



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6906

**Siebdruck von elektrisch
leitfähigen Keramiken
zur Entwicklung
heizbarer keramischer
Mikrokomponenten**

S. Stolz

Institut für Materialforschung

Juli 2004

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6906

**Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken
zur Entwicklung
heizbarer keramischer Mikrokomponenten**

Stefan Stolz

Institut für Materialforschung

Von der Fakultät für Angewandte Wissenschaften der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-069069

**Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken
zur Entwicklung
heizbarer keramischer Mikrokomponenten**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Angewandte Wissenschaften der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Stefan Stolz

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Januar 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Haußelt
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Menz

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden siebgedruckte, elektrisch leitfähige Keramikschichten im Hinblick auf ihren Einsatz als Hochtemperaturheizelemente vorzugsweise in der Mikrotechnik, untersucht. Die in dieser Arbeit entwickelten Siebdruckpasten decken den Einsatzbereich bis zu Temperaturen von ca. 1000 °C ab, was bisher mit entsprechenden kommerziellen Siebdruckpasten nicht möglich ist.

Es wurden Siebdruckpasten auf Basis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ und Indium-Zinn-Oxid entwickelt. Das Ziel der Entwicklung war, die Voraussetzungen für ein möglichst dichtes Gefüge und damit reproduzierbare elektrische Eigenschaften der Schichten nach dem Sintern zu schaffen. Gleichzeitig wurden die rheologischen Eigenschaften der Pasten für ein möglichst optimales Druckergebnis eingestellt. Dichte, elektrisch leitfähige Schichten ließen sich herstellen, indem für die Pastenherstellung geeignete keramische Pulverqualitäten ausgewählt und in Kombination mit einem geeigneten Siebdruckmedium eingesetzt wurden. Das Siebdruckmedium, bestehend aus Lösungsmittel, Dispergiermittel und polymerem Bindemittel bzw. rheologischem Additiv, wurde zu diesem Zweck eigens entwickelt.

Von den untersuchten Materialien eignen sich $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ und Indium-Zinn-Oxid zur Herstellung von mikrostrukturierten, siebgedruckten Widerstandsheizelementen auf Aluminiumoxidträgern, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ hingegen nicht. Verschiedene Heizelementkonfigurationen wurden entwickelt und bezüglich ihres Heizverhaltens charakterisiert. Die Elemente können bis zu Temperaturen um 1000 °C betrieben werden. Die Anwendungspotentiale liegen in der Zündtechnik, bei der Beheizung von Sensorelementen, in der Temperaturmesstechnik und in der Mikroverfahrenstechnik. Als Anwendungsbeispiel wurde ein Heizkonzept auf Basis der siebgedruckten Keramikschichten entwickelt, bei welchem die Reaktionszone eines keramischen Mikroreaktors lokal auf Temperaturen von bis zu 1000 °C induktiv beheizt werden kann.

Screen printing of electro – conductive ceramics for the development of microheater devices

The objective of the current work was the development of electro-conductive ceramic screen printing pastes. By screen printing these pastes on ceramic substrates microstructured ceramic heating elements were developed, covering the temperature range from room temperature up to about 1000 °C. Until now, no commercial pastes are available for this high temperature region.

The scope of the work comprises the development of screen printing pastes of three different materials: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ and Indium-Tin-Oxide ($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$). The paste optimisation was conducted to accomplish the prerequisites for a dense sintered microstructure of the layers leading to reproducible electrical properties. Furthermore the rheological properties of the pastes were adjusted in order to yield an optimised printing result. Dense, electro-conducting layers were obtained by selecting suitable powder qualities and by combining them with a suitable organic vehicle. Special organic vehicles consisting of a solvent, a dispersant and a polymeric binder or rheological modifier had to be developed for this purpose.

Microstructured ceramic resistance heating elements, screen printed onto alumina substrates could be realized for the material combination $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ and for $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, whereas $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ showed severe deficiencies. Different types of heating elements were developed and examined with respect to their heating characteristics. It could be shown that the heaters can be operated up to temperatures of 1000 °C. Potential applications for these devices are igniters, heating elements for sensors or for micro reaction technology components. Due to the linear temperature versus electrical resistance correlation they can also be used as temperature monitoring units.

As a first application a heating concept for a ceramic microreactor was developed and built. The objective was a localized inductive heating of the reaction zone. It was possible to reach a temperature of 1000 °C at the reaction zone, whereas the gas in- and outlet parts showed a temperature below 500 °C.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	3
2.1	SIEBDRUCKVERFAHREN.....	3
2.1.1	<i>Prinzip.....</i>	<i>3</i>
2.1.2	<i>Anwendungen der Siebdrucktechnik.....</i>	<i>6</i>
2.1.3	<i>Vergleich mit anderen Verfahren zur Schichtherstellung in der Mikrotechnik.....</i>	<i>7</i>
2.2	STRUKTUR UND RHEOLOGISCHES VERHALTEN VON KERAMISCHEN SUSPENSIONEN	8
2.2.1	<i>Zustand von Suspensionen</i>	<i>8</i>
2.2.2	<i>Rheologie von keramischen Suspensionen.....</i>	<i>10</i>
2.2.2.1	<i>Viskosität</i>	<i>10</i>
2.2.2.2	<i>Viskoelastizität</i>	<i>11</i>
2.2.3	<i>Abhängigkeit des rheologischen Verhaltens keramischer Suspensionen vom Feststoffgehalt und von der Korngröße.....</i>	<i>12</i>
2.3	SIEBDRUCKPASTEN	15
2.3.1	<i>Zusammensetzung von Siebdruckpasten</i>	<i>15</i>
2.3.2	<i>Rheologie von Siebdruckpasten</i>	<i>15</i>
2.4	MEHRPHASIG AUFGEBAUTE WERKSTOFFE	17
2.4.1	<i>Grenzwertgleichungen</i>	<i>17</i>
2.4.2	<i>Netzwerkeffekte.....</i>	<i>18</i>
2.5	ELEKTRISCH LEITFÄHIGE KERAMIKEN	20
2.5.1	<i>Materialien und Leitungsmechanismen.....</i>	<i>21</i>
2.5.2	<i>Beispiele für elektrisch leitfähige Keramiken.....</i>	<i>23</i>
2.5.2.1	<i>Aluminiumoxid/Titannitrid (Al_2O_3/TiN)</i>	<i>23</i>
2.5.2.2	<i>Siliciumnitrid/Titannitrid (Si_3N_4/TiN)</i>	<i>24</i>
2.5.2.3	<i>Indium-Zinn-Oxid (ITO)</i>	<i>25</i>
3	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG.....	27
3.1	PASTENHERSTELLUNG FÜR DEN SIEBDRUCK.....	27
3.1.1	<i>Pulveraufbereitung und Charakterisierung</i>	<i>27</i>
3.1.2	<i>Siebdruckpasten basierend auf kommerziellen Siebdruckmedien</i>	<i>28</i>
3.1.3	<i>Siebdruckpasten basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien</i>	<i>29</i>
3.2	SUBSTRATE	31
3.2.1	<i>Kommerzielle Substrate.....</i>	<i>31</i>
3.2.2	<i>Selbthergestellte Substrate.....</i>	<i>32</i>
3.2.2.1	<i>Substratherstellung durch Trockenpressen</i>	<i>32</i>
3.2.2.2	<i>Substratherstellung durch Foliengißen</i>	<i>32</i>
3.3	SIEBE.....	33

3.4	SIEBDRUCK	33
3.5	TROCKNEN, SINTERN UND CHARAKTERISIERUNG DER SCHICHTEN.....	35
3.6	HEIZVERSUCHE UND SIMULATION DER THERMISCHEN SPANNUNGEN	37
3.7	MODELLIERUNG DER PERKOLATIONSSCHWELLE	39
3.8	ZUSAMMENFASSUNG DER ZUR HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER PROBEN VERWENDETEN GERÄTE.....	41
4	ERGEBNISSE	43
4.1	ENTWICKLUNG VON ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN KERAMISCHEN SIEBDRUCKPASTEN.....	43
4.1.1	<i>Al₂O₃/TiN-Siebdruckpasten basierend auf kommerziellen Siebdruckmedien</i>	<i>43</i>
4.1.2	<i>Al₂O₃/TiN-Siebdruckpasten basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien. 46</i>	
4.1.2.1	<i>Polymerlösungen</i>	<i>46</i>
4.1.2.2	<i>Dispergierung keramischer Pulver in Terpeneol und Butylcarbitolacetat</i>	<i>48</i>
4.1.2.3	<i>Wechselwirkung von Al₂O₃-Dispersionen mit den Polymerlösungen</i>	<i>50</i>
4.1.2.4	<i>Al₂O₃/TiN-Pasten (25 vol% TiN) basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien</i>	<i>52</i>
4.1.2.5	<i>Wechselwirkung verschiedener Al₂O₃-Pulver und von TiN-Pulver mit Ethylcellulose und Terpeneol</i>	<i>54</i>
4.1.2.6	<i>Al₂O₃/TiN-Pasten (25 vol% TiN) basierend auf Ethylcellulose und Terpeneol</i>	<i>56</i>
4.1.2.7	<i>Al₂O₃/TiN-Pasten mit unterschiedlichen TiN-Gehalten</i>	<i>60</i>
4.1.3	<i>Si₃N₄/TiN und ITO-Pasten</i>	<i>61</i>
4.2	EIGENSCHAFTEN DER GETROCKNETEN SCHICHTEN	62
4.2.1	<i>Einfluss der Linienbreite auf die Schichtdicke.....</i>	<i>62</i>
4.2.2	<i>Linienverbreiterung</i>	<i>63</i>
4.2.3	<i>Schichttopographie</i>	<i>64</i>
4.2.4	<i>Gründichten.....</i>	<i>67</i>
4.3	EIGENSCHAFTEN DER GESINTERTEN SCHICHTEN	68
4.3.1	<i>Phasenzusammensetzung</i>	<i>69</i>
4.3.1.1	<i>Al₂O₃/TiN</i>	<i>69</i>
4.3.1.2	<i>Si₃N₄/TiN</i>	<i>69</i>
4.3.1.3	<i>ITO</i>	<i>70</i>
4.3.2	<i>Elektrische Leitfähigkeit und Gefüge.....</i>	<i>71</i>
4.3.2.1	<i>Al₂O₃/TiN-Schichten</i>	<i>71</i>
4.3.2.2	<i>Si₃N₄/TiN-Schichten</i>	<i>77</i>
4.3.2.3	<i>ITO-Schichten</i>	<i>78</i>
4.3.3	<i>Einfluss der Schichtdicke auf die Perkolationsschwelle.....</i>	<i>79</i>
4.3.4	<i>Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Schichten</i>	<i>82</i>
4.3.5	<i>Thermische Ausdehnung der verwendeten Materialien.....</i>	<i>82</i>
4.4	HERSTELLUNG ELEKTRISCH LEITFÄHIGER MIKROSTRUKTUREN UND UNTERSUCHUNGEN ZUR BEHEIZBARKEIT	84

4.4.1	Nadelheizelement	85
4.4.2	Flächenheizer	88
4.4.2.1	<i>Al₂O₃/TiN-Heizelemente</i>	88
4.4.2.2	<i>ITO-Heizelemente</i>	91
4.4.3	Mikroreaktor: induktive Beheizung	92
5	DISKUSSION	95
5.1	ENTWICKLUNG KERAMISCHER SIEBDRUCKPASTEN IM HINBLICK AUF DIE HERSTELLUNG MÖGLICHT DICHTER, ELEKTRISCH LEITFÄHIGER SCHICHTEN	95
5.1.1	<i>Bedeutung dichter Gefüge für elektrisch leitfähige Schichten</i>	95
5.1.2	<i>Dispergierung der keramischen Pulver</i>	96
5.1.3	<i>Herstellung der Siebdruckpasten durch Polymerzugabe</i>	97
5.1.4	<i>Gründichten</i>	98
5.1.5	<i>Verdichtung der Schichten (Sintern)</i>	98
5.2	ENTWICKLUNG KERAMISCHER SIEBDRUCKPASTEN IM HINBLICK AUF EIN OPTIMALES DRUCKVERHALTEN	101
5.2.1	<i>Kommerzielle Siebdruckmedien</i>	101
5.2.2	<i>Selbstentwickelte Siebdruckmedien</i>	102
5.2.3	<i>Einstellung der optimalen Druckeigenschaften durch Variation des Feststoff- und des Polymergehalts am Beispiel von Al₂O₃/TiN Pasten</i>	104
5.2.4	<i>Entwicklung von Al₂O₃/TiN-Pasten mit unterschiedlichen TiN-Gehalten</i>	105
5.3	DIE ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEITEN DER KERAMISCHEN SCHICHTEN	106
5.3.1	<i>Al₂O₃/TiN-Schichten</i>	106
5.3.2	<i>Si₃N₄/TiN-Schichten</i>	108
5.3.3	<i>ITO-Schichten</i>	108
5.4	HEIZVERHALTEN MIKROSTRUKTURIERTER, SIEBGEDRUCKTER KERAMISCHEN SCHICHTEN	109
5.4.1	<i>Vergleich zwischen eigenen und kommerziellen Pasten zur Herstellung von siebgedruckten Heizelementen</i>	109
5.4.2	<i>Substrate zur Herstellung der keramischen Heizelemente</i>	109
5.4.3	<i>Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Schichten</i>	110
5.4.4	<i>Mechanische Eigenschaften der Schichten und der Verbunde, insbesondere Thermoschockbeständigkeit</i>	111
5.4.5	<i>Anwendung: Beheizung keramischer Mikroreaktoren</i>	113
6	ZUSAMMENFASSUNG	115
	ANHANG	119
A	LITERATURVERZEICHNIS	119
B	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	125

1 Einleitung

Motivation und Zielsetzung

Der Trend zur Miniaturisierung von Komponenten und Systemen hat im Laufe des 20. Jahrhunderts begonnen und in den letzten Jahren einen rasanten Aufschwung genommen. Was mit der Miniaturisierung elektronischer Schaltungen angefangen hat, wird heute in Bereichen der Sensorik, Aktorik, Optik, Fluidik und Mechanik fortgesetzt. Die Integration von Einzelkomponenten aus diesen Bereichen zu Systemen wird unter dem Begriff der Mikrosystemtechnik zusammengefasst. Sie wird heute als eine Schlüsseltechnologie dieses Jahrhunderts angesehen. Die treibenden Kräfte dieser Entwicklungen sind zum einen die Erschließung neuer, mit der konventionellen Technik nicht zugänglicher Anwendungsfelder für Mikrosysteme und zum anderen die durch die Miniaturisierung ermöglichte kostengünstigere Herstellung von Produkten [Mik 97, Men 01]. Neben der auf den Technologien der Mikroelektronik aufbauenden siliciumbasierten Mikrosystemtechnik können auch Metalle, Kunststoffe und Keramiken in Mikrosysteme integriert werden [Hau 96]. Im Bereich der Elektrokeramiken sind besonders die Dünn- und Dickschichttechnologien von Interesse, um keramische Materialien der Mikrosystemtechnik zugänglich zu machen [Set 01].

In der vorliegenden Arbeit wird die Siebdrucktechnik, eine Dickschichttechnologie, zur Herstellung mikrostrukturierter, keramischer Komponenten eingesetzt. In der Siebdrucktechnik werden die in Pastenform vorliegenden Materialien (Siebdruckpasten) mittels strukturierter Siebe auf Trägermaterialien gedruckt [Sme 90].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung keramischer Hochtemperaturheizelemente für die Beheizung von Mikrosystemen. Anwendungsmöglichkeiten solcher Elemente liegen in der Zündtechnik, in der Beheizung von Gassensoren und in der Mikroverfahrenstechnik, z.B. zur Beheizung keramischer Mikroreaktoren.

Die kommerziell für Heizanwendungen vertriebenen Siebdruckpasten (Widerstandspasten, Edelmetallpasten) sind nur für Temperaturbereiche unterhalb von 800 °C geeignet [Dzi 97]. Das liegt zum einen an der schlechten Hochtemperaturstabilität der in den Widerstandspasten enthaltenen Glasphase und zum anderen an der schlechten Langzeitstabilität von Edelmetallpasten bei hohen Temperaturen. Für den Hochtemperaturbereich um 1000 °C existieren keine geeigneten Siebdruckpasten. Auf Grund ihrer guten Hochtemperaturfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit sind Keramiken für den Hochtemperatureinsatz prinzipiell besser geeignet als Metalle.

Die Entwicklung keramischer Siebdruckpasten und die Herstellung mikrostrukturierter keramischer Heizelemente ist Hauptbestandteil dieser Arbeit. Dazu gehört die Auswahl geeigneter, elektrisch leitfähiger Keramiken und Substratmaterialien, die Entwicklung der Siebdruckpasten, der Siebdruckvorgang, der zur Verdichtung der Materialien notwendige

Hochtemperaturprozess (Sintern) und die Charakterisierung der gesinterten Schichten. Darüber hinaus wurden mit Hilfe der entwickelten Siebdruckpasten verschiedene mikrostrukturierte Heizelemente hergestellt und bezüglich ihres Heizverhaltens charakterisiert.

Bedingung für die Eignung eines Materials als Widerstandsheizgeräts ist eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit. In der Materialklasse der Keramiken sind eine Vielzahl guter elektrischer Leiter v.a. bei den Nichtoxidkeramiken zu finden. Hier weisen insbesondere die sogenannten „Hartstoffe“, die Carbide, Nitride und Boride der Übergangsmetalle der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit metallischem Leitungscharakter auf [Kie 63, Wan 95]. Für die vorliegende Arbeit wurde Titanitrid (TiN) als Leiter gewählt und in Form von zwei Mischkeramiken, in Kombination mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliciumnitrid (Si_3N_4), eingesetzt. Bei den Mischkeramiken handelt es sich um Partikelverbundwerkstoffe, die aus einer elektrisch leitfähigen (TiN) und einer isolierenden Komponente (Al_2O_3 bzw. Si_3N_4) bestehen. Bei diesen Materialien ist es möglich, die elektrische Leitfähigkeit über den Gehalt an leitfähiger Phase einzustellen [Win 98]. Daneben wurde mit Indium-Zinn-Oxid ($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$) eine elektrisch leitfähige Oxidkeramik ausgewählt, die sich durch eine für Oxidkeramiken hohe elektrische Leitfähigkeit auszeichnet.

Für die Herstellung von Siebdruckpasten mussten die in Pulverform vorliegenden Keramiken in einem geeigneten flüssigen, organischen Medium homogen verteilt werden und zusätzlich ein für den Siebdruck geeignetes rheologisches Verhalten eingestellt werden.

Neben der rheologischen Eignung der Pasten ist für die Herstellung elektrisch leitfähiger Schichten das Verdichtungsverhalten der gedruckten Materialien von großer Bedeutung. In dieser Arbeit wurde versucht, möglichst dichte Gefüge in den Schichten zu erreichen, da nur so reproduzierbare elektrische Leitfähigkeiten möglich sind. Mit der Siebdrucktechnik sind Gefüge hoher Dichte jedoch nur schwer zu erzielen, da die Schwindung durch das Substrat in lateraler Richtung behindert ist, und damit die Verdichtung der Schichten nur in vertikaler Richtung erfolgen kann.

Zusätzlich zur Dichte der Schichten wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Mischkeramiken, bestehend aus elektrisch leitfähigen und isolierenden Partikeln, durch den Gehalt der leitfähigen Komponente beeinflusst. Dieser Zusammenhang kann durch die Perkolationstheorie beschrieben werden. Da für dünne Schichten aus solchen Mischkeramiken neben dem Gehalt der leitfähigen Komponente auch das Verhältnis von Schichtdicke zu Partikeldurchmesser von Bedeutung ist, wurde auf diesen Aspekt gesondert eingegangen.

Schließlich wurden mit Hilfe der entwickelten Pasten verschiedene Heizelemente hergestellt und getestet. Auf Grund der Sprödigkeit keramischer Materialien kam der Entwicklung keramikgerechter Heizgeometrien besondere Bedeutung zu.

2 Grundlagen

2.1 Siebdruckverfahren

In diesem Abschnitt wird auf die Siebdrucktechnik [Rie 88, Sme 90] eingegangen, da sie im Mittelpunkt dieser Arbeit steht und hier zur Mikrostrukturierung und Schichtherstellung eingesetzt wurde. Neben der Beschreibung des Verfahrens werden aktuelle Einsatzgebiete der Technik vorgestellt, wobei hauptsächlich auf die Nutzung des Verfahrens zur Herstellung von technisch relevanten Schichten eingegangen wird. Zusätzlich wird ein Vergleich mit anderen in der Mikrotechnik eingesetzten Beschichtungsverfahren angestellt.

2.1.1 Prinzip

Das Siebdruckverfahren ermöglicht es, ein in Pastenform vorliegendes Material mit definierter Schichtgeometrie auf ein Trägermaterial (Substrat) aufzubringen. Siebdruckpasten bestehen üblicherweise aus Organik (Lösungsmittel und Polymere) und darin verteilten anorganischen Partikeln (Kapitel 2.3). Beim Druckvorgang wird die Siebdruckpaste mit einer Rakel über ein Sieb bewegt und dabei durch die Siebmaschen auf ein Trägermaterial gedrückt. Die Siebmaschen sind in Bereichen, die nicht gedruckt werden sollen, abgedeckt, d.h. nicht durchgängig für die Paste, wodurch eine Strukturierung möglich wird (Abbildung 2.1-1). Das Sieb befindet sich in einem bestimmten Abstand zum Trägermaterial (Absprung) und wird erst während des Druckvorgangs durch den Rakeldruck auf das Substrat gedrückt.

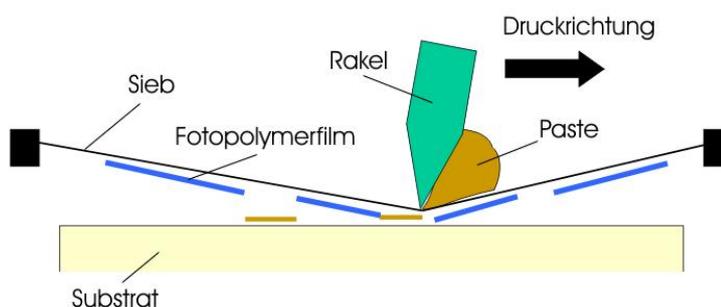


Abb. 2.1-1: Prinzip des Siebdruckverfahrens.

Das Siebgewebe, das aus Edelstahl oder Kunststoff bestehen kann, ist auf einen Rahmen aufgespannt. Die Streckgrenze des Gewebes darf beim Druck nicht überschritten werden. Die Siebe lassen sich bezüglich der Gewebefinheit einteilen. Angegeben wird die Gewebefinheit in Anzahl der Drähte pro Inch (mesh). Die Strukturierung des Siebgewebes kann z.B. mit Fotopolymerfilmen durchgeführt werden. Diese werden mit einer ebenfalls lichtempfindlichen Emulsion auf das Gewebe laminiert und können anschließend unter

Verwendung eines Diapositivs der zu druckenden Struktur unter Lichteinwirkung ausgehärtet werden. Die unbelichtete, nicht ausgehärtete Struktur wird schließlich ausgewaschen.

Als Rakelmaterialien werden Polymere, die sich bezüglich ihrer Härte (Shorehärte) unterscheiden können, eingesetzt. Die Trägermaterialien (Substrate, Kapitel 2.1.2) müssen eine möglichst ebene Oberfläche besitzen, damit ein möglichst konstanter Abstand zwischen Sieb und Substrat eingestellt werden kann.

Die Qualität der Schichten (Schichtdicke, Schichtebenheit, Linienbreite, physikalische Eigenschaften), die beim Siebdruck erreicht werden kann, wird durch ein Zusammenspiel verschiedener Größen beeinflusst (Abbildung 2.1-2).

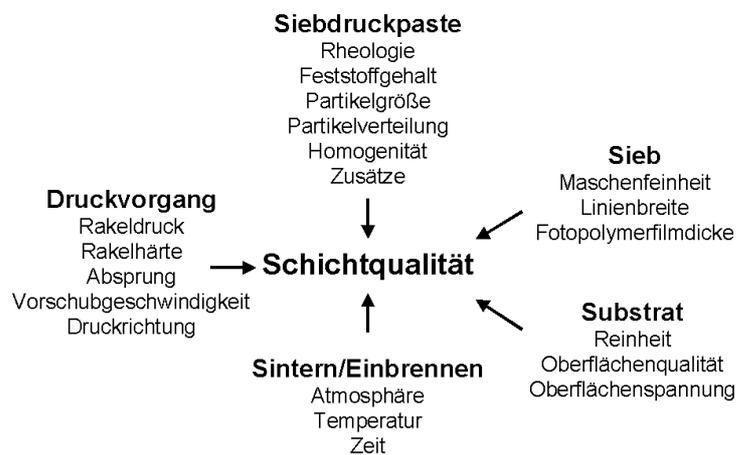


Abb. 2.1-2: Einflussgrößen auf die Schichtqualität.

Die präzise Einstellung der Schichtdicke ist für viele technische Anwendungen von entscheidender Bedeutung. Die Schichtdicke wird neben dem Rakeldruck, der Pastenviskosität sowie dem Feststoffgehalt der Pasten, v.a. durch das Siebgewebe beeinflusst. Die theoretische Nassschichtdicke d (Gleichung 2.1-1) ergibt sich dabei aus der Maschenweite w , dem Drahtdurchmesser d und der Gewebedicke D (abhängig von Drahtdurchmesser und Webtechnik) [Koe 98].

$$d = (w / (w + d))^2 \times D \quad \text{Gl. 2.1-1}$$

Daneben hat die Linienbreite einen Einfluss auf die Schichtdicke (Abbildung 2.1-3).

Für große Linienbreiten bestimmt das Sieb die Schichtdicke (Gleichung 2.1-1). Bei kleineren Linienbreiten wird das Sieb auf Grund des auf der Siebunterseite befindlichen Fotopolymerfilms beim Druck nicht mehr auf das Substrat gedrückt, so dass ein zusätzliches, durch die Dicke des Polymerfilms bestimmtes Pastenvolumen auf dem Substrat abgeschieden werden kann. Bei noch feineren Strukturen nimmt der Einfluss des am Rand

der Polymerschicht haftenden und damit nicht druckbaren Pastenanteils auf die Schichtdicke zu und sorgt für einen Abfall der Schichtdicke mit abnehmender Linienbreite.

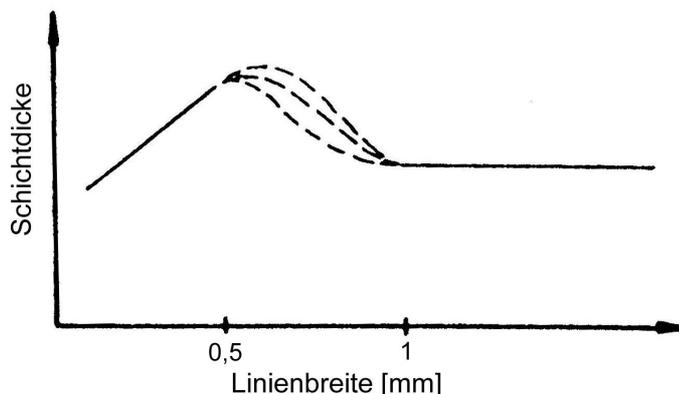


Abb. 2.1-3: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Linienbreite (nach Smetana [Sme 90]).

Die Oberflächenbeschaffenheit und die Linienauflösung werden v.a. durch das rheologische Verhalten der Siebdruckpasten beeinflusst (Kapitel 2.3.2).

Neben der Einstellung einer definierten Schichtgeometrie sind für den technischen Nutzen von Schichten deren physikalische Eigenschaften wichtig. Die Funktionalität der Schichten wird in der Regel erst durch einen nachgeschalteten thermischen Prozess erreicht, bei dem sich das Gefüge der Schichten ausbildet. Das Gefüge beeinflusst die physikalischen Eigenschaften der Schichten erheblich.

In der Regel ist ein homogenes Gefüge erwünscht. Prinzipiell können zwei anzustrebende Zustände unterschieden werden, möglichst dichte Gefüge oder aber solche mit einer definierten Porosität, wie z.B. bei Materialien im Bereich der Sensortechnik zur Detektion von Gasen. Die Porosität gewährleistet, dass die Schicht möglichst viel Materialoberfläche zur Wechselwirkung mit der Atmosphäre besitzt. Bei anderen Materialien, wie z.B. Piezoelektrika oder elektrischen Leitermaterialien, wirkt sich die Porosität negativ auf die physikalischen Eigenschaften aus.

Normalerweise werden beim Siebdruck die Materialien wie bei Keramiken üblich durch Kompaktierung von Pulvern verdichtet, d.h. es findet eine Annäherung der Partikelzentren statt, was gleichzeitig zu einer Reduzierung (Schwindung) der äußeren Strukturgeometrie führt. Die Verdichtung findet sowohl beim Trocknen (Lösungsmittelverlust und Kapillarkräfte) als auch beim nachfolgenden Sinterschritt (Diffusionsprozesse) statt.

Beim Siebdruck ist die Verdichtung erschwert, da in der Regel nichtschwindende Substrate verwendet werden. Die Schwindung kann damit nur in vertikaler Richtung erfolgen. In den beiden lateralen Richtungen ist sie behindert bzw. unterdrückt. Aus diesem Grund werden den Pasten oft Glasphasen beigemischt, die durch viskoses Fließen bei hohen Temperaturen eine Verdichtung ermöglichen. Stört die Glasphase wichtige Eigenschaften

der Schichten, kann nur durch eine optimale Pastenentwicklung die Porosität erniedrigt werden. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung dichter Schichten ist die Verwendung schwindungsfähiger Substrate (z.B. keramischer Grünfolien). In diesem Fall schwindet das noch unverdichtete Substrat beim Sintervorgang zusammen mit der siebgedruckten Schicht (Cofiring) und ermöglicht so eine Verdichtung der Schicht auch in lateraler Richtung. In diesem Fall müssen die Materialien der Paste und des Substrats ein ähnliches Sinterverhalten aufweisen.

2.1.2 Anwendungen der Siebdrucktechnik

Die Siebdrucktechnik ist ein Verfahren zur Herstellung von Strukturen und Schichten mit einer Dicke im Bereich von wenigen μm bis zu über $100 \mu\text{m}$. Die kleinsten realisierbaren Strukturbreiten liegen unterhalb von $100 \mu\text{m}$. Damit erreicht das Verfahren jene Dimensionen, die für Anwendungen in der Mikroelektronik benötigt werden.

Etabliert hat sich das Verfahren im Bereich der Mikroelektronik. Seit Beginn der sechziger Jahre wird es zur Herstellung von elektrischen Widerständen und Leiterbahnen sowie zur Aufbringung von dielektrischen Schichten eingesetzt. Bei den Widerstandspasten handelt es sich um Materialkombinationen, bei denen feine leitfähige Partikel (z.B. RuO_2) in einer isolierenden Glasmatrix verteilt sind. Über den Gehalt und die Verteilung der leitfähigen Phase können Schichtwiderstände (R_s) über einen großen Bereich von $R_s = 1 \Omega/\text{sqr}$ bis $R_s = 1 \text{G}\Omega/\text{sqr}$ eingestellt werden. Als Schichtwiderstand wird der spezifische Widerstand (Kapitel 2.5.1) bezogen auf die Schichtdicke bezeichnet. In der Regel wird der Wert normiert auf eine $25 \mu\text{m}$ dicke Schicht angegeben. Für Leiterbahnen werden metallhaltige Pasten verwendet (z.B. Cu, Ag). Der Widerstand reicht von $R_s = 2 \text{m}\Omega/\text{sqr}$ bis $100 \text{m}\Omega/\text{sqr}$. Als Abdeckung und zur elektrischen Isolierung werden glashaltige Pasten eingesetzt. Die Pasten der Mikroelektronik werden nach dem Trocknen in einem Tunnelofen bei Temperaturen zwischen $850 \text{ }^\circ\text{C}$ und $900 \text{ }^\circ\text{C}$ eingebrannt. Als Trägermaterial werden überwiegend Aluminiumoxidsubstrate mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 96% verwendet. Für spezielle Anwendungen werden auch Aluminiumnitrid bzw. Berylliumoxid eingesetzt [Mon 78, Ves 86, Sme 90, Sha 93].

Der Trend zur Miniaturisierung führte im Laufe der Jahre dazu, dass neben den klassischen Materialien der Mikroelektronik immer mehr Materialien per Siebdrucktechnik verarbeitet und untersucht wurden. In Tabelle 2.1-1 werden einige Beispiele für siebgedruckte Materialien mit ihren Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt.

Als Trägermaterialien werden überwiegend Keramiken (Al_2O_3 -96%, Al_2O_3 -99,5%, ZrO_2), aber auch Metalle (z. B. POS: Porcelain on Steel) oder Glas eingesetzt. Neben bereits gesinterten keramischen Substraten werden auch keramische Grünfolien verwendet, die dann gleichzeitig mit den Schichten verdichtet werden (Cofiring).

Aus Kostengründen ist es sinnvoll, bei der Herstellung möglichst viele Materialien in einem Schritt einzubrennen bzw. zu sintern. Bei dem Prinzip von Low-Temperature-Cofired-Ceramics (LTCC) wird versucht, die Verdichtungstemperatur der Keramik durch Glaszusätze den Einbrennbedingungen der Materialien der Mikroelektronik anzupassen [Gon 01].

Tab. 2.1-1: Dickschichtmaterialien und Einsatzmöglichkeiten.

Material [Quelle]	Anwendung
Pb(Zr,Ti)O ₃ [Cic 94, Thi 00]	Piezoelektrische Sensoren
SrTiO ₃ [Ger 95], SnO ₂ [Atk 98], SmFeO ₃ [Car 98]	Gassensoren
Pt [Lee 98, Kit 00], RuO ₂ +Glas [Tai 94]	Heizleiter
CdS [Ama 99], TiO ₂ [Bur 00]	Optische Sensoren
ZrO ₂ [Gop 99, Wil 00]	Festkörperelektrolyt
BaTiO ₃ [Sto 02]	Kondensatoren
LaSrMnO ₃ [Van 01]	Elektroden (SOFC)
RuO ₂ +Glas [Mor 94]	Piezoresistive Sensoren

Die Ursprünge der Siebdrucktechnik gehen in das 19. Jahrhundert zurück, als die Technik ausschließlich zum Bedrucken von Textilien und Tapeten genutzt wurde. Daneben wird das Verfahren heute zum Bedrucken von Plakaten, Schildern und zur Herstellung von Abziehbildern zur Dekorierung von Steingut- (z.B. Fliesen) und Porzellanerzeugnissen (z.B. Geschirr) eingesetzt.

2.1.3 Vergleich mit anderen Verfahren zur Schichtherstellung in der Mikrotechnik

Die Siebdrucktechnik gehört zu den Verfahren der Dickschichttechnik. Im Vergleich zu anderen Dickschichttechniken, wie z.B. dem keramischen Foliengießen, bietet sie den Vorteil, dass die Strukturierung des Materials schon bei der Formgebung stattfindet.

Als Verfahren zur Herstellung mikrostrukturierter Schichten konkurriert die Siebdrucktechnik auch mit den Verfahren der Dünnschichttechnik. Diese Verfahren benötigen in der Regel zur Abscheidung der Materialien eine Vakuumtechnik (z.B. CVD, Sputtern) sowie eine aufwendige Masken- und Ätztechnik. Im Allgemeinen können mit den Dünnschichttechniken dünnere Schichten und höhere Strukturfeinheiten erzeugt werden als mit den Dickschichttechniken. Die Schichtdicken liegen hier in der Regel unterhalb 1 µm, die erreichbaren Strukturfeinheiten bei 3 µm. Beides liegt damit unterhalb der mit der Siebdrucktechnik erreichbaren Dimensionen [Kuo 91, Sha 93].

Werden diese feinen Dimensionen jedoch nicht benötigt, so liegt der Vorteil der Siebdrucktechnik gegenüber den Dünnschichttechniken v.a. in der einfacheren Technik und der Möglichkeit, kostengünstige Produkte in hohen Stückzahlen zu fertigen.

2.2 Struktur und rheologisches Verhalten von keramischen Suspensionen

In diesem Abschnitt werden als Grundlagen zum Verständnis des strukturellen Aufbaus der in dieser Arbeit entwickelten Siebdruckpasten die Wechselwirkungen von keramischen Partikeln in flüssigen Medien beschrieben. Anschließend werden die verschiedenen rheologischen Eigenschaften von keramischen Suspensionen vorgestellt.

2.2.1 Zustand von Suspensionen

Die Dispergierung von Pulverpartikeln in flüssigen Medien ist für die Herstellung von Keramiken von großer Bedeutung. Die Dispergierung der Partikel in der Suspension ermöglicht bei den Nassformgebungsverfahren die Herstellung von homogenen Grünkörpern und gewährleistet damit einen Sinterkörper mit homogenem Gefüge und guten physikalischen Eigenschaften.

Bei einer Suspension von Teilchen in einer Flüssigkeit kann man zwischen flockuliertem und deflockuliertem Zustand (Dispersion) unterscheiden. Während im ersten Fall ein Partikelnetzwerk in der Flüssigkeit gebildet wird, liegen in der Dispersion die Teilchen vereinzelt voneinander vor (Abbildung 2.2.1, rechts). Ursache hierfür ist die Wechselwirkung zwischen anziehenden van der Waals-Kräften und abstoßenden elektrischen und oder sterischen Kräften zwischen den Teilchen. Die van der Waals-Kräfte V_A zwischen zwei sphärischen Partikeln in einer Flüssigkeit lassen sich annäherungsweise durch Gleichung 2.2-1 beschreiben.

$$V_A \approx -\frac{H \times a}{12(r - 2a)} \quad \text{Gl. 2.2-1}$$

Dabei ist H die Hamaker-Konstante, a der Partikelradius und r der Abstand zwischen den Partikelzentren. Die Hamaker-Konstante ist umso größer, je unterschiedlicher die Flüssigkeit und die Partikel bezüglich der Polarität sind. Da keramische Partikel in der Regel polare Oberflächen besitzen, ist die Hamaker-Konstante in unpolaren Medien höher als in polaren Medien. Die ungehinderte Annäherung unstabiler Partikel wird erst durch die Born-Abstoßung begrenzt (Abbildung 2.2-1, links: primäres Potentialminimum). In diesem Fall flockulieren die Partikel in der Suspension.

Dispersionen können durch verschiedene Mechanismen erreicht werden. In wässrigen und in polaren organischen Medien kann durch Änderung des Ladungszustands an der Grenzfläche zwischen Partikel und umgebendem Medium der Zustand einer Suspension gesteuert werden (elektrostatische Stabilisierung). Weiterhin besteht die Möglichkeit, durch Anlagerung von länger-kettigen Molekülen an die Partikeloberfläche, eine Annäherung der Partikel zu verhindern (sterische Stabilisierung). In unpolaren Medien sind keine Ladungsträger vorhanden, die einen Gegenpol zur Pulveroberflächenladung bilden können. In diesem Fall können Dispersionen nur durch sterische Stabilisierung der Partikel erzeugt

2.2.2 Rheologie von keramischen Suspensionen

2.2.2.1 Viskosität

Die Viskosität ist ein Maß für die Fließfähigkeit eines Materials. Für den Fall einer idealen Flüssigkeit ist die Viskosität unabhängig von dem Geschwindigkeitsgefälle (Gleichung 2.2-2).

$$t = h \times \dot{\gamma} \quad \text{Gl. 2.2-2}$$

Dabei bezeichnet t die Schubspannung in Pa, h die dynamische Viskosität in Pas und $\dot{\gamma}$ die Scherrate in 1/s. Man spricht in diesem Fall von newtonschem Fließverhalten. Gut dispergierte keramische Suspensionen mit niedrigem Feststoffgehalt zeigen in der Regel dieses Verhalten.

Ist die Viskosität von der Scherrate abhängig, können zwei Fälle unterschieden werden. Nimmt die Viskosität mit zunehmender Scherrate zu, spricht man von dilatantem Verhalten, nimmt sie mit zunehmender Scherrate ab, von strukturviskosem Verhalten. Strukturviskoses Verhalten keramischer Suspensionen tritt z.B. in flockulierten Suspensionen auf, wenn die Netzwerkstruktur unter Scherbeanspruchung zerstört und das Material dabei verflüssigt wird. Dilatantes Verhalten tritt häufig bei Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt auf. Unter Scherbelastung können die Partikel nicht mehr berührungslos aneinander abgleiten, so dass es beim Kontakt der Partikel zur Reibung kommt, was die Viskosität der Suspension erhöht. Keramische Suspensionen können auch Fließgrenzen ausbilden, d.h. das Material beginnt erst nach Überschreiten einer bestimmten Schubspannung zu fließen. Fließgrenzen werden z.B. in flockulierten Suspensionen ausgebildet. In diesem Fall ist eine minimale Schubspannung (Fließgrenze) erforderlich, um den Widerstand des Netzwerks gegen ein viskoses Fließen zu überwinden. Strukturviskose Suspensionen weisen häufig auch ein zeitabhängiges Verhalten der Viskosität auf (Thixotropie). Erfährt eine solche Suspension eine Scherung, so strebt die Viskosität zeitverzögert einem Gleichgewichtswert zu, d.h. die innere Struktur der Suspension benötigt eine gewisse Zeit zur scherungsbedingten Umorientierung der inneren Struktur (Strukturabbau). Wird umgekehrt die Suspension nach Belastung mit einer höheren Scherrate, anschließend mit einer geringeren Scherrate belastet, so erfordert es eine gewisse Zeit, bis die Struktur in der Suspension wieder aufgebaut ist (Strukturaufbau), d.h. die Viskosität geht ebenfalls zeitverzögert in diesem Fall auf ihren höher gelegenen Gleichgewichtswert zurück [Sch 95, Bar 97]. Abbildung 2.2-2 gibt die oben beschriebenen Zusammenhänge wieder.

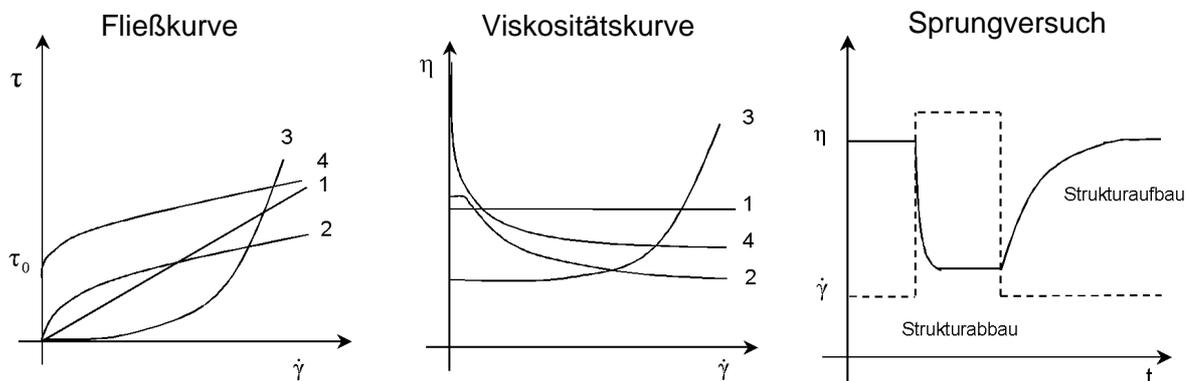


Abb. 2.2-2: Rheologisches Verhalten keramischer Suspensionen (Zahlen im Diagramm: 1- newtonsch, 2- strukturviskos, 3- dialtant, 4- strukturviskos mit Fließgrenze (nach Schramm [Sch 95])).

2.2.2.2 Viskoelastizität

Das Deformationsverhalten von keramischen Suspensionen liegt in der Regel zwischen dem eines Festkörpers und dem einer idealen Flüssigkeit (Newtonsche Flüssigkeit). Während beim Festkörper die Deformation im elastischen Bereich proportional der angelegten Schubspannung ist (Hooksches Gesetz), ist bei der idealen Flüssigkeit die Schubspannung proportional der Scherrate (Gleichung 2.2-2). Obwohl keramische Suspensionen flüssig erscheinen, können sie neben viskosen auch elastische Eigenschaften besitzen, was als Viskoelastizität bezeichnet wird. Elastische Eigenschaften besitzt eine Suspension, wenn sie in der Lage ist, unter Deformation Energie zu speichern. Im Gegensatz dazu wird beim viskosen Fließen Energie abgegeben. Die elastischen Eigenschaften führen bei Entlastung zur reversiblen Rückbildung der Deformation. Die Viskoelastizität ist auch zeitabhängig. Wird ein viskoelastisches Fluid sehr langsam geschert, so kann es beispielsweise zu einem irreversiblen Fließen von Volumenelementen kommen. Bei schneller Belastung kann es zu reversiblen Deformationen der Volumenelemente kommen, was bei Entlastung zu einem Mikrofließen in entgegengesetzter Richtung führt. Die Messung der Viskoelastizität kann Auskunft über die innere Struktur von Suspensionen geben. Die viskoelastischen Eigenschaften lassen sich z.B. mit Hilfe von Oszillationsmessungen bestimmen. Die Messungen werden bei so geringen Deformationen durchgeführt, dass die Struktur des Fluids nicht zerstört wird, was für viele Messungen, wie z.B. die Bestimmung des Strukturaufbauverhaltens, wichtig ist. Die wichtigsten rheologischen Größen sind in Gleichung 2.2-3 bis 2.2-6 wiedergegeben.

Speichermodul:

$$G' = \frac{t_0}{g_0} \cos(d)$$

Gl. 2.2-3

$$\text{Verlustmodul:} \quad G'' = \frac{t_0}{g_0} \sin(d) \quad \text{Gl. 2.2-4}$$

$$\text{Verlustfaktor:} \quad \tan(d) = \frac{G''}{G'} \quad \text{Gl. 2.2-5}$$

$$\text{komplexe Viskosität:} \quad |h^*| = \frac{1}{w} \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{Gl. 2.2-6}$$

Dabei bezeichnet t_0 die Schubspannung, g_0 die Deformation, d die Phasenverschiebung und ω die Oszillationsfrequenz. Die Phasenverschiebung d zwischen einer angelegten Schubspannung und der daraus resultierenden Deformation ist für einen Festkörper 0° und für eine ideale Flüssigkeit 90° . Für viskoelastische Suspensionen liegt sie dazwischen (Abbildung 2.2-3). Der Speichermodul ist ein Maß für den Teil der Energie, welcher in der Suspension gespeichert werden kann (Festkörpereigenschaft). Der Verlustmodul ist ein Maß für den Teil der Energie, welcher in der Suspension dissipiert (Flüssigkeitseigenschaft). Ist $\tan(d) < 1$, so verhält sich das System eher festkörperartig, ist $\tan(d) > 1$ verhält es sich eher flüssigkeitsartig. Die komplexe Viskosität beinhaltet sowohl die elastischen als auch die viskosen Eigenschaften [Sch 95].

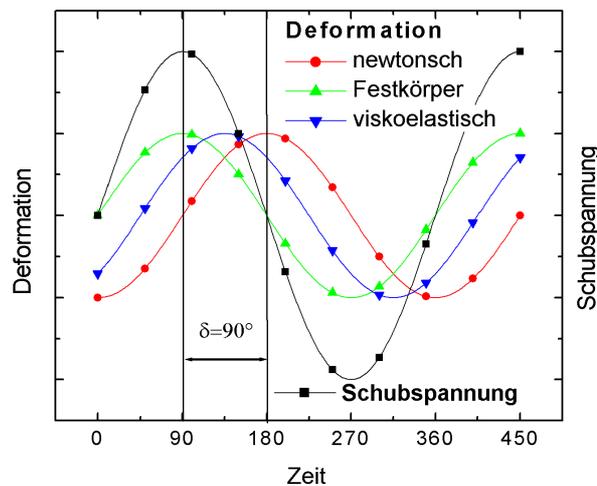


Abb. 2.2-3: Phasenverschiebung d für einen Festkörper, eine viskoelastische Suspension und eine Newtonsche Flüssigkeit (nach Schramm [Sch 95]).

