

Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (<http://www.ub.tuwien.ac.at>).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (<http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/>).

# DIPLOMARBEIT

## Elektrische und mikrostrukturelle Charakterisierung von LTCC-Substraten für Hochtemperaturanwendungen bis 800 °C

Ausgeführt zum Zweck der Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom-Ingenieurs unter der Leitung von

Univ.Prof. Ulrich Schmid  
Institut für Sensor- und Aktuatorssysteme E366

Eingereicht an der Technischen Universität Wien  
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

von

**Reinhard Gallei**

Mat.Nr.: 0326051

Nussackergasse 169, 2831 Scheiblingkirchen-Warth

Wien, April 2010

## **Abstract**

In this diploma thesis "Low Temperature Co-Fired Ceramics" (LTCC) sintered at different temperatures are characterized. This multilayer glass-ceramic material is typically used for high frequency applications, because of its high robustness and low dielectrical loss.

The effects of the sintering temperature on the electrical properties and microstructure of these LTCC substrates at temperatures up to 800°C are investigated. Therefore leakage currents through the LTCC samples, which were sintered at different temperatures, are measured employing a new build-up computer-aided measurement setup in a modified tube furnace.

The material analyses are done by means of X-ray diffraction (XRD) determining the crystalline phases, scanning electron microscopy (SEM) for surface analysis and transmission electron microscopy (TEM) for analysing the chemical composition as well as characterization of phase composition.

From the results of the leakage current measurements different activation energies of the samples can be determined and correlated to the crystallographic phases and pores in the LTCC material. Furthermore using the XRD results and TEM analyses the crystallisation process can be described.

## Kurzfassung

In dieser Diplomarbeit werden glaskeramische Mehrlagensubstrate, sogenannte „Low Temperature Co-Fired Ceramics“ (LTCC), die bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden, charakterisiert. Diese werden vor allem wegen ihrer Robustheit und geringen dielektrischen Verluste für Hochfrequenzanwendungen eingesetzt.

Die Auswirkungen der Sintertemperatur auf die elektrischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der LTCC-Substrate werden bei Temperaturen bis 800°C untersucht. Dazu werden an einem neu konstruierten, computerunterstützten Messaufbau Leckströme durch zuvor unterschiedlich gesinterte LTCC-Proben in einem modifizierten Rohrofen gemessen.

Für die Werkstoffanalysen werden Röntgendiffraktometrie (XRD) zur Bestimmung der kristallinen Phasen, sowie Raster (REM)- bzw. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Visualisierung der Mikrostruktur verwendet. Zusätzlich erfolgt eine Elementanalyse mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX). Aus den Leckstrommessungen können abweichende Aktivierungsenergien bestimmt werden, die sich mit den bildenden Phasen sowie der Porendichte des LTCC-Materials korrelieren lassen. Desweiteren erlauben die XRD-Ergebnisse zusammen mit den TEM-Analysen die Kristallisationsvorgänge während des Sinterns zu beschreiben.

# Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Diplomarbeit unterstützt haben. Das Zustandekommen der Arbeit wäre ohne den Beitrag meiner Kollegen in dieser Form nicht möglich gewesen.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich Univ. Prof. Ulrich Schmid für die hervorragende Betreuung, seine Ratschläge und seine Geduld aussprechen.

Weiters danke ich allen Kollegen der Abteilung für Mikrosystemtechnik für das angenehme Arbeitsklima und die Hilfestellung jeglicher Art.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Abteilung für Angewandte Materialwissenschaften in der Elektronik (AEM), die mir immer wieder mit Rat und Tat zur Seite standen. Insbesondere danke ich Dipl.-Ing. Dr. techn. Walter Smetana für seine Beratung, vor Allem beim Aufbau des Messplatzes und bei der Proben-Herstellung.

Ich danke auch Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Erich Halwax vom Institut für Chemische Technologien und Analytik für die Möglichkeit der XRD-Analyse.

Außerdem richte ich meinen Dank auch an Dipl.-Ing. Dr.techn. Sabine Schwarz und Dipl.-Ing. Dr. techn. Johannes Bernardi von der Service-Einrichtung für Transmissions-Elektronenmikroskopie (USTEM) für die Analyse mit durch die Raster- und Transmissions-Elektronenmikroskopie.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2. Grundlagen der LTCC-Technologie</b>	<b>8</b>
2.1. Herstellungsprozesse	8
2.1.1. Folienproduktion	8
2.1.2. Stanzen bzw. Laserschneiden	8
2.1.3. Siebdruckverfahren	8
2.1.4. Laminieren	8
2.1.5. Sintern	8
2.2. Substratmaterialien	8
2.3. Pasten	8
2.3.1. Metallisierungen	8
2.3.2. Widerstände	8
2.3.3. Dielektrika	8
2.4. Anwendungsgebiete der LTCC-Technik	8
<b>3. Probenherstellung</b>	<b>8</b>
3.1. Folienzuschnitt	8
3.2. Siebdruck-Prozess	8
3.2.1. Siebvorbereitung	8
3.2.2. Drucken der Elektroden	8
3.3. Sintern der Proben	8
3.4. Kontaktierung	8
3.4.1. Messinghülsen	8
3.4.2. Kontaktierung der Proben	8
3.5. Impulsschweißen	8
3.5.1. Grundprinzip des angewendeten Schweißverfahrens	8
3.5.2. Modifizierung des vorhandenen Schweißgerätes	8
3.5.3. Anschweißen des Ag-Drahtes	8

<b>4. Messvorrichtungen und Charakterisierungsverfahren .....</b>	<b>8</b>
4.1. Messplatz zur elektrischen Hochtemperaturcharakterisierung .....	8
4.1.1. Modifizierung des Rohrofens.....	8
4.1.2. Temperaturregelung des Rohrofens.....	8
4.1.3. Messwerverfassung mit LabVIEW .....	8
4.2. Morphologische Analysemethoden .....	8
4.2.1. Analyse durch Röntgenbeugung (XRD) .....	8
4.2.2. REM .....	8
4.2.3. TEM .....	8
<b>5. Charakterisierung gesinterter LTCC- Substratmaterialien .....</b>	<b>8</b>
5.1. Theoretische Grundlagen.....	8
5.1.1. Volumenwiderstand .....	8
5.1.2. Leitungsmechanismen .....	8
5.1.3. Arrheniusdarstellung .....	8
5.2. Experimentelle Ergebnisse.....	8
5.2.1. Temperatureinstellung am Rohrofen .....	8
5.2.2. DC-Messung .....	8
5.2.3. XRD-, REM- und TEM-Analysemethoden .....	8
5.3. Diskussion.....	8
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>8</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>8</b>

## 1. Einleitung

Die LTCC (Low Temperature Co-Fired Ceramics)-Technologie ermöglicht den Aufbau robuster, mehrlagiger Keramik-Schaltungsträger. Die LTCC-Substrate sind Glas-Keramiken, die bei Temperaturen zwischen 850 – 900°C gesintert werden. Im Vergleich zur HTCC (High Temperature Co-Fired Ceramics)-Technologie mit Sintertemperaturen ab 1300°C erlaubt die Verwendung von Glaskeramiken aufgrund der deutlich reduzierten Sintertemperatur den Einsatz von verlustarmen Leitermaterialien, wie Silber und Gold. Dadurch eignet sich diese Technologieplattform vor allem für die Realisierung von zuverlässigen Hochfrequenz-Substraten. In Abbildung 1-1 ist ein kompakt ausgeführtes Transceiver-Modul für 24,5 bis 26,5 GHz als Beispiel dargestellt [1-1].

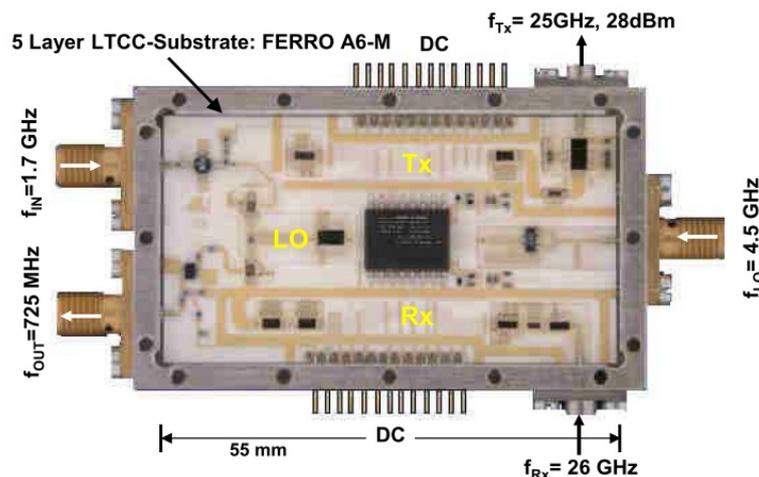


Abbildung 1-1: Transceiver-Modul [1-1]

Als Ausgangsmaterialien dienen flexible Keramikfolien, die durch eine spezielle Mischung von Inhaltsstoffen (Füllermaterial, Glasanteil, Binder) optimierte Eigenschaften insbesondere für Hochfrequenz-Anwendungen aufweisen. Das LTCC-Substrat in Abbildung 1-1 weist z.B. besonders geringe dielektrische Verluste auf. Durch Stanzen bzw. Laserschneiden lassen sich ohne großen technologischen Aufwand Vias und Kavitäten in den Keramikfolien realisieren. Anschließend werden in einem Dickfilmprozess Leiterbahnen, passive elektronische Bauelemente (Widerstände, Spulen, Kondensatoren), aber auch dielektrische Schichten aufgebracht. Nach dem Verpressen der einzelnen Lagen zu einem Stapel, dem sogenannten Laminiervorgang, erfolgt das gleichzeitige,

und daher relativ kostengünstige, Sintern aller Folien inklusive der Metallisierungsschichten. Dabei werden die Bindemittel entfernt und es kommt zur Verdichtung des Materials. Im Anschluss kann eine elektrische Kontaktierung bzw. Weiterbearbeitung mit Dickfilm-, Bond und SMD (Surface Mounted Devices)-Technologie erfolgen, so dass ein hochintegrierter, kompakter Schaltungsträger entsteht.

Aufgrund der moderaten Kosten und der hohen Zuverlässigkeit bei mechanischer und thermischer Belastung werden z.B. Motorsteuerungseinheiten für die Automobilindustrie in LTCC-Bauweise hergestellt (siehe Abbildung 1-2) [1-1, 1-2, 1-3].

Durch die Strukturierung der einzelnen Keramikfolien und der Verbindung zu einem Stapel sind zudem auch dreidimensionale Strukturen und die Herstellung von miniaturisierten Systemen, z.B. für die Mikrofluidik, möglich [2-22].



**Abbildung 1-2: Motorsteuerungseinheit [1-3]**

#### Motivation:

Diese Arbeit hat zum Ziel, LTCC-Materialien bis zu Temperaturen von 800°C elektrisch zu charakterisieren, um ihre Eignung für sensorische Anwendungen unter rauen Umgebungsbedingungen bewerten zu können. Ferner sind die mikrostrukturellen Veränderungen zu erfassen und mit den elektrischen Messergebnissen zu korrelieren. Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der experimentellen Charakterisierung von LTCC-Substraten, welche bei verschiedenen Temperaturen gesintert wurden. Der Einfluss dieses wichtigen Herstellungsparameters von LTCC-Substraten auf das Leckstromverhaltens und dem mikrostrukturellen Aufbau der Proben soll detailliert untersucht werden.

Aufbau der Arbeit:

Zur Einführung in das Themengebiet dient das zweite Kapitel „Grundlagen der LTCC-Technologie“. Es beinhaltet eine Beschreibung der Herstellungsprozesse, gibt eine Übersicht über die verwendeten Materialien und wird mit einigen typischen Anwendungsbeispielen der LTCC-Technologie abgeschlossen. Im Kapitel 3 „Probenherstellung“ folgen die verwendeten Herstellungsprozesse zur Realisierung der LTCC-Proben und die für die elektrische Charakterisierung notwendigen Präparationsschritte. Der Aufbau eines spezifischen Messplatzes zur elektrischen Hochtemperaturcharakterisierung ist ein zentraler Schwerpunkt des vierten Kapitels „Messvorrichtung und Charakterisierungsverfahren“. Neben dem verwendeten Rohofen wird ausführlich die Temperatur-Regeleinheit und die Messwerterfassung mit Hilfe eines LABVIEW-Programms vorgestellt. Ferner werden in diesem Kapitel die Analyseverfahren (XRD, REM/EDX, TEM) beschrieben, die in dieser Arbeit zur mikrostrukturellen Charakterisierung der LTCC-Proben eingesetzt werden. Das Kapitel 5 „Charakterisierung gesinterter LTCC-Substratmaterialien“ beinhaltet einen theoretischen Teil, welcher für die Auswertung der elektrischen Messergebnisse notwendig ist und Grundlagen über Leitungsmechanismen und ihre Temperaturabhängigkeit enthält. Zudem werden in diesem Kapitel die experimentellen Ergebnisse, die aus den Hochtemperaturmessungen gewonnen wurden, dem Leser vorgestellt und diskutiert. Das sechste Kapitel, das die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfasst und einen Ausblick auf zukünftige Arbeiten gibt, rundet diese Arbeit ab.

## 2. Grundlagen der LTCC-Technologie

Der folgende Abschnitt dient als grundlegende Einführung in die LTCC-Technologie. Auf die Beschreibung einzelner Prozesse bei der Herstellung integrierter Keramik-Mehrlagenschaltungen folgt eine Übersicht der typisch verwendeten Materialien. Den Abschluss dieses Kapitels bilden gängige Anwendungsbereiche der LTCC-Mehrlagensubstrate.

### 2.1. Herstellungsprozesse

#### 2.1.1. Folienproduktion

Als Ausgangsstoffe für LTCC-Substrate verwendet man Glas- und Keramik-Pulver. Diese werden zusammen mit Lösungsmittel, Bindemittel, Weichmacher und weiteren Additiven zu einer Dispersion hoher Reinheit verarbeitet. Abbildung 2-1 zeigt den prinzipiellen Ablauf beim Foliengießen, wobei aus dem Schlicker eine flexible Folie entsteht: Ein Rollensystem („Mylar coil“ und „Green Ceramic coil“) bewegt eine Trägerfolie aus Kunststoff (Polyesterfolie oder Mylar-Folie), auf der der Schlicker („Ceramic Slurry“) aufgebracht wird. Durch die Dosier rakel („Doctor Blade“) lässt sich die Dicke der Schicht einstellen. Die Trockenzone („Hot Air“) sorgt für ein partielles Austreiben der Lösungsmittel und für eine Aushärtung zur Grünfolie („Green Tape“), welche abschließend zusammen mit der Trägerfolie auf eine Rolle gewickelt wird. Der gesamte Ablauf erfordert eine strenge Prozesskontrolle, um zulässige Toleranzen der Dimensionen nach dem Sintern der Folie zu gewährleisten [2-1, 2-2].

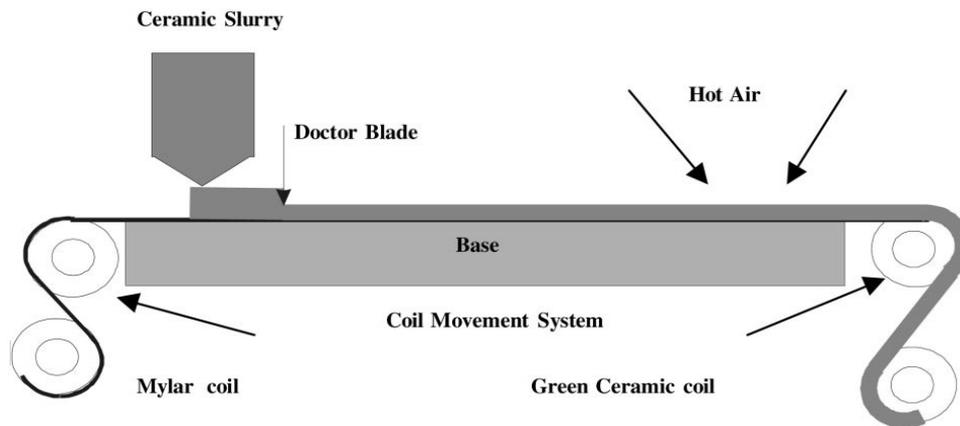


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Foliengießens [2-2]

### 2.1.2. Stanzen bzw. Laserschneiden

Für den Aufbau eines dreidimensionalen Systems durch Mehrlagen-Technik ist eine Bearbeitung jeder einzelnen Grünfolie nötig. Dazu werden bei diesem Prozess Durchgangslöcher für elektrische Verbindungen und thermische Leitung zur Wärmeabfuhr zwischen den Lagen (sog. elektrische und thermische Vias), Marker für die Orientierung und Registrierung hergestellt.

In der Volumenproduktion wird dies durch einen Stanzvorgang erreicht, wobei bis zu mehrere zehntausend Löcher pro Minute hoher Uniformität mit Radien von  $75\ \mu\text{m}$  –  $400\ \mu\text{m}$  erzeugt werden können [2-1, 2-6]. Es lassen sich jedoch auch Durchgangslöcher mit einem Radius von  $30\ \mu\text{m}$  herstellen [2-6].

Flexibler und für die Produktion von Prototypen billiger ist der Einsatz eines Lasers. Zusätzlich dient der Laser für die Herstellung von Kavitäten und zum Abgleich von später aufgetragenen Widerständen. Zum Einsatz kommen dabei  $\text{CO}_2$ -, Nd:YAG-, oder UV-Laser (frequenz-verdreifachter Nd:YAG-Laser), welche in dieser Reihenfolge immer kleinere Radien („Spotsize“) ermöglichen:

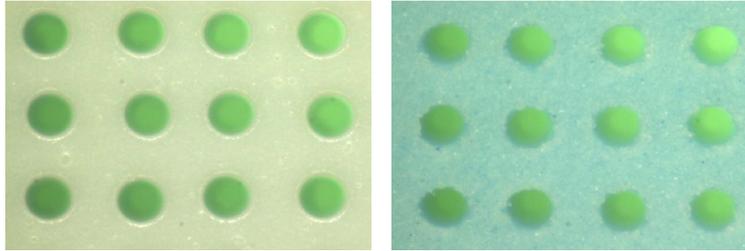
$\text{CO}_2$ -Laser (Wellenlänge:  $10,6\ \mu\text{m}$ ):  $\sim 70\ \mu\text{m}$

Nd:YAG-Laser (Wellenlänge:  $1,064\ \mu\text{m}$ ):  $\sim 50\ \mu\text{m}$

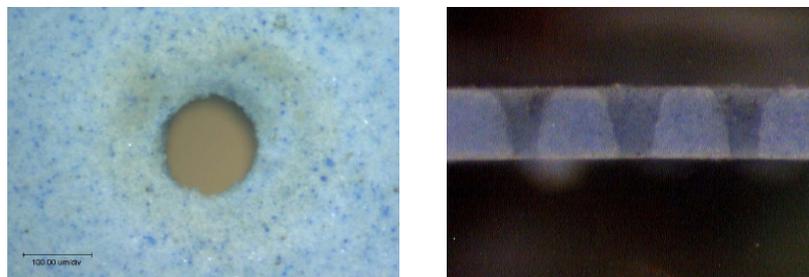
UV-Laser (Wellenlänge:  $0,355\ \mu\text{m}$ ):  $15\text{-}20\ \mu\text{m}$

Der UV-Laser liefert die besten Ergebnisse, aber erreicht nicht die Qualität eines Stanzvorganges [2-6].

Den Vergleich von gestanzten und lasergeschnittenen Durchgangslöchern zeigen die Abbildungen 2-2 und 2-3.



**Abbildung 2-2: Gestanzte Durchgangslöcher mit einem Radius von 55 µm**  
Linkes Teilbild: Loch-Eingang, rechtes Teilbild: Loch-Ausgang [2-6]



**Abbildung 2-3: Lasergeschnittene Durchgangslöcher mit einem Radius von ca. 100 µm**  
Linkes Teilbild: Lochausgang, rechtes Teilbild: Querschnitt der Löcher [2-6]

Anhand einer Layout-Datei (z.B. CAD-Datei) wird der Laserstrahl computergesteuert geführt und die Strukturen bei geeigneten Laserparametern (Leistung, Frequenz, Führungsgeschwindigkeit) aus der Grünfolie geschnitten [2-4]. Durch eine Absaugvorrichtung oder Zufuhr von Druckluft wird die bearbeitete Folie während des Schneidevorgangs frei von Verunreinigungen gehalten [2-3]. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich durch höhere Führungsgeschwindigkeit des Lasers kleinere Radien realisieren lassen [2-5].

### 2.1.3. Siebdruckverfahren

Das Siebdruckverfahren gehört zu den charakteristischen Prozessen der Dickfilm-Technologie und wird auch bei der Applizierung von Pasten oder Pastensystemen auf LTCC-Mehrlagenkeramiken verwendet. Die Grundbestandteile sind: Sieb mit aufgebrachtener Beschichtung, Druck- und Flut-Rakel, Dickfilm-Paste und Substrat. Die Beschichtung ist ein UV-licht-empfindlicher Film und wird in einem fotolithografischen Prozess derart strukturiert, dass die Paste beim Druckvorgang

nur an den geöffneten Stellen durch das Sieb appliziert wird. Das Sieb besteht meist aus einem feinen, gespannten Gitter aus rostfreiem Stahl und wird hauptsächlich anhand der Maschenzahl unterschieden (Einheit: mesh/in<sup>2</sup>). So sind bei 325 mesh/in<sup>2</sup> Linienbreiten von 125 µm möglich [2-24].

Die Paste wird über oder vor den Strukturen vor der Druck-Rakel („Squeegee“) auf das Sieb („Screen“) aufgebracht, das sich in einem gewissen Abstand zum Substrat befindet (Siebabsprung, siehe Abbildung 2-4, oberes Teilbild). Beim Druckvorgang bewegt sich die Rakel unter Druck über die Paste. Aufgrund des thixotropen Verhaltens erhöht sich durch diesen Schervorgang die Viskosität der Paste. Somit kann diese durch das Sieb auf das Substrat übertragen werden (siehe Abbildung 2-4, mittleres und unteres Teilbild).

Letztlich erfolgt ein Abheben der Druck-Rakel und die restliche Paste wird durch die Flut-Rakel zur Ausgangsposition zurück transportiert.

Das Füllen der gestanzten oder lasergeschnittenen Durchgangslöcher (Vias) erfolgt mit den Geräten, die für das Siebdruckverfahren verwendet werden: Nach einer optischen Ausrichtung werden geeignete Pasten (für z.B. elektrische Verbindung zwischen den Lagen oder thermische Leitung nach außen) durch eine 150 bis 200 µm dicke, direkt auf der Grünfolie aufliegende Messing- oder Stahlschablone gedrückt. Deren Lochmuster entspricht dabei genau dem des Substrates [2-1, 2-7, 2-8].

Nach dem Siebdruck werden die Lösungsmittel aus den Pasten im Trockenofen bei etwa 80 bis 100°C für 5 – 30 min, abhängig vom Material, ausgetrieben. Weitere Druckvorgänge können direkt im Anschluss erfolgen [2-14, 2-24, 2-25].

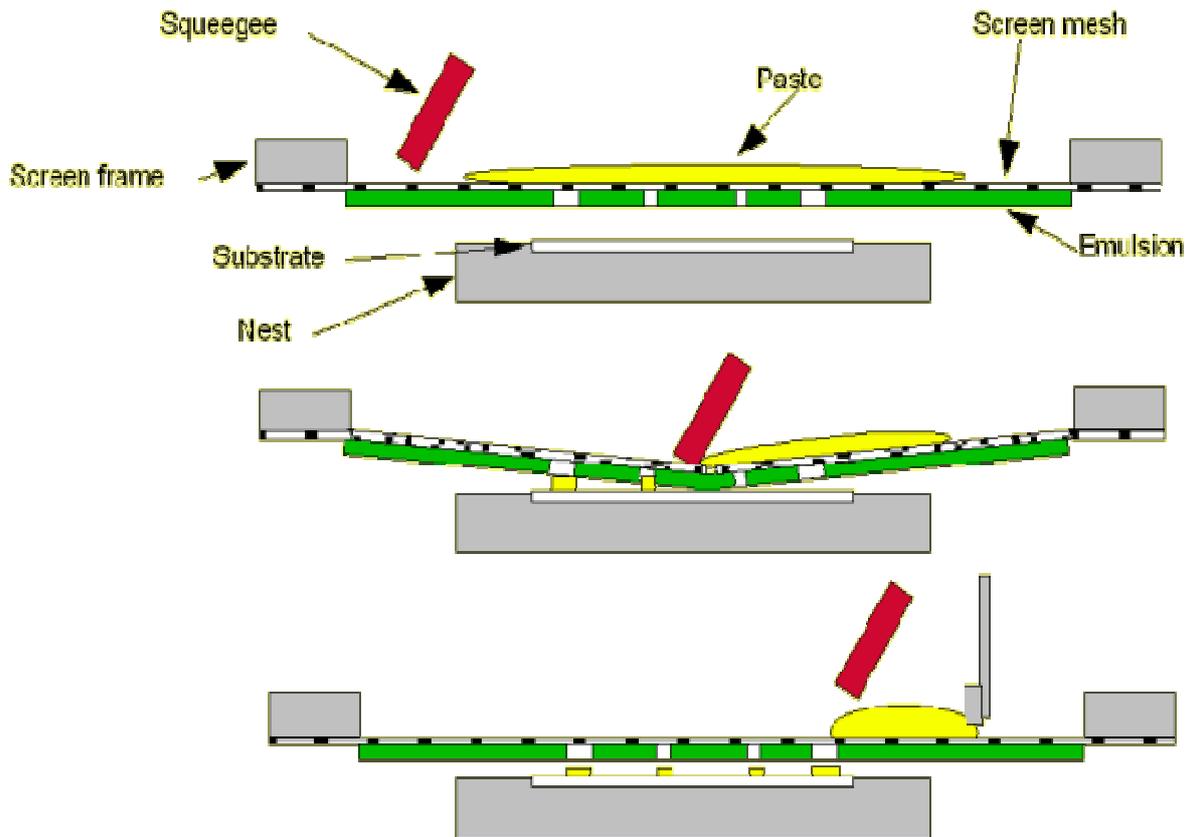


Abbildung 2-4: Grundlegender Siebdruck-Prozess [2-8]

### 2.1.4. Laminieren

Die bedruckten Grünfolien werden übereinander in der richtigen Position und Orientierung (entsprechend der Richtung beim Foliengießen) in einer Justier- und Fixier-Einheit gestapelt. Dies wird durch Abbildung 2-5 veranschaulicht. Dabei können Markierungen an der Vorrichtung oder ein optisches Ausrichtungssystem hilfreich sein.

Beim uniaxialen Laminieren wird der Grünfolien-Stapel zwischen zwei beheizten Platten (70-80°C) unter einem Druck von 200 bar, typischerweise für 10 Min. gepresst. Das viskose Verhalten der Folien führt bei dieser Methode speziell an den Ecken zu hohe Abweichungen vom ursprünglichen Design.

Dieser Nachteil ergibt sich nicht beim isostatischen Laminieren. Die bedruckten und gestapelten Folien werden mit Beuteln dicht versiegelt und unter Wasser in einem Druckkessel bei 350 bar und 70-80°C 10 Min. verpresst. Eine Deformation der Kavitäten und Fenstern wird durch Einlagen verhindert. Dem Laminieren

folgen ein Zuschneiden mit Präzisionssägen und ein Schleifvorgang, um scharfe Kanten und entstandene Grate zu entfernen.

Nach diesem Prozess erhält man sogenannte ungefeuerte Substrate oder Grün-Lamine [2-1, 2-25].

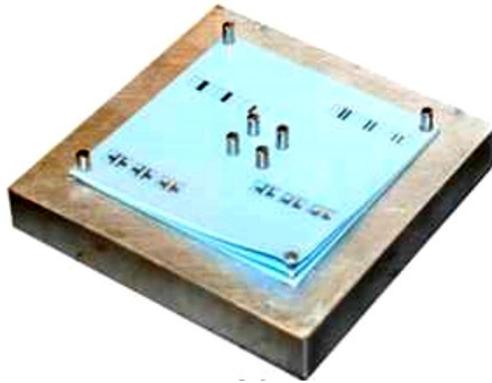


Abbildung 2-5: Justier- und Fixier-Einheit [2-25]

### 2.1.5. Sintern

Als Sintern bezeichnet man das Verdichten von pulverförmigen Zusammenschlüssen durch Diffusion und das Zusammenwachsen der Körner. Dabei werden Poren aus dem Material entfernt und es kommt zu einem Schrumpfen des Materials, das in x- und y-Richtung über 20% betragen kann.

Grundsätzlich tritt beim Flüssigphasensintervorgang ein Materialtransport (hauptsächlich Diffusion und viskoses Fließen) auf, für dessen Aktivierung und Aufrechterhaltung eine Energiequelle notwendig ist (Wärmeenergie) [2-9].

Bei der LTCC-Herstellung werden die Glaskeramik-Substrate zusammen mit den aufgetragenen Pasten unter dem Einfluss eines Temperaturprofils in einem Durchlauf- oder Muffelofen verdichtet („Co-Firing“) [2-2].

Der Sinterprozess wird im Folgenden detailliert beschrieben:

Zunächst erfolgt das so genannte Ausbrennen der Lösungsmittel, Bindemitteln, usw. aus den Grünfolien bei 350°C (siehe Abbildung 2-6). Die Zufuhr thermischer Energie bewirkt eine Verdampfung der organischen Bestandteile und einen Massetransport der organischen Bestandteile durch die poröse Glaskeramik nach außen, wo es schließlich zur Oxidation kommt. Die Menge der verfügbaren Wärme bestimmt dabei die Rate der gelösten Verdampfungsprodukte, da diese

direkt für den endothermen Abbau verantwortlich ist. Weitere Einflussfaktoren sind die Dicke der Grünfolie, welche Einfluss auf die Verteilung der organischen Stoffe hat, und die Morphologie der Porosität, die den fluidischen Widerstand des Massetransports beeinflusst.

Das Bindemittel dient zur Stabilisierung des Grünlaminats bis zum Einsetzen der Verdichtung und darf nicht zu schnell abgebaut werden, um Wölbungen beim Sintern innerhalb der Schichten zu verhindern. Andererseits muss der Binder vor dem Verschließen der Poren durch das Verdichten entfernt werden.

Das Ausbrennen der Binde- und Lösungsmittel gehört zu den komplexesten Vorgängen bei der Herstellung von Mehrschichtkeramiken. Schon am Beginn der Folienherstellung können durch angepasste organische Zusätze mögliche Schwierigkeiten beim Prozess vermieden werden [2-1].

Anschließend findet die eigentliche Sinterung in Form eines Verdichtungsprozesses bei etwa 800°C bis 900°C statt (siehe Abbildung 2-6).

Zur Veranschaulichung dient ein vereinfachtes Sinter-Modell für Glaskeramiken: Es werden kugelförmige Glas- und Aluminiumoxid-Bestandteile, bzw. Körner, angenommen (siehe Abbildung 2-5, linkes Teilbild „Bevor firing“). Bei der Sintertemperatur ( $T_{\text{peak}}$ ) geht der Glasanteil in die flüssige Phase über, während das Aluminiumoxid sich nach wie vor in einem festen Zustand befindet und vom Glas benetzt wird (siehe Abbildung 2-5, rechtes Teilbild „After firing“).

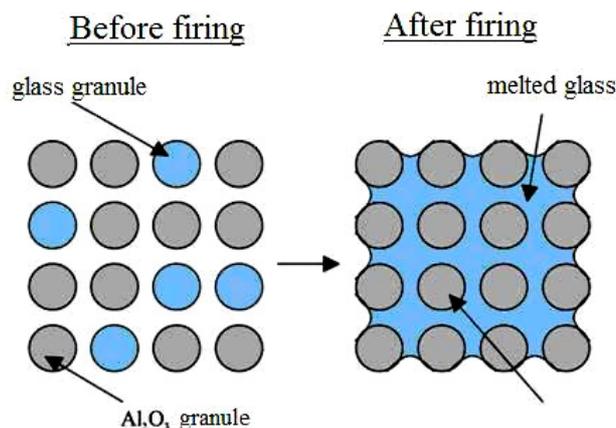


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Sinterprozesses [2-24]

Ermöglicht wird dies durch zwei Effekte:

- a) Kompatible Oberflächenenergien

Ein System ist immer bestrebt einen thermodynamisch stabilen Zustand durch Minimierung der freien Energie, in diesem Fall der Oberflächenenergie,

einzunehmen. Erreicht wird dies durch Bedecken des Stoffes mit hoher Oberflächenenergie (feste Aluminiumoxid-Körner) mit einem Stoff geringer Oberflächenenergie (Glas in flüssiger Phase).

#### b) Kapillarität

Die Adhäsionskräfte zwischen Glas und Aluminiumoxid übertreffen bei Weitem die Kohäsionskräfte im Glas. Als Folge entstehen in besonders engen Kanälen zwischen den Aluminiumoxid-Körnern hohe Kapillardrücke, die die Materialverdichtung durch folgende Mechanismen unterstützen:

- Neuordnung der Körner für eine höhere Packungsdichte, Verschieben von Korngrenzen und
- Wachstum von Sinterhälsen

Dieser Prozess wird durch ein Schrumpfen der Grünfolie und der Pasten begleitet, da der Raum zwischen den Körnern (Poren) durch die flüssige Glasphase eingenommen wird [2-2, 2-9, 2-24].

Der anschließende Abkühlvorgang (siehe Abbildung 2-6) muss so gewählt werden, dass ein thermischer Schock und die daraus folgende thermo-mechanischen Verspannungen im Material vermieden werden [2-9]. Im Vergleich zur HTCC-Technologie wird beim LTCC-Sinterprozess keine reduzierte Atmosphäre benötigt, da die Sintertemperaturen deutlich reduziert sind [2-1].

Ein Vorteil gegenüber der konventionellen Dickfilmtechnik zeigt sich bei einer hohen Anzahl an Lagen: Es ist keine aufeinander folgende Laminierung und Sinterung nötig. Alle Lagen können zusammen laminiert und anschließend gesintert werden. Neben der Kostenersparnis wird dadurch ein Aufwölben der Lagen und eine Degradation von Leiterbahnen vermieden [2-7].

Nach dem Sintern ist es möglich, weitere Strukturen in Dünnschichttechnik (Sputter- und Ätzprozess) herzustellen. Aber auch zusätzliche Dickschichten im Siebdruckverfahren können erzeugt werden, welche im sogenannten Post-Firing gesintert werden. Dies ist oft bei Bonding-Flächen für eine bessere Haftung der Pasten und höhere Genauigkeit notwendig [2-1, [2-7].

In der Volumenproduktion erfolgen abschließend das Bestücken mit SMD-Komponenten, das Bonden von Chips, sowie die Vereinzelung der gesinterten Keramikstapel mit dem Laser [2-3].

