

Dipl.-Ing. Hamid Naghib zadeh

**Niedrig-sinternde Kondensatorwerkstoffe
auf der Basis von Bariumtitanat**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Niedrig-sinternde Kondensatorwerkstoffe
auf der Basis von Bariumtitanat**

2010

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2010 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9813853-2-8

Niedrig-sinternde Kondensatorwerkstoffe auf der Basis von Bariumtitanat

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Dipl. Ing. Hamid Naghib zadeh

Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	09.03.2010
Tag der Promotion:	01.07.2010
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. habil. Reinhard German
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Andreas Roosen Prof. i.R. Dr. rer. nat. Albrecht Winnacker

Erlangen, 2010

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Keramische Kondensatoren	4
2.1.1	Relevante Werkstoffkennwerte	6
2.1.2	Bariumtitanat-Ferroelektrika	13
2.1.3	Kondensatorwerkstoffe mit temperaturstabiler Dielektrizitätskonstante auf Basis von Bariumtitanat	20
2.1.4	Das Sintern und die Absenkung der Sintertemperatur von Bariumtitanat	21
2.1.5	Niedrig sinternde Kondensatorwerkstoffe auf Basis von Bariumtitanat	25
2.2	Keramische Multilayerstrukturen	30
2.2.1	Folien- und Multilayertechnologie	30
2.2.2	Multilayer-Kondensatoren	33
2.2.3	LTCC Multikomponenten-Module	35
3	Experimentelles	37
3.1	Materialien	37
3.2	Prozessbegleitende Prüfungen	37
3.3	Probenpräparation	42
3.3.1	Pulveraufbereitung	42
3.3.2	Bulkproben	44
3.3.3	Folien und Multilayer-Kondensatoren	44
3.4	Gefüge-, Element- und Phasenanalyse	46
3.5	Bestimmung der Werkstoffkennwerte	50
4	Ergebnisse und Diskussion	55
4.1	Entwicklung niedrig sinternder Kondensatorwerkstoffe auf Basis von Bariumtitanat	55
4.1.1	BaTiO ₃ -Werkstoffe mit LiF-haltigen Additivsystemen	58
4.1.2	BaTiO ₃ -Werkstoffe mit (BaO-B ₂ O ₃)-, (BaO-B ₂ O ₃ -Li ₂ O)- und (SrO-B ₂ O ₃ -Li ₂ O)-Additivsystemen	65
4.1.3	BaTiO ₃ -Werkstoffe mit (ZnO-B ₂ O ₃)- und (ZnO-B ₂ O ₃ -Li ₂ O)-Additivsystem	73
4.1.4	Röntgenphasenanalyse (XRD)	88
4.1.5	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	89
4.2	Herstellung niedrig sinternder Kondensatorfolien und Aufbau von LTCC-Multilayern	90

4.2.1	Werkstoffkennwerte der neuen Kondensatorwerkstoffe im Vergleich der Herstellungsverfahren.....	90
4.2.2	Kompatibilitätsuntersuchungen bezüglich Silber	96
4.2.3	Kompatibilitätsuntersuchungen bezüglich LTCC-Basisfolien.....	97
4.2.4	Multikomponenten-LTCC aus Kondensator- , Ferrit- und Basisfolien.....	108
5	Zusammenfassung	113
6	Summary	116
7	Literaturverzeichnis.....	118
8	Anhang	125
8.1	Verwendete Abkürzungen und Symbole	125
8.2	Danksagung	127

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Low Temperatures Co-Fired Ceramics (LTCC)-Multilayertechnologie wird bereits seit den 1990er Jahren zur Herstellung von keramischen Multilayer-Schaltungsträgern verwendet [1]. Der große Vorteil von LTCC gegenüber den bereits 30 Jahre früher eingeführten HTCC (High Temperature Co-fired Ceramics)-Werkstoffen ist die Möglichkeit, Leiterbahnmaterialien mit niedrigem elektrischen Widerstand, z. B. Silber, Gold oder Kupfer anstelle der refraktären Metalle Wolfram und Molybdän einzusetzen. Durch Verwendung der hochleitfähigen Edelmetalle können mit der LTCC-Technologie feinere Leiterbahnstrukturen erzielt und so die Abmessungen der Bauteile reduziert werden. Um das besonders kostengünstige Silber (Schmelztemperatur $\approx 961\text{ }^{\circ}\text{C}$) als Leiterbahn verwenden zu können, müssen LTCC-Module bei Temperaturen $\leq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesintert werden. Auch bei Verwendung von Gold bzw. Legierungen des Silbers mit Palladium und Platin dürfen die maximalen Sintertemperaturen nur geringfügig höher sein. Kupfer als Leiterbahnmaterial ermöglicht Sintertemperaturen bis $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, erfordert aber einen reduzierten Sauerstoffpartialdruck, d. h. die Sinterung unter Inertgasen wie z. B. Stickstoff. IBM und Fujitsu waren die ersten, die mit kommerziellen Anwendungen von LTCC-Substraten mit Kupferleiterbahnen erfolgreich waren [2]. Typische auf Aluminiumoxid bzw. Aluminiumnitrid basierende HTCC-Werkstoffe mit Wolfram- bzw. Molybdänmetallisierung werden bei Temperaturen oberhalb $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ in wasserstoffhaltiger Atmosphäre gesintert.

Um dichte keramische Werkstoffe bereits unterhalb $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu realisieren, wurden verschiedene LTCC-Werkstoffkonzepte entwickelt. Glass Ceramics (GC), Glass Ceramic Composites (GCC), Glass Bonded Ceramics (GBC) aber auch glasfreie, niedrig sinternde Keramiken [3] werden als LTCC-Werkstoffe eingesetzt. Da sowohl die kristalline Keramikpulverkomponente als auch das Glaspulver bezüglich chemischer Zusammensetzung und Menge variiert werden können, bietet sich die Möglichkeit, LTCC-Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaftsspektren herzustellen. Standard-LTCC-Werkstoffe zeichnen sich u. a. durch geringe Dielektrizitätskonstante (< 10), durch niedrige dielektrische Verluste und gute elektrische Isolationseigenschaften aus.

Passive elektrische Komponenten werden bisher als Surface Mounted Devices (SMD) nach dem Sintern auf der Oberfläche der LTCC-Module aufgelötet oder mittels Siebdruck und Post-firing realisiert. Um die elektronischen Schaltungen weiter zu miniaturisieren und die Herstellungskosten zu reduzieren, müssen passive Komponenten wie Widerstände, Kondensatoren und Spulen in das monolithische LTCC-Modul integriert werden. Daraus

ergibt sich eine völlig neue konstruktive Gestaltung von Bauteilen, die in Abb. 1.1 schematisch am Beispiel eines Filterbauelements als Multilayer Modul dargestellt ist.

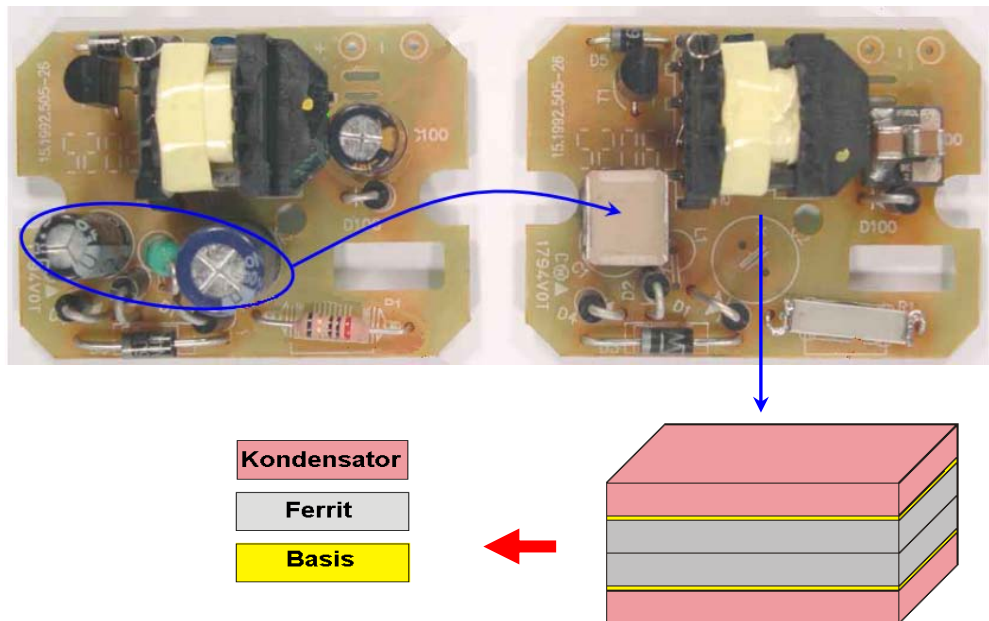


Abb. 1.1: Schematischer Aufbau einer elektronischen Schaltung mit diskreten Elementen (links) bestehend aus Kondensatoren und Spule, die in LTCC (rechts) integriert werden können [4].

Um die neue kompakte Bauweise zu realisieren, müssen die aus den funktionskeramischen Werkstoffen bestehende Pasten oder Folien mit den dielektrischen Standard-LTCC-Werkstoffen und den Leiterbahnmetallen gemeinsam gesintert werden. Kommerzielle ferritische und hoch dielektrische Funktionskeramiken erfordern jedoch Sintertemperaturen weit oberhalb 900 °C. Eine Absenkung der Sintertemperatur durch Sinteradditive führt üblicherweise zu schlechteren elektrischen bzw. magnetischen Eigenschaften.

Bariumtitanat (BaTiO_3) ist das bekannteste Ferroelektrikumaterial, das zur Herstellung von Kondensatoren mit hoher Dielektrizitätskonstante (>1000) verwendet wird. Wegen der hohen Sintertemperatur (>1300 °C) kann reines Bariumtitanat allerdings nicht in niedrig sinternde LTCC-Module integriert werden. Zudem werden bei der Herstellung von herkömmlichen Multilayer-Kondensatoren (MLCC) Silber-Palladium-Legierungen als Leiterbahnen verwendet. Je höher die Sintertemperatur des Dielektrikums ist, desto höher muss der Palladiumgehalt in der Ag-Pd-Legierung sein, damit ein Co-firing bei hohen Temperaturen möglich ist. Palladium ist jedoch ein sehr teures Metall. Die Verwendung

einer Legierung mit hohem Palladiumgehalt treibt die Herstellungskosten stark nach oben, Daher wurden in den letzten Jahren viele Versuche zur Reduzierung der Sintertemperatur ($<1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) von Bariumtitanat-basierten Keramiken durchgeführt. Man findet viele einschlägige Patente [5,6,7]. Die Korrelationen zwischen Art und Menge der Sinteradditive, der Gefügeausbildung und den dielektrischen Werkstoffeigenschaften werden jedoch nur unzureichend verstanden. Um niedrig sinternde Hochdielektrika stabil herstellen zu können, ist es notwendig, die Wirkung von Sinteradditiven auf die Verdichtung sowie deren Korrelation mit dielektrischen Eigenschaften umfassend zu untersuchen.

Schwerpunkt dieser Arbeit sind die Entwicklung neuer Kondensatorwerkstoffe auf der Basis von Bariumtitanat und die Untersuchung der Wirkmechanismen der eingesetzten Additive. Die Materialien müssen bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ dicht sintern und damit kompatibel zu den Sintertemperaturen üblicher LTCC-Module sein. Außerdem sollen sie folgende Forderungen bezüglich elektrischer und dielektrischer Eigenschaften erfüllen:

- Hohe Dielektrizitätskonstante (ϵ_r): >1000
- Niedrige Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante: möglichst sog. „X7R-Verhalten“, d.h. Temperaturdrift von $< \pm 15\%$ im Bereich zwischen $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Minimale dielektrische Verluste ($\tan\delta$): $< 0,02$
- Hohe elektrische Durchschlagfestigkeit: $>20\text{ kV/mm}$
- Hoher spezifische Widerstand: $> 10^{10}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$

Komplettiert werden die Untersuchungen durch die Herstellung der für die Applikation relevanten keramischen Folien und die Integration der neuen, niedrig sinternden Kondensatorfolien in LTCC-Module. Dabei müssen zunächst die an trockengepressten Proben gemessenen Werkstoffkennwerte auch an keramischen Folien reproduziert werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Kompatibilität der neuen Kondensatorwerkstoffe mit den Silbermetallisierungen. Es darf keine Reaktion zwischen Kondensatormaterialien und dem Silber während des Co-firings stattfinden. Außerdem sollen Multilayer aus Kondensatorfolien, Standard-LTCC-Folien und wenn möglich auch Ferritfolien zu riss- und delaminationsfreien Bauteilen gesintert werden. Zur Lösung der damit verbundenen Herausforderungen wurden umfangreiche werkstoffwissenschaftliche als auch prozesstechnische Untersuchungen durchgeführt.

2 Grundlagen

2.1 Keramische Kondensatoren

Kondensatoren sind passive elektrische Bauelemente, mit der Fähigkeit zur Speicherung von elektrischer Ladung und damit von Energie. Entsprechend des als Dielektrikum eingesetzten Materials unterscheidet man Keramik-, Kunststofffolien-, Metallpapier-, und Elektrolytkondensatoren.

Keramische Kondensatoren werden in großer Zahl in elektrischen Schaltungen z.B. als Zwischenspeicher oder zum Abschneiden von Spannungsspitzen eingesetzt. Sie dienen zur Filterung hochfrequenter Signale wie auch zu deren Entkoppelung. Große Bedeutung haben Keramikkondensatoren wegen ihrer hohen Spannungsfestigkeit auch im Bereich der Funkentstörung und bei der Erzeugung von hohen Frequenzen für große Sendeleistungen. Das grundlegende Modell eines Kondensators besteht aus zwei Elektroden, getrennt durch ein Dielektrikum (Abb. 2.1). Die Eigenschaften des Dielektrikums bestimmen weitgehend das elektrische Verhalten des Bauteils.

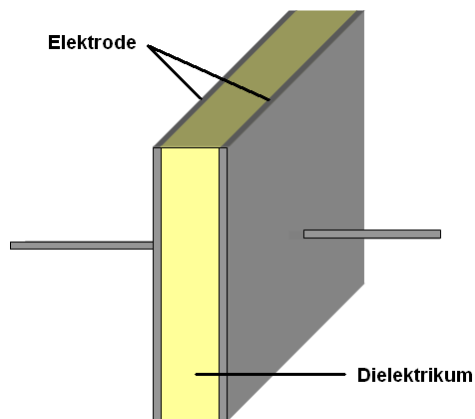


Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines Kondensators.

Als Dielektrika werden Materialien mit hohem elektrischen Widerstand (spezifischer Widerstand $> 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) bezeichnet, d. h. es tritt kein Ladungstransport durch Elektronenwanderung auf. Dielektrika werden unterteilt in lineare und nichtlineare Dielektrika. Bei linearen Dielektrika ist zwischen der Reaktion des Materials auf ein elektrisches Feld (Polarisation) und dem elektrischen Feld ein linearer Effekt zu beobachten (Abb. 2.2 a). Sie sind Werkstoffe, bei denen die elektrische Verschiebung (D) proportional

zum elektrischen Feld (E) ist, und die Proportionalitätskonstante die relative Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) darstellt [8]:

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad \text{Gl. 2.1}$$

ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums und ist gleich $8,85 \times 10^{-12}$ F/m. Im Gegensatz zu linearen Dielektrika weisen nichtlineare Dielektrika wie z.B. Ferroelektrika eine nichtlineare Reaktion auf Änderungen des angewandten elektrischen Feldes auf (Abb. 2.2 b). Die Ferroelektrika können aufgrund einer spontanen Ausrichtung von elektrischen Dipolen sehr große Dielektrizitätskonstanten zeigen. Dieses Verhalten tritt zusammen mit einer kristallographischen Phasenumwandlung unterhalb einer kritischen Temperatur (Curie-Temperatur) auf. Dieses nichtlineare Verhalten ist analog zum nichtlinearen magnetischen Verhalten der ferromagnetischen Werkstoffe. Daher werden bestimmte nichtlineare Dielektrika „Ferroelektrika“ genannt [10]. (Abb. 2.2 b).

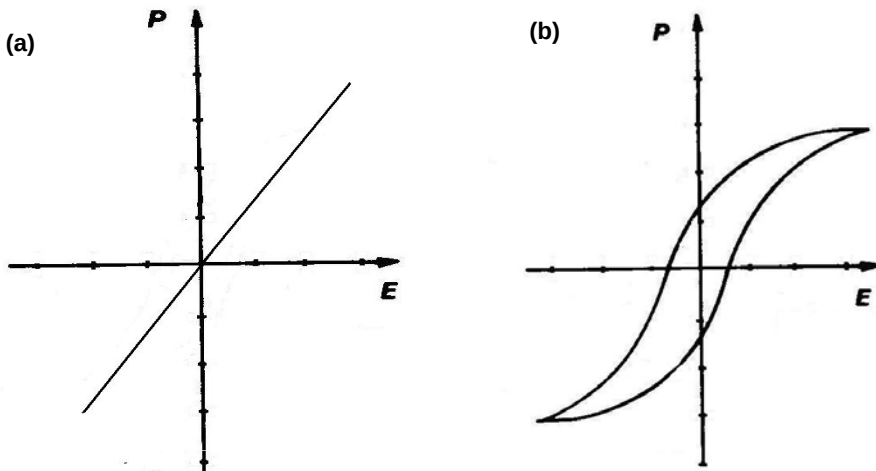


Abb. 2.2: Polarisationsänderung mit Änderung des elektrischen Feldes a) lineare Dielektrika b) nichtlineare Dielektrika, ferroelektrische Hysteresis [9].

Keramische Dielektrika, die in Kondensatoren Verwendung finden, werden unterteilt in [11]:

- Dielektrika vom Typ I: Werkstoffe mit niedriger Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r \leq 500$) werden dort eingesetzt, wo es auf eine große Langzeitstabilität, geringe Frequenz- und Feldstärkeabhängigkeit der Kapazität ankommt. Bei hohem Isolationswiderstand und großer Durchschlagfestigkeit sollen die dielektrischen Verluste möglichst gering sein ($< 0,003$). Von großem Vorteil ist die geringe und

nahezu lineare Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bei diesen Werkstoffen. Die eingesetzten Werkstoffe oder Werkstoffsysteme sind Dielektrika, die keinen ferroelektrischen Zustand in deren Arbeitsbereich aufweisen, z.B. TiO_2 , MgTiO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 .

- Dielektrika vom Typ II: Werkstoffe mit hoher Dielektrizitätskonstante (ϵ_r bis 20000) basieren auf ferroelektrischen Ausgangsmaterialien, vor allem auf Ferroelektrika mit Perowskitstruktur wie Bariumtitanat. Bariumtitanat wurde auch als Hauptbestandteil des Ausgangsmaterials bei dieser Arbeit eingesetzt und wird ausführlich in Abschnitt 2.2 behandelt. Die Eigenschaften bei den Dielektrika vom Typ II hängen stärker von Temperatur, Feldstärke und Frequenz ab als bei den Dielektrika vom Typ I. Die dielektrischen Verluste liegen normalerweise unter 0,03.
- Dielektrika vom Typ III: Bei diesen Dielektrika nutzt man Sperrschichteffekte an den Korngrenzen aus. Hierdurch wird eine sehr hohe effektive Dielektrizitätskonstante erreicht. Der Arbeitsbereich liegt aber bei nur 2 - 25 V.

2.1.1 Relevante Werkstoffkennwerte

Die Dielektrika zeichnen sich durch ihre Fähigkeit zum Speichern elektrischer Ladung (charakterisiert durch ihre Dielektrizitätskonstante) und ihre Reaktion auf ein elektrisches Feld, beschrieben durch die Parameter Kapazitätsänderung, Verlustfaktor, Isolationswiderstand, Durchschlagfestigkeit, sowie die Temperaturabhängigkeit und Frequenzabhängigkeit dieser Parameter und ihre Veränderung durch Alterung aus. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten elektrischen und dielektrischen Parameter näher betrachtet.

Dielektrizitätskonstante

Bringt man zwischen die Platten eines Parallel-Platten-Kondensators ein Dielektrikum (Abb. 2.3), so wird das elektrische Feld im Kondensator geschwächt. Das Feld im Inneren des Kondensators sei um den Faktor ϵ geringer als das Feld E_0 ohne Dielektrikum

($E = \frac{E_0}{\epsilon}$). Hierdurch wird der Quotient Q/U größer, weil die Ladung Q (Coulomb) unverändert bleibt, und die Kapazität (Farad) nimmt somit zu. Dieser Effekt wurde bereits im 18. Jahrhundert von Faraday entdeckt [9]. Es gelten [8]:

$$\text{aus Gl. 2.1} \longrightarrow \epsilon_r = \frac{D}{\epsilon_0 E} = \frac{Q/A}{\epsilon_0 U/d} \longrightarrow \frac{Q}{U} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} = C \quad \text{Gl. 2.2}$$

$$\text{da } C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \text{ und } C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \longrightarrow \varepsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}, \quad \text{Gl. 2.3}$$

wobei A die Fläche der kapazitiven Zelle und d ihre Dicke bezeichnen. Die Kapazität des Parallel-Platten-Kondensators ohne Dielektrikum ist C_0 und mit Dielektrikum C . Die angelegte Spannung ist U , und ε' ist die Material-Permittivität (F/m).

Die relative Permittivität bzw. Dielektrizitätskonstante (ε_r) ist der konstante Faktor, um den sich die Kapazität erhöht. Sie ist eine dimensionslose Werkstoffkenngröße, und sie gibt an, wieviel Ladung mehr auf den Kondensatorplatten gespeichert werden kann, wenn zwischen ihnen ein Dielektrikum eingefügt ist.

Die Schwächung des elektrischen Feldes rührt daher, dass das Feld des Kondensators im Dielektrikum ein entgegengesetzt gerichtetes Feld hervorruft (Abb. 2.3). Dafür muss das Dielektrikum polarisierbar sein.

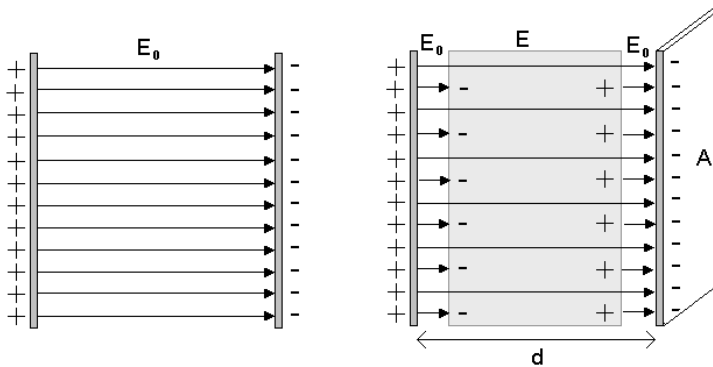


Abb. 2.3: Abschwächung des Feldes durch ein Dielektrikum [9].

Unter Polarisation versteht man eine Verschiebung von Ladungen im Material gegeneinander. Folgende Polarisationsarten werden unterschieden [8]:

- Elektronenpolarisation: Verschiebung der Elektronen gegenüber dem Kern. Diese Art von Polarisation tritt in allen Feststoffen bis zu optischen Frequenzen von etwa 10^{16} Hz (Ultraviolett) auf.
- Ionenpolarisation: Verschiebung der Anionen gegenüber Kationen in einem Ionenkristall. Dieser Art von Polarisation findet man bei Frequenzen bis zu 10^{10} - 10^{13} Hz (Infrarot).

- Orientierungspolarisation: Die Ausrichtung schon vorhandener Dipole, wie es sie z. B. im Bariumtitanat gibt (siehe Abschnitt 2.2). Die permanenten Dipole können den Richtungsänderungen im Hochfrequenzgebiet (10^5 - 10^8 Hz) nicht mehr folgen.
- Raumladungspolarisation: Verschiebung der Ladungen über viele Gitterabstände, bis sie durch eine potenzielle Barriere wie die Korngrenze gestoppt werden.

Die Frequenzabhängigkeit des Realteils (ϵ_r') und des Imaginärteils (ϵ_r''), entspricht dem Verlustfaktor $\tan\delta$ der Permittivität wird in Abb. 2.4 gezeigt. Die Dipolorientierungen verursachen Relaxationsverluste und die Resonanzschwingung der Ionen und Elektronen Resonanzverluste.

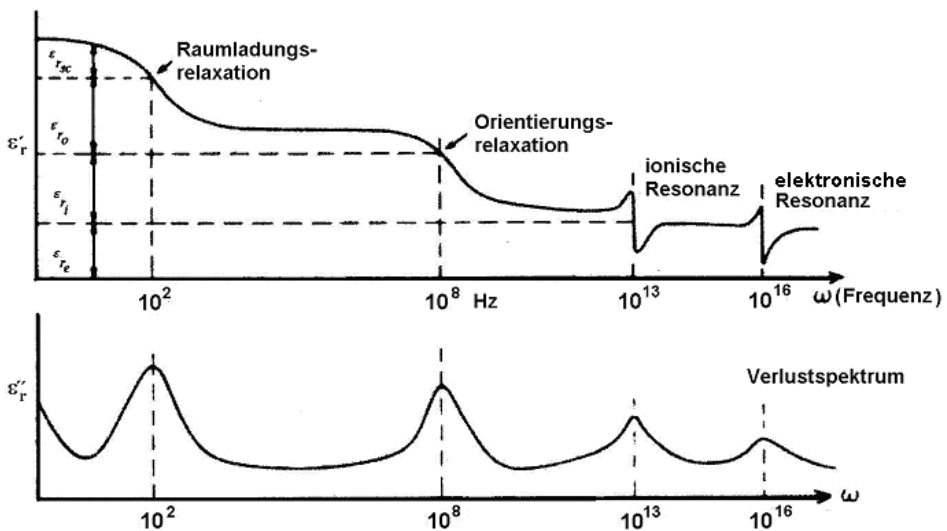


Abb. 2.4: Frequenzabhängigkeit der ϵ_r' und ϵ_r'' , bei den kritischen Frequenzen zeigt der Imaginärteil der Permittivität ein Maximum [8].

Für ein besseres Verständnis der dielektrischen Eigenschaften ist es notwendig, die Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Polarisation näher zu betrachten. Es gelten [8,10]:

$$P = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 E$$

Gl. 2.4

$$P = \frac{E \cdot N \alpha}{\left(1 - \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0}\right)}, \quad \text{Gl. 2.5}$$

wobei P: Polarisation, E: Elektrische Feldstärke, N: Anzahl an polarisierbaren Spezies und α : Polarisierbarkeit der Spezies bezeichnen.

$$\text{Aus Gl. 2.4 und Gl. 2.5 folgt} \longrightarrow (\epsilon_r - 1) = \frac{\frac{N \alpha}{\epsilon_0}}{\left(1 - \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0}\right)} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Das Resultat ist die klassische Clausius-Mosotti-Gleichung:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\sum N_i \alpha_i}{3 \epsilon_0} \quad \text{Gl. 2.7}$$

welche die Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante eines Materials und der Polarisierbarkeit der Spezies (α_i) darstellt. Wie bereits besprochen, gibt es unterschiedliche Polarisationsmechanismen, die gleichzeitig in einem Material vorliegen und sich überlagern können. Somit ist $\sum N_i \alpha_i$ die Summe aller Polarisationsarten. Gl. 2.7 ist nicht für alle Feststoffe gültig, aber sie ist gültig für die vielen hochsymmetrischen Ionenstrukturen, die nicht Leiter sind.

Gl. 2.6 kann auch auf die Möglichkeit einer spontanen Polarisierung deuten, d.h. wenn eine Gitter-Polarisierung in Abwesenheit eines Außenfeldes auftritt.

Hier werden nur Materialien mit überwiegend Orientierungspolarisation (N_o und α_o) berücksichtigt, dafür gilt:

$$\sum N_i \alpha_i = N_o \alpha_o$$

In Anbetracht der Gl. (2.6), wenn $\frac{N_o \alpha_o}{3 \epsilon_0}$ nach 1 strebt, wird $(\epsilon_r - 1)$ nach unendlich streben

[12]. Das bedeutet, dass Gitterpolarisierung unter bestimmten Bedingungen ohne ein bestehendes Außenfeld ein lokales Feld produziert, das zu einer weiteren Vergrößerung der Polarisierung führt, und die Polarisierung umgekehrt das lokale Feld wie eine atomare Rückkopplung vergrößert - "Feedback-Mechanismus". Solche spontan polarisierten Materialien existieren und „Ferroelektrika“ sind eine wichtige Klasse unter ihnen [10].

Ferroelektrisches Verhalten beschränkt sich auf bestimmte Materialien z.B. Bariumtitanat (siehe Abschnitt 2.1.2) und bestimmte Temperaturbereiche. Ferroelektrika haben einen Curie-Punkt (T_c), d.h. eine Temperatur, unterhalb welcher die spontane Polarisierung auftritt und sich die Elementardipole in Form von Domänen ausrichten. Oberhalb T_c ändern sich die Eigenschaften in Richtung der Paraelektrika, d.h. ein normales lineares Dielektrikum liegt dann vor.

Die Dielektrizitätskonstante erreicht aufgrund der Entstehung innerer Spannungen durch die Gitterverzerrung einen Höchstwert am Curie-Punkt und nimmt bei höheren Temperaturen in Übereinstimmung mit dem Curie-Weiss-Gesetz ab [10]:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - \theta_C} \quad \text{Gl. 2.8}$$

wobei C die Curie-Konstante ist und θ_C eine Temperatur in der Nähe, aber nicht identisch mit dem T_c -Curie-Punkt ist. Dieses Verhalten wird für Bariumtitanat-Keramik in Abschnitt 2.1.2, Abb. 2.10 gezeigt.

Dielektrische Verluste

Legt man an ein Dielektrikum eine Wechselspannung mit $U = U_0 \sin \omega t$ (ω : Frequenz) an, so bleiben Feldstärke und Polarisierung nicht mehr in einer Phase. Ein Teil der Energie wird in Wärme umgewandelt. Es treten dielektrische Verluste auf, die auf Reibungskräfte bei der Umpolarisation zurückzuführen sind. Es gelten [8]:

$$\text{Aus Gl. 2.2} \quad \longrightarrow \quad Q = CU_0 e^{i\omega t} \quad \text{Gl. 2.9}$$

$$\text{Aus Gl. 2.9 ergibt sich:} \quad I = \frac{dQ}{dt} = i\omega CU = i\omega C_0 \varepsilon_r U \quad \text{Gl. 2.10}$$

Für das reale Dielektrikum ist die Dielektrizitätskonstante komplexwertig:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad \text{Gl. 2.11}$$

ε_r' ist der Realteil-, und ε_r'' der Imaginärteil der ε_r

Aus Gl. 2.10 und Gl. 2.11 ergibt sich:

$$I = i\omega C_0 (\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'')U = i\omega C_0 \varepsilon_r' U + \omega C_0 \varepsilon_r'' U = I_C + I_R \quad \text{Gl. 2.12}$$

wobei I_C der Aufladestrom oder Blindstrom und dieser proportional zu den gespeicherten Ladungen im Kondensator ist, und I_R den Verluststrom darstellt (Abb. 2.5).

Ein Maß für dielektrische Verluste ist der Verlustwinkel δ , der Winkel zwischen dem Blindstrom I_C in einem verlustfreien Dielektrikum und dem tatsächlich durch das Dielektrikum fließenden Gesamtstrom I . Als Verlustfaktor d wird der Tangens des Verlustwinkels δ bezeichnet [9]:

$$d = \tan \delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad \text{Gl. 2.13}$$

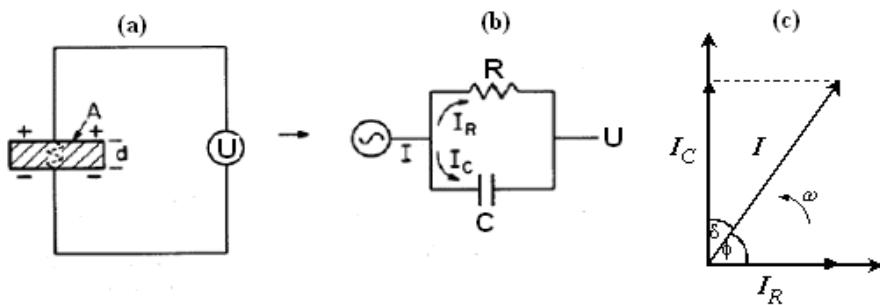


Abb. 2.5: Ersatzschaltskizze: a) kapazitive Zelle b) Aufladestrom I_C und Verluststrom I_R c) Verlustwinkel δ [8].

Durchschlagfestigkeit

Überschreitet die elektrische Spannung an der Probe einen kritischen Wert, so kommt es zum Durchschlag; d.h. der Stromfluss wächst plötzlich an und die Spannung zwischen den Elektroden bricht zusammen. Die Durchschlagfestigkeit ist der Quotient von Durchschlagspannung und Abstand der Elektroden bzw. Dicke des Dielektrikums.

Die Durchschlagfestigkeit ist keine Materialkonstante, da sie von vielen verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Bei festen Isoliermaterialien ist sie deutlich abhängig von Materialhomogenität, Probengeometrie, Elektrodenform und -anordnung, Dauer der Spannungsbeanspruchung, der Form des elektrischen Feldes (Gleichstrom, Wechselstrom) und den Umgebungsbedingungen.

Es können verschiedene Auslöser den Durchschlag verursachen. In der Industrie ist der thermische Durchschlag der wichtigste Modus des Durchschlags. Bei Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes erwärmt sich der Isolator. Je kleiner die Wärmeleitfähigkeit des Materials ist, desto schlechter ist die Wärmeableitung. Dies hat eine lokale

Temperaturerhöhung zur Folge. Mit der Temperatur ändern sich auch die Materialeigenschaften. Die Leitfähigkeit und die dielektrischen Verluste nehmen mit steigender Isolatortemperatur stärker zu als die Wärme abfließen kann, so kommt es zu einem Wärmedurchschlag. Dies wird auch als thermisches Weglaufen bezeichnet.

Ein wichtiger Durchschlagsmechanismus bei Keramiken ist der Entladungsdurchschlag, weil er seinen Ursprung in den Poren hat, d.h. Durchschlag durch Gasentladung in den Poren. Wie schon erwähnt, ist die Durchschlagfestigkeit abhängig von der Probengeometrie. Je kleiner die Probendicke und damit das geprüfte Probenvolumen ist, desto geringer ist auch die Wahrscheinlichkeit einzelne fehlerhafte Stellen wie z.B. große Poren zu erfassen [13]. Abb. 2.6 zeigt die Dickenabhängigkeit der Durchschlagfestigkeit in Aluminiumoxidproben.

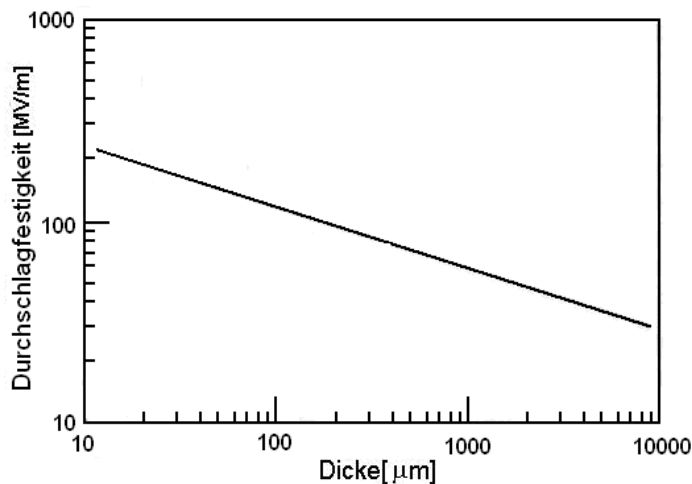


Abb. 2.6: Abhängigkeit der Durchschlagfestigkeit von der Probendicke in Aluminiumoxid [10].

Elektrischer Widerstand

Dielektrika haben keine freien Elektronen in ihrer atomaren Struktur, die sich beim Anlegen einer elektrischen Spannung frei bewegen. Die Elektronen sind durch ionische bzw. kovalente Bindungen gebunden. Dadurch weisen Dielektrika üblicherweise sehr hohe elektrische Widerstände auf.

Der hohe elektrische Widerstand der Dielektrika kann durch Verunreinigungen und Defekte in der Gitterstruktur beeinträchtigt werden. In Oxidkeramiken, wie z. B. Titanaten, können Ladungsträger durch Unstöchiometrien entstehen, d. h. das Verhältnis von Anionen zu Kationen ist nicht ausgeglichen, und das Kristallgitter enthält Leerstellen (Schottky-Fehlordnung) bzw. Zwischengitterionen (Frenkel-Fehlordnung). Diese Mängel können durch Substitution auftreten, z. B. entsteht durch Ersetzen eines Ti^{4+} -Kations mit einem

Al^{3+} -Kation in der Bariumtitanat-Struktur eine negative Ladung (Al_{Ti}'), die durch eine positiv geladene Sauerstoffleerstelle (V_{O}^{**}); Gl. 2.14 oder ein positiv geladenes Zwischengitterkation (Al_i^{***}); Gl. 2.15 ausgeglichen wird. In der Kröger-Vink-Notation [14] ausgedrückt lautet dies:



($\cdot$) bezeichnet eine positive Effektivladung und ($'$) eine negative Effektivladung. Die Mobilität der oben genannten Ladungsträger (Zwischengitterionen und Leerstellen) steigt mit der Temperatur, und somit sinkt der elektrische Widerstand.

Der elektrische Widerstand (R) eines Körpers lässt sich über seine geometrischen Abmessungen und den spezifischen Volumenwiderstand (ρ), berechnen:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}, \quad \text{Gl. 2.16}$$

wobei A die Querschnittsfläche und l die Dicke der Probe ist.

Der spezifische Widerstand (ρ) ist eine Materialkonstante und ist somit ein fest definierter Wert. Er ist definiert als der Widerstand, den ein Material von 1 m Länge und 1 mm^2 Querschnitt dem elektrischen Strom entgegensetzt.

2.1.2 Bariumtitanat-Ferroelektrika

Bariumtitanat ist der erste Werkstoff, an dem ferroelektrisches Verhalten beobachtet wurde. Unabhängig voneinander entdeckten um das Jahr 1943 E. Wainer, A. Salomon in den Vereinigten Staaten, B. Vul und J. Goldman in der Sowjetunion und T. Ogawa in Japan ungewöhnliche dielektrische Eigenschaften von Bariumtitanat [12]. Das Interesse an dieser Substanz wuchs außerordentlich, nachdem sie als ferroelektrisch erkannt worden war. Bariumtitanat gehört zur Gruppe der Perowskite, d.h. Ba^{2+} -Ionen bilden ein kubisches Gitter, auf dessen Flächenzentren die O^{2-} -Ionen sitzen. Das Ti^{4+} sitzt dann im Zentrum der Sauerstoffoktaeder (Abb. 2.7).

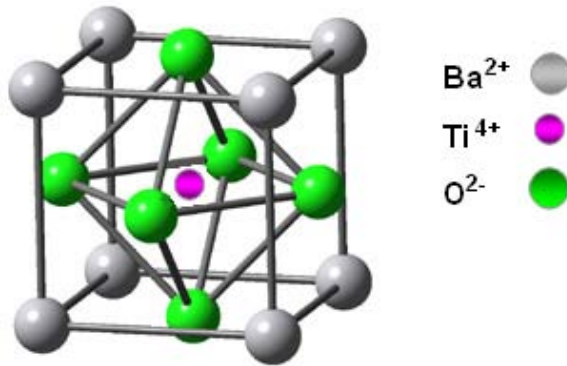


Abb. 2.7: Die Elementarzelle von Bariumtitanat.

Oberhalb der Curie-Temperatur von ca. 130 °C ist die Elementarzelle kubisch und paraelektrisch. Nähert man sich die Curie-Temperatur, T_c , wird das Ti^{4+} -Ion aus seiner Lage im Zentrum der Elementarzelle verschoben. Es tritt eine spontane Verzerrung der kubischen Elementarzelle auf. Dadurch verschieben sich auch die Sauerstoffionen leicht, und die tetragonale Phase entsteht (Abb. 2.8). Durch diese Verschiebung von Kationen gegenüber Anionen entstehen dann permanente elektrische Dipole (Ferroelektrizität).

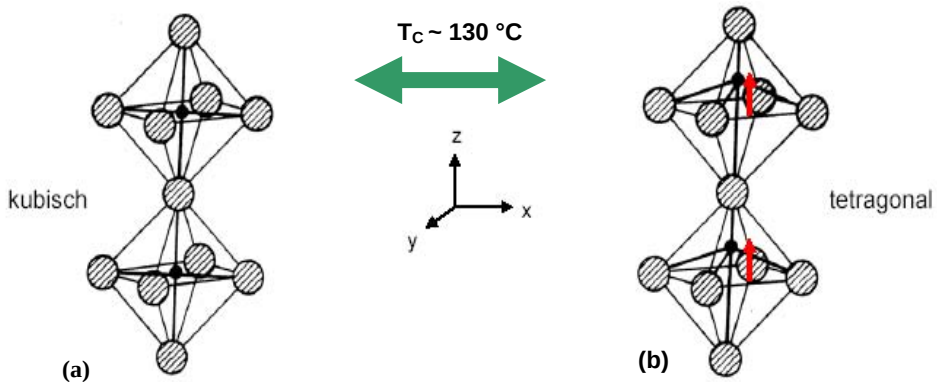


Abb. 2.8: Die spontane Polarisation im Bariumtitanat

a) TiO -Kette mit Symmetriezentrum (oberhalb $T_c = 130^\circ C$)

b) TiO -Kette spontan in z -Richtung polarisiert ohne Symmetriezentrum (unterhalb $T_c = 130^\circ C$).

Die Kopplung zwischen den Dipolen vieler benachbarter Elementarzellen führt zu einem Nettodipolmoment. Bereiche mit vielen Elementarzellen gleicher Polarisationsrichtungen nennt man ferroelektrische Domänen. Die Domänen können entlang der $[100]$ -Achse, 180° und 90° -Domänen bilden (Abb. 2.9), wobei die mechanische Spannung im Kristall die Entstehung von 90° Domänen (Zwillingen) zum Abbau der Spannung bevorzugt.

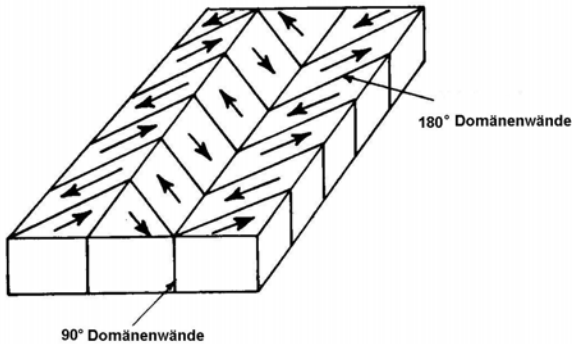


Abb. 2.9: Schematische Darstellung von 90° und 180° Domänen im Bariumtitanat [10].

Bei 0 °C wird die tetragonale Phase zur orthorhombischen verzerrt. Hierbei springt die polare Achse aus der [100]-Richtung in die [110]-Richtung. Unterhalb –90 °C liegt die rhomboedrische Phase vor. Bei dieser Phasenumwandlung springt die verlängerte polare Achse spontan in die Richtung einer räumlichen Diagonale, nämlich in die [111]-Richtung. Abb. 2.10 zeigt die Änderung der kristallographischen Phasen eines BaTiO_3 -Einkristalls und die damit verbundene Änderung der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Dielektrizitätskonstante erreicht einen Höchstwert am Curie-Punkt und nimmt bei höheren Temperaturen in Übereinstimmung mit dem Curie-Weiss-Gesetz (Gl. 2.8) ab.

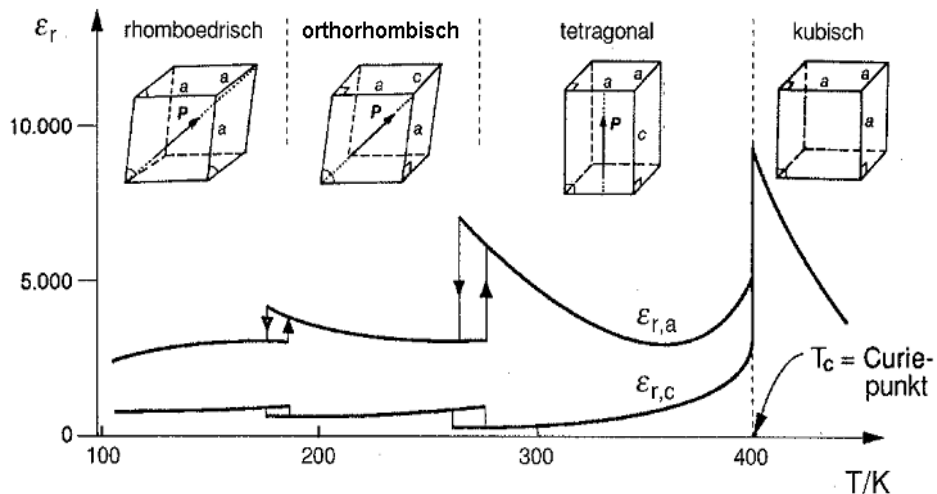


Abb. 2.10: Phasenumwandlung eines BaTiO_3 -Einkristalls und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante [15, 16].

Einfluss des Einbaus von Fremdionen auf elektrische und dielektrische Eigenschaften

Ein sehr wichtiger Vorteil von BaTiO₃-Ferroelektrika ist es, dass ihre Eigenschaften durch Austausch von Kationen modifiziert werden können, ohne dass sich dabei die Struktur grundsätzlich verändert. Durch die Mischkristallbildung kann folgendes erreicht werden [10]:

- Verschiebung der Curie-Temperatur in den Temperaturbereich der Anwendung (z. B. durch Sr²⁺, Pb²⁺, Zr⁴⁺, Sn²⁺)
- Beschränkung der Domänenwandbewegung zur Absenkung des dielektrischen Verlusts (z. B. durch: Fe³⁺, Ni²⁺, Co³⁺)
- Entstehung einer Heterogenität (*Core-shell*) in der Zusammensetzung zur Absenkung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (z. B. durch: Zr⁴⁺, Ca²⁺, Co³⁺).
- Kontrolle des Kornwachstums während des Sinterns zur Erhöhung der Dielektrizitätskonstante und Absenkung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (z. B. durch: Fe³⁺, Nb⁵⁺, La³⁺, Mg²⁺)
- Kontrollieren des Sauerstoffgehalts bzw. der Sauerstoffleerstellen zur Erhöhung des dielektrischen Widerstandes besonderes in reduzierender Sinteratmosphäre (z. B. Mn³⁺, Co³⁺)

Wie bereits erwähnt, weist Bariumtitanat im Bereich der Curie-Temperatur und der weiteren Phasenumwandlungen eine hohe Dielektrizitätskonstante auf. ϵ_r ist somit stark temperaturabhängig. Für technische Anwendungen ist es wichtig, dass der Curie-Punkt etwa in der Mitte des Temperatur-Einsatzbereichs liegt und die Breite des Peaks in diesem Bereich möglichst groß ist, damit die hohe Dielektrizitätskonstante und resultierende Kapazitätswerte über den gesamten Temperatureinsatzbereich erhalten bleiben. Tabelle 2.1 zeigt die Kodierungen, die durch EIA (Electronic Industries Alliance) zur Spezifizierung der erlaubten Kapazitätsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur im Einsatzbereich festgelegt wurden. Zum Beispiel muss bei einem X7R-Kondensator die Schwankung des Kapazitätswertes ($\delta C/C$) über den Temperaturbereich von -55 °C bis +125 °C kleiner als $\pm 15\%$ sein [10].

Um die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante abzusenken, ist der Einbau geeigneter Fremdionen in die Bariumtitanat-Struktur notwendig, d.h. die vorhandenen Metallionen werden durch Ionen ähnlicher Größe ersetzt. Dadurch verschiebt sich die Curie-Temperatur zu niedrigeren bzw. höheren Temperaturen. Die Verschiebung der Curie-Temperatur von Bariumtitanat wurde zuerst bei Substitution von Ba²⁺ durch Sr²⁺ beobachtet [8] (Abb. 2.11). Mittlerweile sind viele solche Kombinationen bekannt.