2.2.3 Abhängigkeit des rheologischen Verhaltens keramischer Suspensionen vom Feststoffgehalt und von der Korngröße

Die Viskosität einer Flüssigkeit wird durch Zugabe von Partikeln erhöht, da Energie bei der Umströmung der Teilchen in die Flüssigkeit dissipiert wird. Bei stark verdünnten Suspensionen ($\ll 10$ vol%), basierend auf einer Newtonschen Flüssigkeit und darin verteilten nicht miteinander wechselwirkenden kugelförmigen Teilchen, lässt sich die

Abhängigkeit der Viskosität vom Volumengehalt durch einen linearen Zusammenhang beschreiben (Einstein-Gleichung):

$$h_r = \frac{h_S}{h_F} = 1 + 2,5f \quad \text{Gl. 2.2-7}$$

Dabei ist h_r die relative Viskosität, h_S die Viskosität der Suspension, h_F die Viskosität der Flüssigkeit und f der Volumengehalt der dispergierten Teilchen.

Steigt der Feststoffanteil über 5 bis 10 vol% an, so nimmt die Viskosität mit zunehmendem Feststoffgehalt überproportional zu (Abbildung 2.2-4).

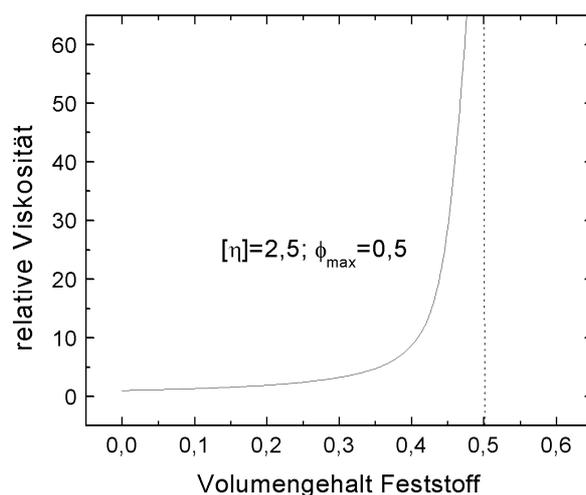


Abb. 2.2-4: Abhängigkeit der Viskosität vom Volumengehalt an Feststoff.

Dieses Verhalten kann für gleich große sphärische Teilchen durch die Dougherty-Krieger-Gleichung [Kri 59] beschrieben werden:

$$h_r = \frac{h_S}{h_F} = (1 - f / f_{\max})^{-[h] \times f_{\max}} \quad \text{Gl. 2.2-8}$$

Dabei ist f_{\max} der maximale Feststoffgehalt bei dem ein Fließen nicht mehr möglich ist und $[h]$ die intrinsische Viskosität.

Der maximale Feststoffgehalt und die Viskosität bei gleichem Feststoffgehalt kann durch eine optimierte Teilchengrößenverteilung erhöht bzw. erniedrigt werden [Gre 98]. Eine Suspension bestehend aus gleich großen Teilchen besitzt bei gleichem Feststoffgehalt eine höhere Viskosität als diejenige, bei der in die Zwischenräume der größeren Teilchen kleine eingebaut werden können. Im letzteren Fall ist weniger Flüssigkeit in den Teilchenzwischenräumen gebunden und damit mehr Flüssigkeit für das Aneinander-Abgleiten der Teilchen vorhanden [Ree 95].

Einfluss auf den maximalen Feststoffgehalt und die Viskosität besitzen auch die zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte (Kapitel 2.2.1). In dispergierten Systemen ist im Vergleich zu flockulierten Systemen auf Grund geringer Wechselwirkungen zwischen den Teilchen die Viskosität niedriger.

Die Viskosität von Suspensionen nimmt bei gleichem Feststoffgehalt mit abnehmender Teilchengröße zu, da es aufgrund der zunehmenden Teilchenanzahl zu vermehrten Wechselwirkungen zwischen den Teilchen kommt.

Zur Stabilisierung von Suspensionen werden häufig polymere Dispergiermittel eingesetzt (Kapitel 2.2.1). Der Volumengehalt der Teilchen f ist dann noch um die auf den Teilchenoberflächen adsorbierte Polymerschicht erhöht:

$$f_{\text{eff}} = f(1 + 2d/a)^3 \quad \text{Gl. 2.2-9}$$

Dabei ist d die Dicke der adsorbierten Schicht und a die mittlere Teilchengröße. Dieser zusätzliche Beitrag gewinnt mit abnehmender Korngröße ($<1 \mu\text{m}$) immer mehr an Bedeutung (Abbildung 2.2-5).

Nanoskalige Teilchen besitzen sehr große Oberflächen, so dass zu deren Stabilisierung ein hoher Dispergiermittelgehalt notwendig ist, der den effektiven Volumengehalt an Feststoff in der Suspension erhöht und so den maximalen Feststoffgehalt stark reduziert bzw. die Viskosität erhöht [Sig 00].

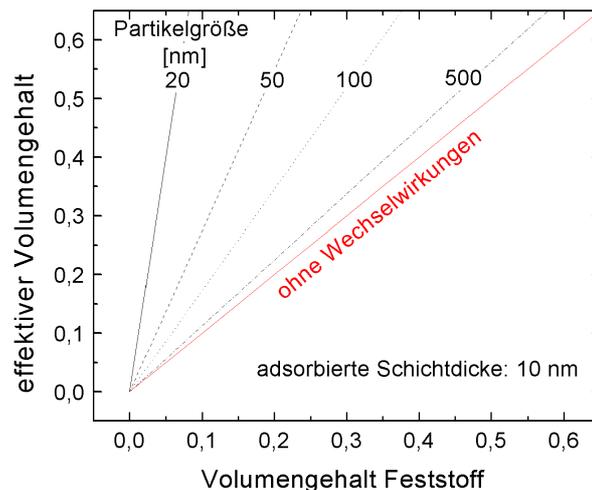


Abb. 2.2-5: Einfluss einer adsorbierten Schicht (Dispergiermittel) auf den effektiven Volumengehalt an Feststoff bei verschiedenen Teilchengrößen.

2.3 Siebdruckpasten

Dieser Abschnitt gibt Auskunft über die Zusammensetzungen und die Anforderungen an Siebdruckpasten. Neben den physikalischen und chemischen Eigenschaften wird v.a. auf die rheologischen Anforderungen an Siebdruckpasten eingegangen.

2.3.1 Zusammensetzung von Siebdruckpasten

Keramische Siebdruckpasten bestehen aus einer Verteilung keramischer Partikel in einem flüssigen, organischen Siebdruckmedium. Dieses Medium besteht üblicherweise aus einem Lösungsmittel und organischen Zusätzen [Mon 78, Kuo 91, Sha 93, Ree 95].

Die Aufgabe des Lösungsmittels ist es, die anderen organischen Komponenten in Lösung zu bringen. Weiterhin darf es während des Druckvorgangs nicht verdampfen, so dass die Viskosität konstant bleibt. In der Literatur werden als geeignete Lösungsmittel Terpeneol und Diethylenglykolmonobutyletheracetat beschrieben.

Die Zusatzstoffe setzen sich in der Regel aus höhermolekularen Polymeren zusammen, die dazu verwendet werden, das für den Siebdruckvorgang notwendige spezifische rheologische Verhalten in den Siebdruckpasten einzustellen. Zusätzlich dienen sie der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der getrockneten Schichten, da sie nach dem Trocknen die Haftung der Pulverteilchen untereinander sowie zum Substrat erhöhen. Dadurch wird auch die Trockenrissbildung durch die bei der Trocknung hervorgerufene Schwindung verhindert. In der Literatur werden zur Pastenherstellung Ethylcellulosen, Polyvinylbutyrale und Polyacrylate beschrieben.

Zusätzlich können Siebdruckpasten Plastifizierer, Dispergiermittel und Thixotropierungsmittel enthalten.

Die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel, den Additiven und den Partikeln bestimmen das rheologische Verhalten der Pasten. Beim Pulver ist die Partikelart, die Partikelgröße und -form sowie die Partikeloberfläche von Bedeutung. Beim organischen Medium sind die Viskosität des Lösungsmittels sowie die Art, die Größe und die funktionellen Gruppen der Additive ausschlaggebend.

2.3.2 Rheologie von Siebdruckpasten

Siebdruckfähige Pasten besitzen ein auf den Siebdruckvorgang abgestimmtes rheologisches Verhalten. Ursache ist die Pastenbeanspruchung während des Druckvorgangs (Abbildung 2.3-1).

Die höchsten Scherraten treten beim Siebdruck während des Durchgangs der Paste durch die Siebmaschen auf. Die maximal auftretende Scherrate richtet sich nach dem Rakeldruck, der Rakelgeschwindigkeit und nach der Siebfeinheit. Es können dabei Scherraten von mehr als 1000 1/s auftreten. Eine Scherrate von 100 1/s wird allerdings in der Regel als Bezugsgröße zur Angabe der Pastenviskosität genommen, da die hohen Scherraten nur

extrem kurzzeitig auftreten. Die Paste muss in diesem Bereich ausreichend flüssig sein, um durch die Siebmaschen auf das Substrat gelangen zu können. Ist das nicht der Fall, kann es zu einer unvollständigen Maschenentleerung der Siebe (Siebkleben) kommen. Vor und nach dem Druck sollte die Paste jedoch wieder eine höhere Viskosität besitzen, um zum einen die Lagerstabilität der Pasten zu erhöhen (Problem der Teilchensedimentation) und zum anderen, um nach dem Druck ein Verlaufen der Strukturen zu verhindern. Ist die Viskosität in diesem Bereich jedoch zu hoch, kommt es zu Oberflächendefekten der Schichten (große Rauigkeit, Abbildung der Gewebestruktur, Poren). In der Regel besitzen Siebdruckpasten eine Fließgrenze, was einerseits die Lagerstabilität der Pasten erhöht und zudem das Verfließen der Strukturen verhindert. Die Pastenbeanspruchung während des Druckvorgangs erfordert also ein strukturviskoses Verhalten der Paste.

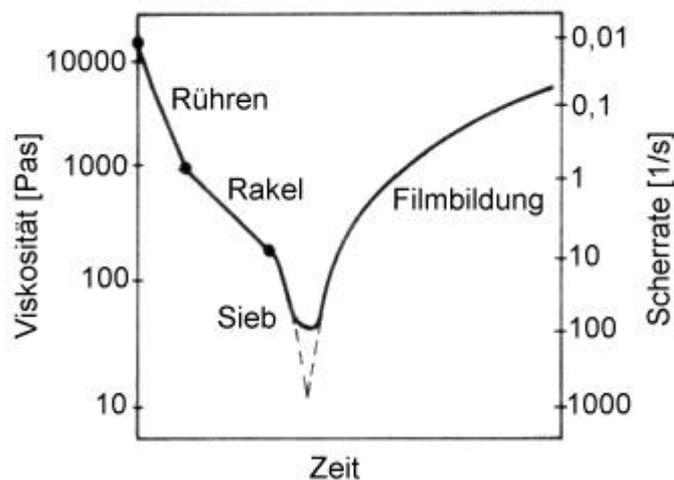


Abb. 2.3-1: Pastenbeanspruchung (nach Trease [Tre 72]).

Die zeitabhängigen rheologischen Eigenschaften von Siebdruckpasten sind v.a. für das Filmbildungsvermögen nach dem Druck von Bedeutung. Während des Druckvorgangs wird die Paste entlang der Siebdrähte geteilt. Da nach dem Druck eine möglichst glatte Oberfläche gewünscht ist, muss die Paste nach dem Siebdurchgang diese Lücken unter Wirkung der Gravitationskraft und der Oberflächenspannung wieder schließen können. Erreicht werden kann diese Anforderung durch Kontrolle der thixotropen Eigenschaften der Paste. Erforderlich ist ein zeitverzögerter Strukturaufbau in der Siebdruckpaste, d.h. die Viskosität der Paste muss von ihrem niedrigen Wert, hervorgerufen durch die hohe Scherbelastung beim Siebdurchgang, zeitverzögert auf ihren höherliegenden Gleichgewichtswert zurückgehen. Die Zeit, die die Paste zum Strukturaufbau benötigt, muss ausreichend lang sein, um ein Verlaufen der Siebdrahteindrücke bei niedriger Viskosität zu ermöglichen, aber auch ausreichend kurz, um eine Linienverbreiterung zu verhindern. Das Filmbildungsvermögen von Siebdruckpasten lässt sich zum einen über die Viskosität, jedoch

noch besser über die Messung der elastischen und viskosen Anteile der Pasten charakterisieren. Während beim Druck die viskosen Anteile dominieren ($\tan \delta \gg 1$), nehmen während des Strukturaufbaus der Verlustmodul ab und der Speichermodul zu. Nimmt der Speichermodul im Verhältnis zum Verlustmodul zu schnell zu, so sind nach dem Trocknen die Siebdrahtspuren zu erkennen. Ein zu langsamer Anstieg des Speichermoduls, im Vergleich zum Verlustmodul, führt zwar zu homogenen Schichtoberflächen, kann aber ein Auseinanderlaufen der Strukturen zur Folge haben [Tre 72, Rie 88].

2.4 Mehrphasig aufgebaute Werkstoffe

Werkstoffe bestehen häufig nicht nur aus einer Komponente sondern sind mehrphasig aufgebaut. Die Eigenschaften von mehrphasig aufgebauten Werkstoffen werden in noch größerem Maße, als das bei einphasigen Materialien der Fall ist, von ihrem Gefüge bestimmt. Dieses Kapitel stellt die Grundlagen zum Verständnis der Eigenschaften von zweiphasigen Gefügen bereit, da sie für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien von Bedeutung sind. Dies geschieht zum einen anhand von Grenzwertgleichungen und zum anderen mit Hilfe der Perkolationstheorie.

2.4.1 Grenzwertgleichungen

Das Grenzwertkonzept [Ond 82] erlaubt eine Aussage über die Werkstoffeigenschaften von mehrphasig aufgebauten Werkstoffen unter Einbeziehung des Gefügestands des Werkstoffs. Das Gefüge eines Verbundes kann durch die Gefügeparameter Phasenanzahl, Gefügetyp (Einlagerungs- oder Durchdringungsgefüge), Phasenkonzentration, Teilchenform und Teilchenorientierung beschrieben werden. Ist z.B. nur die Phasenzusammensetzung bekannt, so lassen sich die Feldeigenschaften (z.B. elektrische Leitfähigkeit) durch Grenzwertgleichungen erster Ordnung innerhalb gewisser Grenzen abschätzen. Für zweiphasige Werkstoffe wird die obere bzw. untere Eigenschaftsgrenze durch Gleichung 2.4-1 bzw. Gleichung 2.4-2 wiedergegeben.

$$E_c^o = V_2 E_2 + (1 - V_2) E_1 \quad \text{Gl. 2.4-1}$$

$$E_c^u = \frac{E_1 E_2}{V_2 E_1 + (1 - V_2) E_2} \quad \text{Gl. 2.4-2}$$

Dabei sind E_1 , V_1 und E_2 , V_2 die Eigenschaften und die Volumenanteile von Phase 1 bzw. Phase 2. Die Gleichungen 2.4-1 und 2.4-2 entsprechen einer Reihen- bzw. Parallelanordnung der beiden Phasen. Die realen Eigenschaften des Werkstoffs müssen innerhalb dieser Grenzen liegen (Abbildung 2.4-1). Sind weitere Gefügeparameter bekannt, so können Grenzwertgleichungen höherer Ordnung aufgestellt werden, die die Werkstoffeigenschaften genauer beschreiben.

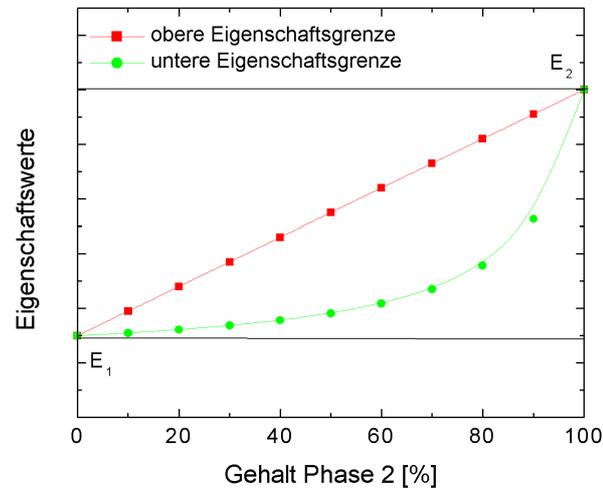


Abb. 2.4-1: Obere und untere Eigenschaftsgrenze für zweiphasige Werkstoffe (nach Ondracek [Ond 82]).

2.4.2 Netzwerkeffekte

Das in Kapitel 2.4.1 beschriebene Grenzwertkonzept stößt bei der Beschreibung von nichtlinearen Eigenschaftsänderungen auf Grund der Überschreitung eines kritischen Volumenanteils einer Sekundärphase in einer Matrixphase (Übergangsbereich zwischen Einlagerungs- und Durchdringungsgefüge) an seine Grenzen. In diesem Fall treten statistische Netzwerkeffekte auf, die z.B. mit Hilfe der Perkolationstheorie [Zal 83, Sta 95] beschrieben werden können.

Zum Verständnis von Netzwerkeffekten sind in Abbildung 2.4-2 drei Mischungen bestehend aus statistisch verteilten, gleich großen schwarzen (bzw. roten) und weißen Quadraten dargestellt.

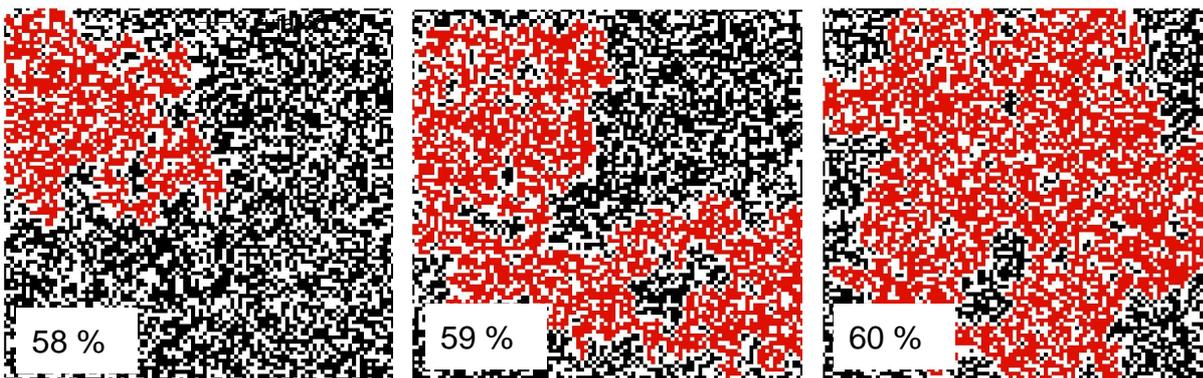


Abb. 2.4-2: Netzwerkeffekt am Beispiel von Mischungen aus schwarzen und weißen Quadraten; rot: größter zusammenhängender Bereich von schwarzen Quadraten (Werte im Bild: Anteil schwarze (einschließlich rote) Quadrate).

In dieser flächenfüllenden Anordnung besitzt jedes innere Quadrat vier nächste Nachbarn. In Abbildung 2.4-2 ist für Mischungen von 58, 59 und 60 % der jeweils größte zusammenhängende schwarze Bereich rot eingefärbt. Zusammenhängend bedeutet dabei eine Verknüpfung über die Seiten, jedoch nicht über die Ecken der Quadrate. Oberhalb einer bestimmten Konzentration an schwarzen Quadraten (Perkolationsschwelle) existiert ein zusammenhängender schwarzer Bereich, der die äußeren Grenzen des gesamten aus schwarzen und weißen Quadraten bestehenden Gebietes miteinander verbindet (in Abbildung 2.4-2, rechts). Für den dargestellten Fall (Koordinationszahl: 4) liegt diese Schwelle bei 59,3 %. In der Nähe der Perkolationsschwelle kommt es zu einem starken Wachstum des größten zusammenhängenden Bereichs. Betrachtet man die schwarzen Quadrate als elektrisch leitfähig und die weißen Quadrate als elektrisch isolierend, so fällt der Widerstand einer solchen Mischung bei der Perkolationsschwelle stark ab. Neben dem oben beschriebenen Fall, der dem quadratischen Gitter entspricht, werden nun zwei- und dreidimensionale Gitter mit unterschiedlichen Koordinationszahlen betrachtet. In Tabelle 2.4-1 sind die Perkolationsschwellen verschiedener Gitter dargestellt. Mit zunehmender Koordinationszahl nimmt die Perkolationsschwelle ab. Experimentell lassen sich die angegebenen Perkolationsschwellen z.B. auch anhand von Mischungen gleich großer, elektrisch leitfähiger und isolierender Kugeln ermitteln. Der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand solcher Kugelpackungen und dem Gehalt an leitfähigen Kugeln kann bisher nur numerisch durch Computersimulationen bzw. experimentell ermittelt werden. Allgemein lässt sich der Zusammenhang durch die empirische Gleichung 2.4-3 beschreiben:

$$r \sim (p - p_c)^{-t} \quad \text{Gl. 2.4-3}$$

Dabei ist p die Konzentration an leitfähigen Kugeln und p_c die Perkolationsschwelle. Der Exponent t ist unabhängig von der Packungsdichte 1,65 für dreidimensionale Gitter und 1,1 in zwei Dimensionen.

Tab. 2.4-1: Perkolationsschwellen für verschiedene Gitter (nach Zallen [Zal 83]).

Dimensionalität	Gitter	Koordinationszahl	Perkolationsschwelle [%]
1	-	2	100
2	quadratisch	4	59,3
2	hexagonal	6	50
3	kubisch primitiv	6	31,1
3	kubisch raumzentriert	8	24,5
3	hexagonal dichtest gepackt	12	19,8

In Abbildung 2.4-3 ist die Funktion für die hexagonal dichteste Kugelpackung (Koordinationszahl: 12), die eine Perkolationschwelle von 19,8 % besitzt, dargestellt (siehe Tabelle 2.4-1). Die Kurve weist im Bereich der Perkolationschwelle einen starken Abfall des Widerstandes auf.

Gefüge realer zweiphasiger Materialien unterscheiden sich in der Regel von dem oben beschriebenen Modell, da die Anordnung der Phasen nicht auf Gitterplätze beschränkt ist. Betrachtet man keramische Werkstoffe, so bestehen diese aus einem polykristallinen Gefüge mit einer Verteilung der Korngrößen und unterschiedlichen Kornmorphologien der beteiligten Phasen. Experimente haben jedoch gezeigt, dass auch hier die Perkolations-theorie angewendet werden kann. Bei Verbundwerkstoffen mit ähnlichen Korngrößen der beiden Phasen und isotroper Kornform wurden in Experimenten Perkolations-schwellen von ca. 16 vol% festgestellt. Höhere Perkolations-schwellen können dann festgestellt werden, wenn z.B. die isolierende Phase die elektrisch leitende filmartig umschließt. Besonders niedrige Perkolations-schwellen können beispielsweise durch faserförmige, elektrisch leitfähige Einlagerungsphasen und durch Belegung der Teilchenoberfläche der isolierenden Phase mit der elektrisch leitenden erreicht werden [McL 90].

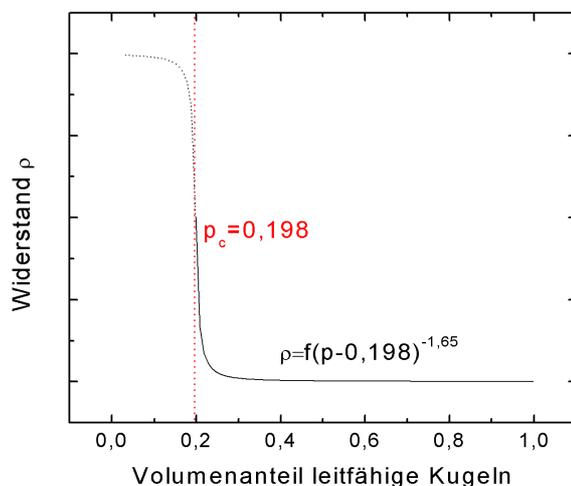


Abb. 2.4-3: Änderung des Widerstands in Kugelmischungen bestehend aus elektrisch leitfähigen und isolierenden Kugeln (hexagonal dichteste Kugelpackung).

2.5 Elektrisch leitfähige Keramiken

In dieser Arbeit werden elektrisch leitfähige Keramiken im Hinblick auf einen Einsatz als Heizelemente untersucht. Im Folgenden Kapitel werden die verschiedenen Leitungsmechanismen auf dem Gebiet der Keramik und zugehörige Beispiele vorgestellt. Anschließend werden die Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Materialien beschrieben.

2.5.1 Materialien und Leitungsmechanismen

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine Materialeigenschaft, die sich über einen Bereich von mehr als 20 Größenordnungen erstreckt. Voraussetzung für elektrische Leitfähigkeit ist das Vorhandensein von Ladungsträgern. Ladungsträger können in Festkörpern Ionen oder Elektronen (bzw. Löcher) sein. Die elektrische Leitfähigkeit (s) ergibt sich aus dem Produkt von Anzahl der Ladungsträger pro Volumen (n), der Ladung der Ladungsträger q und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ (Gleichung 2.5-1).

$$s = n \times q \times \mu \quad \text{Gl. 2.5-1}$$

Üblicherweise wird zur Charakterisierung der Leitfähigkeit von Materialien der spezifische Widerstand (r) angegeben (Gleichung 2.5-2).

$$r = \frac{1}{s} \quad \text{Gl. 2.5-2}$$

Je nach Leitungsmechanismus werden die Materialien in die Kategorien Isolator, Halbleiter, Leiter und Supraleiter unterteilt. Die einzige Materialklasse, in der alle Kategorien vertreten sind, ist die Klasse der Keramiken. Einige Beispiele sind in Tabelle 2.5-1 aufgeführt.

Der spezifische Widerstand von Keramiken wird neben der Eigenschaft des reinen Materials durch Verunreinigungen und Dotierungen beeinflusst. Da Keramiken polykristallin aufgebaut sind, kann die Leitfähigkeit zusätzlich durch Korngrenzeneffekte beeinflusst werden.

Tab. 2.5-1: Spezifischer Widerstand und Bandlücke ausgewählter Keramiken (zum Vergleich ist Kupfer mit aufgeführt).

Typ	Material	spez. Widerstand bei RT [Wcm]	Bandlücke [eV] [Wan 95]
Isolatoren	SiO ₂ (Glas)	10 ¹⁴	9
	α-Al ₂ O ₃	10 ¹⁴	10
	Si ₃ N ₄	10 ¹²	5
	AlN	10 ¹¹	6
	ZrO ₂	10 ¹⁰	0,65-1,4 (Y-stab. ZrO ₂)
Halbleiter	α-SiC	10 ⁻¹ -10 ²	2,86
	B ₄ C	10 ⁻¹ -10 ¹	0,15-0,18
Leiter	C _{hex}	10 ⁻³	-
	TiN	2x10 ⁻⁵	-
	MoSi ₂	2x10 ⁻⁵	-
	Cu (Metall)	10 ⁻⁶	-
Supraleiter	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	Übergangstemperatur: T _s =93 K	

Ein wichtiges Unterscheidungskriterium von Keramiken ist die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands [Wan 95]. Dieser kann mit steigender Temperatur zunehmen (positiver Temperaturkoeffizient) oder abnehmen (negativer Temperaturkoeffizient). Metallisch leitende Keramiken weisen näherungsweise eine lineare Temperaturabhängigkeit mit positivem Temperaturkoeffizienten auf (z.B. TiN). Die Ladungsträger sind Elektronen, deren Beweglichkeit (μ) mit steigender Temperatur auf Grund der durch Gitterschwingungen verursachten Elektronenstreuung abnimmt. Die Ladungsträgerkonzentration (n) ist dagegen temperaturunabhängig. Der Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur wird durch Gleichung 2.5-3 beschrieben.

$$r(T) = r_0 + j T \quad \text{Gl. 2.5-3}$$

Dabei ist j der Temperaturkoeffizient und r_0 der Schnittpunkt von r mit der Abszisse bei $T = 0$ K.

Bei Keramiken mit einer Bandlücke (Tabelle 2.5-1) können sowohl Ionen als auch Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit (μ) und der Ladungsträgerkonzentration (n) kann die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit sowohl bei Ionen- als auch bei Halbleitern näherungsweise durch eine Arrheniusgleichung wiedergegeben werden (Gleichung 2.5-4).

$$s \sim \exp(-Q/kT) \quad \text{Gl. 2.5-4}$$

Dabei ist Q die Aktivierungsenergie für die elektrische Leitfähigkeit und k die Boltzmann-Konstante.

In Halbleitern (z.B. SiC) ist Q proportional der Bandlücke. Elektronen können durch thermische Aktivierung vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden (intrinsische Halbleiter). Bei extrinsischen Halbleitern werden durch Dotierungen Energieniveaus knapp unterhalb des Leitungsbands erzeugt (n-Typ Halbleiter), bzw. Energieniveaus knapp oberhalb des Valenzbands (p-Typ Halbleiter). Der Einfluss der Temperatur auf die Ladungsträgerkonzentration ist wesentlich größer als der Einfluss auf die Beweglichkeit, so dass die Materialien einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzen.

In Ionenleitern (z.B. ZrO_2) sind die Ladungsträger Ionen, wobei der Ladungstransport über Kristalldefekte stattfindet. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ebenfalls zu. Die Temperaturabhängigkeit wird durch die Ladungsträgerkonzentration und deren Beweglichkeit bestimmt.

Keramische Hochtemperatursupraleiter (z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) besitzen im Vergleich zu metallischen Supraleitern eine höhere Sprungtemperatur. Als Sprungtemperatur wird die Temperatur bezeichnet, unterhalb der der Widerstand des Materials gegen null geht. Die höchste bisher bei keramischen Supraleitern gefundene Sprungtemperatur liegt bei 133 K.

werden [Hor 90, Pug 94, Ree 95]. Die sterische Stabilisierung führt zur Ausbildung eines Potentialminimums, das eine zur Flockulation führende Annäherung der Partikel in der Flüssigkeit verhindert (Abbildung 2.2-1, links). Zur sterischen Stabilisierung einer typischen keramischen Suspension mit Korngrößen im Bereich zwischen 0,1 und 10 μm ist eine Polymerschicht von 5 bis 20 nm um jedes Partikel ausreichend [Sch 90].

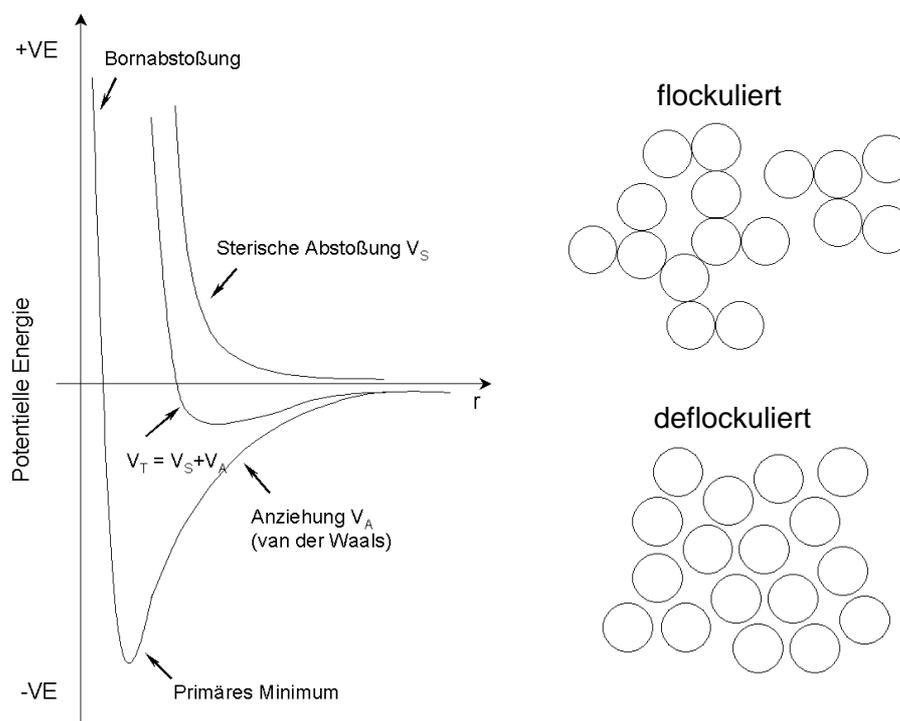


Abb. 2.2-1: Potentiale keramischer Partikel in unpolaren Flüssigkeiten (nach Cheng [Che 87]) und (rechts oben: flockulierter Zustand, recht unten: deflockulierter Zustand (Dispersion)).

Deflockulierte Suspensionen erfüllen häufig nicht die spezifischen rheologischen Anforderungen vieler keramischer Nassformgebungsverfahren. In diesen Fällen können durch Zugabe von organischen und anorganischen Substanzen die Struktur und die rheologischen Eigenschaften der Suspensionen gezielt beeinflusst werden. Die Verwendung von höhermolekularen Polymeren ermöglicht neben der Veränderung der Viskosität die Erzeugung von Gerüststrukturen in Suspensionen. Die Polymere lagern sich an den Partikeloberflächen an und bilden Brücken zu benachbarten Partikeln aus (Coagulation). Gerüststrukturen werden auch durch Zugabe von Bentoniten, Kaolin oder Nanopartikeln (z.B. Aerosil) in den Suspensionen erreicht („gewollte“ Flockulation). In diesem Fall bilden die Teilchen auf Grund ihrer großen Oberfläche Partikelnetzwerke in der Suspension aus. Im Unterschied zu den organischen Additiven verbleiben die anorganischen Zusatzstoffe in der Regel nach dem Entbindern und dem Sintern in der Keramik.

2.5.2 Beispiele für elektrisch leitfähige Keramiken

In diesem Kapitel wird auf die in dieser Arbeit untersuchten Materialien eingegangen, wobei deren Eigenschaften auch in Hinblick auf einen Einsatz als Heizelement dargestellt werden.

2.5.2.1 Aluminiumoxid/Titannitrid ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$)

Der im Folgenden beschriebene Werkstoff besteht aus einem Partikelverbund aus den beiden Komponenten Al_2O_3 und TiN. Wichtige Eigenschaften der beiden einphasigen Materialien sind in Tabelle 2.5-2 zusammengefasst.

Aluminiumoxid ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ist eine elektrisch isolierende Keramik ($\rho > 10^{14} \Omega\text{cm}$) mit überwiegend ionischem Bindungscharakter. Die Verarbeitung von Al_2O_3 erfolgt üblicherweise durch die Kompaktierung von Pulvern. Je nach Sinteraktivität des eingesetzten Pulvers, lässt sich Al_2O_3 drucklos bei Temperaturen zwischen 1300 und 1700 °C verdichten. Die Festigkeit des Werkstoffs ist stark gefügeabhängig (Korngröße, Reinheit) und fällt bei Temperaturen oberhalb 1000 °C stark ab. Die Einsatzmöglichkeiten sind vielfältig: z.B. Substrate (Mikroelektronik), Fadenführer (Textilindustrie), Mühlenauskleidungen, Tiegelmateriale, Schutzrohre, Dichtungen (z.B. Einhandhebelmischer) oder medizinische Implantate (z.B. künstliche Hüftgelenke).

Titannitrid ist ein elektrischer Leiter ($\rho = 2 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$) mit metallischem Leitverhalten. Der Temperaturkoeffizient liegt zwischen 600-3000 ppm/K. TiN ist eine Einlagerungsverbindung, bei der Stickstoff in den Lücken des Titangitters eingebaut ist. Das Material kann in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen vorliegen, was die Variationsbreite der gemessenen Eigenschaftswerte erklärt. Industriell wird TiN auf Grund der schlechten Verdichtungseigenschaften (hoher Schmelzpunkt) nicht über keramische Pulverkompaktierungsprozesse verarbeitet, sondern v.a. als Verschleißschicht per Dünnschichttechnologie abgeschieden [Pie 96].

Die Kombination beider Materialien ermöglicht die Herstellung von dichten Werkstoffen (Partikelverbunde) mit neuen technisch interessanten Eigenschaften. Der Werkstoff lässt sich drucklos bei Temperaturen oberhalb von 1750 °C vollständig verdichten. Dabei reagieren die beiden Phasen nicht miteinander, so dass ein zweiphasiges Gefüge entsteht. Die Zugabe von TiN zu Al_2O_3 verbessert zum einen die mechanischen Eigenschaften der Al_2O_3 -Keramik, zum anderen wird das Material ab einer kritischen Konzentration von TiN elektrisch leitfähig [Bel 92b, Rak 97]. Für drucklos verdichtete Pulvermischungen (Korngrößen um 1 μm) kann nach Winter [Win 98] der spezifische Widerstand des Werkstoffs durch Änderung des TiN-Gehalts über mehrere Größenordnungen eingestellt werden und die Änderung mit der Perkolationstheorie beschrieben werden. Dabei wurde eine Perkolationsschwelle, d.h. der zur Leitfähigkeit des Materials notwendige TiN-Gehalt, von ca. 16 vol% ermittelt. Auf Grund der Oxidation von TiN zu Titandioxid bei Temperaturen größer 400 °C, muss das Material in sauerstofffreier Atmosphäre gesintert werden.

Tab. 2.5-2: Ausgewählte Eigenschaften von Al₂O₃ und TiN.

Material	Al ₂ O ₃	Quelle	TiN	Quelle
Spezifischer Widerstand [Ωcm]	$>10^{14}$	Miy 91	2×10^{-5}	Wan 95
Thermischer Ausdehnungskoeffizient [$1/\text{K}$] (20-1000 °C)	$8,1 \times 10^{-6}$	Mun 97	$8,9 \times 10^{-6}$	Tou 77
E-Modul [GPa] (20 °C)	416	Mun 97	251	Pie 96
Wärmeleitfähigkeit [W/mK] (20 °C)	33	Mun 97	19,2	Pie 96
Schmelztemperatur [°C]	2050	Miy 91	2950	Pie 96
Dichte [g/cm^3]	3,99	Miy 91	5,4	Pie 96
Biegefestigkeit [MPa] (25 °C)	380	Mun 97	-	
Biegefestigkeit [MPa] (1000 °C)	345	Mun 97	-	

Ein Vorteil dieser Werkstoffkombination sind die ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Phasen, was für eine Anwendung als Widerstandsheizter von Vorteil ist. Allerdings zeigt der Verbundwerkstoff bei hohen Temperaturen keine Oxidationsbeständigkeit, da sich keine passivierende Oxidschicht ausbildet [Tam 92, Win 98]. Für einen Einsatz als Hochtemperaturheizelement ist deshalb das Aufbringen einer Oxidationsschutzschicht erforderlich.

2.5.2.2 Siliciumnitrid/Titannitrid ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$)

Si_3N_4 ist ebenso wie Al_2O_3 ein elektrisch isolierendes Material ($\rho = 10^{12} \Omega\text{cm}$) jedoch mit überwiegend kovalentem Bindungscharakter. Si_3N_4 -Werkstoffe besitzen je nach Herstellungstechnologie und Zusatzstoffen stark unterschiedliche Eigenschaften (Tabelle 2.5-3).

Reaktionsgebundenes Si_3N_4 (RBSN) wird durch Nitridierung von Siliciumformkörpern bei Temperaturen von weniger als 1400 °C hergestellt. Die so gewonnene Keramik ist im Gegensatz zu konventionell hergestellten Keramiken maßhaltig, besitzt jedoch eine hohe Restporosität, was sich in niedrigen Festigkeitswerten äußert. Gesintertes (SSN) und heißisostatisch gepresstes Si_3N_4 (HIPSN) wird durch Kompaktieren von Si_3N_4 -Pulvern ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) hergestellt. SSN besitzt sehr hohe Festigkeiten auch bei hohen Temperaturen und im Vergleich zu Al_2O_3 eine niedrigere Thermoschockempfindlichkeit. Noch bessere Werte werden mit HIPSN erreicht. Der prozesstechnische Aufwand ist in diesem Fall jedoch höher. Die Oxidation der Si_3N_4 -Werkstoffe setzt ab 800 °C ein. Bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C kann durch Entstehung einer silikatischen Schmelze eine passivierende Schicht ausgebildet werden.

Zur Verdichtung von Si_3N_4 -Pulvern müssen Sinterhilfsmittel zugesetzt werden (z.B. Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO), die mit dem sich immer auf der Si_3N_4 -Pulveroberfläche befindlichen Siliciumdioxid Schmelzphasen bilden (Flüssigphasensintern). In der Schmelzphase kann

sich α - Si_3N_4 lösen und β - Si_3N_4 mit nadeliger Morphologie ausgeschieden werden. Auf Grund der Oxidationsempfindlichkeit des Materials muss die Verdichtung unter Stickstoff erfolgen. Da sich Si_3N_4 bei Temperaturen um $1900\text{ }^\circ\text{C}$ bei Normaldruck zersetzt bzw. abdampft, müssen die Sintertemperaturen entsprechend niedriger gewählt oder ein äußerer Druck aufgebracht werden. Bei drucklosem Sintern wird in der Regel ein Pulverbett aus Si_3N_4 (+Sinteradditive) und Bornitrid eingesetzt, um ein Abdampfen des Materials zu verhindern.

Eingesetzt werden Si_3N_4 -Werkstoffe z.B. für Kugellager, Ventile, Schneidwerkstoffe und Thermoelementschutzrohre.

Tab. 2.5-3: Eigenschaften von Si_3N_4 -Werkstoffen [Ham 91].

Werkstoff	RBSN	SSN	HIPSN
relative Dichte [%] th. Dichte (Si_3N_4): $3,28\text{ g/cm}^3$	70-88	95-99	99-100
thermischer Ausdehnungskoeffizient [1/K] (25-1000 $^\circ\text{C}$)	3×10^{-6}	$2,8-3,5 \times 10^{-6}$	$3,0-3,5 \times 10^{-6}$
E-Modul [GPa]	120-250	260-320	310-330
Wärmeleitfähigkeit [W/mK] (20 $^\circ\text{C}$)	7-14	15-31	k.A.
Biegefestigkeit [MPa] (25 $^\circ\text{C}$)	150-350	600-1200	600-1200
Biegefestigkeit [MPa] (1350 $^\circ\text{C}$)	140-340	340-600	350-550

Die Eigenschaften von TiN wurden bereits im vorherigen Kapitel dargestellt.

Durch Zugabe von TiN zu Si_3N_4 können wie im Falle von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ elektrisch leitfähige Partikelverbundwerkstoffe hergestellt werden [Bel 92a, Kau 01]. Die Verdichtung kann durch druckloses Sintern, allerdings wie bei reinem Si_3N_4 , nur durch Zugabe von Sinterhilfsmitteln und im Pulverbett erreicht werden. In Hinblick auf einen Einsatz als Heizelement zeichnet sich der Werkstoff im Vergleich zu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ durch eine geringere Thermochockempfindlichkeit, höhere Festigkeiten auch bei hohen Temperaturen, sowie eine geringere Oxidationsempfindlichkeit auf Grund der sich bildenden silikatischen Schmelze aus (siehe oben).

2.5.2.3 Indium-Zinn-Oxid (ITO)

ITO ($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$) ist ein einphasiges Material, das durch Dotierung von Indiumoxid (In_2O_3) mit Zinnoxid (SnO_2) entsteht. Dabei wird In^{3+} zu einem gewissen Teil durch Sn^{4+} (z.B. In:Sn = 90:10) ersetzt und es entsteht ein n-Typ Halbleiter. ITO ist von der Leitfähigkeit in die Kategorie der elektrischen Leiter einzustufen ($\rho = 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$ [Bas 98]), was auf eine hohe Ladungsträgerkonzentration n zurückzuführen ist. Elektrische Leiter sind in der Regel metallische Leiter und damit auf Grund der damit verbundenen Lichtabsorption im sichtbaren Wellenlängenbereich lichtundurchlässig. ITO hingegen besitzt trotz der hohen Leitfähigkeit

eine große Bandlücke ($E_g = 3,5-4,06$ eV [Bas 98]) und ist damit im sichtbaren Bereich transparent. Das Material besitzt im Gegensatz zu den metallischen Leitern einen negativen Temperaturkoeffizienten (-737 ppm/K gemessen an Dünnschichten [Gre 01]).

Verarbeitet wird das Material üblicherweise über Dünnschichttechnologien (Kapitel 2.1.3). Aus der Kombination von optischer Transparenz und guter elektrischer Leitfähigkeit ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten z.B. als transparente Elektroden für Flüssigkristallbildschirme oder zur Beheizung von Glasscheiben und Spiegeln.

Verfahren, die auf Pulvertechnologien beruhen, werden seltener eingesetzt, da ITO schlechte Verdichtungseigenschaften zeigt. Die drucklose Verdichtung ist nur unter Verwendung von Sinterhilfsmitteln [Mur 98] oder durch den Einsatz sehr feiner Pulver möglich [Gün 00, Uda 01, Kim 02] und erfolgt bei Temperaturen von 1300 bis 1450 °C. Die optische Transparenz des Materials geht dabei in der Regel verloren, da die Korngrößen in der gesinterten Keramik im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen und es damit zu Lichtstreuungen kommt.

3 Experimentelle Durchführung

Die experimentellen Arbeiten umfassen den gesamten Herstellungsprozess der siebgedruckten elektrisch leitfähigen Keramiksichten zur Herstellung von heizbaren Mikrostrukturen. Zu Beginn steht die Entwicklung und Verarbeitung von Siebdruckpasten basierend auf elektrisch leitfähigen Keramiken. Einen weiteren Schwerpunkt stellt die Charakterisierung der gedruckten und gesinterten Schichten dar. Die experimentellen Arbeiten schließen ab mit der Entwicklung und Charakterisierung von Heizelementen basierend auf den hier entwickelten Siebdruckpasten.

3.1 Pastenherstellung für den Siebdruck

3.1.1 Pulveraufbereitung und Charakterisierung

Die für die Pastenherstellung verwendeten Pulver sind in Tabelle 3.1-1 aufgelistet.

Tab. 3.1-1: Pulver, die zur Pastenherstellung verwendet wurden.

Pulver	Produkt	Hersteller
Al_2O_3	RC-LS	Baikowski Malakoff
Al_2O_3	A16SG	Alcoa
Al_2O_3	TM-DAR	Taimei
Si_3N_4 (+1,5 m% Al_2O_3 +5 m% Y_2O_3)	SN-E10	UBE
TiN	Grade C	H.C.Starck
$(\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$		IMFIII; FZK

Die drei Aluminiumoxidpulver (Al_2O_3) und das Titanitridpulver (TiN) wurden wie vom Hersteller bezogen eingesetzt.

Das Siliciumnitrid wurde mit den Sinteradditiven 1,5 m% Al_2O_3 und 5 m% Y_2O_3 versetzt. Eine homogene Verteilung der Sinteradditive wurde durch Sprühtrocknen einer alkoholischen Suspension aus Siliciumnitrid (Si_3N_4), Yttriumacetat und Aluminiumisopropylat sowie anschließendem Kalzinieren bei 500 °C für drei Stunden erreicht [Gün 96].