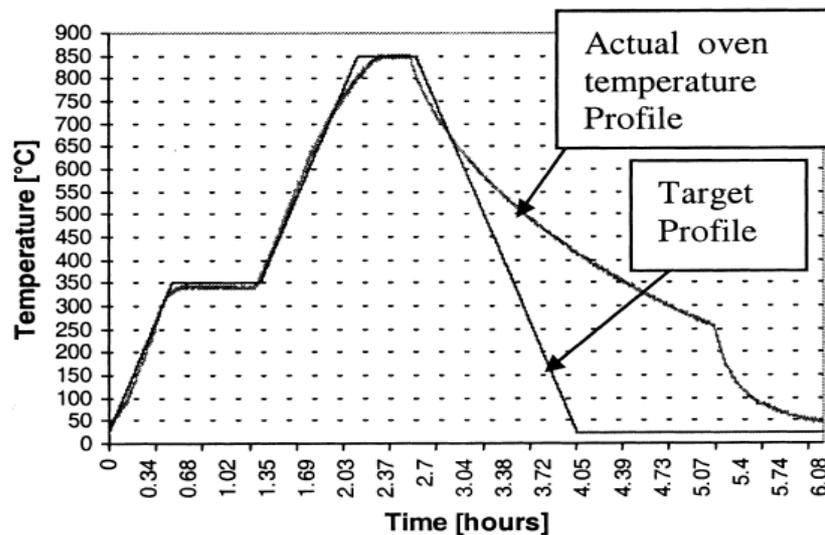


Abbildung 2-6: Typisches Temperaturprofil für LTCC-Materialien

## 2.2. Substratmaterialien

Zu den typischen LTCC-Substrat-Werkstoffen zählen Sinterglaskeramiken (Glass Ceramics, GC) mit einem Glasanteil von über 95% und glaskeramische Komposite (Glass Ceramic Composites, GCC) mit mindestens 50% Glas. Eine Weiterentwicklung hinsichtlich stark reduzieren Glasgehaltes (Glass Bonded Ceramics, GBC) ist möglich [2-10]. In Abbildung 2-7 werden die unterschiedlichen LTCC-Substrat-Werkstoffe und ihre Zusammensetzung dargestellt.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht einiger Hersteller kommerziell erhältlicher LTCC-Materialien. Neben Sinterparametern sind typische Werte physikalischer und elektrischer Größen im gesinterten Zustand bei 25°C angegeben.

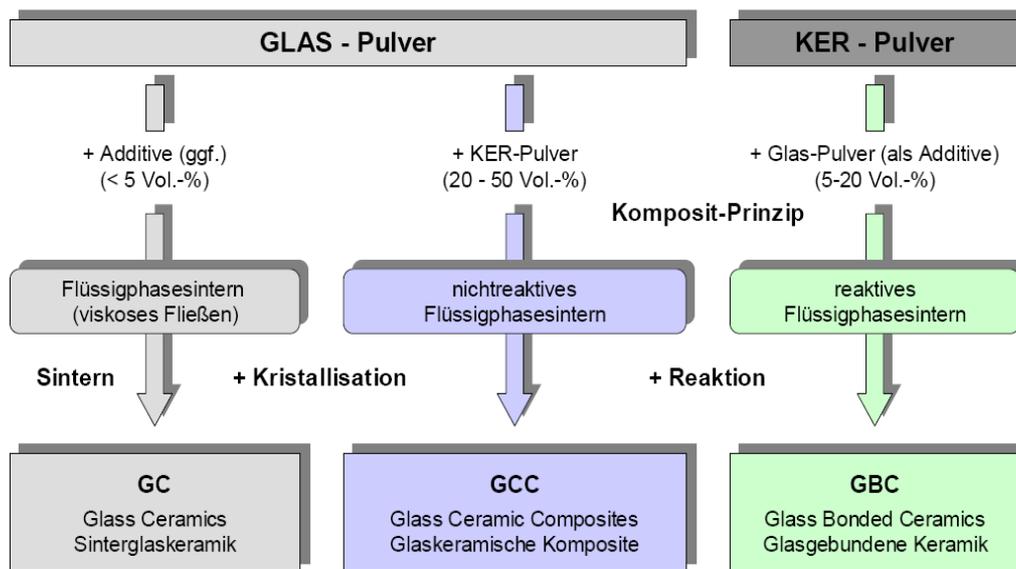


Abbildung 2-7: LTCC-Werkstoffvarianten [2-10]

### 2.3. Pasten

Die Hauptanforderungen an Pasten für Mehrlagen-Keramiken bzw. LTCC-Systeme sind das Erreichen einer hohen Qualität beim Siebdruckprozess und bei der Co-Feuerung mit den Grünfolien, d.h. keine Rissbildung, keine Delamination der Pasten vom Substrat und ein geringer Porositätsgrad [2-1].

Als Ausgangsstoffe dienen dabei Glaspulver, organische Binder und Lösungsmittel. Dem Verwendungszweck entsprechend werden ferner bestimmte Zusätze beigegeben: Metalle für Leitpasten bzw. Metallisierungen, Metalle und Metalloxide für Widerstandspasten, Gläser und Keramiken für Isolationspasten [2-18].

Handelsname	Heratape CT700	Heratape CT707	A6-M	GreenTape 951	CeramTape GC	41010
Hersteller	Heraeus	Heraeus	Ferro	DuPont	CeramTec	ESL
Sintertemperatur (°C)	850 - 865	865	850	850	880 - 920	850 - 875
Schrumpfung (%) x, y-Achse	14,4	17 ± 0,5	15,2 ± 0,3	12,7 ± 0,3	21,4 ± 0,5	13 ± 0,5
z-Achse	14,9	28 ± 4	24 ± 0,3	15,0 ± 0,5	18 ± 0,5	17 ± 1
Thermischer Ausdehnungs- Koeffizient (ppm/K)	6,7	8,2 @ 25 - 300°C 10,8 @ 25 - 600°C	7,0	5,8	5,3 ± 0,4	7 @ 25 - 300°C
Thermische Leitfähigkeit (W/mK)	4,3	unbekannt	2,0	3,3	2,2 ± 1,0	2,5 - 3,0
Biegefestigkeit (MPa)	170	unbekannt	170	320	≥ 170	unbekannt
Dielektrizitäts- Konstante	7,5 - 7,9 @ 1 kHz	6,38 ± 0,5 @ 2,5 GHz	5,9 ± 0,2 @ 1-100 GHz	7,8 ± 0,2 @ 10 GHz	7,9 ± 0,6 @ 1 MHz	7,0 - 8,0 @ 1 MHz
Verlustwinkel	0,0021 @ 1 kHz	< 0,05 @ 2,5 GHz	< 0,002 @ 1-100 GHz	0,0140 @ 10 GHz	< 0,002 @ 1 MHz	≤ 0,005 @ 1MHz
Bulk-Widerstand (Ωcm)	> 10 <sup>13</sup>	unbekannt	> 10 <sup>12</sup>	> 10 <sup>12</sup>	> 10 <sup>12</sup>	≥ 10 <sup>12</sup>
Referenz	[2-11]	[2-12]	[2-13]	[2-14]	[2-15]	[2-16]

Tabelle 2-1: Einige LTCC-Substratmaterialien und deren Eigenschaften  
(Quellenangabe in der letzten Zeile)

### 2.3.1. Metallisierungen

Die Sintertemperatur von LTCC-Laminaten ( $< 900^{\circ}\text{C}$ ) erlaubt den Einsatz von Metallen mit höchster Leitfähigkeit. LTCC-Metallisierungen basieren daher auf Ag, Au, Pd, Pt und Cu bzw. Legierungen wie Ag/Pd und Ag/Pt.

Im Gegensatz dazu sind bei der HTCC-Technologie Metalle mit höherem Schmelzpunkt (W und Mo) erforderlich, da bei dem Co-Sintern Temperaturen  $\geq 1600^{\circ}\text{C}$  auftreten [2-1, 2-3].

Hersteller, wie z.B. Heraeus, DuPont oder Electro-Science Laboratories (ESL), produzieren speziell auf ihre LTCC-Grünfolien abgestimmte Pasten, um unterschiedliche, elektrische Verbindungsarten zu schaffen:

- Innere und äußere Leiterbahnen für das Co-Sintern
- Metall-Pads zum Drahtbonden (Au und Al), Löten und Schweißen für Co-Feuerung
- Innere und äußere Leiterbahnen zum Bedrucken nach dem Sintervorgang
- Metall-Pads zum Drahtbonden (Au und Al), Löten und Schweißen zum Bedrucken nach dem Sintervorgang
- Füllen der Durchgangslöcher

Kupferpasten sind zwar für alle elektrischen Verbindungen einsetzbar, verlangen aber eine weitere Metallisierung, um Drahtboden, Löten oder Schweißen zu ermöglichen. Auch die Sinteratmosphäre ist anzupassen. Generell sind Leitpasten gefordert, die einen geringen, elektrischen Widerstand, Kompatibilität mit anderen Pasten und gute Haftung auf dem Substrat aufweisen [2-1, 2-18].

Beispielhaft sind in Tabelle 2 grundlegende Eigenschaften von Gold- und Silber-Pasten gegenüber gestellt:

Parameter / Hersteller	Ferro		DuPont	
	Au	Ag	Au	Ag
Oberflächenwiderstand in mΩ (bei 25,4 µm Schichtdicke)	2-3	1,5-2	3-5	3-3,3
Schichtdicke in µm (vor dem Sintern)	15-30	9-16	13-25	16-24
Schichtdicke in µm (nach dem Sintern)	8-15	6-12	6-15	5-25
Minimale Linienbreite in µm	100	100-125	100-125	100-125

Tabelle 2-2: Au- und Ag-Pasten unterschiedlicher Hersteller [2-24]

### 2.3.2. Widerstände

LTCC-Mehrlagenkeramik-Schaltungen bieten die Möglichkeit der Integration von Widerständen, welche sich über einen großen Wertebereich erstrecken. Neben den Metall/Glas-Kompositen sei das RuO<sub>2</sub>/Glas-System zu erwähnen. Es weist eine gute Haftung auf und der Widerstandswert lässt sich kontinuierlich mit dem Metalloxidgehalt verändern. Bemerkenswert ist jedoch der geringe Temperaturkoeffizient des Widerstandwertes im Vergleich zu metall-basierten Pasten. Einige RuO<sub>2</sub>-Verbindungen und deren Eigenschaften zeigt Abbildung 2-8 [2-1]:

Material	Burning atmosphere	Resistivity/sq; [ohm]	Thermal coefficient [ppm/°C]	Specific resistivity of conductors; (25 °C) [ohm]
Ag/Pd(PdO)	Air	1 – 1 M	±250 - ±300	4·10 <sup>-5</sup>
RuO <sub>2</sub> ; IrO <sub>2</sub>	Air	10 – 10 M	±50 - ±300	4·10 <sup>-5</sup>
Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ; SrRuO <sub>3</sub> ; Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Air	10 – 1 M	±50 - ±300	2.3·10 <sup>-2</sup>
LaB <sub>6</sub>	Nitrogen	10 – 10 K	±100	1.7·10 <sup>-5</sup>
SnO <sub>2</sub>	Nitrogen	5 – 1 M	±250	n.a.

Abbildung 2-8: Materialien bzw. Materialsysteme für Widerstände in der LTCC Mehrlagenteknik [2-17]

Oft werden Widerstände nach dem Sintern im Siebdruckverfahren aufgebracht, da sich so die konventionellen Pasten der Dickfilm-Technologie verwenden lassen. Im Gegensatz dazu werden die im Substrat integrierten Widerstände dem

Co-Sintern unterworfen und müssen ein dem LTCC-Substrat kompatibles Schrumpfverhalten aufweisen. Durch den Temperatureinfluss kommt es zur Wechselwirkung der Glas-Bestandteile in der Widerstandspaste mit dem Substrat, was eine Veränderung des Oberflächenwiderstandes und dessen Temperaturkoeffizienten zur Folge hat. Da sich dieser Effekt mit steigender Schichtdicke verringert, haben sich getrocknete Widerstandsschichten mit einer Dicke von 20 – 25 µm für die meisten Anwendungen als geeignet erwiesen.

Typischerweise ergibt sich bei integrierten Widerständen eine  $3\sigma$  -Toleranz von  $\pm 15\%$  bis  $\pm 25\%$ , die mit Lasertrimmen (durch spezielle Trimmlöcher) oder Trimmen mit hoher Spannung verringert werden kann [2-1].

Unterschiedliche Typen von Widerstandspasten und deren Eigenschaften werden in Abbildung 2-9 zusammen gefasst:

Company	Type	Square resistance; ohm	Tolerance; %	TK; ppm/°C
DuPont	CF011	10	$\pm 20$	$\pm 200$
	CF021	100	$\pm 20$	$\pm 200$
	CF031	1000	$\pm 20$	$\pm 200$
	CF041	10000	$\pm 20$	$\pm 200$
DuPont	HF010	10	$\pm 20$	$\pm 150$
	HF020	100	$\pm 20$	$\pm 100$
	HF030	1k	$\pm 20$	$\pm 100$
	HF040	10k	$\pm 20$	$\pm 100$
DuPont	2011B	10	$\pm 10$	+50 .. -100
	2021	100	$\pm 10$	+50 .. -75
	2031	1k	$\pm 10$	+50 .. -75
	2041	10k	$\pm 10$	+50 .. -75
	2051	100k	$\pm 10$	+50 .. -75
	2061	1M	$\pm 10$	+50 .. -75
	2071	10M	$\pm 20$	+125 .. -100
Ferro	87-011	10	$\pm 30$	-
	87-101	100	$\pm 30$	$\pm 450$
	87-102	1k	$\pm 30$	$\pm 200$
	87-103	10k	$\pm 30$	$\pm 200$

Abbildung 2-9: Verschiedene Typen von Widerstandspasten und deren Eigenschaften [2-24]

### 2.3.3. Dielektrika

Dielektrika dienen in Mehrlagen-Glaskeramiken nicht nur zur Herstellung von Kapazitäten. Auch die Passivierung von (bereits gedruckten und gesinterten) Komponenten zum Schutz äußeren Einwirkungen (Feuchtigkeit, Schmutz) wird aus dielektrischen Material realisiert. Das Sintern geschieht bei etwa 500°C. So werden darunter liegende Widerstände durch diesen Temperaturschritt nicht beeinflusst.

Ein weiterer Verwendungszweck von dielektrischen Schichten ist die Isolation von sich kreuzenden Leiterbahnen bzw. mehreren (Schaltkreis)-Lagen. Daraus ergeben generelle Eigenschaften wie hoher elektrischer Widerstand, hohe Durchbruchspannung, hohe mechanische Festigkeit, hohe Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen und gute Verträglichkeit mit den angrenzenden Materialien. Bei der Isolation von Leiterbahnen bzw. Lagen zueinander sind zusätzlich eine geringe dielektrische Konstante und ein geringer Verlustfaktor nötig, damit eine Kopplung zwischen den Leiterbahnen bzw. Lagen minimiert wird.

Im Gegensatz dazu ist bei Kapazitäten (bestehend aus unterer Elektrode, Dielektrikum und oberer Elektrode) neben dem geringen Verlustfaktor eine hohe dielektrische Konstante nötig. Das Dielektrikum muss jedoch so temperaturstabil sein, dass ein weiterer Sintervorgang für die obere Elektrode möglich ist.

Die wichtigste Anforderung des dielektrischen Materials ist jedoch ein thermischer Ausdehnungskoeffizient, der dem des Substrats entspricht (oder nur im geringen Maße davon abweicht), um Zugspannungen zu vermeiden [2-1]. Hergestellt werden Dielektrika in etwa gleichen Teilen aus organischen Binder bzw. Lösungsmittel und Glas und Keramik [2-18].

Tabelle 3 listet die Eigenschaften von dielektrischen Pasten zweier Hersteller auf:

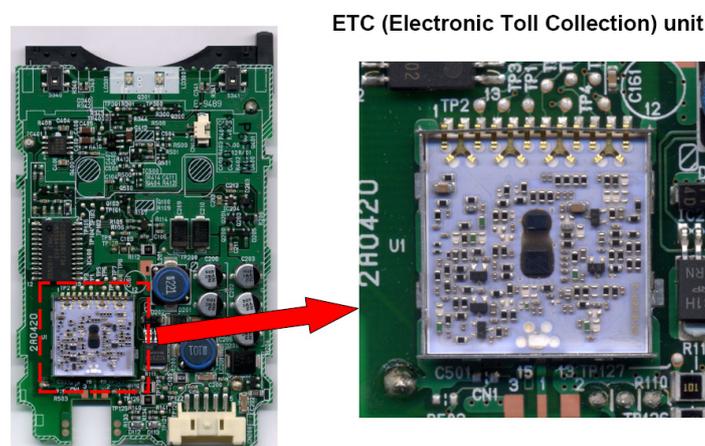
<b>Parameter / Hersteller</b>	Ferro	DuPont
Dielektrische Konstante	5,8-6	7-8
Kapazität in pF	1-100	1-200
Verlustfaktor	< 0,3 %	< 0,3 %
Isolationswiderstand in $\Omega$	$10^{12}$	$10^{12}$
Toleranz	$\pm 20\%$	$\pm 10\%$

**Tabelle 2-3: Vergleich zweier dielektrischer LTCC-Materialien**

## 2.4. Anwendungsgebiete der LTCC-Technik

Dieses Kapitel hat den konkreten Einsatz der LTCC-Technik in verschiedenen Einsatzgebieten zum Inhalt. Es sollen typische Beispiele vorgestellt werden, bei denen die charakteristischen Eigenschaften verdeutlicht werden, wie z.B. eine kompakte Anordnung von Komponenten, eine sehr gute Hochfrequenztauglichkeit des Substrates und der Pastensysteme sowie die Herstellung dreidimensionaler Strukturen für die Mikrofluidik.

Abbildung 2-10 zeigt beispielhaft ein elektronisches Mautgebührenerhebungssystem, in dem die Hochfrequenz-Komponente in LTCC-Bauweise ausgeführt wird.



**Abbildung 2-10: Elektronisches Mautgebührenerhebungssystem (Electronic Toll Collection, ETC). Hervorgehoben ist die Sende- und Empfangseinheit in LTCC-Bauweise [2-19].**

### SMD-Tiefpass-Filter

Um die parasitären Effekte bei Filtern für den Frequenzbereich von einigen hundert MHz bis wenigen GHz minimieren zu können, sind geringe, geometrische Ausmaße des Filter-Elements notwendig. Mit Hilfe der LTCC-Technologie ist es möglich, entsprechende Schaltkreise aus Spulen und Kondensatoren in einem Standard-SMD-Gehäuse zu integrieren.

In dieser Ausführung wird das LTCC-Material 951 von DuPont verwendet, da es gute HF-Eigenschaften aufweist. Das linke Teilbild in Abbildung 2-11 zeigt die schematische Anordnung der Spulen- und Kondensatoren, sowie die äußeren Abmessungen des Filters. Den fertigen SMD-Tiefpass-Filter zeigt das rechte Teilbild in Abbildung 2-11. Näheres zur Spezifikation, zur Simulation und zur messtechnischen Auswertung ist unter [2-20] zu finden.

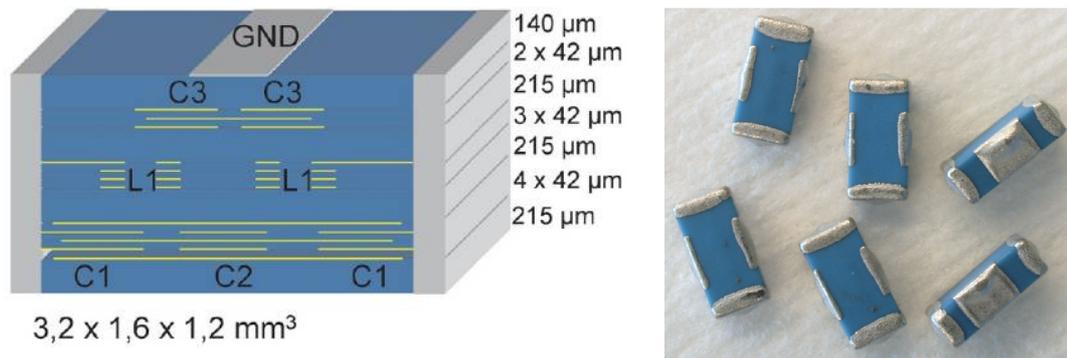


Abbildung 2-11: linkes Teilbild: Schematischer Blick auf den Aufbau des Filters  
rechtes Teilbild: SMD-Tiefpass-Filter mit metallisierten Anschlüssen [2-20]

### 24 GHz Radarsensor für Automobil-Anwendung

Die Integration von elektrischen Komponenten in das Substrat durch die LTCC-Technologie erlaubt die Herstellung kompakter Sensor-Module. Als Beispiel ist ein 24 GHz Radar-Sensormodul für elektronische Fahrer-Assistenten (Kollisionswarnung) im Automobil-Sektor angeführt, das auf Basis eines FMCW-Radar (frequenzmoduliertes Dauerstrich-Radar) ausgeführt ist. Mit diesem Bauelement können Distanzen bis 30 m erfasst werden.

Die kostengünstige Produktion wird durch den Einsatz von Hybrid-Technologie und eines Substrates bestehend aus 5 Lagen eines LTCC-Materials von DuPont (DuPont 951-AT) erreicht.

In Abbildung 2-12 ist der Aufbau des Moduls zu erkennen: Die RF-Komponenten sind auf einer Seite, die Gruppenantenne („stacked patches“) auf der gegenüberliegenden Seite angebracht.

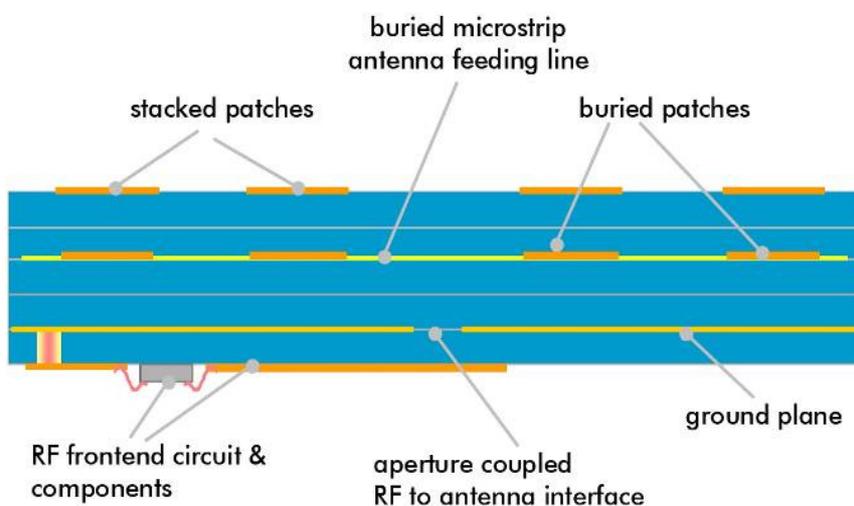


Abbildung 2-12: Querschnitt durch das Radarmodul mit integrierter Gruppenantenne (Antennenarray) [2-21]

Um die Bandbreite zu erhöhen, ist zusätzlich ein Antennenarray innerhalb des LTCC-Körpers („buried patches“) integriert. Eine Draufsicht des Layouts zur besseren Darstellung liefert Abbildung 2-13 [2-21].

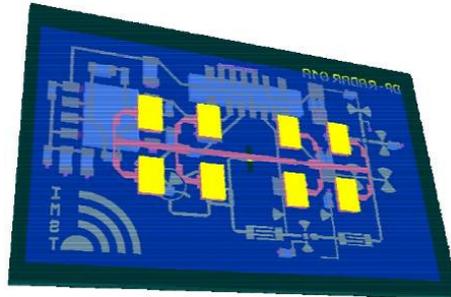


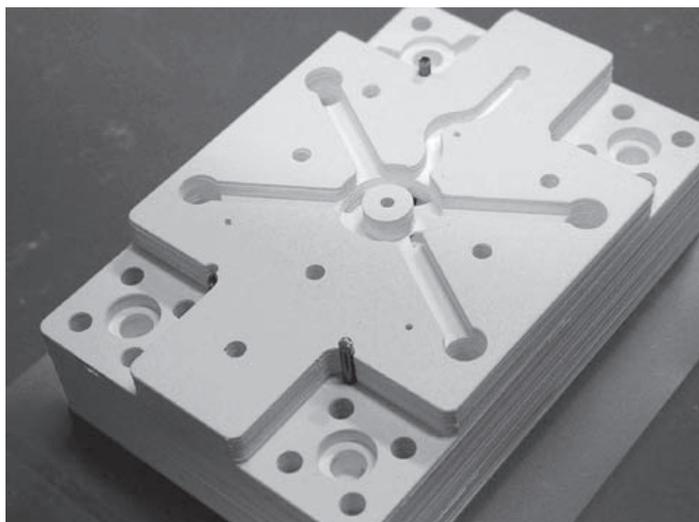
Abbildung 2-13: Layout des Radar-Moduls mit integrierter Gruppenantenne [2-21]

### Überwachungsmodul für biologische Reaktionen

LOC (Lab-On-Chip) - bzw.  $\mu$ TAS (Micro Total Analysis System)- Module zur Analyse verschiedenster Fluide haben vor allem in der Chemie und Biomedizin Bedeutung. Die geringen Probenmengen erfordern komplexe Mikrostrukturen für kurze Reaktionszeiten. Dies ist mit konventionellen Substrat-Materialien, wie z.B. Si, Glas oder Kunststoffen (z.B. PMMA) nur mit hohem Aufwand möglich.

Einer der Charakteristika der LTCC-Technologie ist die Herstellung von Mehrlagen-Keramiken. Der folgende Prototyp basiert auf dem Aufbau von dreidimensionalen Strukturen durch die Verarbeitung mehrerer LTCC-Folien zu einem Stapel. Es ergibt sich somit eine weniger aufwendige Alternative für die Herstellung oben genannter Systeme.

Als LTCC-Substrat dienen sog. GC - Folien der Fa. CeramTec. Um eine gleichmäßige Druckverteilung beim Laminieren zu erreichen, ist ein Opfermaterial zur Füllung der Hohlräume notwendig, welches beim Sintervorgang verdampft. Die gestapelten Keramikfolien und die erzeugten Strukturen zeigt Abbildung 2-14 [2-22].



**Abbildung 2-14: Grünfolienstapel ohne Decklagen**

## 3. Probenherstellung

Dieses Kapitel beschreibt die Herstellung und die spezifischen Präparationschritte der LTCC-Proben, die für die Charakterisierung erforderlich sind.

### 3.1. Folienzuschnitt

#### Layout:

Ein vorhandenes Muster-Layout in Form einer CAD-Datei (DXF-R13-Format oder ältere Version) wurde als Vorlage verwendet und ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Dieses Layout beinhaltet nur die 4 notwendigen Positionierlöcher für die Fixierung beim Siebdruckprozess. Die eigentliche Probenstruktur wurde ergänzt.

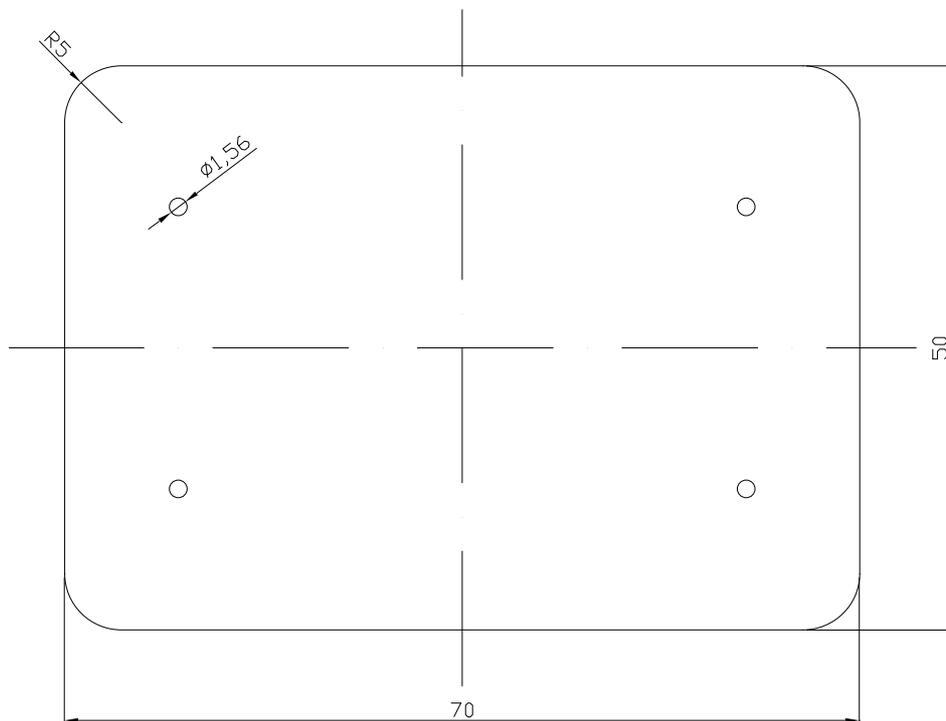


Abbildung 3-1: Layout-Vorlage (Maße in mm)

Ziel waren kreisrunde LTCC-Proben mit ebensolcher Elektrodenform. Aufgrund der geometrischen Abmessungen der später gedruckten Elektroden konnte der Durchmesser der Proben bestimmt werden. Es wurde ein um 3 mm größerer Durchmesser als jener der Elektroden gewählt:

Durchmesser der Elektroden: 19 mm

Durchmesser der Proben: 22 mm

Im Hinblick auf den späteren Siebdruckvorgang musste beim Ausschritt der Probe folgendes beachtet werden: Eine vollständig ausgeschnittene Probe würde am Drucktisch in der Ebene nur von der umgebenden, restlichen Grünfolie gehalten werden, welche durch die Positionierlöcher fixiert wird. Da jedoch eine relativ große zusammenhängende Fläche mit Leiterpaste bedruckt wird, würde die Probe nach dem Druckvorgang aufgrund der Klebewirkung der Paste am Sieb haften bleiben.

Die Lösung für dieses Problem lag in einer Fixierung der Probe am umgebenden Substrat. Abbildung 3-2 zeigt den ersten Entwurf der 4 Stege im Winkel von  $90^\circ$  zu einander beinhaltet. Die Stege sollte nach dem Sintern mit einem Messer durchtrennt, um die Probe vom umgebenden Substrat zu lösen.

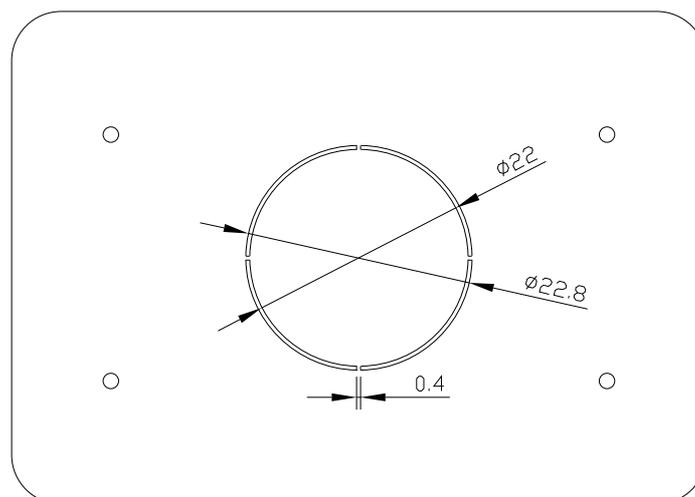


Abbildung 3-2: Erster Layout-Entwurf (Maße in mm)

Erste Versuche mit diesem Layout misslangen jedoch. Der auftretenden Zugkraft, hervorgerufen durch die Haftwirkung der Leiterpaste beim Siebdruckprozess, konnte mit den 4 Stegen nicht ausreichend entgegengewirkt werden. Es mussten entweder die Stege verbreitert oder die Anzahl an Stegen erhöht werden. Um die spätere Entfernung der Probe durch das Brechen relativ schmaler Stege weiterhin zu gewährleisten, wurde ein neues Layout mit über den Umfang verteilten Stegen (entsprechend einer Perforierung) erstellt. In Abbildung 3-3 ist dieses Layout dargestellt.

Durch einen zusätzlichen Schnittvorgang bei jeder Probe war ein einfacheres Lösen des Verschnittes nur durch Druckluft möglich. Ein möglicherweise

negativer Einfluss auf die Kantenqualität konnte bei diesen relativ großen Strukturen vernachlässigt werden.

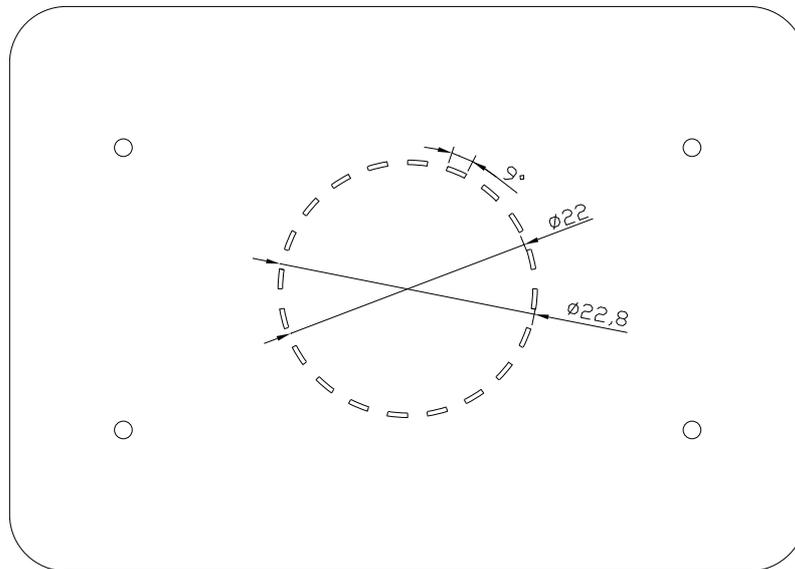


Abbildung 3-3: Zweiter Layout-Entwurf (Maße in mm)

#### Equipment und Parameter:

Für den Folienzuschnitt wurde das Equipment „Rofin-Sinar Laser, Powerline DModell: RSM 100 D || TEM00“ mit der Steuerungssoftware „VLM – Virtual Laser Marker“ verwendet. Abbildung 3-5 zeigt die Programmoberfläche.

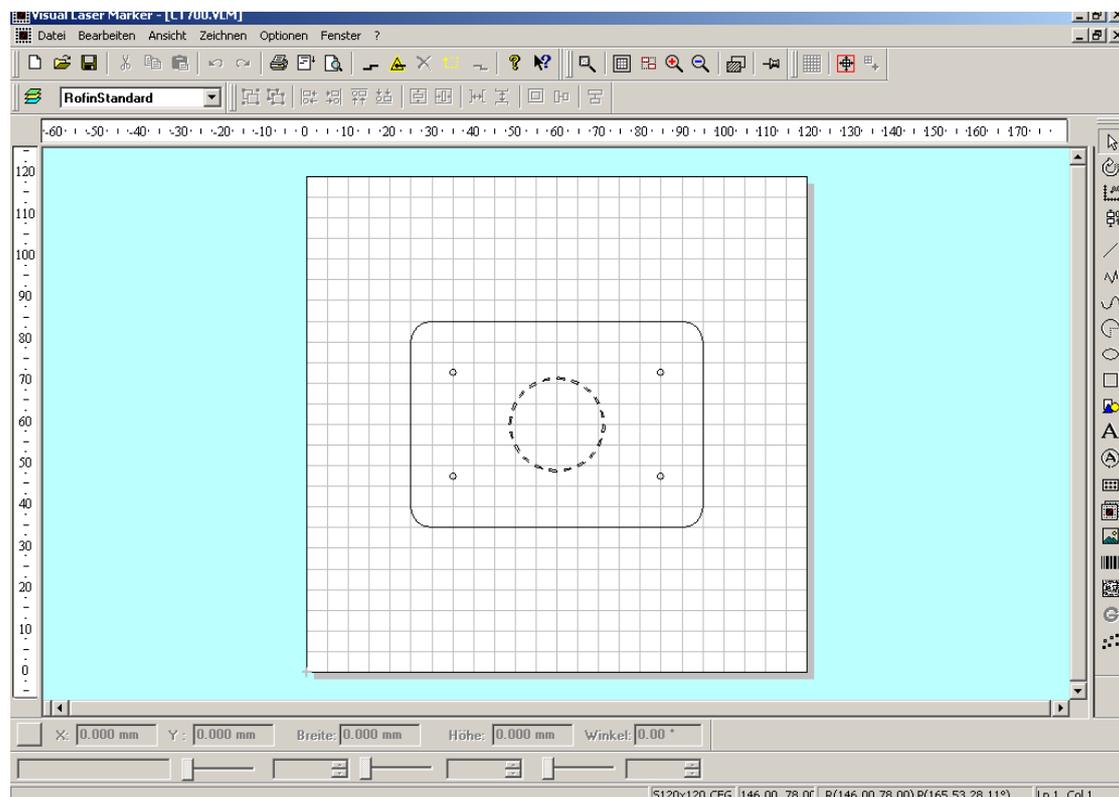


Abbildung 3-5: Steuerungssoftware VLM

In Tabelle 3-1 sind die Materialien der Grünfolien und die entsprechenden Laserparameter für einen durchgehenden Schnitt angeführt.