Tabelle 2.1: Kodierungen für Temperaturbereich und Kapazitätsänderung verschiedener Kondensatoren [10].

EIA Code	Temperturbereich [°C]	EIA Code	$\delta C/C$ [%]
X5	−55 ... +85	D	±3.3
X7	−55 ... +125	E	±4.7
X8	−55 ... +150	F	±7.5
Y5	−30 ... +85	P	±10
Z5	+10 ... +85	R	±15
		S	±22
		T	+22 to −33
		U	+22 to −56
		V	+22 to −82

Die Additiv-Ionen können je nach Ionenradius Ba^{2+} - bzw. Ti^{4+} -Ionen in der Bariumtitanat-Struktur (in den äußeren Kornbereichen) ersetzen und hierbei die Bildung von sogenannten *core-shell*-Strukturen hervorrufen. Der Mechanismus der Entstehung von *core-shell*-Strukturen während der Flüssigphaseninterung wurde von D. Hennings und G. Rosenstein [17] so beschrieben, dass sich aufgrund des geringen Flüssigphasenanteils (Additive) nur die feinen Bariumtitanat-Körner lösen, während größere Kristalle allenfalls oberflächlich angelöst werden, wobei Bariumtitanat-Körner mit abgerundeten Ecken entstehen. Wenn die Flüssigphase mit Bariumtitanat gesättigt ist, beginnt der Wiederausscheidungsprozess. Dabei wachsen auf den abgerundeten Bariumtitanat-Körnern Perowskite. Diese auch Fremdionen enthaltenden Perowskite bilden den *shell*-Bereich.

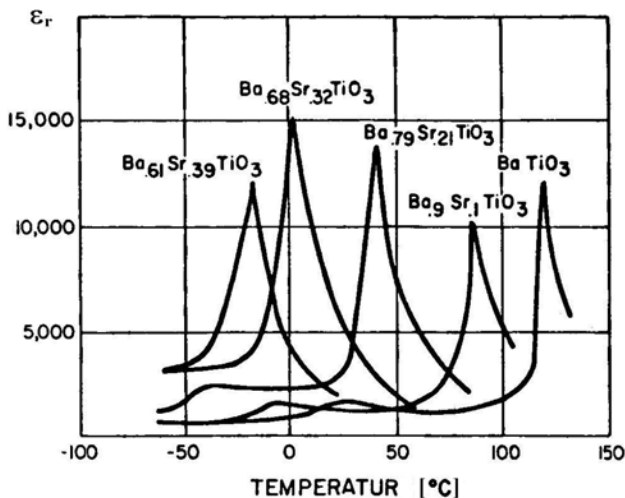


Abb. 2.11: Einfluss der Mischkristallbildung auf die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante [8].

Triebkraft für den Lösungs-Wiederausscheidungs-Prozess ist ein kleiner Unterschied in der Oberflächenenergie zwischen kleinen und großen Körnern, der zu einer höheren Löslichkeit der kleinen Körner führt. Der *core*-Bereich besteht hauptsächlich aus reinem Bariumtitanat und ist bei Raumtemperatur tetragonal (ferroelektrisch). Im *shell*-Bereich verursacht ein Konzentrationsgradient der Fremdelemente die Entstehung von Mischkristallen mit veränderten Gitterkonstanten und damit mit unterschiedlichen Umwandlungs- bzw. Curie-Temperaturen als das reine BaTiO_3 des *core*-Bereichs (Abb. 2.12). Der große Teil des *shell*-Bereichs ist deshalb bei Raumtemperatur noch kubisch (paraelektrisch). Das Resultat dieser Inhomogenität ist eine Verbreiterung des Curie-Maximums über einen größeren Temperaturbereich. Die Fremdelemente können im Laufe des Sintervorgangs weiter in den *core*-Bereich eindringen. Deswegen kann die Inhomogenität durch *core-shell*-Bildung bei höheren Sintertemperaturen und längeren Haltezeiten wieder verschwinden.

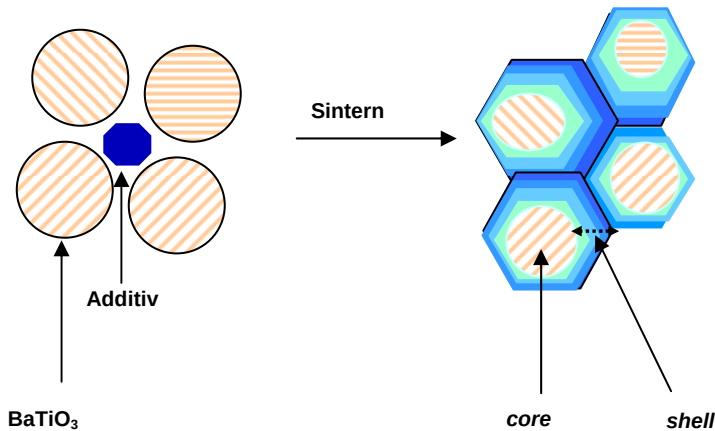


Abb. 2.12: Entstehung der *core-shell*-Struktur durch Additive während des Sinterns bei Bariumtitanat.

Einfluss der Gefüge auf dielektrische Eigenschaften

Häufig reicht der diffuse Charakter des Phasenübergangs allein nicht für die Verbreiterung des Curie-Maximums über einen großen Temperaturbereich aus. Hier spielt die Korngrößenabhängigkeit des ϵ_r -Maximums eine wichtige Rolle. Viele Wissenschaftler haben über den Einfluss der Korngröße auf die dielektrischen Parameter von Bariumtitanat berichtet [18-21]. G. Arlt et al. [18] zeigten, dass die Dielektrizitätskonstante des Bariumtitanats bei Raumtemperatur mit sinkender Korngröße (bis ca. $0,7 \mu\text{m}$) zunimmt, und dann wieder abnimmt (Abb. 2.13). Sie haben auch gezeigt, dass durch die Korngrößenabsenkung das ϵ_r -Maximum reduziert und stark verbreitert werden kann

(Abb. 2.14). Die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante bei Raumtemperatur mit abnehmender Korngröße hängt damit zusammen, dass im grobkörnigen Gefüge die energetisch günstigen Zwillinge (90° -Domänen) zum Abbau der Spannungen (Abb. 2.9), die durch die c-Achsen-Verlängerung während der Umwandlung von kubischer zu tetragonaler Phase erzeugt wurden, entstehen. Bei Korngrößen von $1\text{ }\mu\text{m}$ oder geringer ist die Anwesenheit einer elastischen Spannung energetisch günstiger, als diese Spannung durch Zwillingsbildung abzubauen. Deswegen sind bei Korngrößen von $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$ die Körner unverzwilligt. Das bedeutet, dass jedes Korn eine einzige Domäne hat, unter Spannung steht und zur kubischen Symmetrie neigt, was die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante bei Raumtemperatur (Denvonshire-Theorie-1949) zur Folge hat. Der ϵ_r -Wert bei Raumtemperatur ist für feinkörnige BaTiO_3 -Gefüge mehr als 2000, während der ϵ_r -Wert für grobkörnige Gefüge < 1700 ist [8,18].

Bei extrem feinkörnigem Gefüge (mittlere Korngröße $< 0,5\text{ }\mu\text{m}$) wird die Tetragonalität stark durch die Spannungen unterdrückt, und dadurch nimmt die Dielektrizitätskonstante bei Raumtemperatur wieder ab [10].

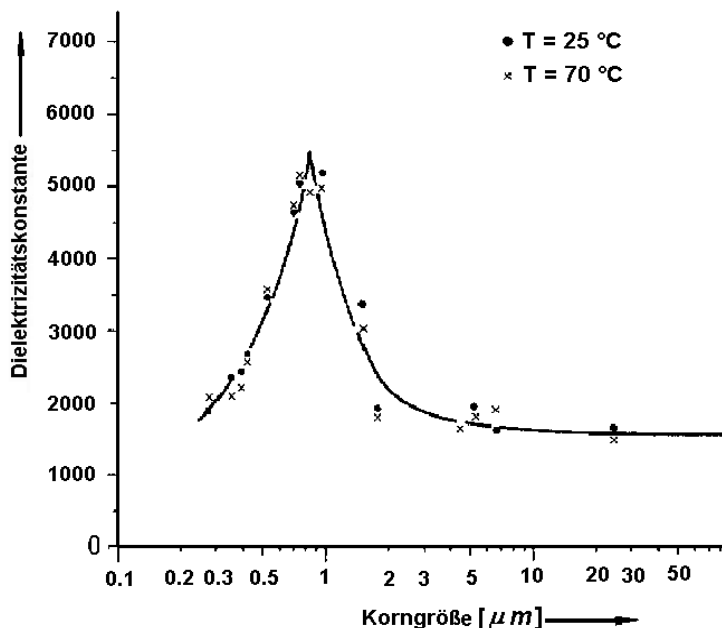


Abb. 2.13: Einfluss der Korngröße auf die Dielektrizitätskonstante von Bariumtitanat [18].

Die Entstehung innerer Spannungen sowie die Unterdrückung der Tetragonalität im feinkörnigen Gefüge hat auch eine Verringerung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante zur Folge [22,23]. Außerdem nimmt der Volumenanteil des *shell*-Bereichs im Falle der Anwesenheit einer *core-shell*-Struktur mit abnehmender Korngröße zu, was ebenso zu einer Verbesserung der Temperaturstabilität der Dielektrizitätskonstante beiträgt.

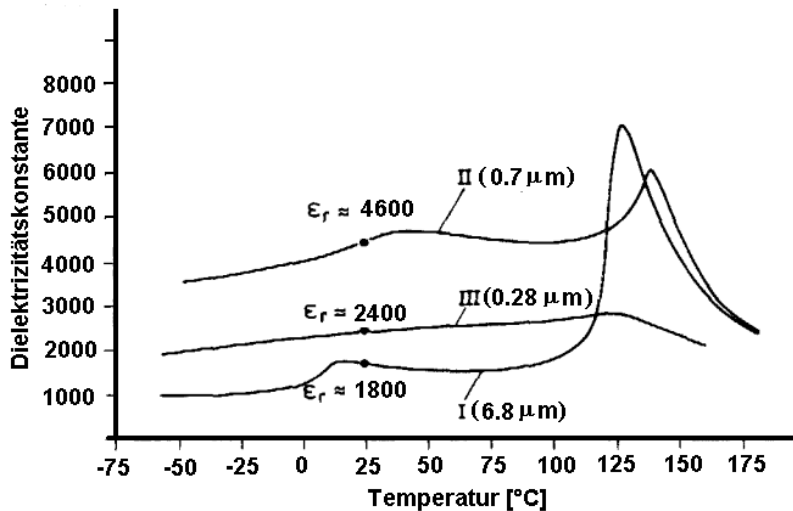


Abb. 2.14: Einfluss der Korngröße auf die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante in Bariumtitanat [18].

2.1.3 Kondensatorwerkstoffe mit temperaturstabiler Dielektrizitätskonstante auf Basis von Bariumtitanat

Wie bereits erwähnt, ist eine geringe Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der keramischen Kondensatoren für die Anwendungen erwünscht. Die Absenkung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante für BaTiO₃-Kondensatoren durch Zusätze wurde in vielen Arbeiten angestrebt und in Form von zahlreichen Patenten veröffentlicht. Die Zusätze müssen die Bildung von *core-shell*-Strukturen hervorrufen und das Kornwachstum während des Sinterns hemmen (siehe Abschnitt 2.1.2). Typische Oxide, die in unterschiedlichen Kombinationen zur Reduzierung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante dem Bariumtitanat zugesetzt wurden, sind: Fe₂O₃, SrO, ZrO₂, Nb₂O₅, Co₂O₃, Bi₂O₃, PbO, CaO, ZnO, MgO, MnO, NiO und Oxide der seltenen Erden [24-39].

Nb_2O_5 ist ein seit vielen Jahren bekanntes Additiv, das zur Absenkung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante dem Bariumtitanat zugesetzt wird. Subbarao und Shirane [33] haben 1959 berichtet, dass durch die Nb_2O_5 -Zugabe das ϵ_r -Maximum von Bariumtitanat sich zu niedrigen Temperaturen verschiebt und verbreitert. Buessem und Kahn [34] entdeckten eine Nb-Anreicherung in Korngrenzregionen. Die inhomogene Verteilung von Nb wurde als die Ursache für die Verringerung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante erklärt.

Burn [35] zeigte, dass durch Zugabe von Co_2O_3 , MgO , MnO oder NiO in das Nb-dotierte Bariumtitanat die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante stark reduziert werden kann. Das System $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ untersuchten Hennings und Schreinemacher genauer [36]. Es wurden temperaturstabile Materialien der Spezifikation X7R mit Dielektrizitätskonstante bis zu 4800 vorgestellt. Die Bildung einer *core-shell*-Struktur konnte nachgewiesen werden. Weiterhin wurde der halbleitende Effekt im $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$ -System behandelt. Chen et al. [37] haben den Effekt vom Nb/Co-Verhältnis auf die dielektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat untersucht. Sie stellten BaTiO_3 -Proben mit 0,34 Ma.-% Co_3O_4 und Nb/Co-Verhältnisse von 3:1, 2:1, 1,7:1, 1,5:1 und 1,3:1 her und berichteten, dass die Proben mit einem geringeren Nb/Co-Verhältnis eine höhere Dielektrizitätskonstante und höhere Temperaturstabilität aufweisen. Beitollahi und Mortazavi [38] ermittelten den Einfluss der Zugabe von $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Co}_2\text{O}_3$ ($\text{Nb/Co} = 2$) und $\text{Ba}(\text{Nb}_{2/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_3$ in verschiedenen Mengen auf die dielektrische Eigenschaften von Bariumtitanat. Sie haben festgestellt, dass die BaTiO_3 -Proben mit $\text{Ba}(\text{Nb}_{2/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_3$ -Zusätzen aufgrund ihres feinkörnigen Gefüges bessere dielektrische Eigenschaften aufweisen. Du et al. [39] stellten temperaturstabile Materialien der Spezifikation X8R durch Zugabe von $(\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ -Glas (CBS) im $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ -System her. Dabei muss der CBS-Gehalt ≥ 4 Ma.-%, der Nb_2O_5 -Gehalt ≥ 1 mol % und der ZnO-Gehalt ≤ 2 mol % betragen.

In der vorliegenden Arbeit wurde $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ zur Erhöhung der Temperaturstabilität der Dielektrizitätskonstante zugesetzt.

2.1.4 Das Sintern und die Absenkung der Sintertemperatur von Bariumtitanat

Im wissenschaftlichen Sinne versteht man unter Sintern „einen thermisch aktivierten Materietransport in einem Pulvergrünkörper, der zu einer Abnahme der spezifischen freien Oberfläche durch Wachstum von Teilchenkontakten, Abnahme des Porenvolumens und Änderung der Porengeometrie führt.“

Beim Sintern wird das mit einer großen freien Energie versehene System (z. B. Pulverpressling) in den stabileren Zustand des dichten Körpers überführt. Die treibende Kraft des „freiwillig“ verlaufenden Vorganges ist die Reduzierung der freien Energie.

Die Festphasensinterung z.B. in reinem Bariumtitanat wird in drei Sinterstadien unterteilt [40]:

- Das Anfangsstadium: Umordnung zu höherer Packungsdichte mit Maximierung der Kontaktanzahl zwischen den Pulverteilchen und Oberflächenreaktion mittels Diffusion (Oberflächendiffusion dominant). Es werden Sinterhalse zwischen Körnern gebildet und ausgeweitet. Als Ursache für das Abgleiten der Teilchen werden lokale Spannungen angenommen (Abb. 2.15 a).
- Das Zwischenstadium: Ausbildung des Festkörpers und eines Porengerüsts durch Volumen- und Korngrenzendiffusion von Atomen bzw. Leerstellen. Es ist verbunden mit starker Schwindung. Das Porenvolumen wird auf ca. 8% reduziert und Kornwachstum beginnt (Abb. 2.15 b und c).
- Das Endstadium: Austreibung der Restporosität, Erreichen der Sinterrohddichte, Kornwachstum (Abb. 2.15 d).

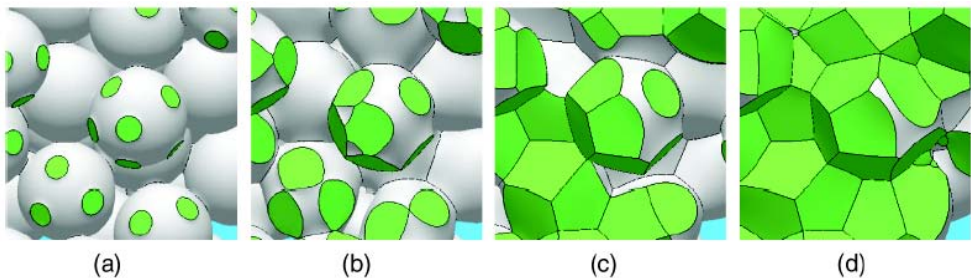


Abb. 2.15: Gefügeentwicklung während des Sinterns: (a) Anfangsstadium, (b) und (c) Zwischenstadium, (d) Endstadium [41].

Die möglichen Materialtransportmechanismen, die während des Sintervorganges auftreten können, sind in Abb. 2.16 schematisch dargestellt. Oberflächendiffusion, die die kleinste Aktivierungsenergie aller Diffusionsprozesse benötigt, tritt wahrscheinlich während des gesamten Sintervorganges auf. Sie ist aber insbesondere bei niedrigen Temperaturen, bei sehr feinen Pulvern und im Anfangsstadium, in dem die freie spezifische Oberfläche noch sehr hoch ist, bestimmend.

Korngrenzendiffusion gehört ebenfalls zu den Materialtransportmechanismen, die bei niedrigeren Temperaturen wirksam sind. Die Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion

liegt zwischen der für Oberflächendiffusion und Volumendiffusion. Korngrenzen wirken hauptsächlich als Diffusionspfad für Atome und Leerstellen. Zusätzlich wirken sie als Senken für Leerstellen. Dieser Mechanismus ist wichtig für die Verdichtung durch Porenelimination im Zwischen- und Endstadium des Sintervorganges. Volumendiffusion über den Leerstellenmechanismus ist oft der dominierende Mechanismus nach Erreichen der maximalen Sinter Temperatur. Der Stofftransport ist auch über die Verdampfung der Atome aus konvexen Bereichen und Wiederkondensation in Sinterhälsen möglich.

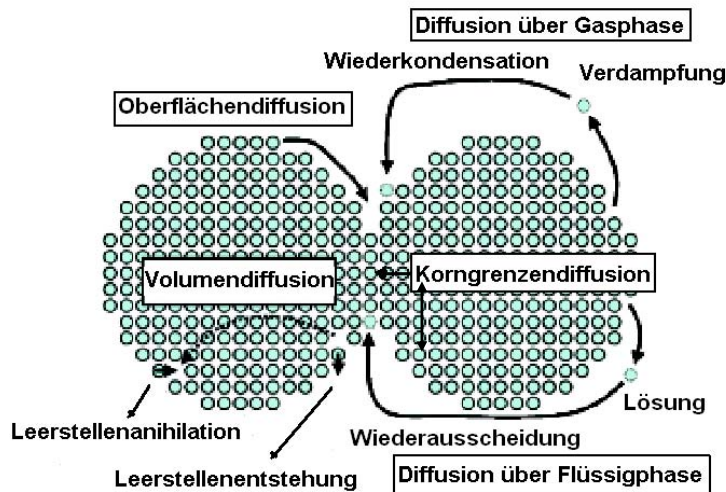


Abb. 2.16: Materialtransportmechanismen beim Sintern [41].

Für die Festphasensinterung von reinem Bariumtitanat werden hohe Sinter Temperaturen oberhalb 1300 °C benötigt. Um BaTiO₃-Kondensatoren in LTCC-Module integrieren zu können, muss die Sinter Temperatur von BaTiO₃-Kondensatoren auf Temperaturen möglichst ≤ 900 °C abgesenkt werden. Eine Möglichkeit zur Absenkung der Sinter Temperatur von Bariumtitanat ist die Zugabe sinterfördernder Zusätze. Das sind meist niedrig schmelzende Phasen wie z.B. Gläser, die während des Sinterns flüssig werden und die kristallinen Partikel umhüllen oder sogar eine Matrixphase bilden, in der die kristallinen Partikel dispergiert sind. Dieser Art von Sintern wird Flüssigphasensinterung genannt. Bei der Flüssigphasensinterung beschleunigen sich die Sinterabläufe, dadurch werden die erforderlichen Sinterzeiten und Sinter Temperaturen abgesenkt, und die relative Dichten steigen.

Bei der Flüssigphasensinterung ist die Anwesenheit einer flüssigen Phase bei der Sinter Temperatur notwendig. Die Reduzierung der Grenzflächenenergie ist die treibende

Kraft für die Verdichtung. Die Grenzflächenenergie sinkt durch das Ersetzen der hoch energetischen Fest-Fest- und Fest-Gas-Grenzflächen durch niedriger energetische Flüssig-Fest- und Flüssig-Gas-Grenzflächen während des Anfangsstadiums und des Zwischenstadiums und durch Minimieren der Flüssig-Gas-Grenzfläche während des Endstadiums des Sinterns [42].

Abhängig vom Mischverhältnis zwischen der niedrig schmelzenden Phase bzw. Glas und der kristallinen Phase, gibt es verschiedene niedrig sinternde Werkstoffvarianten. Abb. 2.17 zeigt eine Übersicht zu den verschiedenen niedrig sinternde-Werkstoffvarianten von Sinterglaskeramiken (GC) bis zu glasfreien Keramiken [3]. Der überwiegende Teil kommerzieller LTCC-Werkstoffe gehört zu den durch nicht-reaktives Flüssigphasensintern hergestellten glaskeramischen Kompositen (GCC) [43]. Die neueren LTCC-Funktionswerkstoffe wie z.B. die niedrig sinternden Kondensatorwerkstoffe in dieser Arbeit, gehören dagegen überwiegend zu den durch reaktives Flüssigphasensintern hergestellten glasgebundenen Keramiken (GBC). Der Sintervorgang bei diesen zwei Flüssigphasensinterungsmethoden wird in diesem Abschnitt näher betrachtet.

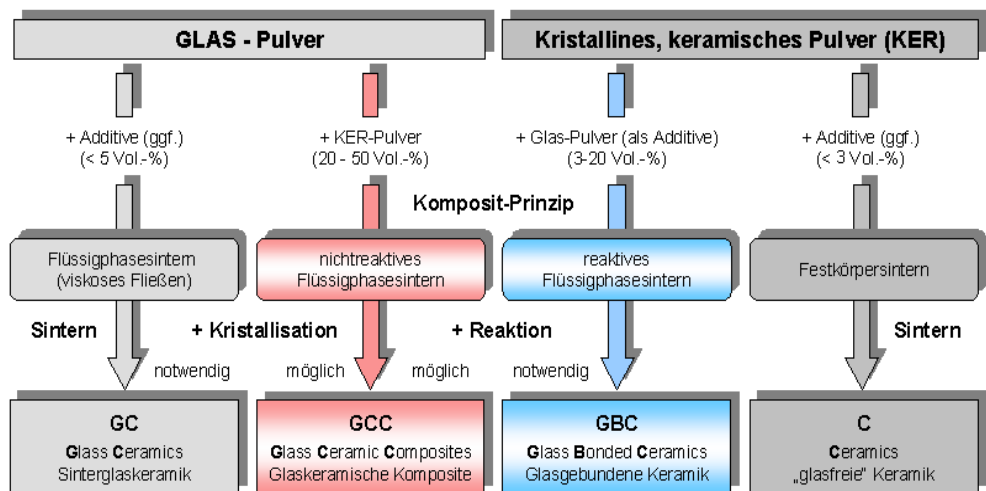


Abb. 2.17: Niedrig sinternde Werkstoffvarianten [3].

Nicht reaktive Flüssigphasensinterung – GCC

Wenn der Glasphasenanteil in der Mischung 50 Vol.-% oder mehr beträgt, erfolgt der Verdichtungsprozess über Teilchenumordnung in drei Schritten. Die Verdichtung läuft während des Anfangsstadiums und Zwischenstadiums ziemlich rasch ab. Das Endstadium

ist dagegen das langsamste Sinterstadium und ist sehr wichtig für die Gefügeentwicklung und die Eigenschaften der Endprodukte.

Im Anfangsstadium wird das Glas flüssig und fließt wegen des Kapillareffekts in die Poren und Kanäle zwischen den Teilchen. In diesem Stadium tritt nur leichte Verdichtung auf. Das Zwischenstadium zeichnet sich durch Teilchenumordnung aus. Dieser Prozess ist verantwortlich für die meiste Verdichtung. In der Regel erhöht sich die relative Dichte von 65% auf 90%. Im Endstadium werden die Restporen von ca. 10 %, unabhängig von den Benetzungseigenschaften des Glases durch das viskose Fließen beseitigt [43]. Ewsuk et al. [42] zeigten, dass die Glasviskosität hier eine entscheidende Rolle spielt. Für einen Komposit mit einem hohen Kristallphasenanteil wird ein Glas mit geringer Viskosität gefordert, während für ein Glas mit hoher Viskosität nur ein niedriger Kristallphasenanteil akzeptabel ist.

Reaktive Flüssigphasensinterung – GBC

Bei der reaktiven Flüssigphasensinterung wird eine geringere Menge an Sinteradditiven (< 20 Vol.-%) benötigt. Der Stofftransport während des Sinterns läuft hauptsächlich über die Flüssigphase. Der Verdichtungsprozess erfolgt in drei Schritten:

Die Umordnung der Teilchen in der Flüssigphase.

Das Auflösen von Materie und Wiederausscheiden an freiliegenden Flächen.

Die Festphasensinterung.

Bei der reaktiven Flüssigphasensinterung ist es wichtig, dass die Flüssigphase bei der Sintertemperatur sehr niedrig-viskos ist, die Oberflächen der kristallinen Phase sehr gut benetzt und mit der kristallinen Phase reagiert, um Kräfte zur Verdichtung durch Umordnung und Eindringen in die Poren zu entwickeln [43, 44]. Diese Art der Flüssigphasensinterung wird oft zur Reduzierung der Sintertemperaturen von Funktionskeramiken wie z.B. Ferrit- und Kondensatormaterialien verwendet, bei denen die ferritischen und dielektrischen Eigenschaften der kristallinen Phase aufrechterhalten werden müssen.

2.1.5 Niedrig sinternde Kondensatorwerkstoffe auf Basis von Bariumtitanat

Nur sehr dichte Keramiken sind als Kondensatorwerkstoffe geeignet. Ein poröses Gefüge verringert die Dielektrizitätskonstante, erhöht die dielektrischen Verluste und senkt die Durchschlagfestigkeit des Werkstoffes.

Es wird seit langem versucht, durch Zugabe von Sinteradditiven einen gut verdichteten Keramikkörper auf der Basis von Bariumtitanat mit niedrigeren Sintertemperaturen herzustellen. Die Absenkung der Sintertemperatur von Bariumtitanat bis ca. 1260 ° C durch Zugabe von kleinen Mengen SiO_2 wurde schon im Jahr 1955 von Rase und Roy untersucht [45]. Ihre Studie zeigte hauptsächlich, dass das Flüssigphasensintern auf dem Eutektikum im BaTiO_3 - SiO_2 -Phasendiagramm beruht. Die dielektrischen Eigenschaften oder die Wirkung von Flüssigphasensintern auf die dielektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat wurden allerdings nicht diskutiert.

Verschiedene Arten von Sinteradditiven für Bariumtitanat wurden in den letzten Jahren gefunden, darunter viele Gläser, niedrig schmelzende Oxide bzw. Oxidzusammensetzungen und Fluoride. Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über verschiedene Additivsysteme, die Bariumtitanat zur Absenkung der Sintertemperatur zugesetzt wurden.

Lithiumfluorid-haltige Additivsysteme:

1976 haben Walker et al. [46] erstmals über die Reduzierung der Sintertemperatur von Bariumtitanat durch Zugabe von Lithiumfluorid berichtet. Sie haben festgestellt, dass BaTiO_3 -Keramiken bei viel geringeren Sintertemperaturen verdichten können, wenn 0,5 bis 3 Ma.-% LiF zugesetzt wird. Später zeigten Amin [47] und Anderson [48], dass die Sintertemperatur von Bariumtitanat durch Zugabe einer geringen Menge Lithiumfluorid auf unterhalb 900°C reduziert werden kann.

Haussonne et al. [49, 50] haben die Wirkung von 1-2 Ma.-% LiF -Zusätzen auf das Sinterverhalten und die dielektrischen Eigenschaften von stöchiometrischem ($\text{Ti/Ba}=1$) und unterstöchiometrischem ($\text{Ti/Ba} = 0,975$) Bariumtitanat genauer untersucht. Sie haben darauf hingewiesen, dass durch LiF -Zusatz eine pseudokubische Perowskitphase durch $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Li}_x\text{O}_{(3-3x)}\text{F}_{3x}$ -Mischkristallbildung beim Flüssigphasensintern entsteht, die verantwortlich für die Verdichtung und die daraus resultierenden dielektrischen Eigenschaften wie Verschiebung des Curie-Punkts zu niedrigeren Temperaturen ist. Obwohl Sintern mit LiF die Dielektrizitätskonstante bei niedrigeren Temperaturen erhöht und auch die Verlustleistungen verbessert, gibt es erheblichen Verlust von Li sowie F während des Sinterprozesses. Um diesen zu überwinden, wurde BaLiF_3 als Sinteradditiv zugesetzt, welches zu einer Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften führte. Eine spätere Studie von Guha et al. [51] zeigte, dass neben dem pseudokubischen Mischkristall, auch Li_2TiO_3 gebildet wird.

Ravez et al. [52, 53] haben den Einfluss des (LiF-CaF_2) -Zusatzes auf die dielektrischen Eigenschaften wie Temperaturabhängigkeit und Frequenzabhängigkeit der

Dielektrizitätskonstante von Bariumtitanat untersucht. In einer anderen Studie hat Benziada [54] die Festkörperreaktion zwischen Bariumtitanat und Fluoridmischungen; $\text{MF}_2 + \text{LiF}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) und daraus resultierende dielektrische Eigenschaften untersucht.

Wang [55] hat das Sinterverhalten von $\text{BaTiO}_3\text{-LiF-BaCO}_3$ -System betrachtet und festgestellt, dass mindestens 0,5 Ma.-% LiF für eine ausreichende Verdichtung bei Sintertemperaturen von $750\text{ }^\circ\text{C} - 850\text{ }^\circ\text{C}$ benötigt werden. Er berichtete, dass ein beschränktes Kornwachstum bei niedrigeren Sintertemperaturen die Ausbildung der *core-shell*-Strukturen und eine Verflachung der Temperaturabhängigkeitskurve verursacht. Das Material konnte jedoch die X7R-Charakteristik bei weitem nicht erfüllen. Bei höheren Sintertemperaturen gibt es wieder einen Übergang zur homogenen Struktur durch die Diffusion von Lithium und Fluor in den *core*-Bereich, wegen ihres relativ hohen Dampfdrucks. Die Folge ist das Erscheinen eines schärferen ϵ_r -Maximums bei der Curie-Temperatur.

Boroxid-haltige Additivsysteme bzw. Gläser:

Das Boroxid wurde öfter wegen seiner Fähigkeit zur Bildung niedrig schmelzender Phasen in Kombination mit anderen Oxiden als Hauptbestandteil der Sinteradditivsysteme verwendet. Castelliz und Routil [56] waren 1969 die ersten, die über die Erniedrigung der Sintertemperatur von Bariumtitanat auf ca. $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durch Zugabe von 10 Mol.-% Boroxid berichtet haben. Sie haben nachgewiesen, dass durch Zugabe von Boroxid die Dielektrizitätskonstante sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur abnehmen. Mit zunehmender B_2O_3 -Konzentration wird das Volumen der Bariumtitanat-Elementarzelle kleiner, und die Tetragonalität nimmt ab.

Burn [57] hat 1982 einige Additivsysteme auf der Basis von B_2O_3 , die zu Erniedrigung der Sintertemperatur von Bariumtitanat auf ca. $1100\text{ }^\circ\text{C}$ führen können, vorgestellt. Er hat den Einfluss von $(\text{CdO-B}_2\text{O}_3)$ -Additivsystemen auf das Gefüge und dielektrischen Eigenschaften von Bariumtitanat untersucht und stellte fest, dass die besten Ergebnisse bei einem Molverhältnis von $\text{Cd} / \text{B} = 1 \pm 0,2$ erreicht werden. Diese $(\text{CdO-B}_2\text{O}_3)$ -Komposition ($\text{Cd} / \text{B} = 1 \pm 0,2$) befindet sich außerhalb der berichteten Glasbildungsregion im $(\text{CdO-B}_2\text{O}_3)$ -System. Daher hat er behauptet, dass die Fähigkeit zur Glasbildung in Sinteradditiven, die zur Absenkung der Sintertemperatur keramischer Dielektrika verwendet werden, nicht unbedingt von Vorteil ist und sogar zur Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante beitragen könnte. Durch einen Zusatz von Bi_2O_3 im $(\text{CdO-B}_2\text{O}_3)$ -Additivsystem kann das Material auch mit einer geringeren Menge an Sinteradditiv verdichten. Es wurde festgestellt, dass Bi in der Gitterstruktur von Bariumtitanat substituiert wird, und sowohl Ti^{4+} - als auch Ba^{2+} -Plätze besetzt. Burn hat in seiner Studie auch die

Möglichkeit zum Ersatz von CdO durch ZnO, Cu₂O oder Li₂O, und Bi₂O₃ durch Nb₂O₅, Y₂O₃, Sb₂O₅ oder WO₃ im (CdO-Bi₂O₃-B₂O₃)-Additivsystem erwähnt. Sein Ziel war jedoch eine Sintertemperatur von 1100 °C, die für LTCC-Anwendungen zu hoch ist.

Armstrong et al. [24] konnten durch Zugabe von (CaO-B₂O₃)- und (CaO-Al₂O₃-B₂O₃)-Glas (≤ 1 Ma.-%) die Sintertemperatur von Bariumtitanat auf 1100 °C reduzieren. Weitere Zugabe von monoklinem ZrO₂ (< 1 Ma.-%) als Kornwachstumsinhibitor verbessert die dielektrischen Eigenschaften bei einer Sintertemperatur von 1170°C.

Prakash et al. [58] haben den Einfluss von (ZnO-B₂O₃)-Additivsystemen auf Sinterverhalten und dielektrische Eigenschaften von Bariumtitanat untersucht. Nach der Sinterung bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1150 °C wurden ϵ_r -Werte zwischen 650 und 750 gemessen. Der Curiepunkt hat sich nicht verschoben, allerdings wurde das ϵ_r -Maximum bei der Curie-Temperatur stark reduziert.

Wang et al. [59] haben die Wirkung von (PbO-B₂O₃)-, (PbO-SiO₂)- und (Bi₂O₃-B₂O₃)-Gläsern auf das Sinterverhalten von Bariumtitanat untersucht und festgestellt, dass durch die Glaszugabe die Sintertemperatur von Bariumtitanat auf 850 °C reduziert werden kann. Dabei war der höchste gemessene ϵ_r -Wert ca. 1650. Sie haben jedoch keine Angaben über weitere dielektrische Eigenschaften wie $\tan\delta$, Temperaturabhängigkeit von ϵ_r oder Durchschlagfestigkeit veröffentlicht.

Song und Randall [60] haben im Jahr 2003 über die Absenkung der Sintertemperatur von Bariumtitanat auf 1000 °C durch Zugabe von (Li₂O-ZnO-B₂O₃)-Additiven berichtet. Das Material konnte ϵ_r -Werte zwischen 2000 (X7R-Charakteristik) und 2750 (X5R-Charakteristik) nach einem Co-firing (bei 1000 °C) mit Kupferleiterbahnen erreichen.

Jeon et al. [61] haben im Jahr 2005 ein (BaO-B₂O₃-SiO₂)-Glas zur Absenkung der Sintertemperatur von Bariumtitanat verwendet. Durch einen Zusatz von 1 Ma.-% eines (BaO-B₂O₃-SiO₂)-Additivsystems erreichte das Material eine rel. Dichte von 93 % (900 °C / 3 h) und einen ϵ_r -Wert von 2781. Auch hier gab es keine Angaben zu anderen wichtigen dielektrischen Eigenschaften.

Ein (Li₂O-SiO₂-B₂O₃)-Glas wurde durch Park et al. [62] zur Absenkung der Sintertemperatur von Bariumtitanat verwendet. Es wurden ϵ_r -Werte von ca. 750 an den bei 900°C gesinterten BaTiO₃-Keramiken mit Zusätzen von 7 Ma.-% gemessen.

W.J. Symes und M.S.H. Chu haben 2008 ihre Untersuchungsergebnisse bezüglich niedrig sinternder Kondensatorwerkstoffe, die bei Sintertemperaturen zwischen 920 °C und 1000 °C in 4 bis 6 Stunden verdichten, in einem Patent [5] veröffentlicht. Diese Kondensatorwerkstoffe bestanden zu 86 bis 97 Ma.-% aus Bariumtitanat und zu 3 bis 14 Ma.-% aus (ZnO-B₂O₃-Bi₂O₃-CeO₂-WO₃-CuO-MnO-Nb₂O₅-Ag₂O-BaO-SiO₂-NiO)-Mischung.

Die Kondensatorwerkstoffe wiesen hohe Dielektrizitätskonstanten (> 2000) auf und teilweise konnten sie die X7R-Charakteristik erfüllen.

Maher et al. von MRA Lab., Inc. haben umfangreiche Versuche zur Herstellung von niedrig sinternden Kondensatormaterialien mit hohen Dielektrizitätskonstanten von mehr als 2000 durchgeführt und ihre Ergebnisse in 4 Patenten veröffentlicht [6,7,63,64]. Als Sinteradditiv wurde 0,2 bis 2,5 Ma.-% ($\text{BaO-Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$)-Glas verwendet. Die BaTiO_3 -basierten Kondensatormaterialien konnten dann bei Sintertemperaturen zwischen 875 °C und 1025 °C verdichten. Als weitere Additive wurden 0,01 – 0,3 Ma.-% Co_3O_4 bzw. MnCO_3 , 0,4 – 1,5 Ma.-% Nb_2O_5 und 0,4 – 1,4 Ma.-% Y_2O_3 zur Verbesserung der dielektrischen Parameter zugesetzt. Die einzigen niedrig sinternden Kondensatorwerkstoffe mit hohen Dielektrizitätskonstanten und X7R-Charakteristik werden momentan von MRA Lab. angeboten. Diese Kondensatorwerkstoffe können jedoch erst bei Sintertemperaturen von mehr als 950 °C und ca. 5 Stunden Haltezeit verdichten.

Sonstige Additivsysteme:

Zusätzlich zu den zwei oben genannten Hauptadditivsystemen wurden auch andere Additivsysteme für Bariumtitanat entwickelt. Die Kombinationen aus CuO und $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (Me: Ti, Zr,...) wurden von Henning und Schreinemacher [65] zur Absenkung der Sintertemperaturen von bariumtitanatbasierten Zusammensetzungen verwendet. Dadurch konnten die Werkstoffe bei Sintertemperaturen zwischen 1050 °C und 1185 °C dicht sintern. Yang et al. [66] haben ebenfalls den Einfluss von (CuO-BaO)-Sinteradditiven auf das Sinterverhalten und die dielektrischen Parameter von Bariumtitanat untersucht. Sie berichteten, dass durch Zugabe von 1 Ma.-% (CuO-BaO) die Sintertemperatur von Bariumtitanat auf $\leq 1100^\circ\text{C}$ reduziert werden kann. Aufgrund des starken Kornwachstums konnte jedoch keine Erniedrigung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante erreicht werden.

Die Untersuchungen von Payne und Park [67] haben gezeigt, dass durch die Zugabe von (PbO-GeO_2)- bzw. ($\text{PbO-GeO}_2\text{-SiO}_2$)-Additivsystemen die Sintertemperatur von Bariumtitanat stark reduziert werden kann. Es wurden ϵ_r -Werte zwischen 903 bis 1422 an den bei 900 °C gesinterten Proben gemessen. Die X7R-Charakteristik wurde jedoch bei diesen Proben nicht erreicht.

Valant et al. [68] haben das Flüssigphasensintern von Bariumtitanat durch Zugabe von Li_2O näher untersucht. Sie haben behauptet, dass die Sintertemperatur von Bariumtitanat durch Zugabe von 0,3 bis 0,6 Ma.-% Li_2O auf weniger als 900 °C reduziert werden kann. Sie haben jedoch keine Angaben über dielektrische Parameter der niedrig sinternden Werkstoffe veröffentlicht.

2.2 Keramische Multilayerstrukturen

Keramische Multilayerstrukturen gibt es in einer Vielzahl von Applikationen, Materialien und Formen. Diese reichen von kompletten elektronischen Schaltungen auf LTCC- bzw. HTCC-Basis über Komponenten wie Kondensatoren, Induktivitäten und Piezoaktoren bis hin zu Brennstoffzellen und λ -Sonden.

Keramische Multilayerstrukturen auf LTCC-Basis werden seit Jahrzehnten zur Realisierung von Elektronikschaltungen eingesetzt, wobei diese aus einem mehrlagigen Substrat mit inneren und äußeren Leiterbahnen bestehen, auf welchem, typischerweise durch ein Lötverfahren, dann geeignete elektronische Bauelemente wie Kondensatoren, Widerstände und Spulen kontaktiert werden. Vorteile dieser Technologie sind insbesondere die hohen geometrischen Freiheitsgrade, die große Lagenzahl und die damit verbundenen innovativen Packaginglösungen. Die hohe Zuverlässigkeit, der hohe Thermoschockwiderstand, geringe Materialkosten bei Anwendung von Silberleiterbahnen und niedrige Produktionskosten bei großen Stückzahlen sprechen für diese Technologie [69].

Einsatzgebiete der LTCC-Multilayer-Module befinden sich gegenwärtig im Bereich Automotive (z.B. Getriebemanagement), Luft- und Raumfahrt, Medizintechnik (z.B. Herzschrittmacher) sowie Telekommunikation.

2.2.1 Folien- und Multilayertechnologie

Foliengießen hat sich als kostengünstiges Herstellungsverfahren dünner großflächiger keramischer Produkte für die Multilayertechnologie etabliert. Entwickelt wurde das Foliengießverfahren in den 40er Jahren zur Herstellung von dünnen Kondensatorplättchen [70].

Beim Foliengießen wird ausgehend von einem keramischen Pulver unter Zusatz von organischen Additiven ein Schlicker hergestellt. Neben dem eingesetzten Keramikpulver ist die Auswahl der Additive bei der Folienherstellung entscheidend.

Üblicherweise besteht ein Schlicker aus Keramikpulver, Dispergator, Binder, Weichmacher und Lösungsmittel. Dispergatoren stabilisieren den Schlicker und verhindern die Bildung von Agglomeraten und das Absetzen des Keramikpulvers. Dispergatoren ermöglichen auch Schlickerrezepturen mit höherem Feststoffanteil und damit größere Grünfoliendichten. Durch die Zugabe von Bindern wie PVB (Polyvinylbutyral) oder PVA (Polyvinylalkohol) wird die nötige Festigkeit und Flexibilität der Folie für deren weitere Verarbeitung erreicht. Weichmacher verhindern, dass Folien nach dem Trocknen brüchig werden und sorgen für eine ausreichende Flexibilität. Typische Weichmacher sind Phthalate, Phosphate oder

Polyethylenglykole. Das Lösungsmittel ist ein wichtiger Bestandteil des Schlickers. Die wichtigsten Anforderungen an Lösungsmittel sind:

- Sehr gute Löslichkeit von Binder, Dispergator und Weichmacher
- Gute Dispergierbarkeit des Keramikpulvers, dadurch niedrige Viskosität bei hohem Keramikgehalt
- Verdampfung bei niedriger Temperatur
- Keine Reaktionen mit dem Keramikpulver, der Trägerfolie oder Maschinenteilen
- Minimales Gefährdungspotenzial (u. a. Toxizität, Explosionsgefahr).

Zur Herstellung von keramischen Grünfolien werden Gießverfahren oder auch Tauchverfahren angewendet [70]. Beim Foliengießverfahren (Doctor-Blade-Verfahren) wird der auf eine sich langsam bewegende Gießunterlage (Kunststoffolie) aufgegebene Gießschlicker unter feststehenden Rakelmessern (meist zwei) hindurchgezogen (Abb. 2.18a).

Die Dicke der gegossenen Folie ist durch Einstellung der Schlickerviskosität und des Rakelspaltes sowie der Ziehgeschwindigkeit der Folie beeinflussbar. Auf der Kunststoffolie bildet sich eine keramische Schicht, der in einem Trockenkanal das Lösungsmittel entzogen wird. Nach dem Trocknen entsteht eine flexible, schneid- und stanzbare keramische Folie. Beim Tauchverfahren (Abb. 2.18b) wird eine Polymerfolie in ein Schlickerreservoir eingeführt, an einer Umlenkrolle umgelenkt und beidseitig mit Schlicker beschichtet aus dem Schlickerreservoir herausgeführt. Die Schichten werden anschließend getrocknet. Dieses Verfahren ist für die Herstellung dünner Folien geeignet.

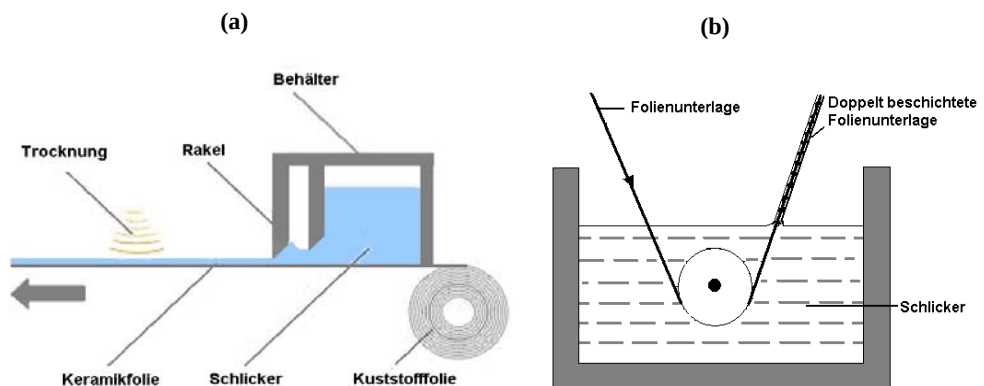


Abb. 2.18: Folienherstellungsverfahren; Gießverfahren (a), Tauchverfahren (b) [70].

Die Weiterverarbeitung der Folie am Beispiel eines LTCC-Multilayer-Moduls ist in Abb. 2.19 schematisch dargestellt. Abhängig von der Komplexität des Moduls können Verfahrensschritte eingespart oder hinzugefügt werden.

Im ersten Schritt werden die Grünfolien zugeschnitten und mit Aussparungen und Vias versehen. Gebräuchliche Verfahren für die Strukturierung sind Laserbearbeitung bzw. Stanzen. Die Vias werden dann mittels spezieller *Viafill*-Paste gefüllt.

Zum Aufbringen der Leiterbahnen werden herkömmliche Siebdruckverfahren eingesetzt. Mit dem Siebdruckverfahren können komplizierte Strukturen in Form und Dicke reproduzierbar hergestellt werden. Bei der Metallisierung mittels Siebdruckverfahren wird ein auf einen Metallrahmen aufgespanntes Sieb, dessen nicht zu bedruckende Bereiche mit einem dünnen Siebdruckfilm aus Kunststoff beschichtet sind, auf die Folie gelegt, und die Druckpaste wird durch unbeschichtete Bereiche des Siebes mit einem Rakel auf die Keramikfolie gedruckt.