Das Indium-Zinn-Oxid-Pulver (ITO) (90 m% Indium und 10 m% Zinn) wurde nach dem thermischen Zweistufenprozess hergestellt [Gün 00]. Zinnacetat und Indiumhydroxid werden dazu in Essigsäure gelöst. Durch Sprühtrocknen der Lösung erhält man ein Sprühkorn, in dem die Ausgangssubstanzen feinverteilt nebeneinander vorliegen. Während des anschließenden Kalzinierungsschritts bei 600 °C entsteht das einphasige Produkt ITO ($(\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$). Das ITO-Sprühkorn wurde zur weiteren Verarbeitung in einer Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette 5) in Ethanol aufgemahlen und das Lösungsmittel abdestilliert.

Die Herstellung von Pulvermischungen aus Al_2O_3 und TiN bzw. Si_3N_4 und TiN erfolgte durch Mischmahlen in einer Planetenkugelmühle bei 160 U/min für 15 Stunden in Ethanol. Es wurden Pulvermischungen aus Al_2O_3 und TiN mit TiN-Gehalten von 16 bis 70 vol% hergestellt sowie Pulvermischungen aus Si_3N_4 und TiN mit 25 und 50 vol% TiN. Das Lösungsmittel wurde nach dem Mahlen abdestilliert.

Die Pulver wurden mittels Laserbeugung [Bar 85] (Microtrac X100) bezüglich ihrer Partikelgrößenverteilung untersucht. Die spezifische Oberfläche der Pulver wurde mit Hilfe der BET-Methode [Bru 38] (Micromeritics Flow Sorb II) bestimmt.

3.1.2 Siebdruckpasten basierend auf kommerziellen Siebdruckmedien

Siebdruckmedien sind kommerziell erhältliche, speziell für Siebdruckanwendungen entwickelte organische Flüssigkeiten. Mit ihrer Hilfe wird das Fließverhalten der Siebdruckpasten eingestellt. Die Siebdruckmedien enthalten bereits alle notwendigen organischen Additive (u.a. Lösungsmittel, Dispergiemittel, Bindemittel, rheologische Additive), so dass die entsprechenden Pulver nur noch eingearbeitet werden müssen, um eine siebdruckfähige Paste zu erhalten. In Tabelle 3.1-2 sind die verwendeten Medien mit ihrer Zusammensetzung dargestellt.

Tab. 3.1-2: Kommerzielle Siebdruckmedien, die zur Pastenherstellung verwendet wurden.

Produkt	Hersteller	Zusammensetzung
Decoflux C 43	Zschimmer & Schwarz	synth. Harze in Terpeneol
KD 2882	Zschimmer & Schwarz	synth. Polymere in org. Lösungsmitteln
Siebdrucköl Nr. 221	W.C. Heraeus	u.a. Polymetacrylat in Butylglykolat
ESL 403	Electro Science Lab	keine Angaben

Im Hinblick auf die weitere Verarbeitung wurden die Siebdruckmedien hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften und ihres Zersetzungsverhaltens unter Stickstoff untersucht. Die Viskosität der Medien wurde mit einem Rotationsrheometer bestimmt (Physica MCR300). Mit einem Kegel-Platte-Messsystem (Kegeldurchmesser: 25 mm, Öffnungswinkel: 2°) wurden scherratengesteuerte Messungen bei Scherraten von 0,1 bis 500 1/s durchgeführt. Die Daten wurden bei einer Messpunktdauer von 2 s ermittelt.

Das Zersetzungsverhalten unter Stickstoff wurde mittels Thermogravimetrie untersucht. Die Medien wurden in einer Thermowaage (Netzsch STA 449C) in Aluminiumoxidtiegel mit 5 °C/min auf 1100 °C aufgeheizt und die Massenänderung aufgenommen.

Die Herstellung von Siebdruckpasten erfolgte durch Einrühren der keramischen Pulver mittels DissolVERRührer (Heidolph RZR2021) bei 1000 U/min (20 min) in die Siebdruckmedien. Anschließend wurden die Pasten mit einem Dreiwalzwerk (Exakt50) homogenisiert.

Während der Aufbereitung der Pasten wurde mit Hilfe eines Grindometers (BYK-Gardner Grindometer 25) die Agglomeratgröße bestimmt, um die Homogenität der Pasten sicherzustellen.

Die Pasten wurden ebenfalls rheologisch mit dem Rotationsrheometer mit Kegel-Platte-Messsystem charakterisiert. Schubspannungsgesteuerte Messungen wurden zur Aufnahme der Fließkurve bei Schubspannungen ab 1 Pa bis zu 4000 Pa durchgeführt. Die Messwerte wurden pro Messpunkt innerhalb von 2 s bestimmt. Die Fließgrenze wurde aus der doppellogarithmischen Auftragung der Deformation gegen die Schubspannung durch Anlegen einer Tangente an den ersten Kurvenabschnitt (nur elastische Deformation) bestimmt. Die Fließgrenze τ_0 wurde definiert als diejenige Schubspannung, bei der die Deformation um 5 % von der Tangente abweicht (Abbildung 3.1-1).

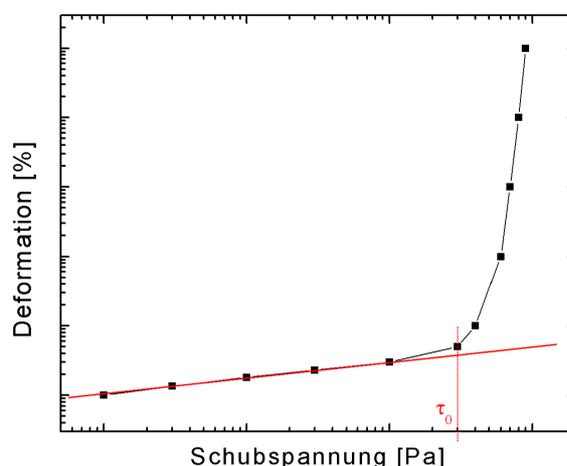


Abb. 3.1-1: Deformation in Abhängigkeit der Schubspannung zur Ermittlung der Fließgrenze τ_0 .

Das Strukturab- und Strukturaufbauverhalten der Pasten wurde durch einen Sprungversuch bestimmt. Dabei wurde die Paste zunächst über einen Zeitraum von 100 s mit einer Scherrate von 0,1 1/s belastet, anschließend die Scherrate sprunghaft auf 100 1/s erhöht und nach 50 s wieder auf 0,1 1/s reduziert. Der erste Abschnitt stellt einen definierten Ausgangszustand ein, der hohe Scherratenbereich im zweiten Abschnitt simuliert den Durchgang der Paste durch die Siebmaschen (Strukturabbau), während im dritten Abschnitt das Verhalten der Paste während des Nivelliervorgangs nach dem Druck simuliert wird (Strukturaufbau) (Abbildung 2.2-2 rechts).

3.1.3 Siebdruckpasten basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien

Da sich mit den kommerziellen Siebdruckmedien in Kombination mit den in dieser Arbeit eingesetzten Pulvern keine optimalen Pasten herstellen ließen, wurden Siebdruckmedien

auch selbst entwickelt. Diese bestehen aus Lösungsmitteln, Polymeren und Dispergiermitteln. Eine Übersicht über die verwendeten Substanzen ist in Tabelle 3.1-3, Tabelle 3.1-4 und Tabelle 3.1-5 wiedergegeben.

Tab. 3.1-3: Lösungsmittel, die zur Pastenherstellung verwendet wurden (Eigenschaften: Herstellerangaben).

Produkt	Hersteller	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck [mm Hg]	Dielektrizitätskonstante
Terpineol	Fluka	213-218	0,1 (38°C)	2,8
Diethylenglykol-monobutyletheracetat	Fluka	245	0,04 (20°C)	nicht bekannt.

Tab. 3.1-4: Polymere, die zur Pastenherstellung verwendet wurden (Molekulargewichte: Herstellerangaben).

Produkt	Hersteller	Zusammensetzung	Molekulargewicht [g/mol]
Ethylcellulose	Fluka	Celluloseether	ca. 60000
Paraloid B-66	Rohm und Haas	MMA [†] /BMA ^{**} -Copolymer	70000
Pioloform BM 18	Wacker	Polyvinylbutyral	70000-90000

[†]Methylmetacrylat ^{**}Butylmetacrylat

Tab. 3.1-5: Dispergiermittel, die zur Pastenherstellung verwendet wurden (Molekulargewichte: Herstellerangaben).

Produkt	Hersteller	Zusammensetzung	Molekulargewicht [g/mol]
Brij30	Fluka	Tetraethylenglycoldodecylether	362
Triethanolamine	Sigma	Triethanolamin	149
Triolein	Sigma	Glycerintrioleat	820
Hypermer KD-1	ICI	Polyester/Polyamin Copolymer	nicht bekannt

Zunächst wurden die Polymere in den Lösungsmitteln bei 40 °C bis zu ihrer maximalen Löslichkeit gelöst. Die Viskositäten der Polymerlösungen wurden analog wie bei den kommerziellen Medien bestimmt (Kapitel 3.1.2). Darüber hinaus wurde die Abhängigkeit der Viskosität von der Polymerkonzentration bestimmt. Dazu wurden die Polymerlösungen durch Zugabe des entsprechenden Lösungsmittels auf geringere Konzentrationen verdünnt und die zugehörigen Viskositäten gemessen.

Das Zersetzungsverhalten unter Stickstoff wurde analog den Messungen bei den kommerziellen Medien untersucht (Kapitel 3.1.2).

Vor der Pastenherstellung wurden die Pulver mit einem Dispergiermittel im jeweiligen Lösungsmittel dispergiert, um eine möglichst feine Verteilung der Pulverteilchen in den Pasten zu gewährleisten. Hierzu wurde das Dispergiermittel im Lösungsmittel bei 40 °C

gelöst und anschließend die Pulver nach und nach mit einem Spatel bis zu Konzentrationen von 40 bis 50 vol% eingerührt. Während und nach der Pulverzugabe wurde mit einem Ultraschallfinger (Bandelin Sonoplus HD2200) eine Energie von 40 W über einen Zeitraum von 5 min eingetragen, um Agglomerate zu zerstören. Zur Vermeidung von Lösemittelverlusten wurden die Proben mit Wasser gekühlt. Die Viskosität der Suspensionen wurde mittels Rotationsrheometer (Kegel-Platte-Messsystem) mit scherratengesteuerten Messungen bis zu einer Scherrate von 500 1/s bestimmt.

Aus den Suspensionen wurden anschließend durch Zugabe der Polymerlösungen siebdruckfähige Pasten erzeugt. Die Pasten wurden zur weiteren Homogenisierung mehrmals durch ein Dreiwalzwerk gegeben. Die Kontrolle der Agglomeratgröße erfolgte mit einem Grindometer.

Das rheologische Verhalten der Pasten wurde mit einem Rheometer analog den Messungen der Pasten basierend auf den kommerziellen Medien bestimmt (Kapitel 3.1.2). Zusätzlich wurden Pasten mittels Oszillationsmessungen bezüglich ihrer viskosen und elastischen Anteile charakterisiert. Dabei wurde zunächst der linear-viskoelastische Bereich (LVB) für die Prüffrequenzen 0,1 Hz und 10 Hz mittels Variation der Verformungsamplitude ermittelt (Amplituden-Sweep). Anschließend wurden, ähnlich wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, den Druckvorgang simulierende Sprungversuche durchgeführt. Im ersten Abschnitt wurden die Pasten einer Deformation von 1 % unterworfen (definierter Ausgangszustand, LVB), im zweiten Abschnitt einer Deformation von 100 % (Druckvorgang, außerhalb LVB) und im dritten Abschnitt wieder einer Deformation von 1 % (Nivelliervorgang, LVB). Dabei wurde eine konstante Frequenz von 3,2 Hz vorgegeben. Die Messungen liefern die Größen Verlustmodul, Speichermodul und Verlustfaktor. Weiterhin wurde zur Charakterisierung der Pastenstruktur ein Frequenz-Sweep durchgeführt. Mit einer maximalen Deformation von 1 % (LVB) wurden der Speichermodul, der Verlustmodul und der Betrag der komplexen Viskosität bei Frequenzen zwischen 15 und 0,1 Hz bestimmt.

3.2 Substrate

3.2.1 Kommerzielle Substrate

Als Träger für den Siebdruck wurden kommerzielle gesinterte Al_2O_3 -Substrate und kommerzielle Al_2O_3 -Grünfolien verwendet (Tabelle 3.2-1).

Tab. 3.2-1: Kommerziell erworbene Substrate.

Typ	Produkt	Hersteller	Al_2O_3 -Gehalt [%]	Dicke [mm]
Al_2O_3 gesintert	Rubalit 710	Ceramtec	99,6	0,63
Al_2O_3 Grünfolie	Keral 99,5	Kerafol	99,5	0,275

3.2.2 Selbsthergestellte Substrate

Zusätzlich zu den kommerziellen Substraten wurden eigene Substrate hergestellt, um zum einen eine flexiblere Abstimmung der Substratgröße auf die Siebdruckstruktur zu ermöglichen und zum anderen, um durch die Verwendung feiner Pulver die Verdichtung der Schichten bei Verwendung von Grünfolien zu erleichtern.

Die Herstellung erfolgte durch Trockenpressen bzw. durch Foliengießen.

3.2.2.1 Substratherstellung durch Trockenpressen

Die trockengepressten Substrate, Scheiben mit 21 mm Durchmesser und mit Dicken zwischen 0,5 und 3 mm, wurden mit einem Druck von 100 MPa mit einer axialen Trockenpresse (Hersteller: Weber) verdichtet und anschließend gesintert. Die dazu verwendeten Pulver waren Al_2O_3 Alcoa A16SG bzw. Si_3N_4 -Sprühkorn (siehe Tabelle 3.1-1). Die Al_2O_3 -Presslinge wurde bei 1700 °C für 60 min an Luft gesintert (Linn High Therm VMK1800). Die Si_3N_4 -Träger wurden bei 1900 °C für 30 min unter Stickstoffatmosphäre in einem Bornitridtiegel mit Sinterbett (Si_3N_4 + Sinteradditive/Bornitrid) gesintert (Thermal Technology Astro). Die Proben wurden anschließend planparallel geschliffen.

3.2.2.2 Substratherstellung durch Foliengießen

Für die Herstellung von Al_2O_3 -Folien wurde die in Tabelle 3.2-2 wiedergegebene Foliengießschlickerzusammensetzung verwendet.

Tab. 3.2-2: Zusammensetzung des Foliengießschlickers zur Herstellung von Grünfoliensubstraten.

Typ	Produkt / Zusammensetzung	Hersteller	Gehalt [m%]
Keramisches Pulver	RC-SP / Al_2O_3	Baikowski Malakoff	54,6
Lösungsmittel	-- / Ethanol		32
Binder	Pioloform BM 18 / PVB	Wacker	5,5
Dispergiermittel	KV9021 / synt. Fischöl	Zschimmer & Schwarz	0,9
Plastifizierer	-- / Dibutylphtalat		7
Entschäumer	Glydol N / --	Zschimmer & Schwarz	3 Tropfen

Zunächst wurde das Polyvinylbutyral (PVB) in Ethanol gelöst und anschließend zusammen mit allen weiteren Stoffen in einen Kugelmühlenbehälter gegeben. Die Homogenisierung des Schlickers erfolgte in einer Kugelmühle bei 160 U/min für 60 min, an die sich eine Entgasung im Ultraschallbad anschloss. Der Schlicker wurde auf einer Foliengießbank mit einem Gießschuh mit 0,8 mm Spalthöhe und einer Geschwindigkeit von 1 cm/s auf eine Plexiglasplatte gegossen. Nach dem Trocknen des Schlickers (12 Stunden) konnte die keramische Grünfolie vom Plexiglasträger gelöst und in die gewünschte Größe und Form

geschnitten werden. Die Folien wurden im Grünzustand als Substrat für den Siebdruck eingesetzt.

3.3 Siebe

Die zum Siebdruck verwendeten Siebe bestanden aus einem Aluminiumgussrahmen mit Edelstahlgewebe. Die Siebe sowie alle Produkte zur Strukturierung der Siebe wurden von der Firma Koenen bezogen. Eine Übersicht über die verwendeten Siebe ist in Tabelle 3.3-1 dargestellt.

Tab. 3.3-1: Siebfeinheiten zur Herstellung von Siebdruckstrukturen.

Gewebefeinheit [mesh/inch]	400	325	250	200	80
Drahtdurchmesser [μm]	23	24	36	40	100
Maschenweite [μm]	40	53	63	90	224

Die Strukturierung der Siebe erfolgte mit Hilfe von UV-aushärtbaren Fotopolymerfilmen (Murakami MS). Zum Einsatz kamen Filme mit Filmdicken zwischen 10 und 80 μm . Vor der Beschichtung mit den Fotopolymerfilmen wurden die Siebe mit dem Produkt Pegan-A9 entfettet und getrocknet. Anschließend wurden die Fotopolymerfilme mit einer Fotopolymeremulsion (One Pot Sol G) auf das Siebgewebe laminiert. Die Fotopolymeremulsion besitzt die gleiche Lichtempfindlichkeit wie die Fotopolymerfilme. Als Maske für die Belichtung dienten Diapositive. Die gewünschten Strukturen wurden am PC gezeichnet und anschließend die Diapositive mittels Fotoplotter erzeugt. Die Belichtung erfolgte mit einem Siebdruckkopiergerät (Variocop S). Das Gerät ist mit einer Metallhalogenidlampe als Strahlungsquelle ausgestattet. Die laminierten Siebe wurden zur Belichtung mit der beschichteten Seite auf eine Quarzglasscheibe gelegt. Das Diapositiv lag dabei zwischen Scheibe und Sieb. Mittels Vakuum wurde eine genaue Passung von Scheibe, Diapositiv und Siebbeschichtung erreicht. Die Belichtungszeiten lagen je nach Filmdicke zwischen 50 und 450 s. Die Entwicklung der Siebe erfolgte mit Wasser unter Verwendung eines Hochdruckreinigers. Dabei wurden die unbelichteten Bereiche mit einem Druck von 20 bis 30 bar freigelegt. Die anschließende Trocknung der Siebe fand in einem Trockenschrank bei 40 °C statt. Die fertigen Siebe wurden mit einem Stereomikroskop auf Fehler kontrolliert.

3.4 Siebdruck

Der Siebdruck erfolgte an einer halbautomatischen Siebdruckanlage der Firma Ekra (Typ M2) (Abbildung 3.4-1).



Abb. 3.4-1: EKRA Siebdruckanlage.

Das Gerät ermöglicht die Einstellung des Absprungs (Abstand zwischen Substrat und Fotopolymerfilm des Siebs), des Rakeldrucks und der Rakelvorschubgeschwindigkeit. Eine Kamera ermöglicht das genaue Positionieren der Substrate für den Mehrfachdruck. Das Substrat wird während des Drucks mittels Vakuum angesaugt. Der Druckvorgang ist in Abbildung 3.4-2 schematisch als Flussdiagramm dargestellt.

Vor dem eigentlichen Drucken der Mikrostrukturen wurden jeweils zwei „blinde“ Druckvorgänge vorgeschaltet, um die Anlage, das Sieb, die Paste und die Rakel optimal aufeinander abzustimmen. Bei den Druckvorgängen wurde darauf geachtet, dass beim Fluten des Siebs mit Paste immer der gesamte zu druckende Bereich der Siebe mit Siebdruckpaste gefüllt wurde.

In Tabelle 3.4-1 sind die verwendeten Druckparametereinstellungen für den Siebdruck der keramischen Pasten aufgeführt.

Tab. 3.4-1: Einstellungen der Siebdruckparameter für den Druck der keramischen Pasten.

Druckparameter	Einstellungen
Absprung	0,6 mm
Rakelgeschwindigkeit	120 mm/s
Rakeldruck	2 bar
Rakelhärte	60 Shore

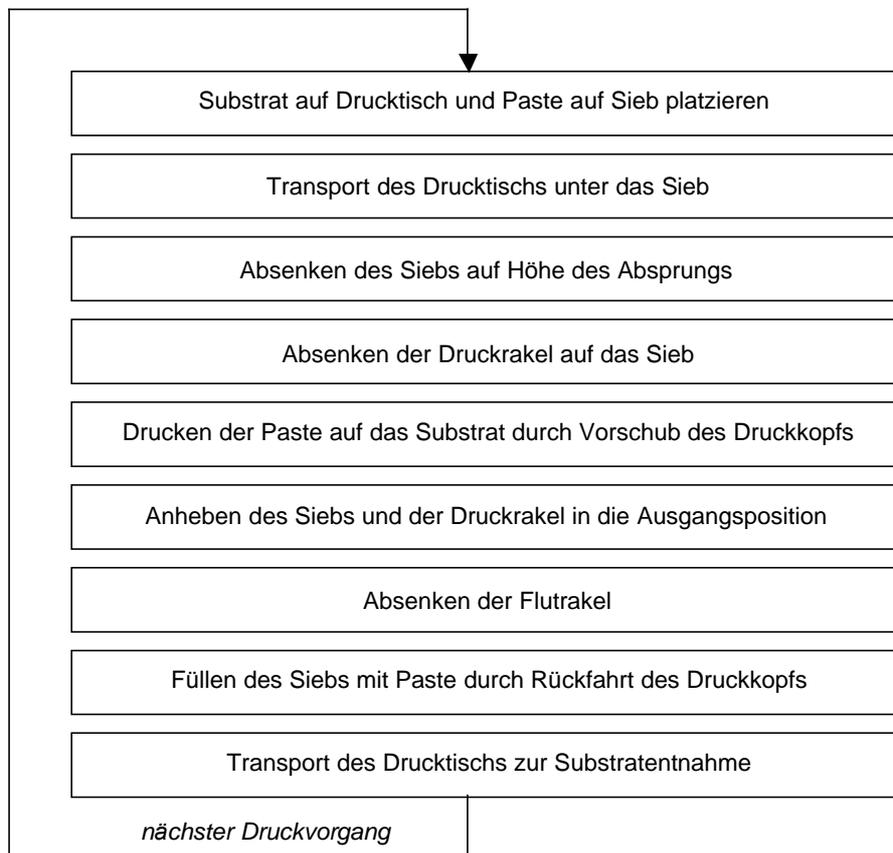


Abb. 3.4-2: Prinzip des Siebdruckvorgangs.

3.5 Trocknen, Sintern und Charakterisierung der Schichten

Nach dem Druck wurden die Strukturen während des Nivelliervorganges für 10 min bei Raumtemperatur ruhen gelassen und anschließend bei 80 °C für 30 min im Trockenschrank getrocknet.

Die getrockneten Schichten wurden mit einem Lichtmikroskop (Leitz Aristomet) auf Schichtfehler untersucht. Die Ausmessung der Linienbreiten erfolgte ebenfalls am Lichtmikroskop.

Die Untersuchung der Topographie der getrockneten Schichten erfolgte mit einem Raster-elektronenmikroskop und optisch mit einem Oberflächenmessgerät (FRT). Dieses Gerät, mit dem auch die Dicke der Schichten bestimmt wurde, nutzt den Effekt der chromatischen Abberation einer Linse (Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge) zur Detektion von Höhenunterschieden. Die Schichtdicke wurde durch Linienscans über die gedruckten Schichten ermittelt. Die Topographie wurde dreidimensional in Abständen von 1 µm pro Messpunkt erfasst.

Das Sintern der Schichten erfolgte auf Grund der unterschiedlichen Materialien bei verschiedenen Temperaturen und in unterschiedlichen Atmosphären. Die Sinterbedingungen für die verschiedenen Pasten sind in Tabelle 3.5-1 zusammengefasst.

Tab. 3.5-1: Sinterbedingungen der eingesetzten Materialien.

Material	Atmosphäre/Druck	Sintertemperatur [°C]	Haltezeit [min]
Al ₂ O ₃ /TiN	Stickstoff / 0,7 bar Überdruck	1600 – 1850	10 – 60
Si ₃ N ₄ /TiN	Stickstoff / 1 bar Überdruck	1900	30
(In _{2-x} Sn _x)O ₃	Luft / Atmosphärendruck	1350	300

Die Al₂O₃/TiN-Schichten wurden unter Stickstoff (0,7 bar Überdruck) mit einer Aufheizrate von 20 K/min bei Temperaturen zwischen 1600 und 1850 °C (Haltezeiten: 10 – 60 min) in einem Inertgasofen mit Wolframheizelement (HITEC GmbH) gesintert. Als Tiegelmateriale wurden Molybdänplatten verwendet. Bei Verwendung von Grünfolien als Substrate wurde in einem Inertgasofen mit Graphitheizelement (Thermal Technology Astro) zwischen Bornitridplatten gesintert. In diesem Fall wurden in einem vorgeschalteten Entbinderungsschritt die in den Folien enthaltene Organik bis 600 °C (Haltezeit: 1 Stunde) bei einer Aufheizrate von 3 K/min entfernt.

Das Sintern der Si₃N₄/TiN-Schichten erfolgte in einem Inertgasofen mit Graphitheizelement (Thermal Technology Astro) unter Stickstoff bei 1 bar Überdruck mit einer Aufheizrate von 20 K/min bis 1300 °C, mit 40 K/min bis 1750 °C und mit 15 K/min bis 1900 °C (Haltezeit: 30 min). Die zu sinternden Teile wurden in einem geschlossenen Bornitridtiegel in ein Pulverbett eingebettet. Das Pulverbett setzte sich aus gleichen Teilen Bornitrid und Si₃N₄ (incl. Sinterhilfsmittel) zusammen.

Die siebgedruckten ITO-Schichten wurden an Luft mit einer Aufheizrate von 5 K/min auf 1350 °C und einer Haltezeit von 300 min gesintert (Carbolite RHF1400). Die Substrate wurden dabei auf poröse Aluminiumoxidplatten gelegt.

Die Charakterisierung der gesinterten Keramik erfolgte durch Messung des elektrischen Widerstands (Fluke 8842A), Röntgendiffraktometrie [Jen 96] (Siemens D5000), Rasterelektronenmikroskopie [Rei 73] (Jeol JSM6400), Lichtmikroskopie (Leitz Aristomet) und Dilatometrie (Netzsch DIL 402C).

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte mit einem Multimeter (Vierpunktmessung) anhand von 1 mm breiten und 2 cm langen siebgedruckten Bahnen unterschiedlicher Dicke. Zur Ermittlung des spezifischen Widerstands wurde die Schichtdicke mit dem Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Der in der Dickschichttechnik übliche Schichtwiderstand R_s ergibt sich aus dem spezifischen Widerstand bezogen auf eine 25 µm dicke Schicht (Gleichung 3.5-1) und hat die Einheit Ohm pro Fläche (Ω/sqr).

$$R_s = \frac{\rho}{25 \times 10^{-4} \text{ cm}} = \frac{R \frac{\text{A}}{\text{I}}}{25 \times 10^{-4} \text{ cm}} \quad \text{Gl. 3.5-1}$$

Dabei bezeichnet R den gemessenen Widerstand in Ohm, l den Abstand zwischen den Messspitzen des Multimeters in cm und A das Produkt aus Bahnbreite und Schichthöhe in cm^2 .

Die Phasenzusammensetzungen der Schichten vor und nach dem Sintern wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Beugungsintensitäten der Phasen wurde über einen Winkelbereich 2θ von 20 bis 70° aufgenommen.

Die Untersuchung des Gefüges der Schichten erfolgte anhand von Querschliffen mittels Rasterelektronenmikroskopie. Die Aufnahmen erfolgten durch Detektion der Rückstreuungselektronen, so dass die einzelnen Phasen auf Grund des Materialkontrasts zu unterscheiden waren.

Ein Lichtmikroskop diente zur Vermessung der lateralen Ausdehnung der Schichten und zur Überprüfung auf Schichtdefekte.

Da die Ermittlung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht anhand von Schichten möglich war, wurde dieser an trockengepressten, gesinterten Probekörpern (Pressdruck: 100 MPa, Probenlänge: ca. 8 mm) mit einem Dilatometer bestimmt. Die Al_2O_3 -haltigen und die Si_3N_4 -haltigen Proben sowie die ITO-Probe wurden analog den entsprechenden Schichten (siehe oben) gesintert. Die Messungen wurden mit einem Probenaufnehmer aus Quarzglas von Raumtemperatur bis 900°C bei einer Aufheizrate von 5 K/min durchgeführt. Bis auf die ITO und die Al_2O_3 -Probe, die unter normaler Atmosphäre gemessen wurden, wurden die Versuche unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

3.6 Heizversuche und Simulation der thermischen Spannungen

Zunächst wurden die siebgedruckten und gesinterten Teile kontaktiert. Die Kontaktierung wurde entweder durch Klemmen oder Anlöten von Nickeldrähten realisiert.

Lotverbindungen zwischen Nickeldraht und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ bzw. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Strukturen konnten unter Verwendung eines Aktivlots (CB10, BraceTec) hergestellt werden. Das Lot wurde bei 900°C für 10 min im Wolframheizerofen unter einem Vakuum von kleiner 10^{-8} bar aufgeschmolzen.

Die Heizversuche erfolgten durch Anlegen einer Gleichspannung an die kontaktierten Teile. Die angelegten Spannungen lagen dabei zwischen 0 und 400 V. Strom und Spannung wurden bei den Heizversuchen mittels Multimeter aufgenommen. Die Temperatur wurde mit einem IR-Pyrometer (Omega Infratherm IGA 5) bestimmt.

Die Heizelemente aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ wurden zum Schutz vor Oxidation beim Betrieb an Luft mit Ausnahme der zur Kontaktierung nötigen Bereiche mit einer Al_2O_3 -Schicht versehen. Die Schutzschicht wurde durch Siebdruck einer Al_2O_3 -Paste aufgebracht. Die Pastenzusammensetzung ist in Tabelle 3.6-1 wiedergegeben. Die Schutzschicht wurde entweder mit der Leiterbahn zusammen gesintert oder nachträglich aufgebracht und bei 1850°C für 10 min gesintert.

Tab. 3.6-1: Zusammensetzung der Al₂O₃-Paste zur Aufbringung der Oxidationsschutzschicht.

Typ	Produkt / Zusammensetzung	Hersteller	Gehalt [m%]
keramisches Pulver	A16SG / Al ₂ O ₃	Alcoa	58,85
Lösungsmittel	-- / Terpeneol	Fluka	38,17
Dispergiermittel	Hypermer KD-1 / Polyester/Polyamin-Copolymer	ICI	0,54
Binder	Ethylcellulose / Celluloseether	Fluka	2,44

Einige der Si₃N₄/TiN-Heizelemente wurden auf gleichem Wege mit einer Si₃N₄-Schutzschicht versehen. Die Pastenzusammensetzung ist in Tabelle 3.6-2 dargestellt. Die Schutzschicht wurde auf die getrockneten Leiterbahnen gedruckt und anschließend gemeinsam gesintert.

Tab. 3.6-2: Zusammensetzung der Si₃N₄-Paste zur Aufbringung der Oxidationsschutzschicht.

Typ	Produkt / Zusammensetzung	Hersteller	Gehalt [m%]
keramisches Pulver	UBE10 / Si ₃ N ₄ (+1,5 m% Al ₂ O ₃ +5 m% Y ₂ O ₃)	UBE	53,96
Lösungsmittel	-- / Terpeneol	Fluka	42,61
Dispergiermittel	Hypermer KD-1 / Polyester/Polyamin-Copolymer	ICI	0,83
Binder	Ethylcellulose / Celluloseether	Fluka	2,61

Neben Heizversuchen, die die Untersuchung des Heizverhaltens der elektrisch leitfähigen Schichten zum Ziel hatten, wurden auch die Geometrieinflüsse von Heizstrukturen zur Beheizung von keramischen Flächen untersucht. Parallel zu den experimentellen Untersuchungen wurden Simulationsrechnungen mittels eines FEM-Programms (ABAQUS 5.8, Hibbit, Karlsson & Sorensen, Inc.) durchgeführt. Ziel dieser Simulation war die Berechnung des Temperaturfeldes der beheizten Strukturen und der hieraus resultierenden mechanischen Spannungen sowie generell eine Optimierung der Geometrie der Leiterbahnen für die jeweils vorgegebenen Substratstrukturen. Die Berechnungen beruhen auf der Annahme von rein linearelastischem Verhalten. Die Rechnungen wurden am Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Materialforschung II durchgeführt [Die 01].

Neben Heizversuchen mit direkter Kontaktierung der Proben wurden auch Schichten mittels Induktion aufgeheizt. Die Versuche zur induktiven Beheizung erfolgten mit einem 1,5 kW HF-Generator (HTG1500) der Firma Linn High Therm. Der Generator arbeitet mit Frequenzen zwischen 200 und 450 kHz. Homogene elektrisch leitfähige Schichten wurden in das magnetische Feld einer eigens dafür entwickelten, wassergekühlten Kupferspule eingebracht. Die in der Schicht entstehenden Wirbelströme führten zur Erwärmung des elektrisch leitfähigen Materials. Die Temperatur wurde dabei pyrometrisch ermittelt.

3.7 Modellierung der Perkolationsschwelle

Die elektrische Leitfähigkeit der in dieser Arbeit verwendeten Mischkeramiken kann mit der Perkolationstheorie beschrieben werden (Kapitel 2.5.2). Die Perkolationsschwelle ist von der Anordnung der elektrisch leitfähigen und der isolierenden Phase abhängig. Je mehr nächste Nachbarn ein elektrisch leitfähiges Partikel besitzt, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass eines der Nachbarpartikel auch elektrisch leitfähig ist. In dieser Arbeit wurden Schichten, bestehend aus ca. 1 μm großen Partikeln, mit Dicken von wenigen μm bis zu über 50 μm hergestellt. Da die Partikel an der Materialoberfläche weniger nächste Nachbarn besitzen, nimmt der Einfluss der Oberfläche bei dünnen Schichten zu. Der Einfluss der Schichtdicke auf die Perkolationsschwelle wurde anhand eines Modells, bestehend aus elektrisch leitfähigen und isolierenden Kugeln mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation untersucht.

Der Übergang von drei zu zwei Dimensionen wurde für den Fall der kubisch primitiven und der hexagonal dichtesten Kugelpackung berechnet. Der Algorithmus stellt in Abhängigkeit des Gehalts an leitfähigen Kugeln fest, ob zwischen zwei gegenüberliegenden Seiten (Elektroden) ein durchgehender Pfad an elektrisch leitfähigen Gitterplätzen existiert. Die Funktionsweise des Algorithmus wird im Folgenden am Beispiel des zweidimensionalen quadratischen Gitters erläutert (Abbildung 3.7.1). Der Algorithmus belegt im ersten Schritt alle Gitterplätze entsprechend der jeweiligen Wahrscheinlichkeit mit den Zuständen elektrisch leitfähig (schwarz) oder elektrisch isolierend (weiss). Elektrisch leitfähige Zustände können innerhalb des Algorithmus aktivierten (rot) oder nicht aktivierbaren Charakter (hellrot) annehmen. Im nächsten Schritt werden nun alle elektrisch leitfähigen Plätze der einen Elektrodenseite (z.B. der oberen) aktiviert. Anschließend wird das Gitter zeilenweise von links nach rechts und von oben nach unten durchlaufen und, falls ein Gitterplatz elektrisch leitfähig und aktiviert ist, überprüft, ob sein rechter oder unterer Nachbar elektrisch leitfähig ist. Ist dies der Fall, werden diese Plätze aktiviert. In einem zweiten Durchlauf in gleicher Weise durch das Gitter wird geprüft, ob der linke oder obere Nachbar eines elektrisch leitfähigen und aktivierten Platzes elektrisch leitfähig ist. Ist das der Fall, werden diese Plätze aktiviert. Die während des vorherigen Durchlaufs aktivierten Plätze, d.h. der Durchlauf bei dem die rechten und unteren Nachbarn kontrolliert wurden, werden anschließend mit dem nicht aktivierbaren Zustand belegt. Die oben beschriebenen Durchläufe werden so lange wiederholt, bis entweder kein aktivierter Gitterplatz mehr gefunden wird, oder das gegenüberliegende Ende des Gitters erreicht ist. Im ersten Fall existiert kein durchgehender Pfad, im zweiten Fall (Abbildung 3.7.1) ist die Perkolationsschwelle erreicht bzw. überschritten.

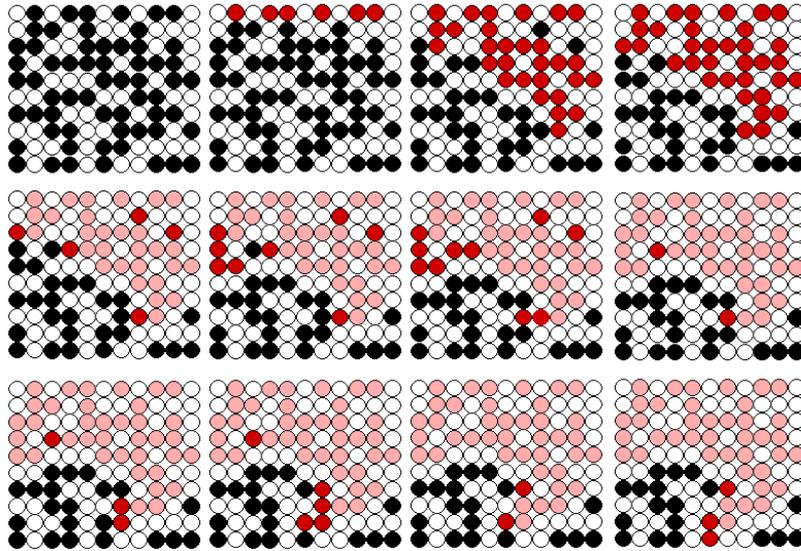


Abb. 3.7-1: Prinzipielle Funktionsweise des zur Bestimmung der Perkolationschwelle verwendeten Algorithmus (Abfolge: zeilenweise von links oben nach rechts unten) (schwarz: leitfähig, weiss: isolierend, rot: aktiviert, hellrot: nicht aktivierbar).

Die Berechnungen erfolgten an Gittern mit einer Ausdehnung von 100 x 100 Gitterplätzen in lateraler Richtung und mit 1 bis 100 Plätzen in der senkrecht dazu liegenden Achse. Die Gitterplätze des kubisch primitiven bzw. hexagonal dichtest gepackten Gitters wurden dabei mit Wahrscheinlichkeiten zwischen 0,15 und 0,60 für den elektrisch leitfähigen Zustand belegt. Pro Belegungswahrscheinlichkeit wurden die Gitterplätze in zehn Durchläufen entsprechend der jeweiligen Wahrscheinlichkeit neu belegt. Der Algorithmus wurde mit einem Fortran 95 Compiler (Lahey-Fujitsu) in ein Computerprogramm übersetzt. Die Berechnungen erfolgten an einem PC.

3.8 Zusammenfassung der zur Herstellung und Charakterisierung der Proben verwendeten Geräte

Eine Übersicht über die zur Herstellung der Schichten und zur Charakterisierung verwendeten Geräte ist in Tabelle 3.8-1 und Tabelle 3.8-2 dargestellt.

Tab. 3.8-1: Geräte zur Herstellung der Schichten.

Gerätetyp	Hersteller	Bemerkungen
Kugelmühle	Fritsch Pulverisette 5	ZrO ₂ Mahlbehälter und Kugeln
Rührwerk	Heidolph RZR2021	
Ultraschallfingler	Bandelin Sonoplus HD2200	max. Leistung 200 W
Dreiwalzwerk	Exakt 50	
axiale Trockenpresse	Weber	
Foliengießbank		
Siebdruckkopiergerät	Variocop S	
Siebdrucker	Ekra M2	
Inertgasofen	Thermal Technology Astro	Graphitheizer
Inertgasofen	HITEC GmbH	Wolframheizer
Kammerofen	Carbolite RHF1400	
Kammerofen	Linn High Therm VMK1800	

Tab. 3.8-2: Geräte zur Charakterisierung.

Messgröße/Gerätetyp	Hersteller	Bemerkungen
Partikelgröße	Microtrac X100	Laserbeugung
spez. Oberfläche	Micromeritics Flow Sorb II	BET
Dilatometer	Netzsch DIL 402C	Quarzglas Probenhalter
Thermogravimetrie	Netzsch STA 449C	
Rheometer	Physica MCR300	Kegel-Platte-Messsystem
Grindometer	BYK-Gardner Grindometer 25	
Lichtmikroskop	Leitz Aristomet	
Oberflächenmessgerät	FRT	Optischer Sensor
Multimeter	Fluke 8842A	
Rasterelektronenmikroskop	Jeol JSM6400	
Röntgendiffraktometer	Siemens D5000	
IR-Pyrometer	Omega Infratherm IGA 5	
Induktionsofen	Linn HighTherm HTG1500	

4 Ergebnisse

4.1 Entwicklung von elektrisch leitfähigen keramischen Siebdruckpasten

4.1.1 Al_2O_3/TiN -Siebdruckpasten basierend auf kommerziellen Siebdruckmedien

Kommerzielle Siebdruckmedien sind käuflich zu erwerbende organische Flüssigkeiten mit speziellen Zusammensetzungen, in die zur Herstellung von Siebdruckpasten die Pulver nur noch eingearbeitet werden müssen.

Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen keramischen Siebdruckpasten wurden die Siebdruckmedien Decoflux C43 (Zschimmer & Schwarz), KD2882 (Zschimmer & Schwarz), Siebdrucköl Nr.221 (W.C. Heraeus) und ESL403 (Electro Science Lab) ausgewählt. Diese wurden bezüglich ihrer Viskosität und ihrem thermischen Zersetzungsverhalten untersucht. Die Viskosität muss niedrig genug sein, um ein Einarbeiten der Pulver zu ermöglichen, aber hoch genug, um ein Sedimentieren der Pulver in der Paste zu verhindern. Darüber hinaus beeinflusst sie auch die Siebdruckfähigkeit der Pasten. Das thermische Verhalten der Medien ist wichtig, da die Herstellung von keramischen Schichten einen Trocken- und Sinterschritt erfordert. Dabei interessieren die Temperaturbereiche, bei denen die Lösungsmittel entweichen und die polymeren Substanzen zersetzt werden. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten thermogravimetrischen Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre, da die Al_2O_3/TiN -Siebdruckpasten auf Grund der Oxidationsneigung von TiN ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre gesintert werden müssen. Die Zersetzung der Polymere unter nichtoxidierenden Bedingungen ist erschwert, so dass der Restkohlenstoffgehalt nach der thermischen Behandlung ein wichtiges Indiz für die vollständige Entfernung der organischen Medien ist. In Tabelle 4.1-1 sind die Viskosität (Scherrate: 100 1/s) und der Restkohlenstoffgehalt der untersuchten Medien aufgeführt.

Tab. 4.1-1: Viskosität und Restkohlenstoffgehalt nach der thermischen Zersetzung unter Stickstoff von kommerziellen Siebdruckmedien.

Produkt	Viskosität bei 100 1/s [Pas]	Restkohlenstoff [m%]
Decoflux C43	0,78	0,36
KD 2882	0,28	0,77
Siebdrucköl Nr.221	0,7	0
ESL403	4,1	0,34

Während C43, KD2882 und Nr.221 bei einer Scherrate von 100 1/s Viskositäten zwischen 0,2 und 0,8 Pas besitzen, zeigt ESL403 mit 4,1 Pas eine deutlich höhere Viskosität. Der Restkohlenstoffgehalt ist bei KD2882 mit 0,77 m% am höchsten. Vollständig lässt sich Siebdrucköl Nr.221 in die Gasphase überführen.

Die thermische Zersetzung ist bei allen Produkten bei Temperaturen unterhalb 450 °C beendet (Abbildung 4.1-1). Zwischen 100 und 250 °C entweichen die Lösungsmittel, die Polymere zersetzen sich bei Temperaturen zwischen 200 und 450 °C. Die Produkte C43, Nr.221 und ESL403 wurden auf Grund ihres geringen Restkohlenstoffgehalts für die Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ Siebdruckpasten ausgewählt.

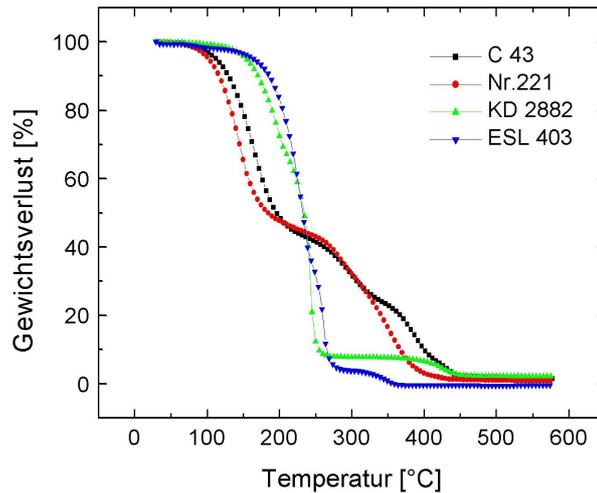
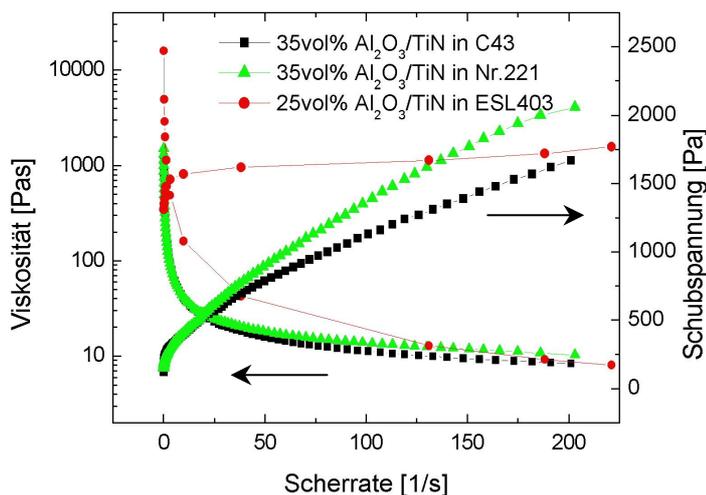


Abb. 4.1-1: Thermische Zersetzung der kommerziellen Siebdruckmedien unter Stickstoff.

Pulvermischungen mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 75 vol% und einem TiN-Gehalt von 25 vol% wurden mit dem Al_2O_3 -Pulver Alcoa A16SG und dem TiN-Pulver H.C.Starck Grade C hergestellt und wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben in die Siebdruckmedien eingearbeitet. Für die drei ausgewählten Siebdruckmedien wurde zunächst der maximal mögliche Feststoffgehalt bestimmt. Ein möglichst hoher Feststoffgehalt ist für die Herstellung von dichten Keramikschichten von Vorteil, da die zur Verdichtung notwendige Schwindung der Schicht so reduziert werden kann. Mit den Medien C43 und Nr.221 ließ sich ein Feststoffgehalt von 35 vol% in den Pasten erzielen. Der Feststoffgehalt unter Verwendung von ESL403 lag nur bei 25 vol% (Tabelle 4.1-2). Die Fließkurven (Schubspannung über der Scherrate) und die Viskositätskurven (Viskosität über der Scherrate) der Pasten sind in Abbildung 4.1-2 dargestellt. Alle Pasten zeigen ein strukturviskoses Verhalten und besitzen eine Fließgrenze. Die Viskosität bei einer Scherrate von 100 1/s liegt für C43 bei 11 Pas, für Nr.221 bei 14 Pas und für ESL403 bei 20 Pas. Während Nr.221 und C43 Fließgrenzen um 100 Pa aufweisen, besitzt die mit ESL403 hergestellte Paste eine wesentlich höhere Fließgrenze von über 1000 Pa.

Tab. 4.1-2: Zusammensetzung und rheologische Eigenschaften der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN).

