

BAM-Dissertationsreihe, Band 68

Dipl.-Ing. Hamid Naghib zadeh

Niedrig-sinternde Kondensatorwerkstoffe auf der Basis von Bariumtitanat

2010, ISBN 978-3-9813853-2-8

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

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

Für eine geringe Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist die Bildung von *core-shell* Strukturen in einem feinkörnigen (mittlere Korngröße $\leq 1 \mu\text{m}$) und homogenen Gefüge erforderlich. Bei der BaTiO₃-Probe mit 2 Ma.-% (LiF-SrCO₃)-Additivsystem ist die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante relativ gering. Die Kapazitätsänderung im Temperaturbereich zwischen 0 °C und +80 °C ist kleiner als $\pm 15 \%$. Die für die geringe Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante notwendige Bildung von *core-shell*-Strukturen in einem feinkörnigen und homogenen Gefüge dieser Probe wurde durch TEM/EDX-Untersuchungen nachgewiesen.

Die deutlich größere Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bei BaTiO₃-Werkstoffen mit (SrO-B₂O₃-Li₂O)-Additiven resultiert aus dem starken Kornwachstums während des Sinterns. Zur Verringerung wurden ergänzend (Nb₂O₅-Co₂O₃)-Additive zugesetzt. Durch Zugabe von 1,5 Ma.-% (Nb₂O₅-Co₂O₃) konnte die Temperaturstabilität der Dielektrizitätskonstante erheblich verbessert werden, weil das starke Kornwachstum während des Sinterns gehemmt und *core-shell*-Strukturen gebildet wurden. Die BaTiO₃-Werkstoffe mit (ZnO-B₂O₃-Li₂O)-Additiven besitzen ein feinkörniges Gefüge, weswegen die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von vornherein relativ gering ist. Trotzdem wurde auch hier der Einfluss des (Nb₂O₅-Co₂O₃)-Zusatzes auf die dielektrischen Eigenschaften untersucht. Die BaTiO₃-Probe mit (ZnO-B₂O₃-Li₂O-Nb₂O₅-Co₂O₃)-Additiven weist eine hohe Dielektrizitätskonstante von 2370 auf. Der Nb₂O₅-Co₂O₃-Zusatz führte allerdings nicht zu weiterer Absenkung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, da hier während des Sinterns ein starkes Kornwachstum stattfand.

Um dieses zu reduzieren, wurden die Masseanteile der ZnO-B₂O₃-Li₂O-Additivkomponente modifiziert. Eine Erhöhung des B₂O₃-Gehalts bzw. eine Reduzierung des Li₂O- und ZnO-Gehalts im ZnO-B₂O₃-Li₂O-Additivsystem verbessert durch das Verhindern eines starken Kornwachstums beim Sintern die Temperaturstabilität der Dielektrizitätskonstante (Kapazitätsänderung von $< \pm 15 \%$ im gemessenen Temperaturbereich zwischen -40 °C und +125 °C), senkt aber gleichzeitig die Dielektrizitätskonstante selbst auf 1280. Auch hier zeigten TEM/REM-Untersuchungen das entstandene homogene und feinkörnige Gefüge mit *core-shell* Strukturen. Während die Zugabe der ZnO-B₂O₃-Li₂O-Additive im Allgemeinen in kristalliner Form erfolgte, wurden sie zum Vergleich auch als Glaspulver zugesetzt. Der BaTiO₃-Werkstoff mit ZnO-B₂O₃-Li₂O-Glas und Nb₂O₅-Co₂O₃-Zusätzen weist im Vergleich zu anderen (ZnO-B₂O₃-Li₂O-Nb₂O₅-Co₂O₃)-haltigen BaTiO₃-Werkstoffen eine geringere Dielektrizitätskonstante von 1110 auf. Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist jedoch sehr gering. Die Kapazitätsänderung im gemessenen Temperaturbereich zwischen -20 °C und +125 °C ist kleiner als $\pm 10 \%$.

Aufbauend auf die neuentwickelten LTCC-kompatiblen Kondensatorwerkstoffe bestand ein weiteres Ziel dieser Arbeit in der Herstellung von keramischen Folien aus den neuen Werkstoffen und der

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

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

Um ein fehlerfreies Co-firing der niedrig sinternden Kondensatorfolien in Kombination mit LTCC-Basisfolien zu ermöglichen, wurden der thermische Ausdehnungskoeffizient und das Sinterverhalten des Basiswerkstoffs an die Eigenschaften des Kondensatorwerkstoffs angepasst. Kondensatorfolien mit auflaminierten Außenlagen aus den an der BAM entwickelten Basisfolien konnten im Co-firing Prozess ausreichend verdichten und erzielten dielektrische Parameter vergleichbar denen vom separat gesinterten Kondensatorwerkstoff. Damit ist die Voraussetzung für den Einsatz der neuen Werkstoffe in keramischen Multilayermodulen gegeben. Es wurde versucht, Multikomponenten-Lamine aus Ferritfolie, Basisfolie und Kondensatorfolie mit unterschiedlichem Schwindungsverhalten herzustellen. Dies gelang jedoch nur unter Ausübung eines uniaxialen Drucks von 1,5 MPa während des Co-firings.

Aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Komponenten konnte ein völlig fehlerfreies Multikomponenten-Modul nicht hergestellt werden. Anordnung und Größe der Gefügefehler wie Risse werden durch die Anordnung der verschiedenen Folientypen im Laminat bestimmt. Günstig im Hinblick auf eine Minimierung der Gefügefehler ist es, die Kondensatorfolien, die den größten Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, in der Mitte des Laminats anzuordnen. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sind für die Integration passiver Bauelemente in kompakte LTCC-Module und die weitere Miniaturisierung elektronischer Bauteile auf Multilayerbasis von großem Nutzen. Die neuen niedrig sinternden hochdielektrischen Kondensatormaterialien können sowohl als Folie als auch als siebdruckfähige Pasten zur Integration von Kondensatoren in LTCC-Module verwendet werden.