

# Untersuchung der Kompatibilität von Silberleitpasten mit bleifreien LTCC-Folien

U. Röder\*, A. Kipka\*\*, Ch. Modes\*\*, R. Moos\*

\*Universität Bayreuth, \*\*W. C. Heraeus GmbH

eingereicht: 30.06.2005, angenommen: 04.07.2005

Stichwörter: Glaskeramik, Kristallisation, Silberpaste, LTCC

## Kurzfassung

Durch die zunehmende Erhöhung der Integrationsdichte von elektronischen Schaltungen werden auch die Anforderungen an die Maßhaltigkeit von LTCC-Schaltungen größer. Daher gilt es vor allem, die Verwölbung des Substrats beim Cofiring mit Silberleitpasten zu verringern. In dieser Arbeit wurden die Ursachen für dieses Verwölben untersucht und Wege zu deren Verringerung aufgezeigt. Dazu wurden Silberpasten getestet, die aus verschiedenen Silberpulvern und Additiven hergestellt wurden. Zusätzlich wurde anhand von XRD-Messungen der Einfluss von Silber auf die Kristallisation der Glaskeramik, aus der das LTCC-Tape besteht, untersucht. Es zeigte sich, dass Silber den Kristallisationsbeginn zu tieferen Temperaturen verschiebt und dadurch die Verwölbung hervorgerufen wird. Silber diffundiert in die Glaskeramik, wodurch in diesen Bereichen das Substrat früher kristallisiert und damit aushärtet. Dadurch werden die anderen Bereiche, die später sintern, beim Schwinden behindert und die Verwölbung entsteht. Durch die Wahl eines geeigneten Leitpasten-Additivs konnte die Verwölbung reduziert werden.

## 1 Einleitung

Unter dem Begriff LTCC (Low Temperature Cofired Ceramic) versteht man Materialien für eine Technik, die es ermöglicht, komplexe, dreidimensionale Schaltungen aufzubauen. Eine LTCC-Schaltung besteht im Allgemeinen aus mehreren Lagen Glaskeramik, die mit Leiterbahnen und Widerständen bedruckt sind. Durch entsprechende Anordnung der Leiterbahnen können zum Beispiel Spulen und Kondensatoren hergestellt werden. Die Metallisierungen der verschiedenen Lagen werden miteinander über elektrische Durchkontaktierungen, so genannte Vias, verbunden. Zusätzlich werden thermische Durchkontaktierungen (thermische Vias) eingebracht, um Verlustwärme besser ableiten zu können, da die Glaskeramik eine geringere Wärmeleitfähigkeit als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzt. Auf die Oberfläche des Substrats können außerdem mit Hilfe spezieller Verbindungstechniken, wie z.B. dem Drahtbonden, SMD-Bauteile und Halbleiterchips aufgebracht werden.

Kontakt: Ulla Röder, Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, E-mail: funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Das LTCC-Tape hat zwei Hauptfunktionen. Zum einen dient es nach dem Brennen als Substrat und gewährt die mechanische Festigkeit der Schaltung. Zum anderen isoliert es die verschiedenen Schichten elektrisch gegeneinander. Es besteht aus einer Glaskeramik, die, wie im Falle des CT702 von Heraeus, beim Sintern beinahe vollständig kristallisieren kann.

Als Materialien für Leiterbahnen und Durchkontaktierungen werden hauptsächlich Silber und Gold eingesetzt. Diese Metalle sind chemisch und thermisch beständig und haben eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit. Aufgrund des hohen Goldpreises wird Silber bevorzugt.

Zur Herstellung von LTCC-Schaltungen werden die grünen, d.h. ungesinterten LTCC-Folien durch Siebdruck mit der Leitpaste metallisiert. Die metallisierten Folien werden gestapelt und mit Druck und Wärme zu einem Verbund laminiert. Zur Herstellung eines monolithischen Bauteils aus dem Laminat werden die organischen Bestandteile ausgebrannt und die Glaskeramik zu einem dichten Körper gesintert [1].