Siebdruckmedium	Vol% Pulver	Viskosität bei 100 [1/s]	Fließgrenze [Pa]
C43	35	11	122
Nr.221	35	14	69
ESL403	25	20	1264

**Abb. 4.1-2: Viskositäts- und Fließkurven von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) basierend auf kommerziellen Siebdruckmedien.**

In Abbildung 4.1-3 ist das zeitabhängige Strukturab- und Strukturaufbauverhalten (Sprungversuch) der Siebdruckpasten dargestellt. Alle Pasten zeigen nach einer spontanen Erhöhung der Scherrate auf 100 1/s einen schnellen Strukturabbau, d.h. die Viskosität nimmt sofort ihren Gleichgewichtswert an und erniedrigt sich im Falle der Pasten basierend auf C43 und Nr.221 um das 100-fache, bei der Paste mit ESL403 sogar um mehr als das 1000-fache. Der Strukturaufbau (Scherrate: 0,1 1/s) erfolgt für die zwei Pasten basierend auf C43 und Nr.221 ohne nennenswerte Verzögerung, d.h. die Viskosität erreicht auch in diesem Fall schnell ihren Gleichgewichtswert. Die mit ESL403 hergestellte Paste geht leicht zeitverzögert nach ca. 30 s auf ihren Gleichgewichtswert zurück.

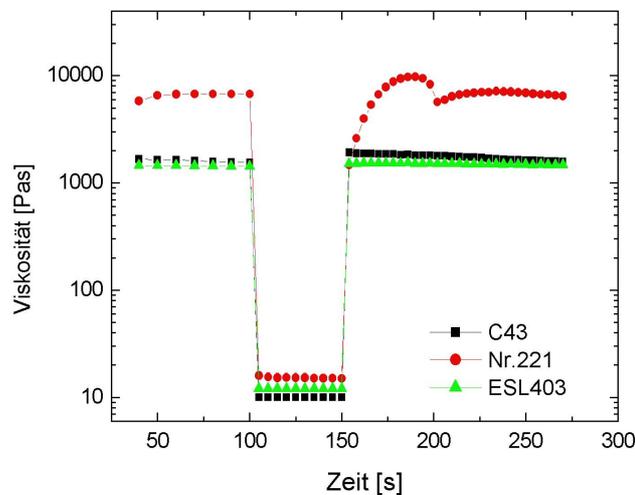


Abb. 4.1-3: Strukturab- und Strukturaufbauverhalten von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) basierend auf kommerziellen Siebdruckmedien (0–100 s: Scherrate=0,1 1/s; 100-150 s: Scherrate=100 1/s; >150 s: Scherrate=0,1 s).

4.1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Siebdruckpasten basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien

Zur weiteren Optimierung von Siebdruckpasten auf Basis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ wurden aus geeigneten Kombinationen von Lösungsmitteln, Polymeren und Dispergiermitteln eigene Siebdruckmedien entwickelt.

4.1.2.1 Polymerlösungen

Zunächst wurden Kombinationen von Lösungsmitteln und Polymeren gesucht, welche für die Herstellung von Siebdruckpasten geeignet sind. Bei den ausgewählten Polymeren handelt es sich um einen Celluloseether (Ethylcellulose (EC), Fluka), um ein Polyvinylbutyral (Vinylalkohol-, Vinylacetat-Copolymer (PVB), Wacker Pioloform BM18) und um ein Polyacrylat (Methylmetacrylat-, Butylmetacrylat-Copolymer, Rohm und Haas Paraloid B-66). Die drei Polymere wurden in Kombination mit dem Lösungsmittel Terpeneol, ein für den Siebdruck geeignetes Lösungsmittel (Kapitel 2.3.1), eingesetzt. Daneben wurde als zweites Lösungsmittel Diethylenglykolmonobutyletheracetat (Butylcarbitolacetat, kurz BCA) in Kombination mit Ethylcellulose verwendet.

In Tabelle 4.1-3 sind die eingesetzten Lösungen mit der Polymerkonzentration, der Viskosität bei einer Scherrate von 100 1/s und dem Restkohlenstoffgehalt nach der thermischen Zersetzung in Stickstoffatmosphäre aufgeführt. Die unterschiedlichen Konzentrationen sind auf das unterschiedlich gute Löslichkeitsvermögen der Polymere in den entsprechenden Lösungsmitteln zurückzuführen.

Rückstandsfrei lässt sich nur B-66 in Terpeneol unter Stickstoffatmosphäre zersetzen. Ebenfalls gutes Zersetzungsverhalten (0,07 m% Rückstand) zeigt die BM18-haltige Lösung. Einen um eine Größenordnung höheren Rückstand weisen die ethylcellulosehaltigen Lösungen auf.

Tab. 4.1-3: Zusammensetzung und Viskosität der Polymerlösungen sowie Restkohlenstoffgehalt nach der thermischen Zersetzung unter Stickstoff.

Lösungsmittel	Polymertyp	Polymergehalt [m%]	Viskosität bei 100 1/s [Pas]	Restkohlenstoff [m%]
Terpeneol	Ethylcellulose	10	9,99	0,9
Terpeneol	Pioloform BM18	8	2,01	0,07
Terpeneol	Paraloid B-66	16	1,25	0
BCA	Ethylcellulose	10	0,5	0,9

Da die nachfolgende Pastenherstellung durch Zugabe der Polymerlösungen zu polymerfreien Keramiksuspensionen des entsprechenden Lösungsmittels erfolgt, ist die tatsächliche Polymerkonzentration, und damit auch die auf das Lösungsmittel bezogene Viskosität und der Restkohlenstoffgehalt, in den Pasten niedriger.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen (Abbildung 4.1-4) lassen bei den terpeneolhaltigen Lösungen im Bereich von 200 °C das Entweichen des Lösungsmittels erkennen. BCA entweicht ca. 50 °C später. Die Polymerzersetzung ist für alle Lösungen bei 400 °C abgeschlossen.

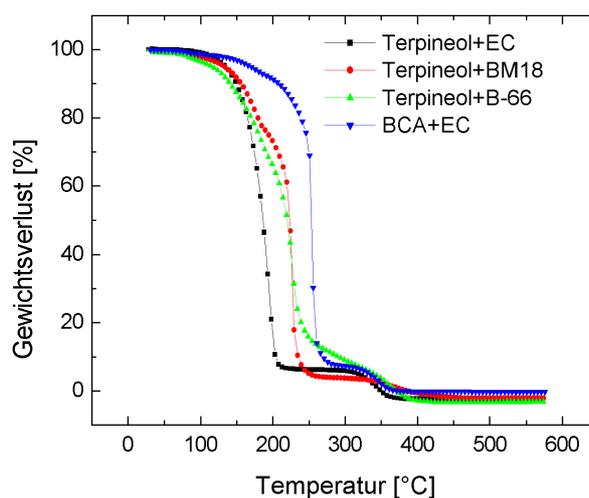


Abb. 4.1-4: Thermische Zersetzung der Polymerlösungen unter Stickstoff.

Die Viskosität der Lösungen nimmt mit steigendem Polymergehalt stark zu (Abbildung 4.1-5). Die ethylcellulose- und BM18-haltigen Lösungen steifen stärker an als die B-66-haltige Lösung. Die Ethylcellulose/BCA-Lösung liegt auf Grund der niedrigeren Viskosität von BCA

bei gleicher Ethylcellulosekonzentration um über eine Größenordnung unterhalb der Viskosität der Ethylcellulose/Terpineol-Lösung.

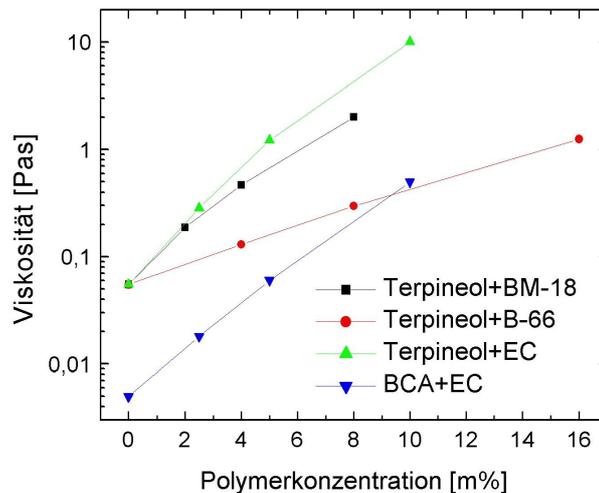


Abb. 4.1-5: Viskositäten der Polymerlösungen in Abhängigkeit der Polymerkonzentration (Scherrate: 100 1/s).

4.1.2.2 Dispergierung keramischer Pulver in Terpineol und Butylcarbitolacetat

Voraussetzung für homogene Grünkörper ist eine möglichst gute Dispergierung der Pulverteilchen im flüssigen Medium. Ein effektives Dispergiermittel ist am newtonschen Verhalten der Viskosität von Suspension und an einer Viskositätserniedrigung zu erkennen.

Da Al_2O_3 der Hauptbestandteil in den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten ist, erfolgte die Auswahl eines Dispergiermittels zunächst anhand von Al_2O_3 -Suspensionen. Für die Versuche wurde Terpineol als Lösungsmittel eingesetzt. Anschließend wurde das ausgewählte Dispergiermittel hinsichtlich seiner Effektivität für TiN in Terpineol und ebenfalls für Al_2O_3 und TiN in BCA getestet.

In Abbildung 4.1-6 sind die Viskositätskurven von Al_2O_3 -Suspensionen (Al_2O_3 : Alcoa A16SG) dargestellt, welche unter Zugabe von den in Tabelle 3.1-5 aufgeführten Dispergiermitteln hergestellt wurden. In den Suspensionen wurde ein Feststoffgehalt von 28 vol% und eine Dispergiermittelbeladung von $1,5 \text{ mg/m}^2$ Pulveroberfläche (spezifische Oberflächen: Tabelle 4.1-6) eingestellt. Der Feststoffgehalt von 28 vol% ermöglichte es gerade noch die Pulvermenge in reinem Terpineol einzuarbeiten. Höhere Gehalte führten zu einem starken Viskositätsanstieg und zur Klumpenbildung. Die relativ hohe Dispergiermittelbeladung von $1,5 \text{ mg/m}^2$ soll eine möglichst vollständige Belegung der Pulveroberfläche gewährleisten, da so die Effektivität der Dispergiermittel in den Suspensionen besser miteinander verglichen werden kann.

Hypermer KD-1 erwies sich von den getesteten Produkten als das effektivste, da es die niedrigste Viskosität lieferte und als einziges ein newtonsches Fließverhalten der Suspension einstellte. Der optimale Dispergiermittelgehalt wurde für Hypermer KD-1 anhand von 45 vol%-igen Suspensionen ermittelt (Abbildung 4.1-7). Ein Viskositätsminimum ergibt sich bei einer Dispergiermittelkonzentration um 1 mg/m^2 Pulveroberfläche.

Das Zersetzungsverhalten von Hypermer KD-1 unter Stickstoffatmosphäre ist ebenfalls zufriedenstellend, da es sich rückstandsfrei bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in die Gasphase überführen lässt.

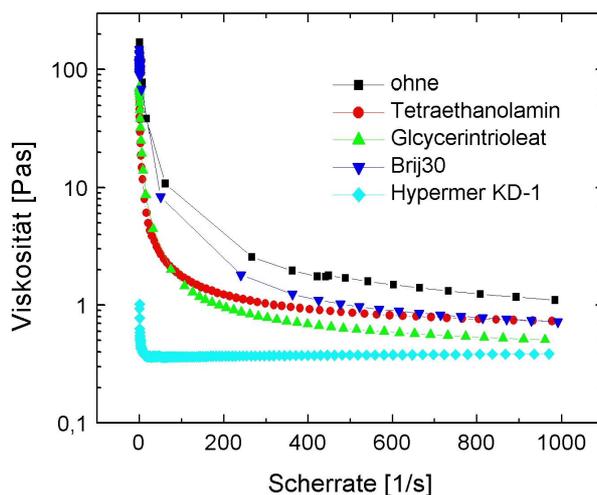


Abb. 4.1-6: Viskositätskurven von terpineolbasierten 28 vol%-igen Al_2O_3 -Suspensionen für verschiedene Dispergiermittel (Dispergiermittelkonzentration: $1,5 \text{ mg/m}^2$).

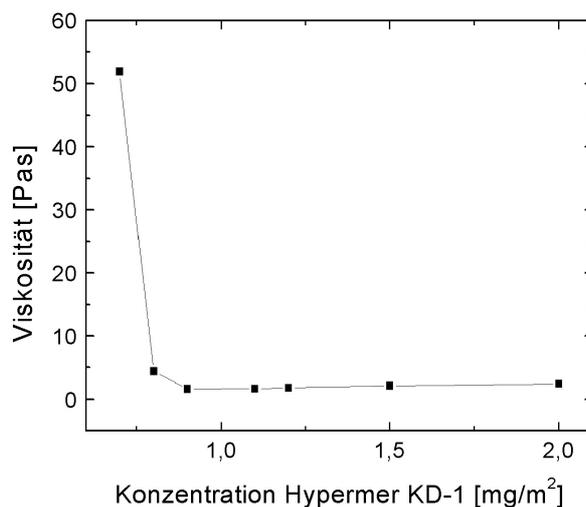


Abb. 4.1-7: Viskositäten von terpineolbasierten mit unterschiedlichen Dispergiermittelkonzentrationen versetzten 45 vol%-igen Al_2O_3 -Suspensionen (Scherrate: 100 1/s).

Abbildung 4.1-8 zeigt, dass das Produkt Hypermer KD-1 auch eine sehr gute dispergierende Wirkung für TiN-Pulver (H.C.Starck Grade C) in Terpeneol besitzt. Ebenfalls gute Effektivität zeigt es für Al_2O_3 und TiN in BCA. In allen drei Fällen wird die Viskosität im gesamten Scherratenbereich erheblich herabgesetzt.

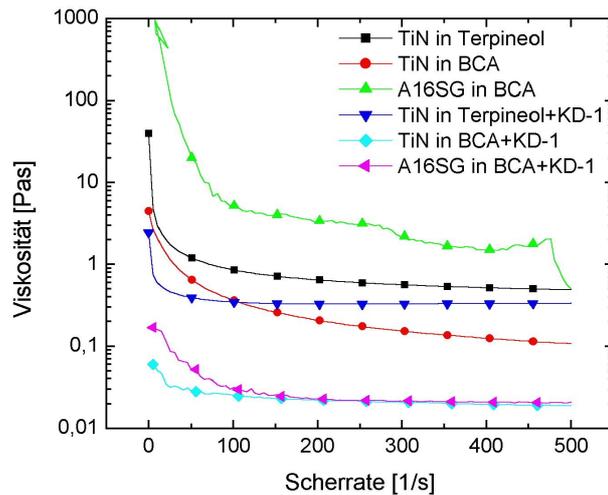


Abb. 4.1-8: Viskositätskurven von mit dispergiermittelversetzten (Konzentration: 1 mg/m^2) und dispergiermittelfreien 28 vol%-igen Suspensionen.

4.1.2.3 Wechselwirkung von Al_2O_3 -Dispersionen mit den Polymerlösungen

Die Wechselwirkung der selbsthergestellten Polymerlösungen mit keramischen Pulvern wurde an mit Hypermer KD-1-dispergierten 45 vol%-igen Al_2O_3 -Suspensionen (Al_2O_3 : Alcoa A16SG) untersucht. Die Dispersion wurde mit 1 mg/m^2 Hypermer KD-1 bezogen auf die Pulveroberfläche in Terpeneol bzw. BCA hergestellt. Anschließend wurde das rheologische Verhalten nach Zugabe unterschiedlicher Mengen der Polymerlösungen bestimmt (Abbildung 4.1-9 und 4.1-10). Die durch die Polymerzugabe resultierenden Feststoffgehalte sind in der Legende von Abbildung 4.1-9 angegeben.

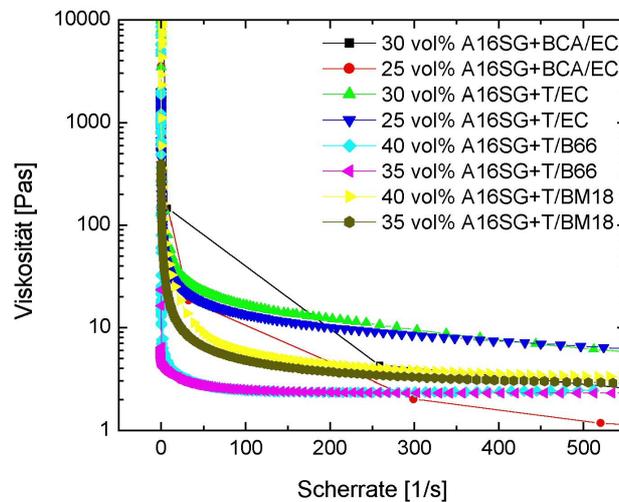


Abb. 4.1-9: Viskositätskurven von Al_2O_3 -Pasten (Al_2O_3 : Alcoa A16SG) mit unterschiedlichen Feststoffgehalten nach Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Polymerlösung.

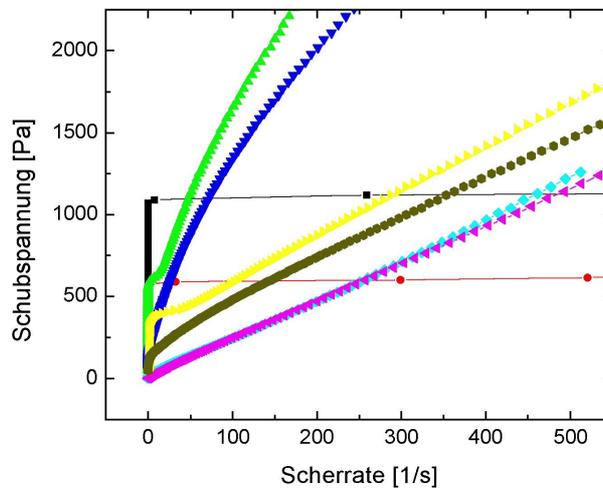


Abb. 4.1-10: Fließkurven von Al_2O_3 -Pasten (Al_2O_3 : Alcoa A16SG) mit unterschiedlichen Feststoffgehalten nach Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Polymerlösung (Legende: Abbildung 4.1-9).

Die mit B-66 versetzte Suspension zeigt weder bei 40 vol% Feststoffkonzentration noch darunter das gewünschte strukturviskose Verhalten. Es lässt sich auch keine Fließgrenze einstellen. Die mit BM18 versetzte Suspension zeigt bei 40 vol% Feststoffgehalt strukturviskoses Verhalten und besitzt eine Fließgrenze. Bei weiterer Polymerlösungszugabe nimmt sowohl das strukturviskose Verhalten als auch die Fließgrenze ab. Die mit Ethylcellulose versetzten Suspensionen steifen bei geringer Polymerzugabe stark an. Die BCA-haltige Suspension bildet dabei im Vergleich mit der terpineolbasierten Suspension bei

gleichem Feststoffgehalt und gleicher Ethylcellulosekonzentration eine höhere Fließgrenze aus. Die Fließgrenze und das strukturviskose Verhalten nehmen mit geringerem Feststoffgehalt und mit höherer Polymerkonzentration sowohl im Falle von Terpeneol als auch von BCA wieder ab.

Da strukturviskoses Verhalten und das Vorhandensein einer Fließgrenze wichtige Eigenschaften von Siebdruckpasten sind, wurde für die Herstellung von elektrisch leitfähigen Siebdruckpasten auf die Kombination Paraloid B-66 in Terpeneol verzichtet. Die drei übrigen Systeme wurden für die weitere Pastenherstellung ausgewählt.

4.1.2.4 Al_2O_3/TiN -Pasten (25 vol% TiN) basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien

In diesem Kapitel wird auf die rheologischen Eigenschaften von Al_2O_3/TiN -Pasten basierend auf den im vorherigen Kapitel ausgewählten Siebdruckmedien (BCA/Ethylcellulose, Terpeneol/BM18 und Terpeneol/Ethylcellulose) eingegangen. Für die Pastenherstellung wurden das Al_2O_3 -Pulver Alcoa A16SG und das TiN-Pulver H.C.Starck Grade C verwendet. Als Dispergiermittel wurde Hypermer KD-1 eingesetzt.

Die Pasten wurden mit dem Ziel, ein möglichst optimales Druckverhalten zu erreichen, hergestellt, wodurch sich unterschiedliche Feststoff- und Polymergehalte ergaben. Die BM18-haltige Paste besitzt mit 40 vol% den höchsten Feststoffgehalt und hat gleichzeitig den niedrigsten Polymergehalt (Tabelle 4.1-4). Bei den Pasten auf Ethylcellulosebasis lagen die Feststoffgehalte mit 31 vol% (BCA) bzw. 33 vol% (Terpeneol) deutlich niedriger und die Polymergehalte deutlich höher.

Tab. 4.1-4: Zusammensetzungen der Al_2O_3/TiN -Pasten (25 vol% TiN) basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien.

Feststoffgehalt [m%]/[vol%]	Lösungsmittel	Gehalt [m%]	Polymer	Gehalt [m%]	Hypermer KD-1 [m%]
66,1 / 31	BCA	31,6	Ethylcellulose	1,9	0,4
75,7 / 40	Terpeneol	23,3	BM18	0,4	0,6
69,7 / 33	Terpeneol	28,5	Ethylcellulose	1,3	0,5

In Abbildung 4.1-11 sind die Fließ- und die Viskositätskurven der drei Al_2O_3/TiN -Pasten dargestellt. Alle Pasten zeigen ein strukturviskoses Verhalten. Die Viskosität bei einer Scherrate von 100 1/s liegt bei der Paste mit Ethylcellulose/Terpeneol mit 15 Pas am höchsten (Tabelle 4.1-5). Während die Fließgrenzen bei den ethylcellulosehaltigen Pasten um 400 Pa liegen, ist diese bei der Paste auf BM18-Basis nur halb so hoch.

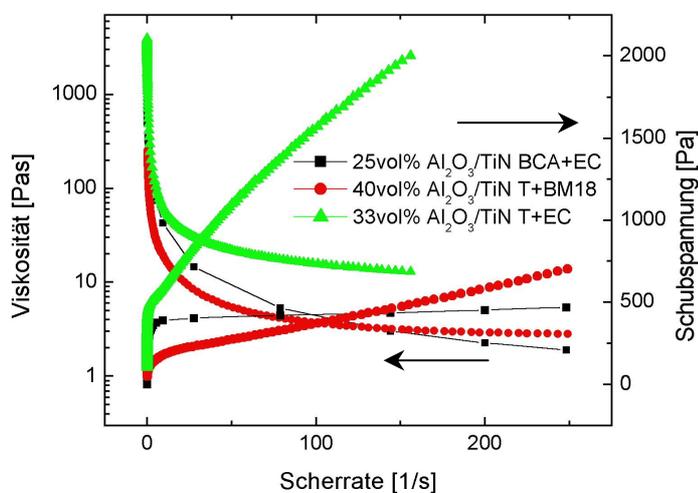


Abb. 4.1-11: Fließkurven von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien.

Tab. 4.1-5: Rheologische Eigenschaften der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien.

Siebdruckmedium	Viskosität bei 100 [1/s]	Fließgrenze [Pa]
BCA / Ethylcellulose	4	391
Terpineol / BM18	3,7	196
Terpineol / Ethylcellulose	15	400

Im zeitabhängigen Verhalten unterscheiden sich die Pasten mit Ethylcellulose und die BM18-haltige Paste deutlich (Abbildung 4.1-12). Während der Strukturabbau, simuliert durch eine Scherrate von 100 1/s, im Falle von Ethylcellulose sofort erfolgt, stellt sich die Gleichgewichtviskosität bei der Paste mit BM18 zeitverzögert ein. Der Strukturaufbau erfolgt sowohl bei den ethylcellulosehaltigen Pasten als auch bei der BM18-haltigen Paste zeitverzögert. Jedoch dauert es im letzteren Fall erheblich länger, bis die Paste ihre ursprüngliche Struktur wieder aufbauen kann.

Für den Siebdruck ist ein zu langsames Strukturaufbauverhalten nicht erwünscht, da dies zu einem Verlaufen der Strukturen führen kann. Ein weiteres Ziel bei der Herstellung der elektrisch leitfähigen keramischen Schichten ist es, ein möglichst dichtes Gefüge nach dem Sintern zu erreichen. Ein hoher Feststoff- und ein möglichst niedriger Polymergehalt in den Pasten sind deshalb wünschenswert. Diese Anforderungen werden von der Paste basierend auf dem Siebdruckmedium Terpineol/Ethylcellulose insgesamt am besten erfüllt, so dass dieses für die weiteren Untersuchungen ausgewählt wurde.

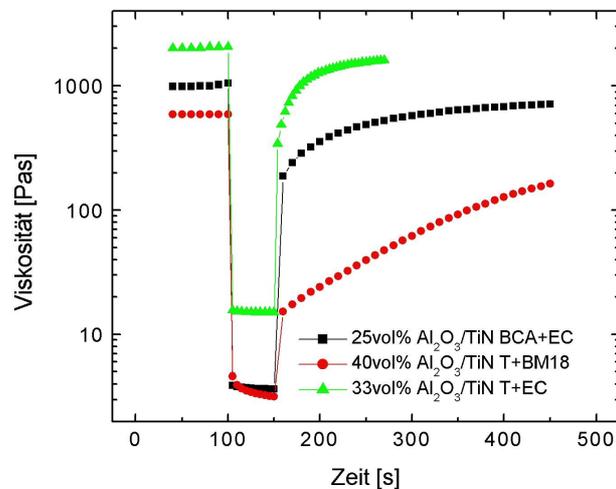


Abb. 4.1-12: Strukturab- und Strukturaufbauverhalten von Al₂O₃/TiN-Pasten (25 vol% TiN) basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien (0–100 s: Scherrate=0,1 1/s; 100-150 s: Scherrate=100 1/s; >150 s: Scherrate=0,1 s).

4.1.2.5 Wechselwirkung verschiedener Al₂O₃-Pulver und von TiN-Pulver mit Ethylcellulose und Terpeneol

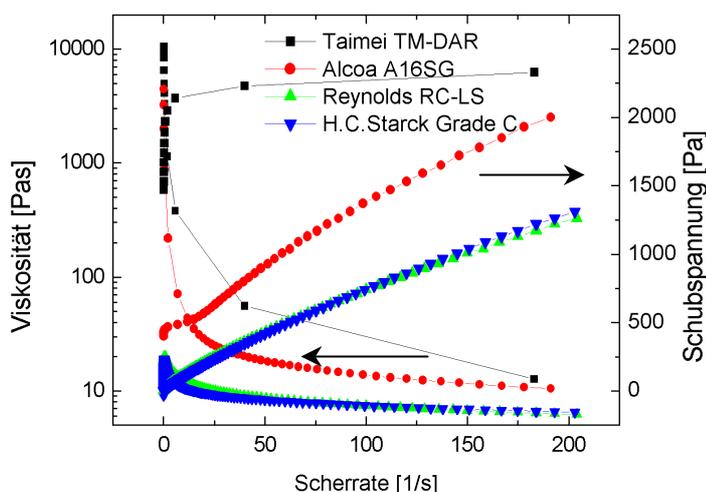
Da bei der Herstellung von siebgedruckten Schichten auch Schichtdicken von wenigen μm realisiert werden können, ist es wünschenswert, möglichst feine Pulver zu verwenden. Feine Pulver sind auch sinteraktiver, so dass durch ihre Verwendung die Sintertemperaturen erniedrigt werden können. Ein Problem beim Einsatz feiner Pulver ist jedoch die erschwerte Verarbeitung auf Grund der erhöhten Anzahl der Wechselwirkungen zwischen den Pulverteilchen (Kapitel 2.2.3). Feinere Pulver besitzen eine größere Oberfläche, so dass für eine homogene Verteilung der Partikel mehr flüssiges Medium benötigt wird, d.h. nur geringere Feststoffgehalte realisiert werden können.

Die Wechselwirkung von verschiedenen mit Hypermer KD-1 dispergierten Al₂O₃-Pulvern und dispergiertem TiN-Pulver mit dem Siebdruckmedium Terpeneol/Ethylcellulose wurde genauer untersucht, um deren Eignung zur Herstellung von Siebdruckpasten zu prüfen. Es wurden Al₂O₃-Pulver mit Teilchengrößen (d_{50}) von 0,2 bis 1,6 μm bzw. spezifischen Oberflächen zwischen 3,3 und 14,5 m^2/g eingesetzt. Das Titannitridpulver hatte eine Teilchengröße von 1,2 μm und eine spezifische Oberfläche von 3,6 m^2/g (Tabelle 4.1-6).

Tab. 4.1-6: Partikelgröße und spezifische Oberfläche der Pulver

Material	Produkt	Hersteller	Partikelgröße d_{50} [μm]	spez. Oberfläche BET [m^2/g]
Al_2O_3	RC-LS	Baikowski Malakoff	1,6	3,3
Al_2O_3	A16 SG	Alcoa	0,5	9,2
Al_2O_3	TM-DAR	Taimei	0,2	14,5
TiN	Grade C	H.C.Starck	1,2	3,6

Aus jedem der vier Pulver wurde eine Paste mit einem Feststoffgehalt von 30 vol% hergestellt. In Abbildung 4.1-13 sind die Viskositäts- und die Fließkurven der Pasten dargestellt. Eine Fließgrenze bei gleichzeitig strukturviskosem Verhalten zeigen bei diesem Feststoffgehalt nur die Pasten mit den Al_2O_3 -Pulvern Alcoa A16SG und Taimei TM-DAR. Eine Fließgrenze lässt sich bei dem Produkt Baikowski Malakoff RC-LS erst bei höheren Feststoffgehalten einstellen. Mit zunehmender Pulveroberfläche bzw. abnehmender Korngröße nehmen die Fließgrenze und die Viskosität zu. Eine Fließgrenze in Verbindung mit strukturviskosem Verhalten lässt sich bei Pasten mit reinem TiN-Pulver auch bei höheren Feststoffgehalten nicht realisieren.

**Abb. 4.1-13: Viskositäts- und Fließkurven von 30 vol%-igen Pasten verschiedener Pulver basierend auf Terpeneol/Ethylcellulose.**

Während die drei untersuchten Al_2O_3 -Pulver prinzipiell zur Siebdruckpastenherstellung geeignet sind, lässt sich das hier verwendete TiN-Pulver nicht in reiner Form mit dem hier benutzten Siebdruckmedium Terpeneol/Ethylcellulose einsetzen. Zur Herstellung von TiN-haltigen Pasten sind deshalb Zugaben von Al_2O_3 -Pulver notwendig, was allerdings kein Nachteil ist, da reines TiN-Pulver beim Sintern nicht verdichtet werden kann (Kapitel 2.5.2.1).

4.1.2.6 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) basierend auf Ethylcellulose und Terpeneol

Die drei in Tabelle 4.1-6 aufgeführten Al_2O_3 -Pulver wurden zusammen mit dem TiN-Pulver (H.C.Starck Grade C) zu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ Siebdruckpasten verarbeitet. Der TiN-Gehalt in der Pulvermischung lag jeweils bei 25 vol%. Als Dispergiermittel wurde Hypermer KD-1 verwendet. Der Feststoff- und der Ethylcellulosegehalt der Pasten wurde mit dem Ziel eingestellt, eine optimale Druckbarkeit zu erreichen. Tabelle 4.1-7 gibt den Feststoff- und den Ethylcellulosegehalt der Pasten sowie die Fließgrenze und die Viskosität bei einer Scherrate von 100 1/s wieder. Mit kleiner werdender Korngröße und damit größer werdender Pulveroberfläche sind zur Herstellung einer geeigneten Paste ein höherer Ethylcellulose- und Lösungsmittelgehalt erforderlich.

Tab. 4.1-7: Rheologische Eigenschaften der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) mit verschiedenen Al_2O_3 -Pulvern.

Al_2O_3	Feststoff-gehalt [vol%]	Ethylcellulose-gehalt [m%]	Viskosität bei 100 [1/s]	Fließgrenze [Pa]
Baikowski Malakoff RC-LS	45	0,4	14	291
Alcoa A16SG	33	1,3	15	400
Taimei TM-DAR	25	2,4	15	275

In Abbildung 4.1-14 sind die zugehörigen Viskositäts- und Fließkurven dargestellt. Die Pasten mit den Al_2O_3 -Pulvern Alcoa A16SG und Taimei TM-DAR in den Mischungen zeigen ein ähnliches geeignetes rheologisches Verhalten. Im Vergleich dazu besitzt die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ Paste mit dem Al_2O_3 -Pulver Baikowski Malakoff RC-LS eine geringere Strukturviskosität auf Grund einer niedrigeren Viskosität im niedrigen Scherratenbereich.

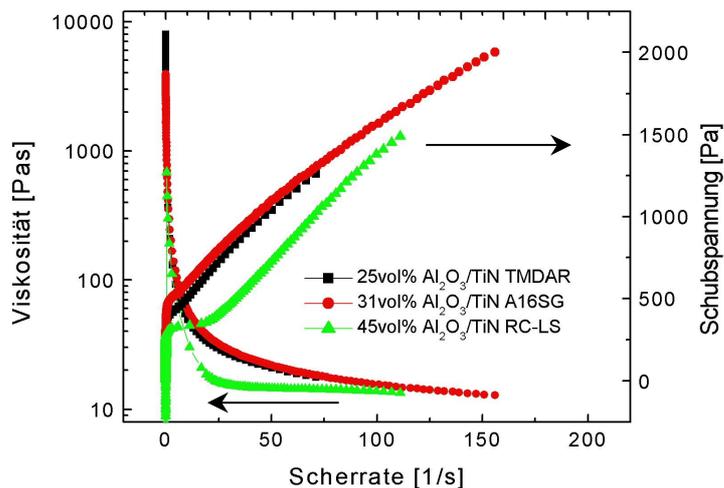


Abb. 4.1-14: Viskositäts- und Fließkurven von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) basierend auf Terpeneol/Ethylcellulose mit verschiedenen Al_2O_3 -Pulvern.

Die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ Paste mit dem Al_2O_3 -Pulver Alcoa A16SG und dem TiN-Pulver H.C.Starck Grade C wurde auf Grund der für den Siebdruck gut geeigneten rheologischen Eigenschaften bei gleichzeitig hohem Feststoffgehalt ausgewählt.

Im Folgenden wird, beispielhaft anhand der oben ausgewählten Pastenbestandteile (Alcoa A16SG, H.C.Starck Grade C, Terpeneol, Ethylcellulose, Hypermer KD-1), der Weg zur Ermittlung der optimalen Zusammensetzung dargestellt. Prinzipiell wird dabei immer versucht durch Variation des Feststoff- und Polymergehalts ein möglichst optimales Druckergebnis zu erreichen (Kapitel 4.2). In Tabelle 4.1-8 sind die Viskosität und die Fließgrenze, für drei mit Hypermer KD-1 dispergierte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) mit Feststoffgehalten zwischen 25 und 42 vol% sowie Ethylcellulosegehalte zwischen 0,1 und 1,6 m%, dargestellt.

Tab. 4.1-8: Rheologische Eigenschaften von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) bei verschiedenen Feststoff- und Ethylcellulosegehalten.

Feststoffgehalt [m%] / [vol%]	Ethylcellulosegehalt [m%]	Viskosität bei 100 1/s [Pas]	Fließgrenze [Pa]
77,2 / 42	0,1	5	580
69,7 / 33	1,3	15	400
60,9 / 25	1,6	5,6	37

Die Fließgrenzen der Pasten mit 33 bzw. 42 vol% Feststoffgehalt liegen bei 400 bzw. 580 Pa, während die 25 vol%-ige Paste mit 37 Pa eine erheblich niedrigere Fließgrenze besitzt. Die Viskosität liegt für die 33 vol%-ige Paste im gesamten Scherratenbereich am höchsten (Abbildung 4.1-15).

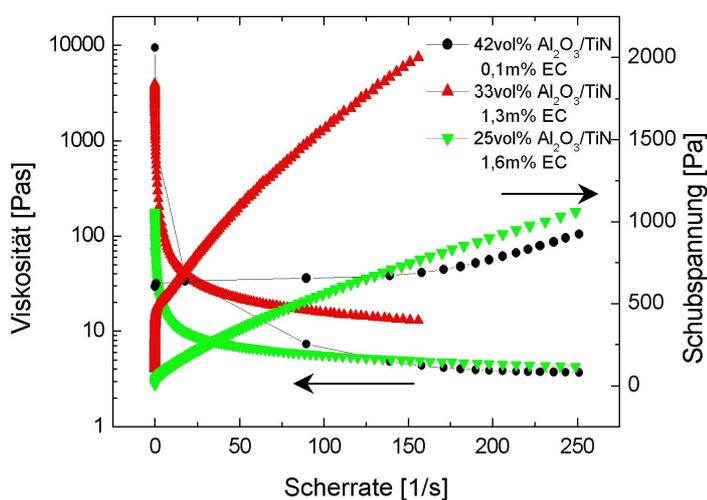


Abb. 4.1-15: Fließkurven von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) mit unterschiedlichen Feststoff- und Ethylcellulosegehalten.

Die 25 vol%-ige Paste mit dem hohen Ethylcellulosegehalt besitzt im niedrigen Scherratenbereich die geringste Viskosität, während die 42 vol%-ige Paste mit dem geringen Ethylcellulosegehalt im hohen Scherratenbereich die niedrigste Viskosität aufweist.

Das Strukturaufbauverhalten (Abbildung 4.1-16) zeigt, dass mit abnehmendem Ethylcellulose- und zunehmendem Feststoffgehalt die Strukturaufbauzeiten kürzer werden.

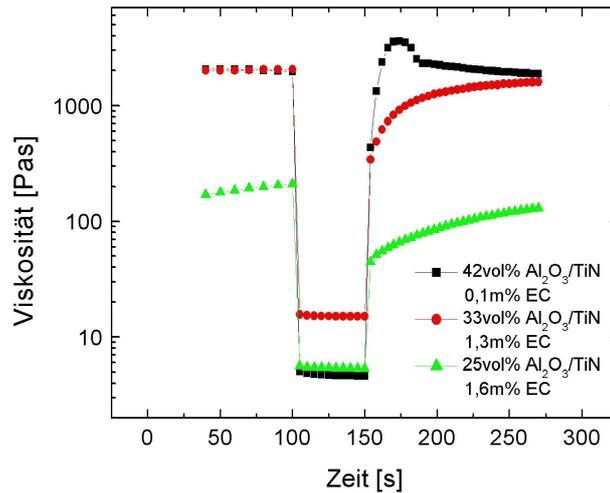


Abb. 4.1-16: Strukturab- und Strukturaufbauverhalten von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) mit unterschiedlichen Feststoff- und Ethylcellulosegehalten (0–100 s: Scherrate=0,1 1/s; 100-150 s: Scherrate=100 1/s; >150 s: Scherrate=0,1 s).

Zusätzlich zum obigen Sprungversuch, wurde das Strukturab- und Strukturaufbauverhalten der Pasten unter Oszillation gemessen, um Aussagen über das viskoelastische Verhalten der Pasten machen zu können. Dieses kann zur Klärung der Unterschiede z.B. bei der Filmbildung (Verlaufen der Siebdrahteindrücke) beitragen.

In Abbildung 4.1-17 sind der Speichermodul und der Verlustmodul der drei Pasten während eines Sprungversuchs bei einer Frequenz von 3,2 Hz aufgetragen. Im ersten Abschnitt, der einen definierten Ausgangszustand im linear viskoelastischen Bereich einstellt (Deformation: 1 %), liegt der Speichermodul bei den Pasten mit 33 und 42 vol% Feststoffgehalt über dem Verlustmodul, d.h. die Pasten verhalten sich in diesem Bereich eher festkörperartig. Dabei ist der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ mit 0,6 bei der Paste mit dem geringeren Feststoffgehalt höher als bei der Paste mit hohem Feststoffgehalt ($\tan(\delta)=0,3$). Die Paste mit 25 vol% Feststoffgehalt besitzt in diesem Abschnitt im Gegensatz dazu einen Speichermodul, der unterhalb des Verlustmoduls liegt. Die Paste verhält sich eher flüssigkeitsartig. Der zweite Abschnitt wurde außerhalb des linear viskoelastischen Bereiches gemessen (Deformation: 100 %) und simuliert die Verhältnisse während des Druckens. Der Verlustmodul aller drei Pasten liegt oberhalb des entsprechenden Speichermoduls ($\tan(\delta)>1$). Im dritten Abschnitt, der die Verhältnisse nach dem Druckvorgang wiedergibt (Deformation: 1 %), steigt der

Speichermodul der Pasten mit 33 und 42 vol% Feststoffgehalt wieder über den Verlustmodul, während bei der Paste mit 25 vol% Feststoffanteil der Verlustmodul wie in den beiden vorherigen Abschnitten oberhalb des Speichermoduls bleibt.

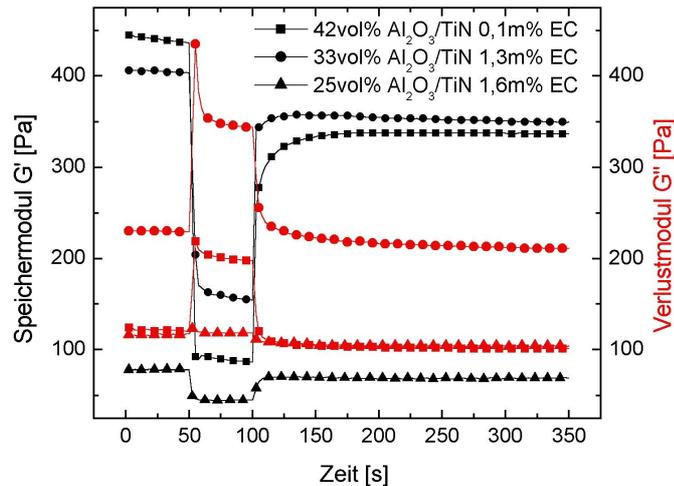


Abb. 4.1-17: Verhalten von Speicher- und Verlustmodul während eines Oszillationsversuchs bei einer Frequenz von 3,2 Hz von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) mit unterschiedlichen Feststoff- und Ethylcellulosegehalten (0–50 s: Deformation: 1 %; 50-100 s: Deformation: 100 %; >100 s: Deformation: 1 %).

Mit der 33 vol%-igen Paste wurde ein Frequenzsweep bei einer maximalen Deformation von 1 % im linear viskoelastischen Bereich durchgeführt. Ziel war es, die Größen Speicher- und Verlustmodul in diesem Bereich in Abhängigkeit der Frequenz zu bestimmen. In Abbildung 4.1-18 ist zusätzlich zum Speicher- und Verlustmodul der Betrag der komplexen Viskosität aufgetragen.

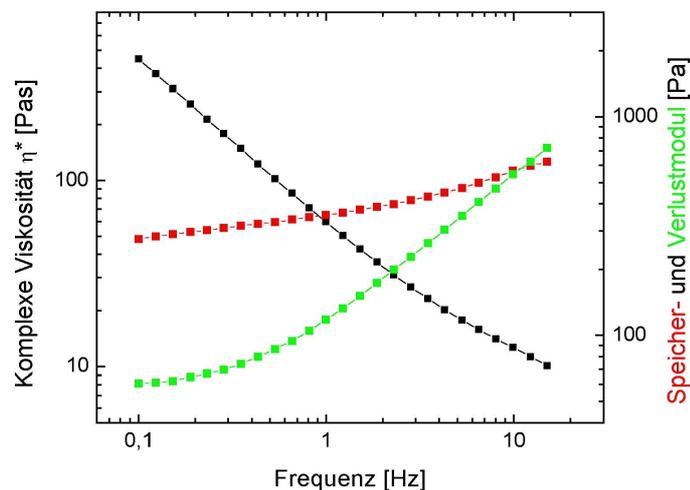


Abb. 4.1-18: Frequenzsweep einer 33 vol%-igen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ Paste (25 vol% TiN) bei einer Deformation von 1 %.

Dieser fällt im gesamten gemessenen Bereich (0,1- 15 Hz) mit zunehmender Frequenz ab. Während bei niedrigen Frequenzen der Speichermodul überwiegt ($\tan(\delta)<1$), steigt zu höheren Frequenzen der Verlustmodul immer stärker an, bis er schließlich ab 10 Hz oberhalb des Speichermoduls liegt ($\tan(\delta)>1$).

4.1.2.7 Al_2O_3/TiN -Pasten mit unterschiedlichen TiN-Gehalten

Ein Ziel bei der Herstellung von Al_2O_3/TiN -Schichten ist die Einstellung des spezifischen elektrischen Widerstands der Schichten (Schichtwiderstand) durch Variation des TiN-Gehalts in den Pulvermischungen.

Ausgehend von dem Al_2O_3 -Pulver Alcoa A16SG und dem TiN-Pulver H.C.Starck Grade C wurde eine Siebdruckpastenfamilie basierend auf dem Siebdruckmedium Terpeneol/Ethylcellulose entwickelt. Als Dispergiermittel wurde Hypermer KD-1 verwendet. Es wurden Al_2O_3/TiN -Pulvermischungen mit TiN-Gehalten von 16 bis 70 vol% eingesetzt. Die rheologischen Eigenschaften der Pasten wurden durch Variation des Feststoff- und des Ethylcellulosegehalts so eingestellt, dass sie annähernd gleiche Viskositäten und gleiche Fließgrenzen aufweisen (Tabelle 4.1-9). Auf Grund der Dichteunterschiede der Pulvermischungen sind zum besseren Vergleich die Zusammensetzungen in vol% und in m% angegeben. Der Feststoffgehalt lag zwischen 31 vol% für die Paste mit einer Pulvermischung bestehend aus 16 vol% TiN und 47 vol% für die Paste mit 70 vol% TiN. Der Ethylcellulosegehalt variierte zwischen 3,4 vol% (16 vol% TiN) und 0,2 vol% (70 vol% TiN). Mit zunehmendem TiN-Gehalt in der Mischung nimmt also der Feststoffgehalt zu und der Ethylcellulosegehalt ab.

Tab. 4.1-9: Zusammensetzungen der Al_2O_3/TiN -Pasten.

TiN-Gehalt im Pulver [vol%]	16	18	20	22	25	30	40	50	70
Feststoff [m%]	67,1	67,4	67,9	68,5	69,7	71	72,5	75,6	82,6
Feststoff [vol%]	31	31,1	31,5	32	33	34	35	38	47
Ethylcellulose [m%]	1,6	1,5	1,5	1,4	1,3	1,2	1,0	0,7	0,1
Ethylcellulose [vol%]	3,4	3,2	3,1	3	2,8	2,6	2,4	1,8	0,2
Hypermer KD-1 [m%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Hypermer KD-1 [vol%]	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,5

In Abbildung 4.1-19 sind die Viskositäts- und Fließkurven der Pasten dargestellt. Die Pasten besitzen Fließgrenzen zwischen 350 und 400 Pa und zeigen ein strukturviskoses Fließverhalten. Die Viskositäten bei einer Scherrate von 100 1/s liegen zwischen 12 und 15 Pas.

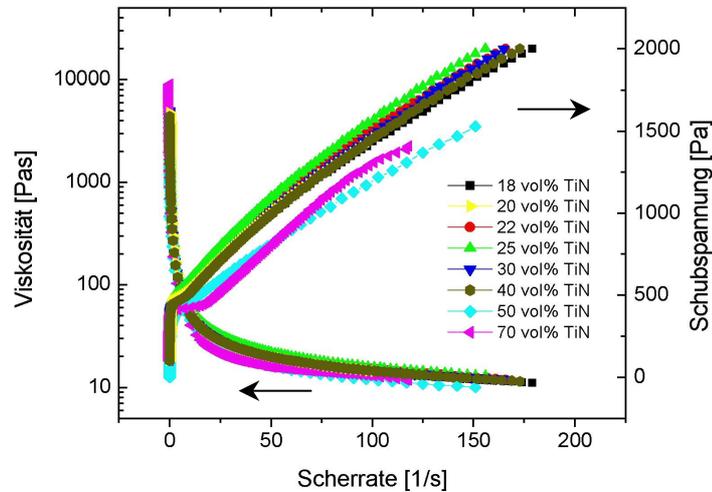


Abb. 4.1-19: Viskositäts- und Fließkurven von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten basierend auf Terpeneol/Ethylcellulose mit verschiedenen TiN-Gehalten in den Pulvermischungen.