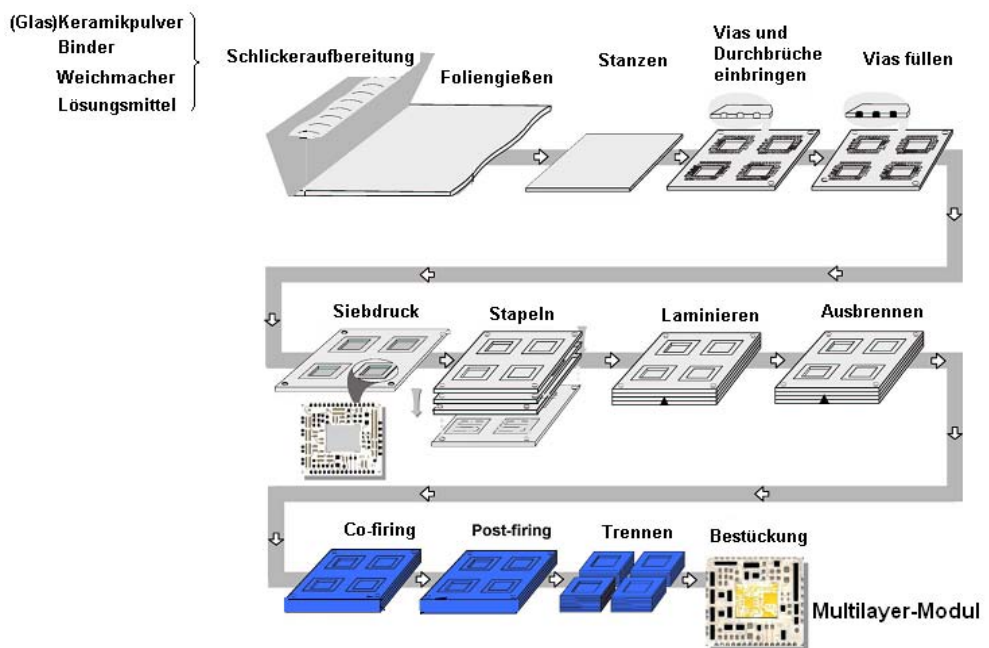


Abb. 2.19: Schematischer Ablauf zum Aufbau eines Multilayer-Moduls [71].

Im nächsten Schritt werden die einzelnen Folien gestapelt und laminiert. Laminieren heißt das Zusammenpressen der Einzelfolien unter erhöhter Temperatur zu einem monolithischen Formkörper. Die Verbundbildung des Stapels erfolgt durch thermoplastisches Erweichen und Fließen des organischen Binders.

Die nachfolgende thermische Behandlung der Lamine läuft in zwei Stufen ab. Die erste Stufe ist das Ausbrennen. Die organischen Komponenten, die bei der Folienherstellung dem Keramikpulver zugesetzt wurden, müssen wieder entfernt werden. Der hohe Organikanteil bei Folien und Laminaten macht den Ausbrennprozess besonders schwierig. Das Ausbrennen bedarf einer sorgfältigen Temperatursteuering, um ein schädigungsfreies und reproduzierbares Entbindern der Lamine zu ermöglichen. Der Ausbrennprozess beginnt bereits bei sehr niedrigen Temperaturen und ist bei Temperaturen um 600°C abgeschlossen. Während des nachfolgenden Sinterprozesses verdichtet das grüne Laminat zu einem kompakten Bauteil. In den anschließenden Montageprozessen kann die Bestückung mit SMDs (Surface Mounted Device) und aktiven Bauelementen wie Chips erfolgen.

2.2.2 Multilayer-Kondensatoren

Der größte Teil der Keramik Kondensatoren wird gegenwärtig in Form von Multilayer-Kondensatoren gefertigt (Abb. 2.20a). Ein Multilayer-Kondensator besteht aus vielen dünnen einzelnen Kondensatoren, die parallel geschaltet sind. Aus der Gl. 2.2 (siehe Abschnitt 2.1.1) für die Kapazität des Parallel-Platten-Kondensators lässt sich die Kapazität des Multilayer-Kondensators (C) folgendermaßen berechnen:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{(n-1)A}{d} \quad \text{Gl. 2.17}$$

Die Kapazität steigt mit steigender Anzahl der Elektroden (n) bzw. Kondensatorschichten und sinkender Dielektrikumsschichtdicke d . Aus diesem Grund ermöglichen die Multilayer-Kondensatoren im Vergleich zu klassischen Scheiben-Kondensatoren (Abb. 2.20b) viel höhere Kapazitäten bei gleichzeitig viel kleineren Bauteilabmessungen.

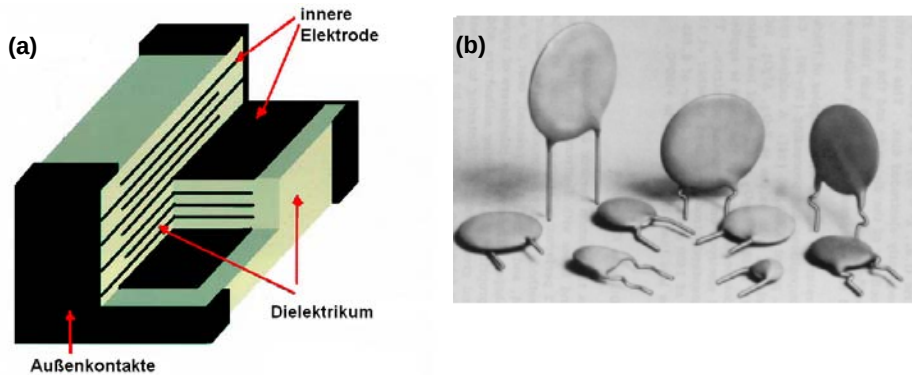


Abb. 2.20: Die kommerziellen Keramikkondensatoren a) Multilayer-Kondensatoren b) Scheibenkondensatoren [8].

Es gibt zwei industrielle Hauptverfahren zur Herstellung von Multilayer-Kondensatoren [10]: das trockene und das nasse Verfahren. Die Prozessschritte beider Herstellungsverfahren sind in Abb. 2.21 dargestellt. Die Dicke des Dielektrikums hergestellt durch das trockene Verfahren ist normalerweise zwischen $5\text{ }\mu\text{m}$ und $8\text{ }\mu\text{m}$, während Dielektrika hergestellt durch das nasse Verfahren üblicherweise dicker ($\sim 20\text{ }\mu\text{m}$) sind.

Beim Trockenverfahren werden durch Doctor-Blade-Verfahren hergestellte keramische Grünfolien metallisiert, gestapelt, laminiert, zugeschnitten, ausgebrannt und schließlich zu einem festen Körper gesintert. Das Trockenverfahren wurde auch zur Herstellung von Multilayer-Kondensatoren in vorliegender Arbeit eingesetzt.

Beim Nassverfahren wird die Multilayer-Struktur direkt hergestellt. Dazu wird die Keramiksuspension z.B. durch Siebdruck auf ein Substrat aufgebracht. Nach dem Trocknen der Suspension wird darauf eine Elektrodenschicht siebgedruckt. Die nächste Keramiksicht wird dann auf die Elektrodenschicht aufgebracht, und dieser Zyklus wiederholt sich bis zum Erreichen der gewünschten Schichtzahl. Die entstandenen Multilayer werden dann wie beim Trockenverfahren zugeschnitten, ausgebrannt und gesintert.

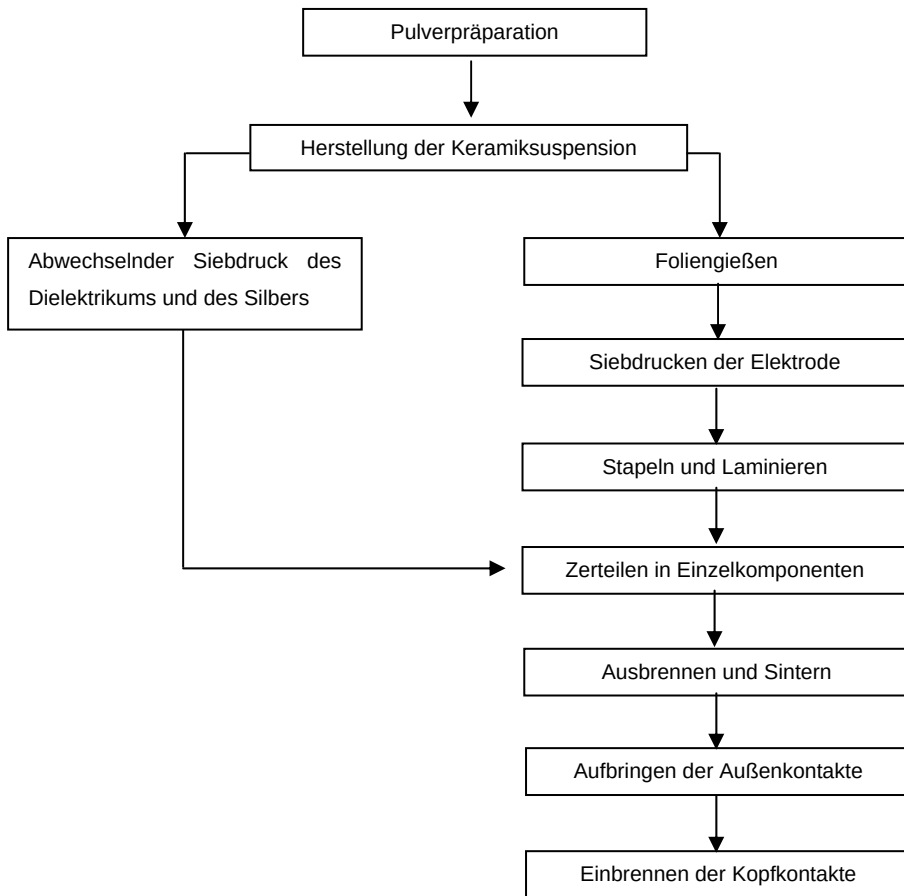


Abb. 2.21: Prozessschritte bei der Herstellung keramischer Multilayer-Kondensatoren [10].

2.2.3 LTCC Multikomponenten-Module

Eine aktuelle Herausforderung in der keramischen Multilayertechnologie ist die Entwicklung von Multikomponenten-Modulen. Gefordert ist hier die Integration unterschiedlicher Werkstoffe bei gleichzeitiger Miniaturisierung der Multilayer. Gegenwärtig werden weltweit große Anstrengungen unternommen, um passive Komponenten wie Kondensatoren, Induktoren und Widerstände in LTCC zu integrieren.

Um ein fehlerfreies Co-firing von Multikomponenten-Modulen bestehend aus unterschiedlichen Werkstoffen zu ermöglichen, müssen Schwindungsverhalten und thermische Ausdehnungskoeffizienten aller beteiligten Werkstoffe angepasst werden [72]. Außerdem müssen Grenzflächenreaktionen bzw. Diffusionen möglichst verhindert werden.

Baba et al. [73] haben über ein fehlerfreies Co-firing eines niedrig sinternden Kondensatorwerkstoffs auf Basis von $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_3$ ($\epsilon_r \sim 1600$ und Y5T-Charakteristik) in Kombination mit Aluminiumoxid basierten LTCC-Basisfolien und Ag/Pd-Elektroden berichtet. Es konnte aufgrund der Ag-Diffusion jedoch keine reine Ag-Elektrode verwendet werden. Es wurden keine weiteren Angaben über die Verdichtungseigenschaften und Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe veröffentlicht.

Natarajan et al. [74] haben niedrig sinternde Kondensatorwerkstoffe auf Basis von $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 und $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2} \text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ in Kombination mit Ag-Elektroden und zwei kommerziellen LTCC-Basisfolien von Dupont (851 AT) und Ferro Corp (A6) erfolgreich gesintert. Auch hier wurden keine Angaben über die Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe gemacht.

Drozdyk [75] hat über die Integration eines neu entwickelten niedrig sinternden Kondensators auf Basis von Bariumtitanat mit einer Dielektrizitätskonstante von 400 in die LTCC-Basisfolien (DuPont 951) berichtet. Die Schwindungskurven beider Werkstoffe wurden angepasst. Wegen der großen Differenz im Ausdehnungskoeffizienten beider Werkstoffe kam es jedoch zur Rissbildung während der Abkühlphase des Sinterns. Das Problem wurde gelöst, indem die Abmessungen integrierter Kondensatoren so verkleinert wurden (Kondensatordurchmesser $\sim 0,38$ mm), dass die wegen unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten entstandener Spannungen unterhalb der kritischen Spannung zur Rissbildung lagen.

Chen et al. [76] haben einen niedrig sinternden Kondensatorwerkstoff ($\text{BaTiO}_3 + \text{LiF}$) in Kombination mit Cordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) basierter Basis-LTCC und Ag-Elektrode bei $900^\circ\text{C} / 30$ min gesintert. Es wurde eine Dielektrizitätskonstante von 1050 an dem integrierten Kondensatorwerkstoff gemessen. Das Verdichtungsverhalten des integrierten Kondensatorwerkstoffs wurde in dieser Arbeit nicht behandelt.

In einer Arbeit von Park et al. [77] wurde Ferrit in LTCC-Basisfolien integriert. Zu diesem Zweck wurden die Schwindungskurven des Ferrits und des LTCC-Basiswerkstoffs durch Variation des Bindergehalts in der Grünfolie angepasst. Weiterhin wurde eine Pufferschicht bestehend zu 50 Ma.-% aus dem Ferritmaterial und zu 50 Ma.-% aus dem Basismaterial zwischen Ferritfolie und Basisfolie gebracht, um eine Diffusion der Elemente aus der Basis in Ferrit und umgekehrt zu verhindern.

Für Multikomponenten-Module bestehend aus Werkstoffen mit geringer ($\epsilon_r \sim 7-8$) und mittlerer ($\epsilon_r \sim 15-24$) Dielektrizitätskonstante haben Ko et al. [78] und Higuchi et al. [79] die gleiche Glaszusammensetzungen für beide Werkstoffe verwendet. Durch die chemische Kompatibilität beider Werkstoffe und durch Anpassung der Schwindungskurven konnten fehlerfreie Proben hergestellt werden.

3 Experimentelles

3.1 Materialien

Für die Herstellung aller Kondensatorwerkstoffe wurde das hochreine Bariumtitanat-Pulver ABT-0-21, Ferro corp., Uden, Niederlande, mit einem Barium/Titan Molverhältnis von 0,996 verwendet.

Als Rohstoffe für die Additive dienten: SrCO_3 (Riedel-deHaën AG, Seelze, D), CaCO_3 (Riedel-deHaën AG, Seelze, D), BaCO_3 (Merck KGaA, Darmstadt, D), LiF (Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz), B_2O_3 (Merck KGaA, Darmstadt, D), ZnO (Chemapol, Prag, Tschechien), Li_2CO_3 (UCB, Brüssel, Belgien), Nb_2O_5 (Roth GmbH, Karlsruhe, D), Co_2O_3 (Alfa Aesar, Karlsruhe, D), Bi_2O_3 (ChemPur GmbH, Karlsruhe, D) und SiO_2 (Schott GmbH, Jena, D).

Als Presshilfsmittel wurde Uniox 20000 (NOF corp., Tokio, Japan) eingesetzt.

Zur Folienherstellung wurden folgende organische Hilfsmittel eingesetzt:

Binder:

- PVB, B98 (Solutia Inc., St.Louis, Missouri, USA); Hydroxylgehalt 18-20 %, Molekülmasse: 40000-70000
- PVB, B79 (Solutia Inc., St.Louis, Missouri, USA); Hydroxylgehalt 11-13,5 %, Molekülmasse: 50000-80000
- PVB, BL-SH (Sekisui GmbH, Osaka, Japan); Molekülmasse ~ 23000

Dispergator: Rhodafac RE 610 (Rhodia GmbH, Freiburg, D); Phosphat-Ester-basiert

Weichmacher: Dibutylphthalat (Merck-Schuchardt OHG, Hohenbrunn, D) und 2-Methyl-2,4-Pentandiol (Merck KGaA, Darmstadt, D)

Lösungsmittel: Ethanol (Merck KGaA, Darmstadt, D), Toluol (Merck-Schuchardt OHG, Hohenbrunn, D) und Cyclohexanon (J.T. Baker, Deventer, Niederlande)

Zur Metallisierung der Folien wurde eine Silberpaste (LPA 406-041A, W.C. Heraeus GmbH, Hanau, D) verwendet.

3.2 Prozessbegleitende Prüfungen

Prozessbegleitende Prüfungen dienen der Kontrolle der einzelnen Prozessschritte bei der Herstellung der keramischen Werkstoffe und der Qualitätssicherung der keramischen Produkte. In diesem Abschnitt werden Prüfverfahren, die bei der Aufbereitung und bei thermischen Prozessen eingesetzt wurden, näher betrachtet.

Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Jedes einzelne Partikel eines diskret dispersen Systems wird üblicherweise durch Angabe eines einzigen Längenmaßes d gekennzeichnet. Dieses Längenmaß wird als Partikelgröße oder Partikeldurchmesser unter der Annahme bezeichnet, dass die Partikel kugelförmig sind. Bei der Charakterisierung eines Partikelkollektivs werden die Verteilungssumme und die Verteilungsdichte bestimmt (Abb. 3.1). Die Verteilungssumme gibt an, welcher Anteil aller Partikel einen kleineren Durchmesser als ein bestimmter Wert hat. Für eine Volumenverteilung mit $d_{50} = 1 \mu\text{m}$ gilt demnach, dass 50 Vol.-% der Partikel $\leq 1 \mu\text{m}$ groß sind. Die Verteilungsdichte gibt an, welcher Anteil der Partikel in einem bestimmten Größenintervall zu finden ist. Normalerweise werden neben dem d_{50} -, auch der d_{10} - und der d_{90} -Wert als charakteristische Kenngrößen zur Einschätzung der Breite der Verteilung angegeben [80].

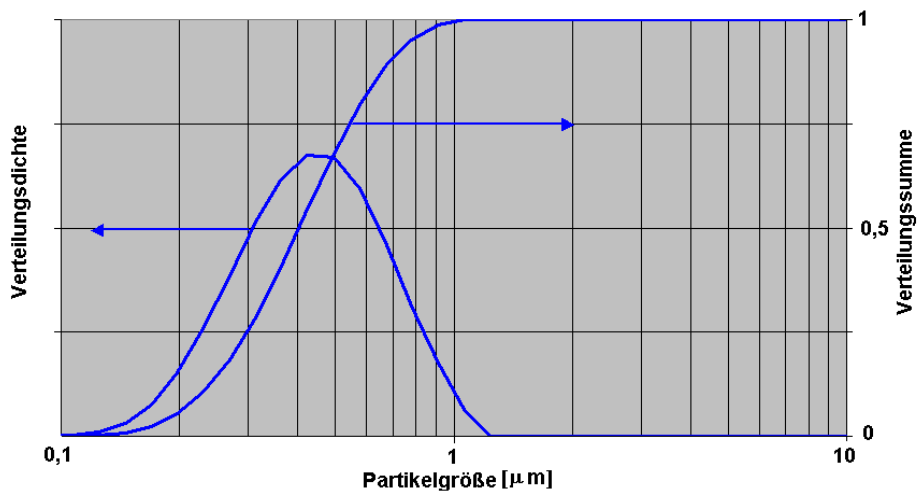


Abb. 3.1: Typisches Partikelgrößenverteilungsdiagramm.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, hat die Korngröße im gesinterten Zustand einen entscheidenden Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften des Produkts, und diese ist wiederum zum Teil von der Partikelgröße des Ausgangspulvers abhängig. Daher wurde stets die Partikelgrößenverteilung sowohl der Ausgangspulver als auch der aufbereiteten Pulver bestimmt. Hierfür wurde ein Lasergranulometer Mastersizer 2000 (Malvern Instrument Ltd., Worcestershire, UK) eingesetzt, das zur Charakterisierung von Pulverfraktionen in einem Partikelgrößenbereich von 0,02 bis 2000 μm geeignet ist. Das Gerät nutzt das Prinzip der Laserlicht-Streuung an einzelnen Partikeln. Bei der Wechselwirkung von Laserlicht mit

Partikeln werden durch Beugung, Brechung, Reflexion und Absorption charakteristische Streulichtmuster erzeugt. Die Streulichtintensität wird winkelabhängig mittels Detektoren gemessen und daraus Partikelgrößenverteilungen berechnet. Sind die Partikel deutlich größer als $0,4\ \mu\text{m}$, so wird das Streulichtbild vorwiegend durch Lichtbeugung erzeugt. Es kann dann das Fraunhofer-Modell zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung angewendet werden. Wenn die Partikelgrößen ähnlich oder kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts sind, wird das Licht an den Partikeln zunehmend in großen Winkeln gestreut und die Anteile an Brechung, Reflexion und Absorption müssen bei der Auswertung des Streulichtbildes berücksichtigt werden. Sind die optischen Eigenschaften der Partikel (komplexer Brechungsindex) bekannt, so kann hierfür mittels der Mie-Theorie eine Partikelgrößenverteilung berechnet werden [81]. Wenn die Partikelgrößenverteilung von Stoffgemischen ermittelt werden soll, deren optische Parameter unbekannt sind, muss für vergleichende Untersuchungen das Fraunhofer-Modell angewendet werden. Deswegen wurde auch bei dieser Arbeit die Partikelgrößenverteilung der keramischen Pulver mittels Lasergranulometrie unter Anwendung des Fraunhofer-Modells bestimmt. Es ist deshalb anzumerken, dass aufgrund der sehr feinen Partikelgrößenverteilung des Ausgangspulvers die mittels Fraunhofer-Methode bestimmte Partikelgrößenverteilung von der realen Partikelgrößenverteilung abweichen kann.

Vor der Messung, die an Suspensionen durchgeführt wurde, wurden die Pulver in $0,003\ \text{m Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung mittels Ultraschall (UW200, Bandelin electronic GmbH, Berlin, D) 1 bis 3 min dispergiert, um Agglomerate zu beseitigen [82].

Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Pulver wurde mittels Stickstoffadsorption nach der BET-Methode (Brunauer, Emmet und Teller) durchgeführt [83].

Für die Messungen wurde ein Gerät der Fa. Quantachrome Instruments (Florida, USA) "NOVA 2200" eingesetzt. Ein Ausheizen bei $350\ ^\circ\text{C}$ für 3 Stunden vor der Messung diente dem Entfernen von Verunreinigungen und Wasser von der Oberfläche der Feststoffe [84].

Bestimmung der Reindichte

Die Reindichte wurde mittels Gaspyknometer vom Typ AccuPyc 1330 der Fa. Micromeritics (Aachen, D) bestimmt. Hierfür soll das Pulver ohne geschlossene Poren vorliegen. Zur Bestimmung der Reindichte an gesinterten Proben wurden die Prüfkörper auf Partikelgrößen $< 40\ \mu\text{m}$ aufgemahlen [85].

Untersuchung des Sinterverhaltens

Um einen Überblick über das Sinterverhalten der keramischen Werkstoffe zu erhalten, wurden dilatometrische Untersuchungen durchgeführt. Aus den Schwindungskurven können folgende Informationen entnommen werden (Abb. 3.2):

- Temperatur des Schwindungsbeginns (Bestimmung mit Hilfe der Tangente)
- Temperatur der maximalen Schwindungsrate
- Temperatur des Schwindungsendes (Bestimmung mit Hilfe der Tangente)

Die Anpassung der Schwindungskurven ist für die Herstellung eines Multikomponenten-Moduls bestehend aus unterschiedlichen Funktionskeramiken von entscheidender Bedeutung (siehe Abschnitt 4.2.3 und 4.2.4).

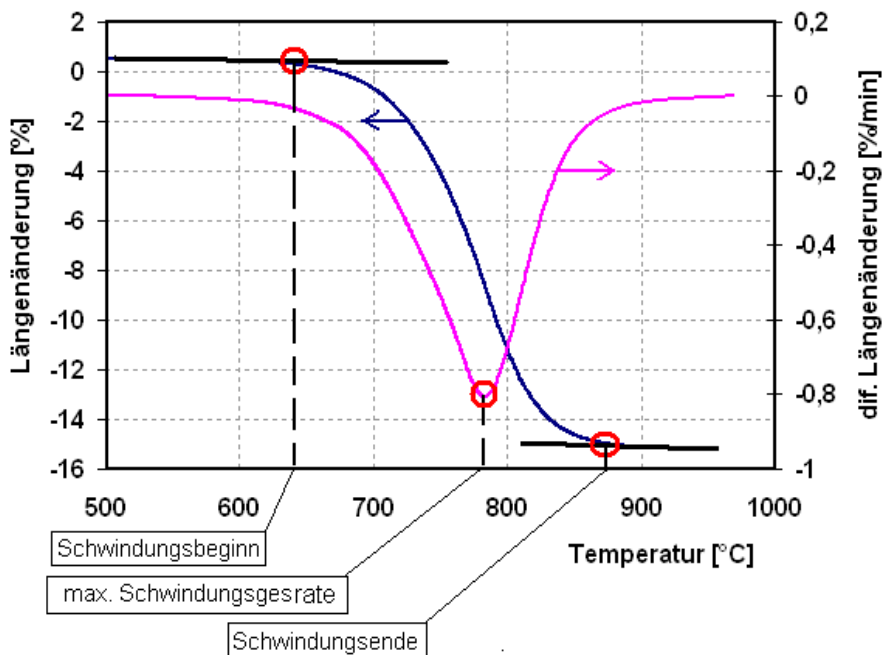


Abb. 3.2: typische Schwindungskurve eines keramischen Werkstoffes.

Die Sinterverläufe wurden mittels eines Dilatometers (DIL802, Bähr GmbH, Hüllhorst, D) unter Verwendung einer Probenhalterung aus Korund untersucht. Hiermit kann eine Bestimmung der Längenänderung der Prüfkörper in einem Temperaturbereich von 25 bis 1700 °C in unterschiedlichen Atmosphären durchgeführt werden. Für alle Proben wurde eine Aufheizrate von 5 K/min verwendet. Als Anpresskraft der Schubstange des Dilatometers wurden 0,25 N (entspricht 8,3 kPa bei 5,5×5,5 mm² Probenfläche) gewählt.

Die Kraft wurde so gewählt, dass die Messung nicht durch das Verformen der Probe beeinflusst werden konnte. Um eine chemische Reaktion bzw. eine Interdiffusion zwischen Probe und Schubstange zu vermeiden, wurden 1 mm dicke Sinterkorundplättchen als Diffusionsbarriere verwendet. Aufgrund der unbekannten Eigenausdehnung des gesamten Messsystems wurden Korrekturmessungen mit einer Standardprobe aus Kieselglas mit dem für die Probe identischen Temperaturprogramm durchgeführt. Für die Messungen wurden uniaxial gepresste (60 MPa) Stabproben mit ca. $5,5 \times 5,5 \times 18 \text{ mm}^3$ Abmessung verwendet. Es wurde auch das Sinterverhalten der Lamine mit obengenannter Abmessung mit Dilatometer untersucht.

Untersuchung des Benetzungsverhaltens

Ein Erhitzungsmikroskop (Eigenbau der BAM) wurde zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens eingesetzt. Die Additivmischungen wurden bei 60 MPa uniaxial gepresst und in Form von kleinen Würfeln (ca. $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) geschnitten. Die Würfel wurden dann auf die Oberfläche der gesinterten BaTiO_3 -Unterlagen gelegt. Eine Kamera erfasste hierbei fortlaufend die Schattenbilder der Probe vor dem Licht der Ofenbeleuchtung während des Ausheizens. Diese Bilder wurden an die im Rechner installierte Videointerface-Karte übertragen und dort in digitalisierte Graustufenbilder umgewandelt. Die Schwarzweiß-Bilder wurden anschließend ausgewertet und der Benetzungswinkel (Abb. 3.3) sowie der sichtbare Erweichungspunkt (Abb. 3.4) ermittelt. Die Größe der Benetzungswinkel zwischen Flüssigphase und Feststoff hängt ab von der Wechselwirkung zwischen den Stoffen an der Berührungsfläche. Je größer diese Wechselwirkung ist, desto geringer wird der Benetzungswinkel.

Der sichtbare Erweichungspunkt ist die Temperatur, bei der die Additivmischung beginnt, sich unter der Schwerkraft zu verformen [40]. Das Erhitzungsmikroskop wurde auch zur Untersuchung des Sinterverlaufs von Kombinationslaminaten eingesetzt.



Abb. 3.3: Bestimmung der Benetzungswinkel im Bild des Erhitzungsmikroskops.

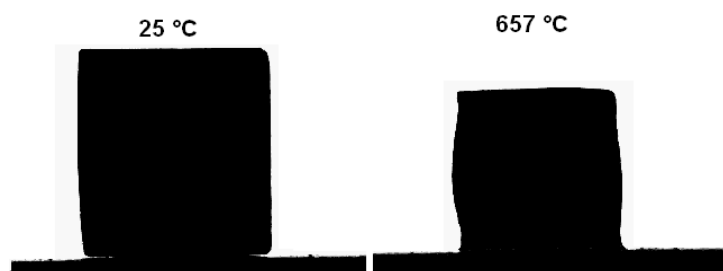


Abb. 3.4: Ermittlung der sichtbaren Erweichungspunkt aus den Bildern des Erhitzungsmikroskops.

3.3 Probenpräparation

Die Präparation umfasste die Pulveraufbereitung zur Herstellung von Bulkproben bzw. Multilayer-Kondensatoren und das anschließende Sintern der Proben.

3.3.1 Pulveraufbereitung

Um eine monomodale Verteilung des Pulvers mit gewünschter mittlerer Partikelgröße zu erhalten, mussten die Ausgangspulver aufbereitet werden. Ziel der Pulveraufbereitung war eine möglichst homogene Verteilung der Bestandteile, insbesondere der in geringen Mengen ≤ 5 Ma.-% zugesetzten Additive.

Die Ausgangspulver für die Herstellung von Probekörpern und keramischen Grünfolien enthalten ≥ 94 Ma.-% hochreines Bariumtitanat-Pulver. In Tabelle 3.1. werden die Ergebnisse der Charakterisierung der BaTiO_3 -Pulver mit den Herstellerangaben verglichen. Die Differenzen der Messergebnisse sind minimal und liegen im Fehlerbereich der Messverfahren.

Tabelle 3.1: Vergleich der ermittelten granulometrischen Kenndaten der BaTiO_3 -Pulver mit Herstellerangaben.

	Spezifische Oberfläche [m^2/g]	Partikelgrößen [μm]			Reindichte [g/cm^3]
		d_{10}	d_{50}	d_{90}	
Herstellerangabe	3	0,5	0,75	1,4	5,5 - 6,08
BAM-Messungen	3,2	0,3	0,64	1,23	5,97

Die Pulveraufbereitung erfolgte nach zwei verschiedenen Technologien. Beim ersten Verfahren wurden alle Additive bestehend aus Oxiden, Karbonaten oder vorgemahlenen Gläsern zusammen mit dem BaTiO_3 -Pulver für 2 bis 4 Stunden in einem Attritor PE 075 (Netzsch GmbH, Selb, D) aufgemahlen. Beim zweiten Verfahren wurden zuerst die Additive

in einer Planetenkugelmühle mit Zirkoniumoxid-Mahlgarnitur Pulverisette 5 (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, D) für 20 min miteinander gemischt und anschließend bei 480 °C für eine Stunde kalziniert, um eine Verbesserung der Homogenität der Additivsysteme zu gewährleisten. Nach der Kalzinierung wurde die Additivmischung in einem Mörser zerkleinert bzw. in der Planetenkugelmühle vorgemahlen und durch ein 160 µm Sieb abgesiebt. Anschließend wurde sie zusammen mit BaTiO₃-Pulver für 2 bis 4 Stunden im Attritor aufgemahlen. Als Mahlkörper wurden 1 mm und 2 mm ZrO₂-Mahlkugeln verwendet. Die Pulvergemische wurden in Ansätzen zu 100 bis 150 g für 2 bis 4 Stunden bei einer Attritordrehzahl von 800 bis 1200 min⁻¹ in Ethanol behandelt. Anschließend wurde die Suspension über einen Siebtrichter von den ZrO₂-Mahlkugeln getrennt und in ein Rotationsverdampfergefäß überführt. Im Rotationsverdampfer EL-131 (Büchi AG, Flawil, Schweiz) erfolgte dann die Vakuumtrocknung der Suspension. Für die Herstellung von Presspulver wurde eine geringe Menge (2,2 Ma.-%) Presshilfsmittel bei 50 °C in Ethanol gelöst und der Suspension zugegeben. Nach der Trocknung wurde das fertige Pulver durch ein Sieb der Maschenweite 500 µm gesiebt.

Da die Korngröße im gesinterten Zustand die dielektrischen Eigenschaften stark beeinflussen kann (siehe Abschnitt 2.1.2), und diese wiederum zum Teil von der Partikelgröße des Ausgangspulvers abhängig ist, war es wichtig, dass die Partikelgrößenmessung prozessbegleitend während der Pulveraufbereitung durchgeführt wurde. Die mittlere Korngröße (d_{50}) des aufbereiteten Pulvers wurde zwischen 0,3 bis 0,6 µm eingestellt. In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse der Charakterisierung eines aufbereiteten Pulvers (BAM-18.1) als Beispiel aufgelistet.

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Charakterisierung eines aufbereiteten Pulvers.

Probenbezeichnung	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Korngrößen [µm]			Reindichte [g/cm ³]
		d_{10}	d_{50}	d_{90}	
BAM-18.1	8,4	0,2	0,5	1	5,74

Wie bereits erwähnt, wurden Additivkombinationen auch in Form von Gläsern zugegeben. Für die Glasherstellung wurden Gemengeanteile als Oxide oder Karbonate entsprechend den gewünschten Zusammensetzungen trocken gemischt. Anschließend wurde die Pulvermischung in einen Platintiegel im vorgeheizten Ofen ($T_{\text{Ofen}} > T_{\text{Glasschmelze}}$) gebracht und innerhalb von 30 min geschmolzen und homogenisiert. Die Glasschmelze wurde dann in einem Wasserbad zur Herstellung einer Glasfritte abgeschreckt. Die Glasfritte wurde anschließend getrocknet, zerkleinert und auf eine mittlere Teilchengröße von < 1 µm aufgemahlen.

3.3.2 Bulkproben

Für die Untersuchung des Sinterverhaltens und der dielektrischen Eigenschaften der Werkstoffe wurden Prüfkörper als Bulkproben hergestellt. Hierfür wurden Pulver durch uniaxiales Pressen mit einer Presse der Fa. RUCKS (Glauchau, D) zu Grünkörpern verdichtet. Dabei wurde ein Druck von ca. 60 MPa über 10 Sekunden angewendet. Die gepressten Proben in Form von Zylindern bzw. Stäben wurden anschließend gesintert. Das Sintern erfolgte in einem Ofen der Fa. Ceram-Aix (Aachen, D) unter Luft. Die Proben wurden mit einer Rampe von 2 K/min auf 400 °C im Ofen aufgeheizt und eine Stunde gehalten, um das organische Presshilfsmittel auszubrennen. Der Ofen wurde dann mit einer Rampe von 5 K/min auf 900 °C aufgeheizt und zwei Stunden gehalten. Anschließend wurde mit 5 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3.3 Folien und Multilayer-Kondensatoren

Um zu überprüfen, ob die an trocken gepressten Proben gemessenen Werkstoffkennwerte auch an keramischen Folien, die für die geplanten Applikationen in Multilayer-Kondensatoren benötigt werden, erreicht werden können, wurden dünne Folien mittels Doctor Blade-Verfahren hergestellt.

Das Foliengießen erfolgte in einer Foliengießanlage der Fa. Netzsch (Selb, D). Bei der Schlickeraufbereitung wurde das Keramikpulver zuerst in einem Teil des Lösungsmittelgemischs Toluol/Ethanol (60/40) unter Dispergator-Zusatz (Rhodafac RE 610) in der Kugelmühle für 24 Stunden dispergiert. In der Zwischenzeit wurden organische Binder (PVB) und Weichmacher im anderen Teil des Lösungsmittelgemischs aufgelöst und für 24 Stunden homogenisiert. Die Binder/Weichmacher-Mischung wurde dann der Keramiksuspension in die Kugelmühle zugegeben und für weitere 5 Stunden homogenisiert.

Es traten Probleme bei der Schlickeraufbereitung auf, da das als Additiv im Kondensatorwerkstoff enthaltene B_2O_3 sehr stark mit den Hydroxylgruppen des PVB-Binders reagierte, der Schlicker gelierte und nicht mehr gießfähig war. Deshalb musste ein spezieller PVB-Binder mit einer geringen Anzahl an Hydroxylgruppen und niedrigerer Molekülmasse eingesetzt werden. Hierbei erwies sich der PVB-Binder der Fa. Sekisui chem. (BL-SH) als besonders geeignet. Die Schlicker mit anderen PVB-Bindern sind entweder komplett geliert (B98), oder waren hochviskos (B79) und somit nicht verarbeitbar. Als Weichmacher wurde Dibutylphthalat oder eine Mischung aus Dibutylphthalat und 2-Methyl-2,4-pentandiol (2:1) verwendet. Nach der Homogenisierung des Schlickers wurden die ZrO_2 -Kugeln von dem Schlicker abgetrennt. Der Schlicker wurde dann unter

Vakuum (300 mbar) für 15 bis 20 min entgast und anschließend zu einem Tape vergossen. Nach dem Trocknen lag eine flexible keramische Folie vor. Es konnten sehr dünne Folien (ca. 40 μm Dicke) in hoher Qualität hergestellt werden. Multilayer-Kondensatoren wurden dann unter Verwendung der entwickelten Kondensatorfolien durch VIA-Electronic GmbH (Hermsdorf, D) hergestellt.

Zum Aufbringen der Leiterbahnen wurde ein Siebdruckverfahren eingesetzt. Die Keramikfolien wurden mit Silber bedruckt und anschließend im Trockenschrank für eine Stunde bei ca. 70 °C gelagert, um das in der Paste enthaltene Lösungsmittel zu verdampfen.

Die bedruckten Folien wurden dann wechselseitig übereinander gestapelt (Abb. 3.5) und laminiert. Vor der isostatischen Lamination wurden die gestapelten Multilayer unter Vakuum in einer speziellen Kunststoffolie verschweißt. Das Laminiergut wurde anschließend in einer Isostatpresse (ILS-6A, Keko Equipment Ltd., Zuzemberk, Slowenien) bei einer Temperatur von 75 °C unter allseitiger Druckbeaufschlagung von 30 MPa über 10 min laminiert. Nach dem Laminieren wurden die Lamine in einer hot-knife-Anlage (CM-14, Keko Equipment Ltd., Zuzemberk, Slowenien) bei Klingen-Temperaturen zwischen 60 °C bis 80 °C (abhängig von der Laminatdicke) und Tischtemperaturen zwischen 50 °C bis 70 °C geschnitten und anschließend gesintert.

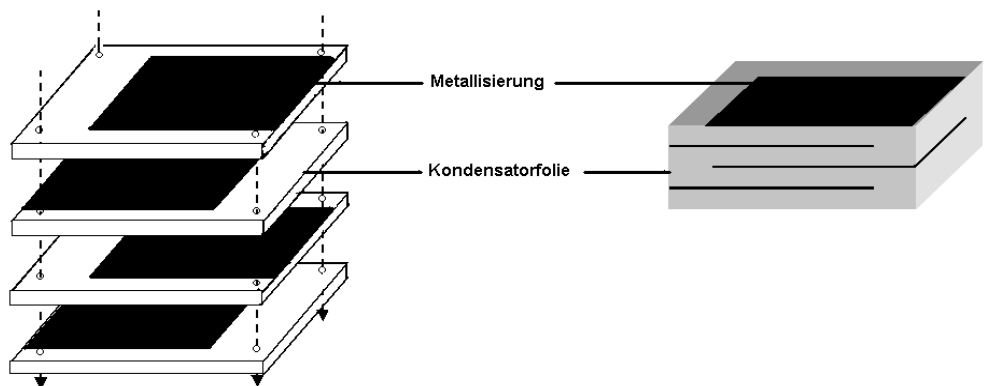


Abb. 3.5: Stapeln der metallisierten Grünfolien zur Herstellung der Multilayer-Kondensatoren.

Das Brennregime für dicke (> 2 mm) bzw. dünne (< 2 mm) Lamine ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die Aufheizrate während des Ausbrennprozesses, besonders in der Anfangsphase, muss sehr langsam gewählt werden, um Schäden durch eine plötzliche Verdampfung organischer Komponenten zu verhindern. Dies gilt umso mehr, je dicker die

Lamine sind (Abb. 3.6). Die Sinterung der Lamine erfolgte bei 900 °C und 2 Stunden Haltezeit, wobei die Aufheizrate oberhalb von 750 °C (Beginn der Schwindung) geringer sein sollte, damit unterschiedliche Verdichtungsgeschwindigkeiten an verschiedenen Stellen des Bauteils möglichst vermieden werden. Diese können ansonsten zur Zerstörung des Bauteils führen.

Es wurden auch Sinterversuche in einer Sinterpresse (PEO 603, ATV Tech. GmbH, Vaterstetten, D) durchgeführt. In der Sinterpresse werden die Lamine während des Sinterns uniaxial beansprucht. Somit ist die Schwindung nur in vertikaler Richtung möglich. Um direkten Kontakt zwischen den Laminen und den Feuerfestmaterialien der Sinterpresse und eventuelle Verklebung zu verhindern, wurden Al₂O₃-Opferfolien (CeramTec AG, Plochingen, D) dazwischen gelegt. Die Sinterung wurde bei 900 °C unter einem Druck von 1,5 MPa durchgeführt.

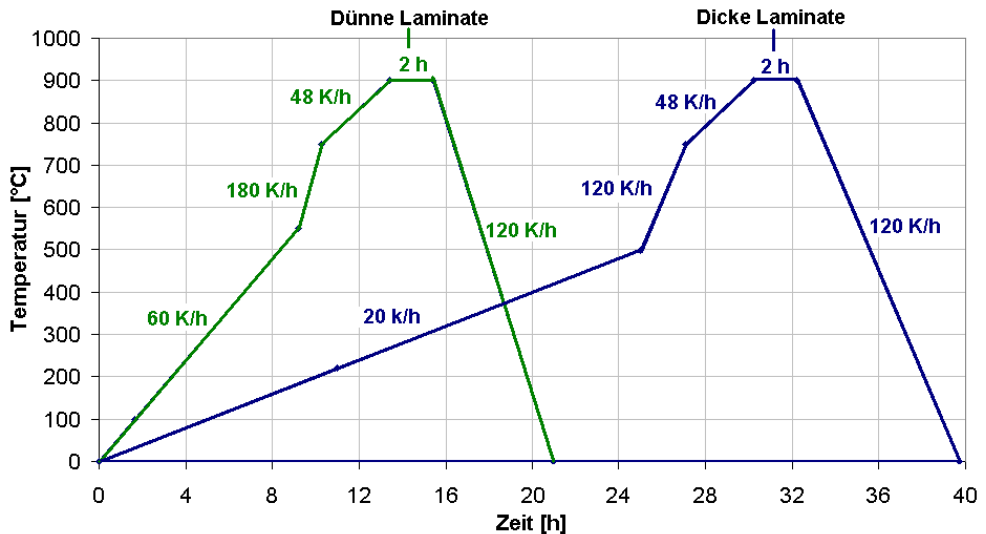


Abb. 3.6: Das Brennregime für Lamine mit unterschiedlichen Laminatdicken.

3.4 Gefüge-, Element- und Phasenanalyse

Das Gefüge eines Werkstoffs wird durch Art, Größe, Form, Verteilung und Orientierung der Gefügebestandteile charakterisiert und kann anhand von Bruchflächen untersucht werden. Meist ist jedoch ein keramographischer Anschliff notwendig.

Da die physikalischen Eigenschaften eines Werkstoffs stark vom Gefügeaufbau abhängen, ist zur Interpretation und zum Verständnis von Ergebnissen aus anderen Experimenten wie z.B. elektrische Messungen die Analyse der Werkstoffmikrostruktur nötig. Das Gefüge wurde mittels mikroskopischer Bildaufnahmen und Dichtebestimmung untersucht.

Um eine Aussage zur räumlichen Verteilung von Elementen machen zu können, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) mit energiedispersiver (EDX) oder wellenlängendispersiver (WDX) Röntgenanalyse eingesetzt, mit deren Hilfe eine zerstörungsfreie Elementanalyse im mikroskopischen Bereich möglich ist.

Um den Phasenbestand der keramischen Pulver oder Sinterkörper zu analysieren, wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) eingesetzt.

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungsmethoden, die bei der Gefüge-, Element- und Phasenanalyse eingesetzt wurden, näher betrachtet.

Lichtmikroskopie (LM)

Zur keramografischen Untersuchung des Gefüges an Querschliffen wurde die Auflichtmikroskopie eingesetzt. Hierfür wurden ein Auflichtmikroskop der Fa. ZEISS (Jena, D) vom Typ Axioplan2 und ein Stereomikroskop (Stemi 2000 C) der Fa. ZEISS (Jena, D) eingesetzt. Die Porosität der Proben wurde ebenfalls mit Auflichtmikroskopen an Anschliffen bestimmt. Dazu wurde eine Bildbearbeitungssoftware (a4i Docu, Olympus Deutschland GmbH, Hamburg, D) verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Untersuchung der Pulvermorphologie und des Gefüges von Bruch- und Oberflächen gesinterter Proben wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt.

Bei dem hier verwendeten Gerät ZEISS Gemini Supra 40 (Oberkochen, D) mit einer Feldemissionskathode kann eine maximale Auflösung von 1,3 nm bei variabler Beschleunigungsspannung von 0,02 kV bis 30 kV erreicht werden. Neben einem SE (Sekundärelektronen)-Detektor besitzt dieses Gerät auch einen sogenannten In-Lense-Hochleistungsdetektor. Die Signale von beiden Detektoren können zum Erreichen einer optimalen Bildqualität kombiniert werden.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopische Methoden (TEM) werden zur Aufklärung des Gefüges der Werkstoffe verwendet. Zusätzlich besteht die Möglichkeit der chemischen Mikroanalyse mittels angeschlossenem energiedispersiven X-ray-Spektrometer.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein TEM (JEM-2200FS, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) hauptsächlich zur Abbildung und Analyse der *core-shell*-Strukturen eingesetzt. Das JEM-2200FS arbeitet bei 200kV Beschleunigungsspannung und ist mit FEG (*field emission gun*) und *in-column*-Energiefilter (Omega-Filter) ausgestattet. Die Auflösungsgrenze des verwendeten TEM liegt bei ca. 1 nm.

Röntgenelementanalyse (EDX, WDX)

Beim Auftreffen des Elektronenstrahls im REM auf die Probe können Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgelöst werden. Ein derartiger Zustand ist instabil und die entstandene „Lücke“ wird sofort durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei. Die charakteristische Röntgenstrahlung, die von den einfallenden Elektronen angeregt wird, kann mit energieauflösenden (EDX) oder wellenlängenauflösenden (WDX) Detektoren analysiert werden und ergibt die chemische Zusammensetzung der Probe. Da das WDX-Spektrometer (auch Kristallspektrometer) eine wesentlich feinere Auflösung der einzelnen Linien liefert, lassen sich Elemente auseinanderhalten, deren Linien im EDX-Spektrum überlappen. Wegen des geringeren Untergrunds im WDX-Spektrum, also geringerer Bremsstrahlung, können auch Spurenelemente im Bereich von Zehntel oder Hundertstel Prozent noch nachgewiesen werden, die bei der EDX-Spektroskopie im "Rauschen" untergehen. Deshalb wurden beide Verfahren angewendet.

Die EDX-Analyse erfolgte mit den am REM bzw. TEM angeflanschten EDX-Systemen. Die WDX-Analyse wurde in einer Elektronenstrahl-Mikrosonde (JXA-8900 RL, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) durchgeführt.