<b>LTCC-Material</b>	<b>Laser-Parameter</b>		
	Stromstärke (A)	Frequenz (kHz)	Schnittgeschwindigkeit (mm/s)
Heraeus HeraTape CT700-12-320	29,4	4	16
Heraeus HeraTape CT707-7.87-12.6R	25,5	3	50

**Tabelle 3-1: LTCC-Materialien und Laserparameter**

## **3.2. Siebdruck-Prozess**

### **3.2.1. Siebvorbereitung**

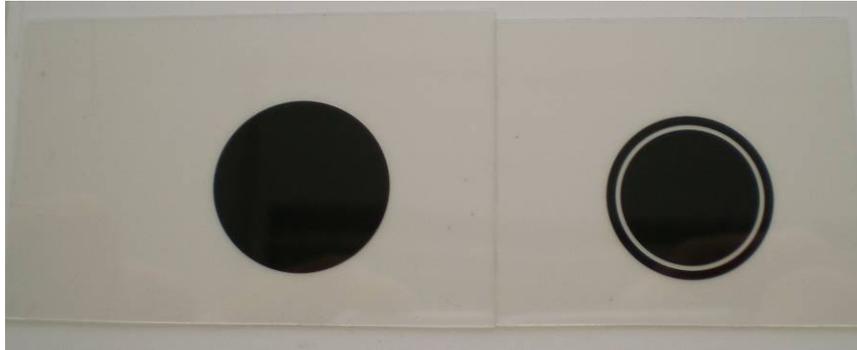
Um die gewünschten Strukturen auf die Grünfolie drucken zu können, musste das Sieb maskiert werden. Dies wurde durch einen UV-empfindlichem Emulsionsfilm (Fotopolymer-Folie) und einen Fotolithografie-Schritt erreicht:

Nach dem Zuschnitt der Fotopolymer-Folie auf ein passendes Format wurde diese auf die nasse Sieboberfläche durch einen Rollvorgang aufgebracht, um Blasenbildung zu vermeiden. Diese Fotopolymer-Folie ist ein positiver wasserlöslicher Resist, d.h. die unbelichteten Stellen bleiben nach der Entwicklung erhalten. Die Maske zur Strukturierung der Fotopolymer-Folie bestand aus einer Fotomaske, welche in Abbildung 3-6 dargestellt ist.

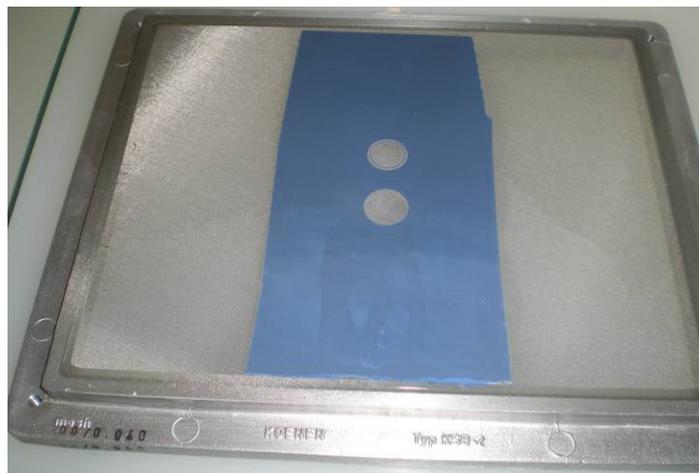
Bei der Belichtung (UV-Licht) wurde die Maskenstruktur der Layout-Folie auf das Fotopolymer übertragen.

Die Entwicklung passierte unter fließendem Wasser, bis keine Ausfransungen an den Kanten der Struktur im Gegenlicht zu erkennen waren. Nach dem Trockenvorgang mit kalter Luft war das maskierte Sieb fertig gestellt. Das fertig maskierte Sieb ist in Abbildung 3-7 zu sehen.

Die verwendete Fotopolymer-Folie „Koenen Siebdrucktechnik, Fotopolymer MS Film 50“ weist eine Dicke von 50  $\mu\text{m}$  auf und wurde auf einem Sieb mit der Bezeichnung „Koenen, Typ KSB-2“ mit einer Maschenzahl von 200 mesh/in<sup>2</sup> angebracht. Die die Belichtungsdauer am Belichtungsgerät „Variocop Technigraf“ betrug 90 s (für 30 - 50  $\mu\text{m}$  dicke Fotopolymer-Folien).



**Abbildung 3-6: Layout-Folie (auf Overhead-Folie gedruckte Maskenstruktur)**



**Abbildung 3-7: Maskiertes Sieb für den Siebdruckprozess**

### 3.2.2. Drucken der Elektroden

Die relativ große Pastenmenge, welche für die Elektroden notwendig war, hätte ein Anhaften der kompletten Grünfolie an der Siebunterseite nach dem Druckvorgang zur Folge gehabt. Das Vakuum am Drucktisch wäre dafür nicht ausreichend stark gewesen. Aus diesem Grund war es notwendig, das Substrat am Drucktisch mit Klebebandstreifen zu fixieren (siehe Abbildung 3-8).

Bei der Durchführung des eigentlichen Siebdruckpresses kam die Siebdruck-Maschine „De Haart SPSA-10“ zum Einsatz, wobei bei allen Druckvorgängen ein Siebabsprung von 300  $\mu\text{m}$  eingestellt wurde. Die Trocknung der Leiterpaste

„Heraeus TC7305A“ erfolgte in einem entsprechenden Ofen von Heraeus für 10 Minuten bei 75°C.

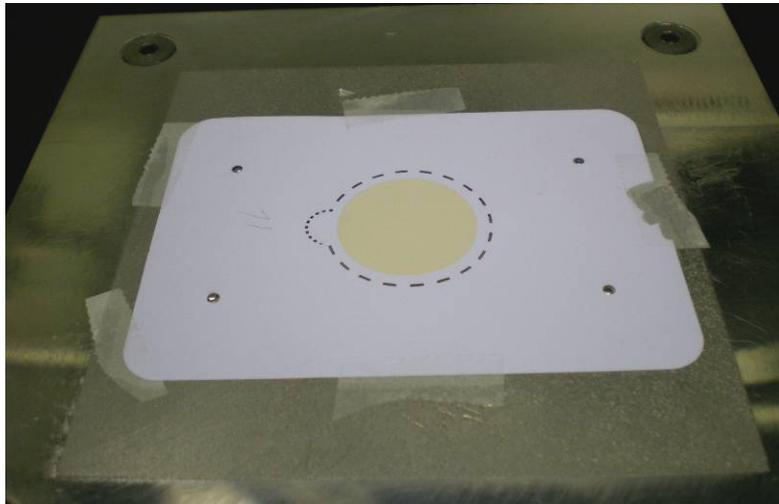


Abbildung 3-8: Auf dem Drucktisch mit Klebeband fixierte Grünfolie

## 3.3. Sintern der Proben

### 3.3.1. Sinterprofile

#### Standard-Sinterprofile

Unter einem Sinterprofil versteht man die Zusammenfassung der Zonentemperaturen und der Bandgeschwindigkeit in einem Durchlaufofen bzw. das rampenförmige Temperaturprofil in einem Muffelofen.

In Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3 sind die konventionellen Sinterprofile der untersuchten LTCC-Materialien von Heraeus angegeben.

<b>Heraeus HeraTape CT700-12-320</b>							Bandgeschwindigkeit (mm/s), (Einstellwert)
Zone	1	2	3	4	5	6	4,7 (665)
Temperatur (°C)	350	580	857	868	865	860	

Tabelle 3-2: Standard-Sinterprofil für HeraTape CT700-12-320

<b>Heraeus HeraTape CT707-7.87-12.6R</b>							Bandgeschwindigkeit (mm/s), (Einstellwert)
Zone	1	2	3	4	5	6	1,0 (290)
Temperatur (°C)	350	580	880	880	876	873	

Tabelle 3-3: Standard-Sinterprofil für HeraTape CT707-7.87-12.6R

Beide Materialien gehören zu den glaskeramischen Kompositen mit mindestens 50%

Die zusätzlichen Proben aus neuartigem LTCC-Material A, B, C und D, die von einem Kooperationspartner (Prof. Roosen, Universität Erlangen-Nürnberg) zur Verfügung gestellt wurden, lagen bereits in gesinterter Form (mit Elektroden) vor.

### Verwendete Sinterprofile

Die standardmäßigen Sinterprofile der verwendeten Grünfolien von Heraeus unterscheiden sich sowohl in den Zonentemperaturen, als auch in der Bandgeschwindigkeit des Durchlaufofens. Um jedoch einen direkten Vergleich der LTCC-Materialien zu erhalten, wurde dasselbe Temperaturprofil verwendet, die Bandgeschwindigkeit jedoch nicht verändert.

Als Ausgangspunkt wurde das Standard-Sinterprofil für das LTCC-Material HeraTape CT700-12-320 bzw. die dazugehörige maximale Temperatur, welche auch als  $T_{\text{peak}}$  bezeichnet wird, herangezogen. Das Temperaturprofil entspricht dem Temperaturprofil 2 in Tabelle 3-4 mit  $T_{\text{peak2}} = 868^{\circ}\text{C}$  in Zone 4 des Durchlaufofens.

Zum Vergleich von erhöhter und verringerter Sintertemperatur mit der Standard-Sintertemperatur wurden folgende Werte für die maximale Sintertemperatur gewählt:

Das Temperaturprofil 1 eine um 100°C geringere Maximaltemperatur auf:

$$T_{\text{peak1}} = T_{\text{peak2}} - 100^{\circ}\text{C}$$

Im Temperaturprofil 3 ist diese Temperatur um 50°C erhöht:

$$T_{\text{peak3}} = T_{\text{peak2}} + 50^{\circ}\text{C}$$

Die Temperaturen  $T_{i,1}$  und  $T_{i,3}$  in den restlichen Zonen von Temperaturprofil 1 und 3 stehen im gleichen Verhältnis zur maximalen Temperatur  $T_{\text{peak1}}$  und  $T_{\text{peak3}}$ , wie die restlichen Zonentemperaturen im Standard-Temperaturprofil  $T_{i,2}$  zur Temperatur  $T_{\text{peak2}}$ :

$$T_{i,1}/T_{\text{peak1}} = T_{i,2}/T_{\text{peak2}} = T_{i,3}/T_{\text{peak3}}$$

<b>Temperaturen in den Zonen des Durchlaufofens (°C)</b>						
Zone	1	2	3	4	5	6
Temperaturprofil 1	350	513	758	768	765	761
Temperaturprofil 2	350	580	857	868	865	860
Temperaturprofil 3	350	613	906	918	915	910

**Tabelle 3-4: Verwendete Temperaturprofile**

Die Temperatur in der ersten Zone dient nur zum Ausbrennen der Bindemittel und wurde nicht verändert.

Für die elektrische Charakterisierung der 4 Proben aus dem LTCC-Material A, B, C und D, wurden die Messinghülsen mit dem Standard-Sinterprofil „angesintert“ (Temperaturprofil 2, siehe Tabelle 3-5).

<b>LTCC-Material</b>	<b>Zonen-Temperaturen (Temperaturprofile aus Tabelle 3-4)</b>	<b>Bandgeschwindigkeit (mm/s), (Einstellwert)</b>
Heraeus HeraTape CT700-12-320	Temperaturprofile 1, 2 und 3	4,7 (665)
Heraeus HeraTape CT707-7.87-12.6R	Temperaturprofile 1, 2 und 3	1,0 (290)
Probe A, B, C, D	Temperaturprofil 2	4,7 (665)

Tabelle 3-5: Verwendete Sinterprofile

Gemessene Temperaturprofile:

Mit einem am Transportband des Durchlaufofens befestigten Temperatursensor und einem Messwertaufnehmer konnten die verwendeten Temperaturprofile (Temperatur als Funktion der Zeit) gemessen werden. Der Temperaturverlauf ist in Abbildung 3-9 dargestellt (Zonen-Temperaturen und Bandgeschwindigkeit entsprechend Tabelle 3-2).

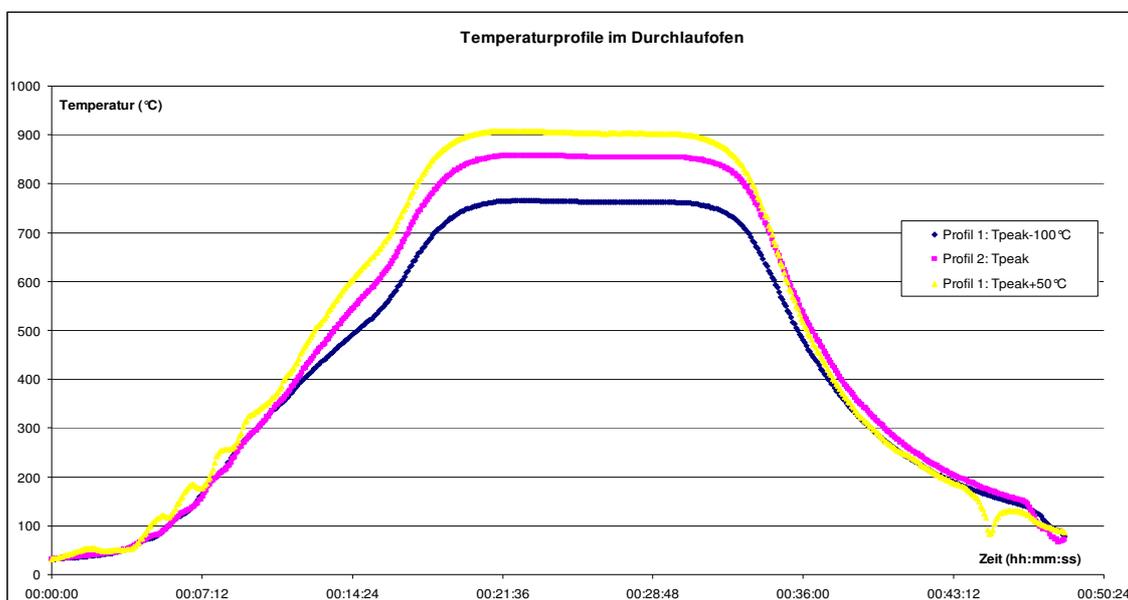


Abbildung 3-9: Darstellung der verwendeten Temperaturprofile als Funktion der Zeit (blaue Kurve: Temperaturprofil 1, magenta-farbene Kurve: Temperaturprofil 2, gelbe Kurve: Temperaturprofil 3)

## 3.4. Kontaktierung

Die Forderung nach einer höheren Stabilität der Probe im Rohofen und einer senkrechten Kontaktierung der Elektroden machte den Einsatz von speziellen Kontaktierungssockeln notwendig. Deren Material sollte neben einer hohen Leitfähigkeit und einem hohen Schmelzpunkt eine einfache Bearbeitung ermöglichen und außerdem eine schnelle und kostengünstige Beschaffung erlauben. Der letzte Punkt ist vor allem für die ersten experimentellen Versuche mit den Sockeln von großer Wichtigkeit.

### 3.4.1. Messinghülsen

Die Materialwahl der Kontaktierungssockel fiel auf Messing mit der Bezeichnung CuZn37. Es besitzt einen Cu-Masseanteil zwischen 62 und 64% und die Solidustemperatur liegt bei 902°C [3-1].

Die Herstellung erfolgte aus einem Messingrohr mit einem Außendurchmesser von 5 mm und einer Wanddicke von 1 mm. Daraus wurden Hülsen mit einer Höhe zwischen 3 mm und 5 mm gefertigt und als Kontaktierungssockel verwendet.

Zuerst musste untersucht werden, ob und in welcher Qualität es möglich ist, die Messinghülsen auf dem metallisierten Substrat durch einen Sintervorgang zu befestigen. Ziel war zum einen ein niederohmiger Übergangswiderstand, als auch eine ausreichende Haftung der Messinghülse zu gewährleisten.

#### Experiment 1:

Im ersten Versuch wurde die Kontaktfläche (Querschnittsfläche) der Messinghülsen mit der Leiterpaste DuPont 9596 vollständig und blasenfrei bedeckt und auf die bereits vorhandene Metallisierung (bestehend aus derselben Paste) eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrats positioniert. Es folgten die Trocknung der Pasten für 10 min bei 75°C und ein Sintervorgang im Durchlaufofen mit den Parametern für das Material HeraTape CT700-12-320 in Tabelle 3-3 (Kapitel 3.4.).

Nach dem Sinterprozess bildete sich eine hochohmige Oxidschicht am Messing, welche Widerstandswerte im k $\Omega$ - bis M $\Omega$ -Bereich aufweist und durch einen

Schleifprozess entfernt werden musste. Der elektrische Widerstand zwischen Messinghülse und der Metallisierung betrug maximal  $0,3 \Omega$  und konnte bei der späteren Bestimmung des hohen Isolationswiderstandes der LTCC-Probe vernachlässigt werden.

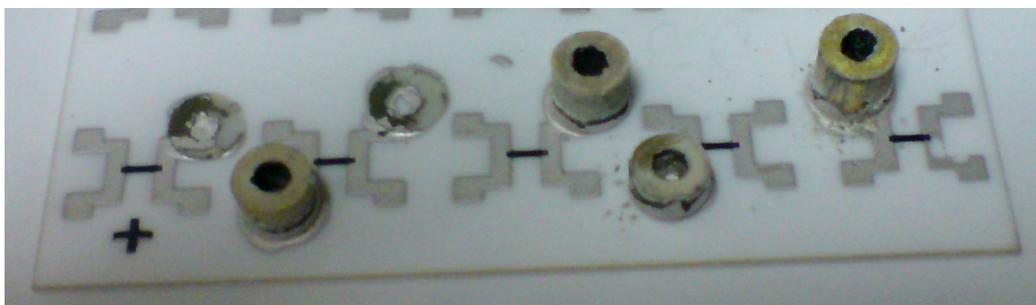
Die Haftwirkung der Messinghülsen erwies sich jedoch als inakzeptabel. Als Ursache stellte sich eine unzureichende Verbindung der Leiterpaste mit dem Messing heraus.

#### Experiment 2:

Eine Modifikation des ersten Experimentes sollte die Haftung der Leiterpaste an der Messinghülse nach dem Sintern verbessern:

Die mit Leiterpaste versehene Messinghülse (entsprechend dem ersten Versuch) wurde nach dem Trocknen einem Sinterprozess (mit den Sinter-Parametern in Tabelle 3-2) unterworfen. Es konnte so eine gut haftende Metallisierung an der Messinghülse hergestellt werden. Anschließend folgte eine analoge Vorgehensweise wie im ersten Versuch: Auftragen der Leiterpaste auf die Metallisierung der Messinghülse, trocken und sintern. Nach der Entfernung der Oxidschicht, wurde wiederum eine niederohmige Verbindung (maximal  $0,3 \Omega$ ), aber auch eine ausreichend gute Haftung der Messinghülse am Substrat festgestellt. Diese Vorgehensweise konnte also bei der Herstellung der Proben angewendet werden.

Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat mit erfolgreich „angesinterten“ Kontaktierungssockel zeigt Abbildung 3-8.



**Abbildung 3-8:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat mit „angesinterten“ Messinghülsen**

### 3.4.2. Kontaktierung der Proben

Für die zu messenden Proben wurden fertige Messinghülsen mit der gleichen Materialzusammensetzung wie in den Experimenten verwendet. Details finden sich in Tabelle 3-9 und Abbildung 3-9 [3-2].

Die Messinghülsen besitzen eine Kunststoffbeschichtung, die vor der weiteren Verwendung durch Abschleifen entfernt wurde.

Bei der Kontaktierung der Proben benutzte man eine, den LTCC-Substraten von Heraus angepasste Leiterpaste aus AgPd: Heraeus TC7305A [2-25].

Bauteil-Bezeichnung	MH5-4.20x5
Material	Messing, blank
Materialbezeichnung	CuZn37
Außendurchmesser D1 (mm)	5,0
Innendurchmesser D2 (mm)	4,2
Stückzahl	100

Tabelle 3-9: Daten der Messinghülsen

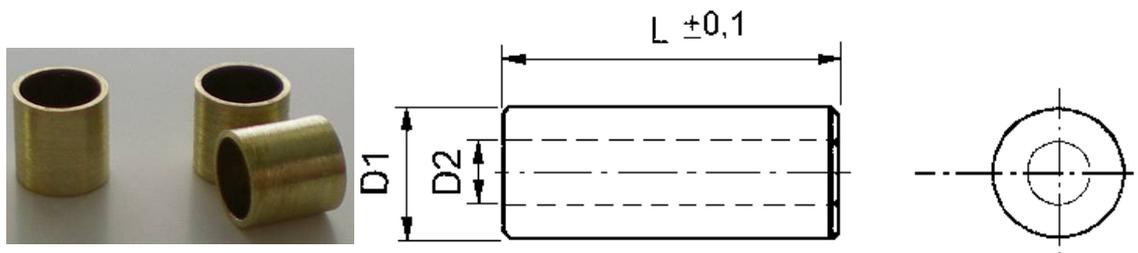


Abbildung 3-9: (Abgeschliffene) Messinghülsen und Zeichnung

Abbildung 3-10 zeigt eine Probe aus dem Material HeraTape CT707-7.87-12.6R mit „angesinterten“ Messinghülsen.

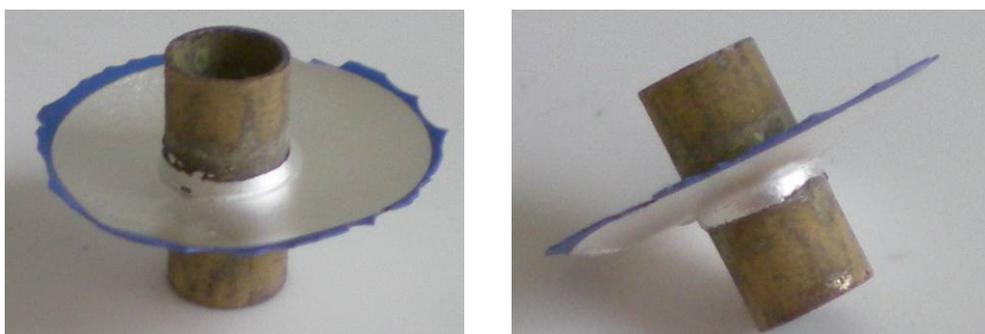


Abbildung 3-10: LTCC-Probe mit „angesinterten“ Messinghülsen

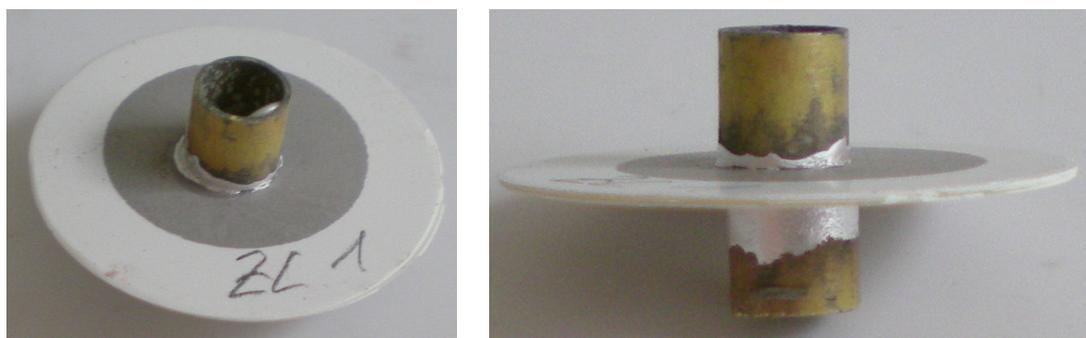
Kontaktierung der neuartigen LTCC-Proben von der Universität Erlangen-Nürnberg:

Diese Proben (Bezeichnung mit Probe A, Probe B, Probe C und Probe D) waren mit einer Pt-Leiterpaste (Elektroden) gesintert worden (Abbildung 3-11). Daher war die Verwendung einer Pt-Leiterpaste von Heraeus mit der Bezeichnung LPA 88-11 S für die Verbindung mit den Messinghülsen naheliegend: In einem Versuch mit Probe A wurde die Haftung der Messinghülse bei Verwendung der Pt-Leiterpaste überprüft. Das verwendete Sinterprofil zeigt Tabelle 3-2. Nach dem Sintervorgang stellte sich eine zu geringe Haftwirkung der Messinghülsen heraus. Durch einen Wechsel zur bereits erfolgreich eingesetzten Leiterpaste TC7305A von Heraeus war es schließlich möglich, die Messinghülsen an Probe A mit guter Haftung „anzusintern“ (siehe Abbildung 3-12).

Die Ausnahme bildete Probe C, bei der auch weitere Versuche des „Ansinterns“ mit großzügig aufgetragener Leiterpaste scheiterten. Eine ausreichende Haftung der Messinghülse konnte nicht hergestellt werden.



**Abbildung 3-11: Vorder- und Rückseite von Probe C aus neuartigem LTCC-Material**



**Abbildung 3-12: Probe A aus neuartigem LTCC-Material mit „angesinterten“ Messinghülsen**

Anmerkung:

Durch die geringe Überlappungsfläche zwischen Messinghülse Schutzringelektrode, hervorgerufen durch ein Aufwölben der Randzone

(Perforierung), konnte teilweise keine ausreichende Haftwirkung erzielt werden. Auf eine Kontaktierung der Schutzringelektrode wurde deshalb verzichtet.

## **3.5. Impulsschweißen**

Für die elektrische Verbindung von den Messleitungen zu den LTCC-Substraten (bzw. den Messinghülsen) im Inneren des Rohrofens wurde ein Ag-Draht mit 99,99%-igem Reinheitsgrad und 0,3 mm Durchmesser gewählt.

Da die Kontaktierung des Ag-Drahtes mit der Messinghülse durch einen Lötvorgang, aufgrund der Messtemperaturen von über 800°C, nicht möglich war, musste dies durch einen Schweißvorgang durchgeführt werden.

### **3.5.1. Grundprinzip des angewendeten Schweißverfahrens**

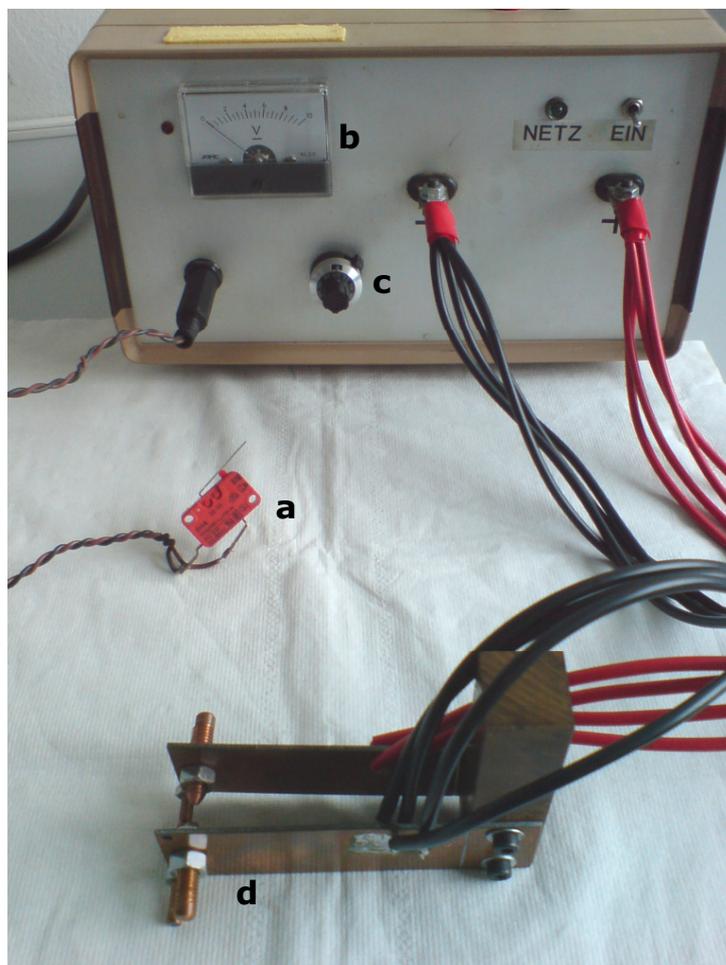
Beim Kondensator-Impulsschweißverfahren handelt es sich um eine Form des Widerstandpunktschweißens.

Die zu verbindenden, leitfähigen Werkstoffe werden dabei durch eine Elektrodenklemme an der Schweißstelle an einander gepresst. Die bei hoher Spannung in einem Kondensator gespeicherte Energie wird beim Schweißvorgang (innerhalb von 3 bis 9 ms) durch einen Impulstransformator in einen hohen Schweißstrom und geringer Spannung umgewandelt. Die Joulesche Wärme durch den Stromimpuls bewirkt punktuell Aufschmelzen der beiden Materialien. Nach dem Wiedererstarren ist die Schweißverbindung hergestellt. Die Qualität der Schweißstelle hängt vom Material und der Dicke der zu verschweißenden Teile, der Passung zueinander, und vor allem von der Elektrodenform ab. Jeder Schweißvorgang verursacht einen Verschleiß der Elektroden aufgrund von Materialabtrag. Dies führt zu einer Vergrößerung der Querschnittsfläche und einer Reduktion der Stromdichte. Dieser Einfluss muss durch eine Anpassung der Elektrodenform und des Elektrodenabstandes kompensiert werden [3-3].

### 3.5.2. Modifizierung des vorhandenen Schweißgerätes

Zum Einsatz kam ein Impulsschweißgerät, welches in Abbildung 3-12 zu sehen ist.

Die geringen Ausmaße und Form der zu charakterisierenden Proben erforderten Elektroden mit kleinerem Durchmesser, um beim Schweißen eine stabile Lage der Elektrodenklemme mit der Probe zu gewährleisten. Diese neuen Elektroden entstanden aus einer gefertigten Gewindestange (Durchmesser 4 mm) aus Kupfer mit sich verjüngender Spitze und konnten zusätzlich zu den vorhandenen Elektroden an der Klemme angebracht werden. Die Klemmvorrichtung mit zusätzlichen Elektroden zeigt Abbildung 3-13.



**Abbildung 3-12: Verwendetes Schweißgerät mit Auslösetaster (a), Anzeige, die der Kondensatorspannung entspricht (b), Potentiometer zur Einstellung der Kondensatorspannung (c) und Klemmvorrichtung mit Elektroden (d)**

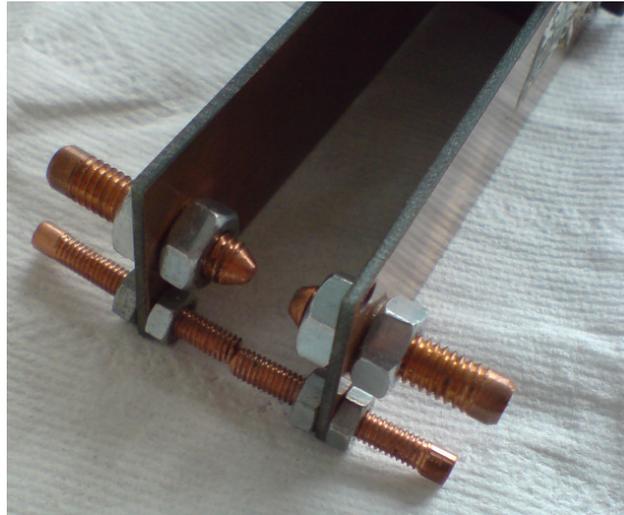


Abbildung 3-13: Klemmvorrichtung mit zusätzlichen, schmalere Elektroden

### 3.5.3. Anschweißen des Ag-Drahtes

Nach einigen Versuchen mit selbst hergestellten Messinghülsen konnte die passende Einstellung am Potentiometer (mit dem Wert 560) gefunden werden. Dies entspricht einer Kondensatorspannung von ungefähr 140 V bei einer gespeicherten Energie von etwa 22 J.

Die Proben mussten vor dem Schweißvorgang von der, durch das Sintern entstandenen, Oxidschicht an den Messinghülsen durch vorsichtiges Abfeilen befreit werden. Danach wurde der Ag-Draht mit der Elektrodenklemme im Winkel von 90° an die Messinghülse gedrückt (siehe Abbildung 3-14) und nach der Aufladezeit mit dem Betätigen der Taste an die Messinghülse geschweißt.



Abbildung 3-14: Elektrodenklemme (a), Ag-Draht (b) und Messinghülse der Probe (c)

Um eine gleichbleibende Qualität des Schweißprozesses zu erreichen, war eine Reinigung der Elektroden durch Abschleifen und gegebenenfalls eine Anpassung des Elektrodenabstandes erforderlich.

Nach der Überprüfung des gesamten Kontakt-Widerstandes (Ag-Draht, Messinghülse und Elektrode auf dem LTCC-Substrat) konnte mit der elektrischen Charakterisierung des LTCC-Probenmaterials begonnen werden.

Tabelle 3-10 fasste alle notwendigen Schritte zur Probenherstellung zusammen:

<b>Schritt</b>	<b>Prozess</b>	<b>Bemerkung</b>
1	Folienzuschnitt	Zuschnitt der der Grünfolien mit Laser
2	Siebdrucken	Elektroden auf Grünfolien drucken
3	Sintern	Grünfolien mit Leitpaste sintern
4	Messinghülsen- Vorbereitung	Beschichtung entfernen, Messinghülsen mit Leitpaste sintern
5	Sintern	Messinghülsen an Substrate „ansintern“
6	Impulsschweißen	Oxidschicht der Messinghülsen entfernen, Ag-Draht anschweißen

**Tabelle 3-10: Ablauf der Probenherstellung**

## **4. Messvorrichtungen und Charakterisierungsverfahren**

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Verfahren zur Charakterisierung der LTCC Substrate beschrieben. Den Schwerpunkt bildet dabei die elektrische Charakterisierung der LTCC-Materialien bei hohen Temperaturen bzw. der Aufbau des entsprechenden Messplatzes. Im zweiten Teil werden die herangezogenen Verfahren zur mikrostrukturellen Analyse beschrieben.

### **4.1. Messplatz zur elektrischen Hochtemperaturcharakterisierung**

Der Messplatz sollte es ermöglichen, elektrische Gleichstrom-Messungen bei hohen Temperaturen (mindestens bis 600°C) durchzuführen und die Messdaten rechnergestützt zu erfassen.

Ein Rohrofen, ein Temperaturregler, ein Hochwiderstands-Messgerät (auch als Piko-Amperemeter bezeichnet), sowie die grafische Programmierumgebung LabVIEW dienen als Basis für den Aufbau des Messplatzes.