4.1.3 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ und ITO-Pasten

Neben den elektrisch leitfähigen Siebdruckpasten basierend auf Al_2O_3 und TiN wurden auch Pasten basierend auf Siliciumnitrid (Si_3N_4) und TiN sowie Pasten mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) entwickelt. Die dabei eingesetzten Pulverqualitäten sind in Tabelle 4.1-10 mit der Partikelgröße und der spezifischen Oberfläche angegeben.

Tab. 4.1-10: Partikelgröße und spezifische Oberfläche der Pulver.

Material	Produkt	Hersteller	Partikelgröße d_{50} [μm]	spez. Oberfläche BET [m^2/g]
TiN	Grade C	H.C. Starck	1,2	3,6
ITO		FZK	0,27	9,1
Si_3N_4 +1,5 m% Al_2O_3 +5 m% Y_2O_3	SN-E10	UBE	1,0	15,3

Die Si_3N_4 -basierten Pasten wurden mit TiN-Gehalten von 25 und 50 vol% bezogen auf die Pulvermischung hergestellt. Das ITO-Pulver wurde ohne Zugabe einer weiteren Pulverkomponente zu einer Siebdruckpaste verarbeitet. Für die Pastenherstellung wurde Ethylcellulose und Terpeneol als Siebdruckmedium eingesetzt. Die Pulver wurden wie die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten mit Hypermer KD-1 dispergiert. Die Zusammensetzungen der Pasten sind in Tabelle 4.1-11 wiedergegeben.

Tab. 4.1-11: Zusammensetzungen von Si₃N₄/TiN und ITO-Pasten.

Material	Feststoff [m%]	Terpineol [m%]	Ethylcellulose [m%]	Hypermer KD-1 [m%]
Si ₃ N ₄ /TiN (25 vol% TiN)	66,7	32	0,7	0,6
Si ₃ N ₄ /TiN (50 vol% TiN)	60,2	36,7	0,9	2,2
ITO	73,5	24,1	1,4	1

4.2 Eigenschaften der getrockneten Schichten

Die Eigenschaften der gesinterten Keramikschichten werden in hohem Maße bereits durch die Eigenschaften des Grünkörpers (z.B. Porosität, geometrische Form) beeinflusst. Die Eigenschaften Schichtgeometrie, Schichttopographie und Porosität wurden deshalb schon an den getrockneten Schichten bestimmt. Die Untersuchungen erfolgten an Pasten, die bereits in Kapitel 4.1 rheologisch charakterisiert wurden. Da die Siebdruckpastenentwicklung hauptsächlich im System der Al₂O₃/TiN-Pasten durchgeführt wurde, beschränkt sich dieses Kapitel mit Ausnahme des Abschnitts zur Bestimmung der Porosität auf diese Materialklasse.

4.2.1 Einfluss der Linienbreite auf die Schichtdicke

Die Schichtdicke ist im Vergleich zu den lateralen Abmessungen auf Grund ihrer geringeren räumlichen Ausdehnung die wichtigste und am schwierigsten zu kontrollierende geometrische Größe. In Kapitel 2.1.2 wurde dargestellt, dass u.a. die Linienbreite einen Einfluss auf die Schichtdicke hat.

Der Zusammenhang zwischen Trockenschichtdicke und Linienbreite wurde anhand einer Al₂O₃/TiN-Siebdruckpaste bestimmt. Linienbreiten von 200, 500, 1000 und 2000 µm wurden mit einem 200 mesh Sieb hergestellt (Substrat: Rubalit 710). Zusätzlich wurde der Einfluss der Dicke der Fotopolymerschicht in diesem Zusammenhang untersucht. Für die Siebstrukturierung wurde ein 30 bzw. 80 µm dicker Fotopolymerfilm verwendet.

In Abbildung 4.2-1 ist die Trockenschichtdicke gegen die Linienbreite aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Schichtdicke mit zunehmender Linienbreite ansteigt, bei ca. 1 µm durch ein Maximum läuft und zu breiteren Schichten hin wieder abfällt. Mit dickeren Fotopolymerfilmen können unter Verwendung gleicher Siebe dickere Schichten erzeugt werden. Außerdem nimmt die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Linienbreite zu, was sich in einem ausgeprägteren Maximum der Kurve äußert.

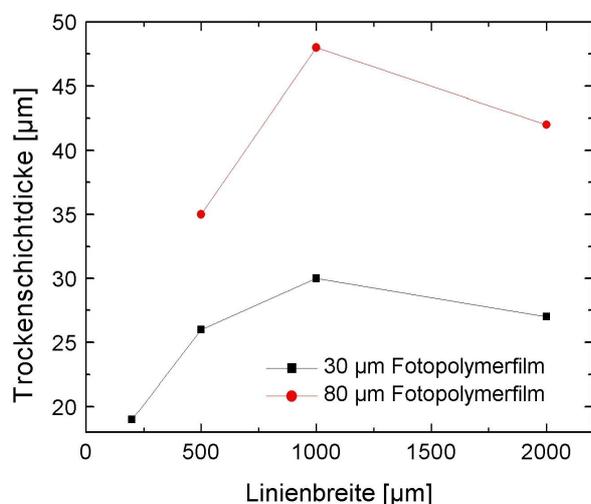


Abb. 4.2-1: Einfluss der Linienbreite auf die Trockenschichtdicke für verschiedene Fotopolymerfilmdicken.

4.2.2 Linienverbreiterung

Siebdruckpasten müssen so eingestellt werden, dass sie nach dem Druck möglichst nicht auseinanderlaufen. Dadurch wird ein Ineinanderfließen von Strukturen und eine Abnahme der Schichthöhe verhindert.

Die in Kapitel 4.1.1 untersuchten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) wurden mit einem 400 mesh Sieb (strukturiert mit einem 30 µm Fotopolymerfilm) zu Linien mit einer Breite von 200 µm auf Rubalit 710 Substrate verdruckt und nach dem Trocknen bezüglich einer Linienverbreiterung mit Hilfe eines Lichtmikroskops vermessen. Die untersuchten Pasten sind mit ihrer Zusammensetzung und den Ergebnissen der Messungen in Tabelle 4.2.1 wiedergegeben.

Die auf kommerziellen Medien basierenden Pasten (Organik: ESL403, Nr.221, C43) zeigen mit einer Verbreiterung von maximal 10 % ein zufriedenstellendes Verhalten. Die Pasten basierend auf Terpeneol/BM18 und BCA/Ethylcellulose verlaufen deutlicher nach dem Druck (15-25 %). Unter den Pasten auf Basis von Terpeneol/Ethylcellulose zeigt die Paste mit dem niedrigsten Feststoffgehalt (25 vol%) die ausgeprägteste Linienverbreiterung von 15-20 %, die Paste mit hohem Feststoffgehalt (42 vol%) verbreitert sich um 10 bis 15 %, während die Paste mit mittlerem Feststoffgehalt (33 vol%) mit 0-5 % das beste Ergebnis liefert.

Tab. 4.2-1: Linienverbreiterung von Al₂O₃/TiN-Pasten (25 vol% TiN) gemessen an 200 µm breiten Linien.

Feststoff [vol%]	Lösungsmittel/ Organik	Polymertyp	Polymergehalt [m%]	Strukturverbreiterung [%]
25	ESL403			5-10
35	Nr.221			5-10
35	C43			0-5
40	Terpineol	Pioloform BM18	0,4	15-20
31	Butylcarbitolacetat	Ethylcellulose	1,9	20-25
25	Terpineol	Ethylcellulose	1,6	15-20
33	Terpineol	Ethylcellulose	1,3	0-5
42	Terpineol	Ethylcellulose	0,1	10-15

4.2.3 Schichttopographie

Für elektrisch leitfähige Schichten ist ein konstanter Querschnitt der Leiterbahnen wichtig. Jede lokale Reduzierung der Schichtdicke führt zu einer Widerstandserhöhung an dieser Stelle. Für den in dieser Arbeit verfolgten Einsatz der Schichten als Heizelement ist eine homogene Schichttopographie besonders wichtig, da es sonst zu lokalen Überhitzungen und damit zum Versagen von Bauteilen kommen kann.

Die im vorherigen Kapitel hinsichtlich Strukturverbreiterung untersuchten Pasten wurden mit einem 400 mesh Sieb flächig auf Rubalit 710 Substrate gedruckt, getrocknet und die Oberflächengüte mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. In Abbildung 4.2-2 sind charakteristische 500x500 µm Ausschnitte der Schichtoberflächen dargestellt.

Von den mit kommerziellen Medien hergestellten Pasten (Organik: ESL403, Nr.221, C43) zeigt nur die auf ESL403 basierende Paste mit 25 vol% Feststoffgehalt eine homogene Oberfläche. Die anderen beiden Schichten sind auf Grund der Siebdrahtspuren deutlich strukturiert. Ebenfalls eine schlechte Oberflächengüte liefert die auf Basis von Terpeneol/BM18 hergestellte Paste mit einem Feststoffgehalt von 40 vol%. Die mit Hilfe von BCA/Ethylcellulose hergestellte Paste liefert dagegen bei einem Feststoffgehalt von 31 vol% ein zufriedenstellendes Ergebnis. Bei den Terpeneol/Ethylcellulose basierten Pasten lassen sich bei einem Feststoffgehalt von 25 vol% bzw. 33 vol% homogene Oberflächen erzeugen, während ein höherer Feststoffgehalt (42 vol%) kein zufriedenstellendes Ergebnis liefert.

Die Schichten der Pasten auf Basis von Terpeneol/Ethylcellulose wurden zur Klärung des Einflusses von Feststoff- und Ethylcellulosegehalt auf die Oberflächengüte zusätzlich mit dem in Kapitel 3.5 beschriebenen optischen Oberflächenmessgerät untersucht. Diese Untersuchungsmethode ermöglicht eine quantitative Auswertung der Topographie. Zusätzlich zu den mit 400 mesh Sieben hergestellten Schichten wurden Schichten mit Hilfe

von 80 mesh Sieben hergestellt und untersucht, um den Einfluss der Siebfeinheit auf die Oberflächengüte zu untersuchen.

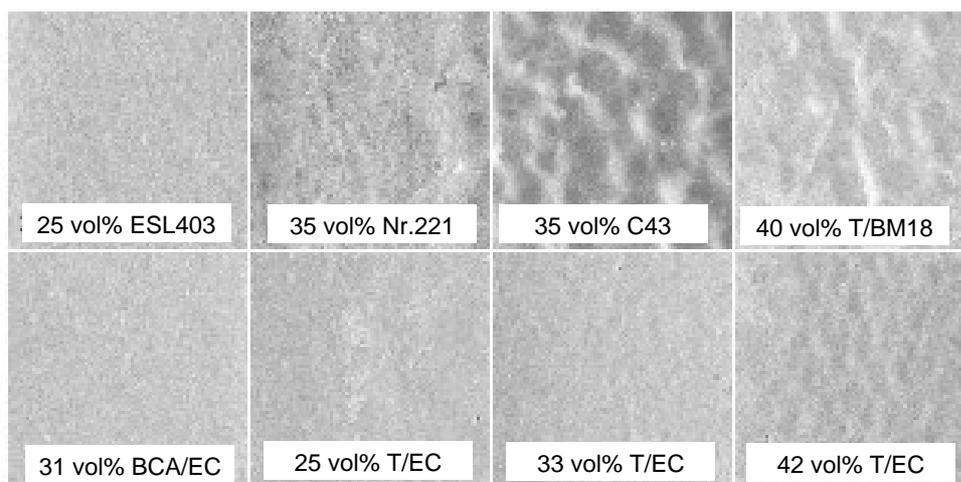


Abb. 4.2-2: REM-Aufnahmen verschiedener getrockneter Schichtoberflächen (Ausschnitt: 500x500 µm), hergestellt mit verschiedenen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) und 400 mesh Sieben (Angaben im Bild: Feststoffgehalt und das verwendete Siebdruckmedium (T: Terpeneol, BCA: Butylcarbitolacetat, EC: Ethylcellulose)).

In Abbildung 4.2-3 sind 4x4 mm große charakteristische Ausschnitte der Schichten dargestellt. Alle Pasten zeigen bei Verwendung des feinen Siebes (400 mesh) die homogenere Oberfläche. Wie schon die REM-Aufnahmen zeigen (Abbildung 4.2-2), ist die Oberflächenqualität für die Paste mit höchstem Feststoff- und niedrigstem Ethylcellulosegehalt am schlechtesten. Die beiden Pasten mit niedrigerem Feststoffgehalt liefern dagegen zufriedenstellende Druckergebnisse. Bei Verwendung der 80 mesh Siebe zeigt nur die Paste mit mittlerem Feststoff- und mittlerem Ethylcellulosegehalt zufriedenstellende Ergebnisse. Die beiden anderen Pasten lassen deutlich die Siebstruktur erkennen. Dabei unterscheiden sie sich jedoch grundlegend. Während bei der Paste mit hohem Feststoffgehalt die Siebdrähte Gräben in der Schicht hinterlassen, sind bei der Paste mit dem niedrigen Feststoff- und dem hohen Ethylcellulosegehalt die Drahtspuren als Erhöhungen in den Schichten zu erkennen (Abbildung 4.2-4).

In Tabelle 4.2-2 sind die mittleren maximal und minimal auftretenden Schichtdicken für die einzelnen Pasten und Siebe gegenübergestellt. Die Ergebnisse demonstrieren, wie schon in Kapitel 2.1.1 dargestellt, dass die Schichtdicke stark von der Siebfeinheit abhängt. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Feststoffgehalt die erreichbare Schichtdicke zunimmt.

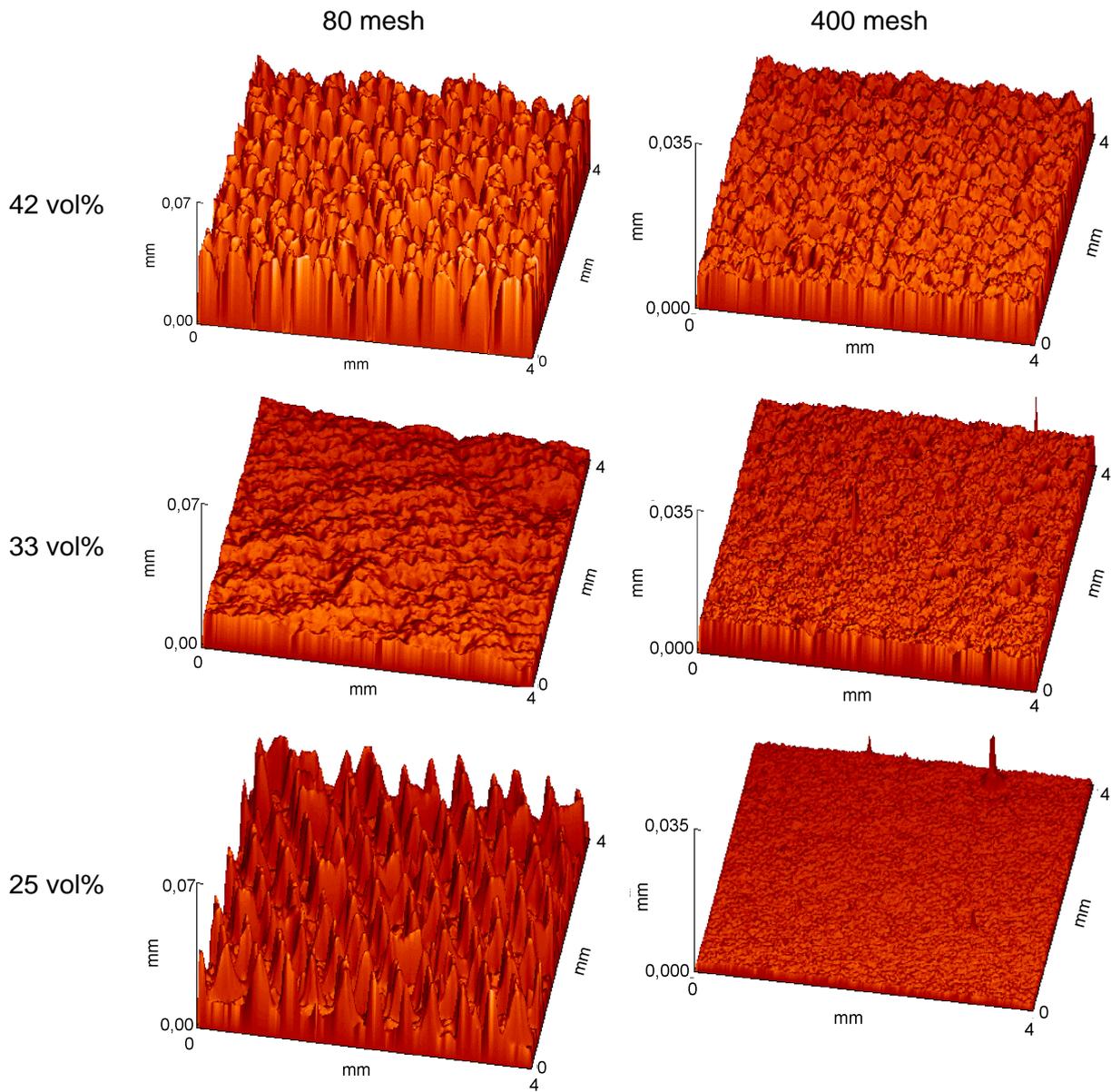


Abb. 4.2-3: Topographien von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten (dreidimensionale Ansicht), die mit Pasten auf Terpeneol/Ethylcellulosebasis (verschiedene Feststoff- und Ethylcellulosegehalte) und mit verschiedenen Sieben hergestellt wurden (Prozentangaben: Feststoffgehalte).

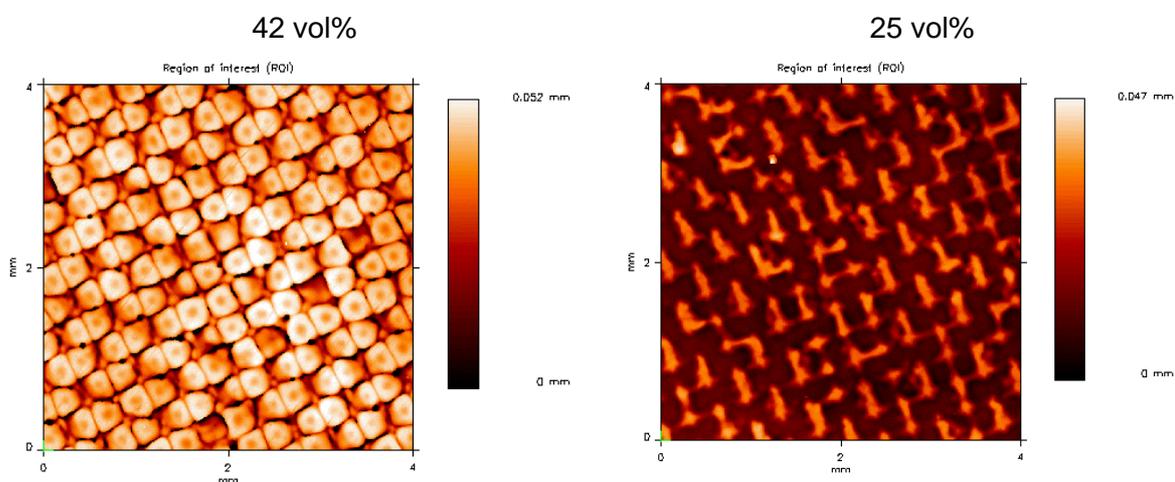


Abb. 4.2-4: Topographien von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten (zweidimensionale Ansicht) von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten, die mit Pasten auf Terpeneol/Ethylcellulosebasis (verschiedene Feststoff- und Ethylcellulosegehalte) und mit einem 80 mesh Sieb hergestellt wurden (Prozentangaben: Feststoffgehalte).

Tab. 4.2-2: Maximal und minimal auftretende Schichtdicken in μm von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten, die mit Pasten auf Terpeneol/Ethylcellulosebasis (verschiedene Feststoff- und Ethylcellulosegehalte) und mit verschiedenen Sieben hergestellt wurden (Prozentangaben: Feststoffgehalte).

	42 vol%	33 vol%	25 vol%
400 mesh Sieb	7-12	6-8	4-5
80 mesh Sieb	15-65	35-40	10-35

4.2.4 Gründichten

Die Gründichten von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ und ITO-Schichten wurden an getrockneten Schichten bestimmt. Dazu wurden die Pasten flächig auf eine Kunststoffolie gedruckt, deren Gewicht zuvor bestimmt wurde. Nach dem Trocknen wurden durch geometrisches Vermessen und Ermittlung des Gewichts die Gründichten bestimmt. Bei den Berechnungen wurde das um den Polymeranteil verminderte Gewicht der Schichten berücksichtigt.

Die optimierten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten auf Terpeneol/Ethylcellulosebasis und die ITO-Paste besaßen Gründichten um 60 %. Die Gründichten der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten lagen dagegen knapp unterhalb von 50 %.

Auf Grund der geringen und nicht exakt gleichmäßigen Probendicke ist der Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicke sehr groß. Bei der Messung der Schichtdicke ergaben sich Schwankungen zwischen 5 und 10 %, so dass eine genaue Gründichtenbestimmung nicht möglich ist.

4.3 Eigenschaften der gesinterten Schichten

Die Eigenschaften der gesinterten Schichten bestimmen letztendlich auch deren Einsatzmöglichkeiten. Die elektrische Leitfähigkeit ist die entscheidende Eigenschaft zur Beurteilung der hergestellten Schichten und steht deshalb in diesem Abschnitt im Vordergrund. Bei den hier beschriebenen Mischkeramiken, bestehend aus einer elektrisch leitfähigen und einer elektrisch isolierenden Komponente, wird sie durch zwei Faktoren bestimmt:

- Die Leitfähigkeit der leitenden Phase, die wiederum durch deren Elektronenstruktur gegeben ist (Kapitel 2.5.1),
- das Gefüge der Mischkeramik, insbesondere
 - Art
 - Menge
 - Größe
 - Form
 - Verteilungder einzelnen Phasen in der Mischkeramik (Kapitel 2.4).

Die Charakterisierung der Leitfähigkeiten der gesinterten Schichten erfolgte durch Bestimmung der Schichtwiderstände (Gleichung 3.5-1). Bei den $\text{Al}_3\text{O}_3/\text{TiN}$ - und den $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten wurde der Einfluss des TiN-Gehalts auf die Widerstände untersucht. Da bei Schichten im Vergleich zu Volumenkörpern die Ausdehnung in zumindest einer Richtung begrenzt ist (Schichtdicke), wurde dieser Einfluss auf das elektrische Leitverhalten der Mischkeramiken gesondert untersucht. Zusätzlich wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie die Phasenzusammensetzungen und mittels Rasterelektronenmikroskopie die Gefüge der Schichten untersucht. Die Zielanwendungen der hier entwickelten elektrisch leitfähigen Schichten sind der Einsatz als Heizelemente, so dass u.a. die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten der Schichten von Bedeutung ist und daher für die verschiedenen Materialien bestimmt wurde. In diesem Zusammenhang sind ebenfalls die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Substrat- und der Schichtmaterialien wichtig, die möglichst ähnliche Werte aufweisen sollen. Dadurch werden bei thermischer Belastung die mechanischen Beanspruchungen möglichst klein gehalten und es kann somit ein frühzeitiges Bauteilversagen ausgeschlossen werden.

4.3.1 Phasenzusammensetzung

4.3.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$

Für die Röntgendiffraktometeruntersuchungen wurden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (50 vol% TiN) auf Al_2O_3 -Träger zu 1x1 cm großen, ca. 50 μm dicken Schichten verdrückt. Die Messungen erfolgten an getrockneten und gesinterten Schichten.

In Abbildung 4.3-1 sind die zugehörigen Diffraktogramme dargestellt. Auch nach dem Sintern (Sinterbedingungen: 1850 °C/10 min; 0,7 bar Stickstoffüberdruck) sind außer Al_2O_3 und TiN keine zusätzlichen Phasen zu detektieren, d.h. das gewünschte zweiphasige Gefüge wird erhalten.

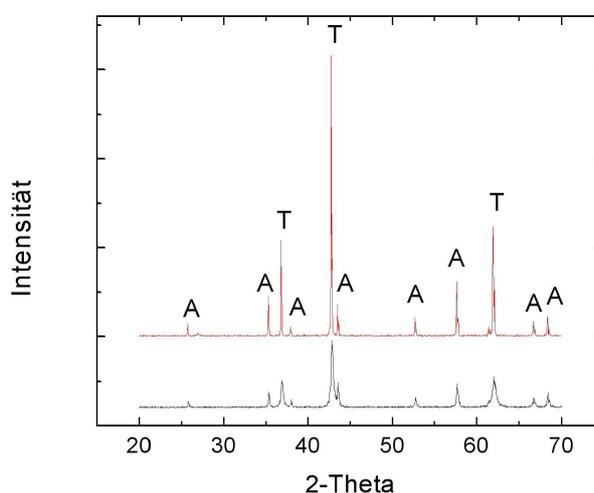


Abb. 4.3-1: Phasenzusammensetzung der getrockneten (unten) und gesinterten (oben) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten (A: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, JCPDS: 10-0173; T: TiN, JCPDS: 38-1420).

4.3.1.2 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

Analog zu den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten wurden $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten (50 vol% TiN) in diesem Fall allerdings auf Si_3N_4 -Trägern hergestellt und bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung untersucht.

Die Beugungsintensitäten der gesinterten Schicht (Sinterbedingungen: 1900 °C/30 min; 1 bar Stickstoffüberdruck) zeigen, dass im Gegensatz zur ungesinterten Schicht kein kristallines Siliciumnitrid mehr detektiert wird (Abbildung 4.3-2).

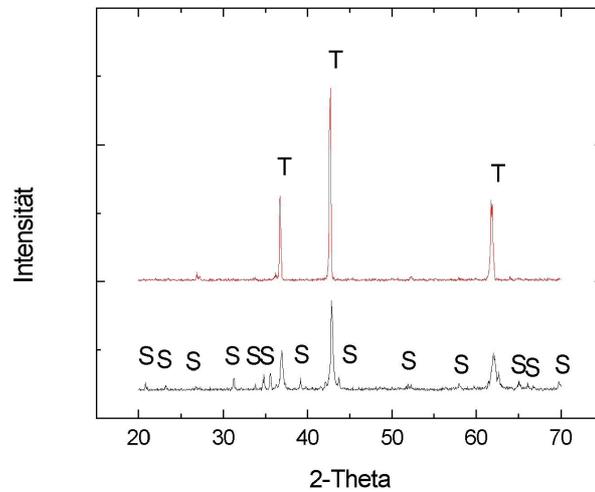


Abb. 4.3-2: Phasenzusammensetzung der getrockneten (unten) und gesinterten (oben) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten (S: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, JCPDS: 41-0360; T: TiN, JCPDS: 38-1420).

4.3.1.3 ITO

Die Phasenuntersuchungen erfolgten an Indium-Zinn-Oxid (ITO) Schichten, welche in gleicher Weise wie die in den beiden vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Schichten hergestellt wurden. Als Träger wurde gesintertes Al_2O_3 verwendet.

Die Beugungsintensitäten in Abbildung 4.3-3 zeigen, dass keine Phasenänderungen während des Sinterns (Sinterbedingungen: $1350\text{ °C}/300\text{ min}$) stattgefunden haben.

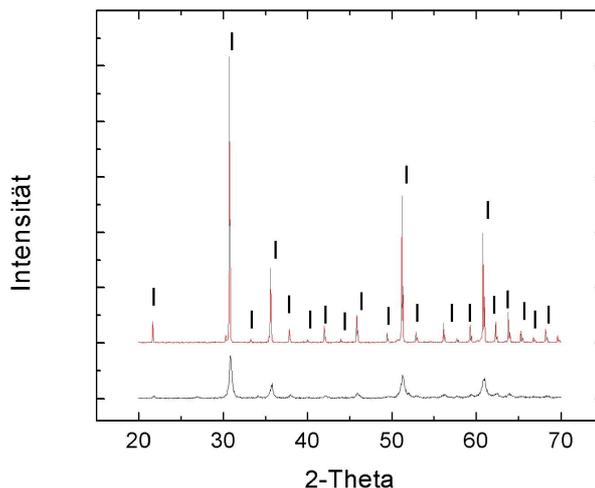


Abb. 4.3-3: Phasenzusammensetzung der getrockneten (unten) und gesinterten (oben) ITO-Schichten (I: In_2O_3 , JCPDS: 06-0416).

Das einphasige Material bleibt im verdichteten Zustand erhalten. Eine Reaktion mit dem Al_2O_3 -Substrat konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Neben der Zunahme der Beugungsintensitäten hat beim Sintern die Peakbreite abgenommen, was auf eine Zunahme der Korngröße zurückgeführt werden kann. Die $2\text{-}\theta$ Werte der Intensitätsmaxima entsprechen denen von Indiumoxid, da die ins Gitter eingebrachten Zinnionen auf Indiumplätzen eingebaut werden.

4.3.2 Elektrische Leitfähigkeit und Gefüge

4.3.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten

Voraussetzung für reproduzierbare elektrisch leitfähige Schichten sind definierte Leitungsquerschnitte. Von den hergestellten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten eignen sich demnach nur diejenigen, welche eine gute Druckbarkeit besitzen, möglichst ebene Oberflächen liefern und nur wenig zur Strukturverbreiterung neigen. Da diese Anforderungen am besten von den optimierten Pasten basierend auf dem Siebdruckmedium Terpeneol/Ethylcellulose/Hypermer KD-1 erfüllt werden (Kapitel 4.2), wurden diese für die folgenden Untersuchungen verwendet. Als Substratmaterialien kamen gesintertes Al_2O_3 , Al_2O_3 -Grünfolien sowie gesintertes Si_3N_4 zum Einsatz.

- Siebdruck auf gesinterte Al_2O_3 -Substrate

In Tabelle 4.1-7 sind die Zusammensetzungen der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ Pasten (25 vol% TiN), deren Gefüge nach dem Drucken und Sintern untersucht wurden, zusammengefasst. Die Pasten unterscheiden sich hinsichtlich des verwendeten Al_2O_3 -Pulvers, des Feststoffgehalts, sowie des Verhältnisses der einzelnen Organikkomponenten zueinander. Die eingesetzten Al_2O_3 -Pulver besitzen unterschiedliche Korngrößen (0,2–1,6 μm) und Oberflächen (14,5–3,3 m^2/g) (Tabelle 4.1-6).

Die Pasten wurden, wie in der Dickschichttechnik üblich, auf gesinterte Substrate (Rubalit 710) gedruckt. Nach dem Trocknen wurden die Schichten bei Temperaturen von 1600 und 1850 °C für 60 bzw. 10 min unter Stickstoffatmosphäre gesintert. Der Einfluss der Sinter Temperatur und der Sinterzeit auf das Gefüge der aus den drei Pasten hergestellten Schichten wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

In Abbildung 4.3-4 sind die Gefüge der bei 1850 °C für 10 min gesinterten Schichten dargestellt. Unter diesen Bedingungen lassen sich die beiden Siebdruckpasten mit den feinkörnigen Al_2O_3 -Pulvern Alcoa A16SG und Tamei TM-DAR komplett verdichten. Die Paste, die das Pulver Baikowski Malakoff RC-LS enthält, lässt sich hingegen nicht komplett verdichten. Die Schichtdicke nimmt dabei mit zunehmendem Organikanteil in der Paste ab (Schichtdicke: RC-LS > A16SG > TM-DAR).

In Abbildung 4.3-5 sind die Gefüge nach dem Sintern bei 1600 °C für 60 min dargestellt. Bei dieser Temperatur lässt sich nur die Siebdruckpaste mit dem nanoskaligen Pulver Taimei TM-DAR komplett verdichten.

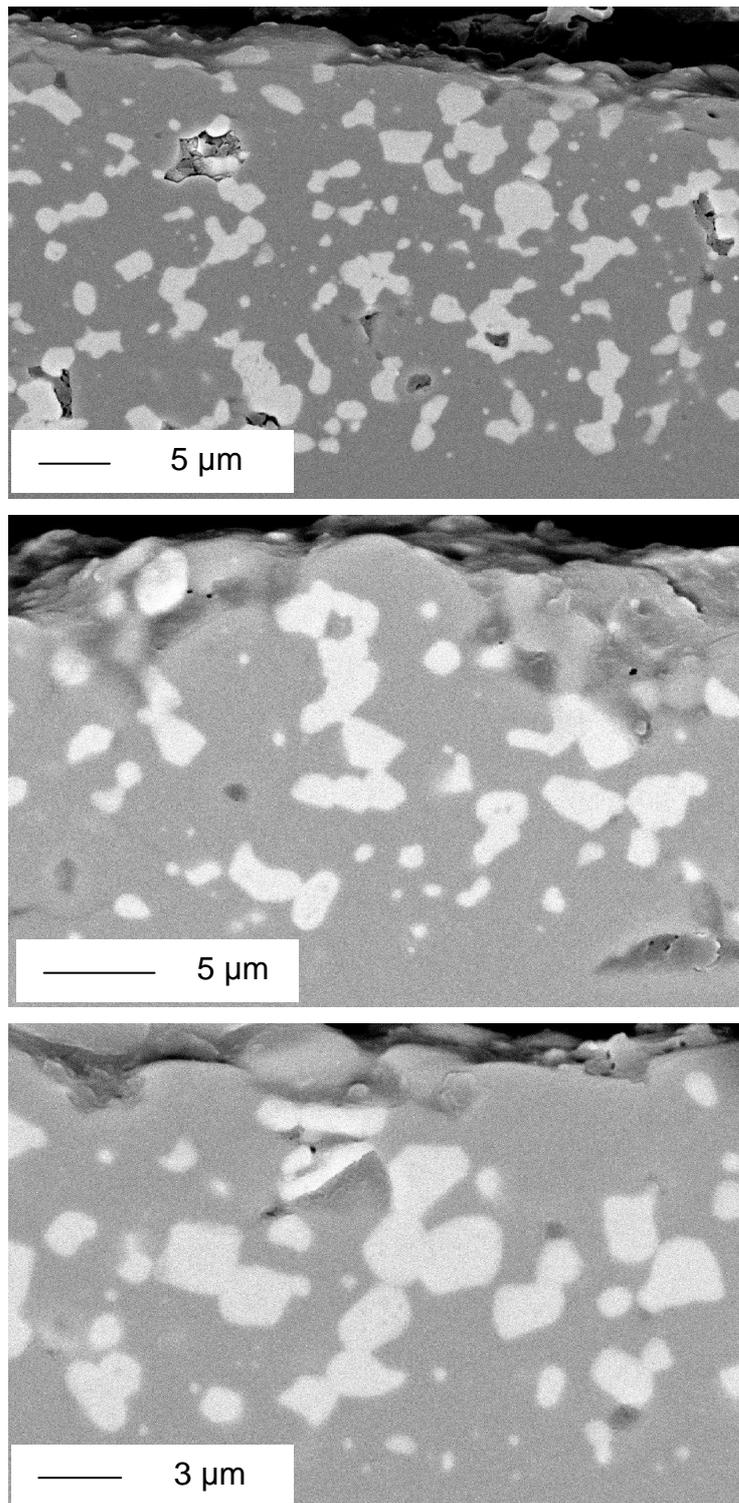


Abb. 4.3-4: Querschliffe von bei 1850 °C für 10 min gesinterten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten (25 vol% TiN) unter Verwendung verschiedener Al_2O_3 -Pulver: Baikowski Malakoff RC-LS (oben), Alcoa A16SG (Mitte), Taimei TM-DAR (unten) (jeweils im Bild unten: Al_2O_3 -Träger, Mitte: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schicht (hell: TiN, grau: Al_2O_3 , dunkel: Poren), oben: Einbettmasse).

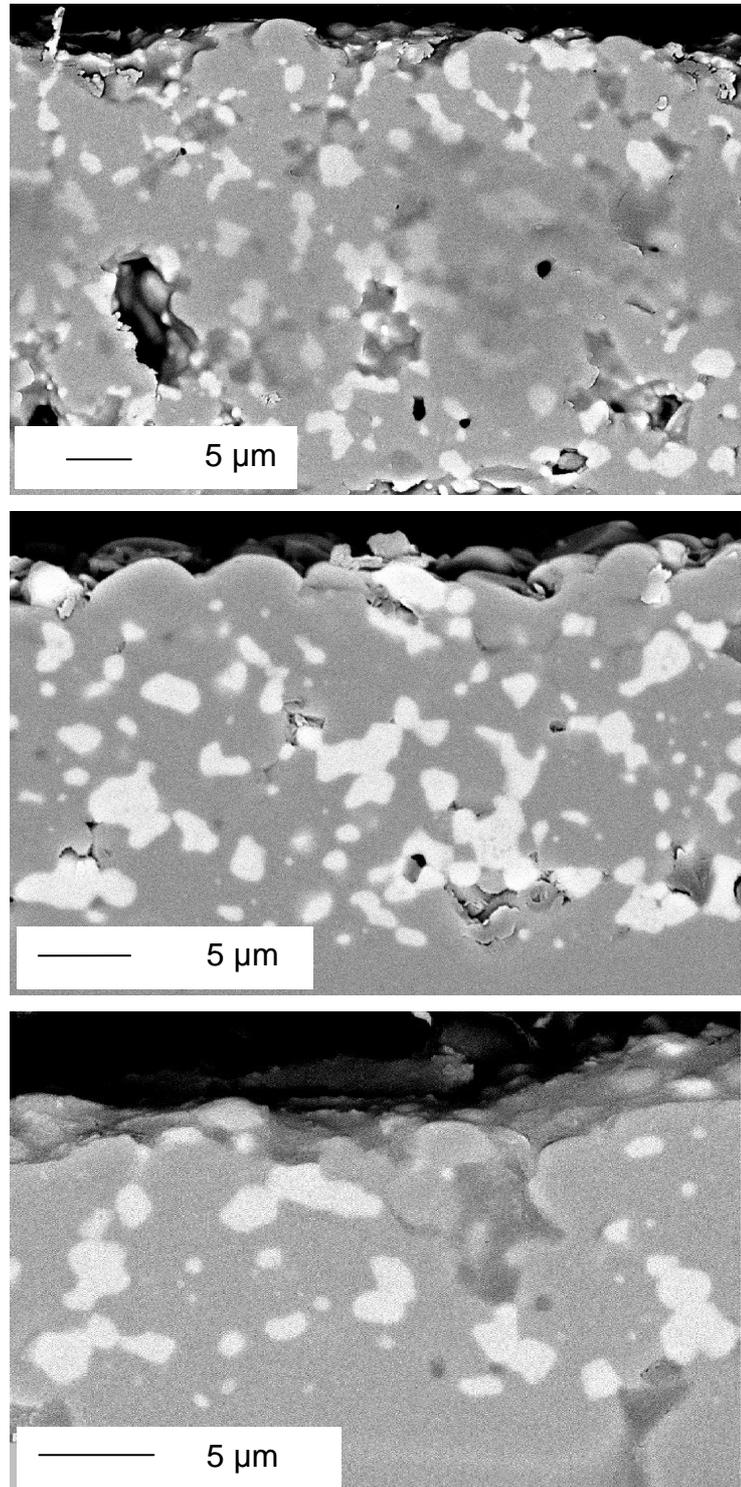


Abb. 4.3-5: Querschliffe von bei 1600 °C für 60 min gesinterten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten (25 vol% TiN) unter Verwendung verschiedener Al_2O_3 -Pulver: Baikowski Malakoff RC-LS (oben), Alcoa A16SG (Mitte), Taimei TM-DAR (unten) (jeweils im Bild unten: Al_2O_3 -Träger, Mitte: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schicht (hell: TiN, grau: Al_2O_3 , dunkel: Poren), oben: Einbettmasse).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Paste basierend auf dem Al_2O_3 -Pulver Alcoa A16SG gute Verdichtungseigenschaften, d.h. dichte Schichten bei gleichzeitig ausreichend

hohem Feststoffgehalt zeigt, und damit im Gegensatz zu Pasten mit Taimei TM-DAR relativ dicke Schichten ermöglicht. Deshalb wurde auch hinsichtlich dieser Aspekte das Al_2O_3 Alcoa A16SG ausgewählt, um als Matrixmaterial für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten mit unterschiedlichem TiN-Gehalt zu dienen.

Für die Widerstandsmessungen wurden die in Kapitel 4.1.2.7 (Tabelle 4.1-9) beschriebenen optimierten Siebdruckpasten mit TiN-Gehalten von 16 bis 70 vol% verwendet. Für die Messungen wurden 3 cm lange und 1 mm breite Bahnen auf Al_2O_3 -Substraten (Rubalit 710) hergestellt. Die Schichtdicken lagen nach dem Sintern (Sinterbedingungen: 1850 °C/10 min; 0,7 bar Stickstoffüberdruck) bei ca. 30 μm .

In Abbildung 4.3-6 ist der Schichtwiderstand $R_s(25)$ bezogen auf eine 25 μm dicke Schicht der gesinterten Schichten gegen den Gehalt an TiN aufgetragen.

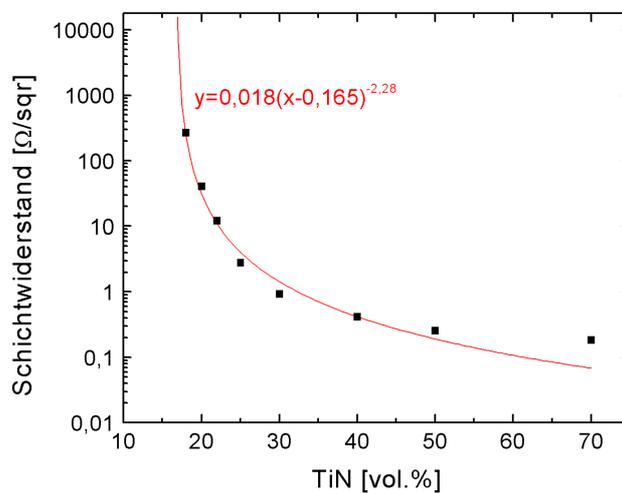


Abb. 4.3-6: Schichtwiderstand $R_s(25)$ von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten mit verschiedenen TiN-Gehalten (mittlere Schichtdicke: 30 μm).

Bis zu einem Gehalt von 18 vol% TiN verhält sich das Material wie ein Isolator, bei höheren Gehalten wie ein elektrischer Leiter. Der Schichtwiderstand von über 100 Ω/sqr bei 18 vol% TiN sinkt auf einen Wert von 0,2 Ω/sqr bei 70 vol% TiN ab. Der Widerstand erreicht einen Grenzwert, da die Gefüge sich bei diesen Zusammensetzungen, im Gegensatz zu niedrigeren TiN-Gehalten (z.B. 25 vol%, siehe oben), nicht mehr komplett verdichten lassen. Zu noch höheren TiN-Gehalten würde deshalb der theoretische Schichtwiderstand von reinem TiN ($R_s(25) = 0,012 \Omega/\text{sqr}$), auf Grund der schlechten Sinteraktivität des Materials, nicht erreicht werden (Kapitel 2.5.2.1). Bei einem TiN-Gehalt von 50 vol% ist die Dichte der Schichten beispielsweise schon auf ca. 95 % der theoretischen Dichte reduziert. Diese Dichte wurde aus Querschliffen (Abbildung 4.3-7) mit einem Bildverarbeitungsprogramm ermittelt.

Mit der von Zallen [Zal 83] vorgeschlagene Funktion zur Beschreibung des elektrischen Widerstands von Kugelpackungen (Gleichung 2.4-3) lassen sich nach Anpassung der Funktionsparameter (Gleichung 4.3-1) die gemessenen Widerstandswerte beschreiben (Abbildung 4.3-6):

$$y = 0,018(x - 0,165)^{-2,28} \quad \text{Gl. 4.3-1}$$

Dabei ist y der Schichtwiderstand (R_S) und x der Volumengehalt an TiN.

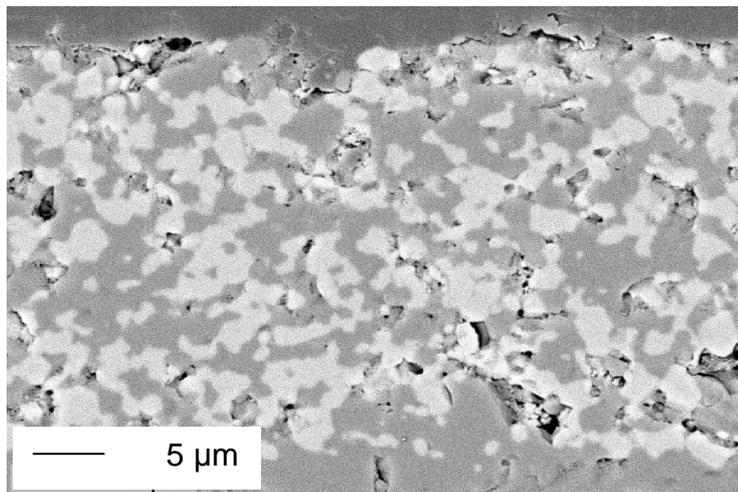


Abb. 4.3-7: Querschliff von einer bei 1850 °C für 10 min gesinterten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schicht mit 50 vol% TiN (im Bild unten: Al_2O_3 -Träger, Mitte: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schicht (hell: TiN, grau: Al_2O_3 , dunkel: Poren), oben: Einbettmasse).

- Siebdruck auf Al_2O_3 -Grünfolien (Cofiring)

Zusätzlich zum Siebdruck auf gesinterte Substrate wurde auch auf zwei unterschiedliche keramische Al_2O_3 -Grünfolien unterschiedlicher Zusammensetzung gedruckt. Die Grünfolien wurden anschließend zusammen mit den getrockneten Siebdruckschichten in einem Schritt gesintert (Cofiring). Von der Cofiringtechnik wird eine bessere Verdichtung der Schichten auf Grund der lateralen Schwindung des Substrats erwartet und damit auch eine Erniedrigung der Sintertemperatur. Eine niedrigere Sintertemperatur ist im Hinblick auf den industriellen Einsatz des Materials wünschenswert. Ein weiterer Vorteil der Cofiringtechnik ist, dass die gleichzeitige Verdichtung von Träger und Schicht nur einen Hochtemperaturprozess erfordert.

Bei den beiden Grünfolien handelt es sich zum einen um ein kommerzielles Produkt (Kerafol Keral 99,5) und zum anderen um eine selbstentwickelte Folie (Folienansatz: Tabelle 3.2-2), bei der ein sehr feinkörniges Al_2O_3 -Pulver (d_{50} : 350 nm) eingesetzt wurde.

Die Folien wurden mit einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Paste mit 25 vol% TiN bedruckt. Die Pastenzusammensetzung ist in Tabelle 4.1-9 angegeben. Die bedruckten Folien wurden bei

1600 °C für 60 min unter Stickstoffatmosphäre gesintert. Die Gefüge der Schichten wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

In Abbildung 4.3-8 sind die Gefüge der Schichten dargestellt. Die Aufnahmen zeigen, dass nahezu dichte Gefüge schon bei 1600 °C nur unter Verwendung der selbstentwickelten Folien herzustellen waren. Die auf das kommerzielle Produkt gedruckte Schicht lässt sich bei diesen Temperaturen nicht dicht sintern.