Röntgenphasenanalyse (XRD)

Zur Untersuchung des Phasenbestands der keramischen Pulver und der Sinterkörper wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) eingesetzt. Die Röntgendiffraktometrie beruht auf dem Prinzip, dass Röntgenstrahlen an den Gitterebenen eines Kristalls gebeugt werden. Ist die Bragg-Bedingung erfüllt (Gl. 3.1), kommt es zu einer konstruktiven Interferenz der gebeugten Wellen. Interferenz tritt ein, wenn der Gangunterschied der Wellenlängen (λ ein ganzzahliges Vielfaches (n) von λ ist,

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad \text{Gl. 3.1}$$

Unter Kenntnis der Wellenlänge λ und des Einfallwinkels θ der auftreffenden Strahlung kann der Netzebenenabstand d zu einem Reflex im Beugungsdiagramm errechnet werden.

Die Zuordnung der erhaltenen Reflexe erfolgt mit Hilfe einer Auswertesoftware, die auf der JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, PA, USA)-Datei basiert.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Gerät (PW 1710) der Fa. Philips (Eindhoven, Niederlande) mit einer Kupferröhre und einer Anregungsspannung von 20 kV bei 20 mA verwendet. Die Wellenlänge der Cu-K α -Strahlung beträgt $\lambda = 0,154$ nm. Die gesinterten Probekörper wurden in der Mehrzahl der Fälle erst zerkleinert und dann analysiert.

Bestimmung der Rohdichte und der Porosität

Die Bestimmung der offenen Porosität und der Dichte der gesinterten Proben wurde mit dem Wassereindringverfahren nach DIN EN 623-2 [86] vorgenommen. Das Prinzip beruht darauf, dass ein poröser Körper eine Massenzunahme erfährt, wenn seine von außen zugänglichen Poren mit Flüssigkeit (z. B. Wasser) gefüllt werden. Ebenso ändert sich der Auftrieb bezogen auf die Reindichte des Materials, wenn geschlossene Poren vorhanden sind. Um alle offene Poren mit Flüssigkeit (Wasser) füllen zu können, wurden die Proben erst unter einem Vakuum von 24 mbar entgast, dann mit Flüssigkeit bedeckt und für weitere 30 min unter Vakuum belassen.

Um die Porosität errechnen zu können, wurden die Trockenmasse (m_1), die Auftriebsmasse (m_2) und die Feuchtmasse (m_3) mit einer Präzisionswaage ermittelt. Die Rohdichte (ρ_{roh}) und die offene Porosität (P_{op}) wurden anschließend entsprechend der folgenden Formeln ermitteln:

$$\rho_{roh} = \rho_w \frac{m_1}{(m_3 - m_2)} \quad \text{Gl. 3.2}$$

$$P_{op} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_3 - m_2)} \quad \text{Gl. 3.3}$$

wobei ρ_w die Wasserdichte ist.

Die relative Dichte ($\rho_{rel.}$) ist als Verhältnis von Rohdichte zur Reindichte definiert:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{roh}}{\rho_{rein}} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Die Gesamtporosität ist dann:

$$P_{gesamt} = 1 - \rho_{rel} \quad \text{Gl. 3.5}$$

3.5 Bestimmung der Werkstoffkennwerte

Im diesen Abschnitt werden die Messmethoden zur Bestimmung der elektrischen und thermischen Werkstoffkennwerte näher betrachtet. Die Eignung der entwickelten Kondensatorwerkstoffe für spezielle Einsatzbereiche ist insbesondere von diesen Werkstoffkennwerten abhängig.

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α gibt an, wie groß die Längenänderung (ΔL) eines Stabes im Verhältnis zu seiner Gesamtlänge L_0 bei einer Temperaturänderung von ΔT ist,

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad \text{Gl. 3.6}$$

Zur Messung der Ausdehnungskoeffizienten wurde wie zur Schwindungsmessung (siehe Abschnitt 3.2) ebenfalls das Dilatometer DIL802 (Bähr GmbH, Hüllhorst, D) eingesetzt, jedoch mit einem Thermoelement Typ S und einem anderen Ofen, der nur bis 1350 °C betrieben werden konnte. Es wurde ein Probenhalter mit Schubstange aus Kieselglas verwendet. Bei der Messung wurden die Proben mit einer Heizrate von 5 K/min bis 800 °C aufgeheizt und wieder abgekühlt. Die relative Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur wurde aufgezeichnet und daraus α bestimmt (Gl. 3.6).

Dielektrizitätskonstante und dielektrischer Verlust

Die Dielektrizitätskonstante und die dielektrischen Verluste wurden teilweise in der Friwo Mobile Power GmbH (Ostbevern, D) bestimmt. Hierbei wurde ein LCR-Analysator vom Typ HP 4194A der Fa. Hewlett Packard (Santa Clara, CA, USA) mit einem Frequenzmessbereich von 100 Hz bis 40 MHz verwendet. Weitere dielektrische Messungen fanden an der BAM statt. Hierfür standen einen LCR-Meter vom Typ ELC-3133A der Fa. Escort Instruments (Taipei, Taiwan, Frequenzmessbereich: 100 Hz bis 10 kHz) und eine Klimakammer der Fa. ESPEC (Osaka, Japan, Temperaturbereich: -40 °C bis 150 °C) zur Verfügung. Die Kapazitäts- und $\tan\delta$ -Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer Frequenz von $f = 1$ kHz durchgeführt. Aus dem Kapazitätswert konnte unter Kenntnis der geometrischen Größen die Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) gemäß Gl. 2.2 (siehe Abschnitt 2.1.1) berechnet werden.

Zur Vorbereitung der Messung wurden trockengepresste Tablettenproben nach dem Sintern planparallel geschliffen und beidseitig mit Silberlack metallisiert. Die Proben wurden dann 2 Stunden im Trockenschrank bei 120 °C gelagert, um das Lösungsmittel des Silberlacks zu verdampfen. Anschließend wurden die dielektrischen Messungen durchgeführt (Abb. 3.7 a).

Bei Laminaten bzw. Multilayer-Kondensatoren wurden grüne Folien mit gedruckten Silberleiterbahnen laminiert und anschließend gesintert (siehe Abschnitt 3.3.3). In Abb. 3.7 b und c sind ein für die dielektrischen Messungen vorbereitetes gesintertes Laminat (3 Lagen) und ein gesintertter Multilayer-Kondensator (52 Lagen) dargestellt.

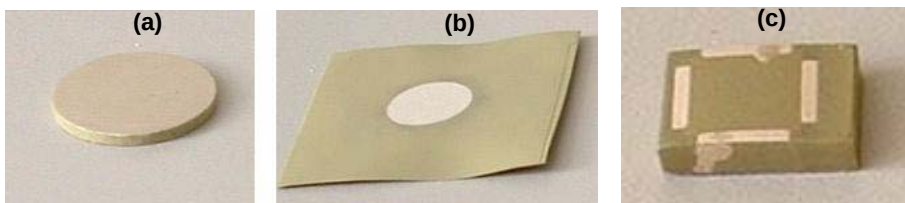


Abb. 3.7: Vorbereitete Proben für die dielektrischen Messungen; a) Pressling, b) Laminat und c) Multilayer-Kondensator.

Keramische Kondensatoren werden auch in elektronischen Bauteilen eingesetzt, die bei höheren Frequenzen und in einem größeren Temperaturbereich betrieben werden. Daher ist die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der keramischen Kondensatoren von großem Interesse. Die Messungen der Frequenzabhängigkeit wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Frequenz wurde zwischen 1 kHz und 1000 kHz variiert. Für die Messung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bzw. der Kapazität wurden die Proben in einer Klimakammer bei Temperaturen zwischen –30 °C und 125 °C temperiert und jeweils nach Einstellung einer konstanten Temperatur anschließend die Kapazität gemessen. Die Kapazitätsänderung in Prozent wird durch folgende Formel berechnet und in einem Diagramm gegen die Temperatur dargestellt:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{(C_T - C_{25^\circ\text{C}})}{C_{25^\circ\text{C}}} \quad \text{Gl. 3.7}$$

Hierbei ist C_T der Kapazitätswert bei der Temperatur T und $C_{25^\circ\text{C}}$ die Kapazitätswert bei Raumtemperatur.

Durchschlagfestigkeit

Durchschlagfestigkeitsmessungen wurden sowohl in der Friwo Mobile Power GmbH (FMP, Ostbevern, D) als auch an der BAM durchgeführt.

Die Durchschlagsfeldstärke wurde mit dem in Abb. 3.8a gezeigten Messaufbau in der Fa. FMP gemessen. Der metallisierte Probenkörper wurde dabei auf einen Metallzylinder gelegt und dadurch an der aufliegenden Fläche kontaktiert. Der zweite Kontakt wurde durch eine kleine Metallfeder gebildet, die von oben leicht auf die Folie gedrückt wurde. Eine DC-Spannung wurde dann an die Probe gelegt und mit dem in Abb. 3.8b gezeigten Spannung-Zeit-Diagramm bis zum Durchbruch gesteigert. Während der Tests wurde mittels Messung der Kapazität kontrolliert, ob der Kontakt zwischen Metallzylinder, Probenkörper und Kontaktfeder noch gewährleistet war.

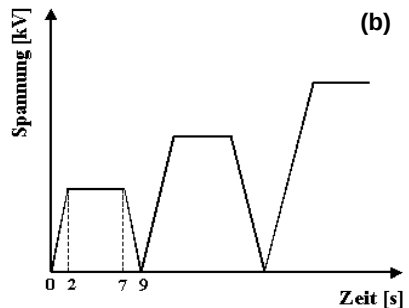
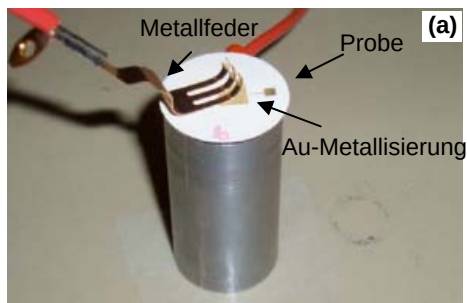


Abb. 3.8: a) Messaufbau und b) Spannung-Zeit-Diagramm zur Messung der Durchschlagfestigkeit bei FMP.

Die Durchschlagsmessungen an der BAM wurden mittels einer Hochspannungsanlage (WGMS 4.4/35-50 HPS) der Fa. High Volt Prüftechnik (Dresden, D) durchgeführt. Für die Messung wurde die metallisierte Probe zwischen den Elektroden fixiert und mit der Probenhalterung in Isolieröl eingetaucht (Abb. 3.9a). Eine DC-Spannung wurde an die Probe gelegt, die mit 1 kV/s bis zum Durchbruch gesteigert wurde (Abb.3.9b). Beim Durchbruch wurde dann die Durchbruchspannung automatisch vom Gerät aufgezeichnet.

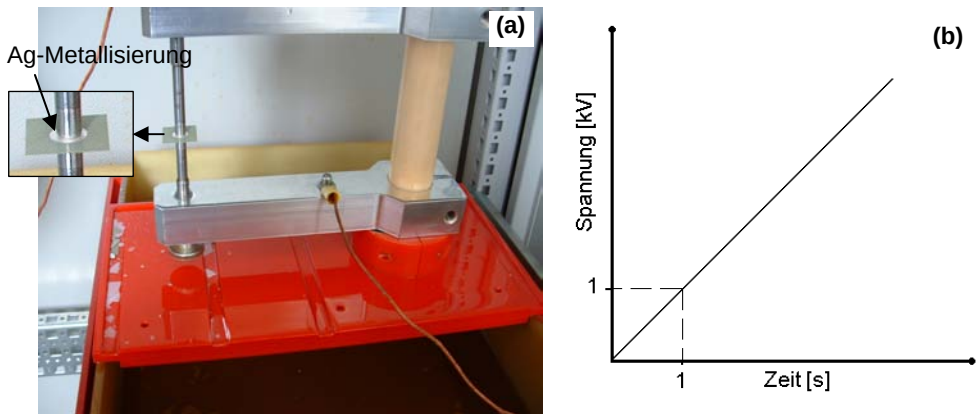


Abb. 3.9: a) Messaufbau und b) Spannungs-Zeit-Diagramm zur Messung der Durchschlagfestigkeit in der BAM.

Spezifischer Volumenwiderstand

Der spezifische Widerstand wurde mittels eines Hochwiderstandsmessgeräts der Fa. Agilent (Agilent 4339B) nach DIN EN 50359-1-2 [87] gemessen. Vor der Messung wurde die Probe, die vorher planparallel geschliffen wurde, zwischen die Prüfelektroden (Abb. 3.10) gebracht. Anschließend wurde eine Spannung von 500 V angelegt. Zwischen Elektrode 1 und 2 fließt der Querstrom, während der Oberflächenstrom über die Elektrode 3 abfließt. Nach einer Minute wurde die an die Probe angelegte Spannung (U) und der fließende Querstrom (I) erfasst.

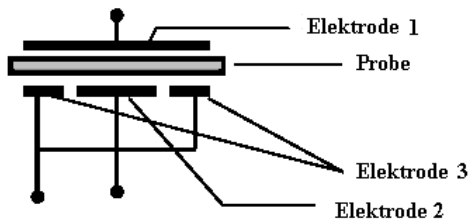


Abb. 3.10: Elektrodenanordnung zur Volumenwiderstandsmessung [88].

Aus den Messwerten konnte entsprechend dem Ohmschen Gesetz der Volumenwiderstand (R) berechnet werden:

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Gl. 3.8}$$

3 Experimentelles

Unter Berücksichtigung der geometrischen Masse ergibt sich der spezifische Volumenwiderstand:

$$\rho = \frac{\pi}{4} \times \frac{(d + g)^2}{h} \times R \quad \text{Gl. 3.9}$$

R = Volumenwiderstand [Ω]

d = Durchmesser der Messelektrode (Elektrode 2) [cm]

h = Probendicke [cm]

g = Breite des Schutzspaltes (g = 0,2 cm)

ρ = spezifischer Volumenwiderstand [$\Omega \cdot \text{cm}$]

Die Messung wurde zweimal wiederholt und anschließend der Mittelwert berechnet. Zwischen zwei Messungen wurden die Elektroden geöffnet und die Probe dann neu eingespannt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Entwicklung niedrig sinternder Kondensatorwerkstoffe auf Basis von Bariumtitanat

Primäre Zielstellung für die Auswahl des Additivsystems ist die vollständige Verdichtung des Bariumtitanats bei Sintertemperaturen von maximal 900 °C. Zum Erreichen einer hohen Dielektrizitätskonstante ist es auch wichtig, dass das gesinterte Bariumtitanat keine amorphen oder kristallinen Sekundärphasen, die meistens sehr niedrige Dielektrizitätskonstanten haben, enthält.

Der dielektrische Verlust ist das Maß für den Energieverlust, der bei Kondensatoren durch Erwärmung auftritt und zwar aufgrund der ohmschen Leitung oder nichtohmscher Mechanismen wie z.B. Schwingung der Domänenwand. Die ohmsche Leitung wird wesentlich durch die Zusammensetzung der Sekundärphasen an den Grenzflächen bestimmt. Deshalb ist es wichtig, dass die Sinteradditive eine geringe Konzentration an freien Ladungsträgern enthalten [89].

Ein weiteres wichtiges Merkmal der BaTiO₃-basierten Materialien ist die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante. Diese Eigenschaft wird stark durch die chemische Zusammensetzung der Additive und das Werkstoffgefüge beeinflusst. Die Anwesenheit eines feinen Gefüges und einer gezielten chemischen Inhomogenität (*core-shell*-Struktur) führt zu einer temperaturstabilen Dielektrizitätskonstante (siehe Abschnitt 2.1.2).

Die Sinteradditivkombinationen müssen aus der Gruppe der sogenannten reaktiven Sinteradditive ausgewählt werden, damit eine geringe Menge an Sinteradditiven zum Dichtsintern der Festkörper ausreicht (siehe Abschnitt 2.1.4). Zur Unterstützung des Sintervorgangs wird ein begrenztes Kornwachstum während des Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesses bei der Flüssigphasesinterung gefordert. Daher müssen bestimmte Ionen von der Flüssigphase in die BaTiO₃-Struktur durch das Ersetzen von Ba²⁺- und Ti⁴⁺-Plätzen eingebaut werden. Dadurch wird der Volumenanteil der amorphen bzw. kristallinen Sekundärphase mit den niedrigen Permittivitäten reduziert. Ein starkes Kornwachstum durch starke Wechselwirkung zwischen Bariumtitanat und Flüssigphase während des Sinterns ist wiederum nicht erwünscht und erhöht die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (siehe Abschnitt 2.1.2).

Die Glasbildner-Kationen wie B³⁺ (Ionenradius = 0,23 Å) oder Si⁴⁺ (0,26 Å) können aufgrund der hohen Differenz ihres Ionenradius zu Ba²⁺ (1,42 Å)- und Ti⁴⁺ (0,61 Å)-Kationen nur sehr geringfügig (Zwischengitterplätze [56]) in die BaTiO₃-Struktur eingebaut werden.

Aus der Gruppe der Glaswandler sind Kationen wie z.B. Sr^{2+} (1,26 Å) wegen eines relativ ähnlichen Ionenradius und gleicher Wertigkeit stark löslich in der BaTiO_3 -Struktur (Einbau in Ba^{2+} -Plätze). Kationen wie Zn^{2+} (0,74 Å) und Li^+ (0,76 Å) für Ti^{4+} -Plätze oder Bi^{3+} (1,03 Å) für Ba^{2+} -Plätze können dagegen aufgrund der unterschiedlichen Wertigkeit bzw. Ionenradius nur in geringerer Menge (≤ 5 mol %) in der BaTiO_3 -Struktur eingebaut werden [57].

Ausgehend von einer umfangreichen Literatur- und Patentrecherche (siehe Abschnitt 2.1.5) wurden Additivkombinationen ausgewählt und eine große Anzahl von Versätzen unter Verwendung eines hochreinen BaTiO_3 -Pulvers aufbereitet, zu Tabletten verpresst und gesintert. In Tabelle 4.1 sind die dielektrischen Parameter und Porositäten einiger hergestellter Kondensatorwerkstoffe zusammengestellt.

Es wurden zum großen Teil B_2O_3 - und LiF-haltige Additivsysteme eingesetzt. Boroxid wurde wegen seiner Fähigkeit zur Bildung niedrig schmelzender Phasen in Kombination mit anderen Oxiden verwendet. Zuerst wurden BaTiO_3 -Proben mit Zusatz von $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ oder $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ in verschiedenen Kombinationen und Mengen eingesetzt. Die Materialien konnten jedoch bei 900 °C nicht ausreichend verdichten. Deswegen wurde Li_2O als weiteres Additiv zugesetzt. Dadurch wurden hohe Verdichtungen bei BaTiO_3 -Proben mit $(\text{SrO/BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O})$ -, $(\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O})$ - und $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O})$ -Additiven nach dem Sintern bei 900 °C erreicht.

An den BaTiO_3 -Proben mit $(\text{SrO/BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O})$ - und $(\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O})$ -Additiven wurden vergleichsweise höhere Dielektrizitätskonstanten gemessen (siehe Tabelle 4.1). Deswegen wurden BaTiO_3 -Proben mit diesen Additivkombinationen weiterverfolgt und werden in diesem Abschnitt näher betrachtet.

LiF-haltige Additivsysteme haben sich auch als geeignete Sinteradditive für Bariumtitanat herausgestellt (siehe Tabelle 4.1). Besonders auffällig sind die hohen Dielektrizitätskonstanten LiF-haltiger Proben mit gleichzeitig geringem Porenanteil nach der Sinterung bei 900 °C. Die LiF-haltigen Proben werden deshalb in diesem Abschnitt näher behandelt.

Es wurden außerdem Additivsysteme bestehend aus $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O})$, $(\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3)$, $(\text{SrO-ZnO-B}_2\text{O}_3)$ und $(\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ eingesetzt, die nach der Sinterung bei 900 °C nicht zu einem ausreichend dichten Festkörper geführt haben und deshalb nicht weiterverfolgt wurden.

Tabelle: 4.1 Dielektrische Parameter und offene Porositäten der Kondensatorwerkstoffe auf Basis von Bariumtitanat, gemessen an trockengepressten Proben.

Sinteradditive [Ma.-%]	Probenbezeichnung	Sinterparameter	Offene Porosität [%]	ϵ_r	$\tan\delta$
				(25 °C, 1 kHz)	
Keine	BAM-1	1300 °C / 2 h	0,8	2500	0,03
<u>LiF-haltig Additivsysteme</u>					
2 (LiF-CaF ₂)	BAM-4	900 °C / 2 h	16	2900	0,04
2 (LiF-BaCO ₃)	BAM-7	900 °C / 2 h	2	2470	0,03
1,5 (LiF-BaCO ₃)	BAM-7.1	900 °C / 2 h	7	2500	0,06
2 (LiF-SrCO ₃)	BAM-13	900 °C / 2 h	0	3590	0,03
1,5 (LiF-SrCO ₃)	BAM-13.1	900 °C / 2 h	1	3250	0,06
1,5 (LiF-CaCO ₃)	BAM-17	900 °C / 2 h	6	2940	0,04
<u>(BaO-B₂O₃)-, (BaO-B₂O₃-Li₂O)- und (SrO-B₂O₃-Li₂O)-Additivsysteme</u>					
2 (BaO.2B ₂ O ₃)	BAM-2.1	900 °C / 2 h	24	-	-
3 (BaO.2B ₂ O ₃)	BAM-2.2	900 °C / 2 h	23	-	-
5 (BaO.2B ₂ O ₃)	BAM-2	900 °C / 2 h	23	-	-
3 (BaO.B ₂ O ₃)	BAM-9	900 °C / 2 h	15	1416	0,08
3 (BaO-B ₂ O ₃ -Li ₂ O)	BAM-19	900 °C / 2 h	4	1820	0,05
3 (SrO-B ₂ O ₃ -Li ₂ O)	BAM-20	900 °C / 2 h	2	2100	0,08
<u>(ZnO-B₂O₃)- und (ZnO-B₂O₃-Li₂O)-Additivsysteme</u>					
3 (ZnO-B ₂ O ₃)	BAM-5.1	900 °C / 2 h	15	-	-
5 (ZnO-B ₂ O ₃)	BAM-5	900 °C / 2 h	9	1000	0,05
5 (ZnO-B ₂ O ₃ -Li ₂ O)	BAM-18	900 °C / 2 h	0	1618	0,02
3 (ZnO-B ₂ O ₃ -Li ₂ O)	BAM-18.1	900 °C / 2 h	4	1800	0,06
<u>Sonstiges</u>					
3 (Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃)	BAM-12	900 °C / 2 h	25	-	-
3 (Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Li ₂ O)	BAM-15	900 °C / 2 h	6	1390	0,1
4 (Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Li ₂ O)	BAM-15.1	900 °C / 2 h	2	1620	0,07
3 (Bi ₂ O ₃ -SiO ₂ -Li ₂ O)	BAM-14	900 °C / 2 h	17	998	0,1
3 (Bi ₂ O ₃ -ZnO-B ₂ O ₃)	BAM-11	900 °C / 2 h	16	826	0,09
3 (BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂)	BAM-16	900 °C / 2 h	> 30	-	-
5 (SrO-ZnO-B ₂ O ₃)	BAM-28	900 °C / 2 h	18	600	0,01
4,5 (SrO-ZnO-B ₂ O ₃ -Li ₂ O)	BAM-22.1	900 °C / 2 h	7	1647	0,08

4.1.1 BaTiO₃-Werkstoffe mit LiF-haltigen Additivsystemen

Lithiumfluorid ist ein bekanntes Sinteradditiv für Bariumtitanat. Einerseits hat Lithiumfluorid eine niedrige Schmelztemperatur von 870 °C, andererseits können Li⁺ und F⁻-Ionen während des Sinterns zum Teil in die BaTiO₃-Struktur durch die BaTi_(1-x)Li_xO_(3-3x)F_{3x}-Mischkristallbildung eingebaut werden [49]. In dieser Arbeit wurde Lithiumfluorid in Kombination mit Erdalkalikarbonaten als Sinteradditiv eingesetzt [90]. Sr²⁺- und Ca²⁺-Ionen können wegen des ähnlichen Ionenradiuses die Ba²⁺-Ionen in der BaTiO₃-Struktur ersetzen und damit den Sintervorgang unterstützen. Außerdem wurde festgestellt, dass eine Kombination aus Erdalkalikarbonaten und Lithiumfluorid eine geringere Schmelztemperatur ($T_m < 700$ °C) als das reine Lithiumfluorid ($T_m \sim 870$ °C) hat.

Abb. 4.1 zeigt den Einfluss der Zugabe von 2 Ma.-% (LiF-SrCO₃)- bzw. 2 Ma.-% (LiF-BaCO₃) auf das Sinterverhalten von reinem Bariumtitanat. Durch die Zusätze verschiebt sich die Sinterkurve von Bariumtitanat um mehr als 400 K zu tieferen Temperaturen. Für die Probe mit 2 Ma.-% (LiF-SrCO₃)-Additiven beginnt die Sinterung bei ca. 650 °C und wird bei ca. 870 °C abgeschlossen. Die relative Dichte nach der zweistündigen Sinterung bei 900°C ist größer als 98 % (siehe Tabelle 4.2).

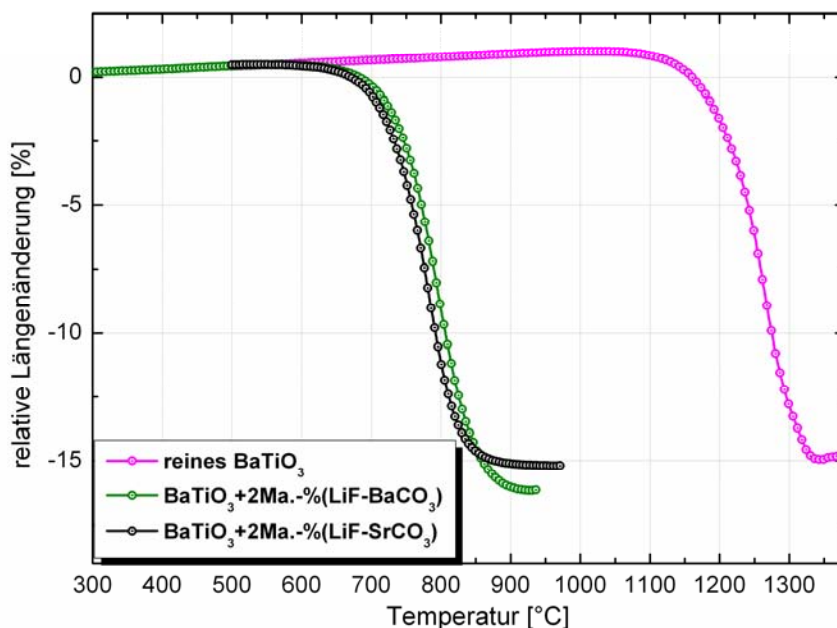


Abb. 4.1: Schwindungskurven für die reine BaTiO₃-Probe und für BaTiO₃-Proben mit Zusatz von 2 Ma.-% (LiF-SrCO₃) bzw. 2 Ma.-% (LiF-BaCO₃).

Tabelle 4.2: Verdichtungsparameter LiF-haltiger Kondensatorwerkstoffe (gesintert bei 900 °C / 2 h).

Probenbezeichnung	Sinteradditive [Ma.-%]	LiF-Gehalt [Ma.-%]	Reindichte [g/cm ³]	Rohdichte [g/cm ³]	OffenePorosität [%]	rel. Dichte [%]
BAM-7	2 (LiF-BaCO ₃)	0,5	5,96	5,71	2,1	95,8
BAM-7.1	1,5 (LiF-BaCO ₃)	0,37	5,96	5,49	6,4	92,1
BAM-13	2 (LiF-SrCO ₃)	0,61	5,93	5,84	0,8	98,5
BAM-13.1	1,5 (LiF-SrCO ₃)	0,46	5,93	5,79	1,1	97,6
BAM-17	1,5 (LiF-CaCO ₃)	0,59	-	5,41	5,8	-

Abb. 4.2 zeigt, dass eine geringe Änderung des Additivzusatzes (LiF-SrCO₃) um nur 0,5 Ma.-% eine starke Verschiebung der Temperatur der maximalen Schwindungsrate von ca. 60 K verursacht. Daher ist es möglich, durch sehr geringe Änderung des Additivmenge die Schwindungskurve gezielt nach niedrigen bzw. hohen Temperaturen zu verschieben, ohne dass sich gleichzeitig die dielektrischen Parameter stark ändern (siehe Tabelle 4.1). Dies kann bei der Herstellung der Multikomponenten-Module von Vorteil sein, da für das fehlerfreie Co-firing eines Multikomponenten-Moduls die Schwindungskurven unterschiedlicher Folien angepasst werden müssen (siehe Abschnitt 4.2.3).

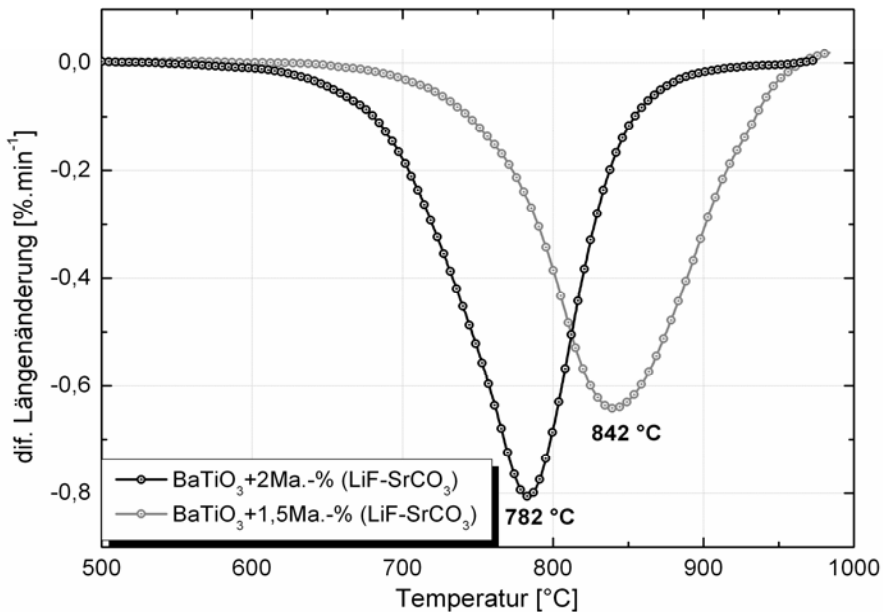

Abb. 4.2: Schwindungsgeschwindigkeit für BaTiO₃-Proben mit Zusatz von 1,5- bzw. 2 Ma.-% (LiF-SrCO₃).

Abb. 4.3 zeigt den Einfluss der Additivkombinationen bestehend aus verschiedenen Erdalkalikarbonaten und Lithiumfluorid auf die Schwindungsrate von Bariumtitanat, wobei das Molverhältnis von Lithiumfluorid zu Karbonaten für alle Additivsysteme 2,5 beträgt. Die Probe mit dem (LiF-CaCO₃)-Additivsystem beginnt zuerst zu schwinden. Der Sinterprozess dieser Probe verläuft jedoch langsamer als bei Proben mit (LiF-SrCO₃)-Additiven.

Die Kombination aus SrCO₃ und LiF erwies sich als wirksameres Sinteradditiv für Bariumtitanat im Vergleich zu (LiF-BaCO₃)- und (LiF-CaCO₃)-Kombinationen. Die Bariumtitanat-Probe mit (LiF-SrCO₃)-Additivsystem weist die höchste relative Dichte bzw. die niedrigste offene Porosität auf (siehe Tabelle 4.2).

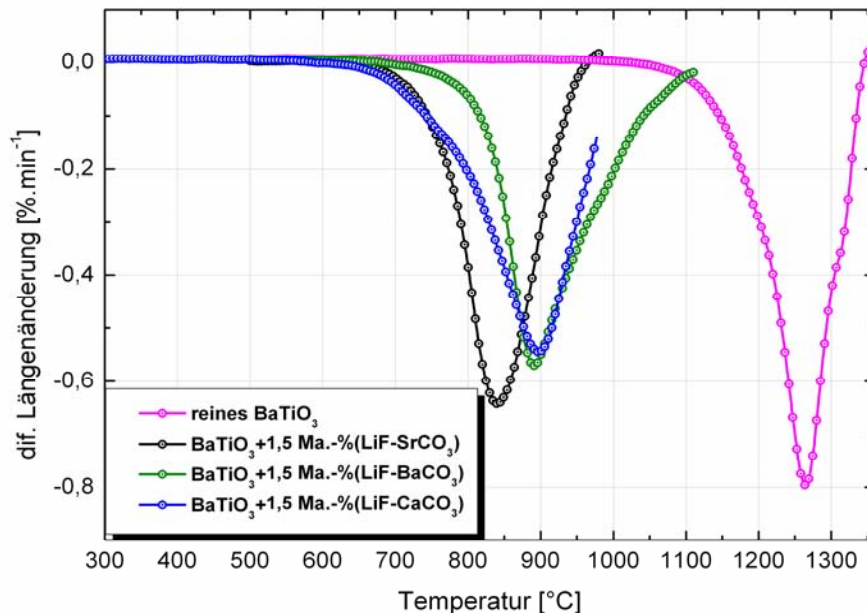


Abb. 4.3: Schwindungsgeschwindigkeit für additivfreies Bariumtitanat und für BaTiO₃-Proben mit Zusatz von (LiF-SrCO₃), (LiF-BaCO₃) und (LiF-CaCO₃).

Für das System LiF-SrCO₃ wurde kein Phasendiagramm in Literatur gefunden. Das Benetzungsverhalten zwischen dem (LiF-SrCO₃)-Additivsystem und Bariumtitanat wurde mit dem Erhitzungsmikroskop untersucht. Der sichtbare Erweichungspunkt des (LiF-SrCO₃)-Additivsystems liegt bei ca. 665 °C (Abb. 4.4b), was deutlich niedriger als die Schmelztemperatur des reinen Lithiumfluorids (~ 870 °C) ist. Die Temperatur des Erweichungspunktes stimmt etwa mit der Temperatur des Schwindungsbeginns der Schwindungskurve (~ 650 °C; Abb. 4.1) überein.



Abb. 4.4: Benetzungsverhalten des (LiF-SrCO_3) -Additivsystems auf der BaTiO_3 -Unterlage (mittels Erhitzungsmikroskop).

Nach einer weiteren Temperaturerhöhung um nur 8 K breitet sich die (LiF-SrCO_3) -Schmelze auf der Oberfläche der BaTiO_3 -Unterlage aus (Abb. 4.4c) und benetzt diese vollständig, was auf eine sehr schnelle Viskositätserniedrigung der Schmelze hinweist. Die Temperatur des Benetzungsbeginns liegt knapp unter der Temperatur der Erweichungspunktes von ca. 663 °C.

Dielektrische Eigenschaften

Die LiF-haltigen Werkstoffe weisen besonders hohe Dielektrizitätskonstanten zwischen 2470 und 3590 auf (siehe Tabelle 4.1). Die Probe BAM-13 mit 2 Ma.-% (LiF-SrCO_3) -Additiven weist bei 25 °C die höchste Dielektrizitätskonstante von 3590 auf.

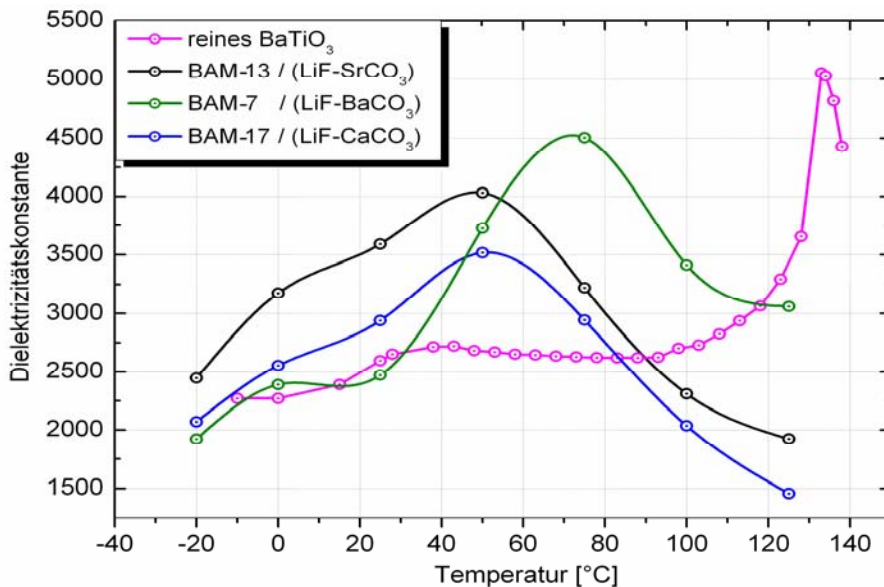


Abb. 4.5: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante für die reine BaTiO_3 -Probe und für LiF-haltige BaTiO_3 -Proben.

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante für die LiF-haltigen Proben ist in Abb. 4.5 dargestellt. Die Temperatur des ϵ_r -Maximums ist für die LiF-haltigen Proben geringer als für das reine Bariumtitanat, die bei ca. 130 °C (Curie-Temperatur) liegt. Weiterhin ist die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der LiF-haltigen Proben geringer, d. h. diese Proben weisen eine erhöhte Dielektrizitätskonstante über ein breites Temperaturintervall auf. Deswegen ist die Dielektrizitätskonstante einiger LiF-haltigen Proben bei Raumtemperatur größer als die der reinen BaTiO_3 -Keramik.

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist für die Probe BAM-13 mit (LiF-SrCO_3) -Additiven und die Probe BAM-17 mit (LiF-CaCO_3) -Additiven relativ gering. Die Kapazitätsänderung für die Probe BAM-13 ist kleiner als $\pm 15\%$ in Temperaturbereich zwischen 0 °C und 80 °C (Abb. 4.6).

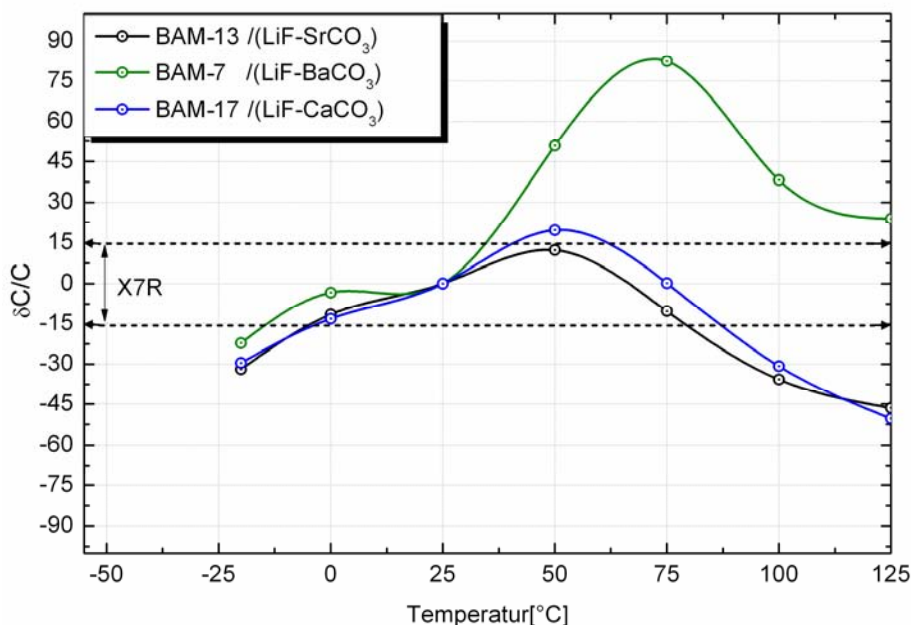


Abb. 4.6: Kapazitätsänderung mit der Temperatur für LiF-haltige BaTiO_3 -Proben.

Gefüge- und Elementanalyse

Abb. 4.7 zeigt das Gefügebild der Probe BAM-13 mit 2 Ma.-% (LiF-SrCO_3) -Additiven gesintert bei 900 °C. Es ist ein gleichmäßiges und relativ feinkörniges Gefüge mit Korngrößen zwischen 0,3 μm und 2 μm zu beobachten. Als Folge der Wechselwirkung zwischen Additiven und Bariumtitanat hat während der Sinterung ein geringes

Kornwachstum stattgefunden, was eine Voraussetzung für das Erreichen einer hohen Dielektrizitätskonstante ist.

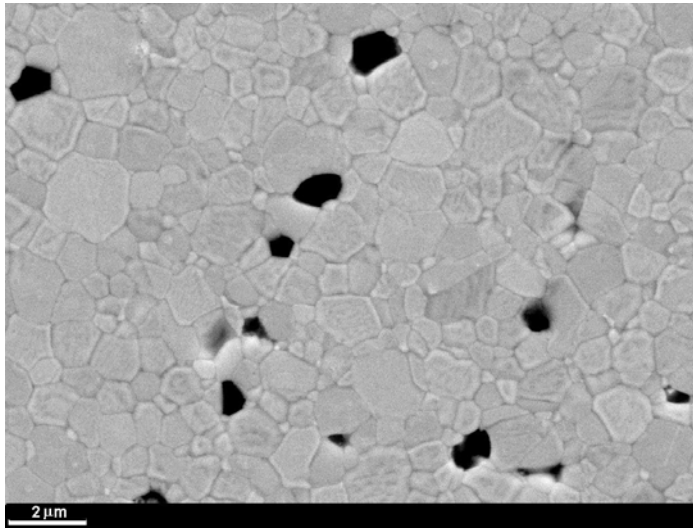


Abb. 4.7: Das Gefügebild der Probe BAM-13 mit (LiF-SrCO_3) -Additiven gesintert bei $900\text{ °C} / 2\text{ h}$ (REM-Aufnahme).

Im Gefüge der Probe BAM-13 sind ferroelektrische Domänenstrukturen im Zentrum (*core*) vieler Bariumtitanat-Kristalle zu erkennen (TEM-Analyse in Abb. 4.8a). Im Randbereich dieser Kristalle (*shell*) ist aufgrund des Einbaus von Additiv-Ionen in die Bariumtitanat-Struktur ein unstrukturierter (paraelektrischer) Bereich zu beobachten. Der Einbau von Additiv-Ionen in die Bariumtitanat-Kristalle, wie z. B. Strontium in Abb. 4.8b, wurde mittels EDX-Linienanalyse nachgewiesen. Es ist zu erkennen, dass die Konzentration von Strontium im *shell*-Bereich erheblich höher als im *core*-Bereich ist. Die EDX-Spektren zeigen im *core*-Bereich geringe Konzentrationen von Strontium. Nicht auszuschließen ist, dass bedingt durch die Tiefe des Anregungsbereiches unter der sichtbaren Oberfläche liegenden *shell*-Bereiche erfasst wurden. Einige Kristalle zeigen keine ferroelektrische Domänenstruktur und sind völlig strukturfrei. Bei diesen Kristallen ist Strontium gleichmäßig im ganzen Korn verteilt.

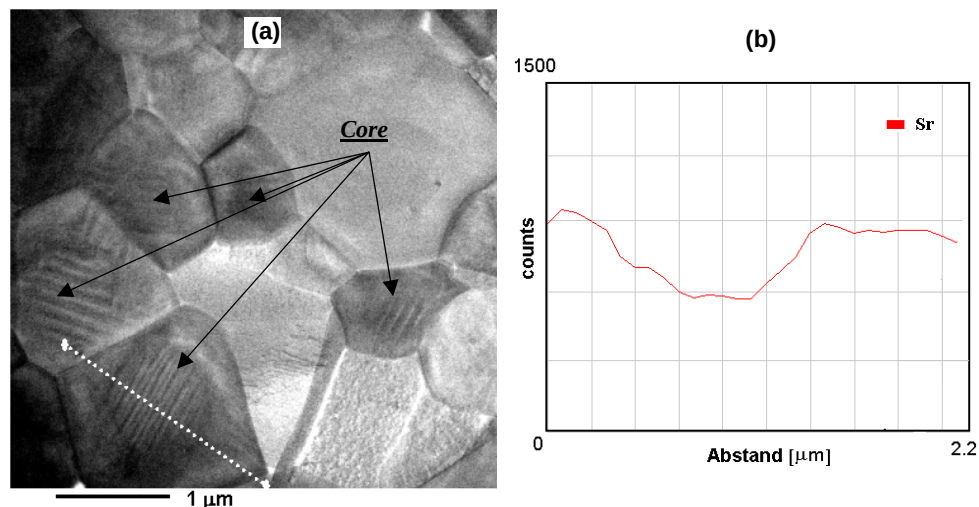


Abb. 4.8: TEM-Aufnahme (a) und EDX-Analyse (b) des Strontiumgehaltes in einem Bariumtitanatkristall entlang der gestrichelten Linie für die Probe BAM-13 mit (LiF-SrCO₃)-Additiven.

Diskussion

Die Kombinationen aus Lithiumfluorid und Erdalkalikarbonaten haben sich als geeignete Sinteradditive für Bariumtitanat herausgestellt, wobei die Kombination aus SrCO₃ und LiF sich als wirksameres Sinteradditiv im Vergleich zu (LiF-BaCO₃)- und (LiF-CaCO₃)-Kombinationen erwies. Der Grund liegt wahrscheinlich in der hohen Löslichkeit der Sr²⁺-Ionen in der BaTiO₃-Struktur, welche auf den ähnlichen Ionenradius der Sr²⁺-Ionen (1,26 Å) und der Ba²⁺-Ionen (1,42 Å) zurückzuführen ist.

Die (LiF-SrCO₃)-Additive beginnen bei einer Temperatur von ca. 665 °C zu schmelzen und bilden eine niedrig viskose Schmelze, die die BaTiO₃-Oberfläche sehr gut benetzen kann. Aufgrund guter Benetzbarkeit und niedriger Viskosität der Schmelze reicht ein Zusatz von nur 2 Ma.-% (LiF-SrCO₃)-Additiven zum Dichtsintern des BaTiO₃-Pulvers bei einer Sintertemperatur von 900 °C. Durch das Ersetzen von Ba²⁺-Ionen durch Sr²⁺-Ionen, Ti⁴⁺-Ionen durch Li⁺-Ionen und O²⁻-Ionen durch F⁻-Ionen bildet sich eine kubische Perowskitphase (Ba_(1-x)Sr_xTi_(1-x)Li_xO_(3-3x)F_{3x}) im Randbereich einiger Kristalle (*shell*), während das Zentrum des Kristalls (*core*) weiterhin aus reinem Bariumtitanat besteht [49,50]. Bei anderen Kristallen wurde dagegen keine *core-shell*-Struktur beobachtet, und die Additiv-Ionen sind gleichmäßig im ganzen Korn verteilt. Sie zeigen keine ferroelektrische Domänenstruktur und sind paraelektrisch (kubisch). Diese Körner sind wahrscheinlich durch Wiederausscheidung aus der Flüssigphase während des Sinterns entstanden [17].

Die Bildung der *core-shell*-Struktur im relativ feinkörnigen Gefüge der BaTiO₃-Probe mit (LiF-SrCO₃)-Additiven hat eine Verringerung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante zur Folge. Die Verschiebung des ϵ_r -Maximums zu niedrigeren Temperaturen ist auf den Einbau von Sr²⁺/Ca²⁺-, Li⁺- und F⁻-Ionen in die BaTiO₃-Struktur zurückzuführen [49,53].

4.1.2 BaTiO₃-Werkstoffe mit (BaO-B₂O₃)-, (BaO-B₂O₃-Li₂O)- und (SrO-B₂O₃-Li₂O)-Additivsystemen

Bariumoxid bzw. Strontiumoxid wurde in Kombination mit Boroxid als Sinteradditiv ausgewählt, weil beide Kombinationen niedrig schmelzende Zusammensetzungen bilden können, wie die Phasendiagramme von SrO-B₂O₃ bzw. BaO-B₂O₃ in Abb. 4.9 belegen. Außerdem können Sr²⁺-Ionen beim Sintern in die BaTiO₃-Struktur eingebaut werden und somit den Sintervorgang unterstützen.