Daraus ergaben sich folgende Aufgabenstellungen:

- Bauliche Modifizierung des Rohrofens
- Temperaturregelung des Rohrofens
- Erstellung eines Programms zur Messdaten-Erfassung in LabVIEW

#### **4.1.1. Modifizierung des Rohrofens**

Gegebener Rohrofen:

In Abbildung 4-1 ist der für die Messungen verwendete Rohrofen in der ursprünglichen Form dargestellt. Das beidseitig offene Heizrohr ist dabei auf einem Rahmen aus Aluminium-Profilen montiert. Das Anschlusskabel führt

sowohl die Versorgungsleitungen, als auch die Sensorleitungen des Temperaturfühlers.

Der Temperatursensor des Rohrofens misst die Temperatur am Heizdraht, welcher das Heizrohr umgibt. Den zulässigen Temperaturbereich, die Nennspannung, die maximale Leistung, die äußeren Abmessungen sowie den Typ des Thermoelements findet man in Tabelle 4-1.



**Abbildung 4-1: Rohröfen in gegebener Ausführung [4-1]**

Bezeichnung	Horst Rohröfen
Heizrohr-Durchmesser	100 mm
Heizrohr-Länge	280 mm
Nennspannung	230 V
Leistung (maximal)	2800 W
Temperaturbereich	50 bis 1000°C
Thermoelement	Typ K (NiCr/Ni)

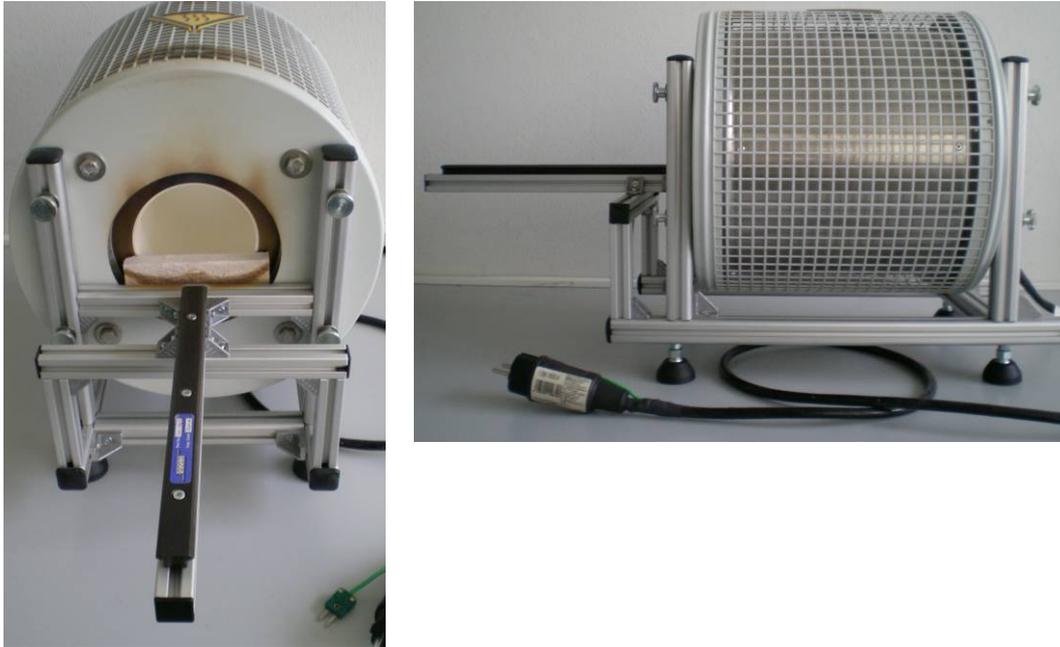
**Tabelle 4-1: Daten des gegebenen Rohröfens [4-1]**

Um eine exakte und für alle Messungen gleichbleibende Position der Probe innerhalb des Heizrohres zu ermöglichen, war die Montage einer Haltevorrichtung notwendig. Diese musste eine Führungseinheit tragen, mit welcher ein Probenträger in das Innere des Ofens bewegt werden konnte. Zusätzlich musste eine exakte Temperaturmessung am Probenträger (und möglichst nahe an der Probe) erfolgen, da sich die Temperatur in Inneren des Heizrohres von der des Heizdrahtes unterscheidet [4-1].

#### Haltevorrichtung:

Als einfach zu montierende, stabile Konstruktion gefordert fiel die Wahl auf ein Struktursystem aus Aluminium-Profilen, welches mit den Profilmäßen des

Rohröfen-Halterrahmens (siehe Abbildung 4-1) kompatibel ist (Details im Anhang). Die fertige Haltevorrichtung am Rohröfen zeigt Abbildung 4-2.



**Abbildung 4-2: Rohröfen mit montiertem Aluminium-Strukturprofil  
(und Schiene von der Führungseinheit)**

#### Führungseinheit:

Der Probenträger sollte durch eine lineare Bewegung in das Innere des Heizrohres positioniert und nach der Messung wieder heraus bewegt werden können. Eine einfache Realisierungsmöglichkeit wäre ein Schlitten, der auf einer Führungsschiene verschiebbar gelagert ist.

Ein entsprechendes lineares Führungssystem stellte das HepcoMotion Simple Select Linearsystem dar, welches in Abbildung 4-2 zu sehen ist. Die gewählte Ausführung besteht aus einer Aluminium-Trägerplatte (dem Schlitten), die auf einer Stahlschiene gelagert ist (Details im Anhang) [4-2].



**Abbildung 4-3: Simple Select Linearsystem [4-2]**

Dieses Führungssystem konnte einfach an den Aluminium-Profilstreben montiert werden. Die Gewindebohrungen in der Trägerplatte eigneten sich für die Befestigung des Probensträgers.

#### Probenträger:

Die Verbindung vom Schlitten der Führungseinheit und dem Messobjekt (der Probe) erfolgte durch den Probenträger, der besondere Eigenschaften aufzuweisen hatte:

- Hohe Temperaturbeständigkeit: Die maximal mögliche Temperatur des Rohrofens durfte nicht eingeschränkt werden
- Geringe Wärmeleitfähigkeit: Durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit würde sich auch der Schlitten außerhalb der Heizzone und in weiterer Folge auch die Aluminiumstreben stark erwärmen.
- Geringe Masse: Um die mechanische Belastung des Führungssystems (insbesondere der Trägerplatte) gering zu halten, war eine Konstruktion mit geringer Masse erforderlich. Dies bringt auch den Vorteil einer schnelleren Aufheizung und Abkühlung mit sich.

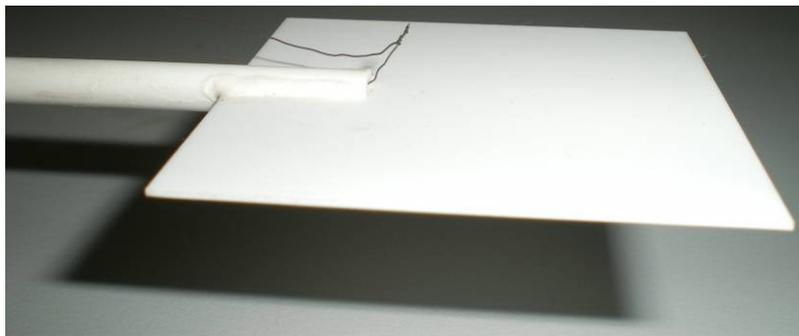
Alle diese geforderten Eigenschaften wurden durch eine Keramik erfüllt. Der Probenträger besteht aus 2 Teilen: Einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat mit den Abmessungen 50 mm x 50 mm und einem Keramikrohr, dessen Daten in Tabelle 4-2 angegeben sind [4-3]:

Qualitätsbezeichnung	Pythagoras
Typenbezeichnung nach DIN VDE0335	C610
Chemische Zusammensetzung	60 - 80% $\text{Al}_2\text{O}_3$
Maximale Einsatztemperatur (°C)	1500
Wärmeleitfähigkeit bei 20 - 100 °C (W/m K)	5
Außendurchmesser (mm)	5
Innendurchmesser (mm)	3
Länge (mm)	210

**Tabelle 4-2: Eigenschaften des Keramikrohrs für den Probenträger**

Die Verbindung von Keramik-Substrat und Rohr erfolgte durch einen etwa 15 mm langen, mittig und senkrecht zur Querschnittsfläche verlaufenden Schlitz im Rohr, in dem das Substrat vorerst positioniert werden konnte. Eine dauerhafte und temperaturstabile Verbindung ermöglichte ein einfacher Keramikkleber. Dieser wurde aus Natronwasserglas, Kaolin und destilliertem Wasser hergestellt. Durch langsames Erhitzen auf über 800°C im Rohrofen konnte eine Trocknung der Klebestelle und damit die erforderliche Temperaturstabilität erreicht werden. Der Probenträger mit Temperatursensor, von dem eine Leitung durch das Keramikrohr geführt ist, ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

Dieser wurde mit einem Gitterblech durch Anpressen an der Trägerplatte der Führungseinheit befestigt. Um die Reibung zwischen Keramik-Rohr, Gitterblech und Schlittenoberfläche zu erhöhen, kamen mehrere Schrumpfschläuche zum Einsatz. Dies lässt sich in Abbildung 4-5 erkennen.



**Abbildung 4-4: Probenträger mit Temperatursensor**



**Abbildung 4-5: Befestigung des Probenträgers an der Trägerplatte mit einem Gitterblech, Schrumpfschläuche (grün und gelb) am Ende des Keramik-Rohres**



**Abbildung 4-6: Montiertes Hitzeschild am Rohrofen**  
**Linkes Teilbild: Ohne Ausschnitt zur Positionierung der Messleitungen,**  
**rechtes Teilbild: Zusammengesetzte Bauweise**

#### Hitzeschild:

Aufgrund der hohen Temperaturen musste aus Sicherheitsgründen ein Hitzeschild aus Kalzium-Silikat (Duratec 750, Details im Anhang) am Rohrofen installiert werden, um die Anbauteile (Aluminiumstreben, Führungseinheit, Klemmen und Messleitungen) vom Ofen thermisch zu isolieren. Der Ausschnitt erlaubt die Durchführung und Fixierung der zweiten Messleitung des Temperatursensors und der Ag-Drähte der Proben. Außerdem wird ein Kurzschluss der Ag-Drähte durch die relativ weit auseinander liegende Führungskanäle verhindert.

Abbildung 4-6 zeigt den Hitzeschild ohne Ausschnitt, um die Anschlussdrähte der Probe verlegen zu können (linkes Teilbild), und in geschlossener Form (rechtes Teilbild).

### **4.1.2. Temperaturregelung des Rohrofens**

Der Betrieb des Rohrofens ist laut Betriebsanleitung nur mit einer Temperaturregelung zulässig. Dazu wurde ein vorhandener Temperaturregler KS 50-1 vom PMA (Details im Anhang) eingesetzt.

Aufgrund der induktiven Belastung (Rohröfen) musste ein Halbleiter-Relais (Solid State Relais) verwendet werden, da es ein Schalten während des Nulldurchganges erlaubt. So ließen sich Störungen im Stromkreis bzw. Beeinträchtigungen der Bauteile während des Schaltvorganges vermeiden.

Aus der maximalen Leistung des Rohröfens und der Nennspannung (siehe Tabelle 4-1) konnte der maximale Strom berechnet und ein entsprechendes Halbleiter-Relais (Crydom CWD 2425) ausgewählt werden.

Die Regelgröße des Temperaturreglers wird vom Temperatursensor des Rohröfens geliefert und am Heizdraht gemessen. Diese Temperatur unterscheidet sich von der für die Messung relevanten Temperatur der Probe im Inneren des Heizrohres. Daher wurde ein zusätzlicher Temperatursensor (Sensorleitung durch Keramikrohr verlegt, siehe Abbildung 4-4) und eine Temperaturanzeige von Newport mit hoher Genauigkeit (Omega i 32-C24) eingesetzt (Details im Anhang).

Die Installation aller Komponenten zur Temperatur-Regelung und Anzeige erfolgte in einem großzügig dimensionierten Metallgehäuse (Details im Anhang), um auf eventuelle zukünftige Erweiterungen Rücksicht zu nehmen. Eine Innenansicht des Gehäuses mit fertiger Installation liefert Abbildung 4-7a. In der Vorderansicht (Abbildung 4-7b, linkes Teilbild) erkennt man Temperaturregler (Einbau links) und Temperaturanzeige (Einbau rechts). Seitlich am Gehäuse (siehe Abbildung 4-7b, rechtes Teilbild) sind die Schnittstelle für die Temperaturanzeige (Einbau oben), die Steckverbinder für die Temperatursensoren (Einbau links unten) und die geschaltete Steckdose zur Regelung des Rohröfens montiert (Einbau rechts unten).



**Abbildung 4-7a: Innenansicht des Gehäuses mit installierten Komponenten**



**Abbildung 4-7b: Gehäuse mit installierten Komponenten**  
Linkes Teilbild: Vorderansicht, rechtes Teilbild: Seitenansicht

### 4.1.3. Messwerterfassung mit LabVIEW

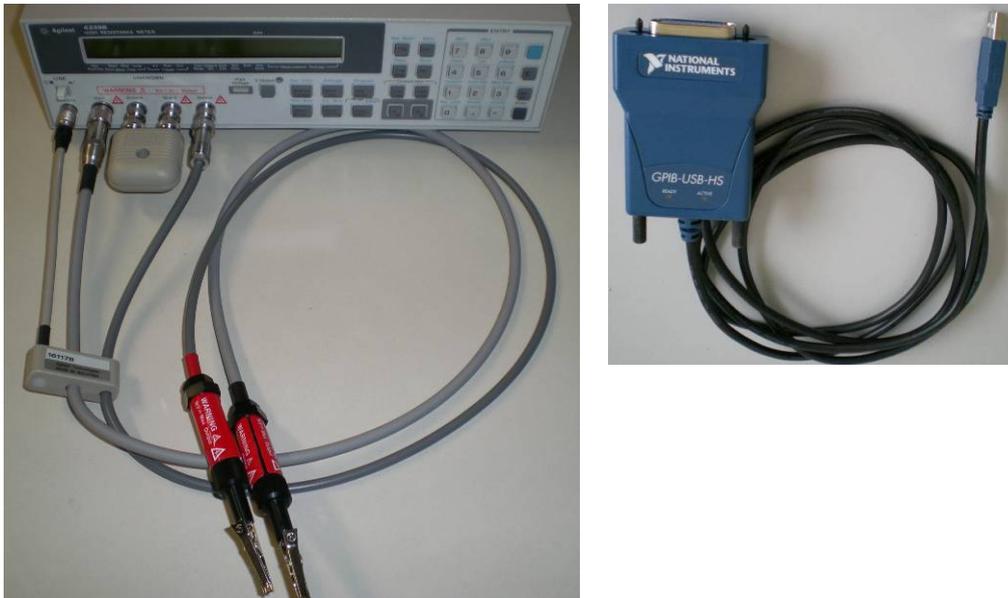
LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) von National Instruments (NI) ist eine datenflussorientierte Entwicklungsumgebung mit einer grafischen Programmieroberfläche. Die Programme in LabVIEW sind Virtuelle Instrumente (VI), mit denen Geräte oder deren Teil-Funktionen nachgebildet werden. Jedes VI besteht aus einer Benutzeroberfläche (Frontpanel) mit Bedien- und Anzeigeelementen und dem Blockdiagramm, das den Quellcode dieser Elemente und weitere Funktionen in symbolischer Darstellung enthält [4-4].

Für die Kommunikation zwischen LabVIEW und Messgeräten ist das zu LabVIEW gehörende Werkzeug „Measurement & Automation Explorer“ (MAX) zuständig. Es stellt eine Verbindung zwischen LabVIEW und Geräten her und lädt schnittstellen- und gerätespezifische Funktionen.

Oft werden von Herstellern Gerätetreiber bzw. VIs ihrer Geräte zur Verfügung gestellt, mit denen bestimmte Funktionen in LabVIEW gesteuert werden können. Dabei lassen sich VIs mit Unterstützung von VISA (Virtual Instruments System Architecture) einfacher in LabVIEW implementieren, da die Verwaltung von Übertragungsprotokollen (serielle Schnittstelle, GPIB, etc) von VISA übernommen wird [4-5].

Verwendete Geräte:

Der Datenaustausch zwischen LabVIEW (ausgeführt auf einem PC oder Laptop mit USB-Schnittstelle) und dem Hochwiderstands-Messgerät Agilent 4339B mit GPIB-Schnittstelle (siehe Abbildung, 4-8 linkes Teilbild) erfolgte mit dem Schnittstellen-Adapter NI GPIB-USB-HS (siehe Abbildung 4-8, rechtes Teilbild).



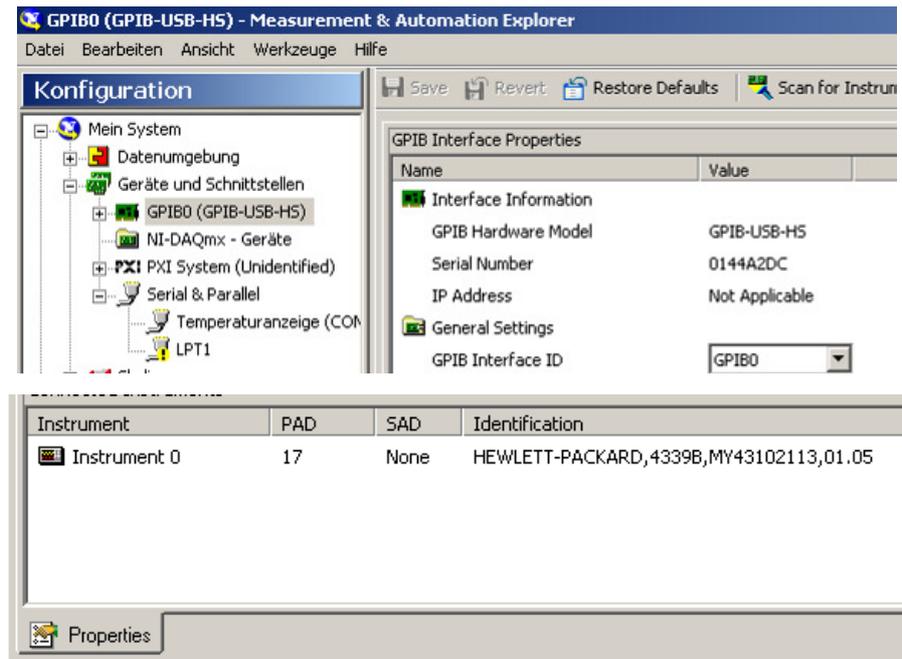
**Abbildung 4-8:**

**Linkes Teilbild: Hochwiderstands-Messgerät mit passenden Messleitungen (Agilent 16117B) und Klemmen, rechtes Teilbild: Schnittstellen-Adapter NI GPIB-USB-HS**

Die Temperaturanzeige verfügt über eine RS232-Schnittstelle. Mit einem weiteren Adapter (seitlich am Gehäuse montiert) konnte eine Verbindung zur USB-Schnittstelle hergestellt werden. Mit der beiliegenden Software wird wiederum eine RS232-Schnittstelle simuliert.

Im MAX wurden alle Geräte (Schnittstellen-Adapter, Hochwiderstands-Messgerät und Temperaturanzeige) und die entsprechenden Schnittstellen erkannt. Abbildung 4-9 zeigt Ausschnitte aus der Programmoberfläche von MAX: In der linken Spalte im oberen Teilbild wird GPIB-USB-Adapter als Gerät an der GPIB-Schnittstelle angeführt. Die Temperaturanzeige erscheint unter „Seriell & Parallel“ mit dem vergebenen Symbolnamen „Temperaturanzeige“.

Das untere Teilbild zeigt das am Schnittstellen-Adapter angeschlossene Hochwiderstands-Messgerät („Instrument 0“).



**Abbildung 4-9: Ausschnitte aus der Programmoberfläche von MAX**  
**Oberes Teilbild: Liste der angeschlossene Geräte (links) und deren Eigenschaften (rechts),**  
**unteres Teilbild: Das Hochwiderstands-Messgerät erscheint als angeschlossenes Instrument**

#### Erstelltes LabVIEW-Programm:

Diese Features musste das Programm aufweisen:

- Möglichkeit der Strommessung
- Eingabe der Messspannungswerte in Form von Startwert, Schrittweite und Endwert  
(Durch die Strom-/Spannungsmessung sollte eine mögliche Spannungsabhängigkeit des Widerstandes erkannt werden können)
- Auswahl der Messdauer
- Anzeige der Temperatur während der Messung
- Schreiben der Messwerte in eine Datei

Das LabVIEW-Programm ist eine Kombination und Anpassung von Virtuellen Instrumenten der Gerätehersteller.

Das VI „AG4339B Simple Program Example.vi“ von Agilent ermöglicht eine Strom- oder Widerstandsmessung mit dem Hochwiderstands-Messgerät AG4339B. Die Messspannung kann eingegeben und die Messdauer ausgewählt werden („short“, „middle“ oder „long“). Im Wesentlichen wurde das Programm durch die Speicher-Funktion (Messdaten in eine Datei schreiben) ergänzt und in eine Schleifenfunktion implementiert.

Die Anzeige der Temperatur (und auch weitere Funktionen) ist mit dem VI „omcni3244.vi“ von Newport für die Temperaturanzeige Omega i 32-C64 möglich. Durch das Zusammenfügen der beiden Virtuellen Instrumente entstand nach entsprechender Anpassung ein Programm, das alle Anforderungen erfüllt.

Vor dem eigentlichen Messvorgang wurden folgende Parameter gesetzt (siehe Abbildung 4-10):

- Auswahl der Geräte unter „VISA resource“: Im linken Programmteil (rot) „HighResistanceMeter“, im rechten Teil „Temperaturanzeige“ (grün)
- Einstellen einer langen Messzeit („Long“) bei „Measurement Time“ um Ausgleichsvorgänge nach dem Spannungssprung abzuwarten
- Strommessung („Current“) auswählen
- Eingabe von Startwert „start value“, Schrittweite „delta value“ und Endwert „end value“ der Messspannung in Volt (und deren Anpassung bei zu hohen oder zu geringen Stromwerten)
- Aktivieren der Temperaturmessung und der kontinuierlichen Anzeige im rechten Programmteil unter „Initialize“ und „Continuous Measurement“

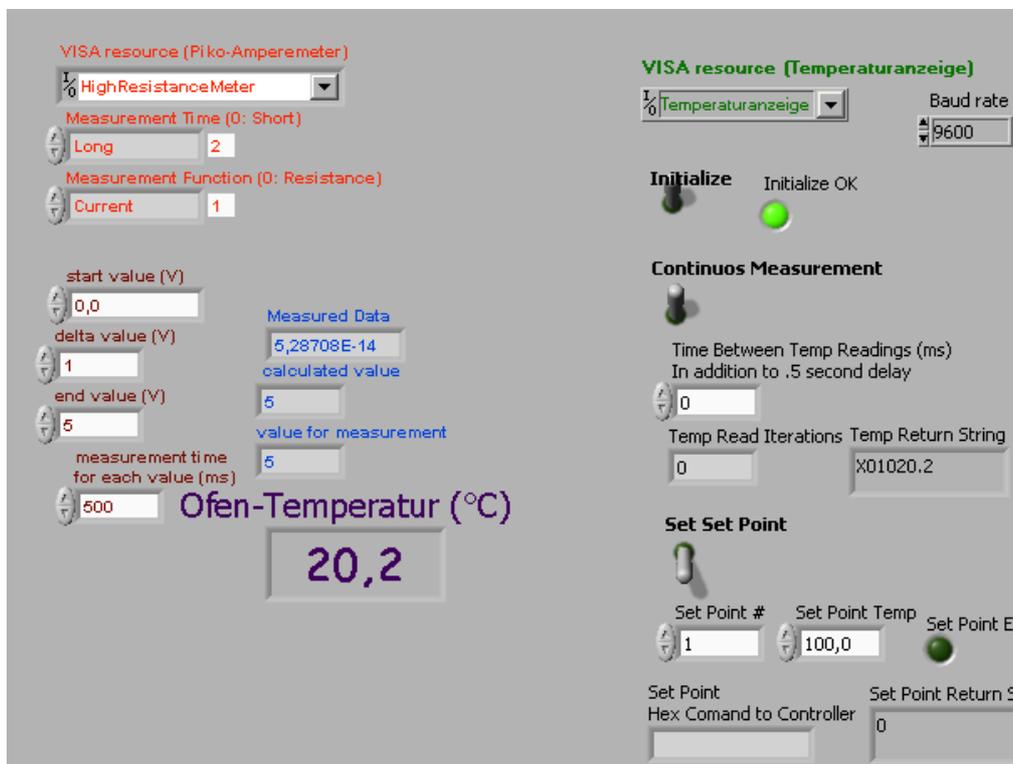


Abbildung 4-10: Programmoberfläche

Die Ausführung der Programm-Prozedur erfolgte jeweils bei der gewünschten Temperatur. Nach der Messung wurden Spannungs-, Strom- und

Temperaturwerte in einem Tabellenkalkulationsprogramm zusammengefasst. Abschließend konnte mit diesen Daten die Evaluierung der Proben hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften durchgeführt werden.

## **4.2. Morphologische Analysemethoden**

Um die mikrostrukturellen Unterschiede, die durch unterschiedliche Sintertemperaturen in den LTCC Substraten hervorgerufen werden erfassen zu können, wurden die Proben mit verschiedenen Verfahren (XRD, SEM und TEM) analysiert. Dabei waren die auftretenden, kristallographischen Phasen und die Veränderung der Porosität, sowie die quantitative Elementverteilung in den Proben von Interesse.

Ziel war es, ob und wenn ja, in welchem Ausmaß diese Informationen über die Mikrostruktur der LTCC-Proben mit den Ergebnissen der elektrischen Messungen korrelieren.

Im Folgenden werden die angewandten Methoden zur Analyse kurz vorgestellt:

### **4.2.1. Analyse durch Röntgenbeugung (XRD)**

Die XRD (X-Ray Diffraction)-Analyse beruht auf der Streuung und Interferenz von Röntgenstrahlen in einem atomaren Kristallgitter.

Da sich die Wellenlänge von Röntgenstrahlung im Bereich der Gitterkonstanten (0,1 – 0,3 nm) bewegt, kommt es zur Beugung an den Gitterebenen.

Die Reflektion von Röntgenstrahlen an Atomen aus unterschiedlichen Kristallebenen ergibt ein Beugungsmuster, welches Aufschluss über den inneren Aufbau des Kristalls gibt und von einem (Röntgen)-Diffraktometer gemessen bzw. weiter verarbeitet werden kann.

Das verwendete Pulverdiffraktometer wird nicht nur für Pulver, sondern auch für Proben mit vielen unterschiedlichen Kristalliten, wie z.B. Sintermaterialien, verwendet. Bei der Messung dreht sich zum einen entweder die Probe um die eigene Achse oder die Röntgenquelle um die Probe (das Prinzip der letzteren Ausführung zeigt Abbildung 4-11). Zum Anderen führt der Detektor ebenfalls

eine Drehbewegung um die Probe aus, um immer im Fokus des Röntgenstrahles zu liegen. Durch diese Drehbewegung wird ein ausgewählter Bereich des Streuwinkels  $2\theta$  erfasst.

Bei einem bestimmten Einfallswinkel des Röntgenstrahls wird die Bragg-Bedingung erfüllt und die Reflexe werden konstruktiv überlagert. Der Detektor registriert unter dieser Position ein Intensitätsmaximum, welches als Peak im Diffraktogramm (Darstellung der Intensität in detektierten Impulsen pro Sekunde als Funktion des Streuwinkels) erscheint. Da die Position dieser Peaks vom Abstand der Kristallgitterebenen bestimmt wird, besitzt jede auftretende Phase eine charakteristische Peak-Verteilung.

Zusätzlich lassen sich aus einem Diffraktogramm folgende Informationen herauslesen:

- Der amorphe Anteil einer Probe (z.B. eine Glasphase) erscheint als „Aufwölbung“ im Diagramm
- Die Höhe der Peaks steigt mit der Konzentration einer Phase
- Durch die Peak-Breite (FWHM-Wert) kann man auf die durchschnittliche Kristallgröße schließen (d.h. größere Kristalle ergeben tendenziell schmalere Peaks)

Ein Vergleich des ermittelten Diffraktogramms mit einer Datenbank (z.B. JCPDS oder ICDD) ermöglicht die Zuordnung einzelner Phasen [4-5, 4-6, 4-7].

Beispielhaft ist in Abbildung 4-12 das Diffraktogramm von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu sehen.

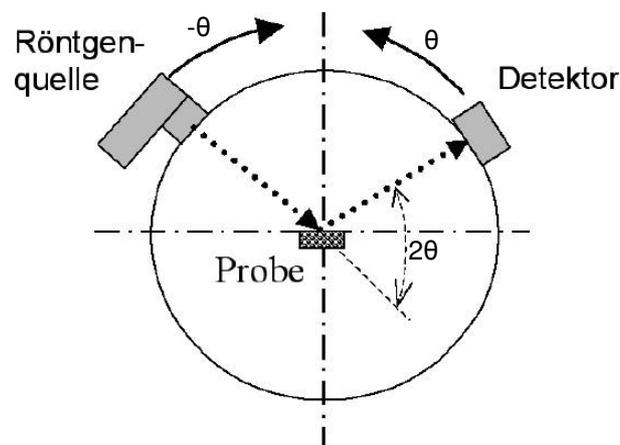


Abbildung 4-11: Prinzip eines Pulverdiffraktometers [4-7]

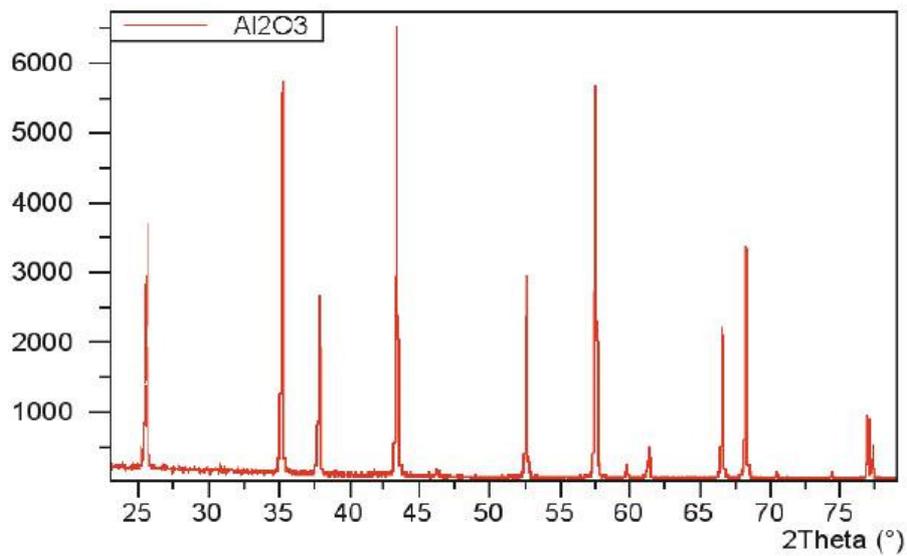


Abbildung 4-12: Diffraktogramm von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4-7]

### 4.2.2.REM

Bei der Analyse mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) bzw. Scanning Electron Microscope (SEM) wird die Probenoberfläche mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Den prinzipiellen Aufbau zeigt Abbildung 4-13.

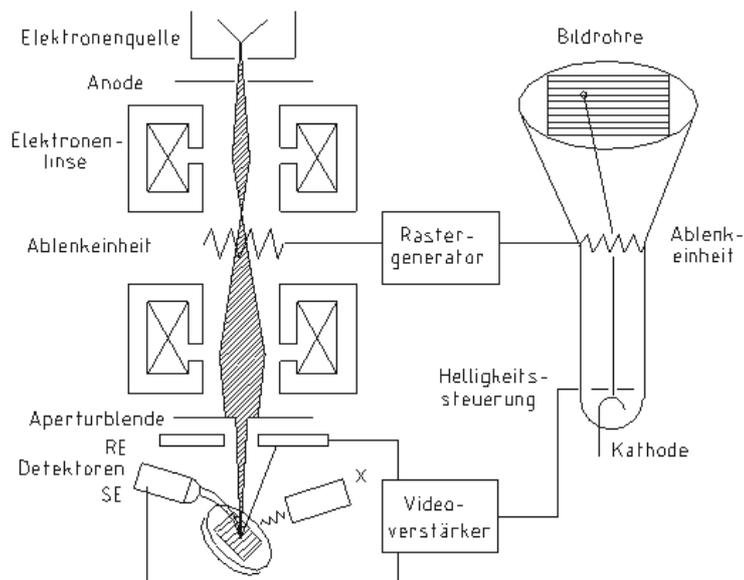
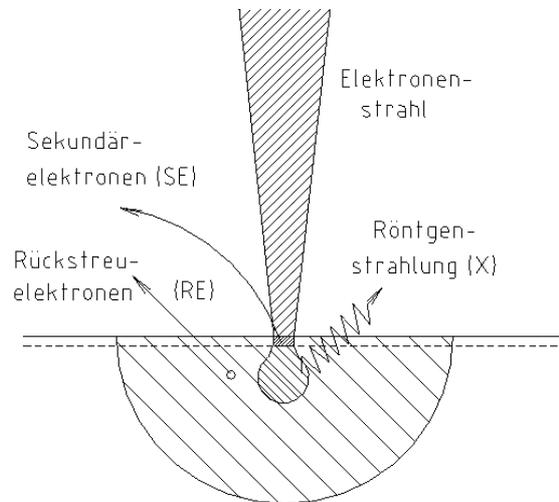


Abbildung 4-13: Prinzipieller Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [4-8]

Die hochenergetischen Elektronen (0,2 – 30 keV) dringen in das Material ein und treten mit den Atomen im Inneren in Wechselwirkung. In Abbildung 4-14 sind

der Wechselwirkungsbereich (einige 10 nm bis mehrere  $\mu\text{m}$ ) des primären Elektronenstrahls und die erzeugten Signale dargestellt.



**Abbildung 4-14: Eindringender (primärer) Elektronenstrahl, Wechselwirkungsbereich und erzeugte Signale [4-8]**

Die Sekundärelektronen (SE, Abbildung 4-14) werden zur Abbildung der Probenoberfläche im Nanometer-Bereich herangezogen. Sie entstehen durch Ionisation der Atome (beim Herausschlagen von Elektronen aus der äußeren Atomhülle) und weisen eine geringe Energie auf. Dadurch können sie nur aus einer geringen Tiefe die Probe verlassen.

Die Anzahl der von Atomkernen abgelenkte und zurück gestreute Elektronen (RE, Abbildung 4-14) bzw. Back Scattered Electrons (BSE) sind stark von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Im aufgenommenen Bild lassen sich somit unterschiedliche Phasen aufgrund des Kontrastes unterscheiden.

Durch höhere Energien der Elektronen im Elektronenstrahl werden Elektronen in den inneren Atomschalen angehoben. Bei der Rückkehr des Atoms in den Grundzustand kommt zur Aussendung von Röntgenquanten (siehe Abbildung 4-14), wobei jedes Element eine charakteristische Röntgenstrahlung besitzt. Dieses Spektrum kann mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) weiterverarbeitet werden.

Ein Electron Back Scattering Detector (EBSD) erlaubt die Weiterverarbeitung des Kikuchi-Linienmusters, welches durch die Elektronen-Rückstreubeugung (rückgestreute und an den Gitterebenen gebeugte Elektronen) entsteht. Das EBSD-Verfahren ermöglicht die Analyse von Kornorientierungen, Korngrenzen und Kristallstrukturen in der Probe. Dabei muss die Oberfläche dabei frei von

Eigenspannungen und Verformungen sein und vorher entsprechend präpariert werden [4-9].