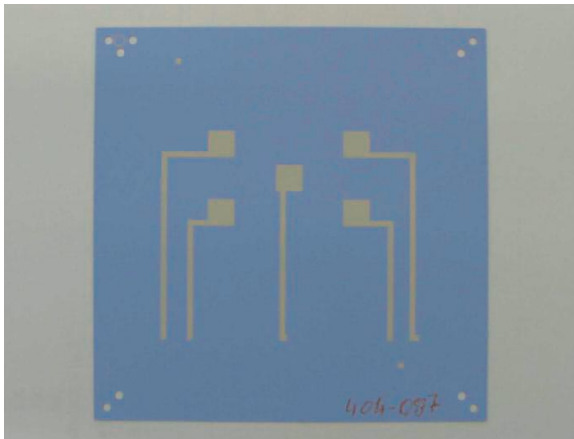
Es hat sich gezeigt, dass bei diesem Cofiring von Silberleitpaste und LTCC-Tape an den metallisierten Stellen Verwölbungen des Substrats entstehen. Ursachen dafür und mögliche Maßnahmen zur Verringerung dieser Verwölbungen sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

## 2 Versuche

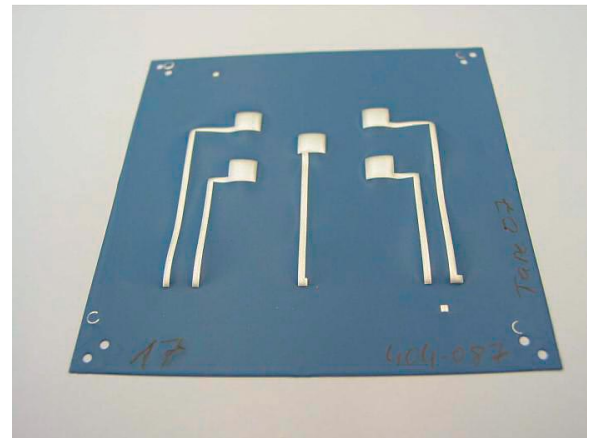
Für die Proben zur Bestimmung der Verwölbung wurde das Tape Heratape CT702 von Heraeus mit einer Grunddicke von  $50\ \mu\text{m}$  verwendet. Dazu wurden aus dem Tape Sheets von  $90\ \text{mm} \times 90\ \text{mm}$  ausgestanzt. Diese Sheets wurden dann mit verschiedenen Silberpasten bedruckt. Es wurde das in Bild 1 dargestellte Layout verwendet. Die Druckparameter wurden konstant gehalten.

Nach dem Drucken wurden die Sheets getrocknet und jeweils sechs Sheets übereinander gestapelt. Dabei wurde eine bedruckte Lage auf fünf unbedruckte Lagen gelegt. Die gestapelten Proben wurden laminiert und gebrannt. Die Verwölbung wurde mit einer Messuhr bestimmt. Das Substrat wurde auf eine ebene Unterlage gelegt, der Nullpunkt auf einer ebenen Stelle des Substrats bestimmt und dann die Höhendifferenz zum höchsten Punkt des metallisierten Pads gemessen. Die Standardabweichung bei diesem Messverfahren lag je nach Paste zwischen 0,8 und 5,8 %. Diese Genauigkeit reichte aus, da die Werte der unter-

**Bild 1** (links)  
Testlayout auf einer ungesinterten LTCC-Folie. Die quadratischen Pads haben eine Größe von ca. 6 mm x 6 mm



**Bild 2** (rechts)  
Relativ „schlechte“, stark verwölbte Probe mit Testlayout nach dem Sintern. Gemessene Verwölbung: 1,158 mm



schiedlichen Pasten untereinander weiter auseinander lagen.

Für die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens des Tapes wurden an gesinterten Tabletten XRD-Messungen durchgeführt. Dazu wurde aus der Glaskeramik, aus der das Tape CT702 besteht, eine Paste hergestellt. Ein Teil davon wurde mit Silberpaste gemischt. Aus diesen beiden Pasten (Glaskeramik und Glaskeramik + Silber) wurde die Organik ausgebrannt und die verbleibende Anorganik zu Tabletten gepresst. Diese wurden bei verschiedenen Temperaturen gesintert. Dabei wurden jeweils eine Tablette ohne und eine Tablette mit Silber parallel gebrannt.