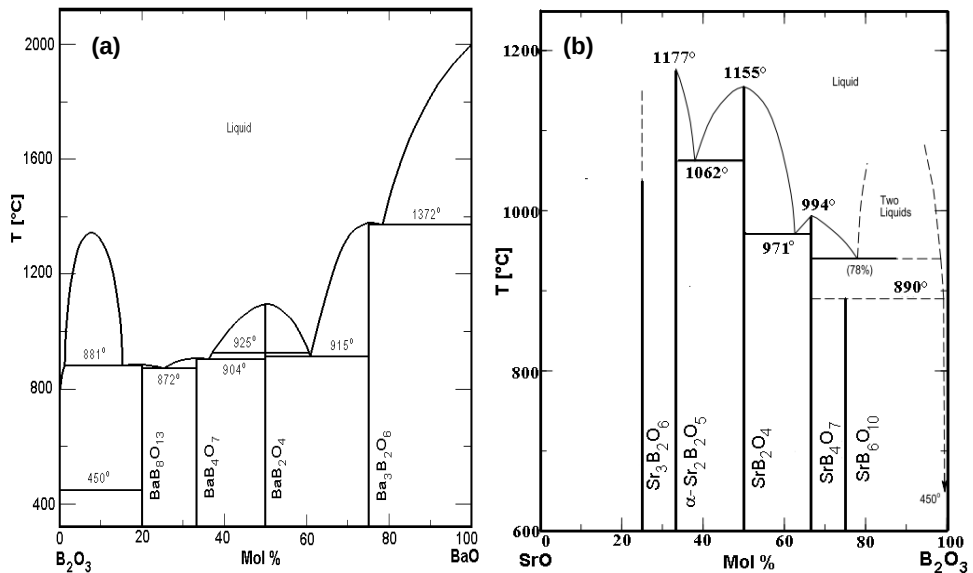


Abb. 4.9: Phasendiagramme des (BaO-B₂O₃)-Systems (a) [91] und (SrO-B₂O₃)-Systems (b) [92].

Durch Zugabe von 3 Ma.-% (Ba-B-O) mit einem Molverhältnis von BaO/B₂O₃ = 1 reduziert sich die Sintertemperatur von Bariumtitanat auf unterhalb 1000 °C (Abb. 4.10). Der Versatz kann bei einer Sintertemperatur von 970 °C nach 2 Stunden zu 95,6 % der Reindichte verdichten (siehe Tabelle 4.3). Nach einer zweistündigen Sinterung bei 900 °C wird dieser Versatz jedoch nicht vollständig dicht und hat ca. 15 % offene Porosität.

Tabelle 4.3: Verdichtungsparameter der BaTiO₃-Proben mit Zusatz von (Ba-B-O)-, (Ba-B-Li-O)- und (Sr-B-Li-O)-Additivsystemen (gesintert bei 900 °C / 2 h).

Probenbezeichnung	Sinteradditive [Ma.-%]	Li ₂ O-Gehalt [Ma.-%]	Reindichte [g/cm ³]	Rohdichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	rel. Dichte [%]
BAM-9*	3 (Ba-B-O)	-	-	5,64*	1,9*	-
BAM-9	3 (Ba-B-O)	-	-	4,86	15	-
BAM-19	3 (Ba-B-Li-O)	0,5	5,83	5,45	4,4	93,5
BAM-20	3 (Sr-B-Li-O)	0,5	5,80	5,67	1,7	97,7

*: gesintert bei 970 °C / 2 h

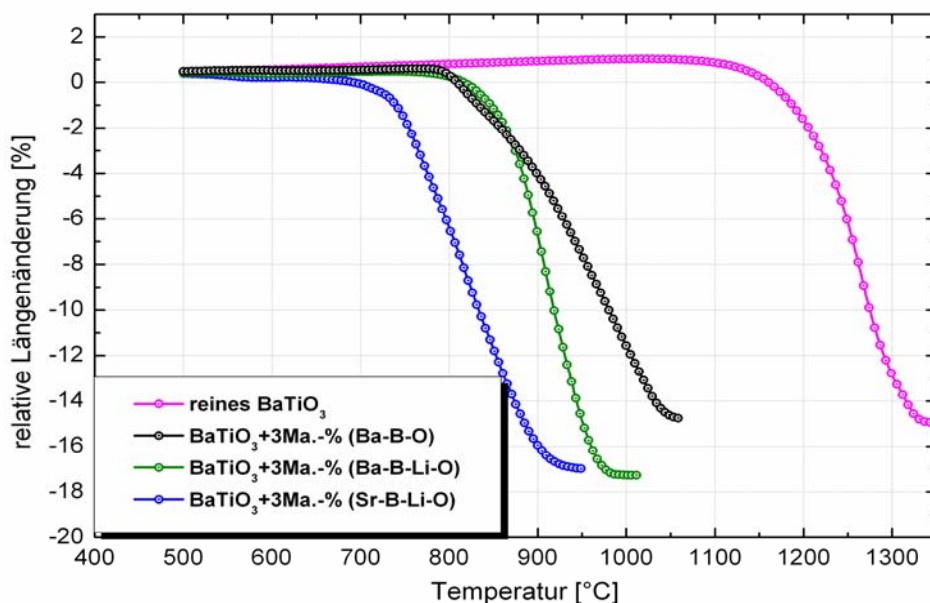


Abb. 4.10: Schwindungskurven für die reine BaTiO₃-Probe und für BaTiO₃-Proben mit Zusatz von (Ba-B-O)-, (Ba-B-Li-O)- bzw. (Sr-B-Li-O).

Lithiumzusätze werden oft als Flussmittel verwendet, um die Sintertemperatur, Schmelztemperatur oder Viskosität von Gläsern bzw. Keramiken abzusinken. Lithiumoxid bildet niedrigschmelzende Phasen in Kombination mit B₂O₃ (Abb. 4.11). Außerdem können Li⁺-Kationen begrenzt die Ti⁴⁺-Ionen in BaTiO₃-Struktur ersetzen [68].

Li⁺-Kationen auf Ti⁴⁺-Plätzen des BaTiO₃-Gitters sind Akzeptoren (Li_{Ti}^{'''}), die durch Sauerstoffleerstellen (V_O^{''}) kompensiert werden können. Es gilt:



Eine hohe Konzentration von Sauerstoffleerstellen verringert den spezifischen Widerstand des Materials und soll vermieden werden. Die Löslichkeit der Li^+ -Kationen (Ionenradius = 0,76 Å) in BaTiO_3 -Struktur ist jedoch aufgrund der Differenz des Ionenradius und der Wertigkeit zu den Ti^{4+} -Ionen gering. Außerdem verdampft ein Teil des Lithiums während des Sinterns [49,55]. Lithiumoxid wurde deshalb in geringer Menge dem (Ba-B-O)-Additivsystem zur Unterstützung der Flüssigphasensinterung zugesetzt.

Durch die Li_2O -Zugabe von 0,5 Ma.-% kann die Schwindungskurve der BaTiO_3 -Probe mit (Ba-B-O)-Additiven zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden (Abb. 4.10). Die BaTiO_3 -Probe mit Zusatz von 3 Ma.-% (Ba-B-Li-O) erreicht nach der Sinterung bei 900 °C eine relative Dichte von 93,8 % (siehe Tabelle 4.3).

Wenn im (Ba-B-Li-O)-Additivsystem BaO durch SrO (Molverhältnis von $\text{SrO}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1$) ersetzt wird, kann die Schwindungskurve des Werkstoffs zu noch niedrigeren Temperaturen verschoben werden. Für die BaTiO_3 -Probe mit Zusatz von 3 Ma.-% (Sr-B-Li-O) beginnt die Sinterung bei ca. 650 °C und wird bei ca. 930 °C abgeschlossen. Eine hohe relative Dichte von 97,7 % kann nach der Sinterung bei 900 °C / 2 h erreicht werden. Deswegen wurde im Laufe dieser Arbeit das (Sr-B-Li-O)-Additivsystem genauer untersucht und weiter optimiert.

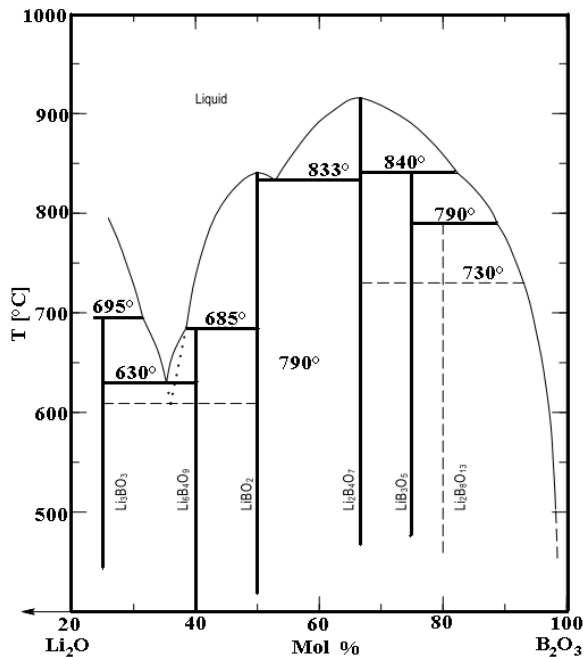


Abb. 4.11: Phasendiagramm des $(\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3)$ -Systems [93].

Aus den Bildern des Erhitzungsmikroskops ist zu entnehmen, dass der sichtbare Erweichungspunkt des (Sr-B-Li-O)-Additivsystems bei ca. 657 °C liegt (Abb. 4.12b). Die Temperatur des Erweichungspunkts stimmt etwa mit der Temperatur des Schwindungsbeginns der Schwindungskurve (650 °C; Abb. 4.10) überein. Darüber hinaus kann die (Sr-B-Li-O)-Schmelze die Oberfläche der BaTiO₃-Unterlage sehr gut benetzen (Abb. 4.12c). Die (Sr-B-Li-O)-Schmelze breitet sich auf der BaTiO₃-Unterlage innerhalb eines Temperaturintervalls von ca. 43 K aus. Die Temperatur des Benetzungsbeginns liegt bei ca. 640 °C.

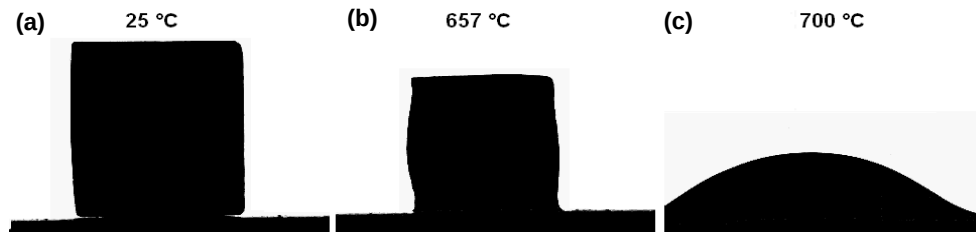


Abb. 4.12: Benetzungsverhalten des (Sr-B-Li-O)- Additivsystems auf einer BaTiO₃-Unterlage untersucht mittels Erhitzungsmikroskop.

Dielektrische Eigenschaften

Die Dielektrizitätskonstante (bei 25 °C) von Bariumtitanat sinkt durch Zugabe von 3 Ma.-% (Ba-B-Li-O)- oder (Sr-B-Li-O)-Additiven nur geringfügig (siehe Tabelle 4.1). Die Proben BAM-19 und BAM-20 mit jeweils 3 Ma.-% (Ba-B-Li-O)- und 3 Ma.-% (Sr-B-Li-O)-Additiven weisen Dielektrizitätskonstanten von 1820 bzw. 2100 auf, die relativ hoch sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist in Abb. 4.13 dargestellt. Beide Proben weisen eine große Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante auf. Die Temperatur des ϵ_r -Maximums sinkt von reinem BaTiO₃ über die Probe BAM-19 mit (Ba-B-Li-O)-Additiven bis zu der Probe BAM-20 mit (Sr-B-Li-O)-Additiven leicht ab.

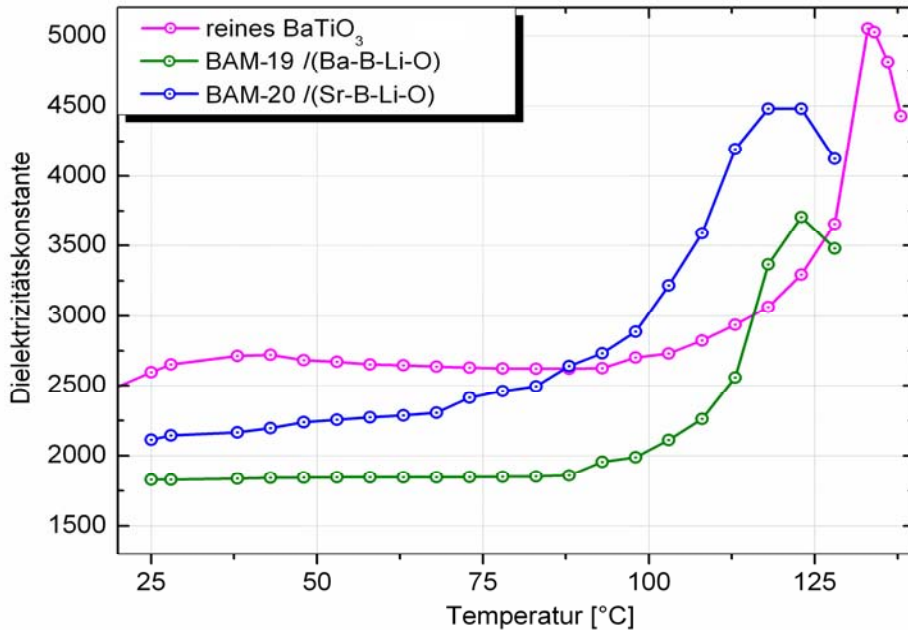


Abb. 4.13: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante für die reine BaTiO₃-Probe, die Probe BAM-19 mit (Ba-B-Li-O)-Additiven und die Probe BAM-20 mit (Sr-B-Li-O)-Additiven.

Einfluss der Nb₂O₅-Co₂O₃-Zusätze

Um die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Probe mit (Sr-B-Li-O)-Additivsystem zu reduzieren, mussten Additivkombinationen gefunden werden, die die Bildung von *core-shell*-Strukturen hervorrufen und das starke Kornwachstum während des Sinterns verhindern. Zu diesem Zweck wurden Nb₂O₅ und Co₂O₃ als weitere Additive eingesetzt. Der Einfluss von Nb₂O₅-Co₂O₃-Zusätzen auf die dielektrischen Parameter von BaTiO₃ wurde bereits in einigen Veröffentlichungen beschrieben (siehe Abschnitt 2.1.3). Die geringe Diffusionsgeschwindigkeit von Niob und Kobalt in Bariumtitanat begünstigt die Entstehung von *core-shell*-Strukturen und verhindert das starke Kornwachstum, welche wichtige Voraussetzungen für die Bildung temperaturstabiler Ferroelektrika sind [36].

Niob und Kobalt zeigen eine ausgeprägte Co-Löslichkeit auf den Titanplätzen des Perowskitgitters. Nb⁵⁺-Ionen auf Ti⁴⁺-Plätzen des BaTiO₃-Gitters sind Donatoren (Nb_{Ti}[•]), die durch Ti-Leerstellen (V_{Ti}^{''''}) kompensiert werden können:



Co^{3+} -Ionen auf Ti^{4+} -Plätzen des BaTiO_3 -Gitters sind dagegen Akzeptoren ($\text{Co}_{\text{Ti}}^{\cdot}$), die durch Sauerstoffleerstellen ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) kompensiert werden können:



Bei kombiniertem Zusatz von Nb_2O_5 und Co_2O_3 wird erwartet, dass Nb-Donatoren und Co-Akzeptoren sich gegenseitig kompensieren, sodass der hohe Isolationswiderstand des Bariumtitanats nicht verringert wird (siehe Abschnitt 2.1.1).

Es wurden 1 bzw. 1,5 Ma.-% Nb_2O_5 - Co_2O_3 mit einem Mol-Verhältnis von $\text{Nb}/\text{Co} = 2$ den BaTiO_3 -Proben mit (Sr-B-Li-O)-Additiven zugesetzt (siehe Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Einfluss der Nb_2O_5 - Co_2O_3 -Zugabe auf die Eigenschaften der mit (Sr-B-Li-O)-Additivsystem hergestellten BaTiO_3 -Proben.

Probenbezeichnung	Additive [Ma.-%]		Sinterparameter	Offene Porosität [%]	ε_r (25 °C, 1 kHz)	$\tan\delta$
	Sr-B-Li-O	Nb-Co-O				
BAM-20	3	-	900 °C / 2 h	1,7	2100	0,08
BAM-20.1	3,4	1	900 °C / 2 h	2	2700	0,07
BAM-20.2	3,4	1,5	900 °C / 2 h	3,7	2360	0,07

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist in Abb. 4.14 dargestellt. Durch die Zugabe von Nb_2O_5 - Co_2O_3 verschiebt sich das ε_r -Maximum zu niedrigeren

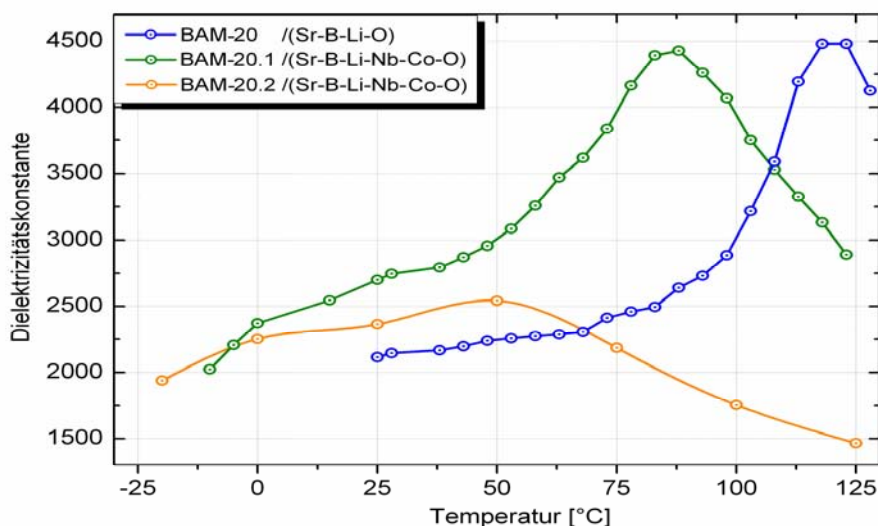


Abb. 4.14: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der BaTiO_3 -Proben mit Sr-B-Li-O-Zusätzen ohne und mit Nb_2O_5 - Co_2O_3 -Zugabe.

Temperaturen und die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante verringert sich. Für die Probe mit 1,5 Ma.-% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ (BAM-20.2) ist die Kapazitätsänderung im Temperaturbereich zwischen $-15\text{ }^\circ\text{C}$ und $+85\text{ }^\circ\text{C}$ kleiner als $\pm 15\text{ }%$ (Abb. 4.15).

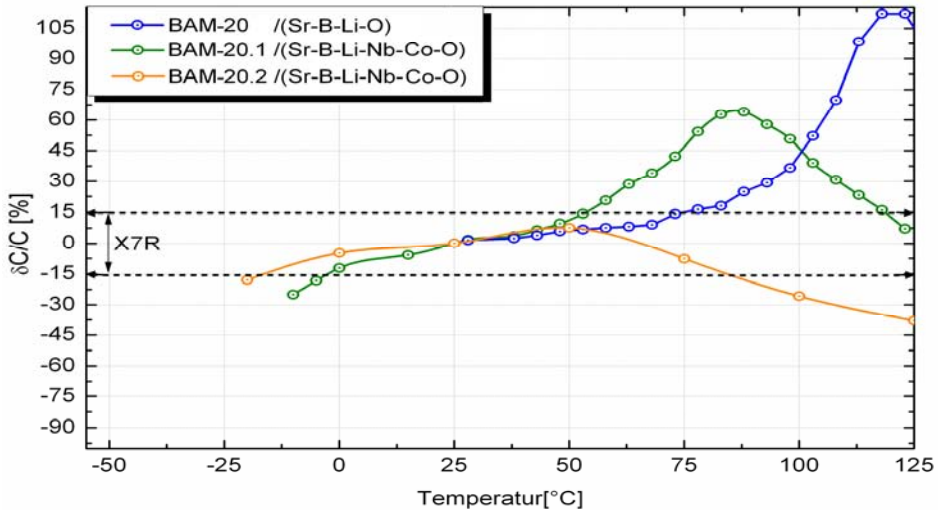


Abb. 4.15: Kapazitätsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur für BaTiO_3 -Proben mit Sr-B-Li-O-Zusätzen ohne und mit $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ -Zugabe.

Gefüge- und Elementanalyse

Das Gefügebild der Probe BAM-20 mit (Sr-B-Li-O)-Additiven zeigt ein grobkörniges Gefüge mit teilweise sehr großen Kristallen mit Durchmessern bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ (Abb. 4.16a). Die Probe BAM-20.2 mit (Sr-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven zeigt dagegen ein gleichmäßiges und feinkörniges Gefüge (Abb. 4.16b).

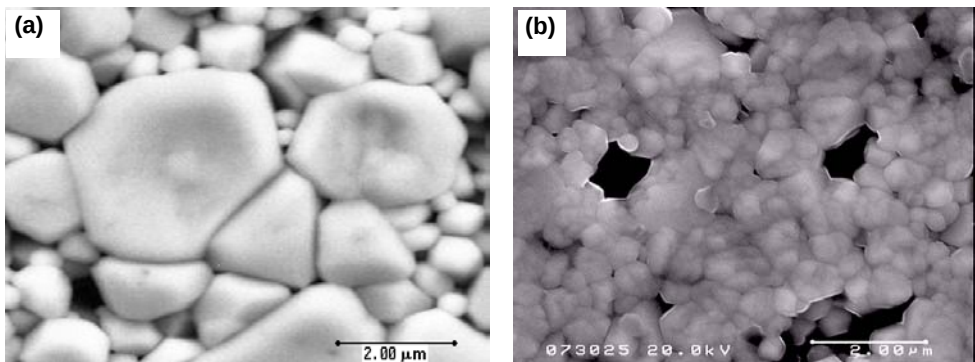


Abb. 4.16: Gefügebilder der BaTiO_3 -Proben gesintert bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ / 2 h, a) BAM-20 mit (Sr-B-Li-O)-Additiven, und b) BAM-20.2 mit (Sr-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven (REM-Aufnahme).

Das starke Kornwachstum während des Flüssigphasensinterns bei der Probe BAM-20 kann durch Zugabe von 1,5 Ma.-% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ (BAM-20.2) drastisch verringert werden.

In der Probe BAM-20.2 mit (Sr-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven wurde mittels Transmissionmikroskopie die Bildung einer *core-shell*-Struktur in einem Teil der Bariumtitanat-Kristalle nachgewiesen. Abb. 4.17 zeigt die Domänenstruktur im Zentrum eines Kristalls umgeben vom unstrukturierten *shell*-Bereich.

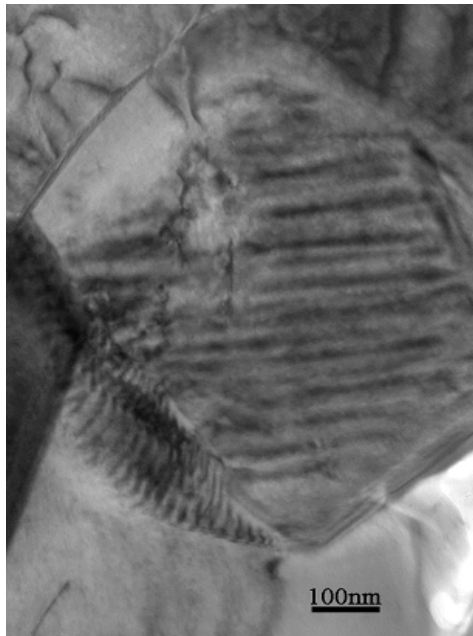


Abb. 4.17: TEM-Aufnahme der Probe BAM-20.2/(Sr-B-Li-Nb-Co-O) mit typischer *core-shell*-Struktur.

Diskussion

Durch die Zugabe von 3 Ma.-% (Ba-B-Li-O)- oder (Sr-B-Li-O)-Additivsystemen kann die Sintertemperatur von Bariumtitanat stark reduziert werden. Diese Proben verdichten bereits bei einer Sintertemperatur von 900 °C. Das (Sr-B-Li-O)-Additivsystem beginnt bei einer Temperatur von ca. 657 °C zu schmelzen. Die (Sr-B-Li-O)-Schmelze kann die BaTiO_3 -Oberfläche gut benetzen. Während der Flüssigphasensinterung mit Lösungs- und Wiederausscheidungsprozessen findet ein starkes Kornwachstum statt.

Die BaTiO_3 -Probe mit 3 Ma.-% (Sr-B-Li-O) zeigt eine geringere Temperatur des ϵ_r -Maximums im Vergleich zu reinem BaTiO_3 . Ursache ist die Substitution von Ba^{2+} -Ionen durch Sr^{2+} -Ionen und Ti^{4+} -Ionen durch Li^+ -Ionen in der BaTiO_3 -Struktur. Das starke Kornwachstum während des Sinterns in der BaTiO_3 -Probe mit 3 Ma.-% (Sr-B-Li-O) verursacht jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante.

Durch zusätzliche $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ -Additive verschiebt sich das ϵ_r -Maximum zu noch niedrigeren Temperaturen. Ursache ist die Co-Substitution von Ti^{4+} -Ionen durch Nb^{5+} - und Co^{3+} -Ionen in der BaTiO_3 -Struktur. Durch Zugabe von 1,5 Ma.-% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ wird das starke Kornwachstum gehemmt und die Bildung von *core-shell*-Kristallen ermöglicht. Durch diese Struktur- und Gefügeveränderungen entsteht ein Werkstoff mit erheblich reduzierter Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante.

4.1.3 BaTiO_3 -Werkstoffe mit $(\text{ZnO-B}_2\text{O}_3)$ - und $(\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O})$ -Additivsystem

Zinkoxid wurde in Kombination mit Boroxid als weiteres Sinteradditiv ausgewählt. Das $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ -System zeigt ein Eutektikum bei einem Molverhältnis von $\text{Zn/B} = 0,81$ mit relativ niedriger eutektischen Temperatur von 961°C (Abb. 4.18). Zudem können Zn^{2+} -Ionen sich in geringer Menge in der BaTiO_3 -Struktur durch Ersetzen von Ti^{4+} -Ionen lösen [39,57].

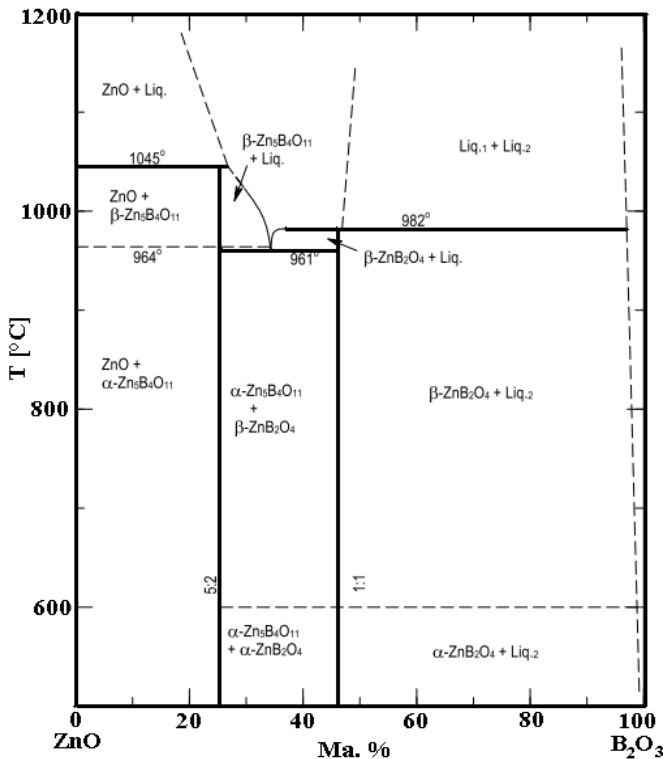


Abb. 4.18: Phasendiagramm des $(\text{ZnO-B}_2\text{O}_3)$ -System [94].

Aus den Schwindungskurven in Abb. 4.19 ist zu entnehmen, dass durch Zugabe von 5 Ma.-% (Zn-B-O)-Additivsystem mit eutektischer Zusammensetzung die Sinter Temperatur von Bariumtitanat auf unterhalb 1000 °C abgesenkt werden kann. Der Versatz verdichtet während der Sinterung bei 970 °C auf 94 % der Reindichte (Tabelle 4.5). Nach einer Sinterung bei 900 °C erreicht dieser Versatz nur eine relative Dichte von 88 %. Deswegen wurde dem (Zn-B-O)-Additivsystem Lithiumoxid zugesetzt (siehe Abschnitt 4.1.2). Es ist eine Verschiebung der Schwindungskurve zu niedrigeren Temperaturen durch Zugabe von Lithiumoxid zu beobachten (Abb. 4.19). Für die BaTiO₃-Probe mit Zusatz von 3 Ma.-% (Zn-B-Li-O) beginnt die Sinterung bei ca. 730 °C. Dieser Versatz erreicht etwa 95 % der Reindichte nach der Sinterung bei 900 °C (siehe Tabelle 4.5). Mit 5 Ma.-% Zusatz von (Zn-B-Li-O) ist der Werkstoff nahezu porenfrei.

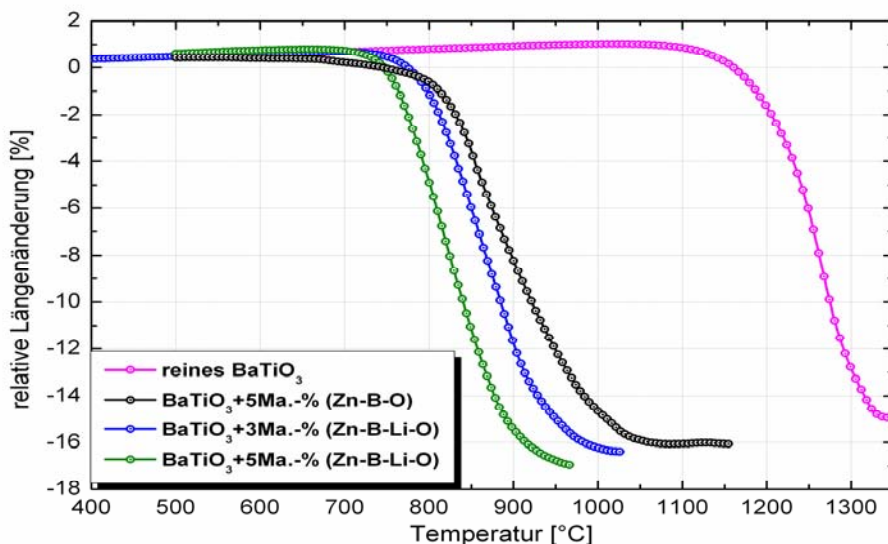


Abb. 4.19: Schwindungskurven für die reine BaTiO₃-Probe und für BaTiO₃-Proben mit Zusatz von (Zn-B-O) bzw. (Zn-B-Li-O).

Tabelle 4.5: Verdichtungsparameter der BaTiO₃-Proben mit Zusatz von (Zn-B-O)-, (Zn-B-Li-O)-Additivsystemen (gesintert bei 900 °C / 2 h).

Probenbezeichnung	Zn-B-O-Gehalt [Ma.-%]	Li ₂ O -Gehalt [Ma.-%]	Reindichte [g/cm ³]	Rohdichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	rel. Dichte [%]
BAM-5*	5	-	-	5,4*	3*	-
BAM-5	5	-	-	5,07	9,3	-
BAM-18	4	1	5,66	5,60	0,1	99
BAM-18.1	2,4	0,6	5,76	5,48	3,5	95

*: gesintert bei 970 °C / 2 h

Aus den Bildern des Erhitzungsmikroskops ist zu entnehmen, dass der sichtbare Erweichungspunkt des (Zn-B-Li-O)-Additivsystems bei ca. 890 °C liegt (Abb. 4.20b). Diese Temperatur ist erheblich höher als die Temperatur des Schwindungsbeginns (~ 730 °C; Abb. 4.19). Aus der Abb. 4.20c ist zu erkennen, dass die Schmelze die Oberfläche der BaTiO₃-Unterlage benetzt. Dieser Prozess läuft jedoch langsam ab (Temperaturintervall > 54 K). Außerdem ist eine Reduzierung des Additivvolumens in Abb. 4.20c zu beobachten. Offenbar wird die Additivschmelze in der Kontaktfläche mit Bariumtitanat besonders niedrigviskos und dringt in die offenen Poren der BaTiO₃-Unterlage (~ 5 %) ein.

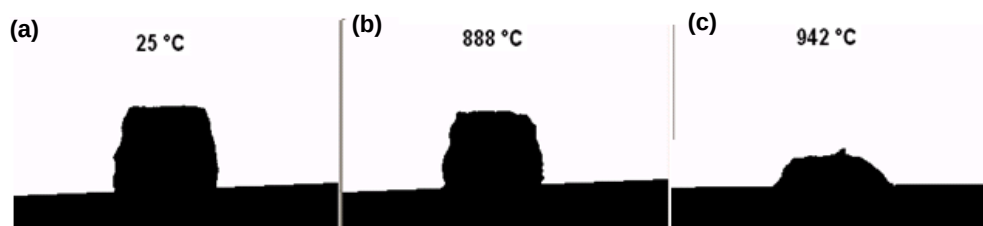


Abb. 4.20: Benetzungsverhalten des (Zn-B-Li-O)-Additivsystems auf einer BaTiO₃-Unterlage untersucht mittels Erhitzungsmikroskop.

Dielektrische Eigenschaften

Durch Zugabe von (Zn-B-Li-O)-Additiven sinkt die Dielektrizitätskonstante von Bariumtitanat (siehe Tabelle 4.1). Die Absenkung der Dielektrizitätskonstante durch Sinteradditive ist jedoch gering. Die Werkstoffe mit 3 Ma.-% und 5 Ma.-% (Zn-B-Li-O)-Additiven weisen jeweils relativ hohe Dielektrizitätskonstanten von 1800 bzw. 1617 auf.

Abb. 4.21 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der BaTiO₃-Probe mit Zusatz von 3 Ma.-% (Zn-B-Li-O) und des reinen Bariumtitanats. Die Temperatur des relativ schwach ausgeprägten ϵ_r -Maximums der BaTiO₃-Probe mit 3 Ma.-% (Zn-B-Li-O)-Additiven (BAM-18.1) ist mit 118 °C geringer als die des reinen Bariumtitanates (ca. 130 °C).

Trotz relativ geringer Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist die Kapazitätsänderung der Probe BAM-18.1 mit 3 Ma.-% (Zn-B-Li-O)-Additiven bei hohen (> 80 °C) und tiefen (< -10 °C) Temperaturen größer als ± 15 % (Abb. 4.22). Deswegen wurden Versatzmodifizierungen zur weiteren Reduzierung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante durchgeführt

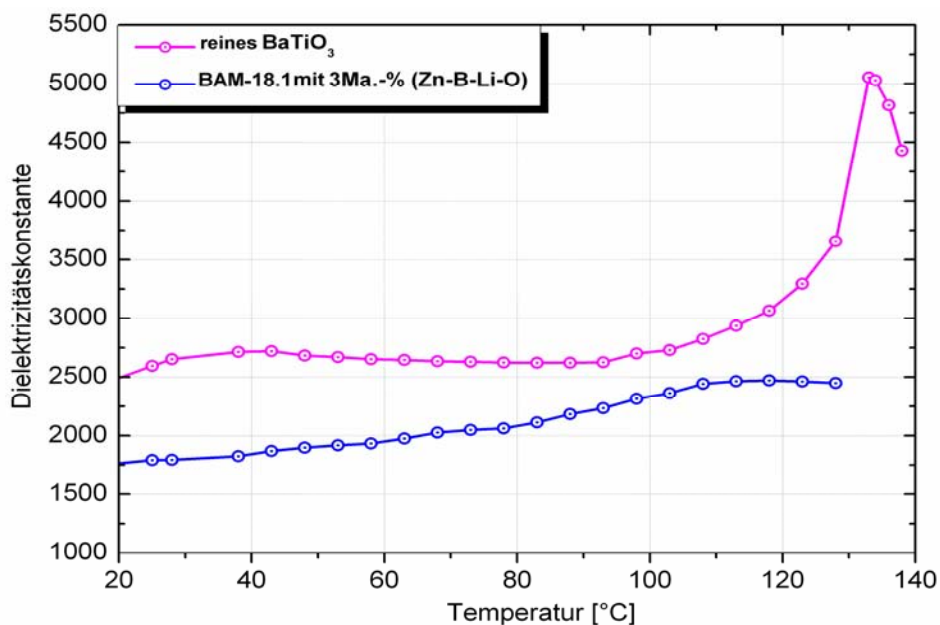


Abb. 4.21: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante für reines Bariumtitanat und die Probe BAM-18.1 mit 3 Ma.-% (Zn-B-Li-O)-Additiven.

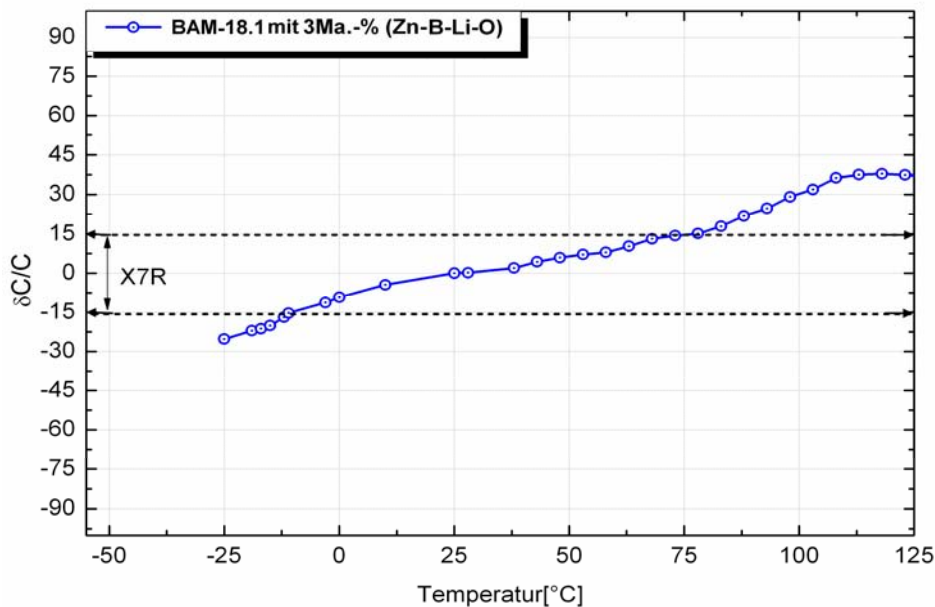


Abb. 4.22: Kapazitätsänderung mit der Temperatur für die Probe BAM-18.1 mit 3 Ma.-% (Zn-B-Li-O)-Additiven.

Einfluss der Nb₂O₅-Co₂O₃-Zusätze

Zunächst wurde die Auswirkung von Nb₂O₅-Co₂O₃-Zusätzen auf die dielektrischen Parameter der mit (Zn-B-Li-O)-Additivsystem versehenen BaTiO₃-Proben untersucht. Die Gründe für die Auswahl von Nb₂O₅-Co₂O₃ wurden bereits im Abschnitt 4.1.2 erläutert.

Den BaTiO₃-Proben mit (Zn-B-Li-O)-Additiven wurden Nb₂O₅-Co₂O₃ mit einem Mol-Verhältnis von Nb/Co = 2 in Mengen von 1, 1,5 und 1,8 Ma.-% zugesetzt. Diese Werkstoffe erreichen hohe Dichten nach dem Sintern bei 900 °C und weisen hohe Dielektrizitätskonstanten auf (siehe Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Einfluss der Nb₂O₅-Co₂O₃-Zugabe auf der Eigenschaften der mit (Zn-B-Li-O)-Additivsystem versehenen BaTiO₃-Proben.

Probenbezeichnung	Additive [Ma.-%]		Sinterparameter	Offene Porosität [%]	ϵ_r [25°C, 1kHz]	tan δ
	Zn-B-Li-O	Nb-Co-O				
BAM-18.1	3	-	900 °C / 2 h	3,5	1800	0,06
BAM-18.2	3,5	1	900 °C / 2 h	2,9	1967	0,02
BAM-18.3	3,5	1,5	900 °C / 2 h	0,8	2370	0,03
BAM-18.4	3,5	1,8	900 °C / 2 h	1	2604	0,03

Der Einfluss der Nb₂O₅-Co₂O₃-Zugabe auf die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist in Abb. 4.23 dargestellt. Mit zunehmendem Nb₂O₅-Co₂O₃-Gehalt verschiebt sich das ϵ_r -Maximum zu niedrigeren Temperaturen. Deswegen steigt auch die Dielektrizitätskonstante bei Raumtemperatur. Außerdem verändert sich die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit vom Nb₂O₅-Co₂O₃-Gehalt. Die Probe BAM-18.3 mit 1,5 Ma.-% Nb₂O₅-Co₂O₃ weist eine hohe Dielektrizitätskonstante von 2370 auf. Die Kapazitätsänderung im Temperaturbereich zwischen -10 °C und +90 °C ist kleiner als ± 15 %. Außerhalb dieses Temperaturbereichs ist sie jedoch größer als ± 15 %, und somit weicht das Verhalten von der gewünschten X7R-Charakteristik ab (Abb. 4.24).

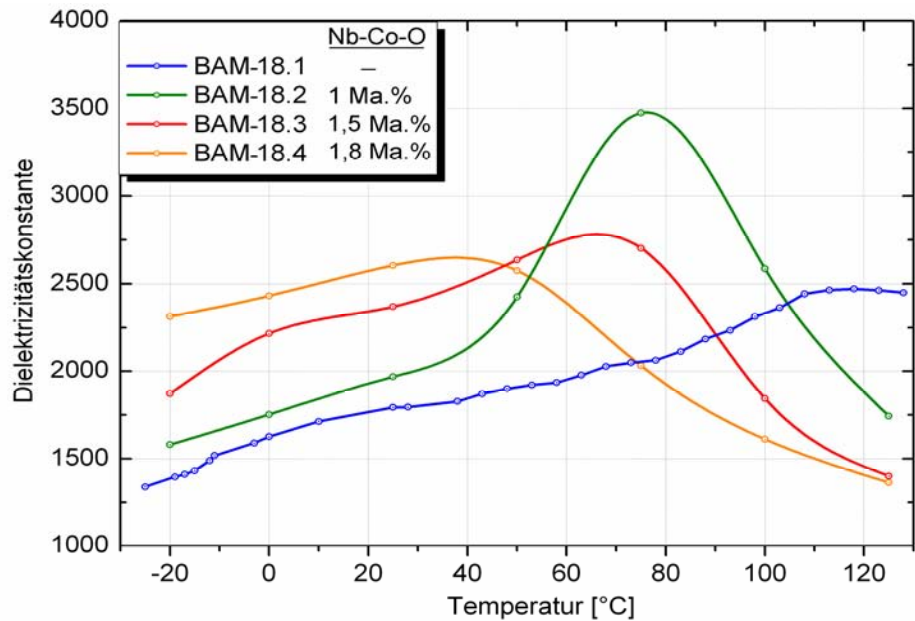


Abb. 4.23: Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der BaTiO₃-Proben mit Zn-B-Li-Nb-Co-O-Zusätzen; Einfluss der Nb₂O₅-Co₂O₃-Menge.

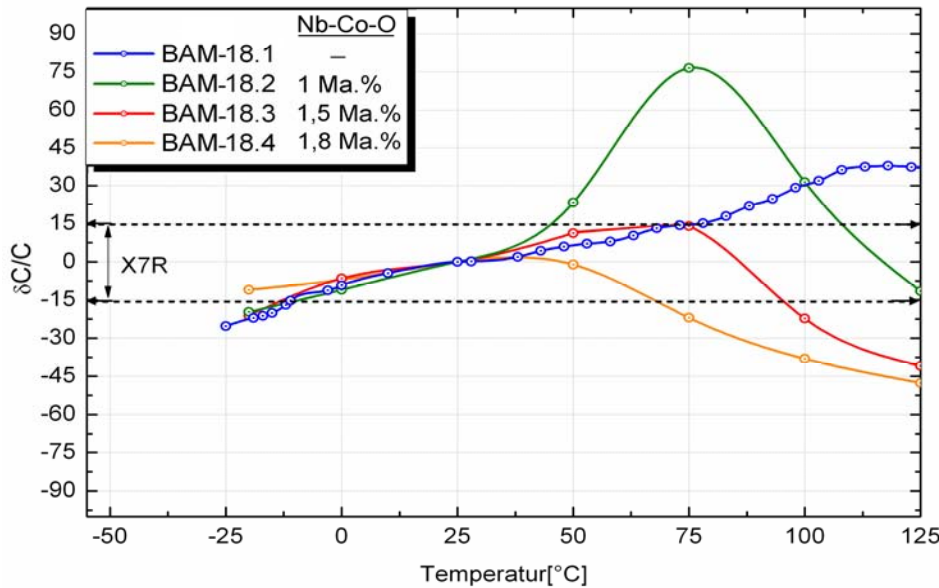


Abb. 4.24: Kapazitätsänderung mit der Temperatur für BaTiO₃-Proben mit Zn-B-Li-O-Zusätzen; Einfluss der Nb₂O₅-Co₂O₃-Menge.

Einfluss der Modifizierung vom (Zn-B-Li-O)-Additivsystem

Castelliz und Rutil [56] haben berichtet, dass durch Zugabe von 10 Mol-% Boroxid die Dielektrizitätskonstante von Bariumtitanat sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur abnimmt. Deshalb wurde in weiteren Versätzen der B_2O_3 -Gehalt im (Zn-B-Li-O)-Additivsystem erhöht, die Gesamtmenge blieb mit 3,5 Ma.-% jedoch konstant. Die Zusammensetzungen der (Zn-B-Li-O)-Additive für zwei neue Werkstoffe sind in einem Dreistoffsystem $ZnO-B_2O_3-Li_2O$ dargestellt (siehe Abb. 4.25).

Die Ergebnisse der Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften zeigen, dass durch Erhöhung des B_2O_3 -Gehalts im (Zn-B-Li-O)-Additivsystem die Dielektrizitätskonstante des Werkstoffs bei Raumtemperatur absinkt (siehe Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Eigenschaften der $BaTiO_3$ -Proben mit Zusatz von (Zn-B-Li-Nb-Co-O); Einfluss des $(ZnO-B_2O_3-Li_2O)$ -Verhältnisses.

Probenbezeichnung	Additive [Ma.-%]				Sinterparameter	Offene Porosität [%]	ϵ_r (25°C, 1kHz)	$\tan\delta$
	ZnO	B_2O_3	Li_2O	Nb-Co-O				
BAM-18.3	1,9	1	0,6	1,5	900 °C / 2 h	0,8	2370	0,03
BAM-18.5	1,3	1,7	0,5	1,5	900 °C / 2 h	3	1790	0,04
BAM-18.6	1	2,1	0,4	1,5	900 °C / 2 h	5	1280	0,03

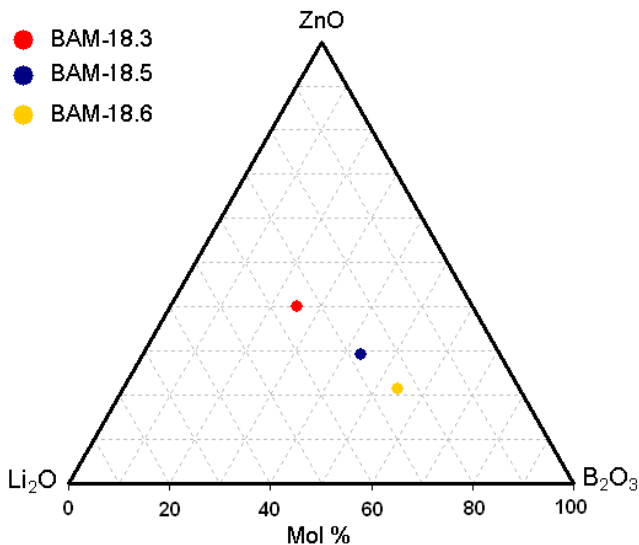


Abb. 4.25: Zusammensetzung der erprobten Additiv-Kombinationen im Dreistoffsystem $ZnO-B_2O_3-Li_2O$.