### 4.2.3. TEM

Den grundsätzlichen Aufbau eines Transmissions-Elektronenmikroskops (TEM) gibt Abbildung 4-15 wieder.

Als Elektronenquelle wird im TEM eine glühende Wolframspitze oder, in modernen Ausführungen Feldemissionsspitzen, eingesetzt. Durch die Anode erfolgt eine Beschleunigung der Elektronen, bevor der Elektronenstrahl mit magnetischen Linsen fokussiert wird. Anschließend kommt es zu einer Durchstrahlung der Probe. Bei nicht elektronentransparenten Proben muss hierfür eine spezielle Präparation erfolgen.

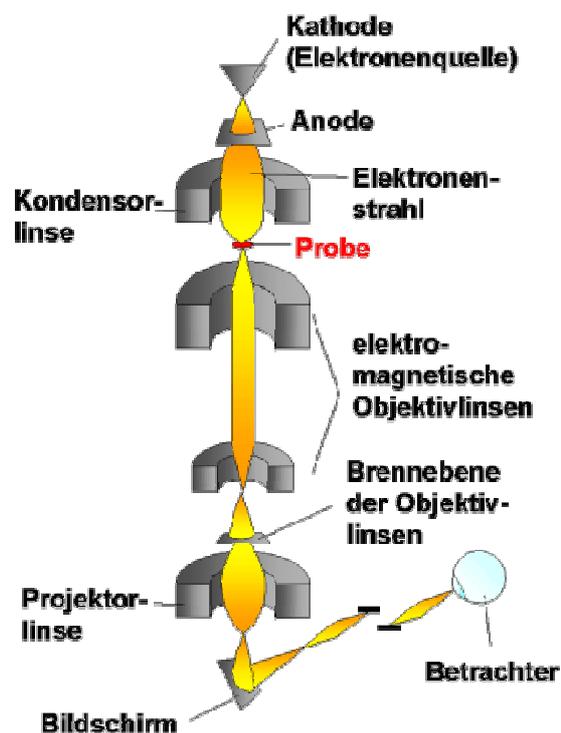


Abbildung 4-15: Schematischer Aufbau eines Transmissions-Elektronenmikroskops [4-11]

Die Herstellung sogenannter TEM-Lamellen ist zum einen durch einen Schleif- bzw. Polierprozess möglich, bei dem die Dicke in einem Bereich der Probe bis zur erforderlichen Elektronentransparenz reduziert wird. Zum anderen können solche

Lamellen auch mit Hilfe eines FIB (Focused Ion Beam)-Systems aus der Probe geschnitten und anschließend „gedünnt“ werden: Hierfür werden entweder elektrolytische Methoden oder Ionenätzung angewendet. Aber auch die Herstellung von Dünnschnitten der Probe im Mikrotom-Verfahren ist möglich. Die TEM-Lamellen weisen schließlich eine Dicke von weniger als 300 nm auf.

Für die Durchdringung der Proben ist zudem eine hohe Geschwindigkeit der Elektronen nötig. Dies wird durch Beschleunigungsspannungen im Bereich mehrere hundert kV erreicht. Nach den Gesetzen der Quantenphysik resultieren daraus Wellenlängen um  $10^{-12}$  m. Es ergeben sich somit Punkt-Auflösungen im Zehntel-Nanometer-Bereich.

Zur Bilderfassung ersetzen in heutigen TEM-Ausführungen spezielle Slow-scan CCD-Kameras früher verwendeten Fotoplatten.

Durch Verändern der Erregung einer Objektivlinse (Zwischenlinse) kann die hintere Brennebene des Objektivs, das dem Beugungsbild entspricht, auf den Bildschirm abgebildet werden. Es enthält Informationen über die Kristallstruktur und erlaubt u. a. eine quantitative Analyse der Phasen (entsprechend der Röntgendiffraktometrie). In Abbildung 4-16 sind zur Demonstration die Netzebenen eines Au-Kristalls zu erkennen [4-10, 4-11, 4-12].

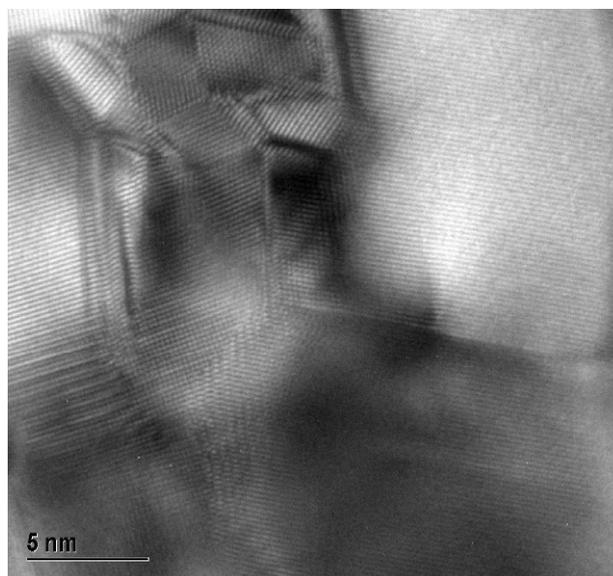


Abbildung 4-16: Netzebenen von Au-Kristallen [4-12]

## 5. Charakterisierung gesinterter LTCC-Substratmaterialien

In diesem Kapitel werden nach grundlegenden Betrachtungen zur Messtechnik die theoretischen Grundlagen zur elektrischen Charakterisierung von dielektrischen Substratmaterialien (Volumenwiderstand) behandelt. Ferner werden die entsprechenden Leitungsmechanismen vorgestellt. Die elektrischen Messergebnisse werden als Funktion der Temperatur an unterschiedlich gesinterten Proben über Arrheniusgraphen dargestellt und bewertet.

Die experimentellen Ergebnisse beinhalten neben der elektrischen Charakterisierung (Gleichstrommessung) alle Resultate zur mikrostrukturellen und chemischen Charakterisierung (XRD, REM/EDX und TEM).

### 5.1. Theoretische Grundlagen

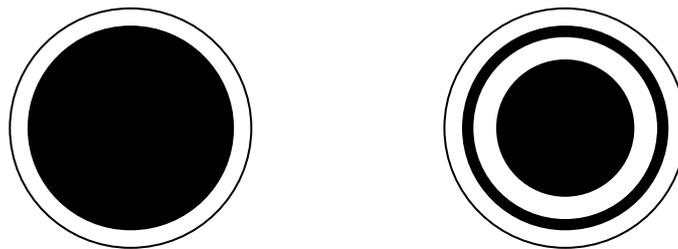
#### 5.1.1. Volumenwiderstand

Der spezifische Volumenwiderstand  $\rho$  ergibt sich aus dem absoluten Bulk-Widerstand und den geometrischen Dimensionen der Elektroden und der Probe. Grundsätzlich erhält man einen materialspezifischen und von den Abmessungen der Probe unabhängigen Wert. Jedoch ist dieser, bei dielektrischen Materialien hohe elektrische Widerstand ( $10^{12}$  -  $10^{14}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ ) nicht nur von der Materialzusammensetzung, sondern auch von dem mikrostrukturellen Aufbau der Probe abhängig. Üblicherweise wird  $\rho$  in  $\Omega\cdot\text{cm}$  angegeben. Der Wert entspricht dem Gleichstrom-Widerstand eines Würfels mit 1 cm Kantenlänge, gemessen an gegenüberliegenden Flächen.

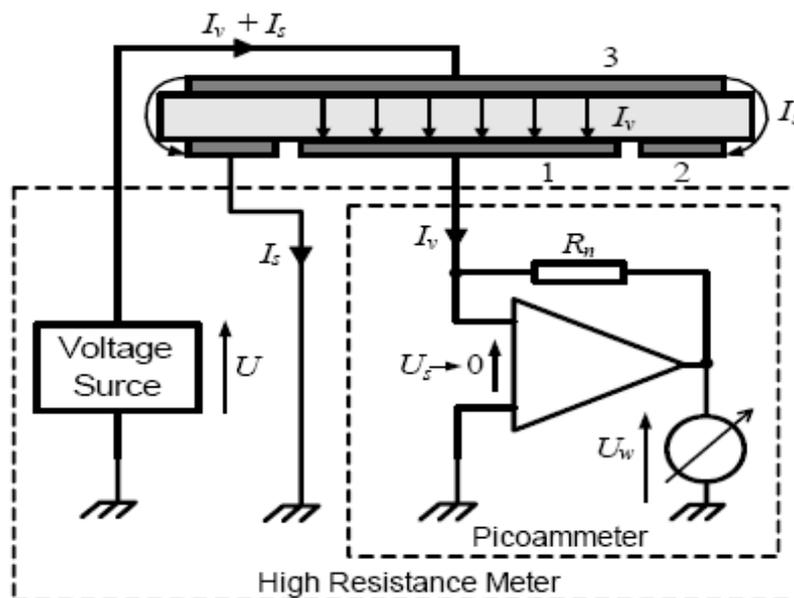
Messung:

Die Messung des Volumenwiderstandes an einer flachen, scheibenförmigen Probe erfolgt an einer kreisförmigen Elektrode an der Oberseite (siehe Abbildung 5-1, linkes Teilbild und Abbildung 5-2, Position 3) und einer runden mit einer umgebenden, ringförmigen Elektrode an der Proben-Unterseite (siehe Abbildung 5-1, rechtes Teilbild und Abbildung 5-2, Position 1 bzw. 2). Letztere wird Schutzringelektrode genannt.

In Abbildung 5-2 ist die Messschaltung für die Bestimmung des Volumenwiderstandes dargestellt. Ein Hochwiderstands-Messgerät („High Resistance Meter“) liefert eine Messspannung („ $U$ “) und bestimmt den Strom („ $I_v$ “) durch eine Verstärkerschaltung („Picoammeter“). Die Schutzringelektrode der Probe ist mit dem Masse-Potential verbunden und ermöglicht somit die Ableitung bzw. Eliminierung des Oberflächenstromes („ $I_s$ “).



**Abbildung 5-1: Elektroden zur Messung des Volumenwiderstandes:**  
 Linkes Teilbild: Probenoberseite mit aufgebrachtener Spannungselektrode,  
 rechtes Teilbild: Probenunterseite mit Messelektrode (innen) und Schutzringelektrode (außen)



**Abbildung 5-2: Messschaltung zur Bestimmung des Volumenwiderstandes [5-1]**

Berechnung:

Der elektrische Gleichstromwiderstand  $R$  eines Körpers mit dem Volumenwiderstand  $\rho$ , der Länge  $l$ , einem Flächeninhalt des Querschnittes  $A$  und einer gleichmäßig verteilter Stromdichte wird nach Gleichung (5-1) berechnet.

$$R = \rho * \frac{l}{A} \quad (5-1)$$

Die Anpassung der Gleichung (5-1) auf eine Probe mit dem Volumenwiderstand  $\rho$ , der Dicke  $h$  und eines Flächeninhaltes  $A$  der aufgetragenen Messelektrode ergibt den (Gleichstrom)-Bulk-Widerstand  $R$  nach Gleichung (5-2).

$$R = \rho * \frac{h}{A} \quad (5-2)$$

Da der Bulk-Widerstand  $R$  durch die Messung ermittelt wird, erhält man nach einer Umformung den Volumenwiderstand  $\rho$  entsprechend Gleichung (5-3).

$$\rho = R * \frac{A}{h} \quad (5-3)$$

Bei kreisrunden Elektroden mit einem Durchmesser  $d$  ergibt sich für den Flächeninhalt:

$$A = \frac{\pi * d^2}{4} \quad (5-4)$$

Bei der Messung ergibt sich ein Potentialunterschied (Messspannung an der Spannungselektrode, Massepotential an Messelektrode und Schutzringelektrode) an der Probe und somit ein elektrisches Feld innerhalb der Probe. Der Verlauf der elektrischen Feldlinien ist in Abbildung 5-3 zu sehen. Es kommt zu einer Verzerrung der Feldlinien im Bereich zwischen Messelektrode („Electrode 1“) und Schutzringelektrode („Electrode 2“).

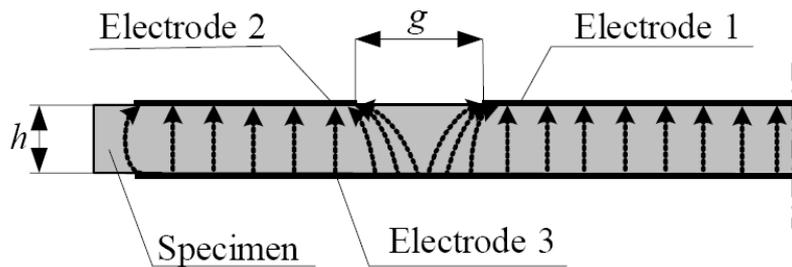


Abbildung 5-3: Verzerrung der elektrischen Feldlinien innerhalb der Probe [5-1]

Dieser Effekt wird durch einen größeren, effektiven Elektrodenflächeninhalt  $A_{\text{eff}}$  berücksichtigt. Die Vergrößerung des Durchmessers  $d$  ist abhängig vom Abstand  $g$  zwischen Schutzring und Messelektrode (siehe Abbildung 5-3) und dem Expansionsfaktor  $B$  (Gleichung 5-5). Die Berechnung der Größe  $B$  erfolgt nach Gleichung (5-6) zu

$$A_{\text{eff}} = \frac{\pi * (d + B * g)^2}{4} \quad (5-5)$$

$$B = 1 - \frac{4}{\pi} * \frac{h}{g} * \ln \left\{ \cosh \left( \frac{\pi}{4} * \frac{g}{h} \right) \right\} \quad (5-6)$$

Fällt die Probendicke sehr groß im Vergleich zum Abstand zwischen Messelektrode und Schutzringelektrode aus, ist also  $h \gg g$ , so strebt  $B$  gegen 1. Bei sehr dünnen Proben hingegen lässt sich der Expansionsfaktor vernachlässigen [5-1].

### 5.1.2. Leitungsmechanismen

#### Elektrische Leitfähigkeit:

Die in einem Körper durch ein elektrisches Feld hervorgerufene Stromdichte  $j$  ist jene Ladungsmenge, die pro Zeiteinheit durch eine definierte Fläche transportiert wird. Gleichung (5-7) gibt die direkte Abhängigkeit der Stromdichte von der Anzahl der beweglichen Ladungsträger einer bestimmten Art innerhalb eines Einheitsvolumens (Konzentration)  $n_i$ , der elektrochemischen Wertigkeit dieser

Ladungsträger  $z_i$ , der Elementarladung  $e$  und der unter der Wirkung des elektrischen Feldes hervorgerufenen Driftgeschwindigkeit  $v$ .

$$j = n_i * z_i * e * v_i \quad (5-7)$$

Die spezifische, elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  wird in Gleichung (5-8) entsprechend dem Ohm'sche Gesetz definiert. Dabei ist  $E$  die lokale elektrische Feldstärke.

$$\sigma = \frac{j}{E} \quad (5-8)$$

Für jede Ladungsträgerart ergibt sich somit eine individuelle, elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_i$ , welche von der lokalen elektrischen Feldstärke abhängig ist (siehe Gleichung (5-9)).

$$\sigma_i = \frac{n_i * z_i * e * v_i}{E} \quad (5-9)$$

Die Beweglichkeit eines Ladungsträgertyps wird in Gleichung (5-10) als Verhältnis von Driftgeschwindigkeit  $v_i$  und der elektrischen Feldstärke definiert.

$$\mu_i = \frac{v_i}{E} \quad (5-10)$$

Die Leitfähigkeit einer Ladungsträgerart wird also von der Ladungsmenge ( $n_i \cdot z_i \cdot e$ ) und der Beweglichkeit  $\mu_i$  bestimmt. Ladungsträger können Elektronen, Leerstellen (Löcher) oder Ionen (Kationen und Anionen) sein, welche sich in Konzentration, Ladungsmenge und Beweglichkeit unterscheiden.

Mit Gleichung (5-11) wird die Gesamtleitfähigkeit in einem Körper bestimmt. Sie setzt sich in additiver Weise aus den partiellen Leitfähigkeiten zusammen.

$$\sigma = \sum \sigma_i \quad (5-11)$$

Die Überföhrungszahl  $t_i$  in Gleichung (5-12) ist das Verhöltnis von der Leitföhigkeit einer Ladungsträgerart zur Gesamtleitföhigkeit. Die Summe aller Überföhrungszahlen eines Ladungsträgers ergibt 1.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad (5-12)$$

Man unterscheidet zwischen Elektronenleitung in Metallen, Elektronen- und Leerstellenleitung in Halbleitern und Ionenleitung in Nicht-Leitern (z.B. Keramiken). Bei Letzteren kann jedoch in gewissen Übergangsmetalloxiden (z.B.  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{TiO}$  und  $\text{ReO}_2$ ) durch überlappende Elektronenorbitale eine hohe Konzentration ( $10^{22}$  bis  $10^{23}$  pro  $\text{cm}^3$ ) von quasi freien Elektronen entstehen. Diese weisen eine viel höhere Beweglichkeit als Ionen auf und haben einen erheblichen Anteil an der Gesamtleitföhigkeit [5-2].

#### Ionenleitföhigkeit:

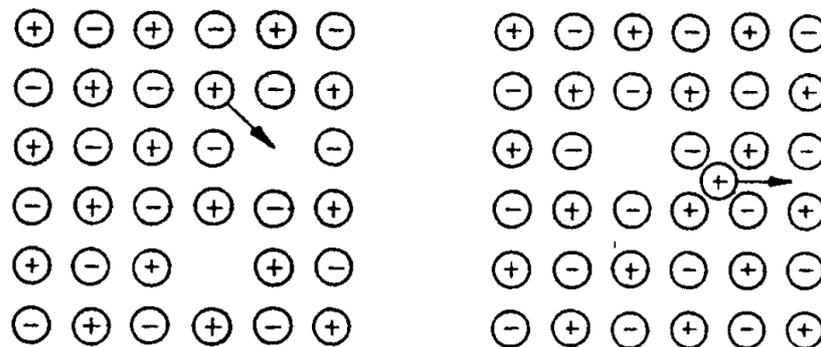
Insbesondere Halbleiter und elektrisch isolierende Materialien werden durch ihren Bandabstand  $\Delta E$  (Größe der verbotenen Zone zwischen Leitungs- und Valenzband) unterschieden. Bei Metallen ist diese Bandlücke auch vorhanden, jedoch liegt das Fermi-Niveau im Leitungsband, so dass eine Vielzahl von Ladungsträgern zum Stromtransport beitragen kann. Gängige Halbleiter weisen einen geringen Bandabstand von 1 - 2 eV auf und besitzen daher schon bei Raumtemperatur eine geringe elektrische Leitföhigkeit. Ab einer Energielücke über 3 eV spricht man typischerweise von einem Isolator. In diesen Materialien können Elektronen die Energiebarriere bei Raumtemperatur nur mit geringer Wahrscheinlichkeit überwinden. Es ergibt sich ein voll besetztes Valenz- und ein leeres Leitungsband. Ein Ladungstransport durch Elektronen ist somit nicht möglich.

Bei Stoffen mit Ionenbindung (z.B. Keramiken) ist dennoch eine Leitföhigkeit in geringem Maße gegeben. Diese wird in erster Linie durch Fehlstellen im Kristallgitter hervorgerufen. Die beiden wichtigsten Arten zeigt Abbildung 5-4.

Der Schottky-Defekt tritt im Allgemeinen paarweise auf. Ein Ion verlässt seinen Gitterplatz, diffundiert an die Kristalloberfläche, wird dort wieder in das Kristallgefüge eingebunden und hinterlässt eine Gitterpunktleerstelle bestimmter Polarität im Kristall. Zur Ladungsneutralität kommt es zur Bildung einer weiteren

Leerstelle mit entgegengesetzter Ionenpolarität. Beim Diffusionsprozess wechseln Ionen von ihren Gitterplätzen in benachbarte Gitterleerstellen (Abbildung 5-4, linkes Teilbild).

Beim Frenkel-Defekt wandert ein Ion von einem regulären Gitterplatz zu einer Zwischengitterposition. Das Ladungsgleichgewicht wird durch die Gitterpunktleerstelle und dem Zwischengitter-Ion aufrecht erhalten. Zur Diffusion tragen sowohl Ionen, die Gitterpunktleerstellen einnehmen, als auch Zwischengitterionen bei.



**Abbildung 5-4: Arten von Fehlstellen im Kristallgitter:**  
**Linkes Teilbild: Schottky-Defekt, rechtes Teilbild: Frenkel-Defekt [5-3]**

Beide Defekt-Typen ermöglichen durch Ionendiffusion einen Ladungstransport und bewirken somit eine gewisse elektrische Leitfähigkeit im Kristall. Zum Großteil geschieht dies durch schnell diffundierende Kationen mit niedriger Wertigkeit, wie  $\text{Li}^+$  und  $\text{K}^+$ . Durch die einfache Ladung kommt es nämlich nicht zur Polarisierung benachbarter Anionen im Gitter. Diese Wechselwirkung tritt bei höherwertigen Kationen auf und hat eine Energiebarriere zur Folge, die die Beweglichkeit und somit die Leitfähigkeit verringert.

Um einen Diffusionsprozess und vor allem das Generieren und Aufrechterhalten von Fehlstellen überhaupt zu ermöglichen, ist eine gewisse Energie erforderlich. Der Grund liegt in der Energiebarriere, welche für die Verschiebung von benachbarten Atomen aus der Ruhelage überwunden werden muss. Dieser notwendige Energieaufwand wird als Aktivierungsenergie  $E_A$  (bzw.  $Q$ , oder auch  $\varphi$ ) bezeichnet. Bei steigender Temperatur nehmen die Gitterschwingungen zu und damit auch Wahrscheinlichkeit, dass die Energiebarriere überwunden wird. Typischerweise zeigen temperaturaktivierte Vorgänge wie Diffusion, eine exponentielle Temperaturabhängigkeit. Den Zusammenhang zwischen

Diffusionskoeffizienten  $D$ , der Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Temperatur  $T$  zeigt Gleichung (5-13).

$$D = D_0 * e^{-\frac{E_A}{k_B * T}} \quad (5-13)$$

Dabei ist  $D_0$  eine werkstoffspezifische Konstante und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ( $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K).

Setzt man nur einwertige Ionen gleicher Polarität in Gleichung (5-9) und 5-10 ein, erhält man Gleichung 5-14.

$$\sigma = n * e * \mu \quad (5-14)$$

Die Einstein-Nernst-Beziehung verknüpft die Diffusionskonstante und die Beweglichkeit in Gleichung (5-15).

$$\mu = n * \frac{D}{k_B * T} \quad (5-15)$$

Somit ergibt sich für die Ionenleitfähigkeit Gleichung (5-16) bzw. zusammenfassend Gleichung (5-17) [5-2, 5-3, 5-4].

$$\sigma = \frac{e^2 * n}{k_B * T} * D \quad (5-16)$$

$$\sigma = \frac{e^2 * n}{k_B * T} * D_0 * e^{-\frac{E_A}{k_B * T}} \quad (5-17)$$

#### Pfade erhöhter Diffusion in Keramiken:

Sind bereits Leerstellen in hoher Konzentration im Kristallgitter vorhanden, wie z.B. an bestimmten Korngrenzen oder an der Oberfläche, muss keine Energie für deren Generierung, sondern nur für den Diffusionsprozess, bereit gestellt

werden. Daraus resultiert eine um etwa die Hälfte reduzierte Aktivierungsenergie an Korngrenzen. An der Oberfläche fällt die Verringerung in noch größerem Maße aus, da die Bewegung der Ladungsträger nicht durch benachbarte Atome gestört wird [5-4].

### 5.1.3. Arrheniusdarstellung

In der Arrheniusdarstellung wird eine exponentiell von der Temperatur abhängige Messgröße (thermisch aktivierte Prozesse wie z.B. die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion oder die Diffusionskonstante in Gleichung (5-13) bzw. die Leitfähigkeit in Gleichung (5-17) logarithmisch als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Diese Vorgehensweise wird Linearisierung einer Funktion genannt. In Abbildung 5-5 ist beispielhaft der Arrheniusgraph der Leitfähigkeit von NaCl dargestellt, welcher mit Hilfe von Gleichung (5-17) beschrieben werden kann. Wendet man den natürlichen Logarithmus an, erhält man Gleichung (5-18), die die Form einer Geradengleichung (5-19) aufweist. Dabei entspricht der Ordinatenwert  $y$  dem Logarithmus von  $\sigma$  und der Achsenabschnitt  $d$  einem logarithmischen Term. Weiters wird die Steigung  $k$  (negativ im Diagramm) durch  $E_A/k_B$  gebildet und der Wert auf der Abszisse  $x$  durch den Kehrwert der Temperatur  $1/T$ .

$$\ln(\sigma) = \ln\left(\frac{e^2 * n}{k_B * T} * D_0\right) - \frac{E_A}{k_B * T} \quad (5-18)$$

$$y = d + k * x \quad (5-19)$$

Nach der Bestimmung der Steigung der Geraden aus dem Diagramm kann die Aktivierungsenergie berechnet werden. Die Gerade in Abbildung 5-5 mit geringerer Steigung im Bereich unterhalb der Knicktemperatur (etwa 550°C) beschreibt eine geringere (konstante) Aktivierungsenergie als der Bereich über der Knicktemperatur, der eine Gerade mit höherer Steigung aufweist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei tiefen Temperaturen die Aktivierungsenergie nur für Diffusionsprozesse aufgewendet werden muss. Bei hohen Temperaturen werden durch die gesteigerte Aktivierungsenergie auch neue Fehlstellen generiert, welche einen zusätzlichen Beitrag zur Leitfähigkeit bilden [5-2, 5-3].

Eine analoge Vorgangsweise zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wird bei der Messung des Volumenwiderstandes oder aber auch des Oberflächenwiderstandes angewendet. Der Volumenwiderstand in Gleichung (5-20) ergibt sich aus dem Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{k_B * T}{e^2 * n * D_0} + e^{\frac{E_A}{k_B * T}} \quad (5-20)$$

Zur Auswertung der Arrheniusdarstellung des Volumenwiderstandes dient Gleichung (5-21).

$$\ln(\rho) = \ln\left(\frac{k_B * T}{e^2 * n * D_0}\right) + \frac{E_A}{k_B * T} \quad (5-21)$$

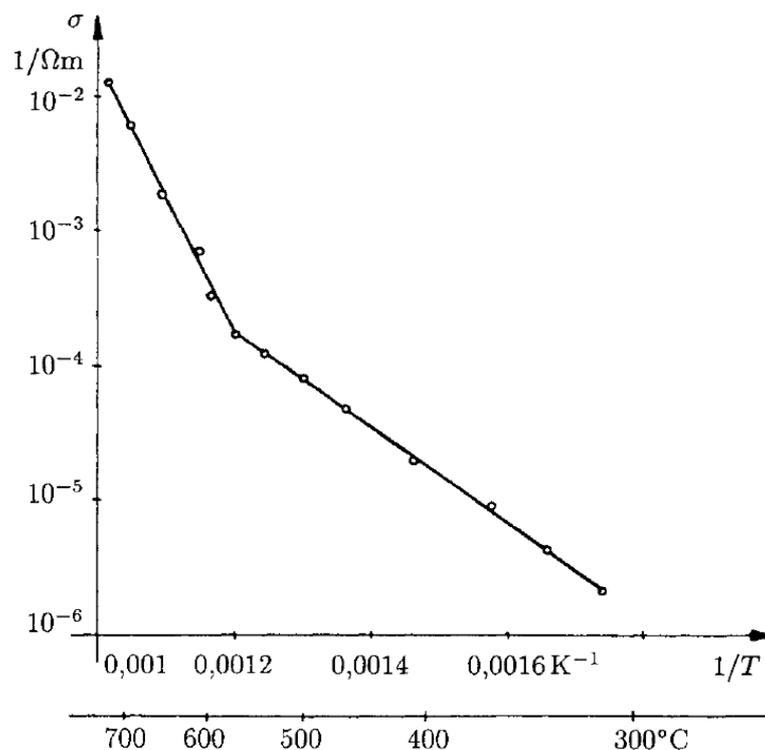


Abbildung 5-5: Arrheniusgraph der Leitfähigkeit von NaCl [5-3]

Die beiden auftretenden Geraden sind verglichen mit dem Arrheniusgraphen der Leitfähigkeit horizontal im Diagramm gespiegelt. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 5-6 die Arrheniusdarstellung des Oberflächenwiderstandes  $R_{sq}$  einer kommerziell erhältlichen LTCC-Keramik (DP 951) mit einer Aktivierungsenergie  $E_A$  von 984 meV ab etwa 200°C.

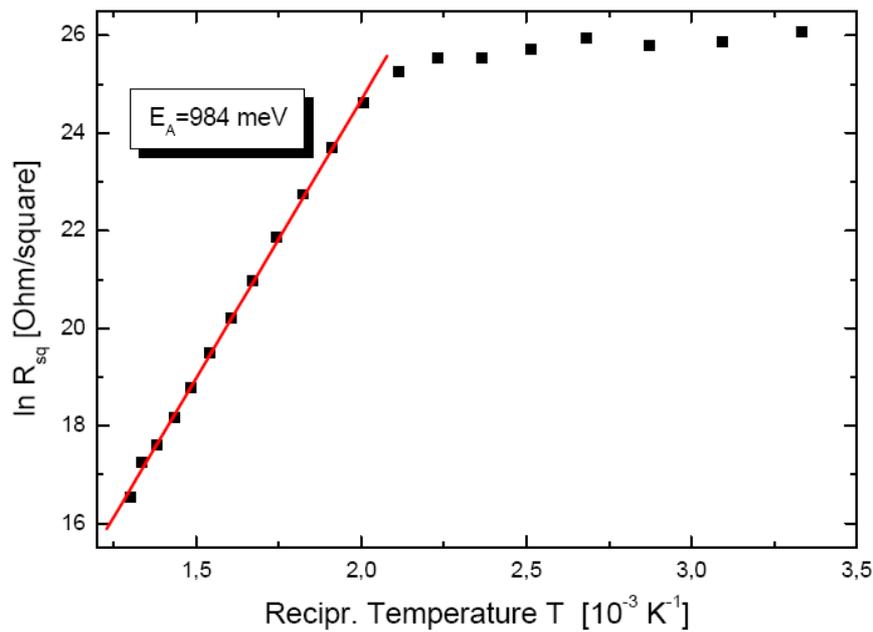


Abbildung 5-6: Arrheniusdarstellung des Oberflächenwiderstandes [5-4]

Diese theoretischen Grundlagen sind das Werkzeug zur Auswertung und Bewertung der Ergebnisse aus den nachfolgend aufgeführten Experimenten.

## 5.2. Experimentelle Ergebnisse

Die folgenden Ergebnisse setzen sich aus zwei Bereichen zusammen:

- Gleichstrommessung (DC-Messung): Volumenwiderstand und Aktivierungsenergien LTCC-Materialien mit unterschiedlichen Sinterprofilen im Bereich von Raumtemperatur bis 800°C
- Phasenanalyse der LTCC-Materialien mit Hilfe von Röntgenbeugung (XRD), der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

### 5.2.1. Temperatureinstellung am Rohrofen

Vor der elektrischen Charakterisierung der LTCC-Materialien war die Kenntnis über das Temperaturverhalten des Rohrofens notwendig, um bei den Messungen gewisse Erfahrungswerte einfließen lassen zu können.

Von Interesse waren folgende Punkte:

- Differenz zwischen dem Anzeigewert des Temperaturreglers, welcher die Temperatur am Heizdraht im Rohrofen misst, und des Wertes der Temperaturanzeige, die die Temperatur innerhalb des Heizrohres angibt.
- Dauer von der Eingabe eines Temperaturwertes am Regler bis zum Erreichen des gewünschten Wertes der Temperaturanzeige (als Mittelwert des Anzeigewertes).

Diese Messung erfolgte bei offener Rückseite des Rohrofens mit einem Abstand zur Wand von etwa 40 cm. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-7 zu sehen.

Es ergab sich eine Differenz von ungefähr 50 bis 60°C hin zu niedrigeren Temperaturen bis 500°C zwischen Anzeigewert des Temperaturreglers und des mittleren Anzeigewertes der Temperaturanzeige. Bei höheren Temperaturen bis 700°C sank diese auf etwa -40°C, und erreicht bei 800°C den eingegebenen Wert mit einer Toleranz von  $\pm 0,5\%$  (siehe Schnittpunkt in Abbildung 5-7). Ein Unterscheid von +16°C mit einer Toleranz von 0,2% wurde bei einer Temperatur von 845°C erreicht.

Dieses Verhalten konnte auch bei den späteren elektrischen Messungen beobachtet werden. Ein angebrachter Hitzeschild an der Rückseite des Rohrofens führte zu einer Verschiebung des Schnittpunktes hin zu niedrigeren Temperaturen von etwa 700°C.

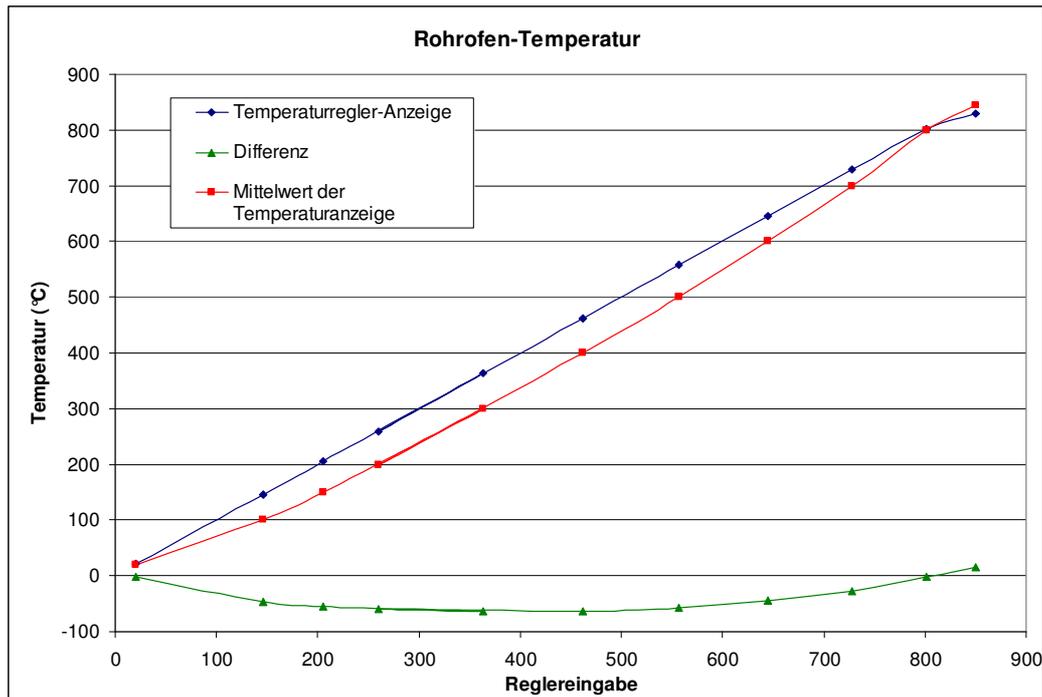


Abbildung 5-7: Vergleich zwischen Temperatur-Eingabewert und gemessener Temperatur im Heizrohr des Rohrfofens

### 5.2.2. DC-Messung

#### LTCC-Material CT700-12-320:

Den Volumenwiderstand des LTCC-Materials CT700-12-320, mit einer Sintertemperatur von 768°C zeigt Abbildung 5-8. Bis zu einer Temperatur von etwa 70°C steigt der Volumenwiderstand ungefähr linear an. Hierbei könnte die Luftfeuchtigkeit eine Rolle spielen. Die Feuchtigkeit in den Poren würde bei Raumtemperatur zu einer erhöhten Leitfähigkeit führen. Der maximale Wert von  $3,27 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $\ln(\rho) = 26,5$ ) wird bei 142°C erreicht. Bei diesen Temperaturen könnte auch eine vollständige Trocknung der Probe eingetreten sein, weshalb keine weitere, scheinbare Steigerung des Volumenwiderstandes mehr eintritt. Ab 230°C ist ein linearer Abfall bis 721°C zu erkennen. In diesem Bereich konnte eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 0,897 \text{ eV}$  ermittelt werden.

