTCC is not completed during the sintering, so that following cofiring process causes further crystallization and an expansion of the sample. The reason for this expansion could not exactly be explained.

Silver has a strong influence on the sintering behaviour of the LTCC, causing the start of sintering to be shifted to lower temperatures. The reason for this effect is probably that Ag^+ ions act within the silicate glass as network modifier, just as alkaline metals do. During sintering in air the silver oxidizes to Ag_2O , which reacts with the silicate glass by breaking Si-O-Si bonds. As a consequence, the softening point of the glass is lowered, and sintering starts earlier. Silver does not only cause an earlier start, but also an earlier end of sintering. The reason for this is that silver reduces the activation energy for the glass crystallization. This does not only lead to an earlier start of crystallization and to a higher crystalline fraction, but also to void formation at the silver-LTCC boundary, which negatively affects the functionality of the microelectronic circuits.