Es ist auch eine deutliche Reduzierung der Temperaturabhängigkeit der Kapazität und eine Verschiebung des ϵ_r -Maximums zu geringeren Temperaturen zu beobachten (Abb. 4.26). Die Kapazitätsänderung mit der Temperatur ist für die Probe BAM-18.6 mit dem höchsten B_2O_3 -Gehalt sehr gering und im untersuchten Temperaturbereich von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ kleiner als $\pm 15\text{ }%$. Aus dem Verlauf der Kurve der Probe BAM-18.6 kann man extrapolieren, dass diese Probe die X7R-Charakteristik (bis $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$) erfüllen kann.

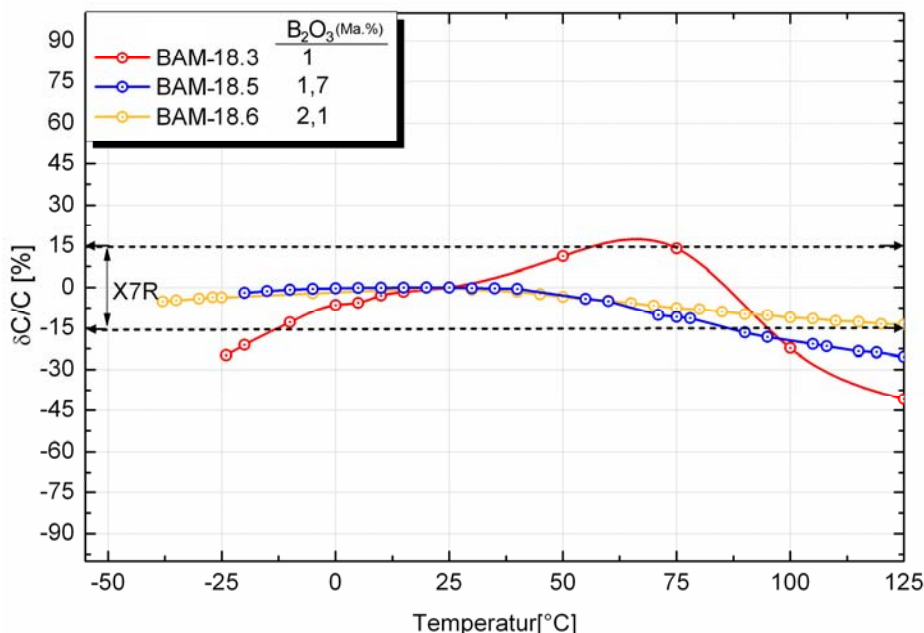


Abb. 4.26: Kapazitätsänderung mit der Temperatur der $BaTiO_3$ -Proben mit Zusätzen; Einfluss des $(ZnO-B_2O_3-Li_2O)$ -Verhältnisses.

Um den Einfluss von Li_2O und ZnO separat zu untersuchen, wurden die Proben BAM-18.7 mit höherem ZnO -Gehalt und BAM-18.8 mit höherem Li_2O -Gehalt hergestellt (Abb. 4.27). Die Ergebnisse der dielektrischen Parameter zeigen, dass durch Erhöhung des ZnO - bzw. Li_2O -Gehalts im $(Zn-B-Li-O)$ -Additivsystem der Probe BAM-18.6 die Dielektrizitätskonstante zunimmt, wobei der Anstieg der Dielektrizitätskonstante durch die Erhöhung des Li_2O -Gehalts (BAM-18.8) viel größer als durch die Erhöhung des ZnO -Gehalts (BAM-18.7) ist (siehe Tabelle 4.8).

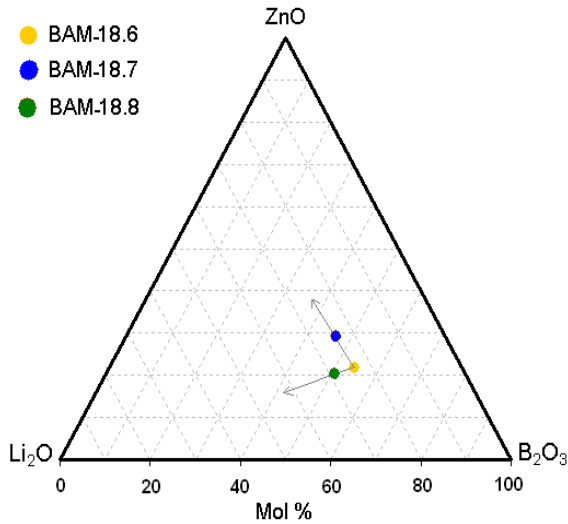


Abb. 4.27: Zusammensetzung der erprobten Additiv-Kombinationen im Dreistoffsystem $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$.

Tabelle 4.8: Eigenschaften der BaTiO_3 -Proben mit Zusatz von (Zn-B-Li-Nb-Co-O) ; Einfluss der Erhöhung des Anteils von Li_2O bzw. ZnO im (Zn-B-Li-O) -Additivsystem.

Probenbezeichnung	Additive [Ma.-%]				Sinterparameter	Offene Porosität [%]	ϵ_r $\tan\delta$	
	ZnO	B_2O_3	Li_2O	Nb-Co-O			(25 °C, 1 kHz)	
BAM-18.6	1	2,1	0,4	1,5	900 °C / 2 h	5	1280	0,03
BAM-18.7	1,3	1,8	0,4	1,5	900 °C / 2 h	8	1485	0,03
BAM-18.8	0,9	2,1	0,5	1,5	900 °C / 2 h	7,7	1690	0,03

Durch Erhöhung des ZnO - bzw. Li_2O -Gehalts im (Zn-B-Li-O) -Additivsystem steigt allerdings auch die Temperaturabhängigkeit der Kapazität (Abb. 4.28). Beide Proben BAM-18.7 und BAM-18.8 weichen von der X7R-Charakteristik ab.

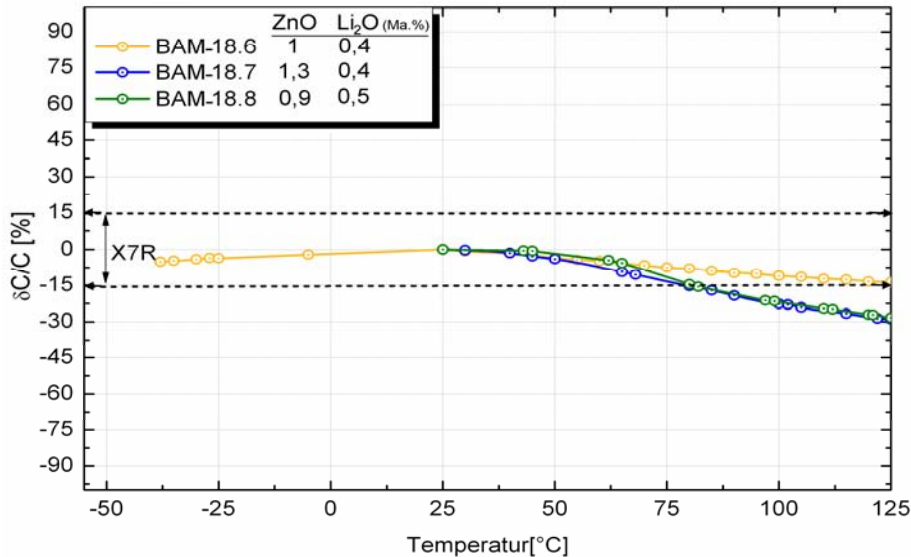


Abb. 4.28: Kapazitätsänderung mit der Temperatur der BaTiO₃-Proben mit Zn-B-Li-Nb-Co-O-Zusätzen; Einfluss des Li₂O- und ZnO-Gehaltes.

Aus prozesstechnischen Gründen ist es im Sinnen einer besseren Homogenität und Reproduzierbarkeit günstiger, wenn die Additive (in diesem Fall ZnO, B₂O₃ und Li₂O) in Form von feinem Glaspulver zugegeben werden. Deswegen wurde ein Versatz unter Verwendung eines (Zn-B-Li-O)-Glaspulvers mit hohem B₂O₃-Gehalt hergestellt (BAM-18.9). Die Herstellung von Glaspulver wurde in Abschnitt 3.3.1 ausführlich beschrieben. Die (Zn-B-Li-O)-Zusammensetzung des Glases ist relativ ähnlich wie die (Zn-B-Li-O)-Zusammensetzung der Probe BAM-18.6. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des (Zn-B-Li-O)-Glases sind in der Tabelle 4.9 zusammengestellt. Da das Glas sehr stabil im Wasser (nur 1 Ma.-% Gewichtsverlust nach 5 h im kochenden Wasser) ist, konnte die Feinstzerkleinerung dieses Glases in Wasser erfolgen.

Tabelle 4.9: Eigenschaften des (Zn-B-Li-O)-Glases in BAM-18.9 (Mazelev [95]).

Zusammensetzung [Mol %]			Schmelztemperatur	Tg	Dichte	Gewichtsverlust [Ma.-%]
ZnO*	B ₂ O ₃ *	Li ₂ O*	[°C]	[°C]	[g/cm ³]	5 h im kochenden Wasser
15	60	25	793	505	2,56	1

*: Das ZnO:B₂O₃:Li₂O-Molverhältnis für die Additive der Probe BAM-18.6 beträgt 22:54:24

Die dielektrischen Parameter der Probe BAM-18.9 mit diesem (Zn-B-Li-O)-Glas sind in Tabelle 4.10 aufgelistet. Die Dielektrizitätskonstante der Probe BAM-18.9 ist im Vergleich zu anderen Proben mit (Zn-B-Li-O)-Additivsystem geringer. Die Kapazitätsänderung mit der Temperatur ist jedoch für die Probe BAM-18.9 sehr gering (Abb. 4.29). Damit erfüllt auch dieser Werkstoff im untersuchten Temperaturbereich von -40 °C bis 125 °C die Forderungen an ein X7R-Verhalten. Im Abschnitt 4.2.1 wird jedoch gezeigt, dass die Probe BAM-18.9 im Vergleich zu Probe BAM-18.6 eine höhere Durchschlagfestigkeit und einen höheren spezifischen Widerstand aufweist.

Tabelle 4.10: Eigenschaften der BaTiO₃-Proben mit Zusatz von (Zn-B-Li)-Glas und (Nb-Co-O).

Probenbezeichnung	Additive [Ma.-%]		Sinterparameter	Offene Porosität [%]	ϵ_r (25°C, 1kHz)	tan δ
	Zn-B-Li-O-(Glas)	Nb-Co-O				
BAM-18.9	3,5	1,5	900 °C / 2 h	5,4	1110	0,024

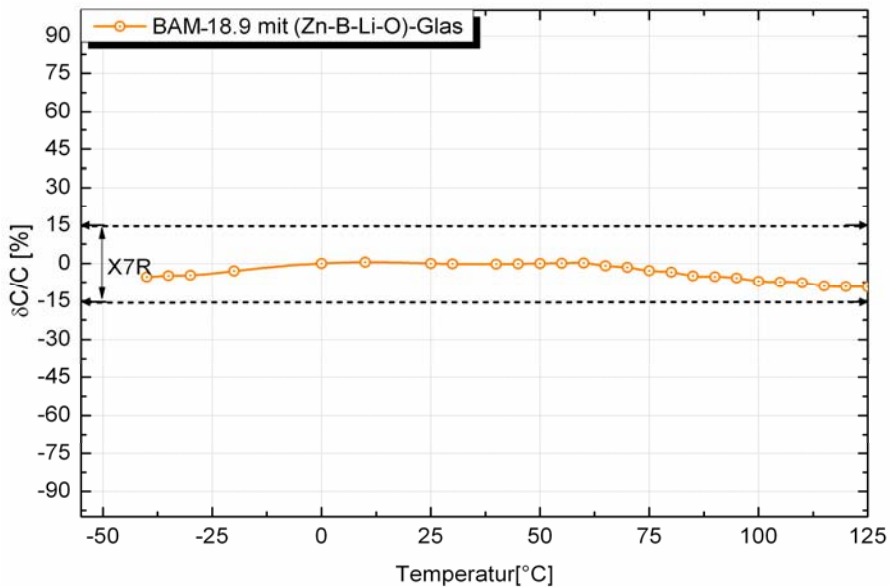


Abb. 4.29: Kapazitätsänderung mit der Temperatur der BaTiO₃-Proben mit Zusatz von (Zn-B-Li)-Glas und (Nb-Co-O).

Gefüge- und Elementanalyse

Abb. 4.30 zeigt das Gefügebild der BaTiO₃-Proben mit (Zn-B-Li-O)-Zusätzen gesintert bei 900 °C. Bei der Probe BAM-18.1 (ohne Nb₂O₅-Co₂O₃) ist ein gleichmäßiges und relativ feinkörniges Gefüge mit Korngrößen zwischen 0,2 μm und 2 μm zu beobachten (Abb. 4.30a). Durch gleichzeitige Zugabe von Nb₂O₅-Co₂O₃ (BAM-18.3) findet ein starkes

Kornwachstum während des Sinterns statt. Es entsteht ein grobkörniges Gefüge (Abb. 4.30b). Das starke Kornwachstum der $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ -haltigen Probe während des Sinterns kann durch die Modifizierung des (Zn-B-Li-O)-Additivsystems (BAM-18.6) gehemmt werden. Es entsteht dann wiederum ein sehr feinkörniges Gefüge mit Korngrößen zwischen 0,1 und 1 μm (Abb. 4.30c).

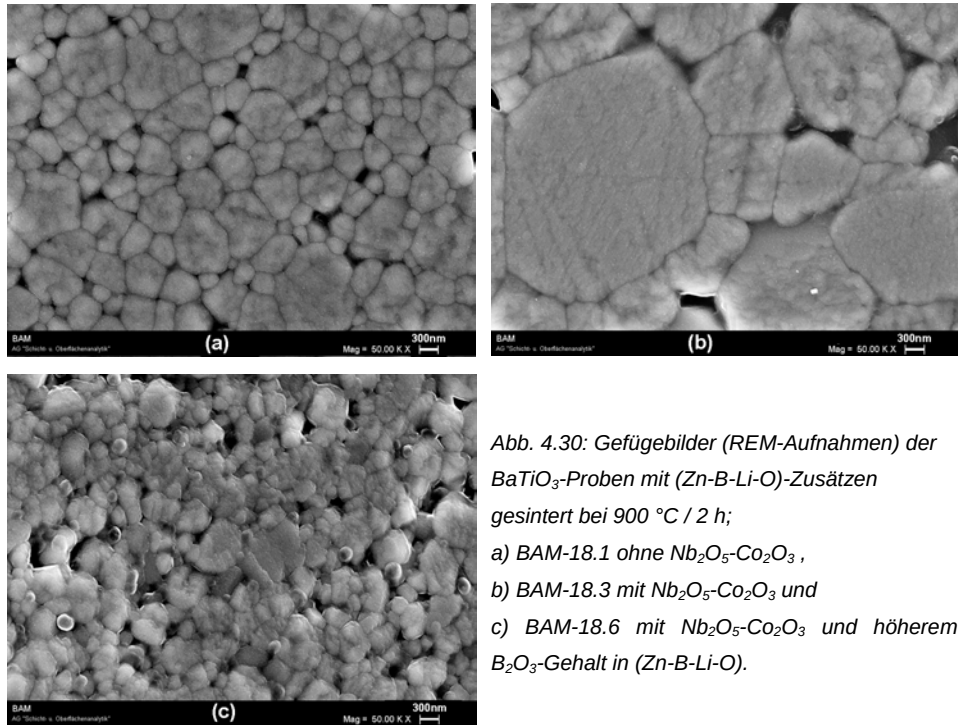


Abb. 4.30: Gefügebilder (REM-Aufnahmen) der BaTiO_3 -Proben mit (Zn-B-Li-O)-Zusätzen gesintert bei 900 °C / 2 h;
a) BAM-18.1 ohne $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$,
b) BAM-18.3 mit $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ und
c) BAM-18.6 mit $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ und höherem B_2O_3 -Gehalt in (Zn-B-Li-O).

Eine TEM-Aufnahme der Probe BAM-18.3 ist in Abb. 4.31 gezeigt. In einigen wenigen Körnern ist die *core-shell*-Struktur nachweisbar, wobei der *core*-Bereich vergleichsweise sehr klein ist. Die *core-shell*-Struktur kann auch anhand des EDX-Element-Mappings von Niob nachgewiesen werden. Die höhere Konzentration von Niob im Randbereich einiger Körner weist auf die Entstehung der *shell*-Struktur in diesen Körner hin (Abb. 4.32). Bei einigen Körnern ist dagegen eine relativ gleichmäßige Verteilung von Niob zu beobachten. Kobaltionen diffundieren nur sehr geringfügig in die Bariumtitanatkristalle und befinden sich zum großen Teil in Tripelbereichen, wo auch eine hohe Konzentration von Zink als Hauptbestandteil der niedrig schmelzenden Phase nachweisbar ist.

Aus dem Element-Mapping von Barium und Zink ist zu erkennen, dass Barium im Randbereich der zinkreichen, niedrig schmelzenden Phase nachweisbar ist.

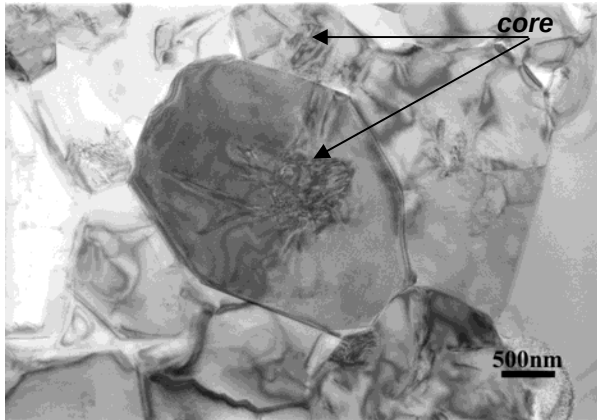


Abb. 4.31: TEM-Aufnahme der Probe BAM-18.3 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven.

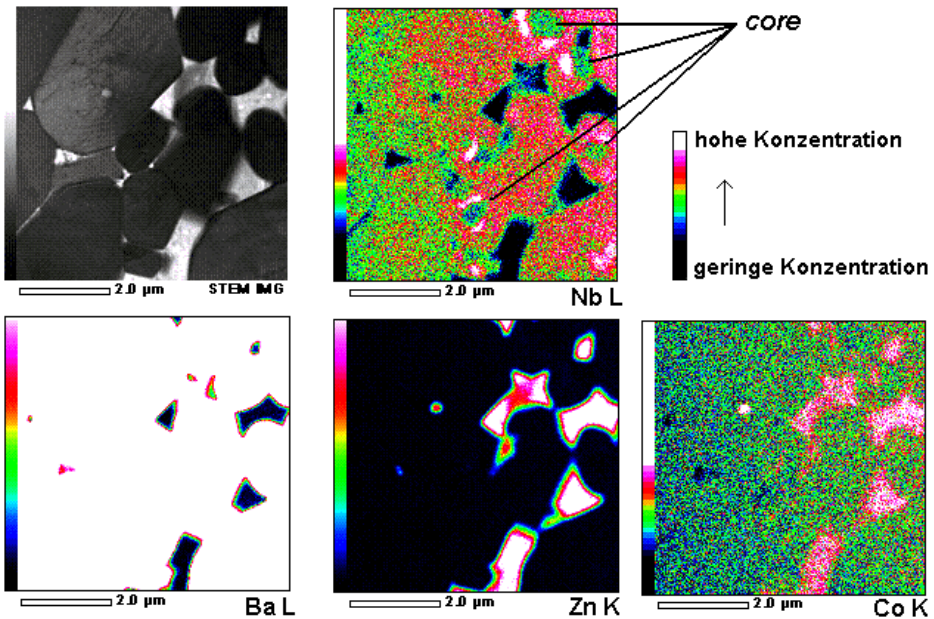


Abb. 4.32: EDX-Element-Mapping für die Probe BAM-18.3 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven.

Auch in der Probe BAM-18.6 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven und höherem B_2O_3 -Gehalt konnte mittels TEM eine *core-shell*-Struktur in vielen Kristallen nachgewiesen werden. In Abb. 4.33 ist die Domänenstruktur im Zentrum vieler Kristalle zu erkennen umgeben von unstrukturierten *shell*-Bereichen.

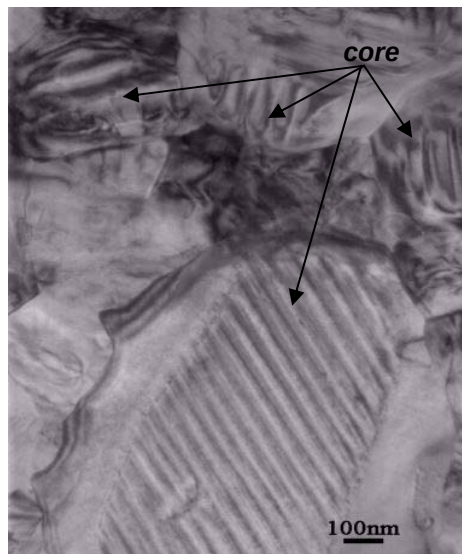


Abb. 4.33: Typische core-shell-Strukturen im Gefüge der Probe BAM-18.6 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven und höherem B_2O_3 -Gehalt (TEM-Aufnahme).

Aus der EDX-Linienanalyse eines Kristalls mit *core-shell*-Struktur (Abb. 4.34) ist zu erkennen, dass die Konzentration der Additivelemente Niob, Kobalt und Zink im *shell*-Bereich wesentlich höher als im *core*-Bereich ist.

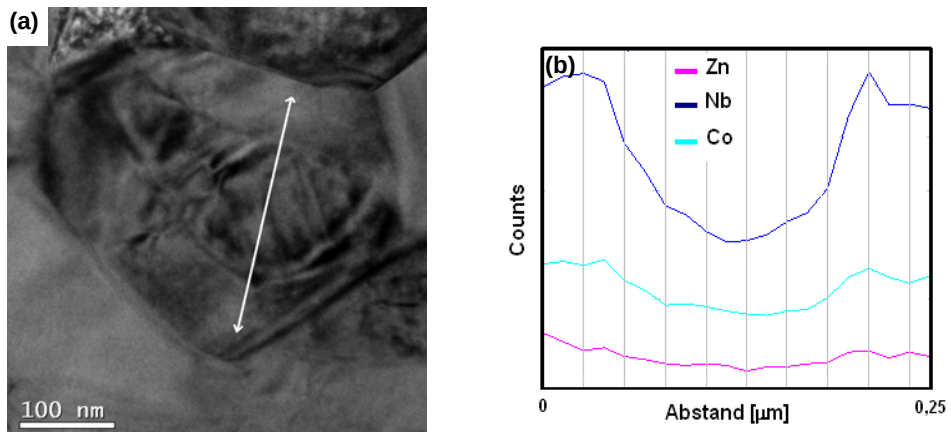


Abb. 4.34: TEM-Bild (a) und EDX-Analyse (b) der Elemente Niob, Kobalt und Zink entlang der im TEM-Bild eingezeichneten Linie durch ein Bariumtitanat-Kristall in der Probe BAM-18.6 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven und höherem B_2O_3 -Gehalt.

Diskussion

Durch die Zugabe von 3 Ma.-% (Zn-B-Li-O)-Additivkombination kann die Sintertemperatur von Bariumtitanat stark abgesenkt werden. Die Proben erreichen bei einer Sintertemperatur von 900 °C 95 % der Reindichte.

Der im Erhitzungsmikroskop bestimmte Erweichungspunkt der (Zn-B-Li-O)-Additivkombination beträgt etwa 890 °C und ist damit erheblich höher als die Temperatur des Schwindungsbeginns (ca. 730 °C). Der Beginn der Sinterung bei niedrigeren Temperaturen als der Erweichungspunkt des Sinteradditivs kann so erklärt werden, dass Elemente des Additivsystems mit BaTiO₃-Partikeln (große Kontaktfläche zwischen Additivsystem und Bariumtitanat) wechselwirken. Dadurch beschleunigen sich die Sinterabläufe und die Sinterung beginnt bei viel geringeren Temperaturen als der Erweichungspunkt des (Zn-B-Li-O)-Additivsystems.

Für die BaTiO₃-Probe mit 3 Ma.-% (Zn-B-Li-O)-Additiven (BAM-18.1) ist die Temperatur des ϵ_r -Maximums geringer als für das reine Bariumtitanat. Das Ersetzen von Ti⁴⁺-Ionen durch Li⁺- und Zn²⁺-Ionen in der BaTiO₃-Struktur ist verantwortlich dafür. Aufgrund des geringen Kornwachstums während des Sintervorgangs weist die BaTiO₃-Probe mit 3 Ma.-% (Zn-B-Li-O)-Additiven eine verringerte Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante auf. Durch die zusätzlichen Nb₂O₅-Co₂O₃-Additive verschiebt sich das ϵ_r -Maximum aufgrund der Substitution von Ti⁴⁺-Ionen durch Nb⁵⁺- und Co³⁺-Ionen zu tieferen Temperaturen. Durch das starke Kornwachstum bei Nb₂O₅-Co₂O₃-Zusatz kann die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante nicht wesentlich reduziert werden. Die Ergebnisse der TEM- und EDX-Analyse weisen darauf hin, dass eine starke Wechselwirkung zwischen BaTiO₃-Kristallen und dem (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additivsystem stattgefunden hat. Viele BaTiO₃-Partikel lösen sich vollständig oder zum großen Teil in der Flüssigphase. Durch Wiederausscheidung entstehen dann teilweise sehr große Niob und Kobalt enthaltende BaTiO₃-Kristalle. Das Gefüge enthält nach der Sinterung nur wenige Kristalle mit *core-shell*-Strukturen, wobei der *core*-Bereich klein ist. Das Kobalt, das sich zum großen Teil in der niedrig schmelzenden Phase aufgelöst hat, scheint hauptsächlich für diesen Effekt verantwortlich zu sein.

Das starke Kornwachstum der Nb₂O₅-Co₂O₃-haltigen Probe während des Sinterns kann durch die Erhöhung des B₂O₃-Gehalts im (Zn-B-Li-O)-Additivsystem gehemmt werden. Dadurch sinkt die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante stark ab. Die X7R-Charakteristik kann für die Proben mit dem höchsten B₂O₃-Gehalt (BAM-18.6 und BAM-18.9) im untersuchten Temperaturbereich oberhalb -40 °C erreicht werden. Die Entstehung von *core-shell*-Strukturen bei der Probe BAM-18.6 konnte in vielen Kristallen nachgewiesen werden.

4.1.4 Röntgenphasenanalyse (XRD)

Oberhalb der Curie-Temperatur von ca. 130 °C liegt Bariumtitanat in der kubischen Modifikation vor. Unterhalb dieser Curie-Temperatur tritt dann die tetragonale Phase des Bariumtitanats durch spontane Verzerrung der kubischen Elementarzelle auf (siehe Abschnitt 2.1.2). Bei den BaTiO_3 -Proben mit *core-shell*-Struktur weist der Shell-Bereich, der durch Einbau bestimmter Elemente in die BaTiO_3 -Struktur entsteht, bei Raumtemperatur eine kubische Struktur auf. Der Grund ist die Absenkung der Curie-Temperatur durch den Einbau der Fremdelemente. Der *core*-Bereich besteht dagegen aus reinem Bariumtitanat und ist deshalb bei Raumtemperatur tetragonal.

Abb. 4.35 zeigt XRD-Spektrum der reinen BaTiO_3 -Probe und der BaTiO_3 -Proben mit Zusätzen. Wie erwartet, weist reines Bariumtitanat eine tetragonale Phase auf. Bei den XRD-Spektren der BaTiO_3 -Proben mit Zusätzen ist die kubische Phase des Bariumtitanats als Hauptphase nachweisbar. Die charakteristische Spaltung der (200)/(002)-Reflexe, die in reinem Bariumtitanat durch die tetragonale Phase verursacht wird, ist nicht mehr zu erkennen.

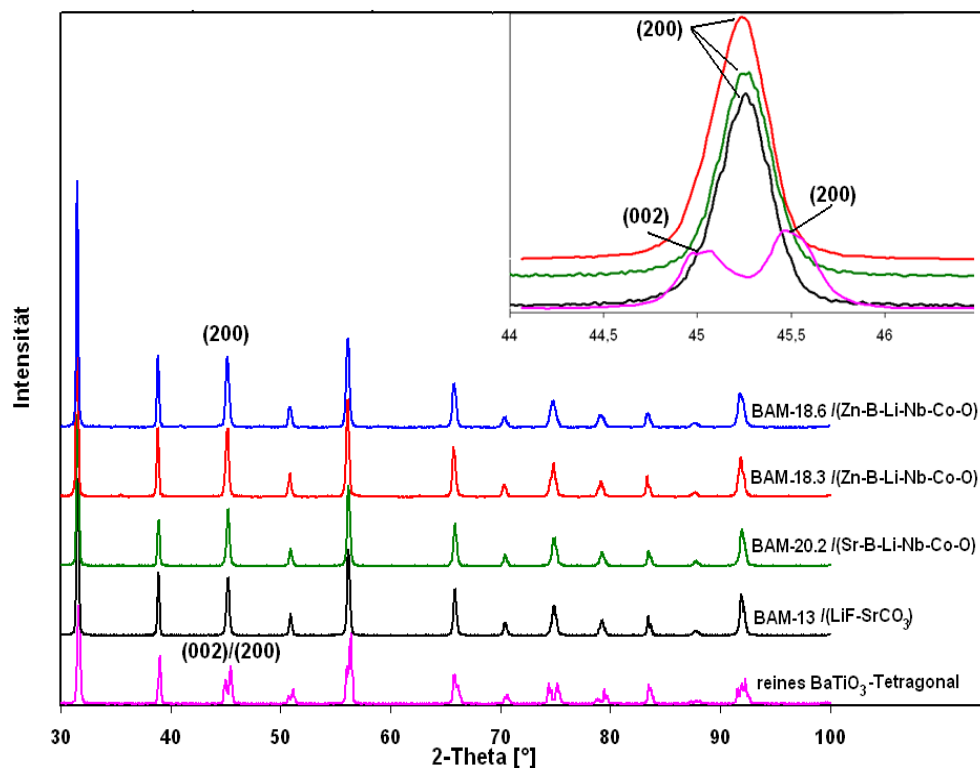


Abb. 4.35: XRD-Spektren der reinen BaTiO_3 -Probe und der BaTiO_3 -Proben mit Zusätzen.

Die Entstehung einer kubischen Phase bei den BaTiO_3 -Proben mit Zusätzen weist auch auf die Bildung der *core-shell*-Struktur hin. Das kann so erklärt werden, dass die Spannungen, die durch die kubischen *Shell*-Bereiche auf die tetragonalen *core*-Bereiche ausgeübt werden, die tetragonale Phase des *cores* deformieren und zu einer pseudokubischen Struktur führen [23,96]. Daher ist nur die kubische Phase in der XRD-Analyse nachweisbar. In den XRD-Spektren der BaTiO_3 -Proben wurde keine durch Zugabe der Sinteradditive bedingte Neubildung kristalliner Phasen beobachtet.

4.1.5 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist ein wichtiger Werkstoffkennwert, der besonders bei der Herstellung von Multikomponenten-Modulen eine entscheidende Rolle spielt (siehe Abschnitt 4.2.3). Der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde an gesinterten Stäben bestimmt. Thermische Ausdehnungskurven für die reine BaTiO_3 -Probe und für die BaTiO_3 -Proben mit Zusätzen sind in Abb. 4.36 dargestellt. Die kubisch-tetragonale Phasenumwandlung, die in der Ausdehnungskurve von reinem Bariumtitanat bei ca. 130 °C erkennbar ist, fehlt in der Ausdehnungskurve der BaTiO_3 -Proben mit Zusätzen. Aus diesem Grund ist der gemessene Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 400 °C für reines Bariumtitanat kleiner als der für BaTiO_3 -Proben mit Zusätzen (siehe Tabelle 4.11).

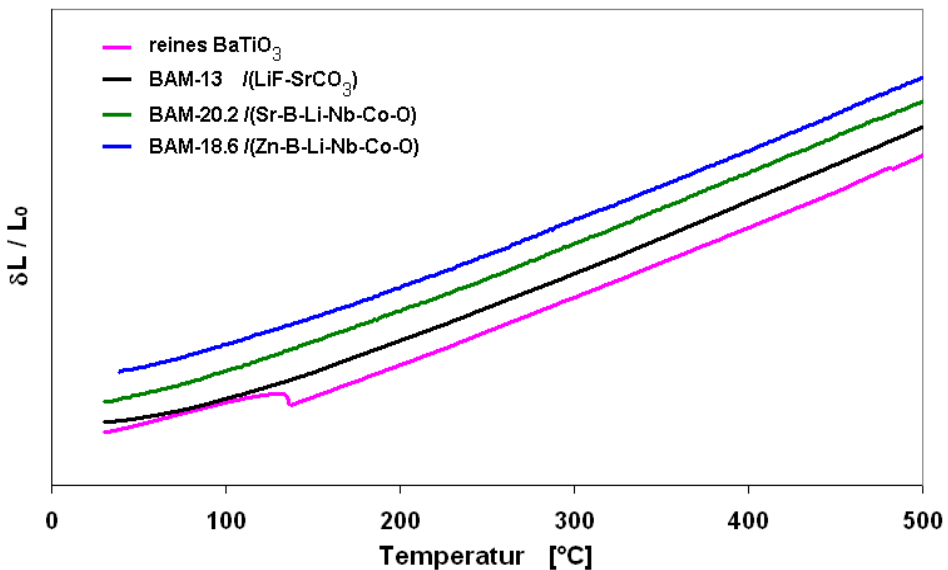


Abb. 4.36: Thermische Ausdehnungskurven für die reine BaTiO_3 -Probe und für BaTiO_3 -Proben mit Zusätzen.

Tabelle 4.11: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der Kondensatorwerkstoffe.

Probenbezeichnung	Additivsystem [Ma.-%]	Sinterparameter	α (30 °C – 400 °C) [ppm/K]
Reines BaTiO ₃	Keine	1300 °C / 2 h	10,47
BAM-13	2 (LiF-SrCO ₃)	900 °C / 2 h	11,73
BAM-20.2	5 (Sr-B-Li-Nb-Co-O)	900 °C / 2 h	11,75
BAM-18.6	5 (Zn-B-Li-Nb-Co-O)	900 °C / 2 h	11,65

Die linearen Ausdehnungskoeffizienten α der BaTiO₃-Proben mit Zusätzen im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 400 °C liegen zwischen 11,65 ppm/K und 11,75 ppm/K. Das Fehlen der kubisch-tetragonalen Phasenumwandlung in der Ausdehnungskurve der BaTiO₃-Proben mit Zusätzen bestätigt auch die Ergebnisse der XRD-Analyse (siehe Abschnitt 4.1.4).

4.2 Herstellung niedrig sinternder Kondensatorfolien und Aufbau von LTCC-Multilayern

Den zweiten Komplex dieser Arbeit bildeten die Herstellung der für die Applikation relevanten keramischen Folien und die Integration der neuen, niedrig sinternden Kondensatorwerkstoffe in LTCC-Module. Zuerst musste überprüft werden, ob die an gesinterten Presslingen gemessenen Werkstoffkennwerte auch an gesinterten keramischen Folien erreicht werden können. Weiterhin wurde die Kompatibilität der niedrig sinternden Kondensatorwerkstoffe bezüglich Silber, LTCC-Basisfolien und Ferritfolien untersucht.

4.2.1 Werkstoffkennwerte der neuen Kondensatorwerkstoffe im Vergleich der Herstellungsverfahren

Fünf ausgewählte Kondensatorwerkstoffe, BAM-13 mit (LiF-SrCO₃)-Additiven, BAM-20.2 mit (Sr-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven, BAM-18.3 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven, BAM-18.6 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven / höherem B₂O₃-Gehalt und BAM-18.9 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven / (Zn-B-Li-O) als Glas, wurden zu Folien verarbeitet. Das Verfahren zur Folienherstellung ist ausführlich im Abschnitt 3.3.3 beschrieben. Die Verdichtungsparameter und die dielektrischen Parameter, gemessen an gesinterten Folien bzw. Laminaten, werden in Tabelle 4.12 mit den an gesinterten Presslingen gemessenen Werten verglichen. Die Lamine weisen überwiegend höhere Dielektrizitätskonstanten (ϵ_r) und geringere dielektrische Verluste ($\tan\delta$) als die Presslinge auf. Ursachen sind höhere Rohdichten und damit geringere Porengehalte der gesinterten Lamine. Die bessere

Verdichtung der Lamine resultiert aus der besseren Homogenität der Grünfolie und ihrer höheren Gründichte.

Tabelle 4.12: Eigenschaften der gesinterten Kondensatorwerkstoffe, Vergleich zwischen gesinterten Presslingen und Laminaten.

Probenbezeichnung	Additivsystem	Sinterparameter	Trockengepresste Proben / Lamine			
			Rohdichte	Offene Porosität	ϵ_r	$\tan\delta (\times 10^{-3})$
			[g/cm ³]	[%]	(bei 25°C, 1kHz)	
BAM-13	(LiF-SrCO ₃)	900 °C* / 2 h	5,84 / 5,90	0,8 / 0,2	3590 / 3350	38 / 14
BAM-20.2	(Sr-B-Li-Nb-Co-O)	900 °C / 2 h	5,57 / 5,71	3,7 / 0,4	2470 / 2897	60 / 17
BAM-18.3	(Zn-B-Li-Nb-Co-O)	900 °C / 2 h	5,67 / 5,70	0,8 / 0,0	2370 / 3009	30 / 24
BAM-18.6	(Zn-B-Li-Nb-Co-O)	900 °C / 2 h	5,34 / 5,67	5,0 / 0,8	1280 / 1600	30 / 15
BAM-18.9	(Zn-B-Li-Nb-Co-O)	900 °C / 2 h	5,27 / 5,61	5,4 / 0,4	1110 / 1220	24 / 8

*: Die Lamine wurden bei 860 °C / 2 h gesintert.

Weiterhin wurden Multilayer-Kondensatoren, bestehend aus bis zu 52 dünnen Folien, aus den Versätzen BAM-18.3 und BAM-18.9 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven hergestellt. Die Schichtdicken der Grünfolien lagen zwischen 30 µm und 60 µm. Die Eigenschaften der Kondensatorwerkstoffe konnten auch in Multilayer-Kondensatoren reproduziert werden. Es wurden Multilayer-Kondensatoren mit einer Gesamtkapazität bis zu 2,6 µF hergestellt. Abb. 4.37 zeigt den Querschnitt eines Multilayer-Kondensators aus dem Werkstoff BAM-18.9 mit Silberleiterbahnen nach dem Co-firing bei 900 °C.

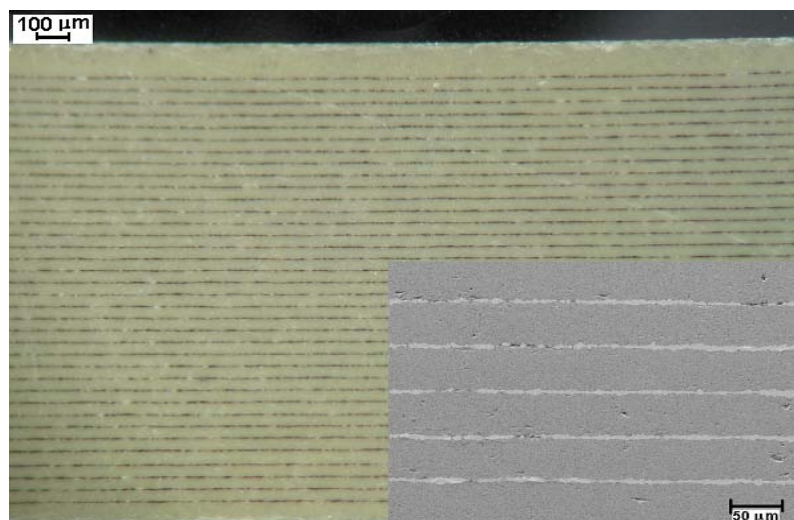


Abb. 4.37: Lichtmikroskopisches Bild eines Anschliffs von einem gesinterten Multilayer-Kondensators mit Silberleiterbahnen im Auflicht; rechts unten: Vergrößerte Detailabbildung.

Es sind keine Risse bzw. Delaminationen im Gefügebild zu beobachten. Es wurden Porositäten von $\leq 2\%$ an den Multilayer-Kondensatoren bestimmt.

Temperaturabhängigkeit

Die Änderungen der Kapazität bzw. Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur für gesinterte Lamine und Presslinge ist in Abb. 4.38 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass das Temperaturverhalten der Lamine sich nur sehr geringfügig vom Temperaturverhalten der trockengepressten Proben unterscheidet. Die geringe Temperaturabhängigkeit der Kapazität bei den Proben BAM-18.6 und BAM-18.9 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven wurde auch in Laminen aus diesen Werkstoffen erreicht.

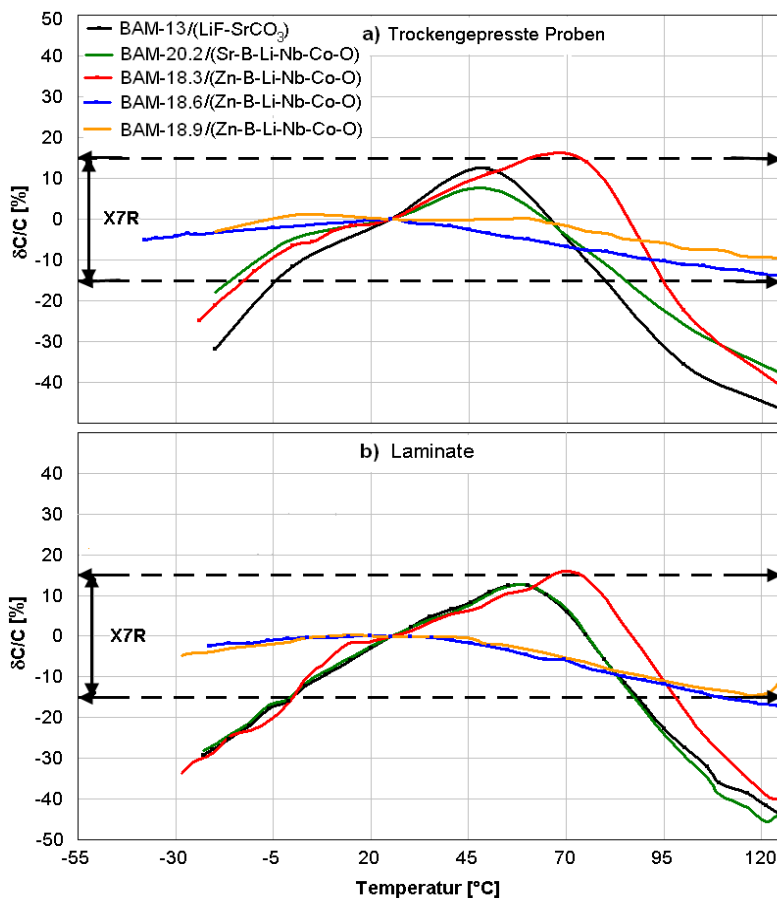


Abb. 4.38: Die Kapazitätsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur für trockengepresste Proben (a) und für Lamine (b), jeweils gesintert bei 900 °C.

Frequenzabhängigkeit

Die Frequenzabhängigkeit der Kapazität bzw. Dielektrizitätskonstante und des dielektrischen Verlusts gemessen an bei 900 °C gesinterten Laminaten ist in Abb. 4.39 und 4.40 dargestellt. Die Kapazitäten sinken mit steigender Frequenz sehr langsam in Richtung Relaxationsfrequenz, während die dielektrischen Verluste langsam steigen. Die Relaxationsfrequenz der Werkstoffe liegt zwischen 2×10^6 Hz und 14×10^6 Hz. Aufgrund der sehr geringen Kapazitätsschwankungen im Frequenzbereich zwischen 1 kHz und 1 MHz können alle Werkstoffe in diesem Frequenzbereich eingesetzt werden.

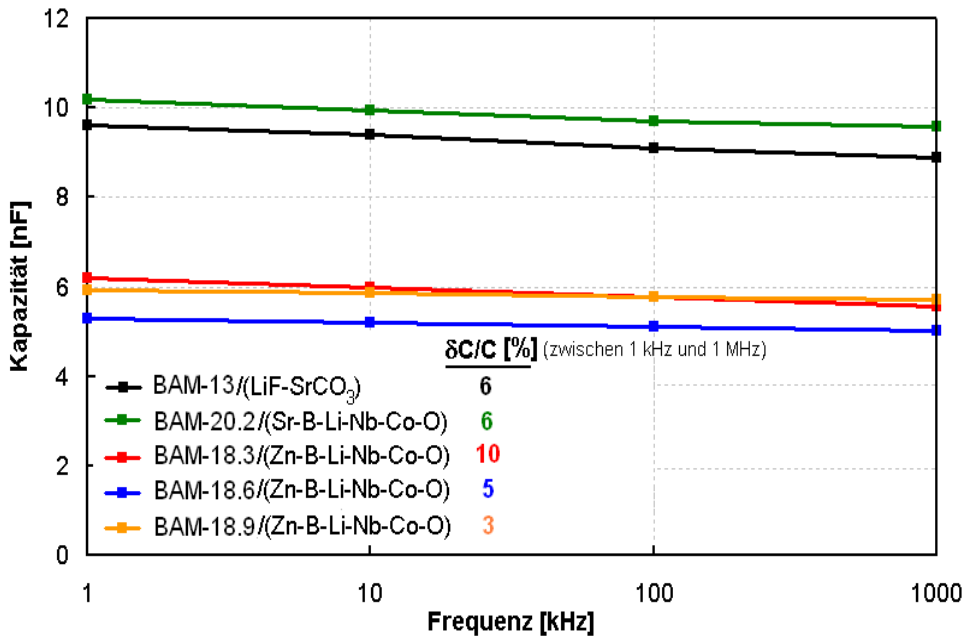


Abb. 4.39: Die Kapazitätsänderung verschiedener Lamine in Abhängigkeit von der Frequenz.

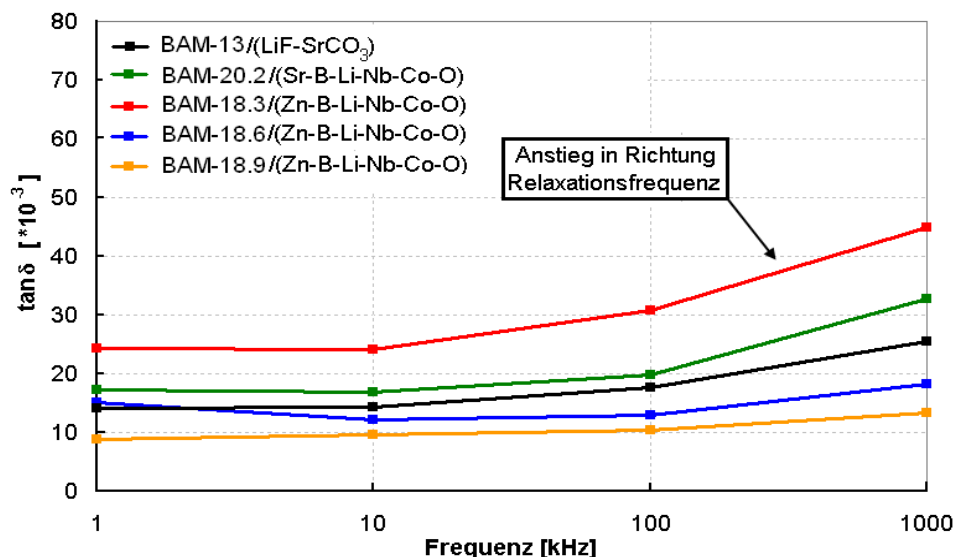


Abb. 4.40: Die Änderung des dielektrischen Verlusts ($\tan \delta$) verschiedener Lamine in Abhängigkeit von der Frequenz.