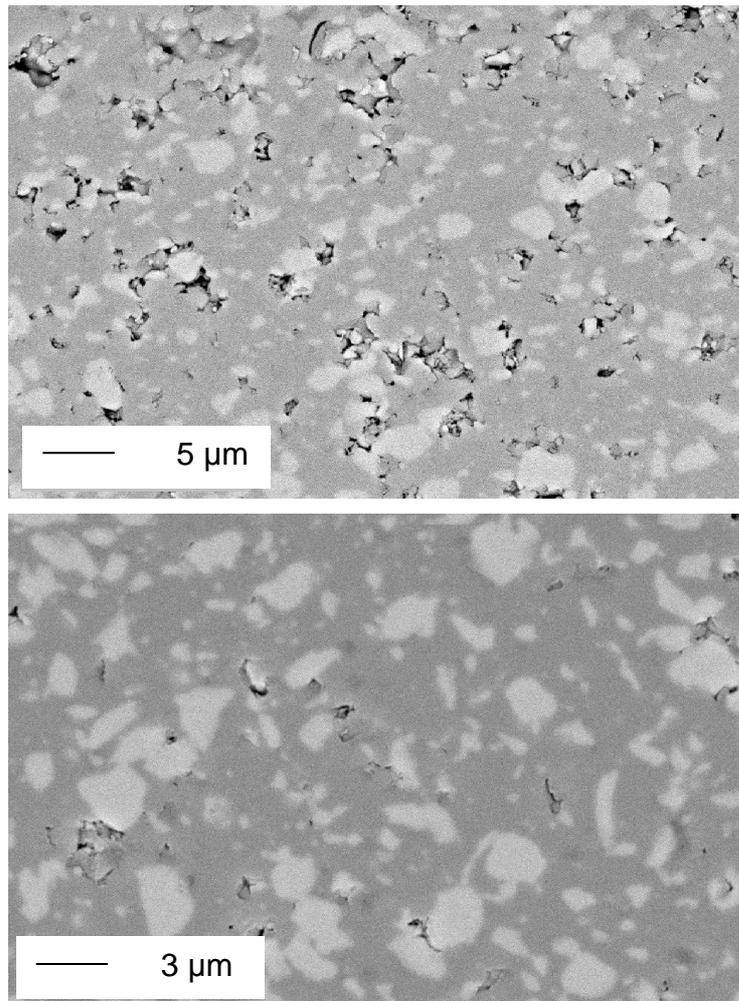


Abb. 4.3-8: Querschliffe von bei 1600 °C für 60 min gesinterten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten (25 vol% TiN) unter Verwendung zweier verschiedener Al_2O_3 -Grünfolien: Kerafol Keral99,5 (oben), eigener Folienansatz (unten) (hell: TiN, grau: Al_2O_3 , dunkel: Poren).

- Siebdruck auf gesinterte Si_3N_4 -Substrate

Si_3N_4 besitzt im Vergleich zu Al_2O_3 eine höhere Thermoschockfestigkeit (vgl. Kapitel 2.5.2.2) und wäre deshalb im Hinblick auf einen möglichen Einsatz der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten zu Heizzwecken als Trägermaterial vorteilhaft. Trockengepresste, gesinterte Si_3N_4 -Substrate (vgl. Kapitel 3.2) wurden mit einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ Paste (50 vol% TiN) bedruckt

(Pastenzusammensetzung: Tabelle 4.1-9). Die Schichten wurden nach dem Trocknen bei 1850 °C für 10 min unter Stickstoffatmosphäre verdichtet.

In Abbildung 4.3-9 ist ein Gefügebild der gesinterten Schicht dargestellt. Nach dem Sintern zeigten sich an einigen Stellen Abplatzungen der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schicht (rechts im Bild). Der Übergangsbereich zwischen siebgedruckter Schicht und Substrat ist sehr porös und damit der Schwachpunkt der Schichten.

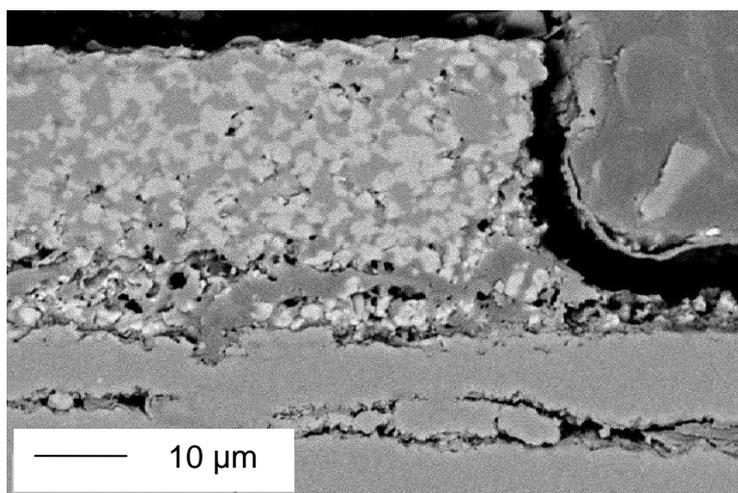


Abb. 4.3-9: Querschliff von einer bei 1850 °C für 10 min gesinterten, auf Si_3N_4 -Träger gedruckten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schicht (50 vol% TiN) (im Bild unten: Si_3N_4 -Träger, Mitte: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schicht, unten Einbettmasse).

Si_3N_4 eignet sich deshalb unter den beschriebenen Bedingungen nicht als Trägermaterial für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten.

4.3.2.2 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ besitzt im Vergleich zu den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Partikelverbunden eine höhere Oxidationsstabilität bei hohen Temperaturen (vgl. Kapitel 2.5.2.2), was die Materialmischung für Heizanwendungen interessant macht. Darüber hinaus besitzt Si_3N_4 im Vergleich zu Al_2O_3 eine höhere Thermoschockfestigkeit. Bezüglich der Verwendung von Si_3N_4 -Trägern sollten $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten eine bessere Verbindung zwischen Träger und Schicht, im Vergleich zu den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten auf Si_3N_4 -Trägern (Kapitel 4.3.2.1), ermöglichen, da in diesem Fall Si_3N_4 sowohl im Träger als auch in der leitfähigen Schicht enthalten ist.

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten wurden auf trockengepresste, gesinterte Si_3N_4 -Träger (Kapitel 3.2) per Siebdruck (Pastenzusammensetzungen: Tabelle 4.1-11) aufgebracht und nach dem Trocknen bei 1900 °C für 30 min unter 1 bar Stickstoffüberdruck gesintert.

In Abbildung 4.3-10 sind Querschliffe von gesinterten $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten (oben: 50 vol% TiN, unten: 25 vol% TiN) dargestellt. Die Schicht mit hohem TiN-Gehalt besitzt ein sehr poröses Gefüge, während ein höherer Si_3N_4 -Gehalt zu einer besseren Verdichtung führt.

Die Leitfähigkeiten der gesinterten Schichten wurden anhand von 1 mm breiten, 1 cm langen und ca. 30 μm dicken Schichten bestimmt.

Während die Schichten mit 50 vol% TiN einen Schichtwiderstand um 3 Ω/sqr besitzen, lag der für die Schichten mit 25 vol% TiN bei ca. 30 Ω/sqr . Diese Werte schwankten allerdings stark von Sintergang zu Sintergang, auf Grund der schlecht zu reproduzierenden Sinterbedingungen im zur Verfügung stehenden Ofen. Teilweise waren Schichten mit 25 vol% TiN sogar nicht leitend.

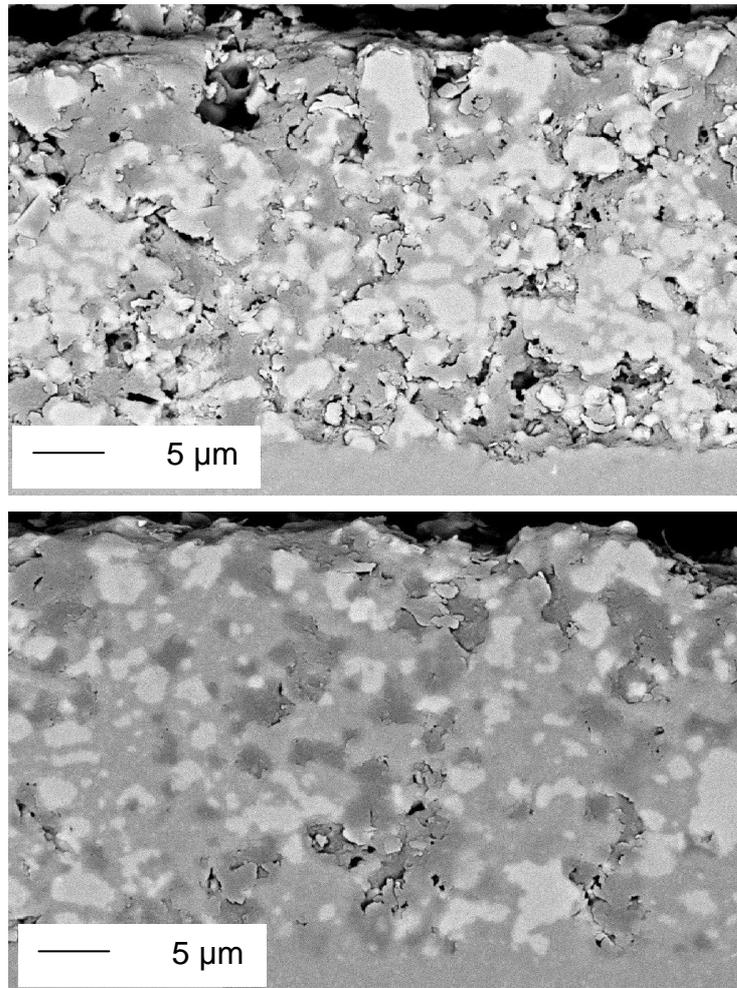


Abb. 4.3-10: Querschliffe von bei 1900 °C für 30 min gesinterten auf Si_3N_4 -Träger gedruckten $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten mit TiN-Gehalten von 50 vol% (oben) und 25 vol%(unten) (im Bild jeweils unten: Si_3N_4 -Träger, Mitte: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schicht (hell: TiN, grau: Si_3N_4 , dunkel: Poren), oben Einbettmasse).

4.3.2.3 ITO-Schichten

Neben elektrisch leitfähigen Nichtoxidkeramiken wie z.B. TiN gibt es, wenn auch nur wenige, elektrisch leitfähige Oxidkeramiken. Diese Keramiken sind auf Grund ihres oxidischen Charakters unempfindlich gegenüber Sauerstoff, was für einen Einsatz als Heizelement interessant ist. Die hier untersuchte Keramik Indium-Zinn-Oxid (ITO) lässt sich darüber

hinaus im Vergleich zu TiN leichter verdichten, so dass keine zusätzliche Phase als Sinterhilfe zur drucklosen Verdichtung des Materials erforderlich ist.

ITO-Schichten wurden auf Al_2O_3 -Träger (Rubalit 710) gedruckt (Pastenzusammensetzung: Tabelle 4.1-11), getrocknet und bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$ für 300 min unter Luft gesintert. In Abbildung 4.3-11 ist das Bruchbild einer ITO-Schicht dargestellt. Am unteren Bildrand ist das Al_2O_3 -Substrat zu erkennen. Die darüber befindliche ITO-Schicht lässt sich nicht komplett verdichten.

Der Schichtwiderstand wurde anhand von 1 mm breiten, 3 cm langen und $20\text{ }\mu\text{m}$ dicken gesinterten Schichten zu $R_s(25) = 30\text{ }\Omega/\text{sqr}$ bestimmt.

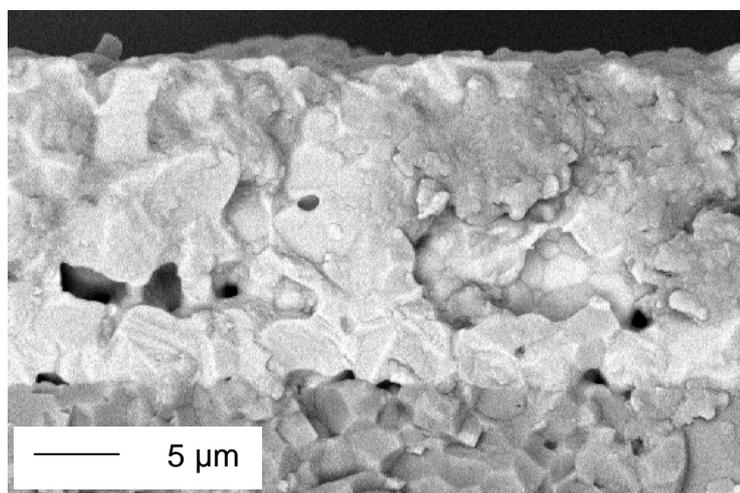


Abb. 4.3-11: Bruchbild von einer bei $1350\text{ }^\circ\text{C}$ für 300 min gesinterten auf Al_2O_3 -Träger gedruckten ITO-Schicht (unten: Al_2O_3 -Träger, Mitte: ITO-Schicht, oben: Einbettmasse).

4.3.3 Einfluss der Schichtdicke auf die Perkolationsschwelle

In Kapitel 2.4.2 wurde gezeigt, dass die Perkolationsschwelle für Kugelpackungen, bestehend aus gleich großen elektrisch leitenden und nichtleitenden Kugeln, für den zwei- und den dreidimensionalen Fall unterschiedlich ist. Im Folgenden Abschnitt wird untersucht, ob die mit der Siebdrucktechnik einstellbaren Schichtdicken bereits unter den Einfluss der Dimensionsabhängigkeit der Perkolationsschwelle fallen. Dazu wurden Experimente und Modellrechnungen durchgeführt.

- Experimente

Der Einfluss der Schichtdicke auf die Perkolationsschwelle wurde untersucht, indem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke hergestellt und nach dem Sintern (Sinterbedingungen: $1850\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$) die elektrischen Widerstände gemessen wurden. Für die Versuche wurden die in Kapitel 4.3.2.1 beschriebenen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ Pasten mit TiN-Gehalten zwischen 16 und 70 vol% (Pastenzusammensetzung: Tabelle 4.1-9) eingesetzt. Es

wurden zwei verschiedene Schichtdicken betrachtet. Neben ca. 30 μm dicken Schichten wurden möglichst dünne Schichten mit einer Dicke von nur ca. 5 μm hergestellt. In Abbildung 4.3-12 sind die gemessenen Schichtwiderstände der Schichten für verschiedene TiN-Gehalte aufgetragen.

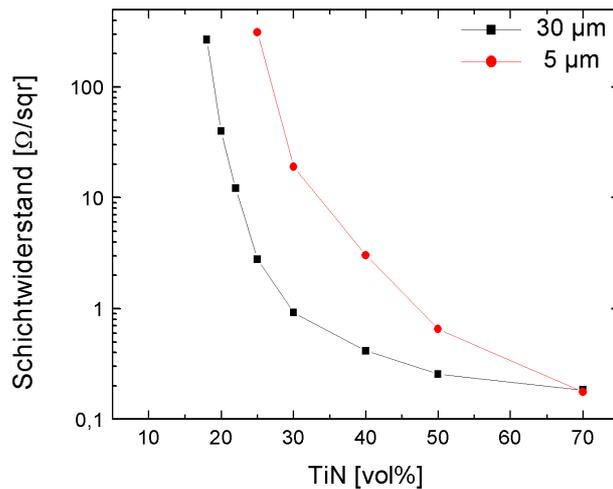


Abb. 4.3-12: Schichtwiderstand $R_s(25)$ von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten mit verschiedenen TiN-Gehalten für zwei verschiedene Schichtdicken (experimentelle Messergebnisse).

Die Perkolationschwelle für 30 μm dicke Schichten liegt bei ca. 16 vol% TiN. Derselbe Wert wurde von Winter [Win 98] für Volumenkörper ermittelt (Kapitel 2.5.2.1). Eine Schichtdicke von ca. 5 μm führt zu einer Erhöhung der Perkolationschwelle auf ca. 22 vol%. Gefügeaufnahmen zeigen, dass auch die dünnen Schichten dicht gesintert werden konnten, so dass die Erhöhung der Perkolationschwelle nicht auf Porositäten zurückgeführt werden kann (Abbildung 4.3-13).

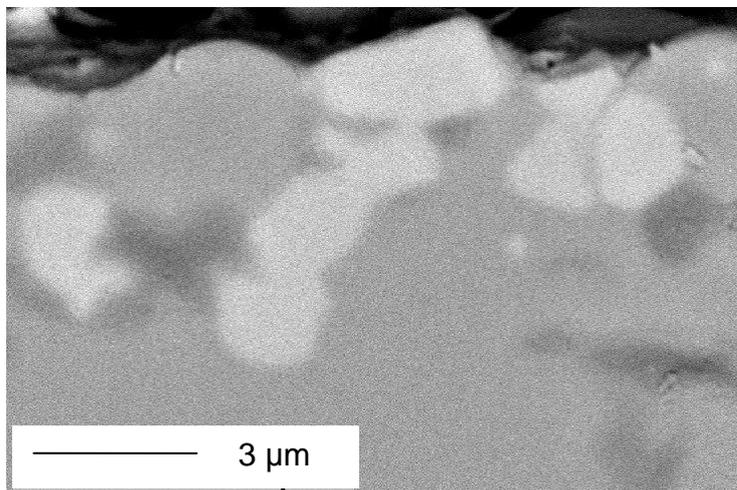


Abb. 4.3-13: Querschliff von einer bei 1850 $^{\circ}\text{C}$ für 10 min gesinterten ca. 5 μm dicken $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schicht mit 25 vol% TiN (unten: Al_2O_3 -Träger, Mitte: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schicht (hell:TiN, grau: Al_2O_3), oben: Einbettmasse).

Die REM-Aufnahme zeigt, dass die Schichtdicke nur aus wenigen Körnern (ca. 5) aufgebaut ist.

- Modellierung

Der Effekt der Verschiebung der Perkolationschwelle beim Übergang von drei nach zwei Dimensionen wurde mittels einer Monte-Carlo-Simulation näher untersucht (vgl. Kapitel 3.7). Für den zweidimensionalen Fall wurde ein Modell mit 100x100 Kugeln verwendet. Das Modell wurde schrittweise dem dreidimensionalen Fall angenähert, in dem weitere Lagen von 100x100 Kugeln aufeinander gestapelt wurden. Es wurde sowohl der Fall der kubisch primitiven, als auch der hexagonal dichtesten Kugelpackung betrachtet.

In Abbildung 4.3-14 sind die Perkolationschwel­len in Abhängigkeit von der Anzahl der Ebenen dargestellt. Für 40 Kugellagen ergibt sich eine Perkolationschwelle von 31 % für den kubisch primitiven Fall, bzw. 20 % für den hexagonal dichtest gepackten Fall. Für den zweidimensionalen Fall (eine Kugellage) ergeben sich Perkolationschwel­len von 59 bzw. 50 %. Diese Werte stimmen mit den von Zallen [Zal 83] beschriebenen Werten überein (vgl. Tabelle 2.4-1). Bei beiden Kugelpackungen wird nach 10 Ebenen bereits ca. 90 % der dreidimensionalen Perkolationschwelle erreicht.

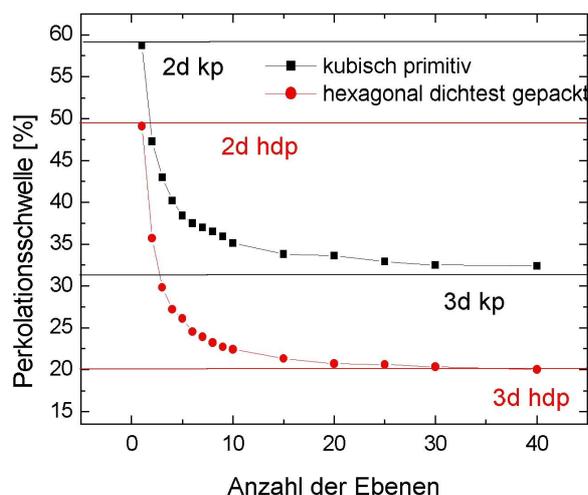


Abb. 4.3-14: Änderung der Perkolationschwelle beim Übergang von zwei auf drei Dimensionen für den kubisch primitiven (kp) und den hexagonal dichtest gepackten Fall (hdp) (Modellrechnungen).

Die hexagonal dichteste Kugelpackung gibt mit einer Perkolationschwelle von 20 % in drei Dimensionen im Vergleich zum kubisch primitiven Gitter (31 %) die Gefügeanordnung im realen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Partikelkomposit (Perkolationschwelle in drei Dimensionen: ca. 16 %) besser wieder. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die Ursache für die Erhöhung der Perkolationschwelle bei dünnen Schichten der Übergang von drei auf zwei Dimensionen ist. Nach 5 Kugellagen wird im hexagonal dichtest gepackten Fall eine Perkolationschwelle von

25 % berechnet. Im Experiment wurde für 5 µm dicke Schichten, bestehend aus ca. 1 µm großen Körnern, eine Perkolationsschwelle von 22 % bestimmt.

4.3.4 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Schichten

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Schichten ist für den angestrebten Einsatz als elektrisch heizbare Komponente in Bezug auf das Regelverhalten der Schichten von Bedeutung. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands wurde durch Anlegen verschiedener elektrischer Spannungen an die Schichten bei gleichzeitiger Temperaturmessung sowie Ermittlung der zugehörigen Widerstände bestimmt. Die Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 20 und 1000 °C durchgeführt. In Abbildung 4.3-15 ist die relative Widerstandsänderung von Al₂O₃/TiN (25 vol% TiN) und ITO-Schichten gegen die Temperatur aufgetragen.

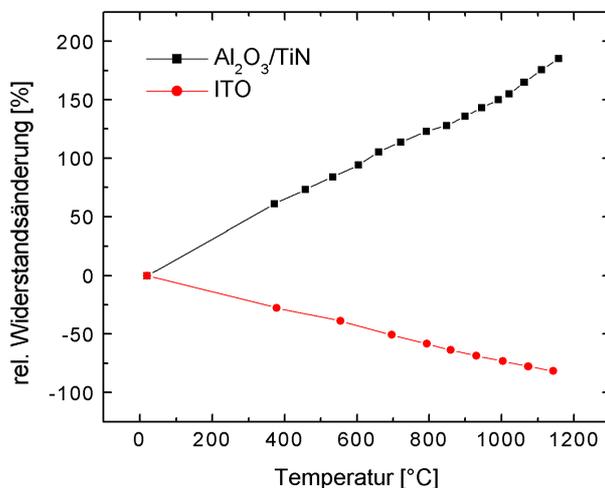


Abb. 4.3-15: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands.

Während Al₂O₃/TiN einen positiven Temperaturkoeffizienten von ca. 1600 ppm/K besitzt, fällt der Widerstand der ITO-Schichten mit der Temperatur (Temperaturkoeffizient: -700 ppm/K). Die Temperaturabhängigkeit der Si₃N₄/TiN-Schichten ließ sich nicht ermitteln. Der Widerstand stieg während des Aufheizens unkontrolliert an, ohne dabei einen stationären Zustand zu erreichen.

4.3.5 Thermische Ausdehnung der verwendeten Materialien

Ein ähnliches thermisches Ausdehnungsverhalten der Substrat- und Leiterbahnmaterialien ist für den Heizbetrieb günstig, da so die thermischen Spannungen zwischen Substrat und leitfähiger Schicht niedrig gehalten werden können. Die Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien wurden deshalb mit einem Dilatometer anhand von zylindrischen, trockengepressten und gesinterten Proben bestimmt. Dabei wurden sowohl das

Ausdehnungsverhalten der elektrisch leitfähigen Materialien als auch das der Substratmaterialien zwischen Raumtemperatur und 900 °C untersucht. Die Proben auf Basis von Al_2O_3 und ITO dehnen sich beim Aufheizen von Raumtemperatur auf 900 °C stärker aus als die Si_3N_4 -basierten Materialien (Abbildung 4.3-16). Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 200 und 900 °C sind in Tabelle 4.3-1 zusammengefasst. Die Ausdehnungskoeffizienten der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Probe (50 vol% TiN) und der Si_3N_4 -Probe unterscheiden sich mit 4,4 bzw. 7,3 ppm/K deutlich, was ein Nachteil bei Verwendung von Si_3N_4 als Substratmaterial für $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten ist. Ursache ist der stark unterschiedliche Ausdehnungskoeffizient von Si_3N_4 und TiN (Kapitel 2.5.2.2). Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der ITO-Probe und die der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Proben sind dem Ausdehnungskoeffizienten von Al_2O_3 ähnlich, was für die Verwendung von Al_2O_3 als Trägermaterial spricht (Tabelle 4.3-1).

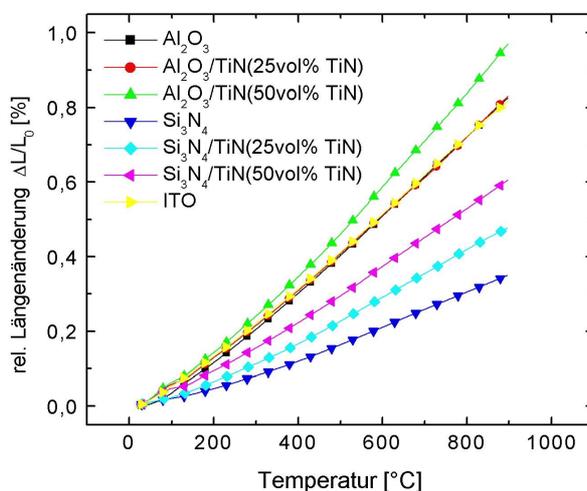


Abb. 4.3-16: Relative Längenänderung der verwendeten Materialien von 20 bis 900 °C.

Tab. 4.3-1: Thermische Ausdehnungskoeffizienten in ppm/K der verwendeten Materialien.

Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ 25 % TiN	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ 50 % TiN	Si_3N_4	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 25 % TiN	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 50 % TiN	ITO
10,2	10,1	11,8	4,4	5,9	7,3	9,8

Die in den Messungen ermittelten thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegen höher als die in der Literatur angegebenen Werte (Kapitel 2.5.2), was auf einen absoluten Messgerätefehler zurückzuführen ist.

4.4 Herstellung elektrisch leitfähiger Mikrostrukturen und Untersuchungen zur Beheizbarkeit

Eine mögliche Anwendung für die untersuchten siebgedruckten elektrisch leitfähigen Materialien ist deren Verwendung als Heizelemente. Zum einen sind keramische Heizelemente, im Vergleich zu metallischen Elementen, aufgrund ihrer höheren Schmelzpunkte und damit besseren Hochtemperaturstabilität für Heizelemente interessant. Zum anderen lassen sich Dickschichtheizelemente kommerziell bisher nur aus käuflich zu erwerbenden Edelmetallpasten oder Widerstandspasten herstellen. Während Edelmetallpasten sehr teuer sind und bei hohen Temperaturen keine Langzeitstabilität zeigen, sind Widerstandspasten aufgrund der enthaltenen Glasphasen nur für niedrige Temperaturen geeignet.

In Abbildung 4.4-1 und 4.4-2 sind Beispiele für gedruckte, elektrisch leitfähige Strukturen aus den Materialien $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ und ITO dargestellt.

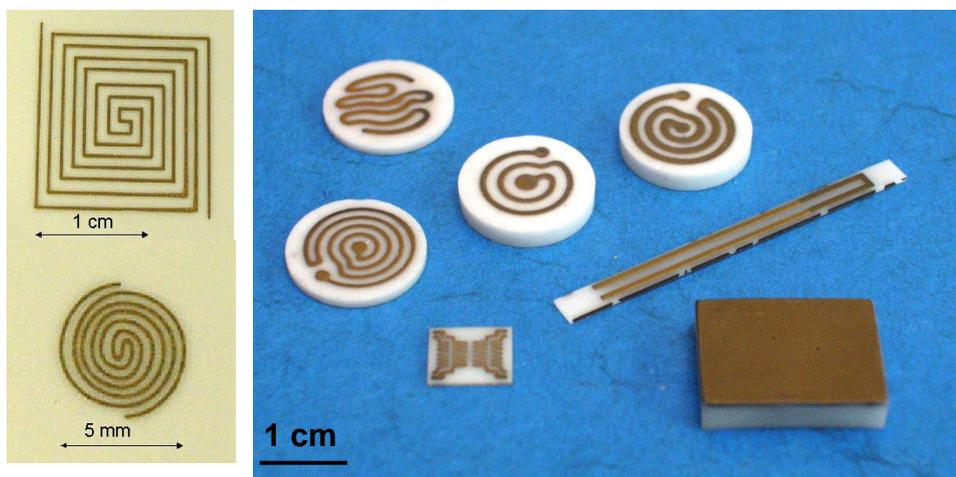


Abb. 4.4-1: Elektrisch leitfähige Strukturen aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$.

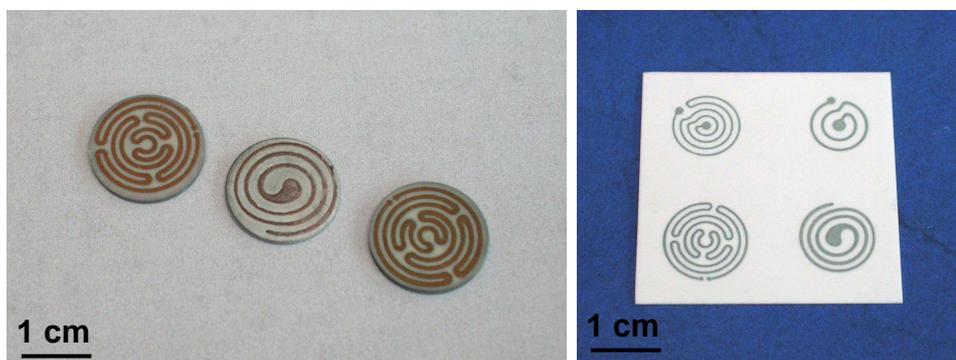


Abb. 4.4-2: Elektrisch leitfähige Strukturen aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ (links) und ITO (rechts).

Einige dieser Strukturen wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Heizelement untersucht. Da die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten beim Aufheizen kein reproduzierbares Verhalten zeigten (vgl. Kapitel 4.3.4), wurden sie in diesem Kapitel nicht weiter betrachtet.

4.4.1 Nadelheizelement

In Kapitel 4.3.2.1 wurde gezeigt, dass die Schichtwiderstände der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Verbundwerkstoffe durch Änderung des Anteils der elektrisch leitfähigen Komponente TiN über mehrere Größenordnungen eingestellt werden kann. Diese Eigenschaft des Materials ermöglicht es, ohne Änderung der Leitungsquerschnitte, Zonen unterschiedlichen Widerstands erzeugen zu können, die beim Betrieb als Heizelement ein lokalisiertes Heizen ermöglichen.

Ein Beispiel dafür ist das in Abbildung 4.4-3 dargestellte nadelförmige Heizelement.

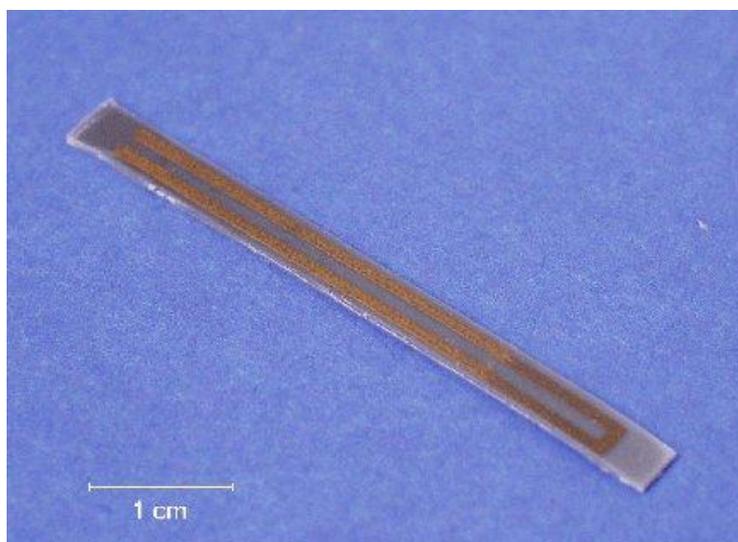


Abb. 4.4-3: Nadelheizelement bestehend aus einer U-förmigen Heizzone (dunkel: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ mit 25 vol% TiN) und geradlinigen Zuführungen zur Kontaktierung (hell: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ mit 50 vol% TiN).

Das Element setzt sich aus einer U-förmigen Heizzone und zwei geraden Kontaktenden zusammen. Die Heizzone besteht aus einem höherohmigen Material, z.B. 25 vol% TiN in der Mischkeramik, während die Kontakte aus einem niederohmigen Material, z.B. 50 vol% TiN in der Mischkeramik, bestehen. Die Siebdruckstruktur wurde auf Al_2O_3 -Substrate (Rubalit 710) gedruckt. Es konnten in einem Schritt 10 Heizer auf einem Substrat realisiert werden. Im ersten Druckvorgang wurden die Heizzonen gedruckt und nach deren Trocknung in einem zweiten Druckvorgang die Kontakte aufgebracht. Die Vereinzelung der 10 Nadelheizer erfolgte nach dem Sintern mittels Drahtsäge oder Laser. Vor dem Betrieb als Heizelement müssen die heißen Bereiche per Siebdruck mit einer Al_2O_3 -Oxidationsschutzschicht versehen werden. Diese wurde in einem zusätzlichen Sinterschritt verdichtet.

Beim Anlegen einer Spannung an die Kontakte (Klemm- oder Lotverbindung) wird der größte Teil der Heizleistung in dem höherohmigen Bereich erzeugt, während die Kontakte wesentlich kälter bleiben. In Abbildung 4.4-4 ist ein im Betrieb befindliches Hezelement abgebildet.

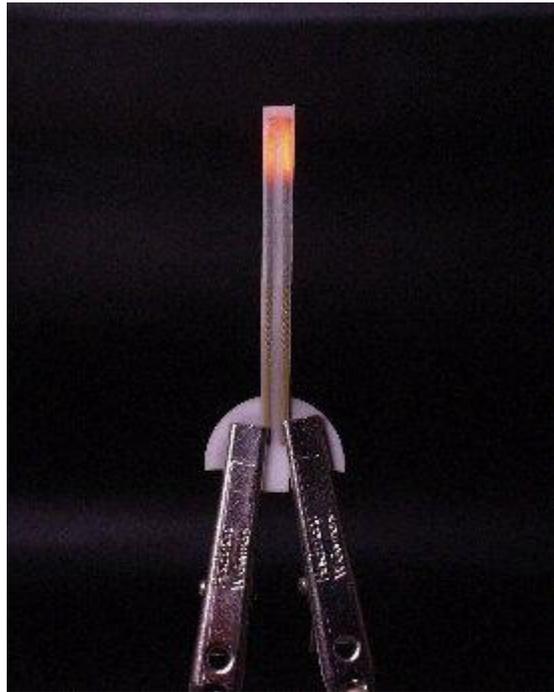


Abb. 4.4-4: Nadelförmiges Hezelement im Betrieb an Luft bei 1000°C mit Al_2O_3 -Schutzschicht (von der heißen Zone bis in die Mitte der Zuführungen) und Klemmen zur Kontaktierung.

Das Heizverhalten des Bauteils wurde durch Strom-, Spannungs- und Temperaturmessungen (IR-Pyrometer) charakterisiert.

Das Aufheiz- und Abkühlverhalten des Elements an Luft ist in Abbildung 4.4-5 dargestellt. Die Kurve wurde ermittelt, indem für den Aufheizvorgang eine konstante Spannung angelegt und der Temperaturanstieg über der Zeit erfasst wurde. Nach Erreichen einer Gleichgewichtstemperatur wurde das Element von der Spannungsversorgung getrennt und der Temperaturabfall über der Zeit aufgenommen. Eine Gleichgewichtstemperatur von 1200 °C wurde bei einer Heizleistung von 15 W erreicht. Aufgrund der geringen thermischen Masse des Elements erreicht es bereits 10 s nach dem Anschalten eine Temperatur von 1000 °C.

Die zur Einstellung einer bestimmten Temperatur erforderliche Heizleistung für den Betrieb an Luft ist in Abbildung 4.4-6 dargestellt. Bei den Messwerten handelt es sich um Gleichgewichtswerte, die durch Ablesen der entsprechenden Temperatur bei einer vorgegebenen Leistung nach Einstellung eines stationären Zustands bestimmt wurden. Das Element erreicht eine maximale Temperatur von 1200 °C bei einer Leistung von 15 W.

Höhere Temperaturen führen zum Versagen der Heizelemente, da punktuell heiße Stellen auftreten, die zu Rissen im Träger führen.

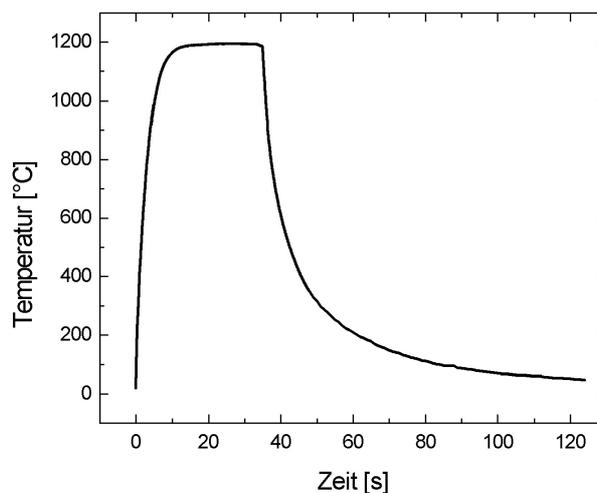


Abb. 4.4-5: Aufheiz- und Abkühlverhalten des Nadelheizers an Luft.

Neben Heizversuchen an Luft wurden auch Versuche in Wasser und Silikonöl durchgeführt (Abbildung 4.4-6).

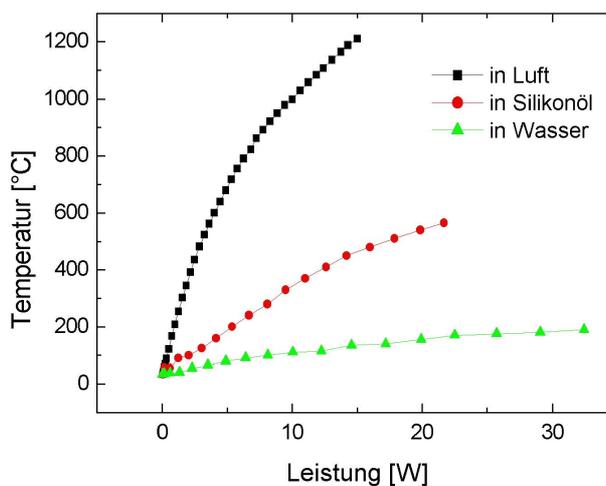


Abb. 4.4-6: Gleichgewichtstemperaturen und zugehörige Leistungen des Nadelheizers in unterschiedlichen Medien.

Die flüssigen Medien wurden während der Versuche mit einem Magnetrührer kontinuierlich durchmischt. Die Temperatur des Heizers wurde indirekt aus den während des Betriebs an Luft ermittelten temperaturabhängigen Widerstandswerten bestimmt. Die erhöhte Wärmeabfuhr führte in beiden Medien zu höheren Leistungen bei niedrigeren Temperaturen. Die an Luft erzielten Temperaturen können in Wasser ($T_{\max} < 200 \text{ °C}$) durch die Bildung von Gasblasen an der heißen Zone nicht erreicht werden. Die Blasen führen zu einer

verschlechterten Wärmeabfuhr, was zu einer lokalen Überhitzung und so zu thermischen Spannungen führt, die das Substrat zerstören. Beim Silikonöl entstehen Gasblasen erst bei Temperaturen oberhalb 300 °C durch Zersetzung des Silikonöls. Auch in diesem Fall führt die Blasenbildung zur Zerstörung des Elements. Die Wärmeabfuhr bei Verwendung von Silikonöl ist aufgrund der niedrigeren Wärmekapazität im Vergleich zu Wasser reduziert, so dass bei gleicher Leistung höhere Temperaturen erzeugt werden.

4.4.2 Flächenheizer

4.4.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Heizelemente

Die Beheizung von Flächen stellt aufgrund der Empfindlichkeit keramischer Werkstoffe gegenüber Thermoschock- und Zugbeanspruchung eine besondere Herausforderung dar. Die Untersuchung der Beheizbarkeit von Flächen erfolgte unter Verwendung von trocken-gepressten, gesinterten Al_2O_3 -Scheiben von 17 mm Durchmesser, die mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten unterschiedlicher Geometrie bedruckt wurden. In Abbildung 4.4-7 sind drei Strukturen bestehend aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ (50 vol% TiN) dargestellt, deren Heizverhalten verglichen wurde.



Abb. 4.4-7: Flächenheizelemente aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ (50 vol% TiN).

Für die Heizversuche wurden die Oberseiten der Scheiben per Siebdruck mit einer Al_2O_3 -Schutzschicht versehen. Die Kontakte wurden dabei freigelassen und mit einem Aktivlot zum Schutz vor Oxidation abgedeckt. Die Scheiben wurden in ein thermisch isolierendes Feuerfestmaterial gelegt, so dass nur die Oberseite mit den Strukturen direkten Kontakt zur Umgebungsluft hatte. Die dadurch erreichte verringerte Wärmeabfuhr im Trägermaterial reduziert die thermischen Spannungen im Bauteil. Die elektrische Kontaktierung wurde mit Hilfe von Messspitzen, die mit leichtem Druck angepresst wurden, realisiert.

Die drei in Abbildung 4.4-7 dargestellten Strukturen wurden durch Anlegen unterschiedlicher Spannungen kontinuierlich erhitzt. Die erreichbaren maximalen Temperaturen bis zur Unterbrechung des Stromflusses nehmen von rechts (700 °C) nach links (1000 °C) zu. Während die rechte Struktur bei Temperaturen oberhalb 700 °C in zwei Hälften zersprang, bildeten sich bei der linken Struktur in den Leiterbahnen ab ca. 1000 °C vereinzelt Hotspots aus, die bei weiterer Leistungserhöhung zum Erliegen des Stromflusses führten. Nach dem Versuch waren radial verlaufende Risse im Träger zu erkennen.

Die Heizergeometrie mit der höchsten maximal möglichen Temperatur wurde für die weiteren Untersuchungen ausgewählt (Abbildung 4.4-7, links). In Abbildung 4.4-8 ist ein solcher Flächenheizer während des Betriebs an Luft dargestellt.



Abb. 4.4-8: Flächenheizer im Betrieb an Luft mit Al_2O_3 -Schutzschicht (Kontaktpunkte mit Aktivlot versehen) und Messspitzen zur Kontaktierung.

Der Einfluss der Trägerdicke auf das Heizverhalten wurde an Al_2O_3 -Scheiben mit Dicken von 0,5 und 3 mm untersucht.

Die zum Erreichen einer bestimmten Gleichgewichtstemperatur notwendige Heizleistung ist in Abbildung 4.4-9 dargestellt. Der dickere Träger benötigt bei gleicher Temperatur eine höhere elektrische Leistung. Die maximal erreichbare Bauteiltemperatur ist jedoch unabhängig von der Trägerdicke.

In Abbildung 4.4-9 ist ebenfalls das Aufheiz- und das Abkühlverhalten für beide Proben dargestellt. Die Kurven wurden durch Anschalten der Spannungsquelle mit den für eine Temperatur von 900 °C erforderlichen Strom- und Spannungswerten aufgenommen. Zur Ermittlung der Abkühlkurve wurden die Elemente von der Spannungsversorgung getrennt. Das dickere Element benötigt nach dem Anschalten 45 s, um eine Temperatur von 500 °C zu erzielen. Das dünnere Element benötigt für die gleiche Temperatur nur 15 s.

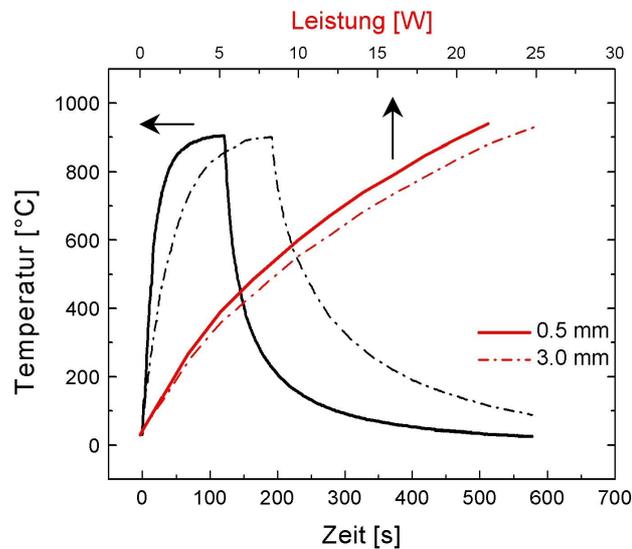


Abb. 4.4-9: Heizverhalten der Flächenheizer bei Trägerdicken von 0,5 und 3 mm.

Für die weitere Optimierung der Heizerstruktur wurden FEM-Rechnungen durchgeführt [Die 01]. Die Simulation erfolgte an einem Modell, bei dem die tatsächliche Heizergeometrie (Abbildung 4.4-7, links) durch konzentrische Ringe angenähert wurde. Es wurden die Anzahl der Heizringe, die Breite der Ringe sowie die Abstände und die Position der Ringe zueinander verändert. Die Rechnungen wurden unter der Annahme durchgeführt, dass die Heizleiter eine elektrische Leistung von 30 W freisetzen.

Die verschiedenen Modelle und die daraus resultierenden maximalen Temperaturen und maximalen tangentialen Spannungen der Simulationsrechnungen sind in Tabelle 4.4-1 zusammengefasst. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wurden mehr oder weniger hohe positive Umfangsspannungen im Substrat berechnet, d.h., dass die Trägerkomponente generell auf Zug beansprucht wird. Für keramische Bauteile stellt dies i.a. eine problematische Beanspruchungsart dar.

Tab. 4.4-1: Simulationsergebnisse der Spannungsberechnungen für Flächenheizer von verschiedenen Modellen zur Optimierung der Heizleiteranordnung.

Anzahl der Heizringe	Breite der Heizringe	max. Temperatur [°C] bei 30 W	max. tangentiale Spannung [MPa]
2	0,75	999	41
2	1,5	999	45
3	0,75	952	63
4	0,75	942	41

Die berechneten Temperaturen liegen im Bereich der experimentell bestimmten Werte. Bezüglich der Spannungen zeigten sich jedoch keine maßgeblichen Unterschiede zwischen den betrachteten Modellen. Die maximalen Zugspannungen treten zwar in tangentialer

Richtung am Rand der Al_2O_3 -Scheiben auf, sind jedoch kleiner als 100 MPa und damit weit unterhalb der für Al_2O_3 kritischen Werte (vgl. Kapitel 2.5.2.1).

Die aus der Simulation erhaltenen Temperatur- und Spannungsverteilungen sind für ein Modell mit zwei Leiterbahnen (Tabelle 4.4-1, erstes Modell) exemplarisch in Abbildung 4.4-10 als Schnitt durch den Träger dargestellt.

Eine weitere Modifizierung der Leiterbahngeometrien kann die Einsatztemperaturen der Heizer damit nicht erhöhen. Die gewählte Geometrie (Abbildung 4.4-7, links) ist also bezüglich des globalen Spannungszustands ausreichend optimiert. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass das Versagen der Heizelemente bei Temperaturen von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nicht auf globale Spannungen im Bauteil zurückzuführen sind.