### 3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche dargestellt. Bild 2 zeigt beispielhaft ein verwölbtes, metallisiertes Substrat.

Pasten aus verschiedenen Silberpulvern, die sich durch Korngrößenverteilung und Kornform unterschieden, führten zu unterschiedlich starken Verwölbungen. Tab. 1 zeigt die Kenngrößen Korngrößenverteilung, spezifische Oberfläche, Klopfdichte und Sinterbeginn der verwendeten Silberpulver und Bild 3 die zugehörigen Verwölbungen des Substrats.

Die Verwölbung verringert sich tendenziell mit größerem Ag-Korn und nimmt mit zunehmender spezifischer Oberfläche des Ag-Pulvers zu. Bei TMA-Messungen, bei denen die Volumenausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt wurde, hat sich kein Zusammenhang zwischen dem Sinterverhalten des Ag-Pulvers und der Verwölbung gezeigt. So liegt zum Beispiel der Sinterbeginn des Pulvers D mit 530 °C am nächsten an dem des Tapes mit 680 °C. Pulver D hat jedoch zur stärksten Verwölbung geführt. Das Pulver, welches die geringste Verwölbung bewirkt, hat dagegen einen sehr niedrigen Sinterbeginn von 350 °C, der stark von dem des Tapes abweicht.

Es wurden zusätzlich Pasten mit verschiedenen oxidischen Additiven getestet. Dabei hat sich gezeigt, dass bereits kleine Mengen des Oxids 1 eine deutliche Verringerung der Verwölbung bewirken. Bei Zugabe von 0,5 Masse-% des Oxids 1 verringerte sich die Verwölbung von 0,731 mm auf 0,468 mm. Oxid 2 führt zu einer Vergrößerung der Verwölbung von 0,731 mm ohne Additiv auf 1,013 mm mit 4,7 Masse-% Oxid 2. Bei beiden Oxiden wurde erwartet, dass sie als Sinterinhibitoren wirken und den Sinterbeginn des Silbers zu höheren Temperaturen verschieben. Dies konnte mit Hilfe von TMA-Messungen bestätigt werden. Vor allem bei Oxid 2 ist der Verlauf der Schwindungskurve der des Tapes sehr ähnlich.

Die XRD-Messungen an der gesinterten Glaskeramik ohne und mit Silber ergaben die in den Bildern 4 bis 6 dargestellten Ergebnisse.

Bei den Tabletten, die mit einer Peaktemperatur von 750 °C gebrannt wurden (Bild 4), sind die Kurven ohne und mit Silber nahezu identisch. Der einzige wesentliche Unterschied sind die beiden Peaks bei ca. 38° und 44° bei der Tablette mit Silber. Dies sind die Peaks des elementaren Silbers. Sie sind auch bei den Tabletten mit Silber, die bei 800 und 865 °C gesintert wurden (Bilder 5 u. 6), zu erkennen. An dem stark ausgeprägten Glasbauch zwischen 20° und 35° wird deutlich, dass noch ein sehr hoher Glasanteil in der Probe enthalten ist. Auch zeigen sich keine zum rekristallisierten Glas gehörenden Kristallphasen, was bedeutet, dass bei diesen Temperaturen noch keine nachweisbare Rekristallisation stattgefunden hat. Die Peaks, die

Ag-Pulver	Korngröße			spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Klopfdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Sinterbeginn [°C]
	d <sub>10</sub> /µm	d <sub>50</sub> /µm	d <sub>90</sub> /µm			
A	5,5	10,0	18,3	0,1	4,7	350
B	2,9	4,8	7,9	0,25	4,5	370
C	2,0	3,3	6,0	0,28	4,7	250
D	1,2	2,5	3,9	0,35	5,8	530
E	0,9	5,1	12,4	0,45	4,4	380
F	4,0	9,1	16,1	0,23	4,3	440