Das Resultat der elektrischen Hochtemperaturcharakterisierung einer LTCC-Probe, die bei einer Sintertemperatur von 868°C gebrannt wurde, ist in Abbildung 5-9 zu sehen. Zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien konnten festgestellt werden: Zwischen 55 und 178°C beträgt der Wert 0,219 eV und im Bereich von 491°C bis 793°C weist die Aktivierungsenergie einen Wert von

1,631 eV auf. Die Kurvenform im dazwischen liegenden Bereich, welche keine eindeutige Berechnung der Aktivierungsenergie zulässt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht endgültig geklärt werden. Der Maximalwert des Volumenwiderstandes liegt bei  $2,03 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $\ln(\rho) = 32,9$ ) und wird bei  $70^\circ\text{C}$  erreicht.

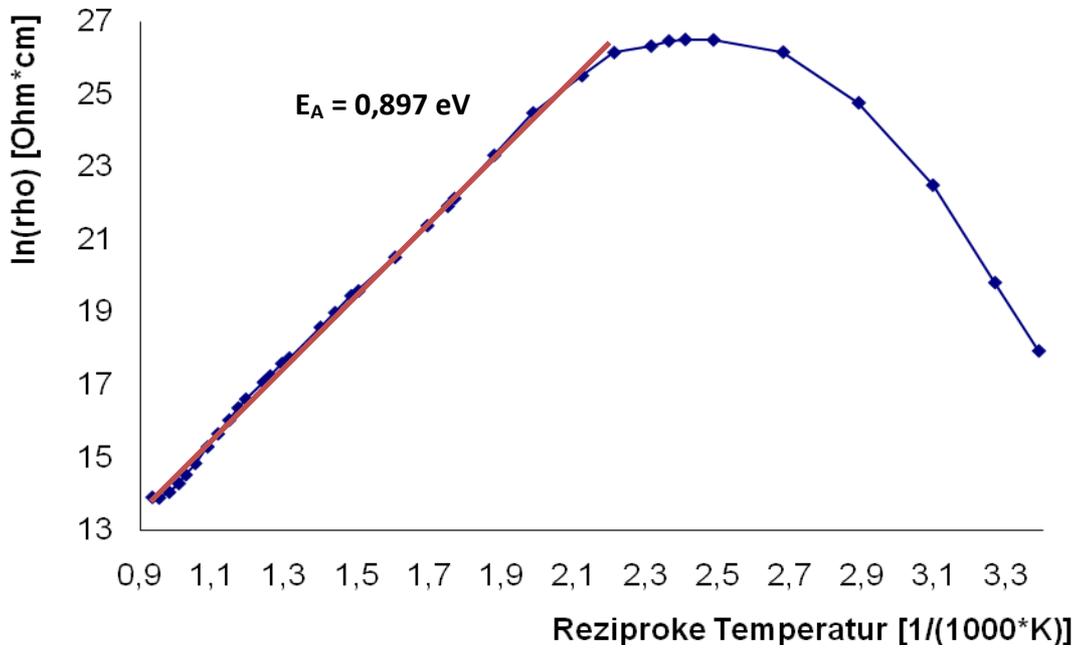


Abbildung 5-8: Probenmaterial Heraeus CT700-12-320, Sinterprofil 1 (Peak-Temperatur:  $768^\circ\text{C}$ )

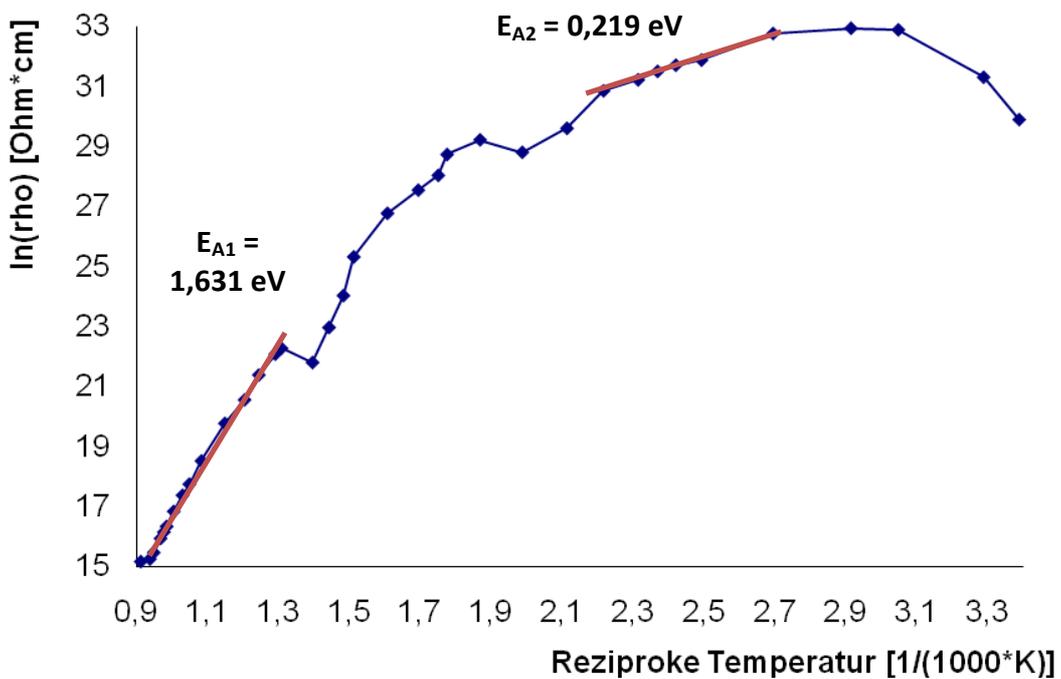
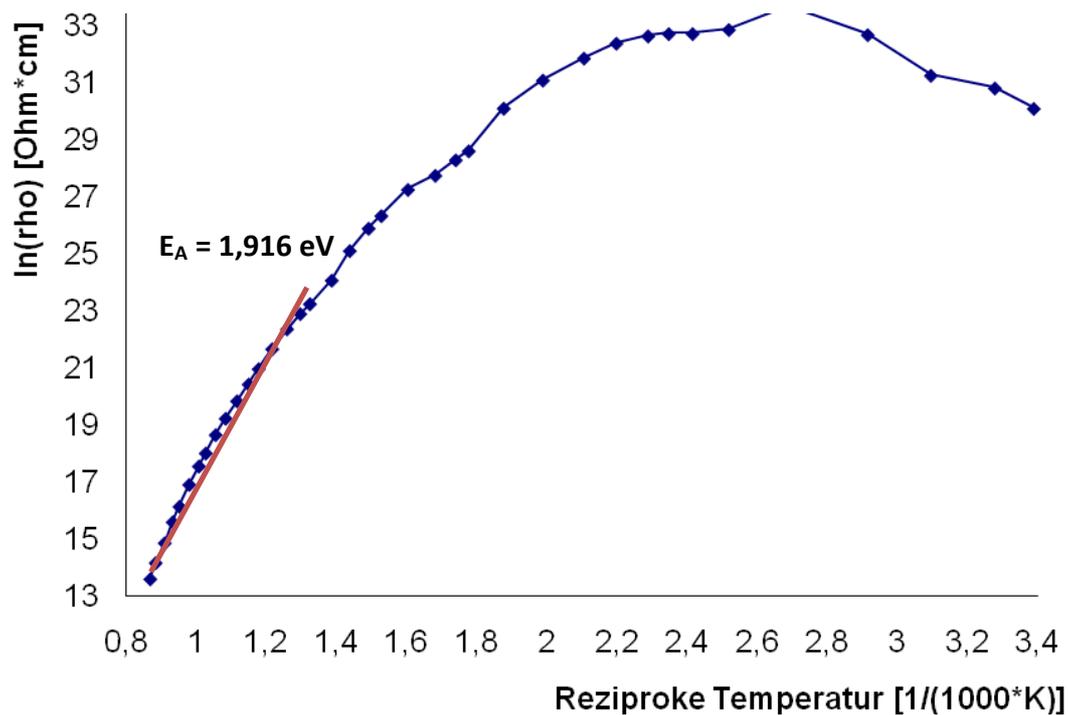


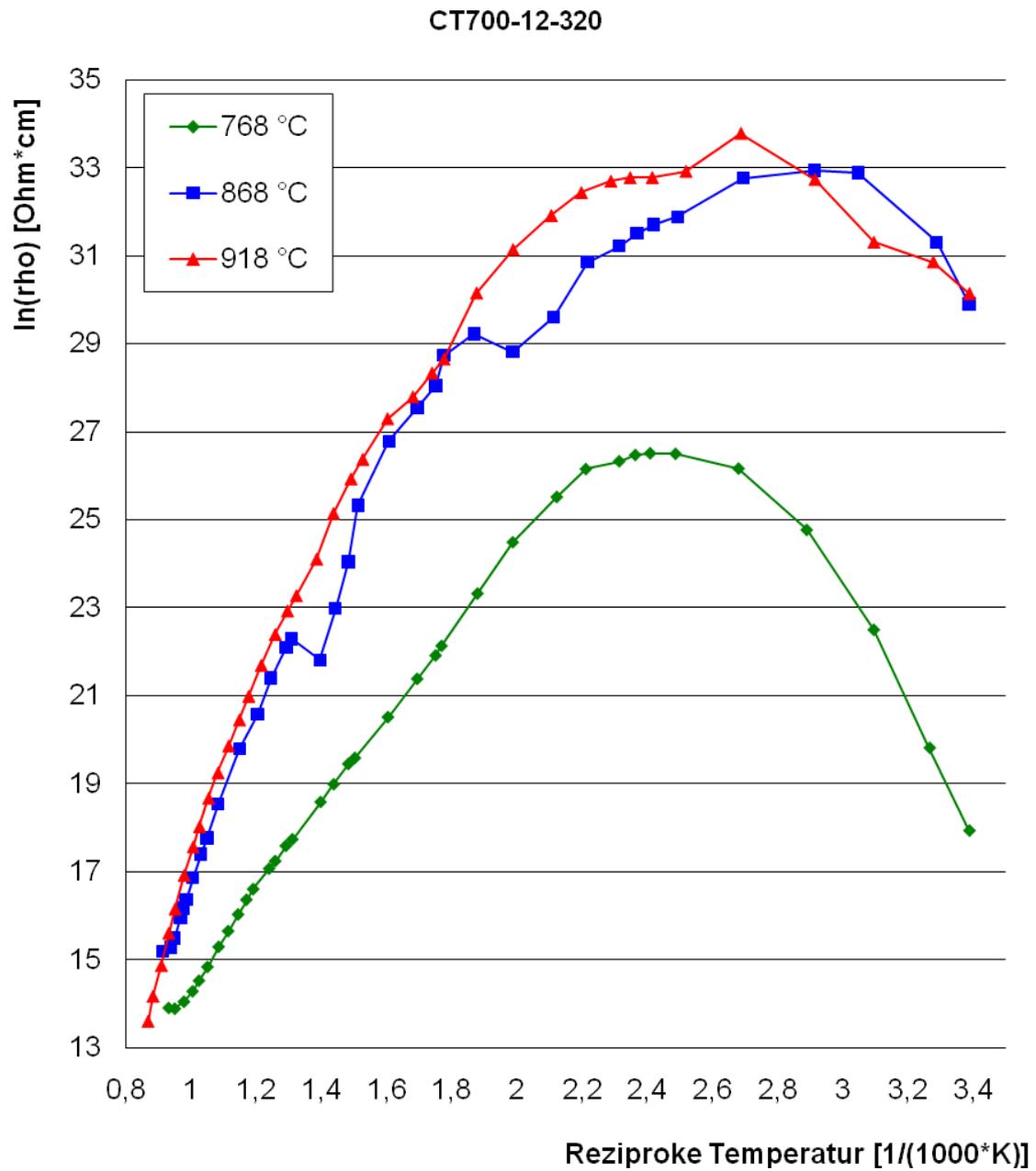
Abbildung 5-9: Probenmaterial Heraeus CT700-12-320, Sinterprofil 2 (Peak-Temperatur:  $868^\circ\text{C}$ )



**Abbildung 5-10: Probenmaterial Heraeus CT700-12-320  
Sinterprofil 3 (Peak-Temperatur: 918°C)**

Wird die Sintertemperatur auf 918 °C gesteigert, so erkennt man in Abbildung 5-10 eine „Glättung“ des Graphen ab etwa 200°C. Der unförmige Kurvenverlauf wie in Abbildung 5-9 tritt nicht mehr auf. Ein linearer Verlauf des Volumenwiderstandes über einen weiten Temperaturbereich ist nicht gegeben. Näherungsweise wurde für den Bereich zwischen 550 bis 828°C eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 1,916 \text{ eV}$  berechnet. Der Maximalwert des Volumenwiderstandes beträgt bei 99°C  $4,68 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $\ln(\rho) = 33,8$ ) und liegt im Bereich des Ergebnisses bei einer Sintertemperatur von 868°C.

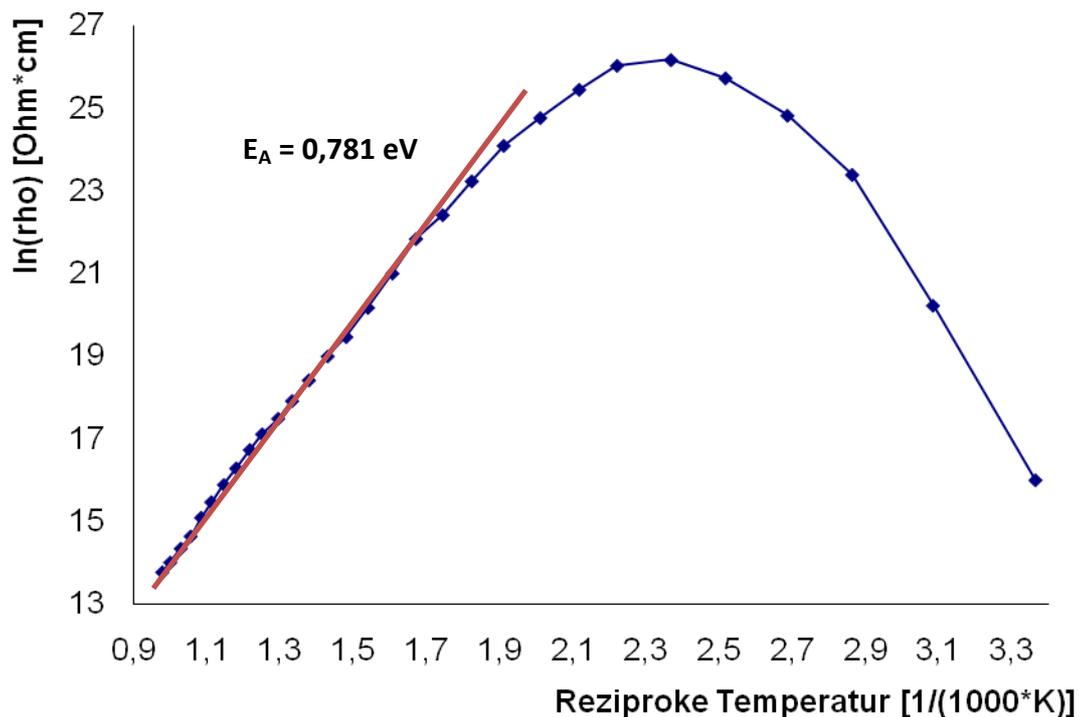
Einen Vergleich zwischen in der Steigung des Arrheniusgraphen bzw. der Aktivierungsenergie und des maximalen Volumenwiderstandes der Proben mit verschiedener Sintertemperatur zeigt in Abbildung 5-11. Die Proben, welche bei Temperaturen von 868 und 918°C gesintert wurden, weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Deutliche Unterschiede in Steigung, Maximalwert des Widerstandes und Verlauf der Kurve zeigt der Verlauf, welcher der Sintertemperatur von 768°C zugeordnet ist.



**Abbildung 5-11: Probenmaterial Heraeus CT700-12-320,  
Sinterprofil 1,2,3 (unterschiedliche Peak-Temperatur)**

LTCC-Material CT707-7.87-12.6R:

Das LTCC-Material CT707-7.87-12.6R zeigt bei einer Sintertemperatur von 768°C (siehe Abbildung 5-12) ein ähnliches Verhalten wie das Material CT700-12-320. Der Volumenwiderstand steigt ab Raumtemperatur linear an. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit kann auch hier angenommen werden. Bei 149°C wird der maximale Widerstand erreicht und beträgt  $2,33 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $\ln(\rho) = 26,2$ ). Es folgt ein linearer Abfall des Kurvenverlaufes. Eine Aktivierungsenergie von 0,781 eV wurde im Temperaturbereich von 250 bis 749°C bestimmt.



**Abbildung 5-12: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 1 (Peak-Temperatur: 768°C)**

Der Arrheniusgraph einer Probe, die bei einer Sintertemperatur von 868°C gerannt wurde, ist in Abbildung 5-13 dargestellt. Der vermutete Einfluss der Luftfeuchtigkeit ist, wie beim Probenmaterial CT700-12-320, fast nicht mehr vorhanden. Der maximale Wert des Volumenwiderstandes beträgt  $8,31 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $\ln(\rho) = 34,4$ ) bei einer Temperatur von 74°C. Ähnliche Werte ergaben sich beim Material CT700-12-320 mit einer Sintertemperatur von 868°C. Zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien konnten ermittelt werden:  $E_{A1} = 2,216 \text{ eV}$  im Bereich von 649 bis 823°C und  $E_{A2} = 1,358 \text{ eV}$  zwischen 327 und 649°C.

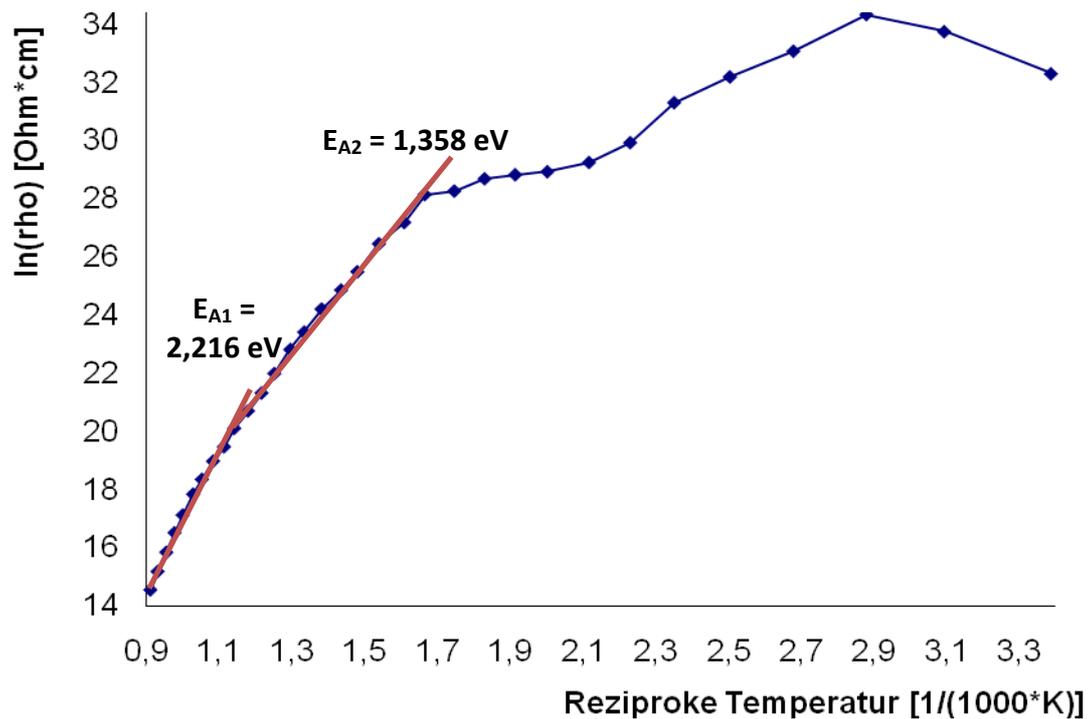
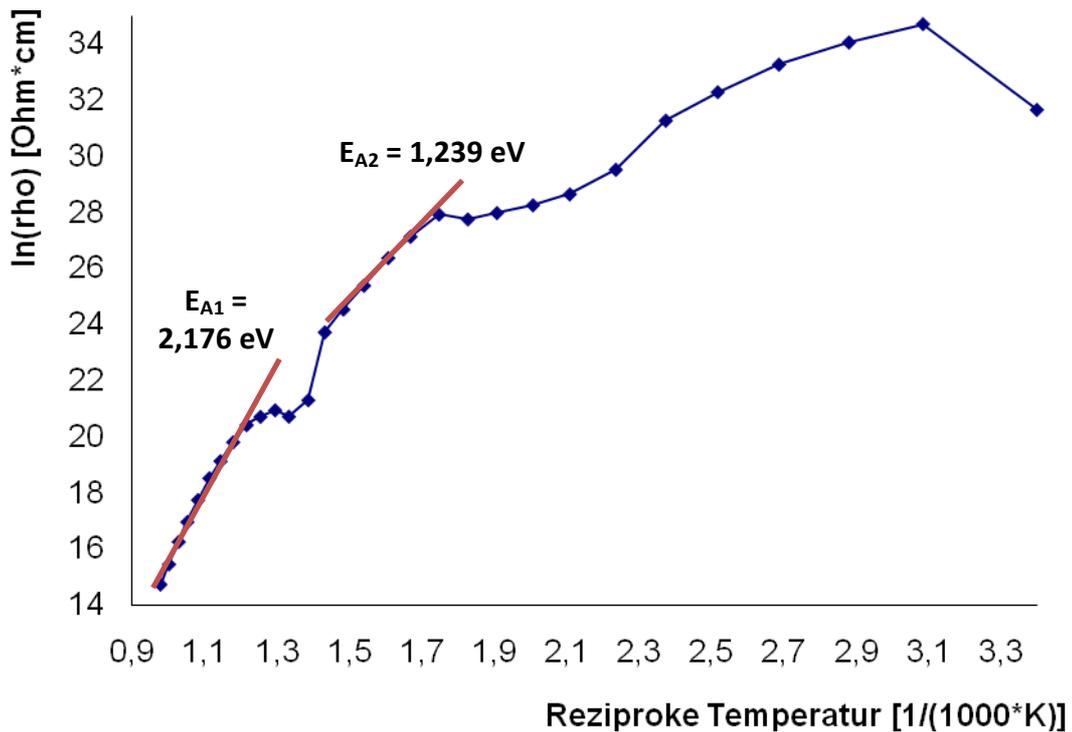


Abbildung 5-13: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 2 (Peak-Temperatur: 868°C)

Abbildung 5-14 zeigt den Verlauf des Volumenwiderstandes bei 918°C. Eine gewisse Ähnlichkeit zum Kurvenverlauf zum Material CT700-12-300 bei 868°C (in Abbildung 5-9) ist zu erkennen. Wiederum sind nur teilweise lineare Abschnitte für die Berechnung der Aktivierungsenergie verfügbar:

Bei Temperaturen von 575 bis 749°C konnte  $E_{A1} = 2,176 \text{ eV}$ , und im Bereich zwischen 326 und 425°C  $E_{A2} = 1,239 \text{ eV}$  ermittelt werden.

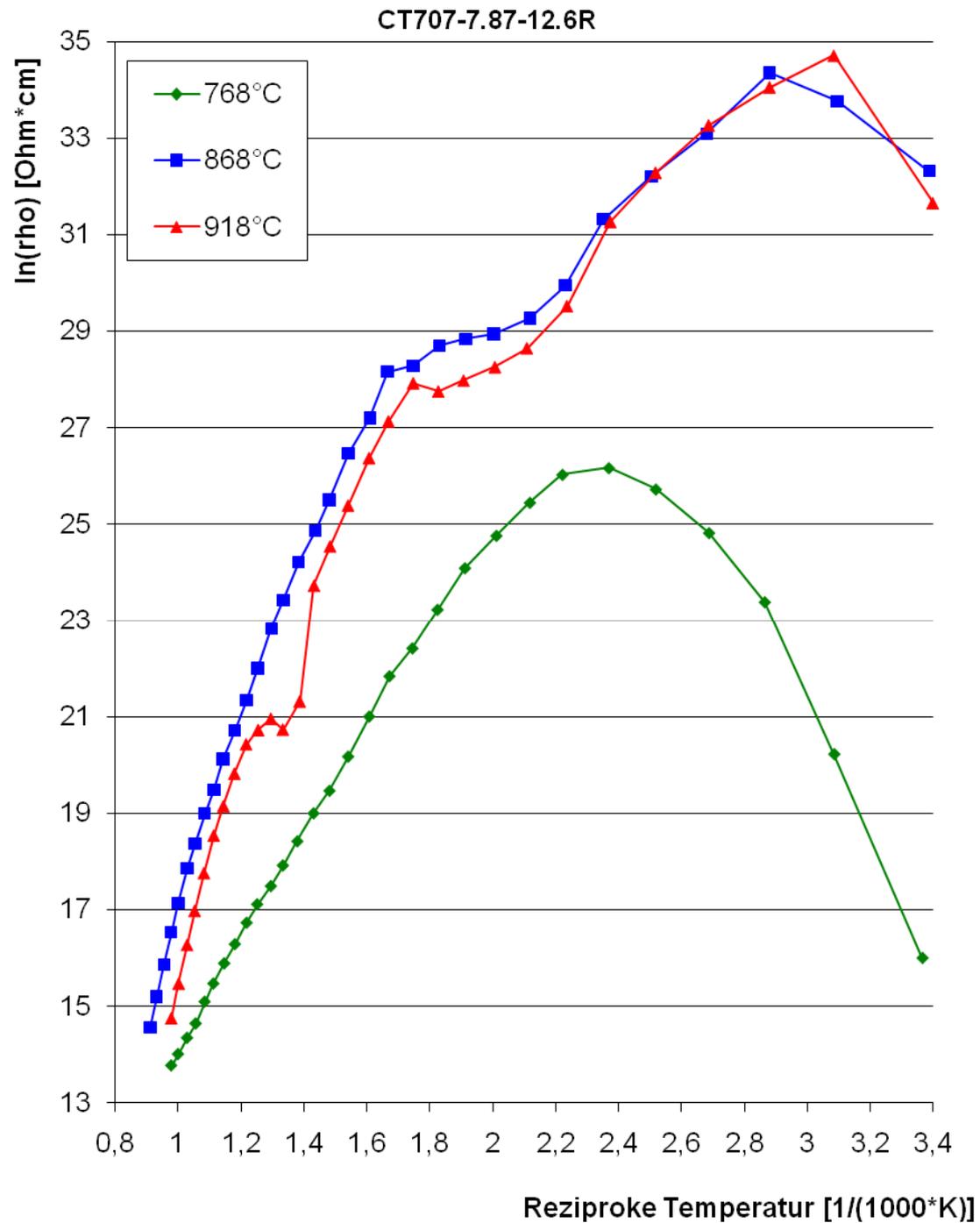
Der maximale Widerstand tritt bei einer Temperatur von 51°C auf und erreicht  $1,19 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $\ln(\rho) = 34,7$ ). Die Aktivierungsenergien, der Kurvenverlauf und der Maximalwert des Volumenwiderstandes bei 868°C und bei 918°C besitzen vergleichbare Werte. Dies lässt auf ein ähnliches Verhalten im kristallinen Aufbau schließen.



**Abbildung 5-14: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 3 (Peak-Temperatur: 918°C)**

Alle Kurvenverläufe im direkten Vergleich zeigt Abbildung 5-15. Auch bei diesem LTCC-Material führt eine geringe Sintertemperatur von 768°C zu Unterschieden in den Steigungen, dem Maximalwert und dem Verlauf.

Auffallend und nicht erklärbar ist das lokale Minimum bei einer Sintertemperatur von 918°C, das bei einer Temperatur von etwa 450 °C (entspricht dem, Wert 1,4 auf der Abszisse) entsteht. Dieses Minimum ist auch im Vergleichs-Diagramm in Abbildung 5-11 bei derselben Temperatur zu sehen. Beim Material CT700-12-320 tritt das Minimum jedoch bei einer Sintertemperatur von 868°C auf.



**Abbildung 5-15: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R, Sinterprofil 1,2,3 (unterschiedliche Peak-Temperatur)**

LTCC-Material A, B und D (neuartiges LTCC-Material von der Universität Erlangen-Nürnberg):

Dieses neuartige LTCC-Material lag bereits in Form von 3 unterschiedlichen Proben vor. An diesen Proben wurden Messinghülsen mit dem Sinterprofil 2 „angesintert“. Die Präparation der Probe C war möglich (siehe Kapitel 3)

Probe A (siehe Abbildung 5-16) weist bis zu einer Temperatur von 75°C eine Steigerung des Volumenwiderstandes auf und erreicht einen maximalen Wert von  $7,62 \cdot 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $\ln(\rho) = 41,2$ ). Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit kann auch in diesem Temperaturbereich angenommen werden. Relativ lineare Abschnitte des Graphen im Bereich von 449 bis 876°C und 225 bis 449°C wurden für die Berechnung der Aktivierungsenergien herangezogen:  $E_{A1} = 1,652 \text{ eV}$  und  $E_{A2} = 0,817 \text{ eV}$ .

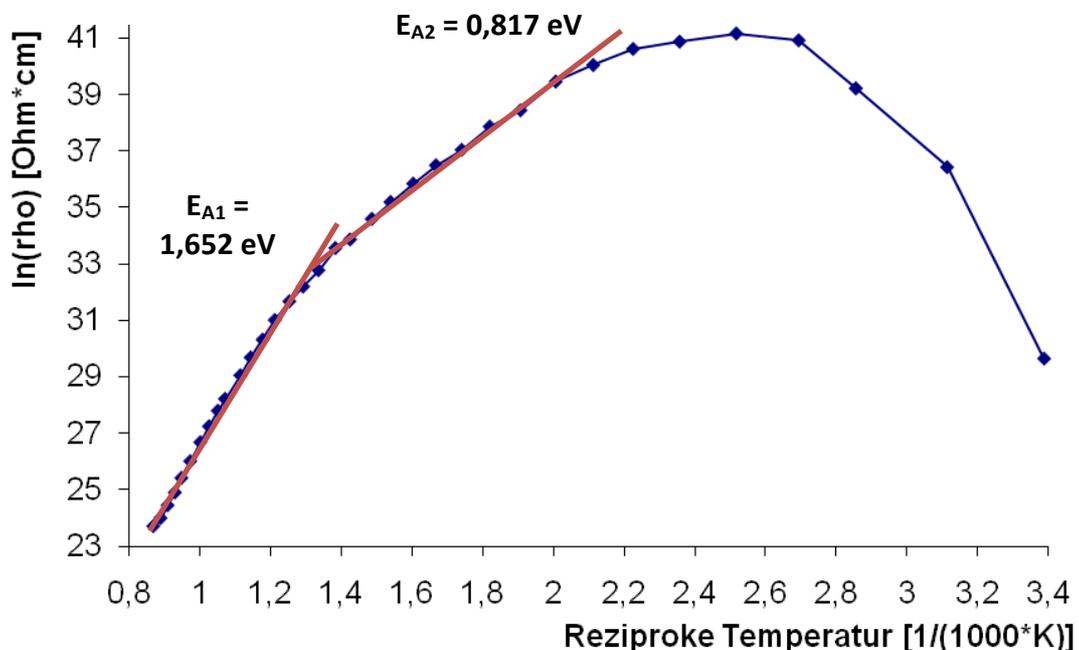


Abbildung 5-16: Probe A der Universität Erlangen-Nürnberg, Sinterprofil 2 (Peak-Temperatur: 868°C)

Der Arrheniusgraph von Probe B in Abbildung 5-17 weist einen ähnlichen Verlauf wie Probe A auf. Der Anstieg des Widerstandwertes ab Raumtemperatur führt zum maximalen Wert von  $1,57 \cdot 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $\ln(\rho) = 41,9$ ) bei 125°C. Die Aktivierungsenergien  $E_{A1} = 2,229 \text{ eV}$  und  $E_{A2} = 1,219 \text{ eV}$  wurden für die Temperaturbereiche von 627 bis 876°C und von 398 bis 627°C bestimmt.

Abbildung 5-18 zeigt den Verlauf des Volumenwiderstandes von Probe D. Der Maximalwert tritt bei 75°C auf und beträgt  $6,03 \cdot 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $\ln(\rho) = 43,3$ ). Es folgt eine stetige Verringerung des Volumenwiderstandes. Lineare Abschnitte mit

ausreichend Messpunkten ergeben Aktivierungsenergien von 1,671 eV und 1,082 eV. Sie treten in den Temperaturbereichen 624 bis 850°C und 325 bis 624°C auf.