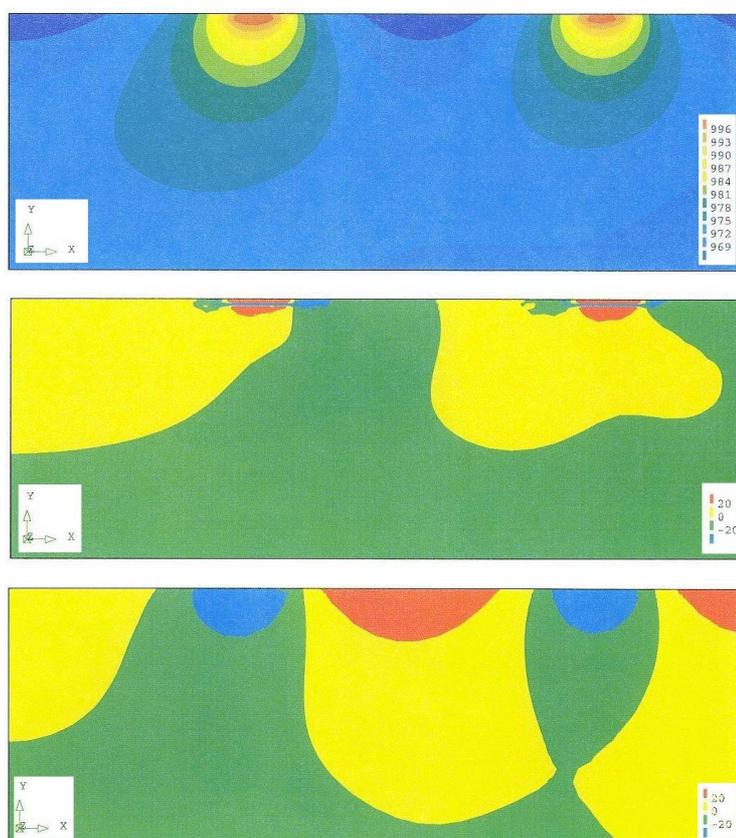


Abb. 4.4-10: Simulationsergebnisse der Temperatur- (oben) und Spannungsverteilungen (Mitte: Radial-, unten: Tangentialspannungen) der Flächenheizer.

4.4.2.2 ITO-Heizelemente

Die in Abbildung 4.4-7 links dargestellte Heizergeometrie wurde auch zur Herstellung von Indium-Zinn-Oxid (ITO) Heizelementen verwendet. Die Struktur wurde analog den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Flächenheizern ebenfalls auf Al_2O_3 -Scheiben gedruckt. Eine Schutzschicht musste wegen der Sauerstoffbeständigkeit des Materials nicht aufgebracht werden. Aufgrund des negativen

Temperaturkoeffizienten (Kapitel 4.3.4) wurde während der Beheizung nicht die Spannung sondern die Stromstärke vorgegeben, um ein Durchglühen des Heizers zu verhindern. Die Struktur erlaubte ebenfalls eine Beheizung bis zu Temperaturen von ca. 1000 °C. Höhere Temperaturen führten zu radialen Rissen im Träger, die zur Unterbrechung der Leiterbahn führten.

4.4.3 Mikroreaktor: induktive Beheizung

Ein Anwendungsbereich von siebgedruckten keramischen Heizelementen liegt in der Mikroverfahrenstechnik. Ziel der hier beschriebenen Versuche war die Beheizung eines keramischen Mikroreaktors. Der keramische Reaktor wurde für Hochtemperaturgasphasenreaktionen (bis 1000 °C) und für Reaktionen mit korrosiven Medien entwickelt. In Abbildung 4.4-11 (links) ist der keramische Reaktor dargestellt. Der Reaktor besteht aus modular aufgebauten Al_2O_3 -Komponenten und einem Reaktorgehäuse mit zwei Einlassöffnungen und einer Auslassöffnung. In den Reaktor können Gasverteilerstrukturen und Gasauslassführungen eingelegt werden. Zusätzlich lassen sich zwei Katalysatorträger mit Kanalstruktur in das Gehäuse integrieren. Mit einem Deckel kann das System nach außen abgedichtet werden.

Neben einer homogenen Beheizung des gesamten Reaktors, wie sie mit Hilfe eines Rohrofens erfolgen kann, ist für viele chemische Reaktionen eine lokalisierte Beheizung der Reaktionszone wünschenswert. Dies kann am besten durch die direkte Beheizung der Katalysatorträger erfolgen. Da eine direkte Kontaktierung der Träger im Innern des Reaktors nicht möglich ist, wurde eine induktive Beheizungsmethode gewählt.

Die beiden gesinterten Katalysatorträger wurden dazu homogen auf der Rückseite zunächst mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ und anschließend mit Al_2O_3 (Oxidationsschutzschicht) per Siebdruck beschichtet (Abbildung 4.4-11 rechts) und anschließend gesintert.

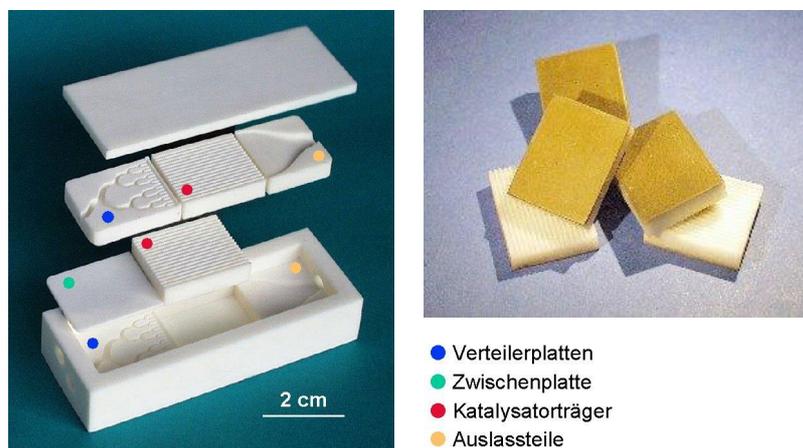


Abb. 4.4-11: Modular aufgebauter keramischer Mikroreaktor (links) und auf der Rückseite mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ beschichtete Katalysatorträger (rechts).

Mit einem 1,5 kW Hochfrequenzreaktor (optimale Arbeitsfrequenz: 200 bis 450 kHz) und einer speziell für die Beheizung des Reaktors entwickelten, wassergekühlten Kupferspule (Linn High Therm GmbH) wurden in den im Reaktorgehäuse integrierten Beschichtungen Wirbelströme induziert. Auf diese Weise konnten Temperaturen von bis zu 1000 °C im Reaktorinneren erreicht werden, während die Gasein- bzw. Gasauslassöffnungen nur ca. 450 °C besaßen (Abbildung 4.4-12). Die Temperatur im Reaktorinneren wurde durch die Gasauslassöffnung (nach Entnahme eines Auslassteils) durch Fokussierung des Pyrometermessflecks auf die Stirnseite eines Katalysatorträgers gemessen.

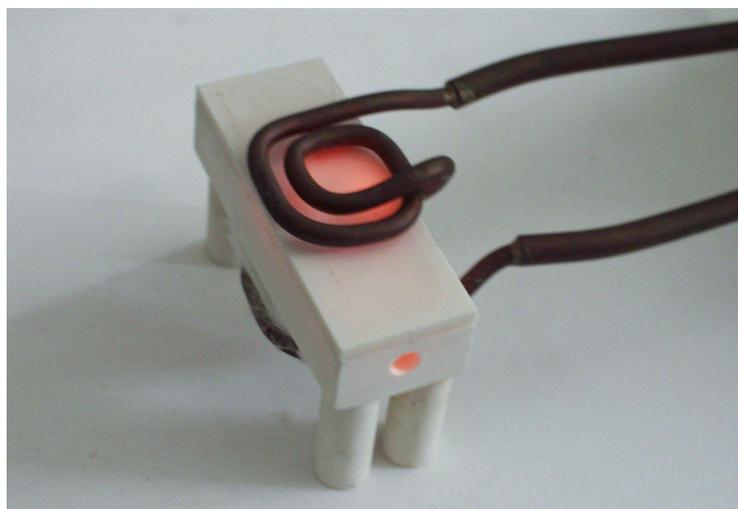


Abb. 4.4-12: Induktiv beheizter keramischer Mikroreaktor.

In Abbildung 4.4-13 sind die in der Reaktionszone und außen auf der Reaktordeckelmitte gemessenen Temperaturen gegen die Heizleistung aufgetragen. Die maximale Temperatur von 1000 °C wird bei einer Heizleistung von 125 W erreicht.

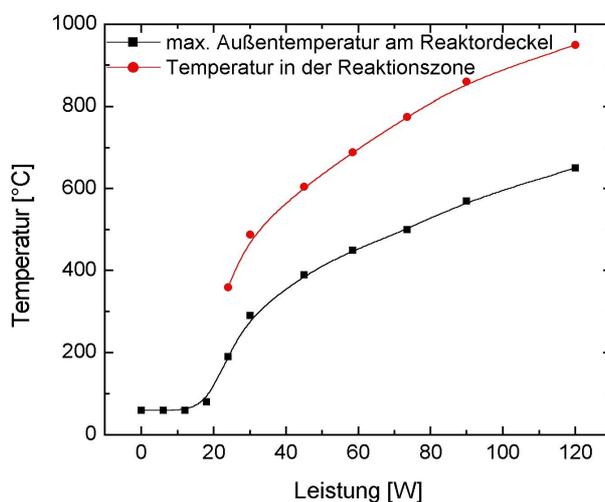


Abb. 4.4-13: Temperatur in der Reaktionszone und max. Außentemperatur am Reaktor (in der Mitte des Deckels) bei verschiedenen Heizleistungen.

5 Diskussion

5.1 Entwicklung keramischer Siebdruckpasten im Hinblick auf die Herstellung möglichst dichter, elektrisch leitfähiger Schichten

Eine der großen Herausforderungen der vorliegenden Arbeit war die Herstellung möglichst dichter Keramischichten, was i.a. mit der Siebdrucktechnik auf Grund der behinderten Schwindung in lateraler Richtung große Probleme bereitet. Bisher konnten dichte Schichten nur durch die Verwendung eines bei der Schichtverdichtung mitschwindenden Substrats [Wil 00], durch Zusatz einer Glasphase, durch Bildung einer Schmelzphase [Kos 99] oder durch zusätzlichen mechanischen Druck [Gou 93] erreicht werden (Kapitel 2.1.1).

Die in dieser Arbeit entwickelten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Siebdruckpasten lassen sich ohne die genannten Hilfsmittel verdichten. Im Folgenden Abschnitt wird zunächst auf die Bedeutung dichter Gefüge für die Herstellung elektrisch leitfähiger Siebdruckschichten eingegangen. Anschließend wird diskutiert, wie dieses Ziel erreicht wurde.

5.1.1 Bedeutung dichter Gefüge für elektrisch leitfähige Schichten

Bei elektrisch leitfähigen Keramiken wird die Leitfähigkeit, neben der materialspezifischen elektrischen Leitfähigkeit der reinen Phasen, in hohem Maße durch das Gefüge der Werkstoffe beeinflusst (Kapitel 2.5). Neben den Korngrenzen führt v.a. eine Variation der Porosität zu einer starken Änderung des elektrischen Widerstands. Für Bauteile der Mikrotechnik nimmt der Einfluss der Porosität im Vergleich zu Makrobauteilen zu, da das Verhältnis von Bauteil zu Porengröße in der Regel abnimmt. Wird ein poröser Werkstoff aus einer leitfähigen und einer isolierenden Komponente betrachtet, so wird der nicht zur Leitfähigkeit beitragende Anteil durch die Poren erhöht. Der Einfluss auf die Leitfähigkeit wird dann in noch größerem Maße als bei einphasigen Materialien durch die Anzahl, die Größe und die Verteilung der Poren bestimmt, so dass die Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften mit zunehmender Porosität abnimmt. Im Hinblick auf den Einsatz als Heizelement kann sich das Porenvolumen ungünstig auswirken, falls einzelne Poren oder Porenhäufungen zu Leitungsquerschnittsverringerungen führen und es zu lokalen Überhitzungen an diesen Stellen kommt. Besonders anfällig sind dabei wiederum die feinen Strukturen der Mikrotechnik. Die oben genannten Probleme verdeutlichen die Notwendigkeit von dichten Gefügen v.a. für Anwendungen in der Mikrotechnik.

Die Siebdrucktechnik ist ein Verfahren, bei dem die Herstellung von dichten Gefügen im Vergleich zu anderen keramischen Formgebungsverfahren (z.B. Trockenpressen oder Foliengießen) erschwert ist. Verantwortlich dafür ist die behinderte Schwindung der Schichten in lateraler Richtung, hervorgerufen durch das nicht schwindende Substrat, so dass die Verdichtung in vertikaler Richtung erfolgen muss. Hinzu kommt die Schwierigkeit,

dass der in den üblichen Pastenrezepturen enthaltene hohe Polymeranteil eine vollständige Annäherung der Partikel beim Trocknen verhindert. Die Folge ist ein Grünkörper niedriger Dichte, dessen Porosität beim anschließenden Entbindern und Sintern nur schwer zu schließen ist. Während bei glashaltigen Pasten dieses Problem durch ein viskoses Fließen des Glasanteils kompensiert werden kann, muss im Falle von glasfreien, keramischen Pasten der Porenraum über Diffusionsprozesse geschlossen werden. Dies kann nur gelingen, wenn bereits vor dem Sintern eine ausreichende Annäherung der Partikel erreicht wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurden hohe Gründichten dadurch erreicht, dass ein möglichst hoher Feststoffgehalt und ein möglichst niedriger Polymergehalt in den Pasten eingestellt wurde. Der Feststoffgehalt und der Polymergehalt können jedoch nicht beliebig erhöht bzw. reduziert werden. Bei zu hohen Feststoffgehalten und zu niedrigen Polymergehalten geht die Druckbarkeit der Pasten verloren, so dass diese beiden Größen exakt eingestellt und optimiert werden mussten.

5.1.2 Dispergierung der keramischen Pulver

Grünkörper hoher Dichte können mit keramischen Nassformgebungsverfahren dann erreicht werden, wenn es gelingt, die keramischen Partikel homogen im flüssigen Medium zu dispergieren (Kapitel 2.2.1). Die beiden, auf Grund ihres geringen Dampfdrucks für den Einsatz in Siebdruckpasten geeigneten und auch in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel Terpeneol und Butylcarbitolacetat (BCA) (Kapitel 2.3.1) besitzen eine sehr geringe Polarität. Daraus resultieren hohe van der Waals-Kräfte zwischen Partikeln, die in diesen Lösungsmitteln homogen verteilt werden sollen, so dass zur Dispergierung sterische Stabilisatoren notwendig sind (Kapitel 2.2.1). Zusätzlich muss Energie in die Suspension eingetragen werden, damit agglomerierte Partikel vereinzelt werden können und neue, für das Dispergiermittel zugängliche, Oberflächen geschaffen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu ein Ultraschallfänger verwendet. Dieses Verfahren hat sich in der Keramik bewährt [Suz 01] und ermöglichte zusätzlich die Verarbeitung von kleinen Probenmengen, was wegen der sehr geringen benötigten Materialmengen beim Siebdruck von Mikrostrukturen von Vorteil war.

Da der Hauptbestandteil der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Siebdruckpasten Al_2O_3 und das Standardlösungsmittel beim Siebdruck Terpeneol ist, wurden sterische Stabilisatoren, die eine möglichst gute Dispergierung von Al_2O_3 in Terpeneol ermöglichen, gesucht. In dieser Arbeit wurden vier Dispergiermittel mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und Molekulargewichten getestet. In die nähere Auswahl wurden Substanzen genommen, die laut Literatur entweder zur Dispergierung von keramischen Pulvern in organischen Medien geeignet sind [Mor 97], oder speziell zur Dispergierung in terpeneolhaltigen Siebdruckpasten eingesetzt wurden [Thi 00]. Die zur Beurteilung verwendete Viskosimetrie weist dem

kommerziellen Produkt Hypermer KD-1 der Firma ICI die beste Dispergierwirkung zu (Kapitel 4.1.2.2). Es zeigt im Vergleich mit den anderen Substanzen die größte Herabsetzung der Viskosität im gesamten Scherratenbereich, sowie newtonsches Fließverhalten. Der optimale Dispergiermittelgehalt beträgt 1 mg/m^2 Pulveroberfläche. Bei diesem Gehalt zeigt die Viskosität ein Minimum. Bei niedrigeren Gehalten reicht die Dispergiermittelkonzentration nicht aus, um die Partikeloberfläche zu belegen und die Teilchen an ihrer Annäherung zu hindern.

Die hergestellten Al_2O_3 -Suspensionen erlauben eine maximale Feststoffbeladung von 50 vol% mit dem bei den Versuchen eingesetzten Al_2O_3 -Pulver Alcoa A16SG, ohne dass die Fließfähigkeit verloren geht. Wird eine solche Dispersion getrocknet, so besitzt der Grünkörper auf Grund des deflockulierten Zustands und des damit guten Packungsvermögens eine hohe Dichte. Für den Siebdruck sind diese Suspensionen ohne weitere Modifizierung jedoch nicht geeignet, da die rheologischen Anforderungen an eine Siebdruckpaste wesentlich komplizierter sind und über ein einfaches Fließen hinaus gehen (Kapitel 2.3.2). Die Dispergierung ist allerdings Voraussetzung für die Herstellung von Siebdruckschichten hoher Dichte.

Ebenfalls bezüglich der anderen in dieser Arbeit eingesetzten Pulver Si_3N_3 , TiN und ITO, weist das ausgewählte Dispergiermittel Hypermer KD-1 gute Dispergierwirkung in terpineolhaltigen Suspensionen auf, wie durch Viskositätsmessungen gezeigt werden konnte (Kapitel 4.1.2.2). Da es sich darüber hinaus auch zur Dispersionsherstellung mit dem Lösungsmittel BCA eignet, wurde es als Dispergiermittel für alle hergestellten Pasten eingesetzt.

5.1.3 Herstellung der Siebdruckpasten durch Polymerzugabe

Durch Zugabe von Polymerlösungen wurden aus den deflockulierten Suspensionen Siebdruckpasten hergestellt, die den siebdruckspezifischen Anforderungen an Strukturviskosität, Fließgrenze und Thixotropie genügen (Kapitel 5.2). Die Zugabe der Polymere muss in gelöster Form erfolgen, da Moleküle dieser Größe sich in der Suspension nachträglich nicht vollständig lösen lassen. Bei der Einstellung der rheologischen Eigenschaften kommt es damit zwangsläufig zu einer Erniedrigung des Feststoffgehalts in der Suspension. Die zur Einstellung des rheologischen Verhaltens nötigen Polymere sind mit Molekulargewichten im Bereich von 50000 bis 100000 g/mol wesentlich größer, als die zur Dispergierung verwendeten Stabilisatoren (kleiner 1000 g/mol). Die langkettigen Polymere ermöglichen die Bildung von Netzwerkstrukturen (Coagulation) in keramischen Suspensionen (Kapitel 2.2.1), was zwar im Hinblick auf hohe Gründichten nachteilig, jedoch für die Herstellung von Siebdruckpasten notwendig ist (Kapitel 2.3). Der Aufbau solcher Strukturen kann durch die Anlagerung der Polymere an den Partikeloberflächen, bei gleichzeitiger Brückenbildung zwischen benachbarten Partikeln, erreicht werden. Die

Auswahl einer geeigneten Polymerlösung erfolgte primär für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Siebdruckpasten mit 25 vol% TiN-Gehalt. Das Al_2O_3 -Pulver Alcoa A16SG und das TiN-Pulver H.C.Starck Grade C wurden dabei verwendet. Für den Druckvorgang am geeignetsten hat sich eine Polymerlösung aus Terpeneol und Ethylcellulose herausgestellt (Kapitel 5.2).

5.1.4 Gründichten

Die mit dieser Polymerlösung hergestellten Pasten ermöglichen Schichten mit hohen Gründichten von ca. 60 % der theoretischen Dichte (Kapitel 4.2.4), was ausschlaggebend für die Herstellung dicht gesinterter Keramiksichten ist.

Das für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten (25 vol% TiN) ausgewählte Siebdruckmedium Terpeneol/Ethylcellulose/Hypermer KD-1 wurde für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten mit unterschiedlichem TiN-Gehalt, für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten mit unterschiedlichen Al_2O_3 -Pulvern, für $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Pasten mit unterschiedlichem TiN-Gehalt und ITO-Pasten angewendet (Kapitel 4.1.2). Dabei wurden der Feststoff-, der Ethylcellulose- und der Dispergiermittelgehalt für die jeweiligen Pulver angepasst. Getrocknete ITO-Siebdrucksichten besitzen ähnlich hohe Gründichten wie die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten. Die Gründichten der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten lagen mit knapp 50 % deutlich darunter (Kapitel 4.2.4).

5.1.5 Verdichtung der Schichten (Sintern)

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten

Neben der Gründichte ist die Sinteraktivität der Pulver für die Dichte der gesinterten Schichten von Bedeutung. Feine Pulver besitzen in der Regel eine größere Oberfläche und sind deshalb sinteraktiver. Auf der anderen Seite nimmt mit zunehmender Pulverfeinheit und spezifischer Oberfläche auch der zur Benetzung nötige Organikanteil zu [Ree 95], so dass nur geringere Feststoffgehalte in den Pasten realisiert werden können. In Kapitel 4.1.2.6 wurden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Siebdruckpasten (25 vol% TN) mit drei Al_2O_3 -Pulvern verschiedener Korngröße hergestellt. Die siebgedruckten, getrockneten und gesinterten Schichten zeigen, entsprechend der Partikelgröße und Pulveroberfläche, ein unterschiedliches Verdichtungsverhalten (Kapitel 4.3.2.1). Da die Keramiken drucklos gesintert wurden, erfolgt die Verdichtung nur auf Grund der Sinteraktivität von Al_2O_3 . Das verwendete TiN-Pulver zeigt unter diesen Bedingungen keine Sinteraktivität (Kapitel 2.5.2.1). Das nanoskalige Al_2O_3 -Pulver Taimei TM-DAR ermöglicht als einziges der verwendeten Al_2O_3 -Pulver die komplette Verdichtung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten bei 1600 °C und einer Sinterzeit von 60 min. Bei einer Temperatur von 1850 °C und einer Sinterzeit von 10 min können zusätzlich die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten mit dem Al_2O_3 Alcoa A16SG verdichtet werden. Die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten mit dem größten der verwendeten Al_2O_3 -Pulver, Baikowski Malakoff RC-LS, ließen sich hingegen auch unter diesen Bedingungen nicht verdichten.

Da die Verwendung von Alcoa A16SG bei gleicher Nassschichtdicke, auf Grund des niedrigeren Lösungsmittelgehalts in der Paste, dickere Schichten im Vergleich zu der Paste mit Taimei TM-DAR liefert, wurde es als geeignetes Matrixmaterial für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten ausgewählt.

Da TiN nicht zur Verdichtung des Werkstoffs beiträgt, wird die Herstellung dichter Gefüge mit zunehmendem TiN-Gehalt immer schwieriger. Bei höheren TiN-Gehalten (z.B. 50 vol%) reichen die vorhandenen Al_2O_3 -Körner nicht aus, um die Poren des Grünkörpers zu schließen, so dass in der gesinterten Schicht eine Restporosität verbleibt.

Die Verdichtung von siebgedruckten Schichten wird durch die Verwendung eines mitschwindenden Substrats auf Grund der zusätzlichen lateralen Schwindung erleichtert (Kapitel 2.1.1). Beim Drucken auf keramische Grünfolie kann dieser Effekt ausgenutzt werden. Grünfolien eignen sich als Trägermaterial für den Siebdruck, da der enthaltene polymere Binder die Porosität der Grünfolie herabsetzt und die Pulverteilchen in der Folie bindet, so dass eine ausreichende Festigkeit des Trägers für den Siebdruckvorgang besteht. Sowohl eine kommerzielle, als auch eine selbstentwickelte Al_2O_3 -Grünfolie wurden als Träger für siebgedruckte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten getestet (Kapitel 4.3.2.1). Für die selbstentwickelte Folie wurde ein sehr feines und damit sinteraktives Al_2O_3 -Pulver gewählt. Für die kommerzielle Folie lagen die laut Hersteller empfohlenen Sintertemperaturen bei 1650 bis 1700 °C. Als Schichtmaterial wurde eine $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Mischung (Al_2O_3 : Alcoa A16SG) mit 25 vol% TiN-Gehalt eingesetzt. Ziel der Untersuchungen war eine Reduzierung der Sintertemperatur von 1850 °C, wie sie beim Sintern der gleichen Pulvermischung auf nicht schwindenden Trägern erforderlich ist (siehe oben), auf Temperaturen um 1600 °C. Auf diese Weise könnten Prozesskosten reduziert werden, was für den industriellen Einsatz des Materials vorteilhaft wäre. Nach dem Sintern bei 1600 °C für 60 min führte der Einsatz der selbstentwickelten Folie zu einer fast vollständigen Verdichtung der Schicht. Die Verwendung des kommerziellen Produkts liefert bei dieser Temperatur eine Schicht mit porösem Gefüge. Ursache ist die hohe Sinteraktivität des in der selbstentwickelten Folie eingesetzten Pulvers, welches eine Verdichtung bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zur kommerziellen Folie erlaubt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl bei Verwendung von bereits gesinterten Al_2O_3 -Trägern, als auch bei Verwendung von mitschwindenden Al_2O_3 -Grünfolien, nach einer Optimierung der Pasten dichte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten erzeugt werden können. Der Einsatz der Cofiring-technik kann dabei die Verdichtung der Schichten erleichtern und die Sintertemperaturen reduzieren.

- $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten

Die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten ließen sich auf gesinterten Si_3N_4 -Trägern nicht komplett verdichten (Kapitel 4.3.2.2). Die Schichten mit 50 vol% TiN-Gehalt besaßen nach dem Sintern bei 1900 °C für 30 min bei 1 bar Stickstoffüberdruck ein sehr poröses Gefüge. Die Schichten mit 25 vol% wiesen eine geringere Porosität auf. Eine höhere Sinter Temperatur, welche zur weiteren Verdichtung beitragen könnte, ist auf Grund der Zersetzung von Si_3N_4 bei ca. 1900 °C unter Normaldruck nicht möglich (Kapitel 2.5.2.2). Ursache für die schlechte Verdichtung der Schichten ist zum einen die trotz der Zugabe von Sinterhilfsmitteln niedrige Sinteraktivität des Pulvers und zum anderen die hohe Porosität der Schichten nach dem Trocknen (Kapitel 4.2.4). Die Porosität könnte durch die Wahl eines geeigneteren Si_3N_4 -Pulvers, z.B mit kleinerer Pulveroberfläche, reduziert werden. Höhere Sinterdichten könnten auch durch Verwendung von Si_3N_4 -Grünfolien als Trägermaterial oder durch Wahl leichter zu sinternder Si_3N_4 -Pulverqualitäten erreicht werden.

- ITO-Schichten

Die auf gesinterte Al_2O_3 -Träger gedruckten ITO-Schichten ließen sich trotz der mit den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten vergleichbaren hohen Gründichte (Kapitel 4.2.4) ebenfalls nicht komplett verdichten. Die Ursache dafür ist, trotz Verwendung des sehr feinen Pulvers, die im Vergleich zu Al_2O_3 niedrigere Sinteraktivität von ITO. Auf Grund der unterschiedlichen Sinter Temperaturen von Al_2O_3 und ITO ist die Verwendung von Al_2O_3 -Grünfolien als Trägermaterial nicht möglich (Kapitel 3.5).

Somit konnte gezeigt werden, dass das generelle Ziel möglichst dichte, siebgedruckte Keramikschichten herzustellen, und zwar aus den Materialien

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$
- $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$
- ITO

sich erreichen lässt durch:

- Auswahl geeigneter Pulver
- Auswahl eines geeigneten Dispergiermittels
- Auswahl einer geeigneten Polymerlösung

Dabei wurde der Feststoffgehalt so hoch wie möglich und der Polymergehalt so hoch wie nötig eingestellt. Von den in dieser Arbeit untersuchten Materialien lassen sich siebgedruckte Schichten aus der Mischkeramik $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ sogar bei Verwendung nicht schwindender Substrate komplett verdichten. Die Gefüge der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ und der ITO-Schichten besitzen eine gewisse Restporosität. Dennoch sind die entwickelten Schichten prinzipiell zur

Herstellung elektrisch leitfähiger Ausgangsstrukturen für mikrostrukturierte Heizelemente geeignet.

5.2 Entwicklung keramischer Siebdruckpasten im Hinblick auf ein optimales Druckverhalten

Neben dem Gefüge siebgedruckter Schichten ist die Schichtgeometrie und die Schichttopographie der Schichten von Bedeutung. Variationen in der Schichtdicke und eine inhomogene Schichttopographie beeinflussen den Schichtwiderstand von siebgedruckten Schichten stark. Eine definierte Linienbreite ist v.a. beim Drucken von nah beieinander liegenden Strukturen wichtig, damit ein Ineinanderfließen der Schichten verhindert werden kann. Die Herstellung von Schichten mit homogener Oberfläche und definierter Schichtgeometrie stellt hohe rheologische Anforderungen an die Siebdruckpasten (Kapitel 2.3.2). Im Folgenden wird auf den Zusammenhang zwischen Pastenrheologie und Schichtgeometrie bzw. -topographie eingegangen.

Während in Kapitel 5.1 der Schwerpunkt auf der Herstellung dichter Schichten lag, wird in diesem Abschnitt die Pastenentwicklung bezüglich der Einstellung des optimalen Druckverhaltens diskutiert. Da die Pastenentwicklung v.a. im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ durchgeführt wurde, stehen diese Pasten in diesem Abschnitt im Vordergrund. Bei den in Kapitel 5.2.1-5.2.3 besprochenen Pasten wurde immer die gleiche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pulvermischung verwendet (25 vol% TiN, Al_2O_3 : Alcoa A16SG, TiN: H.C.Starck Grade C), so dass der Einfluss von Korngröße und Pulveroberfläche konstant gehalten wurde.

5.2.1 Kommerzielle Siebdruckmedien

Die Herstellung von Pasten, basierend auf drei verschiedenen kommerziellen Siebdruckmedien, ist in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Während die Produkte C43 (Zschimmer & Schwarz) und Siebdrucköl Nr.221 (W.C. Heraeus) für Siebdruckfarben entwickelt wurden, stammt das Siebdruckmedium ESL403 von einem Hersteller, der Pasten für die Mikroelektronik entwickelt (Electro Science Lab). Die Siebdruckmedien wurden im Hinblick auf ihre Eignung für eine möglichst rückstandsfreie Polymerpyrolyse ausgewählt (Kapitel 4.1.1). Die maximalen Feststoffgehalte lagen bei C43 und Nr.221 mit 35 vol% deutlich höher als bei ESL403, womit nur 25 vol% realisiert werden konnten. Der niedrige Feststoffgehalt der Paste basierend auf ESL403 ist dadurch bedingt, dass die Einarbeitung der Pulver schon bei niedrigen Feststoffgehalten zur Ausbildung einer hohen Fließgrenze führte. Eine weitere Pulverzugabe ist daher nicht sinnvoll, da die Druckbarkeit verloren geht. Möglicherweise wurde das Medium für gröbere Pulver mit kleinerer Oberfläche entwickelt, die zu einem geringeren Ansteifen der Paste führen. Nach dem Druck der drei Pasten und anschließender Trocknung war nur eine geringe Tendenz zur Linienverbreiterung erkennbar (Kapitel 4.2.2). Jedoch war die Oberflächenstruktur der Pasten mit C43 und Nr.221 nicht

zufriedenstellend (Kapitel 4.2.3). Die Oberflächen zeigen deutliche Spuren der Siebe, selbst bei Verwendung der feinen 400 mesh Siebe. Erklären lässt sich die strukturierte Oberfläche mit der fehlenden Thixotropie der Siebdruckpasten (Kapitel 4.1.1). Nach dem Druck wird die Netzwerkstruktur in der Paste zu schnell wieder aufgebaut und damit die Viskosität zu schnell erhöht, so dass ein Ausgleich der durch die Siebdrähte verursachten Spuren nicht komplett stattfinden kann. Die Oberflächenqualität der Schichten auf Basis von ESL403 war deutlich besser, jedoch ist der Feststoffgehalt mit 25 vol% in der Paste zu niedrig, um ausreichend dichte Schichten zu erhalten.

5.2.2 Selbstentwickelte Siebdruckmedien

Die nicht zufriedenstellenden Druckergebnisse bei Verwendung der kommerziellen Medien machten eine eigene Pastenentwicklung notwendig. Zusätzlich kann dadurch besser Einfluss auf das Gefüge der Schichten genommen werden (Kapitel 5.1). Für die Pastenherstellung wurden mit Hypermer KD-1 dispergierte, terpeneolhaltige Al_2O_3 -Suspensionen mit drei verschiedenen Polymerlösungen Terpeneol/Ethylcellulose, Terpeneol/Polyvinylbutyral (PVB) und Terpeneol/Polyacrylat versetzt. Zusätzlich wurde eine ebenfalls mit Hypermer KD-1 dispergierte butylcarbitolacetathaltige Al_2O_3 -Suspension mit einer Lösung aus Ethylcellulose in Butylcarbitolacetat (BCA) versetzt.

- Auswahl prinzipiell geeigneter Siebdruckmedien

Durch die Zugabe von Polymeren wurde versucht, eine netzwerkartige Struktur in den Suspensionen zu erzeugen. Die Wirkungsweise der Polymere hängt dabei von den funktionellen Gruppen des Polymers, dem verwendeten Lösungsmittel und der Art der Partikel ab (Kapitel 2.2.1). Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Polymeren ließen sich solche Netzwerke mit PVB (Pioloform BM18) und Ethylcellulose in Suspensionen mit Terpeneol und BCA aufbauen, während das Polyacrylat (Paraloid B-66) sich für diesen Zweck nicht eignete (Kapitel 4.1.2.3). Eine netzwerkartige Struktur in den Suspensionen ist an einer Fließgrenze und an strukturviskosem Verhalten zu erkennen. Das PVB bildet nur bei geringen Polymergehalten das gewünschte Netzwerk in Terpeneol aus, bei höheren Gehalten gehen Fließgrenze und Strukturviskosität verloren. Die Ethylcellulose bildet in den Suspensionen ein wesentlich stärkeres Netzwerk aus, was an dem starken Ansteifen der Suspensionen schon bei geringen Ethylcellulosegehalten (hohe Fließgrenze) zu erkennen ist. Eine Abnahme der Fließgrenze findet im Vergleich zum PVB erst bei wesentlich höheren Polymerkonzentrationen statt. Dies ist ein Vorteil, da so zur Einstellung des optimalen rheologischen Verhaltens die Polymerzugabe über einen größeren Konzentrationsbereich variiert werden kann. Erklären lässt sich das rheologische Verhalten der ethylcellulose- und PVB-haltigen Suspensionen durch das Adsorptionsverhalten der Polymere an den Partikeloberflächen. Zunächst findet eine Anlagerung der polaren Polymergruppen an den

polaren Partikeloberflächen statt. Mit zunehmender Polymerkonzentration nimmt der Anteil an nichtadsorbierten Molekülen zu. Diese Zunahme führt zum Abbau der Netzwerkstruktur, da die Partikel dann nicht mehr über Polymerbrücken verbunden sind.

Ethylcellulose zeigt im Vergleich zu PVB ein schlechteres Zersetzungsverhalten unter Stickstoffatmosphäre (Kapitel 4.1.2.1). In der Literatur wird deshalb häufig auf den Einsatz von Ethylcellulose in Pastenrezepten verzichtet, wenn die Materialien der Pasten in sauerstofffreier Atmosphäre verdichtet werden müssen [Whi 89, Kuo 91]. Da die hier eingesetzten Polymermengen sehr gering sind und kein negativer Einfluss auf die relevanten Eigenschaften der Schichten festgestellt werden konnte, ist dieser Nachteil zu tolerieren.

- Rheologie und Druckbarkeit der Pasten basierend auf selbstentwickelten Siebdruckmedien

Mit Hilfe der drei prinzipiell als Siebdruckmedium geeignet erscheinenden Polymerlösungen aus Terpeneol/Ethylcellulose, Terpeneol/PVB und BCA/Ethylcellulose wurden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Siebdruckpasten (25 vol% TiN) hergestellt. Da die Pasten mit dem Ziel optimiert wurden bestmögliche Druckeigenschaften zu zeigen, unterscheiden sie sich bezüglich Feststoff- und Polymergehalt erheblich voneinander (Kapitel 4.1.2.4). Die Paste basierend auf Terpeneol/PVB hat mit 40 vol% den höchsten Feststoff- und mit 0,4 m% den niedrigsten Polymergehalt, zeigt jedoch bezüglich der Oberflächenqualität und der Linienverbreiterung nach dem Siebdruck ein nicht zufriedenstellendes Ergebnis. Die Siebdrahtspuren sind nach dem Trocknen deutlich zu erkennen (Kapitel 4.2.3). Gedruckte Linien zeigen eine deutliche Linienverbreiterung (Kapitel 4.2.2). Die Paste besitzt im hohen Scherratenbereich, auf Grund des geringen Polymergehalts eine sehr niedrige Viskosität.

Die Einstellung der Gleichgewichtsdicke einer Flüssigkeit auf einem Substrat wird v.a. durch die Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit bestimmt [Ree 95]. Dieser Prozess erfordert eine gewisse Zeit. Für die gedruckten Schichten wurde festgestellt, dass die Linienverbreiterung schon unmittelbar nach oder während des Druckvorgangs stattfindet. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass unmittelbar vor oder nach dem Kontakt des Siebes bzw. des Fotopolymerfilms mit dem Substrat, die während des Siebdurchgangs verflüssigte Paste unter dem Fotopolymerfilm herausgedrückt wird. Für diese Vermutung spricht, dass eine Linienverbreiterung v.a. bei Pasten gefunden wurde, die im hohen Scherratenbereich sehr flüssig sind.

Die Paste basierend auf BCA/Ethylcellulose hat mit 31 vol% den niedrigsten Feststoff- und mit 1,9 m% den höchsten Polymergehalt. Getrocknete Schichten besitzen zwar eine homogene Schichtoberfläche (Kapitel 4.2.3), jedoch verläuft die Paste nach dem Druck stark (Kapitel 4.2.2). Die Paste besitzt, wie die Paste auf Basis von Terpeneol/PVB, eine sehr geringe Viskosität im hohen Scherratenbereich. Während die Viskosität im niedrigen Scherratenbereich auf Grund der Wechselwirkung zwischen Ethylcellulose und keramischem

Pulver hoch ist, ist im hohen Scherratenbereich die Pastenviskosität trotz des hohen Polymergehalts sehr niedrig (Kapitel 4.1.2.4). In diesem Bereich ist die Wechselwirkung der Ethylcellulose mit dem Pulver geringer, so dass die Viskosität der Paste hauptsächlich durch die geringe Viskosität von BCA (Kapitel 4.1.2.1) bestimmt wird.

Nur mit dem Siebdruckmedium Terpeneol/Ethylcellulose ließen sich gute Druckergebnisse erzielen. Die Paste mit einem Feststoffgehalt von 33 vol% und einem Polymergehalt von 1,3 m% zeigte kaum Linienverbreiterung (Kapitel 4.2.2) und lieferte gleichzeitig homogene Schichtoberflächen (Kapitel 4.2.3). Sie besitzt im Gegensatz zu den beiden zuvor diskutierten Pasten eine höhere Viskosität im hohen Scherratenbereich (Kapitel 4.1.2.4).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Siebdruckmedium Terpeneol/Ethylcellulose sich bezüglich Schichtoberfläche und Linienverbreiterung am besten für die Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Siebdruckpasten eignet.

5.2.3 Einstellung der optimalen Druckeigenschaften durch Variation des Feststoff- und des Polymergehalts am Beispiel von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ Pasten

Im Folgenden wird die Einstellung der optimalen Druckeigenschaften am Beispiel der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten auf Basis von Terpeneol/Ethylcellulose durch Veränderung des Feststoff- und des Polymergehalts diskutiert (Kapitel 4.1.2.6). Ein zu hoher Feststoffgehalt (42 vol%) und zu geringer Polymergehalt (0,1 m%) führt zu Pasten, die keine ausreichende Thixotropie besitzen, d.h. die Siebdrahtspuren können nach dem Druck nicht verlaufen (Kapitel 4.2.3). Die Paste besitzt auf Grund des geringen Polymergehalts im hohen Scherratenbereich eine niedrige Viskosität, was wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben zu einer ungewünschten Linienverbreiterung führt (Kapitel 4.2.2). Ein niedriger Feststoffgehalt (25 vol%) und hoher Polymergehalt (1,6 m%) führt zu einer noch stärkeren Linienverbreiterung (Kapitel 4.2.2). Bei dieser Paste macht sich zusätzlich die sehr niedrige Fließgrenze und die geringe Viskosität im niedrigen Scherratenbereich bemerkbar. Positiv fällt bei dieser Paste die sehr glatte Oberfläche der siebgedruckten Schichten bei Verwendung der feinen 400 mesh Siebe auf (Kapitel 4.2.3, Abbildung 4.2-3), was zum einen an der niedrigen Pastenviskosität und an der niedrigen Fließgrenze, zum anderen an einer ausreichenden Thixotropie liegt. Sie zeigt jedoch bei Verwendung der gröberen 80 mesh Siebe eine sehr strukturierte Oberfläche. Der hohe Polymergehalt dieser Paste erhöht die Klebrigkeit, so dass die Paste nach dem Druck am Edelstahlgewebe haften bleibt. In diesem Fall wird beim Abheben des Siebs vom Substrat nach dem Druck Paste an den Siebdrähten mit nach oben gezogen, so dass eine sehr inhomogene Oberfläche entsteht, die nach dem Druck trotz vorhandener Thixotropie nicht mehr ausgeglichen werden kann. Für die Herstellung dicker Schichten ist sie damit nicht geeignet, da zu deren Herstellung grobmaschige Siebe benötigt werden (Kapitel 2.1.1). Die Paste optimaler Zusammensetzung liegt mit 33 vol% Feststoff- bzw. 1,3 m% Ethylcellulosegehalt zwischen den beiden zuvor angesprochenen Pasten. Sie zeigt als

einzig kaum Linienverbreiterung (Kapitel 4.2.2), da sie sowohl im niedrigen, als auch im hohen Scherratenbereich eine ausreichend hohe Viskosität besitzt. Die homogenen Schichtoberflächen zeigen (Kapitel 4.2.3), dass die Paste sich im Gegensatz zu den anderen Pasten auch für den Siebdruck mit grobmaschigen Sieben (80 mesh) eignet und damit für die Herstellung von dicken Schichten eingesetzt werden kann. Die Paste bleibt nach dem Druck nicht an den Siebdrähten haften und besitzt daneben eine ausreichend hohe Thixotropie. Auch für Schichten, die mit 400 mesh Sieben hergestellt wurden, liefert sie wesentlich homogenere Oberflächen als Schichten, die mit der Paste mit hohem Feststoffgehalt hergestellt wurden. Die Oberflächenqualität ist jedoch bei Verwendung der feinen Siebe etwas schlechter als bei der Paste mit niedrigem Feststoffgehalt. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Oberflächenqualitäten liefern die Ergebnisse der Oszillationsmessungen (Kapitel 4.1.2.6). Die Paste mit 25 vol% verhält sich sowohl bei großer Deformation (Druckvorgang) als auch bei geringer Deformation (Filmbildung) flüssigkeitsartig, was ein Verfließen der Siebdrahtspuren erleichtert ($\tan(\delta) > 1$). Die beiden Pasten mit höherem Feststoffgehalt zeigen dagegen nur unter hoher Deformation ein flüssigkeitsartiges Verhalten. Bei niedriger Deformation liegt der Speichermodul oberhalb des Verlustmoduls ($\tan(\delta) < 1$), d.h. die Paste verhält sich eher festkörperartig. Jedoch ist bei der Paste mit 33 vol% Feststoffgehalt bei geringer Deformation, also dem für die Filmbildung relevanten Bereich, $\tan(\delta)$ wesentlich größer als bei der Paste mit 42 vol% Feststoffgehalt, d.h. die Paste verhält sich in diesem Bereich weniger festkörperartig, was die homogeneren Schichtoberflächen erklärt. Aus den rheologischen Untersuchungen konnten allerdings keine Rückschlüsse auf die Klebrigkeit der Pasten gezogen werden, was für die Verwendung von größeren Sieben (z.B. 80 mesh) interessant wäre.

Die Paste auf Basis von Terpeneol und Ethylcellulose mit einem Feststoff- und Ethylcellulosegehalt von 33 vol% bzw. 1,3 m% ist die am besten geeignetste Zusammensetzung bezüglich der Verwendung grober und feiner Siebe.

5.2.4 Entwicklung von Al_2O_3 /TiN-Pasten mit unterschiedlichen TiN-Gehalten

Neben Pasten mit 25 vol% TiN-Gehalt in der Pulvermischung (Kapitel 5.2.3) wurden Pasten mit TiN-Gehalten von 16 bis 70 vol% hergestellt (Kapitel 4.1.2.7). Da zum einen die Wechselwirkungen von TiN-Pulvern in der Paste nicht direkt mit denen von Al_2O_3 -Pulvern zu vergleichen sind und außerdem TiN eine andere Korngröße und Pulveroberfläche besitzt (Kapitel 4.1.2.5), ist für jede Zusammensetzung eine eigene Pastenoptimierung notwendig. In Tabelle 4.1-9 sind die optimierten Zusammensetzungen dargestellt. Die Pasten zeigen ein annähernd ähnliches rheologisches Verhalten (Kapitel 4.1.2.7). Mit abnehmendem TiN-Gehalt nimmt der optimale Feststoffgehalt in der Paste ab. Durch die im Vergleich zum TiN-Pulver höhere Oberfläche des Al_2O_3 -Pulvers wird mehr flüssiges Medium zur Benetzung der Partikel benötigt, was den niedrigeren Feststoffgehalt bei geringeren TiN-Gehalten erklärt.

Aus dem gleichen Grund nimmt der erforderliche Ethylcellulosegehalt in den Pasten zu. Das TiN-Pulver besitzt mit $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$ eine wesentliche kleinere spezifische Oberfläche als das verwendete Al_2O_3 -Pulver ($9,2 \text{ m}^2/\text{g}$), so dass bei hohen TiN-Gehalten weniger Ethylcellulosemoleküle zur Netzwerkbildung nötig sind. Siebdruckpasten mit reinem TiN-Pulver ließen sich nicht herstellen. Die Ethergruppen der Ethylcellulose adsorbieren möglicherweise schlechter an der TiN- als an der Al_2O_3 -Pulveroberfläche.

Trotz der verschiedenen Pulverzusammensetzungen der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten gelang es somit, Pasten mit annähernd identischem rheologischen Verhalten, durch Veränderung des Feststoff- und des Polymergehalts, herzustellen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es in dieser Arbeit gelungen ist keramische Pasten mit guten Druckeigenschaften zu entwickeln durch:

- Auswahl eines geeigneten Siebdruckmediums
- Einstellung des Feststoffgehalts
- Einstellung des Polymergehalts

Die Pasten ermöglichen die Herstellung von Schichten mit homogenen Oberflächen und definierten Linienbreiten, was eine Voraussetzung für reproduzierbare elektrische Eigenschaften ist.

5.3 Die elektrischen Leitfähigkeiten der keramischen Schichten

Die entscheidende physikalische Eigenschaft der in dieser Arbeit hergestellten Schichten ist die elektrische Leitfähigkeit, da sie Voraussetzung für die Herstellung von Heizelementen ist. In dieser Arbeit wurde die sehr gut leitende Nichtoxidkeramik TiN und die ebenfalls gut leitende Oxidkeramik ITO eingesetzt. Da kommerzielle TiN-Pulver keine ausreichende Sinteraktivität zur Herstellung polykristalliner Schichten besitzen, wurde das Pulver in eine sinteraktive Matrix bestehend aus Al_2O_3 oder Si_3N_4 eingebettet. Die so hergestellten Partikelverbundwerkstoffe bieten zusätzlich die Möglichkeit, über den Gehalt der leitfähigen Komponente den Widerstand des Werkstoffs einzustellen (Kapitel 2.5.2).