Tab. 1 Pulverdaten der Silberpulver

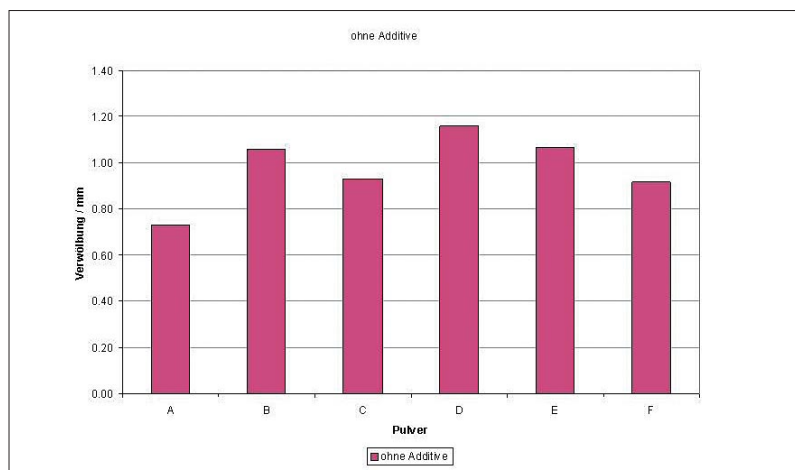


Bild 3 Verwölbung in Abhängigkeit vom Typ des Silberpulvers (vgl. Tab. 1)

parallel bei beiden Kurven zu finden sind, gehören zu den Kristallphasen der in den LTCC-Pulvern enthaltenen Füllstoffe und Farbkörper.

Bei den beiden Kurven, die zu den bei 800 °C gebrannten Proben gehören (Bilder 5), zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Tabletten ohne und mit Silber. Bei beiden Kurven weiterhin vorhanden sind die Peaks von Füllstoffen und Farbkörper. Bei der Tablette ohne Silber zeigt sich noch fast keine Veränderung gegenüber der Kurve bei 750 °C. Einziger Unterschied ist, dass sich bei ca. 26, 27 und 30° kleine Peaks bilden. Das bedeutet, dass das Glas begonnen hat zu rekristallisieren. Jedoch überwiegt der Glasanteil noch, wie am Glasbauch zu erkennen ist. Bei der Probe mit Silber ist das Glas dagegen schon fast vollständig zu verschiedenen Phasen rekristallisiert. Der Glasanteil ist gering, wie an dem schwächer ausgeprägten Glasbauch zu erkennen ist. Dafür zeigen sich viele Peaks, die bei 750 °C noch nicht vorhanden waren. Diese gehören zu den Kristallphasen des rekristallisierten Glases. Nach Sinterung bei 865 °C sind die Kurven im Wesentlichen wieder identisch. Bei beiden ist nahezu kein Glasanteil mehr vorhanden, und beide Proben zeigen die gleichen Kristallphasen.

Aus diesen Ergebnissen zeigt sich, dass in Gegenwart von Silber die Rekristallisation des Glases bereits bei Temperaturen zwischen 750 und 800 °C einsetzt und bei 800 °C noch nicht ganz abgeschlossen, jedoch schon sehr weit fortgeschritten ist. Die Rekristallisation ist bei 865 °C abgeschlossen. Ohne Anwesenheit von Silber beginnt das Glas erst bei ca. 800 °C zu rekristallisieren, wobei die Rekristallisation bei 865 °C abgeschlossen ist.

#### 4 Diskussion

In der Literatur wird als Hauptursache für das Verwölben größtenteils das unterschiedliche Schwindungsverhalten von Glaskeramik und Silber beschrieben. Silber beginnt bei niedrigeren Temperaturen zu schwinden als die Glaskeramik des Substrats, und der Sintervorgang ist auch früher abgeschlossen. Dadurch entstehen beim Cofiring Spannungen, die zu den Verwölbungen führen können [2,3]. Bei den durchgeführten Versuchen war jedoch kein Zusammenhang zwischen Sinterverhalten der Leitpaste und der Größe der Verwölbung festzustellen. Dies galt sowohl für die unterschiedlichen getesteten Silberpulver als auch für die Zugabe von Oxiden als Additiv. Demnach gibt es einen anderen Effekt, der die Verwölbung entscheidend beeinflusst.