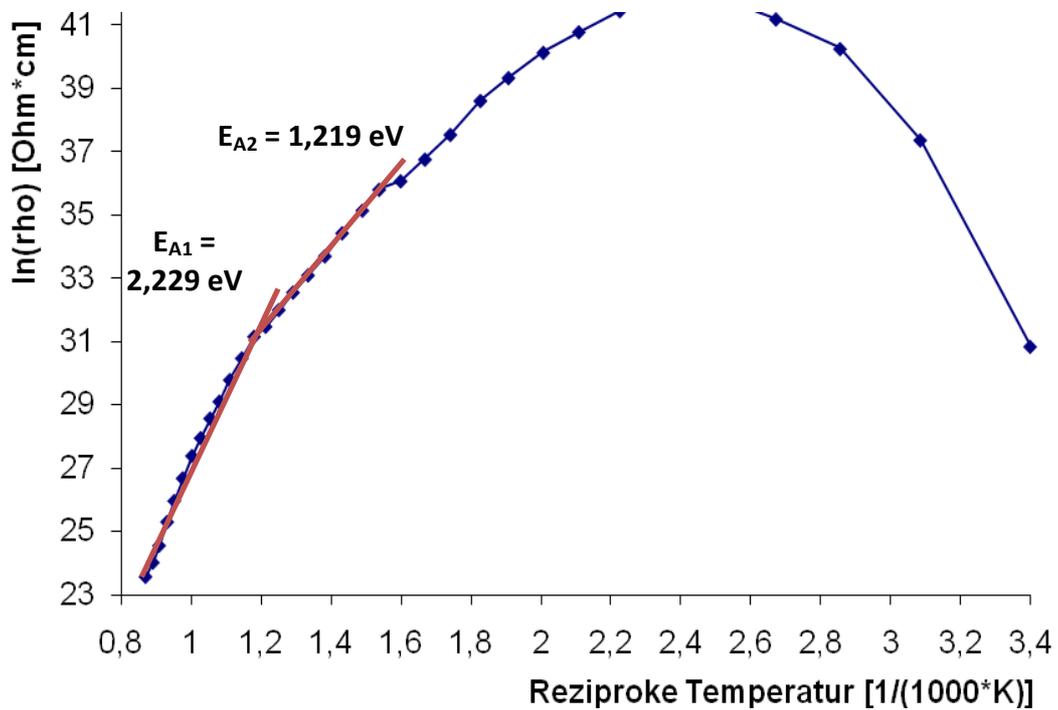


Abbildung 5-17: Probe B der Universität Erlangen-Nürnberg, Sinterprofil 2 (Peak-Temperatur: 868°C)

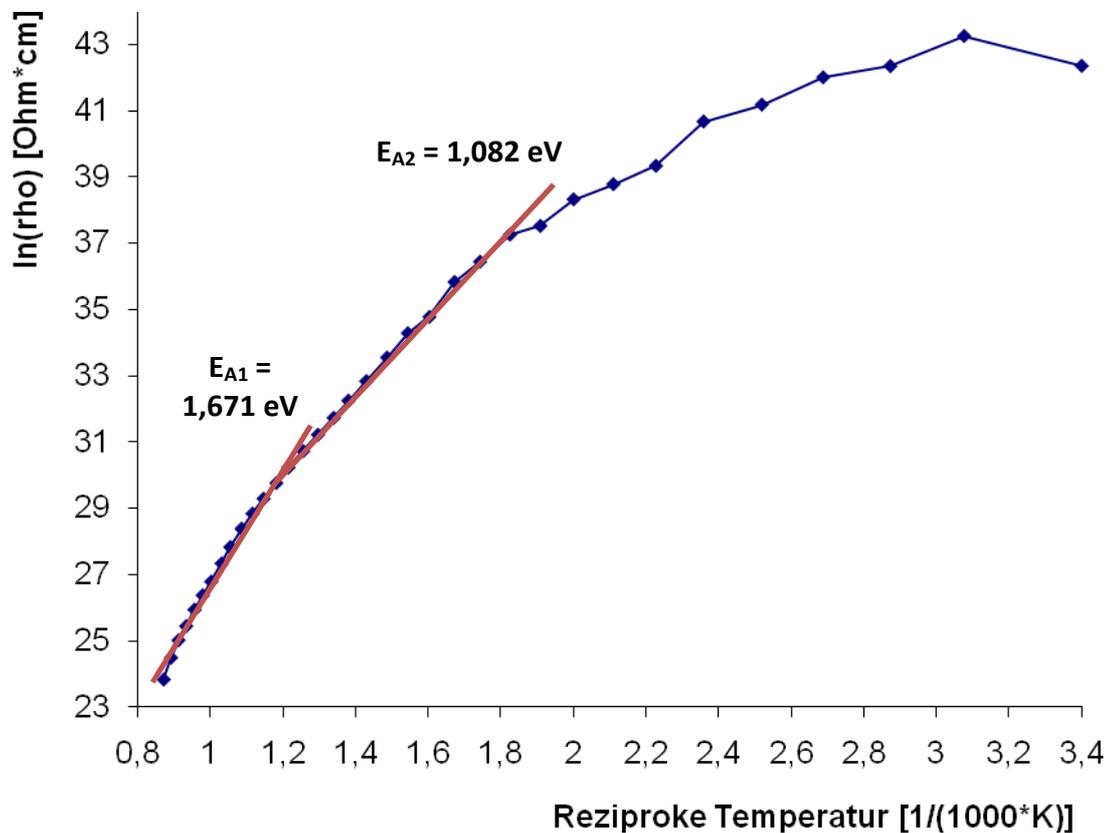


Abbildung 5-18: Proben D der Universität Erlangen-Nürnberg, Sinterprofil 2 (Peak-Temperatur: 868°C)

Zum Vergleich der Proben A, B und D dient Abbildung 5-19. Probe A und B unterscheiden sich im Verlauf des Graphen nur geringfügig. Bei Probe D zeigt sich kein fortlaufender Anstieg bei Raumtemperatur. Dies lässt eine höhere Sintertemperatur vermuten. Ab etwa 700°C (entspricht einem Wert an der Abszisse von etwa 1) weisen alle Proben den gleichen Verlauf im Arrheniusgraphen auf. Es scheint, also würden alle Proben mit steigender Temperatur denselben inneren kristallinen Endzustand einnehmen.

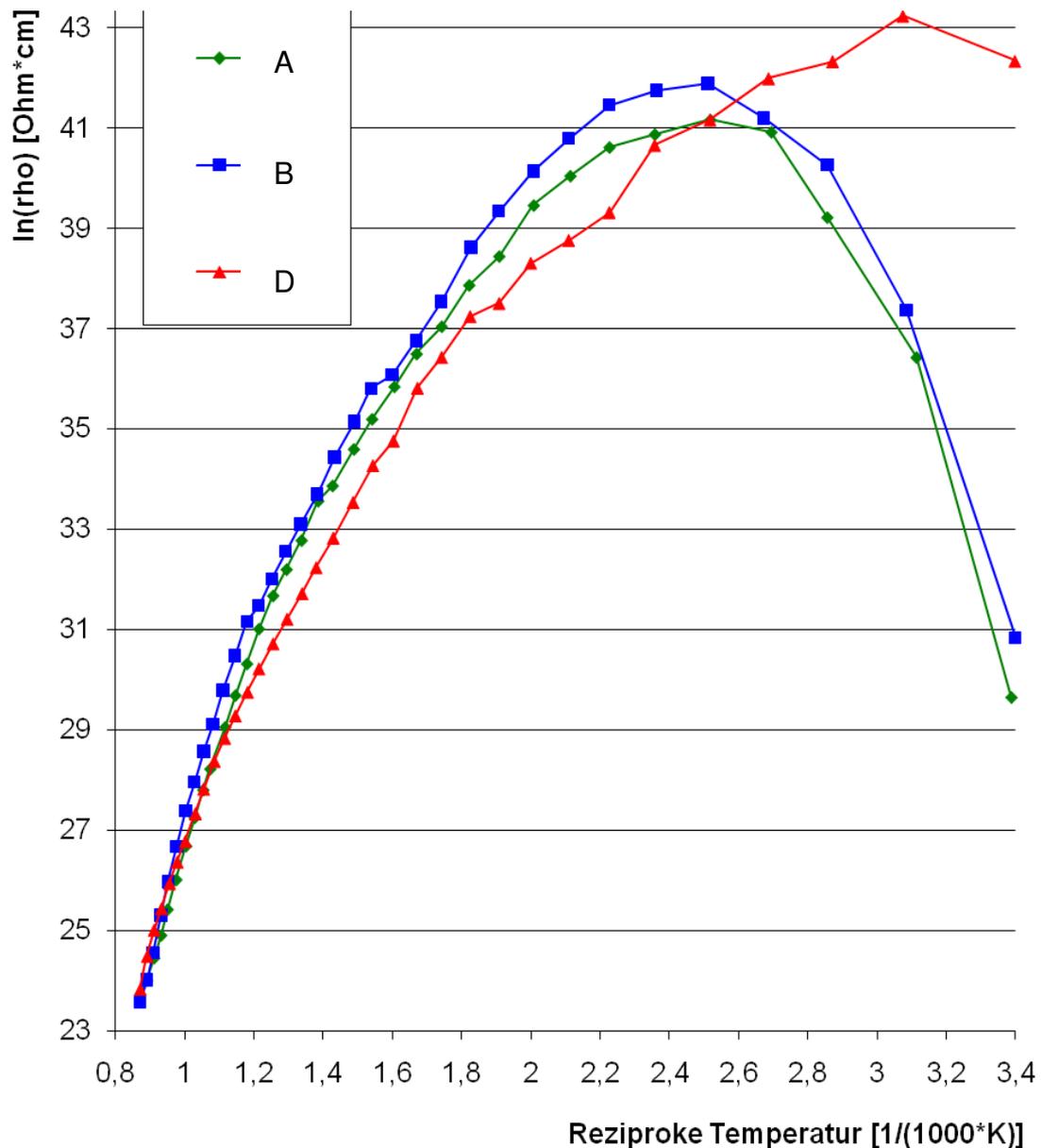
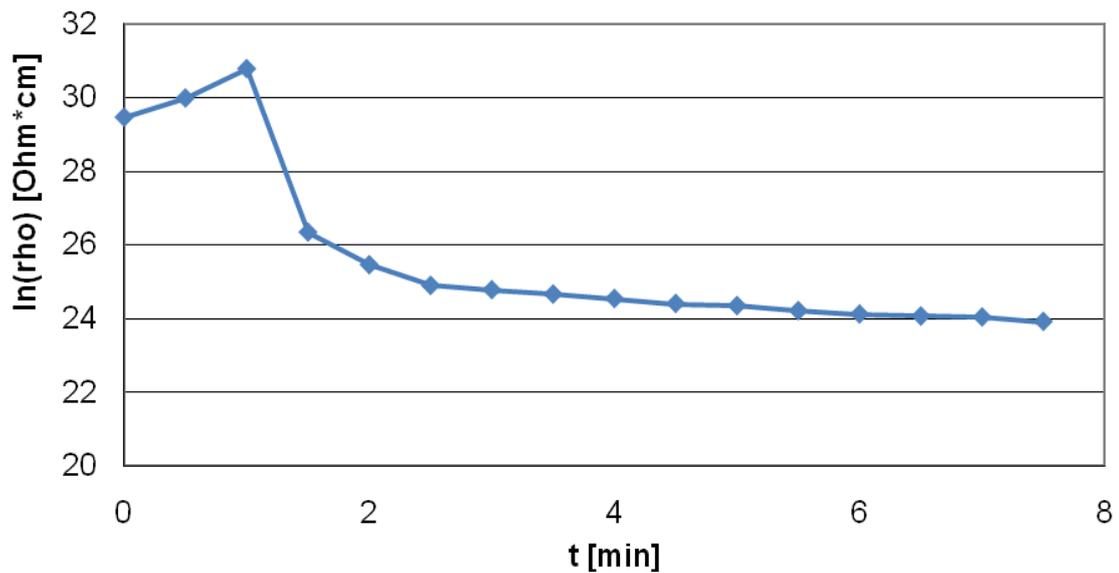


Abbildung 5-19: Probe A, B und D der Universität Erlangen,  
Sinterprofil 2 (Peak-Temperatur: 868°C)

Einfluss der Luftfeuchtigkeit:

In Abbildung 5-20 ist der Volumenwiderstand des LTCC-Materials CT707-7.87.12.6R bei 70°C als Funktion der Zeit dargestellt. Vor dem Beginn der Messung wurde die Probe mit Argongas umspült, um der Probe die Feuchtigkeit zu entziehen. Bei  $t = 0,5$  min setzte die Argonspülung aus und die Probe wurde der Luftatmosphäre ausgesetzt. Ab  $t = 1$  min kann eine stetige Verringerung des Volumenwiderstandes bis auf ungefähr  $2 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  nach 7,5 min festgestellt werden.

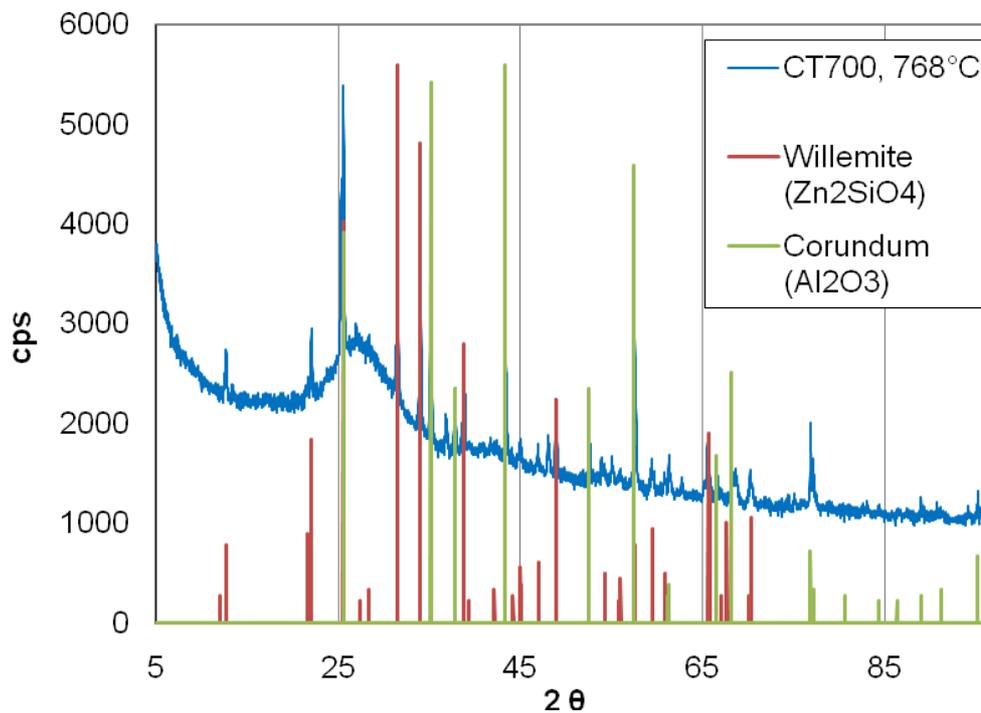


**Abbildung 5-20: Übergang von Argon- in Luftatmosphäre,  
Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 1 (Peak-Temperatur: 768°C**

### 5.2.3.XRD-, REM- und TEM-Analysemethoden

#### XRD-Analyse des LTCC-Materials CT700-12-320:

Das Diffraktogramm des LTCC-Materials CT700-12-320 bei einer Sintertemperatur von 768°C ist in Abbildung 5-21 dargestellt. Zusätzlich ist die Lage der Peaks der identifizierten Hauptphasen, Willemit ( $Zn_2SiO_4$ ) und Korund ( $Al_2O_3$ ), angegeben. Sie weisen eine fast vollständige Übereinstimmung mit der Lage der Peaks des Referenz-Diffraktogrammes auf.



**Abbildung 5-21: Probenmaterial Heraeus CT700-12-320, Sinterprofil 1, (Peak-Temperatur: 768°C)**

Im Vergleich mit Abbildung 5-22 lässt sich erkennen, dass eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 868°C nicht zur Bildung neuer Phasen führt.

Bei einer Temperatur von 918°C entsteht neben Korund auch Celsian ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) und einer weiteren Phase aus  $BaAl_2Si_2O_8$ , das in einem orthorhombischen Gitter kristallisiert.

Bei allen mit unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Proben aus dem Material CT700-12-320 bleibt die Korund-Phase erhalten. Bei steigenden Sintertemperaturen geht Willemit in die amorphe Phase über, während Celsian als kristalline Phase entsteht.

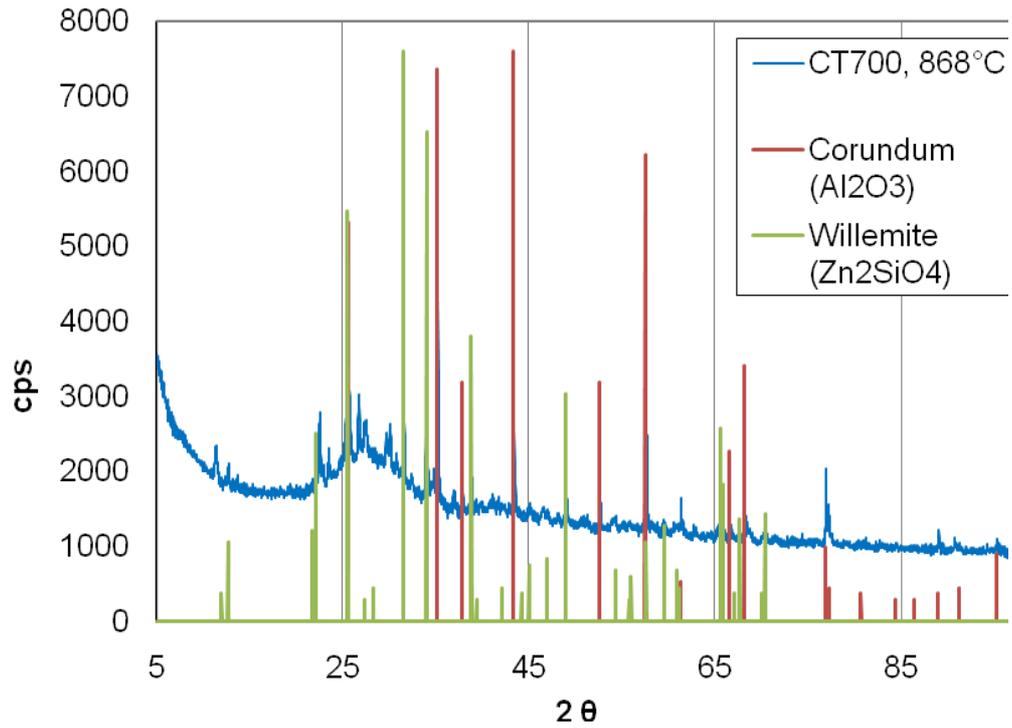


Abbildung 5-22: Probenmaterial Heraeus CT700-12-320, Sinterprofil 2, (Peak-Temperatur: 868°C)

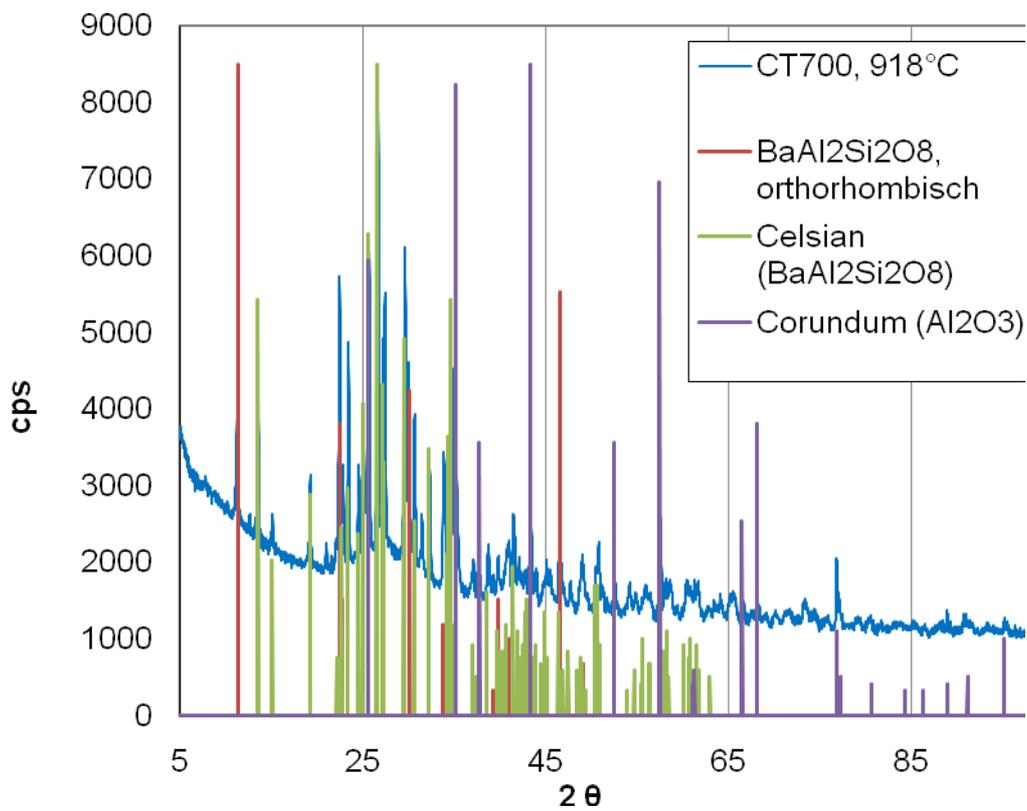
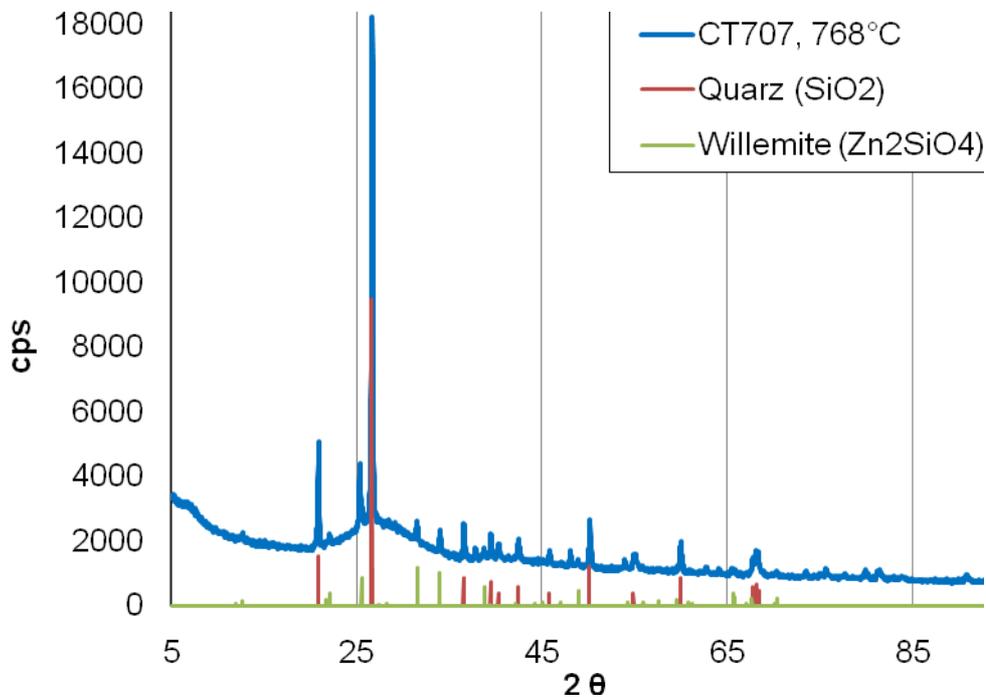


Abbildung 5-23: Probenmaterial Heraeus CT700-12-320, Sinterprofil 3, (Peak-Temperatur: 918°C)

XRD-Analyse des LTCC-Materials CT707-7.87-12.6R:

Abbildung 5-24 zeigt das Diffraktogramm vom Material CT707-7.87-12.6R bei einer Sintertemperatur von 768°C. Als Hauptphasen wurden Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und Willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) identifiziert.



**Abbildung 5-24: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 1 (Peak-Temperatur: 768°C)**

Bei einer Sintertemperatur von 868°C kommt es zur Bildung von Celsian (siehe Abbildung 5-25) und Willemite kann nicht als kristalline Phase identifiziert werden. Eine höhere Sintertemperatur von 918°C hat keine Änderungen der Hauptphasen im Material zur Folge. Dies zeigt ein Vergleich der Abbildungen 5-25 und 5-26. Die unterschiedlichen Sintertemperaturen wirken sich nicht auf die Quarz-Phase aus. Höhere Sintertemperaturen bewirken die Bildung von Celsian und Willemite kann, wie beim LTCC-Material CT700-12-320, nicht mehr als kristalline Phase detektiert werden.

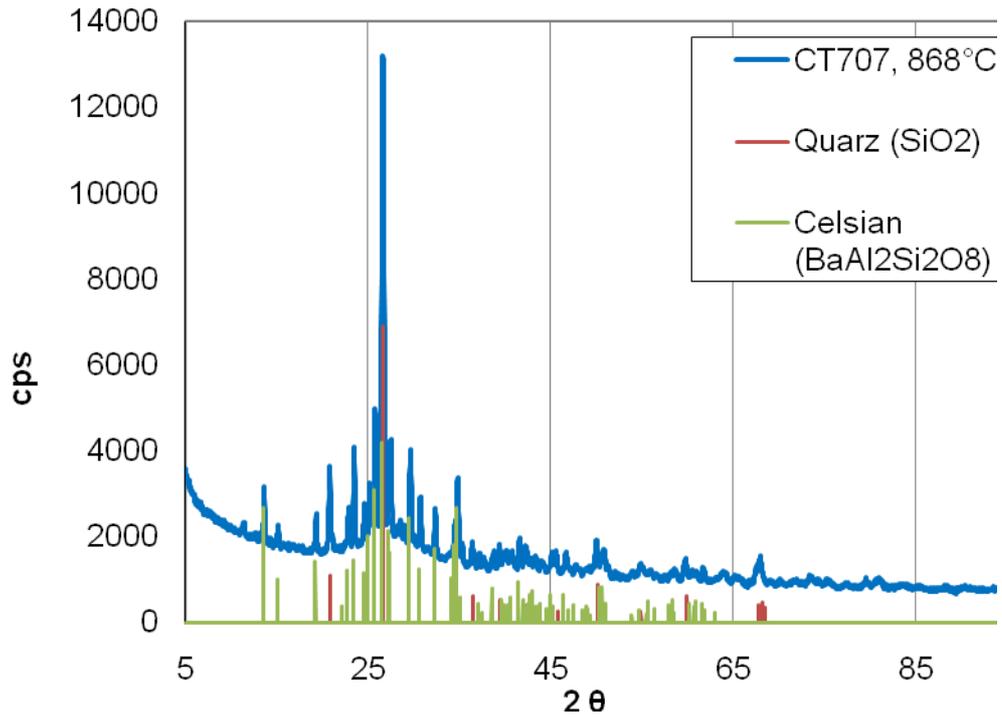


Abbildung 5-25: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R, Sinterprofil 2 (Peak-Temperatur: 868°C)

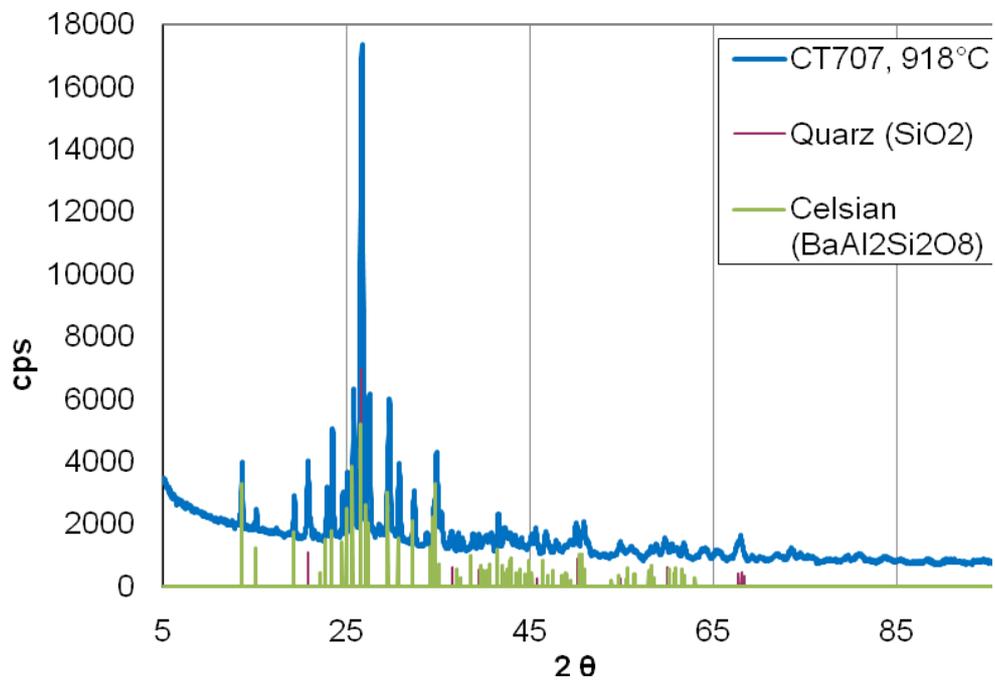
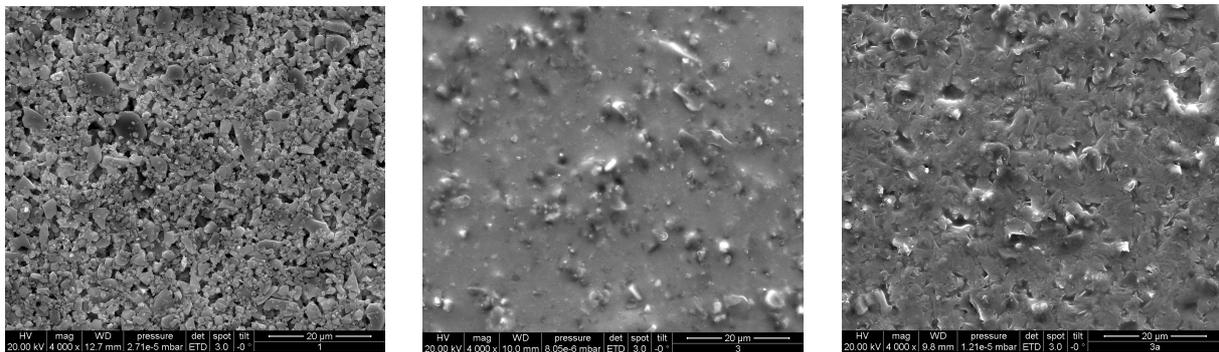


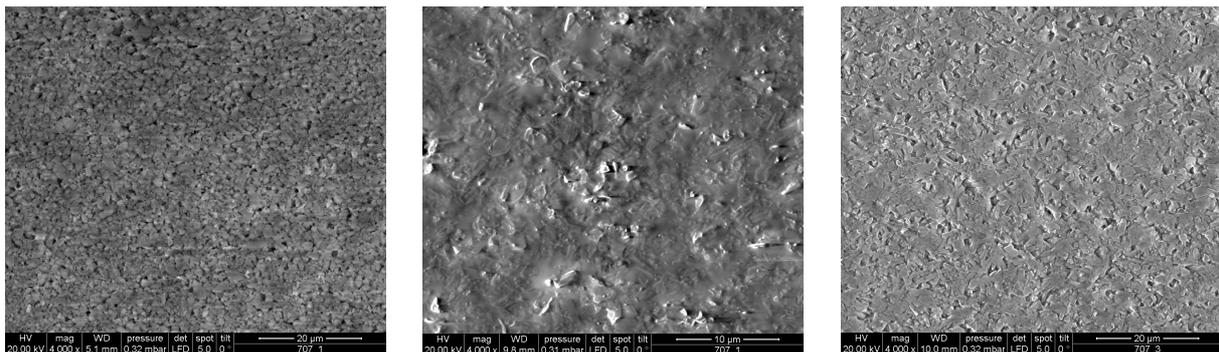
Abbildung 5-26: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R, Sinterprofil 3 (Peak-Temperatur: 918°C)

REM-Oberflächenanalyse:

Die REM-Aufnahme der Oberfläche des LTCC-Materials CT700-12-320 bei 4000-facher Vergrößerung zeigt Abbildung 5-27. Bei einer Sintertemperatur von 768°C (linkes Teilbild) lässt sich die poröse Oberfläche erkennen. Dabei werden die Poren durch dunkle Bereiche dargestellt. Die Oberflächencharakteristik im mittleren Teilbild entsteht bei einer Sintertemperatur von 868°C. Aufgrund des aufgetretenen Verdichtungsprozesses sind nur mehr vereinzelt Poren zu sehen. Die höhere Sintertemperatur von 918°C führt wieder zu einer gestiegenen Porenanzahl an der Oberfläche (rechtes Teilbild).



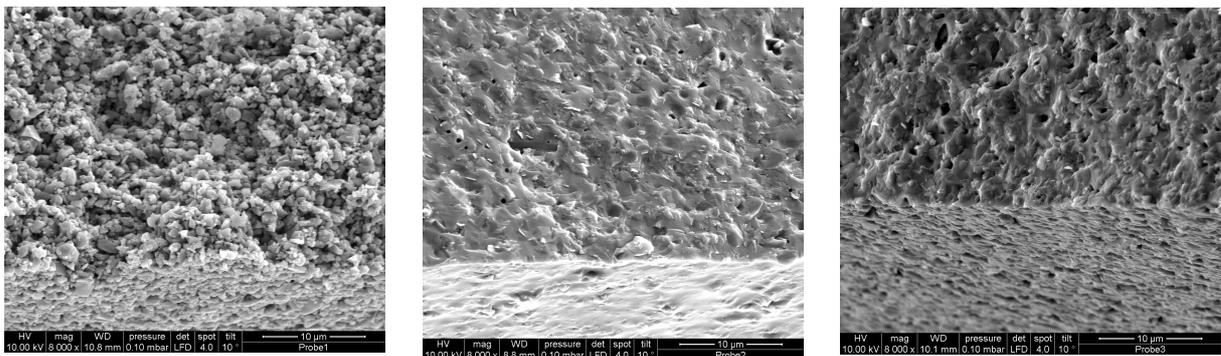
**Abbildung 5-27: REM-Aufnahme, Detektor: ETD, 4000-fache Vergrößerung,**  
**linkes Teilbild: Probenmaterial Heraeus CT700-12-320,**  
**Sinterprofil 1 (Peak-Temperatur: 768°C)**  
**mittleres Teilbild: Probenmaterial Heraeus CT700-12-320,**  
**Sinterprofil 2 (Peak-Temperatur: 868°C)**  
**rechtes Teilbild: Probenmaterial Heraeus CT700-12-320,**  
**Sinterprofil 3 (Peak-Temperatur: 918°C)**



**Abbildung 5-28: REM-Aufnahme, Detektor: LFD, 4000-fache Vergrößerung,**  
**linkes Teilbild: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,**  
**Sinterprofil 1 (Peak-Temperatur: 768°C)**  
**mittleres Teilbild: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,**  
**Sinterprofil 2 (Peak-Temperatur: 868°C)**  
**rechtes Teilbild: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,**  
**Sinterprofil 3 (Peak-Temperatur: 918°C)**

Die REM-Analyse der Proben aus dem Material CT707-7.87-12.6 wurde ebenfalls bei einer 4000-fachen Vergrößerung durchgeführt. Im linken Teilbild von Abbildung 5-28 sind einzelne Körner zu sehen, da der Verdichtungsvorgang bei 768°C nur teilweise eingeleitet wurde. Im Gegensatz dazu ergibt sich eine dichte Oberfläche bei einer Temperatur von 868°C im mittleren Teilbild. Die Korngrenzen lassen sich dabei gut erkennen. Nach oben wandernde Poren bei einer Sintertemperatur von 918°C sind möglicherweise auch im rechten Teilbild die Ursache für die raue Oberflächenstruktur.

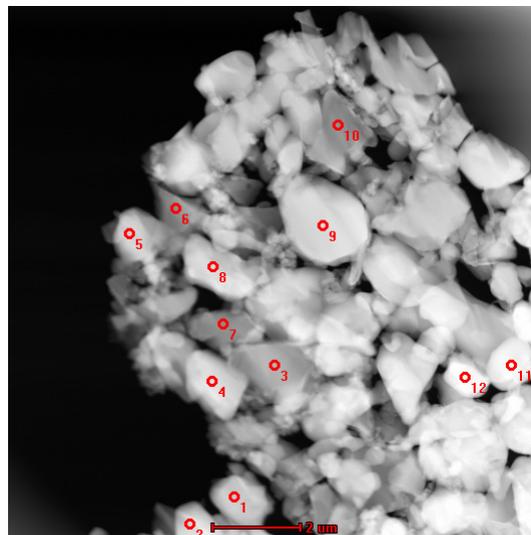
Um eine mögliche Wanderung der Poren an die Oberfläche bei einer Sintertemperatur von 918°C nachweisen zu können, erfolgte eine REM-Aufnahme vom LTCC-Material CT707-7.87-12.6R im Bereich der Bruchkante bei einem Neigungswinkel von 10°. Der Fokus liegt dabei auf der Bruchfläche. Das linke Teilbild zeigt die Probe mit einer Sintertemperatur von 768°C. Durch den Bruch werden Fragmente aus dem porösen Material herausgerissen und es entstehen mehrere Krater an der Oberfläche. Im mittleren Teilbild sind bei einer Sintertemperatur von 868°C nur eine geringe Anzahl kleiner Poren in der Nähe der Bruchkante zu erkennen. Im rechten Teilbild ist eine unebenere und mit einer höheren Porendichte durchsetzte Bruchfläche zu sehen, wobei im Mittel die Poren auch größere Durchmesser aufweisen.