5.3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten

Siebdruckpasten basierend auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pulvermischungen mit TiN-Gehalten von 16 bis 70 vol% wurden hergestellt und zu ca. $30 \mu\text{m}$ dicken Schichten verdruckt. Nach dem Sintern wurden die Schichtwiderstände bestimmt (Kapitel 4.3.2.1). Bis zu einem TiN-Gehalt von 16 vol% ist das Material elektrisch isolierend. Bei einem Gehalt von 18 vol% wird eine elektrische Leitfähigkeit gemessen ($R_s=100 \Omega/\text{sqr}$). Der Schichtwiderstand nimmt zunächst stark ab, um sich bei hohen TiN-Gehalten einem Grenzwert von $0,2 \Omega/\text{sqr}$ anzunähern. Während es bei TiN-Gehalten bis 25 vol% noch möglich war, dichte Schichten herzustellen, nimmt mit steigendem TiN-Gehalt die Porosität zu, was an den geringeren Al_2O_3 -Gehalten

und der damit verbundenen geringeren Sinteraktivität der Partikelverbunde liegt. Da Poren wie eine zusätzliche isolierende Phase wirken, lässt sich der Widerstand auch zu höheren TiN-Gehalten nicht weiter absenken und liegt somit um ca. eine Größenordnung oberhalb des Wertes von reinem TiN. Das Widerstandsverhaltens des Werkstoffs bei unterschiedlichen TiN-Gehalten kann durch die Perkolationstheorie erklärt werden (Gleichung 4.3-1). In dieser Arbeit wurde eine Perkolationsschwelle von ca. 16 % für siebgedruckte, ca. 30 μm dicke Schichten ermittelt, was mit dem in der Arbeit von Winter [Win 98] für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Volumenkörper ermittelten Wert übereinstimmt. Eine Perkolationsschwelle um 16 % wurde auch bei Gefügen anderer Werkstoffe mit ungefähr gleichgroßen Körnern und isotroper Kornform von leitfähiger und isolierender Phase gefunden [McL 90]. Neben dicken Schichten (30 μm) wurden auch dünne Schichten hergestellt. Die dünnsten, mit den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Siebdruckpasten herstellbaren Schichten, hatten eine Dicke von ca. 5 μm . Die experimentell bestimmte Perkolationsschwelle dieser Schichten lag bei 22 vol% (Kapitel 4.3.3). Diese gegenüber den 30 μm dicken Schichten erhöhte Perkolationsschwelle kann mit der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Erhöhung der Perkolationsschwelle für zweiphasige Kugelmischungen beim Übergang von drei- auf zweidimensionale Gitter erklärt werden. Sie ist zum einen von der Dimensionalität des Gitters und zum anderen von der Art der Kugelpackung abhängig. Die Perkolationsschwelle nimmt mit zunehmender Dimensionalität und Packungsdichte auf Grund der zunehmenden Koordinationszahl ab (Kapitel 2.4.2). Für hexagonal dichteste Kugelpackungen liegt die Perkolationsschwelle für dreidimensionale Gitter bei 19,8 %, was der bei realen Gefügen gefundenen Perkolationsschwelle von 16 vol% am nächsten kommt (zum Vergleich: die Perkolationsschwelle für die kubisch primitive Kugelpackung liegt bei 24,5 %) (Kapitel 2.4.2). In zwei Dimensionen liegt die Perkolationsschwelle für eine dichtest gepackte Kugelmischung bei 50 % (zum Vergleich: die Perkolationsschwelle für eine quadratische Anordnung liegt bei 59,3 %). Bei den experimentell hergestellten dünnen Schichten wird die Schichtdicke aus durchschnittlich 5 Körnern gebildet (Kapitel 4.3.3). Die Modellrechnungen für den Übergang von zwei auf drei Dimensionen für dichtest gepackte Kugelmischungen haben für 5 Kugellagen eine Perkolationsschwelle von 25 % ergeben. Damit liegen die berechneten Perkoalitionsschwellen von 20 % (dreidimensionaler Fall) und von 25 % (5 Kugellagen) oberhalb der im Experiment gefundenen Werte von 16 % bzw. 22 %. Reale Gefüge sind nicht exakt durch einer hexagonal dichteste Kugelpackung (Koordinationszahl: 12) beschreibbar, jedoch liefert das Modell eine gute Annäherung.

Die Ergebnisse zeigen, dass für die elektrische Leitfähigkeit neben der Kontrolle des Gehalts an leitfähiger Phase die Dicke der Schichten von Bedeutung ist. Dünne Schichten sind erst bei höheren Gehalten an TiN elektrisch leitfähig, was bei der Wahl des Gehalts an TiN in den Pulvermischungen berücksichtigt werden muss.

5.3.2 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten

Die bisher diskutierten Ergebnisse wurden im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ ermittelt. Prinzipiell lassen sich die Ergebnisse auf das System $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ übertragen, da auch dieser Werkstoff aus nahezu gleichgroßen Körnern von leitender (TiN) und nichtleitender (Si_3N_4) Phase besteht und das gleiche TiN-Pulver verwendet wurde, wie bei den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten. Es konnten Schichten mit 25 vol% und 50 vol% TiN-Gehalt auf Si_3N_4 -Trägern hergestellt werden, die sich um mehr als eine Größenordnung bezüglich ihres Schichtwiderstands unterschieden (Kapitel 4.3.2.2). Die Widerstände der Schichten schwankten von Sintergang zu Sintergang stark und bei einigen Sintergängen waren Schichten mit 25 vol% TiN in der Pulvermischung sogar nicht leitfähig. Eine Ursache für die schwer zu kontrollierenden Sintergänge ist die im Vergleich zu den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten höhere Porosität der Schichten. Zusätzlich kommen jedoch noch die Si_3N_4 -spezifischen Abdampfungserscheinungen an der Schichtoberfläche hinzu (Kapitel 2.5.2.2). Das Abdampfen von Si_3N_4 bei hohen Temperaturen (1900 °C) lässt sich trotz des verwendeten Si_3N_4 /Bornitrid-Pulverbetts nicht komplett verhindern. Ein Indiz dafür ist, dass auf gesinterten $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichtoberflächen röntgenographisch kein Si_3N_4 mehr gefunden werden konnte (Kapitel 4.3.1.2). Dies ist ein unerwünschter Effekt, da die siebgedruckten Schichten im Vergleich zum Volumen eine hohe Oberfläche besitzen und damit die Leitfähigkeit in höherem Maße durch das oberflächennahe Gefüge beeinflusst wird, als dies bei Volumenkörpern der Fall ist

Die Einstellung reproduzierbarer Widerstände ist mit drucklosem Sintern nicht zu erreichen. Die Vermeidung von Si_3N_4 -Abdampfungen und höhere Sinterdichten könnten durch Verwendung einer heißisostatischen Presse erreicht werden, was allerdings auf Grund des höheren prozesstechnischen Aufwands für den industriellen Einsatz von Nachteil wäre.

5.3.3 ITO-Schichten

Neben TiN wurde Indium-Zinn-Oxid (ITO) als leitfähiges Material per Siebdrucktechnik auf Al_2O_3 -Substrate aufgebracht. Da das eingesetzte ITO-Pulver sehr feinkörnig ist und ITO im Vergleich zu TiN eine höhere Sinteraktivität besitzt, wurde es einphasig ohne Zugabe einer elektrisch isolierenden Komponente eingesetzt. Gesinterte Schichten zeigen einen Schichtwiderstand von 30 Ω/sqr . Die für Dünnschichten charakteristische optische Transparenz ist bei den hier hergestellten Dickschichten nicht vorhanden, da die Korngröße des Materials in der Größenordnung der Wellenlänge von Licht liegen und es so zu Beugungseffekten kommt und zusätzlich die Schichten noch eine Restporosität besitzen (Kapitel 2.5.2.3).

Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Mischkeramiken ist ITO ein einphasiges Material. Der Widerstand wird damit nur über die Schichtgeometrie (Höhe, Breite, Länge) eingestellt. Die Vorteile von ITO sind zum einen die im Vergleich zu den Mischkeramiken niedrige

Sintertemperatur und zum anderen kann das Material an Luft gesintert werden und ohne Schutzschicht eingesetzt werden, da es keine Oxidationsempfindlichkeit besitzt.

5.4 Heizverhalten mikrostrukturierter, siebgedruckter Keramiksichten

Nach der Charakterisierung der siebgedruckten, gesinterten Schichten werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse des Heizverhaltens der Schichten betrachtet. Zunächst wird ein Vergleich mit bereits existierenden Siebdruckpasten für Heizanwendungen durchgeführt. Anschließend werden die Ergebnisse der in dieser Arbeit auf Basis der entwickelten keramischen Siebdruckpasten hergestellten Heizelemente diskutiert.

5.4.1 Vergleich zwischen eigenen und kommerziellen Pasten zur Herstellung von siebgedruckten Heizelementen

Kommerziell erhältliche, für Heizanwendungen geeignete Siebdruckpasten sind entweder Widerstandspasten oder edelmetallhaltige Leiterpasten (Kapitel 2.1.2). Die Widerstandspasten enthalten einen sehr hohen Anteil an Glaspartikeln, zwischen denen elektrisch leitende Partikel (z.B. RuO_2), verteilt sind. Der Anwendungsbereich dieser Systeme ist wegen der niedrigen Temperaturbeständigkeit der Glasmatrix allerdings auf Temperaturen unterhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ beschränkt. Für höhere Temperaturen werden in der Regel Platinpasten eingesetzt. Diese sind jedoch zum einen sehr teuer und besitzen zum anderen bei Temperaturen um $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nur eine geringe Langzeitstabilität [Lee 98]. Die in dieser Arbeit hergestellten Siebdruckpasten wurden für den mit der Siebdrucktechnik bisher nicht zugänglichen Temperaturbereich um $1000\text{ }^\circ\text{C}$ entwickelt. Die vorgestellten Pasten enthalten weder Metalle noch Gläser, sondern besitzen nach dem Sintern einen vollkeramischen Aufbau. Die eingesetzten Materialien (Al_2O_3 , Si_3N_4 , TiN und ITO) haben hohe Schmelzpunkte und zeigen bis zu ihren Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen keine Phasenumwandlungen, was Voraussetzung für einen Einsatz bei hohen Temperaturen ist (Kapitel 2.5.2).

5.4.2 Substrate zur Herstellung der keramischen Heizelemente

Da die Siebdrucktechnik ein Beschichtungsverfahren ist, sind besonders im Hinblick auf Heizanwendungen neben den Eigenschaften der Schichten auch die der Trägermaterialien wichtig. Das Standardträgermaterial in der Dickschichttechnik ist Al_2O_3 . Es zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit und thermische Stabilität aus. Ein Nachteil ist jedoch die hohe Thermoschockempfindlichkeit. In dieser Arbeit wurde ebenfalls Al_2O_3 als Trägermaterial für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ und ITO-Schichten ausgewählt, da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schichtmaterialien und des Al_2O_3 nahe beieinander liegen (Kapitel 2.5.2 und Kapitel 4.3.5). Al_2O_3 -Substrate ermöglichen darüber hinaus eine sehr gute Bindung der Schichten an das Substrat. Alternativ wurde Si_3N_4 als Trägermaterial mit einer höheren Thermoschockfestigkeit verwendet (Kapitel 2.5.2.2). Wegen der schlechten Haftung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten auf

Si_3N_4 -Substraten wurden alternativ Pasten aus $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ entwickelt, die eine bessere Verbindung zwischen den Schichten und dem Trägermaterial erlauben (Kapitel 4.3.2.1). Durch den deutlich niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si_3N_4 , im Vergleich zu TiN (Kapitel 2.5.2.2), sind die thermischen Spannungen beim Betrieb als Hezelement sowohl in der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Mischkeramik als auch zwischen der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schicht und dem Si_3N_4 -Träger größer als bei Hezelementen bestehend aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten auf Al_2O_3 -Trägern (Kapitel 4.3.5). Während die höhere Substratfestigkeit für Hezeanwendungen von Vorteil ist, sind die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten nachteilig.

5.4.3 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Schichten

Im Hinblick auf das Heizverhalten von Hezelementen ist die Temperaturabhängigkeit des Widerstands der Leitermaterialien wichtig. Wünschenswert ist in der Regel ein positiver Temperaturkoeffizient, da die Hezelemente dann über die Spannung geregelt werden können. Bei einem negativen Temperaturkoeffizienten muss der Strom begrenzt werden, weil sonst die Leiterbahnen auf Grund des mit steigender Temperatur abnehmenden Widerstands immer mehr Strom ziehen und es schließlich zur Überhitzung des Elements kommt. Metalle besitzen positive Temperaturkoeffizienten. Keramiken können je nach Leitfähigkeitsmechanismus entweder positive oder negative Temperaturkoeffizienten aufweisen (Kapitel 2.5.1). TiN , und damit auch die siebgedruckten, gesinterten Schichten aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ und $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, besitzt einen positive Temperaturkoeffizienten (Kapitel 4.3.4). Für die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten liegt der Wert bei ca. 1600 ppm/K, was im Bereich der für Titanitrid in der Literatur angegebenen Werte von 600 bis 3000 ppm/K liegt (Kapitel 2.5.2.1). Im Gegensatz zu den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Schichten, zeigt sich jedoch beim Aufheizen der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Schichten kein reproduzierbares Verhalten des Widerstands. Mit zunehmender Heizdauer steigt der Widerstand immer weiter an. Dieses Verhalten tritt auch beim indirekten Beheizen der Substrate auf einer Heizplatte auf. Daneben wurden Substrate bei 300 °C in einem evakuierten Ofen (10^{-8} bar) für eine Stunde erhitzt. Der Widerstand stieg dabei um den Faktor 100 an. Auf Grund dieser Experimente können Oxidationseffekte oder lokale Überhitzungen, die durch einen Stromfluss hervorgerufen werden, als Ursache für die Widerstandszunahme ausgeschlossen. Eine mögliche Ursache könnten die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si_3N_4 und TiN darstellen, die beim Aufheizen zur Mikrorissbildung führen und damit den Widerstand erhöhen. Die Verifizierung dieser Vermutung konnte im Rahmen der Arbeit allerdings nicht durchgeführt werden. Da ein reproduzierbares Widerstandsverhalten für Hezeanwendungen unabdingbar ist, wurden keine weiteren Untersuchungen zu Hezelementen basierend auf dieser Materialkombination durchgeführt. Die zweite eingesetzte elektrisch leitfähige Keramik ist ITO, eine Oxidkeramik mit negativem Temperaturkoeffizienten (Kapitel 4.3.4). Für die siebgedruckten Schichten wurde ein Temperaturkoeffizient von -700 ppm/K ermittelt, was mit dem von Gregory

[Gre 01] für Dünnschichten ermittelten Wert von -737 ppm/K gut übereinstimmt (Kapitel 2.5.2.3). Auf Grund der großen Bandlücke von ITO (ca. 4 eV) können durch thermische Aktivierung mit zunehmender Temperatur mehr und mehr Elektronen in das Leitungsband gelangen und so die elektrische Leitfähigkeit erhöhen. Dies ist ein Nachteil für den Betrieb als Heizelement, da dieser Effekt eine Strombegrenzung erforderlich macht.

5.4.4 Mechanische Eigenschaften der Schichten und der Verbunde, insbesondere Thermoschockbeständigkeit

Auf Grund der Sprödigkeit von Keramik, stellt die hohe Thermoschockempfindlichkeit eine Schwierigkeit dar, so dass der zur Beheizung des Trägers verwendeten Leiterbahngeometrie große Bedeutung zukommt. In dieser Arbeit wurden verschiedene Heizergeometrien entworfen und getestet.

- Nadelförmiges Heizelement

Das nadelförmige Heizelement (Kapitel 4.4.1) besitzt bezüglich der thermischen Spannungen im Träger eine günstige Geometrie, da sich das Substrat bei Erwärmung der U-förmigen Heizzone ungehindert ausdehnen kann. Das Element wurde unter Verwendung von Al_2O_3 -Substraten und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Siebdruckpasten hergestellt. Auf Grund der Möglichkeit, verschiedene Widerstände in den Schichten über den Titanitridgehalt einzustellen, war es möglich, die Heizzone und die kältere Kontaktzone mit gleichem Leitungsquerschnitt zu drucken. Auf Grund der Oxidationsempfindlichkeit von TiN oberhalb von 400 °C müssen die Leiterbahnen gegen einen Sauerstoffangriff geschützt werden. In dieser Arbeit wurde dazu eine Al_2O_3 -Siebdruckpaste verwendet, die flächig über die Leiterbahnen gedruckt und anschließend gesintert wurde. Auf diese Weise hergestellte Heizelemente lassen sich an Luft bis zu Temperaturen von 1200 °C betreiben. Bei Temperaturen ab ca. 1000 °C treten allerdings vereinzelt Hotspots in der Leiterbahn auf. Dadurch werden thermische Spannungen im Substrat erzeugt, die bei weiterer Temperaturerhöhung bei ca. 1200 °C zum Reißen des Substrats führen. Es ist möglich, das Heizelement direkt mit elektrischen Spannungen von bis zu 20 V zu belasten, ohne dass dabei kritische thermische Spannungen auftreten. Auf diese Weise konnte eine Temperatur von 1000 °C innerhalb von 10 s erreicht werden.

Die hier beschriebenen Nadelheizer lassen sich auch als Heizelemente in Flüssigkeiten einsetzen. Hierzu wurden Versuche in Wasser und in Silikonöl durchgeführt. Auf Grund der im Vergleich zu Luft höheren Wärmeabfuhr muss bei gleicher Temperatur des Heizelements generell eine höhere Leistung erzeugt werden. Bei den durchgeführten Versuchen lagen die maximal erreichbaren Temperaturen dieser Heizelementkonfiguration unterhalb von 300 °C. Ursache hierfür war die Gasblasenbildung (Wasserdampf bzw. Zersetzung des Silikonöls) an der Heizzone, was lokal zu einer schlechteren Wärmeabfuhr führt. Die Folge sind

Überhitzungen und damit thermische Spannungen an diesen Stellen, die zum Bruch des Substrats führen.

Siebdruckstrukturen dieser Konfiguration eignen sich auf Grund ihrer geringen Masse und der damit verbundenen geringen Trägheit als Heiz- und Zündelemente mit sehr kurzen Ansprechzeiten. Auf Grund der streng linearen Widerstandscharakteristik über der Temperatur besteht eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit dieser Strukturen als Temperaturmessfühler.

- Beheizung keramischer Flächen

Während thermische Spannungen beim Nadelheizelement nur lokal auf Grund von heißen Punkten kritisch sind, sind für die Beheizung von Flächen die globalen Spannungsverhältnisse zusätzlich von Bedeutung. Bei der Beheizung von v.a. keramischen Flächen kann eine ungünstige Anordnung der Leiterbahngeometrie dazu führen, dass zu hohe Temperaturgradienten und damit Zugspannungen im Substrat auftreten, die die Festigkeit des Trägermaterials übersteigen und damit zum Bruch führen. Der Einfluss der Leiterbahngeometrie auf die Spannungsverhältnisse in Al_2O_3 -Trägern wurde anhand von scheibenförmigen Substraten mit unterschiedlichen Dicken untersucht (Kapitel 4.4.2.1). Als Schichtmaterial wurde wieder $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ eingesetzt, das zum Schutz vor Oxidation per Siebdruck mit einer Al_2O_3 -Schicht versehen wurde. Während eine nicht optimierte Geometrie schon bei einer Temperatur von $700\text{ }^\circ\text{C}$ zum katastrophalen Bruch führte, konnte durch Optimierung der Leiterbahngeometrie die maximal erreichbare Temperatur auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gesteigert werden. Bei der Optimierung wurde darauf geachtet, dass möglichst keine großen Temperaturgradienten v.a. entlang des Scheibenumfangs und damit keine großen Zugspannungen in Umfangsrichtung entstehen können. Bei der optimierten Geometrie verläuft deshalb eine Heizleiterbahn am Rand des Trägers entlang des Scheibenumfangs. Das Versagen dieser Heizelemente erfolgt nicht katastrophal wie bei der nicht optimierten Struktur, sondern erfolgt wie bei den Heiznadeln ausgehend von Hotspots, die an diesen Stellen zur Rissbildung führen. Die Dicke der Al_2O_3 -Scheiben hat dabei keinen Einfluss auf die erreichbare Temperatur, was durch Versuche an unterschiedlich dicken Scheiben (0,5 bis 3 mm) herausgefunden wurde. Anhand von Modellen wurde in Simulationsrechnungen gezeigt, dass das durch die optimierte Bahngeometrie hervorgerufene globale Spannungsfeld nicht ausreicht, um die Rissbildung zu erklären. Die Rechnungen haben ebenfalls gezeigt, dass eine weitere Veränderung der Leiterbahngeometrie keine weitere Temperatursteigerung der Heizelemente ermöglicht. Als Versagensursache können damit, wie schon bei den Nadelheizern, lokale Spannungserhöhungen an den auftretenden Hotspots, die sich mit dem globalen Spannungsfeld überlagern, angesehen werden. Ursache der Hotspots können zum einen Querschnittsverringerungen (Poren, Schicht-

dickenschwankung) oder aber auch lokale Oxidationen auf Grund einer an diesen Stellen fehlerhaften Oxidationsschutzschicht sein.

Die optimierte Leiterbahngeometrie wurde auch zur Herstellung von ITO-Heizelementen auf den zuvor beschriebenen Al_2O_3 -Scheiben verwendet (Kapitel 4.4.2.2). In diesem Fall mussten die Versuche auf Grund des negativen Temperaturkoeffizienten von ITO mit Strombegrenzung durchgeführt werden. Eine Oxidationsschutzschicht war in diesem Fall auf Grund der Oxidationsbeständigkeit des Materials nicht notwendig. Die maximal erreichbaren Temperaturen von ca. 1000 °C entsprechen denjenigen, die für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Heizelemente ermittelt wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass es durch Optimierung der Heizstruktur möglich ist, keramische Flächen (Al_2O_3) bis zu Temperaturen von 1000 °C zu beheizen. Die Einsatzmöglichkeiten beheizter Flächen sind vielfältig: beheizte Probenträger (Heiztische für die Mikroskopie), beheizte Sensorelemente (Gassensoren) oder aber auch Zündelemente (z.B. Zigarettenanzünder im Automobil).

5.4.5 Anwendung: Beheizung keramischer Mikroreaktoren

In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, dass eine mögliche Anwendung elektrisch leitfähiger Keramiksichten die Beheizung von keramischen Mikroreaktoren ist. In dieser Arbeit wurde ein Heizkonzept für einen Mikroreaktor aus Al_2O_3 entwickelt. Der zu beheizende Reaktor wurde für Gasphasenreaktionen, die den Einsatz hoher Temperaturen (bis 1000 °C) oder korrosiver Medien erfordern, entwickelt [Kni 01a]. Der Reaktor lässt sich im Rohofen bis zu Temperaturen von 1000 °C betreiben. Dabei entsteht eine homogene Temperatur im gesamten Reaktor. Für viele chemische Reaktionen ist jedoch ein gezieltes, lokales Beheizen der Reaktionszone wichtig. Eine lokalisierte Beheizung erfolgt idealerweise im Reaktorinneren nahe der Reaktionszone. Da der keramische Reaktor modular aufgebaut ist, konnten die Katalysatorträgerrückseiten als Träger für die Siebdruckschichten dienen. Ein Problem bei direkter Kontaktierung im Reaktorinneren stellen auf Grund der hohen Temperaturen die Durchführungen der elektrischen Kontakte durch den Reaktorkörper dar. Deshalb wurde eine induktive Beheizungsmethode gewählt [Kni 01b]. Für die induktive Beheizung wurde eine Induktionsspule entwickelt, die von ihrer Art (Doppelspule), Größe und Wicklungszahl an die Anwendung angepasst wurde. Die Heizversuche zeigen, dass in der Reaktionszone eine Temperatur von 1000 °C erreicht werden kann (Kapitel 4.4.3). Die Temperaturen an den Gasein- und Gasauslassbereichen liegen dagegen nur bei 450 °C, was gegenüber der homogenen Beheizung im Rohofen von Vorteil ist, da so die Reaktionsgase die maximale, für die Reaktion nötige Temperatur erst in der Reaktionszone erfahren und nicht schon beim Durchmischen in den Verteilerstrukturen im Gaseinlassbereich.

Das Ziel, eine Heizung für den keramischen Mikroreaktor zu entwickeln, wurde erreicht und stellt auf Grund der lokalen Beheizung der Reaktionszone eine wichtige Erweiterung des bisherigen Heizkonzepts im Rohrofen mit homogener Temperaturverteilung dar. Der gewünschte Temperaturbereich bis 1000 °C kann mit dem vorliegenden Heizkonzept ebenfalls abgedeckt werden.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden elektrisch leitfähige Keramiksichten für einen Einsatz als mikrostrukturierte Widerstandsheizelemente entwickelt und untersucht. Die Herstellung der Schichten erfolgte mit der Siebdrucktechnik. Es wurden Pasten aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ und Indium-Zinn-Oxid (ITO) entwickelt. Für die Herstellung von Heizelementen auf Al_2O_3 -Trägern eignen sich $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ und ITO-Pasten, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ -Pasten hingegen nicht. Ebenfalls waren Si_3N_4 -Substrate als Trägermaterial nicht geeignet. Auf Grund der Oxidationsneigung von TiN, müssen die heißen Zonen der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Heizelementen für den Betrieb an Luft mit einer Schutzschicht versehen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu eine selbstentwickelte Al_2O_3 -Paste verwendet, die per Siebdruck aufgebracht wurde. Die entwickelten Heizelemente können bis zu einer Temperatur von 1000 °C eingesetzt werden. Die Anwendungsbereiche liegen in der Zündtechnik, der Beheizung von Sensoren, der Temperaturmesstechnik und der Mikroverfahrenstechnik.

Voraussetzung für die Herstellung mikrostrukturierter, keramischer Heizelemente war die Entwicklung von geeigneten Siebdruckpasten, da keine entsprechenden kommerziellen Pasten existieren. Die Optimierung der Pasten erfolgte bezüglich der Realisierung dichter Gefüge und der Einstellung optimaler Druckeigenschaften (Schichtgeometrie, Schichtoberfläche).

Die Herstellung möglichst dichter Schichten ist im Hinblick auf reproduzierbare Eigenschaften von besonderer Bedeutung, wird jedoch auf Grund der behinderten Schwindung in lateraler Richtung durch das Substrat erschwert. In der Literatur wird die Herstellung dichter, siebgedruckter Keramiksichten bisher nur bei Verwendung eines mitschwindenden Substrats, durch Bildung einer Flüssigphase oder durch zusätzlichen mechanischen Druck beschrieben. In dieser Arbeit gelang es, dichte Siebdruckschichten aus Keramik ohne diese Hilfsmittel herzustellen. Gefüge hoher Dichte konnten durch eine effektive Dispergierung der Pulver, geringe Polymer- und hohe Feststoffgehalte in den Pasten erreicht werden.

Die optimalen Druckeigenschaften werden durch die Fließgrenze, die Strukturviskosität und die Thixotropie der Pasten beeinflusst. Die drei Größen wurden durch die Pulverauswahl und die Einstellung des Feststoff- sowie des Polymergehalts optimiert.

Die besten Eigenschaften konnten mit einem Medium, bestehend aus Terpeneol (Lösungsmittel), Ethylcellulose (polymeres Bindemittel und rheologisches Additiv) und einem kommerziellen Dispergiermittel (Hypermer KD-1) erreicht werden.

Die entwickelten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -Pasten erlauben die Einstellung des Schichtwiderstands zwischen $R_s = 0,2 \Omega/\text{sqr}$ (70 vol%) und $100 \Omega/\text{sqr}$ (18 vol% TiN) bei 30 μm dicken Schichten auf Al_2O_3 -Trägern, durch Variation des TiN-Gehalts. Schichten mit einem TiN-Gehalt unterhalb von 16 vol% sind dagegen nicht leitend. Die leitfähigen Schichten besitzen auf

Grund der metallischen Leitfähigkeit von TiN einen positiven Temperaturkoeffizienten. Bis zu einem TiN-Gehalt von 25 vol% lassen sich die Schichten sogar auf gesinterten Substraten komplett verdichten. Bei höheren TiN-Gehalten nimmt die Porosität dagegen zu (z.B. 5 % bei 50 vol% TiN). Durch die Verwendung einer geeigneten Al_2O_3 -Grünfolie als Substrat lassen sich die zur Verdichtung notwendigen Sintertemperaturen reduzieren, was für den industriellen Einsatz von Bedeutung ist, da so die Prozesskosten reduziert werden können.

Die entwickelten Si_3N_4 /TiN-Pasten erlauben ebenfalls die Herstellung von Schichten auf Si_3N_4 -Trägern mit unterschiedlichem Widerstand durch Variation des TiN-Gehalts. Die Schichten sind jedoch poröser und die Widerstände können nicht reproduzierbar eingestellt werden. Ursache ist zum einen die Porosität der Schichten und zum anderen die, trotz Pulverbett, während des drucklosen Sinterns stattfindende Abdampfung des Si_3N_4 von der Schichtoberfläche. Da der Widerstand der Schichten beim Aufheizen unkontrolliert ansteigt, sind diese Schichten nicht zur Herstellung von Heizelementen geeignet.

Die ITO-Paste ermöglicht die Herstellung von Schichten mit einem Widerstand von ca. $30 \Omega/\text{sqr}$ auf gesinterten Al_2O_3 -Trägern. Die Schichten lassen sich allerdings nicht komplett verdichten und besitzen auf Grund des halbleitenden Charakters von ITO einen negativen Temperaturkoeffizienten, was ein Nachteil für den Einsatz als Heizelement ist, da so das Regelverhalten erschwert ist. Die Vorteile des Materials sind die niedrige Sinter Temperatur und die Oxidationsunempfindlichkeit, die eine Verdichtung unter normaler Atmosphäre ermöglicht und eine Schutzschicht beim Betrieb als Heizelement überflüssig macht.

Die Änderung des elektrischen Widerstands der Al_2O_3 /TiN-Mischkeramik mit zunehmendem TiN-Gehalt lässt sich durch die Perkolationstheorie beschreiben. Für dicke siebgedruckte Schichten ($30 \mu\text{m}$) wurde eine Perkolationsschwelle von ca. 16 vol% TiN-Gehalt gefunden. Dieser Wert stimmt mit dem Wert für Volumenkörper des gleichen Materials überein. Für dünne Schichten ($5 \mu\text{m}$) lag die Perkolationsschwelle hingegen bei 22 vol%. Anhand von Modellrechnungen an dichtest gepackten Kugelmischungen konnte dieser Effekt mit der Verschiebung der Perkolationsschwelle beim Übergang von drei- auf zweidimensionale Kugelanordnungen erklärt werden. Für ca. 5 übereinanderliegende Kugellagen (entspricht ca. 5 Körnerlagen in den $5 \mu\text{m}$ dicken Schichten) ergibt sich eine Perkolationsschwelle von 25 vol%, während im dreidimensionalen Fall die Schwelle bei 19,8 vol% liegt. Die berechneten und die experimentellen Werte zeigen damit eine gute Übereinstimmung.

Die entwickelten keramischen Pasten wurden zur Herstellung verschiedener Heizergeometrien genutzt und deren Heizverhalten charakterisiert. Ein nadelförmiges Element ließ sich innerhalb von nur 10 s auf 1000°C aufheizen. Die Beheizung keramischer Flächen wurde anhand von Al_2O_3 -Scheiben untersucht, welche mit verschiedenen Leiterbahngeometrien bedruckt wurden. Durch eine mit FEM-Rechnungen unterstützte Optimierung

dieser Strukturen, konnten auch in diesem Fall, sowohl bei Verwendung von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ als auch von ITO-Schichten, Temperaturen von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden.

Die Beheizung eines für Hochtemperaturreaktionen entwickelten keramischen Mikroreaktors konnte mit den elektrisch leitfähigen Keramikschichten realisiert werden. Das Ziel hierbei war eine lokale Beheizung der Reaktionszone, so dass die einströmenden Gase nicht schon bei deren Durchmischung, sondern erst bei der Reaktion auf die Reaktionstemperatur gebracht werden. Zu diesem Zweck wurde ein Heizkonzept entwickelt, bei dem die Heizelemente in das Reaktorgehäuse integriert und anschließend induktiv aufgeheizt werden. In der Reaktionszone konnte so eine Temperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden, während die Gasein- bzw. Gasauslassbereiche des Reaktors Temperaturen von unterhalb $500\text{ }^\circ\text{C}$ besaßen. Das entwickelte Heizkonzept eröffnet damit neue Anwendungsmöglichkeiten im Vergleich zur einer homogenen Beheizung des Reaktors im Rohrofen.

Anhang

A Literaturverzeichnis

- [Ama 99] D.P. Amalnerkar; *Photoconducting and allied properties of CdS thick films*, Materials Chemistry and Physics **60** (1999) 1-21
- [Atk 98] J. Atkinson, A. Cranny, C. Simonis de Cloke; *A low-cost oxygen sensor fabricated as a screen-printed semiconductor device suitable for unheated operation at ambient temperatures*, Sensors and Actuators B **47** (1998) 171-180
- [Bar 85] H. Barth (Hrsg.); *Modern Methods of Particle Size Analysis*, John Wiley, New York, 1985
- [Bar 97] H.A. Barnes; *Thixotropy-a review*, J. Non-Newtonian Fluid Mech. **70** (1997) 1-33
- [Bas 98] S.A. Bashar; *Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices*, <http://www.betelco.com/sb/phd/ch2/index.html>, 1998
- [Bel 92a] A. Belosi, S. Guicciardi, A. Tampieri; *Development and Characterization of Electroconductive Si₃N₄-TiN Composites*, Journal of the European Ceramic Society **9** (1992) 83-93
- [Bel 92b] A. Belosi, G. De Portu, S. Guicciardi; *Preparation and Properties of Electroconductive Al₂O₃-based Composites*, Journal of the European Ceramic Society **10** (1992) 307-315
- [Bru 38] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller; *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Amer. Chem. Soc. **60** (1938) 309-319
- [Bur 00] S. Burnside, S. Winkel, K. Brooks, V. Shklover, M. Grätzel, A. Hinsch, R. Kindermann, C. Bradbury, A. Hagfeldt, H. Pettersson; *Deposition and characterization of screen-printed porous multi-layer thick film structures from semiconducting and conducting nanomaterials for use in photovoltaic devices*; Journal of Materials Science: Materials in Electronics **11** (2000) 355-362
- [Car 98] M.C. Carotta, G. Martinelli, Y. Sadaoka, P. Nunziante, E. Traversa; *Gas-sensitive electrical properties of perovskite-type SmFeO₃ thick films*, Sensors and Actuators B **48** (1998) 270-276
- [Che 87] D.C.-H. Cheng; *Thixotropy*, International Journal of Cosmetic Science **9** (1987) 151-191
- [Cic 94] G. De Cicco, B. Morten, M. Prudenziati; *Piezoelectric thick-film sensors*, *Handbook of Sensors and Actuators, Volume 1: Thick Film Sensors*, 209-228, Elsevier, Amsterdam, 1994
- [Die 01] E. Diegele; *persönliche Mitteilung*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2001

-
- [Dzi 97] A. Dzedzic, L.J. Golonka, J. Kozlowski, B.W. Licznerski, K. Nitsch; *Thick-film resistive temperature sensors*, Meas. Sci. Technol. **8** (1997) 78-85
- [Ger 95] J. Gerblinger, M. Hausner, H. Meixner, *Electric and Kinetic Properties of Screen-Printed Strontium Titanate Films at High Temperatures*, J. Am. Ceram. Soc. **78** [6] (1995) 1451-1456
- [Gon 01] M.R. Gongora-Rubio, P. Espinoza-Vallejos, L. Sola-Laguna, J.J. Santiago-Aviles; *Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST)*, Sensors and Actuators A **89** (2001) 222-241
- [Gop 99] J. Gopaul, W.C. Maskell, K.E. Pitt; *Planar oxygen sensor Part I: Effect of crazing of a zirconia thick film on an alumina substrate*, Journal of Applied Electrochemistry **29** (1999) 93-100
- [Gou 93] S. Gouverneur, C. Lucat, F. Menil, J.-L. Aucouturier; *New Densification Process of Thick Films*, IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing **16** [5] (1993) 505-510
- [Gre 98] R. Greenwood, P.F. Luckham, T. Gregory; *Minimising the viscosity of concentrated dispersions by using bimodal particle size distributions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **144** (1998) 139-147
- [Gre 01] O.J. Gregory, Q. Luo; *A self compensated ceramic strain gage for use at elevated temperatures*, Sensors and Actuators A **88** (2001) 234-240
- [Gün 96] E. Günther; *Einfluß der Eigenschaften unterschiedlich hergestellter Si₃N₄-Granulate auf ihr Verdichtungsverhalten zu definierten Formkörpern*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5831, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, (1996)
- [Gün 00] E. Günther, J. Haußelt, H.J. Ritzhaupt-Kleissl; *Thermal two-stage process-a method for preparation of multinary oxide ceramic powders*, CIMTEC 2000-Internat. Conf. 'Mass and Charge Transport in Inorganic Materials, Fundamentals to Devices', Venedig 28. 5.- 2.6.2000
- [Hau 96] J. Haußelt; *Werkstoffprozesse der Mikrosystemtechnik*, Werkstoffwoche'96, Neue Werkstoffkonzepte, DGM Informationsgesellschaft 3-10, Stuttgart, 28. -31. Mai 1996
- [Ham 91] S. Hampshire; *Engineering Properties of Nitrides*, Engineered Materials Handbook, Vol. 4: Ceramics and Glasses, 812-819, ASM International, 1991
- [Hor 90] G. Horn; *Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials*, J. Am. Ceram. Soc. **73** [5] (1990) 1117-1135
- [Jen 96] J. Jenkins, R.L. Snyder; *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley, New York, 1996

- [Kau 01] U. Kaufmann; *persönliche Mitteilung*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2001
- [Kie 63] R. Kiefer, F. Benesovsky; *Hartstoff*, Springer Verlag, Wien, 1963
- [Kim 02] B.-C. Kim, J.-H. Lee, J.-J. Kim, T. Ikegami; *Rapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramics: particle size effect*, Materials Letters **52** (2002) 114-119
- [Kit 00] J. Kita, A. Dziedzic, L.J. Golonka, A. Bochenek; *Properties of laser cut LTCC heaters*, Microelectronics Reliability **40** (2000) 1005-1010
- [Kni 01a] R. Knitter, D. Göhring, P. Risthaus, J. Haußelt; *Microfabrication of ceramic microreactors*, Microsystem Technologies **7** (2001) 85-90
- [Kni 01b] R. Knitter, R. Lurk, M. Rohde, S. Stolz, V. Winter; *Heating Concepts for Ceramic Microreactors*, IMRET 5: Proc. of the 5th Int. Conf. On Microreaction Technology, Springer Verlag, Berlin, 86-93
- [Koe 98] Koenen; *Siebdrucktechnik*, <http://www.koenen.de/d/siebdruck/produkte/index.htm>, 1998
- [Kos 99] M. Kosec, J. Holc, B. Malic, V. Bobnar; *Processing of High Performance Lead Lanthanum Zirconate Titanate Thick Films*, Journal of the European Ceramic Society **19** (1999) 949-954
- [Kri 59] I.M. Krieger, T.J. Dougherty; *A mechanism for the non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres*, Trans. Soc. Rheol. **3** (1959) 137-152
- [Kuo 91] C.C.Y. Kuo; *Thick Film Circuits- Engineered Materials Handbook, Vol. 4: Ceramics and Glasses*, 1140-1144, ASM International, 1991
- [Lee 98] K.-Y. Lee, J.-H. Lee, H.-I. Kim, K.-W. Han, J.-M. Park; *The influence of sintering additives on the lifetime of the heaters for sensor applications with Al₂O₃ substrate*, Materials Letters **37** (1998) 90-97
- [McL 90] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham; *Electrical Resistivity of Composites*, J. Am. Ceram. Soc. **73** [8] (1990) 2187-2203
- [Men 01] W. Menz, J. Mohr, O. Paul; *Microsystem Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- [Mik 97] J. Berger, S. Büttgenbach, W. Karthe, H. Kergel, H. Lehr, H. Reichl; *Mikrosystemtechnik, Von den Technologien zur Anwendung*, VDE/VDI-Gesellschaft Mikroelektronik, Mikro- und Feinwerktechnik (GMM), Frankfurt, 1997
- [Miy 91] M. Miyayama, K. Koumoto, H. Yanagida; *Engineering Properties of Single Oxides*, *Engineered Materials Handbook, Vol. 4: Ceramics and Glasses*, 751-753, ASM International, 1991
- [Mon 78] M. Monneraye ; *Les encres serigraphiables en microelectronique hybride: les materiaux et leur comportement*, Acta Electronica **21** 4 (1978) 263-281

-
- [Mor 94] B. Morten, M. Prudenziati; *Piezoresistive thick-film sensors, Handbook of Sensors and Actuators, Volume 1: Thick Film Sensors*, 189-209, Elsevier, Amsterdam, 1994
- [Mor 97] R. Moreno, G. Cordoba; *Oil-Related Deflocculants for Tape Casting Slips*, Journal of the European Ceramic Society **17** (1997) 351-357
- [Mun 97] R.G. Munro; *Evaluated Material Properties for a Sintered α -Alumina*, J. Am. Ceram. Soc. **80** [8] (1997) 1919-1928
- [Mur 98] M. Muraoka, M. Suzuki, Y. Sawada, J. Matsushita; *Sintering of tin-doped indium oxide (Indium-Tin-Oxide, ITO) with Bi_2O_3 additive*, Journal of Materials Science **33** (1998) 5621-5624
- [Ond 82] G. Ondracek; *Zur quantitativen Gefüge-Feldeigenschaften-Korrelation mehrphasiger Werkstoffe*, Metall **36** [5] (1982) 523-531
- [Pie 96] H.O. Pierson (Hrsg.); *Handbook of refractory carbides and nitrides*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1996
- [Pug 94] R.J. Pugh, L. Bergström (Hrsg.); *Surfactant and colloid chemistry in ceramic processing*, Marcel Dekker, New York, 1994
- [Rak 97] Z.S. Rak, J. Czechowski; *Manufacture and Properties of Al_2O_3 -TiN Particulate Composites*, Journal of the European Ceramic Society **18** (1998) 373-380
- [Ree 95] J.S. Reed; *Principles of ceramics processing*, John Wiley, New York, 1995
- [Rei 73] L. Reimer, G. Pfefferkorn; *Rasterelektronenmikroskopie*, Springer Verlag, Berlin, 1973
- [Rie 88] D.E. Riemer; *Ein Beitrag zur Untersuchung der physikalisch-technischen Grundlagen des Siebdruckverfahrens*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, 1988
- [Sch 90] J.D. Schofield; *Polymeric Surfactants in: Recent developments in the technology of surfactants*, Elsevier Applied Science, London, 1990
- [Sch 95] G. Schramm; *Einführung in Rheologie und Rheometrie*, Gebrüder Haake GmbH, 1995
- [Set 01] N. Setter; *Electroceramics: looking ahead*, Journal of the European Ceramic Society **21** (2001) 1279-1293
- [Sha 93] D.J. Shanefield; *Electronic Thick Film Technology - in Ceramic films and coatings*, J.B.Wachtman (Hrsg.), 284-302, Noyes Publ., Park Ridge, 1993
- [Sig 00] W.M. Sigmund; *Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **83** [7] (2000) 1557-1574
- [Sme 90] W. Smetana; *Dickschichttechnik, 5. Internationales Kolloquium Verbindungstechnik in der Elektrotechnik*, Fellbach, 20.-22.2.1990

-
- [Sta 95] D. Stauffer, A. Aharony; *Perkolationstheorie: Eine Einführung*, VCH-Verlag, Weinheim, 1995
- [Sto 02] B.D. Stojanovic, C.R. Foschini, V.B. Pavlovic, V.M. Pavlovic, V. Pejovic, J.A. Varela; *Barium titanate screen-printed thick films*, *Ceramics International* **28** (2002) 293-298
- [Suz 01] T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano, K. Hiraga; *Effect of Ultrasonication on the Microstructure and Tensile Elongation of Zirconia-Dispersed Alumina Ceramics Prepared by Colloidal Processing*, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** [9] (2001) 2132-2134
- [Tai 94] R.B. Tait, R. Humphries, J. Lorenz; *Thick Film Heater Elements and Temperature Sensors in Modern Domestic Appliances*, *IEEE Transactions on Industry Applications* **30** [3] (1994) 573-577
- [Tam 92] A. Tampieri, A. Belosi; *Oxidation Resistance of Alumina-Titanium Nitride and Alumina-Titanium Carbide Composites*, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** [6] (1992) 1688-1690
- [Thi 00] E.S. Thiele, N. Setter; *Lead Zirconate Titanate Particle Dispersion in Thick-Film Ink Formulations*, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** [6] (2000) 1407-1412
- [Tou 77] Touloukian Y.S. (Hrsg.): *Thermophysical Properties of Matter, Vol. 13, Thermal Expansion-nonmetallic solids*, 1977, IFI/Plenum Verlag
- [Tre 72] R.E. Trease, R.L. Dietz; *Rheology of Pastes in Thick-Film Printing*, *Solid State Technology* (January 1972) 39-43
- [Uda 01] C.P. Udawatte, K. Yanagisawa; *Fabrication of Low-Porosity Indium Tin Oxide Ceramics in Air from Hydrothermally Prepared Powder*, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** [1] (2001) 251-253
- [Van 01] J. Van herle, R. Ihringer, R. Vasquez Cavieres, L. Constantin, O. Bucheli; *Anode supported solid oxide fuel cells with screen-printed cathodes*, *Journal of the European Ceramic Society* **21** [10-11] (2001) 1855-1859
- [Ves 86] R.W. Vest; *Materials Science of Thick Film Technology*, *Ceramic Bulletin* **65** [4] (1986) 631-636
- [Wan 95] C.C. Wang, S.A. Akbar, W. Chen, V.D. Patton; *Electrical properties of high-temperature oxides, borides, carbides, and nitrides*, *Journal of Materials Science* **30** (1995) 1627-1641
- [Whi 89] D. Whitman; *Mechanisms of char formation in nitrogen fired thick film materials*, *Hybrid microTech. Proceedings 1989, London, 17.-18.1.1989*
- [Wil 00] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler; *Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics* **131** (2000) 79-96

[Win 98] V. Winter; *Elektrische Heizbarkeit und Mikrostrukturierbarkeit einer Mischkeramik aus Aluminiumoxid und Titanitrid*, Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte - FZKA 6173, 1998

[Zal 83] R. Zallen; *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley, New York, 1983

B Abkürzungsverzeichnis

BCA	Butylcarbitolacetat
BET	Brunauer, Emmet und Teller
BMA	Butylmetacrylat
CVD	Chemical Vapor Deposition
EC	Ethylcellulose
hdp	hexagonal dichteste Packung
HF	Hochfrequenz
HIPSN	Hot Isostatic Pressed Silicon Nitride
IR	infrarot
ITO	Indium-Zinn-Oxid
kp	kubisch primitiv
LVB	linear viskoelastischer Bereich
m%	Masseprozent
MMA	Methylmetacrylat
PC	Personal Computer
PVB	Polyvinylbutyral
RBSN	Reaction Bonded Silicon Nitride
REM	Rasterelektronenmikroskop
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SSN	Sintered Silicon Nitride
UV	ultraviolett
vol%	Volumenprozent
Ω/sqr	Ohm/Fläche