Es ist bekannt, dass Silber in die Glaskeramik diffundiert. Nachweisbar ist dies zum Beispiel beim Aufbringen von Silberpasten auf weißes LTCC-Tape. Dieses färbt sich in der Umgebung der Metallisierung während des Einbrands gelb. In der vorliegenden Arbeit konnte außerdem nachgewiesen werden, dass das Silber die Kristallisation des Tapes beeinflusst. Wenn Silber im Tape enthalten ist, beginnt das Glas deutlich früher zu kristallisieren und zu schwinden. Das bedeutet, dass die Bereiche in der Nähe der Metallisierung, in die das Silber diffundiert, bei niedrigeren Temperaturen kristallisieren und damit auch bei niedrigeren Temperaturen schwinden und erstarren als die anderen Bereiche des Substrats. Diese sind noch nicht kristallisiert und daher noch niedrigviskos und können sich an die kristallisierten Bereiche anpassen. Bei höheren Temperaturen kristallisieren auch die Berei-

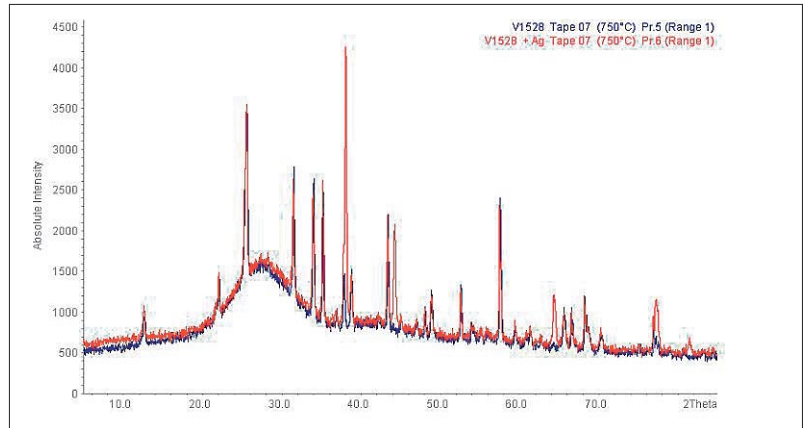


Bild 4 XRD-Messungen an Tabletten aus Tape-Material ohne und mit zugegebenem Silber, die bei 750 °C gesintert wurden

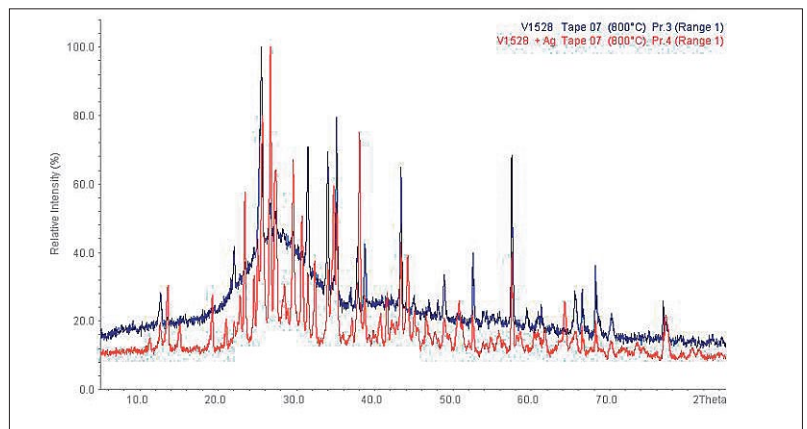


Bild 5 XRD-Messungen an Tabletten aus Tape-Material ohne und mit zugegebenem Silber, die bei 800 °C gesintert wurden

che, in die kein Silber diffundiert ist, und sie schwinden. Dabei werden sie jedoch von den bereits erstarrten, kristallisierten Bereichen behindert, die sich kaum verformen lassen, wodurch es zu Spannungen kommt, die die Verwölbung hervorrufen [4,5]. Nach dieser Theorie führt ein Silberpulver zu kleineren Verwölbungen, wenn es eine geringere Diffusionsneigung hat. Das erklärt den Trend, dass größere Silberpulver mit einer kleinen spezifischen Oberfläche zu