Durchschlagfestigkeit

Die elektrische Durchschlagfestigkeit ist ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung von Hochspannungskondensatoren. Da für die geplanten Applikationen dünne Kondensatorfolien erforderlich sind, wurde die Durchschlagfestigkeit an entsprechend dimensionierten Kondensatorfolien bzw. Laminaten bestimmt. Die Durchschlagfestigkeit verschiedener Kondensatorwerkstoffe gesintert bei 900 °C / 2 h ist in Tabelle 4.13 aufgelistet.

Tabelle 4.13: Durchschlagfestigkeiten der bei 900 °C gesinterten Lamine.

Probenbezeichnung	Additivsystem	Messungsort	Probendicke [μm]	Durchschlagfestigkeit [kV/mm]
BAM-13	LiF-SrCO ₃	FMP	80	33
BAM-20.2	Sr-B-Li-Nb-Co-O	FMP	145	25
BAM-18.3	Zn-B-Li-Nb-Co-O	FMP	69	40
BAM-18.6	Zn-B-Li-Nb-Co-O	FMP	114	8
BAM-18.6	Zn-B-Li-Nb-Co-O	BAM	261	9,4
BAM-18.9	Zn-B-Li-Nb-Co-O	FMP	76	28
BAM-18.9	Zn-B-Li-Nb-Co-O	BAM	195	30

Alle Kondensatorwerkstoffe mit Ausnahme der Probe BAM-18.6 weisen hohe Durchschlagfestigkeiten deutlich oberhalb des Zielwertes von 20 kV/mm auf. Die Ergebnisse der parallel an der BAM und beim Kooperationspartner (Friwo Mobile Power GmbH / FMP, Ostbevern, D) durchgeführten Durchschlagfestigkeitsmessungen stimmen gut überein.

Die geringere Durchschlagfestigkeit der Probe BAM-18.6 kann nicht auf die Zusammensetzung dieses Materials zurückgeführt werden, da die Additivkombinationen in den Proben BAM-18.6 und BAM-18.9 sehr ähnlich sind. Die stark differierenden Durchschlagfestigkeiten wurden vermutlich durch eine unterschiedliche Pulveraufbereitung beider Proben verursacht. Die (Zn-B-Li-O)-Additive wurden bei der Probe BAM-18.9 als feingemahlenes Glas und bei der Probe BAM-18.6 als Oxide und Karbonate zugegeben, was zu Gefügeunterschieden führte. Da die Durchschlagfestigkeit stark von der Materialhomogenität und insbesondere von Poren abhängig ist (siehe Abschnitt 2.1.1), zeigt das im Vergleich homogenere Gefüge der Probe BAM-18.9 mit den kleineren Poren eine höhere Durchschlagfestigkeit im Vergleich zur Probe BAM-18.6.

Spezifischer elektrischer Volumenwiderstand

Um auszuschließen, dass die Additive den Isolationswiderstand des Dielektrikums beeinträchtigt haben, wurde der spezifische Volumenwiderstand an den Proben BAM-18.3, BAM-18.6 und BAM-18.9, die alle drei (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven enthalten, bestimmt. Die Messergebnisse des spezifischen Volumenwiderstands bei Raumtemperatur sind in Tabelle 4.14 aufgelistet. Die Ergebnisse der spezifischen Widerstandsmessungen zeigen, dass der Additivzusatz den Isolationswiderstand nicht stark beeinflusst. Die drei Kondensatoren weisen einen relativ hohen spezifischen Widerstand auf, wobei der spezifische Widerstand der Probe BAM-18.9, bei der die (Zn-B-Li-O)-Additive als Glas zugegeben wurden, ca. 2 Größenordnungen größer als derjenige der Probe BAM-18.6, bei der die (Zn-B-Li-O)-Additive als Oxide und Karbonate zugegeben wurden, ist. Ursache könnte eine unzureichende Homogenität der Additive in der Probe BAM-18.6 sein. Die inhomogene Verteilung von Elementen wie Zn und Li in der BaTiO₃-Matrix kann die Entstehung von zusätzlichen Ladungsträgern z.B. Sauerstoffleerstellen verursachen und den elektrischen Widerstand der Probe (BAM-18.6) senken. Außerdem kann der Zusatz von (Zn-B-Li-O)-Additiven als Glas in die Probe BAM-18.9 die Bildung einer dünnen isolierenden Glasschicht um die Bariumtitanatpartikel während des Sinterns und eine Erhöhung des spezifischen Widerstands verursachen.

Tabelle 4.14: Spezifischer elektrischer Widerstand der BaTiO₃-Proben mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O) Additiven.

Probenbezeichnung	reines BaTiO ₃	BAM-18.3	BAM-18.6	BAM-18.9
Spezifischer elektrischer Volumenwiderstand [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$10^{10} - 10^{12} *$	$(2,7 \pm 0,1) \times 10^{12}$	$(1,08 \pm 0,3) \times 10^{11}$	$(1,56 \pm 0,4) \times 10^{13}$

*: [97,98]

4.2.2 Kompatibilitätsuntersuchungen bezüglich Silber

Silber hat eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit und ist außerdem im Vergleich zu anderen klassischen Leitermaterialien wie Gold und Platin besonders kostengünstig. Deswegen wird Silber oft als Leitermaterial in LTCC-Modulen verwendet. Um Silber auch bei niedrig sinternden Kondensatorwerkstoffen einsetzen zu können, muss überprüft werden, ob die neuen Kondensatorwerkstoffe mit Silber kompatibel sind [99].

Zur Kompatibilitätsuntersuchung wurde die WDX-Spektroskopie eingesetzt. In Abb. 4.41 a und b ist die Silberkonzentration in den die Leiterbahn umgebenden Keramiken BAM-13 mit (LiF-SrCO₃)-Additiven und BAM-18.1 mit (ZnO-B₂O₃-Li₂O)-Additiven mittels Linescan visualisiert.

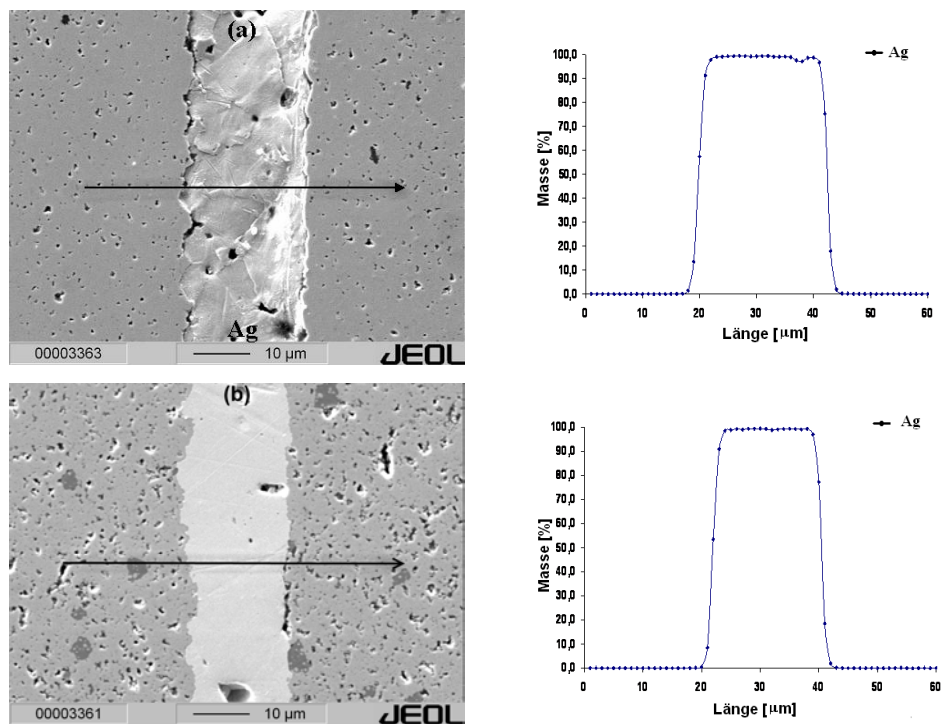


Abb. 4.41: Silberkonzentration in der Leiterbahnumgebung, analysiert mittels WDX-Spektroskopie (Linescan), a) Probe BAM-13 mit (LiF-SrCO₃)-Additiven und b) Probe BAM-18.1 mit (ZnO-B₂O₃-Li₂O)-Additiven.

Die Untersuchungen belegen eine gute Kompatibilität der neuen Kondensatorwerkstoffe mit kommerziellen Silberpasten. Während des 2-stündigen Co-firings bei 900 °C diffundiert offenbar kein Silber in die Keramik. Zudem sind keine Gefügedefekte in der Grenzfläche zwischen Silber und Keramik als Folge von möglichen Grenzflächenreaktionen zu erkennen.

Die Silberkonzentration um Leiterbahnen in einem aus dem Kondensatorwerkstoff BAM-18.9 mit ZnO-B₂O₃-Li₂O-Nb₂O₅-Co₂O₃-Additiven aufgebauten Multilayer ist in Abb. 4.42 dargestellt. Silber in der die Leiterbahn umgebenden Keramik wurde hier ebenfalls nicht nachgewiesen. Damit weist der Werkstoff BAM-18.9 eine gute Kompatibilität mit Silber nach dem Co-firing bei 900 °C auf.

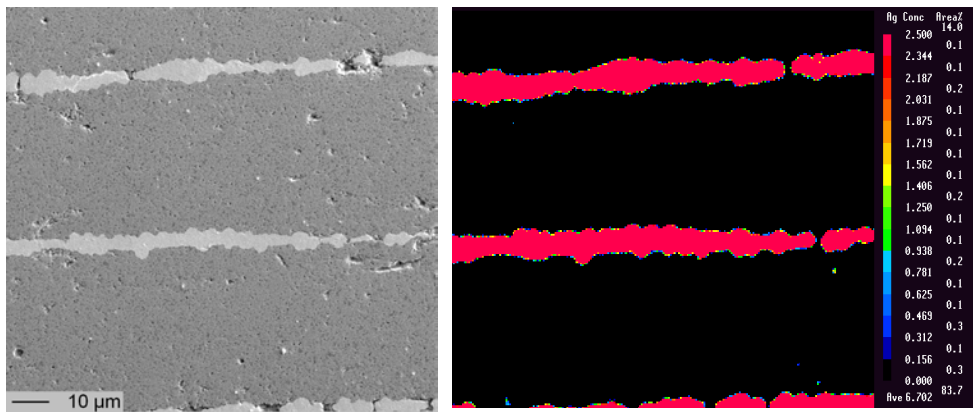


Abb. 4.42: Silberkonzentration in der Leiterbahnumgebung in einem Multilayer-Kondensator aus dem Werkstoff BAM-18.9 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven, analysiert mittels WDX-Spektroskopie (Flächenscan); Rot: hohe Ag-Konzentration.

4.2.3 Kompatibilitätsuntersuchungen bezüglich LTCC-Basisfolien

Um ein fehlerfreies Co-firing eines Multilayer-Moduls aus niedrig sinternden Kondensatorfolien und LTCC-Basisfolien zu ermöglichen, musste zunächst eine geeignete Basisfolie gefunden bzw. entwickelt werden.

Die erste Forderung an geeignete Basisfolien ist ein an den Kondensatorwerkstoff angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient [72]. Alle Bariumtitanat-basierten Kondensatorwerkstoffe haben thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha > 10$ ppm/K, die deutlich größer als die Ausdehnungskoeffizienten von Standard-LTCC-Basiswerkstoffen ($\alpha \leq 7$ ppm/K) sind. Bereits geringfügig unterschiedliche thermische Ausdehnungs-

koeffizienten der Folienwerkstoffe führen in einem Multilayer zur Rissbildung während der Abkühlphase nach dem Sintern.

Die zweite Forderung beinhaltet ein zumindest ähnliches Schwindungsverhalten von Basisfolie und Kondensatorfolie. Ein Dichtsintern beider Folienlagen im Verbund kann nur erzielt werden, wenn die Schwindungskurven beider Komponenten weitgehend identisch verlaufen. Andernfalls wird die Schwindung in lateraler Richtung behindert (constrained sintering) und speziell die Kondensatorwerkstoffe, die im Gegensatz zu Basiswerkstoffen keinen hohen Glasanteil beinhalten, sind nicht in der Lage, dies durch erhöhte Schwindung in vertikaler Richtung auszugleichen. Die Kondensatorfolie bleibt in diesem Fall porös. Stark unterschiedliche Schwindungsverläufe können auch zur Zerstörung des Multilayers während des Sinterns führen.

Die dritte Forderung an geeignete Basisfolien betrifft die Reaktivität zwischen Kondensator- und Basisfolien. Grenzflächenreaktionen und Diffusion einzelner Werkstoffkomponenten aus der Basisfolie in die Kondensatorfolie und umgekehrt während des Sinterns müssen verhindert bzw. minimiert werden. Andernfalls können die Eigenschaften beider Werkstoffe verändert und damit deren Funktionalität gefährdet werden.

Die Entwicklung einer Basisfolie, die alle oben genannten Voraussetzungen erfüllen kann, ist eine große Herausforderung. In dieser Arbeit wurden Erfahrungen und Entwicklungen, die im Zusammenhang mit dem vom BMBF geförderten Projekt NIKOL [4] erreicht wurden, genutzt. Es wurden drei verschiedene Basisfolien mit relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ausgewählt und zur Herstellung von Kombinationslaminaten verwendet. Die Eigenschaften der Basiswerkstoffe sind in Tabelle 4.15 zusammengestellt.

Tabelle 4.15: Eigenschaften der ausgewählten Basiswerkstoffe.

Probenbezeichnung	α (30 °C – 400 °C) [ppm/K]	Rohdichte [g/cm ³]	ϵ_r	$\tan\delta$ ($\times 10^{-3}$)
			(bei 25°C und 1 MHz)	
CT707	9,2	2,9	6,4	4,5
BAM-506	9,8	3	7	0,6
BAM-474	10,1	2,7	5,5	1,1

CT707 ist eine kommerzielle Basisfolie der W. C. Heraeus GmbH, Hanau, D. Die LTCC-Basisfolien BAM-506 und BAM-474 wurden an der BAM entwickelt. Die Schwindungskurven dieser Basisfolien sind in Abb. 4.43 dargestellt.

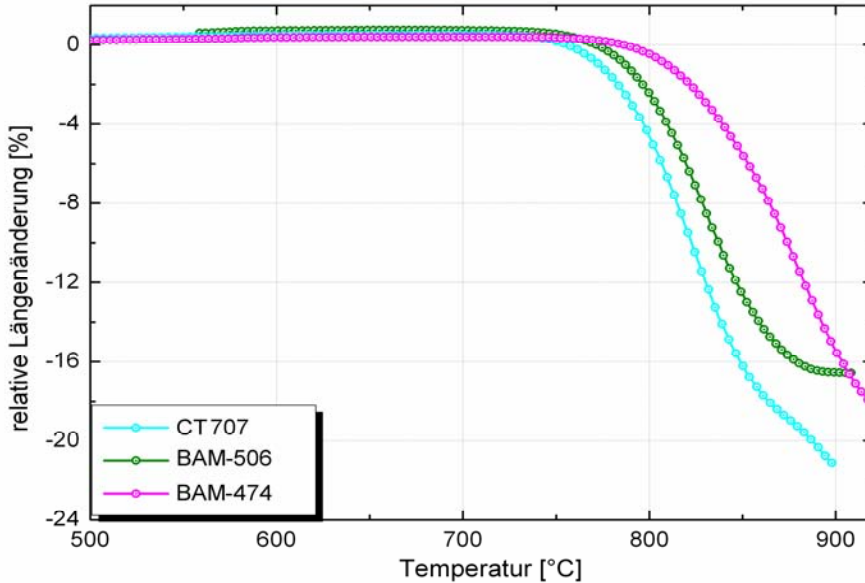


Abb. 4.43: Schwindungskurven der eingesetzten Basiswerkstoffe.

Der Werkstoff CT707 beginnt bei niedrigeren Temperaturen als die beiden anderen Basisfolien zu schwinden. Der Glasanteil dieser Probe wird ab einer Temperatur von 870 °C so weich, dass die Probe unter dem kleinen Druck (0,25 N) des Dilatometerstempels immer weiter schwindet, obwohl die maximale Längenschwindung bereits erreicht wurde. Der Versatz BAM-506 enthält dagegen ein kristallisierendes Glas, wodurch die Schwindung bei ca. 890 °C (Sinterblockade) gestoppt wird. Der Versatz BAM-474 enthält ein Glas mit hoher Glasübergangstemperatur (T_g), so dass die Schwindung zu deutlich höheren Temperaturen verschoben ist.

Zuerst wurden CT707-Folien mit zwei verschiedenen Kondensatorfolien BAM-13 mit (LiF-SrCO₃)-Additiven und BAM-18.6 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven kombiniert. Der Versatz BAM-13 enthält nur 2 Ma.-% Additive, während die Probe BAM-18.6 einen Additivgehalt von 5 Ma.-% hat (siehe Abschnitt 4.1). Die Schwindungskurven der drei Werkstoffe sind in Abb. 4.44 miteinander verglichen.

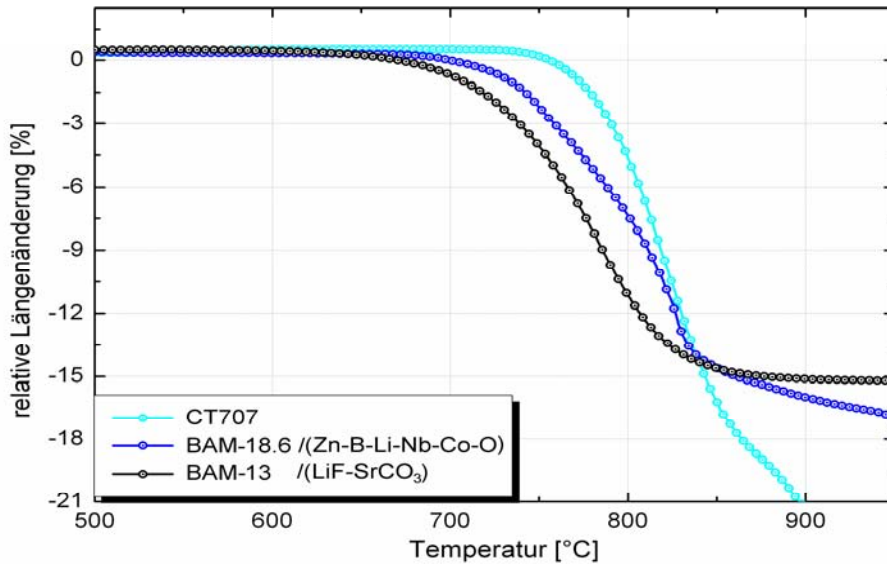


Abb. 4.44: Schwindungskurven der Kondensatorfolien BAM-13 und BAM-18.6 sowie der Basisfolie CT707.

Der schematische Aufbau des Kombinationslaminates aus Kondensatorfolie BAM-13 und Basisfolie CT707, sowie ein entsprechendes Laminat nach dem Co-firing bei 900 °C sind in Abb. 4.45 gezeigt. Das Kombinationslaminat bleibt während des 2-stündigen Co-firings verwölbungs- und delaminationsfrei.

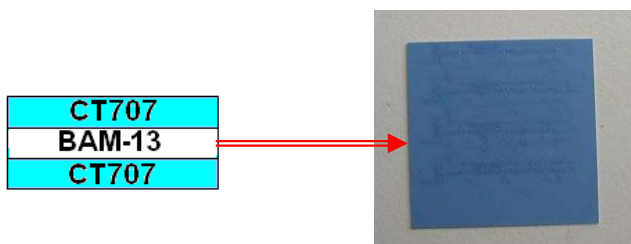


Abb. 4.45: Kombinationslaminat aus Kondensatorfolie BAM-13 mit (LiF-SrCO₃)-Additiven und Basisfolie CT707.

Das Gefüge der Folie BAM-13 im Kombinationslaminat weist jedoch eine hohe Porosität von mehr als 20 % auf (ermittelt aus der Bildanalyse, Abb. 4.46), verursacht durch die Schwindungsunterschiede beider Proben (Abb. 4.44). Die Sinterschwindung der Probe

BAM-13 beginnt und endet bei tieferen Temperaturen als die der Basisfolie CT707. Die Schwindung der Folie BAM-13 in lateraler Richtung wird durch die Basisfolie CT707 behindert. Aufgrund des sehr geringen Additivgehalts kann die Schwindungsbehinderung in lateraler Richtung nicht durch eine erhöhte Schwindung in vertikaler Richtung ausgeglichen werden. Durch die hohe Porosität werden die dielektrischen Eigenschaften der gesinterten Kondensatorfolie deutlich verschlechtert.

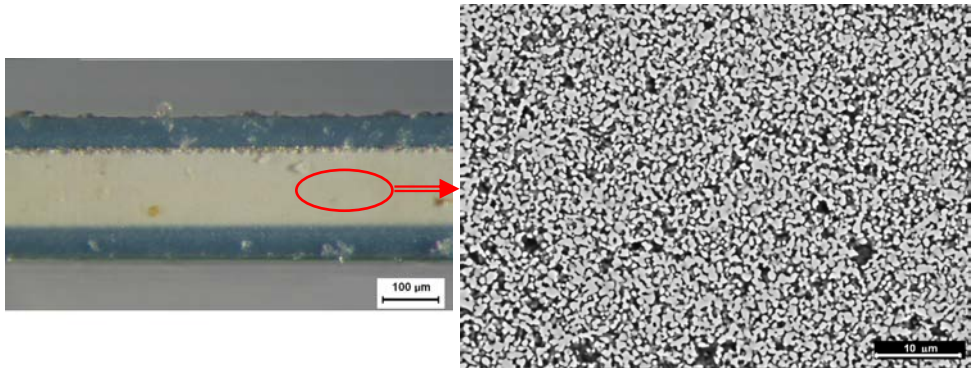


Abb. 4.46: Kombinationslaminat aus Kondensatorfolie BAM-13 mit (LiF-SrCO_3) -Additiven (Innenlage) und Basisfolien CT707 (Außenlagen) sowie Gefüge der Kondensatorfolie (rechts).

Das Kombinationslaminat aus Kondensatorfolie BAM-18.6 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O) -Additiven und Basisfolie CT707 ist in Abb. 4.47 gezeigt. Dieses Kombinationslaminat weist eine blasige Oberfläche auf, obwohl die Schwindungskurven beider Werkstoffe einen ähnlichen Verlauf zeigen (Abb. 4.44). Die Proben klebten auch lokal an den Brennunterlagen fest. Der Anschliff des Kombinationslaminats dokumentiert die Entstehung großer Gasblasen in den Grenzflächen während des Co-firings.

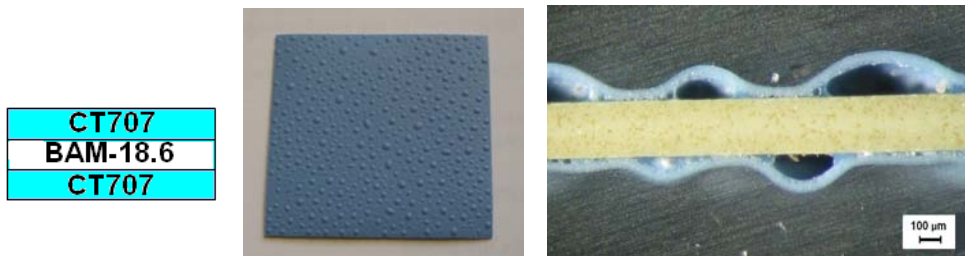


Abb. 4.47: Kombinationslaminat aus Kondensatorfolie BAM-18.6 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O) -Additiven und Basisfolie CT707.

Es wird vermutet, dass während des Co-firings bewegliche Elemente wie z.B. Lithium aus der Kondensatorfolie in die Basisfolie eindiffundieren. Dadurch ändern sich die Eigenschaften der Glasphase in der Basisfolie. Der Schmelzpunkt der Glasphase wird abgesenkt, die Glasphase wird niedrigviskos, die Schwindungskurve der Basisfolie CT707 verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen und der Werkstoff verdichtet eher. Die beim Dichtintern der Kondensatorfolien abzutransportierenden Gase können die Probe nicht mehr durch die bereits dichte Basisfolie verlassen. Es entstehen Blasen in den Grenzflächen zwischen Basisfolie und Kondensatorfolie, welche die bei der Sintertemperatur weiche Basisfolie aufwölben. Durch Reaktionen der niedrigviskosen Glasphase der Basisfolie mit dem Feuerfestmaterial (Al_2O_3) kleben die Lamine an den Brennunterlagen fest.

Um dieses Problem zu beseitigen, wurden zwei neu entwickelte Basisfolien BAM-506 und BAM-474 erprobt. Die Basisfolie BAM-506 enthält ein kristallisierendes Glas, während ein Glas mit hoher Glasübergangstemperatur (T_g) Bestandteil der Basisfolie BAM-474 ist. Beide Basisfolien wurden mit der Kondensatorfolie BAM-18.6 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven kombiniert und gesintert. Abb. 4.48 zeigt die Schwindungskurven der drei Werkstoffe. Die Schwindungskurve der Basisfolie BAM-506 ist besser an die Kondensatorfolie BAM-18.6 angepasst, als die Schwindungskurve der Basisfolie BAM-474.

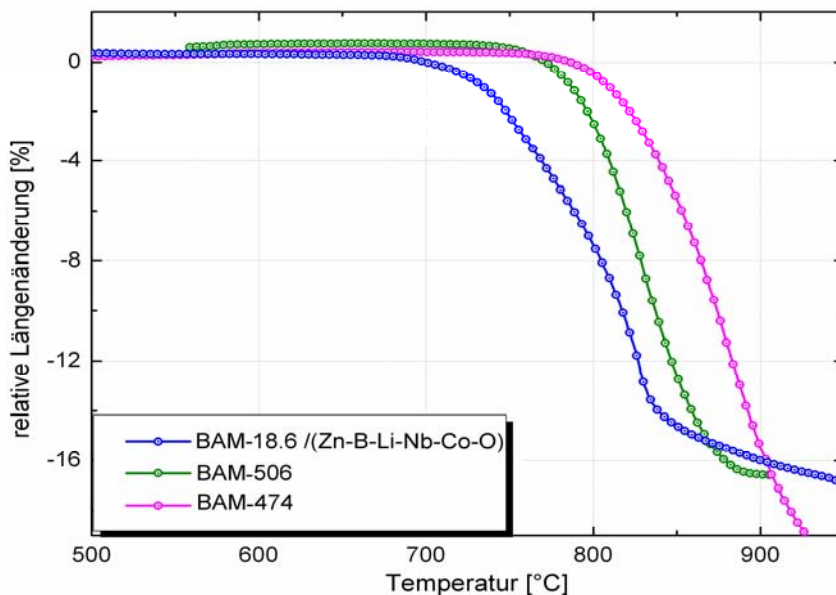


Abb. 4.48: Schwindungskurven der Kondensatorfolie BAM-18.6 und der Basisfolien BAM-474 und BAM-506.

Der Sinterverlauf der Kombinationslaminat während des Co-firings wurde im optischen Dilatometer beobachtet. Das Kombinationslaminat bestehend aus der Kondensatorfolie BAM-18.6 und der Basisfolie BAM-474 beginnt sich ab ca. 740 °C zu wölben (Abb. 4.49a). Diese Temperatur liegt nahe an der Temperatur des Schwindungsbeginns des Werkstoffs BAM-18.6 und weit unterhalb der Temperatur des Schwindungsbeginns von BAM-474 (Abb. 4.48). Während des Sinterprozesses trennen sich die Basisfolien von der Kondensatorfolie. Es ist offensichtlich, dass die große Differenz der Schwindungskurven beider Proben die Zerstörung des Kombinationslaminats während des Co-firings verursacht. Das Kombinationslaminat bestehend aus der Kondensatorfolie BAM-18.6 und der Basisfolie BAM-506 bleibt dagegen während des Co-firings eben und kann auch in lateralen Richtungen schwinden (Abb. 4.49b).

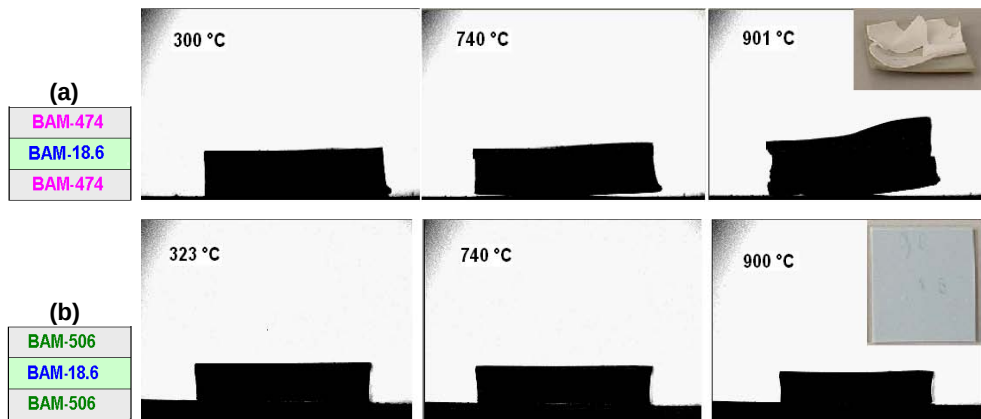


Abb. 4.49: Bilder des optischen Dilatometers während des Aufheizens für a) Kombinationslaminat: BAM-474/BAM-18.6/BAM-474 und b) Kombinationslaminat: BAM-506/BAM-18.6/BAM-506.

Abb. 4.50 zeigt den Querschnitt eines Kombinationslaminats bestehend aus der Basisfolie BAM-506 und der Kondensatorfolie BAM-18.6 mit einer Ag-Leiterbahn zwischen den Kondensatorfolien nach 2-stündigem Co-firing bei 900 °C im Auflicht. Es sind keine Risse bzw. Delaminationen im Gefügebild zu beobachten. Zudem weist der eingebettete Kondensatorwerkstoff BAM-18.6 einen relativ geringen Porositätsanteil (~ 3,5%) auf.

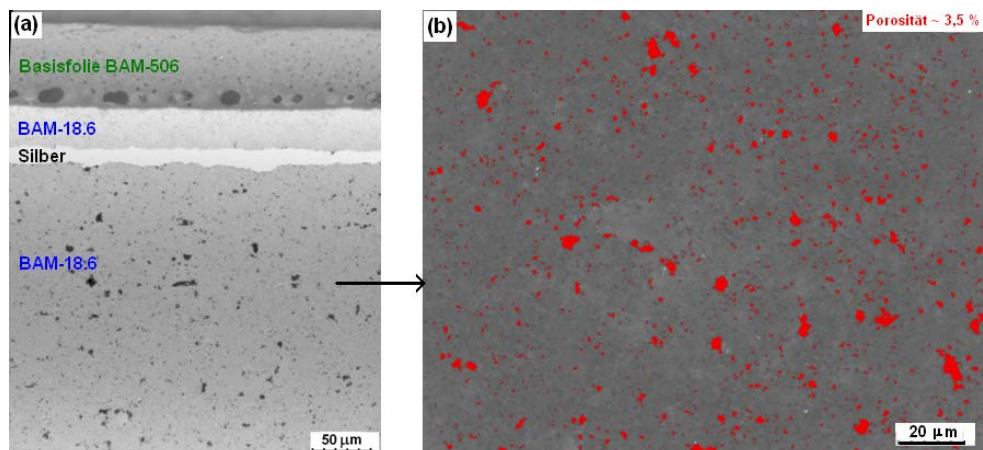
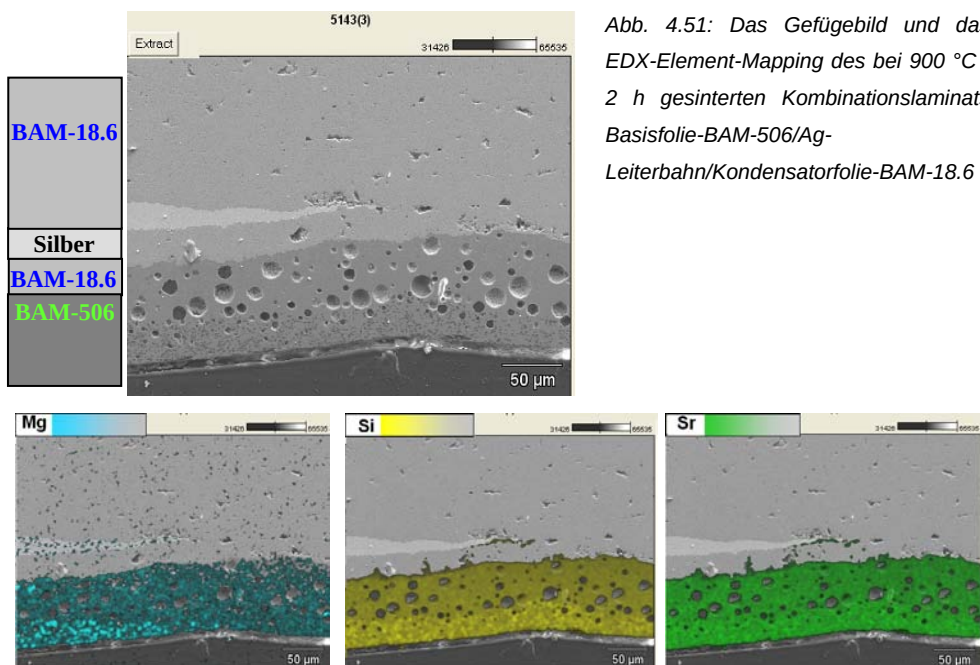


Abb. 4.50: Mikroskopische Aufnahme eines Anschliffs des gesinterten Kombinationslaminats bestehend aus Kondensatorfolie BAM-18.6, Basisfolie BAM-506 und Silberleiterbahn im Auflicht (a), und die mikroskopische Porositätsbestimmung in der Kondensatorfolie (b).

Abb. 4.51 zeigt das Gefügebild des Kombinationslaminats Basisfolie-BAM-506/Ag-Leiterbahn/Kondensatorfolie-BAM-18.6 nach 2 stündigem Co-firing bei 900 °C und das EDX-Elementmapping von Hauptelementen der Glasphase des Basiswerkstoffs (Si, Sr und Mg).



Die Elemente der Glasphase des Basiswerkstoffs konnten nicht im Kondensatorwerkstoff nachgewiesen werden, so dass offenbar kein Glas aus der Basisfolie in die Kondensatorfolie eingedrungen ist.

Einige große Poren sind in der Basisfolie erkennbar. Es wird vermutet, dass während des Co-firings kleine bewegliche Elemente aus der Kondensatorfolie in die Glasphase der Basisfolie eindiffundieren und die Eigenschaften der Glasphase modifizieren. Die Modifizierung der Glasphase ist durch Farbenunterschied im grenzflächennahen Bereich der Basisfolie in Abb. 4.52 erkennbar. Durch diese Änderung verschiebt sich die Schwindungskurve der Basisfolie BAM-506 geringfügig zu niedrigeren Temperaturen. Im Ergebnis passen die Schwindungskurven beider Proben im Anfangstadium des Sinterns besser zueinander. Im Endstadium des Sinterns verdichtet Basisfolie BAM-506 jedoch schneller als der Werkstoff BAM-18.6 (Abb.4.48). Die Gasblasen, die durch Austreibung der Poren aus der Kondensatorfolie während des Endstadiums des Sinterns entstehen, können die Probe nicht über die bereits dichte Basisfolie verlassen und bleiben in grenzflächennahen Bereichen der Basisfolie BAM-506 stecken.

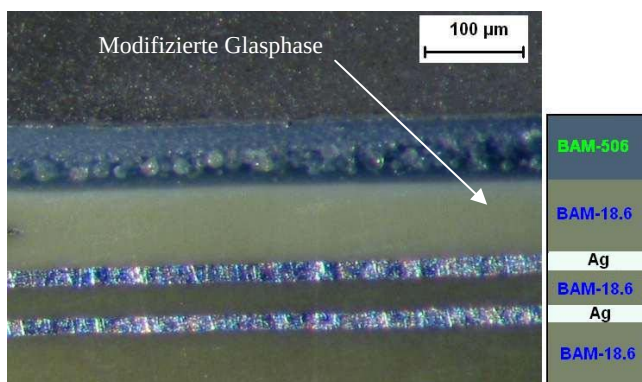


Abb. 4.52: Mikroskopische Aufnahme eines Anschliffs vom gesinterten Kombinationslaminat Basisfolie-BAM-506/Ag-Leiterbahn/Kondensatorfolie-BAM-18.6; Modifizierung der Glasphase im grenzflächennahen Bereich.

Der in Basisfolie BAM-506 eingebettete Kondensatorwerkstoff BAM-18.6 weist eine Dielektrizitätskonstante von 1500 und einen dielektrischen Verlust von 0,017 auf. Diese Eigenschaften stimmen mit den Werten des separat gesinterten Kondensatorwerkstoffs BAM-18.6 gut überein (siehe Tabelle 4.12). Auch die Temperaturabhängigkeit der Kapazität für den eingebetteten Kondensatorwerkstoff BAM-18.6 unterscheidet sich nur geringfügig vom Temperaturverhalten des separat gesinterten Kondensatorwerkstoffs (Abb. 4.53).

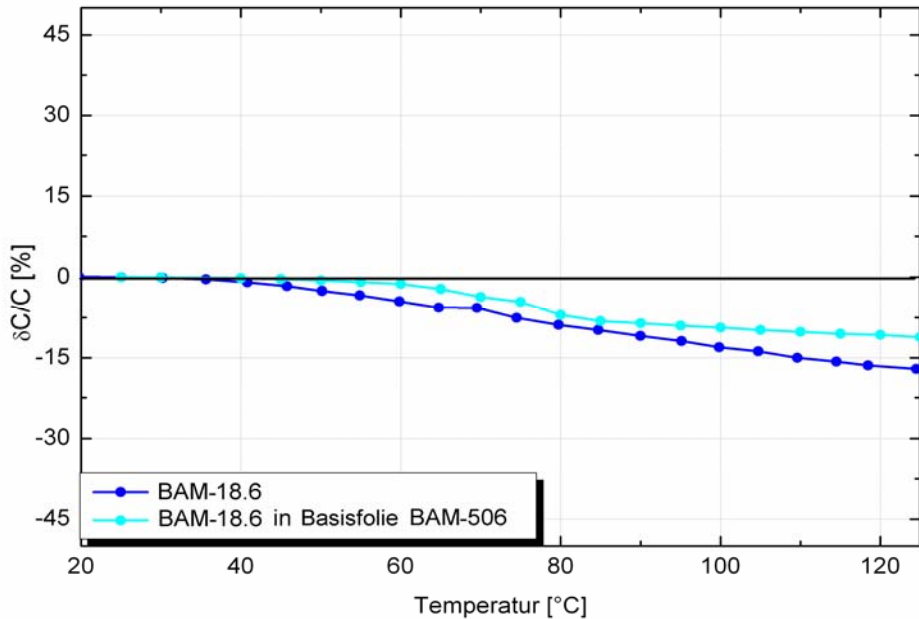


Abb. 4.53: Die Änderung der Kapazität in Abhängigkeit von der Temperatur für den separat gesinterten Kondensatorwerkstoff BAM-18.6 und den in Basisfolie BAM-506 eingebetteten Kondensatorwerkstoff BAM-18.6.

Um die Silbermetallisierung zur Messung dielektrischer Parameter von eingebetteten Kondensatorwerkstoffen nach dem Sintern zu erreichen, wurden die äußeren Folien bis zur Silbermetallisierung von beiden Seiten vor dem Laminieren gelocht (siehe Abb. 4.54).

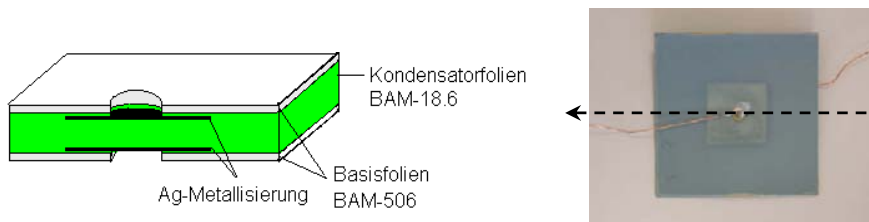


Abb. 4.54: Aufbau der Kombinationslaminate Basisfolie-BAM-506/Ag-Metallisierung/Kondensatorfolie-BAM-18.6 zur Messung dielektrischer Eigenschaften eingebettetes Kondensatorwerkstoffs.

Der Kondensatorwerkstoff BAM-18.9 ist bezüglich Additivzusammensetzung (Zn-B-Li-Nb-Co-O) und Schwindungskurve (Abb. 4.55) dem Kondensatorwerkstoff BAM-18.6 ähnlich. Es wurden ungesinterte Multilayer-Kondensatoraufbauten aus BAM-18.9 hergestellt (durch

VIA-Electronic GmbH, Hermsdorf, D). Auf die beiden Außenflächen wurde die Basisfolien BAM-506 auflaminiert. Anschließend wurde das Kombinationslaminat gesintert. Im Querschnittsbild des 2 h bei 900 °C gesinterten Kombinationslaminats sind keine Risse bzw. Delaminationen zu beobachten (Abb. 4.56). Der eingebettete Multilayer-Kondensator weist eine geringe Porosität ($\leq 2\%$) auf.

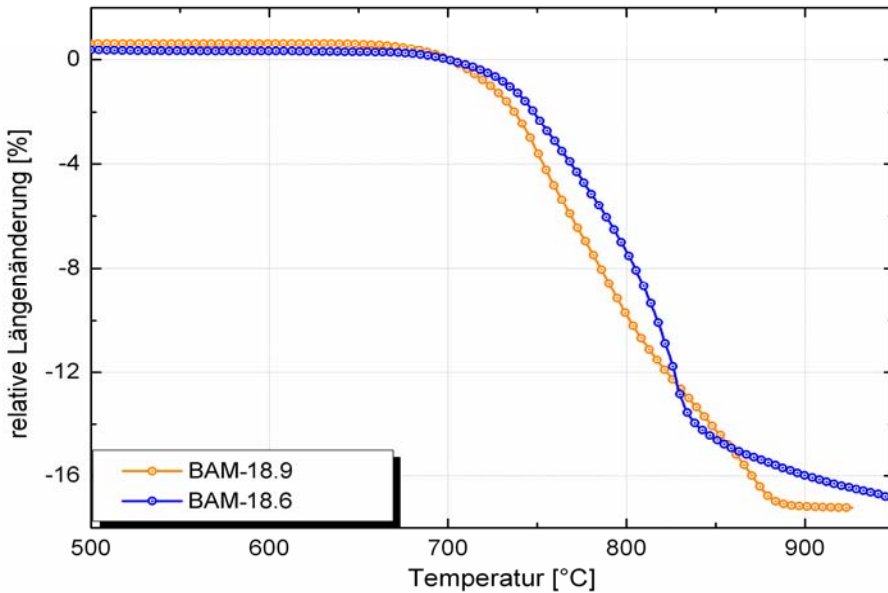


Abb. 4.55: Schwindungsvergleich der Kondensatorfolien BAM-18.6 und BAM-18.9 mit (Zn-B-Li-Nb-Co-O)-Additiven.

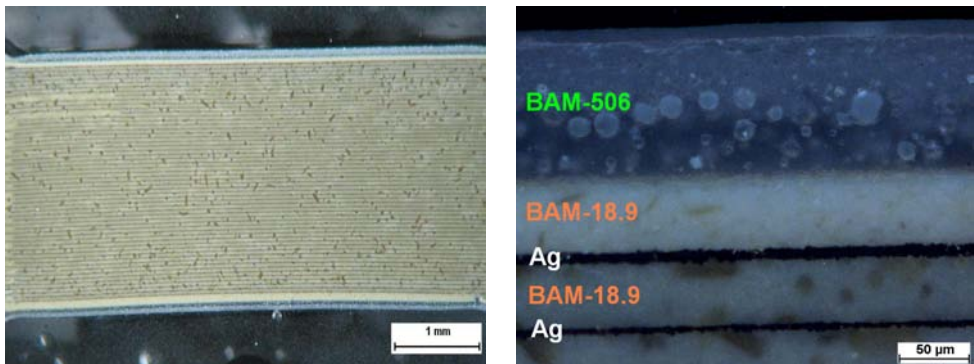


Abb. 4.56: Mikroskopische Aufnahmen eines Anschliffs vom eingebetteten Multilayer-Kondensator BAM-18.9 mit Silberleiterbahnen und Basisfolie BAM-506 als Toplage; rechts: vergrößerte Detailabbildung.

4.2.4 Multikomponenten-LTCC aus Kondensator-, Ferrit- und Basisfolien

Zur Herstellung von Multikomponenten-Modulen stand eine niedrig sinternde Ni/Cu/Zn-Ferritfolie, die in der Fachhochschule Jena entwickelt wurde, zur Verfügung. Die Ferritfolie (IF-800) hat einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 9,7 ppm/K zwischen 30 °C und 400 °C und enthält Bi_2O_3 als Sinteradditiv.

Abb. 4.57 zeigt die Schwindungskurve der Ferritfolie IF-800 im Vergleich zur Basisfolie BAM-506 und Kondensatorfolie BAM-18.9. Die Schwindungskurven der Proben BAM-18.9, BAM-506 und Probe IF-800 verschieben sich zu höheren Temperaturen. Beim Stapeln der Folien für das Kombinationslaminat wurde diese Reihenfolge berücksichtigt und die Basisfolien BAM-506 immer zwischen Ferritfolie IF-800 und Kondensatorfolie BAM-18.9 gelegt, um den Schwindungsunterschied der Folien, die in direktem Kontakt zueinander sind, zu minimieren.

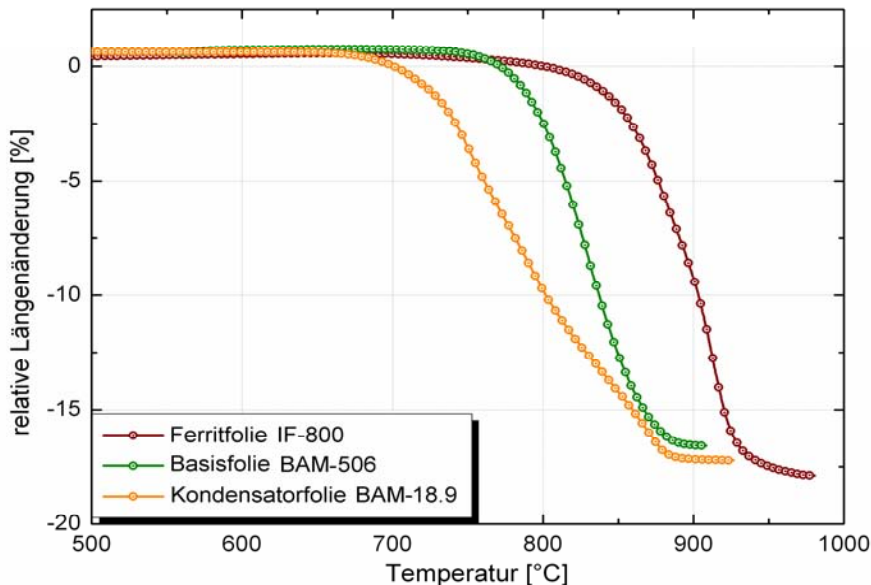


Abb. 4.57: Schwindungskurven der Kondensatorfolie BAM-18.9, der Basisfolien BAM-506 und der Ferritfolie IF-800.