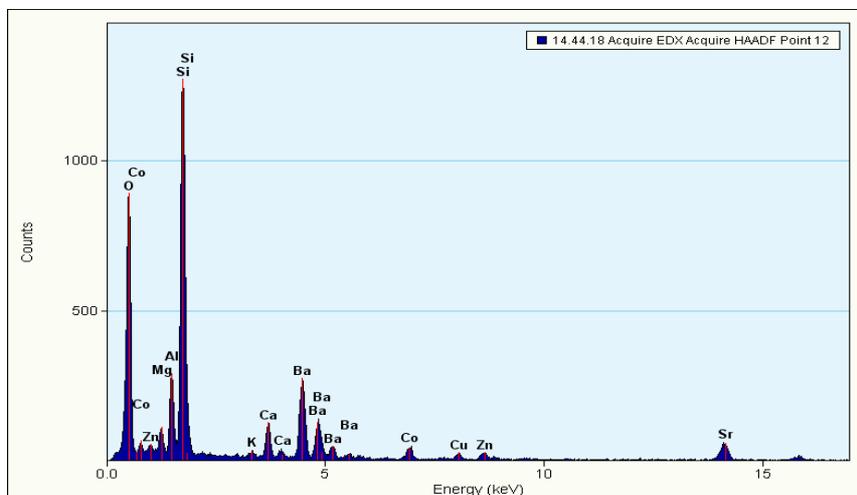
**Abbildung 5-29: REM-Aufnahme, Detektor: LFD, 8000-fache Vergrößerung, Neigung: 10°**  
**linkes Teilbild: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,**  
**Sinterprofil 1 (Peak-Temperatur: 768°C)**  
**mittleres Teilbild: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,**  
**Sinterprofil 2 (Peak-Temperatur: 868°C)**  
**rechtes Teilbild: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,**  
**Sinterprofil 3 (Peak-Temperatur: 918°C)**

TEM-Analyse des LTCC-Materials CT707-7.87-12.6R:

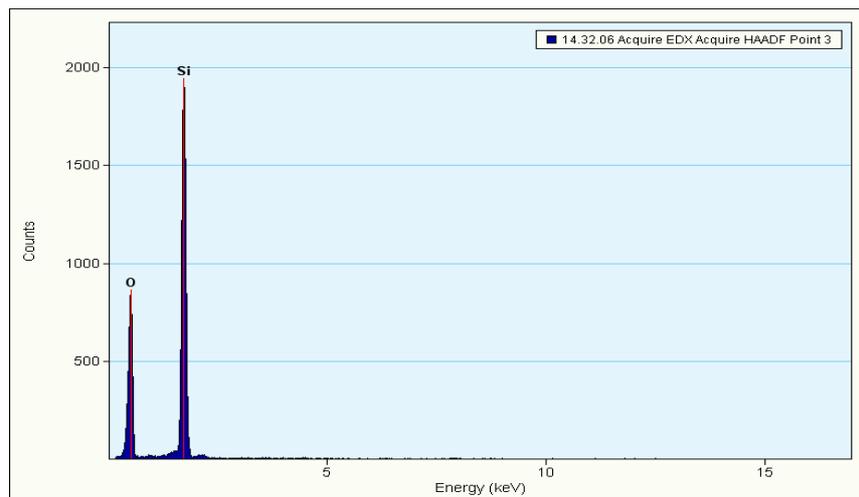
Im Teilbild a von Abbildung 5-30 ist die STEM-Aufnahme mit 10000-facher Vergrößerung einer bei 768°C gesinterter LTCC-Probe aus dem Material CT707-7.87-12.6R dargestellt. Es sind einzelne Körner und Poren zu erkennen. An den markierten Positionen bzw. Körnern wurde eine EDX-Analyse (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) durchgeführt. Grundsätzlich bestehen die Körner aus zwei unterschiedlichen Elementzusammensetzungen. Teilbild b gibt die Elemente an, welche sich in an den Positionen 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 11 und 12. Es handelt sich hierbei um Si, O, Zn, Mg, Al, Ca, Ba und Sr. Die Elemente der Körner mit den Markierungspunkten 3, 6 und 7 sind Si und O und zeigt Teilbild c.



**Abbildung 5-30: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 1 (Peak-Temperatur: 768°C)  
Teilbild a: STEM-Aufnahme, Detektor: EDX, 10000-fache  
Vergrößerung**

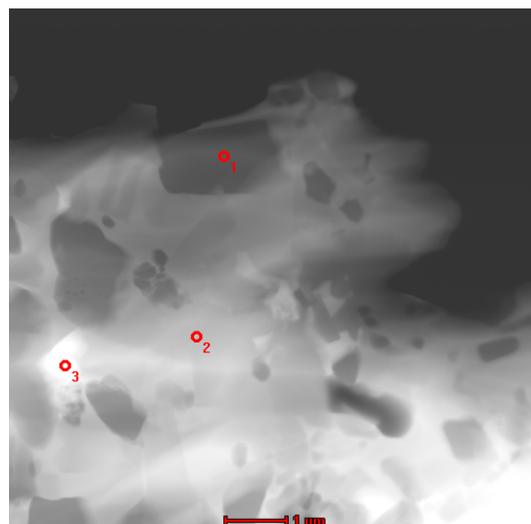


**Abbildung 5-30: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 1 (Peak-Temperatur: 768°C)  
Teilbild b: Elementanalyse für die Punkte 1,2,4,5,8,9,10,11,12**

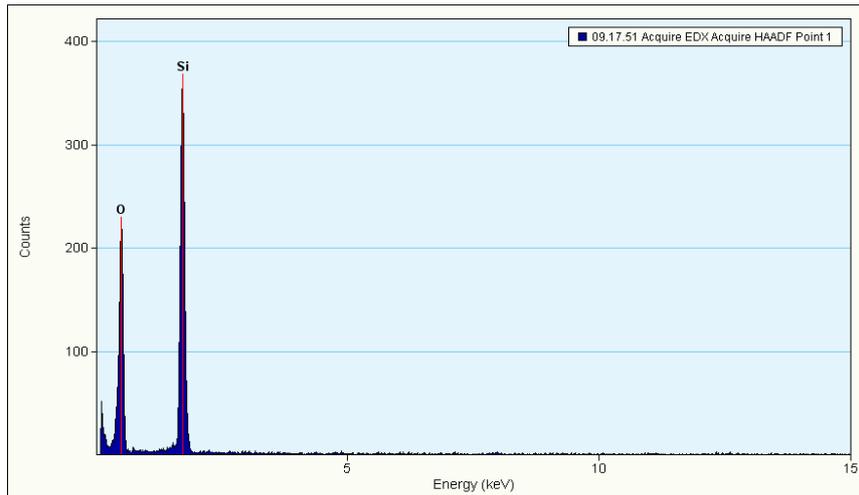


**Abbildung 5-30: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 1 (Peak-Temperatur: 768°C)  
Teilbild c: Elementanalyse für die Punkte 3,6,7**

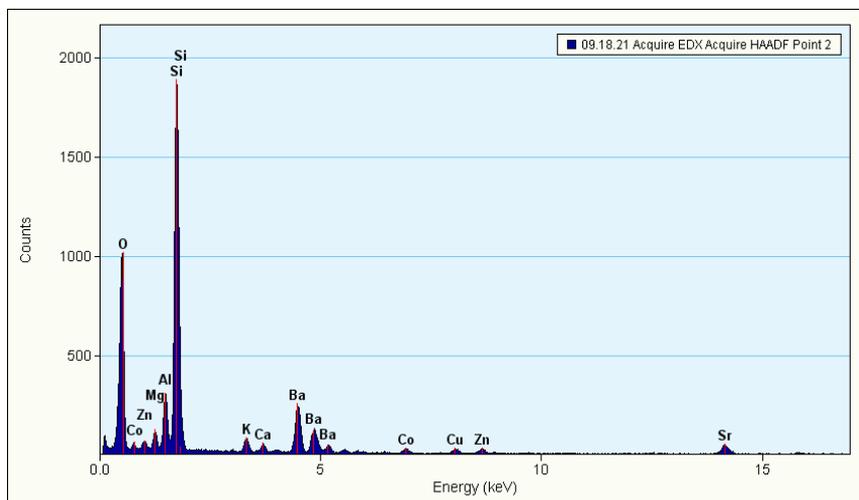
Eine STEM-Aufnahme mit 14000-facher Vergrößerung von einer Probe mit einer Sintertemperatur von 918°C ist in Abbildung 5-31, Teilbild a zu sehen. Drei Punkte in Bereichen unterschiedlicher Helligkeit wurden für eine EDX-Analyse ausgewählt. Bereich 1 beinhaltet nur Si und O (Teilbild b). Der 2. Bereich (siehe Teilbild c) setzt sich aus Si, O, Zn, Mg, Al, Ca, Ba und Sr zusammen und erscheint in der STEM-Aufnahme heller. Die Elemente im hellsten Bereich (Punkt 3) unterscheiden sich nicht von jenen im Bereich 2, weisen jedoch eine geringere Intensität auf. Dies lässt sich in Teilbild d erkennen.



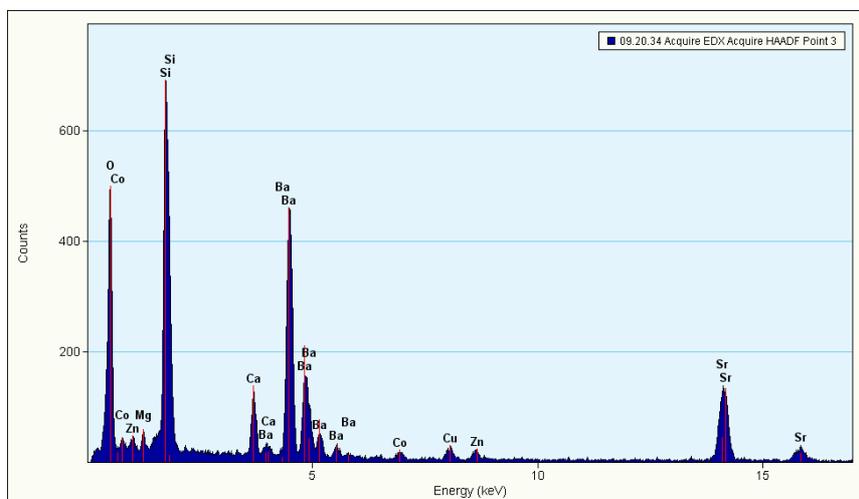
**Abbildung 5-31: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 3 (Peak-Temperatur: 918°C)  
Teilbild a: STEM-Aufnahme, Detektor: EDX, 14000-fache  
Vergrößerung**



**Abbildung 5-31: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 3 (Peak-Temperatur: 918°C)  
Teilbild b: Elementanalyse für Punkt 1**



**Abbildung 5-31: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 3 (Peak-Temperatur: 918°C)  
Teilbild c: Elementanalyse für Punkt 2**



**Abbildung 5-31: Probenmaterial Heraeus CT707-7.87-12.6R,  
Sinterprofil 3 (Peak-Temperatur: 918°C)  
Teilbild d: Elementanalyse für Punkt 3**

### 5.3. Diskussion

In den Abbildungen 5-8 bis 5-19 ist der Volumenwiderstand der Proben aus den LTCC-Materialien CT700-12-320, CT707-7.87-12.6R und den Proben A, B und D der Universität aus Erlangen-Nürnberg als Arrheniusgraph dargestellt. Die Aktivierungsenergien sind den linearen Bereichen der Graphen zugeordnet und weisen Werte von 0,8 bis 2,2 eV auf und liegen damit im Bereich bereits charakterisierter LTCC-Materialien [5-4]. Eine über einen weiten Temperaturbereich (ungefähr 300 – 800°C) konstante Aktivierungsenergie konnte jedoch nur bei den Proben mit der geringsten Sinter Temperatur (Sinterprofil 1) bestimmt werden. Bei diesen Proben ist die Aktivierungsenergie um mehr als Hälfte geringer als bei jenen Proben, die mit höherer Sinter Temperatur prozessiert wurden. Dieses Resultat ergibt sich aus der erhöhten Leerstellenkonzentration, wodurch die Aktivierungsenergie reduziert wird [5-5]. Die Aktivierungsenergie der Proben A, B und D unterscheidet sich nur im geringen Maße. Die weitere Verdichtung der LTCC-Materialien CT700-12-320 und CT707-7.87-12.6R durch die höhere Sinter Temperatur bewirkt eine Steigerung des maximalen Widerstandes um mehr als 3 Dekaden. Die Ursache liegt in einer verringerten Leitfähigkeit bei geringer Korngrenzendichte [5-5]. Bei geringerer Sinter Temperatur sind die Körner durch die höhere Porosität nur im geringen Maße von einer amorphen Phase umschlossen und es stehen somit vermehrt Strompfade mit erhöhter Leitfähigkeit bereit.

Die Messergebnisse stimmen jedoch im Temperaturbereich bis ca. 150°C nicht mit Veröffentlichungen überein, da einige ermittelte Kurven eine negative Steigung in diesem Bereich aufweisen. Dieser Effekt tritt verstärkt bei Proben auf, die unterhalb der Standardtemperatur gesintert worden sind und als auch bei Probe A und B der Universität Erlangen-Nürnberg. Ein Zusammenhang mit der Luftfeuchtigkeit wurde vermutet: In Luftatmosphäre wird die Feuchtigkeit in und an der Probe gebunden. Daraus resultiert ein geringerer elektrischer Widerstand der Probe, da der abgelagerte Feuchtigkeitsfilm eine höhere Leitfähigkeit als das Probenmaterial aufweist. Durch die steigende Temperatur während der Messung (im Bereich 20 -150°C) wird immer mehr Feuchtigkeit der Probe entzogen und die Leitfähigkeit sinkt. Jene Proben, die mit dem Sinterprofil 2 verdichtet worden sind, weisen eine höhere Porosität auf. Durch die größere

Oberfläche wird die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit begünstigt, daher ist oben genannter Effekt bei den restlichen Proben nur im geringen Maße, oder überhaupt nicht, feststellbar. Durch eine Messung in Argon-Atmosphäre (siehe Abbildung 5-20) konnte diese Vermutung bestätigt werden: Bei der Probe aus dem LTCC Material Heraeus CT707-7.87-12.6R, welche bei einer maximalen Temperatur von 768°C gesintert worden war, wurde in einer Argon-Atmosphäre bei etwa 70°C eine Leckstrommessung durchgeführt. Der vermutete geringere Strom bzw. höhere Volumenwiderstand konnte bestätigt werden. Der sich einstellende Wert des Volumenwiderstandes im Bereich von  $2 \cdot 10^{10} \Omega$  stimmt mit dem Resultat der Messung im Rohofen bei 70°C überein.

Die kristallinen Hauptphasen, die sich beim Sinterprozess gebildet haben, zeigen die Diffraktogramme in den Abbildungen 5-21 bis 5-26. Es lässt sich erkennen, dass je nach Sintertemperatur unterschiedliche Phasen entstehen bzw. in den kristallinen Zustand übergehen.

Beim LTCC-Material CT700-12-320 erweist sich Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als kristalline Phase, wohingegen im Material CT707-7.87.12.6R die Quarz-Phase ( $\text{SiO}_2$ ) in allen Temperaturbereichen erhalten bleibt.

Die REM-Analyse gibt in den Abbildungen 5-27 und 5-28 Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit. Bei der geringsten Sintertemperatur entsteht eine mit Poren durchwachsene Oberfläche und die einzelnen Körner können deutlich voneinander unterschieden werden. Die erhöhte Störstellenkonzentration bewirkt eine geringe Aktivierungsenergie, die bei der Gleichstrommessung bestätigt werden konnte. Das Sinterprofil 2 (868°C) bewirkt durch den zunehmenden Verdichtungsprozess eine fast vollständig geschlossene Oberfläche. Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 918°C entsteht wiederum eine teilweise poröse Oberfläche. Eine mögliche Erklärung sind Poren, die während des Sintervorganges an die Oberfläche wandern. Durch eine Analyse des Querbruches bzw. des Bereiches nahe der Bruchkante der Proben (siehe Abbildungen 5-29) konnte diese Annahme bestätigt werden.

Eine Elementanalyse der LTCC-Probe aus dem Material CT707-7.87.12.6R durch das EDX-Verfahren zeigt Abbildung 5-30 (Sintertemperatur 768°C) und Abbildung 5-31 (Sintertemperatur 918°C). Vergleicht man das Vorkommen von Strontium (Sr, markante Peaks bei hohen Energien) mit den Diffraktogrammen der XTD-Analyse, stellt sich heraus, dass Sr nur bei einer Sintertemperatur von 768°C in (mehreren) kristallinen Phasen (keine Hauptphasen) vorkommt. Bei

höheren Sintertemperaturen wird es jedoch nicht mehr detektiert und muss daher in der amorphen Phase vorliegen. Dies wird durch Abbildung 5-31 bestätigt. Ba liegt bei einer geringen Sinter Temperatur in amorpher Phase vor und wird bei 918°C in der kristallinen Phase Celsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) eingebunden. Somit wurden erstmalig über diesen Temperaturbereich die Auswirkungen unterschiedlicher Sintertemperaturen auf die elektrischen als auch mikrostrukturellen Eigenschaften von LTCC-Materialien systematisch untersucht.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde der Einfluss unterschiedlicher Sintertemperaturen auf die elektrischen, und die mikrostrukturellen Eigenschaften von LTCC-Materialien in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800°C untersucht.

Auf die elektrische Charakteristik von LTCC-Substraten hat die Sintertemperatur einen direkten Einfluss. Eine Verringerung der Sintertemperatur von 868°C auf 768°C führt beim LTCC-Material Heraeus CT700-12-320 zu einer Reduzierung der Aktivierungsenergie von 1,631 eV auf 0,897 eV. Beim Material Heraeus CT707-7.87-12.6R sinkt die Aktivierungsenergie von 2,216 eV auf 0,781 eV. Die Ursache dieses Effektes liegt im mikrostrukturellen Aufbau der Proben, der sich je nach Sintertemperatur verändert. Bei 768°C weisen beide Materialien eine starke Porosität auf, da eine vollständige Verdichtung noch nicht stattgefunden hat. Die hohe Störstellendichte an den frei liegenden Kornoberflächen führt zu einer geringeren Aktivierungsenergie. Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 918°C führt zu keiner signifikanten Änderung der Aktivierungsenergie.

In ähnlicher Weise wird der Volumenwiderstand beeinflusst: Bei einer Sintertemperatur von 768°C sinkt der Maximalwert im Vergleich zu 868°C oder 918°C um jeweils mehr als 3 Dekaden.

Die Lokale Maxima und Minima in einigen Kurvenverläufen in der Arrheniusdarstellung konnten im Zuge dieser Arbeit nicht geklärt werden und bedürfen weiterer Untersuchungen.

Bei der Leckstrommessung in Luftatmosphäre kommt es ab Raumtemperatur bis ungefähr 150°C zu einer Erhöhung des Volumenwiderstandes von über 4 Dekaden. Dies betrifft die porösen Proben mit einer Sintertemperatur von 768°C. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit wird mit einer separaten Messung in Argonatmosphäre bestätigt. Ein modifizierter Messplatzes mit der Möglichkeit die Probe einer Argonatmosphäre auszusetzen, würde diesen Effekt bei zukünftigen Messungen bei allen Proben beseitigen.

Die beim Sintern gebildeten Phasen zeigen eine Abhängigkeit von der Temperatur. Im Folgenden werden nur die die Hauptphasen betrachtet: Im

LTCC-Material Heraeus CT700-12-320 kommt es zur Bildung einer kristallinen Korund-Phase bei 768°C, 868°C und 918°C. Während Willemit bei 918°C in eine amorphe Phase übergeht, entsteht Celsian bei dieser Temperatur. Beim Material Heraeus CT707-7.87-12.6R bleibt Quarz als kristalline Phase bei allen Sintertemperaturen erhalten, Willemit ist nur bei 768°C kristallin, und bei 868°C und 918°C bildet sich Celsian. Bei diesem Material kommt Strontium bei 768°C Sintertemperatur in Nebenphasen vor und wird bei höheren Temperaturen in die amorphe Phase eingebunden. Barium hingegen kommt erst bei 918°C in der kristallinen Phase von Celsian vor.

Jene LTCC-Proben, die bei 768°C gesintert wurden, zeigen eine Oberfläche mit einer hohen Porendichte. Die Sintertemperatur von 868°C bewirkt eine Verdichtung des LTCC-Materials. Poren tauchen nur im geringen Maße an der Oberfläche auf. Die Anzahl der Poren an der Oberfläche erhöht sich bei steigender Sintertemperatur. Die Ursache sind Poren im Inneren der Probe, die bei steigender Sintertemperatur an die Oberfläche wandern.

Zukünftige Arbeiten könnten sich detaillierter mit den Auswirkungen der Sintertemperatur und den Einfluss auf die elektrischen und morphologischen Aspekte beschäftigen, um den Ablauf im Inneren des Materials noch besser verstehen zu können.

## Literaturverzeichnis

- [1-1] P. Uhlig, R. Kuhlke. Flexibles Prototyping von LTCC Schaltungen für Mikrowellenanwendungen durch die Laserbearbeitung von Grünfolien. IMST GmbH, Kamp-Lintfort. Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., Erlangen, 2004.
- [1-2] Franz Bechtold. LTCC als Schaltungsträger für innovative Anwendungen. VIA electronic GmbH. Cluster Mikrosystemtechnik. Seminar: Keramische Substrat- und Gehäusetechnik, Landshut (Deutschland), 29.04.2008.
- [1-3] CeramTec AG  
URL:  
<http://www.ceramtec.com/>  
Stand: 14.04.2010
- [2-1] Relva C. Buchanan. Ceramic Materials for Electronics – Third Edition, Revised and Expanded. ISBN: 0-8247-4028-9. Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- [2-2] M.R. Gongora Rubio, P. Espinoza.Vallejos, L. Sola-Laguna, J.J. Santiago-Avilés. Overview of low-temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST). Seite 222-241, Elsevier Science B.V., Sensors and Actuators A 89, 2001.
- [2-3] Reinhard Kulke, Matthias Rittweger, Peter Uhlig, Carsten Günner. LTCC-Mehrlagenkeramik für Funk- und Sensor-Anwendungen. IMST GmbH. PLUS – 12/2001, Seite 2131-2136. Leuze Verlag, Deutschland, 2001.
- [2-4] Dr. H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, Assoc. Professor Per Johander. Ceramics Processing in Microtechnology. ISBN: 978-1904445-84-5. Whittles Publishing, Schottland, 2009.
- [2-5] J.Vanek, I. Szendiuch, W. Smetana, M. Unger. Performance of Laser Machined and Metallized Via Holes in LTCC Tape Materials. G018 Innovations in printed circuit board, thin film and thick film techniques, Seite 540-545. IEEE, 2008.
- [2-6] Gunter Hagen, Lars Rebenklau. Fabrication of Smallest Vias in LTCC Tape. Seite 642-647. Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden, Deutschland, 2006.

- [2-7] Charles A. Harper. Electronic Materials and Process Handbook. ISBN: 0-07-140214-4. Technology Seminars, Inc. Lutherville, Maryland, 2004.
- [2-8] A. Hobby. Printing Thick Film Hybrids. DEK Printing Machines Ltd., März 1997. © Gwent Electronic Materials Ltd. 2008  
URL:  
<http://www.gwent.org/Gem/info/hybrid/hybrid2.html>  
Stand: 23.03.2010.
- [2-9] David W. Richardson. Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing and Use in Design, Third Edition. ISBN: 978-1-57444-693-7. Taylor & Francis Group, USA, 2006.
- [2-10] Wolfgang A. Schiller. Zur Funktion der Gläser in der LTCC-Technologie. Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin. Fachbereich "Hochleistungskeramik und Verbundwerkstoffe".  
Erweiterte Kurzfassung des Vortrages auf dem DGG-Glasforum 2005 bei der Schott AG (Sitzung vom 19. Oktober 2005 in Mainz)  
URL:  
<http://www.hvg-dgg.de/download/gremien/glasforum.html>  
Stand: 23.03.2010.
- [2-11] W.C. Heraeus GmbH. LTCC Materials – CT 700 – Low Temperature Cofireable Heratape (DPIS).  
Datenblatt online verfügbar:  
[http://heraeusthickfilm.com/media/webmedia\\_local/media/datasheets/ltccmaterials/CT\\_700\\_en\\_1.PDF](http://heraeusthickfilm.com/media/webmedia_local/media/datasheets/ltccmaterials/CT_700_en_1.PDF)  
Stand: 23.03.2010.
- [2-12] W.C. Heraeus GmbH. LTCC Materials – CT 707 – Low Temperature Co-firing Ceramic Tape.  
Datenblatt online verfügbar:  
[http://heraeusthickfilm.com/media/webmedia\\_local/media/datasheets/ltccmaterials/CT\\_707\\_Pb\\_free\\_en.pdf](http://heraeusthickfilm.com/media/webmedia_local/media/datasheets/ltccmaterials/CT_707_Pb_free_en.pdf)  
Stand: 23.03.2010.
- [2-13] Ferro Corporation. Low Temperature Co-fired Ceramic System – A6-M – High Frequency, High Reliability LTCC Tape System.  
Datenblatt online verfügbar:  
<http://www.ferro.com/non-cms/EMS/EPM/LTCC/A6-M-LTCC-System.pdf>  
Stand: 23.03.2010.

- [2-14] DuPont Microcircuit Materials. 951 Green Tape – Thick Film Composition.  
Datenblatt online verfügbar:  
[http://www2.dupont.com/MCM/en\\_US/assets/downloads/productinfo/951LTCCGreenTape.pdf](http://www2.dupont.com/MCM/en_US/assets/downloads/productinfo/951LTCCGreenTape.pdf)  
Stand: 23.03.2010.
- [2-15] CeramTec AG. Glass Ceramic (Ceramtec GC). 2010.  
Datenblatt online verfügbar:  
[http://www.ceramtec.com/de/index/produkte/ltcc\\_keramikfolien//spezifikationen/00676,0127,0300,0555.php](http://www.ceramtec.com/de/index/produkte/ltcc_keramikfolien//spezifikationen/00676,0127,0300,0555.php)  
Stand: 23.03.2010.
- [2-16] ESL Electro-Science. Co-fire Ceramic Tape 41010 – Cor-Fire Ceramic Tape For Multilayer and Microwave Applications Requiring Dielectric Constant  $\sim 7$ .  
Datenblatt online verfügbar:  
<http://www.electroscience.com/pdf/41010.pdf>  
Stand: 23.03.2010.
- [2-17] Eszter Horváth. Low temperature co-fired ceramics technology based on thick-film technology. Department of Electronics Technology. Budapest University of Technology and Economics, Ungarn.
- [2-18] Klaus Kliening. Materialien der Dickschichttechnik. Hochschule für angewandte Wissenschaften – FH München. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. Juli 2008.  
URL:  
[http://www.ee.hm.edu/fk/lab/avt/2009\\_Materialien.pdf](http://www.ee.hm.edu/fk/lab/avt/2009_Materialien.pdf)  
Stand: 23.03.2010.
- [2-19] KOA Europe GmbH. Kaddenbusch 6, D-25578. 2008.  
KOA 2008 LTCC Präsentation.  
URL:  
[http://ltccconsulting.com/documentations/cegek/KOA/KEG\\_LTCC\\_0812.pdf](http://ltccconsulting.com/documentations/cegek/KOA/KEG_LTCC_0812.pdf)  
Stand: 23.03.2010.
- [2-20] R.Rulke, G. Möllenbeck, P. Uhlig, K. Maulwurf. Entwurf und Optimierung von SMD-Tiefpass-Filtern in LTCC. IMST GmbH, Kamp-Lintfort. Erschienen in PLUS 6/2008, Seite 1244 – 1251.
- [2-21] P. Uhlig, C. Günner, S. Holzwarth. J. Kassner, R. Kulke, A. Lauer, M. Rittweger. LTCC Short Range Radar Sensor for Automotive Applications at 24 GHz. IMST GmbH, D-47475 Kamp-Lintfort, Deutschland. 2004.

- [2-22] W. Smetana, B. Balluch, I. Atassi OVE, E. Gaubitzer, M. Edetsberger, G. Köhler. Die LTCC-Technologie als Plattform für die Herstellung von Fluidik-Mikrostrukturen für biologische Applikationen. Elektrotechnik & Informationstechnik 126/1/2, Seite 58–63, 2009.
- [2-24] Csaba Gyenes, Szilárd Szöllősi, Eszter Horváth, István Bosznai. LTCC Consulting. IIT Ltd. 1136 Budapest, Hegedűs Gyula street 15.  
URL:  
<http://ltcc-consulting.com>  
Stand: 23.03.2010.
- [2-25] W.C. Heraeus GmbH. Conductors – TC 7305 A – Fine line Ag Conductor Paste for LTCC.  
Datenblatt nicht mehr online verfügbar.
- [3-1] Deutsches Kupferinstitut. Werkstoffdatenblätter verschiedener Messinglegierungen  
URL:  
[www.kupferinstitut.de](http://www.kupferinstitut.de)  
Stand: 24.03.2010
- [3-2] Quick-Ohm Küpper & Co. GmbH. Unterdahl 24B 42349 Wuppertal. Online Bauteile-Shop © 2009.  
URL:  
<http://www.bauteile-shop.eu/shop/shpSR.php?A=63&sf=MH5-4.2X05>  
Stand: 24.03.2010
- [3-3] Ulrich Dilthey. Schweißtechnische Fertigungsverfahren 1.RWTH Aachen, Fachbereich 4, Institut Schweißtechnik und Gefügetechnik. ISBN: 3-540-21673-1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.
- [4-1] Horst GmbH. Bitzenheimer Weg 10, D-64653 Lorsch.  
Online:  
<http://www.horst.de/Rohr.htm>  
Stand: 29.03.2010
- [4-2] Hepco  
Online:  
<http://www.hepcomotion.com/de/produktkataloge-simple-select-linearsystem-mit-v-f%C3%BChrungen-pg-16-get-102>  
Stand: 29.03.2010

- [4-3] sd Hartstoff Technik GmbH. D-79798 Jestetten, Wiesenweg  
Online:  
<http://www.hartstofftechnik.de/>  
Stand: 29.03.2010
- [4-4] National Instrument Corporation 2010  
Handbuch online:  
[http://www.ni.com/pdf/manuals/373427f\\_0113.pdf](http://www.ni.com/pdf/manuals/373427f_0113.pdf)  
Stand: 24.03.2010
- [4-5] Center for Materials Science and Engineering  
Massachusetts Institute of Technology. Basics of X-Ray  
Diffraction. Cambridge (USA).  
<http://prism.mit.edu/xray/tutorials.htm>  
Stand: 26.03.2010
- [4-6] Andreas Hösch. Methoden der Phasenanalyse:  
Röntgenbeugung. Lehrveranstaltungsskript an der TU Berlin.  
URL:  
<http://www.andreashoesch.de/>  
Stand: 29.03.2010
- [4-7] Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie und  
Feinstrukturforschung Nanoanalytik. Hoch - /Tieftemperatur –  
Pulverdiffraktion. Technische Universität Graz und Zentrum für  
Elektronenmikroskopie, Graz (Austria).  
URL:  
<http://lamp.tu-graz.ac.at/~nanoanal/de/methoden.php>  
Stand: 29.03.2010
- [4-8] Peter Golob. Rasterelektronenmikroskopie &  
Elektronenstrahlmikroanalyse. FELMI-ZFE, Graz University of  
Technology (Österreich), 2001.  
URL:  
<http://www.felmi-zfe.tugraz.at/sem.html>  
Stand: 31.03.2010
- [4-9] Olaf Düber, Horst-Peter Dressel, Ulrich Krupp, Hans-Jürgen  
Christ. Gefügecharakterisierung mehrphasiger Werkstoffe  
mittels EBSD. Institut für Werkstofftechnik, Universität Siegen  
(Deutschland).  
URL:  
<http://www.dgm.de/past/2004/metallographie/download/68646.pdf>  
Stand: 31.03.2010

- [4-10] Universitäre Service-Einrichtung für Transmissionselektronenmikroskopie (USTEM). Technische Universität Wien (Austria). 2008.  
URL:  
[http://www.ustem.tuwien.ac.at/was\\_ist\\_elektronenmikroskopie/#c14147](http://www.ustem.tuwien.ac.at/was_ist_elektronenmikroskopie/#c14147)  
Stand: 31.03.2010
- [4-11] Diana Bittner, Katrin Flemming, Dr. Johannes Raff. Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (Deutschland), 2008.  
URL:  
<http://www.fzd.de/db/Cms?pOid=23344&pNid=1188>  
Stand: 31.03.2010
- [4-12] Jörg Schmauch. Praktikum für Fortgeschrittene – Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Universität des Saarlandes (Deutschland), 2005.  
URL:  
[http://www.uni-saarland.de/fileadmin/user\\_upload/extranet\\_uds/campus/struktur/fakultaeten/f7/fr7\\_3/Birringer/TEM\\_Anleitung.pdf](http://www.uni-saarland.de/fileadmin/user_upload/extranet_uds/campus/struktur/fakultaeten/f7/fr7_3/Birringer/TEM_Anleitung.pdf)  
Stand: 31.03.2010
- [5-1] Michał Lisowski. Issue of volume resistivity measurement of solid dielectrics and evaluation of uncertainty of results by approximate method at a confidence level of 0.95. Polish Academy of Sciences, Committee on Metrology and Scientific, Instrumentation Metrology and Measurement Systems: Index 330930, ISSN 0860-8229. 1/2009.  
URL:  
[http://metrology.pg.gda.pl/full/2009/M&MS\\_2009\\_233.pdf](http://metrology.pg.gda.pl/full/2009/M&MS_2009_233.pdf)  
Stand: 06.04.2010
- [5-2] Jürgen G. Heinrich. Physikalische und chemische Grundlagen der Keramik Teil II: Eigenschaften keramischer Werkstoffe, 2. Auflage. Seite 180-195. 2005.  
URL:  
[http://video.tu-clausthal.de/videos/inw/vorlesung/tk-ws2009/Physikalische\\_und\\_chemische\\_Grundlagen\\_der\\_Keramik\\_Teil\\_II.pdf](http://video.tu-clausthal.de/videos/inw/vorlesung/tk-ws2009/Physikalische_und_chemische_Grundlagen_der_Keramik_Teil_II.pdf)
- [5-3] Gerhard Fasching. Werkstoffe für die Elektrotechnik – Mikrophysik, Struktur, Eigenschaften, 4. unveränderte Auflage. Institut für Sensor- und Aktuatorssysteme, Technische Universität Wien (Österreich). Seite 355-534. ISBN: 3-211-22133-6. Springer Verlag 2005.

- [5-4] C. Bienert, A. Roosen, M. Grosser, M. Ziegler, U. Schmid. Electrical and Mechanical Characterization of Low Temperature Co-fired Ceramics for High Temperature Sensor Applications. "Proceedings of SPIE", Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, SPIE, 7362-7366. 2009
- [5-5] ETH Zürich. Einführung in die Materialwissenschaft.  
URL:  
[http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/dl/einfuehrung03\\_04/Kinetik/Kinetik.pdf](http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/dl/einfuehrung03_04/Kinetik/Kinetik.pdf)  
Stand: 14.04.2010