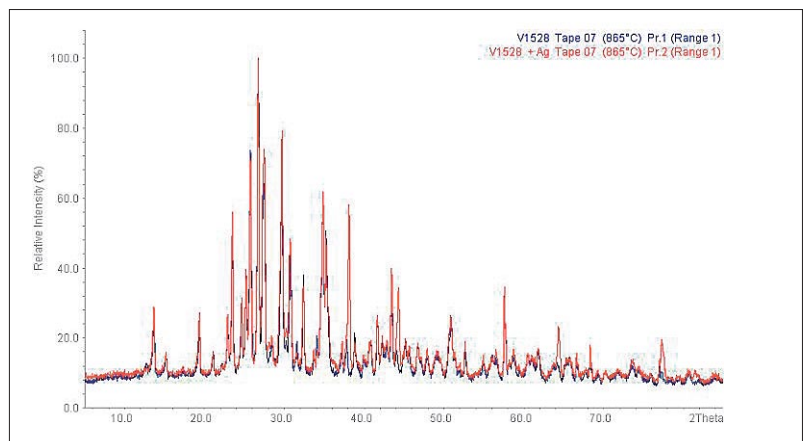


Bild 6 XRD-Messungen an Tabletten aus Tape-Material ohne und mit zugegebenem Silber, die bei 865 °C gesintert wurden

niedrigeren Verwölbungen führen, da bei diesen Pulvern die Kontaktfläche zum Tape kleiner ist und damit die Diffusion eingeschränkt wird. Auch lässt sich erklären, warum sich einige Additive positiv und andere negativ auf die Verwölbung auswirken. So verringert ein bestimmtes Oxid die Kristallisationsneigung der Glaskeramik und gleicht damit den Effekt des Silbers aus. Bei dem anderen Oxid ist ein gegenteiliger Effekt anzunehmen. Um die Theorie der Silberdiffusion als die Hauptursache für die Verwölbung zu bekräftigen, wurden gezielt weitere Versuche durchgeführt. So wurde eine Goldpaste getestet. In Übereinstimmung mit der hier vorgestellten Theorie war das mit Gold metallisierte Substrat nach dem Sintern plan und zeigte keine messbare Verwölbung. Aus diesen Erkenntnissen bieten sich im Wesentlichen zwei Möglichkeiten an, die Verwölbung zu reduzieren. Eine Möglichkeit besteht darin, ein Additiv zu finden, das die Silberdiffusion verringert oder die Kristallisation der Glaskeramik verlangsamt. Bei Letzterem müsste das Additiv jedoch ähnlich schnell wie das Silber diffundieren. Die andere Möglichkeit wäre, das Sinterprofil so anzupassen, dass die Diffusion möglichst gering bleibt. Dabei wäre jedoch darauf zu achten, dass das Tape ohne Beschädigung vollständig sintern und kristallisieren kann.

## 5 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass die Ursache für das Verwölben des LTCC-Tapes beim Cofiring mit Silberpasten die Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens der Glaskeramik durch eindiffundiertes Silber ist. Der Effekt lässt sich durch Zugabe von Oxiden, die eine gegenteilige Wirkung auf die Kristallisation haben wie das Silber, verringern.

## Literatur

- [1] M. Wagner, A. Roosen, Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC)-Mehrlagenkeramik für mikroelektronische Anwendungen, Erg.-Lfg. Keramische Werkstoffe Juli 2002 Kapitel 3.6.1.2
- [2] J.-H. Jean, C.-R. Chang, Cofiring Kinetics and Mechanisms of an Ag-Metallized Ceramic-Filled Glass Electronic Package, J. Am Ceram. Soc. **80** (1997) [12] 3084-3092
- [3] J.-H. Jean, C.-R. Chang, Effects of Silver-Paste Formulation on Camber Development during the Cofiring of a Silver-Based. Low-Temperature-Cofired Ceramic Package, J. Am Ceram. Soc. **81** (1998) [11] 2805-2814
- [4] M. Totokawa et al., Study of the Strain Mechanism of Multilayer Ceramic Substrate, IMC 1994 Proceedings, Omiya, April 20-April 22 (1994) 195-199
- [5] D. Tramosljika et al., Sintering Behavior of a LTCC Material and Influence of Silver on the Sintering Behavior, International Conference on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies, Maryland, Baltimore, April 10-13, 2005