Abb. 4.58 zeigt schematisch den Aufbau der Kombinationslaminat sowie fotografische Aufnahmen der grünen und gesinterten Laminat. Es ist zu beobachten, dass sich einzelne Komponenten während des Co-firings an den Kontaktflächen voneinander getrennt haben. Ursache ist der stark unterschiedliche Schwindungsverlauf der verschiedenen

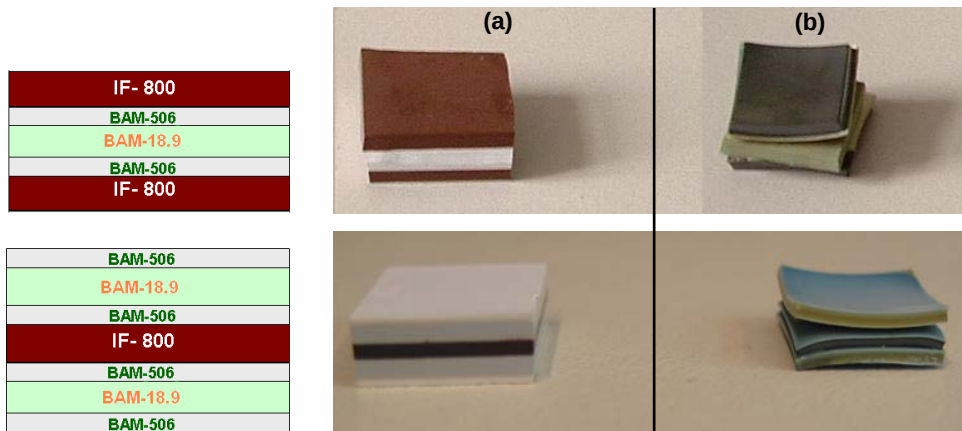


Abb. 4.58: Kombinationslaminat aus Kondensatorfolie BAM-18.9, Ferritfolie IF-800 und Basisfolie BAM-506 a) vor und b) nach der Sinterung.

Komponenten. Deswegen ist die Herstellung eines fehlerfreien Kombinationslaminats bestehend aus diesen Werkstoffen unter Standard-Sinterbedingungen (drucklos) nicht möglich.

Hsu et al. [100,101] haben über die Möglichkeit zum *constrained*-Sintern von Ferritfolien unter Verwendung einer uniaxialen Druckbeanspruchung während des Sinterns berichtet. *Constrained*-Sintern bedeutet, dass die Schwindung des Laminats in lateraler Richtung behindert wird und die Schwindung vorzugsweise in vertikaler Richtung erfolgt. Bei Ferrit- und Kondensatorwerkstoffen, die nur eine geringe Menge an niedrig schmelzender Phase beinhalten, kann die Schwindungsverringerung in lateraler Richtung nicht vollständig durch spontane erhöhte Schwindung in vertikaler Richtung ausgeglichen werden. Um das Laminat vollständig zu verdichten, ist die uniaxiale Druckbelastung des Laminats während der Sinterung notwendig. Bei dieser Form des Co-firings ist die Anpassung der Schwindungskurven nicht mehr erforderlich.

Es wurden Kombinationslaminat aus Ferritfolie IF-800 Basisfolie BAM-506 und Kondensatorfolie BAM-18.9 hergestellt und in einer Sinterpresse (PEO 603, ATV Tech. GmbH, Vaterstetten, D) unter einem uniaxialen Druck (1,5 MPa) gesintert. Abb. 4.59 zeigt das Kombinationslaminat im grünen und gesinterten Zustand mit Ferritfolien in der Mitte des Laminats.

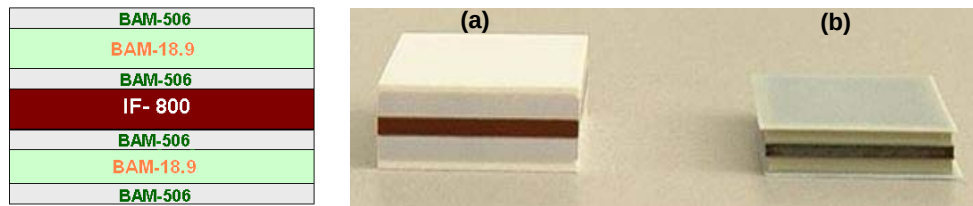


Abb. 4.59: Kombinationslaminat im grünen Zustand (a) und nach dem Sintern in Sinterpresse (b).

Bei der visuellen Bemusterung nach dem Co-firing erscheinen die Laminare defektfrei, im Anschliff ist jedoch ein großer lateraler Riss in der Mitte der Ferritfolie zu erkennen (Abb.4.60). Die Kondensatorfolien (BAM-18.9, $\alpha = 11,6$ ppm/K) ziehen sich aufgrund ihres größeren Ausdehnungskoeffizienten während der Abkühlphase nach dem Sintern stärker als die Ferritfolien (IF-800, $\alpha = 9,7$ ppm/K) zusammen. Die Ferritfolien können den Zugspannungen, die durch stärkere Volumenabnahme der Kondensatorfolien auf die Ferritfolien in der Mitte des Laminats ausgeübt werden, nicht weiter stand halten. Es kommt zur Rissbildung in der Ferritfolie während des Abkühlens.

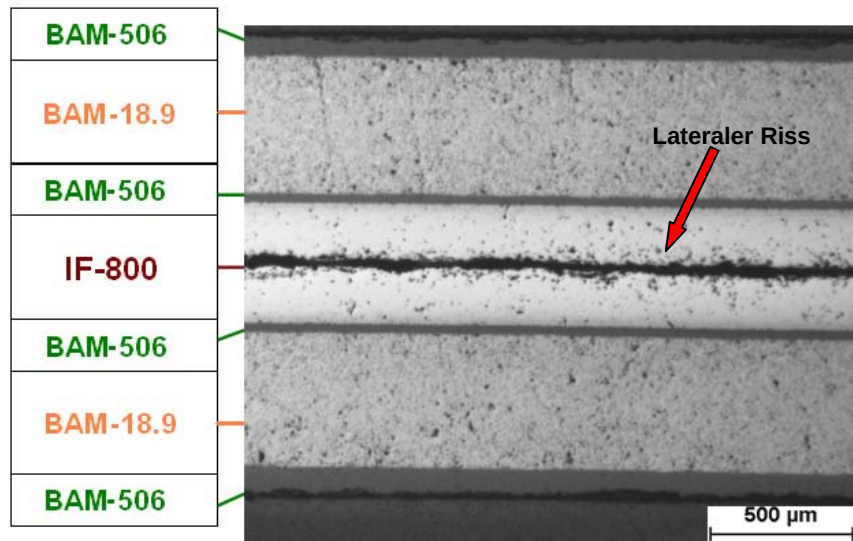


Abb. 4.60: Mikroskopische Aufnahme eines Anschliffs vom unter Druck gesinterten Kombinationslaminat bestehend aus Kondensatorfolie BAM-18.9, Basisfolie BAM-506 und Ferritfolie IF-800.

Daher wurde die Reihenfolge der Werkstoffe beim Stapeln der Folien für das Kombinationslaminat geändert und die Kondensatorfolie, die den größten Ausdehnungskoeffizient hat, in der Mitte des Kombinationslaminats eingesetzt. Abb. 4.61 zeigt die mikroskopische Aufnahme des Querschnitts vom Kombinationslaminat nach dem Co-firing bei 900 °C unter einem Druck von 1,5 MPa. Bei dieser Probe wurden nur wenige vertikale Risse in der Kondensatorfolie beobachtet. Die Risse in der Kondensatorfolie entstehen beim Abkühlen durch die Spannungen, die aufgrund einer stärkeren Kontraktion der Kondensatorfolie (großer Ausdehnungskoeffizient) und Behinderung dieser Volumenabnahme von beiden Seiten durch Ferrit- und Basisfolien (geringere Ausdehnungskoeffizienten) während der Abkühlphase des Sinterns auf die Kondensatorfolien ausgeübt wurden [102].

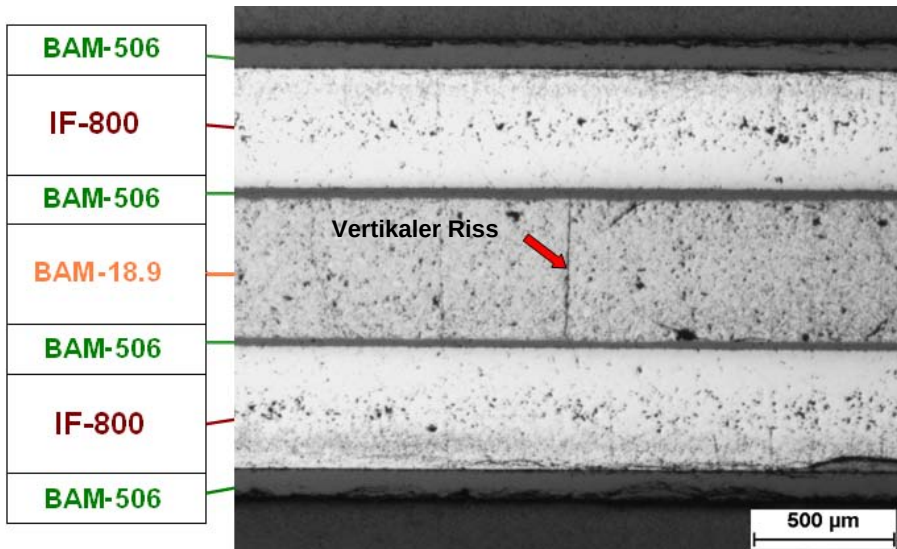


Abb. 4.61: Mikroskopische Aufnahme eines Anschliffs vom unter Druck gesinterten Kombinationslaminat bestehend aus Kondensatorfolie BAM-18.9, Basisfolie BAM-506 und Ferritfolie IF-800.

Aus den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass das Co-firing eines Multikomponenten-Moduls bestehend aus verschiedenen Werkstoffen mit unterschiedlichem Schwindungsverhalten nur unter Einsatz von uniaxialem Druck möglich ist. Allerdings müssen die Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Werkstoffe genau angepasst werden.

Bei geringer Differenz in den Ausdehnungskoeffizienten der kombinierten Werkstoffe kann eine günstige Anordnung der Folien die Gefahr der Rissbildung minimieren.

Da die geringen Additivmengen bei Kondensatoren und Ferriten kaum Einfluss auf den Ausdehnungskoeffizienten des Werkstoffs haben, ist eine Optimierung der Ausdehnungskoeffizienten durch eine Additivmodifizierung nicht möglich. Folglich müssen die Hauptbestandteile der bisher eingesetzten Ferrite bzw. Kondensatoren ausgetauscht werden. Ein möglicher Ersatzwerkstoff für BaTiO_3 ist CCTO ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$). CCTO weist eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante von ca. 10^5 auf [103]. Die Dielektrizitätskonstante ist bis 10 MHz nahezu frequenzunabhängig und der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante ist zwischen $-150\text{ }^\circ\text{C}$ und $300\text{ }^\circ\text{C}$ gering [103,104]. Der Ausdehnungskoeffizient der bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ / 4 h gesinterten CCTO-Probe beträgt $9,7\text{ ppm/K}$ ($30\text{ }^\circ\text{C} - 400\text{ }^\circ\text{C}$) und ist damit identisch mit dem Ausdehnungskoeffizient des LTCC-kompatiblen Ferrits IF-800 ($\alpha = 9,7\text{ ppm/K}$). Um eine Integration von CCTO-Proben in LTCC zu ermöglichen, muss jedoch die Sintertemperatur der CCTO-Proben von etwa $1100\text{ }^\circ\text{C}$ auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ abgesenkt werden. Zum Erreichen dieses Zieles müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

5 Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung neuer Bariumtitanat-Kondensatorwerkstoffe, die bereits bei 900 °C dichtsintern, eine hohe Dielektrizitätskonstante mit geringer Temperaturabhängigkeit sowie geringe dielektrische Verluste und eine hohe Durchschlagfestigkeit aufweisen.

Um die Sintertemperatur von Bariumtitanatpulver von ca. 1300 °C auf 900 °C herabzusetzen, wurden Additivkombinationen entwickelt. Es wurden hierfür verschiedene Additive ausgewählt und eine große Anzahl von Versätzen unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen BaTiO₃-Pulvers aufbereitet, zu Zylindern verpresst und gesintert. Als besonders geeignet haben sich Li-haltige Sinteradditivkombinationen herausgestellt. Durch Zugabe von 2 bis 3 Ma.-% einer Additivkombination aus (LiF-SrCO₃), (SrO-B₂O₃-Li₂O) oder (ZnO-B₂O₃-Li₂O) verdichtet das Bariumtitanat bereits bei Temperaturen von 900 °C auf mehr als 95 % der Reindichte. Die gesinterten Kondensatorwerkstoffe weisen hohe Dielektrizitätskonstanten zwischen 1800 und 3590 auf.

Für eine geringe Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist die Bildung von *core-shell* Strukturen in einem feinkörnigen (mittlere Korngröße $\leq 1 \mu\text{m}$) und homogenen Gefüge erforderlich.

Bei der BaTiO₃-Probe mit 2 Ma.-% (LiF-SrCO₃)-Additivsystem ist die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante relativ gering. Die Kapazitätsänderung im Temperaturbereich zwischen 0 °C und +80 °C ist kleiner als $\pm 15 \%$. Die für die geringe Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante notwendige Bildung von *core-shell*-Strukturen in einem feinkörnigen und homogenen Gefüge dieser Probe wurde durch TEM/EDX-Untersuchungen nachgewiesen.

Die deutlich größere Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bei BaTiO₃-Werkstoffen mit (SrO-B₂O₃-Li₂O)-Additiven resultiert aus dem starken Kornwachstums während des Sinterns. Zur Verringerung wurden ergänzend (Nb₂O₅-Co₂O₃)-Additive zugesetzt. Durch Zugabe von 1,5 Ma.-% (Nb₂O₅-Co₂O₃) konnte die Temperaturstabilität der Dielektrizitätskonstante erheblich verbessert werden, weil das starke Kornwachstum während des Sinterns gehemmt und *core-shell*-Strukturen gebildet wurden.

Die BaTiO₃-Werkstoffe mit (ZnO-B₂O₃-Li₂O)-Additiven besitzen ein feinkörniges Gefüge, weswegen die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von vornherein relativ gering ist. Trotzdem wurde auch hier der Einfluss des (Nb₂O₅-Co₂O₃)-Zusatzes auf die dielektrischen Eigenschaften untersucht. Die BaTiO₃-Probe mit (ZnO-B₂O₃-Li₂O-Nb₂O₅-Co₂O₃)-Additiven weist eine hohe Dielektrizitätskonstante von 2370 auf. Der Nb₂O₅-Co₂O₃-

Zusatz führte allerdings nicht zu weiterer Absenkung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, da hier während des Sinterns ein starkes Kornwachstum stattfand. Um dieses zu reduzieren, wurden die Masseanteile der $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ -Additivkomponente modifiziert. Eine Erhöhung des B_2O_3 -Gehalts bzw. eine Reduzierung des Li_2O - und ZnO -Gehalts im $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ -Additivsystem verbessert durch das Verhindern eines starken Kornwachstums beim Sintern die Temperaturstabilität der Dielektrizitätskonstante (Kapazitätsänderung von $< \pm 15\%$ im gemessenen Temperaturbereich zwischen $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und $+125\text{ }^\circ\text{C}$), senkt aber gleichzeitig die Dielektrizitätskonstante selbst auf 1280. Auch hier zeigten TEM/REM-Untersuchungen das entstandene homogene und feinkörnige Gefüge mit *core-shell* Strukturen.

Während die Zugabe der $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ -Additive im Allgemeinen in kristalliner Form erfolgte, wurden sie zum Vergleich auch als Glaspulver zugesetzt. Der BaTiO_3 -Werkstoff mit $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ -Glas und $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ -Zusätzen weist im Vergleich zu anderen ($\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$)-haltigen BaTiO_3 -Werkstoffen eine geringere Dielektrizitätskonstante von 1110 auf. Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist jedoch sehr gering. Die Kapazitätsänderung im gemessenen Temperaturbereich zwischen $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und $+125\text{ }^\circ\text{C}$ ist kleiner als $\pm 10\%$.

Aufbauend auf die neuentwickelten LTCC-kompatiblen Kondensatorwerkstoffe bestand ein weiteres Ziel dieser Arbeit in der Herstellung von keramischen Folien aus den neuen Werkstoffen und der Integration dieser Folien in Multikomponenten-LTCC-Module, d. h. einer Kombination mit ferritischen Folien und Folien mit niedriger Permittivität (Basis-LTCC). Es wurden aus fünf ausgewählten Kondensatorwerkstoffen Folien und Lamine hergestellt. Die gesinterten Lamine weisen aufgrund geringer Porosität wesentlich höhere Dielektrizitätskonstanten von 1220 bis 3350 und geringere dielektrische Verluste von 0,008 bis 0,024 im Vergleich zu den gesinterten Presslingen auf. Das Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstante der über das Foliengießen hergestellten Werkstoffe unterscheidet sich nur sehr geringfügig vom Temperaturverhalten der trockenengepressten Proben.

Aufgrund sehr geringer Kapazitätsschwankungen im Frequenzbereich zwischen 1 kHz und 1 MHz können alle fünf Kondensatorwerkstoffe in diesem Frequenzbereich eingesetzt werden. Außerdem weisen die Kondensatorfolien (mit Ausnahme der Probe BAM-18.6) hohe Durchschlagfestigkeiten deutlich oberhalb von 20 kV/mm auf.

Um ein fehlerfreies Co-firing der niedrig sinternden Kondensatorfolien in Kombination mit LTCC-Basisfolien zu ermöglichen, wurden der thermische Ausdehnungskoeffizient und das Sinterverhalten des Basiswerkstoffs an die Eigenschaften des Kondensatorwerkstoffs angepasst. Kondensatorfolien mit auflaminierten Außenlagen aus den an der BAM entwickelten Basisfolien konnten im Co-firing Prozess ausreichend verdichten und erzielten

dielektrische Parameter vergleichbar denen vom separat gesinternten Kondensatorwerkstoff. Damit ist die Voraussetzung für den Einsatz der neuen Werkstoffe in keramischen Multilayermodulen gegeben.

Es wurde versucht, Multikomponenten-Lamine aus Ferritfolie, Basisfolie und Kondensatorfolie mit unterschiedlichem Schwindungsverhalten herzustellen. Dies gelang jedoch nur unter Ausübung eines uniaxialen Drucks von 1,5 MPa während des Co-firings. Aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Komponenten konnte ein völlig fehlerfreies Multikomponenten-Modul nicht hergestellt werden. Anordnung und Größe der Gefügefehler wie Risse werden durch die Anordnung der verschiedenen Folientypen im Laminat bestimmt. Günstig im Hinblick auf eine Minimierung der Gefügefehler ist es, die Kondensatorfolien, die den größten Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, in der Mitte des Laminats anzuordnen.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sind für die Integration passiver Bauelemente in kompakte LTCC-Module und die weitere Miniaturisierung elektronischer Bauteile auf Multilayerbasis von großem Nutzen. Die neuen niedrig sinternden hochdielektrischen Kondensatormaterialien können sowohl als Folie als auch als siebdruckfähige Pasten zur Integration von Kondensatoren in LTCC-Module verwendet werden.

6 Summary

The main objective of this work was the development of new barium titanate capacitor materials, which fully densified at a sintering temperature of 900 °C and exhibit a high and almost temperature-independent dielectric constant as well as low dielectric loss.

In order to decrease the sintering temperature of barium titanate from ca. 1300 °C to 900 °C, addition of various types of sintering aids have been tested. Li-containing sintering additives show the best result concerning densification and dielectric properties. By addition of 2 to 3 wt% (SrO-B₂O₃-Li₂O) -, (ZnO-B₂O₃-Li₂O) - or (LiF-SrCO₃)-additive combinations to commercially available barium titanate powder 95 % of the theoretical density was achieved after sintering at 900 °C. The sintered capacitor materials with the above mentioned additive combinations possess high dielectric constants from 1800 to 3590.

It is well known that for a high temperature stability of dielectric constant the formation of core-shell structure in a fine-grained microstructure is required (average grain size < 1 µm). For BaTiO₃ samples contained 2 wt% LiF-SrCO₃ is temperature coefficient of capacitance (TCC) relatively low. The TCC in temperature range between 0 °C and 80 °C is less than ± 15%. The formation of the core-shell structure in a fine-grained microstructure of this sample, which is required to have low TCC, was detected by TEM / EDX analyses.

The significantly higher TCC for the BaTiO₃ samples contained 3 wt% SrO-B₂O₃-Li₂O is due to the strong grain growth during sintering. To reduce the TCC in this sample Nb₂O₅-Co₂O₃ was added. By addition of 1.5 wt% Nb₂O₅-Co₂O₃ the temperature stability of the dielectric constant could be significantly improved as a result of the grain growth inhibition and the core-shell formation during sintering.

For BaTiO₃ samples contained ZnO-B₂O₃-Li₂O a fine-grained microstructure was formed which caused the relatively low TCC of this sample. However, the influence of Nb₂O₅-Co₂O₃-addition on dielectric properties of ZnO-B₂O₃-Li₂O containing BaTiO₃ samples was also investigated. The BaTiO₃ samples contained ZnO-B₂O₃-Li₂O-Nb₂O₅-Co₂O₃ show high dielectric constant up to 2370. The Co₂O₃-Nb₂O₅-addition would not cause further lowering of TCC because of a strong grain growth during sintering. To reduce the TCC, the grain growth during sintering must be controlled. For this goal the composition of ZnO-B₂O₃-Li₂O was modified. It was found that an increase of B₂O₃ content or a decrease of Li₂O and ZnO content in ZnO-B₂O₃-Li₂O additive composition improves the temperature stability of the dielectric constant. The BaTiO₃ ceramics contained modified ZnO-Li₂O-B₂O₃ composition and 1.5 wt% Nb₂O₅-Co₂O₃ shows TCC of less than ± 15 % over the measured temperature range from - 40 °C to +125 °C. However, the room temperature dielectric constant also

decreases and amounts to 1280. The formation of the core-shell structure in a fine-grained microstructure has been proved in TEM/SEM studies of this sample and it is responsible for the high temperature stability of the dielectric constant.

A further objective of this work was to manufacture ceramic tapes from the new capacitor materials and integration of these tapes into multi-component LTCC moduls, i.e. a combination with ferritic tapes and standard low dielectric constant tapes (Basis LTCC).

Tapes and laminates from five favoured capacitor materials have been produced. The sintered laminates show significantly higher dielectric constants (up to 3350) and lower dielectric losses ($\leq 0,025$) in comparison to pressed samples. This is because of lower porosity of the laminates after sintering. The results of the temperature stability of the dielectric constant in powder compacts could be reproduced in multilayer capacitors.

Due to very low capacity changes in the frequency range between 1 kHz and 1 MHz all five capacitor materials are applicable at this frequency range. Furthermore the capacitor tapes exhibit high breakdown strength significantly above 20 kV / mm (except one sample).

To reach a defect free co-firing of sandwiched LTCC laminates consisting of capacitor tapes and standard low dielectric constant tapes the shrinkage behaviour and the coefficient of thermal expansion of two components were matched. The embedded capacitor tapes into standard low dielectric constant tapes can be sufficiently densified during co-firing process at 900 °C and the dielectric properties are comparable with those of separate sintered capacitor tapes.

The co-firing of multi-component LTCC laminates consisting of ferritic tapes, low dielectric constant tapes and capacitor tapes with different shrinkage curves was also investigated. It was found that the manufacturing of such a multi-component module is only possible when a uniaxial pressure (1.5 MPa) is carried out during co-firing. However, because of the difference in the coefficient of thermal expansion of different components, a quite defect-free multi-component module could not be manufactured but by stacking the tapes in the correct order defects like cracks can be strongly minimized. For this purpose the capacitor tapes that have larger coefficient of thermal expansion must be inserted in the middle of the multi-component laminates.

The results obtained in this work are very useful for the integration of passive components into compacted LTCC module and the further miniaturization of electronic devices based on ceramic multilayer. The new low fired high dielectric constant materials can be used both as ceramic tapes and as screen-printable pastes for integration of capacitors into LTCC modules.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Tummala R.R., Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s, J. Am. Ceram. Soc., 74[5], pp 895-908, 1991
- [2] Imanaka Y., Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology, Springer Inc., New York, 2005
- [3] Schiller W.A., Müller R. & Rabe T., „Über das Sintern von LTCC“, DKG Symposium „Thermische Verfahrenstechnik in der Keramik“, Erlangen, 27.-28.11.2007
- [4] Abschlussbericht NIKOL: Nanoskalige, reaktionskontrollierte Werkstoffe zur Integration von passiven Komponenten für die Leistungselektronik in LTCC-Multilayersystemen, Gefördert im Rahmen des BMBF-Projektes, Förderkennzeichen 03X4503A, 10.2005 bis 09.2008
- [5] Symes W.J. & Chu M.S.H., Ultra Low Temperature Fixed X7R and BX Dielectric Ceramic Composition and Method of Making, U.S.-Patent, 0218935 A1, 2008
- [6] Maher G.H. & Maher S., High Dielectric Constant Very Low Fired X7R Ceramic Capacitor, and Powder for Making, U.S.-Patent, 0058580 A1, 2002
- [7] Maher G.H., Maher S. & Wilson J.M., High Dielectric Constant Very Low Fired X7R Ceramic Capacitor, and Powder for Making, U.S.-Patent, 0203805 A1, 2003
- [8] Buchanan R.C., Ceramic Materials for Electronics, Marcel Dekker, New York-Basel, 2004
- [9] Gauckler L.J. & Conder K., Ceramics II-Vorlesung, ETH Zürich
- [10] Moulson A.J. & Herbert J.M., Electroceramics (Second Edition), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2003
- [11] Michalowsky L., Neue keramische Werkstoffe, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig/Stuttgart, 1994
- [12] Martin H.J., Die Ferroelektrika, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1964
- [13] Schomann K. D., Zum elektrischen Durchschlag von keramischem Bariumtitanat und Barium-Strontium-Titanat, Archiv für Elektrotechnik, 56, pp 223-227, 1974
- [14] Kröger F.A. & Vink H.J., Relations Between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, Solid State Phys. **3**, pp 307–435, 1956
- [15] Clarke R., Phase Transition Studies of Pure and Flux-Grown Barium Titanate Crystals, J. Appl. Cryst., 9, pp 335-338, 1976
- [16] Merz W.J., The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals, Phys. Rev. **76**, pp 1221 - 1225, 1949

- [17] Hennings D. & Rosenstein G., Temperature-Stable Dielectrics Based on Chemically Inhomogeneous BaTiO₃, J. Am. Ceram. Soc. 67, pp 249-254, 1984
- [18] Arlt G., Hennings D. & DeWith G., Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate, J. Appl. Phys., 58, pp 1619-1625, 1985
- [19] Zhanga L., Zhong W.L., Wang C.L., Peng Y.P. & Wang Y.G., Size Dependence of Dielectric Properties and Structural Metastability in Ferroelectrics, Eur. Phys. J. B, 11, pp 565-573, 1999
- [20] Frey M.H., Xu Z., Han P. & Payne D.A., The Role of Interfaces on an Apparent Grain Size Effect on the Dielectric Properties for Ferroelectric Barium Titanate Ceramics, Ferroelectrics, 206-207, pp 337-353, 1998
- [21] Park Y., Kim Y.H., Kim H.G., The Effect of Grain Size on Dielectric Behavior of BaTiO₃ Based X7R Materials, Mater. Lett., 28, pp 101-106, 1996
- [22] Armstrong T. R., Morgens L. E., Maurice A. K. & Buchanan R. C., Effects of Zirconia on Microstructure and Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 72 [4], pp 605-611, 1989
- [23] Armstrong T.R. & Buchanan R.C., Influence of Core-Shell Grains on the Internal Stress State and Permittivity Response of Zirconia-Modified Barium Titanate, J. Am. Ceram. Soc., 73 [5], pp 1268-1273, 1990
- [24] Armstrong T.R., Young K.A., Buchanan R.C., Dielectric Properties of Fluxed Barium Titanate Ceramics with Zirconia Additions, J. Am. Ceram. Soc., 73 [3], pp 700-706, 1990
- [25] McSweeney R.T. & Long S.A., Low-Fire Ceramic Dielectric Composition for Multilayer Ceramic Capacitors, U.S.-Patent, 4499521, 1985
- [26] Burn I., High K Dielectric Composition for Use in Multilayer Ceramic Capacitors Having Copper Internal Electrodes, U.S.-Patent, 4855266, 1989
- [27] Burn I., Low-Fire X7R Compositions, U.S.-Patent, 5296426, 1994
- [28] Wilson J.M., X7R Dielectric Ceramic Composition and Capacitor Made Therefrom, U.S.-Patent, 5128289, 1992
- [29] Li Q., Qi J., Wang Y., Gui Z., Li L., Improvement of temperature-stable BaTiO₃-based dielectrics by addition of Li₂CO₃ and Co₂O₃, J. Euro. Ceram. Soc., 21, pp 2217-2220, 2001
- [30] Kishi H., Mizuno Y. & Chazono H., Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives, Jap. J. Appl. Phys., 42, No. 1, pp 1-15, 2003

- [31] Yanga W.-C., Hua C.-T. & Lin I.-N., Effect of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ Co-Doping on the Electrical properties of Base-Metal-Electroded BaTiO_3 materials, J. Euro. Ceram. Soc., 24, pp 1479–1483, 2004
- [32] Chen C.-S., Chou C.-C. & Lin I.-N., Microstructure of X7R Type Base-Metal-Electroded BaTiO_3 Capacitor Materials Co-Doped with $\text{MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ Additives, J. Electroceram., 13, pp 567-571, 2004
- [33] Subbarao E.C. & Shirane G., Dielectric and Structural Studies in the systems $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Ta})\text{O}_3$, J. Am. Ceram. Soc. 42, pp 279-284, 1959
- [34] Buessem W. R. & Kahn M., Effects of Grain Growth on the Distribution of Nb in BaTiO_3 Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 54, pp 458-461, 1971
- [35] Burn I., Temperature-Stable Barium Titanate Ceramics Containing Niobium Pentoxide, Electrocomponent Sci. and Technol., 2, pp 241-247, 1976
- [36] Hennings D. & Schreinemacher B.S., Temperature-Stable Dielectric Materials in the System $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$, J. Euro. Ceram. Soc., 14, pp 463-471, 1994
- [37] Chen R., Wang X., Li L. & Gui Z., Effects of Nb/Co Ratio on the Dielectric Properties of BaTiO_3 -Based X7R Ceramics, Mater. Sci. Eng., B99, pp 298/301, 2003
- [38] Beitollahi A. & Mortazavi S. A., Effect of the Level of Addition of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Co}_2\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Nb}_{2/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_3$ on the Structure, Microstructure, and Dielectric Properties of BaTiO_3 , J. Mater. Sci., 14, pp 129-134, 2003
- [39] Du M., Li Y., Yuan Y., Zhang S. & Tang B., A Novel Approach to BaTiO_3 -Based X8R Ceramics by Calcium Borosilicate Glass Ceramic Doping, J. Electron. Mater., 36 [10], pp 1389-1394, 2007
- [40] Schatt W., Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe, VEB Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1977
- [41] Wakai F., Modeling and Simulation of Elementary Processes in Ideal Sintering, J. Am. Ceram. Soc., 89 [5], pp 1471–1484, 2006
- [42] Ewsuk K. G., Ceramic-Filled-Glass Composite Sintering, Ceram. Trans. Mater. Proceses Microelectr. Syst., 15, pp 279-295, 1989
- [43] Kemethmüller S., Hagymasi M., Stiegelschmitt A. & Roosen A., Viscous Flow as the Driving Force for the Densification of Low-Temperature Co-Fired Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 90 [1], pp 64-70, 2007
- [44] Eberstein M. & Schiller W.A., Development of High-Permittivity Glasses for Microwave LTCC Tapes, Glass Sci. Technol., 76 [1], pp 8-16, 2003
- [45] Rase D. E. & Roy R., Phase Equilibria in the System $\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2$, J. Am. Ceram. Soc., 38 [11], pp 389-395, 1955

- [46] Walker B.E., Rice R.W., Pohanka R.C. & Spann J.R., Densification and Strength of BaTiO₃ with LiF and MgO Additives, Am. Ceram. Soc. Bull. 55 [3], pp 274-276, 1976
- [47] Amin P.B., Anderson H.U. & Hodgkins C.E., Low-Temperature Fired Ceramic Capacitors, U.S.-Patent, 4082906, 1978
- [48] Anderson H.U., Atteberry K., Aurin R., and Hodgkins C., Low-Temperature Fired Ceramic Capacitors, Am. Ceram. Soc. Bull. 58 [3], pp.368, 1979
- [49] Haussonne J.M., Desgardin G., Bajolet P.H. & Raveau B., Barium Titanate Perovskite Sintered with Lithium Fluoride, J. Am. Ceram. Soc. 66 [11], 801-807, 1983
- [50] Desgardin G., May I., Raveau B. & Haussonne J.M, BaLiF₃- A New Sintering Agent for BaTiO₃-Based Capacitors, Am. Ceram. Soc. Bull. 64 [4], 564-570, 1985
- [51] Guha J.P. & Anderson H.U., Reaction during sintering of barium titanate with lithium fluoride, J. Am. Ceram. Soc. 69 [8], pp 193-194, 1986
- [52] Elissalde C., Simon A. & Ravez J., Dielectric reinvestigation of a related BaTiO₃ Ceramic Sintered with the Aid of CaF₂. 4LiF, C. R. Acad. Sci. Paris, t.324, Série II b, pp 467-473, 1997
- [53] Benziada L. & Ravez J., Ferroelectric BaTiO₃ the Aid Ceramics Sintered at Low Temperature with of a Mixture of CaF₂ and LiF, J. Fluorine Chem., 73, pp 69-71, 1995
- [54] Benziada L. & Kermoun H., Structural and Nonlinear Dielectric Properties in Fluoride Containing SrTiO₃ or BaTiO₃ Ceramics, J. Fluorine Chem. 96, pp 25-29,1999
- [55] Wang S. F., Yang T. C. K., Huebner W. & Chu, J. P., Liquid-Phase Sintering and Chemical Inhomogeneity in the BaTiO₃-BaCO₃-LiF System, J. Mater. Res., 15 [2], pp 407-416, 2000
- [56] Castelliz L. M. & Rutil R. J., The Effect of Boric Oxide on the Properties of Barium Titanate Based Ceramics, Can. J. Ceram. Soc. 38, pp 69-74, 1969
- [57] Burn I., Flux-Sintered BaTiO₃ Dielectrics, J. Mater. Sci. 17, pp 1398 -1408, 1982
- [58] Prakash D., Sharma B. P., Rama Mohan T. R. & Gopalan P., Flux Additions in Barium Titanate: Overview and Prospects, Journal of Solid State Chemistry 155, pp 86-95, 2000
- [59] Wang S.F., Yang T.C.K., Wang Y.R. & Kuromitsu Y., Effect of Glass Composition on the Densification and Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics, Ceramics International, 27, pp 157-162, 2001
- [60] Song T.H. & Randall C.A., Copper Cofire X7R Dielectrics and Multilayer Capacitors Based on Zinc Borate Fluxed Barium Titanate Ceramic, J. Electroceram., 10, pp 39-46, 2003

- [61] Jeon H.P., Lee S.K., Kim S.W. & Choi D.K., Effects of BaO–B₂O₃–SiO₂ glass additive on densification and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics, *Mater. Chem. and Phys.*, 94, pp 185–189, 2005
- [62] Park J.H., Choi Y.J., Ko W.J., Park J.H., Nahm S. & Park J.G., Low-Temperature Sintering and Dielectric Properties of BaTiO₃-Based Ceramics for Embedded Capacitor of LTCC Module, *J. Korean Ceram. Soc.*, 42 [2], pp 81-87, 2005
- [63] Maher G.H., Maher S. & Wilson J.M., High Dielectric Constant Very Low Fired X7R Ceramic Capacitor, and Powder for Making, U.S.-Patent, 6723673 B2, 2004
- [64] Maher G.H. & Maher S., High Dielectric Constant Very Low Fired X7R Ceramic Capacitor, and Powder for Making, U.S.-Patent, 6727200 B2, 2004
- [65] Hennings D. & Schreinemacher H., Method of Producing a Dielectric with Perovskite Structure and Containing a Copper Oxide, U.S.-Patent, 4244830, 1981
- [66] Yang C.F., Wu L. & WU T.S., A New Sintering Agent for BaTiO₃: the Binary BaO–CuO System, *J. Mater Sci. Lett.* 11, pp 1246-1248, 1992
- [67] Payne D.A. & Park S.M., Heterophasic Ceramic Composition, U.S.-Patent, 4218723, 1980
- [68] Valant M., Suvorov D., Pullar R.C., Sarma K. & Alford N.McN, A Mechanism for Low-Temperature Sintering, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 26, pp 2777–2783, 2006
- [69] Rebenklau L., Beiträge zum Aufbau und Technologie LTCC-Basierter mikrofluidischer Bauelemente und Systeme, Diss., Verlag Dr. M. A. Detert, Templin, 2003
- [70] Roosen A., Lehrbuch-Formgebung 03, Das Keramiker-Jahrbuch, Bauverlag BV GmbH, pp 43-53, 1998
- [71] Schiller W.A., Rabe T., Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) im Automobil, MicroCar Kongress, Leipzig, 2003
- [72] Glitzky C., Rabe T., Eberstein M., Schiller W.A., Töpfer J., Barth S., Kipka A., LTCC-Modules with Integrated Ferrite Layer- Strategies for Material Development and Co-Sintering, CICMT-Conference, Munich, 2008
- [73] Baba Y., Ochi H. & Segawa S., High Reliability Internal Capacitor of LTCC, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology/A*, 18 [1], pp 170-173, 1995
- [74] Natarajan, R. & Dougherty, J.P., Material Compatibility and Dielectric Properties of Co-Fired High and Low Dielectric Constant Ceramic Packages, 47th Electronic Components and Technology Conference, Proceedings, pp 750 – 754, 18-21 May 1997

- [75] Drozdyk L., Capacitors Buried in Green Sheet, 26th Int. Symp. Microelectronics, Proceedings, pp 209-214, 1993
- [76] Chen L.S., Fu S.L. & Huang K.D., Barium Titanate-Based Capacitors buried into Ceramic Substrates, Jpn. J. Appl. Phys. 37, pp L1241-L1243, 1998
- [77] Park M.S., Jang J.H. , Chang B.G. & Jeong S.G., Electrical Properties of Ferrite-Dielectrics Multi-Layer EMI Filters Using Buffer Layer, 36th Int. Symp. Microelectronics, Proceedings, vol. 5288, pp 932-936, 18-20 Nov. 2003
- [78] Ko W. J., Choi Y. J., Park J. H., Nahm S. & Park J. G., Co-Firing of Low- and High Permittivity Dielectric Tapes for Multifunctional Low-Temperature Co-Fired Ceramics, Ferroelectrics, 333, pp193–202, 2006
- [79] Higuchi Y., Sugimoto Y., Harada J., Tamura H., LTCC System with New High- ϵ_r and High-Q Material Co-Fired with Conventional Low- ϵ_r Base Material for Wireless Communications, J. Euro. Ceram. Soc., 27, pp 2785–2788, 2007
- [80] DIN ISO 9276-1 und –2: „Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen, Teil 1: Grafische Darstellung, 2004, Teil 2: Berechnung von mittleren Partikelgrößen/-durchmessern und Momenten aus Partikelgrößenverteilungen, 2001
- [81] ISO 13320-1 (11.99): Particle Size Analysis – Laser Diffraction Methods, Part 1: General Principles; DIN EN 725-5 (05.2005) Hochleistungskeramik: Prüfverfahren für keramische Pulver, Teil 5: Bestimmung der Teilchengrößenverteilung
- [82] StAA für Prüfverfahren BAM-OE V.42 - PV02: Bestimmung der Teilchengrößenverteilung mittels LASER-Streulichtverfahren nach DIN EN 725-5
- [83] DIN ISO 9277 (05.03): Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren)
- [84] StAA für Prüfverfahren der BAM-OE V.42 - PV03: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von keramischen Pulvern durch Stickstoffadsorption nach DIN ISO 9277 (05/03) und DIN EN ISO 18757 (02.06)
- [85] DIN 66137-2 (12.04): Bestimmung der Dichte fester Stoffe, Teil 2: Gaspyknometrie
- [86] DIN EN 623-2 (11.93): Hochleistungskeramik, Monolithische Keramik, Allgemeine und strukturelle Eigenschaften, Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität
- [87] DIN EN 50359-1-2 (07.01): Hochleistungskeramik; elektrische Eigenschaften; Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Oberflächen- und Durchgangswiderstands im Temperaturbereich 20 °C bis 800 °C
- [88] Versuchsanleitung: Spezifischer Volumenwiderstand von Isolierstoffproben, FHTW, Berlin

- [89] Chelkowski A., Dielectric Physics, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Warszawa, 1980
- [90] Naghib zadeh H., Giltzky C., Doerfel I., Rabe T., Low Temperature Sintering of Barium Titanate Ceramics Assisted by Addition of Lithium Fluoride-Containing Sintering Additives, J. Euro. Ceram. Soc. 30, pp 81-86, 2010
- [91] Yu H., Chen Q. & Jin Z.P., Thermodynamic Reassessment of the BaO-B₂O₃ System, J. Phase Equilib., 20 [5], pp 479-484, 1999
- [92] Witzmann H. & Herzog G., Z. Phys. Chem., Leipzig, 255 [3-4], pp 197-208, 1964
- [93] Rollet A.P. & Bouaziz R., C.R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci., Paris, 240, pp 2417-2419, 1955
- [94] Harrison D.E. & Hummel F.A., J. Electrochem. Soc., 103 [9], 491-498, 1959
- [95] Mazelev L.Ya., Borate Glasses, Akad. Nauk. BSSR, Minsk, 1958
- [96] Feng Q. & McConville C.J., Microstructural Analysis of X7R-Type BaTiO₃ Multilayer Ceramic Capacitors (MLCCs), J. Electroceram., 14, pp 45–52, 2005
- [97] Panwar N.S. & Semwal B.S., Study of Electrical Conductivity of Barium Titanate Ceramics, Ferroelectrics, Vol. 115, pp 1-6, 1991
- [98] Gheno S.M., Hasegawa H.L. & Paulin Filho P.I., Direct Probing of Semiconductor Barium Titanate via Electrostatic Force Microscopy, Cerâmica, 53, pp 200-204, 2007
- [99] Rabe T., Giltzky C., Naghib zadeh H., Oder G., Eberstein M., Toepfer J., Silver in LTCC-Interfacial Reactions, Transport Processes and Influence on Properties of Ceramics, Proceedings of the 5th International Conference and Exhibition on the Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies, Denver, USA, 2009
- [100] Hsu R.-T., Jean J.-H. & Hung Y.Y., Constrained Sintering of a Low-Fire NiCuZn Ferrite, Proceedings of the 4th CICMT-Conference, Munich, 2008
- [101] Hsu R.-T., Jean J.-H. & Hung Y.Y., Stress Required to Densify a Low-Fire NiCuZn Ferrite Under Constrained Sintering, J. Am. Ceram. Soc., 91 [6], pp 2051-2054, 2008
- [102] Hagymasi M., Roosen A., Karmazin R., Dernovsek O. & Haas W., Constrained sintering of dielectric and ferrite LTCC tape composites, J. Euro. Ceram. Soc., 25, pp 2061–2064, 2005
- [103] Subramanian M. A., Li D., Duan N., Reisner B. A., & Sleight A. W., High Dielectric Constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ Phases, J. Solid State Chemistry, 151, pp 323-325, 2000
- [104] Homes C. C., Vogt T., Shapiro S. M., Wakimoto S. & Ramirez A. P., Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide, Science, 293, pp 673-676, 2001

8 Anhang

8.1 Verwendete Abkürzungen und Symbole

ε_0	Permittivität des Vakuums
ε_r	relative Permittivität bzw. Dielektrizitätskonstante
ε_r'	Realteil der ε_r
ε_r''	Imaginärteil der ε_r
$\tan\delta$	dielektrischer Verlust
D	elektrische Verschiebung
E	elektrische Feldstärke
P	Polarisation
Q	elektrische Ladung
A	Fläche
d	Dicke
d	Durchmesser der Messelektrode
d	Netzebenenabstand
C	Kapazität
δC	Kapazitätsänderung
C	Curie-Konstante
U	Spannung
N	Anzahl an polarisierbaren Spezies
α_i	Polarisierbarkeit der Spezies bezeichnen
α	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
T	Temperatur
T_c	Curie-Temperatur
θ_c	eine Temperatur in der Nähe der Curie-Temperatur
R	elektrischer Volumenwiderstand
h	Probendicke
g	Breite des Schutzspaltes
ω	Frequenz
I	Stromstärke
I_C	Aufladestrom oder Blindstrom
I_R	Verluststrom

λ	Wellenlänge
θ	Einfallwinkels
m	Masse
ρ	spezifischen Volumenwiderstand
ρ_{roh}	Rohdichte
P_{op}	offene Porosität
ρ_w	Wasserdichte
$\rho_{rel.}$	relativeDichte
P_{gesamt}	Gesamtporosität
ΔL	Längenänderung
ΔT	Temperaturänderung
Vol.-%	Volumenprozent
Ma.-%	Massenprozent
GBC	glasgebundene Keramik
CCC	glaskeramische Komposite
REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
WDX	wellenlängendispersive Röntgenanalyse
XRD	Röntgendiffraktometrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
DIL	Dilatometer

8.2 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Berlin in Zusammenarbeit mit der Universität Erlangen-Nürnberg, Fakultät Glas und Keramik.

Mein besonderer Dank gilt dem Arbeitsgruppenleiter der BAM-AG V.42 „Funktionskeramik und Multilayertechnik“ Herrn Dr. T. Rabe, der mir ermöglichte, meine Arbeit an der BAM durchzuführen, und Zeit aufwendete für sehr gewinnbringende Diskussionen und für die aufmerksame Durchsicht des Manuskriptes.

Bedanken möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. A. Roosen, Fakultät Glas und Keramik der Universität Erlangen-Nürnberg, der trotz der räumlichen Entfernung die Arbeit engagiert begleitete und das Hauptreferat der Arbeit übernahm und durch wertvolle Anmerkungen zur Verbesserung des Manuskriptes beitrug.

Herrn Dr. C. Glitzky, inzwischen bei KPM Berlin, danke ich für viele aufschlussreiche Diskussionen im Laufe der Arbeit.

Viele Dank an Herrn S. Mörbe, Friwo Mobile Power GmbH, Ostbevern, für dielektrische Messungen. Für die Herstellung von Multilayer-Kondensatoren bedanke ich mich bei Herrn T. Bartnitzek, VIA electronic GmbH, Hermsdorf. Herrn Prof. J. Töpfer, Fachhochschule Jena, danke ich, dass er mir die Ferrit-Folien zur Verfügung gestellt hat.

Die Mitarbeiter der BAM-Fachgruppe V.4 „Hochleistungskeramik“ und anderer BAM Abteilungen danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Probenpräparation und Untersuchungen. Ich bedanke mich besonders herzlich bei Herrn W. Güther für die Hilfe bei Pulveraufbereitung und Folienherstellung. Herzlich danke ich auch Herrn J. Biberstein (Sinterpresse, spezifische Widerstandmessung), Frau M. Buchholz (Partikelgrößenverteilung, spezifische Oberflächenmessung), Frau D. Nicolaides (XRD), Herrn Schadrack (Erhitzungsmikroskopie), Herrn Moelders (Reindichte und Lichtmikroskopie), Herrn Saliwan-Neumann (REM), Frau Strauß (REM/EDX), Frau Benemann (REM/EDX), Frau Oder (WDX), Herrn Dr. Österle (TEM) und Frau Dr. Dörfel (TEM).

Vielen Dank schulde ich Frau Dr. M. Gemeinert und Frau P. Kuchenbecker für die aufmerksame und kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Meinen Eltern Z. Ghazizadeh und J. Naghibzadeh möchte ich ganz herzlich für Ihre Unterstützung danken, ohne die ein Studium in Deutschland nicht denkbar gewesen wäre, und schließlich möchte ich mich bei meiner liebevollen Frau T. Tamamgar für die moralische Unterstützung bedanken.